

**SICAKLIK TARAMALI GERİLİM GEVŞEMESİ (TSSR)
YÖNTEMİ İLE VİNİL METİL SİLİKON (VMQ)
ELASTOMERİNİN ÇAPRAZ BAĞ YOĞUNLUĞUNUN
BELİRLENMESİNİ SINIRLAYAN KOŞULLAR**

**CONDITIONS THAT LIMITING THE DETERMINATION OF
CROSSLINK DENSITY OF VINYL METHYL SILICONE
(VMQ) ELASTOMER BY MEANS OF TEMPERATURE
SCANNING STRESS RELAXATION (TSSR)**

ŞERİFE MERVE ALKUR

Prof. Dr. Murat ŞEN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ Olarak Hazırlanmıştır.

2021

Sevgili Aileme...

ÖZET

SICAKLIK TARAMALI GERİLİM GEVŞEMESİ (TSSR) YÖNTEMİ İLE VİNİL METİL SİLİKON ELASTOMERLERİN (VMQ) ÇAPRAZ BAĞ YOĞUNLUĞUNUN BELİRLENMESİNİ SINIRLAYAN KOŞULLAR

Şerife Merve ALKUR

Yüksek Lisans, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Murat ŞEN

Şubat 2021, 75 Sayfa

Bu çalışmanın temel amacı, farklı sertliklerde vinil metil silikon (VMQ) elastomerlerin durulma davranışlarının sıcaklık taramalı gerilme durulma (TSSR) cihazında belirlenmesi ve bu cihaz ile çapraz bağ yoğunluğunun bulunmasını sınırlandıran koşulların incelenmesidir. Daha önce TSSR cihazı ile 50, 60, 70 Shore A gibi farklı sertliklerde vinil metil silikon elastomerleri ile yapılan çalışmalarda çapraz bağ yoğunluklarının hesaplanamadığı görülmüştür. Bu zamana kadar bu polimerler ile ÇBY değerinin neden gözlenemediği, bunu sınırlandıran koşulların neden olduğu yaklaşımdan yola çıkılarak bu çalışma yapılmıştır. Sertliğin, buna bağlı olarak moleküler kütlelerin silikon elastomerlerin durulma özelliklerinin üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 10 Shore A sertlikten 60 Shore A sertliğe kadar VMQ ile karışımlar hazırlanmıştır. VMQ karışımlarının kurluşme özelliklerinin ve çapraz bağ etkinliğinin karşılaştırılması amacıyla TAIC (trialil izosiyarünat) ve ZDA (çinko akrilat) gibi farklı hızlandırıcı ko-ajanlar kullanılarak karışımlar oluşturulmuş farklı metotlar ile çapraz bağ yoğunlukları hesaplanmıştır. Farklı sertliklerde ve farklı yardımcı ko-ajanlar kullanılarak hazırlanan karışımların

kür karakteristiklerinin incelenmesi ve optimum kürleşme koşullarının belirlenmesi amacıyla Hareketli Kalıp Reometresi (MDR) kullanılmıştır. Farklı sertliklerde minimum tork (M_L) ve maksimum tork (M_H) değerleri incelenip kürleşme dereceleri belirlenmiştir. Aynı sertlikteki silikonlar için TAIC ve ZDA içeren karışımların karşılaştırması yapılmış, ko-ajanların kürleşme özelliklerine etkisi incelenmiştir. Reolojik özellikleri göz önünde bulundurularak test numuneleri oluşturulup TSSR cihazında gevşeme (durulma) özellikleri test edilmiştir. Testin ilk aşaması olan izotermal gevşeme aşaması için karışımların 23 °C'de 2 saat boyunca gevşeme davranışları incelenmiştir. Testin ikinci aşaması olan izotermal olmayan gevşeme aşamasında ise karışımların sıcaklık ile gevşeme davranışları incelenmiş, cihazdan elde edilen çapraz bağ yoğunluğu (ÇBY) değerleri değerlendirilmiştir. Cihazdan elde edilen çapraz bağ yoğunluğu değerlerine ek olarak, izotermal olmayan durulma eğrilerinin eğimleri harici bir yazılım ile bulunmuş ve lastiki-elastiklik eşitlikleri yardımıyla ÇBY değerleri hesaplanmıştır ve cihazdan elde edilen değerler ile karşılaştırması yapılmıştır. Elde edilen ÇBY değerlerinin doğrulamasını yapmak amacıyla kauçuk proses analizörü (RPA) ile frekans taraması çalışmaları yapılmış ve çapraz bağ yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ışığında TSSR cihazından ÇBY elde edilemediği durumlar incelenmiştir ve olası sebepleri irdelenmiştir. Tüm bu çalışmaların sonucunda artan ÇBY ile gerdirilmiş VMQ elastomerlerin yüksek oranda gerilmeye tepki olarak daha yüksek gevşeme, izotermal durulma ve gerilme miktarlarına sahip olduğu görülmüştür. İzotermal olmayan testlerde ise sertlik arttıkça gerilim bölgesindeki ilk artış eğiminde bir azalma yaşandığı görülmüştür. İçerdikleri fonksiyonel vinil grubu sayısına bağlı olarak, ZDA içeren elastomerlerin ÇBY değerleri TAIC içerenler ile kıyaslandığında TAIC içeren sistemlerin daha yüksek ÇBY değerine sahip olduğu görülmüştür. Çalışmalar aynı zamanda ÇBY değerinin silikonların TSSR uygulamaları için kritik bir parametre olduğunu göstermiştir. RPA yöntemi ile yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen çapraz bağ yoğunluğu değerlerinin TSSR yöntemi ile elde edilen değerlere oldukça yakın olduğu belirlenmiştir. Bu da TSSR yönteminin VMQ elastomerler için ÇBY değerinin belirli bir değerin altında kalmak koşuluyla kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Çapraz bağ yoğunluğu, Elastomer, TSSR, VMQ

ABSTRACT

CONDITIONS THAT LIMITING THE DETERMINATION OF CROSSLINK DENSITY OF VINYL METHYL SILICONE (VMQ) BY MEANS OF TEMPERATURE SCANNING STRESS RELAXATION (TSSR)

Şerife Merve ALKUR

Master of Science, Department of Polymer Science and Technology

Supervisor: Prof. Dr. Murat ŞEN

February 2021, 75 Pages

The main purpose of this study is to determine the relaxation behavior of vinyl methyl silicone (VMQ) elastomers with different hardnesses in a temperature scanning tensile relaxation (TSSR) instrument and to investigate the conditions that limit the detection of crosslink density (XLD) with this instrument. In earlier studies performed on TSSR with vinyl methyl silicone with different hardnesses such as 50, 60, 70 Shore A, it was observed that XLDs could not be calculated. This study was carried out on the basis of the approach why XLD value could not be observed with these polymers until this time and caused by the limiting conditions. In order to examine the effect of hardness and molecular mass on the relaxation properties of VMQ, mixtures were prepared with VMQ from 10 Shore A to 60 Shore A hardness. In order to compare the curing properties and crosslinking efficiency of VMQ mixtures, mixtures were formed using different co-agents such as TAIC (trialyl isocyanate) and ZDA (zinc acrylate), and XLDs were calculated using different methods. Moving Die Rheometer (MDR) was used to

examine the curing characteristics of mixtures and using different co-agents and to determine the optimum curing conditions. Curing degrees were determined by examining the minimum torque (M_L) and maximum torque (M_H) values at different hardnesses. For silicones with the same hardness, mixtures containing TAIC and ZDA were compared, and the effect of co-agents on curing properties was investigated. Taking into account the rheological properties, test samples were created and relaxation properties were tested in the TSSR instrument. For the isothermal relaxation stage, which is the first stage of the test, the relaxation behavior of the mixtures for 2 hours at 23° C was examined. In the second stage of the test, non-isothermal relaxation, the temperature and relaxation behavior of the mixtures were examined, and the XLD values obtained from the instrument were evaluated. In addition to the XLD values obtained from the instrument, the slopes of the non-isothermal relaxation curves were found with an external software and XLD was calculated with the help of rubber-elasticity equations and compared with the XLD values obtained from the instrument. In order to verify the obtained XLD values, frequency scanning studies were carried out with the rubber process analyzer (RPA) and the XLD values were calculated. In the light of the data obtained as a result of the studies, the situations where XLD couldn't be obtained from the TSSR were examined and possible causes were examined. As a result of all these studies, it has been observed that stretched VMQ elastomers with increased XLD have higher relaxation, isothermal relaxation and stretching amounts in response to high stress. In non-isothermal tests, it was observed that as the hardness increased, there was a decrease in the initial increase slope in the tension zone. Depending on the number of functional vinyl groups they contain, the XLD of ZDA containing elastomers were found to have higher XLD compared to the mixtures containing TAIC. Studies have also shown that the XLD value is a critical parameter for VMQ in TSSR applications. It was determined that the XLD values obtained as a result of the studies carried out with the RPA method were very close to the values obtained by the TSSR method. This showed that the TSSR method can be used for VMQ provided that the XLD value remains below a certain value.

Key Words: Crosslink density, Elastomer, TSSR, VMQ

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmamın her aşamasında bana yol gösteren ve deneyimlerini benden esirgemeyen, akademik bilgi birikimi ve yaklaőımları ile bana ilham olmuő değerli Hocam Prof. Dr. Murat ŞEN'e sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Laboratuvar çalıőmalarımnda bana her turlü desteği sağlayan, bilgi birikimini ve değerli arkadaőlığını benden esirgemeyen Davut AKSÜT'e çok teşekkür ederim. Tez yazım aşamasında bana sÜrekli destek veren ve motivasyonumu artıran dostum Taygun AKAR'a çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca hep yanımda olan, bana her zaman inanan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Şerife Merve ALKUR
Nisan 2021, ANKARA

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
TABLolar DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ.....	4
2.1. Elastomerler.....	4
2.1.1. Elastomer Tipleri.....	6
2.1.2. Silikon Elastomerler	7
2.1.2.1. Silikon Elastomerlerin Sentezi	9
2.1.3. Çapraz Bağlanma	11
2.1.3.1. Peroksit Kürleşmesi	16
2.1.3.2. Peroksit Kürleşmesine Yardımcı Hızlandırıcılar	17
2.2. Sıcaklık Taramalı Gerilme Durulma Tekniği.....	19
2.2.1. Gerilim Gevşemesi ve Gevşeme Spektrumlarının Belirlenmesi.....	19
2.2.2. Kauçuk Esnekliği ve Çapraz Bağ Yoğunluğunun Belirlenmesi	21
2.2.3. Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşemesi (TSSR) Yöntemi.....	22
3. DENEYSEL KISIM	25
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	25
3.2. Deneysel Yöntemler ve Kullanılan Cihazlar	26

3.2.1. Karışımların Hazırlanması	26
3.2.2. Hareketli Kalıp Reometresi (MDR).....	27
3.2.3. Silikon Elastomer Karışımların Vulkanizasyonu.....	28
3.2.4. Sertlik Testi.....	28
3.2.5. Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşemesi (TSSR).....	29
3.2.6. Kauçuk Proses Analizörü (RPA).....	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	32
4.1. VMQ Karışımlarının Hazırlanması ve Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi	32
4.2. Hazırlanan Karışımların Sıcaklık Taramalı Gerilme Durulma (TSSR) Davranışlarının İncelenmesi	36
4.2.1. TSSR İzotermal Olmayan Eğrilerden Çapraz Bağ Yoğunluğunun Hesaplanması.....	44
4.2.2. 50 Shore A Sertliğindeki Elastomerlerin TSSR Özelliklerinin Karşılaştırılması.....	52
4.2.3. 60 Shore A Sertliğindeki VMQ Elastomerinin TSSR Özelliklerinin İncelenmesi	55
4.3. VMQ Elastomerlerin Kauçuk Proses Analizörü (RPA) ile Çapraz Bağ Yoğunluklarının Belirlenmesi	59
5. SONUÇLAR	69
KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	75

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Yaygın 5 elastomerin tipik karakteristik özellikleri ve uygulama alanları (Callister, 1985).....	6
Tablo 2.2. Silikon polimeri sınıflandırması.....	8
Tablo 2.3. Peroksit tipleri.....	17
Tablo 2.4. Hızlandırıcı tipleri (Kruzelak, Sykora ve Ivan, 2017).....	19
Tablo 4.1. Tez çalışması kapsamında hazırlanan karışımlar ve bileşenleri	32
Tablo 4.2. Farklı sertliklerde TAIC içeren karışımlara ait reolojik veriler	34
Tablo 4.3. Farklı sertliklerde ZDA içeren karışımlara ait reolojik veriler	35
Tablo 4.4. Farklı sertliklerde TAIC içeren silikon karışımlarının izotermal gerilme – sıcaklık eğrilerinden elde edilen izotermal gevşeme oranları	38
Tablo 4.5. Farklı sertliklerde TAIC içeren silikon karışımlarının izotermal gerilme – sıcaklık eğrilerinden elde edilen izotermal gevşeme oranları	38
Tablo 4.6. Farklı sertliklerde TAIC içeren karışımların TSSR izotermal olmayan kuvvet – sıcaklık eğrisinden elde edilen değerler	42
Tablo 4.7. Farklı sertliklerde TAIC içeren karışımların TSSR izotermal olmayan kuvvet – sıcaklık eğrisinden elde edilen değerler	44
Tablo 4.8. TAIC varlığında hazırlanan VMQ elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğunun ve çapraz bağlar arasındaki molekül kütlesinin değişimi.....	46
Tablo 4.9. Karışımların izotermal olmayan durulma eğrilerinden hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları	51
Tablo 4.10. Silikon elastomer karışımların TSSR cihazından elde edilen ve eğrilerden hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları.....	52
Tablo 4.11. 50 Shore A sertliğinde hızlandırıcı içeren ve içermeyen silikon karışımlarının izotermal gerilme – sıcaklık eğrilerinden elde edilen izotermal gevşeme oranları	54
Tablo 4.12. Hızlandırıcı içermeyen 50 ve 60 Shore A sertliğinde silikon karışımlarının izotermal gerilme – sıcaklık eğrilerinden elde edilen izotermal gevşeme oranları	56

Tablo 4.13. 60 Shore A sertliğinde VMQ60 karışımının TSSR izotermal olmayan kuvvet – sıcaklık eğrisinden elde edilen değerler	58
Tablo 4.14. Karışımlara uygulanan RPA testi parametreleri	59
Tablo 4.15. Karışımların RPA frekans taramasından elde edilen G' değerleri ve hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları.....	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Çapraz bağlanmış polimer zincirleri	4
Şekil 2.2.	Çapraz bağlanmış bir elastomer zincirinin (a) serbest halde; (b) çekme gerilmesi uygulandıktan sonraki şematik gösterimi.....	5
Şekil 2.3.	Polidimetil siloksan yapısı	7
Şekil 2.4.	Silikon elastomer tekrarlanan yapısı	8
Şekil 2.5.	Dimetil siloksan sentezi	9
Şekil 2.6.	Silikon polimeri temel ağ yapısı.....	10
Şekil 2.7.	Polimer zincirlerinin çapraz bağlanma şekilleri.....	12
Şekil 2.8.	Vulkanize ve vulkanize olmamış doğal kauçuk için %600' e kadar gerilme- gerinim eğrisi.....	13
Şekil 2.9.	Vulkanizasyon reaksiyonu.....	14
Şekil 2.10.	Vulkanizasyon adımları A. hızla vulkanize olmaya başlayan karışımlar B. vulkanizasyon başlangıcı gecikmiş olan karışımlar C. modülüsü artan karışımlar D. bozunmaya başlayan karışımlar.....	15
Şekil 2.11.	Polidimetil siloksanın çapraz bağlanma mekanizması	17
Şekil 2.12.	Elastomer malzemelerin tipik gerilme-zaman eğrisi (Ashter, 2014)20	
Şekil 2.13.	T10, T50 ve T90 gibi karakteristik özelliklerin elde edildiği izotermal olmayan TSSR eğrisi	23
Şekil 2.14.	TSSR testi boyunca numunenin maruz kaldığı gerilme.....	24
Şekil 3.1.	DBPH Kimyasal Yapısı	25
Şekil 3.2.	(a) TAIC' in, (b) ZDA' nın kimyasal yapısı	26
Şekil 3.3.	Thermo HAAKE marka mikser sistemi	26
Şekil 3.4.	Alpha Technologies MDR 2000B hareketli kalıp reometresi	27
Şekil 3.5.	MDR cihazı kalıp çalışma mekanizması.....	27
Şekil 3.6.	Numune hazırlanmasında kullanılan Bradenber Polystat 200T hidrolik pres.....	28
Şekil 3.7.	Shore A tipi sertlik ölçer	29
Şekil 3.8.	Brabender GmbH marka TSSR cihazı	29
Şekil 3.9.	TA Instrument marka RPA Elite kauçuk proses analizörü	31

Şekil 4.1.	Farklı sertliklerde TAIC içeren karışımların reometre eğrileri	33
Şekil 4.2.	Farklı sertliklerde ZDA içeren karışımların reometre eğrileri	33
Şekil 4.3.	Farklı sertliklerde TAIC içeren silikon karışımlarının izotermal gerilme – sıcaklık eğrileri	36
Şekil 4.4.	Farklı sertliklerde ZDA içeren silikon karışımlarının izotermal gerilme – sıcaklık eğrileri	37
Şekil 4.5.	TAIC içeren farklı sertlik değerlerindeki karışımların izotermal olmayan durulma eğrileri.....	39
Şekil 4.6.	TAIC içeren farklı sertlik değerlerindeki karışımların normalize edilmiş izotermal olmayan durulma eğrileri	40
Şekil 4.7.	ZDA içeren farklı sertlik değerlerindeki karışımların izotermal olmayan durulma eğrileri.....	40
Şekil 4.8.	ZDA içeren farklı sertlik değerlerindeki karışımların normalize edilmiş izotermal olmayan durulma eğrileri	41
Şekil 4.9.	VMQ10T karışımının a) izotermal olmayan durulma eğrisi b) izotermal olmayan durulma eğrisinin eğimi	47
Şekil 4. 10.	VMQ20T karışımının a) izotermal olmayan durulma eğrisi b) izotermal olmayan durulma eğrisinin eğimi	47
Şekil 4.11.	VMQ30T karışımının a) izotermal olmayan durulma eğrisi b) izotermal olmayan durulma eğrisinin eğimi	48
Şekil 4.12.	VMQ40T karışımının a) izotermal olmayan durulma eğrisi b) izotermal olmayan durulma eğrisinin eğimi	48
Şekil 4.13.	VMQ10Z karışımının a) izotermal olmayan durulma eğrisi b) izotermal olmayan durulma eğrisinin eğimi	49
Şekil 4.14.	VMQ20Z karışımının a) izotermal olmayan durulma eğrisi b) izotermal olmayan durulma eğrisinin eğimi	49
Şekil 4.15.	VMQ30Z karışımının a) izotermal olmayan durulma eğrisi b) izotermal olmayan durulma eğrisinin eğimi	50
Şekil 4.16.	VMQ40Z karışımının a) izotermal olmayan durulma eğrisi b) izotermal olmayan durulma eğrisinin eğimi	50
Şekil 4.17.	50 Shore A sertliğinde hızlandırıcı içeren ve içermeyen karışımların izotermal durulma eğrileri.....	53

Şekil 4.18.	50 Shore A sertliğinde hızlandırıcı içeren ve içermeyen karışımların izotermal olmayan gerilme sıcaklık eğrileri.....	54
Şekil 4.19.	60 Shore A sertliğinde VMQ60 karışımının izotermal durulma eğrisi	56
Şekil 4.20.	60 Shore A sertliğinde VMQ60 karışımının izotermal olmayan gerilme sıcaklık eğrisi.....	57
Şekil 4.21.	VMQ10T karışımı kürlenmiş ve kürlenmemiş örneklerin frekans taraması eğrileri	60
Şekil 4.22.	VMQ20T karışımı kürlenmiş ve kürlenmemiş örneklerin frekans taraması eğrileri	60
Şekil 4.23.	VMQ30T karışımı kürlenmiş ve kürlenmemiş örneklerin frekans taraması eğrileri	61
Şekil 4.24.	VMQ40T karışımı kürlenmiş ve kürlenmemiş örneklerin frekans taraması eğrileri	61
Şekil 4.25.	VMQ50T karışımı kürlenmiş ve kürlenmemiş örneklerin frekans taraması eğrileri	62
Şekil 4.26.	VMQ10Z karışımı kürlenmiş ve kürlenmemiş örneklerin frekans taraması eğrileri	62
Şekil 4.27.	VMQ20Z karışımı kürlenmiş ve kürlenmemiş örneklerin frekans taraması eğrileri	63
Şekil 4.28.	VMQ30Z karışımı kürlenmiş ve kürlenmemiş örneklerin frekans taraması eğrileri	63
Şekil 4.29.	VMQ40Z karışımı kürlenmiş ve kürlenmemiş örneklerin frekans taraması eğrileri	64
Şekil 4.30.	VMQ50Z karışımı kürlenmiş ve kürlenmemiş örneklerin frekans taraması eğrileri	64

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$^{\circ}\text{C}$	Santigrad
Å	Angstrom
Si	Silisyum
C	Karbon
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
Q	Dörtlü grup
kJ	KiloJoule
σ	Gerilme
ν	Çapraz bağ yoğunluğu
R	Evrensel gaz sabiti
T	Mutlak sıcaklık
λ	Gerinim oranı
ΔT	Sıcaklık değişimi
rpm	Dakikadaki devir sayısı
T ₁₀	Başlangıçtaki kuvvetin %10 oranında azaldığı sıcaklık
T ₅₀	Başlangıçtaki kuvvetin %50 oranında azaldığı sıcaklık
T ₉₀	Başlangıçtaki kuvvetin %90 oranında azaldığı sıcaklık
G'	Elastik modül
G''	Viskoz modül
G*	Kompleks modül
S'	Elastik tork
S''	Viskoz tork
M _L	Minimum tork
M _H	Maksimum tork
M _c	Bağlar arasındaki ortalama molar kütle

ρ	Yoğunluk
KPa	Kilopascal
MPa	Megapascal
Hz	Hertz
C ₁	Mooney Rivlin sabiti
C ₂	Mooney Rivlin sabiti
E	Elastik modülüs
V _{MR}	Mooney Rivlin çapraz bağ yoğunluğu

Kısaltmalar

NMR	Nükleer manyetik rezonans
TSSR	Sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
RPA	Kauçuk proses analizörü
TPV	Termoplastik vulkanizat
EPDM	Etilen propilen di monomer
VMQ	Vinil metil silikon
RTV	Oda sıcaklığında kürlenmiş vulkanizat
HTV	Yüksek sıcaklıkta kürlenmiş vulkanizat
HCR	Yüksek yoğunluklu silikon
LSR	Sıvı silikon
PDI	Polidispersite indeksi
AROP	Anyonik halka açma polimerizasyonu
MQ	Metil silikon
VMQ	Vinil metil silikon
PVMQ	Fenil vinil metil silikon
FVMQ	Floro vinil metil silikon
PE	Polietilen
RI	Kauçuk indeks
DBPH	2,5-Dimetil-2,5-di(tersiyer-butilperoksi) hekzan
TAIC	Trietil izosiyanürat
ZDA	Çinko akrilat
MDR	Hareketli kalıp reometresi

ASTM	Uluslararası Amerikan test ve materyalleri topluluğu
ISO	Uluslararası standartlar örgütü
CRI	Kür hızı indeksi

1. GİRİŞ

Silikon elastomerler, yüksek moleküler ağırlıklarına sahip polidiorgano esaslı polimerlerdir (Azam, 2001). Nispeten yüksek maliyetlerine rağmen yaygın olarak kullanılmaktadır ve özellikle yüksek ısı dayanımı ile geniş bir sıcaklık aralığında kullanımın gerekli olduğu çeşitli uygulamalarda kendilerini kanıtlamışlardır. Genel olarak reaktif değildir ve -55, +200 °C arasındaki sıcaklıklara dayanıklıdır (Prajapati ve Desai, 2013). Ek olarak kimyasal direnç, yaşlanma direnci, elektriksel yalıtkanlık ve biyouyumluluk gibi dikkat çekici özelliklere sahiptir. Bu nedenle polisiloksanlar (silikonlar) birçok uygulaması olan, ticari olarak en önemli polimerlerden biridir. Bu tipteki polimerler, silikon-oksijen bağı etrafındaki dönme özgürlüğü ve yüksek termal kararlılık nedeniyle oldukça esnek olan yapılarından yararlanılarak silikon reçineleri, silikon yağı, silikon kauçuğu ve polimerik biyomalzemeler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Azam, 2001). Silikonların elastomerik özelliklerinin oluşmasını sağlayan en önemli faktör çapraz bağıdır. Çapraz bağlama, kimyasal veya fiziksel bir yöntemle doğrusal bir polimerden üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturma işlemidir. Sertlik, kopma mukavemeti, yırtılma dayanımı, sürünme, durulma gibi neredeyse tüm mekanik özellikler çapraz bağ yoğunluğuna güçlü bir şekilde bağlıdır. Dolayısıyla çapraz bağ yoğunluğu elastomer vulkanizasyonunun en önemli parametrelerindedir ve bu parametrenin bilinmesi kauçukların genel performansını iyileştirme çalışmaları açısından oldukça gereklidir. Çapraz bağ yoğunluğunu ve kauçuğun yapısını analiz etmek, polimerin performansını arttırmak için kullanılacak bilgileri de sağlamaktadır.

Çapraz bağ yoğunluğunu ölçmede kullanılan mutlak veya bağıl olmak üzere farklı metotlar bulunmaktadır. Bunlardan en bilinenleri; şişme testi, NMR testi, DSC analizi, mekanik analizler ve RPA analizidir. Sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi (TSSR) ise çapraz bağ yoğunluğunun hesaplanmasında kullanılan yeni bir yöntemdir. İzotermal ölçümlerin aksine, izotermal olmayan test koşulları ve tam otomatik test prosedürü sayesinde TSSR testleri çok daha hızlı ve daha kolaydır. Diğer avantajları, incelenen numunenin termal-mekanik özellikleri ve yapısal parametreleri hakkında kapsamlı bilgi sağlayan gelişmiş değerlendirme yöntemlerinden kaynaklanmaktadır. Özellikle termoplastik vulkanizatlar (TPV) ve

elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğunu hızlı ve kolay bir şekilde belirlemek mümkündür (Vennemann, 2006). Ek olarak, karbon siyahı ve silika dolgu maddesi ilave edilmiş kauçuk kompozitlerin polimer dolgu maddesi etkileşimlerinin karakterizasyonu için de TSSR yöntemi başarıyla kullanılmıştır.

TSSR uygulamaları ile yapılan çalışmalar üzerine literatürde kısıtlı sayıda bilgi bulunmaktadır. Sirinivasan ve ark. (Sirinivasan, Bökamp ve Vennemann, 2005) dolgu maddelerinin ve polimer-dolgu etkileşimlerinin vulkanizatların gevşeme davranışları üzerindeki etkisini bulmak için dolgu maddesi olarak karbon siyahı kullanarak EPDM bileşiklerinin gevşeme davranışlarını incelemişlerdir. Vennemann ve ark. (Vennemann, Heinz ve Wu, 2013) vulkanize olmamış doğal kauçukların TSSR ile özelliklerini incelemiş, mekanik dayanım ve durulma özelliklerini karşılaştırmış ve kürleşme özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Bir başka çalışmada ise Vennemann ve ark. (Vennemann, 2006) TPV malzemelerin TSSR ile çapraz bağ yoğunluğu hesaplayıp, diğer çapraz bağ yoğunluğu hesaplama yöntemleri ile karşılaştırmışlar ve elde edilen sonuçları yorumlamışlardır. Natarajan ve ark. (Natarajan ve ark., 2019) elastomer nanokompozitlerin TSSR ile sıcaklıkla gerilim gevşemesi davranışları incelenmiş ve gevşeme karakteristiklerini belirlemişlerdir. Narathichat (Narathichat, 2011) kauçuk-polipropilen karışımlarının TSSR ile durulma davranışlarını incelemiş ve karışımların TSSR indeks gibi parametreleri ile elastomerik özelliklerini belirlemişlerdir. Karaağaç ve ark. (Karaağaç, 2018) doğal kauçuk ve EPDM kauçukların gevşeme özelliklerini incelemiş ve tavlama işleminin TSSR yöntemi ile kauçukların servis sıcaklıklarına olan etkisini yorumlamışlardır. Kaymazlar (Kaymazlar, 2018) yüksek lisans çalışmasında 50 Shore A sertliğinde VMQ elastomerinin farklı ko-ajanlar ile karışımlarını hazırlayıp, TSSR cihazı ile bu elastomerlerin durulma davranışlarının ko-ajan tipine bağlı olarak nasıl değiştiğini incelemiştir.

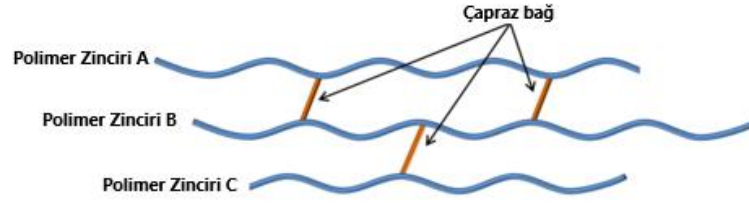
Daha önce yapılan çalışmalar göz önüne alındığında vinil metil silikon (VMQ) elastomeri ile yapılan TSSR uygulamalarının kısıtlı sayıda olduğu görülmektedir. Dolayısıyla TSSR metodunun son yıllarda ön planda olmasını sağlayan hızlı çapraz bağ yoğunluğu hesaplama özelliğinde VMQ elastomer malzemeleri kısıtlayan koşullar da net olarak bilinmemektedir. Bu tez çalışmasında farklı

sertliklerde VMQ elastomer karışımların TSSR yöntemi ile durulma özellikleri incelenmiş ve çapraz bağ yoğunlukları hesaplanmaya çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda TSSR yöntemi ile çapraz bağ yoğunluğunun hesaplanamadığı karışımlar tespit edilmiş ve VMQ elastomerlerin TSSR yöntemi ile çapraz bağ yoğunluğu elde edilmesini kısıtlayan koşulların nedenleri araştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Elastomerler

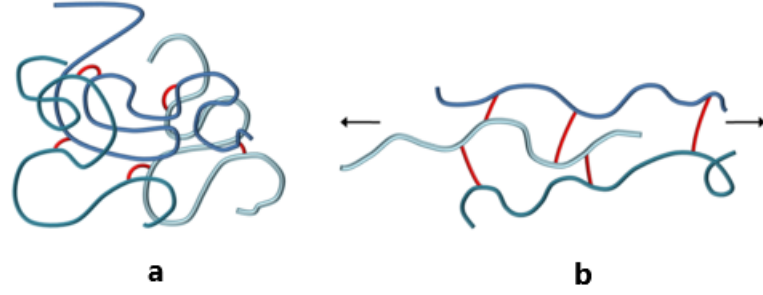
Elastomerler molekül yapıya sahip ve esnek özellikte polimerik malzemelerdir. Komşu zincirleri ile bir çapraz bağlanma derecesine sahip olup; karbon, hidrojen ve oksijen başta olmak üzere uzun atom zincirlerinden oluşurlar (Martin, 1996). Genel olarak polimerlerde olduğu gibi elastomerik malzemelerde de zincirler ya aynı monomerin tekrarlanan birimlerinden oluşabilir ya da iki veya daha fazla farklı monomerden oluşabilir. İki tip monomerden oluşan polimerler kopolimer veya dipolimer olarak bilinirken, üç tip monomerden oluşan polimerler terpolimer olarak adlandırılır (Chawla, 2012).



Şekil 2.1. Çapraz bağlanmış polimer zincirleri

Deforme edici kuvvetler ortadan kaldırıldığında elastomerin şeklini korumasını sağlayan faktör zincirler arasındaki çapraz bağlardır. Çapraz bağların olmaması veya kısa olması halinde uygulanan kuvvet kalıcı deformasyona sebep olabilir. Çapraz bağ oluşumu kalıcı bir işlemdir ve çapraz bağlanma sonrası elastomerlerin eski haline dönmesi söz konusu değildir.

Kuvvet uygulandığı esnada çekme etkisi ile polimer zincirleri birbirleri üzerinden kayar, ancak çapraz bağlar kalıcı akışı önler ve kuvvetin kaldırılmasıyla moleküller ilk pozisyonlarına geri dönerler.



Şekil 2.2. Çapraz bağlanmış bir elastomer zincirinin (a) serbest halde; (b) çekme gerilmesi uygulandıktan sonraki şematik gösterimi

Elastomerler özellikle yük altında deforme olmaları ve toparlanma şekilleri açısından metaller ve plastiklerden farklı davranışlar gösterirler. Tüm elastomerler gerilme, sıkıştırma veya burulma ile önemli ölçüde deforme olabilir ve deformasyona neden olan kuvvetin ortadan kaldırılmasından sonra neredeyse orijinal boyutlarına dönebilirler. Bu dikkat çekici esnekliğin bir sonucu olarak, elastomerler, elastomer tipine bağlı olarak yaklaşık %200 – 1000 uzama davranışı gösterir (Chawla, 2012). Elastomerlerde yüksek uzama değerleri elde edebilmek için yüksek moleküler ağırlık gereklidir ve esneklik elde etmek için camsı geçiş sıcaklığının düşük olması önemlidir (Callister, 1985).

Çoğu elastomer aşağıdaki gibi birtakım özellikler ile öne çıkmaktadır (Callister, 1985).

- Hava, gaz, su ve buhara karşı düşük geçirgenlik
- İyi elektrik ve ısı yalıtımı
- İyi mekanik özellikler
- Çeşitli fiber, metal ve sert plastiklere yapışabilme,

Belirtilen üstün özellikleri, elastomerlerin sızdırmazlık, şok emici, titreşim sönümlenme ve elektrik ve ısı yalıtımı gibi pek çok alanda kullanımını mümkün kılmaktadır. İstenen özelliklere uygun elastomer malzeme elde edilmesinde; kauçuk seçimi, bileşen seçimi, karışımda kullanılan kimyasalların seçimi ve bu kimyasalların miktarı önemli faktörlerdir. Uygun karışım bileşenlerinin seçilmesi ile birlikte, geliştirilmiş özelliklere sahip ürünler elde edilebilir.

2.1.1. Elastomer Tipleri

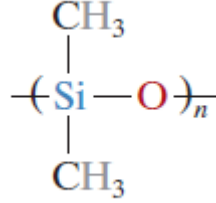
Tablo 2.1’de yaygın olarak kullanılan bazı elastomerlerin özellikleri ve uygulama alanları listelenmektedir. Bu özellikler elastomer çeşitleri için tipiktir ve çapraz bağlanma derecesine ve herhangi bir takviyenin kullanılıp kullanılmadığına bağlı olarak değişebilmektedir.

Tablo 2.1. Yaygın 5 elastomerin tipik karakteristik özellikleri ve uygulama alanları (Callister, 1985)

Kimyasal Ad	Yaygın Ad	Uzama (%)	Uygun Olduğu Sıcaklık Aralığı (°C)	Başlıca Özellikleri	Uygulama Alanları
Doğal Poliizopren	Doğal Kauçuk (NR)	500-760	-60 / +120	Mükemmel fiziksel özellikler; kesmeye ve aşınmaya karşı iyi direnç; düşük ısı, ozon ve yağ dayanımı; iyi elektriksel özellikler	Pnömatik lastik ve tüp; ayakkabı tabanı, conta
Stiren Bütadien Kopolimer	GRS (SBR)	450-500	-60 / +120	İyi fiziksel özellikler; mükemmel aşınma dayanımı; ozon ve hava koşullarına dayanım; iyi elektriksel özellikler	Doğal kauçuk ile benzer
Akrilonitril Bütadien Kopolimer	Nitril Kauçuk (NBR)	400-600	-50 / +150	Bitkisel, hayvansal ve petrol yağlarına mükemmel dayanım; zayıf düşük sıcaklık özellikleri, iyi elektriksel özellikler	Benzin, kimyasal ve yağ hortumları; conta ve O-ring; tabanlık
Kloropren	Neopren (CR)	100-800	-50 / +105	Mükemmel ozon ve sıcaklık dayanımı; iyi yağ dayanımı, mükemmel alev dayanımı; doğal kauçuk kadar iyi olmayan elektriksel özellikler	Tel ve kablo; kimyasal tank kaplamaları, hortum ve contalar
Polisiloksan	Silikon (VMQ)	100-800	-115 / +315	Düşük ve yüksek sıcaklığa mükemmel dayanım; mükemmel elektriksel özellikler	Gıda ve medikal uygulamalar vb.

2.1.2. Silikon Elastomerler

Silikon elastomerler (silisyum polimerleri) ana zinciri üzerinde silisyum (silikon) ve oksijen atomlarının art arda yinelendiği polimerlerdir (Sperling, 1986).

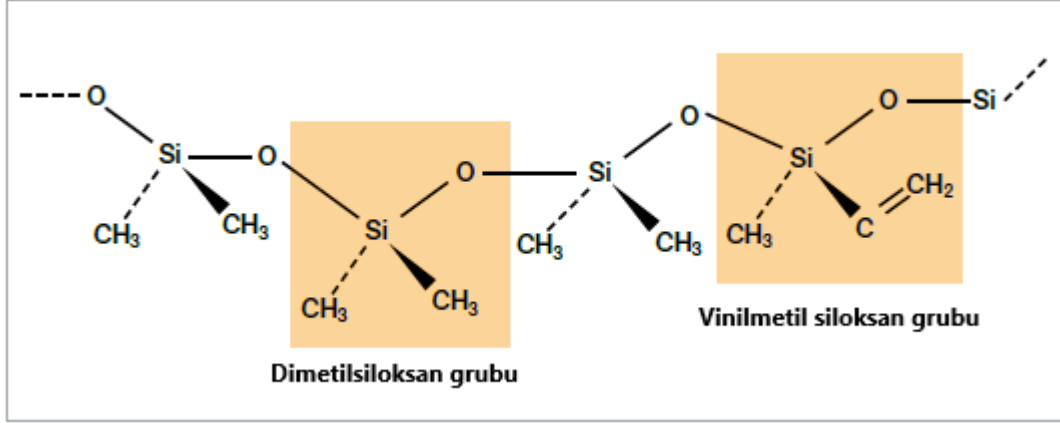


Şekil 2.3. Polidimetil siloksan yapısı

Polisiloksan olarak da adlandırılan silikon elastomerler geniş bir sıcaklık aralığında özelliklerini kaybetmeden kullanılabilir (−100' den 250 °C' ye kadar). Düşük Tg değeri (−127 °C) düşük sıcaklıkta esnekliklerinin çok iyi olmasını sağlamaktadır (Yeh, 2015). Silikon elastomerler; düşük sıcaklık esnekliklerine ek olarak mükemmel termal ve oksidatif direnç, düşük yüzey gerilimi ve iyi dielektrik özellikler gibi benzersiz özellikler sağlayan bir sentetik elastomerdir.

Silikon elastomerler aynı zamanda kimyasal ve mekanik dayanımları ile öne çıkmaktadır. Bu benzersiz özellikleri Si-O bağları ile ilgilidir. Si-O bağları C-C bağları ile kıyaslandığında daha yüksek bağ mukavemeti (Si-O bağı: 444 kJ/mol, C-C bağı: 348 kJ/mol) ve daha uzun bağ mesafesi sergilerler (Si-O bağı ≈ 1,64 Å, C-C bağı ≈ 1,54 Å) (Yeh, 2015). Siloksan bağı, Si ve O arasındaki elektronegatiflik farkı ve boş silikon 3d ve oksijen 2p orbitalleri tarafından oluşturulan kısmi çift bağdan kaynaklanan kısmi bir iyonik karaktere sahiptir. Ayrıca Si-O-Si bağ açısı 140 °- 180 ° arasında değişir ve bu durum siloksan temel zincir yapısına yüksek derecede esneklik sağlar (Yeh, 2015). Bu bağ özellikleri düşük bir Tg değerine neden olarak silikon elastomerleri yüksek performanslı havacılık uygulamalarından gelişmiş biyouyumlu malzemelere kadar birçok mühendislik uygulaması için uygun bir hale getirmektedir.

Temel bir silikon elastomerler, silikon-oksijen zinciri (siloksan yapısı) ve silikona bağlı organik bir kısım içerir. Bir silikon atomunun dört değerlik elektronu vardır, bu yüzden 'dörtlü grup' (quaternary group) anlamına gelen Q ile kısaltılır (Shit ve Shah, 2013).



Şekil 2.4. Silikon elastomer tekrarlanan yapısı

Silikon elastomerin özellikleri organik gruplara ve kimyasal yapıya bağlı olarak büyük ölçüde değişir. Bu organik gruplar metil, vinil, metil veya diğer gruplar olabilir (Heiner, Stenberg ve Persson, 2003). Hangi organik grupların bulunduğuna bağlı olarak, silikon polimerler aşağıdaki gibi sınıflandırılır.

Tablo 2.2. Silikon polimeri sınıflandırması (Heiner, Stenberg ve Persson, 2003)

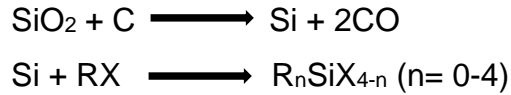
MQ	VMQ	PVMQ	FVMQ
MQ veya polidimetilsiloksan, iki metil grubunun siloksan yapısına bağlandığı bir polimeri belirtir.	VMQ, az sayıda metil grubunun vinil gruplarla değiştirildiği bir polidimetilsiloksan anlamına gelir.	PVMQ, az sayıda metil grubunun fenil gruplarıyla değiştirildiği bir VMQ anlamına gelmektedir.	FVMQ az sayıda metil grubunun trifloropropil ile değiştirildiği bir VMQ anlamına gelmektedir.

Silikonlar temel olarak; RTV (oda sıcaklığında kürlenmiş vulkanizatlar) ve HTV (yüksek sıcaklıkta kürlenmiş vulkanizatlar) olarak iki ana gruba ayrılmaktadır. RTV sistemleri oda sıcaklığında kürlenirken HTV silikonlar 100 °C üzerindeki sıcaklıklarda kürlenmektedir (Prajapati ve Desai, 2013). RTV silikonlar genellikle iki bileşenlidir ve kürlenebilmesi için bu bileşenlerin belirli oranlarda karıştırılması gereklidir. HTV silikonlar ise genellikle katı silikon olarak adlandırılırlar. Kürlenmemiş halde iken yüksek viskoziteye sahiptir ve katı bir görünümü vardır (Prajapati ve Desai, 2013). Bu nedenle HCR (yüksek yoğunluklu/kıvamlı silikon) olarak da adlandırılabilirler. Üçüncü bir grup ise LSR (sıvı silikon)

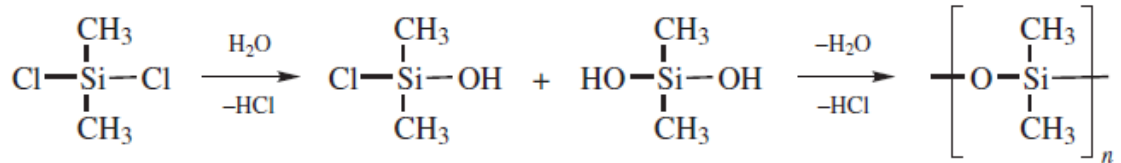
silikondur. LSR silikonlar da HTV silikon gibi yüksek sıcaklıkta kürlenmesine rağmen farklı bir silikon grubu olarak belirtilmektedir (Prajapati ve Desai, 2013). Kürlenme öncesi düşük viskoziteye sahip olup RTV silikonlar gibi iki bileşene sahiptir.

2.1.2.1. Silikon Elastomerlerin Sentezi

Silikonlar temel yapısında karbon yapısı içeren diğer birçok polimerden farklı olarak Si-O-Si birimlerinden ve çok fonksiyonlu bir oligomer ile kovalent olarak çapraz bağlanmış silikatlardan oluşur. Çapraz bağlanma reaksiyonu, bir Si-vinilin bir Si-H fonksiyon grubu ile hidrolizasyon reaksiyonunu içerir (Mazurek, Vudayagiri ve Skov, 2019). Bu reaksiyon bir katalizör aracılığıyla katalitik reaksiyon yolu ile gerçekleşir. Genel kimyasal yapı aşağıdaki gibidir.



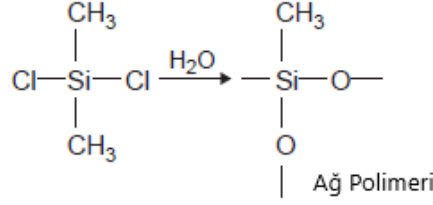
Silisyumun metil klorür ile alkilasyonunda mono-, di- ve trimetil klorosilanlar oluşur. Dimetil türevleri çift fonksiyonlu olduğundan hidrolizde doğrusal metil silikon polimerler üretir (Chanda ve Loy, 2008).



Şekil 2.5. Dimetil siloksan sentezi

Klorosilan, su ile hidroliz edilerek bir klorohidroksi ve dihidroksisilan (silanol) karışımına karıştırılır, bunlar birbirleriyle dehidrasyon ve dehidroklorinasyon yoluyla reaksiyona girer. Ürün siklik oligomerlerin ve doğrusal polisiloksanların dengelenmiş bir karışımıdır. Sikliklerin miktarı koşullarına bağlı olarak %20 – 80 arasında değişebilir (Shit ve Shah, 2013). Ana siklik oligomerler tetramerlerdir. İlk denge durumundan sonra karışımı sonlandırmak suretiyle reaksiyon karışımını stabilize etmek için $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ gibi bir disiloksan-sonlandırıcı madde eklenir. İşlem, istenen molekül ağırlığına bağlı olarak asidik veya bazik koşullar altında

gerçekleştirilebilir. Monometil siloksanın fonksiyonelliği 3 olduğundan hidroliz, yüksek oranda çapraz bağlı bir jelin oluşumuna yol açar (Chanda ve Loy, 2008).



Şekil 2.6. Silikon polimeri temel ağ yapısı

Proses genellikle trimer ve tetramer gibi siklik ürün oluşum eğilimindedir. Trimetil monoklorosilan tek fonksiyonlu olduğu için sadece bir disiloksan oluşmaktadır (Ebewele, 2000). Farklı molekül ağırlık aralığına ve farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip ürünler, farklı oranlarda klorosilanların karışımından elde edilirler (Chanda ve Loy, 2008).

Siklik oligomerlerin ve lineer polimerin karışımları doğrudan silikon sıvıları olarak kullanılabilir veya siklik içerik, buharsızlaştırma (devolitizasyon) ile kullanımdan önce azaltılabilir (vakum altında ısıtılarak). Tipik olarak polimer ürünü hidrolitik aşamadan sonra sulu bir tabakadan ayrılacak, polimer molekül ağırlığını arttırmak ve siklik içeriğini azaltmak için çinko oktoat gibi temel bir katalizör varlığında ısıtılacak, soğutulacak ve depolanacaktır. Bu ürünün nihai uygulaması, daha kapsamlı bir çapraz bağ sağlamak için temel bir katalizör ile ilave ısıtmayı içerir (Curtis ve Steichen, 2019).

Silikon elastomerin ısı ile kürleşmesi genellikle benzoil peroksit gibi serbest radikal başlatıcıları ile gerçekleşir. 50- 100 °C' de hidrosilasyon uygulanır.

Silikon kauçukların hazırlanmasında kullanılan katkıların başında silika gelmektedir. Dumanlı silika (fumed silika), aynı zamanda pirojenik silika olarak da bilinir, SiCl₄' ün oksijen bakımından zengin bir hidrojen alevinde yakılmasıyla SiO₂ dumanı üretilerek hazırlanır (Curtis ve Steichen, 2019).



Çöktürülmüş silika (precipitated silika) ya da amorf silika, sodyum silikat çözeltilerinin asitleştirilmesi ile elde edilir. Jelatinimsi çözelti veya silika jel, önce yıkanır. Ardından renksiz mikro gözenekli silika üretmek için dehidre edilir. Bir trisiklar ve sülfürik asit içeren idealize denklem şudur:



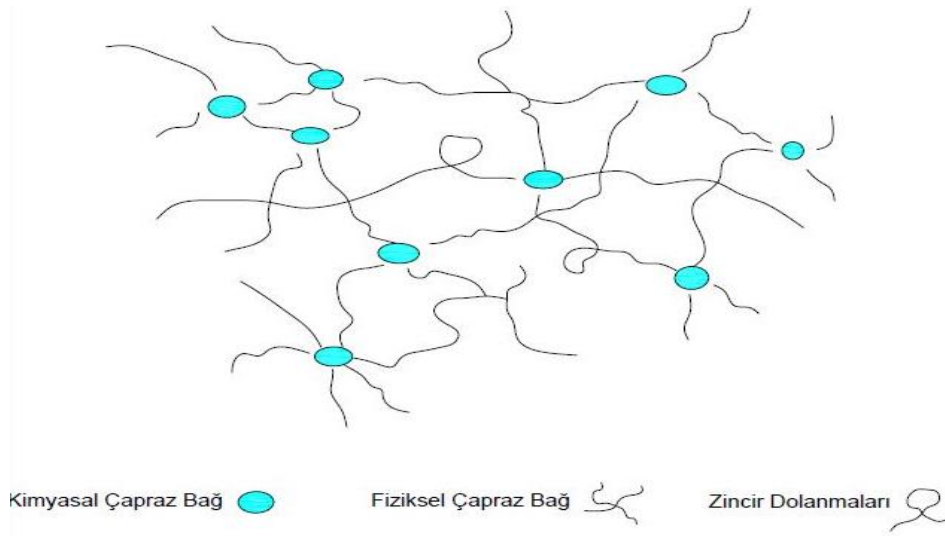
Kürleşme mekanizmasına bakılmaksızın polisiloksan bileşikleri tipik olarak denge halka açma polimerizasyonu ile hazırlanır, bu da geniş molekül ağırlıkları dağılımına sahip polimerler anlamına gelmektedir (PDI > 2,5). Alternatif bir polimerizasyon teknolojisi, dar molekül ağırlık dağılımlı (PDI < 1,4) polimerleri hazırlamak için bir yöntem olan canlı anyonik halka açma polimerizasyonudur (AROP) (Arkles, Goff ve Sulaiman, 2015).

2.1.3. Çapraz Bağlanma

Çapraz bağlanma, doğrusal bir polimerden kimyasal veya fiziksel bir yöntemle üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturma işlemidir (Bhattacharya, Rawlins ve Ray, 2008). Üç boyutlu ağ yapısının oluşumu kauçukların elastomerik özelliğe sahip olması için gerekli olan koşullardan biridir (Kruzelak, Sykora ve Hudec, 2015). Çapraz bağlanma işlemi geri dönüşümsüz bir kimyasal reaksiyon olup, bir vulkanizatın fiziksel özelliklerini belirlemede son derece önemli bir faktördür. Çünkü çapraz bağ yapmamış elastomerlerin deformasyona karşı direnci oluşan zincirlerin dolanmalarıyla doğru orantılıdır ve bu zincir dolanmaları kalıcı değildir. Bu nedenle çapraz bağ yapmamış elastomerler deformasyona karşı dirençlerini koruyamazlar. Elastomerlerde deformasyona karşı direncin korunması ve malzemeye boyutsal kararlılık kazandırılması ise çapraz bağlanma işlemi ile sağlanmaktadır (Carracher, 2007).

Çapraz bağ yoğunluğunun önemi göz önünde bulundurulduğunda, fiziksel çapraz bağların görünür konsantrasyonu ile kimyasal çapraz bağların konsantrasyonu arasında ayırım yapmak gerekir. Bu nedenle çapraz bağlanma, 'kimyasal çapraz bağlanma' ve fiziksel bağların görünür konsantrasyonu olarak belirtilen 'zincir dolanması' olmak üzere ikiye ayrılabilir. Dolaşık zincirler çapraz bağlı zincirlerden daha çok hareket kabiliyetine sahiptir. Zincir dolanması, çapraz bağlar oluşturmanın fiziksel bir yoludur ve hem belirli polimer (bağ açıları gibi faktörlere

bağlı) hem de uzunluğu ile ilgilidir. Bir polimer ne kadar uzunsa, bir veya daha fazla zincir dolanması olması o kadar olasıdır. Doğrusal polimerlerin çoğu için, 100 birim veya daha fazla zincir olduğunda zincir dolanmaları meydana gelir. Zincir dolanmaları, malzemenin moleküler ağırlığı çok daha büyükmiş gibi hareket etmesine neden olur. Örneğin, 100 birimlik bir PE zinciri yine 100 birimlik başka bir PE zincirine bağlanırsa, etkili zincir uzunluğu yaklaşık 300 birimdir (Carracher, 2007).

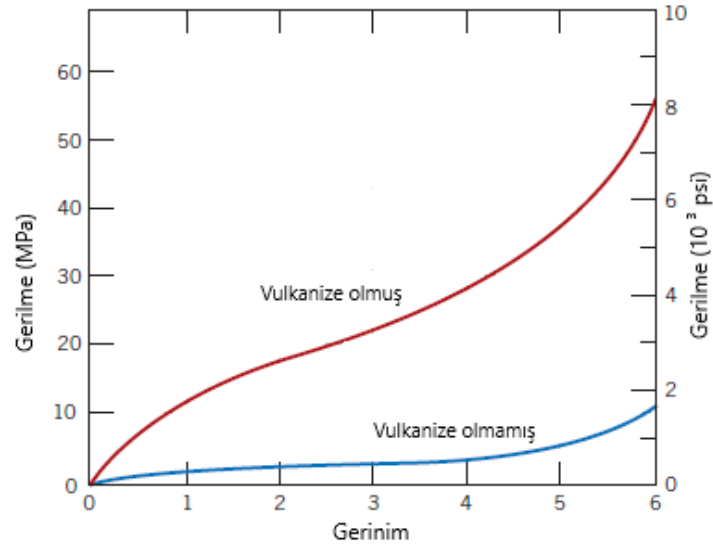


Şekil 2.7. Polimer zincirlerinin çapraz bağlanma şekilleri

Kimyasal çapraz bağlanmaya ise uygulama alanı ve çapraz bağlanma şekline bağlı olarak birçok isim verilir. Günümüzde kükürt, peroksit, metal oksit, fenolik reçine, kinon vb. birçok farklı çapraz bağlama sistemleri geliştirilmiştir. Çapraz bağlanma peroksit ile yapıldığında genellikle kürleşme, kükürt ile yapıldığında ise genellikle vulkanizasyon olarak adlandırılır (Kruzalak, Sykora ve Hudec, 2015). Uygulanan çapraz bağ sistemine göre çapraz bağ yapısı ve kalitesi değişmektedir.

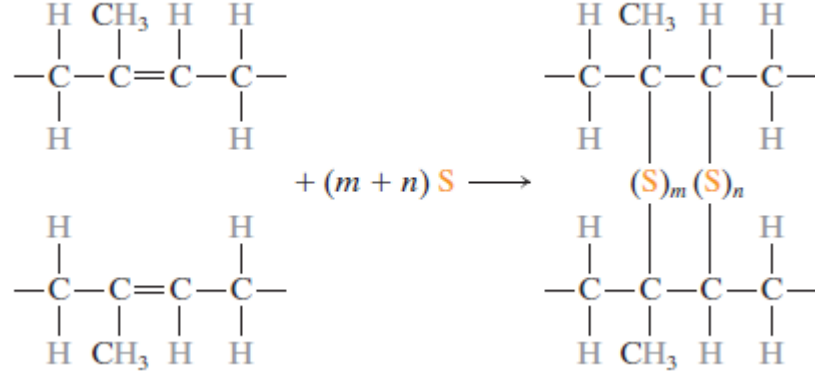
Kauçukların kükürt vulkanizasyonu ilk kez 1839' da Amerikan Charles Goodyear ve İngiliz Thomas Hancock tarafından 1842' de uygulanmıştır ve halen doymamış kauçukların vulkanizasyonunda en çok kullanılan yöntemlerden biridir (Kruzalak, Sykora ve Ivan, 2017). Kükürt vulkanizasyonu 150 yılı aşkın bir süredir bilinmesine rağmen, kimyası oldukça karışıktır ve halen tam olarak anlaşılamamıştır (Akiba ve Hashim, 1997).

Kükürt ile kürlenmiş vulkanizatlar genel olarak iyi elastik davranış sergiler ve yüksek gerilme ve yırtılma mukavemeti değerlerine sahip olurlar. Bununla birlikte, sülfidik çapraz bağların düşük ayrışma enerjisi nedeniyle, kükürt ile kürlenmiş vulkanizatların yüksek sıcaklık dayanımları zayıftır (Callister, 1985). Vulkanize edilmiş ve vulkanize edilmemiş doğal kauçuk için gerilme-gerinim eğrileri Şekil 2.6' da gösterilmiştir. Vulkanizasyon oranı, kauçuk endüstrisinde optimum kürlenme süresini kontrol ettiği için son derece önemli bir parametredir. Bununla birlikte, kürlenme hızı, çapraz bağlama ajanlarının ve koşullarının uygun seçimi de vulkanizasyon için önemlidir.



Şekil 2.8. Vulkanize ve vulkanize olmamış doğal kauçuk için %600' e kadar gerilme- gerinim eğrisi

Vulkanizasyon kükürt bileşenleri içeren bir çapraz bağlanma yöntemidir ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Kükürt atom zincirleri bitişik polimer ana zincirleri ile bağlanır ve aşağıda gerçekleşen reaksiyona göre çapraz bağlanır.

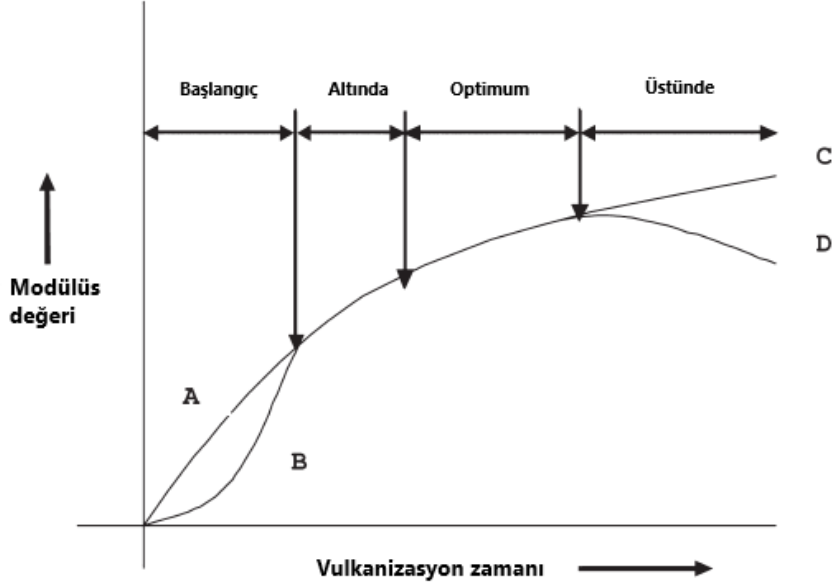


Şekil 2.9. Vulkanizasyon reaksiyonu

Şekil 2.9'da görüldüğü gibi çapraz bağ ana zincir bölgelerinde karbon atomları vulkanizasyon öncesi çift bağ yaparken vulkanizasyondan sonra tek bağ yaparlar.

Çok az çapraz bağ içeren vulkanize olmamış kauçuk yumuşak ve yapışkandır ve aşınmaya karşı direnci zayıftır. Elastisite modülü, gerilme mukavemeti ve oksidasyonla bozunmaya karşı direnç çapraz bağlanma ile artırılır. Elastisite modülünün büyüklüğü çapraz bağ yoğunluğu ile doğru orantılıdır (Callister, 1985).

Çapraz bağlanma bir elastomerde üç farklı aşamada meydana gelebilir. Bu aşamalar gerilme modülünün zamana karşı grafiği olarak gösterilebilir.



Şekil 2.10. Vulkanizasyon adımları A. hızla vulkanize olmaya başlayan karışımlar B. vulkanizasyon başlangıcı gecikmiş olan karışımlar C. modülüsü artan karışımlar D. bozunmaya başlayan karışımlar

Aşamalar, indüksiyon (ısıtma) periyodu, yani vulkanizasyonun başlangıcı, kürleşme ve çapraz bağlanma adımlarından oluşur (Bhattacharya, Rawlins ve Ray, 2008). Çapraz bağlanma ve kürleşme adımları alt ve optimum vulkanizasyon ve aşırı kürleşme ile birlikte reversiyon aşamalarını içerir. İndüksiyon periyodunda yani ön vulkanizasyon aşamasında, çapraz bağlanma ile birlikte elastomerin katılaşması başlar. Bu süre zarfında elastomer malzeme kalıpta halen akışkanlık gösterir. Bu aşama, malzemenin nihai işlemde önce gelen çeşitli işlem aşamaları sırasında kavrulmaya (erken vulkanizasyon) karşı güvenliğini belirler. Uygun çapraz bağlayıcının seçimi ön vulkanizasyon aşamasını kısaltabilir veya uzatabilir. Çoğu durumda hızlı vulkanizasyon başlatma, elastomerin güvenli işlenmesini engellediği için istenmeyen bir durumdur. Ancak açık vulkanizasyon gibi bazı durumlarda, çok hızlı vulkanizasyon başlatmak gereklidir. Vulkanizasyon başlangıcını sıcaklık ve kürleştirici bileşene bağlı bir oranda bir çapraz bağlanma reaksiyonu izler. Bu aşama uygulamaya bağlı olarak istenilen özelliklerde vulkanizatların olduğu temel aşamadır. Tüm özellikler belirli bir zamanda en iyi değerlerine ulaşamayabilir ve optimum kürlenme süresi için evrensel bir yöntem yoktur.

Dolayısıyla, belirli bir formülasyon ve belirli bir uygulama için istenen özelliklerin en iyi kombinasyonu elde edildiği zamana optimum kürlenme süresi denebilir.

2.1.3.1. Peroksit Kürleşmesi

Elastomerlerin organik peroksitlerle çapraz bağlanması ilk olarak 1915' te Ostrominslensky tarafından incelenmiştir (Kruzelak, Sykora ve Ivan, 2017). Peroksitler hem doymuş (etilen propilen kauçuk, silikon elastomer, klorlu polietilen, etilen vinil asetat kopolimeri gibi) hem de doymamış (doğal kauçuk, stiren bütadien kauçuk, nitril kauçuk gibi) elastomerleri çapraz bağlamak için kullanılabilir. Aynı zamanda serbest radikal kürlenme sistemi veya yüksek sıcaklık vulkanizasyonu olarak da adlandırılan bu kürlenme sisteminde peroksitler yüksek sıcaklıklarda ayrışan ve çapraz bağlanma reaksiyonunu başlatan serbest radikaller üretir.

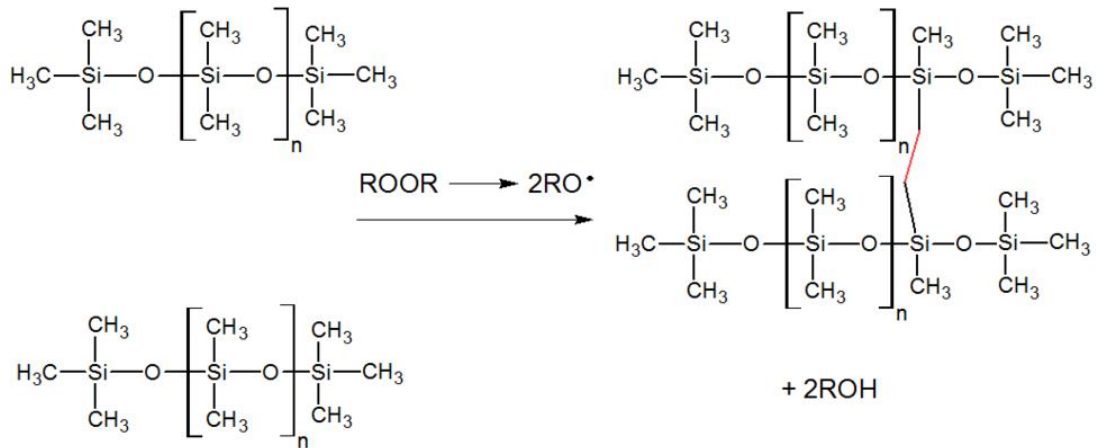
Organik peroksitler, tek bir bağ ile organik kimyasal gruplara bağlanmış en az iki oksijen atomu içeren moleküllerdir. Genel yapıları R-O-O-R' olarak tanımlanabilir. Burada R ve R' peroksi O-O grubuna bağlı diğer kimyasal grupları temsil etmektedir. Nispeten zayıf oksijen-oksijen bağı (bağ enerjisi ≈ 150 kJ / mol), birincil ayrışma ürünleri olarak oksijen merkezli alkoksi radikallerini (R – O.) oluşturmak amacıyla homolitik bölünmeye maruz kalır (Kruzelak, Sykora ve Ivan, 2017). Kararsız O-O bağlarının kırılması genellikle ısı ile tetiklenir.

Kimyasal içeriklerine göre, elastomerlerin çapraz bağlanmasına katılan organik peroksitler alifatik, aromatik ve karışık peroksitlere aittir ve bazılarında birden fazla peroksi grubu olabilir. Kimyasal yapısına bağlı olarak, elastomerlerin çapraz bağlanmasında kullanılan peroksitler altı gruba ayrılabilir.

Tablo 2.3. Peroksit tipleri

Peroksit Tipi	Örnekleri
Dialkil peroksit	2,5-dimetil-2,5-di(tert-bütilperoksi)hekzan (DTBPH) 2,5-dimetil-2,5-di(tert-bütilperoksi)hekzin-3 (DTBPHY) Di-tert-bütil-peroksit (DTBP)
Alkil aralkil peroksit	Tert-bütil kümil peroksit (TBCP) Di(tert-bütilperoksiizopropil)benzen (DTBPIB)
Diaralkil peroksit	Dikümil peroksit (DCP)
Diasil peroksit	Dibenzoil peroksit (BPO)
Peroksiketal	1,1-di(tert-bütilperoksi)-3,3,5-trimetilsikloheksan (DTBPTC) Bütil 4,4-di(tert-bütilperoksi)valerat (BDTBPV)
Peroksiester	Tert-bütil peroksibenzoat (TBPB)

Peroksit kürleşmesindeki çapraz bağlanma derecesi, ilgili peroksitten elde edilen radikal verimine ve elastomerin reaktivitesine bağlıdır. Peroksit vulkanizasyonu üç farklı aşama içerir (Kruzelak, Sykora ve Hudec, 2015). Bu üç aşama; iki alkoksi radikali oluşturmak için peroksitin homolitik ayrılması, alkoksi radikali tarafından H atomunun polimer zincirinden çekilmesi ve iki radikalın bitişik polimer zincirleri üzerinde C-C bağı oluşturmak üzere birleşmesidir.



Şekil 2.11. Poldimetil siloksanın çapraz bağlanma mekanizması

Dolayısıyla, peroksit çapraz bağlanmasında ne peroksit ne de kürleşme prosesinden elde edilen yan ürünler çapraz bağı bir parçasıdır; zincirler C-C bağı ile birbirlerine bağlıdır. Peroksit çapraz bağlanmasında reversiyon olmadan yüksek bir çapraz bağlama sıcaklığı uygulamak mümkündür.

Peroksit çapraz bağlanma sistemlerinin vulkanizatlara sağladığı avantajlar aşağıdaki gibi özetlenebilir (Bhattacharya, Rawlins ve Ray, 2008).

- İyi ısı ile yaşlandırma kararlılığı
- İyi elektriksel özellikler
- Düşük kalıcı deformasyon özelliği
- Reversiyon olmadan hızlı kürleşme
- Bitmiş üründe lekelenme veya renk değişiminin olmaması

2.1.3.2. Peroksit Kürleşmesine Yardımcı Hızlandırıcılar

Hızlandırıcılar, serbest radikallere karşı oldukça reaktif olan çok fonksiyonlu vinil monomerlerdir (Kruzelak, Sykora ve Hudec, 2015). Bu katkı maddeleri peroksit ile çapraz bağlanan elastomerlerin kürleşme özelliklerini, fiziksel özelliklerini ve işlenebilirliğini geliştirmek için kullanılır. Hızlandırıcı yokluğunda peroksit çapraz bağlanmasının etkinliği, radikalleri tüketen yan reaksiyonların ortaya çıkması nedeniyle bazen oldukça düşüktür. Hızlandırıcılar, zincir kesilmesi ve zincir orantısızlığı gibi yan reaksiyonları büyük ölçüde durdurarak peroksit verimliliğini arttırabilir (Kruzelak, Sykora ve Ivan, 2017). Ancak hızlandırıcıların çapraz bağ verimliliğini arttırmasının ana sebebinin elastomer zincirlerinin arasında ekstra çapraz bağ köprülerinin oluşması olduğu düşünülmektedir. Hızlandırıcılar kürleşmeye olan katkılarına göre Tip 1 ve Tip 2 olarak sınıflandırılmaktadırlar. Tip 1 hızlandırıcılar aktif çift bağlara sahip polar, düşük molekül ağırlıklı ve çok fonksiyonlu bileşiklerdir. Radikallere karşı oldukça reaktiftirler, bu nedenle kürleşme indüksiyon süresinin çok kısa olmasına neden olup kürleşme hızını arttırmaktadırlar. Bu tip bir hızlandırıcı kullanılarak, kürleşme hızının arttırılmasının yanı sıra çapraz bağ yoğunluğu da artmaktadır (Kruzelak, Sykora ve Ivan, 2017) Tip 2 hızlandırıcılar ise genel olarak daha kararlı serbest radikaller oluşturan daha az polar moleküllerdir. Bu nedenle indüksiyon periyodu Tip 1 durumundaki kadar kısa değildir. Bu hızlandırıcıların kullanımı vulkanizatların çapraz bağ yoğunluğunda artışa yol açar, ancak Tip 1 hızlandırıcılarının aksine kürleşme oranını arttırmazlar. Tip 1 hızlandırıcılara çok fonksiyonlu akrilat ve metakrilat ve dimaleimidler dahildir. Akrilik ve metakrilik asitin tuzları da bu sınıfa dahildir. Tip 2 hızlandırıcılar alil içeren siyarünatlar, izosiyarünatlar ve fitalatlar, dien homopolimeri ve dien ve vinil aromatiklerin kopolimerlerini içerir

Tablo 2.4. Hızlandırıcı tipleri (Kruzelak, Sykora ve Ivan, 2017)

Tip I	Tip II
Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)	Dialil fitalat (DAP)
Çinko akrilat (ZDA)	Trietil izosiyanürat (TAIC)
Çinko metakrilat (ZDMA)	Trietil siyanürat (TAC)
N,N'-m-fenilen dimaleimid (PDM)	Divinil benzen (DVB)
Trimetilol propan trimetakrilat (TMPTMA)	Trietil fosfat (TAP)
Pentaeritriol triakrilat (PETRA)	Yüksek-vinil 1,2-polibütadien (HVPBD)

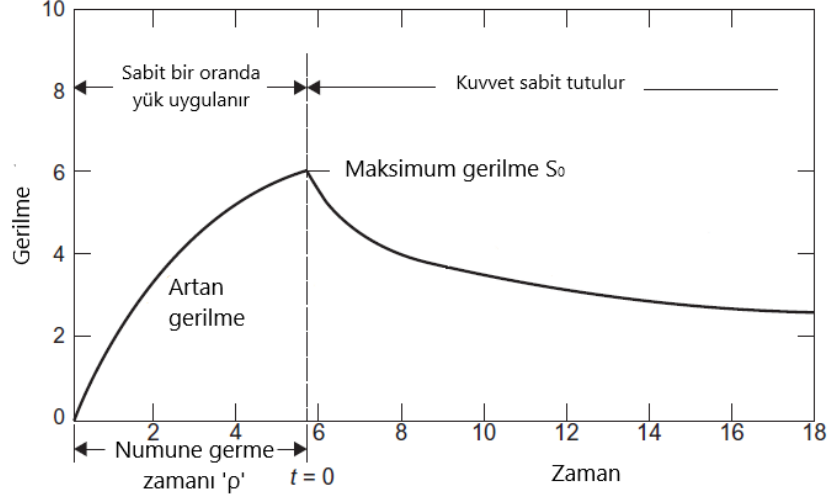
2.2. Sıcaklık Taramalı Gerilme Durulma Tekniği

2.2.1. Gerilim Gevşemesi ve Gevşeme Spektrumlarının Belirlenmesi

Gerilme gevşemesi, viskoelastik malzemelerin sabit bir kuvvet altındaki geriliminde zamana bağlı meydana gelen azalmadır (Ashter, 2014). Genellikle başlangıç geriliminin yüzdesi olarak ifade edilir.

$$\text{Gerilim Gevşemesi} = \frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0} \times 100\%$$

Bir kauçuk malzeme numunesine sabit bir kuvvet uygulandığında, numunenin gerilmeye karşı gösterdiği kuvvet zamanla azalmaktadır. Malzemenin bu karakteristik davranışı, bir numuneye sabit miktarda kuvvet/deformasyon uygulanarak ve bunu zamanın bir fonksiyonu olarak korumak için gereken yük ölçülerek incelenmektedir. Gerilme gevşemesini incelemek için farklı yöntemler bulunmaktadır. Tipik bir gerilme-zaman eğrisi Şekil 2.12' deki gibidir.



Şekil 2.12. Elastomer malzemelerin tipik gerilme-zaman eğrisi (Ashter, 2014)

Deneyin başlangıcında, uzama elde etmek için numuneye sabit bir hızda gerinim uygulanır. Numune istenen uzamaya ulaştığında, gergin halde daha önceden belirlenmiş bir süre boyunca tutulur. Ortaya çıkan gerilim azalması zamanın bir fonksiyonu olarak gözlemlenir. Farklı zaman aralıklarındaki gerilme değerleri kaydedilir ve sonuçlar zamana karşı bir gerilme eğrisi olarak grafiğe dökülür (Ashter, 2014).

Fiziksel gevşeme, gerilim altında moleküler ağın yeniden oryantasyonu, zincir dolanmalarının ayrılması ve yeniden düzenlenmesi ve serbest zincir uçlarının hareketleri ile ilişkilidir. Bu hareketler gerilimin uygulandığı ilk anda nispeten hızlıdır ve süreç tekrar hızlanmadan önce bir ara plato (kauçuk elastik plato) üretmek için zamanla yavaşlamaktadır. Silikon elastomer yapısında bulunan fonksiyonel gruplar silikon elastomerlerin gevşeme davranışlarını kontrol etmede önemli parametrelerden biridir (Şen, Aksüt ve Karaağaç, 2019).

Artan çapraz bağ yoğunluğunun elastomerlerin gevşeme hızını düşürmesi şeklinde bir miktar etkisi olabilir. Aynı şekilde karışım içerisine eklenen dolgular da ek gevşeme mekanizmalarına neden olduğundan, dolgulu elastomerler daha yüksek fiziksel gevşeme oranlarına sahip olabilir (Ashter, 2014).

Gerilme, zaman ve sıcaklık $E = E(t, T)$ ' nin bir fonksiyonu olan gevşeme modülü ile yakından ilişkilidir. Numuneye sabit bir yük uygulanıp, reaksiyon kuvvetinin zamanın bir fonksiyonu olarak izlendiği bir gerilim-gevşeme testi sırasında yük

genellikle sabit tutulur. Gevşeme modülünün zamanın logaritmasına göre farklılaştırarak gevşeme spektrumu $H(\tau)$ Eşitlik 1 ile ilk yaklaşımda elde edilebilir (Barbe, 2005).

$$H'(\tau) = -\left(\frac{dE}{d \ln t}\right)_{t=\tau} = -t \cdot \left(\frac{dE}{dt}\right)_{t=\tau} \quad (1)$$

Geleneksel izotermal testlerin aksine TSSR ölçümleri sırasında sıcaklık sabit tutulmaz, ancak sabit bir ısıtma oranı olan β ile doğrusal artar; örneğin $\beta = 2 \text{ K/dak}$ (Barbe, 2005).

$$H(T) = -T \cdot \left(\frac{dE_{non-iso}}{dT}\right)_{\beta=const} \quad (2)$$

Bu fonksiyon zaman ölçeğinde tanımlanmasa da polimer numunesinin test sırasında maruz kaldığı gevşeme mekanizmalarının tanımlanmasında kullanılabilir. Çünkü gevşeme süresi sabiti τ , artan sıcaklık T ile monoton olarak azalır. Çok güçlü sıcaklık bağımlılığından dolayı, gevşeme süresi sabiti τ küçük sıcaklık aralığında hızla küçük değerlere düşer. Bu nedenle, tüm gevşeme spektrumu bir TSSR testinin sıcaklık taraması sırasında nispeten kısa bir süre içinde sıcaklık ölçeğinde gözlemlenebilir (Vennemann, Bökamp ve Bröker, 2006).

2.2.2. Kauçuk Esnekliği ve Çapraz Bağ Yoğunluğunun Belirlenmesi

İdeal bir kauçuk ağında kauçuk elastikiyet teorisine göre mekanik gerilim σ mutlak sıcaklık T ile orantılıdır ve iyi bilinen Eşitlik 3 ile ifade edilir (Vennemann, 2012).

$$\sigma = \nu \cdot R \cdot T (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (3)$$

Burada ν çapraz bağ yoğunluğu, R evrensel gaz sabitidir. Gerilim oranı λ , $\lambda = l / l_0$. Burada l , örneğin uzunluğu ve l_0 , örneğin başlangıç uzunluğudur. Örneğin termal genişmesi dikkate alındığında Eşitlik 4 şu şekilde yazılmalıdır (Vennemann, 2012).

$$\sigma = \nu \cdot R \cdot T \left[\frac{\lambda_0}{1 + \alpha \cdot \Delta T} - \left(\frac{\lambda_0}{1 + \alpha \cdot \Delta T} \right)^{-2} \right] \quad (4)$$

Burada λ_0 , T_0 sıcaklığındaki ilk gerilim oranıdır. Denklem T sıcaklığına göre türetilerek, gerilim başlangıç katsayısı κ_0 Eşitlik 5' ten elde edilir. Bu nedenle Eşitlik 5 numunenin çapraz yoğunluğu ν , gerilim-sıcaklık eğrisinden başlangıç eğiminden kolaylıkla hesaplanabilir (Norbert, 2012).

$$K_0 = K(T_0) = \nu \cdot R \cdot [(\lambda_0 - \lambda_0^{-2}) - T_0 \cdot \alpha \cdot (\lambda_0 + 2 \cdot \lambda_0^{-2})] \quad (5)$$

Deneysel kusurlar nedeniyle entropi etkisi, numunenin gerilim gevşemesi ile kısmen telafi edilir. Bu nedenle, sıcaklık katsayısı κ_0 , entropik kısım olan $K_{entropi}$ ile negatif katkıda bulunan gevşeme kısmı olan $\kappa_{gevşeme}$ ' nin toplamıdır (Fremuth ve Vennemann, 2012). $\kappa_{gevşeme}$, izotermal olmayan TSSR ölçümünden önce gerçekleştirilen izotermal gevşeme ölçümünden tahmin edilebilir.

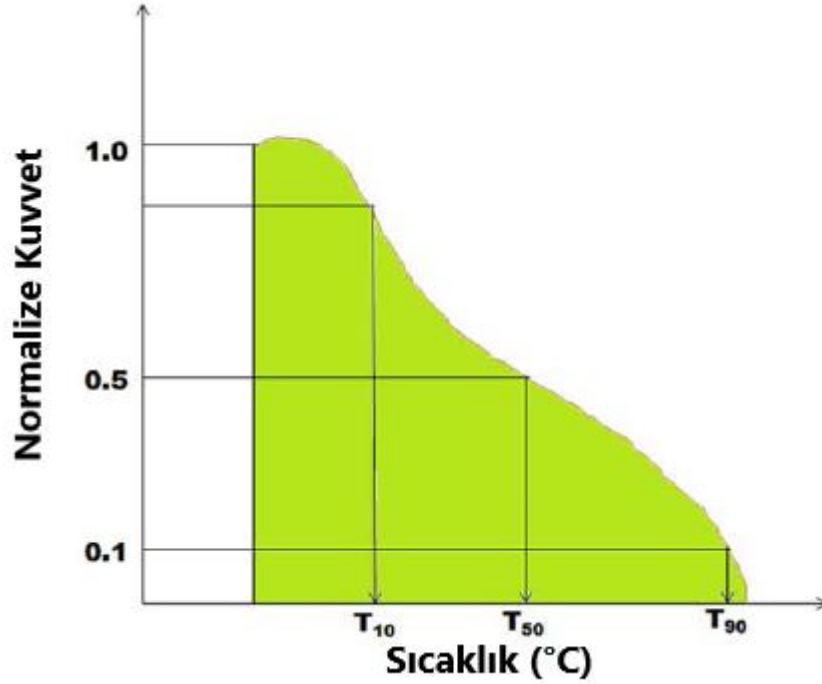
2.2.3. Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşemesi (TSSR) Yöntemi

TSSR deneyi önemli ölçüde hızlı ve uygulaması kolaydır. Test sırasında izotermal ve izotermal olmayan gevşeme olmak üzere iki davranış vardır. Moleküler ağırlık dağılımına bağlı olarak izotermal gevşeme özelliklerindeki değişim, TSSR ölçümleri ile başarılı bir şekilde ortaya çıkabilir (Karaağaç ve ark., 2018). Oda sıcaklığında başlayan gerilim entropi etkisinden dolayı sıcaklıkla biraz artar. Kauçuk elastikiyet teorisine göre, artan gerilim eğimi çapraz bağ yoğunluğuna karşılık gelmektedir. Belirli bir sıcaklığın aşılmasından sonra, gerilim gevşemesi etkisi entropi etkisini telafi eder, böylece gerilim küçük bir sıcaklık aralığında sıfıra düşer. Bu aralıkta, özellikle termo oksidatif zincir kesilmesi gibi kimyasal değişiklikler stres gevşemesine neden olur. TSSR testi sırasında numune genellikle sabit λ 'da tutulur ve sabit ısıtma hızı ile sıcaklık artırılır. İzotermal olmayan gevşeme modülü sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenebilir. Sabit ısıtma hızındaki gevşeme spektrumu Eşitlik 6 ile ifade edilebilir (Chartterjee, Vennemann ve Naskar, 2017).

$$H = -T \left(\frac{d_{Enon-iso}(T)}{dT} \right) \quad (6)$$

Yukarıda belirtildiği gibi başlangıçta gerilim artan sıcaklıkla biraz artar, bu da entropi etkisine atfedilebilir. Belirli bir sıcaklığı aştıktan sonra (örneğin 125 °C) gerilim önemli ölçüde azalır; bu gerilim gevşemesidir. Entropi etkisi hala olabilir

ancak testin bu aşamasında gerilim gevşemesi hakimdir. Termo oksidatif zincir kesilmesi ve ağ köprülerinin bölünmesi gerilim gevşemesinin ana nedenleri olabilir.

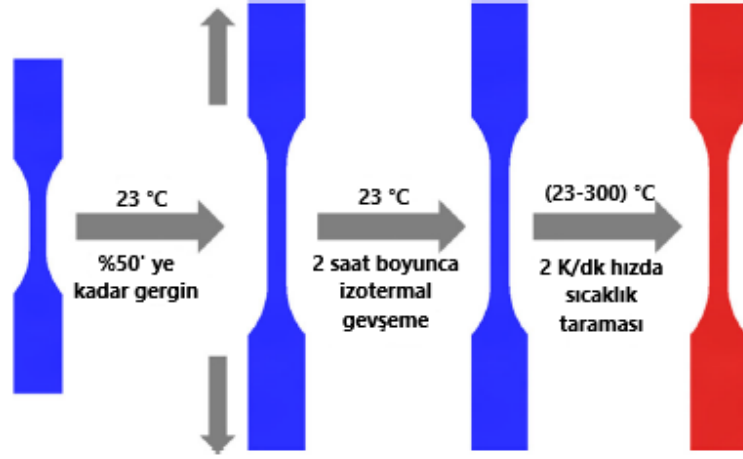


Şekil 2.13. T10, T50 ve T90 gibi karakteristik özelliklerin elde edildiği izotermal olmayan TSSR eğrisi

Şekil 2.13'te gösterildiği gibi kuvvet oranı-sıcaklık fonksiyonu yaklaşık olarak $T_0 < T < T_{90}$ sıcaklık aralığında bir birim basamak fonksiyonu ile yeniden üretilebilir. İdeal olarak bu fonksiyonun altında kalan alan $T_{90}-T_0$ sıcaklık aralığının uzunluğuna bölünür. Böylece, eğrinin altında kalan alan A ile aralık uzunluğu $T_{90}-T_0$ arasındaki oran kauçuk benzeri davranışı karakterize etmek için bir gösterge olarak kullanılabilir ve kauçuk indeksi olarak tanımlanır (Kalkornsurapranee, 2012).

$$RI = \frac{\int_{T_0}^{T_{90}} F/F_0 dT}{T_{90} - T_0} \quad (7)$$

Sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi yöntemi özellikle termoplastik elastomerlerin (TPE) termal-mekanik özelliklerini karakterize etmek amacıyla geliştirilmiş bir tekniktir.



Şekil 2.14. TSSR testi boyunca numunenin maruz kaldığı gerilme

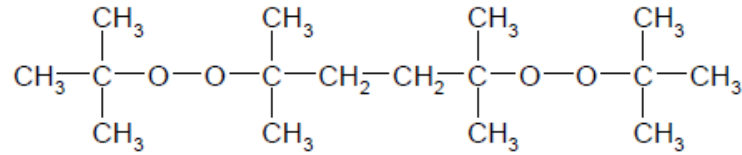
TSSR testi sırasında en az %50 sabit çekme gerilimi test parçasına uygulanır. Şekil 2.14' e göre, ilk gerilme uygulandıktan sonra, numunenin oda koşullarında 2 saat ön koşullanmasına (izotermal gevşemesine) izin verilir. Bu süre içerisinde kısa süreli gevşeme süreçlerinin çoğu meydana gelir ve numune yarı denge durumuna ulaşır. Daha sonra örnek, stres gevşemesi tamamlanana veya numunenin kopması gerçekleşene kadar sabit bir 2 K / dakika hızında doğrusal olarak ısıtılır (Banerjee, 2019). Test sonucu elde edilen kuvvet-sıcaklık eğrisinden T_{10} , T_{50} , T_{90} ve kauçuk indeksi (RI) gibi belirli karakteristik değerler hesaplanır. T_x sıcaklığı, F kuvvetinin başlangıcına göre yaklaşık % X azaldığı sıcaklık anlamına gelir. Kauçuk indeksi (RI), malzemenin kauçuk benzeri davranışının bir ölçüsüdür ve denkleme göre kuvvet-sıcaklık eğrisinin altında kalan alandan hesaplanır.

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

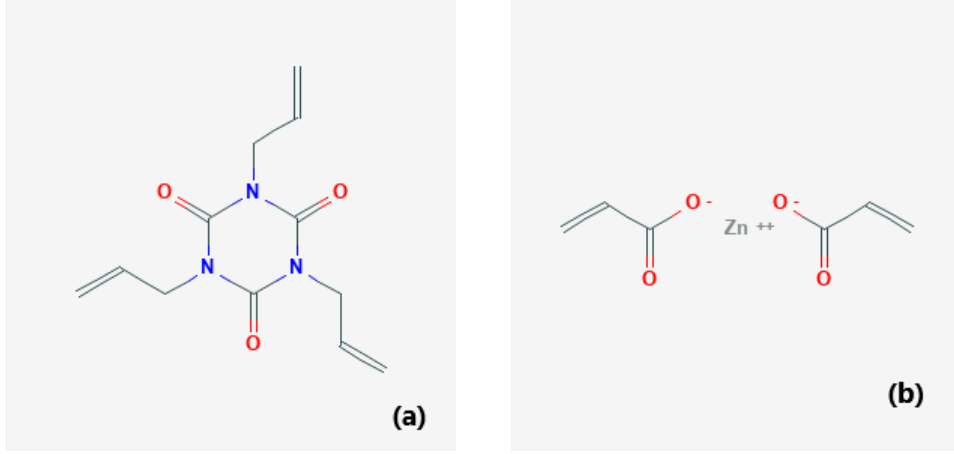
Bu tez çalışmasında silikon olarak vinil metil silikon (VMQ) kullanılmıştır Bluesil firmasının 10, 20 Shore A ve Dow Corning firmasının 30, 40, 50 ve 60 Shore A sertlik değerinde silikonları kullanılarak karışımlar hazırlanmıştır. VMQ silikon, polimer zinciri üzerinde hem metil hem de vinil gruplarına sahip polidimetil / vinilmetil siloksan elastomerleridir. Üretici firma tarafından iletilen teknik verilerde 10, 30, 40, 50 ve 60 Shore A silikonların dumanlı silika; 20 Shore A silikonun çöktürülmüş silika katkılı olduğu belirtilmiştir.

Çapraz bağlayıcı olarak 2,5-Dimetil-2,5-di(terciyer-bütilperoksi) hekzan (DBPH) kullanılmıştır. Çapraz bağlayıcı Akzo Nobel' in 101-45S-ps kodlu bir ürünüdür ve CAS numarası: 78-63-7' dir. Peroksit içeriği %44-46 olup kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.1. DBPH Kimyasal Yapısı

Daha önce yapılan çalışmalarda farklı tipteki ko-ajanların çapraz bağ yoğunluğu üzerine etkileri incelenmiştir (Kaymazlar, 2018). Çalışmaların sonucunda ko-ajan tipi ve oranının VMQ elastomerlerin ağ yapısı ve çapraz bağ yoğunluğu özellikleri üzerinde büyük bir etkisinin olduğu görülmüştür. Bu çalışmalardan yola çıkılarak bu tez çalışmasında hızlandırıcı olarak uygun bir oran belirlenen 0,4 phr oranında TAIC (trialil izosiyanürat) ve ZDA (çinko diakrilat) kullanılmıştır.



Şekil 3.2. (a) TAIC' in, (b) ZDA' nın kimyasal yapısı

Kalıp ayırıcı olarak Bluestar firmasının Rhodorsil DA 22 isimli ürünü kullanılmıştır. Dahili kalıp ayırıcı doğrudan karışıma eklenmiştir.

3.2. Deneysel Yöntemler ve Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Karışımların Hazırlanması

Tüm silikon karışımları Thermo HAAKE Rheomix Tork Reometre sistemi kullanılarak hazırlanmıştır.



Şekil 3.3. Thermo HAAKE marka mikser sistemi

Karışımlar 25° C sıcaklıkta 20 dakika boyunca 50 rpm dönme hızı ile karıştırılarak elde edilmiştir.

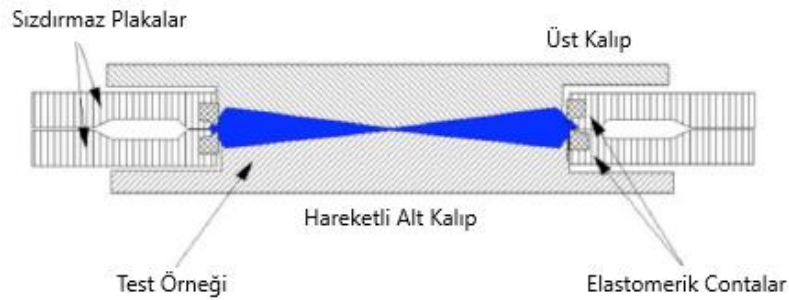
3.2.2. Hareketli Kalıp Reometresi (MDR)

Hazırlanan karışımların pişme özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Hareketli Kalıp Reometresi ile reolojik testleri yapılmıştır. Reolojik testler için Alpha Technologies MDR 2000B Hareketli Kalıp Reometresi kullanılmıştır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Alpha Technologies MDR 2000B hareketli kalıp reometresi

MDR, bir hareketli kalıp reometresidir. Sabit bir frekans ve gerinim değeri ile birlikte, anizotermal test koşulları altında elastomer ve kauçukların pişme karakteristiklerinin belirlenmesinde kullanılır.



Şekil 3.5. MDR cihazı kalıp çalışma mekanizması

Üst kalıp ve hareketli alt kalıp arasında vulkanize olmamış silikon elastomer örneği yerleştirilir. ASTM D5289 ve ISO 6502 standardına göre belirli frekans ve deformasyon değerinde hareketli kalıp aracılığıyla malzemeye salınım hareketi ile bir deformasyon uygulanır. Bu deformasyon hareketine karşılık malzemenin, teste başlanılan ilk andan pişme anına kadar gösterdiği tork kuvveti değeri elde

edilir. Bu sırada krleŖmeye baŖlayan örneğin kr eğrisi ve karakteriŖtięi belirlenir.

3.2.3. Silikon Elastomer KariŖımların Vulkanizasyonu

Hazırlanan silikon kariŖımların vulkanizasyonunda Bradenber Polystat 200T hidrolik pres kullanılmıŖtır.



Ŗekil 3.6. Numune hazırlanmasında kullanılan Bradenber Polystat 200T hidrolik pres

Silikon kariŖımları, T90 değeri göz önünde bulundurulurak 200 bar basınçta 180 °C sıcaklıkta 11 dakika boyunca vulkanize edilmiŖtir.

3.2.4. Sertlik Testi

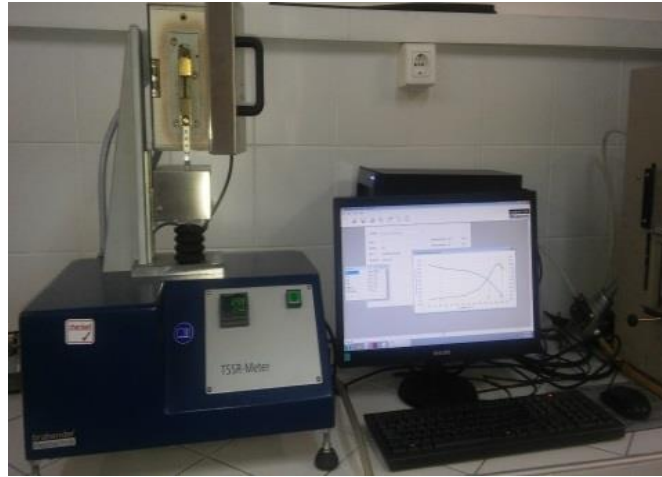
Sertlik lçmleri ASTM D2240 standardına göre yapılmıŖtır, Shore A tipi sertlik ölçer kullanılmıŖtır. Cihazın kauçuk ile temas eden yüzünde koni Ŗeklinde bir iğne mevcuttur. İğnenin örneğe batmasına karŖı oluŖan direnç ölçülür. Her bir silikon için 6 mm kalınlığında disk Ŗeklinde en az 3 örnek test edilmiŖ ve ortalama değeri alınmıŖtır.



Şekil 3.7. Shore A tipi sertlik ölçer

3.2.5. Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşemesi (TSSR)

Sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi yöntemi özellikle termoplastik elastomerlerin (TPE) ve kauçukların termal-mekanik özelliklerini karakterize etmek amacıyla geliştirilmiş bir tekniktir. Bu çalışma kapsamında testler, Brabender marka TSSR-Meter cihazı kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.8. Brabender GmbH marka TSSR cihazı

TSSR cihazı, numunenin iki kelepçe arasında yerleştirildiği bir elektrikli ısıtma odasından oluşur. Kelepçeler numuneye, belirli bir tek eksenli uzatma uygulamak için doğrusal bir üniteye bağlanır. Yüksek çözünürlüklü bir AD dönüştürücüsü ile yüksek kaliteli bir sinyal yükselticisi, AD dönüştürücüsünün analog sinyallerini algılamak ve sayısallaştırmak amacıyla kullanılır. Dönüştürücünün bağlı olduğu termalçift numunenin merkezine yakın yerleştirilir. Tüm sinyaller bilgisayara aktarılır. Verilerin işlenmesi ve değerlendirilmesi ile test prosedürünün kontrolü için özel bir yazılım programı kullanılır.

Test sonucu elde edilen kuvvet-sıcaklık eğrisinden T_{10} , T_{50} , T_{90} ve kauçuk indeksi (RI) gibi belirli karakteristik değerler hesaplanır. T_x sıcaklığı, F kuvvetinin başlangıcına göre yaklaşık % X azaldığı sıcaklık anlamına gelir. Kauçuk indeksi (RI), malzemenin kauçuk benzeri davranışının bir ölçüsüdür ve denkleme göre kuvvet-sıcaklık eğrisinin altında kalan alandan hesaplanır.

3.2.6. Kauçuk Proses Analizörü (RPA)

Bu tezde kauçuk proses analizörü (RPA) karışımların viskoelastik özelliklerini belirlemek ve çapraz bağ yoğunluğu hesaplamak için kullanılmıştır.

RPA' da iki konik şekilli kalıp içeren rotorsuz, bikonik kalıp tasarımı kullanılır. Test sırasında alt kalıp önceden programlanmış strain ve frekanslara göre salınım yaparken, üst kalıp kompleks torku (S') ölçer ve faz açısı alt kalıptaki numune boyunca iletilir. Kompleks tork ve faz açısı kullanılarak, özel bir Fourier dönüştürücü yazılım programı saf elastik tork (S') ve saf viskoz tork (S'') belirler. Buradan elastik kesme modülü ya da depolama modülü (G') ve viskoz kesme modülü (kayıp modülü) (G'') uygulanan gerinim ile aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$G' = KS' / \text{gerinim (strain)}$$

$$G'' = KS'' / \text{gerinim (strain)}$$

K, kalıp geometrisi ve numune boşluğu ile ilgili bir sabittir.

Bu çalışmada frekans taraması yapmak ve reolojik veriler elde etmek amacıyla TA Instrument marka RPA Elite Model Kauçuk Proses Analizörü (Rubber Process Analyzer) kullanılmıştır.



Şekil 3.9. TA Instrument marka RPA Elite kauçuk proses analizörü

MDR tek frekans ve tek deformasyon değerinde çalışırken RPA farklı frekans ve farklı açı değerlerinde çalışabilmektedir. MDR ile sadece kürlenmemiş bir karışımın kürlenme özellikleri incelenebilirken, RPA ile kürlenmemiş bir karışımın kürlenme özelliklerine ek olarak kürlenmiş karışımın reolojik özellikleri incelenebilmektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. VMQ Karışımlarının Hazırlanması ve Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi

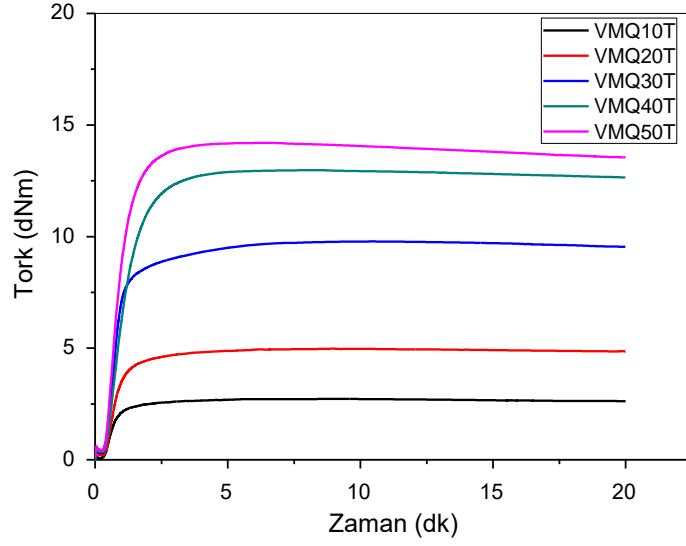
Farklı sertliklerdeki silikonların reolojik ve mekanik özelliklerinin kıyaslanabilmesi amacıyla 10, 20, 30, 40 ve 50 Shore A sertliğinde VMQ silikonlar ile Tablo 4.1' de verilen reçetelere göre hamurlar hazırlanmıştır. Hamurlar Thermo HAAKE Rheomix marka mikser kullanılarak hazırlanmıştır.

Tablo 4.1. Tez çalışması kapsamında hazırlanan karışımlar ve bileşenleri

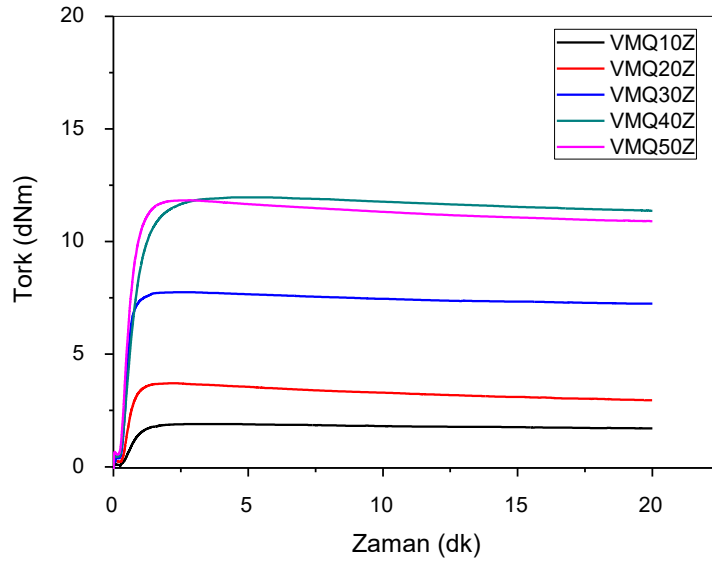
Karışımlar	Bileşenler (phr)				
	VMQ	Peroksit (DBPH)	TAIC	ZDA	Kalıp Ayırıcı
VMQ10T	100	0,8	0,4	-	1,2
VMQ20T	100	0,8	0,4	-	1,2
VMQ30T	100	0,8	0,4	-	1,2
VMQ40T	100	0,8	0,4	-	1,2
VMQ50T	100	0,8	0,4	-	1,2
VMQ10Z	100	0,8	-	0,4	1,2
VMQ20Z	100	0,8	-	0,4	1,2
VMQ30Z	100	0,8	-	0,4	1,2
VMQ40Z	100	0,8	-	0,4	1,2
VMQ50Z	100	0,8	-	0,4	1,2
VMQ50	100	0,8	-	-	1,2
VMQ60	100	0,8	-	-	1,2

Tablo 4.1' de verilen örneklerin kodlanmasında VMQ kullanılan hammaddenin VMQ silikon olduğunu, 10,20,30 gibi sayılar VMQ' nun Shore A sertlik değerini, T ve Z harfleri sırasıyla TAIC ya da ZDA hızlandırıcı katkı kullanılarak hazırlandığını ifade etmektedir. Tablonun sonunda verilen VMQ50 ve VMQ60 karışımları ise 50 ve 60 Shore A sertliğinde karışımlar olup TAIC ya da ZDA içermemektedir.

Hazırlanan karışımların MDR cihazında reolojik testleri yapılmıştır. 180 °C'de 20 dakika süresince kürleşme davranışı incelenmiştir. TAIC içeren VMQ10T, VMQ20T, VMQ30T, VMQ40T ve VMQ50T' nin kür eğrileri Şekil 4.1'de; ZDA içeren 10,20,30,40 ve 50 Shore A sertliklerindeki karışımların kür eğrileri ise Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Farklı sertliklerde TAIC içeren karışımların reometre eğrileri



Şekil 4.2. Farklı sertliklerde ZDA içeren karışımların reometre eğrileri

Kür eğrilerinde ilk göze çarpan değişim silikonun Shore A sertliğinin artmasıyla tork değerinin hızla artmasıdır.

TAIC içeren farklı sertlik değerlerindeki karışımların MDR cihazından elde edilen reolojik verileri Tablo 4.1'de; ZDA içeren farklı sertlik değerlerindeki karışımların reolojik verileri ise Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Farklı sertliklerde TAIC içeren karışımlara ait reolojik veriler

Reolojik Parametreler	M _L (dNm)	M _H (dNm)	Ts2 (dk)	T90 (dk)	T95 (dk)	Kür Derecesi = M _H - M _L	CRI
VMQ10T	0,07	2,73	0,95	1,81	2,93	2,66	80,64
VMQ20T	0,20	4,98	0,69	2,09	3,32	24,78	64,51
VMQ30T	0,30	9,79	0,57	2,44	4,07	9,49	50,91
VMQ40T	0,35	12,98	0,61	2,34	3,00	12,63	54,34
VMQ50T	0,42	14,20	0,53	1,84	2,37	13,78	71,94

Tablo 4.1'de her bir karışım için belirtilen parametrelerden M_L minimum tork, M_H maksimum tork değerlerini ifade etmektedir. Maksimum ve minimum tork değerleri arasındaki fark pişme genliği veya kürleşme derecesini vermektedir. Kür derecesi sistemin çapraz bağ yoğunluğu ile doğru orantılıdır. T90 kürleşmenin %90 oranında gerçekleştiği anı belirtmektedir. CRI ise kür oranı indeksi (cure rate index) anlamına gelmektedir ve Eşitlik 8 ile elde edilmektedir (Surya, Sukeksi ve Hayeemasae, 2018).

$$CRI = 100 / (T_{C90} - T_{S1}) \quad (8)$$

Tablo 4.2'de verilen sonuçlardan silikonun sertliği arttıkça kürleşme derecesinin arttığı görülmektedir. CRI değerinin ise 10 Shore dan 30 Shore A'ya kadar azalıp daha sonra arttığı görülmektedir. CRI ne kadar büyükse kürleşme o kadar hızlı oluyor denilebilmektedir. Bu sonuçlara göre 10 Shore A sertlikteki silikonun en hızlı kürleştiği söylenebilir. Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de verilen CRI değerleri incelendiğinde aynı sertlikteki karışımlardan ZDA ilaveli karışımların CRI değerlerinin çok daha yüksek olduğu görülmektedir. VMQ10T karışımının CRI

değeri 80,64 iken VMQ10Z karışımının CRI değeri 156,25'tir. Bu durum ZDA içerikli karışımların kürleşme hızlarının TAIC içeren karışımlara göre daha yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Karışımların T90 değerleri de bu durumu desteklemektedir. Aynı sertlikte ZDA içeren karışımların T90 değerlerinin, TAIC içeren karışımların T90 değerlerinden düşük olduğu görülmektedir.

Tablo 4.3. Farklı sertliklerde ZDA içeren karışımlara ait reolojik veriler

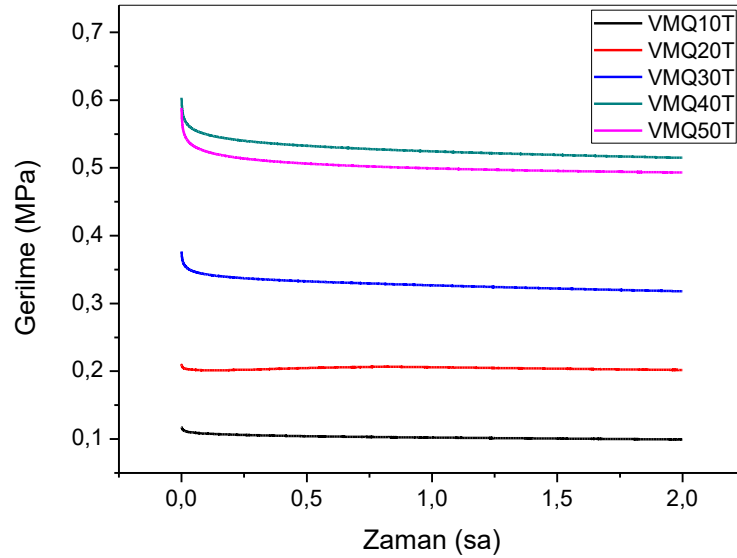
Reolojik Parametreler	M _L (dNm)	M _H (dNm)	Ts2 (dk)	T90 (dk)	T95 (dk)	Kür Derecesi = M _H · M _L	CRI (dk ⁻¹)
VMQ10Z	0,09	1,91	-	1,34	1,65	1,82	156,25
VMQ20Z	0,22	3,71	0,62	0,98	1,17	3,49	188,68
VMQ30Z	0,38	7,76	0,42	0,80	1,01	7,38	217,39
VMQ40Z	0,45	11,97	0,42	1,57	2,05	11,52	80
VMQ50Z	0,55	11,84	0,37	1,09	1,32	11,29	123,46

Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'te görüldüğü gibi silikon elastomer için tanımlanan Shore değerinin artmasıyla M_H değerinin arttığı görülmüştür. M_H değerinin artmasının iki sebebi olabilir. Birincisi çapraz bağ yoğunluğundaki artış, ikincisi ise sertlik artışı ile birlikte molekül ağırlığındaki artıştır. Bilindiği gibi molekül kütesinin artması ile kauçukların Shore A değeri artmaktadır. Bunun yanında aynı sertlikte TAIC içeren karışımların M_H değerlerinin ZDA içeren karışımların M_H değerlerinden yüksek olduğu görülmektedir. Bu, TAIC içeren karışımlardaki kürleşme oranlarının ZDA içeren karışımların kürleşme oranlarından yüksek olduğu anlamına gelmektedir. TAIC içeren karışımlar için çapraz bağ yoğunluğunun daha yüksek olmasının ana nedeni, TAIC moleküllerinin molekül başına üç vinil fonksiyonel gruba sahip olması, ZDA moleküllerinin ise iki vinil grubu içermesi olabilir (Şen ve ark., 2019). Daha önce polimer araştırma grubumuzda sertlik değeri 60 ve 70 Shore A olan VMQ ve PMVQ silikonlarla yürütülen çalışmalarda ZDA ve ZDMA gibi Tip I hızlandırıcılarının silikon elastomerler üzerindeki ana etkisinin kürleşme hızını arttırmak olduğu, TAC ve TAIC gibi Tip II hızlandırıcılarının ise kürleşme derecesini daha fazla arttırdığı kanıtlanmıştır (Kaymazlar, 2018).

4.2. Hazırlanan Karışımların Sıcaklık Taramalı Gerilme Durulma (TSSR) Davranışlarının İncelenmesi

Genel bilgiler bölümünde ayrıntılarıyla açıklandığı gibi TSSR yöntemi, elastomer malzemelerin çapraz bağ yoğunluğunu karakterize etmek için diğer yöntemlere göre daha hızlı sonuç veren, daha kolay bir yöntemdir. Test prosedürü, gerilmenin oda sıcaklığında hızlı bir şekilde uygulanmasının ardından 2 saatlik bir ön koşullandırma süresiyle başlar. Bu süre zarfında, kısa süreli gevşeme süreçleri meydana gelir ve numune izotermal olmayan test başlamadan önce yarı denge durumuna ulaşır. Daha sonra numunenin bulunduğu test kabini gerilim gevşemesi tamamlanincaya ya da numunenin kopması gerçekleşene kadar sabit bir hızla ısıtılır. Ortaya çıkan gerilme-sıcaklık eğrisi, incelenen numunenin termomekanik davranışı hakkında karakteristik bilgileri içerir. Bu çalışmada örnekler 2K/dk hızla 300 °C'ye kadar ısıtılmıştır.

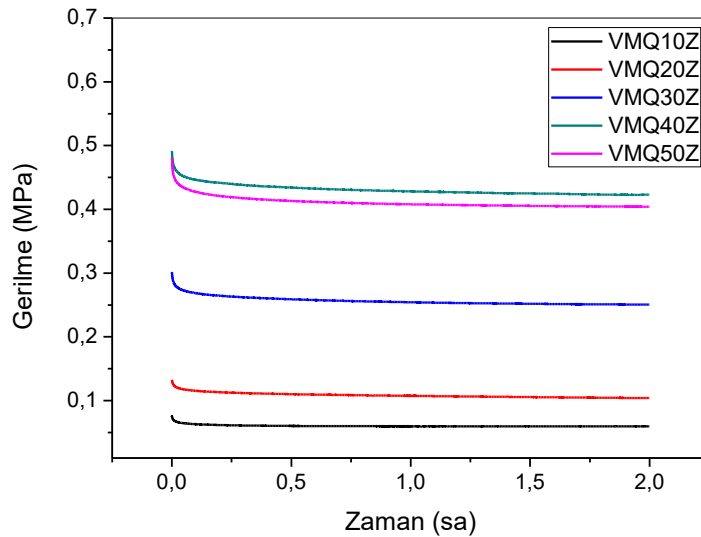
TSSR analizinin ilk aşaması olan izotermal durulma aşamasında VMQXXT serisi ve VMQXXZ silikon elastomerler için elde edilen izotermal durulma eğrileri sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Farklı sertliklerde TAIC içeren silikon karışımlarının izotermal gerilme – sıcaklık eğrileri

TAIC hızlandırıcı içeren farklı sertlik değerlerindeki karışımların Şekil 4.3'te verilen izotermal gerilme-sıcaklık eğrileri incelendiğinde sertlik arttıkça izotermal

gevşeme oranının arttığı görülmüştür. Gevşeme oranı, gerdirilmiş elastomerin $t=0$ anındaki gerilme kuvveti ve 2 saat izotermal durulma sonundaki gerilme kuvveti kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen izotermal gevşeme oranları Tablo 4.3'te verilmiştir. Buna göre VMQ20T sistemi hariç diğer sistemlerin % gevşeme oranları çok büyük değişim göstermemektedir. 20 Shore A sertliğindeki VMQ20T karışımının gevşeme oranının düşük olması, karışımda kullanılan silikanın çöktürülmüş silika olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Deneysel bölümde belirtildiği gibi 20 Shore A sertlikteki silikon hariç diğer silikonların tamamı dumanlı (fumed silika) ile hazırlanmışken 20 Shore A' da çöktürülmüş silika kullanılmıştır. 20 Shore A sertlikte dumanlı silika ile hazırlanan bir kauçuk temin edilemediği için serinin tamamlanması için bu silikon zorunlu olarak kullanılmıştır. Tablo 4.4'te TAIC içeren farklı sertliklerdeki karışımların Δ Gerilme değerine bakıldığında ise sertlik artışı ile birlikte Δ Gerilmenin arttığı, yani gevşeme değerinin arttığı görülebilmektedir. Sertlik arttıkça, molekül ağırlığının artması, buna bağlı olarak da zincir takılmalarının artması ve çapraz bağların uzunluklarının fazla olmasının; gevşeme değerinin sertlikle artmasının sebebi olduğu düşünülmektedir. ZDA hızlandırıcı içeren farklı sertlikler değerlerindeki karışımların izotermal gerilme sıcaklık eğrileri Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekil 4.4'e göre gerilme değerlerinin ve gevşeme miktarlarının sertliğin artması ile birlikte arttığı görülmektedir.



Şekil 4.4. Farklı sertliklerde ZDA içeren silikon karışımlarının izotermal gerilme – sıcaklık eğrileri

Tablo 4.4. Farklı sertliklerde TAIC içeren silikon karışımlarının izotermal gerilme – sıcaklık eğrilerinden elde edilen izotermal gevşeme oranları

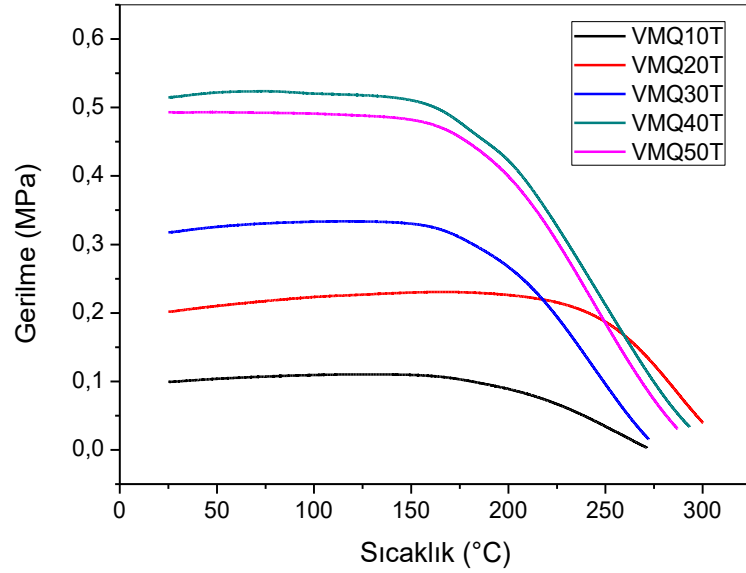
Karışımlar	t = 0 anındaki gerilme değeri σ_0 (MPa)	2 saat sonundaki gerilme değeri σ_s (MPa)	Δ Gerilme (MPa)	İzotermal Gevşeme Oranı (%)
VMQ10T	0,12	0,1	0,02	16,67
VMQ20T	0,21	0,2	0,01	4,76
VMQ30T	0,38	0,32	0,06	15,79
VMQ40T	0,6	0,52	0,09	15,00
VMQ50T	0,59	0,49	0,1	16,95

Tablo 4.5'te ZDA içeren farklı sertliklerdeki karışımların izotermal test sırasında ilk andaki gerilme değerleri, 2 saatlik izotermal test süresi sonundaki gerilme değeri, bunların arasındaki fark ve % izotermal gevşeme oranları verilmiştir. TAIC içeren karışımlara benzer şekilde 20 Shore sertliğindeki VMQ20Z karışımı hariç diğer karışımların yüzde gevşeme oranlarının yakın olduğu görülebilmektedir.

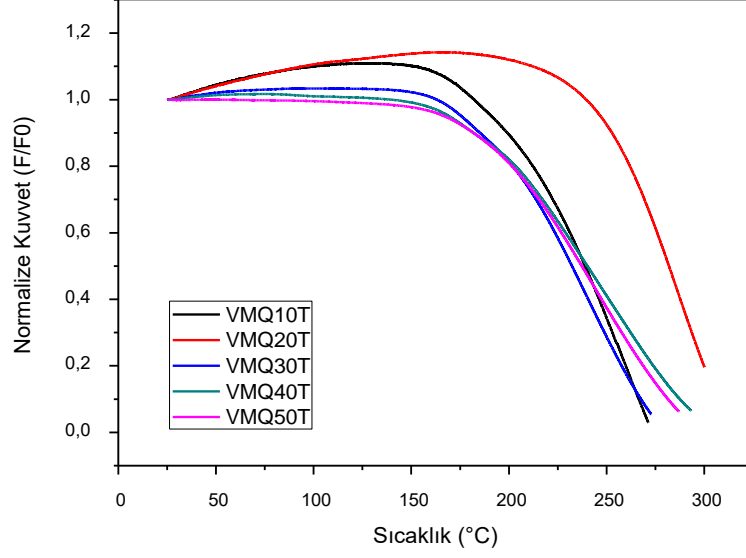
Tablo 4.5. Farklı sertliklerde TAIC içeren silikon karışımlarının izotermal gerilme – sıcaklık eğrilerinden elde edilen izotermal gevşeme oranları

Karışımlar	t = 0 anındaki gerilme değeri σ_0 (MPa)	2 saat sonundaki gerilme değeri σ_s (MPa)	Δ Gerilme (MPa)	İzotermal Gevşeme Oranı (%)
VMQ10Z	0,07	0,06	0,01	14,29
VMQ20Z	0,13	0,1	0,03	23,08
VMQ30Z	0,3	0,25	0,05	16,67
VMQ40Z	0,49	0,42	0,07	14,29
VMQ50Z	0,48	0,4	0,08	16,67

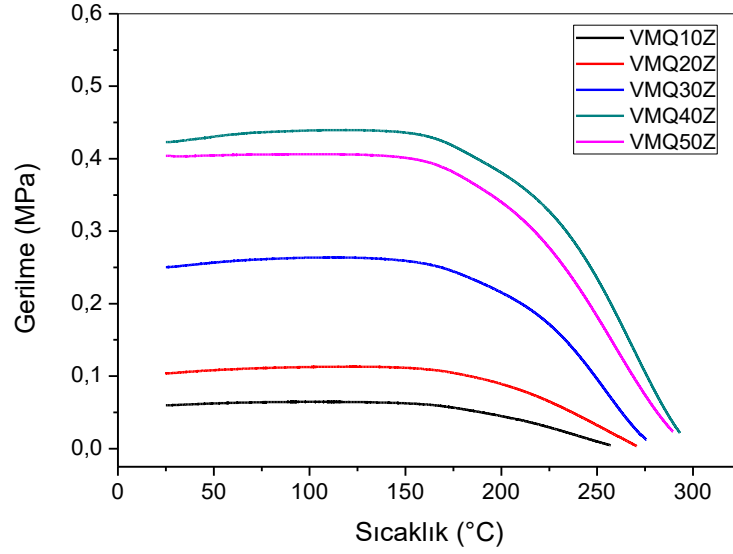
İzotermal çalışmalardan sonra izotermal olmayan gevşeme davranışlarının incelenmesi amacıyla ısıtma programında 2. aşamaya geçilmiş ve 2. saatin sonunda örnek 2K/dk hızla 300 °C'ye kadar ısıtılmıştır. İzotermal olmayan TSSR eğrileri iki şekilde değerlendirilebilir. Gerilme değerinin sıcaklıkla mutlak değişimi şeklinde veya başlangıç gerilim değerine göre hesaplanan normalize edilmiş kuvvet değerinin sıcaklıkla değişimini gösteren normalize-kuvvet sıcaklık eğrileri şeklinde. TAIC ve ZDA içeren farklı sertlik değerlerindeki karışımların izotermal olmayan durulma eğrileri ve normalize edilmiş izotermal olmayan durulma eğrileri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da VMQXXT serisi için Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de VMQXXZ serisi için verilmiştir.



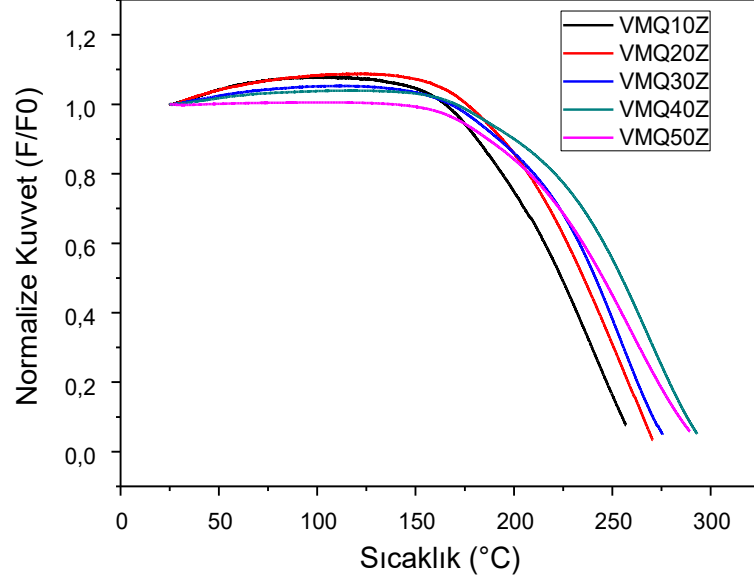
Şekil 4.5. TAIC içeren farklı sertlik değerlerindeki karışımların izotermal olmayan durulma eğrileri



Şekil 4.6. TAIC içeren farklı sertlik değerlerindeki karışımların normalize edilmiş izotermal olmayan durulma eğrileri



Şekil 4.7. ZDA içeren farklı sertlik değerlerindeki karışımların izotermal olmayan durulma eğrileri



Şekil 4.8. ZDA içeren farklı sertlik değerlerindeki karışımların normalize edilmiş izotermal olmayan durulma eğrileri

TSSR' de izotermal olmayan kuvvet-sıcaklık eğrisinden T_{10} , T_{50} , T_{90} , kauçuk indeksi (RI) ve elastomerin çapraz bağ yoğunluğu gibi belirli karakteristik değerler hesaplanır. T_x sıcaklığı, F kuvvetinin başlangıcına göre yaklaşık % X oranında azaldığı sıcaklık anlamına gelir. Kauçuk indeksi (RI) yani TSSR indeks, malzemenin kauçuk benzeri davranışının bir ölçüsüdür ve denkleme göre kuvvet-sıcaklık eğrisinin altında kalan alandan hesaplanır. Tablo 4.6'da TAIC içeren farklı sertlik değerlerindeki karışımların izotermal olmayan TSSR eğrilerinden elde edilen veriler verilmiştir.

Tablo 4.6. Farklı sertliklerde TAIC içeren karışımların TSSR izotermal olmayan kuvvet – sıcaklık eğrisinden elde edilen değerler

Karışımlar	σ_0 (MPa)	T10 (°C)	T50 (°C)	T90 (°C)	TSSR İndeks	κ_0 (Pa/K)	ν (mol/m ³)
VMQ10T	0,1	199,3	239	266,5	0,92	227,3	25,9
VMQ20T	0,2	252,9	282	300,1	1,00	382,6	43,6
VMQ30T	0,32	190,3	234,3	267,1	0,87	389,4	44,36
VMQ40T	0,51	181,9	240,2	287,5	0,81	406,5	46,32
VMQ50T	0,49	181,9	237,3	281,4	0,81	-	-

Burada verilen, çapraz bağ yoğunluğu değeri olup σ_0 , karışımların ilk andaki gerilme değerleridir. Sertlik artışı ile birlikte σ_0 değerinde artış gözlemlenmektedir. Bu artışın sebebi çapraz bağ yoğunluğundaki artış ya da molekül ağırlığındaki artış olabilir. 10, 20, 30 ve 40 Shore A sertliğindeki VMQ10T, VMQ20T, VMQ30T ve VMQ40T karışımları için başlangıçtaki kuvvetin %10, %50 ve %90 oranlarında azaldığı sıcaklıklar olan T10, T50 ve T90 sıcaklıklarında çapraz bağ yoğunluğu veya molekül kütlesi artışı ile arttığı gözlemlenmiştir. Bu durumun artan çapraz bağ yoğunluğu ile malzemelerin ısı kararlılık özelliklerindeki artış nedeniyle olduğu düşünülmektedir. 50 Shore A sertliğindeki VMQ50T karışımının ise cihaz tarafından çapraz bağ yoğunluğu değeri hesaplanamamış olup T10, T50 ve T90 değerlerinde 40 Shore A sertliğindeki VMQ40T değerlerine göre bir miktar daha düşüş olduğu belirlenmiştir.

Sertlik değerinin artmasıyla çapraz bağ yoğunluğunun belirlendiği bölgedeki eğim değerinin giderek azalması ve 50 Shore A değerinde eğim değerinin sıfır olması TSSR tekniği ile silikon elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğunun (ÇBY)

bulunmasının ya elastomerin Shore A değeri dolayısıyla molekül büyüklüğü ya da çapraz bağ yoğunluğu ile sınırlandırıldığını göstermektedir. Nitekim daha önce grubumuzda 50, 60 ve 70 Shore A sertlikteki silikon elastomerlerle yapılan birçok çalışmada ÇBY değeri TSSR ile tayin edilememiştir (Aksüt, 2020);(Kaymazlar, 2018). Bu nedenle aşağıda ÇBY' nin bulunması analizleri daha ayrıntılı anlatılmış ve ÇBY' nin silikon elastomerler için TSSR belirlenebilmesi için bir limit ÇBY değeri varsa bunun belirlenmesine çalışılmıştır.

ZDA hızlandırıcı içeren karışımların izotermal olmayan TSSR eğrilerinden elde edilen değerler Tablo 4.7'de verilmiştir. TAIC içeren karışımlara benzer şekilde; 10, 20, 30 ve 40 Shore A sertliklerindeki VMQ10Z, VMQ20Z, VMQ30Z ve VMQ40Z karışımlarının sertlik arttıkça, çapraz bağ yoğunluklarının ve T10, T50 ve T90 değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. ZDA içeren elastomerlerin ÇBY değerleri TAIC içeren karışımlar ile kıyaslandığında TAIC içeren sistemlerin daha yüksek ÇBY değerine sahip olduğu görülmüştür. Bunun sebebi daha önce açıklandığı gibi TAIC hızlandırıcıda 3 vinil fonksiyonel grubu olmasına rağmen bu sayı ZDA' da 2'dir. TAIC ve ZDA ile hazırlanan elastomerlerin aynı sertlikteki örnekleri için T10, T50 ve T90 değerleri açısından sistematik bir artma veya azalma gözlenmemiştir. 50 Shore A sertliğindeki VMQ50T karışımında olduğu gibi başlangıç bölgesinde gerilim değerinde bir artış olmadığı için cihaz tarafından çapraz bağ yoğunluğu değeri hesaplanamamıştır.

Tablo 4.7. Farklı sertliklerde TAIC içeren karışımların TSSR izotermal olmayan kuvvet – sıcaklık eğrisinden elde edilen değerler

Karışımlar	ρ (MPa)	T10 (°C)	T50 (°C)	T90 (°C)	TSSR İndeks	K0 (Pa/K)	ν (mol/m ³)
VMQ10Z	0,06	181,2	224,1	255	0,88	143,4	16,34
VMQ20Z	0,1	194	235,5	265,6	0,9	249,8	28,46
VMQ30Z	0,25	192,2	241,5	270,6	0,88	332,2	37,85
VMQ40Z	0,42	200,1	254,8	288	0,87	387,1	44,1
VMQ50Z	0,4	186,7	245,3	284,1	0,83	-	-

Tablo 4.6 ve Tablo 4.7’de görüldüğü gibi sertlik arttıkça karışımların çapraz bağ yoğunluklarında artış gözlemlenmiştir. Ancak 50 Shore A sertliğindeki VMQ50T ve VMQ50Z karışımlarına gelindiğinde cihazdan bir çapraz bağ yoğunluğu değeri elde edilememiştir. Bunun sebebini anlamak için karışımların izotermal olmayan gerilme-sıcaklık eğrilerinin eğimleri daha ayrıntılı incelenmiş ve kauçuk elastikiyet teorisine göre, geliştirilen temel eşitlikler kullanılarak el ile çapraz bağ yoğunluğu hesaplamaları tekrar yapılmıştır.

4.2.1. TSSR İzotermal Olmayan Eğrilerden Çapraz Bağ Yoğunluğunun Hesaplanması

Kauçuk elastikiyet teorisine göre mekanik gerilim, mutlak sıcaklık T ile orantılıdır ve Eşitlik 9 ile ifade edilebilir (Vennemann, Bökamp, Bröker, 2006).

$$\sigma = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{M_c} (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (9)$$

Burada ρ yoğunluk, $\lambda = l/l_0$ gerinim oranı ve R evrensel gaz sabitidir. M_c , elastik olarak aktif ağ zincirlerinin ortalama molar kütlesi, bir başka deyişle çapraz bağlar arasındaki molekül kütlesi olarak tanımlanır ve çapraz bağ yoğunluğu değeri ile ters orantılıdır (Vennemann, Bökamp, Bröker, 2006) (Şen ve ark., 2003).

$$\nu = \frac{\rho}{M_c} \quad (10)$$

Kauçuk sıcaklık değişimlerine göre oldukça karmaşık bir davranış sergiler. Çoğu malzemenin doğrusal genleşme katsayısı α pozitifdir, eğer gerinim arttırılırsa kürlenmiş olanın katsayısı pozitiften negatif değerlere değişir. α 'nın işaretindeki bu değişiklik termoelastik inversiyon olarak da bilinir ve $> 1,1$ gerinim oranında, sabit yük koşulu altında gözlemlenir. Kauçuğun termoelastik davranışının bir başka yönü de bununla yakından ilgilidir. Sabit gerilme koşulu altında gerilme oranı λ 1,1 değerini aşarsa, sıcaklık T ile geriliminde bir artış da gözlenir. Eşitlik 11'de verilen κ katsayısı, sıcaklığa göre mekanik gerilmenin türevi olarak tanımlanmıştır (Vennemann, Bökamp, Bröker 2006; Şen, Aksüt, Karaağaç, 2020).

$$\kappa = (\partial_{\sigma} / \partial_T)_{\lambda, P} \quad (11)$$

Sabit gerilimde, gerilim-sıcaklık grafiğinin eğimi çapraz bağ yoğunluğunu değerini verir. Eşitlik 9 ve Eşitlik 10'un kombinasyonundan elde edilen Eşitlik 12'den çapraz bağ yoğunluğu, deneysel olarak elde edilen sıcaklık katsayısı kullanılarak kolaylıkla elde edilebilir.

$$\nu = \frac{\kappa}{R \cdot (\lambda - \lambda^{-2})} \quad (12)$$

İzotermal olmayan TSSR gerilim gevşeme eğrilerinden elde edilen çapraz bağ yoğunlukları ve bu değerler ve Eşitlik 10 ile elastomerlerin yoğunluk değerleri kullanılarak elde edilen çapraz bağlar arasındaki molekül kütlesi (M_c) değerleri Tablo 4.8'de verilmiştir.

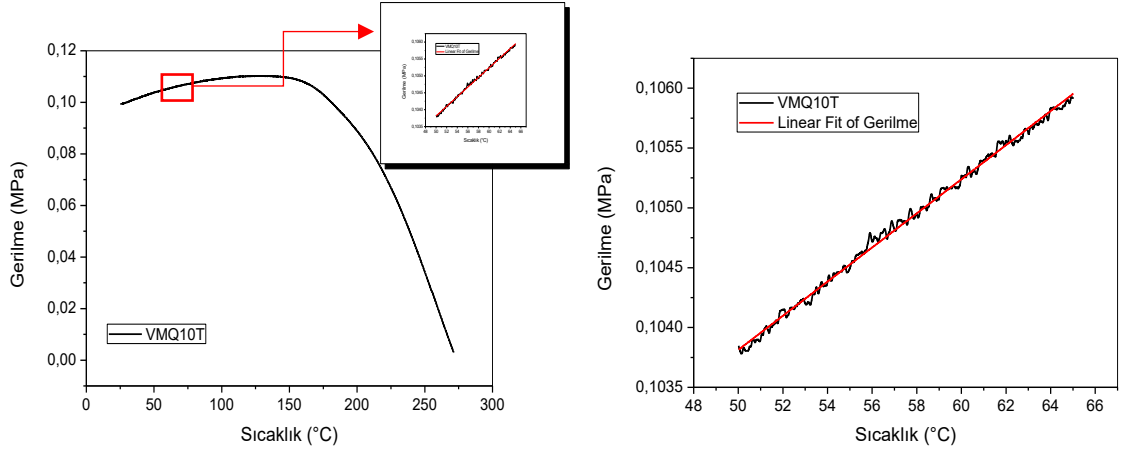
Tablo 4.8. TAIC varlığında hazırlanan VMQ elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğunun ve çapraz bağlar arasındaki molekül kütlelerinin değişimi

KARIŞIM	ρ (g/cm³)	ν (mol/m³)	M_c (g/mol)
VMQ10T	1,04	25,9	40154
VMQ20T	1,07	43,6	38990
VMQ30T	1,11	44,36	25022
VMQ40T	1,11	46,32	23963
VMQ50T	1,13	-	-
VMQ10Z	1,04	16,34	63647
VMQ20Z	1,07	28,46	37596
VMQ30Z	1,11	37,85	29326
VMQ40Z	1,11	44,1	25170
VMQ50Z	1,13	-	-

Cihazın yazılımından 50 Shore A sertliğindeki VMQ50T ve VMQ50Z karışımlarının çapraz bağ yoğunluğu değerleri elde edilemediğinden M_c değerleri de hesaplanamamıştır. Tablodan görüldüğü gibi hem TAIC hem de ZDA içeren sistemler için elastomerin sertlik değeri ya da molekül kütlesi arttıkça çapraz yoğunluğunun arttığı ve M_c değerinin azaldığı görülmüştür. Bunun sebebinin yüksek molekül kütlelerine gidildikçe zincir hareketliliğinin sınırlandırılması sonucunda çapraz Bağlanma reaksiyonlarının olasılığının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

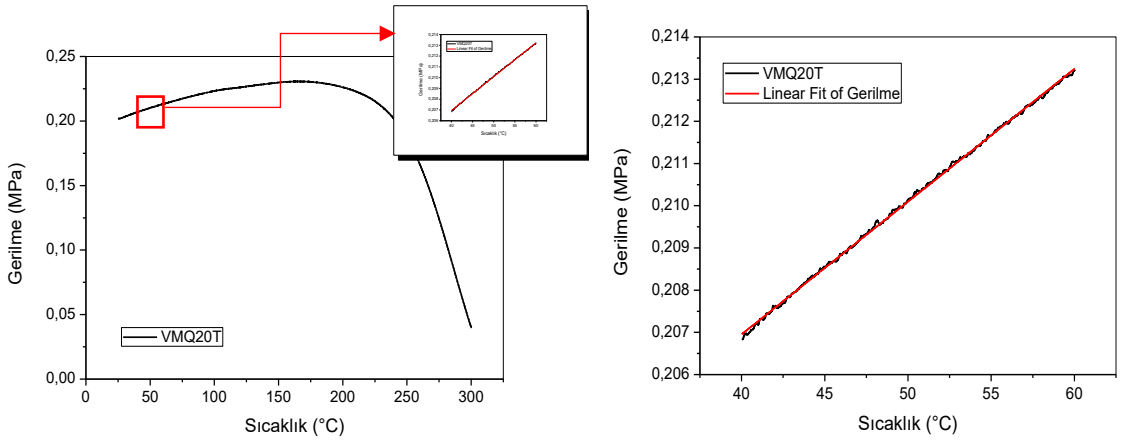
İzotermal olmayan durulma eğrilerinden görüldüğü gibi TSSR eğrilerinin başlangıç bölgesi yani ÇBY' nin hesaplandığı sıcaklık aralığı oldukça geniş bir bölgededir. Yazılımın bu kadar geniş bir sıcaklık aralığında çapraz bağ yoğunluğunu ne kadar doğru ve güvenilir olarak hesapladığını kontrol etmek amacıyla TSSR kuvvet-sıcaklık verileri bir bilimsel grafik çizme programı kullanılarak tekrar çizilmiş ve eğrilerin başlangıç bölgesinde doğrusal artışın gözlemlendiği bölgeden elden edilen eğim değerleri ve Eşitlik 12 kullanılarak tekrar elle hesaplanmıştır.

Farklı sertliklerdeki karışımların izotermal olmayan durulma eğrileri ve bu eğrilerin başlangıç bölgesinin eğimleri aşağıdaki grafiklerde verilmiştir. Eğimler hesaplanırken eğrilerin doğrusal arttığı ve determinasyon katsayısı olan R^2 değerinin 0,99 olduğu sıcaklık aralıkları dikkate alınmıştır.



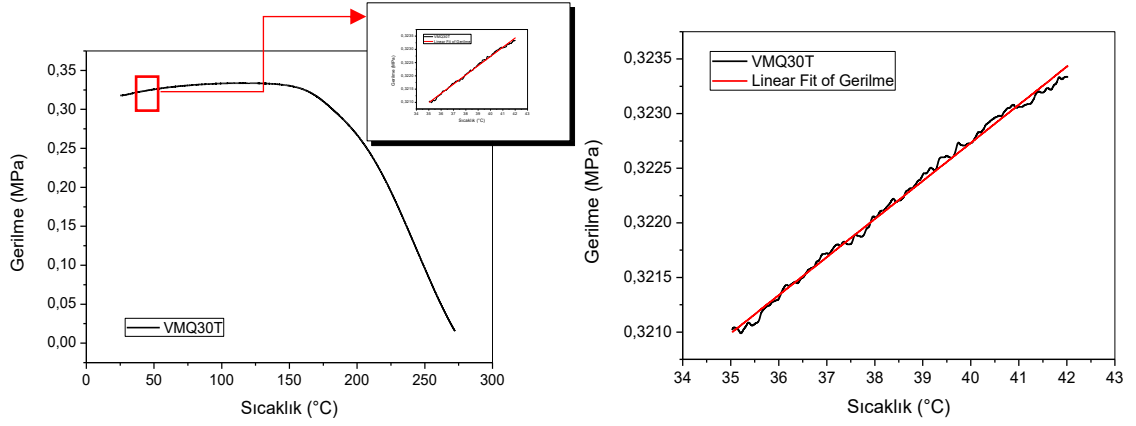
Şekil 4.9. VMQ10T karışımının a) izotermal olmayan durulma eğrisi b) izotermal olmayan durulma eğrisinin eğimi

Şekil 4.9’da verilen grafiklerde görülebileceği için VMQ10T karışımının izotermal olmayan durulma eğrisinde önce başlangıç bölgesinde doğrusal artışın olduğu sıcaklık aralığı belirlenmiştir. Bu bölge yaklaşık 50 – 90 °C sıcaklıklar arasında kalan bölgedir. Bu bölgenin eğimi, Şekil 4.9.b.’deki gibi belirlenmiş ve Eşitlik 12 kullanılarak ÇBY hesaplanmıştır.

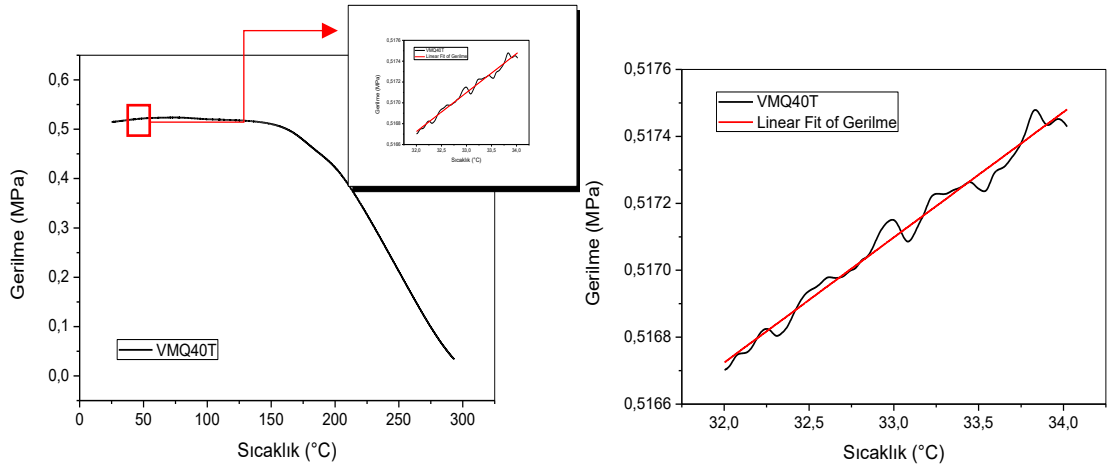


Şekil 4. 10. VMQ20T karışımının a) izotermal olmayan durulma eğrisi b) izotermal olmayan durulma eğrisinin eğimi

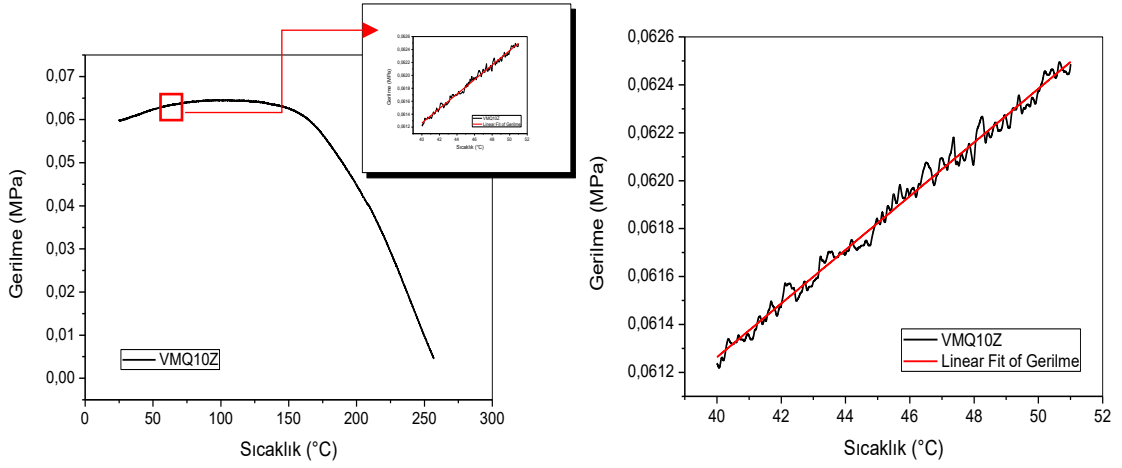
Şekil 4.10'da 20 Shore A sertliğinde TAIC içeren VMQ20T karışımının izotermal olmayan durulma eğrisi ve eğrinin eğim grafiği verilmiştir. Burada artışın olduğu bölge yaklaşık 20 – 120 °C arasındaki bölgedir. Bu bölgenin eğiminden yola çıkılarak çapraz bağ yoğunluğu hesaplanmıştır. VMQ30T ve VMQ40T karışımları için değerlendirilen eğriler de Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de verilmiştir.



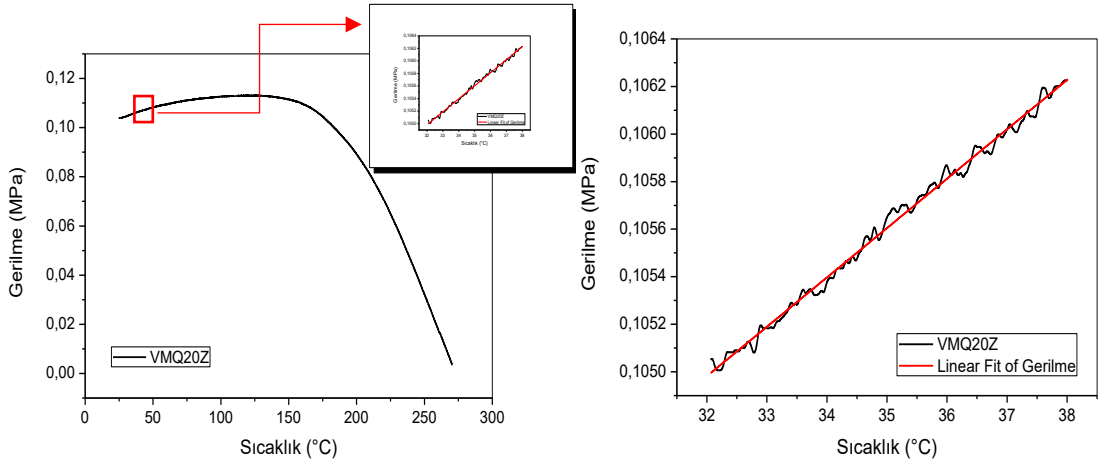
Şekil 4.11. VMQ30T karışımının a) izotermal olmayan durulma eğrisi b) izotermal olmayan durulma eğrisinin eğimi



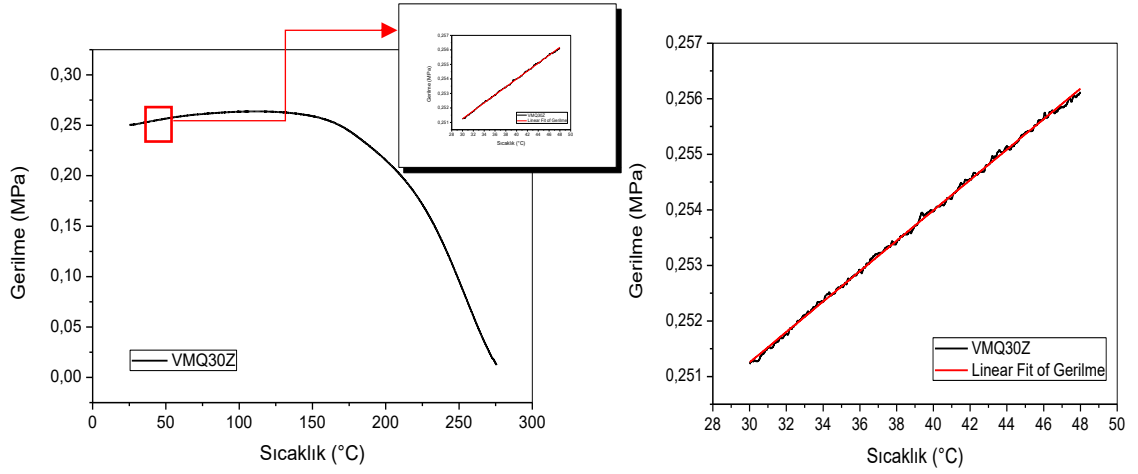
Şekil 4.12. VMQ40T karışımının a) izotermal olmayan durulma eğrisi b) izotermal olmayan durulma eğrisinin eğimi



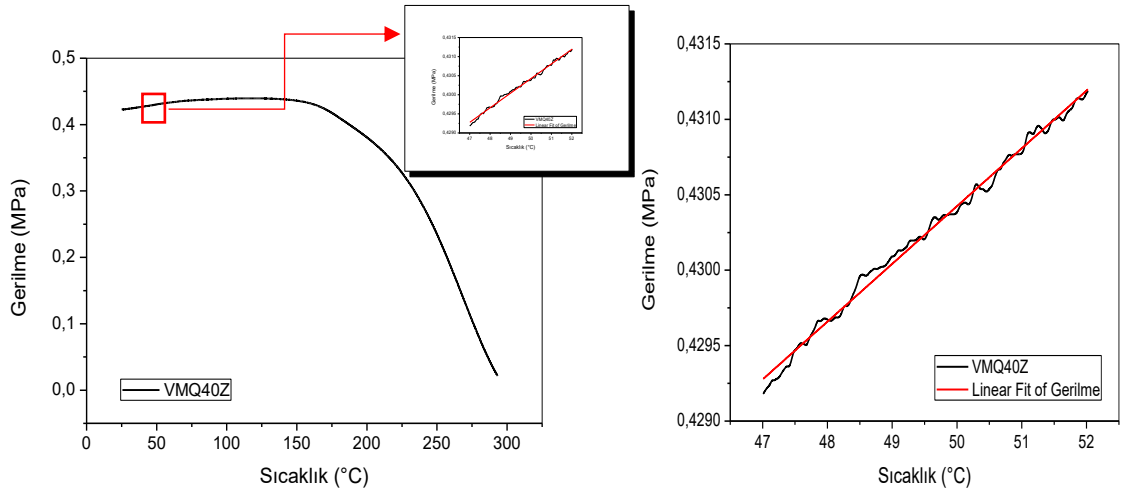
Şekil 4.13. VMQ10Z karışımının a) izotermal olmayan durulma eğrisi b) izotermal olmayan durulma eğrisinin eğimi



Şekil 4.14. VMQ20Z karışımının a) izotermal olmayan durulma eğrisi b) izotermal olmayan durulma eğrisinin eğimi



Şekil 4.15. VMQ30Z karışımının a) izotermal olmayan durulma eğrisi b) izotermal olmayan durulma eğrisinin eğimi



Şekil 4.16. VMQ40Z karışımının a) izotermal olmayan durulma eğrisi b) izotermal olmayan durulma eğrisinin eğimi

Tablo 4.9. Karışımların izotermal olmayan durulma eğrilerinden hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları

Karışım	Eğim (Pa/K)	$\lambda - \lambda^{-2}$	R (Pa.m/mol.K)	ρ (g/cm ³)	ν (mol/m ³)	M_c (g/mol)
VMQ10T	142,56	1,06	8,314	1,04	16,17	64316
VMQ20T	314,51	1,06	8,314	1,07	35,69	29980
VMQ30T	348,80	1,06	8,314	1,11	39,58	28044
VMQ40T	374,16	1,06	8,314	1,11	42,45	26148
VMQ50T	-	1,06	8,314	1,13	-	-
VMQ10Z	112,04	1,06	8,314	1,04	12,71	81825
VMQ20Z	207,60	1,06	8,314	1,07	23,56	45415
VMQ30Z	273,81	1,06	8,314	1,11	31,07	35725
VMQ40Z	382,79	1,06	8,314	1,11	43,43	25558
VMQ50Z	-	1,06	8,314	1,13	-	-

Karışımlar için, el ile hesaplanan çapraz bağ yoğunluklarının TSSR cihazının yazılımından elde edilen çapraz bağ yoğunluklarından biraz daha düşük olduğu görülmüştür (Tablo 4.10). Ancak her iki durumda da benzer şekilde sertlik arttıkça çapraz bağ yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir.

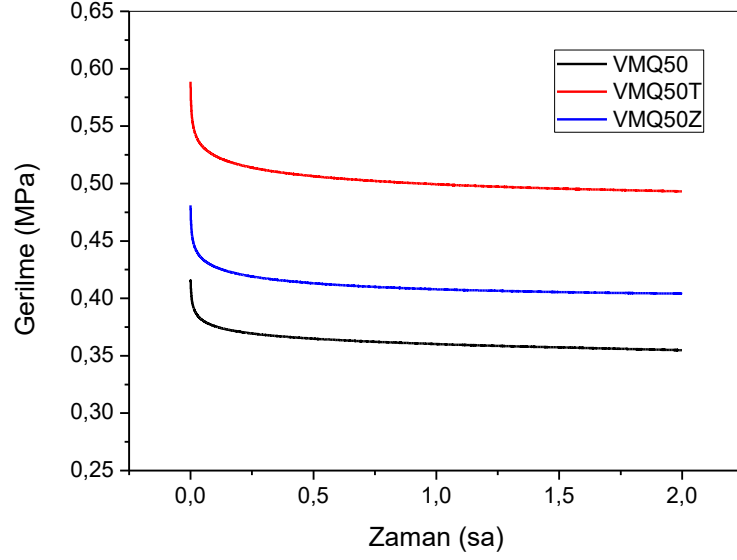
Tablo 4.10. Silikon elastomer karışımların TSSR cihazından elde edilen ve eğrilerden hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları

Silikon Karışımları	Çapraz Bağ Yoğunluğu	
	Cihazdan Elde Edilen (mol/m ³)	El ile Hesaplanan (mol/m ³)
VMQ10T	25,9	16,17
VMQ20T	43,6	35,69
VMQ30T	42,53	39,58
VMQ40T	46,32	42,45
VMQ50T	-	-
VMQ10Z	16,34	12,71
VMQ20Z	28,46	23,56
VMQ30Z	37,85	31,07
VMQ40Z	44,1	43,43
VMQ50Z	-	-

4.2.2. 50 Shore A Sertliğindeki Elastomerlerin TSSR Özelliklerinin Karşılaştırılması

TSSR cihazında 50 Shore A sertliğindeki karışımların çapraz bağ yoğunluğu değerlerinin neden hesaplanamadığını incelemek ve buna çapraz bağlanma derecesinin bir etkisinin olup olmadığını araştırmak amacıyla hızlandırıcı içermeyen VMQ50 karışımı da hazırlanmış, TSSR ile izotermal ve izotermal olmayan gevşeme davranışları incelenmiş ve sonuçları VMQ50T ve VMQ50Z karışımları ile karşılaştırılmalı olarak değerlendirilmiştir.

50 Shore A sertliğinde hızlandırıcı içeren ve içermeyen karışımların izotermal durulma eğrileri Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.17. 50 Shore A sertliğinde hızlandırıcı içeren ve içermeyen karışımların izotermal durulma eğrileri

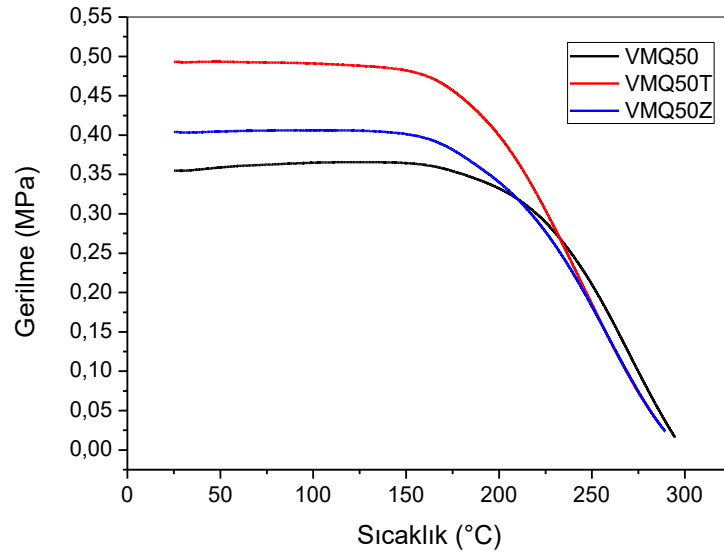
İzotermal durulma eğrilerine göre gerilme miktarının ve durulma oranının en yüksek TAIC hızlandırıcı içeren VMQ50T karışımında olduğu gözlemlenmektedir. Hızlandırıcı içermeyen 50 Shore VMQ50 karışımının gerilme değeri ve durulma oranının en düşük olduğu görülmektedir.

Tablo 4.11’de 50 Shore A sertliğinde hızlandırıcı içeren ve içermeyen karışımların izotermal test sırasında ilk andaki gerilme değerleri, 2 saatlik izotermal test süresi sonundaki gerilme değeri, bunların arasındaki fark ve % izotermal gevşeme oranları verilmiştir. Buna göre en yüksek gevşeme miktarı yani Δ Gevşeme değeri TAIC içeren VMQ50T karışımında gözlenmiştir. VMQ50T karışımının ardından 0,08 Δ Gevşeme değeri ile ZDA içeren VMQ50Z karışımı gelmektedir. Δ Gevşeme değeri en düşük hızlandırıcı içermeyen VMQ50 karışımında gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak hızlandırıcı ilavesi ile çapraz bağ yoğunluğu değerlerindeki artış olması düşünülmektedir.

Tablo 4.11. 50 Shore A sertliğinde hızlandırıcı içeren ve içermeyen silikon karışımlarının izotermal gerilme – sıcaklık eğrilerinden elde edilen izotermal gevşeme oranları

Karışımlar	t = 0 anındaki gerilme değeri σ_0 (MPa)	2 saat sonundaki gerilme değeri σ_s (MPa)	Δ Gerilme (MPa)	İzotermal Gevşeme Oranı (%)
VMQ50	0,35	0,41	0,06	17,14
VMQ50T	0,59	0,49	0,1	16,95
VMQ50Z	0,48	0,4	0,08	16,67

Şekil 4.18'de 50 Shore A sertliğinde hızlandırıcı içermeyen VMQ50 karışımı ve TAIC ile ZDA içeren VMQ50T ve VMQ50Z karışımlarının izotermal olmayan durulma eğrileri verilmiştir. Grafiğe göre en yüksek gerilim değerinin VMQ50T karışımında olduğu, en düşük gerilim değerinin ise hızlandırıcı içermeyen VMQ50 karışımında olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.18. 50 Shore A sertliğinde hızlandırıcı içeren ve içermeyen karışımların izotermal olmayan gerilme sıcaklık eğrileri

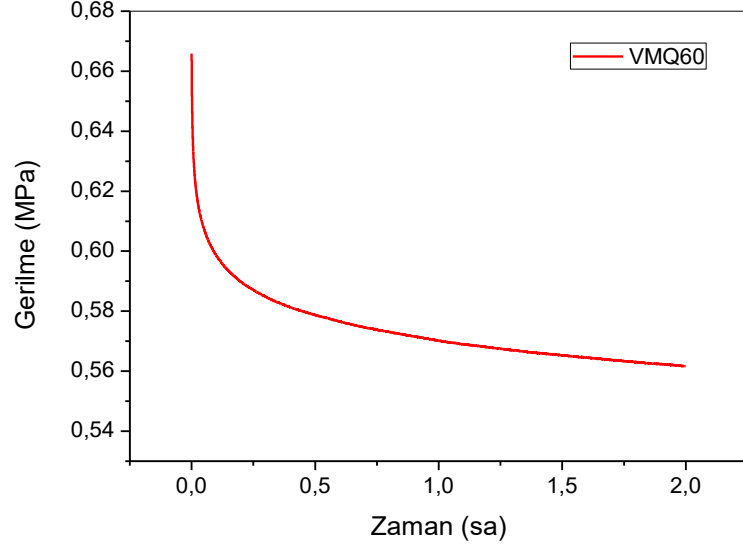
Çapraz bağ yoğunluğunun bulunmasında kullanılan düşük sıcaklık bölgesi incelendiğinde (yaklaşık 30-100 °C) TAIC ve ZDA içeren sistemlerde 150 °C gerilme değerinde bir artış gözlemlenmiştir. Çapraz bağlayıcı ko-ajan TAIC ve

ZDA içermeyen VMQ50 sistemde ise çok az da olsa entropik katkıdan dolayı gerilim değerinde bir artma gözlenmiştir. VMQ50 elastomerinin başlangıç bölgesinden elde edilen eğim değeri yukarıda verilen ilgili eşitlikler kullanılarak değerlendirilmiş ve bu sistem için ÇBY yoğunluğu $12,9 \text{ mol/m}^3$, çapraz bağlar arasındaki molekül kütlesi 87596 g/mol olarak bulunmuştur. VMQ50 için ÇBY değeri VMQ40 elastomerinden daha düşüktür. Bunun iki sebebi olabilir; Şekil 4.17'de görüleceği gibi %50 gerdirilmiş VMQ50 için gerilim değeri VMQ40'tan daha düşüktür, ancak gerilim değerinin düşük olması ÇBY değerinin $42,45 \text{ mol/m}^3$ ten $12,9 \text{ mol/m}^3$ e düşürecek boyutta değildir. VMQ50 için çapraz bağ yoğunluğunun bu denli düşük çıkmasının asıl sebebinin ÇBY değerinin artmasıyla TSSR eğrilerinin başlangıç bölgesindeki entropik değişimlerin yeterince olmaması ve gerilim gevşeme davranışlarının baskın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yaklaşık 42 mol/m^3 çapraz bağ yoğunluğundan sonra TSSR ile çapraz bağ yoğunluğunun gözlenememesi, bu değerden daha yüksek ÇBY değerine sahip silikon elastomerlerin ÇBY değerinin TSSR tekniği ile bulunamayacağını göstermiştir. Bunun sebebi yukarıda açıklandığı gibi çok yüksek çapraz bağ yoğunluklarına çıkıldığında entropik değişimlerin sıcaklık artışıyla hissedilemeyecek kadar düşük seviyede olmasıdır. Bu düşüncemizi desteklemek amacıyla 60 Shore A sertlik değerinde bir VMQ silikonu kullanarak da VMQ elastomerleri hazırlamış ve TSSR ile sıcaklık taramalı gerilim gevşeme özellikleri incelenmiştir.

4.2.3. 60 Shore A Sertliğindeki VMQ Elastomerinin TSSR Özelliklerinin İncelenmesi

60 Shore A sertliğinde hızlandırıcı içermeyen VMQ60 karışımının izotermal durulma eğrisi Şekil 4.19'da verilmiştir. Diğer sertliklerdeki karışımların gerilme değerlerine nazaran VMQ60 karışımının $t=0$ anında daha yüksek değerlerde gerilim değerine sahip olduğu görülmüştür.

Hızlandırıcı içermeyen 50 ve 60 Shore A sertliğinde silikon karışımlarının izotermal gerilme-sıcaklık eğrilerinden elde edilen izotermal gevşeme oranları Tablo 4.13'te karşılaştırılmıştır.

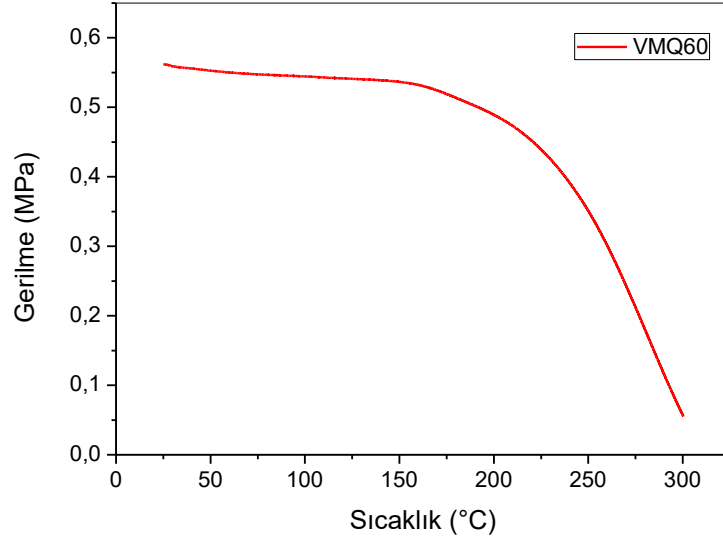


Şekil 4.19. 60 Shore A sertliğinde VMQ60 karışımının izotermal durulma eğrisi

Tablo 4.12. Hızlandırıcı içermeyen 50 ve 60 Shore A sertliğinde silikon karışımlarının izotermal gerilme – sıcaklık eğrilerinden elde edilen izotermal gevşeme oranları

Karışımlar	t = 0 anındaki gerilme değeri σ_0 (MPa)	2 saat sonundaki gerilme değeri σ_s (MPa)	Δ Gerilme (MPa)	İzotermal Gevşeme Oranı (%)
VMQ50	0,35	0,41	0,06	17,14
VMQ60	0,56	0,67	0,11	19,64

Tablo 4.12’de VMQ60 karışımının, hızlandırıcı içermeyen 50 Shore A sertliğindeki VMQ50 karışımının Δ Gerilme ve izotermal gevşeme oranları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Buna göre VMQ60 karışımının Δ Gerilme yani gerilme miktarı ve izotermal gevşeme oranı VMQ50 karışımına göre daha yüksektir. Bunun sebebinin artan sertlik ile birlikte çapraz bağ yoğunluğunun artması, dolayısıyla daha yüksek takımlar ve zincir hareketliliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.20. 60 Shore A sertliğinde VMQ60 karışımının izotermal olmayan gerilme sıcaklık eğrisi

VMQ60 karışımının izotermal olmayan gevşeme analizleri sonucunda elde edilen gerilim-sıcaklık eğrisi Şekil 4.20’de verilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla gerilim bölgesinde bir artış gözlenmemiş, tam tersine sıcaklığın artmasıyla eğri azalma göstermiştir. Bu azalmanın gerilim gevşemesi davranışının entropik etkiden daha baskın olmasının bir sonucudur. VMQ60 elastomeri ile yapılan TSSR çalışmaları sonucunda elde edilen bulgular silikon elastomerler için çapraz bağ yoğunluğunun bulunmasında TSSR tekniğinin silikonun sertliğinin 50 Shore A değerinin üzerinde olduğunda kullanılamayacağını kanıtlamıştır. Bu yöntem servis sıcaklıklarının belirlenmesi açısından da kritik bir yöntem olduğu için VMQ60 silikonu için T10, T50 ve T90 servis sıcaklıkları Tablo 4. 13’te verilmiştir. Servis sıcaklıkları daha önce hazırlanan sistemlerin servis sıcaklıkları ile karşılaştırıldığında VMQ60 sistemi en yüksek servis sıcaklığına sahip elastomer sistemidir.

Tablo 4.13. 60 Shore A sertliğinde VMQ60 karışımının TSSR izotermal olmayan kuvvet – sıcaklık eğrisinden elde edilen değerler

Karışımlar	ρ (MPa)	T10 (°C)	T50 (°C)	T90 (°C)	TSSR İndeks	K0 (Pa/K)	ν (mol/m ³)
VMQ60	0,56	187,1	263,7	300,2	0,82	-	-

Daha önce bu tez çalışmasının yürütüldüğü polimer araştırma laboratuvarlarında yapılan çalışmalarda 60, 70 Shore A gibi yüksek sertlikte VMQ ve PVMQ elastomerleri ile TSSR' de izotermal olmayan gerilim-sıcaklık eğrilerinden, entropik değişimden dolayı gerilim sıcaklık eğrilerinin başlangıç bölgesinde bir artış gözlenmemiş ancak bunun kök sebepleri üzerinde fazla durulmamıştır.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarla bu konuya tam olarak bir açıklık getirilmiş ve TSSR yönteminin silikon elastomerler için sınırlayıcı limitleri ortaya konmuştur. Hazırlanan silikon karışım serileri göz önüne alındığında sertlik arttıkça izotermal durulmada, gevşeme miktarlarında ve gerilim miktarlarında artış yaşandığı; izotermal olmayan testlerde ise gerilim bölgesindeki ilk artış eğiminde bir azalma yaşandığı görülmüştür. Aynı zamanda sertlik arttıkça 40 Shore A sertliğe kadar çapraz bağ yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir. Ancak 40 Shore A' dan daha yüksek sertlikte gerilim bölgesinde bir artış gözlemlenmemiş ve çapraz bağ yoğunlukları hesaplanamamıştır. TAIC ve ZDA içeren 50 Shore A sertliğindeki VMQ elastomerlerinde izotermal olmayan eğride gerilim değeri sabit olarak ilerlemiş daha sonra bir düşüş yaşanmıştır. Hızlandırıcı içermeyen sistemde ise çok düşük bir eğimle artış gözlenmiştir. 60 Shore A sertliğindeki karışıma gelindiğinde ise gerilim bölgesinde doğrudan bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu durumun artan çapraz bağ yoğunluğu değeri ile birlikte, zincir hareketlerindeki artışın, buna bağlı olarak numunelerin daha yüksek gevşeme miktarlarına sahip olması ve bu durumun sıcaklıkla birlikte gerilimdeki ilk artışın yani entropik değişimlerin önüne geçmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

Çalışmalar silikon elastomerlerin ÇBY seviyesinin TSSR ile ÇBY belirlenmesi uygulaması açısından kritik bir parametre olduğunu göstermiştir. ÇBY

değerlerinin ve yönteminin doğruluğunun kontrolü için hazırlanan elastomerlerin ÇBY değerleri RPA sistemi kullanılarak da hesaplanmıştır.

4.3. VMQ Elastomerlerin Kauçuk Proses Analizörü (RPA) ile Çapraz Bağ Yoğunluklarının Belirlenmesi

Çapraz bağ yoğunluğu, bir vulkanizatın fiziksel özelliklerini belirlemede son derece önemli bir faktördür. RPA kauçuk bileşiklerin kayma modül değerlerini G' , G'' ve G^* değerlerini ölçmek için tasarlanmış bir reometredir (Chen, Wang ve Xu, 2012). Çok çeşitli gerinim genlikleri ve sıcaklıklarında gerinim ve frekans taramaları ile çalıştırılabilir. Malzemeler, kürlenmemiş durumda olduğu kadar kürlenmiş durumda da incelenebilir. Çiğ dayanım için kullanılan aynı numune ile vulkanizasyon gerçekleştirilebilir, bu sayede kauçuk bileşiğinin çeşitli özelliklerine dair bilgiler elde edilebilir.

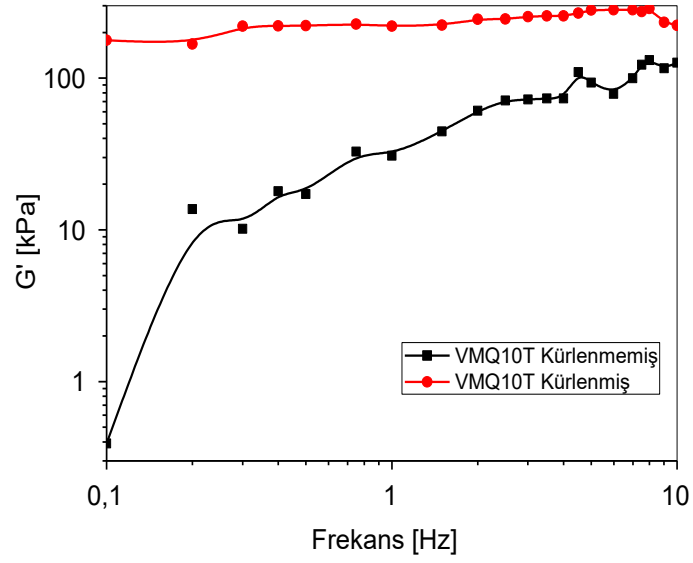
Bu tez kapsamında karışımların çapraz bağ yoğunluklarının hesaplanması için gerinim 0,01 °de %0,14 deformasyon oranında tutularak kürlenmiş ve kürlenmemiş karışımların 0,1 Hz ile 10 Hz aralığında frekans taraması yapılmıştır. Frekans taramasında; gerinim ve sıcaklık sabit tutularak, frekans önceden belirlendiği şekilde değişim göstermektedir. Frekans taraması için program parametreleri Tablo 4.14'te verilmiştir.

Tablo 4.14. Karışımlara uygulanan RPA testi parametreleri

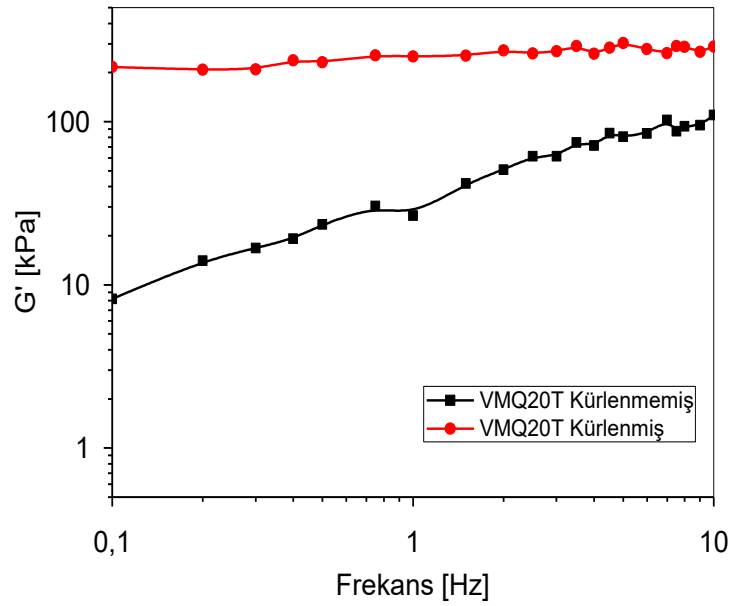
Metot	Deformasyon (derece)	Frekans (Hz)	Sıcaklık (°C)	Uygulanan Basınç (bar)	Zaman (dakika)
Frekans	0.010	-	80	2.250	2.880
Anizoter mal	0.500	1,667	180	2.250	4.00
Frekans	0.010	-	80	2.250	2.880

Hazırlanan karışımların Tablo 4.14'te verilen parametrelere göre TAIC içeren pişmemiş karışımın ve pişmiş elastomerin frekans taraması eğrileri Şekil 4.21 – Şekil 4.30'da verilmiştir.

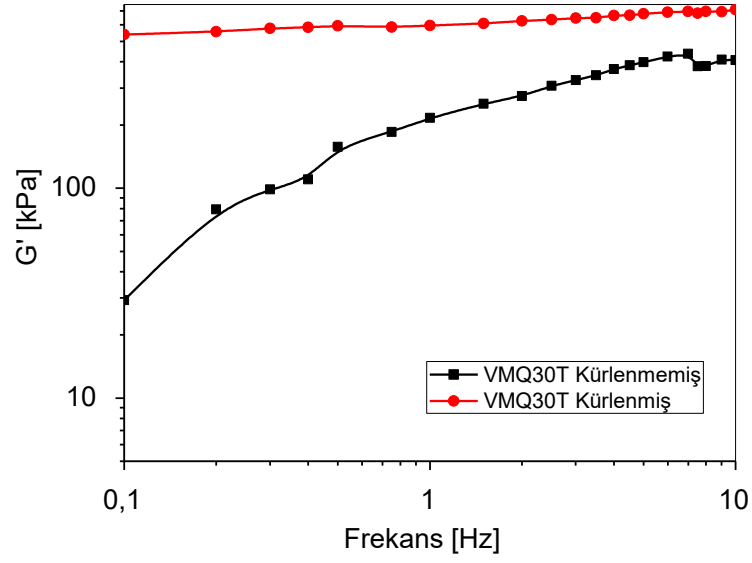
Eğrilerde görüldüğü gibi, tüm örnekler için kürlenmiş örneğin G' (depolama modülü) değeri, tüm frekanslarda kürlenmemiş örneğin G' değerinden yüksektir.



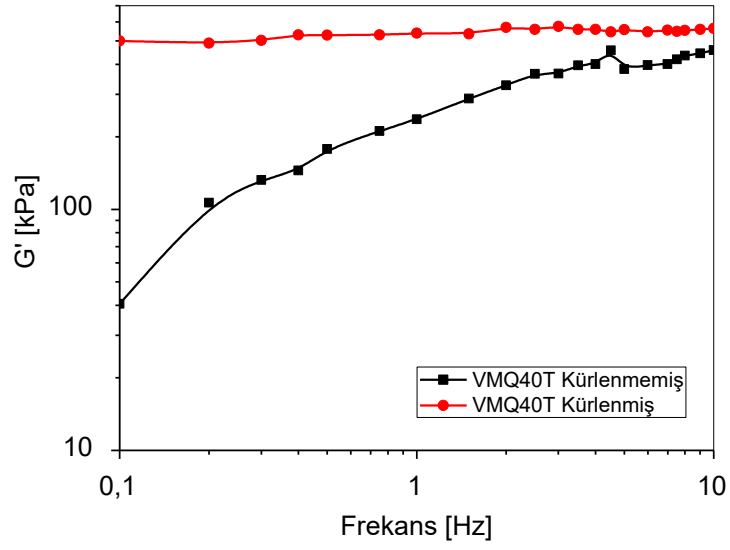
Şekil 4.21. VMQ10T karışımı kürlenmiş ve kürlenmemiş örneklerin frekans taraması eğrileri



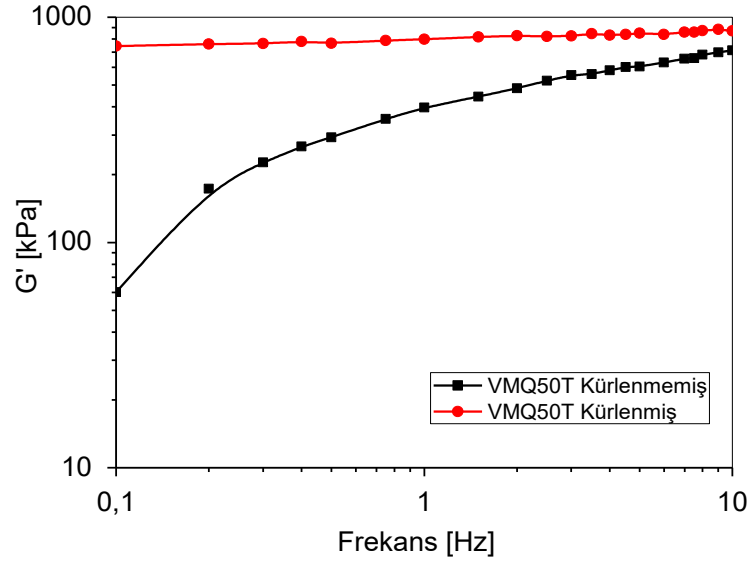
Şekil 4.22. VMQ20T karışımı kürlenmiş ve kürlenmemiş örneklerin frekans taraması eğrileri



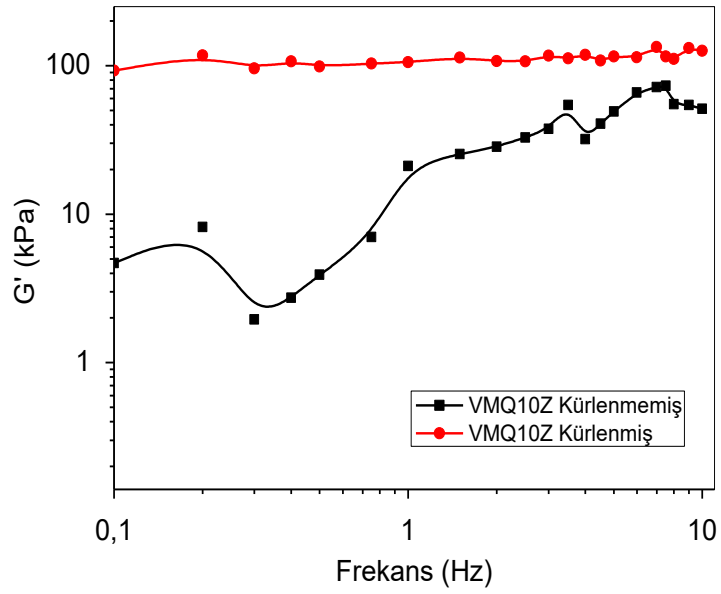
Şekil 4.23. VMQ30T karışımı kürlenmiş ve kürlenmemiş örneklerin frekans taraması eğrileri



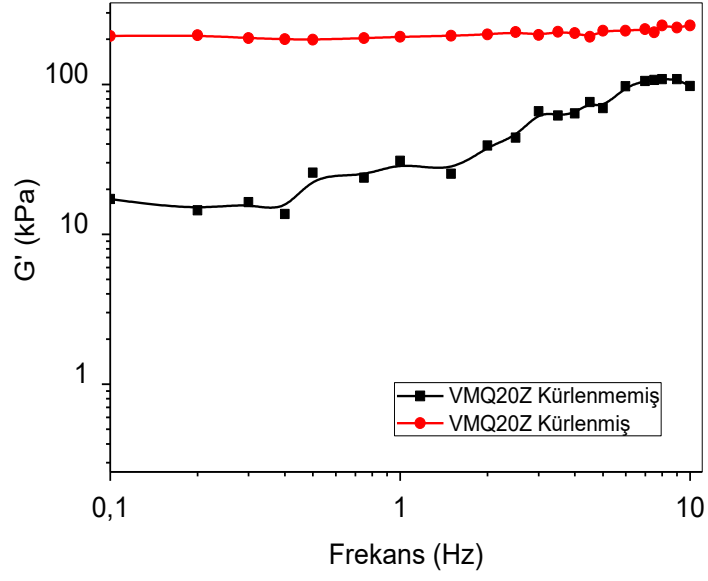
Şekil 4.24. VMQ40T karışımı kürlenmiş ve kürlenmemiş örneklerin frekans taraması eğrileri



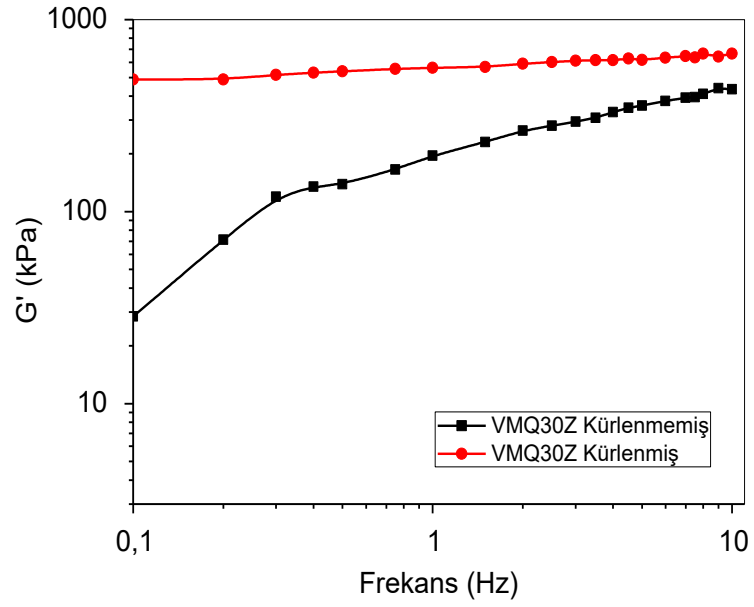
şekil 4.25. VMQ50T karışımı krlenmiş ve krlenmemiş rnekle rin frekans taraması eğrileri



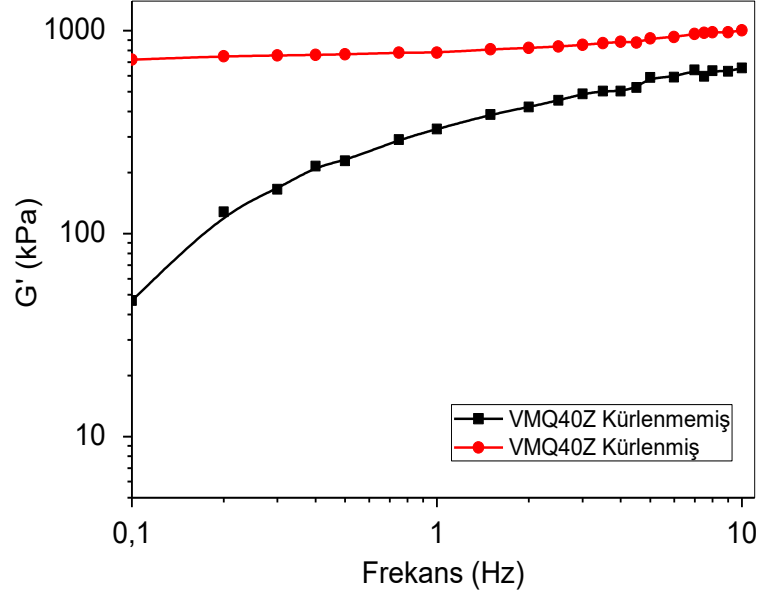
şekil 4.26. VMQ10Z karışımı krlenmiş ve krlenmemiş rnekle rin frekans taraması eğrileri



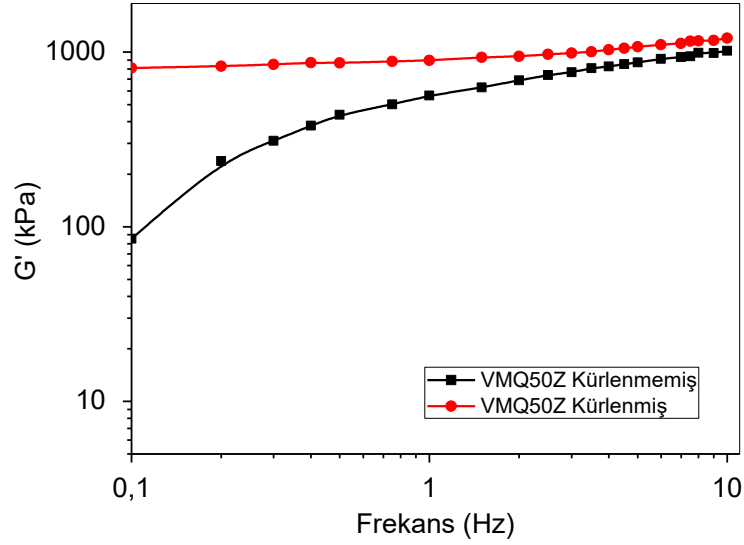
şekil 4.27. VMQ20Z karışımı kürlenmiş ve kürlenmemiş örnekle rin frekans taraması eğrileri



şekil 4.28. VMQ30Z karışımı kürlenmiş ve kürlenmemiş örnekle rin frekans taraması eğrileri



Şekil 4.29. VMQ40Z karışımı kürlenmiş ve kürlenmemiş örneklerin frekans taraması eğrileri



Şekil 4.30. VMQ50Z karışımı kürlenmiş ve kürlenmemiş örneklerin frekans taraması eğrileri

Karışımların kürlenmiş ve kürlenmemiş  rneklerinin Şekil 4.21 – Şekil 4.30’da verilen eğrilerinden elde edilen G' değerleri Tablo 4.15’te verilmiştir. Burada G' depo modülü anlamına gelmektedir ve genellikle numunelerin dinamik özelliklerinin yorumlanmasında kullanılır. Depo modülü, kuvvetin uygulanması

anındaki bir tepkidir ve ısı olarak yayılan enerjiyi temsil eder. Şekillerde G' , $0,01^\circ$ gerinim değerinde frekansın bir fonksiyonu olarak verilmiştir. Kürlenmemiş karışımlara kıyasla kürlenmiş örneklerin G' değerleri moleküler çapraz bağların varlığından dolayı çok daha yüksektir.

Çapraz bağ yoğunluğunun önemi göz önünde bulundurulduğunda, fiziksel çapraz bağların görünür konsantrasyonu ile kimyasal bağlarla oluşmuş çapraz bağların konsantrasyonu arasında ayırım yapmak gerekir. Lee, Pawloski ve Coran fiziksel etkilerin ve kimyasal etkilerin arasında $X_{top} = X_{kim} + X_{fiz}$ şeklinde bir ilişki olduğunu ileri sürmüştür (Lee, Pawlowski ve Coran, 1992). Burada X_{fiz} , kimyasal değişikliklerden kaynaklanmayan zincir takılmalarından, kısıtlamalardan ya da diğer etkiler nedeniyle gözlenen fiziksel çapraz bağ yoğunluğudur. X_{kim} ise kürleşmeden kaynaklı çapraz bağların konsantrasyonudur (Lee, Pawlowski ve Coran, 1992).

X_{fiz} büyüklüğü, kürlenmemiş karışımın çapraz bağ konsantrasyonu gibi düşünülebilir ve plato modülü ile ilişkilendirilebilir (Lee, Pawlowski ve Coran, 1992). Plato modülü ağ yapısının fiziksel dolanmalar gibi etkileri ile ilişkilidir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler için plato modülü genellikle orta frekans bölgesinden elde edilir Plato modülü Eşitlik 13' de Lee, Pawlowski ve Coran (LPC) tarafından aşağıdaki şekilde verilmiştir (Lee, Pawlowski ve Coran, 1992).

$$G_N^0 = g_N \cdot \nu_{fiz} \cdot R \cdot T \quad (13)$$

Burada G_N^0 kauçuk için frekanstan bağımsız segmentin (plato bölgesi) depo modülü (G') değeridir. g_N bir öncü faktördür ve değeri kauçuk elastikiyet teorisinde tanımlandığı şekilde genellikle A ile gösterilir. R evrensel gaz sabiti, T mutlak sıcaklık ve ν_{fiz} birim hacim başına etkili elastik zincirlerin mol sayısıdır. Zincir uçları etkisi ihmal edildiğinde ve 4 fonksiyonlu çapraz bağlanma noktaları göz önünde bulundurulduğunda Eşitlik 14 yazılabilir (Lee, Pawlowski ve Coran,1992).

$$\nu_{fiz} = 2X_{fiz} \quad (14)$$

$$G_N^0 = g_N \cdot 2X_{fiz} \cdot R \cdot T \quad (15)$$

Kürleşme sonrası $\chi_{tot} = \chi_{chem} + \chi_{fiz}$ olduğu kabul edilmektedir. Ayrıca χ_{fiz} değerinin kürleşme öncesi ve sonrasında aynı olduğu varsayılmaktadır. χ_{kim} bir numunede kürleşme sonrası ve kürleşme öncesi ölçülen çapraz bağ yoğunlukları arasındaki farktır.

χ_{fiz} değerini bulmak için ise kauçuk elastikiyet teorisinden faydalanılır. Teoriye dayalı eşitlik Eşitlik 16' da ifade edilmiştir (Lee, Pawlowski ve Coran, 1992).

$$G_e^0 = g_e \cdot 2\chi_{fiz} \cdot RT \quad (16)$$

Burada çapraz bağlanmış ağın denge modülüdür. g_e değeri (genellikle A değeri olarak verilir) Fantom (hayali) ağ modelinde 0,5, affine ağ modelinde ise 1 olarak kabul edilmektedir. Hayali ve affine ağ teorileri klasik kauçuk elastikiyet teorileridir. A ya da Φ değeri ile ağ yapısındaki çapraz bağlanma noktalarının fonksiyonallitesi arasındaki ilişki aşağıda verilmiştir (Monnerie, 1989).

$$A = (1 - 2/\Phi) \quad (17)$$

Burada Φ çapraz bağlanma noktalarının fonksiyonallitesidir. Çapraz bağ yapmamış polimerlerin zincirleri oldukça dolaşıktır. Bu dolanmalar ağ oluşumu sırasında kalıcı olarak sabit hale gelir. Bir ağdaki dolanma derecesi belirli bir zincir tarafından kaplanan hacmi paylaşan zincirlerin sayısı ile orantılıdır (Clarson, 2013). Hayali ağ modelinde ağ zincirlerinin, çevre zincirlerden ve dolaşıklıklardan etkilenmediği ve bu nedenle hayali olarak hareket ettiği varsayılır. Lee, Pawlowski ve Coran tarafından yapılan çalışmada değeri değerine eşit kabul edilmiş ve 1 olarak alınmıştır. Bu çalışmada da aynı yaklaşım kullanılmıştır.

Böylece,

$$G_e^0 = g_e \cdot 2X_{tot} \cdot RT$$

$$G_N^\circ = g_N \cdot 2X_{fiz} \cdot RT$$

$$X_{tot} = X_{kim} + X_{fiz}$$

$$X_{kim} = X_{tot} - X_{fiz}$$

$$X_{kim} = \frac{G_e}{2g_e RT} - \frac{G_N^\circ}{2g_N RT}$$

$$g_e = g_N = 1$$

$$X_{kim} = (G_e - G_N^\circ) / 2RT$$

$$X_{kim} = [G'_{kürlenmiş} (0,5 \text{ Hz'de}) - G'_{kürlenmemiş} (5 \text{ Hz'de})] / 2RT \quad (18)$$

Burada X_{kim} kimyasal çapraz bağ yoğunluğunu, G' depolama modülünü, R evrensel gaz sabitini ve T mutlak sıcaklığı ifade etmektedir.

Tablo 4.15. Karışımların RPA frekans taramasından elde edilen G' değerleri ve hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları

Karışımlar	G' (kürlenmemiş 5 Hz'de) (kPa)	G' (kürlenmiş 0,5 Hz'de) (kPa)	Sıcaklık (K)	R (J/mol .K)	A= $g_e = 1$ ise ν (mol/m ³)	A= $g_e = 1/2$ ise ν (mol/m ³)
VMQ10T	93,30	221,73	353	8,314	43,76	21,88
VMQ20T	80,81	303,70	353	8,314	75,95	37,97
VMQ30T	398,56	594,14	353	8,314	66,64	33,32
VMQ40T	382,17	527,78	353	8,314	49,61	24,80
VMQ50T	604,68	767,07	353	8,314	55,33	27,66
VMQ10Z	49,19	98,76	353	8,314	16,89	8,446
VMQ20Z	69,48	198,70	353	8,314	44,03	22,01
VMQ30Z	356,41	538,32	353	8,314	61,98	30,99
VMQ40Z	587,50	765,51	353	8,314	60,65	30,32
VMQ50Z	868,96	872,47	353	8,314	46,20	23,09

Eşitlik 18 kullanılarak çapraz bağ yoğunluğunun hesaplaması için gerekli olan kürlenmemiş örneklerin 5 Hz' deki, kürlenmiş örneklerin ise 0,5 Hz' deki G' değerleri ve bu değerler kullanılarak eşitlik yardımıyla hesaplanmış çapraz bağ yoğunluğu değerleri Tablo 4.15' te verilmiştir. Sertlik artışı ile kürlenmiş ve kürlenmemiş örneklerin G' değerlerinde artış olduğu görülmektedir. Aynı zamanda sertlik artışı ile çapraz bağ yoğunluğu değerlerinde de artış olduğu gözlemlenmektedir. Bu durum TSSR cihazından elde edilen çapraz bağ yoğunluğu değerlerini doğrulamaktadır. Ancak elde edilen çapraz bağ yoğunlukları TSSR ile elde edilen çapraz bağ yoğunlukları ile karşılaştırıldığında RPA ile elde edilen ÇBY değerlerinin TSSR ile elde edilen ÇBY değerlerinden yaklaşık 2 katı olduğu görülmüştür. Bunun sebebi araştırıldığında RPA ile ÇBY değerinin hesaplanmasında yapılan A veya Φ olarak verilen ön faktörün 1 olarak kabul edilmesi olduğu sonucuna varılmıştır. Aslında Lee-Pawłowski-Coran tarafından ağ yapısının tetra fonksiyonel bir ağ yapısı olduğu kabul edilmiş olmasına rağmen daha sonra neden değerinin 1 olarak alındığı anlaşılamamıştır. Yukarıda açıklandığı gibi tetra fonksiyonel bir çapraz bağlanma için $\Phi=4$ ise A değeri ya da değerinin $\frac{1}{2}$ olması gerekir. A için 0,5 değeri kullanılarak RPA ile hesaplanan ÇBY değerleri Tablo 4.16' da son kolonda verilmiştir. Elde edilen ÇBY değerleri TSSR ile hesaplanan ÇBY değerleri ile karşılaştırıldığında 40 Shore A değerleri hariç diğer sistemler için oldukça yakın olduğu görülmüştür. 40 Shore A değerlerindeki farkın ise daha önce belirtildiği gibi TSSR yönteminde sertliğin artmasıyla artan ÇBY nedeniyle ÇBY değerinin bulunmasında kullanılan entropik değişimlerin azalması, bunun sonucunda da durulma eğrisinin başlangıç bölgesine eğim değerinin doğru olarak belirlenmesinde yapılan hatadan ötürü ÇBY değerinin bulunması konusunda yöntemin doğruluğunun azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kendi içinde bağlı karşılaştırmalar için A veya Φ değerinin 1 veya 0,5 olarak alınması çok önemli olmamasına rağmen elastomerik malzemelerin mutlak ve gerçek ÇBY değerinin belirlenmesi açısından büyük öneme sahip olduğu anlaşılmıştır. Bugüne kadar çok da üzerinde durulmayan ve irdelenmeyen bu konunun daha detaylı olarak incelenmesi ve farklı yöntemlerle karakterize edilen ağ yapıları için daha fazla araştırma yapılarak ortaya konması gerektiği sonucuna varılmıştır.

5. SONUÇLAR

- Bu tez çalışmasında TSSR yöntemi ile çapraz bağ yoğunluğunun belirlenmesinde silikon elastomerlerde sertliğe bağlı olarak bazı kısıtlamalar olduğu belirlenmiştir.
- Silikon elastomerlerin sertlik artışı ile izotermal durulma miktarlarının arttığı gözlemlenmiştir.
- Sertlik artışı ile izotermal olmayan TSSR eğrilerin başlangıç bölgelerindeki eğimin giderek azaldığı belirlenmiştir.
- Yapılan çalışmalar ile ZDA tipi hızlandırıcının kürleşme hızını TAIC tipi hızlandırıcıdan daha fazla arttırdığı belirlenmiştir.
- TAIC içeren karışımlardaki kürleşme oranlarının ZDA içeren karışımların kürleşme oranlarından yüksek olduğu tespit edilmiştir. TAIC içeren karışımlar için çapraz bağ yoğunluğunun daha yüksek olmasının ana nedeninin, TAIC moleküllerinin molekül başına üç vinil fonksiyonel gruba sahip olması, ZDA moleküllerinin ise iki vinil grubu içermesi olduğu düşünülmektedir.
- Hazırlanan silikon karışım serileri göz önüne alındığında sertlik arttıkça izotermal durulmada, $t=0$ anında gerilim miktarlarında artış yaşandığı; izotermal olmayan testlerde ise gerilim bölgesindeki ilk artış eğiminde bir azalma yaşandığı görülmüştür.
- Sertlik arttıkça 40 Shore A sertliğe kadar çapraz bağ yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir.
- 40 Shore A' dan daha yüksek sertlikteki silikon elastomerler için TSSR' de izotermal olmayan başlangıç gevşeme gerilimi bölgesinde bir artış gözlemlenmemiş ve çapraz bağ yoğunluğu hesaplanamamıştır. TAIC ve ZDA içeren 50 Shore A sertliğindeki VMQ elastomerlerinde izotermal olmayan TSSR eğrilerinde gerilim değeri sabit olarak ilerlemiş daha sonra bir düşüş yaşanmıştır.
- Hızlandırıcı içermeyen 50 Shore A sertliğindeki sistemde ise çok düşük bir eğimle artış gözlenmiştir. 60 Shore A sertliğindeki karışıma gelindiğinde ise başlangıç izotermal olmayan gevşeme bölgesinde doğrudan bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu durumun artan çapraz bağ yoğunluğu değeri ile birlikte, gerdirilmiş bir örneğin etkiye daha fazla tepki verme eğiliminden ötürü, elastomerin daha yüksek gevşeme oranına sahip olması ve durumun sıcaklıkla birlikte

gerilimdeki ilk artışın yani entropik değişimlerin önüne geçmesi olduğu düşünölmektedir.

- 50 Shore A sertliğinde VMQ elastomer karışımının için çapraz bağ yoğunluğunun düşük çıkmasının sebebinin ÇBY değerinin artmasıyla TSSR eğrilerinin başlangıç bölgesindeki gerilim gevşeme davranışlarının baskın olmasından dolayı entropik değişimlerin yeterince gözlenememesinden kaynaklandığı düşünölmektedir.
- RPA yöntemi ile yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen çapraz bağ yoğunluğu değerlerinin eğer ağ yapısının karakteristiği ile ilgili olan sabitlerin doğru seçilmesi durumunda TSSR yöntemi ile elde edilen değerlere oldukça yakın ÇBY değerlerinin elde edileceği görölmüştür.
- Tüm bu sonuçlar TSSR yönteminin silikon elastomerler için bazı sınırlamaları olmasına rağmen hızlı ve güvenilir olarak ÇBY değerinin tayin edilmesinde kullanılabilecek bir teknik olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Akiba, M., Hashim, A., Vulcanization and Crosslinking in Elastomers, Prog. Polym. Science Vol.22, 475-521, **1997**.
- Aksüt, D., Farklı Ko-Ajanlar Varlığında Kürleştirilmiş Silikon Elastomerlerin Özelliklerine İyonlaştırıcı Radyasyonun Etkisi, Doktora Tezi, Ankara, **2020**.
- Arkles, B., Goff, J., Sulaiman, S., Silicone Elastomers with Exceptional Elongation, Technical Meeting of Rubber Division ACS, International Elastomer Conference, 1-12. Cleveland, **2015**.
- Ashter, S. A., Thermoforming of Single and Multilayer Laminates, Plastic Design Library Series, **2014**.
- Azam, R., Application of inorganic polymeric materials 1. Polysiloxanes, International Journal of Inorganic Materials 3, 843-847, **2001**.
- Banerjee, S. S., Temperature Scanning Stress Relaxation Behavior of Water Responsive and Mechanically Adaptive Elastomer Nanocomposites, Journal of Applied Polymer Science, 1-8, **2019**.
- Barbe, A., Investigation of Modified SEBS-Based Thermoplastic Elastomers by Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements. Polymer Engineering and Science, 1498-1507, **2005**.
- Bhattacharya, A., Rawlins, J. W., Ray, P., Polymer Grafting and Crosslinking, John Wiley & Sons, New Jersey, **2008**.
- Callister, J. W. , Material Science and Engineering An Introduction, John Wiley Sons Inc, **1985**.
- Carracher, C. E., Polymer Chemistry, CRC Press, Florida, **2007**.
- Chanda, M., Loy, S., Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications, CRC Press, **2008**.
- Chatterjee, T., Vennemann, N., Naskar, K., Temperature scanning stress relaxation measurements: A unique perspective for evaluation of the thermomechanical behavior of shape memory polymer blends, Journal of Applied Polymer Science, 1-11, **2017**.
- Chawla, K. K., Composite Materials Science and Engineering, Springe, New York, **2012**.
- Chen, Y., Wang, Y., Xu, C., Study of Viscoelastic Properties of EPDM Filled with Zinc Dimethacrylate Prepared In Situ by Using a Rubber Process Analyzer, Journal of Macromolecular Science Part B: Physics , 1921-1933, **2012**.

- Clarson, S. J., Preparation and Properties of Silicone Elastomers, 139-155, Springer, **2013**.
- Curtis, J., Steichen, S. D., Silicones Dupont Health Care Solutions, 110-122, **2019**.
- Ebewele, R. O., Polymer Science and Technology, CRC Press, Benin City, **2000**.
- Fremuth, K., Vennemann, N., Determination of crosslink density of TPVs and conventional elastomers by means of rapid TSSR-Meter tests, TPE Magazine, 114-116, **2012**.
- Heiner, J., Stenberg, B., Persson, M., Crosslinking of Siloxane Elastomers, Polymer Testing 22, 253-257, **2003**.
- Kalkornsurapranee, E., Development and Preparation of High-Performance Thermoplastic Vulcanizates Based on Blends of Natural Rubber and Thermoplastic Polyurethanes, Journal of Applied Polymer Science , 2358-2367, **2012**.
- Karaağaç B., Cengiz S.C., Bayram T., Şen M., Identification of Temperature Scanning Stress Relaxation Behaviors of New Grade Ethylenen Propylene Diene Elastomers, Adv. Polymer Technology 37, 3027-3037, **2018**.
- Kaymazlar, E., Silikon Elastomerlerin Durulma Özelliklerine Hızlandırıcı Tipinin ve Oranının Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Samsun, **2018**.
- Kruzelak, J., Sykora, R., Hudec, I., Sulphur and Peroxide Vulcanization of Rubber Compounds - Overview, Chemical Papers 70, 1533-1555, **2015**.
- Kruzelak, J., Sykora, R., Ivan, H., Vulcanization of Rubber Compounds with Peroxide Curing System. Rubber Chemistry and Technology Vol.90, 60-88, **2017**.
- Lee S., Pawlowski H., Coran A. Y., Method for Estimating the Chemical Crosslink Densities of Cured Natural Rubber and Styrene-Butadiene Rubber, Rubber and Process Chemical Division Vol. 67, 854-864, **1992**.
- Martin, J. W., Materials for Engineering, Woodhead Publishing Limited, **1996**.
- Mazurek, P., Vudayagiri, S., Skov, A. L. , How the tailor flexible silicone elastomers with mechanical integrity: a tutorial review, The Royal Society of Chemistry , 1448-1464, **2019**.
- Monnerie L., Erman B., Theory of Elasticity of Amorphous Networks: Effect of Constraints along Chains, Macromolecules 22, 3342-3348, **1989**.
- Narathichat, M., Thermoplastic Natural Rubber Based on Polyamide-12: Influence of Blending Technique and Type of Rubber on Temperature Scanning Stress Relaxation and Other Related Properties, Journal of Applied Polymer Science Vol.121, 805-814, **2011**.

- Natarajan, T. S., Temperature Scanning Stress Relaxation Behavior of Water Responsive and Mechanically Adaptive Elastomer Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, **2019**.
- Prajapati S. B., Desai P. R., Food Grade Silicone Braided Hose. *International Journal of Scientific Engineering and Technology* Volume No.2, 201-206, **2013**.
- Sekkar, V., Comparison Between Crosslink Densities Derived from Stress-Strain Data and Theoretically Data Evaluated Through the α -Model Approach for a Polyurethane Network System Based on Hydroxyl Terminated Polybutadiene and Isophorone-Diisocyanate, *Wiley InterScience* , 920-925, **2009**.
- Shit, S. C., Shah, P., A Review on Silicone Rubber of Plastics Engineering & Technology, *Central Institute of Plastics Engineering & Technology*, **2013**.
- Sirinivasan, N., Bökamp, K., Vennemann, N., New Test Method for the Characterisation of Filled Elastomers, *Prüfen und Messen*, 650-655, **2005**.
- Solid and Silicone Rubber Material and Processing Guidelines, *Wacker Chemie AG*.
- Sperling, L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*, A John Wiley Sons. Inc. Publication, Bethlehem, **1986**.
- Surya, I., Sukeksi, L., Hayemasae, N., Studies on Cure Index, Swelling Behavior, Tensile and Thermooxidative Properties of Natural Rubber Compounds in the Presence of Alkanolamide. *IOP Conf. Series, Materials Science and Material Engineering* 309, 1-6, **2018**.
- Şen M., Aksüt D., Demeter M., Calina I., Effect of Radiation on Mechanical Properties of Phenyl-Vinyl-Methyl-Polysiloxane (PVMQ) Elastomers Cured with Peroxide and Type I and Type II Coagents, *Radiation Physics and Chemistry*, 148-152, **2019**.
- Şen M., Aksüt D., Karaağaç B., The Effect of Ionizing Radiation on Temperature Scanning Stress Relaxation Properties of Nitrile-Butadiene Rubber Elastomers Reinforced by Lignin, *Radiation Physics and Chemistry* 168, 1-6, **2020**.
- Şen M., Aksüt D., Karaağaç B., Effect of Radiation on Vinyl-Methyl-Polysiloxane and Phenyl-Vinyl-Methyl-Polysiloxane Elastomers Cured with Different Co-Agents: Comparative Study of Mechanical and Relaxation Properties . *Radiation Physics and Chemistry* , 87-93, **2019**.
- Şen M., Uzun C., Hassnisaber M., Güven O., Enhancement and Control of Cross-linking of Dimethylaminoethyl Methacrylate Irradiated at Low Dose Rate in The Presence of Ethylene Glycol Dimethacrylate, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 208, 242-246, **2003**.

- Vennemann N., Bökamp K., Bröker D., Crosslink Density of Peroxide Cured TPV. Macromol. Symp., 245-246, **2006**.
- Vennemann N., Characterization of Thermoplastic Elastomers by Means of Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements, Thermoplastic Elastomers 347-370, **2012**.
- Vennemann, N., Heinz, M., Wu, M. , Investigation of Un-vulcanized Natural Rubber by Means of Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements, Advanced Material Research Vols.718, 117-123, **2013**.
- Yeh, C. J., Fracture and Thermal Aging of Resin-Filled Silicone Elastomers, Journal of Polymer Science Part B: polymer Physics, 263-273, **2015**.

