BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEVULKANİZE KAUÇUĞUN ETİLEN PROPİLEN DİEN MONOMER (EPDM) ve DOĞAL KAUÇUK (NR) KAUÇUK KARIŞIMININ REOLOJİK ve MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve TOPÇU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

TEMMUZ 2021

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEVULKANİZE KAUÇUĞUN ETİLEN PROPİLEN DİEN MONOMER (EPDM) ve DOĞAL KAUÇUK (NR) KAUÇUK KARIŞIMININ REOLOJİK ve MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve TOPÇU

(171080511)

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. H. Levent HOŞGÜN

TEMMUZ 2021

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 171080511 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Merve TOPÇU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "DEVULKANİZE KAUÇUĞUN ETİLEN PROPİLEN DİEN MONOMER (EPDM) ve DOĞAL KAUÇUK (NR) KAUÇUK KARIŞIMININ REOLOJİK ve MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Dr. Öğr. Üyesi Halit Levent HOŞGÜN**……

Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri :

Doç. Dr. Ceyda BİLGİÇ

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Meral AKKOYUN

Bursa Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 10 Ağustos 2021

Savunma Tarihi : 25 Ağustos 2021

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Merve TOPÇU

Eşime ve kızım Zeynep Ece'ye,

ÖNSÖZ

Bu çalışma kapsamında, devulkanize edilmiş atık kauçuk malzemelerin ham kauçuk ile karıştırılıp yeniden kullanımı incelenerek bu atık kauçuğun ürün özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

Tez çalışmam boyunca tüm aşamalarda bilgi ve tecrübesinden çokça yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekle sokan sayın hocam Dr. H. Levent HOŞGÜN' e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışma kapsamında bütün imkânlarını kullanımımıza sunun HAKSAN Otomotiv A.Ş. firmasına; güler yüzünü, bilgisini ve ilgisini hiç esirgemeyen Sayın Selda ÖZTÜRK ve Sayın Ezgi ERBEK CÖMEZ' e teşekkürü borç bilirim.

Temmuz 2021 Merve TOPÇU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**

İÇİNDEKİLER ..... **viii**

KISALTMALAR ..... **xi**

SEMBOLLER ..... **xii**

ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**

ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiv**

ÖZET **1**

SUMMARY **2**

1. GİRİŞ **3**

2. KAUÇUK HAKKINDA GENEL BİLGİLER **5**

2.1. Kauçuk Kavramı 5

2.2. Kauçuk Hamur Bileşenleri 7

2.2.1. Kauçuk matris 7

2.2.1.1. Doğal kauçuk (NR) 7

2.2.1.2. EPDM 9

2.2.2. Proses kolaylaştırıcı 10

2.2.3. Aktivatör 11

2.2.4. Hızlandırıcı (Akseleratör) 12

2.2.5. Dolgu maddesi 14

2.2.5.1. Dolgu Maddelerinin Tanımlanması 14

2.2.5.2. Dolgu Maddelerinin Sınıflandırılması 15

2.2.5.3. Karbon Siyahı 16

2.3. Kauçuk Harmanı Oluşturma 17

2.4. Vulkanizasyon 18

2.4.1. Vulkanizasyon Sistemleri 21

2.4.1.1.Konvansiyonel Sistem (C – SX – C) MBT / Kükürt Vulkanizasyonu 21

2.4.1.2.Kükürt Verici Sistem (C – S – C) (TMTD Vulkanizasyonu) 21

2.4.1.3.Peroksit Vulkanizasyonu: (C – C) 22

2.4.2. Vulkanizasyon eğrisi 22

2.4.3. Vulkanizasyon özelliklerinin ölçülmesi 23

3.ATIK KAUÇUK YÖNETİMİ **26**

4. LİTERATÜR TARAMASI **34**

5. DENEYSEL ÇALIŞMA **37**

5.1. Malzeme 37

5.1.1. Kauçuk hammaddeleri 37
5.1.2. Kullanılan kimyasallar 37
5.1.3. Hamur hazırlama ekipmanları 38
5.2. Yöntem 40
5.2.1. Kauçuk hamuru hazırlama 40
5.2.2. Test plakasının basılması 41
5.2.3. Fizikomekaniközelliklerin tayini 42
5.2.3.1. Sertlik tayini 42
5.2.3.2. Yoğunluk testi 43
5.2.3.3. Kopma dayanımı(mukavemeti) ve kopma anındauzama testi 44
5.2.3.4. Yırtılma dayanımı 45
5.2.3.5. Aşınma dayanımı 45
5.2.3.6. Kül Testi 47
5.2.4. Reolojiközelliklerin tayini 48
5.2.5. Kalıcı deformasyon testi 49
6. BULGULAR VE TARTIŞMA 51
6.1. %100 EPDM Hamuru 51
6.1.1. %100 EPDM hamurunun reolojik özellikleri 51
6.1.2. %100 EPDM hamurunun fizikomekanik özellikleri 52
6.1.3. % 100 EPDM hamurunun kül testi, yoğunluk ve aşınma verileri 53
6.2. %80EPDM ve %20NR Hamur Karışımı 53
6.2.1. %80EPDM ve %20NR hamur karışımının reolojik özellikleri 53
6.2.2. %80EPDM ve %20NR hamur karışımının fizikomekanik özellikleri 54
6.2.3. %80 EPDM %20 NR hamur karışımının kül testi, yoğunluk ve aşınma verileri. 55
6.3. %60EPDM ve %40NR Hamur Karışımı 55
6.3.1. %60EPDM ve %40NR hamur karışımının reolojik özellikleri 55
6.3.2. %60EPDM ve %40NR hamur karışımının fizikomekanik özellikleri 56
6.3.3. % 60 EPDM % 40 NR hamur karışımının kül testi, yoğunluk ve aşınma verileri57
6.4. %40EPDM ve %60NR Hamur Karışımı 58
6.4.1. %40EPDM ve %60NR hamur karışımının reolojik özellikleri 58
6.4.2. %40EPDM ve %60NR hamur karışımının fizikomekanik özellikleri 59
6.4.3. % 40 EPDM % 60 NR hamur karışımının kül testi, yoğunluk ve aşınma verileri59
6.5. %20EPDM ve %80NR Hamur Karışımı 60
6.5.1. %20EPDM ve %80NR hamur karışımının reolojik özellikleri 60
6.5.2. %20EPDM ve %80NR hamur karışımının fizikomekanik özellikleri 61
6.5.3.% 20 EPDM % 80 NR hamurunun kül testi, yoğunluk ve aşınma verileri 61

6.6. %100 NR Hamuru 62
6.6.1. %100 NR hamurunun reolojik özellikleri 62
6.6.2. %100 NR hamurunun fizikomekanik özellikleri 63
6.6.3. % 100 NR hamurunun kül testi, yoğunluk ve aşınma verileri 64
7.SONUÇ VE ÖNERİLER 65
KAYNAKLAR 68
ÖZGEÇMİŞ..... 70

KISALTMALAR

CRI : Cure Rate Index

DV-R : Devulkanize Edilmiş Kauçuk

EPDM : Etilen Propilen dien monomeri kauçuğu

EPM : Etilen ve Propilenin Kopolimeri

H : Hidrojen

MBT : Kürlenme Kimyasalı

ML : Testin yapıldığı sıcaklıktaki minumum viskozite

MH : %100 pişmenin gerçekleştiği andaki tork değeri

NBR : Akrilonitril Bütadien Rubber

NR : Natural Rubber

ÖTL : Ömrünü Tamamlamış Araç Lastikleri

PEG : Polietilen Glikol

Phr : Partsper Hundered Rubber

SBR : Stiren Bütadien Kauçuk

ShA : Shore A

TMTD : Tetra metil tiuramdisülfür

TBBS : Kürlenme Kimyasalı

ZBEC : Kürlenme Kimyasalı

SEMBOLLER

μ	**:** Viskozite
C	**:** Karbon
^{o}C	**:** Santigrat Derece
dk	**:** Dakika
g	**:** gram
g/cm^{3}	: Yoğunluk Birimi
g/mol	**:** Molekül ağırlık birimi
g/l	**:** Konsantrason birimi
H	: Hidrojen
kcal/mol	**:** Bağ Enerjisi Birimi
mm	**:** Milimetre
m^{2}/g	**:**Yüzey Alanı Birimi
MPa	**:** Basın Birimi
nm	: Nanometre
N/mm	**:** Yırtılma Dayanımı Birimi
O	**:** Oksijen
S	**:** Kükürt
T_{s2}	**:** Pişmenin ilk safhası (dk)
T_{5}	**:** MH'a ulaşmak için geçen sürenin %5'i (dk)
T_{35}	**:** MH'a ulaşmak için geçen sürenin %35'i (dk)
T_{90}	**:** Optimum pişme süresi
ZnO	**:** Çinko Oksit

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Lastik sanayinde sıklıkla kullanılan fırın siyahları ve özellikleri……...18
Çizelge 3.1: Türkiye'nin Kauçuk Hammadde Üretimi [10] …….27
Çizelge 3.2:Türkiye'nin Kauçuk Hammadde İthalatı [10]……..……...28
Çizelge 3.3:Dünya Kauçuk Hammadde Üretimi (Bin Ton) [10]…….…….28
Çizelge 5.1: Hamur Reçetesi…….42
Çizelge 6.1: %100 EPDM hamurunun reolojik özellikleri……52
Çizelge 6.2: %100 EPDM hamurunun fizikomekanik özellikleri…….53
Çizelge 6.3:%100 EPDM hamurunun kül yüzdeleri…….54
Çizelge 6.4: %80 EPDM %20NR hamur karışımının reolojik özellikleri……....55
Çizelge 6.5: %80 EPDM %20NR hamur karışımının fizikomekanik özellikleri…..56
Çizelge 6.6:%80 EPDM %20NR hamur karışımının kül yüzdeleri…….….56
Çizelge 6.7:%60 EPDM %40NR hamur karışımının reolojik özellikleri…….57
Çizelge 6.8: %60 EPDM %40NR hamur karışımının fizikomekanik özellikleri…..58
Çizelge 6.9:%60 EPDM %40NR hamur karışımının kül yüzdeleri……..……...58
Çizelge 6.10:%40 EPDM %60NR hamur karışımının reolojik özellikleri……....59
Çizelge 6.11: %40 EPDM %60NR hamur karışımının fizikomekanik özellikleri.…60
Çizelge 6.12:%40 EPDM %60NR hamur karışımının kül yüzdeleri……..……...60
Çizelge 6.13:%20 EPDM %80NR hamur karışımınınreolojik özellikleri……....61
Çizelge 6.14: %20 EPDM %80NR hamur karışımının fizikomekanik özellikleri…62
Çizelge 6.15:%20 EPDM %80NR hamur karışımının kül yüzdeleri……..…...63
Çizelge 6.16:%100 NR hamurunun reolojik özellikleri……...…….….63
Çizelge 6.17: %100 NR hamurunun fizikomekanik özellikleri……...…..64
Çizelge 6.18: %100 NR hamurunun kül yüzdeleri…….…….....65

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Doğal kauçuğun molekül yapısı…….10

Şekil 2.2:EPM' in kimyasal formülü……..10

Şekil 2.3:EPDM (dienmonomer = Etilen norboren)'in kimyasal formülü…….11

Şekil 2.4: Çinko oksitin vulkanizasyon sistemindeki aktifliği [8] ……..…….....13

Şekil 2.5: Karbon atomunun doymuş ve doymamış haldeki bağ yapısı …….…….20

Şekil 2.6: Vulkanizasyon Mekanizaması (komşu(vıcınal) çapraz bağ yapısı) [8] …….....21

Şekil 2.7: Konvansiyonel vulkanizasyon mekanizması [8]…….22

Şekil 2.8: TMTD vulkanizasyon mekanizması [8]…….23

Şekil 2.9: Peroksit vulkanizasyon mekanizması [1] …….……23

Şekil 2.10: Vulkanizasyon eğrisi ……24

Şekil 2.11: Reometre Eğrisi…….25

Şekil 3.1: Mono-, di- ve poli- sülfür çapraz bağları ile karbon-karbon bağlarını içeren vulkanize kauçuğun ağ yapısı ve her birinin bağ enerjileri [6]……...……31

Şekil 5.1: Laboratuvar Tipi Banburi……..……40

Şekil 5.2: Açık Mil.……40

Şekil 5.3: Pres Makinası…….41

Şekil 5.4: Kauçuk Test Plakası……43

Şekil 5.5: Shoremetre.…….44

Şekil 5.6: Yoğunlukölçer.…….…….44

Şekil 5.7: Çekme kopma test cihazı……...…45

Şekil 5.8: S2 Tip kaşık numune…….…45

Şekil 5.9: Açılı Test Numunesi (C tip)……..…46

Şekil 5.10: Aşınma Dayanımı Test Numunesi ……...…..46

Şekil 5.11:Aşınma Dayanımı Test Cihazı.…….……47

Şekil 5.12:Kül Fırını……...……..……..49

Şekil 5.13: Reometre test cihazı……..50
Şekil 5.14: Kalıcı deformasyon test düzeneği…….……...48
Şekil 5.15: Memmertmarka etüv.……...…….51
Şekil 6.1: %100 EPDM hamurunun kür oranı göstergeleri……53
Şekil 6.2: %80 EPDM %20 NR hamur karışımının kür oranı göstergeleri……...…55
Şekil 6.3: %60 EPDM %40 NR hamur karışımının kür oranı göstergeleri……..…..57
Şekil 6.4: %40 EPDM %60 NR hamur karışımının kür oranı göstergeleri……..….59
Şekil 6.5: %20 EPDM %80 NR hamur karışımının kür oranı göstergeleri…...…….61
Şekil 6.6: %100 NR hamurunun kür oranı göstergeleri ……...……63

DEVULKANİZE KAUÇUĞUN ETİLEN PROPİLEN DİEN MONOMER (EPDM) ve DOĞAL KAUÇUK (NR) KARIŞIMININ REOLOJİK ve MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

ÖZET

Bu tez çalışmasının amacı, doğal kauçuk ve etilen propilen dien monomer kauçuktan oluşan macun karışımlarında devulkanize atık kauçuğun kullanılmasının reolojik ve mekanik özellikler üzerindeki etkisini incelemektir. Kauçuk karışımlarına belirli oranlarda devulkanize atık kauçuk, doğal kauçuk ve etilen propilen dien monomer ilave edilerek numuneler elde edilmiştir. Doğal kauçuk ve etilen propilen dien monomer kauçuk karışımları altı farklı bileşimde mevcuttur (%100 NR, %80 NR-20% EPDM, %60 NR-40% EPDM, %40 NR-%60 EPDM, %20 NR-%80 EPDM ve %100 EPDM) hazırlandı. Hazırlanan her kauçuk karışımına 19 phr, 38 phr ve 57 phr oranlarında devulkanize kauçuk ilave edildi. Her harman için kontrol grubu olarak devulkanize kauçuk içermeyen bir numune hazırlandı. Elde edilen nihai ürünler analiz edilerek devulkanize kauçuk kullanımının reolojik ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri araştırıldı. Kauçuk numunelerin mekanik özelliklerindeki değişimler, sertlik, çekme mukavemeti, kopma uzaması, yırtılma mukavemeti, basma seti ve kül içeriği gibi analizler ile belirlenmiştir. Bu analizler sonucunda, devulkanize atık kauçuğun kauçuk karışımlarında kullanıldığında dolgu görevi yaptığı ve bazı mekanik özellikleri iyileştirdiği görülmüştür. Kauçuk karışımlarında devulkanize kauçuğun kullanılmasının sadece ekonomik açıdan faydalı olmadığı, aynı zamanda çevre için daha sürdürülebilir olduğu ve sınırlı kaynakların verimli kullanımı açısından faydalı bir yaklaşım olduğu anlaşılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Doğal kauçuk, etilen propilen dien monomer, vulkanizasyon, devulkanizasyon, atık kauçuk, geri dönüşüm

EFFECT OF DEVULCANIZED RUBBER ON THE RHEOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF ETHYLENE PROPYLENE DIENE MONOMER (EPDM) AND NATURAL RUBBER (NR) MIXTURE

SUMMARY

The aim of this thesis study is to examine the effect of using devulcanized waste rubber in paste mixtures consisting of natural rubber and ethylene propylene diene monomer rubber on rheological and mechanical properties. Samples were obtained by adding devulcanized waste rubber, natural rubber, and ethylene propylene diene monomer to rubber mixtures at certain rates. Natural rubber and ethylene propylene diene monomer rubber blends are available in six different compositions (100% NR, 80% NR-20% EPDM, 60% NR-40% EPDM, 40% NR-60% EPDM, 20% NR-80% EPDM and % 100 EPDM) were prepared. Devulcanized rubber was added to each prepared rubber mixture at 19 phr, 38 phr, and 57 phr ratios. A sample without devulcanized rubber was prepared as a control group for each blend. The effects of the use of devulcanized rubber on the rheological and mechanical properties were investigated by analyzing the final products obtained. Changes in the mechanical properties of rubber samples were determined by analyzes such as hardness, tensile strength, elongation at break, tear strength, compression set, and ash content. As a result of these analyses, it has been seen that devulcanized waste rubber plays a role as a filler when used in rubber mixtures and improves some mechanical properties. It is understood that the use of devulcanized rubber in rubber mixtures is not only economically beneficial but also more sustainable for the environment and a useful approach in terms of efficient use of limited resources.

Keywords: Natural rubber, ethylene propylene diene monomer, vulcanization, devulcanization, waste rubber, recycling

1. GİRİŞ

Kauçuk, Kristof Kolomb'un Haiti yerlilerinden öğrenerek dünyaya tanıttığı bir malzemedir [1]. Bazı tropikal bitkilerin özsuyundan (lateks) ya da petrol ve alkolün bileşimlerinden sentetik olarak imal edilen esnek bir maddedir. Çapraz bağlanabilme özelliği gösterirler yani vulkanize edilebilen polimerlerdir. Kuvvet ve/veya sıcaklık etkisi ile koyu bir akışkan gibi davrandıklarından uygun koşullarda kolay şekillendirilebilirler [2].

Doğal kauçuk Avrupa'da tarım toplumundan sanayi toplumuna geçişte kıymetli bir mühendislik malzemesi olarak bilinmektedir. Ayrıca doğal kauçuk, büyük doğal kauçuk çiftliklerinin kurulmasına sebep olmuş ve beraberinde de kauçuk makinalar sektörünün büyümesine yol açmıştır [3].

1900'lü yılların başlarında ilk defa sentetik (yapay) kauçuk üretimi gerçekleştirilmiştir [4]. Doğal ve yapay kauçuklar kendilerine özgü üstün özelliklere sahip olmaları sebebiyle kullanım alanları oldukça geniştir. Taşıt araçları başta olmak üzere endüstrinin her alanında kullanılırlar. Doğal ve yapay kauçuk malzemelerden üretilecek olan ürünün gereken özellikleri gösterebilmeleri için işlenme sırasında çok miktarda ve farklı niteliklerde katkı ve dolgu maddeleri eklenir. Kauçuk malzemelerde mekaniksel özellikleri artıran ve maliyeti düşüren bu katkı maddeleri önemli miktarda yer alır. Günümüzde kauçuk malzemelerin içeriğinde çokça anorganik ve mineral malzemelerden dolgu malzemesi olarak yararlanılmaktadır [5].

Günümüzde kauçuk, otomobil sektörü başta olmak üzere günlük yaşamın her alanına girmiştir. Sanayide kullanılan makinalardan, neredeyse her evde bulunan beyaz eşyalara kadar geniş bir kullanım alanına sahip ve doğada kendiliğinden yok olmayan kauçuk materyalinin geri dönüşümü çevre açısından oldukça önemlidir. Ayrıca hammaddesi kauçuk olan materyaller üreten firmalar için, ortaya çıkan aksaklıklar sonucu oluşan hatalı ürünler, şirket giderlerinin artmasına neden olmaktadır. Bu hatalı ürünlerin tekrar kullanılabilmesi hammadde, iş gücü ve enerji kaybının azalmasını sağlayacaktır. Sadece hatalı üretim nedeniyle oluşan atıklar değil, özellikle ömrünü tamamlamış araç lastikleri de düşünüldüğünde günümüzdeki en önemli katı atık sorunlarından birisini kauçuk malzemeler oluşturmaktadır. Bu sorunun çözümü için ilk günden itibaren önerilen en akılcı ve sürdürülebilir çözümün atık kauçukların devulkanizasyon ile kauçuk hamurlarında yeniden değerlendirilmesidir. Çapraz

bağlanma ile kimyasal yapısı değişikliğe uğramış, yani vulkanize olmuş kauçuğun çapraz bağlarının çeşitli yöntemler ile koparılması işlemine devulkanizasyon denir. Devulkanizasyon işlemleri, vulkanize olmuş kauçuğun geri kazanımı için uygulanan çevreci bir yöntemlerdir [6].

Devulkanize olmuş kauçuktan tekrar ürün üretilmesi, hammadde maliyetini azaltması bakımından ekonomik olarak sürdürülebilir bir yaklaşımdır. Bu tez kapsamında da kullanılamayacak durumdaki vulkanize olmuş kauçukların devulkanizasyon işleminden geçirildikten sonra, yeni üretilecek ürünlere belirli oranlarda katılarak, ürünün özelliklerini bozmadan hammadde maliyetini düşürmek ve daha çevreci bir üretim sağlamak amaçlanmıştır.

Bu tezde EPDM ve NR kauçukları farklı oranlarda karıştırılarak 6 tip hamur üzerinde çalışılmıştır. Kauçuk hamurları:

- %100 EPDM içeren hamur karışımı,
- %80 EPDM - %20 NR içeren hamur karışımı
- %60 EPDM - %40 NR içeren hamur karışımı
- %40 EPDM - %60 NR içeren hamur karışımı
- %20 EPDM - %80 NR içeren hamur karışımı
- %100 NR içeren hamur karışımı

Bu hamurlara devulkanize edilerek toz hale getirilmiş üretim fireleri belirli oranlarda eklenerek fiziksel ve mekanik özelliklerindeki değişimleri incelenmiştir.

Devulkanize kauçuk, 6 tip hamur karışımına kontrol sağlamak amacıyla hiç eklenmeden ve 19, 38 ve 57 phr oranında eklenerek testler yapılmıştır. Devulkanize kauçuk kullanımının reolojik ve fizikomekanik özelliklerde yaptığı değişimler araştırılmıştır.

2. KAUÇUK HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1. Kauçuk Kavramı

Kauçuk terim olarak *Hevea Brasiliensis* ağacından elde edilen malzemeyi ifade etmektedir. Ancak günümüzde kauçuk terimi, uygulanan kuvvet ortadan kalktığında tekrar eski konumuna geri dönüş yapabilen malzemeler için kullanılmaktadır. Günlük kullanılan dilde kauçuk ve elastomer kelimeleri aynı anlamları ifade ediyor olsa da bu iki kavram birbirinden farklıdırlar. Elastomer terimi, uygulanan kuvvetin ortadan kalkması ile eski formuna hemen geri dönebilen makromoleküler bir malzeme olarak tanımlanmaktadır [7]. Kauçuk ise uygulanan kuvvetin serbest bırakılması sonucunda belli bir zamanda eski boyutuna dönen makromoleküler bir malzeme olarak tanımlanmaktadır. Buradan tüm kauçuk malzemelerin elastomer olduğu ancak tüm elastomerlerin kauçuk malzeme olmadığı sonucuna varılır. Bunun nedeni elastomerlerin tanımında geri dönüş zamanı tanımlanmamış olmasıdır [2].

Lateksten üretilen malzemeye doğal kauçuk adı verilirken, petrol ve türevlerinden üretilen malzemeye sentetik kauçuk ismi verilmektedir. Elastikiyet gibi üstün bazı özellikleri nedeniyle doğal kauçuk günümüzde halen pek çok alanda kullanılır. Ancak sentetik olarak üretilen kauçukların özelliklerinin laboratuvar ortamında değiştirilebilir ve geliştirilebilir olması daha yaygın olarak kullanılan malzemeler hâline gelmesini sağlamıştır. Bunlara örnek olarak stiren bütadien kauçuk, poliisopren kauçuk, polibütadien kauçuk, akrilonitril bütadien kauçuk sıralanabilir.

Doğal kauçuk 200'den fazla bitkiden elde edilebilmekle birlikte *Hevea Brasiliensis* daha fazla lateks üretimi yapmaya imkân vermesinden dolayı ticari öneme sahip tek ağaçtır. Doğal kauçuk 200.000 – 500.000 g/mol aralığında molekül ağırlığına sahiptir. Yapısında eser miktarda şeker, protein ve yağ asidi içerebilir ve kimyasal formülü cis-1,4-poliizopren içerir [6].

Kauçuk malzeme türü fiziksel ve kimyasal olarak sahip oldukları üstün özellikleri sebebiyle günümüzde vazgeçilmesi zor bir malzeme haline gelmiştir. Teknolojik ürünlerde de kendisine geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Avrupalılar kauçuk ile Christopher Columbus'un Amerika Kıtasını keşfetmesi ile tanışmıştır. Aslında Amerika Kıtasında yaşamış olan Aztek toplumunda, arkeolojik kazılardan anlaşıldığı üzere kauçuk malzeme çok önceden beri bilinmektedir. Kauçuk malzeme ile

Avrupalılar 16. yüzyılın başlarında tanışmışlardır. Fakat 19. yüzyılda Charles Goodyear, Charles Macintosh ve Thomas Hancock gibi araştırmacıların ve girişimcilerin çabalarıyla ve keşifleriyle günlük yaşamda vazgeçilmez bir mühendislik malzemesi haline gelmiştir. Charles Goodyear' ın 1840 yılında tesadüfen vulkanizasyon işlemini keşfetmesiyle kauçuğun ortam koşullarından etkilenerek sertleşmesi ve yumuşayıp yapışkan bir hal alması gibi negatif özellikleri ortadan kaldırılarak bu alanda teknolojinin gelişmesine neden olmuştur. 1888 yılında otomobil tekerlekleri icat edilmiştir. Bu gelişme ise kauçuğun mühendislik malzemeleri içerisinde tahtını sağlamlaştırmıştır [3].

Aşağıda, kauçuğun gelişimi kronolojik olarak verilmiştir:

Yapılan arkeolojik çalışmalardan kauçuğun 6. yüzyılda dini törenlerde kullanılan bir malzeme olduğu anlaşılmaktadır. Mexico City'deki ulusal müzede bulunan, Azteklerin dini törenleri simgeleyen duvar resimlerinde, kauçuk figürler bulunmaktadır [3].

Avrupalılar kauçuk ile ilk defa Christopher Columbus'un Amerika ya, 1493-1496 yılları arasındaki, ikinci seyahati ile karşılaşmışlardır [3].

1751 yılında elastik malzemeler ilk teknik anlamda kullanılmıştır [4].

1770 yılında İngiliz kimyacı Priestley, kurşun kalemini sildiği ('ruboff') gördükten sonra hammaddeye "kauçuk" adını vermiştir [4].

1800 yılları başlarında, İskoçyalı Macintosh, iki kumaş arasına kauçuk katmanı koyarak, ilk yağmurluğun patentini almıştır [4].

1803 yılında ilk kauçuk fabrikası Paris'te kurulmuştur [4].

1823 yılında, Londra kökenli Thomas Hancock, kauçuğu uzun şertiler halinde kesip, lastik bandı geliştirmiştir [4].

1839-40 yıllında Charles Goodyear ve Thomas Hancock vulkanizasyonu keşfetmiştir [4].

1838'de Charles Goodyear, Massachusetts, Roxbury'deki fabrikada kontrol müdürü olan Nathaniel Hayward ile tanışır. Hayward, kauçuğun yapışkanlığını önleyecek deneysel çalışmalar yapmıştır. Deneysel çalışmalarında yüzeyi tekstil ile kaplı kauçuğun yüzeyine sülfür serpmiş ve bu halde malzemeyi güneşte bekletmiştir. Kauçuğun güneş ışınları altında kalmasından kauçuktaki yapışkanlığı giderilmiştir.

Ancak, Harward'ın yöntemi sadece kauçuğun yüzeyini etkilemekteydi ve bu yöntem yetersizdi. Fakat bu problemi Goodyear, bir gün soba üzerindeki sıcak sülfür ve doğal kurşun monoksit karışımı içine kazayla kauçuğu koymasıyla çözmüştür. Bu işlem kauçuğun sert, elastik, ve soğuk ve sıcağa stabil hale gelmesini sağlamıştır. Goodyear 1843'lü yılların sonunda patent başvurusunda bulunmuş ve 15 Haziran 1844 yılında Amerika da patent almıştır. Goodyear'ın patent almasından üç hafta önce Thomas Hancock, 21 Mayıs 1844'de aynı patenti İngiltere de almıştır. Goodyear elde ettiği karışımı Metallic Gum- Elastic olarak adlandırmıştır. Fakat yöntem Vulkanizasyon olarak Hancock'un arkadaşı, sanatkâr ve mucit olan William Brockedon tarafından önerilmiştir. Brockedon, vulkanizasyon ismini mitolojide ateş tanrısı olarak adlandırılan Vulcan'dan esinlenmiştir [3].

1888 yılında John Boyd Dunlop ilk havalı bisiklet lastiğini üretmiştir. 1909 Almanya Bayer Laboratuvarlarında, ilk sentetik kauçuk F. Holman tarafından üretilmiş ve patenti almıştır [4].

1912 yılında %100 sentetik kauçuktan, Almanya' da ilk araç lastiği üretilmiştir [4].

1916 yılında aylık 150 ton kapasite ile ilk sentetik kauçuk tesisi üretime geçmiştir [4].

1929 yılında Hermann Staudinger stiren-bütadien kauçuk (SBR) ve akrilonitril-bütadien kauçuk (NBR) kauçuklarını butadien kullanarak elde etmiş ve üretimine başlanmıştır [4].

1937 yılında Butil kauçuğu, Amerikalı kimyagerler Sperks ve Thomas tarafından üretilmeye başlanmıştır [4].

1963 yılında ilk kez ticari olarak etilen propilen dien monomeri kauçuğu (EPDM) üretilmeye başlanmıştır [4].

2.2. Kauçuk Hamur Bileşenleri

2.2.1. Kauçuk matris

2.2.1.1. Doğal kauçuk (NR)

Elastik özellik gösteren uzun zincirli polimer molekülü olarak tanımlanabilir. Doğal bir ürün olduğundan kalitesi mevsimsel koşullardan etkilenir.

Kauçuk ile ilk tanışan beyazın Christopher Columbus olduğu sanılmaktadır. Christopher Columbus, Amerika'ya ikinci gidişinde Haiti adasında yaşayan yerlilerin, ağaç gövdesinden elde ettikleri elastik reçineden top ve çeşitli giysiler yaptıklarına şahit olmuştur. Bölgedeki yerliler bu ağaca "caa-o-chu"adını vermişlerdir. Amazon nehri yerlilerin dilinde "caa" odun/tahta anlamına gelirken,"o-chu"ise akmak/ağlamak demektir [1].

Ticari amaçla kullanılan doğal kauçuk malzemesi; Endonezya, Tayland, Malezya gibi tropikal iklim koşullarına sahip bölgelerde yetişen *Hevea Brasiliensis* isimli ağacın özünden elde edilir. Bu ağacın gövdesine bir yarık açılır ve lateks sıvısı toplanır. Toplanan bu lateks sıvısı koagüle edilir, suyu uzaklaştırılır, kurutulur ve balyalanır [8].

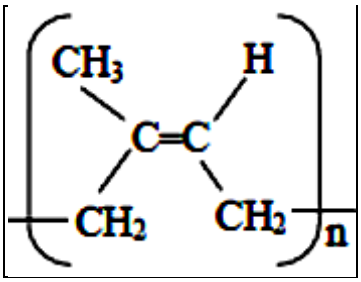
Faraday, doğal kauçuğun formülünü C_5H_8 olarak tanımlamıştır. Molekül yapısı % 99 cis-1,4-poliizoprendir ve Şekil 2.1'deşematize edilmiştir. Molekül ağırlığı ortalama 200.000-500.000 g/mol arasındadır [9].

Dünyada toplam doğal kauçuk üretiminin %86,5'i Tayland, Endonezya, Vietnam, Çin, Malezya ve Hindistan tarafından gerçekleştirilmektedir. Toplam üretimin %58'i Tayland ve Endonezya tarafından gerçekleştirilir [10].

Doğal kauçuk düzenli bir yapı özelliğindedir yani stereo regulardır [11]. Dolayısıyla yüksek derecede kristallenme göstermektedir. Yüksek derecede kristallenme mekaniksel özellikleri iyileştirmektedir. İyileşen mekanik özellikler; yüksek yırtılma dayanımı, yüksek derecede kopma dayanımı, iyi dinamik özellikler, yüksek çiğ dirilik (Çiğ hamur dayanımı), yüksek elastikiyet ve düşük kalıcı deformasyon değerleri olarak sıralanabilir. Artan bu kristallenme özelliği depolama sırasında sertleşme, proses sırasında oluşan yüksek ısı oluşumu (Heat build - up), gerilim sırasında yapı düzgünleşmesi ve kristallenme artışı gibi bir takım dezavantajlar da yaratır. Bu da kuvvetlendirici dolgu maddesi olmadan kopma dayanımı değerlerinin artmasına neden olur [5].

Bu molekül ağırlığı polimer zincirleri içinde yaklaşık 3.000-5.000 izopren birimi olduğunu gösterir. Doğal kauçukta her birim izopren bir çift bağa sahiptir. Doğal kauçuğun kükürt ile çapraz bağlanması yani vulkanizasyonu çift bağlar sayesinde gerçekleşir. Fakat vulkanizasyonu sağlayan bu avantaj ozon ve oksijene karşı direnci azaltır. Doğal kauçuğun çalışma sıcaklığı -50 °C ile 80 °C arasındadır ancak camsı

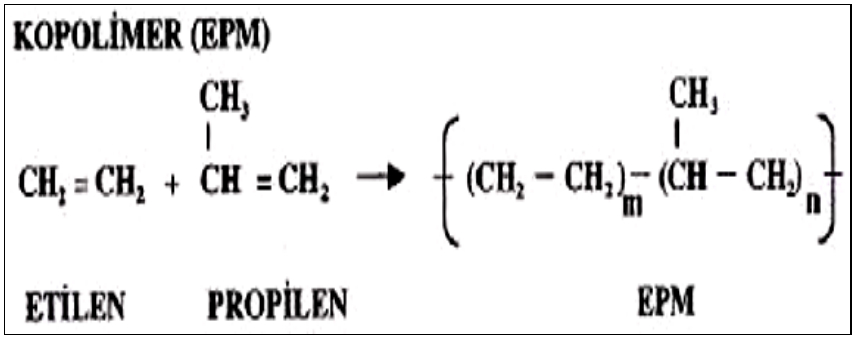
geçiş sıcaklığı –70 °C civarında olduğundan düşük sıcaklıklarda daha yüksek performans alınır [12].



Şekil 2.1: Doğal kauçuğun molekül yapısı.

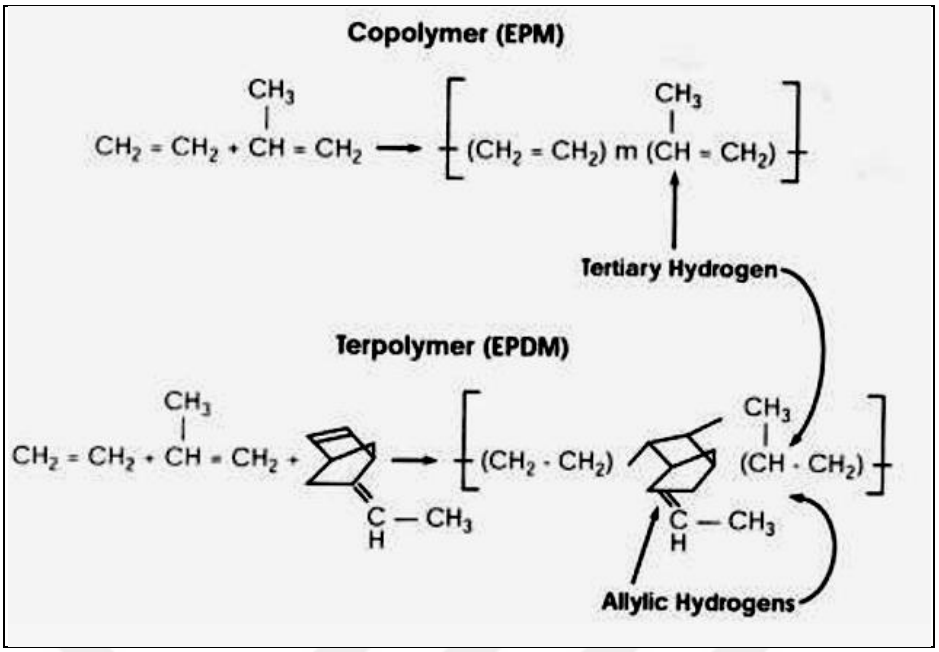
2.2.1.2.EPDM

Ticari anlamda ilk kez 1963'te kullanılan EPM, etilen ile propilenin kopolimerizasyonu ile üretilmektedir. Amorf ve tamamen doymuş bir yapıdaki kopolimer EPM, koordinasyon katalizörleri ile etilen ve propilenin kopolimerizasyonu sonucunda elde edilir. Kopolimer EPM organik peroksitlerle çapraz bağlar kurar. Diğer polimerlerle karışabilme yeteneği yoktur. Bu şekliyle vulkanize olmuş kopolimer oksidasyon ısı ve ozona karşı mükemmel dayanım gösterir [1]. EPM'in kimyasal formülü Şekil 2.2' de verilmiştir.



Şekil 2.2: EPM' in kimyasal formülü.

Verilen reaksiyonda da görüleceği üzere etilen ve propilenin kopolimerizasyonu sonucu tamamen doymuş bir yapı oluşmakta yani zincirde çift bağ bulunmamaktadır. Etilen ve propilene ek olarak üçüncü bir dienin reaksiyona katılması ile terpolimer EPDM, meydana gelmektedir. Dien'in reaksiyona katılması sonucu zincirde çift bağ yani doymamışlık oluşmaktadır. Bu durum, peroksitlerin yanı sıra kükürt vulkanizasyonu ve diğer polimerlerle karıştırılabilme olanağı sağlar [1]. EPDM'in kimyasal formülü Şekil 2.3' te verilmiştir.



Şekil 2.3:EPDM (dien monomer = Etilen norboren)'in kimyasal formülü [1].

EPDM kauçukların genel özellikleri [1]:

• Alkalilere ve asitlere dayanıklıdırlar.

• Oksidasyona, ışık ve ısıya karşı mükemmel dayanıklılık gösterirler.

• Yoğunlukları düşük olduğundan hafif malzemeler üretmeye elverişlidirler.

• İyi dielektrik özelliklere sahiptirler.

• Yüksek miktarda dolgu malzemesi ve yağ karıştırılabilme özelliğinden dolayı düşük maliyetli karışımlar oluştururlar.

2.2.2. Proses kolaylaştırıcı

Kauçuk malzemesinin üretimi ve depolanması ortam şartları gibi birçok parametreden etkilenebilen çok çeşitli zorlukların olabileceği süreçlerdir. Bu süreçleri kolaylaştırmak amacıyla kauçuk hamuruna akışkanlık arttırıcı maddeler, dağıtıcılar (dispergatörler), homojene edici maddeler, mastikasyon yardımcı maddeler (peptizerler), yapışkanlık arttırıcılar, kalıp ayırıcılar, kauçuk bağlı kimyasallar, yumuşatıcılar gibi kimyasallar eklenmektedir [1].

Kauçuk sanayinde yumuşatıcılar dolgu maddeleriyle birlikte, bir karışımın temelini oluşturur. Dolgu maddelerinden sonra en sık kullanılan malzemedir. Yumuşatıcılar, prosesi kolaylaştıran bir etkendir. Polimer ve dolgu maddelerinin karıştırılması sırasında meydana gelen sürtünmeyi azaltır. Böylece mekanik aşınma da azalmış olur.

Karıştırma esnasında, karışımın viskozitesini düşürerek, karıştırma enerjisini azaltır. Bu şekilde enerjiden tasarruf edilmiş olur. Dolgu ve kimyasalların dağılımını arttırarak homojen karışım elde etmeye yardımcı olur. Ayrıca karışım akışkanlığını arttırdığı için işlenmeyi kolaylaştırır. Karıştırma ısılarının düşük tutulmasını sağlayarak, ön vulkanizasyon tehlikesini azaltır. Dolgu maddeleri ile birlikte yüksek oranda kullanıldığında, karışımın maliyetini düşürür. Karışımın elastikiyet, sertlik, uzama ve düşük sıcaklık gibi fiziksel özelliklerinde değişimlere sebep olur [1].

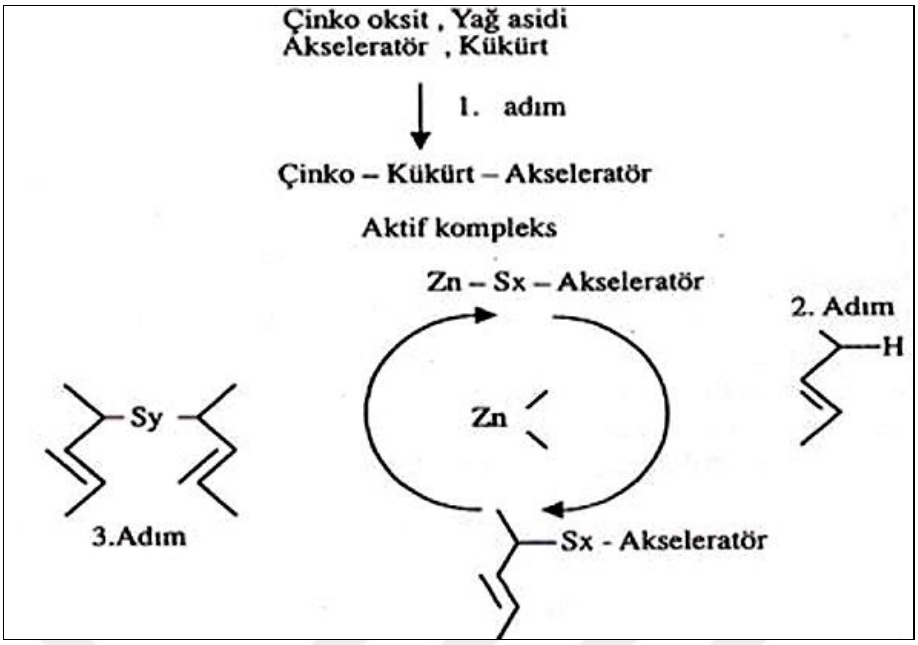
Yumuşatıcının kauçuk matrise uyumu, uçuculuğunun düşük olması önemlidir. Ayrıca yumuşatıcının ayrışmasının düşük olması ve kirlilik oluşturmaması beklenmektedir. Yumuşatıcının fazla kullanımı yüzeyde kusmalara sebebiyet verir. Yumuşatıcılar doğal yağlar, sentetik yağlar ve petrol türevli mineral yağlar olarak üçe ayrılmaktadır. Petrol türevli mineral yumuşatıcı yağlar ucuz ve birçok kauçuk türü ile uyumu olduğu için en yaygın kullanılan yağ grubudur. Bu grupta parafinik, naftanik ve aromatik proses yağları yer almaktadır. Doğal yağlar, bitkisel yağlar ve hayvansal yağlar olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Sentetik yağlar, çok sayıda olmalarına rağmen pahalı oldukları için daha az tercih edilmektedir [4].

2.2.3. Aktivatör

Vulkanizasyonun gerçekleşmesi için hızlandırıcı (akseleratör) adı verilen organik maddelere ihtiyaç vardır. Vulkanizasyon işlemini hızlandıran, genellikle fiziksel özelliklere çokça etki eden bu maddeler, işlevlerini tam olarak yerine getirebilmeleri için katkılara gereksinim duyarlar. Hızlandırıcı aktivasyonu sağlayan bu maddelere, aktivatör denir. Kullanılan en önemli aktivatör çinko oksittir [1].

Çinko Oksit yüksek derecede aktive etme özelliğine sahip bir aktivatördür. Kauçukta ilk zamanlarda dolgu maddesi olarak kullanılmış daha sonra aktivatör olarak önem kazanmıştır. Stearik asitte aktivasyonun bir parçasıdır. Görevi, çinko oksidin, kauçukta çözünürlüğünü arttırmaktır. Çinko oksitin vulkanizasyon sistemindeki aktifliği aşağıdaki şemada gösterilmektedir.

Çinko oksitin vulkanizasyon sistemindeki aktifliği Şekil 2.4’te verilmiştir [8].



Şekil 2.4 Çinko oksitinvulkanizasyon sistemindeki aktifliği [8].

2.2.4. Hızlandırıcı (Akseleratör)

Vulkanizasyon hızını arttıran kimyasal maddelerdir. Her hızlandırıcı farklı etkiler yaratır. Organik hızlandırıcılar kükürt ile beraber kullanıldığı zaman çapraz bağlanma reaksiyonunu hızlandırmaktadır. Reaksiyonun hızlanması dolayısıyla pişme süresinin kısalması maliyeti düşürür. Bununla birlikte ürünün yaşlanma direnci artar. İki ya da daha fazla hızlandırıcı birlikte kullanıldığında birbirlerini kuvvetlendirici bir etki yaratır. Farklı tip hızlandırıcı kombinasyonları oranları ayarlanarak, vulkanizasyon başlangıcı ve devamı ile ilgili oldukça iyi özellikler sağlanabilmektedir. Hızlandırıcı etkisi ile kullanılan kükürt oranı düşürülerek sağlanan vulkanizasyon işlemlerinde kauçuk ürünün dinamik özellikleri, ısı dayanımı ve yaşlanma özelliklerinde optimum iyileşmeler sağlanmaktadır [1].

Kauçuk endüstrisinde en çok kullanılan hızlandırıcılar [4] :

<u>Aldehid Aminler</u>

-NR ve sentetik kauçuklar için birincil hızlandırıcı

-Kendiliğinden vulkanize olan yapıştırıcılarda kullanılmaktadır.

-Örnek, Hekzametilentetramin

<u>Guanidinler</u>

- Thiazoller, sülfanamidler ve tiuramlar için ikincil hızlandırıcılar

-Örnek, 1,3 Difenilguanidin

Benzothiazol

-NR ve sentetik kauçuklar için birincil hızlandırıcı

- Genel amaçlı kullanım

-Örnek,Merkaptobenzotiazol (MBT)

Sülfanamidler

- Orta hızlandırıcı

- Güvenli proses edilebilirlik

-Örnek,N-siklohekzil-2 benzotiazilsülfanamid

Dithiokarbamatlar

-NR ve sentetik kauçuklar için birincil hızlandırıcı

- Güvenli proses edilebilirlik

- Ultra hızlandırıcı

-Örnek, Çinko dietilkarbamat

Tiuramlar

- Hızlı pres vulkanizasyonu için uygun

- Özellikle butil kauçuk ve neopren kauçuk için güvenli

- Ultra Hızlandırıcı

-Örnek, Tetra metil tiuramdisülfür (TMTD)

Ksantatlar

- Düşük sıcaklıklı, ultra hızlandırıcı

Örnek, Çinko bütilksanat

Fonksiyonel olarak hızlandırıcılar birincil ve ikincil olmak üzere ikiye ayrılır. Birincil hızlandırıcıların belli sürede ürün vermek için yeterli vulkanizasyon aktivite potansiyeli mevcuttur. İki veya daha fazla hızlandırıcı kullanıldığında, kullanılan diğer hızlandırıcılar ilkinin vulkanizasyon özelliklerinin geliştirilmesi için kullanılır ve

miktar olarak daha azdır.Fonksiyonlarına göre Thioazoller ve Sulfenamidler birincil, Guanidinler ve Thiuramlar ise ikincil hızlandırıcılardır [4].

2.2.5. Dolgu maddesi

Polimerin özelliklerinin iyileştirilmesi ve geliştirilmesi, son ürünün maliyetinin düşürülmesi amaçlanarak ilave edilen katı formdaki maddelere dolgu maddeleri denir. Lastik sanayinde dolgu maddeleri genel olarak güçlendirici olmayan, kısmen güçlendirici ve güçlendirici olmak üzere üç ana başlıkta incelenir. Güçlendirici dolgu maddeleri mekanik özellikleri, yırtılma ve aşınma dirençlerini arttırırlar, güçlendirici olmayanlarsa maliyeti düşürmek amacıyla kullanılırlar [12].

2.2.5.1. Dolgu Maddelerinin Tanımlanması

İyi bir kauçuk karışımı için kullanılan dolgu maddelerinin seçiminde tane boyutu ve dağılımı, yoğunluk, yüzey alanı ve yapı özelliği gibi temel bazı özellikleri bilinmelidir.

- Yoğunluk: Kauçuktan üretilen ürünün son ağırlığının belirlenebilmesi açısından önemlidir. Yüksek yoğunluklu bir dolgu maddesinden üretilen ürünün, daha az yoğunluğa sahip dolgu maddesinden üretilen ürüne kıyasla daha fazla dolgu maddesi kullanılması gerektiğinden ağırlığı daha fazla olacaktır. Bu durumson ürünün maliyetini büyük ölçüde etkiler. Kauçuk endüstrisinde kullanılan geleneksel dolgu maddelerinden karbon siyahının yoğunluğu 1,8 g/cm^3'tür.Ayrıca kalsiyum karbonatın yoğunluğu 2,7 g/cm^3, silikanın yoğunluğu 2 g/cm^3, kaloenin yoğunluğu 2,6 g/cm^3, talkın yoğunluğu 2,7 g/cm^3,baritin yoğunluğu 4,4 g/cm^3, alüminyum hidroksilin yoğunluğu 2,4 g/cm^{3}ve magnezyum karbonatın yoğunluğu 2,2 g/cm^3'tür.
- Tane büyüklüğü ve dağılımı: Dolgu maddelerinin kauçuğu güçlendirmesi açısından önemli bir parametredir. Dolgu maddelerinin tane büyüklüğü, nanometre (nm) cinsinden ifade edilir. Bir nanometre, milimetrenin milyonda birine karşılık gelir. Dolgu maddelerinin tane büyüklüğü 1–5000 nm arasında değişmektedir ancak kauçuğu güçlendirme özelliğine sahip olanların tanecik boyutu 1–100 nm arasındadır. Karbon siyahının tanecik boyutu azaldıkça birim hacimdeki yüzey artacağından, daha kolay ve daha fazla absorbe edileceği için, renk koyulaşır; bu sebeple küçük taneli karbon siyahları, daha koyu siyah renkte olurlar. Tanecik boyutu küçüldükçe, kauçuğu güçlendirme etkisi

artmaktadır. Dolgu tanecik boyutu büyüdükçe dolgu maddesinin kauçuğu güçlendirme etkisi azalmaktadır.

- Yüzey Alanı: Dolgu maddelerinin kauçuğu güçlendirici özelliklerinden bir diğeri, yüzey alanıdır. Yüzey alanı, tanecik büyüklüğü ve gözenekliliğin bir fonksiyonudur. Yüzey alanı, kaç gram dolgu maddesinin yüzeyinin bir metre kare olduğunun ifadesidir; bunun dışında, birim hacimdeki dolgu maddesinin yüzey alanını ifade eden hacimsel spesifik alanda kullanılmaktadır .
- Yapı Özelliği: Dolgu maddelerini oluşturan tanecikler birbirlerine eklenir ve uzun zincirler halinde üç boyutlu kümeler oluşturur. Bunun sonucunda dolgu maddesi bir yapı kazanmaktadır. Bu yapı karbon siyahları için üretim şartlarına göre değişmektedir ve üretim sırasında gaz fazda oluşmaktadır. Bu yapı karbon siyahı haricindeki dolgu maddelerinde, taneciklerin küresel şekillerini kaybederek deforme olması ve yeni kümeler meydana getirmesiyle oluşur. Küme oluşumu ve deformasyon ne kadar fazlaysa, kadar fazla yapı oluşmaktadır.

Ayrıca dolgu maddelerinin vulkanizasyon işlemine etkilerinin bilinebilmesi için ısıtıldıklarında meydana gelen kül miktarı, ağırlık kaybı, suda çözülebilen madde miktarı, nem miktarı ve asidik veya bazik olması özellikleri de bilinmelidir [13].

2.2.5.2. Dolgu Maddelerinin Sınıflandırılması

Dolgu maddelerini renklerine göre beyaz ve siyah olarak iki sınıfa ayırmak mümkündür. Ayrıca kimyasal yapılarına göre doğal ve suni elde ediliş metotlarına göre doğal dolgu maddeleri, suni çöktürmeyle elde edilen dolgu maddeleri, gaz fazda alevli işlemlerle elde edilen dolgu maddeleri ve yüzey işlem görmüş dolgu maddeleri olarak bir sınıflandırma yapılabilir. Aşağıda bu dolgu maddesi sınıfları örneklendirilmiştir [13].

- Doğal dolgu maddeleri:

Kalsiyum karbonat (tebeşir, kireçtaşı, mermer)

Kalsiyum ve magnezyum silikat (dolomit, talk)

Amorf silika

Kil (kaolin)

Diatome toprağı

Uçucu maddesi az bitümlü kömür

- Suni çöktürmeyle elde edilen dolgu maddeleri:

Kalsiyum karbonat

Silis aside

Sodium alüminyum silikat

Kalsiyum silikat

Alüminyum trihidrat

- Gaz fazda alevli işlemlerle elde edilen dolgu maddeleri:

Karbon siyahları

Silikalar (susuz)

Çinko oksit

Magnezyum oksit

Alüminyum oksit

- Yüzey işlem görmüş dolgu maddeleri:

Yüzey işlem görmüş kalsiyum karbonatlar ve killer

Kalsine edilmiş killer ve silikalar

Silanlanmış killer

2.2.5.3. Karbon Siyahı

Dünya üzerinde kauçuk sektöründe dolgu maddesi olarak kullanılan karbon siyahı miktarı, kullanılan diğer dolgu maddelerinin üç katından daha fazladır. Tüketim açısından karbon siyahından sonra sırasıyla kaolin, kalsiyum karbonat ve silika gelmektedir. Karbon siyahları, üretim şekillerine göre fırın siyahları, kanal siyahları, termal siyahlar ve asetilen (decomposition) olmak üzere dört başlıkta sınıflandırılabilir.

En yaygın kullanılan karbon siyahı türleri fırın siyahlarıdır. Eksik oksijen ortamında hidrokarbonların 1200-1600 ^{o}C'de kısmi yakılması sonucunda elde edilir. Lastik sanayinde sıklıkla kullanılan fırın siyahları Çizelge 2.1' de listelenmiştir [12].

Çizelge 2.1: Lastik sanayinde sıklıkla kullanılan fırın siyahları ve özellikleri.

ASTM Sınıfı	İsmi	Özelliği	Tanecik Büyüklüğü(nm)	Yüzey Alanı(m^2/g)
N110	SAF	Super Abrasion Furnace (Üstün Aşınma)	11-19	121-50
N220	ISAF	Intermediate Super Abrasion Furnace (Orta Üstün Aşınma)	20-25	100-120
N234	ISAF	Intermediate Super Abrasion Furnace (Orta Üstün Aşınma)	20-25	100-120
N330	HAF	High Abrasion Furnace (Yüksek Aşınma)	26-30	70-99
N440	FF	Fine Furnace (İnce Fırın Siyahı)	31-39	50-69
N539	FEF	Fast Extrusion Furnace (Hızlı Ekstrüzyon Siyahı)	40-48	40-49
N550	FEF	Fast Extrusion Furnace (Hızlı Ekstrüzyon Siyahı)	40-48	40-49
N660	GPF	General Purpose Furnace (Genel amaçlı)Siyahlar	49-60	33-39
N762	SRF	Semi-reinforcing Furnace (Yarı kuvvetlendirici) siyahlar	61-100	21-32
N990	MT	Yarı kuvvetlendirici siyahlar	250-350	<10

2.3. Kauçuk Harmanı Oluşturma

Kauçuk hamuru ana olarak polimer matris, kimyasallar, pişiriciler, dolgu maddeleri ve yağdan oluşan vulkanize edilebilen bir harmandır. Ayrıntılı ele almak gerekirse bir kauçuk reçetesinde kauçuk, dolgu maddeleri, yumuşatıcılar, geciktiriciler, hızlandırıcılar, aktivatörler, pişiriciler, proses kolaylaştırıcılar, ve yaşlanmayı önleyiciler bulunabilir. Tüm kauçuk karışımları için bu maddelerin tamamının kullanılması gerekmez, ihtiyaca göre tercih yapılır. Fakat pişiriciler harman içerisinde mutlaka bulunmalıdır.

Hamuru oluşturan bu katkı maddelerinin türleri ve miktarları istenilen son ürünün özelliklerine göre ayarlanır. Yapılan harman bitmiş ürünün çalışacağı ortam şartlarına,

karışım prosesine ve karışımda kullanılan makine ekipmanına uygun olmalıdır. Ayrıca ürünün ticari fayda sağlaması için maliyeti iyi ayarlanmalıdır. Bu amaçlara uygun olarak seçilmiş ve birbiri ile uyumlu, karışabilen bir harmanın içerisindeki maddelerin türleri ve miktar olarak oranlarına reçete adı verilir. Kauçuk teknolojisinde ana hammadde olan polimer matrisin ağırlıkça 100 birim kabul edildiği phr (Parts per Hundered Rubber) sistemi reçetedeki oranların belirlenmesinde kullanılır.

Hamur bileşenleri, banburi adı verilen ikiz helezon rotordan oluşan dâhilî bir karıştırıcıda karıştırılır. Banburiye bileşenler besleme hunisinden yapılır. Bileşenler çekiç tarafından itilerek daha düzgün karışım sağlanması desteklenir ve karışan hamur alt kapaktan alınır. Banburi bir ısıtma işlemi uygulanmaz ancak doğal olarak gerçekleşen ısı artışını kontrol edecek ısıl çiftler vardır.

Banburide hazırlanan hamurun homojenizasyonu için, birbirine paralel konumda duran ve zıt yönlü dönme hareketi yapan açık mil(vals) kullanılmaktadır. Açık mil zıt yönlü ve farklı hızlarda dönerek oluşturduğu kayma gerilmesi ile hamur bileşenlerinin karışmasını sağlamaktadır. Hamurun açık milden önce banburi kullanılarak karıştırılmasının sebebi, hamur ile çalışan kişinin hammaddeler ile doğrudan temasının önlenerek daha sağlıklı ve temiz çalışabilmesine olanak sağlamaktır.

2.4. Vulkanizasyon

Kauçuk, polimer maddelerin bir araya gelerek oluşturduğu bir yapıdır. Bu yapı, karbon siyahı gibi dolgu taneciği üzerinde düğümlenir ve birbirlerine dolanarak daha dirençli bir hale gelir. Dolgu maddesi tanecikleri homojen olarak kauçuk molekülleri arasına dağılır. Dağılan bu tanecikler polimer molekülleri tarafından sarılırlar. Bu şekilde oluşan bağlanmalar, kauçuk yapısının sağlamlaşmasına ve bir çiğlik kuvveti oluşmasına sebep olur. Bu yapı elastik haldedir vedışarıdan bir kuvvet etki ettiği durumda bile bu kuvvete karşı bir direnç gösterir. Etki eden bu kuvvet geri çekildiğinde ise eski haline dönmeye çalışır. Kauçuk hamurunun dışarıdan tatbik edilen bir enerji ile plastik halden elastik hale dönüşmesine vulkanizasyon denir. Vulkanizasyon, uzun bir miktar yer değiştirme enerjisine sahip moleküllerin, çapraz bağlarla birbirine bağlanıp meydana gelen ağ örgüsü sayesinde yer değiştirmeyen bir yapının elde edilmesidir [1].

Vulkanizasyon sülfür ile kauçuk arasında gerçekleşen reaksiyonlar bütünüdür. Günümüzde dahi bu reaksiyonların net olarak anlaşıldığı söylenemez. Bu reaksiyonlar, uzun bir miktar yer değiştirme enerjisine sahip moleküllerin birbirine bağlanıp meydana gelen ağ örgüsü sayesinde yer değiştirmeyen yapının elde edilmesidir [8].

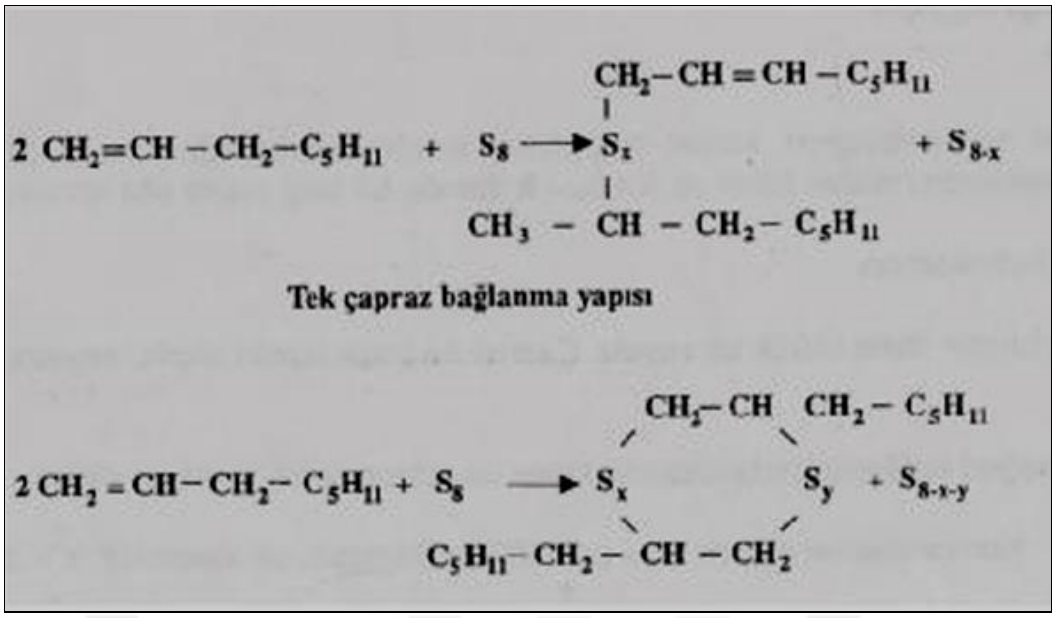
Vulkanizasyon reaksiyonu doymamış yani çift bağlıC atomları üzerinde olur. Köprübaşları bu karbon atomlarıdır. İkinci bağ birincisinden daha zayıftır ve kopabilir. Kopmaya hazır bu zayıf bağların çokluğu ve azlığı vulkanizasyon kabiliyetini gösterir. Doymuş ve doymamış karbon(C) atomları Şekil 2.5'te şematize edilmiştir.



Şekil 2.5: Karbon atomunun doymuş ve doymamış haldeki bağ yapısı.

Polimerdeki bu bağları kopartıp bu noktalara kendisini bağlayabilecek ve köprüler kurabilecek maddelere ana vulkanizasyon maddesi denir. Bu maddelerin en önemlisi kükürttür. Kükürt atomunun sembolü 'S' dir. Kristalde sekiz adet kükürt atomu bulunur. Bu sekiz kükürt atomu halka şeklinde birbirine bağlanarak kükürt molekülünü meydana getirir. Bunlar belli bir enerji ile birbirlerine bağlanmıştır.

Vulkanizasyon işleminde bu enerjinin üzerinde bir etki oluşur. Bu etki ile bağ kırılması meydana gelir. Halka şekli bozulur ve düz bir zincir yapısı oluşur. Kükürt aktif hale gelir. Uçları açık ve aktif kükürt atomları doymamış (=C=) bağlarını kıracak bir enerjiye sahiptir. Kükürt zinciri kırılan doymamış bağın boşalan C atomuna bağlanır; zincirin diğer ucundaki aktif kükürt, başka veya komşu polimerdeki uygun bir karbon atomuna bağlanırsa köprü kurulur. Köprüdeki kükürt atomu birden fazla olabilir (Sx).Vulkanizasyon mekanizması Şekil 2.6'da verilmiştir [1].



Şekil 2.6: Vulkanizasyon Mekanizaması (komşu (vicinal) çapraz bağ yapısı) [8].

Çapraz bağlanma özelliği, vulkanizasyonu sağlayan maddenin miktarına, aktivitesine ve reaksiyon zamanına bağlıdır. Bu özellik vulkanizasyon derecesi ve çapraz bağlanma yoğunluğu olarak ifade edilir. En çok kullanılan kükürt vulkanizasyonunda, diğer katkı maddelerinin, özellikle kullanılan hızlandırıcıların cins ve miktarına bağlı olarak farklı çapraz bağlanma şekilleri oluşabilmektedir. Vulkanize olmuş kauçuk özellikleri büyük ölçüde çapraz bağlanma şekline ve yoğunluğuna bağlıdır. Genel olarak vulkanizasyon, kükürt ile polimer zincirleri arasında oluşan çapraz bağlanma reaksiyonu olarak bilinir ve R-SX-R tipinde bir bağ yapısı sözkonusudur. R, kauçuk hidrokarbonu simgeler. X, çapraz bağdaki kükürt atomu sayısını belirtir.Bu sayı 1 veya 1'den büyük bir sayıdır. Ortalama x değeri, kullanılan hızlandırıcının tipine ve miktarına bağlı olarak değişir.

C-SX-C Konvansiyonel sistem veya polisülfür vulkanizasyon sistemidir. X>2

C-S-S-C Yarı etkili vulkanizasyon sistemi, disülfür çapraz bağlanma şeklindedir.

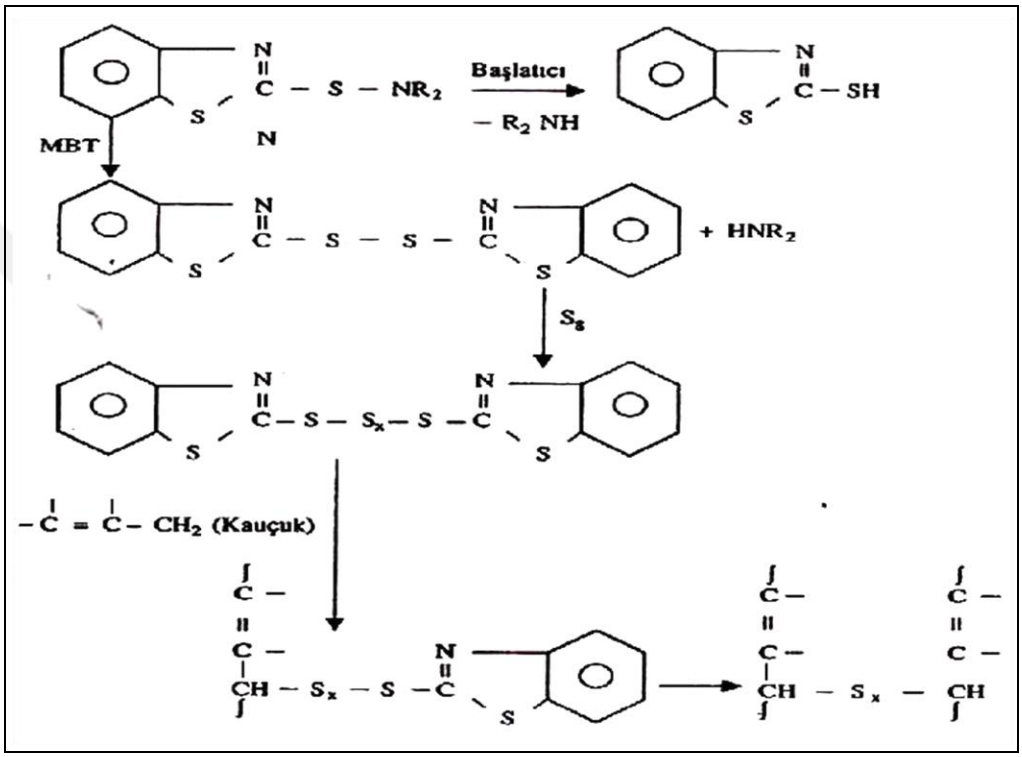
C-S-C Etkili vulkanizasyon sistemi, düşük kükürt ile veya kükürt olmaksızın kükürt vericilerle sağlanan, mono sülfür veya disülfür çapraz bağlanma şeklidir.

C-C Peroksitle yapılan vulkanizasyon sistemidir. Karbon-karbon çapraz bağlanma şeklidir.

Yukarıda belirtilen bağ tiplerinin bağ enerjileri, -C –SX –C bağ tipi için 64 kcal/mol'den büyük,-C –S – S – C bağ tipi için 64 kcal/mol, C – S – C bağ tipi için 68 kcal/mol, -C – C bağ tipi için 84 kcal/mol'dür [1].

2.4.1. Vulkanizasyon Sistemleri

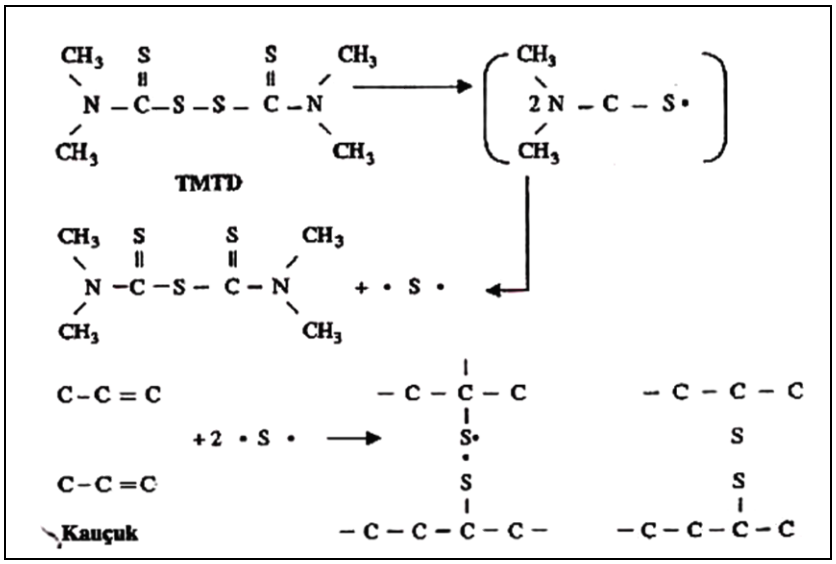
2.4.1.1.Konvansiyonel Sistem (C – SX – C) MBT / Kükürt Vulkanizasyonu. Konvansiyonel vulkanizasyon mekanizması Şekil 2.7' de verilmiştir.



Şekil 2.7: Konvansiyonel vulkanizasyon mekanizması [8].

2.4.1.2.Kükürt Verici Sistem (C – S – C) (TMTD Vulkanizasyonu)

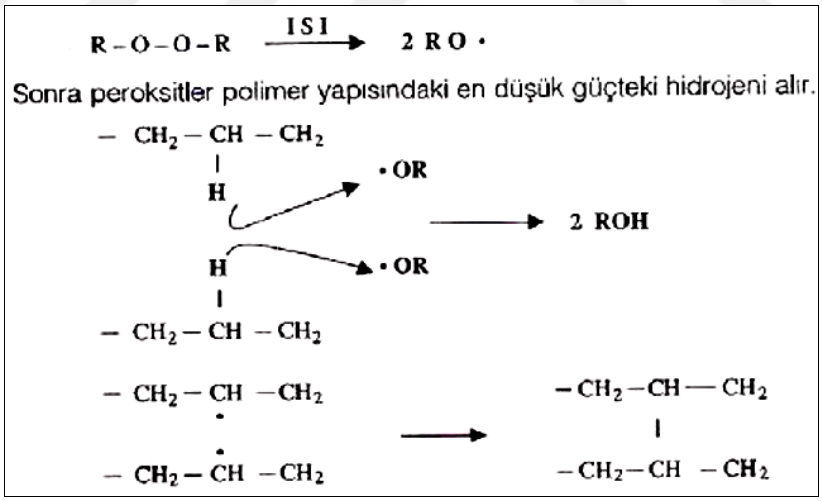
TMTD ısı ile parçalanarak mono sülfür ve kükürt atomu vermektedir. Bu kükürt çapraz bağlanma reaksiyonunda kullanılmaktadır [1]. TMTD vulkanizasyon mekanizması Şekil 2.8' de verilmiştir.



Şekil 2.8: TMTD vulkanizasyon mekanizması [8].

2.4.1.3.Peroksit Vulkanizasyonu: (C – C)

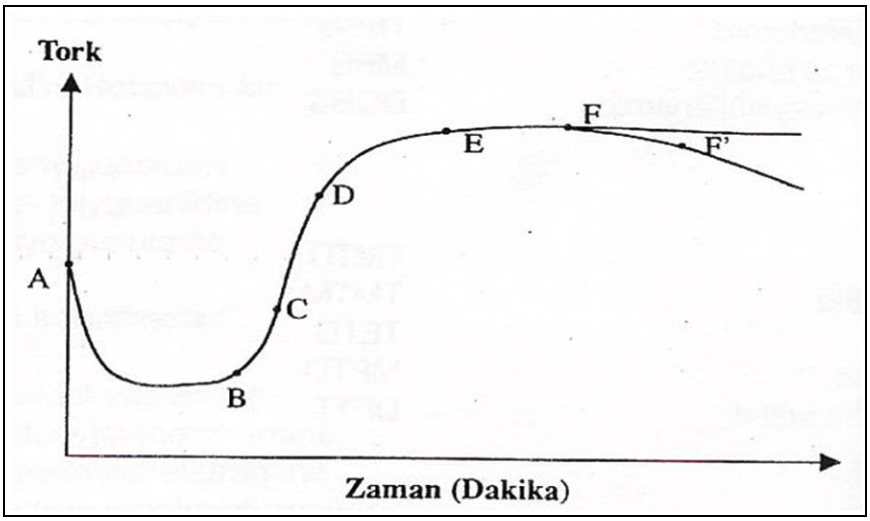
Peroksitli çapraz bağlayıcılar genelde R-O-O-R yapısındadır. Burada R bir hidrokarbon grubudur. Peroksit ısıtıldığında aşağıdaki reaksiyon oluşur. Peroksit vulkanizasyon mekanizması Şekil 2.9' da verilmiştir [1].



Şekil 2.9: Peroksit vulkanizasyon mekanizması[1].

2.4.2. Vulkanizasyon eğrisi

Kauçuk hamurunun vulkanizasyon eğrisi Şekil 2.10' da verilmiştir.



Şekil 2.10: Vulkanizasyon eğrisi [8].

AB: Akma zamanı (Hamur plastiktir, yumuşar ve kalıba akar)

BC: Yanma zamanı (Kükürt halkası açılarak polimeri etkilemeye başlamıştır)

CD: Yetersiz vulkanizasyon (Çapraz bağlanmaların başladığı zaman. Kükürt halkası açılıp yeni bağlar kuruyor)

DE: Optimum vulkanizasyon (vulkanizasyon için en uygun zaman)

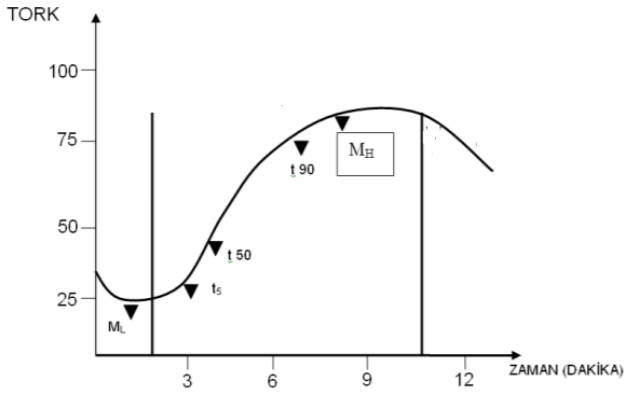
EF: NBR'de sertleşme, kükürt bağlarının kısalması ve esnekliğin azalması.

EF:NR'de karbon karbon bağlarının açıldığı durum ve fiziksel özelliklerde düşme.

Bu eğrinin en önemli parçası CD parçasıdır. CD parçasının eğimi, vulkanizasyon hızını verir. Eğim ne kadar dik ise, vulkanizasyon o kadar hızlı olur. AB'nin uzunluğu çalışma emniyetini ifade eder. Tercih edilen uzun akma zamanı ve dik CD eğrisidir [1].

2.4.3. Vulkanizasyon özelliklerinin ölçülmesi

Bir kauçuğun vulkanizasyon özellikleri genellikle reometre kullanılarak takip edilir. Reometre kauçuk hamurunun akma ve pişme özelliklerini ölçer. Hamura yüksek sıcaklık ve basınç altında salınım gerilimi uygulanır ve bu sırada reometre, çapraz bağ yoğunluğundaki artışın sonucu olarak torktaki artışı zamanın bir fonksiyonu olarak gösterir [12]. Reometre eğrisi Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.11: Reometre Eğrisi.

Reometre test parametreleri aşağıdaki gibidir [1]:

ML: Testin yapıldığı sıcaklıktaki minimum viskozitedir. Bu noktada çapraz bağlanma henüz sözkonusu değildir. Bağlanma söz konusu olmadığından bu noktadaki tork değeri hamurun yoğunluğu hakkında bilgi verir.

MH : %100 pişmenin gerçekleştiği andaki tork değeridir. Bu noktada vulkanizasyon işlemi tamamlanmıştır. MH dolgu maddesinin artmasıyla birlikte daha çok bağ sayısı ve bağ türünden etkilenir.

ts_2: Pişmenin ilk safhası anlamına gelir. Scorch süresi olarak da tanımlanır. Scorch zamanı pişmeye başlama zamanıdır. Kauçuk sektöründe en çok kullanılan parametredir. Pişmeye başlama süresi hakkında bilgi verir. Scorch süresinin işletme şartlarına göre belirli bir aralıkta olması istenir. Scorch süresinin kısa olması erken pişme problemine yol açar. Bu da şekil stabilitesinin bozulmasına ve yüzey pürüzlülüğüne neden olur. Scorch süresinin uzun olması ise, pişmenin istenen süreden daha uzun sürede gerçekleşeceğini ifade eder. Bu da yetersiz pişmeye neden olur. Bunun yanında istenen durum emniyetli ve hızlı pişmedir. Yani scorch 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 MH'a ulaşmak geçen sürenin %10-15'dir. Yani t_{10} ile t_{15} arasıdır.

t_5: MH' a ulaşmak için geçen sürenin %5'idir.

t_{35}: MH'a ulaşmak için geçen sürenin %35'idir.

t_{50}: MH'a ulaşmak için geçen sürenin %50'sidir.

t_{90}: MH’ a ulaşmak için geçen sürenin %90’ıdır. Optimum pişme süresidir. 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.

3.ATIK KAUÇUK YÖNETİMİ

Kauçuk kullanım potansiyeli oldukça geniş olan, hayatın her alanında iç içe olduğumuz kıymetli bir malzemedir. Oldukça esnek, kolay işlenebilir ve dayanıklı bir yapıdadır ayrıca farklı materyaller ile kompozit olarak kullanılabilir. Bu sebeple günümüzde yaygın kullanım alanına sahiptir. Otomotiv sektöründe araç lastikleri, takozlar, kayışlar, cam silecekleri, radyatör hortumları, aks körükleri**;** beyaz eşya sektöründe çamaşır makinesi körükleri, contalar, su hortumları vb. kauçuğun kullanım alanlarına örnek olarak gösterilebilir. Bu örnekler fabrikalarda kullanılan taşıyıcı bantlardan parklardaki zemin kaplamalarına kadar geniş bir ağda çoğaltılabilir. Bu talebi karşılamak için her yıl piyasalara oldukça yüklü bir arz sunulmaktadır. Böylesine ciddi miktardaki üretim sonucunda ömrünü tamamlamış ürünlerin atık problemi yaratması kaçınılmazdır.

Türkiye'nin Kauçuk Hammadde Üretimi Çizelge 3.1'de, Türkiye'nin Kauçuk Hammadde İthalatı Çizelge 3.2' de, Dünya Kauçuk Hammadde Üretimi Çizelge 3.3' te verilmiştir.

Çizelge 3.1:Türkiye'nin Kauçuk Hammadde Üretimi [10].

Yıllar	Üretim (Bin Ton)	Üretim (Milyon Dolar)
2011	25,45	40,06
2012	21,35	55,45
2013	32,99	76,35
2014	47,96	86,65
2015	30,12	40,27
2016	33,25	38,5
2017(Tahmin)	35	39

Çizelge 3.2: Türkiye'nin Kauçuk Hammadde İthalatı [10].

Yıllar	Kauçuk Hammadde İthalatı (Bin Ton)	Kauçuk Hammadde İthalatı (Milyon Dolar)
2011	476	1.756
2012	452	1.355
2013	503	1.217
2014	528	1.075
2015	529	882
2016	554	804
2017 (Tahmin)	655	1.090

Çizelge 3.3: Dünya Kauçuk Hammadde Üretimi (Bin Ton) [10].

Yıllar	Doğal Kauçuk	Sentetik Kauçuk	Toplam
2000	6.762	10.870	17.632
2005	8.996	12.025	21.022
2010	10.393	14.124	24.517
2011	11.055	15.098	26.153
2012	11.329	15.083	26.413
2013	10.454	15.224	25.660
2014	12.142	14.072	26.214
2015	12.271	14.501	26.772
2016	12.401	14.822	27.223

Kauçuğun geri dönüşümü, hammadde maliyetlerinin artması, kaynakların azaltılması, çevre sorunları ve sürdürülebilirlik konusundaki artan farkındalık nedeniyle dünya çapında artan bir öneme sahiptir [9].

Birçok ülke çevreyi koruma ve kaynak tasarrufu hedeflerine ulaşmak için kullanılmış kauçuğun uzun süre kullanılmasına daha fazla dikkat etmektedir. Örnek olarak, Avrupa Birliği 2003 yılına kadar tüm lastiklerin ve 2006 yılına kadar parçalanmış lastiklerin atılmasını yasaklayan bir direktif kabul etti. Ayrıca, 'Ömrünü tamamlamış araçlar' AB düzenlemesi, 2006'dan itibaren bir ömrünü tamamlamış aracın ağırlığının %15'inden fazlasının atılmasını gerektirdi ve bu miktarın 2015 yılına kadar %5'in altına düşmesi gerekiyordu. Bu düzenlemelerin sonucunun, geri dönüşüm için yeni ve

daha iyi yollar ve geri dönüştürülmüş kauçuk için yeni satış noktaları bulmak olduğu açıktır [9].

Atık kauçuk, AB Atık Çevre Direktifine göre ömrünü tamamlamış araç lastikleri (ÖTL) ve genel amaçlı kauçuk parçalarının tümüne verilen isim olarak tanımlamıştır. Dünyada çıkan atık kauçuğun %70'ini ömrünü tamamlamış atık lastikleri oluşturmaktadır. Bu sebeple ÖTL geri kazanımı, atık kauçuk geri kazanımının en önemli koludur. Avrupa Komisyonu AB ülkelerinde ÖTL'lerin bütün halinde atık sahalarında depolanması 16 Temmuz 2003, öğütülmüş halde depolanması ise 16 Temmuz 2006 tarihi itibariyle yasaklanmıştır. Türkiye, AB uyum yasaları çerçevesinde bu yönetmeliği 1 Ocak 2007 tarihi itibariyle yürürlüğe geçirmiştir. Bu yönetmeliğin yürürlüğe girmesiyle ÖTL'ler özel atık olarak tanımlanarak ithalatları yasaklanmıştır. Ayrıca üretici sorumluluğu getirilerek atık lastik kaynaklı tüm çevre kirliliklerinin giderilmesi için masrafların kirliliğe yol açan kişi veya kurum tarafından karşılanmasına karar verilmiştir [6].

Atık lastik yönetimi kapsamında uygulanan başlıca değerlendirme yöntemleri depolama, kaplama, enerji geri kazanımı ve geri dönüşüm olarak sıralanabilir [6].

Depolama:İlk akla gelen ve en basit yöntemdir ancak depolama sahasına nakliye ve depolama sahasının kurulumu, düzenlenmesi, bakımı gibi bir dizi maliyet oluşturması açısından kazançlı bir yöntem değildir. Ayrıca haşere üremesine elverişli bir ortam yaratır ve yangın riski taşır.

Kaplama: ÖTL için hammadde ve enerji tasarrufunu sağlayan kıymetli bir yöntemdir ancak her kauçuk tipi için uygulanamaz.

Enerji geri kazanımı: Yani yakma yöntemi, kauçuk hammaddesinin organik içeriği sebebiyle uygulanabilirdir. Ancak lastikleri parçalamak için gereken enerji, üretim için gereken enerjinin yaklaşık 40'da 1'ine karşılık gelmektedir ve bu işlem sonucunda çevreyi kirleten emisyonlar oluşmaktadır.

Geri dönüşüm: Atık kauçuğun yeni bir ürün veya hizmet üretmek için kullanılabileceği bir forma dönüştürüldüğü tüm prosesleri kapsar. Geri dönüşüm uygulamaları yeniden kullanım, öğütülmüş olarak kullanım, hammadde geri kazanımı olmak üzere 3 ana başlıkta sıralanabilir. Hammadde geri kazanımı piroliz, gazlaştırma, sıvılaştırma ve devulkanizasyon olarak alt kollara ayrılabilir [6].

Yeniden kullanım: Atık kauçuğa herhangi bir işlem uygulanmadan kauçuğun tekrar değerlendirilmesidir. Örneğin ÖTL için limanlarda iskele takozu, otoyollarda çarpma bariyeri yeniden kullanım alanlarıdır. Erozyon kontrol uygulamalarında dolgu olarak ve benzeri alanlarda atık kauçuk yeniden kullanılabilir ancak bu yöntem yalnızca günü kurtarmaya yöneliktir.

Öğütülmüş olarak kullanım: Yeniden kullanım dışındaki geri dönüşüm proseslerinin büyük çoğunluğu atık kauçuğun öğütülerek granül veya ince toz haline getirilmesi ile başlar. Öğütülmüş lastikler diğer geri dönüşüm proseslerinin girdisi olarak kullanılabileceği gibi, doğrudan da kullanılabilir. Maliyeti düşürür. Sahip oldukları sönümleme özelliği sayesinde dolgu malzemesi olarak beton ve asfalta karıştırılabilir veya otoyollarda akustik bariyer olarak kullanılabilir. Oyun alanları ve spor pistleri için güvenli zemin materyali olarak öğütülmüş lastik kullanımı günümüzde yaygın uygulanan yöntemlerden biridir.

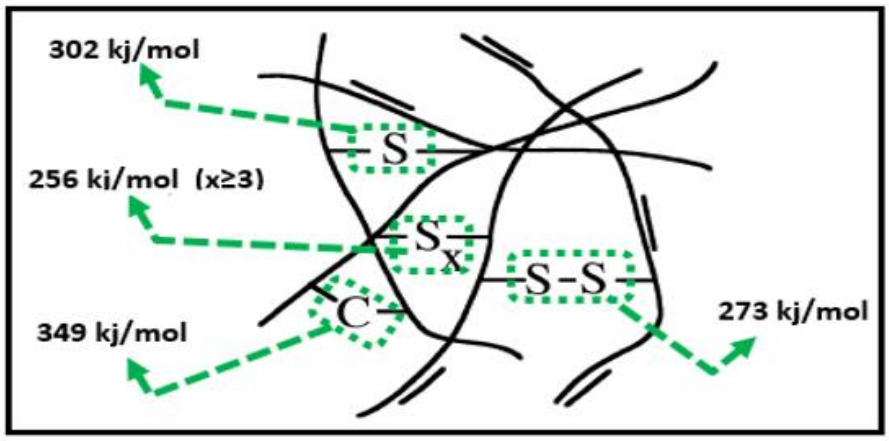
Hammadde geri kazanımı: Kauçuk, ekonomik değeri çok yüksek hammaddeler elde etmeyi mümkün kılan bir malzemedir. Bu amaçla kullanılan yöntemler başlıca piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma ve devulkanizasyondur.

- Piroliz: Kauçuğun oksijensiz ortamda ısıtılarak (400–800 °C) termal olarak ayrıştırılmasına denir. Piroliz ile elde edilen ürünler hidrokarbonlar, karbon siyahı, pirolitik yağ ve çeliktir.
- Gazlaştırma: Organik materyalin buhar yardımıyla ısı ve basınç altında kısmi oksidasyonu ile sentez gazı olarak hidrojen ve karbon monoksit küçük miktarlarda da metan, su buharı, karbon dioksit içeren gaz fazında ürün elde edilmesini sağlayan bir termal dönüşüm prosesidir.
- Sıvılaştırma: Bu yöntemde lastik, sıcak çözücü içinde çözünerek karbon ve yağ içeren siyah ve yüksek kaliteli bir karışım elde edilir.
- Devulkanizasyon:Vulkanize edilmiş kauçuğun monosülfidik, disülfidik ve polisülfid çapraz bağlarının (karbon-kükürt veya sülfür-sülfür bağları) kırılma işlemidir. Vulkanize olmuş kauçuğun geri kazanımı için uygulanan çevreci bir yöntem olan devulkanizasyon, kükürt-kükürt (S-S) ve karbon-kükürt (C-S) bağlarının seçici olarak koparılması şeklinde tanımlanır. Devulkanizasyon işlemi sırasında kükürt-kükürt (S-S) ve karbon-kükürt (C-S) bağlarının kırılması istenirken, C-C bağlarının kırılması kauçuğun mekanik özelliklerini zayıflatacağı için istenmeyen bir durumdur. Bu sebeple kauçuk yapısında

bulunan S-S, C-S, C-Sx ve C-C bağ enerjileri devulkanizasyon işlemi sırasında kritik bir parametredir [6].

Vulkanizasyonun tersi olarak nitelendirilebilecek bu yöntemin esas zorluğu, kauçuğun malzemesinin sahip olduğu iyi özelliklerini yitirmeden geri dönüşümün gerçekleştirilebilmesidir.

Mono-, di- ve poli- sülfür çapraz bağları ile karbon-karbon bağlarını içeren vulkanize kauçuğun ağ yapısı ve her birinin bağ enerjileri Şekil3.1' de verilmiştir.



Şekil 3.1: Mono-, di- ve poli- sülfür çapraz bağları ile karbon-karbon bağlarını içeren vulkanize kauçuğun ağ yapısı ve her birinin bağ enerjileri [6].

Devulkanizasyon işlemi, kimyasal, mikrodalga, ultrasonik, termo-mekanik, süperkritik karbondioksit ortamında gerçekleştirilen ve biyo-devulkanizasyon olarak gruplandırılabilir. Aşağıda bu yöntemler kısaca özetlenmiştir [6].

- Kimyasal devulkanizasyon genellikle atık kauçuğun bir karıştırıcıda kontrollü sıcaklık ve basınçta kimyasallarla karıştırıldığı proseslerdir. Bu maddeler karıştırılır, çalkalanır, filtrelenir ve istenmeyen kimyasalların uzaklaştırılması için kurutulur. Kimyasal devulkanizasyon prosesinde petrol esaslı solventler, thiolamin, hidroksit, disülfür bileşikleri, 2-butanol veya klorlu hidrokarbonlar gibi pek çok kimyasal maddekullanılmaktadır. Devulkanizasyon işlemi sonucu elde edilen kauçuk, orijinal kauçuk ile belirli oranda karıştırılarak tekrar vulkanize edilir. Devulkanizasyon karmaşık kimyasal reaksiyonlar sonucu gerçekleşmektedir ve bu kimyasal reaksiyonlar tam olarak anlaşılabilmiş değildir. Ancak sıklıkla kullanılan kimyasal ajanlardan biri olan difenil disülfür (DD) için yüksek sıcaklıkta devulkanizasyon için önerilen bazı mekanizmalar

vardır. DD, radikallerle reaksiyona girer, kükürt çapraz bağlarının parçalanmasını başlatır. Ayrıca bazı ana zincirleri kırarak kauçuğun bozulmasına neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca bu reaksiyon sırasında, hidrojen sülfit gibi bazı yan ürünler açığa çıkar [14,15].

Kimyasal devulkanizasyon kısaca granül vulkanize kauçuk ile devulkanizasyon kimyasalının sıcaklık ve basınç kontrollü bir sistemde ısıtılarak karıştırılması sonucu gerçekleşir. Yeni karışımlara eklenilmesi mekanik özelliklerde %40'a kadar olumsuz bir etki göstermemiştir ancak kullanılan kimyasallar sebebiyle çok çevreci bir yöntem sayılmaz [6].

- Mikrodalga devulkanizasyon, kontrollü bir şekilde mikrodalga enerjisi verilerek C-S ve S-S bağlarının koparıldığı bir devulkanizasyon yöntemidir. Bu dalgaların enerjisi, C-C ana zincirine zarar vermeyecek seviyededir[6].

  Bu işlemde kullanılacak vulkanize kauçuk, mikrodalga enerjisinin devulkanizasyon için gerekli olan ısıyı üretmesi ve kauçuk tarafından absorbe edilebilmesi için yeterince polar olmalıdır. Örneğin EPDM (etilen-propilen dien terpolimeri) etkin bir mikrodalga enerjisi ile devulkanizasyon işlemi için yeterince polardır. Yeterli polar özellik gösteremeyen hammadde bu yöntem ile vulkanize edilemez. Çünkü devulkanizasyonu teşvik etmek için kauçuk bileşenlerin yeterli derecede ısıtılması sağlanamaz. Kauçukta bu polar yapı karbon siyahı ile sağlanır. Karbon siyahı içeren kauçuk, iyon veya ara yüzey polarizasyonundan dolayı mikrodalga ile devulkanizasyon işlemine elverişlidir [15]. Mikrodalga ısıtmada reaksiyon süresi enerji transferinin çok hızlı olması sebebiyle oldukça kısadır. Seçmeli bir ısıtma kaynağıdır çünkü her maddenin dielektrik sabitine göre ısıtma yapılır. Bu durum yüksek bölgesel ısıtmalara neden olur. Mikrodalga ısıtmada reaksiyonlar daha üniform gerçekleşir. Endüstriyel uygulaması sürekli çalışmaya uygun ve temizdir. Mikrodalgalar radyoaktivite etkisi veya ikincil bir etki göstermezler. Mikrodalga akımı kesildiği zaman etkisi ortadan kalkar. Bu yöntemin bazı dezavantajları da vardır. İlk yatırım maliyeti yüksektir. Reaksiyon sırasında sistemin dielektrik sabitindeki değişim, örnek üzerinde her noktayı eşit ısıtmada problemler yaratabilir. Sıcaklıkların hızlı artışı sistemde aşırı ve ani sıcaklık artışına sebep olabilir [16].

- Ultrasonik devulkanizasyon, basınç altında ekstruderde ilerlerken ısınan kauçuğa ultrasonik dalga uygulanması işlemidir. Bu durumun oluşturduğu akustik kavitasyon ile çapraz bağlar kopar [6].

  Polar olmayan kauçuk türlerinin oluşturduğu atıklara da uygulanabilir. Bu durum ultrasonik devulkanizasyon yöntemini mikrodalga tekniğinden üstün kılar. Ultrasonik devulkanizasyon prosesinde ekstrüzyon ve ultrason yöntemleri bir arada kullanılır. Lastik atıkların C-S ve S-S bağlarını kırarak vulkanizasyon öncesi özelliklere yakın ürün elde etmek amacıyla enerji verilmesi şeklinde gerçekleşir. Vulkanize olmuş kauçuk parçaları ekstrüdere beslenir. Ekstrüderdeki itme ve çekme hareketleri sebebiyle kauçuk ısınır ve bununla birlikte yumuşar. Ekstrüder haznesinde kauçuğa ultrasonik enerji verilir. Bu enerji yolu ile oluşturulan ultrasonik alan, yüksek frekanslarda titreşimler yaratarak molekül yapısına etki eder ve çeşitli oranlarda devulkanizasyon gerçekleşir [14].
- Termo-mekanik devulkanizasyon, temel olarak kayma gerilmeleri yardımıyla atık kauçuğun plastikleştirilmesi ve ısıtılması esasına dayanır. Ancak sistemde oluşan kayma gerilimleri ana zincirde bağ kopmalarına neden olabilmektedir [6].

  Atık kauçuklar; kesme, parçalama, granül haline getirme ve toz haline getirme gibi işlemler ile tanecik boyutu küçültülerek farklı alanlarda kullanılabilirler. Bu kırpıntılar,bir karıştırıcı içinde ezilir ve bu esnada mekanik etkinin ve ısınmanın yardımıyla malzeme yumuşar. Atık kauçuk bu şekilde kısmen devulkanize olur. Bu işlem karışıma bazı devulkanizasyon yağları da ilave edilerek de yapılabilir.
- Süperkritik karbondioksit ortamında gerçekleştirilen devulkanizasyon, süperkritik haldeki karbondioksitin materyali şişirmesi esasına dayanır. Ttiyofenol - n−bütilamin kombinasyonu ve devulkanizasyon ajanlarının içine nüfuz etmesini sağlar. Ayrıca sülfür bağlarının gerilmesini ve bu sayede kolayca koparılmalarını sağlar [6].
- Biyo-devulkanizasyon yöntemi, vulkanize kauçukta bulunan kükürt çapraz bağlarının mikroorganizmalar yardımıyla seçici olarak parçalanmasıdır[6].

  Biyolojik devulkanizasyon, parçalanmış kauçuğun devulkanizasyonu için çeşitli bakteri ve mantarlar kullanılarak geliştirilen biyolojik bir saldırı mantığı ile çalışır. Vulkanize malzemeler çoğu mikroorganizmaya karşı dirençlidir

ancak farklı tipteki bazı mikroorganizmaların, vulkanize elastomerlerdeki kükürt bağlarını bozduklarını gösteren araştırmalar mevcuttur. Devulkanizasyon sadece kauçuğun yüzeyinde gerçekleşir ve devulkanizasyon oranı çok düşüktür. İşlem süresi (~40 gün) oldukça uzundur. Bu sebeple endüstriyel uygulamalarda çok tercih edilmez. Tüm bu sebepler ve bakteriyolojik kontaminasyon riski nedeniyle, bu yöntem sadece laboratuvar ölçeğinde uygulanabilir [17].

4. LİTERATÜR TARAMASI

Bu çalışmada devulkanize edilmiş kauçuk belli oranlarda ham kauçuk (EPDM-NR) ile karıştırılarak kullanılacaktır. Literatürde yer alan konu ile ilgili diğer çalışmalara aşağıda yer verilmiştir.

Simon ve arkadaşları mikrodalga kullanarak devulkanize ettikleri kauçuğu %15-30-45 ve 60 oranında SBR ile birlikte kullanmışlardır. Hem devulkanize olmamış hem de devulkanize kauçuk kullanmanın, vulkanizasyon üzerinde hızlandırıcı ve yumuşatıcı etkilere sahip olduğu, çekme dayanımı sonuçlarında, devulkanize kauçuk ile yapılan örneklerin diğer numunelere kıyasla değerler üzerinde olumlu bir etkisi olduğu, kopma ve yırtılma mukavemetinin arttığı sonuçlarına ulaşılmıştır [18].

Elnaggar ve arkadaşları ultrasonik olarak devulkanize edilen kauçukları SBR hamuruna % 10, 20, 30, 40, 50 oranlarında ilave etmişlerdir. Devulkanize kauçuğun SBR ile çeşitli oranlardaki karışımlarının hem ısıl dayanımı hem de sertliği arttırdığı bulunmuştur [19].

Saiwari ve arkadaşları kimyasal yöntem ile devulkanize edilen kauçuğun doğal kauçuk ile %20, 40, 60, 80 oranlarında karıştırılması ile elde edilen örneklerin fiziksel ve mekanik testlerini yapmışlardır. Buna göre Devulkanize kauçuğun düşük viskozitesinin bir sonucu olarak, harmanların plastisitesi ve Mooney viskozitesi Devulkanize kauçuk ile azalmıştır. Beklendiği gibi, artan Devulkanize kauçuk miktarı modül, sertlik, çekme dayanımı ve kopma uzamasını azaltmıştır. Özel uygulamaya bağlı olarak, Devulkanize kauçuk miktarını kabul edilebilir mekanik özelliklerle % 40'a kadar olabileceği rapor edilmiştir [9].

Zanchet ve arkadaşları mikrodalga ile devulkanize edilmiş endüstriyel hurda (SBR-r) ile dolu stiren bütadien kauçuk (SBR) kompozitlerini geliştirmişler ve karakterize etmişlerdir. SBR-r, ortam koşulları altında öğütülmüş ve 1, 2 ve 3 dakika süreyle mikrodalgaya maruz bırakmıştır. Kompozitler, 80 phr devulkanize edilmiş SBR-r'nin kauçuk matriks içine dahil edilmesi ve müteakiben yeniden vulkanizasyon yoluyla geliştirilmiştir. Sonuç olarak otomotiv profillerinde daha fazla uygulama için, mikrodalgada 2 dakika boyunca devulkanize edilmiş SBR-r içeren kompozit ile en iyi performans elde edilmiştir. Bu kompozit için, yaşlanma sonrası kimyasal özelliklerde meydana gelen değişikliklere ait sonuçlar, yaşlanma mekanizmasının SBR-r varlığına ve yaşlanma zamanına bağlı olduğunu ortaya koymuştur. Çapraz bağ yoğunluğu

analizi, daha kısa yaşlanma zamanlarında çapraz bağ scisyonlama oluşumunu ve vulkanizasyon sonrası süreçte ek çapraz bağlanma oluşumunu doğrulamıştır. Fourier dönüşümlü spektroskopisi sonuçları, her iki yaşlanma işlemi için kompozitlerin yüzeyinde meydana gelen oksidatif bir işlemi göstermektedir [20].

De Souza ve arkadaşları işleme parametrelerin ağırlıkça %60 devulkanize edilmiş araç lastiği (GTR) ve ağırlıkça %40 yüksek yoğunluklu polietilen karışımının özellikleri üzerine etkisini araştırmıştır. Burada GTR mikrodalga ile devulkanize edilmiştir. Dinamik olarak yeniden canlandırılan bir karışım üretmek için çift vidalı bir ekstrüderde yüksek yoğunluklu polietilen ile işlenmiştir. Vida hızı ve besleme modu gibi işleme parametreleri değiştirilmiş, sonuçlar ekstrüderde dinamik olarak yeniden canlandırılan kauçuk fazı olan karışımların üretimindeki işlem parametrelerinin önemini ve kauçuğun kalış süresi ile yeniden canlandırma kinetiği arasında iyi bir eşleşme olduğunu göstermiştir [21].

Karabörk ve arkadaşları stirenbütadien kauçuk ve mikrodalga devulkanize edilmiş zemin lastiği kauçuk kompozitlerinin karakterizasyonu üzerine yaptıkları çalışmalarında zemin lastik kauçuğu (GTR), aynı ısıtma hızında (sabit güç) ve farklı maruz kalma sürelerinde mikrodalga fırınlarla devulkanize etmişlerdir. Devulkanize edilmiş kauçuk (DV-R) ve işlenmemiş GTR, fiziksel ve termal olarak karakterize edilmiş ve kompozit malzemeler, dolgu maddesi olarak kullanılan GTR'nin farklı oranlarından ve stiren bütadien kauçuk (SBR) matrisinin bir parçası olarak kullanılan DV-R'den ve mikrodalga gücünün maruz kalma süresini değiştirerek hazırlanmıştır. Bu çalışmada, kauçuk matrisin bir parçası olarak DV-R kullanmanın, dolgu maddesi olarak GTR kullanmaktan çok daha iyi özellikler ürettiği ve böylece mikrodalga devulkanizasyonunun önemli faydalarını gösterdiği bulunmuştur. 50 phr'lik DV-R içeriğinde, DV-R 5 dk / SBR kompozitlerinin kopma uzaması, GTR / SBR kompozitleri için% 217,25'ten %445,06'ya yükselmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları, DV-R 5 dk ve SBR matrisi arasında GTR / SBR kompozitlerinden daha iyi bir arayüz tutarlılığı göstermiştir [22].

Zhang ve arkadaşları mekano-kimyasal olarak devulkanize edilmiş zemin kauçuğu içeren doğal kauçuk karışımlarının özelliklerini inceledikleri çalışmalarında kısmen devulkanize edilmiş zemin kauçuğu (dGTR), farklı oranlarda doğal kauçuk (NR) ile karıştırmışlardır. Bu kompozitlerin sertleşme karakteristikleri ve mekanik özellikleri araştırmışlar ve ham zemin lastiği kauçuğu (rGTR) ve NR kompozitleriyle

karşılaştırılmışlardır. Sonuçlar, dGTR / NR karışımlarının gerilme özelliklerinin, mekanokimyasal devulkanizasyonun önemli faydasını gösteren, orijinal karışım ile karşılaştırılabilir veya ondan daha iyi olan rGTR / NR karışımlarının gerilme özelliklerinin çok daha iyi olduğunu göstermiştir. %10 GTR içeriğinde, dGTR / NR harmanlarının gerilme mukavemeti, 13,7MParGTR / NR harmanlarından 23,2 MPa'ya yükselmiş, GTR'nin kısmi devulkanizasyonu ile %69 artırılmış ve kopma uzaması %47 artmıştır [23].

Fabiula D. B. de Sousa ve arkadaşları EPDM-r adı verilen vulkanize etilen-propilen-dienmonomer kauçuğu (EPDM) kalıntıları, parafinik yağı uzaklaştırılmış ve sonrasında farklı maruz kalma sürelerinde (0, 2, 3 ve 4 dakika) mikrodalgalar ile devulkanize edilmiştir. Ağırlıkça% 67 geri dönüştürülmüş faz içeren EPDM-r bileşiği/ham EPDM bileşiğinin elastomerik formülasyonları üretilmiş ve vulkanizasyon işleminin özellikleri, mekanik ve dinamik-mekanik özellikler, morfoloji ve karışımların hızlandırılmış yaşlanmasını analiz etmişlerdir. Umut verici sonuçlar, devulkanize EPDM'nin potansiyel kullanımına işaret ederek Referans numuneye (EPDM-r olmadan) benzer - hatta daha yüksek - mekanik özelliklere sahip, ağırlıkça %67 EPDM-r içeren yeni kauçuk bileşimleri elde etmenin mümkün olduğunu göstermiştir [24].

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Malzeme

5.1.1. Kauçuk hammaddeleri

Bu tez çalışması kapsamında kauçuk matris olarak EPDM ve NRkauçuk kullanılmıştır. EPDM kauçuk KEP 5770 kodu ile KumhoPolychem (Güney Kore) firmasından temin edilmiştir. İçeriği etilen propilen dien terpolimeri, yoğunluğu 0,86-0,89 g/cm^3, Mooney viskozitesi (1+4) 125°C de 68-78, parlama noktası 250 °C'dir.

Kullanılan doğal kauçuk ise RSS 3 kodu ile Viruco (Vietnam) firmasından temin edilmiştir. Bu kauçuğun yoğunluğu 0,92-0,93 g/cm^3, Mooney viskozitesi 100 °C'de 50 – 90, parlama noktası 300°C'den büyüktür.

5.1.2. Kullanılan kimyasallar

Tez çalışması kapsamında hazırlanan kauçuk hamurunda kullanılan kauçuk matris dışındaki bileşenler aşağıda sıralanmıştır.

-Promet 46 (Endüstriyel Yağ, 15^{o}C'te yoğunluk yaklaşık 0,888 g/cm^3) (Petrol Ofisi'nden temin edilmiştir.)

-PEG 4000 (Polietilen Glikol 4000, $H(OCH_2CH_2)_nOH$) (Polivin firmasından temin edilmiştir.)

-Struktol EM 16 (N-(2-hydroxyethyl)stearamide) (Struktol firmasından temin edilmiştir.)

-Aktif Çinko (Çinko Oksit,ZnO) (Silox firmasından temin edilmiştir.)

-MIXLAND+® MBTS 70-75 BA/GA (Kürleme Kimyasalı, Di(benzothiazol-2-yl) disulphide %70 – 75, Distilatlar (petrol), hidrojen ile işlem görmüş hafif parafinik(hydro treated light paraffinic)<= %16,5, beyaz mineral yağ (petrol) 0 - 2 %) (MLPC International firmasından temin edilmiştir.)

-Mixland + S 80% BA/GA (Kürleme Kimyasalı, Sulfur<= %80, Distilatlar (petrol), hidrojen ile işlem görmüş hafif parafinik (hydro treated light paraffinic) <= % 9,5) (MLPC International firmasından temin edilmiştir.)

- Mixland+ TBBS 75-80% GA (Kürleme Kimyasalı, N-tert-Butylbenzothiazole-2-sulphenamide %71 – 80, Distilatlar (petrol), hidrojen ile işlem görmüş hafif parafinik

(hydro treated light paraffinic) >= %12) (MLPC International firmasından temin edilmiştir.)

-Mixland ZBEC 70-75 GA/BA (Kürleme Kimyasalı, Zincbis(dibenzyldithiocarbamate): < %75, Distilatlar (petrol), hidrojen ile işlem görmüş hafif parafinik (hydro treated light paraffinic)< %17)(MLPC International firmasından temin edilmiştir.)

- WERBABLEND® FA 10 (Stearik Asit): (WERBA-CHEM firmasından temin edilmiştir. Asit değeri 190-210 mgKOH/g, iyot değeri maksimum 10 g I_2/100 g, 20 °C'de buhar basıncı: < 1 Pascal ve 20 °C deki yoğunluğu 830-860 g/cm^3' tür. Parlama noktası 180-190 °C, kaynama noktası ~250 °C, erime noktası/donma noktası minimum 47 °C' dir. Pul yapıdadır ve karakteristik bir kokuya sahiptir.)

-Karbon Siyahı (FEF-N-550) :Pudra formunda, siyah renkli, kokusuz katı.20ºC' de, 50 g/l konsantrasyonda pH değeri 6,5 ve üzeridir. Erime ve kaynama noktası 3.000 ºC' den büyüktür. 20 ºC' de yoğunluk 1,7 – 1,9 g/cm^3 'tür. Suda ve diğer çözücülerde çözünmez. Ayrışma sıcaklığı 400 ºC' den büyüktür.)

-Devulkanize Kauçuk: devulkanize kauçuk EPDM bazlı bir atıktır. İçeriğinde EPDM kauçuk, FEF N550, kalsine kaolen, parafinik yağ, kükürtlü pişirme sistemi ajanları ve kükürt, aktif çinko oksit, stearin ve proses kolaylaştırıcı waxlar bulunmaktadır. 60 meş partikül boyutuna sahiptir ve EPDM bazlı olduğundan EPDM özellikleri göstermektedir. Devulkanize kauçuk elde etme işlemi know-how olduğundan detaylı bilgiler verilememektedir.

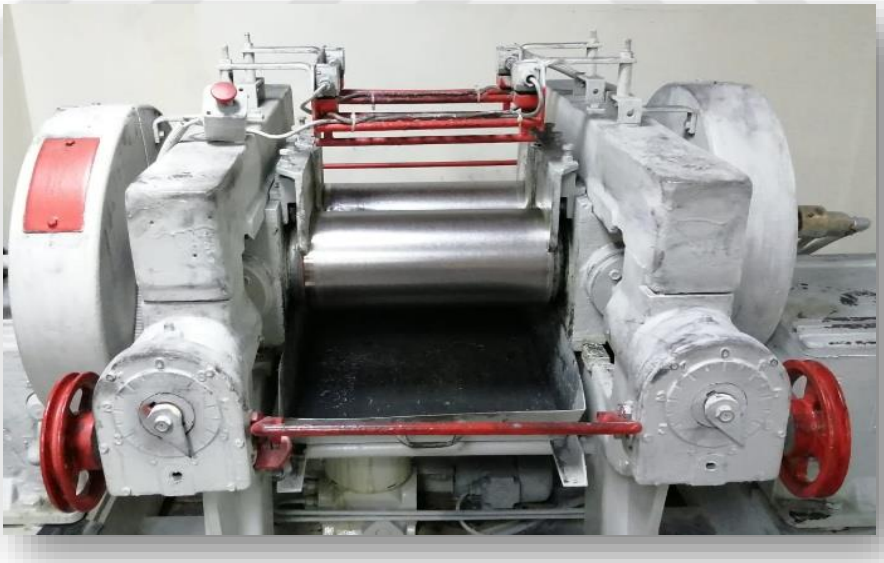
5.1.3. Hamur hazırlama ekipmanları

Banburi: Kauçuk hamuru Şekil 5.1' de görseli bulunan Werner Pfleiderer marka laboratuvar tipi banburi kullanılarak yaklaşık 3 kilogramlık miktarlarda hazırlanmıştır.



Şekil 5.1: Laboratuvar Tipi Banburi

Açık Mil: Banburiden alınan kauçuk hamuru, en homojen karışımın elde edilebilmesi için 2 mm mil aralığında yaklaşık beş dakika Werner Pfleiderer markalı açık milde çekilir. Açık mil Şekil 5.2'de gösterilmiştir.



Şekil 5.2: Açık Mil.

Pres Makinası: Hazırlanan kauçuk hamuru; kopma dayanımı, kopmada uzama, yırtılma dayanımı gibi kalite kontrol testlerinin yapılabilmesi amacıyla Şekil 5.3'te görseli bulunan Montech marka, LP3000 model laboratuvar presinde plaka basılmaktadır.



Şekil 5.3: Pres Makinası

5.2. Yöntem

5.2.1. Kauçuk hamuru hazırlama

Reçetelerine göre tartımları yapılmış hammaddeler oda sıcaklığında (25^{o}C' de) laboratuvar tipi dâhili karıştırıcıda (banburi) sırasıyla beslenerek karıştırılır. İlk olarak 2 dakika süreyle doğal kauçuk(NR) ve\veya EPDM kauçuk beslemesi yapılır. Kauçuk tam olarak karıştıktan sonra dolgu, fire tozu (varsa), kimyasallar ve yağ eklenir. Banburi besleme haznesi kapatılarak sıcaklık artışı gözlenir. Hamurun EPDM/NR oranına göre bu aşamada beklenen süre değişkenlik göstermektedir. Hammaddelerin çalışma şartlarına uygun sıcaklık değerine ulaşıldığında (100-125°C) pişiriciler eklenir, 30 saniye daha karıştırılır ve hamur banburi alt boşaltma kapağından alınır.

Banburiden alınan hamur akabinde açık milde(valslerde) yaklaşık 5 dakika süre ile 2 vals aralığında (yaklaşık 2 mm açıklık) çekilir. Son olarak vals aralığı 5'e(yaklaşık 5mm açıklık) ayarlanır ve hamur hazırlanır. Yaprak olarak adlandırılan, valste hazırlanmış bu hamurdan pişmemiş hamur testleri için numune alınır.

Kauçuk hamuru hazırlamada baz alınan reçete Çizelge 5.1'de phr cinsinden verilmiştir. Hazırlanan örneklere bileşimleri ve ilave edilen devulkanize kauçuk miktarı kullanılarak kod verilmiştir. Çizelge 5.1'deki kodlar devulkanize kauçuk

içermeyen örneklere ait kodlardır. Devulkanize kauçuk 19,38 ve 57 phr miktarda kullanılmıştır. 100E kodu devulkanize kauçuk içermeyen %100 EPDM örneğini, 100E57DVR ise 57 phr devulkanize kauçuk içeren %100 EPDM örneğini işaret etmektedir.

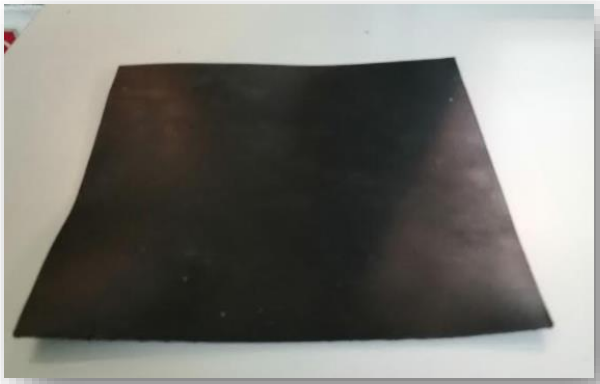
Çizelge 5.1: Hamur Reçetesi.

	100E	80E	60E	40E	20E	100N
EPDM	100	80	60	40	20	0
NR	0	20	40	60	80	100
Aktif Çinko	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Stearin	1	1	1	1	1	1
Struktol EM 16	2	2	2	2	2	2
PEG 4000	5	5	5	5	5	5
Parafinik Yağ	130	130	130	130	130	130
S-80	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
MBTS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
ZBEC	2	2	2	2	2	2
TBBS	2	2	2	2	2	2
Karbon Siyahı	123	123	123	123	123	123

5.2.2. Test plakasının basılması

Hazırlanan hamurdan son ürün testlerini yapabilmek için 2 mm ve 6 mm kalınlıklarında plaka basılmaktadır. Test plakasının görseli Şekil 5.4'te verilmiştir. Öncelikle pres içerisindeki kalıpların ve pres yüzey sıcaklıklarının istenilen değere ulaşması beklenir ve kalıba yaklaşık %2 çekme payı hesaba katılarak kauçuk hamuru yerleştirilir. Bu plakalar hamurun özelliğine göre uygun sıcaklıkta (160 – 180 ^{o}C) ve 135 bar basınçta 12 dakika süre ile hidrolik pres kullanılarak basılmaktadır ve

sonrasında bu plakalar minimum 16 saat dinlendirilip ardından teste tabii tutulmaktadır.



Şekil 5.4: Kauçuk Test Plakası.

5.2.3. Fizikomekanik özelliklerin tayini

5.2.3.1. Sertlik tayini

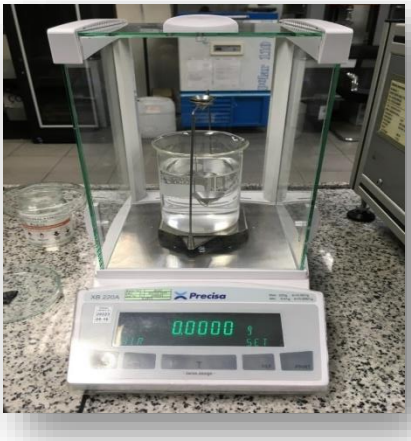
Bu tez çalışması kapsamında standart değerlerde vulkanize olmuş ve minimum 16 saat süre dinlendirilmiş kauçuk numunelerinin, oda sıcaklığında ISO 7619-1 standartlarına uygun olarak sertlik değerleri tayin edilmiştir. Sertlik tayini yapılırken 6 mm kalınlığındaki kauçuk numuneleri kullanılmıştır. Test 3 kere tekrarlanmış ve ortalama değer alınmıştır. Sertlik tayini durametre ile yapılmış, test sonuçları Shore A skalasında değerlendirilmiştir. Sertlik, Şekil 5.5' te görseli yer alan Zwick Sh-A sabit ayaklı shoremetre ile ölçülmüştür.



Şekil 5.5: Shoremetre.

5.2.3.2. Yoğunluk testi

Yoğunluk, oda sıcaklığı koşullarında ve TS 2781 standartlarına uygun olarak tayin edilmiştir. Ölçümlerde Şekil5.6'da görseli bulunan Precisa marka yoğunlukölçer kullanılmaktadır. Yaklaşık 3g'lık vulkanize olmuş, düzgün yüzeyli ve temiz bir kauçuk parçasının saf sudaki ve havadaki ağırlıkları hassas terazi yardımı ile ölçülür. Birim hacim başına karşılık gelen kütle miktarı, g/cm^3 cinsinden raporlanmıştır. En doğru sonuç için test 3'er kez tekrarlanmış ve ortalama değer alınmıştır.



Şekil 5.6: Yoğunlukölçer.

5.2.3.3. Kopma dayanımı (mukavemeti) ve kopma anında uzama testi

Kopma dayanımı ve kopma anında uzama testi DIN 53504 standardına uygun olarak Şekil 5.7' de görseli bulunan Zwick Roell markasına ait 10 kN kapasiteli çekme kopma test cihazı ile yapılmıştır. Testin uygulanması için Şekil5.8' deki formda, yaklaşık 2 mm kalınlığındaki vulkanize olmuş kauçuk plakadan S2 tipte numuneler alınmıştır. Kopma dayanımı numunenin birim alandaki maksimum kuvveti, uzama miktarı kopma anındaki numunenin maksimum uzaması (%), % modül değerleri (50-100-300-500) belirtilen uzama miktarlarındaki maksimum kuvveti ifade eder.



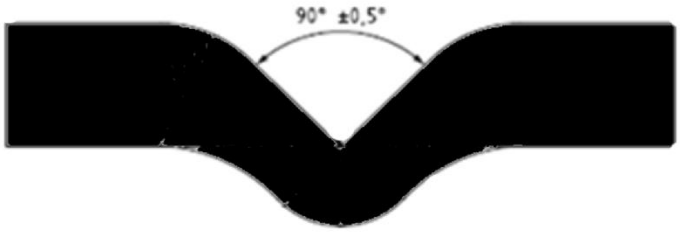
Şekil 5.7: Çekme kopma test cihazı.



Şekil 5.8: S2Tip kaşık numune.

5.2.3.4. Yırtılma dayanımı

Yırtılma testi ASTM D624 standartlarına uygun olarak, yaklaşık iki mm kalınlıkta, vulkanize olmuş kauçuk plakasından C tipi açılı ‘’yırtılma kaşığı’’ olarak adlandırılan numune alınarak gerçekleştirilmiştir. Şekil5.9’da gösterilen bu açılı test numunesi kopma dayanımı ve kopmada uzama testinin de gerçekleştirildiği Zwick Universal test cihazı ile yapılmıştır. N/mm cinsinden yırtılmanın gerçekleştiği andaki maksimum kuvvet değeri raporlanır.



Şekil 5.9: Açılı Test Numunesi (C tip)

5.2.3.5. Aşınma dayanımı

Aşınma dayanımı kauçuk numunelerin aşındırıcı yüzeye belirli bir temas basıncıyla sürtünmesi ile meydana gelen hacim azalması cinsinden değeridir. Şekil5.11’de görseli bulunan Gibitre marka test cihazında standart örneğe oranla tanımlanır. Test DIN 4649-A standardına uygun olarak gerçekleştirilmektedir. Şekil 5.10’da kauçuk numunesi gösterilmiştir.



Şekil 5.10: Aşınma Dayanımı Test Numunesi.



Şekil 5.11: Aşınma Dayanımı Test Cihazı.

Test 6 mm kalınlığındaki vulkanize olmuş kauçuk numunesinin 40 m uzunluğundaki aşındırıcı yüzeye belirli bir basınçla sürtünmesi ile test uygulanır. Sonuç, denklem (5.1)' deki gibi hesaplanmaktadır. Denklem (5.1)'de yer alan C_{fk} sabiti ise denklem (5.2.)'deki gibi hesaplanmaktadır:

$$dV = (M_1 - M_2)/d \times C_{fk} \times 1000 \quad (5.1)$$

$$C_{fk} = \frac{200}{S_1 - S_2} \quad (5.2)$$

dV: Aşınma miktarı, mm^3

M_1: Numunenin başlangıç ağırlığı, g

M_2: Numunenin son ağırlığı, g

d: Numunenin yoğunluğu, g/cm^3

C_{fk}: Düzeltme faktörü

S_1: Standart numunenin başlangıç ağırlığı, g

S_2: Standart numunenin son ağırlığı, g

5.2.3.6. Kül Testi

Kauçuklarda mekanik özellikleri artırıcı ve maliyeti düşürücü olarak katkı maddeleri önemli ölçüde bulunur. Günümüzde pek çok anorganik ve mineral malzeme dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır [5]. Kauçuk malzeme yanma özelliği gösterirken, hamur karışımında kullanılan dolgu maddeleri yapıları gereği yanmazlar. Dolayısıyla belli miktardaki vulkanize olmuş kauçuğun yanması sonucu geriye kalan kül miktarı, kauçuk hamurunun içeriğindeki dolgu miktarı hakkında bilgi vermektedir.

Bu tez kapsamında yapılan kül testleri TS 339 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan her parti kauçuk hamur karışımı için kül testi tekrarlanmıştır. Bu test şu şekilde yapılmıştır: Uygun boyutlardaki boş ve temiz bir kroze sıcaklığı 550 C ± 25 C olan fırında 30 dakika süreyle ısıtılıp bir desikatör içinde oda sıcaklığına kadar soğutulur ve krozenin kütlesi 0,1 mg doğrulukla tartılır. Yaklaşık 5 g ham kauçuk numunesi alınır ve 0,1 mg doğrulukla tartılır. Tartılmış deney numunesi kroze içine konur ve kroze sıcaklığı 550 C ± 25 C' a ayarlanmış fırına alınır ve fırın kapağı karbonun tamamen yanması için gerekli havayı sağlamak amacıyla hafif açık tutulur. Karbon tamamen yanıncaya ve temiz bir kül kalıncaya kadar ısıtmaya devam edilir. Kroze ve muhtevası fırından çıkarılır, desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulur ve kütlesi 0,1 mg doğrulukla tartılır. Sonra kroze ve muhtevası 950 C ± 25 C fırında 30 dakika tekrar ısıtılır, desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulur ve kütlesi 0,1 mg doğrulukla tekrar tartılır. Ham kauçuklar için bu kütle önceki kütleden 1 mg'dan daha fazla farklı olmamalı; hamurlar ve lâstikler için ise kül miktarının %1' inden daha fazla farklı olmamalıdır. Bu şartlar sağlanamadığı takdirde ısıtma, soğutma ve tartma işlemleri ardışık 2 tartım arasındaki fark yukarıdaki şart sağlanana kadar tekrarlanır. Kül testinin gerçekleştiği fırının görseli Şekil5.12'de verilmiştir.



Şekil 5.12: Kül Fırını

Kül yüzdesi denklem 5.3' te gösterildiği şekilde hesaplanmıştır:

$$\frac{(m_2-m_0).100}{m_1-m_0} \quad (5.3)$$

m_o : Boşkrozenin ağırlığı (g)

m_1 : Numune eklenmiş kroze ağırlığı (g)

m_2 : Etüvden çıktıktan sonraki dolu kroze ağırlığı (g)

5.2.4. Reolojik özelliklerin tayini

Bu tez çalışması kapsamında Alpha Technologies MDR 2000 model hareketli kalıp reometresi kullanılmıştır. Reometre şartları başlangıçta 190^{o}C- 2 dakika süre olarak belirlenmiştir. Ancak kauçuk hamurunun NR oranı arttıkça yüksek sıcaklıkta bozunmayı engellemek için 190 °C 2dk ve 160 °C 2dk olmak üzere iki ayrı şartta test gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.13'te test cihazının görseli verilmiştir.



Şekil 5.13: Reometre test cihazı.

5.2.5. Kalıcı deformasyon testi

Kalıcı Deformasyon ISO 815-1 standartlarına uygun olarak test edilmiştir. Test ana hatlarıyla belirli sıcaklık ve basınç değerlerinde, belirli süre sonunda numunede meydana gelen kalıcı şekil bozukluğunu ölçer. Bu kapsamda yaklaşık 6 mm kalınlığındaki silindir şeklindeki pişmiş kauçuk numuneleri Şekil 5.14' te görseli bulunan iki metal levha arasında %25 oranında sıkıştırılarak 72 saat boyunca 100^{o}C'lik Şekil 5.15' te görseli bulunan Memmert marka etüvde bekletilir. En doğru sonuç için üçer adet numune bırakılmış, raporlamada bu üç numunenin ortalama değeri alınmıştır.



Şekil 5.14: Kalıcı Deformasyon Test Düzeneği.



Şekil 5.15: Memmert marka etüv.

72 saatin sonunda numuneler deformasyon aparatından çıkarılır ve oda sıcaklığında 30 dk bekletilir, sonra kalınlık ölçümü kumpas ile yapılır. Kalıcı deformasyon denklem 5.4' teki gibi hesaplanmaktadır.

$$\frac{h_2-h_1}{h_0} \times 100 \qquad (5.4)$$

h_0 = sıkıştırma oranı (h_1 x 0,25)

h_1 = test öncesi ortalama kalınlık (mm)

h_2= test sonrası ortalama kalınlık (mm)

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. %100 EPDM Hamuru

6.1.1. %100 EPDM hamurunun reolojik özellikleri

EPDM hamurunun 0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenerek elde edilen örneklerine ait reolojik özellikler Çizelge 6.1' de verilmiştir. Çizelge 6.1 incelendiğinde devulkanize kauçuğun eklenmesi ile ML ve MH değerlerinin arttığı gözlenmektedir. ML değerinin artışı viskozitenin arttığını yani akmanın zorlaştığını ifade etmektedir. Uygulama açısından viskozite artışı enjeksiyonda kalıbın içine malzemenin akışını zorlaştırmaktadır. ts_2 değeri devulkanize kauçuk miktarı arttıkça azalmaktadır. Bu durum devulkanize kauçuk sayesinde C-S bağlarının daha hızlı oluşmaya başladığını göstermektedir. Ancak t_{90} değerlerindeki değişim vulkanizasyon tamamlanma süresinin etkilendiğine işaret etmektedir.

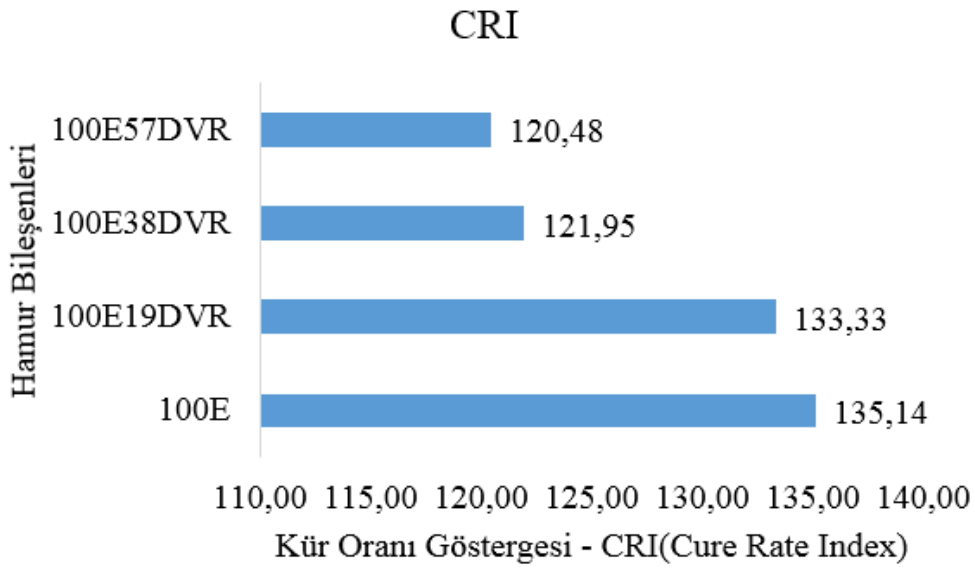
Çizelge 6.1:%100 EPDM hamurunun reolojik özellikleri.

	ML (lb in)	MH (lb in)	ts_2 (min)	t_{90} (min)
100E	0,40	5,06	0,51	1,25
100E 19DVR	0,48	5,14	0,52	1,27
100E 38DVR	0,60	6,87	0,47	1,29
100E 57DVR	0,64	5,82	0,46	1,29

t_{90} ve ts_2 değerleri doğrultusunda kür oranı göstergesi yani CRI (Cure Rate Index) değerleri denklem 6.1'deki gibi hesaplanmıştır[25].

$$\text{CRI} = \frac{100}{t_{90} - t_{s2}} \tag{6.1}$$

CRI, tam kürlenme süreci için gerekli süreyi belirlediğinden önemli bir vulkanizasyon parametresidir.%100 EPDM hamurunun 0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenmiş hamur karışımları için hesaplanan CRI değerlerinin grafiği Şekil 6.1'de verilmiştir. Devulkanize kauçuk ilave edilmesi ile CRI değerlerinin azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 6.1: %100 EPDM hamurunun kür oranı göstergeleri

6.1.2. %100 EPDM hamurunun fizikomekanik özellikleri

%100 EPDM hamurunun 0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenmiş örneklerine ait fizikomekanik özellikleri Çizelge 6.2' de verilmiştir.

Çizelge6.2: %100 EPDM hamurunun fizikomekanik özellikleri.

	Sertlik (Sh A)	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma anında Uzama (%)	Yırtılma Dayanımı (N/mm)	Kalıcı Deformasyon (%)
100E	50	11,4	533	34,8	46,98
100E 19DVR	49	11,4	518	29,4	50,33
100E 38DVR	50	9,6	487	32,1	41,33
100E 57DVR	50	9,7	490	30,2	54,36

Çizelge 6.2 incelendiğinde devulkanize kauçuk kullanımının %100 EPDM olan hamur için sertlik değerini etkilemediği görülmektedir. Kopma mukavemetindeki azalma kauçuk oranının azalmasından kaynaklanmaktadır. Devulkanize kauçuk burada dolgu olarak işlev yapmaktadır. Kopma anındaki uzama değerleri ise ts_2 değerleri uyumludur, devulkanize kauçuk miktarı arttıkça azalmıştır. Bu durum örneklerin elastikiyetinin azaldığını göstermektedir. Yırtılma dayanımı devulkanize kauçuk ilave

edilmesi sonucu azalmıştır. Kalıcı deformasyon değeri 19 phr devulkanize kauçuk ilavesi ile %46,98 den %50, 33 e artmıştır. Devulkanize kauçuk burada dolgu olarak işlev göstermektedir. 368 phr devulkanize kauçuk kullanıldığında ise %41,33'e düşerek optimum değerine ulaşmıştır. 57 phr ilave edilen örnekte ise bozulma gerçekleştiği görülmektedir.

6.1.3. % 100 EPDM hamurunun kül testi, yoğunluk ve aşınma verileri

%100 EPDM hamurunun 0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenmiş örneklerine ait kül testi verileri Çizelge 6.3' te verilmiştir. Kül değerlerinin devulkanize kauçuk miktarının artışı ile artması beklenen bir sonuçtur, devulkanize kauçuk içindeki dolgular bu artışa neden olmaktadır. Yoğunluk değerlerinde ise 19 phr da değişiklik olmazken 38 ve 57 phr devulkanize kauçuk kullanımında az miktarda artış görülmüştür. Kullanılan devulkanize kauçuk miktarının artışı aşınma değerlerinde de artışa sebep olmuştur. Devulkanize kauçuğun varlığı pişirici ile uyumsuz olması sonucu aşınma değerleri artmıştır.

Çizelge 6.3: %100 EPDM hamurunun kül yüzdeleri, yoğunlukları ve aşınma sonuçları

%100 EPDM	100E	100E 19DVR	100E 38DVR	100E 57DVR
Kül Miktarı (%)	1,75	2,87	4,09	5,52
Yoğunluk(g/cm^3)	1,07	1,07	1,08	1,08
Aşınma (mm^3)	126,89	130,05	132,7	139,09

6.2. %80EPDM ve %20NR Hamur Karışımı

6.2.1. %80EPDM ve %20NR hamur karışımının reolojik özellikleri

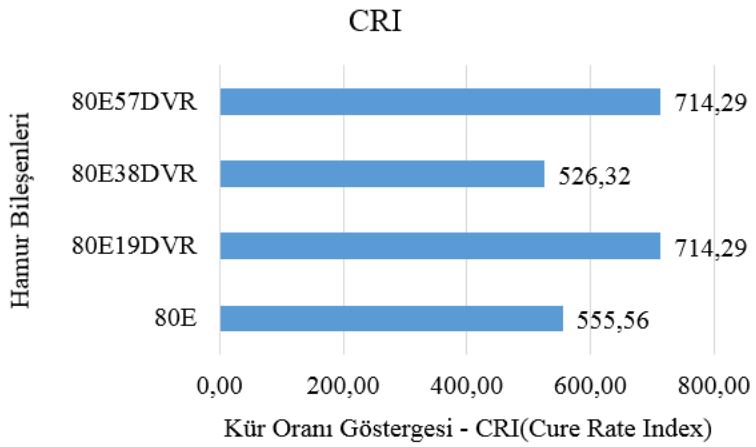
%80EPDM ve %20NR hamur karışımının 0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenerek elde edilen örneklerine ait reolojik özellikleri Çizelge 6.4' te verilmiştir. EPDM hamuruna 20 phr NR ilave edilmesi ile elde edilen hamurun reolojik değerleri 100EPDM ile kıyaslandığında ML değerinin 0,40'dan 0,52'ye arttığı MH değerinin 5,06'dan 3,06'ya, ts_2 değerinin 0,51'den 0,31'e, t_{90} değerinin 1,25'den 0,49'a azalmaktadır. EPDM hamuruna NR ilavesi ile pişmenin hızlandığı görülmektedir. %80 EPDM %20NR hamur karışımına devulkanize kauçuk ilave edildiğinde ML ve MH değerlerinin arttığı, ts_2 değerinin ve t_{90} değerlerinde ise sadece

57 phr devulkanize kauçuk ilave edildiğinde azaldığı, diğer değerlerde değişmediği görülmektedir.

Çizelge 6.4: %80 EPDM %20NR hamur karışımının reolojik özellikleri.

	ML (lb in)	MH (lb in)	ts_2 (min)	t_{90} (min)
80E20N	0,52	3,56	0,31	0,49
80E20N 19DVR	0,65	3,67	0,29	0,49
80E20N 38DVR	0,76	3,83	0,31	0,50
80E20N 57DVR	0,83	3,98	0,28	0,42

%80 EPDM %20 NR hamurunun 0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenmiş hamur karışımları için hesaplanan CRI değerlerinin grafiği Şekil 6.2' de verilmiştir.



Şekil 6.2: %80 EPDM %20 NR hamur karışımının kür oranı göstergeleri

6.2.2. %80EPDM ve %20NR hamur karışımının fizikomekanik özellikleri

%80EPDM ve %20NR hamur karışımının 0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenerek elde edilen örneklerine ait fizikomekanik özellikleri Çizelge 6.5' te verilmiştir. EPDM hamuruna 20 phr NR ilave edilmesi ile elde edilen hamurun fizikomekanik değerleri 100EPDM ile kıyaslandığında sadece sertliğinin etkilenmediğini, diğer özelliklerinin ise etkilendiği görülmektedir. Devulkanize kauçuğun karışıma ilave edilmesinin sertlik değerini değiştirmediği, 38 phr ilaveye kadar kopma mukavemetini azalttığı ve 57 phr ilave edildiğinde ise bu değerin arttığı gözlenmektedir. 57 phr devulkanize kauçuk ilave edildiğinde kopma anında uzama ve

yırtılma dayanımı değerlerinin diğer örneklere göre daha kötü olduğu Çizelge 6.5 ten anlaşılmaktadır. Kalıcı deformasyon değerleri devulkanize kauçuğun ilave edilmesi ile artmıştır, bu durum hamurda olumsuz bir duruma işaret etmektedir.

Çizelge 6.5: %80 EPDM %20NR hamur karışımının fizikomekanik özellikleri.

	Sertlik (Sh A)	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma anında Uzama (%)	Yırtılma Dayanımı (N/mm)	Kalıcı Deformasyon (%)
80E20N	51	6	429	28,6	65,33
80E20N 19DVR	49	5,4	408	27,9	67,32
80E20N 38DVR	51	5,1	424	27,7	74,83
80E20N 57DVR	51	6,5	470	24,6	73,86

6.2.3. %80 EPDM %20 NR hamur karışımının kül testi, yoğunluk ve aşınma verileri

%80 EPDM %20 NR hamurunun 0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenerek elde edilen örneklerine ait kül testi verileri Çizelge 6.6' da verilmiştir. %100 EPDM örneklerinde olduğu gibi kül miktarının arttığı gözlenmektedir. Yoğunluk ve aşınma değerleri devulkanize kauçuk miktarı arttıkça az miktarda artış görülmüştür. %80 EPDM %20 NR hamur karışımına devulkanize kauçuk eklenmesi ile oluşan artışın hem pişirici kauçuk uyumsuzluğu hem de NR varlığından olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 6.6 : %80 EPDM %20 NR hamur karışımının kül yüzdeleri, yoğunlukları ve aşınma sonuçları

	80E20N	80E20N 19DVR	80E20N 19DVR	80E20N 19DVR
Kül Miktarı (%)	1,96	3,09	4,12	6,61
Yoğunluk (g/cm^3)	1,07	1,08	1,09	1,09
Aşınma(mm3)	107,81	110,65	111,16	113,45

6.3. %60EPDM ve %40NR Hamur Karışımı

6.3.1. %60EPDM ve %40NR hamur karışımının reolojik özellikleri

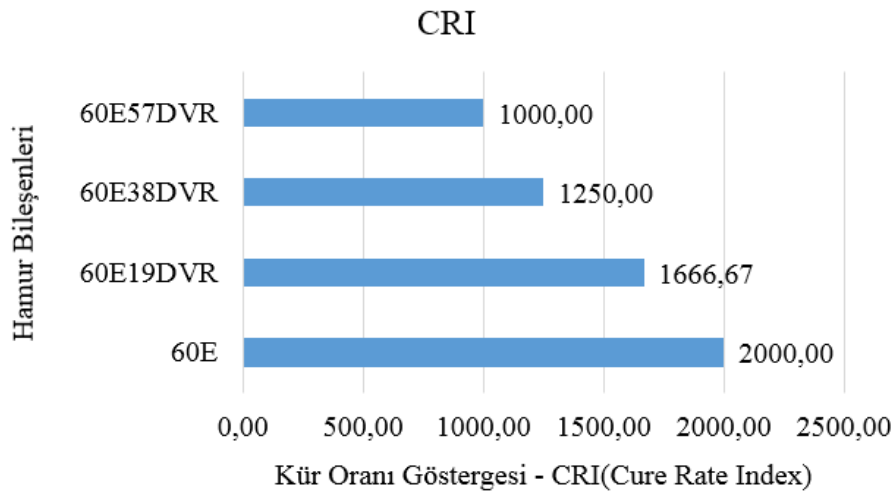
%60EPDM ve %40NR hamur karışımının 0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenmiş hamur karışımlarına ait reolojik özellikleri Çizelge 6.7' de

verilmiştir. EPDM-NR hamur karışımında NR miktarının 20 phr den 40 phr ye arttırılması ile tüm reolojik değerlerde azalma görülmektedir. Devulkanize kauçuk ilave edilmesi ise ts_2 dışında tüm reolojik değerlerin artışına neden olmuştur.

Çizelge 6.7: %60 EPDM %40NR hamur karışımının reolojik özellikleri.

	ML (lb in)	MH (lb in)	ts_2 (min)	t_{90} (min)
60E40N	0,47	3,23	0,22	0,27
60E40N 19DVR	0,56	3,39	0,22	0,28
60E40N 38DVR	0,82	4,14	0,21	0,28
60E40N 57DVR	0,84	4,48	0,22	0,32

%60 EPDM %40 NR hamuruna 0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenmiş hamur karışımları için hesaplanan CRI değerlerinin grafiği Şekil 6.3' te verilmiştir. Reolojik değerlerdeki artışa paralel olarak CRI değerleri de artmıştır.



Şekil 6.3: %60 EPDM %40 NR hamurlarının kür oranı göstergeleri

6.3.2. %60EPDM ve %40NR hamur karışımının fizikomekanik özellikleri

%60EPDM ve %40NR hamur karışımının 0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenmiş hamur karışımlarına ait fizikomekanik özellikleri Çizelge 6.8' de verilmiştir. EPDM-NR hamur karışımında NR miktarının 20 phr dan 40 phr a arttırılması ile kalıcı deformasyon dışında tüm fizikomekanik değerlerde azalma görülmüştür. Kalıcı deformasyon değeri ise %65,33 ten %74,03 artmıştır. NR nin artışı EPDM-NR hamur karışımını olumsuz etkilemiştir. Daha önceki örneklerde olduğu

gibi devulkanize kauçuğun ilavesinin sertlik değerini etkilemediği görülmektedir. Kopma mukavemeti ve kopma anında uzama değerleri devulkanize kauçuk miktarı 38 phr a kadar arttıkça azalmış, 57 phr ilave edildiğinde ise artış göstermiştir. Kalıcı deformasyon değerleri ise devulkanize kauçuğun miktarı arttıkça azalarak 57 phr da en iyi değere ulaşmıştır.

Çizelge 6.8 : %60 EPDM %40NR hamur karışımının fizikomekanik özellikleri.

	Sertlik (Sh A)	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma anında Uzama (%)	Yırtılma Dayanımı (N/mm)	Kalıcı Deformasyon (%)
60E40NR	49	5,4	372	18,3	74,03
60E40NR 19DVR	49	5,3	366	16	69,93
60E40NR 38DVR	48	5,1	367	17,8	67,10
60E40NR 57DVR	49	5,4	399	16,5	60,90

6.3.3. % 60 EPDM % 40 NR hamur karışımının kül testi, yoğunluk ve aşınma verileri

%60 EPDM %40 NR hamuruna0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenmiş hamur karışımlarına ait halinin kül testi verileri Çizelge 6.6' da verilmiştir. Kül miktarı devulkanize kauçuk ilavesi arttıkça artış göstermiştir. Bunun sebebi devulkanize kauçuğun içerdiği dolgulardır. Yoğunluk değerleri devulkanize kauçuğun miktarı arttıkça az miktarda artış göstermiştir. Devulkanize kauçuğun miktarının arttırılması önceki örneklerin aksine aşınma değerlerinde azalmaya sebep olmuştur. Bu durum pişirici ile kauçuk türlerinin etkileşiminin dengelendiğini göstermektedir.

Çizelge 6.9: %60 EPDM %40 NR hamurunun kül yüzdeleri, yoğunlukları ve aşınma verileri

	60E40NR	60E40NR 19DVR	60E40NR 38DVR	60E40NR 57DVR
Kül Miktarı (%)	1,73	3,22	4,62	5,48
Yoğunluk (g/cm^3)	1,08	1,08	1,09	1,09
Aşınma (mm^3)	132,7	119,98	102,17	93,5

6.4. %40EPDM ve %60NR Hamur Karışımı

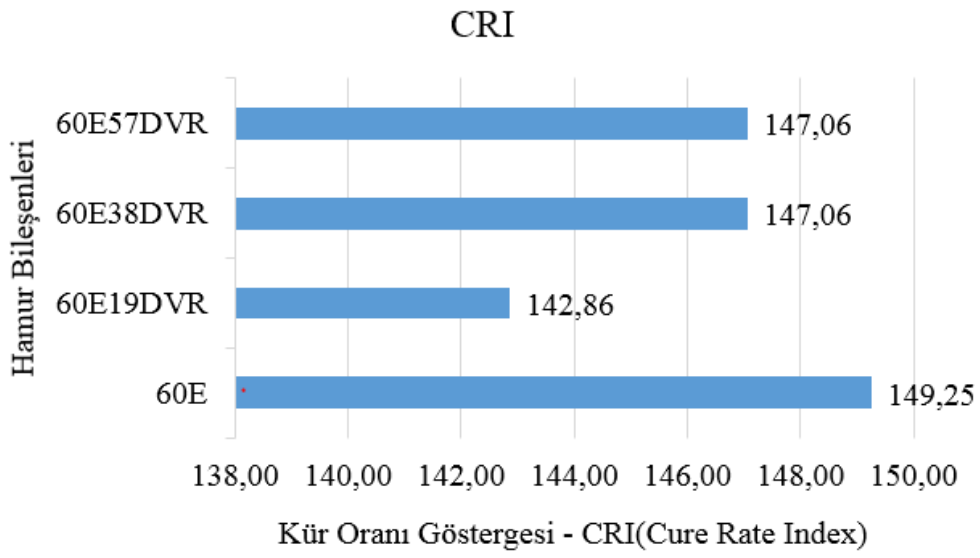
6.4.1. %40EPDM ve %60NR hamur karışımının reolojik özellikleri

%40EPDM ve %60NR hamur karışımının 0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenmiş hamur karışımlarına ait reolojik özellikleri Çizelge 6.10'da verilmiştir. %60 NR ve %40 EPDM den oluşan hamur karışımında, yani NR miktarının EPDM den daha fazla olduğu hamur karışımında, tüm reolojik değerlerin arttığı görülmektedir. Bu hamur karışımına 38 phr a kadar devulkanize kauçuk ilave edilmesi ML değerini arttırmış, 57 phr'da ise azalmıştır. MH değeri 19 phr devulkanize kauçuk ilavesi ile artmış, devulkanize kauçuğun miktarının artışı ile azalmıştır. ts_2 ve t_{90} değerlerinde ise hafif bir azalma görülmektedir.

Çizelge 6.10: %40 EPDM %60NR hamur karışımının reolojik özellikleri.

	ML (lb in)	MH (lb in)	ts_2 (min)	t_{90} (min)
40E60N	0,50	4,44	0,41	1,08
40E60N 19DVR	0,72	4,83	0,37	1,07
40E60N 38DVR	0,84	4,69	0,37	1,05
40E60N 57DVR	0,69	4,70	0,37	1,05

%40 EPDM %60 NR hamurunun 0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenmiş hamur karışımları için hesaplanan CRI değerlerinin grafiği Şekil 6.4' te verilmiştir. ts2 ve t_{90} değerlerindeki değişim CRI değerlerinde de gözlenmektedir.



Şekil 6.4: %40 EPDM %60 NR hamurlarının kür oranı göstergeleri

6.4.2. %40EPDM ve %60NR hamur karışımının fizikomekanik özellikleri

%40EPDM ve %60NR hamur karışımının 0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenmiş hamur karışımlarına ait fizikomekanik özellikleri Çizelge 6.11' de verilmiştir. %60 NR ve %40 EPDM den oluşan hamur karışımında, yani NR miktarının EPDM den daha fazla olduğu hamur karışımının tüm fizikomekanik değerlerinde azalma görülmektedir. Bu durum NR nin özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Sertlik değeri 19 ve 38 phr devulkanize kauçuk ilave edilmesi ile değişmese de 57 phr devulkanize kauçuk ilave edildiğinde 45 den 48 e yükselmiştir. Önceki örneklerde görülmeyen bu durum devulkanize kauçuk içindeki EPDM kaynaklıdır. Benzer şekilde kopma mukavemeti değeri 19 ve 38 phr devulkanize kauçuk kullanımında azalma gösteriyorken 57 phr da artış göstermiştir. Bu artışın nedeni de aynıdır. EPDM oranının artışı kalıcı deformasyon değerlerinin azalmasında da gözlenmektedir. Bu EPDM-NR hamur karışımına devulkanize kauçuk ilave edilmesi yırtılma dayanımı azaltmıştır, ancak devulkanize kauçuk miktarının etkisi olmadığı Çizelge 6.11'den gözlenmektedir.

Çizelge 6.11: %40 EPDM %60NR hamur karışımının fizikomekanik özellikleri.

	Sertlik (Sh A)	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma anında Uzama (%)	Yırtılma Dayanımı (N/mm)	Kalıcı Deformasyon (%)
40E60N	45	5,1	299	16,3	72,37
40E60N 19DVR	45	4,6	283	15,5	70,59
40E60N 38DVR	44	4,1	275	15,5	65,12
40E60N 57DVR	48	4,8	264	15,4	67,09

6.4.3. % 40 EPDM % 60 NR hamur karışımının kül testi, yoğunluk ve aşınma verileri

%40 EPDM %60 NR hamurunun 0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenmiş hamur karışımlarına ait kül testi verileri Çizelge 6.12' de verilmiştir. Kül testi sonuçları, önceki örneklere paralel olarak, devulkanize kauçuk miktarındaki artışın kül miktarını arttırdığı şeklindedir. Yoğunluk değerlerinde önceki örneklerde olduğu gibi, devulkanize kauçuk miktarının kullanılması yoğunluğu az miktarda arttırmıştır. Devulkanize kauçuğun miktarındaki artışı ile aşınma değerlerinde azalma

gözlenmiştir. %60 EPDM %40 NR hamur karışımında olduğu gibi %40 EPDM %60 NR hamur karışımının da benzer etkileşime sahip olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 6.12: %40 EPDM %60 NR hamurunun kül yüzdeleri, yoğunlukları ve aşınma verileri

	40E60N	40E60N 19DVR	40E60N 38DVR	40E60N 57DVR
Kül Miktarı (%)	1,73	3,4	4,4	5,31
Yoğunluk (g/cm^3)	1,07	1,09	1,09	1,09
Aşınma (mm^3)	205,3	201,8	197,7	182,2

6.5. %20EPDM ve %80NR Hamur Karışımı

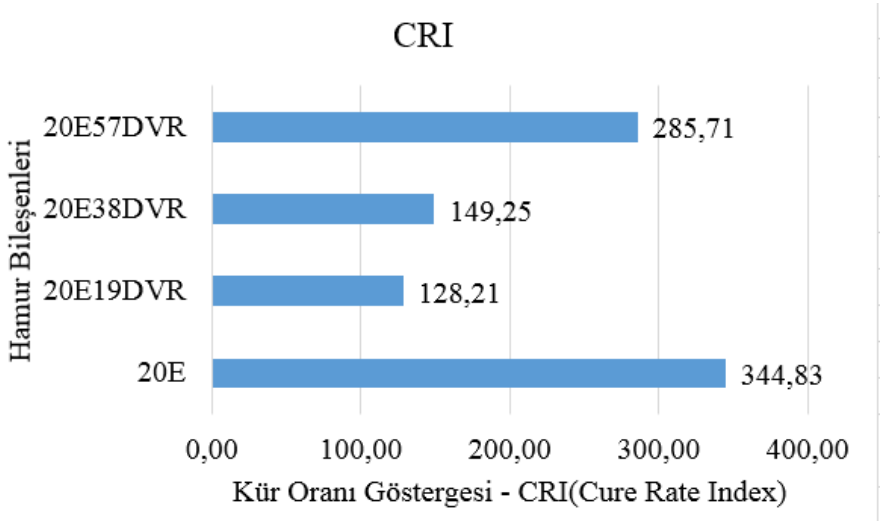
6.5.1. %20EPDM ve %80NR hamur karışımının reolojik özellikleri

%20EPDM ve %80NR hamur karışımının 0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenmiş hamur karışımlarına ait reolojik özellikleri Çizelge 6.13'te verilmiştir. %20 EPDM ve %80 NR den oluşan hamur karışımının %60 NR ve %40 EPDM bileşimindeki hamur karışımına göre MH dışındaki tüm reolojik değerleri artmıştır. Bu hamur karışımına 19 phr devulkanize kauçuk ilave edilmesi ML değerini değiştirmemiştir. 38 phr ilave edildiğinde azalmış ve 57 phr ilave edildiğinde artış göstermiştir. MH değeri ise 19 phr devulkanize kauçuk kullanıldığında azalmış, devulkanize kauçuk miktarının 38 phr a artışı ile artmış ve 57 phr değerinde neredeyse aynı kalmıştır. ts_2 değerleri devulkanize kauçuk artışı ile artmaktadır ve t_{90} değerleri devulkanize kauçuk ilavesi ile azalsa da 57 phr kullanıldığında artış göstermiştir.

Çizelge 6.13:%20 EPDM %80NR hamur karışımının reolojik özellikleri.

	ML (lb in)	MH (lb in)	ts_2 (min)	t_{90} (min)
20E80N	0,57	3,86	1,02	1,31
20E80N 19DVR	0,57	3,31	1,07	1,15
20E80N 38DVR	0,52	3,98	1,08	1,17
20E80N 57DVR	0,82	3,83	1,09	1,44

%20 EPDM %80 NR hamurunun 0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenmiş hamur karışımları için hesaplanan CRI değerlerinin grafiği Şekil 6.5'te verilmiştir.



Şekil 6.5: %20 EPDM %80 NR hamurlarının kür oranı göstergeleri

6.5.2. %20EPDM ve %80NR hamur karışımının fizikomekanik özellikleri

%20EPDM ve %80NR hamur karışımının 0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenmiş hamur karışımlarına ait fizikomekanik özellikleri Çizelge 6.14'te verilmiştir. %60 NR ve %40 EPDM den oluşan hamur karışımına 20 phr daha fazla NR ilave edildiğinde sertliğin azaldığı, kopma mukavemeti, kopma anında uzama ve yırtılma dayanımı değerlerinin arttığı görülmektedir. Kalıcı deformasyon ise azalmıştır. Bu hamur karışımına devulkanize kauçuk eklenmesi ise sertlik, kopma mukavemeti ve kopma anında uzama değerlerine etki etmezken Yırtılma dayanımında azalma ve kalıcı deformasyonda artışa neden olmuştur. Genel olarak devulkanize kauçuk ilavesi hamurun özelliklerini bozduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 6.14 : %20 EPDM %80NR hamur karışımının fizikomekanik özellikleri.

	Sertlik (Sh A)	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma anında Uzama (%)	Yırtılma Dayanımı (N/mm)	Kalıcı Deformasyon (%)
20E80N	34	5,6	468	19,3	68,02
20E80N 19DVR	34	5,5	462	18,6	74,21
20E80N 38DVR	34	5,1	484	18,4	70,92
20E80N 57DVR	35	5,4	475	17,5	75,00

6.5.3.% 20 EPDM % 80 NR hamurunun kül testi, yoğunluk ve aşınma verileri

%20 EPDM %80 NR hamurunun 0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenmiş hamur karışımlarına ait kül testi verileri Çizelge 6.15'te verilmiştir. Çizelge

6.15 de görüldüğü gibi devulkanize kauçuk içerdiği dolgular nedeniyle kül miktarını arttırmıştır. Yoğunluk değerlerinde değişiklik olmamıştır. %20 EPDM %80 NR bileşimindeki kauçuk hamuru, 34 shore A değerindedir. Bu sertlik değeri cihazın test yapamayacağı kadar düşük olduğundan aşınma testi gerçekleştirilememiştir.

Çizelge 6.15: %20 EPDM %80 NR hamurunun kül yüzdeleri, yoğunlukları ve aşınma verileri

	20E80N	20E80N 19DVR	20E80N 38DVR	20E80N 57DVR
Kül Miktarı (%)	1,9	3,12	4,5	5,63
Yoğunluk (g/cm^3)	1,1	1,1	1,1	1,1
Aşınma (mm^3)	-	-	-	-

6.6. %100 NR Hamuru

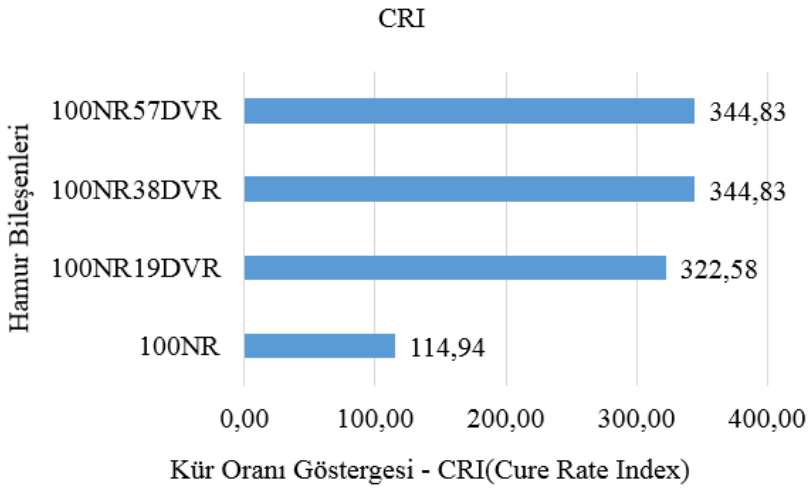
6.6.1. %100 NR hamurunun reolojik özellikleri

NR hamurunun 0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenmiş hamur karışımlarına ait reolojik özellikleri Çizelge 6.16'da verilmiştir.%100 NR hamuruna devulkanize kauçuk ilave edilmesi sonucu tüm reolojik değerlerinin azaldığı görülmektedir. Lamminmaki ve ark. [26] tarafından yapılan bir çalışmada ham NR hamuru içine 10, 30 ve 50 phr devulkanize edilmiş otomobil lastiği (yaklaşık olarak ağırlıkça %70 SBR, %20 vinil-SBR, %10 poliisopren) ilave etmişlerdir. Hamur karışımlarının bileşimindeki devulkanize kauçuk miktarı arttıkça MH değerinin azaldığı gözlenmiştir. Bu durumda devulkanize kauçuğun dolgu olarak rol oynadığını rapor etmişlerdir. Zhang ve ark. [23] ts_2 ve t_{90} değerlerindeki azalmayı doymamış kauçuk varlığından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Çizelge 6.16: %100 NR hamurunun reolojik özellikleri.

	ML (lb in)	MH (lb in)	ts_2 (min)	t_{90} (min)
100N	2,87	11,75	0,35	1,22
100N19DVR	2,74	11,28	0,21	0,52
100N38DVR	2,40	10,96	0,24	0,53
100N57DVR	2,05	10,08	0,23	0,52

%100 NR 0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenmiş hamur karışımları için hesaplanan CRI değerlerinin grafiği Şekil 6.6'da verilmiştir. CRI değerleri devulkanize kauçuk ilavesi ile artmıştır, devulkanize kauçuk miktarı ise etkili değildir.



Şekil 6.6: %100 NR hamurlarının kür oranı göstergeleri

6.6.2. %100 NR hamurunun fizikomekanik özellikleri

NR hamurunun 0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenmiş hamur karışımlarına ait fizikomekanik özellikleri Çizelge 6.17'de verilmiştir. %100 NR hamura devulkanize kauçuk ilave edilmesi sertlik değerini etkilemediği görülmektedir. Bu sonuç Seghar ve ark. [27] yaptığı çalışmanın sonuçları ile uyumludur. 19 phr devulkanize kauçuk ilave edildiğinde kopma mukavemeti 9,2 den 8,3 MPa a azalmıştır. Kopma anında uzama ve yırtılma dayanımı değerleri ise devulkanize kauçuk ilavesi ile azalmış, devulkanize kauçuk miktarının artması ile artmıştır. Kalıcı deformasyon değerleri ise genel olarak aynı kalmıştır. Kopma mukavemetindeki azalma, Seghar ve ark. [27] tarafından devulkanize NR'nin başlangıçtaki çapraz bağlanmasına, ham ve devulkanize kauçuklar arasında zayıf uyumluluğa ve devulkanize NR'de stres iletimini azaltan kısa polimer zincirlerinin olası varlığından kaynaklandığı rapor edilmiştir. Lamminmaki ve ark. [26] ham kauçuğa devulkanize kauçuk eklenmesi ile hazırlanan örneklerin yırtılma dayanımının artışını, devulkanize kauçuk ile ham kauçuk arasında çapraz bağlanma tepkimelerinden kaynaklandığını belirttiler.

Çizelge 6.17: %100 NR hamurunun fizikomekanik özellikleri.

	Sertlik (Sh A)	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopma anında Uzama (%)	Yırtılma Dayanımı (N/mm)	Kalıcı Deformasyon (%)
100N	63	9,2	306	19,8	52,12
100N19DVR	63	8,3	262	18,7	52,25
100N38DVR	63	8	299	18,8	56,02
100N57DVR	62	8,6	311	23,3	50,31

6.6.3. % 100 NR hamurunun kül testi, yoğunluk ve aşınma verileri

%100 NR hamurunun 0, 19 phr, 38 phr ve 57 phr devulkanize kauçuk eklenmiş hamur karışımlarına ait kül testi verileri Çizelge 6.18'de verilmiştir. Kül miktarı önceki örneklerde olduğu gibi devulkanize kauçuk miktarının artması ile artmıştır. Yoğunluk değerlerinde devulkanize kauçuk ilavesi ile az miktarda artış olmuştur. Aşınma değerleri incelendiğinde 19 ve 38 phr devulkanize kauçuk ilavesinin aşınmayı azalttığı yani hamura olumlu katkı verdiği, 57 phr ilave edildiğinde ise arttığı ve hamurun dayanımını olumsuz yönde etkilediği görülmektedir.

Çizelge 6.18: %100 NR hamurunun kül yüzdeleri, yoğunlukları ve aşınma verileri

%100NR	100N	100N19DVR	100N19DVR	100N19DVR
Kül Miktarı (%)	1,38	4,53	5,74	7,57
Yoğunluk (g/cm^3)	1,18	1,19	1,19	1,19
Aşınma (mm^3)	110,5	98,7	105,3	134,7

7.SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında; günümüzde oldukça önemli bir çevre sorunlarından biri olan kauçuk atıklarının sürdürülebilir olarak yeniden kullanımına yönelik bir çalışma yürütüldü. Bu amaçla devulkanize edilmiş kauçuk atıkları EPDM-NR hamur karışımlarına ilave edilerek elde edilen hamur karışımlarının reolojik ve fizikomekanik özellikleri test edildi. EPDM esaslı olan devulkanize kauçuk EPDM-NR hamur karışımlarına 19 phr, 38 phr ve 57 phr (ağırlıkça %5, 10 ve 15) oranında ilave edildi.

EPDM-NR hamur karışımları 3 L hacimli Banburry kullanılarak hazırlandı. Daha sonra hazırlanan bu hamur açık mile alındı ve en son reolojik ve fizikomekanik özelliklerinin belirlemesi amacıyla yapılan çeşitli testlerde kullanmak amacıyla 2 ve 6 mm'lik plakalar basıldı.

Reometrede yapılan reolojik testler sonucunda hazırlanan kauçuk hamurlarının pişme özellikleri ile ilgili bilgiler elde edildi. Reolojik testlerdeki parametrelerden olan ML değerinin artışı viskozitenin arttığını yani akmanın zorlaştığını ifade etmektedir. Uygulama açısından viskozite artışı enjeksiyonda kalıbın içine malzemenin akışını zorlaştırmaktadır. t_{s2} değerinin azalması C-S bağlarının daha hızlı oluşmaya başladığını göstermektedir. t_{90} değerlerindeki artış vulkanizasyon tamamlanma süresinin etkilendiğine işaret etmektedir. %100 EPDM, %80 EPDM %20NR, %60 EPDM %40NR, %40 EPDM %60NR hamurlarında devulkanize kauçuk ilave edilmesi ile ML değerlerinin arttığı belirlendi. %20 EPDM %80NR ve %100 NR hamurları dışında tüm hamurlarda devulkanize kauçuk kullanımının t_{90} değerlerine etki etmediği, pişme süresine devulkanize kauçuğun etkisinin olmadığı görüldü. Bu iki hamurun NR ağırlıklı olması ve devulkanize kauçuğun EPDM esaslı olması nedeniyle t_{90} değerlerinin etkilendiği anlaşıldı.

Fizikomekanik testlerde ise EPDM-NR hamur karışımlarında devulkanize kauçuk kullanımının sertlik değerlerini değiştirmediği gözlendi. Devulkanize kauçuğun ilave edilmesi genelde kopma mukavemeti değerlerini azaltmaktadır. Bu durum %80 EPDM %20 NR ve %20 EPDM-%80 NR hamur karışımında 57 phr devulkanize kauçuk kullanıldığında değişmiş ve kopma mukavemeti değeri artmıştır. Genel olarak tüm hamur içinde ham kauçuk oranının azalması ile kopma değerlerindeki değişim ortaya çıkmıştır. Kopma anında uzama değerleri devulkanize kauçuk olmayan hamurlarda %20 EPDM %80 NR hamuru dışında uyumlu sonuçlar göstermiştir. NR

miktarı arttıkça kopma anında uzama değerleri azalmıştır. NR miktarı artan örneklerde devulkanize kauçuk kullanıldığında kopma anında uzama değerleri arttı. %100 NR hamuru dışında tüm hamur karışımlarına devulkanize kauçuk ilave edilmesi yırtılma dayanımı değerini azalttı. %100 NR hamuruna devulkanize kauçuk ilave edilmesi aslında bir EPDM-NR karışımı oluşturmakta ve NR hamurunun iyileşmesine neden olmaktadır. Eşit orana yakın hamur karışımlarında (%40 NR %60 EPDM ve %60 NR %40 EPDM) devulkanize kauçuk ilavesi ile kalıcı deformasyon değerlerinin düştüğü yani hamur karışımının özelliğinin iyileştiği, EPDM ağırlıklı olan hamur karışımlarında ise kalıcı deformasyon değerinin arttığı görüldü.

Yoğunluk değerleri, diğer mekanik özellik değerleri gibi hamurun özelliği ile alakalıdır. Aynı tip hamur reçetesi ile üretilmiş hamur karışımlarının yoğunluklarının yakın çıkması beklenen bir sonuçtur. Bu tez kapsamında yapılan %100EPDM, %80EPDM-%20 NR, %60EPDM-%40NR, %20EPDM-%80 NR ve %100 NR içeriklerindeki hamur çeşitlerinin yoğunlukları aynı hamur çeşitlerinde oldukça yakın çıkmıştır. Aynı içerikli hamurların yoğunluk değerleri kendi içlerinde karşılaştırıldığında, devulkanize kauçuk miktarının artışı ile çok az da olsa bir artış gözlenmiştir. Devulkanize kauçuk kullanımının yoğunluğu önemli ölçüde etkilemediği genel olarak belirtilmelidir.

Aşınma testi, önceden belirlenmiş olan temas basıncı altında aşındırıcı yıpranmaya tabi tutulan elastomerlerin aşınma direncini tespit etmeye yöneliktir. Aşınma test sonucundaki artış daha çok malzemenin aşındığını, aşındırıcı karşısında direncini kaybettiğini göstermektedir. Bu tez çalışması kapsamında yapılan aşınma testlerinden %100 EPDM ve %80 EPDM-%20 NR hamur karışımları için devulkanize kauçuk miktarının artışı aşınmayı arttırdığı söylenebilir. %60 EPDM-%40 NR ve %40 EPDM-%60 NR hamur karışımlarında ise devulkanize kauçuk miktarının artışı aşınmayı azaltmaktadır. Kauçuğun kendi yapısında, aşınma dirençleri kauçuktan kauçuğa değişmektedir. Ancak aynı kauçuk türündeki ve reçetedeki aşınma değerlerinin farkı, hamurun pişmedeki sıkıntısı, iki kauçuğun homojen karışmaması, pişirici kauçuk uyumsuzluğundan dolayı çiğlik gibi özelliklerden kaynaklanmaktadır. Kauçuk karışımlarında, NR oranı arttıkça elde edilen hamur sertliği düşük olduğundan %20 EPDM-%80 NR hamur örneği için aşınma testleri gerçekleştirilememiştir.

Yapılan kül testlerinde hamur karışımlarına devulkanize kauçuk ilave edilmesi ile kül yüzdesi değerinin arttığı gözlendi. Bu durum devulkanize kauçuğun içerdiği dolgulardan kaynaklanmaktadır.

Tez çalışması kapsamında devulkanize kauçuk kullanılarak yapılmış literatürde mevcut olan benzer çalışmalar incelendiğinde, elde edilen sonuçların karşılaştırılabilir olduğu görülmektedir.

Özellikle ömrünü tamamlamış araç lastiklerinin yarattığı katı atık sorununa sürdürülebilir bir çözüm olarak atık kauçukların devulkanizasyonu önerilmektedir. Devulkanize kauçukların ham kauçuklar ile karıştırılarak, hamur karışımında dolgu veya kauçuk olarak yeniden kullanılabilirliğinin sağlanması da bu süreçte önem kazanmıştır. Bu tezde yapılan çalışmalar ile devulkanize kauçuğun hamur karışımlarında yeniden kullanımı incelenmiş ve endüstride uygulama imkânı olduğu görülmüştür. Bu anlamda devulkanize kauçukların ham kauçuklar ile birlikte kullanımı, sadece atıkların değerlendirilmesinin yanında ekonomik anlamda da sürdürülebilirliğe katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

[1] **Erkek, S.** (2007). *Karbon siyahı/yağ ve karbon siyahı/dolgu maddesi oranının farklı vulkanizasyon sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR elastomerlerininfiziko-mekaniksel özellikleri üzerine etkisi.*(Yüksek Lisans Tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Adana.

[2] **Vahapoğlu, V.**(2013). Kauçuk Türü Malzemeler: Sınıflandırma.*Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4(1), 25-34.

[3] **Vahap, V.** (2007). Kauçuk türü malzemeler I. doğal kauçuk. *C.B.Ü. Fen Bilimleri Dergisi, 3.1* , 57 – 70.

[4] **Yeşil, B.N.** (2016). Kar*bon elyaf takviyeli NR ve NR/ENR esaslı kauçuk hamurlarının özellikleri ve vulkanizasyon kinetiği.*(Yüksek Lisans Tezi).Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

[5] **Akcakale, N.** (2008). *NR/SBR tipi elastomer esaslı ayakkabı taban malzemelerinin mekaniksel özelliklerine bazı dolgu maddelerinin etkilerinin incelenmesi.* (Doktora Tezi). Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

[6] **Çataklı, T., Ergüder, T.H.** (2019). Biyo-devulkanizasyon: Atık lastik yönetiminde çevre dostu bir yaklaşım. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi,* Sayı 2(1), 20-34.

[7] **Blackley, D.C.** (2012). *Polymer Latices*. Science and Technology, 2nd ed., Chapman&Hall, London, 4-64.

[8] **Savran, Ö.** (2001).*Elastomer Teknolojisi 1*. 1.Baskı, İstanbul,Kauçuk Derneği Yayınları.

[9] **Saiwari, S., Waesateh, K., Lopattananon, N., Thititammawong, A., Kaesaman A.** (2015). Study on reuse of diphenyl disulfide-devulcanized natural rubber from truck tires. *Macromol. Symp*. 354, 155–162.

[10] **İstanbul Sanayi Odası.** (2018) *Kauçuk Ürünleri İmalatı Sanayi Raporu*. İstanbul: İstanbul Sanayi Odası.

[11] **Gürsel, A., Akça, E. ve Şen, N.** (2018). A review on devulcanization of waste tire rubber. *Periodicals of engineering and natural sciences*, 6(1), 154-160.

[12] **Babapour, A.** (2013). *Preparationand characterization of natural rubber/butadiene rubber based windshield wiper blade materials.*(Yüksek Lisans Tezi). Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Ankara.

[13] **Akcakale, N.** (2019). Filling materials and properties of rubber type elastomers. *International journal of scientific and technological research* , 5-1.

[14] **Karabörk, F. ve Akdemir, A.** (2011). Atık taşıt lastiklerinin devulkanizasyonla geri kazanılması. *Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 3(3): 21-35

[15] **CalRecovery, Inc.** (2004). *Evaluation of waste tire devulcanization Technologies.* California: Integrated Waste Management Board.

[16] **Sanchez, B.V.** (2008). *New insights in vulcanization chemistry using microwaves as heating source*. (Doktora Tezi). Universitat Ramon Lull Fundació Privada, Barcelona.

[17] **Tsuchii, A., Takeda, K. and Tokiwa, Y.** (1997). Degradation of the rubber in truck tires by a strain of Nocardia. *Biodegradation*,7: 405-413.

[18] **Simon, D. A., Pirityi, D., Tamás-Bényei P. ve Bárány T.** (2019). Microwave devulcanization of ground tire rubber and applicability in SBR compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 48351.

[19] **Elnaggar, M.Y., Fathy,E.S., Amdeha, E. ve Hassan, M.M.** (2019). Impact of gamma irradiation on virgin styrene butadiene rubber blended with ultrasonically devulcanized waste rubber. *Polymer engineering and science*, 4, 807-813.

[20] **Zanchet, A., Carli, L.N., Giovanela, M., Brandalise, R.N. ve Crespo, J.S.** (2012). Use of styrene butadiene rubber industrial waste devulcanized by microwave in rubber composites for automotive application. *Materials and Design*, 39, 437–443.

[21] **De Souza, F.D.B., Scuracchio, C.H., Hu, G.H. ve Hoppe, S.** (2016). Effects of processing parameters on theproperties of microwave-devulcanized ground tire rubber/polyethylene dynamically revulcanized blends. *Jounal of Applied Polymer Science*, 133, 43503.

[22] **Karabörk, F., Pehlivan, E. ve Akdemir, A.** (2014). Characterization of styrene butadiene rubberand microwave devulcanized ground tire rubber composites. *Journal of Polymer Eng*, 34(6), 543–554.

[23] **Zhang, X., Lu, C. ve Liang M.** (2009). Properties of natural rubber vulcanizates containing mechanochemically devulcanized ground tire rubber. *J Polym Res*,16,411–419.

[24]**De Sousa, F.D.B., Zanchet, A., Marczynski, E.S., Pistor, V., Fiorio, R., Crespo, J.S.**(2020). Devulcanized EPDM without parafinic oil in the production of blends as a potential application of the residues from automobile industry. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 22, 273–284.

[25] **Surya, I., Sukeksi, L., Hayeemasae, N.** (2018). Studies on cure index, swelling behaviour, tensile and thermooxidative properties of natural rubber compounds in the presence of alkanolamide. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 309.

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

[27] **Seghar, S., Asaro, L. Rolland-Monnet, M., Hocine N.,** (2019). Thermo-mechanical devulcanization and recycling of rubber industry waste. *Resources, Conservation & Recycling* 144 180–186.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Merve TOPÇU

Doğum Tarihi ve Yeri :

ÖĞRENİM DURUMU

Lisans : 2015, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü