



**SİLİKON SÜNGER KAUCUĞUN HAZIRLANMASI İÇİN  
OPTİMUM PROSES KOŞULLARININ BELİRLENMESİ**

**DETERMINATION OF OPTIMUM PROCESS  
CONDITIONS FOR THE PREPARATION OF SPONGE  
SILICONE RUBBER**

**EBRU EREFE**

**PROF. DR. MURAT ŞEN**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2018

EBRU EREFE' nin hazırladığı “ Silikon Sünger Kauçuğun Hazırlanması İçin Optimum Proses Koşullarının Belirlenmesi” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANA BİLİM DALI' nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ

Başkan



Prof. Dr. Murat ŞEN

Danışman



Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN

Üye



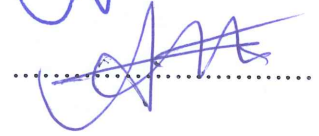
Doç. Dr. Murat BARSBAY

Üye



Dr. Öğretim Üyesi Meshude AKBULUT SÖYLEMEZ

Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin / raporunun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeye taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “ **Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**” kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- o Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir. <sup>(1)</sup>
- o Enstitü / Fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren .... Ay ertelenmiştir. <sup>(2)</sup>
- o Tezimle ilgili gizlilik kararı verilmiştir. <sup>(3)</sup>

01 / 10 / 2018

(İmza)

Öğrencinin Adı SOYADI

EBRU EREFE

“Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge”

- (1) Madde 6. 1. Lisansüstü teze ilgili patent başvurusu yapılması veya patent alma sürecinin devam etmesi durumunda, tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü veya fakülte yönetim kurulu iki yıl süre ile tezin erişime açılmasının ertelenmesine karar verebilir
- (2) Madde 6. 2. Yeni teknik, materyal ve metotların kullanıldığı, henüz makaleye dönüşmemiş veya patent gibi yöntemlerle korunmamış ve internetten paylaşılması durumunda 3. Şahıslara veya kurumlara haksız kazanç imkanı oluşturabilecek bilgi ve bulguları içeren tezler hakkında tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü ve fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile altı ayı aşmamak üzere tezin erişime açılması engellenebilir.
- (3) Madde 7. 1. Ulusal çıkarları veya güvenliği ilgilendiren, emniyet, istihbarat, savunma ve güvenlik, sağlık vb. konulara ilişkin lisansüstü tezlerle ilgili gizlilik kararı, tezin yapıldığı kurum tarafından verilir\*. Kurum ve kuruluşlarla yapılan işbirliği protokolü çerçevesinde hazırlanan lisansüstü tezlere ilişkin gizlilik kararı ise, ilgili kurum ve kuruluşun önerisi ile enstitü veya fakültenin uygun görüşü üzerine üniversite yönetim kurulu tarafından verilir. Gizlilik kararı verilen tezler Yükseköğretim Kuruluna bildirilir.

Madde 7. 2. Gizlilik kararı verilen tezler gizlilik süresince enstitü veya fakülte tarafından gizlilik kuralları çerçevesinde muhafaza edilir, gizlilik kararının kaldırılması halinde Tez Otomasyon Sistemine yüklenir.

\* Tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü veya fakülte yönetim kurulu tarafından karar verilir.

*Bana her güne umutla uyanma duygusunu kazandıran, kalbindeki ışığı bana kılavuz olan,  
aydın ve güzel anneme tüm hayatım boyunca bana inancını her zaman hissettirdiği için  
yüksek lisans bitirme tezimi kendisine ithaf ediyorum.*

## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

Tarih

01.10.2018

Ebru EREFE

## ÖZET

# SİLİKON SÜNGER KAUCUĞUN HAZIRLANMASI İÇİN OPTİMUM PROSES KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

**Ebru EREFE**

**Yüksek Lisans, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Murat ŞEN**

Temmuz 2018, 55 sayfa

Silikon sünger kauçuk yüksek ve düşük sıcaklığa ve havaya karşı mükemmel direnç gösteren bir polimerdir. İyi elektriksel özellikler, şok emilimi ve elastikiyete sahiptir [1]. Bu avantajlı özellikleri göz önüne alındığında silikon sünger kauçuk, sızdırmazlık contası, süspansiyon conta, termal yalıtım malzemesi gibi özel uygulamalar için endüstride yaygın şekilde kullanılmaktadır. Aydınlatma, kombi kazanı, beyaz eşya uygulamaları, ısıtıcı, fırın ve taşımacılık en sık kullanıldığı sektörlerdendir [2].

Bu çalışmada silikon sünger kauçunun Colmec marka, her biri 6 metre olan 2 fırınlı, ekstrüzyon hattında 2x8 mm kesitindeki bir fitilin optimum proses parametreleri belirlenmeye çalışılmış ve ekstrüde edilen fitilin sıcaklık akış profili J tipi ısıl çift ile ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Kaydedilen sıcaklık akış profili TA-Elite marka Kauçuk Proses Analizörü (Rubber Process Analyzer (RPA)) ile proses koşullarının ve kür kinetiğinin simülasyonu için kullanılmıştır. Silikon sünger kauçuk olarak Elkem Silicone SPG 955 D/SM kullanılmış ve kullanılan bu silikon kauçuk iki farklı katalizör sistemine göre ısıl kararlı kılıcı malzeme, dolgu amaçlı kuartz, karbon siyahı boya ile 16 farklı karışım oluşturacak şekilde hazırlanmıştır.

Kauçukların çapraz bağ yoğunluğunu belirlemek amacıyla non-izotermal frekans taraması yapılarak, farklı katkı malzemeleri, dolgu maddeleri ve katalizörler kullanılarak hazırlanmış silikon sünger kauçunun reolojik davranışları, pişme eğrileri

elde edilmiştir. Tüm bu çalışmaların sonucunda ekstrüzyon prosesinde sıcaklık akış profiline silikon sünger kauçuğun kür karakteristiği üzerindeki etkisi belirlenmeye ve optimum koşulları oluşturmak hedeflenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Silikon kauçuk, silikon sünger, kauçuk proses analizörü, sıcaklık akış profili, non-izotermal tarama



## **ABSTRACT**

### **DETERMINATION OF OPTIMUM PROCESS CONDITIONS FOR THE PREPARATION OF SPONGE SILICONE RUBBER**

**Ebru EREFE**

**Master of Science, Department of Polymer Science and Technology**

**Supervisor: Prof. Dr. Murat ŞEN**

July 2018, 55 page

The sponge silicone elastomer has numerous advantages such as excellent resistance to heat, cold and weather. Additionally it has good electrical properties, shock absorption, and resilient elasticity (T. Metivier, 2018) [1]. Considering these advantageous properties, sponge silicone elastomer is widely used in many industries for special application areas such as impermeability seals, suspension seals, heat transfer blocking material and etc. Most of the sectors are lighting, combi boilers, white good appliances, heaters, ovens, transportation [2] etc.

In this study we have tried to simulate sponge silicone processes by Rubber Process Analyzer (RPA). For the preparation of sponge silicone elastomer formula we have used SPG 955 D/SM sponge silicone base material from Elkem Silicones. We prepare 16 different formula by using sponge silicone rubber at two different catalyst system by using quartz as a filler, heat stabilizer, carbon black as a black pigment. In process studies we use Colmec brand hot air vulcanization extrusion line with 2 ovens and each oven lines are 6 meters. And at meanwhile with data logger record device and J type thermocouple, we measured the heat flow during the process has been running. Recorded heat flow profile implemented to TA-Elite brand Rubber Process Analyzer (RPA) for the simulation process conditions and cure kinetics.

For the determination of crosslink density of elastomers the frequency sweeps of uncured and cured samples were performed and cure curves and rheological behaviors of various silicone sponge elastomer formulated with different additives, fillers and catalyst types. End of the all these studies we have try to identify the effect of temperature profile on the cure characteristics of silicone elastomers.

**Keywords:** Silicone elastomer, sponge silicone, rubber process analyzer, heat flow

## TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın gerekleőtirilmesinde değerli bilgilerini benimle paylaőan, gler yzn ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düőündüęüm kıymetli ve Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı Başkanlığı' nı hakkıyla yerine getiren Prof. Dr. Murat ŞEN' e teőekkürü bir borç biliyor ve Őükranlarımı sunuyorum.

Yine bitirme tezi çalıőmalarımda laboratuvar çalışmaları, yazım ve yöntem açısından bana sürekli yardımda bulunarak yol gösteren ve gelecekteki hayatında çok daha baőarılı olacağına inandığım kıymetli iş arkadaőım Merve ALKUR' a da sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Teőekkürlerin az kalacağı kıymetli iőverenim Sayın Halil BAŐOęLU ve Sayın Tolga BAŐOęLU' na eğitime verdikleri önem ve çalıőanlarına kattıkları değerlerden dolayı iş hayatım boyunca kazandırdıkları her Őey için ve beni gelecekte söz sahibi yapacak bilgilerle donattıkları için kendilerine teker teker teőekkürlerimi sunuyorum.

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

ÖZET .....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
TABLolar .....	viii
ŞEKİLLER.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xi
1.GİRİŞ .....	1
1.1. Elastomerler .....	1
1.2. Silikon Elastomerler .....	1
1.2.1 Silikon Elastomerlerin Temel Yapıları.....	3
1.2.2. Silisyum (Si).....	3
1.3. Silikon Elastomerlerin Çapraz Bağlanması .....	4
1.3.1. Çapraz Bağlayıcılar .....	5
1.3.1.1 Peroksitlerin Sınıflandırılması.....	5
1.4. Silikon Süngerler.....	6
1.5. Ekstrüzyon Yöntemi.....	10
1.5.1. Ekstrüzyon.....	10
1.5.2. Ekstrüder Makinesinin Tanımı .....	10
1.5.3. Silikon Ekstrüzyon .....	10
1.6. Reometre .....	12
1.7. Kauçuk proses analizörü (RPA : Rubber Process Analyzer).....	13
1. 8. Mekanik Analizler.....	15
2. DENEYSEL KISIM .....	16
2.1. Kullanılan Malzemeler.....	16
2.2. Silikon Hamurlarının Hazırlanması .....	16
2.3. Ekstrüzyon Denemeleri .....	20
2.4. Reolojik Özelliklerin İncelenmesi İçin Oluşturulan Parametreler .....	22
3. TARTIŞMA .....	24
3.1. ES01 ve ES02 Serisi Karışımların Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi .....	24
3.2. ES03 ve ES04 Serisi Karışımların Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi .....	31
3.3. ES01 ve ES02 Serisi Karışımların Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi.....	37

3.4. ES03 ve ES04 Serisi Karışımların Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi.....	42
4.SONUÇLAR.....	45
4.1. Isıl Kararlı Kılıcının Etkisi.....	46
4.2. Karbon Siyahının Etkisi .....	47
4.3. Kuartzın Etkisi .....	48
KAYNAKLAR .....	52
ÖZGEÇMİŞ .....	54

## TABLULAR

### Sayfa

Tablo 1. 1. Silikon kauçuk türleri .....	2
Tablo 1. 2. Kullanılan bazı peroksit tipleri .....	6
Tablo 2. 1. ES01 serisi karışımların içerikleri .....	18
Tablo 2. 2. ES02 serisi karışımların içerikleri .....	18
Tablo 2. 3. ES03 serisi karışımların içerikleri .....	19
Tablo 2. 4. ES04 serisi karışımların içerikleri .....	19
Tablo 2. 5. Örnekler için RPA' da uygulanan test programı.....	23
Tablo 2. 6. Örneklerin RPA' da anizotermal pişme için uygulanan test programı .....	23
Tablo 3. 1. ES01 serisi karışımların reolojik özellikleri ve pişme eğrisinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler.....	25
Tablo 3. 2. ES01 serisi karışımların çapraz bağ yoğunlukları .....	28
Tablo 3. 3. ES02 serisi karışımların reolojik özellikleri ve tork kuvvetleri.....	29
Tablo 3. 4. ES02 serisi karışımların çapraz bağ yoğunlukları .....	31
Tablo 3. 5. ES03 serisi karışımların reolojik özellikleri ve tork kuvvetleri.....	33
Tablo 3. 6. ES04 serisi karışımların reolojik özellikleri ve tork kuvvetleri.....	35
Tablo 3. 7. ES01 serisi mekanik ve reolojik ölçüm değerleri.....	39
Tablo 3. 8. ES02 serisi mekanik ve reolojik ölçüm değerleri.....	41
Tablo 3. 9. ES03 serisi mekanik ve reolojik ölçüm değerleri.....	43
Tablo 3. 10. ES04 serisi mekanik ve reolojik ölçüm değerleri.....	44
Tablo 4. 1. Karışımların reolojik ve mekanik değerleri.....	45
Tablo 4. 2. ES02 ve ES01 serisi karışımların reometre ve XLD değerleri.....	46
Tablo 4. 3. ES03 ve ES04 serisi karışımların reometre ve XLD değerleri.....	47

## ŞEKİLLER

### Sayfa

Şekil 1. 1. Siloksan polimerinin genel gösterimi .....	1
Şekil 1. 2. VMQ ' nun kimyasal yapısı .....	2
Şekil 1. 3. Silikon elastomerlerin peroksit ile çapraz bağlanma mekanizması.....	5
Şekil 1. 4. Kapalı ve açık hücre şematik gösterimi.....	7
Şekil 1. 5. Ekstrüzyon yönteminde uygun tasarım örnekleri .....	11
Şekil 1. 6. Farklı ekstrüzyon yöntemlerinin şematik gösterimi .....	12
Şekil 1. 7. Tipik bir reometre eğrisi .....	13
Şekil 1. 8. TA Instrument - Elite marka RPA cihazı .....	14
Şekil 1. 9. Çekme testi numunesi.....	15
Şekil 1. 10. Zwick marka Z010 mekanik test cihazı.....	15
Şekil 2. 1. DCP .....	16
Şekil 2. 2. DCBP.....	16
Şekil 2. 3. Karışımların milde hazırlanışı .....	20
Şekil 2. 4. Colmec ekstrüzyon hattının şematik gösterimi .....	21
Şekil 2. 5. Colmec ekstrüzyon hattına denenen proses ayarları.....	21
Şekil 2. 6. Ekstrüzyon hattından proses denemelerine ait fotoğraflar .....	21
Şekil 2. 7. Ekstrüderden alınan sıcaklık akış profili .....	22
Şekil 2. 8. RPA' ya uygulanan sıcaklık akış profili .....	24
Şekil 3. 1. ES01 serisi reometre eğrileri .....	25
Şekil 3. 2. ES01A0N gerinim taraması eğrisi .....	27
Şekil 3. 3. ES01 serisi karışımların frekans eğrileri .....	28
Şekil 3. 4. ES02 serisi reometre eğrileri .....	29
Şekil 3. 5. ES02 serisi karışımların frekans eğrileri .....	31
Şekil 3. 6. ES03 serisi karışımların reometre eğrileri .....	32
Şekil 3. 7. ES03 serisi karışımların frekans eğrileri .....	34
Şekil 3. 8. ES04 serisi karışımların reometre eğrileri .....	35
Şekil 3. 9. ES04 serisi karışımların frekans eğrileri .....	36
Şekil 3. 10. Ekstrüde edilmiş ES01 serisi fitiller .....	38
Şekil 3. 11. Ekstrüde edilmiş ES04 serisi fitiller .....	38
Şekil 3. 12. ES01 serisi mekanik ölçümler .....	39
Şekil 3. 13. ES02 serisi mekanik ölçümler .....	40

Şekil 3. 14. ES03 serisi mekanik ölçümler .....	42
Şekil 3. 15. ES04 serisi mekanik ölçümler .....	44
Şekil 4. 1. Karbon siyahı yüzeyinin kimyasal grupları.....	48
Şekil 4. 2. ES01A0N silikon sünger fitil görseli.....	51
Şekil 4. 3. ES03A0N silikon sünger fitil görseli.....	51



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

Ca	Kalsiyum
Mg	Magnezyum
Fe	Demir
Si	Silisyum
O	Oksijen
SiO <sub>2</sub>	Silisyum dioksit
N <sub>2</sub>	Nitrojen
CO <sub>2</sub>	Karbon dioksit
H <sub>2</sub>	Hidrojen gazı
C	Karbon
H	Hidrojen
SiCl <sub>4</sub>	Silisyum tetraklorür
Pt	Platinyum
<sup>0</sup> C	Santigrat
G'	Elastik modülüs
G''	Viskoz modülüs
R	Universal gaz sabiti
T	Sıcaklık
$\delta$	Dinamik modülüs

### Kısaltmalar

rpm	revolutions per minute
m	metre
dk	dakika
cm <sup>3</sup>	santimetreküp
g	gram
kg	kilogram
dNm	desi Newton metre
MPa	mega Pascal

nm	nanometre
µm	mikronmetre
Hz	Hertz
PDMS	Polidimetilsiloksan
MQ	Metil silikon
VMQ	Vinil metil silikon
PVMQ	Fenil vinil metil silikon
FVMQ	Fluoro vinil metil silikon

# 1.GİRİŞ

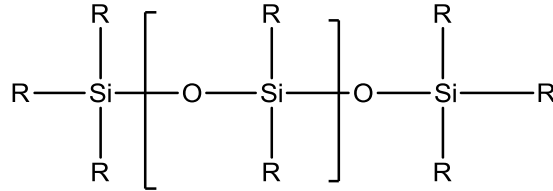
## 1.1. Elastomerler

Elastomerler viskoelastik özelliğe sahip olup yapılarında viskoz ve elastik özellikleri birlikte bulunduran çapraz bağlı polimerlerdir. Elastomerler diğer malzemelerle karşılaştırıldıklarında düşük mekanik kuvvet, düşük Young Modülüs ve yüksek uzama değerlerine sahiptirler. Elastomerler düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip olup, bu bağların mekanik yük altında açılması sayesinde boyutlarının on katı kadar uzayabilmektedirler. Elastomerler belli yük sınırına kadar üzerine uygulanan yük kaldırıldığında başlangıçtaki şekillerine geri dönebilmektedirler.

Kauçuk ise elastomerler sınıfında yer alıp çapraz bağlanabilme özelliği gösteren polimerlerdir. Kauçuk malzemeler doğal ve sentetik kauçuk olmak üzere iki farklı gruptan oluşur.

## 1.2. Silikon Elastomerler

Silikon kimyasının temelleri Dr. F. S. Kipping' in 20. yy. başlarında yaptığı çalışmalara dayanmaktadır. Siloksan bağları (Si-O-Si) silikon yapısının iskeletini oluşturur ve silisyum atomuna farklı organik grupların bağlanması ile farklı özelliklere sahip silikon yapıları elde edilebilir.

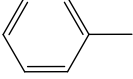


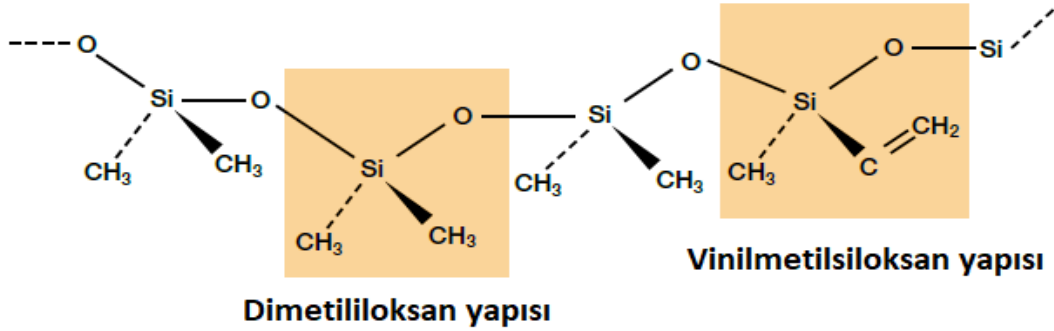
Şekil 1. 1. Siloksan polimerinin genel gösterimi

Siloksan polimeri termal kararlılık, hidrofobiklik, dielektriksel özellikler, hava koşullarına dayanım, şeffaflık ve biyouyumluluk gibi çeşitli özelliklere sahip sıra dışı esnekliği olan bir inorganik makromolekül polimerdir [3]. Yapısında fonksiyonel grup olarak sadece metil içeren siloksanlar polidimetilsiloksan olarak anılır ve günümüzde kullanımı yok denecek kadar azdır. Metil gruplarına vinil gruplarının bağlanmasıyla oluşan ve günümüzde genel uygulamalarda en çok kullanılan siloksan ise vinilmetilsiloksan yani silikon kauçuktur ve VMQ olarak adlandırılan vinilmetil silikonlardaki Q harfi silikonun 4 valens elektronun olmasına bağlı olarak “quaternary group” yani dördü grup anlamına gelmektedir. Kendisine bağlanan fonksiyonel gruplar

aşağıdaki gibi değişen polisiloksanın DIN ISO 1629' a göre adlandırılmaları aşağıdaki gibidir.

Tablo 1. 1. Silikon kauçuk türleri

Foksiyonel Grup (R)	DIN ISO 1629 İsimlendirmesi
- CH <sub>3</sub>	MQ : Metil-Silikon
- CH=CH <sub>2</sub>	VMQ : Vinil-Metil-Silikon
	PVMQ : Fenil-Vinil-Metil-Silikon
- CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	FVMQ : Fluoro-Vinil-Metil-Silikon



Şekil 1. 2. VMQ ' nun kimyasal yapısı

İlk silikon elastomerler elektrik motorları için daha iyi bir yalıtım malzemesi elde edilmesi amacıyla geliştirilmişlerdir. Sonraki yıllarda silikon elastomerlerin polimer zincirlerinin esneklikleri, ısıl dayanımları, iyi bir dielektrik özelliğe sahip olmaları ve sıcaklıkla birlikte fiziksel sabitlerinin çok az değişime uğraması gibi özellikleri sayesinde medikal, otomotiv gibi birçok endüstriyel alanda kullanım alanı bulmuşlardır.

Silisyum (Si) periyodik tablonun 14. elementidir. Dünyanın % 26' sını silisyum bileşikleri teşkil eder. Si tabiatta saf Si elementi olarak bulunmaz. Tıpkı karbonun kömür ve elmas halinde bulunduğu gibi silisyum da mika, kuvarz, asbest, agat gibi çeşitli hallerde bulunur.

Silisyum hammadde olarak silikon kimyasında temel maddedir. Silisyum bileşiklerinin hem kimyasal olarak hem de kullanıldığı alanlarda kendilerine has özellikleri vardır.

Silisyum organik bileşiklerle beraber geniş bir ısı yelpazesine dayanıklılık gibi benzersiz özelliklere sahip olur ve diğer elastomerlere göre ısıdan çok daha az etkilenir. Bu özelliğini Si-O (silisyum-oksijen) bağlantısından alır. Si-O ve Si-C (silisyum-karbon) bağlarının yarı iyonik karakterlerinden ve polar olmayan metil grupları arasındaki zayıf bağları nedeniyle, bağlandıklarında Si-O ve Si-C bağlarıyla beraber meydana getirdikleri zincir diğer elastomerlere göre çok daha uzundur. Si-O ve Si-C zincirlerinin uzun olması moleküler yapıda alışılmışın dışında esneklik sağlar. Moleküllerin en düşük enerjide bile şekillenmesine neden olur. Bazı bilim insanları silisyumun saf hali ile bileşik halinin isimlendirilmesinde hata yapıldığını ileri sürmektedirler. Silicon (Si) element halini, silicone ise oksijenle bağlı halini belirtir (SiO<sub>2</sub>).

### **1.2.1 Silikon Elastomerlerin Temel Yapıları**

Teknik olarak bilinen poliorgano siloksanlar bünyesinde bulunan silisyum atomu ve oksijen atomunun beraber zincirleri veya bağları ile polimerik karışımları meydana getirirler.

Aslında metil gruplarının yerini almış bir organik olarak kuvarz, iki oksijen atomu ile bir oksijen atomunu bağlar. Bu değişiklikler lineer polimer moleküllerin kuvarzın üç boyutlu omurgasına bağlanmasını sağlar. Zincirleri Si, O, C ve H elementleri ile oluşur. Böylece kuvarzın dayanıklılığı ve modern diğer plastiklerin özellikleri birleştirilmiş olur. Diğer gruplarda silisyum, metil gruplarının yerine oksijen omurgasına bağlı olabilir. Doğrusal silikon polimerlerin her biri farklı kovalent atomlara bağlanabilir [4].

### **1.2.2. Silisyum (Si)**

İsmi Latince çakmaktaşı anlamına gelen Silex' ten alır. Dünyamızın yapısında % 49 ile ilk sırayı alan oksijenden sonra % 26 oranı ile ikinci sırayı alır. Göktaşlarında ve ay taşında da tespit edilmiştir.

Silisyum ve oksijen güçlü bir bağ ile birbirlerine bağlıdır. Daima kimyasal ve termik kararlılık içinde olduğu için Ca, Mg, Fe silikat bileşikleri, SiO<sub>2</sub> gibi oksijen bileşikleri içinde bulunur.

Tetrahedral bileşiklerinde de Si, O atomları ile çevrilidir. Silisyum hiçbir zaman saf halde bulunamamıştır.

Silisyumun atom numarası (proton sayısı) 14' tür. "Si" simgesi ile gösterilir. Oda sıcaklığında katı haldedir. 4A grubunda 2. periyotta karbonun hemen altında bulunur.

Nötr haldeki elektron dizilimi ilk katmanda 2, ikinci katmanda 8, üçüncü katmanda 4'tür. Nötr halde kararlı yapıya sahip değildir. Yoğunluğu 2,33 g/cm<sup>3</sup>' tür. Bağıl atom kütlesi (izotoplarının ortalama kütlesi) 28,085' tir.

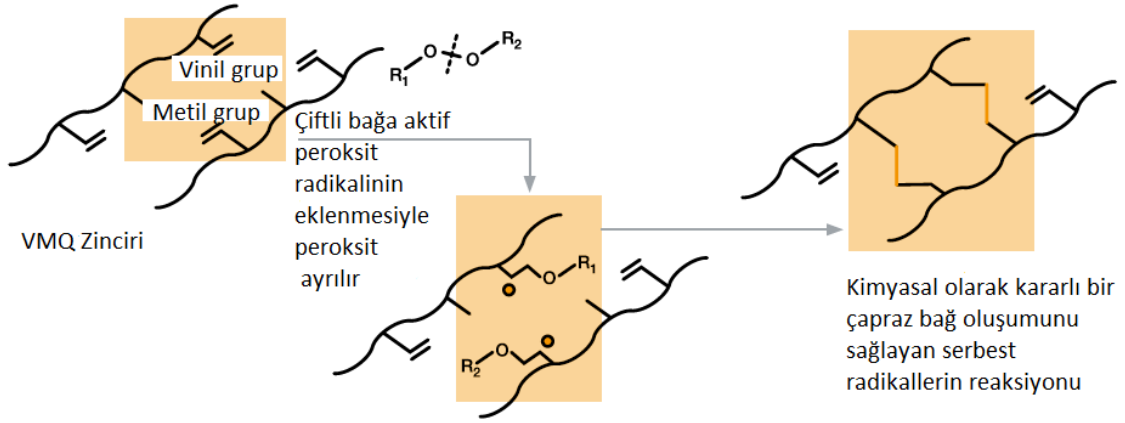
Camın ana maddesi kum olarak bilinmektedir. Bunun sebebi camın asıl hammaddesi olan silisyumun kumda özellikle de deniz kumunda çok bulunmasıdır. Silisyum doğada silik asit asidi (mSiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O) ve tuzları halinde bulunur. Yer kabuğunun yaklaşık % 25,7' si bu elementten oluşur. Oksijenden sonra bileşikleri halinde en fazla bulunan elementtir. Silisyum oksit (SiO<sub>2</sub>) doğada kum ve kuvarz şeklinde bulunur.

Silisyumun iki adet allotropu vardır. Bunlardan birincisi saf kristal silisyumdur. Saydam olmayan koyu gri renkli, parlak, sert ve kırılman olup örgü yapısı elmasa benzer. Diğeri ise amorf silisyumdur. Koyu kahve renkli olup tane büyüklüğü nedeni ile kristal silisyumdan ayırt edilebilir. Kolay reaksiyon verir.

### **1.3. Silikon Elastomerlerin Çapraz Bağlanması**

Elastomerlerin çapraz bağlanması sonucunda fiziksel özellikleri ve dinamik performansları önemli ölçüde artmaktadır. Oluşan çapraz bağların gücü ve miktarı elastomerin ağ yapısını etkilemektedir. Silikon hamuru ve çapraz bağlayıcının düşük sıcaklıklarda homojen olarak karıştırılıp çapraz bağlanması sonucunda silikon elastomerler elde edilir. Silikon elastomerlerin çapraz bağlanmasında organik peroksitler ve platin kullanılmaktadır. Platin, kokusuz ve renksiz oluşu yanı sıra peroksit çapraz bağlanmasına göre daha iyi fiziksel özellikler sağlamaktadır. Ancak peroksitlere göre maliyetlerinin yüksek olması ve yüksek vulkanizasyon sıcaklığı gerektirmesi nedeni ile peroksitlere göre daha az tercih edilmektedirler.

Organik peroksitler organik bir gruba bağlı en az iki oksijen atomunun birbirine bağlanması ile oluşan yapılardır. Isıyla birlikte peroksit ayrılarak polimer zinciri üzerinde aktif grup oluşturan serbest radikaller oluşturur. Polimer zincirleri üzerinde oluşan aktif kısımların etkileşimi ile zincirler birbirlerine bağlanarak çapraz bağlanma gerçekleşir. Silikon elastomerin peroksit ile çapraz bağlanma mekanizması Şekil 1. 3.' de gösterilmiştir.



Şekil 1. 3. Silikon elastomerlerin peroksit ile çapraz bağlanma mekanizması

### 1.3.1. Çapraz Bağlayıcılar

Çapraz bağlanma polimer zincirlerinin birbirine bağlanması şeklinde tanımlanır. Kükürt ve peroksit olmak üzere iki temel çapraz bağlayıcı sistemi bulunmaktadır. Peroksit vulkanizasyonu esnasında polimer zincirleri arasında S-S bağından daha kuvvetli ve ısıl kararlılığı daha yüksek olan C-C bağları olduğundan peroksit vulkanizasyonunda kükürt vulkanizasyonuna göre daha kuvvetli çapraz bağlar oluşur. Peroksit vulkanizasyonunun kükürt vulkanizasyonuna karşı avantajları aşağıda verilmiştir:

- Radikal oluşumu ile birlikte C-C bağlarının oluşması
- Isıl yaşlanmaya karşı dayanıklılık
- Yağ ve kimyasallara karşı direnç
- Hem doymuş hem de doymamış polimerlerin çapraz bağlanabilmesi
- Üstün elektriksel özellik
- Geniş sıcaklık aralığı

Peroksitlerin kükürde karşı tüm bu üstünlükleri nedeniyle daha önce de belirtildiği üzere silikonun çapraz bağlanmasında peroksitler tercih edilmektedir.

#### 1.3.1.1 Peroksitlerin Sınıflandırılması

Peroksitlerde oksijenlere bağlı organik grubun kimyasal yapısı peroksidi dialkil, diaçil, peroksiketal ve peroksiester olarak sınıflandırılmasını sağlar. Bu peroksit sınıflarında bulunan ve silikon elastomerler ile sıklıkla kullanılan bazı peroksitlerin avantaj ve dezavantajları Tablo 1. 2.' de verilmiştir.

Tablo 1. 2. Kullanılan bazı peroksit tipleri

Peroksit Tipi	Moleküler Gösterim	Moleküler Yapı	Aktif Oksijen Miktarı %	Ticari İsimleri	Kullanım Alanı
Diaçil peroksit			50	Perkadox PD-50S Noviper DB 50 Luperox DCBP	Yatay ve dikey ekstrüzyon teknolojisi
Dialkil peroksit			45	Luperox 101 Trigonox 101-45S Peroxan HX	Enjeksiyon teknolojisi ve kalıplama Min. 7 bar basınç gerekir
Diaralkil peroksit			99	Luperox DCSC Perkadox BC-FF Peroxan DC 99	Kalıplama teknolojisi Min 3 bar basınç gerekir
Alkil aralkil peroksit			40	Luperox DC40P Peroxan BIP-1 Perkadox 14-40K	Kalıplama teknolojisi, otoklav, hava tünelleri Basınç gerekmez

Peroksiketaller düşük yarı ömre sahip olmaları nedeniyle daha hızlı reaksiyon verirler. Peroksiketaller dialkil peroksitlerle karşılaştırıldıklarında düşük sıcaklıklarda yüksek pişme reaksiyonu verirler. Ancak peroksiketaller hem zayıf hem de kuvvetli serbest radikaller içerdiklerinden dialkillere göre daha düşük verimli çapraz bağlanma gösterirler.

Diaçil peroksitler ise ayrıştıklarında yüksek etkinlikte serbest radikaller oluştururlar. Ancak yüksek pişme sıcaklıkları gerektirdiklerinden ve yarı ömürlerinin uzun olması nedeniyle az miktarda çapraz bağlanma gerektiren proseslerde tercih edilirler.

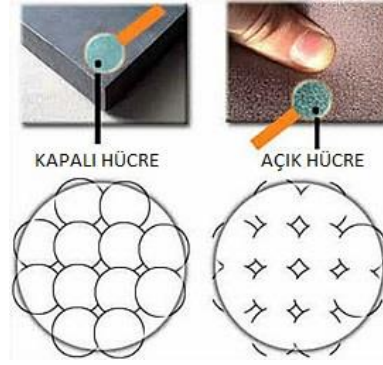
#### 1.4. Silikon Süngerler

Silikon süngerler siloksan polimerinin avantajlı olduğu düşük sıcaklık esnekliği, sıcaklık dayanımı, UV ve ozon dayanımı ve elektriksel yalıtım gibi birçok uygulama alanında kullanılırlar. Bunlara ek olarak silikon süngerler hafiflik, darbe dayanımı ve sıcaklık yalıtımı gibi uygulama alanlarında da avantaj yaratırlar.

Silikon kauçuk şişirme ajanlarıyla kapalı ya da açık hücre yapısına sahip süngerlere dönüştürülebilirler. Bu şişirme ajanları kauçuktaki çapraz bağlanma için oluşan vulkanizasyon reaksiyonuyla eş zamanlı olarak devreye girer ve gaz çıkışıyla boşluklu yapılar oluştururlar ve silikon kauçuğun süngerimsi bir yapıya benzeyerek şişmesini sağlarlar [5].



Açık hücre temel olarak her bir hücrenin bir sonraki hücreye açık bir şekilde bağlı olduğu anlamına gelir. Bu hücreler tam kapanma değildir, bu nedenle su, nem ve toz kolayca hücre yapısına girebilir. Kapalı hücre yapısındaki sünger ise açık hücreli süngere göre çok farklı bir hücre yapısına sahiptir. Kapalı hücre silikon süngerinde her bir hücre içinde tamamen kapalı hava dolu bir küre vardır. Açık hücreden farklı olarak su, nem ve toz hücreler arası bağlantı eksikliğinden dolayı hücre yapısına giremez.



Şekil 1. 4. Kapalı ve açık hücre şematik gösterimi

Silikon süngerler geniş sıcaklık alanlarında kullanıma uygun olan ürünlerdir.  $-60^{\circ}\text{C}$ ' den  $250^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar uzun çalışma sıcaklığına ve  $400^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar kısa çalışma sıcaklığına sahiptirler. Organik kauçuklarla karşılaştırıldığında daha geniş çalışma sıcaklıklarına sahiptirler. Genel olarak silikon süngerler peroksit – kür sistemler ve şişirme ajanlarıyla üretilirler ancak bu durumda toksik olan yan ürünler / bağlar oluşur [5].

Genel olarak silikon süngerler kimyasal şişirme ajanlarının kauçuk formülüne eklenmesiyle elde ediliyordu. Kimyasal şişirme ajanları kauçuğun pişmesi için gerekli olan sıcaklıkta bozunurlar. Serbest kalan gaz (çoğunlukla nitrojen gazı) kauçuğun çapraz bağlanma prosesine eş zamanlı olarak hücre ya da baloncuk oluşumuna sebep olurlar. 2,2 azobisisobütrinitril (AIBN) peroksitle pişen yüksek yoğunluklu silikon kauçuklarda en çok kullanılan nitrojen ihtiva eden kimyasal şişirme ajanıdır. Bu teknoloji ile elde edilen yapıdan her ne kadar tatmin olunsada, yan grup olarak oluşan tetrametilsukkinonitril toksik ürün olarak çevreyle uyumlu değildir. Dinitrozo pentametilene tetramin (DNPT) ve azodikarbonamid (ADCA) daha az zararlı olan iki ayrı kimyasal şişirme ajanıdır, ancak hücre yapıları ve fiziksel kararlılıkları düşüktür [5].

Yeni teknoloji silikon süngerler, çapraz bağlayıcı olarak platinyum sistem ve şişirme

ajanı olarak da su kullanılarak elde edilirler. Bu teknolojiyle elde edilen kapalı hücre silikon süngerler reaktif kimyasallarla üretilen silikon süngerlerin yerini almaktadır. Yeni teknoloji daha kararlı hücre yapısı, kokusuz sünger üretimi, değişmeyen alansal yüzey ve stabil proses koşulları gibi avantajlara sahiptir [5]. Bu sayede silikon süngerler gıda sektöründe de kullanılabilirler ve performans özellikleri aşağıdaki gibidir;

- Elastikiyete sahiptir,
- Düşük kalıcı deformasyon gösterir,
- Süngerleşme prosesinde oluşabilecek çevresel etmenleri engeller,
- Havalandırma sistemine olan ihtiyacı ortadan kaldırır,
- Kirlilik oluşmaz,
- Kolaylıkla kalıplanır ve ekstrüde edilir,
- Yumuşak ve şekilli ekstrüde yüzey elde edilir,
- Gıda uygulamaları için uygundur.

Son zamanlarda, bir üretici seramik ve organik bazlı boşluklu dolgu malzemeleri ile silikon sünger gelişiminden bahsetmiştir. Diğer bir firma ise silikon sünger üretimi için esnek mikrosferlerin kullanımından bahsetmiştir. Yeni teknolojiye ise kimyasal şişirme ajanı yerine su şişirme ajanı olarak kullanılmaktadır. Buna ek olarak, sistem su buharı ile genel ve istikrarlı balon / hücre oluşturma adına özel bir silikon teknolojisi üzerine kurulmuştur. Sıcaklıkla beraber silikon kauçuk matrisindeki su dağılır /çözünür ve özellikleri aynı olan bir sünger oluşumunu sağlar [5].

Gözenek yapısına sahip silikon sünger  $Fe_3O_4$  silika nanoparçacıkların varlığında organosilanların polimerizasyonu ile üretilir [6]. 3D gözenekli malzemeler düşük yoğunlukları, yüksek gözenek yapısı ve kendine has yüzey alanı sebebiyle son yıllarda elektrot ve absorban sektörlerinde ilgi çekici olmaya başladı [1].

Poli(metilvinildimetil) siloksan (vinil-PDMS) mükemmel ısı, elektriksel ve hava koşullarına dayanım özelliklerine sahiptirler. Hidrofobi, biyouyumluluk ve yüksek gaz geçirgenliği gibi mükemmel özellikleri sayesinde medikal uygulama alanlarında kullanılabilirler. Silikon süngerler silikonlardan ve sünger yapıdan aldıkları avantajlı özelliklere sahiptirler [1].

Önceden silikon süngerler kimyasal yollarla elde edilirdi. Aslında bu kimyasal yollar,

N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve / veya diğerk gazları içeren organik ve inorganik şişirici katkı malzemelerinin ısıl bozunmasıydı. Bu da genel olarak zararlı ve istenmeyen yan yapılar oluştururdu. İkinci kimyasal şişirme stratejisi ise Si-H, S-C = C ve alkol arasında gerçekleşen hidrolizasyon / kondenzasyon tepkimesidir. Şişirme tepkimesi H<sub>2</sub> üretimiyle tetiklenir ve bu da kapalı sistem üretim alanları için tehlikeli olabilir. Bu iki yöntemde de çapraz bağlanma ve sünger oluşumu gelişigüzel gerçekleşmektedir. Ancak iki reaksiyon arasındaki dengeyi kontrol etmek en önemli parametredir [1].

CO<sub>2</sub>' in silikon elastomer içerisinde iyi bir çözücü olmasına bağlı olarak bazı çalışmalar silikonun CO<sub>2</sub> ile süngerleşmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bazı çalışmalarda, silikon elastomer çapraz bağ oluşumu köpük oluşumundan önce başlar ve bu kontrol edilemez bir durumdur. Bunu ilk tartışanlar Shimbo, Namura, Muratani & Fukurama' dır. Hong & Lee silika dolgulu silikon kauçukla alakalı önceki çalışmalara bir bakış açısı getirerek köpük değerini  $\tan\delta = G'' / G'$  yaklaşık 0,2 olarak verdi. Ayrıca çalışmaların çoğu, çeşitli silika dolgulu kısmen çapraz bağ yapan silikon elastomerlerin köpük yapma davranışları üzerine yoğunlaşmıştır [1].

Silikon süngerler / aerogeller bilindik organik polimerlerle karşılaştırıldığında sol-gel proses kolaylığı sebebiyle daha ulaşılabilir malzemelerdir. Yapısındaki -Si-O-Si- bağı sebebiyle organik sıvılara dayanımı da en üst seviyelerdedir. Farklı son gruplara sahip silanlarla silikon süngerlerin hidrofobikliği artırılabilir. Silan endüstrisinin gelişmiş olmasına bağlı olarak da silikon süngerin polimerizasyonunda gerekli olan başlangıç malzemeleri de kolay erişilebilir ve ucuzdur [7].

Yapı-işlev korelasyonu açısından, yapıların daha fazla ayarlanması ve optimizasyonu için bir "hedef-güdümlü" yaklaşım ve sonuç olarak, bozulmamış VMQ' nun özellikleri belirli amaçlara hizmet etmek üzere gerçekleştirilmektedir. Yüzeylerin yer değiştirmesi, gazlı süngerleştirme, 3D yazılım ve diğerk teknolojiler VMQ süngerdeki boşluklu yapının oluşmasını sağlar ve esnek iletkenler, sensörler, enerji jeneratörleri ve lityum pilleri [8], araçlar, adsorbentler, yağ / su ayırıştırma [9], biyomedikal yapılar, tıbbi uygulamalar [10] gibi birçok alanda kullanım imkanı oluşturur. İstenen fonksiyonlara göre, hücre geometrisi, hücre boyutu, hücre dağılımı ve kapalı / açık hücreli çerçeveler dahil olmak üzere gerekli yapısal özelliklere sahip VMQ süngerleri üretmek için uygun bir imalat yöntemi benimsenmelidir. Her imalat yöntemi, öngörülen her uygulama alanının ihtiyacını karşılayamaz. Gözeneklerin fiziksel yapısına ek olarak, VMQ

süngerlerinin ve gözenek yüzeylerinin işlevleri de önemlidir [11].

VMQ süngerler en önemli gözenekli polimerik malzemelerin bazıları olarak, kimyasal ve fiziksel yapıları, üretim teknikleri, optimize edilmiş özellikleri ile ilgili olarak oldukça geniş bir uygulama alanı oluşturmaktadır [12].

## **1.5. Ekstrüzyon Yöntemi**

### **1.5.1. Ekstrüzyon**

Ekstrüzyon sistemi, polimerlerin işlenmesinde çok yaygın olarak kullanılan bir işleme yöntemidir. Polimer ürünlerin yaklaşık % 30' u bu yöntemle üretilmektedir.

### **1.5.2. Ekstrüder Makinesinin Tanımı**

Polimer ürünlerin aynı kesitte, hassas ölçülerde ve istenilen uzunlukta, devamlı (kesiksiz) olarak elde edilmesini sağlayan makinelere ekstrüzyon makineleri denir. Bu makineler bazen kısaca ekstrüder olarak da adlandırılmaktadır. Bu makinelerde üretilen ürünlere polimer boru ve profil örnek olarak verilebilir.

### **1.5.3. Silikon Ekstrüzyon**

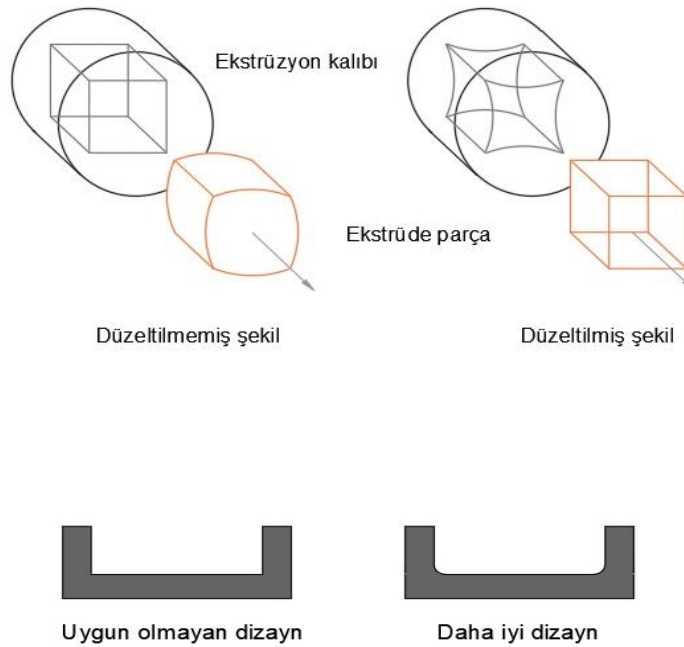
Silikon ekstrüzyonu polimer ekstrüzyon türleri içerisinde ekstrüder yani kafa kısmı göz önüne alındığında diğer polimer ekstrüderlerine kıyasla daha farklıdır. Ekstrüzyon prosesinin hızlı olmasından dolayı kullanılan çapraz bağlayıcılar di(2,4-diklorobenzoil) peroksit (DCBP) ve platinyum (Pt)' dir. Ancak gerek Pt katalizörün gerekse DCBP katalizörün düşük sıcaklıklarda hızlı çapraz bağ oluşturmaya bağlı olarak silikon ekstrüder, soğuk su besleme sistemi olan chiller ile sürekli soğutulur ve bu soğutma süresince ekstrüder sıcaklığı 25 ile 30<sup>0</sup> C arasında olmalıdır. Aksi takdirde ekstrüder kafasında ön pişme denilen prematüre pişme başlar ve makine kullanılamaz hale gelebilir. Bununla birlikte silikon karışım viskoelastik özellik gösteren bir elastomer olduğu için çığ mukavemet (green strength) değeri düşüktür ve buna bağlı olarak 40 Shore A sertlik değerlerinin altında ekstrüde edilemez, aynı zamanda 50 Shore A sertlik değeri altındaki tüm karışımlarında tasarıma bağlı olarak ölçüler hat boyunca sabit kalmayabilir. Bu sebeple düşük sertlik değerine sahip silikon karışımlara çığ mukavemeti arttırmak için katkı malzemesi ya da dolgu malzemesi proses kolaylaştırıcı olarak eklenebilir.

Silikon ekstrüzyonda ekstrüder 3 farklı şekilde besleme yöntemiyle beslenebilir:

1. Manuel yani operatör yardımıyla besleme,
2. Rotofeeder yani makine yardımıyla besleme,

3. Yarı otomatik besleme yani şerit haline getirilmiş silikon karışım bir kova / palet içerisinde ekstrüder besleme alanına bağlanır ve ekstrüder çalıştığı sürece otomatik bir şekilde beslemeye devam eder.

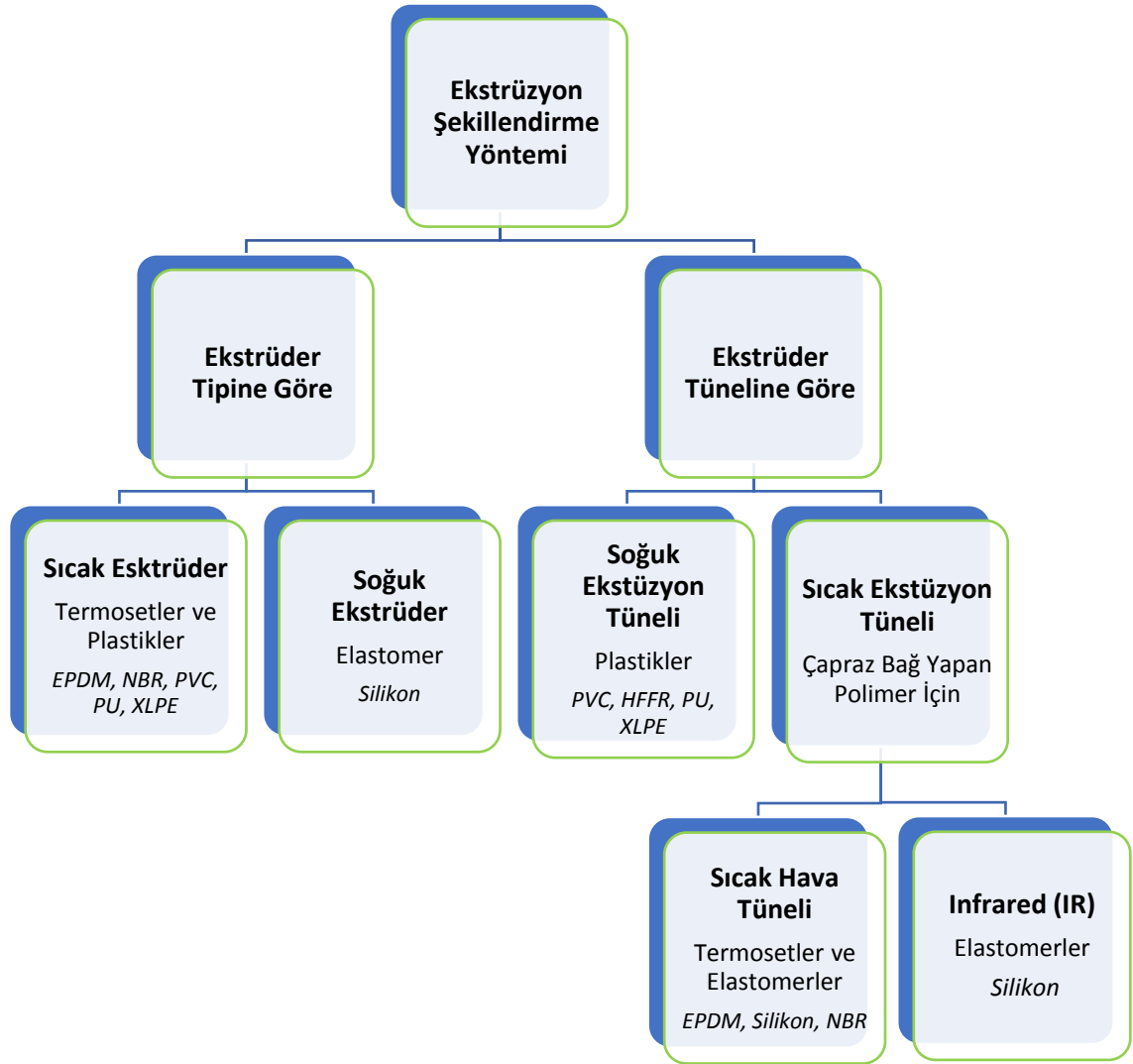
Silikon ekstrüzyon ürünlerde keskin köşeli tasarımlar prosesin yapısına ve malzemenin elastomer olmasına bağlı olarak istenmeyen zorlu tasarımlardır. Belirli bir açığa sahip köşeli tasarımlar ürünün geometrisine bağlı olarak prosesi kolaylaştıran durumlardır. Örneğin kare kesit bir ürün elde edilmek isteniyorsa kalıp tasarımı iç bükey olmalıdır çünkü ürün kalıptan çıkarken şişme yapar ve daha sonrasında vulkanize olurken bu şişme yerini çekme alır ve ürün sertlik, yoğunluk ve diğer katkı malzemelerine ve geometriye bağlı olarak nihai şeklini alır.



Şekil 1. 5. Ekstrüzyon yönteminde uygun tasarım örnekleri

Şekil 1. 5' de verilen örnek tasarımlar incelendiğinde ekstrüde kare kesit bir silikon ürün elde edilmek isteniyorsa ekstrüder kalıbının tasarımı kare değil iç bükey konkav olmak zorundadır, çünkü silikon ekstrüderden sonsuz vida yardımıyla kalıba doğru itildiğinde malzemenin yoğunluğuna ve sertliğine bağlı olarak belirli bir şişme oranı ile çıkar. Daha sonra ürün sıcak hava tüneline yani fırına girdiğinde ise şişme yani çapraz bağ yapmaya başlar ve belirli bir oranda, minimum %2, oranın çekme yaparak gerçek ölçülerine gelir.

Polimerlerin ekstrüzyon teknolojisine göre işlenmesini baz aldığımızda, ekstrüder ve ekstrüder bandına göre teknolojiyi basitçe aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz. Ekstrüzyon hattını çapraz bağ yapmayan plastiklerde sıcak ekstrüder ve soğuk su banyosu oluştururken, bu durum çapraz bağ yapan plastikler, termosetler ve de elastomerler için daha karmaşıktır.

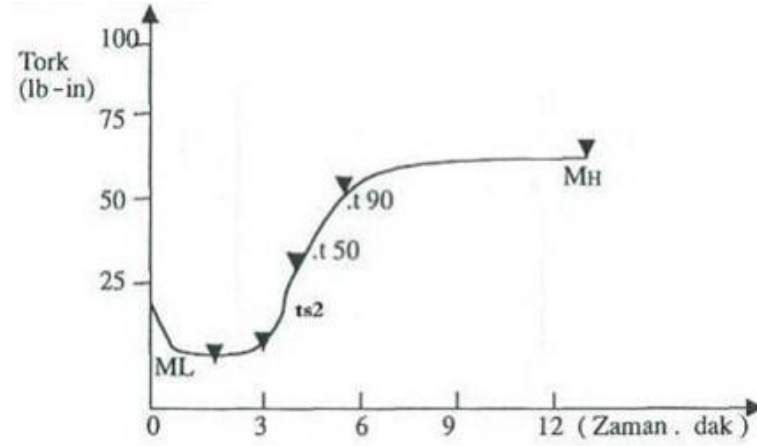


Şekil 1. 6. Farklı ekstrüzyon yöntemlerinin şematik gösterimi

## 1.6. Reometre

Reometre elastomer ve kauçukların vulkanizasyon karakteristiklerinin belirlenmesinde kullanılan bir cihazdır. Bir malzemeye devamlı bir şekilde artıp azalan gerinim belirli bir frekansta uygulanır ve en yüksek gerilim değeri ile gerinim ve gerilim arasındaki faz farklılığı ölçülür.

Reometre ile test edilecek parça, pozitif bir basınç, sürekli yüksek sıcaklık altında çift konik diski içeren test boşluğuna yerleştirilir. Boşluk kapanır ve disk salınım yapmaya başlar. Elastomer ve kauçuğun doygunluğuna bağlı olarak salınım için bir güce ihtiyaç duyar. Bu güç (tork) zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Kaydedilen tork bir denge ya da maksimum değere ulaştığında tamamlanmış bir eğri gözlenir. Vulkanizasyon eğrisi için gerekli olan zaman test sıcaklığı ve polimer özelliklerinin bir fonksiyonudur.



Şekil 1. 7. Tipik bir reometre eğrisi

$M_L$  : Minimum tork değeri, karıştırma koşulları hakkında yorum yapılabilir.

$M_H$  : Maksimum tork değeri, gerilme, kopma ve yırtılma gibi özellikler hakkında yorum yapılabilir.

$t_{50}$  : Maksimum tork değerinin % 50' sine ulaşmak için geçen süre

$t_{90}$  : Maksimum tork değerinin % 90' na ulaşmak için geçen süre

$\Delta t_{\text{tork}}$  : Vulkanizasyon derecesini ifade etmektedir.

CRI : Kür hızı indeksi (Cure Rate Index)=  $100 / (t_{90}-t_{50})$  formülünden hesaplanmaktadır ve bu değer sayısal olarak büyüklüğü hızlı vulkanizasyon olarak yorumlanır.

### 1.7. Kauçuk proses analizörü (RPA : Rubber Process Analyzer)

Kauçuk proses analizörü (RPA) MDR gibi bir hareketli kalıp reometresidir. MDR farklı olarak farklı frekans ve farklı açılarında çalışabilir. MDR ile sadece vulkanize olmamış hamurun vulkanizasyon özellikleri incelenebilirken RPA ile vulkanize

olmamış hamurun özelliklerinin yanı sıra vulkanize olmuş hamurun reolojik özellikleri de incelenebilir.

Bu çalışmada frekans taraması yapmak ve reolojik veriler elde etmek amacıyla TA Instrument - Elite marka RPA Rubber Process Analyzer kullanılmıştır.



Şekil 1. 8. TA Instrument - Elite marka RPA cihazı

RPA cihazında analizler ASTM D5289 standardına göre yapılmıştır. Test sıcaklıkları 80 – 180<sup>0</sup> C arasındadır. Frekans taraması 0,1 – 10 Hz aralığında yapılmıştır, açılış değeri ASTM standardına göre 0,005 ve gerinim değeri 0,01 seçilmiştir.

RPA cihazında frekans taraması sonucu elde edilen verilerle 1. eşitliğe göre çapraz bağ yoğunluğu hesaplamaları yapılmıştır [13].

$$X_{kimyasal} = \frac{[G' \text{ pişmiş (@ 0,5 Hz)} - G' \text{ pişmemiş (@ 5Hz)}]}{2RT} \quad (1)$$

$X_{kimyasal}$  : Vulkanizasyon sırasında oluşan çapraz bağların konsantrasyonu

$G' \text{ pişmiş (0,5 Hz)}$  : Pişmiş karışımın 0,5 Hz' deki elastik modülüs değeri

$G' \text{ pişmemiş (5 Hz)}$  : Pişmemiş karışımın 5 Hz' deki elastik modülüs değeri

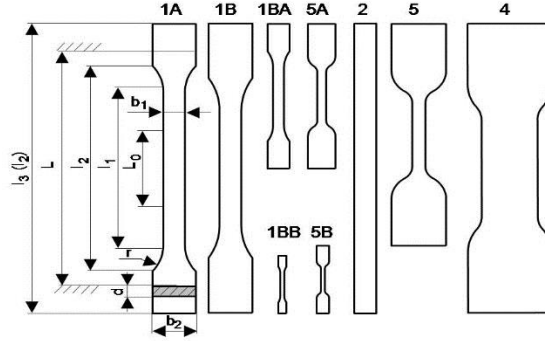
$R$  : Üniversal gaz sabiti

$T$  : Sıcaklık



## 1. 8. Mekanik Analizler

Mekanik analiz, polimerlerin elastik modülü, çekme dayanımı, sertliği gibi mekanik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kullanılır. Bu çalışmada çekme dayanımı, kopma uzaması gibi özelliklerin belirlenmesi amacıyla Zwick Z010 Universal test cihazı kullanılmıştır.



Şekil 1. 9. Çekme testi numunesi

Önceden DIN EN ISO 527 standardı, 2 numaralı örneğe göre hazırlanmış 100 mm uzunluğundaki numunelerin en ve kalınlık değerleri cihaza girilerek mekanik test cihazında ölçümleri yapılmıştır.



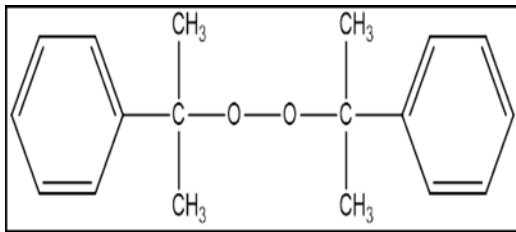
Şekil 1. 10. Zwick marka Z010 mekanik test cihazı

Örnekler oda sıcaklığında 100 mm/dk hız uygulanarak analiz edilmişlerdir. Analizler sonucunda silikon sünger örneklerin kopmadaki kuvvet ve kopmadaki uzama değerleri elde edilmiştir.

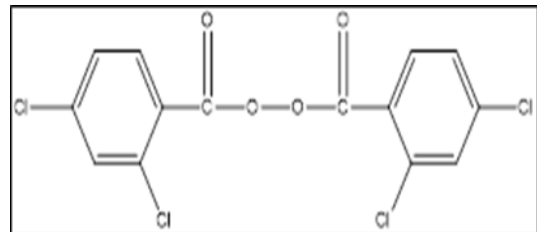
## 2. DENEYSEL KISIM

### 2.1. Kullanılan Malzemeler

Bu tez kapsamında süngerleşebilen silikon malzeme olarak Elkem Silicone' den SPG 955 D/SM silikon kauçuk kullanıldı. Karbon siyahı boya olarak Orion' dan Prentex U, dolgu malzemesi olarak Sibelco' dan ortalama mikron çapı d50: 6µm Microsil M450 kuartz, ısıl kararlı kılıcı malzeme olarak Elkem Silicone' den ADD 744 kullanıldı. Akzo Nobel' den kimyasal ismi ve aktif oksijen oranı % 99 olan dikünil peroksit (DCP), ticari adıyla Peroxan DC 99 [14], ayrıca kimyasal ismi ve aktif oksijen oranı % 50 olan di(2,4-diklorobenzoil) peroksit (DCBP), ticari adıyla Perkadox Pd 50 Ps kullanılarak iki farklı katalizör sistemi oluşturuldu. Literatüre göre peroksitler türlerine göre iki sınıfa ayrılabilirler, bunlar “genel kullanımlık” ve “vinil spesifik” [14] peroksitlerdir. Genel amaçlı kullanılan peroksitler her türlü silikon kauçuk bileşiminde kullanılabilir ve nispeten düşük kür yapma sıcaklıklarında (90 - 120°C) aktiftir. Ayrıca, bu genel amaçlı peroksit türleri, karbon siyahı ile kombinasyon halinde kullanılamaz ve dekompozisyon ürünleri asidik olduğundan, kalın kesitli ürünlerin üretilmesi durumunda nispeten daha uzun bir fırınlamaya (post-cure) ihtiyaç duyulur. Vinil spesifik peroksit türleri, vinil içeren silikon kauçuklarda kullanıldığında (150 -170°C) tatmin edici çapraz bağ yoğunluğu elde edilir, bunlar karbon siyahı ile kullanılabilir. Vinil spesifik peroksitlerdeki ayrışma ürünleri asidik olmadığından, fırınlama süresi nispeten kısadır. Bu çalışmada kullanılan DCP vinil sipesifik bir peroksit olup DCBP ise genel kullanımlık bir peroksittir. Daha önce tablo 1. 5' te de verilen peroksitlerin kısaltılmış isimleri ve moleküler yapıları aşağıdaki gibidir [14].



Şekil 2. 1. DCP



Şekil 2. 2. DCBP

### 2.2. Silikon Hamurlarının Hazırlanması

Bu çalışmada süngerleşen silikon SPG 955 D/SM kullanılarak 2 farklı tip katalizör sisteminde, DCP ve DCBP, ısıl kararlı kılıcı malzeme, dolgu malzemesi kuartz, karbon

siyahı boya ile her bir malzemenin özellikleri incelenmek amacıyla 16 farklı karışım oluşturulmuştur.

Bu çalışmalardaki seriler ES01, ES02, ES03, ES04 olarak isimlendirilecek olup ES01 ve ES02 serisi karışımlar DCP peroksit katalizör sistemine sahip karışımlarken ES03 ve ES04 serisi karışımlar ise DCBP peroksit katalizör sistemine sahip karışımlardır. ES01A0N kısaltmasını örnek olarak açtığımızda; ES01 serinin adı olup A harfi alternatif anlamına gelirken bu harften sonraki sıfır ilk karışım olduğunu, N harfi ise naturel renk olduğunu ifade etmektedir. ES01A1N isimlendirmesinde ise A harfinden sonraki bir karışımda kuartzın olduğunu ve yine rengin naturel yani boya içermediğini ifade etmektedir. Karışımlardaki S harfi ise siyah rengi simgelemesi için verilmiştir.

İncelenen özellikler açısından karışımlara eklenen malzemeler göz önüne alındığında, ES02 serisi ve ES04 serisi bu çalışmanın referans karışımları olup, bu karışımlara ısı kararlı kılıcı, siyah boya ve kuartz aşağıda belirtilen özellikleri analiz etmek için eklenmiştir.

- Reolojik özellikler
- Çapraz bağ yoğunluğu
- Mekanik özellikler
- Hücre çapı ve homojenizasyonu
- Proses parametreleri

Kullanılan bu iki ayrı tipteki katalizöre göre ES02A0N karışımı referans alınarak farklı sıcaklık ve ekstrüzyon hızlarında ekstrüde edilmiş, yüzey kalitesi ve süngerleşme derecesi en iyi olan parametre kaydedilerek bir sıcaklık akış profili oluşturulmuştur. Hazırlanan karışımların ekstrüzyon prosesindeki ayarlar, sıcaklık akış profili ve silikon sünger profilin hücre yapısına ait fotoğraflar daha sonra verilecektir.

Karışımlar aşağıda belirtilen karışım esasına ve sebep sonuç ilişkisine göre hazırlanmıştır.

Bu çalışmada ilk önce ES01 serisi karışımlardan bahsedilecek olup ES01 serisi karışımların katalizör tipi dikünil peroksittir (DCP). DCP katalizör Tablo 1. 5' te de bahsedildiği gibi yüksek sıcaklıklarda aktive olan vinil bazlı bir katalizör olup aktif olmak için sıcaklığın yanı sıra basınca da ihtiyaç duyan bir peroksit katalizör tipidir. Bu karışımlara ayrıca reolojik ve mekanik özelliklere etkisini incelemek adına 0.3 phr ısı

kararlı kılıcı, dolgu malzemesi olarak 10 phr kuartz ve boyar madde olarak 0.01 phr karbon siyahı eklenmiştir. Karışımlardaki kısaltmalarda ve naturel renk özelliklerine ek olarak siyah boyanın etkilerini de gözlemek amacıyla karbon siyahı eklenmiştir. Karışımın içeriği tablolarda belirtilen miktarlara göre hazırlanmıştır.

Tablo 2. 1. ES01 serisi karışımların içerikleri

BİLEŞENLER phr	ES01A0N	ES01A0S	ES01A1N	ES01A1S
Silikon	100	100	100	100
DCP	1	1	1	1
Isıl Kararlı Kılıcı	0,3	0,3	0,3	0,3
Kuartz	-	0,01	10	10
Siyah Boya	-	-	-	0,01

ES02 serisi karışımlarda katalizör tipi ES01 serisiyle aynı olup DCP peroksittir. Bu seride ısıl kararlı kılıcı malzeme yoktur ve silikon kauçuk öncelikli olarak sadece DCP katalizör ile karıştırılmış naturel yani renksiz bir karışım elde edilmiştir, daha sonra aynı karışım tekrar hazırlanarak siyah boya eklenerek renkli karışım elde edilmiştir. Daha sonra ise ES02A0N karışımına 10 phr kuartz eklenerek naturel renkte bir karışım elde edilmiş ve yine aynı karışıma ayrıca karbon siyahı eklenerek siyah renkli bir karışım elde edilmiştir. Karışımların içeriği tabloda belirtilen miktarlara göre hazırlanmıştır.

Tablo 2. 2. ES02 serisi karışımların içerikleri

BİLEŞENLER phr	ES02A0N	ES02A0S	ES02A1N	ES02A1S
Silikon	100	100	100	100
DCP	1	1	1	1
Kuartz	-	0,01	10	10
Siyah Boya	-	-	-	0,01

ES03 serisi karışımlarda katalizör tipi diklorobenzoil peroksittir (DCBP). Bu katalizör tipi vinil bazlı olup asidik bir yapıya sahip olduğu için karbon siyahı ile inhibisyon yapar. Bu durumun ise reolojik özellikleri negatif etkilediği gerek rijit silikon proseslerinin yer aldığı fabrika ortamında gerekse de katalizör kaynaklarında açıkça

belirtilmiştir. Ayrıca yine ısı kararlı kılıcının reolojik özelliklere etkisi de gözlemlenmek için 0.3 phr ısı kararlı kılıcı karışımlara eklenmiştir. DCBP katalizör ve silikon kauçuk karıştırılmış ve rengin etkisi gözlemlenmek için 0.01 phr siyah boya eklenmiştir. Ayrıca yine kuartzın etkisini gözlemlenmek için ise 10 phr kuartz eklenmiş, aynı karışımda rengin etkisini gözlemlenmek için ise yine 0.01 phr siyah boya eklenmiştir.

Tablo 2. 3. ES03 serisi karışımların içerikleri

BİLEŞENLER phr	ES03A0N	ES03A0S	ES03A1N	ES03A1S
Silikon	100	100	100	100
DCBP	1	1	1	1
Isıl Kararlı Kılıcı	0,3	0,3	0,3	0,3
Kuartz	-	0,01	10	10
Siyah Boya	-	-	-	0,01

ES04 serisi karışımlarda katalizör tipi ES03 serisiyle aynı olup DCBP' dir. Burada da yine ES01 ve ES02 serisinde olduğu gibi ES03 serisindeki bileşenlerden sadece ısı kararlı kılıcı malzeme çıkartılmış karışımlar aynı karışım esasına göre hazırlanmıştır.

Tablo 2. 4. ES04 serisi karışımların içerikleri

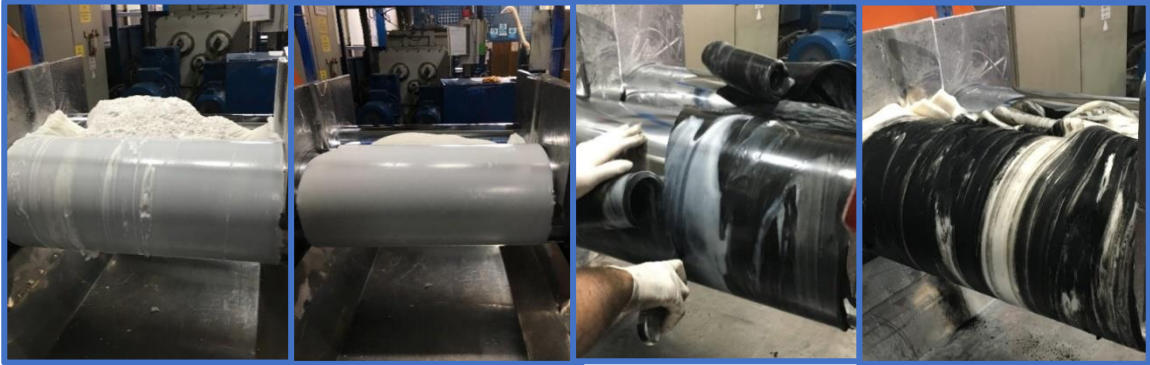
BİLEŞENLER phr	ES04A0N	ES04A0S	ES04A1N	ES04A1S
Silikon	100	100	100	100
DCBP	1	1	1	1
Kuartz	-	0,01	10	10
Siyah Boya	-	-	-	0,01

Özetle, bu çalışmanın ana amacı sıcaklık dayanımı yüksek, termal iletkenliği düşük, esnek ve tıbbi uygulamalar dahil birçok alanda kullanılan süngerleşebilen silikon kauçuğun hücre yapısı oluşumuna eş zamanlı gerçekleşen kür kinetiği tepkimesinde, ısı kararlılık, renk ve dolgu malzemelerinin bu iki tepkimeyi nasıl etkileyeceği incelenmek istenmiştir. Nihai ürün üzerindeki mekanik değerleri de bu çalışmalar kapsamında incelenecektir. Bu amaçla seçilen dikünil peroksit (DCP) ve 2,4-diklorobenzoil peroksit

(DCBP) katalizörlerle 2 farklı tipte kür tepkimesi oluşturulmuş ve ekstrüzyon prosesinde fitil üretilerek proses, reolojik ve mekanik özellikleri ile hücre yapısı incelenmiştir.

Karışımlar hazırlanırken öncelikle silikon sünger açık karıştırma sistemi olarak bilinen ikili mil sisteminde yumuşatma ve homojenizasyon için 10 dakika süreyle karıştırılmıştır. ES01 ve ES02 serisi karışımlarda kullanılan dikünil peroksit (DCP) katı ve toz halde olduğu için karışıma homojen karışabilmesi adına uzun süre karıştırılması gereken ve de sıcaklıkla eriyen bir katalizör tipidir ve mildeki sıcaklığın minimum 40 – 50°C olması gerekmektedir. Bu sebeple DCP katalizörün eriyebilmesi adına silikon sünger kauçuk milde 2 dakika homojenize edildikten hemen sonra sisteme eklenmiş ve diğer bileşenler 10 dakika sonunda eklenmeye başlanmıştır. Ancak 2,4-diklorobenzoil peroksit (DCBP) için durum tam tersidir ve bu katalizörün 30°C’ den yukarıdaki sıcaklıklarda aktif hale gelmesinden ve de prematüre kür reaksiyonu başladığından dolayı ES03 ve ES04 serisi karışımlarda katalizör sisteme en son eklenen bileşendir.

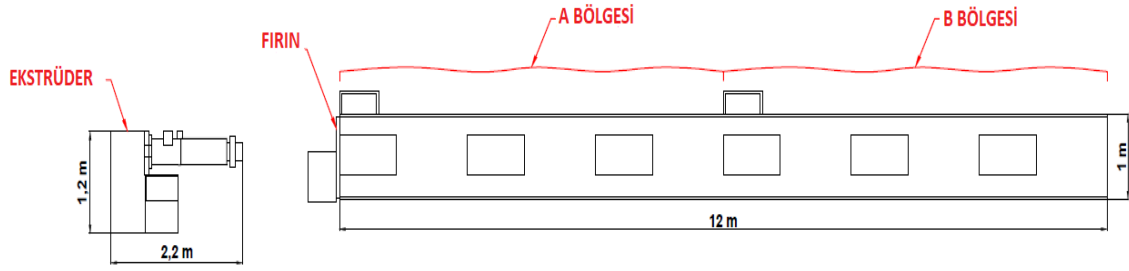
Hazırlanan karışımlara ait proses fotoğrafları aşağıdaki gibidir.



Şekil 2. 3. Karışımların milde hazırlanışı

### 2.3. Ekstrüzyon Denemeleri

Hazırlanan ES01, ES02, ES03, ES04 serisi karışımlar Colmec marka ekstrüzyon hattında aşağıda belirtilen parametrelerde ayrı ayrı denenmiştir. Colmec ekstrüder 12 m fırın uzunluğuna sahip, otomatik ayarlar yapılabilen bant genişliği 120 mm olan, tek vidalı bir ekstrüderdir. Denemelerde değişkenler ekstrüder bant hızı, ekstrüder fırın sıcaklığı ve fırın içindeki sıcak havanın sirkülasyon hızıdır. Sistemde Şekil 2. 5.’ de verilen 4 ayar ile silikon sünger kauçuk karışımları ekstrüde edilmiştir.



Şekil 2. 4. Colmec ekstrüzyon hattının şematik gösterimi

1. AYAR			
A Bölgesi		B Bölgesi	
150 °C	150 °C	150 °C	150 °C
1200 rpm	1200 rpm	1200 rpm	1200 rpm
Bant hızı: 5 m/min			
Sıcaklık sirkülasyon hızı: 1.3 rpm			

2. AYAR			
A Bölgesi		B Bölgesi	
150 °C	150 °C	200 °C	200 °C
1000 rpm	1000 rpm	1000 rpm	1000 rpm
Bant hızı: 4 m/min			
Sıcaklık sirkülasyon hızı: 1 rpm			

3. AYAR			
A Bölgesi		B Bölgesi	
160 °C	160 °C	250 °C	250 °C
1200 rpm	1200 rpm	1200 rpm	1200 rpm
Bant hızı: 3 m/min			
Sıcaklık sirkülasyon hızı: 0.6 rpm			

4. AYAR			
A Bölgesi		B Bölgesi	
160 °C	160 °C	250 °C	250 °C
1000 rpm	1000 rpm	1000 rpm	1000 rpm
Bant hızı: 4 m/min			
Sıcaklık sirkülasyon hızı: 1.1 rpm			

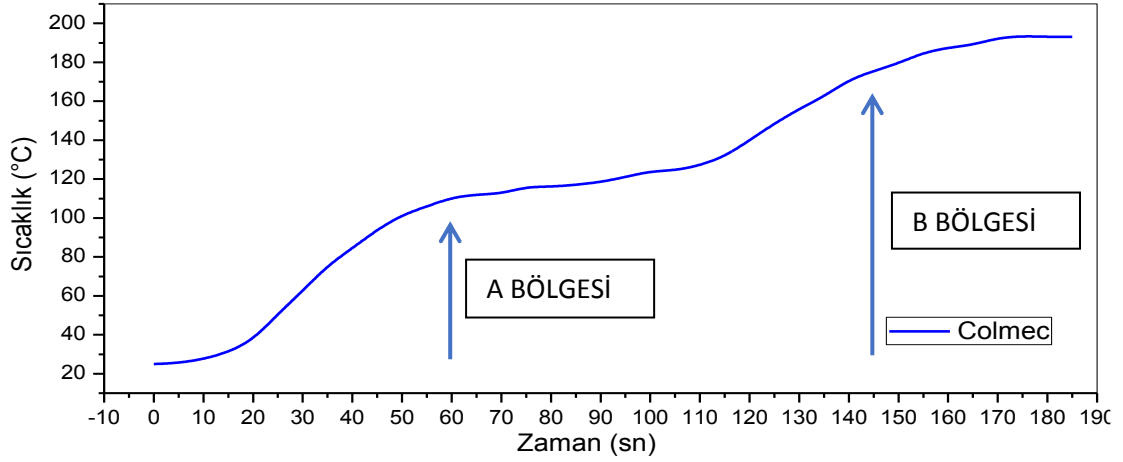
Şekil 2. 5. Colmec ekstrüzyon hattına denenen proses ayarları

A bölgesindeki sıcaklığın 160°C ve B bölgesindeki sıcaklığın 250°C olduğu, bant hızının 4 m/dk ve sıcaklık sirkülasyon hızının da 1,1 rpm olduğu proses paramatresi yani 4 numaralı ayar yapılan çalışmalarda en iyi sonucu vermiştir. Prosesten alınan bazı fotoğraflar aşağıda verildiği gibidir. Hazırlanan ES serisi karışımlar ekstrüdere operatör yardımıyla beslenmiş ve daha sonra ayarlar yapılarak fırın bandına aktarılmıştır. Proseste ait fotoğraflar aşağıdaki gibidir.



Şekil 2. 6. Ekstrüzyon hattından proses denemelerine ait fotoğraflar

Daha sonra 4 numaralı ayara ait sıcaklık akış eğrisi ölçülmüş ve bu eğriye ait sıcaklık zaman bilgileri reolojik özelliklerin incelenmesi için kullanılmıştır. Ölçülen sıcaklık akış eğrisi aşağıdaki gibidir.



Şekil 2. 7. Ekstrüderden alınan sıcaklık akış profili

Şekil 2. 7.' deki grafikte A ve B bölgelerinde ayarlanan sıcaklar ve ısı çift ile okunan sıcaklıklar arasında oldukça büyük farklar vardır. A bölgesi için ayarlanan sıcaklık 160°C iken okunan en yüksek sıcaklık 120°C civarındadır, B bölgesinde ise 250°C sıcaklık ayarlanmış ve okunan sıcaklıklar 190°C civarındadır. Ekstrüder bandı hareketli bir taşıyıcı sistem olduğu için pişmenin ısının taşınımı modeliyle gerçekleştiği bir prosestir. Ayarlanan ve okunan sıcaklıklar arasındaki bu yüksek fark da yine sistemin hareketli olmasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. 1. bölge olan A bölgesi ortam şartlarındaki hava sıcaklığından etkilenirken B bölgesi de A bölgesinin sıcaklığından etkilenmektedir.

Yaptığımız çalışmalar göstermiştir ki A bölgesi silikon sünger kauçuğun şişmeye başladığı bölge olup B bölgesi ise pişmenin başladığı ve tamamlandığı bölgedir. Birbiri ardına devam eden bu iki durum ekstrüzyon prosesinde rahatlıkla yönetilebilen bir parametre olup silikon süngerler için ideal bir prosesi sağlamaktadır.

#### 2.4. Reolojik Özelliklerin İncelenmesi İçin Oluşturulan Parametreler

Reolojik özellikler incelenirken ekstrüderden alınan sıcaklık akış eğrisi TA -Elite marka RPA cihazında izotermal olmayan sıcaklık profili ile benzer sıcaklık artış profilini verecek şekilde oluşturulmuştur. RPA' da tanımlanan program önce pişmemiş hamur için frekans taraması (Frekans-1) daha sonra hamurun izotermal olmayan pişmesi ve daha sonra pişmiş örneğin frekans taraması (Frekans-2) şeklindedir. Bu program için



tanımlanan sıcaklık, basınç ve zaman bilgileri Tablo 2. 5.'de verilmiştir. RPA cihazında sıcaklık artış profilini ekstrüderden alınan sıcaklık artış profiline simule edebilmek için izotermal olmayan programda tanımlanan parametreler Tablo 2. 6.' da belirtildiği gibidir.

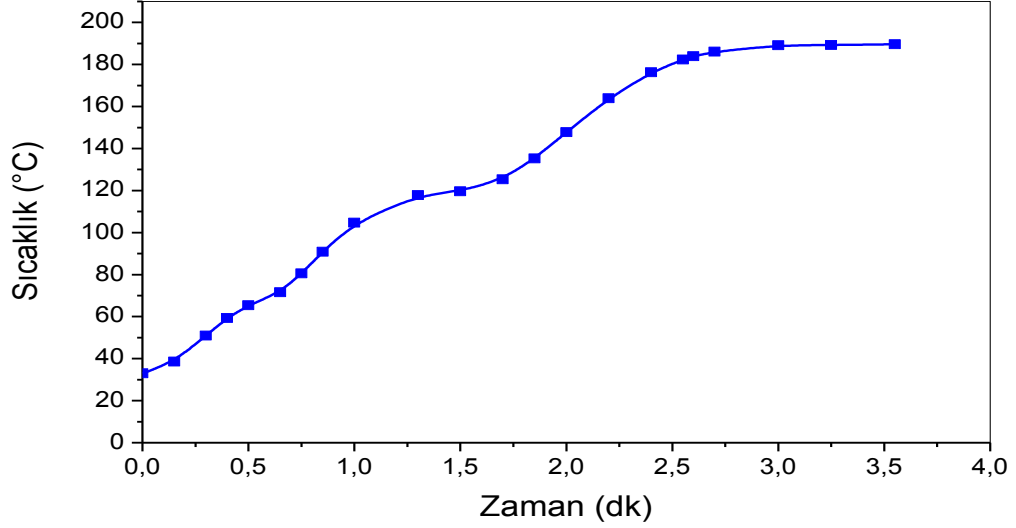
Tablo 2. 5. Örnekler için RPA' da uygulanan test programı

Metot	Genlik (derece)	Frekans (Hz)	Sıcaklık (° C)	Uygulanan Basınç (bar)	Zaman (dakika)
Frekans-1	0,01	-	80	2,25	2,88
Anizotermal	0,50	1,67	190	2,25	4,00
Frekans-2	0,01	-	80	2,25	2,88

Tablo 2. 6. Örneklerin RPA' da anizotermal pişme için uygulanan test programı

Zaman (dakika)	Sıcaklık (° C)	Fonksiyon
0,00	33,00	-
0,50	75,00	Ekspansiyonel 81,00
1,00	120,00	Ekspansiyonel 63,20
1,50	190,00	Ekspansiyonel 81,00
1,00	190,00	Ekspansiyonel 91,80

Tablo 2. 6.' da tanımlanan sıcaklık profiline göre RPA cihazından elde edilen sıcaklık akış profiline ait grafik aşağıdaki gibidir. Bu profil ekstrüderden alınan sıcaklık akış profiline oldukça yakındır.

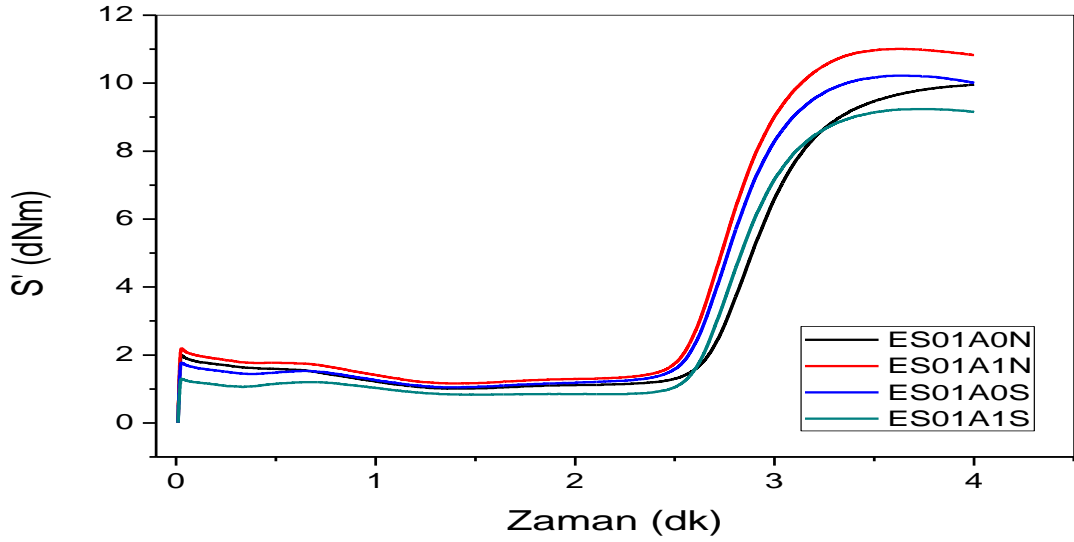


Şekil 2. 8. RPA' ya uygulanan sıcaklık akış profili

### 3. TARTIŞMA

#### 3.1. ES01 ve ES02 Serisi Karışımların Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi

ES01 serisi karışımlar Tablo 2. 1.' de verildiği gibi DCP katalizör sistemine sahip ısı kararlılık katkı malzemesi içeren silikon sünger karışımlarıdır. ES01A0N ve ES01A0S karışımları dolgu içermeyen naturel (renksiz) ve siyah renkli karışımlar olup, ES01A1N ve ES01A1S karışımları ise 10 phr kuartz dolgu içeren naturel ve siyah renkli karışımlardır. ES01 serisi karışımların reolojik özellikleri Şekil 2. 8.' de verilen RPA' ya tanımlanan ısıtma hızı programı kullanılarak incelenmiştir. Isıtma hızı ya da sıcaklık artış profili 80°C' de başlayan ve 3 dakika sonra 190°C' ye çıkan bir profildir. Kür kinetiği bir karışımdaki bileşenlerin türüne ve oranına göre değişiklik gösterdiği [15] için çalışmada önce ES01 serisi karışımında ısı kararlı kılıcı madde, dolgu ve siyah renk verici maddenin kür kinetiğine olan etkisinin belirlenmesine çalışılmıştır. DCP katalizör yani dikünil peroksit genel kullanımdaki diğer katalizörlere oranla aktif hale geçebilmesi için daha yüksek sıcaklıklara ve basınca ihtiyaç duyar [15].



Şekil 3. 1. ES01 serisi reometre eğrileri

ES01 serisinde hazırlanan hamurların küre eğrileri Şekil 3. 1.' de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi küre kinetiği 2. dakikanın sonlarına doğru başlamış ve 4. dakikanın sonlarında tamamlanmıştır. DCP katalizörün vulkanizasyon kinetiğine katılmaya başladığı tipik sıcaklık minimum  $170^{\circ}\text{C}$ ' dir [13] ve ES01 serisi karışımlarda pişmenin 2. dakikadan sonra yani sıcaklık  $190^{\circ}\text{C}$ ' ye ulaştığında başladığı görülmektedir. ES01 serisi karışımların küre eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen reolojik parametreler Tablo 3. 1.' de verilmiştir.

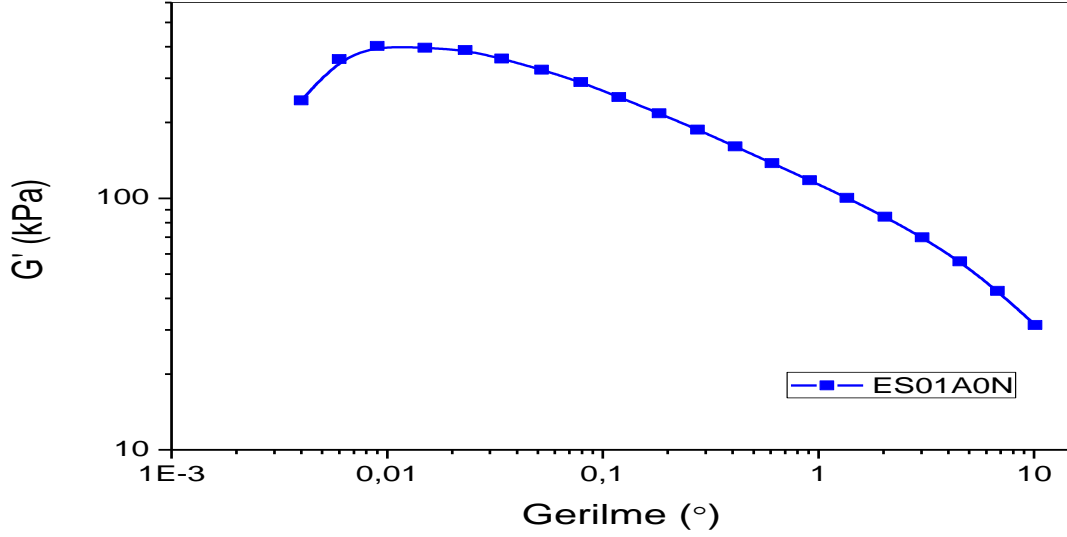
Tablo 3. 1. ES01 serisi karışımların reolojik özellikleri ve pişme eğrisinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler

190°C	PARAMETRELER	ES01A0N	ES01A0S	ES01A1N	ES01A1S
	ML (dNm)	1,01	1,05	1,16	0,83
	MH (dNm)	9,96	10,21	11,01	9,24
	ts2	1,27	1,21	1,2	1,12
	t90	3,34	3,14	3,14	3,18
	$\Delta\text{Tork (MH - ML)}$	8,95	9,16	9,85	8,41
	CRI	48,31	51,81	51,55	48,5

ES01A1N karışımı en yüksek (9,85) küre derecesine ( $\Delta\text{Tork}$ ) sahipken ES01A0N karışımın  $\Delta\text{Tork}$  değeri ES01A1N karışımından düşüktür. Yine bu iki karışımın küre hızı indeksi (CRI) incelendiğinde ES01A1N karışımının daha yüksek bir CRI değerine sahip

olduğu grlmŖtr. Bu sonuçlara göre dolgu malzemesi olarak kullanılan kuartzın hem kr derecesine hem de çapraz bağ yoğunluğuna pozitif bir etki yaptığı sonucuna varılmıŖtır. Hazırlanan karıŖımların RPA ile çapraz bağ yoğunluklarının bulunması ve çapraz bağ yoğunluk değerleri daha sonra verilecektir. ES01A0S ve ES01A1S karıŖımlarında ise kr derecesi 10 phr dolgu içeren ES01A1S karıŖımında ES01A0S karıŖımına göre daha dŖktr. Elde edilen bu sonuçlara göre ısıl kararlılık katkı malzemesi içeren naturel renkli yani renksiz sünger karıŖımlarda kuartz dolgunun kr derecesine ve çapraz bağ oluŖumuna etkisi pozitifken, aynı karıŖımlara karbon siyahı eklendiğinde kuartz içermeyen ES01A0S karıŖımın kr derecesi ve CRI' nin daha yüksek olduğu grlmŖtr. Silikon sünger kauçuğun DCP katalizör sistemlerinde ısıl kararlı kılıcı katkı malzemesinin varlığında kuartz ve karbon siyahının varlığı piŖmeyi azaltıcı yönde etki yapmaktadır ancak renk naturel olduğunda yani karıŖım siyah boya içermediğinde ise kuartz sinerjik bir etki yaratmaktadır.

Hazırlanan silikon kauçuk karıŖımlarının çapraz bağ yoğunluğunun bulunabilmesi için her örnek için önce piŖmemiŖ hamurun frekans taraması yapılmıŖtır. Daha sonra piŖirilen rnek RPA' dan çıkartılmadan piŖmiŖ örnek için frekans taraması yapılmıŖtır. Frekans taramasının sabit bir gerinimde yapılması gerekmektedir. Bu amaçla karıŖımların RPA' da 0.05°-10° deformasyon aralığında viskoelastik bölgenin bulunabilmesi gerinim (strain) taraması yapılmıŖtır. Yapılan gerinim taramasında deformasyon oranı bulunmuŖ olup hazırlanan tüm karıŖımlar için mutlak değerleri farklı olsa da davranıŖ biçimi aynı olan eğriler elde edilmiŖtir. rnek bir gerinim-elastik modül (G') grafiği Ŗekil 3.2' de verilmiŖtir.



Şekil 3. 2. ES01A0N gerinim taraması eğrisi

Karışımların çapraz bağ yoğunluklarının hesaplanması için frekans 0,01° de veya % 0,14 deformasyon oranında tutularak pişmiş ve pişmemiş karışımın 0,1 Hz ile 10 Hz aralığında RPA ile frekans taraması yapılmıştır. ES01 serisi karışımların frekans eğrileri Şekil 3. 2 de verilmiştir. Kimyasal çapraz bağ yoğunluğu ( $X_{kimyasal}$ ) Eşitlik 1' e göre hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 3. 2' de verilmiştir.

$$X_{kimyasal} = \frac{[G'_{pişmiş} (@ 0,5 \text{ Hz}) - G'_{pişmemiş} (@ 5 \text{ Hz})]}{2RT} \quad (1)$$

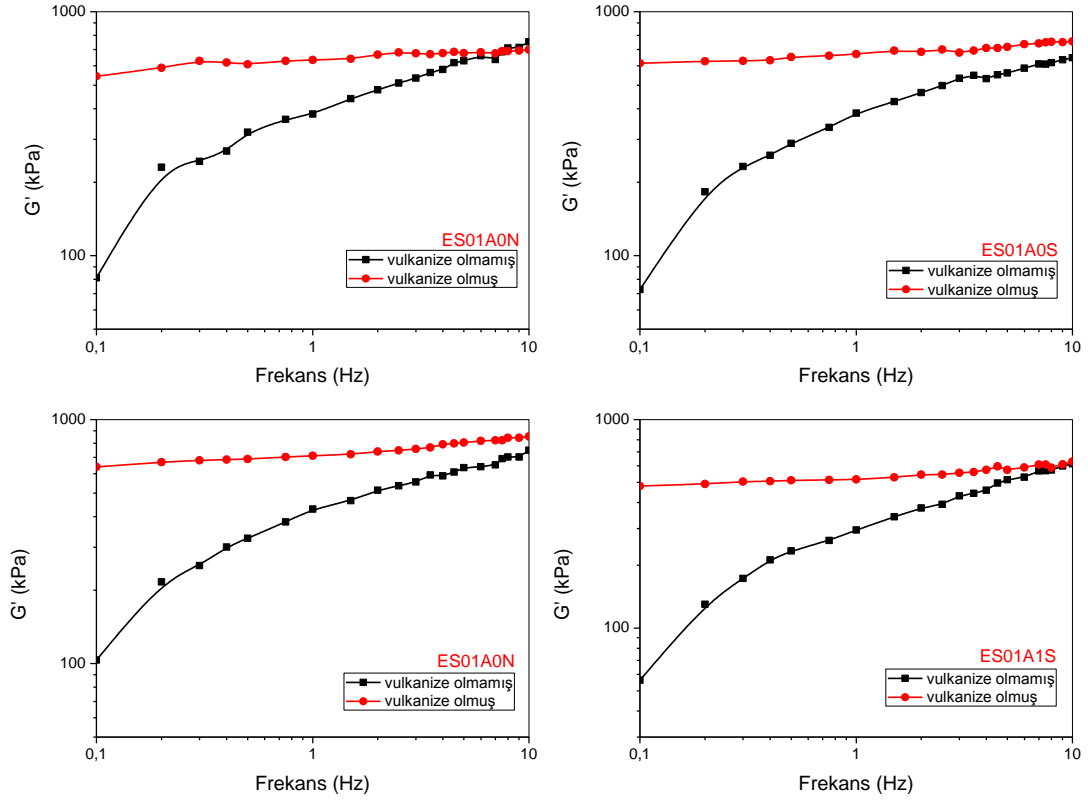
$X_{kimyasal}$  : Vulkanizasyon sırasında oluşan kimyasal çapraz bağ yoğunluğu

$G'_{pişmiş} (0,5 \text{ Hz})$  : Pişmiş karışımın 0,5 Hz' deki elastik modül değeri

$G'_{pişmemiş} (5 \text{ Hz})$  : Pişmemiş karışımın 5 Hz' deki elastik modül değeri

R : Üniwersal gaz sabiti

T : Sıcaklık



Şekil 3. 3. ES01 serisi karışımların frekans eğrileri

Tablo 3. 2. ES01 serisi karışımların çapraz bağ yoğunlukları

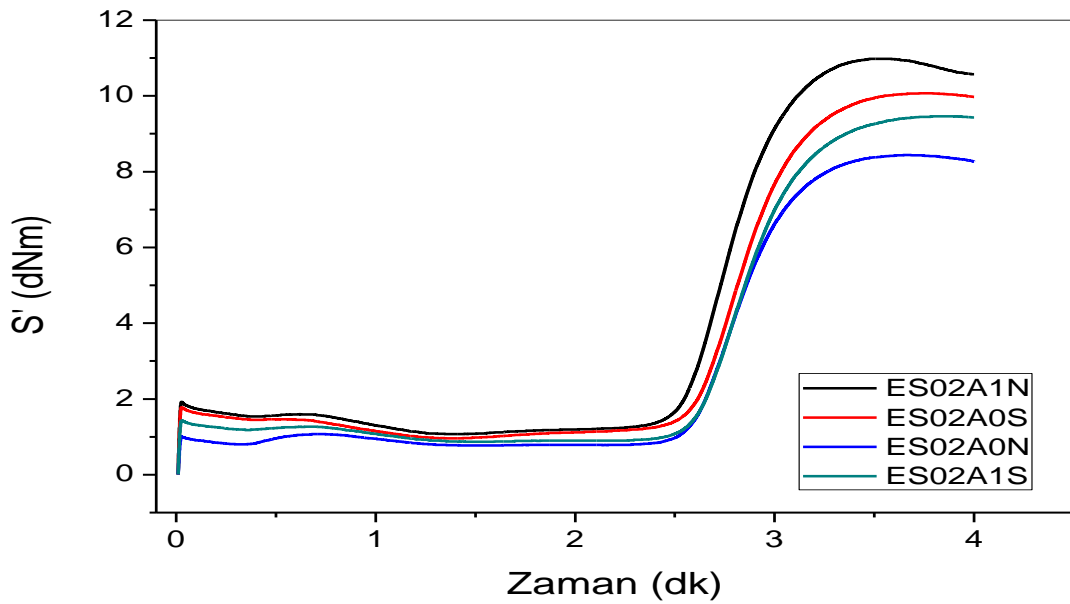
ES01 Serisi Karışımlar	Çapraz Bağ Yoğunluğu (mol / m <sup>3</sup> )
ES01A0N	6,65
ES01A0S	17,02
ES01A1N	16,76
ES01A1S	8,11

Tablo 3. 2.' de verilen çapraz yoğunlukları incelendiğinde en yüksek çapraz bağ yoğunluğu (XLD) ES01A0S siyah renkli hamura ait olup 17,02 mol/m<sup>3</sup>' dur ve yine aynı hamurun CRI değeri 51,81' dir. ES01 serisi hamurlarda görülmüştür ki, ısıl kararlı kılıcı malzeme varlığında reolojik özellikler incelendiğinde karbon siyahı boya pişme davranışına pozitif etki yaratmıştır, bunun sebebi pigmentin yapısında bulunması fonksiyonel grupların çapraz bağlanma reaksiyonlarına katılmasından kaynaklanabilir. En düşük çapraz bağ yoğunluğu 6.65 mol/m<sup>3</sup>, ES01A0N sisteminde görülmüştür. Sadece silikon ve ısıl kararlı kılıcı içeren bu sistemde, en düşük çapraz bağ

yoğunluğunun görülmesinin sebebi ısıl kararlı kılıcının radikal süpürücü özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

ES02 serisi karışımlar Tablo 3. 2.' de verildiği gibi DCP katalizör sistemine sahip karışımlardır ve bu seri karışımlarda ısıl kararlılık katkı malzemesi bulunmamaktadır. ES02 serisinde kuartz dolgunun ve siyah boyanın etkileri incelenmiş ve yorumlanmıştır.

ES01 serisi karışımlarda ise hem ısıl kararlı kılıcı malzeme, hem de kuartz ve renklendirici karbon siyahının reolojik özelliklere etkisi incelenmiştir. ES02 serisi karışımların reolojik özelliklerine bakıldığında 4 karışımın tork değeri de 4. dakikanın sonunda sabitlenmiş ve pişme reaksiyonunun büyük bir bölümü tamamlanmıştır.



Şekil 3. 4. ES02 serisi reometre eğrileri

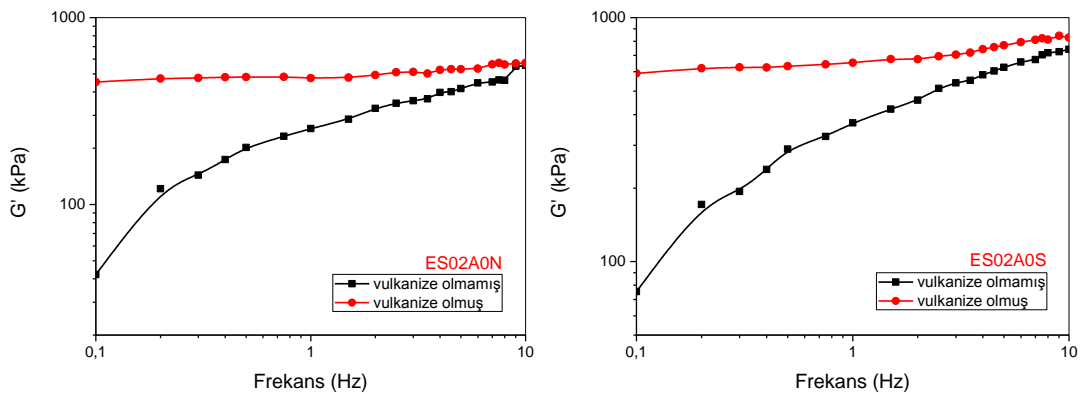
Tablo 3. 3. ES02 serisi karışımların reolojik özellikleri ve tork kuvvetleri

190°C	PARAMETRELER	ES02A0N	ES02A0S	ES02A1N	ES02A1S
	ML (dNm)	0,77	0,96	1,07	0,87
	MH (dNm)	8,44	10,07	10,98	9,46
	ts2	1,08	1,26	1,19	1,13
	t90	3,17	3,20	3,11	3,24
	$\Delta$ Tork (MH – ML)	7,67	9,11	9,91	8,59
	CRI	47,85	51,55	52,10	47,39

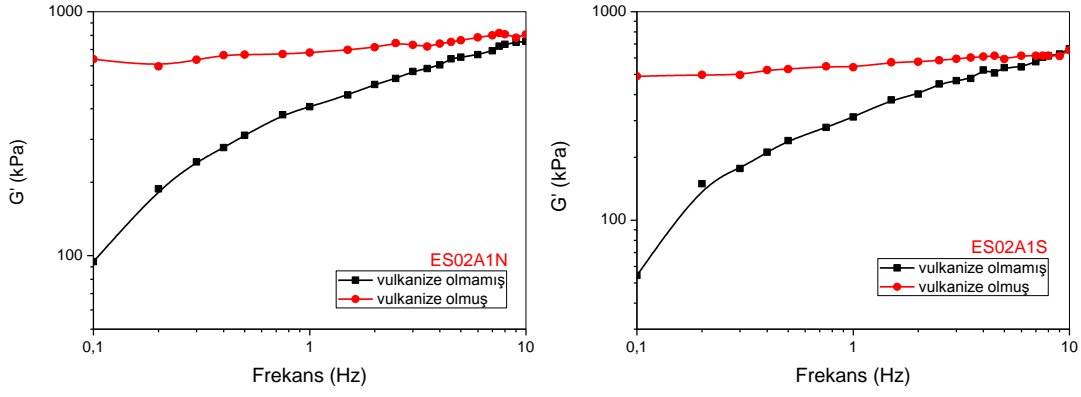
ES02 serisi karışımların  $\Delta$ Tork değerleri Şekil 2. 8.' de verilen RPA' ya tanımlanan ısıtma programı kullanılarak elde edilmiştir. Çapraz bağ yapan kauçuk ve elastomerlerin kür kinetiği karışımdaki bileşenlerin türüne, oranına ve sıcaklık/zaman profiline göre değişiklik gösterir. Tablo 3. 3.' de verilen CRI değerleri incelendiğinde ES02A0N karışımının CRI değeri (47,85) ES02A1N (52,10) karışımına oranla daha düşük çıkmıştır. ES02A1N karışımında ES02A0N karışımına kıyasla 10 phr kuartz dolgu kullanılmıştır.

Bu iki karışımın  $\Delta$ tork değerleri arasında bu kadar fark olmasının sebebi dolgunun varlığından kaynaklanmıştır. Dolgu yani kuartz karışımda yoğunluğu arttırmış ve karışımın daha tok (doğgun) olmasını sağlamıştır. ES02A0S ile ES02A1S karışımları karşılaştırıldığında ise tam tersi bir durumun gerçekleştiğini görüyoruz. Yani dolgu içermeyen siyah renkli ES02A0S karışımının kür yapma hızı (51,55) 10 phr dolgu içeren siyah renkli ES02A1S karışımının kür yapma hızından (47,39) daha yüksek çıkmıştır. ES02 serisi karışımlardaki reolojik özellikler değerlendirildiğinde naturel renkli yani boya içermeyen karışımlarda kuartzın varlığı kür yapma hızını arttırırken siyah boya içeren renkli karışımlarda ise kuartzın varlığı karışımın kür yapma hızını düşürmüştür. Kuartz için ES01 serisinde gözlenen sonuçlara benzer etki gözlenmiştir.

Karışımların çapraz bağ yoğunluklarının hesaplanması için frekans  $0,01^{\circ}$  de veya % 0,14 deformasyon oranında tutularak pişmiş ve pişmemiş karışımın 0.1 Hz ile 10 Hz aralığında RPA ile frekans taraması yapılmıştır. ES02 serisi karışımların frekans eğrileri Şekil 3.5' de verilmiştir. Kimyasal çapraz bağ yoğunluğu ( $X_{kimyasal}$ ) Eşitlik 1' e göre hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 3. 4.' de verilmiştir.







Şekil 3. 5. ES02 serisi karışımların frekans eğrileri

Tablo 3. 4. ES02 serisi karışımların çapraz bağ yoğunlukları

ES02 Serisi Karışımlar	Çapraz Bağ Yoğunluğu (mol / m <sup>3</sup> )
ES02A0N	14,09
ES02A0S	7,18
ES02A1N	9,77
ES02A1S	-

ES02 serisi karışımların çapraz bağ yoğunluklarına ve  $\Delta$ Tork (MH – ML) değerlerine bakıldığında ES02A0N naturel renkli kuartz dolgu içermeyen ve natural renkli ve kuartz dolgu içeren (ES02A1N) sistemler arasında ES02A1N'nin  $\Delta$ Tork değeri daha fazla olmasına rağmen çapraz bağ yoğunluğu daha düşüktür. Bu sonuç  $\Delta$ Tork değerindeki artışın kuartz'ın hamur sistemini daha tok, akmaya karşı daha dayanıklı hale getirmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Bu sistemin çapraz bağ yoğunluğunun daha düşük bulunması Kuartz 'ın çapraz bağlanma yapan zincirler arasına girerek bağlanma olasılıklarını azaltmasından kaynaklanabilir.

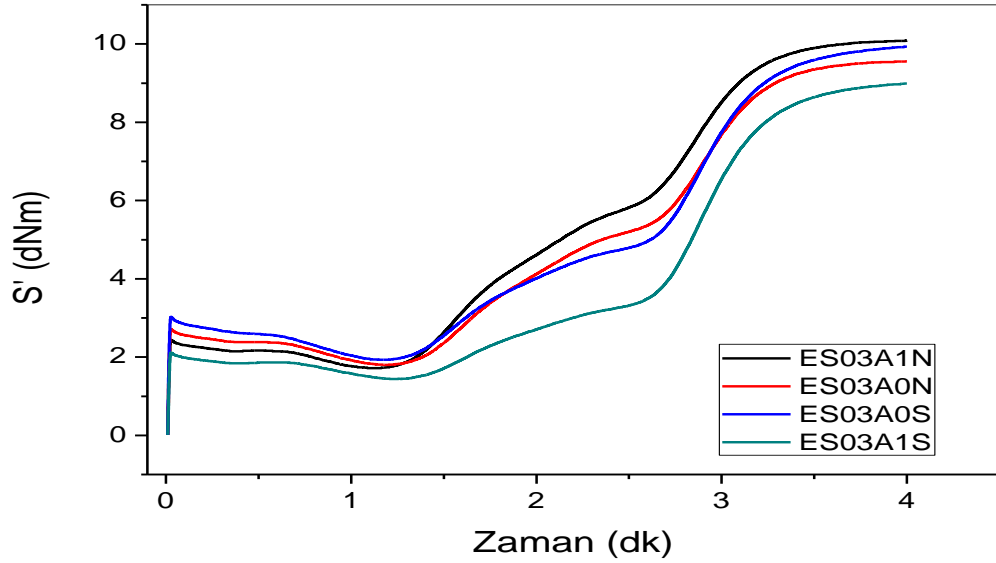
ES02A0S ve ES02A1S sistemleri için birbirine yakın  $\Delta$ Tork değerleri elde edilmiştir. ancak ES02A1S sistemi için pişmemiş örneğin 5 Hz deki G' değerinin pişmiş örneğin 0,5 Hz deki G' değerinden büyük olması sebebiyle bu örnek için çapraz bağ yoğunluğu hesaplanamamıştır.

### 3.2. ES03 ve ES04 Serisi Karışımların Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi

ES03 ve ES04 serisi karışımlar Tablo 2. 3.' de ve Tablo 2. 4.' te verildiği gibi DCBP katalizör sistemine sahip ES03 serisi karışımlar ısı kararlı kılıcı katkı malzemesi içeren

ES04 serisi ise ısı kararlılık malzemesi içermeyen süngerleşen silikon karışımlardır. ES03 ve ES04 serisi karışımların reolojik özellikleri Şekil 2.8’ de verilen RPA’ ya tanımlanan ısıtma hızı programı kullanılarak incelenmiştir.

ES03 serisi karışımlarda ısı kararlı kılıcı malzeme, dolgu olarak kuartz ve de renklendirici olarak yine karbon siyahı yer almakta olup bütün seriye ait reometre eğrileri Şekil 3.6’ da belirtildiği gibidir.



Şekil 3. 6. ES03 serisi karışımların reometre eğrileri

ES03 serisinin reometre eğrileri incelendiğinde pişme reaksiyonunun iki kademeli olarak gerçekleştiği görülmektedir. RPA’ da ayarlanan sıcaklık akış profili göz önüne alındığında sıcaklık ilk 3 dakikada 80°C’ de olup daha sonra 190°C’ ye çıkmaktadır. Hızlı pişme reaksiyonu gösteren genel kullanımlık 2,4-diklorobenzoil peroksit yani DCBP katalizör 80°C’ de kür reaksiyonunu başlatmış olup sıcaklık 190°C’ ye çıktığında ise daha hızlı bir şekilde tepkimeye katılmıştır. Bu seriye ait  $\Delta$ tork değerleri ve de kür hızı indeksleri (CRI) hesaplanmış olup Tablo 3.5’ de verilmiştir. DCBP katalizör sistemine sahip ES03 serisi karışımların reolojik özellikleri tablodaki değerler baz alınarak detaylı bir şekilde yorumlanacaktır.

Tablo 3. 5. ES03 serisi karışımların reolojik özellikleri ve tork kuvvetleri

190°C	PARAMETRELER	ES03A0N	ES03A0S	ES03A1N	ES03A1S
	ML (dNm)	1,80	1,93	1,72	1,44
	MH (dNm)	9,56	9,93	10,09	8,99
	ts2	0,69	0,77	0,56	1,31
	t90	3,22	3,27	3,16	3,31
	$\Delta$ Tork (MH – ML)	7,76	8,00	8,37	7,55
	CRI	39,53	40,00	38,46	50,00

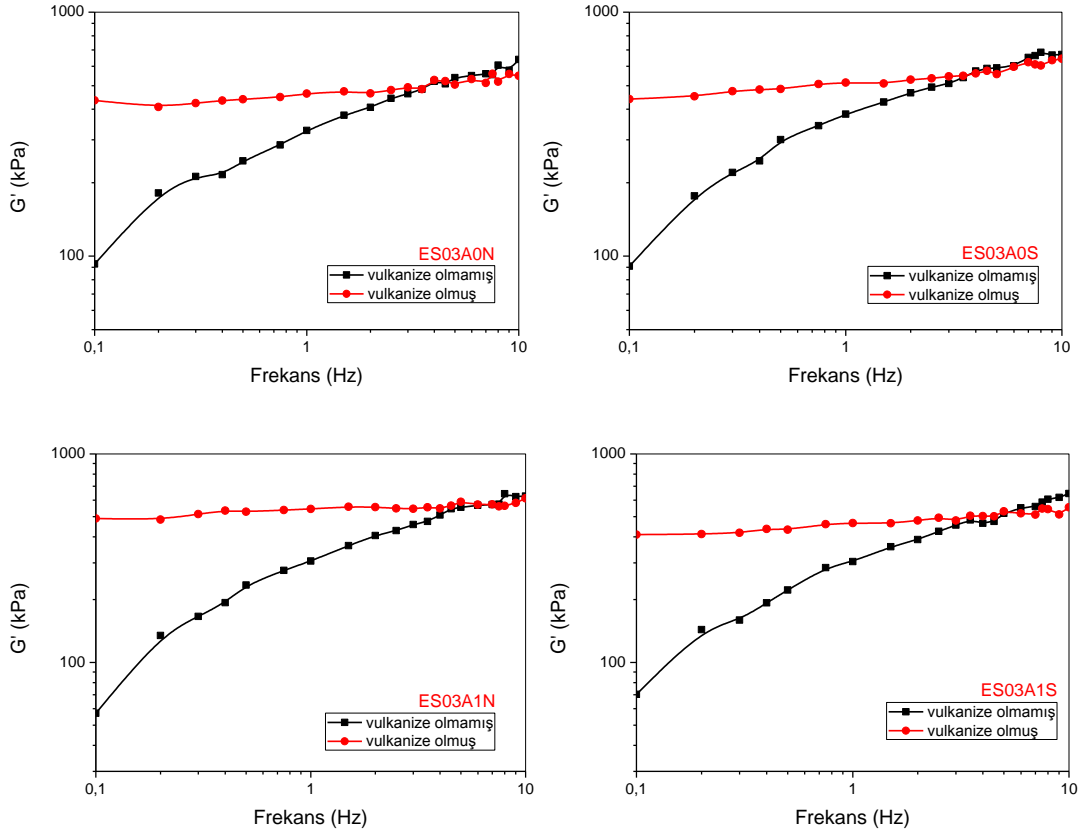
ES03A0N karışımı 0,3 phr ısıl kararlı kılıcı malzeme içeren renksiz yani natürel renk bir karışımdır ve aynı karışımın 10 phr kuartz içeren alternatifi olan karışım ise ES03A1N karışımıdır.

Bu iki karışımın kür hızı indeksleri (CRI) incelendiğinde kuartz içermeyen karışım olan ES03A0N karışımın CRI değerinin daha yüksek olduğu ancak  $\Delta$ tork değerleri karşılaştırıldığında ise ES03A1N yani kuartz içeren karışımın  $\Delta$ tork değerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu iki karışımın CRI ve  $\Delta$ tork değerleri arasındaki bu ayrımın kuartzın karışımın yoğunluğunu artırarak doygun hale getirmesi olarak yorumlayabiliriz. Aynı durumu siyah renkli karışımlarda incelediğimizde ise tam tersi bir durumla karşılaşmaktayız. Siyah boya ve kuartz içeren ES03A1S karışımının CRI değeri kuartz içermeyen ES03A0S karışımına göre daha yüksek olup  $\Delta$ tork değeri ise daha düşük çıkmıştır. Siyah boyanın kuartz varlığında CRI değerini arttırdığı ancak  $\Delta$ tork değerini düşürdüğü görülmüştür.

Bu durum aynı karışım oranlarına sahip ancak katalizör sistemi dikünil peroksit (DCP) olan ES01 serisinde ise tam tersi yönündeydi. Yani DCP katalizör içeren ES01 serisi karışımlarda DCBP katalizör içeren ES03 karışımlara kıyasla Tablo 3.1' de verildiği üzere kuartzın varlığında siyah boya CRI değerini düşürürken aynı zamanda  $\Delta$ tork değerini de düşürmekteydi. Isıl kararlı kılıcı malzemenin bulunduğu karışımlar göz önüne alındığında katalizör sisteminin değişmesi durumunda CRI ve  $\Delta$ tork değerlerinin katalizörün tepkimeye katılma hızına bağlı olarak değiştiği sonucuna varılmıştır.

ES03 serisine ait frekans taramaları 0,01° de veya % 0,14 deformasyon oranında tutularak pişmiş ve pişmemiş karışımın 0.1 Hz ile 10 Hz aralığında RPA ile frekans

taraması yapılmıştır. Yapılan frekans taramalarına ait eğriler Şekil 3. 7.' de verildiği gibidir.



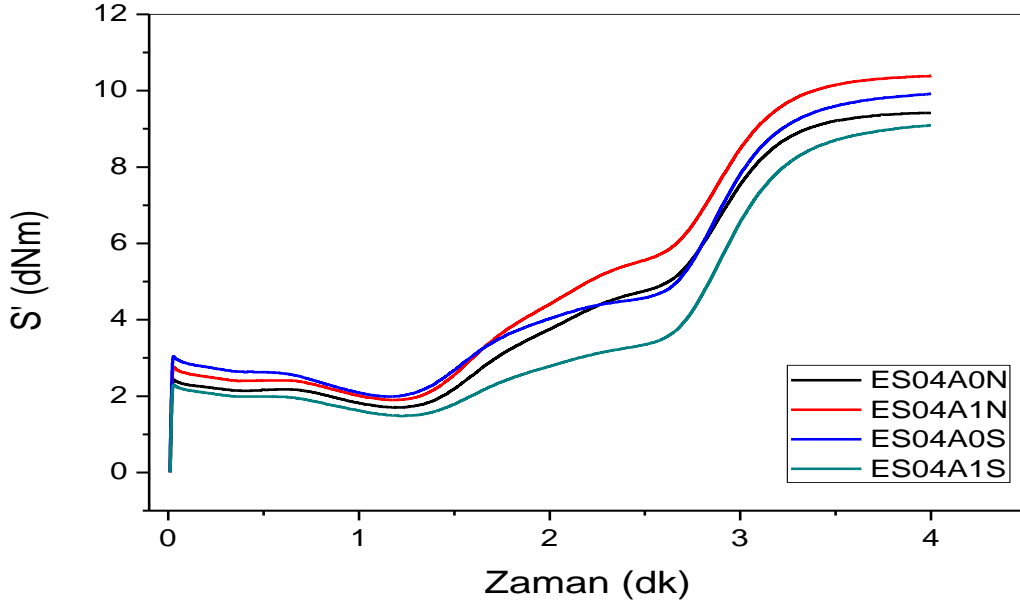
Şekil 3. 7. ES03 serisi karışımların frekans eğrileri

ES03 serisine ait pişmiş ve pişmemiş örneklerin frekans eğrileri incelendiğinde yüksek frekanslarda pişmemiş hamurun  $G'$  değerinin yani modülüsünün pişmiş örneğin modülüs değerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Genel kullanımlık olan ve de 30°C gibi düşük sıcaklıklarda pişme reaksiyonunu başlatan DCBP katalizörün frekans taraması esnasında prematüre olarak pişme reaksiyonunu başlattığını ve pişmemiş haline göre olması gerekenden daha yüksek bir modül değerine ulaştığını söyleyebiliriz. Bu durum reometre eğrilerinin iki kademeli olmasını da aydınlatan bir durum olarak göz önüne alınabilir. Pişmemiş örneklerin 5 Hz deki  $G'$  değerlerinin pişmiş örneklerin 0,5 Hz deki  $G'$  değerlerinden daha yüksek çıkması nedeniyle ES03 serisi karışımların çapraz bağ yoğunlukları RPA ile hesaplanamamıştır.

ES04 serisine ait karışımlarda ise ES03 serisindeki karışımlara kıyasla ısıl kararlı kılıcı malzeme yer almamakta olup karışımlarda yine ES04A0N silikon kauçuk ve DCBP katalizörden oluşurken ES04A1N aynı karışımın 10 phr kuartz içeren renksiz yani

naturel alternatifidir. ES04A0S karışımı ise ES04A0N karışımının siyah boya içeren renkli hali olup ES04A1S ise ES04A1N karışımının siyah renkli halidir.

ES04 serisi karışımlara ait reometre eğrileri Şekil 3. 8.' de verildiği gibidir.



Şekil 3. 8. ES04 serisi karışımların reometre eğrileri

ES04 serisi karışımlarda da ES03 serisi karışımlarda olduğu gibi kür reaksiyonu iki kademeleri olarak gerçekleşmiş olup CRI ve  $\Delta$ tork değerleri Tablo 3. 6' da detaylı olarak verilmiştir.

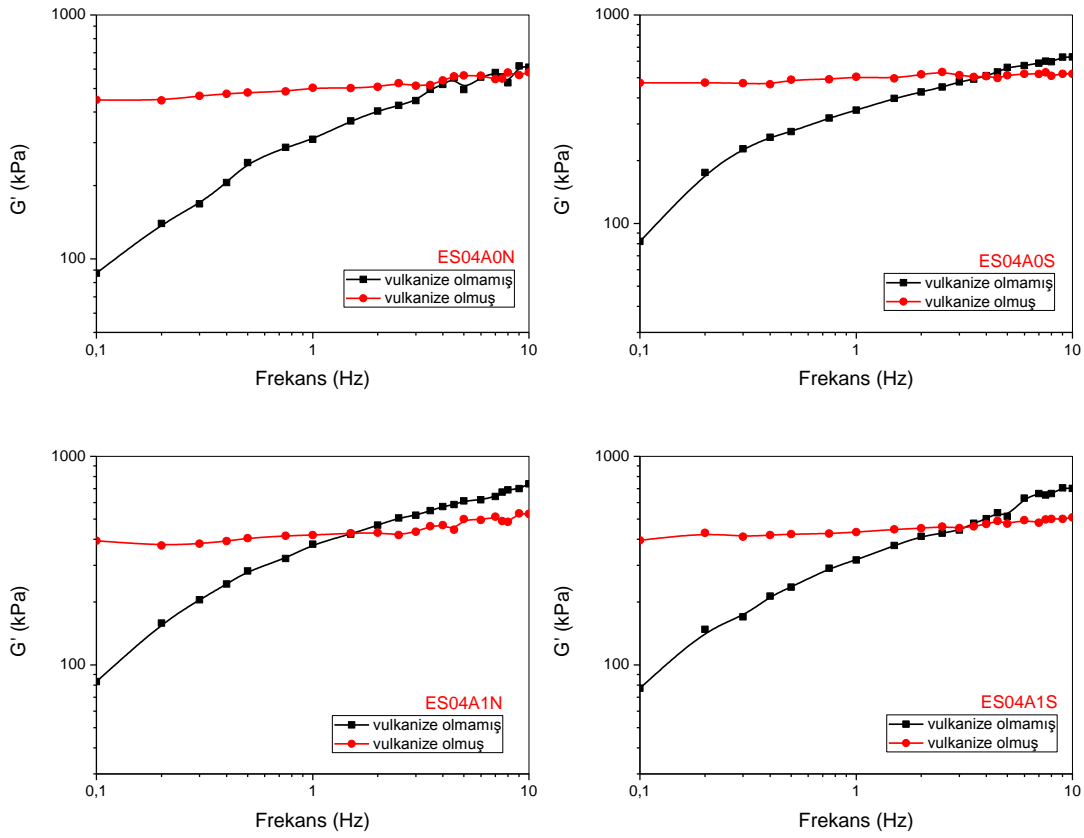
Tablo 3. 6. ES04 serisi karışımların reolojik özellikleri ve tork kuvvetleri

	PARAMETRELER	ES04A0N	ES04A0S	ES04A1N	ES04A1S
190 °C	ML (dNm)	1,70	1,99	1,90	1,48
	MH (dNm)	9,42	9,92	10,39	9,09
	ts2	0,75	0,79	0,62	1,35
	t90	3,21	3,25	3,20	3,32
	$\Delta$ Tork (MH – ML)	7,72	7,93	8,49	7,61
	CRI	40,65	40,65	38,76	50,76

ES04A0N karışımının CRI değeri ES04A1N yani 10 phr kuartz dolgu içeren karışıma oranla 40,65 / 38,76 biraz daha yüksektir. diğer sistemlerde de görüldüğü gibi kuartz in toklaştırıcı etkisi ile ES04A1N sisteminin  $\Delta$ tork değeri ES04A0N 'e oranla daha yüksek çıkmıştır. Kuartzın ısıl kararlı kılıcı malzeme olmadığı durumda da  $\Delta$ tork değerini

arttırdığı ancak CRI değerini düşürdüğü görülmüştür. ES04A0S karışımı yine ES04A0N karışımının 0,01 phr karbon siyahı içeren alternatif karışımıdır ve ES04A1S karışımı ise aynı karışımın 10 phr kuartz içeren alternatif karışımıdır. ES04A0S karışımının CRI değeri ES04A1S karışımının CRI değerinden 40,65 / 50,76 daha düşük olduğu görülmüş ancak yine  $\Delta$ tork değerinin ES04A1S karışımına oranla daha yüksek olduğu görülmüştür. Siyah boya bu sistem içinde bir seyreltici etki yapmıştır.

ES04 serisine ait pişmiş ve pişmemiş örneklerin frekans taramaları RPA' daki Şekil 3. 9.' da verilmiştir.



Şekil 3. 9. ES04 serisi karışımların frekans eğrileri

Isıl kararlı kılıcı malzeme içermeyen ES04 serisine ait pişmiş ve pişmemiş örneklerin modülüs eğrileri incelendiğinde pişmemiş örneğin 5 Hz deki  $G'$  modülüs değerinin ES03 serisindeki karışımlarda olduğu gibi pişmiş örneğin 0,5 Hz deki  $G'$  modülüs değerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Ancak burada kuartz dolgu içeren ES04A1N ve ES04A1S karışımlarının  $G'$  değerlerinin ES04A0N ve ES04A0S karışımlarına oranla daha yüksek olduğu ve bu farkın yine ES03 serisi karışımlardaki farktan daha yüksek olduğu Şekil 3.9' da verilen ES03 serisine ait frekans eğrileriyle kıyaslandığında açıkça görülmektedir. ES04 serisi ısıl kararlı kılıcı madde içermediği

için yüksek frekanslarda ısınma sonunda prematüre (öncül) çapraz bağlanmalar nedeniyle modülüs değeri ES03 serisine göre daha düşük frekanslarda pişmiş örneğin G' eğrisini kesmiş ve 10 Hz de ES04 için ES03 den daha yüksek G' değeri elde edilmiştir.

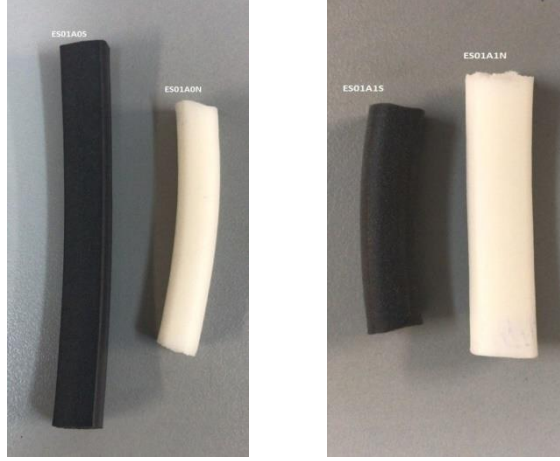
Pişmemiş örneklerdeki 5 Hz deki G' değerinin pişmemiş örneğin 0,5 Hz deki G' değerinden büyük olması sebebiyle ES04 serisi karışımlar için de çapraz bağ yoğunlukları RPA' dan hesaplanamamıştır.

### **3.3. ES01 ve ES02 Serisi Karışımların Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi**

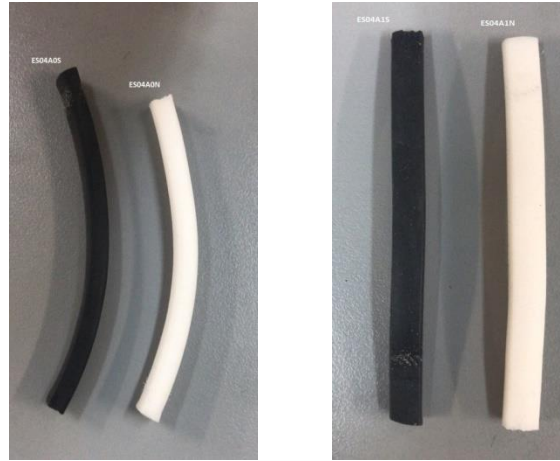
ES01 ve ES02 serisiyle ilgili reolojik davranış biçimleri bir önceki bölümde detaylı bir şekilde yorumlanmış, reometre ve frekans eğrilerinden yola çıkarak çapraz bağ yoğunlukları (XLD), kür hızı indeksleri (CRI) ve pişme derecesi ( $\Delta$ Tork) ilgili formüller kullanılarak tablolar halinde verilmiştir. Bu bölümde ES01 yani ısı kararlı kılıcı içeren seri ve ES02 yani ısı kararlı kılıcı içermeyen seriler hakkında mekanik ölçümlere dair değerlendirmeler yapılacaktır.

Ekstrüzyon yöntemiyle üretilen silikon sünger fitillerin Zwick Z010 Mekanik test cihazı ve ekstansiyometresi kullanılarak kopma mukavemetleri (MPa) ve kopma anındaki (%) uzama değerleri ölçülmüştür. Ölçümler 2x8 mm dikdörtgen kesitindeki fitil kullanılarak DIN EN ISO 527 standardına göre yapılmıştır.

Ekstrüde edilmiş fitillerden bir kaç örnek fotoğraf olarak görsel amaçla aşağıda verilmiştir. ES01 serisi DCP pişirici sisteminde ısı kararlı kılıcı içeren seridir ve ES04 serisi ise DCBP pişirici sisteminde ısı kararlı kılıcı içeren seridir. Serilere ait hem naturel hem de siyah renkli bu görseller ekstansiyometrede mekanik değerleri ölçülmek amaçlı kullanılmıştır. DCP pişirici sistemindeki ES01 serisinin DCBP pişirici sistemindeki ES04 serisinden daha parlak olduğu fotoğraflardan görülmektedir.



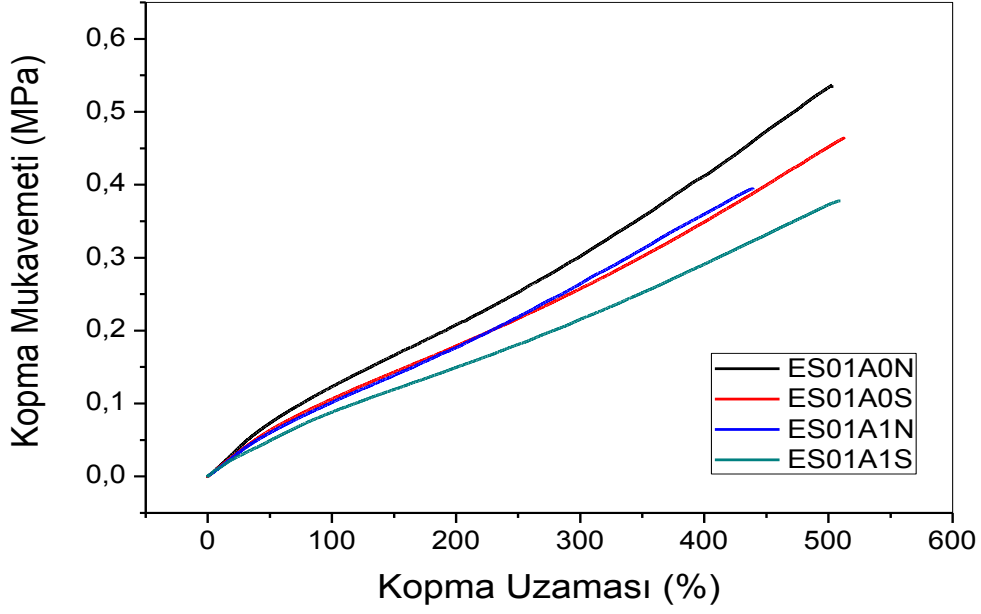
Şekil 3. 10. Ekstrüde edilmiş ES01 serisi fitiller



Şekil 3. 11. Ekstrüde edilmiş ES04 serisi fitiller

Mekanik testler için kullanılan fitillerin boyları 100 mm olup fitillerin genişlik ve kalınlık ölçüleri cihaza girilerek 100 mm/dk hızla çekilmiştir. Elde edilen değerler ES01A0N, ES01A0S, ES01A1N ve ES01A1S olmak üzere dört karışım için de karşılaştırma yapmak adına toplu olarak verilmiştir.





Şekil 3. 12. ES01 serisi mekanik ölçümler

ES01 serisine ait kopma mukavemeti (MPa) ve kopma anındaki uzama (%) değerleri Şekil 3. 12.'deki grafikte verildiği gibidir. Grafikteki değerleri yorumlamak adına bir önceki bölümlerde detaylı yorumlanan  $\Delta$ Tork, CRI ve XLD değerleri de yeniden ele alınacak ve mekanik değer yorumları reolojik davranışlarla da kıyaslanacaktır.

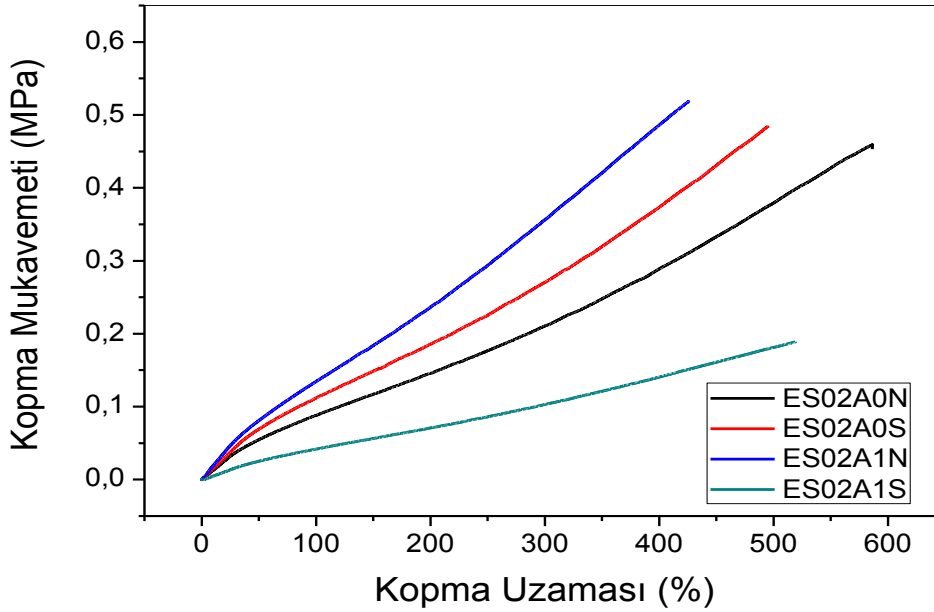
Tablo 3. 7. ES01 serisi mekanik ve reolojik ölçüm değerleri

Parametreler	ES01A0N	ES01A0S	ES01A1N	ES01A1S
Kopma Mukavemeti MPa	0,53	0,45	0,37	0,37
Kopmadaki Uzama %	502	512	443	502
$\Delta$ Tork (MH-ML)	8,95	9,16	9,85	8,41
CRI	48,31	51,81	51,55	48,50
XLD	6,65	17,02	16,76	8,11

Şekil 3. 12.'deki verilen grafik ve Tablo 3. 7. incelendiğinde dolgu içermeyen renksiz yani naturel ES01A0N karışımının kopma anındaki uzama değeri ve kopma mukavemeti içerisinde 10 phr dolgu olan ES01A1N karışımına oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu iki karışımın  $\Delta$ Tork, CRI ve XLD değerleri karşılaştırıldığında ise ES01A1N karışımının değerleri ES01A0N karışımına göre daha

yüksektir. Aynı karşılaştırma siyah renkli olan ES01A0S ve ES01A1S karışımları için yapıldığında ise ES01A0S karışımının kopma anındaki uzama değeri ve kopma mukavemeti ES01A1S karışımından daha yüksektir. Bu iki karışıma ait  $\Delta$ Tork, CRI ve XLD değerleri karşılaştırıldığında ise ES01A0S karışımının reolojik değerlerinin de daha yüksek olduğu görülmüştür. Isıl kararlı kılıcı varlığında; renkli olmayan yani naturel olan karışımlar baz alındığında dolgunun karışımının reolojik değerlerini arttırdığı ancak mekanik değerleri düşürdüğü söylenebilir ancak karışımlar siyah olduğunda ise dolgunun yani kuartzın varlığı ES01A0S ve ES01A1S karışımlarında olduğu gibi hem reolojik özellikleri yani  $\Delta$ Tork yani pişme derecesini, CRI yani pişme hızı indeksini ve XLD yani çapraz bağ yoğunluğu değerlerini düşürmüştür. Mekanik özelliklerinde de bir miktar azalmaya yol açmıştır. (Tablo 3. 7.) .

ES02 serisinde daha önce de bahsedildiği ES01 serisine kıyasla ısıl kararlı kılıcı yer almamaktadır. ES02 serisine dair mekanik değerlerin yorumları  $\Delta$ Tork, CRI ve XLD değerleri göz önüne alınarak yorumlanacaktır.



Şekil 3. 13. ES02 serisi mekanik ölçümler

ES02 serisine ait kopma mukavemetine karşı kopma anındaki uzama değerlerine bakıldığında ES02A0N yani dolgu içermeyen renksiz silikon kauçuk ve DCP katalizörden oluşan karışımın en yüksek kopma anındaki uzama değerine sahip olduğunu görülmüştür. Tüm serinin mekanik değerleri ve de reolojik davranışlarından elde edilen değerler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 3. 8. ES02 serisi mekanik ve reolojik ölçüm değerleri

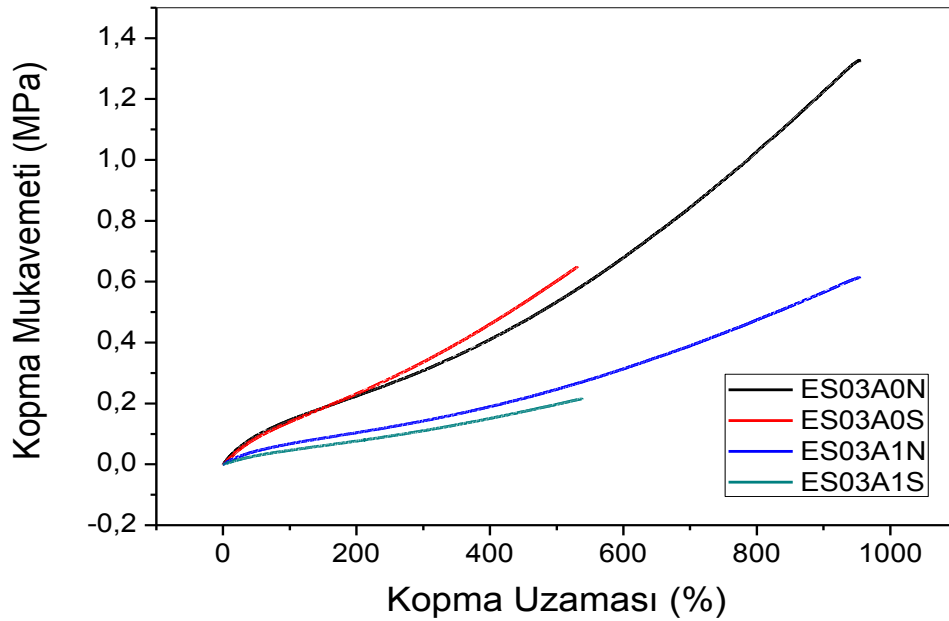
Parametreler	ES02A0N	ES02A0S	ES02A1N	ES02A1S
Kopma Mukavemeti MPa	0,45	0,47	0,52	0,17
Kopmadaki Uzama %	597	497	420	530
$\Delta$ Tork (MH – ML)	7,67	9,11	9,91	8,59
CRI	47,85	51,55	52,10	47,39
XLD	14,10	7,18	9,78	0,00

Şekil 3. 13.' deki grafik ve Tablo 3. 8.' deki sayısal veriler beraber değerlendirildiğinde, ısı kararlı kılıcı içermeyen ES02 serisinin kopma mukavemeti ve kopma anındaki uzama değerleri reolojik özelliklerine bakıldığında bir hayli farklı olduğu görülmektedir. Örneğin kopma anındaki uzama değeri % 597 olan ES02A0N karışımının XLD değeri 14,1 olarak hesaplanmıştır ve ES02A1N ile karşılaştırıldığında XLD değeri ve kopma anındaki uzama değeri daha yüksektir. Ancak bu iki karışımın kopma mukavemetleri karşılaştırıldığında ise birbirine yakın kopma mukavemeti değeri elde edilmiştir. Bu iki karışım arasındaki 10 phr kadar kuartz farkının olması kopma mukavemetinde ve de kür hızı indeksinde artış yaratmıştır. Kopma anındaki uzama ve çapraz bağ yoğunluğunda düşüşe sebep olmuştur. Bu da dolgunun bir karışımın kopma değerini arttırırken uzama değerini düşürmesinin polimer bağları arasındaki çapraz bağ yoğunluğunu düşürüp polimer yapısını doygun hale getirdiği için de kopma mukavemetinin artmasına sebep olmasına bağlanmıştır. Aynı karşılaştırmayı siyah renkli karışımlar için yaptığımızda ise ES02A0S karışımının kopma mukavemeti değeri 0,47 MPa gelmiş ve ES02A1S karışımının kopma mukavemeti değeri 0,17 MPa gelmiştir, yani ES02A0S karışımının kopma mukavemeti değeri ES02A1S karışımına oranla çok yüksektir ve bu iki karışımın CRI değerleri kıyaslandığında ES02A0S karışımının CRI değeri 51,55 hesaplanarak ES02A1S karışımından daha yüksektir. Naturel ve siyah renkli karışımlardaki bu durum kıyaslandığında siyah renkli karışımların CRI değerlerinin düşmesi kopma mukavemetlerinin de düşmesine sebep olmuştur.

### 3.4. ES03 ve ES04 Serisi Karışımların Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

Bu bölümde ES03 ve ES04 serilerinin yani 2,4-diklorobenzoil peroksit (DCBP) pişirme sistemine sahip karışımların mekanik özelliklerini inceleyeceğiz. Ancak bir önceki bölümde yani ES01 ve ES02 serilerinde karışımların çapraz bağ yoğunlukları (XLD) hesaplanabildiği için karışımların mekanik özellikleriyle beraber çapraz bağ yoğunluklarını da yorumlayabilmiştik, bu bölümde bu iki seriye ait mekanik özellikleri yorumlarken kür hızı indeksleri (CRI) ve pişme derecesi ( $\Delta$ Tork) değerlerinden bahsedilecektir.

ES03 serisi karışımlar silikon kauçuk, DCBP ve ısıl kararlı kılıcı içeren karışımlardır. Bu karışımlar kuartz ile dolgulu hale getirilmiş ve karbon siyahı ile renklendirilmiştir.



Şekil 3. 14. ES03 serisi mekanik ölçümler

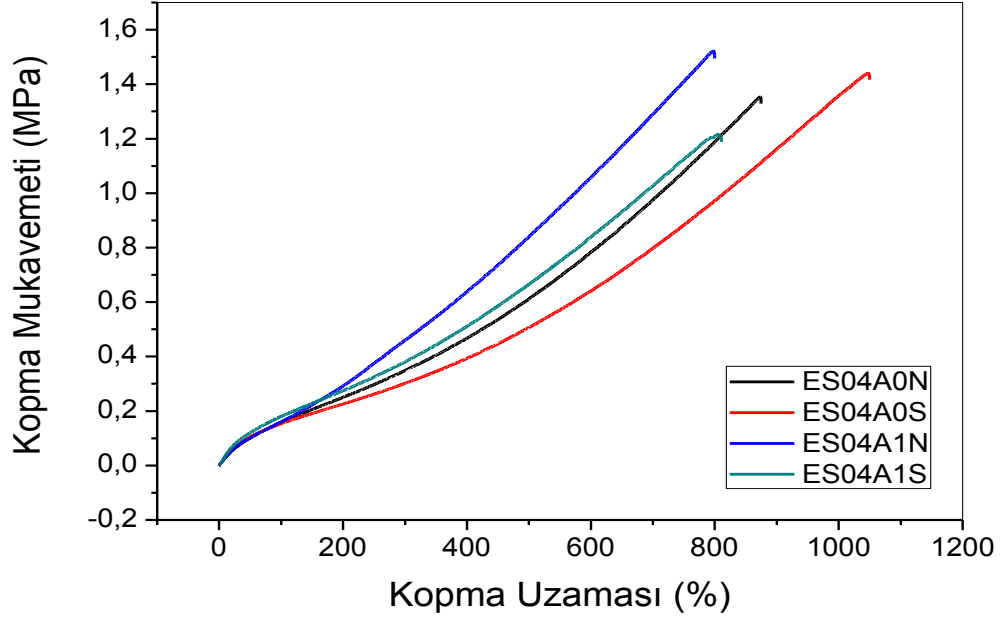
ES03 serisine ait Şekil 3. 14.' te verilen kopma mukavemetine karşı kopma anındaki uzama değerleri incelendiğinde karbon siyahı içeren karışımların yani ES03A0S ve ES03A1S' in kopma anındaki uzama değerleri naturel renkli yani boya içermeyen karışımlar olan ES03A0N ve ES03A1N karışımlarının kopma anındaki uzama değerlerinden daha düşük çıkmıştır. ES03 serisine ait kopma mukavemeti ve kopma anındaki uzama değerlerinin sayısal değerleri hesaplanmış ve aşağıda verilmiştir.

Tablo 3. 9. ES03 serisi mekanik ve reolojik ölçüm değerleri

Parametreler	ES03A0N	ES03A0S	ES03A1N	ES03A1S
Kopma Mukavemeti MPa	1,30	0,67	0,60	0,20
Kopmadaki Uzama %	945	503	920	520
$\Delta$ Tork (MH – ML)	7,76	8,00	8,37	7,55
CRI	39,53	40,00	38,46	50,00

ES03A0N karışımı hem kopma anındaki uzama değeriyle hem de kopma mukavemetiyle serinin en yüksek değerlere sahip karışımıdır. Bu karışımı ES03A1N karışımıyla karşılaştırdığımız uzama değeri hemen hemen aynıken kopma değerinde bir düşüş olmuştur, ES03A1N karışımı ES03A0N karışımına oranla 10 phr dolgu içeren bir karışım olmasına bağlı olarak kopma mukavemetinde bir artış ve uzama değerinde bir düşüş beklerken karışımın tersi yönde bir eğilim göstermesinin sebebi kür hızı indeksinin daha düşük olması olabilir. Kür hızı indeksinin (CRI) düşük olması karışımında dolguya ait polimer yapısı içerisinde boşluk oluşturması ve kopma mukavemetinin de buna bağlı düşmesine sebep olmuş olabilir. ES03A0S ve ES03A1S karışımları karşılaştırıldığında uzama değerlerinde yine bir paralellik söz konusuysen kopma mukavemetlerinde ise 10 phr dolgu içeren ES03A1S karışımının kopma mukavemeti ES03A0S karışımına oranla daha düşüktür. Ancak burada kopma mukavemeti düşük olan ES03A1S karışımının CRI değeri daha yüksek bir değere sahiptir. Burada da karbon siyahı boyanın DCBP katalizör ile birleştiğinde pişme reaksiyonunu inhibe etmesine ve karışımın kür hızı indeksinin artmış olabileceğine yorum yapılabilir. Yani karışımın mevcut sıcaklıkta pişebilmesi adına daha yavaş ve / veya daha uzun süre sıcaklığa maruz bırakılması gerekebilir.

ES04 serisi ise ES03 serisine oranla ısı kararlı kılıcı içermeyen bir seri olup, yine diğer tüm serilerdeki gibi kuartz ve siyah boya ile karıştırılıp dört farklı karışım yapılmıştır. Seriyeye ait mekanik mukavemetlerin toplu halde kıyaslanarak gösterildiği eğri aşağıda verilmiş ve detaylı bir şekilde reolojik özellikler de referans alınarak yorumlanmıştır.



Şekil 3. 15. ES04 serisi mekanik ölçümler

ES04A0N karışımının yüzde uzama değeri ES04A1N karışımına göre daha yüksek olup kopma mukavemeti ise daha düşüktür. ES04A0S karışımının uzama değeri ise en yüksek karışım olup kopma mukavemeti ise ES04A1S karışımının kopma mukavemetinden yine yüksektir. Mekanik mukavemetlerin sayısal değerleri ve de reolojik değerlerin yer aldığı tablo aşağıda verildiği gibidir.

Tablo 3. 10. ES04 serisi mekanik ve reolojik ölçüm değerleri

Parametreler	ES04A0N	ES04A0S	ES04A1N	ES04A1S
Kopma Mukavemeti MPa	1,30	1,40	1,50	1,20
Kopmadaki Uzama %	860	1080	790	800
$\Delta$ Tork (MH – ML)	7,72	7,93	8,49	7,61
CRI	40,65	40,65	38,76	50,76

ES04A1N karışımı ES04A0N karışımına oranla 10 phr kuartz içeren karışımdır. ES04A0N karışımının uzama değeri ES04A1N karışımına oranla daha yüksek olup kopma mukavemeti ise daha düşüktür. Bu iki karışımın kür hızı indeksleri (CRI) incelendiğinde ise ES04A1N karışımının CRI değeri daha düşüktür. Dolgu yani kuartz CRI değerini düşürmüş, buna bağlı olarak karışımın uzama değeri düşmüş ancak  $\Delta$ Tork değeri artmış ve buna bağlı olarak da kopma mukavemeti (MPa) artmıştır. ES04A0S

karışımı ile ES04A1S karışımını karşılaştırdığımızda ise ES04A0S karışımının hem yüzde uzama değeri hem de kopma mukavemeti ES04A1S karışımının değerlerinden daha yüksektir. ES03 serisinde olduğu gibi karbon siyahı ve dolgunun olduğu ES04A1S karışımında CRI değeri artmış ancak mekanik mukavemetler anlamında kopma mukavemeti ve kopma anındaki uzama değeri ise düşmüştür.

#### 4.SONUÇLAR

Yapılan çalışmalar sonucunda tüm karışımları peroksit pişirici türüne ve de içerdikleri katkı malzemeleri, dolgu ve de boyar madde bakımından incelersek silikon sünger kauçuğun pişme reaksiyonuna etkilerini görmüş olacağız. Karışımlara ait elde edilen sonuçlar toplu olarak Tablo 4. 1. Karışımların reolojik ve mekanik değerleri' nde verilmiştir.

Tablo 4. 1. Karışımların reolojik ve mekanik değerleri

Karışım Ana Bileşenleri	Karışımlar	Kopma Muk. MPa	Kopmada ki Uzama %	$\Delta$ Tork (MH – ML)	CRI	XLD (mol / m <sup>3</sup> )
Isıl kararlı kılıcı + DCP	ES01A0N	0,53	502	8,95	48,31	6,65
	ES01A0S	0,45	512	9,16	51,81	17,02
	ES01A1N	0,37	443	9,85	51,55	16,76
	ES01A1S	0,37	502	8,41	48,50	8,11
DCP	ES02A0N	0,45	597	7,67	47,85	14,10
	ES02A0S	0,47	497	9,11	51,55	7,18
	ES02A1N	0,52	420	9,91	52,10	9,78
	ES02A1S	0,17	530	8,59	47,39	0,00
Isıl kararlı kılıcı + DCBP	ES03A0N	1,30	945	7,76	39,53	-
	ES03A0S	0,67	503	8,00	40,00	-
	ES03A1N	0,60	920	8,37	38,46	-
	ES03A1S	0,20	520	7,55	50,00	-
DCBP	ES04A0N	1,30	860	7,72	40,65	-
	ES04A0S	1,40	1080	7,93	40,65	-
	ES04A1N	1,50	790	8,49	38,76	-
	ES04A1S	1,20	800	7,61	50,76	-

#### 4.1. Isıl Kararlı Kılıcının Etkisi

Isıl kararlı kılıcı malzemeler polimerlerin kür ve vulkanizasyon reaksiyonlarında çok önemli rol oynamaktadır. Silikon sünger kauçuğun ve VMQ' nun oksidasyon mekanizması araştırıldığında bir seri radikal zincir reaksiyonu başlatarak zincirleri kırdığı bir seri çalışmalarca gözlemlenmiştir. Isıl kararlı kılıcı malzemeler ise bu reaksiyonları engellemek amacıyla serbest radikalleri inhibe ederek oksidasyonu yani yaşlanmayı önlemektedirler [16].

Bu anlamda yapılan çalışmalarda ısıl kararlı kılıcı yaşlanmaya etkisi incelenmek için değil kür reaksiyonunda ortaya çıkan radikalleri süpürme özelliğiyle reolojiye ve çapraz bağ yoğunluğuna etkisi incelenmek amacıyla eklenmiştir.

Tablo 4. 2. ES02 ve ES01 serisi karışımların reometre ve XLD değerleri

Karışım Ana Bileşenleri	Karışımlar	MH (dNm)	ML (dNm)	$\Delta$ Tork (MH – ML)	XLD (mol / m <sup>3</sup> )
Isıl kararlı kılıcı + DCP	ES01A0N	9,96	1,01	8,95	6,65
	ES01A0S	10,21	1,05	9,16	17,03
	ES01A1N	11,01	1,16	9,85	16,76
	ES01A1S	9,24	0,83	8,41	8,11
DCP	ES02A0N	8,44	0,77	7,76	14,10
	ES02A0S	10,07	0,96	8,00	7,18
	ES02A1N	10,98	1,07	8,37	9,78
	ES02A1S	9,46	0,87	7,55	0,00

Isıl kararlı kılıcı içeren ve DCP pişirici sisteminde olan ES01 serisi karışımların reolojik ve XLD özelliklerine Tablo 4. 2.' den bakıldığında ML, okunan en küçük tork değeri, yani kauçuğun viskozitesi [17] ES01 serisi karışımlarda ES02 serisi karışımlara oranla daha yüksektir. Bununla beraber genel olarak çapraz bağ yoğunluklarında ise ısıl kararlı kılıcı içeren ES01 serisi karışımların XLD değerleri de ısıl kararlı kılıcı içermeyen ES02 serisi karışımlara oranla daha yüksek çıkmıştır.



Tablo 4. 3. ES03 ve ES04 serisi karışımların reometre ve XLD değerleri

Karışım Ana Bileşenleri	Karışımlar	MH (dNm)	ML (dNm)	$\Delta$ Tork (MH – ML)	XLD (mol / m <sup>3</sup> )
Isıl kararlı kılıcı + DCBP	ES03A0N	9,56	1,80	7,76	-
	ES03A0S	9,93	1,93	8,00	-
	ES03A1N	10,09	1,72	8,37	-
	ES03A1S	8,99	1,44	7,55	-
DCBP	ES04A0N	9,42	1,70	7,72	-
	ES04A0S	9,92	1,99	7,93	-
	ES04A1N	10,39	1,90	8,49	-
	ES04A1S	9,09	1,48	7,61	-

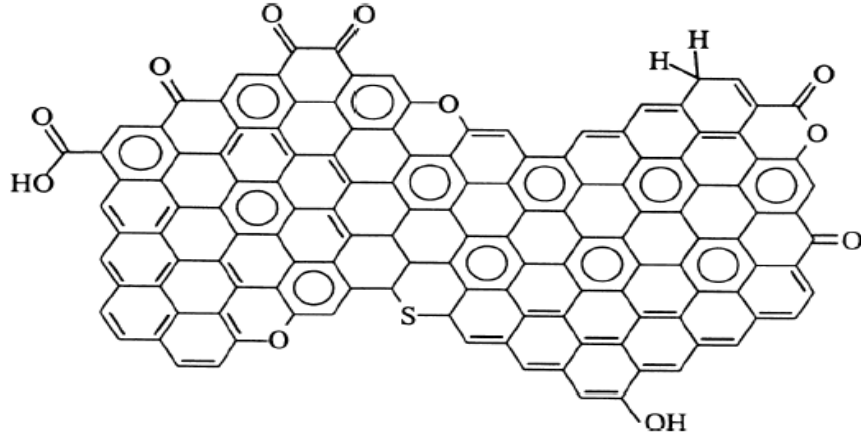
Isıl kararlı kılıcı içeren ve DCBP pişirici sisteminde olan ES03 serisi karışımların viskozitelerine ve de buna bağlı olarak XLD değerlerine bakıldığında, karışımların viskozitelerinin hemen hemen aynı olduğu hesaplanmış ve XLD değerleri hesaplanamamıştır. Bu durumu incelemek için belki de pişmiş ve pişmemiş örneğin frekans taramaları daha geniş bir aralıkta yapılabilir. Her iki serideki karışımların mekanik mukavemet değerlerinde ısıl kararlı kılıcı içermeyen ES04 serisi karışımların mekanik mukavemet değerleri ısıl kararlı kılıcı içeren ES03 serisine oranla daha yüksek olduğu hesaplanmıştır.

Yapılan çalışmalar kullanılan ısıl kararlı kılıcının DCP pişirici sisteminde iyi bir serbest radikal süpürücü olduğunu göstermiş ve çapraz bağ yoğunluğu daha yüksek, CRI değerleri ve mekanik özelliklerinde daha kararlı karışımlar elde edilmesini sağlamıştır.

#### 4.2. Karbon Siyahının Etkisi

Karbon siyahı karışımlara pişme reaksiyonuna etkisini gözlemlemek için eklenmiştir. Polimer yapılarda katkı malzemesinin polimer ile etkileşimi olduğu gibi diğer katkı malzemesine etkisi olduğu da bu zamana kadar yapılan tüm çalışmalarda gözlemlenmiştir.

Karbon siyahının yüzeysel olarak kimyasal gruplarının gösteren yapı aşağıdaki gibidir.



Şekil 4. 1. Karbon siyahı yüzeyinin kimyasal grupları

Karbon siyahıyla ilgili, yüzey kimyası, karışımdaki saflık oranları, farklı oranlarda farklı kauçuklardaki özelliklerini anlatan çalışmayı Jakub Kadlčák doktora tezinde detaylı bir şekilde incelemiştir. Çalışmalarımızda hiç değinmediğimiz ancak bu fenomeni açıklayan teori de Payne etkisi olarak anlatılmıştır. Payne etkisi polimer pişme ve vulkanizasyon reaksiyonunda karışıma eklenen katkı malzemelerinin direk polimerle etkileşimi olduğu gibi karışıma eklenen katkı malzemesi arttıkça katkı malzemelerinin birbirleriyle de etkileşimde olduklarını anlatan bir fenomendir [17].

Karbon siyahı içeren karışımlara ait çapraz bağ yoğunlukları (XLD) Tablo 4. 1.' de verilmiştir. Isıl kararlı kılıcı içeren ES01 serisindeki karbon siyahının etkisi XLD değeri referans alınarak incelendiğinde ES01A0N karışımına 0.01 phr karbon siyahı eklenerek elde edilen ES01A0S karışımının XLD değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Tablo 4. 2.' ye bakıldığında, ısıl kararlı kılıcı içermeyen ES02 serisi karışımlarda ise XLD değerleri ısıl kararlı kılıcı içeren ES01 serisi karışımlara oranla daha düşüktür. Buradaki farklılığın Payne etkisindeki gibi katkı malzemelerinin birbirleriyle etkisi ve de bölüm 4. 1.' de bahsedilen ısıl kararlı kılıcının iyi bir serbest radikal süpürücü olmasına bağlanabilir. Mekanik değerler, reolojik özellikler ve de XLD değerlerine bakıldığında ES01 ve ES02 serisi karışımların yani DCP pişirici sistemindeki karışımların, DCBP pişirici sistemindeki karışımlara oranla daha iyi matematiksel sonuçlar ve de görsel sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir.

### 4.3. Kuartzın Etkisi

Yapılan çalışmalarda kullanılan kuartz silikon sünger kauçukla benzer kimyasal yapıya sahip olup, kuartz da  $\text{SiO}_2$  kökenli bir dolgu malzemesidir. Kullanılan kuartz d50: 6µm

çapında bir malzemedir. Kuartzın bu çalışmalarda kullanılma amacı hem reolojik özelliklere etkisini hem de mekanik değerlere etkisini gözlemlemek içindir.

DCP pişirici sistemindeki karışımlar olan ES01 ve ES02 serisi karışımların reolojik özelliklerine Tablo 4. 1.' den bakıldığında, ES01 serisi karışımlarda, yani ısı kararlı kılıcı varlığında, naturel renkli karışımlar olan ES01A0N ve ES01A1N karışımlarında 10 phr kuartzın varlığı çapraz bağ yoğunluğunu ve viskoziteyi arttırmıştır. Ancak siyah renkli karışımlar olan ES01A0S ve ES01A1S karışımlarında ise viskozite ve de çapraz bağ yoğunluğu düşmüştür. Mekanik mukavemetler için Tablo 4. 1.' e bakıldığında ise naturel renkli karışımlarda kopma mukavemeti ve yüzde uzama değeri düşerken, siyah renkli karışımlarda bu değişim gözlemlenmemiş olup mekanik değerler sabit kalmıştır. Tablo 4. 2.' ES02 serisi karışımların reolojik özelliklerine bakıldığında ise, yani ısı kararlı kılıcı içermeyen karışımlar, naturel renkler olan ES02A0N ve 10 phr kuartz içeren ES02A1N versiyonundaki çapraz bağ yoğunluğu düşerken viskozite artmıştır, siyah renkli karışımlarda bu durum yine düşme eğilimi göstermiştir. Mekanik mukavemetler incelendiğinde ise naturel renkli karışımlarda kopma mukavemeti artarken kopmada uzama değeri düşmüş olup, siyah renkli karışımlarda ise tam tersi yani uzama değeri artarken kopma mukavemeti değeri düşmüştür.

Yapılan çalışmalarda kuartzın ısı kararlı kılıcı ve siyah varlığında farklı özellikler gösterdiği görülmüştür. Isıl kararlı kılıcı varlığında çapraz bağ yoğunluğu artışı ısı kararlı kılıcının serbest radikal süpürücü olmasıyla açıklanabilir, ancak siyah boya hem ısı kararlı kılıcı varken hem de yokken iki seride de çapraz bağ yoğunluğunun düşmesine sebep olmuştur. Yani siyah boyanın yapısında bulunan serbest atomlar kuartzın yarattığı sinerjiyi perdeliyor olabilir. Isıl kararlı kılıcı ayrıca kuartz içeren karışımlarda siyah boya varlığında mekanik mukavemetlerin daha stabil olmasını sağlamaktadır.

DCBP pişirici sisteminde olan ES03 ve ES04 karışımları da benzer şekilde incelendiğinde ısı kararlı kılıcı varlığında naturel renkli karışımlarda, ES03A0N ve ES03A1N karışımları için, viskozite azalmış ve yüzde uzama değeri sabit kalırken kopma anındaki kuvvet değeri düşmüştür. Siyah renkli karışımlarda ise yine viskozite düşmüş olup uzama değeri sabit kalırken kopma mukavemetinin değeri düşmüştür. Isıl kararlı kılıcı içermeyen karışımlar olan ES04 serisi karışımlarda viskozite naturel renkli karışımlar olan ES04A0N ve ES04A1N karışımları karşılaştırıldığı artış göstermiş olup kopma mukavemeti değeri artmıştır ancak kopma anındaki yüzde uzama değeri ise

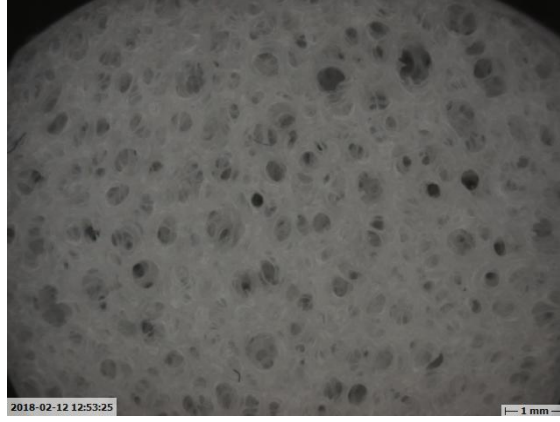
düşüş göstermiştir. Siyah renkli karışımlarda ise yani ES04A0S ve ES04A1S karışımlarında ise viskozite ve mekanik değerler kuartzın olduğu ES04A1S karışımında düşmüştür.

ES03A1N ve ES04A1N karışımlarının mekanik değerlerine bakıldığında ısı kararlı kılıcı varlığında, kuartz uzama değerini arttırırken kopma değerini düşürmüştür yani ES03A1N karışımın uzama değeri daha yüksektir. Ancak siyah renkli hamurlarda ise bu durum tam tersidir, yani ısı kararlı kılıcı malzeme içeren ES03A1S ve ES04A1S karışımlarında uzama ve kopma mukavemeti değeri ES04A1S karışımında daha yüksektir. Kuartzın ısı kararlı kılıcı varlığında siyah renk içermeyen karışımlarda mekanik mukavemetlere etkisinin pozitif yönde olduğu, prosesi ve nihai ürünü iyileştirdiği gözlemlenmiştir, ısı kararlı kılıcı olmadığı zaman siyah boya varlığında serbest radikallerde bir dizi tepkimeye girdiği ve negatif bir sinerji yarattığı düşünülmektedir.

Bu tez kapsamında yapılan proses ve laboratuvar çalışmalarının tekrarlanabilir sonuçlara ulaşabilmesi adına aynı proses parametrelerinin oluşturulması ve yüzey kalitesi, süngerleşme kalitesi ve de mekanik mukavemetler ile reolojik değerlerin incelenmesi için Colmec marka ekstrüderde yine 2x8 mm kesitindeki bir fitilin ekstrüde edilip mekanik değerler üretilen fitillerden ölçülüyor olmalıdır. Yapılan çalışmalarda hedeflenen çıktı ekstrüder gibi sonsuz vida ile besleme, ısının taşınımı ilkesi ile pişirme yapan bir sistemin silikon sünger kauçuğun prosesindeki malzemenin yapısından kaynaklanan şişme ve pişme mekanizmaları için optimum proses şartlarını ve bileşen formüllerini belirlemektir. Elde edilen sonuçlarda kullanılan bileşenlerin kullanılma amaçları reolojik özelliklere etkilerini gözlemlemek amacıyla seçilmiş olup analiz edilen özellikler de bu amaçla belirlenmiştir. Non-izotermal frekans taraması ile silikon sünger kauçuğun pişme mekanizması hedeflenen çıktının üretim şartlarına oranla beklenen hedefe ulaşması amacıyla seçilmiş olup, bu çalışmalar neticesinde silikon sünger ekstrüzyon prosesi için istenen çıktıları vermiştir.

Aşağıdaki görsellerden Şekil 4. 2. DCP pişirici sisteminde sahip ısı kararlı kılıcı içeren ES01A0N karışımına ait kesit görüntüsüdür, Şekil 4. 3. ise DCBP pişirici sistemine sahip ısı kararlı kılıcı içeren ES03A0N karışımına ait kesit görüntüsüdür. Görseller bakıldığında Şekil 4. 2.' deki süngerleşme ve hava boşluklarının homojen dağılımı gözle görülürken Şekil 4. 3.' deki görselde ise süngerleşme ve hava boşlukları görülmemektedir. DCBP pişiricinin hızlı reaksiyon vermesi ve pişme reaksiyonun çk

düşük sıcaklıklarda başlaması süngerleşme için gerekli olan şişmenin önüne geçmekte ve şişme olmadan ya da tam anlamıyla homojen bir şekilde tamamlanmadan pişime gerçekleşmektedir.



Şekil 4. 2. ES01A0N silikon sünger fitil görseli



Şekil 4. 3. ES03A0N silikon sünger fitil görseli

Silikon sünger kauçuğun ekstrüzyonu prosesiyle içi dolu kesit olan fitil üretiminde yüzey kalitesinin hedeflenen pürüzsüz yüzeyde olması adına seçilen 2x8 mm kesit için çalışılan ve optimum olduğuna karar verilen proses koşulları ekstrüderin A bölgeleri için 160°C olup B bölgeleri için ise 250°C' dir. Bant hızı 4m/dk ile hareket ederken hava sirkülasyon hızının da 1.1 rpm olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Bu proses koşullarında ise en iyi pişmenin % 99 oranında aktif oksijen içeren dikünil peroksit katalizörü ile elde edildiği, ısıl kararlı kılıcı malzemenin de pişme reaksiyonunda açığa çıkan serbest radikalleri süpürerek ürünü ve de prosesi iyileştirdiği yapılan laboratuvar çalışmaları sonucunda elde edilmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] Metivier T., Cassagnau P., Foaming behavior of silicone/fluorosilicone blends, *Polymer*, 146, 21-30, **2018**.
- [2] Choi S., Kwon T., Im H., Moon D., Baek D. J., Seol M., Duarte J. P., Choi Y., A Polydimethylsiloxane (PDMS) Sponge for the Selective Absorption of Oil from Water, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 4552-4556, **2011**.
- [3] Yue Y., Zhang H., Zhang Z., Chen Y., Polymer-filler interaction of fumed silica filled polydimethylsiloxane investigated by bound rubber, *Composite Science and Technology*, 86, 1-8, **2013**.
- [4] Meuwly R., Brunner K., Fragniere C., Sager F., Dudler V., *Mitt. Lebensm Hyg.*, 96, 281-297, **2005**.
- [5] Romanovski R., Jones B. A., Netto D. J., New technology to produce silicone sponge without chemical blowing agents or VOCs, *Rubber World*, 22-25, **2004**.
- [6] Li L., Li B., Wu L., Zhao X., Zhang J., Magnetic, superhydrophobic and durable silicone sponges and their applications in removal of organic pollutants from water, *Chem Commun.*, 50, 7831-7833, **2014**.
- [7] Mu L., Yang S., Hao B., Ma P., Ternary silicone sponge with enhanced mechanical properties for oil-water separation, *Polym. Chem.*, 6, 5869-5875, **2015**.
- [8] Mukanova A., Nurpeissova A., Urazbayev A., Kim S., Myronov M., Bakenov Z., Silicon thin film on graphene coated nickel foam as an anode for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 258, 800-806, **2017**.
- [9] Phanthong P., Reubroycharoen P., Kongparakul S., Samart C., Wang Z., Hao X., Abudula A., Guan G., Fabrication and evaluation of nanocellulose sponge for oil/water separation, *Carbohydrate Polymers*, 190, 184-189, **2018**.
- [10] Rubinstein T. J., Clemett J., Birnbach C. D., Laukaitis S., Sires B. S., Clinical-Radiological Correlation of Retained Silicone Sponge Presenting as Orbital Inflammation, *Hindawi*, 1-3, **2016**.
- [11] Mi H., Jing X., Huang H., Turng L., Novel polydimethylsiloxane (PDMS) composites reinforced with three-dimensional continuous silica fibers, *Materials Letters*, 210, 173-176, **2018**.
- [12] Zhu D., Handschuh-Wang S., Zhou X., Recent progress in fabrication and application of polydimethylsiloxane sponges, *J. Mater. Chem.*, 5, 16467-16497, **2017**.
- [13] Lee S., Pawlowski H., Method for Estimating the Chemical Crosslink Densities of Cured Natural Rubber and Styrene-Butadiene Rubber, *Rubber and Process Chemicals Division*, 67, 854-864, **1994**.

- [14] Nijhof L.B.G.M., Cubera M., *Peroxide crosslinking of silicone compounds*, Akzo Nobel Polymer Chemicals L.L.C
- [15] Hamdani S., Longuet C., Perrin D., Lopez-cuesta J.M., Ganachaud F., Flame retardancy of silicone based- materials, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 465-495, **2009**.
- [16] Kopylov V.M., Kovyazin V.A., Kostyleva E.I., Fedorov A.Yu., Kovyazin A.V., The thermal stabilisation and ceramifying of silicone rubbers, *International Polymer Science and Technology*, 43, 33-40, **2016**.
- [17] Kadlčák J., *Filler Dispersion and Rheology of Polymers*, Doktora Tezi, Tomas Bata University in Zlín Faculty of Technology, Department of Polymer Engineering, Zlín, **2014**.

# ÖZGEÇMİŞ

## Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Ebru EREFE

Doğum Yeri : Çermik / Diyarbakır

Medeni Hali : Bekar

E – posta : [ebruerefe@gmail.com](mailto:ebruerefe@gmail.com)

Adresi : Beşkavaklar Mah. Abant Sok. NO:27 Kat: 2 Daire: 3 Merkez / BOLU

## Eğitim

Lise : Gaziemir – Fen Matematik Bölümü

Lisans : Celal Bayar Üniversitesi - Kimya Bölümü

Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı

## Yabancı Dili ve Düzeyi

İngilizce

Okuma: Çok İyi

Yazma: Çok İyi

Konuşma: Çok İyi

## İş Deneyimi

Baçoğlu Kablo ve Profil San. Tic. A.Ş. – Ar-Ge Merkezi Koordinatörü – 6 yıl 9 ay

## Deneyim Alanları

Silikon karışım formülasyon, polimer işlemciliği, silikon ekstrüzyon ve kalıplama teknolojileri, ürün tasarımı, belgelendirme, ürün geliştirme, malzeme geliştirme.

## Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

## Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

## Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/ veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

RubberCon 2018 - Simulation of Silicone Sponge Gaskets Process Conditions by Rubber Process Analyzer





HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
YÜKSEK LİSANS/~~DOKTORA~~ TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ  
POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 01/10/2018

Tez Başlığı / Konusu: SİLİKON SÜNGER KAUÇUĞUN HAZIRLANMASI İÇİN OPTİMUM PROSES KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam ...54.. sayfalık kısmına ilişkin, 01/10/2018 tarihinde ~~şahsen~~/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 5 'tir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar ~~hariç~~/dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

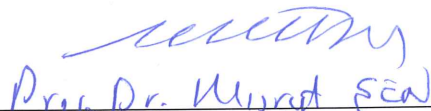
01.10.2018

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: EBRU EREFE  
Öğrenci No: N14337626  
Anabilim Dalı: POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ  
Programı: -  
Statüsü:  Y.Lisans  Doktora  Bütünleşik Dr.

**DANIŞMAN ONAYI**

UYGUNDUR.

  
Prof. Dr. Murat ŞEN  
(Unvan, Ad Soyad, İmza)