

154134

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**N-NİTROZAMİN ve POLİAROMATİK HİDROKARBON
İÇERMEYEN POLİ(STİREN-ko-BUTADİEN) KAUCUĞU
ÜRETİMİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Yük. Kimyager Ayhan EZDEŞİR

**FBE Kimya Anabilimdalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi: 17.Şubat 2004

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Ferdane YILMAZ(YTÜ)

Jüri Üyeleri: Prof.Dr. Saadet PABUÇÇUOĞLU(MÜ)

Prof.Dr. Zekiye ÇINAR(YTÜ)

Prof.Dr. Atilla GÜNGÖR(MÜ)

Doç.Dr. Nergis AKSU(YTÜ)

İSTANBUL, 2004

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	.viii
KISALTMA LİSTESİ	.ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	.x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	.xii
ÖNSÖZ	.xiv
ÖZET	.xv
ABSTRACT.....	.xvi
1 GİRİŞ.....	.1
2 KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	.5
2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgi.....	.5
2.1.1 Polimerlerin tanımı, sınıflandırılması ve genel özellikleri.....	.5
2.1.2 Polimerleşme reaksiyonları	.6
2.1.2.1 Basamak (kondenzasyon) polimerleşmesi	.7
2.1.2.1.1 Doğrusal (Lineer) kondenzasyon polimerlerin meydana gelişi.....	.7
2.1.2.1.2 Yüzeylerarası polimerleşme	.8
2.1.2.1.3 Doğrusal olmayan yapıda (ağ yapı) kondenzasyon polimerlerinin meydana gelişi	.8
2.1.2.2 Zincir (katılma) polimerleşmesi	.9
2.1.2.2.1 Serbest radikal polimerleşmesi.....	.10
2.1.2.2.1.1 Başlama reaksiyonu.....	.10
2.1.2.2.1.2 Büyüme reaksiyonu	.11
2.1.2.2.1.3 Sonlanma reaksiyonu	.12
2.1.2.2.1.4 Zincir transferi reaksiyonu	.12
2.1.2.2.1.5 Polimerleşme sırasında meydana gelen dallanma reaksiyonları	.13
2.1.2.2.2 İyonik polimerleşme.....	.13
2.1.2.2.2.1 Anyonik polimerleşme	.14
2.1.2.2.2.2 Katyonik polimerleşme	.15
2.1.2.2.2.3 Koordinasyon polimerleşmesi (Ziegler-Natta).....	.15
2.1.2.3 Kopolimer eşitliği ve kopolimer bileşimi	.17
2.1.2.3.1 Reaktivite oranının $r_1 = r_2 = 0$ olduğu kopolimerleşme	.20
2.1.2.3.2 Reaktivite oranının $r_2 = 0$, $r_1 \neq 0$ olduğu kopolimerleşme	.20
2.1.2.3.3 Reaktivite oranının $r_1 \cdot r_2 = 1$ olduğu kopolimerleşme.....	.21
2.1.2.3.4 Reaktivite oranının $r_1 \cdot r_2 < 1$ olduğu kopolimerleşme.....	.22
2.1.2.3.5 Stiren ve butadien kopolimerleşmesinde kopolimerin bileşimi	.22
2.1.2.4 Polimerleşme reaksiyonlarının cereyan ettiği ortamlar	.22
2.1.2.4.1 Homojen sistemlerde polimerleşme	.22

2.1.2.4.1.1	Kütle (bulk) polimerleşmesi.....	22
2.1.2.4.1.2	Çözelti polimerleşmesi.....	23
2.1.2.4.2	Heterojen sistemlerde polimerleşme	23
2.1.2.4.2.1	Gaz fazı polimerleşmesi	23
2.1.2.4.2.2	Polimerin monomerinde çözünmediği polimerleşme	24
2.1.2.4.2.3	Süspansiyon polimerleşmesi	24
2.1.2.4.2.4	Emülsiyon polimerleşmesi ve Stiren – Butadien örneği	24
2.1.2.4.2.4.1	Emülsiyonlaştırıcılar	28
2.1.2.4.2.4.2	Emülsiyon polimerleşmesinde kritik misel konsantrasyonu	30
2.1.2.4.2.4.3	Emülsiyon polimerleşmelerinde reaksiyonun durdurulması ve durdurucu kimyasallar	30
2.1.2.4.2.4.4	Stiren butadien kauçuğunun mikro yapısı	33
2.2	N-Nitrozamin Bileşikleri Kaynak Araştırması.....	34
2.2.1	N-Nitrozamin bileşiklerinin tarihçesi.....	34
2.2.2	N-Nitrozamin bileşikleri	35
2.2.3	N-Nitrozamin bileşiklerinin kanserojenitesi	36
2.2.4	N-Nitrozaminlerin oluşum mekanizması	37
2.2.5	Kauçuklarda N-Nitrozamin oluşumunun engellenmesi	40
2.2.6	Maruz kalınan N-Nitrozamin miktarları	42
2.2.7	Amin türevli kauçuk kimyasallarındaki N-Nitrozamin konsantrasyonu.....	43
2.2.8	Kauçukların depolanması sırasında N-Nitrozaminlerin meydana gelmesi	44
2.2.9	UV ışınlarının N-Nitrozaminler üzerindeki etkileri.....	44
2.2.10	Kauçuktan N-nitrozaminlerin izolasyonu ve bunların konsantre edilmeleri.....	45
2.2.11	Kauçuk ekstraktlarını temizleme (cleanup) işlemi.....	46
2.2.12	N-nitrozaminlerin analiz yöntemleri	47
2.3	Genişletici Yağlar Kaynak Araştırması.....	48
2.3.1	Genişletici yağlar ve sınıflandırılması.....	48
2.3.2	Genişletici yağların fonksiyonları	49
2.3.3	Genişletici yağların üretim yöntemleri	49
2.3.4	Üretim yöntemlerine göre genişletici yağların kompozisyonu.....	50
2.3.5	Genişletici yağların içerdiği kanserojen bileşikler ve mevcut durum	50
2.3.6	Poliaromatik hidrokarbon türleri.....	51
2.3.7	Kauçuk endüstrisinde maruz kalınan PAH miktarları.....	53
2.3.8	Poliaromatik hidrokarbon bileşiklerinin kanserojenitesi.....	54
2.3.9	Genişletici yağların araç lastiklerinden çevreye salınması.....	54
2.3.10	PAH'ların kauçuktan izole edilmeleri.....	55
2.3.11	Kauçuk ekstraktlarını temizleme işlemi.....	55
2.3.12	PAH'ların analiz yöntemleri	57
3	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	58
3.1	Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	58
3.1.1	Polimerleşme reaksiyonunda kullanılan kimyasal maddeler	58
3.1.1.1	Stiren ve butadien monomerleri	58
3.1.1.2	Emülsiyon yapıcı çözeltisinde kullanılan kimyasallar	59
3.1.1.3	Aktivatör çözeltisinde kullanılan kimyasallar.....	59
3.1.1.4	Başlatıcı ve zincir transfer ajanı olarak kullanılan kimyasallar.....	60
3.1.1.5	“Reaksiyon durdurucu” olarak kullanılan kimyasal maddeler	60
3.1.1.6	Antioksidan olarak kullanılan kimyasal maddeler	61

3.1.1.7	Genişletici yağ olarak kullanılan yağlar	61
3.1.1.8	Latekslerin çöktürülmesinde kullanılan kimyasal maddeler	62
3.1.2	Kauçuk karışımlarının hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler...	62
3.1.3	Poli(stiren-ko-butadien) örneklerinin izomer yapıları ve dağılımının tayininde kullanılan kimyasal maddeler	62
3.1.4	N-Nitrozamin ve PAH'ların Analizinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	62
3.1.4.1	N-nitrozamin analizlerinde kullanılan kimyasal maddeler	62
3.1.4.2	Poliaromatik hidrokarbonların analizlerinde kullanılan kimyasal maddeler	62
3.2	Deneylerde Kullanılan Aletler.....	63
3.2.1	Stiren ve butadien kopolimerleşme reaksiyonunda kullanılan deney düzeneği.....	63
3.2.2	Poli(stiren-ko-butadien) latekslerinin mekanik stabilite tayininde kullanılan aletler	63
3.2.3	Poli(stiren-ko-butadien) latekslerinin katı madde ve dönüşüm miktarının tayin edilmesinde kullanılan aletler.....	63
3.2.4	Poli(stiren-ko-butadien) latekslerin çöktürülmesinde kullanılan aletler ..	63
3.2.5	Kauçuğunun kurutulması ve kauçuk karışımının hazırlanmasında kullanılan aletler	64
3.2.6	Bağlı stiren tayininde kullanılan aletler.....	64
3.2.7	Mooney viskozite tayininde kullanılan aletler	64
3.2.8	Camsı geçiş sıcaklığı tayininde kullanılan aletler	64
3.2.9	Poli(stiren-ko-butadien) örneklerinin izomer dağılımını tayininde kullanılan aletler	64
3.2.10	Stiren-butadien kauçuğu vulkanizasyonunda kullanılan aletler	64
3.2.11	Vulkanizasyon özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan aletler	64
3.2.12	Vulkanize edilmiş stiren-butadien numunelerinin mekanik testlerinde kullanılan aletler	65
3.2.13	N-nitrozamin analizlerinde kullanılan cihazlar ve aparatlar	65
3.2.14	Poliaromatik hidrokarbonların analizlerinde kullanılan cihazlar ve aparatlar	66
3.3	Stiren ve Butadienin Kopolimerleşme Deneyleri, Genişletici Yağ İçeren Stiren Butadien Kauçuğu ve Kauçuk Karışımının Hazırlanması	67
3.3.1	Stiren ve Butadienin Kopolimerleşme Deneyleri.....	67
3.3.1.1	Durdurucu kimyasalların etkinliklerinin ve lateks mekanik stabilitesinin belirlenmesi	69
3.3.1.2	Lateks mekanik kararlılığı ve kauçuk renk özellikleri bakımından uygun bulunan durdurucu kimyasallar kullanılarak genişletici yağ içeren poli(stiren-ko-butadien) latekslerinin hazırlanması.....	71
3.3.2	Katı Madde ve Dönüşüm Miktarının Tayin Edilmesi	73
3.3.3	Reaksiyona Girmeyen Monomerlerin Uzaklaştırılması	73
3.3.4	Latekslere antioksidanların katılması	73
3.3.5	Latekslere genişletici yağların katılması	73
3.3.6	Latekslerin çöktürülmesi	73
3.3.7	Genişletici yağ içeren stiren butadien kauçuğu örneklerinin kurutulması.....	74
3.3.8	Stiren - butadien kauçuk karışımlarının hazırlanması.....	74
3.4	Stiren-butadien Kauçuğu Karışımının Vulkanizasyonu.....	74
3.5	Vulkanize Edilmemiş ve Vulkanize Edilmiş Stiren-Butadien Kauçuğu Örneklerinde Yapılan Testler ve Analizler	75

3.5.1	Vulkanize edilmemiş stiren-butadien kauçuğu örneklerinde yapılan testler	75
3.5.1.1	Bağlı stiren testleri	75
3.5.1.2	Mooney viskozite testleri	75
3.5.1.3	Camsı geçiş sıcaklığı testleri	75
3.5.1.4	Stiren-butadien kauçuk örneklerinin izomer yapıları ve izomer dağılımının tayini	75
3.5.1.5	N-nitrozamin analizleri	76
3.5.1.5.1	N-nitrozaminlerin izole edilmeleri, temizlenmeleri ve konsantre edilmeleri.....	76
3.5.1.5.2	N-nitrozaminlerin kalibrasyonu, geri kazanımı, cihaz tespit limiti, tekrarlanabilirlik, kalitatif ve kantitatif tayini çalışmaları	77
3.5.1.6	Poliaromatik hidrokarbonların analizleri	78
3.5.1.6.1	Poliaromatik hidrokarbonların izole edilmeleri, temizlenmeleri ve konsantre edilmeleri	78
3.5.1.6.2	Poliaromatik hidrokarbonların kalibrasyonu, geri kazanımı, tekrarlanabilirlik, kalitatif ve kantitatif tayini çalışmaları.....	79
3.5.1.7	Stiren-butadien kauçuk karışımı örneklerinin vulkanizasyon testleri	81
3.5.2	Vulkanize edilmiş stiren-butadien kauçuğunda yapılan mekanik testler	82
4	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	83
4.1	Stiren ile Butadienin Kopolimerleşmesinde Durdurucu Etkinliğinin ve Konsantrasyonunun Belirlenmesi.....	83
4.2	Stiren-butadien Kopolimer Latekslerinin Kolloid Kararlılığı ve Renk Özellikleri.....	90
4.3	Poli(stiren-ko-butadien) Latekslerinin % Katı ve %Dönüşüm Değerleri	92
4.4	Vulkanize Edilmemiş SBR’de Yapılan Test Sonuçları.....	93
4.4.1	Mooney viskozite ve camsı geçiş sıcaklıkları sonuçları	93
4.4.2	Poli(stiren-ko-butadien) latekslerinin izomer dağılımı ve kopolimer bileşimi	95
4.4.3	N-nitrozamin analiz sonuçları	96
4.4.4	Poliaromatik hidrokarbonların analiz sonuçları	101
4.5	İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO ₂ polimerleşme reaksiyon durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin vulkanizasyon ve mekanik özellikleri	104
4.5.1	Vulkanizasyon özellikleri.....	104
4.5.2	İPHA, DEHA, DBHA, DEHA+SDD+NaNO ₂ polimerleşme reaksiyonu durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin mekanik özellikleri.....	110
KAYNAKLAR		115
EKLER		122
Ek 1	10 ppm N-nitrozamin içeren karışımın UV ışınlarına maruz bırakılmadan önceki GC-TEA kromatogramı	124

Ek 2	10 ppm N-nitrozamin içeren karışımın UV ışınlarına 2 saat maruz bırakılmasından sonraki GC-TEA kromatogramı	125
Ek 3	Poliaromatik hidrokarbon bileşiklerinin fiziksel özellikleri	126
Ek 4	Polimerleşme reaksiyonu deney düzeneği.....	127
Ek 5	NDMA, NDEA, NPYR, NDPA, NMOR, NPIP VE NDBA'nın Toplam İyon Kromatogramı	128
Ek 6	NDMA, NDEA, NPYR, NDPA, NMOR, NPIP VE NDBA'nın İyon Kromatogramları	129
Ek 7	0,1 µg/ml. NDMA ve NDEA'nın SIR kromatogramı	130
Ek 8	0,2 µg/ml. NDMA VE NDEA'nın SIR kromatogramı.....	131
Ek 9	0,4 µg/ml. NDMA ve NDEA'nın SIR kromatogramı	132
Ek 10	0,6 µg/ml. NDMA ve NDEA'nın SIR kromatogramı	133
Ek 11	0,8 µg/ml. NDMA ve NDEA'nın SIR kromatogramı	134
Ek 12	1,0 µg/ml. NDMA ve NDEA'nın SIR kromatogramı	135
Ek 13	NDMA kalibrasyon eğrisi	136
Ek 14	NDEA kalibrasyon eğrisi	137
Ek 15	PAH'ların Toplam İyon Kromatogramı	138
Ek 16	Naftalen, Acenaftilen, Acenaften, Fluoren SIR kromatogramı	139
Ek 17	Fenantren, Antrasen, Fluoranten, Piren SIR kromatogramı	140
Ek 18	Benz[a]antrasen, 1,2-Benzofenantren, Benzo[b]fluoranten, Benzo[k]fluoranten, SIR kromatogramı	141
Ek 19	Benzo[a]piren, Benzo[g,h,i]perilen, Dibenz[a,h]antrasen, İndeno [1,2,3-cd]piren SIR kromatogramı	142
Ek 20	Naftalen kalibrasyon eğrisi.....	143
Ek 21	Acenaftilen kalibrasyon eğrisi.....	144
Ek 22	Acenaften kalibrasyon eğrisi	145
Ek 23	Fluoren kalibrasyon eğrisi	146
Ek 24	Fenantren kalibrasyon eğrisi.....	147
Ek 25	Antrasen kalibrasyon eğrisi	148
Ek 26	Fluoranten kalibrasyon eğrisi	149
Ek 27	Piren kalibrasyon eğrisi	150
Ek 28	Benz[a]antrasen kalibrasyon eğrisi	151
Ek 29	1,2-Benzofenantren kalibrasyon eğrisi	152
Ek 30	Benzo[b]fluoranten kalibrasyon eğrisi	153
Ek 31	Benzo[k]fluoranten kalibrasyon eğrisi	154
Ek 32	Benzo[a]piren kalibrasyon eğrisi.....	155
Ek 33	Benzo[g,h,i]perilen kalibrasyon eğrisi	156
Ek 34	Dibenz[a,h]antrasen kalibrasyon eğrisi	157
Ek 35	İndeno[1,2,3-cd]piren kalibrasyon eğrisi	158
Ek 36	GSR1, GSR2, GSR3 DSC termogramları	159
Ek 37	GSR4, GSR5, GSR6 DSC termogramları	160
Ek 38	GSR7, GSR8, GSR9 DSC termogramları	161
Ek 39	GSR10, GSR11, GSR12 DSC termogramları	162
Ek 40	GSR1, GSR2 ve GSR3 numunelerinin mikroyapı tayini için çekilen FT/IR spektrumları	163
Ek 41	GSR4, GSR5 ve GSR6 numunelerinin mikroyapı tayini için çekilen FT/IR spektrumu	164
Ek 42	GSR7, GSR8 ve GSR9 numunelerinin mikroyapı tayini için çekilen FT/IR spektrumu	165
Ek 43	GSR10, GSR11 ve GSR12 numunelerinin mikroyapı tayini için çekilen FT/IR spektrumu.....	166

Ek 44	N-nitrozamin standardı GC/TEA kromatogramı.....	167
Ek 45	SBR 1502 ekstraktı numunesinin GC/TEA kromatogramı.....	168
ÖZGEÇMİŞ		169



SİMGE LİSTESİ

MH	Maksimum tork (dNm)
ML	Minimum tork (dNm)
MPa	Mega paskal
ts2	Minimum tork’un 2 birim yükselmesi için gerekli zaman (dk.)
t90	Kauçuk karışımının vulkanizasyonunda en yüksek torkun % 90’a ulaşılması için gerekli olan zaman (dk.)



KISALTMA LİSTESİ

BLIC	Avrupa Birliği Kauçuk Endüstrisi Liaison Dairesi
DAE	Destile aromatik ekstrakt
DBHA	Dibenzil hidroksilamin
DEHA	Dietil hidroksilamin
EDTA	Etilendiamintetraasetikasit
FT/IR	Fuorier Transform infrared spektroskopisi
GC/MS	Gaz kromatografi/Kütle spektrometresi
GC/TEA	Gas kromatografi/Termal enerji analizörü
IARC	International Agency for Research on Cancer
IPHA	İsopropil hidroksilamin
IRB	Industry Reference Black
MES	Çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen yağ
NBS-SRM	National Bureau of Standards – Standard Reference Material
NDBA	N-nitroso di-n-butylamine
NDEA	N-nitrosodietilamin
NDMA	N-nitrosodimetilamin
NDPA	N-nitroso di-n-propylamine
NMOR	N-nitrosomorpholine
NMR	Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
NPIP	N-nitrosopiperidine
NPYR	N-nitrosopyrrolidine
PAH	Poliaromatik Hidrokarbon
PCA	Polisiklik aromatik hidrokarbon
SBR	Stiren butadien kauçuğu
SDD	Sodyum dimetil ditiyokarbamat
SIR	Seçimli iyon kaydetme
SPE	Katı faz ekstraksiyonu
TBBS	N-tert-butil-2-benzotiazol sulfonamid
TBC	Tersiyer butilkatekol
TDAE	Muamele edilmiş destilat aromatik ekstrakt
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
TIC	Toplam iyon kromatogramı
TSP	Trisodyum fosfat
US EPA	Environmental Protection Agency
Z/e	Kütle/yük oranı

ŞEKİL LİSTESİ

	sayfa
Şekil 2.1	Kopolimer yapıları; (a) ardışık (alternating), (b) blok (block) kopolimer, (c) rasgele (random), (d) aşı (graft) kopolimerlerin şematik gösterimi6
Şekil 2.2	Ağ yapıda kondenzasyon polimerinin şematik gösterimi.....8
Şekil 2.3	Polimerleşme öncesi reaksiyon ortamı..... 26
Şekil 2.4	Polimerleşmenin başlaması..... 27
Şekil 2.5	Polimerleşmenin ilerleyişi..... 27
Şekil 2.6	Polimer ortamında monomer damlalarının tükenmesi..... 28
Şekil 2.7	Polimerleşmenin sona ermesi..... 28
Şekil 2.8	Sulu ortamda misel oluşumu ve yüzey enerjisi değişimi..... 30
Şekil 2.9	Stiren butadien kopolimerinde stiren ve stirene bağlanan butadien izomerlerinin yapıları..... 34
Şekil 2.10	Bazı uçucu nitrozamin bileşiklerinin kimyasal yapıları..... 35
Şekil 2.11	α -tokoferol (vitamin E; Rhenogran Ronotec-50)..... 41
Şekil 2.12	Amin türevli kauçuk kimyasallarındaki N-nitrozamin konsantrasyonu 43
Şekil 2.13	Vulkanizasyon sırasında meydana gelen nitrozaminler..... 43
Şekil 2.14	Kauçuk ve vulkanizatlarının depolanması sırasında nitrozaminlerin oluşması..... 44
Şekil 2.15	Kauçuk endüstrisinde alternatif aromatik proses yağları..... 49
Şekil 2.16	Destilat ürünlerinin kimyasal kompozisyonu..... 50
Şekil 2.17	Poliaromatik hidrokarbon türleri.....53
Şekil 4.1	İzopropil hidroksilamin ile sonlandırılan stiren ile butadien kopolimerinin aseton ekstraktının GC/MS’de elde edilen TIC kromatogramı ile aseton oksimin belirlenmesi için iyon bolluğu 73 olan kütlelerin kromatogramı..... 87
Şekil 4.2	İzopropil hidroksilamin ile sonlandırılan stiren ile butadien kopolimerinin aseton ekstraktının GC/MS’de belirlenen ve alıkonma zamanı 5.17 olan pikin kütle spektrumu ile bu spektrumun kütüphane tarama sonucu.....88
Şekil 4.3	Polimerik zincirin radikalik aktif ucunun a) İzopropilhidroksilamin b) Dietilhidroksilamin c) Dibenzilhidroksilamin ve d) Dietilhidroksilamin + sodyum nitrit + dimetilditiyokarbamat kimyasalları kullanılarak sonlandırıldığı stiren-butadien kopolimer örneklerinin ^1H -NMR spektrumları... 89
Şekil 4.4	Alkilhidroksilamin ile sonlandırılan stiren-butadien kopolimer örneklerinin ^{15}N -NMR spektrumları..... 90
Şekil 4.5	Elde edilen stiren-butadien kopolimerine ait örnek termogramlar..... 94
Şekil 4.6	Elde edilen stiren-butadien kopolimeri FT-IR spektrumu.....96
Şekil 4.7	N-nitrozodimetilamin ve N-nitrozodietilamine ait TIC ve iyon kütleleri kromatogramları..... 97
Şekil 4.8	Tespit edilen N-nitrozaminlere ait kütle spektrumları ve kütüphane tarama sonuçları..... 98
Şekil 4.9	Kanserojen poliaromatik hidrokarbonların GC/MS- TIC kromatogramı 1)Naftalen 2)Acenaftilen 3)Acenaften 4)Fluoren 5)Fenantren 6)Antrasen 7)Fluoranten 8)Piren 9)Benz[a]antrasen 10)1,2-Benzofenantren 11)Benzo[b]fluoranten 12)Benzo[k]fluoranten 13)Benzo[a]piren 14)Benzo[g,h,i]perilen 15)Dibenz[a,h]antrasen 16)İndeno[1,2,3-cd]piren.....103
Şekil 4.10	Vulkanizasyon parametrelerinin belirlendiği tipik Reometre vulkanizasyon eğrisi.....105
Şekil 4.11	İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO ₂ polimerleşme reaksiyon durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin vulkanizasyon parametresi M_L ile ilişkisi.....105

Şekil 4.12 İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO ₂ polimerleşme reaksiyon durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin vulkanizasyon parametresi M_H ile ilişkisi.....	106
Şekil 4.13 İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO ₂ polimerleşme reaksiyon durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin vulkanizasyon parametresi ts_2 ile ilişkisi.....	107
Şekil 4.14 İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO ₂ polimerleşme reaksiyon durdurucusu ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin vulkanizasyon parametresi t_{90} ile ilişkileri.....	108
Şekil 4.15 Dört farklı polimerleşme reaksiyon durdurucusu ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin % 300 uzamada esneklik modülü ilişkileri.....	111
Şekil 4.16 Dört farklı polimerleşme reaksiyon durdurucusu ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin kopmada gerilme mukavemeti ilişkileri.....	112
Şekil 4.17 Dört farklı polimerleşme reaksiyon durdurucusu ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin kopmada uzama ilişkileri.....	113

ÇİZELGE LİSTESİ

	sayfa
Çizelge 2.1 Nitrozlama ajanları.....	37
Çizelge 2.2 O _x formları.....	38
Çizelge 2.3 Günlük olarak maruz kalınan nitrozamin miktarları.....	42
Çizelge 2.4 N-nitrozamin karışımının UV ışınlarına maruz bırakılmadan önce ve sonrasında konsantrasyonun değişimi.....	45
Çizelge 2.5 Kanserojen poliaromatik hidrokarbon bileşiklerinin kanserojeniteleri.....	54
Çizelge 3.1 Kullanılan stiren monomerinin özellikleri.....	58
Çizelge 3.2 Kullanılan butadien-1,3 monomerinin özellikleri.....	59
Çizelge 3.3 Reaksiyon durdurucu olarak kullanılan kimyasallar.....	60
Çizelge 3.4 Emülsiyon çözeltisinin hazırlanması.....	67
Çizelge 3.5 Aktivatör çözeltisinin hazırlanması.....	68
Çizelge 3.6 Durdurucu kimyasalların etkinliklerinin belirlenmesinde kullanılan kimyasallar ve polimerleştirme koşulları.....	70
Çizelge 3.7 Reaksiyon durdurucu çözeltileri.....	71
Çizelge 3.8 Poli(stiren-ko-butadien) eldesinde kullanılan durdurucular, genişletici yağlar ve deney sayıları.....	72
Çizelge 3.9 İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO ₂ durdurucu kimyasalları ile yapılan polimerleşme deneyleri.....	72
Çizelge 3.10 Standart çözelti kullanılarak bulunan NDMA, NDEA, NPYR, NDPA, NMOR, NPIP ve NDBA'lerin geri kazanım oranları.....	78
Çizelge 3.11 Standart çözelti kullanılarak bulunan PAH geri kazanım oranları.....	80
Çizelge 4.1 Stiren ile butadienin kopolimerleşmesinde kullanılan dört farklı konsantrasyondaki durdurucu kimyasallar ve durdurucu ilave edildikten sonra 50 °C'de tutularak farklı zamanlarda alınan latekslerin katı madde yüzdelere göre durdurma etkinlikleri.....	83
Çizelge 4.2 0,2 phm durdurucu konsantrasyonunda stiren-butadien latekslerinin kolloid kararlılığı ve bunlardan elde edilen kauçuğun renk özellikleri	91
Çizelge 4.3 İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO ₂ reaksiyon durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kopolimer latekslerinin t _{1/2} ve t ₄₈ saat sonraki % katı değerleri ve dönüşüm yüzdeleri.....	92
Çizelge 4.4 İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO ₂ reaksiyon durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin mooney viskoziteleri ve diferansiyel taramalı kalorimetre ile bulunan camsı geçiş sıcaklıkları.....	93
Çizelge 4.5 İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO ₂ reaksiyon durdurucuları kullanılarak elde edilen stiren-butadien kopolimer örneklerinin stero düzenleri ve kopolimer bileşimleri.....	95
Çizelge 4.6 İPHA, DEHA, DBHA, DEHA+SDD+NaNO ₂ reaksiyon durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin nitrozamin ve nitrozamin olarak nitrozlanabilir amin (NA\NAb) miktarları.....	99
Çizelge 4.7 İPHA, DEHA reaksiyon durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen SBR kauçuğu örneklerinin GC/MS'de belirlenen PAH miktarları.....	102
Çizelge 4.8 DBHA, DEHA+SDD+NaNO ₂ reaksiyon durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen SBR kauçuğu örneklerinin GC/MS'de belirlenen PAH miktarları.....	102

Çizelge 4.9	İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO ₂ polimerleşme reaksiyon durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin vulkanizasyon özellikleri.....	104
Çizelge 4.10	İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO ₂ polimerleşme reaksiyon durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin mekanik özellikleri.....	110



ÖNSÖZ

Bu tez PETKİM Petrokimya Holding A.Ş. Yarımcı tesisleri SBR fabrikasında üretilen ve yağlı tür olarak bilinen SBR 1712 kodlu ürüne ilave olarak çevre-duyarlı yeni bir ürün elde edilmesi amacıyla planlanmıştır.

İZMİR Bölge Hıfzısıhha Enstitüsü'nde yapılan GC/TEA testleri hariç, tez içinde yer alan deney ve testlerin tamamı PETKİM Holding A.Ş. Araştırma Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir.

Bu proje, PETKİM Holding A.Ş. Araştırma Merkezi'nin araştırma desteği talebi üzerine TİDEB3010061 numaralı proje ile TÜBİTAK- TİDEB Teknoloji İzleme ve Değerlendirme Başkanlığı'nca desteklenmiştir.

Projeyi destekleyen TİDEB-Teknoloji İzleme ve Değerlendirme Başkanlığına, PETKİM Holding A.Ş. Genel Müdürü Yavuz Aktuğlu, Genel Müdür Yardımcısı M.Hayati Öztürk, Araştırma Merkezi Müdürü Ekrem Uygun, bilgi birikimini esirgemeyen Müdür Yardımcısı Erol Erbay, hocam Prof. Dr. Ferdane Yılmaz, deney ve testlerin yapılmasına yardımcı olan teknisyen Necati Mutlu ve Kalite Kontrol Müdürlüğü'ne, tezin düzenlenmesinde yardımcı olan Perihan Yapar'a teşekkür ederim. Ayrıca manevi desteklerinden dolayı eşime, aileme ve kendisine yeteri kadar zaman ayıramadığım 1 yaşındaki oğlum Ahmet'e gösterdiği anlayış için teşekkür ederim.



ÖZET

Kauçuk endüstrisinde, kanserojen N-nitrozamin ve poliaromatik hidrokarbon emisyonlarına neden olan kimyasallar nedeniyle çalışma ortamı kirlenerek bunlara maruz kalan işçilerin sağlığı tehdit altında kalmaktadır. Kanserijen N-nitrozaminler, kauçuğun vulkanizasyonu veya işlenmesi sırasında oluştuğu gibi, vulkanizasyon öncesinde ham ürünün ve vulkanizasyon sonrasında vulkanize edilmiş ürünün depolanması ve nihai kullanım sırasında da oluşmaktadır.

SBR 1712 olarak adlandırılan yağlı tür poli(stiren-ko-butadien) kauçuğunun üretimi sırasında kullanılan ve kanserojen N-nitrozaminlerin oluşmasına neden reaksiyon durdurucu kimyasallar yerine N-nitrozamin oluşturmayan kimyasallar ve kanserojen poliaromatik hidrokarbon içeren genişletici yağ yerine kanserojen olmayan alternatif genişletici yağlar kullanılarak insan sağlığına ve çevreye zarar vermeyen yeni bir ürünün geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Poli(stiren-ko-butadien) örnekleri soğuk tip emülsiyon polimerleşmesi ile şişelerde elde edildi. Elde edilen kauçuk örneklerinden uygun yöntemlerle N-nitrozamin ve poliaromatik hidrokarbonlar izole edilerek GC/MS yöntemiyle kalitatif ve kantitatif olarak analizleri yapıldı. NMR ve FT/IR yöntemleri kullanılarak hidroksilaminlerin polimerleşme reaksiyonunu durdurma mekanizması araştırıldı. Kullanılan durdurucu kimyasalların polimerleşme reaksiyonunu sonlandırma etkinlikleri, lateks mekanik stabilitesine etkileri, ürünlerin renk, mekanik ve vulkanizasyon özellikleri, molekül ağırlığının bir göstergesi olan mooney viskoziteleri, camsı geçiş sıcaklıkları ve mikroyapıları tayin edilerek ürün karakterize edildi.

Anahtar kelimeler: Poli(stiren-ko-butadien), reaksiyon durdurucu, N-nitrozamin, poliaromatik-hidrokarbon

ABSTRACT

The workplace environment in rubber product manufacturing industry is polluted by carcinogenic N-nitrosamine and polyaromatic hydrocarbon emissions caused by chemicals which are used in this industry. Since workers in the rubber industry have been exposed to these pollutants their health is effected and under risk of cancer.

In this work, carcinogenic N-nitrosamine generating shortstop agent and carcinogenic extender oil having polyaromatic hydrocarbons which are used in production of SBR 1712 rubber have replaced by non-carcinogenic shortstop agents and non-carcinogenic extender oil alternatives.

Poly(styrene-co-butadiene) samples are produced by cold recipe bottle polymerization procedure. N-nitrosamine and PAH contents of the rubber samples are determined by GC/MS as qualitatively and quantitatively. Short-stopping mechanism of the polymerization reaction using hydroxylamines are investigated. Mooney viscosity, microstructure, bound styrene, glass transition temperature are measured, mechanical properties are identified and curing tests are performed to characterize the rubber samples.

Keywords: Poly(styrene-co-butadiene), short stopping agent, N-nitrosamine, polyaromatic-hydrocarbon

1. GİRİŞ

Poli(stiren-ko-butadien) kauçuğu (SBR), stiren ve butadien-1,3 monomerlerinin redoks başlatıcı kullanılarak emülsiyon ortamında kopolimerleşmesi ile elde edilmektedir. Polimerleşme, polimerleşme sonrası radikal sonlandırma (reaksiyon durdurma), reaksiyona girmeyen monomerleri uzaklaştırma ve lateks çöktürme (koagülasyon) aşamalarında pek çok kimyasal madde kullanılmaktadır. Bunların başlıcaları aktivatör, başlatıcı, miselleri oluşturan emülsiyon yapıcı maddeler, polimerleşme reaksiyonunu durdurucu kimyasallar, işlemeyi kolaylaştıran genişletici yağlar gibi kimyasal maddelerdir (Raton, 1985; Anon, 1997). Poli(stiren-ko-butadien) sentezlendikten sonra vulkanizasyon kimyasalları, antioksidanlar, karbon siyahı ve çeşitli dolgu maddeleri ile karıştırılarak hamur hale getirilir. Kauçuk hamuru daha sonra çeşitli kalıp ve şekillerde vulkanize edilerek nihai ürün elde edilmektedir.

Dünyada 1979 yılından bu yana yapılan çalışmalarda stiren-butadien emülsiyon kopolimerleşmesinde reaksiyon durdurucu kimyasallar ile kauçuk işleme tesislerinde kullanılan vulkanizasyon kimyasalları nedeniyle, vulkanizasyon işlemi, ham kauçuğun ve vulkanize edilmiş ürünün depolanması sırasında çalışma atmosferinin nitrozaminlerle kirlendiğini gösteren araştırmalar yapılmıştır (Fajen vd., 1979; McGlothlin vd., 1981; Rounbehler vd., 1981; Spiegelhalder vd., 1981; Cooper, 1987; Seeberger, 1989; Learner vd., 1990; Solenova vd., 1990; Schuster, 1987, 1994; Breuer, 1989, 1995; Blume vd., 1996; Willoughby vd., 1998).

Nitrozaminlerin kuvvetli kanserojen etkisi nedeni ile sağlık açısından sakıncalar yarattığı ve deney hayvanları üzerinde yapılan testlere göre bu kimyasalların çalışma atmosferinde $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ün altında tutulması gerektiği (çalışma atmosferinde 12 çeşit nitrozamin için toplam en fazla $1\mu\text{g}/\text{m}^3$) belirtilmektedir (Odashima, 1980; Bowman, 1982; Searle, 1984; Schuster, 1988; Davies, 1988; Learner vd., 1990; Loadman, 1996). Almanya, bu konuyla ilgili olarak TRGS 552 numaralı tehlikeli maddeler kanunu ile fabrika çalışma atmosferinde 12 çeşit nitrozamin için toplam en fazla $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ olmasına izin vermekte ve teknik imkanlar ölçüsünde bu değerin sıfır konsantrasyona düşürülmesini talep etmektedir.

Bu bileşiklerin insan sağlığına zararlı olduğu 1950'li yıllardan beri bilinmesine rağmen, analizlenmeleri konusundaki yetersizlikler nedeniyle yasal kısıtlamalara gidilememiştir. Ancak günümüzde nitrozaminleri 1 ppb 'nin altında tespit edebilecek analitik teknikler geliştirildikten sonra (Liekefeld vd., 1991; Hajdas, 1992; Plomley vd., 1994) kısıtlamalar getirilmeye başlanmıştır.

Bu nedenle, özellikle kauçukların işlenmesi sırasında nitrozaminleri tamamen yok etme yada mümkün olan en düşük seviyede tutmak için çeşitli çalışmalar yürütülmüştür (Gorton vd., 1987; Anon, 1988; Poh, 1989; Davies, 1989; Lheureux, 1990; Stevenson vd., 1991; Ohm, 1991; Graf, 1993; Liz, 1994; Layer ve Chasar.,1994).

Kauçuğun işlenmesi sırasında çalışma atmosferinin kirlenmesine neden olan diğer bileşik grubu ise poliaromatik hidrokarbonlar (PAH)'dır. Kanserojen etkiye sahip olan poliaromatik hidrokarbonlar, kauçuğun üretimi sırasında kullanılan aromatik bazlı genişletici yağdan kaynaklanmaktadır. Genişletici yağlar kauçuğun iyi işlenebilmesi, dolgu ve vulkanizasyon kimyasallarının kauçuğa kolayca ve homojen karıştırılabilmesi için katılmaktadır (Mark vd., 1970). Kanserojen olmayan proses yağlarının genişletici yağ olarak kullanılmasıyla kauçukların başlıca kullanım alanı olan araç lastikleri üretimi sırasında PAH emisyonlarının azaltılabileceği belirtilmektedir (Null, 1999). Ancak bu konuda henüz yeterli bilgi bulunmamaktadır.

PAH'lar, kauçuğun işlenmesi, hurda araç lastiklerinin çeşitli alanlarda geri dönüştürülmesi, yakılması ya da kullanımı sırasında çalışma atmosferini ve çevreyi kirleterek insan sağlığını etkilemektedir (Baumann vd., 1998; Levendis vd., 1998; Williams vd., 1998; Mastral vd., 1999; Liu vd., 2000). 100'den fazla farklı yapısı olmasına rağmen günümüzde çevre kirliliğine neden olan ve öncelikli olarak analiz edilmesi gereken 16 tür PAH belirlenmiştir (Manoli vd., 1999).

Aynı şekilde içerdiği kanserojen PAH'lar nedeni ile yağlı SBR üretiminde kullanılan genişletici yağlar için, nitrozaminlerde olduğu gibi sınırlamaların getirileceği bilinmektedir. Bu amaçla Avrupa Birliği Komisyonu ile Avrupa Kauçuk Endüstrisi Birliği'nin ortaklaşa yürüttükleri çalışmalar sonucunda aldıkları karara göre (EC-BLIC, 2003) "76/769 no'lu tehlikeli maddelerin pazarlanması ve kullanımının sınırlandırılması" yönetmeliği esas alınarak araç lastiklerinde tehlikeli genişletici yağların kullanımının yasaklanması ve bu uygulamanın 2006 yılına kadar tamamlanması kararlaştırılmış bulunmaktadır. Buna göre 2004 yılı sonuna kadar konunun adaptasyonu, 2005 yılında uygulamaya geçiş ve 2006 yılında da uygulamanın tamamlanması öngörülmektedir. Avrupa Kauçuk Endüstrisi Birliği 2008 yılının kanserojen PAH içeren yağların kullanımının tamamen ortadan kalktığı bir yıl olacağını bildirmektedir.

Bu nedenlerden dolayı nitrozaminlerin yanı sıra PAH seviyelerinin azaltılması ve hatta tamamen yok etme yollarının araştırılması amacı ile yeni radikal sonlandırıcılar, genişletici yağlar, hızlandırıcı ve vulkanizasyon kimyasallarının geliştirilmesi gerekli olmuştur.

SBR üretiminde kullanılan reaksiyon durdurucular ve genişletici yağlar konusunda kısıtlı bilgi bulunmaktadır. Bunların çoğu da patentlerde yer almaktadır. Bunların dışında söz konusu durdurucu kimyasalların ve genişletici yağların ürün üzerindeki fiziksel ve vulkanizasyon özellikleri konusunda hemen hemen hiç kaynak bulunmamaktadır.

Bu çalışmada, kanserojen nitrozamin ve poliaromatik hidrokarbon bakımından insan sağlığına ve çevreye zararlı olmayan bir ürünün geliştirilmesi ve elde edilen bu ürünün karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla çeşitli alanlarda inhibitör olarak kullanılan 1,4-dihidroksibenzen (hidrokinon) gibi hidroksibenzen türevleri (Flory, 1975; Hamielec, 1992) ile hidroksilaminler kullanılarak kanserojen nitrozamin ve/veya nitrozlanabilir amin oluşturmeyen hidroksil ve hidroksilamin grubu içeren reaksiyon durdurucu kimyasallar ve aromatik bazlı genişletici yağlar kullanılmıştır.

Alkil hidroksilaminler, monomerlerin saklanması ya da yüksek sıcaklıklarda kullanılmaları sırasında monomerin kendi kendine polimerleşmesini engellemek amacıyla inhibitör olarak (Röling, 1989 ; Plueddemann vd., 1989) ve fotoğrafçılıkta baskı çözeltisinde oksidasyon inhibitörü olarak (Fuji, 1992) kullanılmaktadır. Alkil hidroksilaminler ayrıca, ortamdaki C' radikallerini tutma yeteneğine (scavenging) sahip olmaları nedeniyle de polimerlerin stabilize edilmelerinde kullanılmaktadır (Zweifel, 2000).

Poli(stiren-ko-butadien)'in ticari olarak elde edilmesi sırasında reaksiyon durdurucu olarak kullanılan ve kanserojen nitrozamin oluşumuna neden olan sodyumdimetilditiyokarbamat, dietilhidroksilamin ve sodyum nitrit kombinasyonu yerine nitrozamin oluşumuna yol açmayan, 1,2-dihidroksibenzen, 1,3-dihidroksibenzen, 1,4-dihidroksibenzen, 1,2,3-trihidroksibenzen, 1,2-dihidroksi-4-ter-butilbenzen, 1-naftol, isopropilhidroksilamin, dietilhidroksilamin, dibenzilhidroksilamin kimyasalları ve kanserojen poliaromatik hidrokarbon içeren genişletici yağ (yüksek aromatikli ekstrakt) yerine poliaromatik hidrokarbon içermeyen genişletici yağlar (orta ve düşük aromatikli ekstraktlar) kullanılarak bunların ürün üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Çalışma kapsamında öncelikle stiren ve butadien-1,3 monomerleri kullanılarak emülsiyon kopolimerleşmeleri gerçekleştirildi. Belirlenen hidroksil ve hidroksilamin gruplu kimyasallar ile polimerleşme reaksiyonları % 60-70 dönüşümde durduruldu. Reaksiyona girmeyen stiren ve butadien-1,3 monomerleri lateks ortamından uzaklaştırıldı. Poli(stiren-ko-butadien) lateksinin çöktürülmesi aşamasında genişletici yağlar katılarak kauçuk örnekleri elde edildi.

N-nitrozamin ve poliaromatik hidrokarbonlar uygun yöntemlerle izole edilerek gaz kromatografi/kütle spektrometri (GC/MS) yöntemiyle kalitatif ve kantitatif olarak analiz edildi. Nükleer magnetik rezonans (NMR) ve Fourier transform infrared (FT/IR) yöntemleri kullanılarak hidroksilaminlerin polimerleşme reaksiyonunu durdurma mekanizması aydınlatıldı. Kullanılan durdurucu kimyasalların polimerleşme reaksiyonunu sonlandırma etkinlikleri, lateks mekanik stabilitesine etkileri, ürünlerin renklerine, mekanik ve vulkanizasyon özelliklerine, molekül ağırlığının bir göstergesi olan Mooney viskozitelerine, camsı geçiş sıcaklıklarına ve mikroyapılarına etkileri incelendi.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

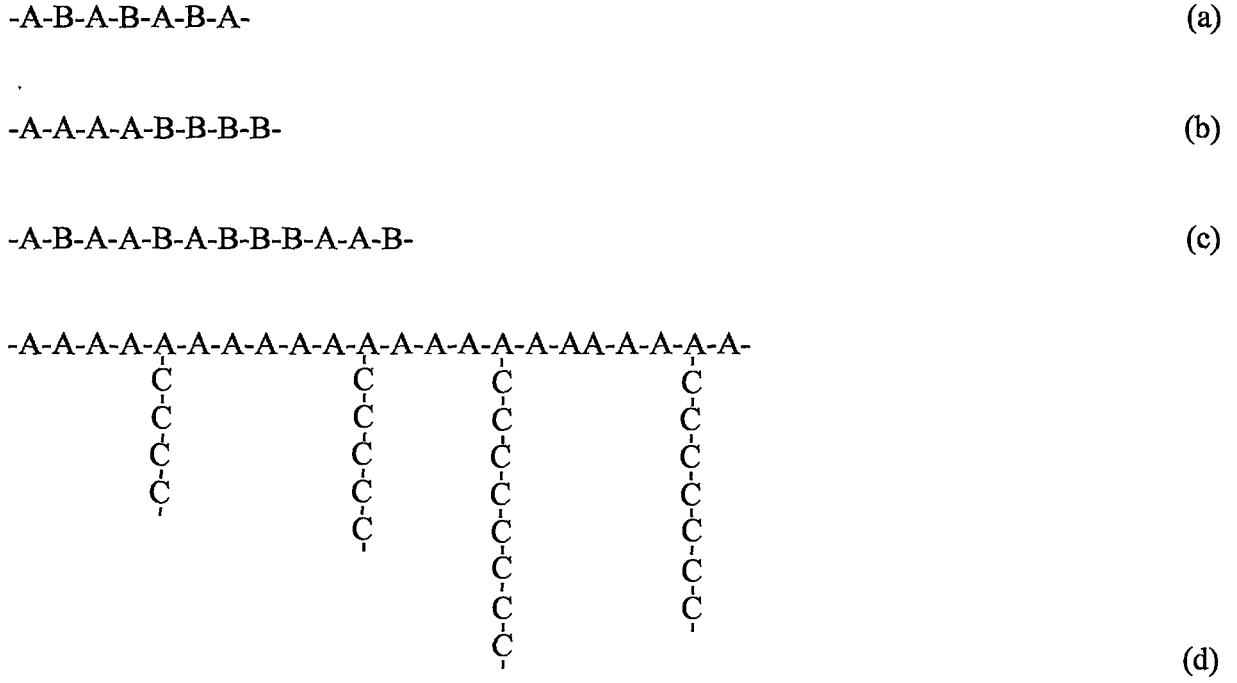
2.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgi

2.1.1 Polimerlerin tanımı, sınıflandırılması ve genel özellikleri

Polimerler, monomer adı verilen moleküllerin birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanması sonucu oluşan makromoleküllerdir, başka bir ifade ile yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir (Oğian, 1981). Polimerlerin yapı birimleri, onları oluşturan monomerlere benzer. Bir polimer molekülünde bu yapı birimlerinden yüzlerce, binlerce, bazen de daha fazlası birbirine bağlanır. Bu tür maddelerin makromoleküllerden oluştuğu varsayımı 1920’li yıllarda Staudinger tarafından ileri sürölmüş olup polimer kimyası ve fiziğinin hızla gelişmesinde uygun bir çıkış noktası olmuştur. Polimer molekülünde monomerler birbirlerine kovalent bağlarla bağlıdır. Bir maddenin monomer olabilmesi için, doymamış bağa sahip olması ya da iki veya daha fazla fonksiyonel grup olarak adlandırılan bağlanma yerine sahip olması gerekir. Bu bağlanma yeri sayesinde öteki monomer moleküllerine bağlanarak büyük polimer molekülünün veya zincirinin oluşmasını sağlar.

Tek cins monomerden meydana gelen polimer türüne homopolimer, iki veya daha fazla tür monomerden meydana gelen polimerlere de kopolimer denilmektedir. Homopolimerler doğrusal (lineer), dallanmış veya üç boyutlu ağ yapıda olabilirler. Doğrusal homopolimerler iki valanslı yinelenen birimlerden meydana gelirler, ikiden fazla valansa sahip yinelenen birimden üç boyutlu ağ yapıda homopolimerler meydana gelir. Bu üç boyutlu ağ yapıya sahip polimerlerde sertlik artarken çözünürlük azalır.

Yapısında iki türden yinelenen birim bulunduran polimerlere kopolimer denilmektedir. Örneğın A ve B ile iki ayrı yinelenen birim gösterilse, bunlardan meydana gelen bir kopolimerin genel formölü $-A_i-B_j-$ şeklinde olacaktır. Burada i, j ile polimerdeki A-B birimlerinin sayısı gösterilmiştir. Bu genel formölle belirlenen bir kopolimerin yapısı da homopolimerde olduğu gibi değışik durumlar gösterir. Örneğın kopolimer yalnız iki tür yinelenen birimden meydana geliyorsa (A, B), dört farklı doğrusal kopolimer yapısı vermek mümkün olmaktadır. Şekil 2.1 (a), (b), (c) ve (d), A ile B birbirini takip ederek sıralanırsa, ardışık (alternating), A ve B birimleri kendi türlerini tercih ederek bloklar halinde sıralanırsa, blok (block) ve hiçbir sıra izlemeden rasgele sıralanırsa, rasgele (random) kopolimer olarak adlandırılır. Eğer ana zinciri yapan birimlerden (örneğin A) farklı bir birim (örneğin C) yan zinciri meydana getiriyorsa, bu tip kopolimere aşı (graft) kopolimeri denilmektedir.



Şekil 2.1 Kopolimer yapıları; (a) ardışık (alternating), (b) blok (block) kopolimer, (c) rasgele (random), (d) aşı (graft) kopolimerlerin şematik gösterimi

Polimerler genellikle;

Yapı birimlerinin dizilişi ve bağlanma şekillerine (ardışık, blok, rastgele, doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı, ataktik, izotaktik vs.), fiziksel hallerine (kristal, amorf vs.), ısı karşısındaki davranışlarına (termoplastik, termoset), kimyasal yapılarına (poliester, polistiren, poli(vinil alkol)), son kullanım yerlerine (yapıştırıcı, elyaf, kauçuk, plastik) ve sentezleme yöntemlerine göre (anyonik, katyonik, radikalik) sınıflandırılmaktadır (Rodriguez, 1970) ve şu genel özelliklere sahiptirler (Remmp vd., 1991),

2.1.2 Polimerleşme reaksiyonları

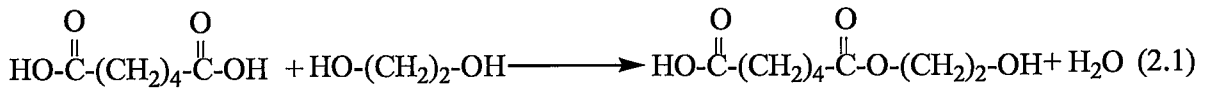
Polimer maddeler meydana geliş reaksiyonlarına göre gruplara ayrılabilir. Carothers tarafından ilk kez 1929 yılında kondenzasyon ve katılma olmak üzere iki sınıfa ayrılan polimerleşme reaksiyonları son zamanlarda sıralı (sequential) ve rasgele (random) polimerleşme olarak da adlandırılmaktadır (Hamielec vd., 1992). Ancak basamak (kondenzasyon) ve zincir (katılma) polimerleşmesi terimleri daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.1.2.1 Basamak (kondenzasyon) polimerleşmesi

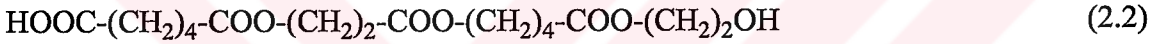
Reaksiyonda, iki ya da daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller bağlanarak daha yüksek molekül ağırlıklı polimerleri meydana getirirler. Oluşan yüksek molekül ağırlıklı molekülün (polimer) yanında çoğu kez su molekülü gibi küçük bir molekül de meydana gelebilir. Su molekülünden başka amonyak, karbondioksit, sodyum bromür, hidrojen klorür, azot, metanol gibi küçük moleküller meydana gelebilir (Baysal, 1994).

2.1.2.1.1 Doğrusal (Lineer) kondenzasyon polimerlerin meydana gelişi

Poliesterler bir alkol ile bir asidin etkileşmesi sonucu meydana gelir. Örneğin adipik asit ile etilen glikol arasındaki reaksiyon ile bir polimer oluşur.



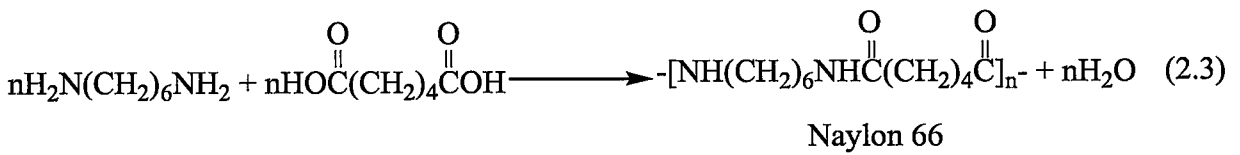
bu şekilde kondenzasyon reaksiyonu devam eder ve polimer molekülleri meydana gelir.



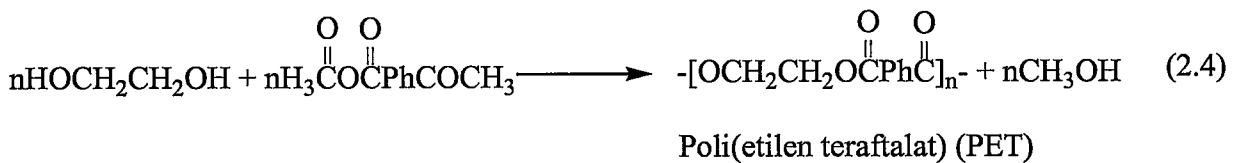
Bu polimer zincirinde dört monomer birimi yer almaktadır. Bu şekildeki reaksiyonlarda oluşan her yeni molekül daima iki tane son grup bulundurur. Bu son gruplar reaksiyonu daha ileri basamağa götürmeğe yeteneklidir. Dört monomer birimini içeren polimer, sağ taraftan karboksil grubu ile sol taraftan da alkol grubu ile kondenzasyon reaksiyonuna katılır. Reaksiyon ilerledikçe meydana gelen polimerin ortalama molekül ağırlığı da artar.

Kondenzasyon polimerleşmesi ile meydana gelen tipik doğrusal polimer örnekleri aşağıda gösterilmiştir.

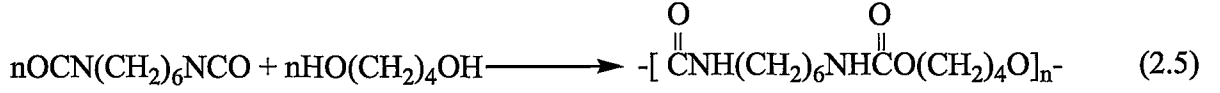
Poliamidler :



Poliesterler :

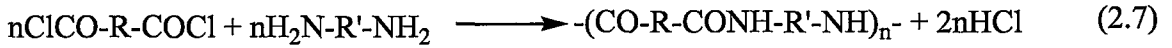
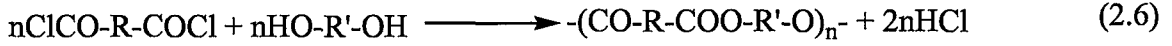


Poliüretanlar :



2.1.2.1.2. Yüzeylerarası polimerleşme

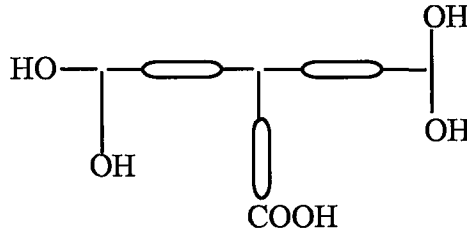
Birbiri ile karışmayan monomer çözeltilerinin faz sınırında (ara yüzeyde) oluşan bir polimer tipidir. Buna en iyi örnek asit klorürlerin Schotten-Baumann reaksiyonları verilebilir (Hamielec vd., 1992; Odian, 1981). Bu yolla poliester ve poliamidler üretilebilir.



Bu yöntemle elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları çok yüksek olur.

2.1.2.1.3. Doğrusal olmayan yapıda (ağ yapı) kondenzasyon polimerlerinin meydana gelişi

Monomerlerdeki fonksiyonel grupların sayısı ikiyi aşar aşmaz dallanmış polimer meydana gelir ve üç boyutlu bir yapı görülür. Fonksiyonel grupların sayısının ikiden fazla olduğu en basit monomer gliserindir. Gliserindeki her -OH grubu karboksilli asitle esterleşmeye girebilir. Böylece dikarboksilli asit ile gliserinin kondenzasyonu sonunda Şekil 2.2'de gösterilen bir molekül oluşabilir.



Şekil 2.2 Ağ yapıda kondenzasyon polimerinin şematik gösterimi

Her esterleşmede üç fonksiyonlu monomer, polimer yapısına girer ve böylece polimere bağlanan fonksiyonlu grupların sayısı bir artar. Monomerler polimere dönüştükçe, polimerin monomer katma olanağı ve yollarının sayısı giderek artar. Daha reaksiyonun ilk anlarında bile kompleks yapıda bir polimer meydana gelir. Ağ yapıda polimerin oluşma anına, jel noktası (gel point) denir. Bu noktada polimerleşme ortamı akışkan halden jel haline geçerek akışkanlığını kaybeder. Jel noktasından önce meydana gelen polimer çözünebilir özellikte

olduğu halde, jel noktasından sonra meydana gelen polimer çözücüsünde çözünemez (Hamielec vd, 1992).

2.1.2.2 Zincir (katılma) polimerleşmesi

Katılma polimerleri vinil türevleri ve dienler gibi daha çok yapılarında çift bağ bulunduran moleküllerin yapıdan küçük bir molekül ayrılmaksızın birbirine katılması ile meydana gelir. Olay zincir reaksiyonu üzerinden yürür. Bu nedenle katılma polimerleşmesine zincir reaksiyonu da denir. Katılma polimerleri ya serbest radikal üzerinden ya da iyonik bir mekanizma ile oluşur. Zincir polimerleşmesi ile polimerleşen vinil ve dien monomerlerine etilen ve bütadienin türevleri örnek verilebilir. Etilen türevleri $\text{CH}_2=\text{CHX}$ veya $\text{CH}_2=\text{CYX}$ ile gösterilebilir. Buradaki X ve Y sübstütüe grupları göstermektedir. Vinil monomerlerinde yer alan sübstütüe grupların elektronegatiflik ve rezonans kararlılığına bağlı olarak bileşiklerin polimerleşme eğilimi artar veya azalır.

Zincir polimerleşme yönteminde, çok kısa bir süre (0.1-1 saniye) içinde çok sayıda monomer molekülü, büyümekte olan zincire katılarak yüksek molekül ağırlığına (10^5 - 10^7 g.mol⁻¹) ulaşır. Zamanın ilerlemesi ile monomerin polimere dönüşümü artar, ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı pek değişmez. Zincir polimerleşmesinde zincir taşıyıcı, bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi, çiftleşmemiş elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir medde de olabilir. Zincir taşıyıcı, bir katyon (karbonyum iyonları) ise bu tür polimerleşmelere katyonik polimerleşme; zincir taşıyıcı, karbanyonlar ise bu tür polimerleşmelere de anyonik polimerleşme denir. Hemen hemen tüm vinil monomerleri serbest radikaller üzerinden polimerleşebilirler. Buna karşılık iyonik polimerleşme oldukça seçimli olup alfoksi, fenil, vinil gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler katyonik mekanizma ile polimerleştirilebilirken; nitril, karboksil gibi elektron çekici grupları bulunan monomerler ise Anyonik mekanizma ile polimerleştirilebilir (Baysal, 1994).

Basamaklı polimerleşme ile zincir polimerleşmesi arasındaki farklılıklar şunlardır;

- . Basamaklı polimerleşmede ortamda bulunan herhangi iki molekül türü (monomer, dimer, trimer, ...v.s.) reaksiyona girebilirken, zincir polimerleşmesinde monomer birimleri yalnızca büyüme basamağında tek tek zincire katılırlar.
- . Basamaklı polimerleşmede monomer daha reaksiyonunu başında tükenirken, zincir polimerleşmesinde monomer konsantrasyonu reaksiyon süresince giderek azalır.

. Basamaklı polimerleşmede reaksiyon süresince polimer molekülünün ağırlığı sürekli artarken, zincir polimerleşmesinde makro moleküller bir anda oluşurlar, polimerin molekül ağırlığı reaksiyon süresince genellikle pek az değişir.

. Basamaklı polimerleşmede reaksiyonun herhangi bir aşamasında sistemde her türlü molekülün bir karışımı bulunurken, zincir polimerleşmesinde reaksiyon karışımında sadece monomer, büyük polimer molekülleri ve çok az miktarda (örneğin 10^{-8} 'i kadar) büyümekte olan radikal zincirleri bulunur.

2.1.2.2.1 Serbest radikal polimerleşmesi

Serbest radikal zincir polimerleşmesi; zincir taşıyıcısı çiftleşmemiş elektron olan zincir polimerleşmesinin bir türüdür. Zincir taşıyıcı, kendi aktivitesini bir süre tutarak yüksek molekülü zincirlerin oluşmasına neden olur (Cowie, 1973). Serbest radikal polimerleşmesi, i) polimerleşme sırasında sürekli radikal üreten başlama reaksiyonları, ii) monomerin radikal merkeze katılması ile polimer zincirlerinin büyümesini sağlayan büyüme reaksiyonları, iii) radikallerin harcanmasına yol açan ve iki radikal merkez arasındaki birleşme (combination) veya orantısız sonlanma (disproportionation) ile oluşan sonlanma reaksiyonları ve polimer radikallerinin büyümesinin durmasına neden olan küçük moleküllere zincir-transfer reaksiyonları olmak üzere dört aşamada gerçekleşir (Oğian, 1981).

2.1.2.2.1.1 Başlama reaksiyonu

Monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleştirilerek radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu ısı, fotokimyasal veya iyonizasyon radyasyonu ile sağlanabilir. Radikal oluşumunda izlenen en yaygın yol, sisteme dışarıdan başlatıcı ilave edilmesidir. Başlatıcı; ısıtıldığı, radyasyona uğradığı veya kimyasal tepkimeye girdiği zaman zayıf bağlarının monomoleküler homolitik parçalanması sonucunda serbest radikaller (primer) veren bileşiktir. I başlatıcıyı, R' başlatıcıdan meydana gelen radikali, α ise R' radikali sayısını göstermek üzere ilk aşamada serbest radikaller oluşur.



Oluşan radikaller, monomere etki ederek onu monomerik radikal hale getirir. Oluşan birincil (primer) radikallerin, monomerle reaksiyona girerek aktif merkez verecek kadar kısa bir süre kararlı kalması gerekir. Başlatıcıların parçalanması %100 verim ile gerçekleşmesine rağmen,

oluşan her bir radikal bir zincirin büyümesine yol açmaz. Bunun nedeni, oluşan radikallerin bir kısmının çözücünün etkisi ile bulunduğu yerden yeterince çabuk diffüze olamayıp tekrar birbirleriyle reaksiyona girmeleridir. Bu olaya kafes etkisi (cage effect) denir (Noyes, 1965). Başlatıcının etkinliği, f başlatıcı etkinlik kesri ile gösterilir ve zincir büyümesine yol açan birincil radikallerin kesri olarak tanımlanır. f 'nin değeri genellikle 0.5-1.0 arasında değişmektedir. Başlatıcı olarak Na_2O_2 , BaO_2 ve H_2O_2 , benzoil peroksit, tersiyer bütill hidroperoksit gibi inorganik ve organik peroksitler; 2,2'-azo-bis-izobütironitril gibi azo bileşikler; α , β , γ ve x ışınları gibi yüksek enerjili ışınlar; demir iyonları (Fe^{+2}) ile alkil ve açıl peroksit, disülfid, elementer halojenler ve inorganik persülfat iyonlarının reaksiyona girerek elektron transferi ile radikal oluşturan redoks başlatıcılar örnek verilebilir.



Bu radikal diğer monomerleri kendine katma yeteneğine sahiptir ve böylece polimerleşme reaksiyonu başlamış olur.

2.1.2.2.1.2 Büyüme reaksiyonu

İlk aşamada oluşan monomerik radikal ($\text{M}_1^\cdot$) monomer moleküllerinin kendisine hızla katılması ile büyür. Büyüme basamağı ile zincirin büyümesi,



veya genel olarak



denklemleri ile gösterilebilir. Burada k_p çoğalma reaksiyonunun hız sabitini, $\text{M}_n^\cdot$ ise n monomer birimi içeren zincir radikalini göstermektedir ($n=1, 2, 3, \dots$). Bir çok monomerin

polimerleşmesinde k_p 'nin değeri 10^2 - 10^4 litre/mol.sn düzeyinde bulunur. Büyüyen zincirin ömrü çok kısadır. Bin monomer içeren bir zincir 10^{-2} - 10^{-3} saniyede oluşur (Akar, 1982).

Dainton, Ivin ve Sakada yaptıkları çalışmada zincir polimerleşmelerinin çoğunda büyüme reaksiyonlarının tersinir oldukları tespit edilmiştir (Hamielec vd., 1992).

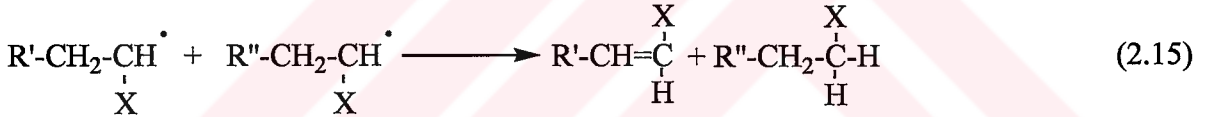
2.1.2.2.1.3 Sonlanma reaksiyonu

Radikaller bimoleküler reaksiyonla sonlanırlar. Çünkü radikal karakterinin giderilmesi, ortaklanmamış elektronlarının başka bir elektronla ortaklanmasıyla sağlanır. Bu nedenle sonlanma olayına iki aktif merkezin katılması gereklidir. Bu şekilde birbiriyle reaksiyona giren radikaller kovalent bağ oluşumuyla aktifliklerini kaybederler. Radikallerin sonlanması ya birleşme ile (kombinasyon) ya da orantısız sonlanma (disproporsiyonasyon) ile olur.

Birleşme ile sonlanma,



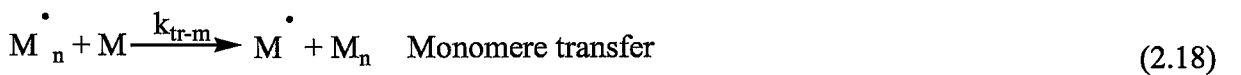
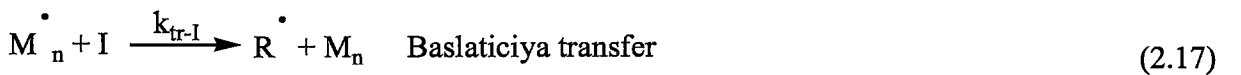
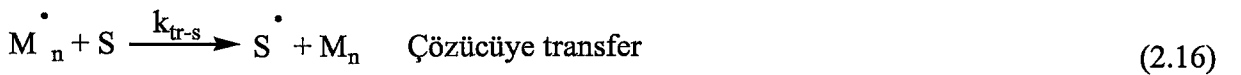
ve orantısız sonlanma,



ile gösterilebilir.

2.1.2.2.1.4 Zincir transferi reaksiyonu

Özellikle serbest radikal mekanizması ile cereyan eden polimerleşmede başlama, büyüme ve sonlanma reaksiyonları yanında transfer reaksiyonları da önemli bir rol oynar. Büyümekte olan polimerik radikal, aktifliğini monomere (M), başlatıcıya (I), çözücüye (S) ve aktifliğini yitirmiş bir polimer molekülüne (M_n) aktarabilir. Zincir transfer reaksiyonları,





reaksiyonları ile gösterilebilir.

Eğer çözücü molekülünden oluşan yeni radikal, monomer ile etkileşerek polimerleşmeyi sürdürücü yeni aktif merkez oluşturmazsa bu gibi durumlarda çözücü molekülleri ile radikal harcanır. Buna, çözücü inhibitör etki (polimerleşmeyi önleyici etki) yapıyor denir. Çözücü etkisi ile devamlı olarak ortamdan aktif merkezler yok edilir. Aktif merkez konsantrasyonunun azalması polimerleşme hızını belirgin bir biçimde düşürür. Çünkü polimerleşme hızı aktif merkez konsantrasyonu ile orantılıdır. Transfer reaksiyonu ise, monomer katma yatkinlığında bir aktif merkezin yok olması ile yerine monomer katma yatkinlığı olan yeni bir aktif merkezin oluşmasıdır. Ancak bu durumda polimerleşme hızı transfer reaksiyonundan etkilenmez. Transfer reaksiyonlarının oluşu polimerleşme hızını etkilemediği halde oluşan polimerin ortalama molekül ağırlığını etkiler. Eğer reaksiyon ortamında belirgin bir hızda transfer reaksiyonu cereyan ediyorsa meydana gelen polimerin ortalama molekül ağırlığı küçük olur.

2.1.2.2.1.5 Polimerleşme sırasında meydana gelen dallanma reaksiyonları

Polimerik radikalın monomer katması için aktifliğin zincir ucunda olması gerekmez. Radikalik özellik, zincirin her hangi bir yerinde de olabilir. Bu durum dallanmaya ve karşıt bağlara neden olur. Örneğin “n” merli bir polimerik radikalın $M_n^{\bullet}$, polimer molekülü ile transferinden polimer molekülünün ana zinciri üzerinde radikal oluşur. Zincir üzerinde meydana gelen yeni aktif merkez monomer katmaya devam ederse, dallanmış bir polimerik radikal oluşur. Böyle bir radikal başka bir aktif merkezle yani radikalle polimerik sonlanmaya katılırsa yapısında dallanmış bir polimer molekülü meydana gelir. Aktifliğin polimer molekülüne transferi ile meydana gelen başka bir yapısal değişiklikte, karşıt bağlı polimer meydana gelmesidir. Dien polimerleri yapılarında çift bağ bulundurdıklarından vinil polimerlerine oranla daha kolaylıkla karşıt bağlar oluştururlar.

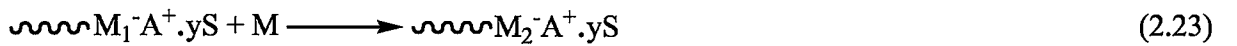
2.1.2.2.2 İyonik polimerleşme

Katılma polimerleşmesinin ikinci bir türü de iyonik polimerleşmedir. İyonik polimerleşmede büyümekte olan zincirin monomer katan ucu serbest radikal şeklinde olmayıp iyonik karakterdedir. Bu iyonik uç katyonik karakterde ise “katyonik polimerleşme”, anyonik karakterde ise “anyonik polimerleşme” olarak adlandırılmaktadır.

Polimerleşmede kullanılan çözücülerin dielektrik sabitleri çoğu kez düşüktür (2-10 aralığında). Bu şekilde bir çözücüde çözünmüş bulunan iyonik maddeler, konsantrasyonları $10^{-1} \text{mol.litre}^{-1}$ 'den küçük olduğu zaman, daha çok iyon çiftleri halinde bulunur. Bu iyon çiftleri ile dengede bulunan ve serbestçe hareket edebilen pek az iyon vardır. Bu serbest iyonlar nedeniyle çözelti hafif iletken olur. Eğer çözücünün dielektrik sabiti büyük ise, suda olduğu gibi, bu durumda çözelti içinde daha çok serbest iyon bulunur. Gerek iyonlar gerekse iyon çiftleri çözelti içinde solvatize olmuşlardır. Yani çözücü molekülleri iyonların birine veya iyon çiftine bağlanmış ve sarılmışlardır. Böylece çözücü ve iyon çifti beraberce hareket eder ve tek bir tanecik gibi reaksiyonlara katılır. Polimerleşmede solvatasyonun etkisi önemlidir. Bu nedenle iyonik polimerleşmenin ilerleyişinde ve polimerleşmenin hızında, çözücü cinsinin önemli bir etkisi vardır. Solvatasyondan başka çözücünün dielektrik sabiti de reaksiyonu etkiler.

2.1.2.2.1 Anyonik polimerleşme

Polimerik zincir taşıyıcı iyon anyon ise bu tür polimerleşmeye anyonik polimerleşme denilmektedir. Anyonik polimerleşmenin başlama basamağı iki şekilde olabilir. Bunlardan biri negatif iyon veya grubun monomer molekülüne katılmasıdır. Bu olaya “grup katılması” denilmektedir. Bu şekilde davranan başlatıcılar alkali metal amitleri, alkil lityum bileşikleri, Grignard bileşikleri gibi bileşiklerdir. Başlama basamağının ikinci şekli ise bir elektronun, radikal iyonu vermek için monomere transferidir. Bu şekilde davranan başlatıcılar ise alkali metaller, alkalimetall-aromatik hidrokarbon bileşikleridir. Anyonik polimerleşmenin büyüme basamağı;



ile gösterilebilir. Burada, M monomer molekülünü, $\sim M^-$ negatif yüklü yinelenen birim ile sonlanan polimer zinciri, S solvatasyon yapan tanecik, x ve y ise solvatasyona katılan tanecik sayısı, $\sim M^- A^+$ negatif yüklü polimerik iyonun pozitif yüklü karşıt iyonu A^+ ile assosiyasyon olmuş şekli, $\sim M^- A^+ . xS$ ise bir önceki taneciğin “x” tane çözücü molekülü ile solvatize olmuş şeklini gösterir.

Bu polimerleşme yöntemiyle homopolimer ve kopolimer elde edilebilir. Yöntem özellikle ticari olarak blok kopolimer üretiminde yaygın biçimde kullanılmaktadır (Folkes, 1985).

2.1.2.2.2 Katyonik polimerleşme

Anyonik polimerleşmede olduğu gibi katyonik polimerleşmede de aktif uç ortama bağlı olarak, çözücü ile solvatize olmuş iyon çiftleri, çözücü ile kısmen ayrılmış iyon çiftleri, ve serbest iyonlar halinde bulunur. Elektron verici sübstitüentleri bulunan monomerleri katyonik yolla polimerleştiren başlatıcılar üç grupta toplanabilmektedir. Bunlar,

- . Anyonu aşırı nükleofilik olmayan kuvvetli asitler (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$, Cl_3COOH gibi),
- . M, metal iyonunu göstermek üzere MX_n gibi Lewis asitleri (BF_3 , $AlCl_3$, $SnCl_4$, $SnBr_4$, $SbCl_3$, $BiCl_3$), metal bileşikleri ve bunların beraberinde yer alan kokatalizörleri,
- . Diğer katyon oluşturmalar, ($t-BuClO_4$, $(C_6H_5)_3CCl$), iyonlaştırıcı ışınlar v.b.

Kuvvetli asitlerde proton, çifte bağın π elektronları ile tersinir bir koordinasyona uğrar. Oluşan π kompleksi molekül içi düzenlemeye girerek karbonyum iyonunu oluşturur. Lewis asitleri başlatıcıları kullanıldığında az miktarda su, protonlu asitler veya alkil halojenürler kullanılarak (kokatalizör) reaksiyon başlatılmış olur. Meydana gelen katalizör-kokatalizör kompleksinin proton verme eğilimi ne kadar fazla ise reaksiyonun başlaması da o denli hızlı olur. Polimerleşme mekanizması ve büyüme basamağı hız sabiti, monomerin yapısı (rezonans, sterik, polar etki), karşı iyonun cinsi (polarlık ve hidrojen bağı yapma yeteneği gibi), çözücü türü (polarlık ve hidrojen bağı yapma yetenekleri gibi), sıcaklık gibi dört etmenden etkilenir.

Büyüme reaksiyonu, başlama basamağında oluşan aktif merkeze monomer katılmasıyla ilerler. Burada dikkat çeken bir nokta, anyonik polimerleşmede görülmeyen transfer reaksiyonlarının katyonik polimerleşmede önem taşımasıdır. Transfer reaksiyonu radikal polimerleşmesinde olduğu gibi; monomere, karşı iyon, polimere ve çözücüye olabilir.

Sonlanma reaksiyonu; karşı iyonun yeterince nükleofilik olmasıyla monomoleküler, monomere transfer ve çözücüye transfer ile meydana gelebilir.

2.1.2.2.3 Koordinasyon polimerleşmesi (Ziegler-Natta)

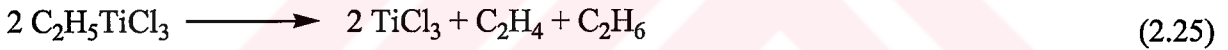
Koordinasyon polimerleşmesi esas olarak iyonik mekanizma üzerinden cereyan eder. Bu tür polimerleşmede monomer ile katalizör önce bir kompleks oluşturmaktadır. Koordinasyon

katalizörleri elektron noksanlığı olan komplekslerdir. Bunların yapısında kompleks yapma ve monomer koordine etme eğiliminde olan bir metal bulunmaktadır. Bu metal bazen büyümekte olan zincirin ucundaki son monomerin doymamış grubu ile de koordine olur. Koordinasyon polimerleşmesinde kullanılan metaller periyodik cetvelin I., II. ve III. grubunda bulunan hafif metallerdir (Li, Be, Mg, Al gibi). Bunların yanında geçiş metalllerinden Ti, V, Cr, Mo, Rh, Ru, Co ve Ni gibi metallerin en yüksek yükseltgenme basamağından daha düşük yükseltgenme basamağındaki halleri kompleks yapıya katılır.

Ziegler tarafından elde edilen ilk katalizör geçiş metallerinin yüksek oksidasyon basamağındaki bir bileşiği, örneğin $TiCl_4$ ile alkil alüminyum bileşiği (R_3Al) arasındaki reaksiyondan elde edilen ve hidrokarbon çözücülerde çözünen bir kompleksdir. Önce bu iki bileşik arasında yer değiştirme reaksiyonu ile bir alkilleme olur.



Burada geçiş metalinin alkil bileşiği meydana gelir. Yüksek değerli bu tür metal-alkil bileşiğinin dayanıklılığı az olduğundan $RTiCl_3$ bileşiği dealkilasyona uğrar. Örneğin alkilin etil olması halinde;



reaksiyonu cereyan eder. Böylece geçiş metali daha düşük yükseltgenme basamağına gelir. Bu bileşik organo metalik bileşik R_2AlCl ile tekrar reaksiyona girer ve iki klor köprüsü ile öteki metale bağlanarak iki metalli (Ti – Al) elektron noksanlığı olan bir kompleks verir. İşte polimerleşmede etkili olan tür bu kompleksdir. Olefinin geçiş metal iyonuna koordinasyonu stereospesifik büyümeyi sağlar ancak izotaktik yapıda polimer oluşturmak için yalnız monomerin koordinasyonu bunu tek başına sağlayamaz. Monomer molekülü, katalizör ile polimer arasına yaklaştıkça yapıya düzenli bir biçimde katılacak şekilde yönlmesi gerekir, yani monomer molekülü, katalizör kompleksi ile büyümekte olan zincir arasına girerken monomerin konfigürasyonu kontrol altına alınır. Polimerleşme olayı tamamlanınca alkil, son grup halinde polimer zincirinde kalır.

Etilenin düşük basınç altındaki polimerleşmesi için ilk kez Ziegler tarafından böyle bir katalizör uygulanmıştır. Bu tip katalizörlerin uygun seçilmesi ile polimerin izotaktik, sindiyotaktik veya ataktik yapıda olmaları sağlanabilmektedir. Natta ve arkadaşları sindiyotaktik polipropilen elde etmek için homojen bir katalizör kullanırken α -olefinlerin

izotaktik polimerlerini elde etmek için heterojen bir katalizör sistemi kullanmışlardır. Ziegler ve Natta, propilen polimerleşmesinde çeşitli katalizörler kullanarak farklı stereospesifik polimerler elde etmişlerdir. Koordinasyon polimerleşmesinin mekanizması kesin bilinmemekle beraber Beisenberger ve Sebastian tarafından olası mekanizma önerilmiştir (Hamielec vd., 1992).

2.1.2.3 Kopolimer eşitliği ve kopolimer bileşimi

Polimerleşme ortamında birden fazla monomer bulunduğu zaman homopolimer yanında kopolimer de meydana gelir. Reaksiyon ortamına serbest radikal oluşturan başlatıcı katıldığında her monomer kendine özgü ilk polimerik radikali meydana getirir. Meydana gelen radikaller ya kendi monomerleri ile ya da öteki monomer ile reaksiyona girerler.

Reaksiyon ortamında A ve B gibi iki monomer karışımı olduğunda ortama katılan başlatıcıdan oluşan $R^\bullet$ radikali A ve B monomeri ile etkileşerek $A_1^\bullet$ ve $B_1^\bullet$ radikallerini meydana getirir.



Bu iki radikal türü aşağıdaki reaksiyonlarla polimerleşmeye girer.



Bu şekilde meydana gelen yeni radikaller, aynı şekilde yukarıdaki dört yoldan biri ile yeniden reaksiyona girerek yeni radikaller meydana getirir. Bu yeni radikaller de aynı şekilde reaksiyonlarına devam ederler. Bundan sonra,



yapısında iki radikal zinciri oluştuğunda da bunların yapısının farklı olmasına karşın radikalik uçların belli bir monomere karşı reaksiyon etkinliği aynıdır. Çünkü her iki aktif uç yapısal bakımdan farklı değildir. $A^\bullet$ ve $B^\bullet$ ile aktif uçta A ve B monomeri taşıyan polimerik radikaller gösterilmek üzere, bu radikallerin her iki monomer ile verdikleri reaksiyonlar,



(2.33) reaksiyonu hız sabitinin (2.34) reaksiyonu hız sabitine oranı $A^\bullet$ radikalinin; (2.35) reaksiyonu hız sabitinin (2.36) reaksiyonu hız sabitine oranı da $B^\bullet$ radikalinin etkinlik (reaktivite) oranıdır (Flory, 1975). Buna göre, r_1 ve r_2 etkinlik oranlarını göstermek üzere,

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \quad \text{ve} \quad (2.37)$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21} \quad (2.38)$$

olur. Eğer $r_1 > 1$ ise bu $k_{11} > k_{12}$ anlamına geleceğinden, A monomerinden meydana gelen $A^\bullet$ kendi monomerini B monomerinden daha büyük bir hızla katar. $r_1 < 1$ halinde ise $k_{11} < k_{12}$ olacağından $A^\bullet$ radikali, B monomerini, A monomerine göre daha büyük bir hızla katar. Aynı şekilde $r_2 > 1$ ise $B^\bullet$ radikali B monomerini A'yı kattığı hızdan daha büyük bir hızla katar.

A ve B gibi iki ayrı monomer bulunduran bir ortamda meydana gelen kopolimerin bileşimini belirlemek için, polimerin molekül ağırlığının yeter derecede yüksek olması durumunda reaksiyonun başlama basamağında harcanan monomer sayısı, büyüme basamağında harcanan monomer sayısı yanında ihmal edilir. (2.33), (2.34), (2.35) ve (2.36) reaksiyonlarında A ve B monomerlerinin harcanma hızı için,

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{11} [A^\bullet]_S [A] + k_{21} [B^\bullet]_S [A] \quad (2.39)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{22} [B^{\bullet}]_S [B] + k_{12} [A^{\bullet}]_S [B] \quad (2.40)$$

eşitlikleri yazılır. Bu iki eşitlik taraf tarafa oranlanacak olursa (2.41) eşitliği elde edilir.

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{k_{11} [A^{\bullet}]_S [A] + k_{21} [B^{\bullet}]_S [A]}{k_{22} [B^{\bullet}]_S [B] + k_{12} [A^{\bullet}]_S [B]} \quad (2.41)$$

Bu bağıntıda $[A]/[B]$ oranı parantez dışına alınır ve her terim $[B^{\bullet}]_S$ ile bölünürse (2.42) eşitliği elde edilir.

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \frac{k_{11} [A^{\bullet}]_S / [B^{\bullet}]_S + k_{21}}{k_{12} [A^{\bullet}]_S / [B^{\bullet}]_S + k_{22}} \quad (2.42)$$

(2.42) eşitliğindeki radikal konsantrasyonları oranını bulmak için bir tür monomerin polimerleşmesinde olduğu gibi burada da her iki cins radikal ($A^{\bullet}$ ve $B^{\bullet}$) öyle bir konsantrasyona ulaşırlar ki bu anda radikallerin harcanma hızı, meydana gelme hızına eşit olur, yani iki radikal konsantrasyonu stasyonere (S) (kararlı hale) ulaşır. Stasyonere koşul için,

$$\left(\frac{d[A^{\bullet}]}{dt} \right)_S = 0 \quad (2.43)$$

$$\left(\frac{d[B^{\bullet}]}{dt} \right)_S = 0 \quad (2.44)$$

eşitlikleri yazılabilir.

$A^{\bullet}$ radikallerinin stasyonere durumu için; $A^{\bullet}$ radikalleri, $B^{\bullet}$ tipindeki radikallerin A monomeri ile etkileşmesinden karşıt büyüme (2.36) reaksiyonuna göre meydana gelir ve B monomeri ile etkileşerek yine karşıt büyüme (2.34) reaksiyonuna göre harcanırlar. Bunun dışında normal sonlanma ile $A^{\bullet}+A^{\bullet}$ ya da $A^{\bullet}+B^{\bullet}$ etkileşmesi ile de harcanırlar ancak (2.34) reaksiyonu ile harcanma hızları yanında bu tür sonlanma ile harcanma hızları ihmal edilebilecek düzeydedir. Buna göre stasyonere hallerde,

$$\left(\frac{d[A^{\bullet}]}{dt} \right)_S = k_{21} [B^{\bullet}]_S [A] - k_{12} [A^{\bullet}]_S [B] = 0 \quad (2.45)$$

ve aynı düşünce ile $B^\bullet$ radikalleri için uygulandığında,

$$\left(\frac{d[B^\bullet]}{dt} \right)_S = k_{12} [A^\bullet]_S [B] - k_{21} [B^\bullet]_S [A] = 0 \quad (2.46)$$

elde edilir. Bu eşitliklerden, stasyoner hale ulaşıldıktan sonra herhangi bir andaki radikal konsantrasyonları oranı için,

$$\frac{[A^\bullet]_S}{[B^\bullet]_S} = \frac{k_{21} [A]}{k_{12} [B]} \quad (2.47)$$

eşitliği elde edilir. Son olarak (2.47) eşitliği (2.42) eşitliğinde yerine konur ve her iki terim k_{21} ile bölünürse kopolimerin bileşimini veren

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{r_1 [A] / [B] + 1}{[A] / [B] + r_2} \quad (2.48)$$

“kopolimer eşitliği” eşitliği elde edilir.

2.1.2.3.1 Reaktivite oranının $r_1 = r_2 = 0$ olduğu kopolimerleşme

Bu durum her iki monomerin tek başına polimerleşmeyip, ancak kopolimer yaptığı hal için söz konusudur. Çünkü $r_1 = r_2 = 0$ olması $k_{11} = k_{22} = 0$ demektir. Bu durumda kopolimer eşitliğinden, kopolimerdeki monomerlerin oranı için,

$$\frac{d[A]}{d[B]} = 1 \quad (2.49)$$

elde edilir. Buna göre kopolimer içinde her iki monomer eşit mol sayılarında bulunacaktır. A monomeri $A^\bullet$ tipindeki radikallerle, B monomeri de $B^\bullet$ tipindeki radikallerle reaksiyon vermediğinden

.... A B A B A

türünden bir kopolimer meydana gelecektir.

2.1.2.3.2 Reaktivite oranının $r_2 = 0$, $r_1 \neq 0$ olduğu kopolimerleşme

Bu durumda B monomeri $B^\bullet$ türündeki radikallerle reaksiyona giremez, ancak $A^\bullet$ türündeki radikallerle reaksiyona girerek $B^\bullet$ türünde radikal oluşturur. Bu $B^\bullet$ radikali de A monomeri ile

reaksiyona girerek $A^\bullet$ türünde radikal oluşturur. Kopolimer eşitliğinde $r_2 = 0$ alındığında meydana gelen kopolimerin bileşimi,

$$\frac{d[A]}{d[B]} = 1 + r_1 \frac{[A]}{[B]} \quad (2.50)$$

eşitliği ile belirlenmiş olur.

A ve B monomerlerinin başlangıç konsantrasyonları hangi oranlarda alınrsa alınsın A monomeri B monomerinden daha büyük bir hızla harcanır. $[A]_0 = [B]_0$ alındığında reaksiyon başında oluşan kopolimer bileşimi,

$$\frac{d[A]}{d[B]} = 1 + r_1 \quad (2.51)$$

olur. Eğer r_1 oldukça büyük ise oluşan kopolimer,

.....A A A A B A A A A A A A B A A A.....

biçiminde aralarında B monomeri serpiştirilmiş uzun A dizilerinden oluşur.

2.1.2.3.3 Reaktivite oranının $r_1 \cdot r_2 = 1$ olduğu kopolimerleşme

Bu durumda,

$$k_{11} / k_{12} = k_{21} / k_{22} \quad (2.52)$$

olur. Bu hale “ideal kopolimerleşme” adı verilir. Meydana gelen bu kopolimerin bileşimini bulmak için kopolimer eşitliğinin sağ tarafının pay ve paydası r_1 ile çarpılır ve elde edilen eşitlikte $r_1 \cdot r_2$ yerine 1 yazılırsa,

$$\frac{d[A]}{d[B]} = r_1 \frac{[A]}{[B]} \quad (2.53)$$

eşitliği elde edilir. Elde edilen kopolimer

.....A B B B A A B B A B.....

biçiminde rasgele olur. $r_1 = 2$ olursa ve her iki monomerden eşit mol sayılarında alınarak reaksiyona başlanırsa, reaksiyonun hemen başında meydana gelen kopolimerde A monomeri B nin iki katı olur.

2.1.2.3.4 Reaktivite oranının $r_1 \cdot r_2 < 1$ olduğu kopolimerleşme

Burada hem r_1 hem de r_2 çok küçük ise bu da A monomerinin $A^\bullet$ türündeki radikale ve B monomerinin de $B^\bullet$ türündeki radikale katılamayacağını gösterir. Bu durumda,

..... A B A B A B A B

yapısında bir kopolimer meydana gelir.

2.1.2.3.5 Stiren ve butadien kopolimerleşmesinde kopolimerin bileşimi

Stiren [A] ile butadienin [B] eşit mol sayılarında karıştırıldığı bir kopolimerleşme olayında 60 °C deki reaktivite oranları $r_1 = 0,78$ ve $r_2 = 1,39$, ($r_1 \cdot r_2 = 1,08$)' dir. Buna göre kopolimerin yapısına giren monomerlerin oranı, (2.48) kopolimer eşitliğinden hesaplandığında 0,745 bulunur. Bu sonuç, kopolimerin yapısına daha çok butadienin girdiğini göstermektedir. Bu nedenle reaksiyon ilerledikçe ortam stirence zenginleşecek demektir. Kopolimerin oluşmasından dt kadar kısa bir süre sonra meydana gelecek yeni kopolimerin bileşimi, bir öncekinden hafifçe farklı olur. Çünkü reaksiyon ortamında stiren ile butadienin konsantrasyonu değişmiştir ve kopolimer eşitliğinde yer alan [stiren] / [Butadien] oranı 1'den farklı olmuştur. Başlangıçta bu oran 1 olarak alınmıştır. Bu sonuca göre, meydana gelen kopolimerin bileşimi reaksiyon ortamındaki monomerlerin konsantrasyonları ile aynı olmayıp ondan farklı bir değerde olmaktadır. Keza bu koşullarda üretilen kopolimerin bileşiminde % 34 oranında stiren vardır.

2.1.2.4 Polimerleşme reaksiyonlarının cereyan ettiği ortamlar

Polimerleşme reaksiyonlarının cereyan ettiği ortamın homojen ya da heterojen oluşuna göre reaksiyonun yürüyüşünde bazı farklılıklar olabilmektedir. Bu nedenle polimerleşme ortamının homojen ya da heterojen olması halinde bunun gibi sistemlerde polimerleşme reaksiyonlarının sınıflandırılması gerekmektedir.

2.1.2.4.1 Homojen sistemlerde polimerleşme

2.1.2.4.1.1 Kütle (bulk) polimerleşmesi

Bu polimerleşme tipi, polimerin monomerinde çözünmesi halidir. Kondenzasyon reaksiyonlarında oldukça kolay ilerleyen kütle polimerleşmesi vinil monomerlerinde büyük güçlükler gösterir. Reaksiyon ortamının viskozitesi çok yüksek değilse kendiliğinden karışma, ısı transferi ve gaz çıkışı gibi olaylar kolayca gerçekleşir. Vinil monomerlerinde reaksiyon

oldukça ekzotermik olduğundan kütle polimerleşmesi de güç gerçekleşir. Reaksiyonun daha ilk anlarında bile viskozitede büyük artmalar olduğundan ısı transferi güçleşir, bunun sonucunda reaksiyon hızı artar ve ani patlamalar olur. Bu nedenle kütle polimerleşmesi teknikte az uygulanmaktadır. Polistiren son yıllarda sürekli kütle polimerleşmesi ile üretilmeye başlanmış olmakla birlikte meydana gelen polimerin viskozitesini azaltmak, karıştırmayı kolaylaştırmak ve açığa çıkan ısıyı kontrol etmek amacıyla reaksiyon ortamında ~ %15-30 oranında etilbenzen gibi bir çözücü kullanılmaktadır. Polimerleşme sonunda reaksiyona girmemiş monomer ve çözücü düşük basınçta buharlaştırılır ve polimer ekstruderden geçirilerek granül hale getirilmektedir (Svec, 1990).

2.1.2.4.1.2 Çözelti polimerleşmesi

Çözelti polimerleşmesinin kontrolü kolay olduğu gibi çözücünün hareketi nedeniyle ısı transferi de kolay olur. Böylece polimerleşme ısı ortamdan uzaklaştırılarak sıcaklık yükselmesi önlenmiş olur. Fakat kullanılan çözücü polimerik radikal ile transfer reaksiyonuna giriyorsa transfer reaksiyonu ortalama molekül ağırlığına etki edeceğinden bir problem ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle çözelti polimerleşmelerinde çözücü seçilirken transfer sabitinin küçük değerde olmasına dikkat edilir.

Çözeltide elde edilen polimer içinden bütün çözücüü tamamen uzaklaştırmak güç bir işlem olduğundan çözelti polimerleşmesi, genelde elde edilen polimer bir çözücüde çözülerek kullanılacaksa uygulanmaktadır. Örneğin, polivinil alkole dönüştürülmek istenen polivinil asetat bu yolla elde edilir. Aynı şekilde bazı akrilik esterler cila ve benzeri işlerde kullanılacakları zaman çözelti polimerleşmesi ile elde edilirler.

2.1.2.4.2 Heterojen sistemlerde polimerleşme

2.1.2.4.2.1 Gaz fazı polimerleşmesi

Polar sübstitüentli gaz halinde vinil monomerleri ışık etkisi ile gaz fazından bulut halinde polimere dönüşürler. Polimer oluşur oluşmaz katı halde gaz fazından ayrılır. Olay bu bakımdan heterojendir. Çünkü büyüme ve sonlanma olayının büyük bir kısmı katı fazda gerçekleşir. Monomer molekülleri gaz fazından büyümekte olan polimerik tanecikler içine difüzlenererek reaksiyonu sürdürür. Buhar fazı polimerleşmesini teknikte uygulaması azdır. Yüksek basınç altında etilenin polimerleşmesi buhar fazı polimerleşmesi gibi görünmesine karşın polimerleşme olayı aslında buhar fazı ile şişmiş sıvı polimerde oluşmaktadır.

2.1.2.4.2.2 Polimerin monomerinde çözünmediği polimerleşme

Reaksiyonda oluşan polimer monomerinde çözünmüyorsa ikinci bir faz halinde ayrılır. Poliakrilonitril, polivinil klorür, poliviniliden klorür, poliklor-triflor etilen kendi monomerlerinde çözünmezler. Reaksiyon ortamına çözücü katmadan bu monomerlerin polimerleştirilmeleri heterojen polimerleşmesine tipik örnektir.

2.1.2.4.2.3 Süspansiyon polimerleşmesi

Süspansiyon polimerleşmesi sulu bir sistem içinde cereyan eden polimerleşmedir. Burada monomer, dağılan sıvı fazı, oluşan polimer ise dağılan katı fazı oluşturur. Başlatıcı, monomer içinde çözünmüş durumdadır. Bu nedenle polimerleşme kinetiği, saf monomerin polimerleşme kinetiğinin aynıdır. Monomer suda küçük damlacıklar halinde dağılmıştır. Damlaların çapı ise 0,1 – 0,05 mm arasında olup bu şekilde monomerin dağılmış halde tutulması, devamlı karıştırma ve stabilizörlerle (süspansiyon yapıcı maddeler) sağlanır. Polimerleşme ilerledikçe lateks damlaların viskozitesi artar. Küçük damlaların reaksiyon ortamından büyük damlalar oluşturarak ayrılmasını stabilizör maddeler ve karıştırma önler. Stabilizör olarak pektin, jelatin, metil selüloz, polivinil alkol, ve poliakrilatlar gibi suda çözünür tipte ya da trikalsiyum fosfat, trisodyum fosfat, kalsiyum klorür ve baryum sülfat gibi suda çok az çözünen maddeler kullanılır. Bu maddeler polimer yüzeyini sararak damlaların birbirine yapışarak kümeleşmesine engel olurlar. Bunların dışında sodyum pirofosfat ve sodyum-2-etil hegzil sülfat gibi suyun yüzey gerilimini düşürücü yüzey aktif maddeler de katılır.

Süspansiyon polimerleşmesinde saf monomerin polimerleşmesinde görülen sıcaklık yükselmesi gözlenmez. Çünkü kullanılan su reaksiyon ısını uzaklaştırır, böylece monomer damlacıklarında oluşan polimerleşme ile açığa çıkan ısı suya aktarılarak reaksiyon ortamından alınmış olur. Polistiren, polimetil metakrilat, polivinil klorür, poliakrilonitril ve poliviniliden klorür bu yöntemle üretilirler.

2.1.2.4.2.4 Emülsiyon polimerleşmesi ve Stiren – Butadien örneği

Emülsiyon polimerleşmesi, su içinde emülsiyon yapıcı bir madde yardımı ile çok küçük taneciklere ayrılmış monomerlerin polimerleştirilmesidir. Emülsiyon polimerleşmesinde su içinde emülsiyon yapıcı yardımı ile asılı halde tutulan polimer damlacıklarını içeren emülsiyon ortamına “lateks” adı verilir. Lateks beyaz süt görünümündedir.

Emülsiyon polimerleşmesinin diğer polimerleşme tekniklerine göre bazı üstün tarafları vardır.

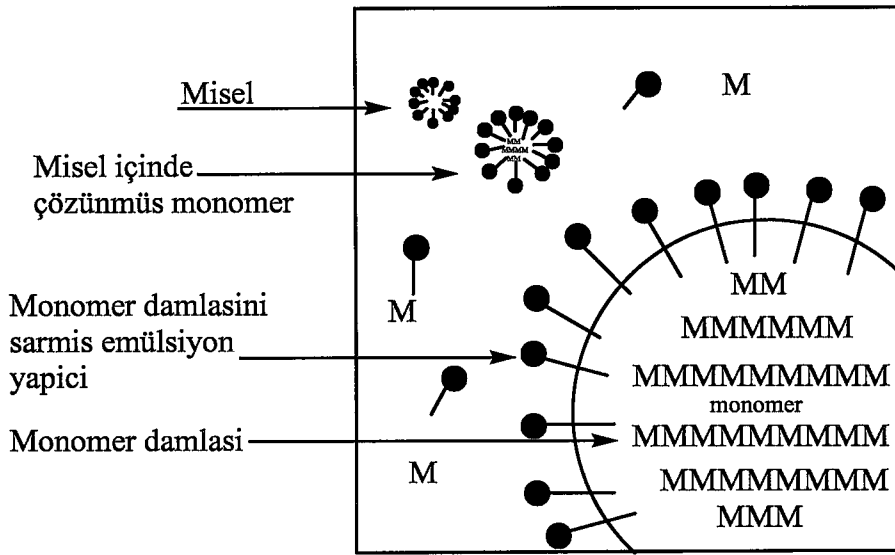
- . Polimerleşmenin başlaması, ilerlemesi, zincir transferi ve sonlanma reaksiyonlarının kontrolü kolaydır.
- . Düşük sıcaklıklarda (0 – 80 °C) çalışılabilir.
- . Yüksek polimerleşme derecesi ve yüksek polimerleşme hızı sağlanabilir.
- . Ortam su olduğundan pahalı olan organik çözücüler kullanma ve bunları geri kazanma işlemine gerek olmaz.

Emülsiyon polimerleşmesini süspansiyon polimerleşmesinden ayıran başlıca farklar; burada başlatıcının sulu fazda bulunması ve meydana gelen polimer taneciklerinin süspansiyon polimerleşmesinde meydana gelen polimer taneciklerinden en az on kez daha küçük olmasıdır. Stiren – butadien sentetik kauçuğunun emülsiyon polimerleşmesi ile ilk elde edilmesinde kullanılan reaksiyon karışımı; ağırlık olarak bütadien 75, stiren 25, su 180, sabun 5, lorilmerkaptan 0,50 ve potasyum persülfat 0,30 'tür. Bu reçete genelde emülsiyon sistemleri için az çok farklı uygulanabilir. Bir emülsiyon sisteminin ortak ana bileşenleri; monomer, dağıtıcı ortam (genellikle su), emülsiyonlaştırıcı ve suda çözünen türde bir başlatıcıdır. Emülsiyonlaştırıcı, yüzey aktif bir madde olup moleküler yapısında hidrofil ve hidrofob gruplar bulundurur. Reçete içinde kullanılan merkaptan zincir transfer ajanı, persülfat ise suda çözünebilir bir başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Kullanılan sabun ise yağ asitleri sabunu olup emülsiyon polimerleşmesinde görevi çok önemlidir.

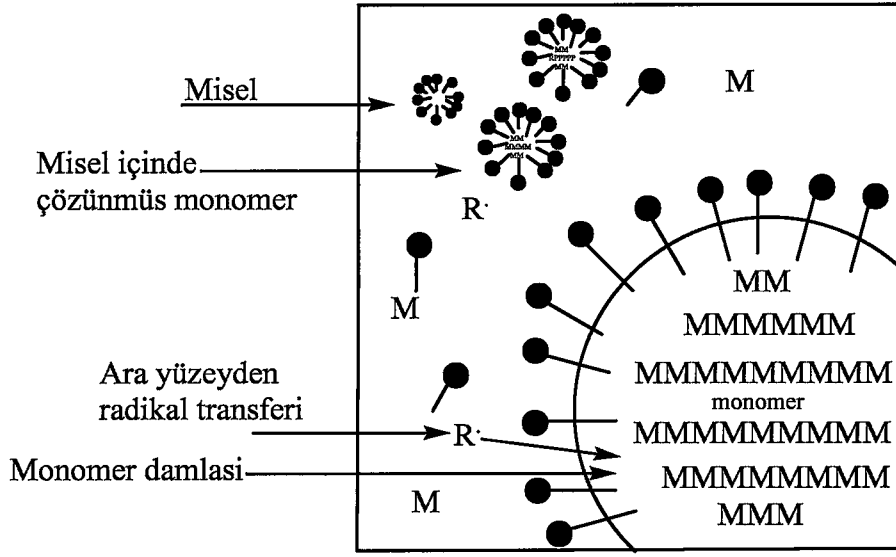
Günümüzde stiren-butadien emülsiyon polimerleşmesinde radikal oluşturmak için paramentan hidroperoksit kullanılmaktadır. Fakat polimerleşmenin düşük sıcaklıkta olması nedeniyle (7 °C) katalizörü parçalayarak hızla radikallerin meydana gelmesini sağlayacak bir aktivatör sisteminden yararlanılır. Katalizörün su fazında çözünmesi emülsiyon polimerleşmesinin tipik bir özelliği olmasına karşın, stiren-butadien polimerleşmesinde katalizör organik yani monomer fazında çözünür ve bu istisna bir durumdur. Buna karşılık aktivatör Fe-EDTA kompleksi su fazında çözünür. Katalizör ve aktivatör monomer-su ara yüzeyinde bir araya gelirler ve böylece başlatıcı radikal oluşur.

Reaksiyonun başında sabun molekülleri miseller halinde bulunur. Monomerin bir kısmı miseller arasına girer. Misellerde sabun molekülleri polar gruplar yüzeyde ve hidrokarbon kısmı içeride olacak şekilde yer alır. Hidrokarbon gruplar monomer için bir çözücü ödevini görerek monomeri misel içine çekerler, yani monomer sulu fazdan misellere doğru difüzyonlanır. Büyük bir kısmı ise çapı 1 – 10 µm veya daha büyük damlacıklar halinde miseller dışında kalır. Miseller dışında kalan monomer damlacıklarında polimerin meydana gelmediği

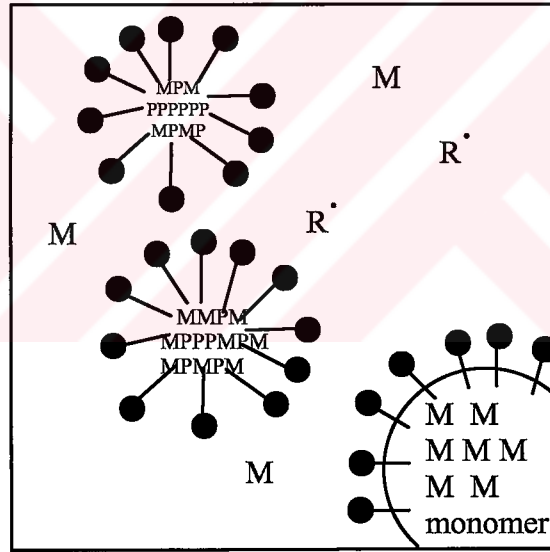
bilinmektedir. Polimerleşme reaksiyonu sabun miselleri içinde gerçekleşmektedir. Bunun nedeni, sabun misellerinin, meydana gelen serbest radikallerin yerleşmesi için iyi bir ortam teşkil etmesidir. Polimer meydana geldikçe miseller, sulu fazdan daha fazla monomer alarak büyürler. % 2 – 3 polimerleşme dönüşümünden sonra polimer-monomer bulunduran tanecikler başlangıçtaki misellere göre daha hızlı büyümeye başlar ve polimer damlacıkları içinde polimerleşme hızla ilerler. Polimerleşme ilerledikçe polimerleşen taneciklerin çapı da artar ve onları sarmak için daha fazla emülsiyon yapıcı gerekli olur. Böylece suda çözünmüş emülsiyon yapıcı molekülleri lateks taneciği yüzeyinde toplanır ve bir zaman sonra ortamda serbest misel kalmaz. Dönüşüm %10 – 20'ye ulaşıncı da miseller tamamen tükenir. Ortamdaki misellerin tükenmesi ile birlikte emülsiyon yapıcı konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonunun altına düşmesiyle yüzey gerilimi artar. Polimerleşmenin başlaması sadece misel içinde mümkün olduğundan ortamda misel kalmayınca yeni polimer taneciği de oluşmaz. Ortamdaki monomer damlacıkları, sulu fazdan polimerin olduğu misellere monomer göndererek polimerleşmeyi besleyen bir depo görevini görürler. % 60 – 80 polimerleşme dönüşümüne kadar polimer damlacıkları yaklaşık %50 monomer bulundururlar. Böylece %80 polimerleşme dönüşümüne kadar polimerleşme hızı değişmez. Çünkü polimer damlacıklarında monomer konsantrasyonu sabittir. %60 – 80 polimerleşme dönüşümünden sonra hız birden düşer, bunun nedeni de ortamdaki monomer damlacıklarının tükenmesi sonucu polimer damlacıklarında monomer yüzdesinin azalmasıdır. Şekil 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 ve 2.7'de miseller içinde polimerleşmenin mekanizmasının nasıl ilerlediği görülmektedir.



Şekil 2.3 Polimerleşme öncesi reaksiyon ortamı



Şekil 2.4 Polimerleşmenin başlaması



Şekil 2.5 Polimerleşmenin ilerleyişi

Emülsiyonlaştırıcıların görevi;

. Miseller içinde monomeri çözerek büyük bir kısmını su fazına çekerler,

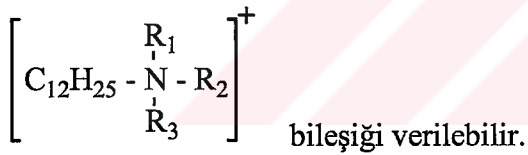
. Miseller dışındaki çözünmemiş monomeri çok küçük damlacıklar halinde emülsiyonlaştırırlar.

. Meydana gelen lateks taneciklerinin polimerleşme sırasında ve polimerleşmeden sonra pıhtılaşarak ayrılmasını önlerler. Emülsiyonlaştırıcılar, başlama ve büyüme reaksiyonlarını engellememeli ve kalite düşürücü etki yaratmamalıdır.

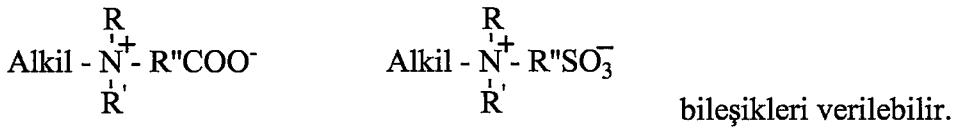
Emülsiyonlaştırıcılar hidrofil grubun yapısına göre dört gruba ayrılırlar, bunlar;

. Anyonik emülsiyonlaştırıcılar: Bu tip emülsiyonlaştırıcıların en önemlileri potasyum lorat, palmitat ve stearat gibi 12 – 18 karbonlu karboksilli asitlerin alkali tuzlarıdır. pH, 9 – 11 aralığında kullanılırlar. Sodyum desil ve dodesil sülfonat ile sodyum desil sülfat, dodesil sülfat gibi alkil sülfat ve alkilaril sülfonatlar da bu grubun diğer emülsiyonlaştırıcı maddeleridir. Fakat en çok kullanılanları sodyum sabunlarıdır.

. Katyonik emülsiyonlaştırıcılar: Amin, diamin ve kuvaterner amonyum tuzları bu gruptandır. Örnek olarak;



. Amfoterik emülsiyonlaştırıcılar: Hem asidik hem de bazik gruplar bulundurulur. Asidik ortamda katyonik, bazik ortamda anyonik emülsiyonlaştırıcılar gibi davranırlar. Örnek olarak,

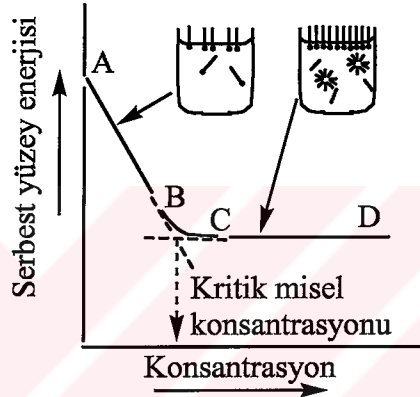


. İyonik olmayan emülsiyonlaştırıcılar: Polialkol esterleri, alkil ve alkil-aril polietilen oksit kondensatları bu tip emülsiyonlaştırıcılardır. Örneğin oleil ve setil alkol gibi uzun zincirli alkollerin etilen oksitle yaptığı kondensat $RO-[CH_2-CH_2-O]_n-H$ ile yağ asitlerinin yine etilen oksit kondensatı $RCOO-[CH_2-CH_2-O]_n-H$ ile etilen oksit-propilen oksit blok kopolimeri bu tür emülsiyonlaştırıcılardır. Bu emülsiyonlaştırıcılarda zincirdeki polietilen oksit kısmı hidrofilik yapıyı oluşturur. İyonik yanları olmadığından pH değişimlerinden etkilenmezler.

Genellikle anyonik emülsiyonlaştırıcılarla birlikte kullanılırlar. Görevi bir bakıma dağıtıcı olup post polimerleşme stabilizörü olarak (lateksin polimerleşmesinde) kullanılır.

2.1.2.4.2.4.2 Emülsiyon polimerleşmesinde kritik misel konsantrasyonu

Emülsiyonlaştırıcı maddelerin çözeltileri belli bir konsantrasyonun altında hiç misel oluşturmazlar. Bu konsantrasyona kritik misel konsantrasyonu denilmektedir. Çözeltide emülsiyonlaştırıcı konsantrasyonu, kritik misel konsantrasyonu üstüne çıkınca küresel miseller oluşur. Bu konsantrasyon değeri altında misel oluşmaz. Sulu ortamda misel oluşumu ve buna bağlı yüzey enerjisinin değişimi Şekil 2.8 'de görülmektedir.



Şekil 2.8 Sulu ortamda misel oluşumu ve yüzey enerjisi değişimi

Şekilde görüldüğü gibi emülsiyon yapıcı madde sulu fazda çözündükçe A – B boyunca ortamın yüzey enerjisi azalır. Başka bir deyişle yüzey gerilimi düşer. Kritik misel konsantrasyonuna ulaşıldığı zaman ortamın serbest yüzey enerjisinde de ani bir değişiklik olur. Daha sonra konsantrasyon artışı ile C – D boyunca hiçbir değişiklik olmaz.

2.1.2.4.2.4.3 Emülsiyon polimerleşmelerinde reaksiyonun durdurulması ve durdurucu kimyasallar

Serbest radikal emülsiyon polimerleşmelerinde meydana gelen polimerin özellikleri monomer dönüşümüne bağlıdır. Polimer özelliklerinin en iyi olduğu bu dönüşüm ise genellikle %55 – 75 aralığındadır. Örneğin stiren butadien kauçuğu “soğuk” reaksiyon ortamında üretildiğinde polimerleşme genellikle yaklaşık %60 – 65 dönüşümde durdurulur. Polimerleşmenin durdurulma etkinliği, uygun fiziksel karakteristiklere ve molekül ağırlığı dağılımına sahip bir polimerin üretilmesinde önemli bir husustur. Bununla beraber sentetik kauçuğun üretiminde polimerleşmenin uygun bir zamanda durdurulması da oldukça kritik bir öneme sahiptir.

Bölüm 2.1.2.2.1.1 - 2.1.2.2.1.3’de verildiği gibi serbest radikal polimerleşmesi de bir katalizör yardımıyla alkil radikalının oluşması ile başlama, büyümekte olan alkil radikale monomer katılarak polimer zincirinin büyümesi ile büyüme ve büyümekte olan alkil radikalının diğer bir radikalle veya diğer bir madde ile reaksiyona girerek monomer ile reaksiyonun ilerleyişini durduran sonlanma mekanizmaları ile gerçekleşmektedir. Reaksiyonun; başlatıcı aktifliğinin yok edilmesi, büyüme reaksiyonunun engellenmesi veya büyümekte olan alkil radikalının sonlandırılması ile durdurulabildiği bilinmektedir. Durdurucular genellikle bu üç mekanizma üzerinde etkili olacak şekilde seçilirler

Durdurucu kimyasallar kullanılacağı zaman, bunların serbest radikal polimerleşmesini durdurma etkinliği gibi esas fonksiyonları yanında üç konu ilgi alanımıza girmektedir.

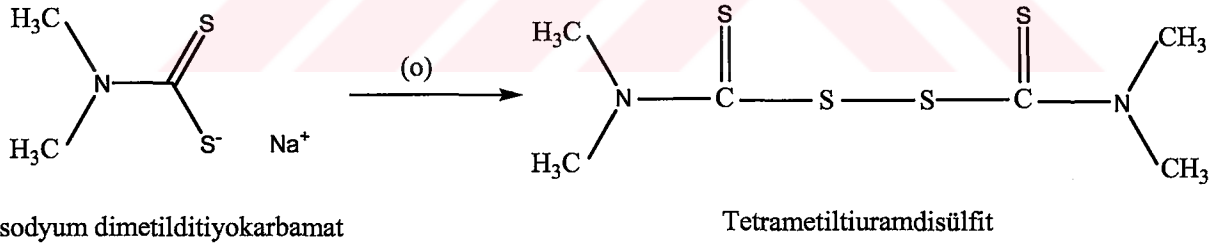
Birinci konu; önerilen reaksiyon durdurucusu, reaksiyonu durdurmalı fakat diğer taraftan polimerleşme tamamlanıp reaksiyona girmeyen stiren ve butadien monomerlerinin buharla sıyırmayla uzaklaştırılmasından sonra reaksiyon karışımından kolayca uzaklaşmamalıdır. Serbest radikal reaksiyonu belli bir dönüşümden sonra durdurulduğunda reaksiyon ortamında önemli miktarda kalan reaksiyona girmemiş monomer buharla sıyırma yöntemiyle uzaklaştırılır, geri kazanılır ve tekrar kullanılmak üzere reaksiyona sokulur. Eğer durdurucu kimyasal çok uçucu ise reaksiyon karışımının buharla sıyırma işlemi sırasında reaksiyona girmemiş monomerle birlikte buharlaşır ve bunun çok az bir kısmı polimer bünyesinde kalır. Bu ise polimerleşmenin devam etmesine neden olur. Durdurucunun kolay buharlaşan bir kimyasal olması durumunda reaksiyona girmemiş monomerin geri kazanılması ile birlikte aynı zamanda durdurucunun da buharlaşması geri kazanılmış monomer içinde durdurucu bulunmasına neden olur. Bu ise geri kazanılmış monomerle gerçekleştirilecek polimerleşme reaksiyonunu engeller ve reaksiyonu başlatmak için fazladan başlatıcı kullanımına neden olur. Diğer taraftan eğer durdurucu kimyasal hiç uçucu değilse ve monomerle birlikte buharlaşmıyorsa geri kazanım ekipmanlarında büyük oranda patlamış mısır (popcorn) polimer olarak adlandırılan polimer meydana gelebilir. Meydana gelen bu polimer, monomer geri kazanım ekipmanlarının yüzeyine yapışmış halde kalmakta ve bu nedenle sıklıkla ekipmanların açılıp temizlenmesini zorunluluğu doğmaktadır. Bu ise istenmeyen bir durumdur.

İkinci konu; durdurucu kimyasalın korozyona neden olup olmadığıdır. Polimerleşme ekipmanlarında olası bir korozyon kirliliği ürünün kirlenmesine neden olabilir. Sodyum polisülfid gibi kükürt içeren bileşikler çok küçük miktarlarda kullanılmaları durumunda bile

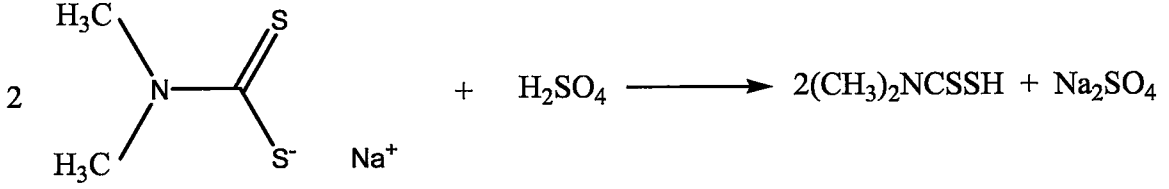
bozularak hidrojen sülfür oluşturmaları nedeniyle korozyon problemi yaratabilirler. Hidrojen sülfür korozif olmasının yanı sıra zehir etkisi bulunmaktadır.

Üçüncü konu ise; nitrozaminlerin oluşmasıdır. Bu bileşiklerin bazılarının deney hayvanları üzerinde yapılan testlerde, kuvvetli kanserojen oldukları bulunmuş ve bu nedenle bir çok ülkede bunlarla ilgili limitler ve yaptırımlar getirilmiştir (Lohwasser, 1989; Lüpfer, 1990). Bu bileşikler, aminlerin NO_x ve sodyum nitrit gibi nitrozlama bileşikleriyle reaksiyona girmesiyle meydana gelebilmektedir.

Ticari olarak en yaygın kullanılan reaksiyon durdurucusu, sodyum dimetilditiyokarbamat, dietilhidroksilamin ve sodyum nitrit'den oluşan üçlü kombinasyondur. Son yıllarda bu durdurucu kombinasyonunun kanserojen nitrozaminlerin oluşmasına neden olduğu ileri sürüldüğünden üzerinde çalışmalar yapıldığı belirtilmektedir (Ehrend, 1989). Sodyum dimetilditiyokarbamat tek başına kullanıldığında, ancak miktarı çok artırıldığında (~5 kat) polimerleşmeyi durdurmada etkili olmaktadır. Sodyum dimetilditiyokarbamatın asıl fonksiyonu kauçuk işlenmesi sırasında hızlandırıcı olmasıdır. NaNO_2 'nin katılmasının iki amacı bulunmaktadır. Kuvvetli bir yükseltgeyici olan NaNO_2 , sodyum dimetilditiyokarbamat ile reaksiyona girerek, sodyum dimetilditiyokarbamat'dan daha az aktif bir başka hızlandırıcı "tiuram" yapısına dönüşmektedir.

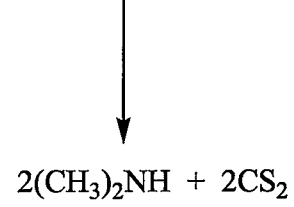


Bu reaksiyon durdurucu kombinasyonunda yer alan sodyum dimetilditiyokarbamat, lateksin çöktürülmesi sırasında H_2SO_4 ile reaksiyona girmektedir. Reaksiyon sonunda meydana gelen dimetilamin, kanserojen dimetilnitrozaminin ana kaynağıdır.



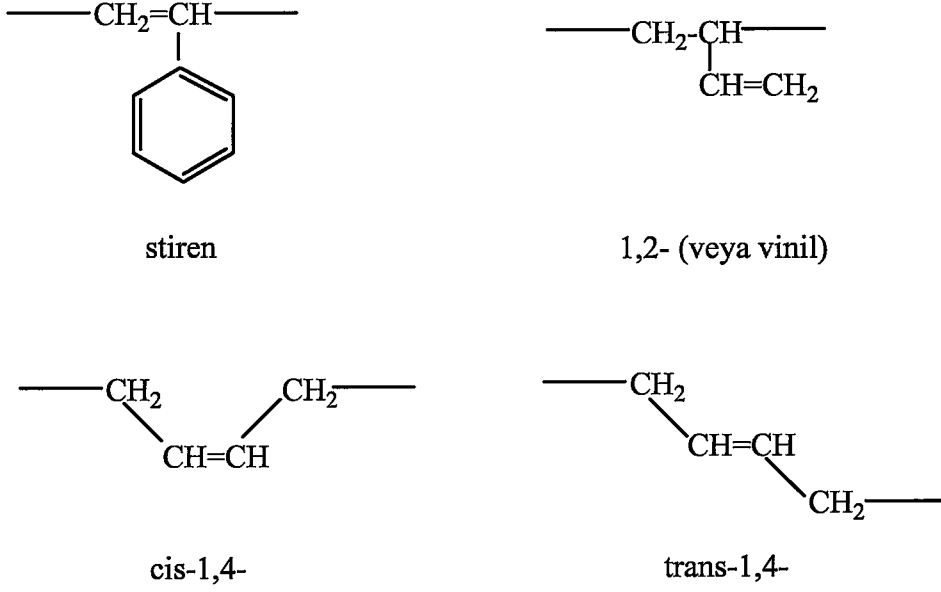
sodyum dimetilditiyokarbamat

Dimetilditiyokarbamik asit



2.1.2.4.2.4.4 Stiren butadien kauçuğunun mikro yapısı

Bölüm 2.1.2.4.2.4.3’de de belirtildiği gibi, uygun fiziksel karakteristiklere ve molekül ağırlığı dağılımına sahip bir polimerin elde edilmesi için polimerleşmenin durdurulma etkinliğinin iyi olması gereklidir. Bununla birlikte stiren butadien kauçuğunun özelliklerini etkileyen bir diğer özellik de ürünün mikro yapısıdır (Shimba vd., 2001). Bu nedenle SBR’nin kalite kontrolünde mikro yapının karakterizasyonu önemli bir husustur. Poli(stiren-ko-butadien), stiren yanında üç farklı tip konformasyona sahip olan butadien biriminden oluşur. Butadienin bu konformasyonları; 1,2- (veya vinil), cis-1,4 ve trans-1,4’dür. Bu izomerlerin yapıları Şekil 2.9’da gösterilmektedir. Butadienin konformasyonları NMR yöntemiyle tespit edilebildiği gibi IR yöntemi ile de daha kısa zamanda ve daha kolay belirlenebilmektedir. Butadien konformasyonlarının ve stirenin oranları, Morero ve arkadaşları ile Hampton tarafından geliştirilen, IR absorbans ölçümüne ve faktörlerin bulunmasına dayanan metot ile hesaplanabilmektedir (Shimba, 2001). Butadienin mikro yapısı ile stirenin kantitatif tayini, her bir konformasyonun spesifik IR absorpsiyon bandı ölçülerek yapılmaktadır. Bu IR bandları; 1,2-vinil için 910 cm^{-1} ; cis-1,4-butadien için 3003 cm^{-1} ; trans-1,4-butadien için 965 cm^{-1} ve stiren için 699 cm^{-1} bandlarıdır.



Şekil 2.9 Stiren butadien kopolimerinde stiren ve stirene bağlanan butadien izomerlerinin yapıları

2.2 N-Nitrozamin Bileşikleri Kaynak Araştırması

2.2.1 N-Nitrozamin bileşiklerinin tarihçesi

N-nitrozamin bileşikleri 1863 yılından beri Geuther adlı araştırmacının asidik pH'da sodyum nitrit ile dietilaminin reaksiyonu sonunda *N*-nitrozodietilamini elde etmesiyle literatürde yer almasına rağmen 1930 yıllarında hem hegzan hem de su ile karışabilmesi ve antikorozyon etkili olması nedeniyle nitrozodimetilaminin (NDMA) endüstriyel bir çözücü olarak kullanılması düşüncesiyle ticari anlamda araştırılmaya başlanmıştır. NDMA'nın bu özelliklerini çalışan 2 kimyacı, şiddetli karaciğer rahatsızlıkları çektikten 7 hafta sonra karaciğer dokularının harap olması nedeniyle ölmüşlerdir. Daha sonra 1937 yılında Freund adlı araştırmacı NDMA'nın bu etkileri gösterdiğini, NDMA buharına maruz bıraktığı fare ve köpekler üzerinde teyit etmiştir.

Daha sonra, Druckrey adlı araştırmacının sigara dumanındaki azot oksitleri ve tütünde bulunan aminlerin birbirleri ile reaksiyonu sonucu kanserojenik nitrozaminlerin oluşabileceğine ait iddialarından bu yana önemli ölçüde veriler elde edilmiştir. Örneğin bu bileşiklere maruz kalmanın, sadece eser miktarlarda *N*-nitrozamin içeren yiyecek ve içeceklerle sınırlı kalmadığı aynı zamanda buna başka kaynakların da neden olabileceği ileri sürülmüştür. Nitekim Fajen ve arkadaşlarının (1982) Amerika'da, 1977-1981 yılları arasında çeşitli endüstriyel tesislerde çalışan işçilerin *N*-nitrozaminlere maruz kalmalarıyla ilgili olarak yaptıkları çalışmalarda bunun doğru olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalarla kauçuk

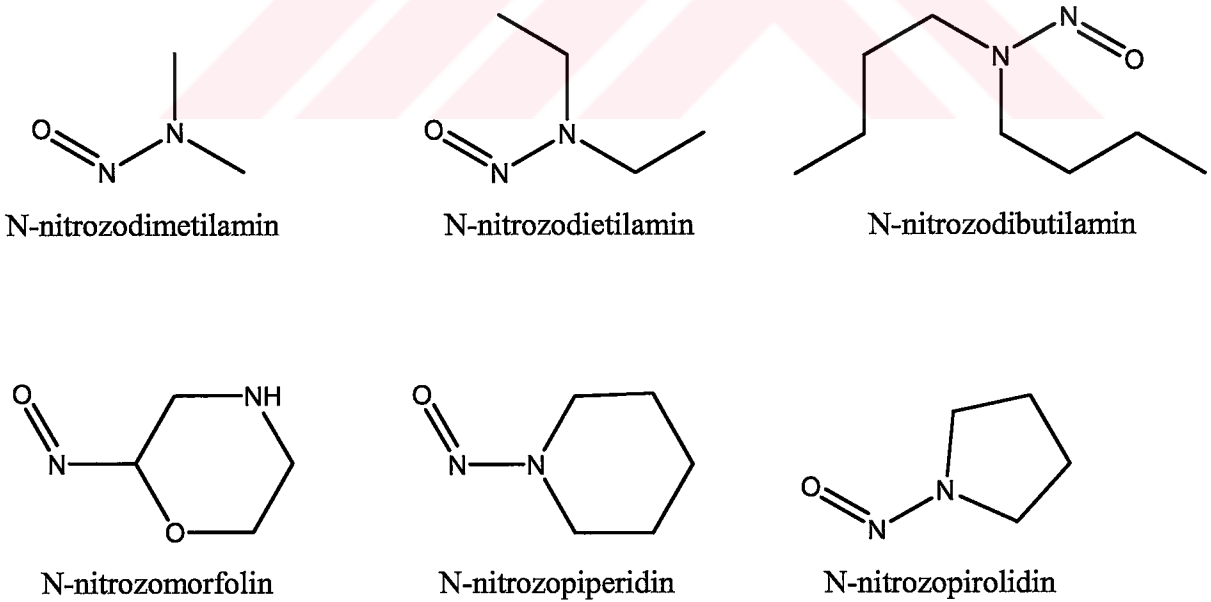
endüstrisi başta olmak üzere deri tabaklama, sabun, deterjan, sürfaktan, azo boyaları, kesme yağları ve balık işleme tesisleri gibi birçok tesisin çalışma atmosferlerinde N-nitrozaminlerin dikkat çekecek oranda mevcut olduğu gösterilmiştir. N-nitrozaminler içinde en fazla N-nitrozodimetilamin ve N-nitrozodietilamin'e rastlanmıştır. Çalışma atmosferinde en yüksek nitrozamin miktarı 250 µg NDMA, NDEA/m³ ile kauçuk fabrikalarında, 380 µg NDMA/m³ ile enjeksiyonla kalıplama fabrikalarında ve 47 µg NDMA/m³ ile de deri tabaklama fabrikalarında bulunmuştur (Fajen, 1979; McGlothlin, 1981; Spiegelhalder, 1981).

2.2.2 N-Nitrozamin bileşikleri

Nitrozaminler kimyasal yapılarına bağlı olarak uçucu ve uçucu olmayan nitrozaminler olarak iki grupta toplanmaktadır.

Uçucu nitrozaminler; N-nitrozodimetilamin, N-nitrozodietilamin, N-nitrozodibutilamin, N-nitrozomorfolin, N-nitrozopiperidin ve N-nitrozopirrolidin örnek olarak verilebilir. Uçucu olmayan nitrozaminler kanserojenik etkileri olmadıklarından daha az araştırma konusu olmuşlardır. Bu bileşiklere N-nitrozohidroksiprolin, N-nitrozosarkozin ve N-nitrozotiyoazolidin örnek verilebilir.

Bazı uçucu nitrozamin bileşiklerinin kimyasal yapıları şekil 2.10'de verilmektedir.



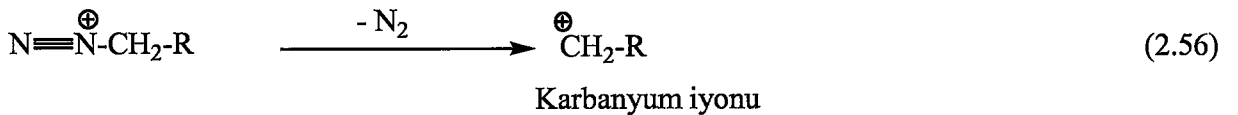
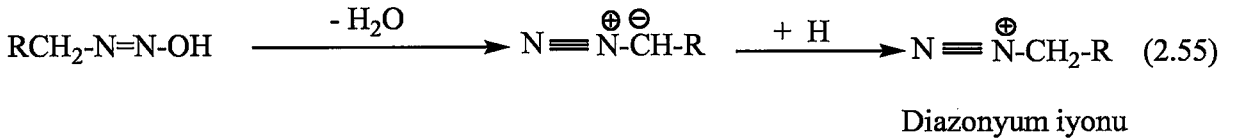
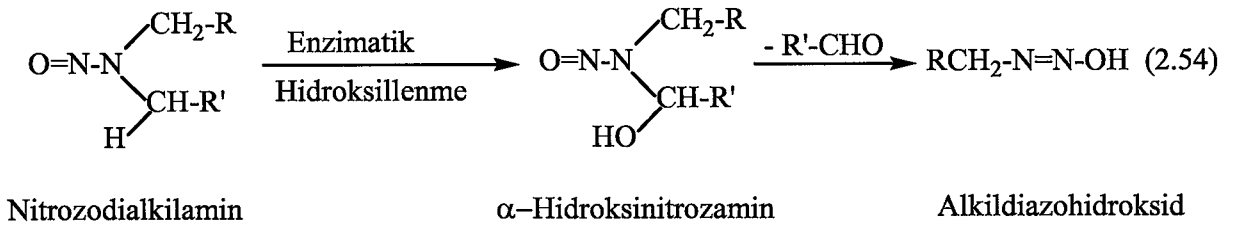
Şekil 2.10 Bazı uçucu nitrozamin bileşiklerinin kimyasal yapıları

Oldukça kararlı bileşikler olan nitrozaminlerin ışık ve asidik ortamın etkisiyle yavaşça dekompoze oldukları ve bu bileşiklerin 230-240 nm ve 330-350nm UV bölgelerinde absorpsiyon verdikleri görülmüştür (Pensaben vd., 1972).

2.2.3 N-Nitrozamin bileşiklerinin kanserojenitesi

N-nitrozamin bileşiklerinin en az 40 hayvan türünde çeşitli kanser tiplerine sebep olduğu belirtilmektedir (Koçak, 1997). Yapılan deneysel çalışmalar, nitrozo bileşiklerinin biyolojik aktivitelerinin, insanlarda hayvanlardan farklı olmadığını ve kansere sebep olanın nitrozaminlerin stabil hallerinin değil de organizma içinde enzimatik hidrolizlenmeleri sonucunda oluşan ürünün sebep olduğunu göstermiştir (Magee vd., 1967). Deney hayvanlarında meydana gelen tümörlerin morfolojik ve biyokimyasal özelliklerinin her ikisi açısından da insanlardaki tümörlere benzediği saptanmıştır. Çalışmalar aynı zamanda insanların N-nitrozo bileşikleri tarafından kanser olmaya çok hassas olduğunu göstermektedir. Bu konu üzerine çalışan pek çok araştırmacı 300'ün üzerinde nitrozamin bileşiğinin kanserojen olduğunu ortaya koymuştur (Preussmann, 1984).

Doğal yapılarında iken stabil olan N-nitrozaminler, fizyolojik şartlar altında aşağıda reaksiyon 2.54'de gösterildiği gibi α -hidroksinitrozamin bileşiğini vermek üzere N-nitrozo grubuna komşu karbonda bir hidroksillenmenin olabilmesi için önce stokrom P450'ye bağlanarak metabolik aktivasyon kazanır. Bundan sonra oluşan α -hidroksinitrozamin bileşiğinin aldehit grubu tarafındaki karbon-azot bağları koparak alkildiazohidroksit oluşmaktadır. Alkildiazohidroksit oluşumundan bir sonraki basamak "ultimate kanserojen" olan alkil diazonyum iyonunun oluşmasıdır (W.H.O., 1978). Alkil diazonyum iyonu karbanyon iyonuna dönüşerek çeşitli hücre bileşenlerinin nükleofilik bölgeleri ile kolayca reaksiyona girebilmektedir. Bu yüzden DNA alkilasyonunun kanserin başlangıcında kanserojenler için hücresel bir hedef olduğu düşünülmektedir. Kansere neden olan nitrozaminlerin metabolizması denklem 2.54 - 2.56'de gösterilmektedir.



Deney hayvanlarına verilen yüksek konsantrasyondaki tek bir doz dahi kansere sebep olabilmektedir (Koçak, 1997). İnsanlar ise çalışma atmosferi, dış atmosfer, yiyecek ve içecek gibi çok farklı yollardan ve farklı konsantrasyonlarda bu bileşiklere maruz kalabilmektedirler.

Deneme hayvanları kullanılarak yapılan DOZ-CEVAP çalışmalarında sırasıyla 0,075 ppm; 0,07 ppm ve 0,01 ppm/vücut ağırlığı/gün olarak verilen dozların tümör oluşturmada yeterli olduğu bulunmuştur (Koçak, 1997).

2.2.4 N-Nitrozaminlerin oluşum mekanizması

Nitrozaminlerin oluşum kimyası genel olarak kompleks olmakla birlikte son yıllarda yapılan yoğun çalışmalar sayesinde önemli bilgiler elde edilmiştir. Nitrozamin oluşum kimyası Wainright (1986) tarafından detaylı olarak incelenmiştir. Nitrozaminlerin nitrozo grubu genellikle nitrit, nitroz asit veya bazı azot oksitlerinden oluşmaktadır. Amin ve nitritten nitrozamin oluşumunun; aminlerin yapısına, reaktiflerin konsantrasyonuna, pH'ya, ortam sıcaklığına, reaksiyonu inhibe edici veya katalizleyici kimyasalların varlığına bağlı olarak değişebildiği gösterilmiştir. Bu reaksiyonlar oldukça komplekstir ve aminler ile nitrit arasındaki reaksiyon değişik aşamalardan geçmektedir. Nitritin direkt olarak aminler ile reaksiyon vermediği ancak azot oksitlerine (NO_x) dönüştükten sonra reaksiyon verdiği gösterilmiştir. Buna göre aminler farklı nitrozlama ajanları ile nitrozlanabilmektedir. Nitrozlama ajanları Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Çizelge 2.1 Nitrozlama ajanları

^+NO	Nitrozonyum iyonu
$\text{H}_2^+\text{O-NO}$	Nitroz asidiyum iyonu
HO-NO	Nitroz asit (HNO_2)
ONO-NO	Nitroz anhidrit (N_2O_3)
$\text{O}_2\text{NO-NO}$	Diazot tetraoksit (N_2O_4)
X-NO	Nitrozil halojenür
SCN-NO	Nitrozil tiyosiyanat
$\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NO}$	Nitrozofenol
SH bileşikleri-NO	Nitrozotiyol

Diğer taraftan da bazı azot oksit formlarının diğer formlardan daha büyük bir etkinliğe sahip olması nedeniyle de nitrozlama etkinliğinin NO_x konsantrasyonundan ziyade NO_x 'in kompozisyonunun daha çok önemli olduğu belirtilmektedir. Çizelge 2.2, meydana gelebilecek olası azot oksit formlarını göstermektedir.

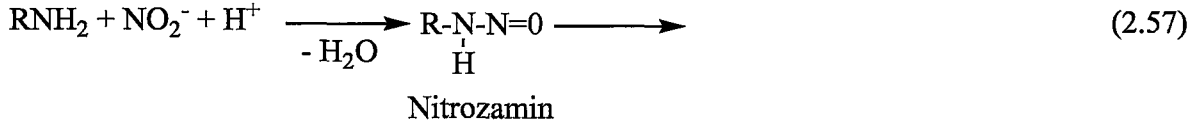
Çizelge 2.2 NO_x formları

N_2O	Nitroz oksit --- nitrozasyona neden olmaz
NO	Nitrik oksit --- NO_2 'ye oksitleninceye kadar nitrozasyon meydana gelmez
NO_2	azot dioksit --- nitrasyon meydana gelir (nitrozasyon sadece dimer N_2O_4 ile meydana gelir)
N_2O_3	nitroz anhidrit + H_2O 2HNO_2 veya $\text{NO}+\text{NO}_2$ şeklinde olduğu düşünülebilir. Bu nitrozasyonda en etkili NO_x formudur.
N_2O_4	N_2O_4 2NO_2 nitrozasyonda aktif. $\text{ON}-\text{NO}_3$ $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$ olarak incelenirse reaksiyonun sağ tarafı nitrasyona neden olur.

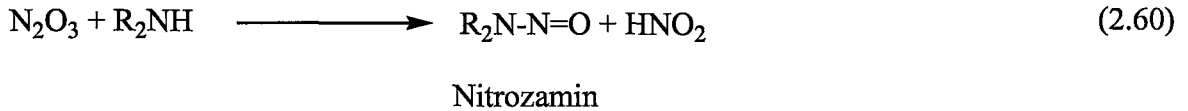
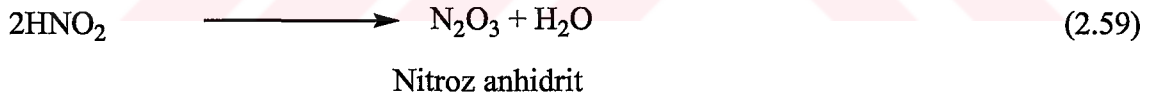
Nitrit iyonunun azot oksite dönüşmesi asidik şartlarda gerçekleşir. Bununla beraber şayet ortam çok fazla asidik ise amin protonlanır ve nitroz oksit ile reaksiyon gerçekleşmez. Buna göre düşük pH nitroz asit oluşumunu sağlarken nitroz oksit konsantrasyonu artar. Bazı pH'larda nitrozasyonun büyük oranda meydana geldiği görülür. Bu durum aminin bazikliği ile ilgilidir. Daha bazik aminler, düşük pH'larda en yüksek nitrozlama yaparlar. Nitrozlama reaksiyonları için uygun ortam pH'sı genellikle 3-4 olarak verilmektedir.

Primer, sekonder ve tersiyer aminlerin nitrozasyon mekanizmaları birbirinden farklıdır.

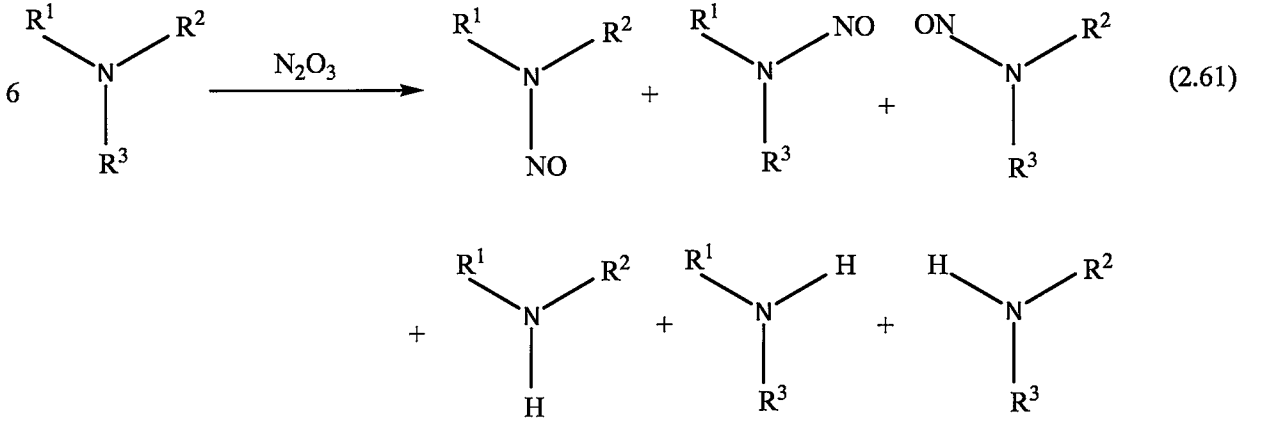
Primer aminler asidik koşullarda nitritlerle reaksiyona girerek reaksiyon 2.57'ye göre azot gazı açığa çıkarırlar. Bu hızlı reaksiyon primer nitrozamin ve diazonyum için ara basamaklardan oluşur. Diğer taraftan diazonyum iyonu ile ortamdaki primer aminin reaksiyona girmesi sonucunda az miktarda sekonder nitrozamin oluşabilmektedir.



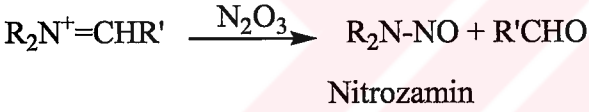
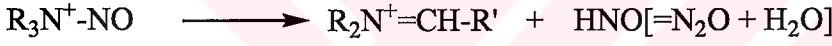
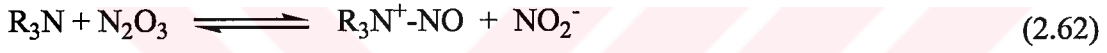
Sekonder aminlerin nitrozlanması daha önce belirtildiği gibi asidik koşullar altında olmaktadır. Bunun için reaksiyon (2.58) ve (2.59)'de gösterildiği gibi nitrit iyonlarından N_2O_3 'ün meydana gelmesi gereklidir. N_2O_3 gazının kendisi ise nötral ya da alkali koşullarda nitrozlayabilir. Bunun nedeni suda çözünen N_2O_3 'ün HNO_2 vermek üzere yavaş dengeye gelmesidir. Eğer R_2NH aşırı hidrojen iyonu nedeniyle protonlanırsa N_2O_3 ile reaksiyona girmesi mümkün olmaz diğer bir deyişle reaksiyon inhibe olur. Örneğin çözelti halindeki dimetilaminin nitrozlanması için en uygun pH, 3.4'tür. Piperidin ve morfolin için 3.0 , pirolidin için ise 2.25 olarak belirlenmiştir. Sekonder aminlerin, ortamda formaldehit veya bazı karbonil grubu içeren katalizörlerin varlığında nötral veya alkali pH'larda dahi nitrolandığı belirtilmektedir.



Tersiyer aminlerin nitrozasyon kimyası konusunda son yıllarda önemli bilgiler elde edilmiştir. Sekonder aminlerde nitrosamin tek bir ürün iken tersiyer aminlerin nitrozasyonunda bir çok ürün söz konusudur. Buna ait reaksiyon denklemi (2.61)'de verilmektedir.



Açığa çıkan ürünlerin oranları R_1 , R_2 ve R_3 alkil gruplarının tabiatına bağlıdır. Bu gruplardan ikisi metil grubu ise ana ürün nitrozodimetilamindir. Reaksiyonun detaylı mekanizması kesin olarak bilinmemekle beraber reaksiyonun büyük olasılıkla (2.62)'daki gibi olduğu düşünülmektedir (Wainright, 1986).



2.2.5 Kauçuklarda N-Nitrozamin oluşumunun engellenmesi

Uçucu N-nitrozaminlerin kanserojenik oldukları ve bunların kauçuk ürünleri üreten fabrikalarda hem ürünün kendisinde hem de bunların üretildiği çalışma atmosferinde önemli miktarlarda tespit edildiği ve bunun sonucu olarak da bu endüstri dalında çalışan işçilerin yüksek oranda çeşitli kanser vakalarına yakalandıkları gösterildiğinden, bu konu üzerinde hassasiyetle durulmaya başlanmış ve nitrozamin seviyelerini azaltacak yönde bazı sınırlamalar getirilmeye başlanmıştır.

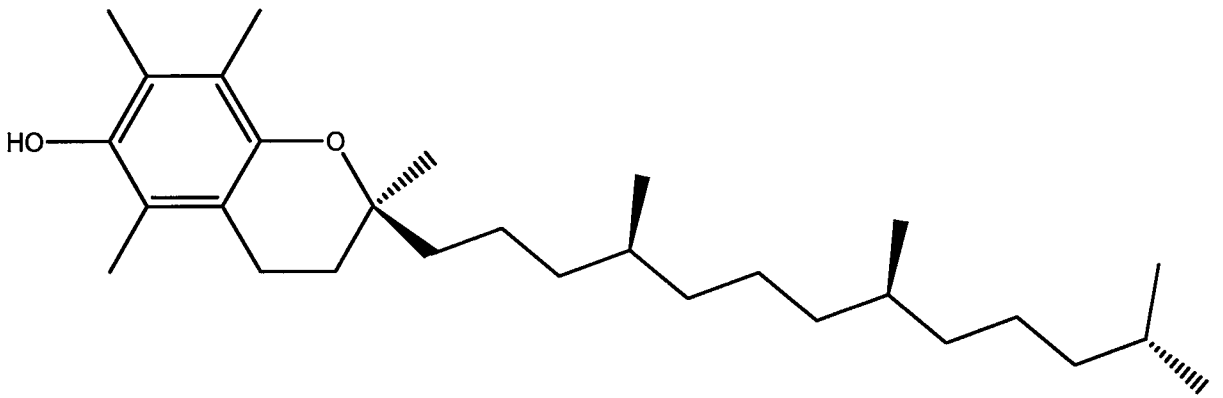
Almanya başta olmak üzere diğer Avrupa Birliği ülkelerinde bu konuda bazı sınırlamalar ve girişimler olmuştur (Lohwasser, 1989; Lüpfer, 1990). Almanya, bu konuyla ilgili olarak TRGS 552 numaralı tehlikeli maddeler kanunu ile çalışma atmosferinde 12 nitrozamin cinsi için toplam en fazla $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olmasına izin vermekte ve teknik imkanlar ölçüsünde bu değerin sıfır konsantrasyona düşürülmesini talep etmektedir.

Avrupa Birliği, Almanya'nın uyguladığı bu kanunu temel alan bir kanun çıkarmayı planlamaktadır (Loadman, 1996). Amerika'nın da bu konuda benzer sınırlamalar getirmek için çalışmalar yürüttüğü bilinmektedir (Loadman, 1996).

Bu konudaki hareketlilik nedeniyle gelecekte ciddi önlemlerin gündeme geleceği beklenmektedir. Bu nedenle; kauçuk üreticileri, işleyicileri ve bu konu üzerinde çalışan araştırma merkezlerinin, oluşan nitrozaminleri çalışma atmosferinden tamamen yok edilmesi yada mümkün olan en düşük seviyede tutulması için yürüttüğü çalışmalara rastlanmaya başlanmıştır (Gorton vd., 1987; Anon, 1988; Poh, 1989; Davies, 1989; Lheureux, 1990; Stevenson vd., 1991; Ohm, 1991; Layer ve Chasar.,1994; Liz, 1994).

Kauçuk üretimi ve işlenmesi sırasında kullanılan kimyasallar nedeniyle çalışma atmosferinde bulunmasının yanı sıra yeni üretilmiş arabaların iç atmosferinde dahi N-nitrozamin tespit edildiği bildirilmiştir (Rounbehler v.d., 1980).

Davies'in (1989) belirttiğine göre, çalışma atmosferinden N-nitrozaminlerin azaltılması ya da elimine edilmesinde üç seçenek bulunmaktadır Birinci seçenek, Jeager vd.'nin yaptığı çalışmaya göre ortamının etkili bir şekilde havalandırılmasıdır. Bu ise emisyon probleminin fabrika ortamından çevreye taşınması anlamına gelmektedir. İkinci seçenek, Gupta'nin yaptığı çalışmaya göre inhibitör olarak örneğin askorbik asit kullanılarak kauçuk içinde N-nitrozaminlerin oluşmasının engellenmesidir. Kauçukta N-nitrozaminlerin oluşumu teorik olarak inhibitör kimyasallarla engellenebilir. Ancak pratikte bu yaklaşımın beklendiği gibi pek etkili olmadığı ayrıca çalışma atmosferinde nitrozamin oluşumu problemini çözmediği bildirilmiştir. Kauçuk ürünlerinde N-nitrozamin oluşumunu engellemede kullanılabileceği ileri sürülen diğer bir kimyasal ise vitamin E olarak bilinen alfa-tokoferol'dür (Laermer ve Schuster; 1990, Graf, 1993).



Şekil 2.11 α -tokoferol (vitamin E; Rhenogran Ronotec-50)

Şekil 2.11’de görüldüğü gibi 6-kromanol gurubunun tümüyle sübstitüe olan aromatik halkası, yüksek redoks potansiyeli ile serbest radikalleri etkili şekilde yok etmesini sağlamaktadır. Ayrıca kromanol gurubuna bağlı olan uzun alkil zinciri ise polidienler içinde çok iyi çözünebilme yeteneğini sağlamaktadır. Diğer önemli bir özelliği de güvenli ve zehirli olmayan çevre-dostu bir kauçuk katkı kimyasalı olmasıdır. Ancak bütün bunlara rağmen kauçuğun fiziksel özelliklerine olumsuz etkisi ve askorbik asitte olduğu gibi çalışma atmosferinde nitrozamin oluşumu problemini pratikte yeterince çözmemesi nedeniyle avantaj sağlamamaktadır (Laermer ve Schuster, 1990). Üçüncü seçenek ise nitrozamin oluşumuna neden olan kimyasalların kullanılmamasıdır. Bu kimyasallar ham kauçuğun üretimi ve bunun işlenmesi sırasında kullanılan kimyasallardır .

2.2.6 Maruz kalınan N-Nitrozamin miktarları

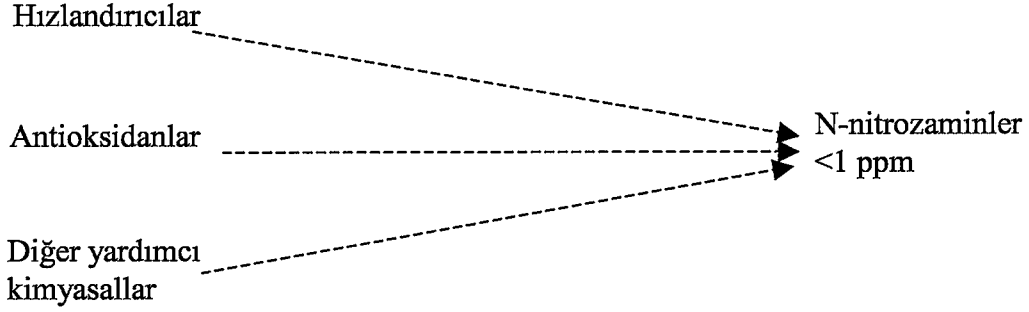
Ulusal bilim akademisi NAS verilerine göre kauçuk fabrikalarındaki işyeri havasında bir kişinin günde 440 µg/kişi/gün civarında nitrozamine maruz kaldığı ve bu miktarın otomobil egzosu, sigara ve bazı gıdalardaki değerlerine oranla çok yüksek olduğu bildirilmektedir (Hotchkiss, 1981). NAS’a göre bazı kaynaklardan günlük olarak maruz kalınan nitrozamin miktarları çizelge 2.3’de verilmektedir.

Çizelge 2.3 Günlük olarak maruz kalınan nitrozamin miktarları

Nitrozamin kaynağı	Nitrozamin	Günlük alım (µg/gün/kişi)
işyeri havası	NDMA, NDEA	440’e kadar
	NDBA, NPİP	
	NPYR, NMOR	
otomobil eksozu	NDMA, NMOR	0,2-0,5
sigara	NDMA, NDEA	17
	NPRY, NMOR	
bira	NDMA	0,34
viski	NDMA	<0,03
kızartılmış domuz eti	NDMA, NPRY	<0,17

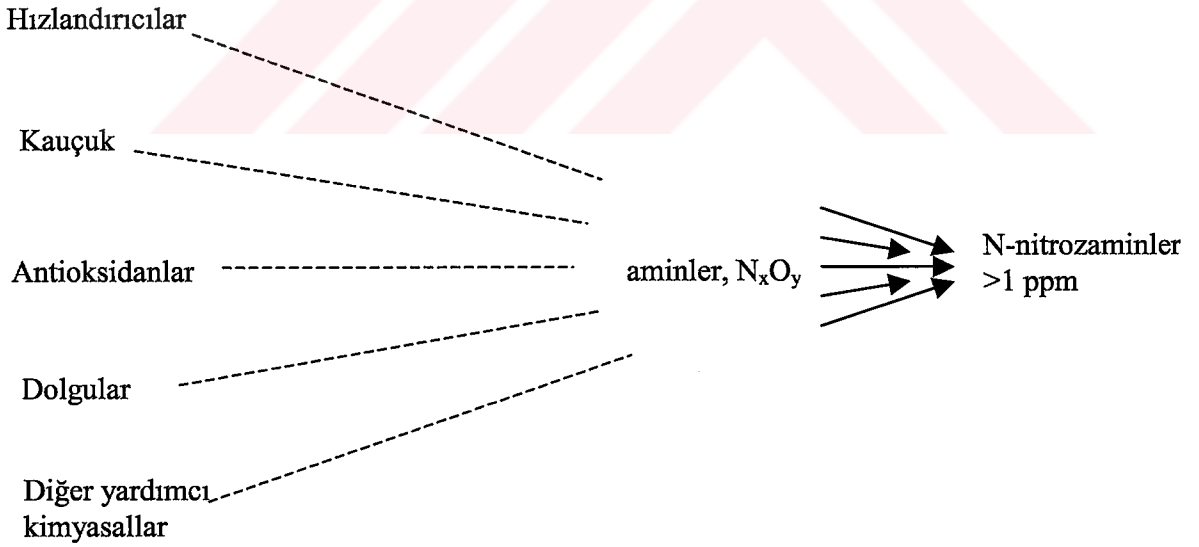
2.2.7 Amin türevli kauçuk kimyasallarındaki N-Nitrozamin konsantrasyonu

Seeberger'in belirttiğine göre (1989) kauçuk kimyasallarında önceden oluşmuş N-nitrozaminler mevcuttur. Bunların konsantrasyonunun da "AKZO Chemicals" verilerine dayanarak 1 ppm civarında olduğu belirtilmektedir.



Şekil 2.12 Amin türevli kauçuk kimyasallarındaki N-nitrozamin konsantrasyonu

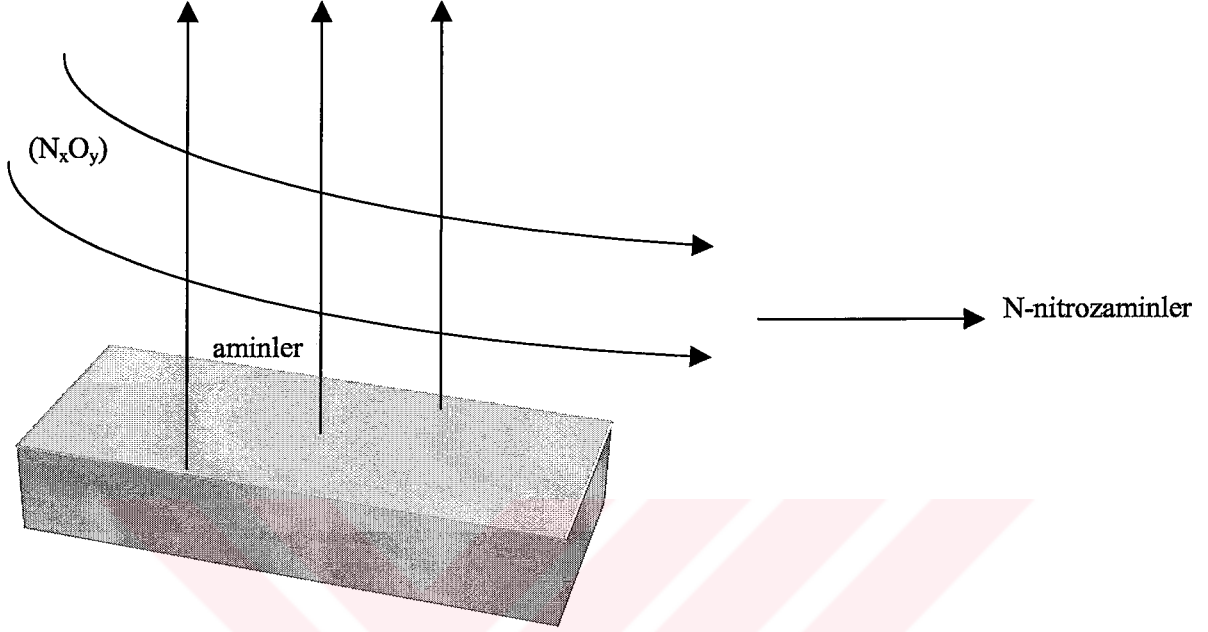
Aminler ve nitrozlayıcı maddeler (N_xO_y), kauçuk, dolgu ve diğer katkı maddelerinin içinde/yüzeyinde bulunabilirler. Bunlar vulkanizasyon sırasında ilave N-nitrosamin oluşumuna ve dolayısı ile Şekil 2.13'de gösterildiği gibi daha yüksek konsantrasyonda N-nitrozamin ihtiva eden bir ürüne neden olurlar (Seeberg, 1989).



Şekil 2.13 Vulkanizasyon sırasında meydana gelen nitrozaminler

2.2.8 Kauçukların depolanması sırasında N-Nitrozaminlerin meydana gelmesi

N-nitrozaminlerin meydana geldiği diğer bir ortam, kauçuk ve vulkanizatlarının depolanması sırasında ürünün hemen yüzeyinde oluşarak depo atmosferine yayıldığı ortamlardır. Bununla ilgili şematik gösterim Şekil 2.14’de verilmektedir.



Şekil 2.14 Kauçuk ve vulkanizatlarının depolanması sırasında nitrozaminlerin oluşması

2.2.9 UV ışınlarının N-Nitrozaminler üzerindeki etkileri

Oldukça kararlı olan N-nitrozaminlerin ışık etkisiyle bozundukları belirlenmiştir. Bu bileşiklerin N-N=O fonksiyonlu grubunun $\lambda_{\text{max}} = 230-235$ ve $\lambda_{\text{max}} = 330-375$ nm’de absorpsiyon verdikleri görülmüştür. N-N=O grubunun UV radyasyonu absorpsiyonu yapması sonucunda bir dizi fotokimyasal reaksiyon meydana gelmektedir. Bu bileşikler genellikle, nötral koşullarda düşükten yüksek konsantrasyonlara kadar kararlı davranırlar. Düşük pH’larda, fotokimyasal eliminasyon, fotokimyasal indirgenme ve yükseltgenme ürünlerini de kapsayan çeşitli fotokimyasal ürünler meydana gelir. Nötral pH’larda dahi düşük konsantrasyonlardaki bir çok nitrozamin 366 nm dalga boyundaki ışına maruz bırakılarak yok edilebilir. Bu teknik, N-nitrozaminlerin düşük konsantrasyonlarda dahi tanımlanmasında kullanılmaktadır (Othmer, 1981).

Robert (1995), bu tekniği kullanarak yaptığı çalışmada N-nitrozaminlerin UV ışınlarına maruz bırakılmasıyla konsantrasyonlarındaki değişimi incelemiştir. Elde edilen sonuçlar çizelge

2.4’de, konsantrasyonun tespit edilmesinde kullanılan GC-TEA kromatogram çıktıları ise Ek-1 ve Ek-2’de verilmektedir.

Çizelge 2.4 N-nitrozamin karışımının UV ışınlarına maruz bırakılmadan önce ve sonrasında konsantrasyonun değişimi

N-nitrozamin	UV ışınına maruz	UV ışınına maruz
	bırakılmadan önce (ppm)	bırakıldıktan 2 saat sonra (ppm)
N-nitrozodimetilamin	10	0,1
N-nitrozometiletilamin	10	<0,1
N-nitrozodietilamin	10	0,1
N-nitrozopirrolidin	10	tespit edilmedi
N-nitrozodi-n-propilamin	10	tesit edilmedi
N-nitrozomorfolin	10	tespit edilmedi
N-nitrozopiperidin	10	tespit edilmedi
N-nitrozodi-n-butilamin	10	tespit edilmedi

2.2.10 Kauçuktan N-nitrozaminlerin izolasyonu ve bunların konsantre edilmeleri

Kauçuk örneklerinden N-nitrozaminlerin izolasyonunda genellikle aşağıda belirtilen yöntemler kullanılmaktadır.

Birinci yöntem; metanol-ekstraksiyon yöntemidir (Schuster, v.d., 1988). Bu yöntem, konusunda uzman olan Deutsches Institut für Kautschuktechnologie (DIK -Almanya) laboratuvarında da uygulanan yöntemdir. Bu yöntem kauçuklara olduğu gibi plastiklere de uygulanabilmektedir. Yönteme göre, ince kıyılmış kauçuk örneği soxhlet ekstraksiyon aparatında N-nitrozamin içermeyen metanol kullanılarak 24 saat ekstrakte edilir. Ekstraksiyon sırasında nitrozasyonu engellemek için metanol içerisine % 0,1 oranında askorbik asit ilave edilir. Elde edilen ekstrakt daha sonra Kuderna-Danish aparatı ile 1-2 ml’ye kadar konsantre edilir ve bekletilmeden analizlenir.

İkinci yöntem ise, sulu-ekstraksiyon yöntemidir (IARC, 1983; Schuster, v.d., 1988). Bu yöntem Deutsches Institut für Kautschuktechnologie (DIK -Almanya) laboratuvarında da uygulanan ve BGA metodu (BGI.27/84) olarak da bilinen yöntemdir. Bu metoda göre, ince kıyılmış kauçuk örneği, tükürüğü simüle eden bir çözelti içinde 40 °C’de 24 saat tutularak migrasyon yoluyla ekstraksiyon yapılır. Elde edilen ekstraktın bir kısmı alınarak içine 1 ml

1N NaOH ilave edilir. N-nitrozamin içermeyen diklormetan kullanılarak Extrelut ile katı-faz ekstraksiyonu yapılır [A]. Ekstraktın diğer geri kalan kısmı ise önce 1ml 1N HCl ile asitlendirilir ve daha sonra yine aynı şekilde Extrelut ile katı-faz ekstraksiyonu yapılır [B]. Katı-faz ekstraksiyonu ile elde edilen bu çözeltiler Kuderna-Danish aparatı ile 1-2 ml'ye konsantre edilerek bekletilmeden analizlenirler. [A] çözeltisinden, ekstrakte edilmiş N-nitrozamin miktarı, [B] çözeltisinden ise N-nitrozamin olarak tayin edilen ekstrakte edilebilen nitrozlanabilir aminlerin miktarı ile ekstrakte edilmiş N-nitrozaminlerin toplamı bulunur. [B] ve [A] çözeltilerinin analiz sonuçlarının farkı alınarak N-nitrozamin olarak tayin edilen ekstrakte edilebilen nitrozlanabilir aminlerin miktarı hesaplanır.

Üçüncü yöntemde ise ince kıyılmış kauçuk örneği yine birinci yöntemde olduğu gibi soxhlet ekstraksiyon aparatında N-nitrozamin içermeyen metanol kullanılarak 24 saat ekstrakte edilir. Ekstraksiyon sırasında nitrozasyonu engellemek için metanol içerisine % 0,1 oranında askorbik asit ilave edilir. Elde edilen metanolik ekstrakt su ile seyreltilir. Bu çözeltiye NaCl ve daha sonra diklormetan ilave edilerek iyice çalkalanır ve fazların ayrılması için beklenir. Diklormetan fazı ayrıldıktan sonra susuz sodyum sülfat içinden geçirilerek kurutulur ve Kuderna-Danish aparatı ile 1-2 ml'ye konsantre edilerek bekletilmeden analiz edilir.

2.2.11 Kauçuk ekstraktlarını temizleme (cleanup) işlemi

N-nitrozaminlerin kauçuklardan ekstraksiyon yoluyla izole edilmelerinden sonra elde edilen ekstraktın içindeki kirlilikler nedeniyle gaz kromatografi analizinde pikler çakışabilmektedir. Bu durum, hatalı sonuçlara ulaşılmasına neden olmaktadır. Bu nedenle piklerin çakışmalarını engellemek için analiz yapılmadan önce ekstraktların temizlenmeleri (clean-up) gerekir.

Kirliliğe neden olan yüksek kaynama noktalı bileşenler, kantitatif tayinde hatalara (analiz edilmek istenen bileşenlerin enjeksiyon bloğunda veya GC kolonunun hemen girişinde adsorbe olması ile piklerin üst üste bindirme yapması nedeniyle yüksek sonuçlara neden olması), oldukça pahalı olan kapiler kolonların kısa zamanda kötüleşmesine ya da bozunmasına ve kütle spektroskopisi analizinde iyon kaynağı ile detektörün kısa zamanda kirlenerek sökülüp temizlenmeleri ve tekrar monte edilmeleri için cihazın kapatılmasına neden olmaktadır.

Ekstraktların temizlenmesinde, adsorpsiyon (alumina, florisil, silikajel, ekstrelut gibi adsorbanlarla); birbiriyle karışmayan çözücüler arasında (paylaşım (partisyon)); jel geçirgenlik kromatografisi; çakışmaya neden olan bileşenlerin asit, baz veya yükseltgen maddelerle

oksidasyonu (H_2SO_4 /permanganat, kükürt..) teknikleri uygulanmaktadır. Bu teknikler tek tek ya da çeşitli kombinasyonları şeklinde de kullanılabilir.

N-nitrozaminlerin temizlenmesi için alumina, florisil, extrelut ile adsorpsiyon ve jel geçirgenlik kromatografisi önerilmektedir. Alumina, florisil veya extrelut ile temizleme işleminde adsorbent ile doldurulmuş cam kromatografik kolon veya aynı adsorbenti içeren katı-faz ekstraksiyon kartuşları kullanılabilir.

2.2.12 N-nitrozaminlerin analiz yöntemleri

N-nitrozaminlerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde genellikle kromatografik yöntemler kullanılmaktadır. Bunların yanında son yıllarda spektroskopik yöntemlerin de kullanıldığı görülmektedir. Kromatografik ayırma metotlarından en basiti İnce Tabaka Kromatografisi (TLC)'dir.

Gaz kromatografisi, N-nitrozaminlerin ayrılması için en çok kullanılan ayırma yöntemlerinden biridir. Uçucu N-nitrozaminler, gaz kromatografisinde ayrılmayı sağlayacak kadar uçucu olduklarından direkt olarak gaz kromatografisine verilebilmektedirler. Uçucu olmayan N-nitrozaminler ise önce uygun türevlerine çevrilip sonra gaz kromatografisinde analiz edilmektedir. Ayırma işleminde cam veya metal kolon kullanılmasının genellikle çok kritik bir faktör olmadığı belirtilmektedir. Ancak bazı araştırmacılar N-nitrozaminlerin metal kolonlarda bozunmaları sebebiyle cam kolon kullanılmasını tavsiye etmektedirler.

Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC), uçucu ve uçucu olmayan N-nitrozaminlerin ayrılmasında kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemin kullanımı, N-nitrozaminlere duyarlı dedektörlerin az ve hassasiyetlerinin düşük olması nedeniyle sınırlı kalmaktadır.

N-nitrozaminlerin saptanmasında çeşitli yöntemler kullanılabilir. TLC yöntemi kullanıldığında N-nitrozaminlerin kendileri ya da uygun türevlerine çevrilerek saptama yoluna gidilir. Bu yöntemde, TLC tabakasında ayrılan N-nitrozaminlerin üzerine difenilaminpalladyumklorür püskürtülür ve meydana gelen kırmızı spotlar UV ışığı altında izlenir. Yöntemin saptama limitinin 0,2-2,0 µg olduğu bilinmektedir.

Ayırma yöntemi olarak gaz kromatografisi kullanılması durumunda N-nitrozaminlerin saptanması için çeşitli dedektörler kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan ilk dedektör alev iyonizasyon dedektörüdür. Ancak analiz edilen örnekler çok iyi temizlenmiş olsa da çok düşük miktarlarda bulunan N-nitrozaminlerin saptanması için uygun olmadığı anlaşılmıştır. Daha sonra N seçici bir dedektör olan alkali alev iyonizasyon dedektörü kullanılmış ve azot içeren

safsızlıklara rağmen iyi sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Azot seçici diğer bir dedektör olan Coulson elektrolit conductivity detektörü de N-nitrozaminlerin tespitinde oldukça güvenilir sonuçlar verdiği için uzun yıllar kullanılmıştır.

Kromatografik yöntemler yanında spektroskopik yöntemlerden UV spektroskopisi ile kütle spektroskopisi kullanılmaktadır. Duyarlılığının istenilen düzeyde olmaması nedeniyle UV spektroskopisi pek kullanılmaz. Kütle spektroskopisinin kullanımı son on yılda oldukça artmış durumdadır. Bu yöntem özellikle uçucu N-nitrozaminlerin tespitinde kullanılmaktadır. Kütle spektrometresi, miktar tespiti yapabildiği gibi N-nitrozaminleri teşhis etmekte de kullanılabilir. Uluslararası kanser araştırma örgütü, çeşitli teknikler ile elde edilen pozitif bulguların kütle spektroskopisi ile mutlaka doğrulanmasını önermektedir.

1973 yılında termal enerji analizörü (TEA) olarak adlandırılan ve chemiluminescent olayına dayanan yeni bir dedektör bulunmuş ve çalışma prensibi tanımlanmıştır (Fine vd., 1975). Bu dedektörün N-nitrozamin bileşiklerine oldukça yüksek duyarlılık gösterdiği kanıtlanmıştır (tespit limiti 10 pg).

Yapılan araştırmalarda TEA dahil olmak üzere tüm tekniklerden daha iyi sonuç veren başka bir teknik, GC-kapiler kolonuna bağlı bulunan Krotos AEI MS 50 (kütle spektrometre) geliştirilmiş ve tespit limitinin de 0,3 pg (Webb vd., 1979) olduğu bulunmuştur.

2.3 Genişletici Yağlar Kaynak Araştırması

2.3.1 Genişletici yağlar ve sınıflandırılması

Genişletici yağlar, doymuş hidrokarbonlar, naftalenler, alkil naftalenler ve benzer yapıdaki sentetik hidrokarbonları ihtiva eder. Bu yağlar kauçuk endüstrisinde plastifiyan olarak kullanılmakta ve özellikleri de üretildikleri yönetime göre farklılıklar göstermektedir.

Genişletici yağlar, genellikle kimyasal içeriğine göre sınıflandırılır. Bu sınıflandırma hidrokarbon yapının üç yöntemle analizine dayanır. Bu yöntemler;

. ASTM D2007 kil-silikajel yöntemine göre doymuş hidrokarbonlar, polar bileşikler ve asfaltenler,

. DIN 51378 veya ASTM D2140'a göre aromatik, naftenik ve parafinik yapıların (C_A , C_N ve C_P) viskozite-yoğunluk sabitinden (VDC) ve refraktivite kesişim noktasından (RI) bulunması yöntemi ve,

. İnfrared spektroskopisi yöntemi.

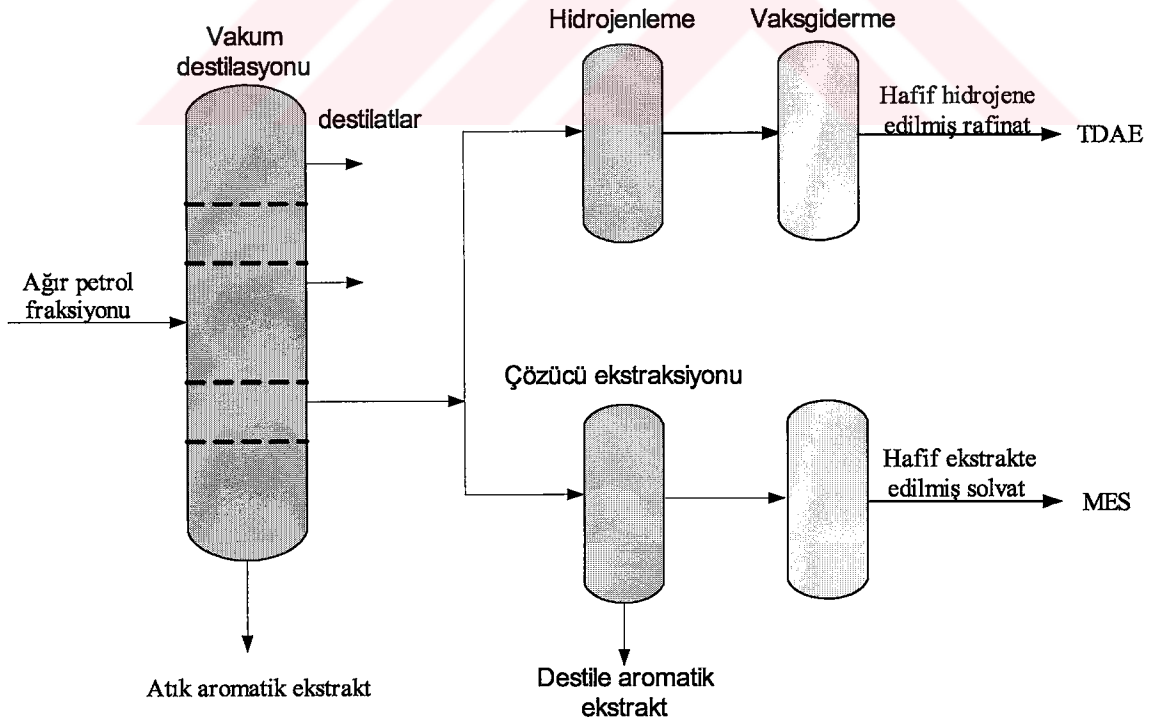
VDC'ye göre yağlar, parafinikten başlamak üzere ağır aromatlara kadar yedi gruba ayrılır. ASTM D2226'ya göre ise yağlar, ağır aromatiklikten naftenik-parafinlere kadar dört gruba ayrılmaktadır.

2.3.2 Genişletici yağların fonksiyonları

Genişletici yağlar oldukça yüksek oranlarda plastifiyan olarak, kauçuk miktarının azaltılması, kauçuk karışımlarının işlenmesinin kolaylaştırılması ve elastisite-çekme özelliklerinin iyileştirilmesi fonksiyonlarını görmek üzere kullanılır.

2.3.3 Genişletici yağların üretim yöntemleri

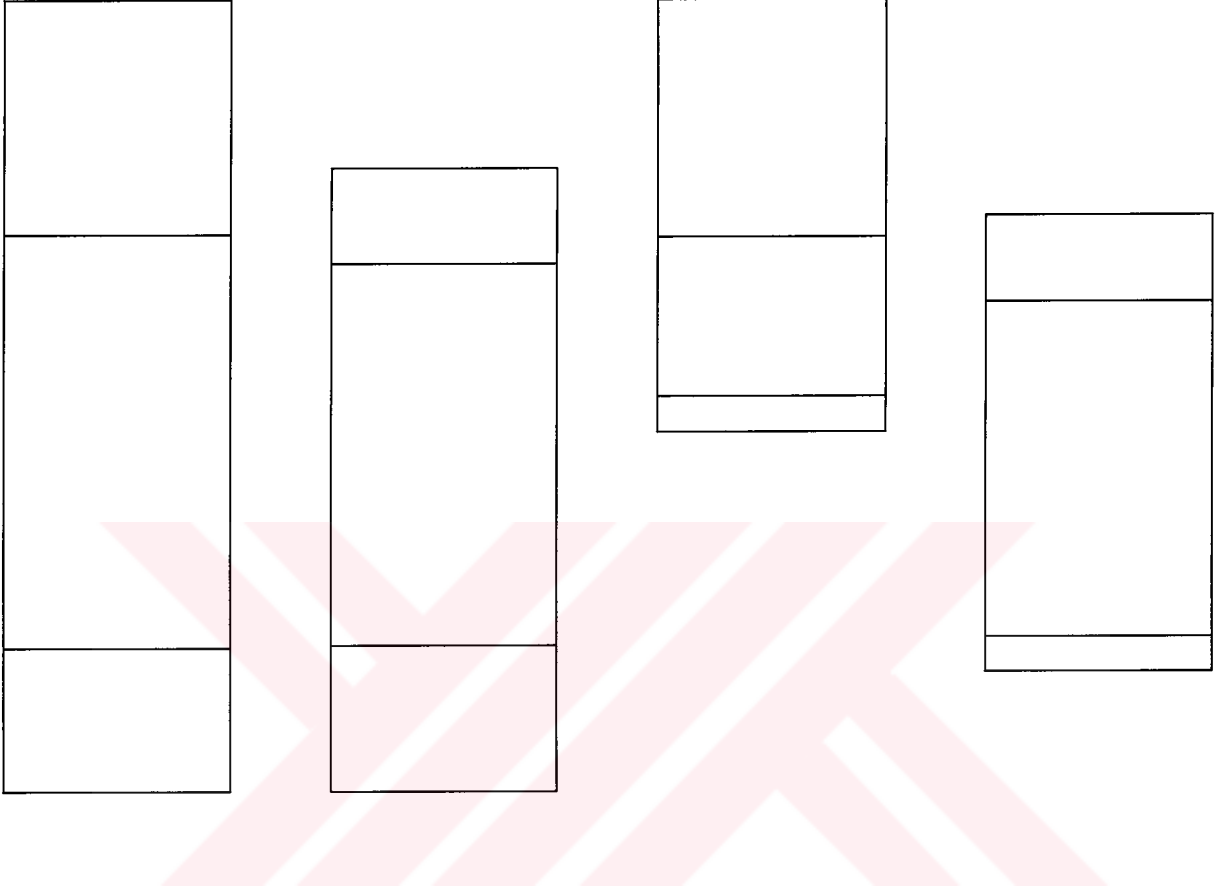
Kauçuk üretiminde genişletici yağ olarak adlandırılan yağların özellikleri üretim yöntemlerine göre değişmektedir. Bunlar, yüksek oranda poliaromatik hidrokarbonları ihtiva eden vakum destilat yağları (DAE, distillate aromatic extract), çözücü ekstraksiyonu ile rafine edilmiş yağlar (MES, mildly extracted solvate) ve muamele edilmiş destilat (TDAE, treated distillated aromatic extract) yağlarıdır (BLIC, 1997). Bu yağ türlerinin üretim zinciri şekil 2.15'de verilmektedir.



Şekil 2.15 Kauçuk endüstrisinde alternatif aromatik proses yağları

2.3.4 Üretim yöntemlerine göre genişletici yağların kompozisyonu

Bölüm 2.3.3’de gösterilen üretim zincirinde elde edilen destilat ürünlerinin kimyasal kompozisyonları Şekil 2.16’da gösterilmektedir.



Şekil 2.16 Destilat ürünlerinin kimyasal kompozisyonu

2.3.5 Genişletici yağların içerdiği kanserojen bileşikler ve mevcut durum

Şekil 2.15’de gösterildiği gibi vakum destilasyonu yoluyla elde edilen DAE Şekil 2.16’da verilen kimyasal kompozisyonu içermektedir. Kauçuk endüstrisinde genişletici ve yumuşatıcı olarak yaygın biçimde kullanılan bu yağ yüksek oranda PAH içermektedir.

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar, polinükleer aromatik hidrokarbon ya da poliaromatik hidrokarbon olarak da adlandırılmaktadır. Bu bileşiklerin 100’den fazla türü olduğu bilinmektedir. Yapılarında iki ve daha fazla aromatik halka bulunduran PAH bileşiklerinin birçoğunun kanserojen olduğu çeşitli çalışmalarla gösterilmiştir (IARC, 1991; Menzie vd., 1992; ATSDR, 1993; Mastrangelo vd., 1996; Irwin vd., 1997). Bu nedenle özellikle araç lastiği üreticileri, ürünlerinden yüksek oranda kanserojen PAH’ları içeren DAE’yi elimine etmeleri konusunda gittikçe artan bir baskıyla karşı karşıya kalmışlardır (Roberts, 2002).

Avrupa Birliği Tehlikeli Maddeler Yönetmeliği'nde, DAE'nin kategori 2'de bulunan bir kanserojen olduğu tanımlanmakta ve R45 “kansere sebep verebilir” şeklinde etiketlenmesi gerektiği belirtilmektedir. Yönetmelikte, genişletici yağ ihtiva eden polimer ve kauçuk karışımlarını etiketleme uygulaması getirilmemiştir. Ancak çalışanların korunması amacıyla kanserojen olarak sınıflandırılan maddelerin değiştirilmesini ve bütün gayretlerin gösterilmesini istemektedir (Lüpfert, 1990). Bununla birlikte bazı çevre kuruluşları her bir SBR balyası üzerinde olmak üzere “kansere sebep verebilir” etiketinin bulundurulması gerektiği belirtilmektedir (Carman, 1997).

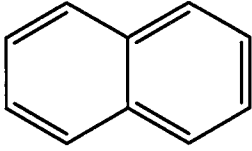
Bütün ülkelerde saygınlığı olan “Avrupa Birliği Kauçuk Endüstrisi Liaison Dairesi” BLIC raporuna göre (1997), Avrupa Birliği tarafından kanserojen olarak nitelenen PAH'ların yağdaki toplam değerinin 50 ppm'den daha düşük olması gerektiği belirtilmektedir. Ahlbom'a (1994) göre yağlardaki PAH konsantrasyonu 700 ppm ile %30 aralığında bulunmaktadır.

Avrupa Birliği Komisyonu ile Avrupa Kauçuk Endüstrisi Birliği'nin ortaklaşa yürüttükleri çalışmalar sonucunda aldıkları karara göre (EC-BLIC, 2003) “76/769 no'lu tehlikeli maddelerin pazarlanması ve kullanımının sınırlandırılması” yönetmeliği esas alınarak araç lastiklerinde tehlikeli genişletici yağların kullanımının yasaklanması ve bu uygulamanın 2006 yılına kadar tamamlanması kararlaştırılmış bulunmaktadır. Buna göre 2004 yılı sonuna kadar konunun adaptasyonu, 2005 yılında uygulamaya geçiş ve 2006 yılında da uygulamanın tamamlanması öngörülmektedir. Avrupa Kauçuk Endüstrisi Birliği 2008 yılının kanserojen PAH içeren yağların kullanımının tamamen ortadan kalktığı bir yıl olacağını bildirmektedir

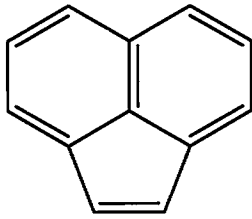
Null'un çalışmasında (1999); MES, TDAE ve naftanik proses yağ kullanılarak araç lastiklerinden kaynaklanan PAH emisyonlarının %98 oranında azaltılabildiği ve ham petrolün kaynağına göre bunun değişebileceği belirtilmektedir.

2.3.6 Poliaromatik hidrokarbon türleri

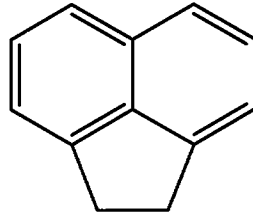
Bölüm 2.3.5'de belirtildiği gibi kanserojen PAH'ların 100'den fazla türü olmasına rağmen günümüzde US EPA ve Avrupa Birliği tarafından, çevre kirliliğine neden olan ve öncelikli olarak analiz edilmesi gereken 16 tane PAH belirlenmiştir (Manoli vd., 1999). Bu bileşiklerin isimleri ve kimyasal yapıları Şekil 2.17'de gösterilmektedir. Bu bileşiklerin fiziksel özellikleri Ek-3'de verilmektedir.



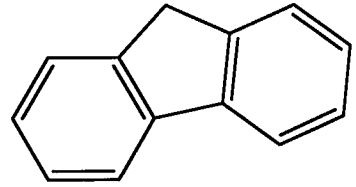
naphthalene



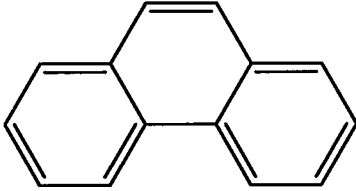
acenaphthylene



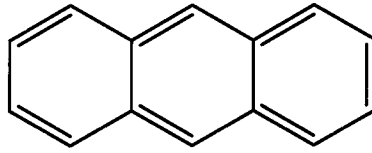
acenaphthene



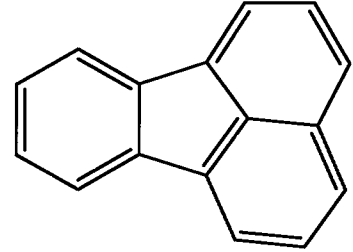
fluorene



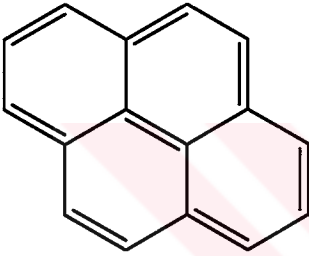
phenanthrene



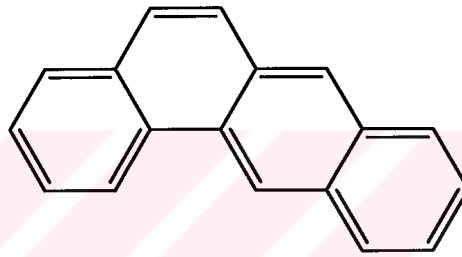
anthracene



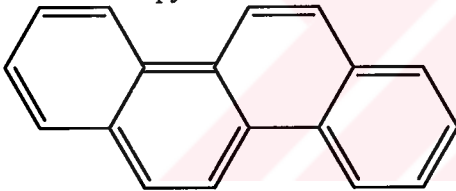
fluoranthene



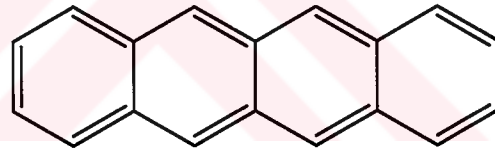
pyrene



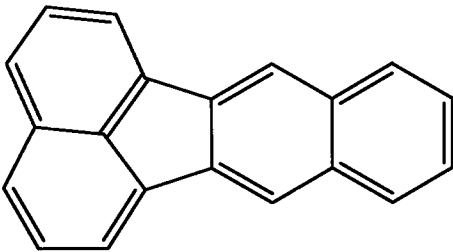
benzo(a)anthracene



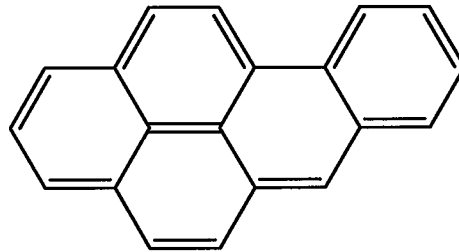
chrysene



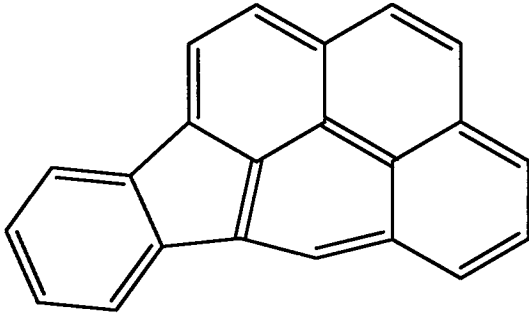
benzo(b)anthracene



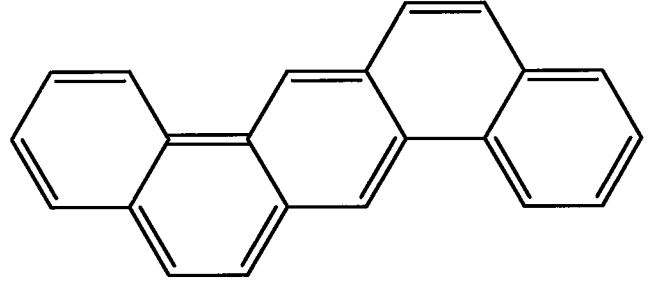
benzo(k)fluoranthene



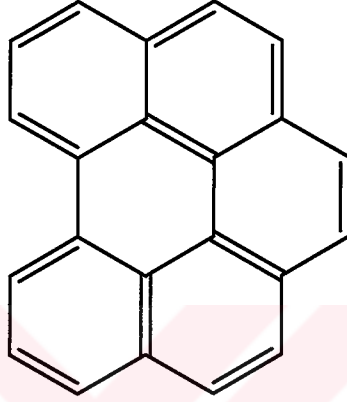
benzo(a)pyrene



Indeno(1,2,3-cd)pyrene



dibenzo(a,h)anthracene



benzo(ghi)perylene

Şekil 2.17 Poliaromatik hidrokarbon türleri

2.3.7 Kauçuk endüstrisinde maruz kalınan PAH miktarları

Kauçuk endüstrisinde kullanılan genişletici yağların kanserojen PAH bileşiklerini içermesi nedeniyle kauçuk endüstrisinde çalışan işçiler üzerinde çeşitli araştırmalar yapılmıştır (Vermeulen vd., 2000; Talaksa vd., 2001). Çalışmalara göre kauçuk endüstrisinde çalışan işçilerin genişletici yağlar nedeniyle PAH bileşiklerine maruz kaldıkları, bu bileşikleri teneffüs ya da deri yoluyla vücuda aldıkları ve alınan miktarın vücuttan atılmasının yarı ömrünün 17 gün olduğu belirlenmiştir. Vücudun maruz kaldığı toplam miktar siklohegzanda çözünen madde olarak ölçüldüğünde, deri kirlenmesi yoluyla alınan PAH'lar sırasıyla el ve bileklerde %56, çenelerde %17 ve omuz bölgeleri %14 olarak bulunmuştur. Mastrangelo vd. (1997) çalışmasında, endüstriyel tesislerde PAH'lara maruz kalma limit değeri olarak verilen mevcut $0,2 \text{ mg/m}^3$ değerinin kabul edilemeyeceğini, 40 yıl boyunca PAH'lara maruz kalmanın bağıl bir risk oluşturduğunu dolayısıyla bu değerın düşürülmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Bu bilgilerin yanı sıra araç lastiği üretim tesislerinde üretim sırasındaki PAH

emisyollarının büyüklüğünün henüz yeteri kadar bilinmediği belirtilmektedir (Hailwood vd., 2001).

2.3.8 Poliaromatik hidrokarbon bileşiklerinin kanserojenitesi

Avrupa Birliği ve US EPA tarafından öncelikli olarak üzerinde durulmasını istediği 16 PAH türünün kanserojeniteleri çizelge 2.5’de verilmektedir (Manoli vd., 1999).

Çizelge 2.5 Kanserijen poliaromatik hidrokarbon bileşiklerinin kanserojeniteleri

PAH türü	Buhar basıncı (Torr)	Kanserojenlik gücü IARC/US EPA sınıflandırması
Naftalen	0,0492	t.edm.
Acenaftilen	10^{-3} - 10^{-2} (20°C)	t.edm.
Acenaften	10^{-3} - 10^{-2} (20°C)	t.edm.
Fluoren	10^{-3} - 10^{-2} (20°C)	t.edm.
Fenantren	$6,8 \times 10^{-4}$ (20°C)	3
Antrasen	2×10^{-4} (20°C)	3
Fluoranten	10^{-6} - 10^{-4} (20°C)	3
Piren	$6,9 \times 10^{-9}$ (20°C)	3
Benzo(a)antrasen	5×10^{-9} (20°C)	2A/B2
1,2-Benzofenantren	10^{-11} - 10^{-6} (20°C)	3/B2
Benzo(b)fluoranten	10^{-11} - 10^{-6} (20°C)	2B/B2
Benzo(k)fluoranten	$9,6 \times 10^{-7}$ (20°C)	2B
Benzo(a)piren	5×10^{-9}	2A/B2
İndeno(1,2,3-c,d)piren	$\sim 10^{-10}$	2A/B2
Dibenzo(a,h)antrasen	$\sim 10^{-10}$	2A/B2
Benzo(g,h,1)perilen	$\sim 10^{-10}$	3

2A/B2:İnsan için büyük olasılıkla kanserojen/muhtemel kanserojen; 2B:İnsan için kanserojen; 3:İnsan için kanserojen olarak sınıflanabilir; t.edm.:İnsan kanserojenitesi için test edilmemiş. IARC ; US EPA.

2.3.9 Genişletici yağların araç lastiklerinden çevreye salınması

Araç lastiklerinde kullanılan genişletici yağlar nedeniyle yol kenarlarından toplanan suları boşaltma kanalları (drenaj), aşınma partikülleri, çamur ve havadan çevreye yayılan PAH

dikkate değer oranda bulunmaktadır (Baumann vd., 1998). Araç lastiklerindeki kanserojen PAH problemi, “İsveç Ulusal Kimya Denetçileri” tarafında yapılan bir çalışmanın sonucuyla bağlantılı olarak son yıllarda ortaya çıkarılmıştır. 1994 yılında gerçekleştirilen çalışmaya göre her yıl İsveç’te 60,000 ton’un üzerinde araç lastiği satın alındığı ve Avrupa Birliği’nde bu değerin toplam olarak 2,1 milyon ton olduğu belirtilmektedir.

Araç lastiği için verilen bu miktarın içinde kauçuğun yanı sıra içinde %20-35 oranlarında genişletici yağ dahil çeşitli katkıların olduğu ve buna göre her bir yolcu araç lastiğinde ortalama bir litre genişletici yağ bulunduğu belirtilmektedir.

Aynı çalışmada atmosferdeki PAH emisyonlarının en büyük kaynaklarından birinin araç lastikleri olduğu ve Avrupa Birliği ülkelerinde araç lastiği endüstrisine çeşitli firmalardan yılda 250,000 ton genişletici yağ tedarik edildiği açıklanmaktadır.

Yine aynı çalışmaya göre kauçuk partikülleri içindeki yağların kauçuğa kimyasal olarak bağlı olmadığı dolayısıyla çevreye salındığı ve çevreye yayılan bu yağların İsveç’te yaklaşık 1,500 ton, Avrupa Birliği ülkelerinde ise toplam 30-40,000 ton olduğu tahmin edilmektedir.

2.3.10 PAH’ların kauçuktan izole edilmeleri

PAH’ların kauçuktan izole edilmeleri için öncelikle kauçuk bünyesindeki genişletici yağlar Soxhlet ekstraksiyon aparatı kullanılarak aseton gibi uygun bir çözücü ile ekstrakte edilir. Ekstraksiyon şartları ve süresi, ekstraktın hızlı ve kantitatif olarak elde edilmesini sağlayacak şekilde denemeler yapılarak belirlenir.

2.3.11 Kauçuk ekstraktlarını temizleme işlemi

Kauçuk ekstraktı içinde bulunan PAH’ların kauçuklardan ekstraksiyon yoluyla izole edilmelerinden sonra analiz sırasında kauçuk ekstraktı içindeki kirlilikler nedeniyle gaz kromatografisindeki piklerin birbiri üzerine bindirmelerini/çakışmalarını engellemek için analiz yapılmadan önce temizlenmeleri gerekir. Elde edilen ekstrakta temizleme işleminin uygulanmasının amacı çakışmalara neden olan, yüksek kaynama noktalı ve PAH dışındaki bileşenleri uzaklaştırmaktır. Aksi halde bunlar, bölüm 2.2.11’de belirtilen nedenlerden dolayı hatalı sonuçlara neden olabilirler.

Elde edilen ekstraktın temizlenmesi için çeşitli yöntemler kullanılabilir. Bunlar; sıvı-sıvı partiyonu (çözücü değişimi), kafein ile kompleks haline getirme veya SPE yöntemleridir (Hennion, 1999; Moret vd., 2000).

Sıvı-sıvı partisyon metodunda, yağ numunesi siklohegzan gibi bir organik çözücüde çözülür ve PAH'lar dimetilformamid-su (9:1) karışımı veya dimetilsülfoksit [IP (Institute of Petroleum) Metot no: 346/92 (1998); British Standard, BS2000: part 346] ile ekstrakte edilir. Elde edilen ekstrakt daha sonra su ile seyreltilerek iki faz arasında PAH'ların partisyon katsayısı değiştirilir ve son olarak tekrar siklohegzan fazına çekilerek temizlenir. Daha ileri seviyede temizleme ve saflaştırma yapmak için siklohegzan fazına çekilen ekstraktın silikajel, florasil, alumina, Sphadex LH-20 gibi adsorbent maddeler kullanılarak kolon kromatografisi, ince tabaka kromatografisi veya jel geçirgenlik kromatografisi ile fraksiyonlanması önerilmektedir. Temizlenen ekstrakt son olarak 30 °C'de döner buharlaştırıcıda belirli hacimlere kadar buharlaştırılarak analize hazır hale getirilir.

Kafein ile kompleks haline getirme yönteminde ise yağ numunesi önce siklohegzan ile çözülür ve PAH'lar kafein-formik asit çözeltisinden kuvvetli karıştırma ile seçici olarak ekstrakte edilirler. Meydana gelen kompleks %2'lik sulu sodyum klorür çözeltisi ile bozulur ve serbest kalan PAH'lar siklohegzan ile ekstrakte edilir. Daha ileri seviyede temizleme ve saflaştırma için yine aynı biçimde yukarıda belirtilen fraksiyonlama yöntemlerinden biri kullanılır. Temizlenen ekstrakt son olarak aynı şekilde 30 °C'de döner buharlaştırıcıda belirli hacimlere kadar buharlaştırılarak analize hazır hale getirilir.

Katı faz ekstraksiyonunda ise çeşitli firmaların bu tür yağların içinden PAH'ların temizlenip saf olarak elde edilebilmeleri için özel olarak geliştirdikleri kartuşlar kullanılır. SPE (solid phase extraction) kartuşları olarak bilinen bu kartuşlar, içinde belirli miktarlarda belirli adsorbent maddeleri içerirler. Bu metot, yukarıda belirtilen metotlarla elde edilen geri kazanımların (hatta bazı çalışmalarda daha iyi) ve sonuçların benzer olması nedeniyle tercih edilmektedir. SPE kartuşlarının kullanılması aynı zamanda daha az miktarlarda çözücü gerektirmekte ve daha kısa analiz süresi sağlamaktadır. Bu amaçla kullanılan SPE kartuşlarına, CHROMABOND® Florisil®, CHROMABOND® HR-P ve BAKERBOND® spe Silica-BAKERBOND® spe Cyano-BAKERBOND® spe Filtration Column seti örnek olarak verilebilir.

Macherey-Nagel firması, SPE metoduyla ham petrol ve petrol ürünü yağlardan PAH'ların izole edilmeleri için Uygulama No'su P-1616 olan ve CHROMABOND® Florisil® 'in kullanıldığı bir metodu önermektedir. J.T.Baker firması ise petrol eterinde çözünmeyen fraksiyonu, doymuş hidrokarbonları, poliaromatik hidrokarbonları ve N, S, O polar bileşiklerini ayrı ayrı izole etmek için Uygulama No'su EN-003 olan ve BAKERBOND® spe

Silica-BAKERBOND® spe Cyano-BAKERBOND® spe Filtration Column üçlü setinin kullanıldığı bir metodu önermektedir.

2.3.12 PAH'ların analiz yöntemleri

Yakın geçmişte kullanılan kağıt kromatografisi ve ince tabaka kromatografisi çalışmaları ile bunların ardından kullanılan ultraviyole dedeksiyonu veya flüoresans spektroskopisi gibi yarı-kantitatif metotların yerini hemen hemen tamamen modern yüksek çözünürlüklü GC ve yüksek-performans sıvı kromatografi teknikleri almıştır.

Kapiler GC, PAH'ların ayrılmasında çok yaygın biçimde kullanılmaktadır. Kapiler kolonların yüksek ayırma kabiliyetleri ve kütle spektrometresinde tek iyon izleme modunu kullanabilme imkanının bulunması, bilinen ve bilinmeyen bütün PAH'ların arka arkaya ve son derece düşük konsantrasyonlarda dahi tespit edilmelerini sağlamaktadır. OV-1701 gibi zayıf polar taşıyıcı fazlar ile %5 fenil içeren poli(fenil-ko-siloksan) fazları genel olarak bilinen SE-52 ve SE-54 fazlarından oldukça iyi ayırma sağlamaktadır. Enjeksiyon teknikleri içinden en çok splitless (ayırımsız) ve on-column (açık kolon) teknikleri kullanılmaktadır. Her iki yöntem PAH'ların kantitatif tayininde son derece hassas sonuçlar vermektedir.

PAH fraksiyonlarının destilatlardan gelmesi nedeniyle numunelerin kompozisyonları oldukça karmaşıktır. İçlerinde doymuş, doymamış, aromatik, poliaromatik hidrokarbonlar ile bunların alkalleri gibi çeşitli bileşikler bulunmaktadır. Kapiler GC ve MS, bunlara rağmen petrol kökenli olan bütün numuneleri analiz etmede kullanılan en iyi tekniktir.

Ayırma probleminin yaşandığı durumlarda HPLC daha çok tercih edilebilir. Bu durumlarda HPLC'nin kullanımı yüksek çözünürlüğe sahip olan kapiler GC'nin kullanımından daha hızlı olabilir. Örneğin PAH'ların izomerlerini ayırmakta GC'nin yetersiz olduğu durumlarda HPLC'de ters-faz kolonları kullanılarak bu sorun aşılabılır. Bu amaçla en çok C₁₈ kolonu kullanılmaktadır. Burada kullanılan taşıyıcı faz ise asetonitril-su veya metanol-su ve gradiyent elüsyonudur.

PAH'ların çoğunun kuvvetli flüoresans özelliği göstermeleri nedeniyle HPLC'de spektrofotometrik dedektör kullanılır. Bu durumda GC-MS/SIR ile kıyaslanabilecek ölçüde hassas sonuçlar ve seçicilik elde edilebilmektedir. HPLC'nin bir avantajı ise, yüksek sıcaklıklarda meydana gelen termal bozunma nedeniyle GC metotları ile analizlenemeyen yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların analizlenebilmesidir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

3.1.1 Polimerleşme reaksiyonunda kullanılan kimyasal maddeler

3.1.1.1 Stiren ve butadien monomerleri

Stiren-butadien emülsiyon kopolimerleşme reaksiyonunda, Talichem S.A. firması ürünü stiren ve PETKİM ürünü butadien-1,3 kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan stiren ve butadien-1,3 monomerlerine ait analiz sonuçları çizelge 3.1 ve çizelge 3.2’de verilmektedir.

Çizelge 3.1 Kullanılan stiren monomerinin özellikleri

Testler	Birim	Sonuç	Test metodu
Stiren	%Ağ.	99,84	PM 1-001-67
Renk	APHA	5	ASTM D1209
TBC	Ağ.ppm	15	ASTM D4590
Polimer	%Ağ.	0	ASTM D2121
Kükürt	%Ağ.	0,0002	ASTM D2747
Aldehitler (Benzaldehit olarak)	%Ağ.	0,0028	ASTM D2119
Peroksit (H ₂ O ₂ olarak)	%Ağ.	0,001	ASTM D2340
Alfa metil stiren	Ağ.ppm	330	ASTM D5135
Divinilbenzen	Ağ.ppm	<5	ASTM D5135
Viskozite (25 °C)	Cp	0,75	ASTM D445

Çizelge 3.2 Kullanılan butadien-1,3 monomerinin özellikleri

Testler	Birim	Sonuç	Test metodu
Butadien-1,3	%Ağ.	98,58	ASTM D4424
Etan	Ağ.ppm	<200	„
Propan	%Ağ.	<0,01	„
İzobütan+Propilen	„	<0,006	„
n-Bütan+siklopropan	„	Eser	„
Buten-1+izobutilen	„	0,04	„
tr-Buten-2	„	Eser	„
cis-Buten-2	„	1,22	„
Butadien-1,2	„	0,16	„
Toplam pentan	„	0,15	„
Toplam asetilen (metil+etil+vinil)	Ağ.ppm	<100	„
Propadien	„	<10	„
Tert-butil katekol (TBC)	„	128	Polysar14.311-B
Karbonil	„	0	Polysar 14.112-A

3.1.1.2 Emülsiyon yapıcı çözeltisinde kullanılan kimyasallar

Sabun çözeltisi olarak da adlandırılan emülsiyon yapıcı çözeltisinde zeolitle yumuşatılmış ve havası alınmış su, pH ayarlayıcı olarak %99,8'lik NaOH (Merck), emülsiyon yapıcı olarak %92'lik zayıf yağ asidi sodyum tuzu (Alemdar Kimya) ve ticari adı Dresinate olan % 81'lik rosin asit potasyum tuzu (Abieta Co.), elektrolit olarak %99,9'luk KCl (Merck), anyonik emülsiyon yapıcı yardımcısı olarak ticari adı Vultamol NN9104 olan min.% 87'lik sodyum naftalin sülfonat (BASF), %99,8'lik EDTA (Merck), %99,3'lük Na₂CO₃ (Merck) ve oksijen tutucu olarak ticari adı Lykopen olan min.%86'lük sodyum hidrosülfid (BASF) kullanıldı.

3.1.1.3 Aktivatör çözeltisinde kullanılan kimyasallar

Aktivatör çözeltisinde, tampon yapıcı olarak %91,3'lük trisodyum fosfat (TSP) (Rhodia Co.); Fe⁺⁺ iyonları vererek ve başlatıcı ile reaksiyona girerek başlatıcıyı aktive eden %97'lik FeSO₄.7H₂O (Erdoğanlar Ltd.); %99,8'lik EDTA (Merck) ve kuvvetli bir indirgen olarak

Fe^{+++} 'ü Fe^{++} 'ye indirgeyen ticari adı Formofon olan %98'lik sodyum formaldehit sülfoksilat (Bruggemann Co.) kullanıldı.

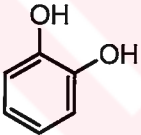
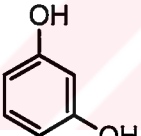
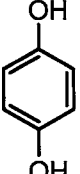
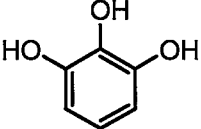
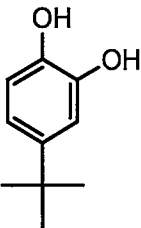
3.1.1.4 Başlatıcı ve zincir transfer ajanı olarak kullanılan kimyasallar

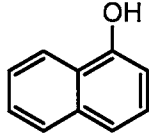
Başlatıcı olarak ticari adı Luperox olan %56'lık paramentan hidroperoksit (Atofina) ve zincir transfer ajanı olarak ticari adı Sulfole100 olan % 95'lik tersiyer dodesil merkaptan (Atofina) kullanıldı.

3.1.1.5 “Reaksiyon durdurucu” olarak kullanılan kimyasal maddeler

Reaksiyon durdurucu olarak kullanılan kimyasallar çizelge 3.3'de verilmektedir.

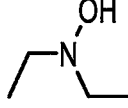
Çizelge 3.3 Reaksiyon durdurucu olarak kullanılan kimyasallar.

Kimyasal yapısı	Kimyasal adı	Çözünürlük
	1,2-dihidroksibenzen	Su, eter, alkol
	1,3-dihidroksibenzen	Su, eter, alkol
	1,4-dihidroksibenzen	Su, eter, alkol
	1,2,3-trihidroksibenzen	Su, eter, alkol
	4-ter-butil-1,2-benzendiol	Su içinde %85



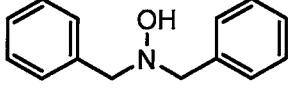
1-naftol

Eter, alkol, su



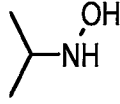
Dietilhidroksilamin

Su içinde %85



Dibenzilhidroksilamin

Stiren içinde %10



İzopropilhidroksilamin

Su içinde %15

Bu çalışmada reaksiyon durdurucu olarak ticari adı Preventol Z olan % 42'lik sodyum dimetil ditiyokarbamat (tiyostop) (Flexsys N.V.); tiyostop yükseltgeyici olarak % 98'lik NaNO_2 (BASF); % 85'lik dietilhidroksilamin (Atofina); % 15'lik isopropilhidroksilamin (Angus Chemie GmbH), % 99,5'lik dibenzilhidroksilamin (National Starch and Chemical Corporation, USA), 4-ter-butyl-1,2-benzendiol (TBC) (Aldrich); 1,2-dihidroksibenzen (Aldrich); 1,3-dihidroksibenzen (Aldrich); 1,4-dihidroksibenzen (Aldrich), 1-naftol (Aldrich) ve 1,2,3-trihidroksibenzen (Aldrich) kullanıldı.

3.1.1.6 Antioksidan olarak kullanılan kimyasal maddeler

Antioksidan olarak ticari adı Wingstay 200 olan %13'lük fenilen diamin (Goodyear) kullanıldı.

3.1.1.7 Genişletici yağ olarak kullanılan yağlar

Genişletici yağ olarak aromatik karbon yüzdesi 40 olan yüksek aromatik yağ (DAE) (Tüpraş/İZMİR); aromatik karbon yüzdesi 28 olan orta aromatik yağ (TDAE) (Mobil Oil Co.Ltd.) ve aromatik karbon yüzdesi 14 olan düşük aromatik yağ (MES) (Mobil Oil Co.Ltd.) kullanıldı.

3.1.1.8 Latekslerin çöktürülmesinde kullanılan kimyasal maddeler

Latekslerin çöktürülmesinde % 98'lik NaCl ve % 96'lık H₂SO₄ (Merck) kullanıldı.

3.1.2 Kauçuk karışımlarının hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler

Kurutulmuş SBR numunelerinden karışım hazırlanması için NBS-SRM (National Bureau of Standards – Standard Reference Material) No:378 IRB-7 (Industry Reference Black) karbon siyahı, NBS-SRM No:370 çinko oksit, NBS-SRM No:372 stearik asit, NBS-SRM No:384 TBBS (N-tert-butil-2-benzotiazol sulfonamid) ve NBS-SRM No:371 kükürt kullanıldı.

3.1.3 Poli(stiren-ko-butadien) örneklerinin izomer yapıları ve dağılımının tayininde kullanılan kimyasal maddeler

Analiz için % 99,6'lık toluen (Merck), 41x23x6 mm KBr hücre (International Crystal) ve mikro yapısı NMR ile belirlenmiş SBR standardı kullanıldı. Kullanılan SBR standardının mikro yapısı cis- % 5.5 ; trans- % 57.9 ; vinil- % 13.9 ve stiren % 22.6'dir.

3.1.4 N-Nitrozamin ve PAH'ların Analizinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

3.1.4.1 N-nitrozamin analizlerinde kullanılan kimyasal maddeler

N-nitrozaminlerin kauçuktan ekstrakte edilmeleri için % 99,5'lik metanol (Carlo Erba), % 99,7'lik askorbik asit (Merck); nitrozlanabilir aminlerin tayini için % 99,5'lik NaCl (Merck), % 99,8'lik K₂CO₃ (Merck), % 99,5'lik NaNO₂ (BDH), % 99,5'lik NaHCO₃ (Merck) ve % 36,5-38'lik HCl (Riedel-deHaën); katı faz ekstraksiyonu için GC/TEA ile analiz edilerek N-nitrozamin içermediği tespit edilen % 98'lik diklormetan (BDH), Extrelut NT (Merck Kat. No: 1.15093.0001) ve Extrelut NT20 (Merck Kat. No: 1.15096.0001); standart olarak her biri metanol içinde 5000µg/ml konsantrasyondaki NDMA (Supelco Kat. No: 4-0059), NDEA (Supelco Kat. No: 4-0334), NDPA (Supelco Kat. No: 4-0061), NDBA (Supelco Kat. No: 4-8320), NPIP (Supelco Kat. No: 4-0458), NPYR (Supelco Kat. No: 4-0298) ve NMOR (Supelco Kat. No: 4-0485) kullanıldı.

3.1.4.2 Poliaromatik hidrokarbonların analizlerinde kullanılan kimyasal maddeler

PAH'ların kauçuk numunelerinden ekstrakte edilmeleri için % 99,7'lik aseton (J.T.Baker), temizleme işlemlerinde % 99,5'lik metanol (Carlo Erba), % 95'lik n-hegzan (Merck) ve katı faz ekstraksiyonu için Florisil® / 6ml /1000 mg'lik hazır kartuş (CHROMABOND, Machery-Nagel AG Kat.No.730082), standart olarak ise Naftalen (Supelco Kat.No.R423090), Acenaftilen (Supelco Kat.No:R430770), Acenaften (Supelco Kat.No.R430010), Fluoren

(Supelco Kat.No.R430800), Fenantren (Supelco Kat.No.R430810), Antrasen (Supelco Kat.No.R423010), Fluoranten (Supelco Kat.No.R423080), Piren (Supelco Kat.No.R430780), Benz[a]antrasen (Supelco Kat.No.R430720), 1,2-Benzofenantren (Supelco Kat.No.R430760), Benzo[b]fluoranten (Supelco Kat.No.R430740), Benzo[k]fluoranten (Supelco Kat.No.R430750), Benzo[a]piren (Supelco Kat.No.R430730), Benzo[g,h,i]perilen (Supelco Kat.No.R430790), Dibenz[a,h]antrasen (Supelco Kat.No.R430820) ve İndeno[1,2,3-cd]piren (Supelco Kat.No.R430830) kullanıldı.

3.2 Deneylerde Kullanılan Aletler

3.2.1 Stiren ve butadien kopolimerleşme reaksiyonunda kullanılan deney düzeneği

Stiren ve butadienin kopolimerleşme reaksiyonu deney düzeneği Ek-4'de verilmektedir. Polimerleşme deney düzeneği (şişe polimerleşmesi sistemi) tekrarlanabilirliği sağlayabilmek amacı ile basınca dayanıklı polimerleşme kabını (750 ml hacimli şişe) aynı anda kullanmak üzere özel olarak hazırlandı. Düzenek, bir soğutucu sistemi, döner shaft, döner shaft üzerinde sabitlenmiş ve 5'er adet olmak üzere üç sıra halinde toplam 15 şişenin yerleşeceği kafesler ve şişelerin dönme sırasında düşmesini engelleyen kafes kapaklarından ibarettir. Ek-4'de ayrıca gösterildiği gibi deneylerde şişelere polimerleşme kimyasalları konulmadan önce şişelerin azot ile havasının boşaltılmasını sağlayan bir düzenek kullanıldı.

3.2.2 Poli(stiren-ko-butadien) latekslerinin mekanik stabilite tayininde kullanılan aletler

Poli(stiren-ko-butadien) latekslerinin mekanik stabilitenin belirlenmesinde, CSI Custom Scientific Instruments Inc. (USA) firmasının CS3-023 model cihazı kullanıldı.

3.2.3 Poli(stiren-ko-butadien) latekslerinin katı madde ve dönüşüm miktarının tayin edilmesinde kullanılan aletler

Poli(stiren-ko-butadien) latekslerinde katı madde miktarının tayin edilmesinde 0.0001 g hassasiyette Sartorius marka terazi, Memmert marka etüv ve desikatör kullanıldı.

3.2.4 Poli(stiren-ko-butadien) latekslerin çöktürülmesinde kullanılan aletler

Poli(stiren-ko-butadien) latekslerinin çöktürülmesinde yüksek devirli bir karıştırıcı ve pH ölçümü için Metrohm marka pH metre kullanıldı.

3.2.5 Kauçuğunun kurutulması ve kauçuk karışımının hazırlanmasında kullanılan aletler

Elde edilen stiren-butadien kauçuk numunelerini kurutmak ve kauçuk karışımı hazırlamak için Planters (Engineering Company-England) marka karıştırma mili kullanıldı.

3.2.6 Bağlı stiren tayininde kullanılan aletler

Stiren-butadien kauçuk numunelerinin bağlı stiren oranı tayininde Bausch Lomb marka Abbe tipi Refraktometre kullanıldı.

3.2.7 Mooney viskozite tayininde kullanılan aletler

Stiren-butadien kauçuk numunelerinin mooney viskoziteleri Negretti Automation Model MK3 Mooney viskozimetre kullanılarak ölçüldü.

3.2.8 Camsı geçiş sıcaklığı tayininde kullanılan aletler

Stiren-butadien kauçuk örneklerinin camsı geçiş sıcaklıkları SHIMADZU marka DSC-50 model Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Thermal Analyzer TA-50I cihazı ile belirlendi. Stiren-butadien kauçuğunun camsı geçiş sıcaklığının oda sıcaklığının altında olması nedeniyle Shimadzu marka LTC-50 soğutma aparatı ve soğutucu olarak sıvı azot kullanıldı.

3.2.9 Poli(stiren-ko-butadien) örneklerinin izomer dağılımını tayininde kullanılan aletler

Stiren-butadien kauçuk örneklerinin izomer yapıları ve dağılımları Thermo Nicolet marka Nexus 670 model FT/IR cihazı kullanılarak belirlendi.

3.2.10 Stiren-butadien kauçuğu vulkanizasyonunda kullanılan aletler

Stiren-butadien kauçuk karışımının vulkanizasyonu işleminde Telemecanique marka ısıtmalı pres ve kalıp kullanıldı.

3.2.11 Vulkanizasyon özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan aletler

Stiren-butadien kauçuk karışımı örneklerinin vulkanizasyon testleri Monsanto-MDR2000 model Reometre cihazı kullanılarak yapıldı.

3.2.12 Vulkanize edilmiş stiren-butadien numunelerinin mekanik testlerinde kullanılan aletler

Vulkanize olmuş stiren-butadien kauçuk numunelerinin mekanik testlerini (çekme testleri) yapmak için gerekli olan şeritlerin hazırlanmasında LMP-Paris marka Dumbbell kullanıldı. Standart ölçülerde kesilen şeritlerin çekme testleri ise Lhomargy marka çekme cihazı kullanılarak yapıldı.

3.2.13 N-nitrozamin analizlerinde kullanılan cihazlar ve aparatlar

N-nitrozamin analizlerinde Gerhardt-Soxtherm marka hızlı ekstraksiyon aleti; PerkinElmer marka AutoSystemXL model GC ve buna bağlı TurboMass model MS; Hewlett-Packard marka 5890 model GC ve buna bağlı Thermo Electron Corp. marka 543 model TEA, Alltech marka Kuderna-Danish numune konsantre edici aparatı (2 ml konsantre edici tüp, 3-balonlu mikro Snyder kolon, 40ml. mikro K-D balon; Kat No: 9049, 9019, 9097), 1 ml'lik pastör pipet, 1 ml'lik amber şişe (kahve renkli şişe), bir yüzeyi teflon olan kauçuk conta, su banyosu ve hazırlanan standartların muhafaza edilmesi için -18°C 'ye soğutma sağlayan Arçelik marka derin dondurucu kullanılmıştır. Standartlar, bu sıcaklıkta 1 ay süreyle problemsiz saklanabilmektedir. Bu süre aşıldıktan sonra standartların ancak kontrolden geçirildikten sonra kullanılabileceği çeşitli kaynaklarca önerilmektedir. Kuvvetli kanserojen olmaları nedeniyle N-nitrozaminlerle ilgili bütün çalışmalar çeker ocakta yapıldı ve standartlar hazırlanırken tek kullanımlık eldiven kullanıldı.

Ekstraksiyon koşulları: Plaka ısıtma sıcaklığı 290°C , kaynatma zamanı 1 saat; ekstraksiyon süresi 4 saat.

GC/MS analiz koşulları:

Kapiler kolon	: PE-5MS 30mx320 μm
Taşıyıcı gaz	: Helyum, kolon giriş basıncı 14 kPa
Enjektör sıcaklığı	: 200°C
Enjeksiyon hacmi ve tekniği	: 2 $\mu\text{l.}$, ayırimsız
Kolon sıcaklık programı	: ilk sıcaklık 30°C , bekleme süresi 5 dakika
	1. : 7°C/dk. hızla 110°C'e , bekleme süresi 1 dakika
	2. : 20°C/dk. hızla 190°C'e , bekleme süresi 1 dakika
MS transfer hattı sıcaklığı	: 200°C
İyon kaynağı sıcaklığı	: 200°C
İyonlaştırma voltajı	: 70 eV

GC/TEA analiz koşulları;

Kapiler kolon	: HP-5MS 30mx250 μ m
Taşıyıcı gaz	: Helyum, 1 ml/dk.
Enjektör sıcaklığı	: 200 °C
Enjeksiyon hacmi ve tekniği	: 2 μ l., ayırimsız
Kolon sıcaklık programı	: ilk sıcaklık 50 °C, bekleme süresi 5 dakika : 7 °C/dk. hızla 190 °C'e, bekleme süresi 10 dakika
TEA transfer hattı sıcaklığı	: 250 °C
TEA dedektör sıcaklığı	: 250 °C
Pirolizatör sıcaklığı	: 550 °C
O ₃ basıncı	: 40 kPa

3.2.14 Poliaromatik hidrokarbonların analizlerinde kullanılan cihazlar ve aparatlar

PAH'ların kauçuktan ekstrakte edilmeleri, temizlenmeleri ve analizlenmelerinde Gerhardt-Soxtherm marka hızlı ekstraksiyon aleti, MILLIPORE Waters vakum pompası, aspirasyon düzeneği, Alltech marka Kuderna-Danish numune konsantre edici aparatı (2 ml konsantre edici tüp, 3-balonlu mikro Snyder kolon, 40 ml mikro K-D balon), pastör pipet, 5 ml'lik şişe, bir yüzeyi teflon olan kauçuk conta, su banyosu ve PerkinElmer marka AutoSystemXL GC ile buna bağlı TurboMass MS kullanıldı.

Ekstraksiyon koşulları: Plaka ısıtma sıcaklığı 180 °C, kaynatma zamanı 2 saat, ekstraksiyon süresi 6 saat, çözgen indirgeme 3x15ml.

GC/MS analiz koşulları;

Kapiler kolon	: PE-5MS 30mx320 μ m
Taşıyıcı gaz	: Helyum kolon ilk giriş basıncı 138 kPa/bekleme süresi 1,5 dk. : 7 kPa/dk. hızla 14 kPa
Zamanlama programı	: -0,50 dk.'da taşıyıcı gaz ayırımı 0 ml/dk. -0,45 dk.'da taşıyıcı gaz 20 ml/dk. 1,50 dk.'da taşıyıcı gaz ayırımı 50 ml/dk.
Enjektör sıcaklığı	: 240 °C

Enjeksiyon hacmi ve tekniği	: 2 µl, ayırimsız (Pressure Pulse Inj.)
Kolon sıcaklık programı	: ilk sıcaklık 70 °C, bekleme süresi 2 dakika : 5 °C/dk. hızla 250 °C, bekleme süresi 40 dakika
MS transfer hattı sıcaklığı	: 220 °C
İyon kaynağı sıcaklığı	: 220 °C
İyonlaştırma voltajı	: 70 eV

3.3 Stiren ve Butadienin Kopolimerleşme Deneyleri, Genişletici Yağ İçeren Stiren Butadien Kauçuğu ve Kauçuk Karışımının Hazırlanması

3.3.1 Stiren ve Butadienin Kopolimerleşme Deneyleri

Deneylere başlamadan bir gün önce polimerleşme kapları (şişeler) temizlenerek kurutuldu, şişe kapakları ve contaları, azot “purge” düzeneği hazırlandı ve soğutucu sistemi devreye alındı. Deneylere başlanacağı gün ise emülsiyon, aktivatör ve reaksiyon durdurucu çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasalların miktarları Çizelge 3.4-3.6’de verilmektedir.

Çizelge 3.4 Emülsiyon çözeltisinin hazırlanması

Kimyasal (birim)	Miktar
Yumuşak su (ml)	1000,0
NaOH (g)	0,5
Yağ asidi sodyum tuzu (g)	82,5
KCl (g)	11,5
Rosin asidi potasyum tuzu (g)	87,5
Vultamol (g)	5,5
EDTA (g)	0,1
Na ₂ CO ₃ (g)	6,0

Emülsiyon çözeltinin hazırlanması için önce uygun bir beherde 1000 ml. yumuşak su yaklaşık 70 °C’ye ısıtıldı. Daha sonra Çizelge 3.4’de verilen kimyasallar uygun kaplarda tartılarak 70 °C’deki su içine manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak sırasıyla NaOH, yağ asidi sodyum tuzu, KCl, rosin asidi potasyum sabunu, Vultamol, EDTA ve Na₂CO₃ ilave edildi. İlaveler sırasında bütün kaplar son yumuşak su ile yıkanarak yıkama suları çözeltiliye ilave edildi. Tüm ilaveler tamamlandıktan sonra çözelti kabının ağzı hafif kapatılarak çözeltinin 38 °C’ye soğuması

beklendi. 4'er deneyden oluşan her deney seti için hazırlanan bu çözeltinin pH ve % katı değeri ölçüldü. Hazırlanan çözeltilerin pH değerleri 11,21; 11,10; 11,30 ve 11,12 iken aynı çözeltilerin % katı oranları sırasıyla 7,95; 7,90; 7,95 ve 7,92 olarak istenen sınırlar içinde (pH $11,1\pm0,2$ ve % katı $7,60\pm0,35$) olduğu belirlendi.

Çizelge 3.5 Aktivatör çözeltisinin hazırlanması

Kimyasal adı	Miktar
Saf su	200,0 ml
TSP	4,0 gr
EDTA	2,5 gr
FeSO ₄ .7H ₂ O	2,5 gr
Sodyum formaldehit sülfoksilat	4,5 gr

Aktivatör çözeltisinin hazırlanması için Çizelge 3.5'de verilen saf suyun bir kısmı behere aktarıldı ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak sırasıyla TSP ve EDTA ilave edildi. Geri kalan saf suyun bir kısmı ile FeSO₄.7H₂O çözüldü. Bu çözelti, TSP ve EDTA çözeltisini içeren behere aktarıldı. Son olarak aynı çözelti içine sodyum formaldehit sülfoksilat ilave edilerek çözüldü ve pH'sı ölçüldü. Her deney seti için hazırlanan bu çözeltinin pH değerinin istenen $7,1\pm0,2$ sınırları içinde olduğu görüldü.

Polimerleşme deneylerinde belirtilen miktarda su ve emülsiyon çözeltisi polimerleşme şişelerine konuldu. Önce 2-3 atm azot basıncı altında "purge" sistemi hattındaki oksijen dışarı atıldı. Oksijeni uzaklaştırılmış hattaki cam borular şişelere daldırılarak sıvının içinden ve üstünden 20 dk. azot gazı geçirilerek sıvı içinde çözünmüş olan ve şişe içindeki gaz fazında bulunan oksijen uzaklaştırıldı. Bu süre sonunda azot akımı altında şişeye hava girmeden şişeler kapakla kapatıldı ve 40 °C'deki etüve konuldu. Diğer taraftan stiren kabı vakum altında tutularak olası hava kabarcıkları uzaklaştırıldı. Ertesi gün şişeler etüvden alınarak kapakları açıldı ve sadece üst kısmından, sıvı içine cam boruyu daldırmadan 5 dk. azot gazı geçirildi. Azot akımı altındaki şişenin kenarından sırasıyla Lykopen, stiren+zincir transfer ajanı (karışım halinde) ve aktivatör çözeltisi ilave edildi. İlaveler tamamlandıktan sonra azot debisi artırılarak üstten bol azot akımı altında cam borular çekildi ve kapak sıkıca kapatıldı. Daha sonra çalkalanmadan numaralanmış tel kafeslere yerleştirildi.

Basınca dayanıklı çelik numune kabı ile yeni alınan ve 5 atm. basınçtaki 1,3-butadien reçetede belirtilen miktarda (şişeye ilave yapılmadan hemen önce hatlardan butadien geçirilerek O_2 uzaklaştırılmış olan 50-60 cm uzunluğundaki şeffaf hortum, buna bağlı bir vana ve vananın ucuna takılmış bir iğne ile) darası alınmış, kafes içindeki şişeye ilave edildi. İlave sırasında şişenin basıncı artacağından şişe üzerindeki basınç vanalı tahliye iğnesi açılarak azaltıldı. Böylece butadienin şişeye daha kolay dolması sağlanmış oldu. Son olarak butadien transfer iğnesi çıkarılarak net ağırlık tartıldı. İstenilen ağırlığa gelinceye kadar transfer iğnesinin vanası açılarak butadienin fazlası dışarı atıldı.

Butadien ilavesi tamamlanan şişe iyice çalkalanarak, daha önceden numarası belirlenmiş olan 7 °C'deki su banyosu içindeki bölmeye yerleştirilerek zaman kaydedildi. Şişeler bu sıcaklıkta 40 devir/dk. dönme hızında 30 dk. tutulduktan sonra başlatıcı ilave edilerek zaman t_0 olarak kaydedildi. Başlatıcının az miktarda kullanılması nedeniyle, t_0 'dan hemen önce stiren içinde çözülerek hazırlanan başlatıcı çözeltisi ölçekli bir şırınga vasıtasıyla alınarak şişelere ilave edildi.

Son olarak kontrol şişesinde reaksiyon yaklaşık % 60-70 dönüşüme (%22-24 katı) ulaşıldığı belirlendiğinde, 7 °C'deki su banyosu içindeki tüm polimerleşme şişelerine bir şırınga vasıtasıyla reaksiyon durdurucu çözeltileri ilave edildi. Şişeler 2-3 tur döndürüldükten sonra (yaklaşık 20-30 saniye) 7 °C'deki su banyosunun içinden çıkartıldı. Her bir şişeden, reaksiyon durdurucu çözeltisi ilave edildikten $\frac{1}{2}$ ve 48 saat sonra enjektörle numune alınarak önce $t_{1/2\text{saat}}$ zamanı için % katı tayini yapıldı, sonra $t_{48\text{saat}}$ zamanı için tekrar % katı tayini yapılarak dönüşümde herhangi bir değişme olup olmadığı kontrol edildi. Daha sonra çeker ocakta kabın basıncı atmosfer basıncına getirildi ve her bir deney setine ait şişeler aynı şekilde numaralanmış paslanmaz çelik kaplara boşaltıldı.

3.3.1.1 Durdurucu kimyasalların etkinliklerinin ve lateks mekanik stabilitesinin belirlenmesi

Çizelge 3.3'de verilen durdurucu kimyasalların emülsiyon polimerleşmesini durdurma etkinlikleri çizelge 3.6'de verilen reçete kullanılarak belirlendi.

Çizelge 3.6 Durdurucu kimyasalların etkinliklerinin belirlenmesinde kullanılan kimyasallar ve polimerleştirme koşulları

Kimyasallar	Miktar (phm)
Yumuşak su	135,00
Emülsiyon çözeltisi	70,00
Lykopen	0,01
Stiren	30,00
Zincir transfer ajanı	0,20
Başlatıcı	0,06
Aktivatör	0,01
Butadien-1,3	70,00
Durdurucu	0,01 - 0,20
Polimerleştirme koşulları:	
Sıcaklık: 7°C±1	
Karıştırma hızı: 40 devir/dakika	
Süre: 6 saat±0,5 saat	

İlk olarak polimerleşme reaksiyonunun durdurulması için gereken en uygun konsantrasyon belirlenmeye çalışıldı. Bu amaçla hedeflenen %60-70 dönüşüm oranına (%22-24 katı) ulaşıldığında 0,01 , 0,05 , 0,10 ve 0,20 phm konsantrasyonlarında durdurucu ilave edilerek Bölüm 3.3.2'e göre latekslerin 50°C'de, ½ , 24 ve 48 saat sonraki katı madde miktarları belirlendi. Tartımlar ±0,001 gr. hassasiyetle alındı.

Daha sonra belirlenen en uygun durdurucu konsantrasyonunda Çizelge 3.3'de verilen durdurucu kimyasallar ve Çizelge 3.6'da verilen reçete kullanılarak %60-70 dönüşümde poli(stiren-ko-butadien) lateksleri elde edildi. Lateksler elde edildikten ½ saat sonra, oda sıcaklığında lateksten örnek alınarak katı madde yüzdesi ve lateksin mekanik stabilitesi ölçülerek lateksin kolloidal kararlılığı belirlendi. Ortalama 20 deney yapılarak lateks mekanik stabilitesi analizinin standart sapması (σ), 0,006 olarak hesaplandı.

Daha sonra reaksiyona girmeyen monomerler lateks numunelerinden bölüm 3.3.3'de anlatıldığı gibi uzaklaştırıldı. Reaksiyona girmeyen monomerlerin temizlenmesinden sonra lateksler çöktürüldü, kurutuldu. Elde edilen poli(stiren-ko-butadien) örneklerinin renk özellikleri tespit edildi.

Bundan sonraki çalışmalarda, bölüm 4.1 ve 4.2’de anlatıldığı gibi durdurucu etkinliği, lateks mekanik kararlılığı ve kauçuk renk özellikleri bakımından uygun bulunan durdurucu kimyasallar kullanıldı.

3.3.1.2 Lateks mekanik kararlılığı ve kauçuk renk özellikleri bakımından uygun bulunan durdurucu kimyasallar kullanılarak genişletici yağ içeren poli(stiren-ko-butadien) latekslerinin hazırlanması

Bölüm 4.1 ve 4.2’de anlatıldığı gibi durdurucu etkinliği, lateks mekanik kararlılığı ve kauçuk renk özellikleri bakımından uygun bulunan durdurucu kimyasallar kullanılarak genişletici yağ içeren poli(stiren-ko-butadien) lateksleri hazırlandı. Latekslerin hazırlanmasında kullanılan reaksiyon durdurucu çözeltileri Çizelge 3.7’de verilmektedir.

Çizelge 3.7 Reaksiyon durdurucu çözeltileri

Durdurucu Sistemi	Miktar
IPHA	% 15’lik sulu çözelti
DEHA	% 85’lik sulu çözelti
DBHA	% 2,5’lik stiren çözeltisi
DEHA+SDD+NaNO ₂ }	DEHA: 5,1 gr
	SDD: 33,3 gr
	NaNO ₂ : 1,3 gr
	Saf su: 1 l’ye tamamlandı

IPHA, DEHA ve DBHA durdurucu çözeltileri Çizelge 3.7’de belirtilen oranlarda belirtilen çözgen içinde çözülerek hazırlandı. DEHA+SDD+NaNO₂ durdurucu sistemi ise önce belirtilen miktarda NaNO₂ manyetik karıştırıcı ile bir miktar saf su ile 100 ml’lik beher içinde çözüldü daha sonra SDD ve DEHA behere ilave edilerek karıştırıldı. Hazırlanan çözelti 1 l’lik balon joje içine ve saf su ile yıkatılarak aktarıldı, 1 l’ye tamamlandı.

Çizelge 3.6’da verilen polimerleştirme koşullarında Çizelge 3.8’de verilen deney programına göre her bir polimerleşme durdurucusu için toplam 12 polimerleşme şişesinde deney yapıldı (bir deney setinde 4 polimerleşme şişesi olmak üzere üç deney setinde toplam 12 polimerleşme şişesi bulunmaktadır). Deneyler GSB1, GSB2, GSB3, GSB4, GSB5, GSB6, GSB7, GSB8, GSB9, GSB10, GSB11 ve GSB12 şeklinde numaralandı.

Çizelge 3.8’de deney kodları verilen polimerleşme deneyleri Çizelge 3.9’de verilen kimyasallar kullanılarak Bölüm 3.3.1’de anlatıldığı gibi gerçekleştirildi

Çizelge 3.8 Poli(stiren-ko-butadien) eldesinde kullanılan durdurucular, genişletici yağlar ve deney sayıları

Deney Kodu	Durdurucu Sistemi	Genişletici Yağ	Deney sayısı
GSBR1	IPHA	DAE	4
GSBR2	IPHA	TDAE	4
GSBR3	IPHA	MES	4
GSBR4	DEHA	DAE	4
GSBR5	DEHA	TDAE	4
GSBR6	DEHA	MES	4
GSBR7	DBHA	DAE	4
GSBR8	DBHA	TDAE	4
GSBR9	DBHA	MES	4
GSBR10	DEHA+SDD+NaNO ₂	DAE	4
GSBR11	DEHA+SDD+NaNO ₂	TDAE	4
GSBR12	DEHA+SDD+NaNO ₂	MES	4

Çizelge 3.9 İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ durdurucu kimyasalları ile yapılan polimerleşme deneyleri

	Deney adı		
	GSBR1,4,7,10	GSBR2,5,8,11	GSBR3,6,9,12
Kimyasal maddeler	Miktar (phm)	Miktar (phm)	Miktar (phm)
Yumuşak su	135,00	135,00	135,00
Emülsiyon çözeltisi	70,00	70,00	70,00
Lykupon	0,01	0,01	0,01
Stiren	30,00	30,00	30,00
Zincir transfer ajanı	0,20	0,20	0,20
Başlatıcı	0,06	0,06	0,06
Aktivatör	0,01	0,01	0,01
Butadien-1,3	70,00	70,00	70,00
Durdurucu*	0,20	0,20	0,20
Genişletici yağ	112,00	112,00	112,00
	(DAE)	(TDAE)	(MES)

*İPHA (0,2 phm), DEHA (0,2 phm), DBHA (0,2 phm) ve DEHA+SDD+NaNO₂ (DEHA 0,1 phm; SDD 0,6 phm; NaNO₂ 0,03 phm)

3.3.2 Katı Madde ve Dönüşüm Miktarının Tayin Edilmesi

Laboratuvar ölçeğinde hazırlanan stiren butadien latekslerinde, ASTM D1417 test metodu kullanılarak % katı madde miktarı ve PETKİM SBR fabrikası üretim el kitabındaki Polysar “SBR için yüzde dönüşüm eşitliği” tablolarındaki $[\% \text{ dönüşüm} = 3,131 \times \% \text{ katı} - 6,1]$ formülünden de % dönüşüm hesaplandı. Bu amaçla lateks örnekleri polimerleşme şişelerinden alınarak kurutulmuş ve darası alınmış alüminyum kaplara tartıldı ve vakumlu etüvde kurutuldu. Alüminyum kap desikatörde soğutulduktan sonra yeniden tartılarak katı madde miktarı ve buradan da dönüşüm yüzdesi hesaplandı. Tartımlar $\pm 0,1$ mg hassasiyetle alındı. Aynı numune için 20 analiz yapılarak katı madde yüzdesi tayininin standart sapması (σ) 0,07 olarak bulundu.

3.3.3 Reaksiyona Girmeyen Monomerlerin Uzaklaştırılması

Polimerleşme reaksiyonu sonunda elde edilen latekste reaksiyona girmeyen monomerler 3 atm basınç altındaki buharla sıyırma (stripping) yöntemiyle sürüklenerek uzaklaştırıldı.

3.3.4 Latekslere antioksidanların katılması

Reaksiyona girmeyen monomerlerin buharla sıyrılarak lateksten uzaklaştırılmasından sonra lateks içeren kaplara kauçuk bazında yaklaşık % 0,65 oranında olacak şekilde %13'lük antioksidan çözeltisinden katıldı. Buna göre her kap içerisine bu çözeltiden 34 ml ilave edildi ve bir karıştırıcı vasıtasıyla iyi bir şekilde karışması sağlandı.

Lateksleri çöktürme işlemine başlamadan önce ve antioksidan ilavesinden hemen sonra her bir kap içerisine elektrolit olarak karıştırılarak 1,5 l, % 4,5'lik NaCl çözeltisi ilave edildi.

3.3.5 Latekslere genişletici yağların katılması

Dönüşümün izlenmesi amacıyla 48 saat bekletilen ve reaksiyona girmemiş monomerlerinden temizlenmiş ve antioksidan ilave edilmiş olan latekslere kauçuk bazında yaklaşık % 27,5 oranında olacak şekilde genişletici yağ katıldı. Buna göre her bir kap içerisine ± 1 g hassasiyetle 194 g genişletici yağ ilave edilerek bir karıştırıcı vasıtasıyla homojen bir şekilde karışması sağlandı.

3.3.6 Latekslerin çöktürülmesi

Reaksiyona girmemiş monomerlerinden temizlenmiş, antioksidan, NaCl ve genişletici yağ katılmış olan lateks numuneleri, ortamın pH'ı 2,5-4,5 olana kadar 0,1N H₂SO₄ ilave edilerek

çöktürüldü. Çöktürme işlemi sırasında lateks sürekli olarak karıştırıldı ve ortamın pH'ı pH metre ile ölçüldü.

Çöktürülen lateks, elekten geçirilerek kauçuk çöktürmeleri toplandı. Elde edilen kauçuk daha sonra bol su ile yıkanıp preslenerek kurutulmak üzere hazırlandı.

3.3.7 Genişletici yağ içeren stiren butadien kauçuğu örneklerinin kurutulması

Preslenerek suyu uzaklaştırılan kauçuk numuneleri karıştırma milinden, önce 50 ± 5 °C'de geçirildi. Daha sonra da karıştırma milinin sıcaklığı 120 ± 5 °C'ye yükseltilerek bu sıcaklıkta yaklaşık 10 dakika daha geçirilerek kurutuldu.

3.3.8 Stiren - butadien kauçuk karışımlarının hazırlanması

Stiren-butadien örneklerinin karışımları ASTM D 3182 ve ASTM D3185 Metotlarına göre hazırlandı. Kauçuk karışımlarının hazırlanmasında, yağlı tür olarak bilinen SBR 1712 reçetesi kullanıldı. Buna göre 275 g kauçuk numunesi 50 ± 5 °C'de 40 birim mil disk aralığından 7 dakika boyunca geçirildi. Daha sonra döner mil üzerindeki kauçuğa 2 dakika içinde 3,5 g kükürt ve 2 dakika içinde 2,0 g stearik asit, mil disk aralığı 45'e getirilerek 11'inci dakikada 137,5 g karbon siyahı, mil disk aralığı 50'ye getirilerek 6,0 g çinko oksit ve ardından 2,76 g TBBS ilave edildi. Kauçuk karışımı önce mil disk aralığı 10'a getirilerek 2 dakika, sonra 75'e getirilerek yığılma görünmeyene kadar milden geçirildi ve daha sonra 3-5 cm. eninde silindir yüzeyinden kesilerek levha haline getirildi.

Levha haline getirilmiş iki parça kauçuk karışımı, silindir çıkış yönünde işaretlenerek temiz bir cam yüzeyinde 15 dakika bekletildi. Levhalar daha sonra 15 x 15 cm ebatlarında kesilip 3 saat oda sıcaklığında bekletilerek vulkanizasyon testleri (pişme testleri) ve vulkanizasyon işlemi yapılmak üzere hazırlandı.

3.4 Stiren-butadien Kauçuğu Karışımının Vulkanizasyonu

Bölüm 3.3.8'de hazırlanan stiren-butadien kauçuk karışımlarının vulkanizasyonu ASTM D3182 Metoduna göre yapıldı. Vulkanizasyon işlemi, 3,5 MPa basınç ve $145,0 \pm 0,5$ °C'de 35 dakika tutularak yapıldı. Presten çıkarılan numuneler oda sıcaklığındaki su banyosunda 10-15 dakika boyunca soğutuldu ve daha sonra 24 saat oda sıcaklığında bekletilerek çekme testleri yapılmak üzere hazırlandı.

3.5 Vulkanize Edilmemiş ve Vulkanize Edilmiş Stiren-Butadien Kauçuğu Örneklerinde Yapılan Testler ve Analizler

3.5.1 Vulkanize edilmemiş stiren-butadien kauçuğu örneklerinde yapılan testler

3.5.1.1 Bağlı stiren testleri

Kurutulmuş stiren-butadien kauçuğu örneklerinin bağlı stiren değerleri, ASTM D1416 test metodu uygulanarak belirlendi. Buna göre kauçuk numuneleri toluen/etanol azeotropu ile ekstrakte edildikten sonra etüvde kurutuldu. Kurutulan kauçuk numuneleri iki plaka arasında preslenerek ince bir tabaka elde edildi ve 25 °C’de (n_D^{25}) kırılma indisleri ölçüldü. Her örnek için en az üç kez kırılma indisi okuması yapılarak ortalama alındı. Ölçülen kırılma indislerinden ve aynı deney metodu içinde verilen “Kırılma indisi değerleri ve bağlı stiren yüzdesi” başlıklı çizelgeden faydalanılarak bağlı stiren değerleri bulundu.

3.5.1.2 Mooney viskozite testleri

Kurutulmuş stiren-butadien kauçuğu örneklerinin Mooney viskoziteleri, ASTM D1646 test metodu uygulanarak belirlendi. Sonuçlar cihazdan okunan Mooney viskozite sayısı ve ML/1+4’ 100 °C biçiminde kaydedildi. Örneğin cihazdan okunan değer 50 ise 50- ML/1+4’ 100 °C biçiminde sonuç verilmektedir. 50-M, Mooney viskozite sayısını; L, büyük rotor kullanıldığını; 1, numunenin motor çalıştırılmadan önce makine içinde dakika olarak ısıtılma süresini; 4, dakika olarak motor çalıştırıldıktan sonraki ve okumanın yapıldığı andaki süreyi ve 100 °C, testin yapıldığı sıcaklığı göstermektedir. Ticari olarak pazarlanmakta olan SBR1712 kauçuğu örneği ile 20 analiz yapılarak Money viskozite testinin standart sapması (σ) 0,6 olarak hesaplandı.

3.5.1.3 Camsı geçiş sıcaklığı testleri

Kurutulmuş stiren-butadien kauçuğu örneklerinin camsı geçiş sıcaklığı analizlerine başlamadan önce cihaz saf indiyum ile kalibre edildi (156,6 °C). Hücre olarak alüminyum kap ve analizler için 10 mg numune kullanıldı. Çalışma atmosferi olarak 30ml/dk.’lık akış ile helyum ve -100 °C’den başlayarak 150 °C’e 10 °C/dk.’lık hızla artan bir sıcaklık programı altında çalışıldı.

3.5.1.4 Stiren-butadien kauçuk örneklerinin izomer yapıları ve izomer dağılımının tayini

Kurutulmuş stiren-butadien kauçuğu örneklerinin izomer yapıları ve izomer dağılımları FT/IR yöntemiyle belirlendi. Örneklerin mikro yapı analizlerinde “The Goodyear Tire and Rubber

Company, QAS5110-01- Determination of Microstructure of Styrene-Butadiene Copolymer by FT/IR” test metodu kullanıldı. Bu amaçla 0,01 g hassasiyette 200 mg örnek tolüen içinde çözüldü ve KBr hücre üzerine uygulanarak kurutuldu. Hazırlanan polimer filmin FT/IR spektrumu çekildi ve elde edilen spektrumdan ilgili band yükseklikleri ölçülerek izomer dağılımları ve stiren oranı belirlendi. Hesaplamalarda; cis-1,4 izomeri için 3003 cm^{-1} ; trans-1,4 izomeri için 965 cm^{-1} ; 1,2-vinil izomeri için 910 cm^{-1} ve stiren için 699 cm^{-1} bandı kullanıldı.

Yapılan 10 analiz sonucundan cis-1,4 izomeri için standart sapma (σ) 0,5 ; trans-1,4 izomeri için standart sapma (σ) 0,2 ; 1,2-vinil izomeri için standart sapma (σ) 0,2 ve stiren için standart sapma (σ) 0,2 olarak hesaplandı.

FT/IR spektrumları, cihazın ayırma gücü 1 cm^{-1} olacak şekilde çekildi.

3.5.1.5 N-nitrozamin analizleri

3.5.1.5.1 N-nitrozaminlerin izole edilmeleri, temizlenmeleri ve konsantre edilmeleri

N-nitrozaminlerin kauçuk numunelerinden izole edilmeleri için ince kesilmiş 10 g kauçuk numunesi ekstraksiyon kartuşuna tartıldı. Ekstraksiyon kabına 70 ml metanol ve % 0,1 oranında olacak şekilde askorbik asit ilave edildikten sonra alüminyum folyo ile sarıldı ve 24 saat boyunca soğuk ekstraksiyon yapıldı. Ekstrakt alındıktan sonra 30 ml daha metanol ilave edilerek Soxhlet ekstraksiyonu yapıldı. Elde edilen ekstrakt ilk ekstraktın üzerine ilave edildi. Elde edilen 100 ml ekstraktın 50 ml’i 100 ml’lik behere alınarak üzerine 1 litresi içinde 0,5 g NaCl, 0,2 g K_2CO_3 , 30 mg NaNO_2 ve 4,2 g NaHCO_3 olan çözeltiden 20 ml ve yapay nitrozamin oluşumunu engellemek için de 1 ml 1N NaOH çözeltisi ilave edildi. Daha sonra katı faz ekstraksiyonu yapmak üzere paketinden yeni açılmış Extrelut kolonuna aktarıldı ve 15 dakika beklendi. Daha sonra 8x5ml diklormetan ile eluat toplandı. Eluat önce K-D (Kuderna-Danish) aparatında 4 ml’e daha sonra hafif azot akışı altında 1 ml’e konsantre edildi. Pastör pipetiyle şişesine aktarılan numune ise bekletilmeden analiz edildi. Bu analiz sonucundan N-nitrozamin miktarları belirlendi.

Elde edilen ekstraktın geri kalan 50 ml’lik kısmı ise 100 ml’lik yeni bir behere alınarak aynı şekilde üzerine 1 litresi içinde 0,5 g NaCl, 0,2 g K_2CO_3 , 30 mg NaNO_2 ve 4,2 g NaHCO_3 olan çözeltiden 20 ml ve 1 ml 1N HCl çözeltisi ilave edildi. Oda sıcaklığında 30 dakika bekletilen bu çözelti üzerine 1 ml 1N NaOH çözeltisi ilave edildikten sonra katı faz ekstraksiyonu yapmak üzere paketinden yeni açılmış Extrelut kolonuna aktarıldı ve 15 dakika

beklendi. Daha sonra 8x5ml diklormetan ile eluat toplandı. Eluat önce K-D aparatında 4 ml'e daha sonra hafif azot akışı altında 1 ml'e konsantre edildi. Pastör pipetiyle şişesine aktarılan numune ise bekletilmeden analiz edildi. Bu analiz sonucundan ise nitrozlanabilir aminlerin (N-nitrozamin olarak) miktarları belirlendi.

3.5.1.5.2 N-nitrozaminlerin kalibrasyonu, geri kazanımı, cihaz tespit limiti, tekrarlanabilirlik, kalitatif ve kantitatif tayini çalışmaları

N-nitrozaminlerin analizine başlanmadan önce saf oktafloronaftalen kullanılarak GC/MS kalibre edildi. Daha sonra 0,4 µg/ml konsantrasyondaki NDMA, NDEA, NDPA, NDBA, NPIP, NPYR ve NMOR karışımını içeren çözeltinin GC/MS'de TIC kromatogramı alındı (Ek 5). Bu bileşenlerin MS'de iyonlaşmaları sonucunda açığa çıkan fragmentleri içerisinde, literatür bilgileri de dikkate alınarak iyon bolluğu en büyük olan kütleler seçilerek yerleri belirlendi (Ek 5-6). Seçilen kütleler; NDMA için 74, NDEA için 102, NDPA için 70, NDBA için 84, NPIP için 42, NPYR için 41 ve NMOR için 56'dır. Bu çalışma verileri ile birlikte kullanılan çözücü de dikkate alınarak veri toplama ile ilgili tüm MS parametreleri ayarlandı.

Bu şartlar altında, bu çalışmada geliştirilen bir SIR metodu ve diklormetan içerisinde 0,1 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ve 1,0 µg/ml konsantrasyonlarda hazırlanan N-nitrozamin standartları kullanılarak kalibrasyon çalışması yapıldı. Kalibrasyon çalışmasında sadece deneylerde elde edilen numunelerde kalitatif olarak tespit edilen N-nitrozamin bileşikleri kullanıldı. Buna göre kalibrasyonda kullanılan standartlardan Ek 7-12'de verilen SIR kromatogramları elde edildi. Bu kromatogramlardan yararlanılarak kalibrasyon eğrileri çizildi ve bu eğrilere ait regrasyon katsayıları hesaplandı (Ek 13-14).

Geri kazanım çalışmalarında 0,2 µg/ml. konsantrasyondaki standart N-nitrozamin karışımını içeren 1 ml çözelti kullanıldı. Bu N-nitrozamin çözeltisine Bölüm 3.5.1.5.1'de verilen yöntemin tüm basamakları uygulanarak N-nitrozamin geri kazanımı belirlendi. Geri kazanım yüzdesinin hesabı için [% Geri kazanım=(GC/MS'de tespit edilen N-nitrozamin miktarı/0,2)x100] eşitliği kullanıldı. Üç geri kazanım deneyinin ortalaması alınarak tespit edilen geri kazanım oranları Çizelge 3.10'de verilmektedir. Bu çalışma ile tespit edilen geri kazanım oranlarından, yöntemin tüm basamaklarında kaybedilen her bir N-nitrozaminin oranı belirlenmekte ve kayıp oranı GC/MS'de tespit edilen sonuçlara ilave edilmektedir.

Çizelge 3.10 Standart çözelti kullanılarak bulunan NDMA, NDEA, NPYR, NDPA, NMOR, NPIP ve NDBA'lerin geri kazanım oranları

N-nitrozamin	Z/e	% Geri kazanım
NDMA	74	70
NDEA	102	75
NPYR	41	92
NDPA	70	89
NMOR	56	91
NPIP	42	95
NDBA	84	94

Cihaz tespit limitinin, 0,1 µg/ml konsantrasyondaki çözeltiden seyreltmeler yapılarak 1 ppb (1µg/1 kg kauçuk) N-nitrozamin olduğu belirlendi.

Tekrarlanabilirliğin ise 0,2 µg/ml konsantrasyondaki N-nitrozamin çözeltisinin 10 kez analizlenmesi ile % 95 olduğu bulundu.

N-nitrozamin ile ilgili bütün çalışmalar boyunca zaman zaman kalibrasyon eğrisinin kalite kontrolü yapıldı. Bu amaçla 1,0 µg/ml konsantrasyondaki N-nitrozamin çözeltisi kullanıldı ve sonuç olarak 1,01 ile 0,98 aralığında değişen değerler bulundu.

Bölüm 3.5.1.5.1'e göre hazırlanan numuneler bekletilmeden GC/MS'de analiz edildi ve beklenen bütün N-nitrozamin türleri, NIST ve WILEY MS kütüphaneleri taranarak kalitatif tayinleri yapıldı.

Numunelerin TIC kromatogramlarından, içerdikleri N-nitrozamin bileşiklerinin yapıları belirlendi ve daha sonra aynı numune bekletilmeden, geliştirilen SIR metodu ile tekrar analiz edildi. Hazırlanan hesaplama programı ve kalibrasyon eğrisi verileri yardımıyla N-nitrozaminlerin kantitatif tayini yapıldı.

3.5.1.6 Poliaromatik hidrokarbonların analizleri

3.5.1.6.1 Poliaromatik hidrokarbonların izole edilmeleri, temizlenmeleri ve konsantre edilmeleri

PAH'ların kauçuk numunelerinden izole edilmeleri için ince kesilmiş 5 g kauçuk numunesi ekstraksiyon kartuşuna tartıldı. Ekstraksiyon kabına 100 ml aseton ilave edildikten sonra 8 saat boyunca ekstraksiyon yapıldı. Ekstrakt oda sıcaklığına getirildikten sonra su banyosu

üzerinde aseton buharlaştırıldı. Elde edilen ekstrakt tartılarak genişletici yağın %'si hesaplandı. Daha sonra PAH'ların temizlenmeleri için "Yağ ve ham petrol matrisinden PAH'ların elde edilmesi" başlıklı P-1616 kodlu Machery-Nagel AG metodu uygulandı. Bu metoda göre, ambalajından yeni açılmış hazır Florisil® 6 ml/1000 mg'lık kartuş içerisine önce 20 ml metanol daha sonra 20 ml n-hegzan ilave edilerek kolon şartlandırıldı. Şartlandırılmış kolona bir şırınga yardımıyla 0,2 g ekstrakt ilave edildi. Kolonun ucuna iğne takılarak kolon, ağzında kauçuk conta olan vakum düzeneğine monte edildi ve vakum altında ekstrakt hafif bir şekilde kolon içerisine aspire edildi. Daha sonra yavaş bir şekilde 4x10 ml n-hegzan ilave edilerek fraksiyonlar toplandı. PAH, kolon içerisinden aromatik sistemin büyüklüğüne göre ayrılmaktadır. Toplanan fraksiyon K-D aparatında 4 ml'ye konsantre edildi. Pastör pipetiyle şişesine aktarılan numune ise bekletilmeden GC/MS'de analizi yapıldı.

3.5.1.6.2 Poliaromatik hidrokarbonların kalibrasyonu, geri kazanımı, tekrarlanabilirlik, kalitatif ve kantitatif tayini çalışmaları

PAH'ların analizine başlanmadan önce saf oktafloronaftalen kullanılarak GC/MS kalibre edildi. Daha sonra 7,0 µg/ml konsantrasyondaki Naftalen, Acenaftilen, Acenaften, Fluoren, Fenantren, Antrasen, Fluoranten, Piren, Benz[a]antrasen, 1,2-Benzofenantren, Benzo[b]fluoranten, Benzo[k]fluoranten, Benzo[a]piren, Benzo[g,h,i]perilen, Dibenz[a,h]antrasen ve İndeno[1,2,3-cd]piren karışımını içeren çözeltinin GC/MS'de TIC kromatogramı alındı (Ek 15). Bu bileşenlerin MS'de iyonlaşmaları sonucunda açığa çıkan fragmentleri içerisinde, literatür bilgileri de dikkate alınarak iyon bolluğu en büyük olan kütleler seçilerek yerleri belirlendi (Ek 15). Seçilen kütleler; Naftalen için 128, Acenaftilen için 152, Acenaften için 154, Fluoren için 165, Fenantren için 178, Antrasen için 178, Fluoranten için 202, Piren için 202, Benz[a]antrasen için 228, 1,2-Benzofenantren için 228, Benzo[b]fluoranten için 252, Benzo[k]fluoranten için 252, Benzo[a]piren için 252, Benzo[g,h,i]perilen 276, Dibenz[a,h]antrasen için 278 ve İndeno[1,2,3-cd]piren için 276'dır.

Bu şartlar altında, geliştirilen bir SIR metodu ve aseton içerisinde 0,5 ; 1,0 ; 3,0 ; 5,0 ve 7,0 µg/ml. konsantrasyonlarda hazırlanan PAH standartları kullanılarak kalibrasyon çalışması yapıldı. Buna göre kalibrasyonda kullanılan standartlardan örnek olarak 7,0 µg/ml'lik standardın Ek 16-19'da verilen SIR kromatogramları elde edildi. Bu kromatogramlardan yararlanılarak kalibrasyon eğrileri çizildi ve bu eğrilere ait regrasyon katsayıları hesaplandı (Ek 20-35).

Geri kazanım çalışmalarında, 7,0 µg/ml konsantrasyondaki standart PAH karışımını içeren 1 ml çözelti kullanıldı. Bu standart PAH çözeltisine, Bölüm 3.5.1.6.1'de verilen yöntemin tüm

basamakları uygulanarak PAH geri kazanımı oranları belirlendi. Geri kazanım yüzdesinin hesabı için [% Geri kazanım=(GC/MS’de tespit edilen PAH’ın miktarı/7)x100] eşitliği kullanıldı. Üç geri kazanım deneyinin ortalaması alınarak tespit edilen geri kazanım oranları Çizelge 3.11’de verilmektedir. Bu çalışma ile tespit edilen geri kazanım oranlarından, yöntemin tüm basamaklarında kaybedilen her bir PAH’ın oranı belirlenmekte ve kayıp oranı GC/MS’de tespit edilen sonuçlara ilave edilmektedir.

Çizelge 3.11 Standart çözelti kullanılarak bulunan PAH geri kazanım oranları

PAH	Z/e	% Geri kazanım
Naftalen	128	77,2
Acenaftilen	152	67,1
Acenaften	154	63,5
Fluoren	165	60,3
Fenantren	178	53,3
Antrasen	178	63,7
Fluoranten	202	51,4
Piren	202	55,6
Benz[a]antrasen	228	52,6
1,2-Benzofenantren	228	50,2
Benzo[b]fluoranten	252	56,8
Benzo[k]fluoranten	252	50,9
Benzo[a]piren	252	54,5
Benzo[g,h,i]perilen	276	57,0
Dibenz[a,h]antrasen	278	58,6
İndeno[1,2,3-cd]piren	276	53,3

Cihaz tespit limiti, 0,1 µg/ml konsantrasyondaki PAH karışımı çözeltisinden seyreltmeler yapılarak, 5 ppb PAH (5µg/1 kg kauçuk) olarak belirlendi.

0,5 µg/ml. konsantrasyondaki PAH karışımı çözeltisi kullanılarak yapılan cihaz tekrarlanabilirlik çalışmalarında; Naftalen %97, Acenaftilen %97, Acenaften %99, Fluoren %97, Fenantren %98, Antrasen %98, Fluoranten %97, Piren %97, Benz[a]antrasen %96, 1,2-Benzofenantren %95, Benzo[b]fluoranten %97, Benzo[k]fluoranten %96, Benzo[a]piren %97, Benzo[g,h,i]perilen %97, Dibenz[a,h]antrasen %98 ve İndeno[1,2,3-cd]piren için %96 tekrarlanabilirlik bulundu.

PAH ile ilgili bütün çalışmalar boyunca zaman zaman kalibrasyon eğrisinin kalite kontrolü yapıldı.

Bölüm 3.5.1.6.1'e göre hazırlanan numuneler bekletilmeden GC/MS'de analiz edildi ve beklenen bütün PAH türleri NIST ile WILEY MS kütüphaneleri taranarak kalitatif tayinleri yapıldı.

Numunelerin TIC kromatogramlarından, içerdikleri PAH bileşiklerinin yapıları belirlendi ve daha sonra aynı numune bekletilmeden, geliştirilen SIR metodu ile tekrar analiz edildi. Hazırlanan hesaplama programı ve kalibrasyon eğrisi verileri yardımıyla PAH bileşiklerinin kantitatif tayini yapıldı.

3.5.1.7 Stiren-butadien kauçuk karışımı örneklerinin vulkanizasyon testleri

Bölüm 3.3.8'de hazırlanan numunelerin Reometre vulkanizasyon testleri ASTM D5289 Metoduna göre yapıldı. Vulkanizasyon testlerinde M_L , M_H , ts2 ve t_{90} parametreleri belirlendi.

SBR1712 kauçuk örneğinin reçetesi kullanılarak Bölüm 3.3.8'e göre hazırlanmış olan kauçuk karışım numunesinde 10 deney yapılarak M_L için standart sapma 0,2 dN.m; M_H için standart sapma 0,3 dN.m; ts2 için standart sapma 0,2 dk ve t_{90} için standart sapma 0,3 dk olarak tayin edildi. Vulkanizasyon parametreleri olarak verilen,

M_L : minimum tork değeridir. Kauçuğun ısınması ile viskozitesinin minimum olduğu noktaya karşılık gelen tork değeri olup dN.m veya Lb.-in. olarak verilmektedir.

M_H : vulkanizasyon tamamlandığı an eğri maksimum değerine ulaşır. Bu noktadan sonra tork bir süre sabit kalır. M_H değeri, ulaşılan en yüksek noktaya karşılık gelen tork değeridir ve dN.m veya Lb.-in.olarak verilmektedir.

ts2 : Minimum torkun 2 dN.m arttığı değere karşılık gelen süredir (dk). Vulkanizasyonun lineer hızla arttığı bölgenin başlangıç noktasıdır. Bu noktadan sonra vulkanizasyon başlar.Bu süre malzemenin karıştırılabileceği ve kalıplamanın en iyi yapılabileceği süreyi gösterir. Scorch ya da prematüre vulkanizasyon olarak da adlandırılan bu süre aşılar aşılmaz kauçuğun kalıba sorunsuz doldurulması imkansız hale gelmeye başlar. İşleme sırasında genellikle bu sürenin yarısı kadar bir süre kauçuğun yüksek sıcaklıkta karıştırılmasına izin verilir.

t_{90} : kauçuk karışımının vulkanizasyonunda maksimum tork değerinin % 90'nına ulaşılması için gerekli zaman (dk).

3.5.2 Vulkanize edilmiş stiren-butadien kauçuğunda yapılan mekanik testler

Bölüm 3.4'e göre hazırlanan vulkanize olmuş numunelerin çekme testleri (mekanik testler) ASTM D412 metoduna uygun olarak yapıldı. Çekme testlerini yapmak için, hazırlanmış olan levhalar ASTM C kalıbına uygun olarak kesilerek standart şeritler hazırlandı. Çekme testlerinde, gerilme mukavemeti (tensile strength), % 300 modülüs (% 300 uzamada esneklik modülü) ve kopmada % uzama ölçümleri yapıldı. Her bir örnek iki kez aynı kalıpta hazırlanarak her bir kalıptan 4'er şerit kesildi. Daha sonra her bir numuneye ait 8 şerit kullanılarak deney yapıldı. Deney sonucu 8 deneyin ortalaması alınarak belirlendi. Bölüm 3.3.8 ve 3.4'e göre hazırlanmış olan ticari SBR1712 kauçuk numunesinden 5 kalıp hazırlanarak kesilen 20 şerit numunenin deneyleri yapılarak gerilme mukavemeti için standart sapma (σ) 0,6 MPa; % 300 uzamada esneklik modülü için standart sapma (σ) 0,5 MPa ve kopmada % uzama için standart sapma (σ) 10,7 olarak bulundu.

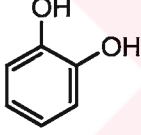
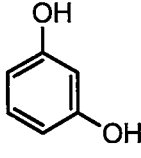
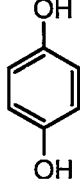
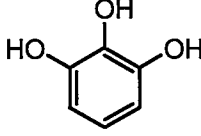


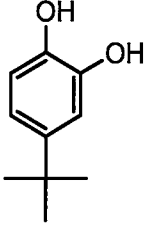
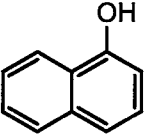
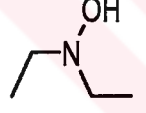
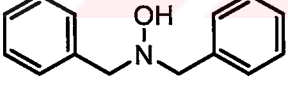
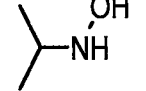
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Stiren ile Butadienin Kopolimerleşmesinde Durdurucu Etkinliğinin ve Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Stiren ile butadienin emülsiyon polimerleşme reaksiyonunun durdurulması için 0,01; 0,05; 0,10 ve 0,20 phm konsantrasyonlarında Bölüm 3.1.1.5’de belirtilen durdurucu kimyasallar ilave edilerek latekslerin 50 °C’de ½ , 24 ve 48 saat sonraki durdurma etkinlikleri belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.1 Stiren ile butadienin kopolimerleşmesinde kullanılan dört farklı konsantrasyondaki durdurucu kimyasallar ve durdurucu ilave edildikten sonra 50 °C’de tutularak farklı zamanlarda alınan latekslerin katı madde yüzdelere göre durdurma etkinlikleri

Katı madde miktarı (%)				
(durdurucu ilave edildikten sonra)				
Durdurucu kimyasal	Miktar (phm)	½ saat sonra	24 saat sonra	48 saat sonra
 1,2-dihidroksibenzen	0,20	19,5	25,2	26,2
	0,10	19,7	27,3	27,5
	0,05	20,5	27,5	28,0
	0,01	24,9	29,5	29,5
 1,3-dihidroksibenzen	0,20	20,6	26,5	26,8
	0,10	21,3	27,2	27,7
	0,05	22,2	27,5	27,8
	0,01	25,4	29,2	29,8
 1,4-dihidroksibenzen	0,20	19,4	23,0	22,5
	0,10	22,2	25,4	25,6
	0,05	23,8	27,1	27,9
	0,01	27,3	29,5	30,0
	0,20	21,7	25,0	26,3
	0,10	22,4	25,8	27,4

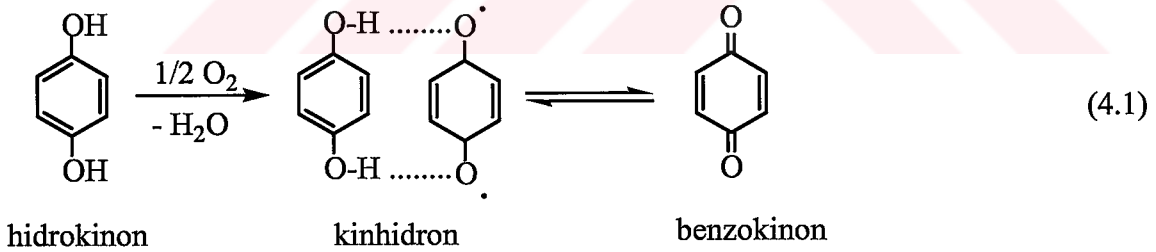
1,2,3-trihidroksibenzen	0,05	22,6	27,5	27,7
	0,01	26,4	29,7	29,8
	0,20	21,5	21,5	21,6
	0,10	22,3	23,4	23,3
	0,05	21,4	23,5	23,0
4-ter-butil-1,2-benzendiol	0,01	25,1	27,6	27,4
	0,20	20,2	23,4	23,5
	0,10	20,5	24,1	24,3
	0,05	20,5	24,0	24,8
1-naftol	0,01	23,7	27,8	28,0
	0,20	19,8	20,0	21,2
	0,10	20,5	20,8	20,9
	0,05	21,8	22,1	22,6
dietilhidroksilamin	0,01	21,0	21,3	22,4
	0,20	20,6	21,8	21,8
	0,10	20,8	21,2	21,4
	0,05	21,6	22,7	22,6
dibenzilhidroksilamin	0,01	26,7	27,4	27,3
	0,20	20,9	21,3	21,3
	0,10	21,8	22,3	21,9
	0,05	21,5	22,0	22,2
izopropilhidroksilamin	0,01	26,4	26,8	26,5
Kontrol	-	29,1	30,7	30,7
(durdurucu kimyasal yok)	-	29,1	30,7	30,7

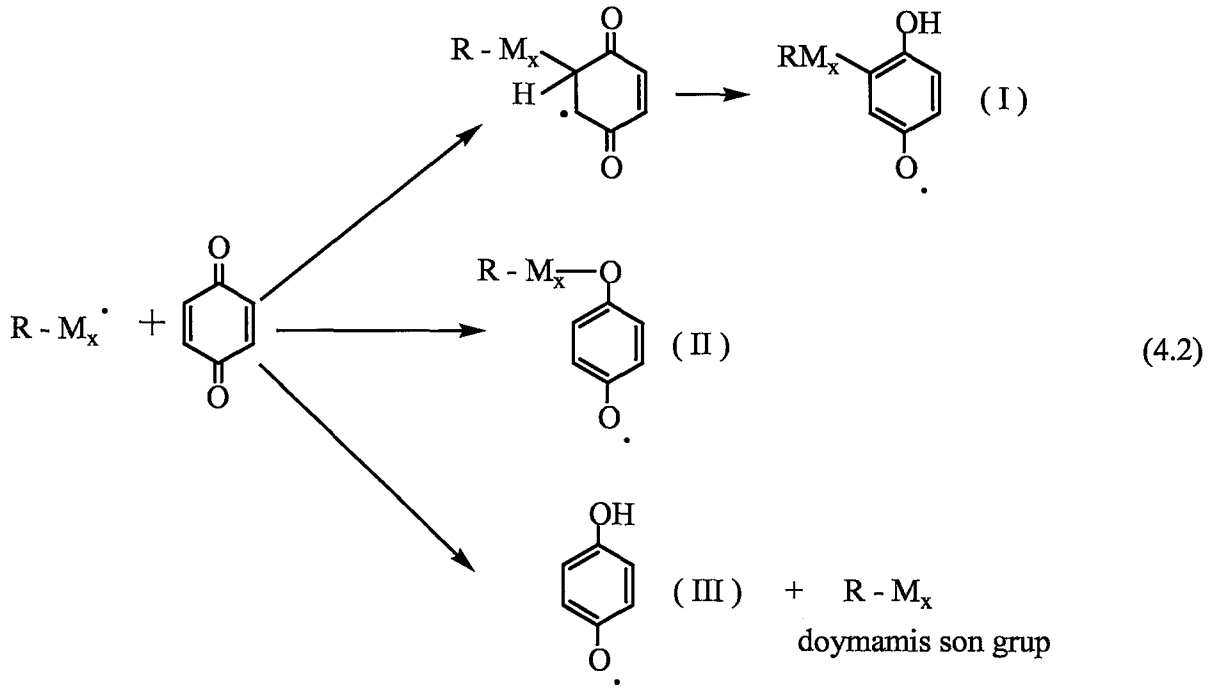
Çizelge 4.1'den, kullanılan bütün durdurucu kimyasalların ilk ½ saat içinde, en yüksek konsantrasyon olan 0,2 phm konsantrasyonda en etkin şekilde polimerleşme reaksiyonunu

durdurdukları görülmektedir. Ancak aynı sıcaklık koşullarında ve daha uzun sürede (örn. 48 saat) hidroksilamin uçlu olan son üç durdurucu ile 4-ter-butyl-1,2-benzendiol ve 1,4-dihidroksibenzenin etkili olduğu görülmektedir (~ % 22 katı).

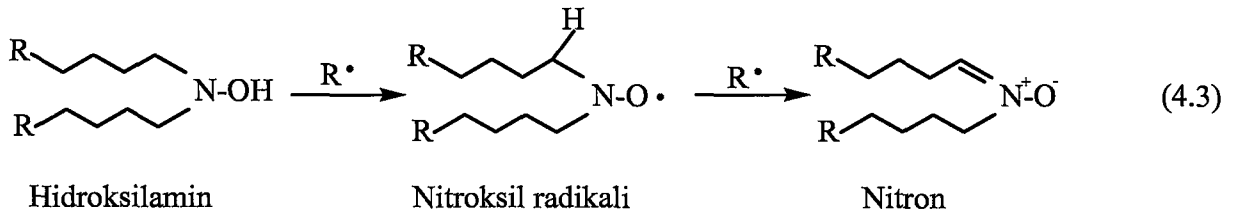
Polimerleşme reaksiyonu durdurucusunun etkinliğinin iyi olmaması lateksin uzun süreli depolanması durumlarında ve özellikle reaksiyona girmeyen monomerlerin buharla sıyrma yoluyla lateksten uzaklaştırılması sırasında polimerleşmenin ilerlemesine dolayısıyla ürün özelliklerinin olumsuz yönde etkilenmesine neden olmaktadır.

1,4-dihidroksibenzen, 1,2,3-trihidroksibenzen ve 4-ter-butyl-1,2-benzendiol gibi hidroksibenzen türevleri çeşitli alanlarda monomerlerin saklanması inhibitör olarak kullanılmaktadır (Flory, 1975; Hamielec, 1992). 10 - 200 ppm konsantrasyon aralığında kullanılan 1,4-dihidroksibenzen bunlardan en yaygın olanıdır. 1,4-dihidroksibenzen oksijenin bulunduğu ortamda oksidasyona uğrayarak (yükseltgenerek) kinhidron yada kinona dönüşmektedir. Kinon, radikal ile Cohen ve Price'a göre çeşitli mekanizmalarla etkileşerek stabil ve aktif radikaller oluşturmeyen benzer inhibitör radikaller (I, II ve III) ve bir doymamış son grup ürünü meydana getirir (Flory, 1975). Söz konusu mekanizma, 4.1 ve 4.2'de verilmektedir.

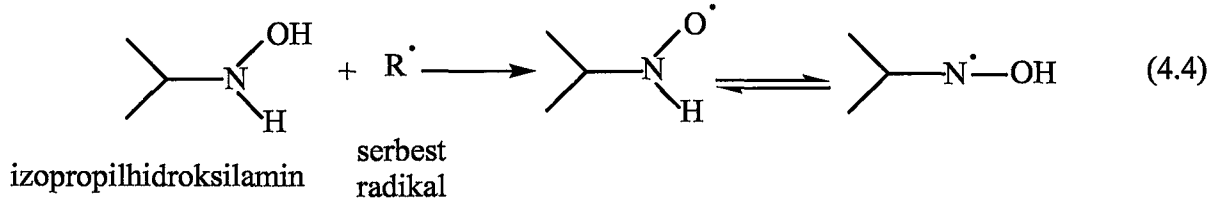




Alkil hidroksilaminler de monomerlerin saklanması yada yüksek sıcaklıklardaki kullanımları sırasında kendi kendine polimerleşmesini engellemek maksadıyla inhibitör olarak (Roling, 1989 ; Plueddemann vd., 1989), fotoğrafçılıkta baskı çözeltisinde oksidasyon inhibitörü olarak (Fuji, 1992) kullanılmaktadır. Ayrıca polimerlerin stabilize edilmelerinde de kullanılmakta olup reaksiyon 4.3'e göre, meydana gelen reaktif ara ürün olan nitroksil ortamdaki C-radikalleri tutma yeteneğine (scavenging) sahiptir (Zweifel, 2000). Reaksiyon mekanizmasına göre her hidroksilamin molekülü iki radikal tutma potansiyeline sahip bulunmaktadır.

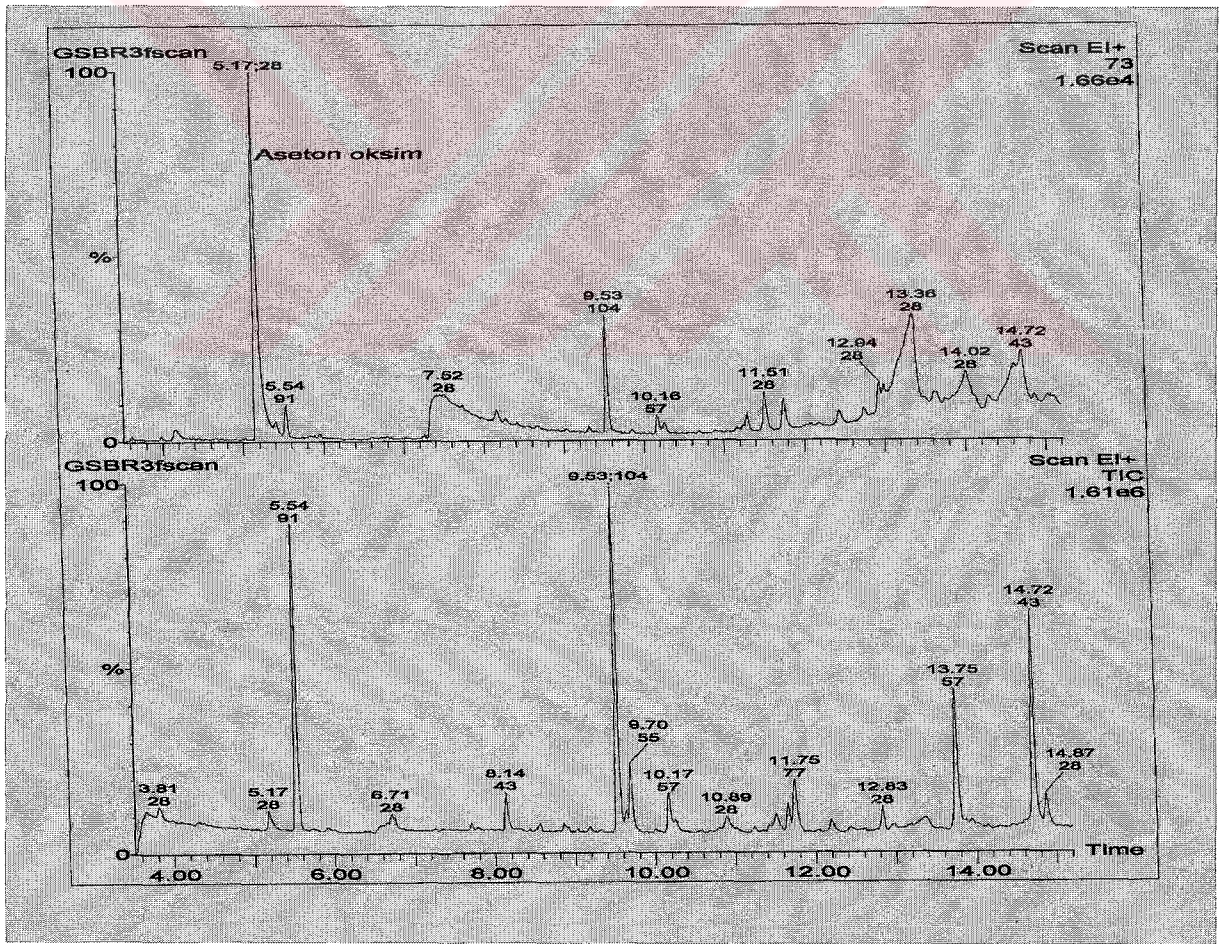


İzopropilhidroksilamin örneğinde ise, mekanizmaya göre radikalın sonlanması reaksiyon 4.4'e göre aktif uca proton aktarılmasıyla gerçekleşirken aseton oksim meydana gelmektedir.

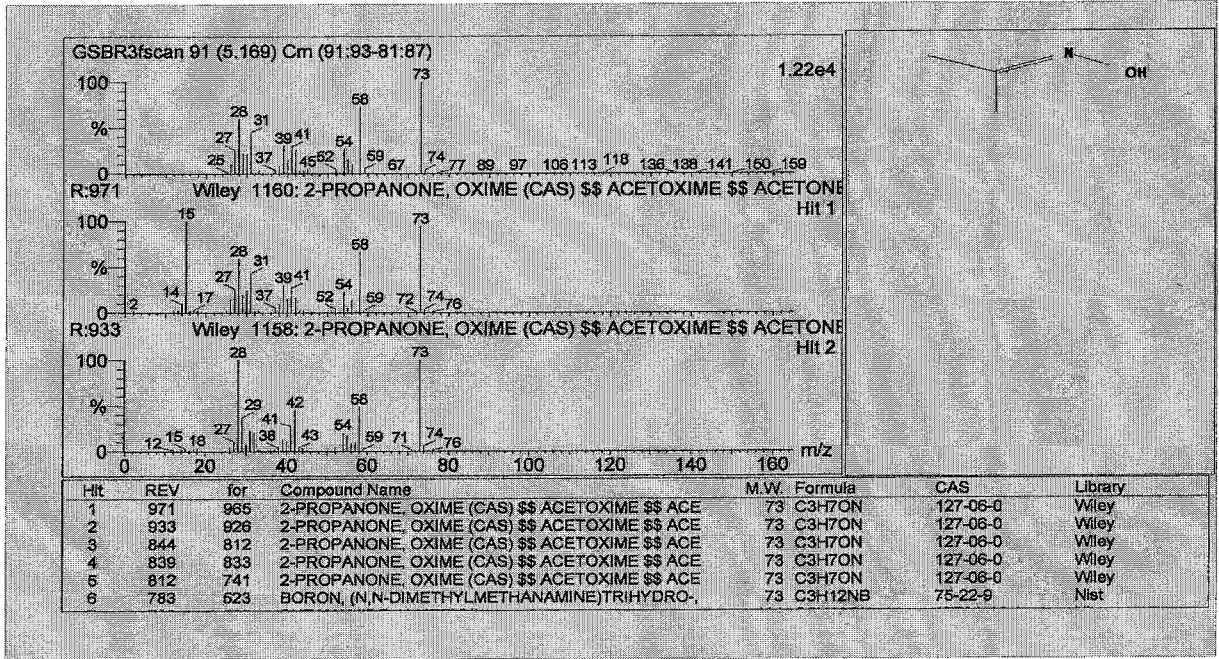


Aseton Oksim

Bu çalışmada yapılan GC/MS çalışmalarında açığa çıkan aseton oksimin varlığı tespit edilmiştir. GC/MS ile yapılan çalışmada aseton oksim'in varlığına ait TIC kromatogramı (Total Ion Chromatogram) ile aseton oksimin iyon bolluğu en yüksek olan 73 kütleli kromatogramı Şekil 4.1'de ve alıkonma zamanı 5.17 olan pikin kütle spektrumu ile bu spektrumun kütüphane tarama sonucu Şekil 4.2'de verilmektedir.



Şekil 4.1 İzopropil hidroksilamin ile sonlandırılan stiren ile butadien kopolimerinin aseton ekstraktının GC/MS’de elde edilen TIC kromatogramı ile aseton oksimin belirlenmesi için iyon bolluğu 73 olan kütlelerin kromatogramı

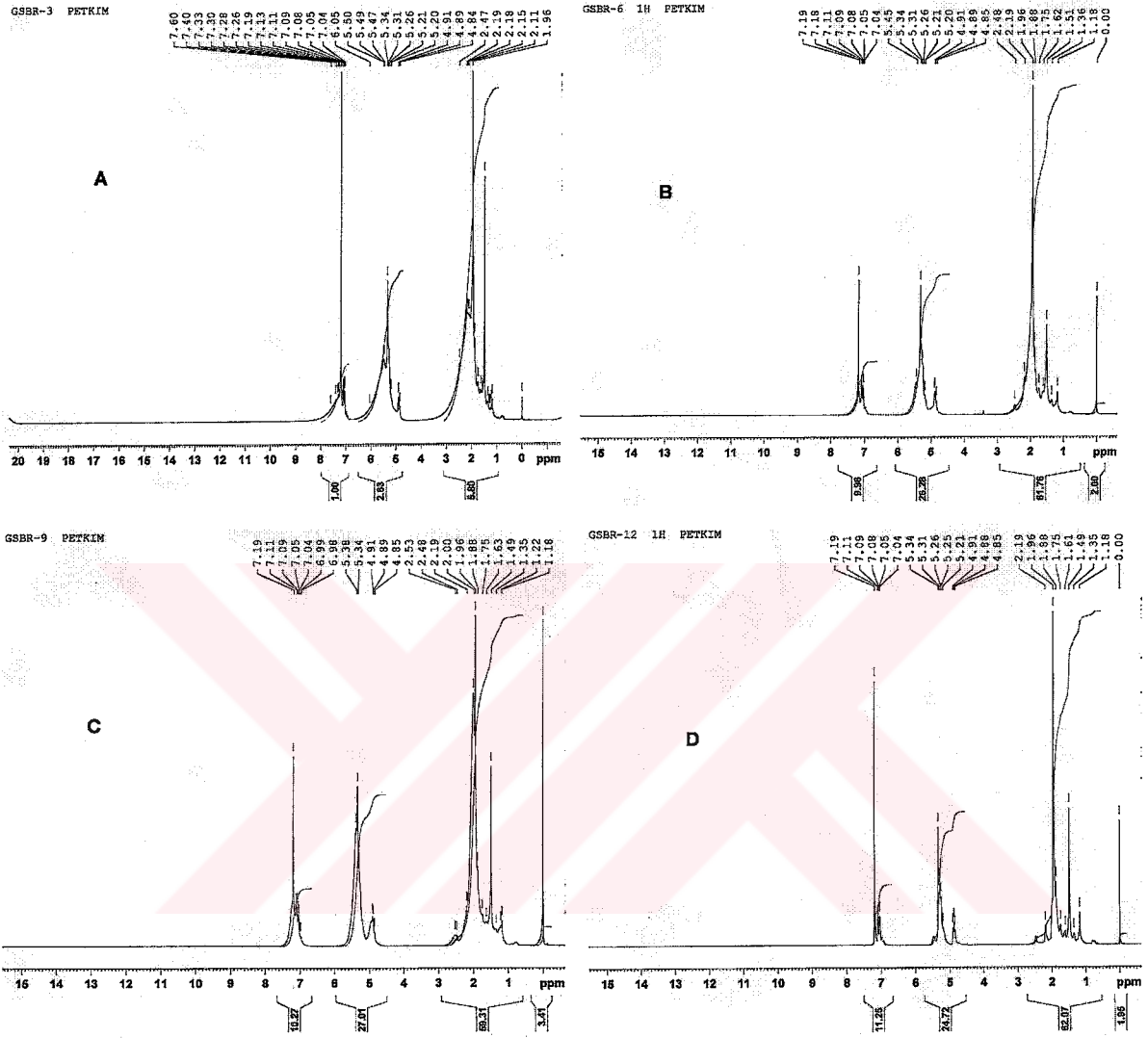


Şekil 4.2 İzopropil hidroksilamin ile sonlandırılan stiren ile butadien kopolimerinin aseton ekstraktının GC/MS’de belirlenen ve alıkonma zamanı 5.17 olan pikin kütle spektrumu ile bu spektrumun kütüphane tarama sonucu

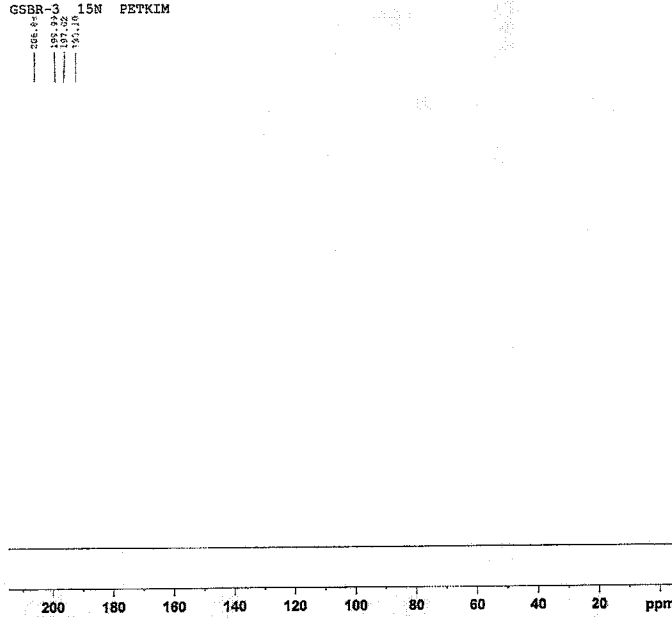
Yapılan NMR çalışmalarında da izopropilhidroksilamin, dietilhidroksilamin, dibenzilhidroksilamin ve dietilhidroksilamin+sodyumnitrit+dimetilditiyokarbamat polimerleşme durdurucu kimyasalları kullanıldığında polimerik zincirin radikalik aktif ucunun azot üzerinden sonlanmadığı bunun yerine bir protonun transferi ile sonlandığı belirlendi. Şekil 4.3’de bu durdurucu kimyasallar kullanılarak radikalik aktif ucun sonlandırıldığı stiren-butadien kopolimer örneklerinin ¹H-NMR spektrumları görülmektedir. NMR spektrumlarındaki 5-6 ppm civarındaki rezonanslar kopolimer zincirinde butadienden kaynaklanan C=C grubunun çevresindeki protonlardan ve 7 ppm civarındaki rezonanslar kopolimerdeki stirenin aril halkası çevresindeki protonlarından kaynaklanmaktadır. NMR spektrumunda 1-2,5 ppm civarındaki rezonanslar ise kopolimer zincirindeki metil ve metilen çevresindeki protonlardan kaynaklanabilmesinin yanı sıra eğer polimerleşme amin grubu ile sonlanmış ise aromatik ve alifatik aminlerin 2,0-3,5 ppm civarında rezonans vermeleri nedeniyle, pikler zayıf da olsa sağlıklı yorum yapmak güç olmaktadır.

Bu koşulda numunelerin ¹⁵N-NMR spektrumundan amin grubunun mevcut olup olmadığı kolayca belirlenebilmektedir. Nitekim, alkilhidroksilamin kullanılarak sonlandırılan stiren-butadien kopolimerinin radikalik aktif ucunun azot üzerinden kapatılarak sonlanmadığı Şekil

4.4'de verilen ^{15}N -NMR spektrumunda herhangi bir kimyasal kaymanın izlenmemesi ile anlaşılmaktadır.



Şekil 4.3 Polimerik zincirin radikalik aktif ucunun a) İzopropilhidroksilamin b) Dietilhidroksilamin c) Dibenzilhidroksilamin ve d) Dietilhidroksilamin + sodyum nitrit + dimetilditiyokarbamat kimyasalları kullanılarak sonlandırıldığı stiren-butadien kopolimer örneklerinin ^1H -NMR spektrumları



Şekil 4.4 Alkilhidroksilamin ile sonlandırılan stiren-butadien kopolimer örneklerinin ^{15}N -NMR spektrumları

4.2 Stiren-butadien Kopolimer Latekslerinin Kolloid Kararlılığı ve Renk Özellikleri

Bölüm 4.1’de en uygun durdurucu konsantrasyonu olarak belirlenen 0,20 phm konsantrasyonda, durdurucu kimyasal ilave edildikten ½ saat sonra oda sıcaklığında stiren-butadien kopolimer latekslerinden örnekler alındı. Bölüm 3.3.2’de belirtildiği gibi polimerleşme reaksiyonu durdurucuları ilave edildikten ½ saat sonraki katı madde %’leri belirlenerek durdurma etkinlikleri kontrol edildi. Bölüm 3.3.1.1’de belirtilen metoda göre stiren-butadien kopolimer latekslerinin kolloid kararlılıkları, Bölüm 3.3.6 ve 3.3.7’de belirtildiği gibi lateks çöktürülüp kurutularak elde edilen stiren-butadien kauçuğunun renk özellikleri belirlendi. Sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmektedir.

Çizelge 4.2 0,2 phm durdurucu konsantrasyonunda stiren-butadien latekslerinin kolloid kararlılığı ve bunlardan elde edilen kauçuğun renk özellikleri

Durdurucu kimyasal	½ saat sonra lateks katı oranı (Ağ.% , 25°C)	Lateks mekanik kararlılığı (Ağ.%)	Kauçuğun Rengine Etkisi
1,2-dihidroksibenzen	19,2	0,06	+
1,3-dihidroksibenzen	20,6	0,06	+
1,4-dihidroksibenzen	19,7	0,10	+
1,2,3-trihidroksibenzen	21,7	0,12	+
4-ter-butıl-1,2-benzendiol	20,3	0,03	+
1-naftol	19,8	0,02	+
Dietilhidroksilamin	19,7	0,02	-
Dibenzilhidroksilamin	19,6	0,01	-
İzopropilhidroksilamin	19,8	0,02	-
Kontrol (durdurucu yok)	28,3	0,20	-

+ : renk koyulaştı

- : renginde değişme gözlenmedi

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi kontrol numunesi ile karşılaştırıldığında bütün durdurucu kimyasallar Bölüm 4.1’de bulunan sonuçlara benzer şekilde 25 °C’de de polimerleşme reaksiyonunu durdurmaktadır. Bununla birlikte 1,2-dihidroksibenzen, 1,3-dihidroksibenzen, 1,4-dihidroksibenzen, 1,2,3-trihidroksibenzen durdurucuları kullanıldığında kauçuğun renginin koyulaşmasının yanı sıra düşük lateks kolloid kararlılığı göstermektedirler. 4-ter-butıl-1,2-benzendiol etkili koşullarda polimerleşme reaksiyonunu durdurmakla beraber benzer şekilde renk koyulaşmasının yanı sıra lateks kolloid kararlılığı da düşüktür. 1-Naftol kullanıldığında elde edilen lateksin kolloid kararlılığı daha iyi görünmesine karşılık Bölüm 4.1’de anlatıldığı gibi etkin koşullarda polimerleşme reaksiyonunu durdurmada daha az etkili olurken diğer taraftan rengin artmasına neden olmaktadır.

1,4-Dihidroksibenzenin soğuk tip stiren-butadien kauçuğu için düşük sıcaklıktaki uygulamada polimerleşme durdurucusu olarak kullanıldığı, ancak rengin koyulaşmasına neden olması nedeniyle bunun yerine rengi koyulaştırmayan ve radikalleri etkin bir şekilde sonlandıran ditiyokarbamatların (örneğin sodyum dimetilditiyokarbamat) kullanıldığı belirtilmektedir

(Mark, 19985). Ancak bunun kullanımının da Bölüm 4.4.3’de anlatılacağı gibi kanserojen N-nitrozamin oluşumuna yol açtığı görülmektedir.

Lateks koloidal kararlılığının iyi olması diğer bir ifade ile lateks mekanik kararlılık değerinin küçük olması, elde edilen lateksin koagülasyondan önce yada herhangi bir nedenle daha uzun süreli depolanması sırasında kendi kendine çökmeden kararlı davrandığını göstermektedir.

Hidroksil grubu içeren durdurucu kimyasallarının kauçukta yarattığı bu olumsuz etkiler nedeniyle bundan sonraki çalışmalarda etkili koşullarda dahi polimerleşme reaksiyonunu durdurmada etkili, lateks kolloid kararlılığı iyi ve aynı zamanda renk koyulaşmasına yol açmayan hidroksilamin uçlu dietilhidroksilamin, dibenzilhidroksilamin ve izopropilhidroksilamin durdurucu kimyasalları kullanılarak hazırlanan örnekler incelendi.

4.3 Poli(stiren-ko-butadien) Latekslerinin % Katı ve %Dönüşüm Değerleri

Bölüm 3.3.1.2’de anlatıldığı gibi hazırlanan stiren-butadien kopolimer latekslerinin, polimerleşme durdurucuları katıldıktan ½ saat ($t_{1/2}$) ve 48 saat (t_{48}) sonraki % katı değerleri ve Bölüm 3.3.2’de anlatıldığı gibi hesaplanan dönüşüm yüzdeleri Çizelge 4.3’de verilmektedir.

Çizelge 4.3 İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ reaksiyon durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kopolimer latekslerinin $t_{1/2}$ ve t_{48} saat sonraki % katı değerleri ve dönüşüm yüzdeleri

Deney No	$t_{1/2}$ % katı	t_{48} % katı	% dönüşüm
GSBR1	22,9	23,1	66
GSBR2	23,0	23,4	67
GSBR3	23,1	23,3	67
GSBR4	23,2	23,5	67
GSBR5	22,9	23,2	66
GSBR6	23,4	23,7	68
GSBR7	22,8	23,0	66
GSBR8	23,2	23,4	67
GSBR9	23,0	23,2	66
GSBR10	22,8	23,1	66
GSBR11	23,2	23,4	67
GSBR12	23,0	23,3	67

Çizelge 4.3’de görüldüğü gibi, elde edilen latekslerin % katı ve dönüşüm değerleri hedeflenen sınırlar olan % 60-70 arasında bulunmaktadır.

4.4 Vulkanize Edilmemiş SBR’de Yapılan Test Sonuçları

4.4.1 Mooney viskozite ve camsı geçiş sıcaklıkları sonuçları

İPHA, DEHA, DBHA, DEHA+SDD+NaNO₂ reaksiyon durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatik genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin Mooney viskoziteleri ve camsı geçiş sıcaklıkları sırasıyla Bölüm 3.5.1.2 ve 3.5.1.3’de anlatıldığı gibi belirlendi. Camsı geçiş sıcaklıkları, elde edilen termogramların camsı geçiş bölgesindeki eğimlerin kesleştirilmesiyle bulundu. Sonuçlar Çizelge 4.4’de, örnek bir termogram ise Şekil 4.5’de verilmektedir.

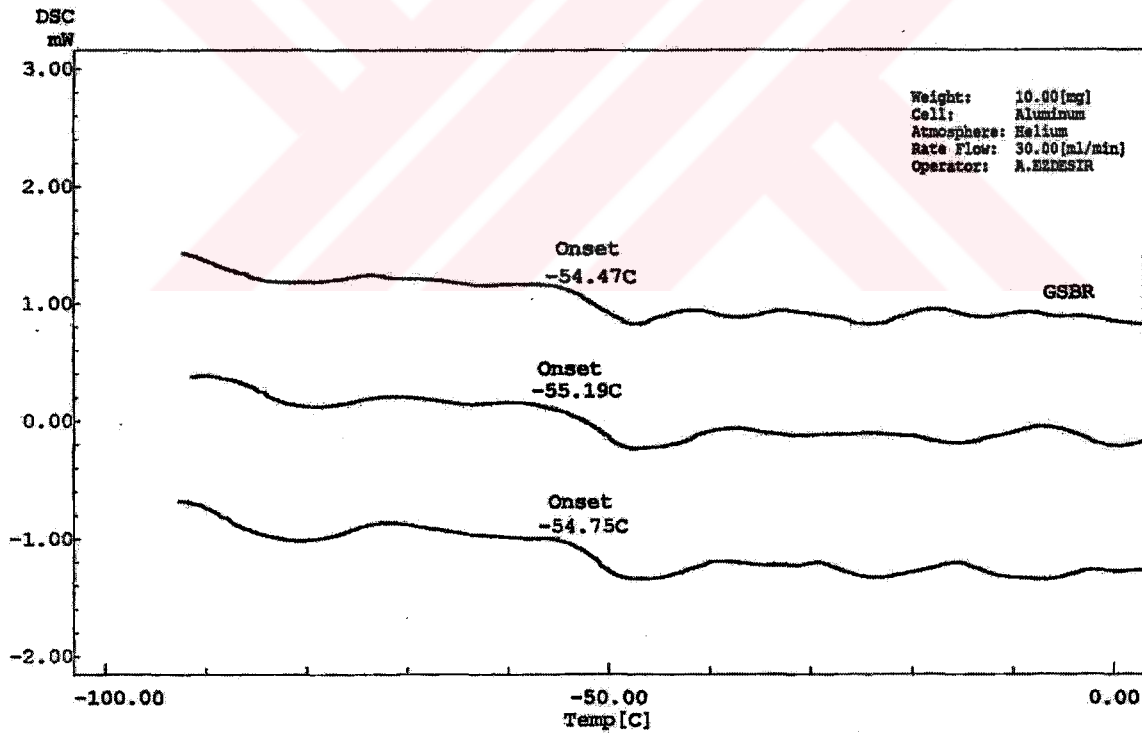
Çizelge 4.4 İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ reaksiyon durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin mooney viskoziteleri ve diferansiyel taramalı kalorimetre ile bulunan camsı geçiş sıcaklıkları

Numune	Polimerleşme Durdurucusu	Genişletici yağ	Aromatiklik değeri	Money (ML/1+4’ 100 °C)	Tg (°C)
GSR1	İPHA	DAE	40	53	-54,8
GSR2	İPHA	TDAE	28	50	-55,0
GSR3	İPHA	MES	14	47	-55,0
GSR4	DEHA	DAE	40	53	-54,9
GSR5	DEHA	TDAE	28	51	-55,4
GSR6	DEHA	MES	14	50	-56,1
GSR7	DBHA	DAE	40	53	-54,5
GSR8	DBHA	TDAE	28	51	-55,2
GSR9	DBHA	MES	14	47	-54,8
GSR10	DEHA+SDD+NaNO ₂	DAE	40	51	-54,9
GSR11	DEHA+SDD+NaNO ₂	TDAE	28	49	-56,0
GSR12	DEHA+SDD+NaNO ₂	MES	14	47	-55,4
SBR1712	Kontrol	-	-	50	-55,4

Elde edilen sonuçlar Bölüm 3.5.1.2’de belirtilen analiz hatası sınırları da dikkate alındığında kullanılan polimerleşme durdurucusu cinsinin çalışılan 0,2 phm konsantrasyonda Mooney

viskozite değerini olumsuz etkilemediği, diğer taraftan, kullanılan genişletici yağ türünün aromatiklik oranının artmasıyla Mooney viskozitesinin bir miktar yükseldiği görülmektedir. Kontrol numunesi SBR1712 ile karşılaştırıldığında, aromatiklik değeri düşük olan MES türü genişletici yağın kullanılmasıyla elde edilen kauçuğun Mooney viskozitesi biraz daha düşük olmakla birlikte kabul edilebilir sınırlar içerisinde (51 ± 5) bulunmaktadır.

İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ polimerleşme durdurucularının kullanılmasıyla elde edilen kauçuk örneklerinin camsı geçiş sıcaklıkları incelendiğinde dikkate değer bir farkın bulunmadığı görülmektedir. Bu ise polimerleşme reaksiyonunda kullanılan durdurucuların benzer etkinlikleri sağladığı, dolayısıyla Gibbs ve DiMarzio (Allen; 1989) tarafından verilen “camsı geçiş sıcaklığının polimerin molekül ağırlığına bağlı olduğu” bilgisine dayanılarak molekül ağırlıklarının ve kopolimer bileşimindeki stiren/ butadien oranlarının da benzer oldukları söylenebilmektedir. Aksi durumda elde edilen stiren-butadien kauuğundaki stiren miktarının, kontrol örneğinden daha yüksek olması durumunda, camsı geçiş sıcaklığının da yükselmesi beklenirdi.



şekil 4.5 Elde edilen stiren-butadien kopolimerine ait örnek termogramlar

4.4.2 Poli(stiren-ko-butadien) latekslerinin izomer dağılımı ve kopolimer bileşimi

Bölüm 3.5.1.4’de anlatıldığı gibi stiren-butadien kopolimerlerinin izomer dağılımı ve bileşimi FT-IR yöntemiyle belirlendi. Bölüm 3.5.1.1’de belirtilen ve stiren-butadien kopolimerinde bağlı stiren olarak verilen ağırlıkça stiren yüzdeleri de belirlenerek FT-IR’dan hesaplanan stiren oranları karşılaştırıldı. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.5’de, örnek bir FT-IR spektrumu ise Şekil 4.6’de verilmektedir.

Çizelge 4.5 İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ reaksiyon durdurucuları kullanılarak elde edilen stiren-butadien kopolimer örneklerinin stero düzenleri ve kopolimer bileşimleri

Numune	İzomer dağılımı ve kopolimer bileşimi (%)				
	Cis-	Trans-	Vinil-	Stiren	*Stiren %
GSBR1	5,10	57,65	14,52	22,73	23,08
GSBR2	5,98	57,70	13,15	23,17	23,08
GSBR3	4,82	57,71	14,74	22,73	23,68
GSBR4	5,06	57,92	15,05	21,97	23,68
GSBR5	4,59	58,45	13,18	23,12	23,08
GSBR6	5,16	58,51	13,32	23,10	23,08
GSBR7	5,51	58,29	14,01	22,19	23,66
GSBR8	4,82	57,51	14,75	22,92	23,66
GSBR9	5,27	57,60	15,44	21,69	23,68
GSBR10	4,97	57,76	15,22	22,05	23,90
GSBR11	5,06	58,99	14,71	21,24	23,08
GSBR12	5,31	57,57	15,51	21,61	23,85
Kontrol (SBR1712)	5,00	57,00	15,00	23,00	23,20

* Kırılma indisi yöntemiyle bulunan bağlı stiren oranı

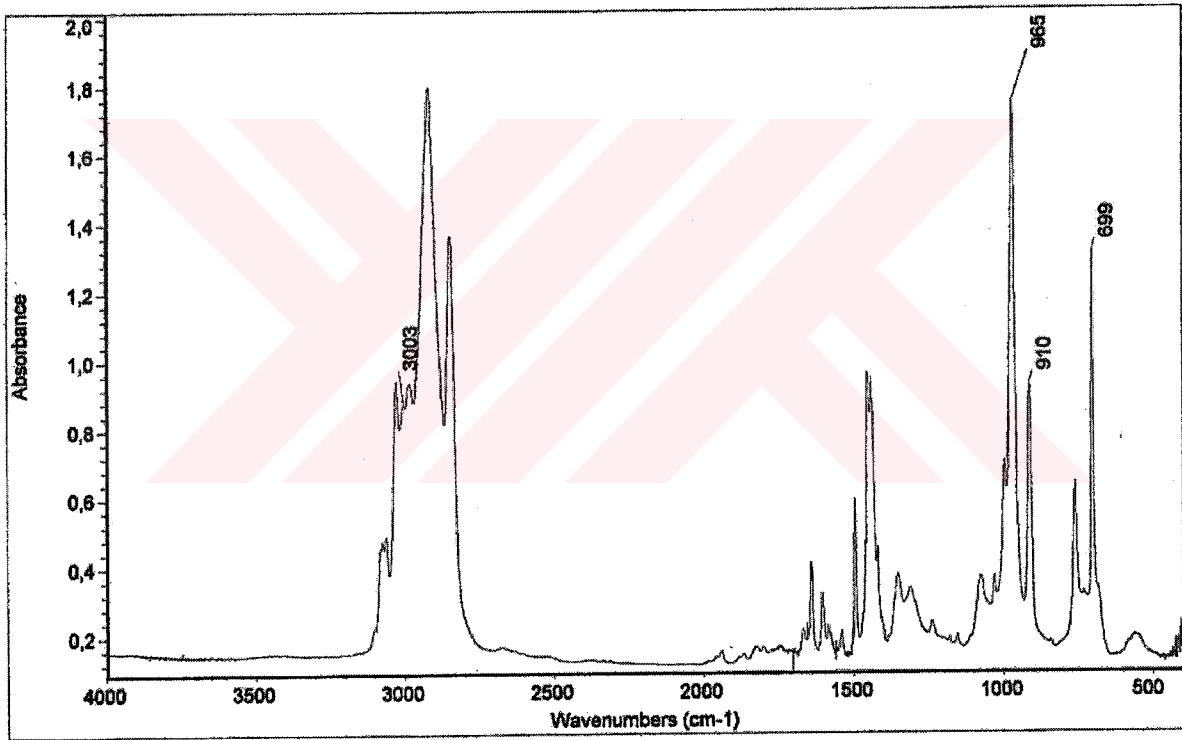
Stiren-butadien kauçuğunun izomer dağılımı ve kopolimer bileşimi, ürünün fiziksel davranışlarını etkileyen önemli özelliklerdir. Bu nedenle ürünün beklenen özellikleri vermesi, esas itibariyle bu özelliklerin sağlanmasıyla mümkündür.

İzomer dağılımını belirleyen ana faktör polimerleşme reaksiyonunun gerçekleştiği ortamın sıcaklığıdır. Bölüm 3.3.1’de belirtildiği gibi polimerleşme reaksiyonu 7 °C’de

gerçekleştirilmiş olmakla birlikte polimerleşme reaksiyonunun sonlandırıldığının kontrol edilmesi amacıyla stiren-butadien lateksinin daha yüksek sıcaklıkta ve 48 saat gibi uzun bir süre bekletilmesi sırasında polimerleşmenin ilerlemesi, kopolimerin izomer dağılımını ve bileşimini etkiler. Ancak Çizelge 4.5’de görüldüğü gibi İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ durdurucuları kullanıldığında kopolimer bileşimde dikkate değer bir farklılık gözlenmemektedir. Diğer taraftan ticari olarak pazarlanmakta olan SBR1712 kodlu ürünün kopolimer bileşimi ile kıyaslandığında oldukça yakın sonuçların elde edildiği görülmektedir. Kopolimer bileşimindeki stiren oranı ayrıca Bölüm 3.5.1.1’de belirtildiği gibi kırılma indisinin ölçülmesine dayanan farklı bir yöntemle de belirlenerek FT/IR sonuçlarının desteklendiği görülmektedir.

Spectrum Title: GSB

GSB Microstructure

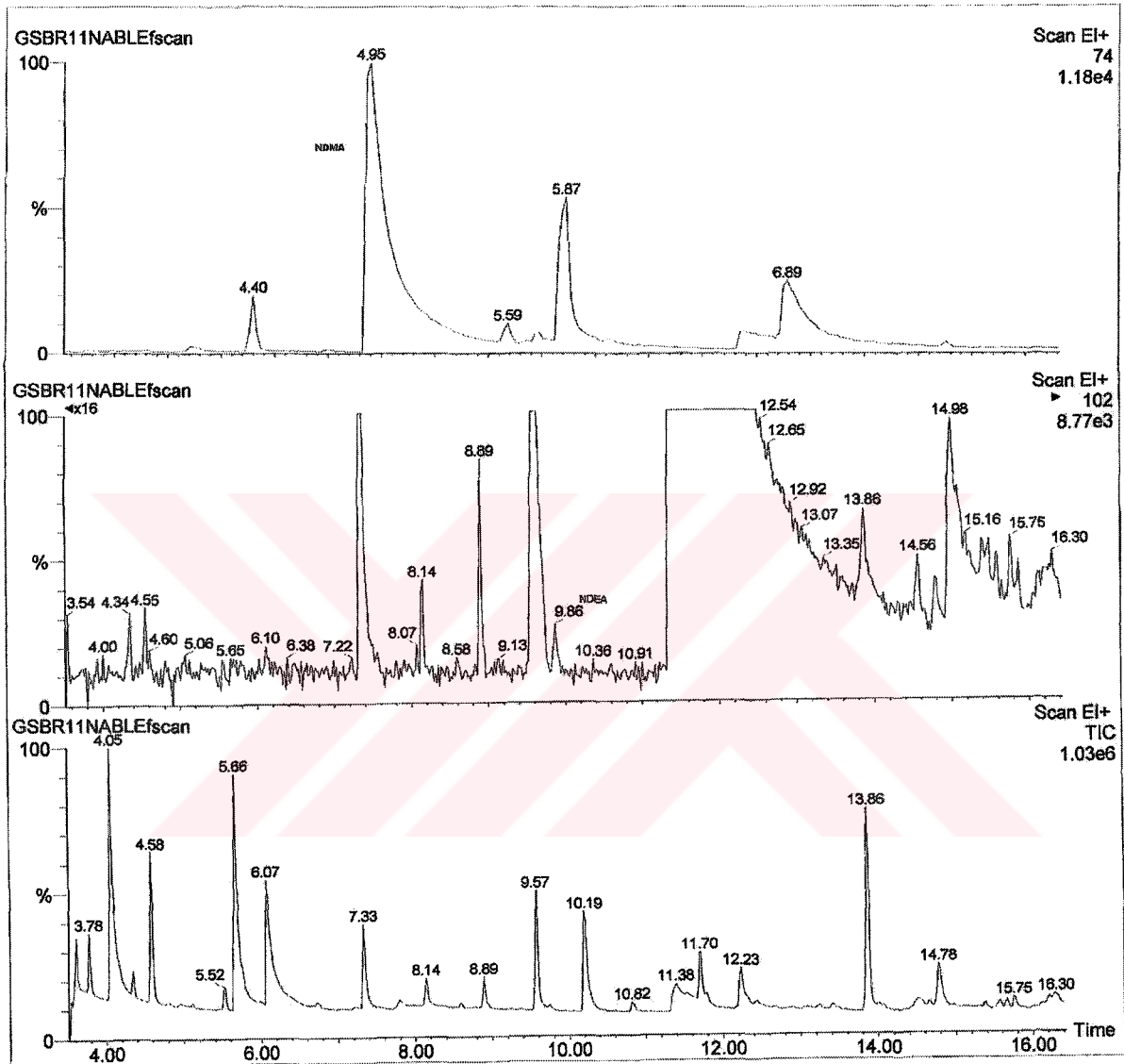


Şekil 4.6 Elde edilen stiren-butadien kopolimeri FT-IR spektrumu

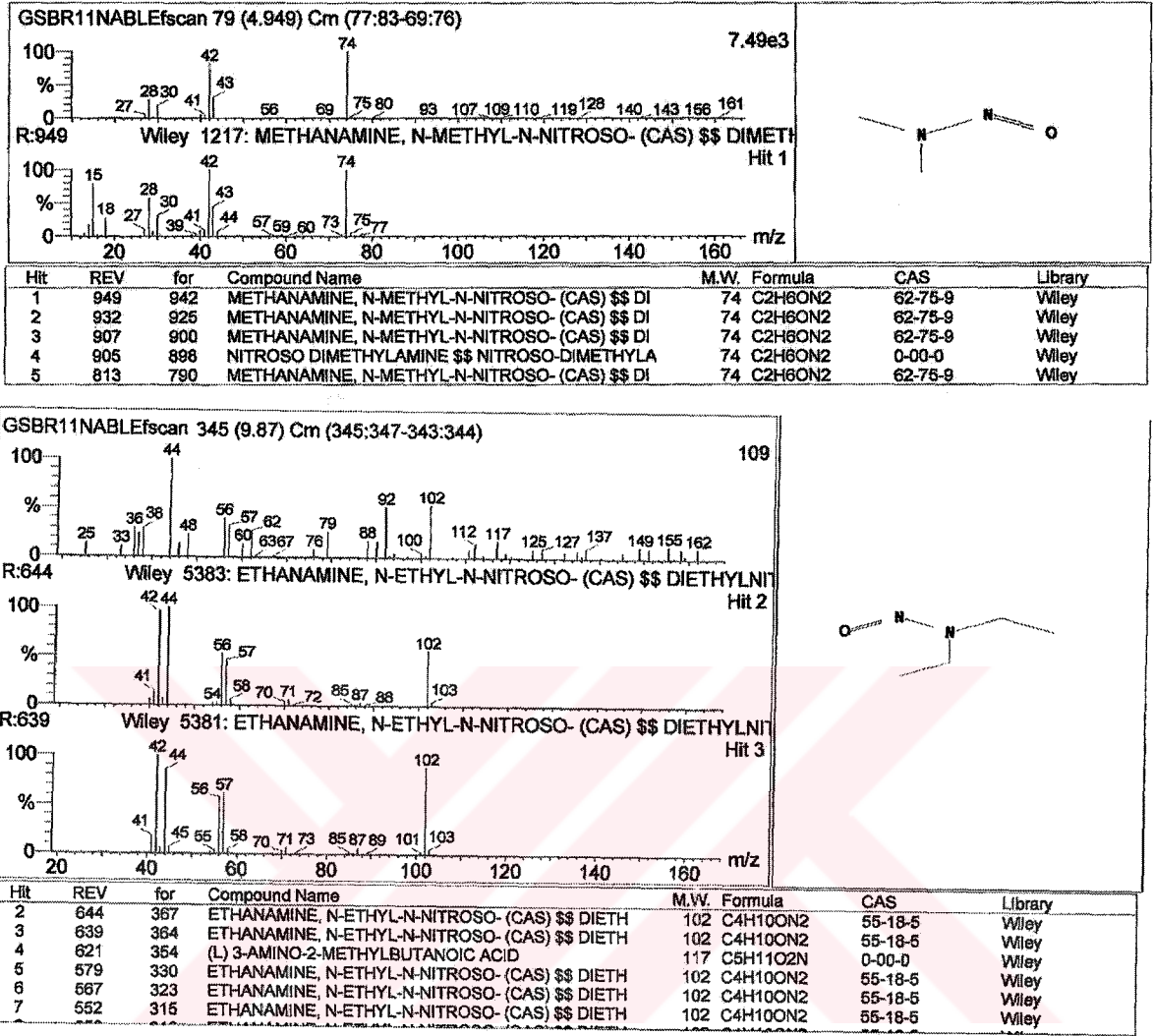
4.4.3 N-nitrozamin analiz sonuçları

Bölüm 3.3.1.2’de belirtilen İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ polimerleşme reaksiyonu durdurucuları kullanılarak sonlandırılan polimerleşme reaksiyonundan elde edilen lateks, Bölüm 3.3.6’da belirtildiği gibi reaksiyon durdurucu katıldıktan 48 saat sonra çöktürülerek hazırlanan kauçuk numunelerinin içerdikleri N-nitrozamin ile N-nitrozamin cinsinden nitrozlanabilir aminlerin türleri ve miktarları belirlendi. Bölüm 3.5.1.5.2’de tayin

edilen geri kazanım oranları da dikkate alınarak geri kazanım farkları sonuçlara ilave edildi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6'da, tespit edilen N-nitrozaminlere ait TIC (total ion chromatogram) ile iyon kütlelerine ait kromatogramları Şekil 4.7'de ve bunlara ait kütle spektrumları ile spektrum kütüphane tarama sonuçları Şekil 4.8'de verilmektedir.



Şekil 4.7 N-nitrozodimetilamin ve N-nitrozodietilamine ait TIC ve iyon kütleleri kromatogramları



Şekil 4.8 Tespit edilen N-nitrozaminlere ait kütle spektrumları ve kütüphane tarama sonuçları

Çizelge 4.6 İPHA, DEHA, DBHA, DEHA+SDD+NaNO₂ reaksiyon durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen Stiren-butadien kauçuğu örneklerinin nitrozamin ve nitrozamin olarak nitrozlanabilir amin (NA\NAb) miktarları

NİTROZAMİNLER (NA\NAb)								ΣNA
(µg/kg=ppb)								
Numune	NDMA	NDEA	NDPA	NDBA	NPIP	NPYR	NMOR	
GSBR1	-	-	-	-	-	-	-	-
GSBR2	-	-	-	-	-	-	-	-
GSBR3	-	-	-	-	-	-	-	-
GSBR4	-	1\-	-	-	-	-	-	1
GSBR5	-	1\-	-	-	-	-	-	1
GSBR6	-	1\-	-	-	-	-	-	1
GSBR7	-	-	-	-	-	-	-	-
GSBR8	-	-	-	-	-	-	-	-
GSBR9	-	-	-	-	-	-	-	-
GSBR10	69\268	1\1	-	-	-	-	-	339
GSBR11	78\236	1\1	-	-	-	-	-	316
GSBR12	98\253	1\1	-	-	-	-	-	353

N-nitrozamin tayininin doğruluğu, farklı bir laboratuarda ve aynı zamanda nitrozaminleri, 1 ppb'den daha düşük değerlerinde dahi tespit edebilen GC/TEA sonuçları ile karşılaştırılarak kontrol edildi. Bu amaçla SBR1502 ticari isimli stiren-butadien kauçuğu numunesi, Bölüm 3.5.1.5.1'de N-nitrozamin tayini için anlatılan işlemlerden geçirilerek farklı bir laboratuarda GC/TEA'da analiz edilirken aynı zamanda, çalışmalarının yürütüldüğü laboratuarda GC/MS'de analizi yapıldı. Buna göre, yapılan hesaplamalarda GC/TEA'da NDMA 32 ppb ve NDEA 1 ppb bulunurken, GC/MS'de NDMA 40 ppb ve NDEA 1 ppb olarak bulundu. GC/TEA çalışmalarında; kullanılan N-nitrozamin standardının GC/TEA kromatogramı Ek 44'de, SBR1502 ticari isimli stiren-butadien kauçuk numunesinin ekstraktına ait GC/TEA kromatogramı ise Ek 45'de verilmektedir.

Çizelge 4.6'dan görüldüğü gibi İPHA, DEHA ve DBHA polimerleşme durdurucuları kullanıldığında Bölüm 4.1'de anlatıldığı gibi polimerleşme reaksiyonunu etkili bir şekilde

sonlandırırken stiren-butadien kauçuğunda İPHA ve DBHA'nın kullanımı N-nitrozamin oluşumuna neden olmamaktadır.

DEHA ile elde edilen stiren-butadien kauçuğunun ise kullanılan DEHA'in içindeki dietilamin safsızlığı, Bölüm 2.2.4'de verilen mekanizma üzerinden N-nitrozamin meydana getirmektedir. Bunun miktarının ise 1 ppb N-nitrozodietilamin olduğu görülmektedir.

Bölüm 3.3.6'da verildiği gibi polimerleşme sonlandırıldıktan sonra lateks, asit ve tuz ilave edilerek koagüle edilmektedir. Koagülasyon sırasında da sülfürik asit ve nitrozlama kaynağı olan sodyum nitrit nedeniyle bölüm 2.2.4'de verilen kimyasal reaksiyon meydana gelmektedir.

Polimerleşme reaksiyonu, günümüzde kullanılan DEHA+SDD+NaNO₂ durdurucu sistemi ile sonlandırıldığında ise oldukça yüksek miktarlarda N-nitrozodimetilamin oluştuğu görülmektedir. N-nitrozodimetilamin oluşumuna neden olan dietilamin kaynağı, Layer (1994) ve Willoughby (1998) tarafından incelenmiş ve oluşan N-nitrozodietilaminin ise bu sistemde de yukarıda anlatılan mekanizma üzerinden meydana geldiği ileri sürülmüştür..

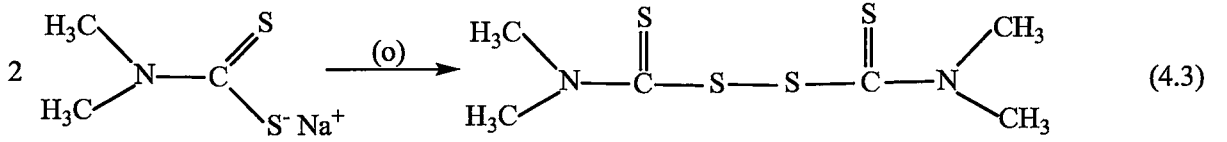
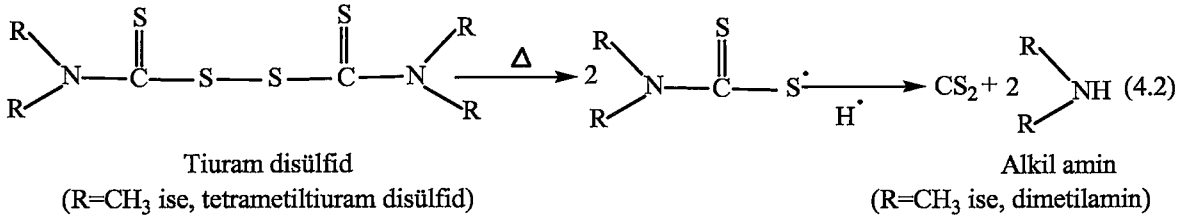
Layer ve arkadaşları (1994), vulkanizasyon hızlandırıcısı olarak kullanılan tiuram disülfidlerin ısısal parçalanması sonunda reaksiyon 4.2'e göre alkil aminlerin ve zehirli karbondisülfürün oluştuğunu belirtmektedir.

Willoughby ve arkadaşlarının (1998) çalışmasında ise, tetrametiltiuram disülfid vulkanizasyon hızlandırıcısını kullanarak stiren-butadien kauçuğunda vulkanizasyon işlemini gerçekleştirirken N-nitrozamin oluştuğu belirtilmiş ve karıştırma parametrelerinin N-nitrozamin oluşumuna etkileri incelenmiştir.

DEHA+SDD+NaNO₂ durdurucu sisteminin bir parçası olarak kullanılan sodyum dimetilditiyokarbamatın (SDD), reaksiyon 4.3'e göre kuvvetli bir yükseltgeyici olan sodyum nitritin etkisiyle yükseltgenerek tetrametiltiuram disülfid meydana getirdiği bilinmektedir. Sodyum dimetilditiyokarbamatın bu yolla tiurama dönüşerek vulkanizasyon hızlandırıcısı olarak etki etmesinin yanı sıra reaksiyon 4.2'e göre açığa çıkan dimetilamin ve ortamdaki nitrozlama aracı sodyum nitrit nedeniyle kanserojen N-nitrozodimetilamin oluşumuna neden olmaktadır (Layer ve Chasar, 1994).

Bu çalışmada stiren-butadien polimerleşmesinde kullanılan kimyasallar nedeniyle N-nitrozodimetilamin ve N-nitrozodietilamin dışında diğer N-nitrozamin türlerinin

bulunmaması, bunların meydana gelmesine yol açacak herhangi bir kaynağın bulunmadığını göstermektedir.



Sodyum dimetilditiyokarbamat

Tetrametiltiuramdisülfid

4.4.4 Poliaromatik hidrokarbonların analiz sonuçları

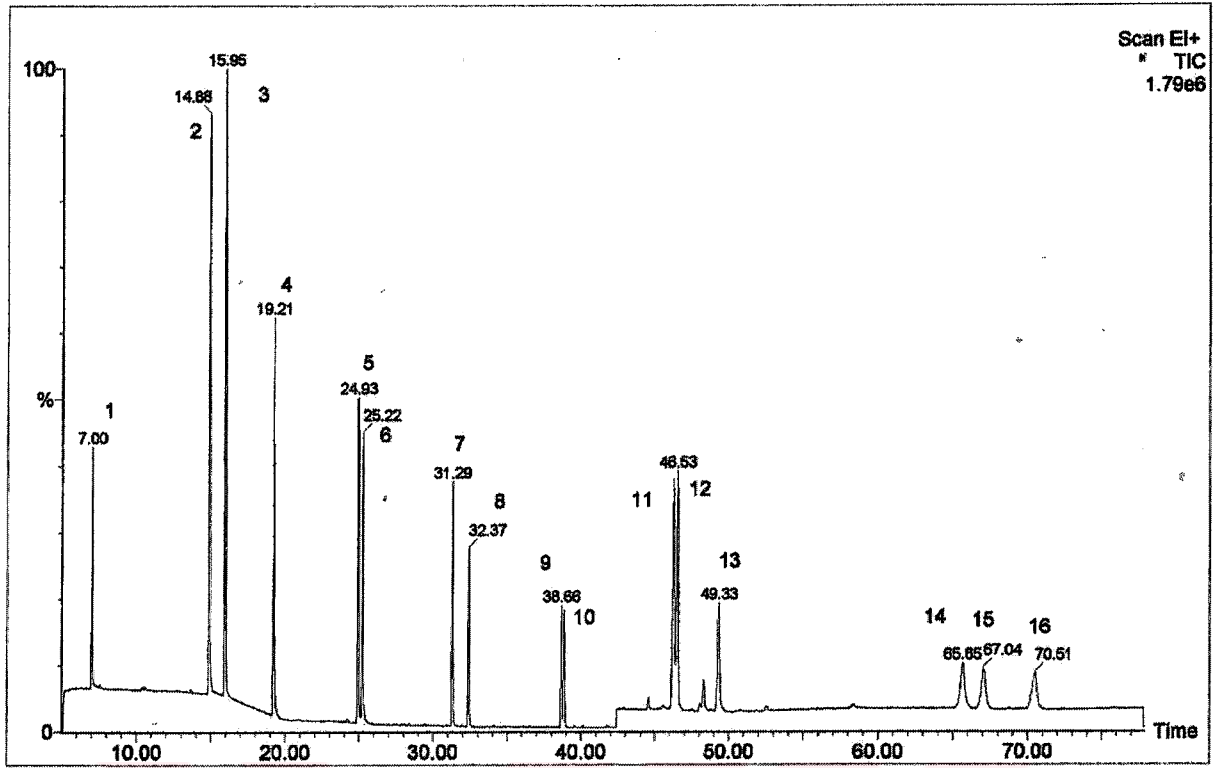
Bölüm 3.1.1.7’de belirtilen yüksek, orta ve düşük aromatikli genişletici yağlar kullanılarak Bölüm 3.3.5, 3.3.6 ve 3.3.7’de belirtildiği gibi hazırlanan kauçuk numunelerinin içerdiği kanserojen poliaromatik hidrokarbon türleri ve miktarları Bölüm 3.5.1.6’da anlatıldığı gibi belirlendi. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.7 ve 4.8’de, tespit edilen poliaromatik hidrokarbonlara ait örnek TIC (total ion chromatogram) kromatogramı ise Şekil 4.4’de verilmektedir.

Çizelge 4.7 İPHA, DEHA reaksiyon durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen SBR kauçuğu örneklerinin GC/MS’de belirlenen PAH miktarları

PAH	µg PAH / kg kauçuk (ppb)					
	GSRB1	GSRB2	GSRB3	GSRB4	GSRB5	GSRB6
Naftalen	17668	439	518	20174	589	539
Acenaftilen	97	15	16	171	16	26
Acenaften	495	13	11	617	17	10
Fluoren	686	34	25	908	5	21
Fenantren	1732	151	110	2576	185	48
Antrasen	1966	27	11	2898	19	10
Fluoranten	82	55	17	164	11	12
Piren	232	9	9	379	9	23
Benz[a]antrasen	-	-	-	313	-	-
1,2-Benzofenantren	2259	-	-	-	23	-
Benzo[b]fluoranten	-	-	-	-	23	-
Benzo[k]fluoranten	-	-	-	-	-	-
Benzo[a]piren	-	-	-	-	13	-
Benzo[g,h,i]perilen	-	-	27	-	41	52
Dibenz[a,h]antrasen	256	-	-	-	47	25
İndeno[1,2,3-cd]piren	150	-	-	-	38	-
ΣPAH	25624	743	744	28200	1036	766

Çizelge 4.8 DBHA, DEHA+SDD+NaNO₂ reaksiyon durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen SBR kauçuğu örneklerinin GC/MS’de belirlenen PAH miktarları

PAH	µg PAH / kg kauçuk (ppb)					
	GSRB7	GSRB8	GSRB9	GSRB10	GSRB11	GSRB12
Naftalen	28303	567	463	18365	632	578
Acenaftilen	156	9	14	264	27	10
Acenaften	698	8	5	753	28	8
Fluoren	1092	27	12	1377	83	36
Fenantren	3261	134	26	4454	306	9
Antrasen	3673	30	9	4744	28	13
Fluoranten	215	35	33	236	29	61
Piren	281	9	9	56	17	43
Benz[a]antrasen	-	-	-	804	-	-
1,2-Benzofenantren	-	-	-	455	-	21
Benzo[b]fluoranten	-	-	-	123	-	-
Benzo[k]fluoranten	-	257	-	-	-	-
Benzo[a]piren	-	-	9	-	-	14
Benzo[g,h,i]perilen	-	79	-	-	-	-
Dibenz[a,h]antrasen	-	62	-	272	-	-
İndeno[1,2,3-cd]piren	-	-	-	423	-	-
ΣPAH	37679	1217	580	32326	1150	793



Şekil 4.9 Kanserojen poliaromatik hidrokarbonların GC/MS- TIC kromatogramı 1)Naftalen 2)Acenaftilen 3)Acenaften 4)Fluoren 5)Fenantren 6)Antrasen 7)Fluoranten 8)Piren 9)Benz[a]antrasen 10)1,2-Benzofenantren 11)Benzo[b]fluoranten 12)Benzo[k]fluoranten 13)Benzo[a]piren 14)Benzo[g,h,i]perilen 15)Dibenz[a,h]antrasen 16)İndeno[1,2,3-cd]piren

Çizelge 4.7 ve 4.8’de görüldüğü gibi yüksek aromatikli DAE türü yağ kullanıldığında (GSBR1, GSBR4, GSBR7 ve GSBR10) toplam olarak oldukça yüksek miktarlarda kanserojen poliaromatik hidrokarbonlar bulunurken, orta ve düşük aromatikli TDAE ve MES türü yağ kullanıldığında oldukça düşük miktarlarda kanserojen poliaromatik hidrokarbon bulunmuştur. Bölüm 2.3.4’de anlatıldığı gibi genişletici yağların üretim yöntemlerine göre farklılık gösteren kompozisyonu dikkate alınır, PAH analiz sonuçlarının düşünüldüğü gibi bu şekilde bulunması beklenir. Ancak TDAE ve MES türü genişletici yağları kullanarak elde edilen stiren-butadien kauçuğunun kanserojen PAH türlerini çok düşük miktarlarda içermesini sağlayabilmenin yanı sıra, ürünün fiziksel özelliklerinin ve vulkanizasyon reolojisinin ne şekilde etkileneceği de araştırılmalıdır. Bu nedenle çevre ve insan sağlığına duyarlı bir ürün geliştirilirken diğer taraftan üründen beklenen özelliklerin ne oranda karşılanacağını bilmesi gereklidir. Bundan sonraki bölümler bu konudaki çalışmaların sonuçlarını içermektedir.

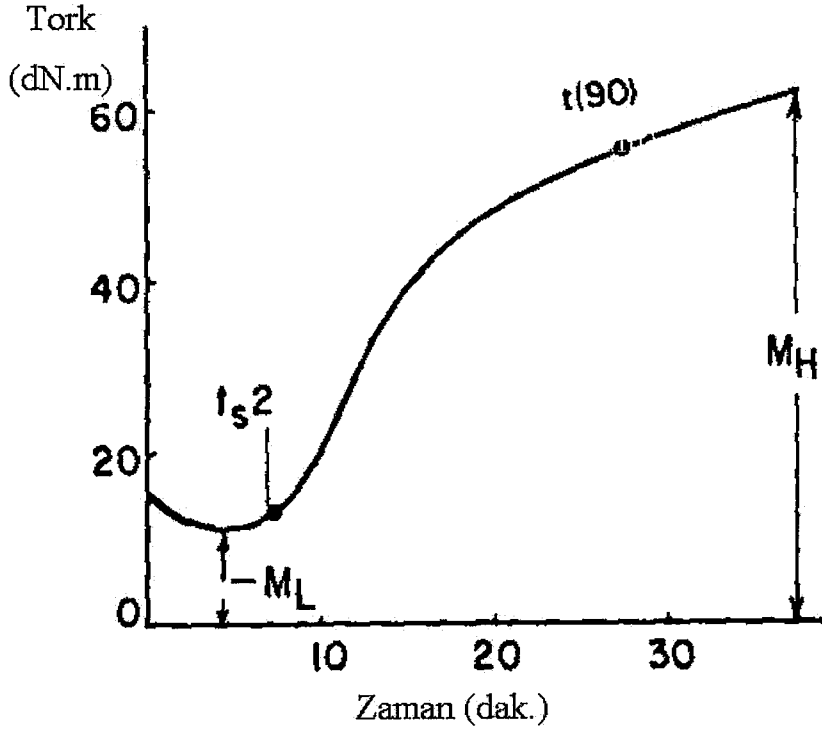
4.5 İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ polimerleşme reaksiyon durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin vulkanizasyon ve mekanik özellikleri

4.5.1 Vulkanizasyon özellikleri

İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ polimerleşme reaksiyonu durdurucuları ile elde edilen ve yüksek, orta ve düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak hazırlanan stiren-butadien kauçuğu örneklerinin Bölüm 3.5.1.7’de anlatıldığı gibi vulkanizasyon parametreleri belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9’da ve bu parametrelerin belirlendiği tipik bir Reometre vulkanizasyon eğrisi Şekil 4.3’de verilmektedir.

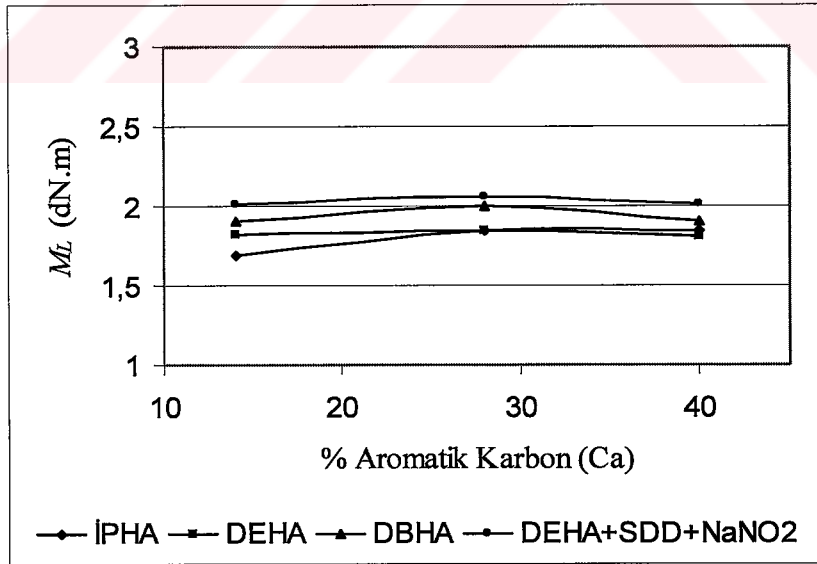
Çizelge 4.9 İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ polimerleşme reaksiyon durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin vulkanizasyon özellikleri

Numune	Vulkanizasyon özellikleri			
	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	ts_2 (dk.)	t_{90} (dk.)
GSBR1	1,84	10,51	6,06	13,07
GSBR2	1,85	10,13	6,03	13,55
GSBR3	1,69	8,65	7,59	14,43
GSBR4	1,81	10,02	6,03	12,89
GSBR5	1,84	9,75	6,29	13,25
GSBR6	1,82	8,74	7,44	14,29
GSBR7	1,90	10,21	5,64	13,00
GSBR8	2,00	10,15	6,28	13,15
GSBR9	1,90	8,82	7,25	14,08
GSBR10	2,01	9,34	5,82	12,11
GSBR11	2,06	9,17	6,55	12,53
GSBR12	2,01	8,70	7,86	13,06
Kontrol (SBR1712)	1,87	9,49	5,60	12,01



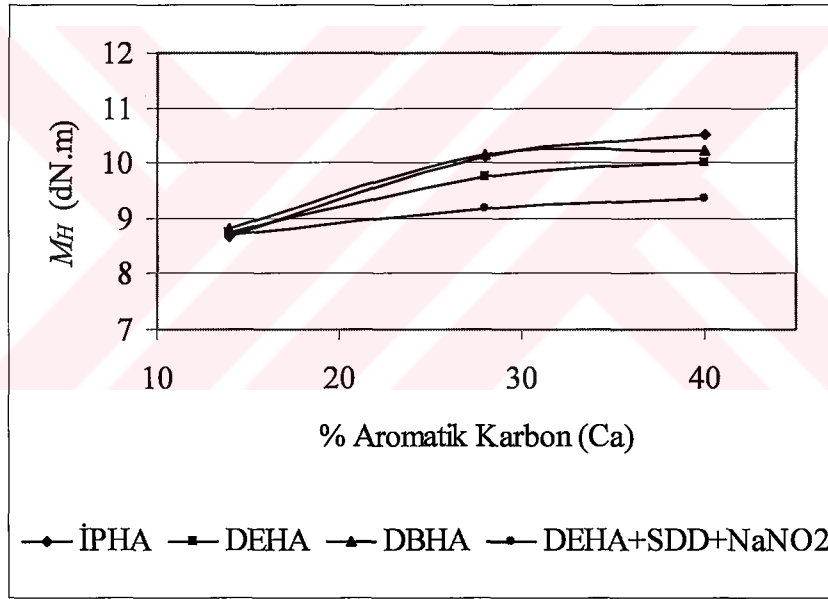
Şekil 4.10 Vulkanizasyon parametrelerinin belirlendiği tipik Reometre vulkanizasyon eğrisi

Her bir durdurucu grubu için kullanılan genişletici yağın aromatiklik oranının vulkanizasyon parametreleri ile ilişkileri Şekil 4.11, 4.12, 4.13 ve 4.14'de verilmektedir.



Şekil 4.11 İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ polimerleşme reaksiyon durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin vulkanizasyon parametresi M_L ile ilişkisi

Şekil 4.11’de, kauçuğun ısınması ile viskozitesinin minimum olduğu noktaya karşılık gelen tork değeri M_L , her bir durdurucu grubu için kullanılan genişletici yağların aromatiklik özelliklerine göre çizilen eğrileri incelenip Bölüm 3.5.1.7’de belirlenen deney hataları sınırları içerisinde değerlendirildiğinde önemli bir değişime neden olmadıkları görülmektedir. Buna göre stiren-butadien emülsiyon kopolimerleşmesinde durdurucu olarak kullanılan İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ kimyasallarının çalışılan 0,2 phm konsantrasyonda M_L üzerinde bir etkisi bulunmamaktadır. Aynı şekilde, kullanılan genişletici yağların aromatiklik miktarlarının da M_L üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı da söylenebilmektedir. Sonuçlar ayrıca, Bölüm 4.1’de verilen ön çalışmalarda tespit edilen durdurucu konsantrasyonunun uygunluğunu da teyit etmektedir. Bu değer altındaki durdurucu konsantrasyonunda çalışılması durumunda polimer zincirinde büyüme yönünde değişiklik olacağından M_L değerinde artmaya, bu ise ürünün işlenmesi sırasında daha fazla enerji harcamasına neden olacaktır.



Şekil 4.12 İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ polimerleşme reaksiyon durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin vulkanizasyon parametresi M_H ile ilişkisi

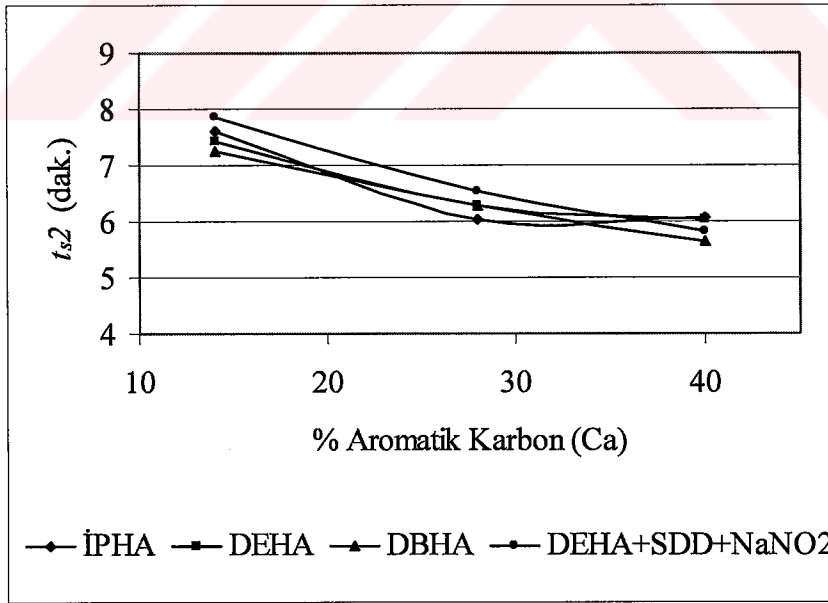
Şekil 4.12’de ise, vulkanizasyonun tamamlanmasıyla, ulaşılan en yüksek noktaya karşılık gelen M_H değerinin kullanılan polimerleşme durdurucuları ve genişletici yağlarla olan ilişkileri gösterilmektedir.

Buna göre Bölüm 3.5.1.7’de belirlenen deney hataları da dikkate alındığında, düşük aromatikli genişletici yağ kullanıldığında İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂

polimerleşme durdurucuları için M_H değeri neredeyse aynı bulunurken daha yüksek aromatikli genişletici yağların kullanılmasıyla bu değerde bir artmanın olduğu görülmektedir.

Daha yüksek aromatikli yağ türü için İPHA, DEHA ve DBHA durdurucu kimyasalları kullanıldığında M_H değerleri birbirine yakın bulunmaktadır. DEHA+SDD+NaNO₂ durdurucu sistemi kullanıldığında ise M_H değerinin, diğer durdurucu kimyasallarla elde edilen kauçuk örneklerinin M_H değerlerinden biraz daha düşük olduğu ancak aynı şekilde bu durdurucu sisteminde de, genişletici yağın aromatiklik değerinin artmasıyla M_H değerinde bir yükselmenin olduğu görülmektedir.

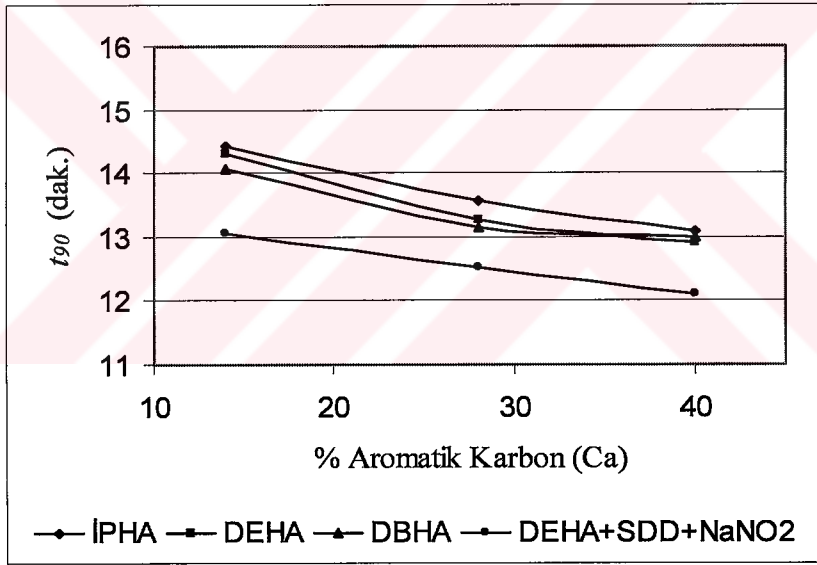
DAE türü yüksek aromatikli yağ ve DEHA+SDD+NaNO₂ durdurucu sistemi kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğunun vulkanizasyonunda, tespit edilen en düşük M_H (tork) değeri, vulkanizasyon için harcanan en düşük enerji seviyesini göstermektedir. Bu noktada, İPHA ile durdurulan stiren-butadien kopolimerinden elde edilen kauçuk örneğinin vulkanizasyonunda, en fazla enerji harcaması tespit edilmiştir. Sonuçlar nitrozamin ve PAH seviyelerinin yanı sıra vulkanizasyon karakteristiği M_H (tork) açısından diğer bir deyişle harcanan enerji miktarı açısından incelendiğinde; aromatik karbon değeri 14 olan MES türü genişletici yağ ve durdurucu olarak İPHA, DBHA ve DEHA'nın kullanılmasıyla elde edilen kauçuk örneklerinin uygun oldukları sonucuna varılmaktadır.



Şekil 4.13 İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ polimerleşme reaksiyon durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin vulkanizasyon parametresi ts2 ile ilişkisi

Bölüm 3.5.1.7’de anlatıldığı gibi ts2, minimum torkun 2 dN.m arttığı değere karşılık gelen süredir, ve vulkanizasyonun lineer hızla arttığı bölgenin başlangıç noktasıdır. Esas olarak bu noktadan sonra vulkanizasyonun başladığı kabul edilmektedir. Bu süre malzemenin karıştırılabileceği ve kalıplamanın en iyi yapılabileceği süreyi gösterir. Scorch ya da prematüre vulkanizasyon olarak da adlandırılan bu süre aşılar aşılmaz kauçuğun kalıba sorunsuz doldurulması imkansız hale gelmeye başlamaktadır. Şekil 4.13’da her bir genişletici yağ türü için İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ durdurucu kimyasalları ile elde edilen stiren-butadien kauçuğunun ts2 değerlerinin, deney hataları içerisinde birbirine yakın olduğu ve genişletici yağın aromatiklik değerinin artmasıyla ts2 süresinin 1.5-2 dakika kısaldığı görülmektedir.

Buna göre her bir durdurucu için, en düşük aromatikli genişletici yağ ($C_a=14$) kullanıldığında, en yüksek aromatikli genişletici yağ ($C_a=40$) kullanıldığında bulunan ts2 değerine göre, yaklaşık 1.5-2 dakika sonra vulkanizasyonun başlayabildiği sonucuna varılmaktadır.



Şekil 4.14 İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ polimerleşme reaksiyon durdurucusu ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin vulkanizasyon parametresi t_{90} ile ilişkileri

Şekil 4.14, İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ polimerleşme durdurucuları ve aromatiklik değeri birbirinden farklı genişletici yağların kullanılmasıyla elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin, Bölüm 3.3.8’e göre hazırlanan standart kauçuk karışımı örneklerinin vulkanizasyonunda ölçülen en yüksek tork değerinin % 90’na ulaşılması için gerekli zaman (t_{90}) ile ilişkilerini göstermektedir.

Buna göre İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuk karışımı örneklerinin vulkanizasyonunda ölçülen en yüksek tork değerinin % 90'ına ulaşılması için gerekli olan sürenin, genişletici yağın aromatiklik değerinin artmasıyla Şekil 4.14'deki gibi kısaldığı görülmektedir.

Diğer taraftan, İPHA, DEHA ve DBHA durdurucu sistemi kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuk karışımının vulkanizasyonda, ölçülen en yüksek tork değerinin % 90'ına ulaşılması için gerekli olan sürenin, DEHA+SDD+NaNO₂ ile elde edilen kauçuk karışımlarının vulkanizasyonda ölçülen en yüksek tork değerinin % 90'ına ulaşılması için gerekli olan süreden, Bölüm 3.5.1.7'de belirlenen deney hataları da dikkate alınarak yaklaşık 1 dakika daha uzun olduğu görülmektedir. Bu sonuç, İPHA, DEHA ve DBHA kullanılarak stiren-butadien kauçuğu üretilmesi durumunda, vulkanizasyon işleminin daha uzun süreceği, dolayısıyla daha fazla enerji kullanımı ve daha az sayıda mal üretimi anlamına gelmektedir. DEHA+SDD+NaNO₂ durdurucu sistemi ile kıyaslandığında İPHA, DEHA ve DBHA durdurucularının kullanılmasıyla Bölüm 4.4.3'de bulunduğu gibi kanserojen N-nitrozaminlere yol açmamaları gibi avantaj sağlarken diğer taraftan vulkanizasyon süresinin uzamasıyla dezavantaj yaratmaktadır.

Kanserojen N-nitrozamin oluşturmeyan İPHA, DEHA ve DBHA durdurucuları ile yüksek aromatikli DAE türü genişletici yağın (C_a=40) kullanılmasıyla elde edilen stiren-butadien kauçuğunun vulkanizasyon süresi, aynı tür durdurucular ile düşük aromatikli MES türü genişletici yağın (C_a=14) kullanılmasıyla elde edilen kauçuğun vulkanizasyon süresinden yaklaşık 1-1.5 dakika kısalmaktadır. Ancak bu durumda da üründe bulunması istenmeyen kanserojen poliaromatik hidrokarbonların olması nedeniyle dezavantaj yaratmaktadır.

DEHA+SDD+NaNO₂ durdurucu sistemi kullanılarak elde edilen kauçuğun vulkanizasyon süresindeki kısılmanın nedeni, Bölüm 4.4.3'de anlatıldığı gibi vulkanizasyon işlemlerinde hızlandırıcı olarak kullanılan ve reaksiyon 4.2 ile gösterilen reaksiyon nedeniyle sodyum dimetilditiyokarbamat bileşiğinden tetrametiltiuram disülfidin meydana gelmesidir.

Sonuç olarak, İPHA, DEHA ve DBHA durdurucuları ile MES türü düşük aromatikli (C_a=14) genişletici yağın kullanılmasıyla ortaya çıkan dezavantajlar, N-nitrozamin oluşturmeyan bir vulkanizasyon hızlandırıcısının kullanılmasıyla giderilebilir görünmektedir.

4.5.2 İPHA, DEHA, DBHA, DEHA+SDD+NaNO₂ polimerleşme reaksiyonu durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin mekanik özellikleri

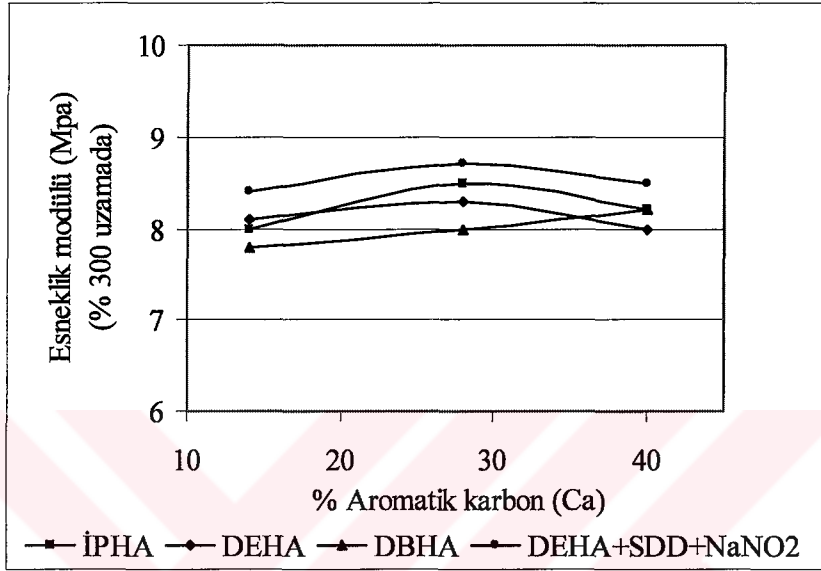
İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ polimerleşme reaksiyonu durdurucuları ile elde edilen ve yüksek, orta ve düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak hazırlanan stiren-butadien kauçuğu örneklerinin Bölüm 3.5.2’de anlatıldığı gibi esneklik modülü, gerilme mukavemeti ve kopmada uzama özellikleri belirlendi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10’da, dört farklı polimerleşme reaksiyon durdurucusu ile yüksek, orta ve düşük aromatikli genişletici yağların bu özelliklerle olan ilişkileri ise Şekil 4.15 - 4.17’de verilmektedir.

Çizelge 4.10 İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ polimerleşme reaksiyon durdurucuları ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin mekanik özellikleri

Numune	Özellik		
	Esneklik Modülü [% 300 uzamada] (Mpa)	Gerilme Mukavemeti (Mpa)	Kopmada uzama (%)
GSBR1	8,2	18,3	518
GSBR2	8,5	18,6	523
GSBR3	8,0	16,8	497
GSBR4	8,0	17,8	512
GSBR5	8,3	18,5	516
GSBR6	8,1	17,1	502
GSBR7	8,2	18,2	516
GSBR8	8,0	18,7	533
GSBR9	7,8	16,1	504
GSBR10	8,5	18,6	521
GSBR11	8,7	19,1	532
GSBR12	8,4	17,4	509
Kontrol (SBR1712)	6,9 - 10,3	En az 17,2	En az 500

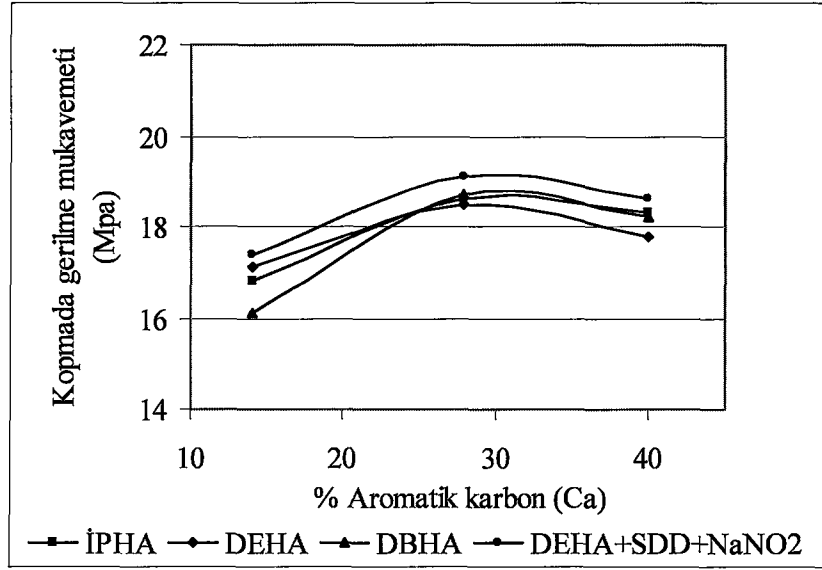
Şekil 4.15’de görüldüğü gibi İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ polimerleşme durdurucuları ile elde edilen stiren-butadien kauçuk karışımının % 300 uzamadaki esneklik modülü, deney hata sınırları içerisinde değerlendirildiğinde, İPHA, DEHA ve DBHA kullanılarak sonlandırılan polimerleşmeden elde edilen kauçuğun bir tür genişletici yağ içinde

önemli bir değişimin bulunmadığı, ancak DEHA+SDD+NaNO₂ durdurucu sistemi kullanıldığında diğerlerine kıyasla biraz daha yüksek değerler elde edildiği görülmektedir. Bununla birlikte elde edilen bütün örneklerin % 300 uzamada esneklik modüllerinin, SBR1712 kauçuğuna ait esneklik modülü sınırları içerisinde bulunmaktadır. Kullanılan genişletici yağın aromatiklik değerinin artmasıyla esneklik modülünde biraz artma görülse de önemli bir etkinin bulunmadığı gözlenmektedir.



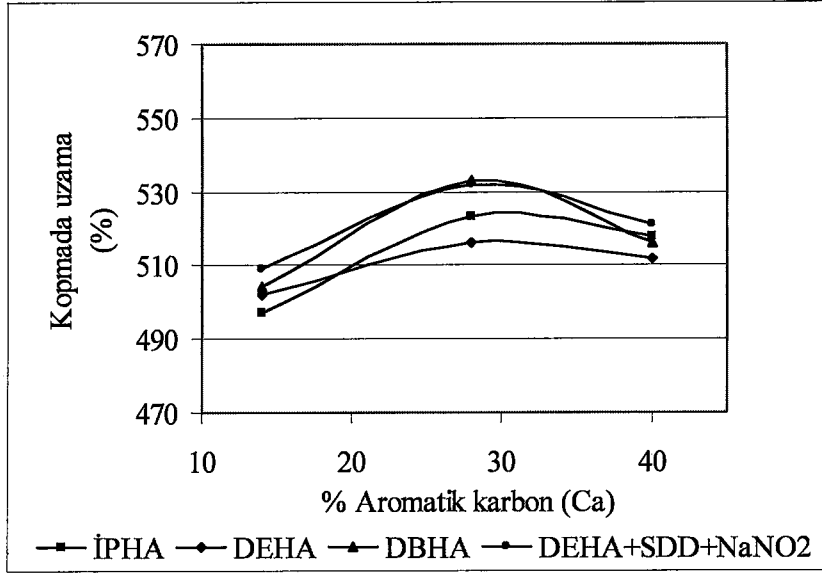
Şekil 4.15 Dört farklı polimerleşme reaksiyon durdurucusu ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin % 300 uzamada esneklik modülü ilişkileri

Şekil 4.16'da ise İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ polimerleşme durdurucuları ile farklı genişletici yağ türleriyle elde edilen stiren-butadien kauçuğu karışım örneklerinin kopmada gerilme mukavemeti ilişkileri gösterilmiştir. Bölüm 3.5.2'de anlatıldığı gibi belirlenen kopmada gerilme mukavemeti değerleri belirlenen deney hata sınırları içerisinde değerlendirildiğinde, bir genişletici yağ türü için İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ durdurucu kimyasallarının türünün kopmada gerilme mukavemeti üzerinde önemli bir etkisinin bulunmadığı görülmektedir. Diğer taraftan kullanılan genişletici yağın aromatiklik değerinin artmasıyla kopmada gerilme mukavemetinin Şekil 4.16'da görüldüğü biçimde artma eğilimi gösterdiği izlenmektedir.



Şekil 4.16 Dört farklı polimerleşme reaksiyon durdurucusu ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin kopmada gerilme mukavemeti ilişkileri

Şekil 4.17’de de yine aynı şekilde İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ polimerleşme durdurucuları ile farklı genişletici yağ türleriyle elde edilen stiren-butadien kauçuğu karışım örneklerinin kopmada uzama ilişkileri gösterilmiştir. Bölüm 3.5.2’de anlatıldığı gibi belirlenen kopmada uzama değerleri deney hata sınırları içerisinde değerlendirildiğinde, bir genişletici yağ türü için İPHA, DEHA, DBHA ve DEHA+SDD+NaNO₂ durdurucu kimyasallarının kopmada uzama özelliği üzerinde de önemli bir etkisinin bulunmadığı, bununla birlikte kullanılan genişletici yağın aromatiklik değerinin artmasıyla kopmada uzamanın Şekil 4.17’de görüldüğü biçimde artma eğilimi gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.17 Dört farklı polimerleşme reaksiyon durdurucusu ve yüksek, orta, düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu örneklerinin kopmada uzama ilişkileri

Yukarıdaki sonuçlardan, stiren ile butadienin kopolimerleşmesinde reaksiyon durdurucusu olarak kullanılan bütün kimyasallar, polimerleşme reaksiyonunu ½ saat içinde, en yüksek konsantrasyon olan 0,2 phm'de etkili bir şekilde durdururken daha uzun sürelerde dietilhidroksilamin, dibenzilhidroksilamin, izopropilhidroksilamin, 4-ter-butyl-1,2-benzendiol ve 1,4-dihidroksibenzen etkili olmaktadır. Ancak 4-ter-butyl-1,2-benzendiol ve 1,4-dihidroksibenzenin kullanılmasıyla elde edilen poli(stiren-ko-butadien) latekslerinin mekanik stabilitelerinin düşük olması ve bu latekslerden hazırlanan kauçuğun renginin koyulaşması nedeniyle uygun bulunmazken, hidroksilamin uçlu kimyasallardan elde edilen latekslerin mekanik stabilitelerinin yüksek ve bunlardan hazırlanan kauçuğun renginin koyulaşmamasının yanı sıra kanserojen N-nitrozaminlere yol açmaması nedeniyle uygun bulundu.

Her bir genişletici yağ türü ve dietilhidroksilamin, dibenzilhidroksilamin ve izopropilhidroksilamin reaksiyon durdurucuları kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuğu numuneleri mooney viskozite, camsı geçiş sıcaklığı, izomer dağılımı ve kopolimer bileşimi açısından kontrol numunesi ile karşılaştırıldığında farklılık bulunmamaktadır.

Bir genişletici yağ türü için dietilhidroksilamin, dibenzilhidroksilamin ve izopropilhidroksilamin polimerleşme reaksiyonu durdurucularının, elde edilen ürünlerin mekanik özellikleri üzerinde önemli bir etkisi bulunmamakla beraber genişleticin yağın aromatiklik değerinin artmasıyla mekanik özelliklerde artma olmaktadır. Ancak

dietilhidroksilamin, dibenzilhidroksilamin ve izopropilhidroksilamin polimerleşme reaksiyon durdurucuları ile yüksek, orta ve düşük aromatikli genişletici yağ kullanılarak elde edilen stiren-butadien kauçuk örneklerinin tümü kontrol numunesi ile karşılaştırıldığında, bütün ürünlerin kabul edilebilir sınırlar içinde bulunmaktadır.

Hazırlanan kauçuk karışımlarının vulkanizasyonunda M_H değerlerinin düşük olması dolayısıyla enerji tüketimi yönünden, aromatik karbon değeri düşük olan genişletici yağın avantaj sağladığı düşünülse de, genişletici yağın aromatiklik değerinin artmasıyla ts_2 süresinin 1,5-2,0 dk, t_{90} süresinin de yaklaşık 1,0 - 1,5 dk kısılması sadece enerji tüketimi yönünden değil aynı zamanda birim zamanda daha çok sayıda ürün üretilmesi bakımından daha çok önemli görünmektedir. Ancak aromatiklik değeri yüksek olan genişletici yağın diğerlerine oranla çok daha yüksek miktarda (yaklaşık 30 kat daha fazla) kanserojen poliaromatik hidrokarbon içermesi nedeniyle çevre ve insan sağlığı açısından sakıncalar yaratmaktadır.

Buna göre N-nitrozamin ve poliaromatik hidrokarbon içermeyen stiren-butadien kauçuğu üretildiğinde çevre ve insan sağlığı açısından iyileşme sağlanacağı ancak buna karşılık birim zamanda üretilen ürün sayısında azalmaya neden olacağı sonucuna varılmaktadır.

KAYNAKLAR

- Akar, A., (1982), Polimer Kimyasına Giriş, İ.T.Ü.K.F. matbaası, İstanbul
- Allen, S.G., (Editör), (1989), "Comprehensive Polymer Science", Polymer Properties 2:311-362
- Althorp, J., Goddard, D.A., Sissons, D.J., Telling, G.M., (1970), "The gas chromatographic determination of nitrosamines at the picogram level by conversion to their corresponding nitrosamines", Journal of. Chromatography, 53:371-373
- Anon, B., (1997), "New Focus on Nitrosamines", European Rubber Journal, 179(4): 32-33
- Anon, R., (1988), "Technical guidelines for nitrosamines", Gummi Fasern Kunststoffe, 41(7):359-361
- ATSDR., (1993), "Toxicological profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH's)", Agency for Toxic Substances and Disease Registry, No:205-88-0608
- Baumann, W., Ismeier, M., (1998), "Emissions from tires in dedicated use", KGK- Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 51(3):182-186
- Baysal, B., (1994), Polimer Kimyası, ODTÜ, ikinci baskı, Ankara
- BLIC (Bureau De Liaison Des Industries Du Caoutchouc De L'U.E. : Liaison Office of The Rubber Industry of The E.U.), (1997), "Alternatives to Aromatic Oils in the Rubber Industry", Brussels, March 24, Technical Report
- Blume, A., Wuensch, G., Schuster, R.H., (1996), "Investigation to the formation of nitrosamines during production and storage of elastomers", Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 49(10):683-691
- Bowman, M.C. (ed.), (1982), Handbook of Carcinogens and Hazardous Substances, Marcel Dekker Inc.
- Breuer, D., (1989), "N-Nitrosamines at Workplaces", Staub Reinhalt Luft., 49(6):183-186
- Breuer, D., (1995), "Determination of N-nitrosamines in workplace air", Staub Reinhalt Luft., 55(9):339-344
- Carman, N.J., (1997), "Hazards Associated with Burning Synthetic Rubber used in Modern Tires", California Integrated Waste Managment Board, Sacramento, Clean Air Program Report, Oct. 22
- Compson, K.R., Evan, S.S., Hazelby, D., Moore, L.E., (1977), "Advantages of high resolution mass spectrometry for GC/MS work", 25 th Annual Conferance on Mass Spectrometry, Washington, D.C.
- Cooper, C.V., (1987), "Gas chromatographic mass spectrometric analysis of extracts of workplace air samples for nitrosamines", Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 48(3):265-270
- Cowie, J.M., (1973), Polymer Chemistry and Physics of Modern Materials, Int. Textbook Co.
- Cox, G.B., (1973), "Estimation of Volatile N-nitrosamines by HPLC", Journal of Chromtography, 33:471-481

- Cramers, C.A., Scherpenzeel, G.J. and Leclercq, P.A., (1981), "Increased Speed of Analysis in Directly Coupled GC-MS systems", *Journal of Chromatography*, 203: 207-216
- Davies, B., (1988), "Reaction to nitrosamines", *Eur. Rubber Journal*, 170(8):29-30
- Davies, B., (1989), "Sidestepping nitrosamines", *Eur. Rubber Journal*, 171(5):22-24
- Davies, K.M., Lloyd, D.G., Orband, A., (1998), "The Impact of N-nitrosamine Regulations on Sulphenamide Selection", *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 42(2):120-123
- Doerr, R.C., Fiddler, W., (1997), "Photolysis of Volatile Nitrosamines at the Picogram Level as an Aid to Confirmation", *Journal of Chromatography*, 140: 284-287
- Duus, U., Ahlbom, J., (1994), *Nya hjulspår-en produkt studie av gummidäck Rapport från Kemikalieinspektionen, KEMI 6/94, ISSN:0284-1185, Stockholm, Sweden*
- EC-BLIC, "PAHs in tyres on the basis of 76/769 (restrictions on marketing and use of certain dangerous subst. and preps.)", 21 February 2003 Brussels, (Toplantı Tutanakları)
- Ehrend, H., (1989), "Crosslinking Systems that Avoid Nitrosamines", *Rubber and Plastics News*, 30(oct.):17-18
- Fajen, J.M., Carson, G.A., Rounbehler, D.P., Fan, T.Y., Vita, R., Goff, U.E., Wolf, M.H., Edwards, G.S., Fine, D.H., Reinhold, V. And Biemann, K., (1979), "N-Nitrosamines in The Rubber and Tire Industry", *Science*, 205:1262-1265
- Fajen, J.M., Rounbehler, D.P., Fine, D.H., (1982), "Summary report on N-nitrosamines in the factory environment", *IARC Scientific Publications No.41:223-229, Lyon*
- Fine, D.H. and Rounbehler, D.P., (1975), "Trace Analysis of Volatile N-nitrosamines Compounds by Combined GC-TEA Analysis", *Journal of Chromatography*, 109:271-279
- Fine, D.H., Lieb, D., Ruffe, F., (1975), "Principle of operation of The Thermal Energy Analyser for the Trace Analysis of Volatile and Non-Volatile N-nitroso Compounds", *Journal of Chrom.*, 107:351-357
- Fisher, R.L., Reiser, R.W., Lasoski, S.A., (1997), "Determination of Sub-microgram per Cubic meter Levels of N-Nitrosodimethylamine", *Anal. Chem.*, 49(12):1821-1823
- Flory, P.J., (1975), *Principle of Polymer Chemistry*, "Inhibition and retardation of polymerization" Cornell University Press, 161-169; 178-230, Ithaca
- Folkes, M.J., (1985), *Processing, Structure and Properties of Copolymers*, Elsevier Applied Science Publisher Ltd., Barking, U.K.
- Fuji Shashin Film K.K., Japanese Patent No. 04045440 (2/14/92)
- Fuji Shashin Film K.K., Japanese Patent No. 04063342 (2/28/92)
- Gorton, A.D.T., McSweeney, G.P., Tidd, B.K., (1987), "Formulating Natural Rubber to meet Regulatory Nitrosamine Limits", *NR-Technology*, 18(1):1-12
- Gough, T.A. and Sudgen, K., (1975), "Dual Column GC Systems for Use in Mass-Spectral Determination of Nitrosamines", *Journal of Chromatography*, 109:265-269
- Gough, T.A., (1978), "Determination of N-nitroso compounds by mass-spectrometry", *Analyst*, 103:785-806

Graf, H.J., (1993), "Practical Strategies to avoid harmful N-nitrosamines in the vulcanization of elastomers", *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 46(6):486-488

Hailwood, M., King, D., Leoz, E., Maynard, R., Menichini, E., Moorcroft, S., Pacyna, J., Ballesta, P., Schneider, J., Conolly, C., (2001), "Ambient Air Pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) – Industrial Sources of PAH Emissions", UNICE (Union of Industrial and Employers Confederations of Europe), Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Working Group, July 27, PAH position paper.

Hajdas D., (1992), "Analysis of N-nitrosamines in Compounds", *Rubber World*, 205(4):15-17

Hamielec, A.E., Tobita, H., (Hawkins S., Schultz, G.; Editors), (1992), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5.th Edition, VCH Publisher, Inc., vol.A21, 220; 305-425, Weinheim

Hennion, M.C., (1999), "Solid phase extraction: Method development, sorbents and coupling with liquid chromatography", *Journal of Chrom.*, A.856:3-54

Heyns, K. And Röper, H., (1970), "Ein spezifisches analytisches nachweisverfahren fur nitrosamine durch kombination von gaschromatographie mit der massenspektrometrie", *Tetrahedron Lett.*, 10:737-740

Hotchkiss, J.H., (1981), "A Review of current Literature on N-nitroso compounds in foods", *Advances in food Research*, 31:756-764

IARC., (1983), "Environmental Carcinogens – Selected Methods of Analysis, N-Nitroso Compounds" 6:265-273

IARC., (1991), "Polynuclear aromatic hydrocarbons, Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans", International Agency for Research on Cancer, vol.43-53, Lyon France

Irwin, R.J. (Editor), Mouwerik, M.V., Stevens, L., Sese, M.D., Basham, W., (1997), *Environmental Contaminants Encyclopedia*, PAH's Entry, National Park Service, Fort Collins, Colorado

Koçak, S., Gödren, H., Uzunayak, Ü., (1997), "Kanserojenik N-Nitrozamin Bileşiklerinin Oluşum Mekanizmaları, Analiz Metotları ve Kanserojenik Etkilerine Genel Bakış", T.C. İzmir Bölge Hıfzısıhha Enstitüsü Müdürlüğü Yayınları, s.24

Kostyukovskii, Y., Melamed, D.B., Tauts, O.V., (1989), "Determination of traces of carcinogenic nitrosamines in rubber products", *Zh. Anal. Khim.*, 44(10):1895-1901

Krull, I.S., Goff, E.U., Hoffman, G.G., Fine, D.H., (1979), "Confirmatory methods for the thermal energy determination of N-nitroso compounds at trace levels", *Anal. Chem.*, 51:1706-1709

Laermer, S.F., Schuster, R., (1990), "Inhibiting Nitrosamine Formation in Rubber", *Rubber & Plastics News*, May 28:56-62

Layer, R.W., Chasar D.W., (1994), "Minimizing Nitrosamines Using Sterically Hindered Thiuram disulfides/dithiocarbamates", *Rubber Chemistry and Technology*, 67(2): 299-313

Levendis, Y.A., Atal, A., (1998), "On the correlation of CO and PAH emissions from the combustion of waste tires", *Env. Sci. and Tech.*, 32(23):3767-3777

- Lheureux, M., (1990), "Nitrosamines in Rubber Vulcanizate: An Evaluation of Specific Inhibitors", *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 43(2):107-113
- Liekefeld, R., Schuster, R.H., Wuensch, G., (1991), "Methods for the determination of N-nitrosamines in air, vulcanizates and vulcanization fumes", *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 44(6):514-521
- Liu, H.S., Mead, J.L., Stacer, R.G., (2000), "Environmental Effects of Recycled Rubber in Light-Fill Applications", *Rubber Chem. And Tech.*, 73(3):551-564
- Liz, W., (1994), "Improve Recipes by Experiment", *European Rubber Journal*, 176(6): 25-26
- Loadman, M., (1996), "Nitrosamines in Rubber- Legislative Trends" *Progress in Rubber and Plastics Technology*, 12(2): 89-91
- Lühwasser, H., (1989), "Recent National Legislation and Its Impact on Product Research and Development in the Chemical Industry", *KGK- Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 42(1):22-26
- Lüpfert, S., (1990), "Raw Materials in the Rubber Industry in the Light of German and European Legislation", *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 43(9):780-789
- Magee, P.N., Barnes, J.M., (1967), "Carcinogenic Nitroso Compounds", *Advances in Cancer Research*, 10:163-247
- Manoli, E., Samara, C., (1999), "Polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, occurrence and analysis", *Trends in Anal. Chem.*, 18(6):417-428
- Mark, H., Gaylord, N.G., Bikales, N.M., *Ency. Of Polym. Sci. & Tech.*, 12:272, John Wiley & Sons, New York, 1970
- Mark, H.F. (Editör), (1985), "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2:552-556, Wiley Interscience Publication
- Mark, H.F., (Editör), (1985) , "Encyclopedia of polymer science and Engineering", 12: 264, Wiley Interscience Publication
- Mastrangelo, G., Fadda, E., Marzia, V., (1996), "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Cancer in Man", *Environmental Health Perspectives*, 104(11):1166-1170
- McGlothlin, J.D., Wilcox, T.C. and Fajen, J.M., (1981), "A Health Hazard Evaluation of Nitrosamines in a Tire Manufacturing Plant-Chemical Hazards in the Workplace", (ACS Symposium Series No.149), Washington DC, Am. Chem. Soc. pp. 283-295
- Menzie, M., Santodonato, J., (1992), "Exposure to Carcinogenic PAHs in the Environment", *Envir. Sci. Technol.*, 26(7):1278-1283
- Moret, S., Conte, L.S., (2000), "Polycyclic aromatic hydrocarbons in oils and fats: occurrence and analytical methods", *Journal of Chrom.*, A.882C:245-253
- Mostral, A.M., Callen, M.S., Murillo, R., Garcia, T., (1999), "Combustion of high calorific value waste material: Organic atmospheric pollution", *Env. Sci. and Tech.*, 33(23):4155-4158
- Noyes, R.M., (1965), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley, vol.2, 796, N.Y.S.
- Null, V., (1999), "Safe process oils for tires with low environmental impact", *KGK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 52(12):752-757

- Odashima, S., (1980), "Overview:N-nitroso Compounds as Carcinogens for Experimental Animals and Man", *Oncology*, 37:282-286
- Odian, G., (1981), *Principles of Polymerizations*, John Wiley & Sons Inc. press, 2.nd Edition, New York
- Ohm, R., (1991), "Raw materials market foresees new products, growth potential in 1991", *Elastomerics*, 123(2):12-15
- Othmer-Kirk, (1981), *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol.15:989-995, John Wiley & Sons Inc. Canada, ISBN 0-471-02068-0
- Pensaben, W., Fiddler, W., Calvin, J.D., Doerr, C.R., Wasserman, A.E., (1972), "Spectral and gas chromatographic characteristics of some N-nitrosamines", *J. Agr. Food Chem.*, 20(2):62-71
- Plomley, J.B., Koester, C.J., March, R.E., (1994), "Low Levels Nitrosamines by GC/MS/MS", *Analytical Chem.*, 66:4437-4443
- Plueddemann Edwin P., Bank Howard M., Dow Corning Corp., U.S. Patent No. 4,798,889 (1/17/89)
- Poh, W.N., (1989), "Developments in rubber latex. Production, properties, stability", *Elastomerics*, 121(12):12-15
- Preussmann, R., Eisenbrand, G., (1984). *Chemical Carcinogens* (E.C.Searle. ed.), 2nd edn. ACS Monographs 182., 11:829-868
- Raton, B., (1985), "Healt Problems in Chemical Industries: Additives used in the Plastics, Polymer and Rubber Industries", *Carcinog. Mutagens Environ.*, 5:75-93
- Remmp, P, Merril, E.W., (1991), *Polymer Synthesis*, Hüthling and Wepf, sec. Edition
- Robert, L.K., (1995), "Analysis for Nitrosamines", ANGUS Chemical Company, April 26, 1995 (Yayınlanmamış çalışma)
- Roberts, A., (2002), "Replacing Polyaromatic Hydrocarbons", Technical Report, Rubber-Compounding, Healt Safety Environment
- Rodriguez, F., (1970), *Principles of Polymer Systems*, Mc Graw-Hill, 1-10, Newyork
- Roling Paul V., Betz Laboratories, U.S. Patent No. 4,797,504 (1/10,89)
- Rounbehler, D.P., Reisch, J., Fine, D.D., (1980), "Nitrosamines in New Motor Cars", *Food Cosmet. Toxicol.* 18:147-151
- Rounbehler, D.P., Reisch, J.W., Coombi, J.R., Fine, D.H. and Fajen, J.M., (1981), "Occurence of Nitrosamines in Industrial Atmospheres-Chemical Hazards in the Workplace", *Am. Chem. Soc.* 343-356
- Schuster, R.H., (1987), "Nitrosamines in Rubber Industry", *Int. Polym. Sci. Technol.*, 14(12):P.T./1-5
- Schuster, R.H., (1988), "West Germany Technical Limitation Standards For Nitrosamines in Rubber Industry", *Int. Polym. Sci. Technol.*, 15(10):P.T./3-5
- Schuster, R.H., Casselmann, H., Boller, F. (1988), "Nitrosamines-determination in air and vulcanizates", *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 41(10):971-973

Schuster, R.H., Wünsch, G., Blume, A., (1994), "Investigation on the Formation of Nitrosamines During Production and on Storage of Elastomers", *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 47(9) Jahrgang: 651-656

Searle, E.C. (ed.), (1984), *Chemical Carcinogens (N-nitroso Compounds and Related Carcinogens)*, 2nd edn. American Chemical Society Monographs, vol.11, 182

Seeberger, D., (1989), "Concepts in the Development of New Curing Agents for Reducing Nitrosamine Formation in Elastomeric Compounds", *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 42(10):378-382

Shimba, A., Morimoto, M., Sato, E., Kimura, F., Onda, N., (2001), "Characterization of Microstructure in Styrene-Butadiene Rubber", *Anal. Sci.* vol.17 supplement, The Japan Society for Analytical Chemistry, 1503-1507

Solenova, L.G., Krivosheeva, L.V., Smirnov, G.A., Kheshina, A.Y., (1990), "N-nitrosamines in the air of an enterprise producing rubber footwear and goods", *Gig. Tr. Prof. Zabol*, n.6:23-25

Spiegelhalder, B. And Preussmann, R., (1981), "Nitrosamines and Rubber", *IARC Sci. Publ.* No.41: 231-243

Spiegelhalder, B., (1983), "Environmental Carcinogens Selected Methods of Analysis-N-nitroso Compounds", *IARC Sci. Publ.* 6: 265-273, 355-361

Stevenson, A., Viridi, R.S., (1991), "Nitrogen free Accelerator Reduces Nitrosamine Content of Rubber", *Elastomerics*, 123(6): 22-29

Svec, P., (1990), *Styrene-Based Plastics and Their Modifications*, Ellis Horwood series in Polymer Science and Technology, England

Talaksa, G., Seon, C., Kromhout, H., Vermeulen, R., (2001), "Distribution of urinary 1-hydroxypyrene in non-smoking Rubber workers", *American Industrial Hygiene Association*, May 22:157-163

Vermeulen, R., Kromhout, H., Heideman, J., (2000), "Dermal Exposure in The Rubber Manufacturing Industry", *American Industrial Hygiene Association*, June 14:283-294

W.H.O. Report, (1978), "Nitrates, Nitrites and N-nitroso Compounds", *Environmental Health Criteria* 5:23-27, Geneva

Wainright, T., (1986), "The Chemistry of Nitrosamine Formation:Relevance to Malting and Brewing", *J.Inst.Brew*, 92:49-64

Webb, K.S., Gough, T.A., Carrick, A., Hazelby, D., (1979), "Mass spectrometric and chemiluminescent detection of picogram amounts of N-nitrosodimethylamine", *Anal. Chem.*, 51:989-992

Webb, K.S., Libbey, L.M., Hotchkiss, J.H., Scanlan, R.A., Fazio, T. And Castegnaro, M., (1983), "Mass Spectrometric Analysis of N-nitroso Compounds and Derivatives", *IARC Sci. Publ.* 6: 449-462

Williams, P.T., Bottrill, R.P., Cunliffe, A.M., (1998), "Combustion of tyre pyrolysis oil", *Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part-B* 76(4):291-301

Willoughby B.G., W., Keith, W.S., (1998), "Nitrosamine Formation in Rubber:Influence of mixing history", *Rubber Chem. And Tech.*, 71(2):310-322

Wishnok, J.S., (1992), "Environmental carcinogens:in vivo monitoring using GC/MS", Anal. Chem., 64(23):1126A-1130A

Zweifel, H., (2000), "Stabilization of Polymeric Materials state-of-the-art, scope and Limitations", Department of Materials, Institute of Polymers, ETHZ, Zürich, Switzerland

Zwickenpflug, W., Richter, E., (1987), "Rapid method for the detection and quantification of N-nitrosodibutylamine in rubber products", J. Chromatogr. Sc., 25(11):506-509



EKLER

- Ek 1 10 ppm N-nitrozamin içeren karışımın UV ışınlarına maruz bırakılmadan önceki GC-TEA kromatogramı
- Ek 2 10 ppm N-nitrozamin içeren karışımın UV ışınlarına 2 saat maruz bırakılmasından sonraki GC-TEA kromatogramı
- Ek 3 Poliaromatik hidrokarbon bileşiklerinin fiziksel özellikleri
- Ek 4 Polimerleşme reaksiyonu deney düzeneği
- Ek 5 NDMA, NDEA, NPYR, NDPA, NMOR, NPIP VE NDBA'nın Toplam İyon Kromatogramı
- Ek 6 NDMA, NDEA, NPYR, NDPA, NMOR, NPIP VE NDBA'nın İyon Kromatogramları
- Ek 7 0,1 µg/ml. NDMA ve NDEA'nın SIR kromatogramı
- Ek 8 0,2 µg/ml. NDMA VE NDEA'nın SIR kromatogramı
- Ek 9 0,4 µg/ml. NDMA ve NDEA'nın SIR kromatogramı
- Ek 10 0,6 µg/ml. NDMA ve NDEA'nın SIR kromatogramı
- Ek 11 0,8 µg/ml. NDMA ve NDEA'nın SIR kromatogramı
- Ek 12 1,0 µg/ml. NDMA ve NDEA'nın SIR kromatogramı
- Ek 13 NDMA kalibrasyon eğrisi
- Ek 14 NDEA kalibrasyon eğrisi
- Ek 15 PAH'ların Toplam İyon Kromatogramı
- Ek 16 Naftalen, Acenaftilen, Acenaften, Fluoren SIR kromatogramı
- Ek 17 Fenantren, Antrasen, Fluoranten, Piren SIR kromatogramı
- Ek 18 Benz[a]antrasen, 1,2-Benzofenantren, Benzo[b]fluoranten, Benzo[k]fluoranten, SIR kromatogramı
- Ek 19 Benzo[a]piren, Benzo[g,h,i]perilen, Dibenz[a,h]antrasen, İndeno[1,2,3-cd]piren SIR kromatogramı
- Ek 20 Naftalen kalibrasyon eğrisi
- Ek 21 Acenaftilen kalibrasyon eğrisi
- Ek 22 Acenaften kalibrasyon eğrisi
- Ek 23 Fluoren kalibrasyon eğrisi
- Ek 24 Fenantren kalibrasyon eğrisi
- Ek 25 Antrasen kalibrasyon eğrisi
- Ek 26 Fluoranten kalibrasyon eğrisi
- Ek 27 Piren kalibrasyon eğrisi
- Ek 28 Benz[a]antrasen kalibrasyon eğrisi
- Ek 29 1,2-Benzofenantren kalibrasyon eğrisi
- Ek 30 Benzo[b]fluoranten kalibrasyon eğrisi
- Ek 31 Benzo[k]fluoranten kalibrasyon eğrisi
- Ek 32 Benzo[a]piren kalibrasyon eğrisi
- Ek 33 Benzo[g,h,i]perilen kalibrasyon eğrisi
- Ek 34 Dibenz[a,h]antrasen kalibrasyon eğrisi
- Ek 35 İndeno[1,2,3-cd]piren kalibrasyon eğrisi
- Ek 36 GSR1, GSR2, GSR3 DSC termogramları
- Ek 37 GSR4, GSR5, GSR6 DSC termogramları
- Ek 38 GSR7, GSR8, GSR9 DSC termogramları
- Ek 39 GSR10, GSR11, GSR12 DSC termogramları
- Ek 40 GSR1, GSR2 ve GSR3 numunelerinin mikroyapı tayini için çekilen FT/IR spektrumları
- Ek 41 GSR4, GSR5 ve GSR6 numunelerinin mikroyapı tayini için çekilen FT/IR spektrumu

- Ek 42 GSB7, GSB8 ve GSB9 numunelerinin mikroyapı tayini için çekilen FT/IR spektrumu
- Ek 43 GSB10, GSB11 ve GSB12 numunelerinin mikroyapı tayini için çekilen FT/IR spektrumu
- Ek 44N-nitrozamin standardı GC/TEA kromatogramı
- Ek 45SB1502 ekstraktı numunesinin GC/TEA kromatogramı



**Ek 1 10 ppm N-nitrozamin içeren karışımın UV ışınlarına maruz bırakılmadan önceki
GC-TEA kromatogramı**

Standard Blend

Before UV Exposure

RUN # 142 MAR 30, 1995 22:56:14
START

17

PRINT THIS SIDE

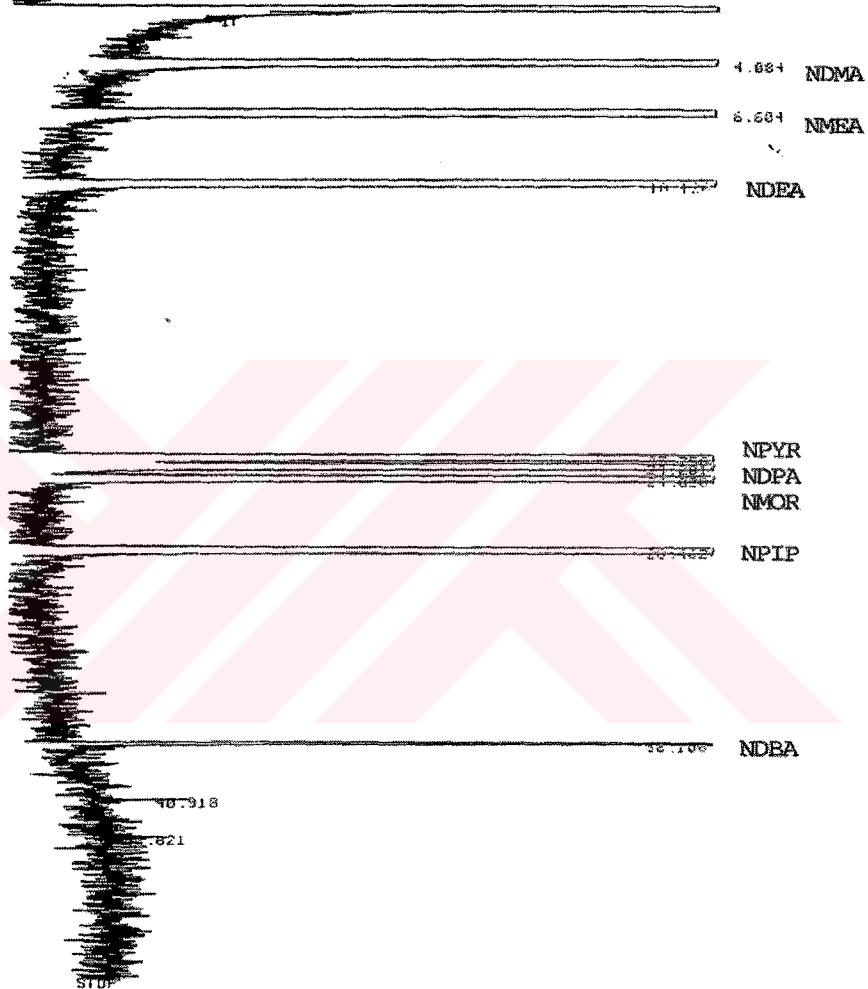
PART NUMBER 5181-1219

HEWLETT-PACKARD

T

1219

PRINT THIS SIDE



Closing signal file M:SIGNAL.BNC

RUN# 142 MAR 30, 1995 22:56:14

SAMPLE NAME: 10 PPM STAND SAMPLE# 1
METHOD NAME: HPLC/TEA
NITROSAMINE MIXTURE

SIGNAL FILE: M:SIGNAL.BNC

NITROSAMINE ANALYSIS

AREA#	RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA#
4.084	64366592	UU	.221	16.81363	
6.604	48118688	BP	.204	12.56956	
10.126	50054848	BU	.183	13.07532	
23.750	52771652	PU	.152	13.70498	
24.201	46803104	UU	.151	12.22590	
24.820	41621152	UU	.150	10.87228	
28.462	46528266	PU	.156	12.15411	
30.144	22296720	AR	.232	8.42654	

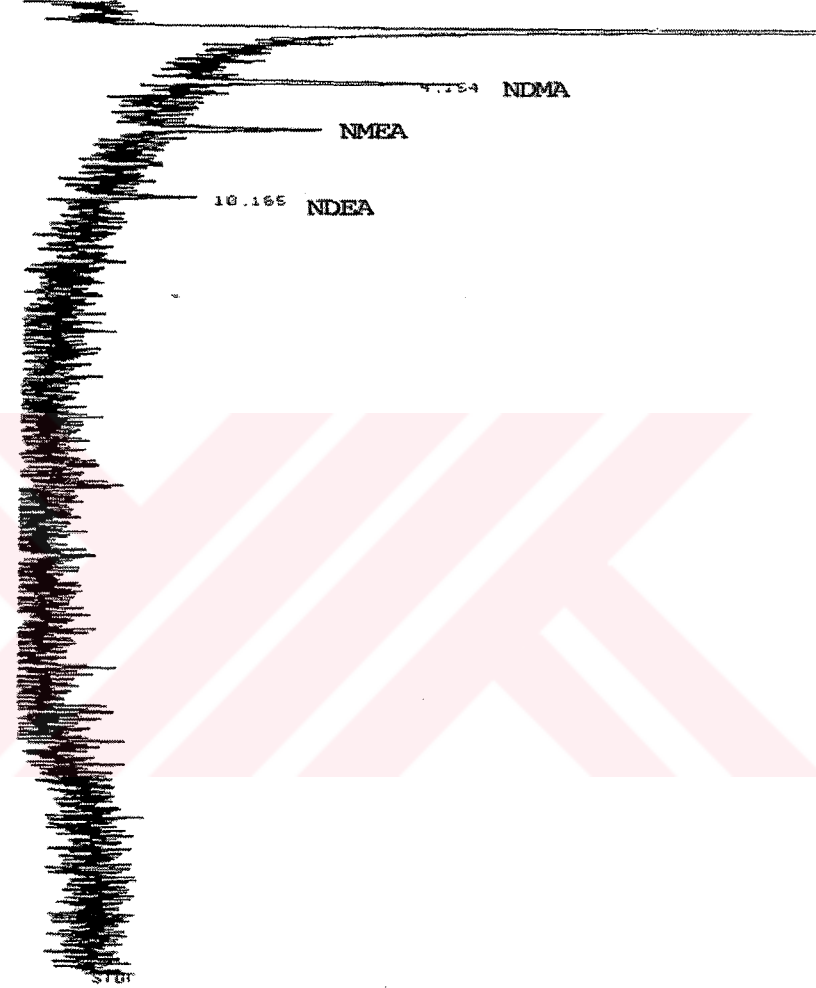
Ek 2 10 ppm N-nitrozamin içeren karışımın UV ışınlarına 2 saat maruz bırakılmasından sonraki GC-TEA kromatogramı

Standard Blend

After Two Hours of UV Exposure

RUN# 151 MAR 31, 1995 06:55:57
START

HEWLETT-PACKARD PART NUMBER 5161-1219 PRINT THIS SIDE



Closing signal file N:\SIGNAL.DNC

RUN# 151 MAR 31, 1995 06:59:57

SAMPLE NAME: 10 ppm STAND SAMPLE# 5

METHOD NAME: R:\THERM.NET

AFTER UV 2 HOURS

SIGNAL FILE: N:\SIGNAL.DNC

NITROSAMINE ANALYSIS

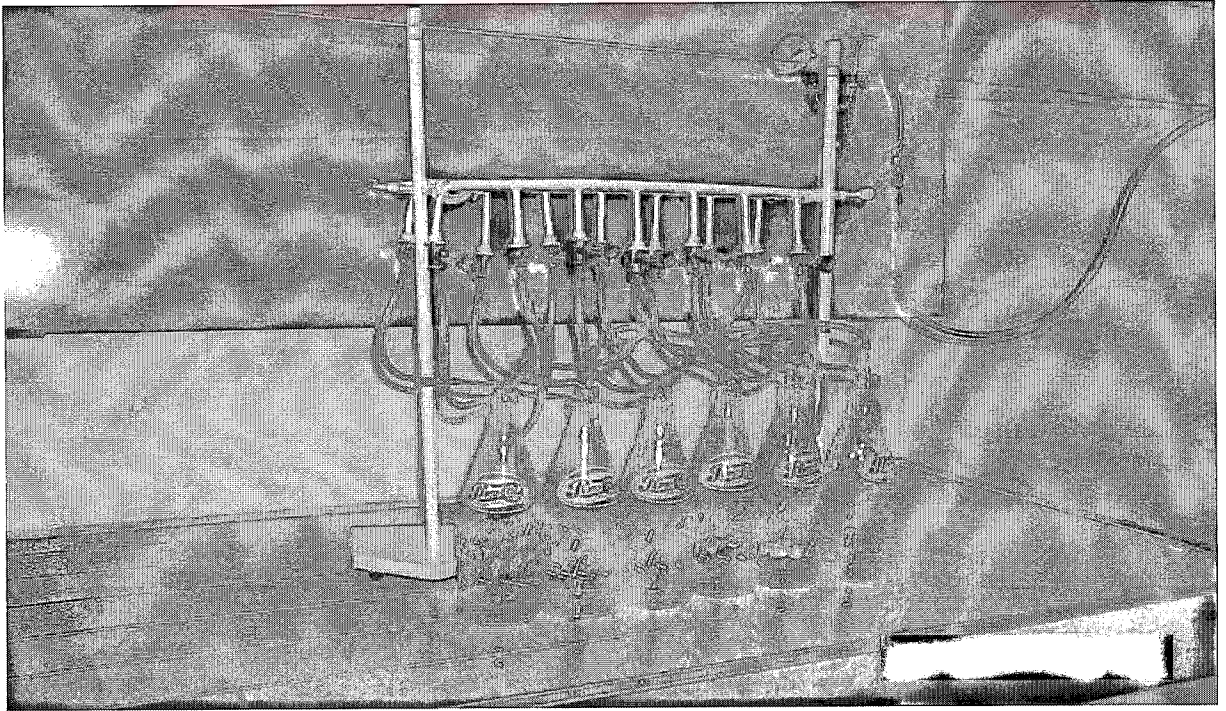
AREA#	RT	AREA	TYPE	WIDTH	AREA%
	4.154	762966	BP	.144	48.84709
	10.165	520488	UP	.176	33.01274

PRINT THIS SIDE

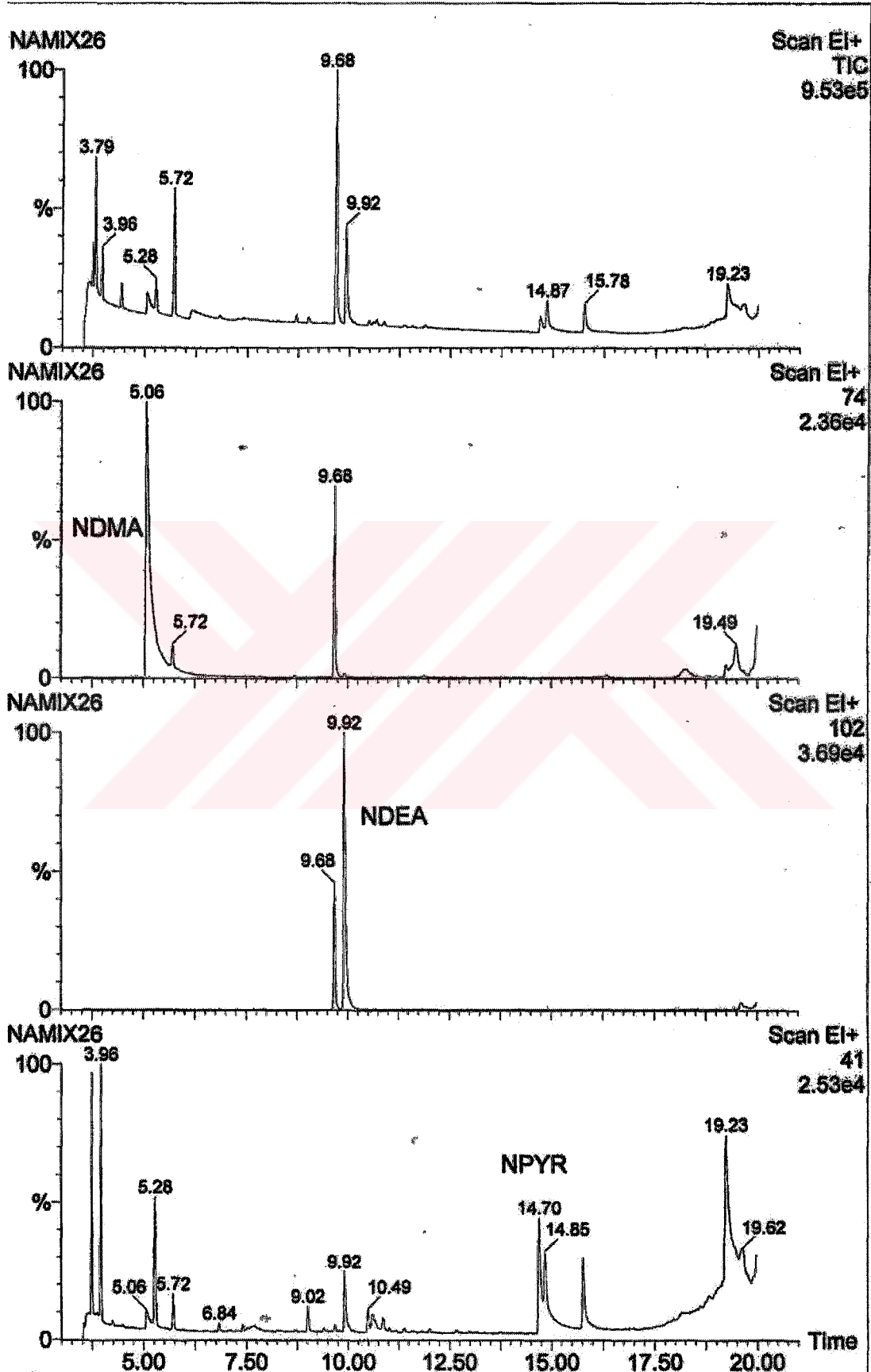
Ek 3 Poliaromatik hidrokarbon bileşiklerinin fiziksel özellikleri

PAH	Molekül ağırlığı	Kaynama noktası (°C)	Erime noktası (°C)	Suda çözünürlük (25 °C, mg/lt)	Buhar basıncı (25 °C)mmHg)	Organik adsorpsiyon katsayısı (IE3)
Naftalen	128	209	80	33,8	1,45E-1	1,3
Acenaftilen	152	290	124	6,7	1,50E-4	2,5
Acenaften	154	252	108	3,0	2,10E-4	7,2
Fluoren	166	276	119	1,7	3,80E-4	10
Fenantren	178	326	136	0,6	1,50E-6	19
Antrasen	178	326	136	0,6	1,50E-6	19
Fluoranten	202	369	166	0,1	2,60E-8	55
Piren	202	369	166	0,1	2,60E-8	55
Benz[a]antrasen	228	400	177	0,02	1,30E-9	284
1,2-Benzofenantren	228	400	177	0,02	1,30E-9	284
Benzo[b]fluoranten	252	461	209	0,002	2,8E-12	820
Benzo[k]fluoranten	252	430	194	0,06	7,0E-11	667
Benzo[a]piren	252	461	209	0,002	2,8E-12	820
Benzo[g,h,i]perilen	276	467	218	0,006	1,6E-12	2450
Dibenz[a,h]antrasen	278	487	218	0,004	1,8E-13	4250
İndeno[1,2,3-cd]piren	276	498	233	0,000	6,2E-14	2370

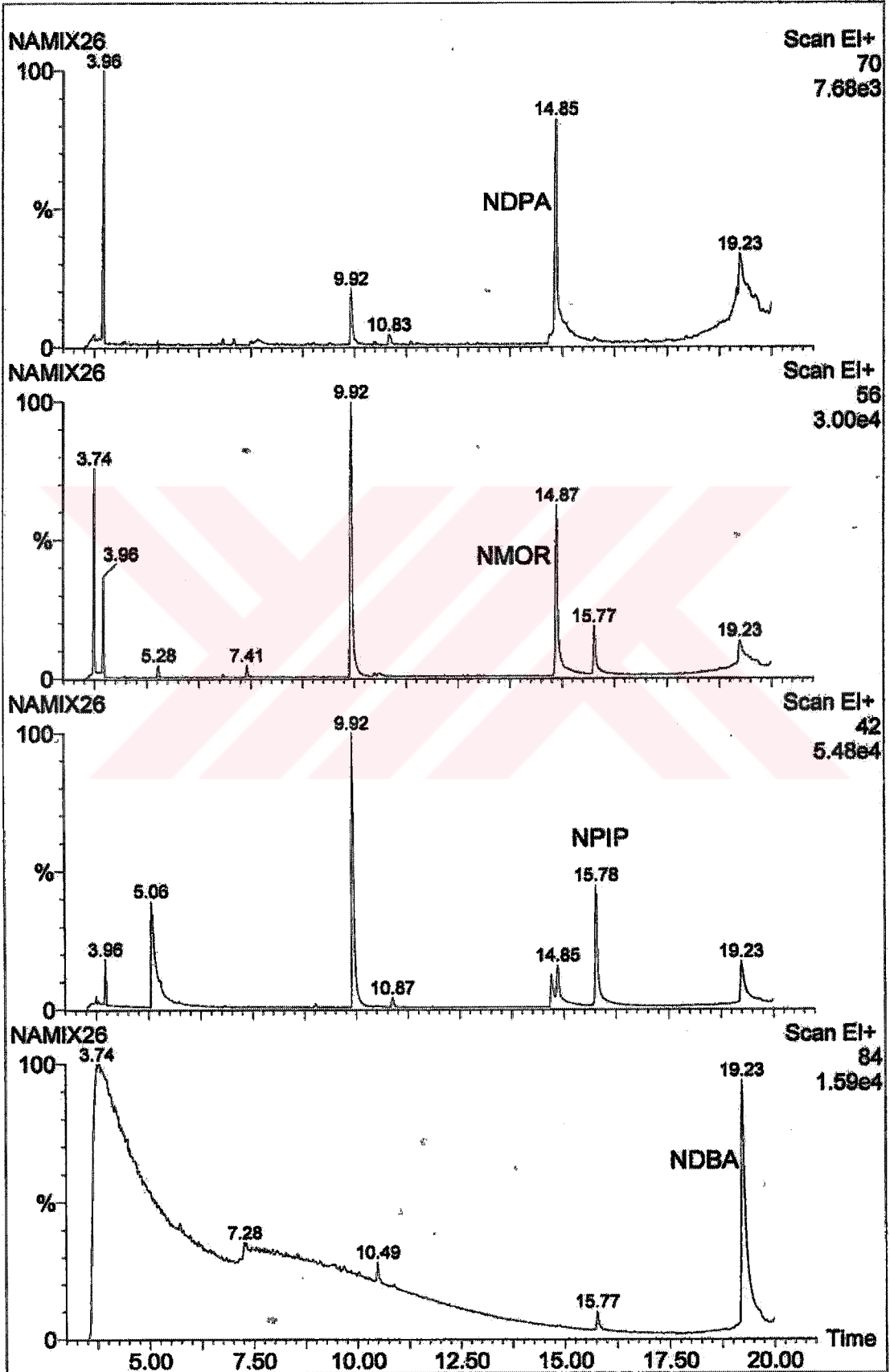
(Kaynak : U.S.EPA, 1988)

Ek 4 Polimerleşme reaksiyonu deney düzeneği

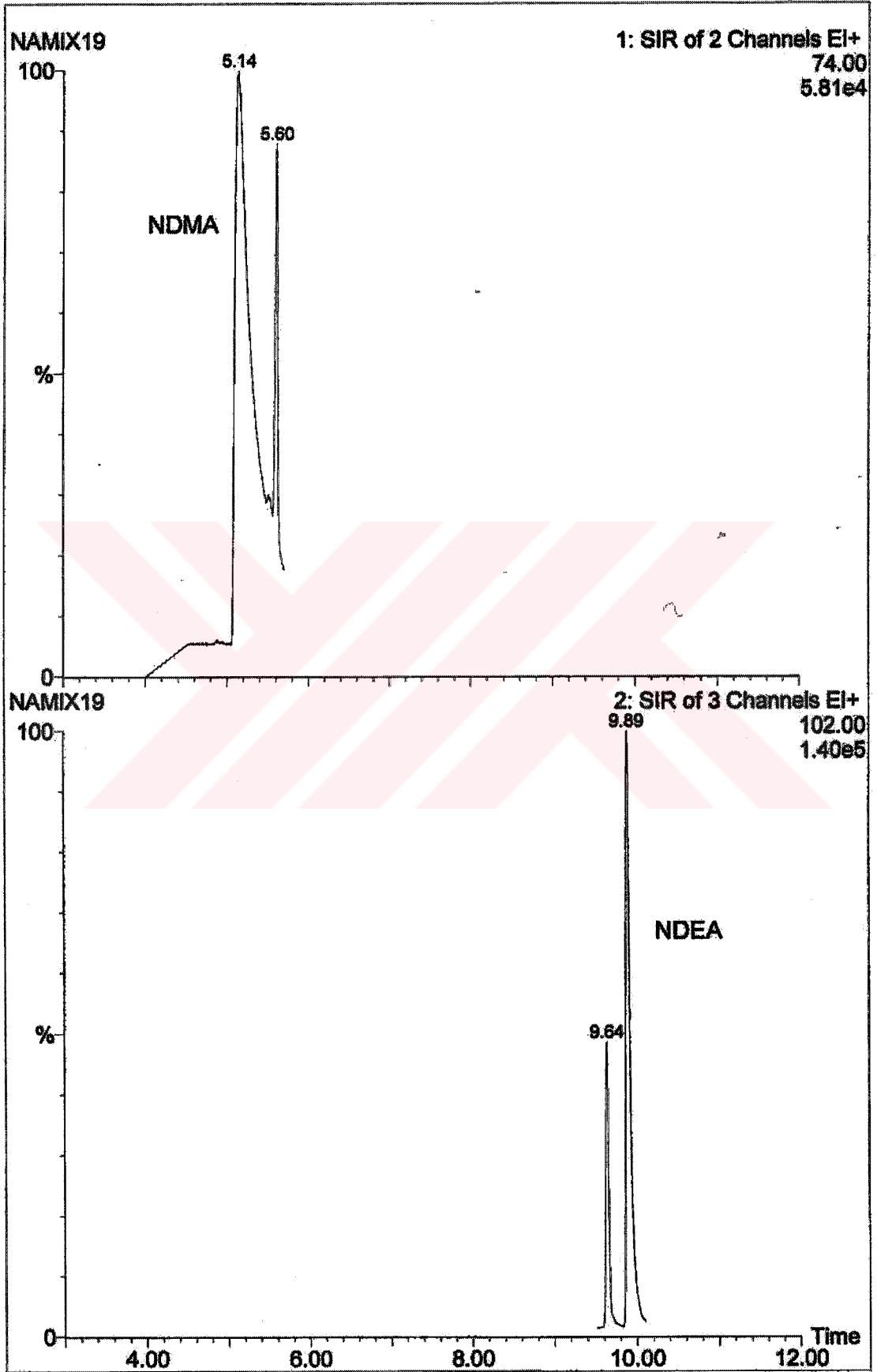
Ek 5 NDMA, NDEA, NPYR, NDPA, NMOR, NPIP VE NDBA'nın Toplam İyon Kromatogramı



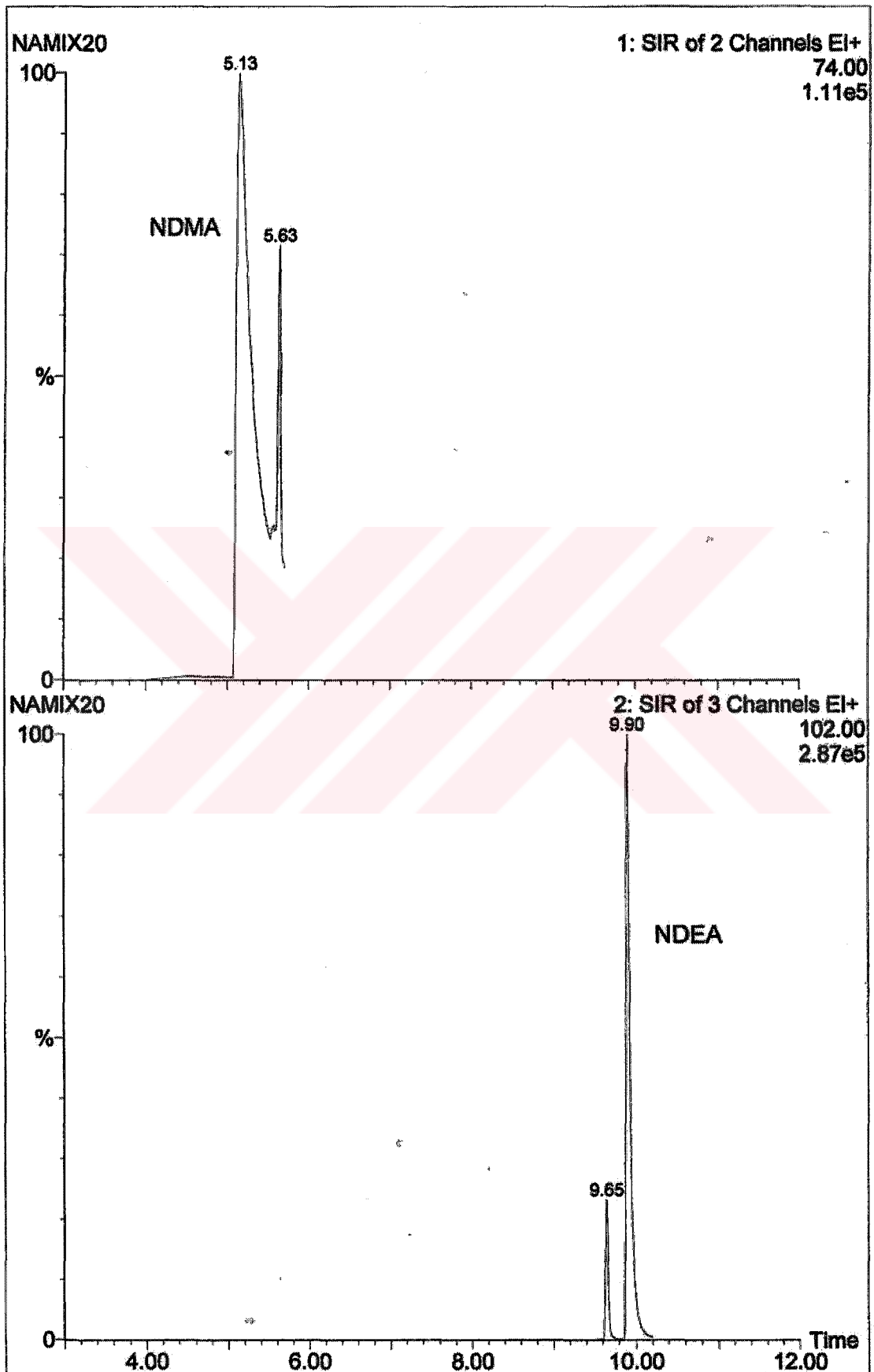
**Ek 6 NDMA, NDEA, NPYR, NDPA, NMOR, NPIP VE NDBA'nın İyon
Kromatogramları**



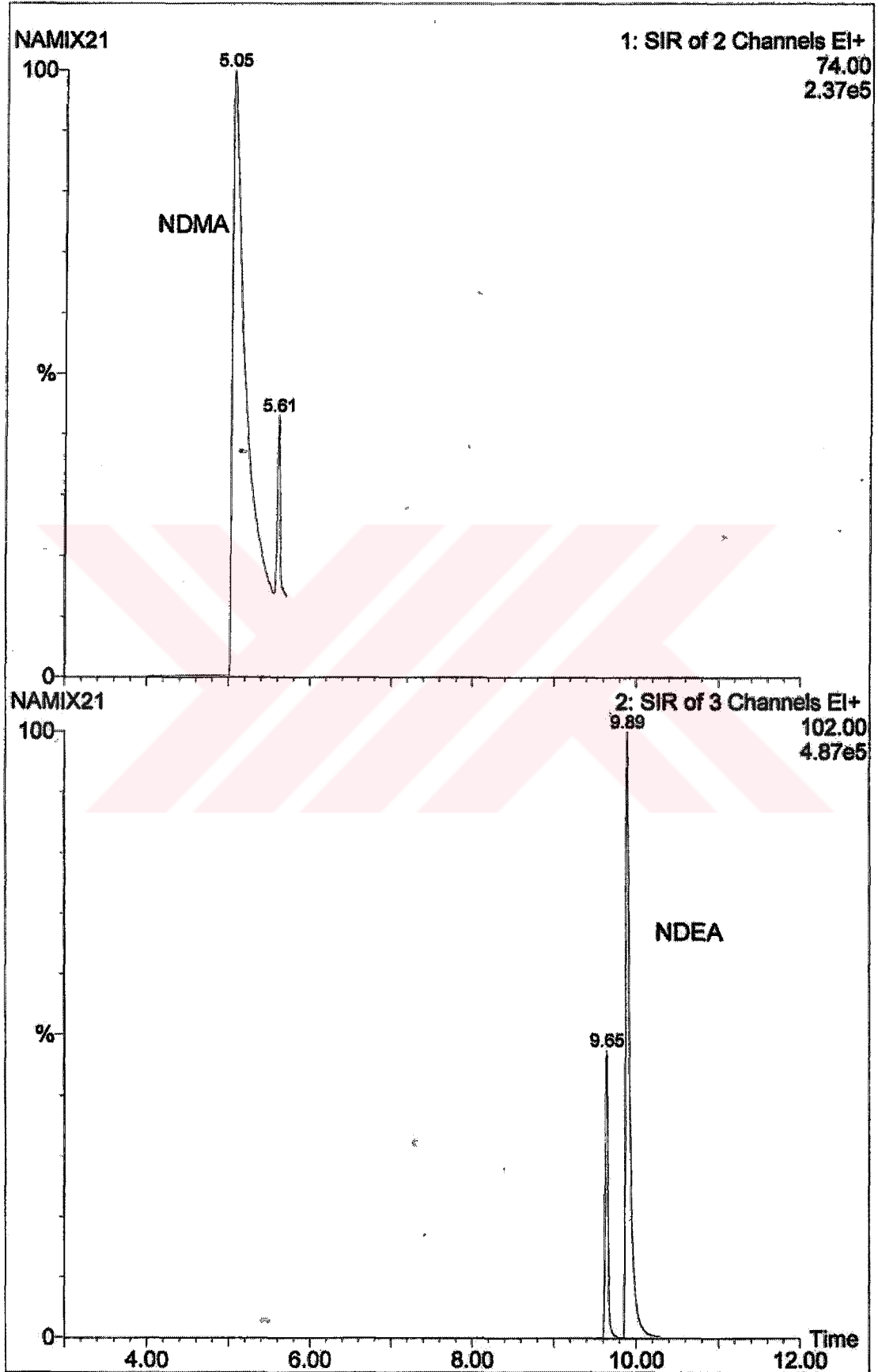
Ek 7 0,1 µg/ml. NDMA ve NDEA'nın SIR kromatogramı



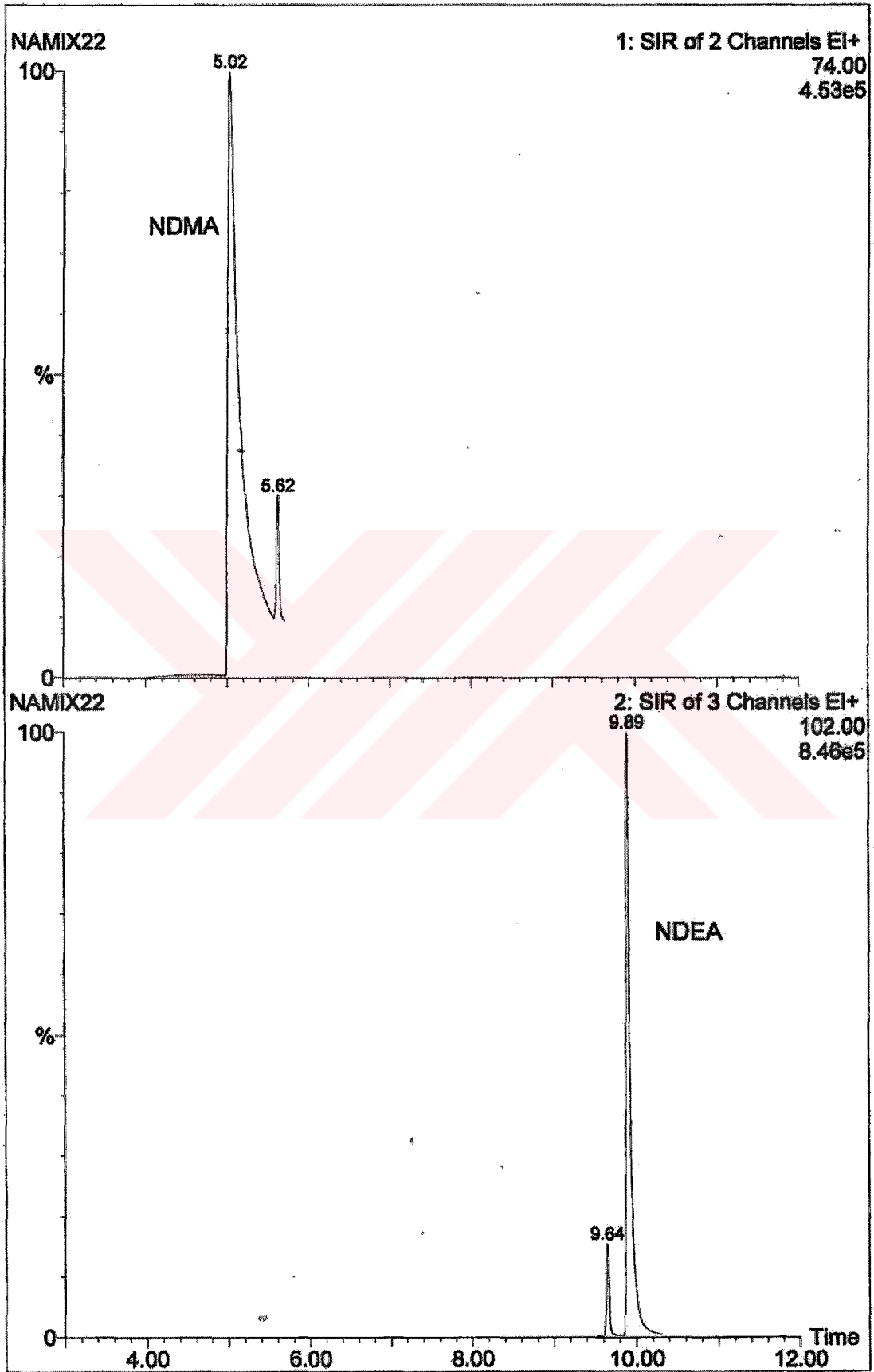
Ek 8 0,2 µg/ml. NDMA VE NDEA'nın SIR kromatogramı



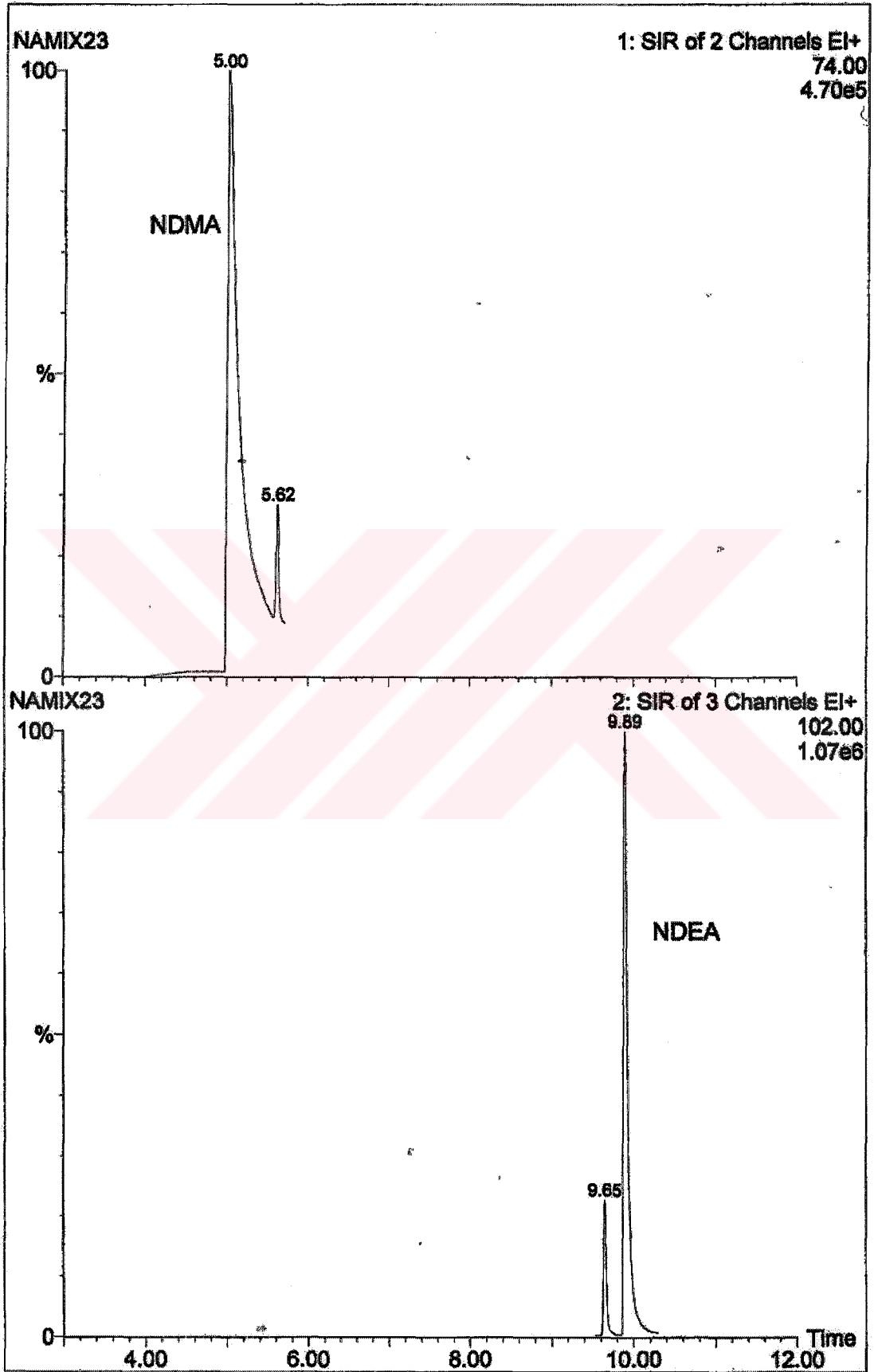
Ek 9 0,4 µg/ml. NDMA ve NDEA'nın SIR kromatogramı



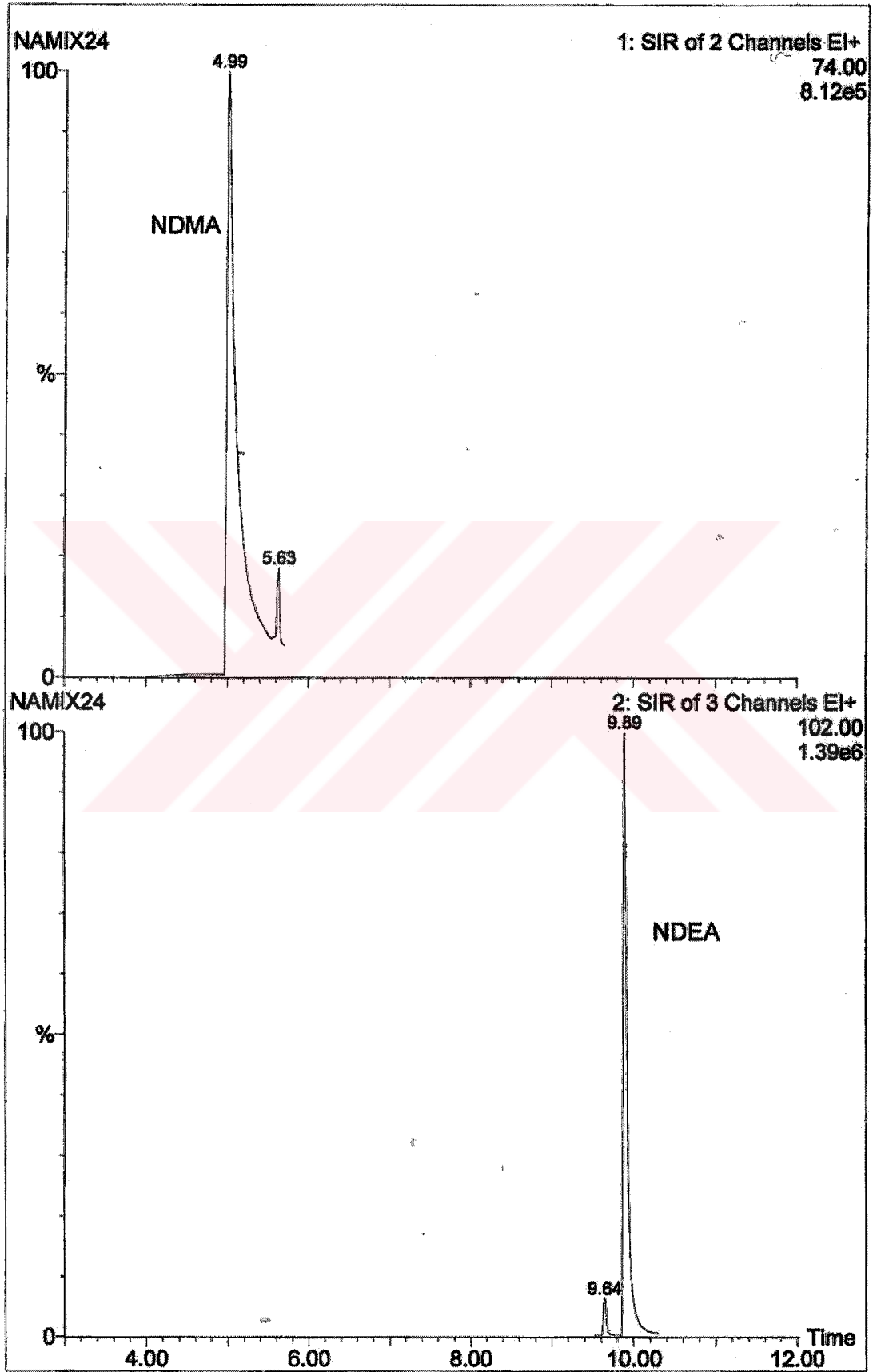
Ek 10 0,6 µg/ml. NDMA ve NDEA'nın SIR kromatogramı



Ek 11 0,8 µg/mL NDMA ve NDEA'nın SIR kromatogramı



Ek 12 1,0 µg/ml. NDMA ve NDEA'nın SIR kromatogramı



Ek 13 NDMA kalibrasyon eğrisi

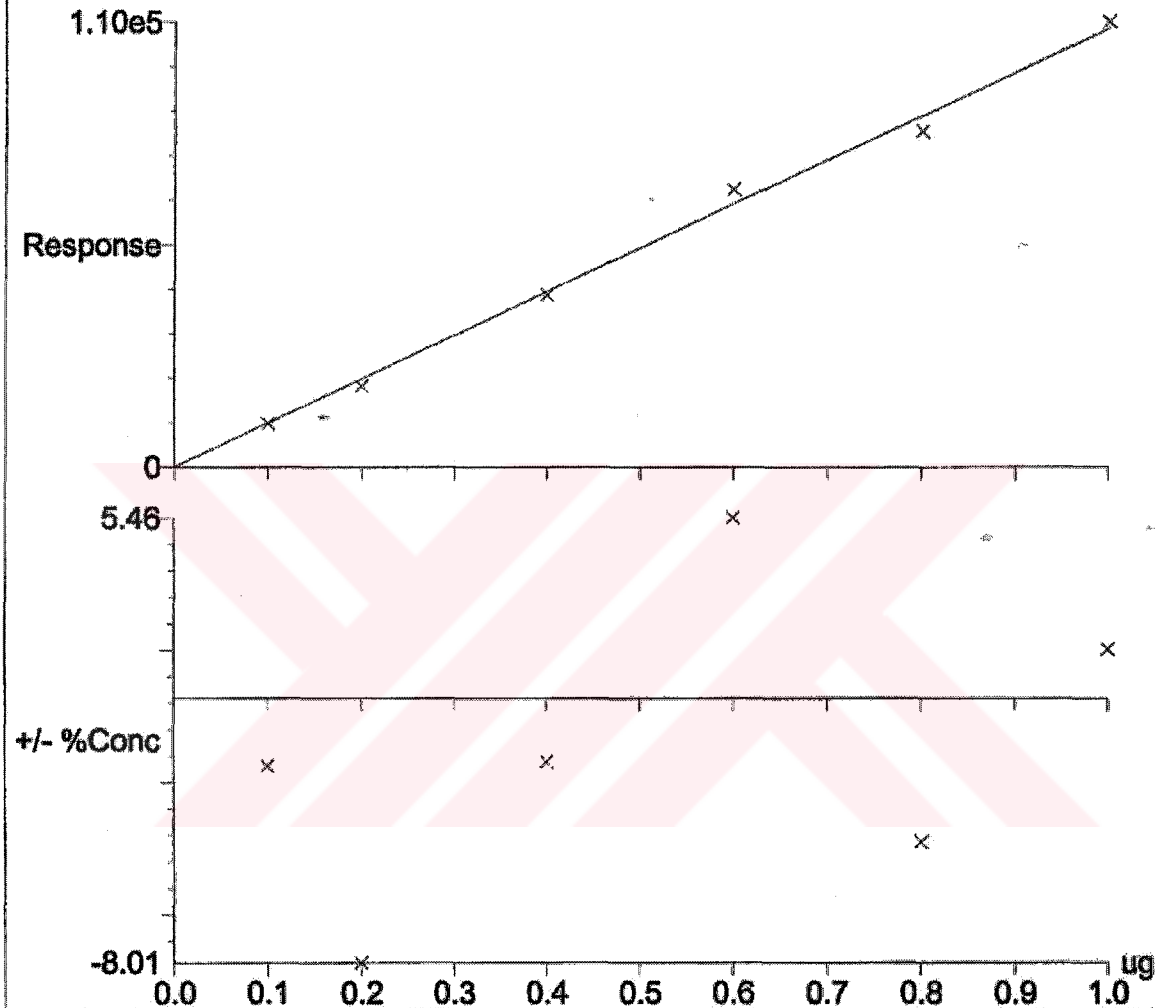
Compound 1 name: NDMA

Coefficient of Determination: 0.995472

Calibration curve: $108102 * x + 0$

Response type: External Std, Area

Curve type: Linear, Origin: Force, Weighting: Null, Axis trans: None



Compound 1: NDMA

#	ID	Type	Std	Conc	RT	Area	Response	ug
48	NDMA+NDEA	Stand		0.10	5.136	10588	10587.594	0.098
49	NDMA+NDEA	Stand		0.20	5.129	19888	19887.809	0.184
50	NDMA+NDEA	Stand		0.40	5.048	42408	42407.719	0.392
51	NDMA+NDEA	Stand		0.60	5.022	68402	68401.633	0.633
52	NDMA+NDEA	Stand		0.80	5.001	82709	82708.820	0.765
53	NDMA+NDEA	Stand		1.00	4.987	109698	109698.148	1.015
54	NDMA+NDEA	Blank						
55	NDMA+NDEA	Blank						
56	SBR1712,	Analy			4.942	67856	67855.906	0.628
57	SBR1712,	Blank						
58	SBR1712,	Analy			5.105	20321	20321.234	0.188
59	SBR1712,	Blank						

Ek 14 NDEA kalibrasyon eğrisi

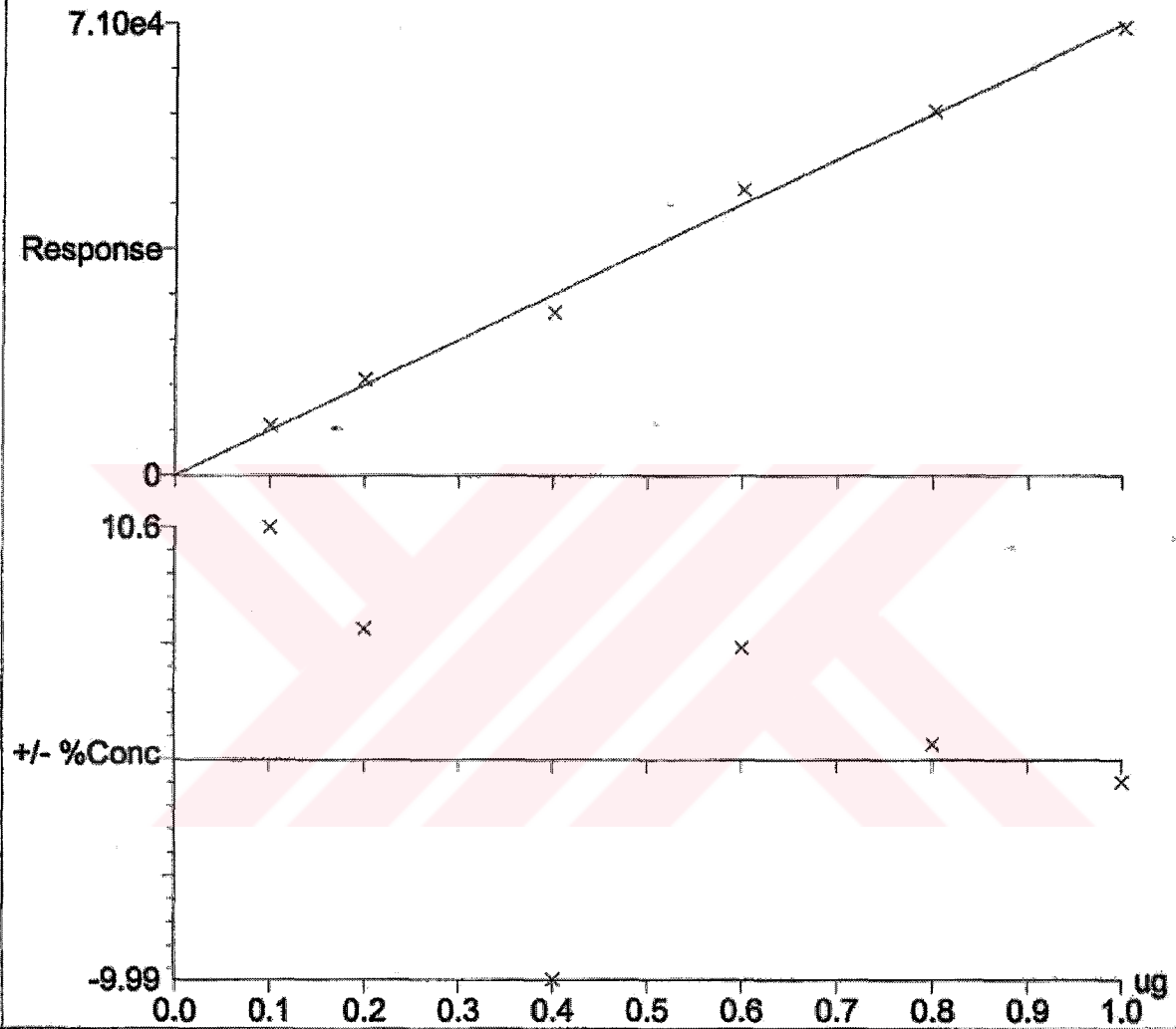
Compound 2 name: NDEA

Coefficient of Determination: 0.995142

Calibration curve: $70998.7 * x + 0$

Response type: External Std, Area

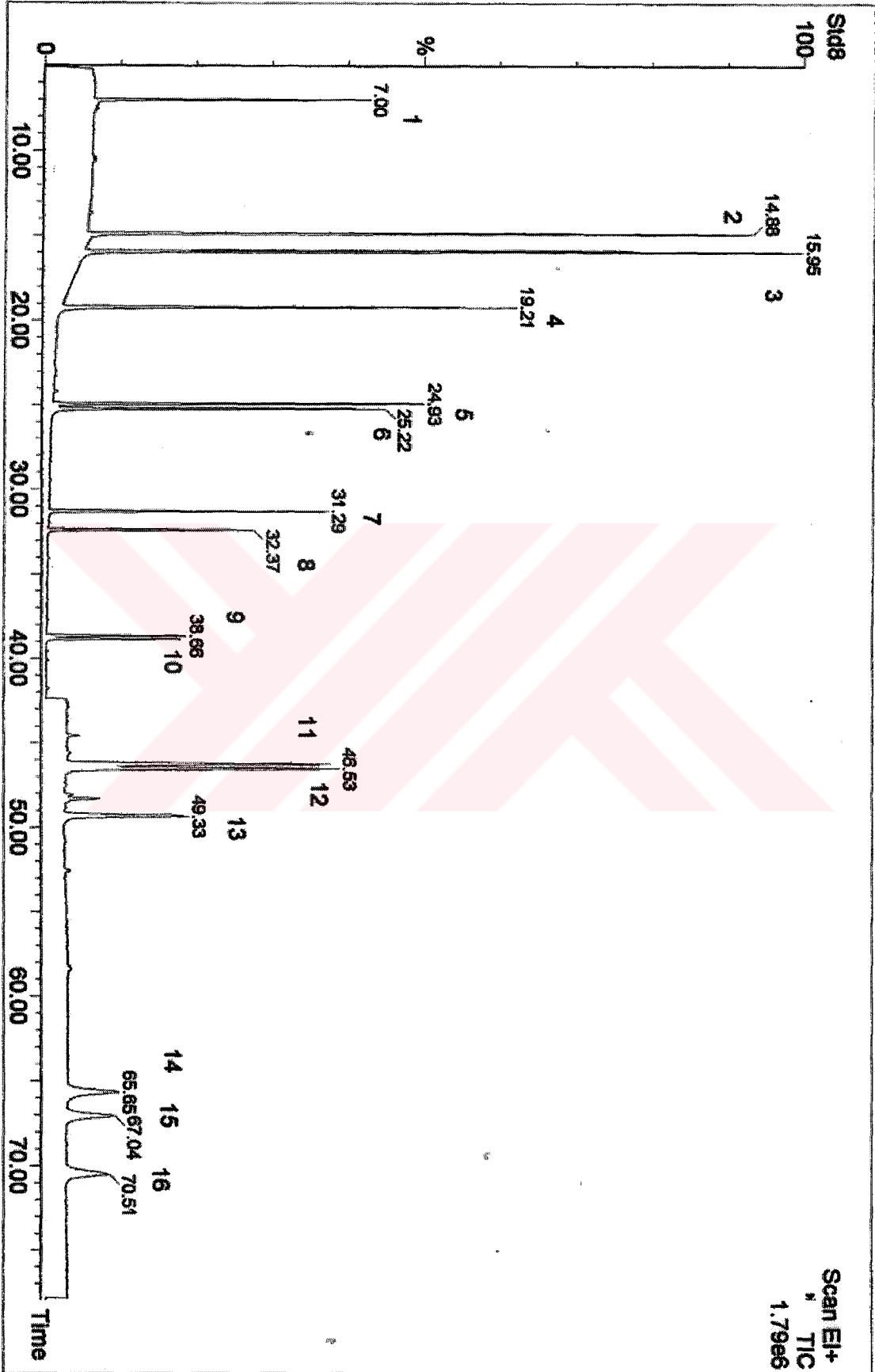
Curve type: Linear, Origin: Force, Weighting: Null, Axis trans: None



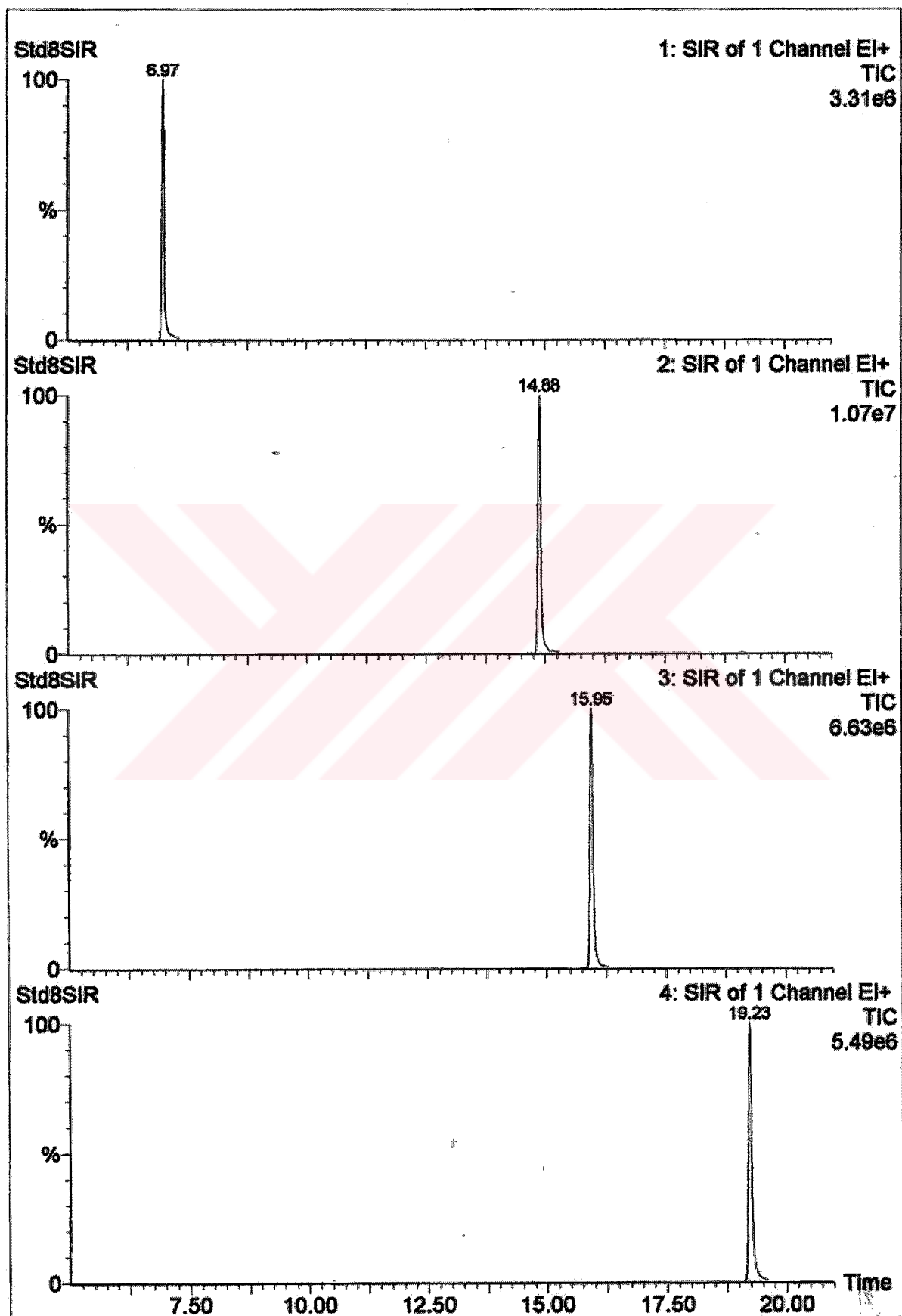
Compound 2: NDEA

#	ID	Type	Std Conc	RT	Area	Response	ug
48	NDMA+NDEA	Stand	0.10	9.887	7851	7850.902	0.111
49	NDMA+NDEA	Stand	0.20	9.900	15049	15048.701	0.212
50	NDMA+NDEA	Stand	0.40	9.891	25562	25561.506	0.360
51	NDMA+NDEA	Stand	0.60	9.894	44771	44770.891	0.631
52	NDMA+NDEA	Stand	0.80	9.894	57200	57199.512	0.806
53	NDMA+NDEA	Stand	1.00	9.890	70266	70265.578	0.990
54	NDMA+NDEA	Blank					
55	NDMA+NDEA	Blank					
56	SBR1712,	Analy		9.859	531	530.586	0.007
57	SBR1712,	Blank					
58	SBR1712,	Analy		9.893	243	243.311	0.003
59	SBR1712,	Blank					

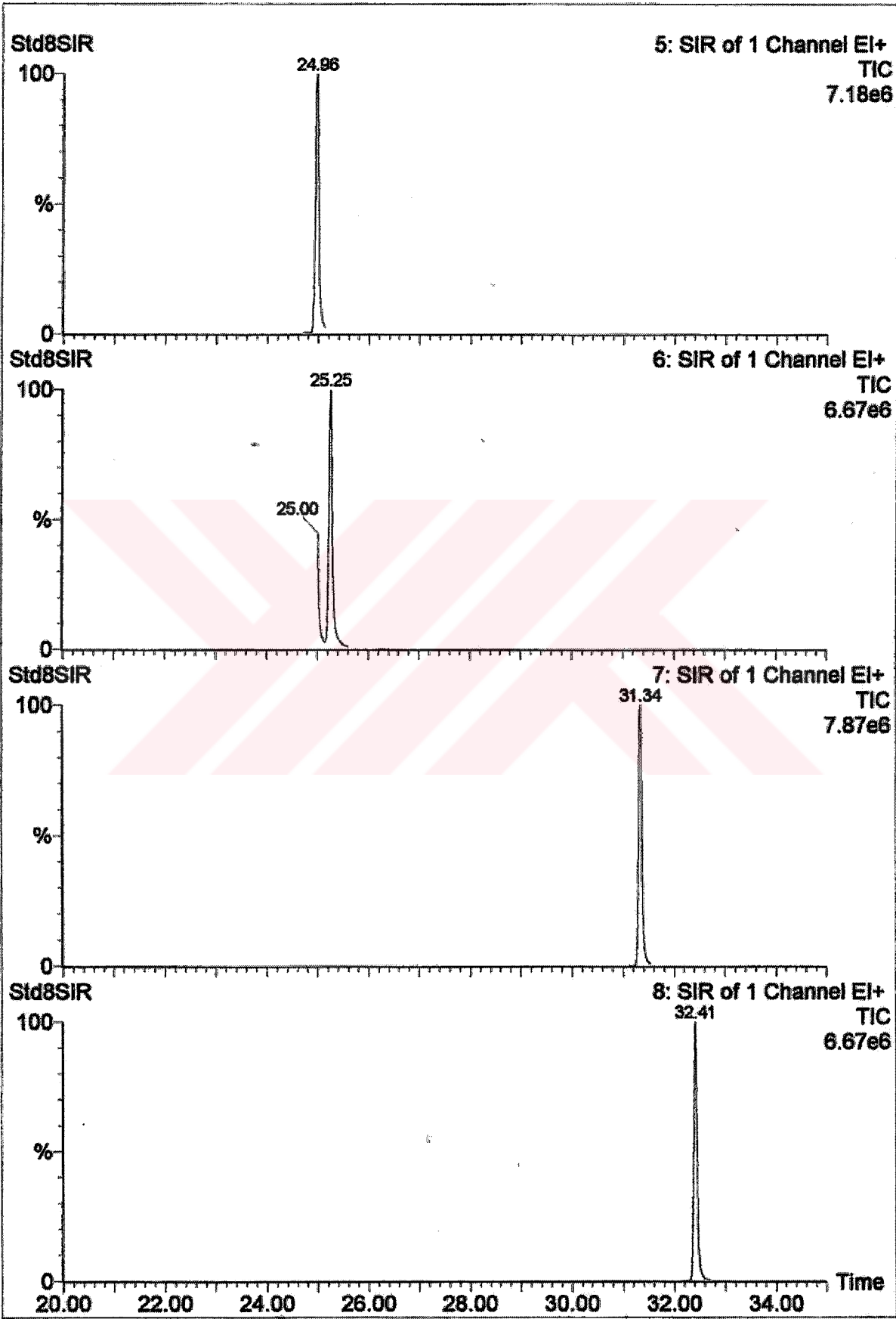
Ek 15 PAH'ların Toplam İyon Kromatogramı



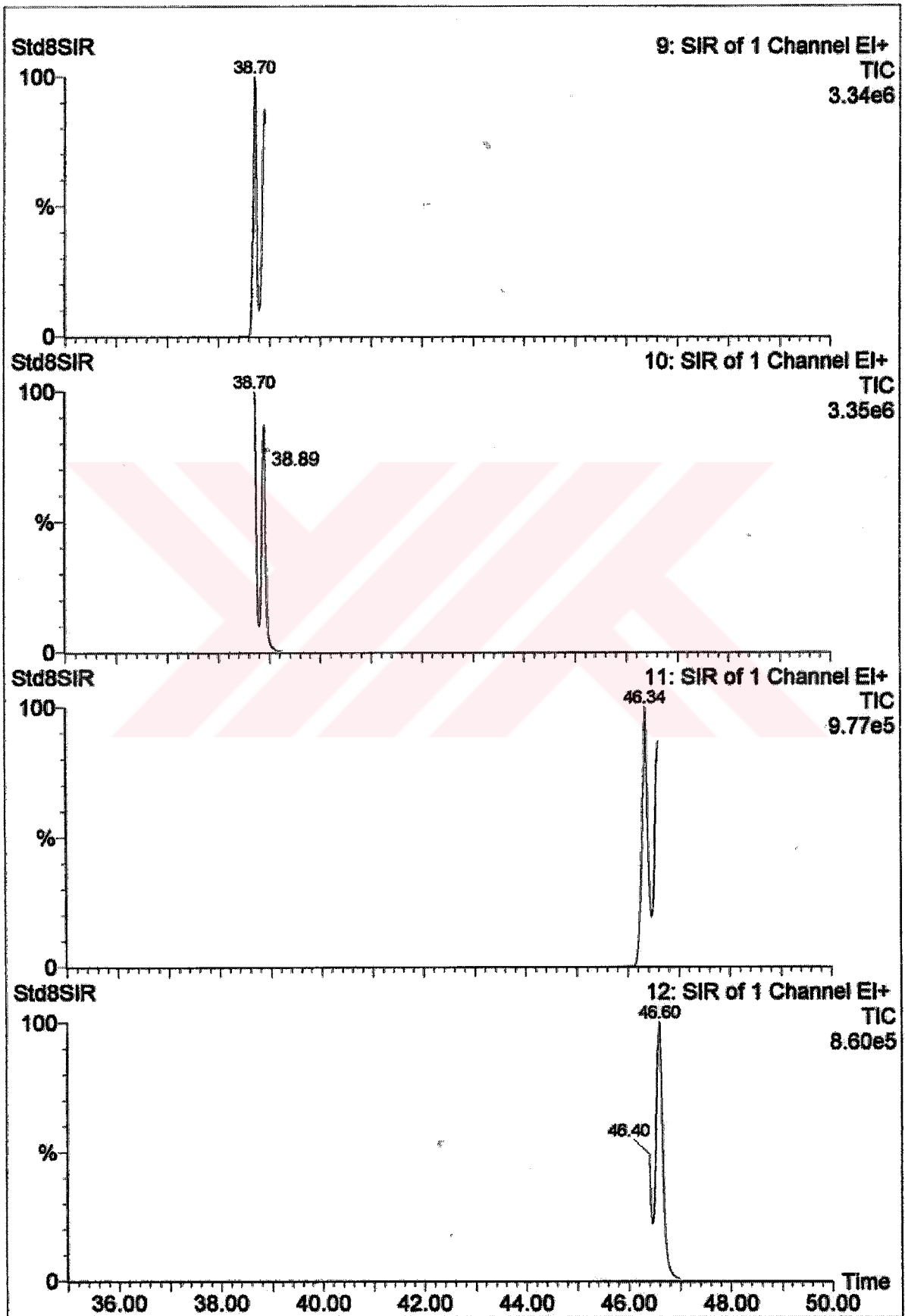
Ek 16 Naftalen, Acenaftilen, Acenaften, Fluoren SIR kromatogrami



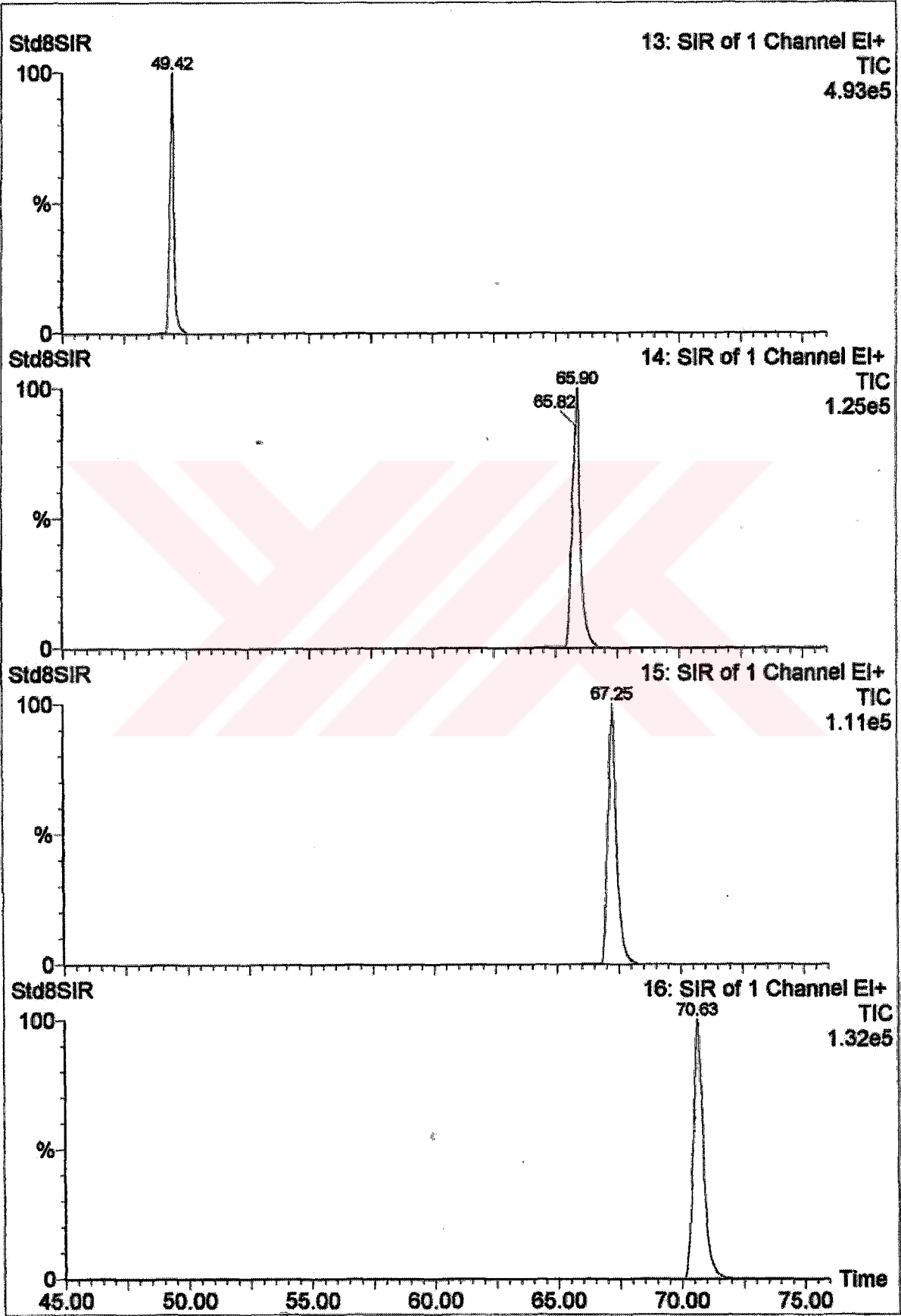
Ek 17 Fenantren, Antrasen, Fluoranten, Piren SIR kromatogramı



**Ek 18 Benz[a]antrasen, 1,2-Benzofenantren, Benzo[b]fluoranten, Benzo[k]fluoranten,
SIR kromatogramı**



Ek 19 Benzo[a]piren, Benzo[g,h,i]perilen, Dibenz[a,h]antrasen, İndeno[1,2,3-cd]piren
SIR kromatogramı



Ek 20 Naftalen kalibrasyon eğrisi

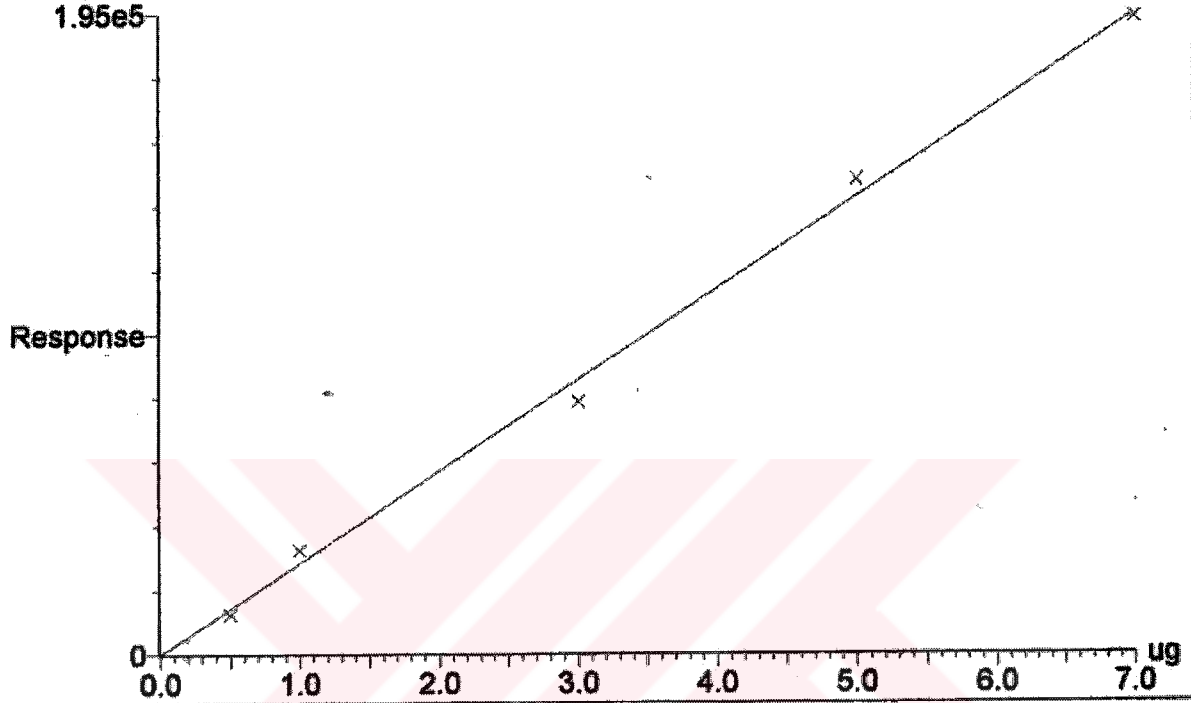
Compound 1 name: Naphthalene

Coefficient of Determination: 0.996056

Calibration curve: $27899.2 * x + 0$

Response type: External Std, Area

Curve type: Linear, Origin: Force, Weighting: Null, Axis trans: None



Compound 1: Naphthalene

#	Type	Std Conc	RT	Area	Response	ug
81	Standard	0.50	7.004	12480	12480.098	0.447
82	Standard	1.00	7.010	31892	31891.879	1.143
83	Standard	3.00	6.996	76856	76855.688	2.755
84	Standard	5.00	7.003	144581	144581.422	5.182
85	Standard	7.00	6.999	194129	194128.516	6.958
86	Blank					

Ek 21 Acenaftilen kalibrasyon eğrisi

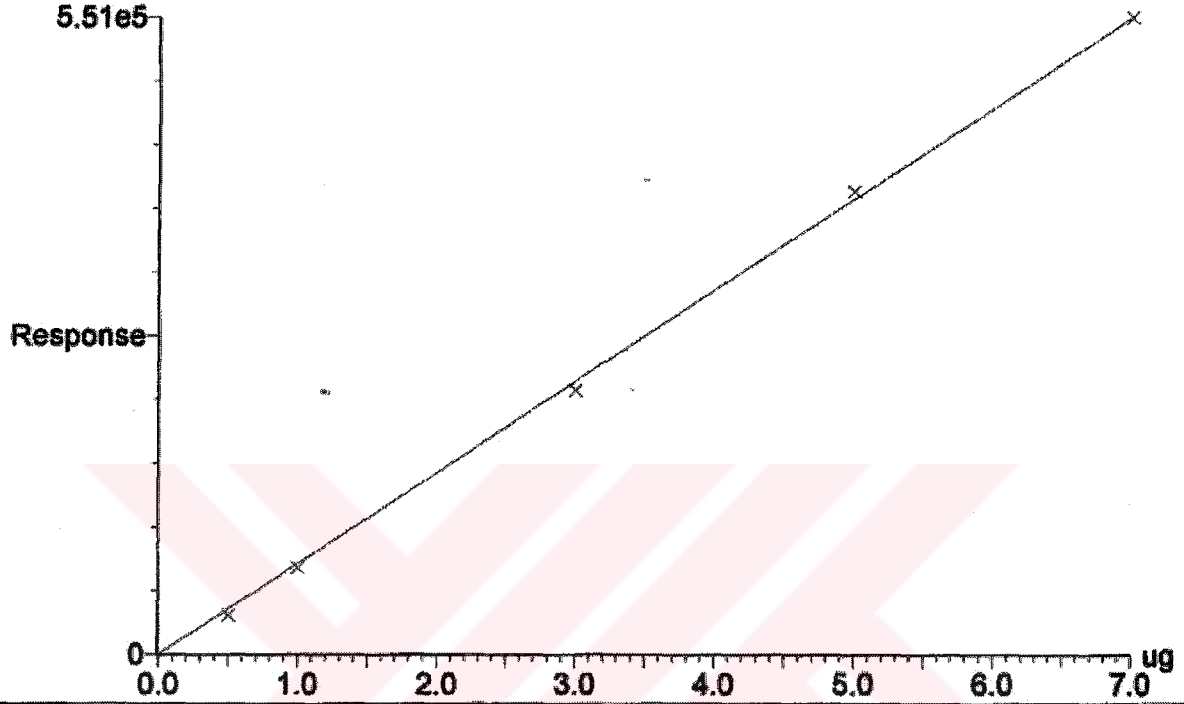
Compound 2 name: Acenaphthylene

Coefficient of Determination: 0.999166

Calibration curve: $78747.1 * x + 0$

Response type: External Std, Area

Curve type: Linear, Origin: Force, Weighting: Null, Axis trans: None



Compound 2: Acenaphthylene

#	Type	Std Conc	RT	Area	Response	ug
81	Standard	0.50	14.924	33614	33614.215	0.427
82	Standard	1.00	14.913	75326	75326.203	0.957
83	Standard	3.00	14.907	228200	228199.719	2.898
84	Standard	5.00	14.905	400729	400729.406	5.089
85	Standard	7.00	14.912	550581	550580.500	6.992
86	Blank					

Ek 22 Acenaften kalibrasyon eğrisi

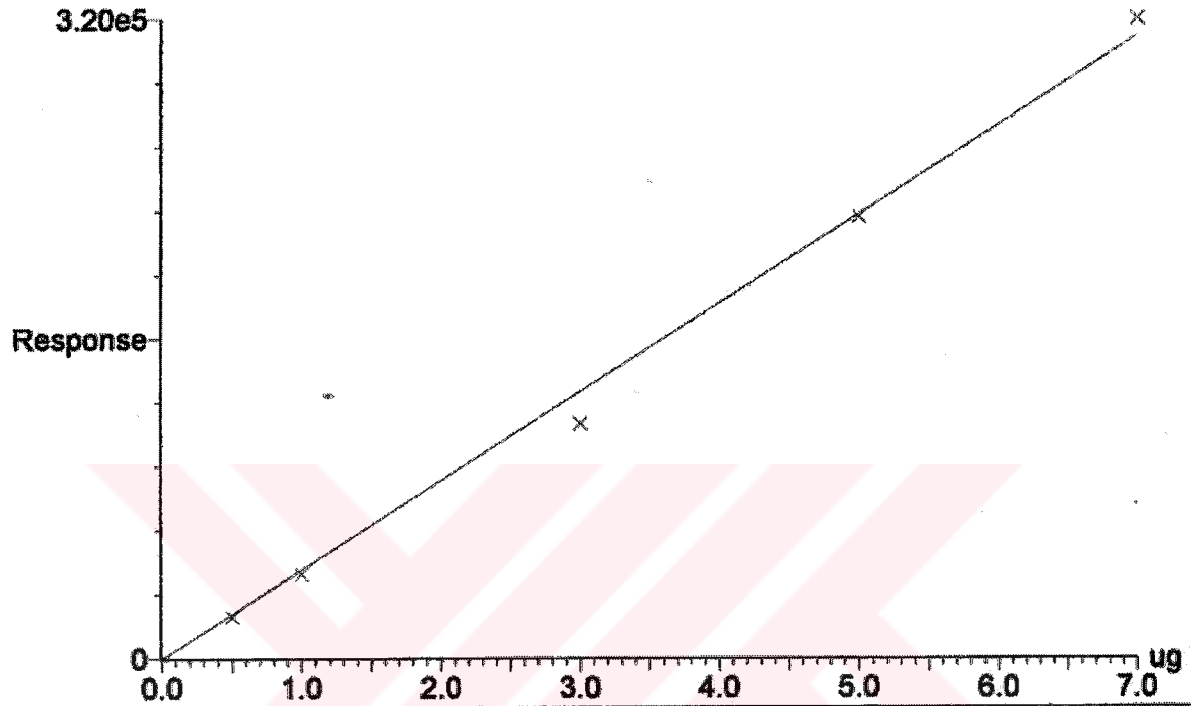
Compound 3 name: Acenaphthene

Coefficient of Determination: 0.994713

Calibration curve: $44474.6 * x + 0$

Response type: External Std, Area

Curve type: Linear, Origin: Force, Weighting: Null, Axis trans: None



Compound 3: Acenaphthene

#	Type	Std Conc	RT	Area	Response	ug
81	Standard	0.50	15.999	21128	21127.674	0.475
82	Standard	1.00	15.981	42306	42306.445	0.951
83	Standard	3.00	15.975	117486	117486.297	2.642
84	Standard	5.00	15.973	220765	220764.781	4.964
85	Standard	7.00	15.979	319690	319689.875	7.188
86	Blank					

Ek 23 Fluoren kalibrasyon eğrisi

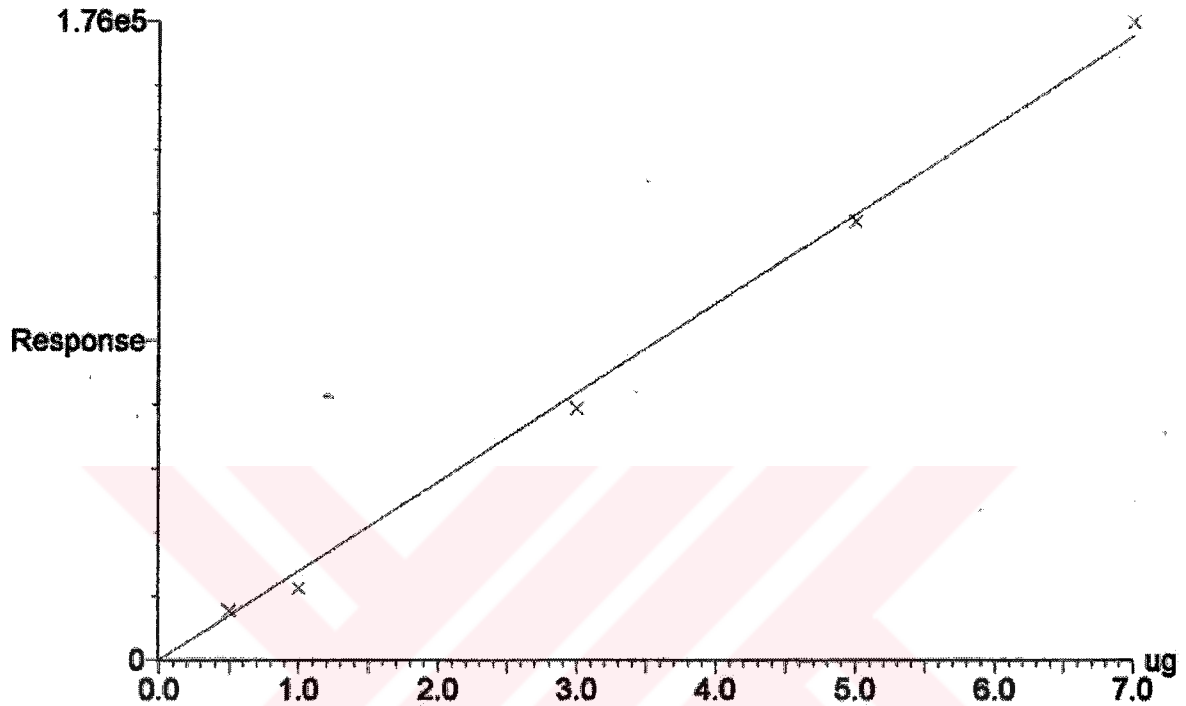
Compound 4 name: Fluorene

Coefficient of Determination: 0.996832

Calibration curve: $24576.6 * x + 0$

Response type: External Std, Area

Curve type: Linear, Origin: Force, Weighting: Null, Axis trans: None



Compound 4: Fluorene

#	Type	Std Conc	RT	Area	Response	ug
81	Standard	0.50	19.297	13714	13713.899	0.558
82	Standard	1.00	19.285	19843	19843.494	0.807
83	Standard	3.00	19.273	69533	69533.422	2.829
84	Standard	5.00	19.263	120922	120922.430	4.920
85	Standard	7.00	19.266	175809	175809.094	7.154
86	Blank					

Ek 24 Fenantren kalibrasyon eğrisi

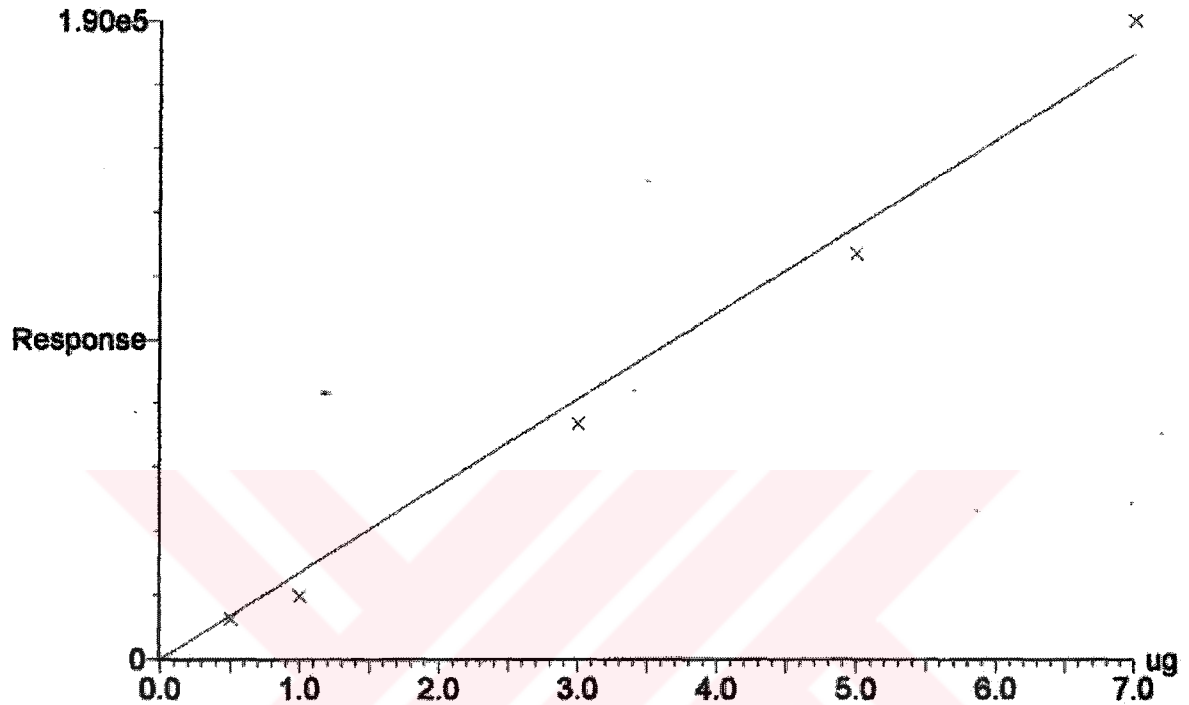
Compound 5 name: Phenanthrene

Coefficient of Determination: 0.988090

Calibration curve: $25769.5 * x + 0$

Response type: External Std, Area

Curve type: Linear, Origin: Force, Weighting: Null, Axis trans: None



Compound 5: Phenanthrene

#	Type	Std Conc	RT	Area	Response	ug
81	Standard	0.50	25.035	12127	12126.673	0.471
82	Standard	1.00	25.010	18748	18747.879	0.728
83	Standard	3.00	24.995	70117	70116.555	2.721
84	Standard	5.00	24.993	120769	120769.414	4.687
85	Standard	7.00	24.995	190296	190296.047	7.385
86	Blank					

Ek 25 Antrasen kalibrasyon eğrisi

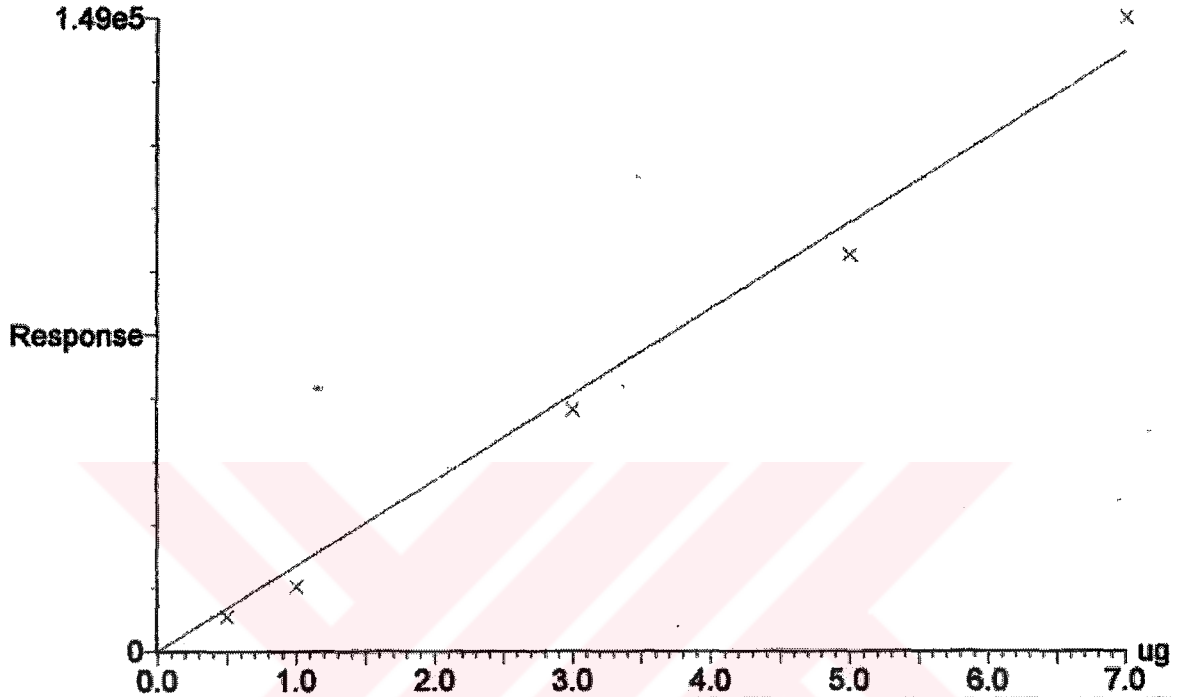
Compound 6 name: Anthracene

Coefficient of Determination: 0.988097

Calibration curve: $20155.1 * x + 0$

Response type: External Std, Area

Curve type: Linear, Origin: Force, Weighting: Null, Axis trans: None



Compound 6: Anthracene

#	Type	Std Conc	RT	Area	Response	ug
81	Standard	0.50	25.330	8110	8109.626	0.402
82	Standard	1.00	25.316	15161	15160.701	0.752
83	Standard	3.00	25.279	56935	56935.031	2.825
84	Standard	5.00	25.282	93089	93089.047	4.619
85	Standard	7.00	25.284	148944	148943.625	7.390
86	Blank					

Ek 26 Fluoranten kalibrasyon eğrisi

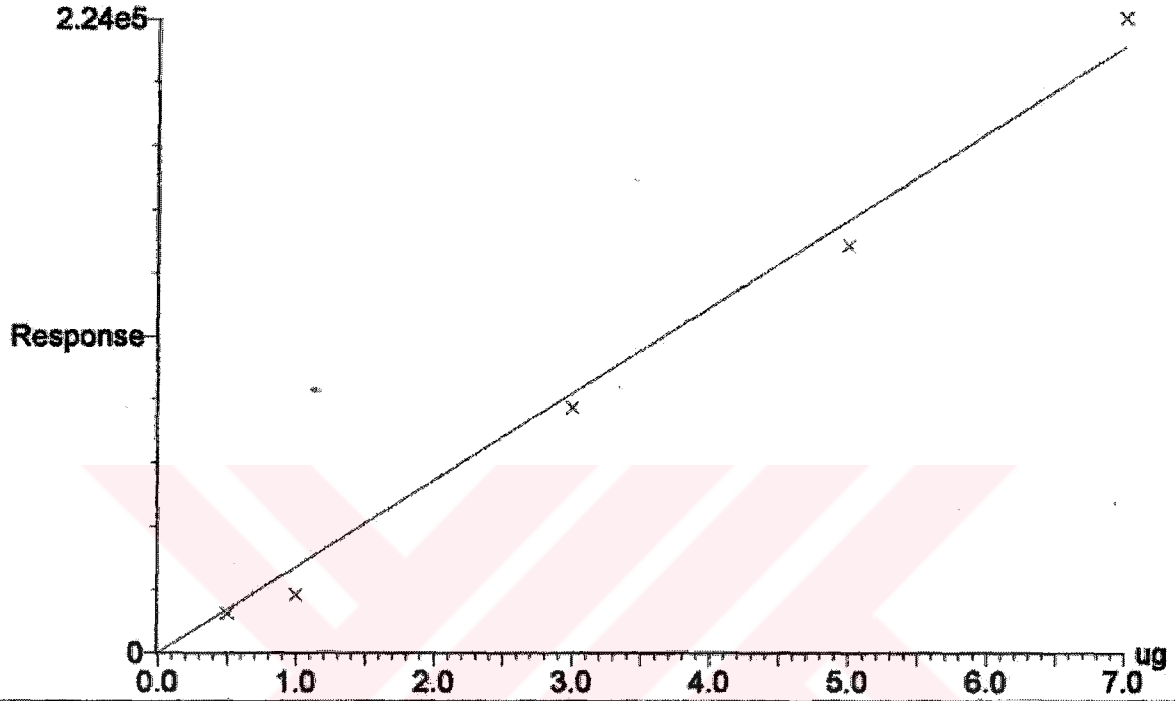
Compound 7 name: Fluoranthene

Coefficient of Determination: 0.990206

Calibration curve: $30501.3 * x + 0$

Response type: External Std, Area

Curve type: Linear, Origin: Force, Weighting: Null, Axis trans: None



Compound 7: Fluoranthene

#	Type	Std Conc	RT	Area	Response	ug
81	Standard	0.50	31.403	14026	14026.220	0.460
82	Standard	1.00	31.376	20575	20574.551	0.675
83	Standard	3.00	31.358	86395	86395.164	2.833
84	Standard	5.00	31.350	143688	143687.688	4.711
85	Standard	7.00	31.370	223503	223502.813	7.328
86	Blank					

Ek 27 Piren kalibrasyon eğrisi

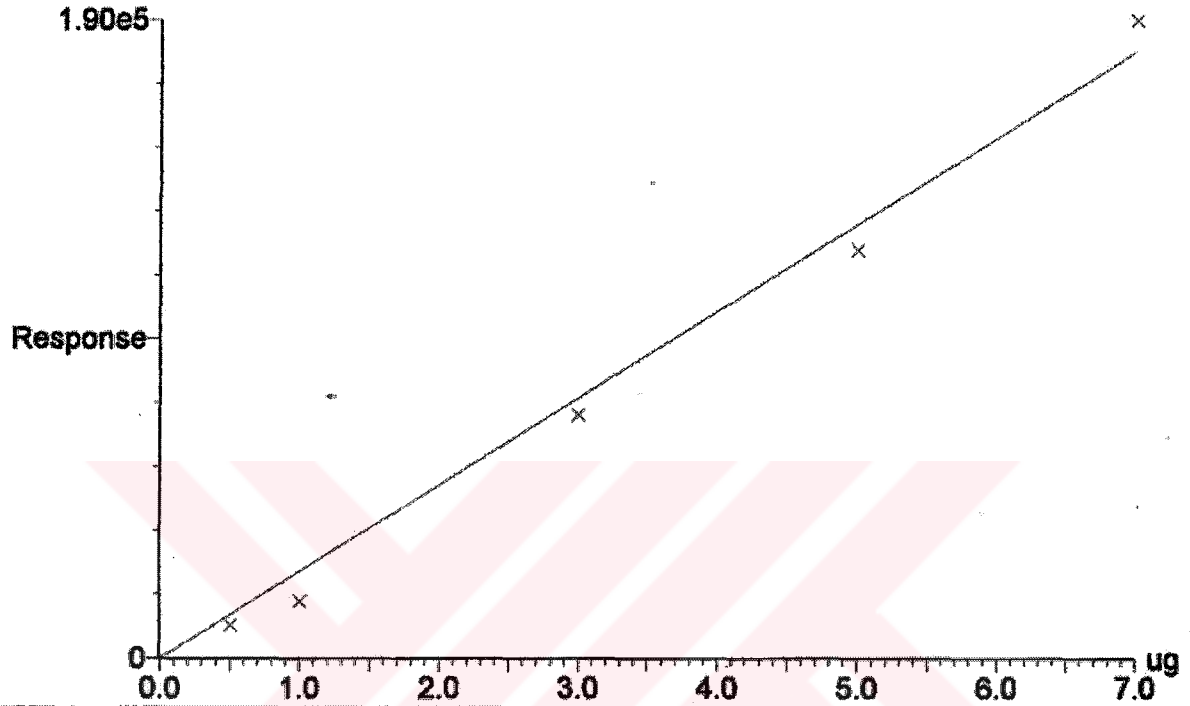
Compound 8 name: Pyrene

Coefficient of Determination: 0.988664

Calibration curve: $25822.3 * x + 0$

Response type: External Std, Area

Curve type: Linear, Origin: Force, Weighting: Null, Axis trans: None



Compound 8: Pyrene

#	Type	Std Conc	RT	Area	Response	ug
81	Standard	0.50	32.482	9810	9809.906	0.380
82	Standard	1.00	32.448	16867	16867.207	0.653
83	Standard	3.00	32.451	72341	72340.906	2.801
84	Standard	5.00	32.440	121485	121485.336	4.705
85	Standard	7.00	32.446	189901	189901.094	7.354
86	Blank					

Ek 28 Benz[a]antrasen kalibrasyon eğrisi

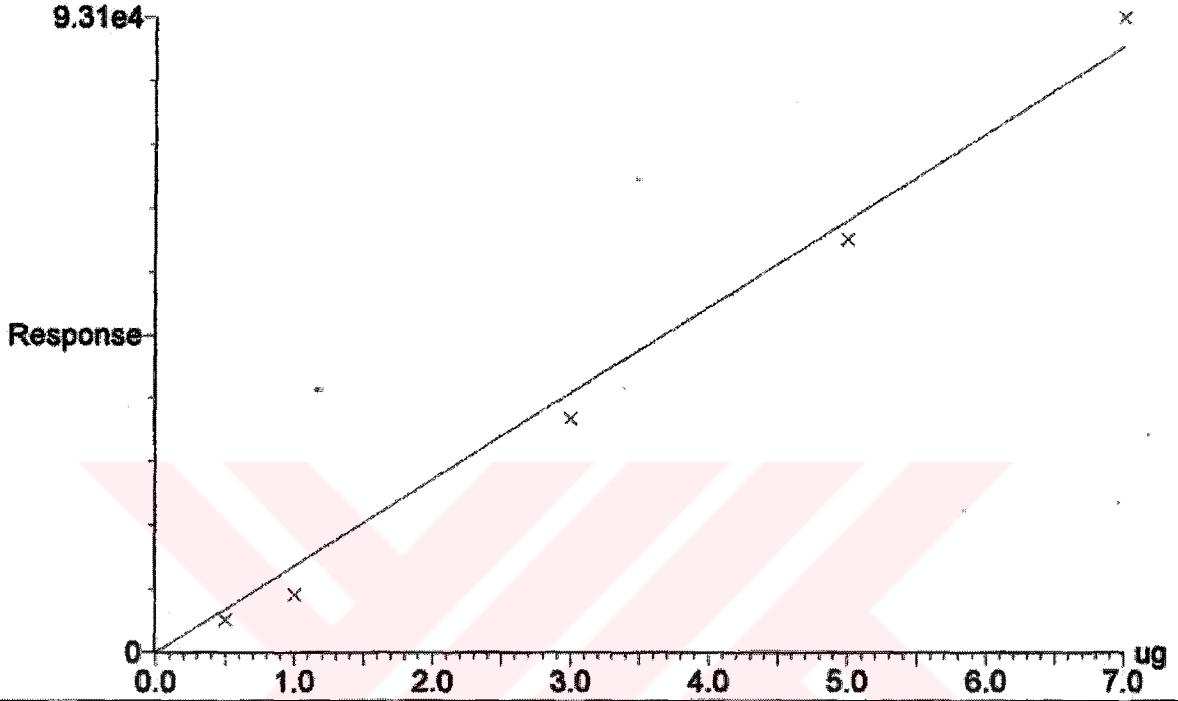
Compound 9 name: Benz[a]anthracene

Coefficient of Determination: 0.989119

Calibration curve: $12695.6 * x + 0$

Response type: External Std, Area

Curve type: Linear, Origin: Force, Weighting: Null, Axis trans: None



Compound 9: Benz[a]anthracene

#	Type	Std Conc	RT	Area	Response	ug
81	Standard	0.50	38.787	4857	4857.331	0.383
82	Standard	1.00	38.744	8472	8472.491	0.667
83	Standard	3.00	38.743	34270	34270.242	2.699
84	Standard	5.00	38.731	60791	60790.891	4.788
85	Standard	7.00	38.737	93134	93133.883	7.336
86	Blank					

Ek 29 1,2-Benzofenantren kalibrasyon eğrisi

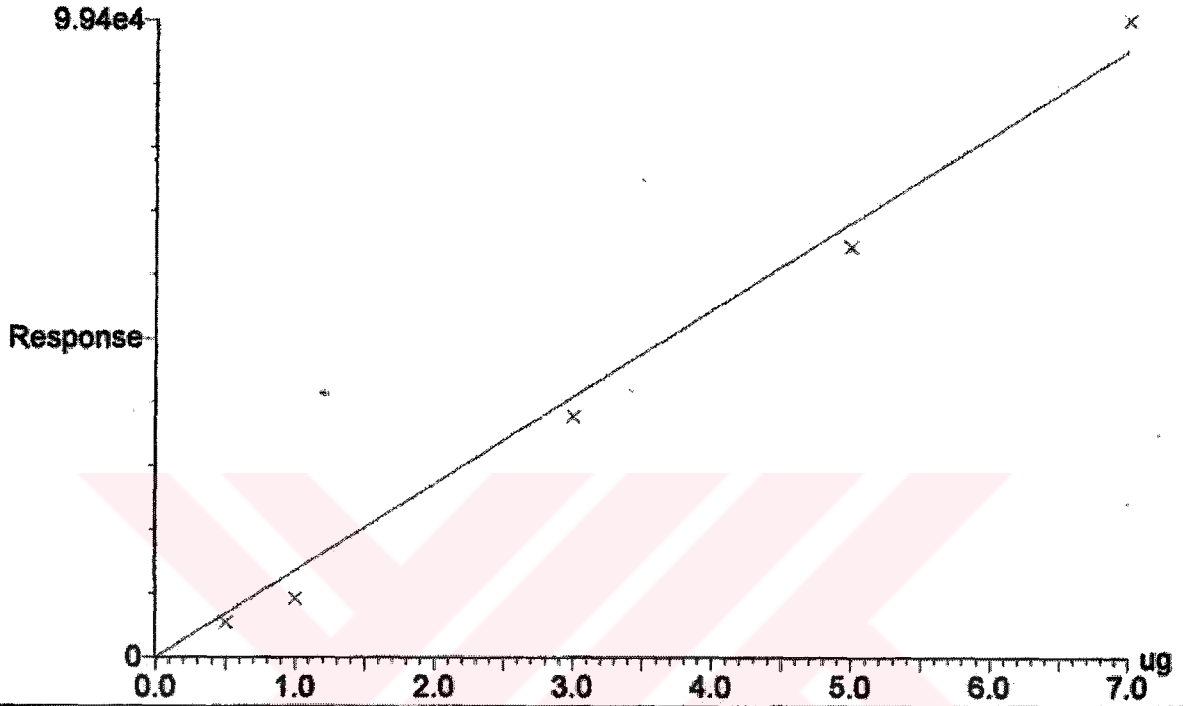
Compound 10 name: Chrysene

Coefficient of Determination: 0.989513

Calibration curve: $13541.3 * x + 0$

Response type: External Std, Area

Curve type: Linear, Origin: Force, Weighting: Null, Axis trans: None



Compound 10: Chrysene

#	Type	Std Conc	RT	Area	Response	ug
81	Standard	0.50	38.975	5409	5408.613	0.399
82	Standard	1.00	38.914	9198	9198.409	0.679
83	Standard	3.00	38.908	37574	37574.016	2.775
84	Standard	5.00	38.908	64031	64030.668	4.729
85	Standard	7.00	38.921	99439	99439.133	7.343
86	Blank					

Ek 30 Benzo[b]fluoranten kalibrasyon eğrisi

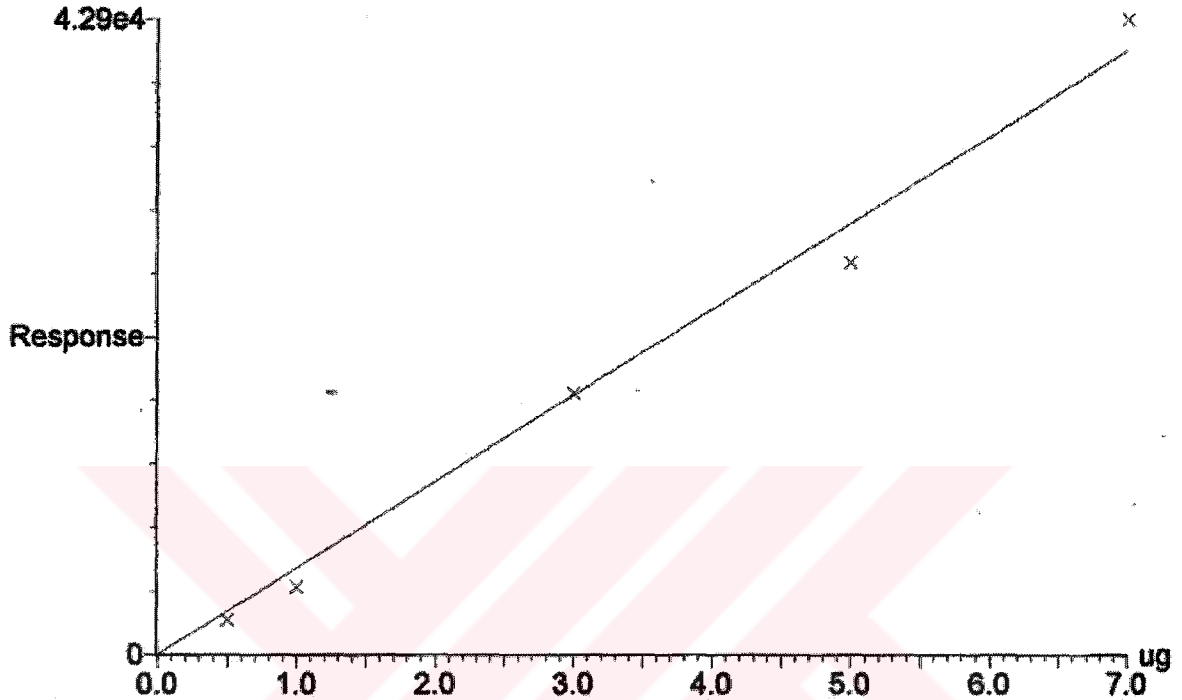
Compound 11 name: Benzo[b]fluoranthene

Coefficient of Determination: 0.988153

Calibration curve: $5840.00 \cdot x + 0$

Response type: External Std, Area

Curve type: Linear, Origin: Force, Weighting: Null, Axis trans: None



Compound 11: Benzo[b]fluoranthene

#	Type	Std Conc	RT	Area	Response	ug
81	Standard	0.50	46.467	2367	2366.530	0.405
82	Standard	1.00	46.388	4556	4556.078	0.780
83	Standard	3.00	46.381	17651	17651.123	3.022
84	Standard	5.00	46.374	26550	26550.299	4.546
85	Standard	7.00	46.390	42939	42939.406	7.353
86	Blank					

Ek 31 Benzo[k]fluoranten kalibrasyon eğrisi

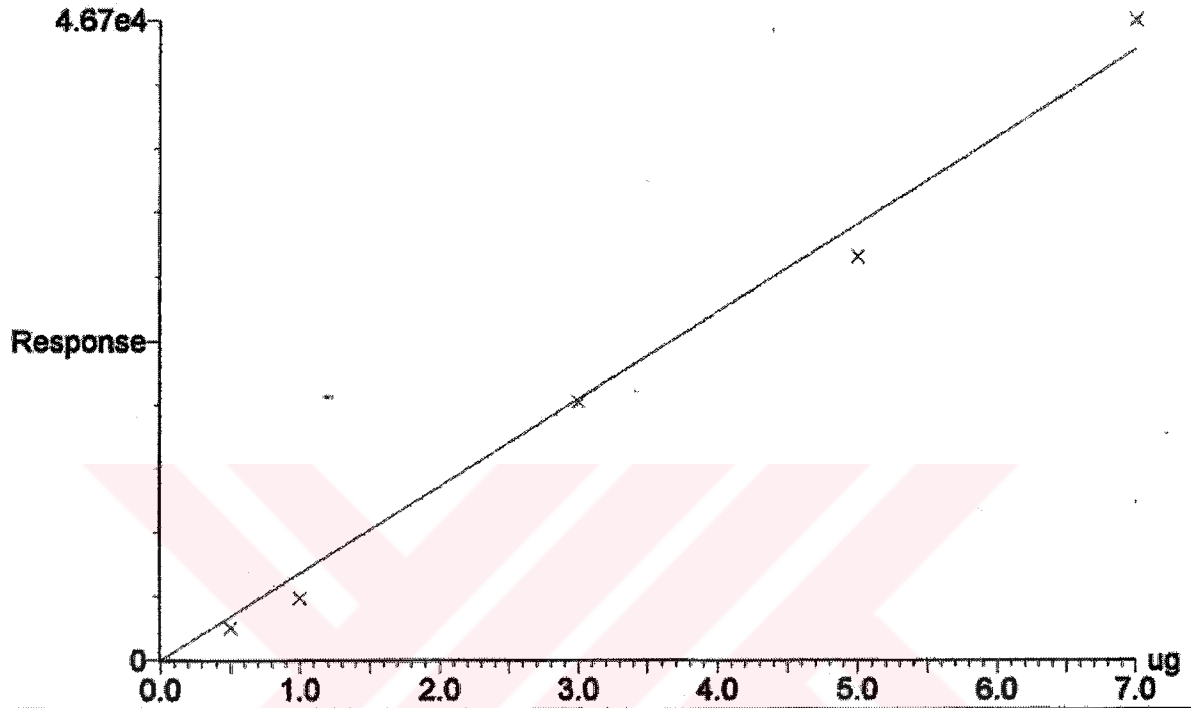
Compound 12 name: Benzo[k]fluoranthene

Coefficient of Determination: 0.989326

Calibration curve: $6364.09 * x + 0$

Response type: External Std, Area

Curve type: Linear, Origin: Force, Weighting: Null, Axis trans: None



Compound 12: Benzo[k]fluoranthene

#	Type	Std Conc	RT	Area	Response	ug
81	Standard	0.50	46.725	2370	2370.458	0.372
82	Standard	1.00	46.651	4505	4505.361	0.708
83	Standard	3.00	46.631	18869	18868.682	2.965
84	Standard	5.00	46.641	29426	29425.975	4.624
85	Standard	7.00	46.645	46678	46678.309	7.335
86	Blank					

Ek 32 Benzo[a]piren kalibrasyon eğrisi

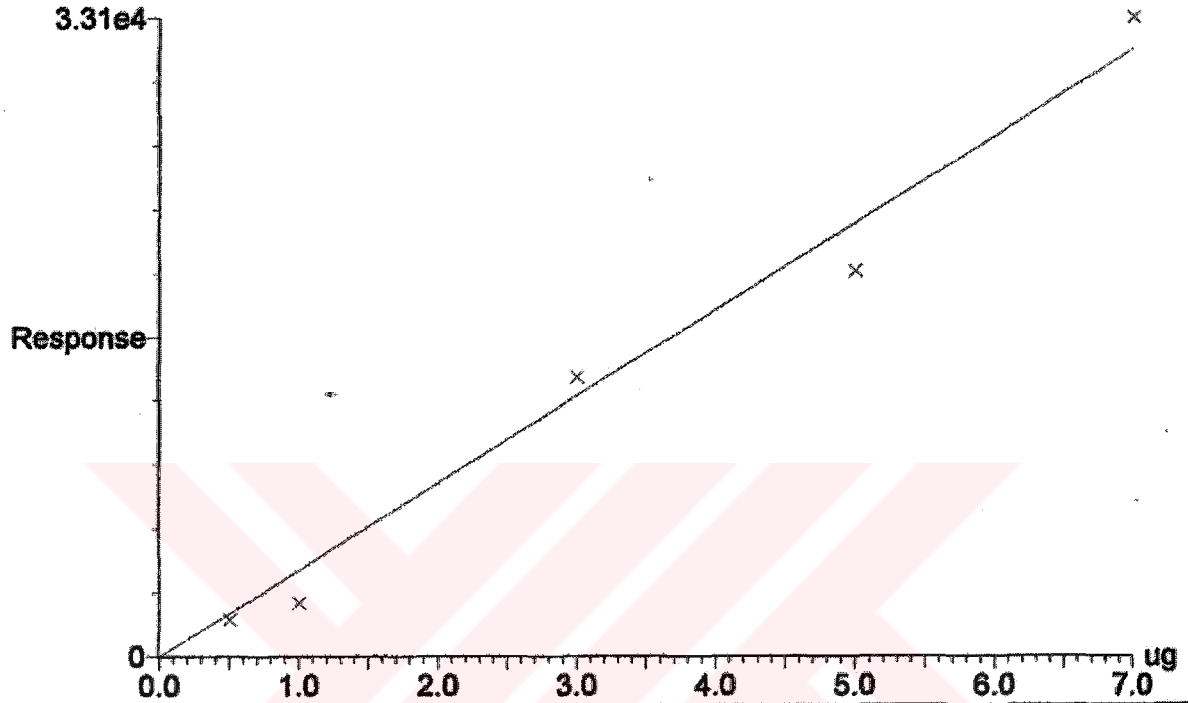
Compound 13 name: Benzo[a]pyrene

Coefficient of Determination: 0.980644

Calibration curve: $4493.30 * x + 0$

Response type: External Std, Area

Curve type: Linear, Origin: Force, Weighting: Null, Axis trans: None



Compound 13: Benzo[a]pyrene

#	Type	Std Conc	RT	Area	Response	ug
81	Standard	0.50	49.578	1922	1922.123	0.428
82	Standard	1.00	49.514	2776	2775.684	0.618
83	Standard	3.00	49.490	14428	14428.192	3.211
84	Standard	5.00	49.507	19955	19955.486	4.441
85	Standard	7.00	49.478	33109	33108.781	7.368
86	Blank					

Ek 33 Benzo[g,h,i]perilen kalibrasyon eğrisi

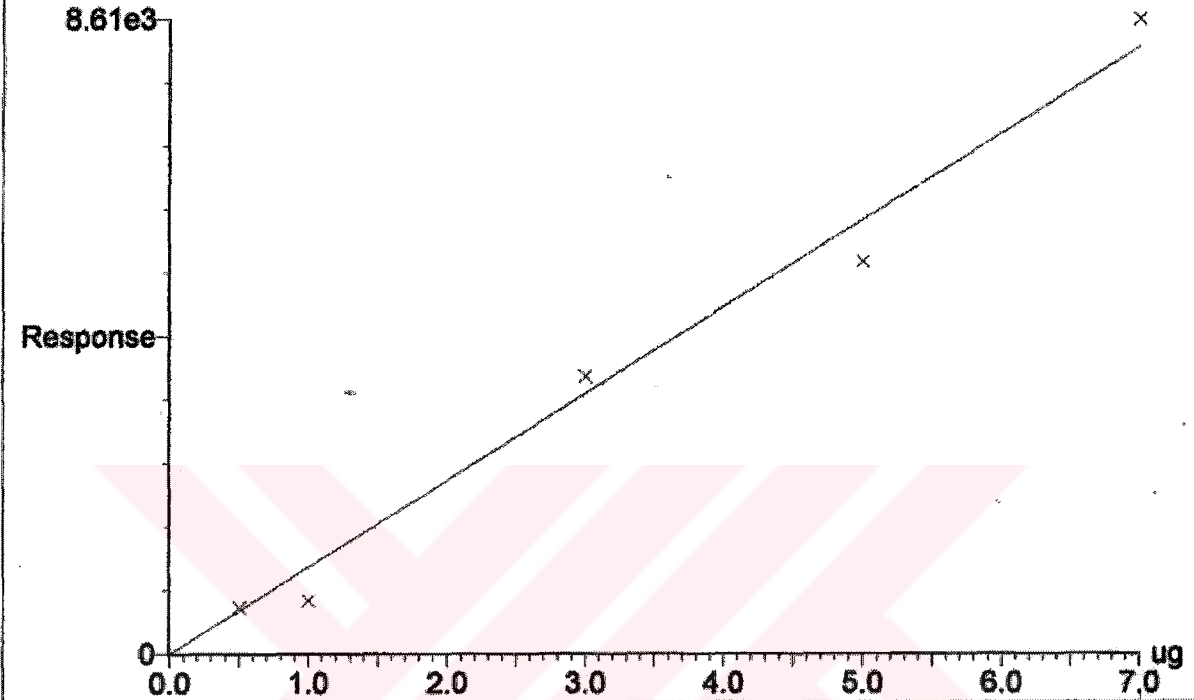
Compound 14 name: Benzo[ghi]perylene

Coefficient of Determination: 0.983891

Calibration curve: $1177.48 * x + 0$

Response type: External Std, Area

Curve type: Linear, Origin: Force, Weighting: Null, Axis trans: None



Compound 14: Benzo[ghi]perylene

#	Type	Std Conc	RT	Area	Response	ug
81	Standard	0.50	66.142	629	628.828	0.534
82	Standard	1.00	65.984	719	718.637	0.610
83	Standard	3.00	66.010	3766	3765.711	3.198
84	Standard	5.00	65.979	5319	5319.385	4.518
85	Standard	7.00	66.031	8611	8610.822	7.313
86	Blank					

Ek 34 Dibenz[a,h]antrasen kalibrasyon eğrisi

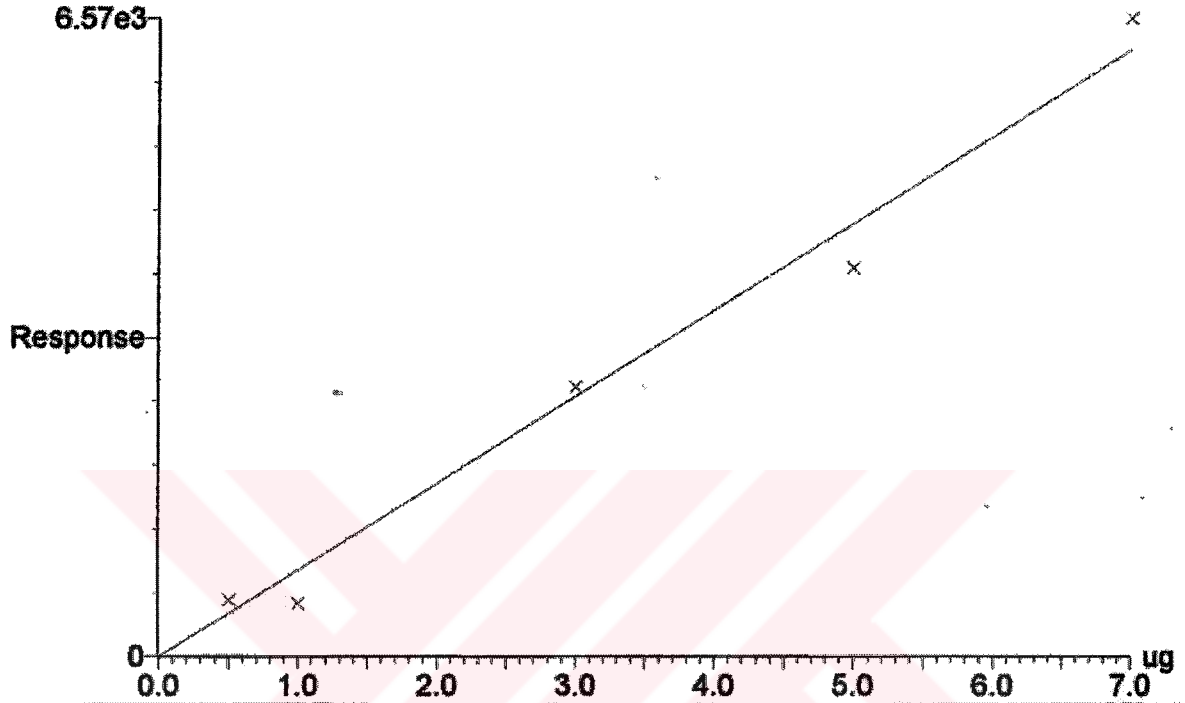
Compound 15 name: Dibenz[a,h]anthracene

Coefficient of Determination: 0.982171

Calibration curve: $892.561 * x + 0$

Response type: External Std, Area

Curve type: Linear, Origin: Force, Weighting: Null, Axis trans: None



Compound 15: Dibenz[a,h]anthracene

#	Type	Std Conc	RT	Area	Response	ug
81	Standard	0.50	67.580	586	586.403	0.657
82	Standard	1.00	67.456	554	554.228	0.621
83	Standard	3.00	67.384	2773	2773.217	3.107
84	Standard	5.00	67.416	4007	4006.523	4.489
85	Standard	7.00	67.397	6571	6571.230	7.362
86	Blank					

Ek 35 İndeno[1,2,3-cd]piren kalibrasyon eğrisi

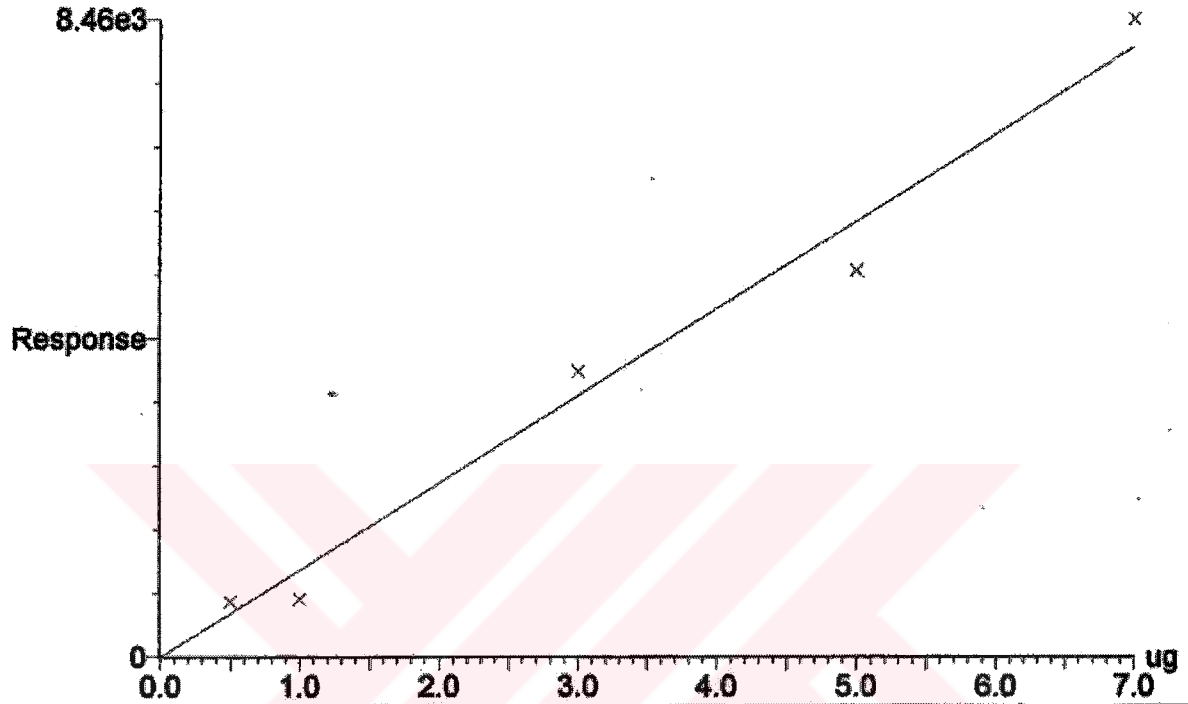
Compound 16 name: Indeno[1,2,3-cd]pyrene

Coefficient of Determination: 0.980255

Calibration curve: $1156.35 * x + 0$

Response type: External Std, Area

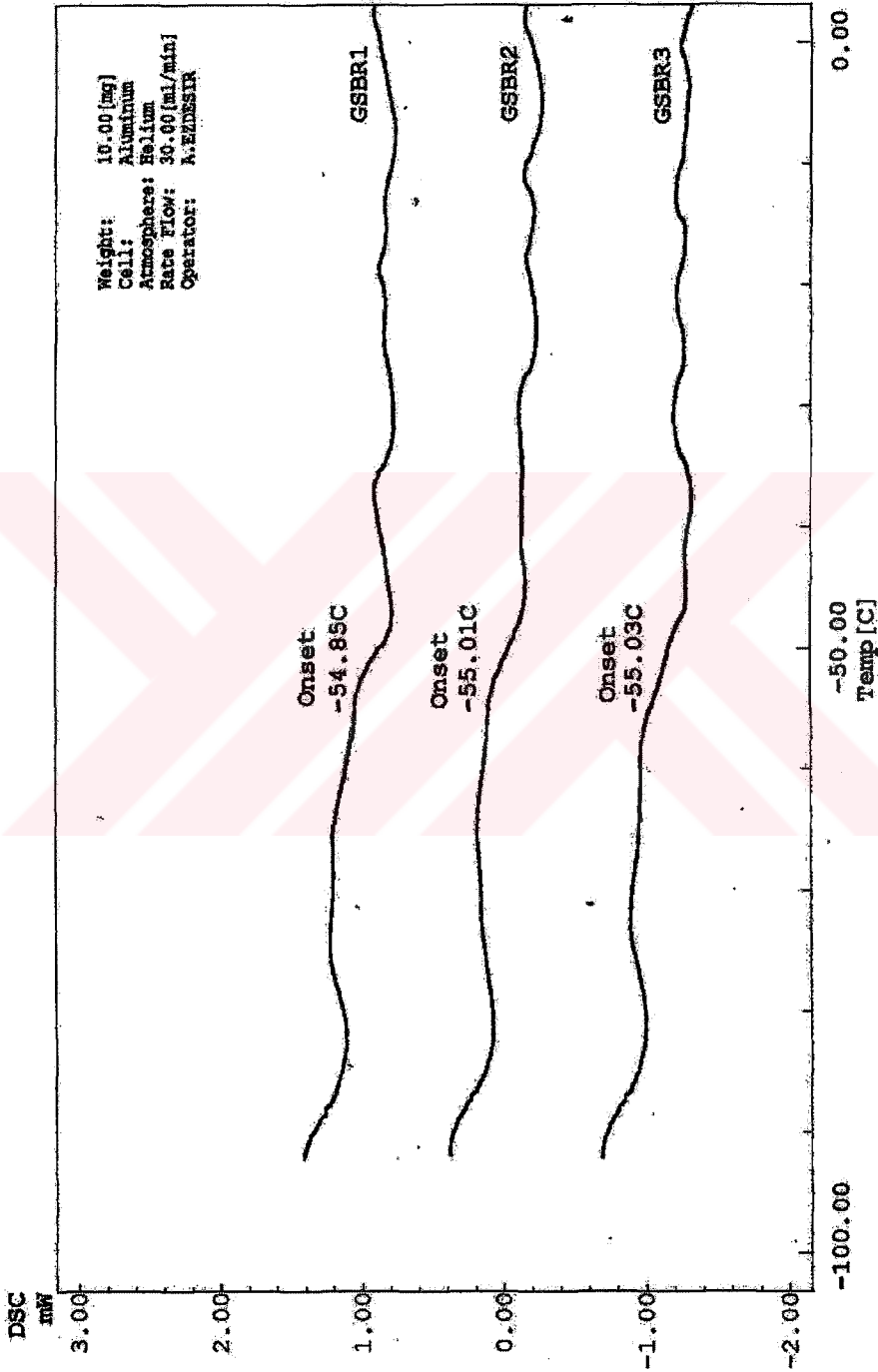
Curve type: Linear, Origin: Force, Weighting: Null, Axis trans: None



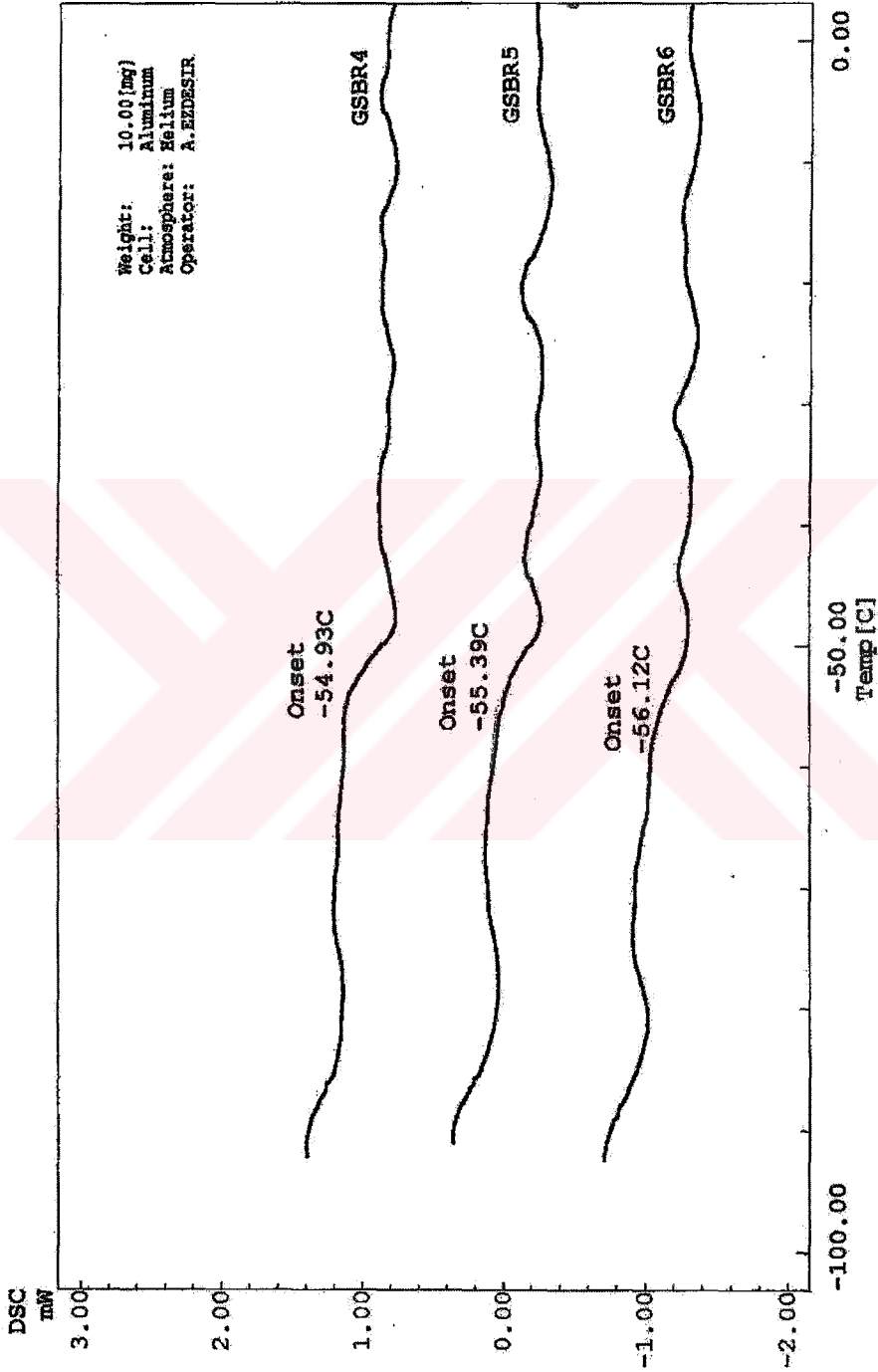
Compound 16: Indeno[1,2,3-cd]pyrene

#	Type	Std Conc	RT	Area	Response	ug
81	Standard	0.50	71.047	739	739.427	0.639
82	Standard	1.00	70.842	775	774.608	0.670
83	Standard	3.00	70.811	3788	3788.237	3.276
84	Standard	5.00	70.856	5133	5133.490	4.439
85	Standard	7.00	70.852	8464	8463.748	7.319
86	Blank					

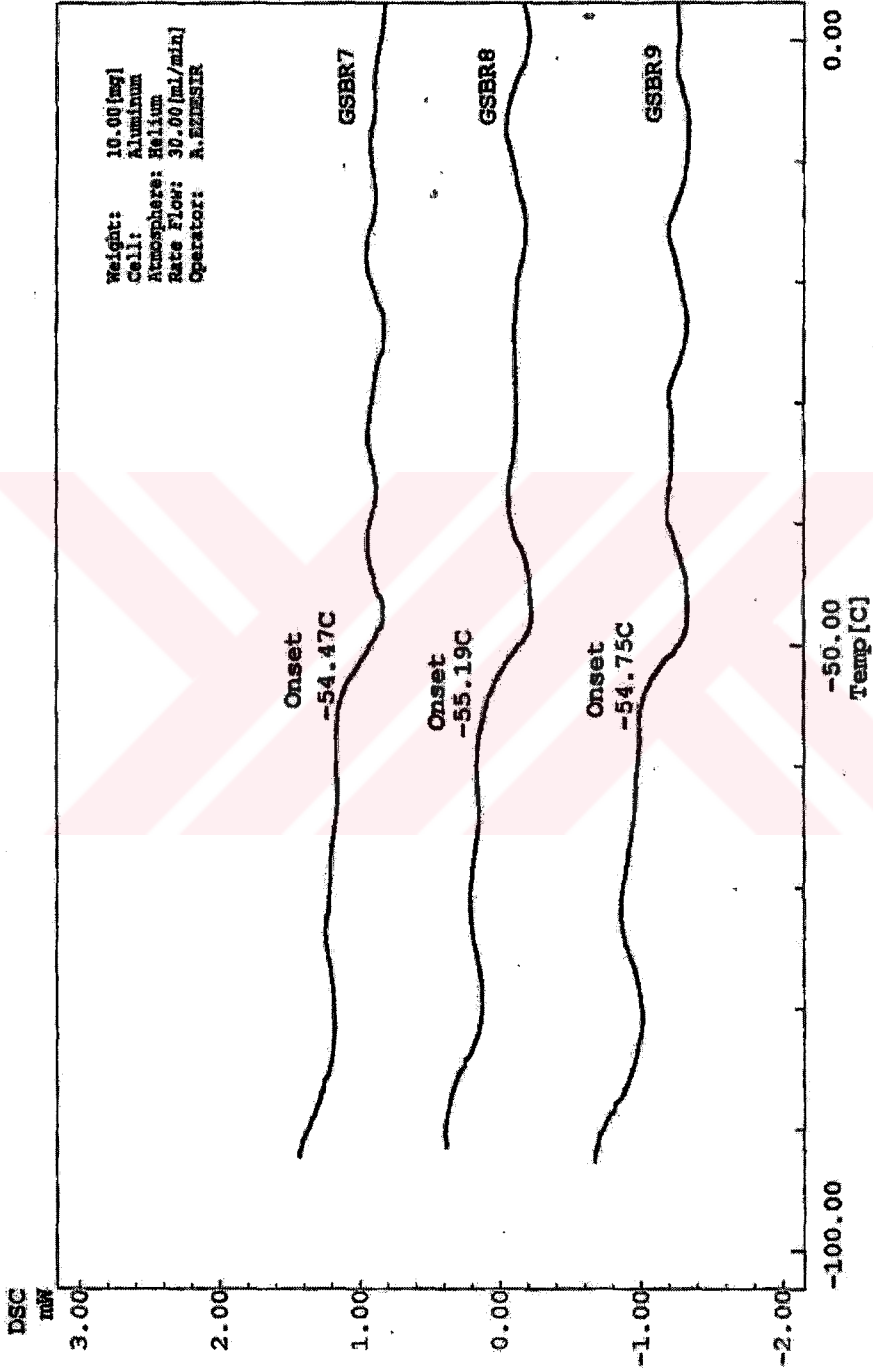
Ek 36 GSBRI, GSBR2, GSBRI3 DSC termogramlari



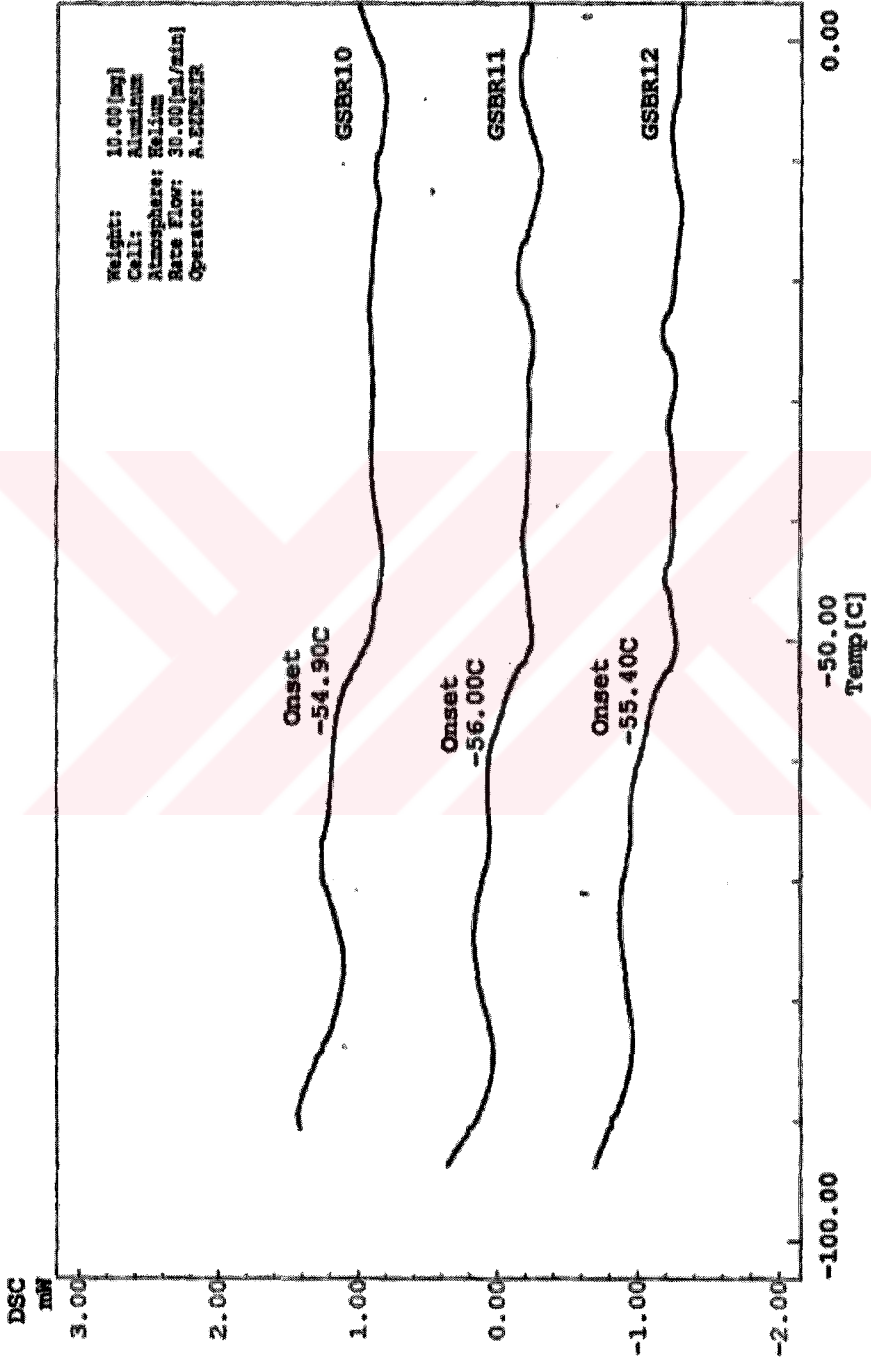
Ek 37 GSB4, GSB5, GSB6 DSC termogramlari



Ek 38 GSB7, GSB8, GSB9 DSC termogramlari



Ek 39 GSBRI10, GSBRI11, GSBRI12 DSC termogramları

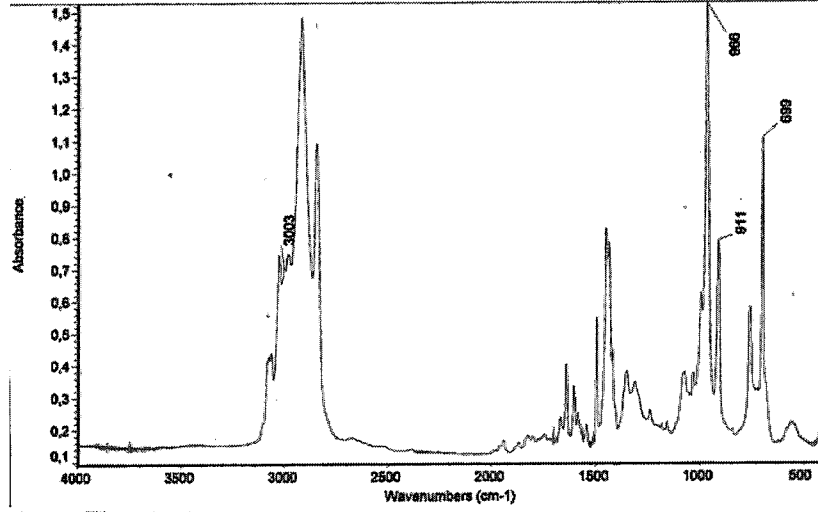


Ek 40 GSR1, GSR2 ve GSR3 numunelerinin mikroyapı tayini için çekilen FT/IR spektrumları

Spectrum Title: GSR-1

GSR-1 Microstructure

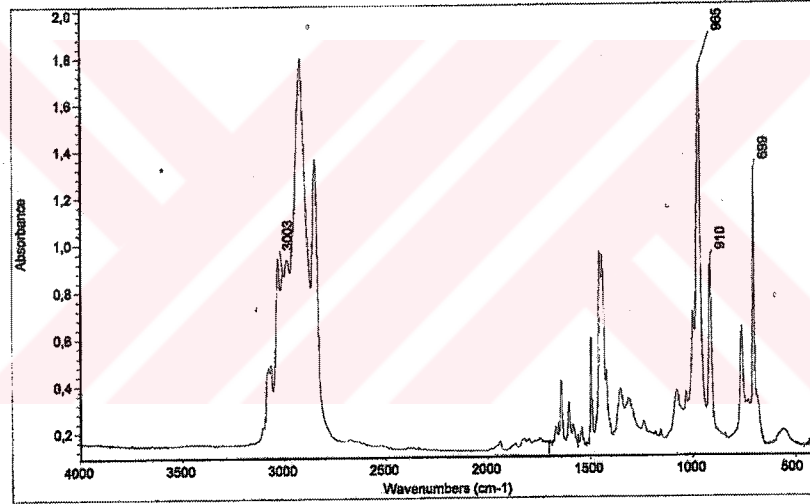
Thu Sep 12 15:11:40 2002



Spectrum Title: GSR-2

GSR-2 Microstructure

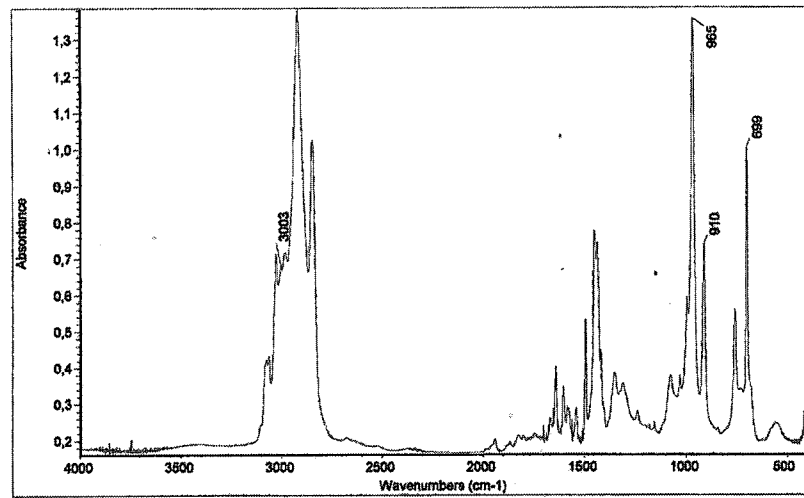
Thu Sep 12 15:39:27 2002



Spectrum Title: GSR-3

GSR-3 Microstructure

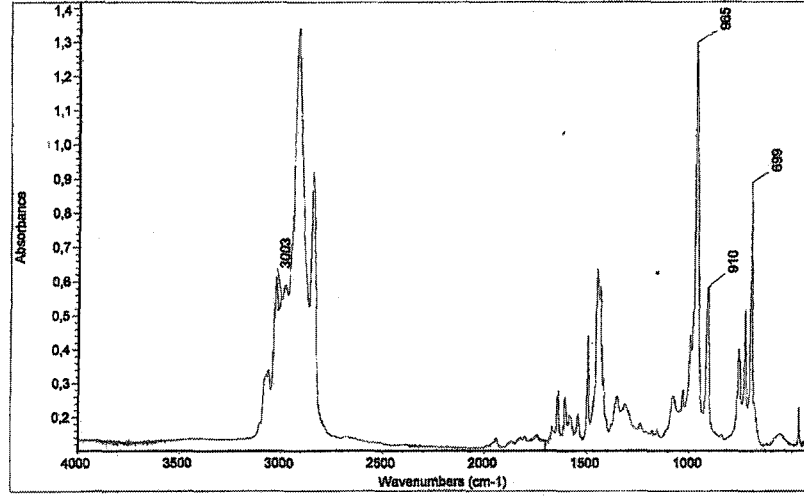
Thu Sep 12 15:38:16 2002



Ek 41 GSR4, GSR5 ve GSR6 numunelerinin mikroyapı tayini için çekilen FT/IR spektrumu

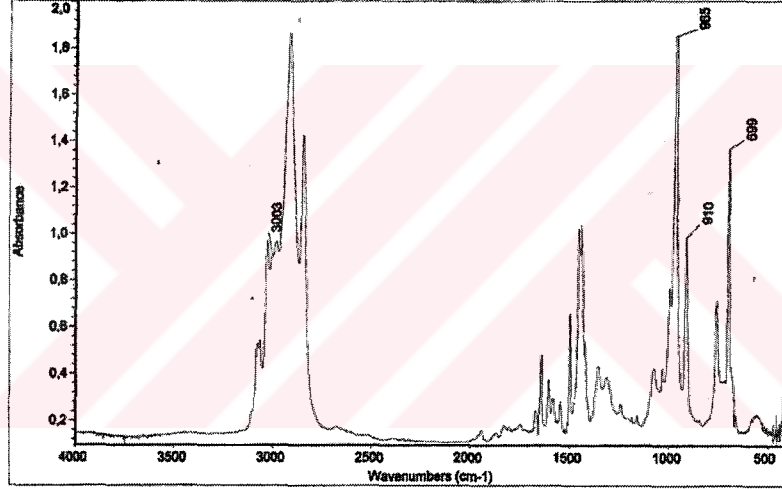
Spectrum Title: GSR-4
GSR-4 Microstructure

Fri Sep 13 13:58:14 2002



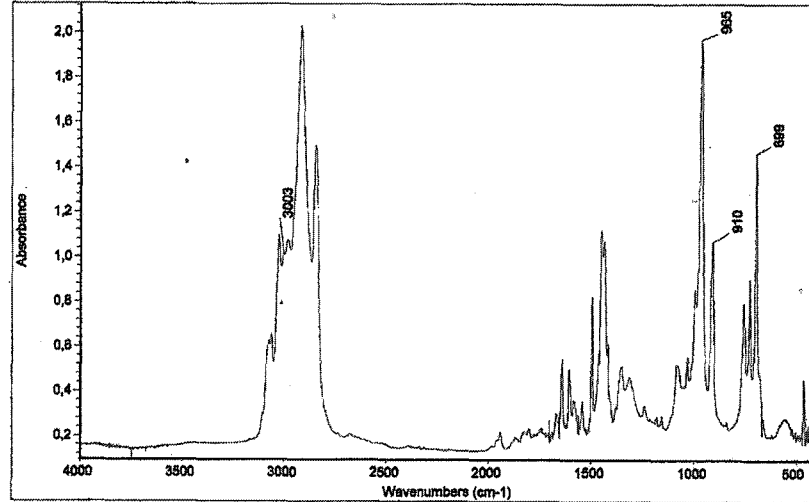
Spectrum Title: GSR-5
GSR-5 Microstructure

Fri Sep 13 14:13:28 2002



Spectrum Title: GSR-6
GSR-6 Microstructure

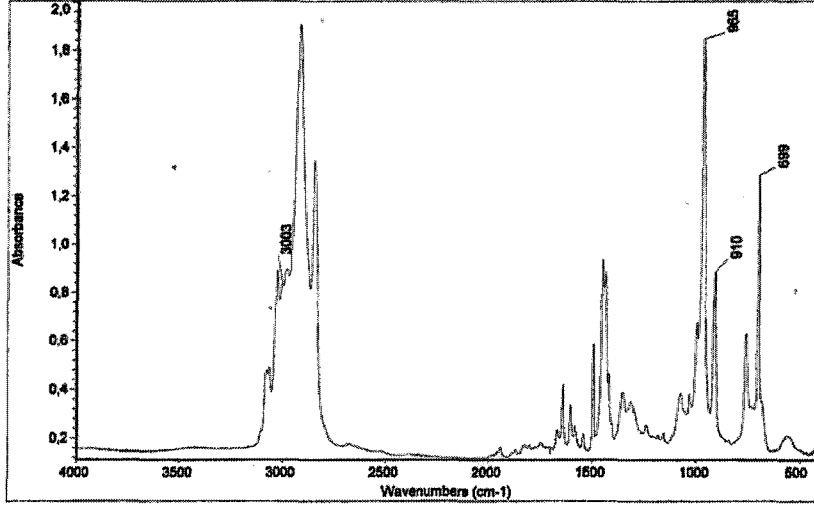
Fri Sep 13 16:14:30 2002



Ek 42 GSR7, GSR8 ve GSR9 numunelerinin mikroyapı tayini için çekilen FT/IR spektrumu

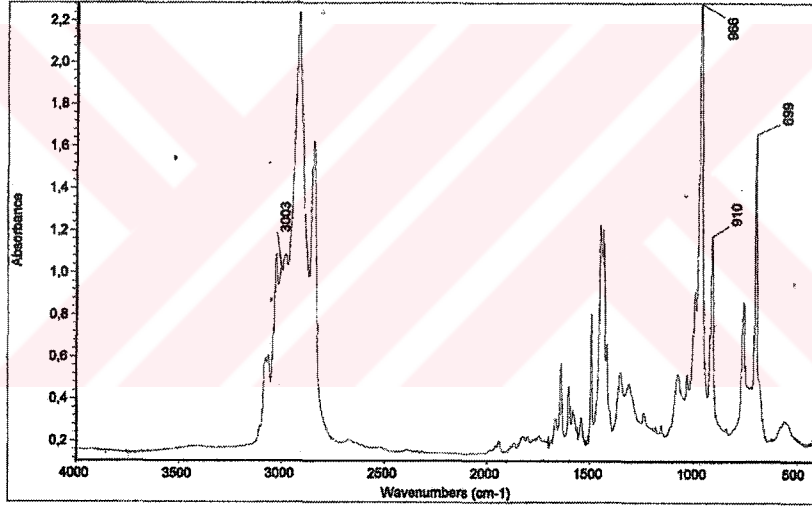
Spectrum Title: GSR-7
GSR-7 Microstructure

Mon Sep 16 13:38:15 2002



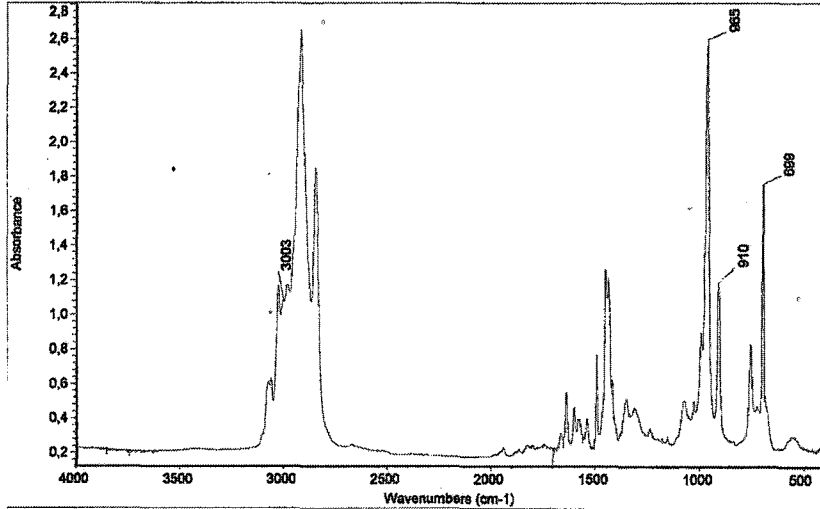
Spectrum Title: GSR-8
GSR-8 Microstructure

Tue Sep 17 09:40:06 2002



Spectrum Title: GSR-9
GSR-9 Microstructure

Tue Sep 17 13:55:29 2002

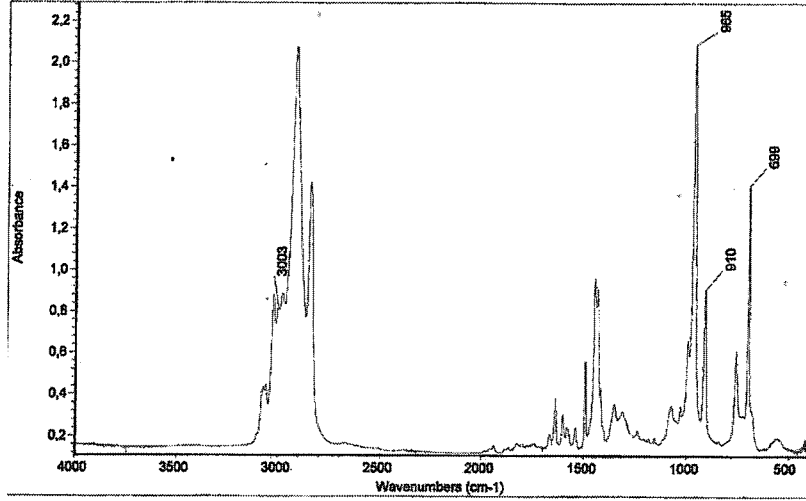


Ek 43 GSR10, GSR11 ve GSR12 numunelerinin mikroyapı tayini için çekilen FT/IR spektrumu

Spectrum Title: GSR-10

GSR-10 Microstructure

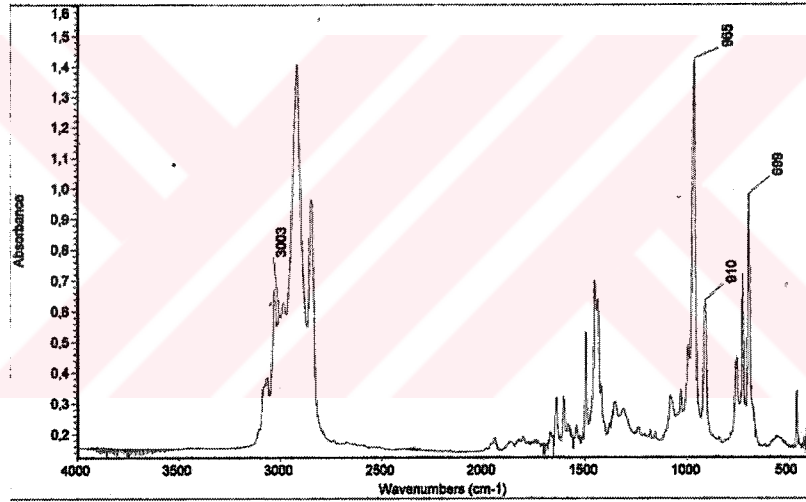
Tue Sep 17 16:43:50 2002



Spectrum Title: GSR-11

GSR-11 Microstructure

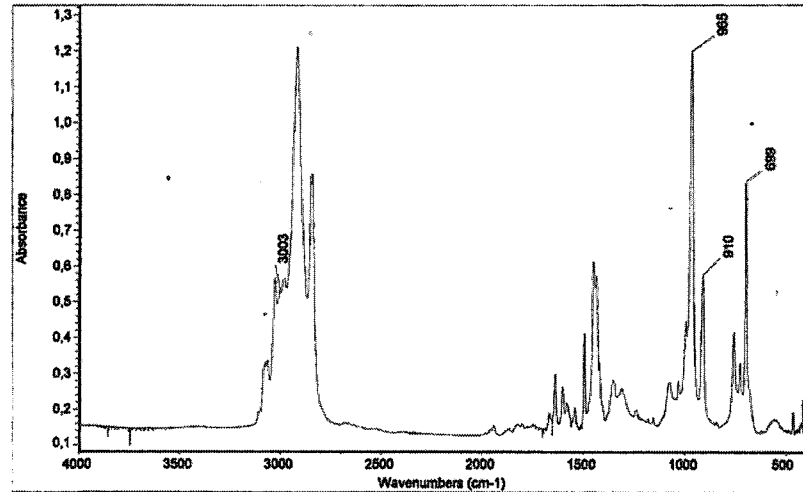
Thu Sep 19 10:31:17 2002



Spectrum Title: GSR-12

GSR-12 Microstructure

Thu Sep 19 15:43:59 2002



Ek 44 N-nitrozamin standardı GC/TEA kromatogramı

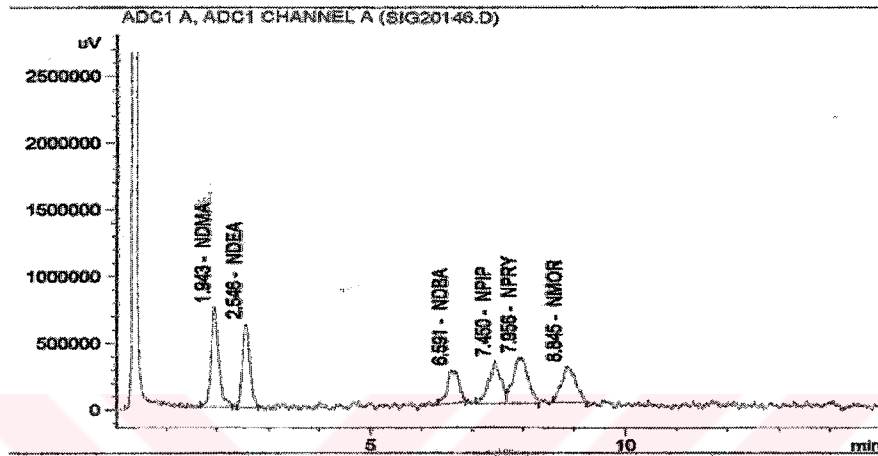
Data File name: C:\HPCHEM1\DATA\SIG20146.D
 Method name: C:\HPCHEM1\METHODS\TEA.M

Sample Name 40 PPB STD

Inj.Date : 6/2/2001

Inj.Time : 3:32:38 AM

Sample Info. :



#	Compound Name	Amount	Resp.	Resp. %	Exp. RT	Meas. RT
1	NDMA	39.566	7.901e6	21.760	1.943	1.943
2	NDEA	34.877	6.536e6	18.000	2.587	2.546
3	NDMA	29.176	4.165e6	11.470	6.655	6.591
4	NPIP	34.724	5.230e6	14.403	7.518	7.450
5	NPYR	39.224	7.085e6	19.512	7.988	7.956
6	NMOR	31.056	5.395e6	14.856	8.939	8.845
T		208.623				

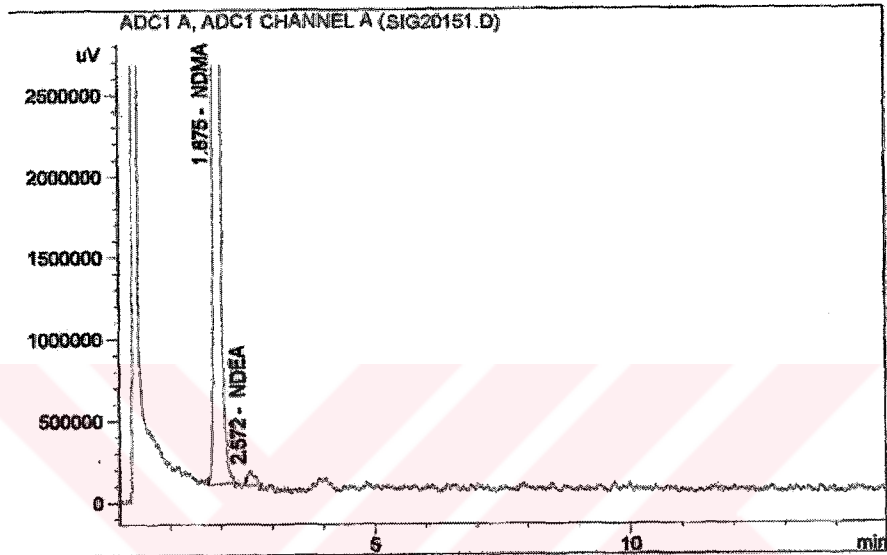
created on: 6/2/2001

1:24:40 AM

Ek 45 SBR 1502 ekstraktı numunesinin GC/TEA kromatogramı

Data File name: C:\HPCHEM\1\DATA\SIG20151.D
 Method name: C:\HPCHEM\1\METHODS\TEAM

Sample Name: 1502
 Inj. Date : 6/2/2001
 Inj. Time : 4:27:01 AM
 Sample Info. :



#	Compound Name	Amount	Resp.	Resp. %	Exp. RT	Meas. RT
1	NDMA	159.529	3.023e7	97.234	1.850	1.875
2	NDEA	4.189	8.600e5	2.766	2.587	2.572
3	NDBA	0.000	0.000	0.000	6.655	0.000
4	NPIP	0.000	0.000	0.000	7.518	0.000
5	NPRY	0.000	0.000	0.000	7.988	0.000
6	NMOR	0.000	0.000	0.000	8.939	0.000
T		163.718				

$$\frac{159,529}{5} \approx 32 \text{ ppb}$$

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	01.03.1965	
Doğum yeri	Samandağ	
Lise	1981-1984	Antakya Kurtuluş Lisesi
Lisans	1986-1990	Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	1991-1994	Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı
Doktora	1997-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı
Çalıştığı kurum	1990-Devam ediyor	PETKİM Petrokimya Holding A.Ş.

