



## Atık lastik tozuna uygulanan yüzey işlemleri ve atık lastik tozunun polimer/orijinal kauçuk bileşimlerinde kullanımının incelenmesi

### Surface treatments applied to waste tire powder and review of the use of waste tire powder in polymer/original rubber compounds

İlker Erzincanlı<sup>1,\*</sup> , Fazliye Karabörk<sup>2</sup> 

<sup>1</sup> Aksaray Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, 68100, Aksaray, Türkiye

<sup>2</sup> Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 68100, Aksaray, Türkiye

#### Öz

Atık taşıt lastikleri malzemesi ve miktarı bakımından son derece değerli bir atık formudur. Atık lastiklerin geri kazanımında henüz sürdürülebilir ve verimli bir teknoloji geliştirilemediği için bu atığın değerlendirilmesi konusunda araştırmacılar çeşitli uygulamalara yönelmişlerdir. Bunlar arasında atık lastik tozlarının çeşitli malzeme bileşimlerine katılarak değerlendirilmesi önemli bir yer tutmaktadır. Bu uygulamalarda atık kauçuk tozunun katıldığı malzeme ile uyumunun kauçuğun yapısı gereği yeterince sağlanmadığı, bunun sonucunda malzeme özelliklerinin olumsuz etkilendiği görülmüştür. Kauçuk tozuna uygulanacak çeşitli yüzey işlemlerinin (yüzey modifikasyonu ve yüzey devulkanizasyonu) kauçuk tozu/matris uyumunu arttırdığına yönelik araştırmalar yoğun olarak sürdürülmektedir. Bu çalışmada, kauçuk tozuna uygulanan yüzey işlemleri detaylı olarak ele alınmış ve konuyla ilgili yapılan literatür çalışmaları incelenmiştir. Yapılan araştırmalar, kauçuk tozuna uygulanan yüzey işlemlerinin, tozun içine katıldığı malzeme ile uyumunu arttırdığını ortaya koymaktadır.

**Anahtar kelimeler:** Atık taşıt lastiği, Yüzey modifikasyonu, Devulkanizasyon

#### 1 Giriş

Artan taşıt kullanımı nedeniyle kullanım miktarı her geçen yıl artan taşıt lastikleri kullanım ömrünü tamamladıktan sonra “Ömrünü Tamamlamış Lastik (ÖTL)” olarak adlandırılan atık ürün haline gelir. Küresel olarak her yıl yaklaşık bir milyar ÖTL oluşmaktadır [1]. Taşıtların kullanım yerleri ve amacına göre belirlenen reçetelere/bileşimlere göre üretilir. Bu reçeteler, temel bileşen kauçuk olmakla birlikte, dolgu olarak karbon siyahı, vulkanizasyon için kükürt, aktivatörler ve hızlandırıcılar gibi değişik görevleri olan bileşenlerden oluşur. Lastik, performansının artırılması ve kullanım süresinin uzatılması için bileşimi ve üretim prosesleri bakımından sürekli geliştirilen çok teknolojik bir üründür. Ancak tüm lastikler kullanım ömürlerinin sonunda atık haline gelirler ve bu aşamada atık lastiklerin değerlendirilmesi ve geri kazanım çalışmaları devreye girer [2, 3]. Atık lastikler hem miktarı

#### Abstract

Waste tires are an extremely valuable form of waste in terms of material and amount. Since a sustainable and efficient technology has not yet been developed in the recycling of waste tires, researchers have turned to various applications for the evaluation of this waste. Among these, the evaluation of waste tire powders by adding them to various material compositions has an important place. In these applications, it was observed that the compatibility of the waste rubber powder with the material to which it was added could not be sufficiently achieved due to the nature of the rubber, and as a result, the material properties were adversely affected. Research is continuing intensively to show that various surface treatments (surface modification and surface devulcanization) to be applied to rubber powder increase rubber powder/matrix compatibility. In this study, surface treatments applied to rubber powder were discussed in detail and literature studies on the subject were examined. Studies show that the surface treatments applied to rubber powder increase the compatibility of the powder with the material it is incorporated into.

**Keywords:** Waste tire rubber, Surface modification, Devulcanization

hem malzemesi bakımından oldukça değerli bir atık formudur.

Atık lastikler için henüz sürdürülebilir, ekonomik ve verimli bir geri dönüşüm yöntemi olmadığı için, bir kısmı günümüzde çeşitli yöntemlerle değerlendirilirken bir kısmı kontrolsüz olarak doğaya bırakılmakta ve olumsuz çevresel etkilere (böceklerin çoğalması, yangınlar vb.) neden olmaktadır. Atık lastiklerin değerlendirilmesinde kullanılan; doğrudan değerlendirme, piroliz, enerji kaynağı olarak kullanma gibi yöntemler olmasına rağmen bu proseslerin hiçbiri malzeme olarak bir geri kazanım sağlamadığı için çok verimli prosesler değildir. Bu büyük atık lastik potansiyelinin mutlaka yeniden kalıplanabilir, yani yeniden vulkanize edilebilir kauçuk malzeme olarak geri kazanımının sağlanması gerekmektedir. Bu ise vulkanizasyonla kauçuk yapısında oluşan çapraz bağların (S-S, C-S) koparılması yani devulkanizasyon prosesi ile mümkündür [4]. Devulkanizasyon konusunda hem

akademik hem ticari çalışmalar yapılmaktadır ancak, ekonomik ve sürdürülebilir bir devulkanizasyon prosesi günümüz teknolojisi ile henüz geliştirilememiştir ve yakın bir gelecekte bir çözüm beklenmemektedir.

Atık lastiklerin malzeme olarak geri dönüşümünün zorluğu araştırmacıları farklı çalışmalara yöneltmiştir. Bu çalışmalar arasında atık lastik tozunun çeşitli işlemlerden geçirilerek veya geçirilmeden orijinal kauçuk reçetelerine katılması ve kompozit malzemelerde takviye fazı olarak kullanılması yer almaktadır [5-7]. Atık lastik tozunun orijinal kauçuk reçetesine doğrudan katılması reolojik ve mekanik özellikleri düşürmektedir. Bu nedenle toza çeşitli yüzey işlemleri uygulamanın, kauçuk matrisle tozun uyumunu arttırdığına yönelik çalışmalar bulunmaktadır [7-9]. Uygulanan yüzey işlemleri; yüzey devulkanizasyonu ve yüzey modifikasyonu başlıklarında toplanabilir. Yüzey devulkanizasyonu, mekanik, kimyasal veya termal yöntemler kullanılarak kauçuk tozunun yüzeyindeki çapraz bağların koparılması ile kauçuk matrisle uyumunu arttırmayı amaçlamaktadır. Yüzey modifikasyonu ise kimyasal veya fiziksel olarak yapılabilir ve amacı kauçuk tozunun katıldığı farklı matris malzemeleriyle iyi bir ara yüzey oluşturmayı sağlamaktır. Yüzey işlemleri sayesinde günümüz teknolojileri ile tam olarak geri dönüşümü mümkün olmayan atık lastiklerin toz formunda orijinal kauçuk reçetesinde ve kompozit malzemelerde kullanım miktarının artırılması amaçlanmaktadır.

Bu çalışmada atık lastiklerden elde edilen kauçuk tozlarına uygulanan yüzey işlemleri ele alınmıştır. Bu işlemlerin atık kauçuk tozunu orijinal kauçuk reçetesinde veya kompozit malzemelerde kullanmanın matris özelliklerine olan etkileri ortaya konulmuştur.

## 2 Taşıtların lastikleri

### 2.1 Taşıtların lastiğinin malzemesi

Tek parçadan yapılmış siyah kauçuk görünümündeki taşıtların lastikleri birden fazla malzemenin yüksek teknoloji ve maliyeti yüksek olan üretim işlemleri uygulanarak birleştirilmesi ile meydana gelmektedir. Lastik bileşiminde kauçuk yanında bulunan katkıları arasında öncelikle vulkanizasyon kimyasalları (kükürt gibi) gelir. Karbon siyahı gibi diğer katkı malzemeleri lastik maliyetinin düşürülmesi ve dayanımının artırılması amacıyla katılır [10]. Lastik bileşiminde bulunan malzemeler genel olarak aynı olmalarına rağmen kamyon ve otomobil lastiklerinde Tablo 1'de görüleceği gibi miktar bakımından farklılıklar gösterirler.

**Tablo 1.** Kamyon ve otomobil lastiklerinin malzeme kompozisyonlarının karşılaştırılması [11]

Malzeme	Otomobil Lastiği (% ağırlıkça)	Kamyon Lastiği (% ağırlıkça)
Kauçuk	48	45
Karbon Siyahı	21.4	22
Metal	15.6	23
Kort	5.5	3
Çinko Oksit	1	2
Diğer Katkılar	8.5	5

### 2.2 Atık lastiklerin değerlendirilme yöntemleri

Avrupa Lastik ve Kauçuk Üreticileri Derneği (ETRMA) verilerine göre, dünyadaki yıllık lastik üretimi 1.6 milyar adettir [12]. Taşıtların sayısının artmasıyla her yıl üretilen lastik sayısı artmakta buna paralel olarak atık lastik miktarı da artış göstermektedir. Dünyadaki atık lastiklerin yalnızca yüzde 50 'si geri dönüştürülürken (termal ve elektrik enerjisi için yakma, piroliz vb.), kalan yarısı ise düzenli depolama alanlarında depolanmakta veya çevreye kontrolsüz bir şekilde bırakılmaktadır [13].

Kullanılmış lastiklerin bertaraf edilmesi küresel bir sorundur. Atık lastiklerin geri dönüşümü için en ideal yaklaşım malzeme olarak geri dönüştürülebilir ve yeniden kalıplayarak kullanmaktır. Ancak vulkanizasyonla oluşan çapraz bağlar buna engel olmakta ve kauçuğu geri dönüştürülmesi çok zor olan bir malzeme haline getirmektedir. Ayrıca ileri teknoloji ürünü olan taşıtların lastikleri sadece kauçuktan oluşmamakta, lastik bileşimi kullanım amacına uygun olarak ve uzun süre kullanımını sağlayacak şekilde geliştirilmektedir. Lastik bileşimine yapılan tüm bu katkılar atık lastiklerin geri dönüştürülmesini daha fazla zorlaştırmaktadır. Günümüzde atık lastikler genel olarak aşağıda sıralanan yöntemlerle geri dönüştürülmekte ve değerlendirilmektedir:

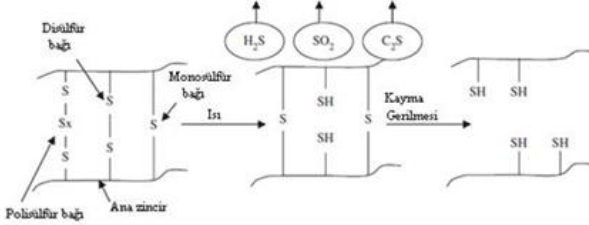
Doğrudan değerlendirme ve parçalayıp lastik tozu olarak kullanma: Atık lastiklerin doğrudan değerlendirmesi, atık lastiklerin bütün olarak gemilerin iskeleye yavaşması için darbe sönmüleyici olarak, çocuk oyun parklarında ekipman olarak, deniz ve toprak dolgusu olarak kullanılması şeklinde veya atık lastiklerin mekanik olarak parçalanması yöntemiyle küçük parçacıklar haline getirilerek, spor pistleri veya çocuk oyun alanları gibi alanlarda zeminin kaplanması amacıyla ya da beton ve asfalta katılarak kullanılmasını kapsar [14].

Enerji kaynağı olarak kullanma: Taşıtların lastiği yaklaşık %90 gibi bir oranda organik malzeme içerdiği için ısı değeri yaklaşık 32.6 MJ/kg 'dır. (kömürde bu değer: 18.6 – 27.9 MJ/kg) [14]. Isıl değerinin yüksek olması nedeniyle enerji santralleri, çimento fabrikaları gibi tesislerde yakıt olarak kullanılmaktadır.

Piroliz: Oksijen bulunmayan ortamda organik maddelerin 500 – 800 °C arasında ısıtılarak katı, sıvı ve gaz ürünlere ayrıştırılması işlemine piroliz denilmektedir. Piroliz sonucu pirolitik yağ, pirolitik karbon siyahı, çelik tel ve piroliz gazları elde edilen ürünlerdir.

Reklamasyon (devulkanizasyon, depolimerizasyon (rejenerasyon)): Şimdiye kadar sayılan yöntemler atık lastiklerin ürün olarak değerlendirilmesini kapsar. Malzeme elde edilmesini sağlayan geri dönüşüm bu sayılan yöntemlerin içinde değildir. Yüksek atık miktarı ve bu tür yöntemlerin neden olduğu ek problemler göz önüne alındığında malzeme geri dönüşümü, yani atık lastiğinin kalıplanabilmesi mümkün olan kauçuk malzemeye dönüşümü gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Atık kauçuk reklamasyonu için iki uygulama vardır. Kauçukta vulkanizasyonla oluşan çapraz bağları koparmayı amaçlayan devulkanizasyon ve diğer yöntemde çapraz bağlar yanında polimer zincirlerinin de koparıldığı depolimerizasyondur. Atık kauçukların geri dönüşümünde ideal uygulama

devulkanizasyondur. Kauçuk devulkanize edilebildiği yani polimer zincirlerine zarar vermeden kükürt çapraz bağları koparıldığı zaman yeniden kalıplanabilir hale gelecektir. Çapraz bağların koparılma mekanizması Şekil 1’de gösterilmiştir. Devulkanizasyon için geliştirilen ve hala üzerinde çalışılan yöntemler arasında, kimyasal, makine kimyasal, ultrasonik, biyolojik ve termal devulkanizasyon metotları sayılabilir.



Şekil 1. Çapraz bağların kırılması [15]

### 2.3 Atık taşıt lastiklerinin parçalanması

Kauçuk malzemelerin geri dönüşümünde ilk adım genel olarak parçalamadır. Malzemenin uygulanacak değerlendirme yöntemi ve geri dönüşüm prosesine bağlı olarak (doğrudan değerlendirme, yüzey işlemleri, devulkanizasyon vb.) atık lastik tozu boyutunun uygun olması gerekir [16]. Partikül boyutu ve boyut dağılımı, saflık, yüzey morfolojisi gibi faktörler kauçuk tozunun kalitesini etkiler [17].

Atık lastiklerin parçalama işlemi, kullanılan ekipmana (bıçaklı parçalayıcı, öğütücü, ekstrüder) ve hangi koşulda parçalandığına (oda sıcaklığı ya da kriyojenik parçalama) bağlı olarak değişir. Parçalama işleminde esas prensip atık lastiklerin mekanik olarak parçalanmasıdır. Kriyojenik parçalamada lastik parçaları önce -80 °C ‘nin altında soğutulur ardından mekanik olarak parçalanır. Kriyojenik parçalama ile elde edilmiş kauçuk tozunun yüzeyi daha düzgün ve daha küçük yüzey alanına sahiptir. Düşük sıcaklıkta öğütülen tozlar kauçuk bileşimine ilave edildiğinde polimere ile fiziksel bağı zayıf bir şekilde gerçekleşirken, oda sıcaklığında öğütülen tozlar yüzeyinin daha pürüzlü olmasından kaynaklı boşluklar sayesinde polimere daha kuvvetli şekilde bağlanır. Oda sıcaklığında öğütme sonucu kauçuk bileşiminde yeniden kullanma ve devulkanizasyon açısından daha iyi fiziksel özelliklere ulaşılır [18].

### 3 Atık lastik tozuna uygulanan yüzey işlemleri

Toz haline getirilen atık lastikler çoğunlukla orijinal kauçuğa yarı aktif dolgu maddesi olarak veya diğer polimer (termoset veya termoplastik) bileşimlerine güçlendirici olarak katılır. Kauçuğun karmaşık üç boyutlu moleküler ağ yapısı, polimer matrisler ile etkileşimini sınırlar ve uyumluluğu azaltır [9]. Takviye faz olarak eklenen atık lastik tozu ile sürekli polimer fazı arasındaki bu uyumsuzluk, verimli stres transferini engeller ve malzemenin mekanik özelliklerini düşürür [19]. Orijinal polimer ve atık lastik tozu arasındaki uyumu arttırmak, arayüzey özelliklerini geliştirmek, katılan atık lastik tozunun orijinal polimer özelliklerini olumsuz etkilemesini engellemek için toz yüzeyinin modifiye edilmesi gerektiği yapılan çalışmalarda

ifade edilmiştir [5, 20]. Katılma oranı atığın ve matris malzemesinin özelliklerine göre değişir ve sınırlı oranlarda uygulanır. Yapılan çalışmalarda matris malzemesiyle atık kauçuk tozunun uyumunun artırılması sayesinde daha fazla atık tozun orijinal malzeme içine katılabileceği ifade edilmiştir [21]. Kauçuk tozunun yüzey aktivasyonunu sağlamak için uygulanan modifikasyon işlemlerin iki amacı vardır [17];

- Kauçuk tozlarının kauçuk ya da polimerlere katılması durumunda, iyi bir ara yüzey bağı elde etmek için tozun yüzey enerjisini azaltmak ve ıslanabilirliğin artırılması.

- Kauçuk tozunun orijinal kauçuğa katılması durumunda, işlemin etkinliğini arttırmak, diğer anlamda yüzey devulkanizasyonu sağlamak.

Matrisle etkileşimi ve uyumu arttırmak amacıyla atık lastik tozuna yapılacak yüzey hazırlama ve iyileştirme işlemleri atık lastik tozunun kullanım alanlarını genişletecek ve aynı zamanda atık lastiklerin geri dönüşümünde sürdürülebilir uygulama alanları açacaktır.

#### 3.1 Yüzey modifikasyonu

Atık lastik tozlarının yüzey modifikasyonu amacıyla kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılabilir [4, 5, 17].

##### 3.1.1 Kimyasal yüzey modifikasyonu

Farklı uygulamalar için atık lastik tozunun yüzeyini aktive etmek amacıyla kullanılan çeşitli kimyasal modifikasyon işlemleri vardır. Bu işlemler; karbonil, hidroksil veya peroksil grupları gibi oksidasyondan türetilen polar gruplar veya kimyasal aşındırma, hatta kısmi devulkanizasyon yoluyla toz yüzeyini modifiye etmeyi ve katıldığı malzeme ile uyumunu arttırmayı amaçlar [5]. Modifikasyon süreçleri, atık lastik tozunun çeşitli endüstrilerde uygulanabilirliğini önemli ölçüde artırır ve bu sayede doğrudan çevreye bırakılan atık lastik miktarının azalmasına katkı sağlar. Atık lastik tozuna uygulanan kimyasal yüzey işlemleri arasında; asitle yüzey modifikasyonu, oksidasyon ve hidroksilasyon yöntemleri sayılabilir [6].

Asitle yüzey modifikasyonu, gözenekli (poröz/pürüzlü) bir toz yüzeyi oluşturarak, kauçuk tozu ve katıldığı polimer matris arasında mekanik tutunmayı arttırdığı için en başarılı yüzey modifikasyon yöntemlerinden birisi olarak bildirilmiştir [9]. Bu amaçla en çok kullanılan kimyasallar arasında; sülfirik asit ( $H_2SO_4$ ), nitrik asit ( $HNO_3$ ), hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), perklorik asit ( $HClO_4$ ), trikloroizosiyanürik asit (TCI) sayılabilir. Colom vd. [22] atık lastik tozlarının (400-600  $\mu m$ ) yüzey modifikasyonunu sülfirik asit, silan bağlama ajanları ve trikloroizosiyanürik asit kullanarak yapmışlardır. Yüzeyi modifiye edilen atık lastik tozlarını ağırlıkça %5, 10, 20 ve 40 oranlarında yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) matrise katarak 150 °C ‘de iki silindri milde 3 dk karıştırarak mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Kullanılan kimyasalların arasında mekanik adezyonun artışında en iyi sonucu, yüzeyi pürüzünün artmasını sağlayarak ara yüzey adezyonunu artıran  $H_2SO_4$  ‘ün verdiğini tespit etmişlerdir.  $H_2SO_4$  ile modifiye edilen tozun ağırlıkça %20 oranında katıldığı kompozit malzemede çekme mukavemeti modifiye edilmeyen toz katılan

kompozit malzemeye göre %24 oranında bir artış elde edilirken, bu artış  $\text{HNO}_3$  ile modifiye edilen tozun %40 oranında katıldığı kompozit malzemedeki artıştan çok daha fazladır. Konuyla ilgili başka bir çalışma Morera vd. [9] tarafından yapılmıştır. Araştırmacılar kriyojenik parçalama ile elde edilen atık lastik tozunun (100-150  $\mu\text{m}$ ) yüzeyini farklı asitlerle ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) modifiye etmişler ve stiren-bütadien kauçuğa (SBR) katmışlardır.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile modifikasyon işleminin kauçuk toz yüzeyinde mikro boşluklar ve poröz bir yapı oluşturduğu mikroyapı analizleri ile ortaya konulmuştur. En iyi sonuç bu tozun katıldığı kauçuk malzemedeki elde edilmiş ve 10 phr (parts per hundred rubber, yüz kısım kauçuk) modifiye toz eklenen kauçuk malzemedeki çekme mukavemeti ve kopma uzamasında sırasıyla %115 ve %761 oranlarında artmıştır.

Çeşitli kimyasallar kullanarak atık kauçuk tozu yüzeyinde fonksiyonel gruplar (hidroksil, karbonil vb.) oluşturmayı ve içine katılacağı malzeme ile tozun uyumunu arttırmayı amaçlayan diğer bir kimyasal yüzey modifikasyon metodu oksidasyondur. Oksidasyonla oluşan fonksiyonel gruplar, kauçuk tozunun yüzeyindeki polariteyi artırır ve sonuç olarak, reaksiyon ortamında bulunan diğer uygun fonksiyon grupları (çapraz bağ oluşturabilen kalıntı amino grupları, inorganik tuzlar vb.) ile olabilecek kimyasal reaksiyonlarla, tozun matrisi güçlendirme performansını artırabilir [23]. Yehia vd. [24] yaptıkları çalışmada atık kauçuk tozunu (125-500  $\mu\text{m}$ ) farklı oksitleyici ajanlar ( $\text{HNO}_3$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) kullanarak kimyasal yüzey modifikasyonuna tabi tutmuşlardır. Kimyasal olarak modifiye edilen ve edilmeyen kauçuk tozları doğal kauçuk (NR) matrisine çeşitli oranlarda (10, 20, 30, 40, 50 phr) katılmıştır. Yüzeyi modifiye edilen kauçuk tozu katılan kompozitlerde çekme mukavemetinin arttığı buna toz yüzeyindeki kimyasal oksidasyonun ve bu sayede oluşan reaksiyonlar nedeniyle yeni fonksiyonel grupların oluşmasının yol açtığı ifade edilmiştir. Atık kauçuk tozunun yüzeyinin oksidasyonu ile ilgili bir diğer çalışma Sonnier vd. [25] tarafından iki aşamalı bir oksidasyon uygulanarak yapılmıştır. Çalışmada, önce potasyum permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) ile kimyasal bir oksidasyon ardından  $\gamma$ -ışını uygulanmıştır. Oksidasyon sonrasında kauçuk tozu ağırlıkça %0-70 arasında değişen oranlarda termoplastik matris (düşük yoğunluklu polietilen; LDPE, yüksek yoğunluklu polietilen; HDPE) katılmıştır. Sonuçlar, oksidasyona dayalı yüzey işlemlerinin, tozun polietilen matrisine katılmasının matrisin mekanik performanslarını önemli ölçüde iyileştirmek için yeterince etkili olmadığını göstermiştir. Araştırmacılar, tozun polar olmayan bir polimer matrisine katılmasının, arayüzeyde serbest radikal destekli çapraz bağlanma reaksiyonlarının gerçekleşebileceği bileşimlere (kontrollü dinamik vulkanizasyon) katılması kadar etkili olamayacağı sonucuna varmışlardır. Bu araştırma tüm yüzey modifikasyon işlemlerinin, tozun her türlü matrisle uyumunu desteklemeyeceğini ortaya koyması bakımından önemlidir. Atık lastik tozuna katılacağı matris malzemesinin türüne göre farklı yüzey işlemleri uygulanmalıdır.

Atık kauçuk tozlarına kimyasal yüzey modifikasyonu sadece polimer malzemelerle uyumu arttırmak amacıyla değil aynı zamanda asfalt, çimento vb. bileşimlere

katılmadan önce de uygulanır. Atık kauçuk tozunun çimentoda agrega olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar bulunmaktadır. Atık kauçuk tozlarının yüzeyinde yaşlanma etkisiyle oksijen içeren fonksiyonel gruplar ortaya çıkabilir. Özellikle en yaygın fonksiyonel grup karboksil grubudur. Asit karboksil grubu, çimentodaki alkali içeriği ile reaksiyona girerek yapısını kirletebilir. Atık kauçuk tozuna NaOH çözeltisi ile yüzey işlemi uygulanırsa, asit fonksiyonel grup üzerindeki hidrojen iyonu,  $\text{Na}^+$  ile yer değiştirebilir ve böylece çimento hidrasyonunu iyileştirebilir. Kimyasal yüzey modifikasyonu türlerinden bir diğeri olan ve hidroksilasyon olarak adlandırılan bu yöntemde NaOH ile yüzey modifikasyonu ayrıca tozun hidrofobikliğini de etkiler. NaOH ile modifikasyondan sonra toz yüzeyinde temas açısının önemli ölçüde azaldığı bulunmuştur, bu durum agrega hidrofobikliğini arttırdığını gösterir ve NaOH çözeltisi ile yüzey işleminin potansiyel olarak kauçuk agrega ile çimento hamuru arasındaki bağlanmayı arttırdığı anlamına gelir [25].

### 3.1.2 Fiziksel yüzey modifikasyonu

Atık kauçuk tozunun kütleli özelliklerini etkilemeden sadece yüzey özelliklerini değiştirmek (polariteyi değiştirmek veya hidrofobik yüzeyi hidrofilik hale getirmek gibi) için uygulanan fiziksel yüzey modifikasyonu işlemlerinden birisi aşılama aşılmasıdır. Aşılamanın birden çok uygulaması vardır. Aşılama kauçuk tozlarına tek başına uygulanabileceği gibi iki aşamada da uygulanabilir. İlk aşama, kauçuk toz yüzeyinin çeşitli kimyasallarla (maleik anhidrit, akrilamid, allilamin, nitrozo difenilamin vb.) aşılması, ikinci aşama ise epoksidasyon, hidroksilasyon gibi işlemlerle yüzeyin modifikasyonu ya da X-ışınlarına veya ultraviyole (UV) ışığına maruz bırakılması (foto aşılama) şeklindedir [5, 17]. Shanmugharaj vd. [26] foto aşılama konusunda yaptıkları çalışmada çözelti olarak allylamine kullanmışlar, atık kauçuğu bu çözeltide üç saat bekletmişler, kurulum işlemlerinin ardından 15, 30 ve 45 dakika UV ışığına maruz bırakmışlardır. Uygulama sonrasında yapılan yüzey analizlerinde, toz yüzeyinde pürüzlülüğün arttığı, tozun hidrofobikliğini arttırdığı, bu duruma yapılan yüzey işlemiyle toz yüzeyindeki modifikasyonun neden olduğu ifade edilmiştir.

Toz yüzeyinin daha polar ve hidrofilik hale gelmesi ve böylece kauçuk tozunun polar bağlayıcılar veya polimerler ile uyumluluğunun artması amacıyla uygulanan diğer bir yöntem plazma ile yüzey modifikasyonudur. Kauçuk tozları, düşük sıcaklıktaki bir plazma alanında aktive edilebilir. Elektrik boşalmasının meydana geldiği ortama ve reaktif gazların varlığına bağlı olarak, kauçuk tozunun yüzeyinin kimyasal bileşimi değişir. Boşaltma ortamı soy gazlar, hava, oksijen veya nitrojendir [17]. Cheng vd. [27] GTR tozunu modifiye etmek için düşük sıcaklıklı plazma ünitesi (vakum sistemi, vakum ölçüm sistemi, güç kaynağı ve kontrol sisteminden oluşan) kullanmışlardır. Numune ince ve düz bir tabaka üzerine uygulanarak reaksiyon odasına yerleştirilmiş ve plazma uygulanmıştır. Plazma deşarjı sırasında suyu uzaklaştırmak için  $\text{CuSO}_4$  ve çalışma gazı olarak kuru hava kullanılmıştır. Boşaltma gücü seviyeleri 60 ve 100 W, süresi ise 150 s olarak ayarlanmıştır. Yapılan test ve analizlerde toz

yüzeyinde modifikasyon sonrasında polar grupların ve hidrofilikliğin arttığı ifade edilmiştir.

### 3.2 Yüzey devulkanizasyonu

Yüzey devulkanizasyonu, devulkanizasyon işlemini öğütülmüş lastik tozunun yüzeyiyle sınırlandırmaktır. Böylece toz, yeni bir polimer matrise katılması durumunda çapraz bağlanabilir hale getirilmiş olur. Kauçuk tozlarının yüzey devulkanizasyonu, mekanik olarak, boşluğu düşük olan (0.1 mm 'den daha küçük) iki silindir arasından yüksek kayma kuvvetleri etkisinde geçirilmesi ile sağlanır. Bu mekanik işlem, karıştırıcı ya da ekstrüder ile gerçekleştirilebilir. Ayrıca mekanik etkinin yanında kimyasal ajanlar eklenerek mekanik ve kimyasal etkinin birleştirildiği makine-kimyasal yüzey devulkanizasyonu uygulanabilir [17]. Yapılan çalışmalarda, çift vidalı ekstrüzyonun kauçuk tozunun devulkanizasyonu için oldukça verimli bir yöntem olduğu ifade edilmektedir ancak çalışmalar genellikle 180-280°C gibi yüksek sıcaklıklarda yapıldığı için enerji kullanımı fazladır ve kauçuk ana zincir bağlarının (C-C) kopmasına neden olabilmektedir [28-30].

Liu vd. kimyasal ajan olarak 2,20-dibenzotiazolesulfide (DM) kullanarak ve çift vidalı ekstrüzyonda 100°C 'lik bir ekstrüzyon sıcaklığı uygulayarak kauçuk tozunun yüzeyine makine-kimyasal devulkanizasyon işlemi yapmışlardır. Daha sonra modifiye edilmiş kauçuk tozu doğal kauçuğa katılmıştır. Yapılan analizler, ekstrüderdeki termal ve mekanik etkilerin, kauçuk tozunun yüzey oksidasyonu üzerinde olumlu etkilere sahip olduğunu ve kimyasal ajanın eklenmesinin oksidasyonu daha da arttırdığını göstermiştir. Ayrıca işlem sonrasında kauçuk tozunun yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Yüzeyi devulkanize edilen atık kauçuk tozunun 40 phr oranında katıldığı doğal kauçuk numuneler üzerinde yapılan testler, devulkanizasyonun hem arayüzey özelliklerini hem de mekanik özellikleri geliştirdiğini ortaya koymuştur [20]. Jiang vd. atık lastik tozunun yüzey devulkanizasyonunu açık iki silindirik milde tetraetilenpentamin (TEPA) katarak gerçekleştirmişler ve termoplastik bir polimer olan HDPE katarak ürettikleri termoplastik kauçuk kompozitin özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan analizlerle atık lastik tozu ve HDPE arasında çapraz bağların oluştuğu görülmüş ve malzemenin mekanik özelliklerinin çapraz bağlanma derecesine son derece bağlı olduğu ifade edilmiştir [31].

## 4 Atık lastik tozunun farklı malzeme bileşimlerine katılarak değerlendirilmesi

Mekanik olarak parçalanıp granül veya toz haline getirilen atık lastikler; orijinal lastik reçetesinden, termoplastik ve termoset polimerlere, betona, asfalta kadar pek çok farklı malzemeye katılarak değerlendirilmektedir [6, 23]. Atık lastik tozlarının katıldığı kompozitlerde mekanik ve fiziksel özellikleri (darbe mukavemetini iyileştirme, çatlak yayılmasını engelleme, ses sönümlenme ve ısı emme gibi) iyileştirmede etkilidir [6]. Tablo 2'de atık lastik tozlarına uygulanan yüzey işlemleri, katıldığı malzemeler ve elde edilen özellikler geniş bir literatür taraması ile detaylı olarak verilmiştir.

### 4.1 Atık kauçuk tozunun plastiklere katılması

Atık lastik tozu termosetlere ve termoplastiklere çoğu zaman takviye fazı olarak ve ham kauçuğa yarı aktif dolgu maddesi olarak dahil edilir [9]. Atık lastik tozu ile içine katıldığı matris malzemesi arasındaki uyumu arttırmak için önceki bölümlerde açıklanan yüzey modifikasyonu ve yüzey devulkanizasyonu işlemlerinin yanı sıra ayrıca reaktif uyumlulaştırma ve dinamik vulkanizasyon uygulanmaktadır. Atık lastik tozu/polimer karışımlarının dinamik vulkanizasyonu, yüzey devulkanizasyonu yapılan atık lastik tozu ile plastik matris arasında, eritilerek harmanlanmaları sırasında az miktarda kükürt veya peroksit eklenerek başlatılan bir çapraz bağlama işlemidir. Bu çapraz bağlama işlemi sırasında atık lastik tozu, plastik matrise kimyasal bağlarla bağlanır ve böylece arayüz yapışmasını geliştirir [31]. Atık lastik tozunun kısmi devulkanizasyonu veya yüzey devulkanizasyonu, termoplastik vulkanizatların (TPV) hazırlanmasında dinamik vulkanizasyonla birlikte kullanılabilir [31]. Sonnier vd. bu konu ile ilgili çalışmalarında, dikünil peroksit (DCP) içeriğinin atık lastik tozu/PE karışımlarının özellikleri üzerindeki etkisini incelemişler ve kopma anındaki uzamanın ve darbe enerjisinin ağırlıkça %0,5-1 DCP eklenmesiyle önemli ölçüde arttığını bulmuşlardır. Bunun nedenini, GTR ve PE arasında güçlü arayüzey yapışması yaratan ortak çapraz bağlanma ile açıklamışlardır [32]. Awang vd. atık lastik tozu/PP karışımlarının uyumluluğunu iyileştirmek için DCP ve N,N'-m-fenilen-bismaleimid (HVA-2) kullanmışlar ve ara yüzeyde kimyasal bağların oluşması nedeniyle, kompozitin çekme özelliklerinin, şişme direncinin ve termal stabilitesinin her iki kimyasalın eklenmesiyle büyük ölçüde iyileştiğini göstermişlerdir [33].

Reaktif uyumlulaştırma, karışmayan polimer bileşimlerinde, matris/takviye uyumunu geliştirmek için en uygun yöntemlerden biridir. Fenolik bileşikler, maleik anhidrit, karboksiller, p-fenilendiamin (PDA), 4,4'-diamindifenilmetan gibi kimyasallar uyumlulaştırma ajanları olarak kullanılabilir. Uyumlulaştırma özellikle termoplastik elastomer kompozitlerde (TPE) kauçuk tozu ile termoplastik matrisin uyumunu arttırmak amacıyla uygulanmaktadır [34].

### 4.2 Atık kauçuk tozunun kauçuk bileşimine katılması

Toz kauçuğun lastik bileşimine veya diğer kauçuk ürünlere, yüzey modifikasyonu uygulanarak veya uygulanmadan ilave edilmesi bilinen bir uygulamadır. Orijinal kauçuk bileşimine kauçuk tozu katılması, kauçuk matrisin yapısına ve kauçuk tozunun özelliklerine bağlı olarak, bileşimin kurlenme davranışı (scorch süresi, optimum kurlenme süresi, kurlenme hızı gibi reolojik özellikler) ve mekanik özelliklerini etkiler [17]. Kükürtle vulkanize edilen atık kauçuk tozlarının orijinal kauçuk matrise katılması durumunda, kauçuğun scorch süresinin kısaldığı bulunmuştur. Bunun nedenleri arasında; hızlandırıcıların kauçuk tozundan orijinal kauçuk matrise göç etmesi, hızlandırıcıların karbon siyahının yüzeyindeki adsorpsiyonu, kauçuk tozunun eklenmesiyle matrisin artan viskozitesi nedeniyle mekanik karıştırma sırasında sıcaklığın artması ve hızlandırıcıların matris kauçuğu ile birlikte çapraz bağlar oluşturabilme kolaylığı sayılabilir [17].

**Tablo 2.** Atık lastik tozlarına uygulanan yüzey işlemleri, katıldığı malzemeler ve malzeme özelliklerine etkileri konusunda yapılan çalışmalar

Uygulanan yüzey işlemi ve kimyasallar	Atık lastik tozu boyutu	Matris	Özelliklerde Gözlenen Değişim	Literatür
Kimyasal Yüzey Modifikasyonu: • Asitle Yüzey Modifikasyonu (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> ve HClO <sub>4</sub> )	400-600 µm	HDPE	Mekanik özelliklerde en yüksek performans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile modifikasyonda gözlenmiş ve %20 modifiye toz ilavesi ile çekme mukavemetinde, modifiye edilmemiş toz ilavesine göre, %24 oranında artış elde edilmiştir.	[22]
Kimyasal Yüzey Modifikasyonu: • Makine Kimyasal (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .)	100-150 µm	SBR	Mekanik özelliklerde en yüksek performans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile modifikasyonda gözlenmiş ve 10 phr modifiye toz ilavesi ile modifiye edilmeyene göre çekme mukavemeti ve kopma uzamasında sırasıyla %115 ve %761 oranlarında artmıştır.	[9]
Kimyasal Yüzey Modifikasyonu: • Oksidasyon (HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	125-500 µm	NR	50 phr oranında atık lastik tozu katılan NR 'nin çekme dayanımı, HNO <sub>3</sub> ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile yüzey modifikasyonu yapılması durumunda, sırasıyla %40 ve %43.6 oranlarında artmıştır. 20 phr modifiye atık lastik katılması durumunda bu artış %50 'nin üzerine çıkmıştır.	[23]
Kimyasal Yüzey Modifikasyonu: • Oksidasyon (KMnO <sub>4</sub> ) ve Gamma Işınlama	400-1200 µm	LDPE HDPE	Polimer matrise farklı oranlarda katılan atık lastik tozuna uygulanan yüzey modifikasyonu mekanik özelliklerde bir iyileşme sağlamamıştır.	[24]
Kimyasal Yüzey Modifikasyonu: • Oksidasyon ve Gama Işınlama	400-500 µm	HDPE	50 phr oranında atık lastik tozu katılan HDPE 'nin çekme dayanımında, yapılan yüzey modifikasyonu işlemlerinin ardından, modifiye edilmeyene göre önemli bir değişiklik olmamış ancak kopma uzaması ve toklukta önemli oranda artış gözlenmiştir.	[32]
Fiziksel Yüzey Modifikasyonu: • Foto aşılama (ultraviyole/UV ışığına maruz bırakma, Allylamine)	2-200 µm	PP	Atık lastik tozu katılan PP 'nin yapılan yüzey modifikasyonu işlemlerinin ardından modifiye edilmeyene göre çekme dayanımında %4 ile %8 arasında ve kopma uzamasında %6 ile %33 arasında artış gözlenmiştir.	[39]
Kimyasal Yüzey Modifikasyonu: • Asitle Yüzey Modifikasyonu (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	3-5 mm	PP	PP matrisine ağırlıkça %50 oranında modifiye edilmiş atık lastik tozu eklenmesi, kompozitin basma dayanımını 40 MPa 'dan 21 MPa 'a düşürürken, aynı oranda modifiye edilmemiş toz eklenmesi basma dayanımını 13 MPa 'a düşürmüştür.	[40]
Fiziksel Yüzey Modifikasyonu: • Plazma (3 kHz ve 100 kHz)	250 µm	NBR	20 phr oranında yüzey modifikasyonu yapılan atık lastik tozu katılan NBR kauçuğun çekme mukavemeti %42, yırtılma mukavemeti %21 oranlarında artmıştır.	[41]
Fiziksel Yüzey Modifikasyonu: • Gama Işınlama	75-800 µm	PP	PP matrise ağırlıkça %10-80 arasındaki oranlarda modifiye edilmiş atık lastik tozu eklenmesi, kompozitin çekme dayanımında %8 ve kopma uzamasında modifiye edilmeyen toz katılan kompozite göre 2.5 kat artışa neden olmuştur.	[26]
Fiziksel Yüzey Modifikasyonu: • Mikrodalga (700W)	390 µm	NBR/ NR	5 dk süreyle mikrodalga yüzey modifikasyonu işlemine maruz kalan atık lastik tozu katılan (50 phr) kauçuk bileşiminin, modifiye edilmeyen toz katılan bileşime göre elastisite modülü %19, çekme dayanımı %11 oranında artmıştır.	[42]
Fiziksel Yüzey Modifikasyonu: • Mikrodalga (700 W)	390 µm	NR	10 dk süreyle mikrodalga yüzey modifikasyonu işlemine maruz kalan atık lastik tozu katılan (50 phr) kauçuk bileşiminin, modifiye olmayan toz katılana göre; çekme mukavemeti taşıt lastiğinde %3 kamyon lastiğinde %17, kopma uzaması taşıt lastiğinde %4.7 kamyon lastiğinde %15.4 artmıştır.	[43]
Makine Kimyasal Yüzey Modifikasyonu: • Çift vidalı ekstrüder ve 2.20-dibenzotiazol disülfid	80 mesh	NR	40 phr oranında NR 'ye yüzey modifikasyonu yapılarak katılan atık lastik tozu işlem görmeyene göre çekme mukavemetinin 12.87 MPa 'dan 16.87 MPa 'ya, kopma uzamasının ise %341 'den %447 'ye artmasına neden olmuştur	[20]
Makine Kimyasal Yüzey Modifikasyonu: • Çift vidalı ekstrüder ve tetraetilenpentamin (TEPA)	-	HDPE	Modifiye edilen atık lastik tozu katılan (60 phr) polimer kompozitin modifiye edilmeyene göre çekme ve yırtılma mukavemeti ve kopma uzaması değerlerinde önemli oranda artış gözlenmiştir.	[31]
Fiziksel Yüzey Modifikasyonu: • Gama Işınlama (25, 50, 75 ve 100 kGy)	80 mesh	SBR	Farklı ışınlama sürelerine göre modifiye edilmeyene göre çekme dayanımı ve kopma uzaması değerlerinde artış gözlenmiştir.	[44]

Orijinal kauçuk bileşimine kauçuk tozu katılması bileşimin kürlenme davranışı yanında mekanik özelliklerini de etkiler. Bu etki kauçuk atığın yaşı, kauçuk tozunun bileşimi, parçalanma yöntemi, tozun saflığı, tane boyutu ve tane boyut dağılımı, kauçuk tozunun konsantrasyonu ve tozun katılacağı bileşimin türü gibi faktörlere bağlıdır [35]. Yapılan çalışmalarda, herhangi bir işlem görmemiş kauçuk

tozunun kauçuğa dolgu olarak katılması durumunda, mekanik özelliklerdeki ortalama kaybın, ağırlıkça her yüzde birlik ilavede %1 olduğu ifade edilmiştir [35, 36]. Bu nedenle bileşime katılacak kauçuk tozu oranı taşıt lastiği üretiminde %5, diğer kauçuk ürünlerde %10 ile sınırlandırılmıştır [35, 36]. Toz kauçuk ilave edilen bileşim lastik iç kaplamasında veya radyal gövde katında olmak

üzere çeşitli kısımlarında kullanılabilir. Diğer uygulamalar hortumlar, bantlar, sürtünmeye maruz kalan malzemeler, çamurluklar, kapı tamponları sayılabilir.

Atık kauçuk tozunun tane boyutu katıldığı kauçuk bileşiminin özellikleri üzerinde oldukça etkilidir ve bu konuda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Naskar vd. [37] yaptıkları çalışmada 100 µm ile 650 µm arasındaki tane boyutuna sahip, işlenmemiş toz haline getirilmiş atık lastik doğal kauçuğa (NR) katıp tane boyutu azalmasıyla lastik tozundaki polimer oranının azaldığını fakat dolgu (karbon siyahı, silika vs.) ve metal (Cu, Fe, Ni, Mn, Cr) miktarının artmış olduğunu gözlemlenmişlerdir. En uygun tane boyutunun 160 µm ile 205 µm aralığı olduğunu bildirmişlerdir. Aynı çalışmada, termogravimetrik analiz (TGA) sonucunda tane boyutu daha büyük olan tozların katıldığı karışımda ayrışmanın daha fazla olduğu görülmüştür. Tane boyutu gibi kauçuk kompozitin özelliklerini etkileyen diğer bir faktör toza uygulanan yüzey işlemleridir. Li vd. [38] yaptıkları çalışmada 10, 30, 50 phr toz oranlarında üç farklı bileşim hazırlayarak şöyle bir çalışma yapmışlardır. I. bileşimde herhangi bir işlem yapmadan atık lastik tozu dolgu olarak NR içine katılmış, II. bileşimde devulkanize atık lastik tozu NR içine dolgu olarak katılmış, III. bileşimde ise atık lastik tozunu devulkanize ederek NR oranını azaltarak onun yerine kullanmışlardır. Çalışma sonuçlarında mekanik özelliklerin III. > II. > I. sıralaması ile değiştiğini görülmüştür. Ayrıca tarama elektron mikroskobu (SEM) ile yapılan içyapı incelemesinde matrisle en iyi uyumun III. bileşimde sağlandığı görülmüştür. Yaptıkları diğer çalışmada, kamyon sırt lastiğinden elde edilen maksimum tane boyutu 0.42 mm olan kauçuk tozunun, yüzeyi sıvı polimer katılarak aktive edilerek ve edilmeden, değişik oranlarda NR ve SBR 'ye ilave edilerek mekanik özelliklerin değişimi araştırılmıştır. Sonuçta, çekme dayanımının her iki kauçuk bileşiminde de düştüğü ancak yüzeyi aktive edilen kauçuk tozunun katıldığı bileşimde bu düşüşün daha az olduğu ifade edilmiştir. Burada, vulkanizasyon reaksiyonuyla, yüzeyi işlem görmüş kauçuk tozunun matrisle bağlanmasında, tane ve matris arasındaki ara yüzeyde daha yüksek bir kararlılık görüldüğü sonucuna varılmıştır. İşlenmemiş kauçuk tozunun etkisinin ise inert bir dolgunun etkisiyle mukayese edilebileceği bildirilmiştir [35].

## 5 Sonuçlar

Atık lastik tozuna uygulanan yüzey işlemleri ve atık lastik tozunun orijinal kauçuk içine ve diğer polimerlere katılması konusunun literatür araştırmalarına dayanarak ele alındığı bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

- Atık kauçuk tozlarına, kauçuk veya diğer malzeme bileşimlerine katılmadan önce, yüzey işlemleri uygulanması tozun katıldığı matrisle uyumunu arttırmaktadır.
- Uygulanacak yüzey işleminin seçimi, atık kauçuk tozunun hangi malzeme bileşimine katılacağı ile yakından ilgilidir.
- Yüzey işlemleri sayesinde; atık kauçuk tozunun katıldığı malzeme bileşimlerinin özelliklerinde düşme

oranının azalması ve aynı zamanda daha fazla atık kauçuk tozu katma imkânı elde edilebilmektedir.

- Atık lastiklerin geri dönüşümünde sürdürülebilir ve verimli bir yöntem henüz geliştirilemediği için, atık lastiklerin parçalanarak toz formunda orijinal kauçuk bileşimlerinde veya diğer polimer ve kompozit malzemelerde, malzemelerin performansını düşürmeden kullanılmasını sağlayacak çalışmalar, bu değerli atığın geri kazanımı için çok önemlidir ve geliştirilerek sürdürülmelidir.

Ayrıca konuyla ilgili ulusal literatürde çalışma olmadığı görülmüştür. Doğal kauçuk veya petrol üreticisi bir ülke olmadığımız için kendi kauçuk kaynaklarımıza sahip değiliz. Bu nedenle atık lastiklerin geri kazanımı konusunda ulusal ölçekte yapılacak her çalışma akademik olduğu kadar ülke ekonomisine de katkı sağlayacaktır. Bu araştırma ile konuya dikkat çekilmesi ve ilgili çalışmaların teşvik edilmesi amaçlanmıştır.

## Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

## Benzerlik oranı (iThenticate): %10

## Kaynaklar

- [1] K. Formela, Sustainable development of waste tires recycling Technologies - recent advances, challenges and future trends. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 4, 209-222, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.06.004>.
- [2] E. Markl and M. Lackner, Devulcanization technologies for recycling of tire-derived rubber: a review, *Materials*, 13, 1246, 2020. <http://dx.doi.org/10.3390/ma13051246>
- [3] V. Lapkovskis, V. Mironovs, A. Kasperovich, V. Myadelets and D. Goljandin, Crumb rubber as a secondary raw material from waste rubber: a short review of end-of-life mechanical processing methods. *Recycling*, 5, 32, 2020. <https://doi.org/10.3390/recycling5040032>
- [4] B. Adhikari, D. De and S. Maiti, Reclamation and recycling of waste rubber. *Progress in Polymer Science*, 25, 909-948, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00020-4](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00020-4)
- [5] J. Karger-Kocsis, L. Mészáros and T. Bárány, Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers. *Journal of Materials Science*, 48, 1-38, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6564-2>
- [6] M. M. Phiri, M. J. Phiri, K. Formela and S. P. Hlangothi S. P., 2021. Chemical surface etching methods for ground tire rubber as sustainable approach for environmentally-friendly composites development - a review. *Composites Part B*, 204, 108429, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108429>
- [7] G. Lazorenko, A. Kasprzhitskii and V. Mischenko, 2021. Rubberized geopolymer composites: Effect of filler surface treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 10560, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105601>
- [8] K. Klajn, T. Gozdek, D. M. Bielinski, M. Sicinski, M. Zarzecka-Napierała and Z. Pedzich, SBR vulcanizates

- filled with modified ground tire rubber. *Materials*, 14, 3991, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14143991>
- [9] J. Araujo-Morera, R. Verdugo-Manzanares, S. González, R. Verdejo, M. A. Lopez-Manchado and M. H. Santana, On the use of mechano-chemically modified ground tire rubber (GTR) as recycled and sustainable filler in styrene-butadiene rubber (SBR) composites. *Journal of Composites Science*, 5, 68, 2021. <https://doi.org/10.3390/jcs5030068>
- [10] H. Savran, *Elastomer Teknolojisi-I. Acar Matbaacılık*, İstanbul, 2001.
- [11] D. Dobrota, G. Dobrota and T. Dobrescu, Improvement of waste tyre recycling technology based on a new tyre markings. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 121141. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121141>
- [12] ETRMA, The European tyre industry fast and figures 2020 edition, <https://www.etrma.org/wp-content/uploads/2019/12/Figures-leaflet-updated-front-2019-larger-NEW-LABEL.pdf> (Erişim tarihi: 08.01.2021).
- [13] B. S. Thomas and R. C. Gupta, A comprehensive review on the applications of waste tire rubber in cement concrete. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 1323–1333, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.092>
- [14] K. A. J. Dijkhuis, *Recycling of vulcanized EPDM-rubber*. Ph.D. Thesis, University of Twente, Enschede, Netherlands, 2008.
- [15] P. Sutanto, *Development of a Continuous Process for EPDM Devulcanization in an Extruder*, Doctoral Thesis, Rijksuniversiteit Groningen, Jakarta, Indonesia, 2006
- [16] R. Marin, *Evaluation of waste tire devulcanization technologies*. CalRecovery Inc., California, 2004.
- [17] S. K. De, A. I. Isayev and K. Khait, *Rubber Recycling*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2005. <https://doi.org/10.1201/9780203499337>
- [18] F. Karabörk ve A. Akdemir, Atık taşıt lastiklerinin parçalanması ve lastik tozunun karakterizasyonu. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 29, 1, 29-40, 2013.
- [19] A. Hejna, A. Olszewski, L. Zedler, P. Kosmela and K. Formela, The impact of ground tire rubber oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and KMnO<sub>4</sub> on the structure and performance of flexible polyurethane/ground tire rubber composite foams. *Materials*, 14, 499, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14030499>
- [20] H. Liu, X. Wang and D. Jia, Recycling of waste rubber powder by mechano-chemical modification. *Journal of Cleaner Production*, 1-10, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118716>
- [21] A. Fazli and D. Rodrigue, Recycling waste tires into ground tire rubber (GTR)/rubber compounds: a review. *Journal of Composite Science*, 1-43, 2020. <https://doi.org/10.3390/jcs4030103>
- [22] X. Colom, F. Carrillo and J. Cañavate, Composites reinforced with reused tyres: Surface oxidant treatment to improve the interfacial compatibility. *Composites: Part A*, 38, 44–50, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.01.022>
- [23] A. A. Yehia, M. A. Mull, M. N. Ismail, Y. A. Hefny and E. M. Abdel-Bary, Effect of chemically modified waste rubber powder as a filler in natural rubber vulcanizates. *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 30-36, 2004. <https://doi.org/10.1002/app.20349>
- [24] R. Sonnier, E. Leroy, L. Clerc, A. Bergeret and J. M. Lopez-Cuesta, Polyethylene/ground tyre rubber blends: influence of particle morphology and oxidation on mechanical properties. *Polymer Testing* 26, 274–281, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.10.011>
- [25] S. Guo, Q. Dai, R. Si, X. Sun and C. Lu, Evaluation of properties and performance of rubber-modified concrete for recycling of waste scrap tire. *Journal of Cleaner Production*, 148, 681-689, 2017.
- [26] A. M. Shanmugaraj, J. K. Kim and S. H. Ryu, Modification of rubber powder with peroxide and properties of polypropylene/rubber. *Composites Journal of Applied Polymer Science*, 104, 2237–2243, 2007. <https://doi.org/10.1002/app.25521>
- [27] X. W. Cheng, D. Long, S. Huang, Z. Y. Li and X. Y. Guo, Time effectiveness of the low-temperature plasma surface modification of ground tire rubber powder. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 29(13), 1330–1340, 2015. <https://doi.org/10.1080/01694243.2015.1026958>
- [28] Z. Andong, L. Xiaolin, Z. Guangyu and Z. Lique, Preparation of liquid desulfurized rubber by co-rotating twin screw extruder. *Synthetic Rubber Industry*, 39(1), 2016. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-1255.2016.01.018>
- [29] R. R. Tur, S. Pan, W. Shifeng, Thermal analysis on the interactions among asphalt modified with SBS and different degraded tire rubber. *Construction and Building Materials*, 182, 134-143, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.104>
- [30] A. A. Berlin, T. V. Dudareva and I. A. Krasotkina, Tire-rubber-waste recycling and active powder of discretely devulcanized rubber. *Polymer Science, Series D*, 11 (3), 323-329, 2018. <https://doi.org/10.1134/S1995421218030024>
- [31] C. Jiang, Y. Zhanga, L. Mab, L. Zhouc and H. He, Tailoring the properties of ground tire rubber/high-density polyethylene blends by combining surface devulcanization and in-situ grafting technology. *Materials Chemistry and Physics*, 161-170, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.040>
- [32] R. Sonnier, E. Leroy, L. Clerc, A. Bergeret, J. M. Lopez-Cuesta, A. S. Bretelle and P. Ienny, Compatibilizing thermoplastic/ground tyre rubber powder blends: efficiency and limits. *Polymer Testing*, 27, 901–907, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.07.003>
- [33] M. Awang and H. Ismail, Preparation and characterization of polypropylene/waste tyre dust blends with addition of DCP and HVA-2 (PP/WTDP-



- HVA2). *Polymer Testing*, 27(3), 321–329, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.12.001>
- [34] A. Tolstov, O. Grigoryeva, A. Fainleib, I Danilenko, A. Spanoudaki, P. Pissis and J. Grenet, Reactive compatibilization of polyethylene/ground tire rubber inhomogeneous blends via interactions of pre-functionalized polymers in interface. *Macromolecular Symposia*, 254, 226–232, 2007. <https://doi.org/10.1002/masy.200750834>
- [35] A. I. Isayev, *Recycling of Rubbers. Science and Technology of Rubber*, Elsevier Inc., Third Edition, 663–701, Waltham, 2005.
- [36] L. E. Julian, *Recycling of ground tyre rubber and polyolefin wastes by producing thermoplastic elastomers*. Ph.D. Thesis, Kaiserslautern Technical University, Germany, 2005.
- [37] A. K. Naskar, S. K. De and A. K. Bhowmick, Characterization of ground rubber tyre and its effect on natural rubber compound. *Rubber Chemistry and Technology*, 73(5), 902–911, 2000. <https://doi.org/10.5254/1.3547628>
- [38] S. Li, J. Lamminmaki and K. Hanhi, Effect of ground rubber powder and devulcanizates on the properties of natural rubber compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 208–217, 2005. <https://doi.org/10.1002/app.21748>
- [39] S. H. Lee, X. D. Zhang, D. Xu, D. Chung, G. J. Oh and J. K. Kim, Dynamic reaction involving surface modified waste ground rubber tire powder/polypropylene. *Polymer Engineering and Science*, 168-176, 2009. <https://doi.org/10.1002/pen.21236>
- [40] K. F. Abo Elenien, A. Abdel-Wahab, R. ElGamsy and M. H. Abdellatif, Assessment of the properties of PP composite with addition of recycled tire rubber. *Ain Shams Engineering Journal*, 9, 3271-3276, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2018.05.001>
- [41] X. Zhang, X. Zhu, M. Liang and C. Lu, Improvement of the properties of ground tire rubber (GTR)-filled nitrile rubber vulcanizates through plasma surface modification of GTR powder. *Wiley Periodicals Inc. Journal of Applied Polymer Science*, 114, 1118-1125, 2009. <https://doi.org/10.1002/app.30626>
- [42] J. Cañavate, X. Colom, M. R. Saeb M, M. Przybysz, L. Zedler and K. Formela, Influence of microwave treatment conditions of GTR on physico-mechanical and structural properties of NBR/NR/GTR composites. *Afinidad: revista de química teórica y aplicada*, 76, 587, 171-179, 2019.
- [43] X. Colom, M. Marin-Genesca, R. Mujal, K. Formela K., and J. Canavate, Structural and physico-mechanical properties of natural rubber/GTR composites devulcanized by microwaves: Influence of GTR source and irradiation time. *Journal of Composite Materials*, 52(22), 3099–3108, 2018. <https://doi.org/10.1177/0021998318761554>
- [44] T. Yasin, S. Khan, M. Shafiq and R. Gill, Radiation crosslinking of styrene-butadiene rubber containing waste tire rubber and polyfunctional monomers. *Radiation Physics and Chemistry*, 106, 343-347, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.08.017>

