

NANOTEKNOLOJİNİN GIDA AMBALAJINDA UYGULANMASI

NANOTECHNOLOGY APPLICATIONS ON FOOD PACKAGING

Ali Akbaba, Duygu Ova, Gülnaz Kazar, Sevgi Ulutan
Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü,
35100, Bornova-İzmir-Türkiye.

sevgi.ulutan@ege.edu.tr

Özet

Geçmişte gıda maddeleri üretildikten sonra kısa sürede tüketilirken, ambalaj teknolojisi geliştikçe tüketim süresi uzamıştır. Gıda sanayi ürünlerin raf ömrünü uzatmak, uzun süre dayanıklı ve taze kalabilen yiyecekler sunmak hedefi ile ilerlemiş, yiyecekleri tuzlama ve kurutma gibi yöntemlerden giderek daha teknolojik, daha ayrıntılı ambalaj yöntemlerine geçilmiştir.

Ambalaj sektörünün temel amacı tüketicilere sağlığa uygun, besin değeri yüksek ve daha göz alıcı, renkli ürünler sunmaktır. Gıda maddelerinin dağıtımında kusursuzluğu yakalayabilmek, nakliye sürecinde hasara uğrayan ürün adedini azaltabilmek ve meyvenin taze kalabilmesi, gıda sanayinin hedefledikleri kara ulaşmasını sağlar. Ambalaj ve gıda endüstrisindeki en yeni gelişmelerden biri olan nanoteknolojinin kullanımına örnek olarak aşağıdaki uygulamalar verilebilir:

- Plastik ambalajda nano kil taneciklerinin kullanımı, gömülü algılayıcılar ve “elektronik dil” teknolojisi, barkodlar ve etiketleme teknolojisinde kullanımı,
- Polimer filmlerin oksitlerle kaplanması,
- Plastik ambalaj içine nanokristaller gömerek gaz geçirmez özellik sağlanması,
- Nanoteknolojik yöntemlerle anti mikrobiyal, “Aktif Ambalaj” geliştirilmesi,

Nanoteknolojik ürün satışı 2002 yılında 150 milyon dolar kar sağlarken, 2004 yılında bu kar 860 milyon dolara ulaşmıştır. Gelecek on yıl içinde bu sektör gıda ve içecek sanayisini % 25 oranında artırarak patlama yaratacaktır.

Gıda maddelerinin nanoteknoloji ile sağlığa uygun ve taze tutulmasının yanı sıra, gömülü nano – algılayıcılarla gıda içindeki tüm değişimler izlenebilmektedir. Ambalaj sanayinde özellikle gelişmiş dünya ülkeleri büyük araştırma yatırımları yapmakta ve nanoteknolojide yaşanan gelişmelerle gıda ve içecek maddelerinin kalitesi artırılmakta, gıda sanayindeki üretim ve pazar paylarını artırmaktadır.

Anahtar Sözcükler: Nanoteknoloji, nano – ambalaj, gıda ambalajı, nanokompozit

Abstract

As the technology advanced, the ways to store food for longer period of time was developed to eat food fresh. Recently, scientists developed new technology for human's benefits so new techniques were invented to store food.

Food industry must supply the food market with products whose hygienic and nutritional properties and commercial characteristics are satisfactory for the buyers. Packaging is done in the early stages of the distribution sequence of food items to limit the risks of tearing or distortion during storage, stacking and transport, and keep the foodstuff away from dirt, contamination and damage.

Nanotechnology has been using by the Norwegian Institute of Technology (SINTEF) to create small particles in the packaging film to improve the permeability of gases for use in space stations which could provide a breakthrough for food packaging. Nanoscience uses the fact that some materials have different properties at ultra small scale from those at a larger scale. Some of these applications that are recently developed and observed in the industry are:

- Clay nanoparticles to improve plastic food packaging,
- Oxide coating on polymer films,
- Nanocrystals embedding in plastic to create molecular barrier,
- antimicrobial and active packaging produced using nanotechnology,
- Sensors embedding in food packaging and "electronic tongue" technology,
- bioswitch in "release on command" food packaging, bar coding and packaging tags using nanotechnology.

According to a new market study developed by a consultancy company, the sales of the nano – related packaging products have been rising from \$ 150 million in 2002 to \$ 860 million in 2004 worldwide. It is predicted that nanotechnology will change 25% of the food packaging business in the next decade that means a yearly over \$ 30 billion market.

Nanostructured film can effectively prevent the food from the attack of bacteria and microorganisms to ensure the food safety. With embedded nanosensors in the packaging, consumers can be alarmed before the food is spoiled or can inform them the exact nutrition status contained in the food composition.

Keywords: Nanotechnology, nano – packaging, food packaging, nanocomposite.

1. Giriş

Gıda, insanların günlük ihtiyaçlarını karşılamaları ve yaşamlarını sürdürmeleri için gerekli temel maddedir. Teknoloji geliştikçe, insanlık; üretilen gıda maddelerini daha uzun süre ve taze saklamak için yeni yollar keşfetmeye başlamıştır. Bu amaçla en sık kullanılan teknik, ambalajlamadır [1].

Gıda sektörünün ana amacı, gıda pazarına sağlığa uygun ve besin değeri yüksek ürünler sunmaktır. Ambalajlama, gıda pazarının belirli ve aranan özelliklerini kolaylıkla sağlamaktadır. Gıda endüstrisi daha fazla kar edebilmek amacıyla, üretilen ürünlerin raf ömrünü uzatmak için sürekli yeni yollar aramaktadır. Uzun zamanlı ve mesafeli nakliye sırasında gıda maddeleri tazeliğini koruyabilmesiyle, endüstri büyük yarar sağlayabilecektir. Ambalajın dağıtım düzeninde stoklama, yığma ve taşıma sırasında alınacak darbelere ve bükülmelere yeterince dayanıklı olması ve gıda maddesini mikrobik bulaşmadan uzak tutması gerekir [2]. Ambalaj endüstrisinde çığır açabilecek yeni gelişmelerden biri, nanoteknolojinin uzay istasyonlarında kullanılmak için gazların geçirgenliğini arttıracak filmler üretiminde kullanımıdır. Norveç Teknoloji Enstitüsü (SINTEF), nanoteknoloji ile filmlerde tanecikler oluşturmaktadır [3].

Nanoteknoloji, nano boyutta ortaya çıkan fiziksel özelliklerden yararlanarak yeni işlevsel özelliklerle birlikte mikroskobik makineler üretilmesine olanak sağlar [4]. Nanoteknoloji, bilişim ve iletişim teknoloji (ICT)-paradigması sayesinde ortaya çıkmışken 1980'ler ve 1990'larda yer alan devlet destekli projelere konu olmuştur. Nanoteknolojide yaşanan gelişmeler ICT devriminin sürekliliğini sağlamaktadır. Çip performansını arttırmak için, nano tüplerin kullanılması bu gelişmelere bir örnektir [5]. Nanoteknoloji; nano bilgisayarlar ile, biyolojik hücre yapısının daha iyi anlaşılmasına, biyoteknoloji alanında yeniliklerin keşfedilmesine yardımcı olmaktadır. Temel madde özelliklerini geliştirerek, nanoteknoloji ziraat, bilişim teknolojisi, ilaç, elektronik, sağlık maddeleri, askeri malzemeler gibi birçok üretim alanına katkı sağlamaktadır [4].

2. Uygulama Alanları ve Örnekleri

Nanoteknolojinin son zamanlarda geliştirilen ve gıda endüstrisinde kullanımı gözlenen uygulamalarından bazıları aşağıda belirtilmiştir [6]:

- i. Yiyecek ürünlerinin saklanmasında, plastik ambalajın nanokil taneciklerinin kullanılarak geliştirilmesi: Kimyasal devri Bayersaydam üretmektedir.

Plastik filmlerde plastik içine yayılmış nanokil tanecikleri oksijen, karbon dioksit ve nemin geçişini engelleyerek saklanan besin maddelerini taze kalmasını sağlamaktadır. Nanokil aynı zamanda plastiği daha hafif, güçlü ve ısıya dayanıklı yapmıştır. Benzer bir uygulama, gıda ambalajında kullanılan gaz geçirmez kaplama ile hemen hemen aynı yararlı etkileri olan oksit kaplı ince polimer filmlerdir.

- ii. Plastiğe nanokristaller gömerek moleküler gaz geçirmez ambalaj geliştirilmesi:

Yakın zamana kadar bira endüstrisinde, mikrobiyolojik bozulma ve biranın tadında oluşan değişimler yüzünden nakliyatla büyük kar sağlayacak plastik ambalajlamaya geçilememiştir. Günümüzde biraya 6 aya kadar raf ömrü kazandıran plastik ambalajlar üretilmektedir. Plastiğe nanokristaller gömerek oluşturulan gaz geçirmezlik ile oksijen kaçıışı engellenmektedir. Raf ömrünü 18 aya kadar arttırabilecek bir ambalajlama tekniği üzerinde çalışılmaktadır.

- iii. Nanoteknolojik yöntemlerin antimikrobiyal ve akıllı ambalaj geliştirmede kullanımı:

Nanoteknoloji ile üretilen antimikrobiyal ambalajın gıda sektörüne uygulanması için geliştirilen ürünler 2005 yılında pazara sunulmuştur. Ayrıca, oksijeni emerek gıdayı taze tutmayı amaçlayan yeni bir aktif ambalaj geliştirilmektedir.

- iv. Gıda ambalajında gömülü algılayıcılar ve aktif dil teknolojisi:

Nanotanecikli filmler ve üzerinde gömülü algılayıcılar olan ambalajlarla patojenler saptanabilmektedir. Bu teknolojiye “elektronik dil teknolojisi” adı verilmekte ve bu algılayıcılar çok küçük maddeleri algılayıp renk değişimi şeklinde tüketiciye gıda maddesinin bozulmaya başladığı ya da gıdanın tazeliğini yitirdiğini bildirmektedir.

- v. Nanoteknolojik gıda ambalajındaki biyodeğişim “komutla salınım”:

Hollanda’da geliştirilen bir ambalaj, içindeki gıda maddesi bozulmaya başladığında koruyucu bir kılıf oluşturmaktadır. Bu koruyucu ambalaj, nanoteknolojik yöntemle oluşturulan biyodeğişim ile çalışmaktadır.

- vi. Nanotaneciklerle barkodlamada ve etiketlemede sağlanan gelişmeler:

Ambalaj endüstrisinde nanotaneciklerden yararlanarak barkodlamada ve etiketlemede gelişmeler sağlanmıştır. Bir nanobarkod, alternatif ve nano ölçekte gözetleme ve etiketleme biçimidir. Metal şeritlerden oluşmuş nanotanecik yapılı nanobarkod, şeritlerin farklı dizilimleri ile kodlama bilgilerini saklanmaktadır. Nanoetiketleme, gıda maddelerini kaynaktan masaya, üretimde, taşımada, restoranlarda, market raflarında, hatta tüketici ürünü satın aldıktan sonra izleme olanağı sağlamaktadır. Nanoalgılayıcılarla beraber paketler, patojenlere, ısı değişimlerine, sızıntılara karşı izlenebilmektedir [6].

3. Süreç ve Teknikler

Nano yapıli ambalaj maddelerin üretim teknolojisi ve uygulamalarla ilgili deneysel olarak yürütölmüş ve yayınlanmış çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin, marul ve ıspanak sebzelerini saran polimerik film poşetlerinden silikon, demir ve magnezyum çıkışı gözlenmiştir [7]. Filme üfleyerek şekil vermek zor olduğu için kalıba dökölerek üretilen bu polimerik nanokompozit filmler kolay eriyebilir, kolay kırılabilir ve yüksek su içeriğı nedeniyle yapışkan bir yapıdadır [7].

Gıda ambalajı sektöründe nişasta esaslı yapılar, hidrofilik yapısı, nem tutmama ve gıda ambalajında kullanılan alışlagelmiş plastik filmlere oranla mekanik özelliklerin zayıflığı gibi sakıncalarına karşın, indirgenebilme özelliğı, yaygın kullanılabilirliğı ve düşük maliyeti nedeniyle yeğlenmektedir [7].

4. Ekonomi

Dünyada, nanoteknoloji alanında, endüstrinin yakın zamanda hızla gelişmeye başlaması, gelişmiş ölkelerin bu konuda daha fazla araştırma yapmasına neden olmuştur. Farklı başlıklar altında süren bu araştırmalar, büyümekte olan yeni gıda pazarının gelişimini desteklemektedir.

Pazar araştırmaları yapan bir şirket, gıda ambalajı endüstrisi açısından nanoteknolojide geçen 4 yıl içerisinde ekonomik gücü çok büyük olan önemli gelişmeler olduğunu saptamıştır. Önemle vurgulanması gereken bir diğ er durum ise 30 ölkede nanoteknoloji açısından yapılan araştırmaya ve geliştirmeye sadece 2004 yılı için 4.6 milyar\$ ayrılmış olmasıdır. 2002 ile 2004 yılları arasında, nano ambalajlı ürünlerin satışı 150milyon\$'dan 860milyon\$'a yükselmiştir [4, 6, 8]. Bununla beraber, gıda endüstrisindeki 100milyar \$'dan fazla satış, nanoambalajın gelişme olasılığının çok büyük olduğunu göstermektedir. Ambalaj sanayisinde müşteri gereksinimlerini karşılayabilmek için bir yarış sözkonusudur [8].

Söz konusu araştırma şirketinin 'Nanoambalaj 2005 – 2010 – 2015' adlı bir diğ er araştırmasına göre şu an 200'den fazla şirket bu alanda araştırma ve geliştirme projelerinde çalışmaktadır ve sıvı bazlı ürünlerin geliştirilmesi için çalışan İngiliz bilim adamları 1.4 milyon£ tutarında bir devlet desteğı kazanmıştır.

Geliş en pazar, nanoteknoloji uygulamalarının kullanımıyla hızla büyümektedir. 3 yıl önce, nanoambalaj ürünlerinin sayısı 40'ı bulamazken; bu sayı şu anda 250 ürüne ulaşmıştır. Pazar, ambalaj malzemelerini çoğaltma, raf ömrünü uzatma, antimikrobiyal ve akıllı ambalajlama eğ ilimlerini iç ermeye başlamıştır [8].

5. Sağlık ve Çevre Etkisi

Gelecekte nanoteknoloji insan yaşamının ve doğ anın her gereksinimini karşılayacak potansiyele ulaşabileceğı düşünölerek, nanoteknolojik ürünlerin insan ve çevreye etkileri için araştırmalar yapmak, önlemler almak gerekmektedir [5, 9].

Nanoteknoloji üreticiye, malzemenin yapısını moleküler ölçüde değiştirerek gerekli malzeme özelliklerini elde etme olanağı sağlamaktadır. Birçok gıda malzemesi, plastiklerin nanoyapıyla sağlanan gaz/su buharı geçirgenliğiyle korumaya alınarak tüketicinin aradığı özelliklere kavuşmaktadır. Nanotaneciklerin eklenmesiyle, insanlar daha fazla ısı ve ışık dirençli, daha kuvvetli mekanik ve ısı performans gösteren ve daha az gaz emilimi olan şişe ve ambalaj malzemesi üretebilmektedir. Bu özellikler, ürünün raf ömrünü uzatmakta, lezzetinin ve renginin bozulmasını engellemekte, ulaşım ve kullanımını kolaylaştırmaktadır. Dahası, nanoyapılı filmler gıdaları bakterilere karşı korumakta ve mikroorganizmalardan arınmasını sağlamaktadır. Ambalajın içindeki nanoalgılayıcılar tüketicinin, ambalajın içinde ne olduğunu anlaması olanağını sağlamakta, besin bozulmadan tüketiciiyi uyarabilmektedir. Gelecek yıllarda, nanoteknoloji tüm ambalaj endüstrisinin üretimini değiştirecektir. Tüketicinin istediği daha taze ürünler esnek ambalaj teknikleri ile sağlanabilecektir [3, 5, 10].

Bu teknolojinin olumsuzluklarından da söz etmek gerekir. Makineleşmenin artması, düşük maaşlı çalışan işçilerin iş gücünde küçülme, daha az denetleyicinin görev alması, devlet ve özel şirketlere olan güvende azalma ve buna ek olarak gıda üreticileri, süreci uygulayanlar ve tüketiciler arasında giderek büyüyen uzaklık belli başlı olumsuz etkilerdir. Artık gıda maddelerinin gerektiği gibi pişirilerek patojenlerden arındırılması tamamen tüketicinin sorumluluğu olarak algılanmaktadır. Sonuç olarak üreticilerin yapmakla görevli oldukları denetleme sorumluluğu tüketiciiye yüklenerek, tüketicinin kendisinin denetleyen konumuna gelerek ürünün denetimini kendisinin yapması ve kendi sağlığından sorumlu olması beklenmekte, böylece üretici firma denetime ayırdığı maliyeti kazanca dönüştürmektedir [11, 12].

Yeni teknolojinin literatürdeki bilim tanımlarına pek uymaması ve çok büyük hızda gelişmesi bazı etik, hukuksal ve düzenlemelerde ciddi sorunlara neden olmaktadır [4]. Yeni gelişen bu konuya ilişkin bilgi eksiklikleri göz önünde tutularak nanotaneciklerin yeni bir gıda sınıfı veya katkı maddesi başlığı altında ele alınması, özellikleri, zararları ve sağlık açısından tehlike potansiyeli yönünden araştırılması gerekmektedir [5, 13].

6. Dünyada Nanoteknoloji ve Nanoambalaj

Nanoteknolojinin gelecekte gıda ürünlerinin yapısı ve üretimi üzerinde önemli etkisi olacağı kesindir. Daha şimdiden birçok gıda maddesinin üretim ilkesi nanoteknolojiye dayanmaktadır.

Nanoambalaj, sanayi devlerinin, devletlerin ve araştırma enstitülerinin her zaman dikkatini çeken bir konu olmuştur. Birçok uluslararası firma nanoteknolojinin gıda ambalajındaki yerini inceleyen projeler üzerinde çalışmaktadırlar [8]. Örneğin, uluslar arası bir şirket nanoteknolojinin büyümekte olan potansiyelini fark eden ilk firmalardan biri olmuş, 1999 yılında nanoteknoloji laboratuvarı, 2000 yılında ise 15 üniversitenin katılımıyla dünya çapında araştırma

laboratuvarları kurmuştur [14]. İstatistiklere göre ABD şu anda bu konuda lider konumundadır ve onu Çin, Japonya ve Tayvan izlemektedir [8]. Kuşkusuz bu teknoloji birçok gelişmiş ülkenin gündeminde yer almakta ve ekonomi, uzay teknolojisi gibi alanlarda yüksek verim alınabilmesi için ciddi araştırmalara konu olmaktadır.

7. Yorum ve Sonuç

Bu çalışmada nanoteknolojinin gıda ambalajı uygulamasındaki önemi, uygulama alanları, süreç teknikleri, ekonomisi, sağlık ve çevreye etkisi, ayrıca dünyadaki yeri konusundaki bilgiler derlenmiştir.

Nanoteknoloji ambalaj malzemesi üretiminde ve gıda endüstrisinde önemli bir yatırım ve yaşamımızda hızla gelişen yeni bir teknolojidir. Bu sayede gıda maddelerinin içerikleri değiştirilip karmaşık yapıda moleküller oluşturularak gıda endüstrisinde yeni bir çığır açılmıştır. Nanoteknoloji gıda maddelerinin içerikleriyle birlikte gelecekte insanların beslenme alışkanlıklarını da değiştirebilecektir.

Nanoteknolojinin ne kadar yeni ve gelişmeye açık olduğu apaçık ortadadır. Şu an bile var olan kullanım alanlarıyla kendi pazarını oluşturmuştur ve dahası, çeşitli sanayi kollarına katkıda bulunmaktadır. Nanoteknolojinin gıda endüstrisinde halen kullanılan ve üzerinde çalışılarak gelişmeler sağlanıp pazarlamada etkin kullanımı hedeflenen uygulamaları bulunmaktadır. Buna en çarpıcı örnek ambalaj sanayine getirdiği akıllı barkodlama sistemleri sayesinde raf ömrünü uzatarak büyük bir pazar oluşturmıştır. Nanoteknoloji sağladığı yeniliklere rağmen ambalaj sanayindeki bazı temel sorunlara yeterli oranda çözüm sunamamaktadır.

Bu yeni teknolojinin var olan bilimsel tanımlara pek uymaması ve çok büyük hızla gelişmesi bazı etik, hukuksal ve düzenleme adına ciddi sorunlara neden olabilecektir. Nanoteknolojik ürünlerin içerik olarak yeni kimyasallardan oluşmasından dolayı tanımlamada ve düzenlemede sorunlar yaşanacağı için bu alandaki boşluğu dolduracak ciddi çalışmaların, günümüzde ve gelecekte bu teknolojiyi kapsayacak şekilde yapılması gerekmektedir. Bunun yanında nanoteknolojinin sağlık ve çevreye yaptığı etkiler de tam anlamıyla halen bilinmemektedir.

Sonuç olarak nanoteknoloji dikkat ve önemle ele alınıp incelenmesi ve geliştirilmesi gereken bir alandır. Bu sayede yeni şeyler öğrenilerek elde edilen avantajlarıyla kullanım alanı ve etkileri ambalaj ve diğer endüstri kollarında daha fazla kullanılabilir hale getirilebilecektir. Yaşanacak gelişimlerle nanoteknolojinin etkisinin, sanayi devrimi kadar sarsıcı olabileceği öngörülmektedir. Bazı firmalar bu durumu kavrayıp, gerektiği gibi ele almakta ve araştırma-geliştirme faaliyetlerinde yeni kullanım alanları bulmak için yatırım yapmaktadırlar.

8. Kaynaklar

1. G. Bureau, J. L. Multon, "Food Packaging Technology", 1996, John Wiley & V 2, s.218
2. K. Green, S. Shackley, P. Dewick, M. Miozzo, Global Environmental Change, 12 (2002) 79 – 81
3. M. Avella, J. J. De Vlieger, M. E. Errico, S. Fischer, P. Vacca and M. G. Volpe Food Chemistry, 93 (2005) 467 – 474
4. M. A. Osman J. E. P. Rupp, U. W. Suter Polymer, 46, (2005) 8202 – 8209
5. "Nanotechnology Makes Packaging Intelligent, Smart and Safe", Chemie DE Information Service; <http://www.chemie.de/news/>
6. P.A. Lachance, Toxicology Letters, 150 (2004) 25 – 27
7. R. Hube, Smart Materials Bulletin, 11 (2002) 4
8. C. Sealy, Nano Today, 1 (2006) 20
9. T. Miyamae, Y. Yamada, H. Uyama, H. Nozoye Vacuum, 66, (2002) 305 – 310
10. www.azonano.com/
11. www.foodqualitynews.com/news/
12. www.foodproductiondaily.com/news/
13. www.sustainpack.com/publication
14. D. M. Bowman, G. A. Hodge, Futures, 38 (2006) 1060 – 107.

POLİMER/TABAKALI SİLİKAT NANOKOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI, ÖZELLİKLERİ VE BU MATERYALLERİN KULLANIMI

G. Özdemir, S. Kocatürk

Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü,
35100 İZMİR, TÜRKİYE

gunseli.ozdemir@ege.edu.tr, saniyekocaturk@mail.ege.edu.

Özet

Bu çalışmada, polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerinin sentezi ve özellikleri incelenmiştir. Kullanılan tabakalı silikat, organik katyon ve polimerik matriks gibi bileşiklerin yapısına bağlı olarak, tabakalı kil ile polimer birleştirildiği zaman üç tip kompozitin elde edilebileceği ortaya çıkmıştır. Bunlar, tabakalar arası düzenli dağılımla oluşan nanokompozitler, karışık dağılıma sahip yapıdaki nanokompozitler ve düzensiz dağılıma sahip yapıdaki nanokompozitlerdir.

a) Düzenli dağılımla oluşan nanokompozitlerde polimer molekülleri tabakalar arasına girmekte ve silikatların tabakalı yapısını bozmamaktadır. Bu tür kompozitlerin özellikleri seramiklerin özelliklerine benzemektedir.

b) Karışık dağılıma sahip nanokompozitlerde tekrarlayan çok tabakalı yapı korunmakla birlikte düzen bozulmakta ve düzenli çok tabakalı bölgeler düzensiz bölgeler içinde dağılmaktadır. Polimer zincirlerinin karışık dağılımı, kullanılan organokilin tabaka aralığını artırmaktadırlar.

c) Düzensiz dağılıma sahip yapıdaki nanokompozitlerde silikatların tabakalı yapısı tamamen açılmakta ve plakalar polimer matriks içinde düzensiz olarak dağılmaktadır.

Tabakalı silikatlarla nanokompozit hazırlanmasında değişik polimer sistemleri kullanılmıştır. Kullanılan polimerlerin; vinil polimerler, kondenzasyon polimerleri, poliolefinler ve bakterilerle ayrışabilen polimerler gibi çeşitleri olduğu görülmüştür.

Bu polimerlerle polimer – tabakalı silikat nanokompozitlerinin hazırlanabilmesi için dört temel proses araştırılmıştır. Bu prosesler: eksfoliasyon – adsorpsiyon, arayüzeyde erime, kalıp birleştirme ve tabakalar arasında polimerizasyondur.

Tüm bu yöntemler kullanılarak hazırlanmış nanokompozitlerin gaz geçirgenliğinin düşmesi, alevlenebilme özelliğinin azalması, direnç ve ısı direncinde artma, daha yüksek modül gibi mekanik ve materyal özelliklerinde gelişmeler olduğu görülmüş ve nanokompozitlerin bu özelliklerindeki gelişimin temel nedeninin matriks ve tabakalı silikat arasındaki güçlü etkileşim olduğu anlaşılmıştır. Bu çalışma hangi tür polimer, silikat ve kompozit oluşturma yöntemi kullanılarak, malzeme özelliklerinde ne gibi iyileştirmeler elde edildiği literatürden yapılan geniş bir derlemeyi kapsamaktadır.

Abstract

Depending on the nature of components used (layered silicate, organic cation and polymer matrix) and the method of preparation, three main types of composites may be obtained when layered clay is associated with a polymer. These are phase separated microcomposites, intercalated nanocomposites and exfoliated nanocomposites.

Two complementary techniques are used in order to characterize those structures. XRD is used to identify intercalated structure. In intercalated structures, the repetitive multilayer structure is well preserved, allowing the interlayer spacing to be determined. The intercalation of the polymer chains usually increase the interlayer spacing, in comparison with the spacing of the organoclay used.

As far as exfoliated structure is concerned, no more diffraction peaks are visible in the XRD diffractograms either because of a much too large spacing between the layers (i.e. exceeding 8 nm in the case of ordered exfoliated structure) or because the nanocomposite does not present order anymore. In that case, transmission electronic microscopy (TEM) is used to characterize the nanocomposite morphology.

The large variety of polymer systems used in nanocomposites preparation with layered silicate can be conventionally classified. These polymers are vinyl polymers, condensation (step) polymers, polyolefins, and biodegradable polymers and so on...

Several strategies have been considered to prepare polymer-layered silicate nanocomposites. They include four main processes. These processes are exfoliation-adsorption, in situ intercalative polymerization, melt intercalation and template synthesis. Preparation of nanocomposites, using these processes frequently exhibit remarkably improved mechanical and material properties. Improvements include a higher modulus, increased strength and heat resistance, decreased gas permeability and flammability, and increased biodegradability of biodegradable polymers. The main reason for these improved properties in nanocomposites is the stronger interfacial interaction between the matrix and layered silicate.

This study is a literature review and it aims at reporting on recent developments in preparation and the properties of the polymer – layered silicate nanocomposites obtained.

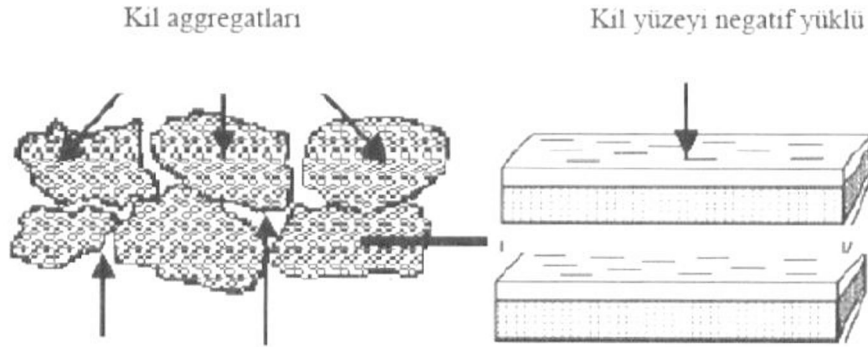
1. Giriş

Polimer – kil nanokompozitler, 1 ila 100 nm boyut aralığına sahip olup üstün termal ve mekanik özellikler gösteren yeni bir malzeme grubudur [2]. Nano boyutlara getirilmiş olan inorganik bir maddenin (kil) organik bir matriks (polimer) içerisinde homojen olarak dağıtılmasıyla elde edilen bu malzemeler, düşük termal genleşme özelliğine sahip olmaları nedeniyle genel olarak yüksek sıcaklıklarda oldukça iyi mekanik dayanım göstermektedirler. Ayrıca diğer üstün özellikleri sayesinde son 15 yıldır birçok malzemeye alternatif olarak kullanılmaktadırlar [2].

Genellikle polimer/kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında üç metod kullanılmaktadır. Bunlar, monomerlerin kil tabakaları arasında reaksiyona girerek polimerleşmesi, çözelti içerisindeki polimer zincirlerinin doğrudan kille etkileşmesi ve eriyik haldeki polimerin kille etkileşimleridir. Bu metodların herbirinin avantajları olduğu gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Örneğin; kil tabakaları arasına polimer eriyiğinden polimer moleküllerinin girerek adsorplanması yöntemiyle nanokompozit eldesi sadece çevresel etki açısından değil (çözücü kullanılmadığı için), ayrıca kolay üretimi açısından da hibrit malzemelerin üretimi için tercih edilen bir prosestir. Tabakalı yapının bozulmasıyla (exfoliasyon) elde edilen polimer/kil nanokompozitleri ise, kil taneleri ve polimer zincirleri arasındaki güçlü etkileşim ve kilin homojen olarak dağılmasından dolayı gelişmiş özellikleri için istenilmektedir. Polimer/kil nanokompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu için büyük çabalar harcansa da, fiziksel ve mekaniksel özellikleri geliştirmek için sağlam bir mekanizma henüz tam olarak belirlenememiştir [1].

2. Teorik İncelemeler:

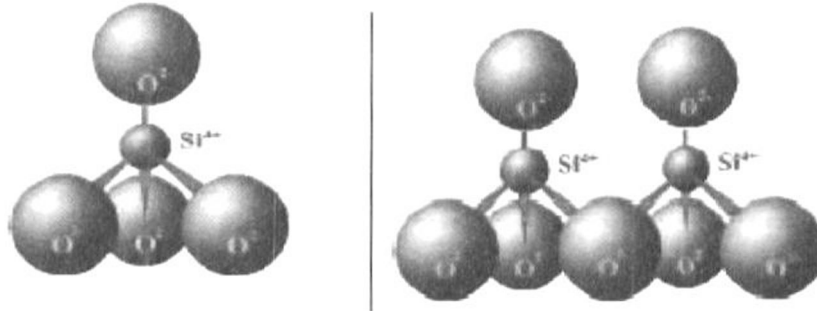
Killer tabakalı yapıda minerallerdir. Kil minerallerinin tabakaları tetrahedral birim ve oktahedral birim olmak üzere iki değişik yapı biriminin birleşmesinden oluşmaktadır.



Şekil 2.1 Kil boyutları ve yüzey alanları

2.1.Tetrahedral birim

Geometrik şekli düzgün dört yüzlü, merkezde silisyum atomu, köşelerde ise merkez atomundan eşit uzaklıkta oksijen ya da hidroksil iyonlarının yer almasıyla oluşan birimdir.

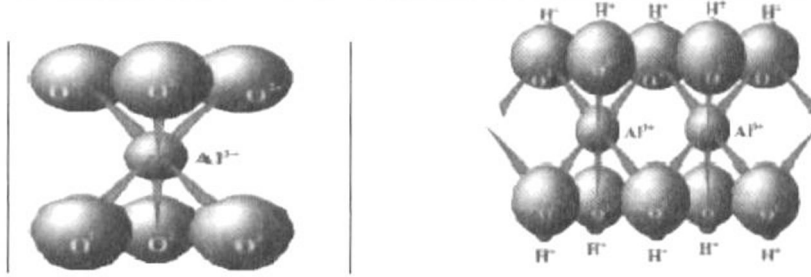


Şekil 2.1.1. a) Tetrahedral birim, b) Silikat tabakası [3]

Tetrahedral dizilim sonucunda oksijen atomlarının ortasında 0.55 Å çapında bir boşluk oluşur. Çapı 0.5 Å olan silisyum atomu için bu boşluk çok uygun bir büyüklüktür. Tetrahedral oksijenlerinin diğer tetrahedral birimler tarafından paylaşılmasından silikat yapıları oluşur.

2.2.Oktahedral birim

Geometrik şekli düzgün sekiz yüzlü, merkezde alüminyum iyonları, köşelerde ise oksijen ya da hidroksil iyonları bulunan yapı birimidir. Oktahedrallerin diğer oktahedral birimler tarafından paylaşılması sonucu alümina tabakaları oluşur.

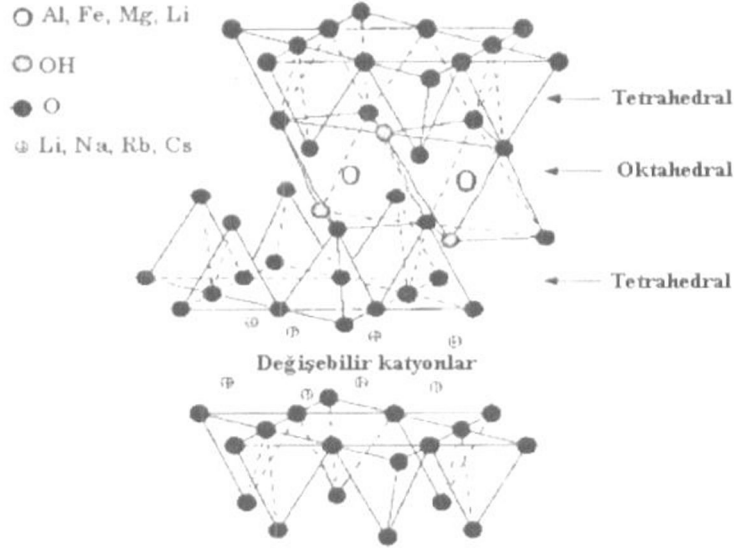


Şekil 2.2.1. a) Oktahedral birim, b) Alümina tabakası [3]

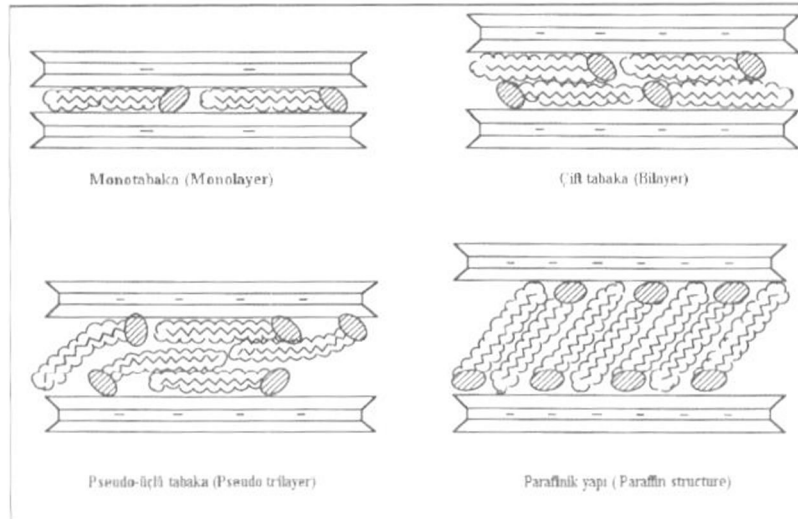
İki silisyum tetrahedralinin arasına bir alüminyum oktahedralinin girmesi sonucu (smektit) montmorillonit minerali birim katmanı oluşur.

2.3.Tabakalı silikatların yapıları ve modifiye edilmiş tabakalı silikatların özellikleri

Nanokompozitlerde kullanılan tabakalı silikatlar genel olarak 2:1 grubuna aittirler. Şekil 2.3.1'de şematik olarak görülen smektit minerali tabakalı silikatlar içerisinde 2:1 grubuna ait önemli bir kil mineralidir. Tabakalarının arasında ise Na^+ ve Ca^{++} gibi değişebilir iyonlar bulunmaktadır. Bu iyonlar, smektit kilinin organik olarak modifiye edilmesi durumunda ortamdaki organik katyonlarla yer değiştirebilmektedir. Bu yer değiştirme sonucu kil tabakalarının polaritesi değişmekte, yüzeyleri organofilik hale gelmektedir ve tabakalar arası genişlemektedir. Dolayısıyla, ortamdaki polimer molekülleri veya öncül polimerik gruplar, genişleyen bu tabakalar arasına kolayca girebilmektedir. Killerin alkil amonyum katyonlarıyla parafinik ortamda organik olarak modifiye edilmesi sonucu, kilin sahip olduğu yük yoğunluğuna ve kullanılan yüzey aktif maddelerin özelliklerine göre, polimer molekülleri tabakalar içerisinde değişik şekillerde yönlenebilirler (Şekil 2.3.2 ve Şekil 2.3.3) [2].



Şekil 2.3.1. 2:1 tipi kil minerallerinin şematik görünüşü [2].



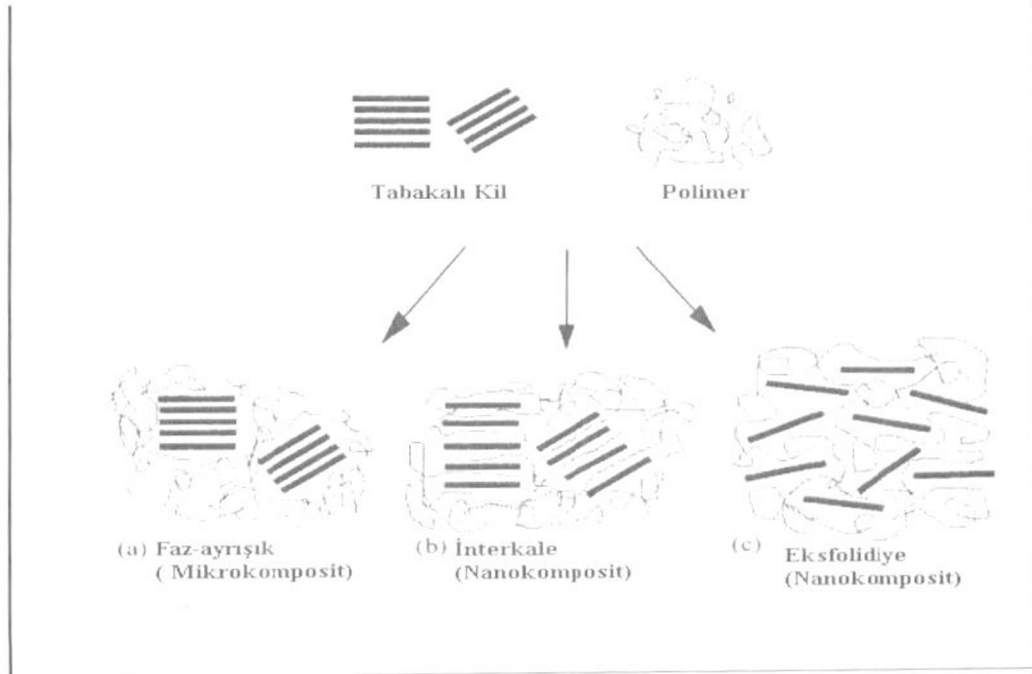
Şekil 2.3.2. Alkil amonyum iyonunun tabakalı killerde farklı tabakalar halinde yönelmesi [2]



Şekil 2.3.3. Organik olarak modifiye edilmiş killerin polimerik öncül gruplar ile etkileşimi [2].

Nanokompozit yapısı

Modifiye killerin bir polimer matriks içerisindeki dağılımı: (a) tabakaların yeterince genişlemediği ve aralarına polimer matriksin yeterince kolay girmediği *faz – ayrışık* yapılar, (b) tabakaların iyice genişlediği ve aralarına polimer matriksin kolayca girebildiği *interkalasyon* yapılar veya (c) tabakalı yapının parçalanarak polimer matriks içerisinde homojen olarak tamamen dağıldığı *eksfolide* yapılar olmak üzere 3 değişik şekilde olmaktadır (Şekil 2.3.4) [2].

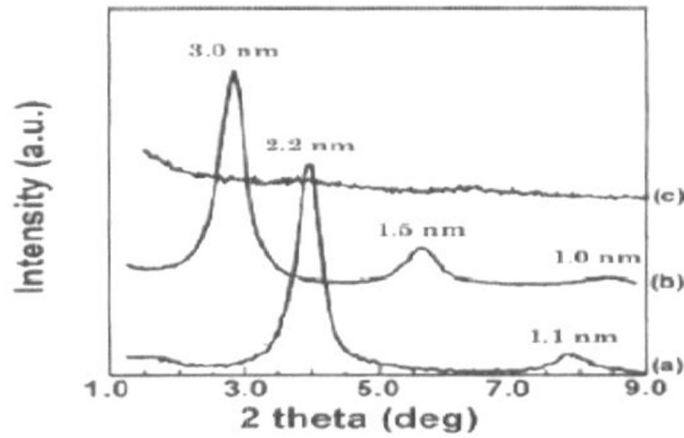


Şekil 2.3.4. Polimer ve tabakalı killerin etkileşimi sonucu olabilecek kompozit yapılar.[2]

Bu yapıların karakterize edilmesinde iki teknik kullanılmaktadır.

a) Karışık dağılıma sahip nanokompozitlerde tekrarlayan çok tabakalı yapı çok iyi korunmaktadır. Polimer zincirlerinin karışık dağılımı, kullanılan organokilin tabaka aralığını artırmaktadırlar. Bu yapıdaki nanokompozitlerin karakterizasyonu için XRD (X ışını kırınımı) yöntemi kullanılmaktadır.

b) Düzensiz dağılıma sahip yapıdaki nanokompozitlerin yapısında tabakalar arası boşlukların 8 nanometreyi aşmasından dolayı XRD ile karakterizasyonu mümkün olmamaktadır ve bu tip nanokompozitler için TEM (geçirgenlik elektron mikroskopisi) yöntemi kullanılmaktadır [1].



Şekil 2.3.5. XRD pikleri a) Faz – ayrışık yapı, b) İnterkalasyon yapı, c) Eksfolide yapı [1] .

2.4.Nanokompozit hazırlamak için kullanılan polimer tipleri

Tabakalı silikatlarla nanokompozit hazırlanmasında çok çeşitli polimer sistemleri kullanılmaktadır. Bunlar; vinil polimerler, kondenzasyon polimerleri, poliolefinler ve bakterilerin ayrıştırabildiği polimerlerdir. Polimerin cinsine ve kimyasal yapısına göre yukarıda açıklanan nanokompozit üretim yöntemlerinden biri kullanılmaktadır.

2.4.1.Vinil polimerler

Bu gruba poli(vinil asetat), poli(N-vinilpirolidon), poli(vinil piridin), poli(etilen glikol), poli(vinil alkol), poli(stiren ko-akrilonitril), etil vinil alkol kopolimeri, polistiren – poliisopren çift blok kopolimeri ve bunun gibi polimerler girmektedir.

2.4.2.Kondenzasyon polimerleri

Birçok teknolojik olarak önemli polimer bu sınıfa girmektedir ve yapılan çalışmalarda tabakalı killerle nanokompozit oluşturmuşlardır. Bazı örnekleri: nylon6, çeşitli poliamidler, poli(1-kaprolakton), poli(etilen tereftalat), poli(trimetilen tereftalat), polikarbonat, etilen oksit kopolimerleri, poli(dimetil siloksan), polibütadien, bütadien kopolimerleri, epoksi polimer reçineleri, fenolik reçineler, poliüretanlar, poliimidler gibi polimerler girmektedir.

2.4.3. Poliolenler:

Bu gruba polipropilen PP, polietilen PE, polietilen oligomerleri, poli(etilen-kovinil asetat) EVA gibi kopolimerler ve poli(1-bütan) gibi polimerler girmektedir.

2.4.4. Bakterilerle ayrışabilen polimerler

Bu gruba, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ve bakterilerle ayrışabilen polilaktik asit PLA girmektedir. Ayrıca poli(bütlen succinate) PBS, doymamış poliesterler, alifatik poliesterler vb. polimerler bu gruba dahildirler.

2.5. Nanokompozit Hazırlama Teknikleri

2.5.1. Eksfoliasyon – adsorpsiyon yöntemi

Tabakalı silikatın, tek tek tabakalarına ayrılabilmesi ve aynı zamanda polimerlerin çözünmediği bir çözücü kullanılan yöntemdir. Uygun bir çözücü ile silikatlarda zayıf kuvvetlerle tutunan tabaka yığınları kolayca birbirinden ayrılabilir ve ondan sonra polimer ayrılmış tabakalar arasına girerek kil yüzeylerine adsorbe olmakta ve çoklu tabaka yapısı elde edilmektedir. Polimerlerin suda çözünür cinsleri de sulu ortamda doğrudan tabakalara ayrılmış kil ile etkileşerek nanokompozitler oluşturabilmektedir.

2.5.2. Tabakalar Arasında Polimerizasyon Yöntemi

Bu yöntemde, polimer moleküllerinin iki tabaka arasında monomerlerinden reaksiyonu ile oluşabilmesi için silikat tabaka monomer çözeltisi (veya sıvı monomer) içerisinde şişkinleştirilir. Polimerizasyon sıcaklık veya radyasyonla başlatılabilir. Başlatıcı veya katalizör monomer ile şişkinleştirme öncesinde kil yüzeyine difüzyonla veya katyon değişimi yöntemiyle yüzeye gönderilmektedir.

2.5.3. Arayüzeyde Erime Yöntemi

Tabakalı silikat ve polimer matriks eriyik halde karıştırılır. Bu koşullar altında seçilen polimerle tabaka yüzeyleri uyumluysa ve polimer arayüzeye ilerlerse, ya tabakalar arasına polimer adsorpsiyonu ya da eksfoliasyon gerçekleşir. Bu teknikte çözücü kullanılmamaktadır.

Bu yöntemler kullanılarak termoplastik nanokompozitler, termoset nanokompozitler ve elastomerik nanokompozitler elde edilebilmektedir. Hazırlanan nanokompozitlerin gaz geçirgenliğinin düşmesi, alevlenebilme özelliğinin azalması, direnç ve ısı direncinde artma, daha yüksek modül gibi

mekanik ve materyal özelliklerinde gelişmeler olmaktadır. Bu özelliklerinin belirlenmesi için Young modülü, kırılma gerilimi, uzama (elongation at break), darbe dayanımı gibi gerilme özelliklerindeki etki, ısı kararlılık, alevlenmeyi engelleyici özellikler, gaz geçirgenliğini engelleme özellikleri, iletkenlik gibi birçok özelliği incelenmektedir [1].

4. Kaynaklar

- [1] AKTAŞ, Necmettin; KÖSE, Yavuz; Polymer – Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials – Literature Review; Diplom Project, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir, 2004
- [2] SEÇKİN, Turgay; KÖYTEPE, Süleyman; Poliimit – Smektit Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi; *İnönü Üniversitesi, Fen – Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 44280 Malatya; Kibited 1(1) (2006) 7 – 16*
- [3] www.ankara.edu.tr/tezFenBilimleriYuksekJisans_Tezleri2004FY2004_93tez-metin

TERMOPLASTİK KOMPOZİTLER, ÜRETİM YÖNTEMLERİ VE TİCARİ UYGULAMALARI

Fusun GÜNER
PETKİM Ar-Ge Müdürlüğü
Petkim Petrokimya Holding A.Ş.
Ar-Ge Merkezi
Aliağa-İzmir

fguner@petkim.com.tr

Özet

Toplam Polimer Nanokompozit pazarı, 2003 yılında 90.8 milyon \$ iken, bu pazarın yıllık %18.4 büyüme hızı ile 2008 yılında 210 milyon \$'a ulaşması beklenmektedir. Termoplastikler, ürünlere daha büyük katma değer yarattığı için dolar değeri daha büyüktür. Satışlarda yıllık %20 artış ile büyümenin 180 milyon \$'a varacağı tahmin edilmektedir. Termosetlerin, yıllık %9.9 artış ile 2003 yılında 20 milyon \$'dan 2008 yılında 32.2 milyon \$'a ulaşması beklenmektedir. Mevcut, üretilmiş termoplastik ve termoset pazar hacmi aşağı yukarı eşittir. 2008 yılı itibarıyla termoplastiklerin, pazar hacminin %77'sini oluşturacağı düşünülmektedir. Termoplastik nanokompozitlerin pazar hacminin büyük bir kısmının kaplamasının nedeni sağladığı avantajlar ile birlikte maliyetinin diğer polimerlere göre daha ucuz olması nedeniyle modern hayatın büyük bir kısmında yer almasıdır. Termoplastik olefin nanokompozitler alev önleyici özellikleri ile PE kablo ve inşaat sektöründe, geliştirdikleri mekanik özellikler ile otomotiv sektöründe, su buharı, CO₂, nem, aromaya karşı yarattıkları bariyer özellikleri ile PET şişeler, PA ve PE filmlerde, ambalaj sektöründe pazar potansiyellerine sahiptirler. Nanokiller ile takviyelendirilmiş TPO'lerin en önemli özelliklerinden bir tanesi de geleneksel talk takviyeli TPO' ler ile karşılaştırıldığında düşük spesifik özgül ağırlığa sahip olmalarıdır. Bu özellik çok önemlidir, çünkü otomotiv sektöründe yıllardır ağırlık azaltılması en önemli konudur. Ağır azalması aynı zamanda yakıt tüketim miktarının azalması ve çevre kirliliğinde azalma demektir.

Abstract

The total worldwide market for polymer nanocomposites reached \$90.8 million in 2003. Rising at an AAGR (average annual growth rate) of 18.4%, this market will exceed \$210 million in 2008. The dolar value of thermoplastics is larger, because these are higher valued added goods. Growth will exceed an AAGR

of 20 % with sales reaching nearly \$180 million. Thermosets will rise at an AAGR of 9.9% from \$20 million in 2003 to \$32.2 million in 2008. Current volumes of thermoplastic and thermoset nanocomposites produced are roughly equal. By 2008, thermoplastic will constitute 77% of the volume market.

Probably the most discussed benefit of nanoclays is the impact/modulus balance. This balance is primarily focused in the area of thermoplastic polyolefins (TPOs), though there are many applications in various polyethylenes and nylons. Another benefit is the increase in heat distortion temperature (HDT) with the addition of nanoclay. While this benefit is more pronounced in crystalline polyolefin systems, increases in HDT by 10°C can readily be obtained in Nanoclay modified TPO formulations. Any improvement in the overall dimensional stability of the polymer system is a benefit. This improvement could open up more opportunities for TPS's and it could simplify the design required for certain applications in these materials.

Clay based thermoplastic nanocomposites produce following process:

- Solution processing
- Melt mixing
- In situ polymerisation

As yet melt mixing process is the common technique. In situ polymerisation has begun to apply in the last years. Solution processing is expensive and difficult as a matter of commercial applications.

Scientific articles about thermoplastic nanocomposites in the last years:

In 1995, Giannelis and Messersmith was dispersed organomodified mica in the poly (ϵ -kapolactam) matrix.

1995, Giannelis and his colleagues was intercalated melt polystyrene in the organomodified mica type silicates. Dispersion have been examined with X Ray and transmission electron microscope. And same working team, added inorganic filler to polymeric electrolyte in the 1995.

Giannelis and his colleagues dispersed with modified alkyl ammonium in the styrenic polymers and examined melt intercalated polymer in the 1996.

Kavasami and his colleagues was melt compounded polypropylene with MAH grafted polypropylene and nanoclay in 1997.

Yano, Osaki and Okada searched polyimide nanoclay hybrid film properties.

Suh and his colleagues studied unsaturated polyester and montmorillonite. They have been examined properties of prepared nanocomposites in 2000. Also, Suh and his colleagues, prepared polysulfone – organoclay with solution-dispersion processing in 2001.

Pinnavara and his colleagues mixed polyoxypropylenedimine with montmorillonite and fluoro hectorite nanoclays in 2002.

Utracki and his colleagues prepared PA6 nanocomposite with %1.6 nanoclay in the exfoliated form.

Beyond the scientific studies, there are commercial applications as yet, but a limited number of nanotechnology products have made their way to the market. Some are:

- GM; Hummer H₂ sport utility truck: made with seven pounds of TPO material, the cargo bed Hummer's H₂ SUT is lighter. Lighter weight reduces cost and reduced specific gravity of 0.92 v.s – 0.96 – 1.13 gr/cm³.
- PA6 nanocomposite (impermeable) prepared (MXD6) for blow moulded non-pasteurized beer bottle (tri-layer with PET). Oxygen transmission >100 times less than for monolayer PET, shelf life about 30 weeks.
- In situ material first developed by Toyota. Added 5 wt %nanoclay to PA6. Thermomechanical properties have been developed virgin polyamides.

As shown in the scientific – commercial studies, nanotechnology is likely to follow a natural evolution that leads to increased value for business and consumers, with products evolving from those containing nanoparticles to nanostructured materials to nanosystems and devices. With advantage of nanocomposite TPO systems, is to cover major portion of market volume.

1. Giriş

Nanokompozitler, ticari kuruluşların ve araştırma merkezlerinin bu konuda ki yoğun çalışmalarıyla Dünya'da bir ivme yaratmaktadır. Polimer Nanokompozitler; küçük miktarlarda (<%10) nanometre boyutundaki partiküllerle takviyelendirilmiş termoset ve termoplastik polimerlerdir. Nanokompozitler nanopartiküllerin polimer fazı ile olan iletişimleri nedeniyle konvansiyonel plastiklere göre yeni ve geliştirilmiş özellikler yaratmaktadır. Yeni ürün özellikleri nedeniyle, polimer nanokompozit ihtiyacındaki büyümenin, mevcut konvansiyonel kompozitlerin ve yüksek performans ürünlerinin yerini alabilecek kadar büyük olacağı beklenmektedir [1].

Termoplastikler modern hayatın büyük bir kısmında yer almaktadırlar. Bu materyaller her yıl tonlarca miktarlarda satılmaktadır. Termoplastik üretim hızı da sürekli artmaktadır. Bu materyaller her zaman her yerde mevcuttur ve evlerimizde, arabalarımızda, ofislerimizde ve çok sayıda birçok yerde bulunmaktadır. Termoplastikler maliyetleri nedeniyle yaşamımızda gittikçe büyüyen kullanım alanına sahiptirler.

Çoğunlukla termoplastik nanokompozitler polimerin kopma mukavemetinde, geçirgenlik (CO₂, Subuharı, aroma, ... vs) özelliklerinde ve ısı ile bozunma sıcaklıklarında gelişmeler yaratmaktadır. Özellikler polipropilen,

polietilen, PVC ve polyester gibi termoplastiklerin pazarın hakimisi olacağı düşünülmektedir [1].

Toplam polimer nanokompozit pazarı, 2003 yılında 908 milyon \$ iken, bu pazarın yıllık %18.4 büyüme hızı ile 2008 yılında 210 milyon \$'a ulaşması beklenmektedir. Termoplastikler, ürünlere daha büyük katma değer yarattığı için dolar değeri daha büyüktür. Satışlarda yıllık %20 artış ile büyümenin 180 milyon \$'a varacağı tahmin edilmektedir. Termosetlerin, yıllık %9.9 artış ile 2003 yılında 20 milyon \$'dan 2008 yılında 32.2 milyon \$'a ulaşması beklenmektedir. Mevcut, üretilmiş termoplastik ve termoset pazar hacmi aşağı yukarı eşittir. 2008 yılı itibariyle, pazar hacminin %77'sini oluşturacağı düşünülmektedir [2].

2010 yılı itibariyle, nanokompozit ihtiyacının 159000 ton olacağı düşünülmektedir. Nano katkıların polimer içindeki dispersiyon problemini çözmüş teknik yayınların sayısı ve üretim seviyesi arttıkça, talep hızla, nanomateryallerin ve kompozitlerin fiyatlarındaki düşmeyle artmış olacaktır[3].

1987'de, Toyota Central Araştırma Merkezi nylon 6 ve organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit kilinden oluşan bir nanokompozit kompozisyonunu üretmiştir. Ube, Unitika, Honeywell ve Bayer Naylon bazlı Nanokompozitler geliştirilmiştir. O zamandan beri, büyük sayılarda birçok şirket ticari uygulamalar için Nanokompozitler geliştirmektedir. 2001 sonbaharında, General Motors, Basell ile termoplastik olefinik nanokompozitlerin ilk ticari otomotiv uygulamalarını başlatmıştır [1].

2. Termoplastikler

Termoplastikler; poliamidler, vinyl polimerler, polyesterler, polikarbonatlar, polialdehitler ve poliketonlar gibi polimerleri kapsamaktadırlar.

Polyamide formun monomerleri; epsilon kaprolaktam, enantholaktam, kaprilolaktam, laurolaktam ve bunların karışımlarını içermektedir. Diğer poliamid formu monomerleri olarak dikarboksilik asitleri kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak 6 – 12 karbon atomu içeren alkendikarboksilik asitler verilebilir. 6 – 10 karbon atomu içerenler; adipik asit, pimelik asit, suberik asit, azelaik asit, sebasik asit, tereftalikasit, izofitalik asit, diaminlerler,örneğin C_4 . C_{12} alkildiaminleri, özellikle 4 – 8 karbon atomu içerenler; hexametilendiamin, tetrametilendiamin, oktametilendiamin, m – ksilendiamin, bis (4-aminofenil) metan, 2,2 – bis (4-aminofenil) propan, bis (4-aminofenil) metan, 2,2-bis (4-aminofenil) propan, bis (4-aminosikloheksil) metan ve dikarboksilikasit ve diaminlerin karışımlarıdır. Bunlara örnek olarak hexametilendiamonyum adipat, hexametilendiamonyum tereftalat, tetrametilen diamonyum adipat verilebilir. Özellikle endüstriyel önemi olanlar, polikaprolaktam, hexametilendiamin ve adipik asitten oluşan poliamidler, epsilon – kaprolaktam, hexametilendiamin, izofitalik asit ve tereftalikasitten oluşan poliamidler, özellikler naylon 6 ve naylon 66'dır.

Vinil polimerlerin monomerleri; etilen, propilen, bütadien, izopren, kloropren, vinilklorit, vinilidenklorit, vinilfulorit, vinilidenfulorit, stiren, alfa-metil

stiren, divinilbenzen, akrilik asit, metilakrilat, etilakrilat, n-propil akrilat, izopropil akrilat, n-bütıl akrilat, izobütıl akrilat, tersiyer bütıl akrilat, metakrilik asit, metilmetakrilat, etilmetakrilat, n-propil metakrilat, izopropilmetakrilat, n-bütılmetakrilat, izobütılmetakrilat, tersiyer bütılmetakrilat, akrilamid, metakrilamid, etilakrilamid, n-propil akrilamid, izopropilakrilamid, akrilonitril, vinil alkol, norbornadien, N-vinyl karbazol, vinilpiridin, 1-büten, izobüten, viniliden siyanid, 4-metil-1-penten vinilasetat, vinilizobütileter, metilvinilketon, vinilvinilketon, metilvinileter, vinilvinileter, vinilvinilsülfıt ve akrolein. Bu monomerler tek başına kullanılabildikleri gibi karışımlar halinde de kullanılmaktadırlar. Tercih edilen vinil monomerleri, genellikle polistiren, özellikle sindiotaktik polistiren, polietilen, polipropilen ve polivinil klorittir.

Polyesterler; genellikle tercih edilenler tereftalikasit ve diol bazlı olanlardır. Özellikle tercih edilenler polietilen tereftalat ve polibütilentereftalatıdır.

Diğer termoplastikler ise polikarbonatlar, poliketonlar, polialdehitlerdir [4, 5].

3. Killer

Killer, tabakalı silikatlardan oluşan katkı maddeleridir. Bir partikülde birbirine paralel 10 tabaka vardır. Mikroagregatlar ortalama birçok primer partikülün birleşmesinden oluşmaktadır. Agregatlar ise birçok primer partikül ve mikroagregatlardan oluşmaktadır. Hidrofilik silikatlar ile hidrofobik polimerler arasındaki çekim eksikliği karışımın homojen olmasını zorlaştırır. Silikat kil tabakaları ile polimerler arasındaki uyumluluk, iyon değişirme reaksiyonları ile gerçekleştirilir. Silikat killerinin iç tabaka katyonları genellikle Na^+ , Ca^{+2} , K^+ 'dır. Organik katyonlarla değişim reaksiyonları ile kil tabakalarının yüzeyinin organofilikliğini artırılmaktadır. Bu yüzey enerjiyi düşürmekte ve polimer matrisi ile yapışmayı arttırmaktadır.

Killerin katyon değişirme kapasitesi 50 – 200 meq/100 g'dır. Tipik killer smektitit (montmorillonit, saponit, beidellit, talk, nontronit, hektorit, stevensit), vermikulit ve alloysitdir [4, 6, 7].

4. Dolgular

En uygun ve yaygın olarak kullanılan dolgular fiberler, karbonatlar, SiO_2 , TiO_2 'dir. Fiber dolgulara örnek olarak, karbon fiberler, potasyum titanat whiskerlar, aramid fiberler, cam elyaflardır. Karbonatlardan ise MgCO_3 ve CaCO_3 yaygın olarak kullanılmaktadır [4].

5. Diğer Katkılar

Kompozit diğer katkı maddelerini de içerebilmektedir. Bu katkılar proses yardımcıları, ısı stabilizanları, UV stabilizanları, kalıp ayırıcılar, antioksidantlar, boyalar, pigmentler, plastikleştiriciler, alev önleyiciler.

Termoplastiklerde genellikle kullanılan pigmentler ZnO, TiO₂, litofonlar, antimon beyazıdır. Siyah pigment olarak demir oksit, mangan dioksit, Cu-Cr-Fe oksit karışımları, kobalt ve antimon siyahı kullanılmaktadır.

UV stabilizanı olarak termoplastiklerde genellikle benzofenonlar, benzotriazololler kullanılmaktadır.

Yağlama yağı ve kalıp ayırıcı ajan olarak; stearik asit, stearik alkol, alkil stearatlar, stearamidler, uzun yağ asidi zincirli pentaeritritolesterleri, kalsiyum, çinko stearatlar, dialkil ketonlar, distearilketonlar [4].

6. Termoplastik Nanokompozitlerin Üretilmesi

Termoplastik nanaokompozit üretimin yaygın olarak iki yöntem kullanılmaktadır :

6.1. In Situ Yöntemi

Bu yöntemde, kil ya süspansiyon ya da katı halde polimerize olabilen bir polimer ile karıştırılır. İyonik gruplar taşıyan monomer reaksiyon ortamına ağırlıkça %0.1 – 10 aralığında konulmaktadır. Killer monomer ile şişirilir. Bunu takiben monomerin polimerizasyonu gerçekleşir. Oluşan nanokompozit daha sonra uygun diğer katkılar karıştırılır.

Hidrofilik killer termoplastik nanokompoziti oluşturacak şekilde polimerize olabilen sıvı monomer içinde süspansiyon halindedir. Polimerizasyon monomere bağlı olarak ağırlıkça %0.1 – 8 su varlığında gerçekleşmektedir. Genellikle, polimerizasyon için tercih edilen aralık ağırlıkça %0.25 – 6 arasındadır.

Süspansiyon yüksek devirli bir mikserle sürekli karıştırılmaktadır. Karıştırılmalı tank reaktörler bu amaç için çok uygundur. Polimerizasyon basıncı 5 – 30 bar arasında olmalıdır. Reaksiyon süresi 0.5 – 3 h arasında olmalıdır. Denge dönüşümüne ulaşıldıktan sonra, su buharlaşır, basınç atmosferik basınca düşürülür. Sürekli ve kesikli olmak üzere iki prosesle üretilmektedir. Kesikli prosesden elde edilen kompozisyon sürekli prosesden elde edilene göre uçucu bileşikler içermektedir. Bunlar polimer granüllerinden su ile ters akım ekstraksiyonu ile ayrılmaktadır [4, 5].

6.2. Eriyik Halde İnterkalasyon Yöntemi

Termoplastik nanokompozitlerin üretiminde çok yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Burada kil, organik olarak modifiye edilmiş nanokil ve polar gruplar içeren uyumlaştırıcı ajan polimerin erime sıcaklığının 10 – 20 °C üzerinde bir sıcaklıkta yüksek kayma gerilimli sonsuz çift vidalı ekstruder de mekanik karıştırılmaktadır. Tercih edilen kayma gerilimi 10² – 10⁴ pa.'dır [4,5,8].

7. Nanokompozit karakterizasyon teknikleri

Nanokompozitlerin karakterizasyonu için yaygın olarak kullanılan enstrümantal teknikler :

1. **NMR:**Materyal davranışı (morfoloji ve yüzey kimyası hakkında büyük bir görüş kazandırmakta ve polimer nanokompozitin exfoliasyon ve interkalasyon seviyesi hakkında bilgi vermektedir.) hakkında bilgi vermektedir.
2. **X-Ray Difraksiyonu:** Nanokilin yapısı hakkında bilgi vermekte, katyon değiştirme işleminden önce ve sonra, tabakalar arası mesafe ölçülebilmektedir.
3. **TEM (Geçirmeli Elektron Mikroskopu):** İç yapının kalitatif olarak anlaşılmasını, fazların dağılımını ve kusurlu yapının direk gözlemlenmesine olanak sağlar.
4. **DSC (Diferansiyel taramalı kalorimetre):** Matriste oluşan kristalizasyon yapısının anlaşılmasını sağlar.Termal özellikler hakkında bilgi vermektedir.
5. **FTIR:** Fonksiyonel grupları analiz ederek nanokompozit yapısının anlaşılmasını sağlar.
6. **DMA (Dinamik Mekaniksel Analiz):** Sıcaklığın, “Storage modülüs” (deformasyona karşı maddenin elastik davranışına karşılık gelmektedir) “Loss modülüs” (deformasyona karşı maddenin plastik davranışını ifade etmektedir), $\tan\delta$ (moleküler hareketliliğin geçinin bir göstergesidir)’nın bir fonksiyonu olarak bir maddenin salınım deformasyonuna gösterdiği tepki hakkında bilgi vermektedir.
7. **Rezonans Ramen Spektroskopisi:** Yapısal çalışmalar hakkında bilgi almak için kullanılır.
8. **AFM (Atomik Force Mikroskop):** Nanokompozitleri karakterize etmek için bir başka ekipmandır.Uzunluk ölçüsünde bir yüzeyin mekanik özellikleri hakkında bilgi sağlamaktadır [9].

8. Termoplastik Nanokompozitlerin Uygulamaları

Termoplastik Nanokompozitlerle ilgili son yıllarda yapılan bilimsel çalışmalarda; 1995 yılında Giannelis ve Messersmith’in yaptıkları bir çalışmada organik olarak modifiye edilmiş mika tipi silikat poli(ϵ -kaprolaktam) matriksinde dağıtılmıştır. Bu nanokompozitten hazırlanan kalın filmlerin su buharı geçirgenliğini önemli miktarda azalttığı gözlenmiştir.1995 yılında Giannelis ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada organik olarak modifiye edilmiş mika tipi silikatlar içerisinde polistiren eriyik halde “intercalated” yapıda dağılım kinetiği X ışınları kırınımı ve geçirim elektron mikroskobu ile incelenmiştir.Yine aynı çalışma grubu 1995 yılında, polimer elektrolite inorganik dolgu maddesi ilave ederek polimer bazlı pillerin elektrokimyasal performansını geliştirmişlerdir.1996 yılında Giannelis ve arkadaşları, alkil amonyumla fonksiyonlandırılmış silikatların stiren

türevli polimerlerde, polimerin eriyik halde “intercalated” yapıda dağılmasını incelemişlerdir.

1997 yılında Kavasami ve arkadaşları, polipropilen-maleik anhidrit ile modifiye edilmiş polipropilen oligomeri (PP – MA) ve steril amonyum ile “intercalated” yapıya ulaşmış kilden oluşan nanokompoziti hazırlamışlardır.

Yano, Usuki ve Okada kil minerallerinin boyutu ile oluşan poliimit-kil hibrit filmin özellikleri arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir.

2000 yılında Suh ve arkadaşları doymamış polyester ve montmorillonit ile hazırlanan nanokompozitlerin özelliklerini incelemişlerdir. 2001 yılında, yine Suh ve arkadaşları polisulfano-organokil nanokompozitli çözelti dispersiyon tekniği ile hazırlamışlardır.

2001 yılında Tseng ve arkadaşları S-Polistiren/diklorobenzen setil pridyum klorür (CPC) ile modifiye edilmiş kil nanokompozitlerini sentezlemişlerdir.

2002 yılında Pinnavara ve arkadaşları polioksipropilendiamin ile montmorillonit ve fluoro hektorit killeri ile nanokompozitler hazırlamışlardır.

2003 yılında Utracki ve arkadaşları, PA6’ya ağırlık %1.6 nanokil ilave ederek “exfoliated” yapıda nanokompozit hazırlamışlardır.

Bilimsel çalışmaların yanında, ticari çalışmalarda yoğunlaşmasına rağmen pazarın içine girmiş sınırlı sayıda nanoteknoloji ürünleri bulunmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıda verilmektedir:

- GM, Hummer H₂ spor jiplerinde kargo yatağında nanokompozit kullanmıştır. Ağırlık avantajı, maliyeti de düşürmüştür. Özgül Ağırlık 0.96 – 1.13 g/cm³’den 0.92’ye düşürülmüştür.
- Ambalajda PA6 nanokompozitle pastörize edilmemiş bira şişelerinde kullanılmıştır. Raf ömrü yaklaşık 30 haftadır. Oksijen geçirgenliği PET’e göre 100 kez daha azdır.
- Toyota firması, “in – situ” polimerizasyon yöntemiyle nanokompozit poliamid’ler hazırlamışlardır. Ağırlıkça %5 nanokil ilavesi ile termomekanik özelliklerini geliştirmişlerdir. Bunları kendi ürettikleri arabaların çeşitli kısımlarında kullanmışlardır [10, 11].
- General Motors Araştırma Merkezi ve Montell Firmaları geliştirdikleri termoplastik poliolefin nanokompozitlerini otomobillerin dış trimlerinde kullanarak otomobillerde ağırlık azalması ve boyutsal stabilite sağlamışlardır [12].
- Toyoto Araştırma merkezi PP – Kil nanokompozitlerini ürettikleri otomobillerde kullanmışlardır [12].

8. Sonuç

Yapılan bilimsel çalışmalardan ve ticari uygulamalardan görüleceği gibi sanayi ve tüketiciler açısından nanoteknolojinin önemi gittikçe artmaktadır.

Nanoteknolojik araştırmalar hızla büyüyen bir alana sahiptir. Gelişme gösteren nanoteknolojik ürünler; nanopartiküllerden başlayarak nanoyapılara, nanosistemlere ve nanocihazlara kadar uzanmaktadır. Termoplastik nanokompozitler sağladıkları avantajlar ile, pazarda şimdiden hacmin büyük kısmını kaplamaktadırlar.

9. Referanslar:

1. Process Economics Program Report 51C (Polymer Nanocomposites 51C)
2. Worldwide Volume and Value for Polymer Nano Composites by Type 2003 and 2008, BBC, Inc.
3. Nanocomposites Forecast to 2010, 2015, 2020, Chemical Market in Report, 2006.
4. US Patent 6673860, Termoplastic Nanocomposites
5. US Patent 6136908, Preparation of Thermoplastic Nanocomposite.
6. R. Grim, Clay Mineralogy, Mc Graw Hill, 1968.
7. H. Ishida, S. Campbell, General Approach to NanoComposite Preparation, Chem. Mater, 2000, 12, 1260 – 1267.
8. O. Eckel, M. Balogh, Assessing Organo – Clay Dispersion in Polymer Nanocomposites, JAPS, 2004, 93, 1110 – 1117.
9. W. Gacitua, A.Ballerini, Polymer Nanocomposites: Synthetic and Natural Fillers A Review, Maderas. Ciencia y Tecnologia, 2005, 7 (3), 159 – 178.
10. L. A. Utracki, Clay Containing Polimeric Nanocomposites, Volume 2, Rapra, 2004.
11. Y. Mai, Z. Yu, Polymer Nanocomposites, Woodhead Publishing, 2006.
12. J. Garce's, D. Moll, Polymeric Nanocomposites for Automotive Applications, Adv. Mater. 2000, 12 (23), 1835 – 1839.

I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ

17-19 Kasım 2006 - İZMİR

KOMPOZİTLERİN TAŞ SEKTÖRÜNDE KULLANIMI

Berk KUTER
Fabrika Müdürü
Çimstone

İçerisinde bulunan % 90 oranının üzerindeki doğal taşların poliyester reçinelerle karışımından oluşan kompoze taşlar; teknolojinin getirdiği avantajlar sayesinde bugün 10 yılın üzerinde garanti süreleri ile piyasaya sunulmaktadır. Doğal taşlara göre çok daha dayanıklı olmaları, istenen renk ve dokularda üretilibilmeleri neticesinde granit ve mermer karşılığında pazarda üstünlüğü ele geçirmeye başlamışlardır. En önemli özelliklerinden biri de; mermer ve granit için olmazsa olmaz olan uygulama sonrası bakımına ihtiyaç duymamaları ve böylece yıllar geçse dahi ilk günkü özelliklerini korumalarıdır. Hijyen manasında incelendiğinde kompoze taşlar, LGA ve NSF gibi kuruluşlardan yiyeceklerle birlikte bulunabilme hususunda sertifika taş türüdür.

Özellikle bugün Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa kıtasında yaygın olarak kullanılan kompoze taşlar, gerek mutfak ve banyo tezgahlarında gerekse zemin ve sütun kaplamalarında modern anlayışla dizayn edilmiş mekanlarda yerini çoktan almıştır. Özellikle kurumsal işletmelerin kurumsal kimliğine uygun renk ve dokularda üretilibilmeleri, kompoze taşları doğal taşlara göre ayrıcalıklı konuma getirmiştir. Günümüzde kompoze taşlar, 50 değişik ülkede ve yılda 30 milyon metrekare civarında üretilmektedirler.

Esasen kompoze taş teknolojisi, doğal taşlarda yaşanan bazı imkansızlıklardan ve daha üstün özellikli malzemeler elde etme arzusunun yola çıkılarak bugünlere gelmiştir. Bunun yanında, doğal taşları büyük boyutlarda yeraltından kırılmadan çıkarmak veya çıkarılsa bile büyük boyutlarını muhafaza ederek işlemek riskli bir süreçtir.

Kompoze taşların doğal taşlara göre aşınma, çizilme, eğilme ve su emme dayanımları çok yüksek olup, kimyasallara dayanımı da birkaç istisna hariç en üst seviyededir.

Doğal Taşlarla Karşılaştırma

	KOMPOZE TAŞLAR	MERMER	GRANİT
Eğilme Dayanımı	40-70 N/mm ²	12,1 N/mm ²	16,9 N/mm ²
Darbe Dayanımı	35-60 (2cm için)	15cm (2cm için)	15 cm (2cm için)
Aşınma Direnci	140-175 mm ³	405 mm ³	179 mm ³
Su Emme	Max. 0,1%	0,7%	0,3%

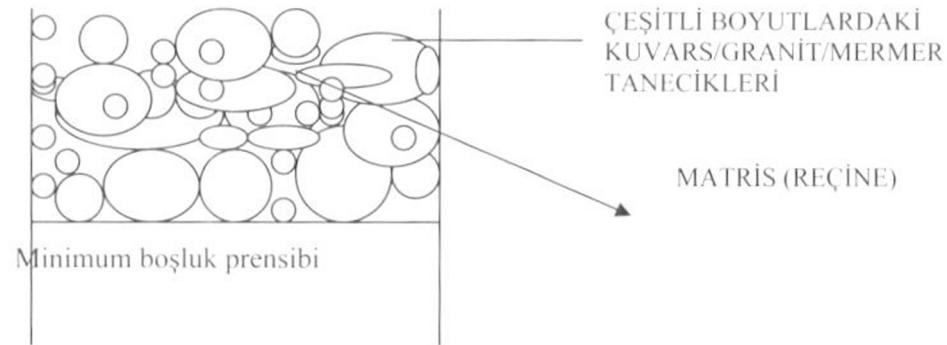
Kompoze Taş Nedir?

Kompoze kelimesi iki ya da daha fazla şeyi ya da parçayı bir araya getirme anlamına gelirken, kompozit malzemeler makroskobik olarak birbirinden ayrı iki ya da daha fazla malzemenin bir araya getirilmesi ile imal edilen malzeme türleridir.

Bilindiği üzere; her kompozitte genellikle iki tip madde bulunur; matris ve takviye malzemesi. Bu malzemeler birbirlerinden farklı fiziksel özelliklere sahiplerdir ve bir araya getirilmeleri ile oluşan kompozit malzeme her ikisinden farklı özelliklere kavuşur. Genel olarak takviye malzemesi taşıyıcı görev üstlenir ve etrafında bulunan matris ise onu bir arada tutmaya ve desteklemeye yarar.

Kompozit taşlarda çeşitli boyutlarda kırılarak mikron boyutlarına getirilen kuartz, granit, mermer gibi malzemeler takviye görevini üstlenirken, poliyester reçineler matris görevini görmektedirler.

Kompozit taşlarda temel prensip, öncelikle granüllerle minimum boşluğu sağlayacak şekilde formülasyon hazırlamak ve daha sonra ortaya çıkan minimum boşluğu poliyester reçine ile doldurmaktır. Bu sayede yapı kompakt ve mukavim olmaktadır.



Kompoze Taş Teknolojisi Karakteristiği

Kompoze taş teknolojisi, ana hammadde olarak kuvars/mermer/granit granüllerinin bağlayıcı konumundaki reçine ile, çeşitli yardımcı kimyasallar ve pigmentler mevcudiyetinde “kek mikseri” ne benzer karıştırma kaplarında karıştırılmasını içerir. Bu karışım biçimi, yukarıda sayılan hammaddelerin tamamen rastlantısal olarak biraraya gelmesine açıktır. Bu özellik taşlara çeşitlilik ve bir anlamda doğallık vermektedir.

Mikserler dışında pres ünitesi, bu teknolojinin kalbidir. Pres ünitesinde basma kuvveti uygulanırken, aynı zamanda vibrasyon ile tüm granüllerin en iyi biçimde yerleşmesi sağlanır ve yine eş zamanlı olarak uygulana vakum sayesinde karışım içindeki hava zerrecikleri dışarı atılır.

Fırınlr, bu teknolojiye kürlenmenin gerçekleştiği makinalardır. 100 °C da gerçekleşen ve yaklaşık 20 dakika süren bu işlem sonucunda artık karışım sertleşmiş ve mekanik özelliklerini kazanmıştır.

Fırından çıktıktan sonra ortam sıcaklığında soğuyan sertleşmiş levhalar, parlatma hattında nihai kalınlığına indirilmekte, parlatılmakta ve gerekirse ebatlanmaktadır.

Polimerizasyon

Fırınlarda gerçekleşen polimerizasyon işlemi esnasında, katalizör ve akseleratör varlığında matriste bulunan reçine bir katılaşma işlemine teşvik edilir. Bu katılaşma, diğer bir tabirle, sıvı fazdan katı faza geçiş, esnasında silan organik malzemeler ile inorganik malzemelerin birbirlerine tutunmasını kolaylaştırır. Tost amkinesi prensipi ile çalışan fırınlarda, alt ve üst pleytlerden verilen ısı enerjisi, matris içindeki reçinenin katılaşması için tetikleyici rol oynar. Kompozit taşlara fiziksel ve kimyasal özellikleri bu aşamada kazandırılır.

Kompozit Taş Sektöründe Kullanılan Granüller**Kuvars**

Kuvarsın formülü SiO₂ olup, saf halde % 46.5 Si ve % 53.3 O₂ içerir. Mohs skalasında sertliği 7, özgül ağırlığı 2.65 gr / cm³, ergime sıcaklığı 1785 °C olan ve yer kabuğunda oldukça sık görülen minerallerden biridir. Genel olarak renksiz, ancak çok farklı renklerde de görülebilmektedir. Kuvars çeşitleri, iri kristalli (süt kuvars, ametist, mavî kuvars, pembe kuvars v.s.) ve kriptokristalen kuvars (kalsedon, agat, oniks, akik, çökmetaşı, sard tripoli v.s.) olmak üzere iki ayrı gruba ayrılır.

Kuvars minerali en çok magmatik kayalarda bulunmakla beraber, sedimantasyon yoluyla veya metamorfizmayla da teşekkül edilebilir. Magmatik bir kayacın bünyesindeki veya kumtaşı içindeki kuvarslar bir kuvars madeni olarak nitelendirilemez, ancak fay ve çatlaklarda damarlar halinde seconder olarak

oluşmuş kuvars kristalleri veya amorf teşekküller ekonomik değere sahiptir. Kuvarz, kompoze taş sektöründen başkaca, öğütme ve cevher hazırlama işlemlerini takiben cam, detarjan, boya, seramik, metalurji sanayilerinde ve aşındırıcı ve dolgu maddesi olarak kullanılır.

Ülkemiz haricinde Hindistan, Brezilya ve Kanada'da kompoze taş üretimine uygun nitelikte ekonomik değere sahip kuvarz yatakları bulunmaktadır.

Granit

Granit, yerkürenin milyonlarca yıl süren jeolojik oluşum dönemlerinde kuvars, feldispat ve mika gibi çeşitli minerallerin birleşmesiyle oluşmuş doğal magma kayalarındır. Püskürük kayalardandır. Türüne göre değişmekle birlikte, genellikle %40 potasyum feldispat ve %50 kuvarstan meydana gelmiştir.

Beyaz cam gibi kristaller kuvars'tır. Donuk beyaz kümeler feldispat'dır. Feldispatla kuvars arasına dağılmış olan siyah parçalar da mika pullarıdır.

Mermer

Genel anlamda mermerler; kalker (CaCO_3) ve dolomitik kalkerlerin ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) ısı ve basınç altında metamorfizmaya uğrayarak, tekrar kristalleşmesi sonucunda yeni bir yapı kazanmalarıyla meydana gelen taşlardır. Mermer kalker olarak anılan kireçtaşının metamorfizma geçirmesinden oluşmuş sert bir kayadır. Oniks ve travertenlerin ise yapılarında yalnız CaCO_3 vardır.

Normal olarak beyazdır. Fakat genellikle demir oksit, karbon ve serpatinle karışık olduğundan sarı, kahverengi ve yeşil olabilir.

Dünyadaki mermer rezervlerinin yüzde 40'ının ülkemizde olduğu tahmin edilmektedir.

Kompoze Taş Teknolojileri Ve Kompoze Taşların Tarihsel Gelişimi

Kompoze taş teknolojisinde ve bu teknolojiye uygun makina imalatı ve tesis kurulumunda, Breton şu an için dünya lideridir. Kompoze taş teknolojisinde herşey Breton SpA'nın 1963'te Verona civarında kuruluşuyla başlamıştır.

Breton, 1966'da madenlerde atık olarak bırakılan mermer kırıklarını kullanarak vibrasyon metodunu uyguladığı ilk kompoze taş tesisini kurmuştur. O tarihlerde bağlayıcı olarak çimento kullanılmıştır. 1968'te ilk kez vibrasyon yanında vakum tekniğini kullanmıştır. Önce bloklar halinde üretilen kompoze taşlar daha sonra dilimler halinde katraklarda kesilerek elde edilmiştir. Daha sonraki yıllarda, sertliği arttırmak amacıyla, karışımın içine önce granit sonra da kuvars koymayı denemişlerdir. Fakat granit ve kuvarz ile üretilen bloklar katraklarda kesim süresi 24 saati bulunca, levha üretim tesisleri blok üretim tesislerinin yerini almaya başlamıştır.

Son 20 senede ise çimentoya oranla çok çok iyi mekanik özellikler sunan polyester reçineler, kompoze taş teknolojisinde bağlayıcı olarak yerini almıştır.

Sonuç

Türkiye’de ve dünyada hızla tüketimi artan kompoze taşlar, polyester reçine üreticilerine yeni bir pazar kazandırırken, bir yandan da bu üreticileri bu sektöre uygun ve daha da üstün nitelikleri bünyesinde ihtiva eden ürünler üretmeye itmiştir. Bu yüzden, reçine üreticilerinin kompoze taş üretimine yönelik AR-GE çalışmaları artmış ve yüksek ıslatma kabiliyetli, UV direnci yüksek, anti bakteriyel özellikli ve anti statik özelliği olan reçineler üretilmeye başlanmıştır. Üstün dispersiyon özelliği ile pigment pastalar da bu bağlamda sektördeki kullanımı artan ürünlerdendir.

Türkiye’de bu sektörün ilk ve tek temsilci konumundaki Çimstone, 2005 yılındaki kapasite arttırımından sonra önümüzdeki yıl yeniden kapasite arttırmayı planlamaktadır. Bu, açıkça önümüzdeki on yıllarda sektörün ülkemizde 5 – 6 kat büyüyeceği açısından yolumuza ışık tutmaktadır. Önümüzdeki yıllarda, kompoze taşın en önemli unsuru olan ve Çimstone’a tamamen yerli sanayi tarafından sağlanan polyester reçine üretimi daha da artarken, Çimstone ile geliştirilecek ortak geliştirme projeleri, hem Çimstone için, hem de projeye katkı koyan kuruluşlar için ülkemizde ve dünyada gurur kaynağı olacaktır.

ÇEVRESEL ETKİ ve MEVZUAT

kontrolüne yani üründe değişkenliğe neden olan faktörlerin kontrolüne bırakmaktadır.

3. Süreç Girdilerinin Kontrolü

Süreç girdisi olarak üründe değişkenliğe neden olan faktörler kısaca 4M (Man, Machine, Material, Method) şeklinde anılır.

İnsan faktörü: Kompozit parça imalatı sürecindeki işlemler arasında özellikle serim işlemi işçilikten kaynaklanan hatalara çok açık bir operasyondur. İşçilikten kaynaklanacak hataların oluşmaması için ilgili personel söz konusu iş alanında çalışmaya başlamadan önce belli bir süre sınıf ve işbaşı eğitimi alarak sertifikalandırılmaktadır.

Ekipman faktörü: Kompozit parça imalatında karşımıza çıkabilecek bu tip donanımdan en önemlileri temiz oda, otoklav ve kalıplardır. Bunların her biri üretime alınmadan önce test edilerek doğrulanır. Temiz odadaki toz miktarının, nem ve sıcaklığın şartnamelerde verilen sınırlar içinde olması gerekmektedir. Otoklavın sıcaklık, basınç, vakum göstergeleri üretime alınmadan önce kalibre edilir ve belirli sıklıklarda otoklavdaki sıcaklık dağılımının normal sınırlar içinde olup olmadığı kontrol edilir. Bunun yanı sıra parça üretiminde kullanılan kalıpların parça geometrisini tam olarak yansıttığından ve otoklav operasyonu sırasında termal profillerinin saptanarak aşırı sıcak/soğuk bölgelerin oluşmadığından emin olunur.

Malzeme faktörü: Havacılık sektöründe çoğunlukla karbon, cam veya aramit elyaflarla güçlendirilmiş kompozit parçalar kullanılmaktadır. Söz konusu parçaların üretiminde kullanılan reçine emdirilmiş kumaşlar raf ömürlü olduğu için malzeme faktörü kompozit parça imalatının en kritik süreç girdisidir. Girdinin kontrolü, malzemelerin sadece onaylı tedarikçilerden alınmasıyla başlar, tesellüm testleri ve devamındaki periyodik kontrol testleriyle malzeme uygunluğunu sürekli olarak garanti altına alarak raf ömrünün sonuna kadar devam eder. Malzemelerin soğuk ortamdaki ömürleri yaklaşık 12 ay, atölye sıcaklığı ortamındaysa yaklaşık 200 saat kadardır. Kompozit parça imalatı sürecinde raf ömürlü malzemeler kullanıldığı için sürecin doğası gereği hiçbir ürün birbirinin aynı değildir.

Bilgi/reçete faktörü: Kompozit parça imalatı reçeteli bir imalat türüdür. Otoklav sıcaklığı, basıncı, pişirme süresi gibi süreç çıktısını etkileyen tüm faktörler tasarım aşamasında yapılan testlerle doğrulanarak uygun parçaların yapılmasını sağlayan reçete üretim şartnamelerine yansıtılır ve ilgili personelden harfî harfîne reçeteyi uygulaması istenir.

KOMPOZİT UÇAK PARÇALARININ İMALATINDA KALİTE GÜVENCE UYGULAMALARI

Ahmet TOKMAKÇIOĞLU

Tusaş Havacılık Ve Uzay Sanayi A.Ş., Ankara, Türkiye

Özet

Uçak tasarımında en önemli parametrelerden biri ağırlıktır. Bu nedenle yeni nesil tasarımlarda alternatiflerine göre çok daha hafif olan kompozit malzemelerin kullanımı yaygınlaşmaktadır. Kompozit parça imalatı sürecinde gerekli kontroller sağlanmadığı takdirde imal edilen parçalar arasında büyük kalite farklılıklarının oluşma olasılığı yükselmektedir. Sürecin bu özelliğinden dolayı tasarımcılar öncelikli olarak kompozit malzemeleri yapısal parçalarda kullanmaktan ziyade büyük yüklere maruz kalmayan ikincil parçalarda kullanmayı tercih etmektedir.

Parçalar arasındaki kalite farklılıklarını asgari düzeye indirmek için imalat sürecinin girdi ve çıktıların kontrol altında tutulması gereklidir. Böylelikle kompozit malzemelerin yapısal parçalarda kullanılmasının yaygınlaştırılması ve daha hafif ve ekonomik uçakların tasarlanması mümkün olabilecektir.

Bu çalışmada havacılık sektöründe kompozit parça imalatı sürecinde parçalar arasında oluşabilecek kalite farklılıklarını engellemek için uygulanan tipik kalite güvence faaliyetleri anlatılmaktadır.

Abstract

Weight is one of the most important aspects in aircraft design. Due to this fact, use of composite parts is getting more consideration during new aircraft design activities. If the composite part manufacturing process is not properly controlled it may result in parts with quite high variations in terms of quality. Hence, this threat makes designers prefer to use composite parts for secondary parts that are not subjected to primary structural loads.

In order to decrease the quality variation in the composite part manufacturing process the process inputs and outputs must be strictly controlled. In this way, composite structural parts may be utilized in designs that will enable production of much lighter and more economic aircrafts.

This study describes typical quality assurance practices to prevent probable quality variations during the composite part manufacturing process.

KOMPOZİT UÇAK PARÇALARININ İMALATINDA KALİTE GÜVENCE UYGULAMALARI

Ahmet TOKMAKÇIOĞLU

Tusaş Havacılık Ve Uzay Sanayi A.Ş., Ankara, Türkiye

Özet

Uçak tasarımında en önemli parametrelerden biri ağırlıktır. Bu nedenle yeni nesil tasarımlarda alternatiflerine göre çok daha hafif olan kompozit malzemelerin kullanımı yaygınlaşmaktadır. Kompozit parça imalatı sürecinde gerekli kontroller sağlanmadığı takdirde imal edilen parçalar arasında büyük kalite farklılıklarının oluşma olasılığı yükselmektedir. Sürecin bu özelliğinden dolayı tasarımcılar öncelikli olarak kompozit malzemeleri yapısal parçalarda kullanmaktan ziyade büyük yüklere maruz kalmayan ikincil parçalarda kullanmayı tercih etmektedir.

Parçalar arasındaki kalite farklılıklarını asgari düzeye indirmek için imalat sürecinin girdi ve çıktıların kontrol altında tutulması gereklidir. Böylelikle kompozit malzemelerin yapısal parçalarda kullanılmasının yaygınlaştırılması ve daha hafif ve ekonomik uçakların tasarlanması mümkün olabilecektir.

Bu çalışmada havacılık sektöründe kompozit parça imalatı sürecinde parçalar arasında oluşabilecek kalite farklılıklarını engellemek için uygulanan tipik kalite güvence faaliyetleri anlatılmaktadır.

Abstract

Weight is one of the most important aspects in aircraft design. Due to this fact, use of composite parts is getting more consideration during new aircraft design activities. If the composite part manufacturing process is not properly controlled it may result in parts with quite high variations in terms of quality. Hence, this threat makes designers prefer to use composite parts for secondary parts that are not subjected to primary structural loads.

In order to decrease the quality variation in the composite part manufacturing process the process inputs and outputs must be strictly controlled. In this way, composite structural parts may be utilized in designs that will enable production of much lighter and more economic aircrafts.

This study describes typical quality assurance practices to prevent probable quality variations during the composite part manufacturing process.

kontrolüne yani üründe değişkenliğe neden olan faktörlerin kontrolüne bırakmaktadır.

3. Süreç Girdilerinin Kontrolü

Süreç girdisi olarak üründe değişkenliğe neden olan faktörler kısaca 4M (Man, Machine, Material, Method) şeklinde anılır.

İnsan faktörü: Kompozit parça imalatı sürecindeki işlemler arasında özellikle serim işlemi işçilikten kaynaklanan hatalara çok açık bir operasyondur. İşçilikten kaynaklanacak hataların oluşmaması için ilgili personel söz konusu iş alanında çalışmaya başlamadan önce belli bir süre sınıf ve işbaşı eğitimi alarak sertifikalandırılmaktadır.

Ekipman faktörü: Kompozit parça imalatında karşımıza çıkabilecek bu tip donanımdan en önemlileri temiz oda, otoklav ve kalıplardır. Bunların her biri üretime alınmadan önce test edilerek doğrulanır. Temiz odadaki toz miktarının, nem ve sıcaklığın şartnamelerde verilen sınırlar içinde olması gerekmektedir. Otoklavın sıcaklık, basınç, vakum göstergeleri üretime alınmadan önce kalibre edilir ve belirli sıklıklarda otoklavdaki sıcaklık dağılımının normal sınırlar içinde olup olmadığı kontrol edilir. Bunun yanı sıra parça üretiminde kullanılan kalıpların parça geometrisini tam olarak yansıttığından ve otoklav operasyonu sırasında termal profillerinin saptanarak aşırı sıcak/soğuk bölgelerin oluşmadığından emin olunur.

Malzeme faktörü: Havacılık sektöründe çoğunlukla karbon, cam veya aramit elyaflarla güçlendirilmiş kompozit parçalar kullanılmaktadır. Söz konusu parçaların üretiminde kullanılan reçine emdirilmiş kumaşlar raf ömürlü olduğu için malzeme faktörü kompozit parça imalatının en kritik süreç girdisidir. Girdinin kontrolü, malzemelerin sadece onaylı tedarikçilerden alınmasıyla başlar, tesellüm testleri ve devamındaki periyodik kontrol testleriyle malzeme uygunluğunu sürekli olarak garanti altına alarak raf ömrünün sonuna kadar devam eder. Malzemelerin soğuk ortamdaki ömürleri yaklaşık 12 ay, atölye sıcaklığı ortamındaysa yaklaşık 200 saat kadardır. Kompozit parça imalatı sürecinde raf ömürlü malzemeler kullanıldığı için sürecin doğası gereği hiçbir ürün birbirinin aynı değildir.

Bilgi/reçete faktörü: Kompozit parça imalatı reçeteli bir imalat türüdür. Otoklav sıcaklığı, basıncı, pişirme süresi gibi süreç çıktısını etkileyen tüm faktörler tasarım aşamasında yapılan testlerle doğrulanarak uygun parçaların yapılmasını sağlayan reçete üretim şartnamelerine yansıtılır ve ilgili personelden harfî harfîne reçeteyi uygulaması istenir.

ÇEVRESEL ETKİ ve MEVZUAT

4. Sonuç

Havacılık sektöründe kritiklikleri nedeniyle süreç çıktılarının yani ürünlerin kontrolü kaçınılmazdır. Ancak sadece ürünlerin kontrolüne odaklanmak uygun ürünleri elde etme konusunda yeterli olamamaktadır. Tüm süreçlerde olduğu gibi kompozit parça imalatı sürecinde de parçalar arasında oluşabilecek kalite farklılıklarını engellemek için süreç çıktılarına ilave olarak süreç girdilerinin de kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu şekilde ürün kalitesindeki dalgalanmaların önüne geçerek kompozit malzemelerin yapısal uçak parçalarında kullanılmasının yaygınlaştırılması ve geleceğin daha hafif ve ekonomik uçaklarını tasarlanması mümkün olabilecektir.

I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ

17-19 Kasım 2006 - İZMİR

LASTİK SANAYİSİNDE İŞ SAĞLIĞI VE GÜVENLİĞİ: RİSKLER VE MEVCUT DURUM

HEALTH AND SAFETY IN RUBBER INDUSTRY: RISKS AND CURRENT SITUATION

Veli DENİZ

Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü,
41040, KOCAELİ

vdeniz@kou.edu.tr

Özet

Türkiyede ülkenin çeşitli bölgelerine dağılmış ve yeni araç lastiği, lastik eşya üretimi ve kaplama yapmakta olan 3.000 civarında lastik fabrikası mevcuttur. Lastik fabrikalarındaki başlıca kirleticiler lastik dumanı, toz ve çözücü buharlarına uzun süreli maruziyetin kansere neden olduğu konusunda birçok araştırma mevcuttur. Bu çalışmada lastik sanayisinin İSG konusundaki mevcut durumu ve yasal gerekler üzerinde durulmuştur.

Abstract

Turkish rubber industry has 150,000 workers employed in 3,000 factories which are producing new tyres, general rubber goods and retread industries. The hazards in the rubber industry are mainly rubber fume, process dust, and solvent vapors. Many studies have suggested that chronic exposure to rubber fume, process dust and solvent vapor may be associated with cancers. Legal and other requirements and controls realized in the rubber industry have been discussed.

1. Giriş

Türkiyede ülkenin çeşitli bölgelerine dağılmış 3.000 civarında lastik fabrikası mevcuttur. Bu fabrikalarda 150.000 kişi çalışmaktadır. Lastik fabrikalarının en yoğun olduğu illerimizin başında İstanbul, Kocaeli, Bursa, Konya, İzmir gelmektedir. Bundan başka Afyon, Ankara, Samsun, İçel, Gaziantep, Sakarya, Tekirdağ ve Eskişehir diğer lastik sanayi şehirleridir. Ülke çapındaki bu fabrikaların üretim hacmi yaklaşık 2 Milyar USD üzerindedir.

I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ

17-19 Kasım 2006 - İZMİR

Lastik sanayi; araç lastiği üretimi, lastik eşya üretimi ve araç lastiği kaplama sanayi olmak üzere 3 ana gruba ayrılabilir. Bu üç sektörün süreçleri birbirine çok benzemektedir. Karışım hazırlama, yarımamul hazırlama, konfeksiyon(building), pişirme (vulkanizasyon) ve kalite denetimi lastik sanayisinde kullanılan temel süreçlerdir.

Lastik sektöründe çalışma ortamında insan sağlığı için tehlikelerin başında lastik dumanı (rubber fume), toz(dust) ve çözücü (solvent) buharı gelmektedir. Lastik dumanı; karışım hazırlama, karışımların işlenmesi ve pişirme süreçlerinde; elastomerlerin içindeki uçucu bileşenlerin buharlaşması veya elastomerler ile kimyasallar arasındaki karmaşık tepkimeler sonrasında meydana gelmektedir. Lastik dumanı içinde, az miktarda da olsa çok değişik mutajenik maddelerin olduğu bilinmektedir [1]. Bu maddelere uzun süreli maruziyetin kansere neden olduğu konusunda birçok araştırma mevcuttur [2].

Pişirmede lastik dumanı sıcak olarak çıkmaktadır. Sıcak gazların sağlığa etkileri oda sıcaklığındaki etkilerinden daha yüksektir. Toz(dust) ise kimyasalların hazırlanması, tartımı, karışım ve kimyasalların elle taşınması ve kullanımı (handling) esnasında ortama salınmaktadır.

Tablo 1. Lastik Sanayi Kimyasallarının Sağlık Tehlikeleri [3]

Kullanım Amacı	Kimyasal	CAS No	Sağlık Tehlikesi
HIZLANDIRICI ve AKTİFLEYİCİLER	Kobalt Naftenat	61793-51-3	Kanserojen(2B)
	Etilen tiyoüre	96-45-7	Kanserojen(2B)
	2-Merkaptobenzotiazol (MBT)	149-30-4	Allerji yapıcı
	Tetrametil tiuram di sülfür(TMTD)	137-26-8	Allerji yapıcı Dermatit
	Tetraetil tiuram di sülfür(TETD)	97-77-8	Allerji yapıcı,Dermatit
	N,N,Dimetil anilin	121-69-7	Tahriş edici,merkezi sinir sistemi depresanı
KORUYUCULAR	Di t-butil p-krezol (BHT)	128-37-0	Kanserojen(3)
	N-Fenil beta naftilamin(PBN)	135-88-6	Kanserojen(3)
	N-izopropil-N fenil-p-fenilen di amin(IPPD)	101-72-4	Tahriş edici, Dermatit
KABARTICILAR	Azo-bis(izobütironitril)(AZDN)	78-67-1	Bozunma ürünleri toksik,
	Azodikarbonamit(ADC)	123-77-3	Solunum sistemi uyarıcı,astım yapıcı
	Diklorometan	75-09-2	Kanserojen(2B)
RENKLENDİRİCİLER	Baryum Sülfat	7727-43-7	Zehirli değil
	Titanyum di oksit	13463-67-7	Zehirli değil

I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ

17-19 Kasım 2006 - İZMİR

	Çinko kromat	13530-65-9	Cr(VI) Kanserojen(1)
	Çinko potasyum kromat	11103-86-9	
ÇAPRAZ BAĞLAYICILAR	Dietilen tetra amin	111-40-0	Tahriş edici, solunum sistemi uyarıcısı
	Hekzametilen tetramin	100-97-0	
	4,4'-metilendianilin	101-77-9	Kanserojen(2B)
	3,3'-dikloro-4,4'-metilendianilin	101-14-4	Kanserojen(2A)
	Benzoil peroksit	94-36-0	Tahriş edici
	2,4-dikloro benzoilperoksit	133-14-2	Dermatit
	Kükürt	7704-34-9	Gözleri yakar,
DOLGU MADDELERİ	Karbon siyahı	1333-86-4	Kanserojen(2B)
	Silika (amorf ve kristalin):		
	Kuartz	14808-60-7	Pnömokonyoz,
	Çöktürülmüş silika	60676-86-0	Silikozis, Kanse-rojen(1)
	Dumanlanmış silika	7631-86-9	
	Silikatlar:		
	Kaolin	1332-58-7	
	Mika	12001-26-2	Silikozis,
	Talk	14807-96-6	pnömokonyoz
ALEV GECİKTİRİCİLER	Aluminyum hidroksit	21645-51-2	Etkisi yok
	Oktabromo bifenil(PBBs)	27858-07-7	Kanserojen(2B)
PLASTİKLEŞTİRİCİLER	Ftalatlar:		
	di-n-bütil ftalat	84-74-2	
	di-isobütil ftalat	84-69-5	
	disikloheksil ftalat	84-61-7	
	dioktil ftalat(DEHP)	117-81-7	Tahriş edici,
	diizooktil ftalat	27554-26-3	DEHP Kanserojen (2B)
	dinonil ftalat	84-76-4	
	diizononil ftalat	28553-12-0	
	diizodesil ftalat	26761-40-0	
	Fosfatlar:		
	Trifenil fosfat	115-86-6	
	Tritolil fosfat	1330-78-5	Merkezi sinir sistemine etkili
	Triksilol fosfat	68952-33-0	
YAVAŞLATICILAR	Ftalik anhidrit		
	N-nitrozodifenil amin (NDPA)	85-44-9	
	N(sikloheksiltiyo)ftalimi	86-300-6	Dermatit
	d(CTP)	17796-82-6	Tahriş edici

Lastik sektöründe maruz kalınan kimyasallar üzerine 1970 – 80 li yıllardan beri birçok çalışma yayınlanmıştır. Bu çalışmalarda özellikle uçucu tanecikler, N-Nitrozaminler ve çözücü buharları üzerinde durulmuştur [4]. Lastik sanayisinde kullanılan çözücüler (solventler) genellikle hekzan ve heptan ağırlıklı bir

hidrokarbon karışımıdır ve oldukça uçucudur. Kullanılan çözücünün n-hekzan ve benzen içermemesi gerekmektedir.

Almanya'da nitrozamin oluşumunun olası olduğu sanayi dallarında çalışanlar üzerinde yapılan bir araştırmada, kanser ve kronik akciğer yetmezliği hastalıklarına en çok lastik-kauçuk sanayi çalışanları ve emeklilerinde rastlandığı belirtilmektedir. Akciğer fonksiyonlarını en çok etkileyen nitrozamin türünün de N-dimetil nitrozamin (NDMA) olduğu bulunmuştur. NDMA ise lastik sanayi çalışma ortamında en çok karşılaşılan nitrozamin türüdür [5, 6, 7].

Nitrozaminler(nitrosoamines); temel olarak ikincil (sekonder) aminlerin nitrozlayıcı maddeler (nitrik asit ve/veya azot oksitleri (NOx)) ile tepkimesi sonucu açığa çıkan kararlı bileşiklerdir. Düşük molekül ağırlıklarından dolayı yüksek uçuculuk gösterirler. Tükürük ve mide sıvılarında çözünebilirler. Fareler üzerinde yapılan çalışmalarda çok düşük derişimlerde bile kanser yapıcı etkileri olduğu kanıtlanmıştır. Bu nedenle, henüz kesinleşmemesine rağmen, insanlar üzerinde de kanserojen etkiye sahip oldukları güçlü bir olasılıktır. Bu bilgiler bile tüm dünyada nitrozoaminli bileşiklere karşı bir dizi önlem ve kısıtlamalara gidilmesine neden olmuştur.

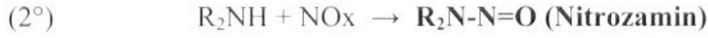
Günlük hayatımızda tükettiğimiz birçok gıda ve/veya kullandığımız eşyalar nitrozamin içermektedir. Temel nitrozamin kaynaklarının başlıcaları; salam, sucuk gibi koruyucu nitrat bileşikler içeren gıda maddeleri, sigara dumanı, azotlu organik gübrelerin karıştığı içme suları, kozmetik ürünleri ve kauçuk kökenli malzemeler olarak sayılabilir. Nitratlı bileşikler içeren gıdalar, ancak yüksek sıcaklıklarda pişirildiklerinde (özellikle kızartıldıklarında) nitrozamin oluşturarak tehlikeli hale gelirler. İçme sularında ise nitrat düzeyi izin verilen sınırların üzerine çıktığında tehlike başlar. Sigara dumanı ve kozmetiklerin uzun yıllardır kanser yapıcı maddeler içerdiği zaten bilinmektedir. Fakat kauçuk kökenli eşyaların, özellikle de ciltle ve tükürükle temas eden eşyaların tehlikesinden haberdar olan çok az sayıda insan vardır.

Çok sayıda ülkede 1982'den beri içme ve kullanma sularında, ortam havasında, gıda ve gıda ambalajlarında ve ciltle temas eden eşyalardaki nitrozamin düzeyleri belli yasal düzenlemeler ile sınırlandırılmıştır. Türkiye'de ne yazık ki sadece **biberon başlığı** ve **emziklerde** nitrozamin sınırlamasına gidilmiştir. Sağlık Bakanlığı tarafından 3 Eylül 2005'te yayımlanan 25925 no'lu tebliğde [8] kauçuktan yapılmış **biberon başlığı** ve **emziklerde** izin verilen enyüksek nitrozamin miktarı **0,01 mg/kg**, nitrozamine dönüşebilen madde miktarı ise **0,1 mg/kg** olarak belirtilmiştir. Bu sınır değeri; Amerika'da; Amerikan Gıda ve İlaç Ajansı (US FDA), Avrupa'da önceleri Alman Sağlık Kurumu (BGA), şimdi ise Avrupa Sağlık ve Tüketiciyi Koruma Komisyonu (European Commission Health & Consumer Protection Directorate) tarafından belirlenmiş sınır değerlerle aynı seviyededir. Bu tebliğin yayınından itibaren nitrozamin konusu gazete ve televizyonlarda gündeme getirilmeye başlanmıştır. Oysa, nitrozamin oluşumu kauçuk ve lastikçiler tarafından uzun zamandan beri bilinmektedir.

2. Lastik Karışımlarında Nitrozamin Oluşumu

Kauçuk kökenli eşyalarda temel tehlike, ikincil (sekonder) aminler içeren vulkanizasyon hızlandırıcılarıdır. Çünkü ikincil aminler, atmosferik veya yüzeyde tutunmuş (adsorplanmış) azot oksitleri ile tepkimeye girerek kolayca nitrozamin oluştururlar. Bu hızlandırıcıların ve kükürt vericilerin çoğu dietil amin, dimetil amin ve morfolin gibi ikincil hızlandırıcılardan oluşmaktadırlar. Vulkanizasyon sırasında bu aminlerin büyük bir kısmı veya tamamı hızlandırıcı ve/veya kükürt vericilerden ayrılıp ortamda bulunan nitrozlayıcı maddeler ile birleşerek kararlı nitrozaminlere dönüşürler.

R, bir alkil grubunu göstermek üzere 1°, 2° ve 3° aminlerin nitrozlayıcı bir madde olan azot oksit ile girebileceği olası tepkimeler aşağıda verilmektedir [9]:



Sadece ikincil aminlerin tepkimesi sonucu nitrozaminler oluşur. Birincil (primer) aminlerden oluşan nitrozaminler ise kararsızdır ve hemen diazonik asitlere dönüşürler. Böylece çevre ve insan sağlığına zararları kalmaz. Üçüncül (tersiyer) aminler ise nitrozlayıcı maddelerle doğrudan tepkimeye girmezler. Fakat bozunmaları ile ikincil amin oluşturabildikleri için tehlikelidirler. Lastik sanayisinde kullanılan çeşitli hızlandırıcı ve pişiricilerin bozunması sonucu oluşan aminlerin listesi ve bu aminlerin kaynama noktaları Tablo2.de verilmektedir.

Tablo 2: Vulkanizasyon esnasında hızlandırıcı ve pişiricilerin bozunması ile açığa çıkan aminler [3]

Kimyasallar		Açığa çıkan amin türü	K.N. (°C)
Tetrametil tiuram disülfür	TMTD	Dimetilamin(°2)	7.4
N-tersiyer-Bütil-2-benzotiazol sülfenamid	TBBS	Ters-Bütilamin(°1)	44
Tetraetil tiuram disülfür	TETD	Dimetilamin(°2)	56
N,N-Diizopropil-2-benzotiazol sülfenamid	DIBS	Diizopropilamin(°2)	84
4,4'-Ditiyomorfolin	DTDM	Morfolin(°2)	128
N-Oksidietilen-2-benzotiazol sülfenamid	NOBS	Morfolin(°2)	128
N-Sikloheksil-2-benzotiazol sülfenamid	CBS	Sikloheksilamin(°1)	135
Tetrabütil tiuram disülfür	TBTD	Dibütilamin(°2)	159
Difenil guanidin	DPG	Anilin(°1)	184

(°1) = Birincil amin

(°2) = İkincil amin

Doğal Kauçuk (NR) kökenli eşyalarda en çok rastlanan nitrozamin türleri N-dimetil nitrozamin (NDMA), N-dietil nitrozamin (NDEA), N-dibütil nitrozamin (NDBA) ve N-nitrozomorfolin (NMOR) dir.

Doğal kauçuk vulkanizasyonunda yaygın olarak kullanılan hızlandırıcılar arasında tiuram disülfürler (TD), N-sikloheksil-2-benzotiazol sülfenamid (CBS), 2-merkaptobenzotiazol (MBT) ve 2-merkaptobenzotiazil disülfür (MBTS) sayılabilir. Fakat ne yazık ki TD'ler bu hızlandırıcılarla birlikte kullanıldığında nitrozamin oluşumuna neden olurlar. TMTD yanında, bunların yerine nitrozamin oluşturmayan, ya da kanserojen olmayan nitrozamin oluşumuna neden olan hızlandırıcıların kullanılmasının, doğal kauçuk kökenli eşyalardaki tehlikeleri azaltacağı düşünülmüştür. Kanserogen olmadığı bilinen en yaygın nitrozaminler ise N-metil piperizin ve dibenzilenamin'dir. Bir çalışmada, bu tür nitrozaminlerin oluşumuna neden olacak zararsız hızlandırıcılardan bis(N-metil piperazin)tiuram disülfür (MPTD), tetrabenzil tiuram disülfür (TBzTD) ve tetrametil tiuram disülfür (TMTD) 'in CBS, MBT ve MBTS ile ayrı ayrı ikili birleşimleri incelenmiştir. Çalışılan bütün derişimlerde, TD'lerin her tipinin; CBS, MBT veya MBTS ile etkinleştirilebildikleri (aktive edilebildikleri) görülmüştür. Bir başka deyişle, birlikte kullanıldıklarında CBS, MBT ve MBTS'in vulkanizasyon özellikleri elde edilebilmiştir. Bu etkinleşmenin (aktivasyonun) düzeyi karışımların enyüksek tork (M_H), pişme hızı, modülüs, kopma dayanımı ve kopmada uzama değerlerinin incelenmesi ile belirlenmiştir [10].

Sözü geçen hızlandırıcıların yerine daha uzun zincirli ditiyokarbamatların kullanımı da olanaklıdır. Bu kimyasallardan türeyen nitrozaminler daha az uçucu ve daha kararsızdır. Dolayısıyla kanserojen etkileri göreceli olarak düşüktür. Fakat oluşan nitrozamin miktarını tayin etmek amacıyla alışımlı çözücü özütleme (solvent ekstraksiyonu)/GC yöntemleriyle tespit oldukça zor olduğundan güvenli değildirler. Bununla birlikte ZBEC (çinko dibenzil ditiyokarbamat) gibi karbamatların kullanımı ile oluşan nitrozaminler (nitrozo benzilamin vb.) kanserojen değildirler. Fakat bu gruptaki hızlandırıcılar da vulkanizasyon süresini çok fazla uzatırlar [11].

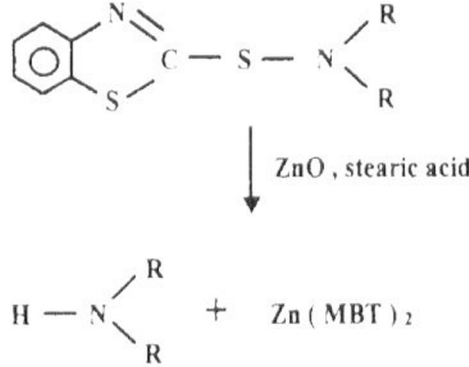
Doğal kauçuk için kükürt ve hızlandırıcı kullanılmayan vulkanizasyon yöntemleri de denenmiştir. Bunlar peroksit vulkanizasyonu ve ışınlama yoluyla vulkanizasyondur. Fakat bu durumda da istenen mekanik özellikler elde edilememiştir. Yine doğal kauçuk için amin içermeyen hızlandırıcılar olan ksantatlar ve ditiyofosfatların da kullanımı olanaklıdır. Fakat bu kimyasallar da, çoğunlukla lateks olarak kullanılan doğal kauçuk içinde düşük kararlılıklarından dolayı vulkanizasyon hızını çok düşürdüklerinden tercih edilmezler.

Sülfenamid türü hızlandırıcılar ve ikincil amin bazlı kükürt vericiler de kauçuk endüstrisinde oldukça yaygın olarak kullanılırlar. Fakat bu maddeler Şekil-1'de görülen tepkime uyarınca aminlerinin tamamını serbest bırakırlar. Serbest kalan aminler, ikincil aminlerdir ve yüksek miktarda nitrozamin oluşumuna neden olurlar. Tiuram disülfürler (TD) ise aminlerini sadece istenmeyen bazı yan tepkimeler sonucunda serbest bırakırlar. Böylece sülfenamidlerle kıyaslandığında,

vulkanizasyon sırasında daha düşük nitrozamin oluştururlar. TD'lerin çaprazbağ oluşumu sırasında gerekli kükürdü serbest bırakabilmek üzere çinko oksit (ZnO) ile tepkimeye girdiği bilinektedir. Bu durumda TD ve ZnO arasındaki tepkimenin bir serbest radikal tepkimesinden çok, nükleofilik bir yol izleyerek gerçekleştiği düşünülebilir.

1998 yılında Willoughby ve Scott tarafından yapılan bir çalışmada kullanılan dolgu maddesinin ve karıştırma işleminin nitrozamin oluşumuna etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada, NR, EPDM(etilen-propilen-dien kauçuğu), SBR (stiren bütadien kauçuğu) ve NBR (nitril kauçuğu) kauçuklarının, karbon siyahı dolgulu karışımları incelenmiştir. Bütün karışımlarda vulkanizasyon hızlandırıcısı olarak TMTD kullanılmış ve oluşan NDMA miktarları incelenmiştir. Çalışmada tüm kauçuk türleri için, karışımın içinde karbon siyahı yer aldığından oluşan nitrozamin miktarının arttığı bulunmuştur [12].

Bunun nedeninin, karbon siyahı üzerinde yüzeye tutunmuş (adsorplanmış) bulunan N_2O_4 (di azot tetra oksit) bileşiğinin ortamdaki toplam nitrozlayıcı madde derişimini artırması olduğu düşünülmüştür. Ayrıca içlerinde hızlandırıcının da bulunduğu vulkanizasyon maddelerinin karışıma ilave edildiği sıcaklığın da nitrozamin oluşumunda etkili olduğu bulunmuştur. Yüksek karıştırma sıcaklıklarında çalışıldığında daha düşük düzeylerde nitrozamin oluşması sonucu, nitrozlayıcı maddelerin sıcaklıktan etkilendiği anlamına gelmektedir.



Şekil 1. Sülfenamid türü hızlandırıcılardan serbest ikincil amin oluşumu

Birinci adım N_2O_4 'in NO_2 'ye geri dönüşümlü ısı bozunmasıdır. İkinci adım ise NO_2 'nin kauçuktaki $C=C$ bağları ile tepkimeye girmesidir ki, bu tepkime yüksek sıcaklıklarda daha fazla gerçekleşir. $C=C$ bağları tarafından tutulan NO_2 'ler serbest halde olmadıklarından nitrozlayıcı madde olarak görev yapamazlar. Kauçuktaki doymamışlık düzeyi arttığında daha fazla NO_2 uzaklaşır ve bu da daha az nitrozamin oluşumunu sağlar.

Bu çalışmada NR, SBR ve NBR kauçukları için benzer sonuçlar elde edilmesine rağmen, EPDM'de karıştırma sıcaklığının nitrozamin oluşumuna önemli bir etkisi olmadığı bulunmuştur. Bunun nedeninin EPDM'deki

doymamışlık düzeyinin oldukça düşük olması nedeni ile N_2O_4 bozunma tepkimesinin birinci adımının hızının ikinci adıma göre çok daha yüksek olmasıdır.

Willoughby ve Scott, aynı yıl yaptıkları başka bir çalışmada ise, aynı reçetelerde TMTD'in yanında MBT de yer aldığına nitrozamin oluşumunun nasıl etkilendiğini incelemişlerdir. MBT de içeren karışımlarda vulkanizasyon yan ürünü olarak dimetil ditiyokarbamik asit oluştuğu ve bu maddenin NDMA oluşumunu arttırdığını görmüştür [13].

3. İSG Mevzuatına Genel Bakış Ve Maruziyet Sınır Değerleri

Lastik sanayisini doğrudan ilgilendiren 4857 sayılı iş yasası kapsamında yayınlanan yönetmelikler ve dayandığı AB mevzuatı Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3: Lastik sanayisine uygulanabilir Ulusal ve AB Mevzuatı

AB MEVZUATI	AMAÇ	ULUSAL MEVZUAT
General frame work directive on Health and Safety at Work (Dir89/ 391/EC)	işyerlerinde sağlık ve güvenlik şartlarının iyileştirilmesi için alınacak önlemleri belirler. Bu amaçla; a) Mesleki risklerin önlenmesi, sağlık ve güvenliğin korunması, risk ve kaza faktörlerinin ortadan kaldırılması, b) İş sağlığı ve güvenliği konusunda işçi ve temsilcilerinin eğitimi, bilgilendirilmesi, görüşlerinin alınması ve dengeli katılımlarının sağlanması, c) Yaş, cinsiyet ve özel durumları sebebi ile özel olarak korunması gereken kişilerin çalışma şartları ile ilgili genel prensipler ve diğer hususları belirler	İş Sağlığı ve Güvenliği Yönetmeliği (Not: Danıştay tarafından yürütme durdurulduğu için askıdadır. Aynı yönetmeliğin tüzük olarak çıkması beklenmektedir) 26/12/2003 RG: 25328
Chemical Agents (Dir 98/24/EC) Exposure limits Values (*) (Dir 2000/39/EC) (Dir 2006/15/EC)	işyerinde bulunan, kullanılan veya herhangi bir şekilde işlem gören kimyasal maddelerin tehlikelerinden ve zararlı etkilerinden işçilerin sağlığını korumak ve güvenli bir çalışma ortamı sağlamak için asgari şartları belirlemektir.	Kimyasal Madde-lerle Çalışmalarda Sağlık ve Güvenlik Önlemleri Hk. Yön. 26/12/2003 RG: 25328
Carcinogens (Dir 90/394/EC) (Dir 97/42/EC) (Dir 99/38/EC)	işçilerin, kanserojen ve mutajen maddelere maruziyetinden kaynaklanan risklerden korunması için bu maddelere maruziyetin önlenmesi de dahil olmak üzere gerekli sağlık ve güvenlik önlemlerini belirlemektir.	Kanserojen ve Mutajen Maddelerle Çalışmalarda Sağlık ve Güvenlik Önlemleri Hk.Yön. 26/12/2003 RG: 25328
Physical Agents-noise (Dir 2003/10/EC)	işçilerin gürültüye maruz kalmaları sonucu sağlık ve güvenlik yönünden oluşabilecek risklerden, özellikle işitme ile ilgili risklerden korunmaları için alınması gerekli önlemleri belirlemektir.	Gürültü Yönetmeliği 23/12/2003 RG : 25325
Work places (Dir 89/654/EEC)	işyeri bina ve eklentilerinde bulunması gereken asgari sağlık ve güvenlik şartlarını belirlemektir.	İşyeri Bina ve Ek-lentilerinde Sağ. ve G.Ön. RG : 10/02/2004

I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ
17-19 Kasım 2006 - İZMİR

Use Of Work Equipment (Dir 89/655/EEC) (Dir 95/63/EC) (Dir 2001/45/EC)	işyerinde iş araç ve gereçlerinin kullanımı ile ilgili sağlık ve güvenlik yönünden uyulması gerekli asgari şartları belirlemektir.	İliş Yön. İş Ekipmanlarının Kullanımında Sağlık ve Güvenlik Şartları Yön. Y	25369 11/02/2004 RG : 25370
Use of Personal Equipment (Dir 89/656/EEC)	işyerindeki risklerin önlenmesinin veya yeterli derecede azaltılmasının, teknik tedbirlere dayalı toplu koruma ya da iş organizasyonu veya çalışma yöntemleri ile sağlanamadığı durumlarda, kullanılacak kişisel koruyucuların özellikleri, temini, kullanımı ve diğer hususlarla ilgili usul ve esasları belirlemektir.	Kişisel Koruyucu Donanımlarının İşyerlerinde Kullanılması Hakkında Yönetmelik	11/02/2004 RG : 25370
Safety signs (Dir 92/58/EC)	işyerlerinde kullanılacak güvenlik ve sağlık işaretlerinin uygulanması ile ilgili kuralları belirlemektir.	Güvenlik ve Sağlık İşaretleri Yön.	23/12/2003 RG : 25325
Work with screen displays (Dir 90/270/EEC) (offices only)	ekranlı araçlarla çalışmalarda alınacak asgari sağlık ve güvenlik önlemlerini belirlemektir.	Ekranlı Araçlarla Çalışmalarda Sağlık ve Güvenlik Önlemleri Hk.Yön.	23/12/2003 RG : 25325
Manual Handling (Dir 90/269/EC)	elle yapılan taşıma işlerinde iş sağlığı ve güvenliği yönünden ortaya çıkabilecek risklerden, özellikle sırt ve bel incinmelerinden işçilerin korunmasını sağlamak için, alınması gerekli önlemleri belirlemektir.	Elle Taşıma İşleri Yönetmeliği	11/02/2004 RG : 25370
Pregnant Workers (Dir 92/85/EC)	işyerlerindeki gebe, yeni doğum yapmış veya emziren işçilerin işteki güvenlik ve sağlığının sağlanması ve geliştirilmesini destekleyecek önlemler uygulamak ve bu işçilerin hangi dönemlerde ne gibi işlerde çalıştırılmalarının yasak olduğunu, çalıştırılabileceği işlerde hangi şart ve usullere uyulacağını, emzirme odalarının veya çocuk bakım yurtlarının (kreş) nasıl kurulacağını ve hangi şartları taşıyacağını belirlemektir.	Gebe ve Emziren Kadınların Çalıştırılma Şartlarıyla Emzirme Odaları ve Çocuk Bakım Yurtlarına Dair Y.	14/07/2004 RG : 25522 (**)
	on sekiz yaşını doldurmuş kadın işçilerin gece postalarında çalıştırılmasına ilişkin usul ve esasları düzenlemektir.	Kadın İşçilerin Gece Postalarında Çalıştırılma Koş.hk Yönetmelik	09/08/2004 RG : 25548 (**)
Temporary Workers (Dir 91/383/EC)	geçici veya belirli süreli iş sözleşmesi ile çalıştırılan işçilerin sağlık ve güvenlikleri bakımından işyerinde çalışan diğer işçilerle aynı düzeyde korunmalarını sağlamaktır.	Geçici veya Belirli Süreli İşlerde İş Sağlığı ve G. Hk. Yönetmelik	15/05/2004 RG : 25463

(*) Dir 2006/15/EC henüz ulusal mevzuatımıza uyarlanmamıştır.

(**) Her iki yönetmelikte de 92/85/EC direktifine atıf yapılmamıştır. Ancak benzer konuları kapsamaktadır.

Bazı Avrupa ülkelerinde de lastik sanayisinde kullanılan 500 den fazla kimyasal için maruziyet limitleri verilmiştir. Örneğin İngiltere’de 1978’den beri İngiliz Lastik Üreticileri Birliği (British Rubber Manufacturers’ Association, BRMA) tarafından Code A, Code B tipi malzemelerin tozları ve sıcak lastik dumanı için sınır değerler tavsiye edilmekte ve yasal olarak bu değerlere uyulması istenmektedir. İngiltere’deki lastik tozu için maksimum maruziyet limiti (MEL) **6 mg/m³** (8^h TWA) olarak belirlenmiştir.. Öte yandan lastik dumanı yasal limiti ise **0.6 mg/m³** (8^h TWA)dir. Burada sözedilen “lastik dumanı” terimi için “havada asılı lastik parçacıklarından sikloheksan içinde çözünebilenler” kastedilmektedir. Öte yandan, karbon siyahı tozu için ise **3.5 mg/m³** (8^h TWA) (OSHA) ve **7 mg/m³** (STELL) (ACGIH) sınır değerleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

Nitrozaminlar için en duyarlı ülkelerin başında Almanya gelmektedir. Almanya’da; TRGS 552 nolu yönetmelikte 12 ayrı türdeki nitrozamin için lastik sanayisinde uyulması gereken sınır değerler verilmektedir. Sınır değer lastik üretim ve depolama alanları için **2.5 µg/m³**, diğer yerler için ise **1 µg/m³** dür. TRGS 552 de belirlenen limitler 0.25 µg/m³ kadar aşıldığı takdirde kişisel koruyucu donanım (KKD) bulundurulması ve 1 µg/m³ kadar aşıldığı takdirde kişisel koruyucu donanımların (maske) kullanılması gerektiği belirtilmektedir. Ancak, 1997 yılında Almanya’da 29 ayrı lastik fabrikasında yapılan 709 nitrozamin ölçümünün 141 tanesinde sınır değerin aşıldığı bulunmuştur [6].

Ülkemizdeki ulusal İSG mevzuatında lastik sanayi hava kirleticilerinin birçoğu için sınır değerler verilmemiştir. Kimyasal Maddelerle Çalışmalarda Sağlık ve Güvenlik Önlemleri Hakkında Yönetmelik Ek 1/B (**26/12/2003 , RG: 25328**) de ise başka bazı lastik kimyasalları için sınır değerler verilmektedir (Tablo 4). Bu yönetmeliğin ekindeki (Ek 1/B) de verilen tablo, 2000 / 39 / EC sayılı AB direktifin, (Ek 1/C) de verilen tablo ise 1991 / 322 / EC sayılı AB direktifin ekinde alınmıştır. Yine de birçok lastik sanayi kirleticisi için maruziyet sınır değerlerini bu tablolarda görememekteyiz. 7 Şubat 2006 yılında yayınlanan 2006/15/EC nolu AB direktifinde kimyasallara maruziyet ile ilgili ikinci bir liste yayınlanmıştır. Bu listede birçok kirletici için sınır değerler verilmiştir. Ancak bu direktif henüz ulusal mevzuatımıza uyarlanmamıştır. Öte yandan, Endüstri Tesislerinden Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği(**22/07/2006, RG: 26236**) nin **Ek1**’de kanser yapıcı maddelerin emisyon sınırları verilmekte ve “Atık gazlarda bulunan kanser yapıcı maddeler prensip olarak en düşük düzeyde tutulur. Bu konuda işyeri atmosferlerinde (açık ortam hariç) İş Sağlığı ve Güvenliği Mevzuatı da dikkate alınır” şeklinde bir sınırlama mevcuttur.

Kanserojen ve Mutajen Maddelerle Çalışmalarda Sağlık ve Güvenlik Önlemleri Hakkında Yönetmelik Ek III (**26/12/2003, RG: 25328**) de sadece **benzen** için **3.25 mg /m³** sınır değeri verilmektedir. İş Sağlığı ve Güvenliği (İSİG) Tüzüğü (**11/1/1974, RG: 14765**)nün Madde **71**’de ise “*Solventler,tinerler ve benzerleri ile deri,plastik ve benzerlerinde mamul eşya imalat sanayiinde kullanılan her çeşit yapıştırıcı maddelerin içinde bulunan benzen miktarı (% 1) den fazla olmayacaktır*” denilmektedir.

I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ
17-19 Kasım 2006 - İZMİR

Bundan başka; İSİG Tüzüğü Madde:21de: “Kapalı işyerleri günde en az bir defa bir saatten aşağı olmamak üzere baştan başa havalandırılacaktır. Ayrıca işçilerin çalışma saatlerinde işin özelliğine göre,havanın sağlığa zararlı bir hal almaması için sık sık değiştirilmesi gereklidir. Şu kadar ki, iş sırasında yapılan bu havalandırmada işçileri etkileyecek hava akımları önlenerek yahut kış mevsiminde sıcaklık birdenbire çok aşağı hadlere düşürülmeyecektir.

Tablo 4: Lastik sanayisindeki bazı kirleticiler için sınır değerler

EINECS	CAS	Maddenin Adı	Sınır Değer				Özel İşaret
			TWA (8 Saat)		STEL (15 Dak.)		
			mg/m ³	ppm	mg/m ³	ppm	
200-834-7	75-04-7	Etilamin	9,4	5	-	-	-
204-697-4	124-40-3	Dimetilamin	3,8	2	9,4	5	-
204-469-4	121-44-8	Trietilamin	8,4	2	12,6	3	Deri
205-563-8	142-82-5	n-Heptan	2085	500	-	-	-

Toz,buğu,duman ve fena koku çıkaran işlerin yapıldığı yerlere, bunları çekecek yeterlikte bacalar ve menfezler yapılacak ve yapılan işin niteliğine göre,bu tedbirlerin yetmediği hallerde diğer teknik tedbirler alınacaktır.

Boğucu, zehirli veya tahriş edici gaz ve duman meydana gelen işyerlerinde, işçilerin hayat ve sağlıklarının tehlikeye girmemesi için,havalandırma tesisatı yapılacak ve işçilere ayrıca yapılan işin özelliğine göre maske ve diğer koruyucu araç ve gereçler verilecektir.”

İSİG Tüzüğü'nün meslek hastalıklarına karşı alınacak genel önlemler ile ilgili 59. maddesinde;“Meslek hastalıklarının meydana gelmesine sebep olan işlerde çalışanların maruz bulundukları tehlike ve zararlara karşı,bu tüzüğün diğer maddelerinde belirtilen hususlarla birlikte,alınacak genel koruyucu tedbirler, aşağıda gösterilmiştir.....”denilmekte ve alınacak önlemler sıralanmaktadır (8 alt madde). Görüldüğü gibi ulusal mevzuatımızda lastik sanayisindeki kirleticiler ile ilgili anlaşılır sınır değerler mevcut değildir. Ancak, İSİG tüzüğünün 4. maddesine göre “... İşverenin, gerekli tedbir ve araçları ve alınacak diğer iş güvenliği tedbirlerini devamlı surette izlemesi esastır” denildiğinden bu konudaki uluslararası (ILO vb) sınır değerlere uyulması gerekmektedir.

4. Sonuçlar

Kauçuk kökenli eşyalarda temel tehlike, ikincil (sekonder) aminler içeren vulkanizasyon hızlandırıcılarıdır. Çünkü ikincil aminler, atmosferik veya yüzeyde tutunmuş (adsorplanmış) azot oksitleri ile tepkimeye girerek kolayca nitrozamin oluştururlar. Bu hızlandırıcıların ve kükürt vericilerin çoğu dietil amin, dimetil amin ve morfolin gibi ikincil hızlandırıcılardan oluşmaktadırlar. Vulkanizasyon sırasında bu aminlerin büyük bir kısmı veya tamamı hızlandırıcı ve/veya kükürt vericilerden ayrılıp ortamda bulunan nitrozlayıcı maddeler ile birleşerek kararlı nitrozaminlere dönüşürler. Bu tip hızlandırıcıların yerine disülfür bileşikleri ve ditiyokarbamatların kullanımı oluşabilecek nitrozamin miktarını azaltmaktadır. Sülfenamid ve tiazoller yerine, uzun zincirli ve ditiyokarbamat grupları içeren bileşiklerin hızlandırıcı olarak kullanımı ile açığa çıkan nitrozaminlerin kanserojen etkisi oldukça azdır.

Lastik sanayisindeki meslek hastalıkları ve iş kazaları ile ilgili ülkemizde ve AB ülkelerinde sağlıklı bir istatistik mevcut değildir. Ülkemizdeki lastik fabrikalarının büyük bir çoğunluğu 50 kişiden daha az işçinin çalıştığı KOBİ'lerdir. 4857 sayılı iş yasası ve buna bağlı olarak çıkarılan İSG yönetmelikleri 50 kişiden fazla işçi çalıştıran işyerlerini kapsamaktadır. Bu nedenle; ülkemizde lastik sektöründe çalışanlar ne yazık ki İSG bakımından bilgisiz, bilinçsiz ve denetimden yoksun olarak üretime devam etmektedirler. Lastik üretimi esnasında kullanılan kimyasallarının ısı bozunması ile sağlık için oldukça tehlikeli, birçok kanserojen ve mutajen maddeler oluşmaktadır. Bu nedenle; güvenli ve sağlıklı bir çalışma ortamı sağlamak için herşeyden önce doğru bir hava kalitesi izleme stratejisi benimsenmelidir. Bu strateji belirlenirken lastik üretiminde kullanılan kimyasalların ve bu kimyasalların ısı bozunma ürünlerinin iyi bilinmesi gereklidir. Hava kalitesi izlenirken şu önceliklere önem verilmelidir:

- Kaçak yerlerinin ve bazı kirleticilerin yoğun olduğu noktaların (high-spots) tespiti
- Çalışanların maruziyetlerinin doğru belirlenmesi
- Ulusal ve uluslararası yasal sınırlara uyum için çaba gösterilmesi
- Mühendislik kontrollerinin etkinliğinin belirlenmesi
- Yeni kontrol tekniklerin izlenmesi ve mümkün olan tüm alanlar için izleme hedeflerinin konulması

5. Kaynaklar

1. BARANSKI, B., ve diğerleri. 1989. Mutagenicity of airborne particulates in the rubber industry. *Journal of Applied Toxicology*, 9, 389 – 393.
2. KOGEVINAS, M. ve diğerleri. 1998. Cancer risk in the rubber industry: a review of recent epidemiological evidence, *Occup Environ Med*, Vol 55, 1 – 12
3. WILLOUGHBY, B.G., 2003. Air Monitoring in the Rubber and Plastic Industry, Rapra Technology Limited
4. DOST, A. A. ve diğerleri. 2000. Exposure to Rubber Fume and Rubber Process Dust in the General Rubber Goods, Tyre Manufacturing and Retread Industries. *Ann. Occup. Hyg.*, Vol 44, pp 329 – 342.
5. WEILAND, SK. ve diğerleri 1998, Workplace risk factors for cancer in the German rubber industry: Part 1. Mortality from respiratory cancers, *Occupational and Environmental Medicine*, Vol 55, 317 – 324.
6. OURY, B., ve diğerleri. 1997. Assessment of exposure to carciogenic N-Nitrosoamines in the rubber industry, *Int Arch Occup Environ Health* Vol 70, 61 – 271
7. STRAIF, K. et al., 1999. Elevated Mortality From Nonalcohol-Related Chronic Liver Disease Among Female Rubber Workers: Is It Associated With Exposure to Nitrosamines?. *American Journal of Industrial Medicine*, vol.35, 264 – 271.
8. SAĞLIK BAKANLIĞI, 2005. Elastomer ve Kauçuktan Yapılmış Olan Biberon Başlığı ve Emziklerde N-nitrosamin ve N-nitrosamine Dönüşebilen Maddelerin Miktarı ve Bu Maddelerin Belirlenmesi Hakkında Tebliğ., 3 Eylül 2005, RG Sayı: 25925.
9. KARAAĞAÇ, B. ve DENİZ,V. 2006, Lastik Karışımlarında Nitrosamin Oluşumu, PAGEV Plastik , Sayı 86, Sayfa 122-128
10. DEBNATH, S. C., BASU, D. K., 1996. Studies on the Effect of Thiuram Disulfide on NR Vulcanization Accelerator Systems. *Journal of Applied Polymer Science*, vol.60, 845-855.
11. ABRAHAM, E. K., RAMESH, P., 2002. Natural Rubber Latex Products: Concerns in Health Care. *Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews*, vol.42 (2), 185 – 234.
12. WILLOUGHBY,B.G., SCOTT,K,W., 1998. Nitrosamine Formation in Rubber: I.Influence of Mixing History. *Rubber Chemistry & Technology*, vol.71, 310 – 322.
13. WILLOUGHBY, B. G., SCOTT, K. W., 1998. Nitrosamine Formation in Rubber: II. Influence of Rubber. *Rubber Chemistry & Technology*, vol.71, 766 – 777.

KULLANILMIŞ LASTİKLER VE LASTİK SANAYİ ATIKLARININ GİDERİMİ

DISPOSAL OF USED TYRES AND WASTES IN TYRE INDUSTRY

Bağdagül KARAĞAÇ ve Veli DENİZ

Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
Veziroğlu Yerleşkesi, 41040 KOCAELİ

bkaraagac@kou.edu.tr

Özet

Kullanılmış lastiklerin giderimi, tüm dünyada olduğu gibi; ülkemiz için de önemli bir çevresel sorundur. Bu çalışmada, Türkiye’de ve dünyada kullanılmış lastikler için uygulanan geri kazanım ve giderim yöntemleri incelenmiştir. Ayrıca, lastik sanayi hurdaları içinde önemli bir öneme sahip olan vulkanize olmamış karkaslar ve lastiklenmiş metalik kord hurdalarının kriyojenik yöntemle giderimi incelenmiş ve geri kazanım yöntemi önerilmiştir.

Abstract

Since the polymeric materials do not decompose easily, disposal of waste polymers is a major environmental problem for both the municipalities and the governments. In this study, disposal and recycling techniques for used tyres and tyre industry’s wastes are evaluated in Turkey and in the world. The disposal of reinforcing materials scrap produced during tyre production were investigated. A new disposal technique for the wastes of reinforcing materials is proposed.

1. Giriş

Polimerik malzemeler, günlük hayatımızda önemli bir yere sahiptir. Günden güne artan polimer tüketimi, bu malzemelerin atıklarının hızla artmasını da beraberinde getirmektedir. Polimerik atıkların arasında, ömrünü tamamlamış lastikler ve bunların üretimi esnasında oluşan vulkanize olmuş veya olmamış yarımamul hurdaları gibi kauçuk kökenli atıklar da önemli bir payı oluşturmaktadır. Bu tür atıkların doğada kendiliğinden yokolmaları çok uzun

zaman gerektirdiğinden, üreticiler, kullanıcılar ve devlet sözkonusu atıkların giderimi için uygun çözümler bulmak zorundadır. Aynı zamanda bunların çoğu petrol kökenli olduğundan, geri kazanımları ekonomik olarak ve gelecekte oluşabilecek yenilenebilir kaynak sıkıntısını gidermek açısından da önemlidir.

Ülkemizde, ömrünü tamamlamış lastiklerin toplanması ve değerlendirilmesi ile ilgili yönetmelik henüz taslak halindedir [1]. Halen bu atıkların büyük bir kısmı kullanıcılar tarafından kontrolsüz bir şekilde doğaya terkedilmekte, kalan kısmı ise, lastik tamirhaneleri ve değişim istasyonları gibi noktalarda toplanmaktadır. Atıklar bu noktalardan bazı firmalar tarafından toplanarak, işlendikten sonra yeniden satılmaktadır. Ancak, çoğu lisanssız olan ve denetimsiz olarak faaliyet gösteren bu firmalar atıkları doğada kontrolsüz bir şekilde depolamaktadır.

Lastik sanayi hurdalarını; kullanılmış lastikler, vulkanize olmuş diğer atıklar ve vulkanize olmamış atıklar olarak üç ana başlık altında toplamak olanaklıdır. Bu atık grubunun en büyük bölümünü kullanılmış lastikler oluşturmaktadır. Her yıl Türkiye’de yaklaşık 130 000 ton [2], Avrupa’da 3 000 000 ton [3], Amerika’da 2 – 3 milyar ton [4], dünyada ise toplam 8×10^8 ton [5] lastik, ömrünü tamamlamakta ve hurdaya çıkmaktadır. Bu miktar, dünya yıllık katı atık miktarının %2’sine eşittir. Bu lastiklerin ancak %25-30’u kaplanarak tekrar kullanılabilir. Geri kalan %65-70’i ise malzeme olarak geri kazanılmakta, yakılarak enerjilerinden yararlanılmakta ve yasal veya yasal olmayan yollarla depolanmaktadır [6]. Bu grupta bulunan, “metalik kumaş” ya da “lastiklenmiş tel” adı verilen malzemelerin atıkları için henüz uygulanan bir geri kazanım yöntemi yoktur. Bu atıklar uygun olmayan biçimde ve yasadışı olarak yakılarak, içerdiği çelikten faydalanılmaktadır. Bu tür hurdaların sıvı azot ve karbondioksit ile soğutulurak, yani kriyojenik yöntemle geri kazanım koşulları incelenmiştir. Soğukta kırılgan hale getirilen malzemede, mekanik etki ile lastik karışımı ve çelikkord birbirinden ayrılmıştır. Soğutma sonrasında karışımların mekanik ve reolojik özelliklerinde ve dağılım (dispersiyon) kalitelerinde meydana gelen değişimler ölçülmüştür [7].

Atık yönetimi ilkeleri gereği olarak lastik sanayi atıklarının da öncelikle kaynağında azaltılması arzu edilir. Eğer belirli koşulları sağlıyorsa, kullanılmış lastiklerin kaplanarak tekrar kullanılması da en etkin atık azaltma yöntemidir. Bununla birlikte, kaplanabilmesi için gerekli koşulları sağlamıyorsa, başka geri kazanım tekniklerinin uygulanması yoluna gidilmelidir. Lastik sanayi atıklarının kauçuk kökenli atıklar olmaları ve çok yüksek oranda organik maddeler içermeleri nedeni ile malzeme ve enerji olarak geri kazanılmaları daha uygundur. Malzeme olarak geri kazanılması, atıklara yüklenen ekonomik değeri artırır ve doğal kaynakların tükenmesini bir ölçüde geciktirir. Bu nedenlerle malzeme geri kazanımı, yakmaya tercih edilmesi gereken bir yöntemdir. Ayrıca, lastik karışımları içinde, yanma sonucu çevreye önemli zararlar verecek gaz salınımlarına (yayılım, emisyon) neden olan katkı maddeleri yer almaktadır. Depolama ise, ekonomik değeri yüksek atıkların değerlendirilmeksizin bekletiliyor

olması ve atıkların depolanması sırasında çevreye olan olumsuz etkileri dolayısıyla en ilkel ve verimsiz giderim yöntemidir.

Bu çalışmada, Türkiye’de ve dünyada kullanılmış lastik ve lastik sanayi atıkları için uygulanan geri kazanım ve giderim yöntemleri incelenmiştir. Ayrıca, lastiklenmiş tel hurdalarının geri kazanımı için yöntem önerilmiştir.

2. Lastik Sanayi Atıklarının Geri Kazanım Ve Giderim Yöntemleri

2.1. Kaplama

Kullanılmış lastiklerin geri kazanım yöntemlerinden en verimlisi “kaplama”dır. Yeni bir lastiğin üretiminde ortalama 4.8 kg lastik karışımı kullanılırken, kaplama işleminde sadece 2-3 kg yeni karışım ilavesi ile, aynı başarımı (performans) sağlayabilecek bir lastik elde etmek olanaklıdır [8]. Lastiğin aşınma derecesini belirtmek üzere “taban dış derinliği (TWI, Tread Wear Index)” kavramı tanımlanmıştır. TWI, lastik taban bölgesinde bulunan bir dışın en dış noktasının dış tabanına olan uzaklığı olarak tanımlanır. Kullanılmış bir otomobil lastiğinin TWI değeri 1.6 mm’den büyükse ve gövde bölümünde herhangi bir hasar yoksa, lastik, kaplanarak tekrar kullanılabilir. Eğer lastiğin kullanıldığı araç 3.5 ton’dan ağır ise TWI limiti 1 mm’dir. Bu durumda, kısmen aşınmış olan taban bölümü, lastik gövdesinden, keskin bıçaklar yardımıyla sıyrıldıktan sonra, bir kereye mahsus olmak üzere, gövde kısmı yeni bir taban ile kaplanabilir [9].

2.2. Fiziksel Yöntemlerle Geri Kazanım

Uygulanan bütün fiziksel geri kazanım yöntemlerinin ortak noktası, atığa dışarıdan herhangi bir fiziksel etki yapılmasıyla boyutunun küçültülmesi ve/veya içerdiği çaprazbağlara zarar verilmesidir. Bu sırada ana zincirdeki C-C bağlarına da bir miktar zarar verileceğinden, geri kazanım ürününün özelliklerinin, başlangıçtaki malzemenin özelliklerine kıyasla daha kötü olması sonucu da kaçınılmazdır. Fiziksel geri kazanım yöntemleri arasında mekanik yöntem, termomekanik yöntem, mikrodalga tekniği, ultrasonik yöntem ve kriyojenik öğütme sayılabilir.

Mekanik yöntemde ilk önce atık lastiklerin jantları bir hidrolik pres yardımıyla sökülür. Jantları ayrılmış olan lastikler, dilimleyicide kaba parçalara dilimlenir. Dilimlenen lastikler, daha küçük parçalara ayırmak için bir öğütme sistemine alınır. Öğütülen atık içindeki safsızlıklarının büyük bir kısmı hava üflenmesi ve miknatıslandırma yolu ile giderilir. Bu adımlarda elde edilen ürünlerin tane boyutları bir elek sistemi vasıtasıyla kontrol edilir [10].

Termomekanik yöntemle geri kazanımda lastik kırıntıları, bir karıştırıcı içinde ezilir. Ezilme sırasında mekanik etki ve ısıtma yardımıyla malzeme yumuşar ve kısmen devulkanize olur. Ürün, rejenere lastik adını alır. Bu işlem ayrıca karışıma bazı devulkanizasyon yağları da ilave edilerek yapılabilir. Bu durumda verim daha yüksektir [11].

Mikrodalga tekniğinde, vulkanize olmuş atıktaki C-S ve S-S bağlarını parçalamak üzere, belirli frekansta ve belirli düzeyinde mikrodalga enerjisi uygulanır. Bu enerjinin miktarı C-C ana zincirine zarar vermeyecek düzeydedir. Mikrodalga tekniğinin uygulanabilmesi için atığın polar yapıdaki kauçuk türlerinden oluşması gerekmektedir. Bu nedenle etilen-propilen dien terpolimeri (EPDM) hortumlar, butil (IIR) hortumlar ve ve ağırlıklı olarak doğal kauçuktan (NR) oluşan lastik taban bölümü atıkları mikrodalga tekniği ile verimli bir şekilde geri kazanılabilmektedir. Geri kazanım ürünleri, yeni hazırlanan karışımlara belirli oranlarda karıştırılarak, birlikte tekrar vulkanize edilebilir [12].

Ultrasonik yöntemde de atığa dışarıdan bir enerji verilmesi esastır. Ultrasonik yöntemin mikrodalga tekniğine göre en önemli üstünlüğü polar olmayan kauçuk türlerinden oluşan atıklara da uygulanabilmesidir [13].

Kriyojenik yöntemde, küçük parçalara ayrılmış atık, ilk önce sıvı N₂ içerisinde camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altındaki bir sıcaklığa (-60 ve -90 °C aralığına) kadar soğutulur ve kırılğan hale getirilir. Daha sonra yine sıvı N₂ ile soğutulan bir silindir sisteminde öğütülerek toz halde geri kazanılır. Bu yöntemle, tanecik boyutu 400 – 20 µm aralığında olan ürünler elde etmek olanaklıdır. Kriyojenik öğütme ile geri kazanım ürünlerinin %70 – 75'i ilk hali ile, devulkanize edildikten sonra veya çeşitli değişikliklere uğratıldıktan sonra lastik karışımlarına katılmakta, geri kalan kısmı ise asfalt uygulamaları başta olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır [14, 15].

2.3. Kimyasal Yöntemlerle Geri Kazanım

Kimyasal yöntemlerde genellikle safsızlıklarından arındırılmış ve öğütülmüş atık, sürekli bir şekilde geri kazanılmaktadır. Geri kazanım sistemi genellikle bir besleme konisi, hemen sonrasında atığın devulkanizasyon yağları ile karıştırıldığı ve yumuşatıldığı bir bölüm ve bir vidalı çekme makinasından ibarettir. Çalışma sıcaklığı 120 – 200 °C aralığındadır. Çalışma sıcaklığı ve kullanılan devulkanizasyon yağlarının türleri, atığın bileşimine göre farklılık gösterir [11, 16]. Günümüzde en çok kullanılmakta olan devulkanizasyon yardımcıları: dibenzil disülfür, difenil disülfür, diamil disülfür, fenol disülfürler, bis (alkoksi aril) disülfürleri, butil merkaptanlar, ksilen merkaptanları, butil tiyofenoller ve ksilen tiyolleridir. Bu kimyasallardan hangilerinin, hangi tür çaprazbağları (mono, di, poli) daha kolay parçaladıkları yapılan uzun çalışmalar sonucu belirlenmiştir [11, 12].

2.4. Piroliz

Malzemenin en verimli şekilde geri kazanıldığı ısı dönüşürme yöntemi pirolizdir. Piroliz, malzemenin oksijensiz ortamda dolaylı ısıtılarak bozundurulması işlemidir. Piroliz tepkime kabı, içinde çok sıcak seramik bilyalar bulunan ve dönen bir tamburdan ibarettir. Farklı sıcaklıklarda (480 °C'den 680

°C'ye kadar) piroliz uygulamaları yapılmaktadır [5, 11]. Temel piroliz ürünleri şunlardır:

- Çoğunluğu hidrojen, metan ve karbon oksitlerinden oluşan gaz ürünler ve karışımları,
- Su, katran ve yağlardan oluşan sıvı ürünler,
- Karbon ve küllerden (metaller, oksitler ve inert maddeler) oluşan katı ürünler.

Elde edilen yağ çoğunlukla sıvı yakıt (fuel oil) olarak kullanılmaktadır. Gaz, seramik bilyaları ısıtmak üzere direkt olarak yakılmaktadır. Karbon siyahı ise çelik ve diğer kirleticilerden kurtarıldıktan sonra, pellet haline getirilerek kullanıma hazırlanmaktadır. Ayrıca bu katının termofiziksel özellikleri incelenerek, toz kömüre çok yakın olduğu ve herhangi bir değişiklik gerektirmeksizin, güç santrallerinde kömürle birlikte temel yakıt olarak kullanılabileceği görülmüştür [17].

2.5. Giderim Yöntemleri

2.5.1. Yakma

Atık lastiklerin yakılarak enerjilerinden yararlanılmasında iki temel uygulama mevcuttur: Yakma tesislerinde (incinerator) ve buhar kazanlarında yakılarak elektrik ve ısı enerjisi elde etmek, çimento fırınlarında kömür ve sıvı yakıtlara karıştırılarak ikincil bir yakıt olarak yakmak. Bir atık lastik %90'dan fazla organik madde içerir ve ortalama 32 – 34 MJ/kg ısı değere sahiptir. Ayrıca aynı miktarda enerji elde etmek üzere atık lastik yakıldığında oluşan zararlı gaz salınımların miktarı diğer birçok yakıtı göre çok daha azdır.

Atık lastikler, çimento fırınlarında kömür ve sıvı yakıtlara ek veya alternatif bir yakıt olarak da kullanılabilir. Çimento üretiminde maliyetin %30 – 40 'ını enerji giderlerinin oluşturduğu düşünülürse kömüre alternatif yakıtların bulunması çimento sanayi için oldukça önemlidir. Aynı enerjiyi elde etmek için, kömürden %20 daha az atık lastik yakılması yeterlidir.

2. 6. Depolama

Lastik üretiminin karışım hazırlama aşamasında lastik karışımına hızlandırıcılar, kararlı kılıcılar(stabilizatörler), plastikleştiriciler gibi çok sayıda katkı maddesi karıştırılmaktadır. Atık lastiklerin, depo sahalarında beklemesi sırasında, bu çok küçük moleküllerden oluşan katkı maddeleri zamanla atık yüzeyine, oradan da ortama karışmaktadır. Bu durum hem hava ve su kirliliğine yol açmakta, hem de topraktaki yararlı bakterileri öldürmektedir. Ayrıca depolama alanları büyük bir yangın riski taşımakta ve atık lastiklerin, iç kısımlarında yağmur sularının birikmesine izin vermesi ve böylece sivrisineklerin üremesine uygun bir ortam oluşturmaları nedeni ile, civarda sivrisinek sayısında inanılmaz bir artış görülmektedir [18].

Bu yöntemler dışında, henüz araştırma aşamasında olan yeni geri kazanım yöntemleri olduğu da bilinmektedir. Bunların arasında en önemlileri biyolojik yöntemle devulkanizasyon, akışkan yatakta yakma ve gazlaştırma olarak sayılabilir.

3. Geri Kazanım Ürünlerinin Kullanım Alanları

Kullanılmış lastiklerin ufak bir kısmı liman ve iskelelerde, deniz taşıtlarının yavaşması esnasındaki çarpmalardan kaynaklanan sarsıntıları azaltmak amacıyla kullanılır. Dağlık bölgelerde toprağı düzgünleştirmek ve güçlendirmek (takviye) yolu ile toprak kaymalarını önlemek amacıyla da yine atık lastikler, bütün veya dilimlenmiş olarak kullanılırlar [8, 19].

Bununla birlikte atık lastikler, bütün ve dilimlenmiş hallerinden daha çok, öğütülmüş halde değerlendirilebilir. Lastiğin suya karşı dayanıklılığı ve ses yalıtımı özelliklerinden faydalanmak üzere zemin ve çatı kaplama uygulamaları ve yalıtım malzemesi olarak kullanımı yaygındır. Öğütülmüş atık lastiklerin en yaygın kullanım alanlarından biri de asfalt uygulamalarıdır. Çok ince öğütülmüş atığın, asfalta %5 – 10 oranında, yüksek sıcaklıklarda karıştırılması ile lastik takviyeli asfalt üretilir. Lastik takviyenin en önemli üstünlükleri asfaltın sağlamlığını artırması, su ve basınç etkisi altında çatlamasını ve kayganlığını azaltmasıdır. 1 km yolu güçlendirmek için yaklaşık 2 ton atık lastik kullanılır. Yapı sanayinde de betonun sağlamlığını ve yaşlanmaya karşı dayanımını artırmak için, öğütülmüş lastik atıkları kullanılır [11].

Öğütülmüş atıklar, hatalı lastik karışım hurdaları ile karıştırılarak, çok yüksek dayanım gerektirmeyen el arabası lastikleri ve conta üretiminde de yaygın olarak kullanılırlar. Ayrıca toz haline getirilmiş atık lastiklerin ilginç kullanım alanlarından biri de hava kalitesinin iyileştirilmesi uygulamalarında aktif karbon yerine tutucu (adsorbent) olarak kullanılmasıdır [20].

Atık lastik tozlarının en güncel ve en ilginç kullanım alanlarından biri de termoplastik elastomerlerin (TPE) üretimidir. Bu teknolojiye lastiğin iyi dinamik

ve mekanik özellikleri, plastiklerin kolay geri kazanılabilme özelliği ile birleştirilerek çevre dostu alternatif bir malzeme üretilmektedir [21].

4. Lastik Sanayi Destek Malzemesi Hurdalarının Kriyojenik Yöntemle Geri Kazanımı

Geri kazanım tesislerinde, her tür vulkanize olmuş atık ve lastik karışımı hurdaları, çeşitli amaçlarla değerlendirilmektedir. Fakat, vulkanize olmadan önce çok yapışkan bir halde olan lastik karışımının, normal şartlarda çelik korddan ayrılmasının olanaklı olmadığı için, metalik kumaş ve karkas hurdaları ise yasal olmayan şekillerde yakılarak, sadece içerdiği çelik geri kazanılmaktadır. Literatürde, bu tür hurdaların geri kazanılması hakkında herhangi bir çalışma mevcut değildir. Pratikte ise sözü geçen atıkların vulkanize edildikten sonra diğer vulkanize olmuş lastik hurdaları ile birlikte öğütülerek geri kazanıldığı uygulamalar vardır. Bu yöntem, henüz birincil hammadde olarak geri kazanılması olanaklı olabilecek lastik karışımının daha az değerli bir atık olarak değerlendirilmesi ve vulkanizasyon işlemi için ek bir enerji gerektirmesi nedenleri ile oldukça verimsiz bir yöntemdir.

Bu çalışmada, hem katı CO₂, hem de sıvı N₂ içerisinde soğutulan metalik kumaş hurdalarında, mekanik etki ile, karışım ve çelik kordun birbirinden ayrılması için uygun koşullar incelenmiştir. Bu amaçla, her iki soğutucu madde içerisinde örnekler, soğutucu madde sıcaklığına kadar soğutulmuş ve soğutma sonrasında, ortam sıcaklığına çıkarılır çıkarılmaz mekanik darbe ile parçalanmıştır. Bu esnada metalik kumaş üzerindeki karışımın, çelikkorddan kolayca ayrılabilirdiği gözlenmiştir. Eğer bu mekanik darbenin, vulkanize olmuş karışımlara uygulanan kriyojenik öğütme ile geri kazanım yönteminde olduğu gibi, hurda henüz soğuk iken, bir öğütücü vasıtasıyla uygulanması sağlanırsa, çelik içeren vulkanize olmamış karışımların da granül halinde geri kazanılabileceği anlaşılmıştır.

Kriyojenik geri kazanım yönteminde, uygulanan işlemler sonucu metalik kumaş hurdalarının ve üzerlerindeki karışımların dağılım kaliteleri, reolojik ve mekanik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Dağılım, Dispergrader 1000 NT cihazı ile incelenmiştir. Deney sonuçları, soğukta bekletme işlemi öncesinde ve sonrasında, belirli bir kesit alanındaki örneklerde aynı tanecik çapındaki tanecik sayıları olarak verilmiştir. Mooney viskozitesi, Monsanto MV 2000 model Mooney viskozimetresinde ISO 289-1 standardına göre ve reolojik özellikler Monsanto ODR 100S model salınımlı disk reometresinde ISO-3417 standardına göre ölçülmüştür. Mekanik ve fiziksel özellikler ise Monsanto Duratron IRHD model sertlik ölçer ve Monsanto T10 tipi tensometrede sırasıyla ISO 48 ve ASTM D 412 standart yöntemleri uyarınca belirlenmiştir.

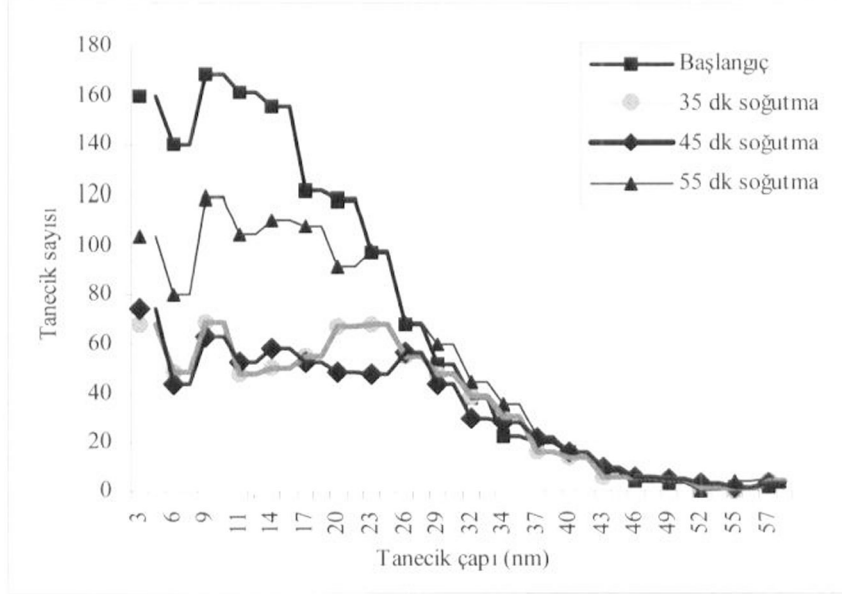
Öncelikle farklı kaynaklardan toplanan 12 farklı tip metalik kumaş hurdasının içerdiği karışımlardan el yordamıyla örnek alınarak T_g'leri ölçülmüş ve bu değerlerin (-45) - (-55) °C arasında değiştiği görülmüştür. Buradan, karışım formülasyonlarının birbirine çok yakın olduğu ve bu metalik kumaş hurdalarının

birlikte soğutularak geri kazanılmasının olanaklı olabileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca geri kazanım sıcaklığının $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında olmasının yeterli olacağı da görülmüştür.

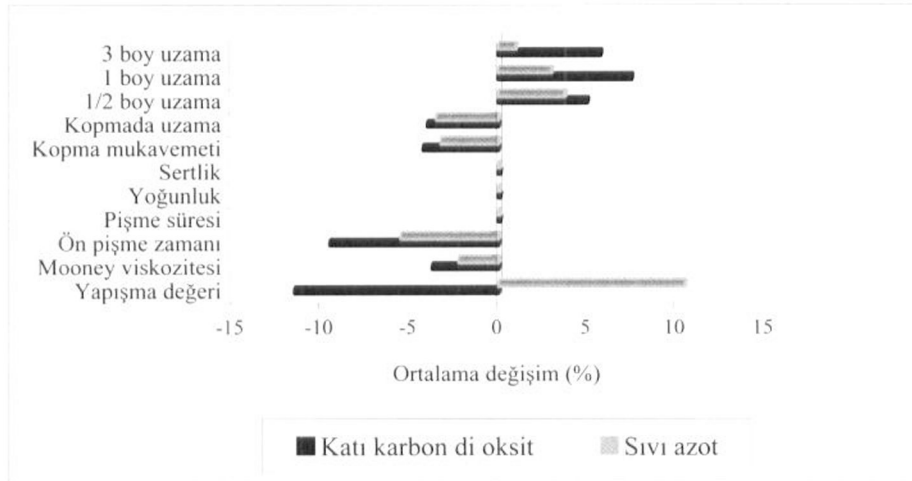
Geri kazanılacak karışımın soğutma sonrasında özelliklerinde meydana gelen değişimlerin incelenmesi amacıyla metalik kumaş hurdası örnek yığını, yığının en iç noktasındaki sıcaklık soğutucu madde sıcaklığına eşit oluncaya kadar soğutulmuştur. Soğutma etkisi ile hurdanın içerdiği karışımın özelliklerinde meydana gelebilecek en büyük değişimi ölçmek amacıyla, soğutulan yığının en dış katmanındaki örneğin incelenmesi gerektiği düşünülmüştür. Soğutma öncesinde ve sonrasında örnek üzerinden alınan karışımların fiziksel, mekanik ve reolojik özellikleri ölçülmüştür. Soğutma sırasında bu özelliklerde meydana gelen değişimler Şekil 1'de verilmiştir. Ayrıca hurda örneklerinin katı CO_2 içinde farklı süreler boyunca soğutulması sonucu dağılım kalitelerindeki değişimler de ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir.

Şekil 1'den görüldüğü gibi, başlangıçta karışım, çoğunlukla küçük taneciklerden oluşmaktadır. Soğukta bekletme sonrasında ise küçük taneciklerin sayısı önemli ölçüde azalmıştır. Bu durum, dağılım kalitesinin azaldığını gösterir. Dağılım kalitesindeki düşüşe, karışımların formülasyonlarında yer alan, farklı T_g değerlerine sahip polimer türlerinin camsı halden tekrar katı hale geçişlerinde polimer ortamında (matrix) yer değiştirmesinin neden olduğu düşünülmüştür. Çünkü bu durum, karışım içindeki kimyasalların yayılma (difüzyon) ve taşınımını (migrasyon) arttırmaktadır. Ayrıca yapışkanlık arttırıcılar ve diğer kimyasalların da farklı donma hızlarına sahip olduklarından, tekrar oda sıcaklığına ısınmaları sırasında, polimer ortamı içinde başlangıçtan farklı yerleştikleri de düşünülmektedir.

Şekil 2'ye bakıldığında ise, Katı CO_2 ile yeterli soğutmayı sağlayabilmek için gerekli süre, sıvı N_2 içinde olduğundan çok daha fazla olması nedeni ile, karışımların tüm özelliklerinde aynı yönde fakat daha fazla değişimin meydana geldiği söylenebilir. Soğutma sonucu hurdaların üzerindeki karışımların dağılım (dispersiyon) kalitesinin azalması nedeniyle, özellikle yapışma değerlerinde olmak üzere, reolojik ve mekanik özelliklerinde en çok %10'a kadar kötüleşme olmuştur. Bu durumda metalik kumaş hurdalarından kriyojenik yöntemle geri kazanılan karışımların, yeni hazırlanacak lastik karışımlarına kontrollü bir şekilde katılarak kullanılmasının olanaklı olduğu söylenebilir.



Şekil 1. Katı CO₂ içinde bekletme sonucu farklı büyüklükteki taneciklerin örnekler içindeki dağılımları



Şekil 2. Katı CO₂ ve sıvı N₂ ile soğutma sonrası farklı türlerde metalik kumaşların içerdiği karışımların özelliklerinde meydana gelen ortalama değişimler

5. Kaynaklar

1. “Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği Taslağı”, 2006. www.cevreorman.gov.tr/belgeler3/otl.doc
2. Deniz, V., 2002. “Used Tyres Management in Turkey”, Seminar of the Implementation of EC Landfill Directive (1999/31) and the Management of End of Life Tyres, Prague.
3. BLIC 2006. <http://www.blic.be/public/activitieseoflts.asp>
4. Lia, G., Stubblefield, M. A., Garricka, G., Eggerse, J., Abadie, C. and Huang, B., 2004. Cement and Concrete Research, vol. 34, 2283 – 2289
5. Galvagno, S., Casu, S., Casabianca, T., Calabrese, A., Cornachia, G., 2002. Waste Management, vol.22, 917-923
6. Beukering, P.J.H., Janssen, M.A., 2001. Resources, Conservation and Recycling, vol. 33, 235-265
7. Karaağaç, B., 2003. “Lastik Sanayi Takviye Malzemesi Hurdalarının Krijojenik Yöntemle Geri Kazanımı”, Y. L. Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
8. Shulman, V. L., 2000. Post-Consumer Tyres in the European Union. European Tyre Recycling Association.
9. UK Environment Agency Tyres Report, 2001. <http://www.environment-agency.gov.uk/commondata/105385/139545>
10. Capelle, G., Berstorff, H., 1997. The Annual Review of Tire Materials and Tire Manufacturing Technology, 278-284.
11. Adhikari, B., De, D., Maiti, S., 2000. Progress in Polymer Science, vol. 25, 909-948.
12. Warner, W. C., 1994. Rubber Chemistry and Technology, vol. 67, 559-566.
13. Isayev, A. I., Chen, J., Tukachinsky, A., 1995. Rubber Chemistry and Technology, vol. 68, 267-280.
14. Klingensmith, B., 1991. Rubber World, vol. 203, 16 - 21.
15. Sharma, V. K., Mincarini, M., Fortuna, F., Cognini, F., Cornaccia, G., 1997. Energy Conservation and Management, vol. 39, 511 – 528.
16. Singleton, R., 1982. Rubber Technology and Manufacture. Butterworth Scientific, New York.
17. Boughton, P., 2001. New European Process Engineer, November.
18. Fang, Y., Zhan, M., Wang, Y., 2001. Materials and Design, vol. 22, 123 – 127.
19. Beckman, J. A., Crane, G., Kay, E.L., Laman, J. R., 1974. Rubber Chemistry and Technology, vol. 47, 597 – 624.
20. Lehmann, C.M.B., Rostram-Abadi, M., Rood, M. J., Sun, J., 1998. Energy and Fuels, vol. 12, 1095 – 1099.
21. Scholz, H., Michael, H., GmBh, F., Chemnitz, T., 2002. Tire Technology International, The Annual Review of Tire Materials and Tire Manufacturing Technology, 150 – 151.