



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ATIK TAŞIT LASTİKLERİNDEN ELDE EDİLEN PİROLİZ
ÜRÜNLERİNİN KAUÇUK KARIŞIMLARININ
ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seher TIPIRDAMAZ

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Fazliye KARABÖRK

AKSARAY, 2016



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ATIK TAŞIT LASTİKLERİNDEN ELDE EDİLEN PİROLİZ
ÜRÜNLERİNİN KAUÇUK KARIŞIMLARININ
ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seher TIPIRDAMAZ

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Fazliye KARABÖRK

AKSARAY, 2016

AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ONAY BELGESİ

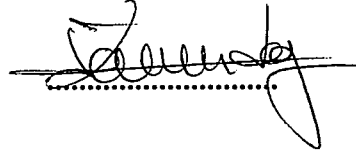
Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 122304401 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi, “Seher Tıyırdamaz”, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “Atık Taşıt Lastiklerinden Elde Edilen Piroliz Ürünlerinin Kauçuk Karışımlarının Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi” başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Fazliye KARABÖRK



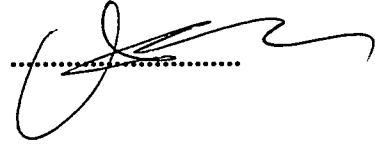
Aksaray Üniversitesi

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Kemal ALDAŞ



Aksaray Üniversitesi

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Murat DİLMEÇ



Necmettin Erbakan Üniversitesi

Teslim Tarihi: 27.05.2016

Savunma Tarihi: 27.06.2016

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu ve bu eserleri her kullanışında alıntı yaparak yararlandığımı belirtir; bunu şerefimle doğrularım.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

ÖNSÖZ

Atık lastik miktarındaki artış ile birlikte bu ürünlerin geri kazanımı ve değerlendirilmesi yönünde yapılan çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır. Bu çalışmalarda, atık lastiklerin potansiyel bir malzeme kaynağı olarak düşünülmesi ve geri kazanımı konusunda yapılan çalışmaların malzeme olarak geri kazanım üzerine yoğunlaşması gerektiği vurgulanmaktadır.

Bu tez çalışmasında, atık taşıt lastiklerinden piroliz yöntemiyle elde edilen pirolitik karbon siyahı ve pirolitik yağ kauçuk hamuruna farklı oranlarda katılmıştır. Elde edilen kauçuk karışımının reolojik, mekanik ve dinamik mekanik özelliklerine bu pirolitik ürünlerin etkileri incelenmiştir.

TEŞEKKÜR

Mesleki eğitimim ve akademik çalışmalarımda her konuda desteğini esirgemeyen, anlayış gösteren, tez çalışmam süresince yapmış olduğum araştırmalarda beni yönlendiren sayın tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Fazliye KARABÖRK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

2014-020 nolu tez projesi desteğinden dolayı Aksaray Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne, ayrıca çalışmamın çeşitli aşamalarında yardımlarını ve katkılarını esirgemeyen Koroğlu Kauçuk Firması'na, Yüksel Lastik Firması'na teşekkürü bir borç bilirim.

Annem Asuman, babam Mustafa ve abim Reha TAS'a eğitim ve öğretim hayatım boyunca maddi, manevi her konuda destek oldukları ve her zaman güvendikleri için; eşim Cuma TIPIRDAMAZ'a çalışmalarım boyunca destek olduğu, sabır ve anlayış gösterdiği için; ayrıca ismini sayamadığım destekleri ile yanımda olan herkese teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
DOĞRULUK BEYANI.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	12
1. GİRİŞ	13
2. LİTERATÜR ÖZETİ	16
3. KAÜÇUK VE KAÜÇUK TÜRLERİ	20
3.1 Kauçuk Nedir?.....	20
3.2 Kauçuk Türleri	22
3.2.1 Doğal kauçuk (NR).....	22
3.2.2 Neopren kauçuk (CR)	23
3.2.3 Nitril kauçuk (NBR)	23
3.2.4 Etilen propilen kauçuk (EPDM)	24
3.2.5 Butil kauçuk (IIR).....	24
3.2.6 Stiren bütadien kauçuk (SBR)	24
3.2.7 Silikon kauçuk (SI)	25
4. VULKANİZASYON	26
4.1 Vulkanizasyon ve Kauçuk Karışımı	26
4.2 Vulkanizasyon Çeşitleri.....	30
4.2.1 Kükürt vulkanizasyonu	31
4.2.2 Peroksitle vulkanizasyon	33
5. TAŞIT LASTİĞİNİN YAPISI VE MALZEMESİ.....	35
5.1 Taşı Lastiğinin Yapısı	35
5.2 Taşı Lastiğinin Malzemesi	36
6. ATIK LASTİKLERİ DEĞERLENDİRME YÖNTEMLERİ.....	38
6.1 Atık Lastiklerin Doğrudan Değerlendirilmesi.....	40
6.1.1 Atık lastiklerin parçalanması	40
6.1.1.1 Oda sıcaklığında parçalama	41
6.1.1.2 Kriyojenik parçalama	42
6.2 Atık Lastiklerin Pirolizi.....	44
6.2.1 Piroliz yöntemleri	46
6.2.1.1 Döner fırın pirolizi	46
6.2.1.2 Sabit yataklı piroliz	46
6.2.1.3 Akışkan yataklı piroliz	47
6.2.1.4 Flaş piroliz.....	47
6.2.1.5 Katalitik piroliz	47
6.2.1.6 Plazma piroliz.....	48
6.2.1.7 Erimiş tuz pirolizi.....	48

6.2.1.8 Mikrodalga piroliz.....	48
6.2.2 Pirolizi etkileyen parametreler.....	48
6.2.3 Piroliz ürünleri.....	50
6.3 Termik Değerlendirme.....	52
6.4 Atık Lastiklerin Devulkanizasyonu.....	52
6.5 Türkiye ve Dünyada Atık Lastik Yönetimi.....	53
7. MALZEME VE YÖNTEM.....	57
7.1 Malzeme Temini ve Karakterizasyonu.....	57
7.2 Kauçuk Hamurunun ve Test Plakalarının Hazırlanması.....	57
7.3 Kauçuk Numunelerine Uygulanan Testler.....	59
7.3.1 Reometre analizi.....	59
7.3.2 Mekanik özelliklerin incelenmesi.....	62
7.3.3 Dinamik mekanik özelliklerin (DMA) incelenmesi.....	65
7.3.4 Mikroyapı incelenmesi.....	66
8. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	68
8.1 Piroliz Karbon Siyahı ve Piroliz Yağının Karakterizasyonu.....	68
8.2 Kauçuk Hamurunun Reolojik Özellikleri.....	69
8.3 Mekanik Özellikler.....	72
8.4 Dinamik Mekanik Özellikler.....	75
8.5 Mikroyapı Analizi.....	79
9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	81
9.1 Sonuçlar.....	81
9.2 Öneriler.....	82
KAYNAKLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ.....	89

ÖZET

ATIK TAŞIT LASTİKLERİNDEN ELDE EDİLEN PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN KAUÇUK KARIŞIMLARININ ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada, atık lastiklerin pirolizinden elde edilen pirolitik karbon siyahı (CBp) ve pirolitik yağ (Op) doğal kauçuk (NR) ve stiren-butadien kauçuk (SBR) karışımına katılarak vulkanize edilmiş ve kauçuk karışımının özellikleri incelenmiştir. Pirolitik karbon siyahının mikro yapısı, özellikleri ve pirolitik yağın özellikleri karakterize edilmiştir. NR/SBR karışımlarının, pirolitik karbon siyahı ve pirolitik yağ, kısmen ya da tamamen ticari karbon siyahı (N550) ve ticari yağ (Octobus N821) yerine katılarak hazırlanmıştır. NR/SBR kauçuklarının reolojik, mekanik ve dinamik mekanik özelliklerine pirolitik karbon siyahı ve pirolitik yağın etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar N550 ve Octobus N821 ile hazırlanan kontrol numuneleri ile karşılaştırılmıştır. Pirolitik karbon siyahı içeriğinin artması ile NR/SBR bileşiminin reolojik özelliklerinde çok az değişim olurken mekanik özelliklerin daha fazla etkilendiği görülmüştür. Yapılan analizler pirolitik karbon siyahının N550'ye göre daha düşük yüzey alanı ve yüksek kül içeriğine sahip olduğunu göstermiştir. Pirolitik karbon siyahının düşük yüzey alanı ve yüksek kül içeriği, CBp'nin güçlendirici özelliklerini önemli derecede etkiler. Pirolitik karbon siyahının düşük yüzey alanı ve yüksek kül içeriği nedeniyle, CBp oranının artmasıyla, NR/SBR bileşiminin mekanik özellikleri, N550 katılan numuneye göre daha düşük olduğu görülmüştür. Karbon siyahlarının kauçuk malzeme içindeki dağılımı taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca, Op oranının artmasıyla NR/SBR karışımının mekanik özellikleri, kauçuğun çaprazbağ yoğunluğunda artışa neden olan Op'nin yüksek kükürt içeriği nedeni ile önemli oranda etkilenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Pirolitik karbon siyahı, Pirolitik yağ, Reolojik özellik, Mekanik özellik, Dinamik mekanik özellik.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF PYROLYTIC PRODUCTS MADE FROM USED TIRES ON THE PROPERTIES OF RUBBER BLENDS

In this study, the pyrolytic carbon black (CBp) and pyrolytic oil (Op) made from used tires were used in natural rubber (NR)/styrene-butadiene rubber (SBR) blends and the properties of rubber blends were investigated. The properties and the microstructure of CBp and the properties Op were characterized. NR/SBR vulcanizates were prepared separately from increasing loading levels of CBp and Op as partial or full replacement of commercial carbon black (N550) and commercial process oil (Octobus N821). The effects of CBp and Op on the processing properties of NR/SBR compounds and the mechanical properties of NR/SBR vulcanizates were investigated and compared with a control sample that was prepared with N550 and Octobus N821. With the increase of the CBp content, while the curing properties of the NR/SBR blends changed little, mechanical properties of the NR/SBR blends were strongly effected. The pyrolytic carbon black was characterized, and the surface area of CBp was found to be lower and the ash content higher than that of commercial oil. It is suggested that the low surface area and high ash content of CBp strongly effects the reinforcing properties of CBp. It was found that, the NR/SBR vulcanizates with increasing CBp content have lower mechanical properties compared with the commercial CB due to the high ash content and low surface area of the pyrolytic carbon black. The distribution of the carbon black particles are studied using a scanning electron microscope (SEM). It was also found that with the increase of the Op content, the properties of the NR/SBR blends were strongly affected due to the high sulfur content of Op, which produced a high crosslinking density.

Key words: Pyrolytic carbon black, Pyrolytic oil, Cure characteristic, Mechanical property, Dynamical mechanical property.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1: Lateks (URL-2).	21
Şekil 3.2: Ağaçtan lateks eldesi (URL-2).	22
Şekil 4.1: Vulkanizasyon işlemi ile bağların yapısındaki değişim (Savran, 2001). ..	26
Şekil 4.2: Çapraz bağlanmamış polimer (Savran, 2001).	26
Şekil 4.3: Çapraz bağlanmış polimer (Savran, 2001).	27
Şekil 4.4: Kükürt halkasının açılarak çapraz bağların oluşması (MEB, 2010).	31
Şekil 4.5: Vulkanize kauçuktaki monosülfür, disülfür ve polisülfür çapraz bağları (Stevenson vd., 2008).	32
Şekil 4.6: Vulkanize kauçuğun özelliklerinin çapraz bağ yoğunluğuyla değişimi (Harper, 2006).	33
Şekil 4.7: Peroksitin ısıtıldığında gösterdiği reaksiyon (MEB, 2010).	34
Şekil 5.1: Lastik yapısı (URL-3).	35
Şekil 6.1: Atık lastik yangını (URL-4).	38
Şekil 6.2: Atık lastiklerin parçalanması (URL-5).	40
Şekil 6.3: Oda sıcaklığında parçalama prosesinin şematik resmi (Pehlken vd., 2005).	42
Şekil 6.4: Kriyojenik parçalama prosesinin şematik resmi (Pehlken vd., 2005).	43
Şekil 6.5: a) Kriyojenik olarak parçalanmış b) Oda sıcaklığında parçalanmış kauçuğun SEM görüntüsü (Dijkhuis, 2008).	44
Şekil 6.6: Piroliz tesisi (Yakaboylu, 2011).	45
Şekil 6.7: Piroliz şeması (Yakaboylu, 2011).	45
Şekil 6.8: Döner fırın piroliz reaktörü (Altayeb, 2015).	46
Şekil 6.9: Sabit yataklı piroliz reaktörü (Altayeb, 2015).	46
Şekil 6.10: Flaş piroliz reaktörü (Altayeb, 2015).	47
Şekil 6.11: Karbon siyahı (Akyıldız, 2011).	50
Şekil 6.12: Türkiye’de yıllara göre ÖTL’lerin değerlendirilme oranları (Seçgin, 2011).	55
Şekil 6.13: Atık lastiklerin çeşitli alanlarda kullanım oranlarının yıllara göre değişimi (Etrma, 2014).	56
Şekil 7.1: Kauçuk hamurunun hazırlanması.	59
Şekil 7.2: Reometre eğrisi (Karabörk, 2012).	60

Şekil 7.3: Reometre cihazı.....	61
Şekil 7.4: Test plakası basma presi.....	62
Şekil 7.5: Sertlik ölçme ve yoğunluk ölçme cihazları.....	63
Şekil 7.6: Çekme test cihazı.....	64
Şekil 7.7: Çekme testi numunesinin deney öncesi ve deney sonrası görünüşü.....	64
Şekil 7.8: DMA test cihazı.....	66
Şekil 7.9: SEM cihazı.....	67
Şekil 8.1: (a) N550 ve (b) CBp'nin SEM görüntüsü.....	69
Şekil 8.2: NR/SBR bileşiklerinde vulkanizasyon eğrilerine (a) CBp ve (b) Op'nin etkileri.....	70
Şekil 8.3: Çekme testinden elde edilen örnek gerilme - % uzama eğrileri.....	72
Şekil 8.4: (a) $\tan \delta$ ve (b) depolama modülü (E')'nün sıcaklıkla değişimi üzerine CBp'nin etkisi.....	76
Şekil 8.5: (a) $\tan \delta$ ve (b) depolama modülü (E')'nün sıcaklıkla değişimi üzerine Op'nin etkisi.....	77
Şekil 8.6: NR/SBR karışımının SEM görüntüsü a) Kontrol b) PC2, c) PC3, d) PC4.....	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1: Doğal kauçuğun özellikler (MEB, 2008(a)).	22
Çizelge 3.2: Neopren kauçuğun özellikleri (MEB, 2008(a)).	23
Çizelge 3.3: Nitril kauçuğun özellikleri (MEB, 2008(a)).	23
Çizelge 3.4: Ethylene Propylene Diene kauçuğun özellikleri (MEB, 2008(a)).	24
Çizelge 3.5: Butil kauçuğun özellikleri (MEB, 2008(a)).	24
Çizelge 3.6: Styrene Butadine kauçuğun özellikleri (MEB, 2008(a)).	25
Çizelge 3.7: Silikon kauçuğun özellikleri (MEB, 2008(a)).	25
Çizelge 3.8: Kauçuk türlerinin karşılaştırması (MEB, 2008(a)).	25
Çizelge 4.1: Örnek karışım reçetesi (Savran, 2001).	28
Çizelge 5.1: Otomobil lastiği sırt, yanak ve gövde katı malzemelerinin reçeteleri (Waddell vd., 1990).	37
Çizelge 6.1: Atık lastiklerin değerlendirilme yöntemleri (Dijkhuis, 2008).	39
Çizelge 6.2: Oda sıcaklığında uygulanan mekanik yöntem ve kriyojenik olarak atık parçalama yönteminin karşılaştırılması (De vd., 2006).	43
Çizelge 6.3: Türkiye ve diğer ülkeler için ÖTL miktarları ve değerlendirilme yöntemleri (World Business Council for Sustainable Development, 2008).	55
Çizelge 7.1: Kauçuk reçetesi (pirolitik karbon siyahı).	58
Çizelge 7.2: Kauçuk reçetesi (pirolitik yağ).	58
Çizelge 8.1: Pirolitik karbon siyahı ve ticari karbon siyahının özellikleri.	68
Çizelge 8.2: Pirolitik yağ ve ticari yağın özellikleri.	69
Çizelge 8.3: NR/SBR bileşimlerinin reolojik özellikleri.	72
Çizelge 8.4: Vulkanize NR/SBR bileşimlerinin mekanik özellikleri.	74
Çizelge 8.5: Bileşimlerin tan δ değerlerinin karşılaştırılması.	78

SİMGELER VE KISALTMALAR

ASTM	American Society for Testing and Materials
CBp	Pirolitik Karbon Siyahı
CR	Neopren Kauçuk - Chloroprene Rubber
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
E'	Depolama Modülü
E''	Kayıp Modülü
EPDM	Ethylene Propylene Diene Monomer Kauçuk
FEF	Hızlı Ekstrüzyon Siyahı
GPF	Yumuşak Fırın Siyahı
HAF	Yüksek Aşınma Fırın Siyahı
IIR	Butil Kauçuk - Isobutylene Isoprene Rubber
ISAF	Orta Aşınma Fırın Siyahı
M_H	Maksimum Tork
M_L	Minumum Tork
NBR	Nitril Kauçuk
NR	Doğal Kauçuk - Natural Rubber
Op	Pirolitik Yağ
ÖTL	Ömrünü Tamamlamış Lastik
Phr	Part Per Hundred Rubber - Yüz Birim Kauçukta Ağırlıkça
SBR	Stiren Butadiene Kauçuk - Styrene Butadine Rubber
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi
SI	Silikon Kauçuk
TGA	Termogravimetrik Analiz
°C	Santigrat
t₉₀	Optimum Pişme Süresi
tanδ	Mekanik Kayıp Tanjantı
ts₂	Scorch Süresi

1. GİRİŞ

Bu tez çalışması atık taşıt lastiklerinin geri kazanımı konusunda yapılmış bir çalışmadır. Bu çalışmada konu; atık taşıt lastiklerinden (ömrünü tamamlamış lastiklerden (ÖTL)) elde edilen piroliz ürünlerinin (pirolitik karbon siyahı ve pirolitik yağ), NR/SBR karışımına katılması ve kauçuk karışımının reolojik ve mekanik özelliklerine piroliz ürünlerinin etkilerinin incelenmesi şeklinde ele alınmıştır.

Kauçuk malzemeler çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Taşıt lastikleri başta olmak üzere günlük yaşamda kullandığımız birçok üründe kauçuk malzemeler karşımıza çıkmaktadır. Dünyada her yıl üretilen kauçuğun yaklaşık % 85'i taşıt lastiği ve otomotiv yan sanayinde kullanılmaktadır (Adhikari vd., 2000). Doğal ve sentetik kauçuktan üretilen ürünler, çevre açısından oldukça dayanıklı yüksek moleküllü polimerik yapılar oldukları için, kullanım sürelerini tamamlamalarının ardından doğada zor yok olacak atıklar oluştururlar (Gönüllü, 2004).

Atık haline gelen kauçukların yaklaşık % 75'ini ulaşım ve taşıma araçlarının lastikleri oluşturur (Adhikari vd., 2000). Dünya'da yılda yaklaşık 5×10^6 ton taşıt lastiği kullanım ömrünü tamamlamakta ve bunların % 65-70'i kontrolsüz olarak çevreye bırakılmaktadır (Akçakale vd. 2008, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı 2004). Türkiye'de 2015 verilerine göre yılda ortalama 386.000 ton geri dönüşüm yapılacak lastik bulunmaktadır (URL-1).

Atık lastiklerin değerlendirilmesi uzun yıllar boyunca; toprak ve denizde dolgu amacıyla kullanım olarak algılanmış veya bu lastikler gelişigüzel bir şekilde çevreye bırakılmıştır. Bu durum sivrisineklerin üremesi için çok uygun bir ortam oluşturmasının yanında, söndürülmesi uzun zaman alan yangınlara da sebep olmaktadır. Özellikle, son yıllarda atık miktarının artması ve gelişen çevre bilinciyle atık lastiklerin geri dönüşümü konusu, üzerinde yoğun olarak çalışılan konulardan biri haline gelmiştir.

Atık lastikleri geri kazanmak için kullanılacak yöntemler geliştirilirken; çevreye zarar vermemesi, doğal kaynakların korunmasının sağlanması, elde edilen ürünlerin kullanılacağı geniş alanların olması, maliyetinin yüksek olmaması gibi konular dikkate alınmalıdır. Günümüzde atık lastiklerin değerlendirilmesi konusunda en yaygın kullanılan yöntemler; doğrudan değerlendirme, termik değerlendirme, malzeme olarak değerlendirme ve hammadde olarak değerlendirme olarak gruplandırılabilir.

Ömrünü tamamlamış lastiklerin geri kazanımında ve malzeme olarak değerlendirilmesinde giderek yaygın hale gelen yöntemlerden birisi olan “*PIROLİZ*” kimyasal bir işlemdir. Piroliz, atık lastiğin oksijensiz, sıcaklığın 500–800 °C’ye çıkarıldığı bir ortamda; gaz, sıvı ve katı ürünlere ayrışması işlemidir. Piroliz işlemi sonunda elde edilen değerli kimyasal ürünler nedeniyle bu yöntem son yıllarda oldukça dikkat çekmekte ve üzerinde yoğun olarak çalışılmaktadır

Bu yöntemin, diğer geri kazanım yöntemlerinin bazılarına göre maliyeti daha yüksektir. Ancak, sürekli üretimin yapılabileceği uygun bir tesis kurulabilmesi durumunda, teknik ve ekonomik açıdan en verimli yöntemdir. Bu yöntem ile ÖTL içindeki; gaz, yağ, karbon siyahı ve çelik telin ayrıştırılmasıyla ekonomik değeri çok yüksek ürünler elde edilmektedir. Pirolizle elde edilen ve kalorifik değeri yüksek olan yağlar (pirolitik yağ), çeşitli alanlarda kullanılabilir, bununla beraber rafine edilerek akaryakıt olarak kullanımı da mümkündür. Diğer bir ürün olan karbon siyahı (pirolitik karbon siyahı), kauçuk esaslı pek çok ürün için hammadde olarak kullanılabilir. Proses sonucunda elde edilen gaz ise, işlemin yapıldığı tesisin enerji ihtiyacını karşılamada veya alternatif enerji kaynağı olarak başka alanlarda da kullanılmaktadır. Son yıllarda piroliz yöntemi ülkemizde de yaygınlaşan bir uygulamadır, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından piroliz uygulaması lisansı verilen tesis sayısı 13 adettir. Bu firmaların toplam kapasiteleri yıllık 101.000 tondur ve 2010 yılı itibarıyla yaklaşık 33.400 ton ÖTL’nin geri kazanımı bu tesislerde yapılmıştır (Seçgin, 2011).

Kauçuğun geri dönüşümü ile ilgili çalışmalar çok eski tarihlere dayanmakla beraber piroliz konusundaki çalışmalar son yıllarda, atık lastiklerin pirolizinin ticari uygulamalarındaki artışın da etkisiyle yoğunlaşmıştır. Bu konuda yapılan çalışmalar; (i) atık lastiklerin pirolizle geri kazanımı ve (ii) elde edilen pirolitik ürünlerinin değerlendirilmesi olarak iki başlıkta toplanabilir. Bu tez çalışmasının konusu pirolitik ürünlerin yeniden kullanılması ve özellikle de kauçuk reçetesine katılması ile ilgili

olduğu için bu alanda yapılan çalışmalar detaylı olarak araştırılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda, pirolitik yağının ve pirolitik karbon siyahının farklı alanlarda kullanımını öneren çalışmaların yoğun olarak yapıldığı ancak yeniden kauçuk reçetesinde değerlendirilmesi ile ilgili sınırlı sayıda çalışma olduğu görülmüştür.

Atık lastiklerin geri kazanımından sağlanan ürünlerin kullanılmasıyla elde edilen yeni kauçuk malzemelerin kullanım alanlarının doğru tespit edilebilmesi için malzemenin özelliklerini bilmek gerekir. Bu çalışma kapsamında; pirolitik karbon siyahı ve pirolitik yağ katılarak vulkanize edilen NR/SBR karışımının reolojik, mekanik ve dinamik mekanik özellikleri incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında bölümler ve bölümlerin içerikleri aşağıdaki şekilde düzenlenmiştir.

2. Bölüm’de, konu ile ilgili çalışmalar literatür özeti başlığı altında verilmiştir.
3. Bölüm’de, kauçuk ve kauçuk türleri hakkında bilgi verilmiştir.
4. Bölüm’de, vulkanizasyon işlemi ve türleri hakkında bilgi verilmiştir.
5. Bölüm’de, taşıt lastiği yapı ve malzeme yönünden incelenmiştir.
6. Bölüm’de, atık lastik sorunu araştırılmış, güncel veriler kullanılarak bu konu hakkında bilgi verilmiş ve değerlendirme yöntemleri anlatılmıştır.
7. ve 8. Bölümler’de, yapılan deneysel çalışmalar ve elde edilen bulgular verilmiştir.
- Sonuçlar ve öneriler bölümünde (9. Bölüm) tez çalışmasının sonuçları özet halinde verilmiştir. Daha sonra yapılacak olan bu alandaki çalışmalara ışık tutacağı düşünülen öneriler maddeler halinde bu bölümde sıralanmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Goodyear'ın (Charles Goodyear, 1800–1860) ham kauçuğu kullanılabilir ürün haline dönüştüren vulkanizasyon prosesini geliştirdiği 1839'dan günümüze kadar kauçuk malzeme ve kauçuk malzemeyi geri kazanmak adına birçok çalışma yapılmıştır. 1850'li yıllardan sonra ise atık kauçuk malzemenin parçalanması, ayrıştırılması ve ham kauçuğa katılması konusunda farklı metodlarla çalışmalar yapılmıştır. Atık miktarının artması ve oluşturdıkları çevresel etkiler nedeniyle, atık lastiklerin değerlendirilmesi ve geri kazanımı konusunda yöneticiler de stratejiler geliştirmiş, yeni yönetmelik ve yasalar çıkarmışlardır. Türkiye'de bu konu ile ilgili olarak hazırlanan ÖTL yönetmeliği (*Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği*) 2007'de yürürlüğe girmiştir. Ayrıca, Birleşmiş Milletler bünyesinde oluşturulan bir çalışma grubunun hazırladığı raporda; ÖTL'lerin çevre ve insan sağlığı açısından oluşturdıkları zararlar ve geri kazanım yöntemleri detaylı olarak ele alınmıştır. Konu ile ilgili terimlerin tanımı yapılmıştır (Basel, 2010). Bunlara ilave olarak, Kaliforniya Çevre Koruma Derneği (2004) tarafından hazırlanan ömrünü tamamlamış lastiklerin devulkanizasyon yöntemlerinin değerlendirildiği raporda, ömrünü tamamlamış lastiklerin; devulkanizasyon teknolojilerindeki gelişmeler, karşılaşılan sorunlar, maliyet ve çevresel analizler ile devulkanize kauçuğun kullanımı konusunda detaylı bilgi verilmiştir.

Diğer geri dönüşüm yöntemlerinde olduğu gibi piroliz konusunda da son yıllarda çok sayıda çalışmanın yapıldığı görülmektedir.

Roy vd. (1996), kullanılmış lastiklerden piroliz yöntemi ile elde edilen pirolitik yağ ve pirolitik karbon siyahının özelliklerini araştırmışlardır. Vakum piroliz ile elde edilen pirolitik karbon siyahı yüzey morfolojisinin, ticari karbon siyahı ile benzer olduğunu ortaya koymuşlardır. Pirolitik karbon siyahının, ticari karbon siyahından daha yüksek bir konsantrasyonda inorganik bileşikler (Özellikle ZnO ve S) içerdiğini, inorganik bileşiklerin miktar ve bileşiminin piroliz koşullarına bağlı olduğunu rapor etmişlerdir.

Roy vd. (1999), atık lastiklerin pirolizi için vakum piroliz yöntemini kullanmışlardır. 480–520 °C’de ve 10 kpa’dan daha düşük basınçta piroliz yapmışlardır. Hiçbir toksit madde çıkmaması ve ticari olarak uygulanabilir olması nedeniyle vakum piroliz yönteminin avantajlı olduğunu ifade etmişlerdir.

Darmstadt vd. (2001), farklı basınç ve sıcaklıklarda elde edilen pirolitik karbon siyahının özelliklerini ticari karbon siyahıyla karşılaştırmışlardır. Yaptıkları analizler sonucu düşük basınç altında elde edilen pirolitik karbon siyahının ticari karbon siyahı ile benzer özellikler gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Helleur vd. (2001), kullanılmış atık lastiklerden elde edilmiş piroliz ürünlerin potansiyel uygulamaları ve karakterizasyonu üzerine çalışmışlardır. Orijinal karbon siyahıyla piroliz karbon siyahının benzer özelliklere sahip olduğunu ancak piroliz karbon siyahındaki, yüksek kül içerdiğinin özellikleri olumsuz etkilediklerini ortaya koymuşlardır.

Torres vd. (2001), 2-3 cm genişliğinde hazırladıkları atık lastiklerin pirolizini; 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C ve 700 °C sıcaklıkta yapmışlardır. Piroliz sırasında üretilen bütün katı, sıvı ve gaz ürünleri karakterize etmişlerdir. Piroliz ürünlerinin niteliğine ve miktarına sıcaklığın önemli bir etkisi olmadığını ortaya koymuşlardır.

Laresgoiti vd. (2004), lastik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu üzerinde çalışmıştır. Taşıt lastiklerini 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C ve 700 °C’de; piroliz işlemine maruz bırakmışlardır. 500 °C üzerinde gaz ve pirolitik yağ verimleri için sıcaklığın hiçbir etkisi olmadığını tespit etmişlerdir. Lastik pirolizinden elde edilen pirolitik yağları; element analiz ve kalorifik değer yönünden karakterize etmişlerdir. Pirolitik yağların ticari yağlarla benzer özellikler gösterdiğinin gözlemlemişlerdir.

Cataldo (2005), yaptığı çalışmada, atık taşıt lastiğinden elde edilen pirolitik karbon siyahını farklı oranlarda orijinal kauçuk bileşiminde kullanmış ve bu kauçuğun özelliklerini incelemiştir. Pirolitik karbon siyahı miktarı arttıkça sertlik, çekme dayanımı ve % uzama gibi mekanik özelliklerinin azaldığı sonucuna ulaşmıştır.

Uçar vd. (2005), atık lastiğin iki farklı tipini; binek araç lastiği ve kamyon lastiğini 550 °C, 650 °C ve 800 °C sıcaklıkta, sabit yataklı bir reaktör içinde piroliz etmişlerdir. Sıcaklık artışının piroliz ürünlerinin dağılımında etkili olmadığını rapor etmişlerdir.

Juma vd. (2006), atık lastiğin pirolizi konusunda çalışma yapmışlardır. Termogravimetrik analiz ile lastiğin, piroliz sırasında birden fazla bozunma sıcaklığı bölgesi gösterdiğini, bunun da lastik bileşiminde bulunan malzemelerden kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Çalışmalar; pirolizle atık lastikten % 40 civarında katı, % 50 civarında sıvı ve % 10 civarında gaz elde edilebildiğini göstermektedir.

Zhang vd. (2008), atık lastik granüllerini vakum piroliz altında piroliz etmişlerdir. Elde edilen ürünlerin özelliklerine; piroliz şartları, sıcaklık, Na_2CO_3 ve NaOH maddelerin etkilerini araştırmışlardır. Bu maddelerin ilave edilip edilmemesine bakılmaksızın 450 °C'den 600 °C'ye sıcaklık artışında pirolitik yağ veriminin giderek arttığını belirlemişlerdir. NaOH 'nin pirolizi oldukça kolaylaştırdığını, bununla birlikte Na_2CO_3 'ün piroliz reaksiyonunu etkilemediğini gözlemlemişlerdir.

Du vd. (2008), atık lastiklerden elde edilmiş pirolitik karbon siyahını stiren-butadien kauçuk (SBR) içine katarak kauçuk özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. Orijinal karbon siyahı (N774 ve N330) katılan kauçuk özellikleri ile elde ettikleri sonuçları karşılaştırmışlardır. Pirolitik karbon siyahının parçacık boyutunun N774'ten daha küçük olduğunu ifade etmişlerdir. SBR kauçuğun yırtılma mukavemeti ve gerilme mukavemetinin pirolitik karbon siyahı katılması durumunda, orijinal karbon siyahı katılan numunelerden elde edilen sonuçlara benzer değerlerde olduğunu gözlemlemişlerdir.

Du vd. (2009) çalışmalarında piroliz karbon siyahını EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer Kauçuk) içine dolgu olarak ilave etmişlerdir. Bu çalışmada aynı zamanda; N774, CaCO_3 ve N990 dolgu olarak kauçuk reçetesinde kullanılmış ve farklı dolgu malzemelerinin etkileri incelenmiştir. Piroliz karbon siyahının N774 ile benzer özellikler gösterdiğini belirtmişlerdir.

Manoj vd. (2011), karbon siyahı takviyeli EPDM/NBR karışımlarının kurluşme karakteristiği, şişme davranışları ve mekanik özelliklerini incelemek için bir çalışma yapmışlardır. Bu amaçla farklı fırın siyahları kullanmışlardır. Diğer dolgu yüklü sistemlere kıyasla ISAF (yüksek aşınma fırın siyahı) numuneleri için daha düzgün bir morfoloji gözlemlemişlerdir. Mekanik özelliklerdeki iyileşmenin ISAF (orta aşınma fırın siyahı) katılan numunelerde yüksek olduğu gözlemişlerdir. Bunu ISAF siyahının tanecik boyutunun daha küçük olmasına bağlamışlardır.

Pradhan ve Singh (2011), atık bisiklet lastiklerini 200 °C/dk bir ısıtma hızında 450 °C - 650 °C sıcaklık aralığında piroliz etmişlerdir. Yüksek sıcaklıkta sıvı ve gaz ürün miktarında düşüş, karbon miktarında artış olduğunu; düşük sıcaklıklarda ise ürün dağılımında bu değişimin olmadığını gözlemlemişlerdir. Bisiklet lastiğinden elde edilen pirolitik yağın diğer lastiklerden elde edilen yağ ile benzer yapıya sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Jie vd. (2011), atık lastikten elde edilen karbon siyahını modifiye ederek doğal kauçuk içerisine katmışlardır. Modifiye edilmiş pirolitik karbon siyahının mekanik analizler sonucu özelliklerinin pirolitik karbon siyahından daha iyi olduğunu gözlemlemişlerdir ve ticari karbon siyahı yerine güçlendirici dolgu maddesi olarak kullanılabileceğini rapor etmişlerdir.

Fernandez vd. (2012), sabit yataklı reaktörde atık lastiklerin pirolizini üç farklı sıcaklıkta (400, 500, 900 °C) gerçekleştirmişlerdir. Pirolizden elde edilen gaz, yağ ve karbon siyahını karakterize etmişlerdir. Karakterizasyon için gaz kromatografisi, spektroskopi, gaz adsorpsiyon ve SEM analizlerinin kullanmışlardır. Pirolitik ürünlerdeki yüksek kül içeriğinin olumsuz etkilerine dikkat çekmişlerdir.

Kebritchi vd. (2013), atık lastikten elde edilmiş piroliz yağının fiziksel ve kimyasal özelliklerine sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Atık lastik tozu ve devulkanize atık lastik tozunu sabit yataklı bir reaktörde 400 °C, 500 °C, 600 °C’de piroliz edilmiştir. Atık lastik tozundan elde edilen pirolitik yağın viskozite ve parlama noktasının daha büyük olduğunu gözlemlemişlerdir.

Mihaylov vd. (2014), SBR kauçuk karışımının özelliklerine atık lastik pirolizinden elde edilen pirolitik karbon siyahının etkisini incelemişlerdir. Pirolitik karbon siyahını hidroklorik asit ile modifiye etmişlerdir ve kül içeriğini azaltmışlardır. Pirolitik karbon siyahı modifikasyonunun kürleşme karakteristiğini etkilemediğini; modifiye piroliz karbon siyahının, karışımların ısıl yaşlanma direnci üzerinde olumlu etkisi olduğunu gözlemlemişlerdir.

Norris vd. (2014), pirolitik karbon siyahının kauçuk karışımlarına etkilerini incelemişlerdir. Ticari karbon siyahları ile kıyaslama yapmışlardır. DMA (Dinamik Mekanik Analiz) ve TGA (Termogravimetrik Analiz) sonuçlarını da göz önünde bulundurarak pirolitik karbon siyahlarının, N700 ticari karbon siyahlarına yakın özelliklerinden dolayı takviye edici dolgu maddesi olarak kullanılabileceğini rapor etmişlerdir.

3. KAÜÇUK VE KAÜÇUK TÜRLERİ

3.1 Kauçuk Nedir?

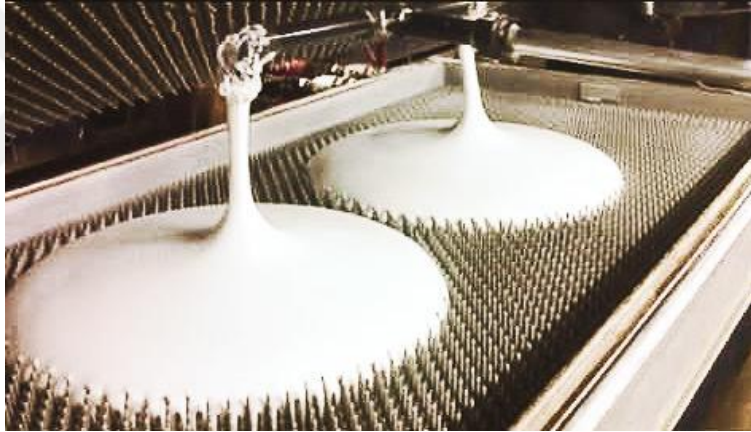
Kauçuk polimerik bir malzemedir. Polimerik malzemeler, çeşitli özellikleri nedeniyle (kolay işlenebilmeleri ve hafif olmaları gibi) yaygın kullanım alanları olan, bu nedenle de üretimi gün geçtikçe artan önemli bir mühendislik malzemesi grubudur. Polimerler, kimyasal yapı birimlerinin çok sayıda tekrarından meydana gelen büyük moleküllerdir, makromolekül olarak da isimlendirilirler. Bu yüzden bu malzemelere Latince *poli*(çok), *meros*(parça) anlamına gelen kelimelerin birleşmesiyle oluşan *polimer* adı verilmiştir. Büyük moleküllerden oluşan polimer malzemelerin mekanik özellikleri önemli oranda molekül yapılarına bağlıdır. Polimerler, yapılarında bulunan kovalent bağların düzenlenişine göre uzay ağı ve *lineer polimerler* olarak iki grupta toplanır. Zincir şeklinde dizilime sahip lineer polimerlerin, molekül zincirlerinde bulunan atomlar arası bağları kuvvetli kovalent bağlardır, zincirler arasındaki bağlar ise zayıf Van der Waals kuvvetleridir. Lineer polimerlerden farklı olarak uzay ağı polimerlerinde, kovalent bağlar, üç boyutlu uzayda sürekli olarak bulunmaktadır. Uzay ağı ve lineer polimerler arasında bir yapıya sahip olan elastomerler ise, uzun molekül zincirlerinin topak şeklinde dolanmasıyla oluşan yapılardır. Kuvvet etkisinde bu topakların açılması sonucunda, büyük ölçüde elastik şekil değişimi (tersinir davranış) göstermeleri nedeniyle, bunlara elastomer adı verilmektedir. ASTM D 1566-66T’de elastomer, *zayıf bir gerilme etkisi ile şekil değiştirebilen ve bu gerilme ortadan kalktığı zaman kısa sürede başlangıçtaki haline geri dönebilen makro moleküler malzeme* olarak tarif edilmektedir (Karabörk vd., 2011).

Charles Goodyear'ın vulkanizasyon işlemini bulduğu 1839 yılına kadar termoplastik elastomerler grubunda yer alan kauçuk vulkanizasyon işlemiyle birlikte termoset elastomer olarak tanımlanmıştır. Günlük kullanımda kauçuklar doğal ve sentetik kauçuk olmak üzere iki gruba ayrılır. Kauçuk ağacının lateksinden elde edilen kauçuklar dışındaki tüm kauçuklar petrol ürünlerinden elde edilmekte ve sentetik kauçuk olarak tanımlanmaktadır.

Motorlu-motorsuz taşıtların tekerlekleri, yağmurluklar, ayakkabılar, elektrik uygulamalarındaki en önemli izolasyon malzemeleri ve yapıştırma solüsyonları endüstride kauçuğun uygulama şekillerinden bazılarıdır.

Yaygın olarak uzakdoğuda yetişen bir ağacın adı olan kauçuk, bu ağacın özsuyundan (lateks) elde edilir. Lateks Şekil 3.1’de ve ağaçtan lateks eldesi Şekil 3.2’de verilmiştir. Doğal kauçuğun kullanımının yaygınlaşması ile kauçuğu bol ve ucuz miktarda temin edilebilmesi için Almanlar tarafından 1906 yılında sentetik kauçuk üretilmiştir. Son yıllarda farklı sentetik kauçuk türleri geliştirilmiştir.

Yüksek elastikiyeti sayesinde eski haline dönebilen bir yapısının olması kauçuğun en önemli özelliğidir. Kauçuk malzemeler, gerilme uygulandığında moleköl zincirlerinin yapısından dolayı % 500-1000 seviyelerinde şekil değiştirebilirler ve gerilme kaldırıldığında ilk boyutlarına dönerler. Kauçuk endüstrisinin ilerlemesinin ve pek çok sektörde yaygın olarak kendine yer bulmasının ana nedeni budur.



Şekil 3.1: Lateks (URL-2).



Şekil 3.2: Ağaçtan lateks eldesi (URL-2).

3.2 Kauçuk Türleri

3.2.1 Doğal kauçuk (NR)

NR, kauçuk ağacından alınan lateksin işlenmesinden elde edilir, doğal bir malzemedir. Kopma, yırtılma, aşınma, elastikiyet, kalıcı deformasyon gibi mekanik özellikleri en iyi olan kauçuktur. Çalışma sıcaklığı maksimum 80 °C'dir. Kimyasallara dayanımı azdır. Çizelge 3.1'de olumlu ve olumsuz özellikleri yer almaktadır.

Çizelge 3.1: Doğal kauçuğun özellikler (MEB, 2008(a)).

Olumlu Özellikler	Olumsuz Özellikler
Yüksek esneklik	Hidrokarbonlara dayanıklılık
Yüksek dayanım	Hava geçirgenliği
Düşük deformasyon	Hava, oksijen ve ozona dayanım
Kolay işlenme	Doğal ürün olması nedeniyle fiyat dalgalanması
İyi yırtılma ve aşınma dayanımı	

Doğal kauçuk-cis poliizopren yapısındadır. Bugün dünyada en fazla doğal kauçuk üreten ülkeler arasında; Endonezya, Hindistan, Tayland, Malezya, Vietnam ve Çin gelmektedir, ayrıca Batı Afrika bölgesinde de doğal kauçuk üretimi yaygınlaşmaktadır.

3.2.2 Neopren kauçuk (CR)

CR, geliştirilen ilk sentetik kauçuk türüdür; iklim koşullarına, ozona, birçok kimyasal madde türlerine dayanıklıdır. Aşınma mukavemeti iyidir ve yanmaya karşı direnci yüksektir. Çalışma sıcaklığı maksimum 110 °C'dir. Özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2: Neopren kauçuğun özellikleri (MEB, 2008(a)).

Olumlu Özellikler	Olumsuz Özellikler
Geniş kullanım sıcaklığı aralığı	Maliyeti yüksek
Oksijene, ısıya ve ozona yüksek dayanım	Fiziksel özellikleri düşük
Esneme dayanımı iyi	Aşınma dayanımı kötü
Elektrik izolasyon özelliği iyi	Yakıt ve yağ dayanımı düşük

3.2.3 Nitril kauçuk (NBR)

Sentetik kauçuk türlerinden birisi olan NBR'nin en önemli özellikleri arasında, yağ ve yakıtlara karşı mukavemeti, gazlara ve bazı kimyasal malzemelere karşı dayanımı sayılabilir. Çalışma sıcaklığı maksimum 120 °C dir. Çizelge 3.3'te nitril kauçuğun özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.3: Nitril kauçuğun özellikleri (MEB, 2008(a)).

Olumlu Özellikler	Olumsuz Özellikler
Yakıt ve yağlara karşı dayanım	Takviye gerektirir
Yüksek ısı dayanımı	Isıl özellikleri düşük
Düşük geçirgenlik	Zayıf esneklik
Yüksek aşınma dayanımı	Elektrik izolasyonu düşük

3.2.4 Etilen propilen kauçuk (EPDM)

EPDM, iklim şartlarına dayanıklı ve kullanım sıcaklığı yüksek (maksimum 150 °C) bir kauçuk türüdür. EPDM genellikle profil üretiminde tercih edilir. Çizelge 3.4'te olumlu ve olumsuz özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.4: Ethylene Propylene Diene kauçuğun özellikleri (MEB, 2008(a)).

Olumlu Özellikler	Olumsuz Özellikler
Ozona ve yaşlanmaya karşı yüksek dayanım	Hidrokarbonlara dayanıklılık
İyi işlenebilme özelliği	Düşük esneklik
Yalıtkanlık özelliği	Takviye gerektirir
Yüksek dolgu ve yağ limiti	EPDM özel pişirici sistem gerektirir

3.2.5 Butil kauçuk (IIR)

En önemli özelliği düşük gaz geçirgenliği ve kimyasallara karşı direnç olan IIR, bu özelliklerinden dolayı araç lastiklerinin iç kısımlarında ve balonlarda kullanılır. Bazı özellikleri Çizelge 3.5'te yer almaktadır.

Çizelge 3.5: Butil kauçuğun özellikleri (MEB, 2008(a)).

Olumlu Özellikler	Olumsuz Özellikler
Düşük geçirgenlik	Düşük esneklik
Isı ve ozon karşı yüksek dayanım	Zayıf yağ ve yakıt dayanımı
Elektriksel izolasyon	Ayrı bir hatta imalat gerektirmesi
Yüksek yırtılma dayanımı	Vulkanizasyon süresinin uzun olması
Esnemeden kaynaklanan çatlama dayanımı	Doymamış polimerlerle karışmama
Kimyasallara karşı dayanım	

3.2.6 Stiren bütadien kauçuk (SBR)

SBR, doğal kauçuğa benzeyen yapısı ve özellikleri nedeniyle en çok kullanılan sentetik kauçuk türüdür. Olumlu ve olumsuz bazı özellikleri Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6: Styrene Butadine kauçuğun özellikleri (MEB, 2008(a)).

Olumlu Özellikler	Olumsuz Özellikler
Takviye edildiğinde yırtılma, kopma, aşınma gibi fiziksel özellikleri iyidir	Takviye gerektirir
Düşük ısılarda özellikleri iyidir	Aşınma hariç, özellikleri doğal kauçuktan düşüktür
Fiyatı ucuz ve temini kolaydır	Hidrokarbonlara dayanmaz

3.2.7 Silikon kauçuk (SI)

SI, en önemli özelliği yüksek sıcaklık (250 °C'ye kadar) dayanımıdır. Ayrıca, ultraviyole ışınlarına, ozona ve iklim koşullarına dayanımı çok iyidir. Bunun gibi özellikleri Çizelge 3.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.7: Silikon kauçuğun özellikleri (MEB, 2008(a)).

Olumlu Özellikler	Olumsuz Özellikler
Geniş kullanım sıcaklığı	Maliyeti yüksek
Isıya, oksijene ve ozona yüksek dayanım	Fiziksel özellikleri düşük
Esneme dayanımı iyi	Aşınma direnci kötü
Elektrik izolasyon özelliği iyi	Yakıt ve yağ dayanımı zayıf

Aşağıdaki Çizelge 3.8'de bazı kauçuk türleri arasındaki karşılaştırma yer almaktadır.

Çizelge 3.8: Kauçuk türlerinin karşılaştırması (MEB, 2008(a)).

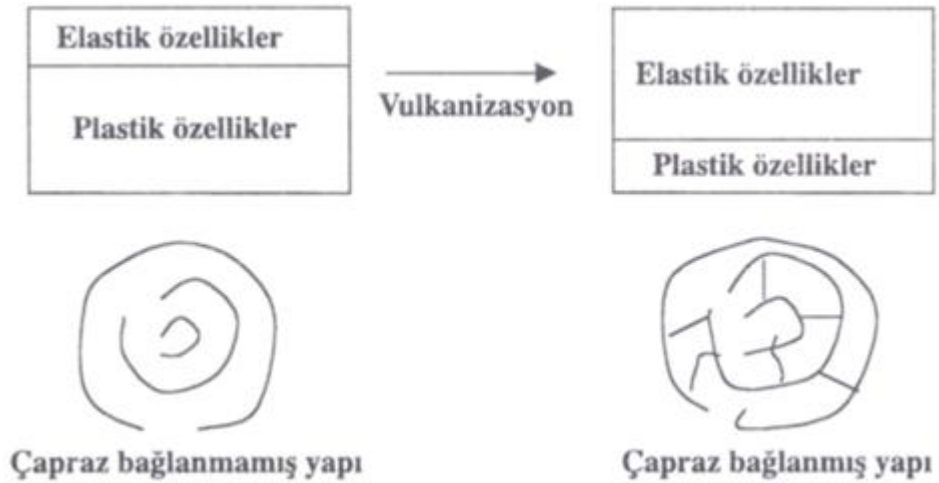
Malzeme Adı	Çalışma Sıcaklıkları	Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri
[NBR] Nitril kauçuk	-40 °C +110 °C	Benzin, mazot ve çeşitli sanayi yağlarına karşı dayanıklıdır. Keçe imalatında çok tercih edilen kauçuk türüdür
[SI] Silikon kauçuk	-60 °C +200 °C	Oksijen ve ozonun etkilerine karşı yüksek direnç gösterirken, yırtılmaya karşı direnci düşüktür
[CR] Neoprene kauçuk	-20 °C +120 °C	Sıvı ve gaz formundaki petrokimyasal ürünlere, ozona, suya, tuzlu suya ve atmosfer şartlarına karşı dayanımı yüksektir
[EPDM] Epdm kauçuk	-45 °C +150 °C	ozona, suya (sıcak ve soğuk), tuzlu suya ve atmosfer şartlarına karşı dayanımı yüksektir
[NR] Tabii kauçuk	-60 °C +90 °C	Yüksek mekanik özellik gerektiren yerlerde kullanılır, çeşitli asit ve bazlara, alkole, suya (soğuk ve sıcak) dirençlidir

4. VULKANİZASYON

4.1 Vulkanizasyon ve Kauçuk Karışımı

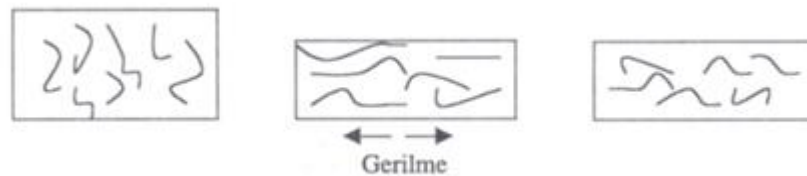
Kauçuklar vulkanize olabilen yani çapraz bağlanabilme özelliğine sahip polimerlerdir. Yüksek sıcaklıkta ve deformasyon kuvvetleri etkisinde koyu sıvımsı akış özelliği gösterirler, bu sayede uygun koşullar altında şekillendirilebilirler.

Vulkanizasyon, kauçuğun çapraz bağlanma reaksiyonları ile (kimyasal yapı değişikliğine uğrayarak) geri dönüşümsüz olarak elastik özelliklere sahip duruma gelmesi işlemidir. Vulkanizasyondan önce plastik özellikler yüksektir, vulkanizasyondan sonra ise elastik özelliklere artar (Şekil 4.1).



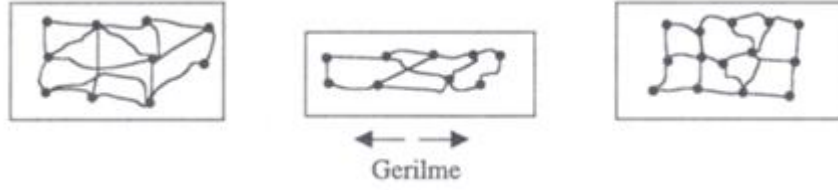
Şekil 4.1: Vulkanizasyon işlemi ile bağların yapısındaki değişim (Savran, 2001).

Çapraz bağlanmamış bir polimer gerildiğinde, bağlar birbirine kayarak geçer, akar ve sabitleşir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2: Çapraz bağlanmamış polimer (Savran, 2001).

Çapraz bağlanmış bir polimer gerildiğinde, bağlar sabit kalır ve güç kaldırıldığında polimer geri döner (Şekil 4.3).



Şekil 4.3: Çapraz bağlanmış polimer (Savran, 2001).

Vulkanizasyon ile uzun kauçuk molekülleri polimer zincirleri boyunca yer alan çapraz bağlarla birbirine bağlanır, böylece kauçuğun yapısında moleküler seviyede önemli değişiklikler olur. Oluşan çaprazbağlı yapı sayesinde, kauçuk çözücülere karşı dirençli hale gelir, herhangi bir yöntemle yeniden kalıplanabilir hale getirilemez, bu nedenle kauçuğa son şekli verildikten sonra vulkanizasyon işlemi yapılmalıdır.

Kauçuk karışımı, istenilen özelliklere göre ayarlanmış miktarlarda kauçuk ve diğer katkı maddelerinden oluşan vulkanize edilebilen bir karışımdır. Aşağıda bir kauçuk karışımından istenilen özellikler sıralanmıştır:

- Çalışacağı ortama uygun özelliklerin bitmiş üründen elde edilmesi
- Karışımın; prosese ve ekipmanlara uygun olması
- Rekabet açısından maliyetinin uygun olması

Kauçuk karışımı oluşturulurken belirlenen amaçlar doğrultusunda seçilmiş ve birbirleriyle oransal bir bütünlük sağlamış malzemeler grubuna “reçete” veya “formül” adı verilir. Kauçuk dışındaki tüm katkılar phr olarak reçeteye eklenir. Phr “parts per hundred of rubber” yani, “yüz kısım kauçuk” olarak ifade edilir (Semaan vd., 2002).

Kükürtle kauçuğun vulkanize edilmesi uzun süren bir reaksiyondur, bu nedenle polimerle kükürdün reaksiyon hızı kullanılan bazı hızlandırıcılarla artırılabilir. Hızlandırıcılar en iyi sonucu, çinko veya magnezyum oksit gibi bir metal oksit ve bir yağ asidi ile birlikte gösterir. Endüstride kullanılan bir vulkanizasyon sistemi sadece kükürt ve kauçuktan oluşmaz, bunların yanında ilave olarak proseste farklı görevleri olan ve aşağıda bu görevleri kısaca açıklanan çeşitli katkılar da reçeteye eklenmektedir.

Hızlandırıcılar: Vulkanizasyon işleminin daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürede olmasını sağlarlar. Çapraz bağlanma reaksiyonu, hızlandırıcıların kükürtle birlikte kullanılması durumunda hızlanır. Bu da işlemin daha kısa sürede tamamlanmasını sağlar.

Aktivatörler: Aktivatörlerin görevi, hızlandırıcıları aktive ederek hızlandırıcı ve kükürt arasında bağ kurulmasını sağlamaktır (Öztürk, 2008). En yaygın kullanılan aktivatörlerin başında, etkinlikleri hızlandırıcının türüne göre değişen, çinko oksit ve stearik asit gelmektedir (Hertz, 1984).

Proses Kolaylaştırıcılar: Kauçuk karışımının viskozitesini düşürerek, karıştırmaya, kalıplamaya ve ekstrüzyona yardımcı olan katkılardır.

Yumuşatıcılar: Yumuşatıcılar, karışmayı kolaylaştırmaktadır. Bazıları, vulkanize olmamış karışımlara yapışma özelliği vermekte ve bununla beraber kükürt kusmasını da önlemektedir. Mineral yağlar ve parafin yaygın kullanımı olan yumuşatıcılarıdır.

Koruyucular: Koruyucu maddeler, kauçuğu tüm kullanım süresi boyunca oksidasyondan, yaşlanmadan ve ozonun etkilerinden korumak için katılırlar.

Aşağıda Çizelge 4.1’de bu bileşenlerin tipik bir lastik hamurunda nasıl kullanıldıkları gösterilmiştir.

Çizelge 4.1: Örnek karışım reçetesi (Savran, 2001).

Bileşen	Oran (phr)
Kauçuk	100
Dolgu maddesi	50
Yumuşatıcı	10
Hızlandırıcı	1,2
Aktivatör (çinko oksit)	5
Yağ asidi (stearik asit)	1,5
Pişirici (kükürt)	2
Geciktirici	0,5
Diğer katkılar (antioksidan, antiozonat, boya vs.)	Değişen oranlarda

phr: part per hundred rubber

Lastik hamuru bileşimlerinde kauçuk yanında bulunan en önemli bileşenlerden biri de dolgu maddeleridir. Lastik hamurlarında en yaygın kullanılan dolgu maddesi karbon siyahıdır. Karbon siyahları güçlendirici olarak görev yaparlar. Karbon siyahının bu özelliğinin İngiltere’de 1900’lü yıllarda keşfedilmesinin ardından 1910 yılında lastik imalatında kullanılmaya başlanmıştır. Karbon siyahı katılan lastiklerin ömrünün daha uzun olduğu dikkat çekmiştir. Lastiğe gerçek anlamda aşınma ve yırtılma direnci kazandıran malzeme karbon siyahıdır. Kauçuk sektörü dünya genelinde üretilen karbon siyahının % 95’ini kullanmaktadır. Kauçuk sanayi dışında çeşitli sektölerde de farklı amaçlarla karbon siyahı kullanılmaktadır. Kauçuk karışımına katılan karbon siyahı, karışımın fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirmenin yanında proses ucuzlatıcı ve iyileştirici özellikler de göstermektedir. Taşıt lastiğinin siyah rengi karbon siyahından kaynaklanmaktadır.

Yüksek sıcaklıktaki hidrokarbon buharında bulunan karbonun bir yüzeyde toplanması sonucu karbon siyahı elde edilir. Karbon siyahının, üretim tekniği esas alınarak yapılan sınıflandırmaya göre dört farklı türü bulunmaktadır (MEB, 2011).

Fırın Siyahları (Furnace Black): Hidrokarbonlar ön ısıtmadan geçirilerek düşük miktarda oksijen içeren fırınlarda 1200-1700 °C sıcaklıkta yakılarak üretilir. Ürün filtreledikten sonra siklon ayırıcılardan geçirilir böylece uçucu gazlardan ayrılır ardından kurutulur. Fırın siyahları, kauçuk sektöründe en yaygın kullanılan karbon siyahıdır. Bu karbon siyahının temel türleri; ISAF, HAF, FEF, GPF ve SRF’dir. Adlandırmanın son harfi olan F fırın anlamına gelir. Tane boyutları 18-85 nanometre arasındadır.

Kanal (Baca) Siyahları (Channel Black): Kanal siyahları baca siyahı olarak da adlandırılır ve doğal gazdan üretilir. Doğal gazın demir yüzeyler üzerinde az miktarda oksijen ile yakılması sonucu elde edilir. Üretilen karbon siyahının veriminin düşük olması ve çevre kirliliğine yol açması nedeniyle bu yöntemle sınırlı olarak üretim yapılmaktadır. Tane büyüklükleri 15-40 nanometre arasındadır. EPC ve MPC en yaygın baca siyahı tipleridir. Adlandırmanın sonundaki C harfi channel’den gelmektedir.

Termal Siyahları (Thermal Black): Havasız ortamda doğal gazın yaklaşık 1300 °C’de ısı ayrışması ile üretilir. Üretilen karbon siyahları orta tanelidir. FT ve MT en önemli termal siyahlardandır.

Asetilen Siyahı: 800 – 1000 °C’de ekzotermik bozunma ile asetilenden elde edilir.

Kauçuğa katılan en önemli dolgu maddelerinden birisi olan karbon siyahının vulkanizasyon işlemine yaptığı etki yönünden aşağıda verilen özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir:

Tanecik büyüklüğü ve dağılımı: Kullanılacak karbon siyahının tane boyutu ve dağılımının, kauçuğun güçlendirilmesi üzerinde yapacağı etki nedeniyle bilinmesi gerekir. Tane boyutu, nanometre olarak ifade edilir. 1 nanometre, metrenin milyarda biridir. Dolgu maddelerinin büyüklükleri genel olarak 1–5000 nanometre arasında değişir. Kauçuğa güçlendirici olarak katılan dolgu maddeleri ise 1–100 nanometre arasında tane boyutuna sahip olmalıdır.

Yüzey alanı: Dolgu maddelerinin yüzey alanı, kauçuğu güçlendirici etkisi nedeniyle önemlidir. Yüzey alanı, tane boyutu ve gözeneklilikle ilişkilidir. Yüzey alanı, birim hacimdeki maddenin yüzey alanıdır ve birimi m^2/cm^3 olarak ifade edilir. Yüzey aktiviteleri, karbon siyahı yüzeyinde bulunan oksijen içeren gruplarla ilgilidir. Baca (kanal) siyahlarının yapısında fazla oksijen bulunduğu için yüzey aktiviteleri fazladır buna karşın fırın ve termal siyahlarında oksijen miktarı daha az olduğu için yüzey aktiviteleri normaldir.

Yapı özelliği: Dolgu maddelerini oluşturan taneciklerin birbirine eklenerek uzun zincirler hâlinde üç boyutlu kümeler oluşturması sonucunda bir yapı meydana gelmektedir. Karbon siyahları için bu yapı, üretim esnasında gaz fazda oluşmakta ve üretim şartlarına göre değişmektedir.

4.2 Vulkanizasyon Çeşitleri

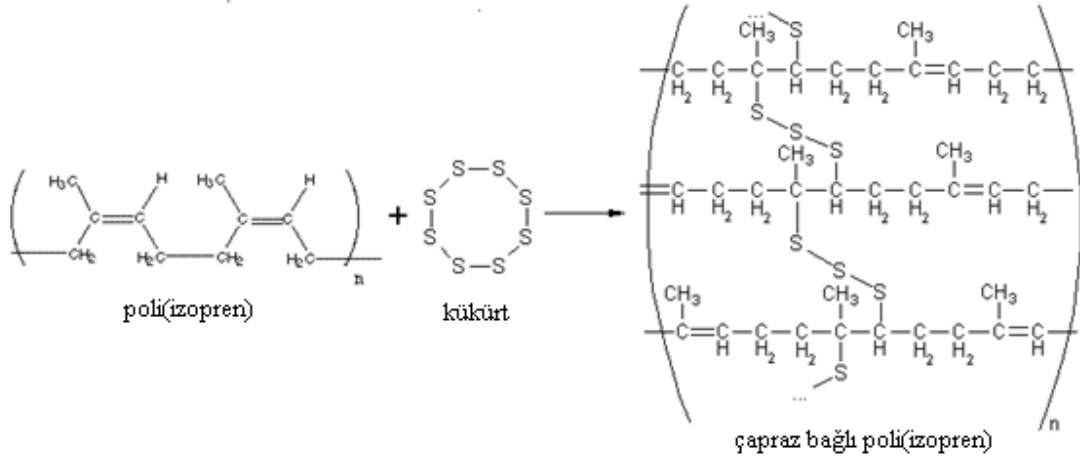
Vulkanizasyon, kullanılan kimyasal ajanlara ya da proseslere göre isimlendirilir.

- Kükürt Vulkanizasyonu
- Peroksit Vulkanizasyonu
- Metal oksit Vulkanizasyonu
- Reçine (resin) Vulkanizasyonu
- Radyasyon Vulkanizasyonu

En yaygın kullanılan vulkanizasyon türleri olan kükürt ve peroksit vulkanizasyonu aşağıda ele alınmıştır.

4.2.1 Kükürt vulkanizasyonu

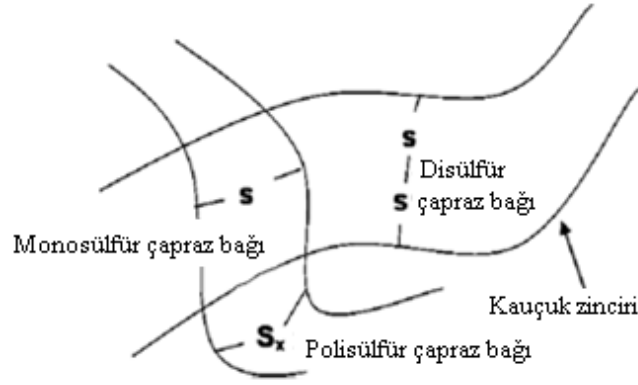
Kauçuğun kükürt ile vulkanizasyonunun, kauçuk karışımının ısıtılması esnasında meydana gelen reaksiyonlar ve değişikliklerin genel olarak R-S_x-R tipindeki çapraz bağlanmış polimer zincirlerinin oluşmasına dayandığı kabul edilmiştir. Şekil 4.4'te çapraz bağların oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 4.4: Kükürt halkasının açılarak çapraz bağların oluşması (MEB, 2010).

Kükürt vulkanizasyonunun yaygın kullanılma sebepleri; oda sıcaklığında, 300 °C ve hatta daha yüksek sıcaklıklarda mümkün olması, zaman/hız oranının kimyasallarla oynayarak değiştirilebilme imkânı, kopma mukavemeti ve yırtılma direncinin yüksek olması, elastiklik, yorulma direncinin ayarlanabilmesi ve kükürt vulkanizasyonunda kullanılan kimyasalların dış etkilerden ve başka kimyasallardan az etkilenmesidir.

Radikaller hızla birbirleriyle kükürt aracılığıyla bağ yaparken, ortamda birçok ve çeşitli aktif akseleratör kökleri, kompleksler, serbest kükürt çıkmasına neden olurlar. Tüm bu maddeler artık aktiflenmiş durumdadır, bağlanma reaksiyonu hızla ilerler. Bu reaksiyonlar ortamda aktif radikal kalmayınca kadar devam eder. Vulkanizasyonun bu son safhasına sonlanma denir. Ancak hiçbir lastik imalatında, sonlanmaya ulaşılmaz, çoğunlukla % 90 vulkanizasyonda reaksiyon ortamından ısı çekilerek vulkanizasyon hızı düşürülür ya da reaksiyon durdurulur. % 90 pişmenin olduğu bu nokta *Optimum Pişme Noktası* olarak anılır. Kısacası imalat sonrası lastik daha vulkanizasyonunu tamamlayamamıştır, bu vulkanizasyonun sonlandırılması ürün servis ömrü esnasında dış etkilerle gerçekleşir.



Şekil 4.5: Vulkanize kauçuktaki monosülfür, disülfür ve polisülfür çapraz bağları (Stevenson vd., 2008).

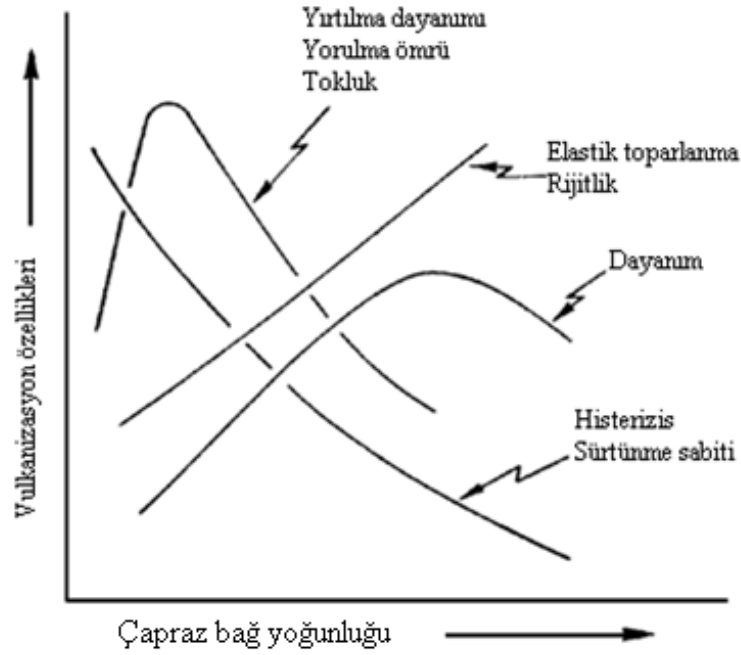
En çok kullanılan kükürt vulkanizasyonunda, diğer katkı maddelerinin, özellikle kullanılan hızlandırıcıların cins ve miktarına bağlı olarak, farklı çapraz bağlanma şekilleri oluşabilmektedir. Vulkanize kauçuğun özellikleri büyük ölçüde çapraz bağlanma şekline ve yoğunluğuna bağlıdır. Kükürt bağı bir, iki ya da daha fazla kükürt ile oluşabilmektedir; Şekil 4.5'te bu durum anlatılmaktadır.

Aşağıdaki özelliklerin elde edildiği en iyi sonuçlar (C – C) veya (C – S – C) şeklinde, kısa çapraz bağlanmalar neticesinde elde edilir.

- Kalıcı deformasyon
- Baskı altında kalıcı deformasyon
- Isı stabilitesi
- Reversiyon dayanımı

Aşağıdaki özelliklerin elde edildiği en iyi sonuçlar (C – S_x – C) şeklinde uzun çapraz bağlanmalar neticesinde elde edilir (MEB, 2010).

- Kopma mukavemeti
- Aşırı dayanımı
- Yorulma dayanımı



Şekil 4.6: Vulkanize kauçuğun özelliklerinin çapraz bağ yoğunluğuyla değişimi (Harper, 2006).

Vulkanize edilen kauçuğun bazı özelliklerinin çapraz bağ yoğunluğuyla nasıl değiştiği Şekil 4.6’da verilmiştir. Isıya dönüşen deformasyon enerjisinin bir ölçüsü olan histerizis, çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla azalır. Histerizis taşıt lastiklerinin özellikle yanak bölgesi için önemlidir. Sentetik kauçuğa göre doğal kauçuğun histerizis özelliklerin daha iyi olmasından dolayı yanak malzemesi bileşiminde doğal kauçuk daha yoğun olarak kullanılır (California Environmental Protection Agency, 2004). Yorulma ömrü, yırtılma dayanımı ve tokluk kopma enerjisiyle ilgilidir. Çapraz bağlanmanın artışıyla bu özellik başlangıçta artar, fakat daha çok çapraz bağ oluştukça azalır. Çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla rijitlik artar (Harper, 2006).

4.2.2 Peroksitle vulkanizasyon

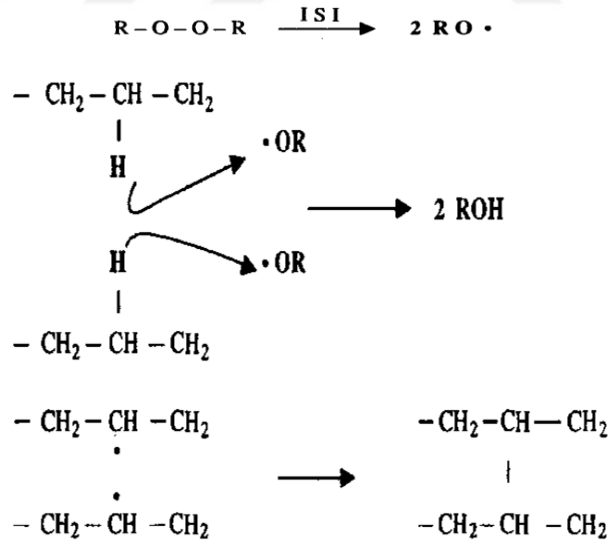
Molekül zincirlerinde çift bağ bulunmayan kauçukların (EPM, CR gibi) vulkanizasyonunda peroksit kullanılmaktadır. Ayrıca sağlam C-C bağ yapısı içerdiğinden, düşük kalıcı deformasyon ve iyi ısıl dayanım özellikleri elde etmek için dien elastomerlerde kullanılmaktadır. Nadir olarak kullanılan anorganik ve silisyum organik peroksitlerin kullanımıyla birlikte, günümüzde yaygın olarak organik peroksitler kullanılmaktadır.

Peroksitle vulkanizasyon mekanizması 3 aşamadan oluşur.

- Peroksit radikallere ayrılır.
- Polimer zincirinden hidrojen ayrılır.
- Polimer çapraz bağlanır.

Peroksit vulkanizasyonunda çapraz bağ yoğunluğu sıcaklığa bağlıdır. Dien tipi kauçukların peroksit vulkanizasyonunda, kükürt vulkanizasyonunda olduğu gibi, hızlandırıcılar kullanılarak daha hızlı ve daha yoğun bir çapraz bağ yapısı elde etmek mümkün değildir. Reaksiyonun hızlanması sıcaklık artışıyla mümkündür. Kauçuğun ve kullanılan peroksidin cinsine bağlı olarak peroksit oranının belirli bir optimum miktara kadar yükseltilmesiyle, çapraz bağ yoğunluğunu arttırmak mümkün olabilir. Bu durumda elastomerlerin bazı özellikleri iyileşirken (gerilme dayanımı, kalıcı deformasyonu, dinamik özellikleri), bazı özellikleri (yırtılma mukavemeti) olumsuz etkilenir. “Coagent” olarak adlandırılan kimyasallar çapraz bağ yoğunluğunu arttırmak için kullanılırlar.

Peroksitli çapraz bağlayıcılar genelde $R-O-O-R$ yapısındadır. Burada R bir hidrokarbon grubunu temsil etmektedir. Peroksit ısıtıldığı zaman Şekil 4.7’deki reaksiyon oluşur.

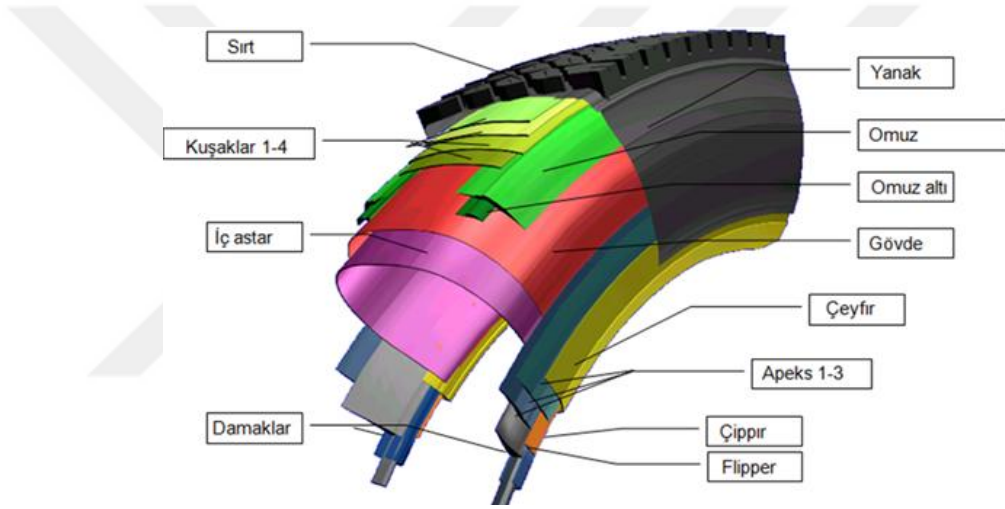


Şekil 4.7: Peroksitin ısıtıldığında gösterdiği reaksiyon (MEB, 2010).

5. TAŞIT LASTİĞİNİN YAPISI VE MALZEMESİ

5.1 Taşıt Lastiğinin Yapısı

Bir taşıt lastiğinin kesitinin incelenmesi durumunda birbirinden farklı görevleri olan, farklı tasarımlara ve malzemelere sahip çeşitli bölümlerden meydana geldiği görülmektedir. Şekil 5.1’de görülen bu bölümlerin her biri, aşağıda detayları verilen çeşitli görevleri yerine getirirler (MEB, 2011).



Şekil 5.1: Lastik yapısı (URL-3).

Sırt: Lastiğin, yolla temasını sağlayan en dıştaki bölümü sırttır. Lastiğin bu bölümü tasarlanırken; aşınmaya dayanıklı bir sırt deseninin olması, yol tutuşunun iyi olması, suyu hızlı boşaltabilmesi, düşük bir yuvarlanma direncine sahip olması, titreşim ve gürültüyü azaltması amaçlanır.

Yanak: Lastiğin omuz ve topuk arasında kalan bölgesidir. Yanak, direksiyon kontrol karakteristiği, aşırma ve konfor estetiği sağlarken, lastiğe esneklik de kazandırır. Yanak, lastiğin gözle görülen bölümü olduğu için estetik anlamda önem taşımasının yanı sıra, karkas yapının çeşitli yol şartlarında aşınmasını da önler. Lastiğe ait bilgiler (markası, modeli ve diğer teknik detayları) lastiğin bu bölümünde yer alır.

Omuz yapısı: Kalın kauçuktan yapılan ve sırt ile yanağın birleştiği bölgeye omuz adı verilir. Bu bölge, lastik içindeki ısı oluşumunu ve lastiğin viraj alma yeteneğini önemli ölçüde etkiler. Omuz bölgesi yanaktan daha sert bir yapıya sahiptir ve hızla dönülen virajlarda aşınmaya karşı yeterli dayanıma sahip olmalıdır.

Damak teli (topuk teli): Lastiği jantın etrafında tutan yapı damak teli olarak adlandırılır. Gerilme direnci yüksek çelik tellerden üretilir. Damak telinin dış hatları jant üzerine tam olarak oturmalı, lastiğin jant üzerinde kaymasını ve sallanmasını önlemelidir.

Çeyfir: Çeyfir damak telinin dış kısmına yerleştirilir ve jant tarafından karkas yapının aşındırılmasını ve tahrip edilmesini önler. Dar bir şerit halindeki çeyfir, lastiğin içine nem ve tozun girmesini de önler.

Karkas yapı: Lastiğin alt ucunda yer alan damak telinin birinden diğerine uzayan destek kısmıdır. Damak telinin etrafından lastiğe bağlanır. Karkas yapı polyester kord bezinden üretilir ve bu yapıda bulunan uzunlamasına lifler yükü taşıırken, yatay liflerin görevi yapıyı bir arada tutmaktır.

Kuşaklar: Lastik sırt deseninin altında yeralan dar katlara kuşak adı verilir. Karkastan daha dar bir açıyla yerleştirilen kuşaklar çelik ve bez olarak ikiye ayrılır. Yanal sıklığı yüksek olduğu için, lastiğin yoldaki bozukluklara karşı koymasını ve yoldan kaynaklı darbelere karşı dayanıklı olmasını sağlar.

Astar: Hava sızdırmazlığını sağlayarak lastiğin içindeki sıkıştırılmış basınçlı havanın dışarı kaçmasını önleyen astar, ince bir kauçuk katmanı şeklinde lastiğin iç yüzeyinde yer alır.

5.2 Taşıt Lastiğinin Malzemesi

Dışarıdan bakıldığında siyah bir kütle olarak görülen taşıt lastiği, ileri teknoloji kullanılarak farklı malzemelerin biraraya getirilmesi sonucunda elde edilmektedir. Lastiğin yukarıda detayları verilen her bir bölümü, görevlerine uygun olacak şekilde belirlenen farklı malzemeler kullanılarak üretilir. Çizelge 5.1’de otomobil lastiğinin çeşitli bölümlerine ait örnek bir reçete verilmiştir.

Çizelge 5.1: Otomobil lastiği sırt, yanak ve gövde katı malzemelerinin reçeteleri
(Waddell vd., 1990).

Bileşen	Sırt (phr)	Yanak (phr)	Gövde Katı (phr)
SBR	50	-	-
NR	50	50	70
BR	-	50	30
Karbon Siyahı	45	50	50
Proses Yağı	9	10	8
Stearik Asit	3	2	1
Çinko Oksit	3	3	3
Kükürt	1,6	1,75	2
Çeşitli Katkılar	5,2	10	4,8

6. ATIK LASTİKLERİ DEĞERLENDİRME YÖNTEMLERİ

Atık lastik miktarı her geçen gün artmaktadır. Yangınlar (Şekil 6.1) ve sivrisineklerin üreme alanları olmaları nedeni ile çevre ve insan sağlığı açısından önemli bir tehdit oluşturmaktadır.



Şekil 6.1: Atık lastik yangını (URL-4).

Yapılan araştırmalarda, lastiklerin içinin boşluklu olmasının bunların sönmesini zorlaştırdığı, ABD (Amerika Birleşik Devletleri) Winchester-Virginia’da meydana gelen bir yığın yangınının yaklaşık 9 ay sürdüğü rapor edilmiştir. Lastik yığınlarının yanmasıyla atmosfere tonlarca zararlı bileşiklerin yayıldığı, siyah bir bulut gibi atmosfere giden bu maddeler içinde çok zararlı kimyasalların da bulunduğu bilinmektedir. Karbon siyahı, uçucu organikler, yarı-uçucu organikler, çok halkalı hidrokarbonlar, yağlar, kükürt oksitleri, azot oksitleri, karbon oksitleri, uçucu partiküller ve As (Arsenik), Cd (Kadmiyum), Cr (Krom), Pb (Kurşun), Zn (Çinko), Fe (Demir) gibi metaller bulunabilmektedir (Gönüllü, 2004). Yangınlar ile atmosfere yayılan bu kirleticiler yakın çevredeki toprak ve suların kirlenmesine de neden olmaktadır. Yangın sonrasında kalıntıların toprağı kirletme potansiyeli söz konusudur.

Atık lastikler aynı zamanda potansiyel bir kaynak olarak değerlendirilmeyi beklemektedir. Geri dönüşüm gibi önemli bir değerlendirme yöntemi geliştirilmediği sürece bu sorun büyüyecektir. Bu konuda yapılan çalışmalar atık lastikleri geri kazanmak için önemli sonuçlar sunar.

Dünyada 2006 yılında üretilen ham kauçuk (doğal ve sentetik) miktarı toplam 21.4 milyon ton olmuştur ve bu hammadde kullanılarak 43 milyon ton kauçuk ürün üretilmiştir. Üretim sırasında bu miktarın % 10'u imalatla fire olarak, geriye kalan kısım da birkaç yıl içerisinde kullanım ömrünü tamamlayarak atık haline gelmektedir. Bu atık kauçuklar içinde en büyük kısmı taşıt lastikleri teşkil etmektedir. 2008 yılı verilerine göre dünyada yaklaşık 14 milyon ton lastik faydalı ömrünü tamamlamış ve atık haline gelmiştir (Dijkhuis, 2008).

Atık lastiklerin geri kazanımında çözüm aranırken aşağıda ifade edilen durumlara dikkat edilmelidir (De vd, 2005);

- Atık lastiklerin geri kazanımı için geliştirilen proseslerin çevreye zararlı etkileri olmamalıdır,
- Bu proseslerden beklenen, ham madde dönüşümünü sağlayarak doğal kaynakların korunmasına yardımcı olmalarıdır,
- Bu prosesler genel kullanım amaçlarına ve alanlarına uygun olmalı ve elde edilen ürünler ticari açıdan değerli olmalıdır,
- Geri kazanımı için geliştirilen proseslerin maliyeti yüksek olmamalıdır.

Atık lastikleri değerlendirme yöntemleri Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1: Atık lastiklerin değerlendirilme yöntemleri (Dijkhuis, 2008).

Yöntem	Açıklama
Doğrudan değerlendirme yöntemi	Mevcut durumda yeniden kullanma Atık taşıt lastiğini kaplayarak kullanma Parçalayıp granül olarak kullanma
Hammadde olarak değerlendirme yöntemi	Piroliz
Termik değerlendirme yöntemi	Çimento fabrikalarında, enerji santrallerinde vb. yakma
Malzeme olarak değerlendirme yöntemi	Devulkanizasyon

6.1 Atık Lastiklerin Doğrudan Değerlendirilmesi

Birçok lastik tam olarak aşınmadan atılmaktadır (MEB, 2011). Bu lastikler mevcut haliyle depolarda toplanıp piyasaya tekrar sunulabilir. Kullanılmış ve tekrar kaplanarak veya doğrudan kullanılabilir lastiklerin ayrılması, ömrünü tamamlamış lastiklerin depolama alanına giden lastik oranını % 5-10 azaltır. Oyun yeri salıncağı ve iskelelerde gemi tamponu olarak kullanılması lastiklerin mevcut haliyle tekrar kullanılmasının diğer basit yöntemleri arasında sayılabilir. Bu konuda Amerika’da yapılan bir çalışma lastiklerin resif olarak kullanılması ile ilgilidir. Balık habitatları için Lastik resifler uygun ortamlar oluşturur (Adhikari, 2000). Bunlar dışında dişleri aşınmış lastikler kaplanarak tekrar araç lastiği olarak kullanılabilir. Yeniden kaplanmış lastikler, ekonomik olmaları nedeni ile, Türkiye’de kamyonlarda oldukça yaygın kullanılmaktadır. Doğrudan değerlendirmenin en çok kullanıma şekline biri ise granül olarak kullanmaktır. Aşağıda bu yöntem ve türleri detaylı olarak verilmiştir.

6.1.1 Atık lastiklerin parçalanması

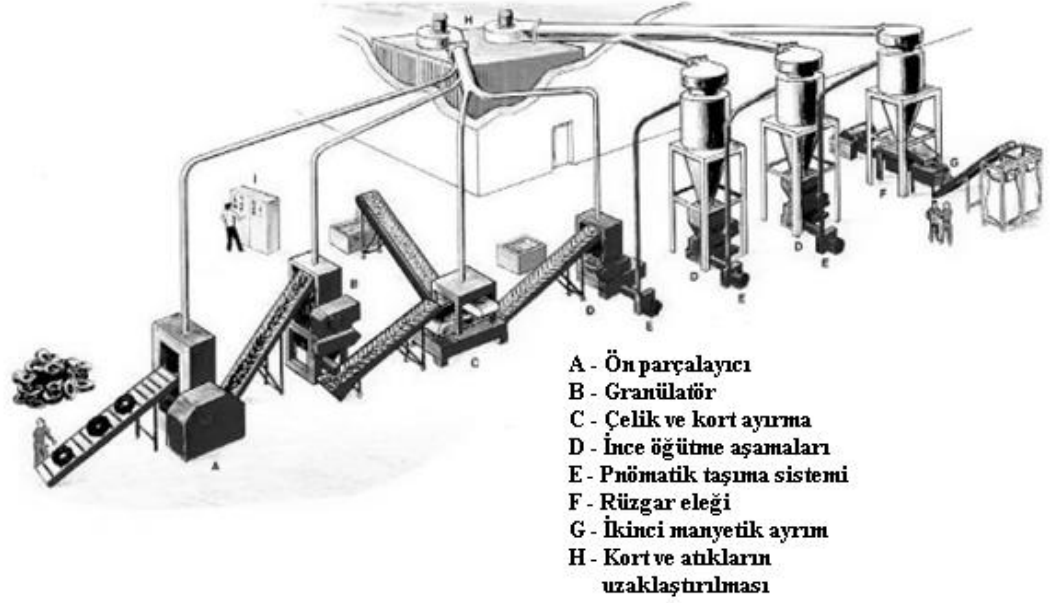
Atık lastiklerin parçalanma yöntemleri, bıçaklı parçalayıcı, öğütücü, ekstrüder gibi kullanılan parçalayıcı ekipmana ve oda sıcaklığında veya kriyojenik parçalama koşullarına bağlı olarak değişkenlik gösterir. Yöntemin seçimi, atık lastiğin değerlendirileceği yerin özelliklerine göre, istenilen tane boyutu, tane boyut dağılımı, tanelerin yüzey yapısı ve lastik tozunun saflığına göre belirlenir. Atık lastiklerin parçalanmasında temel prensip mekanik parçalamadır (Şekil 6.2). Parçalama yöntemlerinin, elde edilen lastik tozunun yapı ve özelliklerine etkileri aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.



Şekil 6.2: Atık lastiklerin parçalanması (URL-5).

6.1.1.1 Oda sıcaklığında parçalama

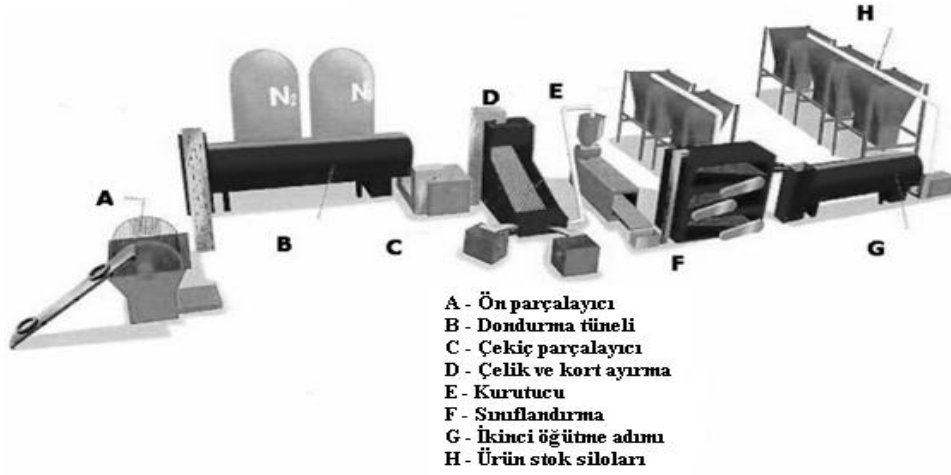
Ömrünü tamamlamış lastiklerin parçalanıp boyutlarının küçültülmesi işlemi mekanik esasiara göre yapılmaktadır. Ömrünü tamamlamış lastikler, öncelikle ön parçalamaya tabi tutulur ve genellikle 5 cm boyutunda parçalanırlar. Böylece, atık lastiğin hacmi azaltılır ve bunun sonucunda depolama hacmi ve taşıma maliyetleri düşürülür. Ön parçalama işleminde kullanılan makinelerin büyük çoğunluğunun yapısı karşılıklı olarak dönen iki parçalayıcı milden oluşur. Millerde oluşan yüksek tork sayesinde bu sistemlerde her çeşit ömrünü tamamlamış lastik kolaylıkla parçalanabilir. Ömrünü tamamlamış lastiklerin parçalama işlemi başlamadan önce, lastiğin çelik tel kısımlarının ayrılması gerekir, çünkü bu çelik teller, parçalayıcı makinelerde yüksek oranda ve hızlı bir şekilde yırtılma ve aşınma oluştururlar. Ömrünü tamamlamış lastikler bu ön parçalama işleminin ardından çapı 10 mm'den küçük olan granül haline getirilir, sonra manyetik bir ayırıcı kullanılarak atık lastiğin içerisinde kalan çelik teller ve rüzgâr elekleri yardımıyla da elyaflar uzaklaştırılır. Bazen farklı uygulamalarda kullanmak için daha küçük çaplı kauçuk tozu istenebilir, bu durumda ardışık öğütme işlemi yapılabilir (Basel, 2010). Oda sıcaklığında elde edilen kauçuk tozları yüksek elastikiyete sahiptir. Kauçuk tozuna katılacak olan kimyasal maddeler tozun her yerine etkin bir şekilde dağılırlar. Oda sıcaklığında parçalamayla elde edilen kauçuk tozları, kauçuk bileşimlerinde yeniden kullanılma ve devulkanizasyon için daha çok tercih edilen özelliklere sahiptir. Islak parçalama yöntemi, oda sıcaklığında yapılan parçalamanın modifiye edilmesiyle uygulanan bir yöntemdir, bu yöntemde parçalama oda sıcaklığında, fakat sıvı bir ortamda yapılır, bu sıvı genellikle sudur. Bu yöntemle 20-30 µm boyutlarında kauçuk tozları üretilir (Isayev, 2005). Bu ince tozların sağladığı avantaj, ekstrüzyondan ve kalenderden çıkan kauçuk levha yüzeylerinin daha düzgün olmasıdır. Şekil 6.3'de proses şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 6.3: Oda sıcaklığında parçalama prosesinin şematik resmi (Pehlken vd., 2005).

6.1.1.2 Kriyojenik parçalama

Ömrünü tamamlamış lastiklerin kriyojenik olarak parçalanması işleminde, lastik parçaları $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altına kadar soğutulmakta ve lastiğe cam gibi kırılğan bir özellik kazandırılır. Soğutma işleminden sonra, parçalama mekanik olarak yapılır. Kriyojenik parçalama yöntemi, çok ince ve temiz kauçuk tozu istenmesi durumunda, oda sıcaklığında parçalamaya göre daha ekonomik bir yöntemdir (Basel, 2010). Bu yöntemle elde edilen kauçuk tozlarının yüzeyleri daha düzgündür ve yüzey alanları daha küçüktür. Oda sıcaklığında yapılan parçalama işlemine oranla kriyojenik parçalama işleminde, daha az makineye ve enerjiye ihtiyaç duyulur. Atık lastik içersindeki çelik ve elyaf kısmının ayrılmasının kolay olması bu yöntemim bir diğer avantajıdır. Ancak sıvı azot fiyatının yüksek olması ve soğutma maliyeti (De vd., 2005) bu sistemin zayıf yanları olarak ortaya çıkmaktadır. Bundan dolayı, bu yöntemin araba lastiği gibi pahalı olmayan kauçukların parçalanması yerine florokarbonlar gibi pahalı kauçukların parçalanması için daha ekonomik ve tercih edilebilir olduğu söylenebilir (Bilgili vd., 2003). Azotun oluşturduğu inert atmosfer nedeniyle, bu yöntemle elde edilen kauçuk tozundaki oksidasyon, oda sıcaklığında parçalamayla elde edilene göre daha azdır. Kriyojenik parçalama yönteminde kullanılan parçalayıcı ekipmanlardaki aşınma daha azdır. Şekil 6.4'de proses şematik olarak gösterilmiştir.



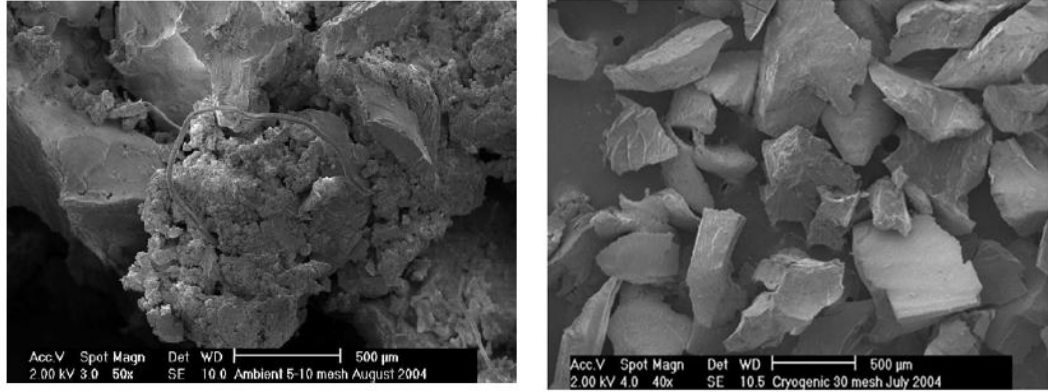
Şekil 6.4: Kriyojenik parçalama prosesinin şematik resmi (Pehlken vd., 2005).

Çizelge 6.2’de iki yöntem arasındaki kıyaslama verilmiştir.

Çizelge 6.2: Oda sıcaklığında uygulanan mekanik yöntem ve kriyojenik olarak atık parçalama yönteminin karşılaştırılması (De vd., 2006).

Parametre	Mekanik Parçalama Yöntemi	Kriyojenik Parçalama Yöntemi
Çalışma Sıcaklığı	Ortam Sıcaklığı veya Daha Yüksek	-80 °C veya Daha Düşük
Boyut Küçültme Prensibi	Kesme, Yırtılma	Gevrek Lastik Parçalarını Kırma
Tane Yüzeyi	Süngersi ve Kaba	Düz ve Pürüzsüz
Tane Boyut Dağılımı	Parçacık Boyutunda Bir Dağılım	Sadece Tek Bir İşleme Tane Boyutunda Geniş Bir Dağılım
Bakım Maliyeti	Yüksek	Düşük
Elektrik Tüketimi	Yüksek	Düşük
Sıvı Azot Tüketimi	Yok	1 kg Lastik İçin 0,5-1 kg Sıvı Azot

Şekil 6.5 a ve b’de oda sıcaklığında ve kriyojenik parçalamanın örnek SEM görüntüleri verilmiştir.



a)

b)

Şekil 6.5: a) Kriyojenik olarak parçalanmış b) Oda sıcaklığında parçalanmış kauçuğun SEM görüntüsü (Dijkhuis, 2008).

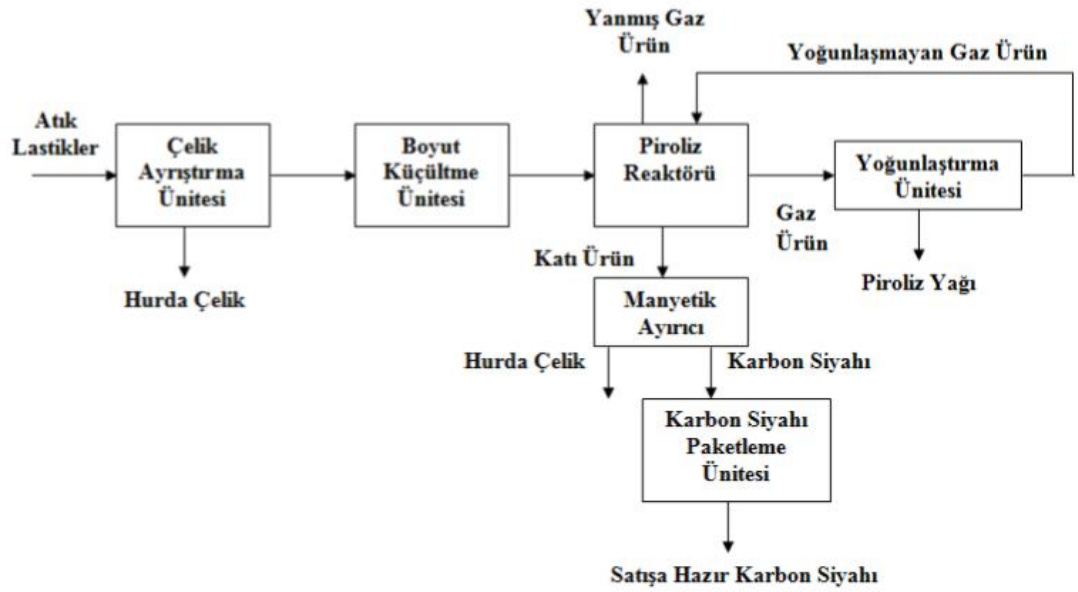
6.2 Atık Lastiklerin Pirolizi

Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak gaz, katı veya sıvı ürünlere dönüşmesi işlemidir. Teknik olarak ise piroliz, ısı ile organik kimyasal bağların kırılması işlemidir. Sürekli üretim yapılabilir uygun bir tesis kurulabildiği takdirde geri kazanım tekniği ve ekonomisi itibarıyla en verimli yöntemdir. Şekil 6.6’da bir piroliz tesisi görülmektedir. Bu yöntemle ÖTL içindeki gazlar, yağlar, çelik tel ve karbon siyahı ayrıştırılmakta ve ekonomik değeri çok yüksek maddeler elde edilmektedir. Türkiye’de 2015 verilerine göre yaklaşık 18 milyon araç bulunmaktadır. Bu verilere göre yılda ortalama 386.000 ton geri dönüşüm yapılacak lastik bulunmaktadır.



Şekil 6.6: Piroliz tesisi (Yakaboylu, 2011).

Atık lastiklerin pirolizi esnasında gerçekleşen adımlar ve ortaya çıkan ürünler Şekil 6.7’de şematik olarak gösterilmiştir. Dilimlenmiş ÖTL ile işlem başlamaktadır ve pirolitik karbon siyahı, pirolitik yağ ve pirolitik gaz açığa çıkmaktadır.

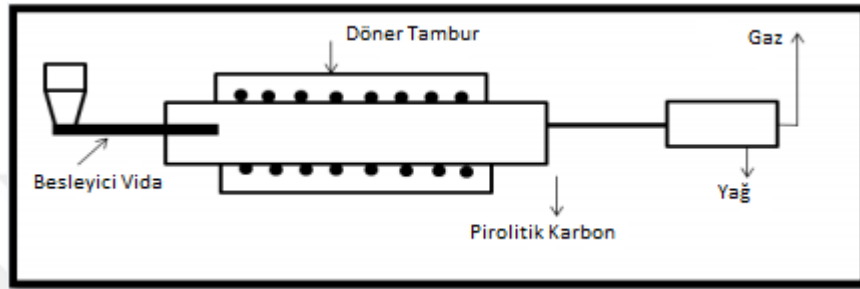


Şekil 6.7: Piroliz şeması (Yakaboylu, 2011).

6.2.1 Piroliz yöntemleri

6.2.1.1 Döner fırın pirolizi

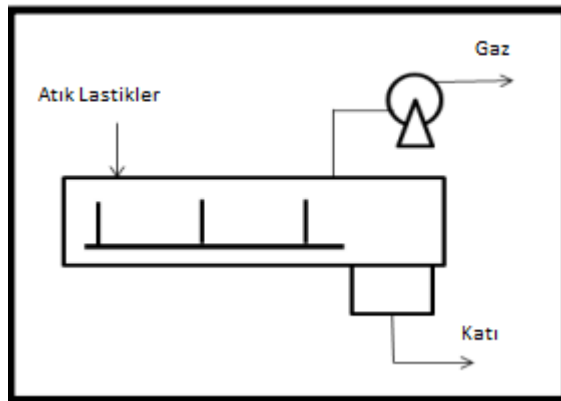
Döner fırın pirolizinde Şekil 6.8’de gösterilen döner bir silindir kullanılır. Fırın; silindirin çap, uzunluk, hız ve eğiminin uygun şekilde belirlenmesi ile tasarlanır. Döner fırın reaktörleri sanayi sektöründe piroliz için kullanılan en yaygın reaktörlerdir (Antoniou ve Zabaniotou, 2013).



Şekil 6.8: Döner fırın piroliz reaktörü (Altayeb, 2015).

6.2.1.2 Sabit yataklı piroliz

Sabit yataklı piroliz reaktörler çoğunlukla laboratuvar deneylerinde araştırmacılar tarafından kullanılmaktadır, çünkü onların kurulumu ve çalıştırılması daha kolaydır. Reaktörlerin çoğu paslanmaz çelik ya da kuvars ve camdan imal edilir. Sabit yataklı piroliz reaktörü Şekil 6.9’da verilmiştir. Sabit yataklı pirolizin en büyük dezavantajı bütün lastik kullanılması durumunda yetersiz ısı transferidir. Bu nedenle, küçük parçacıklar halindeki lastiklerin parçalanması gereklidir (Altayeb, 2015).



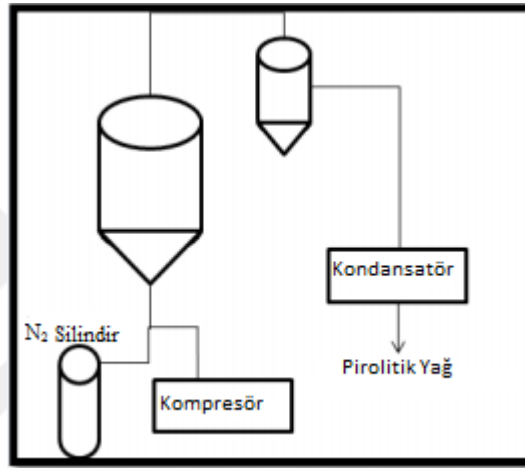
Şekil 6.9: Sabit yataklı piroliz reaktörü (Altayeb, 2015).

6.2.1.3 Akışkan yataklı piroliz

Akışkan yataklı pirolizde; reaksiyon süresi uzundur, yağ verimi düşüktür ve hedeflenen ürün gaz ise tercih edilmelidir.

6.2.1.4 Flaş piroliz

Flaş piroliz, sıvı ürün veriminin maksimum olduğu; yüksek ısıtma hızı, 450 °C – 600 °C sıcaklık aralığında ve daha kısa bekleme süresi ile karakterize edilir (Antoniou ve Zabaniotou, 2013). Flaş piroliz reaktörü Şekil 6.10’da gösterilmiştir.



Şekil 6.10: Flaş piroliz reaktörü (Altayeb, 2015).

6.2.1.5 Katalitik piroliz

Katalitik piroliz son zamanlardaki araştırmalar için önemli ve umut verici bir alan olarak kabul edilmektedir. Katalizör etkisi ile gaz veriminin artmasıyla beraber yağ verimi azalmaktadır; bu durum, katalizörün neden olduğu kısa hidrokarbon zincirlerinin kırılmasıyla gaz miktarının artması ve yağ miktarının azalması nedeniyle olur. En çok kullanılan katalizörler Y-tipi zeolit, ZSM-5 ve Al₂O₃’tür.

6.2.1.6 Plazma piroliz

Termal plazma piroliz, gaz ve katı ürünler elde etmek için, yüksek sıcaklık ve sınırlı oksijen ile gerçekleşen bir reaksiyon olarak tanımlanır. Lastik parçaları plazmaya yerleştirildiğinde uçucu madde açığa çıkar, metan, asetilen ve hafif hidrokarbon miktarı yükselir. Plazma pirolizin dört ana evresi vardır: plazma jetlerinden kaynaklı son derece hızlı ısıtma, lastik parçalarından uçucu maddenin serbest kalması, homojen fazın çok hızlı gaz haline gelmesi ve nihayet hızlı ısıtma ve kütle değişimi. Piroliz ürünlerinin istenen özellikte olması, yüksek ısı transfer hızı gibi bu yöntemin birçok avantajı vardır (Antoniou ve Zabaniotou, 2013).

6.2.1.7 Erimiş tuz pirolizi

Alternatif bir piroliz yöntemidir. Bu işlemde, sodyum karbonat gibi erimiş bir tuz kullanılır. Parçalanmış katı atık erimiş tuz yüzeyinin altına hava ile enjekte edilir. Sıcak gazlar (karbondioksit, buhar ve reaksiyona girmemiş hava) erimiş tuz banyosu yoluyla artar ve atmosfere boşalmadan önce ikinci bir reaksiyon bölgesi boyunca ve çıkış gazı temizleme sistemi üzerinden geçer (Altayeb, 2015).

6.2.1.8 Mikrodalga piroliz

Mikrodalga piroliz, atık lastikler için uygulanan standart ve hızlı bir termal yöntemdir. Bu işlem, yüksek ısıtma verimi ve kısa reaksiyon zamanına sahiptir. Mikrodalga işleminde kullanılan kauçuk türünün yapısı yeterince polar olmalıdır, böylece mikrodalga enerjisi uygun bir hızda absorbe edilebilir (Antoniou ve Zabaniotou, 2013).

6.2.2 Pirolizi etkileyen parametreler

Sıcaklık başta olmak üzere, ısıtma hızı, reaksiyon süresi, basınç, parçacık boyutu, piroliz ortamı, katalizör ve reaktör geometrisi piroliz verimlerini etkileyen parametrelerdir.

Sıcaklık: Piroliz sıcaklığı uçucu maddenin miktar ve bileşimini etkileyen önemli bir parametredir. Pirolizin başlıca üç safhası vardır. Birinci safha 100-300 °C arasındadır. Uçucu maddenin çıkışı çok fazla olmayıp, genellikle karbonoksitler ve su oluşmaktadır. Bozunmanın ikinci evresini oluşturan aktif safhada bütün uçucu maddenin % 75'i açığa çıkmaktadır. Üçüncü kademede ise katı ürün oluşumuyla birlikte ikinci bir gazlaştırma meydana gelmekte ve bunu takiben yoğunlaşmayan gazlardan özellikle hidrojen oluşmaktadır (Hicks vd., 1983).

Isıtma hızı: Isıtma hızı açısından piroliz yavaş ve hızlı olmak üzere ikiye ayrılır. Yavaş pirolizde ısıtma hızı 0,1-1 °C/dk mertebesinde iken hızlı pirolizde 10-200 °C/dk'nin üzerindedir. Hızlı pirolizde yüksek ısıtma hızı nedeniyle piroliz süresi saniye mertebesinde. Yavaş pirolizde ise piroliz süresi uzun olup gün mertebesine çıkabilmektedir. Hızlı pirolizin uçucu ürün veriminin yüksek olması yavaş pirolize göre avantajlarından birisidir. Ayrıca, yavaş ısıtma koşullarında bozunma ürünlerinin kontrolünün zorluğuna karşın hızlı pirolizde bozunmanın ve bozunma ürünlerinin kontrolü daha kolaydır (Erşahan vd., 1996).

Reaksiyon süresi: Piroliz sırasında reaksiyon süresi ürün verimini etkilemekte, özellikle sıvı ve gaz üründe süre arttıkça verim artmaktadır (Akyıldız, 2011).

Basınç: Basınç uçucu madde verimini etkilemektedir. Yüksek basınç parçalanma reaksiyonlarını hızlandırarak, hafif hidrokarbon gazlarının artmasına neden olmakta, düşük basınçta ise hafif yağların verimleri daha yüksek olmaktadır (Hicks vd., 1983).

Parçacık boyutu: Parçacık boyutu piroliz verimini etkiler ve ısıtma hızıyla ilgilidir. Büyük parçalar çok daha yavaş ısınacağından, ortalama partikül büyüklüğü sıcaklıkları daha düşük olacaktır. Böylece uçucu verimlerinin daha düşük olması beklenir. Partikül büyüklükleri yeteri derecede küçük ise düzgün bir şekilde ısınacaktır. Kömür taneciklerinde yapılan çalışmalarda elde edilen verilere göre 50 mikron altında tanecik büyüklüğünün verime etkisi yoktur (Hicks vd., 1983).

Piroliz ortamı: Ürün dağılımı ve yapısını etkileyen diğer bir parametre de pirolizin gerçekleştiği ortamdır. Piroliz; normal, sürükleyici gaz (N₂, He gibi), hidrojen (hidropiroliz) ve su buharı gibi ortamlarda gerçekleştirilebilmektedir. Sürükleyici gaz olarak N₂, He, Ar gibi gazlar kullanılmaktadır. Sürükleyici gaz, piroliz sırasında meydana gelen piroliz buharlarını hızlı bir şekilde ısıt parçalanma, polimerleşme ve yoğunlaşma gibi ikincil reaksiyonlara girmeden uzaklaştırmakta ve sıvı ürün veriminde artış sağlamaktadır (Hicks vd., 1983).

Katalizör: Hızlı pirolizden elde edilen ürünler, katalizörlerle daha yararlı ürünlere (kimyasal ürünlere ve yakıtlara) dönüştürülebilmektedir. Zeolit katalizörleri varlığında piroliz buharları katalitik olarak parçalandığında, benzin, dizel yakıt ve diğer hidrokarbon ürünler elde edilmektedir (Williams vd., 2000).

6.2.3 Piroliz ürünleri

Piroliz işlemi sonrası elde edilen ürünler; pirolitik karbon siyahı, pirolitik yağ ve gazdır. Bu elde edilen ürünlerin miktarları ve özellikleri kullanılan ÖTL çeşidi (kamyon, otomobil, bisiklet, ağır vasıta lastikleri gibi), piroliz işlemi sıcaklığı ve ısıtma hızı, reaktör çeşidi gibi faktörlere bağlıdır. Örneğin, düşük ısıtma hızında buhar faza geçen birincil uçucu ürünler tepkime ortamını terk etmeye vakit bulamadan ikincil, üçüncül parçalanma ürünleri verdiği için katı ürün miktarı fazla olurken; yüksek ısıtma hızında gaz ürün miktarı daha fazla olmaktadır.

Pirolitik karbon siyahı: Gaz veya sıvı haldeki karbonlu hidrojenlerden kısmi yanma, termik parçalanma veya her iki türlü elde edilen çok ince toz halindeki gözeneksiz, yapısal olarak grafit benzeyen karbon taneleri karbon siyahı olarak adlandırılır. Piroliz işlemine giren lastiğin cinsine bağlı olarak, lastiğin % 30-35'i karbon siyahı olarak elde edilir. Şekil 6.11 karbon siyahını göstermektedir.

Karbon siyahı günümüzde birçok sanayi kolunda temel hammadde veya katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Karbon siyahı yapısına ve kullanım oranına bağlı olarak kauçuk bazlı maddelerin dayanımını ve rengini değiştirmekte, genel performansını arttırmaktadır. Piroliz işlemi sonucu ortaya çıkan karbon siyahı (CBp) ticari karbon siyahına kıyasla çok daha ekonomik olduğu için belli üretim dallarında dolgu ve katkı malzemesi olarak kullanılmaya çok uygundur. Karbon siyahının kullanıldığı çeşitli endüstriyel uygulamalar arasında: Kablo, konveyör bant, hortum, paspas gibi kauçuk ürünler sayılabilir.



Şekil 6.11: Karbon siyahı (Akyıldız, 2011).

Piroliz yağı: Piroliz reaktörünü hidrokarbon buharı olarak gaz fazında terk edip daha sonra yoğunlaşan sıvı üründür. Piroliz prosesinde hammadde olarak kullanılan ÖTL'nin cinsine bağlı olarak, % 35-45 oranında pirolitik yağ elde edilebilir.

Pirolitik yağ içerik olarak C₆-C₂₄ aralığında, kompleks organik bileşikleri içeren kaliteli bir yakıttır. Benzen, toluen, ksilen, limonen gibi değerli hafif hidrokarbonları içerir. Naftalin, fenantren, fluoren ve difenil gibi polisiklik aromatikler pirolitik yağın içerisinde önemli oranda mevcuttur. Bu bileşiklerin ve diğer aromatiklerin konsantrasyonları sıcaklıkla önemli ölçüde artış gösterir.

Pirolitik yağ, petrokok ve linyit kömürüne göre iki kat daha fazla ısı kapasiteye sahiptir. Bu yüzden pirolitik yağda hiçbir değişiklik yapmadan sanayi yakıtı veya elektrik üretimi yakıtı olarak, alternatif bir enerji kaynağı şeklinde kullanılmaktadır.

Ayrıca düşük kükürt oranı sayesinde daha az karbondioksit salınımı sağlar. Pirolitik yağ özellikle alçı üretim tesisleri, asfalt plantları, döner kurutucu sisteme sahip fabrikalar, çimento fabrikaları gibi farklı işletmelerde sanayi yakıtı olarak kullanılabilir.

Pirolitik yağ daha kaliteli ürünlere dönüştürebilmek için, rafinasyon işlemine tabii tutulabilir. Distilasyon ile sıvı yakıt pazarında değeri olan türlere ayrılabilir ve bu alt ürünlerin safsızlıkları giderilerek piyasaya sunulabilir.

Pirolitik yağ, 26952 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği'ne göre I. kategori atık yağ olarak sınıflandırılmıştır. Ancak Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'na yapılan başvurular ile gerekli izinler alındığında pirolitik yağ endüstriyel ürün kategorisinde brülörlerde ısı enerjisine, dizel-motorlarda ve türbinlerinde de elektrik enerjisi dönüştürülebilmektedir.

Hidrokarbon Gazları: Piroliz işleminde, yoğunlaşmayan ve sistemi gaz olarak terkeden üründür. Sistemde gerçekleştirilen piroliz işlemi ile % 10-15 oranında yanıcı gaz elde edilir. Bu gaz ürünün içeriği; CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂ ve biraz C₃'lü (propan vb) ve C₄'lü (bütan vb.) hidrokarbon bileşenler ile H₂, CO, CO₂'dir. Yeterli üretim miktarı durumunda, bu gazın ayrıştırılarak farklı alanlarda değerlendirilmeleri mümkündür.

Metan ve etan karışımı doğal gaz olarak değerlendirilebilirler. Diğer taraftan, fosil doğal gazlarda etan oranı % 2'yi nadiren aşarken pirolizden elde edilen doğal gazda bu oran % 10'un üzerindedir. Bu nedenle piroliz gazı, gaz kimya endüstrisi hammaddesi olarak fosil doğal gazla ortalama olarak 25 kat daha değerlidir. Gaz ürünün kalorifik değeri doğal gazdan daha üstündür. Uygun şartlarda depolanabilmesi halinde doğal gaz ve LPG yerine kullanılabilir veya elektrik ve ısı üretmek amacıyla brülörlerde yakılabilir.

Çelik tel: Lastikleri kuvvetlendirmek için yapılarına eklenen yüksek karbonlu ve yüksek çelik kalitesine sahip çelik teller mevcuttur. Bu teller piroliz işleminden önce çıkarılabilir ya da tellerle birlikte parçalanırlar. Ancak piroliz sıcaklıklarında bu teller hiçbir değişime uğramadan kalırlar ve reaksiyon sonunda diğer katı ürünlerden ayrıştırılırlar. ÖTL'nin cinsine bağlı olarak piroliz işlemi sonucu lastik ağırlığının % 10-12'si kadar hurda çelik tel elde edilmektedir. Hurda çelik preslenerek satışa hazır hale getirilir ve genel kullanım amacına uygun olarak hurdacılara ve haddehanelere satılır (Çetişli, 2013).

6.3 Termik Değerlendirme

Kullanılmış lastikler kömürden elde edilen aynı ısı enerjisini temin ederler. Bu nedenle bütün ya da parçalanmış atık lastikler buhar, elektrik, çimento, kireç, kağıt, çelik üretiminde ve çöp yakma tesislerinde asıl ya da ikincil yakıt olarak kullanılabilirler. Ancak bu uygulamanın, yanma sonucu çıkan gazların çevreye verdiği zarar ve bu lastikleri yakacak lisanslı fırınların yeterli sayıda olmaması bakımından sınırlamaları vardır (Karabörk ve Akdemir, 2011).

6.4 Atık Lastiklerin Devulkanizasyonu

Devulkanizasyon, ısı, mekanik enerji ve çeşitli kimyasallar kullanılarak, taşıt lastiği gibi vulkanize kauçuk atıkların, tekrar vulkanize edilebilen kauçuk durumuna getirilmesi prosesi olarak tanımlanabilir (Karabörk, 2012). Devulkanizasyon konusunda yapılan çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır. Kauçuğun yeniden kalıplanabilmesi için önündeki en büyük engel, vulkanizasyonla oluşturulan çapraz bağlardır. devulkanizasyonda amaç bu bağların koparılabilmesidir. Ancak lastiğin özelliklerini kaybetmeden bunu yapabilmek oldukça zordur. Bu nedenle üzerinde çok çalışılmasına rağmen ticari olarak henüz yaygın olarak kullanılmamaktadır.

Yapılan alışmalar daha çok orijinal kauçuk içine devulkanize kauçuğun belli oranlarda katılmasına yoneliklidir. Orijinal kauçuk ve devulkanize kauçuk arasındaki uyum çok onemlidir. Bu konuda yapılan çalışmalarda, devulkanize kauçuğun orijinal kauçuk içerisine yaklaşık % 10-30 oranında katılması durumunda özelliklerin yeterli seviyelerde elde edildiği, devulkanize kauçuk oranının artmasıyla özelliklerin bozulduğunu ifade etmişlerdir (Karabörk ve Akdemir, 2014). zerinde çalışılan devulkanizasyon yöntemleri aşağıda sıralanmıştır;

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

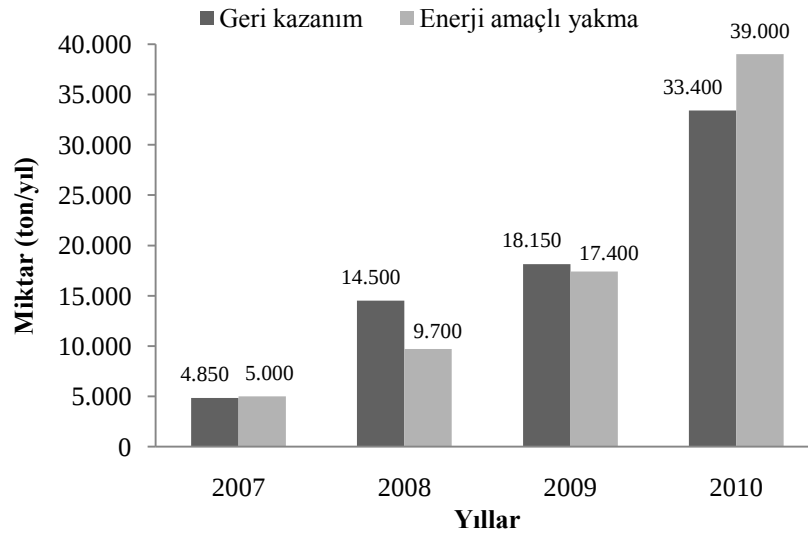
6.5 Türkiye ve Dünyada Atık Lastik Yönetimi

Türkiye’de 2015 verilerine göre yaklaşık 18 milyon araç bulunmaktadır. Bu verilere göre yılda ortalama 386.000 ton geri dönüşüm yapılacak lastik bulunmaktadır. Ömrünü tamamlamış lastiklerin; çevreye zararlı olacak şekilde doğrudan veya dolaylı olarak doğaya bırakılmasının önlenmesi, geri dönüşüm veya bertarafı için toplama ve taşıma sistemlerinin kurulması, yönetim planlarının hazırlanması ve ömrünü tamamlamış lastiklerin yönetiminde gerekli düzenlemelerin ve standartların oluşturulması amacıyla; T.C. evre ve şehircilik Bakanlığı tarafında hazırlanan *mrn Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği* 25 Kasım 2006 tarihinde Resmi Gazete’de yayınlanmıştır. Bu yönetmelik ile lastik üreticilerine ürettikleri lastiğin belli bir miktarını her yıl geri toplama yükümlülüğü getirilmiştir. Bu yönetmelik kapsamında üreticiler, her yıl bir önceki yıl iç piyasaya sürülen lastik miktarını esas alarak yönetmeliğin yürürlüğe girdiği ilk yıl % 30, ikinci yıl % 35, üçüncü yıl % 40, dördüncü yıl % 45 ve beşinci yıl % 50 devam eden yıllarda ise Bakanlığın ortalama lastik aşınma miktarlarını dikkate alarak belirleyeceği oranlarda TL’leri toplamak, toplanan lastiklerin geri kazanımını veya bertarafının sağlanması takip etmekle ykmldrlerd (TL Yönetmeliği, 2006).

2006 tarihli ÖTL yönetmeliğinde 2015 yılında bazı hükünler değiştirilmiştir, değişen hükümler;

- Ömrünü tamamlamış lastikler; açık alanlarda (lastik tamirhaneleri, kaplamacılar, perakende satış noktaları, oto sanayi vb) biriktirilemez. Biriktirme yerlerinde yangına karşı, sivrisinek, fare gibi zararlıların üremesine karşı gerekli önlemler alınmalıdır. Ömrünü tamamlamış lastikler yetkili toplayıcılara teslim edilinceye kadar en fazla altmış gün bu yerlerde bulundurulabilir.
- Ömrünü tamamlamış lastik üreticisi, aracının lastiklerini değiştirdiği zaman eski lastiklerini, yetkili işletmelere veya yetkili taşıyıcılara teslim eder.
- Kaplanamayacak durumda olan lastikler, yetkili taşıyıcılar dışında hiçbir kişi veya kuruluşa değişik amaçlar için verilemez.

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı verilerine göre Türkiye’de 2011 yılı itibariyle Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği kapsamında Bakanlık tarafından geri kazanım lisansı verilen işletme sayısı on üç adettir. Bu işletmelerin faaliyetleri arasında rejenere kauçuk üretimi, granül kauçuk üretimi ve piroliz gibi çeşitli geri kazanım prosesleri bulunmaktadır. Toplam yıllık kapasiteleri 101.000 ton olan bu işletmelerde 2010 yılı itibariyle geri dönüşümü sağlanan ÖTL miktarı yaklaşık 33.400 tondur. Bunun yanında, ÖTL’leri yakıt olarak kullanmak üzere lisans alan çimento fabrikası 21 adettir. Bu fabrikaların yıllık toplam kapasiteleri 110.000 ton ve 2010 yılı itibariyle enerji geri kazanımı amacıyla yakılarak bertaraf edilen ÖTL miktarı yaklaşık 39.000 tondur (Seçgin, 2011). Türkiye’de yıllara göre ÖTL’lerin değerlendirilme oranları Şekil 6.12’de verilmiştir. Diğer ülkelerle olan kıyaslama Çizelge 6.3’te verilmiştir.



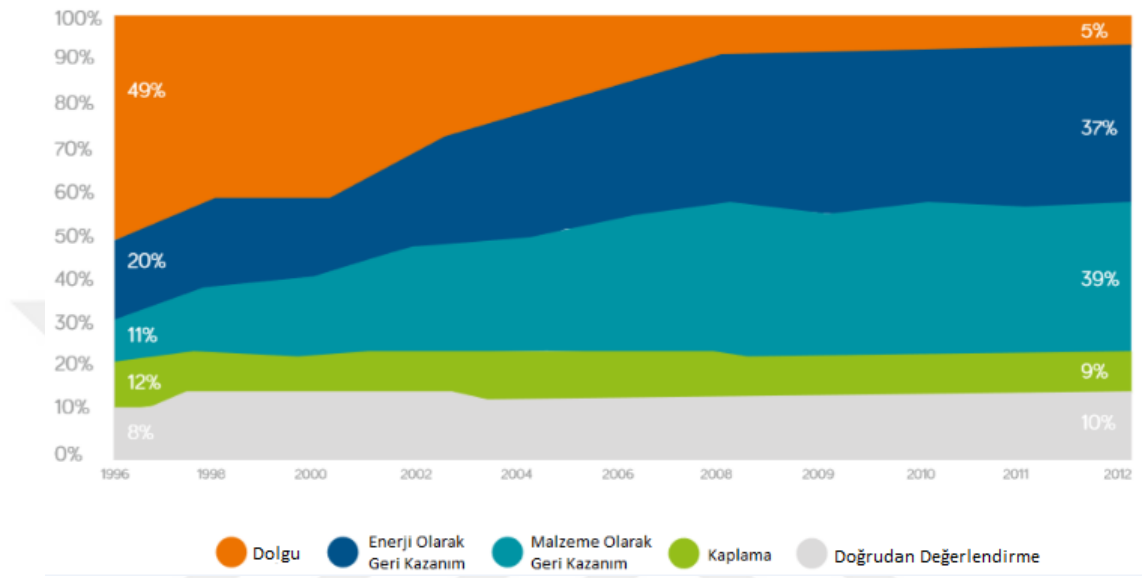
Şekil 6.12: Türkiye’de yıllara göre ÖTL’lerin değerlendirilme oranları (Seçgin, 2011).

Ülkemizde son yıllarda ömrünü tamamlamış lastiklerin geri kazanımı konusunda yapılan akademik çalışmalar hız kazanmıştır. Ömrünü tamamlamış lastiklerin devulkanizasyonu, asfalt ve betona atık lastik katılması durumunda dayanım ve performanslarının araştırılması, atık lastiklerin yakıt olarak değerlendirilmesi, atık lastiklerin yapı elemanı olarak kullanılması üzerinde çalışılan konular arasındadır (Karabörk ve Akdemir 2011, Topçu 1995, Yeşilata vd. 2007, Emiroğlu vd. 2009).

Çizelge 6.3: Türkiye ve diğer ülkeler için ÖTL miktarları ve değerlendirilme yöntemleri (World Business Council for Sustainable Development, 2008).

Ülke	Tarih	ÖTL Miktarı (Milyon Adet)	Enerji Geri Kazanımı (%)	İnşaat Sektörü veya Malzeme Geri Kazanımı (%)	Çöp Depolama ve Diğer (%)
ABD	2005	292	52	33	15
Avrupa	2006	250	41	43	16
Japonya	2006	100	70	15	15
Meksika	2004	30	0	90	10
Brezilya	-	27	69	13	18
Güney Kore	2003	23	77	16	7
Kanada	2003	22	20	75	5
Avustralya	2006	20	22	8	70
Türkiye	2008	200 bin ton	15	20	65

Şekil 6.13’de Avrupa Birliği ülkelerinde atık lastiklerin çeşitli alanlarda kullanım oranlarının yıllara göre değişimi gösterilmiştir (Shulman, 2008). Şekilden tespit edilen en çarpıcı nokta, dolgu olarak kullanılma oranının yıllara göre azalmasına karşın, devulkanizasyon ve pirolizin de aralarında bulunduğu geri kazanım yöntemlerinin artış göstermesidir.



Şekil 6.13: Atık lastiklerin çeşitli alanlarda kullanım oranlarının yıllara göre değişimi (Etrma, 2014).

7. MALZEME VE YÖNTEM

7.1 Malzeme Temini ve Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında kullanılan pirolitik karbon siyahı ve pirolitik yağ Aksaray Organize Sanayi Bölgesi'nde faaliyet gösteren TAM Yeniden Kazanılmış Ürünler adlı piroliz fabrikasından temin edilmiştir. NR, SBR 1502 ve diğer malzemeler Konya 3. Organize Sanayi Bölgesi'nde faaliyet gösteren Yüksel Lastik Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Reometre, sertlik ve yoğunluk testi Konya 1. Organize Sanayi Bölgesi'nde bulunan Köroğlu Kauçuk Firması'nda yapılmıştır. Pirolitik karbon siyahının ve pirolitik yağın fiziksel ve kimyasal analizleri Tübitak MAM (Marmara Araştırma Merkezi) Kimya Enstitüsü Laboratuvarında yaptırılmıştır. Ayrıca, orijinal karbon siyahı ve pirolitik karbon siyahının mikroyapı analizleri Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Laboratuvarında bulunan Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak yapılmıştır. DMA analizi Erciyes Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. Son olarak kalıcı deformasyon ve yırtılma testleri KOSGEB Bursa Hizmet Merkezi Müdürlüğü Kauçuk Laboratuvarında yaptırılmıştır.

7.2 Kauçuk Hamurunun ve Test Plakalarının Hazırlanması

Kauçuk hamurunun hazırlanması için iki farklı reçete oluşturulmuştur. Birinci reçetede (Çizelge 7.1) orijinal karbon siyahı yerine pirolitik karbon siyahı kullanımının kauçuk malzemenin özellikleri üzerine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. İkinci reçetede (Çizelge 7.2) ise orijinal proses yağı yerine pirolitik yağ kullanımının aynı şekilde malzemenin özellikleri üzerine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Kauçuk olarak; NR ve SBR 1502 eşit oranda kullanılmıştır. Diğer bileşenlerin oranları da çizelgede verilmiştir. Her iki çizelgede 1. sütun kontrol numunesini temsil etmektedir.

Çizelge 7.1: Kauçuk reçetesi (pirolitik karbon siyahı).

Bileşenler (phr)	Kontrol	PC1	PC2	PC3	PC4
NR+SBR 1502	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
Karbon siyahı	50	43,75	37,5	25	0
Pirolitik karbon siyahı	0	6,25	12,5	25	50
Proses yağı	20	20	20	20	20
ZnO	3	3	3	3	3
Stearik asit	1	1	1	1	1
CBS	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Kükürt	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75

Çizelge 7.2: Kauçuk reçetesi (pirolitik yağ).

Bileşenler (phr)	Kontrol	PO1	PO2	PO3	PO4
NR+SBR 1502	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
Karbon siyahı	50	50	50	50	50
Proses yağı	20	17,5	15	10	0
Pirolitik yağ	0	2,5	5	10	20
ZnO	3	3	3	3	3
Stearik asit	1	1	1	1	1
CBS	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Kükürt	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75

Reçeteye uygun kauçuk hamuru Konya 3. Organize Sanayi Bölgesi'nde faaliyet gösteren Yüksel Lastik Fabrikası'ndaki açık iki silindirli mil (kauçuk haddesi) kullanılarak üretilmiştir (Şekil 7.1). Önce NR ve SBR birkaç tur miller arasından geçirildikten sonra proses yağı ve karbon siyahı kauçuk hamuruna eklenerek birkaç tur daha miller arasından geçirilmiş ve son olarak da çinko oksit, stearik asit, CBS ve kükürt eklenerek kauçuk hamuru hazırlanmıştır.



Şekil 7.1: Kauçuk hamurunun hazırlanması.

7.3 Kauçuk Numunelerine Uygulanan Testler

7.3.1 Reometre analizi

Reometre analizi kauçuk endüstrisinde oldukça önemli bir yere sahiptir. Bu analiz kauçuğun vulkanizasyon davranışı hakkında bilgi verir; vulkanizasyon değişkenlerini kontrol altına alma ve karışıma özgü vulkanizasyon koşullarını belirleme açısından son derece önemlidir. Cihaz tarafından çizilen reometre eğrisinden elde edilen; minimum tork (M_L), erken pişme süresi (scorch süresi; ts_2), maksimum tork (M_H) ve optimum pişme süresi (t_{90}) kauçuk endüstrisinde en yaygın kullanılan parametrelerdir.

M_L : Numunenin testin yapıldığı sıcaklıktaki viskozitesi hakkında fikir verir. Bu noktadan itibaren çapraz bağlanmanın başlamasıyla karışımın sertliği artar bu nedenle viskozite değeri yükselir. Hamurun sertliği ve yoğunluğunun üretim prosesleri esnasındaki değişimi hakkında bilgi vermesi yönünden önemlidir.

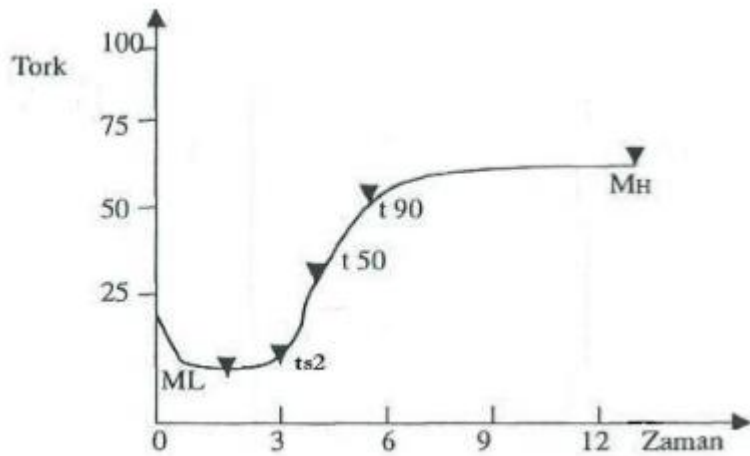
M_H : Pişmenin tamamlandığı andaki tork değeridir. Vulkanizasyon işleminin tamamlandığı noktadır. Maksimum tork değeri dolgu maddesi miktarının artmasıyla birlikte bağ sayısı ve bağ türünden etkilenir. Toplam bağ sayısındaki (monosülfidik + disülfidik + polisülfidik) artış ile M_H değeri de artar.

t_{s2} : Erken pişme süresidir. Pişmenin ilk adımı anlamına gelir. Kauçuk hamurunun ekstrüderden vulkanizasyon hattına girene kadar geçen süresini ifade eder. Scorch zamanı pişmeye başlama zamanıdır. Kauçuk sektöründe çok kullanılan ve önemli bir parametredir. Pişmeye başlama süresi hakkında bilgi verir. Scorch süresinin proses koşullarına göre belirli bir aralıkta olması istenir çünkü scorch süresinin kısa olması erken pişme problemine yol açar. Bu durum, ürünün şeklini muhafaza edememesine ve yüzey pürüzlülüğüne neden olur. Scorch süresinin gerekenden uzun olması ise, pişmenin istenen süreden daha uzun olacağı anlamına gelir. Bu da pişmenin yetersiz olmasına yol açar. Vulkanizasyon sonrası ürün şeklini koruyamaz ve fiziksel özellikleri olumsuz etkilenir. Bunlarla beraber ve hızlı pişme vulkanizasyonda istenen durumdur. Yani scorch süresinin uzun, optimum pişme süresinin yeterince kısa olduğu vulkanizasyon koşulları problem oluşturmaz aksine vulkanizasyon sırasında istenen budur. Ancak, genel olarak t_{s2} süresi uzun olan hamurların aynı zamanda t_{90} süreleri de uzun olmaktadır. t_{s2} genel olarak maksimum torka ulaşmak için geçen sürenin % 10-15 'ine karşılık gelir, yani t_{10} ile t_{15} arasındadır.

t_{50} : Maksimum torka ulaşmak için geçen sürenin %50'si anlamına gelir.

t_{90} : Maksimum torka ulaşmak için geçen sürenin % 90'ını ifade eder. Optimum pişme süresi demektir.

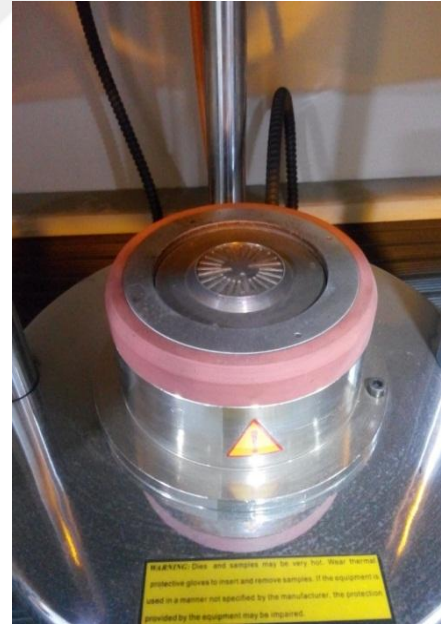
Şekil 7.2'de bu değerler bir reometre eğrisi üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 7.2: Reometre eğrisi (Karabörk, 2012).

Pişme hattında hamurun ne kadar süre kalacağını belirlemek bakımından önemlidir. Hamur pişme hattından optimum pişme süresinden beklenenden daha kısa bir zamanda çıkarsa pişme tamamlanmamış olur. Bu durum, üründe şekil bozukluklarına ve fiziksel özelliklerin düşmesine yol açar. Eğer ürün pişme hattında optimum pişme süresinden daha fazla kalırsa bu sefer aşırı pişme olur ve bu da ürünün sert, kırılgan olmasına yol açar ve fiziksel özelliklerde düşmeye neden olur. kauçuk ürünlerde pişmenin % 100 oranında değil % 90 oranında olması istenir, geriye kalan % 10'luk pişme ürünün kullanım zamanına yayılır. Ancak bu durumda kauçuk ürün fiziksel özelliklerini koruyabilir. Bu yüzden optimum pişme süresi % 90'lık pişme olarak değerlendirilir (Erkek, 2007).

Hazırlanan kauçuk hamuru numunelerinin reometri analizi, Köroğlu Kauçuk Firması laboratuvarında bulunan Beijing RADE MR-C3 Marka reometre cihazında, ASTM D 5289 standardına uygun olarak, yapılmıştır (Şekil 7.3). Numuneler reometre cihazına konularak, 170 °C'de teste tabi tutulmuş ve cihaz tarafından vukanizasyon eğrileri çizilerek değişkenler kaydedilmiştir.



Şekil 7.3: Reometre cihazı.

7.3.2 Mekanik özelliklerin incelenmesi

Yapılacak olan diğer testler için test plakaları (sertlik ölçme, yoğunluk, çekme testi, yırtılma testi, kalıcı deformasyon testi için diskler ve plakalar) Köroğlu Kauçuk Firması laboratuvarında basılmıştır. Hazırlanan test plakaları üzerinden yapılan ilk ölçümler olan sertlik ölçümü ve yoğunlukların belirlenmesi de yine aynı firmada yapılmıştır (Şekil 7.4).



Şekil 7.4: Test plakası basma presi.

Sertlik ölçme deneyi; malzemeler üzerinde yapılan en genel deneydir. Bunun başlıca sebebi, deneyin basit oluşu ve diğerlerine oranla numuneyi daha az tahrip etmesidir. Diğer avantajı ise, bir malzemenin sertliği ile diğer mekanik özellikleri arasında paralel bir ilişkinin bulunmasıdır. Sertlik izafi bir ölçü olup malzemelerin çizilmeye, kesilmeye, aşınmaya ve delinmeye karşı gösterdiği dirence denir. Laboratuarlarda özel cihazlarla yapılan sertlik ölçmelerindeki değer, malzemenin plastik deformasyona karşı göstermiş olduğu dirençtir (URL-6). Sertlik ölçme testi, ASTM D 2240 standardına uygun yapılmıştır. Shore A cinsinden ölçülmüştür (Şekil 7.5).

Yoğunluk, malzemenin belirli bir sıcaklıkta birim hacminin kütlesidir. Yoğunluk testi için yüzeyleri düzgün, toz bulunmayan 3 gr ağırlığındaki deney parçaları önce havada sonra su içerisinde tartılmıştır. Her bir deneme için 3 kez yoğunluk ölçümü yapılarak ölçümlerin ortalaması alınmıştır (Şekil 7.5).



Şekil 7.5: Sertlik ölçme ve yoğunluk ölçme cihazları.

Kauçuk hamuru üreticileri karışımlarını geliştirme ve üretimlerini kontrol altında tutma konularında çekme deneyi ile elde edilen çekme dayanımı ve uzama değerlerinden yararlanırlar. Çekme dayanımı genellikle kauçuk kimyasallarının vulkanizasyon değişkenleri üzerindeki etkisini tespit etmek için kullanılabilir. Çekme testi aynı zamanda, imalatın önceden belirlenen ve beklenen özelliklere uygun olarak yapılıp yapılmadığını da kontrol etmekte yardımcı olur. Bu test ayrıca; vulkanizasyonun az veya çok yapılması, hamurun hazırlanma aşamasındaki hatalar ve hamur karışımındaki yabancı maddelerin belirlenmesi konularında da bilgi verir. Çekme testi numunelerini hazırlamak için gerekli test plakaları Köroğlu Kauçuk Firmasında bulunan test plakası basma presinde 100 x 100 x 2 mm boyutlarında 170 °C’de 17 dk kalıplanarak üretilmiştir.

Çekme testi, Aksaray Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Mekanik Laboratuvarında bulunan Shimadzu AG-IC marka çekme cihazı kullanılarak yapılmıştır (Şekil 7.6). 2 mm kalınlığında hazırlanan test plakalarından ASTM D 412 (TS 1967-tip 1) standardına uygun olarak özel kesme aparatı kullanılarak papyon şeklinde üçer adet numune kesilmiş ve sırayla çekme cihazına yerleştirilerek teste tabi tutulmuştur (Şekil 7.7). Çekme dayanımı ve kopma uzaması deneyleri için gerekli çekme hızı standarda uygun şekilde 500 mm/dk olarak uygulanmıştır. Her bir numuneye ait çekme eğrisi cihaz tarafından kaydedilmiş, numunelerin kopma uzaması ve çekme dayanımı değerleri tespit edilmiştir.



Şekil 7.6: Çekme test cihazı.



Şekil 7.7: Çekme testi numunesinin deney öncesi ve deney sonrası görünüşü.

Yırtılma mukavemeti testinde kullanılan çekme test cihazı Gibitre marka Tensor Check Profile Pc model olup yük ölçüm hassasiyeti $\% \pm 0,5$; hız hassasiyeti $\% \pm 0,1$; cihazın hızı 0,1 mm/dk ile 1000 mm/dk arasında ayarlanabilmektedir. Yırtılma testi ASTM D 624-00 standardına uygun olarak yapılmıştır.

Kalıcı deformasyon; belli bir sıcaklık, basınç ve süre sonunda elastomer malzemede meydana gelen kalıcı şekil bozukluğudur. Kalıcı deformasyon testi elastomer malzemenin sızdırmazlık özelliği bakımından oldukça önemlidir. Kauçuk malzemeler basınç altında tutulduğu zaman fiziksel veya kimyasal özelliklerinde bazı değişiklikler oluşur ve bundan dolayı basınç kaldırıldıktan sonra eski hallerine dönmeleri mümkün olmaz. Bu deformasyon malzemeye uygulanan basınca ve zamana bağlı olmasının yanında, basıncın ve sıcaklığın düşürülme sürelerine de bağlıdır. Yüksek sıcaklıklarda yapıda meydana gelen kimyasal değişiklikler önem kazanır, bundan dolayı kalıcı deformasyon için yapılacak ölçümler kauçuk numuneler oda sıcaklığına getirildikten sonra yapılmalıdır. Düşük sıcaklıklarda ise değişiklikler, cam sertleşmesi veya kristallenme nedeniyle meydana gelir ve sıcaklığın yükseltilmesiyle bu etkiler tersine döneceği için bütün ölçümlerin deney sıcaklığında yapılması daha uygundur (Erkek, 2007).

Kalıcı deformasyon testinde kullanılan test cihazı Hereaus Kendro marka Ut-6120 model, sıcaklık hassasiyeti $< \% \pm 1,5$, çalışma aralığı ise ortam sıcaklığı-300 °C arasında olan özelliklere sahiptir. Ø29 mm çapında 12,5 mm kalınlığında kalıcı deformasyon test diskisi ile analizler yapılmıştır. Bu test, ASTM D 395-03 standardına göre yapılmıştır.

7.3.3 Dinamik mekanik özelliklerin (DMA) incelenmesi

Elastik özelliklerin karakterize edilmesi için kullanılan farklı metotlardan birisi de dinamik mekanik analizdir. Malzeme üzerine bir yük uygulandığında, malzemede deformasyon meydana gelir. Eğer malzeme ideal elastik bir malzeme ise, yük kaldırıldığında deformasyon kalkar ve malzeme eski haline gelir. Elastik deformasyon uygulanan yük ile doğru orantılı ve gecikmesiz gerçekleşir. Ancak polimerler gibi bazı malzemelerde, deformasyon doğrusal değildir ve gecikmeli olur. Elastik davranışın zıddı viskoz davranıştır. İdeal viskoz bir malzemede deformasyon hızı yük ile doğru orantılıdır. Polimer gibi bazı malzemeler viskoelastik malzemeler olarak adlandırılırlar ve hem elastik hem de viskoz davranış gösterirler.

Dinamik mekanik analiz ile malzemelerin üzerine belirlenen bir frekansta artıp azalan yük uygulanarak, malzemelerin viskoelastik özellikleri ölçülür.

Dinamik mekanik analiz Erciyes Üniversitesi Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde yapılmıştır. DMA Perkin Elmer marka test cihazında, 1Hz frekansta ve -90 °C den 60 °C'ye, 5 °C/dk sıcaklık artışı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.8). DMA, ASTM 5026'ya uygun olarak yapılmıştır.



Şekil 7.8: DMA test cihazı.

7.3.4 Mikroyapı incelenmesi

Piroliz siyahı katılarak vulkanize edilen NR/SBR hamurlarından hazırlanan test plakalarından alınan numuneler sıvı azot içinde bekletildikten sonra kırılarak, Aksaray Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı'nda bulunan Fei Quanta 250 FEG taramalı elektron mikroskobu kullanarak kırılma yüzeylerinin mikroyapısı incelenmiştir (Şekil 7.9). Yüksek çözünürlükte ve yüksek büyütme oranlarında görüntü sağlayan SEM analizi ile CBp'nin kauçuk içindeki dağılımı belirlenmiştir. Bu sayede mekanik özelliklerdeki değişimler daha iyi yorumlanabilecektir. Analiz sonuçları Bulgular ve Tartışma Bölümü'nde verilmiştir.



Şekil 7.9: SEM cihazı.

8. BULGULAR VE TARTIŞMA

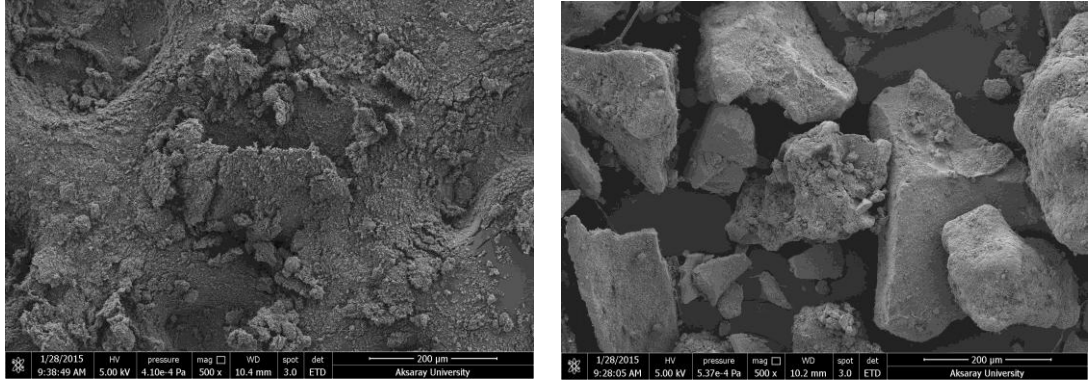
8.1 Piroliz Karbon Siyahı ve Piroliz Yağının Karakterizasyonu

Atık lastiklerden elde edilen pirolitik karbon siyahının özellikleri Çizelge 8.1’de verilmiştir. N550 ve CBp arasında önemli bir fark inorganik bileşenlerin de dahil olduğu yüksek kül içeriğidir. CBp kül içeriği N550 den çok daha fazladır. CBp’deki inorganik bileşenlerin en önemli kaynakları, genellikle hızlandırıcı ve pişirici olarak kullanılan ZnO ve S ayrıca SiO₂ ve Al₂O₃ gibi mineral dolgu ve katkılarıdır. CBp’deki inorganik bileşenlerin bileşimi aynı zamanda piroliz koşullarına ve lastik besleme kalitesine bağlıdır. N550 ve CBp’nin yüzey alanı sırasıyla 42 m²/g ve 30,4 m²/g olarak elde edilmiştir. CBp’nin düşük yüzey alanının nedeni piroliz sonrasında karbon siyahı yüzeyinde oluşan kül ve diğer çökeltilerdir (Darmstat vd. 2001, Pantea vd. 2003). Kükürt içeriği yaklaşık % 1,45 olarak elde edilmiş ve literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür (Karminsky vd. 2001, Helleur vd. 2001, Martinez vd. 2013). CBp’deki kükürt orijinal lastik reçetesindeki kükürtten kaynaklanmaktadır.

Çizelge 8.1: Pirolitik karbon siyahı ve ticari karbon siyahının özellikleri.

	Spesifik yüzey alanı (m ² /g)	Kül (%)	Kükürt (%)	C (%)	H (%)
CBp	30,4	15,36	1,45	79,15	4,91
N550	42	0,2	0,5	92,36	-

Kül içeriği ve yüzey alanının yanı sıra, yüzey morfolojisi de karbon siyahı karakterizasyonunda önemli bir rol oynar. N550 ve CBp’nin SEM görüntüleri, Şekil 8.1(a) ve (b)’de farklı büyütme oranları ile verilmiştir. Ticari karbon siyahı yüzey morfolojisi pürüzlü bir yapı gösterirken, Darmstat vd. (2001) ve Pantea vd. (2003), yaptıkları çalışmalardan elde ettikleri sonuçlara benzer şekilde CBp yüzeyinin kül birikimi nedeniyle daha pürüzsüz bir yapıya sahip olduğu görülmüştür.



(a)

(b)

Şekil 8.1: (a) N550 ve (b) CBp'nin SEM görüntüsü.

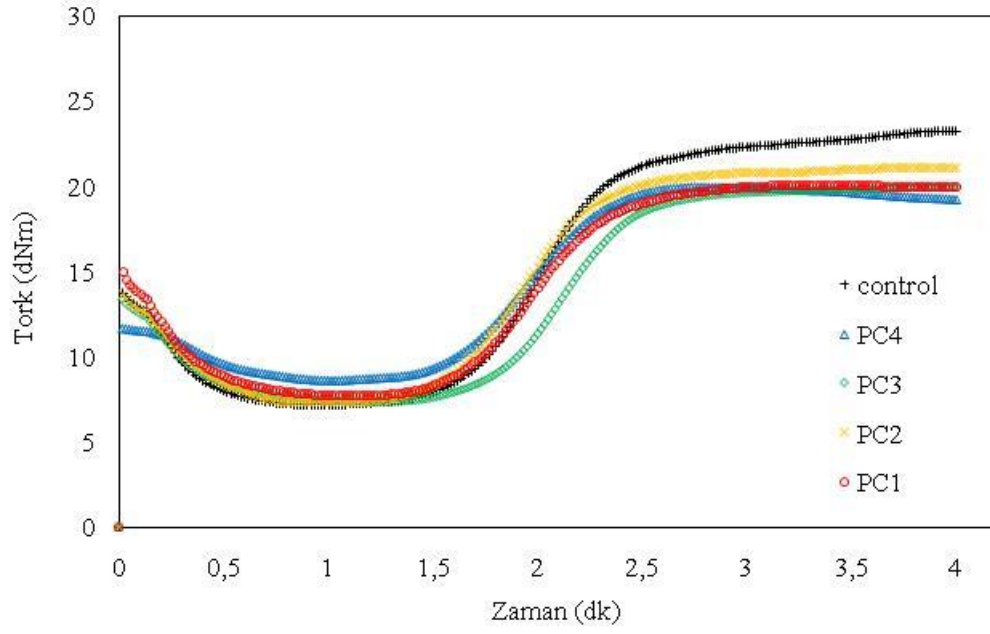
Pirolitik yağ ve ticari proses yağının özellikleri Çizelge 8.2'de verilmiştir. Pirolitik yağın yoğunluğunun ticari yağdan daha yüksek olduğu görülmektedir. Beklendiği gibi, Op'nin kükürt miktarı ticari yağdan daha yüksektir. Bunun vulkanizasyon reçetelerindeki yüksek kükürt oranından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 8.2: Pirolitik yağ ve ticari yağın özellikleri.

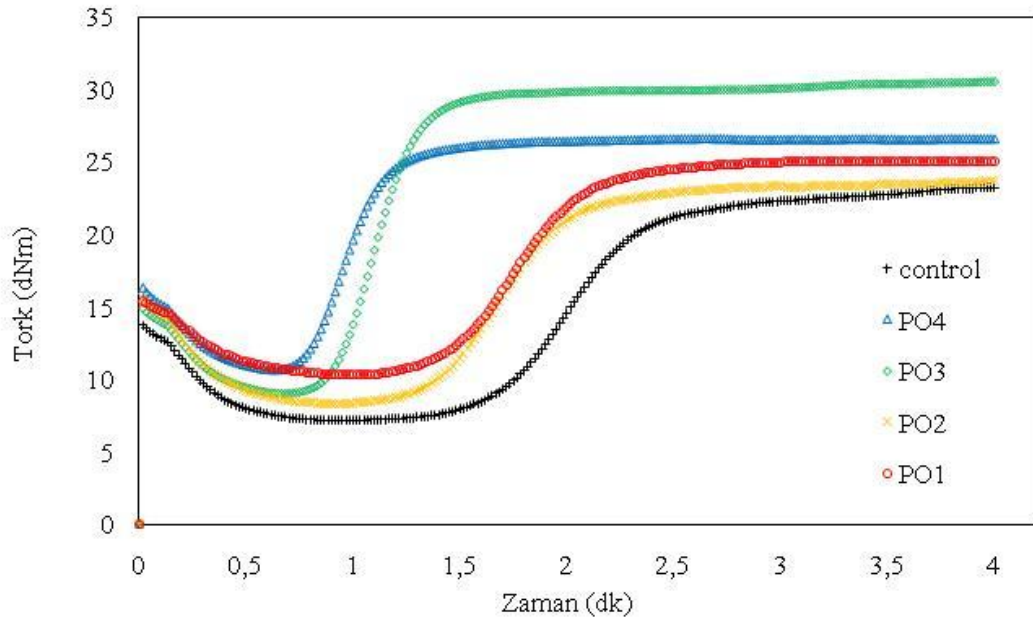
	Yoğunluk (g/cm ³ , 15 °C)	Kinematik viskozite (mm ² /s, 100 °C)	Kükürt içeriği (Ağ.%)
Op	0,937	0,86	2,1
Octopus N821	0,908	8,8	<0,01

8.2 Kauçuk Hamurunun Reolojik Özellikleri

CBp ve Op katılarak hazırlanan NR/SBR kauçuk karışımının reometre testi ile elde edilen vulkanizasyon eğrileri Şekil 8.2 (a) ve (b)'de sırasıyla verilmiştir. Numunelerin adlandırılması; pirolitik karbon siyahı katılan numuneler için PC harfleri, pirolitik yağ katılan numuneler için PO harfleri ve reçetedeki numaralarının eklenmesiyle oluşturulmuştur. Eğrilerden elde edilen sonuçlar ayrıca Çizelge 8.3'te görülmektedir. CBp içeren bileşiklerin vulkanizasyon eğrileri boyunca üç bölge mevcuttur. Birinci bölge, hızlandırıcı reaksiyonların çoğunun meydana geldiği erken pişme (skorch) bölgesidir. Bu bölgede, CBp oranının kauçuk karışımlarının skorch süresini (ts₂) çok fazla değiştirmediği görülmektedir. Erken pişme, vulkanizasyonun ilk başladığı noktadır. Erken pişme kimyasal olarak, aktivatör ve hızlandırıcıların kompleksler oluşturarak vulkanizasyonu başlattıkları andır.



(a)



(b)

Şekil 8.2: NR/SBR bileşiklerinde vulkanizasyon eğrilerine (a) CBp ve (b) Op'nin etkileri.

Minimum tork (M_L), prosese uygunluğun yani işlenebilirliğin bir ölçüsüdür. Minimum torkun, sadece yüksek oranda (50 phr) CBp ilavesiyle hafifçe arttığı görülmektedir. Bu durum, CBp içeren kauçuk karışımlarının başlangıç sertliğinin daha yüksek olduğu ve kalıplanabilmesinin ticari karbon siyahı içeren karışımlara göre daha zor olduğu anlamına gelir. İkinci bölge pişme reaksiyonlarının olduğu bölgedir. Optimum pişme süresi, uygun fiziksel özelliklere sahip bir ürün elde etmek için gerekli vulkanizasyon zamanıdır, CBp'nin eklenmesiyle biraz azalmıştır. Vulkanizasyon eğrisinin son bölgesi çaprazbağ ağının kararlılığına bağlıdır. Eğri yatay olarak devam eder veya düşme gösterir. Bu bölgede ölçülen diğer bir değer ise Maksimum tork değeridir, % 100 pişmenin gerçekleştiği andaki viskozite hakkında bilgi verir. Elastisite modülünün bir ölçüsüdür. Bu noktada vulkanizasyon işlemi tamamlanmıştır. M_H dolgu maddesinin artmasıyla birlikte daha çok bağ sayısı ve bağ türünden etkilenir. CBp artışı ile SBR/NR karışımının son sertliğinin ölçüsü olan M_H değeri kontrol numunesinden daha düşük olarak elde edilmiştir. Bu NR/SBR bileşiklerinde ticari karbon siyahının daha büyük yüzey alanına sahip olması ve güçlendirici etkisinin daha yüksek olmasıyla açıklanabilir (Monaj vd., 2011).

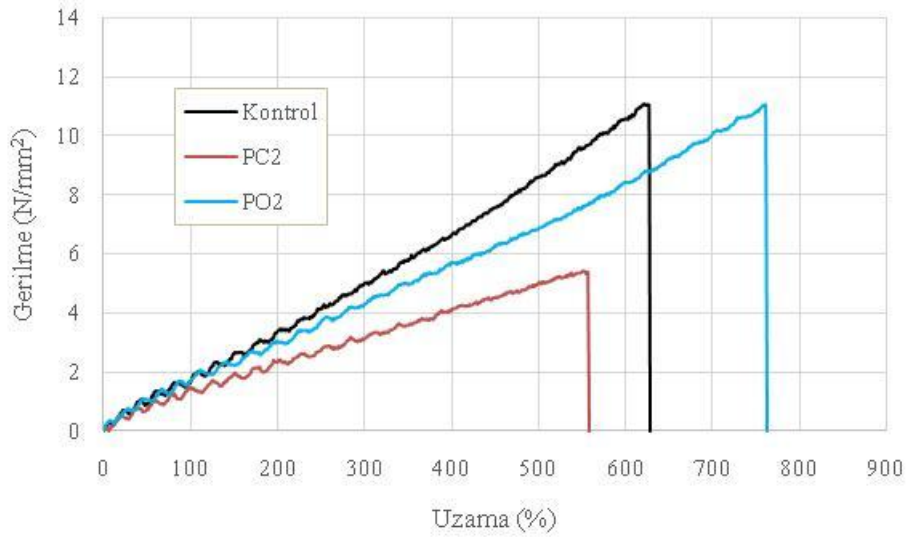
NR/SBR bileşiklerinin vulkanizasyon eğrileri üzerinde Op etkisi CBp'den farklıdır (Şekil 8.2 (b)). Şekilden vulkanizasyon eğrisinin benzer şekilde üç bölgeye sahip olduğu görülmektedir, ancak kauçuk bileşimlerinin erken pişme süresi, optimum pişme süresi, minimum tork ve maksimum tork değerlerinin Op ilavesiyle belirgin şekilde değiştiği görülmektedir. M_L ve M_H artarken t_{s2} ve t_{90} azalmıştır. t_{s2} ve t_{90} 'nın azalması Op'nin kükürt içeriğinin orjinal yağdan daha yüksek olması nedeniyle olabilir. Roy vd. (1999), yaptıkları çalışmada da ifade edildiği gibi pirolitik yağ katılmasıyla, pirolitik yağın kükürt verici gibi davranarak çapraz bağ reaksiyonlarını hızlandırdığı görülmüştür. Op artışı ile M_L ve M_H 'deki artış, artan çapraz bağ yoğunluğu nedeniyle.

Çizelge 8.3: NR/SBR bileşimlerinin reolojik özellikleri.

Özellikler	kontrol	PC1	PC2	PC3	PC4	PO1	PO2	PO3	PO4
M_L (dNm)	7,19	7,7	7,32	7,33	8,58	10,33	8,35	9,01	10,65
M_H (dNm)	23,25	20,1	21,12	19,96	19,92	25,11	23,67	30,53	26,62
ts_2 (dk)	1,68	1,7	1,62	1,83	1,68	1,48	1,42	0,92	0,82
t_{90} (dk)	2,65	2,47	2,42	2,55	2,35	2,2	2,17	1,4	1,25

8.3 Mekanik Özellikler

Her kauçuk karışımı için hazırlanan test plakalarından alınan üçer adet çekme numunesi teste tabi tutulduğu için, sonuçlar bu üç numunenin ortalama değerleri alınarak, NR/SBR karışımının diğer mekanik özellikleri ile birlikte Çizelge 8.4. 'te verilmiştir. Ancak, test sırasındaki malzeme davranışının anlaşılabilmesi için; kontrol numunesine, pirolitik karbon siyahı katılan ve pirolitik yağ katılan numunelere ait çekme testinden elde edilen birer adet gerilme - % uzama eğrisi örnek olarak Şekil 8.3'te verilmiştir.



Şekil 8.3: Çekme testinden elde edilen örnek gerilme - % uzama eğrileri.

CBp içeriğinin artması ile vulkanize SBR/NR bileşimlerinin kalıcı deformasyon özellikleri hariç tüm özelliklerinin (çekme dayanımı, kopma uzaması, modül, yırtılma mukavemeti ve sertlik) azaldığı görülmüştür. Yüksek oranlarda CBp (50 phr) katılan numunelerde mekanik özelliklerde daha büyük bir düşüş gözlenmiştir. Uzun süreli sıkıştırma etkisinden sonra malzeme elastikiyetinin bir ölçüsü olan kalıcı deformasyon, CBp'nin eklenmesiyle yavaşça artmıştır. Bu sonuçlar üzerinde etkili olan en önemli faktörlerin, pirolitik karbon siyahının yüzey alanı ve yüksek kül içeriği olduğu düşünülmektedir. Bu parametreler, karbon siyah ve kauçuk arasındaki ara yüzey etkileşimini etkileyerek kauçuğun güçlendirilmesinde rol oynarlar. (Donnet 1993, Monaj vd., 2011). Yapılan analizler, N550 karbon siyahının yüzey alanının CBp' den daha büyük olduğunu göstermiştir (Çizelge 8.1). Karbon siyahının tane boyutundaki azalma veya yüzey alanındaki artış ile güçlendirici etkisinin arttığı bilinen bir gerçektir (Monaj vd., 2011). Karbon siyahının yüzey alanı, çapraz bağlanma yoğunluğu için büyük önem taşımaktadır. Ayrıca, içi dolu lastiklerde dolgu maddeleri stres yoğunlaştırıcı olarak görev yaparlar ve dolgunun tane boyutu küçülürse gerilme transferi daha verimli olur (Wang 1998, Monaj vd. 2011). Bu nedenle, dolgu maddesinin güçlendirici özelliği için en önemli faktör kauçuk dolgu ara yüzeyinin büyüklüğüdür (Li vd., 2008).

Pirolitik karbon siyahının yüksek kül içeriği, CBp'nin güçlendirici etkisinin yetersiz kalmasının bir diğer nedenidir. Yüksek kül içeriği, dolgunun tümünün karbon siyahından oluşmadığı, N550'ye göre daha az karbon siyahı dolgusu olduğu anlamına gelir. Kül içeriği, pirolitik karbon siyahının yapısını da zayıflatır. Yapı, kauçuk reçetesinde karbon siyahının takviye edici özelliklerini etkileyen diğer parametredir (Cataldo vd., 2005). Bu nedenle, CBp'nin güçlendirici etkisi ticari karbon siyahı ile karşılaştırıldığında daha düşüktür. Bu sonuçlar kauçuk bileşiminin kırılma yüzeyi ve karbon siyahlarının SEM görüntüleri ile de desteklenmektedir (Şekil 8.1 ve Şekil 8.6).

Çizelge 8.4: Vulkanize NR/SBR bileşimlerinin mekanik özellikleri.

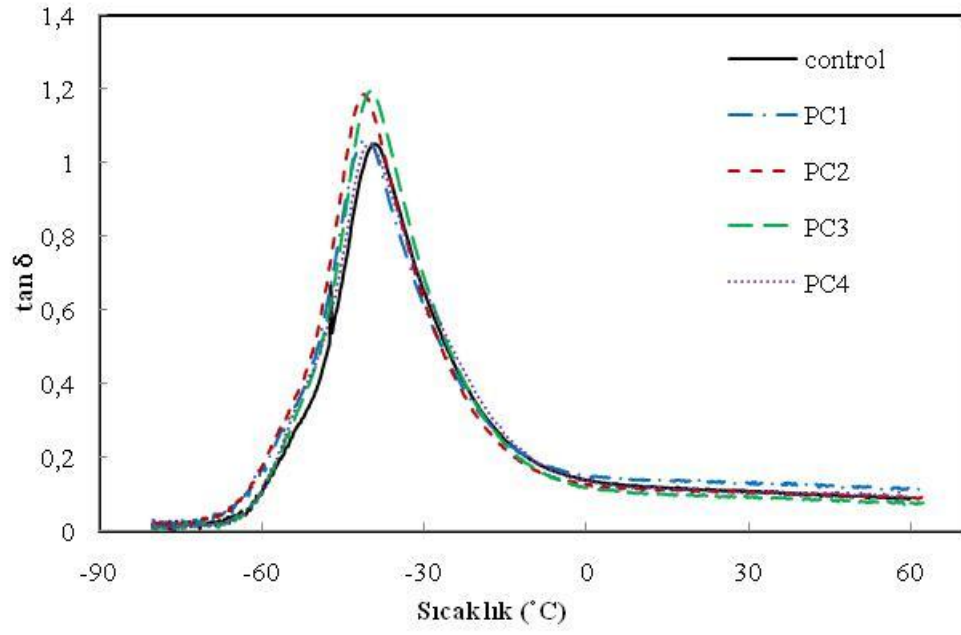
Özellikler	kontrol	PC1	PC2	PC3	PC4	PO1	PO2	PO3	PO4
Kopma uzaması (%)	664,31	570,28	548,63	539,82	514,17	697,10	748,69	770,02	732,67
Çekme dayanımı (N/mm ²)	10,91	6,37	5,53	5,13	2,03	10,41	10,29	9,65	11,90
%100 Modül (N/mm ²)	1,68	1,45	1,42	1,35	0,82	1,72	1,74	1,51	2,20
%200 Modül (N/mm ²)	3,04	2,49	2,34	2,21	1,23	3,05	2,97	2,76	3,96
%300 Modül (N/mm ²)	4,62	3,50	3,20	2,88	1,45	4,47	4,31	3,89	5,62
Sertlik (Shore-A)	52	51	49	45	42	54	55	62	58
Yırtılma dayanımı(N/mm)	36,9	28,8	25,6	22,7	14,3	35,1	34,3	26,6	46
Kalıcı deformasyon(%)	31	34	34	35	41	32	32	36	35
Yoğunluk (g/cm ³)	1,09	1,1	1,08	1,06	1,05	1,08	1,07	1,11	1,08

Diğer taraftan, piroliz yağı katılan vulkanize SBR/NR bileşimlerinin mekanik özellikleri pirolitik karbon siyahı katılan kauçuk bileşimlerinden farklıdır. Çekme dayanımı, modül ve yırtılma mukavemeti, 2,5; 5 ve 10 phr oranında Op eklenmesiyle azalmış, fakat bu özelliklerin hepsi 10 phr üzerinde eklendiğinde oldukça artmıştır. Buna karşılık, kopma uzaması, sertlik ve kalıcı deformasyon özellikleri başlangıçta artarken Op ilavesinin artmasıyla azalmıştır. Yağın yumuşatıcı etkisinin dolgu ile birlikte kauçuğun kalıplanabilmesini iyileştirdiği bilinmektedir. Yağın kimyasal bileşimi (safsızlığı), kauçukla etkileşiminin ve kauçuk hamurunda yayılımının zayıf olmasının kalıplanabilmeyi zorlaştırdığı düşünülmektedir. Bunun yanında, pirolitik yağ içindeki yüksek kükürt içeriğinin neden olduğu çapraz bağ yoğunluğundaki artışın, 20 phr oranında katılması durumunda, mekanik özellikleri önemli oranda değiştirdiği görülmüştür. Bu sonuçlar, pirolitik yağın ve ticari proses yağının vulkanizasyon prosesi üzerinde farklı etkilere sahip olduklarını ortaya koymaktadır. Sonuçların, aynı zamanda NR/SBR bileşimlerinin reolojik özellikleriyle de desteklendiği görülmüştür.

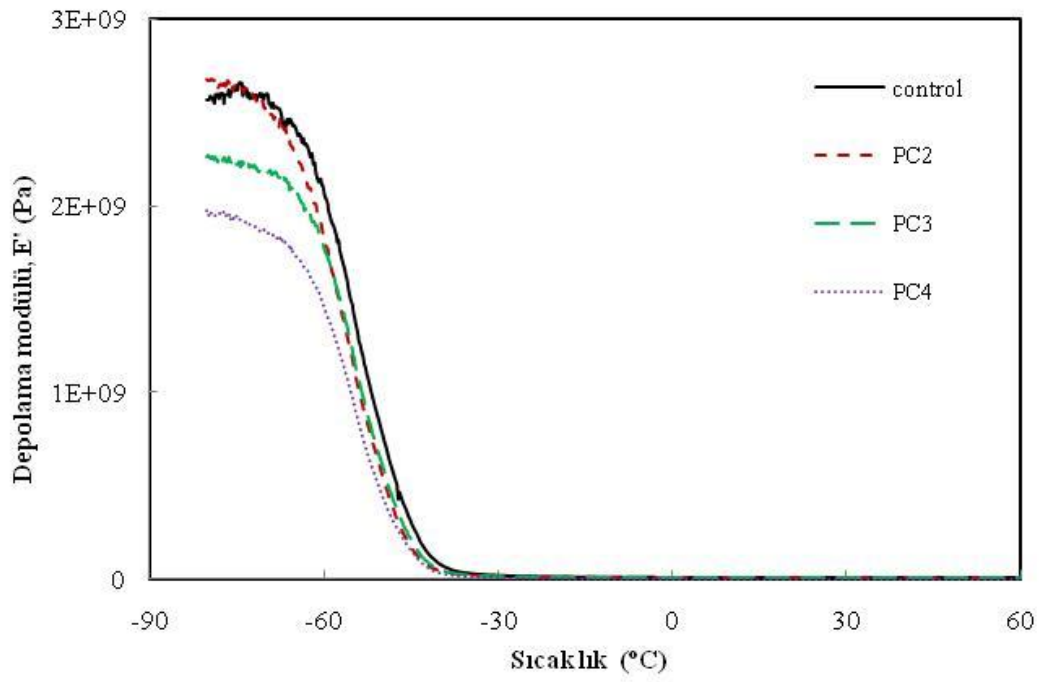
8.4 Dinamik Mekanik Özellikler

CBp'nin güçlendirici etkisinin diğer bir göstergesi vulkanize kauçuk bileşiminin dinamik mekanik davranışıdır. Kauçuğun sönüm katsayısı olan kayıp tanjantı ($\tan \delta$); kayıp modülü (E'') ve depolama modülü arasındaki orandır ($\tan \delta = E'' / E'$) (Zaimova vd., 2012). Daha büyük $\tan \delta$ değerinin daha büyük kayıp anlamına geldiği kabul edilir; bu kayıplar polimerin moleküler zincirlerinin hareketi için gerekli olan yüksek enerji ile ilgilidir (Gonzales vd. 2005, Hartomy vd. 2011).

Şekil 8.4 (a) ve (b) sırasıyla, vulkanize NR/SBR karışımı için sıcaklığa bağlı olarak $\tan \delta$ ve depolama modülü (E') üzerinde CBp'nin etkisini göstermektedir. Kauçuk karışımının camsı geçiş sıcaklığı T_g , $\tan \delta$ 'nın pik değerine karşılık gelir. $\tan \delta$, geçiş bölgesi olarak bilinen -60 ve -10 °C arasındaki bir pik göstermiştir. CBp'nin eklenmesiyle, kauçuk dolgu etkileşimindeki farktan dolayı $\tan \delta$ pik yüksekliği ve NR/SBR bileşiminin camsı geçiş sıcaklığı değişmiştir. Karbon siyahının yüzey alanı arttıkça, kauçuk dolgu maddesi etkileşimi artar, zincir hareketliliği azalır ve $\tan \delta_{\max}$ azalır, bu durum kauçukta daha yüksek elastik özellikler anlamına gelir. (Chuayjuljit vd., 2002). CBp katılan tüm numunelerde, kontrol numunesine kıyasla daha yüksek $\tan \delta$ değeri elde edilmiştir. CBp katılan numunelerde dolgunun azalan yüzey alanı nedeniyle, kauçuk dolgu maddesi etkileşimi azaldığı için zincir hareketliliği daha fazladır ve $\tan \delta_{\max}$ değerleri daha yüksek elde edilmiştir. Bu durum, CBp katılan numunelerde azalan E' ve artan $\tan \delta_{\max}$ değerleri nedeniyle kauçuğun elastik özelliklerinde bir miktar azalma olduğu anlamına gelmektedir. İncelenen vulkanize NR/SBR karışımlarının dinamik mekanik özellikleri için elde edilen sonuçlar; iki tip karbon siyahı arasındaki morfoloji, yapı ve yüzey alanı farkları ile açıklanabilir.



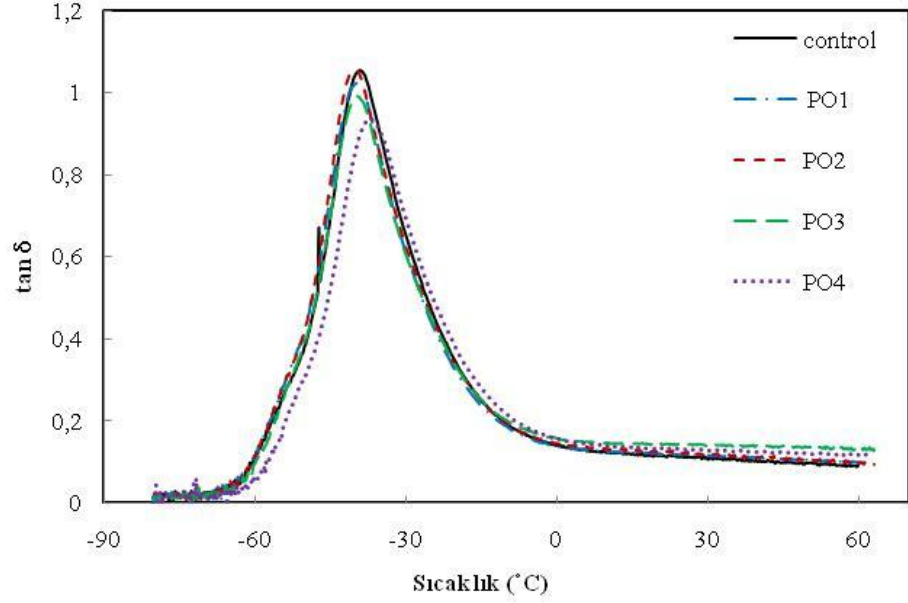
(a)



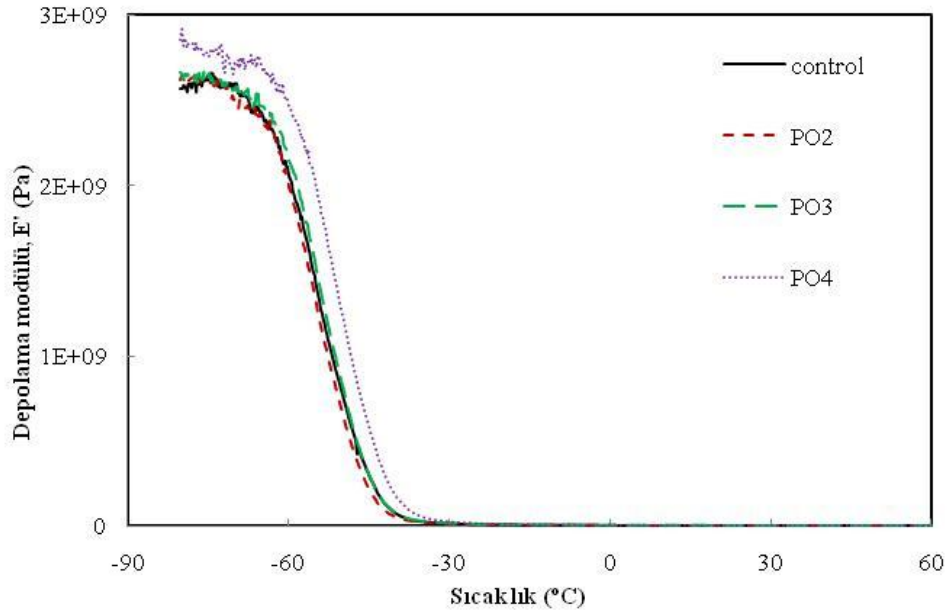
(b)

Şekil 8.4: (a) $\tan \delta$ ve (b) depolama modülü (E')'nün sıcaklıkla değişimi üzerine CBp'nin etkisi.

Bileşimdeki piroliz yağı miktarı arttıkça, $\tan \delta_{\max}$ değerinin azaldığı ve E' değerinin arttığı görülmektedir (Şekil 8.5 (a) ve (b)). Sonuçlar, Op miktarının artışının elastik davranışta artışa neden olduğunu göstermiştir (azalan $\tan \delta_{\max}$). Bunun nedeni, çapraz bağ yoğunluğunun artışı olabilir. Vulkanize NR/SBR bileşimlerinin dinamik mekanik özellikleri için elde edilen sonuçlar üzerinde, Op'nin ve ticari proses yağının plastikleştirici özelliklerinin farkının etkili olduğu düşünülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 8.5: (a) $\tan \delta$ ve (b) depolama modülü (E')'nün sıcaklıkla değişimi üzerine Op'nin etkisi.

DMA test sonuçları ayrıca, kauçuk bileşimlerinin taşıt lastiklerinin performansındaki etkilerinin tahmin edilmesinde de kullanılır (Terrill vd., 2010). NR/SBR karışımları, iyi ıslak zemin yol tutuşu ve yuvarlanma direnci nedeniyle, binek otomobillerinin lastik sırtlarında kullanılmaktadır (Waddell vd., 1990). Bu tez çalışmasında kullanılan kauçuk bileşimleri için elde edilen $\tan \delta$ değerlerinin diğer çalışmalarla karşılaştırması Çizelge 8.5’de verilmiştir. 0 °C’de yüksek $\tan \delta$ değeri iyi ıslak zemin yol tutuşunun ve 60 °C’de düşük $\tan \delta$ değeri düşük yuvarlanma direncinin göstergesidir (Ko vd., 2012). Genellikle, 0 °C’de yüksek $\tan \delta$ değerini ve 60 °C’de düşük $\tan \delta$ değerini aynı anda elde etmek zordur. Bu nedenle, uygun lastik sırt bileşimleri için 0 ve 60 °C’de $\tan \delta$ değerleri arasında bir denge önerilir (Ko vd., 2012). Hem 0 °C’de $\tan \delta$ hem de 60 °C’de $\tan \delta$ değerlerinin her ikisi de bu çalışmada ticari lastik sırtından daha düşük değerlerde elde edilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen $\tan \delta$ (0 °C)/ $\tan \delta$ (60 °C) oranları literatür ile uyumludur.

Çizelge 8.5: Bileşimlerin $\tan \delta$ değerlerinin karşılaştırılması.

	Bu çalışma			Literatür				
	kontrol	PC4	PO4	Waddell vd. 1990	Kim vd. 2009	Terrill vd. 2010 *		
						(3287)* *	(3229)* *	(3034)* *
<i>Bileşenler (phr)</i>								
SBR	50	50	50	50	100	-	-	-
NR	50	50	50	50	-			
Karbon siyahı	50	-	50	45	35			
Silika	-	-	-	-	20			
Pirolitik karbon siyahı (CBp)	-	50	-	-	-			
Proses yağı	20	20	-	9	2			
Pirolitik yağ (Op)	-	-	20	-	-			
ZnO	3	3	3	3	3			
Stearik asit	1	1	1	1	1,6			
Kükürt	1,75	1,75	1,75	1,6	1			
<i>Dinamik Mekanik Özellikler</i>								
tan δ (0 °C’de)	0,138	0,136	0,155	0,139	0,266	0,174	0,184	0,226
tan δ (60 °C’de)	0,090	0,097	0,115	-	0,169	0,108	0,119	0,178
tan δ (0 °C’de)/ tan δ (60 °C’de) oranı	1,53	1,40	1,35	-	1,57	1,61	1,55	1,27

* Terrill vd., 2010, yazarlar tarafından kırk sekiz adet farklı ticari lastik sırtı, ıslak zemin yol tutuşu ve yuvarlanma direncinin tahmin edilmesi için incelenmiştir. Üç numuneye ait değerler burada verilmiştir.

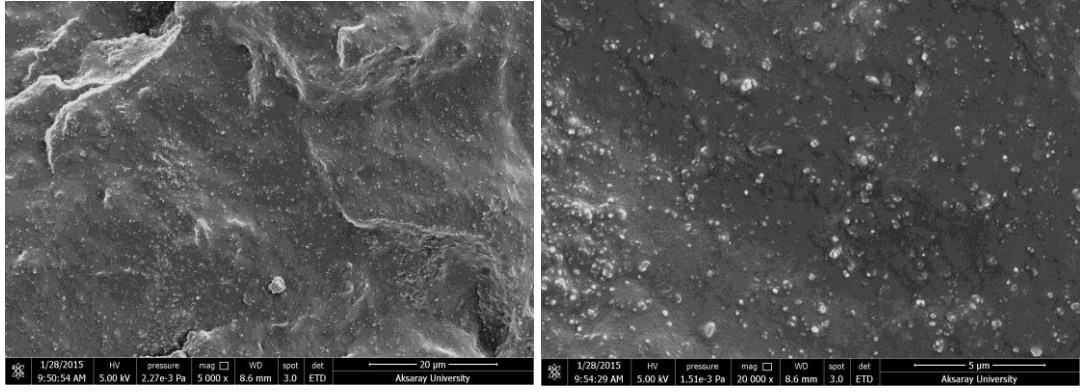
**Yazarlar tarafından verilen barkod numaraları.

8.5 Mikroyapı Analizi

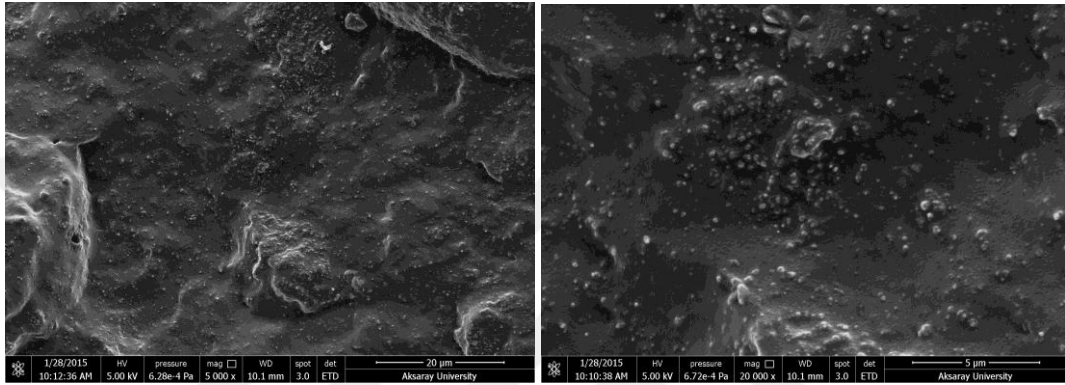
CBp ve N550 içeren vulkanize NR/SBR bileşimlerinin kırılma yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri Şekil 8.5’de görülmektedir. Karbon siyahı, kauçuk matris içinde dağılmış agregalar halinde bulunur (Eirich, 1978). SEM’de, vulkanize NR/SBR bileşimlerinin tümünde karbon siyahı agregaları kolaylıkla ayırt edilebilmektedir. N550 toprakları CBp topraklarından daha küçüktür. N550’nin yüzey alanının CBp’den büyük olduğu Çizelge 8.1’de verilmişti. N550 agregaları ve NR/SBR matris arasındaki belirgin olmayan ara yüzey görüntüsü, matris ve dolgunun iyi bir ara yüzeye sahip olduğunu gösterir ve bu numunelerin yüksek mekanik özelliklerinin bir kanıtıdır. CBp katılan numunelere ait görüntülerde ise daha belirgin bir ara yüzey vardır.

CBp’nin küçük yüzey alanı ve yüksek kül içeriği gibi özellikleri kauçuk matris ve karbon siyahı arasındaki etkileşimin yetersiz olmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, diğer test sonuçlarının da gösterdiği gibi CBp N550’ye oranla daha zayıf bir güçlendirici etkiye sahiptir.

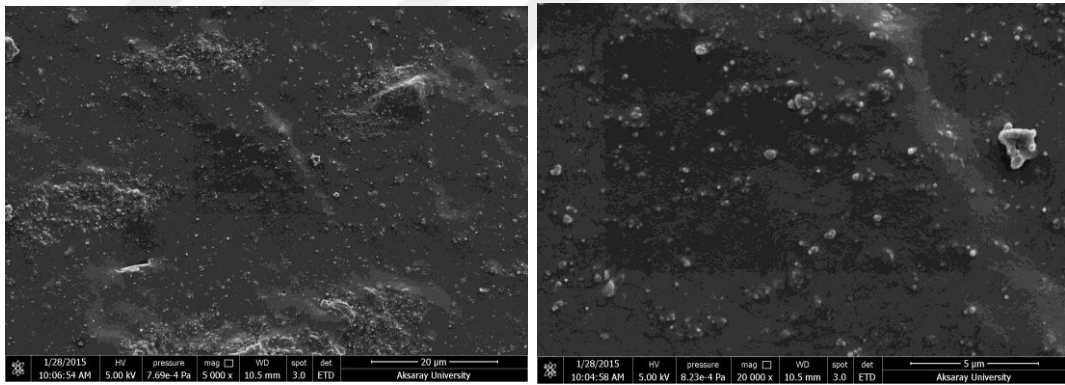
Diğer taraftan, karbon siyahı içeren kauçukların kalitesi karbon siyahının matris içindeki dispersiyonuna büyük ölçüde bağlıdır (Dai vd., 2007). NR/SBR matris içinde artan CBp oranıyla, kırılma yüzeyi görüntülerinde üniform olmayan bir dağılım olduğu görülmektedir. Şekil 8.5 (b, c, d)’den elde edilen bu sonuçlar düşük mekanik özelliklerin nedenini ortaya koymaktadır.



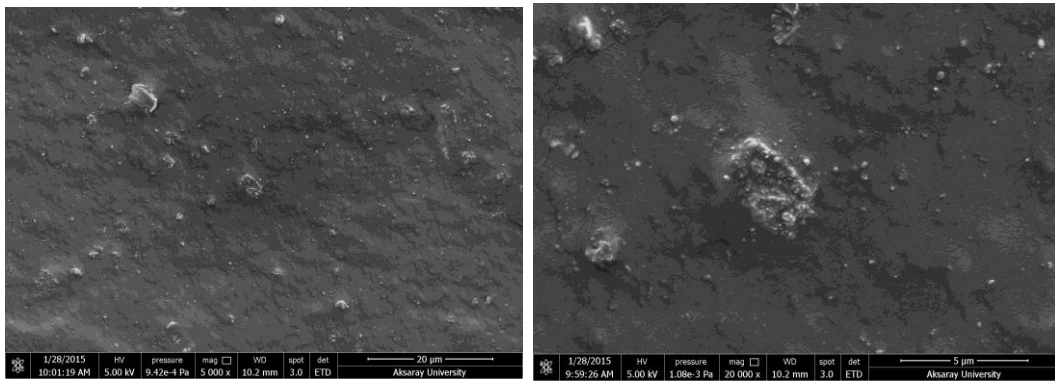
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 8.6: NR/SBR karışımının SEM görüntüsü a) Kontrol b) PC2, c) PC3, d) PC4.

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

9.1 Sonuçlar

Bu çalışmada, pirolitik karbon siyahı ve pirolitik yağ eklenmiş NR/SBR karışımının özellikleri incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır:

- Pirolitik karbon siyahı içeriğinin artması karışımın reolojik özelliklerinde anlamlı bir değişikliğe yol açmamıştır.
- Karbon siyahı içeriğinin artması ile vulkanize NR/SBR karışımının, pirolitik karbon siyahının yüksek kül içeriği ve düşük yüzey alanı nedeniyle, ticari karbon siyahına kıyasla daha düşük mekanik özelliklere sahip oldukları görülmüştür. Bu sonuçlar, pirolitik karbon siyahının, kauçuk reçetesinde ticari karbon siyahının yerine kullanılamayacağını, ancak, mekanik özelliklerde kabul edilebilir oranlarda azalmaya neden olacak düşük miktarlarda ilave edilebileceğini ortaya koymuştur.
- Öte yandan, pirolitik yağ miktarının artırılmasıyla NR/SBR karışımlarının reolojik özelliklerinin önemli ölçüde etkilendiği görülmüştür. t_{s2} ve t_{90} pirolitik yağın yüksek sülfür içeriğinden dolayı azalmıştır. Pişme reaksiyonları daha hızlı oluşmuş ve yüksek kükürt içeriği, yüksek oranda çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak, M_L ve M_H 'ı etkilemiştir.
- Vulkanize NR/SBR bileşimlerinin mekanik özellikleri, pirolitik yağın artan miktarlarda ilave edilmesiyle önemli ölçüde etkilenmiştir. Çekme dayanımı, modül ve yırtılma dayanımı, 2,5; 5 ve 10 phr eklenmesi ile azalmış, ancak tüm bu özellikler 10 phr üzerinde ilave edildiğinde önemli ölçüde artmıştır. Tersine, kırılma uzaması, sertlik ve kalıcı deformasyon ilk anda artmış ve daha sonra pirolitik yağ ilave edildikçe azalmıştır. Bu durum, pirolitik yağın yüksek kükürt içeriği ve yetersiz plastikleştirme etkisinden kaynaklanmıştır.

- CBp'nin artması ile birlikte NR/SBR karışımları, CBp'nin yüzey alanının daha küçük olması nedeniyle kauçuk-dolgu etkileşiminin azalması yüzünden kontrol numunesi ile karşılaştırıldığında azalan bir elastik davranışa neden olan, yüksek $\tan\delta$ değerleri göstermişlerdir. Op oranının artması ile ise $\tan\delta$ değerleri azalmıştır. Bu sonuç, Op oranının artışıyla bileşimlerin elastik davranışının azaldığını göstermektedir. Bu durumun artan çapraz bağ yoğunluğundan kaynaklandığı düşünülmektedir.
- Bu çalışmada, karbon siyahlarının; spesifik yüzey alanlarındaki, kül ve kükürt miktarlarındaki farklılıkların, ve ayrıca proses yağlarının kimyasal bileşimindeki farklılıkların NR/SBR karışımlarının özelliklerinde önemli değişikliklere neden olduğu görülmüştür. CBp ve Op, kauçuk reçetesine eklenmeden önce modifiye edilirlse (kül oranının azaltılması, kükürt oranının azaltılması gibi) kauçuk karışımlarının özelliklerine yaptıkları etkilerin iyileştirilebileceği düşünülmektedir.

9.2 Öneriler

Bu tez çalışmasının, özellikle atık lastiklerin değerlendirilmesi konusunda yeterince çalışmanın bulunmadığı ülkemizde ulusal literatüre ve ayrıca uluslararası literatüre katkı sağlayacağı ve yapılacak çalışmalar için araştırmacılara yeni fikirler vereceği düşüncesindeyiz. Bu doğrultuda yeni çalışmalar için aşağıdaki önerileri sıralayabiliriz:

- Benzer çalışmalar farklı kauçuk reçeteleri kullanılarak yapılabilir.
- Piroliz ürünlerinin reçetede ki miktarları daha farklı oranlarda kullanılabilir.
- Modifiye piroliz ürünleri kullanılarak yeni reçeteler hazırlanabilir ve kauçuk özelliklerine etkileri incelenebilir.
- Atık lastiklerin piroliz prosesinin geliştirilmesi ve diğer geri dönüşüm yöntemleri konusunda ayrıca çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Adhikari, B., De, D. ve Maiti, S., 2000. Reclamation and recycling of waste rubber, *Progress in Polymer Science*, 25, 909–948.
- Akçakale, N., 2008. NR/SBR tipi elastomer esaslı ayakkabı taban malzemelerinin mekaniksel özelliklerine bazı dolgu maddelerinin etkilerinin incelenmesi, Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Akyıldız, V., 2011. Lastikten türetilmiş yakıt pirolizi, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Al-Hartomy, O. A., Al-Solamy, F., Al-Ghamdi, A., Dishovsky, N., Ivanov, M., Mihaylov, M. ve El-Tantawy, F., 2011. Influence of carbon black structure and specific surface area on the mechanical and dielectric properties of filled rubber composites, *International Journal of Polymer Science*, 521985/1–521985/8.
- Altayeb, R. K., 2015. Liquid fuel production from pyrolysis of waste tires: process simulation, exergetic analysis and life cycle assessment, A Thesis Presented to the Faculty of the American University of Sharjah College of Engineering in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Chemical Engineering, Sharjah, United Arab Emirates.
- Antoniou, N. ve Zabaniotou, A., 2013. Features of an efficient and environmentally attractive used tyres pyrolysis with energy and material recovery, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 20, pp. 539-558.
- ASTM D 5289–95, Standard Test Method for Rubber Property–Vulcanization Using Rotorless Cure Meters.
- ASTM D 412–98a, Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers–Tension.
- ASTM D 2240–03, Standard Test Method for Rubber Property–Durometer Hardness.
- ASTM D 624-00, Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers.
- ASTM D 395-03, Standard Test Methods for Rubber Property—Compression Set.
- ASTM D 5026, Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Tension.
- Basel Convention, 2010. Revised Technical Guidelines on Environmentally Sound Management of Used Tyres, Basel Convention Serie, UNEP/CHW/OEWG/7/INF/9.
- Bilgili, E., Dybek, A., Arastoopour, H. ve Bernstein, B., 2003. A new recycling technology: compression molding of pulverized rubber waste in the absence of virgin rubber, *Journal of Elastomers and Plastics*, 35, 235–256.

- California Environmental Protection Agency (Kaliforniya Çevre Koruma Derneği), 2004. Evaluation of Waste Tire Devulcanisation Technologies, California Environmental Protection Agency California.
- Cataldo, F., 2005. Preparation of pyrolytic carbon black from scrap tire rubber crumb and evaluation in new rubber compounds. *Macromolecular Materials and Engineering*, 290, 463–467.
- Chuayjuljit, S., Invittaya, A., Na-Ranong, N. ve Potiyaraj, P., 2002. Effects of particle size and amount of carbon black and calcium carbonate on curing characteristics and dynamic mechanical properties of natural rubber, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 12, 51–57.
- Çetişli, F., 2013. Ömrünü tamamlamış lastiklerin pirolizi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Dai, S., Ao, G. ve Kim, M. S., 2007. Reinforcement of rubbers by carbon black fillers modified by hydrocarbon decomposition, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13, 1162–1168.
- Daniel, L. Hertz, Jr., 1984. Theory & practice of vulcanization, Elestomerics.
- Darmstadt, H., Roy, C., Kaliaguine, S., Joo, C. S. ve Ryoo, R., 2001. Pore structure and graphitic surface order of mesoporous carbon molecular sieves by low-pressure nitrogen adsorption. In 'International Conference on Carbon, Lexington, USA' p.9.
- De, S. K., Isayev, A. I. ve Khait, K., 2005. Rubber recycling, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL 33487–2742.
- De, D., Das, A., De, D., Dey, B., Debnath, S. C. ve Roy, B. C., 2006. Reclaiming ground rubber tire (GRT) by a novel reclaiming agent, *European Polymer Journal* 42, 917-927.
- Delchev, N., Malinova, P., Mihaylov, M. ve Dishovsky, N., 2014. Effect of the modified solid product from waste tyres pyrolysis on the properties of styrene-butadiene rubber based composites, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 49, 525–534.
- Donnet, J. B., 1993. Carbon black, Science and technology, CRC Press, New York.
- Du, A. H., Wu, M. S., Su, C. Y. ve Chen, H., 2008. The characterization of pyrolytic carbon black prepared from used tires and its application in styrene–butadiene rubber (SBR), *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics*, 47, 268–275.
- Du, A., Zhang, Z. ve Wu, M., 2009. The effect of pyrolytic carbon black prepared from junked tires on the properties of ethylene-propylene-diene copolymers (EPDM), *Express Polymer Letters*, 3, 295–301.
- Eirich, F. R., 1978. Science and technology of rubber, Academic Press, New York.
- Emiroğlu, M., Yıldız, S. ve Özgan, E., 2009. Lastik agregalı betonlarda elastisite modülünün deneysel ve teorik olarak incelenmesi, *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, 24 (3), 469–476.
- Erşahan, H., vd., 1996. Kömürlerin flash pirolizi ve kullanılan deneysel teknikler.

- Erkek, S., 2007. Karbon siyahı/yağ ve karbon siyahı/dolgu maddesi oranının farklı vulkanizasyon sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR elastomerlerinin fiziko-mekaniksel özellikleri üzerine etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Etrma Annual Report, 2013-2014.
- Fernández, A. M., Barriocanal, C. ve Alvarez, R., 2012. Pyrolysis of a waste from the grinding of scrap tyres, *Journal of Hazardous Materials*, 203–204, 236–243.
- Gonzalez, L., Rodriguez, A., Valentin, J. L., Marcos- Fernandez, A., Posadas, P. ve Kunstst, K. G., 2005. Conventional and efficient crosslinking of natural rubber, *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 58, 638–643.
- Gönüllü, M.T., 2004. Atık lastiklerin yönetimi, Katı Atık Geri Dönüşüm Teknolojileri Semineri, İSO, İstanbul.
- Harper, C. A., 2006. *Handbooh of Plastic Technologies*, McGraw–Hill Companies.
- Helleur, R., Popovic, N., Ikura, M., Stanciulescu, M. ve Liu, D., 2001. Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58–59, 813– 824.
- Hertz Jr. ve Daniel, L., 1984. *Theory & practice of vulcanization*, Elestomerics.
- Hicks, R.E. ve Probst, R.F., 1983. *Synthetic fuels*, McGraw Hill, New York, 95107.
- Isayev, I. A., 2005. *Recycling of Rubbers*, Science and Technology of Rubber, Third Edition, 663–701.
- Jie, Z., Shengji, W., Tianming, Y. ve Zhengmiao, X., 2011. Modified pyrolytic carbon black from scrap tires and its reinforcement performance in natural rubber, In ‘International Conference on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring, Changsha, Hunan, China’ 472–475.
- Juma, M., Koreňová, Z., Markoš, J., Annus, J. ve Jelemenský, Ľ, 2006. Pyrolysis and combustion of scrap tire, *Institute of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského, Bratislava*, 9, 812 37.
- Kaminsky, W. ve Mennerich, C., 2001. Pyrolysis of synthetic tire rubber in a fluidised-bed reactor to yield 1,3-butadiene, styrene and carbon black, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58–59, 803–811.
- Karabörk, F. ve Akdemir, A., 2011. Atık taşıt lastiklerinin devulkanizasyonla geri kazanımı, *Electronic Journal of Vehicle Technologies (EJVT)*, Vol: 3, No: 3, 21-35.
- Karabörk, F., 2012. Atık araç tekerlek lastiklerinde mikrodalga devulkanizasyon parametrelerinin lastiğin mekanik özelliklerine etkileri, Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Karabörk, F., Pehlivan, E. ve Akdemir, A., 2014. Characterization of styrene butadiene rubber and microwave devulcanized ground tire rubber composites, *Journal of Polymer Engineering*, 34, 543–554.

- Kebritchi, A., Firoozifar, H., Shams, K. ve Jalali-Arani, A., 2013. Effect of pre-devulcanization and temperature on physical and chemical properties of waste tire pyrolytic oil residue, *Fuel*, 112, 319–325.
- Kim, W-S., Lee, D-H., Kim, I-J., Son, M-J., Kim, W. ve Cho, S-G., 2009. SBR/organoclay nanocomposites for the application on tire tread compounds, *Macromolecular Research*, 17, 776–784.
- Ko, J. Y., Prakashan, K. ve Kim, J. K., 2012. New silane coupling agents for silica tire tread compounds, *Journal of Elastomers and Plastics*, 44, 549–562.
- Laresgoiti, M. F., Marco, I., Torres, A., Caballero B., Cabrero M. A. ve Chomon M. J., 2000. Chromatographic analysis of the gasses obtained in tyre pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 55, 43-54.
- Laresgoiti, M. F., Caballero, B. M., Marco, I., Torres, A., Cabrero, M. A. ve Chomón, M. J., 2004. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71, 917–934.
- Leblanc, J. L., Roy, C., Mirmiran, S., Benallal, B. ve Schwerdtfeger, A., E., 1996. The plasticizing properties of heavy oils obtained from the vacuum pyrolysis of used tires, *Kaustschuk und Gummi Kunststoffe*, 49, 194– 199.
- Li, Z. H., Zhang, J. ve Chen, S. J., 2008. Effects of carbon blacks with various structures on vulcanization and reinforcement of filled ethylene-propylene-diene rubber, *Express Polymer Letters*, 2, 695–704.
- MEB, Milli Eğitim Bakanlığı, 2008(a). Kimya Teknolojisi, Lastik Hamuru Oluşturma, Ankara.
- MEB, Milli Eğitim Bakanlığı, 2008(b). Kimya Teknolojisi, Lastik Hamuru Hammaddeleri 3, Ankara.
- MEB, Milli Eğitim Bakanlığı, 2008(c). Aile ve Tüketici Hizmetleri, Atık Lastikler, Ankara.
- MEB, Milli Eğitim Bakanlığı, 2010. Kimya Teknolojisi, Ham Lastik 2, Ankara.
- MEB, Milli Eğitim Bakanlığı, 2011. Kimya Teknolojisi, Karbon Karaları ve testleri, Ankara.
- Manoj, K. C., Kumari, P. ve Unnikrishnan, G., 2011. Cure characteristics, swelling behaviors, and mechanical properties of carbon black filler reinforced EPDM/NBR blend system, *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 2654–2662.
- Martinez, J. D., Puy, N., Murillo, R., Garcia, T., Navarro, M. V. ve Mastral, A. M., 2013. Waste Tyre Pyrolysis–A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 23, 179-213.
- Martinez, J. D., Murillo, R. ve García, T., 2013. Production of carbon black from the waste tires pyrolysis, *Boletín del Grupo Español Carbón*, 30, 10–14.
- Norris, C., J., Hale, M. ve Bennett, M., 2014. Pyrolytic carbon: Factors controlling in-rubber performance, *Plastics, Rubber and Composites*, 43, 245–256.
- Öztürk, E., 2008. Farklı kauçuk karışımlarının vulkanizasyonuna hızlandırıcıların etkisi, M.Sc. Thesis, Sakarya University, Sakarya.

- Pantea, D., Darmstadt, H., Kaliaguine, S. ve Roy C., 2003. Heattreatment of carbon blacks obtained by pyrolysis of used tires, Effect on the surface chemistry, porosity and electrical conductivity, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67, 55–76.
- Pehlken, A. ve Essadiqi, E., 2005. Scrap Tire Recycling in Kanada, CANMET Materials Technology Laboratory.
- Pradhan, D. ve Singh, R. K., 2011. Thermal pyrolysis of bicycle waste tyre using batch reactor, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, Vol. 2 , No. 5.
- Roy, C., Chaala, A. ve Darmstadt, H., 1999. The vacuum pyrolysis of used tires: End-uses for oil and carbon black products, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, 201–221.
- Savran, H., 2001. Elastomer Teknolojisi–I, Acar Matbaacılık, İstanbul, 136 s.
- Seçgin, H., 2011. Ömrünü tamamlamış lastiklerin kontrolü yönetmeliği tanıtım sunumu, Atık Yönetimi Sempozyumu, Antalya.
- Semaan, Mars E., Quarles, C.A. ve Nikiel, L., 2002. Carbon black and silica as reinforcers of rubber polymers: Doppler broadening spectroscopy results, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 75, Issue 2, Pages 259-266.
- Shulman, V. L., 2008. Tire recycling in a recycling society 2008 update, EcoLines Menagement Meeting.
- Stevenson, K., Stallwood, B. ve Hart, A. G., 2008. Tire rubber recycling and bioremediation, A Review, *Bioremediation Journal*, 12 (1), 1–11.
- T.C. Resmi Gazete, Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin (ÖTL) Kontrolü Yönetmeliği, (26357), 25/11/2006.
- Terrill, E. R., Centea, M., Evans, L. R. ve MacIsaac, Jr. J. D., 2010. Dynamic mechanical properties of passenger and light truck tire treads. Report No. DOT HS 811 270, U.S. Department of Transportation, National Highway Traffic Safety Administration, p.28.
- Topcu, I.B., 1995. Properties of rubberized concrete, *Cement and Concrete Research*, 25 (2), 304–310.
- Uçar, S., Karagöz, S., Yanık, J., Sağlam, M. ve Yüksel, M., 2005. Copyrolysis of scrap tires with waste lubricant oil, *Fuel Processing Technology*, 87 (1), 53-58.
- Yeşilata, B., Bulut, H., Turgut, P. ve Demir, F., 2007. Atık taşıt lastiklerinin geri kazanımı ve yalıtım amaçlı kullanımı, *Tesisat Mühendisliği Dergisi*, 102, 64–72.
- Yakaboylu, O., 2010. Atık lastik yönetimi ve atık lastik pirolizi model tesisi için yapılabilirlik çalışması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Zaimova, D., Bayraktar, E., Katundi, D. ve Dishovsky, N., 2012. Elastomeric matrix composites: Effect of processing conditions on the physical, mechanical and viscoelastic properties, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 50, 81–91.

- Quek, A. ve Balasubramanian, R., 2013. Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals—a review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 1–16.
- Waddell, W. H., Bhakuni, R. S., Barbin, W. W. ve Sandstrom, P. H., 1990. *Pneumatic tire compounding*. The Goodyear Tire and Rubber Company, Akron.
- Wang, M-J., 1998. Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates, *Rubber Chemistry and Technology*, 71, 520–589.
- Williams, P. T. ve Chishti, H. M., 2000. Two stage of oil shale using a zeolite catalyst, *Journal of Analytical and Applied Science*, 55, 217-234.
- World Business Council for Sustainable Development, 2008. ‘Managing end-OfLife Tires’, Cenevre, İsviçre, 52-87.
- URL-1 <<http://www.brox.com> >, alındığı tarih: 22.02.2016.
- URL-2 <<http://kaucuk.nedir.com> >, alındığı tarih: 11.05.2015.
- URL-3 <www.tatkap.com >, alındığı tarih: 07.03.2016.
- URL-4< <http://bizimgazete63.com> >, alındığı tarih: 20.11.2015.
- URL-5< <http://mtmakina.com> >, alındığı tarih: 15.02.2016.
- URL-6< <http://www2.bayar.edu.tr> >, alındığı tarih: 03.05.2016.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Seher TIPIRDAMAZ
Doğum Tarihi ve Yeri : 30.07.1990 - AKSARAY
E-Posta Adresi : seher.muh@gmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : Cumhuriyet Üniv. Makine Mühendisliği - Sivas (2012)
Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı - Aksaray

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

1. Karabork F, Tipirdamaz S. T. Influence of pyrolytic carbon black and pyrolytic oil made from used tires on the curing and (dynamic) mechanical properties of natural rubber (nr)/styrene-butadiene rubber (sbr) blends. eXPRESS Polymer Letters. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2016.
2. “Atık Lastiklerin Devulkanizasyonu”, 2014-020 nolu Aksaray Üniversitesi BAP Tez Projesi, (2014-2015).