



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIK ARAÇ TEKERLEK LASTİKLERİNDE MİKRODALGA DEVULKANİZASYON PARAMETRELERİNİN LASTİĞİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

Fazliye KARABÖRK

DOKTORA TEZİ

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Nisan–2012
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ATIK ARAÇ TEKERLEK LASTİKLERİNDE MİKRODALGA DEVULKANİZASYON PARAMETRELERİNİN LASTİĞİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

Fazliye KARABÖRK

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Ahmet AKDEMİR
2. Danışman: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

2012, 194 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Ahmet AKDEMİR
Prof. Dr. İbrahim USLAN
Doç.Dr. Gülnare AHMETLİ
Doç.Dr. Hüseyin İMREK
Doç.Dr. Ömer Sinan ŞAHİN

Bu çalışmanın amacı, ömrünü tamamlamış taşıt lastiklerinin mikrodalga yöntemiyle devulkanize edilerek orijinal kauçuk içine katılmasıyla elde edilen malzemelerin sürtünme ve aşınma özelliklerinin araştırılmasıdır. Devulkanizasyon yöntemi olarak mikrodalga devulkanizasyonunun seçilmesinin nedeni, yapıdaki kükürt çapraz bağlarını koparırken ana zincir yapısını en az oranda etkilemesi ve işlemin kısa sürede gerçekleşiyor olmasıdır. Devulkanizasyon, sabit güçte ve farklı sürelerle yapılmıştır. Devulkanizasyonun etkinliğini ortaya koyabilmek için numunelerin çözünme oranları ve FTIR analizleri incelenmiştir. Devulkanize kauçuk ve işlem görmemiş atık taşıt lastiği tozu orijinal kauçuk içine çeşitli oranlarda katılarak revulkanize edilmiştir. Revulkanize numunelerin pişme karakteristiklerinin ve mekanik özelliklerinin belirlenebilmesi için sırasıyla reometri analizleri ve çekme deneyleri yapılmıştır. Sürtünme ve aşınma özelliklerinin belirlenmesi için disk üzerinde pim aparatıyla aşınma testi ve abrazif aşınma testi yapılmıştır. Çekme ve aşınma numunelerinin mikroyapıları incelenmiştir. Kontrol amacıyla tüm bu test ve incelemeler orijinal vulkanize kauçuk numuneye de uygulanmıştır. Reolojik özellikler bakımından, kontrol numunesine en yakın numunelerin 5 dk süre ile devulkanize edilen kauçuğun katıldığı numuneler olduğu görülmüştür. En yüksek kopma uzaması değerleri de bu numunede elde edilmiştir. En yüksek çözünme oranına sahip numune olması ve mikroyapı analizleri de bu sonuçları desteklemiştir. İşlem görmemiş atık lastik tozu, katıldığı numunelerde sadece dolgu görevi görüp orijinal kauçukla bir ara yüzey oluşturamadığı için özelliklerin bozulmasına neden olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Atık taşıt lastiği, mekanik özellikler, mikrodalga devulkanizasyonu, reolojik özellikler, sürtünme ve aşınma özellikleri.

ABSTRACT

Ph.D THESIS

THE EFFECTS OF MICROWAVED DEVULCANIZATION PARAMETERS ON MECHANICAL PROPERTIES OF WASTE TIRE RUBBER

Fazliye KARABÖRK

The Graduate School of Natural and Applied Science of Selcuk University
The Degree of Doctor of Philosophy in Mechanical Engineering

Advisor: Prof. Dr. Ahmet AKDEMİR
Co-Advisor: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

2012, 194 Pages

Jury
Prof. Dr. Ahmet AKDEMİR
Prof. Dr. İbrahim USLAN
Assoc. Dr. Gülnare AHMETLİ
Assoc. Dr. Hüseyin İMREK
Assoc. Dr. Ömer Sinan ŞAHİN

This study aims to investigate the friction and wear characteristics of material obtained by mixture of devulcanized waste tire rubber by microwave method into original rubber. The reason for choosing microwave devulcanization is that it has minimum effect on main chain structure while breakdowns the sulfur crosslinks and it is not a time consuming process. Devulcanization was made at a constant energy for different durations. Sol fraction and FTIR analyses of the samples have been examined to define the efficiency of devulcanization. Devulcanized rubber and untreated waste tire rubber powder were revulcanized by mixing with original rubber at different rate. To determine the cure and mechanical characteristics of revulcanized samples, reometer analysis and tensile test have been made respectively. To find out friction and wear characteristics of samples, pin on disc and abrasion tests have been conducted. Microstructures of tensile and wear samples have been investigated. All these tests and examinations have been done on original vulcanized rubber samples for comparison. Based on these results it can be concluded that samples mixed for 5 minutes devulcanized rubbers show comparable characteristics with the control sample in terms of rheological properties. The highest elongation rates have also been measured on these samples. Microstructure analysis and the highest sol fraction rates also support these results. Since untreated waste tire rubber powder is only a filler material and do not make an interface with original rubber, it causes to break down the properties of the material.

Keywords: Friction and wear properties, mechanical properties, microwave devulcanization, rheological properties, waste tire.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, atık taşıt lastiklerinin geri dönüşümüne yönelik deneysel bir araştırmadır. Çalışmada toz haline getirilen atık taşıt lastikleri mikrodalga yöntemiyle devulkanize edilerek orijinal kauçuk içine değişik oranlarda katılmış ve yeniden vulkanize edilmiştir. Elde edilen malzemenin kalıplanabilme özellikleri, şekil değiştirme ve dayanım özellikleri ile sürtünme ve aşınma özellikleri deneysel olarak incelenmiştir. Çalışma sonunda, orijinal kauçuk içine katılan devulkanize kauçuğun malzemenin reolojik ve mekanik özellikleri üzerine etkileri ortaya konulmuştur.

Çalışmamda değerli katkılarıyla beni yönlendiren başta Tez Danışmanım Prof. Dr. Ahmet AKDEMİR olmak üzere İkinci Danışmanım Prof. Dr. Erol PEHLİVAN'a ve Tez İzleme Komisyonumda bulunan Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ ve Doç. Dr. Mesut UYANER'e teşekkürlerimi sunarım. Malzeme temininden testlerin sonuçlandırılmasına kadar çalışmamın tüm aşamalarındaki fiili katkılarından dolayı eşim Yrd. Doç. Dr. Turan KARABÖRK'e, 10201043 nolu tez projesi desteğinden dolayı Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne, ayrıca çalışmamın çeşitli aşamalarında yardımlarını ve katkılarını esirgemeyen Ün-sal Kauçuk Firması'na, Brisa Bridgestone A.Ş. Karışım ve Proses Geliştirme Birimi'ne, Yüksel Lastik Firması'na, Köroğlu Kauçuk Firması'na, Sakarya Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Elemanları'na, Erciyes Ü. Makine Mühendisliği Bölümü'nden Yrd. Doç. Dr. Fehmi NAİR hocama teşekkürü bir borç bilirim.

Gösterdikleri sabır ve anlayış için kızlarım Elif ve Esra'ya, ayrıca çalışmam sırasında burada adlarını tek tek sayamadığım destekleriyle yanımda olan herkese teşekkür ederim.

Fazliye KARABÖRK

KONYA–2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iii**

ABSTRACT ..... **iv**

ÖNSÖZ ..... **v**

İÇİNDEKİLER ..... **vi**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **5**

3. KAUÇUK VE VULKANİZASYON **13**

3.1. Kauçuk Türü Malzemeler 13
3.1.1. Doğal kauçuk 14
3.1.2. İsopren kauçuk 15
3.1.3. Butil kauçuk 16
3.1.4. Bütadien kauçuk 16
3.1.5. Stiren bütadien kauçuk 17
3.1.6. Akrilonitril bütadien kauçuk 17
3.1.7. Etilen propilen ve etilen propilen dien kauçuk 18
3.2. Dolgu Maddeleri 19
3.2.1. Karbon siyahı 19
3.2.2. Karbon siyahı dışındaki dolgu maddeleri 21
3.3. Kauçuk Karışımı Hazırlama 22
3.4. Vulkanizasyon 24
3.4.1. Kükürt vulkanizasyonu 25
3.4.2. Peroksit vulkanizasyonu 28
3.4.3. Vulkanize kauçuğun yapısı ve özellikleri 29
3.5. Kauçuğun Yaşlanması 31
3.5.1. Oksijen ve ısı etkisi ile yaşlanma 31
3.5.2. Ozon etkisi ile yaşlanma 33
3.5.3. Işık ve hava şartları 34
3.5.4. Yorulma 35
3.5.5. Zehirli metaller 35

4. TAŞIT LASTİĞİNİN YAPISI VE MALZEMESİ **36**

4.1. Taşıt Lastiğinin Yapısı 36
4.2. Taşıt Lastiğinin Malzemesi 37

5. ATIK LASTİKLERİN GERİ KAZANIMI **40**

5.1. Türkiye'de Atık Lastik Yönetimi 40

5.2. Atık Lastiklerin Değerlendirilme Yöntemleri 41
5.2.1. Doğrudan değerlendirme 43
5.2.2. Hammadde olarak değerlendirme 43
5.2.3. Termik değerlendirme 44
5.2.4. Malzeme olarak değerlendirme 45
5.3. Atık Lastiklerin Parçalanması 45
5.3.1. Oda sıcaklığında parçalama 45
5.3.2. Kriyojenik parçalama 46
5.3.3. Oda sıcaklığında parçalama ve kriyojenik parçalamanın karşılaştırılması 46
5.4. Kauçuk Tozlarına Uygulanan Yüzey İşlemleri 48
5.4.1. Kimyasallar katılarak toz yüzeyinin aktivasyonu 48
5.4.2. Toz yüzeyinin mekanik veya fiziksel aktivasyonu 49
5.5. Kauçuk Tozunun Dolgu Olarak Kauçuk Bileşimine Katılması 49
5.6. Atık Lastiklerin Devulkanizasyonu 52
5.7. Devulkanizasyon Ajanları ve Çapraz Bağların Koparılmasındaki Rolleri 55
5.8. Devulkanizasyon Yöntemleri 57
5.8.1. Kimyasal devulkanizasyon 58
5.8.2. Ultrasonik devulkanizasyon 58
5.8.3. Mikrodalga prosesi 59
5.8.4. Biyolojik prosesler 59
5.8.5. Mekanik prosesler 59
5.8.6. Makine kimyasal prosesler 60
5.9. Mikrodalga Devulkanizasyonu 61
5.9.1. Mikrodalga ile ısıtmanın prensibi 61
5.9.2. Geleneksel ısıtma sistemleri ile mikrodalga ısıtmasının karşılaştırılması 63
5.9.3. Kauçuğun mikrodalga ile devulkanizasyonunda karbon siyahının rolü 65
5.9.4. Mikrodalga ile devulkanizasyon 68
5.9.5. Mikrodalga devulkanizasyonu ajanı olarak DPDS 70

6. KAUÇUĞUN SÜRTÜNME VE AŞINMA ÖZELLİKLERİ 73

6.1. Polimer Malzemelerde Sürtünme ve Aşınma 73
6.2. Kauçuğun Mekanik Davranışı 74
6.3. Kauçuğun Sürtünme ve Aşınma Özellikleri 78
6.3.1. Kauçuğun sürtünme özellikleri 80
6.3.2. Kauçuğun aşınma özellikleri 83
6.3.3. Aşınma mekanizmaları 84

7. DENEYSEL ÇALIŞMA 88

7.1. Atık Taşıt Lastiği Tozunun ve Devulkanizasyon Ajanının Temini ve Hazırlanması 88
7.2. Atık Taşıt Lastiği Tozunun Termogravimetrik Analizi 92
7.3. Mikrodalga Devulkanizasyonu 93
7.4. Devulkanize Numunelerin Çözünme Oranlarının Belirlenmesi 96
7.5. Devulkanize Numunelerin Fourier Transform Infrared Spektrofotometre Analizi 100
7.6. Devulkanize Numunelerin Revulkanizasyonu 100
7.7. Revulkanize Numunelere Yapılan Testler 103
7.7.1. Reometri analizi 103

7.7.2. Çapraz bağ yoğunluğunun belirlenmesi 106
7.7.3. Çekme deneyi 109
7.7.4. Sertlik ölçme deneyi 111
7.7.5. Sürtünme ve aşınma özelliklerinin belirlenmesi için yapılan testler 112
7.7.5.1. Disk üzerinde pim aparatıyla aşınma deneyi 112
7.7.5.2. Abrazif aşınma deneyi 114
7.8. Mikroyapı İncelemeleri 116

8. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA 117

8.1. Atık Taşıt Lastiği Tozunun TGA/DTG Analizi Sonuçları 117
8.2. Devulkanize Numunelerin Çözünme Oranları 118
8.3. Devulkanize Numunelerin FTIR Analizi Sonuçları 121
8.4. Revulkanize Numunelerin Deney Sonuçları 125
8.4.1. Reometri analizi sonuçları 125
8.4.2. Çapraz bağ yoğunluğu 132
8.4.3. Çekme deneyi sonuçları 133
8.4.4. Çekme deneyi sonrası kopma yüzeylerinin SEM analizi sonuçları 143
8.4.5. Sertlik ölçümü sonuçları 150
8.4.6. Sürtünme ve aşınma deneylerinin sonuçları 151
8.4.6.1. Disk üzerinde pim aparatıyla aşınma deneyi sonuçları 151
8.4.6.2. Abrazif aşınma deneyi sonuçları 155
8.4.7. Abrazif aşınma deney numunelerinin SEM analizi sonuçları 159
8.5. Deneysel Çalışma Sonunda Elde edilen Kauçuğun Kullanımı 165

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 167

9.1. Sonuçlar 167
9.2. Öneriler 170

10. KAYNAKLAR 171

11. EKLER 180

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A_o : Başlangıç kesiti
C : Karbon
c : Dolgu-kauçuk etkileşim parametresi
C_2S : Karbon sülfür
CH_3 : Metil
D1 : Mikrodalgada 1 dk devulkanize edilen numune
D2 : Mikrodalgada 2 dk devulkanize edilen numune
D3 : Mikrodalgada 3 dk devulkanize edilen numune
D3/0.5 : 0.5 g ajan katılarak mikrodalgada 3 dk devulkanize edilen numune
D3/1 : 1 g ajan katılarak mikrodalgada 3 dk devulkanize edilen numune
D3/2 : 2 g ajan katılarak mikrodalgada 3 dk devulkanize edilen numune
D4 : Mikrodalgada 4 dk devulkanize edilen numune
D4/0.5 : 0.5 g ajan katılarak mikrodalgada 4 dk devulkanize edilen numune
D4/1 : 1 g ajan katılarak mikrodalgada 4 dk devulkanize edilen numune
D4/2 : 2 g ajan katılarak mikrodalgada 4 dk devulkanize edilen numune
D5 : Mikrodalgada 5 dk devulkanize edilen numune
dE : İç enerjideki değişim
dL : Boydaki değişim
dQ : Sistemin ısısındaki değişim
dS : Entropideki değişimi
dW : İşteki değişim
F_{max} : Uygulanan en yüksek kuvvet
F : Kuvvet
$F_{adezyon}$: Sürtünme kuvvetinin adezyon bileşeni
$F_{histerizis}$: Sürtünme kuvvetinin deformasyon bileşeni
F_N : Normal kuvvet
F_R : Sürtünme kuvveti
F_{toplam} : Toplam sürtünme kuvveti
h : Pürüz yüksekliğinin genliği
H_2S : Hidrojen sülfür
H_2S : Hidrojen sülfür
H_2SO_4 : Sülfirik asit
l_o : İlk boy
l_r : Son boy
M : Ekstraksiyondan sonra kurutulan numunenin ağırlığı
m_0 : Standart referans kauçuğu deney numunesinin kütle kaybı
M_H : Maksimum tork
M_i : Numunenin başlangıçtaki ağırlığı
M_L : Minimum tork
m_s : Standart referans kauçuğu deney numunesinin kütle kaybı
m_t : Deney numunesinin kütle kaybı
Ø : Şişmemiş dolgulu kauçuktaki dolgu hacmi
Q : Şişme oranı
Ra : Yüzey pürüzlülüğü

R01 : İşlem görmemiş atık kauçuk tozunun 10 phr oranında orijinal kauçuğa katılmasıyla revulkanize edilen malzeme
R03 : İşlem görmemiş atık kauçuk tozunun 30 phr oranında orijinal kauçuğa katılmasıyla revulkanize edilen malzeme
R05 : İşlem görmemiş atık kauçuk tozunun 50 phr oranında orijinal kauçuğa katılmasıyla revulkanize edilen malzeme
R41 : 4 dk devulkanize edilen malzemenin 10 phr oranında orijinal kauçuğa katılmasıyla revulkanize edilen malzeme
R410 : 4 dk devulkanize edilen malzemenin tümüyle (100 phr) revulkanize edilmesi elde edilen malzeme
R43 : 4 dk devulkanize edilen malzemenin 30 phr oranında orijinal kauçuğa katılmasıyla revulkanize edilen malzeme
R45 : 4 dk devulkanize edilen malzemenin 50 phr oranında orijinal kauçuğa katılmasıyla revulkanize edilen malzeme
R51 : 5 dk devulkanize edilen malzemenin 10 phr oranında orijinal kauçuğa katılmasıyla revulkanize edilen malzeme
R510 : 5 dk devulkanize edilen malzemenin tümüyle (100 phr) revulkanize edilmesi elde edilen malzeme
R53 : 5 dk devulkanize edilen malzemenin 30 phr oranında orijinal kauçuğa katılmasıyla revulkanize edilen malzeme
R55 : 5 dk devulkanize edilen malzemenin 50 phr oranında orijinal kauçuğa katılmasıyla revulkanize edilen malzeme
RK : Vulkanize kontrol numunesi
RN10 : 10 phr devulkanize kauçuk katılan reçetenin bileşimi
RN100 : 100 phr devulkanize kauçuk katılan reçetenin bileşimi
RN30 : 30 phr devulkanize kauçuk katılan reçetenin bileşimi
RN50 : 50 phr devulkanize kauçuk katılan reçetenin bileşimi
S : Toplam aşınma mesafesi
S_8 : Kükürt halkası
SO_2 : Kükürt dioksit
T : Sıcaklık
t_{90} : Optimum pişme süresi
tanδ : Dielektrik kayıp tanjantı
T_g : Camsı geçiş sıcaklığı
ts_2 : Erken pişme süresi
V : Aşınma miktarı (Bağıl hacim kaybı)
V_f : Dolgunun hacmi
V_p : Kauçuğun hacmi
v_r : Şişen kauçuğun hacmi (Kraus düzeltme faktörü ile)
v_r^0 : Şişen kauçuğun hacmi (Kraus düzeltme faktörü olmadan)
V_s : Çözücünün hacmi
Vs : Toluenin molar hacmi
Vs : Aşınma hızı
Vv : Aşınma miktarı
W_c : Şişen kauçuğun ağırlığı
W_d : Kurutulan kauçuğun ağırlığı
W_d : Kurutulan kauçuğun ağırlığı
W_i : Kauçuğun başlangıçtaki ağırlığı
X : Kauçuk solvent etkileşim parametresi
$ZnCl_2$: Çinko klorür

ε'' : Kayıp faktörü
ε' : Dielektrik sabiti
λ : Pürüzün dalga boyu
μ : Sürtünme katsayısı
μ_{ad} : Sürtünme katsayısının adezif bileşeni
μ_{his} : Sürtünme katsayısının histerizis bileşeni
ρ_c : Çapraz bağ yoğunluğu
ρ_d : Kurutulan kauçuğun yoğunluğu
ρ_i : Bileşimin başlangıçtaki yoğunluğu
ρ_s : Toluenin yoğunluğu
ρ_t : Deney numunesinin yoğunluğu
σ_{max} : Çekme dayanımı

Kısaltmalar

ASTM	: American Society for Testing and Materials
BR	: Butadien Rubber – Butadien Kauçuk
CB	: Carbon Black – Karbon Siyahı
CBS	: N-siklohekzil-2-benzotiyazolsulfenamit
CR	: Chloroprene Rubber – Kloropren Kauçuk
CV	: Konvansiyonel vulkanizasyon sistemi
di–S	: Disülfür çapraz bağları
dk	: Dakika
DPDS	: Difenildisülfür
DTG	: Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
EPDM	: Etilen Propilen Dien Rubber – Etilen Propilen Dien Kauçuk
EPM	: Etilen Propilen Rubber – Etilen Propilen Kauçuk
EV	: Etkili vulkanizasyon sistemi
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektrofotometre Analizi
HDA	: Hekzadesilamin
IIR	: Butyl Rubber – Butil Kauçuk
IR	: Isoprene Rubber – İzopren Kauçuk
mono–S	: Monosülfür çapraz bağları
MWCNT	: Multi Walled Carbon Nanotube – Çok Cidarlı Karbon Nanotüp
N0	: İşlem görmemiş atık taşıt lastiği tozu
NBR	: Akrilonitril bütadien kauçuğu
NR	: Natural Rubber – Doğal Kauçuk
ÖTL	: Ömrünü Tamamlamış Lastik
PCTP	: Pentaklorotiyofenol
phr	: Part per hundred rubber – yüz birim kauçukta ağırlıkça
poli–S	: Polisülfür çapraz bağları
rpm	: Revalution per minute – devir/dakika
s	: Saniye
SBR	: Styrene Butadiene Rubber – Stiren Butadiene Kauçuk
SEM	: Scanning Electron Microscope – Taramalı Elektron Mikroskobu
Semi-EV	: Yarı etkili vulkanizasyon sistemi
SH	: Fonksiyonel kükürt grupları
TCI	: Trikloroizosiyanürik asit
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TMTD	: Tetrametiltiyuramdisülfür

1. GİRİŞ

Kauçuk çok geniş kullanım alanları olan bir malzemedir. Özellikle otomotiv sektörü başta olmak üzere, günlük hayatta kullandığımız pek çok üründe karşımıza çıkmaktadır. Üretilen kauçuğun yaklaşık % 70'i taşıt lastiği imalatında kullanılmaktadır (Sutanto, 2006). Taşıt lastiği, kullanım ömrünü tamamladıktan sonra atık haline gelir. Bu malzeme, *Ömrünü Tamamlamış Lastik (ÖTL*) olarak adlandırılır. ÖTL, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın yayınladığı ve 2007 yılında yürürlüğe giren Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği'ne göre "*faydalı ömrünü tamamladığı belirlenerek araçtan sökülen orijinal veya kaplanmış, bir daha araç üzerinde lastik olarak kullanılamayacak durumda olan ve üretim esnasında ortaya çıkan ıskarta lastikler*" şeklinde tanımlanmaktadır (ÖTL Yönetmeliği, 2006).

Türkiye'de her yıl yaklaşık 180,000 – 200,000 ton civarında ÖTL oluşmaktadır. Bu sayı Avrupa Birliği Ülkeleri'nde 2008 yılı verilerine göre 3.2 milyon tona ulaşmaktadır (www.lasder.org). ÖTL'lerin kullanımı süresince malzeme olarak bir kayba uğramadığı, aşınmadan dolayı en fazla % 1'lik ağırlık kaybının gerçekleştiği düşünüldüğünde, geri kazanılması gereken ne denli büyük bir potansiyelin var olduğu görülmektedir (Adhikari ve ark., 2000).

Atık lastiklerin geri dönüşümü konusu esasında Charles Goodyear'ın vulkanizasyonu geliştirdiği yıllardan beri üzerinde çalışılan bir konudur. Ancak son yıllara kadar geri dönüşüm, toprak alanların veya denizlerin doldurulmasında kullanım olarak algılanmış ve uygulanmıştır. Ardından atık kauçuk granül haline getirilip zemin kaplaması olarak veya orijinal kauçuk içine katılarak kullanılmıştır. Bulunan bir diğer çözüm, kalorifik değeri nedeniyle enerji santrallerinde veya çimento fabrikalarında yakılarak atığın bertarafını sağlamak olmuştur. Son yıllarda ülkemizde de yaygınlaşan bir uygulama da pirolizdir, yani atık lastiğin oksijensiz ortamda 500 – 800 $^{\circ}$C sıcaklığa çıkarılarak gaz, sıvı ve katı ürünlere ayrılması işlemidir. Atık lastiklerin pirolizinden elde edilen ürünler; pirolitik yağ (aromatik yağlar), karbon siyahı, çelik tel ve yanıcı gazlardır. Ancak sayılan hiç bir yöntemde malzeme olarak bir geri dönüşüm, yani kauçuğun tekrar vulkanize edilerek kullanılması yani kalıplanabilmesi söz konusu değildir.

Kauçuk iki yolla elde edilir; birincisi özellikle uzak doğuda yetiştirilen Haevea Brisallis ağacının lateksinden doğal kauçuk üretimi, ikincisi ise petrolden çeşitli proseslerle sentetik kauçukların üretimidir. Hem bu kaynakların daha ekonomik bir

şekilde kullanımı, hem de atık lastiklerin bertaraf edilmeye çalışılırken çevreye verdikleri zararın ortadan kaldırılması için kauçuğun tekrar kullanılabilir bir biçime dönüştürülmesi son derece önemlidir. Ancak bu dönüşüm kauçuk ürünlerin imalat aşamasında geçirdiği değişimler nedeniyle oldukça zor ve karmaşık bir prosestir. Kauçuk malzemeler kükürt ve diğer kimyasalların katılması ve sıcaklık etkisiyle vulkanize edilerek şekillendirilirler. Ham kauçuk termoplastik özellik gösterirken, vulkanize kauçuk termoset özellik gösterir, yani ısı etkisiyle eritilip tekrar şekil verilemeyen bir yapı halini alır. Bu yapısal değişim birbiri üzerinde hareket edebilen polimer zincirleri arasında vulkanizasyonla bu hareketi sınırlandıran kükürt köprülerinin yani çapraz bağların oluşması nedeniyledir.

Devulkanizasyon, kauçuk ana zincir yapısındaki C–C bağlarından daha zayıf olan ve zincir yapılarının arasında yer alan S–S ve S–C çapraz bağlarını kırma işlemidir. Devulkanizasyon esasında vulkanizasyonun tersidir. Devulkanizasyon konusunda yapılan ilk çalışmalar eski tarihlere dayansa da, atık kauçuk miktarının artması ve oluşturdukları sorunların giderek çoğalması nedeniyle son yıllarda konuya ilgi daha da artmıştır. Kauçuğun devulkanizasyonundaki esas zorluk, kauçuğun malzeme olarak sahip olduğu faydalı özelliklerinden ödün vermeden geri dönüşümün sağlanabilmesidir. Birbirinden farklı prensiplere sahip çok sayıda devulkanizasyon metodu vardır. Aynı zamanda konunun çevresel etkileri ve güncelliği nedeniyle her geçen gün yeni yöntemler geliştirilmektedir. Kimyasal, ultrasonik, mikrodalga, biyolojik, mekanik ve makine kimyasal devulkanizasyon üzerinde çalışılan başlıca yöntemlerdir.

Devulkanizasyon için geliştirilen pek çok yöntem olmasına karşın literatürde polimer ana zincir yapısını koparmadan çapraz bağların koparılmasında en uygun yöntemin mikrodalga devulkanizasyonu olduğu ifade edilmektedir (Adhikari ve ark., 2000; Kleps ve ark., 2000). Bu yüzden elde edilen ürünlerin kalitesi yüksektir. Mikrodalga devulkanizasyonu, kauçukta depolimerizasyon olmadan orijinal vulkanize kauçuk özelliklerine eşdeğer özelliklerin elde edilebildiği ekonomik bir yöntemdir (Carne, 2009). Son derece hızlı bir yöntem olması da mikrodalga devulkanizasyonunu diğer yöntemlerin önüne geçirmektedir.

Devulkanize kauçukları iki ana grupta değerlendirmek gerekir. Birincisi, bileşiminde tek bir kauçuk türü bulunan ve formülasyonu belli olan, daha çok evlerde kullanılan veya imalat atığı olan ürünlerden elde edilen homojen devulkanize malzemedir. Bu tür devulkanize malzemeler yine benzer ürünlerin imalatında kullanılabilir. İkinci grupta ise devulkanize atık taşıt lastikleri yer alır. Bunlar çok

sayıda farklı kauçuğun ve diğer katkıların birleşmesiyle elde edilen, yüzlerce farklı reçeteye göre hazırlanan, ayrıca içinde kort ve çelik kısımlar bulunan yapının devulkanizasyonundan elde edilen malzemelerdir. Atık taşıt lastikleri kaliteli kauçuklardan üretildiği için, kauçuk endüstrisi için hammadde kaynağı olarak geniş bir potansiyele sahiptir (Yehia, 2004; Isayev, 2005). Bu tezin de kapsamında bulunan bu tür devulkanize malzemelerde amaç, kalıplanabilirliği yani yeniden vulkanizasyonu (revulkanizasyon) sağlamaktır. Kullanım yerlerinde öncelikli amaç ise yine lastik bileşimine katarak kullanabilmektir. Devulkanize atık lastik, yeni lastiğin çelik ve fiber içermeyen kısımlarında, orijinal kauçuk içine katılarak veya dolgu olarak kullanılabilir. Bu malzeme ayrıca, ayakkabı tabanlarında, hortumlarda, halı tabanlarında, araba paspaslarında, hayvan altlıklarında, el arabası lastiği gibi dolma lastiklerde ve bunlara benzer uygulamalarda orijinal kauçuk içine katılarak veya doğrudan kullanılabilir.

Devulkanizasyon konusunda literatürde son yıllarda yapılmış çeşitli çalışmalar bulunmasına rağmen, mikrodalga devulkanizasyonu, revulkanizasyon ve revulkanize kauçuğun özellikleri konusunda az sayıda çalışmanın bulunduğu görülmektedir. Bu çalışmalarda da konu kısmi olarak ele alınmıştır. Mikrodalga devulkanizasyonunda proses değişkenlerinin sonuçlara etkisi konusunda yeterli veri bulunmamaktadır. Bu tezde, çelik tel ve kort kısımlarından arındırılmış ve toz haline getirilmiş atık taşıt lastikleri farklı sürelerde mikrodalga yöntemiyle devulkanize edilmiş, ardından değişik oranlarda orijinal kauçuk içine katılarak ve tek başına revulkanize edilerek reolojik ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar orijinal kauçuk reçetesi sonuçlarıyla mukayese edilmiştir. Aynı zamanda orijinal kauçuk içine devulkanize edilmemiş kauçuk tozu değişik oranlarda katılarak hamurlar hazırlanmış ve sonuçlar devulkanize numunelerle karşılaştırılarak devulkanizasyonun etkinliği incelenmiştir.

Bu konular işlenirken tezin bölümleri ve içerikleri aşağıdaki şekilde oluşturulmuştur.

Kaynak araştırmasından sonraki bölümde (3. Bölüm), kauçuk türleri, kauçuğa yapılan katkılar ve vulkanizasyon hakkında bilgi verilmiştir.

4. Bölüm'de, taşıt lastiğinin yapısı ve malzemesi üzerinde durulmuş, farklı türdeki lastiklerde ve bir lastiğin farklı bölümlerinde kullanılan malzeme bileşimleri açıklanmıştır.

Atık lastiklerin geri kazanımı konusu, 5. Bölüm'de araştırılmış, genel kullanım alanları sınıflandırılmış, farklı uygulamalar için atık lastiklerin parçalanması üzerinde durulmuş ve elde edilen kauçuk tozlarına uygulanan yüzey işlemleri açıklanmıştır. Aynı

bölümde devulkanizasyon mekanizması açıklanmış, yöntemler sıralanmış ve mikrodalga devulkanizasyonu geniş olarak ele alınmıştır.

6. Bölüm'de, kauçuğun sürtünme ve aşınma davranışı incelenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar 7. Bölüm'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Atık taşıt lastiği tozunun temininden deneyler sonrası mikroyapı incelemelerine kadar yapılan çalışmalar açıklanmıştır.

8. Bölüm'de yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar şekil ve çizelgelerle açıklanarak verilmiştir.

Son olarak, Sonuçlar ve Tartışma Bölümü'nde (9. Bölüm) tez çalışmasından çıkarılan sonuçlar maddeler halinde özetlenerek sıralanmıştır. Benzer çalışmalara ışık tutacağı düşünülen öneriler de burada verilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kauçuğun geri dönüşünü konusunu ilk kez vulkanizasyonu geliştiren Goodyear ele almış ve 1853 yılında atık kauçukların parçalanarak ham kauçuk içine katılmasıyla ilgili patent almıştı. Daha sonra 1855 yılında Charls Morey atık kauçukların yüksek sıcaklık ve basınçla kalıplanarak şekil verilmesiyle ilgili geliştirdiği prosesin patentini almıştır (De ve ark., 2005). 1900'lü yıllardan itibaren kauçuk kullanım alanlarının ve kullanım miktarının artmasıyla birlikte kauçuk geri dönüşümü konusunda çalışmalar yoğunlaşmıştır. Kauçuk geri dönüşümü konusunda yapılan birçok çalışmada değerli sonuçlar ortaya konulmuştur.

Klingensmith ve Baranwal (1996), hazırladıkları raporda devulkanize kauçuğun tek başına ve ham kauçukla değişik oranlarda karıştırılarak, hortumlardan o-ringlere, koltuk tekerleklerine ve paspaslara kadar farklı ve geniş bir kullanım alanına sahip olduğunu ortaya koymuşlardır.

Kaliforniya Çevre Koruma Derneği tarafından hazırlanan (2004) atık lastikler için devulkanizasyon teknolojilerinin değerlendirilmesi raporunda, atık lastiklerin oluşturdukları sorunlar, devulkanizasyon teknolojileri, çevresel analizler, maliyet analizleri ve devulkanize kauçuğun kullanımı ile ilgili araştırma sonuçları sunulmuştur.

Birleşmiş Milletler tarafından oluşturulan bir çalışma grubuna hazırlatılan raporda (Basel Convention, 2010), konu ile ilgili terimlerin tanımı yapılarak, lastik malzemesinin bileşimi, lastiğin yapısı, ömrünü tamamlamış lastiklerin çevre ve insan sağlığı bakımından oluşturdukları zararlar ve bertaraf yöntemleri geniş bir şekilde ele alınmıştır.

Adhikari ve arkadaşları (2000) yaptıkları çalışmada, atık kauçukların geri dönüşümü konusunda hem devulkanizasyon metotları hem de geri dönüşüm kimyasalları üzerinde durmuşlardır. Geri dönüştürülen kauçukların kullanım alanlarıyla ilgili açıklamalar yapmışlardır. Sonuçta, yöntem olarak, geri dönüştürülen kauçuğun kalitesi bakımından mikrodalga devulkanizasyonunun en iyi sonucu verdiğini, devulkanizasyon kimyasalı olarak ta, dialildisülfür esaslı, diğerlerinden daha ucuz, zehirli olmayan ve bitkisel ürünlerden geliştirdikleri bir kimyasalın oldukça etkili olduğunu ortaya koymuşlardır.

Atık lastiklerin parçalanması, devulkanizasyon metotları ve diğer geri dönüşüm uygulamaları konusunda, Myhre ve MacKillop (2002) ile De ve ark. (2005) çalışmışlardır.

Lee ve arkadaşları (2009) çalışmalarında, kauçuğun parçalanma prosesinin kauçuk tozunun özelliklerini etkilediğini belirtmişler, parçalanmanın yüksek kesme gerilmeleri etkisinde olmasının kimyasal bağları kırdığını bunun da revulkanize kauçuğun çapraz bağ yoğunluğunu etkilediğini, ayrıca küçük boyutlu tozların daha iyi mekanik özellikler gösterdiğini ifade etmişlerdir.

Naskar ve arkadaşları (2000) çalışmalarında, işlem görmemiş atık taşıt lastiği tozunun malzeme ve boyut analizlerini yaparak, tozları; 460 – 650 μm, 215 – 300 μm, 160 – 205 μm ve 100 – 150 μm boyutlarında sınıflandırarak 30 phr (per hundred rubber) oranında doğal kauçuğa katmış ve tane boyutu küçüldükçe mekanik özelliklerin iyileştiğini göstermiştir.

Li ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada, üç farklı formülasyon kullanmışlardır. Birincisinde, doğal kauçuk (NR) içine 4 mm boyutunda işlem görmemiş atık taşıt lastiği tozunu 10, 30, 50 phr oranında, ikincisinde, makine kimyasal yöntemle devulkanize edilen aynı malzemeyi yine aynı oranda dolgu olarak, üçüncüsünde ise, aynı devulkanize malzemeyi dolgu olarak değil NR miktarını azaltarak orijinal kauçuk olarak katmışlardır. Reometrik ve mekanik analizler sonucunda en iyi özelliklerin üçüncü grupta, sonra ikinci grupta ve en düşük özelliklerin ise birinci grupta elde edildiğini, oransal olarak da 10 phr katılan numunelerde özelliklerin çok bozulmadığını ifade etmişlerdir. Benzer bir çalışma Lamminmaki ve Hanhi (2006) tarafından yapılmış ve benzer sonuçlar elde edilmiştir.

De ve arkadaşları (2005) tarafından yapılan çalışmada, atık kauçuk tozunun boyutu küçüldükçe ürünün mekanik özelliklerinin daha az etkilendiği, ayrıca toz yüzeyinin çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemlerle aktive edilmesi durumunda malzeme özelliklerinin, yüzeyi işlem görmemiş tozlara göre daha iyi olacağı ifade edilmiştir.

Rajan ve arkadaşları (2006) kauçuk devulkanizasyonu üzerine geniş bir çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında, devulkanizasyon kimyasallarının çapraz bağlar üzerine etkilerini, devulkanizasyon yöntemlerini, devulkanize kauçuğun özelliklerini ve kullanım yerlerini araştırmışlardır.

Rajan ve arkadaşları (2005) çalışmalarında, difenildisülfür (DPDS) ve hekzadesilaminin (HDA) devulkanizasyon ajanı olarak çapraz bağlar üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Her ikisinin de 200 $^{\circ}$C'de etkin olduğunu, yüksek sıcaklıklara çıkılması ve yüksek oranda kullanılması durumunda DPDS'nin kükürt verici gibi davranabileceğini ortaya koymuşlardır.

Verbruggen ve arkadaşları (1999) etilen propilen dien kauçuk (EPDM) ve NR'nin termokimyasal devulkanizasyonu konusunda çalışmışlar ve sentetik kauçukların geri dönüşümünün NR'den daha zor olduğunu, DPDS gibi devulkanizasyon ajanlarına karşı NR'nin daha reaktif olduğunu ifade etmişlerdir.

De ve arkadaşları (2006) öğütülmüş taşıt lastiği malzemesini yeniden kullanabilmek için makine kimyasal yöntemle devulkanize etmişlerdir. Devulkanizasyon ajanı olarak tetrametiltiyuramdisülfür (TMTD) kullanmışlardır. Çalışmada, devulkanizasyon ajanı miktarının ve devulkanizasyon süresinin, devulkanize kauçuğun ekstraksiyonda çözünme oranı ve çapraz bağ yoğunluğu üzerine etkileri incelenmiştir. Daha sonra farklı oranlarda kükürt katarak devulkanize kauçuğu revulkanize etmişler ve mekanik özelliklerini belirlemek için testler yapmışlardır. Sonuçta, devulkanize kauçuk için optimum özelliklerin 2.75 g TMTD ve 40 dk devulkanizasyon süresiyle ve revulkanize kauçuğun optimum mekanik özelliklerinin de 0.5 phr kükürt ile 160 $^{\circ}$C'de vulkanizasyonla sağlandığını ortaya koymuşlardır.

De ve De'nin (2011) yaptıkları çalışmada, makine kimyasal olarak devulkanize ettikleri, 0 – 100 μm tane boyutu aralığındaki lastik tozunu dolgusuz stiren butadiene kauçuk (SBR) içine 20, 30, 40, 50, 60 phr oranlarında katarak revulkanize etmişlerdir. Sonuçta, çekme dayanım değerinin, 20 phr devulkanize kauçuk için % 19, 60 phr devulkanize kauçuk için % 15 olmak üzere, devulkanize kauçuk oranıyla arttığını, kopma uzaması değerinin ise orijinal kauçuğa göre önce % 13 azaldığını, ancak devulkanize kauçuk oranıyla artarak, 60 phr devulkanize kauçuk için orijinal kauçuğun uzama değerini geçtiğini göstermişlerdir. Aynı çalışmada reçeteye karbon siyahı ilave ederek, yine özelliklerdeki değişim incelenmiştir. 40 phr karbon siyahı ilave edilmesi durumunda çekme dayanımının orijinal kauçuğa göre % 400, kopma uzaması değerinin % 24 oranında bir artış gösterdiği, aynı numuneye 20 phr devulkanize kauçuk katılması durumunda ise orijinal dolgulu kauçuğa göre çekme dayanımında % 4.7'lik bir artış olduğu, kopma uzaması değerinin ise aynı numune için % 5 oranında azaldığı ortaya konulmuştur.

Grigoryeva ve arkadaşları (2004) yaptıkları çalışmada, 0.4 – 0.7 mm boyut aralığındaki atık taşıt lastiği tozunu termomekanik olarak devulkanize etmişler ve ağırlıkça % 20, 40, 60, 80 oranlarında SBR, izopren kauçuk (IR) ve butadien kauçuk (BR) içine katarak revulkanize etmişlerdir. Sonuçta SBR ve BR matrisli numunelerde devulkanize kauçuk oranı arttıkça (% 40'a kadar) çekme dayanımı ve kopma uzaması değerlerinin arttığını, daha sonra orijinal kauçuğun değerlerine tekrar düştüğünü

göstermişlerdir. IR matrisli numunelerde ise, çekme dayanımı ve kopma uzaması değerlerinde azalma olduğunu bunun da IR'nin yüksek molekül ağırlığı nedeniyle karıştırmadaki zorluklar ve bileşenler arasında yeterli ara yüzey bağının oluşmamasından kaynaklanabileceğini ifade etmişlerdir.

Jana ve Das (2005a) üç farklı kükürt oranında (% ağ. 2.2, 1.4, 0.6) hazırlanan ve 150 °C'de vulkanize edilen NR'nin, 110 °C'de 10 dk açık iki silindirli milde, devulkanizasyon ajanı olarak 1 ve 0.7 phr oranında diarildisülfür kullanarak, makine kimyasal yöntemle devulkanizasyonunu yapmışlardır. Ardından 150 °C'de kauçuğu revulkanize ederek pişme karakteristiklerini ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Sonuçta, orijinal kauçuğun mekanik özelliklerine göre revulkanize kauçuğun mekanik özelliklerinin % 65 oranında korunduğunu tespit etmişlerdir. Aynı araştırmacıların yaptıkları (2005b) benzer bir çalışmada devulkanizasyon ajanı olarak dialildisülfür kullanmışlar ve devulkanizasyon ajanının miktarının artmasıyla çapraz bağ yoğunluğunun azaldığını ve revulkanize kauçukta da mekanik özelliklerin arttığını göstermişlerdir. Revulkanize kauçuğun pişme karakteristiklerinin (reolojik özelliklerinin) orijinal vulkanize kauçuğa benzediğini ortaya koymuşlardır.

Yehia ve arkadaşları (2004) atık kauçuk tozlarını makine kimyasal yöntemle çeşitli devulkanizasyon kimyasalları (pentaklorotiyofenol, anilin, p-anisidin, fenilhidrazin) kullanarak devulkanize etmişlerdir. Devulkanizasyona; karıştırma süresinin, sıcaklığın, proses yağı miktarının ve devulkanizasyon kimyasallarının etkilerini belirleyerek optimum değerleri bulmuşlardır. Ardından NR ve SBR'ye çeşitli oranlarda devulkanize kauçuk katarak reolojik ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Sonuçta, % 10 – 30 oranında devulkanize kauçuğun NR ve SBR'ye katılmasıyla yapılan revulkanizasyonda özelliklerin yeterli seviyede olduğunu ortaya koymuşlardır.

Fukumori ve arkadaşları (2002) öğütülmüş atık taşıt lastiğini modüler ekstrüderde iki adımda (pulvarizasyon+devulkanizasyon) devulkanize etmişlerdir. Vida geometrisinin, hızının ve sıcaklığın devulkanizasyona etkilerini incelemişlerdir. Aynı zamanda kauçuk, devulkanizasyon süresince deodorizasyon için yüksek basınçlı suya maruz bırakılmıştır. Devulkanize kauçuk değişik oranlarda orijinal kauçuğa katılarak revulkanizasyon yapılmış ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Bu kauçuktan kamyon lastiği üretilerek 200,000 km için aşınma testleri yapılmıştır ve sonuçta % 10 devulkanize kauçuk katılan malzemenin orijinal kauçukla eşit aşınma davranışı gösterdiği ortaya konulmuştur.

Zhang ve arkadaşları (2009) devulkanizasyon ajanı kullanmadan, atık taşıt lastiklerini kendi geliştirdikleri pan-mill tipi reaktörde mekanik yöntemle devulkanize etmişlerdir. Hem devulkanize atık lastikleri hem de devulkanize edilmemiş atık lastikleri NR'ye karıştırarak mekanik özelliklerini incelemişler. Sonuçta, devulkanize atık lastik katılan NR'nin daha iyi özelliklere sahip olduğunu, bunun da devulkanize kauçukla NR arasında ara yüzey bağı oluşmasından kaynaklandığını ifade etmişlerdir.

Jana ve arkadaşları (2007) vulkanize doğal kauçuğu makine kimyasal yöntemle, devulkanizasyon ajanı olarak DPDS kullanarak ve hiç devulkanizasyon ajanı kullanmadan devulkanize etmişlerdir. Daha sonra revulkanize ederek reolojik özelliklerini ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Ajan kullanılarak devulkanize edilen kauçuğun orijinal vulkanize kauçuğa göre çekme dayanımının % 87 kullanılmaması durumunda % 15, kopma uzamasının ajan kullanılması durumunda % 90, kullanılmaması durumunda % 45, çapraz bağ yoğunluğunun ise ajan kullanılması durumunda % 98, kullanılmaması durumunda % 43 oranında korunduğunu ortaya koymuşlardır.

Vega ve arkadaşları (2007) mikrodalga devulkanizasyonu konusunda çalışmış ve DPDS'nin 140 °C'den itibaren vulkanizasyon ajanı, 180 °C'den itibaren de bir devulkanizasyon ajanı olarak işlev gördüğünü ve konvansiyonel ısıtmayla koparılması mümkün olmayan monosülfür bağlarının koparılmasında da etkili olduğunu ortaya koymuştur.

Zanchet ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada, atık SBR kauçukları çeşitli boyutlarda toz haline getirerek ev tipi bir mikrodalga fırında 900 W güçte, 2 – 4 dk süreyle 40 devir/dk hızda karıştırarak devulkanize etmişlerdir. Yaptıkları termal ve mekanik analizler sonucunda mikrodalga devulkanizasyonu ile kısmen ana zincir yapısının kırıldığını ve çapraz bağların koparılabildiğini göstermişlerdir. Ayrıca, yüksek devulkanizasyon sürelerinin malzemede ekstraksiyon sonucu çözünmeyi arttırdığını ve mikrodalgada daha uzun süre kalan numunede ana zincir yapısındaki ayrışma nedeniyle, maksimum reometrik torkun düştüğünü ve optimum pişme süresinin arttığını ifade etmişlerdir.

Scuracchio ve arkadaşları (2007) çalışmalarında, granül halindeki atık kauçukların 700 W güçte farklı sıcaklık ve sürelerde mikrodalga devulkanizasyonunu yapmışlar ve yüksek karbon siyahı oranının numunenin mikrodalga absorbsiyonunu attırdığını ve sıcaklığın yükseldiğini ifade etmişler. Ayrıca numunelerin termogravimetrik analizlerini yaparak termal davranışlarını incelemişlerdir.

Kleps ve arkadaşları (2000) yaptıkları çalışmada, mikrodalga yöntemiyle devulkanize edilen kauçuklarda termogravimetrik ölçümler yaparak bu yöntemin devulkanizasyonun sonuçlarını değerlendirmede etkin bir yöntem olabileceğini, ayrıca mikrodalga devulkanizasyonu uygulamalarında kauçuğun yapısındaki bozulmaların azaltılması için güç veya zamanın çok yüksek olmaması gerektiğini belirtmişlerdir.

Scagliusi ve arkadaşları (2008) çalışmalarında, 1cm x 1cm boyutlarındaki kloropren numuneleri mikrodalga teknolojisiyle 1000, 2000 ve 3000 W güçlerde ve 15 ile 180 s arasında değişen sürelerde devulkanize etmişlerdir. Yüksek güçlerde ve uzun sürelerde yapılan devulkanizasyonda kauçuğun yandığını, özelliklerini yitirdiğini diğer numunelerin ise revulkanize edilebildiğini ve orijinal malzemeye çeşitli oranlarda katıldığında malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde büyük kayıpların olmadığını bildirmişlerdir.

4.104.205 patent numarasıyla Goodyear Lastik ve Kauçuk Şirketi tarafından patenti alınan (1978) çalışmada atık taşıt lastiklerinin mikrodalga yöntemi ile devulkanizasyonu yedi farklı numune için, 750 W ve 1500 W arasında yedi farklı güç değeri uygulanarak yapılanmıştır. Sonuçta, devulkanizasyon için en uygun güç değerinin 1000 W, sıcaklığın da 520 F (270 $^{\circ}$C) olduğu bildirilmiştir.

Pistor ve arkadaşları (2011) yaptıkları çalışmada, EPDM numuneyi orijinal haliyle ve ekstrakte edip parafinik proses yağını uzaklaştırdıktan sonra mikrodalga yöntemiyle devulkanize etmişlerdir. Sonuçta yağı uzaklaştırılan EPDM numunede karbon siyahı oranının artması (% 32'den % 45'e), dolayısıyla da karbon siyahının termal iletiminin artması nedeniyle daha kısa sürelerde daha yüksek sıcaklıklara çıkılacağı ve devulkanizasyonun daha kısa sürede gerçekleşebileceği ifade edilmiştir.

Renukappa ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada, karbon siyahı hacim oranının SBR'nin ısınma karakteristiğine etkilerini incelemişlerdir. Karbon siyahı oranı arttıkça doldu-dolgu etkileşiminin ve iletim fazının sürekliliğinin artması ile ısınmanın sağlandığını belirtmişlerdir.

Kumnuantip ve Sombatsompop (2005) karbon siyahı dolgulu NR ve atık taşıt lastiği tozu karışımını konvansiyonel ısıtmayla ve mikrodalgayla vulkanize etmişlerdir. Konvansiyonel ısıtmayla vulkanize edilen numunelerde polisülfür mikrodalgayla vulkanize edilen numunelerde ise çapraz bağlanma kısa sürede gerçekleştiği için monosülfür ve disülfür bağlarının oluştuğunu görmüşlerdir.

Shtarkova ve Dishovsky (2009) yaptıkları çalışmada, kauçukların elektromanyetik dalgaları absorbe etme özelliklerini incelemişler, bütadien kauçukların

yüksek oranda polar nitril guruplar içermesi nedeniyle mikrodalga ile ısıtmaya en uygun kauçuklar olduğunu; SBR, NR ve BR'nin ise en düşük ısınma özelliği gösterdiklerini ortaya koymuşlardır.

Landini ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada, ilaç sektöründe kullanılan bromobütil kauçuk (BIIR) kapakları (tapaları) mikrodalga teknolojisiyle herhangi bir kimyasal ajan kullanmadan 1000, 2000 ve 3000 W güçlerde 9 dk'dan 25 dk'ya kadar farklı sürelerde devulkanize etmişler ve 250 gram malzeme için 2000 W güç ve 13 dk sürenin, yapılan çeşitli testlerle en uygun devulkanizasyon parametreleri olduğunu ortaya koymuşlardır.

Jitkarnka ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada, taşıt lastiğini parçalayarak 70 $^{\circ}$C de 1 ila 4 hafta yaşlandırarak özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada, yaşlanma süresiyle çapraz bağ yoğunluğunun arttığını ve bu artışın 1. ve 4. haftada daha hızlı gerçekleştiğini göstermişlerdir. Birinci haftadaki hızlı çapraz bağ artışının, vulkanizasyondan sonra, yapıda hala var olan ve oksijen ve kükürtle çapraz bağlanmaya duyarlı kısmın çapraz bağlanmasından kaynaklandığını, 4. haftadaki artışın ise oksidatif yaşlanmanın da etkisiyle oksiyen köprülerinin kurulması ve çapraz bağların yeniden düzenlenmesi nedeniyle meydana geldiğini ortaya koymuşlardır.

Bielinski (2007) yaptığı çalışmada, kauçuğun tribolojik davranışını teorik olarak ele almış, kauçuk makromoleküllerinin yapı ve kompozisyonunun, çapraz bağ yoğunluğunun, ağ yapısının, dolgu miktar ve dağılımının kauçuğun aşınma ve sürtünme davranışını etkileyen en önemli faktörler olduğunu ifade etmiştir.

Hong ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada, farklı tür ve tane boyutundaki karbon siyahlarının NR, SBR ve BR'ye 50 phr oranında katılması durumunda aşınma davranışına etkilerini incelemişlerdir. Sürtünme katsayısının karbon siyahının tane boyunun azalmasıyla arttığını, aşınma hızının da karbon siyahının yüzey alanı arttıkça azaldığını, aynı zamanda bu büyüklüklerin karbon siyahının türüne göre de değiştigini ifade etmişlerdir. Ayrıca, BR'nin NR ve SBR'ye göre daha yavaş aşındığını belirtmişlerdir.

Karger Kocsis ve arkadaşları (2008) yaptıkları çalışmada, farklı test konfigürasyonları kullanarak, karbon siyahının EPDM kauçuğun sürtünme ve aşınma davranışına etkisini incelemişlerdir. Karbon siyahı miktarı arttıkça aşınma özelliklerinin iyileştiğini ifade etmişlerdir. Bunun yanında, aşınma hızı ve sürtünme katsayısının, kauçuk kompozisyonu, test süresi ve test konfigürasyonuna bağlı olarak değiştiğini ortaya koymuşlardır.

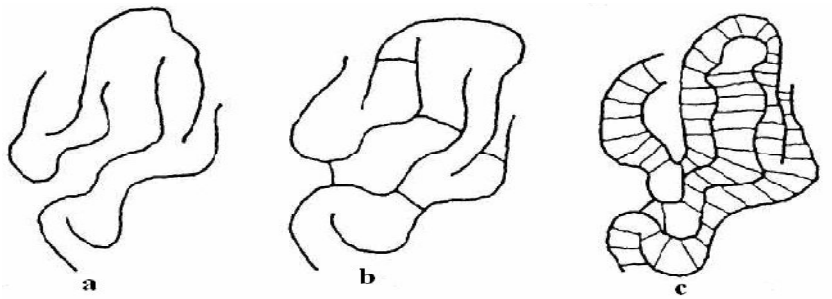
Xu ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada, NBR içine 20 phr oranında karbon siyahı, MWCNT ve silika katarak kuru sürtünme koşullarında aşınma davranışını incelemişler ve karbon siyahının diğer dolgu maddelerine göre aşınma direncini arttırdığını ifade etmişlerdir.

El Tayeb ve Nasır (2007) yaptıkları çalışmada, NR ve IR'ye 0, 25 ve 50 phr oranlarında karbon siyahı katarak farklı hızlarda ve farklı yükleme koşullarında sürtünme ve aşınma davranışını incelemişlerdir. Karbon siyahının, test koşullarına ve eklenme miktarına bağlı olarak, her iki kauçukta da aşınma ve sürtünme karakteristiğini önemli ölçüde etkilediğini ve dolgusuz kauçuğa göre % 70'e varan oranlarda ağırlık kaybını azalttığını göstermişlerdir.

3. KAUÇUK VE VULKANİZASYON

3.1. Kauçuk Türü Malzemeler

Polimerik malzemeler, kolay işlenebilmeleri ve hafif olmaları nedeniyle geniş kullanım alanları bulan, buna paralel olarak da üretimi sürekli artan önemli mühendislik malzemeleridir. Polimerler küçük kimyasal yapılarının çok sayıda tekrarından oluşan büyük moleküllerdir. Makromolekül olarak ta adlandırılır. Bu nedenle bu malzemelere Latince *poli*=çok, *meros*=parça anlamına gelen iki kelimenin birleşmesiyle *polimer* adı verilmiştir. Büyük moleküllerden oluşan polimerlerin mekanik davranışları önemli ölçüde molekül yapılarına bağlıdır. Moleküler yapıda kovalent bağların yayılışına göre polimerler, *lineer polimerler* ve *uzay ağı polimerleri* olmak üzere iki grupta toplanabilir. Lineer polimerler zincir şeklinde uzanmakta olup, molekül zincirlerindeki atomlar arası bağlar kuvvetli kovalent bağlar, zincirler arasındaki bağlar ise zayıf Van der Waals kuvvetleridir. Uzay ağı polimerlerinde, lineer polimerlerden farklı olarak kovalent bağlar, üç boyutlu uzayda sürekli olarak uzanmaktadır. Lineer polimerle uzay ağı polimerleri arasında bir yapıya sahip olan ve Şekil 3.1'de görülen elastomerler ise, bükülmüş ve topak şeklinde dolanmış uzun molekül zincirlerinden oluşur. Kuvvet etkisi ile bu topakların açılması ve bağ dönmesi sonucu, büyük ölçüde tersinir davranış (yani elastik şekil değişimi) gösterdiklerinden, bunlara elastomer denmektedir. Elastomer, ASTM D 1566-66T'de *zayıf bir gerilme etkisi ile şekil değiştiren ve bu gerilme ortadan kalktığında kısa sürede başlangıçtaki durumuna geri dönebilen makro moleküler malzeme* şeklinde tanımlanmaktadır (Soydan ve Ulukan, 2003).



Şekil 3.1. Polimerlerin şematik moleküler yapılarında çapraz bağlanma a) Termoplastikler (lineer polimerler) b) Elastomerler c) Termosetler (uzay ağı polimerler) (Akçakale, 2008)

Endüstride elastomerler, sıcaklık etkisiyle davranış yönünden termoplastik ve termoset elastomerler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadırlar. Termoplastik elastomerler, lineer polimerler olup sıcaklıkları artınca yumuşarlar, soğutulunca sertleşirler ve yeniden ısıtıldıklarında tekrar yumuşarlar. Termoset elastomerler ise uzay ağı polimerleri olup, sıcakken şekil verilip soğutulduktan sonra sertleşirler. Ancak termoplastiklerin aksine yeniden ısıtıldıklarında tekrar yumuşamazlar. Çünkü bunların yanal bağları da kuvvetli bağlardır. Sıcaklık çok arttırılırsa özelliklerini kaybederler ve kömürleşirler.

1839 yılında Charles Goodyear'ın vulkanizasyon işlemini bulmasına kadar termoplastik elastomer olarak tanımlanan kauçuk türü malzemeler vulkanizasyon işleminin uygulanmasıyla termoset elastomer grubuna dahil edilmiştir. Günlük kullanımda ise kauçuk türü malzemeler doğal ve sentetik kauçuk olarak ikiye ayrılmaktadır. Bitkilerden doğal olarak elde edilen kauçuklar dışındaki tüm kauçuklar günlük kullanımda sentetik kauçuk olarak adlandırılmakta ve petrol türevlerinden elde edilmektedir.

Elastomerler, gerilme uygulandığında rastgele dolanmış uzun molekül zincirlerinden oluşan yapılarından dolayı % 500 – 1,000 seviyelerinde şekil değiştirirler gerilme kalktığında ise ilk boyutlarına dönebilirler (Smith, 1993).

3.1.1. Doğal kauçuk

Doğal kauçuk, ticari olarak Güneydoğu Asya'nın tropik bölgelerinde, özellikle Malezya ve Endonezya'daki alanlarda yetiştirilen Havea Bresiliensis ağacının lateksinden üretilir. Doğal kauçuğun ana maddesi az miktarda protein, lipid, inorganik tuzlar ve diğer bazı maddeler karışmış cis-1.4 poliizoprendir. Cis ön eki, metil grubu ve hidrojen atomunun, karbon-karbon çift bağının aynı tarafında olduğunu belirtir. 1.4 sayısı, polimer zincirinin tekrar eden kimyasal birimlerinin, birinci ve dördüncü karbon atomları üzerinden kovalent bağ ile bağlı olduğunu belirtir. Doğal kauçuğun polimer zincirleri uzun, birbirine girmiş sargılar halindedir ve oda sıcaklığında sürekli hareket halindedir. Doğal kauçuk polimerlerinin bükülüp sarılmaları, karbon-karbon çift bağıyla aynı tarafta olan metil grubu ve hidrojen atomunun oluşturduğu üç boyut düzeninin engellenmesinin bir sonucudur (Savran, 2001).

Poliizoprenin gutta-percha diye adlandırılan ve doğal olmayan trans-1.4 poliizopren denilen bir yapısı daha vardır. Burada karbon-karbon çift bağına bağlanan

metil grubu ve hidrojen atomu çift bağın ters taraflarında yer alır. Bu yapıda metil grubu ve hidrojen atomu birbirini etkilemez bunun sonucu olarak da trans-1.4 molekülü daha rijit olur. Doğal kauçuğun ortalama molekül ağırlığı 200,000 – 400,000 g/mol arasındadır. Her polimer zincirinde yaklaşık 3,000 ile 5,000 arasında isopren birimi mevcuttur (Savran, 2001).

Doğal kauçuk stereoregular yani düzenli bir yapı özelliğinde olduğundan, yüksek derecede kristallenme göstermektedir. Kristallenmenin fiziksel özelliklere olumlu etkileri aşağıdaki gibi sıralanabilir (Savran, 2001; Harper, 2006):

- Yüksek derecede kopma mukavemeti,
- Yüksek yırtılma mukavemeti,
- Çiğ hamur mukavemeti,
- İyi dinamik özellikler,
- Yüksek elastikiyet,
- Düşük kalıcı deformasyon değerleri ve yayılma özellikleri.

Artan kristallenme özelliğine bağlı olarak oluşan olumsuz etkiler şunlardır:

- Depolama sırasında sertleşme,
- Proses sırasında oluşan yüksek ısı oluşumu.

Doğal kauçuk, gerilme altında da kristallenebilir. Gerilme sırasında yapı düzgünleşir ve kristallenme artar. Bu durum kuvvetlendirici dolgu maddesi olmaksızın kopma mukavemeti değerlerinin artmasına sebep olur. Çift bağlar metil (CH_3) grupları tarafından aktive edilmiştir. Aktif olan çift bağlara, oksijen, ozon ve ısının etkisi fazla olmaktadır. Çift bağlar, vulkanizasyon sırasında kükürt reaksiyonu için gereklidir. Doğal kauçuğun 2/3'ü otomobil lastiği üretiminde, kalan kısmı mekanik parçalar, ayakkabı tabanı (özellikle yüksek kalitede spor ayakkabıları), hortum, konveyör bandı, yer döşemesi, sünger ve yapıştırıcı imalatında kullanılmaktadır. Doğal kauçuğun camsı geçiş sıcaklığının (T_g) –75 $^{\circ}$C civarında olması, düşük sıcaklık özelliklerinin çok iyi olmasını sağlamaktadır (Harper, 2006).

3.1.2. İsopren kauçuk

Uzun araştırmalar sonucu doğal kauçuğun yerine bulunan sentetik bir kauçuktur. 1954 yılında Goodrich, daha sonra Firestone isopren üretmeyi başarmışlar ve tabii kauçuğun özelliklerini taşıdığını tespit etmişlerdir. NR ile mukayese edildiğinde;

renginin iyi, kalitesinin daha az değişken ve kokusuz olması, daha kolay parçalanabilmesi ve karıştırılması, daha kolay ekstruzyon, kalıplama ve kalenderleme özellikleri daha üstün olduğu özellikler olarak sıralanabilir. Yapışma özelliklerinin zayıf olması ve karbon siyahı ile takviye edildiklerinde daha düşük fiziksel değerler vermesi NR'den daha zayıf olduğu özelliklerdir. Üretilen isoprenin % 60'ı otomobil lastiği imalatında; bunun dışında konveyör kayışı, conta, ayakkabı tabanı ve yer döşeme malzemesi olarak; gum karışımı olarak da kauçuk ip, biberon emziği ve çeşitli tıbbi malzemelerin imalatında kullanılır (Savran, 2001; Harper, 2006).

3.1.3. Butil kauçuk

1930'lu yıllarda isobutilene, az miktarda isopren ilave edilerek elde edilmiştir. İsobutilenin % 0.5 – % 3.0 arasında isopren ile kopolimerizasyonu sonucu vulkanize edilebilen butil kauçuk üretilmiştir.

Butil kauçuğun (IIR) en önemli özelliği gaz geçirgenliğinin çok düşük olmasıdır. IIR'nin ozon ve ısı direnci çok iyidir. Kükürtlü vulkanizatlar sürekli 100 $^{\circ}$C'de, reçineli vulkanizatlar da uzun süreli 150 $^{\circ}$C ile 200 $^{\circ}$C arasında kullanılabilirler. Ayrıca asitlere, polar solventlere ve yağlara direnci de çok iyidir. Butil kauçuklar; aşınma, yorulma ve yırtılmaya karşı dayanıklıdır. Ozon, hava ve neme karşı mükemmel dayanıklılık gösterir, dielektrik özellikleri, şok emme kabiliyeti ve ısı dayanımı yüksektir (Harper, 2006). IIR, çok düşük gaz geçirgenliği ve yüksek yaşlanma direnci özelliklerinden dolayı, iç lastik imalatı, çatı ve tekne kaplamasında kullanılmaktadır (Savran, 2001).

3.1.4. Bütadien kauçuk

İlk üretimi 1930'lu yıllarda olmasına rağmen, lastik sanayinde kullanımı 1960'lı yıllarda başlamıştır. Alkali metallerinin katalizör olarak kullanılması ve kütle polimerizasyonu ile bütadien polimerleştirilir. Kopma mukavemeti değerlerinin düşük oluşu ve işlenme zorluğundan dolayı NR ve SBR ile birlikte kullanılır. Bu şekilde karışımın karbon siyahı ve yağ miktarı arttırılabilir, ekstruzyon ve kalıpta akma özellikleri iyileştirilebilir ve parça boyutları daha iyi korunabilir. Aşınma ve çatlama mukavemetinin çok iyi olmasından dolayı, otomobil dış lastik imalatında kullanılır. Camsı geçiş sıcaklığının düşük olması sebebiyle, düşük ısılarda çok iyi elastik özellikler

verir. Dinamik ısı oluşumu, NR'den daha azdır. Hem düşük ısılardaki elastikiyeti, hem de düşük ısı oluşumu özelliğinden dolayı NR ve SBR ile birlikte kullanılması avantaj sağlamaktadır. BR'nin % 90'ı lastik imalatında kullanılmaktadır. Teknik malzeme olarak konveyör bant ve hortum imalatı, ayakkabı tabanı, yüksek aşınma mukavemeti istenen parçaların üretimi, golf topları ve yer döşemesi imalatlarında kullanılır (Savran, 2001; Harper, 2006).

3.1.5. Stiren bütadien kauçuk

Dünyada en çok kullanılan sentetik kauçuk türüdür. Kullanma sıcaklığı aralığı – 50 °C ile +100 °C'dir. 75/25 oranında bütadien/stiren karışımlarının NR'ye benzer yapıda kopolimer oluşturduğu 1920'li yıllarda bulunmuştur.

Sanayide en çok otomobil lastiği üretiminde kullanılmakla beraber, kablo ve elektrik malzemeleri, fren ve debriyaj balataları, şeffaf bantlar ve yapıştırıcılar, konveyör bandı, elektrik malzemeleri, dinamik parçaların imalatı ve ayakkabı tabanı imalatında kullanılmaktadır. Birçok uygulamada NR'nin yerini almaktadır. SBR kauçuktan yapılan karışımlar, NR'ye göre daha kolay olur ve daha kısa zamanda gerçekleşir, kolay ekstrüde edilebilir. Stiren oranı arttıkça sertliği, butadien oranı arttıkça esnekliği artar. Elastik davranışları doğal kauçuk kadar iyi olmasa da aşınma, yaşlanma ve ısıya dayanım özellikleri doğal kauçuktan üstündür. Polar olmayan sıvılara, çözücülere, seyreltik asit ve bazlara dayanıklı olup yakıt ve yağlara dayanıksızdır (Savran, 2001; Harper, 2006).

3.1.6. Akrilonitril bütadien kauçuk

Nitril kauçuk butadien ve akrilonitril monomerlerinin kopolimerizasyonu ile elde edilir. Nitril grubu polar özellik verir, bundan dolayı yağlara, solventlere dayanımı çok iyidir. Akrilonitril bütadien kauçuk (NBR), akrilik nitril oranına ve mooney viskozitesine göre sınıflandırılır. Özellikle aşınma dayanımı çok iyidir. NBR'nin camsı geçiş sıcaklığı (Tg), akrilik nitril oranına bağlı olarak, düşük oranlarda (% 18) – 40 °C'den, yüksek oranlarda, pozitif değerlere kadar değişebilmektedir.

Karışım hazırlarken önemli oranda ısı ortaya çıktığından, mümkün olan en düşük sıcaklıklarda çalışmak gerekir. Ayrıca kükürdün NBR içinde çözünürlüğü yavaş ve dağılımı zor olduğundan, kükürdün karışım hazırlamada ilk başta konulması tavsiye

edilir. NBR, SBR ile aynı şekilde vulkanize olur. Fakat çözünürlüğünün kötü olmasından dolayı kullanılan kükürt oranı daha azdır. NBR, SBR gibi amorf yapıda elastomer olduğundan, iyi mekanik özellikler elde etmek için takviye edilmeleri gerekir. Akrilik nitril oranına bağlı olarak, yağa, solvente ve grese dayanımı artar. Fakat diğer taraftan, nitril kauçuğun soğuğa dayanımı artan akrilik nitril oranı ile azalmaktadır. Kauçuk karışımına ester ilave edildiğinde, soğuğa dayanım özelliklerinde önemli iyileşmeler görülmüştür. Nitril kauçuğun ısıya dayanımı iyidir, 90 °C'de sürekli olarak, 120 °C'de 40 gün boyunca ve 150 °C'de 3 gün boyunca kullanılabilir. Ozona dayanımı kötüdür.

Vulkanizasyon sistemine bağlı olarak düşük kalıcı deformasyon oranına, iyi aşınma dayanımına, orta seviyede rezilyans özelliğine, IIR'den bile daha iyi gaz geçirmezlik özelliğine sahiptir. Polar ortamlar NBR'de kuvvetli şişmeye neden olur. NBR, polar olmayan kauçuklara göre önemli oranda yüksek elektrik özelliği gösterir. Bu yüzden elektrik izolasyon malzemesi olarak kullanılmamalıdır. NBR, conta, hortum, taşıyıcı bant, fren balatası imalatında, mil, silindir ve kazan kaplamalarında kullanılmaktadır (Savran, 2001).

3.1.7. Etilen propilen ve etilen propilen dien kauçuk

Ticari olarak ilk kez 1963 yılında üretilmeye başlanmıştır. Etilen propilen kauçuk (EPM) etilen ile propilenin kopolimerizasyonu ile üretilmektedir. Reaksiyonda çift bağ yoktur; yani tamamen doymuş bir yapıdadır. Bu yapı kopolimerin, ozon ve oksijene karşı mükemmel dayanıklılık göstermesini sağlar; ancak diğer polimerlerle karıştırılma imkanı yoktur. Peroksit ve radyasyon dışında vulkanize edilemezler. Terpolimer etilen propilen dien kauçuk (EPDM), etilen ve propilenin yanı sıra, üçüncü bir monomer olarak bir dienin reaksiyona girmesi ile elde edilir. Bu durum diğer polimerlerle karşılaştırılabilme ve peroksit dışında, kükürt ve kükürt verici sistemlerle de vulkanizasyon imkanı sağlar.

Isı, ışık ve oksidasyona karşı mükemmel dayanıklılık gösterirler. Yüksek dolgu ve yağ alabilme özelliğinden dolayı düşük maliyette karışımlar oluştururlar. Sulu ve konsantre asit ve alkalilere dayanıklılık gösterirler. Düşük yoğunluklu oldukları için hafif malzemeler üretmek mümkündür. İyi dielektrik özellikler verirler. Kapı ve cam fitili, sünger fitil, radyatör ve ısıtma hortumları, beyaz eşya körük ve contaları,

konveyör kayışları, tank kaplama, silindir kaplama yaygın olarak kullanıldıkları yerlerdir (Savran, 2001; Harper, 2006).

3.2. Dolgu Maddeleri

Kauçuklara kuru toz halinde katılan çok küçük tane boyutlu maddeler, ya güçlendirici (reinforcing agent) ya da dolgu maddeleri (filler) olarak tanımlanır. Güçlendirici türde olanlar, kauçuğun fiziksel ve mekanik özelliklerinde kuvvetlendirici etkiler yaparken, dolgu maddesi türünde olanlar genellikle formülasyonu ucuzlatmakta ve bazı proses işlemlerinde iyileştirici özellikler sağlamaktadır. Katılacak dolgunun miktarı polimerden polimere değişir. Endüstriyel uygulamalarda genellikle termoplastiklere ağırlıkça yaklaşık % 30, termosetlere ise yaklaşık % 60 oranında dolgu katılır (Xu, 2009).

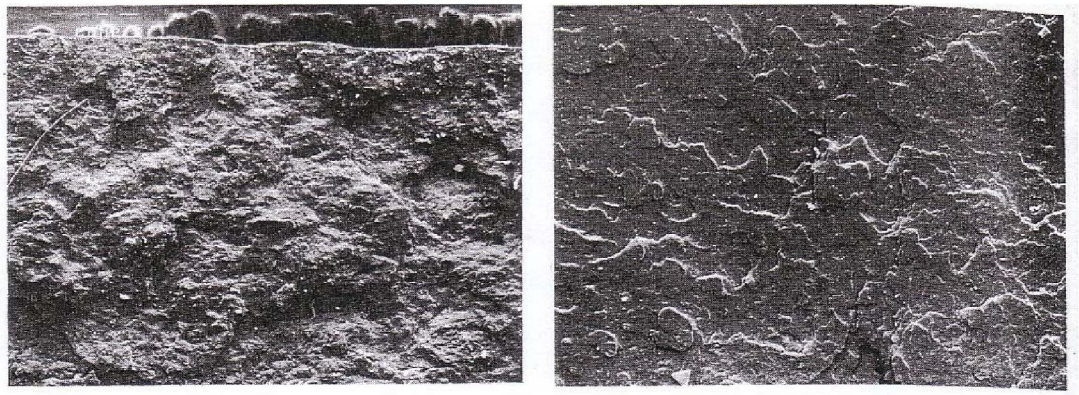
Dolgu maddesi miktarı, tane boyutu ve yapısı, dolgu maddesi-karışım etkileşimi ve proses teknikleri, fiziksel özellikleri belirlemede anahtar faktörlerdir (Erkek, 2007).

3.2.1. Karbon siyahı

Karbon siyahlarının güçlendirici malzeme olarak keşfi 1904 yılında İngiltere'de Mote, Mathews ve diğer araştırmacılar tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu gelişme sonucu, karbon siyahları 1910 yılında taşıt lastiği imaline girerek lastiğin kullanım ömrünü uzatmıştır. Dünyada üretilen karbon siyahının % 95'i kauçuk sanayinde tüketilmektedir. Karbon siyahı, kauçuk sanayi dışında plastik, boya maddesi ve matbaa mürekkebi imalatında kullanılmaktadır. Karbon siyahı, sıvı veya gaz karbonların ısı ile parçalanması ve küre şekline benzer parçacıkların (100 – 800 Å büyüklüğünde) kolloidal olarak birbirine yapışması sonucu elde edilen kümelerdir. Fırın, kanal, lamba (termal) gibi elde ediliş prosesleri vardır (Savran, 2001).

Karbon siyahının güçlendirici etkisi üzerine çalışmalar, kauçuk yapısına olan etkilerini ortaya koymuştur. Karbon siyahı eklenmesiyle, kısa molekül zincirleri daha uzun zincirlerle gerilmeyi paylaşır ve böylece kauçuk kolay kopmaz. Karbon siyahı moleküler yapıya eklenerek kauçuğu güçlendirir. Karbon siyahı ve kauçuk arasındaki etkileşim yüzünden, kauçuk molekülleri, dolgu yüzeyine kimyasal ya da fiziksel olarak absorbe olabilirler. Bu, polimer moleküllerinin bölgesel hareketinin sınırlandırılmasına neden olur.

Karbon siyahının kauçuk malzemenin kopma davranışına etkisi Şekil 3.2.'de verilen kopma yüzeyi görüntüsünde de ortaya çıkmaktadır. Soldaki görüntü, 75 phr karbon siyahı içeren SBR'ye, sağdaki görüntü ise 12.5 phr karbon siyahı içeren SBR'ye aittir. Karbon siyahı oranı yüksek olan numunede kopma yüzeyinin daha pürüzlü olduğu ve gevrek bir kopma davranışı sergilediği görülmektedir.



(a) (b)

Şekil 3.2. (a) 75 phr karbon siyahı, (b) 12.5 phr karbon siyahı içeren SBR'nin SEM görüntüsü (Kumar, 2007)

Karbon siyahının özelliklerini, tane büyüklüğü, yüzey yapısı ve yüzey aktivitesi belirler. Karbon siyahının seçiminde bu özellikler önemli rol oynamaktadır. Genellikle daha büyük tane boyutu ve daha küçük yüzey alanı, güçlendirici etkinin hızla azalması demektir. Karbon siyahı miktarındaki artış kauçuğun rijitliğini arttırır ve genellikle kopma uzamasını düşürür, fakat bu ilişki doğrusal değildir. Sertlik, karbon siyahının tane boyutunun azalmasıyla artar. Karbon siyahı aynı zamanda aşınma direncini arttırır (Harper, 2006; Fındık ve ark., 2004).

Karbon siyahı vulkanizasyon kinetiğini de etkiler. Genellikle karbon siyahı dolgulu bileşimler, dolgusuz kauçuklara göre daha düşük erken pişme süresine (scorch zamanı) sahiptir ve vulkanizasyon hızındaki artış, ilave edilen karbon siyahı yüzünden artar. Karbon siyahı, hızlandırıcılar (akseleratörler) olmasa bile S_8 halkasının açılmasını kolaylaştırır ve pişme süresindeki fazla kükürdü aktive ederek H_2S oluşumunu arttırır. Karbon siyahı kauçuğun doğal yapısını değiştirmeden vulkanizasyon reaksiyonlarını destekler.

Eklenen karbon siyahı aynı zamanda vulkanize kauçuğun çapraz bağ yapısını da etkiler. Bu nedenle dolgulu kauçukta çapraz bağ yoğunluğu hesaplanırken, dolgu-kauçuk etkileşiminin de göz önüne alınması gerekir. Kraus (1963) bu konuda yaptığı

çalışmalarla dolgu-kauçuk etkileşimini araştırmış, dolgusuz ve karbon siyahı dolgulu kauçukların geniş bir serisi için çapraz bağ yoğunluğunu belirlemiş ve güçlendirici dolgular içeren çapraz bağlı elastomerler için bir hesaplama teorisi geliştirmiştir.

3.2.2. Karbon siyahı dışındaki dolgu maddeleri

Kauçuk sanayisinde karbon siyahı dışında kullanılan dolgu maddeleri siyah renk dışında üretilmesi istenen lastik parçaların imalatında veya diğer ürünlerde karbon siyahları ile birlikte kullanılmaktadır. Mineral dolgu maddeleri olarak isimlendirilirler ve genellikle karışım maliyetini düşürme özelliğine sahiptirler (Savran, 2001).

Çok çeşitli mineral dolgu maddeleri bulunmakla birlikte genel olarak üç sınıfa ayırmak mümkündür (Savran, 2001):

- Güçlendirici etkisi olanlar
- Kısmen güçlendirici etkisi olanlar
- Güçlendirici etkisi olmayanlar

Güçlendirici etkisi olanlar: Örnek olarak çöktürülmüş (presipite) silikalar verilebilir. Cam eritme fırınlarında yüksek sıcaklıkta eritilen silis, önce katı sodyum silikata, daha sonra su ile çözülerek sıvı sodyum silikata dönüştürülür. Sodyum silikat, sülfürik asitle reaksiyona girerek, amorf silikayı oluşturur. Ortamdan süzülerek ayrılan silika kurutma ve öğütme işlemlerinden geçirilir. Silikalar, karbon siyahı kadar küçük tanecik büyüklüğüne ve yüksek yüzey aktivitesine sahiptir; bu nedenle, karbon siyahlarından sonra en iyi kuvvetlendirici etkiye sahiptir. Örnek olarak HiSil 233 verilebilir. Bu silika 20 – 25 nm arası tanecik büyüklüğüne ve 150 m^2/g yüzey alanına sahiptir. Bu özellikleri ile N220 ISAF siyahı özelliklerine benzemektedir. Toplam yüzey alanının artması, kopma, aşınma ve yırtılma mukavemetlerini arttırmakta ve güçlendirme etkisi yapmaktadır. Tane yüzeyleri kuvvetli polar özellik göstermekte olup, vulkanizasyon sırasında diğer bileşikleri yüzeylerine absorbe ederler, bu nedenle vulkanizasyon reaksiyonunu yavaşlatırlar.

Kısmen güçlendirici etkisi olanlar: Örnek olarak sodyum alüminyum silikat ve kaolin verilebilir. Sodyum alüminyum silikata örnek olarak da Zeolex23 verilebilir. Kaolinden türetilmiş dolgu maddeleridir. Kaoline göre daha ince tanelidir, bu nedenle kauçukta daha fazla güçlendirme etkisi yaparlar. Kolay karışabilme özelliğinde olup, yüksek yırtılma mukavemeti ve esneklik özellikleri vermektedir. Kaolin, karbon siyahı dışındaki dolgu maddeleri içerisinde tüketim bakımından en çok kullanılanıdır. Kısmen

güçlendirici özelliğe sahiptir. Sertlik, kopma mukavemeti ve aşınma değerleri üzerinde belirli bir etkinliği vardır.

Güçlendirici etkisi olmayan dolgu maddeleri: Örnek olarak kalsiyum karbonat (tebeşir) verilebilir. Kalsiyum karbonat, kaolinden sonra en çok kullanılan dolgu maddesidir. Fiyatının ucuz olması nedeniyle karışıma yüksek oranda katılabilmektedir. Fakat bununla birlikte fiziksel özelliklerde bir düşme meydana gelmektedir. Kalker taşı olarak bilinen ve öğütülmeyle elde edilen kalsiyum karbonat karışımın maliyetini düşürme özelliğinden dolayı kauçuk sektöründe çok kullanılmaktadır. Çöktürme metodu ile elde edilen kalsiyum karbonatların tanecik boyutları 100 nm'ye kadar düşürülebilmektedir. Bu özelliğinden dolayı, kısmen güçlendirme etkisi yapmaktadır ve daha iyi yırtılma direnci vermektedir.

3.3. Kauçuk Karışımı Hazırlama

1840'lı yıllarda kauçuk çoğu kez pamuklu bez veya ipek ile birlikte sarılarak top, su geçirmez elbise ve ayakkabı yapımında kullanılmıştır. Pişirilmeden kullanılan kauçuk, çok yapışkan, kopma dayanımı düşük bir malzemedir. İlk defa Amerika'da Charles Goodyear kauçuğun kükürt ile karıştırılıp ısıtıldığında yapışkan olmayan, yüksek elastikiyeti ve iyi mekanik özellikleri olan bir malzeme haline dönüştüğünü keşfetmiştir. Aynı yıllarda İngiliz Thomas Hancock'da benzer çalışmalar yapmış ve böylece birlikte vulkanizasyonu keşfetmiş ve dünyaya duyurmuşlardır.

Kükürt ile vulkanizasyonun ilk adımı, kauçuk ile kükürtün birleşmesinden oluşmuş ve bu keşfin sonunda dünyada büyük bir kauçuk eşya kullanımı başlamıştır. Yalnız kauçuğun kükürtle pişirme sistemi çok yavaş olup uzun süreler aldığı için yapılan araştırmalarla, metal oksitlerin (çinko oksit) vulkanizasyonu belirgin bir biçimde hızlandırdığı sonucuna ulaşılmıştır. Karışımın geliştirilmesinde ikinci adım, kauçuk, kükürt, çinko oksit birleşmesinden oluşmuştur. Daha sonra organik hızlandırıcılar kullanılmaya başlanmıştır. Organik hızlandırıcıların bulunuşu ile birlikte üçüncü tip karışım elde edilmiştir. Bu ise kauçuk, kükürt, çinko oksit, organik hızlandırıcıların karışımdan oluşmaktadır. Bu şekilde hazırlanmış bir karışımın işlenmesi zor olmaktadır. Dolgu maddelerinin kauçuğa daha kolay katılmasını sağlamak ve sertliği düşürmek amacı ile bu kez yumuşatıcıların kauçuğa ilave edilmesi gerekliliği bulunmuştur. Bu çalışmalar sonucunda dördüncü evrede karışım; kauçuk, kükürt, çinko oksit, organik hızlandırıcılar, dolgu maddeleri ve yumuşatıcılardan oluşmuştur. Daha

sonra bazı organik antioksidantların, kauçuğun yaşlanmasına engel olan özellikleri keşfedilmiş, yine bu sıralarda doğal kauçuk içersindeki hidrokarbon olmayan kısımlardaki yağ asitlerinin, hızlandırıcıların etkinliğine yardımcı olduğu ortaya çıkarılmıştır. Karışımdaki beşinci evre ve temel reçete; kauçuk, kükürt, çinko oksit, organik hızlandırıcılar, dolgu maddeleri, yumuşatıcılar, antioksidantlar ve yağ asitleri haline dönüşmüştür (Savran, 2001).

Amaca uygun olarak seçilmiş ve birbirleriyle oransal olarak ayarlanmış maddeler topluluğu "Reçete" veya "Formül" olarak isimlendirilir. Fonksiyonel olarak lastik karışımına giren maddelerin sistematiği şöyledir (Savran, 2001):

- Kauçuk (lar)
- Vulkanizasyon maddeleri
  - – Pişiriciler
  - – Hızlandırıcılar, Aktivatörler, Geciktiriciler
- Aktif (Takviye edici) ya da aktif olmayan dolgu maddeleri
- Proses kolaylaştırıcılar
- Yaşlanmayı önleyiciler ve koruyucular
- Yumuşatıcılar
- Şişiriciler
- Boya maddeleri
- Özel amaçlı maddeler.

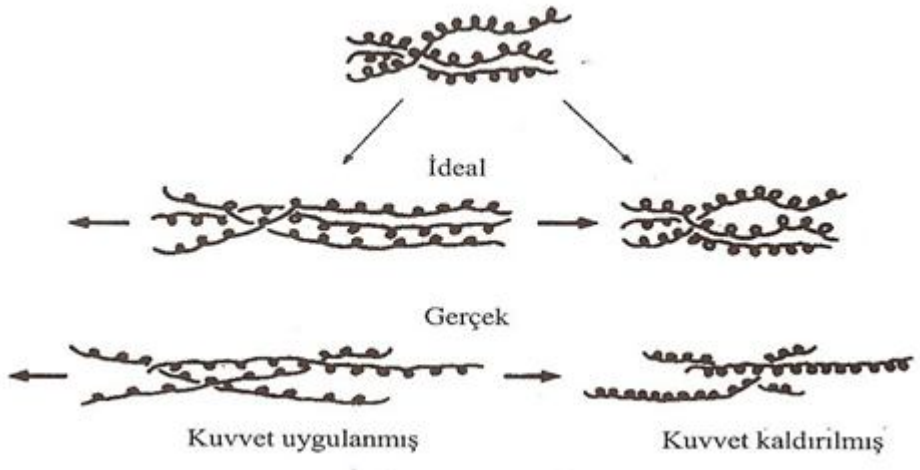
Her karışımın ortak özelliği en az bir kauçuk çeşidinden ve vulkanizasyon sisteminden oluşmasıdır. Bunlar olmadan elastik özellikler sağlanamaz. Bu sistematiğin en önemli elemanı kauçuk ya da kauçuklardır. Kauçuk formülasyonu (reçete) kauçuk veya kauçukların toplamı 100 olacak şekilde hazırlanır. Kauçuk dışında kullanılan tüm maddeler phr (part per hundred rubber) yani yüz kısım kauçuk için gerekli olan miktar olarak reçeteye konur. Bir karışım genellikle % 50 civarında kauçuk içerir. Kauçuk oranının fazlalığı maliyeti artırmaktadır. Aşağıda (Çizelge 3.1) bir karışım reçetesi örneği verilmiştir. Kauçuk teknolojisinde karışım formülleri hazırlamak zor ve karmaşık bir iştir. Malzeme ve teçhizatta yüzlerce değişken vardır ve konu matematiksel bir yöntemle çözülemez. Sadece malzeme bilgisi yeterli olmamakta, iyi bir formül için karışımın kullanılacağı işlemlerdeki makine ve teçhizat bilgisi de gerekmektedir (Savran, 2001).

Çizelge 3.1. Örnek karışım reçetesi (Savran, 2001)

Bileşen	**Oran (phr)**
Kauçuk	100
Dolgu maddesi	50
Yumuşatıcı	10
Hızlandırıcı	1.2
Aktivatör (çinko oksit)	5
Yağ asidi (stearik asit)	1.5
Pişirici (kükürt)	2
Geciktirici	0.5
Diğer katkılar (antioksidan, antiozonat, boya vs.)	değişen oranlarda

3.4. Vulkanizasyon

Kauçuklarda uzun polimer zincirleri, moleküler yapının cis diziliminden dolayı kangallaşır. İdeal olarak, bir kuvvet uygulandığında doğrusal zincirlerin kangallarının açılması ile polimer gerdirilir, gerilim kaldırıldığında zincirler yeniden kangallaşır ve polimer orijinal boyut ve şekline geri döner. Buna karşın kauçuğun, Şekil 3.3.'te görülen, gerçek davranışının bu olmadığı, tarif edildiği şekilde davranmadığı görülmektedir. Zincirler sadece kangallaşmaz aynı zamanda birbiri üzerinde de kayar. Plastik deformasyon (kaymadan dolayı) ve elastik deformasyonun (kangallaşma etkisinin geri gelmesinden dolayı) bir kombinasyonu elde edilir.



Şekil 3.3. Kauçuğun ideal ve gerçek davranışı (Askeland, 2001)

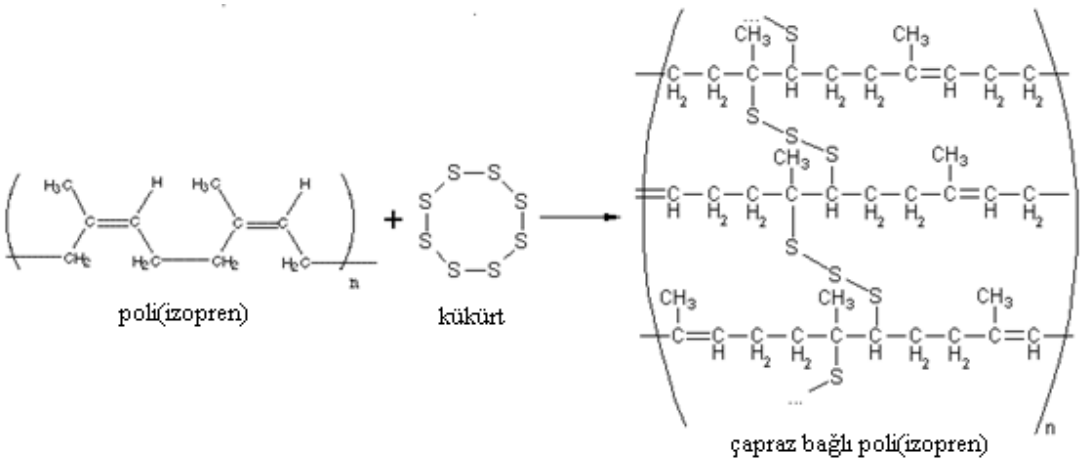
Vulkanizasyon bir çapraz bağlanma işlemidir. Büyük elastik deformasyon çapraz bağlanma ile korunurken plastik deformasyon önlenir. Çapraz bağların

kurulabilmesi için çift bağlı yani doymamış karbon atomlarına ihtiyaç vardır. Kauçuk polimer zincirinde bulunan doymamış karbon-karbon bağları için çeşitli vulkanize edici kimyasallar vardır. Bunların en yaygın olanları; kükürt, peroksitler, fenolikler ve metal oksitlerdir. Bunların arasında da en popüler olanı kükürttür.

3.4.1. Kükürt vulkanizasyonu

Kükürt vulkanizasyonu bugüne kadar genel amaçlı kauçuklarda en yaygın olarak kullanılan yöntem olmuştur. Bu durum yöntemin düşük maliyeti, düşük toksik etkisi, diğer bileşenlerle kolay uyumu, elde edilebilirliği, proses kolaylığı ve farklı ısıtma ortamlarına uyumu gibi avantajlarından kaynaklanmaktadır (Sun, 2007).

Kükürt amorf ve rombik olmak üzere iki formda bulunur. Amorf kükürt, çözünmeyen kükürt olarak da bilinir. Rombik kükürt, sekiz kükürt atomundan oluşan bir halkadır ve vulkanizasyon için kullanılan kükürt formu budur. Termal olarak çok kararlıdır, fakat yüksek ısıda 270 kJ/mol aktivasyon enerjisinde halka açılır. Kükürt halkasını açmak için gereken yüksek aktivasyon enerjisi yüzünden yüksek sıcaklıkta uzun süre ısıtmak gerekir. Vulkanizasyon işlemi sırasında, bu enerjinin üzerinde bir etki oluşur ve bağ kırılması meydana gelir. Halka şekli bozularak, düz bir zincir yapısı oluşur. Kükürt aktif hale gelir. Uçları açık ve aktif kükürt atomları, doymamış karbon (=C=) bağlarını kıracak bir enerjiye sahiptir. Şekil 3.4.'te görüldüğü gibi kükürt zinciri kırılan doymamış bağın boşalan C atomuna bağlanır, zincirin diğer ucundaki aktif kükürt, başka veya komşu polimerdeki uygun bir karbon atomuna bağlanarak köprü kurulur.



Şekil 3.4. Kükürt halkasının açılarak çapraz bağların oluşması (http://wikipedia.org)

Kükürt vulkanizasyon sistemleri üçe ayrılarak sınıflandırılabilir:

1. Düşük hızlandırıcı/kükürt oranına sahip konvansiyonel sistem,
2. Yüksek hızlandırıcı/kükürt oranına sahip etkili (EV) sistem ve
3. (1) ve (2) arasında hızlandırıcı/kükürt oranına sahip yarı etkili (semi-EV) sistem.

Bu üç sistem Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Doğal kauçuğun farklı vulkanizasyon sistemlerinde kükürt ve hızlandırıcı miktarları (Sun, 2007)

Vulkanizasyon sistemi	Kükürt (phr)	Hızlandırıcı (phr)	Hızlandırıcı/kükürt oranı
Konvansiyonel (CV)	2.0 – 3.0	1.2 – 0.4	0.1 – 0.6
Etkili (EV)	0.4 0.8	5.0 – 2.0	2.5 – 1.2
Yarı etkili (Semi-EV)	1.0 – 1.7	2.5 – 1.2	0.7 – 2.5

Bu farklı sistemler Çizelge 3.3.'de verilen farklı çapraz bağ yapılarına ve dolayısıyla da farklı özelliklere neden olurlar. Konvansiyonel sistemle elde edilen vulkanize kauçuk, mukavemet (çekme ve yırtılma), rezilyans, aşınma ve yorulma direnci gibi mükemmel özelliklere sahiptir. Bununla birlikte bu malzemenin reversiyon (aşırı ısıtmadan kaynaklanan polisülfür bağlarının kırılması) yüzünden, yaşlanma direnci, sürünme ve gerilme gevşemesi özellikleri düşüktür. Bunun tersine, EV sistemiyle, daha kararlı olan daha kısa çapraz bağlar (mono veya disülfür) oluşur ve böylece oksidasyon ve termal kararlılığı daha iyi ve sıkıştırılabilirliği daha düşük kauçuklar elde edilebilir. Yarı kararlı sistemin etkisi konvansiyonel sistemle etkili sistem arasındadır. Maliyet ve performans karşılaştırmasına bağlı olarak tercih edilebilir.

Çizelge 3.3. Vulkanize doğal kauçuğun farklı vulkanizasyon sistemlerindeki özellikleri (Sun, 2007)

Özellik	CV	Semi-EV	EV
Poli ve disülfür çapraz bağlar (%)	95	50	20
Monosülfür çapraz bağlar (%)	5	50	80
Kükürt konsantrasyonu	Yüksek	Orta	Düşük
Düşük sıcaklıkta kristallenme direnci	Yüksek	Orta	Düşük
Isıl yaşlanma direnci	Düşük	Orta	Yüksek

Karışım hazırlama konusunda da ifade edildiği gibi kauçuğun kükürtle vulkanizasyonu yavaş bir prosestir. Doymamış polimerle kükürdün reaksiyon hızı bazı

kimyasal maddelerle veya hızlandırıcılarla arttırılır. Hızlandırıcılar en iyi sonucu, kurşun, çinko veya magnezyum oksit gibi bir metal oksit ve bir yağ asidi eşliğinde verir. En yaygın kombinasyon çinko oksit ve stearik asittir. Günümüzde kullanılan bir vulkanizasyon sistemi sadece kauçuk ve kükürtten oluşmamakta, bunların yanında proseste farklı etkileri olan ve aşağıda kısaca açıklanan çeşitli bileşenler de reçeteye katılmaktadır (Savran, 2001; Harper, 2006).

Hızlandırıcılar: Vulkanizasyonun daha hızlı ve daha düşük sıcaklıklarda olmasını sağlarlar. Kükürtle birlikte kullanıldıkları zaman çapraz bağlanma reaksiyonunu hızlandırırlar. Bu şekilde kısa ekonomik pişme zamanları oluşur. Ürünün yaşlanmaya karşı direnci artar. İki veya daha fazla hızlandırıcı bir arada kullanıldığı zaman birbirlerini kuvvetlendiren bir etki oluşur. Farklı hızlandırıcı kombinasyonları ile kullanım oranları ayarlanarak, vulkanizasyon başlangıcı ve devamı ile ilgili çok iyi özellikler sağlanabilmektedir. Hızlandırıcı etkisi ile düşük kükürt kullanılarak sağlanan vulkanizasyon işlemlerinde kauçuk ürünün ısı dayanımı, dinamik özellikleri ve yaşlanma özelliklerinde optimum iyileşmeler sağlanmaktadır. Hızlandırıcılar vulkanizasyondaki etkilerine göre çok hızlı, orta hızlı ve yavaş olarak sınıflandırılabilir. Kullanılan hızlandırıcılara; ditiyokarbomatlar, ksantatlar, tiyuramlar, tiazoller, guanidinler örnek verilebilir.

Aktivatörler: Vulkanizasyon işlemini hızlandıran ve çoğu zaman mekanik özellikleri de etkileyen hızlandırıcıları etkinleştiren maddelere aktivatör adı verilir. Etkinlikleri hızlandırıcının türüne göre değişen bu maddelerden çinko oksit ve stearik asit en yaygın kullanılan aktivatörlerdir.

Proses Kolaylaştırıcılar: Bu malzemeler, bileşimin viskozitesini düşürerek, karıştırmaya, kalenderlemeye, ekstrüzyon ve kalıplamaya yardımcı olan bileşenlerdir. İşlem kolaylaştırıcılar polimeri ve dolgu maddelerini ıslatarak karıştırma sırasında sürtünmeleri azaltır ve mekanik aşınmaları önlemiş olur. Doğal veya sentetik kauçuklar ilk hallerinde uzun zincirli molekül yapısında oldukça serttir. Eğer kauçuk, bir merdaneden birkaç kez geçirilirse, uzun molekül zincirler bölünerek kısa zincirler haline dönüşürler. Havadaki oksijen de bu kopmayı hızlandırır. Bu işlem sırasında karışıma yumuşatıcı veya plastikleştirici denilen maddeler katıldığı takdirde kauçuk yumuşar ve plastikleşir. Yumuşatıcılar, küçük taneli molekülleri elastomerlerin makro molekülleri arasına nüfuz ederek viskoziteyi düşüren ve böylece hareketliliği arttıran sıvılardır. Yumuşatıcılardan ayrıca elastomerle uyuşma, düşük uçuculuk, vulkanizasyon

sistemi ile karışma yapmama, düşük ayrışma, yani yağ ve yakıt dayanımını arttırma, kirlilik yapmama ve zehirli olmama özellikleri istenir.

Koruyucular: Bu kimyasallar kauçuğu pişmeden önce ve piştikten sonra, oksidasyondan, ozonun etkisinden ve yaşlanmadan korumak için kullanılırlar. Bu yüzden ürünün tüm kullanımı süresince etkili olan maddelerdir. Yaşlanmaya karşı dayanıklı elastomeri seçmek her zaman mümkün olmadığı için, kauçuk karışımına koruyucu ajanlar ilave etmek gerekir. Polimerdeki doymamışlık oranı arttıkça yaşlanmaya karşı duyarlılık artar. Çift bağlar oksijen, ozon ve diğer etkin maddelerin tepkisini çeker, ayrıca kükürt ile tepkimeye girerek sertleşmeye sebep olur. Yaşlanmaya en çok eğilim gösteren SBR'dir. Bunu NBR takip eder. Bu koruyucu ajanların görevleri mümkün olduğu kadar uzun süre, kauçuğu özellikleri bozulmadan veya çok az bozulmasına müsaade edecek şekilde korumaktır. Genelde kauçuk karışımlarında 100 phr elastomere karşılık 2 phr kullanılır.

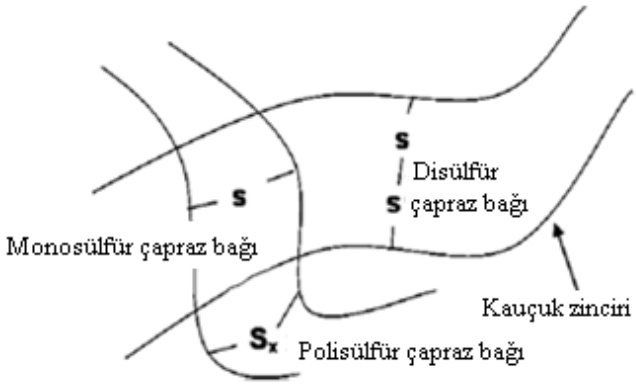
3.4.2. Peroksit vulkanizasyonu

Peroksit, molekül zincirlerinde çift bağ bulunmayan (doymuş) elastomerlerin (etilen propilen kauçuk, kloropren kauçuk gibi) vulkanizasyonunda kullanılmaktadır. Ayrıca sağlam karbon - karbon bağ yapısı ihtiva ettiğinden, dien elastomerlerde düşük kalıcı deformasyon ve iyi ısıl dayanımı özellikleri sağlamak için kullanılmaktadır. Nadir olarak kullanılan anorganik ve silisyum organik peroksitlerin yanı sıra, günümüzde yaygın olarak organik peroksitler (Dikümil, Benzoil, Di-tertiyobutil) kullanılmaktadır (Brydson, 1988).

Çapraz bağ yoğunluğu önemli ölçüde sıcaklığa bağlıdır. Dien tipi kauçukların kükürt ile vulkanizasyonunda olduğu gibi, hızlandırıcılarla daha hızlı ve daha yoğun bir çapraz bağlanma elde etmek mümkün değildir. Hızlı reaksiyon ancak artan sıcaklıkla mümkündür. Peroksit miktarının kauçuğun cinsine ve kullanılan peroksidin cinsine bağlı olarak belirli bir optimum orana kadar arttırılmasıyla, çapraz bağ yoğunluğunu arttırmak mümkündür. Bu durumda elastomerin gerilme dayanımı, kalıcı deformasyonu artar, dinamik özellikleri olumlu etkilenir, ancak yırtılma dayanımı kötüleşir. Çapraz bağ yoğunluğunu arttırmak için "coagent" adı verilen kimyasallar kullanılır. Trialil siyanürat, bismaleimid ve akrilik ester en çok kullanılan kimyasallardır (Brydson, 1988).

3.4.3. Vulkanize kauçuğun yapısı ve özellikleri

Vulkanizasyonla çapraz bağlanan kauçuk Şekil 3.5.'te de görüldüğü gibi çeşitli bağ türlerini içerir. Bu farklı bağ türleri, kükürt miktarına, hızlandırıcı türüne, kükürt hızlandırıcı oranına ve pişme süresine bağlı olarak meydana gelir. Pişme sıcaklığı ve pişme süresi artarsa, polisülfür bağları azalırken monosülfür bağları artar. Genellikle yüksek orandaki monosülfür bağları, ısıl kararlılık, sıkıştırma direnci ve reversiyon direnci sağlar. Yüksek orandaki polisülfür bağları ise genellikle daha yüksek çekme dayanımı, aşınma dayanımı ve yorulma çatlaması direnci sağlar (Ohlemacher, 2005).

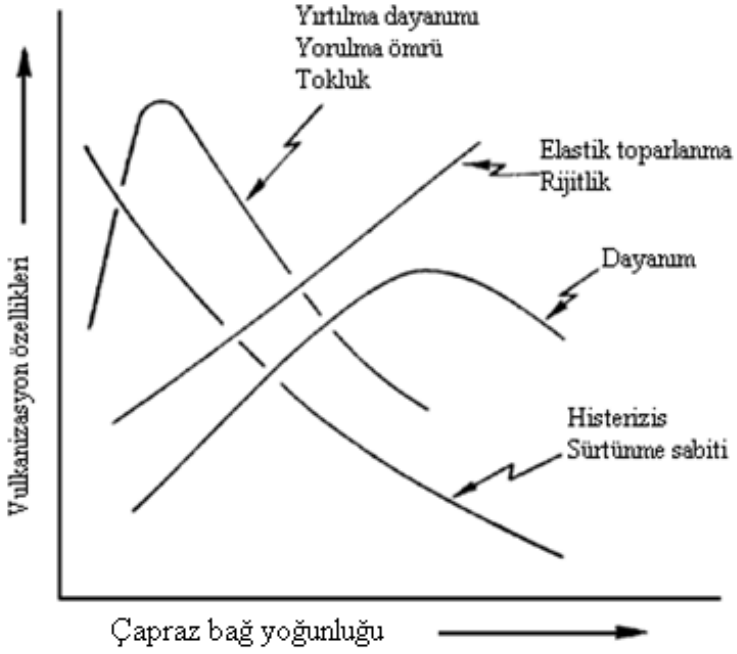


Şekil 3.5. Vulkanize kauçuktaki monosülfür, disülfür ve polisülfür çapraz bağları (Stevenson ve ark., 2008).

Vulkanizasyon, moleküler seviyede önemli değişikliklere neden olur. Uzun kauçuk molekülleri polimer zincirleri boyunca yer alan çapraz bağlarla birbirine bağlanmış olur. Oluşan ağ yapısı sayesinde kauçuk herhangi bir çözücüde hemen hemen hiç çözünemez hale gelir, herhangi bir yöntemle akışkan hale getirilerek şekillendirilemez. Bu nedenle vulkanizasyon, kauçuğa son şekli verildikten sonra yapılmalıdır.

Şekil 3.6.'da vulkanize kauçuğun özelliklerinin çapraz bağ yoğunluğuyla değişimi görülmektedir. Çapraz bağ oluşumunun artmasıyla histerizis azalır. Histerizis, deformasyon direncinin plastik bileşeninin elastik bileşenine oranıdır. Aynı zamanda da depolanmayan ama ısıya dönüşen deformasyon enerjisinin bir ölçüsüdür. Histerizis özellikle taşıt lastiklerinin yanak bölgesinde önemlidir. Doğal kauçuğun histerizis özellikleri sentetik kauçuğa göre daha iyi olduğu için yanak malzemesinin bileşiminde daha çok doğal kauçuk kullanılır (California Environmental Protection Agency, 2004). Yırtılma dayanımı, yorulma ömrü ve tokluk kırılma enerjisiyle ilgilidir. Az miktardaki

bir çapraz bağlanmayla bu özellikler artar, fakat daha çok çapraz bağ oluşumuyla azalır. Rijitlik çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla artar (Harper, 2006).



Şekil 3.6. Vulkanize kauçuğun özelliklerinin çapraz bağ yoğunluğuyla değişimi (Harper, 2006)

Vulkanize kauçuğun özelliklerinin çapraz bağ yoğunluğu ve uzunluğuyla değişimi Çizelge 3.4.'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.4. Çapraz bağ yoğunluğu ve uzunluğundaki artışla kauçuk özelliklerinin değişimi (Sanchez, 2008)

Özellik	**Çapraz bağ yoğunluğu**	**Çapraz bağ uzunluğu**
Çekme dayanımı	↑ sonra ↓	↑
Uzama	↓	↑
Modül	↑	↓
Histerizis	↓	↑
Rezilyans	↑	↓
Termal kararlılık	↑	↓
Oksidatif kararlılık	↑	↓
Yuvarlanma direnci	↓	=
Yırtılma dayanımı	↑ sonra ↓	↑
Aşınma	↑	↑

3.5. Kauçuğun Yaşlanması

Yaşlanma ifadesi ile elastomer malzemenin özelliklerinin herhangi bir kimyasal maddenin tesiri olmaksızın zaman içersinde değişikliğe uğraması, kaybolması, hatta malzemenin tamamıyla bozulması (tahrip olması) anlaşılır. Bu değişiklikler çatlama, sertleşme, kırılgan hale gelme, kabuklaşma gibi hallerde meydana gelebilir. Yaşlanma yorulmayı da kapsar. Polimerdeki doymamışlık oranı arttıkça yaşlanmaya karşı hassasiyet artar. Çift bağlar oksijen, ozon ve diğer reaktif maddelere karşı hassastırlar, ayrıca kükürt ile reaksiyona devam ederek sertleşmeye sebep olurlar. Yüksek sıcaklıklar, bakır ve mangan bileşikleri gibi bazı oksidasyon katalizatörleri (kauçuk zehirleri) yaşlanmanın çabuklaşmasına neden olurlar. Sentetik kauçuklarda polimerizasyonun devamı veya moleküller arası çapraz bağlanma sertleşmeye ve kırılganlığa yol açabilir (Savran, 2001).

3.5.1. Oksijen ve ısı etkisi ile yaşlanma

Çeşitli şekillerde oluşan oksijenin malzemeye nüfuz ederek, elastomer zincirlerini parçalaması halidir. Oksijenin tesiri ile aktif radikaller oluşur ve bu radikaller polimer molekülleri ile reaksiyona girerler. Yüksek sıcaklıkta bu işlem daha da hızlıdır. Özellikle dien kauçuklarda çok etkilidir, bu nedenle koruyucu maddeler bu tip elastomerlerde çok az miktarlarda dahi gayet etkili olurlar.

Proses ve katkılar oksidasyonun temel mekanizmasını etkilemez, sadece oksidasyon hızı bunlardan etkilenebilir. Mekanizma, karbon siyahı ilavesinden, vulkanizasyon metodundan, vulkanizasyon sıcaklığından veya çapraz bağ türünden etkilenmez. Ultraviyole ışığı, sıcaklık ve bazı metaller oksidasyon hızını arttırır (Stevenson, 1985).

Kauçuk kükürtle vulkanize olur ve çapraz bağ oluşturur fakat aynı zamanda havanın oksijenine karşı da duyarlıdır. Yaşlanmayla çapraz bağlarda çeşitli değişiklikler meydana gelir (Jitkarnka ve ark., 2007):

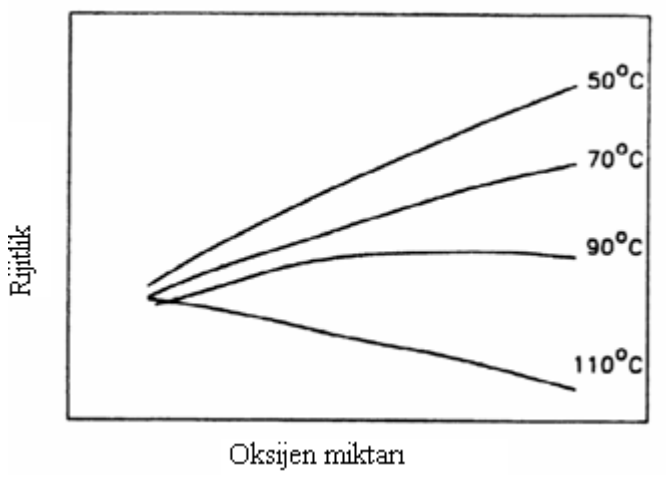
1. Kalıntı pişiricilerle çapraz bağ oluşumu devam eder.
2. Çapraz bağlar yeniden düzenlenir; di–S ve poli–S çapraz bağları kırılarak mono–S bağlarına dönüşür. Sertlik artar, yorulma direnci düşer ve yapı daha rijit olur. SBR, EPDM, NBR ve polikloropren böyle davranış gösterir.

3. Zincir kesilmesi: polimer zinciri kırılır, bileşiğin yumuşamasına ve aşınma direncinin azalmasına neden olur. NR böyle bir bozunma davranışı gösterir.
4. Oksijen köprüleri oluşur.

Kauçuk yapısında başlangıçta en çok bulunan bağ türü polisülfür bağlarıdır, bu bağlar disülfür ve monosülfür bağlarına göre dış etkilere daha duyarlı, ısıyla kolaylıkla kırılabilen, kararsız ve bağ enerjisi en düşük bağ türüdür. Yaşlanma süresince polisülfür bağlarının sayısı azalırken nonosülfür bağlarının sayısı artar. Ayrıca bu süreçte çapraz bağ yoğunluğunun artışına ve yüksek sertliğe neden olan oksijen bağları oluşur. Polisülfür bağlarının termal ayrışması oksijen bağlarının oluşmasından daha hızlı gerçekleşir. Oksijen bağları sadece kauçuk yüzeyinde değil aynı zamanda iç kısımlarda da oluşur (Jitkarnka ve ark., 2007).

Şekil 3.7.'de karbon siyahı dolgulu doğal kauçuğun rijitliğine oksijenin ve sıcaklığın etkisi gösterilmiştir. 110 °C'de zincir kesilmesi baskın iken, 50 °C'de çapraz bağlanma baskındır. Bir kısım oksijen de parçalanma veya çapraz bağlanmaya yol açmaksızın, molekül zincirine kimyasal olarak bağlanır, bu durumda yaşlanmaya etkisi olmaz.

NR, IR ve IIR zincirleri başlangıçta parçalanırlar, malzeme yumuşar, yaşlanma arttıkça, çapraz bağlanma ağırlık kazanır, malzeme sertleşir. SBR, NBR, BR, CR ve EPDM gibi elastomerlerde sıkılaşma reaksiyonu görülür, malzeme sertleşir (Savran, 2001).



Şekil 3.7. Karbon siyahı dolgulu doğal kauçuğun rijitliğine oksijen miktarının ve sıcaklığın etkisi (Hamed, 2001)

Termal yaşlanma, aşırı pişirme sıcaklığı ve/veya süresiyle, histerizis ısı artışıyla veya servis sıcaklıklarındaki artışla artabilir. Termal yaşlanma, kükürtle vulkanize edilen kauçuklarda, çapraz bağ dağılımının değişmesine ve polisülfür bağları yerine monosülfür bağlarının daha baskın olmasına neden olur. Termodinamik kararlılık bakımından bağlar şöyle sıralanır: $C–S–C>C–S_2–C>C–S_X–C$

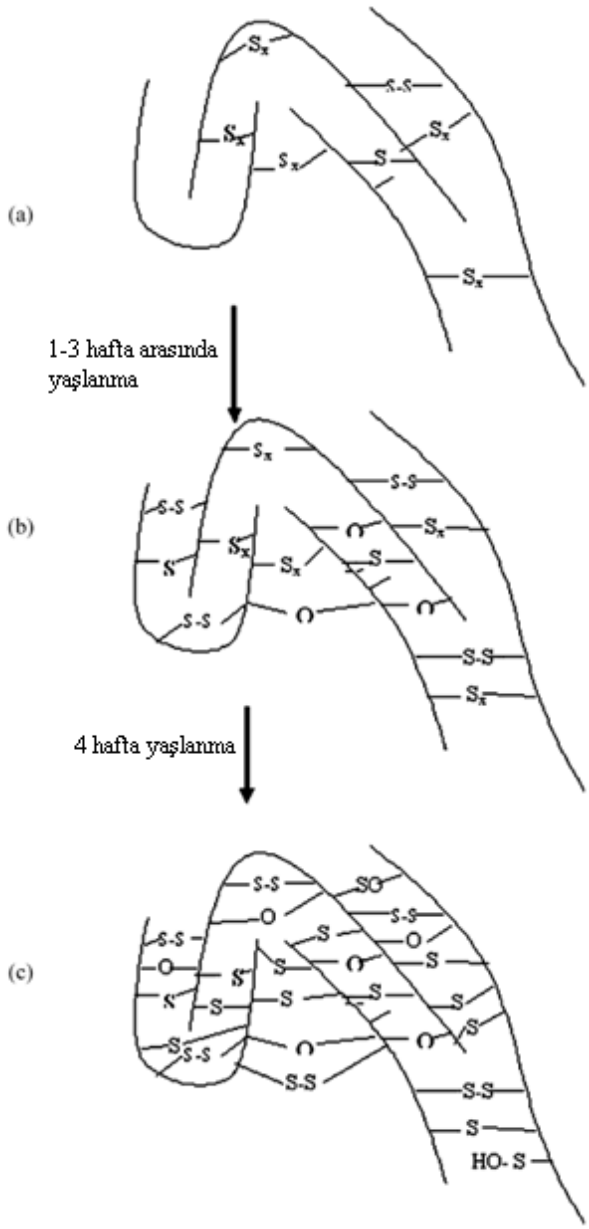
Isı, oksijenin tesirini arttırır, ayrıca ısının etkisi ile oksijensiz ortamda malzemenin özelliklerini değiştiren çeşitli reaksiyonlar meydan gelebilir. Örneğin; çapraz bağların termik olarak parçalanması, moleküllerin kendi aralarında çapraz bağlanması gibi (Jitkarnka ve ark., 2007).

Isıdan kaynaklanan yaşlanma, özelikle rezilyanstaki azalma (Ohlemacher, 2005) ve kopma uzamasındaki azalma ile kendini belli eder. Doğru vulkanizasyon sistemi, antioksidan ve IIR, EP gibi ısıya dayanıklı elastomer seçimi ile ısının etkisi azaltılabilir.

Jitkarnka ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada, taşıt lastiğini parçalayarak 70 $^{\circ}$C'de 1 ila 4 hafta yaşlandırarak özelliklerini incelemişlerdir. Kauçuk için önerdikleri yaşlanma modeli Şekil 3.8.'de verilmiştir. Çalışmada, yaşlanma süresiyle çapraz bağ yoğunluğunun arttığını ve bu artışın birinci haftada hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermişlerdir. Orijinal kauçuk vulkanize edilirken çapraz bağlanma % 90 oranında gerçekleşir, birinci haftadaki hızlı çapraz bağ artışı, yapıda hala var olan ve oksijen ve kükürtle çapraz bağlanmaya duyarlı kalan % 10'luk kısmın tamamlanmasından kaynaklanır. Devamında 3. haftanın sonuna kadar çapraz bağ yoğunluğundaki artış hızı daha yavaştır. 4. hafta yine hızlı bir artış görülür. Bu artış, oksidatif yaşlanmanın da etkisiyle oksijen köprülerinin kurulması ve çapraz bağların yeniden düzenlenmesi nedeniyle meydana gelir.

3.5.2. Ozon etkisi ile yaşlanma

Özellikle gerilme altındaki doymamış elastomerler ozona karşı çok hassastırlar, gerilme doğrultusuna dik yönde ozon çatlakları oluşur. Sıcaklık ve nem ozon çatlaklarının oluşumunu hızlandırır. Kauçuk karışımına mum (antiozon wax) ilavesi ozona karşı uygulanan en bilinen yöntemdir. Mum yüzeye nüfuz ederek koruyucu film oluşturur. Bu koruma şekli mum film kırılmadığı sürece yeterlidir. Bu durum genellikle statik uygulamalar için geçerlidir. Dinamik uygulamalarda ise, mum film yırtılır ve ciddi çatlaklar oluşur. Bu durumda mumun yanı sıra antioksidanlar da kullanılmalıdır (Savran, 2001).



Şekil 3.8. Jitkarnka ve ark. kauçuğun yaşlanması ile ilgili önerdikleri model, a) yaşlanmamış, b) 70 °C'de üç hafta yaşlanmış ve c) 70 °C dört hafta yaşlanmış kauçuk yapısı (Jitkarnka ve ark., 2007)

3.5.3. Işık ve hava şartları

Güneş ışını, özellikle ultraviyole ışınlar, kauçuk yüzeyinde oksijenin tesirini arttırarak okside bir kauçuk filmi meydana getirir. Bu film gelişigüzel yönlerde birbirleriyle birleşen çatlaklardan oluşur, bu durum fil derisi oluşumu olarak da isimlendirilir. Özellikle açık renkli kauçuklarda rastlanır, karbon siyahı ultraviyole ışını iyi absorbe ettiğinden bu oluşuma siyah elastomerlerde rastlanmaz (Savran, 2001).

3.5.4. Yorulma

Tekrarlanan gerilmelere maruz kalan elastomer parçaların dayanımı azalır, kopma dayanımının çok altındaki gerilmelerde kopma oluşabilir, buna neden yorulma olayıdır. Elastomer parçalar uygulanan mekanik enerjiden kaynaklanan ısınmadan dolayı, hızlı bir şekilde yaşlanmaktadır. Sıcaklık, oksijen veya ozonun varlığı, uygulanan gerilmenin genliği ve frekansı çatlak oluşumunda etkili olmaktadır. Çatlak oluşumu, ozon çatlaklarında olduğu gibi, kuvvet yönüne dik doğrultuda ve gerilmenin maksimum olduğu bölgelerde olmaktadır. Genelde, antiozonatlar yorulma çatlamasına karşı da iyi gelmektedir (Savran, 2001).

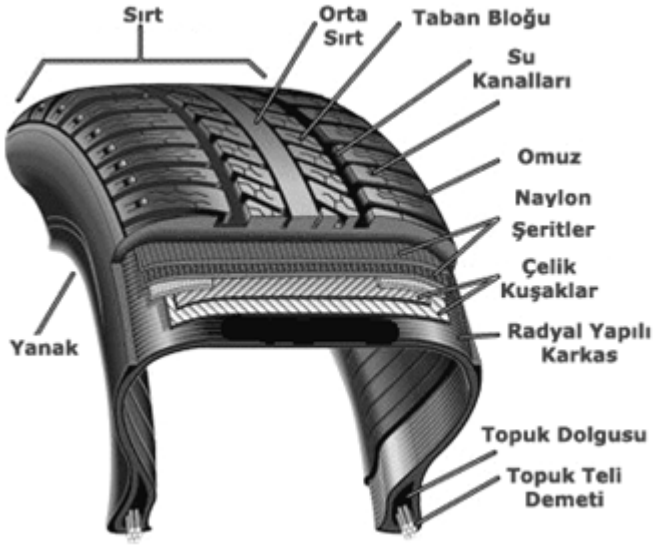
3.5.5. Zehirli metaller

Kauçukta çözülebilen nikel, bakır, kobalt, mangan ve demir gibi bazı ağır metal bileşikleri oksidasyon katalizörleri olarak etki ederek yaşlanmayı hızlandırırlar. Bu gibi metaller kauçuk zehirleri olarak da isimlendirilirler. Örneğin, SBR için demir çok tehlikelidir. Oksidasyona benzer bir bozulma olur, fakat proses daha hızlıdır. Bakır ve mangan, çok düşük miktarlarda dahi, çiğ veya pişmiş haldeki kauçuğun yaşlanmasını hızlandırır. Kauçuk önce yumuşar, daha sonra da sertleşir. Zehirli metaller eğer kauçukta çözünmemiş durumda ise, etkileri zayıflar (Savran, 2001).

4. TAŞIT LASTİĞİNİN YAPISI VE MALZEMESİ

4.1. Taşıt Lastiğinin Yapısı

Bir lastik kesiti incelendiğinde birbirinden farklı görevleri olan, farklı konstrüksiyonlara ve malzemelere sahip çeşitli bölümlerden oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.1.'de de görülen bu bölümler, aşağıda açıklanan çeşitli görevleri yerine getirirler.



Şekil 4.1. Taşıt lastiğinin yapısı (www.discounttiredirect.com)

Sırt: Lastiğin, yolla temasını sağlayan en üst bölümüdür. Sırt deseninin aşınmaya karşı dayanıklı olması, yola iyi tutunması, suyu hızla boşaltabilmesi, yuvarlanma direncinin düşük olması, gürültü ve titreşim oluşturmaması hedeflenir.

Yanak: Lastiğin topuk ve omuz bölgesi arasında kalan bölgesidir. Yanak, direksiyon kontrol karakteristiğini, taşıma ve konfor estetiğini belirlerken, lastiğe esneklik de sağlar. Karkas yapının liflerinin çeşitli yol şartları sonucunda aşınmasını önleyen yanak, ayna zamanda en çok gözle görülen bölüm olduğu için estetik anlamda önem taşır. Lastiğin markası, modeli ve diğer teknik detayları lastiğin yanak bölümünde yer alır.

Omuz yapısı: Sırt ile yanağın birleştiği ve kalın kauçuktan yapılmış bölgeye omuz denir. Sırt deseninin kenarlarındaki omuz yapısı, lastik içindeki ısı oluşumunu ve lastiğin viraj alma kabiliyetini önemli ölçüde belirler. Yanaktan daha sert bir yapıya

sahip olan omuz bölgesi, hızla dönülen virajlarda aşınmaya karşı dayanıklı olmak zorundadır.

Damak teli (topuk teli): Lastiği jantın etrafında tutan bölgedir. Gerilmeye dayanıklı uzamayan çelik tellerden üretilir. Damak telinin dış hatları jantın sınırlarına tam oturmalı ve lastiğin jant üzerinde kayma ve sallanmasını engellemelidir.

Topuk: Lastiğin janta temas eden ve sıkıca bağlanmasını sağlayan bölgesidir.

Çeyfir: Damak telinin dış kısmına yerleştirilen çeyfır karkas yapının jant tarafından aşındırılmasını ve tahrip edilmesini engeller. Jant ucu üzerinde gerekli olan esnekliği sağlar. Dar bir şerit halindeki çeyfır, lastiğin içine nem ve tozun girmesini de önler.

Karkas yapı: Lastiğin alt ucundaki bir damak telinden diğerine uzayan destek bölümüdür. Damak telinin etrafını dolaşarak lastiğe bağlanır. Polyester kord bezinden üretilen karkas yapıda uzunlamasına lifler yükü taşır, yatay liflerse yapıyı birarada tutar.

Kuşaklar: Lastik sırt deseninin altında uzanan dar katmanlara kuşak adı verilir. Çelik ve bez kuşaklar olmak üzere ikiye ayrılan kuşaklar karkastan daha dar açıyla yerleştirilir. Yanal sıkılığı yüksek olduğu için, lastiğin taban izindeki şekil bozukluklarına karşı koymasını ve yoldan gelebilecek olan darbelere de dayanıklı olmasını sağlar.

Astar: Lastiğin iç yüzeyindeki ince bir kauçuk katmanı olan astar hava sızdırmazlığını sağlayarak lastiğin içindeki sıkıştırılmış basınçlı havanın dışarı kaçmasını önler.

4.2. Taşıt Lastiğinin Malzemesi

Dışarıdan bakıldığında yekpare yapılı siyah kauçuk görünümündeki lastik aslında birçok farklı maddenin ileri teknoloji ve pahalı üretim işlemleriyle birleştirilmesi sonucunda meydana gelmektedir. Yukarıda anlatılan lastiğin her bir bölümü, özelliklerine uygun farklı malzemelerden üretilir, bu malzemeler Çizelge 4.1.'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. Lastiğin bölümlerinin malzeme yapıları (Waddell ve ark., 1990)

	Sırt	**Yanak**	**Çelik koruma katı**	**Gövde katı**	**İç kaplama**
Kauçuklar	NR	NR	NR	NR	IR
	BR	BR	BR	BR	NR
	SBR	SBR	IR	SBR	SBR
		EPDM		IR	
Güçlendirici Dolgular					
Siyahlar (karbon Siyahı)	N-110	N-550	N-330	N-660	N-660
	N-220	N-660			
	N-299				
	N-330				
Siyah olmayanlar		Silika	Silika		Kil
Pişme sistemleri	Düşük/Normal kükürt	Polimere uygun	Yüksek kükürt	Normal kükürt	Polimere uygun
İlave katkılar	Aromatik yağ	Ayrışma önleyiciler mumlar antiozonatlar	Adezyon promotorlar kobalt stearat	Adezyon promotorlar, hexamethilene-tetramine	

Lastiğin sırt, yanak ve gövde katı kısmına ait ayrıntılı reçete Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Otomobil lastiği sırt, yanak ve gövde katı malzemelerinin reçeteleri (Waddell ve ark., 1990)

Bileşen	**Sırt (phr)**	**Yanak (phr)**	**Gövde katı (phr)**
SBR	50	–	–
NR	50	50	70
BR	–	50	30
Karbon siyahı	45	50	50
Proses yağı	9	10	8
Stearik asit	3	2	1
Çinko oksit	3	3	3
Kükürt	1.6	1.75	2
Çeşitli katkılar	5.2	10	4.8
Çekme dayanımı (MPa)	19.5	20.2	15.4
% Kopma uzaması	540	580	570
% 300 Modül (MPa)	8.1	7.1	6

Önceki bölümde de ifade edildiği gibi, lastik bileşiminde kauçuk yanında her zaman çeşitli katkılar bulunur. Bu katkılar arasında öncelikle vulkanizasyon kimyasalları (kükürt gibi) bulunur. Diğer katkılar lastiğin dayanımını arttırmak (takviye dolguları) veya maliyeti düşürmek amacıyla katılır. Katkıların ilavesi ile lastik değişik uygulamalar için gerekli özelliklere kavuşur, bunun yanında maliyet ve işlenebilirlik de iyileştirilir. Lastikte en önemli katkı karbon siyahıdır. Karbon siyahı, dayanımı artırır, lastiğin aşınma ve yırtılmaya karşı dayanımını geliştirir, ultraviyole ışınlardan korur (Savran, 2001). Lastik hamurunu oluşturan malzemeler genel olarak aynı olsa da kamyon ve otomobil lastiklerinde Çizelge 4.3.'te görüldüğü gibi miktar olarak bazı farklılıklar gösterirler.

Çizelge 4.3. Kamyon ve otomobil lastiklerinin malzeme kompozisyonlarının karşılaştırılması (Basel Convention, 2010)

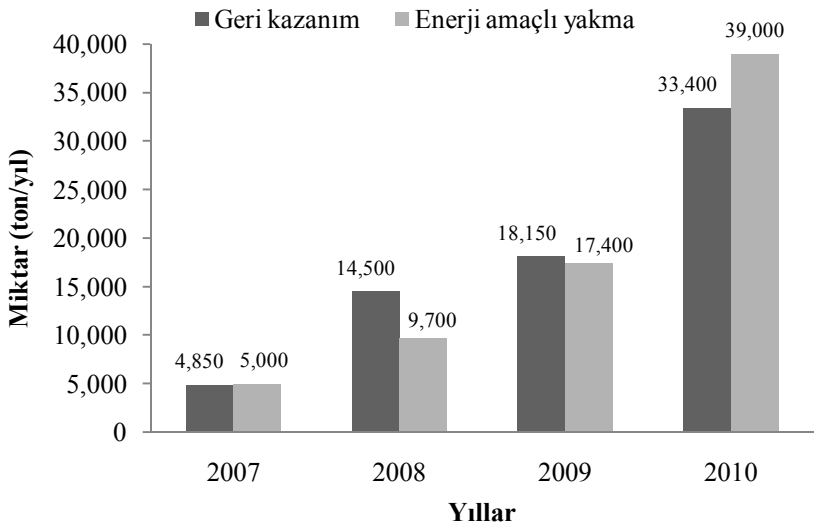
Malzeme	**Otomobil Lastiği (% ağ.)**	**Kamyon Lastiği (% ağ.)**
Kauçuk	45	42
Karbon Siyahı	23	24
Metal	16	25
Kort	6	…
Çinko Oksit	1	2
Kükürt	1	1
Katkılar	8	…

5. ATIK LASTİKLERİN GERİ KAZANIMI

5.1. Türkiye'de Atık Lastik Yönetimi

Lastik Sanayicileri Derneği'nin (www.lasder.org) 2010 yılı verilerine göre Türkiye'de her yıl yaklaşık 180,000 – 200,000 ton civarında ömrünü tamamlamış lastik (ÖTL) oluşmaktadır. Bu sayı Avrupa Birliği Ülkeleri'nde 2008 yılı verilerine göre 3.2 milyon tona ulaşmaktadır. T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın, 25 Kasım 2006 tarihinde Resmi Gazete'de yayınlanan 26357 sayılı *Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği* ile birlikte ömrünü tamamlamış atık lastiklerin; çevreye zarar verecek şekilde doğrudan veya dolaylı olarak alıcı ortama verilmesinin önlenmesi, geri kazanım veya bertarafı için toplama ve taşıma sisteminin kurulması, yönetim planının oluşturulması ve ömrünü tamamlamış lastiklerin yönetiminde gerekli düzenlemelerin ve standartların sağlanması amaçlanmıştır. Bu yönetmelik gereğince lastik üreticilerinin her yıl ürettikleri lastiğin belli bir miktarını geri toplaması gerekmektedir. Yönetmelikte bu miktarlar 2007 için % 30, 2008 için % 35, 2009 için % 40, 2010 için % 45 ve 2011 için % 50 olarak belirlenmiştir. Lastik üreticileri, topladıkları ömrünü tamamlamış lastikleri bertaraf edilmek üzere çeşitli kuruluşlara vereceğini taahhüt etmektedir (ÖTL Yönetmeliği, 2006).

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Atık Yönetimi Dairesi Başkanlığı verilerine göre ülkemizde 2011 yılı itibariyle Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği kapsamında geri kazanım lisansı alan işletme sayısı on üçtür. Bu işletmelerin faaliyetleri arasında rejenere kauçuk imalatı, granül kauçuk imalatı ve piroliz gibi çeşitli geri dönüşüm prosesleri yer almaktadır. Toplam kapasiteleri 101,000 ton/yıl olan bu işletmelerde 2010 yılı itibariyle yaklaşık 33,400 ton ÖTL'nin geri dönüşümü sağlanmıştır. Ayrıca, 21 adet çimento fabrikasına ÖTL'leri yakıt olarak kullanmak üzere lisans verilmiştir. Bu fabrikaların toplam kapasiteleri 110,000 ton/yıl'dır ve 2010 yılı itibariyle yaklaşık 39,000 ton ÖTL enerji geri kazanımı amacıyla yakılarak bertaraf edilmiştir (Seçgin, 2011). Türkiye'de yıllara göre ÖTL'lerin değerlendirilmesi Şekil 5.1.'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Türkiye'de yıllara göre ÖTL'lerin değerlendirilmesi (Seçgin, 2011)

Ülkemizde son yıllarda atık lastiklerin geri dönüşümü konusunda yapılan akademik çalışmalar da artmıştır. Bu çalışmalarda ele alınan konular arasında beton ve asfalta atık kauçuk katılması durumunda dayanım ve performans araştırması, atık lastiklerden yakıt elde edilmesi, yapı elemanı olarak atık lastiklerin kullanılması sayılabilir (Topçu, 1995; Yeşilata ve ark., 2008; Emiroğlu ve ark., 2009).

5.2. Atık Lastiklerin Değerlendirilme Yöntemleri

2006 yılı verilerine göre dünyada toplam 21.4 milyon ton ham kauçuk (doğal ve sentetik) üretilmiştir. Bu malzeme kullanılarak 43 milyon ton kauçuk ürün elde edilmiştir. Üretim sırasında bunun % 10'u atık hale gelmekte, geriye kalan 39 milyon ton da birkaç yıl içinde servis ömrünü tamamlayarak atık haline gelmektedir. Taşıt lastikleri bu atık kauçuklar içinde en büyük kısmı oluşturmaktadır. 2008 yılında dünyada yaklaşık 14 milyon ton lastik ömrünü tamamlamıştır (Dijkhuis., 2008; www.lasder.org).

Atık lastiklerin değerlendirilmesinde çözüm aranırken mutlaka aşağıdaki durumlar göz önünde bulundurulmalıdır (De ve ark., 2005);

- atık lastikleri değerlendirme prosesleri çevreye zararlı etkiler içermemelidir,
- tercihen bu prosesler, ham madde dönüşümü sağlayarak doğal kaynakların korunmasına yardımcı olmalıdır,

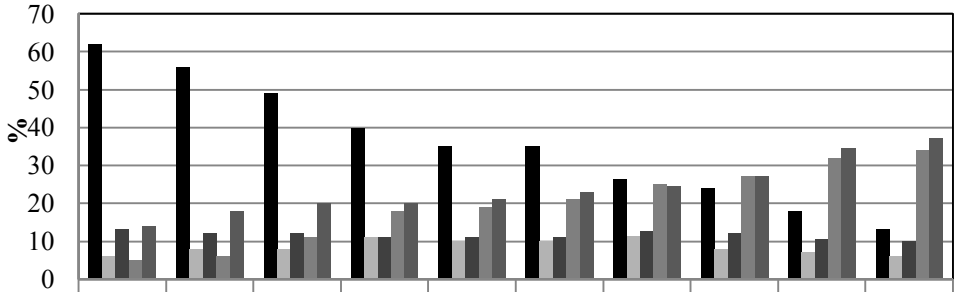
- bu prosesler yaygın kullanıma uygun olmalı ve elde edilen ürünlerin ticari değeri olmalıdır,
- ekonomik olarak maliyeti yüksek olmamalıdır,
- bu proseslerin, koruma ve geri dönüşüm amacıyla kurulan endüstrilere zararı minimum olmalıdır.

Çizelge 5.1.'de atık lastiklerin değerlendirilme yöntemleri verilmiştir. Günümüzde atık miktarının artması ve oluşturdukları zararlar göz önüne alınarak, atık lastiklerin değerlendirilmesinde, doğrudan değerlendirme, piroliz ve termik değerlendirme dışında daha verimli yöntemlerin geliştirilmesi gerektiği anlaşılmıştır.

Çizelge 5.1. Atık lastiklerin değerlendirilme yöntemleri (Dijkhuis., 2008).

Yöntem	**Açıklama**
Doğrudan değerlendirme	Mevcut haliyle yeniden kullanma Atık lastiği kaplayarak kullanma Granül olarak kullanma
Hammadde olarak değerlendirme	Piroliz
Termik değerlendirme	Çimento fabrikalarında vb. yakma
Malzeme olarak değerlendirme	Devulkanizasyon

Şekil 5.2.'de atık lastiklerin değişik alanlarda kullanım oranlarının yıllara göre değişimi verilmiştir (Shulman, 2008). Atık lastiğin dolgu olarak kullanılma oranı yıllara göre azalırken, devulkanizasyon ve pirolizin dahil olduğu geri dönüşüm artış göstermektedir.



	1992	1994	1996	1998	2000	2002	2003	2004	2005	2006
Dolgu	62	56	49	40	35	35	26	24	18	13
Yeniden kullanma	6	8	8	11	10	10	11	8	7	6
Kaplama	13	12	12	11	11	11	13	12	11	10
Geri Dönüşüm	5	6	11	18	19	21	25	27	32	34
Enerji	14	18	20	20	21	23	24	27	35	37

Şekil 5.2. Atık lastiklerin değişik alanlarda kullanım oranlarının yıllara göre değişimi (Shulman, 2008)

5.2.1. Doğrudan değerlendirme

Atık lastiklerin doğrudan değerlendirme yöntemlerinden ilki lastiklerin hiçbir işleme tabi tutulmadan olduğu gibi kullanılmasıdır. Atık lastik bir bütün olarak pek çok farklı yerde kullanılabilir. Gemilerin yanaşması için iskelelerde takoz olarak, çocuk parklarında oyun ekipmanı olarak ve deniz veya toprak dolgusunda kullanılabilir.

Atık lastiğin doğrudan değerlendirilmesinde bir diğer yaygın uygulama, lastiğin kaplanıp yeniden kullanılmasıdır. Kaplama lastikler, yeni lastiklerden % 50 daha ucuz olmaktadır. Kamyon lastikleri hurdaya çıkartılmadan önce birden çok kez kaplanıp kullanılabilir. Doğrudan değerlendirmede lastiğin kullanıldığı bir diğer alan da lastiklerin resif olarak kullanılmasıdır. Lastik resifler, balık habitatları için uygun ortamlar oluştururlar.

Mekanik parçalama yöntemiyle atık lastikler çeşitli boyutlarda granüller haline getirilerek, spor pistleri veya çocuk oyun alanlarında zemin kaplaması olarak veya beton ve asfalta katılarak bu malzemelerin elastiklik özelliğini arttırmak için de kullanılmaktadır (Dijkhuis., 2008; Basel Convention, 2010).

5.2.2. Hammadde olarak değerlendirme

Atık lastiklerin hammadde olarak değerlendirilmesi piroliz prosesiyle gerçekleşmektedir. Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda 500 – 800 $^{\circ}$C'de ısıtılarak gaz, katı veya sıvı ürünlere ayrılması (bozundurulması) işlemidir. Pirolizde teorik olarak gerekli ısı miktarı, organik maddenin kimyasal yapısını bozacak ve yeni kimyasal maddelerin oluşumunu sağlayacak düzeyde olmalıdır. Atık lastiklerin pirolizinden elde edilen ürünler; pirolitik yağ (aromatik yağlar), karbon siyahı, çelik tel ve yanıcı gazlardır. Bu ürünlerin dağılımı ve özellikleri Çizelge 5.2. ve Çizelge 5.3.'te verilmiştir.

Çizelge 5.2. Piroliz sıcaklığına bağlı olarak ürün dağılımı (UCLLNL/DOE, 1994)

Reaktör Sıcaklığı ($^{\circ}$C)	Gaz %	Sıvı %	Katı %
500	6	42	52
600	10	50	40
700	15	47	38
800	31	40	29

Çizelge 5.3. Atık lastiğin pirolizinden elde edilen ürünler (UCLLNL/DOE, 1994)

Ürün	Bileşim	Özellikler
Gaz	Düşük kükürt içerikli hidrokarbon karışımı	Isıl değeri: 19– 45 MJ/m^3 (500– 1,200 Btu/ft^3)
Sıvı	Aromatik yağlar	Isıl değeri: 42 MJ/kg (18,000 Btu/ lb)
Katı	Karbon siyahı	Isıl değeri: 28– 33 MJ/kg (12,000– 14,000 Btu/lb)

Atık lastiğin pirolizinden elde edilen gazlar yüksek ısıl değeri nedeniyle uygun şartlarda depolanabilmesi halinde doğal gaz ve propan yerine kullanılabilmekte, elektrik ve ısı üretmek amacıyla brülörlerde yakılabilmektedir. 10 ton atık lastik/gün işleme kapasitesine sahip bir tesiste ortalama 900 – 1000 m^3/gün gaz üretimi sağlanabilmektedir. Pirolizden elde edilen yağ, *Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği'*ne göre 1. sınıf atık yağ kategorisine dahil edilmiştir (Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği, 2004). Üretilen yağlar, atık yağ taşıma lisansı olan araçlarla rafinerilere ve atık yağ geri dönüşüm tesislerine gönderilerek değerlendirilmektedir. Piroliz işlemi ile geri kazanılan temel maddelerden birisi de karbon siyahıdır. Karbon siyahı günümüzde birçok sanayi kolunda temel hammadde veya katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Piroliz sonucu ortaya çıkan piroliz karbon siyahı piyasada kullanılanlara göre çok daha ekonomik bir üründür (www.pyroliz.com).

5.2.3. Termik değerlendirme

Taşıt lastiğinin % 90'dan fazlası organik malzemelerden oluştuğu için 32.6 MJ/kg gibi yüksek bir ısıl değere sahiptir (kömürün ısıl değeri: 18.6 – 27.9 MJ/kg) (Dijkhuis, 2008). Bu nedenle başta çimento fabrikaları ve enerji santralleri olmak üzere çeşitli tesislerde yakıt olarak kullanılmaktadır. Ancak bu uygulamanın, yanma sonucu çıkan gazların çevreye verdiği zarar ve bu lastikleri yakacak lisanslı fırınların yeterli sayıda olmaması bakımından sınırlamaları vardır.

1993 yılında İngiltere'de kurulan bir enerji santralinde yılda 90,000 ton atık lastik yakılarak 25,000 ev için yetebilecek 20 MW elektrik enerjisi üretilmiştir. Bu uygulamanın dezavantajı maliyetinin yüksek olmasıdır (Dijkhuis, 2008).

5.2.4. Malzeme olarak değerlendirme

Yukarıda açıklanan yöntemlerin hepsi atık lastiklerin ürün olarak değerlendirilmesine yöneliktir. Malzeme olarak bir geri dönüşüm söz konusu değildir. Oysa atık miktarının büyüklüğü ve bu tür değerlendirmelerin ortaya çıkardığı ilave problemler düşünüldüğünde malzeme olarak geri dönüşüm, yani atık lastiğin devulkanizasyonla kalıplanabilen kauçuk malzemeye dönüştürülmesi konusunda çalışılması ve bu şekilde elde edilen kauçuğun kullanım yerlerinin belirlenmesinin gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

5.3. Atık Lastiklerin Parçalanması

Atık lastiklerin parçalanma prosesleri, kullanılan ekipmanlara (bıçaklı parçalayıcı, öğütücü, ekstrüder) ve parçalama koşullarına (oda sıcaklığında veya kriyojenik parçalama) bağlı olarak değişiklikler gösterir. Prosesin seçimi atık kauçuğun kullanılacağı yerin özelliklerine uygun olarak, istenilen tane boyutu, tane boyut dağılımı, tanelerin yüzey morfolojisi ve kauçuk tozunun saflığına göre belirlenir. Kullanılan tüm ekipmanlarda temel prensip atık lastiklerin mekanik olarak parçalanmasıdır (De ve ark., 2005). Parçalama koşullarının, elde edilen kauçuk tozunun yapı ve özelliklerine etkileri aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

5.3.1. Oda sıcaklığında parçalama

Atık lastiklerin oda sıcaklığında parçalanarak boyutlarının küçültülmesi işlemi tamamen mekanik prensiplere göre yapılmaktadır. Atık lastikler, ilk aşamada ön parçalamaya tabi tutulur ve genellikle 5 cm boyutunda parçalanır. Bu işlemle atık lastiğin hacmi azaltılır ve böylece depolama hacmi ve taşıma maliyetleri de düşürülmüş olur. Ön parçalama işleminde kullanılan makinelerin büyük çoğunluğu karşılıklı olarak dönen iki milden oluşmaktadır. Bu tür sistemlerde millerde oluşan yüksek tork yardımıyla her türlü atık lastik kolaylıkla parçalanabilmektedir. Atık lastik içerisindeki çelik teller, parçalayıcı ve öğütücü makinelerdeki yırtılma ve aşınmanın % 70'ini oluşturduğu için, atık lastikleri parçalama işlemi başlamadan önce, çelik tel kısımlarının ayrıştırılması gereklidir (De ve ark., 2005).

Atık lastiklerin boyutları ön parçalayıcıda küçültüldükten sonra, çapı 10 mm'den daha küçük olan granül haline getirilmektedir, ardından manyetik bir sistem kullanılarak atık lastiğin içerisinde kalan çelik teller ve rüzgar elekleri yardımıyla da elyaflar ayıklanmaktadır. Bazı uygulamalarda kullanılmak üzere tane çapı daha küçük olan lastikler elde etmek için ardışık öğütme işlemi de uygulanabilmektedir (De ve ark., 2005).

Oda sıcaklığında parçalamanın modifiye edilerek uygulandığı bir yöntem de ıslak parçalama yöntemidir. Parçalama oda sıcaklığında ancak sıvı bir ortamda yapılır. Bu yöntemde kauçuk, sıvı ortamda ki bu sıvı genellikle sudur, öğütücü iki tekerlek arasında parçalanır. Bu yöntemle 20 – 30 µm boyutunda kauçuk tozlarının üretildiği bildirilmiştir (Adhikari ve ark., 2000). Bu ince tozların avantajı ekstrüzyondan ve kalenderden çıkan kauçuk levhalarının daha düzgün yüzeyli olmasıdır.

5.3.2. Kriyojenik parçalama

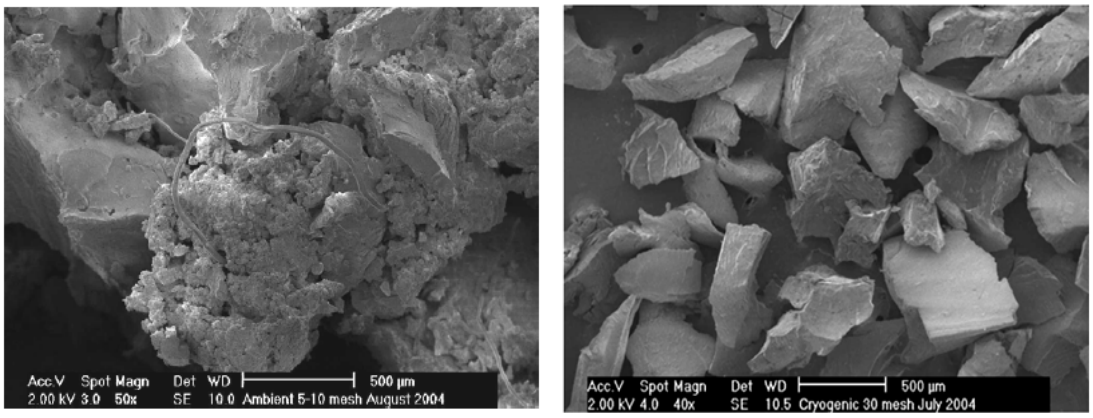
Kriyojenik parçalama yöntemiyle lastik geri kazanımı işleminde, lastik veya lastik parçaları – 80 °C'nin altında soğutulmakta ve lastiğe cam gibi kırılganlık özelliği verilmektedir. Soğutma işlemi uygulandıktan sonra, lastik mekanik olarak parçalanmaktadır. Atık lastiklerin çok ince ve temiz olmasının istendiği durumlarda kriyojenik parçalama yöntemi daha ekonomik olmaktadır (De ve ark., 2005; Myhre ve MacKillop, 2002).

Kriyojenik parçalamanın maliyeti, 388 µm için 0.4 dolar/kg, 177 – 149 µm için 0.6 – 0.8 dolar/kg'dır. Lastik üretiminde orijinal hammaddenin içine % 5 kriyojenik olarak parçalanmış kauçuk tozu katmanın, maliyeti lastik başına yaklaşık 0.1 – 0.54 dolar ucuzlattığı bildirilmiştir (Adhikari ve ark., 2000).

5.3.3. Oda sıcaklığında parçalama ve kriyojenik parçalamanın karşılaştırılması

Kriyojenik parçalamayla elde edilen kauçuk tozlarının yüzeyleri daha düzgündür ve daha küçük yüzey alanına sahiptir, bu durum oda sıcaklığında parçalamayla elde edilen toza göre revulkanizasyonda bu tozu daha az aktif yapar. Kriyojenik parçalamayla elde edilen toz kauçuk bileşimine katıldığı zaman polimere zayıf bir fiziksel bağ ile bağlanır. Oda sıcaklığında parçalamayla elde edilen toz, yüzeyi daha pürüzlü olduğu için yüzeyindeki boşluklar sayesinde polimer zincirleriyle daha kuvvetli

bir fiziksel bağlanma sağlanır (De ve ark., 2005). Oda sıcaklığında ve kriyojenik olarak parçalanan kauçuk tozlarının SEM görüntüleri Şekil 5.3.'te verilmiştir. Oda sıcaklığında elde edilen kauçuk tozları kriyojenik parçalamaya göre daha elastiktir. Toza katılacak kimyasallar tozun her yerine etkin bir şekilde yayılırlar. (Jana ve ark., 2007). Oda sıcaklığında parçalanan kauçuk tozları, kauçuk bileşiminde yeniden kullanım ve devulkanizasyon için daha iyi fiziksel özelliklere sahiptir.



Şekil 5.3. Kauçuk tozlarının SEM görüntüleri a) Oda sıcaklığında parçalanmış b) Kriyojenik olarak parçalanmış (Pehlken ve Essadiqi, 2005)

Kriyojenik parçalama işleminde oda sıcaklığında yapılan parçalama işlemine kıyasla daha az enerjiye ve daha az makineye gerek duyulmaktadır. Kriyojenik parçalama işleminin bir diğer avantajı da atık lastik içersindeki çelik ve elyaf kısmının ayrılmasının kolaylığı ve bunun sonucunda da daha temiz bir ürünün elde edilebilmesidir. Ancak sıvı azot fiyatının yüksek olması ve soğutma maliyeti bu sistemin zayıf yanları olarak ortaya çıkmaktadır (Bilgili ve ark., 2003). Bu nedenle araba lastiği gibi pahalı olmayan kauçuklar için ekonomik bir proses değildir. Bununla birlikte florokarbon kauçuklar gibi pahalı kauçuklar için daha ekonomik bir yöntem olduğu söylenebilir. Azot inert bir atmosfer oluşturduğu için kriyojenik parçalamayla elde edilen kauçuk tozunun yüzeyindeki oksidasyon oda sıcaklığında parçalamayla elde edilen toza göre daha düşüktür. Parçalayıcı ekipmanlardaki aşınma oda sıcaklığında parçalama yönteminde daha fazladır (Isayev, 2005).

Atık lastik geri kazanım işlemlerindeki temel parametrelerin, kriyojenik parçalama ve oda sıcaklığında uygulanan mekanik yöntemler açısından karşılaştırılması Çizelge 5.4.'te verilmektedir.

Çizelge 5.4. Oda sıcaklığında uygulanan mekanik yöntem ve kriyojenik olarak atık lastik parçalama yönteminin karşılaştırılması (Basel Convention, 2010)

Parametre	Mekanik Parçalama Yöntemi	Kriyojenik Parçalama Yöntemi
Çalışma sıcaklığı	Ortam sıcaklığı veya daha yüksek (maksimum sıcaklık 120 °C)	– 80 °C veya daha düşük (– 100 °C)
Boyut küçültme prensibi	Kesme, yırtılma, makaslama	Gevrek lastik parçalarını kırma
Tane yüzeyi	Süngersi ve kaba	Düz ve pürüzsüz
Tane boyut dağılımı	Parçacık boyutunda dar bir dağılım, öğütme aşamasına göre sınırlı boyut küçültme	Sadece tek bir işlemle, tane boyutunda geniş bir dağılım eldesi (0.2 mm ile 10 mm arasında)
Bakım maliyeti	Yüksek	Düşük
Elektrik tüketimi	Yüksek	Düşük
Sıvı azot tüketimi	Yok	1 kg lastik için 0.5 – 1 kg sıvı azot

5.4. Kauçuk Tozlarına Uygulanan Yüzey İşlemleri

Atık kauçuklar toz haline getirildikten sonra çeşitli ön işlemlere maruz bırakılırlar. Kauçuk tozlarının yüzey aktivasyonunu sağlamak için uygulanan bu işlemlerin iki temel amacı vardır (De ve ark., 2005);

- devulkanizasyon kimyasallarının ve prosesin etkinliğini arttırmak, bir anlamda yüzey devulkanizasyonu sağlamak,
- kauçuk tozunun orijinal kauçuk veya diğer polimerlere katılması durumunda, iyi bir ara yüzey bağı sağlamak için tozun yüzey enerjisini düşürmek ve ıslanabilirliğini arttırmak.

Kauçuk tozlarının yüzey aktivasyonu çeşitli kimyasallar katılarak veya mekanik ve fiziksel aktivasyonla sağlanabilir.

5.4.1. Kimyasallar katılarak toz yüzeyinin aktivasyonu

Kimyasal aktivasyon, tozun yüzey polaritesini arttırmak için kauçuk tozunun halojenlenmesiyle sağlanabilir. Bu işlem özellikle poliüretan gibi polar polimerlerle uyumu arttırır. Bir diğer etkisi ise tozun yüzeyindeki çift bağ konsantrasyonunun ve pişme yeteneğinin artmasıdır.

Colom ve arkadaşları (2006) atık lastik tozlarını, sülfürik asitle (H_2SO_4), silan bağlama ajanlarıyla ve trikloroizosiyanürik asitle (TCI) işleme tabi tutmuşlardır. Bu

kimyasalların içinde mekanik adezyonun geliştirilmesinde en iyi sonucu, kauçuk yüzeyini pürüzlendirerek ara yüzey adezyonunun artmasını sağlayan H_2SO_4'ün verdiğini tespit etmişlerdir.

Kauçuk tozlarının yüzey polaritesi oksijen, hidrojen veya amonyak atmosferinde plazma uygulamasıyla da değiştirilebilir. Böylece, yüzey polaritesinin artması, kauçuk parçalarının termoplastikler veya diğer polimer malzemelerle uyumunu daha da arttırır.

Bunların dışında kauçuk tozlarının aktivasyonu, 80 $^{\circ}$C parafinik yağda çözündürülmüş polioktenamer veya metakrilik asit uygulamasıyla da yapılabilir (Myhre ve Mackillop, 2002).

Alkol ve ketonların da yüzey işlemlerinde kullanıldığı Isayev (2005) tarafından ifade edilmiştir. Bunlar arasında kauçuk tozunun yüzey devulkanizasyonunda en iyi sonucu 2-butanolün verdiği ortaya konulmuştur.

5.4.2. Toz yüzeyinin mekanik veya fiziksel aktivasyonu

Kauçuk tozlarının mekanik yüzey aktivasyonu, boşluğu çok küçük olan (0.1 mm'nin altında) iki silindirli öğütücüde yüksek kesme kuvvetleri etkisinde öğütülmesiyle sağlanır. Bu mekanik işlem, iç karıştırıcı veya ekstrüzyonda da yapılabilir. Reaktif bileşenlerin eklenmesi mekanik yüzey aktivasyonunun etkinliğini arttırır. Aktivasyon prosesi sırasında reaktivitesi yüksek kükürt gruplarının oluşturulması için hızlandırıcılar eklenebilir ve kauçuk parçaların yüzeyinde çapraz bağların aktive olması için peroksitler ilave edilebilir (De ve ark., 2005).

5.5. Kauçuk Tozunun Dolgu Olarak Kauçuk Bileşimine Katılması

Kauçuk tozunun, gerek lastik bileşimine gerekse diğer kauçuk ürünlerin bileşimine, yüzey aktivasyonu yapılarak veya yapılmadan katılması bilinen bir uygulamadır. Burada önemli olan ürün özelliklerinin bu durumdan nasıl etkileneceğinin bilinebilmesidir. Orijinal kauçuk bileşimine kauçuk tozu katılmasının, bileşimin mekanik özelliklerine etkisi aşağıdaki faktörlere bağlıdır (Isayev, 2005):

- Kauçuk atığın yaşı
- Kauçuk tozunun bileşimi
- Parçalama prosesi

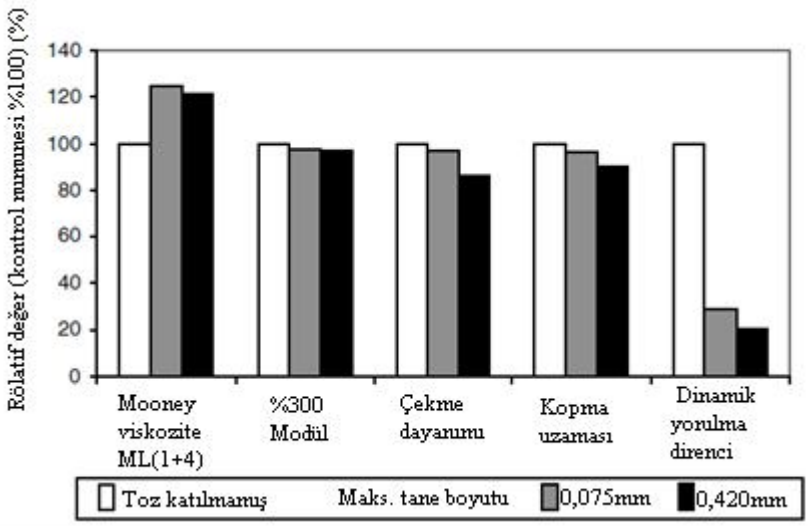
- Tozun saflığı
- Tane boyutu ve tane boyut dağılımı
- Kauçuk tozunun konsantrasyonu
- Tozun katılacağı bileşimin türü

Bütün bu faktörler; ürünün yaşlanma direncini, dolgu matris ara yüzey bağını ve sonuçta da ürünün nihai özelliklerini etkiler.

Kauçuk tozunun kompozit malzeme üretiminde kullanılması durumunda, şekli bozuk ve pürüzlü yüzeyler (oda sıcaklığında parçalama), küresel şekilli ve düzgün yüzeyli (kriyojenik parçalama) partiküllerle karşılaştırıldığında partikül-matris adezyonunu arttırır.

Yapılan çalışmalarda, herhangi bir işlem görmemiş kauçuk tozunun kauçuğa dolgu olarak katılması durumunda, mekanik özelliklerdeki ortalama kaybın, ağırlıkça her yüzde birlik ilavede % 1 olduğu ifade edilmiştir (Isayev, 2005; Julian, 2005). Bu nedenle bileşime katılacak kauçuk tozu oranı taşıt lastiği üretiminde % 5 (Isayev, 2005), diğer kauçuk ürünlerde % 10 (Julian, 2005) ile sınırlandırılmıştır. Özelliklerdeki bu azalmaya rağmen bileşime kauçuk tozu katılması bazı avantajlar da sağlamaktadır. Karıştırma süresinin kısalması yaş mukavemette iyileşme, pişirilmemiş ürünlerde şekil stabilitesi, pişme süresinin azalması ve kalıplamanın kolaylaşması bunlar arasında sayılabilir. Kauçuk tozu katılan bileşim lastiğin çeşitli kısımlarında, örneğin iç kaplamasında veya radyal gövde katında kullanılabilir. Diğer uygulamalar arasında; hortumlar, bantlar, sürtünen malzemeler, çamurluklar, kapı çarpma tamponları, hava deflektörleri sayılabilir. Kauçuk tozunun tane boyutunun özelliklere etkisi Şekil 5.4.'te gösterilmiştir. Tane boyutu azaldıkça, bileşimin dinamik ve mekanik özelliklerinin daha az etkilendiği görülmektedir.

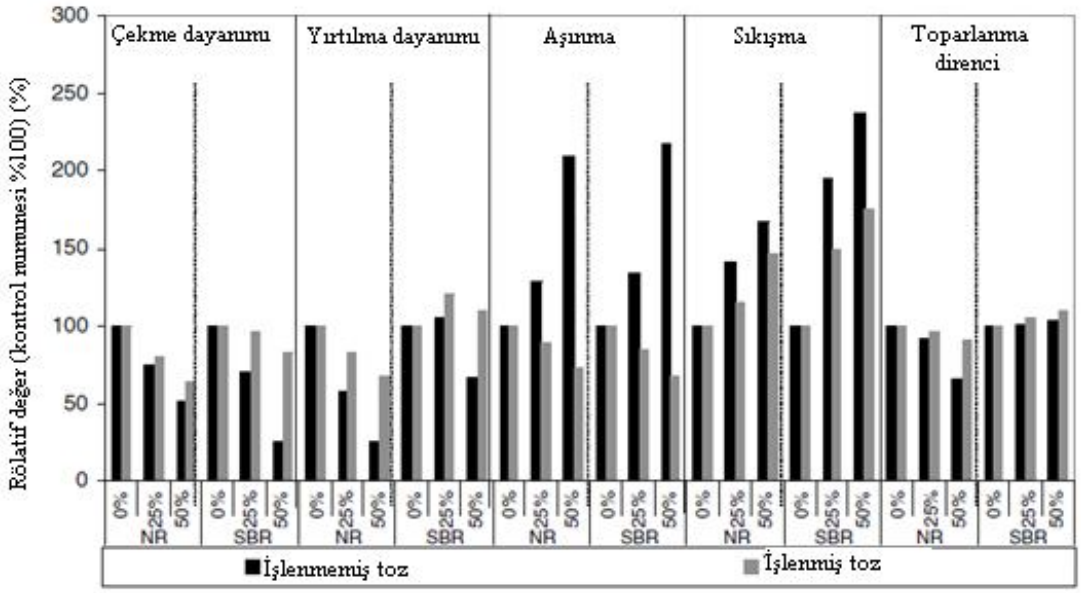
Naskar ve arkadaşları (2000) 100 µm ile 650 µm arasındaki tane boyutuna sahip, işlem görmemiş atık lastik tozlarını NR'ye katarak yaptıkları çalışmada, tane boyutu azaldıkça, lastik tozundaki polimer oranının azaldığını fakat dolgu (karbon siyahı, silika vs.) ve metal (Cu, Fe, Ni, Mn, Cr) miktarının arttığını göstermişlerdir. Bu, kauçuğun solventte çözünen kısmının azalmasına neden olmaktadır. En uygun tane boyurtunun 160 µm ile 205 µm aralığı olduğunu ifade etmişlerdir. Yine aynı çalışmada, TGA analizi sonucunda tane boyutu daha büyük olan tozların katıldığı karışımda ayrışmanın daha fazla olduğunu da ortaya koymuşlardır.



Şekil 5.4. NR'ye % 20 oranında kamyon sırt lastiği tozu katılması durumunda tane boyutunun özelliklere etkisi (Isayev, 2005)

Li ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada üç farklı bileşim hazırlamışlar (hepsinde ilaveler 10, 30, 50 phr oranındadır): I. bileşimde, atık lastik tozunu herhangi bir işlem yapmadan dolgu olarak NR içine katmışlar, II. bileşimde atık lastik tozunu devulkanize ederek NR içine dolgu olarak katmışlar, III. bileşimde ise atık lastik tozunu devulkanize ederek NR oranını azaltıp onun yerine katmışlar. Sonuçta mekanik özelliklerin III. > II. > I. bileşim şeklinde değiştiğini göstermişlerdir. Ayrıca içyapı incelemesinde (SEM analizi) matrisle en iyi uyumun III. bileşimde sağlandığını görmüşlerdir.

Yapılan bir çalışmada, maksimum tane boyutu 0.42 mm olan kamyon sırt lastiğinden elde edilen kauçuk tozunun, yüzeyi sıvı polimer katılarak aktive edilmiş ve edilmemiş durumda değişik oranlarda NR ve SBR'ye katılmasıyla özelliklerin nasıl değiştiği araştırılmış ve sonuçlar Şekil 5.5.'te gösterilmiştir (Isayev, 2005). Çekme dayanımı her iki kauçukta da düşmüştür ancak yüzeyi aktive edilen kauçukta bu düşüş daha az olmuştur. Burada, yüzeyi işlem görmüş kauçuk tanesinin, vulkanizasyon reaksiyonuyla matrise bağlanmasında, tane ve matris arasındaki ara yüzeyde daha yüksek bir stabilite sağlanmıştır. İşlem görmemiş kauçuk tozunun etkisi ise inert bir dolgunun etkisiyle mukayese edilebilir. Diğer özelliklerin de benzer şekilde etkilendiği Şekil 5.5.'te görülmektedir.



Şekil 5.5. Yüzeyi işlem görmüş (çapraz bağlanabilen sıvı polimer katılarak) ve görmemiş, maksimum 0.42 mm tane boyutlu, kauçuk tozunun (oda sıcaklığında parçalanan kamyon sırt lastiği) NR ve SBR'ye değişik oranlarda katılması durumunda özelliklere etkisi (Isayev, 2005)

5.6. Atık Lastiklerin Devulkanizasyonu

Atık lastikler gibi kauçuk ürünler faydalı ömrünü tamamladıktan sonra, vulkanize edilmiş olmaları nedeniyle tekrar işlenememekte ve atık haline gelmektedirler. Tekrar işlenebilmeleri için vulkanizasyonla oluşturulan çapraz bağların kırılması gerekir. Böylece malzeme yeniden vulkanize edilebilir veya kullanışlı ürünlere dönüştürülebilir yani işlenme kolaylığı kazanır. Devulkanizasyon, ana zincir yapısındaki C–C bağlarından daha zayıf olan ve zincir yapılarının arasında yer alan S–S ve S–C çapraz bağlarını kırma işlemidir.

Devulkanizasyon esasında vulkanizasyonun tersidir. Devulkanizasyon konusunda yapılan ilk çalışmalar eski tarihlere dayansa da, atık kauçuk miktarının artması ve oluşturdukları sorunların giderek çoğalması nedeniyle son yıllarda konuya ilgi daha da artmıştır. Kauçuğun devulkanizasyonundaki esas zorluk, kauçuğun malzeme olarak sahip olduğu faydalı özelliklerinden ödün vermeden geri dönüşümün sağlanabilmesidir (Adhikari ve ark., 2000).

Kükürtle vulkanize edilen kauçukların üç boyutlu ağ yapısında oluşan bağlar ve bağ enerjileri Çizelge 5.5.'te verilmiştir.

Çizelge 5.5. Vulkanize kauçuğun ağ yapısındaki bağlar ve enerjileri (Rajan, 2005)

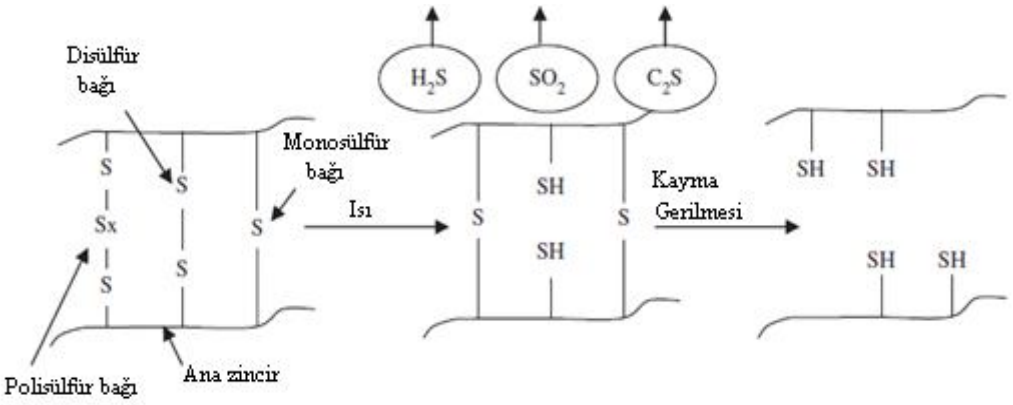
Bağ türü	Bağ Enerjisi (kJ/mol)
C–C	349
C–S–C	302
C–S–S–C	273
C–Sx–C (x ≥ 3)	256

Bu veriler en kararlı bağların C–C bağları, sonra C–S ve S–S bağları olduğunu göstermektedir. S–S bağlarında da S atomunun sayısı arttıkça kararlılık azalır. Bu yüzden disülfür ve polisülfür bağları ısı ve kimyasallardan daha kolay etkilenirler.

Devulkanizasyon süresince vulkanize kauçuktaki çapraz bağların kırılması, çapraz bağın miktarına ve türüne bağlıdır. Monosülfür bağlarının bağ enerjileri, poli ve disülfür bağlarından daha yüksektir, bu ise monosülfür bağlarının oranının düşük olduğu vulkanize kauçukta devulkanizasyonun kolay olacağı anlamına gelir.

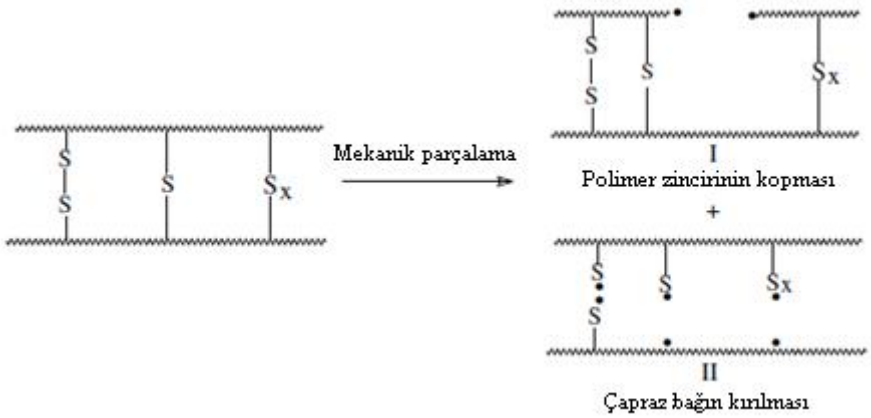
Devulkanizasyon süresince kopan çapraz bağların yeniden bağlanması ve yeni çapraz bağların oluşması engellenmelidir. Buna neden olan faktörler arasında, devulkanizasyon sıcaklığının ve süresinin yüksek olması ve devulkanizasyon ajanının fazla miktarda kullanılması sayılabilir. De ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada, devulkanizasyon ajanının fazla miktarda kullanılması durumunda, polimer zincirleri arasında çapraz bağlanmaya neden olduğunu, yine benzer bir durumu Rajan (2005) çalışmasında, devulkanizasyon ajanı olarak difenildisülfürün (DPDS) kullanılması durumunda DPDS'nin ayrışan kükürt radikallerinin kükürt verici gibi davranarak, devulkanizasyon sırasında yeni mono ve disülfür bağlarının oluşmasına neden olduğunu ifade etmiştir. Sanchez (2008) yaptığı çalışmada, sisteme az miktarda enerji verilerek polisülfür bağlarının kırıldığını ancak bu sırada koparılması daha zor olan monosülfür bağlarının oluştuğunu ortaya koymuştur.

Sutanto'nun (2006) çalışmasında, ısı ve kayma gerilmeleri etkisiyle EPDM kauçukta meydana gelen devulkanizasyon reaksiyonunun mekanizması Şekil 5.6.'da gösterilmiştir. Isı etkisiyle başlangıçta disülfür ve polisülfür bağları monosülfür bağlarına dönüşür ve düşük moleküllü kükürt bileşenleri (hidrojensülfür, kükürtdioksit ve karbonsülfür gibi) ayrılır. Monosülfür bağları da kayma gerilmeleri etkisinde kırılır. Daha sonra bağların kırılmasıyla açığa çıkan S atomları komşu H atomlarıyla reaksiyona girerek kararlı (reaktivitesi düşük) kükürt fonksiyonel gruplarını oluştururlar.



Şekil 5.6. Çapraz bağların kırılması (Sutanto, 2006)

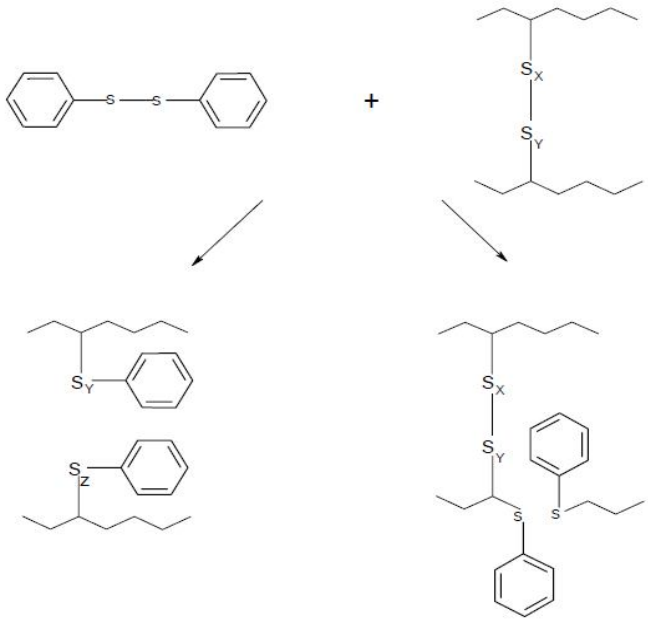
Devulkanizasyon, ısı, mekanik enerji ve çeşitli kimyasallar kullanılarak, taşıt lastiği gibi vulkanize kauçuk atıkların, tekrar vulkanize edilebilen kauçuk durumuna getirilmesi prosesi olarak tanımlanabilir. Proses, vulkanize kauçukta var olan çapraz bağlar kırılarak veya polimerin ana zinciri kırılarak ya da her ikisi birlikte meydana gelerek gerçekleşir (Rajan, 2005). Devulkanizasyonda amaç, ana zincir yapısına zarar vermeden yani depolimerizasyon yapmadan sadece vulkanizasyonla oluşan çapraz bağları koparmaktır. Ancak, her ne kadar ana zincir yapısına zarar vermek istenmese de henüz kauçuğun öğütülmesi aşamasında, Şekil 5.7.'den de görüldüğü gibi çapraz bağların koparılmasının yanında polimer zincirinde de kopmalar olur.



Şekil 5.7. Kauçuğun mekanik olarak parçalanması sırasında çapraz bağların ve polimer zincirlerinin kırılması (De ve ark., 2006)

Bu durum benzer şekilde, devulkanizasyon ajanı kullanılması durumunda da Şekil 5.8.'de görüldüğü gibi gerçekleşir. Devulkanizasyon ajanı radikallere ayrılarak

çapraz bağlardaki kükürdü tutarken aynı zamanda zincir yapının kopan kısımlarına da bağlanır.



Şekil 5.8. Disülfürlerle ana polimer zincirinin ve çapraz bağların kırılması (Rajan, 2005)

5.7. Devulkanizasyon Ajanları ve Çapraz Bağların Koparılmasındaki Rolleri

Devulkanizasyon prosesi süresince çeşitli amaçlar için kullanılan kimyasallar vardır. Devulkanizasyon kimyasalları, prosesteki fonksiyon ve reaksiyonlarına bağlı olarak; devulkanizasyon ajanı, katalizör ve plastikleştirici yağlar olarak sıralanabilir. Devulkanizasyon ajanının kullanımı, yeni devulkanizasyon reaksiyonlarının oluşmasına yol açar ve reaksiyonları hızlandırır. Katalizörler devulkanizasyon süresince sadece az miktarda kullanılan ve reaksiyonların hızlanmasında etkili olan kimyasal bileşiklerdir. Plastikleştirici yağlar hem devulkanize kauçuğun plastikliğini arttırır hem de devulkanizasyon ajanının kauçuk matris içinde yayılmasını kolaylaştırır (Rajan, 2005). Plastikleştirici yağ olarak terpane, çam katranı (pine oil) veya tall oil kullanılabilir ve bileşime 25 – 40 phr arasında değişen oranlarda katılır (Myhre ve Mackillop, 2002).

Devulkanizasyon sırasında, devulkanizasyon ajanının fonksiyonu doğrudan çapraz bağların koparılması değildir. Çapraz bağlar, kullanılan devulkanizasyon metoduna göre ısı ya da mekanik etkiyle koparılır. Devulkanizasyon ajanı kopan çapraz bağ radikallerini temizler ve yeniden çapraz bağlanmayı engeller (De ve ark., 2006).

Devulkanizasyon ajanlarının geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar 1910'lardan itibaren başlamıştır. Ajan olarak üzerinde ilk çalışılan malzemeler yüksek sıcaklıklarda kullanılan disülfürler ve merkaptanlardır (Carne, 2009).

Devulkanizasyon ajanları; uygulanan devulkanizasyon yöntemine, uygulandıkları kauçuk türüne ve çapraz bağları etkileme şekillerine göre farklılık gösterirler. Uygun bir devulkanizasyon ajanı seçmek prosesi seçmek kadar önemlidir (Adhikari ve ark., 2000). Her ajan, her yöntemde uygun olmayabilir. Ultrasonik yöntemde hiçbir kimyasal ajan kullanılmazken mikrodalga devulkanizasyonunda ajan kullanılması durumunda en etkili ajan DPDS'dir. DPDS makine kimyasal devulkanizasyonda da disülfür ve polisülfür bağlarının koparılmasında oldukça etkilidir.

DPDS, çok yaygın olarak kullanılan bir devulkanizasyon ajanıdır, 180 $^{\circ}$C'de aktive olur ve mikrodalga devulkanizasyonunda bu ajan yardımıyla kopması çok zor olan monosülfür bağları da koparılabilir (Sanchez, 2008). Maridas ve Gupta (2003), DPDS'yi asetonda çözündürdükten sonra atık lastik tozuyla daha üniform bir şekilde karışmasını sağlayarak makine kimyasal devulkanizasyonda kullanmışlardır. Kullanılacak ajanın miktarı da son derece önemlidir. Rajan ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada DPDS ve hekzadesilaminin (HDA) devulkanizasyon ajanı olarak 200 $^{\circ}$C'de polisülfür bağlarının kırılmasında etkili olduğunu göstermişlerdir. Bu bağların kırılması sonucunda monosülfür ve disülfür bağlarının oluştuğunu ve DPDS konsantrasyonunun artmasıyla monosülfür ve disülfür bağlarının arttığını ortaya koymuşlardır. Devulkanizasyon prosesi süresince oluşan bu monosülfür bağlarının yüksek bağ enerjilerinden dolayı, ne DPDS ne de HDA kullanılarak koparılamayacağını ifade etmişlerdir. Bu nedenle ajan miktarının çok yüksek oranlarda olmaması gerekir. Verbruggen ve ark. (1999) yaptıkları çalışmada NR devulkanizasyonunda DPDS'nin 200 $^{\circ}$C'de, EPDM devulkanizasyonunda ise DPDS'nin 275 $^{\circ}$C'de etkili olduğunu ve EPDM'e 2.10 – 4 mol DPDS/cm^3 katılması durumunda çapraz bağ yoğunluğunda % 90 azalma olduğunu göstermişlerdir. Yine aynı çalışmada sentetik kauçukların doğal kauçuklara göre geri dönüşümünün daha zor olduğunu, örneğin; EPDM'in NR'ye göre termokimyasal devulkanizasyonda DPDS'ye daha az tepki verdiğini, bu farkın da polimer zinciri ve çapraz bağ yapılarındaki farktan kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Bu duruma neden olan diğer bir etken de bağ enerjisi yüksek olan monosülfür bağlarının miktarı ve çapraz bağ yoğunluğudur.

Devulkanizasyon ajanı olarak kullanılan bir diğer kimyasal malzeme de tetrametiltiyuramdisülfürdür (TMTD). TMTD çok fonksiyonlu bir devulkanizasyon

ajanıdır. Devulkanizasyon süresince bir devulkanizasyon ajanı olarak, revulkanizasyon prosesinde de kürleştirici ajan olarak görev yapar. De ve arkadaşları (2006), atık lastiklerin makine kimyasal devulkanizasyonunda TMTD'nin etkin bir devulkanizasyon ajanı olduğunu göstermişlerdir.

Disülfür gibi devulkanizasyon ajanlarının ancak yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmeleri nedeniyle De ve arkadaşları (2000) yeni bir devulkanizasyon ajanı geliştirmişlerdir. Bitkisel esaslı olan bu devulkanizasyon ajanı Renewable Resource Material (RRM) olarak adlandırılmıştır ve temel bileşeni diallyldisülfürdür. Diğer bileşenleri de çeşitli sülfürler ve tiollerdir. RRM'nin doğal ve sentetik kauçukların devulkanizasyonunda kullanılabildiğini ifade etmişlerdir.

Yehia (2004), fenilhidrazin ve $ZnCl_2$ karışımını devulkanizasyon ajanı olarak kullanarak makine kimyasal yöntemle kauçuğun devulkanizasyonunu yapmış ve elde ettiği sonuçlarla bu ikilinin çok güçlü bir devulkanizasyon ajanı olduğunu vurgulamıştır.

Yehia ve ark. (2004), devulkanizasyon kimyasalı olarak, pentaklorotiyofenol (PCTP) kullanarak makine kimyasal yöntemle NR ve SBR'nin devulkanizasyonunu yapmışlardır.

5.8. Devulkanizasyon Yöntemleri

Devulkanizasyon, atık lastiklerin geri dönüşümünde potansiyel bir metottur. Devulkanize kauçuk, devulkanize malzemenin yeniden vulkanize edilerek kullanışlı ürünlere dönüştürülebildiğinin görülmesinden sonra değerli bir atık kauçuk formu haline gelmiştir (Adhikari ve ark., 2000).

Birbirinden farklı prensiplere sahip çok sayıda devulkanizasyon metodu vardır. Aynı zamanda konunun çevresel etkileri ve güncelliği nedeniyle her geçen gün yeni metodlar geliştirilmektedir. Aşağıda, uygulamaya da geçirilmiş olan bazı devulkanizasyon metodları verilmiştir (California Environmental Protection Agency Report, 2004; Adhikari ve ark., 2000):

- Kimyasal Devulkanizasyon
- Ultrasonik Devulkanizasyon
- Mikrodalga Devulkanizasyonu
- Biyolojik Devulkanizasyon
- Mekanik Devulkanizasyon
- Makine kimyasal Devulkanizasyon

Bu devulkanizasyon metodları, uygulanan prosesin esası ve etkin olduğu reaksiyon bölgesi açısından Çizelge 5.6.'da verilmiştir.

Çizelge 5.6. Uygulanan prosesin esası ve reaksiyon bölgesine göre devulkanizasyon metodları (California Environmental Protection Agency Report, 2004)

Metod	Prosesin Esası	Reaksiyon Bölgesi
Kimyasal	Kimyasallar/Kimyasal reaksiyonlar	Malzemenin yüzeyi
Ultrasonik	Ultrasonik dalgalar	Malzemenin içi
Mikrodalga	Mikrodalgalar	Malzemenin içi
Biyolojik	Mikroorganizmalar	Malzemenin yüzeyi
Diğer	Mekanik/Buhar	Malzemenin yüzeyi

5.8.1. Kimyasal devulkanizasyon

Kimyasal maddeler kullanılarak atık kauçuğun devulkanizasyonu 1960'lardan beri yapılmaktadır. Kauçuk, devulkanize edici maddelerle birlikte miksere konulur ve ısıtılır. Bu maddeler karıştırılır, çalkalanır, filtreden geçirilir ve istenmeyen atık kimyasal maddelerin uzaklaştırılması için kurutulur.

Kimyasal devulkanizasyon prosesinde kullanılmak üzere birçok kimyasal madde geliştirilmiştir. Bunların içinde; petrol esaslı solventler, tiyolamin, hidroksit, disülfür bileşikleri veya klorlu hidrokarbonlar sayılabilir. Bazı kimyasal maddelerle birlikte reaksiyonları hızlandırmak için katalizör de kullanılmaktadır (California Environmental Protection Agency Report, 2004; Basel Convention, 2010).

5.8.2. Ultrasonik devulkanizasyon

Devulkanizasyon konusunda ultrasonik enerjinin kullanımı ile ilgili çalışmalar ilk kez 1973'de yapılmıştır. Ultrasonik devulkanizasyon aslında, ekstrüzyon ve ultrason proseslerinin birleşimi olan bir prosestir. Geliştirilen tasarımlar birbirine çok benzer ancak aralarındaki fark transduserlerin ekstrüderdeki yeri ve gerekli ultrasonik enerjiyi üretmek için kullanılan malzeme ve ekipman farklılıklarıdır. Bu sistemlerde, kauçuk parçacıkları besleyiciden ekstrüdere iletilir, ekstrüder mekanik olarak kauçuğu itme ve çekme hareketi uygular. Bu mekanik hareket kauçuk parçacıklarının ısınmasına ve yumuşamasına neden olur. Yumuşayan kauçuk ekstrüder haznesine doğru taşınır, burada kauçuk ultrasonik enerjiye maruz bırakılır. Isı, basınç ve mekanik olarak

çiğnenmenin sonucunda çeşitli oranlarda devulkanizasyon gerçekleştirilir (Isayev, 2005). Ekstrüderden çıkan kauçuk soğutma banyosuna ve sonra da kurutmaya gönderilir.

5.8.3. Mikrodalga prosesi

Bu proses, ısı enerjisini çok çabuk ve üniform olarak atık kauçuğa iletir. Proses her tür kauçuğa uygulanamaz. Mikrodalgayla ısınmanın sağlanabilmesi için malzemenin polar bir yapıya sahip olması gerekir. Kauçukta bu polar yapı karbon siyahı ile sağlanır. Karbon siyahı içeren kauçuk, iyon veya ara yüzey polarizasyonundan dolayı mikrodalga prosesindeki yüksek frekanslara duyarlıdır. 915 veya 2450 MHz olan mikrodalga enerjisi çapraz bağları kırmaya yeterlidir, ama polimer zincirlerini kırmaya yetmez (California Environmental Protection Agency Report, 2004; Basel Convention, 2010).

5.8.4. Biyolojik prosesler

Bu proses, parçalanmış kauçuğun devulkanizasyonu için çeşitli bakteri ve mantarların kullanıldığı ve son otuz yıl içinde geliştirilen bir prosestir (Stevenson ve ark., 2008). Vulkanize malzemeler normal mikroorganizma saldırılarına karşı dirençli olmasına karşın, birçok araştırma değişik tipteki mikroorganizmaların, vulkanize elastomerlerdeki kükürt bağlarını bozduklarını ortaya koymaktadır.

Biyolojik devulkanizasyon, öğütülmüş ince kauçuk ve bakterilerin, sıcaklık kontrollü bioreaktörde karıştırılmasıyla uygulanır. Oluşan çamur, işlemin devam etmesi için uygulanan basınç ve sıcaklığa maruz bırakılır. Biyolojik kontak süresi yaklaşık 10 günden birkaç yüz güne kadar değişebilir. Devulkanize ürün mikroorganizmaların uzaklaştırılması için yıkanır ve filtreden geçirilir, sonra da kurutulur. Devulkanizasyon derecesinin istenilen oranda sağlanabilmesi için kauçuk tozlarının son derece küçük olması gerekmektedir (Stevenson ve ark., 2008).

5.8.5. Mekanik prosesler

Mekanik devulkanizasyon, kauçuk parçacıklarının özel sıcaklık ve basınç şartları altında tekrarlanan deformasyonuyla sağlanır. Geliştirilen mekanik proseslerden birisi,

bir *modüler vida tipi reaktör* kullanarak kauçuğa plastikleşene kadar gerilme uygulanması esasına dayanır (Toyoda Gosei (TG) prosesi) (Fukumori ve Matsushita, 2003). Kullanılan vida konfigürasyonu ile dönme hızı ve proses sıcaklığı işlem süresince kontrol edilebilmektedir. TG prosesinde kauçuk boyutu 5 – 10 mm'dir. Proseste enerji ihtiyacı 0.4 kW/kg'dır. NR ve SBR gibi farklı türdeki kauçuklara uygulanabilir.

Geliştirilen bir diğer proses, Watson ve arkadaşlarının çalışmasıdır (High Stress Mixing); başlangıçta bu yöntem, vulkanize edilmemiş malzeme stoklarındaki çiğnenme etkilerinin daha iyi anlaşılması için kullanılmıştır. 1950'de Watson ve arkadaşları, kırılmış bir ana zincirin bulunduğu merkez kısımlarında uzamış kauçuk zincirlerinden dolayı oluşan soğuk çiğnenme etkisiyle kauçuğun yumuşadığını göstermişlerdir. Bu proses, 1990'larda Watson'un, çapraz bağlarda tercihli kopmaların olduğu bir kauçuk ağını göstermek için yeni bir mikser kullanarak yapılan laboratuar ölçekli bir deney serisine dayanır. Burada muhtemel gerilme konsantrasyon bölgeleri, ana zincir yapıdaki C–C bağlarından daha zayıf olan kükürt bağlarını etkilemiş ve çapraz bağları beklenmedik şekilde kırmıştır (Myhre ve MacKillop, 2002).

5.8.6. Makine kimyasal prosesler

Bu yöntemin esası mekanik enerji uygulandığı zaman malzemenin kimyasal yapısında oluşan değişikliktir. Makine kimyasal proseslerin hepsinde prensip aynı olmasına karşın farklı sistemler ve ekipmanlar geliştirilmiştir.

Bu yöntemde öncelikle atık lastikler parçalanıp granül haline getirilir. Sonra devulkanize edileceği sisteme gönderilir. Devulkanizasyon işlemi sırasında atık kauçuk granüllerine çeşitli kimyasallar katılır. Bu kimyasallar ve mekanik kuvvetler etkisiyle çapraz bağlar koparılır (Myhre ve MacKillop, 2002; Yehia, 2004). Geliştirilen makine kimyasal proseslerden bazıları aşağıda verilmiştir (Rajan, 2005):

Trelleborg Soğuk Yenileme Prosesi (TCR): TCR prosesinde, öğütülmüş kauçuk tozuna az miktarda devulkanizasyon ajanı karıştırılır. Bu işlem, oda sıcaklığında veya biraz yüksek bir sıcaklıkta mikserde gerçekleştirilir. Devulkanizasyon ajanı olarak fenilhidrazin-metilhalid veya difenilguanidin kullanılır.

De-Link Prosesi: Bu proseste, kauçuk iki silindirli bir öğütücüde 50 $^{\circ}$C'nin altındaki bir sıcaklıkta yaklaşık 7 dk işleme tabi tutulur. Devulkanizasyon kimyasalı katılır. Bu proses çapraz bağları kırmada, konvansiyonel kükürt vulkanizasyonlarında,

yarı etkili ve etkili kükürt vulkanizasyonlarından daha etkindir. Bu proseste vulkanizasyondaki bozulma mekanik etkiyle sağlanır.

Sülfüroksitle Benzende Şişme: Bu proseste, vulkanize doğal kauçuk sülfüroksit bileşimi ile benzende şişerek bozunur. Bu kimyasalların kükürt bağlarını seçmeli olarak kopardıkları ifade edilmiştir. NR bu kimyasallara SBR'den daha duyarlıdır. Prosesin dezavantajı bu çözücülerin oldukça zehirli olmasıdır.

5.9. Mikrodalga Devulkanizasyonu

5.9.1. Mikrodalga ile ısıtmanın prensibi

Mikrodalga enerjisi elektrik ve manyetik alan bileşenlerini ihtiva eden elektromagnetik dalgalardır. İletişim sahasında kullanımları yanında endüstriyel ve akademik sahada da uygulamaları vardır. Tıbbi, endüstriyel ve bilimsel çalışmalar için genelde 2450 MHz frekanslar kullanılmaktadır. Bu frekans 12.2 cm dalga boyuna karşılık gelir. Mikrodalgalar, ultraviyole, görünür ya da infrared ışık gibi diğer elektromagnetik dalgalardan daha düşük enerjiye ve daha yüksek dalga boyuna sahiptir (Kuşlu ve Çavuş, 2008).

Yüksek frekansa sahip bir elektromagnetik dalga etkisi altında bulunan bir malzemenin ısınabileceği uzun zamandır bilinmektedir. Bu ısınma etkisi, malzeme içindeki yüklü parçacıklar ile mikrodalganın elektrik alan bileşenlerinin etkileşiminden kaynaklanır. Bu etkileşim sonucu ortaya çıkan ısınmaya iki önemli etki neden olur. Eğer yüklü parçacıklar malzeme içinde serbestçe hareket edebiliyorlarsa, bu alan içinde bir akım oluşacaktır. Eğer bu yüklü parçacıklar, mikrodalga ışıma etkisi altında bulunan malzeme içerisinde bağlı ise, bu durumda mikrodalganın elektrik alan bileşenleri, bu yüklü parçacıkların hareketlenmesini teşvik edecektir. Yüklü parçacığı bir arada materyal içerisinde tutan bağ, hareketlenmeye zıt bir kuvvet oluşturacaktır. Bu durum elektrik alanının oluşturmuş olduğu kuvvetin, bağın oluşturduğu zıt kuvvetlerle dengelenmesine kadar sürer. Bu olay malzeme içerisindeki dipolar polarizasyon olarak tanımlanır. Sonuçta bu yüklü partiküller ötelenme, dönme ve titreşim hareketleri yapmaya zorlanırlar. Yüklü partiküllerin hareketlenmesinden dolayı polar partiküllerin polarizasyon derecesi artar. Mikrodalgaların elektrik ve magnetik alan etkisi ile birlikte oluşturulan bu çok hızlı hareketlilik (saniyede 2.4×10^9 kez) partikülün ısınmasına yol açar. Partikülü oluşturan moleküllerin bir arada bulunması bu hareketlenmeye çok

çabuk cevap vermesine engel olur. Bu gecikmeden dolayı hareketlenmeyi engelleyici zıt bir kuvvet oluşur ve partikül içerisinde meydana gelen bu sürtünme sonucunda belirli bir ısı açığa çıkar. Bu olay literatürde *mikrodalga dielektrik ısıtma* olarak geçmektedir. Mikrodalganın elektrik alanı, bileşik içerisinde bulunan yüklü parçacıklar üzerine güç uygular. Eğer yüklü parçacıklar serbest olarak elektriksel alana doğru hareket edebiliyorsa, elektrik akımı oluşur. Yüklü parçacıkların bileşikte bağlı bulunması, hareketlerini sınırlar ve faz içindeki hareketleri elektriksel alana yönlenir. Bu durum, dielektrik polarizasyon olarak ifade edilir (Kuşlu ve Çavuş, 2008).

Bir malzemeyi mikrodalga ile ısıtma işlemi büyük oranda malzemenin *yayılma faktörüne* (*dielektrik kayıp tanjantı*, *tanδ*) bağlıdır. Belirli bir frekans ve sıcaklıkta elektromanyetik enerjinin ısı enerjisine dönüştürülme yeteneği olan bu faktör, malzemenin *dielektrik kaybı* veya *kayıp faktörünün* (*ε″*) *dielektrik sabitine* (*ε′*) oranı [*tanδ= (ε″) / (ε′)*] olarak ifade edilir (Toraman ve Depçi, 2007). Bir materyalin *tanδ* değeri ne kadar büyük ise mikrodalga enerjisini alma kabiliyeti de o kadar yüksektir. Bir arada bulunan moleküllerin tanδ değeri elektromagnetik dalgaların frekansına, karışımın sıcaklığına, bileşimine ve fiziksel yapısına bağlıdır (Kuşlu ve Çavuş, 2008).

Relatif geçirgenlik olarak da tanımlanan *dielektrik sabiti* (ε′), mikrodalga enerjisinin malzeme içerisinden geçmesi esnasında bu enerjinin malzeme tarafından tutulabilme/alıkonabilme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Bu büyüklük, enerjinin ne kadarının malzeme tarafından absorplanıp ısıya dönüştüğünü ve ne kadarının hava-malzeme ara yüzeyinde yansıdığını göstermektedir (Toraman ve Depçi, 2007).

Dielektrik kayıp faktörü (ε″) ise malzemenin enerjiyi tüketmesinin bir ölçüsüdür. Diğer bir değişle, kayıp faktörü, giren mikrodalga enerjisinin malzeme içinde ısı olarak tükenmesiyle kayıp miktarını vermektedir. Kayıp kelimesi malzemeye nüfuz edip ısı olarak dağılan kayıp mikrodalga enerjiyi göstermek amacıyla kullanılmaktadır ve malzemenin, gelen enerjinin ne kadarını ısıya çevirebildiğinin bir göstergesidir. Bu nedenle, yüksek kayıp faktörlü bir malzeme mikrodalga enerji ile kolayca ısıtılabilmektedir (Toraman ve Depçi, 2007).

Malzemeleri mikrodalga ile etkileşimleri bakımından üç kategoriye ayırmak mümkündür (Toraman ve Depçi, 2007):

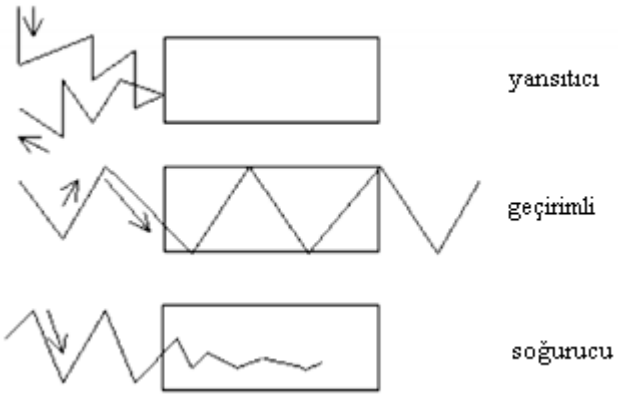
- Mikrodalganın herhangi bir kayba uğramadan geçtiği geçirimli (transparan) düşük kayıplı malzemeler,
- Herhangi bir nüfuziyet olmadan yansıtan malzemeler,

- Dielektrik kayıp faktörü değerine bağlı olarak mikrodalgayı absorbe eden (soğuran) yüksek kayıplı malzemeler.

Malzemelerin mikrodalga ile etkileşimleri Çizelge 5.7. ve Şekil 5.9.'da verilmiştir.

Çizelge 5.7. Malzemelerin mikrodalga ile etkileşimleri (Toraman ve Depçi, 2007)

Malzeme tipi	**Mikrodalganın nüfuz edilmesi**	**Isınma özelliği**
Geçirimli (Transparan)	Tamamen geçirgen	Isınma yok
Yansıtıcı (Reflektör)	Yok (Yansıma sebebiyle)	Isınma yok
Soğurucu (Absorbe edici)	Tamamen absorbe edici	Malzeme ısınır



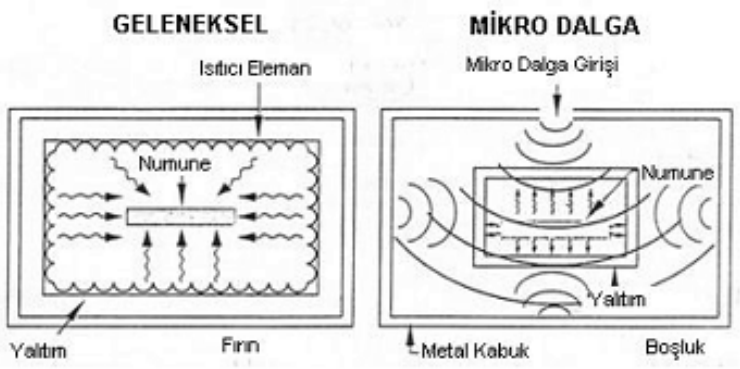
Şekil 5.9. Malzeme ile mikrodalganın etkileşimi a) yansıtıcı b) geçirimli c) soğurucu (Sutton, 1989)

Bir malzemenin farklı dielektrik özellikte iki veya daha çok faz içermesi durumunda, mikrodalga enerjinin geçirimli fazdan geçerken soğurucu fazı seçimli olarak ısıtabildiği dördüncü bir kategori (karma) oluşmaktadır (Toraman ve Depçi, 2007).

5.9.2. Geleneksel ısıtma sistemleri ile mikrodalga ısıtmasının karşılaştırılması

Mikrodalga ile ısıtma, numunenin derinliklerine nüfuz edebilen elektromanyetik enerji formunda olduğu için klasik ısıtmadan farklıdır. Klasik ısıtma sistemleri taşınım (konveksiyon), iletim (kondüksiyon) ve yayılma (radyasyon) gibi standart ısı transfer mekanizmalarından geçerek numuneyi dışarıdan ısıtırken, mikrodalga ile ısıtma seçimli

ve matristeki bazı fazların diğerlerinden çok daha hızlı ısınabilmesi avantajına sahiptir (Toraman ve Depçi, 2007). Şekil 5.10.'da geleneksel ve mikrodalga ısıtmanın karşılaştırılması şematik olarak verilmiştir. Isınma sürecinde fırın ve ortamın ısınması için enerji ve zaman harcanmaz. Mikrodalga fırınlar kullandıkları elektrik enerjisinin % 50'sini içine konulan malzemenin ısıtılması için kullanırken bu oran konvansiyonel fırınlarda % 10'lara kadar düşmektedir.



Şekil 5.10. Geleneksel yöntemle ve mikrodalga ile ısıtmanın karşılaştırılması (Sutton, 1989)

Mikrodalga ısıtmanın geleneksel ısıtmaya göre avantajları şöyle sıralanabilir (Sanchez, 2008):

- Mikrodalga ile ısıtmada, malzemeye enerji transferi daha hızlı olduğu için reaksiyon süresi daha kısadır.
- Her maddenin dielektrik sabitine göre ısıtma yapabildiği için seçmeli bir ısıtma kaynağıdır. Bu ise yüksek bölgesel ısıtmalara neden olur.
- Molekülleri harekete geçirerek enerjiyi transfer ettiği için ısıtma hızlıdır ve yüksek bir penetrasyon gücüne sahiptir. Sonuç olarak reaksiyonlar daha üniformdur.
- Mikrodalganın endüstriyel uygulaması temizdir ve sürekli çalışmaya uygun olduğu için daha ucuzdur. Ayrıca, reaksiyon hızındaki artış sayesinde imalat hattının boyu kısalır böylece yerden ve maliyetten tasarruf edilmiş olur.
- Mikrodalgalar herhangi bir ikinci etki ve radyoaktivite tesiri göstermezler. Akım kesildiği zaman etkisi ortadan kalkar.
- Mikrodalgalar otomatik sistemlere kolaylıkla adapte edilebilir ve güç seviyesi elektronik olarak görülebilir.

Bu ısıtma yönteminin aynı zamanda bazı dezavantajları da vardır:

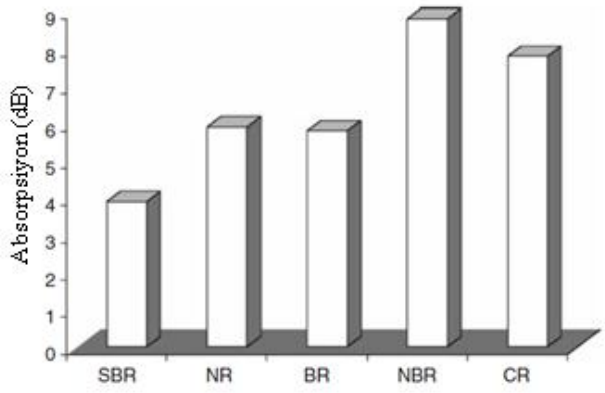
- İlk yatırım maliyeti yüksektir.
- Bazen seçmeli ısıtma, avantajdan daha çok sınırlayıcı olabilir.
- Reaksiyon sırasında sistemin dielektrik sabitindeki değişme yüzünden üniform ısıtmada problemler olabilir.
- Önceden de belirtildiği gibi, sıcaklıkların hızlı artışı sistemi sonuçta aşırı ve ani artışa zorlayabilir. Bu ısıtma gücü yüzünden, mikrodalga ile çalışırken emniyet son derece önemlidir.

Mikrodalga fırın, mikrodalga üreten bir magnetron, üretilen mikrodalgaların fırın içinde yayılmasını sağlayan bir dalga yayıcı ve fırın boşluğundan oluşur. Yayılan mikrodalganın fırın içinde düzgün dağılımını sağlamak için ya döner tabla ya da dalga yayıcıdan hemen sonra yerleştirilen bir pervane kullanılır.

5.9.3. Kauçuğun mikrodalga ile devulkanizasyonunda karbon siyahının rolü

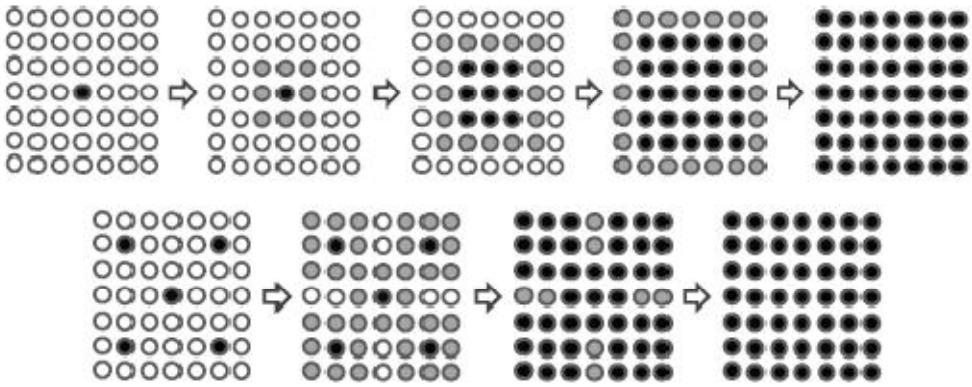
Mikrodalga ile devulkanizasyon bir termal devulkanizasyon yöntemidir. Mikrodalga teknolojisi geleneksel ısıtma yöntemlerine göre daha hızlı ve homojen bir ısıtma sağlar. Buna karşın tüm kauçuk türlerini de mikrodalga ile ısıtmak mümkün değildir. Mikrodalga ile numunenin ısınmasının sağlanabilmesi için, elektromanyetik enerjinin minimum yansıtılması ve maksimum absorbe edilmesi gerekir. NBR ve CR gibi yüksek polar fonksiyonel gruplara veya bağlara sahip elastomerlerin mikrodalgada ısınma davranışı SBR, NR ve BR'ye göre daha yüksektir. Şekil 5.11.'de de görüldüğü gibi NBR oldukça yüksek polar nitril grupları (–C≡N) sayesinde en uygun malzemedir. Şekilde elektromanyetik dalgaların 9.4 GHz frekansında absorbe edilmesinde farklı elastomerlerin davranışı görülmektedir (Shtarkova ve Dishovsky, 2009).

Elektromanyetik dalgaları daha az oranda absorbe eden NR ve SBR'nin yüksek oranda bulunduğu taşıt lastiği bileşimine, mikrodalgada ısıtılabilmesi için polar bir yapı kazandırmak gerekir. Lastik bileşiminde dolgu olarak kullanılan karbon siyahı lastiğe bu özelliği kazandırır (Shtarkova ve Dishovsky, 2009).



Şekil 5.11. Elastomerlerin kimyasal yapısının 9.4 GHz frekansında elektromanyetik dalgaların absorbe edilmesindeki etkisi (Shtarkova ve Dishovsky, 2009)

Atık taşıt lastiği tozunun mikrodalga devulkanizasyonunda ısı, başlangıçta sadece mikrodalga absorbe edebilen taneciklerde yani karbon siyahında üretilir, sonra konvansiyonel metodlarla (konveksiyon, kondüksiyon ve radyasyon) malzemedeki diğer taneciklere ısı iletilir ve malzeme ısınır. Bu durum Şekil 5.12.'de de görülmektedir. Isının üniform ve hızlı bir şekilde dağıtılabilmesi, mikrodalga absorbe edebilen taneciklerin malzeme içinde üniform olarak dağılmış olmasına bağlıdır.

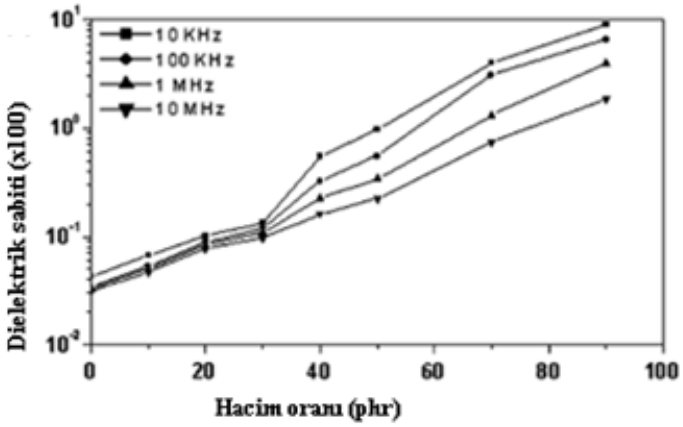


Şekil 5.12. Mikrodalgaya maruz kalan malzemede ısı iletimi; beyaz daireler malzeme taneciklerini, siyah daireler mikrodalga absorbe eden tanecikleri, gri daireler ise ısının transfer edildiği tanecikleri temsil etmektedir (Fernandez ve ark., 2011)

Kauçukta bulunan karbon siyahı miktarı malzemenin mikrodalga absorpsiyon davranışını değiştirir ve dolayısıyla elde edilen sıcaklık değeri de bundan etkilenir (Scuraccio ve ark., 2007). Taşıt lastiğinin türüne ve lastiğin hangi kısmında kullanıldığına göre değişmekle birlikte, lastik bileşiminde ağırlıkça yaklaşık % 20 ile % 55 arasında değişen oranlarda karbon siyahı bulunmaktadır. Ayrıca karbon siyahının

daha küçük tane boyutu ve daha büyük yüzey alanına sahip olması, dalgaları absorbe etme özelliğini iyileştirir (Sanchez, 2008).

Ganchev ve arkadaşları (1994), EPDM kauçuğunun karbon siyahı hacim oranına bağlı olarak ε' ve $tan\delta$ değişimini araştırdıkları çalışmalarında, karbon siyahı hacim oranı artarken, mikrodalga enerjisinin malzeme tarafından absorbe edilebildiğinin göstergesi olan ε' ve $tan\delta$ değerlerinin de arttığını ortaya koymuşlardır. Benzer bir çalışmayı, Renukappa ve arkadaşları (2009) yapmışlar ve farklı frekans ve farklı sıcaklıklar için karbon siyahının hacim oranının etkisini, karbon siyahı katkılı SBR için incelemişlerdir. Karbon siyahı hacim oranı (0 – 90 phr) ve frekans arttıkça kauçuğun ε' ve $tan\delta$ değerlerinin arttığı bu çalışmada da gösterilmiştir. Şekil 5.13'te de görülen bu değişim, öncelikle iletken fazın devamlılığındaki artış nedeniyledir. SBR matris ve karbon siyahı fazları arasında ara yüzey polarizasyonu oluşur. Karbon siyahı oranı artarken, ara yüzey polarizasyonu ve kompozit malzemede karbon siyahı iletim ağının oluşumu artar ve bu da ε' nün artışıyla sonuçlanır.



Şekil 5.13. Karbon siyahı katkılı SBR malzemede karbon siyahı hacim oranına bağlı olarak dielektrik sabitinin değişimi (Renukappa ve ark., 2009)

Mikrodalga devulkanizasyonunda kauçuğun ısınması için gerekli olan karbon siyahının, revulkanizasyon sonrasında kauçuğun özelliklerine etkisi bakımından da önemli bir rolü vardır. Karbon siyahı ve kauçuk arasındaki etkileşim yüzünden, kauçuk molekülleri, dolgu yüzeyine kimyasal veya fiziksel olarak absorbe olabilirler. Bu durumda polimer moleküllerinin bölgesel hareketi sınırlandırılır (Kumnuantip ve Sombatsompop, 2003). Mikrodalga devulkanizasyonu sırasında karbon siyahı yüzeyindeki makromolekül zincirlerinde kırılmalar olur. Bu da revulkanize kauçukta

özellikleri etkiler. Devulkanize kauçuğun tek başına değil de hazırlanan bir revulkanizasyon reçetesine uygun olarak orijinal kauçukla birlikte kullanılması bu nedenle daha uygun olmaktadır. Aynı zamanda revulkanizasyon reçetesine bir miktar taze karbon siyahı da eklenir. Karbon siyahı eklenen revulkanize kauçuğun eklenmeyenden daha iyi özellikler gösterdiği görülmüştür (Isayev, 2005).

5.9.4. Mikrodalga ile devulkanizasyon

Mikrodalga ile devulkanizasyon konusunda yapılan ilk çalışmalar 1970'li yıllarda başlamıştır. Goodyear Lastik ve Kauçuk Şirketi tarafından 4.104.205 patent numarasıyla 1978 yılında alınan patent ve Fix tarafından 1980'de yapılan çalışma bu konudaki ilk çalışmalardır (California Environmental Protection Agency Report, 2004).

Devulkanizasyon için geliştirilen pek çok yöntem olmasına karşın literatürde polimer ana zincir yapısını koparmadan çapraz bağların koparılmasında en uygun yöntemin mikrodalga devulkanizasyonu olduğu ifade edilmektedir (Adhikari ve ark., 2000; Kleps ve ark., 2000). Mikrodalga devulkanizasyonu, kauçukta depolimerizasyon olmadan orijinal vulkanize kauçuk özelliklerine eşdeğer özelliklerin elde edilebildiği ekonomik bir yöntemdir (Carne, 2009). Son derece hızlı bir yöntem olması mikrodalga devulkanizasyonunu diğer yöntemlerin önüne geçirmektedir.

Kauçuk konvansiyonel fırınlarda da ısıtılabilir. Ancak konvansiyonel ısıtmanın daha önce sayılan dezavantajlarının yanında, toz kauçuğu konvansiyonel fırında ısıtmanın ayrıca zorlukları vardır. Önce ortamın, ardından toz numunelerin ısınması, tozların ince taneli olması ve tozlar ısıtılsa dahi aralarındaki boşluklardan dolayı ısı iletiminin zor olmasından dolayı toz partiküllerinin ortamdaki oksijenin de yardımıyla hemen yanması bu zorluklar arasında sayılabilir. Bu durumda, inert atmosferde ısıtmak veya toz yerine parça veya tüm kauçuk kullanmak ya da ısıtma türünü değiştirmek, mikrodalga dışındaki termal devulkanizasyonda bir yöntem olabilir.

Mikrodalga devulkanizasyonu konusunda, devulkanizasyon ajanı olarak DPDS kullanılarak (Sanchez, 2008) ve ajan kullanılmadan (Scuracchio ve ark., 2007; Zanchet ve ark., 2009; Landini ve ark., 2007) yapılan çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda atık lastik (Scuracchio ve ark., 2007), SBR (Zanchet ve ark., 2009), BIIR (Landini ve ark., 2007) gibi farklı kauçuklar devulkanize edilmiştir. Devulkanizasyonun etkinliğini arttırmak için kauçuk malzeme genellikle toz formunda kullanılmıştır (Sanchez, 2008; Scuracchio ve ark., 2007; Zanchet ve ark., 2009). Mikrodalga devulkanizasyonunda

genellikle güç sabit tutulup, kauçuğun türüne, boyutuna bağlı olark değişen devulkanizasyon süreleri uygulanmıştır (Sanchez, 2008; Scuracchio ve ark., 2007; Zanchet ve ark., 2009). Mikrodalga devulkanizasyonu konusunda yapılan çalışmalar sonucunda, mikrodalga devulkanizasyonu ile ana zincir yapısına zarar vermeden çapraz bağların koparılabildiği ifade edilmiştir (Zanchet ve ark., 2009; Landini ve ark., 2007).

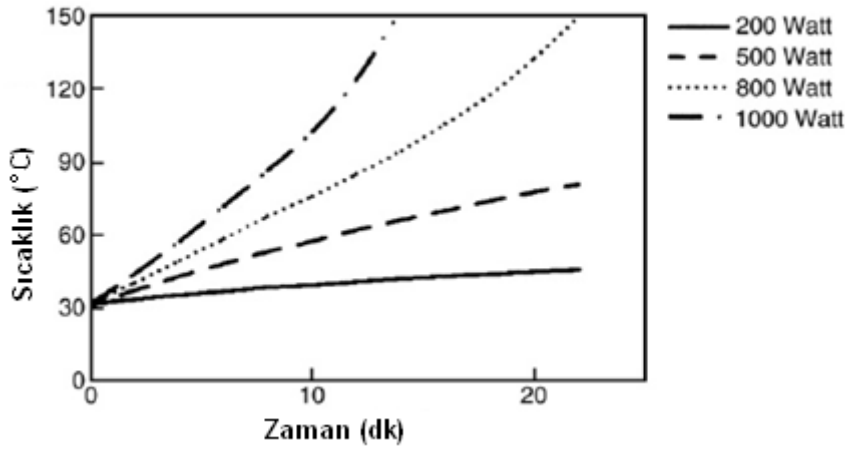
Kumnuantip ve Sombatsompop (2005) yaptıkları çalışmada farklı oranlarda devulkanize kauçuk içeren NR'yi mikrodalga ile ve konvansiyonel ısıtmayla vulkanize etmişlerdir. Konvansiyonel ısıtmayla vulkanize edilen malzemelerde polisülfür bağlarının öncelikle oluştuğunu, mikrodalga ile vulkanize edilen malzemelerde ise mono ve disülfür bağlarının daha çok oluştuğunu, boş hacimlerin daha az olduğunu ve toluen penetrasyonunun da konvansiyonel ısıtmayla vulkanize edilen malzemelere göre daha düşük olduğunu göstermişlerdir. Bunun nedenini, mikrodalga vulkanizasyonunun daha hızlı olması ve çapraz bağ oluşumunun da ani ve hızlı gerçekleşmesiyle açıklamışlardır.

Mikrodalga vulkanizasyonunda hızdan dolayı monosülfür ve disülfür bağları öncelikli ve çok oluşurken, mikrodalga devulkanizasyonunda ise yine hızdan dolayı önce enerjisi en düşük olan polisülfür bağları kopmaktadır. Mikrodalga devulkanizasyonunda numuneye verilen enerji az ve süre uzun olursa kopan polisülfür bağları monosülfür bağları oluştururlar (Sanchez, 2008).

Mikrodalga gücü ve sıcaklık arasındaki ilişkiyi ortaya koyan çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Makul ve Rattanadecho (2010) yaptıkları çalışmada, doğal kauçuk kullanarak 6.5 cm çapında ve 1 cm kalınlığında hazırladıkları numuneyi mikrodalgada farklı güçlere maruz bıraktıklarında güç arttıkça sıcaklığın da arttığını görmüşlerdir. Bunun nedeni yüksek mikrodalga gücünün numune içinde bölgesel hacimsel ısınmalar oluşturmasıdır. 200 W'ta sıcaklık, gücün düşük olması ve bazı ısı kayıpları nedeniyle oda sıcaklığı seviyesindedir. Şekil 5.14.'ten de görüldüğü gibi 500 W, 800 W ve 1000 W güçlerinde hızlı bir sıcaklık artışı gözlenir.

Kwon ve Castaldi (2008) yaptıkları çalışmada, atık lastiğin farklı atmosferlerde, sıcaklık artışı/ağırlık kaybı ilişkisini ortaya koymuşlardır. Ayrışma 200 $^{\circ}$C'den itibaren başlamakta ancak asıl ayrışma 500 $^{\circ}$C ile 800 $^{\circ}$C arasında meydana gelmektedir. 200 $^{\circ}$C – 350 $^{\circ}$C arasında meydana gelen kütle kaybı kauçuğun yapısında bulunan ve diğer polimerik olmayan organik katkıların ve yağların ayrışması ve buharlaşması nedeniyledir. Bu yağlar, genellikle kauçuğu yumuşatmak ve prosesi kolaylaştırmak için katılan hidrokarbon bileşikleridir. Mikrodalga prosesi sırasında çıkan yoğun siyah

duman hidrokarbon yağlarının ayrışması nedeniyledir. Benzer bir çalışmayı Shan ve arkadaşları (2006)'da yapmış ve benzer sonuçlar ortaya koymuşlardır. İlk ağırlık kaybının 170 °C – 220 °C arasında % 3.4, daha sonra 240 °C – 460 °C arasında % 63 ağırlık kayıpları oluştuğunu ifade etmişlerdir.



Şekil 5.14. Farklı mikrodalga güçleri için NR numunede zamana bağlı olarak sıcaklık artışı. (Makul ve Rattanadecho, 2010)

5.9.5. Mikrodalga devulkanizasyonu ajanı olarak DPDS

Mikrodalga devulkanizasyonunun, kükürt bağlarının kırılabilmesi için 260 °C – 350 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmesi gerekir (Dijkhuis, 2008). Ancak devulkanizasyon ajanı olarak DPDS kullanılması durumunda bu sıcaklık 200 °C – 225 °C aralığına düşmektedir (Verbruggen ve ark., 1999; California Environmental Protection Agency, 2004).

DPDS kükürtle vulkanize edilen kauçukların devulkanizasyonunda yaygın olarak kullanılan bir ajandır (Sanchez, 2008). DPDS'deki S–S bağının enerjisi, 225 kJ/mol'dür (Rajan, 2005). Vulkanize kauçuklarla DPDS'nin reaksiyonunda mekanizma şöyledir: Önce, DPDS S–S bağlarının termal ayrışmasıyla, serbest radikaller üretir. Ardından, ısı etkisiyle çapraz bağlar açılır ve bunlar DPDS ile reaksiyona girerek, Şekil 5.15.'ten de görülen, tekrar birleşmeyi engelleyen pendant grupları oluştururlar. Bu özelliği mikrodalga ile çalışıldığında daha da artar. DPDS bir radikal temizleyici gibi hareket eder.

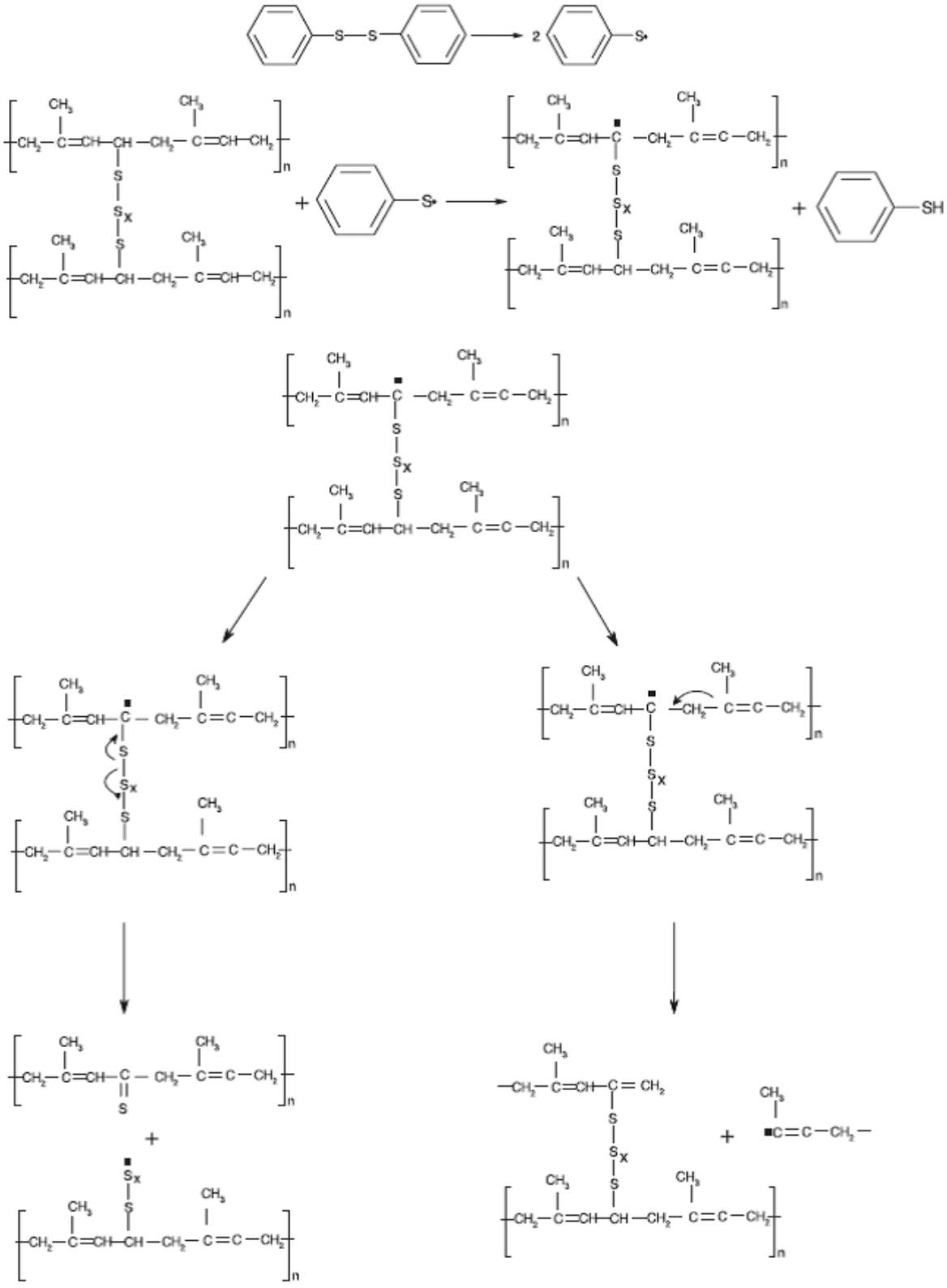


Şekil 5.15. Devulkanizasyon ajanı ve mikrodalga ile kükürt çaprazbağlarının kırılması ve pendant grupların oluşumu (Sanchez, 2008)

DPDS'nin kükürt çapraz bağlarına etkilerini gösteren çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Sanchez'in (2008) aktardığına göre, Noordermeer ve arkadaşları (2005) yaptıkları çalışmada, atık kauçukların makine kimyasal devulkanizasyonunda ajan olarak DPDS kullanmışlar ve 180 °C'de disülfür ve polisülfür bağlarının termo mekanik etkiyle koparıldığını ancak daha yüksek bağ enerjisine sahip olan monosülfür bağlarının etkilenmediğini göstermişlerdir. Sanchez ve arkadaşları (2008) ise yaptıkları çalışmada, DPDS'nin mikrodalgayla birlikte kullanılmasıyla, klasik ısıtma yöntemlerinden farklı olarak, sadece polisülfür bağlarının değil monosülfür ve disülfür bağlarının da koparılabildiği görmüşlerdir. Klasik ısıtma yöntemleriyle hiçbir sıcaklıkta monosülfür bağları koparılamamaktadır. Sanchez (2008) yaptığı çalışmada, 180 °C'de 90 dk ajan kullanmadan konvansiyonel fırında devulkanize ettiği numunede monosülfür bağlarında hiçbir kopmanın olmadığını görmüştür. Aynı şartlarda DPDS kullanarak mikrodalga ile devulkanize ettiği numunede çok daha kısa sürede monosülfür bağlarının tamamen koptuğunu göstermiştir. Bu sonuç DPDS'nin kükürt bağlarını koparmadaki aktif rolünü ortaya koymaktadır. DPDS konvansiyonel ısıtma için, monosülfür ve disülfür bağlarının koparılmasında uygun bir devulkanizasyon ajanı değildir (Sanchez, 2008).

Devulkanizasyon ajanı olarak DPDS kullanılması durumunda Rajan ve arkadaşları (2006) tarafından önerilen kauçuğun devulkanizasyon mekanizması Şekil 5.16.'da verilmiştir. Şekilde, radikallere ayrılan DPDS'nin hem kükürt çapraz bağlarının hem de kauçuk zincirinin koparılmasındaki etkisi görülmektedir.

DPDS esasında hem bir vulkanizasyon ajanı hem de bir devulkanizasyon ajanıdır. Sanchez (2008) yaptığı çalışmada, DPDS'yi 140 °C'de bir hızlandırıcı olarak kullanmış ve CBS'nin etkisine benzer sonuçlar elde etmiştir. 200 °C'de de devulkanizasyon ajanı olarak kullanmıştır. DPDS, 180 °C'nin üzerinde devulkanizasyon ajanı olarak aktive olabilmektedir ve mikrodalga ile ısıtma klasik ısıtma yöntemlerine göre DPDS'yi daha hızlı aktive edebilmektedir.



Şekil 5.16. Doğal kauçuğun DPDS ile makine kimyasal devulkanizasyonunun şematik gösterimi (Rajan ve ark., 2006)

6. KAUÇUĞUN SÜRTÜNME VE AŞINMA ÖZELLİKLERİ

6.1. Polimer Malzemelerde Sürtünme ve Aşınma

Birbirine temas eden ve birbirine göre kayma veya yuvarlanma hareketi yapan iki yüzey arasında genel olarak bir sürtünme ve aşınma hali mevcuttur. Bunların sayısal değerleri bazen çok küçük olabilir, fakat pratik olarak daima mevcuttur. Artan hızlar ve yükler, makinelerin güvenilirlik ve ömür koşullarının dar toleranslara sokulması, aşınmanın sınırlandırılması ve kontrol altında tutulmasını gerektirmektedir.

Günümüzde birçok makine elemanı, dişli çark, kaymalı yatak, rulmanlı yatak kafesleri, takım tezgahlarının kızakları vb. polimer malzemelerden yapılmaktadır. Polimer malzemelerden imal edilen makine elemanlarının maliyetinin düşüklüğü, bakım masraflarının azlığı, montaj ve demontajlarındaki kolaylık, çok karışık şekilli parçaların kolaylıkla imalatı, dayanım/ağırlık oranlarının daha iyi olması, korozyon ve kimyasal etkilere dirençlerinin çok yüksek olması, çok düşük sürtünme katsayıları, yüksek dielektrik özelliklerinden dolayı büyük güçler iletmeyen, zorlanmaların çok büyük olmadığı, dar bir sıcaklık bölgesinde çalışan sistemlerde giderek yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Polimer malzemelerin endüstriyel olarak kullanımının giderek artması bunların işletme şartlarındaki davranışlarının araştırılmasını zorunlu kılmaktadır (Palabıyık ve ark, 2001).

Polimer sert bir karşı yüzeyle temas halindeyken aşınır. Polimer esaslı malzemelerde aşınma miktarı, kayma hızı, uygulanan kuvvet ve sıcaklık ile oldukça önemli miktarda değişir. Polimer-metal teması durumunda polimer, karşı metal yüzeye bir film oluşturarak sıvanır. Bunun sebebi polimer malzemedeki molekülleri bir arada tutan kohezif bağların temas bölgesindeki adhezif bağdan daha zayıf olmasıdır. Polimer malzemenin karşı yüzeye sıvanmasından sonra polimer-metal teması yerine polimer-polimer temas durumu ortaya çıkar. Bu, hareketin devamında kinetik sürtünme katsayısında meydana gelen azalmayı da açıklamaktadır. Polimer malzeme ile temas halinde bulunan rijit karşı yüzeyin pürüzlülüğü arttırılırsa, abrazif aşınma etkili olmaya başlar. Bu durum farklı polimer malzemeler için birçok parametreye bağlı olarak değişir (Stachowiak ve Batchelor, 2006).

6.2. Kauçuğun Mekanik Davranışı

Kauçuk mekaniği üzerine ilk çalışma Gough tarafından 1805 yılında yapılmıştır. Gough, vulkanize edilmemiş doğal kauçuğun yük altındaki davranışlarını belirlemek için yaptığı çalışmada, kauçuğun çekme sırasında ısındığını, serbest bırakıldığında ise soğuduğunu görmüştür. Sabit yük altında ısıtıldığında boyunun kısaldığını, soğuk su içerisinde çekme deneyine tabi tutulduğunda ise kauçuğun elastik toparlanma kuvvetlerini kaybettiğini ve bağıl yoğunluğunun arttığını belirlemiştir. Aynı sonuçlar 1859'da Joule tarafından da doğrulanmıştır. Kauçuğun bu özelliği Gouge – Joule etkisi olarak adlandırılır (Vahapoğlu, 2006).

1940'lı yıllarda, termodinamiğin 1. Kanunu kullanılarak kauçuğa uygulanan kuvvetin termodinamik bağıntısı elde edilmiştir. Kauçuk herhangi bir kuvvet etkisinde değilken, karmakarışık bir molekül kütlesinden ibarettir. Çekilip uzatıldığında bu moleküller uzama doğrultusunda az ya da çok yönlenir. Termodinamik kanunlarına göre, daha düzenli olan bu yapı, orijinal rastgele düzenlenmiş yapıya göre daha az oluşabilir. Diğer bir deyişle, kauçuğun entropisi deforme edilmediği durumda maksimumdur. Bu yüzden, her zaman dış zorlamaların olmadığı duruma dönmek ister. Bu durum şöyle açıklanabilir (Vahapoğlu, 2006):

$$dE = dQ + dW \tag{6.1}$$

Burada;

dE: İç enerjideki değişim

dQ: Sistemin ısısındaki değişim

dW: İşteki değişim

$$dQ = T\,dS \tag{6.2}$$

$$dW = F\,dL \tag{6.3}$$

Buradan;

$$F = \frac{dE}{dl} + T\frac{dS}{dl} \tag{6.4}$$

Elde edilir. Burada;

F: Kuvvet

T: Sıcaklık

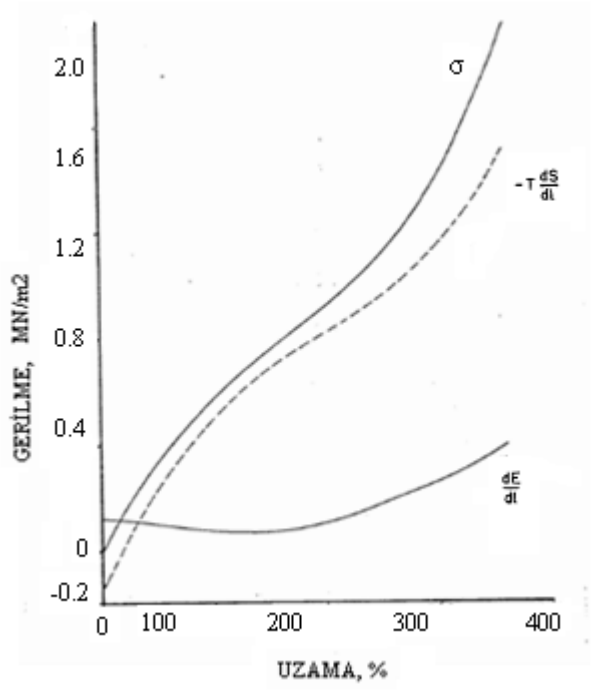
dS: Entropideki değişim

dL: Boydaki değişim

$\frac{dE}{dl}$: Deformasyon süresince iç enerjinin değişim hızın

$\frac{dS}{dl}$: Entropideki değişim hızını temsil eder.

Yukarıdaki eşitlikteki F kuvveti, birim kesit alanına uygulandığında σ gerilmesi oluşur. Şekil 6.1.'deki gerilme uzama eğrisi, uzayarak kristalleşen bir kauçuğa örnektir. Eğri nonlineerdir, Hooke Kanununa uymaz. Ana bileşen sistemin düzene girmesiyle oluşan entropi değişimidir.



Şekil 6.1. Çekme gerilmesinin iç enerji ve entropi bileşenleri (Bever, 1992)

Metaller için dE/dL terimi baskındır. Bir metali deforme etmek için harcanan iş, kauçukta olduğu gibi moleküler konfigürasyonu değil, atomlar arası mesafeyi değiştirmek için kullanılır. Sonuç olarak metallerin elastik davranış bölgesi kauçukla karşılaştırıldığında çok küçüktür. Kauçuk ve metallerin elastik davranışı arasındaki bu temel fark şöyle özetlenebilir, metallerde sıcaklık artarken toparlayıcı kuvvet azalır, kauçukta ise artar. Bu yukarıda da ifade edilen Gough-Joule etkisidir.

(6.4) eşitliğinin elde edildiği 1930 – 1940'lı yıllardan 1990'lı yıllara kadar, malzemeye uygulanan kuvvetin ne kadarının iç enerjiden ve ne kadarının da entropi teriminden kaynaklandığı üzerine araştırmalar devam etmiştir. Başlangıçta teori, iç enerjiden kaynaklanan kuvvetin olmadığı kabulü üzerine kurulmuştur. Ancak 1940 – 1990'lı yıllar arasında yapılan çalışmalar iç enerjiden kaynaklanan terimin sıfır olmadığını ve yapılan deneyler sonunda malzemeye uygulanan kuvvetin % 10 – 20'lik bir kısmının iç enerjiden kaynaklandığını ortaya koymuştur (Vahapoğlu, 2006).

Kauçuk türü malzemelerin, bir yandan termoelastik özellikleri bir yandan da gerilme şekil değiştirme bağıntıları incelenirken, kauçuk malzemeleri doğru bir şekilde modelleyebilmek için malzemenin özelliklerinin zamanla değişiminin yani vizkoelastik özelliklerinin de incelenmesi gerekmektedir. Kauçuk türü malzemelerin özellikle de karbon siyahı katkılı malzemelerin mekanik ve termal özelliklerinin modellenmesi sırasında elastik olmayan davranış sergiledikleri deneysel olarak da gözlemlenmektedir. Kauçuk türü malzemelerin davranışları ile ilgili bazı tanımlamalar aşağıda açıklanmıştır (Vahapoğlu, 2006):

Gerilme Gevşemesi: Kauçukta sabit deformasyon altında gerilmenin zamanla azaldığı gözlenmiş ve kauçuk türü malzemelerin bu davranışı, literatürde gerilme gevşemesi olarak adlandırılmıştır.

Sürünme: Kauçuğun sabit kuvvet altında, malzeme boyunun zamanla arttığı gözlenmiş ve bu davranış, literatürde sürünme olarak adlandırılmıştır. Esasen hem gerilme gevşemesi hem de sürünme davranışı, metallerde yüksek sıcaklıklarda görülmekle birlikte kauçukta oda sıcaklıkların da görülmektedir.

Mullins Etkileri: Kauçuğun tekrarlı yüklemeye tabi tutulması durumunda yani malzeme belirli bir deformasyona kadar deforme edilip ilk hale geri dönülürse ve aynı yükleme boşaltma çevrimi tekrar edilirse birinci gerilme şekil değiştirme eğrisinin ikincisinden farklı olduğu ve artan yükleme ve boşaltma deformasyonlarında malzemenin elastikiyetinin giderek azaldığı görülmektedir. Molekül zincirlerindeki yeniden düzenlenme ve kırılmalar nedeniyle oluşan bu davranış literatürde *gerilme yumuşaması* veya *Mullins etkileri* olarak adlandırılmıştır.

Histerizis: Kauçuğun deformasyon sırasında gerilme şekil değiştirme diyagramında yükleme eğrisi ile boşaltma eğrisi arasında farklılık ortaya çıkmaktadır. Bu davranış histerizis olarak tanımlanmaktadır.

Kalıcı Deformasyon: Belli bir sıcaklık, basınç ve süre sonunda kauçukta meydana gelen kalıcı şekil bozukluğudur.

Şekil Değiştirme Hızı: Kauçuğun deformasyonu sırasında malzemeye uygulanan şekil değiştirme hızı malzemenin gerilme şekil değiştirme ilişkisini dolayısıyla da malzemenin mekanik özelliklerini değiştirmektedir.

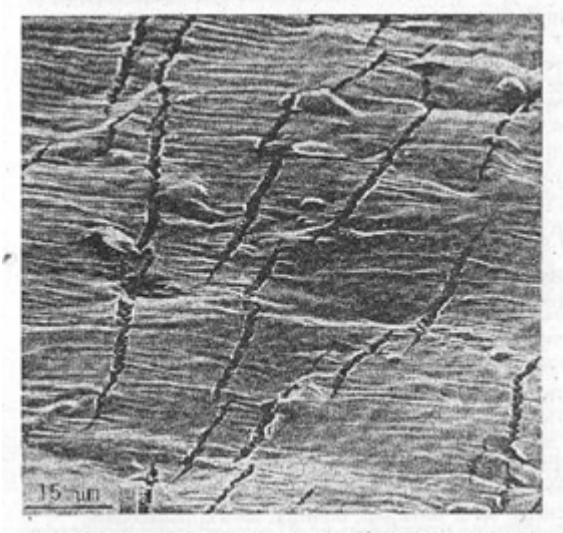
Kristalizasyon: Kauçuğun soğutulması veya deformasyonu (çekme etkisinde) sırasında, içyapısı değişmekte ve malzeme yapısı kristalize olmaktadır. Büyük uzamalar için bazı kauçuk çeşitleri bir miktar kristalleşirler. Literatürde bu davranış kristalizasyon olarak tanımlanmaktadır. Bunun da kauçuk davranışında çeşitli etkileri ortaya çıkar. Örneğin, doğal kauçukta çatlak yayılması kristalizasyonun etkisiyle engellenir. Ancak SBR ve NBR gibi bazı kauçuk malzemeler deformasyon sırasında kristalize olmamaktadır.

Yukarda tanımlanan tüm özellikler, kauçuğun gerilme şekil değiştirme davranışının modellenmesini zorlaştırmaktadır. Esasen teorik ve deneysel çalışmalarla gelinmek istenen nokta; tüm bu özellikleri kapsayan bünye denklemlerini ifade eden tek bir malzeme modelinin ortaya konulmasıdır.

Kauçuk malzemelerin en önemli mekanik özellikleri % birkaç yüzü bulan son derece yüksek kopma uzamaları ve yüksek rezilyanslarıdır. Bu özellikler, malzemenin hem katı hem de akışkan gibi davranmasına izin veren moleküler etkileşimlerine özgü özelliklerinden ileri gelir. Vulkanize edilmemiş kauçukta, moleküller arası etkileşim zayıf ve malzeme davranışı viskoz şekildedir. Vulkanizasyon prosesinde, moleküller arası güçlü çapraz bağlar oluşur ve malzeme daha katı bir yapıya ulaşır; çapraz bağ yoğunluğu artar, kauçuk daha rijit olur. Molekül zincirleri son derece uzun ve karmaşıktır (Stachowiak ve Batchelor, 2006).

Kauçuğun elastisitesi çekme hızına çok duyarlıdır. Moleküler yapıya uygulanan çekme hızı, doğal yapının toparlanmasından fazla ise, viskoz direnç kauçuğun sertleşmesine neden olacaktır. Deformasyon süresince, yapıdaki iç sürtünme ısı üretecek ve sıcaklık artacaktır. Yük çevrimi her zaman histerizis etki ortaya koyar. Moleküler zincirlerdeki yeniden düzenlenme veya kırılma yüzünden gerilme yumuşaması oluşur. Gerilme çevrimi sayısı artarken etki azalır. Böylece histerizis etkinin ilk gerilme çevrimi süresince ortaya çıktığı, fakat zamanla kaybolduğu söylenebilir. Kauçuğun duyarlılık hızı, akışkan-katı bir yapı çiftine neden olur, bu viskoelastisite terimi ile ifade edilir. Bu durum kauçuğun Hooke Kanununa uymadığını gösterir ve bu yüzden kauçuğun karmaşık bir elastisite modülü vardır. Kristalli polimerlerde, histerizis etki iç vizkozite yüzünden değil, kristallik yüzündendir (Stachowiak ve Batchelor, 2006).

Vulkanize kauçuk gibi viskoelastik malzemelerde, akma sınırı yoktur. Kopma sınırına kadar uzama devam eder. Kauçuğun mekanik kopmasının esası çekme kopmasıdır. Kayma kopması kauçukta meydana gelmez, çünkü moleküler yapılarında doğal kayma düzlemleri yoktur. Şekil 6.2.'de çekerek uzatılan kauçuk yüzeyinin SEM mikrofotografı görülmektedir.



Şekil 6.2. Çekilmiş kauçuk numunenin yüzeyinde çekme doğrultusuna dik yönde oluşan çatlakların görüntüsü (Friedrich, 1986)

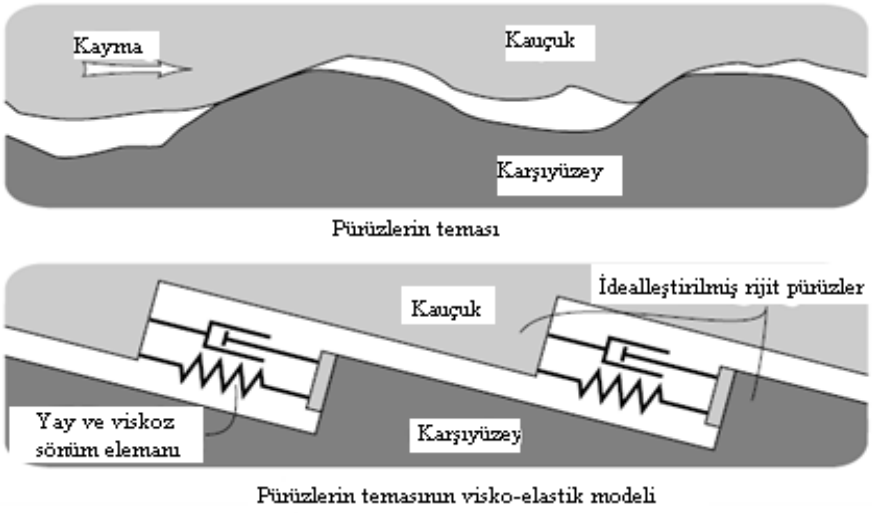
6.3. Kauçuğun Sürtünme ve Aşınma Özellikleri

Kauçuk malzemeler düşük aşınma ve yüksek sürtünme katsayısı kombinasyonu sağlayabilirler ve bu karakteristikleri yüzünden taşıt lastiklerinde çok kullanılırlar. Esnek yapılı kauçuk ve polimerler kopmadan çok büyük uzamalar gösterebilen moleküler bir yapıya sahiptirler. Kauçuklar, içlerindeki karmaşık uzun lineer molekülleriyle amorf bir katı formundadır. Malzeme uzatıldığında moleküller açılır ve çekme yönünde hizalanır. Viskoelastisite, yüksek çekme dayanımı ve çok düşük çekme modülünden kaynaklanan uzama mekanizması ile polimer molekülleri arasındaki rölatif hareketten meydana gelir. Bu mekanik özellikler yüzünden kauçuklar için pürüzlü yüzeylerdeki temas mekaniği diğer malzemelerden oldukça farklıdır (Stachowiak ve Batchelor, 2006).

Polimerlerin hemen hemen hepsi yük ve uzama hızının bazı değerlerinde viskoelastik davranış gösterirler. Polimerlerin önemli bir kısmını oluşturan kauçuklar için viskoelastisite çok önemlidir. Viskoelastisitenin temel yapısı Şekil 6.3.'te

gösterilmiştir, burada kuru temas durumundaki iki yüzeyin pürüz tepeleri yay ve sönümleyici çiftiyle temsil edilir.

Şekil 6.3.'ten kuvvetlerin, özellikle de teğetsel ve sürtünme kuvvetlerinin, pürüzlü yüzeylerde kayma hızının doğrudan bir fonksiyonu olduğu görülebilir. Ayrıca kayma hızı, sürtünmeyle oluşan sıcaklığın etkisiyle sürtünme katsayısını da etkiler.



Şekil 6.3. Viskoelastik temasın mekanik modeli (Stachowiak ve Batchelor, 2006)

Çelik ve kauçuğu karşılaştırdığımızda; çeliğin plastik yapısı enerji dağılımının yüzeyden olmasını sağlarken (*surface effect*), kauçuğun viskoelastik yapısı enerji dağılımını hacmin tamamına dağıtır (*bulk effect*). Kauçuğun bu davranışı sürtünme ve aşınma davranışında aşağıda ifade edilen önemli sonuçlara neden olur (Stachowiak ve Batchelor, 2006):

İlk olarak, sürtünme katsayısı doğrudan kauçuk numunenin hacmine ve şekline bağlı bir parametre olmadığı için karakteristik bir parametre olarak önemini yitirir. İkinci olarak, yüzey serbest enerjisi de bir mekanik parametre olarak önemini büyük oranda kaybedecektir. Bu enerji her zaman yüzeydeki doymamış bağlarla ilgilidir, fakat yüksek modül için çatlak formasyon enerjisine doğrudan bağlı değildir. Bunun yerine yırtılma enerjisi, çatlak büyümesinin birim alanı başına toplam uzama enerjisi dağılımı olarak tanımlanır. Son olarak, kauçuk aşınma ve sürtünmesinin hacme bağlı olması, kort takviyeli lastiklerde olduğu gibi, fiber takviyesiyle hacimsel mekanik özellikleri değiştirilerek kauçuğun aşınma davranışının etkilenmesi mümkündür.

Bu hacme bağlı olma durumu, ince yüzey tabakalarındaki malzemelerin zarar gördüğü bir yüzey yapısının oluşumunu engellemez. Bu zarar görme genellikle

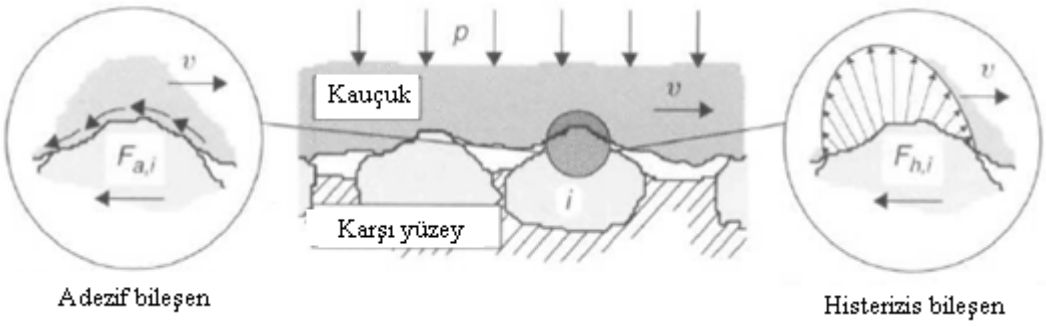
termokimyasal esaslıdır, fakat aynı zamanda yüzey tabakasının aşınma özellikleri gibi mekanik özelliklerin de büyük önemi vardır. Sonuç olarak, kauçuğun aşınma özelliklerinin, temel viskoelastik hacim özellikleriyle yönetildiği, termokimyasal esaslı yüzey etkileriyle de desteklendiği söylenebilir.

6.3.1. Kauçuğun sürtünme özellikleri

Sürtünme katı malzemenin yüzeyinin bir diğer malzeme ile temasındaki etkileşimi karakterize eden kompleks bir prosestir (Khan, 2009). Sürtünme katsayısı μ, F_R sürtünme kuvveti ve F_N normal kuvvet arasındaki oranı ifade eder ve şu şekilde yazılır:

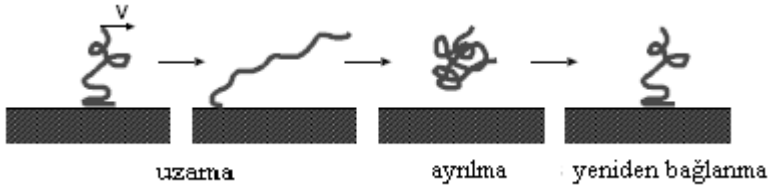
$$\mu = F_R / F_N \tag{6.5}$$

Moore tarafından kauçuğun sürtünmesi iki bileşene ayrılarak tanımlanmış ve önerilmiştir; *histerizis (deformasyon*) ve *adezyon* (Persson ve Tosatti 2000; Bielinski, 2007). Kauçuk sürtünmesinin histerizis ve adezyon bileşenleri Şekil 6.4.'te gösterilmiştir. Sınırlı yük altında düzgün bir yüzey üzerinde düşük bir hızda kayma durumunda, yüksek elastiklik gösteren malzemelerin sürtünmesinde adezyonun temel rolü oynadığı kabul edilir (Persson ve Tosatti 2000; Bielinski, 2007). Bu şartlar altında adezyon *yapışmalı kayma* (stick-slip, tutma-bırakma (Soydan ve Ulukan, 2003)) mekanizmasıyla oluşur.



Şekil 6.4. Kauçuk sürtünmesinin adezyon ve histerizis bileşenlerinin şematik resmi, F kuvvet, i yüzey pürüzlülüğü (Hofstetter ve ark., 2003)

Schallamach tarafından yapışmalı kayma, karşı yüzey üzerinde kauçuk hareket ederken molekül zincirlerinin karşı yüzeye yapışması, uzaması, yüzeyden ayrılması ve tekrar yüzeye yapışması mekanizmasıyla önerilmiş ve şematik olarak da Şekil 6.5.'te verilmiştir (Persson ve Volokitin, 2006). Her çevrimde polimer zincirinde depolanan elastik enerji, yüzeyden ayrılma sırasında ısı olarak yayılır.



Şekil 6.5. Yapışmalı kayma mekanizması (Persson ve Volokitin, 2006)

Adezyon genellikle, moleküler seviyede bağların oluşması ve kopmasına bağlı olarak tanımlanır. Sürtünmenin adezyon bileşenini açıklayan çeşitli teoriler öne sürülmüştür. Bu çalışmalar göstermiştir ki; sert bir yüzey karşısında elastomerin sürtünmesinin adezif bileşeni, elastisite modülünün azalmasıyla azalır ve elastomerin sıcaklık ve kayma hızına bağlı olan viskoelastik özelliklerinin bir fonksiyonudur (Khan ve ark., 2009).

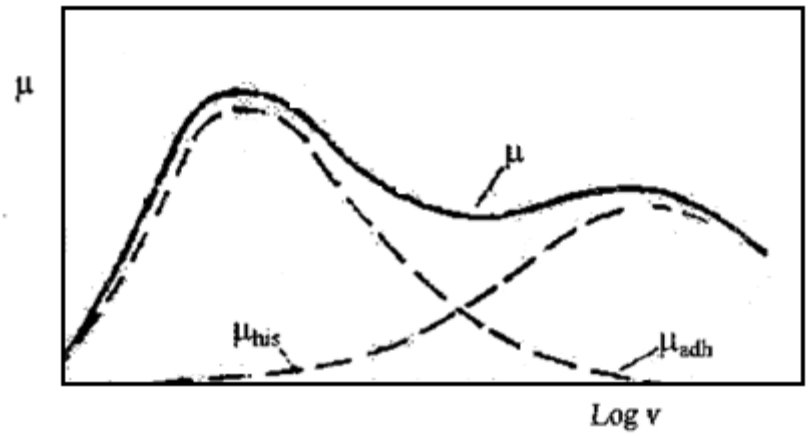
Sürtünmenin deformasyon bileşeni, karşı yüzeyin rijit pürüz tepeleri üzerinde elastomerin hareketiyle olur ve histerizis sürtünme olarak ifade edilir. Viskoelastik hacmin içindeki sönümün sonucu histerizis sürtünme meydana gelir. Sürtünmenin adezyon bileşenine benzer şekilde, sürtünmenin histerizis bileşeni de elastomerin viskoelastik özelliğinin bir sonucudur. Histerizis sürtünme, adezif sürtünmeden farklı olarak elastisite modülünün azalmasıyla artar (Persson ve Tosatti, 2000; Bielinski, 2007). Uygulanan basınç yüksek ise kauçuk alt yüzeyle tamamen temas edecek şekilde sıkıştırılır. Sürtünmenin histerizis bileşeninin büyüklüğü, h/λ'ya (pürüz yüksekliğinin genliğinin pürüzün dalga boyuna oranı) bağlıdır. Böylece genlik ve dalga boyu arasındaki oran sabitse farklı uzunluk ölçülerindeki yüzey pürüzlülükleri sürtünme kuvvetine eşit katkı yapar. Toplam sürtünme kuvveti şu şekilde yazılabilir:

$$F_{toplam} = F_{adezyon} + F_{histerizis} \tag{6.6}$$

Bu eşitliğin her iki tarafı yüzeyler arasındaki normal kuvvete (F_N) bölünürse sürtünme için iki bileşenden oluşan sürtünme katsayısı şöyle elde edilir (Soydan ve Ulukan, 2003):

$$\mu = \mu_{ad} + \mu_{his} \tag{6.7}$$

Sürtünmenin adezyon ve histerizis bileşenleri birbirinden bağımsız düşünülemez (Gabriel, 2010). Farklı koşullarda örneğin, yağlama veya yüzeyin durumu gibi, bileşenlerden birisi daha etkin olabilir. Sürtünmede adezyon ve histerizisin payı, alt yüzeyin temizliğine ve geometrisine bağlıdır. Temiz ve pürüzsüz yüzeylerde ve düşük kayma hızlarında adezif sürtünme daha etkinken, yüksek hızlarda ve pürüzlü yüzeylerde histerizis sürtünme daha etkindir. Ayrıca yağlama varsa histerizis sürtünme daha baskındır (Persson ve Tosatti, 2000; Soydan ve Ulukan, 2003). Sıcaklık da sürtünme davranışını etkileyen bir parametredir. Elastisite modülü artan sıcaklıkla düşer, bu durumda histerizis sürtünmenin payı artacaktır. Bazlamit ve Reza'nın (2005) yaptıkları çalışmada, pürüzlü yüzeylerde yapılan deneylerde histerizis sürtünmenin payı yaklaşık % 65, adezif sürtünmenin payı ise yaklaşık % 35 olarak ifade edilmiştir. Persson (2006) çalışmasında, lastik-yol temasında sürtünmenin adezyon bileşeninin ihmal edilebileceğini, histerizis sürtünmenin daha etkin olduğunu ifade etmiştir. Polimerlerde sabit yük altında ve sabit sıcaklıkta kuru sürtünme halinde sürtünme katsayısının hız ile değişimi Şekil 6.6.'da verilmiştir.



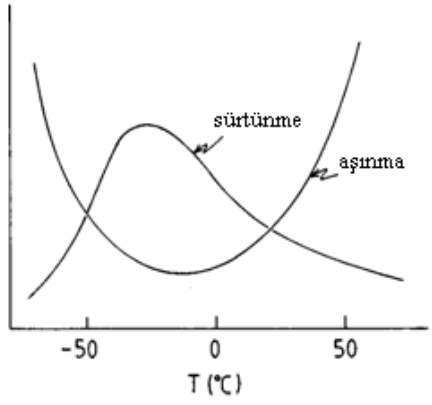
Şekil 6.6. Toplam sürtünme katsayısının hız ile değişimi (Soydan ve Ulukan, 2003)

6.3.2. Kauçuğun aşınma özellikleri

Aşınma, herhangi bir nedenle malzeme kaybını ifade eden çok genel bir terimdir. Aşınmayı pürüzlü bir yüzeydeki rendeleme hareketi olarak düşünebiliriz. Aşınma genel olarak iki yüzeyin birlikte ovalanmasıyla (sürtünmesiyle) meydana gelirken, sürtünme genel olarak aşınmayı anlatmak için bir terim olarak kullanılır. Herhangi bir malzemeyle temas etmesi durumunda kauçuğun hareketiyle meydana gelen bu mekanizma biraz karmaşıktır, özellikle kauçuğun kesilmesi ve kauçuğun yorulmasını içeren kompleks bir mekanizmadır (Persson ve Tosatti, 2000).

Kauçuğun aşınması, iki prosesin sonucu olarak meydana gelir; bölgesel mekanik kırılma ve moleküler ağ yapısındaki ayrışmalar. Düzgün sert alt tabaka karşısında kauçuğun mekanik kırılması yorulma veya sürtünme aşınması yüzünden olabilir. Kauçuğun mukavemetinin aşınma direnci üzerinde önemli bir etkisi vardır. Her bir kauçuk için tanımlanabilen kayma gerilmesinin kritik değeri, yuvarlanmayla artar, yorulma yüzünden oluşan aşınmayla azalır. Yorulma aşınması tekrarlanan deformasyon çevrimi sonucu oluşur.

Sıcaklık, kauçuğun sürtünme ve aşınma özelliklerini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Kauçuk, cam gibi gevrek bir davranış gösterdiği düşük sıcaklıklarda hızlı bir şekilde aşınır. Kauçuğun sabit hızda pürüzlü bir yüzeyde kayması durumunda sürtünme ve aşınma özelliklerinin sıcaklıkla değişiminin şematik resmi Şekil 6.7.'de verilmiştir. Düşük sıcaklıklarda aşınmanın yüksek, sürtünmenin düşük olduğu, yüksek sıcaklıklarda ise tersi bir durumun geliştiği görülmektedir (Persson ve Tosatti, 2000).



Şekil 6.7. Sabit hızda pürüzlü bir yüzeyde kauçuğun kayması durumunda sürtünme ve aşınma özelliklerinin sıcaklıkla değişimi (A. Schallamach'ın deneysel sonuçlarından şematik olarak çizilmiştir) (Persson ve Tosatti, 2000)

6.3.3. Aşınma mekanizmaları

Abrazif aşınma

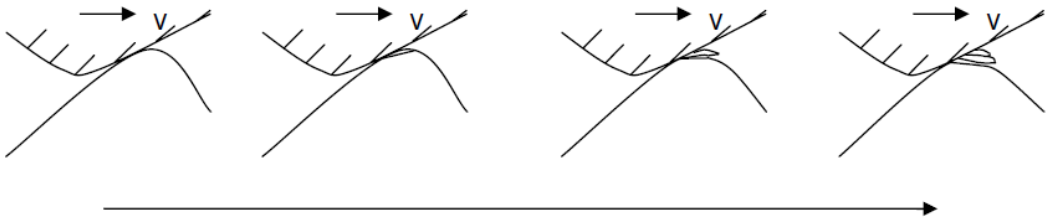
Sert ve pürüzlü bir karşı yüzeyin neden olduğu abrazif aşınma basit bir kesilme değildir, kauçuğun elastik ve plastik deformasyonunu da kapsar (Xu, 2009). Abrazif aşınma, yüksek sürtünme ve sert, keskin kesici uçlara sahip aşındırıcı gerektirir. Şekil 6.8.'de NR'deki abrazif aşınma izleri görülmektedir.



Şekil 6.8. Karbon siyahı dolgulu doğal kauçuğun abrazif aşınma izleri (Xu, 2009)

Adezif aşınma

İki yüzey arasındaki adezif kuvvetlerin sonucu olarak bir başka yüzeye kauçuğun transferiyle oluşur (Xu, 2009). Şekil 6.9.'da adezif aşınma şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 6.9. Adezif aşınma (Xu, 2009)

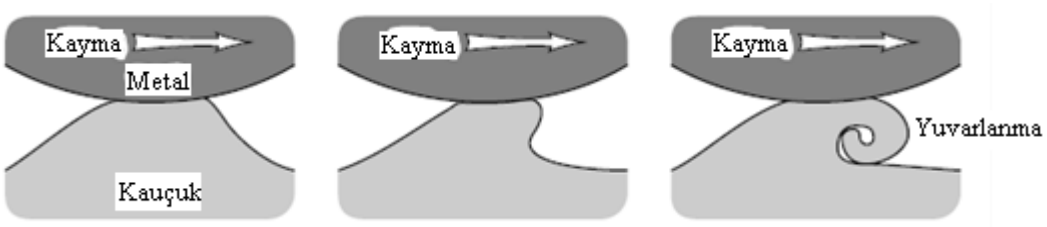
Yorulma aşınması

Lokal ölçekte dinamik gerilmelerin bir sonucu olarak kauçuk partiküllerinde ayrışma oluşmasıyla oluşur. Yorulma aşınması düzgün veya pürüzlü yüzeylerde yüksek

sürtünme olması durumunda meydana gelir ve kesme proseslerine göre daha düşük hızda aşınma üretir (Xu, 2009).

Yuvarlanma oluşumuyla aşınma

Esnek malzemelerin karakteristik bir aşınma formu da *yuvarlanma oluşumu'*dur (*roll formation*) (Stachowiak ve Batchelor, 2006). Yuvarlanma oluşumu, kauçuğun büyük kopma uzaması özelliğinin bir sonucudur ve mekanizması Şekil 6.10.'da verilmiştir.



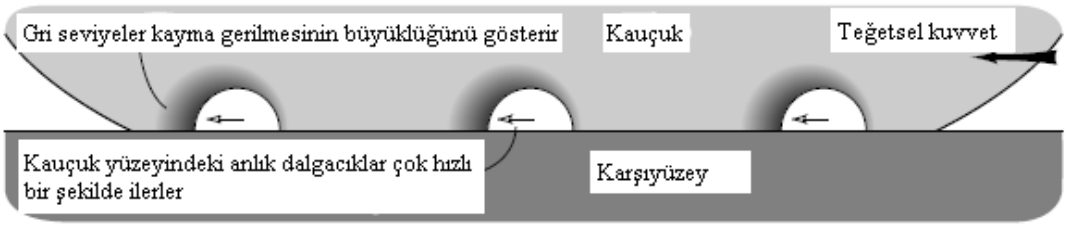
Şekil 6.10. Kauçuk yüzeylerde yuvarlanma oluşumu mekanizması (Stachowiak ve Batchelor, 2006)

Kauçukta aşınma ürününün oluşması yerine, kauçuğun karşı yüzeyle teğetsel hareketinde, adezif pürüzlerin temasıyla kırılma olmaksızın yüksek uzamalara neden olan kauçuk özelliği kullanılır. Kauçuk ve karşı yüzey arasındaki kauçuk parçası dil şeklinde adezyonla ileri çekilir ve kendi üzerinde kıvrılır. Yuvarlanma pürüzlü karşı yüzeyler tarafından abrazif aşınmada oluşturulur. Bu mekanizmanın temel özelliği aşınma artığı meydana getirmek için ihtiyaç duyulandan çok daha fazla sürtünme enerjisi gerektirmesidir (Stachowiak ve Batchelor, 2006).

Schallamach Dalgası

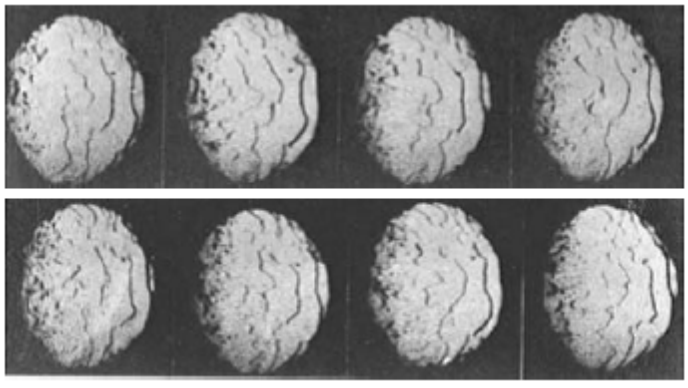
Kauçuk özellikle sert bir yüzeyle temas halindeyken iki etki gösterir. Birinci etki gerçek temas alanının diğer mühendislik malzemelerine göre oldukça büyük olmasıdır. İkinci etki kayma yönüne paralel kauçuğun teğetsel hareketinin, aşınma artığı bırakmadan ve kırılmaya neden olmadan mümkün olmasıdır. Metaller gibi çoğu rijit malzemede çok kısa sürtünme mesafesinde bile aşınma artığı oluşur veya temas kesilir. Tüm bu faktörler, bulan kişinin adıyla anılan *Schallamach Dalgası* olarak bilinen olağanüstü bir kayma yapısının oluşmasına izin verir (Stachowiak ve Batchelor, 2006).

Kauçuk ve karşı yüzey arasındaki kayma mekanizmasının, Schallamach dalgasının, şematik resmi Şekil 6.11.'de verilmiştir.



Şekil 6.11. Kauçuk ve sert karşı yüzey arasındaki kaymanın Schallamach dalga mekanizması (Stachowiak ve Batchelor, 2006)

Schallamach dalgası kayma mekanizması şu prensibe göre çalışır; kauçuk temas alanının büyük bir bölümü karşı yüzeye güçlü bir şekilde bağlanır ve çok büyük bir teğetsel kuvvet olmadan kayma olmaz. Buna rağmen daha düşük seviyedeki teğetsel kuvvetlerde karşı yüzeyden ayrılan küçük kauçuk alanının bir *dalgacık* formunda olması mümkündür. Dalgacık veya Schallamach Dalgası uygulanan teğetsel kuvvet doğrultusunda yüzey boyunca ilerler ve bütün kauçuk yüzeyinde dalga tarafından daha küçük makroskobik teğetsel hareketler oluşturulur. Bu proses metallerdeki dislokasyon hareketine benzetilebilir (Stachowiak ve Batchelor, 2006). Kayma süresince bir kauçuk küre ve bir akrilik zemin arasında üretilen Schallamach dalgaları Şekil 6.12.'de gösterilmiştir.



Şekil 6.12. 0.43 mm/s kayma hızında bir kauçuk küre ve bir akrilik zemin arasında üretilen Schallamach dalgaları (Stachowiak ve Batchelor, 2006)

Schallamach dalgaları kayan iki yüzeyden daha hızlı taşınır. Dalga hızı, 0.2 mm/s olarak gözlenen kayma hızından 35 kez, 0.9 mm/s kayma hızından da

yaklaşık 15 kez daha hızlıdır. Dalga ve kayma hızlarının eşit olduğu yerde muhtemelen bir sınırlandırılmış hız vardır ve mekanizma işlemez. Bu noktada sürtünmeden dolayı ısı oluşabilir ve diğer polimerlerdeki erime benzeri bir durum kauçukta da meydana gelir. Shallamach Dalgaları'nın oluşumunda etkili olan faktörlerden bazıları; sürtünen çiftlerin temas geometrisi, kauçuğun elastisitesi, kayma hızı, normal yük ve sıcaklıktır (Stachowiak ve Batchelor, 2006).

Genellikle herhangi bir aşınma prosesinde, bir mekanizma daha baskın olmasına karşın birden çok mekanizma bir arada etkili olabilir. Mekanizma ve daha sonra aşınma hızı; temas basıncı, hız ve sıcaklık gibi koşulların değişimi ile değişebilir. Uygulamada göz önünde bulundurulması gereken en önemli durum, aşınma prosesinin, çalışma şartlarına bağlı ve karmaşık olduğudur. Bu yüzden laboratuar testleri servis şartlarını verecek şekilde olursa iyi sonuçlar verir.

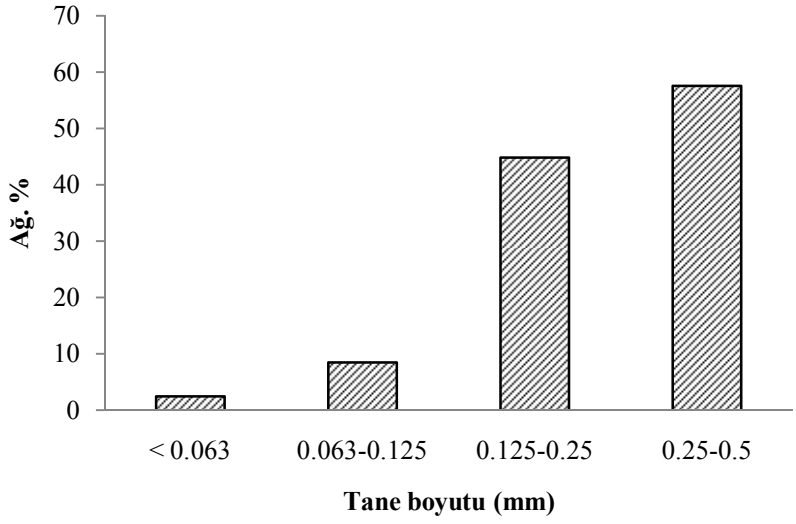
7. DENEYSEL ÇALIŞMA

7.1. Atık Taşıt Lastiği Tozunun ve Devulkanizasyon Ajanının Temini ve Hazırlanması

Deneylerde kullanılan kauçuk malzeme, Adana'da faaliyet gösteren Ün-sal Kauçuk Firması'ndan temin edilmiştir. Firmada ömrünü tamamlamış otomobil, kamyon, otobüs ve tır lastikleri oda sıcaklığında mekanik olarak parçalanarak, kort ve çelik telden arındırılmış, 0.01 mm'den 4 mm'ye kadar kauçuk toz ve granül imalatı yapılmaktadır. Bu çalışmada kullanılan kauçuk tozu, firmadan 0.01 – 0.5 mm tane boyutu aralığında kalibrelenmiş olarak alınmıştır. Kauçuk tozunun elek analizi ayrıca yapılmıştır.

Elek analizi için Aksaray Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölümü Laboratuarı'nda bulunan titreşimli elek cihazı kullanılmıştır. Ölçümler ASTM D 5644-01'e göre yapılmıştır. 100 gr numune 10 dk mekanik elekten geçirilmiştir.

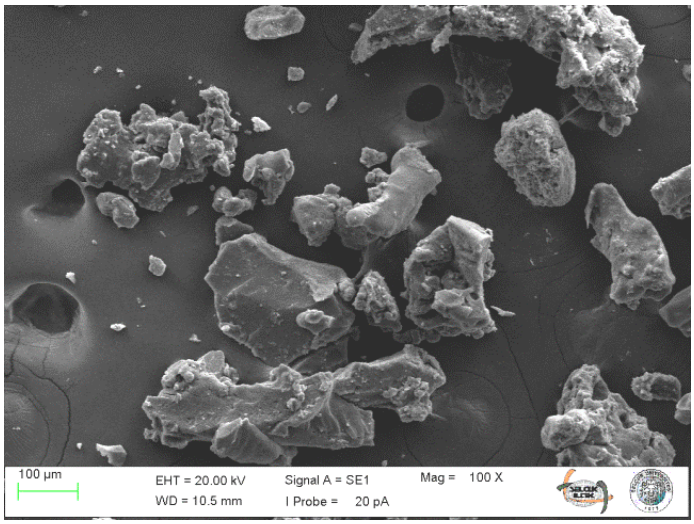
Elde edilen sonuçlar, Şekil 7.1.'de grafik olarak verilmiştir. Sonuçlar incelendiği zaman kauçuk tozunun büyük bir kısmının tane boyutunun 0.125 – 0.5 mm (40 – 80 mesh) aralığında yer aldığı görülmektedir. Tane boyutu küçük atık kauçukların devulkanizasyon prosesine daha uygun olduğu ve daha iyi mekanik özellik gösterdikleri çeşitli çalışmalarda ifade edilmiştir (Lee ve ark., 2009). Literatürde (Bilgili ve ark., 2001; Naskar ve ark., 2000; Yehia, 2004; Weber ve ark., 2008) devulkanize edilecek



Şekil 7.1. Atık taşıt lastiği tozunun elek analizi ile elde edilen tane boyutu dağılımı

kauçuk tozunun yeterli yüzey alanına sahip olması için 0.6 mm'den küçük olması gerektiği ifade edilmektedir, sonuç olarak deneylerde kullanılacak olan kauçuk tozunun uygun tane boyutuna sahip olduğu görülmüştür.

Kullanılan atık taşıt lastiği tozunun SEM görüntüleri de elde edilmiş ve Şekil 7.2.'de verilmiştir. Bu görüntüde tozun farklı boyutlarda tanelerden oluştuğu ve atık lastiklerin oda sıcaklığında parçalanmasıyla elde edildiği için pürüzlü bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

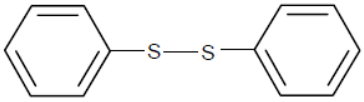


Şekil 7.2. Deneylerde kullanılan atık taşıt lastiği tozunun SEM görüntüsü

Tane boyutu belirlenen ve kimyasal analizi yapılan atık taşıt lastiği tozu iki farklı bileşimde devulkanize edilmiştir. İlk devulkanizasyon bileşiminde sadece kauçuk tozu kullanılmış ve devulkanizasyon ajanı katılmadan hazırlanan numuneler mikrodalga devulkanizasyonuna maruz bırakılmıştır. Hazırlanan ikinci bileşimde ise kauçuk tozu devulkanize edilmeden önce devulkanizasyon ajanı ile karıştırılmıştır.

Bu çalışmada, devulkanizasyon ajanı olarak literatürde de mikrodalga devulkanizasyonunda en çok kullanılan ve en etkin ajan olduğu ifade edilen DPDS kullanılmıştır. Devulkanizasyon ajanı olarak kullanılan DPDS, özellikleri Çizelge 7.1.'de verilen toz formunda bir kimyasal malzemedir.

Çizelge 7.1. Kullanılan DPDS'nin özellikleri

Kimyasal Yapısı	
Molekül Ağırlığı (g/mol)	218.34
Yoğunluğu (g/cm^3)	1.22
Erime Sıcaklığı (^{o}C)	59 – 62
Kaynama Sıcaklığı (^{o}C)	31
Ticari Markası	Merck

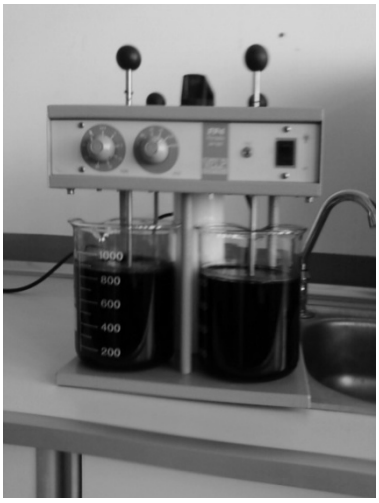
Kauçuk malzeme ve devulkanizasyon ajanı her ikisi de toz olduğu için, üniform bir karışımın sağlanması ve ajanın kauçuğa yeterince nüfuz edebilmesi için bazı çalışmalar yapılmıştır. DPDS; aseton, toluen ve benzen gibi çeşitli çözücülerde çözünebilmektedir. Dolayısıyla DPDS'yi çözündürerek kauçuk tozuna karıştırmak devulkanizasyon ajanının kauçuk tozu içinde üniform bir şekilde yayılmasını sağlar. Çözücü olarak aseton (Merck, % 99 saflıkta) ve toluen (Merck, % 99 saflıkta) kullanılarak çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Çözücünün buradaki fonksiyonu, hem DPDS'yi çözündürmek ve taşımak, hem de kauçuğu şişirerek ajanı tanelerin içine mümkün olduğunca iletmektir. Toz kauçukta şişme oranının tespitindeki zorluklar nedeniyle şişme deneyleri parça kauçukla yapılmıştır. Yapılan çalışmada, yaklaşık 0.5 g atık lastik parçası asetonla ve toluenle oda sıcaklığında 10'ar saat süreyle şişirildiğinde; toluenin, kauçuğu asetona oranla daha fazla şişirdiği eşitlik (7.1) kullanılarak bulunmuştur. Çizelge 7.2.'den de görüldüğü gibi toluende, kauçuğun henüz 60. dk'da iken % 106.57 oranında şiştiği, aynı süre sonunda asetonda ise % 7.79 oranında şiştiği görülmüştür.

$$\%\ Şişme\ oranı\ (Q) = \left(\frac{(Şişen\ kauçuk\ numunenin\ hacmi - Kauçuk\ numunenin\ başlangıçtaki\ hacmi)}{Kauçuk\ numunenin\ başlangıçtaki\ hacmi} \right) x100 \qquad (7.1)$$

Çizelge 7.2. Atık kauçuğun toluende ve asetonda hacimsel şişme oranı

Zaman (dk)	Toluende şişme oranı, Q_T (%)	Asetonda şişme oranı, Q_A (%)
60	106.57	7.79
120	145.66	10.45
180	166.60	11.68
240	176.84	13.11
300	183.36	14.55
360	186.15	15.16
420	188.01	15.98
480	189.41	15.98
540	189.41	16.19
600	189.41	16.19

Sonuç olarak, devulkanizasyon ajanının toluende çözündürülerek atık kauçuk tozuna katılmasına karar verildikten sonra bu uygulama için öncelikle atık kauçuk tozu 100 $^{\circ}$C sıcaklıkta 24 saat süreyle kurutularak (Colom ve ark., 2006) nemi giderilmiştir. Daha sonra, belirlenen miktardaki DPDS 750 ml toluende çözündürülerek 100 g kauçuk tozuna katılmıştır. Ardından, homojen bir karışımın ve yeterli nüfuziyetin sağlanması için oda sıcaklığında, Şekil 7.3.'te görülen mekanik karıştırıcıda 50 devir/dk hızda 5 saat süreyle karıştırma devam etmiştir. Gerekli toluen miktarı, kauçuğun şişerken hacmine aldığı toluen miktarı ve karıştırıcının homojen bir karıştırma yapabilmesi için gereken miktardır ve yapılan denemelerle tespit edilmiştir.



Şekil 7.3. Kauçuk tozu toluen karışımının mekanik karıştırıcıda karıştırılması

Çözücünün belirlenmesi için yapılan deneylerde yaklaşık 0.5 g parça kauçuk kullanılmasına rağmen, şişmenin ilk bir saatte çok hızlı arttığı ve beşinci saatten sonra şişme oranında çok büyük değişimlerin olmadığı görülmüştür. Maksimum 0.5 mm boyutundaki toz numunede şişme çok daha hızlı gerçekleşmektedir, burada verilen 5 saatlik karıştırma süresi şişmenin yanında, devulkanizasyon ajanının kauçuk tozuna yeterince nüfuz etmesinin sağlanması içindir. Karıştırma sonrasında numune, kurutma fırınında 80 $^{\circ}$C sıcaklıkta 72 saat süreyle, toluenin buharlaşması ve numunenin sabit ağırlığa ulaşması için kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonunda numune tartıldığı zaman yaklaşık 102 g (2 g DPDS katılan numune için) ağırlığında olduğu görülmüştür. Buradan toluenin buharlaşması sırasında devulkanizasyon ajanının toluenle uzaklaşmadığı, numune bünyesinde kaldığı anlaşılmaktadır. Bu sonuç ajanın tamamının devulkanizasyon reaksiyonuna katıldığını göstermektedir.

7.2. Atık Taşıt Lastiği Tozunun Termogravimetrik Analizi

Termogravimetrik analiz (TGA/DTG), polimerlerin ve çeşitli organik/inorganik esaslı maddelerin nem, uçucu madde, kül analizinde ve maddenin erime, termal dekompozisyon, oksidasyon gibi her türlü termal davranışı incelenerek malzeme cinsi tayininde kullanılmaktadır.

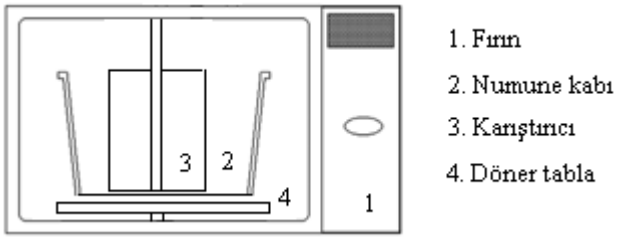
Termogravimetrik analizde, kontrollü bir hızla, uygun bir atmosferde ısıtılan maddenin kütlesindeki değişimler çok hassas elektronik bir terazi ile ölçülür. Numuneler özelliklerine göre uygun gaz (inert veya reaktif gaz) seçilerek, uygun bir sıcaklık programında ısıtılır. Numune kütlesindeki değişim miktarı, zaman ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Çizilen termogramlarda istenen sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybı % olarak hesaplanır. Alternatif olarak, TGA eğrilerinin birinci türevi zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilir. Bu değerler de kütle değişimini gösterir. Bu eğrilere DTG (Diferansiyel Termogravimetrik Analiz) eğrileri adı verilir. TGA ölçümünün sonunda kütlenin ya da % kütlenin zamana ya da sıcaklığa karşı değişim grafiği TGA eğrileri olarak görüntülenebilir. Dekompozisyon kinetiği polimerden polimere değiştiği için, polimerin pirolize olduğu sıcaklık aralığı, polimer ya da polimer karışımı hakkında teşhis olanağı sağlamaktadır.

Bu çalışmada, atık kauçuk tozunun termogravimetrik analizi, ASTM E 1131 standardına uygun olarak, Erciyes Üniversitesi Teknolojik Araştırma ve Uygulama

Merkezi'nde (ERÜ TAUM) Perkin Elmer marka analiz cihazında, 800 °C'ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızında yapılmıştır.

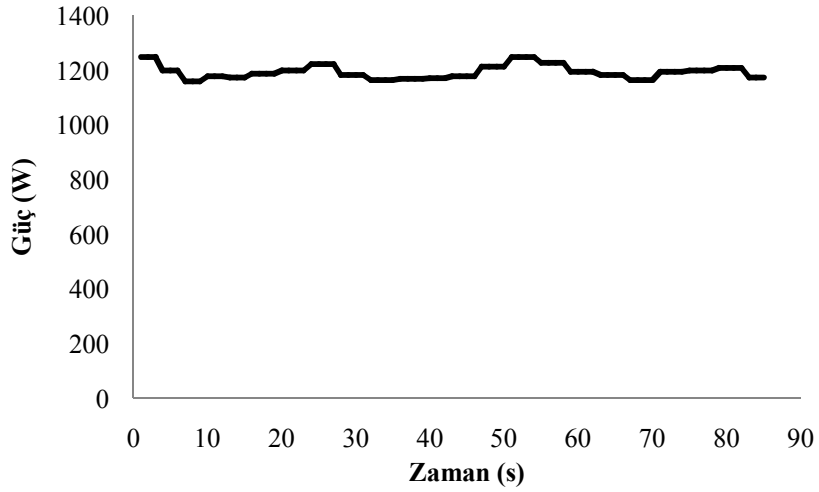
7.3. Mikrodalga Devulkanizasyonu

Devulkanizasyon için ev tipi Samsung Marka 300 – 800 W güç aralığında çalışan bir mikrodalga fırın kullanılmıştır (Şekil 7.4). Numunenin homojen olarak ısınması için fırın içinde numunenin karıştırılması sağlanmıştır. Bu sebeple ısınan kauçuk numuneden etkilenmemesi amacıyla camdan hazırlanan bir malzeme fırın tavanına yerleştirilmiş ve fırın tepsisi üzerindeki numune kabının dönmesiyle numunenin 6 d/dk hızla karıştırılması sağlanmıştır. Numune kabı olarak, ısıya dayanıklı 1000 ml'lik cam kap kullanılmıştır.



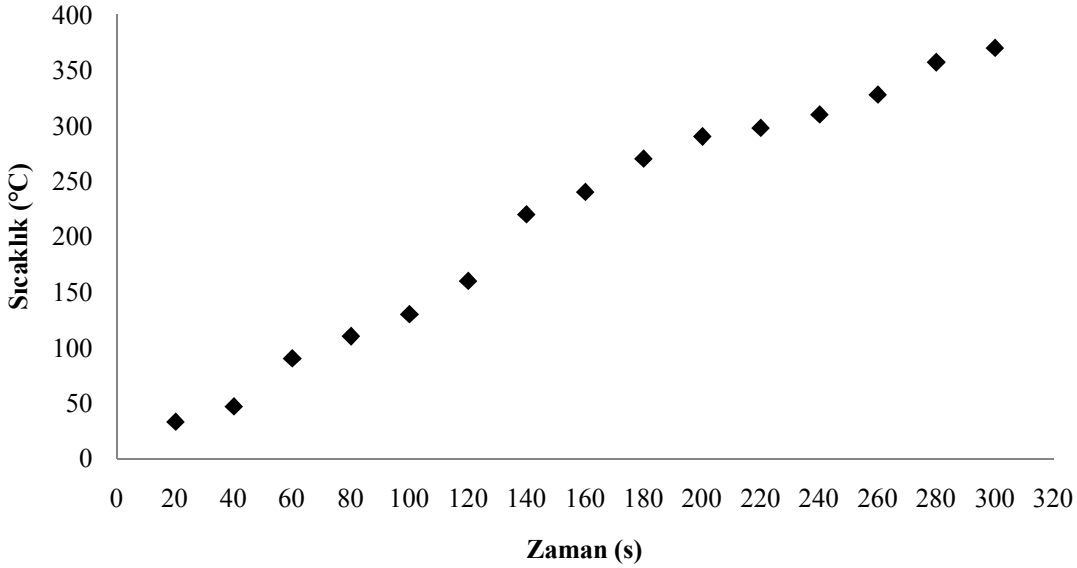
Şekil 7.4. Bu çalışmada kullanılan mikrodalga fırını

Kullanılan fırında numuneye güç transferinin belirlenmesi için çeşitli çalışmalar yapılmış ve farklı güç ayarlarında fırının davranışı araştırılmıştır. Güç ölçüm priziyle yapılan ölçümlerde 300, 600 ve 800 W mikrodalga gücünde (magnetron gücü) mikrodalga fırının elektrik sisteminden çektiği güç belirlenmiştir. Yapılan ölçümlerde fırının; 300 W mikrodalga gücünde 12 s süreyle elektrik sisteminden maksimum gücü çektiği (1200 W), sonra 10 s süreyle minimum güce (50 W) indiği, 600 W mikrodalga gücünde 24 s süreyle sistemden maksimum gücü çektiği sonra 6 s süreyle minimum güce indiği görülmüştür. 800 W mikrodalga gücünde ise Şekil 7.5.'te görüldüğü gibi sistemden sürekli olarak maksimum seviyeye yakın değerlerde güç çektiği tespit edilmiştir. Deneyler 800 W mikrodalga gücünde yapıldığı için numunelerin ısınması esnasında bir kesintinin oluşmadığı ve numunelere sürekli aynı seviyede güç transferinin gerçekleştiği görülmüştür.



Şekil 7.5. 800 W mikrodalga gücündeki fırının sistemden çektiği gücün zamanla değişimi

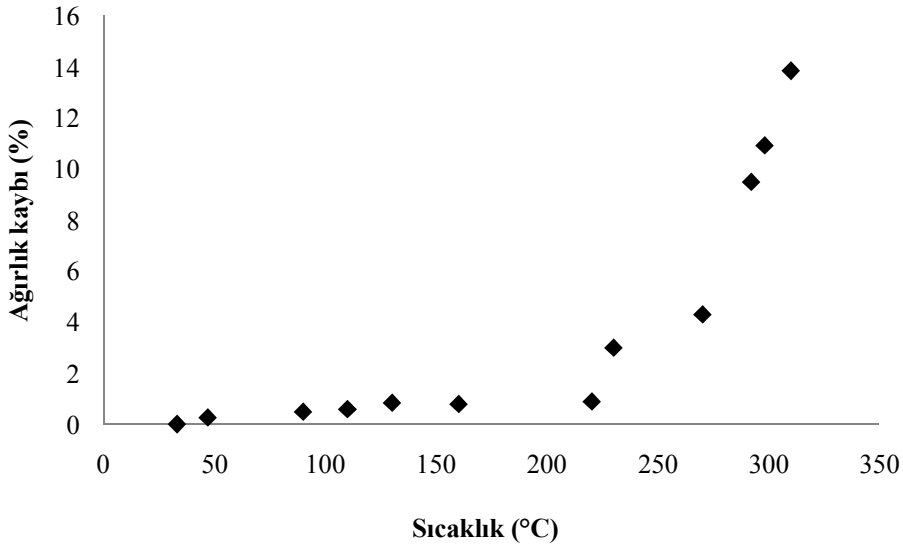
Kullanılan fırında, zamanla sıcaklıktaki değişimi belirlemek için hazırlanan 100'er gramlık numuneler 800 W mikrodalga gücünde 20 s'den 320 s'ye kadar değişen sürelerde ısıtılmıştır. Numunelerin sıcaklıkları fırından çıkarılmadan Alla France marka problu bir yüzey termometresi ile ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 7.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 7.6. Mikrodalga fırında ısıtma süresiyle sıcaklığın değişimi

Sıcaklıkla numunelerde meydana gelen ağırlık kaybı değişimi Şekil 7.7.'de verilmiştir. Numuneler mikrodalga fırına konulmadan ve çıkartıldıktan sonra tartılarak aradaki fark bulunmuş bu değişim hesaplanmıştır. Numunelerde ağırlık kaybının

100 °C'nin üzerinde başladığı ancak özellikle hidrokarbon yağlarının uzaklaşması nedeniyle 300 °C civarında arttığı görülmektedir.



Şekil 7.7. 100 g numunenin 800 W mikrodalga gücünde ısıtılması durumunda sıcaklıkla ağırlık kaybı değişimi

Mikrodalga gücünün ve mikrodalgada ısıtma süresinin belirlenmesi aşamasında, çeşitli faktörler göz önünde bulundurulmuştur. Bunlardan biri, DPDS'nin devulkanizasyon ajanı olarak etkili olduğu sıcaklığın sağlanmasıdır. Daha önce de ifade edildiği gibi DPDS 200 °C'de devulkanizasyon ajanı olarak etkili olmaya başlamaktadır. Bunun için yapılan çalışmalarda, 100 g numune 800 W gücünde 1 ve 2 dk sürelerle ısıtıldığında maksimum 150 °C'ye kadar ısındığı görülmüştür. 3 ve 4 dk sürelerle ısıtıldığı zaman ise istenilen sıcaklıklara ulaşılmıştır. Bulunan sıcaklık değerleri bir sonraki bölümde verilmiştir. Verilen güçte daha uzun süre ısıtılması durumunda piroliz sıcaklığına yaklaşılmakta ve kauçukta ayrışmalar başlamaktadır. Devulkanizasyonun daha düşük güçte daha uzun sürede yapılması durumunda ise kopan çapraz bağların yeniden bağlanması söz konusu olmaktadır (Sanchez, 2008). Sonuçlar ve tartışma bölümünde de ifade edildiği gibi farklı değişkenlerle yeni çalışmaların yapılması konuya katkı sağlayacaktır.

Kullanılacak olan devulkanizasyon ajanının miktarının belirlenmesi aşamasında çeşitli denemeler yapılmıştır. Numunelere, DPDS katılmadan ve 0.5 g, 1 g, 2 g DPDS katılarak Çizelge 7.3.'te verilen reçeteye göre devulkanizasyon yapılmış ancak uygun

ajan miktarı ekstraksiyon sonrası numunedeki çözünme oranlarına bakılarak belirlenmiştir.

Çizelge 7.3. Devulkanizasyon Reçetesi

Bileşen	Miktar
Atık taşıt lastiği tozu (g)	100
Difenildisülfür (g)	0/0.5/1/2
Toluen (ml)	750

Deneyler Çizelge 7.4.'te verilen sürelerde ve DPDS miktarlarıyla yapılmıştır. Numuneler adlandırılırken devulkanize numuneyi simgeleyen D harfinden sonraki ilk sayı devulkanizasyon süresini, ikinci sayı ise devulkanizasyon ajanı miktarını ifade etmektedir.

Çizelge 7.4. Devulkanizasyon için hazırlanan numunelerde DPDS içeriği

Numune	Süre (dk)	DPDS (g)
D1	1	–
D2	2	–
D3	3	–
D4	4	–
D5	5	–
D3/0.5	3	0.5
D3/1	3	1
D3/2	3	2
D4/0.5	4	0.5
D4/1	4	1
D4/2	4	2

7.4. Devulkanize Numunelerin Çözünme Oranlarının Belirlenmesi

Vulkanize kauçuklar büyük miktarda herhangi bir solventte çözünmeyen kısım ve az miktarda da ağ yapısından çıkarılabilen ve çözünen kısım içerirler. Kauçuk numunelerin çözünen kısmı çözücü olarak toluen kullanılarak, soxhlet ekstraksiyon aparatı ile ölçülür. Şekil 7.8.'de gösterilen soxhlet ekstraksiyon aparatı ekstraktör, kartuş, yoğunlaştırıcı, cam şişe ve ısıtıcıdan oluşur. Az miktardaki numune kartuşa yerleştirilir. Çözücü (toluen) şişede kaynatılır ve buhar yan borudan geçerek soğutucuda yoğunlaştırılır ve katı numunenin üzerine damlar. Üst tarafta biriken çözücü yandaki

kılcal borunun seviyesine gelince ekstrakte ettiği madde ile beraber tekrar balona akar (sifon yapar). Bu olay defalarca gerçekleştirilir ve ekstrakte olayı olur. Toplam ekstraksiyon süresi 24 saattir. Sonra numune 24 saat fırında ve ardından da oda sıcaklığında kurutulur ve tekrar tartılır. Numunenin çözünen kısmı şu eşitlikle hesaplanır:

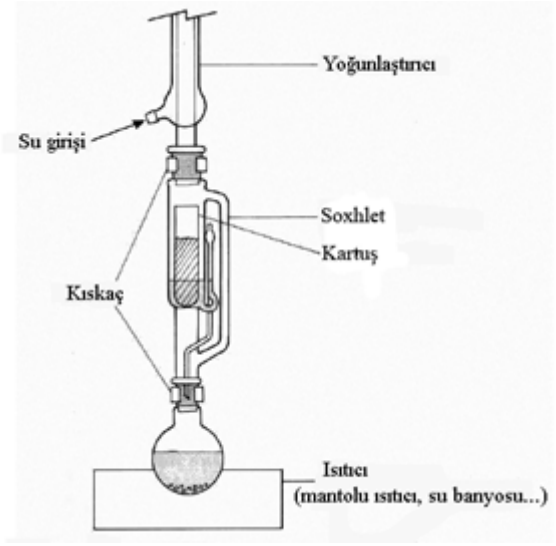
$$\%\ \text{çözü}nen\ kısım = \frac{(M_i - M)}{M_i} x100 \qquad (7.2)$$

Burada;

M: ekstraksiyondan sonra kurutulan numunenin ağırlığı (g)

M_i: numunenin başlangıçtaki ağırlığı (g)

Soxhlet eksraksiyonu sadece numune içindeki çözülebilen kısmın varlığını göstermesine rağmen, devulkanizasyon prosesinin etkinliğini ortaya koyması bakımından iyi bir parametredir. Genellikle çözünme miktarının fazla olması devulkanizasyon prosesinin daha etkin olduğunu gösterir. Sutanto (2006) yaptığı çalışmada devulkanize kauçukta çözünme miktarının (% ağırlıkça) vulkanize olmamış bileşiğe göre üçte bir oranında azaldığını ifade etmiştir. Çözünmeyen kısımdaki geri kalan makromoleküller hala çapraz bağlıdır.



Şekil 7.8. Soxhlet ekstraksiyon aparatı

Bu çalışmada, çözünen ve çözünmeyen madde miktarının belirlenmesi için extraksiyon, hem işlem görmemiş atık kauçuk tozu hem de devulkanize numuneler için

yapılmıştır. Başlangıç ağırlığı kaydedilen (2 g) numune kartuşa yerleştirilerek 24 saat süreyle ekstrakte edilmiştir. Ardından 24 saat boyunca 70 °C fırında kurutularak tekrar tartılmış ve yukarıdaki eşitlikle çözünen kısım hesaplanmıştır. Deneyler ASTM D 297 standardına uygun olarak yapılmıştır.

Çizelge 7.5.'te verilen çözünme oranlarına göre işlem görmemiş atık kauçuk tozunun (N0) ekstraksiyonunda çözünme oranının % 2.3 oranında olduğu görülmektedir. Bu numune ÖTL'lerden elde edilen ve hiçbir işleme maruz bırakılmamış vulkanize atık kauçuk tozudur. Aynı numunenin 1 dk'dan 5 dk'ya kadar mikrodalgada devulkanize edilmesi durumunda çözünme oranlarının süreyle birlikte arttığı görülmektedir. Bu sonuç çapraz bağların kırılması sayesindedir ve devulkanizasyon işleminin etkinliğini ortaya koymaktadır.

Devulkanizasyon prosesinde fırından çıkan her numunenin sıcaklığı ölçülmüştür. Sıcaklıkların, 1, 2 ve 3 dk süreyle ısıtılan ve devulkanizasyon ajanı kullanılmayan numunelerde devulkanizasyonu sağlayacak yeterli değerlere ulaşmadığı görülmüştür. Ajan kullanılmayan numunelerde termal devulkanizasyon için gerekli sıcaklığın 260 – 350 °C aralığında olduğu daha önceki bölümlerde ifade edilmiştir (Dijkhuis, 2008). Yine Çizelge 7.5.'te verilen ekstraksiyon sonrası çözünme oranlarına bakıldığı zaman 4 ve 5 dk devulkanize edilen numunelerde çözünme oranlarının oldukça iyi seviyelerde olduğu tespit edilmiştir. Benzer bir reçeteyle hazırlanan kontrol numunesinin pişirilmeden önce ekstrakte edilmesi durumunda % 49.1 oranında çözündüğü tespit edilmiştir. Bu durumda 4 ve 5 dk devulkanize edilen numunelerde devulkanizasyon prosesinin diğer numunelere göre daha etkin olduğu söylenebilir.

Çizelge 7.5. Orijinal atık kauçuk tozunun ve devulkanize atık kauçuğun çözünme oranları

Numune	**Mikrodalgada ısıtma süresi (dk)**	**Maks. Sıcaklık (°C)**	**Çözünme oranı (%)**
N0	0	–	2.30
D1	1	90±10	10.72
D2	2	160±10	13.10
D3	3	220±10	18.45
D4	4	300±10	25.36
D5	5	370±10	34.77

Benzer bir çalışma devulkanizasyon ajanı kullanılarak da yapılmıştır. Ajan olarak DPDS kullanılmıştır. Kullanılan ajan miktarı, 100 g kauçuk numune için 0.5, 1

ve 2 gramdır. Mikrodalga süreleri belirlenirken, yine devulkanizasyon için yeterli sıcaklıklara ulaşılamadığı için 1 ve 2 dk süreli devulkanizasyon yapılmamıştır. Ajan olarak DPDS'nin kullanılması durumunda mikrodalga devulkanizasyonunda ulaşılması gereken sıcaklık değerleri, daha önceki bölümlerde de ifade edildiği gibi, yaklaşık 200 – 225 °C'dir. 5 dk süreyle ısıtma bu sıcaklıkların çok üzerine çıkıldığı için yapılmamıştır. Önceki çalışmalarda da (Rajan, 2005; De ve ark., 2006) ifade edildiği gibi, bu yüksek sıcaklıklarda DPDS'nin devulkanizasyon ajanı olarak değil kükürt verici gibi davranacağı düşünülmektedir. Sonuçlar Çizelge 7.6.'da verilmiştir.

Çizelge 7.6. Orijinal atık kauçuk tozunun ve Devulkanizasyon ajanı (DPDS) katılarak devulkanize edilen atık kauçuğun çözünme oranları

Numune	Mikrodalgada ısıtma süresi (dk)	DPDS oranı (ağ. %)	Maks. Sıcaklık (°C)	Çözünme oranı (%)
N0	0	0	–	2.30
D3	3	0	220±10	18.45
D3/0.5	3	0.5	233±10	23.38
D3/1	3	1	127±10	17.40
D3/2	3	2	197±10	30.30
D4	4	0	300±10	25.36
D4/0.5	4	0.5	276±10	27.02
D4/1	4	1	275±10	33.80
D4/2	4	2	266±10	29.00

Atık taşıt lastiği tozundan devulkanizasyon ajanı kullanılarak ve kullanılmadan hazırlanan tüm numunelerin devulkanize edilmesi sonucunda, devulkanizasyonun hangi numunelerde daha etkin olduğunu gösteren, ekstraksiyon sonrası çözünme oranları incelendiğinde ajan kullanılmadan hazırlan ve 5 dk devulkanize edilen numunede devulkanizasyonun daha etkin olarak gerçekleştiği görülmüştür. Aynı sonuçlar, kullanılan devulkanizasyon ajanının bu malzemede yeterli etkiyi göstermediğini de ortaya koymuştur. Bu nedenle ajan kullanılmadan 4 ve 5 dk süreyle devulkanize edilen numuneler için revulkanizasyon işlemi yapılmıştır. Bu iki numune için de revulkanizasyon reçetesi hazırlanmasının nedeni mikrodalga devulkanizasyonu süresince numunelerde oluşan yapısal değişimlerin revulkanizasyon sonrası mekanik özelliklere etkisini gösterebilmektir.

7.5. Devulkanize Numunelerin Fourier Transform Infrared Spektrofotometre Analizi

Polimerler için en uygun ve geniş kullanım alanına sahip spektroskopik yöntem, infrared yöntemidir. Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR) analizindeki yeni gelişmeler bu yöntemin uygulanabilirliğini arttırmıştır. Infrared tekniğinde, moleküllerdeki kimyasal bağların titreme, eğilme, bükülme, sallanma vb. tüm hareketleri için gerekli olan enerji infrared ışınların elektro manyetik enerjisinden absorplanır. Bu absorpsiyonlar sonucu elde edilen IR spektrumları, molekül içindeki fonksiyonel grupları gösterir. Burada ölçülen absorbanslar pikler ile ifade edilir. Infrared spektrumlar genellikle dalga numarası ile tanımlanır. Ölçülen absorbans konsantrasyona ve numune kalınlığına doğrudan bağlıdır.

C–H, C–C gibi kimyasal bağlar aynı miktarda ve aynı şekilde enerji absorbe etmez. Pikler yapılarına bağlı olarak kuvvetli, orta ve zayıf, şekillerine bağlı olarak geniş, orta ve dar olarak tanımlanır. IR spektrumları; piklerin bulunduğu yere, yapılarına ve şekillerine göre incelenerek numunelerde malzeme cinsi tayin edilir. Pik boyu ve pik alanı ölçülerek standartlar ile karşılaştırmak suretiyle miktar tayini de yapılabilir. Polimer numunelerin FTIR analizlerinde en önemli nokta, numunelerin hazırlanması ve elde edilen spektrumların yorumlanmasıdır. Önceden yayımlanmış IR spektrum atlaslarına bakarak yorum yapmak mümkündür.

Bu çalışmada FTIR analizleri, işlem görmemiş atık lastik tozu ile 4 ve 5 dk devulkanize edilmiş malzemeler için yapılmıştır. Ayrıca 1 g ve 2 g DPDS katılarak 4 dk devulkanize edilmiş malzemelerin de FTIR analizleri yapılmıştır. Analizler, ASTM D 3677 standardına uygun olarak Erciyes Üniversitesi Teknolojik Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (TUAM) Perkin Elmer marka analiz cihazında yapılmıştır. Numuneler cihaza yerleştirilerek 450 – 4000 cm^{-1} aralığında 4 cm^{-1} çözünürlükte infrared spektrumlar alınmıştır.

7.6. Devulkanize Numunelerin Revulkanizasyonu

Devulkanize kauçuğun revulkanizasyonu (yeniden vulkanizasyon) için Çizelge 7.7.'de verilen reçete hazırlanmıştır. Bu reçete Brisa Bridgestone A.Ş. Karışım ve Proses Geliştirme Birimi ile birlikte hazırlanmıştır. Reçete hazırlanırken orijinal kauçuk olarak SBR kullanılmıştır. SBR ucuz olduğu ve genel amaçlı imalatlarda yaygın olarak

kullanıldığı için tercih edilmiştir. Devulkanize edilen malzeme atık taşıt lastiği olduğu için revulkanize kauçuğun kullanımında öncelikli amaç mümkün olduğu kadar orijinal lastik içine katarak kullanmaktır. Orijinal lastik bileşimleri de yüksek oranda sentetik kauçuk içerdiği için devulkanize kauçuğun SBR ile yeniden vulkanizasyonuyla elde edilecek malzemenin özellikleri, devulkanize kauçuğun orijinal reçetelere katılma oranları konusunda yardımcı olacaktır. Ayrıca devulkanize kauçuğun tek başına kalıplanması veya diğer kauçuk ürünlerin imalatında orijinal kauçuk içine ürünün özelliklerini bozmadan katılarak kalıplanabilmesi de elde edilecek malzemenin özelliklerine bağlıdır. Reçeteye eklenen önemli bir bileşen de karbon siyahıdır. Önceki bölümlerde de ifade edildiği gibi yapılan çalışmalarda, karbon siyahı eklenen revulkanize kauçuğun eklenmeyenden daha iyi özellikler gösterdiği ifade edilmiştir (Isayev, 2005).

Mikrodalga devulkanizasyonu sırasında karbon siyahı yüzeyindeki kauçuk makromolekül zincirlerinde kırılmalar olduğu ve revulkanizasyon sonrasında malzeme özelliklerinin bundan etkilendiği rapor edilmiştir (Renukappa ve ark., 2009). Devulkanize kauçuğun tek başına değil de hazırlanan bir revulkanizasyon reçetesine uygun olarak orijinal kauçukla birlikte kullanılması bu nedenle daha uygun olmaktadır. Çizelge 7.7.'de verilen reçetedeki ilk sütun kontrol numunesine aittir. Diğer sütunlarda devulkanize kauçuk orijinal kauçuk içine değişik oranlarda katılarak revulkanizasyon gerçekleştirilmiştir. Burada amaç devulkanize kauçuğun, özellikleri ne kadar etkilediğinin belirlenmesidir. Devulkanize kauçuk bileşiminde kauçuk ve karbon siyahı bulunduğu için devulkanize kauçuğun reçeteye girmesiyle, reçetede SBR ve karbon siyahı oranları değiştirilmiştir. Çünkü devulkanize kauçuk bu reçetede dolgu olarak değil, orijinal kauçuğun bir parçası olarak kullanılmıştır. Hazırlanan son numunede tamamen devulkanize kauçuk kullanılmış, orijinal kauçuk sadece reçetedeki eksik kauçuk miktarını tamamlamak için katılmıştır. Tüm devulkanize numuneler için ortak reçete hazırlanmış ve numuneler orijinal kauçuk içine katılan bileşim oranına göre adlandırılmıştır. Adlandırmada revulkanize numuneyi sembolize eden RN harflerinden sonra yazılan sayılar phr olarak orijinal kauçuk içine katılan devulkanize malzeme oranını ifade etmektedir.

Ayrıca devulkanize kauçuğun etkinliğini ortaya koyabilmek amacıyla, aynı reçete kullanılarak 10, 30 ve 50 phr oranlarında devulkanize edilmemiş kauçuk tozu katılarak numuneler hazırlanmıştır. Devulkanize kauçuk ve işlem görmemiş kauçuk toz katılarak oluşturulan numuneler için elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Çizelge 7.7. Revulkanizasyon Reçetesi (phr)

Bileşen	**Kontrol**	**RN10**	**RN30**	**RN50**	**RN100**
SBR 1502	100	90.9	72.7	54.5	9
Devulkanize kauçuk	0	10	30	50	100
Karbon siyahı (N330)	67.75	66.85	65.05	63.25	58.75
Proses yağı (Naftanik yağ)	35.5	35.5	35.5	35.5	35.5
ZnO	3	3	3	3	3
Stearik asit	1	1	1	1	1
CBS	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Kükürt	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75

Yukarıda 100 birim kauçuğa göre (phr) hazırlanan reçete Çizelge 7.8.'de kullanılan bileşenlerin miktarı ve ağırlıkça kullanım oranları cinsinden de verilmiştir.

Çizelge 7.8. Revulkanizasyon Reçetesi ve bileşenlerin oranları

	Kontrol		**RN10**		**RN30**		**RN50**		**RN100**	
Bileşen	(g)	Ağ. %	(g)	Ağ. %	(g)	Ağ. %	(g)	Ağ. %	(g)	Ağ. %
SBR 1502	800	47.50	727	43.17	582	34.56	436	25.89	72	4.28
Devulkanize kauçuk	0	0.00	80	4.75	240	14.25	400	23.75	800	47.50
Karbon siyahı (N330)	542	32.18	535	31.77	520	30.88	506	30.04	470	27.91
Proses yağı (Naftanik yağ)	284	16.86	284	16.86	284	16.86	284	16.86	284	16.86
ZnO	23.1	1.37	23.1	1.37	23.1	1.37	23.1	1.37	23.1	1.37
Stearik asit	7.7	0.46	7.7	0.46	7.7	0.46	7.7	0.46	7.7	0.46
CBS	13.9	0.83	13.9	0.83	13.9	0.83	13.9	0.83	13.9	0.83
Kükürt	13.5	0.80	13.5	0.80	13.5	0.80	13.5	0.80	13.5	0.80

Reçetede kullanılan malzemelerin özellikleri Çizelge 7.9.'da verilmiştir. Reçeteye uygun kauçuk hamuru Yüksel Lastik Fabrikası'nda bulunan kauçuk haddesi (açık iki silindirli mil) kullanılarak hazırlanmıştır. Önce orijinal kauçuk 3 – 5 tur miller arasından geçirilmiş, ardından devulkanize kauçuk, proses yağı ve karbon siyahı hamura eklenerek yine birkaç tur miller arasından geçirilmiş ve son olarak da çinko oksit, stearik asit, CBS ve kükürt katılarak kauçuk hamuru elde edilmiştir.

Çizelge 7.9. Revulkanizasyon reçetesinde kullanılan malzemelerin özellikleri

Kullanılan Malzemeler	**Ticari adı ve Teknik özellikleri**
SBR (Stiren Bütadien Kauçuk)	SBR 1502 Yoğunluk: 0.94 g/cm^3
Karbon Siyahı Dolgu Maddesi	HAF N330 Yoğunluk: 1.7 g/cm^3
Proses Yağı	Naftanik Yağ (Octobus N821) Yoğunluk: 0.908 g/cm^3
Hızlandırıcı	CBS (N-siklohekzil-2-benzotiyazolsulfenamit)
Diğer Kimyasallar	Çinko Oksit Stearik Asit

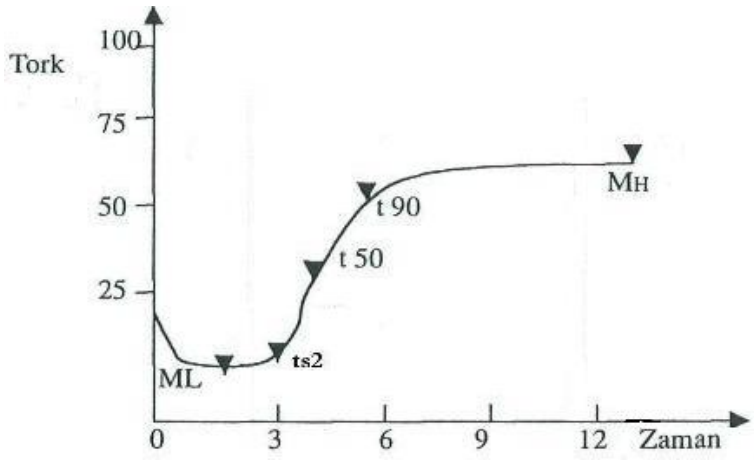
7.7. Revulkanize Numunelere Yapılan Testler

7.7.1. Reometri analizi

Kauçuk endüstrisinde oldukça önemli bir yere sahip olan reometri analizleri vulkanizasyon sırasında değişen özellikler hakkında bilgi verir. Vulkanizasyon değişkenlerini kontrol altında tutma, karışıma özgü vulkanizasyon şartlarını ve işletme şartlarını belirleme açısından oldukça önemli bir yeri vardır.

Kauçuk ve diğer katkı maddeleri karıştırılarak hamur hazırlandıktan sonra reometre adı verilen cihazda malzemenin pişme eğrisi (reometri eğrisi) elde edilir. Reometre, karışıma yüksek sıcaklık ve basınç altında salınım gerilimi uygular ve çapraz bağ yoğunluğundaki artışın sonucu olarak torktaki artışı zamanın bir fonksiyonu olarak gösterir. Test edilecek parça, pozitif bir basınç ve sürekli yüksek sıcaklık altındaki çift konik diski içeren test boşluğuna yerleştirilir. Boşluk kapanır ve disk salınım (1.7 ± 0.1 Hz) yapmaya başlar. Kauçuğun rijitliğine bağlı olarak salınım için bir güce ihtiyaç duyar. Bu güç (tork) zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Kaydedilen tork bir denge ya da maksimum değere ulaştığında tamamlanmış bir eğri gözlenir. Vulkanizasyon eğrisi için gerekli olan zaman, test sıcaklığı ve kauçuk özelliklerinin bir fonksiyonudur.

Reometri analizinde numune teste tabi tutularak vukanizasyon değişkenleri kaydedilir. Şekil 7.9.'da reometri eğrisi üzerinde gösterilen ve kauçuk endüstrisinde en çok kullanılan parametreler; minimum tork (M_L), erken pişme süresi (scorch süresi) (t_{s2}), maksimum tork (M_H) ve optimum pişme süresi (t_{90})'dir.



Şekil 7.9. Reometri eğrisi ve parametreler

M_L (Minimum tork): Testin yapıldığı sıcaklıkta numunenin viskozitesi hakkında bilgi verir. Çapraz bağlanmanın başladığı noktadır. Bu noktadan itibaren çapraz bağlanmanın başlamasıyla karışımın sertliği artacak dolayısıyla viskozite değeri yükselecektir. Proses esnasında hamur sertliği ve yoğunluğu hakkında bilgi vermesi bakımından önemlidir. Dolayısıyla prosese uygunluğun yani işlenebilirliğin de bir ölçüsüdür. M_L değerinin düşük olması işlenebilirliğin daha iyi olduğunu gösterir. M_L değeri karışımda kullanılan kauçuk tipine ve karışımda kullanılan diğer maddelerin oranına bağlı olarak değişir. Yani fiziksel bir özelliktir.

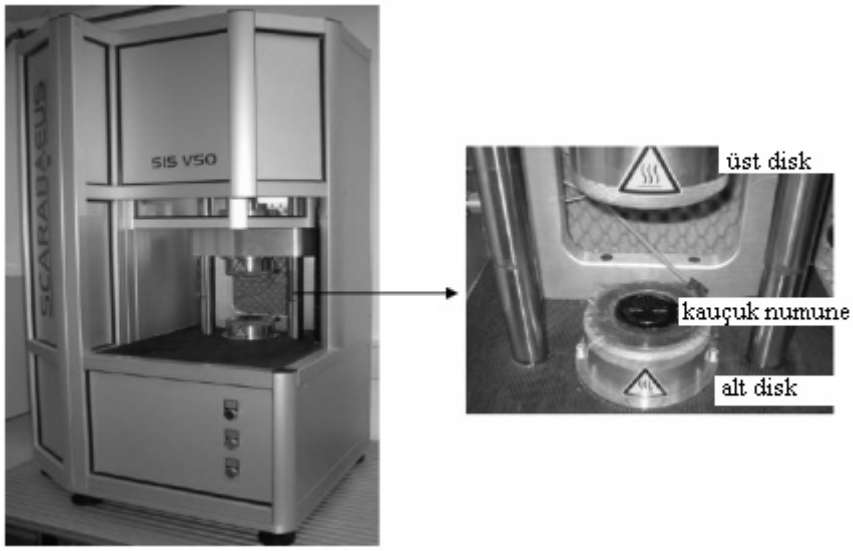
M_H (Maksimum tork): % 100 pişmenin gerçekleştiği andaki viskozite hakkında bilgi verir. Elastisite modülünün bir ölçüsüdür. Bu noktada vulkanizasyon işlemi tamamlanmıştır. M_H dolgu maddesinin artmasıyla artmakla birlikte daha çok bağ sayısı ve bağ türünden etkilenir. Toplam bağ sayısının (monosülfidik + disülfidik + polisülfidik) artmasıyla M_H'de artar.

ts_2 (Erken pişme süresi): Erken pişme, vulkanizasyonun ilk başladığı noktadır. Erken pişme kimyasal olarak, aktivatör ve hızlandırıcıların kompleksler oluşturarak vulkanizasyonu başlattıkları andır. Kauçuk sektöründe en çok kullanılan parametredir. Pişmeye başlama süresi hakkında bilgi verir. ts_2 süresinin işletme şartlarına göre belirli bir aralıkta olması istenir. ts_2 süresinin kısa olması erken pişme problemine yol açar. Bu da şekil stabilitesinin bozulmasına ve yüzey pürüzlülüğüne neden olur. ts_2 süresinin uzun olması ise, pişmenin istenen süreden daha uzun sürede gerçekleşeceğini ifade eder. Bu da yetersiz pişmeye neden olur. Ürün piştikten sonra şeklinin koruyamaz ve fiziksel özelliklerinde düşme görülür. Bunun yanında istenen durum emniyetli ve hızlı pişmedir. Yani ts_2 süresinin uzun olması, optimum pişme süresinin yeterince kısa olduğu

durumlarda problem teşkil etmez aksine istenen bir durumdur. Fakat genel olarak ts_2 süresi uzun olan hamurların t_{90} süreleri de uzun olmaktadır. ts_2 genel olarak M_H'a ulaşmak geçen sürenin % 10 – 15'dir. Yani t_{10} ile t_{15} arasıdır.

t_{90} (Optimum pişme süresi): M_H'a ulaşmak için geçen sürenin % 90'ıdır. Reometri analizi hamurun pişme hattında ne kadar kalacağının belirlenmesi açısından önemlidir. Eğer hamur pişme hattından t_{90}'dan daha kısa bir sürede çıkarsa pişme tamamlanmadan çıkmış olur. Bu da üründe şekil bozukluklarına ve fiziksel özelliklerde düşmeye neden olur. Eğer ürün pişme hattından t_{90}'dan daha fazla kalırsa bu sefer fazla pişme olur ve bu da ürünün sert, kırılgan olmasına neden olur ve fiziksel özelliklerde düşmeye yol açar. Ürünün % 100 değil % 90 pişmesi istenir. Geriye kalan % 10'luk pişme zamana yayılır. Böylece ürün fiziksel özeliklerini korur. Bu yüzden % 90'lık pişme optimum pişme süresi olarak adlandırılır.

Reometri analizi ASTM D5289 standardına uygun olarak, Köroğlu Kauçuk Firması laboratuarında bulunan Beijing RADE MR-C3 Marka reometre cihazında yapılmıştır (Şekil 7.10). Hazırlanan kauçuk hamurlarından alınan numuneler reometre cihazına yerleştirilerek, 170 °C'de teste tabi tutulmuş ve vukanizasyon değişkenleri kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.10.'da verilmiştir. Revulkanize numunelerin adlandırılmasında revulkanizasyonu simgeleyen R harfinden sonraki ilk rakam devulkanizasyon süresini, ikinci rakam ise orijinal kauçuk içine katılma oranınının onda birini ifade etmektedir.



Şekil 7.10. Reometre cihazı

Çizelge 7.10. 4 dk ve 5 dk devulkanize edilen kauçuk ve işlem görmemiş kauçuk tozu katılarak hazırlanan bileşimlerin 170 °C'de reometri test sonuçları

Numune	**RK**	**R41**	**R43**	**R45**	**R410**	**R51**	**R53**	**R55**	**R510**	**R01**	**R03**	**R05**
	Kontrol	4 dk devulkanize edilmiş				5 dk devulkanize edilmiş				İşlem görmemiş toz numune		
SBR 1502 (phr)	100	90.9	72.7	54.5	9	90.9	72.7	54.5	9	90.9	72.7	54.5
Devulkanize kauçuk (phr)	0	10	30	50	100	10	30	50	100	10	30	50
M_L (dNm)	10.80	11.89	12.02	13.22	31.36	11.88	12.92	11.95	30.51	13.46	18.64	16.71
M_H (dNm)	19.48	20.92	18.09	19.91	31.69	20.39	22.15	18.26	32.42	23.39	31.01	22.81
ts_2 (dk)	1.88	1.47	1.20	0.97	4.00	1.52	0.87	0.93	4.00	1.57	1.00	1.18
t_{90} (dk)	3.32	2.90	2.95	2.20	3.98	3.01	1.97	1.82	3.93	2.98	1.88	2.37

7.7.2. Çapraz bağ yoğunluğunun belirlenmesi

Çapraz bağ yoğunluğu, çözünmeyen kısmın birim hacmi başına ağ zincirlerinin sayısı veya çapraz bağlar arasındaki ortalama moleküler ağırlıkla karakterize edilir. Vulkanize kauçukların çapraz bağ yoğunlukları genellikle, Flory-Rehner eşitliği olarak bilinen denge hacim şişme eşitliği kullanılarak veya Mooney-Rivlin grafiği ile hesaplanır (Sun, 2007; Rajan, 2005; De ve De, 2011).

Bir elastomerin bir çözücüde çözünme derecesi ve elastomerin içine çözücünün nüfuz etmesi çapraz bağlanma derecesiyle belirlenir. Çapraz bağlanmayla çözücü, sadece uzamış polimer zincirlerinin elastik toparlanma kuvvetlerine eşit miktardaki çözücünün osmotik basıncı kadar, elastomerin içine nüfuz edebilecektir. Elastik toparlanma kuvvetleri, çapraz bağlanma noktaları arasındaki polimer zincirlerinin ağırlığıyla ters orantılıdır. Bu yüzden, çapraz bağ yoğunluğuna oranla şişme azalacaktır. Bu teori, Flory tarafından bir vulkanize kauçuğun emdiği solvent miktarından çapraz bağ yoğunluğunu hesaplayabilmek için geliştirilmiştir (Sun, 2007; Rajan, 2005; De ve De, 2011).

Bu çalışmada, revulkanize numunelerin çapraz bağ yoğunluğu, toluende denge hacim şişme eşitliğinden hesaplanmıştır. Bunun için, yaklaşık 0.2 g numune oda sıcaklığında 10 ml toluende 3 gün bekletilerek şişirilmiştir. Şişen numune toluenden çıkarılır, hafifçe silerek kurutulur ve hemen şişen numune ağırlığının tespiti için tartılır. Numune sabit ağırlığa ulaşıncaya kadar fırında kurutulur. Çapraz bağ yoğunluğu

dolgulu kauçuklar için Kraus düzeltme faktörünü de göz önüne alarak geliştirilen aşağıdaki Flory-Rehner eşitliğinden hesaplanır (De ve ark., 2006; Sun, 2007):

$$\rho_c = -\frac{1}{2Vs}\frac{ln(1-v_r)+v_r+X(v_r)^2}{v_r^{1/3}-v_r/2} \quad (7.3)$$

Burada:

ρ_c = Çapraz bağ yoğunluğu (Birim hacim için ağ zincirlerinin sayısı, mol/m^3)

Vs =Toluenin molar hacmi (1.069 x 10^{-4} m^3/mol)

v_r = Şişen kauçuğun hacmi (Kraus düzeltme faktörü ile)

X= Kauçuk solvent etkileşim parametresidir (Atık kauçuk tozu-toluen sistemi için 0.3795) (De ve ark., 2006).

Kraus düzeltme faktörü ile çözünmeyen kısımdaki şişen kauçuk hacmi, v_r, şöyle hesaplanır:

$$\frac{v_r^0}{v_r} = 1 - \left(3c\left(1 - v_r^{0^{1/3}}\right) + v_r^0 - 1\right)\frac{\emptyset}{1-\emptyset} \quad (7.4)$$

Burada;

v_r^0 =Şişen kauçuğun hacmi (Kraus düzeltme faktörü olmadan)

c = Dolgu-kauçuk etkileşim parametresi (1.17) (Ohlemacher, 2005)

$\emptyset$ = Şişmemiş dolgulu kauçuktaki dolgu hacmidir.

Şişen kauçuk hacmi (Kraus düzeltme faktörü olmadan), v_r^0, şöyle hesaplanır:

$$v_r^0 = \frac{V_P}{V_P + V_S} \quad (7.5)$$

Burada;

V_p = Kauçuğun hacmi

V_s = Çözücünün hacmidir.

Kauçuğun hacmi, Vp, şöyle hesaplanır:

$$V_P = \frac{W_d}{\rho_d} - V_f \quad (7.6)$$

Burada;

W_d = Kurutulan kauçuğun ağırlığı

ρ_d = Kurutulan kauçuğun yoğunluğu

V_f = Dolgunun hacmidir.

Dolgunun hacmi, V_f, şöyle hesaplanır:

$$V_f = \emptyset \left(\frac{W_i}{\rho_i}\right) \tag{7.7}$$

Burada;

W_i = Kauçuğun başlangıçtaki ağırlığı (g)

ρ_i = Bileşimin başlangıçtaki yoğunluğudur.

Şişen kauçuktaki çözücünün hacmi, V_s, şöyle hesaplanır:

$$V_s = \frac{W_C - W_d}{\rho_s} \tag{7.8}$$

Burada;

W_c = Şişen kauçuğun ağırlığı (g)

W_d = Kurutulan kauçuğun ağırlığı (g)

ρ_s = Toluenin yoğunluğudur (0.8662 g/cm^3).

Devulkanizasyon süresince çapraz bağ yoğunluğu prosesteki ısı etkisiyle polimer zincirleri ve çapraz bağlar kırıldığı için azalmıştır. Devulkanizasyon sonrası kauçuk numune yine toz formunda olduğu için çapraz bağ yoğunluğu tespit edilememiştir, ancak büyük oranda azaldığı düşünülmektedir. Devulkanize kauçuğun ekstraksiyonunda çözünme oranının artması bunu göstermektedir. Revulkanize numunelere ait sonuçlar Çizelge 7.11.'de verilmiştir.

Çizelge 7.11. Revulkanize kauçuk numunelerin çapraz bağ yoğunluğu

Numune	RK	R41	R43	R45	R410	R51	R53	R55	R510	R01	R03	R05
ρc (mol/m^3)	54.91	69.19	79.18	94.79	250.91	74.04	93.35	106.03	324.89	77.63	87.99	119.87

7.7.3. Çekme deneyi

Malzemelerin statik yük altındaki mekanik özelliklerini ortaya çıkarmak için uygulanan deneydir. Deney sonunda her noktadaki gerilme ve % uzama değerleri hesaplanır.

Çekme dayanımı; kopma anında ölçülen kuvvetin numunenin ilk kesitine oranıdır. MPa cinsinden ifade edilir. Çekme dayanımı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{A_0} \tag{7.9}$$

Burada;

σ_{max}: Çekme dayanımı (N/mm^2)

F_{max}: Uygulanan en yüksek kuvvet (N)

A_o: Başlangıç kesitidir (mm²).

Kopma uzaması, kopma anında elastomer malzemenin ilk boyuna oranla uzama miktarıdır ve % uzama cinsinden ifade edilir. Kopma uzaması aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\%\, uzama = \frac{l_r - l_0}{l_0} \times 100 \tag{7.10}$$

Burada;

l_o: İlk boy (mm)

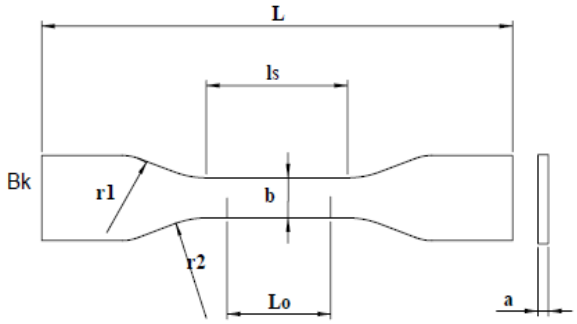
l_r: Son boy (mm)

Farklı uzamalar için numunelere ait modül değerleri de hesaplanmıştır. Modül değeri, belli uzama yüzdesi için gerekli gerilme değeridir. Kauçuk, bir yük uygulandığında hacim değişmesinden daha çok, şekli değişen sıkıştırılamaz bir maddedir. Metallerden farklı olarak, gerilme uzama eğrisi Hooke Kanunu'na uymamaktadır. Yaklaşık % 15 oranındaki uzamalar için doğrusal olan kısımdan elastisite modülünü hesaplamak mümkündür. Fakat pratikte kauçuk parçalar çok daha büyük şekil değiştirme oranına maruz kaldığından, elastisite modülü karakteristik bir büyüklük olarak kullanılmaz.

Çekme dayanımı ve uzama değerleri kauçuk hamuru hazırlayıcısına karışımın geliştirilmesi ve imalatın kontrolü konularında yardımcı olur. Çekme dayanımı genel olarak pek çok kauçuk kimyasalının vulkanizasyon özelliklerine etkisini tespit etmekte de kullanılmaktadır. Bu test, imalatın tespit edilen özelliklere göre yapılmakta olup olmadığını da kontrol eder. Az veya çok vulkanizasyon, kötü karıştırma ve karışımdaki yabancı madde tespitinde de kullanılmaktadır.

Kauçuk türü malzemeler için gerçekleştirilen en yaygın deformasyon türü tek eksenli çekme deneyidir. Tek eksenli çekme deneyi hariç diğer deneyler için standartlaştırılmış numune boyutu (Şekil 7.11) ve çekme hızı yoktur.

Çekme deneyi için 100 x 100 x 2 mm test plakaları Köroğlu Kauçuk Firmasında bulunan test plakası basma presinde 170 °C'de 17 dk kalıplanarak basılmıştır.



L = 115 mm
Ls = 33 mm
Bk = 25 mm
Lo = 25 mm
b = 6 mm
r1 = 25 mm
r2 = 14 mm
a = 2 mm

Şekil 7.11. Standart çekme deneyi numunesi (ASTM D 412-C)

Çekme deneyi, Aksaray Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Laboratuarında bulunan Shimadzu AG-IC marka cihazda yapılmıştır (Şekil 7.12). Çekme dayanımı ve kopma uzaması deneyleri için çekme hızı 500 mm/dk olarak uygulanmıştır. 2 mm kalınlığında hazırlanan test plakalarından ASTM D 412 (TS 1967-tip 1) standartlarına göre özel kesme aparatı ile Şekil 7.12.'de görülen papyon şeklinde üçer adet numune kesilmiş ve sırayla çekme cihazına yerleştirilerek test yapılmıştır. Her bir numunenin kopma uzaması ve kopma dayanımı tespit edilmiştir. Çekme deneyi sonunda elde edilen ortalama değerler Çizelge 7.12.'de verilmiştir.



Şekil 7.12. Çekme cihazı ve deneylerde kullanılan numuneler

Çizelge 7.12. Revulkanize numunelerin mekanik özellikleri

Özellik / Numune	% kopma uzaması	Çekme Dayanımı (N/mm^2)	% 100 modül (N/mm^2)	% 200 modül (N/mm^2)	% 300 modül (N/mm^2)
RK	524.63	7.49	1.96	3.09	4.42
R41	594.88	7.17	1.48	2.76	3.95
R43	341.06	5.35	2.56	3.99	4.95
R45	366.31	4.74	2.13	3.22	4.08
R410	12.06	3.38	–	–	–
R51	613.75	7.82	1.80	2.81	4.01
R53	449.00	6.50	2.18	3.38	4.72
R55	445.06	4.91	1.98	2.79	3.78
R510	14.31	3.80	–	–	–
R01	617.50	9.20	1.78	2.86	4.33
R03	279.44	4.29	2.14	3.38	–
R05	217.25	6.39	3.67	6.09	–

7.7.4. Sertlik ölçme deneyi

Kauçuk numunelerin serlik değerlerinin belirlenmesinde Shore A sertlik ölçme yöntemi kullanılmıştır. Sertlik ölçümleri ASTM D 2240 standardına göre yapılmıştır.

Sertlik ölçümü için 70x70x6 mm boyutlarında test plakaları Köroğlu Kauçuk Firmasında bulunan test plakası basma presinde 170 $^{\circ}$C'de 10 dk kalıplanarak basılmıştır. Sertlik ölçme deneyi, Köroğlu Kauçuk Firması Laboratuarı'nda yapılmıştır.

Her numuneden üçer adet ölçüm yapılmış ve elde edilen ortalama değerler Çizelge 7.13.'te verilmiştir.

Çizelge 7.13. Revulkanize kauçuk numunelerin sertlik değerleri

Numune	RK	R41	R43	R45	R410	R51	R53	R55	R510	R01	R03	R05
Sertlik (Shore-A)	57	58	64	66	76	56	67	67	78	57	64	64

7.7.5. Sürtünme ve aşınma özelliklerinin belirlenmesi için yapılan testler

7.7.5.1. Disk üzerinde pim aparatıyla aşınma deneyi

Tribolojik özelliklerin ölçümünde kullanılan en yaygın yöntemlerden birisi, ASTM G 99 standardında *Disk Üzerinde Pim (pin on disc) Aparatıyla Aşınma Deneyi İçin Standart Deney Metodu* olarak adlandırılan ve Şekil 7.13.'te şematik olarak gösterilen yöntemdir. Bu yöntem özellikle malzemelerin sürtünme katsayısı ve aşınma hızı değerlerinin tespitinde kullanılır.

Deneyleri başlatabilmek için deney numuneleri teker teker dönen bir tutucuya yerleştirilir ve sabit aşındırıcının deney numuneleri ile sürtünmesi sağlanır. Numuneye uygulanan yükler pimin üzerine değişik ağırlıkların konulması şeklinde gerçekleştirilir.

Sürtünme katsayıları bir bilgisayar programı aracılığıyla monitörden takip edilir. Aşınma hızını belirlemek için ise, numuneler belirlenmiş olan tur sayılarından sonra tutucudan çıkarılır ve aşınmanın yüzeyde oluşturduğu tahribat belirlenerek aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$V_s = \frac{V_v}{S} \tag{7.11}$$

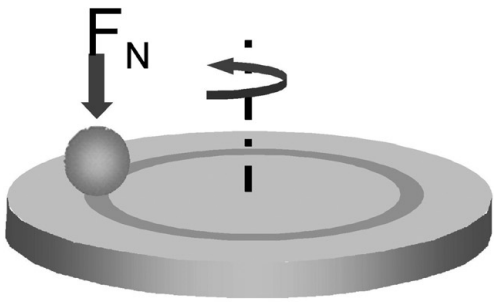
Burada;

Vs: Aşınma hızı, (mm^3/m)

Vv: Aşınma miktarı (mm^3)

S: Toplam aşınma mesafesidir (m).

Aşınma miktarı, numunenin deneyden önce ve deney bitiminde tartılmasıyla belirlenen ağırlık kaybı değerinin, numunenin yoğunluğuna bölünmesiyle elde edilen hacimsel aşınma miktarıdır.



Şekil 7.13. Disk üzerinde pim aparatıyla aşınma testinin şematik resmi

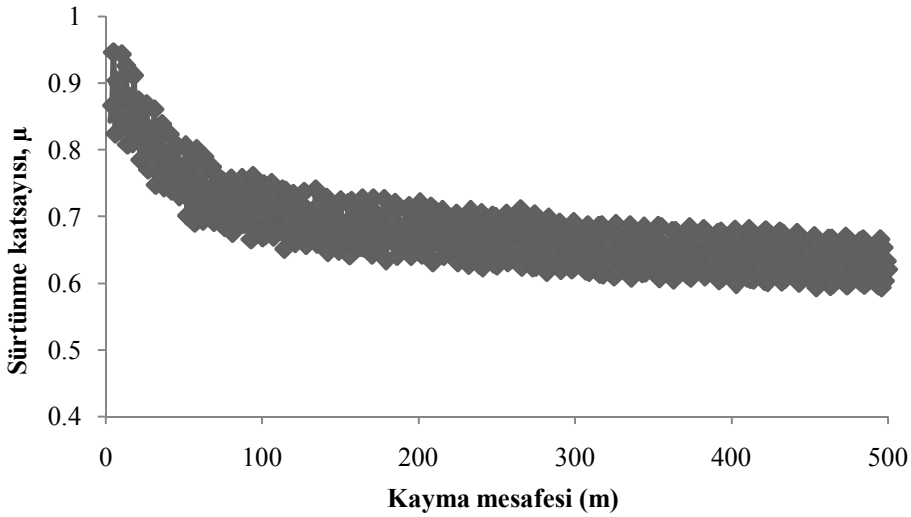
Deney Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuarı'nda yapılmıştır. Aşındırıcı pim olarak 10 mm çapında ve malzemesi 100Cr6 olan çelik bilye kullanılmıştır. Bilyenin sertliği 59 ± 1 HRC ve yüzeyinin ortalama pürüzlülüğü Ra = 0.47 μm'dur. Kauçuk deney numunesi boyutları 40x40x6 mm'dir. Çelik pim 30 mm'lik yörüngede (aşınma çevrim çapı) 0.3 m/s hızla hareket etmiş ve test, 15 N yük numuneye uygulanarak, 500 m aşınma mesafesi tamamlanana kadar devam etmiştir. Deneyler oda sıcaklığında ve herhangi bir aşındırıcı kullanılmadan yapılmıştır.

Test sonunda elde edilen revulkanize numunelere ait aşınma hızı değerleri Çizelge 7.14.'te verilmiştir.

Çizelge 7.14. Revulkanize kauçuk numunelerin aşınma hızı değerleri

Numune	**RK**	**R41**	**R43**	**R45**	**R410**	**R51**	**R53**	**R55**	**R510**	**R01**	**R03**	**R05**
Aşınma hızı (mm^3/m)	0.019	0.081	0.221	0.354	0.703	0.029	0.036	0.388	0.584	0.034	0.015	0.089

Numunelerin sürtünme katsayısı, numune yüzeyinde çelik bilyenin hareketi sırasında, yapışmalı kayma etkisi nedeniyle Şekil 7.14.'te görüldüğü gibi geniş bir aralıkta dalgalanmış olarak elde edilir. Numunelerin aynı grafik üzerinde daha iyi karşılaştırılabilmesi için sürtünme katsayısı grafikleri, sonuçlar ve tartışma bölümünde, ortalama değerleriyle verilmiştir.



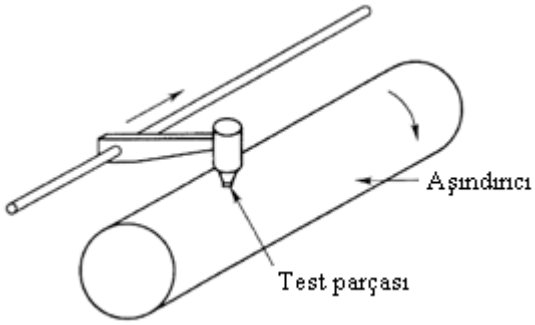
Şekil 7.14. Güçlü bir yapışmalı kayma etkisi nedeniyle sürtünme katsayısının dalgalanması

7.7.5.2. Abrazif aşınma deneyi

Aşınma miktarının ölçülmesi için geliştirilen çeşitli yöntemler vardır. Bu çalışmada kullanılan aşınma testi, ASTM D5963'te standardı verilen ve test parçasının aşındırıcıyla kaplı dönen bir silindir üzerinde hareket ettirilmesiyle yapılan testtir (Rotary Drum Abrader). Yöntemde sonuçlar ya standart bir kauçuğa göre mukayese edilen hacim kaybına göre ya da standart kauçuğa göre belirlenen aşınma direnci indeksine göre verilir.

Aşınma numunelerinin kalınlığı en az 4 mm ve çapı 16 mm olmalıdır. Kauçuk kalınlığı için numunenin takılacağı kafa ayarlanır ve numune takıldığı zaman numunenin zımparaya tam temas etmesi sağlanır. Aşındırıcı olarak kullanılan zımpara alüminyum oksit malzemeden olup tane büyüklüğü 60 numaradır. Döner silindirin çapı 150 mm, uzunluğu 500 mm ve dönme hızı 40 devir/dk'dır. Aşındırma, deney numunesi tambura karşı 10±0.2 N'luk dik bir kuvvetle bastırılarak yapılır.

Aşınma testi öncesi numune tartılır. Şekil 7.15.'te aşınma test cihazının şematik resmi görülmektedir. Cihaz çalıştırılarak test başlatılır. Test parçası tambur üzerinde 40 m yol alacak şekilde cihaz 84 devir yapınca test sonlandırılır. 40 m'den sonra cihazın, numune takılı olan kafası kendiliğinden kalkar. Test parçasından geride kalan kısım tutucudan çıkartılarak yeniden tartılır.



Şekil 7.15. Abrazif aşınma test cihazının şematik resmi

Aşınma miktarı bağıl hacim kaybı olarak hesaplanır. Önce test edilen parçanın yoğunluğu tespit edilir. Bu yoğunluk değeri bağıl hacim kaybının hesaplanmasında kullanılacaktır. Tartım sonucunda bulunan değerler ile bağıl kütle kaybı ve bağıl hacim kaybı hesaplanır. Her malzeme için üç adet numune test edilir ve bulunan değerlerin ortalaması alınarak sonuç elde edilir.

$$V = \frac{m_t \times m_0}{\rho_t \times m_s} \tag{7.12}$$

Burada;

V: Aşınma miktarı (Bağıl hacim kaybı) (mm^3)

m_t: Deney numunesinin kütle kaybı (mg)

ρ_t: Deney numunesinin yoğunluğu (mg/mm^3)

m_s: Standart referans kauçuğu deney numunesinin kütle kaybı (mg)

m_0: Standart referans kauçuğu deney numunesinin kütle kaybının belirlenmiş değeridir.

Aşınma testleri için 70 x 70 x 6 mm test plakaları Köroğlu Kauçuk Firmasında bulunan test plakası basma presinde 170 $^{\circ}$C'de 10 dk kalıplanarak basılmıştır. Aşınma testi KOSGEB Bursa Plastik Kauçuk Laboratuvarı'nda bulunan WMW/AP-40 marka aşınma cihazında yapılmıştır. Her numuneden üçer adet ölçüm yapılmış ve elde edilen ortalama değerler Çizelge 7.15.'te verilmiştir.

Çizelge 7.15. Revulkanize kauçuk numunelerin aşınma değerleri

Numune	**RK**	**R41**	**R43**	**R45**	**R410**	**R51**	**R53**	**R55**	**R510**	**R01**	**R03**	**R05**
Aşınma (mm^3)	173	196	336	324	762	152	230	328	930	151	193	257

7.8. Mikroyapı İncelemeleri

Numunelerin çekme deneyi sonrasında kopma davranışını ve aşınma deneyi sonrasında da aşınma davranışını görmek için, taramalı elektron mikroskobunda (Scanning Electron Microscope – SEM) görüntüler elde edilmiştir. Görüntüleri elde ederken numuneler iletkenliği arttırmak için altınla kaplanmıştır. Altın kaplama işlemi Spooter Coater Auto 108 altın kaplama cihazı ile yapılmıştır. Analizler Şekil 7.16.'da görülen ZEISS EVO LS 10 marka SEM cihazı kullanılarak, Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (İLTEK) yapılmıştır.



Şekil 7.16. Taramalı elektron mikroskobu

Yüksek çözünürlükte ve yüksek büyütme oranlarında görüntü sağlayan SEM analizi ile örneklerin kopma, aşınma ve deformasyon mekanizması hakkında bilgi alınabilmektedir. Çalışmada kontrol numunesine ve diğer numunelere ait çekme deneyi sonrası kopma yüzeyleri ve aşınma yüzeyleri, SEM kullanılarak incelenmiştir. Çekilen mikroyapı görüntülerinin bütün numune yüzeyini temsil etmesi amacıyla farklı büyütme oranları kullanılmış ve görüntüler, sonuçlar ve tartışma bölümünde verilmiştir.

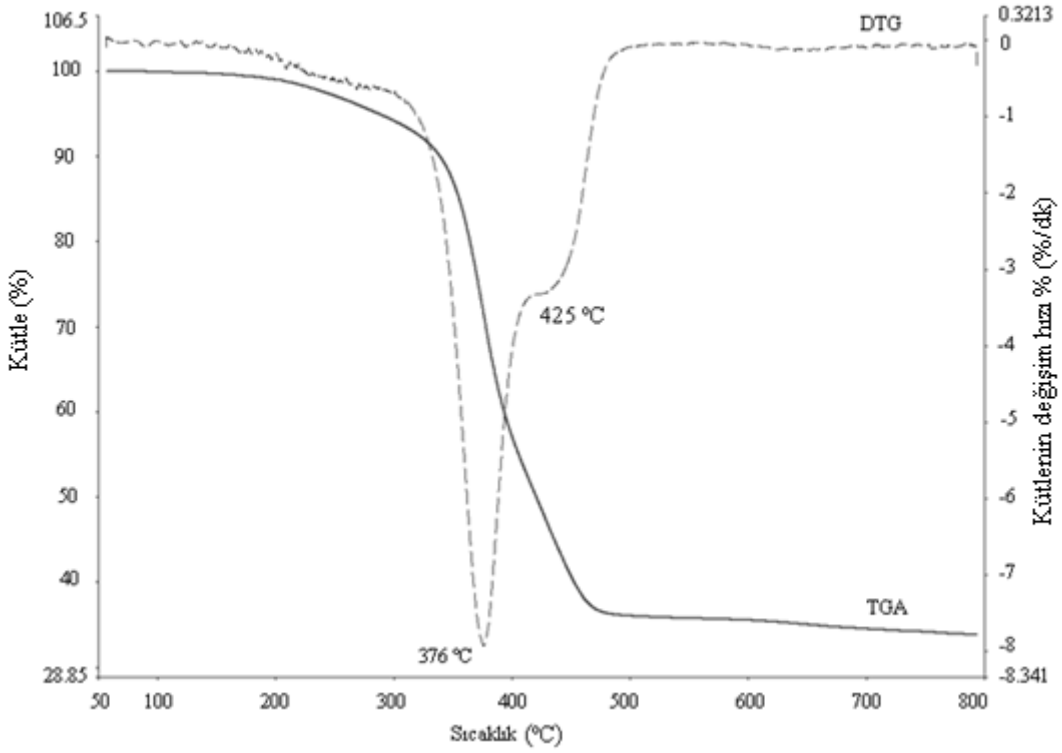
8. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

8.1. Atık Taşıt Lastiği Tozunun TGA/DTG Analizi Sonuçları

Atık taşıt lastiği tozunun TGA/DTG eğrileri Şekil 8.1.'de verilmiştir. TGA eğrisinden numunede ilk kütle kaybının yaklaşık 160 ºC civarında başladığı görülmektedir. 160 – 350 ºC arasındaki kütle kayıpları, kauçuk bileşiminde bulunan, kauçuğu yumuşatmak ve prosesi kolaylaştırmak için katılan hidrokarbon yağları veya polimerik olmayan diğer organik katkıların ayrışması nedeniyle olmaktadır. Bu kütle kaybı analiz sonunda yaklaşık % 13 olarak belirlenmiştir. Bu değer, 2 dk mikrodalgada devulkanize edilen ve sıcaklığın yaklaşık 160 ºC olarak ölçüldüğü numunelerin ekstraksiyonunda elde edilen çözünme oranıyla aynıdır. Deneysel çalışmada mikrodalga devulkanizasyonunda sıcaklık 160 ºC'den 350 ºC'ye doğru arttıkça numunelerde çözünme oranı da artmaktadır. Bunun nedeni devulkanizasyon süresince çapraz bağların koparılıyor olmasıdır. Kauçukta asıl ayrışma, 350 – 500 ºC aralığında, polimerik fazların ayrışması nedeniyle olmaktadır ve toplam % 52 oranındadır. Bu aralıkta önce 350 – 425 ºC arasında NR'nin, sonra da 425 – 500 ºC'de SBR'nin ayrıştığı görülmektedir. 500 ºC'nin üzerinde ise karbon siyahı ve kül ayrışmaktadır.

Numunenin deney öncesine göre toplam kütle kaybı % 65'dir. Geri kalan kısım karbon siyahı ve külden oluşur (Kleps ve ark., 2000). DTG eğrisinde ayrışma hızının maksimum olduğu sıcaklıkların, NR'nin ayrışma sıcaklığı olan 376 ºC ve SBR'nin ayrışma sıcaklığı olan 425 ºC olduğu görülmektedir (Fernandez Berridi ve ark., 2006). Termogravimetrik verilerin, kauçuk kompozisyonu ve kauçuktaki termal bozunmanın derecesinin belirlenmesini sağlamakla birlikte mikrodalga devulkanizasyonu için güç ve zaman değerlerinin belirlenmesinde de kullanılabileceği düşünülmektedir.

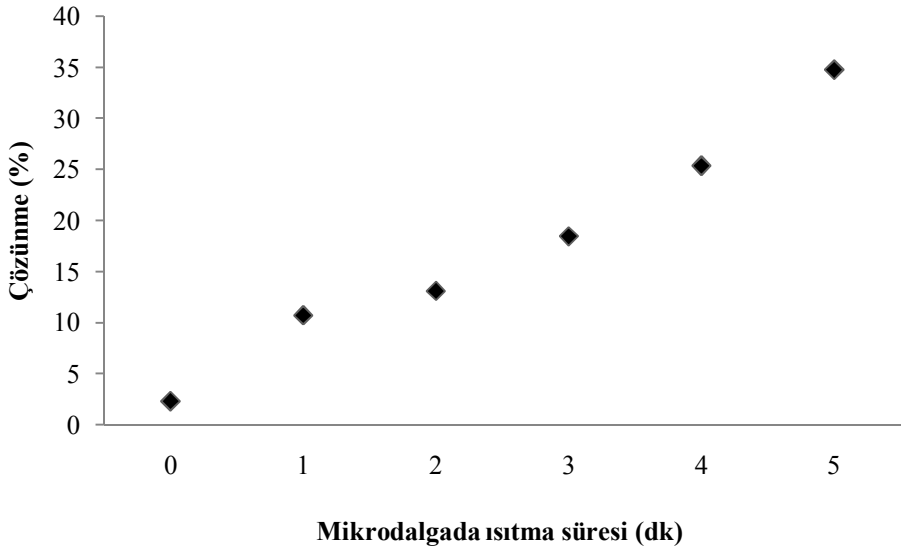
Bu sonuçlara göre termal devulkanizasyonda kauçuk ana zincir yapısında ayrışmalara neden olmadan sadece kükürt çapraz bağlarının koparılması için sıcaklığın 350 ºC'nin üzerine çok fazla çıkarılmaması gerekir. Bu çalışmada da mikrodalga devulkanizasyonunda numunelere en fazla 370 ºC sıcaklık uygulanmıştır.



Şekil 8.1. Atık lastik tozunun TGA/DTG eğrileri

8.2. Devulkanize Numunelerin Çözünme Oranları

Devulkanizasyon ajanı katılmadan farklı sürelerle devulkanize edilen numunelere ait çözünme oranları Şekil 8.2.'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde yeterli sıcaklıklara ulaşılamayan 1, 2 ve 3 dk devulkanize edilen numunelerde çözünme oranının da düşük olduğu görülmektedir. Bu durum devulkanizasyon prosesinde yeterince çapraz bağın koparılamadığının dolayısıyla etkin bir devulkanizasyonun sağlanmadığının göstergesidir. 4 ve 5 dk devulkanize edilen numunelerde ise çözünme oldukça yüksektir. 4 dk devulkanize edilen numunede çözünme oranı % 25.36, 5 dk devulkanize edilen numunede ise % 34.77 olarak elde edilmiştir. Kontrol numunesinin çözünme oranına (% 49.1) yaklaşan değerlerin elde edilmiş olması nedeniyle bu numunelerde devulkanizasyonun yüksek oranda gerçekleştirilebildiği söylenebilir. 5 dk devulkanize edilen numunede çözünme oranı yüksek olduğu için devulkanizasyonun daha yüksek oranda gerçekleşmiş olacağı düşünülmekte ise de, revulkanizasyon reçetesi hem 4 dk hem de 5 dk devulkanize edilen numuneler için hazırlanmıştır. Bunun nedeni, mikrodalga devulkanizasyonu süresince numunelerde oluşan ayrışmanın, revulkanizasyon sonrası mekanik özelliklere etkisini gösterebilmektir.

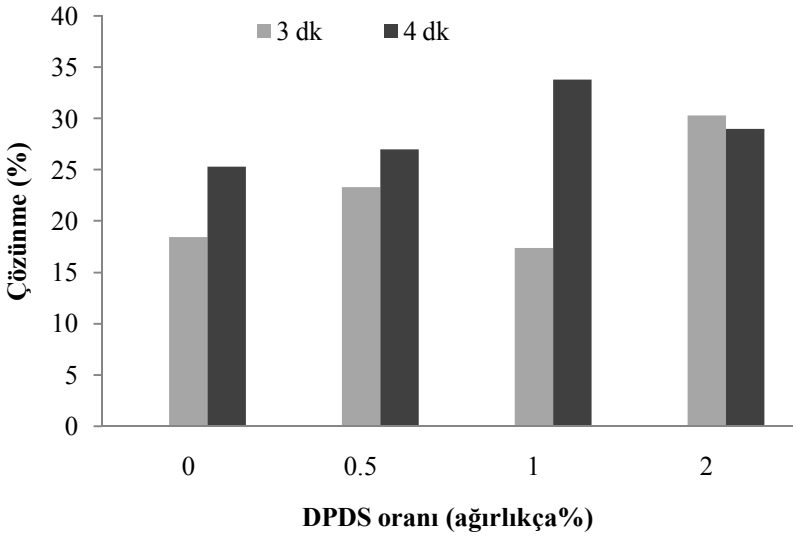


Şekil 8.2. Mikrodalga ısıtma sürelerine göre çözünme oranlarının değişimi

Devulkanizasyon ajanı olarak DPDS kullanılarak yapılan mikrodalga devulkanizasyonunda en yüksek çözünme değerinin, Şekil 8.3.'ten de görüldüğü gibi, % 1 oranında ajan katılan ve 4 dk süreyle devulkanize edilen numunede % 33.8 oranında elde edildiği görülmektedir. Ajan miktarı % 1'den % 2'ye çıkarıldığı zaman çözünme oranı azalmış ve % 29 olmuştur. De ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada, devulkanizasyon ajanı miktarının arttırılması durumunda, DPDS'nin devulkanizasyon süresince radikal bağlayıcı olarak değil, kükürt verici olarak davranıp, polimer zincirleri arasında yeniden çapraz bağlar oluşturabildiklerini ve sonuçta çapraz bağ yoğunluğunun arttığını ifade etmişlerdir. Bu çalışmada da ajan miktarı artarken çözünme oranındaki azalma bu durumu desteklemektedir.

Devulkanizasyon ajanı kullanılan ve 5 dk devulkanize edilen numunenin çözünme oranı, devulkanizasyon ajanı kullanılmadan 5 dk süreyle devulkanize edilen numunenin çözünme oranından daha düşüktür. Verbruggen ve arkadaşlarının (1999) yaptıkları çalışmada ifade ettikleri, sentetik kauçukların doğal kauçuğa göre dönüşümünün daha zor olduğu ve DPDS'ye doğal kauçuğa göre daha az tepki verdikleri sonucu bu çalışmada da ortaya konulmuştur. Çünkü atık lastik bileşiminde doğal kauçuğun yanında büyük oranda farklı sentetik kauçuklar da bulunmaktadır.

Devulkanizasyon ajanı kullanılan numuneler, ajan kullanılmayan numunelere göre, çözünme oranlarında yeterli artışı sağlamadıkları, ayrıca kullanılan ajanın toksik etkileri ve kauçuk tozuna katılabilmeleri için uygun bir çözücüde çözündürülmeleri gerektiği için revulkanizasyon çalışmalarının dışında tutulmuştur.



Şekil 8.3. Mikrodalga devulkanizasyon süresine bağlı olarak DPDS oranını ile numunelerde çözünme değerinin değişimi

Çizelge 8.1.'de farklı yöntemlerle devulkanize edilen atık taşıt lastiklerinde çözünme oranları karşılaştırılmıştır. Çizelge hazırlanırken karşılaştırma yapabilmek için özellikle malzeme olarak atık lastiklerinin devulkanize edildiği çalışmalar dikkate alınmıştır. Ancak kullanılan tüm malzemeler atık lastik olmasına rağmen bileşimleri, tozların tane boyutu, uygulanan yöntemlerin kendi içindeki değişkenler, çalışmaların yapıldığı koşullar farklıdır. Bu nedenle sonuçlar karşılaştırılırken devulkanizasyonun farklı koşullarda ve farklı seviyelerde gerçekleştiği göz önünde bulundurulmalıdır.

Çizelge 8.1. Farklı yöntemlerle devulkanize edilen atık taşıt lastiklerinde çözünme oranlarının karşılaştırılması

Devulkanizasyon Yöntemi	Literatür	Malzeme	Çözünme oranı (%)	Açıklama
Makine kimyasal	De ve ark., 2006	Atık lastik tozu ve Devulkanizasyon ajanı (TMTD)	27	Farklı sürelerle açık milde ajan katarak devulkanize edilen numuneden elde edilen maksimum çözünme değeri
Termokimyasal	Grigoryeva ve ark., 2004	Atık lastik tozu ve Devulkanizasyon ajanı (fitalik anhidrit)	27.6	Farklı denemeler sonunda elde edilen maksimum çözünme değeri
Mekanik	Zhang ve ark., 2009	Atık lastik tozu	27	Kapalı reaktörde farklı çevrim sayılarında yapılan devulkanizasyon sonunda elde edilen maksimum çözünme oranı
Termomekanik	Li ve ark., 2005	Atık lastik tozu	34	
Mikrodalga	Scuraccio ve ark., 2007	Atık lastik tozu	46	700W mikrodalga gücünde 1 dk'dan 4 dk'ya kadar yapılan devulkanizasyon sonucunda 4 dk devulkanize edilen malzemenin çözünme oranı
Tez çalışması			34.77	

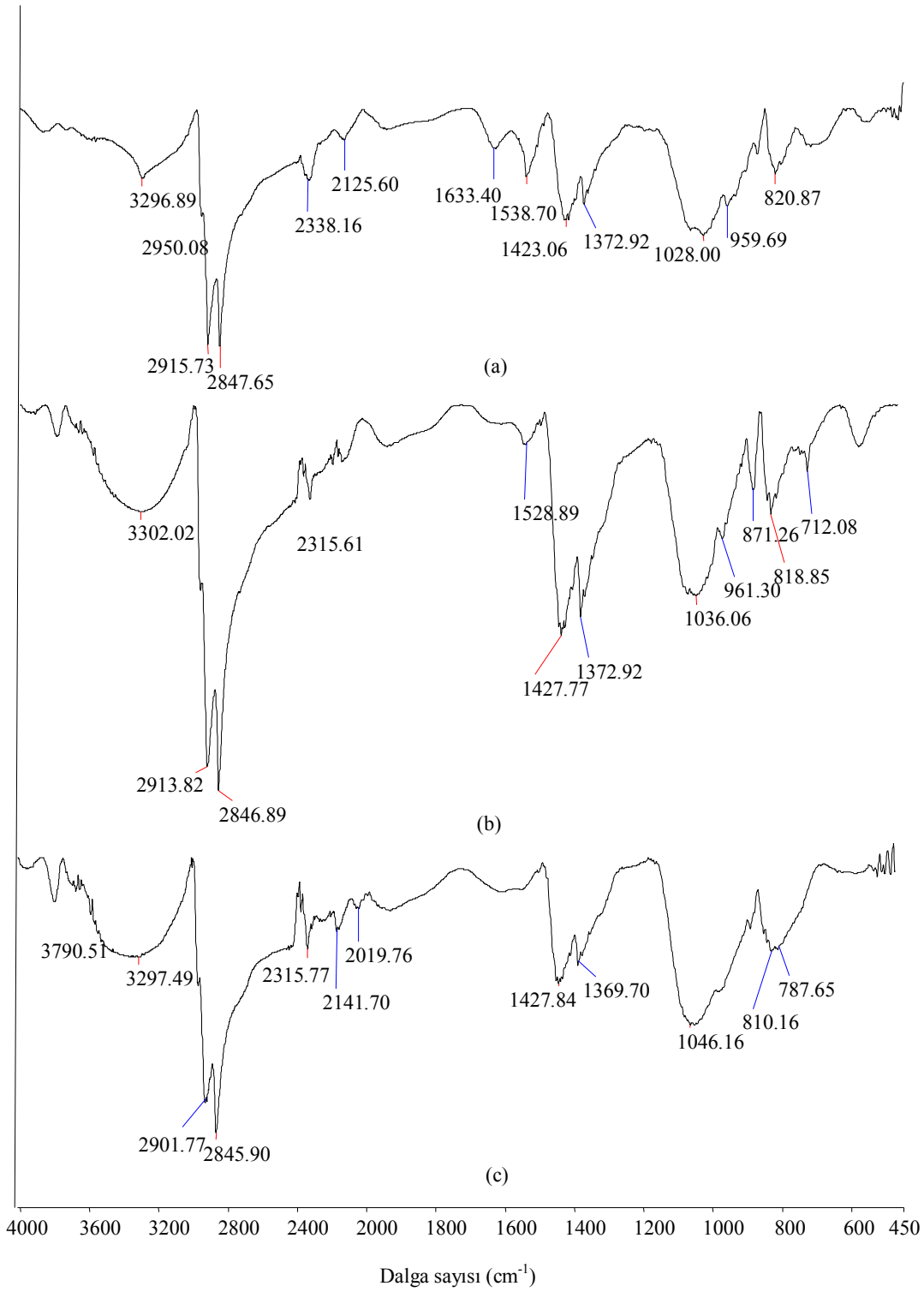
8.3. Devulkanize Numunelerin FTIR Analizi Sonuçları

İşlem görmemiş atık lastik tozu ve devulkanize numunelere yapılan FTIR analizi sonucunda elde edilen spektrumlar Şekil 8.4.'te verilmiştir. Tüm numunelere ait spektrumlar incelendiğinde, 2800 – 3000 cm^{-1} aralığında C–H bağını karakterize eden ve 1370 – 1447 cm^{-1} aralığında CH_2 gruplarını karakterize eden pikler (Kumar, 2007) görülmektedir. Bu yapıda, işlem görmemiş toz numune ile devulkanize numuneler arasında dikkate değer bir fark bulunmamaktadır. İşlem görmemiş toz numunede 1500 – 1664 cm^{-1} aralığında görülen ve C=C bağını karakterize eden zayıf pikler (Zhang ve ark., 2009) devulkanize numunelerde daha zayıf olarak görülmektedir. Bu da devulkanizasyon sonrası çift bağların kısmen kırıldığını göstermektedir.

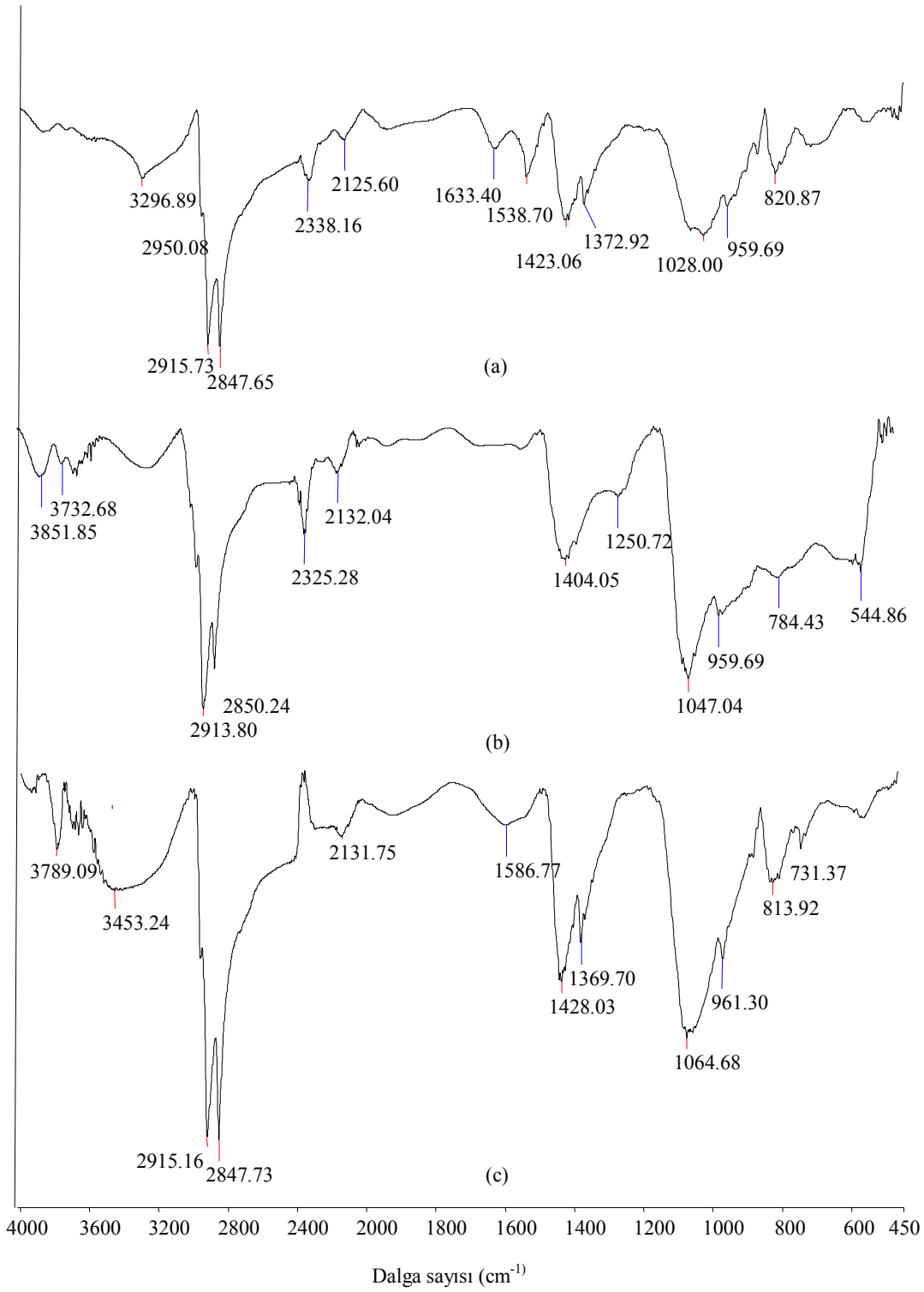
Numunelerde, 1740 cm^{-1}'de bariz bir pik görülmemesi, C=O bağıyla karakterize edilen (Sutanto, 2006) oksidatif yaşlanma davranışı göstermediğini ortaya koymaktadır. 1538 cm^{-1}'de C–S bağını karakterize eden pik (Zhang ve ark., 2009) işlem görmemiş atık lastik tozu numunesinde oluşmuştur, ancak devulkanize numunelerde C–S bağlarının kopması ve azalması nedeniyle pikin zayıfladığı görülmektedir. En düşük enerjiye sahip olan ve koparılması diğer bağlara göre daha kolay olan S–S bağlarını

karakterize eden pik, bağ enerjisi azaldıkça absorbasyon düşük frekanslarda gerçekleştiği için spektrumun düşük frekanslı bölgesinde, 550 cm^{-1}'de oluşur (Rooj ve ark., 2011). Bu bölge spektrum üzerinde net olarak görülmemektedir. FTIR analizi sonuçları literatürdeki çalışmalarla da benzerlik göstermektedir (Fernandez Berridi ve ark., 2006; Naskar ve ark., 2000; Rooj ve ark., 2011).

Ajan kullanılan numunelere ait FTIR spektrumları Şekil 8.5.'te verilmiştir. Malzemeyi karakterize eden spektrumların benzer olduğu görülmektedir. 1 g DPDS katılan ve 4 dk. devulkanize edilen numunede 1538 cm^{-1}'de C–S bağını karakterize eden pikin, C–S bağlarının kopması ve azalması nedeniyle zayıfladığı görülmektedir.



Şekil 8.4. FTIR spektrumları a) İşlem görmemiş atık lastik tozuna ait b) 4 dk devulkanize edilen numuneye ait c) 5 dk devulkanize edilen numuneye ait



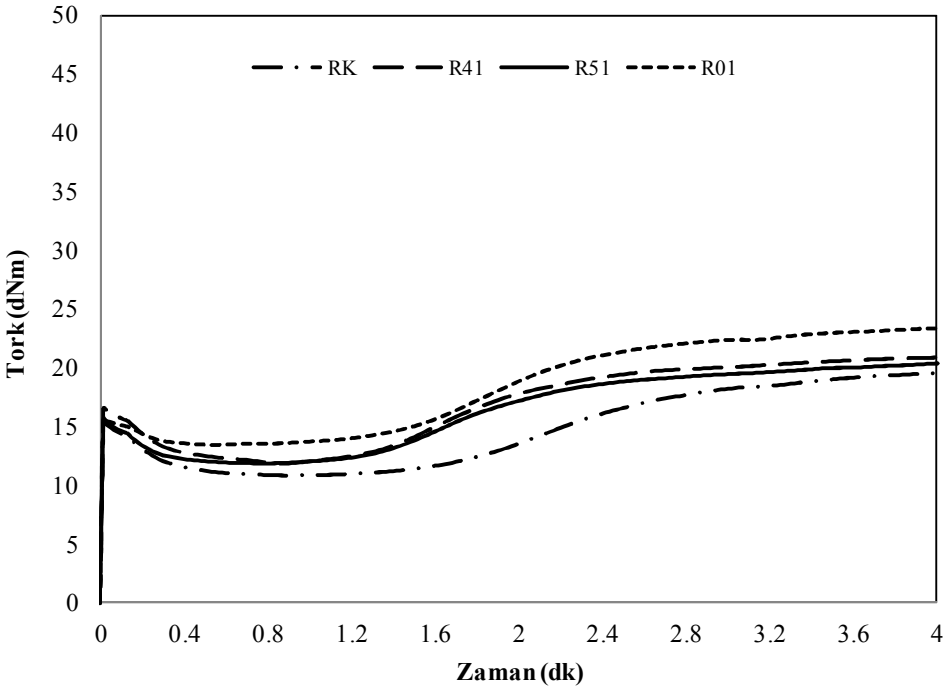
Şekil 8.5. FTIR spektrumları a) İşlem görmemiş atık lastik tozuna ait b) 1 g DPDS katılan ve 4 dk devulkanize edilen numuneye ait c) 2 g DPDS katılan ve 4 dk devulkanize edilen numuneye ait

8.4. Revulkanize Numunelerin Deney Sonuçları

8.4.1. Reometri analizi sonuçları

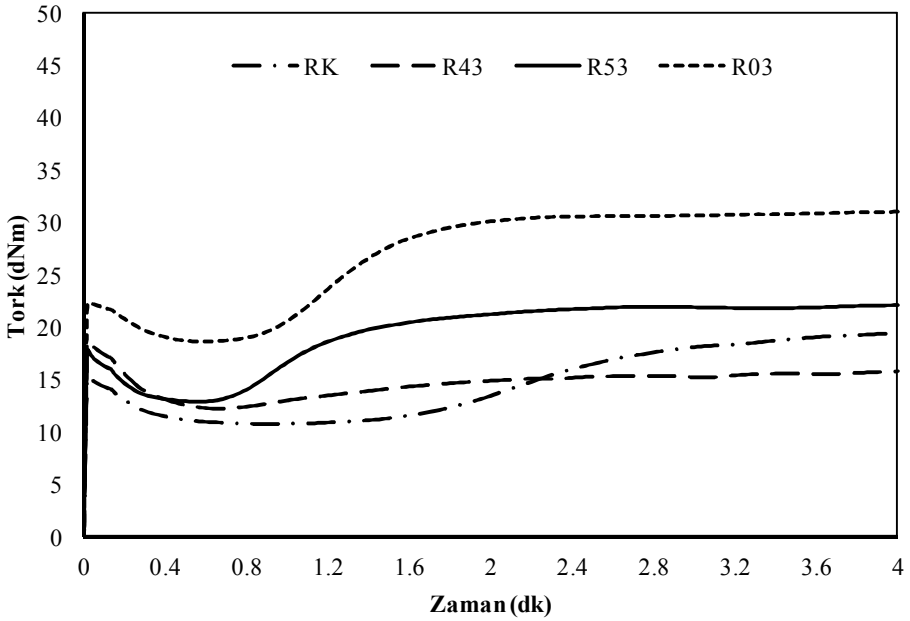
Reometri analizi sonuçları, devulkanize malzeme ve işlem görmemiş toz katılarak hazırlanan hamurlarda, 10, 30, 50 ve 100 phr bileşim oranları için ayrı ayrı grafik halinde aşağıda verilmiştir.

Şekil 8.6.'daki reometri eğrilerinden de görüldüğü gibi 10 phr oranında devulkanize kauçuk katılan numunelerde erken pişme süresinin kontrol numunesine yakın, eğrilerin eğiminin benzer ve tork değerlerinin de yine yakın olduğu görülmektedir. Kontrol numunesine en yakın pişme eğrisinin 5 dk devulkanize edilen kauçuk katılan numuneye ait eğri olduğu da görülmektedir. En farklı eğri ise işlem görmemiş kauçuk tozu katılan numuneye ait eğridir. Sonuç olarak, 10 phr oranında devulkanize kauçuğun orijinal kauçuk içine katılması durumunda malzemenin pişme karakteristiklerini çok fazla değiştirmediği söylenebilir.



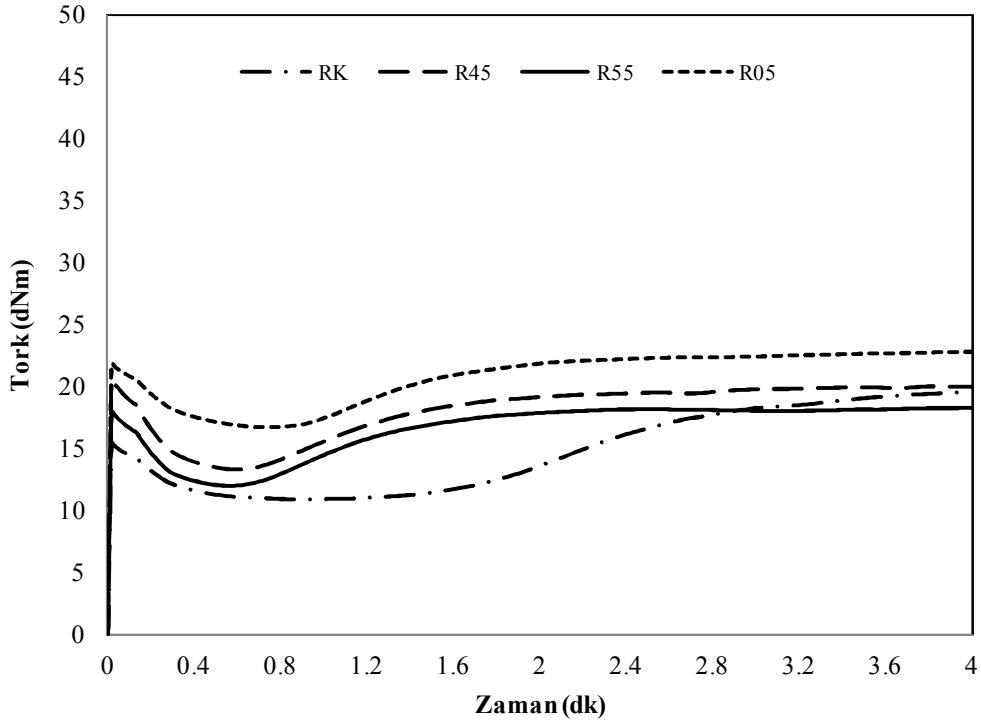
Şekil 8.6. 4 ve 5 dk devulkanize edilen ve işlem görmemiş kauçuk tozunun 10 phr oranında katılması durumunda kauçuk numunelerin reometri eğrileri

Şekil 8.7.'deki reometri eğrilerinden de görüldüğü gibi 30 phr oranında devulkanize kauçuk katılan numunelerde erken pişme süresinin kontrol numunesine oranla kısaldığı, eğrilerin daha dik eğimler gösterdiği dolayısıyla pişme sürelerinin kısaldığı görülmektedir. Kontrol numunesine en yakın eğrinin 4 dk devulkanize edilen kauçuk katılan numune olduğu da eğrilerden görülmektedir. En farklı eğri ise işlem görmemiş kauçuk tozu katılan numuneye ait eğridir ve tork değerleri oldukça yüksektir. Sonuç olarak, 30 phr oranında devulkanize kauçuğun orijinal kauçuk içine katılması durumunda malzemenin pişme karakteristiklerinin orijinal kauçuğa göre değişmeye başladığı söylenebilir.



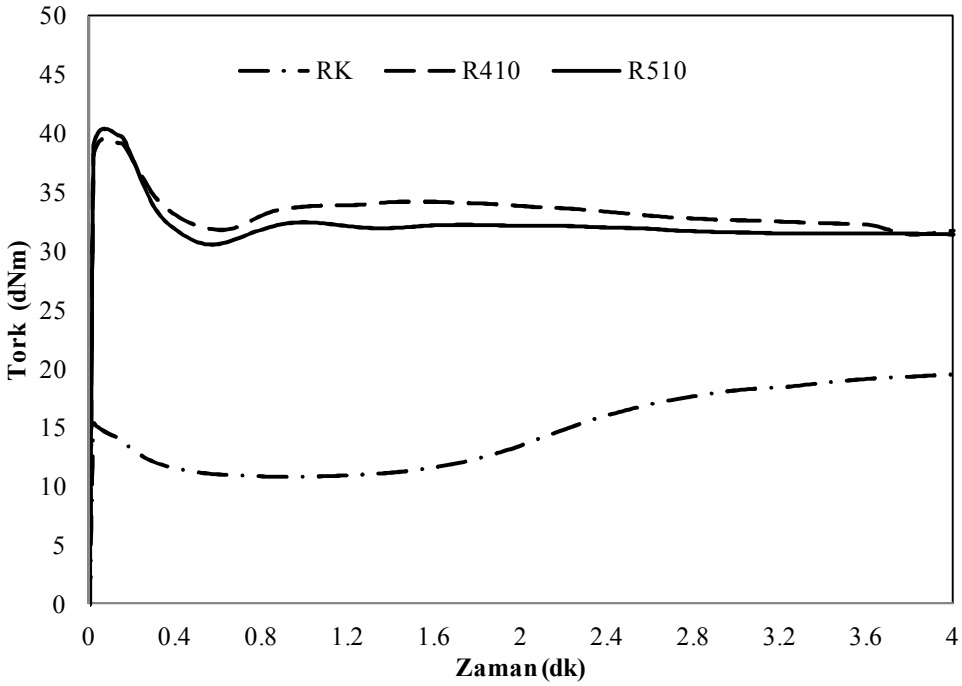
Şekil 8.7. 4 ve 5 dk devulkanize edilen ve işlem görmemiş kauçuk tozunun 30 phr oranında katılması durumunda kauçuk numunelerin reometri eğrileri

50 phr oranında devulkanize kauçuk katılan numunelere ait reometri eğrileri Şekil 8.8.'de görülmektedir. Eğrilerden, erken pişme süresinin kontrol numunesine oranla oldukça kısaldığı, eğrilerin daha dik eğimler gösterdiği ve pişme sürelerinin kısaldığı görülmektedir. Kontrol numunesine en yakın eğrinin 5 dk devulkanize edilen kauçuk katılan numune olduğu da eğrilerden görülmektedir. En farklı eğri ise işlem görmemiş kauçuk tozu katılan numuneye ait eğridir. Sonuç olarak, 50 phr oranında devulkanize kauçuğun orijinal kauçuk içine katılması durumunda malzemenin pişme karakteristiklerinin orijinal kauçukla kıyaslandığında beklenen değişimleri gösterdiği söylenebilir.



Şekil 8.8. 4 ve 5 dk devulkanize edilen ve işlem görmemiş kauçuk tozunun 50 phr oranında katılması durumunda kauçuk numunelerin reometri eğrileri

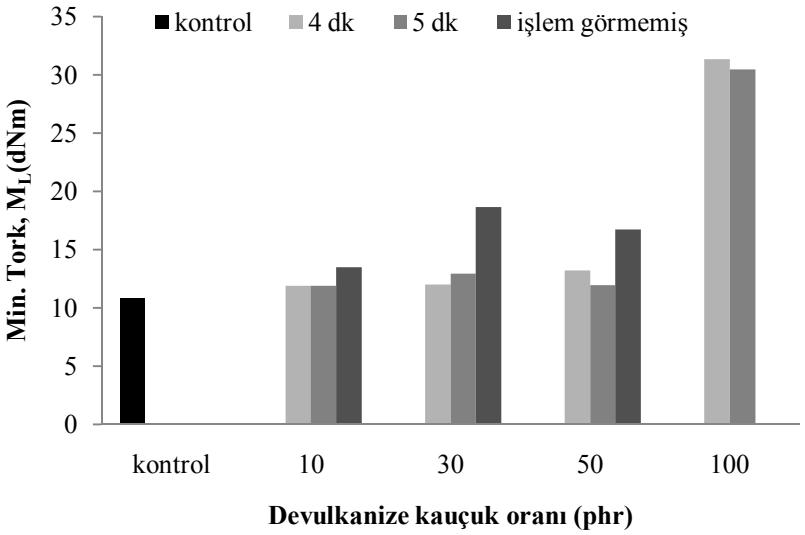
Tümüyle 4 ve 5 dk devulkanize edilen kauçuklara ait olan reometri eğrileri Şekil 8.9.'da görülmektedir. Eğrilerden de görüldüğü gibi numuneler kontrol numunesinden oldukça farklı pişme eğrilerine sahiptir. Çünkü bu numuneler devulkanizasyon sonrası hala yüksek oranda çapraz bağlı bir ağ yapısına sahiptirler. Buradan da revulkanizasyon prosesinde numunelerde, revulkanizasyon reçetesinde ilave edilen kürleştirme ajanları yardımıyla kısmi bir vulkanizasyonun gerçekleştiği ancak yeni bağ oluşumunun sınırlı olduğu söylenebilir. Dolayısıyla tam bir pişme davranışı gözlenmemiştir.



Şekil 8.9. 4 ve 5 dk devulkanize edilen kauçuğun 100 phr oranında katılması durumunda kauçuk numunelerin reometri eğrileri

Ayrıca, 4 ve 5 dk devulkanize edilen kauçuk ve işlem görmemiş kauçuk tozu katılarak hazırlanan numunelere ait (gruplanmış) reometri analiz sonuçları ve eğrileri Ekler Bölümünde verilmiştir.

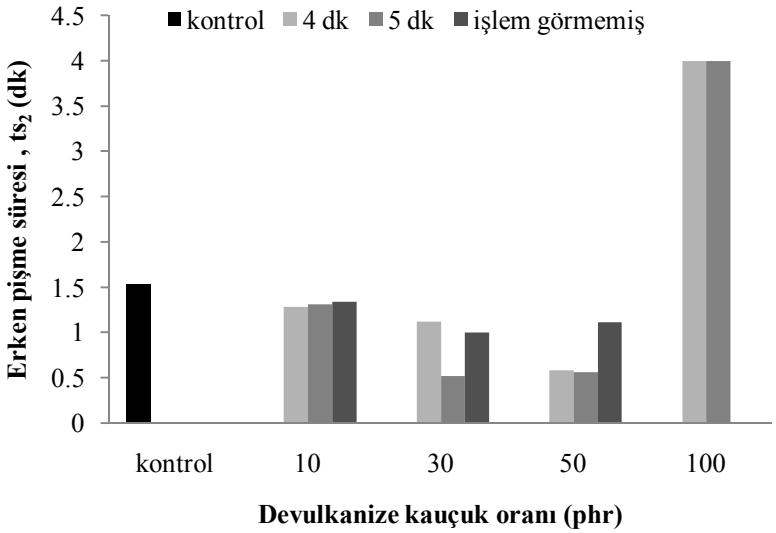
Devulkanize kauçuk ve işlem görmemiş kauçuk tozu katılarak hazırlanan bileşimlerin, minimum tork değerlerinin devulkanize kauçuk oranı ile değişimi Şekil 8.10.'da verilmiştir. M_L değeri işlem görmemiş kauçuk tozu katılan numunelerde devulkanize kauçuk katılan numunelere ve kontrol numunesine göre daha yüksektir. Bu durum, kauçuk tozunda yüksek oranda çapraz bağlı bir yapının var olmasından ve kauçuk tozunun bileşimde yeterince homojen dağılamaması, kolay hareket edememesi, bu nedenle de yapı içerisinde aglomerasyona neden olmasından kaynaklanır. Bu ise bileşimlerin viskozitesini yükseltir. Devulkanize kauçuk katılan numunelerde ise daha homojen, dolayısıyla daha akışkan bir yapı oluşur. 10 phr devulkanize kauçuk katılan numunede hem 4 dk hem de 5 dk devulkanize edilen numuneler için kontrol numunesine yakın M_L değerleri elde edilmiştir. 30 phr devulkanize kauçuk katılan numunelerde 4 dk, 50 phr devulkanize kauçuk katılan numunelerde de 5 dk devulkanize edilen numunelerin kontrol numunesine yakın M_L değerlerine sahip oldukları görülmüştür.



Şekil 8.10. Devulkanize kauçuk ve işlem görmemiş kauçuk tozu katılarak hazırlanan bileşimlerin minimum tork değerlerinin devulkanize kauçuk oranı ile değişimi

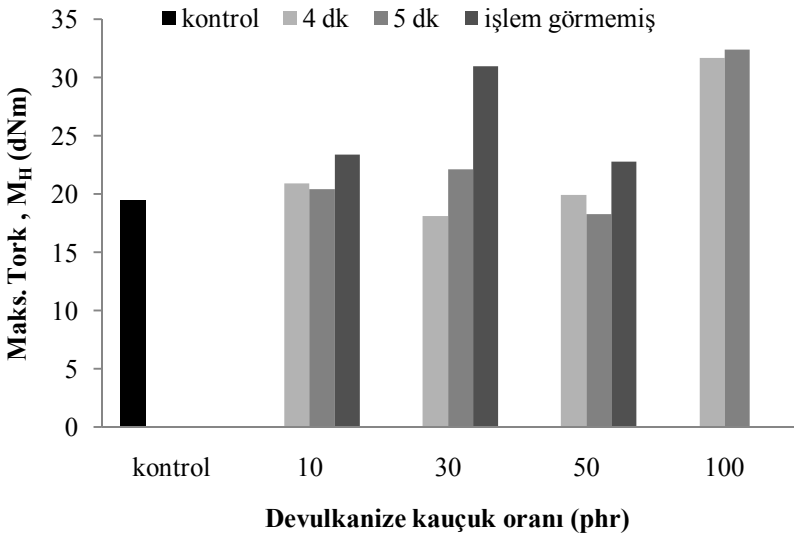
Şekil 8.11.'de devulkanize kauçuk ve işlem görmemiş kauçuk tozu katılarak hazırlanan bileşimlerin erken pişme sürelerinin devulkanize kauçuk oranı ile değişimi verilmiştir. Test sonuçları incelendiğinde ts_2 değerinin tüm numunelerde azaldığı görülmektedir. Kısa ts_2 süresi çapraz bağlanma reaksiyonunun erken başladığını gösterir. Devulkanize kauçuk katılan numunelerde bu duruma, zaten yapıda var olan aktif çapraz bağlanma gruplarının ve kürleşme ajanlarının neden olduğu anlaşılmaktadır. İşlem görmemiş toz kauçuk katılan numunelerde ts_2 değeri devulkanize kauçuk katılan numunelere göre tüm bileşen oranlarında daha yüksektir. 5 dk devulkanize edilen numune 30 phr bileşim oranında diğerlerinden daha düşük ts_2 değerine sahiptir, bu da yapısında daha çok bulunan aktif çapraz bağlanma gruplarından kaynaklanmaktadır. 50 phr bileşim oranında hem 4 hem 5 dk devulkanize edilen numunelerin toz kauçuk katılan numunelere göre daha düşük ts_2 değerine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca orijinal kauçuğa katılan malzemelerin oranı arttıkça birbirlerine ve polimer moleküllerine yaklaşma sonucu aradaki fiziksel etkileşimin artması ile vulkanizasyona başlama süresinin kısalacağı da düşünülebilir, özellikle karbon siyahı ts_2 süresinin kısalmasında etkilidir. Devulkanize kauçuklardaki temel sorun kısa ts_2 süresi ve yüksek viskozitedir. 5 dk devulkanize edilen numunelerde malzemenin viskozitesini gösteren minimum tork değeri diğer numunelere göre düşüktür, vulkanizasyon sırasında malzemenin kalıbı doldurması için bu istenilen bir durumdur.

Ancak erken pişme süresi de istenilenin aksine kısadır, bu da pişme problemlerine yol açabilir, reçeteye ilave edilecek geciktiricilerle bu problem ortadan kaldırılabilir.



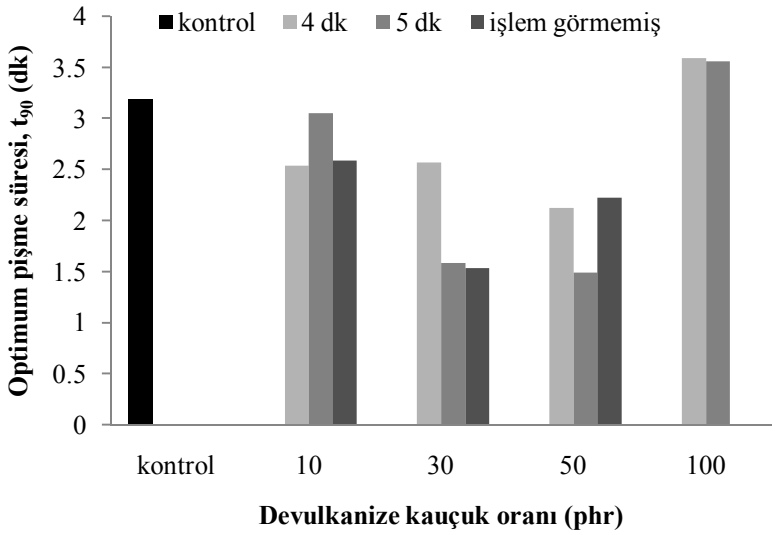
Şekil 8.11. Devulkanize kauçuk ve işlem görmemiş kauçuk tozu katılarak hazırlanan bileşimlerin erken pişme sürelerinin devulkanize kauçuk oranı ile değişimi

Devulkanize kauçuk ve işlem görmemiş kauçuk tozu katılarak hazırlanan bileşimlerin maksimum tork değerlerinin devulkanize kauçuk oranı ile değişimi Şekil 8.12.'de verilmiştir. Test sonuçları incelendiğinde maksimum tork değerinin genel olarak arttığı görülmektedir. Bu durum, devulkanize kauçukta var olan pişiriciler ve devulkanizasyon prosesi süresince oluşan yeni aktif yapılar sayesinde çapraz bağ reaksiyonlarının gerçekleşmesi ve revulkanizasyonla açıklanabilir. Maksimum tork numunedeki çapraz bağ yoğunluğunun bir ölçüsüdür. Toplam bağ sayısının (monosülfidik + disülfidik + polisülfidik) artmasıyla maksimum tork değeri artar. Devulkanize kauçuktaki kopan çapraz bağlar revulkanizasyon sırasında reçetedeki kükürdün de yardımıyla hemen yeni bağlar oluştururlar. Kısa sürede oluşan bu ilk bağlar monosülfür ve disülfür bağlarıdır. Mono ve disülfidik bağlar polisülfidik bağlara göre daha kuvvetli olduğundan bu bağların sayısının artması M_H'ı daha fazla arttırır. Yapılarında çapraz bağ yoğunluğunun fazla olması nedeniyle işlem görmemiş toz kauçuk katılan numunelerde M_H değeri diğer numunelerden daha yüksektir.



Şekil 8.12. Devulkanize kauçuk ve işlem görmemiş kauçuk tozu katılarak hazırlanan bileşimlerin maksimum tork değerlerinin devulkanize kauçuk oranı ile değişimi

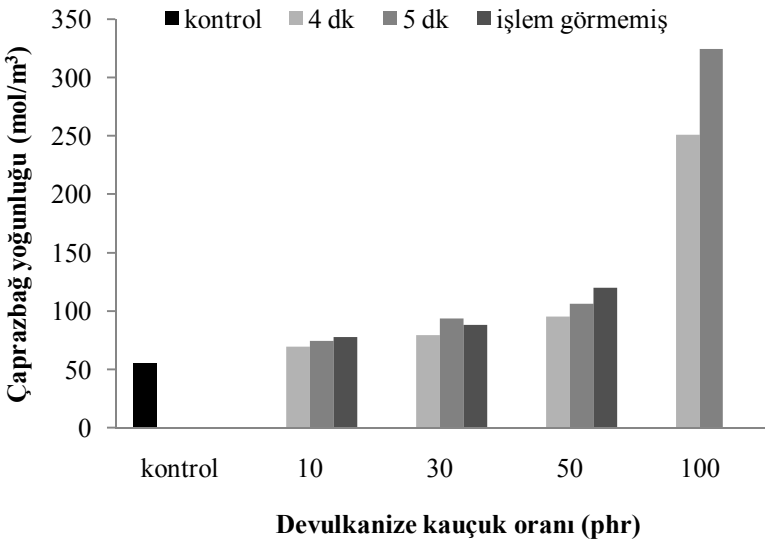
Şekil 8.13.'te devulkanize kauçuk tozu ve işlem görmemiş kauçuk tozu katılarak hazırlanan bileşimlerin optimum pişme sürelerinin devulkanize kauçuk oranı ile değişimi verilmiştir. Optimum pişme süresi (t_{90}), optimum fiziksel özelliklerin elde edilmesi için gerekli vulkanizasyon süresidir ve M_H'a ulaşmak için geçen sürenin % 90'ı olarak tanımlanır. Özellikle ekstrüzyon hatlarında, ürünün pişme hattından ne kadar sürede geçmesi gerektiğini belirlemek açısından önemlidir. Kauçuk sektöründe istenilen durum hızlı ve güvenli pişmedir. Yani erken pişme süresinin uzun, optimum pişme süresinin kısa olması istenir. Test sonuçları incelendiğinde optimum pişme süresinin genel olarak azaldığı görülmektedir. Devulkanize kauçuk katılan bileşimlerde t_{90} değeri, devulkanize kauçuğun daha fazla pişirici içermesi ve orijinal kauçukla birlikte vulkanizasyona katılması nedeniyle daha fazla azalır. Özellikle 5 dk devulkanize edilen numunelerde optimum pişme süresinin diğer bileşenlere göre daha çok azaldığı görülmektedir. Bu da aktif fonksiyonel grupların daha çok oluştuğu, diğer bir deyişle devulkanizasyonun daha başarılı olduğunun da bir kanıtıdır. Optimum pişme süresinde en düşük azalma işlem görmemiş toz katılan numunelerde olmuştur.



Şekil 8.13. Devulkanize kauçuk ve işlem görmemiş kauçuk tozu katılarak hazırlanan bileşimlerin optimum pişme süresi değerlerinin devulkanize kauçuk oranı ile değişimi

8.4.2. Çapraz bağ yoğunluğu

Revulkanizasyon sonrasında çapraz bağ yoğunluğunun arttığı ve kontrol numunesinden daha yüksek değerlere ulaştığı görülmüştür. Bu durum, revulkanizasyon prosesi süresince çapraz bağlanmaya katılabilecek olan, devulkanize kauçuk içindeki aktif fonksiyonel grupların varlığı ve devulkanize kauçukta zaten var olan çözünmemiş kısımdaki çapraz bağların varlığından kaynaklanır (Kumnuantip ve Sombatsompop, 2003). Literatürde revulkanize kauçuğun çapraz bağ yoğunluğunun devulkanize kauçuğun çapraz bağ yoğunluğu ve orijinal vulkanize kauçuğun çapraz bağ yoğunluğunun toplamına yakın değerlerde olduğu ifade edilmiştir. (Isayev ve ark., 2005). Sonuçlar Şekil 8.14.'te grafik halinde gösterilmiştir. İşlem görmemiş toz kauçuk katılan numunelerde yapıda bulunan yüksek çapraz bağ yoğunluğu burada da ortaya çıkmıştır. Devulkanize kauçuk katılan numunelerde ise artış hem yapıda bulunan aktif fonksiyonel grupların varlığı hem de devulkanize kauçukta zaten var olan çözünmemiş kısımdaki çapraz bağların varlığından kaynaklanmaktadır.



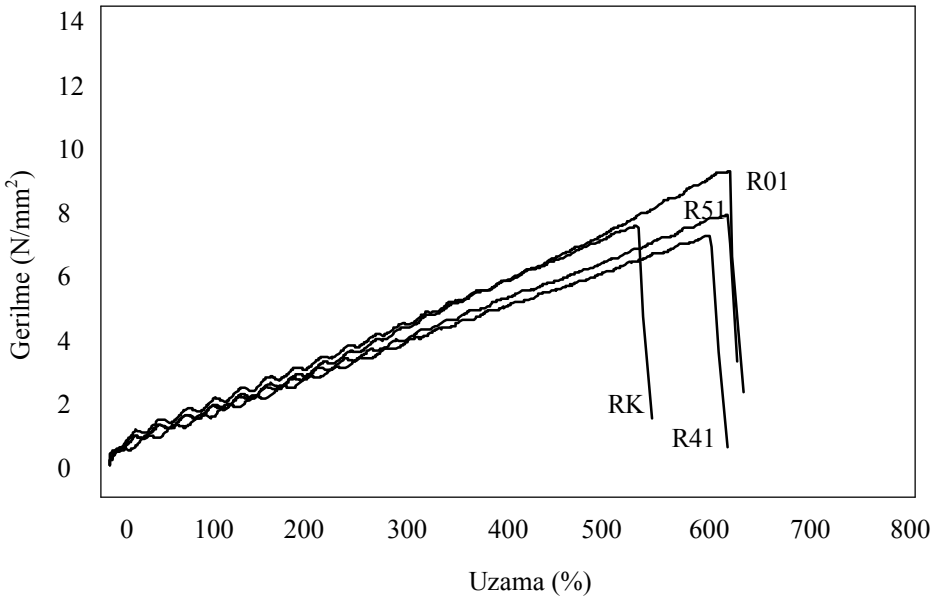
Şekil 8.14. Devulkanize kauçuk numunelerin çapraz bağ yoğunluğunun devulkanize kauçuk oranı ile değişimi

8.4.3. Çekme deneyi sonuçları

Devulkanize kauçuk katılarak hazırlanan malzemelerde mekanik özellikler devulkanize kauçuk ve orijinal kauçuk arasındaki ara yüzeye bağlıdır. Mikrodalga devulkanizasyonu sayesinde devulkanize kauçukla orijinal kauçuk arasında, işlem görmemiş kauçukla orijinal kauçuk arasında oluşandan daha iyi bir ara yüzey oluşturulur. İyi bir ara yüzey mekanik özellikleri de iyileştirir. Devulkanize kauçukta çapraz bağların koparılma oranı yani devulkanizasyon derecesi hem ara yüzey özelliklerini hem de genel olarak malzeme özelliklerini belirler. Devulkanizasyon derecesi yeterli ise matris ile devulkanize kauçuk arasında yeniden çapraz bağların oluşumu sağlanır. Devulkanizasyon yeterince gerçekleşmemiş ise bu durumda da gerilme iletiminde zayıf bölgeler oluşur, bu ise malzemenin dayanımının düşmesi ve modül değerlerinin yükselmesi anlamına gelir (Adhikari ve ark., 2000; Isayev, 2005 Grigoryeva ve ark., 2004; De ve De, 2011).

Şekil 8.15.'te devulkanize kauçuğun ve işlem görmemiş kauçuk tozunun 10 phr oranlarda orijinal SBR içerisine katılmasıyla elde edilen gerilme uzama grafikleri verilmiştir. Bu şekilde görülen grafiklerde ve diğer gerilme uzama grafiklerinde, başlangıçta daha yoğun olan ve kopma noktasına doğru azalan bir dalgalanma görülmektedir. Bu durum kauçuğun moleküler yapısındaki yönlenmelerden ve zincir hareketlerinden kaynaklanmaktadır. 10 phr devulkanize kauçuk katılan tüm

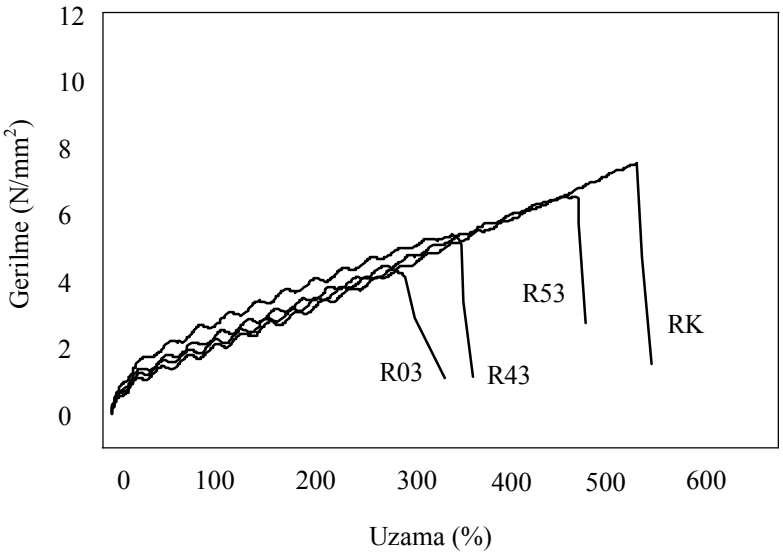
numunelerde çekme dayanımının ve kopma uzaması değerlerinin kontrol numunesine göre bir miktar arttığı görülmektedir.



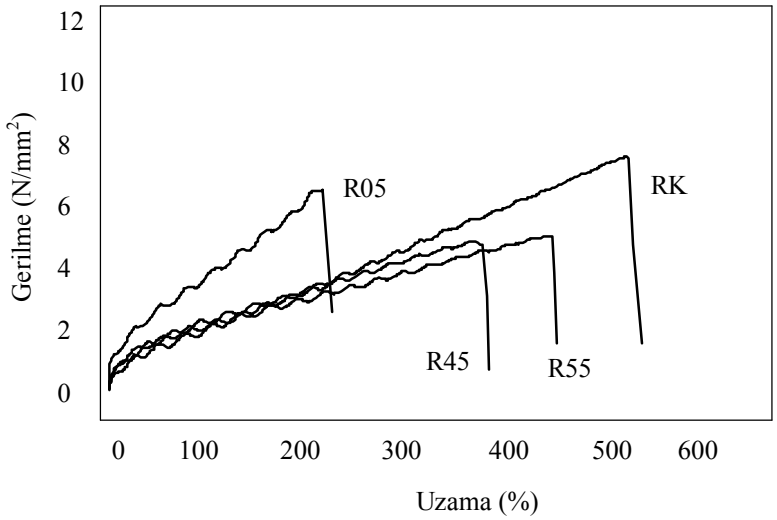
Şekil 8.15. 4 ve 5 dk devulkanize edilen kauçuğun ve işlem görmemiş kauçuk tozunun 10 phr oranında katıldığı numunelerin gerilme uzama grafikleri

Devulkanize kauçuğun ve işlem görmemiş kauçuk tozunun 30 phr oranlarda orijinal SBR içerisine katılmasıyla elde edilen gerilme uzama grafikleri Şekil 8.16.'da verilmiştir. 5 dk devulkanize edilen kauçuğun katıldığı numunede eğrinin kontrol numunesine benzer bir davranış gösterdiği, 4 dk devulkanize edilen kauçuğun katıldığı numunede kopmanın daha düşük uzama ve gerilme değerlerinde gerçekleştiği, işlem görmemiş kauçuk tozunun katıldığı numunede ise uzama ve gerilme değerlerinin oldukça azaldığı görülmektedir.

Şekil 8.17.'de devulkanize kauçuğun ve işlem görmemiş kauçuk tozunun 50 phr oranlarda orijinal SBR içerisine katılmasıyla elde edilen gerilme uzama grafikleri görülmektedir. Kontrol numunesinden sonra en yüksek uzama değerinin 5 dk devulkanize edilen kauçuğun katıldığı numunede oluştuğu ve bu numunenin kontrol numunesine en yakın davranışı gösterdiği, 4 dk devulkanize edilen kauçuğun katıldığı numunede benzer gerilme değerinin daha düşük uzamayla elde edildiği, işlem görmemiş kauçuk tozunun katıldığı numunede ise gerilme artarken en düşük uzamanın oluştuğu görülmektedir.



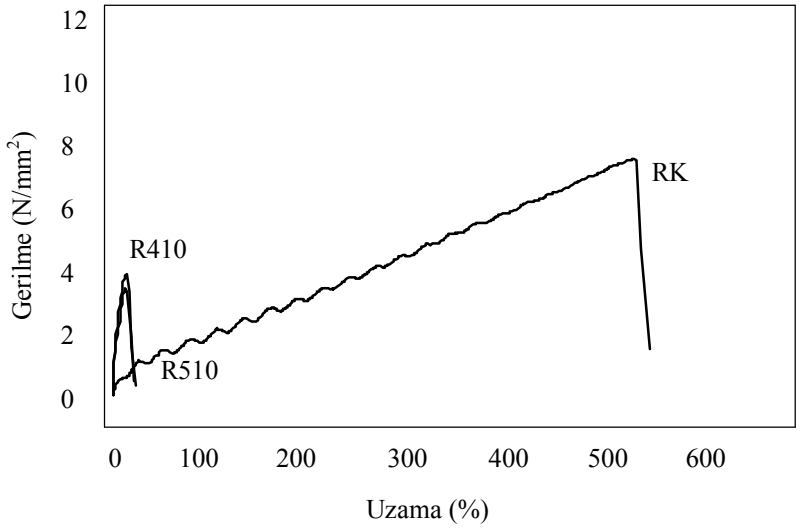
Şekil 8.16. 4 ve 5 dk devulkanize edilen kauçuğun ve işlem görmemiş kauçuk tozunun 30 phr oranında katıldığı numunelerin gerilme uzama grafikleri



Şekil 8.17. 4 ve 5 dk devulkanize edilen kauçuğun ve işlem görmemiş kauçuk tozunun 50 phr oranında katıldığı numunelerin gerilme uzama grafikleri

Tümüyle devulkanize kauçuğun revulkanizasyonuyla elde edilen malzemelere ait gerilme uzama grafikleri Şekil 8.18.'de verilmiştir. 4 ve 5 dk devulkanize edilen kauçuğun revulkanizasyonuyla elde edilen numuneler çok düşük uzama ve gerilme değerlerinde kopmuştur. Bu numunelerin hazırlandığı test plakaları, testler yapılmadan önce incelendiğinde, malzemenin kat kat tabakalardan oluşan ve birbirinden kolaylıkla ayrılabilen bir yapı gösterdiği gözlenmiştir. Bu duruma, devulkanizasyonun tam olarak gerçekleşmemesi ve mevcut yüksek çapraz bağlı yapılar nedeniyle revulkanizasyonun da yeterli olmaması neden olmaktadır. Bu yapının, reçeteye yapılacak katkılarla

(örneğin, kalsiyum karbonat vb.) birlikte, hamur hazırlama ve kalıplama aşamalarında alınacak tedbirlerle iyileştirilebileceği düşünülmektedir. Bu numunelerin özelliklerinin oldukça düşük olması, önceki çalışmalarda ortaya konulan (Renukappa ve ark., 2009), mikrodalga devulkanizasyonu sırasında karbon siyahı yüzeyindeki kauçuk makromolekül zincirlerinde kırılmalar oluştuğu için bu durumun revulkanize kauçukta özellikleri etkilediği sonucuyla uyuşmaktadır. Bu nedenle devulkanize kauçuk tek başına değil, hazırlanan bir revulkanizasyon reçetesine uygun olarak orijinal kauçukla birlikte kullanılması daha uygun olacaktır. Bu konuda detaylı çalışmaların yapılması gerekmektedir.

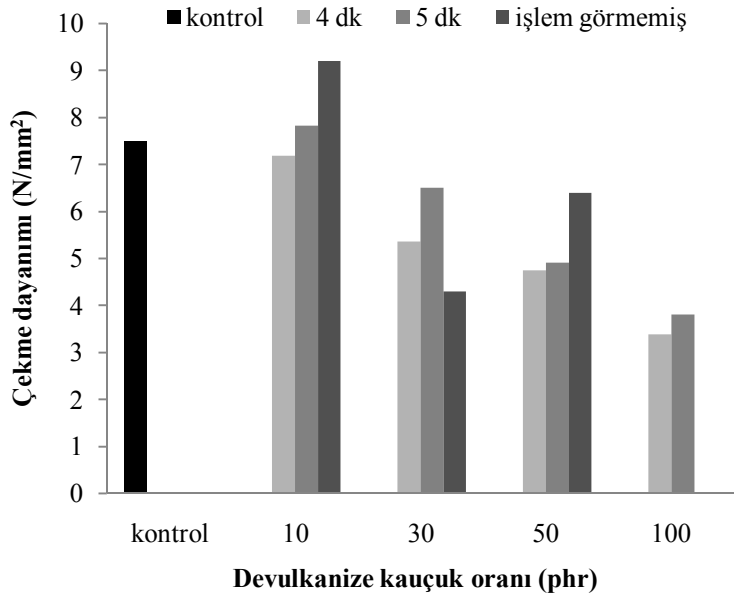


Şekil 8.18. 4 ve 5 dk devulkanize edilen kauçuğun revulkanizasyonuyla elde edilen numunelerin gerilme uzama grafikleri

Ekler Bölümü'nde tüm numunelere ait ayrı ayrı gerilme uzama grafikleri ayrıca verilmiştir.

Şekil 8.19.'da tüm numunelere ait çekme dayanımı değerleri grafik olarak verilmiştir. 4 dk devulkanize edilen kauçuğun katıldığı numunelerde çekme gerilmesi değerleri; 10, 30, 50 ve 100 phr için sırasıyla 7.17 N/mm^2, 5.35 N/mm^2, 4.74 N/mm^2 ve 3.38 N/mm^2 olarak elde edilmiş ve kontrol numunesine göre değişim sırasıyla % 4.27, % 28.61, % 36.69 ve % 54.87 azalma şeklinde gerçekleşmiştir. 5 dk devulkanize edilen kauçuğun katıldığı numunelerde çekme gerilmesi değerleri; 10, 30, 50 ve 100 phr için sırasıyla 7.82 N/mm^2, 6.50 N/mm^2, 4.91 N/mm^2 ve 3.80 N/mm^2 olarak elde edilmiş ve kontrol numunesine göre değişim sırasıyla % 4.36 artma, % 13.29, % 34.52 ve % 49.27 azalma şeklinde gerçekleşmiştir. İşlem görmemiş kauçuk tozunun katıldığı numunelerde

çekme gerilmesi değerleri; 10, 30 ve 50 phr için sırasıyla 9.20 N/mm^2, 4.29 N/mm^2 ve 6.39 N/mm^2 olarak elde edilmiş ve kontrol numunesine göre değişim sırasıyla % 22.71 artma, % 42.70 ve % 14.77 azalma şeklinde gerçekleşmiştir.

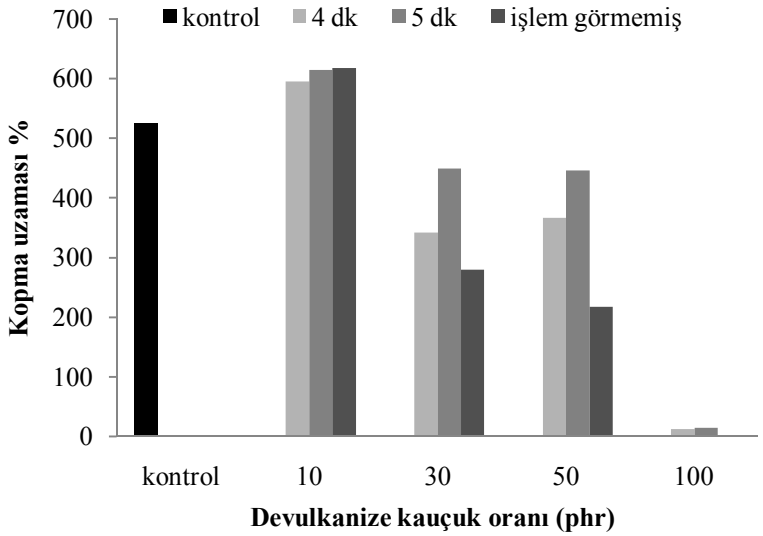


Şekil 8.19. 4 dk ve 5 dk devulkanize edilen kauçuk ve işlem görmemiş kauçuk tozu katılan numunelerin çekme dayanımı değerinin devulkanize kauçuk oranı ile değişimi

10 phr devulkanize kauçuk katılan numunelerde bileşimin dayanımının orijinal kauçuğa göre genel olarak arttığı görülmektedir. Bu artış küçük taneli devulkanize kauçuğun yapı içerisinde güçlendirici bir katkı malzemesi olarak davranmasından kaynaklanmaktadır. Devulkanize kauçuk oranı arttıkça çekme dayanımının azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi devulkanize kauçuk ve SBR matris arasındaki zayıf etkileşim ve yetersiz bağlanmadır, bu duruma devulkanize kauçuk içinde çok miktardaki çapraz bağlı yapının var olması neden olmaktadır. Bu yapı revulkanize kauçuk matrisinde yeterince yayılamaz ve gerilmenin iletilmesinde zayıf bölgeleri oluşturur, sonuç olarak da düşük çekme dayanımına neden olur. Bu bölgeler çatlakların çabuk yayılmasına öncülük eden gerilim konsantrasyon bölgeleridir ve bu numunelerde kopma uzaması değerleri de daha düşük olur (Adhikari ve ark., 2000; Kumnuantip ve Sombatsompop., 2003; Grigoryeva ve ark., 2004; De ve De, 2011). Devulkanize kauçuk oranı artarken 4 ve 5 dk devulkanize edilen numunelerde bu fark ortaya çıkmaktadır. 5 dk devulkanize edilen numunede çapraz bağlı bölgeler daha az olduğu, diğer bir ifadeyle daha etkin bir devulkanizasyon gerçekleştiği için çekme dayanımı diğerlerinden daha yüksektir. 4 dk devulkanize edilen numunelerde devulkanizasyon

derecesi daha düşük olduğu için dayanım daha düşüktür. Aynı zamanda devulkanize kauçuk oranı artarken aglomerasyon oluşur ve bunun sonucu olarak da devulkanize kauçuk taneleri arasındaki etkileşim artar. İşlem görmemiş kauçuk tozu katılan numuneler rijit partikül dolgulu gibi davranır. Rijit dolgu deforme edilemez, yumuşak matris ise bölgesel olarak uzar ve malzeme daha yüksek dayanım gösterir.

Şekil 8.20.'de tüm numunelere ait kopma uzaması değerleri grafik olarak verilmiştir. 4 dk devulkanize edilen kauçuk tozunun katıldığı numunelerde kopma uzaması değerleri; 10, 30, 50 ve 100 phr için sırasıyla % 594.88, % 314.06, % 366.31 ve % 12.06 olarak elde edilmiş ve kontrol numunesine göre değişim sırasıyla % 13.39 artma, % 34.99, % 30.18 ve % 97.70 azalma şeklinde gerçekleşmiştir. 5 dk devulkanize edilen kauçuk tozunun katıldığı numunelerde kopma uzaması değerleri; 10, 30, 50 ve 100 phr için sırasıyla % 613.75, % 449, % 445,06 ve % 14.31 olarak elde edilmiş ve kontrol numunesine göre değişim sırasıyla % 16.99 artma, % 14.42, % 15.17 ve % 97.27 azalma şeklinde gerçekleşmiştir. İşlem görmemiş kauçuk tozunun katıldığı numunelerde kopma uzaması değerleri; 10, 30 ve 50 phr için sırasıyla % 617.5, % 279.4 ve % 217.25 olarak elde edilmiş ve kontrol numunesine göre değişim sırasıyla % 17.7 artma, % 46.72 ve % 58.59 azalma şeklinde gerçekleşmiştir.

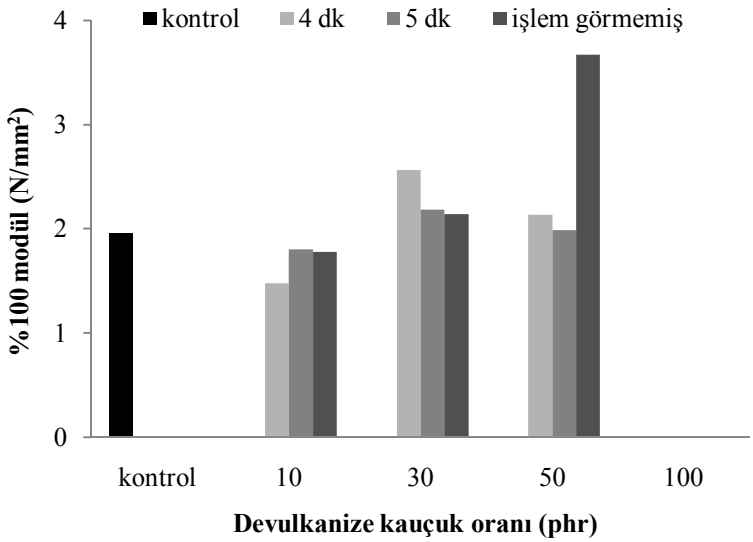


Şekil 8.20. 4 dk ve 5 dk devulkanize edilen kauçuk ve işlem görmemiş kauçuk tozu katılan numunelerin % kopma uzaması değerinin devulkanize kauçuk içeriği ile değişimi

Kopma uzaması değeri, 10 phr devulkanize kauçuk katılan tüm numunelerde orijinal kauçuğa göre bir miktar artmıştır. Bileşimdeki devulkanize kauçuk oranı

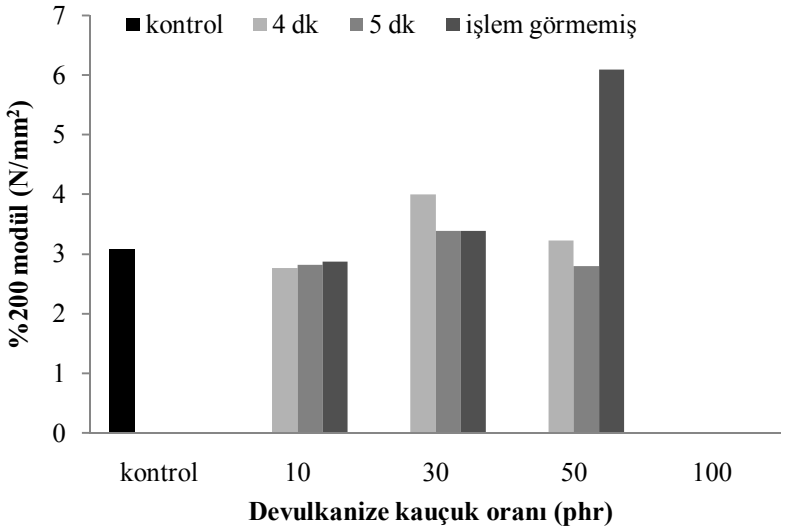
arttıkça bu değer değişiklik göstermektedir. İşlem görmemiş toz katılan numunelerde 30 ve 50 phr oranında katılması durumunda kopma uzaması değeri çok düşmüştür. 4 dk devulkanize edilen numunede uzama kısmen elde edilmiştir. Bunların yanında 5 dk devulkanize edilen numunede oldukça yüksek uzama değerlerine ulaşılmıştır. Bu durum, çapraz bağlı bölgelerin azalması, kauçukta devulkanizasyon derecesinin artması ve gerilmenin daha iyi iletilebilmesi sayesindedir. 4 dk devulkanize edilen numunede devulkanizasyon yeterince gerçekleşememesi, işlem görmemiş numunenin ise tamamen dolgu gibi davranması nedeniyle yapıda oluşan gerilim konsantrasyon bölgeleri yüzünden kopma uzaması değerleri daha düşük olmaktadır.

Devulkanize kauçuk oranının % 100 modül değerlerini nasıl etkilediği Şekil 8.21.'de verilmiştir. 4 dk devulkanize edilen kauçuk tozunun katıldığı numunelerde % 100 modül değerleri; 10, 30 ve 50 phr için sırasıyla 1.48 N/mm^2, 2.56 N/mm^2 ve 2.13 N/mm^2 olarak elde edilmiş ve kontrol numunesine göre değişim sırasıyla % 24.49 azalma, % 31.06 ve % 8.94 artma şeklinde gerçekleşmiştir. 5 dk devulkanize edilen kauçuk tozunun katıldığı numunelerde % 100 modül değerleri; 10, 30 ve 50 phr için sırasıyla 1.8 N/mm^2, 2.18 N/mm^2 ve 1.98 N/mm^2 olarak elde edilmiş ve kontrol numunesine göre değişim sırasıyla % 7.96 azalma, % 11.35 ve % 1.28 artma şeklinde gerçekleşmiştir. İşlem görmemiş kauçuk tozunun katıldığı numunelerde % 100 modül değerleri; 10, 30 ve 50 phr için sırasıyla 1.78 N/mm^2, 2.14 N/mm^2 ve 3.67 N/mm^2 olarak elde edilmiş ve kontrol numunesine göre değişim sırasıyla % 9.18 azama, % 9.42 ve % 87.49 artma şeklinde gerçekleşmiştir.



Şekil 8.21. 4 dk ve 5 dk devulkanize edilen kauçuk ve işlem görmemiş kauçuk tozu katılan numunelerin % 100 modül değerinin devulkanize kauçuk oranı ile değişimi

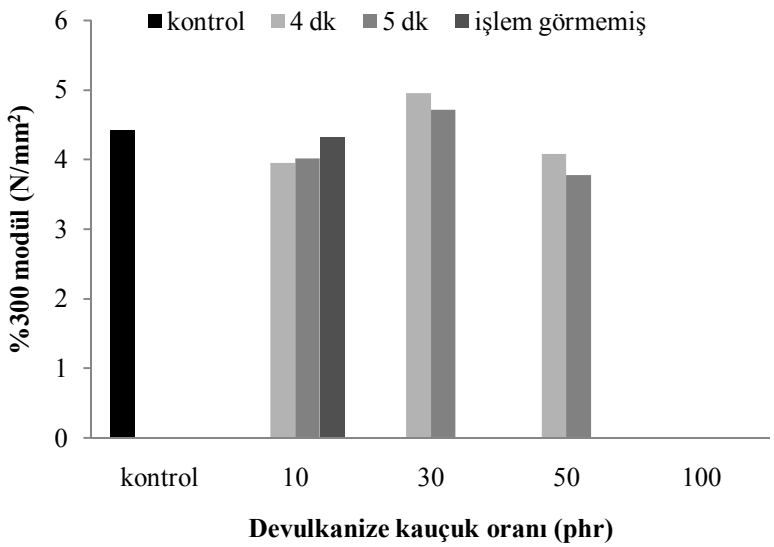
Devulkanize kauçuk oranının % 200 modül değerlerini nasıl etkilediği Şekil 8.22.'de verilmiştir. 4 dk devulkanize edilen kauçuk tozunun katıldığı numunelerde % 200 modül değerleri; 10, 30 ve 50 phr için sırasıyla 2.76 N/mm^2, 3.99 N/mm^2 ve 3.22 N/mm^2 olarak elde edilmiş ve kontrol numunesine göre değişim sırasıyla % 10.72 azalma, % 29.19 ve % 4.12 artma şeklinde gerçekleşmiştir. 5 dk devulkanize edilen kauçuk tozunun katıldığı numunelerde % 200 modül değerleri; 10, 30 ve 50 phr için sırasıyla 3.81 N/mm^2, 3.38 N/mm^2 ve 2.79 N/mm^2 olarak elde edilmiş ve kontrol numunesine göre değişim sırasıyla % 9.01 azalma, % 9.28 artma ve % 9.55 azalma şeklinde gerçekleşmiştir. İşlem görmemiş kauçuk tozunun katıldığı numunelerde % 200 modül değerleri; 10, 30 ve 50 phr için sırasıyla 2.86 N/mm^2, 3.38 N/mm^2 ve 6.09 N/mm^2 olarak elde edilmiş ve kontrol numunesine göre değişim sırasıyla % 7.36 azama, % 9.30 ve % 97.15 artma şeklinde gerçekleşmiştir.



Şekil 8.22. 4 dk ve 5 dk devulkanize edilen kauçuk ve işlem görmemiş kauçuk tozu katılan numunelerin % 200 modül değerinin devulkanize kauçuk oranı ile değişimi

Şekil 8.23.'te devulkanize kauçuk oranının % 300 modül değerlerini nasıl etkilediği verilmiştir. 4 dk devulkanize edilen kauçuk tozunun katıldığı numunelerde % 300 modül değerleri; 10, 30 ve 50 phr için sırasıyla 3.95 N/mm^2, 4.95 N/mm^2 ve 4.08 N/mm^2 olarak elde edilmiş ve kontrol numunesine göre değişim sırasıyla % 10.68 azalma, % 12.01 artma ve % 7.7 azalma şeklinde gerçekleşmiştir. 5 dk devulkanize edilen kauçuk tozunun katıldığı numunelerde % 300 modül değerleri; 10, 30 ve 50 phr için sırasıyla 4.01 N/mm^2, 4.72 N/mm^2 ve 3.78 N/mm^2 olarak elde edilmiş ve kontrol numunesine göre değişim sırasıyla % 9.22 azalma, % 6.7 artma ve % 14.56 azalma şeklinde gerçekleşmiştir. İşlem görmemiş kauçuk tozunun katıldığı numunelerde % 300 modül değerleri; 10 phr için 4.33 N/mm^2 olarak elde edilmiş ve kontrol numunesine göre değişim % 2.09 azama şeklinde gerçekleşmiştir.

İşlem görmemiş toz kauçuk katılan numunelerden sadece 10 phr ilave edilen numunede % 300 modül değeri elde edilebilmiş, yeterli uzama değerlerine ulaşılamadığı için diğer numunelerde elde edilememiştir.



Şekil 8.23. 4 dk ve 5 dk devulkanize edilen kauçuk ve işlem görmemiş kauçuk tozu katılan numunelerin % 300 modül değerinin devulkanize kauçuk oranı ile değişimi

Tamamen devulkanize kauçukların revulkanizasyonu ile elde edilen tüm numunelerde, % 100, % 200 ve % 300 modül değeri yeterli uzama değerlerine ulaşılamadığı için elde edilememiştir.

10 phr devulkanize kauçuk katılan numunelerde modül değerlerinin tüm numuneler için hemen hemen yakın değerlerde olduğu, 30 ve 50 phr devulkanize kauçuk katılan numunelerde ise özellikle işlem görmemiş kauçuk tozu katılan numunelerde oldukça yüksek, 4 dk devulkanize edilen numunelerde kısmen yüksek, 5 dk devulkanize edilen numunelerde ise düşük değerlerde olduğu görülmektedir. Bu değişim devulkanize kauçukta var olan, çapraz bağlı bölgeler ve SBR matrisle çapraz bağ oluşturmaya yardımcı olan koparılmış çapraz bağlı bölgelerin varlığından kaynaklanmaktadır. İşlem görmemiş kauçuk tozu katılan numuneler yukarıda da ifade edildiği gibi rijit partikül dolgulu gibi davranır. Bu durumda, modül artışı SBR matristen çok kauçuk tozundan kaynaklanmaktadır. Rijit dolgu deforme edilemediği ve yumuşak matris de kısmen uzayabildiği için malzeme daha yüksek modül değerlerine sahip olur. 4 dk devulkanize edilen numunelerde devulkanizasyon 5 dk devulkanize edilen numuneye göre kısmen sağlandığı için modül değeri daha yüksektir.

Farklı yöntemlerle devulkanize edilen atık taşıt lastiklerinin mekanik özelliklerinde kontrol numunelerine göre meydana gelen değişimlerin karşılaştırılması Çizelge 8.2.'de verilmiştir. Çizelge hazırlanırken karşılaştırma yapabilmek için özellikle malzeme olarak atık lastiklerinin devulkanize edildiği çalışmalar dikkate alınmıştır.

Ancak daha önce de ifade edildiği gibi, kullanılan tüm malzemeler atık lastik olmasına rağmen bileşimleri, tozların tane boyutu, uygulanan yöntemlerin kendi içindeki değişkenler, çalışmaların yapıldığı koşullar farklıdır. Ayrıca bunların yanında revulkanizasyon için kullanılan orijinal kauçuk türleri de farklıdır. Bu nedenle sonuçlar karşılaştırılırken tüm bu durumlar göz önünde bulundurulmalıdır.

Çizelge 8.2. Farklı yöntemlerle devulkanize edilen atık taşıt lastiklerinin mekanik özelliklerinde kontrol numunelerine göre meydana gelen değişimlerin karşılaştırılması

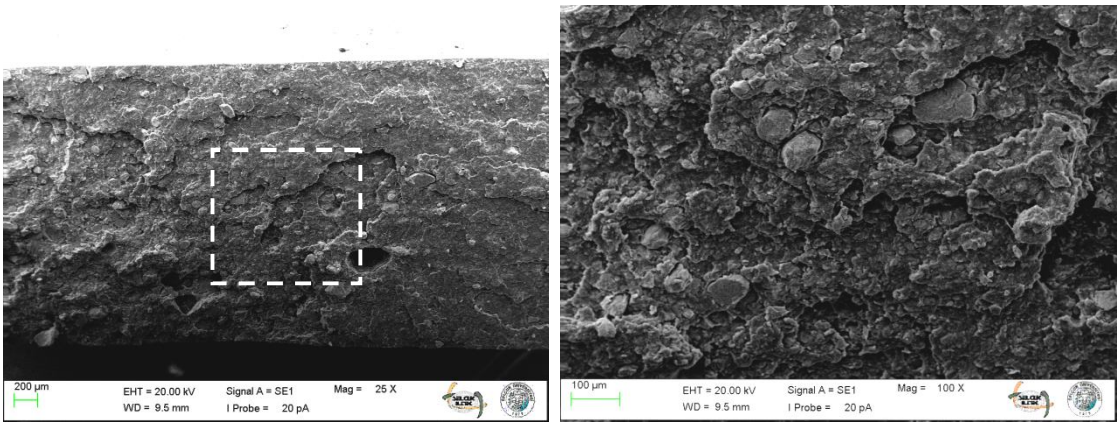
Devulk. yöntemi	Literatür	Kauçuk bileşimi	Devulk. kauçuk (phr)	Çekme dayanımı değişimi (%)	Kopma uzaması değişimi (%)	% 300 Modül değişimi (%)
Mekanik	Li ve ark. 2005	NR ve devulkanize atık lastik	10	+% 13.36	–% 0.42	–
			30	–% 12.07	–% 10.67	–
			50	–% 0.78	–% 19.08	–
Makine kimyasal	Maridas ve Gupta 2003	NR ve devulkanize atık lastik	10(%)	–% 5.85	–% 6.53	+% 14.29
			20(%)	–% 20.47	–% 11.26	+% 21.43
			30(%)	–% 25.73	–% 19.98	+% 21.43
			40(%)	–% 28.07	–% 23.49	+% 28.57
Makine kimyasal	De ve De 2011	SBR ve devulkanize atık lastik	20	+% 4.68	–% 5.21	+% 18*
Makine kimyasal	Grigoryeva ve ark. 2004	SBR ve devulkanize atık lastik	20(%)	+% 40	+% 35.29	–
			40(%)	+% 50	–% 41.17	–
			60(%)	+% 80	–% 67.06	–
Makine kimyasal	Zhang ve ark. 2009	NR ve devulkanize atık lastik	10(%)	+% 6.97	–% 0.8	+% 9.37**
			30(%)	–% 16.28	–% 27.42	+% 71.87**
			50(%)	–% 34.88	–% 43.55	+% 137.5**
Mikrodalga	Tez çalışması	SBR ve devulkanize atık lastik	10	+% 4.36	+% 16.99	–% 9.22
			30	–% 13.29	–% 14.42	+% 6.7
			50	–% 34.52	–% 15.17	–% 14.56
			100	–% 49.27	–% 97.27	–

* % 200 modül değerindeki değişimdir
**% 100 modül değerindeki değişimdir
\+ % değişim artış olarak gerçekleşmiştir
– % değişim azalma olarak gerçekleşmiştir

8.4.4. Çekme deneyi sonrası kopma yüzeylerinin SEM analizi sonuçları

Kontrol numunesine ait çekme deney numunesinin kopma yüzeyinin görüntüsü Şekil 8.24.'te görülmektedir. Numune yüksek oranda karbon siyahı içerdiği için sünekliği azalmış ve bu tür SBR malzemelerden beklenen (Kumar, 2007) türde bir

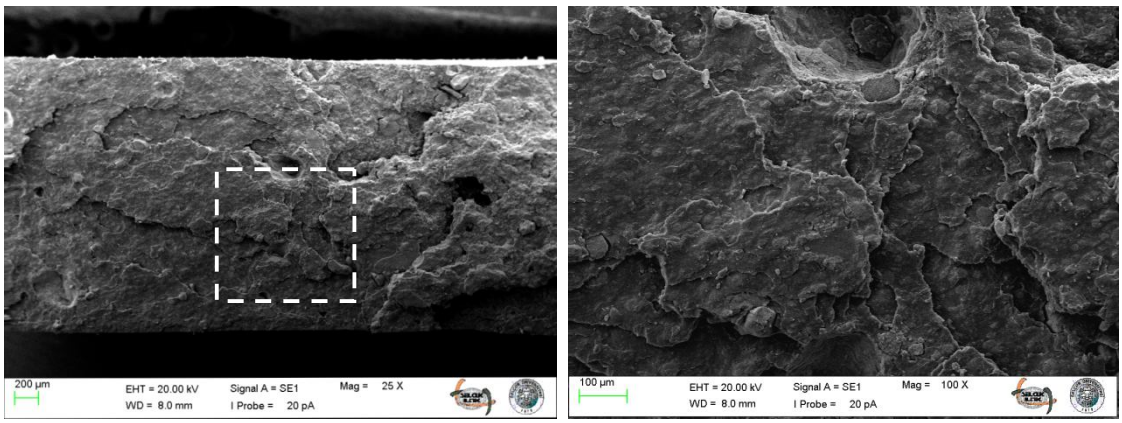
kopma davranışı göstermiştir. Bununla birlikte kopma yüzeyi homojen bir yüzey morfolojisi göstermektedir.



(a) (b)

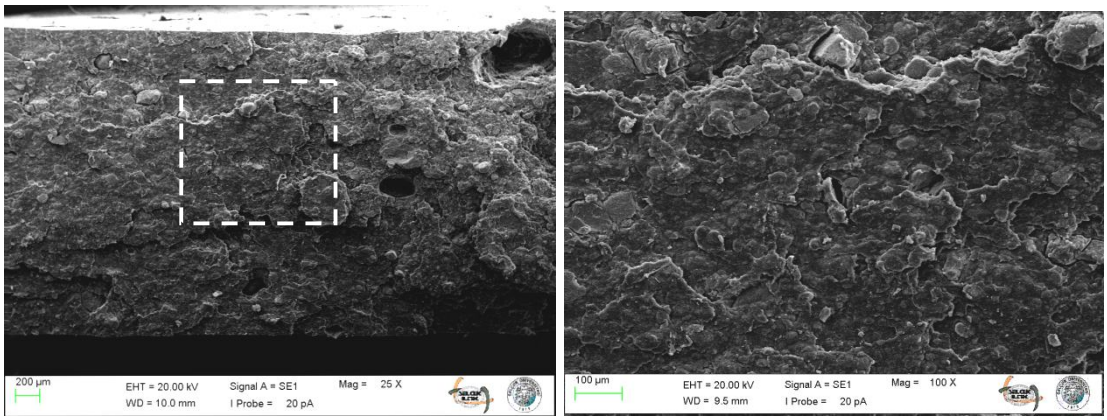
Şekil 8.24. Kontrol numunesine ait çekme deney numunesinin kopma görüntüleri a) X25, b) X100

Şekil 8.25.'te işlem görmemiş tozun, Şekil 8.26. ve Şekil 8.27.'de sırasıyla 4 dk ve 5 dk devulkanize edilen atık kauçuğun orijinal kauçuk içine 10 phr oranında katıldığı numunelere ait çekme deney numunelerinin kopma görüntüleri verilmiştir. Her üç numunede de orijinal kauçuğa katılma oranı düşük olduğu için kontrol numunesine benzer kopma görüntüleri elde edilmiştir. Bu görüntüler gerilme şekil değiştirme grafiklerinden elde edilen sonuçları desteklemektedir.



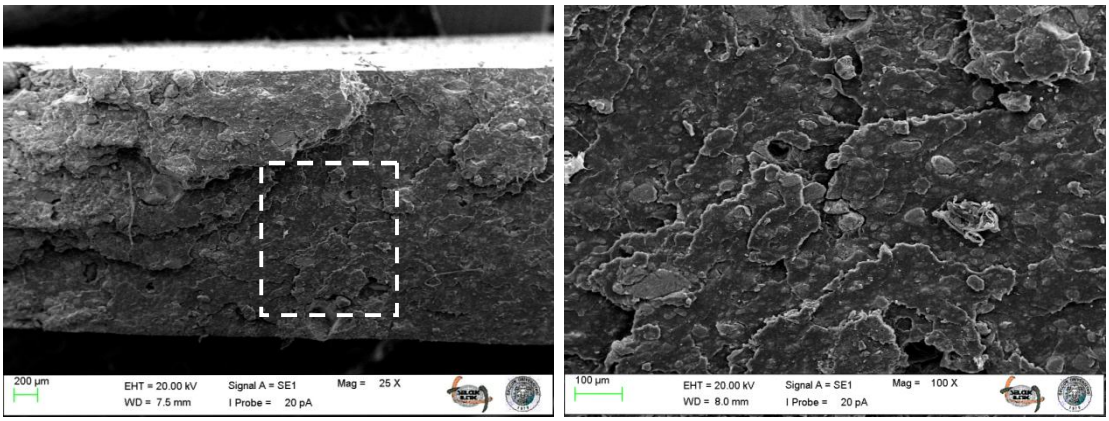
(a) (b)

Şekil 8.25. İşlem görmemiş tozun 10 phr oranında katıldığı numuneye ait çekme deney numunesinin kopma görüntüsü a) X25, b) X100



(a) (b)

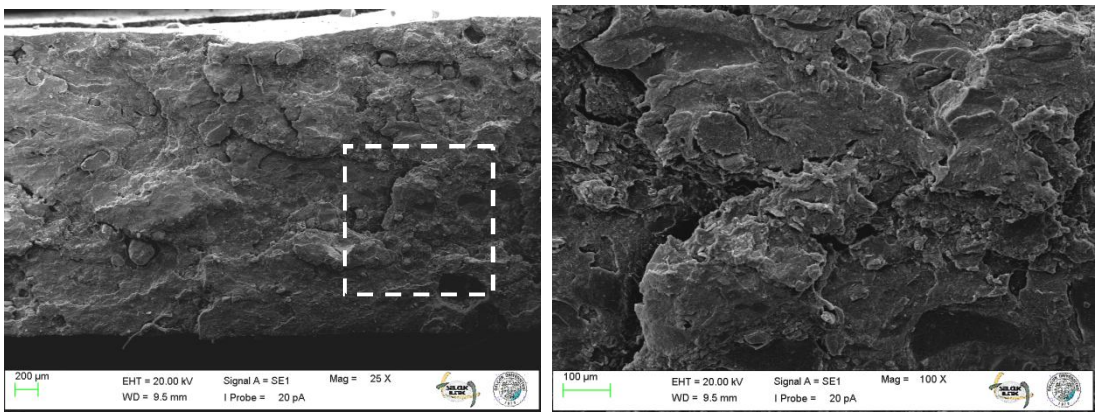
Şekil 8.26. 4 dk devulkanize edilen kauçuğun 10 phr oranında katıldığı numuneye ait çekme deney numunesinin kopma görüntüsü a) X25, b) X100



(a) (b)

Şekil 8.27. 5 dk devulkanize edilen kauçuğun 10 phr oranında katıldığı numuneye ait çekme deney numunesinin kopma görüntüsü a) X25, b) X100

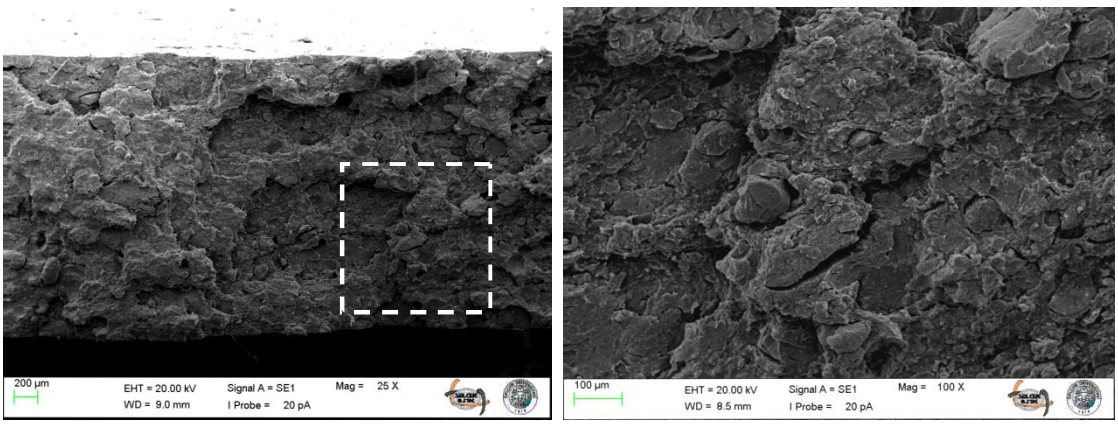
Şekil 8.28.'de işlem görmemiş tozun, orijinal kauçuk içine 30 phr oranında katıldığı numuneye ait çekme deney numunesinin kopma görüntüsü verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde toz oranı arttıkça üniform olmayan bir kopma yüzeyinin oluştuğu ve daha fazla oyukların olduğu bir yapının meydana geldiği görülmektedir. Bu görüntüler, toz oranı arttıkça numunelerde % uzama değerlerinin düştüğünü ve malzemelerin elastik özelliklerinin zayıfladığını gösteren gerilme şekil değiştirme grafiklerinden elde edilen sonuçları desteklemektedir.



(a) b)

Şekil 8.28. İşlem görmemiş tozun 30 phr oranında katıldığı numuneye ait çekme deney numunesinin kopma görüntüsü a) X25, b) X100

Şekil 8.29.'da 4 dk devulkanize edilen atık kauçuğun orijinal kauçuk içine 30 phr oranında katıldığı numuneye ait çekme deney numunesinin kopma görüntüsü verilmiştir. Bu malzemeye ait gerilme şekil değiştirme eğrisi incelendiğinde malzemenin daha düşük gerilme değerinde ve daha az uzama göstererek kırıldığı görülmektedir. Uzama miktarı işlem görmemiş toz kauçuk katılan numune ile 5 dk devulkanize edilen kauçuk katılan numune arasında yer almaktadır. Görüntüler incelendiğinde kopma yüzeyinin bu sonucu desteklediği ve orijinal kauçukla devulkanize kauçuk arasındaki kısmi bağlanmadan dolayı yeterince uzama gerçekleşmeden kopmanın olduğu anlaşılmaktadır.

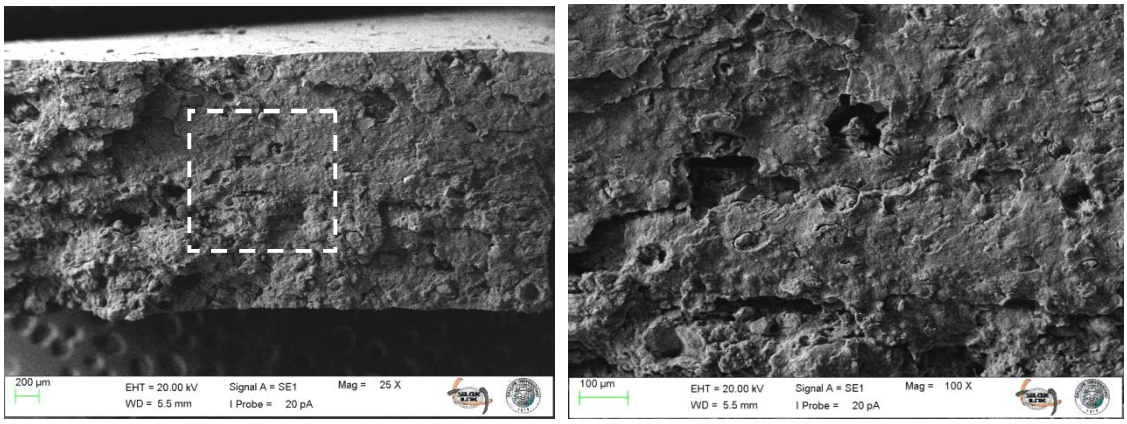


(a) (b)

Şekil 8.29. 4 dk devulkanize edilen kauçuğun 30 phr oranında katıldığı numuneye ait çekme deney numunesinin kopma görüntüsü a) X25, b) X100

Şekil 8.30.'da 5 dk devulkanize edilen atık kauçuğun orijinal kauçuk içine 30 phr oranında katıldığı numuneye ait çekme deney numunesinin kopma görüntüsü

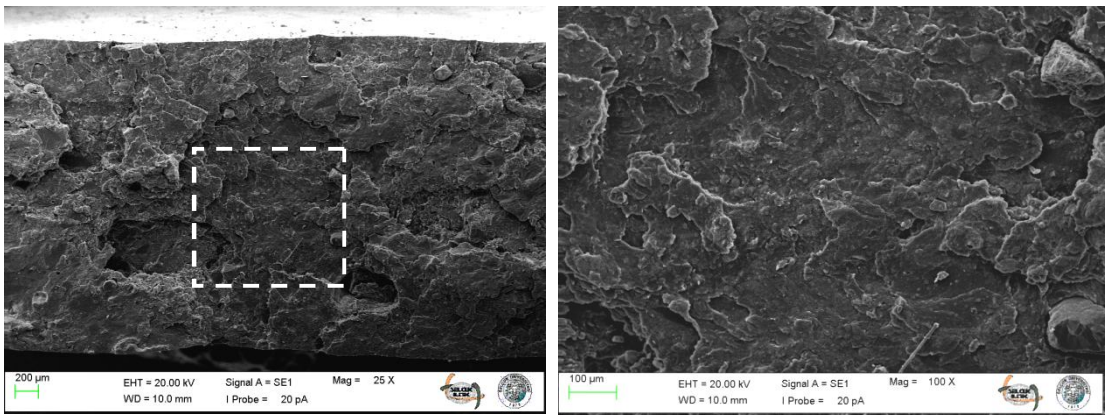
verilmiştir. Bu malzemeye ait gerilme şekil değiştirme eğrisi incelendiğinde, bu grup içinde, kontrol numunesine en yakın gerilme ve uzama değerlerini veren malzeme olduğu görülmektedir. Uzama miktarı, hem işlem görmemiş toz katılan numuneden hem de 4 dk devulkanize kauçuk katılan numuneden daha yüksektir. Görüntüler incelendiğinde, kopma yüzeyinin bu sonucu desteklediği ve orijinal kauçukla devulkanize kauçuk arasındaki bağlanmanın daha iyi olduğu bu yüzden daha homojen ve kontrol numunesine yakın bir kopma yüzeyi verdiği görülmektedir.



(a) (b)

Şekil 8.30. 5 dk devulkanize edilen kauçuğun 30 phr oranında katıldığı numuneye ait çekme deney numunesinin kopma görüntüsü a) X25, b) X100

İşlem görmemiş tozun orijinal kauçuk içine 50 phr oranında katıldığı numuneye ait çekme deney numunesinin kopma görüntüsü Şekil 8.31.'de verilmiştir. Orijinal kauçuk içindeki toz oranı 50 phr'ye çıkınca malzemenin rijitliği artmış ve gerilme

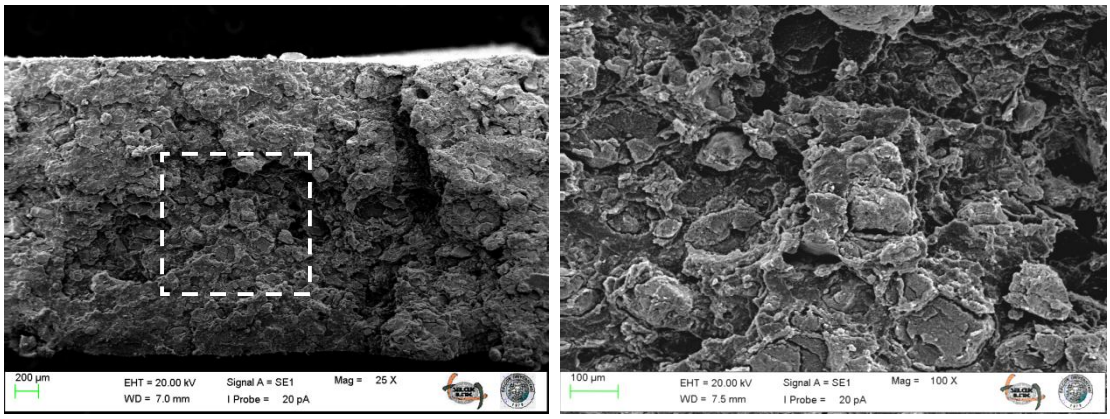


(a) (b)

Şekil 8.31. İşlem görmemiş tozun 50 phr oranında katıldığı numuneye ait çekme deney numunesinin kopma görüntüsü a) X25, b) X100

uzama eğrisinde de görüldüğü gibi malzeme düşük uzamalarda kopmuştur. Bu durum toz ve orijinal kauçuk arasındaki yetersiz bağlanmadan kaynaklanmaktadır. Kopma yüzeyinin görüntüsü de bunu desteklemekte, katılan toz ve orijinal kauçuk arasındaki yetersiz bağlanmadan dolayı girintili çıkıntılı bir kopma yüzeyi oluştuğu görülmektedir.

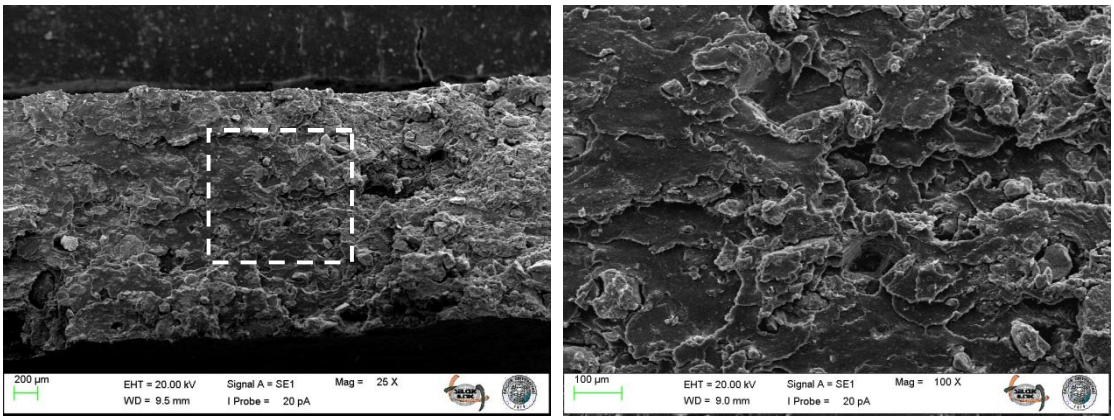
Şekil 8.32.'de 4 dk devulkanize edilen atık kauçuğun orijinal kauçuk içine 50 phr oranında katıldığı numuneye ait çekme deney numunesinin kopma görüntüsü verilmiştir. Uzama miktarı yine işlem görmemiş toz katılan numune ile 5 dk devulkanize kauçuk katılan numune arasında yer almaktadır. Görüntüler gerilme şekil değiştirme eğrisinde daha düşük gerilme değerinde ve daha az uzama göstererek kırılan malzeme davranışını desteklemektedir. Kopma yüzeyinin orijinal kauçuk ve devulkanize kauçuk arasındaki kısmi bağlanmadan dolayı gevrek bir kopma davranışına ait olduğu görülmektedir.



(a) (b)

Şekil 8.32. 4 dk devulkanize edilen kauçuğun 50 phr oranında katıldığı numuneye ait çekme deney numunesinin kopma görüntüsü a) X25, b) X100

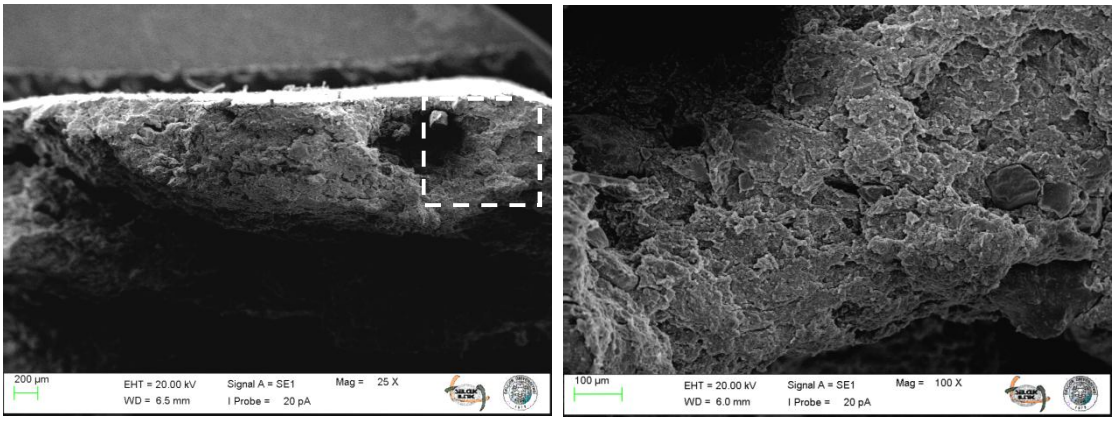
Şekil 8.33.'te 5 dk devulkanize edilen atık kauçuğun orijinal kauçuk içine 50 phr oranında katıldığı numuneye ait çekme deney numunesinin kopma görüntüsü verilmiştir. Bu malzemeye ait gerilme şekil değiştirme eğrisi incelendiğinde, bu grup içinde orijinal kauçukla devulkanize kauçuk arasındaki bağlanmanın en iyi sağlandığı numune olması bakımından, kontrol numunesine yine en yakın gerilme ve uzama değerlerini veren malzeme olduğu görülmektedir. Uzama miktarı hem işlem görmemiş toz katılan numuneden hem de 4 dk devulkanize kauçuk katılan numuneden daha yüksektir. Görüntüler incelendiğinde kopma yüzeyinin bu sonucu desteklediği ve bu oranda katılan diğer numunelere göre daha homojen ve sünek bir kopma yüzeyi verdiği görülmektedir.



(a) (b)

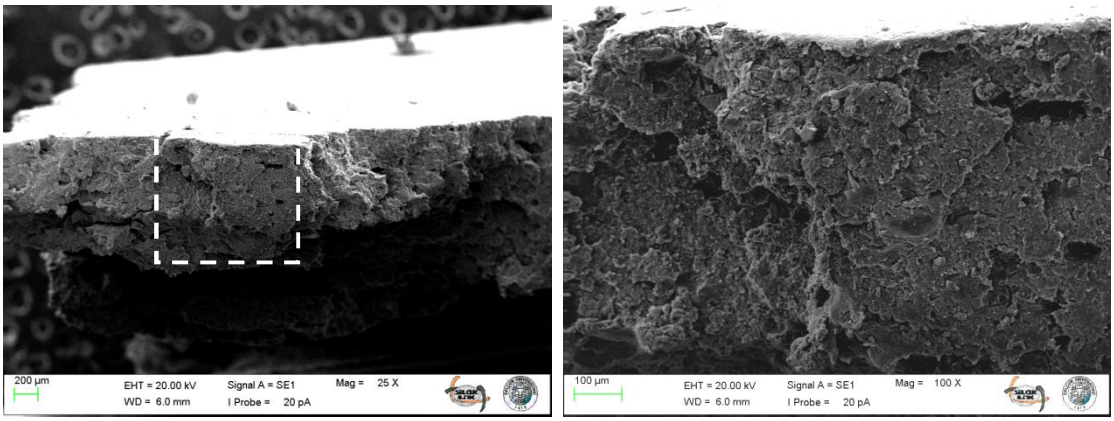
Şekil 8.33. 5 dk devulkanize edilen kauçuğun 50 phr oranında katıldığı numuneye ait çekme deney numunesinin kopma görüntüsü a) X25, b) X100

Şekil 8.34. ve Şekil 8.35.'te 4 dk ve 5 dk devulkanize edilen atık kauçuğun revulkanizasyonuyla elde edilen numunelere ait kopma görüntüleri verilmiştir. Bu malzemelere ait gerilme şekil değiştirme eğrileri incelendiğinde numunelerin çok düşük uzama ve gerilme değerlerinde koptuğu görülmüştür. Kopma yüzeyinin görüntüsü de, bu durumu desteklemekte ve malzemelerin farklı kesitlerden parçalanarak koptuğunu göstermektedir. Bu durum devulkanize kauçuğun tek başına değil orijinal kauçuk içine katılarak kullanılmasının daha uygun olacağı sonucunu da ortaya koymaktadır.



(a) (b)

Şekil 8.34. 4 dk devulkanize edilen kauçuğun revulkanizasyonuyla elde edilen numuneye ait çekme deney numunesinin kopma görüntüsü a) X25, b) X100



(a) (b)

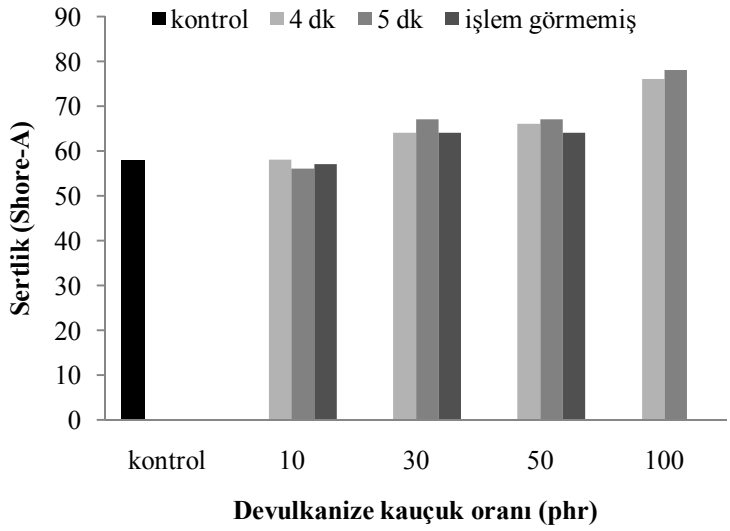
Şekil 8.35. 5 dk devulkanize edilen kauçuğun revulkanizasyonuyla elde edilen numuneye ait çekme deney numunesinin kopma görüntüsü a) X25, b) X100

Sonuç olarak devulkanize veya toz kauçuk katılan numunelerin, mekanik gerilmeler altında bu malzemeleri daha duyarlı yapan, farklı doğrultularda çok sayıda yeterince kaynaşmamış çatlak benzeri bir yapı içerdiği görülmektedir. Kauçuk tamamen devulkanize olamadığı ve hem bundan kaynaklanan vulkanize bir yapı hem de revulkanizasyonla oluşan yeni bir yapının birleşimi olduğu için kopma davranışı kusurlu bir malzemenin kopma davranışı şeklindedir, yani yapı yeterince kauçuk davranışı göstermez, bu da vulkanize yapıdaki yüksek çapraz bağ yoğunluğu nedeniyledir. Bunların yanında, özellikle 5 dk devulkanize edilen malzemenin orijinal kauçuk içine katılmasıyla elde edilen numunelerin kontrol numunesine en yakın özellikleri gösterdiği, diğer numunelere göre dayanım ve uzama değerlerinin yüksek olduğu, bu nedenle de pek çok kauçuk ürünün imalatı için uygun olacağı düşünülmektedir. Çekme numunelerinin kopma yüzeylerinde yapılan SEM analizleri, devulkanize kauçuk içeren revulkanize numunelerin reolojik ve mekanik özelliklerindeki değişimleri desteklemiştir.

8.4.5. Sertlik ölçümü sonuçları

Numunelerin sertlik değerleri Şekil 8.36.'da grafik olarak verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde sertlik değerinin numunelerdeki devulkanize kauçuk oranındaki artışla birlikte arttığı görülmektedir. Kontrol numunesinin sertlik değeri 57 Shore-A iken 10 phr devulkanize veya işlem görmemiş toz kauçuk içeren numunelerde sertlik değerinin hemen hemen hiç değişmediği görülmüştür. 30 ve 50 phr devulkanize veya işlem görmemiş toz kauçuk katılan numunelerde, 5 dk devulkanize edilen numunenin

sertliğinin diğer numunelere göre arttığı bunun da oluşan yeni çapraz bağlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Devulkanize numunelerin revulkanizasyonunda ise sertlik değerlerinin 4 dk devulkanize edilen numunede 76 Shore-A, 5 dk devulkanize edilen numunede 78 Shore-A olduğu görülmüştür. Bu artışın hem devulkanizasyon sonrası yapıda kalan, hem de revulkanizasyonda katılan kükürtle artan çapraz bağlı yapıdan kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca numunelere katılan karbon siyahı da malzemenin sertliğinin artmasında etkili olmuştur.



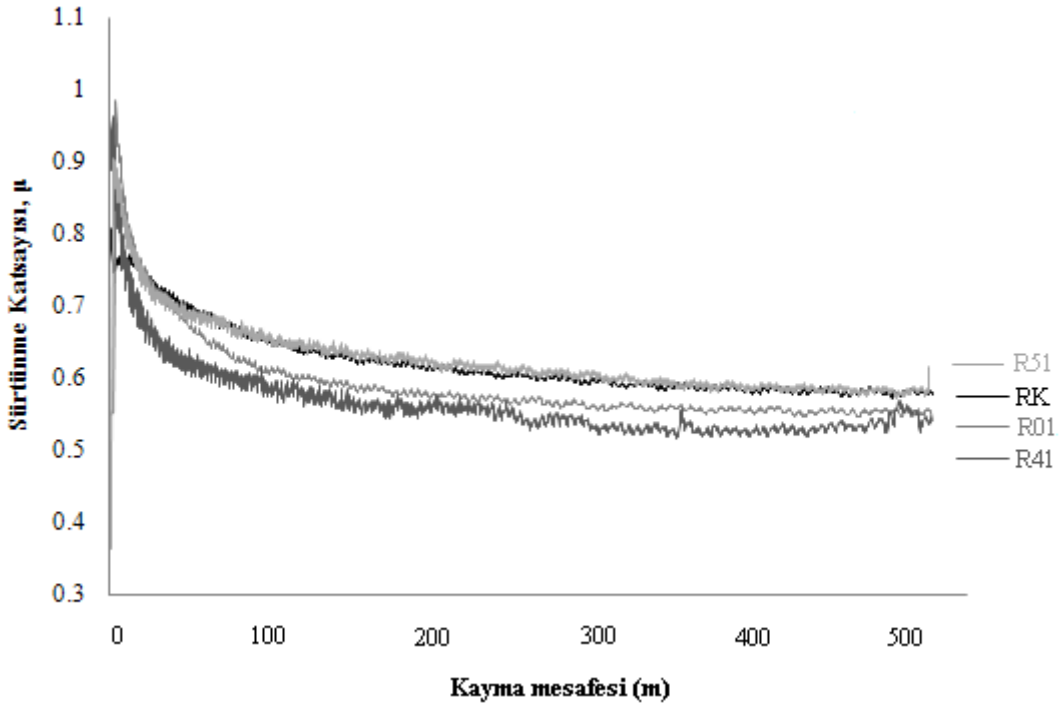
Şekil 8.36. Mikrodalga devulkanizasyon süresine bağlı olarak, devulkanize kauçuk oranı ile sertlik değerlerinin değişimi

8.4.6. Sürtünme ve aşınma deneylerinin sonuçları

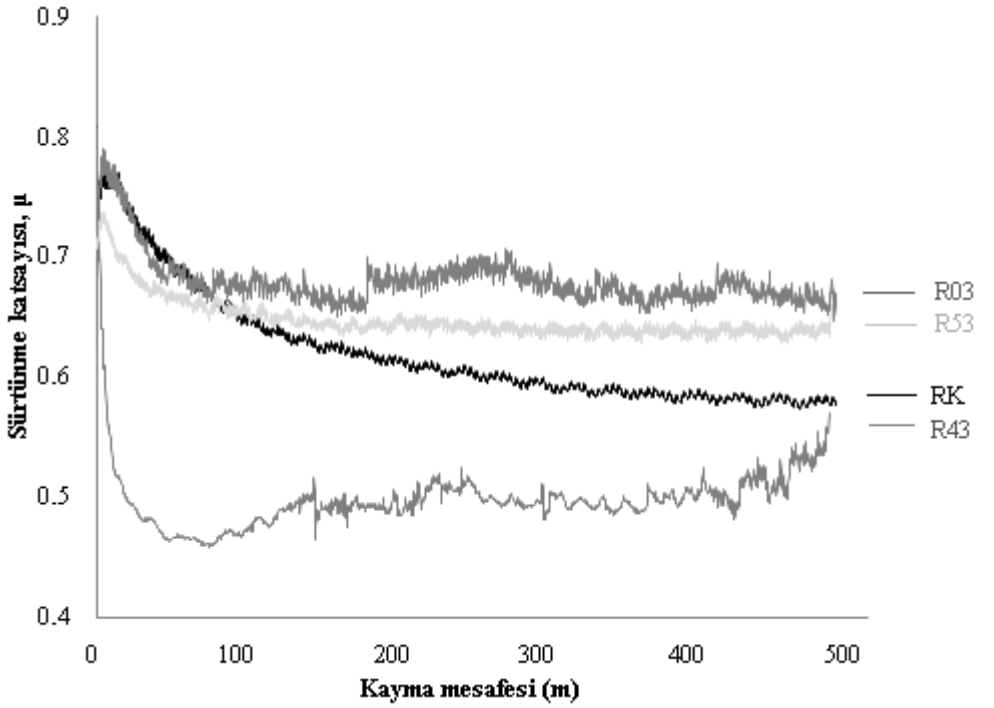
8.4.6.1. Disk üzerinde pim aparatıyla aşınma deneyi sonuçları

Revulkanize numunelere ait sürtünme katsayılarının kayma mesafesi ile değişimi Şekil 8.37.'de verilmiştir. Numunelerin sürtünme katsayıları, numune yüzeyinde çelik bilyenin hareketi sırasında, yapışmalı kayma etkisi nedeniyle geniş bir aralıkta dalgalanmış olarak elde edilmiştir. Numunelerin aynı grafik üzerinde daha iyi karşılaştırılabilmesi için sürtünme katsayısı grafikleri ortalama değerleriyle verilmiştir. 10 phr oranında devulkanize kauçuk veya işlem görmemiş toz katılan numunelerin sürtünme katsayılarının orijinal numuneye benzer değerlerde olduğu Şekil 8.37.a'da görülmektedir. Orijinal kauçuk içindeki devulkanize kauçuk oranı arttıkça, sürtünme katsayılarında da belirgin değişimler olmuştur. Kauçuk malzemelerin sürtünme

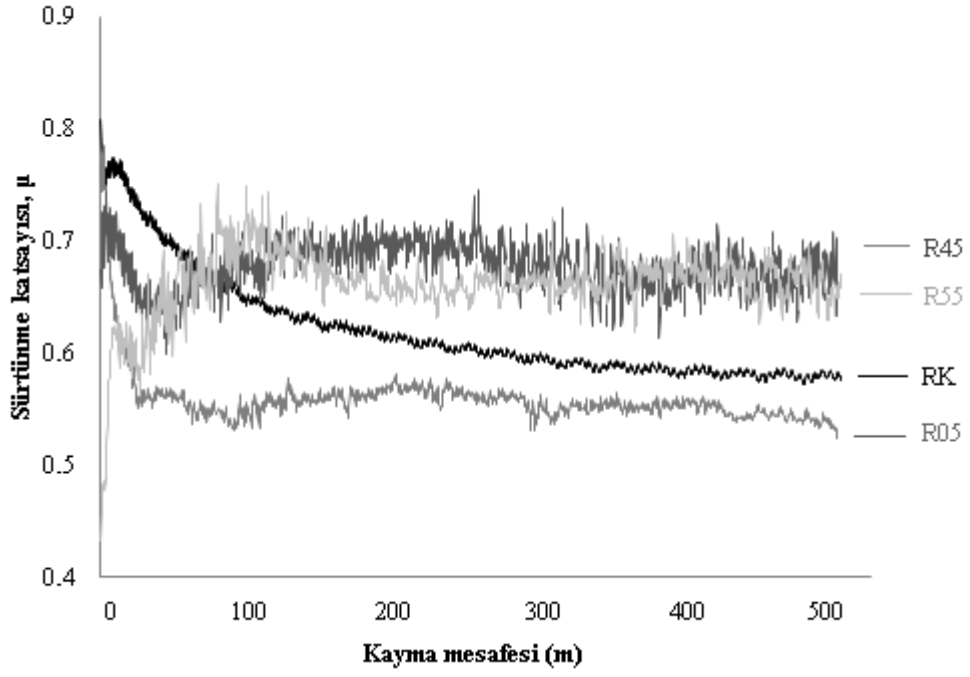
davranışında iki temel mekanizma vardır; adezyon ve deformasyon (histerezis). Kauçuğun viskoelastik yapısı nedeniyle sürtünme sırasında her iki mekanizma da tüm numunelerde oluşur. Sürtünme sırasında hangi mekanizmanın daha etkin olacağı konusunda malzemenin elastisite modülü belirleyici rol oynamaktadır. Elastisite modülü daha yüksek olan numunelerde yapışmalı kayma davranışıyla ortaya çıkan adezif sürtünme daha etkilidir (Persson ve Tosatti, 2000; Bielinski, 2007). Sürtünme katsayısındaki aşırı dalgalanma da bunun göstergesidir. 50 phr oranında devulkanize kauçuk katılan numunelerin sürtünme katsayısı değerlerinde bu dalgalanma belirgin olarak görülmektedir (Şekil 8.37.c). Elastisite modülü daha düşük olan numunelerde, iç sürtünme etkisiyle sürtünmenin histerizis bileşeni daha baskın olmaktadır (Persson ve Tosatti, 2000; Bielinski, 2007). Tümüyle devulkanize edilen malzemelerden elde edilen revulkanize numunelerde ise modül değerleri diğer numunelere göre oldukça yüksek olduğu için yapışmalı kayma etkisi çok daha belirgin olarak ortaya çıkmıştır. Ayrıca bu numunelerde aşınma hızı da yüksek olduğu için 500 m kayma mesafesi tamamlanamadan çelik bilye numuneye gömüldüğü için deney tamamlanamamış ve yaklaşık 250 metrede durdurulmuştur (Şekil 8.37.d). Numunelere ait aşınma yüzeylerinin görüntüleri Ekler Bölümünde verilmiştir.



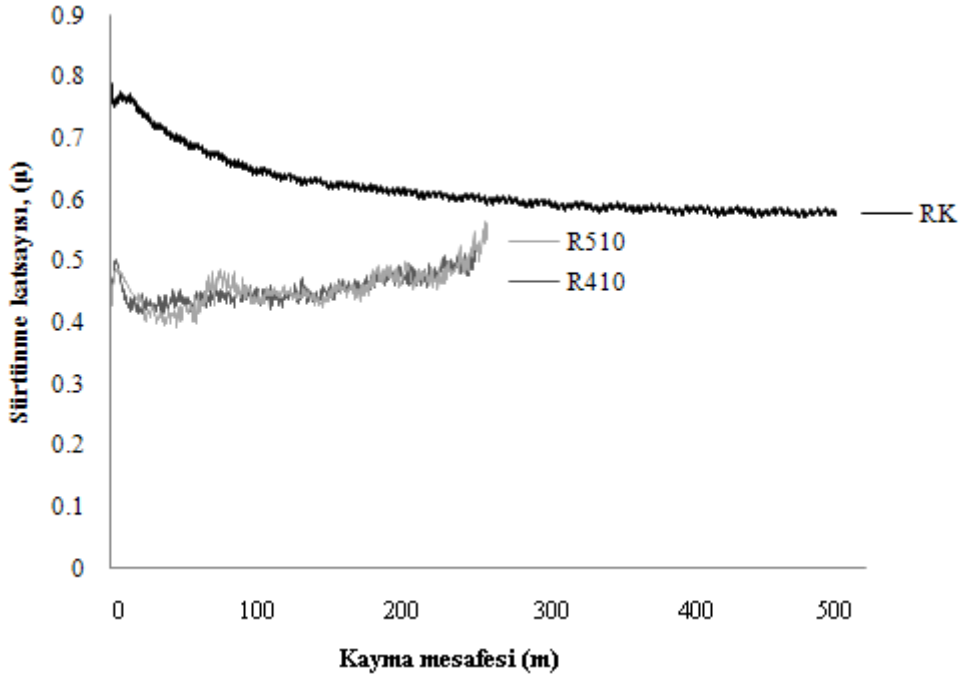
(a)


0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
Sürtünme katsayısı, μ
0
100
200
300
400
500
Kayma mesafesi (m)
R03
R53
RK
R43

(b)


0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
Sürtünme katsayısı, μ
0
100
200
300
400
500
Kayma mesafesi (m)
R45
R55
RK
R05

(c)

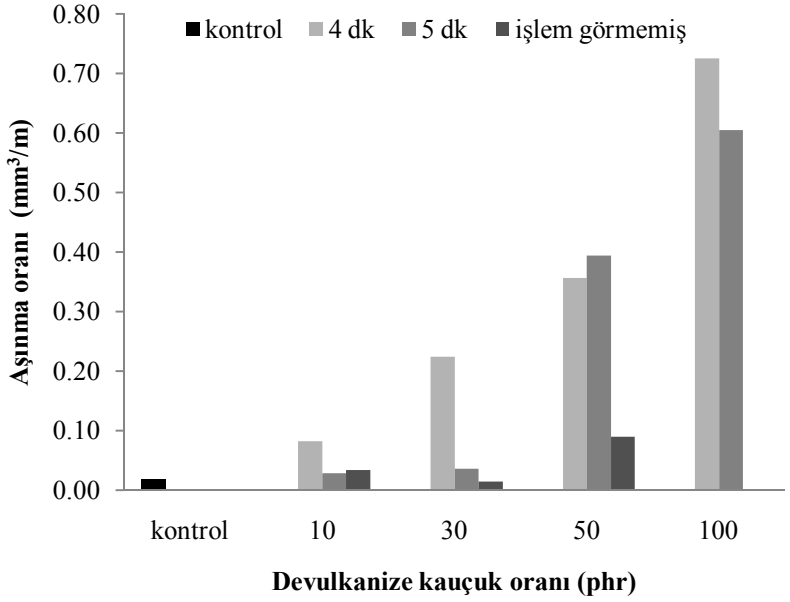


(d)

Şekil 8.37. Revulkanize numunelerin, a) 10 phr b) 30 phr c) 50phr d) 100 phr devulkanize kauçuk oranları için sürtünme katsayılarının kayma mesafesi ile değişimi

Numunelerin modül değerleri sürtünme katsayılarını da etkiler. 30 phr oranında katılan numuneler arasında modül değeri en yüksek olan numune 4 dk devulkanize edilen kauçuğun katıldığı numunedir, 50 phr oranında ise işlem görmemiş toz katılan numunenin modül değeri en yüksektir. En düşük sürtünme katsayısı değerleri de bu numunelerde elde edilmiştir. Dolayısıyla bu numunelerde sürtünmenin adezif bileşeninin daha baskın olduğu sonucu çıkmaktadır. Şekil 8.37.'deki grafikler incelendiğinde devulkanize kauçuk katılan numunelerde, özellikle 50 phr oranında katılan numunelerde sürtünme katsayısı değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu numunelerde elastisite modülü daha düşüktür ve sürtünmenin histerizis bileşeni daha baskındır. Bu durum orijinal kauçukla devulkanize kauçuk arasında iyi bir ara yüzey oluştuğu için karşı yüzeyin direkt olarak malzemeyle temas etmesinden kaynaklanır. İşlem görmemiş toz katılan numunelerde ise toz yüzeyinden kayma daha kolaydır ve sürtünme katsayısı daha düşüktür.

Deney sonunda elde edilen aşınma hızları Şekil 8.38.'de verilmiştir. 10 phr oranı için en düşük aşınma oranı 5 dk devulkanize edilen kauçuğun katıldığı numunede elde edilmiştir. Diğerlerinde, devulkanize kauçuk katılan numunelerin aşınma oranının işlem görmemiş toz katılan numunelere göre genel olarak daha yüksek olduğu görülmektedir.

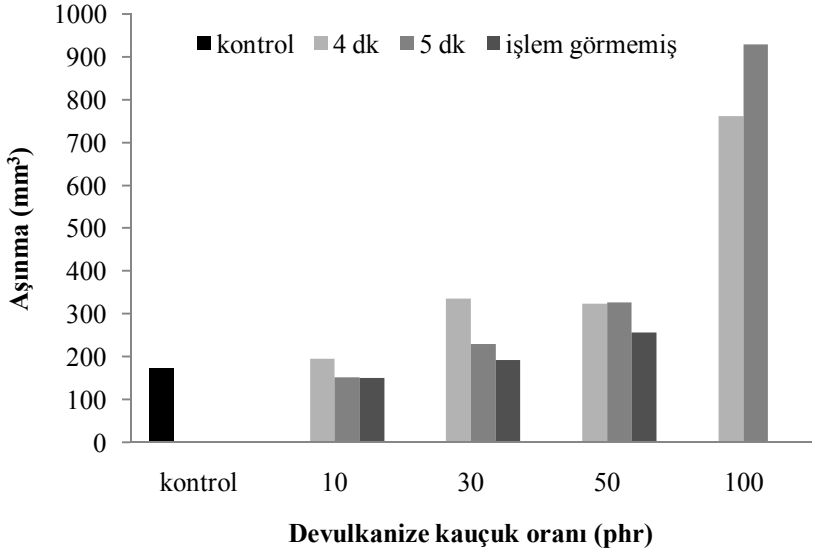


Şekil 8.38. Mikrodalga devulkanizasyon süresine bağlı olarak, devulkanize kauçuk oranı ile aşınma oranı değerinin değişimi

8.4.6.2. Abrazif aşınma deneyi sonuçları

Numunelere ait aşınma deney sonuçları Şekil 8.39.'da verilmiştir. İşlem görmemiş kauçuk tozu katılan numunelerde aşınma direncinin, vulkanize toz parçacıkların daha yüksek modül değerleri ve yüksek çapraz bağ yoğunluğu nedeniyle daha iyi olduğu görülmektedir. Bu numunelerde orijinal kauçukla toz arasında yeterli ara yüzey bağı oluşmadığı için aşınma mekanizması, öncelikle tozun karşı yüzeyle temas etmesi ve kauçuk yüzeyinden ayrılması şeklinde gerçekleşir. Bu da karşı yüzeyin numune üzerinde kayma hareketini kolaylaştırır. Böylece daha yüksek bir aşınma direnci elde edilir. Devulkanize kauçuk katılan numunelerde ise orijinal kauçukla devulkanize malzeme arasında daha kuvvetli bir ara yüzey oluştuğu için aşınma, orijinal kauçukta kopma şeklinde gerçekleşir ve daha hızlıdır. 5 dk devulkanize edilmiş numunelerde aşınma direnci 4 dk devulkanize edilen numunelere göre daha yüksek elde edilmiştir. Bunun nedeni bu numunelerde revulkanizasyonla daha yüksek çapraz bağ yoğunluğunun elde edilmiş olması ve bunun da aşınma direncini arttırmasıdır. Tüm numunelerde bileşen oranı arttıkça aşınma direncinin azaldığı görülmüştür. Bu ise malzemenin rijitliğindeki artış nedeniyledir. Çekme deneyi ile elde edilen modül değerlerindeki artış da bunu gösterir. Tamamen devulkanize numunelerde aşınma miktarının çok yüksek olduğu, bunun da malzemede zaten var olan yüksek çapraz bağlı

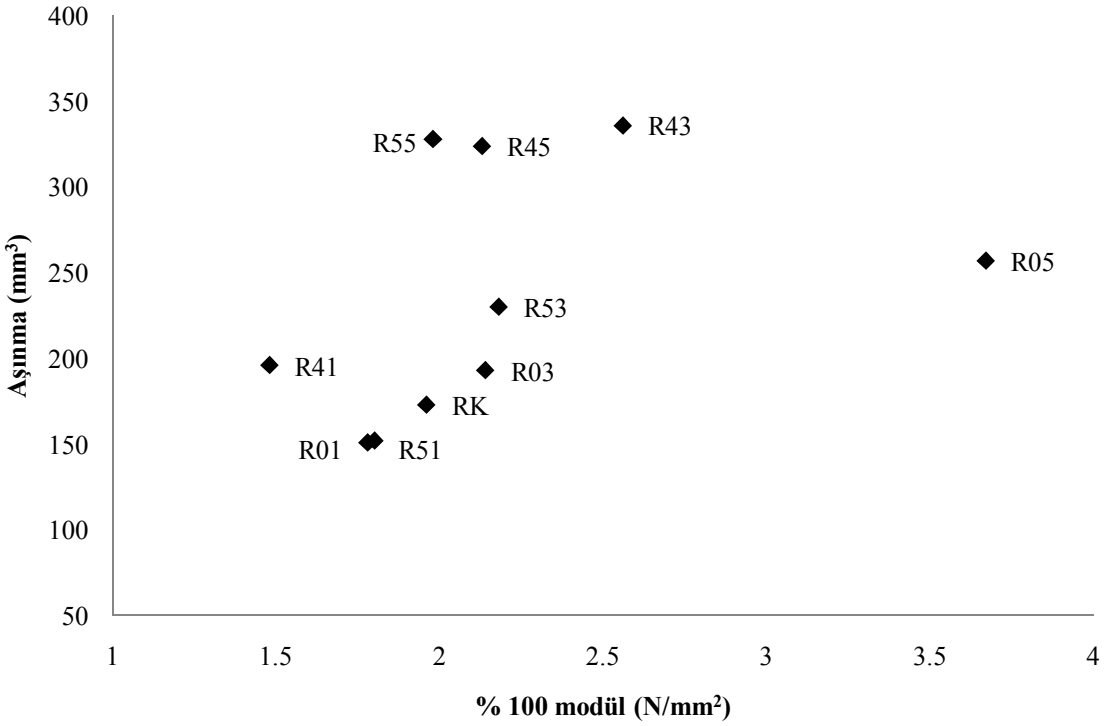
yapıdan dolayı yeterince pişirilememesi ve malzeme içinde bütünlüğün oluşmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 8.39. Mikrodalga devulkanizasyon süresine bağlı olarak, devulkanize kauçuk oranı ile aşınma değerinin değişimi

Kauçuk malzemeler diğer polimerlerden farklı olarak çok bileşenli bir yapıya sahiptir. Vulkanizasyonla oluşan çapraz bağlı yapısı ve viskoelastik özellikleri nedeniyle kauçuğun aşınma davranışı dış faktörler kadar iç parametrelere de bağlıdır. Dolayısıyla malzeme özellikleri ile aşınma davranışının değişimi konusunda tüm kauçuk türleri ve reçeteleri için genel bir yargıya varmak mümkün olmamaktadır. Ancak bu çalışmada olduğu gibi tüm numunelerin aynı reçeteyle üretilmesi durumunda bu karşılaştırmanın malzemenin aşınma davranışının daha iyi anlaşılmasına yardımcı olacağı düşünülmektedir.

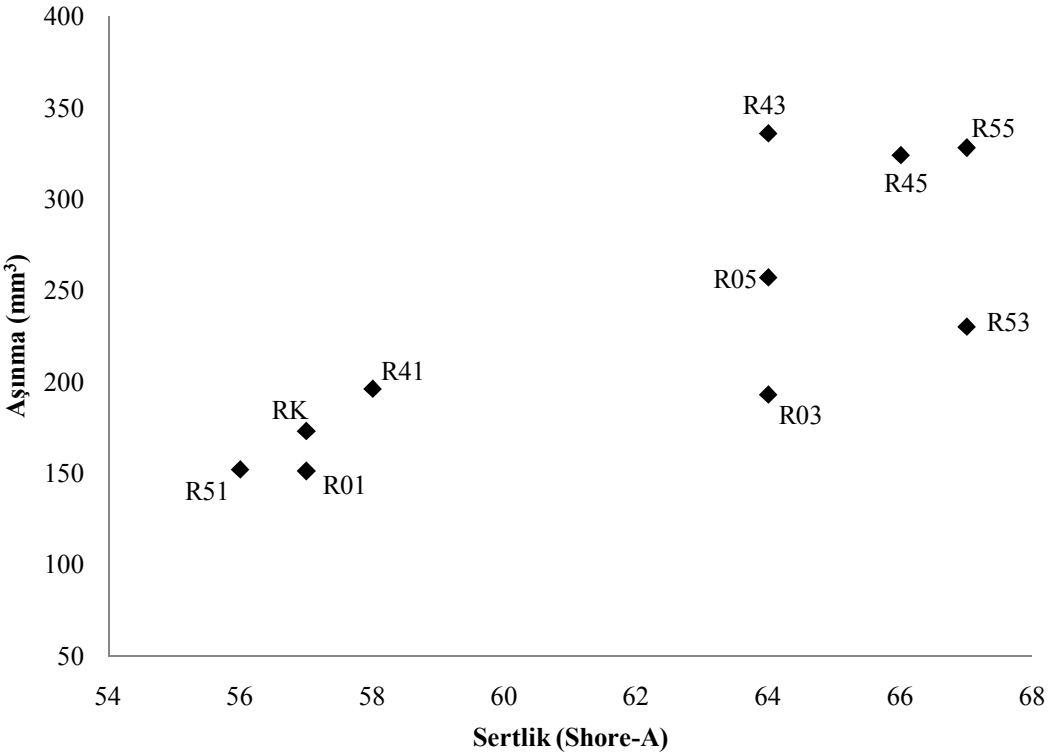
Şekil 8.40.'da revulkanize numunelerin % 100 modül değerleri ile aşınma değerlerinin değişimi verilmiştir. İşlem görmemiş toz ve devulkanize kauçuğun orijinal kauçuk içine katılma oranları 10 phr'den 50 phr'ye çıkarken aşınma miktarları da belirgin şekilde artmıştır. Bu durum daha önce de ifade edilen rijitlikteki artışla aşınma direncinin azaldığı tespitini doğrulamaktadır.



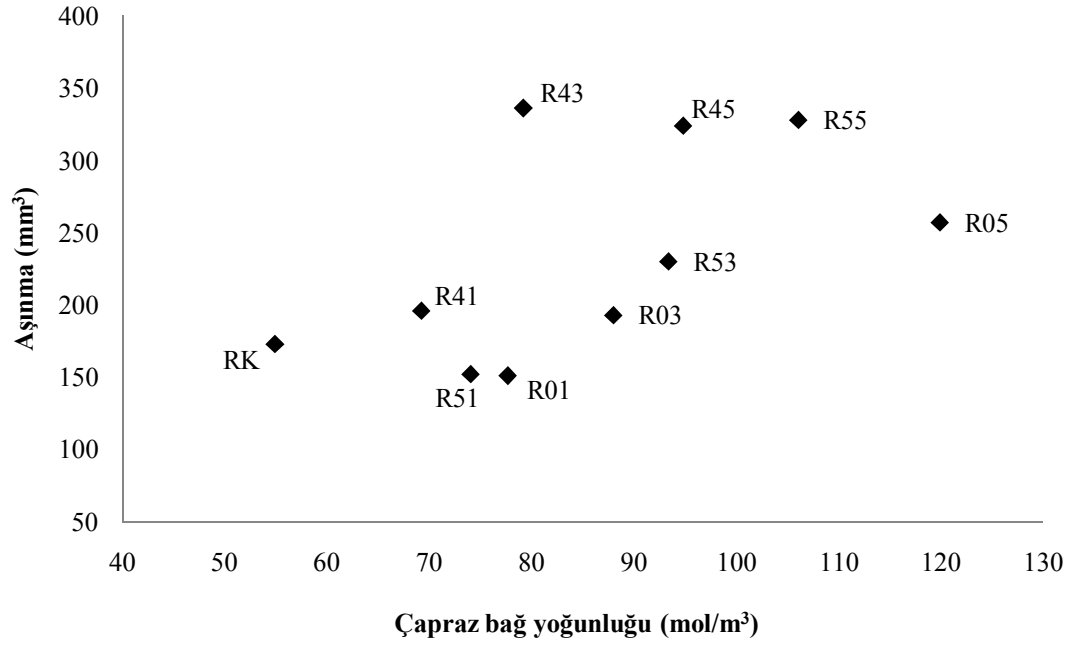
Şekil 8.40. % 100 modül ile aşınma değerinin değişimi

Kauçuk malzemelerin aşınma davranışı sadece yüzeysel etkilere bağlı olmadığı için deney sonuçları incelendiğinde sertlik ve aşınma davranışı arasında doğrudan bir ilişki elde edilememiştir. Aynı sertliğe sahip numunelerin çok farklı aşınma değerleri verdiği Şekil 8.41.'de görülmektedir. Literatürde de sertlik ve aşınma arasında doğrudan bir ilişki kurulamadığı ifade edilmiştir (Khan, 2009).

Şekil 8.42.'de revulkanize numunelerin çapraz bağ yoğunluğu ile aşınma değerlerinin değişimi verilmiştir. Kauçuğun aşınma davranışı malzemenin viskoelastik özelliklerinden de etkilendiği için çapraz bağ yoğunluğu aşınma davranışında belirleyicidir. Çapraz bağ yoğunluğu yüksek olan numunelerde aşınma takviyenin ayrılması şeklinde gerçekleşir, malzemenin iç sönümü ve deformasyonu az olur. Bu malzemelerde hem aşınma yüzeyinde hem de çekme numunelerinin kopma yüzeyinde gevrek kırılma davranışı görülür (Barkoula ve ark., 2000). Çapraz bağ yoğunluğu düşük olan malzemelerde iç sönüm fazladır. Aşınma matriste ya da ara yüzeyde olur (Khan, 2009). Orijinal kauçuk içine devulkanize kauçuk katılarak, işlem görmemiş kauçuk tozu katılan numunelere göre mekanik özellikler iyileştirilmiş fakat aşınma özellikleri bozulmuştur. Bu da işlem görmemiş atık lastik tozu katılan numunelere göre çapraz bağ yoğunluğunun düşmesinden kaynaklanmıştır.



Şekil 8.41. Sertlik ile aşınma değerinin değişimi

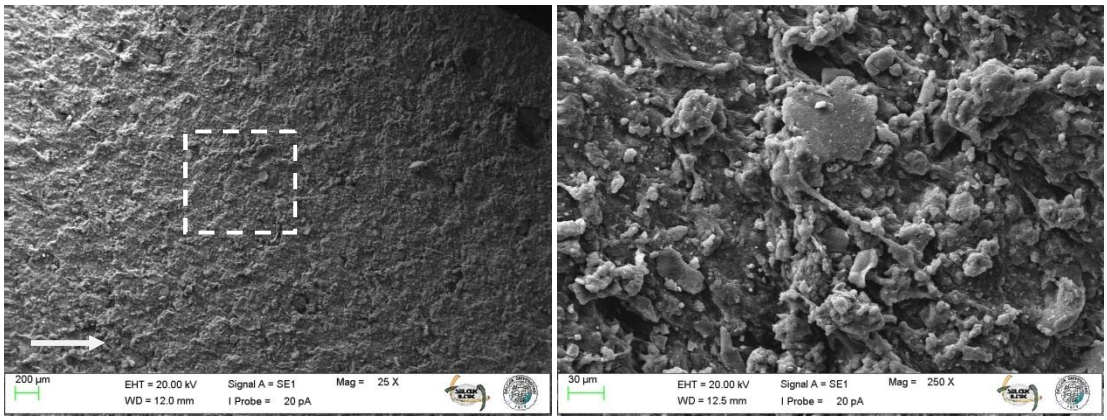


Şekil 8.42. Çapraz bağ yoğunluğu ile aşınma değerinin değişimi

8.4.7. Abrazif aşınma deney numunelerinin SEM analizi sonuçları

Aşınma numunelerinin SEM analizi sonucunda elde edilen görüntüler incelendiğinde, genel olarak benzer aşınma izlerinin elde edildiği görülmüştür. Bu izler literatürde Shallamach izleri (paternleri) veya bant, sırt, yiv, oyuk gibi adlarla ifade edilen yapılardır. Kauçuk malzemelerin aşınmasıyla ilgili yapılan önceki çalışmalarda da benzer izler elde edilmiştir (Hong ve ark., 2007; El Tayeb ve Nasır, 2007; Kim ve ark., 1999). Bu izlerin oluşumu aşındırıcı ve kauçuk arasındaki temas yüzeyi boyunca meydana gelen basınç ve gerilme arasındaki periyodik değişimin sonucudur. Kauçuğun abrazif aşınmasında, aşındırıcı ve kauçuk temasında, önce deformasyon oluşur ardından kauçuk partikülleri kopar. Böylece aşındırıcı-kauçuk temas alanı artar, bu durum daha yüksek deformasyona neden olur. Aşınma izleri kayma doğrultusunda enine düzenlenmiş dalgalar halinde görünür. Abrazif aşınma sırasında kauçukta mekanik parçalanmanın yanında, aşınmayı hızlandıran, kısmen termal bir ayrışma da meydana gelir (El Tayeb ve Nasır, 2007). Büyütülmüş görüntüler incelendiğinde, kesilme ve yüzeyden parça kopmasının yanında, deformasyon ve yuvarlanma oluşumunun da gerçekleştiği oldukça kompleks bir yapı görülmektedir. Şekillerin üzerindeki oklar kayma yönünü göstermektedir.

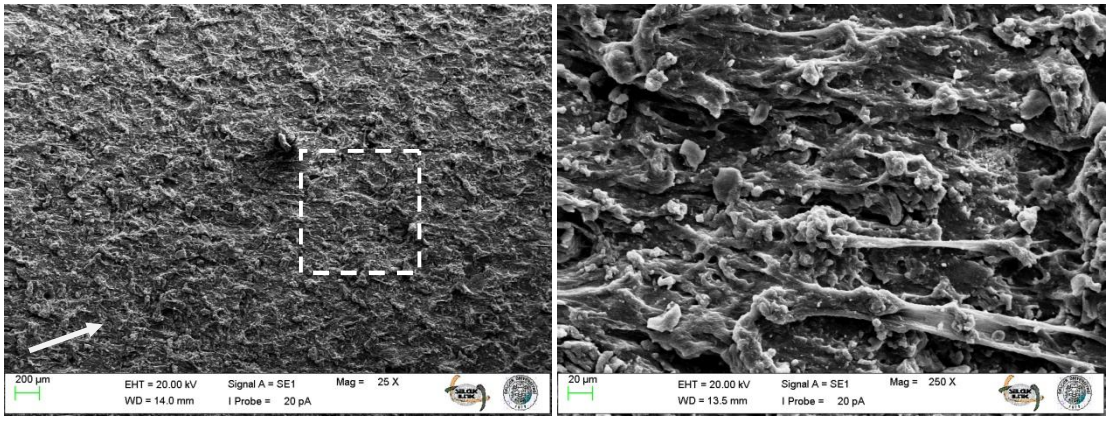
Şekil 8.43.'te verilen kontrol numunesinin aşınma yüzeyine ait SEM görüntüsü incelendiğinde aşınma izlerinin oluştuğu görülmektedir. Kauçuk malzemelerde aşınma, yüzeyde bir kesilme hareketi gibi görülmesine rağmen, elastik ve plastik deformasyonu da kapsar. Görüntü büyütülerek yapılan incelemede yüzeydeki kısmi deformasyon ve aşınma ürününün oluşumu görülmektedir.



(a) (b)

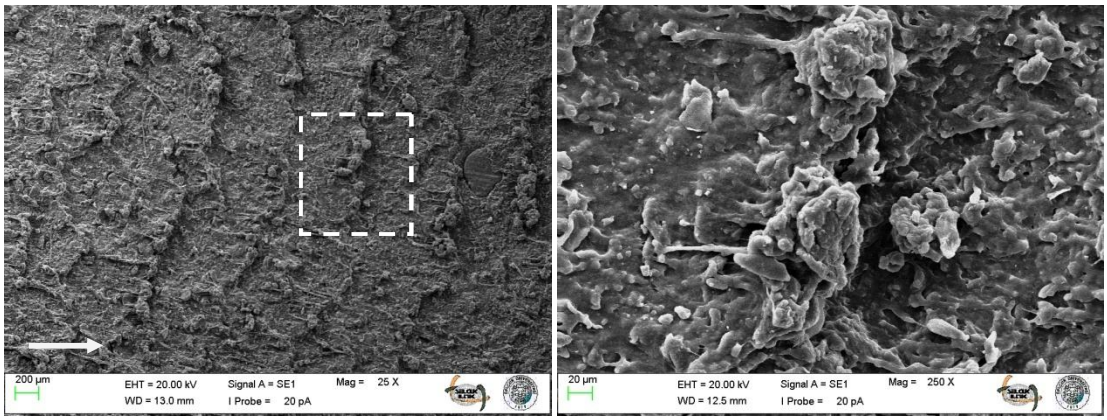
Şekil 8.43. Kontrol numunesine ait aşınma deney numunesinin aşınma yüzeyi görüntüsü a) X25, b) X250

10 phr işlem görmemiş kauçuk tozu katılan numunede aşınma yüzeyi görüntüsü Şekil 8.44.'te, aynı oranda 4 dk ve 5 dk devulkanize edilen atık kauçukların orijinal kauçuk içine katıldığı numunelere ait aşınma yüzeyi görüntüleri de Şekil 8.45. ve Şekil 8.46.'da verilmiştir. Yüzeylerde hem deformasyon hem de aşınma ürünü oluşumu açık olarak görülmektedir. Katılma oranı düşük olduğu için aşınma izleri kontrol numunesine benzemekte, ayrıca devulkanize kauçuk katılan numunelerde izler ve oluşan deformasyon daha belirgin olarak görülmektedir bu durum çekme deneyi sonucunda elde edilen % kopma uzaması değerleriyle de desteklenmektedir. Kauçukta görülen aşınma mekanizmalarından birisi olan ve kauçuğun büyük kopma uzaması özelliğinin bir sonucu olarak ortaya çıkan yuvarlanma oluşumu da devulkanize kauçuk katılan numunelerde görülmektedir.



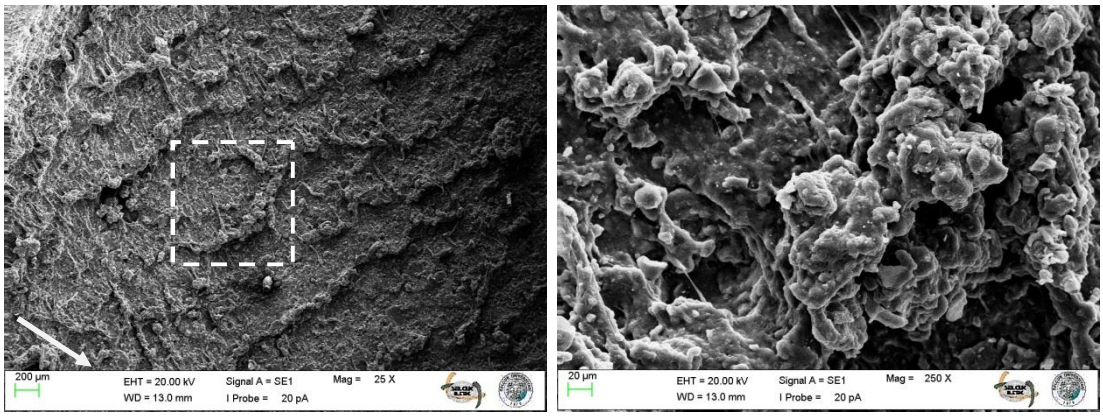
(a) (b)

Şekil 8.44. İşlem görmemiş kauçuk tozunun 10 phr oranında katıldığı numuneye ait aşınma yüzeyi görüntüsü a) X25, b) X250



(a) (b)

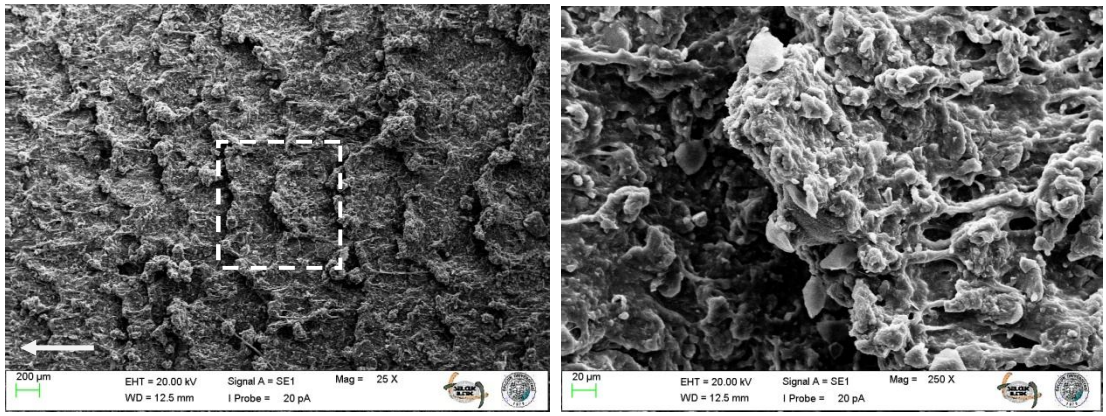
Şekil 8.45. 4 dk devulkanize edilen kauçuğun 10 phr oranında katıldığı numuneye ait aşınma yüzeyi görüntüsü a) X25, b) X250



(a) (b)

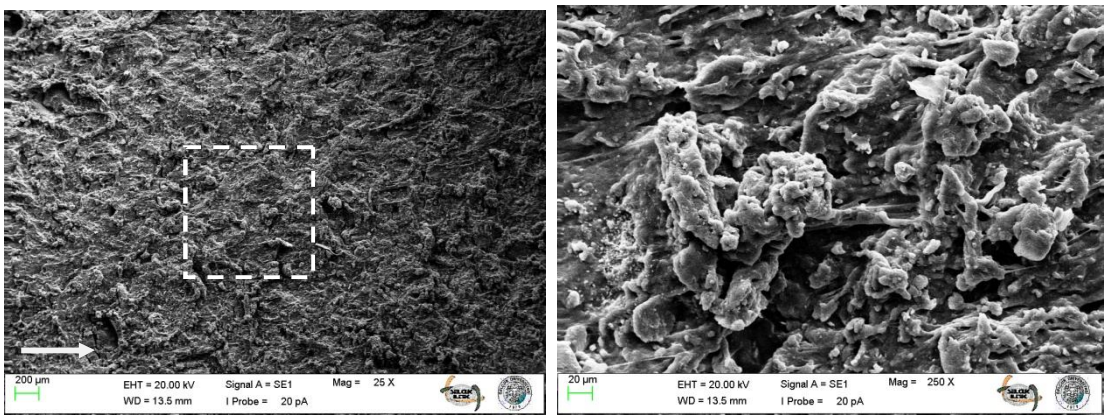
Şekil 8.46. 5 dk devulkanize edilen kauçuğun 10 phr oranında katıldığı numuneye ait aşınma yüzeyi görüntüsü a) X25, b) X250

İşlem görmemiş kauçuk tozunun orijinal kauçuk içine 30 phr oranında katıldığı numuneye ait aşınma yüzeyi görüntüsü Şekil 8.47.'de, aynı oranda 4 dk ve 5 dk devulkanize edilen atık kauçukların orijinal kauçuk içine katıldığı numunelere ait aşınma yüzeyi görüntüleri de Şekil 8.48. ve Şekil 8.49.'da verilmiştir. Tüm yüzeylerde deformasyon ve aşınma ürünü oluşumuyla birlikte aşınma izleri oluşmuştur. Devulkanize kauçuk oranı arttıkça aşınma miktarı da artmaktadır. Bu numunelerde de kopma uzaması değerleri oldukça yüksek olduğu için deformasyon açıkça görülmekte ve yine yuvarlanma oluşumu ortaya çıkmaktadır. Numunelerin rijitliği de aşınma izlerinin oluşumunda önemli bir faktördür. Rijitliği düşük olan numunelerde aşınma izleri daha belirgin olur (El Tayeb ve Nasır, 2007). Bu gruptaki numunelerin modül değerleri birbirine yakın ve düşük olduğu için tümünde belirgin izler elde edilmiştir.



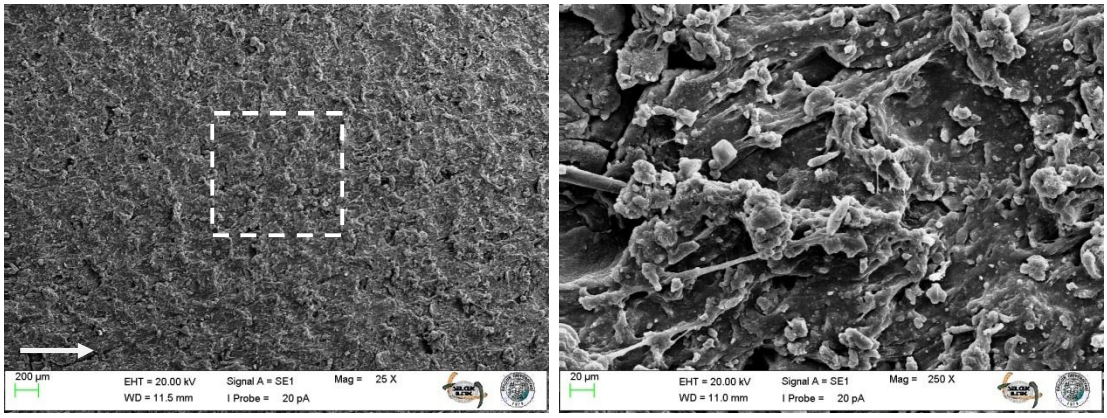
(a) (b)

Şekil 8.47. İşlem görmemiş kauçuk tozunun 30 phr oranında katıldığı numuneye ait aşınma yüzeyi görüntüsü a) X25, b) X250



(a) (b)

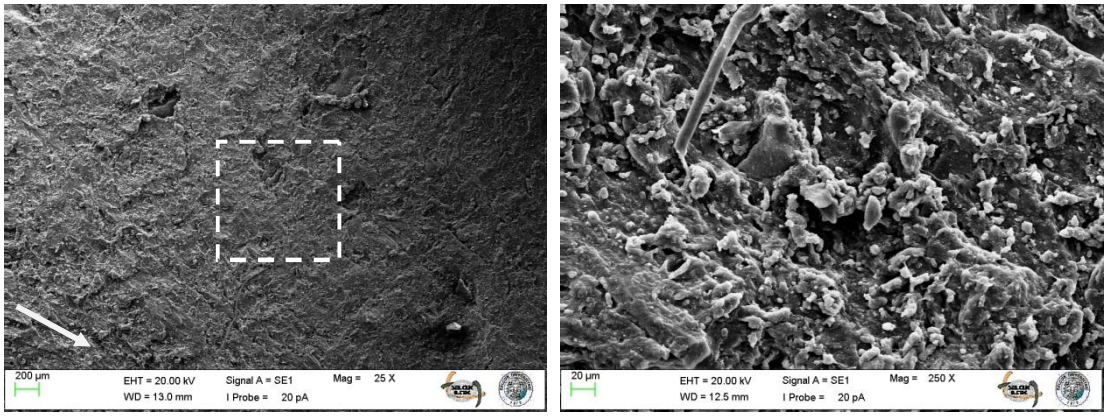
Şekil 8.48. 4 dk devulkanize edilen kauçuğun 30 phr oranında katıldığı numuneye ait aşınma yüzeyi görüntüsü a) X25, b) X250



(a) (b)

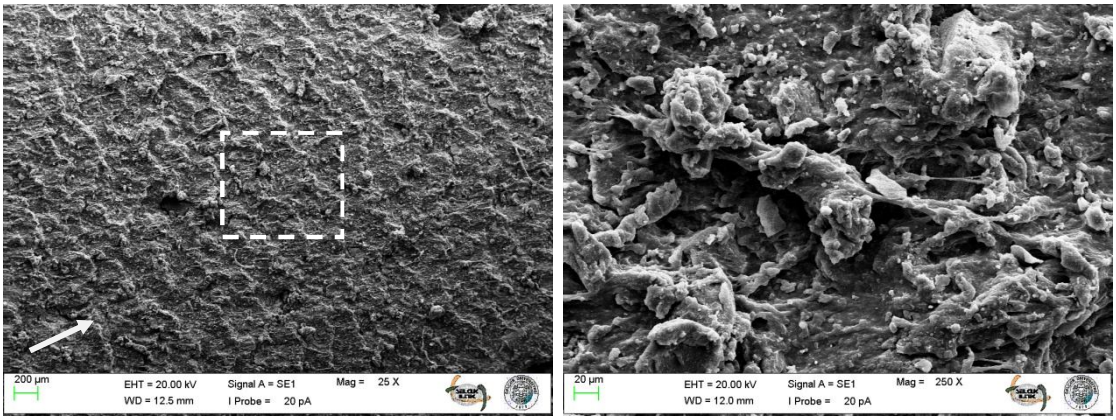
Şekil 8.49. 5 dk devulkanize edilen kauçuğun 30 phr oranında katıldığı numuneye ait aşınma yüzeyi görüntüsü a) X25, b) X250

50 phr işlem görmemiş kauçuk tozu katılan numunede aşınma yüzeyi görüntüsü Şekil 8.50.'de, aynı oranda 4 dk ve 5 dk devulkanize edilen atık kauçukların orijinal kauçuk içine katıldığı numunelere ait aşınma yüzeyi görüntüleri Şekil 8.51. ve Şekil 8.52.'de verilmiştir. İşlem görmemiş kauçuk tozunun katıldığı numune yüzeyinde belirgin izler oluşmamış ve yüzeyden kopmalar deformasyon olmadan ayrılma şeklinde gerçekleşmiştir. Bu numuneye ait düşük % kopma uzaması ve yüksek modül değerleri de bu sonucu desteklenmektedir. 4 ve 5 dk devulkanize edilen atık kauçukların orijinal kauçuk içine katıldığı numunelerin aşınma yüzeylerinde deformasyonun daha fazla olduğu görülmektedir. Özellikle 5 dk devulkanize edilen malzemenin katıldığı numunede yuvarlanma oluşumu, devulkanize kauçuk oranı yüksek olmasına rağmen görülmektedir. Bu durum numunenin, bu grup numuneler içinde en yüksek kopma uzaması ve en düşük modül değerlerine sahip malzeme olmasının bir sonucudur.



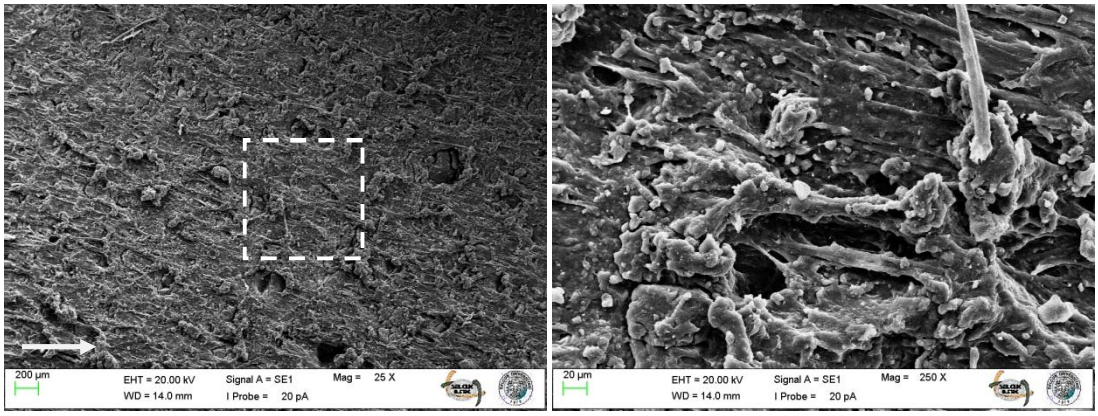
(a) (b)

Şekil 8.50. İşlem görmemiş kauçuk tozunun 50 phr oranında katıldığı numuneye ait aşınma yüzeyi görüntüsü a) X25, b) X250



(a) (b)

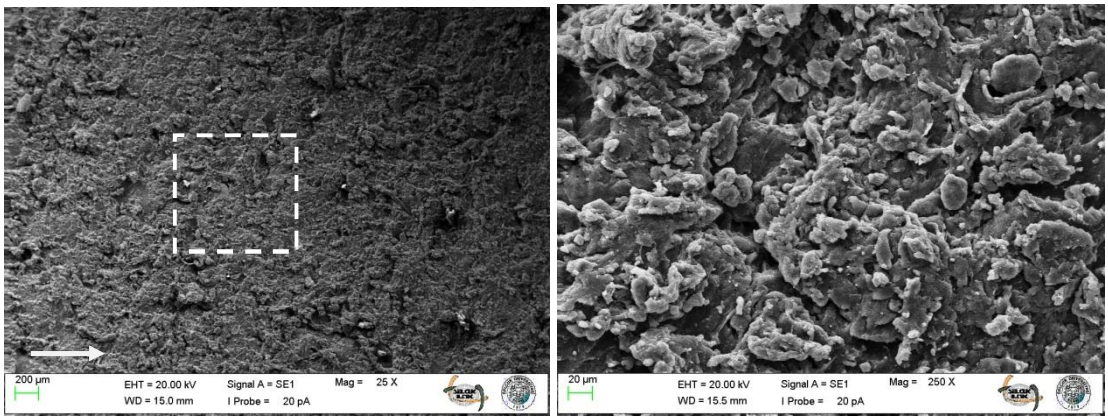
Şekil 8.51. 4 dk devulkanize edilen kauçuğun 50 phr oranında katıldığı numuneye ait aşınma yüzeyi görüntüsü a) X25, b) X250



(a) (b)

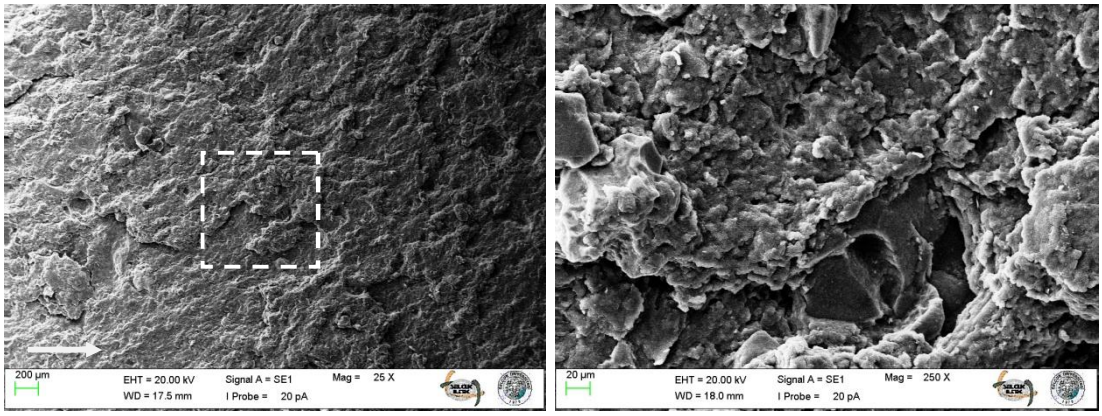
Şekil 8.52. 5 dk devulkanize edilen kauçuğun 50 phr oranında katıldığı numuneye ait aşınma yüzeyi görüntüsü a) X25, b) X250

Şekil 8.53.'te 4 dk, Şekil 8.54.'te de 5 dk devulkanize edilen atık kauçuğun revulkanize edilmesiyle elde edilen numunelere ait aşınma yüzeyi görüntüleri verilmiştir. Bu numunelerdeki tabakalı yapı nedeniyle aşınma yüzeylerinden yüksek oranda malzeme kaybı olmuştur. Numuneler çok düşük kopma uzaması değerlerine sahip oldukları için yüzeylerinde deformasyon olmadan kopma şeklinde malzeme kayıpları oluşmuş ve bundan dolayı da belirgin aşınma izleri oluşmamıştır. Numunelerin bu davranışı çekme deneyi sonuçları ve çekme numunelerinin kopma görüntüleri ile de desteklenmektedir.



(a) (b)

Şekil 8.53. 4 dk devulkanize edilen kauçuğun revulkanize edilmesiyle elde edilen numuneye ait aşınma yüzeyi görüntüsü a) X25, b) X250



(a) (b)

Şekil 8.54. 5 dk devulkanize edilen kauçuğun revulkanize edilmesiyle elde edilen numuneye ait aşınma yüzeyi görüntüsü a) X25, b) X250

8.5. Deneysel Çalışma Sonunda Elde edilen Kauçuğun Kullanımı

Devulkanize kauçuk, tek başına oluşturulacak bir reçeteyle veya orijinal kauçuk reçetesine katılarak pek çok farklı üründe kullanılabilir. Kauçuk reçeteleri oluşturulurken ürünlerden istenilen özelliklere göre bileşenler değişir. Örneğin, bir lastik sırt bileşiminde 100 phr kauçuk için 45 – 50 phr karbon siyahı ve 5 – 10 phr proses yağı katılırken, bir halı tabanında 100 phr kauçuk için 200 phr veya daha fazla kil veya kalsiyum karbonat, 50 phr veya daha fazla da proses yağı katılır. Bazı hortum reçetelerinde dolgu 400 phr'ye proses yağı 200 phr'ye kadar çıkabilir (California Environmental Protection Agency, 2004).

Çok yüksek özellikler aranmayan kauçuk ürünlerin imalatında iki yaklaşım söz konusudur. Birincisi ürünleri tamamen devulkanize kauçuktan veya yüksek oranda devulkanize kauçuktan imal etmek ve dolgu miktarını azaltıp kauçuk miktarını arttırmak, ikincisi ise orijinal kauçuk kullanıp dolgu miktarını arttırmak ve kauçuk miktarını azaltmaktır. Bu yaklaşıma göre; çalışmamızda elde edilen devulkanize kauçuk düşük dolgu miktarı ve uygun reçeteyle, yüksek özellikler istenmeyen kauçuk ürünlerin imalatında kullanılabilir.

Bu çalışmada sonuçlar incelendiğinde, devulkanize kauçuğun tek başına bir ürünün imalatında kullanılmasının özelliklerinin yeterli olmaması nedeniyle, mümkün olamayacağı görülmektedir. Bununla birlikte 50 phr'ye kadar orijinal kauçuk içine katılması durumunda malzemenin kalıplanabilme özelliklerinin toz kauçuk katılan malzemeye göre arttığı görülmüştür. Daha düşük oranlarda katılması durumunda kalıplanabilirlik çok daha iyidir.

Orijinal kauçuk reçetesinin özelliklerini çok fazla bozmadığı için 10 phr'ye kadar orijinal kauçuk yerine taşıt lastiği reçetesine katılabileceği düşünülmektedir. Taşıt lastiği oldukça kompleks bir reçeteye sahip ve özel bir imalat prosesi gerektiren hassas bir üründür. Bu nedenle devulkanize kauçuk çok yüksek oranlarda katılamamaktadır. Atık taşıt lastiklerinin devulkanizasyonu esnasında reçetede bulunan bileşenlerin, örneğin aktivatörlerin, hızlandırıcıların nasıl değişimler geçirdiği konusunda yeterli veri hala bulunmamaktadır. Bu konu ile ilgili yapılan çalışmalarda, taşıt lastiği reçetesine atık taşıt lastiği tozu katılması durumunda lastiğin esnekliğini düşürdüğü görülmüştür. Çünkü taşıt lastiği kullanıldığı sürece çevrimsel bir gerilmeye maruzdur. Bu gerilme tüm lastiğe dağıtılmaktadır. Fakat katılan tozdan dolayı yapıda bulunan çapraz bağlı bölümler nedeniyle, gerilmenin dağılımı yeterince sağlanamamakta ve çatlak

oluşumuna neden olmaktadır. Bu durumun atık taşıt lastiği malzemesinin lastik endüstrisinde kullanılmasının önündeki en büyük engel olduğu belirlenmiştir (Adhikari ve ark., 2000). Atık lastiğin devulkanize edilerek lastik bileşimine katılması durumunda çapraz bağlı yapılar azalacağı ve orijinal kauçukla birlikte yeni bir yapı oluşacağı için bu problem büyük oranda ortadan kalkmaktadır. Yapılacak çalışmalarla, atık taşıt lastiklerinin devulkanizasyon mekanizması daha açık bir şekilde ortaya konulursa, yakın gelecekte çok daha fazla miktarda devulkanize kauçuğun lastik reçetesine girebileceği düşünülmektedir.

Taşıt lastiği kadar kompleks olmayan ürünlerde devulkanize kauçuğun uygun reçeteyle, belli oranlarda, ürün özelliklerini düşürmeden kullanılabileceği öngörülmektedir. Bu ürünlerden birisi ayakkabı tabanlarıdır. TS 5499'a göre kauçuk esaslı (NR ve SBR) ayakkabı tabanları ve topukları için, çekme dayanımının minimum 5,88 MPa, % kopma uzamasının minimum % 175, sertliğin minimum 55 Shore A ve aşınma miktarının maksimum 200 mm^3 standart özelliklerin istenildiği görülmektedir (Akçakale, 2008). Bu çalışmada elde edilen devulkanize kauçuk malzemenin 30 phr'ye kadar orijinal kauçuk içine katılarak ayakkabı taban malzemesi olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. Ayrıca oluşturulacak yeni bir reçeteyle, taban malzemesi bileşiminde devulkanize kauçuğun yanında, orijinal kauçuk olarak NR ve SBR'nin birlikte kullanılması durumunda da olumlu sonuçlar alınabilir.

Devulkanize kauçuğun orijinal kauçuk içine katılmasıyla elde edilen malzemelerin reolojik özellikleri incelendiği zaman ekstrüzyonla ürün imalatı için yeterli erken pişme süresine sahip olduğu ve çeşitli profillerin imalatı için de uygun olabileceği söylenebilir.

Tüm sonuçlar için şunu da ifade etmek gerekir, yapılan değerlendirmelerin tümü bu çalışmada kullanılan reçete içindir. Reçetedeki bileşenlerin miktarları ve türleri değiştirilerek yapılacak çalışmalarla araba paspası, kauçuk ayakkabı, duvar veya zeminde titreşim ve ses izolatörü, konveyör bantları gibi ürünlerin de imalatı mümkündür. Bu ayrıca üzerinde çalışılması gereken bir konudur.

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

9.1. Sonuçlar

Atık taşıt lastiklerinin devulkanizasyonla geri dönüşümünün yapıldığı ve mekanik özelliklerinin belirlendiği bu çalışmada, 0.01 – 500 μm aralığında tane boyutuna sahip atık lastik tozu kullanılmıştır. Tozun tane boyut analizi ve TGA/DTG analizi yapılmıştır. Devulkanizasyon ajanı kullanılmadan ve ajan olarak DPDS kullanılarak mikrodalga yöntemiyle devulkanizasyon yapılmıştır. Mikrodalga devulkanizasyonu, 800 W sabit güçte 1, 2, 3, 4 ve 5 dk sürelerle devulkanizasyon ajanı kullanılmadan ve 0.5, 1 ve 2 g devulkanizasyon ajanı kullanılarak yapılmıştır. Devulkanizasyonun etkinliğini görebilmek için soxhlet ekstraksiyon yöntemi ile numunelerin çözünme miktarları incelenmiştir. Ekstraksiyon sonuçlarının incelenmesinden sonra, ajan kullanılmadan 4 ve 5 dk devulkanize edilen numuneler revulkanizasyon için belirlenmiştir. Devulkanize toz malzemelerin FTIR analizleri yapılmıştır. Orijinal kauçuk olarak SBR 1502'nin kullanıldığı ve devulkanize kauçukların orijinal kauçuk yerine 10, 30, 50 ve 100 phr oranında kullanıldığı revulkanizasyon reçetesi hazırlanmıştır. Ayrıca devulkanize kauçuğun ürün özelliklerine etkilerini karşılaştırabilmek için aynı oranlarda devulkanize edilmemiş kauçuk tozu katılarak da numuneler hazırlanmıştır. Reçeteye ayrıca karbon siyahı (devulkanize kauçuk oranına göre değişen oranlarda), proses yağı (35.5 phr), kükürt (1.75 phr), CBS (1.8 phr), çinko oksit (3 phr) ve stearik asit (1 phr) ilave edilmiştir. Kauçuk hamurları açık milde reçeteye uygun olarak hazırlanmıştır. Numunelerin reometri analizleri yapılarak reometri eğrileri çizilmiş ve M_L, M_H, t_{s2}, t_{90} değerleri belirlenmiştir. Hazırlanan kauçuk hamurlarından test plakası basma presinde çekme deneyi, sertlik ölçümü, sürtünme ve aşınma deneyleri için test plakaları basılmış ve deneyler yapılmıştır. Ayrıca çekme deneyi numunelerinin kopma yüzeyleri ve aşınma deneyi numunelerinin yüzeyleri de SEM cihazında incelenmiştir.

Yapılan deney ve incelemelerle aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Devulkanizasyon prosesinin gerçekleşmesi için numunelerin 260 – 350 ºC sıcaklık aralığına ulaşmaları gerekir. Çalışmada bu sıcaklığa 4 ve 5 dk devulkanizasyon sürelerinde ulaşılmıştır, bu sıcaklıklara ulaşılamayan numuneler revulkanizasyon için değerlendirmeye alınmamıştır.

2. Devulkanizasyonun etkinliğini ortaya koyması bakımından önemli bir parametre olan numunenin ekstraksiyonda çözünme oranı, devulkanizasyon süresiyle artmaktadır. 1 dk devulkanize edilen numunede çözünme oranı % 2.3 iken 4 dk devulkanize edilen numunede % 25.36 ve 5 dk devulkanize edilen numunede de % 34.77 olarak elde edilmiştir. Devulkanizasyon ajanı kullanılan numuneler içinde en yüksek çözünme oranı, 4 dk devulkanize edilen ve 1 g ajan kullanılan numunede % 33.80 olarak elde edilmiştir. Bu sonuç, atık taşıt lastiğinin mikrodalga yöntemiyle devulkanizasyonunda ajan kullanımının yeteri kadar etkili olmadığını göstermiştir.

3. FTIR analizi sonucunda 1538 cm^{-1}'de C–S bağını karakterize eden pikin, devulkanize numunelerde C–S bağlarının kopması ve azalması nedeniyle zayıfladığı görülmüştür. Bu zayıflama devulkanizasyon süresiyle artmış ve en fazla 5 dk devulkanize edilen numunede gerçekleşmiştir.

4. Reometri analizi sonucunda elde edilen pişme davranışları üzerinde devulkanizasyon süresi ve devulkanize kauçuk oranı etkili olmuştur. Kontrol numunesine en yakın maksimum ve minimum tork değerleri 5 dk devulkanize edilen kauçuğun katıldığı numunelerde elde edimiştir. Aktif çapraz bağlanma gruplarının pişme reaksiyonlarını erken başlatmaları nedeniyle, erken pişme süreleri ve optimum pişme süreleri bu numunelerde daha düşük olarak elde edilmiştir. Devulkanize kauçuk oranının artması da erken pişme süresinin azalmasına neden olmuştur.

5. Revulkanize numunelerin çapraz bağ yoğunluğu, devulkanizasyon süresi ve devulkanize kauçuk oranı ile artmıştır. 5 dk devulkanize edilen kauçuğun katıldığı numunelerde, kauçuk içindeki aktif fonksiyonel grupların varlığı ve devulkanize kauçukta zaten var olan çözünmemiş kısımdaki çapraz bağlar nedeniyle, 4 dk devulkanize edilen numunelerden daha yüksek çapraz bağ yoğunluğu elde edilmiştir.

6. Revulkanize numunelerin mekanik özellikleri üzerinde devulkanizasyon derecesi ve devulkanize kauçuk oranı belirleyici olmuştur. Kauçuğun mekanik özellikleri arasında en karakteristik değerlerden birisi olan kopma uzaması; 50 phr oranında katılan numunelerde, işlem görmemiş toz ve 4 dk devulkanize edilen kauçuğun katılması durumunda kontrol numunesine göre sırasıyla % 58.59 ve % 30.18 azalırken, 5 dk devulkanize edilen kauçuğun katılması durumunda % 15.17 azalma gerçekleşmiştir. Her bir devulkanize kauçuk oranı için kontrol numunesine en yakın mekanik özellikler 5 dk devulkanize edilen kauçuğun katıldığı numunelerde elde edilmiştir. Bu numunelerde çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri artarken modül değerleri azalmıştır. Tüm

numunelerde devulkanize kauçuk oranı arttıkça dayanım ve uzama değerleri azalmış modül değerleri artmıştır.

7. Sertlik değerleri devulkanizasyon süresiyle çok fazla değişmemiş ancak numunelerdeki devulkanize kauçuk oranı ile artmıştır.

8. Revulkanize numunelerin sürtünme mekanizmasının ve sürtünme katsayısının değişiminde devulkanize kauçuk oranlarıyla birlikte malzemelerin modül değerleri de belirleyici olmuştur. 5 dk devulkanize edilen numunede devulkanizasyon süresine bağlı olarak elde edilen düşük modül değerleri nedeniyle sürtünmenin histerizis bileşeni daha baskındır ve sürtünme katsayısı daha yüksek elde edilmiştir.

9. Aşınma miktarı, numunelerdeki devulkanize kauçuk oranı ile artmıştır. İşlem görmemiş kauçuk tozu katılan numunelerde aşınma direncinin, vulkanize toz parçacıkların yüksek çapraz bağ yoğunluğu nedeniyle daha iyi olduğu görülmüştür. 5 dk devulkanize edilmiş numunelerde aşınma direnci 4 dk devulkanize edilen numunelere göre daha yüksek elde edilmiştir. Bunun nedeni, bu numunelerde revulkanizasyonla daha yüksek çapraz bağ yoğunluğunun elde edilmiş olmasıdır.

10. Çekme numunelerinin kopma yüzeylerinin mikroyapıları incelendiğinde devulkanizasyon süresiyle kırılma davranışının değiştiği görülmüştür. İşlem görmemiş toz ve 4 dk devulkanize edilen malzemelerin katıldığı numunelerin, devulkanize kauçuk oranına bağlı olarak, daha düşük gerilme değerinde ve daha az uzama göstererek kırıldığı, kopma yüzeyinde oyukların oluştuğu görülmektedir. 5 dk devulkanize edilen kauçuğun katıldığı numunelerde ise daha homojen ve sünek bir kopma yüzeyi verdiği görülmüştür.

11. Aşınma yüzeylerinin mikroyapıları incelendiğinde, 10 ve 30 phr oranında tüm numunelerde aşınma izleri belirgin olarak oluşmuştur. 50 phr oranında ise sadece, yüksek uzama değerlerine sahip olan devulkanize kauçuğun katıldığı numunelerde aşınma izleri açıkça görülmüştür.

12. Yapılan tüm testlerden elde edilen sonuçlar ışığında devulkanize kauçuğun, taşıt lastiklerinde 10 phr'ye kadar, ayakkabı tabanlarında 30 phr'ye kadar, taşıt lastiği kadar kompleks olmayan diğer ürünlerde ise 50 phr'ye kadar orijinal kauçuk içine katılarak kullanılması mümkündür.

9.2. Öneriler

Bu konuda yapılacak çalışmalar için aşağıdaki öneriler getirilebilir:

1. Mikrodalga ile devulkanizasyon prosesi geliştirilerek toz kauçuk yerine parça kauçuk kullanılabilir.
2. Mikrodalga devulkanizasyonu için farklı; ortam, süre ve güç değerleri için çalışmalar yapılabilir. Oksidasyonun prosese etkilerini görmek için inert atmosferde çalışılabilir. Süre ve güç ters orantılı olmak üzere farklı denemeler yapılabilir.
3. Mikrodalga devulkanizasyonu sırasında sıcaklık ve süreye bağlı olarak hidrokarbon yağlarının ayrışması nedeniyle çıkan yoğun siyah duman kontrollü bir şekilde soğutularak, piroliz uygulamalarında olduğu gibi pirolitik yağ üretilebilir. Böylece çevreye zararlı herhangi bir atık oluşturulmamış ve ayrışan hidrokarbon yağları da değerlendirilmiş olur.
4. Revulkanizasyon reçetesi değiştirilerek çalışmalar yapılabilir. Reçetede; orijinal kauçuk türü, devulkanize kauçuğun orijinal kauçuk içine katılma oranı, ilave karbon siyahı, proses yağı, kükürt ve diğer katkıların oranları değiştirilerek tüm bu değişimlerin sonuçlara etkisi karşılaştırılabilir.
5. Revulkanizasyon için kauçuk hamuru açık mil yerine kapalı bamburide hazırlanarak özellikler karşılaştırılabilir.
6. Farklı devulkanizasyon ajanlarıyla çalışmalar yapılabilir ve prosese etkileri araştırılabilir.
7. Farklı atık kauçuk malzemeler için devulkanizasyon çalışmaları yapılabilir.
8. Revulkanize kauçuk numuneler yaşlandırılarak yaşlandırma sonrası mekanik özellikler araştırılabilir.
9. Aşınma özelliklerinin tespiti amacıyla yapılan testlerde farklı yük, hız ve kayma mesafeleri kullanılabilir.

10. KAYNAKLAR

Adhikari B., De D., Maiti S., 2000, Reclamation and Recycling of Waste Rubber, *Progress in Polymer Science,* 25, 909–948.

Akçakale N., 2008, NR/SBR Tipi Elastomer Esaslı Ayakkabı Taban Malzemelerinin Mekaniksel Özelliklerine Bazı Dolgu Maddelerinin Etkilerinin İncelenmesi, Doktora tezi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.

Askeland D. R., 2001, Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri, Çev, Erdoğan M., *Nobel Yayıncılık.*

Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği, 2004, *Çevre ve Şehircilik Bakanlığı*.

Barkoula N.-M., Gremmels J., Karger-Kocsis J., 2001, Dependence of solid particle erosion on the cross-link density in an epoxy resin modified by hygrothermally decomposed polyurethane, *Wear,* 247, 100–108.

Basel Convention, 2010, Revised Technical Guidelines on Environmentally Sound Management of Used Tyres, *Basel Convention serie,* UNEP/CHW/OEWG/7/INF/9.

Bazlamit S. M., Reza F., 2005, Changes in Asphalt Pavement Friction Components and Adjustment of Skid Number for Temperature, *Journal of Transportation Engineering*, 131 (6), 470–476.

Bever A., 1992, Dynamic behaviour of rubber and rubberlike Materials, *WFW–report*, 92.006.

Bielinski D.M., 2007, Tribolojical Consequences of Rubber Composition and Structure – Case Studies, *Archives Civil And Mechanical Engineering*, 7 (4), 15-26.

Bilgili E., Arastoopour H., Bernstein B., 2001, Pulverization of rubber granulates using the solid–state shear extrusion (SSSE) process:Part I. Process concepts and characteristics, *Powder Technol*., 115, 265-277.

Bilgili E., Dybek A., Arastoopour H., Bernsteın B., 2003, A New Recycling Technology: Compression Molding of Pulverized Rubber Waste in the Absence of Virgin Rubber, *Journal of Elastomers and Plastics*, 35, 235–256.

Brydson, J.A., 1988, Rubbery Materials and Their Compounds, *Elsevier Applied Science*, London.

California Environmental Protection Agency (Kaliforniya Çevre Koruma Derneği), 2004, Evaluation of Waste Tire Devulcanisation Technologies, *California Environmental Protection Agency California*.

Carne P. C., 2009, Study of compatibilization methods for High Density Polyethylene and Ground Tyre Rubber: Exploring new routes to recycle scrap tyres, Phd. Thesis, *University of Catalonia*, Barcelona.

Colom X., Cañavate J., Carrillo F., Velasco J.I., Pagès P., Mujal R., Nogués F., 2006, structural and mechanical studies on modified reused tyres composites, *European Polymer Journal*, 42, 2369–2378.

De D., Maiti S., Adhikari B., 2000, Reclaiming of Rubber by a Renewable Resource Material (RRM). III. Evaluation of Properties of NR Reclaim, *Journal of Applied Polymer Science*, 75, 1493–1502.

De S.K., Isayev A. I., Khait K., 2005, Rubber Recycling, *CRC Press,Taylor & Francis Group,* Boca Raton, FL 33487–2742.

De D., Das A., De D., Dey B., Debnath S.C., Roy B.C., 2006, Reclaiming of ground rubber tire (GRT) by a novel reclaiming agent, *European Polymer Journal* 42, 917-927.

De D., De D., 2011, Processing and Material Characteristics of a Reclaimed Ground Rubber Tire Reinforced Styrene Butadiene Rubber, *Materials Sciences and Applications*, 2, 486–496

Dijkhuis K.A.J., 2008, Recycling of Vulcanized EPDM–Rubber, PhD Thesis, *University of Twente*, Enschede, the Netherlands.

El Tayeb N.S.M., Nasır R. M., 2007, Effect of soft carbon black on tribology of deproteinised and polyisoprene rubbers, *Wear*, 262, 350–361

Emiroğlu M., Yıldız S., Özgan E., 2009, Lastik Agregalı Betonlarda Elastisite Modülünün Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi, *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, 24(3), 469–476.

Erkek S., 2007, Karbon Siyahı/Yağ ve Karbon Siyahı/Dolgu Maddesi Oranının Farklı Vulkanizasyon Sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR Elastomerlerinin Fiziko–Mekaniksel Özellikleri Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.

Fernandez Y., Arenillas A., Menéndez J. A., 2011, Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials, Edited by Stanisław Grundas, *Published by InTech. Janeza Trdine 9*, Rijeka, Croatia, 723–752.

Fernandez–Berridi, M.J., Gonzalez, N., Mug Ca, A., Bernıcot, C., 2006, Pyrolysis–FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR, *Thermochimica Acta*, 444, 65–70.

Fındık F., Yılmaz R., Köksal T., 2004, Investigation of Mechanical and Physical Properties of Several Industrial Rubbers, *Materials and Design,* 25, 269–276.

Friedrich K., 1986, Friction and Wear of Polymer Composites, *Composite Materials Series–I. Elsevier Science Pub*.

Fukumori K., Matsushita M., Okamoto H., Sato N., Suzuki Y., Takeuchi K., 2002, Recycling Technology of Tire Rubber, *Elseiver Science, JSAE (Society of Automotive Engineers of Japan)*, 23, 259–264.

Fukumori K., Matsushita M., 2003, Material Recycling Technology of Crosslinked Rubber Waste, *R&D Rewiew of Toyota CRDL*, 38 (1), 39–47.

Gabriel P., Thomas A. G., Busfield J. J. C., 2010, Influence of interface geometry on rubber friction, *Wear,* 268, 747–750.

Ganchev S. I., Bhattacharyya J., Bakhtiari S., Qaddoumi N., Brandenburg D., Zoughi R., 1994, Microwave Diagnosis of Rubber Compounds, IEEE Transactions on Microwave Theory And Techniques, 42 (1), 18–24.

Gough J., 1805, A Description of a Property of Caoutchouc, or Indian Rubber; with some Reflections on the Cause of the Elasticity of This Substance, *Mem. Lit. Phil. Soc. Manchester*, 1, 288–295.

Grigoryeva O., Fainleib A., Starostenko O., Danilenko I., Kozak N., Dudarenko G., 2004, Ground Tıre Rubber (GTR) Reclamation: Virgin Rubber / Reclaimed GTR, *Rubber Chemistry and Technology,* 77 (1), 131–146.

Hamed G. R., 2001, Materials and Compounds, in Engineering with Rubber, 2nd ed., A. N. Gent, ed., Hanser Gardner, *Cincinnati*, 12–34.

Harper C. A., 2006, Handbooh of Plastic Technologies, *McGrow–Hill Companies.*

Hofstetter K., Eberhardsteinhr J., Mang H., Linz S., 2003, A Thermo–Mechanical Formulation Describing the Frictional Behaviour of Rubber, *Vehicle System Dynamics Supplement,* 40, 195–210.

Hong C. K., Kim H., Ryu C., Nah C., Huh Y., Kaang S., 2007, Effect of particle size and structure of carbon blacks on the abrasion of filled elastomer compounds, *Mater. Sci.*, 42, 8391–8399.

http://wikipedia.org (Ziyaret tarihi: 18.02.2011)

Isayev I. A., 2005, Recycling of Rubbers, *Science and Technology of Rubber*, Third Edition, 663–701.

Jana G. K., and Das C.K., 2005a, Recycling Natural Rubber Vulcanizates through Mechanochemical Devulcanisation, *Macromolekular Research*, 13 (1), 30–38.

Jana G. K. and Das C.K. 2005b, Devulcanisation of Natural Rubber Vulcanizates by Mechanochemical Process, *Polymer–Plastics Technology and Engineering*, 44, 1399–1412.

Jana G. I., Mahaling R.N., Rath T., Kozlowska A., Kozlowski M., Das C.K., 2007, Mechano–chemical recycling of sulfur cured natural rubber, *Polimery*, 52 (2), 131–136.

Jitkarnka S., Chusaksri B., Supaphol P., Magaraphan R., 2007, Influences of thermal aging on properties and pyrolysis products of tire tread compound, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 80, 269–276.

Joule J. P., 1859, On Some Thermo–Dynamic Properties and Solids, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A–Mathematical and Physical Sciences*, 149, 91–131.

Julian L. E., 2005, Recycling of Ground Tyre Rubber and Polyolefin Wastes by Producing Thermoplastic Elastomers, PhD Thesis, *Kaiserslautern Technical University*, Germany.

Karger Kocsis J., Mousa A., Major Z., Bekesi N., 2008, Dry Friction and Sliding Wear of EPDM Rubbers Against Steel as a Function of Carbon Black Content, *Science Direct / Wear,* 264, 359–367.

Khan M. S., 2009, Friction, Wear And Mechanical Properties of Electron Beam Modified PTFE–Based Rubber Compounds, Doctoral Thesis, *Technical University of Dresden,* Germany.

Khan M. S., Franke R., Gohs U., Lehmann D., Heinrich G., 2009, Friction and wear behaviour of electron beam modified PTFE filled EPDM compounds, *Wear,* 266, 175–183.

Kim Y. S., Byun H. S., Kim S., Kim W. Y., Han S. C., and Gent A. N., 1999, Abrasion of Selected Rubber Compounds with a DIN Abrader, *Korea Polymer Journal*, 7 (2), 116–123.

Kleps T., Piaskiewicz M. and Parasiewicz W., 2000, The Use Of Thermogravimetry In The Study Of Rubber Devulcanisation, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 60, 271–277.

Klingensmith W., Baranwal K., 1996, Best Practices in scrap Tire and Rubber, *Report of the the Clean Washington Center.*

Kraus G., 1963, Swelling of Filler–Reinforced Vulcanizates, Journal of Applied Polymer Science, 7, 861–871.

Kumar P., 2007, Investigating the Recycled Rubber Granulate–Virgin Rubber Interface, Doctoral Thesis, *University of London.*

Kumnuantip C., Sombatsompop N., 2003, Dynamic mechanical properties and swelling behaviour of NR/reclaimed rubber blends, *Materials Letters,* 57, 3167–3174.

Kumnuantip C., Sombatsompop N., 2005, Effect of Reclaımed Rubber Content ın NR/Carbon Black Vulcanızates Usıng Mıcrowave Irradıatıon System, *ANTEC*, 3211–3215.

Kuşlu S., Çavus F., 2008, Mikrodalga Enerjisinin Analitik Kimya Sahasında ve Katalizör Hazırlamada Kullanımı, *Pamukkale Unıversıty Engineerıng Faculty Journal Of Engineering Sciences*, 14(3), 266–277.

Kwon E., Castaldi M.J., 2008, An investigation of the thermal degradation mechanisms of a waste tire through chemical analysis including hydrocarbons, benzene derivatives, and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at high temperature, *Proceedings of NAWTEC16 16th Annual North American Waste–to–Energy Conference*, Philadelphia, Pennsylvania, USA.

Lamminmaki J., Li S., Hanhi K., 2006, Feasible incorporation of devulcanized rubber waste in virgin natural rubber, *J Mater Sci.,* 41, 8301–8307.

Landini L., Araujo S. G., Lugao A, B., Wiebeck H., 2007, Preliminary Analysis To BIIR Recovery Using The Microwave Process, *European Polymer Journal*, 43, 2725–2731.

Lee S.H., Hwang S. H., Kontopoulou M., Sridhar V., Zhang Z. X., Deng Xu D., Kim J.K., 2009, The Effect of Physical Treatments of Waste Rubber Powder on the Mechanical Properties of the Revulcanizate, *Journal of Applied Polymer Science,* 112, 3048–3056.

Li S., Lamminmaki J., Hanhi K., 2005, Effect of Ground Rubber Powder and Devulcanizates on the Properties of Natural Rubber Compounds, *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 208–217.

Makul N., Rattanadecho P., 2010, Microwave pre–curing of natural rubber–compounding using a rectangular wave guide, *International Communications in Heat and Mass Transfer,* 37, 914–923.

Maridas B., Gupta B. R., 2003, Recycling of Waste Tire Rubber Powder, *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe 56. Jahrgang*, 5, 232–236.

Myhre M., and MacKillop D. A., 2002, Rubber Recycling, *Rubber Chemistry and Technology*, 75(3), 429–474.

Naskar A. K., De S. K., Bhowmick A. K., 2000, Characterization of Ground Rubber Tyre and its Effect on Natural Rubber Compound, *Rub. Chem. and Tech*., 73(5), 902–911.

Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin (ÖTL) Kontrolü Yönetmeliği, 2006, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı.

Palabıyık M., Baykara C., İmrek H., 2001, Polimer Malzemelerin Sürtünme ve Aşınma Özellikleri, *Makina–Tasarım ve İmalat Teknolojileri Kongresi*, 139–148.

Pehlken A., Essadiqi E., 2005, Scrap Tire Recycling in Kanada, *CANMET Materials Technology Laboratory*.

Persson B. N. J., Tosatti E., 2000, Qualitative Theory of Rubber Friction and Wear, *Journal of Chemical Physics,* 112(4), 2021–2029.

Persson B. N. J., 2006, Theory of rubber friction and contact mechanics, *J. Chem. Phys*., 118, 3840–3861.

Persson B. N. J., Volokitin A. I., 2006, Rubber friction on smooth surfaces, *European Physical Journal*, 21 (1), 69–80.

Pistor V., Scuracchio C. H., Oliveira P. J., Fiorio R., Ademir Jose Zattera A.J., 2011, Devulcanization of Ethylene–Propylene–Diene Polymer Residues by Microwave–Influence of the Presence of Paraffinic Oil, *Polymer Engineering and Science*, 51, 697–703.

Rajan V.V., 2005, Devulcanisation of NR Based Latex Products for Tyre Applications, Doctoral Thesis, *University of Twente*, The Netherlands.

Rajan V.V., Dierkes W.K., Joseph R., Noordermeer J.W.M., 2006, Science and Technology of Rubber Reclamation With Special Attention to NR– based Waste Latex Products, *Prog. Polym. Sci.,* 31, 811–834.

Rajan V.V., Dierkes W.K., Joseph R., Noordermeer J.W.M., 2005, Model Compound Studies on the devulcanization of Natural Rubber Using 2,3–Dimethyl–2Butene, *Rubber Chemistry and Technology,* 78 (4), 572–587.

Renukappa N.M., Siddaramaiah, Sudhaker Samuel R.D., Sundara Rajan J., Lee J. H., 2009, Dielectric properties of carbon black: SBR composites, *J Mater Sci: Mater Electron*, 20, 648–656.

Rooj S., Basak G. C., Maji P. K., Bhowmick A. K., 2011, New Route for Devulcanization of Natural Rubber and the Properties of Devulcanized Rubber, *Journal of Polymers and the Environment*, 19 (2), 382–390.

Sanchez B. V., 2008, New Insights In Vulcanization Chemistry Using Microwaves As Heating Source, Doctoral Thesis, *Universitat Ramon Lull Fundació Privada,* Barcelona.

Sanchez B. V., Montero L., Lincoln S., Agullo N., Borro´s S., 2008, Control of Vulcanizing/Devulcanizing Behavior of Diphenyl Disulfide with Microwaves as the Heating Source, *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 1969–1975.

Savran H., 2001, Elastomer Teknolojisi–I, *Acar Matbaacılık,* İstanbul, 136 s.

Scagliusi S. R., Araujo S. G., Landini L., Lugao A. B. 2008, Chloroprene Rubber Devulcanization by Using Microwave Physical Process, *Polymer Processing Society 24th Annual Meeting*, Salerno, Italy.

Scuraccio C. H.,. Waki D. A and da Silva M. L. C. P. 2007, Thermal Analysis of Ground Tire Rubber Devulcanized By Microwave, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87 (3), 893–897.

Seçgin H., 2011, Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği Tanıtım Sunumu, *Atık Yönetimi Sempozyumu*, Antalya.

Shan J., Jan M.R., Mabood F., Shahid M., 2006, Conversion of Waste Tyres into Carbon Black and their Utilization as Adsorbent, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 53, 1085–1089.

Shtarkova R., Dishovsky N., 2009, Elastomer–based Microwave Absorbing Materials, *Journal of Elastomers and Plastics*, 41, 163–174.

Shulman V. L., 2008, Tire Recycling in a Recycling Society 2008 Update, *EcoLines Menagement Meeting*.

Smith F. W. 1993, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Çev, Kınıkoğlu N. G., *Literatür Yayınları.*

Soydan Y., Ulukan L., 2003, Triboloji, *Teknolojik Araştırma Geliştirme Merkezi, Teknolojik Yayınlar Serisi No:1*, Sakarya.

Stachowiak G.W., Batchelor A. W. 2006, Engineering Tribology, *Elsevier*, Third Edition.

Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry, ASTM E 1131–03.

Standard Test Methods for Rubber Compounding Materials–Determination of Particle Size Distribution of Recycled Vulcanizate Particulate Rubber, ASTM D5644–01.

Standard Test Method for Rubber Property–Abrasion Resistance (Rotary Drum Abrader), ASTM D–5963.

Standard Test Method for Standard Terminology Relating to Rubber, ASTM D 1566–66T.

Standard Test Methods for Rubber Products–Chemical Analysis, ASTM D 297–93.

Standard Test Methods for Rubber–Identification by Infrared Spectrophotometry, ASTM D 3677.

Standard Test Method for Rubber Property–Vulcanization Using Rotorless Cure Meters, ASTM D 5289–95.

Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers–Tension, ASTM D 412–98a.

Standard Test Method for Rubber Property–Durometer Hardness, ASTM D 2240–03.

Stevenson, A., 1985, Longevity of Natural Rubber in Structural Bearings, *Int. Rubber Conf*, Kyoto, 680.

Stevenson K., Stallwood B., Hart A. G., 2008, Tire Rubber Recycling and Bioremediation: A Review, *Bioremediation Journal*, 12 (1), 1–11.

Sun X., 2007, The Devulcanization of Unfilled and Carbon Black Filled Isoprene Rubber Vulcanizates by High Power Ultrasound, Doctoral Thesis, *University of Akron*, USA.

Sutanto P., 2006, Development of a Continuous Process for EPDM Devulcanization in an Extruder, Doctoral Thesis, *Rıjksuniversiteit Groningen*, Jakarta, Indonesie.

Sutton W. H., 1989, Microwave Processing Of Ceramic Materials, *American Ceramic Society Bulletin,* 68 (2), 376–386.

Topcu, I.B., 1995. Properties of rubberized concrete, *Cement and Concrete Research,* 25 (2), 304–310.

Toraman Ö. Y., Depçi T., 2007, Kömürde Mikrodalga İle Önişlem Uygulamaları, *Madencilik*, 46 (3), 43–53.

UCLLNL/DOE, 1994, Waste Tires, *California Integrated Waste Management Board (CIWMB), and the Department of Energy Contracting Officer*.

United States Patent, 1978, Microwave Devulcanization of Rubber, 4.104.205.

Vega B., Kraushaar C., Agullo N., Barros S., 2007, Diphenyl Disulfide (DPDS) Effect in Monosulfidic and Disulfidic Crosslinks under Microwave Heating, *11th İnternational Seminar on Elastomers,* Freiburg, Germany

Vahapoğlu V., 2006, Kauçuk Türü Malzemelerin İnelastik Özelliklerinin Deneysel Olarak İncelenmesi, Doktora Tezi, *KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, Trabzon.

Veith A. G., 1973, Accelerated Tire Wear under Controlled Conditions. I. Description of the Test System, *Rubber Chem. Technol*, 46, 801–821.

Verbruggen M. A. L., Van Der Does L., Noordermeer J. W. M. 1999, Mechanisms Involved in The Recycling of NR and EPDM, *Rubber Chemistry and Technology,* 72, 731–740.

Waddell W. H., Bhakuni R. S., Barbin W. W., Sandstrom P. H., 1990, Pneumatic Tire Compoundin, *The Goodyear Tire 8 Rubber Company Akron*, 597–611.

Weber T., Zanchet A., Brandalise R. N., Janaina S. Crespo J. S., Nunes C.R.R., 2008, Grinding and Characterization of Scrap Rubbers Powders, *Journal of Elastomers and Plastics*, 40, 147–159.

www.discounttiredirect.com (Ziyaret tarihi: 21.01.2011)

www. lasder.org.tr (Ziyaret tarihi: 15.04.2011)

www.pyroliz.com (Ziyaret tarihi: 05.08.2011)

Xu D., Karger–Kocsis J., Schlarb A.K. 2009, Friction and Wear of HNBR With Different Fillers Under Dry Rolling and Sliding Conditions, *Express Polymer Letters*, 3 (2), 126–138.

Xu M. E. D., 2009, Dry Rolling Friction and Wear of Elastomer Systems and Their Finite Element Modelling. Phd. Thesis, *Kaiserslautern University*, Germany.

Yehia A.A., Ismail M.N., Hefny Y. A., Abdel–Bary E. M., Mull M.A., 2004, Mechan–ochemical Reclamation of Waste Rubber Powder and its Effect on the Performance of NR and SBR Vulcanizates, *Journal of Elastomers and Plastics*, 36, 109–123.

Yehia A.A., 2004, Recycling of Rubber Waste, *Polymer–Plastics Technology And Engineering,* 43 (6), 1735–1754.

Yeşilata B., Bulut H., Turgut P., Demir F., 2007, Atık taşıt lastiklerinin geri kazanımı ve yalıtım amaçlı kullanımı, *Tesisat Mühendisliği Dergisi*, 102, 64–72.

Zanchet A., Carli L. N., Giovanela M., Crespo J.S., Scuracchio C. H. and Nunes R.C.R. 2009, Characterization of Microwave–Devulcanized Composites of Ground SBR Scraps, *Journal of Elastomers and Plastics,* 41, 497–507.

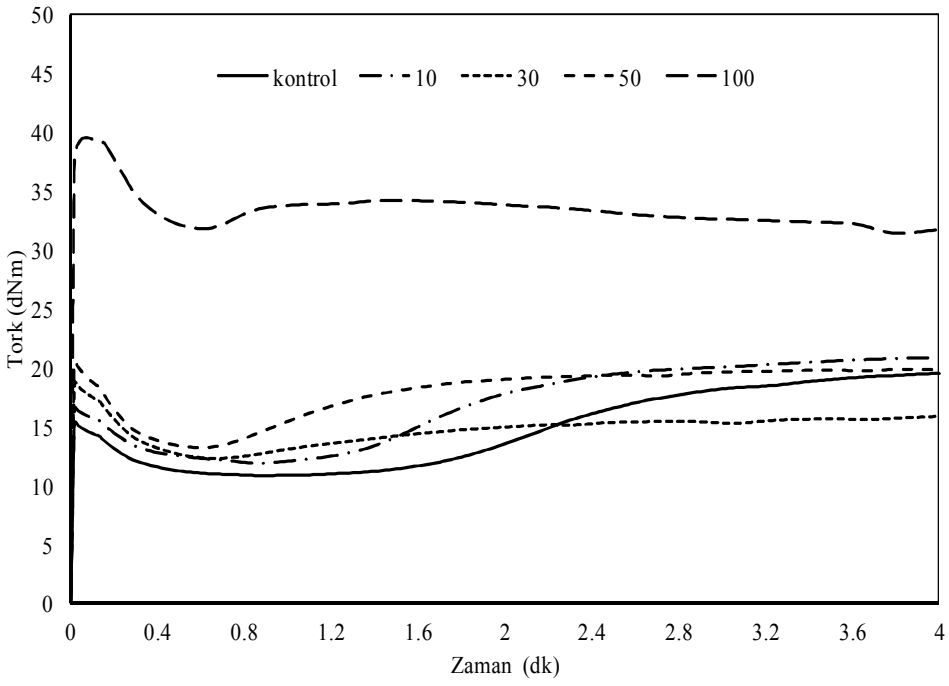
Zhang X., Lu C., Liang M. 2009, Properties of natural rubber vulcanizates containing mechanochemically devulcanized ground tire rubber, *J Polym. Res*, 16, 411–419.

11. EKLER

EK-1.

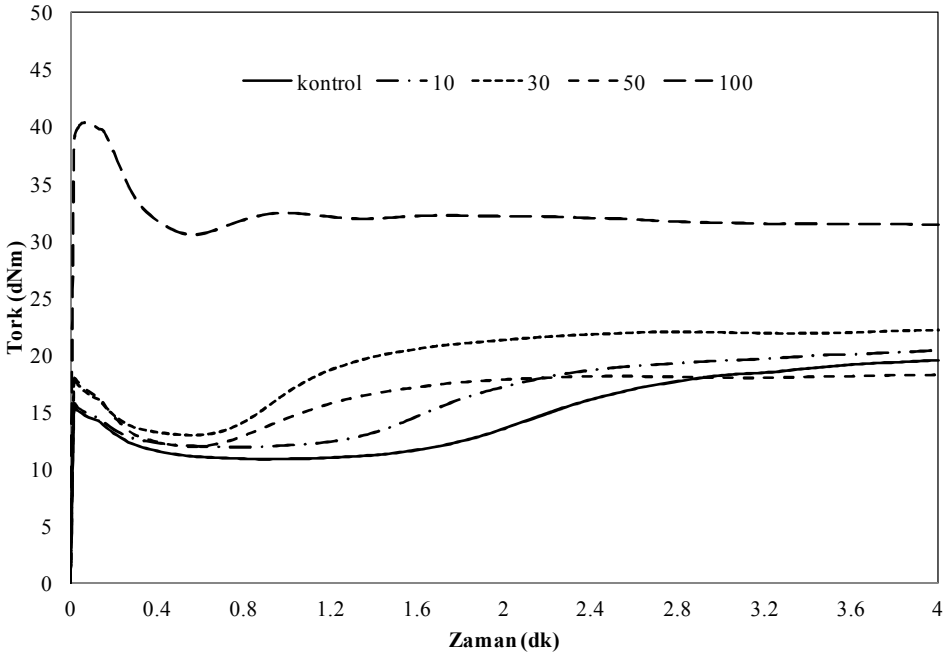
EK-1.1. 4 dk devulkanize edilen kauçuk katılarak hazırlanan numunelere ait reometri analizi sonuçları ve eğrileri

	Kontrol	10	30	50	100
SBR 1502 (phr)	100	90.9	72.7	54.5	9
Devulkanize kauçuk (phr)	0	10	30	50	100
M_L (dNm)	10.80	11.89	12.02	13.22	31.36
M_H(dNm)	19.48	20.92	18.09	19.91	31.69
ts_2(dk)	1.88	1.47	1.20	0.97	4.00
t_{90}(dk)	3.32	2.90	2.95	2.20	3.98



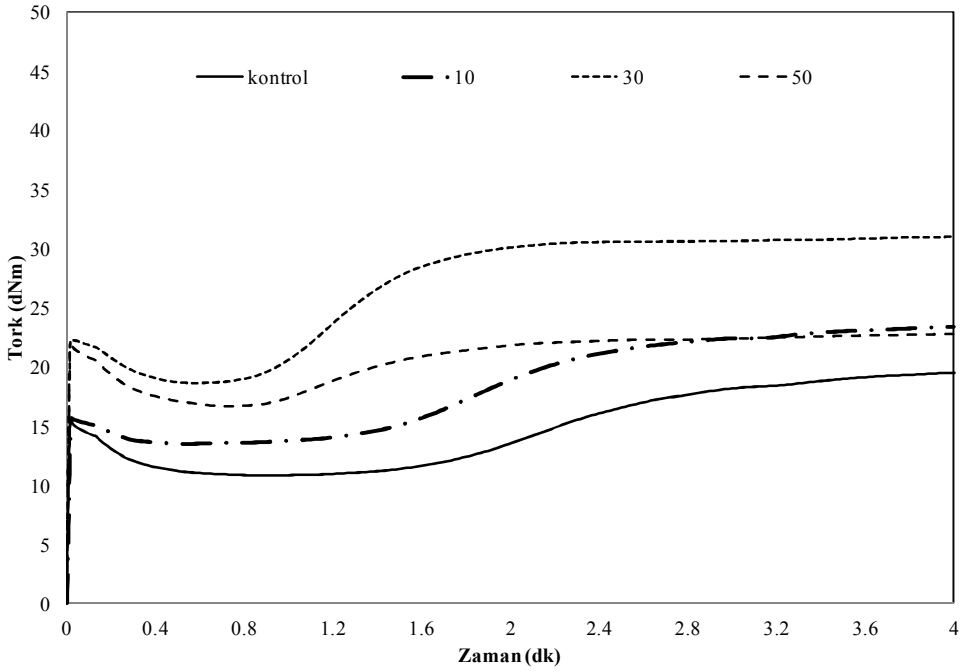
EK-1.2. 5 dk devulkanize edilen kauçuk katılarak hazırlanan numunelere ait reometri analizi sonuçları ve eğrileri

	Kontrol	10	30	50	100
SBR 1502 (phr)	100	90.9	72.7	54.5	9
Devulkanize kauçuk (phr)	0	10	30	50	100
M_L (dNm)	10.80	11.88	12.92	11.95	30.51
M_H(dNm)	19.48	20.39	22.15	18.26	32.42
ts_2(dk)	1.88	1.52	0.87	0.93	4.00
t_{90}(dk)	3.32	3.01	1.97	1.82	3.93



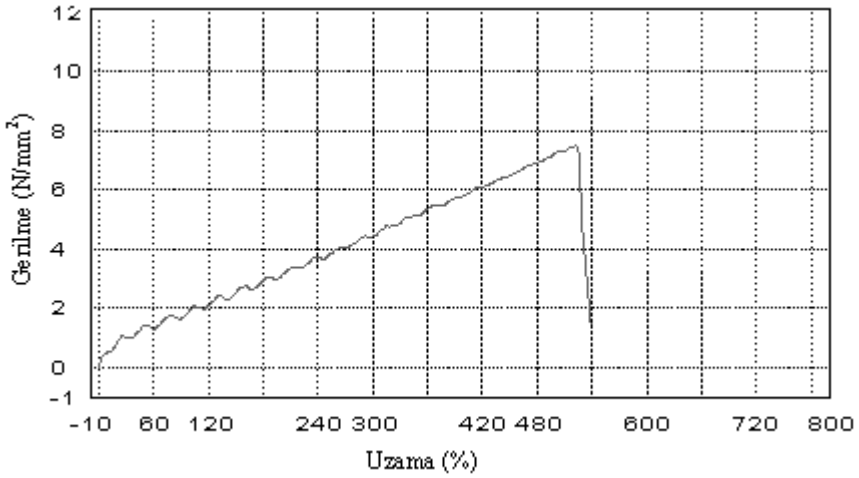
EK-1.3. İşlem görmemiş kauçuk tozu katılarak hazırlanan numunelere ait reometri analizi sonuçları ve eğrileri

	Kontrol	10	30	50
SBR 1502 (phr)	100	90.9	72.7	54.5
Kauçuk tozu (phr)	0	10	30	50
M_L (dNm)	10.80	13.46	18.64	16.71
M_H(dNm)	19.48	23.39	31.01	22.81
ts_2(dk)	1.88	1.57	1.00	1.18
t_{90}(dk)	3.32	2.98	1.88	2.37

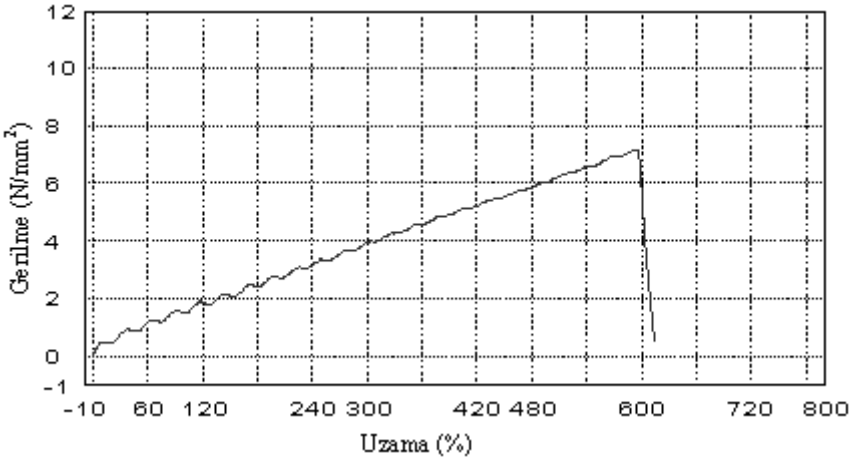


EK-2. Revulkanize numunelere ait gerilme uzama eğrileri

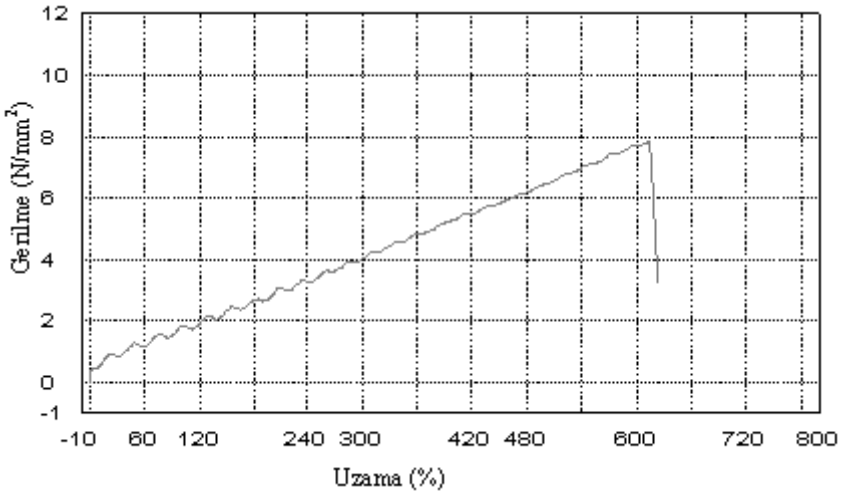
Ek-2.1. RK numunesine ait gerilme uzama eğrisi



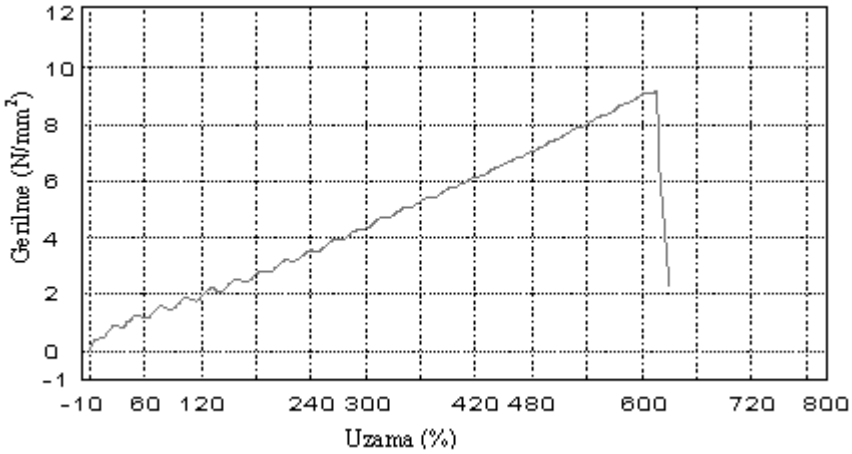
Ek-2.2. R41 numunesine ait gerilme uzama eğrisi



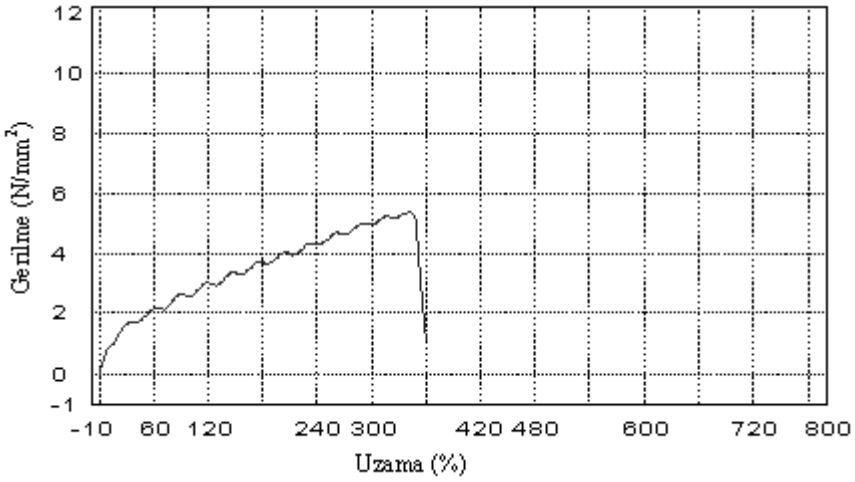
Ek-2.3. R51 numunesine ait gerilme uzama eğrisi



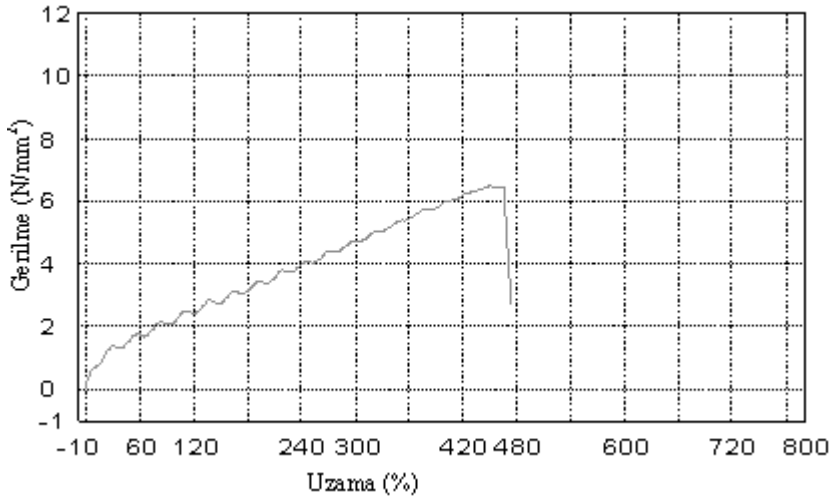
Ek-2.4. R01 numunesine ait gerilme uzama eğrisi



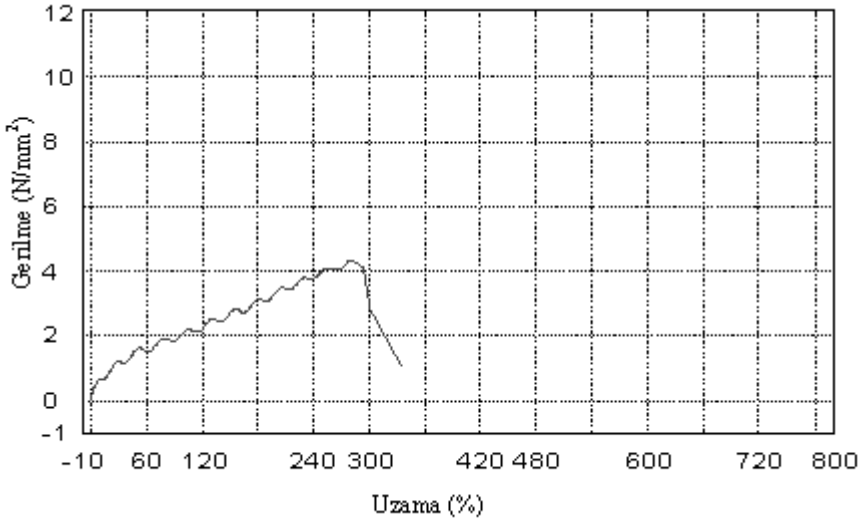
Ek-2.5. R43 numunesine ait gerilme uzama eğrisi



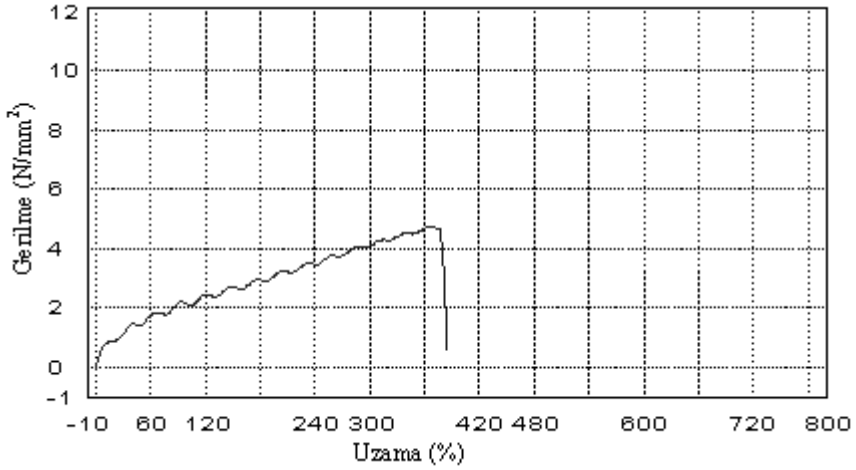
Ek-2.6. R53 numunesine ait gerilme uzama eğrisi



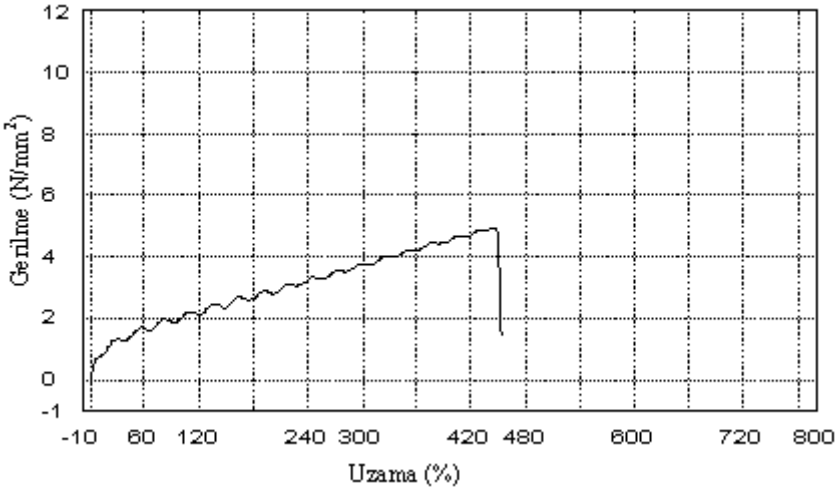
Ek-2.7. R03 numunesine ait gerilme uzama eğrisi



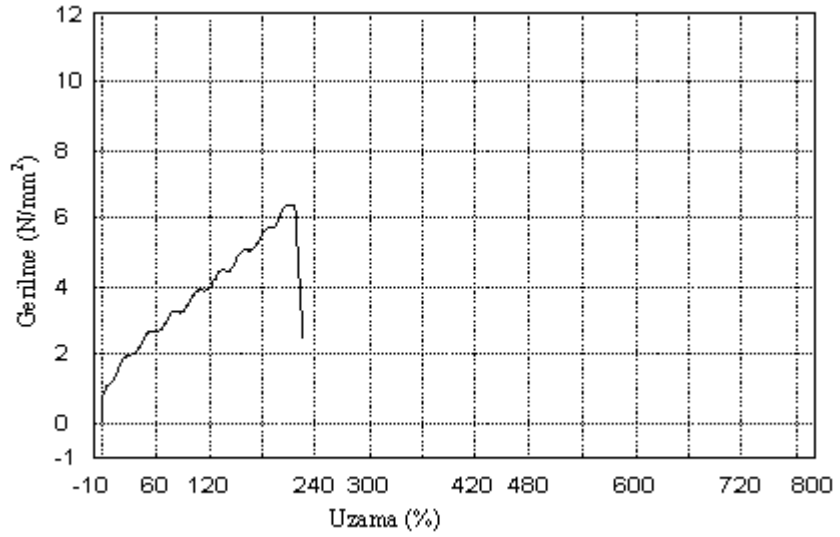
Ek-2.8. R45 numunesine ait gerilme uzama eğrisi



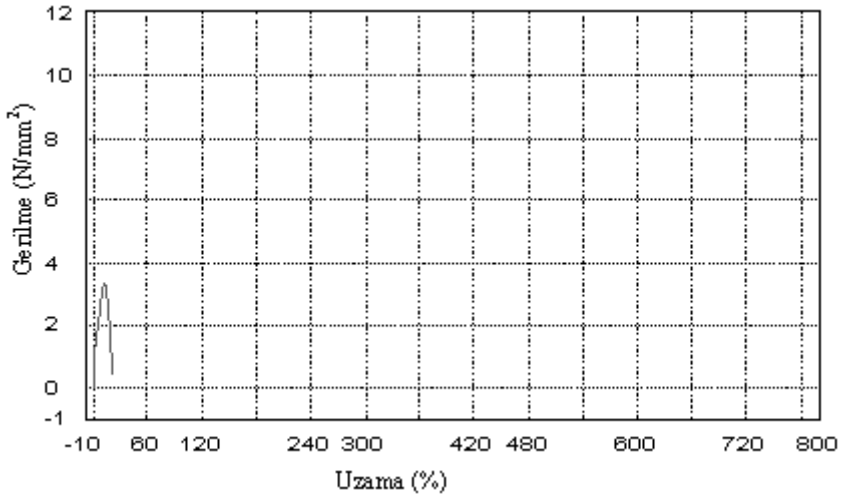
Ek-2.9. R55 numunesine ait gerilme uzama eğrisi



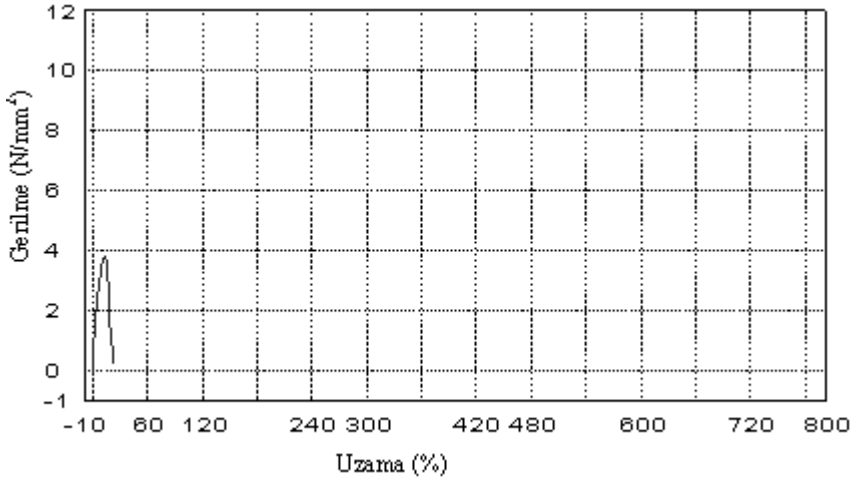
Ek-2.10. R05 numunesine ait gerilme uzama eğrisi



Ek-2.11. R410 numunesine ait gerilme uzama eğrisi



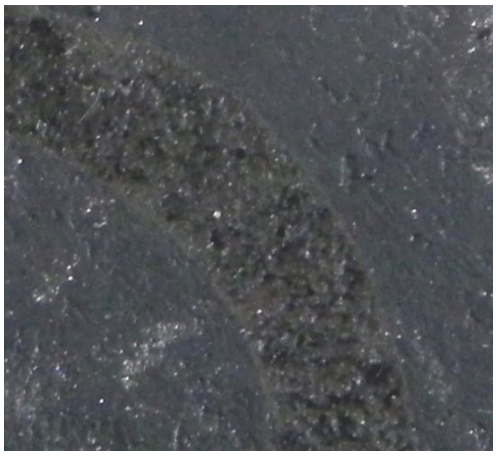
Ek-2.12. R510 numunesine ait gerilme uzama eğrisi



Ek-3. Disk üzerinde pim aparatıyla aşınma deneyinde aşınan yüzeylerin görüntüleri

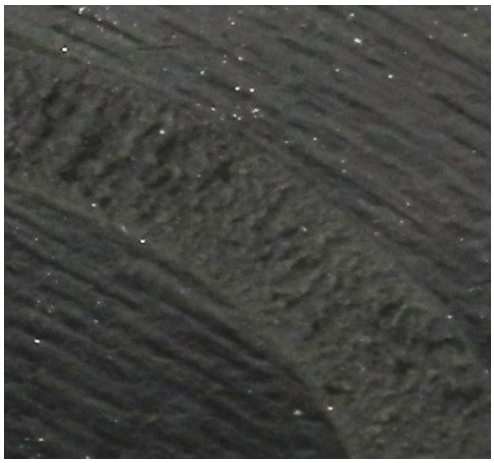
Ek-3.1. Kontrol numunesine ait aşınma yüzeyinin görüntüsü (X4)

RK



Ek-3.2. 10 phr oranında devulkanize kauçuk ve işlem görmemiş kauçuk tozu katılan numunelere ait aşınma yüzeyinin görüntüsü (X4)

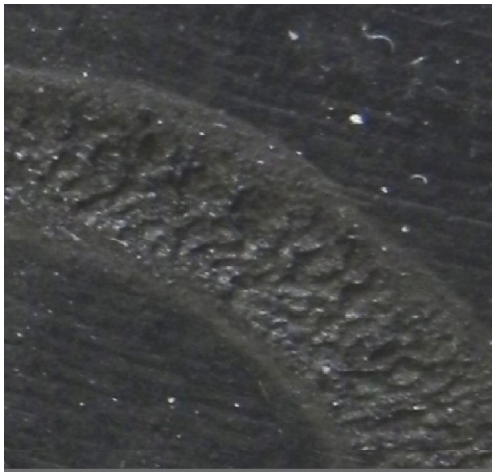
R01



R41



R51



Ek-3.3. 30 phr oranında devulkanize kauçuk ve işlem görmemiş kauçuk tozu katılan numunelere ait aşınma yüzeyinin görüntüsü (X4)

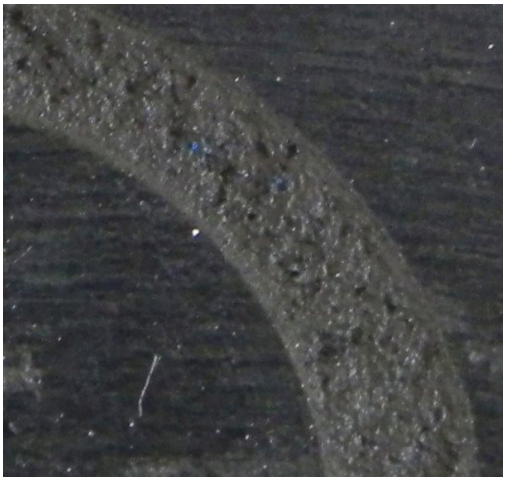
R03



R43



R53

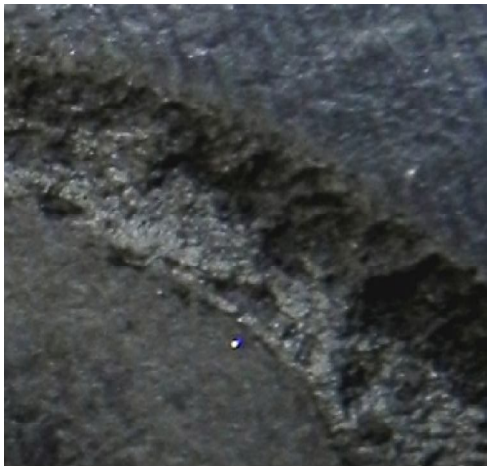


Ek-3.4. 50 phr oranında devulkanize kauçuk ve işlem görmemiş kauçuk tozu katılan numunelere ait aşınma yüzeyinin görüntüsü (X4)

R05



R45



R55

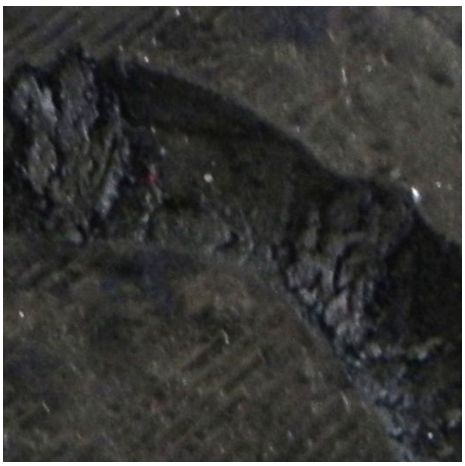


Ek-3.5. Tümüyle devulkanize kauçuk numunelere ait aşınma yüzeyinin görüntüsü (X4)

R410



R510



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Fazliye KARABÖRK
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Aksaray /1972
Telefon	**:**	0 382 288 20 65 / 0 505 206 84 56
Faks	**:**	-
e-mail	**:**	fazliyekarabork@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise :	Aksaray Lisesi, AKSARAY	1989
Üniversite :	Selçuk Üniversitesi, KONYA	1993
Yüksek Lisans:	Çukurova Üniversitesi, ADANA	1997

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
1993-1998	Niğde Ü. Aksaray Müh. Fak.	Arş. Gör.
1998-2007	Niğde Ü. Aksaray Müh. Fak.	Öğr. Gör.
2007-….	Aksaray Ü. Yapı İş. ve Tek. Dai. Bşk.	Mühendis

UZMANLIK ALANI

-

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

Karabörk F., Akdemir A., 2011, Atık Taşıt Lastiklerinin Devulkanizasyonla Geri Kazanımı, *Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi (TATED),* 3 (3), 21–35.