



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Lastik Karışımlarında Klasik ZnO Yerine Aktif ZnO Kullanımının Bazı Fizikomekanik Özelliklere Etkilerinin Araştırılması

Gasim Altundal^{a*}, Esra Çetin^a, Metin Kuru^a, Tuğçe Görmüşer^a, Hüsnü Gerengi^b,
 İlyas Uygur^b

^aDüzce ANLAS Lastik Fabrikası, Düzce/Türkiye

^bDüzce Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Düzce/Türkiye.

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: gasimaltundal@anlas.com.tr

DOI: 10.29130/dubited.1116820

ÖZ

Kauçuk esaslı ürünlerin imalatında kullanılan katkı malzemeleri; zamana, maruz kaldığı fiziksel ve kimyasal etkilere bağlı olarak üründen kısmen ayrılmaktadırlar. Ortamdan ayrılan bu katkı malzemeleri imal edilen mamulün performansını ve uzun sürede kullanım ömrünü azaltmaktadır. Bu çalışmada aktif ZnO ile normal ZnO kullanılarak üretilen kauçuk malzemelerin maliyet –performans özellikleri incelenmiştir. Bulgular daha yüksek yüzey alanına sahip aktif ZnO tercihiyle, mekanik testlerde %20, toplam mamul ağırlığında %5 ve maliyette %2'e varan bir farklılık hesaplanmıştır.

Keywords: Aktif ZnO; Aktivatör; Kauçuk; Fizikomekaniksel özellikler

Investigation of the Effects of Active ZnO Instead of Conventional ZnO on Some Physico- mechanical Properties in Tires Compounds

ABSTRACT

Additives used in the manufacture of rubber-based products which they are partially separated from the product depending on the time, the physical and chemical effects it is exposed to. These additives, which are separated from the products, reduce the performance and long-term useful life of the manufactured product. In this study, the cost-performance properties of rubber materials produced using active ZnO and normal ZnO were investigated. Results revealed differences of up to 20% in mechanical tests, 5% in total product weight, and 2% in cost, with a preference for active ZnO with a higher surface area.

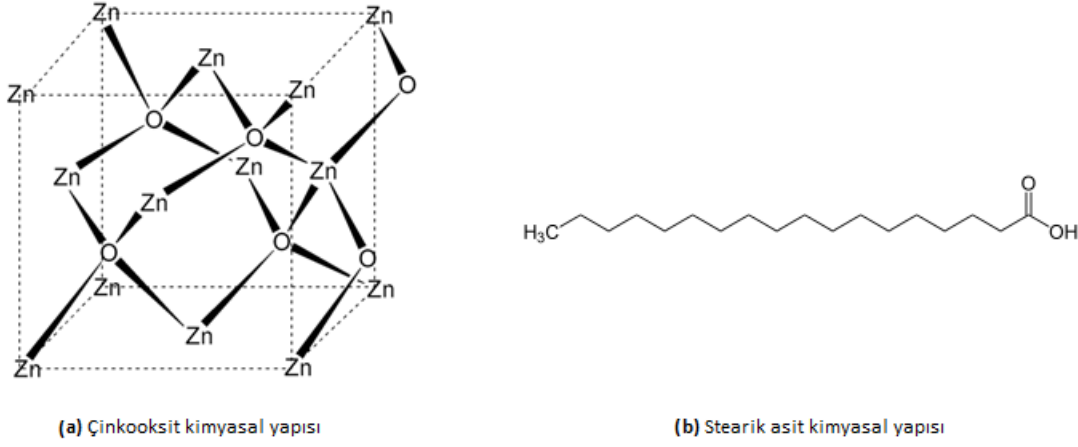
Keywords: Active ZnO, Activator, Rubber, Physico-Mechanical properties

I. GİRİŞ

Hevea brasiliensis adı ile bilinen ve kauçuk ağacından elde edilen latex, doğal bir polimer olup, bazı özel ısı işlemlere tabi tutularak elde edilen doğal kauçuk ve suni kauçuğun yanı sıra yağlar, koruyucular, process yardımcıları, hızlandırıcılar gibi bir çok katkı maddesi kullanılarak araç lastikleri üretilmektedir [1].

Kauçuk malzemelerin vulkanizasyonu için hızlandırıcı adı verilen organik maddelere ihtiyaç vardır. Vulkanizasyon işlemini hızlandıran ve çoğu zaman fiziksel özelliklere önemli ölçüde etki eden bu

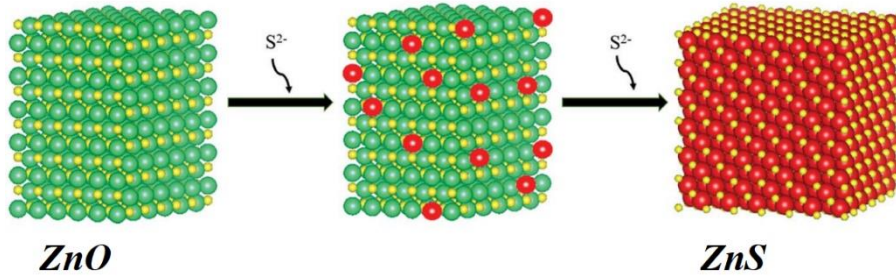
maddeler, işlevlerini tam olarak yerine getirebilmeleri için, ilave katkılara gereksinim duyarlar. Hızlandırıcı ve kükürt arasında bağ kurulmasını sağlayan bu maddelere, aktivatör denir. Etkinlikleri, aktivatörün cinsine göre değişen bu maddelerin başında ise metal oksitleri ve yağ asitleri gelmektedir. En çok kullanılan aktivatörler çinko oksit (ZnO) ve stearik asit (CH₃(CH₂)₁₆COOH) çiftidir (Şekil 1).



Şekil 1. (a) ZnO ve (b) Stearik asit kimyasal yapısı.

Bu aktivatörlerin tüketiminin büyük bir kısmı lastik ve plastik endüstrisinde kullanılmaktadır. Avrupa Birliği Risk Değerlendirme Raporu'na göre ZnO ağır metal oksitler sınıfında yer alsada belirli limitler dahilinde canlılar için gerekli bir mineraldir. Fazla miktarda ZnO, lastiğin aşınması sonucunda veya üretimi sırasında yağmur sularına karışarak kirlilik nedeni olduğu ve bunun önlenmesi gerektiği belirtilmiştir. Çünkü ZnO özellikle su yosunları üzerinde toksik bir etkiye sahiptir. Çevresel etkileri ve ekonomik nedenlerden dolayı ZnO'nun çevreye salınımı kontrol altında olmalıdır. [2].

Kauçuk esaslı mamul üretiminin vulkanizasyon sürecinde; reaksiyona girmeyen ZnO, kükürt ile reaksiyona girerek ZnS bileşiğini oluşturur (Şekil 2) [3]. ZnS bileşiği kalıplara yapışarak kirliliğe neden olduğu için üretim verimliliğini olumsuz etkilemektedir [2].



Şekil 2. Vulkanizasyon süreci sonunda oluşan ZnS.

ZnO, ayrıca UV stabilizatörü ve biyosidal aktiviteye sahip bir katkı maddesi olarak da yaygın olarak kullanılmaktadır. [4].

Bitmiş üründe görünmez biçimde kalan çinko, uzun süredir kauçukta temel bir bileşen olarak kullanılmaktadır. Kauçuk ürünleri imalatında yaygın olarak kullanılan ilk pigmentlerden biridir [5].

Çinko oksit, ıslak (kimyasal) yönteme ek olarak iki termal yöntemle üretilir. İki termal yöntem, ham maddenin kalsine cevher veya cüruf şeklinde çinko oksit veya metalik çinko olmasına bağlı olarak direct (Amerikan) ve indirect (Fransız) olarak bilinir [6].

İndirekt (Fransız) proses, tarihsel olarak daha eskidir, ancak bugün direkt (Amerikan) prosesin sadece yaklaşık yarısı kadar çinko oksit üretmek için kullanılmaktadır. Fransız proses çinko oksit, Amerikan proses çinko oksitten daha saf ve daha incedir, ancak Fransız süreci Amerikan prosesinden daha maliyetlidir. Kimyasal (ıslak) işlem, termal işlemlere göre çok maliyetlidir, bu nedenle endüstriyel alanda fazla kullanılmamaktadır [7].

Yüzey alanı ZnO'nun aktifliğini belirleyen bir parametredir. Yüzey alanı 30-70 m²/g arasında olan ZnO'lar aktif, yüzey alanı 1-6 m²/g arasında olanlar ise konvansiyonel (klasik) ZnO'lar olarak üretilirler. Aktif ZnO iyi karışabilme özelliğine sahiptir ve yüksek yüzey alanı nedeniyle daha az miktarlarda kullanılması yeterli olmaktadır [8]-[10].

Bu çalışmada, aktif ZnO'nun 10, 7,5 ve 5 phr kullanılan karışımları ile 10 phr klasik ZnO kullanılan karışımın reolojik ve fizikomekaniksel özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

II. MATERYAL VE METOT

Anlas Lastik Fabrikası Ar-Ge laboratuvarlarında hazırlanan reçete dizaynlarında kauçuk türü olarak Emulsion-Stiren Bütadien (E-SBR) ve doğal kauçuklar kullanılmıştır.

Aktivatör olarak, Tablo 1'de özellikleri verilen konvansiyonel (klasik) ve aktif ZnO kullanılmıştır. Proses kolaylaştırıcı olarak proses yağlarından işlenmiş distile aromatik ekstrakt (TDAE) kullanılmıştır.

Tablo 1. Klasik ve Aktif ZnO ya iat bazı özellikler.

Parametre (%)	Klasik ZnO	Aktif ZnO
ZnO	99.9	92
Pb	0.005	Max.10ppm
Cd	0.003	Max.10ppm
Cu	0.001	Max.10ppm
Fe	0.005	-
As	0.0005	-
Yüzey alanı (m ² /g)	4.6	50
Ph	7.5-7.3	7.3-7.1
Yoğunluk (g/cm ³)	5.6	4.5

İki kademe olarak hazırlanan reçetelerde; ana kademe ve son kademe hamurlarının hazırlanmasında açık karıştırıcı roll-mill kullanılmıştır. Ana kademe kauçuklar, dolgular, proses yağları, antidegradantlar, aktivatörler eklenerek karıştırma işlemi yapılmıştır. Son kademe ise, ana kademe hamuruna pişiriciler adı verilen kimyasal grubu (vulkanizasyonu sağlayan kimyasallar ve hızlandırıcılar) katılarak son haline getirilir. Reçete formülasyonlarını hazırlama prosesinin adımları sırayla Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Formülasyon hazırlama süreci.

Ana kademe	Süre (dk)
Kauçuklar (NR, SBR)	0
Dolgu maddeleri + Kimyasallar + Proses yağları	3.5- 4
Mil boşaltma	15 – 17.5
Son kademe	Süre (dk)
Ana kademe karışımı	0
Pişiriciler	3 – 3.5
Mil boşaltma	7 – 8.5

Kauçuk karışım reçeteleri phr (Parts Per Hundred Rubber) cinsinden hazırlanmaktadır. Hazırlanan formülasyonlar Tablo 3’de phr cinsinden verilmiştir. Klasik ZnO ile hazırlanan reçeteye Klasik ZnO, aktif ZnO ile hazırlanan reçetelere ise D ile adlandırma yapılmıştır. Klasik ZnO 10 phr kullanılırken, aktif ZnO 10, 7,5 ve 5 phr kullanılmıştır.

Tablo 3. Reçete formülasyonları.

Malzeme (phr)	Klasik ZnO	D1	D2	D3
Doğal Kauçuk	30	30	30	30
E-SBR	70	70	70	70
Karbon Siyahı	100	100	100	100
Yağ	12	12	12	12
Klasik ZnO	10			
Aktif ZnO	-	10	7,5	5
Reçine	5	5	5	5
Kükürt	6.25	6.25	6.25	6.25
Hızlandırıcı	1.3	1.3	1.3	1.3

Hazırlanan reçetelerin reolojik özellikleri için reometre testleri Moving Die Rheometer, (MDR), EKTRON MDR 2000S ile ASTM D5289 standardına göre 195°C’de 5 dakika olarak yapılmıştır. Numuneler iki ısıtılmış plaka arasında sıkıştırılmış, izotermal koşullar altında sinüzoidal olarak değişen gerilime maruz bırakılmıştır. Mooney Scorch (SC) testleri, EKTRON MV 2001M cihazı ile ASTM D1646 standardına göre 135°C’de yapılmıştır.

Karışımların fizikomekanik testleri 170°C’de 15 dakika preste pişirilerek hazırlanan plakadan papyon numuneler kesilerek ASTM D412’ye göre Hounsfield H5KS Tensometer cihazı ile yapılmıştır. Sertlik testi ise ASTM D2240’a göre Mitutoyo Shoremetre cihazı ile (Shore A cinsinden) yapılmıştır. Tüm testler en az üç defa tekrar edilerek ortalama değerleri karşılaştırmalar için kullanılmıştır.

III. SONUÇLAR

Farklı bileşime sahip 4 farklı kauçuk karışımına ait fizikomekanik testlerin sonuçları Tablo 4’te gösterilmiştir. Aktif ZnO’nun klasik ZnO’ya göre yarı yarıya kullanımı ile karışım birim fiyatı %2,06 kadar ucuzlamıştır. En düşük yoğunluk değeri de 1.23 g/cm³ ile D1 numunesinde ölçülmüştür.

MH ve ML değerlerinde, aktif ZnO katkısıyla önemli artışlar gözlenmiştir. Klasik ZnO da MH değeri 26.07 dNm iken, 5 phr aktif ZnO ilave edilen D3 numunesinde 27.03 dNm olarak ölçülmüş ve artan Aktif ZnO katkısıyla 29,7 dNm değerlerine çıkmıştır. Benzer trend ML değerlerinde de gözlenmiştir. Optimum kürlenme zamanı (t90), klasik ZnO da 1:25 dk:sn iken, 10 phr aktif ZnO kullanıldığında 1.15 dk:sn değerine kadar düşmüştür. Mooney viskozite, klasik ZnO’da 36.88 MU iken 10 phr aktif ZnO reçetesinde 42.37 MU değerine çıkmıştır ve 5 phr Aktif ZnO reçetesinde ise klasik ZnO da elde edilen değere yaklaşmıştır. T5 değerlerinde, aynı miktarda kullanıldığında yakın değer elde edilirken, aktif ZnO 5 phr’a düşürüldüğünde artış göstermiştir.

Fizikomekanik test sonuçları incelendiğinde; 136.5 kg/cm² kopma dayanımına sahip klasik ZnO reçetesine karşılık, 5 phr aktif ZnO kullanılan D3 numunesinde en iyi değer 177.1 kg/cm² olarak elde edilmiştir. % Uzama, klasik ZnO da %169 iken, 5 phr aktif ZnO numunesinde en iyi sonuç %203.9 elde edilmiştir. Benzer şekilde %100 Modulus değeri klasik ZnO’da 79.88 kg/cm² iken, D3 numunesinde 82.99 kg/cm² değeri elde edilmiştir. Genel anlamda, aktif ZnO aynı miktarda kullanıldığında düşük fizikomekanik değerler görülmüş fakat aktif ZnO miktarı azaltıldıkça yüksek

değerler elde edilmiştir. Ayrıca sertlik değerleri incelendiğinde kısmen değişimler gözlemlense de, yakın değerler elde edildiğinden önemli derecede bir farklılık olmamıştır.

Tablo 4. Reçetelerden elde edilen deneysel sonuçlar.

	Klasik ZnO	D1	D2	D3
Fiat (indeks)	100	99,35	98,48	97,94
Yoğunluk (g/cm ³)	1,3	1,23	1,24	1,25
MDR Sonuçları				
MH (dNm)	26,07	29,7	28,2	27,3
ML (dNm)	1,63	2,05	1,84	1,67
t ₉₀ (dk:sn)	1:25	1:15	1:20	1:21
Mooney Scorch Sonuçları				
ML (MU)	36,88	42,37	40,26	38,8
t ₅ (dk:sn)	7:22	7:10	7:35	8:28
Fizikomekanik Test Sonuçları				
Kopma Dayanımı(kg/cm ²)	136,5	128,6	141,0	177,1
Uzama (%)	169	150	185	204
% 100 Modulus (kg/cm ²)	79,8	66,9	69,0	82,9
Sertlik (Shore A)	80	81	80	79

IV. TARTIŞMA

Lastik imalatında kullanılan kauçuk esaslı malzemelerin içerisine klasik ZnO kullanılmasının sağlık ve çevre açısından zararlarının olduğu bilimsel çalışmalar ile tespit edilmiştir[11], [12]. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, Klasik ZnO yerine aktif ZnO kullanılarak, karışımın kilogram başı maliyetinde % 2'ye varan oranda kazanç elde edilebilmektedir. Karışım yoğunluğunu % 5 seviyelerinde düşürerek ürünün ağırlığını azaltma yönünde önemli katkı sağlanmaktadır. Böylece hem daha ucuz hem de daha hafif lastik üretimi mümkün olacaktır.

ML değerleri, karışımın en düşük viskozite değerlerini vermektedir. Bu değerler karışımın proseteki akma davranışının nasıl olacağı hakkında bilgi vermektedir [13]. Viskozitesi düşük olan kolay akar ve enerji kullanımından da kazanç sağlar. 10 phr klasik ZnO ve 5 phr aktif ZnO(D3) kullanılan karışımların ML değerleri yakın elde edilmiştir. Aktif ZnO'nun miktarı arttırıldıkça ML değerleri de artış göstermektedir.

MH değerleri, karışımın vulkanizasyon sonrasındaki en yüksek viskozite değerini vermektedir. Kauçuk numunelerin birleşiminde bulunan karbon ve pişirici grubu kimyasalların MH değerini etkilediği bilinmektedir [13]. 10 phr klasik ZnO ve 5 phr aktif ZnO(D3) kullanılan karışımların MH değerleri yakın elde edilmiştir. Aktif ZnO'nun miktarı arttırıldıkça MH değerleri de artış göstermektedir.

t₉₀ değeri, karışımın %90 vulkanize (pişme) olması için gerekli süredir. Bu değer pişme süresi ile birlikte birim zamanda üretilebilecek lastik adeti hakkında fikir vermektedir [13]. Aktif ZnO'nun klasik ZnO'ya göre pişirme süresini kısalttığı net bir şekilde görülmektedir.

Mooney testinde elde edilen ML değeri, MDR analizindeki ML değeri ile benzer özellikleri gösterir ancak birim olarak farklıdır [13]. MDR ve Mooney analizlerindeki ML sonuçları birbiri ile benzer doğrultudadır.

t5 değeri, minimum viskozite değerinden 5 birim yükseldiği süreyi göstermektedir [14]. Karışımın pişmeye başladığı zamanı da ifade eden bu değer aktif ZnO miktarı azaldıkça artış gösterdiği görülmektedir.

Kopma dayanımı, malzemenin kopması için gerekli kuvveti göstermektedir. Malzemenin uzama yüzdesi de elastikiyet özelliğinin bir göstergesidir [13]. Modulus 100 değeri, karışımın % 100 uzamaya ulaşması için gerekli kuvvettir. Kopma, uzama ve modulus değerleri ürünün kullanım koşullarındaki performansını etkiler. Kullanılan yere göre genelde kopma ve uzama değerlerinin yüksek ama modulus değerlerinin ise belli değerler arasında olması istenmektedir. 5 phr aktif ZnO kullanılan reçetede kopma ve uzamada sırasıyla %30 ve %21 oranında artan değerler elde edilmiş ve modulus olarak da klasik ZnO ile yakın değerler elde edilmiştir.

Sertlik değeri, kauçuk karışımlarının sertlik derecesi hakkında bilgi verir. Shore A cinsinden ölçülür ve kullanıldığı koşullara göre belirlenir. Yapılan reçetelerde sertlik değerlerinde yakın değerler ölçülmüştür.

Bu çalışmada, 10 phr klasik ZnO kullanılan reçeteye en yakın ve iyi değerler 5 phr aktif ZnO reçete ile elde edilmiştir. Böylece D3 reçetesi kullanılarak daha ucuz, daha hafif, çevreye duyarlı ve çok daha iyi fizikomekanik özelliklere sahip lastik karışımı sonuçları elde edilmiştir.

V. ÇIKARIM

Bu çalışmada Klasik ZnO ve değişik oranlarda aktif ZnO kullanılarak doğal ve E-SBR kauçuk esaslı karışımlar üretilmiş ve bu numunelerin MDR, SC, sertlik ve fizikomekanik testleri ışığında aşağıdaki çıkarımlar elde edilmiştir.

1. En düşük yoğunluk, D1 reçetesinde elde edilmiştir fakat D3 reçetesinde de belli oranda yoğunluk düşmüştür. Böylece aktif ZnO kullanılan reçetelerle daha hafif ürünler üretilebilecektir.
2. En az maliyetli reçete, D3 ile gösterilen formülasyonda elde edilmiştir.
3. En kısa kürlenme zamanı D1 numunesinde gözlemlenmiştir ve D3 numunesinde de klasik ZnO ya göre kürleme zamanında kısalma olduğu için verimlilik açısından katkı sağlayacaktır. Aktif ZnO kullanılan reçetelerle klasik ZnO'ya göre az da olsa pişirme zamanı kısaltılarak daha çok ürün eldesi ve enerjiden kazanç sağlanabilir.
4. Fizikomekanik test sonuçlarında, en yüksek değerler yine D3 numunesinde ölçülmüştür. Böylece az miktarda ZnO kullanarak ürünün çalışma koşullarında klasik ZnO'ya göre daha iyi performans sağlanabilir.
5. Yüksek oranda Aktif ZnO kullanımı, mekanik ve diğer özelliklerde değişikliklere sebep olmuştur. Bunun nedeni, tanecik boyutunun küçüklüğünden kaynaklı olarak karıştırma esnasında zor dağılıyor olabilir.
6. Farklı oranlarda aktif ZnO kullanımı klasik ZnO kullanmış numuneler ile karşılaştırıldığında sertlik değerlerinde önemli bir değişime sebep olmamıştır.
7. Aktif ZnO'nun klasik ZnO ile aynı değerleri vermemesi
8. D2 ve D3 reçetelerimizde alınan sonuçlar, literatür kısmında belirtilen aktif ZnO'nun klasik ZnO'ya göre daha az miktarlarda kullanılmasıyla yakın özellikler sağlanabildiğini göstermektedir. Böylece daha az hammadde kullanımının getireceği CO₂ salınımının, stok maliyetlerinin azaltılması gibi bir çok konuda dolaylı yoldan avantajları da beraberinde getirecektir.
9. Seri üretimde, klasik ZnO yerine daha az miktarda aktif ZnO kullanılarak daha ucuz, hafif, çevreci ve mekanik özelliklere sahip lastik karışımları imalatı mümkün olabilmektedir.

TESEKKÜR: Bu çalışma, ANLAS Anadolu Lastik San. Ve Tic. A.Ş. Ar-Ge Merkezinde gerçekleştirilmiştir.

VI. KAYNAKLAR

- [1] H. Gerengi, H.Goksu, Plastik Malzeme Teknolojisi, 1. Baskı, Ankara, Türkiye, Seçkin Akademik ve Mesleki Yayınlar, 2019, ss. 28-30.
- [2] J. Walter, “In recent years the presence of zinc oxide in the tread compounds has come under growing scrutiny because of environmental concerns,” *Tire Tech. Int.* vol. 18, pp. 18-19, 2009.
- [3] P. Banerjee, P. K. Jain, “Mechanism of sulfidation of small zinc oxide nanoparticles,” *RSC Adv.*, vol. 8, pp. 34476–34482, 2018.
- [4] M. Rashvand, Z. Ranjbar, S. Rastegar, “Nano zinc oxide as a UV-stabilizer for aromatic polyurethane coatings,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 71, pp. 362-368, 2011
- [5] G. Tyer, J. G. Helm, *U.S. Pat.* 6,066 (1849).
- [6] S.W.K. Morgan, “Zinc and its alloy and compounds”, *Ellis Horwood Ltd.*, England, 1985.
- [7] R.N. Shreve, “Chemical Process Industries”, McGraw-Hill, *Chem. Eng., Chem. Eng. Series*, pp. 434-436, 1967.
- [8] H. Wang, R.I.Wick, and B. Xing, “Toxicity of nanoparticulate and bulk ZnO, Al₂O₃ and TiO₂, to the nematode *Caenorhabditis elegans*,” *Environmental Pollution*, vol. 157, pp. 1171-1177, 2009.
- [9] G. Heideman, “Reduced Zinc Oxide Levels in Sulphur Vulcanization of Rubber Compounds,” Ph.D. thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2004.
- [10] N. Vatansever and S. Polat, “Effect of Zinc oxide type on ageing properties of SBR compounds,” *Materials and Design*, vol. 31, pp. 1533-1539, 2010.
- [11] P. Sapradit, P. Buapet, S. Kongseng, S. Peerakietkhajorn, “Temperature and concentration of ZnO particles affect life history traits and oxidative stress in *daphnia magna*,” *Aquatic Toxicology*, vol. 224, 2020.
- [12] G. Altundal, H. Gerengi, E. Çetin, U. Kapcak, K. Kaymaz “Performans Bisiklet Lastığı Sırt Karışımının Geliştirilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi”, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, c. 8, ss. 1661-1675, 2020.
- [13] P. A. Ciullo, N. Hewitt, “The Rubber Formulary,” *Plastics Design Library*, William Andrew, pp. 56-57, 1999.