



# FARKLI ORANLARDA DPDS KULLANILARAK DEVULKANİZE EDİLMİŞ ATIK TAŞIT LASTİKLERİ İLAVE EDİLEN SBR MALZEMENİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

## INVESTIGATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF SBR IN WHICH ADDED DEVULCANIZED WASTE TIRE RUBBER WITH VARIOUS PROPORTIONS OF DPDS

Fazliye KARABÖRK<sup>1\*</sup>, Ahmet AKDEMİR<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Aksaray Üniversitesi, Aksaray, Türkiye.

fazliyekarabork@hotmail.com

<sup>2</sup>Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye.

aakdemir@selcuk.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 26.04.2014, Kabul Tarihi/Accepted: 06.08.2014

\* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2014.88609

Araştırma Makalesi/Research Article

### Öz

Oda sıcaklığında öğütülen atık taşıt lastiği tozu mikrodalga yöntemiyle devulkanize edilmiştir. İşlemden devulkanizasyon ajanı olarak, kükürt bağlarının (S-S) koparılmasında etkinliği çeşitli çalışmalarda ortaya konulmuş olan, DPDS (difenildisülfür) kullanılmıştır. Mikrodalga gücü sabit tutularak, zamanın ve DPDS miktarının prosese etkileri incelenmiştir. İşlem görmemiş atık lastik tozu fiziksel ve termal olarak karakterize edilmiştir. 20 phr oranında atık lastik tozu ve aynı oranda devulkanize kauçuk (DVR) stiren bütadien kauçuğa (SBR 1723 ve SBR 1502) katılarak kompozit malzemeler hazırlanmıştır. Bu kompozitler orijinal SBR'den hazırlanan kontrol numunesiyle karşılaştırılmıştır. Devulkanizasyonun etkinliğini ortaya koyabilmek için devulkanize numunelerin çözünme oranları (sol content) belirlenmiş ve Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR) analizi yapılmıştır. Elde edilen kompozit malzemelerin mekanik özellikleri incelenmiştir. Çalışmada, DVR katılan malzemelerde atık lastik tozu katılan malzemelere göre daha iyi özellikler elde edilmiştir, sonuçlar mikrodalga devulkanizasyonunun önemli avantajlar sağladığını göstermiştir. Kopma uzaması değeri, işlem görmemiş atık lastik tozu katılan kompozit malzemede %481 iken, 1 g DPDS katılarak 4 dk. süreyle devulkanize edilen kauçuğun katıldığı DVR/SBR kompozitte %578 olarak elde edilmiştir, böylece kopma uzaması değeri atık lastik tozunun devulkanizasyonu ile %20 oranında artmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Atık lastik tozu, Mikrodalga devulkanizasyonu, DPDS, Mekanik özellikler

### Abstract

The waste tire rubber that had been grounded in room temperature was devulkanized by using the microwave method. As the devulkanizing agent, diphenyldisulfide (DPDS), the efficiency of which in the breaking off of sulfur bonds (S-S) had been proven in various studies, was employed. By maintaining the microwave power at a fixed value, the effects of time and the DPDS amount on the process were investigated. The untreated waste tire rubber powder was characterized physically and thermally. Composite materials were prepared with 20 phr untreated waste tire rubber powder and devulkanized rubber (DVR) with the styrene butadiene rubber (SBR) matrix. These composites were compared with a control sample that was prepared from virgin SBR. The sol content (soluble part) and Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) analyses of the devulkanized samples have been examined to define the efficiency of devulkanization. The mechanical properties of the SBR composites were researched. In this study, it was found that using devulkanized rubber produced much better properties than using waste tire rubber powder, thereby showing the significant benefits of microwave devulkanization. At the DPDS content of 1 g, the elongation at break of the DVR 4 min/SBR composites increased to 578% from 481% for the untreated waste tire rubber powder and SBR composites, the elongation at break was enhanced by 20% by the devulkanization of waste tire rubber powder.

**Keywords:** Waste tire rubber, Microwave devulkanization, DPDS, Mechanical properties

## 1 Giriş

Atık taşıt lastikleri, çevreye olan olumsuz etkileri ve atık miktarının her geçen gün artması nedeniyle günümüzde önemli bir problemdir. Türkiye'de yılda yaklaşık 200 bin ton [1],[2]. Avrupa Birliği Ülkeleri'nde yılda yaklaşık 3.2 milyon ton, Amerika Birleşik Devletlerinde ise 4.6 milyon ton atık lastik oluşmaktadır [3],[4]. Taşıt lastiklerinin kullanımları süresince aşınmadan dolayı en fazla %1'lik ağırlık kaybının gerçekleştiği düşünüldüğünde, geri kazanılması gereken nedensel büyük bir potansiyelin var olduğu görülmektedir [5].

Atık lastiklerin geri dönüşümü ve değerlendirilmesi konusunda çok sayıda uygulama vardır. Geri dönüşüm yakın zamana kadar toprak alanların veya denizlerin doldurulmasında kullanım olarak algılanmış ve uygulanmıştır. Sonraki uygulamalarda, atık kauçuk granül haline getirilip zemin kaplaması olarak, orijinal kauçuk içine katılarak veya

beton ya da asfalta katılarak kullanılmıştır. Bulunan bir diğer çözüm, kalorifik değeri nedeniyle enerji santrallerinde veya çimento fabrikalarında yakarak enerji amaçlı değerlendirmek olmuştur. Son yıllarda yaygınlaşan bir başka uygulama pirolizdir, yani atık lastiğin oksijensiz ortamda 500-800 °C sıcaklığa çıkarılarak; karbon siyahı, pirolitik yağ, çelik tel ve yanıcı gazların ayrıştırılması işlemidir. Ancak sayılan bu yöntemlerin hiç birisinde, malzeme olarak bir geri dönüşüm, yani kauçuğun tekrar vulkanize edilerek kullanılabilmesi söz konusu değildir [5]-[7].

Vulkanizasyonla oluşan üç boyutlu ağ yapısı nedeniyle, lastiğin ana malzemesi olan kauçuğun, eritilerek tekrar kalıplanabilmesi imkansız hale gelmektedir [4],[8]. Ancak, son yıllarda yapılan çalışmalarla, taşıt lastiği gibi vulkanize atıkların, çeşitli kimyasallar, ısı ve mekanik enerji kullanılarak tekrar kalıplanabileceği gösterilmiştir. Devulkanizasyon olarak adlandırılan bu proseste, vulkanize kauçuğun anazincir

yapısındaki C-C (345 kJ/mol) bağlarından daha zayıf olan S-S (240 kJ/mol) ve C-S (270 kJ/mol) çapraz bağlarının koparılması amaçlanmaktadır [9],[10].

Devulkanizasyon konusunda yapılan ilk çalışmalar eski tarihlere dayanıyor olsa da, atık kauçuk miktarının artması ve oluşturdukları sorunların giderek çoğalması nedeniyle son yıllarda konuya ilgi daha da artmıştır. Geliştirilen devulkanizasyon yöntemleri arasında; kimyasal [11],[12], ultrasonik [13], mikrodalga [14]-[16], biyolojik [17], mekanik [18],[19] ve makine kimyasal [8],[20]-[23] devulkanizasyon sayılabilir. Literatürde, bu yöntemler arasında, polimer anazincir yapısını koparmadan çapraz bağların koparılmasında en uygun yöntemin mikrodalga devulkanizasyonu olduğu ifade edilmektedir [5],[9]. Hızlı bir yöntem olması ve elde edilen ürünün kalitesinin yüksek olması da yöntemi avantajlı hale getirmektedir. Ancak yöntem tüm kauçuk türleri için uygun değildir. Kauçuğun mikrodalgada ısınabilmesi için polar bir yapıya sahip olması gerekir. Taşıt lastiklerinde dolgu olarak kullanılan karbon siyahı malzemeye bu özelliği kazandırır. Kullanılan karbon siyahının türü ve miktarı malzemenin ısınma karakteristiğini etkiler [24],[25].

Devulkanizasyon reaksiyonlarını hızlandırmak ve kolaylaştırmak amacıyla çeşitli kimyasallar kullanılır. Devulkanizasyon ajanı olarak adlandırılan bu kimyasallar; uygulanan devulkanizasyon yöntemine, uygulandıkları kauçuk türüne ve çapraz bağları etkileme şekillerine göre farklılık gösterirler. Uygun bir devulkanizasyon ajanı seçmek prosesi seçmek kadar önemlidir [5]. DPDS [26]-[28], hekzadesilamin (HDA) [27], tetramethyltiyuramdisülfür (TMTD) [29], diardisülfür [30] ve dialildisülfür [21] atık kauçukların geri dönüşümü konusunda yapılan çalışmalarda kullanılan devulkanizasyon ajanlarından bazılarıdır.

Devulkanize kauçuk tek başına yeniden vulkanize (revulkanize) edilebildiği gibi doğal kauçuk (NR), SBR veya diğer kauçuklara çeşitli oranlarda katılarak kompozit malzeme olarak da kullanılabilir. Orijinal kauçuk ve devulkanize kauçuk arasındaki uyum çok önemlidir. 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 [20],[31],[32].

Bu çalışmada, vulkanize atık lastiklerin devulkanizasyonu, devulkanizasyon ajanı olarak DPDS kullanılarak mikrodalga yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen devulkanize kauçuk 20 phr oranında SBR içine katılarak mekanik özellikleri incelenmiştir.

## 2 Deneysel Çalışma

### 2.1 Malzeme

Bu çalışmada kullanılan atık lastik tozu Ün-sal Kauçuk Firması'ndan (Adana, Türkiye) temin edilmiştir. Firma lastik tozunu, lastik kaplamaclarından temin ettiği kamyon ve otobüs lastiklerinin taban ve yanak kısımlarını oda sıcaklığında mekanik olarak parçalayarak elde etmektedir. Orijinal kauçuk olarak SBR 1502 ve SBR 1723 kullanılmıştır.

### 2.2 Metod

Atık lastik tozunun fiziksel karakterizasyonu 35, 60, 120 ve 230 mesh elek boyutlarına sahip mekanik elekten geçirilerek yapılmış ve tane boyut dağılımı elde edilmiştir. Kauçuğun

termal karakterizasyonu için Termogravimetrik Analiz (TGA) yapılmıştır. Analiz, Perkin Elmer marka analiz cihazında, azot atmosferinde, 800 °C'ye kadar 10 °C/dk. ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

Devulkanizasyon için Samsung Marka 300-800 W güç aralığında çalışan ev tipi bir mikrodalga fırın kullanılmıştır. Numunenin homojen olarak ısınması için fırın içinde numunenin karıştırılması sağlanmıştır. 100 g atık lastik tozu 2 ve 4 dk. sürelerle, 6 d/dk. hızla karıştırılarak, 800 W mikrodalga gücünde devulkanizasyon gerçekleştirilmiştir. Kullanılan ajan miktarı, 100 g kauçuk numune için 1 ve 2 gramdır. Devulkanizasyon ajanı olarak kullanılan ve Tablo 1'de özellikleri verilen DPDS, toluende çözündürülerek kauçuk tozuna karıştırılmıştır. Böylece DPDS'nin kauçuk tozu içinde üniform bir şekilde yayılması sağlanmıştır. Numuneler, devulkanize kauçuğu simgeleyen DVR kısaltmasının arkasına eklenen mikrodalga işlem süresi ve devulkanizasyon ajanı miktarını simgeleyen iki rakam eklenerek adlandırılmıştır. Her bir numunenin mikrodalga fırınından çıkar çıkmaz hemen bir yüzey termometresi ile sıcaklığı ölçülmüştür.

Atık lastik tozu ve mikrodalgadan çıkan her bir numune için soxhlet ekstraksiyon aparatı kullanılarak çözünme oranları tespit edilmiştir. 2 g numune 24 saat süreyle, çözücü olarak toluen kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyondan sonra numune, 24 saat 70 °C'de kurutulmuştur. Numunenin çözünen kısmı aşağıdaki eşitlikle tespit edilmiştir:

$$\% \text{ çözünen kısım} = \frac{(W_i - W)}{W_i} \times 100 \quad (1)$$

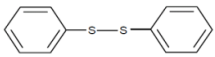
Burada; W, ekstraksiyondan sonra kurutulan numune ağırlığı, W<sub>i</sub>, numunenin başlangıçtaki ağırlığıdır.

İşlem görmemiş atık lastik tozu ve devulkanize numunelerin FTIR analizi yapılarak, devulkanizasyonun etkinliğinin belirlenmesi amacıyla malzeme bileşiminde bulunan fonksiyonel gruplardaki değişimler incelenmiştir. Analiz, Perkin Elmer marka analiz cihazında, 450-4000 cm<sup>-1</sup> frekans aralığında 4 cm<sup>-1</sup> çözünürlükte infrared spektrumlar alınarak yapılmıştır.

Orijinal SBR, diğer katkı ve devulkanize kauçuk Tablo 2'de verilen oranlarda laboratuvar tipi kauçuk hamur makinesinde oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 1 numaralı formül devulkanize kauçuk içermeyen kontrol numunesine aittir. 2 numaralı formül işlem görmemiş atık lastik tozu katılan numuneye, 3, 4, 5 ve 6 numaralı formüller 20 phr oranında devulkanize kauçuk katılan numunelere aittir.

Çekme deneyi ASTM D 412 standartlarına uygun olarak yapılmıştır. Hazırlanan çekme numuneleri çekme cihazında, 500 mm/dk. çekme hızında teste tabi tutulmuş ve çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri tespit edilmiştir. Hazırlanan test numunelerinin sertlikleri ASTM D 2240 standardına uygun olarak Shore-A cinsinden ölçülmüştür.

Tablo 1: DPDS'nin özellikleri.

Kimyasal Yapısı	
Molekül Ağırlığı (g/mol)	218.34
Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )	1.22
Erime Sıcaklığı (°C)	59-62
Ticari Markası	Merck

Tablo 2: DVR/SBR kompozitlerin karışım formülasyonu.

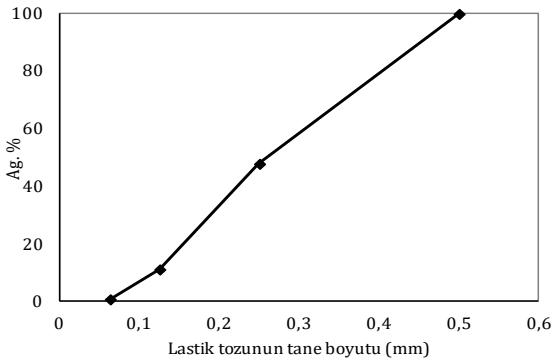
Bileşenler (phr*)	1	2	3	4	5	6
SBR 1723	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75	68.75
SBR 1502	50	48	48	48	48	48
Atık lastik tozu		20				
DVR21			20			
DVR22				20		
DVR41					20	
DVR42						20
Karbon siyahı (N330)	68.25	63.25	63.25	63.25	63.25	63.25
Proses yağı	18.75	16.75	16.75	16.75	16.75	16.75
ZnO	3	3	3	3	3	3
Stearik asit	1	1	1	1	1	1
N-terseyer bütül-2-benzotiyazol sülfenamid (TBBS)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Kükürt	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75

\*: Parts per hundred rubber.

### 3 Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1 Atık Lastik Tozunun Karakterizasyonu

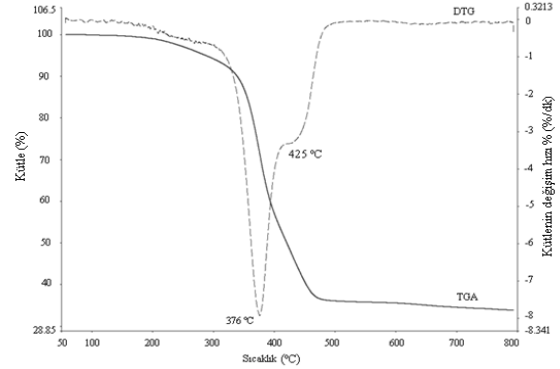
Şekil 1'de atık lastik tozunun elek analizinden elde edilen tane boyut dağılımı grafik olarak verilmiştir. Kauçuk tozunun büyük bir kısmının tane boyutunun 0.125-0.5 mm (120-35 mesh) aralığında yer aldığı görülmektedir. Literatürde devulkanizasyon için uygun tane boyutunun 0.6 mm'nin altında olması gerektiği ifade edildiği için bu sonuçlar, deneysel çalışmada kullanılan atık lastik tozunun uygun tane boyutuna sahip olduğunu ortaya koymuştur [33],[34].



Şekil 1: Atık lastik tozunun tane boyut dağılımı.

Atık lastik tozunun yapılan TGA sonucunda elde edilen TGA/DTG eğrileri Şekil 2'de verilmiştir. TGA eğrisinden numunede ilk kütle kaybının 350 °C'nin altında (160-350 °C arasında) oluştuğu ve lastik reçetesinde bulunan, prosesi kolaylaştırmak için katılan, yağlar, yumuşatıcılar, antioksidanlar gibi düşük molekül ağırlıklı ve yüksek derecede uçucu bileşenlerin bozunmasıyla meydana geldiği görülmüştür. Bu kütle kaybı analiz sonunda yaklaşık %13 olarak belirlenmiştir. İkinci kütle kaybı, TGA eğrisinde 350-500 °C aralığında ani bir düşüşün meydana geldiği

bölgede gerçekleşmiştir. Polimerik fazların ve vulkanizasyon kimyasallarının bozunması nedeniyle oluşan bu kütle kaybı toplam %52 oranındadır. DTG eğrisinden bu aralıkta önce 350-425 °C arasında NR'nin, sonra da 425-500 °C'de SBR'nin bozunduğu görülmektedir. 500 °C'nin üzerinde ise geriye kalan yapı, karbon siyahı, kül ve inorganik katkılardan oluşmaktadır.



Şekil 2: Atık lastik tozunun TGA/DTG eğrileri.

#### 3.2 Çözünme Oranı

Numunelerin, devulkanizasyon ajanı miktarı ve mikrodalga ısıtma süresine bağlı olarak elde edilen çözünme oranları Tablo 3'de verilmiştir. Soxhlet ekstraksiyonu sadece numune içindeki çözünme oranını göstermesine rağmen, devulkanizasyon prosesinin etkinliğini ortaya koyması açısından iyi bir parametredir. Çözünme oranının fazla olması devulkanizasyon prosesinin daha etkin olduğunu gösterir [25],[35]. İşlem görmemiş atık kauçuk tozunun (N0) ekstraksiyonunda çözünme oranı %2.3 olarak elde edilirken aynı numunenin 2 ve 4 dk. sürelerle 1 ve 2 g DPDS katılarak devulkanize edilmesi durumunda çözünme oranlarının süreyle birlikte arttığı görülmektedir. 2 dk. süreyle devulkanize edilen numunelerde sıcaklıkların devulkanizasyonu sağlayacak yeterli değerlere ulaşmadığı görülmüştür. Bu numunelerde çözünme oranlarının da düşük olduğu görülmektedir. Bu durum devulkanizasyon prosesinde yeterince çapraz bağın koparılamadığının, dolayısıyla etkin bir devulkanizasyonun sağlanamadığının göstergesidir. 4 dk. devulkanize edilen numunelerde çözünme oranları, 1 g ajan kullanılması durumunda %33.80, 2 g ajan kullanılması durumunda ise %29 olarak elde edilmiştir. Bu numunelerde devulkanizasyonun yüksek oranda gerçekleştirilebildiği söylenebilir.

Tablo 3: İşlem görmemiş atık kauçuk tozunun ve devulkanize numunelerin çözünme oranları.

Numune	Mikrodalga Isıtma Süresi (dk.)	DPDS Miktarı (g)	Maksimum Sıcaklık (°C)	Çözünme Oranı (%)
N0*	-	-	-	2.3
DVR21	2	1	108±10	17.4
DVR22	2	2	116±10	18.5
DVR41	4	1	275±10	33.8
DVR42	4	2	266±10	29.0

\*: İşlem görmemiş atık lastik tozu.

Verilen güçte daha uzun süre ısıtılması durumunda piroliz sıcaklığına yaklaşılmakta ve kauçukta ayrışmalar başlamaktadır [14],[25],[36],[37]. Devulkanizasyonun daha düşük güçte daha uzun sürede yapılması durumunda ise

kopan çapraz bağların yeniden bağlanması söz konusu olmaktadır [16]. Literatürde, devulkanizasyon ajanı katılan numunelerin yüksek sıcaklıklarda devulkanize edilmesi halinde, DPDS'nin devulkanizasyon ajanı olarak değil kükürt verici gibi davranacağı ifade edilmektedir [9],[29].

Devulkanizasyon reaksiyonunda, DPDS önce termal ayrışmayla serbest radikaller üretir, ardından ısı etkisiyle açılan çapraz bağlardaki kükürtle DPDS radikalleri reaksiyona girerek, tekrar birleşmeyi engelleyen sarkık grupları oluştururlar (Şekil 3) [2],[38]. DPDS bir radikal temizleyici gibi hareket eder.

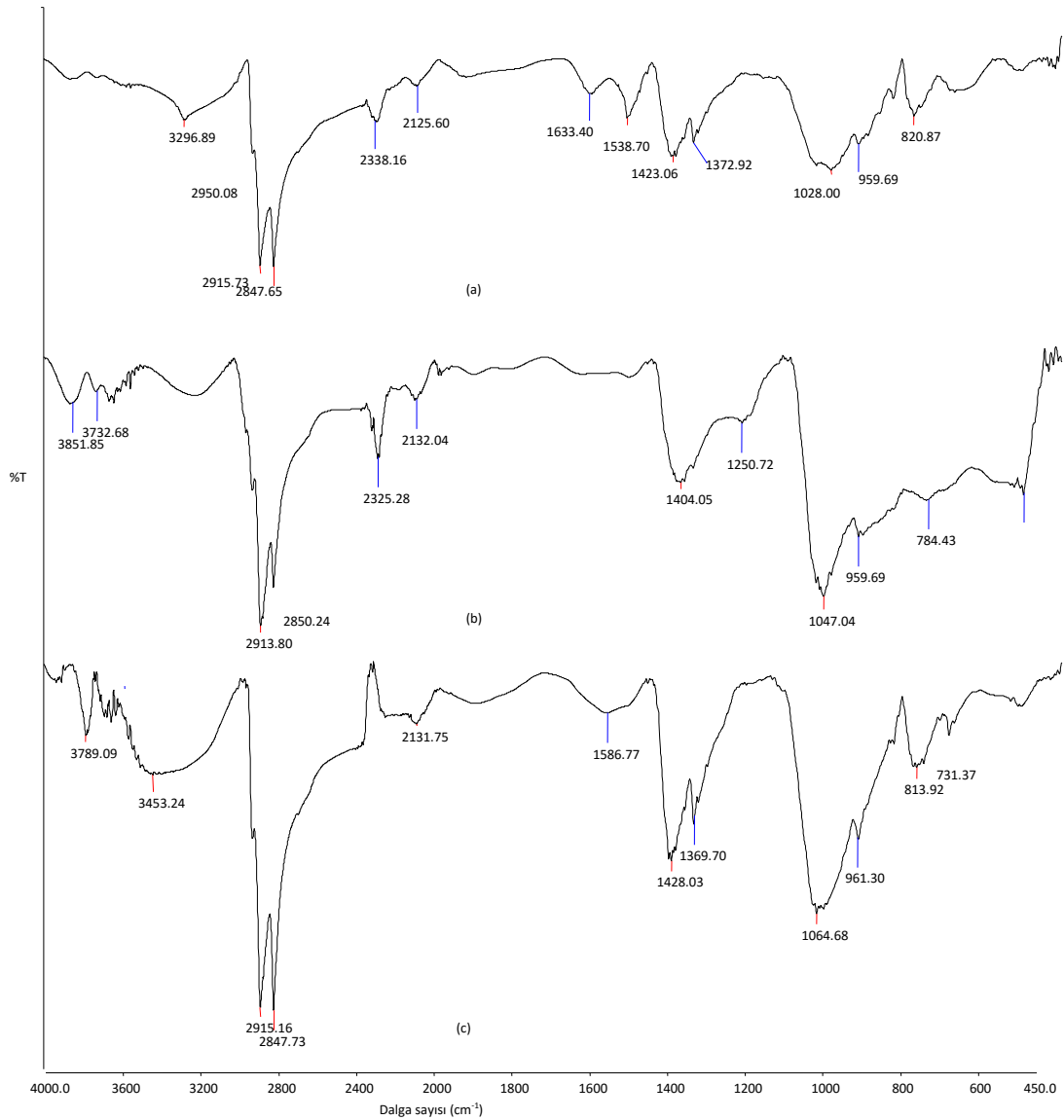


Şekil 3: Devulkanizasyon ajanı kullanarak mikrodalga devulkanizasyonu ile kükürt çapraz bağlarının kırılması ve sarkık grupların oluşumu [2].

### 3.3 FTIR Analizi

İşlem görmemiş atık lastik tozuna ve 1 ve 2 g ajan kullanılarak 4 dk. süreyle devulkanize edilen numunelere ait FTIR analizi sonucunda elde edilen spektrumlar Şekil 4'te verilmiştir.

Tüm numunelere ait spektrumlar incelendiğinde, 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında C-H bağı karakterize eden ve 1370-1447  $\text{cm}^{-1}$  aralığında  $\text{CH}_2$  gruplarını karakterize eden pikler görülmektedir [39]. Bu yapıda, işlem görmemiş toz numune ile devulkanize numuneler arasında dikkate değer bir fark bulunmamaktadır. İşlem görmemiş toz numunede 1500-1664  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen ve C=C bağı karakterize eden zayıf pikler devulkanize numunelerde daha zayıf olarak görülmektedir [23]. 1 g DPDS katılan ve 4 dk. süreyle devulkanize edilen numunede (DVR41) 1538  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-S bağı karakterize eden pikin, C-S bağlarının kopması ve azalması nedeniyle zayıfladığı görülmektedir.



Şekil 4: (a): Atık lastik tozu, (b): DVR41 ve (c): DVR42 numunelerine ait FTIR spektrumları.

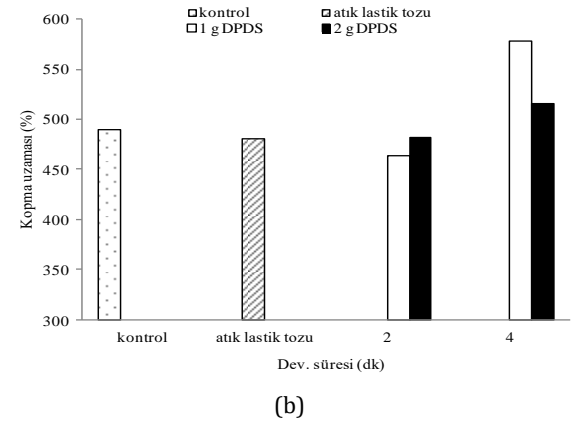
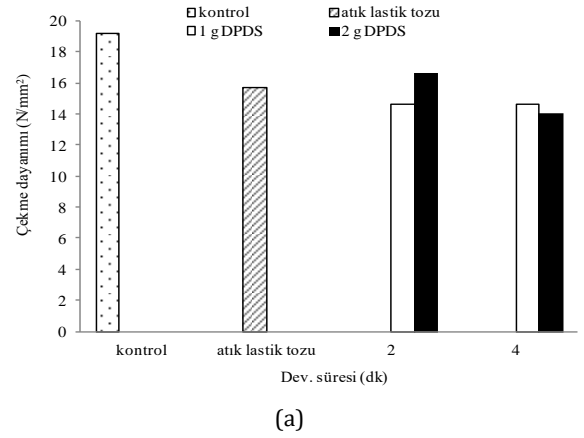
### 3.4 Kompozitlerin Mekanik Özellikleri

Devulkanizasyon sonrasında, belirlenen reçeteye göre diğer katkılarla birlikte, yeniden vulkanize edilen malzemelerde mekanik özellikler devulkanize kauçuk ve matris arasındaki ara yüzeye bağlıdır. Mikrodalga devulkanizasyonu sayesinde devulkanize kauçukla orijinal kauçuk arasında iyi bir ara yüzey oluşmakta ve böylece mekanik özellikler iyileşmektedir. Devulkanize kauçukta çapraz bağların koparıma oranı yani devulkanizasyon derecesi hem ara yüzey özelliklerini hem de genel olarak malzeme özelliklerini belirler. Devulkanizasyon derecesi yeterli ise matris ile devulkanize kauçuk arasında yeniden çapraz bağların oluşumu sağlanır. Devulkanizasyon yeterince gerçekleşmemiş ise bu durumda gerilme iletiminde zayıf bölgeler oluşmakta dolayısıyla malzemenin dayanımının düşmesine ve modül değerlerinin yükselmesine neden olmaktadır.

Tablo 4'te verilen kompozit malzemelerin mekanik özellikleri üzerinde devulkanizasyon süresi ve kullanılan ajan miktarının belirleyici olduğu görülmektedir. Devulkanizasyon süresinin DPDS miktarına bağlı olarak çekme dayanımı ve kopma uzaması üzerindeki etkisi Şekil 5 (a ve b)'te görülmektedir. Gerek işlem görmemiş atık lastik tozu katılan gerekse ajan kullanılarak 2 ve 4 dk. devulkanize edilen kauçuğun katıldığı numunelerde çekme dayanımının kontrol numunesine göre azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni SBR matris ile içerisine katılan kauçuk malzeme arasındaki zayıf etkileşim ve yetersiz bağlanmadır, bu duruma devulkanize kauçuk ve işlem görmemiş kauçuk içinde var olan çok miktardaki çapraz bağlı yapı neden olmaktadır. Bu yapı, revulkanize kauçukta gerilmenin iletilmesinde zayıf bölgeleri oluşturmakta ve sonuç olarak çekme dayanım değerinin düşmesine neden olmaktadır.

Kopma uzaması değeri, işlem görmemiş atık lastik tozu katılan ve ajan kullanılarak 2 dk. devulkanize edilen kauçuğun katıldığı numunelerde kontrol numunesine göre bir miktar azalmıştır. Bunun yanında 4 dk. devulkanize edilen kauçuğun katıldığı numunelerde, özellikle de 1 g DPDS katılan numunede, oldukça yüksek uzama değerlerine ulaşılmıştır. Bu durum devulkanizasyonla çapraz bağlı bölgelerin azalması, aktif çapraz bağlanma gruplarının artması ve vulkanize edilen malzemede çapraz bağlanma reaksiyonlarının gerçekleşmesiyle gerilmenin daha iyi iletilebilmesi sayesinde 2 g DPDS katılarak 4 dk. devulkanize edilen kauçuğun katıldığı numunede uzama değeri 1 g ajan kullanılan numuneye göre daha düşüktür. Bu durumun artan ajan miktarının kükürt verici gibi davranarak çapraz bağ ve modül artışına neden olmasından kaynaklandığı ve bunun da kopma uzaması değerini düşürdüğü düşünülmektedir.

Numunelerin modül değerlerindeki değişim Şekil 6 (a, b ve c)'de verilmiştir. %100 modül değeri tüm numuneler için kontrol numunesine yakın değerlerde elde edilmiştir. %200 ve %300 modül değerlerinin ise 4 dk. devulkanize edilen, özellikle de 1 g DPDS katılarak devulkanize edilen, kauçuğun katıldığı numunelerde en düşük değerlere sahip olduğu görülmektedir. Bu değişim, devulkanize kauçukta var olan çapraz bağlı bölgeler ve SBR matrisle çapraz bağ oluşturmaya yardımcı olan aktif çapraz bağlanma gruplarının varlığından kaynaklanmaktadır. Devulkanize kauçuk katılan numunelerin sertlik değerlerinin oluşan yeni çapraz bağlar nedeniyle atık lastik tozu katılan numuneye göre arttığı görülmüştür (Şekil 6 (d)).



Şekil 5: Devulkanizasyon süresinin DPDS miktarına bağlı olarak, (a): Çekme dayanımı ve (b): Kopma uzaması üzerindeki etkisi.

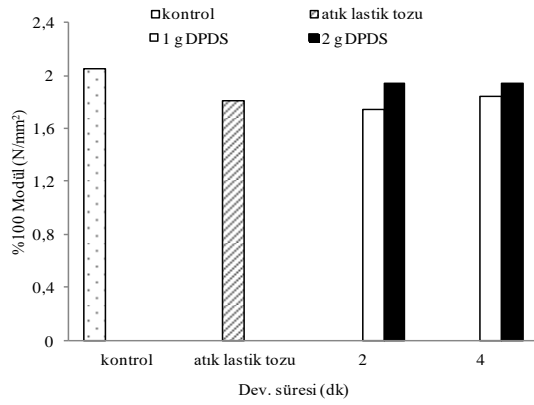
## 4 Sonuçlar

Atık lastik tozu, devulkanizasyon ajanı olarak DPDS kullanılarak mikrodalga yöntemiyle devulkanize edilmiş ve orijinal SBR içine 20 phr oranında katılmıştır. Devulkanizasyonun etkinliğini ortaya koyması bakımından önemli bir parametre olan çözünme oranının devulkanizasyon süresiyle arttığı görülmüştür. İşlem görmemiş kauçuk tozunda çözünme oranı %2.3 olarak elde edilirken, 1 g DPDS kullanılarak 4 dk. devulkanize edilen numunede çözünme oranı %33.8 olarak elde edilmiştir. FTIR analizi sonuçları da aynı numunede (DVR41) C-S bağı karakterize eden pikin zayıfladığını ortaya koymuştur. 4 dk. devulkanize edilen numunelerde ajan miktarı arttıkça pikteki zayıflama azalmış ve çözünme oranı düşmüştür. Bu duruma artan ajan miktarının yeni çapraz bağlanmalara yol açmasının neden olduğu düşünülmektedir. Tüm numunelerin çekme dayanımları kontrol numunesine göre bir miktar azalmış, ancak kauçuk malzemelerin önemli özelliklerinden birisi olan kopma uzaması değeri, 1 g ajan kullanılan ve 4 dk. devulkanize edilen malzemenin katıldığı numunede kontrol numunesine göre %18, işlem görmemiş atık lastik tozunun katıldığı numuneye göre ise yaklaşık %20 oranında artmıştır. En düşük modül değerleri de bu numunelerde elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar DPDS'nin yeterli miktarda kullanılması durumunda uygun bir devulkanizasyon ajanı olduğunu ve ajan kullanımıyla birlikte mikrodalga yönteminin atık lastiklerin geri dönüşümü çalışmalarında uygulanabileceğini göstermiştir.

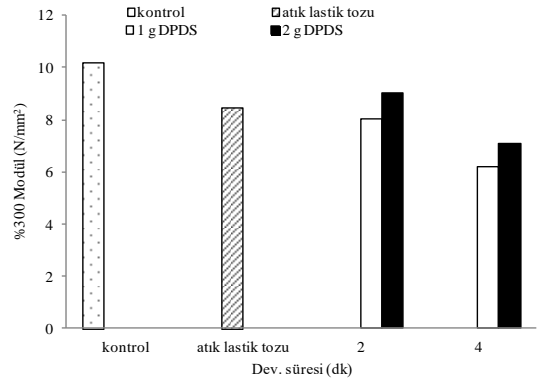


Tablo 4: Kompozitlerin mekanik özellikleri.

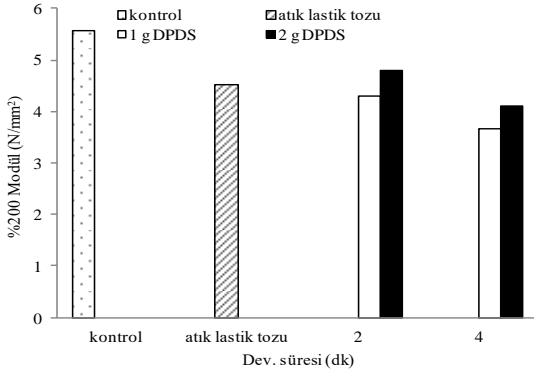
Özellik Numune	Kopma Uzaması (%)	Çekme Dayanımı (N/mm <sup>2</sup> )	%100 Modül (N/mm <sup>2</sup> )	%200 Modül (N/mm <sup>2</sup> )	%300 Modül (N/mm <sup>2</sup> )	Sertlik (Shore-A)
1	490	19.21	2.06	5.56	10.19	63
2	481	15.78	1.81	4.53	8.45	61
3	463	14.60	1.74	4.29	8.04	62
4	482	16.66	1.94	4.80	9.04	64
5	578	14.60	1.84	3.68	6.20	64
6	516	14.01	1.94	4.09	7.08	63



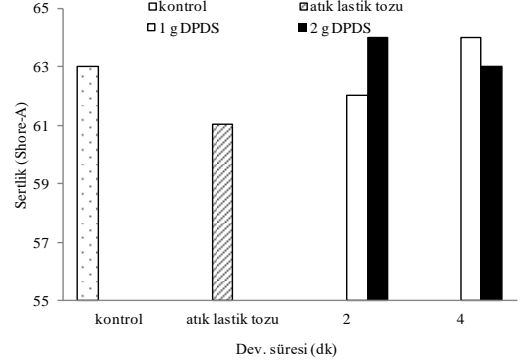
(a)



(c)



(b)



(d)

Şekil 6: Devulkanizasyon süresinin DPDS miktarına bağlı olarak, (a): %100 modül, (b): %200 modül, c): %300 modül ve (d): Sertlik değerleri üzerindeki etkisi.

## 5 Kaynaklar

- [1] LASDER. "LASDER Lastik Sanayicileri Derneği - ÖTL Ömrünü Tamamlamış Lastik Değerlendirme Toplama Atık Lastik Geri Kazanım". [www.lasder.org.tr](http://www.lasder.org.tr) (12.02.2014).
- [2] Karabörk F. Atık Araç Tekerlek Lastiklerinde Mikrodalga Devulkanizasyon Parametrelerinin Lastiğin Mekanik Özelliklerine Etkileri. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye, 2012.
- [3] Rodgers MB. *Rubber Tires*. Editor: Mortensen A. Concise Encyclopedia of Composite Materials. 8237-8242, Oxford, London, Elsevier Science Ltd, 2006.
- [4] Williams PT, Elbaba IF, Chanfei W, Onwudili JA. "High Yield Hydrogen from the Pyrolysis-Catalytic Gasification of Waste Tyres". *Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste*, Venice, Italy, 08-11 November, 2010.
- [5] Adhikari B, De D, Maiti S. "Reclamation and Recycling of Waste Rubber". *Progress in Polymer Science*, 25(7), 909-948, 2000.
- [6] De SK, Isayev AI, Khait K. "Rubber Recycling". USA, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2005.

- [7] Turgut P, Yeşilata B. "Atık Lastik Katkılı Harç Plak ve Briketlerin Termo-Mekanik Davranışlarının Araştırılması". *Gazi Üniv., Müh.-Mim. Fak. Dergisi*, 24(4), 651-658, 2009.
- [8] Yehia AA. "Recycling of Rubber Waste". *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 43(6), 1735-1754, 2004.
- [9] Rajan VV, Dierkes WK, Joseph R, Noordermeer JWM. "Science and Technology of Rubber Reclamation with Special Attention to NR-Based Waste Latex Products". *Progress in Polymer Science*, 31(9), 811-834, 2006.
- [10] California Environmental Protection Agency. "Evaluation of Waste Tire Devulcanisation Technologies". California Environmental Protection Agency, California, USA, 2004.
- [11] Dubkov KA, Semikolenov SV, Ivanov DP, Babushkin DE, Panov GI, Parmon VN. "Reclamation of Waste Tyre Rubber with Nitrous Oxide". *Polymer Degradation and Stability*, 97(7), 1123-1130, 2012.
- [12] Sadaka F, Campistron I, Laguerre A, Pilard JF. "Controlled Chemical Degradation of Natural Rubber using Periodic Acid: Application for Recycling Waste Tyre Rubber". *Polymer Degradation and Stability*, 97(5), 816-828, 2012.
- [13] Isayev AI, Yushmanov SP, Chen J. "Ultrasonic Devulcanization of Rubber Vulcanizates. Part I: Process Model". *Journal of Applied Polymer Science*, 59(5), 803-813, 1996.
- [14] Zanchet A, Carli LN, Giovanela M, Crespo JS, Scuracchio C. H, Nunes RCR. "Characterization of Microwave-Devulcanized Composites of Ground SBR Scraps". *Journal of Elastomers and Plastics*, 41(6), 497-507, 2009.
- [15] Fix SR. "Microwave Devulcanization of Rubber". *Elastomerics*, 112(6), 38-40, 1980.
- [16] Sanchez BV. New Insights in Vulcanization Chemistry Using Microwaves as Heating Source, PhD Thesis, Universitat Ramon Llull, Spain, 2008.
- [17] Li Y, Zhao S, Wang Y. "Microbial Desulfurization of Ground Tire Rubber by Thiobasillus Ferrooxidans". *Polymer Degradation and Stability*, 96(9), 1662-1668, 2011.
- [18] Zhang X, Lu C, Liang M. "Preparation of Rubber Composite from Ground Tire Rubber Reinforced with Waste-Tire Fiber through Mechanical Milling". *Journal of Applied Polymer Science*, 103(6), 4087-4094, 2007.
- [19] Fukumori K, Matsushita M. "Material Recycling Technology of Crosslinked Rubber Waste". *R&D Rew Toyota, CRDL*, 38(1), 39-47, 2003.
- [20] Yehia AA, Ismail MN, Hefny YA, Abdel-Bary EM, Mull MA. "Mechano-Chemical Reclamation of Waste Rubber Powder and its Effect on the Performance of NR and SBR Vulcanizates". *Journal of Elastomers and Plastics*, 36(2), 109-123, 2004.
- [21] Jana GK, Das CK. "Recycling Natural Rubber Vulcanizates through Mechanochemical Devulcanization". *Macromolecular Research*, 13(1), 30-38, 2005.
- [22] De D, Das A, De D, Dey B, Debnath, SC, Roy BC. "Reclaiming of Ground Rubber Tire (GRT) by a Novel Reclaiming Agent". *European Polymer Journal*, 42(4), 917-927, 2006.
- [23] Zhang X, Lu C, Liang M. "Properties of Natural Rubber Vulcanizates Containing Mechanochemically Devulcanized Ground Tire Rubber". *Journal of Polymer Research*, 16, 411-419, 2009.
- [24] Renukappa NM, Siddaramaiah Sudhaker Samuel RD, Sundara Rajan J, Lee JH. "Dielectric Properties of Carbon Black: SBR Composites". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 20, 648-656, 2009.
- [25] Scuraccio CH, Waki DA, da Silva MLCP. "Thermal Analysis of Ground Tire Rubber Devulcanized By Microwave". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87(3), 893-897, 2007.
- [26] Maridas B, Gupta BR. "Recycling of Waste Tire Rubber Powder". *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 5, 232-236, 2003.
- [27] Rajan VV, Dierkes WK, Joseph R, Noordermeer JWM. "Model Compound Studies on the Devulcanization of Natural Rubber Using 2,3-Dimethyl-2Butene". *Rubber Chemistry and Technology*, 8(4), 572-587, 2005.
- [28] Sanchez BV. New Insights in Vulcanization Chemistry Using Microwaves as Heating Source. Doctoral Thesis, Universitat Ramon Llull, Spain, 2008.
- [29] De D, Das A, De D, Dey B, Debnath SC, Roy BC. "Reclaiming of Ground Rubber Tire (GRT) by a Novel Reclaiming Agent". *European Polymer Journal*, 42(4), 917-927, 2006.
- [30] Jana GK, Das CK. "Devulcanisation of Natural Rubber Vulcanizates by Mechanochemical Process". *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 44(8-9), 1399-1412, 2005.
- [31] Li S, Lamminmaki J, Hanhi K. "Effect of Ground Rubber Powder and Devulcanizates on the Properties of Natural Rubber Compounds". *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 208-217, 2005.
- [32] Grigoryeva O, Fainleib A, Starostenko O, Danilenko I, Kozak N, Dudarenko G. "Ground Tire Rubber (GTR) Reclamation: Virgin Rubber/Reclaimed GTR". *Rubber Chemistry and Technology*, 77(1), 131-146, 2004.
- [33] Bilgili E, Arastoopour H, Bernstein B. "Pulverization of Rubber Granulates Using the Solid-State Shear Extrusion (SSSE) Process: Part I. Process Concepts and Characteristics". *Journal of Powder Technology*, 115(3), 265-277 2001.
- [34] Naskar AK, De SK, Bhowmick AK. "Characterization of Ground Rubber Tyre and its Effect on Natural Rubber Compound". *Rubber Chemistry and Technology*, 73(5), 902-911, 2000.
- [35] Saiwari S, Dierkes WK, Noordermeer JWM. "Devulcanization of Whole Passenger Car Tire Material". *KGK Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, 66(7-8), 20-25, 2013.
- [36] Zanchet A, Carli LN, Giovanela M, Brandalise RN, Crespo JS. "Use of Styrene Butadiene Rubber Industrial Waste Devulcanized by Microwave in Rubber Composites for Automotive Application". *Materials and Design*, 39, 437-443, 2012.
- [37] Pistor V, Fiorio R, Ornaghi FG, Ornaghi Jr HL, Zattera AJ. "Degradation Kinetics of Vulcanized Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer Residues". *Journal of Apply Polymer Science*, 122(2), 1053-7, 2011.
- [38] Jiang K, Shi J, Ge Y, Zou R, Yao P, Li X, Zhang L. "Complete Devulcanization of Sulfur-Cured Butyl Rubber by Using Supercritical Carbon Dioxide". *Journal of Apply Polymer Science*, 127(4), 2397-2406, 2013.
- [39] Kumar P. Investigating the Recycled Rubber Granulate-Virgin Rubber Interface. Doctoral Thesis, University of London, England, 2007.