



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SİLİKON KÖPÜK ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

**Kimya Mühendisi Özgül YAKUT
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bölümü**

**Danışman
Doç.Dr. Tuncer Yalçinyuva**

Aralık, 2011

İSTANBUL

Bu çalışma 23/01/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç.Dr. Tuncer YALÇINYUVA (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof.Dr. Gamze GÜÇLÜ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof.Dr. Cemal ÖZEROĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç.Dr. Tülin Banu İYİM
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof.Dr. Saadet PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca bana zaman ayıran çok değerli hocam Sayın Doç.Dr. Tuncer Yalçınyuva'ya en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma ve çalışmamın uygulama kısmını destekleyen Mega Polietilen Köpük San. ve Tic. A.Ş.'ye ve özellikle Sayın Kimya Müh.Emre Ceylan'a teşekkürü borç bilirim.

Manevi destekleri ve çalışmalarım sırasındaki yardımlarından dolayı arkadaşlarım Sayın Kimya Müh.Yasemin Yılmaz'a ve Sayın Kimya Müh. Ayça Bal'a teşekkür ederim.

Desteğini göz ardı edemeyeceğim, beni en zor durumlarda yüreklendiren, destekleyen ve bana güvenen, birlikte çalışmaktan onur duyduğum müdürüm ve hocam Sayın Dr. Mehmet Hügül'e teşekkürü borç bilirim.

Her zaman yanımda olup desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve hayatım boyunca bana kayıtsız şartsız sevgi, hoşgörü ve sabır gösteren sevgili aileme ve özellikle biricik annem Şefika Yakut'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık, 2011

Özgül YAKUT

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. POLİMER KÖPÜKLER	3
2.1.1. Polimerik Köpüklerin Gruplandırılması	3
2.1.1.1 Termoplastik ve Termoset Polimer Köpükleri.....	4
2.1.1.2 Kapalı ve Açık Gözenekli Polimer Köpükleri	4
2.1.1.3 Esnek ve Sert Polimer Köpükleri.....	5
2.1.2. Polimer Köpüklerin Üretimi	5
2.1.3. Polimer Köpüklerin Kullanım Alanları	6
2.2. SİLİKON POLİMERLERİ.....	6
2.2.1. Silikon Polimerlerinin Sentezi	8
2.3. SİLİKON KÖPÜKLERİN ELDESİ	9
2.3.1. Köpüklerin Sınıflandırılması	9
2.3.2. Silikonların Kullanım Alanları	12
2.3.3. Köpük Yapıcı Maddeler	14
2.3.3.1 Fiziksel Köpük Yapıcılar	15
2.3.3.2 Kimyasal Köpük Yapıcılar	16

2.4. KÖPÜK ÜRETİM YÖNTEMLERİ	17
2.4.1. Kesikli (Batch) Proses	17
2.4.2. Ekstrüzyon ile Köpük Üretimi	18
2.4.3. Enjeksiyon ile Köpük Kalıplama	20
2.5. SİLİKON KÖPÜKLER İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	22
3. MALZEME VE YÖNTEM	28
3.1. KİMYASAL MADDELER	28
3.1.1. SİLİKON KAÜÇUK	28
3.1.2. KALSİT	28
3.1.3. STEARİK ASİT	29
3.1.4. TİTANYUM DİOKSİT	29
3.1.5. ULTRAVİYOLE İŞİN ABSORBLAYICI	29
3.1.6. DİKÜMİL PEROKSİT	29
3.1.7. AKTİVATÖR (CELLEX A)	29
3.1.8. OKSİBİS BENZEN SÜLFONİL HİDRAZİD	30
3.1.9. DİNİTROSO PENTAMETİLEN TETRAMİN	30
3.2. YÖNTEMLER VE CİHAZLAR	31
3.2.1. AÇIK HAMUR MAKİNESİ	31
3.2.2. ÇEKME-KOPMA-YIRTIILMA TESTİ.....	33
3.2.3. YOĞUNLUK	35
3.2.4. SERTLİK	35
3.2.5. İSİDA BOYUTSAL DEĞİŞİM.....	36
3.2.6. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA).....	36
3.2.7. GÖZENEK ÇAPI.....	37
4. BULGULAR	38
4.1. DİNİTROSO PENTAMETİLEN TETRAMİN (DPT) ÇALIŞMALARI ...	38
4.2. OKSİBİS BENZEN SÜLFONİL HİDRAZİD (OBŞH) ÇALIŞMALARI ..	39
4.3. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA) SONUÇLARI	40
4.4. MEKANİK ÖZELLİKLER	42
4.5. GÖZENEK ÇAPI	44

5. TARTIŞMA VE SONUÇ	49
5.1. DPT ÇALIŞMALARI	51
5.2. OBSH ÇALIŞMALARI	51
5.3. TGA VERİLERİNİN İNCELENMESİ	51
5.4. MEKANİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ	52
5.5. GÖZENEK ÇAPI	53
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ	58

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Lineer polimer yapılı silikon bileşiği	8
Şekil 2.2	: Açık ve kapalı hücre yapıları.....	10
Şekil 2.3	: Açık hücre yapısı.....	12
Şekil 2.4	: Şişiricilerin katalizör etkisi.....	15
Şekil 2.5	: Kesikli (Batch) prosesin şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.6	: Tek vidalı ekstruder sistemi ile köpük üretimi.....	20
Şekil 2.7	: Enjeksiyon köpük kalıplama cihazı.....	21
Şekil 2.8	: Merdiven yapılı silikon	22
Şekil 2.9	: Silikonların lenslerde kullanımı	23
Şekil 2.10	: Kontrollü ilaç salınım sisteminin şematik gösterimi.....	24
Şekil 3.1	: 4,4-Oksibis (benzenesülfonilhidrazit) (OBSH).....	30
Şekil 3.2	: N, N'-Dinitrozopentametilentetramin (DPT).....	30
Şekil 3.3	: Açık hamur makinesi.....	31
Şekil 3.4	: Çekme-kopma testi deney numunesinin boyutları	33
Şekil 3.5	: Çekme deneyi cihazı	34
Şekil 3.6	: Yoğunluk ölçme cihazı.....	34
Şekil 4.1	: Saf halde DPT ve OBSH TGA sonuçları	40
Şekil 4.2	: DPT ve Cellex A karışımlarına ait TGA sonuçları	41
Şekil 4.3	: OBSH ve Cellex A karışımlarına ait TGA sonuçları	42
Şekil 4.4	: Silikon köpüğün TEM mikro fotoğraflarında hücre büyüklükleri	45
Şekil 4.5	: Sırasıyla 1-21-8-3-0,5 phr 45dak bekletilen DPT numuneleri.....	46
Şekil 4.6	: 21-10-0,5 phr 45dak bekletilen OBSH numuneleri.....	47
Şekil 4.7	: 1 OBSH:4 DCP, 1 OBSH:1.5 DCP, 1OBSH: Cellex A numuneleri ...	48

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1	: Tipik bir hamur makinesi özellikleri	33
Tablo 3.2	: TGA analizi için hazırlanan OBSH-Cellex A karışımları.....	37
Tablo 3.3	: TGA analizi için hazırlanan DPT-Cellex A karışımları.....	37
Tablo 4.1	: DPT numunelerinin yoğunlukları.....	39
Tablo 4.2	: OBSH numunelerinin yoğunlukları.....	42
Tablo 4.3	: 45 dk DPT numunelerinin çekme-kopma-yırılma sonuçları.....	43
Tablo 4.4	: 45 dk OBSH numunelerinin çekme-kopma-yırılma sonuçları.....	43
Tablo 4.5	: 21 phr OBSH numunelerinin çekme-kopma-yırılma sonuçları	44
Tablo 4.6	: DPT ve OBSH numunelerinin test sonuçları	50

ÖZET

SİLİKON KÖPÜK ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada çeşitli katkı maddeleri kullanılarak üretilen silikon köpüklerde eklenen katkı maddeleri ile silikon köpük yapısındaki ve özelliklerindeki değişimlerin incelenmesi amaçlanmıştır.

Silikon köpükler, ısıya, hava şartlarına ve ozona dayanıklılık, ısı kararlılık, iyi dielektrik özellik, hidrofobik davranış, geçiş sıcaklıkları, geçirgenlik ve zengin fizikokimyasal özellikleri ile inşaat sektörü, korozyondan korunma, tekstil sanayi gibi alanlarda kullanılarak büyük ilgi görmektedirler.

Bu çalışmada, günümüzde yaygın olarak kullanılan silikon köpüklerin bazı özellikleri incelenerek genel bilgi verilecektir. Tez çalışmasında yer alan denemelerde iki farklı köpük yapıcı kullanılmış ve farklı köpük yapıcı/aktivatör oranlarıyla, farklı sürelerde bir seri silikon köpük ürün elde edilmiştir.

Elde edilen silikon köpükler üretildikten sonra yoğunluk, termogravimetrik analiz (TGA) ile ısı dayanım, çekme-kopma, yırtılma ve sertlik gibi mekanik dayanım, köpüklerde gözenek çapı ve dağılımı gibi ürün özellikleri çeşitli analiz yöntemleriyle test edilmiştir.

SUMMARY

MANUFACTURING OF SILICON FOAMS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

Aim of this study is to investigate additives used in silicone foams and corresponding changes in the structure and properties of the silicone.

Silicone foams are of current interest in construction engineering, corrosion protection, textile industry for their strength against heat, environmental conditions and ozone; heat stability, good dielectric properties, hydrophobic behavior, transition temperatures, permeability and other rich physicochemical properties.

In this study, some information and the features about the silicone foams, which are widely used and searched in literature, will be given. In the experimental part of this study, two different type of blowing agent were used. A series of silicone foam sample were produced by using different blowing agents, blowing agent/activator ratios and process time.

After silicone foams were obtained, some product properties such as density, heat stability by thermogravimetric analysis (TGA); mechanical properties by tensile and tear strength, hardness; cell diameters and distribution were analyzed.

1. GİRİŞ

Plastik işleme endüstrisinde dünya çapında rekabet edebilmek için, üretim proseslerinde yenilikler ve gelişmeler ile ürün maliyetlerini minimize etmek, yeni veya geliştirilmiş ürünleri pazara sunmak gerekir. Silikon köpükler, düşük yoğunluk ve düşük üretim maliyetleri ile bu talebe karşılık verebilecek malzemeler arasındadır [1].

Silikon köpükler, uçucu gaza dönüşebilen gaz veya sıvı haldeki köpük yapıcıların genişlemesiyle üretilen, yoğun polimer matris ile çevrilmiş, gaz boşlukları içeren malzemeler olarak tanımlanır. Silikon köpükler genellikle, minimum iki fazdan oluşur. Bunlardan birincisi katı polimerik matris, diğeri ise köpük yapıcı ile elde edilen gaz fazıdır. Silikon köpük içindeki boşluklar malzemenin yoğunluğunu azaltırken daha az hammadde kullanımı sağlarlar.

Bu durum ise ürünün fiyatını da önemli oranda düşürür. Ayrıca malzeme içindeki boşluk oranı kontrol edilerek silikon köpüğün yoğunluğu ayarlanabilir ve değişik özelliklerde ve farklı yerlerde kullanılacak silikon köpükler üretilir. Bu avantajlarından dolayı, silikon köpüklerinin kullanım yerleri ve tüketim miktarları ilk ticari üretimlerinin başladığı 1940 yılından bu yana hızla artmıştır [2].

Geleneksel malzemelere ve hücresel olmayan polimerlere oranla daha düşük yoğunluk, malzeme tasarrufu, üstün dayanım/ağırlık oranı, fiyat uygunluğu, yüksek ısı ve ses yalıtımı, darbe dayanımı, tokluk, yorulma ömrü, ısıl kararlılık, düşük dielektrik sabiti, düşük ısıl iletkenlik gibi özelliklere sahip olan silikon köpükler, mobilya sektörü, taşıma, yatak takımı, halı-döşeme altlıkları, paketleme, tekstil, oyuncaklar, conta, spor uygulamaları, yalıtım uygulamalarında kullanılmaktadır [3]. Özellikle otomotiv sektöründe parçalarda ağırlık tasarrufu ve bunun sonucunda azalan yakıt tüketimi sağlaması polimer ve polimer köpüklere olan ilgiyi artırmaktadır.

Köpük uygulamalarında en çok tercih edilen polimer tipleri poliüretan (PU), polistiren (PS), polietilen (PE), polipropilen (PP), polivinil klorür (PVC) ve polikarbonat (PC)'tır

[4]. Toplam polimer köpük üretiminin yaklaşık %70–80'i poliüretan, polistiren ve polivinil-klorür esaslıdır. Bu pay içerisinde toplam poliüretan köpük tüketimi ise %50'den fazladır [2]. Son yıllarda ise polietilen ve polistiren polimerlerine göre polipropilen köpük malzemesinin kullanımı artmaktadır. Bu malzemeler daha yüksek darbe direnci, yüksek ergime sıcaklığı ve daha iyi ısıl kararlılık göstermektedir [5].

2. GENEL KISIMLAR

2.1. POLİMER KÖPÜKLER

Polimer köpükleri, içerisinde hava veya herhangi bir gaz tarafından doldurulmuş kapalı boşluklar (gözenekler, hücreler) veya içersine dağılmış gaz bulunan polimerik malzeme şeklinde tanımlanır.

Polimer köpüklerindeki boşluklar malzemenin yoğunluğunu azaltırken, fiyatını da önemli oranda düşürürler. Ayrıca boşluk oranı kontrol edilerek polimerin yoğunluğu ayarlanabilir ve değişik özelliklerde, farklı yerlerde kullanılacak köpükler üretilebilir. Bu avantajlarından dolayı, polimer köpüklerinin kullanım yerleri ve tüketim miktarları ilk ticari üretimlerinin başladığı 1940 yılından bu yana hızla artmıştır.

Genel olarak polimer köpüklerinin diğer malzemelerden üstünlükleri; hafif olmaları, ısı ve sesi yalıtmaları, birim kütle başına yüksek yüklemeye dayanmaları, düşük kalıplama maliyetleri, farklı tekniklerle hazırlanabilmeleri, vurma dayanımlarının iyi olması şeklinde sıralanabilir.

Polimer köpükleri yukarıda sıralanan üstün özellikleri taşımakla birlikte, aşağıda verilen noktalarda yetersizdirler; üretim ve şekillendirme aşamalarının yavaşlığı, kullanım sırasında bazı mekanik özelliklerini kaybetmesi, üretilen malzemelerde bölgesel yoğunluk farklarının oluşabilmesi [2].

2.1.1. Polimerik Köpüklerin Gruplandırılması

Polimer köpüklerindeki gözenekler, polimer katılırken içerisinde kalan gaz kabarcıkları veya gaz kabarcıklarının polimerden uzaklaşırken geride bıraktığı oyuk veya boşluklar nedeniyle oluşur. Polimer yapı içerisinde herhangi bir gözenegin gelişimi, çekrdekleme noktaları denilen küçük hücrelerden başlar. Poliüretan esnek

köpük üretiminde hava basılarak çekirdeklenme noktaları oluşturulur. Daha sonra çekirdeklenme noktaları genişler ve son aşamada kararlı gözenekli yapı elde edilir.

Polimer köpükleri kendi içlerinde; polimerin yapısı, içlerindeki boşluğun yapısı, köpüğün esnekliği, gözenek boyutu vb. özellikler göz önüne alınarak değişik şekillerde gruplandırılırlar [2].

2.1.1.1. Termoplastik ve Termoset Polimer Köpükleri

Polimer köpüklerindeki gözenekler, polimer matris ile çevrilmiş haldedir. Polimer içerisinde ayrıca plastikleştirici, stabilizatör, boya, alevlenmeyi geciktiriciler, dolgu maddesi vb. katkıları karıştırılmış ise matris içerisinde sözü edilen maddeler de yer alır. Matris bileşimi üretilen köpüğün kimyasal direnç, ısıl dayanım, alevlenme sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı, sertlik gibi özelliklerinden doğrudan sorumludur.

Polimer köpüklerinin üretiminde, termoplastik veya termoset karakterli polimerler kullanılabilir. Termoplastik köpüklerinin belli bir erime sıcaklıkları vardır ve bu sıcaklık, genelde köpüğün yapıldığı polimerin erime sıcaklığıdır. Polistiren, poli(vinil klorür), polietilen ve polipropilen gibi poliolefinler, akrilonitril-bütadien-stiren kopolimeri, termoplastik köpük yapımında kullanılacak bazı polimerlerdir.

Poliüretan, fenol-formaldehit, üre-formaldehit, epoksi türü termosetlerden üretilen köpüklerin belli bir erime sıcaklıkları yoktur, yüksek sıcaklıklarda bozunma gözlenir [2].

2.1.1.2. Kapalı ve Açık Gözenekli Polimer Köpükleri

Polimer köpükleri içerisindeki boşlukların yapılarına bağlı olarak kapalı ve açık gözenekler şeklinde ikiye ayrılır.

Kapalı gözenekli polimer köpüklerde, polimer içerisindeki küçük boşluklar, tamamen polimer matris ile (ince polimer filmi ile) sarılmıştır. Her bir gözenek bağımsızdır ve diğer gözeneklerle de bağlantısı yoktur. Kapalı gözenekler, polimerik malzeme içerisinde bulunan çok sayıda küçük balonlara benzetilebilir.

Kapalı gözenek çeperleri gaz geçişine izin verdiğinde, gözenek içerisindeki gaz molekülleri difüzyonla gözenekten ayrılarak köpük içerisinde hareket edebilir. Çeperleri gazları geçirmeyen gözenekler ise, içlerindeki boşluğu dolduran gazı ya da havayı tutarlar ve yer değiştirmesine izin vermezler. Bu tür köpüklerin ısı yalıtımları iyidir.

Açık gözenekli polimer köpüklerinde yer alan boşluklar birbirlerine uygun kanallarla bağlıdır. Gaz veya sıvılar kanallar yardımıyla gözenekleri doldururlar veya bir gözenekten diğerine geçerek köpük içerisinde yol alabilirler. Açık gözenekli polimer köpüklerine genel sünger adı verilir. Temizlik amacıyla kullanılan süngerler, açık gözenekli polimerlerden yapılmıştır. Su ile temas ettiklerinde yapılarındaki açık gözenekleri su doldurur ve süngerin ağırlığı önemli oranda artar. Açık gözenekli polimerler sesi iyi absorblarlar [2].

2.1.1.3. Esnek ve Sert Polimer Köpükleri

Polimer köpükleri ayrıca gözenek çeperinin sertliğine bakılarak esnek ve sert köpükler şeklinde gruplandırılırlar. Gözenek duvarlarının dayanımı esnek ve sert köpükler arasında olan köpükler için, yarı-esnek köpük tanımlaması yapılmaktadır.

Köpük çeperinin esnekliğini veya sertliğini, polimerin kimyasal yapısını kullanılan katkı maddeleri belirler. Esnek köpüklerin gözenek çeperleri küçük basınçlarda yıkılır, sert köpüklerin gözenek çeperleri belli düzeydeki basınçlara dayanıklıdır. Elastomerler tersinir deformasyona uğrayan polimerlerdir. Bu nedenle esnek köpükler verirler ve küçük basınçlarda gözenek çeperleri içe çöker, basınç kaldırıldığında ise ilk konumlarına dönerler. Polietilen, plastikleştirilmiş poli(vinil klorür) gibi yumuşak polimerlerden de esnek köpükler üretilir. Ancak bu polimerlerden hazırlanan köpüklerin gözenek çeperleri elastik değildir. Sert köpükler camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığından yüksek olan polistiren, poliester, fonolikler vb. polimerlerden yapılır [2].

2.1.2. Polimer Köpüklerinin Üretimi

Polimerden gözenekli ürünler hazırlanırken iki temel işlem art arda gerçekleştirilir. Önce sıvı haldeki polimer karışımı köpüklendirilir, daha sonra köpüklü karışım uygun

bir teknik ile şekillendirilerek katılaştırılır. Termoplastikler eriyebilen polimerler olduğu için genelde eritilerek köpüklendirilirler ve şekillendirildikten sonra soğutularak katılaştırılırlar. Termosetler ise ön polimerle birlikte katıların bulunduğu sıvı hallerinde (reçine) köpüklendirilirler, daha sonra sertleştirilerek çapraz bağlı yapıya dönüştürülürler.

Polimer köpüklerinin hazırlanmasında; döküm, püskürtme, kapalı kalıp içerisinde köpüklendirme, yerinde köpüklendirme teknikleri uygulanır [2].

2.1.3. Polimer Köpüklerin Kullanım Alanları

Polimer köpükleri sahip oldukları önemli fiziksel özelliklerinden dolayı zaman içerisinde çok değişik alanlarda kullanım yerleri bulmuşlardır. Isı yalıtımı ve ses yalıtımında kullanılırlar. Paketleme ve ambalaj, mobilya ve döşeme, otomobil sanayinde geniş yer bulmaktadırlar. Yumuşak poliüretan köpükler yatak, lastik yapımında ve döşemecilikte; sert polistiren köpükler binalarda ısı yalıtımında ve paketlemede yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Esnek poli(vinil klorür) köpüklerden otomobil veya mobilya döşemeleri yapılır. Sert poli(vinil klorür) köpüklerden ise bot, kano türü deniz taşıtları üretilir, ancak fiyatları yüksektir [2].

2.2. SİLİKON POLİMERLERİ

1824'de silisyum elementinin keşfinden sonra silisyum ve klorun reaksiyonundan SiCl_4 ve 1844'de ilk defa etil alkolle SiCl_4 den etil silikat elde edildi. 20. yüzyılın başlarında F.S.Kipping tarafından siliko-organik keton homologlarına, silikon adı verilmiştir [6].

Silikonlarla ilgili bilimsel çalışmalar 19. yüzyıla kadar uzanmaktadır fakat endüstriyel gelişmeler 1930'ların başlarına kadar başlayamamıştır. A.B.D'de "Corning Glass Works" şirketi; organosilikon polimerler üzerinde araştırmalar yapmış ve silikonların hem mobilyalarda hem de ısı elektrik kullanımında cam yünleri için yardımcı olarak kullanılabileceklerini ortaya koymuştur. Aynı yıllarda "General Electric Company" de benzer çalışma içerisinde olmuştur. Fakat daha çok silikat esterleri ile çalışmışlardır. Bir zaman sonra da Union Carbide Corporation, organo silikon bileşikler üzerinde araştırmalar başlatmıştır. Rusya'da da organosilikon kimyası üzerindeki çalışmalar

1930'ların başlarında başlamıştır. Corning ve General Electric tarafından pilot üretimlerden sonra 1943'de Dow Corning firması doğmuştur [7].

Silikonlar bünyesinde silisyum ve oksijeni, molekülleri birbirine bağlayıcı elementler olarak içeren kısmen organik kısmen inorganik olan yüksek moleküllü gruplardır. Kimyasal yapıları itibarıyla kuars ve silikatlardan, bağları ve hacimsel dokularıyla ayrılırlar. Kuars kafesine oksijen atomlarının, kısmi substitusyonu sonucu, kuars modifikasyonla silikona dönüşür. Silikonların organik polimer olarak kullanımı, sürekli şekilde artmaktadır. Silikonlar, mükemmel atmosferik ve yüksek ısı direnci gösterir, sıcaklığa bağlı fiziksel parametrelere çok az bağımlılık duyarlar [7].

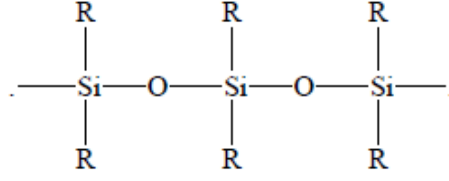
Silikonlar polisiloksan olarak da bilinir, iskeletinde karbon (C) yerine ardışık olarak dizilmiş silisyum (Si) ve oksijen (O) atomları bulunan polimerlerin ortak adıdır. Silikon moleküllerinin çoğunda silisyum atomlarına bağlı metil ya da fenil grupları yer alır. Silikonlar en çok sıvı, reçine veya elastomer biçiminde üretilir [4].

Silikon sıvılar oldukça kararlı maddelerdir. Su, ısı ve yükseltgenlerin etkisiyle bozunmazlar.

Çok iyi elektrik yalıtkanı olmalarının yanı sıra hidrolik sıvılarda ve emülsiyon kırıcı maddelerde, ayrıca dokunma ve kâğıt gibi çeşitli malzemelerinin su geçirgenliğini azaltmakta kullanılır.

Silikon kauçuklar da elektriği yalıtma, kimyasal dayanıklılık ve geniş bir sıcaklık aralığında esnekliği korumak gibi özellikleri bakımından çok önemlidir. Bunlar en çok koruyucu kılıflarda ve yalıtkan verniklerde kullanılır.

Silikonlar, silisyum atomlarının, en az bir valans ile oksijen atomları üzerinden birbirlerine bağlanması ile oluşan polimer bileşikleridir. Geri kalan valansları ise en az bir organik grup ile doyurulmuş biçimdedir. En basit lineer polimer yapılı silikon bileşiği aşağıdaki şekilde gösterilebilir [8].



Şekil 2.1: Lineer polimer yapılı silikon bileşiği [8]

2.2.1. Silikon Polimerlerinin Sentezi

Silikon reaksiyonlarına olan ilk ilgi elementel silisyumun (Si), silisyumteraklorür (SiCl_4) ve triklorosilana (SiHCl_3) çevrilmesi ile başlamıştır. Bu saf organik maddeler daha sonra dietilçinko ve benzeri bileşikler ile reaksiyona sokularak RSiX_3 gibi organometalik türler elde edilmiştir [9]. Silikon veya polisiloksan monomerinin hazırlanması elementel silisyumun eldesi ile başlar. Elementel silisyum, mineral silikanın karbon ile yüksek sıcaklıkta indirgenmesi ile elde edilir.



Elde edilen bu silisyum daha sonra alttaki reaksiyon ile SiCl_4 'e çevrilir.



SiCl_4 ise bir organosilan oluşturmak üzere Grignard reaksiyonu verir. Bu reaksiyon "Rochow Prosesi" olarak adlandırılan bir yöntem ile elementel silisyumdan çıkarak da yapılabilir.



Fakat bu yöntemde destilasyon ile ayrılan RSiCl_3 ve R_3SiCl ürünleri de oluşur. R_2SiCl_2 ile formülize edilen bileşikler hem organik hem de inorganik karaktere sahip oldukça fazla çeşitlilikteki bileşiklerin hazırlanmasında kullanılırlar [9]. Bunların hidrolizi, tekrarlanan temel $[-\text{SiR}_2\text{O}-]$ birimleri vermeye meyilli dihidroksi yapıları verir. Temel

katalizler ve yüksek sıcaklıklar, lineer yapılı daha yüksek moleküler ağırlıklı polimerleri tercih ederler. Asit katalizleri siklik küçük moleküller veya düşük molekül ağırlıklı polimer üretme eğilimindedirler [10].

2.3. SİLİKON KÖPÜKLERİN ELDESİ

Silikondan köpük elde etmek için; önce reçine eritilir, erimiş reçine içine katalizatör ve köpük yapıcı madde katılır, karıştırılır. Bu karışıma gerekli olursa ek malzeme de konabilir. Karışım bir kalıba dökülür. Kalıp ısıtılır. Isıtma adımı süresince, malzemenin elastomerik kısmı çapraz bağlanır ya da başka bir ifade ile vulkanize olur ve kimyasal şişirme ajanı, azot gazı verecek şekilde bozunmaya uğrar. Kimyasal reaksiyon başlar ve köpük oluşur.

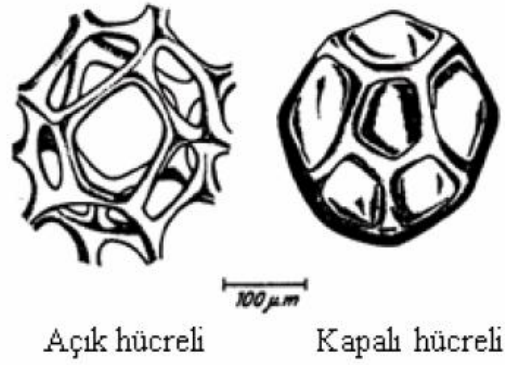
Köpüğün matrisi (ana yapısı) reçine'dir. Bu ana reçinenin yanında yumuşatıcılar, stabilizatörler, dolgu maddeleri, aktivatörler gibi başka katkı elemanları da olabilir. Köpüğün ana yapısı, yani reçine; köpüğün kimyasal dayanımını, yanmasını, özgül ısısını, camsı geçiş sıcaklığını ve rijitliğini tayin eder. Reçine ya termoplastik esaslı veya termoset esaslı olur.

2.3.1. Köpüklerin Sınıflandırılması

Polimerik köpükler, polimer matris malzemesine, hücre morfolojisine, camsı geçiş sıcaklığına, genleşme oranına ve köpük hücre boyutuna bağlı olarak beş farklı grup altında sınıflandırılabilir. Polimer matris malzemesine göre, polimer köpükler termoplastikler ve termoset esaslı köpükler olmak üzere iki grupta incelenebilir. Polistiren, poli(vinil klorür), polietilen ve polipropilen gibi poliolefinler, akrilonitril-bütadien-stiren kopolimeri, termoplastik köpük yapımında kullanılacak bazı termoplastik esaslı polimerlerdir. Poliüretan, fenolformaldehit, üre-formaldehit ve epoksi ise termoset köpük yapımında kullanılacak termoset esaslı polimerlerdir [11].

Diğer sınıflandırma yolu ise, hücre geometrisini, hücre boyutunu ve hücre şeklini içeren köpüğün hücre morfolojisidir. Hücre morfolojisine göre polimerik köpükler, kapalı

hücreli veya açık hücreli köpükler olmak üzere ikiye ayrılır. Köpüklenecek malzeme cinsi ve uygun köpüklenme işlemi ile açık hücreli veya kapalı hücreli yapının oluşumu kontrol edilebilir. Kapalı hücreli köpüklerde, her bir hücre komşu hücrelerden bağımsızdır. Açık hücreli köpüklerde ise, tüm hücreler birbirleri ile temas halindedir ve hücre duvarları bulunmaz. Şekil 2.2’de açık ve kapalı hücre yapılarını göstermektedir. Kapalı hücreli köpük yapısı, paketleme-ambalajlama ve destekleme malzemesi olarak kullanılır ve önemli derecede darbe kuvvetlerini sönmeye kabiliyetine sahiptir. Açık hücreli köpük yapısı ise çok etkileyici ses emme karakteristiğine sahiptir. Bununla birlikte, diğer malzemelerle karşılaştırıldığında polimer esaslı köpük malzemelerin nem ve su tutma eğilimi vardır ve yüksek geçirgenliğe sahiptirler [12].



Şekil 2.2: Açık ve kapalı hücre yapıları [13]

Polimer köpükler, köpüğün kimyasal bileşenine, kristallenme derecesine ve çapraz bağlanma derecesine göre değişen camsı geçiş sıcaklığına bağlı olarak rijit, esnek veya yarı-rijit (yarı-esnek) olarak da sınıflandırılabilirler. Camsı geçiş sıcaklığı, oda sıcaklığının altında ise esnek köpükler, camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının üstünde ise rijit köpükler olarak adlandırılır. Hem yoğunluk hem de fonksiyonellik açısından bu iki sınıf arasında yer alan köpüklere de yarı rijit köpükler adı verilir. Rijit köpükler, oldukça yüksek mekanik dayanım istenen yapısal uygulamalarda kullanılır ve bu yüzden yüksek hacimsel yoğunluk istenir. Esnek köpükler, düşük hacimsel yoğunluğuna sahiptirler ve ısı yalıtım, ses yalıtımı, mobilya, paketleme, araç koltuklarında, destekleme malzemesi olarak değişik alanlarda kullanılırlar [14].

Polimerik köpükler, genişleme oranı esas alınarak ta üç farklı şekilde sınıflandırılabilir;

- a) Yüksek yoğunluklu köpükler
- b) Orta yoğunluklu köpükler
- c) Düşük yoğunluklu köpükler

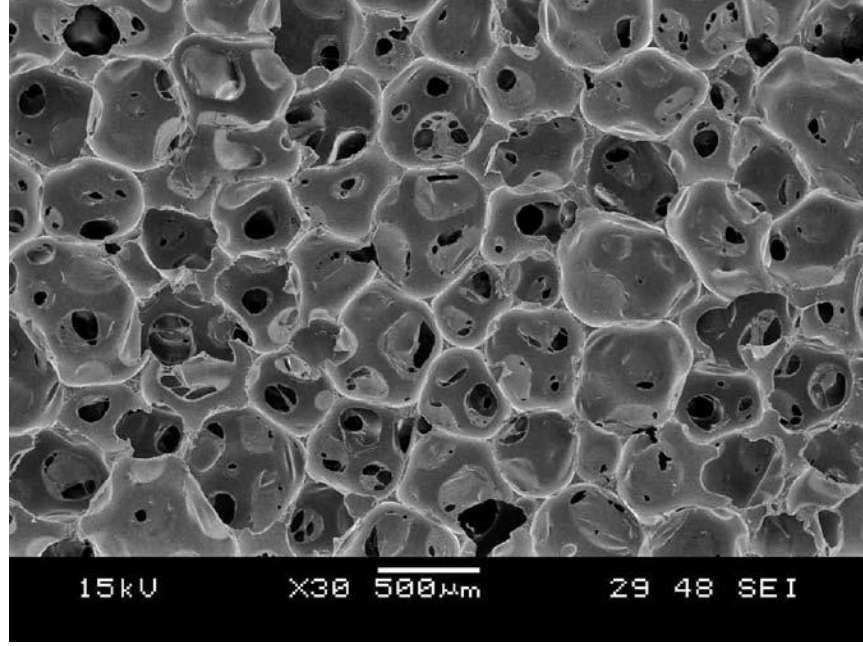
Bu üç farklı yoğunlukla köpüklenen plastikler yaklaşık $1,6 \text{ kg/m}^3$ 'ten 833 kg/m^3 'e kadar geniş bir aralıkta hacimsel yoğunluğuna sahiptirler. Yüksek yoğunluklu köpük malzemelerde yoğunluk 240 kg/m^3 civarında kabul edilirken, düşük yoğunluklu köpük malzemelerde yoğunluk 240 kg/m^3 'den daha düşük olduğu kabul edilir.

Yüksek yoğunluklu köpük malzemeler, orijinal köpüksüz polimerlere göre yaklaşık %75-%90 yoğunluğa sahip köpükler olarak tanımlanır. Yani orijinal polimer malzemenin ağırlığını %10 ile %25 oranında azaltmaktadır.

Düşük yoğunluklu köpük malzemeler ise, orijinal köpüksüz polimerlere göre yaklaşık olarak %10-%20 yoğunluğa sahip köpükler olarak tanımlanır. Yani düşük yoğunluklu polimer köpükler, orijinal malzemenin ağırlığını %80 ile %90 oranında azaltmaktadır. Ayrıca, köpük yoğunluğuna ek olarak, hücrelerin boyutu ve dağılımı bitmiş köpük ürünün son özelliklerini de etkilemektedir [15].

Son olarak polimer köpükler; köpük hücre boyutlarına göre 4 farklı şekilde sınıflandırılabilir [16];

- a) Makro-hücreli (geleneksel) ($>100\mu\text{m}$)
- b) Mikro-hücreli ($1-100\mu\text{m}$)
- c) Nano-hücreli ($0,1-100\text{nm}$)



Şekil 2.3: Açık hücre yapısı [17]

En gelişmiş geleneksel ekstrüzyon prosesinde üretilen köpükler, 100 mikrondan daha geniş hücrelere ve 106 hücre/cm^3 'den daha düşük hücre yoğunluğuna ve geniş hücre boyutu dağılımına sahiptirler. Geniş hücre boyutu ve homojen olmayan hücre yapısı nedeniyle geleneksel polimer köpükler oldukça zayıf mekaniksel özelliklere sahiptirler. Ancak, geleneksel köpüklerin bir üstünlüğü, genişleme oranının yüksek olmasıdır [17]. Mikro-hücreli köpük malzemeler $109\text{-}1015 \text{ hücre/cm}^3$ hücre yoğunluğuna sahiptirler. Orijinal polimer malzeme ile karşılaştırıldığında; yüksek dayanım/ağırlık oranına, yüksek darbe dayanımına, artan tokluğa, uzun süreli yorulma ömrüne, artan ısı kararlılığı ve azalan elektriksel ve ısı iletkenlik özellikleri gibi üstün özelliklere sahiptirler [16].

2.3.2. Silikonların Kullanım Alanları

Silikonlar günümüzde yaygın bir kullanım alanı bulmaktadırlar. Bunları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- İnşaat sektörü
- Seramik sanayii
- Metal işleciliği, korozyon korunması
- Boya ve vernik sanayii

- Tekstil sanayii
- Deterjanlar
- Kağıt ve ambalaj sanayii
- Yapıştırıcı üretimi
- Deri ve mobilya sanayi
- Elektronik ve elektroteknik sanayi
- Plastik ve kauçuk işlemeciliği
- Yağlayıcı, kaydırıcı madde üretimi
- Sporda kullanılan her türlü araç ve gereç yapımı
- Dış cephe kaplamacılığı
- Kozmetik ve ilaç sanayii
- Medikal malzeme üretimi
- Hava ve uzay taşımacılığı

Silikon yağları: Silikon yağları, zincir şeklindeki moleküllerden ibaret olup, fevkalade düşük yüzey gerilimleri vardır ve diğer maddelerle çok az bir uyuşma gösterir. Bu özelliklerinden dolayı silikon yağları boya tekniğinde yüzey gerilim düşürücü olarak çok yaygın bir şekilde ve çok az miktarlarda kullanılır. Suni reçine pişirilmesi esnasında reaktöre ilave edilerek köpük kesici olarak kullanılır. Yüzey gerilimini düşürmeleri sonucu, özellikle kalın filmlerde (poliüretan, epoksi, poliester) gaz çıkışını kolaylaştırırlar. Uygun silikon yağları boyalarda iyi bir yayılmayı (özellikle fırınlama tipi boyalarda) sağlar, düz bir film yüzeyi oluşmasını temin eder. Ayrıca boyanın kutu içindeki muhafazası esnasında, pigment ayrışmasını önler, bazı silikon yağları boya filminin aşınmamasına yardım eder. Silikon yağları binde bir oranında olacak şekilde az miktarda boyalara ilave edildiğinde, iki kat uygulamalarda, son kat boyanın yapışma özelliğinde bir azalma görülmez. Diğer taraftan silikon yağları (metil siloksanlar) kalıp ayırıcı olarak da kullanılmaktadır.

Silikon emülsiyonlar: Silikon emülsiyonlar, silikon yağlarının sudaki emülsiyonları olup, bunlar hidrofob karakterde olduklarından, genelde su itici olarak tekstil ve deride kullanılır.

Silikon kauçuk: Elastik bir yapıya sahip olan silikon kauçuklar, -60°C hatta -100°C 'den, 250°C 'ye kadar bir sıcaklık aralığına hitap eder. Bunların sürekli olarak yük altındaki çalışma sıcaklığı, 180°C olarak belirlenebilir. Silikon kauçuklar boyada bir kullanım alanı bulmaz.

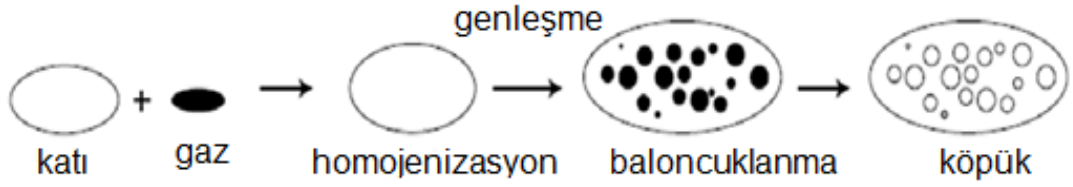
Silikon reçineleri: Silikon reçineleri, kısmen çapraz bağlanmaya uğramış polisiloksanlar olup, bünyelerinde tercihen metil veya metilfenil gruplarını substitüye grup olarak içerirler.

Metil silikon reçineleri: Metil silikon reçineleri sert ve kırılğan olup, termoplastik özelliği düşüktür. Ayrıca ısı dayanıklılığı, fenil silikon reçineler kadar yüksek değildir. Başlangıç maddesi olarak metiltriklorsilan, ana komponenti teşkil eder. Dimetildiklorsilan filme elastikiyet kazandırır. Bunların reçine çözeltileri, çözücünün uzaklaşmasından sonra (fiziksel kuruma) kısa süre içinde yapışkan olmayan sert filmler verir. Ancak optimum bir sertliğe $180-250^{\circ}\text{C}$ 'deki ısıtma ile ulaşılır. Çapraz bağlanma az miktarda metal sabun ve komplekslerin ilavesiyle hızlandırılır. Metilsilikon reçinelerinin, karbon içeriği en az olan silikon bağlayıcılar olarak, diğer reçinelerle ve pigmentlerle uyuma sorunu vardır. Diğer taraftan bunlar, yüksek ısı direncine sahip, metalik pigmentle kullanılan, korozyon boya için, uygun bir bağlayıcıdır. Metil silikon reçineleri, sıva ve/veya betonun içine çok iyi nüfuz etme yetekleri nedeniyle, duvarların dış yüzeylerinin emprenye edilmelerinde kullanılır. Bu amaçla özellikle su bazlı sistemler alınır ve bunlar, metilklorosilanın alkalilerle sulu ortamdaki reaksiyonuyla ele geçer. Bu metilsilikonlar duvara sürüldükten sonra havanın karbondioksitiyle polimerizasyona uğrayarak, metilsilikat asidi polimerini teşkil eder. Bunun sonucu yüzeyde oluşan film toz tutmaz hidrofob karakteriyle duvarın içine suyun girmesini önler, ama diğer taraftan sıvanın tüm gözeneklerini tıkamadığı için, içeriden dışarıya su buharı geçişine imkan tanır ve dolayısıyla bina içindeki nem kolayca dışarıya çıkabilir [19].

2.3.3. Köpük Yapıcı Maddeler

Plastik köpük malzeme üretiminde, polimer esaslı matriste gaz kabarcıklarının oluşması için, fiziksel köpük yapıcılar (Physical Blowing Agents) veya kimyasal köpük yapıcılar

(Chemical Blowing/Foaming Agents) kullanılır. Her iki metot da benzer işlemi yapar. Aralarındaki farklılık gazın üretim kaynağıdır [20]. Köpüklenme esnasında gaz üreten kimyasal köpük yapıcılar, genellikle reaksiyon ürünleridir. Fiziksel köpük yapıcılar ise, köpüklenme şartları altında polimer matrisin önemli bir bölümünü gaz haline getirir [4]. Köpük yapıcının miktarı ve tipi bitmiş ürünün yoğunluğunu ve hücre oluşumunu etkilemektedir [21].



Şekil 2.4: Şişiricilerin katalizör etkisi

2.3.3.1. Fiziksel Köpük Yapıcılar

Hücresel yapının şekillenmesi için işlem süresince faz değiştiren fiziksel köpük yapıcıları, uçucu gaza dönüşebilen sıvılar veya sıkıştırılmış gazlardır. Polimer içerisinde uçucu gaza dönüşebilen sıvılar, ısı ve basınçtaki azalma ile buharlaşacaktır [22]. Tipik fiziksel köpük yapıcılar, uçucu gaza dönüşebilen kloro-florokarbonlar (CFCs), hidro-kloro-floro-karbonlar (HCFCs), hidro-floro-karbonlar (HFCs), hidrokarbonlar (bütan, pentan, propan), alkoller, inert gazlar (CO_2 , N_2 , argon) ve su buharıdır [22]. Köpük yapıcı olarak kullanılan kloro-floro-karbon (CFC), polimer içerisinde iyi çözünürlük ve düşük viskoziteye sahip olmasına rağmen, atmosferdeki ozonu boşalttığı için çevresel şartlardan dolayı Montreal Protokolü'ne göre 2010 yılından itibaren yasaklanmıştır [21]. HCFC gibi daha az klor atomları içeren köpük yapıcılar, hidrojen ve flor atomlarının yerini almaktadır. Fakat bu köpük yapıcı türü de ozona zarar verdiği için Montreal Protokolünce yasaklanmıştır. HFCs'ler ozona zarar vermez fakat genel ısınmada negatif etkiye sahiptir ve uygulamaları yakın gelecekte kontrol edilebilecektir [4]. Diğer yandan uzun zincirli hidrokarbon köpük yapıcılar (propan, bütan ve pentan) düşük uçuculuk nedeniyle düşük yayınıma sahiptir. Bu düşük yayınıma, hücreden gazın yavaş kaçışından dolayı hücre büyümesi kontrolünde büyük bir üstünlük sunar fakat özellikle kapalı hücreli köpüklerde daha büyük yangın tehlikesi içerirler. Ayrıca bu

uzun zincirli köpük yapıcılardan yapılan polimerik köpük ürünler, köpük yapıcının tamamıyla ürüne etki edebilmesi için uzun depo zamanı gerektirir ve bu durum köpük ürünlerin maliyetini artırır [12]. İnert gaz köpük yapıcıları (CO_2 , N_2 ve argon), uzun zincirli köpük yapıcılara göre yüksek difüzyon özelliğine ve yüksek uçuculuğa sahiptir ve oldukça yüksek yoğunluklu köpükler elde edilebilir [24]. CO_2 , pahalı olmaması, zehir içermemesi ve çevreye tehlikesi bulunmaması (sıfır ozon tehlikesi) nedeniyle en çok tercih edilen inert gaz köpük yapıcısıdır [11]. 1990'lardan beri sc- CO_2 olarak gösterilen süper kritik CO_2 kullanılarak üretilen mikro-hücreli köpükler endüstride oldukça dikkat çekmektedir. Sc- CO_2 'nin, CO_2 gazından avantajlı tarafı, polimer içerisinde daha fazla çözünmesi ve difüzyon özelliğidir. Böylece, gazın bozulma ve yayılma adımının sonuçlanması için gerekli zaman çok daha kısadır ve endüstriyel açıdan daha uygun hale gelir [25]. Özellikle, son yıllarda sc- CO_2 ' in maliyetinin düşük olması, zehirsiz olması, yanmaz, kimyasal olarak inert ve kolay ulaşılabilir olması, süper-kritik şartlar (T_c : 31,1 °C, P_c : 7,38 MPa) gibi istenilen özellikler nedeniyle super kritik akışkan (supercritical fluid-SCF) CO_2 'in en önemli köpük yapıcı olarak ortaya çıkmasına sebep olmuştur [26].

Fiziksel köpük yapıcıların kullanımı, kimyasal köpük yapıcı kullanımına göre aşağıdaki üstünlükleri sağlar. Prosesin daha iyi kontrol edilebilmesi, elde edilen üründe istenmeyen atıkların daha az olması ve daha iyi hücre morfolojisine sahip ürünlerin elde edilmesi, daha ekonomik, genelde büyük hacim genleşme oranı üretmeleri ve işlem sıcaklığı sınırının olmayışı gibi üstünlüklere sahiptir [21].

2.3.3.2. Kimyasal Köpük Yapıcılar

Kimyasal köpük yapıcılar, işlem süresince ısının artmasıyla bozulan katkı maddeleridir [22]. Bu katkıların ayrışması ile gaz üretilir. Hem organik hem de inorganik kimyasallar, kimyasal köpük yapıcı olarak kullanılır. Çok sayıda organik kimyasal köpük yapıcılar mevcut iken, oldukça sınırlı sayıda inorganik köpük yapıcılar mevcuttur [12]. Kimyasal köpük yapıcılar (CFAs), ya toz formunda ya da granül formunda reçine ile birlikte işleme tabii tutulurlar [27].

Kimyasal köpük yapıcıları tanımanın diğer bir yolu ise kimyasal bozunmalarıdır. Eğer kimyasal köpük yapıcı, gaz üretmek için bozunma süresince ısı üretirse, eksotermiktir. Reaksiyon süresince işlem ısısını emen endotermik köpük yapıcılarda ise, reaksiyon daha fazla kontrol edilebilir ve eksotermik yapıcılara göre daha küçük hücre yapısı elde edilir. Eksotermik ve endotermik köpük yapıcıların karışımı olan endo/ekso-termik köpük yapıcılar, hem yüksek gaz ürünü avantajı hem de küçük hücre yapısı elde edilmesi nedeniyle son yıllarda artan bir şekilde kullanılmaktadır. Karışımın endotermik bölümü çevrim zamanını azaltırken, eksotermik bölümü ise elastomer gibi yüksek uzama kapasitesine sahip malzemelerin köpüklendirilmesinde gereklidir [27]. Kimyasal köpük yapıcı maddeleri; amonyum karbonat, esterler, azo ve diazo bileşenleri, N-nitroso bileşenleri, sulfonilhidrazidler, azidler, triazinler şeklinde sınıflara ayrılırlar. En yaygın kullanılan kimyasal köpük ajanı $H_2N-OC-N=N-CO-N_2H$ yapısal formüllü eksotermik azodikarbonamid'dir ve genellikle ADC, AZ, ACZ veya ABFA olarak adlandırılır. Bu ürünler yaklaşık $200^{\circ}C$ 'de bozunur ve köpük gaz ürünü $220 \text{ cm}^3/g$ 'dır. Azodikarbonamid oldukça zararsızdır ve köpük oluşumunda sistemden ayrılan ürünleri daha tehlikesizdir [19]. Bozunma süresince karbon monoksit ve amonyak üretilir [24]. Diğer eksotermik kimyasal köpük yapıcılar 4,4'-oksibis (benzensülfonil hidrazid) (OBSH), N,N'-dinitrozo pentametilen tetramin (DPT) ve 5-penil tetrazol (5-PT)'dür. Bu kimyasal köpük ajanları içerisinde azodikarbonamid, kimyasal köpük yapıcı satışlarının % 90'ını oluşturmaktadır [22].

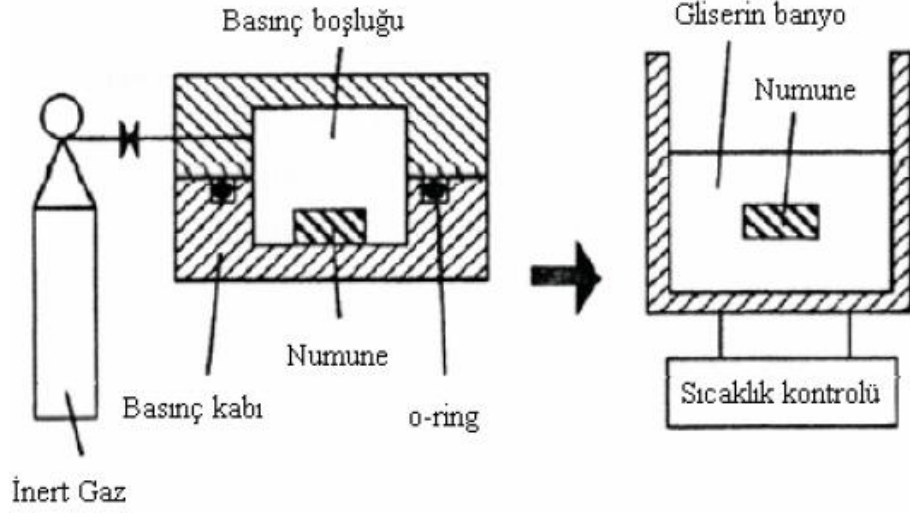
2.4. KÖPÜK ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Polimer köpük malzemeler, kesikli (batch) köpükleme, enjeksiyonla kalıplama ve döndürerek kalıplama gibi süreksiz proseslerle hem de ekstrüzyon gibi sürekli proseslerle üretilebilir [28]. Tüm bu köpük malzeme üretim yöntemlerinde üç basit adım vardır. Bunlar; karıştırma/doyma, hücre çekirdeklenmesi ve hücre büyümesidir [16].

2.4.1. Kesikli (Batch) Proses

Kesikli (Batch) köpükleme işleminde; polimer malzeme ilk önce azot veya karbon dioksit gibi köpük yapıcı ile belirli bir sıcaklık ve basınç altında doymuş hale getirilir.

Bu aşama doyma sıcaklığı ve doyma basıncı olarak adlandırılır [29]. Daha sonra numunenin ısıtılması veya basıncın serbest bırakılması ile polimerde doymuş olan gazın çözünürlüğünün hızlı bir şekilde azaltılması sağlanır. Bu aşamada çekirdeklenmenin başlamasını sağlayan termodinamik kararsızlık meydana gelir. Numunenin köpük yapıcı ile doyurulmasından sonra, hücre çekirdeklenmesi için farklı iki yöntem seçilebilir. Birinci yöntem; eğer doyma sıcaklığı, numunenin camsı geçiş sıcaklığına yakın veya üzerinde ise (süper-kritik durum); doyma sıcaklığı köpüklenme sıcaklığı gibi davranır. Numune, basıncın hızla serbest bırakılması ile bu sıcaklıkta köpüklenir. Burada, çekirdeklenmeye basınç azalımı ($\ddot{A}P$) ve basınç azalım oranı ($\ddot{A}P/\ddot{A}t$) sebep olur. Bu yöntem, camsı geçiş sıcaklığının daraltılmasına yardımcı olur. Diğer yöntem ise; doyma sıcaklığı numunenin camsı geçiş sıcaklığından daha düşük olduğunda numunenin genleşmesi, camsı yapının rijitliği ile engellenecektir. Doymuş numune, yüksek banyo (yağ) sıcaklığında camsı geçiş sıcaklığının üstündeki bir sıcaklığa ısıtılır. Bu yüksek sıcaklık köpüklenme sıcaklığıdır ve çekirdeklenme, sıcaklığın artması ($\ddot{A}T$) ve sıcaklık artış oranı ($\ddot{A}T/\ddot{A}t$) sebebiyle oluşur. Hangi çekirdeklenme tipi olursa olsun, çekirdeklerin büyümesi, polimerin camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıkta numunenin soğutulması ile durdurulur. Şekil 2.5'te tipik kesikli proses şematik olarak gösterilmiştir. Bu yöntemin dezavantajı, doyma zamanının numune boyutuna bağlı olarak birkaç saatten birkaç güne kadar uzun sürmesidir. Bu sebeple az sayıda ürün elde edilir. Bu durum ise maliyeti olumsuz yönde etkileyen bir sebeptir. Ayrıca bu yöntemle üretilen köpüklerin genleşme oranları düşüktür [30]. Kesikli proseste hücre yoğunluğunu belirleyen en önemli faktörler; doyma zamanı (polimer içerisinde köpük yapıcının yayılma-dağılma zamanı), doyma basıncı, doyma sıcaklığı ve basınç azalım oranıdır [31].

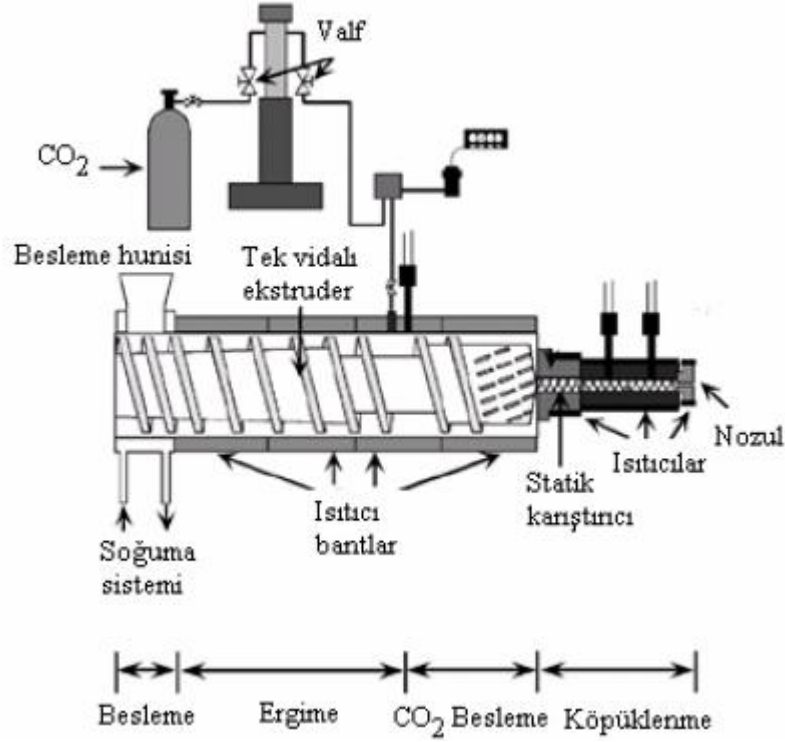


Şekil 2.5: Kesikli (Batch) prosesin şematik gösterimi [31]

2.4.2. Ekstrüzyon ile Köpük Üretimi

Kesikli proseste uzun olan doyma zamanını kısaltmak için ekstrüzyon yöntemiyle köpük işlemleri geliştirilmiştir [24]. Bu amaçla köpük yapıcı olarak CO₂ gazının kullanıldığı tek vidalı ekstruder sisteminin şematik resmi Şekil 2.6'da verilmiştir [29]. Ekstrüzyon yöntemi ile köpük malzeme üretim işlemi başlıca beş aşamada gerçekleşir. Bu aşamalar; plastikleştirme, polimer-gaz solüsyonunun oluşumu, hücre çekirdeklenmesi, hücre büyümesi ve hücre kararlılığı gibi aşamalardır [29]. Ekstrüzyon köpükleme yönteminde tek vidalı ekstruder, çift vidalı ekstruder ve iki ekstruderin birbirine bağlı olduğu, her ekstruderin de karıştırma ve soğumasının bağımsız olduğu tandem ekstruderler kullanılabilir [32]. Tipik ekstrüzyon ile köpük üretimi, polimer reçinesinin plastikleştirilmesi ile başlar. Ekstrüzyon kovanına köpükleyici gaz enjekte edilir ve homojen karışım elde edilinceye kadar polimer ile karıştırılır. Homojen karışım için, enjekte edilen gazın miktarı çözünübilirlik limitinde olmalıdır. Ekstrüzyon kovanının artan sıcaklığı nedeniyle enjekte edilen gaz, konveksiyon difüzyonuna neden olduğundan, polimer matris içerisine çok yüksek oranda difüzyon olur. Karışım daha sonra, ekstruderin başından kalıp çıkışına doğru basınç azalımı ile zorlanır. Çekirdeklenme, hızlı basınç azalımı çekirdeklenme nozülünde meydana gelir ve çekirdeklenen kabarcıklar büyümeye devam eder. Çekirdeklenmenin sona ermesinden sonra, ürün şeklini ve köpük genişlemesini kontrol etmek için özel şekillendirilmiş kalıp

kullanılır. Köpüklenmiş akışkan, nozülden serbestçe dışarı çıkar ve ortam şartlarında katılaşır [32].



Şekil 2.6: Tek vidalı ekstruder sistemi ile köpük üretimi [29]

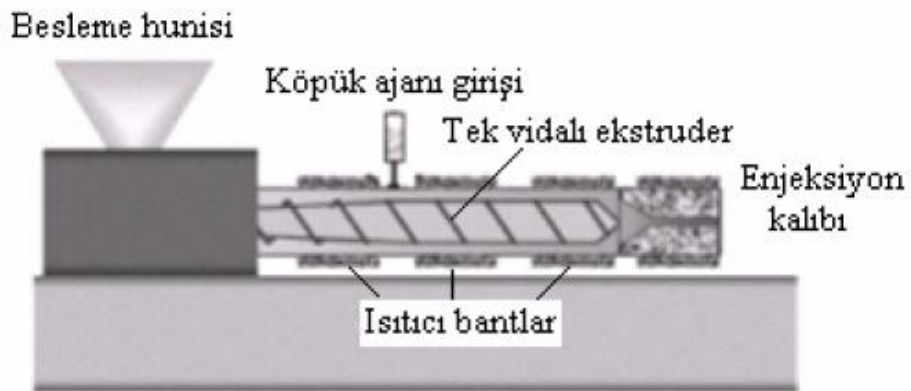
Sürekli ekstrüzyon köpükleme işlemi, kesikli proses ile karşılaştırıldığında aşağıdaki üstünlüklere sahiptir. Yüksek verimlilik, kolay kontrol ve esnek ürün şekillendirme özelliklerinden dolayı çok daha fazla ekonomiktir. Düşük sıcaklığı ve düşük kalıp sıcaklığı, erime dayanımını (melt strength) geliştirirken hücre birleşmelerini de azaltır. Bu yöntem ile ekstrude edilen köpüklerin kabukları katılaştırılarak sistemden gaz kaçıışı etkin olarak kontrol edilebilir [24].

2.4.3. Enjeksiyon ile Köpük Kalıplama

Köpük enjeksiyon kalıplama tekniği, gaz bozulması, hücre çekirdeklenmesi, hücre büyümesi ve ürün şekillenmesini kapsayan ve yaygın olarak kullanılan polimer köpük üretim tekniğidir [32]. Şekil 2.7'de tipik bir enjeksiyon köpük kalıplama cihazının bir şematik resmi verilmiştir. Bir enjeksiyon makinesinin temel elemanları sırasıyla besleme hunisi, enjeksiyon vidası, ısıtıcıları ve kalıptır. Enjeksiyonla kalıplama

işleminde köpük yapıcı şekilde görüldüğü gibi besleme hunisinden polimerle birlikte değil de köpük yapıcı giriş kısmından ergimiş polimer içerisine enjekte edilir. Standart enjeksiyon kalıplama tekniğinin aksine, hacimsel olarak kalıp hacmi tam olarak doldurulmaz fakat enjekte edilen gaz-yüklü polimerin miktarı azaltılır. Polimer malzeme enjeksiyonla kalıplamada camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklığa kadar ısıtılır. Kalıpta köpük yapıcı tarafından üretilen gaz aniden serbest kalır (kalıpta basıncın aniden azaltılması). Hücrelerin çekirdeklenmesi ve daha sonra meydana gelen hücre büyümesi kalıbın kalan boşluklarını doldurur. Genleşmenin tamamlanmasından ardından kalıplanan polimer köpük malzeme katılaşma noktasına parça soğutulur [33].

Enjeksiyon kalıplama prosesinin üstünlüğü, çözünen gazın varlığının sebep olduğu düşük viskozite sebebiyle enjeksiyon basıncının azalmasıdır [25]. Genel olarak, enjeksiyon kalıplama tekniği ile köpük malzeme üretiminde bazı avantajlar sağlanır. Bunlar; hızlı çevrim zamanı (cycle), azalan soğuma zamanı, üretilen parçalarda hafiflik ve daha iyi boyutsal kararlılık elde edilir [32]. Tutma ve paketlenme zamanının azaltılması sebebiyle çevrim zamanı ve soğuma zamanı yaklaşık olarak %25 oranında azalır. Enjeksiyonla köpük malzeme üretimi, karmaşık şekilli parçaların üretiminde ekstrüzyonla köpük malzeme üretimine göre daha fazla avantaja sahiptir. Enjeksiyon nozulünün veya kalıp çıkışının doğru seçilmesiyle, basınç azalımı (basınç azalım oranı) çok yüksek olabilir [32].

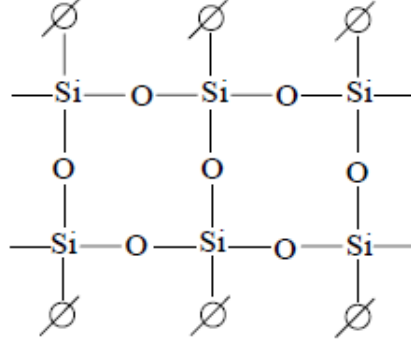


Şekil 2.7: Enjeksiyon köpük kalıplama cihazı [32]

Enjeksiyonla köpük malzeme üretim yönteminde hücre morfolojisini etkileyen bazı faktörler şunlardır; Enjeksiyon basıncı, kalıp doluluk oranı (shot size), geri besleme basıncı, köpük yapıcı konsantrasyonu, kalıp sıcaklığı, kalıp soğuma zamanı ve eriyik sıcaklığıdır [34]. Enjeksiyon kalıplama tekniği ile kimyasal köpük yapıcıları kullanılarak mobilya, televizyon kasası gibi kalın-duvarlı parçalarda üretilebilmektedir [22].

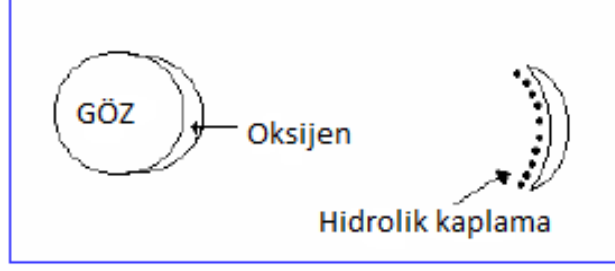
2.5. SİLİKON KÖPÜKLER İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Polisiloksanlar genel oksidatif ve ısıl bozunmaya karşı oldukça dirençli, kararlı bileşiklerdir. Özellikle -50°C ile $+70^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında elastik ve mekaniksel özelliklerini korurlar [18]. Bunlar hem ısıya hem de soğuğa karşı dayanıklıdır. Si-O iskeleti bu sınıf polimerlere yani siloksanlara ısıl kararlılık kazandırır. Bu özellik sayesinde siloksan polimerleri ısı transfer vasıtaları ve yüksek performanslı elastomerler olarak, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılırlar. Bu polimerlerin kararlılığı, zincirin her zaman yüksek oksidasyon basamağında olması ve indirgenmenin ancak çok yüksek sıcaklıklarda oluşmasından ileri gelir. Diğer önemli bir özelliği esnekliğidir. Bu özellik denge esnekliği ve dinamik esneklik olarak iki kısımda incelenebilir. Gelişigüzel bir zincir oluştuğunda zincirin sık bir şekil alma kabiliyeti denge esnekliğidir. Esnekliğin denge tipi, polimerin erime noktası üzerine etkilidir. Bu bağlamda yüksek esneklik, yüksek konformasyonel düzensizlik ve böylece birleşmede yüksek entropi ve düşük erime noktası anlamına gelir. Bir polimeri daha az esnek veya daha fazla sert yapabilmek mümkündür. Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi iki zincirin bir merdiven yapısı vermesi için, esnek olmayan fenilen gruplarının zincir iskeletine katılması veya hacimli yan grupların bağlanması gerekir. Bu katılık erime entropisinin ve erime noktasının azalmasına sebep olur.



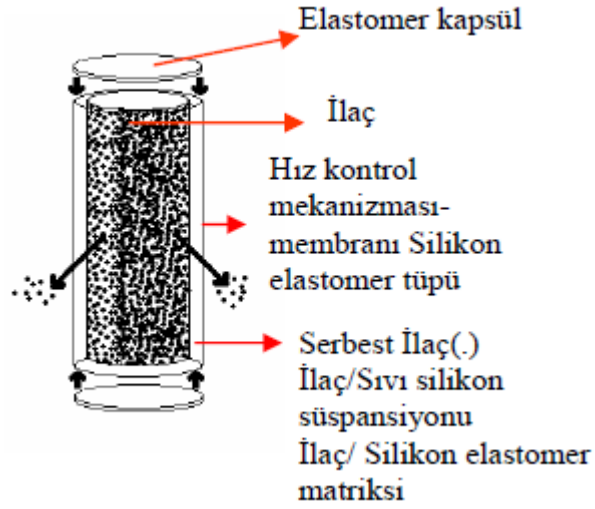
Şekil 2.8: Merdiven yapılı silikon [35]

Burada görüldüğü gibi bağlanan fonksiyonel gruplara göre zincirin özellikleri değişebilir. Ayrıca yapısı iki boyutlu örgü yapısı değil üç boyutlu ağ yapısı olursa pek çok alanda kullanılan camı yapılar elde edilir. Si-O iskelet bağının C-C bağından önemli ölçüde uzun olması, zincirin dinamik esnekliğini artırırken denge esnekliğini de artırır. Dinamik esneklik, bir molekülün iskelet bağları etrafındaki dönmeler ile uzaysal düzenini değiştirme kabiliyetine karşılık gelir. Bağ rotasyonuna sadece 0,8 kJ/mol'lük bir bariyer ile oldukça esnek iskelete sahiptirler [35]. Buna göre zincir daha esnek oldukça, zincirler esnekliğini kaybetmeden daha fazla soğutulabilir ve böylece tüm madde camı yapıya dönüşür [36]. Bu polimerler uçaklarda ön camlarda ve gölgeliklerde güvenliği artırmak için kullanılan plastik veya cam tabakaların iç kısımlarında kullanılırlar. Siloksan polimerleri diğer bir çok elastomer materyale göre daha iyi bir geçirgenliğe sahiptirler. Bu özelliği sebebiyle gaz ayırma zarı olarak ilgi çekmektedir [37]. Bu özelliğin kullanıldığı iki örnek verilebilir. Bunlardan ilki yanıklar için yapay deri kaplaması olarak tasarlanan zarlardır. Bunların iç tabakası esasen bir protein içerir ve bu da yeni dokuların üretilip geliştirilmesi için şablon gibi davranır. Dış tabaka ise silikon polimeri tabakasıdır. Bu tabaka sadece mekanik destekle sınırlı kalmayan bunun yanında zararlı bakterilerin içeri girmesini engelleyen, içerde oluşan aşırı nemin dışarı çıkmasına izin veren bir yapıdadır. Polidimetilsiloksanlar sukroz üniteleri ile çapraz bağlı mükemmel bir biyouyumluluk, iyi mekaniksel ve optiksel özellik gösterirler. Bu modifiye siloksanlar kontakt lensler ve hücre kültür ortamında başarı ile kullanılırlar. Gözün metabolik prosesi için ihtiyaç duyduğu oksijen, kandamarlarından ziyade hava ortamından içeriye difüzyon ile sağlanır [38]. Polidimetilsiloksanlar bu lensler için idealdir.



Şekil 2.9: Silikonların lenslerde kullanımı [38]

Lensterin iç tarafı hidrofobik polimerlerdir ve oksijen geçirgenliğine sahiptirler. Lenslerde aynı zamanda siloksanların optiksel özelliği de kullanılmaktadır [39]. Bu optiksel özellik sebebiyle siloksan polimerleri, oto öncamalarının iç tabakasında da uygulama alanına sahiptir. Aynı zamanda estetik operasyonlarda, protezlerde, yapay organ yapımında ve ilaç salınım sistemlerinde, siloksan polimerlerinin hem geçirgenlik hem de optik özelliklerinden faydalanılır. Onlarca yıl kullanımdan sonra bile hidroliz olmaya ve oksidasyona karşı dayanıklılığından dolayı, polisiloksanlardan yapılan vücut implantları, hidrolitik veya diğer şekildedeki çok az bozunmaya uğrar. Siloksan polimerleri kontrollü salınım sistemlerinde ve kan oksijenatörlerinde de kullanılmaktadır [40]. Kontrollü salınım sistemlerinin ilk örnekleri olan kaplı tablet, kapsül, ve küreciklerden mikro-parçacıklı sistemlere kadar çok fazla seçenek bulunmaktadır. Aşağıda kontrollü ilaç salınım sisteminin şematik olarak gösterimi mevcuttur. Burada ilaç veya etken madde, ilacın vücuda kontrollü salınımını sağlayan polisiloksan kapsül içinde bulunmaktadır. Burada amaç ilacın nispeten sabit hızla salınmasını sağlamak ve tüm etkin madde uygulamalarının biyomalzemelerle kontrollü olarak yapılabilmesidir.



Şekil 2.10 Kontrollü ilaç salınım sisteminin şematik gösterimi [40]

Melatonin ve sulfanilamid gibi polisiloksanlarda, daha fazla hidrofilik olan ilaçlar için salıverme nispeten yavaştır. Buna rağmen bu, kapsüle solvent veya çözücü maddesi eklenerek hızlandırılabilir. Siloksan polimerlerinin yüzey özellikleri hem köpük önleyici materyal hem de köpük stabilizatörü olarak kullanılmalarını sağlar. Basınca duyarlı yapıştırıcılar, su tutucu ve kurutucular, emülsiyon ve deemülsiyon hale getiriciler olarak da kullanılırlar. Bütün bu ürünler polisiloksanların dış ve iç yüzeyleri değiştirebilme yetenekleri kullanılarak yapılan uygulamalardır [41].

Siloksan bileşiklerinin tekstil sektöründe uygulamaları

- Yumuşatıcılar
- İslatma maddeleri
- Köpük kesici maddeler
- Su itici maddeler
- Kayganlaştırıcılar

Tekstil Sektöründe Kullanılan Siloksan Çeşitleri:

1- Reaktif olmayan siloksanlar: Piyasada silikon yağı olarak bilinen dimetil polisiloksandır .

- Dikiş ipliği kayganlaştırma apresi

- Dikiş kolaylığı sağlayan apre
- Su itici apre
- Buruşmazlık apresinde mukavemet artırıcı olarak kullanılırlar

2- Konveksiyonel reaktif siloksanlar: Hidrojensiloksan veya silanol fonksiyonel grupları ile modifiye edilmiş dimetilsiloksandır

- Kumaşlara dayanıklı bir su iticilik, hidrofobluk verirler
- Yumuşaklık kazandırırılar
- Buruşmazlığı artırırılar
- Dikiş kolaylığı sağlarlar

3- Organo Reaktif siloksanlar: Lif ile reaktiflik sağlayan fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş polisiloksanlardır.

-Kumaşlara buruşmazlık, yumuşatıcı, kayganlık sağlayıcı, hidrofilik ve kir itici özellikler kazandırırılar.

4- Siloksan elastomerler: Üç boyutlu ağ oluşturabilecek yapıya sahip siloksanlar tuşe özellikleri olan kayganlık, dökümlülük, yumuşaklık ve elastikiyetin geliştirilmesinde kullanılırlar.

Siloksanların önemli bir kullanım alanı da yüzey kaplamalarıdır. Bu sayede yüzeyin sertliği ve ömrü, neme ve kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı artmakta, UV ışınlarına karşı korunmakta, karbondioksit ve oksijen geçirgenliği azalmaktadır [41]. Su emici özelliğe sahip duvarların ve mineral kaynaklı sanat eserlerinin, atmosferde bulunan korosif etkenlere ve asit yağmurlarına karşı koruyucu olarak siloksan polimerleri kullanılır [42]. Bir çok siloksan polimeri mükemmel yalıtıcıdır ve elektriksel özellikleri ile elektrik ve elektronik endüstrisinde kullanılırlar [43]. Elektronik devrelerin kaplanması ve UV koruyucu olarak tercih edilir. Bunlar özellikle düşük viskoziteye ve neme karşı dirence sahip olmalarının yanında kolay uygulanabilir olmaları sebebiyle seçilirler. Silikon mamüller yüksek ısı ve alev geciktirme özelliğine sahip, çağımızın teknolojisine ayak uydurabilen elastomerler olup enerji sektöründe de özellikle ısıya dayanıklı kablolarında kullanılmaktadır. Standart

imalatlar -60°C ile $+ 180^{\circ}\text{C}$ ısı aralığında fiziksel ve elektriksel özelliklerini hiç kaybetmeden çalışabilmektedir. Çevre ısısının yüksek olduğu, yüksek elektromanyetik dış etkenlerden korunması gereken ortamlarda sabit çalışmak koşuluyla makine ve tesislerde kumanda ve besleme kablosu olarak kullanılırlar. Yine karışık şekilli sanat eserlerinin onarımında ve şekil kopyalamada da kullanılırlar. Burada kopyalanan yüzeyler dik ve hareketsiz olduklarından sıvıdan ziyade katı siloksanlar kullanılmaktadır. Kullanım alanları arasında son olarak havacılık ve uzay teknolojilerinden bahsedilebilir. İlk olarak 1930'da Aerogel ismiyle keşfedilmiş materyal geliştirilmiş ve şu an NASA'nın "Stardust" projesinde kullanılmaktadır.

Bu tezle sunulan çalışmada; silikon köpük elde edilirken kullanılan malzemeler, açık hamur makinesi ile homojen olarak karıştırıldıktan sonra basınçlı preste vulkanize olması sağlanmıştır. Silikon köpük elde edilirken; iki çeşit şişirici kullanılmıştır. Bu şişiricilerin etkileri, şişirici oranlarının etkileri, sıcaklığın silikon köpük üzerindeki etkisi, vulkanize olma süresinin etkisi incelenmiştir.

Elde edilen silikon köpükler çekme-kopma, yırtılma, sertlik, yoğunluk testlerine tabii tutulmuştur. Çekme testi, belirli şartlar altında numunelerin gerilim-gerinim özelliklerinin araştırılması, kopma dayanımı ve elastik modülünün tayini ile çekme gerilimi/uzama arasındaki ilişkiyle ilgili diğer özelliklerin tayini için kullanılmıştır.

Kullanılan şişiricilerin bozunma sıcaklıklarının tespiti amacıyla; sıcaklık artışı ile uğradıkları ağırlık kayıpları termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Silikon köpüğü elde ederken silikon yanında dolgu maddesi (kalsit), vulkanize edici (stearik asit), hızlandırıcı (çinko oksit), renklendirici (titanyum dioksit), koruyucular (ultra marine blue), çapraz bağlayıcı (dikümil peroksit), aktivatör olarak “Cellex A” ve şişirme reaktifi olarak 4,4'-oksibis(benzensülfonil hidrazid) (OBSH) ve N,N'-dinitrozo pentametilen tetramin (DPT) kullanılmıştır.

Kullanılan formüller, 100 kısım silikona göre hazırlanmış ve phr (parts per hundred rubber) şeklinde kısaltılmıştır. Bu formüllerde karışımın ve içindekilerin ağırlığı hiç önemli değildir. Karışımın oranı, kullanılacak silikona göre belirlenir. Bu tip formüllerin hazırlanacak hamurun ağırlığının hesap edilmesinde bazı karışıklıklara sebep olmasından dolayı, bileşenlerin ağırlık yüzdelerini içeren formül daha kullanışlı olmuştur. Böylece hazırlanmak istenen karışım için gerekli bileşim ağırlıkları kolaylıkla hesaplanabilmektedir.

3.1.1. Silikon Kauçuk

30 shore sertlikte, yoğunluğu $0,97 \text{ g/cm}^3$, refraktif indeksi 1,4, ısı iletkenlik katsayısı $0,14 \text{ W/mK}$, kopma mukavemeti $40-100 \text{ kg/cm}^2$, kullanılabilir sıcaklık aralığı -60 ile 204°C arasında olan, OK-LAS Okyanus Lastik Sanayi Tic.Ltd.Şti. firmasından temin edilen silikon kauçuk kullanılmıştır.

3.1.2. Kalsit

Yoğunluğu $2,7 \text{ g/cm}^3$, ortalama tane büyüklüğü $2,3\mu$ olan Esen Kalsit ürünü olan kalsit kullanılmıştır.

3.1.3. Stearik Asit ($C_{16}H_{32}O_2+C_{18}H_{36}O_2$)

Spesifik gravitesi $0,94 \text{ g/cm}^3$, kaynama noktası 383°C , erime noktası $55-60^\circ\text{C}$, relatif moleküler ağırlığı $256,4-284,5 \text{ g}$ ve ürün kodu SA200 olan Inter Plast Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş. ürünü strik asit kullanılmıştır. Strik asit, titanın işlenebilirliğini kolaylaştırmak amacıyla kullanılmıştır.

3.1.4. Titanyum Dioksit

Ticari adı R666 olan Kimteks Kimya Tekstil Ürünleri Tic A.Ş. ürünü olan titanyum dioksit kullanılmıştır. Titanyum dioksit'in en önemli işlevi pigment olmak şartıyla hem boya ve kaplama hem de plastik, kağıt, mürekkep, fiber, ilaç (hap ve tabletlerde), gıda ve kozmetik ürünlerinde; parlaklık, beyazlık ve donukluk sağlamasıdır.

3.1.5. Ultraviyole Işın Absorblayıcı

Moleküler ağırlığı 225 g , spesifik gravitesi $1,38 \text{ g/cm}^3$, erime aralığı $128-132^\circ\text{C}$ arasında olup ticari adı Lowlite 55 olan Great Lakes ürünü UMB kullanılmıştır. UMB; polimer üzerinde ultraviyole ışınlarının olumsuz etkilerini önlemek amacıyla kullanılmıştır.

3.1.6. Dikünil Peroksit (DCP)

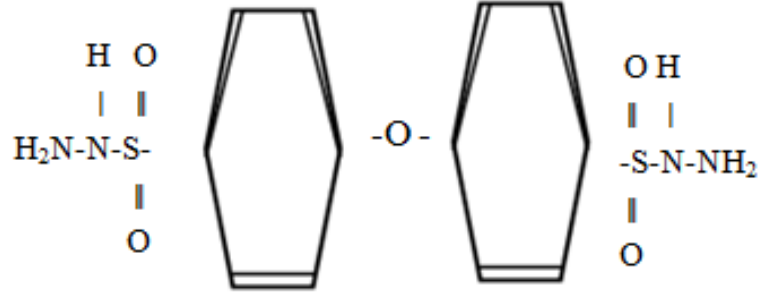
Moleküler ağırlığı $270,4 \text{ g}$, yığın yoğunluğu (bulk density) 620 kg/cm^3 , bozunma sıcaklığı $110-165^\circ\text{C}$ arasında olan ticari adı Peroxan DC olan Pergan The Peroxide Company ürünü DCP % 99 kullanılmıştır. DCP % 99; polimerizasyonu hızlandırmak ve çapraz bağlamayı sağlamak amacıyla kullanılmıştır.

3.1.7. Aktivatör (Cellex A)

Yoğunluğu $0,38 \text{ g/cm}^3$, erime sıcaklığı 130°C , partikül boyutu 45μ , Bio-Rad Laboratuvarı ürünü olan Cellex A kullanılmıştır. Cellex A; şişiriciyi aktive etmek amacıyla kullanılmıştır.

3.1.8. Oksibis Benzen Sülfonil Hidrazid ($C_{12}H_{14}N_4O_5S_2$)

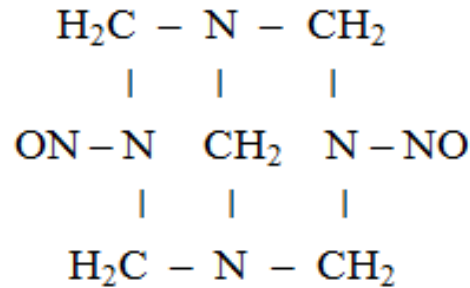
Kimyasal köpük yapıcı maddelerdendir. Sülfonilhidrazid sınıfının en bilinenidir. Molekül ağırlığı 358 mg/g'dır. Bozunma sıcaklığı 140-160°C'dir. Özgül ağırlığı 1,53 g/cm³, ortalama partikül boyutu 300 µm olan OBSH, şişirici olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.1: 4,4'- Oksibis (benzenesülfonilhidrazit) (OBSH)

3.1.9. Dinitrozo Pentametilen Tetramin ($C_5H_{10}N_6O_2$)

Kimyasal köpük yapıcı maddelerin N-nitroso bileşenlerindendir. Moleküler ağırlığı 186,18 g, yoğunluğu 1,50 g/cm³, bozunma sıcaklığı 190-205 °C olan DPT, şişirici olarak kullanılmıştır. Aktivatör olarak kullanılan Cellex A ile karıştırıldığında bozunma sıcaklığına ulaşma süresi kısalmaktadır.



Şekil 3.2: N,N'-Dinitrozopentametilentetramin (DPT)

3.2. YÖNTEMLER VE CİHAZLAR

Açık hamur makinasında 35-40 °C’de eritilen silikona sırasıyla kalsit, stearik asit, titan, UMB, şişirici (OBŞH veya DPT), Cellex A ve son olarak DCP %99 katıldı ve homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırıldı. Formülasyonun ticari amaçlarla kullanılmaması için tez içeriğinde yer verilmemiştir. 0,6 cm kalınlıkta hazırlanan hamur 155-160°C sıcaklıkta, basınçsız fırına alınarak 15-45-75 dakika bekletildi. Elde edilen silikon köpük ile çeşitli testler yapılmıştır. Bunlar; çekme-kopma, yırtılma, sertlik, yoğunluk, termogravimetrik analiz ve ısı ile boyutsal değişim testleridir.

3.2.1. Açık Hamur Makinesi

Hamur hazırlanırken hammaddelerin homojen olarak karışabilmesi için ısıtıcılı silindirlere oluşan açık hamur makinesi kullanılmıştır.

Hamur makinelerinin yapısı Şekil 3.3’te gösterildiği gibidir, sert dökümden yapılmış iki silindir paralel olarak yataklar içerisinde birbirine doğru döner. Hareketi sağlayan motorun yüksek devri, dişli kutusu ve büyük dişli vasıtası ile istenen devre düşürülür. Yataklar ayakların arasında, bütün elemanlar ise şasi üzerinde bağlanmıştır.



Şekil 3.3: Açık hamur makinesi [44]

Şasi genelde çelik konstrüksiyon yapıp yere betona gömülür ve saplamalarla bağlanır. Ayaklar, esnemeyi en aza indirmek için genelde pik dökümden yapılır. Dolayısıyla

kalın, ağır ve sağlam olurlar. Yataklar, rulman olabildiği gibi çoğunlukla sarı dökümden yapılmaktadır. En önemli olan parça silindirlerdir. Silindirler, aşınmayacak sertlikte olmalı ve soğutma için içi boş olmalıdır. Silikon işlemede soğutma önemlidir. Fakat bazı hâllerde ön ısıtma da gerekli olabilir. Silindir içerisindeki boşluk eşit soğutma için, eşit olacak biçimde döküm kalıbından çıkmalı, döküm kumu gibi istenmeyen parçalardan iyice temizlenmiş olmalıdır. Kireç tutmaması için yumuşatılmış ve tercihen kimyasal katkılı su kullanılmalıdır. Daha iyi diğer yöntemde ise soğutma yüzeye yakın olarak dairesel çevrede delinmiş deliklerden yapılmaktadır. Silindirlerin iki başı kızıl yatakların içinde döner. Yataklar, devamlı yağlanmak ve soğutulmak zorundadır. Bu yapılmadığı takdirde kızıl yataklar çok çabuk aşınır. İki silindirin dönüş hızları farklıdır. Bu devir farkı, kafa dişlilerdeki sayılarıyla ayarlanır. Aradaki farka friksiyon denir. Friksiyon 1:1,05 ile 1:1,25 arasındadır. Hızlı dönen taraf arkadaki silindiridir. Büyük (volan) dişli, arka silindire hareket verir. Kafa dişlilerden hareket alan ön silindir tarafında ayar kolları veya motorları bulunur. Silindirlerin arasını açıp kapayarak kalınlık ayarı yapar. Hızlı top ile yavaş top arasındaki friksiyon oranı kesme işlemi oluşturarak kauçuğun iyi ezilmesini sağlar ve dolayısı ile karışım zamanını kısaltır. Kauçuk topa sarana kadar ezme işlemi yapılır. Aynı yumuşaklıktaki dolgular daha geç ve zor karışır [44].

Hamur makineleri tanınırken veya seçilirken şu özellikleri göz önünde bulundurulmalıdır.

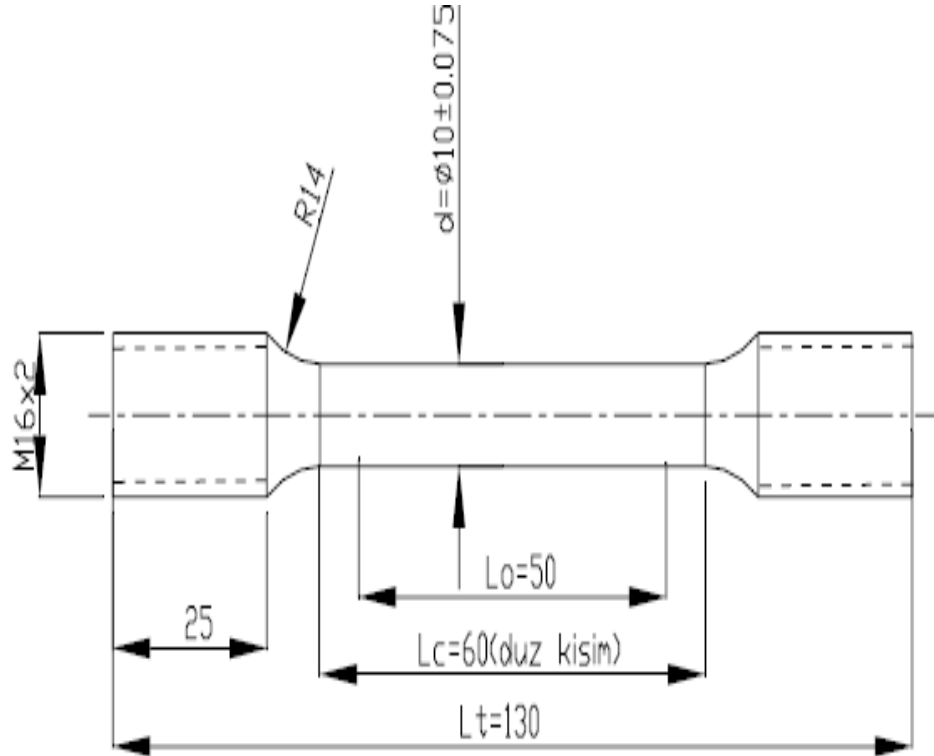
- 1- Top çapı ve top uzunluğu (mm)
- 2- Ön top veya arka topun hızı (m/sn)
- 3- Topların hız oranları
- 4- Hamur kapasitesi (kg)
- 5- Motor gücü (KW)
- 6- Makine boyutları (mm) (en x boy x yükseklik)
- 7- Makinenin ağırlığı (kg)

Tablo 3.1: Tipik bir hamur makinesi özellikleri

Model	Top çapı ve uzunluğu (mm)	Ön top hızı (m/dak)	Top hız oranı	Hamur kapasitesi (kg)	Motor gücü (kW)	Makine boyutları (mm)	Ağırlık (kg)
SK-400B	400x1000	18,65	1:1,27	18-35	37	4530x1770x1750	10000

3.2.2. Çekme-Kopma-Yırtılma Testi

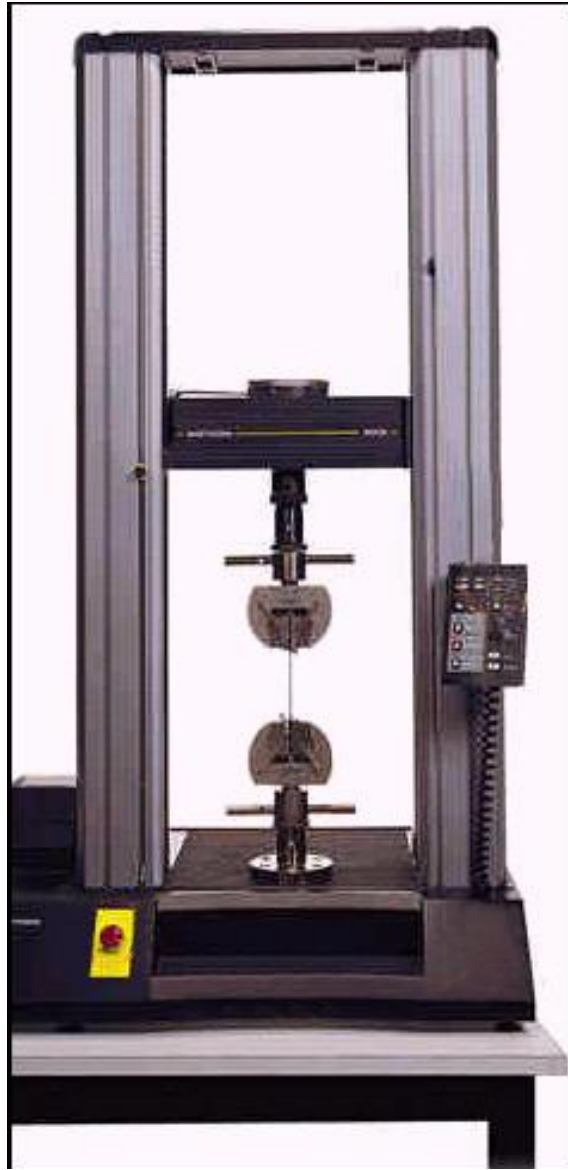
Çalışmalar, Zwick marka Z010 model çekme-kopma deney cihazı ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Test numuneleri TS 2012 EN ISO 1798 standardının 5.2 no.lu maddesinde belirtildiği gibi hazırlanmıştır.



Şekil 3.4: Çekme-kopma testi deney numunesinin boyutları [45]

Hazırlanan test numunesi, test cihazının çenelerine simetrik olarak yerleştirdi. Çekme hızı 500 mm/sn olacak şekilde numune, çekme işlemine tabii tutuldu. Numunenin kopma kuvveti ve numunenin kopma anındaki plastik deformasyon değeri test cihazından okundu.

Yırtılma testi için numuneler, TS 4698 ISO 34-1 standardının 5.2 no.lu maddesinde belirtildiği gibi hazırlanmıştır. İşlemler çekme-kopma testinde belirtildiği gibidir. Numuneyi yırtan kuvvet test cihazından okundu.



Şekil 3.4: Çekme deneyi cihazı

3.2.3. Yoğunluk

Çalışmalar, Hildebrand H-300S model yoğunluk ölçme cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz, tartımı alınan numunenin, sudaki hacmine göre yoğunluğunu hesaplamaktadır.



Şekil 3.6: Yoğunluk ölçme cihazı

3.2.4. Sertlik

Sertlik, malzemelerin plastik deformasyona karşı gösterdiği dirençtir. Sertlik izafi bir ölçü olup sürtünmeye, çizmeye, kesmeye ve plastik deformasyona karşı direnç olarak tarif edilir. Uygun olarak seçilen sert uç, uygulanan yük altında malzemeye batırıldığında malzeme üzerinde bir iz bırakacaktır. Malzemenin sertliği, bu izin büyüklüğüyle ters orantılıdır.

Lastiklerde kullanılan yöntemde ise lastiğin içine batmaya çalışan bir uç kullanılır. Ucun gerisinde bulunan yay lastiğin sertliğine göre gerilir ve yayın gerilmesine bağlı olarak lastiğin sertliği belirlenir. Ancak burada elde edilen sonuçlar yalnız sertliğe değil malzemenin elastisite modülüne ve plastik şekil değişim yapabilmesine de bağlı olduğundan diğer deneylerden farklı sonuçlar verebilir.

3.2.5. Isıda Boyutsal Değişim

Belirlenen sıcaklıkta belirli sıcaklıkta Devotrans marka etüvde belirlenen sürede bekletilen numunenin boyutsal değişimi gözlenmiştir. Hazırlanan hamurun fırınlama öncesi ve sonrası eni ve boyu ölçülmüştür.

3.2.6. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analizde, kontrollü bir hızla, uygun bir atmosferde ısıtılan maddenin kütleindeki değişimler çok hassas elektronik bir terazi ile ölçülür. Numune, platin kroze içine konarak TGA cihazının terazisinde tartıldıktan sonra (5-20 mg), numunenin özelliğine göre, uygun gaz seçilerek, uygun bir sıcaklık programında ısıtılır. Numunenin kütleindeki değişim miktarı, zaman ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Çizilen termogramlarda, istenen sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybı % olarak hesaplanır [46].

Özelliklerin ısıl bozunma davranışları; Linseis marka STA PT 1750 model TGA/DTA kombine cihazında analiz edilmiştir. 5-10 mg örnek, platin kroze içersinde 40-250°C aralığında, 10°C/dk ısıtma hızı ile hava atmosferinde ısıtılarak, termal-oksidatif bozunma davranışları tespit edilmiştir. TGA sonuçları, örneklerin % ağırlık değerlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi şeklinde verilmiştir.

TGA örnekleri hazırlanırken alınan tartımlar mg olarak aşağıda tablolarda belirtilmiştir.

Tablo 3.2: TGA analizi için hazırlanan OBSH-Cellex A karışımları

OBSH/Cellex A (mg/mg)	OBSH (mg)	Cellex A (mg)	Toplam (mg)
100/10	5,5	0,5	6,0
100/50	4,4	2,2	6,6
100/100	3,3	3	6,3

Tablo 3.3: TGA analizi için hazırlanan DPT-Cellex A karışımları

DPT/Cellex A (mg/mg)	DPT (mg)	Cellex A (mg)	Toplam (mg)
100/10	10,3	1,1	11,4
100/50	14,2	6,6	20,8
100/100	11,5	11,6	23,1

3.2.7. Gözenek Çapı

Elde edilen silikon köpüklerin yapılarını ve dayanıklılığını incelemek için köpük yapıları incelenmiş olup, gözenek çapları hesaplanmıştır.

4. BULGULAR

4.1. DİNİTROSO PENTAMETİLEN TETRAMİN (DPT) ÇALIŞMALARI

Silikon, DPT, stearik asit, Cellex A, titan, UMB ve DCP %99 YI TZUNG marka, silindir çapı 30 cm olan 35-40 °C sıcaklığa ısıtılan, ısıtıcılı silindirde hamur halde getirildi. Hamur kalınlığı 0,6 cm olacak şekilde şekillendirildi. 155-160 °C'deki basınçsız kalıba koyulup 15-45-75 dakika olacak şekilde bekletildi. Ayrıca ısıda boyutsal değişimi gözlemek amacıyla hazırlanan numune 200°C'lik Devotrans marka etüvde 45 dakika bekletildi. Bu çalışmada 5 farklı phr ile çalışılmıştır.

Beş farklı phr ile hazırlanan DPT numuneleri 15-45-75 dakika olmak üzere üç farklı sürede, 155 °C'lik basınçsız kalıpta bekletildi. Bekleme süresi ve değişik oranlarda eklenen DPT ile elde edilen numunelerde farklı yoğunluklar gözlenmiştir.

Elde edilen numunelere yapılan testlere göre sonuçlar tablo haline getirilmiştir.

Tablo 4.1: DPT numunelerinin yoğunlukları

DPT phr	Yoğunluk (g/cm ³)			
	155°C			200°C
	15dk	45dk	75dk	45 dk
21	0,555	0,568	0,572	-
8	0,517	0,528	0,535	0,622
3	0,469	0,473	0,477	-
1	0,422	0,440	0,457	0,539
0,5	0,484	0,487	0,480	0,548

4.2. OKSİBİS BENZEN SÜLFONİL HIDRAZİD (OBSH) ÇALIŞMALARI

Silikon, OBSH, stearik asit, Cellex A, titan, UMB ve DCP %99; YI TZUNG marka, silindir çapı 30 cm olan ısıtıcılı silindirde hamur halde getirildi. Hamur kalınlığı 0,6 cm olacak şekilde şekillendirildi. 155-160°C'deki basınçsız kalıba koyulup 15-45-75 dakika olacak şekilde bekletildi. Ayrıca ısıda boyutsal değişimi gözlemlemek amacıyla hazırlanan numune 200 °C'lik Devotrans marka etüvde 45 dakika bekletildi. Bu çalışmada 6 farklı phr ile çalışılmıştır.

Altı farklı phr ile hazırlanan OBSH numuneleri 15-45-75 dakika olmak üzere üç farklı sürede, 155 °C'lik basınçsız kalıpta bekletildi. Bekleme süresi ve değişik oranlarda eklenen OBSH ile elde edilen numunelerde farklı yoğunluklar gözlenmiştir.

OBSH ağırlığı değiştirilerek hazırlanan numunelerde; DCP % 99 1,3 phr, Cellex A 4 phr olarak hamura eklenmiştir.

Elde edilen numunelere yapılan testlere göre sonuçlar tablo haline getirilmiştir.

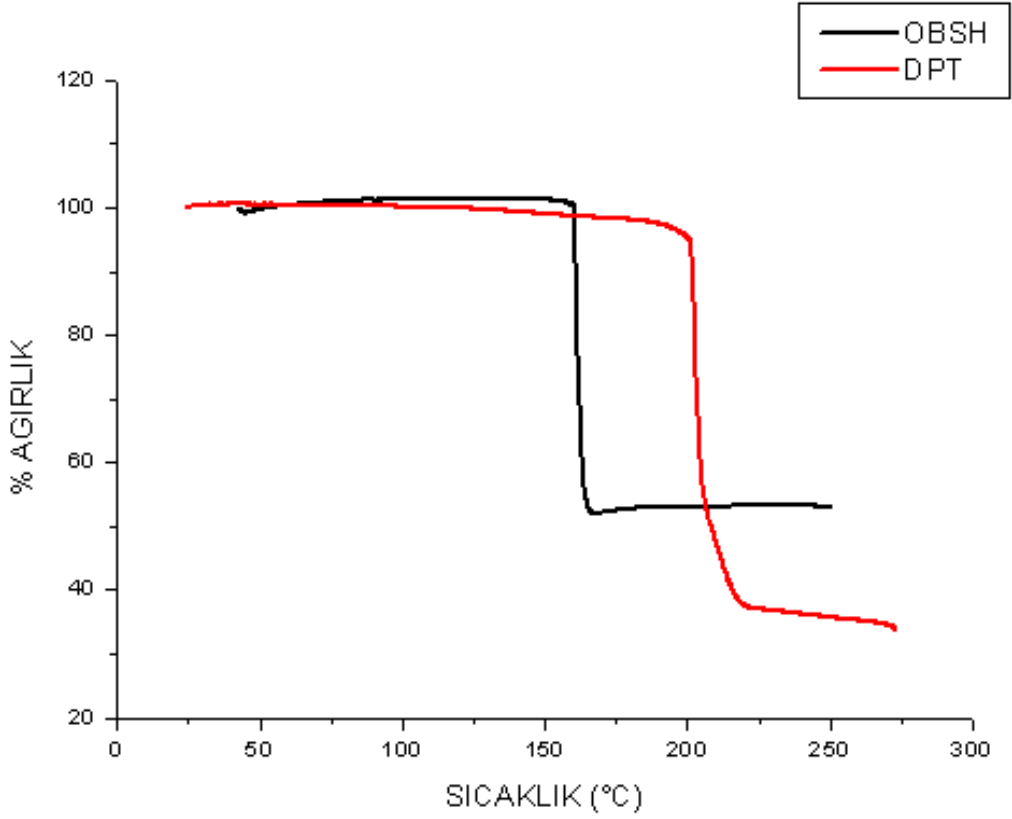
Tablo 4.2: OBSH numunelerinin yoğunlukları

OBSH phr	Yoğunluk (g/cm ³)			
	155°C			200°C
	15dk	45dk	75dk	45dk
21	0,406	0,363	0,380	0,461
10	0,451	0,435	0,445	-
0,5	0,487	0,480	0,484	0,548
1 phr OBSH - 1,5 phr DCP%99	-	0,567	-	-
1 phr OBSH- 4 phr DCP %99	-	0,426	-	0,540
1 phr OBSH- 1 phr Cellex A	0,440	0,422	0,457	0,539

4.3. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA) SONUÇLARI

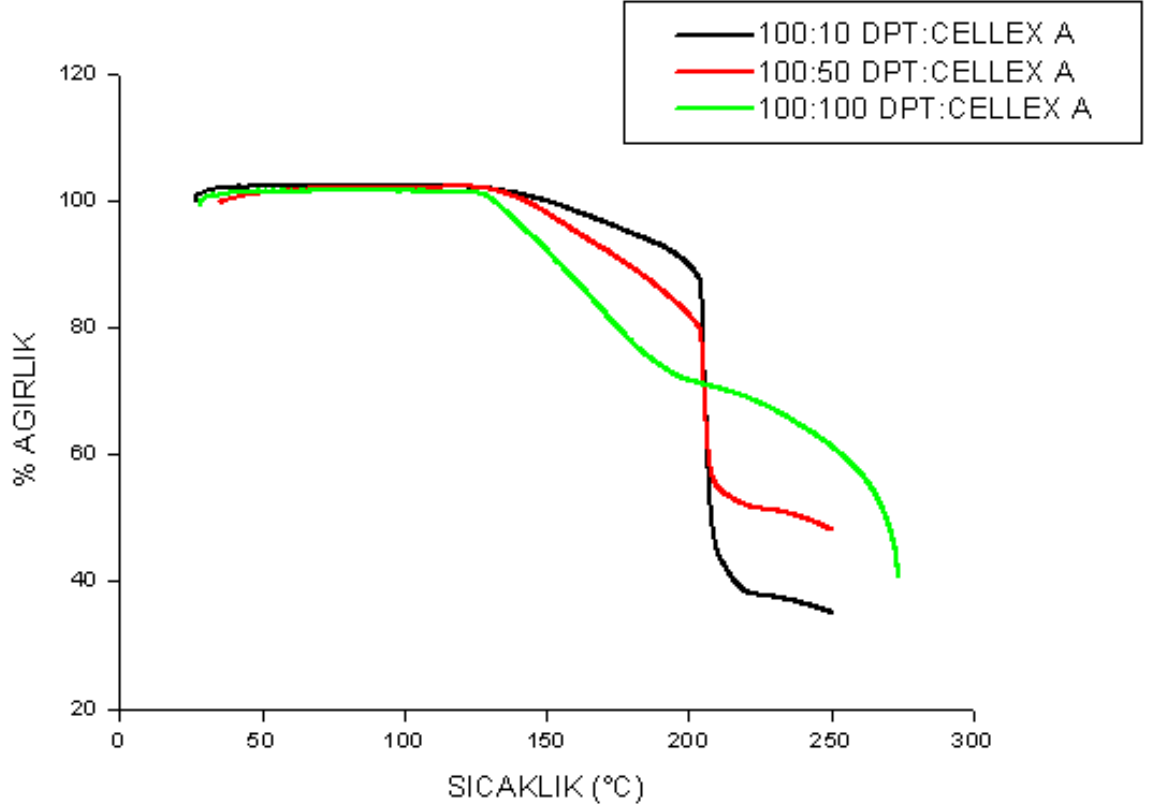
Kullanılan şişiricilerin bozunma sıcaklıkları ve bozunma sıcaklıklarına aktivatörün etkisini tespit etmek için şişiriciler ve aktivatör saf halde ve şişiriciler çeşitli oranlarda aktivatörle karıştırılarak TGA grafikleri elde edilmiştir.

Çalışmalarda kullanılan blowing agentlardan DPT'nin bozunma sıcaklığı ~200 °C, OBSH'nin bozunma sıcaklığı ~150 °C'dir. Aktivatör eklenerek DPT'nin ve OBSH'nin bozunma sıcaklığı ~120 °C'lere düşürülmektedir.



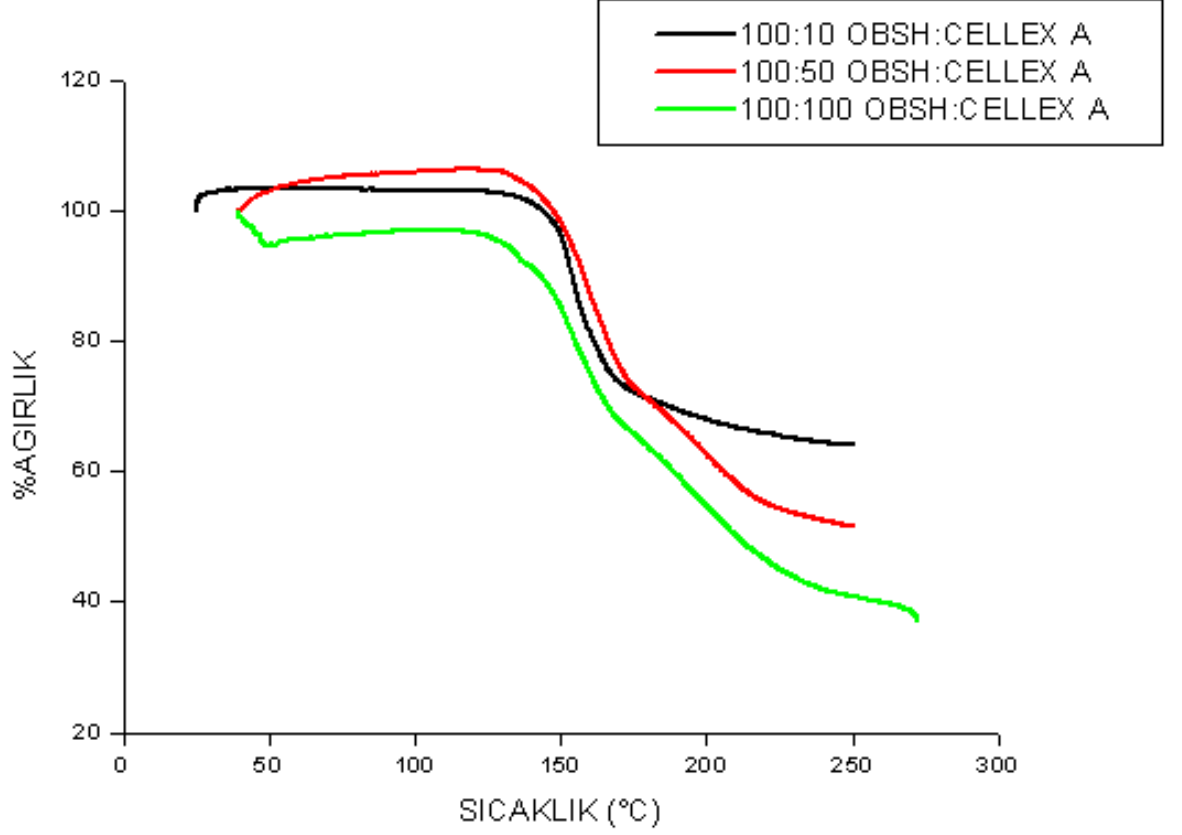
Şekil 4.1: saf halde DPT ve OBSH

Grafikte görüldüğü gibi saf halde iken DPT 'nin bozunma sıcaklığı 190-205 °C arasındadır. Saf haldeki OBSH 'ın bozunma sıcaklığı ise 150-160 °C arasındadır.



Şekil 4.2 DPT ve Cellex A karışımlarına ait TGA sonuçları

Grafikte görüldüğü gibi Cellex A miktarı arttıkça DPT'nin bozunma sıcaklığında azalma görülmüştür, bozunma sıcaklığı 120 °C'lere kadar düşebilmektedir.



Şekil 4.3: OBSH-Cellex A karışımlarına ait TGA sonuçları

Grafikte görüldüğü gibi Cellex A miktarı arttıkça OBSH'ın bozunma sıcaklığında azalma görülmüştür, bozunma sıcaklığı 120 °C'lere kadar düşebilmektedir.

Elde edilen grafikler, tartışma ve sonuç bölümünde detaylı olarak incelenmiştir.

4.4. MEKANİK ÖZELLİKLER

DeneySEL kısımda elde edilen 5 adet DPT ve 6 adet OBSH numunelerinin standartlarda belirtildiği gibi hazırlanan numuneleriyle yöntemler bölümünde açıklandığı şekilde çekme-kopma, yırtılma ve sertlik testleri uygulanmıştır. Yapılan testler sonucunda örneklere ait çekme dayanımı, kopma dayanımı ve kopmada uzama değerleri tespit edilmiştir.

Tablo 4.3: 45 dk 155 °C DPT numunelerinin çekme-kopma-yırtılma sonuçları

	DPT phr		
	21	1	0,5
Kopma uzaması (%)	%533	%715	%647
Çekme Dayanımı (MPa)	2,23	0,28	0,34
Kopma Dayanımı (MPa)	2,19	0,25	0,31
Yırtılma (MPa)	0,11	0,13	0,10

Tablo 4.4: 45 dk 155 °C OBSH numunelerinin çekme-kopma-yırtılma sonuçları

	OBSH phr			
	21	10	0,5	1 phr OBSH- 1 phr CellexA
Kopma uzaması (%)	%657	%453	%647	%715
Çekme Dayanımı (MPa)	0,12	0,08	0,34	0,28
Kopma Dayanımı (MPa)	0,10	0,06	0,30	0,25
Yırtılma (MPa)	0,08	0,06	0,10	0,13

Tablo 4.5: 21 phr 155°C OBSH numunelerinin çekme-kopma-yırtılma sonuçları

	Süre (dk)		
	15 dk	45 dk	75 dk
Kopma uzaması (%)	%559	%657	%532
Çekme Dayanımı (MPa)	0,14	0,12	0,15
Kopma Dayanımı (MPa)	0,10	0,09	0,12
Yırtılma (MPa)	0,10	0,08	0,10

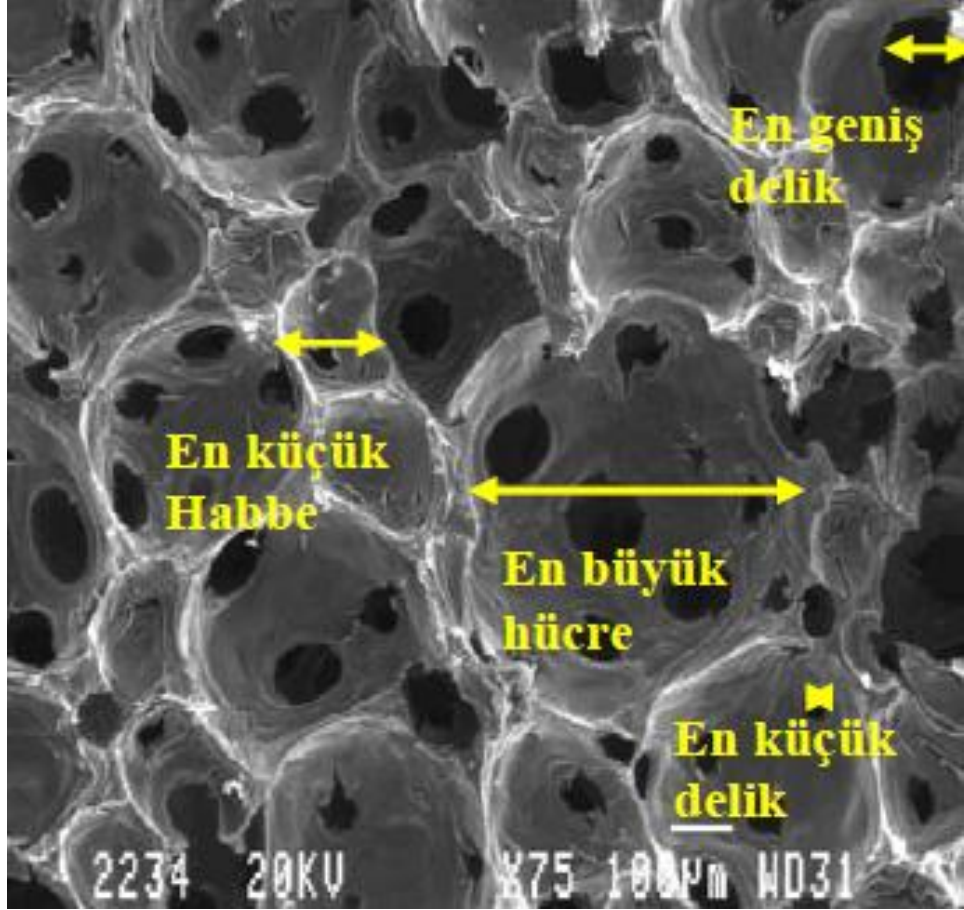
4.5. GÖZENEK ÇAPI

Elde edilen DPT ve OBSH numunelerinden kesitler alınarak aynı ölçekte fotoğraflanmış ve gözenek çapları hesaplanmıştır.

Sıcaklık arttıkça elde edilen köpük yapısının giderek düzgünleştiği, hücreler arasındaki sınır bölgelerin belirginleştiği, hücrelerin küre geometrisine giderek yaklaştığı ve hücre kırımlarının oluşumunun daha iyi olduğu gözlenmiştir. Üretilen silikon köpükleri açık hücrelidir ve hücrelerin birçoğunun hücre duvarlarındaki deliklerle birbirleriyle bağlantılı olduğu küresel hücre topolojisine sahiptir. Sıcaklık arttıkça hücre duvarlarındaki delik büyüklükleri artış göstermiştir.

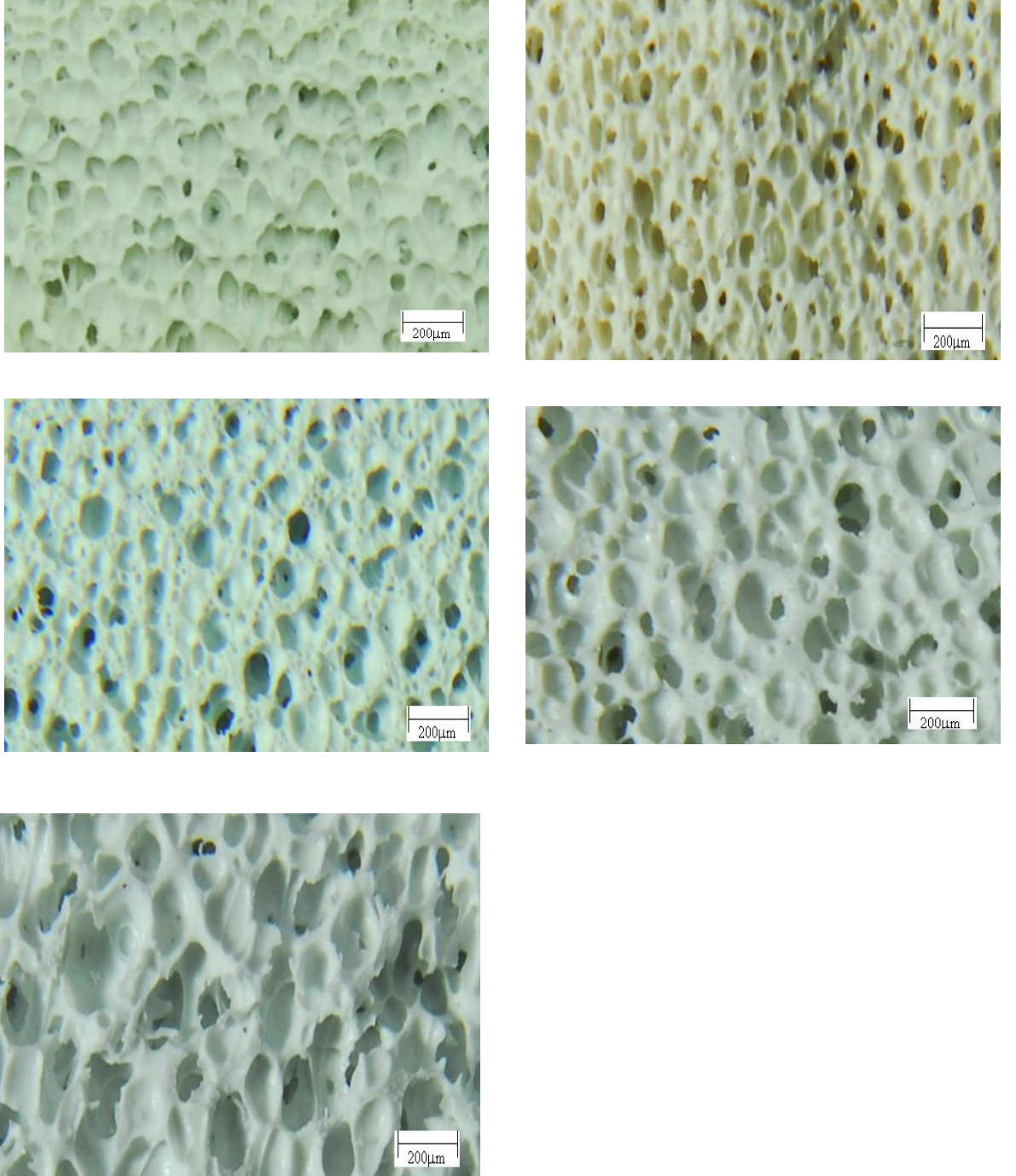
Ayrıca fırınlama sıcaklığı arttıkça silikon köpük yoğunluğunun da arttığı gözlenmiştir. Köpük oluşumunda habbe gelişimi ve viskozitenin etkisi büyüktür. Basınç altındaki ortamda sıcaklık artırıldıkça daha çok uçucu madde serbest kalır ve basınç altında tutulu kalır. Basınç düşürüldüğünde hücreler genişler, hücreler arasındaki bağlantılar oluşur ve azalan viskozite ile uçucu maddeler daha büyük kolaylıkla dışarı kaçarak köpük yapısını oluşturur. Aynı zamanda uçucu maddelerin kaçması sonucu oluşan

gerilmeler nedeniyle köpük yapısında çekme ile küçülme oluşur. Sonuçta yükselen sıcaklıklarda içindeki uçuculardan kurtulmuş olan daha sıkı bir yapı elde edilmiş olur.

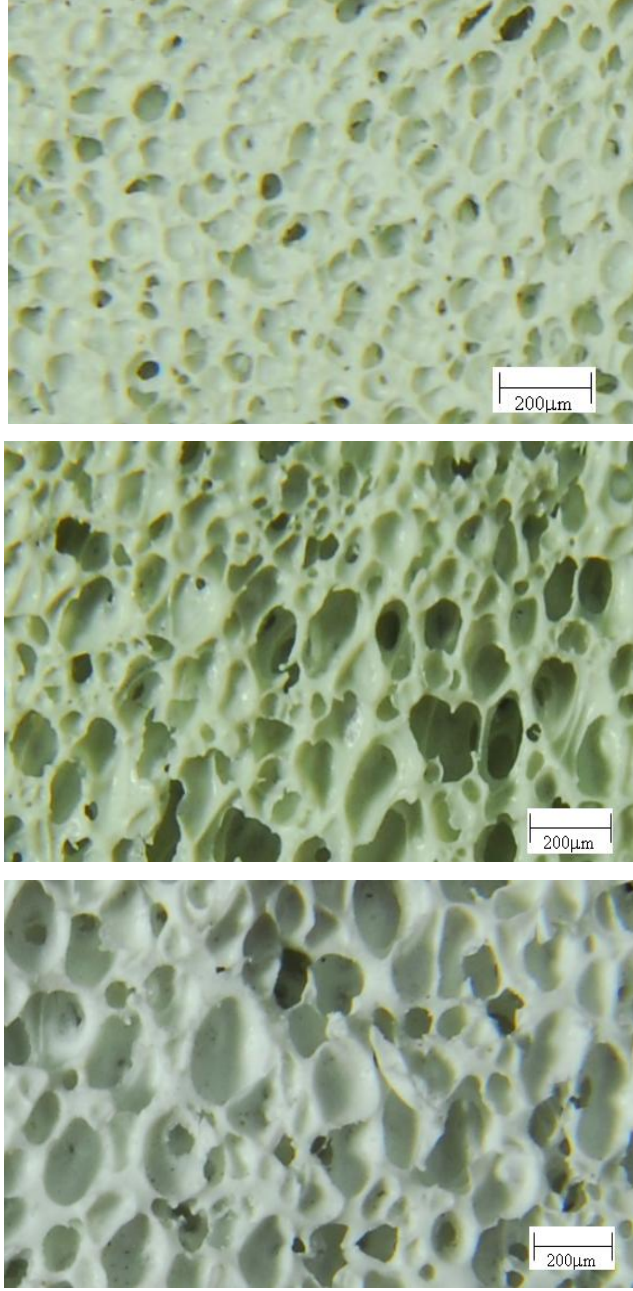


Şekil 4.4: Silikon köpüğün TEM mikro fotoğraflarında hücre büyüklükleri [46]

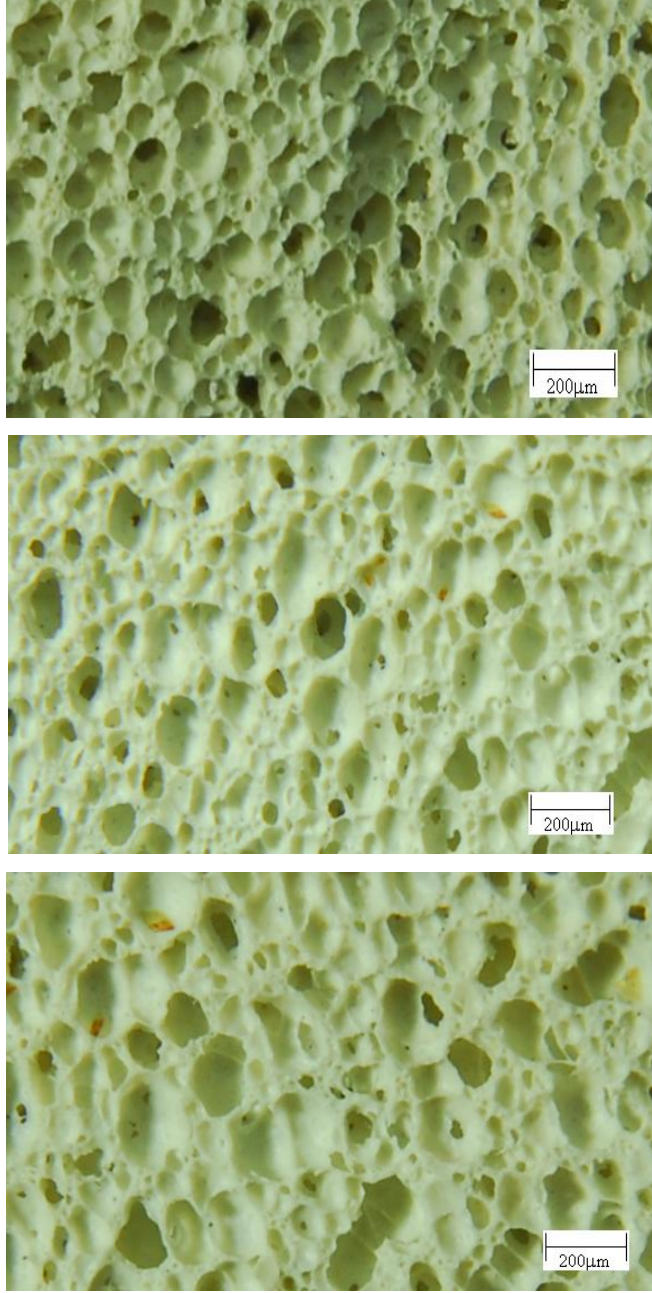
Delik büyüklüğü ve hücre büyüklüğü dağılımı taramalı elektron mikroskobundan elde edilen fotoğraflarla hesaplanabilir. En küçük ve en büyük delik büyüklüğü ile hücre büyüklüğü bu fotoğraflardan doğrudan ölçülür.



Şekil 4.5: Sırasıyla 1-21-8-3-0,5 phr 45 dakikada bekletilen dpt numuneleri



Şekil 4.6: 21-10-0,5 phr 45 dakikada bekletilen obsh numuneleri



Şekil 4.7: 1obsh:4DCP, 1 obsh:1,5 DCP, 1obsh:Celler A numuneleri

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez ile sunulan çalışmada silikon köpük hazırlanması için gerekli olan maddeler ve karakterizasyonu incelenmiştir. Çalışmamızda yeni silikon köpüklerin üretilmesi, karakterizasyonu ve yüzey izolasyon maddesi olarak kullanılabilirliği amaçlanmıştır.

Silikon köpük eldesinde kullanılan şişirici çeşitleri değişik oranlarda karıştırılarak elde edilen hamur, değişik sürelerde bekletilerek çeşitli yoğunluklarda köpük elde edilmiştir. Çalışmalarda iki çeşit şişirici kullanılmıştır. Kullanılan şişirici ve aktivatörün ısıl etkileri TGA analizi ile incelenmiştir. Numunelerin 20-250 °C arasında gerçekleştirilen TGA analizinde iki adımda bozunduğu ve yaklaşık %65 ağırlık kaybı ile sonlandığı görülmüştür. Kullanılan aktivatörle bozunma sıcaklığının düşürüldüğü gözlenmiştir.

Elde edilen silikon köpüklerin mekanik dayanımını tespit edebilmek için çekme-kopma, yırtılma ve sertlik testleri uygulanmıştır.

Sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 4.6'da sunulmuştur.

Tablo 4.6: DPT ve OBSH numunelerinin test sonuçları

	Yoğunluk (g/cm ³)				Mekanik Testler			
	155°C			200°C	Kopma uzaması (%)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Dayanımı (MPa)	Yırtılma (MPa)
	15dk	45dk	75dk	45 dk	45 dk			
21 phr DPT	0,555	0,568	0,572	-	%533	2,23	2,19	0,11
8 phr DPT	0,517	0,528	0,535	0,622	-	-	-	-
3 phr DPT	0,469	0,473	0,477	-	-	-	-	-
1 phr DPT	0,422	0,440	0,457	0,539	%715	0,28	0,25	0,13
0,5 phr DPT	0,484	0,487	0,480	0,548	%647	0,34	0,31	0,10
21 phr OBSH	0,406	0,363	0,380	0,461	%657	0,12	0,10	0,08
10 phr OBSH	0,451	0,435	0,445	-	%453	0,08	0,06	0,06
0,5 phr OBSH	0,487	0,480	0,484	0,548	%647	0,34	0,30	0,10
1 phr OBSH - 1,5 phr DCP%99	-	0,567	-	-	-	-	-	-
1 phr OBSH- 4 phr DCP %99	-	0,426	-	0,540	-	-	-	-
1 phr OBSH- 1 phr Cellex A	0,440	0,422	0,457	0,539	%715	0,28	0,25	0,13

Bu çalışmada; silikonun farklı köpük yapıcı maddeler kullanılarak köpükleştirilmesi sağlanmıştır. Kullanılan köpükleştirici maddelerin aktivatör yardımı ile ısıl bozunma dereceleri düşürülerek enerji tasarrufu sağlanmıştır. Genelde silikon ürünlerin ısıl kararlılığının yüksek olduğu, bilhassa silikon yapısında köpükleştiricilerin bulunmasıyla ısıl dayanımın daha yüksek olduğu görülmüştür. Elde edilen köpüklerin sonradan uygulanan ısı ile herhangi bir şekilde boyutlarında değişime neden olmadığı görülmüştür. Tüm ürünlerin darbe dayanımlarının dolayısıyla elastikiyetlerinin yüksek olduğu görülmüştür. Elde edilen köpüklerde düşük yoğunluğun, gözenek çapı artışı ile

ilişkili olduğu ve bu durumun maliyeti önemli oranda etkilediği tespit edilmiştir. Elde edilen köpüklerin yüksek bir kopma uzamasına sahip olduğu gözlenmiştir. İki farklı şişirici kullanılarak yapılan denemelerde, şişiricilerin birbirlerine üstünlükleri belirlenmiştir.

5.1. DPT ÇALIŞMALARI

Elde edilen silikon köpüklerin yoğunlukları Tablo 4.1’de gösterilmektedir. Maliyeti düşürebilmek köpüğün yoğunluğunun düşürülmesiyle sağlanmaktadır. Bu nedenle yoğunluğun düşük olması istenmektedir. 45 dakika en iyi bekleme süresidir. 15 dakika bekletilerek hazırlanan numunelerin ham olduğu görülmektedir. 75 dakika beklenen numunenin pişmesinde 45 dakika bekletilerek hazırlanandan çok farklı olmadığı gözlenmiştir. DPT miktarının azaltılarak daha düşük yoğunluk elde edildiği gözlenmiştir. 155 °C ve 200 °C sıcaklıklarında bekletilen numuneleri kıyaslamak gerekirse yüksek sıcaklığın yoğunluğu arttırdığını ancak bu durumda da en uygun numunenin 1 phr olarak hazırlanan numune olduğunu görmekteyiz.

5.2. OBSH ÇALIŞMALARI

OBSH miktarının arttırarak daha düşük yoğunluk elde edildiği gözlenmiştir. Ancak OBSH miktarını arttırmak, maliyeti arttırdığı için çapraz bağlayıcı olarak kullanılan DCP % 99 miktarını arttırarak yoğunluk düşürülmeye çalışılmıştır. Çapraz bağlayıcı miktarını arttırarak da yoğunluğu düşürebilmekteyiz. Ayrıca aktivatör olarak kullanılan Cellex A miktarı ¼ oranında azaltılarak yapılan denemede OBSH miktarını düşük tutarak yoğunluğu düşürebilmekteyiz. 155 °C ve 200 °C sıcaklıklarında 45 dakika bekletilen numuneleri kıyaslamak gerekirse yüksek sıcaklığın yoğunluğu arttırdığını ancak bu durumda da en uygun numunenin 21 phr olarak hazırlanan numune olduğunu görmekteyiz. Ancak miktar olarak OBSH çok yüksek olduğu için en verimli sonuç Cellex A miktarını düşürerek hazırlanmış olan son çalışmadır.

5.3. TGA VERİLERİNİN İNCELENMESİ

Elde edilen ürünlerin oksidatif ısı dayanımlarının incelenmesi için termogravimetrik analizleri Bölüm 4.3’te belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TGA eğrileri

şekil 4.2 ve 4.3'te görülmektedir. Ürünlerin TGA eğrileri incelendiğinde, hemen hemen tüm ürünlerin benzer bozunma özelliği gösterdiği ve bozunmanın 2 ile 3 aşamalı olduğu görülmüştür.

100 DPT: 100 Cellex A karışımında 2 kademeli bozunma görülmüştür. Örneğin ~% 18'i ilk kademede, toplamda ise ~% 36'sının bozunduğu görülmüştür. Bozunma ~120 °C'lerde başlamaktadır.

100 DPT: 50 Cellex A karışımında 3 kademeli bozunma görülmüştür. Bozunma ~125°C'de başlamaktadır. 1.kademede ~% 20'si, 2.kademede ~%31'i, 3.kademede ~% 9'u bozunmuştur. Toplamda ~% 60'ı bozunmuştur.

100 DPT: 10 Cellex A karışımında bozunma ~115 °C'de başlamıştır. Bozunma 3 kademede gerçekleşmiştir. 1. kademede ~% 10'u, 2. kademede kalanın ~% 55'i, 3. kademede kalanın ~% 25'i; toplamda ürünün ~ 70'i bozunmuştur.

100 OBSH: 100 Cellex A karışımında kademeli olmayan bir bozunma görülmektedir. Bozunma ~115 °C'den başlayarak hızla gerçekleşmektedir. Toplam kütle kaybı ~% 80'dir.

100 OBSH: 50 Cellex A karışımında ~125 °C'de bozunma başlamıştır. Tek kademeli bozunma gerçekleşmektedir. ~% 50'si bozunmuştur.

100 OBSH: 10 Cellex A karışımında ~125 °C'de bozunma başlamıştır. İki kademeli bozunma görülmüştür. 1.kademede ~% 22'si, 2.kademede ~% 12'si bozunmuştur. Toplamda ~% 30'u bozunmuştur.

5.4. MEKANİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

Deneysel kısımda elde edilen DPT ve OBSH örneklerinin mekanik özelliklerini inceleyebilmek ve kıyaslayabilmek için kalıpla numuneler kesilmiş ve örnekler

yöntemler bölümünde açıklandığı şekilde ilgili çekme-kopma, yırtılma ve sertlik testleri uygulanmıştır. Yapılan testler sonucunda boyutsal değişim, çekme-kopma dayanımı (MPa), kopmada uzama (%), sertlik (shore) değerleri tespit edilmiştir.

Etüvde 45 dakika boyunca 200 °C’de bekletilen numunelerde ısıda boyutsal değişim gözlenmedi. 0,6 cm kalınlığında hazırlanan numuneler fırınlamadan sonra incelendi ve elde edilen numunelerin kalınlıkları bekletildikten sonra ölçüldü, DPT ve OBSH numunelerinin kalınlığı $\sim 1,00 \pm 0,1$ cm’dir. Sertlik testine göre elde edilen sonuçlar 4 ± 1 shore’dur.

Kopma uzamasının, en düşük yoğunluklu olarak elde edilen 1 phr DPT çalışmasında en yüksek olduğu görülmüştür. Düşük yoğunlukta en iyi mekanik özelliklerin görülmesi malzemenin hem ekonomik hem dayanıklı olduğu için tercih nedenidir.

Tablo 4.4’e göre kopma uzamasının, en düşük yoğunluklu olarak elde edilen 1 phr OBSH : Cellex A çalışmasında en yüksek olduğu görülmüştür. Hem OBSH hem DPT numunelerindeki bu sonuç bize yoğunluk düştükçe kopma uzamasının arttığını göstermektedir. Ayrıca 21 phr ile farklı sürelerde çalışılan numuneleri inceleyecek olursak; en iyi pişme süresi olarak belirtilen 45 dakikalık sürede bekletilen numunenin en yüksek kopma uzamasına sahip olduğunu görmekteyiz.

5.5. GÖZENEK ÇAPI

Yapılan bu çalışmada üretilen silikon köpüklerin taramalı elektron mikroskopuyla (TEM) elde edilen mikro fotoğrafları ile maksimum ve minimum delik ve hücre büyüklükleri ve dağılımları belirlenmiştir. Buna göre elde edilen köpüklerde; delik büyüklüğü 35µm ile 65µm arasında değişim gösterirken, yaklaşık olarak küresel olan hücre büyüklükleri 85µm ile 100µm arasında değişmektedir. TEM ile elde edilen ölçümler fotoğraflar üzerinde yapıldığından bölgesel özellik gösterebilirler. Yoğunluk azaldıkça gözenek çapı artış göstermektedir.

KAYNAKLAR

1. ANDRZEJ, K. B., OMAR F., 2006, Microcellular Injection Molded Wood Fiber-PP Composites: Part I – Effect of Chemical Foaming Agent Content on Cell Morphology and Physicomechanical Properties, *Journal of Cellular Plastics*, 42-76.
2. SAÇAKLI, M., 2005, “*Polimer Teknolojisi*”, Gazi Kitabevi, Ankara ISBN 975–8895–82–6.
3. DEMİR, H., SİPAHIOĞLU, M., BALKÖSE, D., ÜLKÜ, S., 2008, *Effect of additives on flexible PVC foam formation*, *Journal of Materials Processing Technology*, 195, 1-3, 144-153.
4. JAMES, L., CHANGCHUN, Z., XIA, C., XIANGMING, H., JIONG, S., GUOJUN, X., 2005, *Polymer nanocomposite foams*, *Composites Science and Technology* 65, 2344–2363.
5. CHUL, B. P., LEWIS, K. C., 1997, *A Study of Cell Nucleation in the Extrusion of Polypropylene Foams*, *Polymer Engineering and Science*, 37, No.1, 1–10.
6. XUE, C., MARIE-CLAUDE, H., and PIERRE, J. C., 2004, *Rheological properties of injection molded LDPE and mPE Foams*, *Polymer Engineering and Science*, 44, No. 11, 2158–2164.
7. XIANGMIN, H., KURT, W. K., DAVID L. T., JAMES, L., 2002, *Continuous Microcellular Polystyrene Foam Extrusion with Supercritical CO₂*, *Polymer Engineering and Science*, 42, (17), 2094–2106.
8. GÜREL, O., KULELİ, Ö., 2002, *Kimya Güzeldir*, Pan Yayınevi, İstanbul, 124s.
9. ARKLES, B., 1983, *Look what you can make out of silicones*, *Chemtech*, 13,542.
10. MARK, J. E., ALLOCK H. R., WEST, R., 1993, *Inorganic Polymers. Prentice Hall*, New Jersey. Chapter 3,147.
11. JACOBS, L. J. M., DANEN, K. C. H., KEMMERE, M. F., KEURENTJES, J. T. F., 2007, *A parametric study into the morphology of polystyrene-co-methyl methacrylate foams using supercritical carbon dioxide as a blowing agent*, *Polymer*, 48, 3771-3780.

12. ADAM, N., 2006, *A study of direct gas injection foam extrusion of polyolefins for a wire coating application*, Degree of Master of Science, University of Massachusetts Lowell.
13. CHANG-DONG PATRICK, L., 2006, *Extrusion Processing of Low-bulk Density, Microcellular, Open-Cell Thermoplastic Foams* Degree of Doctor of Philosophy, Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Toronto.
14. DEMİR, H., Sipahioglu, M., Balköse, D., Ülkü, S., 2008, *Effect of additives on flexible PVC foam formation*, Journal of Materials Processing Technology, 195, 1-3, 144-153.
15. REMON POP, İ., 1999, *Processing of fine-cell polypropylene foams in compounding-based rotational foam molding*, Degree of master of Applied Science, Department of Mechanical and Industrial Engineering University of Toronto.
16. JIONG, S. M. S., 2006, *Application of nanoparticles in polymeric foams*, Degree of Doctor of Philosophy, Graduate School of the Ohio State University.
17. BEHRAVESH, A., 1998, *Extrusion processing of low-density microcellular foams*, Degree of Doctor of Philosophy, Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Toronto.
18. PATEL, M., SKINER, A. R., MAXWELL, R. S., 2005, *Sensitivity of Condensation Cured Polysiloxane Rubbers to Sealed and Open-To Air Thermal Ageing Regimes*, Polymer Testing. 24, 663-668.
19. MARC, A. J., MAARTJE, F. K., JOS, T. F. K., 2004, *Foam processing of poly(ethylene-co-vinyl acetate) rubber using supercritical carbon dioxide*, Polymer, 45, 7539–7547.
20. SAUCEAU, M., NIKITINE, C., RODIER, E., FAGES, J., 2008, *Effect of supercritical carbon dioxide on polystyrene extrusion*, J. of Supercritical Fluids, 43.
21. GANGJIAN, G., 2006, *Development of fine-celled Bio-fiber composite foams using Physical blowing agents and nano-particles*, Degree of Doctor of Philosophy, Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Toronto.
22. DONGLAI, X., 2005, *The role of die shape for promoting large volume expansion ratios of the extruded foams*, Degree of Doctor of Philosophy, Department of Mechanical and Industrial Engineering University of Toronto.
23. SIRIPURAPU, S., YVON, J., JOSEPH, R., JOSEPH, D., RICHARD, J. S., SAAD, A. K., 2002, *Generation of microcellular foams of PVDF and its blends using supercritical carbon dioxide in a continuous process*, Polymer, 43, 5511–5520.

24. CHUL, B. P., AMIR, H. B., RONALD, D. V., 1998, *Low density microcellular foam processing in extrusion using CO₂*, Polymer Engineering and Science, 38, 11, 1812–1823.
25. ZHI-MEI, X., XIU-LEI, J., TAO, L., GUO-HUA, H., LING, Z., ZHONG-NAN, Z., WEI-KANG, Y., 2007, *Foaming of polypropylene with supercritical carbon dioxide*, J. of Supercritical Fluids, 41, 299–310.
26. KUMAR, V., 2005, *Phenomenology of bubble nucleation in the solid-state nitrogen–polystyrene microcellular foams*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 263, 336–340.
27. JENNIFER, M., 2006, *Costs saving opportunities push foaming agents forward*, Plastics Additives & Compounding 22-25.
28. SAEED, D., CHUL, B. P., MARKT, K., 2004, *Effect of the Crystallinity and Morphology on the Microcellular Foam Structure of Semicrystalline Polymers*, Polymer Engineering and Science, 36, 21, 2645 – 2662.
29. HUANG, Q., PAUL, D., SEIBIG, B., 2004, *Advances solvent-free manufacturing of polymer membranes. GRSS Research Center, Germany-Feature Membrane Technology No. 140.*
30. REVERCHON, E., CARDEA, S., 2007, *Production of controlled polymeric foams by supercritical CO₂*, J. Of Supercritical Fluids, 40, 144–152.
31. XANTHOS, M., YILMAZER, U., DEY, S. K., QUINTANS, J., 2000, *Melt Viscoelasticity of Polyethylene Terephthalate Resins for Low Density Extrusion Foaming*, Polymer Engineering and Science, 40, 3, 554-566.
32. XLANGMIN, H., CHANGCHUN, Z., JAMES, L., KURT, W. K., DAVID, L. T., 2003, *Extrusion of Polystyrene Nanocomposite Foams With Supercritical CO₂*, Polymer Engineering and Science, 43, (6), 1261–1275.
33. ANDREAS, N. J. S., VOLKER, A., 2007, *Controlling Morphology of Injection Molded Structural Foams by Mold Design and Processing Parameters*, Journal of Cellular Plastics, 43, 313–330.
34. SAUCEAU, M., NIKITINE, C., RODIER, E., FAGES, J., 2008, *Effect of supercritical carbon dioxide on polystyrene extrusion*, J. of Supercritical Fluids, 43 (2).

35. KANG, Y., LEE, J., SUH, D., LEE, C., 2005, *A New Polysiloxane Based Cross-Linker For Solid Polymer Electrolyte*, Journal of Power Sources.
36. BANEY, R. H., HABERLAND, G. G., 1966, *The Question Of Flexibility Around The Silicon-Nitrogen Bond In Polysilazanes, A Comparison With Polysiloxanes* Journal of Organometallic Chemistry. 5, 4, 320-325.
37. MOURQUES, A., SANCHEZ, J., ROUALDES, S., DURAND, J., 2005, *Modelling of Gas Permeability for Membranes Prepared by PECVD*, Journal of Membrane Science, 262 (1-2), 42-48.
38. BORAZJANI, R. N., LEVY, B., AHEARN, D. G., 2004, *Relative Primary Adhesion Of Pseudomonas Aeruginosa, Serratia Marcescens And Staphylococcus Aureus To HEMA-Type Contact Lenses And An Extended Wear Silicone Hydrogel Contact Lens Of High Oxygen Permeability*, Contact Lens and Anterior Eye. 1-27.
39. TRANOUDIS, I., EFRON N., 2004, *Water Properties Of Soft Contact Lens Materials. Contact Lens and Anterior Eye*, 27, 4, 193-208.
40. ULMAN, K. L., LEE, C. L., 2004, *Drug Permeability Of Modified Silicone Polymers, III. Hydrophilic Pressure-Sensitive Adhesives For Transdermal Controlled Drug Release Applications*. Journal of Controlled Release, 10, 3, 273-281.
41. BONGIOVANNI, R., SANGERMANO, M., MALUCELLI, G., PRIOLA, A., 2004, *UV Curing of Photoinitiator Free Systems Containig Bismaleimides and Diacrylate Resins: Bulk and Surface Properties*, Progress in Organic Coatings. 53,46-49.
42. DWORAK, D. P., SOUCEK, M. D., 2003, *Protective Space Coatings: A Ceramer Approach For Nanoscale Materials* Progress in Organic Coatings, 47, 3-4, 448-457.
43. CORDELAIR, J., GREIL, P., 2000, *Electrical Conductivity Measurements As A Microprobe For Structure Transitions In Polysiloxane Derived Si-O-C Ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, 20, 12, 1947-1957.
44. ASLAN, M., LATİF, K., 1997, *Taşıt Lastiklerinin Ham Maddeleri ve Üretilme Metotları*, G.Ü. Teknik Eğitim Fakültesi, Ankara.
45. DEMİREZEN, M., BAYRAK, M., ÖZTÜRK, F., 2006, *Çeliklerde Isıl İşlemin Mekanik Özelliklere Etkisinin Araştırılması*, Teknoloji, Cilt 9, Sayı 2, 145-152, Niğde.
46. EKŞİLİOĞLU, A., 2004. *Sıcaklık, Çözücü ve Ek Karbon Malzemelerin Mezofaz Zift Bazlı Karbon Köpüğünün Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.