

**FARKLI KO-AJANLAR VARLIĞINDA  
KÜRLEŞTİRİLMİŞ SİLİKON ELASTOMERLERİN  
ÖZELLİKLERİNE İYONLASTIRICI RADYASYONUN  
ETKİSİ**

**THE EFFECT OF IONIZING RADIATION ON THE  
PROPERTIES OF SILICONE ELASTOMERS CURED IN  
THE PRESENCE OF DIFFERENT CO-AGENTS**

**DAVUT AKSÜT**

**PROF. DR. Murat ŞEN**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

Doktora TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

**2020**

**Sevgili Aileme...**

## ÖZET

# FARKLI KO-AJANLAR VARLIĞINDA KÜRLEŞTİRİLMİŞ SİLİKON ELASTOMERLERİN ÖZELLİKLERİNE İYONLAŞTIRICI RADYASYONUN ETKİSİ

**Davut AKSÜT**

**Doktora, Kimya Bölümü  
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Murat ŞEN  
Haziran 2020, 189 sayfa**

Bu tezin temel amacı, vinil-metil-polisiloksan (VMQ) ve fenil-vinil-metil-polisiloksan (PVMQ) elastomerlerinin iyonlaştırıcı radyasyona karşı kararlılığının incelenmesi ve bu elastomerlerin enerji sönümlene kapasitesinin iyonlaştırıcı radyasyonla nasıl değiştiğinin belirlenmesidir. Bu amaçla kürleştirici ajan olarak peroksit ve hızlandırıcı ko-ajan olarak triallil siyanürat (TAC), triallil izosiyanürat (TAIC), çinko diakrilat (ZDA) ve çinko dimetakrilat'ın (ZDMA) kullanılarak PVMQ ve VMQ elastomer karışımları hazırlanmıştır. Farklı tipte hızlandırıcı içeren silikon karışımların pişme oranı kür kinetikleri Hareketli Kalıp Reometresi (MDR) ile incelenmiş optimum kür koşulları ve kür sıcaklığı belirlenmiştir. Kürleşme sonrası silikon elastomerler elektron demetleri ile farklı dozlarda ışınlanmıştır. İyonlaştırıcı radyasyonun çapraz bağ yoğunluğuna nasıl etki ettiği belirlemek için sol-jel analizleri yapılmıştır. PVMQ ve VMQ elastomerin sertlik değerlerinin ko-ajan tipine ve ışınlama dozuna bağlı olarak nasıl değiştiğini gözlemlemek için sertlik testleri yapılmıştır. Evrensel test cihazından elde edilen gerilim-gerinim eğrilerinden faydalanarak çapraz bağ yoğunlukları belirlenmiştir. Çapraz bağ yoğunluğu ile hızlandırıcının tipi arasındaki ilişkinin aydınlatılmasına çalışılmıştır. Farklı dozlarda ışınlanan elastomerlerin radyasyon kararlılığına kürleştirici ko-ajanların tipinin nasıl etki ettiğinin aydınlatılması amacıyla önce Evrensel Test Cihazı ile mekanik özellikleri incelenmiştir. Silikon tipinin, ko-ajan tipinin ve radyasyonun silikon elastomerlerin uzun süreli kalıcı mekanik performanslarına etkisini belirlemek amacıyla da Sıcaklık Taramalı Gerilim Durulma davranışları (TSSR) (Temperature Scanning Stress Relaxation) incelenmiştir. Bu değişkenlerin silikon elastomerlerin enerji sönümlene kapasiteleri

üzerine etkisi ise evrensel test cihazı kullanılarak %50 sıkıştırılmalı 10 tekrarlı döngüsel sıkıştırma testi uygulanarak elde edilen histerezi eğrileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Yukarıda belirtilen tüm bu çalışmaların sonucunda radyasyonun termal olarak peroksit ile kürlenmiş PVMQ ve VMQ elastomerleri üzerindeki ana etkisinin çapraz bağlanma olduğu bulunmuştur. PVMQ ve VMQ elastomerleri için farklı yaklaşımlar kullanılarak hesaplanan çapraz bağ yoğunluk (ÇBY) değerleri, ko-ajanların varlığında radyasyonun çapraz bağlama etkinliğinin daha yüksek olduğunu göstermiştir. Mekanik test sonuçları iyonlaştırıcı radyasyonun elastomerlerin kopmadaki dayanım değerlerinde önemli bir değişikliğe sebep olmadığını göstermiştir. Ancak, kopmadaki uzama değerleri doz miktarına bağlı olarak azalmış, elastik modül değerleri ise tüm silikon elastomer karışımları için artmıştır. Sıcaklık taramalı gerilim durulma davranışları, radyasyonun, silikon elastomerlerin oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıklarda ve izotermal koşullar da stres gevşeme davranışını kontrol etmek için önemli bir araç olduğunu gösterilmiştir. Ayrıca, elastomerlerinin anizotermal stres gevşeme davranışları Tip II ko-ajan içeren VMQ silikonların T<sub>50</sub> servis sıcaklıklarının da ışınlama dozunun artışıyla birlikte çok fazla değişmediği gözlenmiştir. Servis sıcaklığı VMQ elastomerlerinde ışınlama ile artma eğilimindeyken, genellikle PVMQ elastomerlerinde azalmıştır. Hızlandırıcı ko-ajanların eklenmesi bu genel eğilimi değiştirmemiştir. Enerji sönümlenme kapasite değerleri incelendiğinde, ko-ajan içermeyen PVMQ elastomerlerinin enerji sönümlenme kapasitelerinin VMQ elastomerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ko-ajan kullanımı ile VMQ elastomerlerinin enerji sönümlenme değerini arttırdığı tespit edilmiştir. Tüm bu sonuçlar, silikon elastomerlerin yapısında bulunan fonksiyonel grupların veya ışınlama sonucu oluşan kimyasal yapıların, silikon elastomerlerin gevşeme davranışlarını, enerji sönümlenme kapasitelerini kontrol etmek için önemli parametreler olduğunu açıkça göstermiştir. Ayrıca, silikon elastomer tipinin, bir çapraz bağlayıcı madde olarak kullanılan ko-ajan tipinin ve ışınlama dozunun, silikon elastomerlerin mekanik, gevşeme davranışları ve enerji sönümlenme kapasitelerini kontrol etmek için kullanılabilecek diğer parametreler olduğu sonucuna karar verilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Silikon elastomer, iyonlaştırıcı radyasyon, enerji sönümlenme, çapraz bağlanma

## **ABSTRACT**

# **THE EFFECT OF IONIZING RADIATION ON THE PROPERTIES OF SILICONE ELASTOMERS CURED IN THE PRESENCE OF DIFFERENT CO-AGENTS**

**Davut AKSÜT**

**Doctor of Philosophy, Department of Chemistry**

**Supervisor: Prof. Dr. Murat ŞEN**

**June 2020, 189 pages**

The main purpose of this thesis is to investigate the stability of vinyl-methyl-polysiloxane (VMQ) and phenyl-vinyl-methyl-polysiloxane (PVMQ) elastomers against ionizing radiation and to determine how the energy absorption capacity (damping properties) of these elastomers varies with ionizing radiation. For this purpose, PVMQ and VMQ elastomer blends were prepared by using peroxide as curing agent and triallyl cyanurate (TAC), triallyl isocyanurate (TAIC), zinc diacrylate (ZDA) and zinc dimethacrylate (ZDMA) as accelerator co-agent. The curing rate, cure kinetics of silicone blends which containing different types of accelerators were examined with the Moving Die Rheometer (MDR) and the optimum curing conditions and the curing temperature were determined. After curing, silicone elastomers were irradiated with electron beams in different doses. Sol-gel analyzes were performed to determine how ionizing radiation affects the crosslink density of these silicone elastomers. Hardness tests were conducted to observe how the shore A values of the PVMQ and VMQ elastomer changed depending on the co-agent type and irradiation dose. Cross-link densities were determined by using stress-strain curves obtained from universal test device. It has been tried to ultimate the relationship between the crosslink density and the type of accelerator. The mechanical properties of the elastomers irradiated at different doses were first examined with Universal Test Machine in order to clarify how the type of curing coagulants affects radiation stability. Temperature Scanning Stress Relaxation behaviors (TSSR) were also examined to determine how silicone type, co-agent type and radiation affect the long-term permanent mechanical performance of silicone elastomers. The effect of these variables on the

energy damping capacities of silicone elastomers was illuminated using hysteresis curves obtained by applying a 50% compression 10-repeat cyclic compression test using a universal test machine.

As a result of all these studies mentioned above, the main effect of radiation on thermally peroxide cured PVMQ and VMQ elastomers was found to be crosslinking. The value of crosslink densities (XLD) which calculated using different approach for PVMQ and VMQ elastomer showed that the crosslinking efficiency of radiation is higher in the presence of co-agents. In the mechanical test results, ionizing radiation did not cause a serious change in the tensile strength. Depending on amount of the radiation dose, the values of elongation at break have decreased and the values of elastic modulus have increased for all silicone elastomer blends. Temperature scanning stress relaxation behaviour showed that the radiation is to an important tool for controlling stress relaxation behavior of silicon elastomers at room temperature, high temperatures and isothermal conditions. In addition, anisothermal stress relaxation behaviors of elastomers have been observed that the  $T_{50}$  service temperatures of VMQ silicones containing Type II co-agent did not change much with the increase in irradiation dose. Although the service temperature tends to increase with irradiation in VMQ elastomers, it is generally reduced in PVMQ elastomers. The addition of co-agents did not change this general trend. When the energy damping capacity values were examined, it was found that the energy damping capacities of PVMQ elastomers without co-agent were higher than the co-agent free VMQ elastomers. It has been determined that with the use of co-agent, the energy damping value of VMQ elastomers increases. All of these results understandably showed that functional groups in the structure of silicone elastomers or chemical structures formed by irradiation are important parameters to control the relaxation behavior and energy damping capacities of silicone elastomers. Furthermore, it was concluded that the type of silicone elastomer, the type of co-agent used as a crosslinking agent, and the irradiation dose are other parameters which can be used to control the mechanical, relaxation behavior and energy damping capacities of silicone elastomers.

**Key Words:** Silicon elastomer, ionizing radiation, energy damping, cross-link density

## TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalıőmalarım sırasında her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen, değerli bilgi ve önerileri ile çalıőmalarıma ışık tutan, desteği ile bana güç ve moral veren, benim için her zaman bir model insan olan Sayın Hocam Prof. Dr. Murat ŞEN' e teőekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca her türlü yardımlarından dolayı bilgi ve deneyimini paylaőtıęı için Doç. Dr. Bağdagül Karaağaç'a

Tez boyunca yolumuza ışık tutan parlak yorum ve önerileriniz için komite üyelerimize, Aynı laboratuvarı paylaşmaktan onur duyduğum, birlikte birçok güzel anı biriktirdiğim çalışma arkadaşlarım Elif Kaymazlar, Canan Cengiz, Muharrem Parlak, Begüm Aydemir ve Eyüp Karaca'ya destekleri ve arkadaşlıkları için teşekkür ederim.

Çalıőmalarım sırasında manevi desteklerinden ve sabrından dolayı baőtta eőtım Daria AKSÜT'e ve aileme teşekkür ederim.

Davut AKSÜT

Haziran 2020, Ankara

# İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
TABLolar DİZİNİ .....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR .....	xx
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. Elastomerler .....	3
2.2. Silikonlar .....	4
2.3. Silikon Elastomerlerin Endüstriyel Uygulamaları .....	4
2.4. Silikon Elastomer Hamurların Hazırlanması .....	6
2.4.1. Çapraz Bağlayıcılar .....	6
2.4.1.1. Peroksit Çapraz Bağlayıcılar .....	7
2.4.2. Hızlandırıcılar .....	8
2.4.3. Kalıp Ayırıcı.....	10
2.5. Silikon Elastomerlerin Kürleştirilmesi.....	10
2.5.1. Birinci dereceden Kinetik Model ile Kür Kinetik Analizi .....	11
2.5.2. n. Dereceden Kinetik Model ile Kür Kinetik Analizi .....	12
2.6. Silikon Elastomerlerin Işınlanması .....	12
2.7. Silikon Elastomerlerin Mekanik Özelliklerin Analizi.....	13
2.8. Sıcaklık Taramalı Gerilme-Durulma Analizi .....	15
2.9. Silikon Elastomerlerin Enerji Sönümlenme Kapasitelerinin İncelenmesi .....	18
3. DENEYSEL TEKNİKLER.....	20
3.1. Kullanılan Kimyasallar .....	20
3.2. Karışımların Hazırlanması Karakterizasyonu ve Modifikasyonunda Kullanılan Teknikler .....	21
3.2.1. Silikon Karışımlarının Hazırlanması.....	21
3.2.2. Silikon Elastomerlerinin Reometre ve Kürleşme Çalışmaları .....	22
3.2.3. Test Plakalarının Hazırlanması .....	23
3.2.4. Silikon Elastomerlerin Işınlanması .....	24



3.2.5. Mekanik Analizler.....	25
3.2.6. Sıcaklı Taramalı Gerilme-Durulma Cihazı .....	26
3.2.7. Sertlik Ölçümleri.....	27
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	28
4.1. PVMQ ve VMQ Silikon Elastomerler Karışımlarının Pişme Davranışı ve Reolojik Özellikleri.....	28
4.1.1. PVMQ Silikon Karışımlarının Pişme Davranışı ve Reolojik Özellikleri.....	28
4.1.2. VMQ Silikon Karışımlarının Pişme Davranışı ve Reolojik Özellikleri.....	33
4.2. PVMQ ve VMQ Silikon Elastomerlerin Kür Kinetiği.....	38
4.2.1. PVMQ ve VMQ Silikon Elastomerlerin 1. Dereceden Kür Kinetiği.....	38
4.2.2. PVMQ ve VMQ Silikon Elastomerlerin n. Dereceden Kür Kinetiği.....	54
4.3. Işınlanmış Elastomerlerin Karakterizasyonu .....	68
4.3.1. PVMQ vulkanizantların Jel fraksiyonu ve Çapraz Bağ Yoğunluğu .....	69
4.3.2. VMQ Elastomerlerinin Jel fraksiyonu ve Çapraz Bağ Yoğunluğu .....	73
4.4. İyonlaştırıcı Radyasyonun Silikon Elastomerlerin Sertliği Üzerine Etkisi .....	76
4.4.1. İyonlaştırıcı Radyasyonun PVMQ Elastomerlerinin Sertliği Üzerine Etkisi .....	76
4.4.2. İyonlaştırıcı Radyasyonun VMQ Elastomerlerinin Sertliği Üzerine Etkisi .....	78
4.5. Silikon Elastomerlerin Mekanik Özellikleri .....	80
4.5.1. PVMQ Elastomerlerinin Mekanik Özellikleri .....	80
4.5.2. VMQ Vulkanizantların Mekanik Özellikleri .....	90
4.6. Silikon Elastomerlerin Sıcaklık Taramalı Gerilim Durulma Davranışlarının TSSR Tekniği ile İncelenmesi.....	101
4.6.1. PVMQ Silikon Elastomerinin Sıcaklık Taramalı Gerilim Durulma Davranışları.....	101
4.6.2. VMQ Silikon Elastomerinin Sıcaklık Taramalı Gerilim Durulma Davranışları.....	114
4.7. Silikon Elastomerlerin Enerji Sönümlenme Kapasitesi .....	128
4.7.1. İyonlaştırıcı Radyasyonun PVMQ Elastomerlerinin Enerji Sönümlenme Özelliklerine Etkisi .....	128
4.7.2. İyonlaştırıcı Radyasyonun VMQ Elastomeri Üzerine Etkisi .....	139
5. TOPLU SONUÇLAR .....	152
6. KAYNAKLAR .....	154
EKLER.....	158
EK 1- Tezden Türetilmiş Yayınlar.....	159
EK 2- Tezden Türetilmiş Bildiriler .....	160
ÖZGEÇMİŞ .....	162

## TABLolar DİZİNİ

<b>Tablo 2.1.</b> Elastomerlerin çapraz bağlanmasında kullanılan peroksitler. ....	7
<b>Tablo 2.2.</b> Yaygın olarak kullanılan Tip I ve Tip II hızlandırıcılar. ....	9
<b>Tablo 3.1.</b> Kullanılan kimyasalların molekül yapıları, isimleri ve kısaltmaları.....	20
<b>Tablo 3.2.</b> Silikon elastomerin hazırlanmasında kullanılan reçeteler. ....	21
<b>Tablo 4.1.</b> Hızlandırıcı içermeyen, PVMQ-TAC, PVMQ-TAIC, PVMQ-ZDA ve PVMQ-ZDMA hızlandırıcıları içeren PVMQ hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri. ....	31
<b>Tablo 4.2.</b> Hızlandırıcı içermeyen VMQ, VMQ-TAC, VMQ-TAIC, VMQ-ZDA ve VMQ-ZDMA içeren VMQ hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri. ....	36
<b>Tablo 4.3.</b> Hızlandırıcı içermeyen PVMQ ve PVMQ-TAC, PVMQ-TAIC, PVMQ-ZDA ve PVMQ-ZDMA hamurlarının pişme hız sabiti “k” değerleri.....	44
<b>Tablo 4.4.</b> Hızlandırıcı içermeyen PVMQ, PVMQ-TAC, PVMQ-TAIC, PVMQ-ZDA ve PVMQ-ZDMA hamurlarının pişme aktivasyon enerjisi (Ea) değerleri.....	45
<b>Tablo 4.5.</b> Hızlandırıcı içermeyen VMQ, VMQ-TAC, VMQ-TAIC, VMQ-ZDA ve VMQ-ZDMA hamurlarının k hız sabitleri.....	52
<b>Tablo 4.6.</b> Hızlandırıcı içermeyen VMQ, VMQ-TAC, VMQ-TAIC, VMQ-ZDA, VMQ-ZDMA hızlandırıcıları içeren VMQ hamurlarının aktivasyon enerji (Ea) değerleri. ....	53
<b>Tablo 4.7.</b> Hızlandırıcı içermeyen PVMQ, PVMQ TAC, PVMQ TAIC, PVMQ ZDA ve PVMQ ZDMA hamurlarının 170,175,180,185,190 °C’deki “k” hız sabitleri. ....	57
<b>Tablo 4.8.</b> Hızlandırıcı içermeyen PVMQ, PVMQ TAC, PVMQ TAIC, PVMQ ZDA ve PVMQ ZDMA hamurlarının 170,175,180,185,190 °C’deki “n” tepkime dereceleri.....	58
<b>Tablo 4.9.</b> Hızlandırıcı içermeyen PVMQ, PVMQ TAC, PVMQ TAIC, PVMQ ZDA ve PVMQ ZDMA hamurlarının aktivasyon enerji (Ea) değerleri.....	59
<b>Tablo 4.10.</b> Hızlandırıcı içermeyen VMQ, VMQ-TAC, VMQ-TAIC, VMQ-ZDA ve VMQ-ZDMA hamurlarının 170,175, 180, 185, 190 °C’deki “k” hız sabitleri. ....	63

<b>Tablo 4.11.</b> Hızlandırıcı içermeyen VMQ ve VMQ-TAC, VMQ-TAIC, VMQ-ZDA ve VMQ-ZDMA hamurlarının 170,175,180,185,190 °C'deki “n” tepkime dereceleri. ....	63
<b>Tablo 4.12.</b> Hızlandırıcı içermeyen VMQ, VMQ-TAC, VMQ-TAIC, VMQ-ZDA ve VMQ-ZDMA hamurlarının aktivasyon enerji (Ea) değerleri. ....	64
<b>Tablo 4.13.</b> PVMQ vulkanizantların çapraz bağ yoğunluğunun ışınlama dozuna bağlı olarak değişimi. ....	71
<b>Tablo 4.14.</b> Farklı dozlarda ışınlanmış VMQ elastomerlerinin çapraz bağ yoğunluğunun ışınlama dozu ile değişimi (mol/m <sup>3</sup> ).....	75
<b>Tablo 4.15.</b> PVMQ ve VMQ silikon elastomerlerinin ışınlanma öncesi ve 80 kGy ışınlanma sonrası Flory-Rehner eşitliği kullanılarak hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları.....	76
<b>Tablo 4.16.</b> PVMQ elastomerinin sertliğinin doz ile değişim değerleri. ....	77
<b>Tablo 4.17.</b> VMQ elastomerinin sertliğinin doz ile değişim değerleri .....	79
<b>Tablo 4.18.</b> PVMQ, PVMQ-ZDA, PVMQ-ZDMA, PVMQ-TAC ve PVMQ-TAIC silikon elastomerlerinin Mooney-Rivlin eğrilerinden elde edilmiş olan çapraz bağ yoğunluğunun (mol/m <sup>3</sup> ) ışınlama dozu ile değişimi. ....	89
<b>Tablo 4.19.</b> VMQ, VMQ-ZDA, VMQ-ZDMA, VMQ-TAC ve VMQ-TAIC silikon elastomerlerinin ışınlama sonrası Mooney-Rivlin eğrilerinden elde edilmiş olan çapraz bağ yoğunluklarının doz ile değişimi. ....	98
<b>Tablo 4.20.</b> PVMQ ve VMQ elastomerlerinin ışınlanma öncesi ve 80 kGy ışınlanma sonrası Mooney-Rivlin yöntemiyle hesaplanan çapraz bağ yoğunluklarının % değişimi .....	99
<b>Tablo 4.21.</b> PVMQ elastomerlerinin gerilim-zaman eğrilerinden elde edilen TSSR parametrelerinin ışınlama dozu ile değişimi.....	106
<b>Tablo 4.22.</b> PVMQ silikon elastomerinin dinamik gerilim-zaman eğrilerinden elde edilen TSSR parametrelerinin doz ile değişimi.....	113
<b>Tablo 4.23.</b> VMQ silikon elastomerinin farklı tip ko-ajanlar ile karışımların ışınlama sonrası izotermal gerilim-zaman eğrilerinden elde edilen TSSR parametreleri.....	120
<b>Tablo 4.24.</b> VMQ silikon elastomerinin farklı tip ko-ajanlar ile karışımların ışınlama sonrası anizotermal gerilim-zaman eğrilerinden elde edilen TSSR parametreleri.....	126

<b>Tablo 4.23.</b> PVMQ karışımlarının ışınlama dozuna bağlı %50 sıkıştırmadaki kuvvet değerleri.....	134
<b>Tablo 4.24.</b> PVMQ örneklerine ait 10 döngülü %50 sıkıştırma her bir döngüde absorplanan enerji miktarı ( $\text{mJ}/\text{cm}^3$ ).....	138
<b>Tablo 4.25.</b> VMQ karışımlarının ışınlama dozuna bağlı %50 sıkıştırmadaki kuvvet değerleri.....	145
<b>Tablo 4.26.</b> VMQ elastomerinin 10 döngülü %50 sıkıştırmada her bir döngüde absorplanan enerji miktarının doz ile değişimi ( $\text{mJ}/\text{cm}^3$ ). .....	149

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Polisiloksanlar (organosiloksan elastomerler) genel formülü .....	4
Şekil 2.2. Silikon elastomerinin Platin katalizörlü çapraz bağlanma mekanizması. ....	10
Şekil 2.3. Silikon elastomerinin Peroksit ile çapraz bağlanma mekanizması. ....	11
Şekil 2.4. Gamma ve elektron ışınlarının silikon polimer zincirlerine etkisi. ....	13
Şekil 2.5. Polimer malzemeler için genel bir çekme testi grafikleri.....	14
Şekil 2.6. Örnek sıcaklık taramalı gerilim durulma eğrisi.....	16
Şekil 2.7. Örnek bir histerezi eğrisi. ....	18
Şekil 2.8. Deneysel veriler kullanılarak elde edilmiş olan çok döngülü histerezi eğrileri. .....	19
Şekil 3.1. HAAKE Rheomix OS Lab Mikser.....	22
Şekil 3.2. MDR 2000-B Hareketli Kalıp Reometresi. ....	23
Şekil 3.3. Brabender Polystat200T hidrolik pres.....	23
Şekil 3.4. Zwick ZC020 kesme pres ve ISO 37 Tip 2 numune kesme bıçağı. ....	24
Şekil 3.5. ISO 37 Tip 2 standardına göre köpek kemiği ölçüleri. ....	24
Şekil 3.6. Doğrusal elektron hızlandırıcı (ALID-7). ....	25
Şekil 3.7. Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı. ....	25
Şekil 3.8. Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı basma test aparatı. ....	26
Şekil 3.9. Brabender Messtechnik TSSR-Meter cihazı. ....	26
Şekil 3.10. Shore A sertlik ölçüm cihazı. ....	27
Şekil 4.1. Hızlandırıcı içermeyen PVMQ hamurunu 170,175,180,185,190 °C'deki MDR kür eğrileri. ....	28
Şekil 4.2. PVMQ- TAC hamurunun 170,175,180,185,190 °C 'deki MDR kür eğrileri. 29	
Şekil 4.3. PVMQ- TAIC hamurunun 170,175,180,185,190 °C 'deki MDR kür eğrileri. .....	29
Şekil 4.4. PVMQ- ZDA hamurunun 170,175,180,185,190 °C deki MDR kür eğrileri.. 30	
Şekil 4.5. PVMQ- ZDMA hamurunun 170,175,180,185,190 °C 'deki MDR kür eğrileri. .....	30
Şekil 4.6. Hızlandırıcı içermeyen VMQ hamurunu 170,175,180,185,190 °C'deki MDR kür eğrileri. ....	34
Şekil 4.7. VMQ-TAC hamurunu 170,175,180,185,190 °C'deki MDR kür eğrileri. ....	34
Şekil 4.8. VMQ-TAIC hamurunu 170,175,180,185,190 °C'deki MDR kür eğrileri.....	35

<b>Şekil 4.9.</b> VMQ-ZDA hamurunu 170,175,180,185,190 °C'deki MDR kür eğrileri.....	35
<b>Şekil 4.10.</b> VMQ-ZDMA hamurunu 170,175,180,185,190 °C'deki MDR kür eğrileri.	36
<b>Şekil 4.11.</b> Hızlandırıcı içermeyen PVMQ karışımlarının 170, 175,180,185,190 °C'deki $\alpha$ -zaman eğrileri. ....	39
<b>Şekil 4.12.</b> PVMQ-TAC karışımlarının 170,175,180,185,190 °C'deki $\alpha$ -zaman eğrileri. ....	39
<b>Şekil 4.13.</b> PVMQ-TAIC hamurlarının 170,175,180,185,190 °C'deki $\alpha$ -zaman eğrileri. ....	40
<b>Şekil 4.14.</b> PVMQ-ZDA hamurlarının 170,175,180,185,190 °C'deki $\alpha$ -zaman eğrileri. ....	40
<b>Şekil 4.15.</b> PVMQ-ZDMA hamurlarının 170,175,180,185,190 °C'deki $\alpha$ -zaman eğrileri. ....	41
<b>Şekil 4.16.</b> Hızlandırıcı içermeyen PVMQ hamurlarının 170,175,180,185,190 °C'deki $\ln \alpha$ -zaman eğrileri. ....	42
<b>Şekil 4.17.</b> PVMQ-TAC hamurlarının 170,175,180,185,190 °C'deki $\ln \alpha$ -zaman eğrileri. ....	42
<b>Şekil 4.18.</b> PVMQ-TAIC hamurlarının 170,175,180,185,190 °C'deki $\ln \alpha$ -zaman eğrileri. ....	43
<b>Şekil 4.19.</b> PVMQ-ZDA hamurlarının 170,175,180,185,190 °C'deki $\ln \alpha$ -zaman eğrileri. ....	43
<b>Şekil 4.20.</b> PVMQ-ZDMA hamurlarının 170,175,180,185,190 °C'deki $\ln \alpha$ -zaman eğrileri. ....	44
<b>Şekil 4.21.</b> Hızlandırıcı içermeyen PVMQ ve PVMQ-TAC, PVMQ-TAIC, PVMQ-ZDA ve PVMQ-ZDMA hamurlarının $\ln k-1/T(^{\circ}K^{-1})$ eğrileri. ....	45
<b>Şekil 4.22.</b> Hızlandırıcı içermeyen VMQ hamurlarının 170,175,180,185,190 °C'deki $\alpha$ -zaman eğrileri.....	47
<b>Şekil 4.23.</b> VMQ-TAC hamurlarının 170,175,180,185,190 °C'deki $\alpha$ -zaman eğrileri..	47
<b>Şekil 4.24.</b> VMQ-TAIC hamurlarının 170,175,180,185,190 °C'deki $\alpha$ -zaman eğrileri.	48
<b>Şekil 4.25.</b> VMQ-ZDA hamurlarının 170,175,180,185,190 °C'deki $\alpha$ -zaman eğrileri..	48
<b>Şekil 4.26.</b> VMQ-ZDMA hamurlarının 170,175,180,185,190 °C'deki $\alpha$ -zaman eğrileri. ....	49
<b>Şekil 4.27.</b> Hızlandırıcı içermeyen VMQ hamurlarının 170,175,180,185,190 °C'deki $\ln \alpha$ -zaman eğrileri. ....	49

<b>Şekil 4.28.</b> VMQ-TAC hamurlarının 170, 175,180,185,190 °C’deki ln $\alpha$ -zaman eğrileri. .....	50
<b>Şekil 4.29.</b> VMQ-TAIC hamurlarının 170,175,180,185,190 °C’deki ln $\alpha$ -zaman eğrileri. .....	50
<b>Şekil 4.30.</b> VMQ-ZDA hamurlarının 170,175,180,185,190 °C’deki ln $\alpha$ -zaman eğrileri. .....	51
<b>Şekil 4.31.</b> VMQ-ZDMA hamurlarının 170,175,180,185,190 °C’deki ln $\alpha$ -zaman eğrileri. .....	51
<b>Şekil 4.32.</b> Hızlandırıcı içermeyen VMQ, VMQ-TAC, VMQ-TAIC, VMQ-ZDA, VMQ-ZDMA hızlandırıcıları içeren VMQ hamurlarının lnk – 1/T(°K <sup>-1</sup> ) eğrileri.	52
<b>Şekil 4.33.</b> Hızlandırıcı içermeyen PVMQ hamurunun 190 °C’egri uydurumu yapılmış $\alpha$ -zaman eğrileri.....	55
<b>Şekil 4.34.</b> PVMQ TAC hamurunun 190 °C’egri uydurumu yapılmış $\alpha$ -zaman eğrileri. .....	55
<b>Şekil 4.35.</b> PVMQ TAIC hamurunun 190 °C’egri uydurumu yapılmış $\alpha$ -zaman eğrileri. .....	56
<b>Şekil 4.36.</b> PVMQ ZDA hamurunun 190 °C’egri uydurumu yapılmış $\alpha$ -zaman eğrileri. .....	56
<b>Şekil 4.37.</b> PVMQ ZDMA hamurunun 190 °C’egri uydurumu yapılmış $\alpha$ -zaman eğrileri. .....	57
<b>Şekil 4.38.</b> Hızlandırıcı içermeyen PVMQ, PVMQ TAC, PVMQ TAIC, PVMQ ZDA ve PVMQ ZDMA hamurlarının n. dereceden lnk–1/T eğrileri. ....	59
<b>Şekil 4.40.</b> VMQ TAC hamurunun 190 °C’egri uydurumu yapılmış $\alpha$ -zaman eğrileri.	61
<b>Şekil 4.41.</b> VMQ TAIC hamurunun 190 °C’egri uydurumu yapılmış $\alpha$ -zaman eğrileri. .....	61
<b>Şekil 4.42.</b> VMQ ZDA hamurunun 190 °C’egri uydurumu yapılmış $\alpha$ -zaman eğrileri.	62
<b>Şekil 4.43.</b> VMQ ZDMA hamurunun 190 °C’egri uydurumu yapılmış $\alpha$ -zaman eğrileri. .....	62
<b>Şekil 4.44.</b> Hızlandırıcı içermeyen VMQ, VMQ-TAC, VMQ-TAIC, VMQ-ZDA ve VMQ-ZDMA hamurlarının n. dereceden lnk–1/T eğrileri.....	64
<b>Şekil 4.45.</b> Hızlandırıcı içermeyen PVMQ, PVMQ-TAC, PVMQ-TAIC, PVMQ-ZDA ve PVMQ-ZDMA hamurlarının 1. ve n. dereceden aktivasyon enerji değerleri. .....	66

<b>Şekil 4.46.</b> Hızlandırıcı içermeyen VMQ, VMQ TAC, VMQ TAIC, VMQ ZDA ve VMQ ZDMA hamurlarının 1. ve n. dereceden aktivasyon enerji değerleri. ....	66
<b>Şekil 4.47.</b> Farklı dozlarda ışınlanmış olan PVMQ vulkanizantların yüzde jel fraksiyonları. ....	70
<b>Şekil 4.48.</b> Farklı dozlarda ışınlanmış olan PVMQ vulkanizantların çapraz bağ yoğunluğu. ....	71
<b>Şekil 4.49.</b> Farklı dozlarda ışınlanmış olan VMQ vulkanizantların yüzde Jel Fraksiyonları. ....	73
<b>Şekil 4.50.</b> Farklı dozlarda ışınlanmış VMQ elastomerlerinin çapraz bağ yoğunluğunun doz ile değişimi. ....	74
<b>Şekil 4.51.</b> PVMQ elastomerinin sertliğinin doz ile değişimi. ....	77
<b>Şekil 4.52.</b> VMQ elastomerinin sertliğinin doz ile değişimi. ....	78
<b>Şekil 4.53.</b> PVMQ elastomerinin gerilim-gerinim davranışının doz ile değişimi. ....	80
<b>Şekil 4.54.</b> PVMQ-TAC elastomerinin gerilim-gerinim davranışının doz ile değişimi. ....	81
<b>Şekil 4.55.</b> PVMQ-TAIC elastomerinin gerilim-gerinim davranışının doz ile değişimi. ....	81
<b>Şekil 4.56.</b> PVMQ-ZDA elastomerinin gerilim-gerinim davranışının doz ile değişimi. ....	82
<b>Şekil 4.57.</b> PVMQ-ZDMA elastomerinin gerilim-gerinim davranışının doz ile değişimi. ....	82
<b>Şekil 4.58.</b> Işınlama dozunun PVMQ elastomerlerinin elastik modülü üzerine etkisi... ..	83
<b>Şekil 4.59.</b> Işınlama dozunun PVMQ elastomerlerinin kopmadaki uzama değerleri üzerine etkisi. ....	84
<b>Şekil 4.60.</b> Işınlama dozunun PVMQ elastomerlerinin kopma dayanım üzerine etkisi. ....	84
<b>Şekil 4.61.</b> Farklı dozlarda ışınlanan PVMQ elastomerlerinin Mooney-Rivlin eğrileri. ....	86
<b>Şekil 4.62.</b> Farklı dozlarda ışınlanan PVMQ-TAC elastomerlerinin Mooney-Rivlin eğrileri. ....	86
<b>Şekil 4.63.</b> Farklı dozlarda ışınlanan PVMQ-TAIC elastomerlerinin Mooney-Rivlin eğrileri. ....	87
<b>Şekil 4.64.</b> Farklı dozlarda ışınlanan PVMQ-ZDA elastomerlerinin Mooney-Rivlin eğrileri. ....	87
<b>Şekil 4.65.</b> Farklı dozlarda ışınlanan PVMQ-ZDMA elastomerlerinin Mooney-Rivlin eğrileri. ....	88



<b>Şekil 4.66.</b> PVMQ, PVMQ-TAC, PVMQ-TAIC, PVMQ-ZDA ve PVMQ-ZDMA, elastomerleri için Mooney-Rivlin yöntemiyle elde edilmiş olan ÇBY değerlerinin doz ile değişimi.....	89
<b>Şekil 4.67.</b> VMQ elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrilerinin doz ile değişimi. ....	90
<b>Şekil 4.67.</b> VMQ-TAC elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrilerinin doz ile değişimi..	91
<b>Şekil 4.69.</b> VMQ-TAIC elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrilerinin doz ile değişimi.	91
<b>Şekil 4.70.</b> VMQ-ZDA elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrilerinin doz ile değişimi..	92
<b>Şekil 4.71.</b> VMQ-ZDMA elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrilerinin doz ile değişimi. ....	92
<b>Şekil 4.72.</b> Işınlama dozunun VMQ elastomerlerinin elastik modülü üzerine etkisi. ....	93
<b>Şekil 4.73.</b> Işınlama dozunun VMQ elastomerlerinin kopma dayanımı üzerindeki etkisi. ....	94
<b>Şekil 4.74.</b> Işınlama dozunun VMQ elastomerlerinin kopmadaki uzama değeri üzerine etkisi.....	94
<b>Şekil 4.75.</b> VMQ elastomerlerinin Mooney-Rivlin eğrilerinin doz ile değişimi.....	95
<b>Şekil 4.76.</b> VMQ-TAC elastomerlerinin Mooney-Rivlin eğrilerinin doz ile değişimi. .	96
<b>Şekil 4.77.</b> VMQ-TAIC elastomerlerinin Mooney-Rivlin eğrilerinin doz ile değişimi .	96
<b>Şekil 4.79.</b> VMQ-ZDMA elastomerlerinin Mooney-Rivlin eğrilerinin doz ile değişimi. ....	97
<b>Şekil 4.80.</b> VMQ, VMQ-ZDA, VMQ-ZDMA, VMQ-TAC ve VMQ-TAIC elastomerlerinin ışınlama sonrası Mooney-Rivlin eğrilerinden elde edilmiş olan çapraz bağ yoğunluğunun doz ile değişimi. ....	98
<b>Şekil 4.81.</b> PVMQ elastomerinin mutlak izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi. ....	101
<b>Şekil 4.82.</b> PVMQ-TAC elastomerinin mutlak izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi. ....	102
<b>Şekil 4.83.</b> PVMQ-TAIC elastomerinin mutlak izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi. ....	102
<b>Şekil 4.84.</b> PVMQ-ZDA elastomerinin mutlak izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi. ....	103
<b>Şekil 4.85.</b> PVMQ-ZDMA elastomerinin mutlak izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi.....	103
<b>Şekil 4.86.</b> PVMQ elastomerinin bağıl izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi. ....	104

<b>Şekil 4.87.</b> PVMQ-TAC elastomerinin bağıl izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi. ....	104
<b>Şekil 4.88.</b> PVMQ-TAIC elastomerinin bağıl izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi. ....	105
<b>Şekil 4.89.</b> PVMQ-ZDA elastomerinin bağıl izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi. ....	105
<b>Şekil 4.90.</b> PVMQ-ZDMA elastomerinin bağıl izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi. ....	106
<b>Şekil 4.91.</b> PVMQ elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrisinin doz ile değişimi. ....	108
<b>Şekil 4.92.</b> PVMQ-TAC elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrisinin doz ile değişimi. ....	108
<b>Şekil 4.93.</b> PVMQ-TAIC elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrisinin doz ile değişimi. ....	109
<b>Şekil 4.94.</b> PVMQ-ZDA elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrisinin doz ile değişimi. ....	109
<b>Şekil 4.95.</b> PVMQ-ZDMA elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrisinin doz ile değişimi. ....	110
<b>Şekil 4.96.</b> PVMQ elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi. ....	110
<b>Şekil 4.97.</b> PVMQ-TAC elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi. ....	111
<b>Şekil 4.98.</b> PVMQ-TAIC elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi. ....	111
<b>Şekil 4.99.</b> PVMQ-ZDA elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi. ....	112
<b>Şekil 4.100.</b> PVMQ-ZDMA elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi. ....	112
<b>Şekil 4.101.</b> VMQ elastomerinin mutlak izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi. ....	115
<b>Şekil 4.102.</b> VMQ-TAC elastomerinin mutlak izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi. ....	115
<b>Şekil 4.103.</b> VMQ-TAIC elastomerinin mutlak izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi. ....	116

<b>Şekil 4.104.</b> VMQ-ZDA elastomerinin mutlak izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi. ....	116
<b>Şekil 4.105.</b> VMQ-ZDMA elastomerinin mutlak izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi. ....	117
<b>Şekil 4.106.</b> VMQ elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi. ....	117
<b>Şekil 4.107.</b> VMQ-TAC elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi. ....	118
<b>Şekil 4.108.</b> VMQ-TAIC elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi. ....	118
<b>Şekil 4.109.</b> VMQ-ZDA elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi. ....	119
<b>Şekil 4.110.</b> VMQ-ZDMA elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi. ....	119
<b>Şekil 4.111.</b> VMQ elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrilerinin doz ile değişimi. ....	121
<b>Şekil 4.112.</b> VMQ-TAC elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrilerinin doz ile değişimi.....	122
<b>Şekil 4.113.</b> VMQ-TAIC elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrilerinin doz ile değişimi.....	122
<b>Şekil 4.114.</b> VMQ-ZDA elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrilerinin doz ile değişimi.....	123
<b>Şekil 4.115.</b> VMQ-ZMDA elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrilerinin doz ile değişimi.....	123
<b>Şekil 4.116.</b> VMQ elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi. ....	124
<b>Şekil 4.117.</b> VMQ-TAC elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi. ....	124
<b>Şekil 4.118.</b> VMQ-TAIC elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi. ....	125
<b>Şekil 4.119.</b> VMQ-ZDA elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi. ....	125
<b>Şekil 4.120.</b> VMQ-ZDMA elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi. ....	126

<b>Şekil 4.121.</b> PVMQ elastomerinin sıkışma-kuvvet eğrisinin 10 döngü sayısı ve doz ile değişimi. ....	129
<b>Şekil 4.122.</b> PVMQ-TAC elastomerinin sıkışma-kuvvet eğrisinin 10 döngü sayısı ve doz ile değişimi. ....	129
<b>Şekil 4.123.</b> PVMQ-TAIC elastomerinin sıkışma-kuvvet eğrisinin 10 döngü sayısı ve doz ile değişimi. ....	130
<b>Şekil 4.124.</b> PVMQ-ZDA elastomerinin sıkışma-kuvvet eğrisinin 10 döngü sayısı ve doz ile değişimi. ....	130
<b>Şekil 4.125.</b> PVMQ-ZDMA elastomerinin sıkışma-kuvvet eğrisinin 10 döngü sayısı ve doz ile değişimi.....	131
<b>Şekil 4.126.</b> PVMQ elastomerinin sıkışma-kuvvet eğrisinin 1. döngü ve doz ile değişimi. ....	132
<b>Şekil 4.127.</b> PVMQ-TAC elastomerinin sıkışma-kuvvet eğrisinin 1. döngü ve doz ile değişimi. ....	132
<b>Şekil 4.128.</b> PVMQ-TAIC elastomerinin sıkışma-kuvvet eğrisinin 1. döngü ve doz ile değişimi. ....	133
<b>Şekil 4.129.</b> PVMQ-ZDA elastomerinin sıkışma-kuvvet eğrisinin 1. döngü ve doz ile değişimi. ....	133
<b>Şekil 4.130.</b> PVMQ-ZDMA elastomerinin sıkışma-kuvvet eğrisinin 1. döngü ve doz ile değişimi. ....	134
<b>Şekil 4.131.</b> PVMQ elastomerinin sıkışma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ve doz ile değişimi.....	135
<b>Şekil 4.132.</b> PVMQ-TAC elastomerinin sönmlediği enerjinin döngü sayısı ve doz ile değişimi. ....	136
<b>Şekil 4.133.</b> PVMQ-TAIC elastomerinin sönmlediği enerjinin döngü sayısı ve doz ile değişimi. ....	136
<b>Şekil 4.134.</b> PVMQ-ZDA elastomerinin sönmlediği enerjinin döngü sayısı ve doz ile değişimi. ....	137
<b>Şekil 4.135.</b> PVMQ-ZDMA elastomerinin sönmlediği enerjinin döngü sayısı ve doz ile değişimi. ....	137
<b>Şekil 4.136.</b> VMQ elastomerinin sıkışma-kuvvet eğrisinin döngü sayısı ve doz ile değişimi. ....	140
<b>Şekil 4.137.</b> VMQ-TAC elastomerinin sıkışma-kuvvet eğrisinin döngü sayısı ve doz ile değişimi. ....	140

<b>Şekil 4.138.</b> VMQ-TAIC elastomerinin sıkışma-kuvvet eğrisinin döngü sayısı ve doz ile değişimi. ....	141
<b>Şekil 4.139.</b> VMQ-ZDA elastomerinin sıkışma-kuvvet eğrisinin döngü sayısı ve doz ile değişimi. ....	141
<b>Şekil 4.140.</b> VMQ-ZDMA elastomerinin sıkışma-kuvvet eğrisinin döngü sayısı ve doz ile değişimi. ....	142
<b>Şekil 4.141.</b> VMQ elastomerinin sıkışma-kuvvet eğrisinin 1. döngü ve doz ile değişimi. ....	143
<b>Şekil 4.142.</b> VMQ-TAC elastomerinin sıkışma-kuvvet eğrisinin 1. döngü ve doz ile değişimi. ....	143
<b>Şekil 4.144.</b> VMQ-ZDA elastomerinin sıkışma-kuvvet eğrisinin 1. döngü ve doz ile değişimi. ....	144
<b>Şekil 4.145.</b> VMQ-ZDMA elastomerinin sıkışma-kuvvet eğrisinin 1. döngü ve doz ile değişimi. ....	145
<b>Şekil 4.146.</b> VMQ elastomerinin sıkışma sırasında absorbladığı enerjinin döngü sayısı ve doz ile değişimi.....	146
<b>Şekil 4.147.</b> VMQ-TAC elastomerinin sönmlediği enerjinin döngü sayısı ve doz ile değişimi. ....	147
<b>Şekil 4.148.</b> VMQ-TAIC elastomerinin sönmlediği enerjinin döngü sayısı ve doz ile değişimi. ....	147
<b>Şekil 4.149.</b> VMQ-ZDA elastomerinin sönmlediği enerjinin döngü sayısı ve doz ile değişimi. ....	148
<b>Şekil 4.150.</b> VMQ-ZDMA elastomerinin sönmlediği enerjinin döngü sayısı ve doz ile değişimi. ....	148

## SİMGELER ve KISALTMALAR

### Simgeler

°C	Santigrad
C1	Mooney-Rivlin katsayısı
C2	Mooney-Rivlin katsayısı
E	Gevşeme modülü
E <sub>a</sub>	Aktivasyon enerjisi
E <sub>non-iso</sub>	İzotermal olmayan gevşeme modülü
H'(τ)	Durulma spektrumu
Hz	Hertz
K	Hız Sabiti
kGy	İyonlaştırıcı radyasyonun radyasyon dozu
MeV	Mega elektron volt
M <sub>H</sub>	Reometre Eğrisinin maksimum tork değeri
mJ	Milijoule
M <sub>L</sub>	Reometre eğrisinin minimum tork değeri
mm	Milimetre
M <sub>t</sub>	Kürleşme sırasında herhangi bir “t” anındaki tork değeri
n	Tepkime hız derecesi
n	Vulkanizasyon tepkimesinin derecesi
°K	Kelvin
R	Evrensel gaz sabiti
T	Sıcaklık
t	Vulkanizasyon süresi
T <sub>10</sub>	Başlangıçtaki kuvvetin %10 oranında azaldığı sıcaklık
T <sub>50</sub>	Başlangıçtaki kuvvetin %50 oranında azaldığı sıcaklık
T <sub>90</sub>	Başlangıçtaki kuvvetin %90 oranında azaldığı sıcaklık
t <sub>s</sub>	Vulkanizasyon eğrisinin M <sub>L</sub> tork değerindeki süresi
V <sub>2</sub>	Şişmiş örneğin hacim fraksiyonu
V <sub>e</sub>	Mooney-Rivlin çapraz bağ yoğunluğu
V <sub>s</sub>	Çözücünün molar hamisi

A	Çapraz Bağlanma Derecesi
$\beta$	Sabit bir ısıtma hızı
$\lambda$	Gerinim
$\mu\text{A}$	Mikroamper
$\mu\text{s}$	Titreşim uzunluğu
$\sigma$	Örneğin deformasyon öncesindeki kesit alanı
$\chi$	Polimer-çözücü etkileşim parametresi
Q	Şişme derecesi

### Kısaltmalar

ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
BDTBPV	Butil 4,4-di (tert-butilperoksi) valerat
BPO	Dibenzoil peroksit
BR	Butadien kauçuk
CR	Kloropren kauçuk
CRI	Kür hızı indeksi
DAP	Dialil fitalat
DBPH	2,5-dimetil-2,5-di(tersiyer-butilperoksi) hekzan
DCP	Dikumil peroksit
DTBP	Di-tert-butil peroksit
DTBPH	2,5-dimetil-2,5-di (tert-butilperoksi) heksan
DTBPHY	2,5-dimetil-2,5-di (tert-butilperoksi) heksin-3
DTBPIB	Di (tert-butilperoksiizopropil) benzen
DTBPTC	1,1-di (tert-butilperoksi) -3,3,5-trimetilsikloheksan
DVB	Divinilbenzen
EGDMA	Etilen glikol dimetakrilat
EPDM	Etilen Propilen Dien kauçuk
HVPBD	Yüksek vinil 1,2-polibütadien
IR	Isopren kauçuk
ISO	Uluslararası Standartlar Örgütü
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
KA	Kalıp ayırıcı

MDR	Hareketli Kalıp Reometresi
NBR	Akrilonitril-butadien kauçuk
NR	Doğal kauçuk
PDM	N, N'-m-fenilenedimaleimid
PETRA	Pentaeritritol triakrilat
PVMQ	Fenil Vinil Metil Silikon
Q	Silikon kauçuk
RI	TSSR indeks değeri
SBR	Stiren-butadien kauçuk
Shore A	Sertlik ölçüsü
TAC	Trietil siyanürat
TAIC	Trietil izosiyanürat
TAP	Trietilfosfat
TBCP	Tert-butil cumil peroksit
TBPB	Tert-butil peroksibenzoat
TMPTMA	Trimetilolpropan trimetakrilat
TPV	Termoplastik vulkanizat
TSSR	Sıcaklık Taramalı Gerilme Durulma
VMQ	Vinil metil silikon
XLD	Çapraz bağ yoğunluğu
ZDA	Çinko diakrilat
ZDMA	Çinko metakrilat



# 1. GİRİŞ

Silikonlar, geniş çalışma sıcaklığı aralığı, üstün kimyasal direnç, mükemmel elektrik yalıtımı ve düşük toksisite gibi mükemmel performanslarından dolayı pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, elastomer malzemeler karmaşık ve sert ortam koşullarına bağlı olarak nihai ürünün servis süresini kısaltır. Nükleer cihazlarda sızdırmazlık malzemeleri, izolasyon malzemeleri ve diğer radyasyona dayanıklı lastik parçalar olarak kullanılabilirler. Nükleer enerji santrallerinde ve diğer yoğun radyasyon alanlarında genelde tercih edilen farklı tip silikon elastomerler de radyasyona bağlı reaksiyonlarda kullanılan elastomer malzemelerde çapraz bağlanma, zincir kesilmesi ve hidrojen, metan ve etan gibi gaz halindeki ürünlerin çıkışı gözlenmektedir. Nihai ürünün yukarıda ifade edilmiş olan durumlardan biri ve/veya birkaçına maruz kalması sonucu olarak silikon elastomerlerin performansın olumsuz bir şekilde etkilemektedir. Bu nedenle, nükleer endüstride ara bağlantı elamanları olarak kullanılan silikon elastomerlerin stabilitesinin değerlendirilmesi çok önemlidir. Bu tez çalışmasında, termal olarak kürleştirilmiş olan silikon elastomerlerin radyasyon kararlılığına etki eden parametrelerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, iki farklı tip silikon elastomer olarak fenil-vinil-metil-polisiloksan (PVMQ) ve vinil- metil polisiloksan (VMQ) elastomerler peroksit kürleştirici ve termal kürleşmeye olumlu yönden etkileyen Tip I ve Tip II sınıfı ko-ajanlar kullanılarak kürleştirilmiştir. Farklı tipte hızlandırıcı içeren silikon karışımların farklı sıcaklıklarda hareketli kalıp reometresi (MDR) ile kürleştirilerek silikon elastomerlerin pişme oranı ve kür kinetikleri çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Optimum kür koşulları ve kür sıcaklığı belirlenmiştir. Tez kapsamında yapılacak testlerde kullanılmak üzere farklı boyutlarda ve/veya kalıplarda termal olarak kürleştirilmiş olan silikon elastomerler 10-80 kGy arasında iyonlaştırıcı radyasyona maruz bırakılmıştır. Işınlamanın PVMQ ve VMQ elastomerlerin ağ yapısına olan etkilerinin incelenmesi için sol-jel analizleri gerçekleştirilmiştir.

İyonlaştırıcı radyasyonun silikon elastomerlerin statik yük altındaki davranışlarına olan etkisi incelenmek amacıyla değişik doz aralığında ışınlanmış olan farklı elastomer karışımlarının öncelikle mekanik özellikleri evrensel test cihazı kullanılarak incelenmiştir. Farklı tip ko-ajan içeren silikon elastomerlerin uzun süreli kalıcı mekanik performanslarına olan etkisi incelenmesi amacıyla da sıcaklık taramalı gerilim durulma (TSSR-Temperature Scanning Stress Relaxation) ile izotermal ve anizotermal durulma

eğrilerinden örneklerin durulma (relaxation) ya da sürünme (creep) davranışları incelenmiştir. Ayrıca iyonlaştırıcı ışınlamanın peroksit ile termal olarak kürleştirilmiş olan PVMQ ve VMQ silikon elastomer örneklerin enerji sönümlene kapasitesi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla optimum kür sıcaklığı ve zamanı kullanılarak hazırlanmış diskler evrensel test cihazı kullanılarak 10 tekrarlı döngüsel olarak sıkıştırma testleri gerçekleştirmiştir. Her bir döngüsel eğrinin histerezis değerinden absorplanan enerji değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan enerji değerleri ile elastomerlerin enerji sönümlene kapasitelerinin kullanılan silikonun tipine, hızlandırıcının tipine ve ışınlama dozunu bağı olarak nasıl değiştiğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bunlara ek olarak; radyasyonun termal olarak kürleştirilmiş PVMQ ve VMQ silikon elastomer disk örneklerin sertlikleri üzerindeki etkisini Shore A sertlik ölçüm cihazı ile incelenmiştir.

Bu tez kapsamında iyonlaştırıcı radyasyon kararlılığının silikon elastomer tipine, bir çapraz bağlayıcı madde olarak kullanılan ko-ajanların tipine ve ışınlama dozuna bağı olarak silikon elastomerlerin mekanik, gevşeme davranışları ve enerji sönümlene kapasiteleri ve sertliği üzerine nasıl etki ettiğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Elastomerler

IUPAC, "elastomer" terimini "kauçuk benzeri elastikliği gösteren polimer" olarak tanımlar [1]. Elastomer viskoelastisiteye (viskoz ve elastik özellikleri birlikte bulunduran) sahip, zayıf moleküler arası kuvvetlere sahiptirler bununla birlikte düşük elastik modülü sahip olduklarından yüksek uzama eğilimi gösterirler [2]. Elastomer malzemeler genellikle vulkanizasyon ve/veya kürleştirme ile termoset forma getirilmiş malzemelerdir. Kürleştirme sonrası uzun polimer zincirleri çapraz bağlanırlar. Bunun etkisi olarak; elastomerler üzerlerine belirli bir gerilme sınırına kadar uygulanan kuvvet kaldırıldığında deformasyona uğramadan eski formlarına dönebilen malzemelerdir.

Hevea Brasiliensis ağacı gövdesine atılan bir çizik ile lateks adı verilen öz suyun ilk kez 1839 yılında Charles Goodyear kükürt eklemenin daha sonra ısıya maruz bırakıldığında kauçuğun kıvamını değiştirdiğini ve malzemenin yüksek elastikliğe, mekanik özelliklere sahip olduğunu keşfeder [3]. Bu sürece ise vulkanizasyon olarak isimlendirir. 19. y.y. sonlarında endüstri ve taşımacılığın artışıyla birlikte kauçuğa duyulan gereksinim artmıştır. 1909 yılında, Almanya'da Bayer laboratuvarında çalışan Fritz Hofmann tarafından yönetilen bir ekip, ilk sentetik kauçuk olan Isoprene'yi polimerize etmeyi başardı [4]. 1910 yılında Rus bilim adamı Sergei Vasiljevich Lebedev tarafından ilk kauçuk polimer olan Butadienden sentezlendi. Günümüzde genel ve spesifik kullanımlara bağlı olarak onlarca elastomer malzeme sentezlenmektedir. Bunların bazıları;

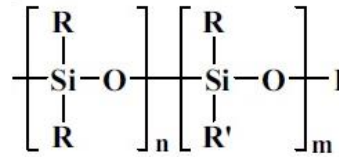
- Doğal kauçuk (NR)
- Butadien kauçuk (BR)
- Stiren-butadien kauçuk (SBR)
- Akrlonitril-butadien kauçuk (NBR)
- Isopren kauçuk (IR)
- Kloropren kauçuk (CR)
- Etilen Propilen Dien kauçuk (EPDM)
- Silikon kauçuk (Q)

Günümüzde elastomerler doğal ve sentetik elastomerler, ana zincirin üzerinde karbon-karbon arası çift bağ içeren doymamış hidrokarbon içeren doymamış elastomerler ve içermeyen doymuş elastomerler vb. olarak farklı sınıflandırılmalar yapılmaktadır.

## 2.2. Silikonlar

1800' lerde J.J. von Berzelius ilk kez elementel silikonu izole etti. Dr. Frederick S. Kipping "Silikon" olarak adlandırılacak olan silikon-karbon bileşiği sentezini gerçekleştirdi.

Silikon elastomerlerin polimer omurgasında hidrokarbonlar bulunmaz. Silikonun omurgasını oluşturan siloksan bağları (-Si-O-Si-) oldukça stabildir ve 433kj/mol bağlanma enerjisi, 355 kj/mol bağlanma enerjisi olan karbon bağlarından (-C-C-) daha yüksektir. Bu nedenle, hidrokarbon polimer omurgasına sahip kauçuklar ile karşılaştırıldığında, silikon kauçuklar daha iyi termal, kimyasal ve mekanik stabiliteyi, iyi biyouyumluluk ve yüksek elastikiyet vb. özellikler sağlar [5]. Bu benzersiz özellikler, silikon kauçukların havacılık, uzay, otomotiv, taşımacılık, elektrik ve elektronik, medikal, tıp, inşaat, nükleer endüstrisi gibi çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılmasına neden olmuştur [6]. Doğrusal molekül zincirlerine sahip polisiloksanlar (organosiloksan elastomerler) genel formülü **Şekil 2.1'** de gösterilmiştir.



1) R ve R'- metil; 2) R-metil ve R'- vinil; 3) R-metil, R' fenil

**Şekil 2.1.** Polisiloksanlar (organosiloksan elastomerler) genel formülü

## 2.3. Silikon Elastomerlerin Endüstriyel Uygulamaları

Silikon kauçuklar, geniş çalışma sıcaklığı aralığı, üstün kimyasal direnç, mükemmel elektrik yalıtımı ve düşük toksisite gibi mükemmel performanslarından dolayı ve katı, sıvı, yarı viskoz macunlar, gresler, yağlar ve kauçuk gibi farklı formda üretilebildiği için birçok alanda geniş kullanım alanı bulmuştur. [7-8]. Kişisel bakım ürünlerinde kullanılan silikonlar, kozmetikler, şampuanlar ve saç kremlerinde renk ve parlaklığın korunmasına yardımcı olur, daha iyi parlaklık verir. Islatma ve yayma özellikleri kozmetiklerin, losyonların, güneş kremlerinin ve temizleyicilerin düzgün ve eşit bir şekilde uygulanmasını sağlar. İnşaat sektöründe bir yapı malzemesi olarak şiddetli hava koşulları, nem veya güneş ışığına son derece dayanıklı olduklarından dolayı silikon dolguları, yapıştırıcılar, kaplamalar ve binaların daha uzun süre çalışmasını ve daha uzun süre

dayanmasını sağlayan yapı malzemeleride içeren geniş bir kullanım alanına da sahiptir. Yiyecek sektöründe ise esnek, yapışmaz yüzeyleri ile temizlenmesi kolaydır ve yiyeceklerle etkileşmezler. Ayrıca dondurucudan fırına, mikrodalgaya veya bulaşık makinesine girebilir ve deformasyona uğramadıkları için genellikle kek tavaları, çörek kalıpları ve fırın paspasları vb. amaçlar için kullanılmaktadır. Boya ve yüzey kaplama sanayide, yeni nesil silikonlu boyalar esnek yapılarında dolayı uygulandıkları yüzeyin ortam sıcaklık farkından kaynaklanacak olan çatlamların önüne geçtiğinden dolayı ev, köprü, demiryolu ve otomobillerinin dış kaplama uygulamalarında sıkça kullanılmaktadır. Silikonların yağlara, akaryakıtta, tuzlara ve asit yağmurlarına karşı dirençli olmasından dolayı karayolu, petrol sondaj platformu ve yollarda da uygulama alanı bulunmaktadır. Tekstil ve spor malzemelerinde, silikonlar hidrofobik karakterlerinden dolayı, dalış maskesi ve kıyafetlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, kumaşın “nefes alabilirliği” sağladıkları için hafif, dayanıklı, su itici ve yüksek performanslı spor kıyafetler üretiminde de kullanılmaktadır. Elektrik/Elektronik sektöründe, silikonlar yüksek termal kararlılık ve mükemmel dielektrik özellikleri, çeşitli elektrik iletim uygulamalarında kullanımında önemli bir rol oynamaktadır. Enerji sektöründe, silikonun UV kararlılığı yüksek bir malzeme olduğundan dolayı güneş paneli ve fotovoltaiik uygulamalar için ideal malzemelerdir. Güneş panellerinin ve fotovoltaiik cihazların verimliliğini, dayanıklılığını ve performansını iyileştirerek daha uygun maliyetli hale getirirler. Uzay ve havacılık sektöründe, silikonlar strese ve aşırı sıcaklıklara dayanabildiğinden dolayı bu sektörde kullanılan taşıtların kapı, pencere, kanat, yakıt depoları, hidrolik anahtarları, kanat kenarlarını, elektrikli cihazlarını, havalandırma sistemleri, motor parçaları, mühürlemek ve korumak için silikon yapıştırıcılar ve sızdırmazlık ürünlerinde kullanılır.

Günümüzde yukarıda belirtilen uygulamaların yanı sıra elastomerik malzemeler sismik izolatör olarak alt ve üst yapılarda yapısal bir eleman olarak kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Kauçuk izolatörlerin montajı etkili bir titreşim, gürültü ve enerji sönümlemede kontrol yöntemi olarak roket, uydu, uzay aracı gibi araçlarda karşımıza çıkmaktadır. Kauçuk bir malzemenin dinamik özellikleri, malzemeyi titreşimi kontrol etmek için kullanışlı kılan muazzam esnekliğe ve yüksek enerji yayma kapasitesine sahiptir [9]. Silikon kauçuğun oksidasyon direnci, hava koşullarına dayanıklılık ve mükemmel termal stabilite gibi temel fizikokimyasal özellikleri nedeniyle, şu anda

titreşim izolatöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte silikon kauçuklar -50 °C ila 200°C arasında oldukça geniş bir sıcaklık aralığında mekanik özelliklerinin değişmemesinden dolayı enerji sönümleme malzemeleri olarak tercih edilmektedir. Bununla birlikte, etkili enerji sönümleme sıcaklığı aralığı, silikon kauçuğun farklı yapılarına bağlı olarak, yaklaşık -120 °C ila -70 °C sıcaklık aralıklarında sönümleme özellikleri göstermektedir [10].

#### **2.4. Silikon Elastomer Hamurların Hazırlanması**

Silikon elastomerlerin hamurlarının hazırlanmasında nihai ürüne bağlı olarak pek çok farklı bileşen kullanılmaktadır. Bu bileşenler kullanılarak hazırlanacak silikon elastomer hamurları açık ve kapalı karıştırıcı sistemler kullanılarak hazırlanmaktadır. Açık sistemlere örnek olarak en yaygın kullanılan iki silindirli vals (Two roller mill) sistemleridir. Bunun yanı sıra kapalı sistemler olarak ifade edilen banbury veya mikser sistemleri de silikon elastomer hamurlarının hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Silikon elastomerlerin hamurlarının hazırlanmasında kullanılan ana bileşenler;

- Silikon elastomeri,
- Çapraz bağlayıcı,
- Hızlandırıcı
- Ve kalıp ayırıcı olarak sıralayabiliriz.

##### **2.4.1. Çapraz Bağlayıcılar**

Çapraz bağlanmayı polimer zincirlerinin kendi aralarında üç boyutlu bir polimer ağ oluşturmak için kovalent bağlarla bağlanması sonucunda oluşan yapılara denir. Kauçuk ve/veya elastomer malzemelerin çapraz bağlanması olayına vulkanizasyon, kütleme veya küreleşme olarak ifade edilmektedir. Genel tanım olarak vulkanizasyon; kauçuk veya elastomerlerin farklı küreleştirici bileşenler ve katkı malzemeleriyle birlikte sıcaklık ve basınç altında süre gelen kimyasal bir işlemdir. Küreleştirme sonrası elastomerler de gelişmiş elastikiyet, esneklik, gerilme mukavemeti, viskozite, sertlik ve hava koşullarına direnç elde etmek için uzun kauçuk molekülleri arasında çapraz bağların oluşturulmasını içerir. Elastomer ana zincirinin bağlı olarak çapraz bağlayıcı sistemler kükürt ve peroksit

olmak üzere iki temel çapraz bağlayıcı sistem bulunmaktadır. Elastomerin ana zincirinde doymamışlık söz konusu ise peroksit kürleştirme yöntemi kullanılmaktadır.

#### 2.4.1.1. Peroksit Çapraz Bağlayıcılar

Organik peroksitler, tek bir bağla organik kimyasal gruplara bağlı en az iki oksijen atomu içeren moleküllerdir. Organik peroksitin genel yapısı R-O-O-R' olarak tanımlanabilir, burada R ve R', peroksi O-O grubuna bağlı diğer kimyasal grupları temsil eder.

Nispeten zayıf oksijen-oksijen bağı (bağlanma enerjisi ~ 150 kJ / mol), birincil ayrışma ürünleri olarak oksijen merkezli alkoksi radikalleri (R-O.) oluşturmak için homolitik bölünmeye maruz kalır [11-13]. Kararsız O-O bağının kırılması, genellikle ısı ile tetiklenir. Kimyasal bileşime göre, elastomerlerin çapraz bağlanmasında kullanılan organik peroksitler alifatik, aromatik ve karışık peroksitlere aittir. Bazıları birden fazla peroksi grubuna sahip olabilir. Simetrik peroksitlere ek olarak, asimetric veya polimerik yapıya sahip olanlar da uygulanır [14]. Kimyasal yapısına bağlı olarak, kauçuk bileşiklerinin çapraz bağlanmasında kullanılan peroksitler altı gruba ayrılabilir [15,16]. Bunlar;

- dialkilperoksitler, R-O-O-R; R, alkil grubu
- Alkil-aralkil peroksitler, R-O-O-R'; R, alkil grubu, R', aril grubu
- diaralkil peroksitler, R'-O-O-R'; R', aril grubu
- diasilperoksitler, R-C(O)-O-O-(O)C-R'; R, R', alkil ve / veya aril grupları
- peroksetaller, R-O-O-(R)C(R')-O-O-R'; R, R', alkil ve / veya aril grupları
- peroksiesterler, R-C(O)-O-O-R'; R, R', alkil ve / veya aril grupları

Elastomerler için çapraz bağlayıcı olarak kullanılan peroksitlerin bazıları **Tablo 1.1.** 'de verilmiştir.

**Tablo 2.1.** Elastomerlerin çapraz bağlanmasında kullanılan peroksitler.

Peroksit Tipleri	Örnek
Dialkik peroksitler	2,5-dimetil-2,5-di (tert-butilperoksi) heksan (DTBPH)
	2,5-dimetil-2,5-di (tert-butilperoksi) heksin-3 (DTBPHY)
	Di-tert-butil peroksit (DTBP)

<b>Alkil-aralkil peroksitler</b>	Tert-butil kümül peroksit (TBCP)
	Di (tert-butilperoksiizopropil) benzen (DTBPIB)
<b>Diaralkil peroksit</b>	Dikml peroksit (DCP)
<b>Diasil peroksit</b>	Dibenzoil peroksit (BPO)
<b>Peroksiketaller</b>	1,1-di (tert-butilperoksi) -3,3,5-trimetilsikloheksan (DTBPTC)
	Butil 4,4-di (tert-butilperoksi) valerat (BDTBPV)
<b>Peroksiesterler</b>	Tert-butil peroksibenzoat (TBPB)

#### 2.4.2. Hızlandırıcılar

Hızlandırıcılar hem vulkanizasyon işleminin çapraz bağlama etkinliğini arttırmak hem de son vulkanizatların çapraz bağlanma yoğunluğunu arttırmak için kullanılan organik moleküllerdir [17,18,19]. Elastomerlerin peroksitlerle çapraz bağlanması, hızlandırıcılar kullanılarak etkili bir şekilde geliştirilebilir [20,21]. Hızlandırıcılar serbest radikallere karşı oldukça reaktif olan işlevli organik moleküllerdir [22-25]. Hızlandırıcıların yokluğunda peroksit krlemenin etkinliği, radikalleri tüketen yan reaksiyonların ortaya çıkması nedeniyle bazen oldukça düşüktür. Hızlandırıcılar, zincirleme ve benzeri gibi yan reaksiyonları büyük ölçüde baskılayarak peroksit etkinliğini artırabilir [26-28]. Ancak, hızlandırıcıların çapraz bağlama etkinliğini arttırmasının asıl sebebinin, esas olarak elastomer zincirler arasında köprüler oluşturarak ekstra çapraz bağlar oluşmasından kaynaklandığına inanılmaktadır [29,30,25,31].

Hızlandırıcılar eşliğinde elastomerlerin çapraz bağlanmasına olan avantajlar;

- Gelişmiş peroksit verimliliğı
- Daha yüksek gerilme ve yırtılma mukavemeti
- Daha yüksek modül
- Daha yüksek sertlik
- Daha yüksek esneklik
- Gelişmiş dinamik zellikler
- Gelişmiş sıkıştırma seti
- Gelişmiş aşınma ve yırtılma direnci
- İyileştirilmiş ısı yaşlanması



- Yağlara ve yakıtlara karşı geliştirilmiş direnç
- Polar substratlara daha iyi yapışma (çinko tuzları durumunda) olarak ifade edilebilir.

Hızlandırıcılar kimyasal yapılarına ve çapraz bağlanma sürecine katkılarına göre Tip I ve Tip II olarak ikiye ayrılırlar.

**Tip I Hızlandırıcılar;** genel olarak aktifleştirilmiş çift bağlara sahip polar, düşük moleküler ağırlıklı çok işlevli bileşiklerdir. Radikallere karşı oldukça reaktif oldukları için, vulkanizasyon işleminin indüksiyon süresi genellikle çok kısadır. Bu tip bir yardımcı madde kullanıldığında, yalnızca kurlenme oranı artmaz, aynı zamanda çapraz bağ yoğunluğu veya iyileştirme durumu da arttırılmıştır. Polar malzemeler olduklarından, polarite olmayan kauçuk matrisleriyle karışabilirlik ve uyumluluk konusunda sınırlamalar vardır. Tip I yardımcı ajanlar çok işlevli akrilatlar, metakrilatlar, bizmalimitler veya akrilik çinko tuzları ve metakrilik asitlerdir.

**Tip II Hızlandırıcılar;** genel olarak daha stabil serbest radikalleri oluşturan daha az polar moleküllerdir, bu nedenle indüksiyon periyodunu hızlandırmazlar. Bu tip hızlandırıcıların çoğu, radikal ekleme için kolayca erişilebilen vinil doymamışlık bölgelerinin yanı sıra kolayca çıkarılabilir alilik hidrojen atomları içerir. Tip II hızlandırıcılarının kullanımı, vulkanizatların çapraz bağlanma yoğunluğunda bir artışa neden olur. Düşük kutupluluklarından dolayı, bu yardımcı maddeler çoğu elastomerle iyi bir uyumluluğa sahiptir. Ftalatlar, siyanüratlar ve izosiyanüratlar, dienlerin homopolimerleri ve dienlerin kopolimerleri ve vinil aromatikler Tip II sınıfı hızlandırıcılardır.

Yaygın olarak kullanılan hızlandırıcıların bazıları **Tablo 2.2.**' de verilmiştir.

**Tablo 2.2.** Yaygın olarak kullanılan Tip I ve Tip II hızlandırıcılar.

Tip I Hızlandırıcılar	Tip II Hızlandırıcılar
Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA)	Dialil ftalat (DAP)
Çinko akrilat (ZDA)	Triialil izosiyanürat (TAIC)
Çinko metakrilat (ZDMA)	Triialil siyanürat (TAC)
N, N'-m-fenilenedimaleimid (PDM)	Divinilbenzen (DVB)

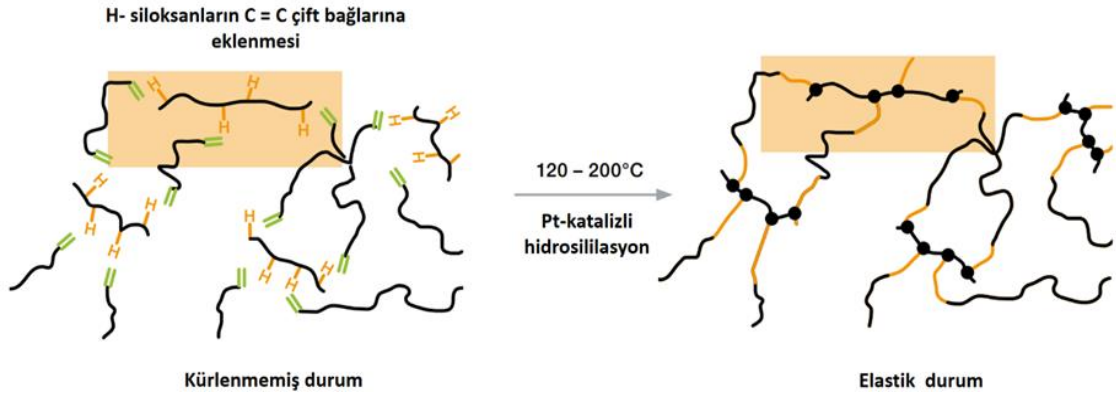
Trimetilolpropan trimetakrilat (TMPTMA)	Trialilfosfat (TAP)
Pentaeritritol triakrilat (PETRA)	Yüksek vinil 1,2-polibütadien (HVPBD)

### 2.4.3. Kalıp Ayırıcı

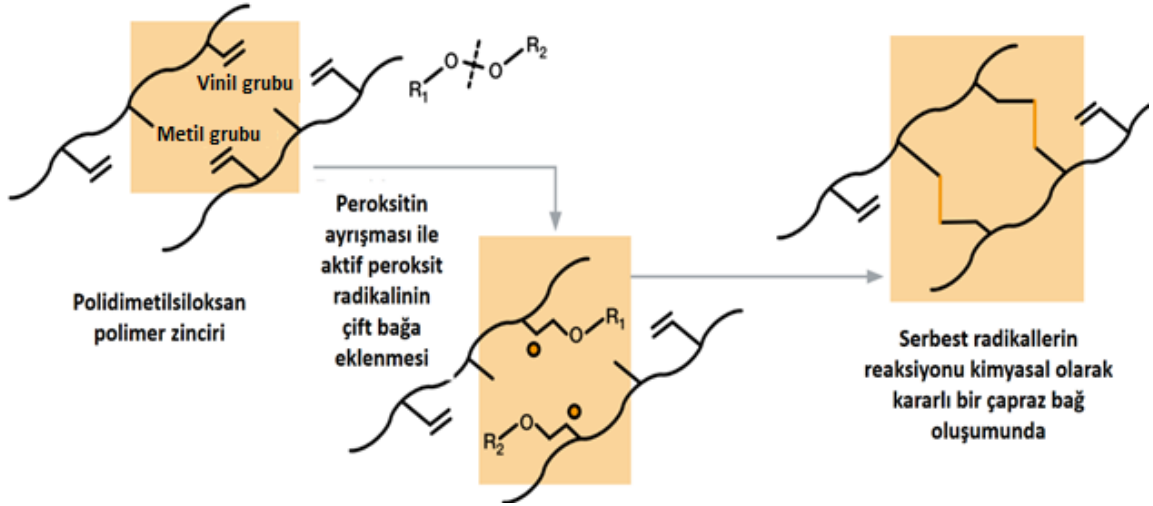
Kalıp ayırıcılar elastomerlerin kürleşme sonrasında nihai ürünün kalıptan kolay ayrılması için kullanılan kimyasallardır. Kalıp ayırıcılar elastomer karışım formüllerine dahil edilebildiği gibi kürleşmenin gerçekleştirileceği kalıbın yüzeyine de uygulanabilir. Kalıp ayırıcılar üretim esnasında kalıp boşaltılması süresini kısalmasına ve nihai ürünün yüzey deformasyonu gibi sorunların oluşmasının önüne geçer.

### 2.5. Silikon Elastomerlerin Kürleştirilmesi

Vulkanizasyon prosesi, silikon kauçuğun son ürününün performansı ve kalitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Uygun bir vulkanizasyon işlemi, yırtılma mukavemeti, kopmada uzama, sertlik ve sıkıştırma modülü gibi silikon kauçukların özelliklerini geliştirebilir [32]. Silikon elastomerleri 2 yöntemle kürleştirilmesi sağlanmaktadır. İlki ekleme ile kürleştirme (platin katalizörlü) ve ikincisi peroksit ile kürleştirme yöntemidir. İki yöntem ile silikon elastomerinin çapraz bağlanma mekanizması **Şekil 2.2.** ve **Şekil 2.3.**' de verilmiştir [33].



**Şekil 2.2.** Silikon elastomerinin Platin katalizörlü çapraz bağlanma mekanizması.



**Şekil 2.2.** Silikon elastomerinin peroksit ile çapraz bağlanma mekanizması.

Platin katalizörlü yöntem ile kürleştirme sonucunda elde edilen elastomer peroksit ile kürleştirme yöntemine nazaran daha az toksikite, olağanüstü tokluk, çekme mukavemeti ve düşük gözeneklilik gösterir [34].

### 2.5.1. Birinci dereceden Kinetik Model ile Kür Kinetik Analizi

Karışımların hız sabiti (k) değerlerinin bulunması amacıyla Reometre eğrilerinden önce pişme, diğer ifadeyle çapraz bağlanma derecesi ( $\alpha$ ) hesaplanmış ve zamana karşı değerleri grafiğe geçirilmiştir. Pişme derecesi eşitliği aşağıda **Eşitlik 2.1.**' de verilmiştir.

$$\alpha = (M_t - M_L) / (M_H - M_L) \quad (\text{Eşitlik 2.1.})$$

Eşitlikte;

$M_L$ : Reometre eğrisinin minimum tork değeri

$M_H$ : Reometre Eğrisinin maksimum tork değeri

$M_t$ : Kürleşme sırasında herhangi bir "t" anındaki tork değeridir.

Birinci derece tepkime kinetiğine göre çapraz bağlanma derecesinin zamanla değişimi aşağıdaki eşitlikte ifade edilmiştir.

$$d\alpha/dt = k(T)\alpha \quad (\text{Eşitlik 2.2.})$$

**Eşitlik 2.3.** ‘ün türevi alınırsa Eşitlik 4 elde edilir. Bu eşitlik yaygın olarak kürleşme reaksiyon tepkimelerinin başlangıç bölgesi olan  $\alpha=0,25-0,45$  aralığında geçerli olduğu görülmüştür.

$$\ln(\alpha)=k(T).t \quad (\text{Eşitlik 2.3.})$$

**Eşitlik 3.4.** kullanılarak reometre eğrilerinin değerlendirilmesi sonucu elde edilen  $\ln\alpha$  değerleri t’ a karşı grafiğe geçirilmesi sonucu elde edilen eğrilerin eğiminde k hız sabitleri elde edilir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen k değerleri, Arrhenius **Eşitliği 2.4.** kullanılarak kürleşmenin aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) değeri bulunur.

$$k=k_0\exp(-E_a/RT) \quad (\text{Eşitlik 2.4.})$$

### 2.5.2. n. Dereceden Kinetik Model ile Kür Kinetik Analizi

1. dereceden kinetik modelde kür durumu veya çapraz bağlanma derecesi olarak ifade edilen  $\alpha$ -zaman eğrilerinin  $\alpha$ ’nın 0,25-0,45 olan bölgesi değerlendirilerek hız sabiti ve aktivasyon enerjisi hesaplanmaktaydı. Isayev ve Deng tarafından geliştirilen n.’ci dereceden kinetik modelde  $\alpha$ -zaman eğrisinin minimum ( $M_L$ ) tork ve maksimum ( $M_H$ ) tork değerlerini içeren bölge aralığının değerlendirilerek “k” tepkime hız sabiti, “n” tepkime derecesi bulunur. Farklı sıcaklıklardan elde edilen tepkime hız sabitleri “k”lar kullanılarak Arrhenius eşitliğinden “ $E_a$ ” aktivasyon enerjisi hesaplanır [35].

$$\alpha= k(t-t_s)^n/1+k(t-t_s)^n \quad (\text{Eşitlik 2.5.})$$

**Eşitlik 2.5.’** de ki

**k:** Tüm vulkanizasyon tepkimesinin hız sabiti

**n:** Vulkanizasyon tepkimesinin derecesi

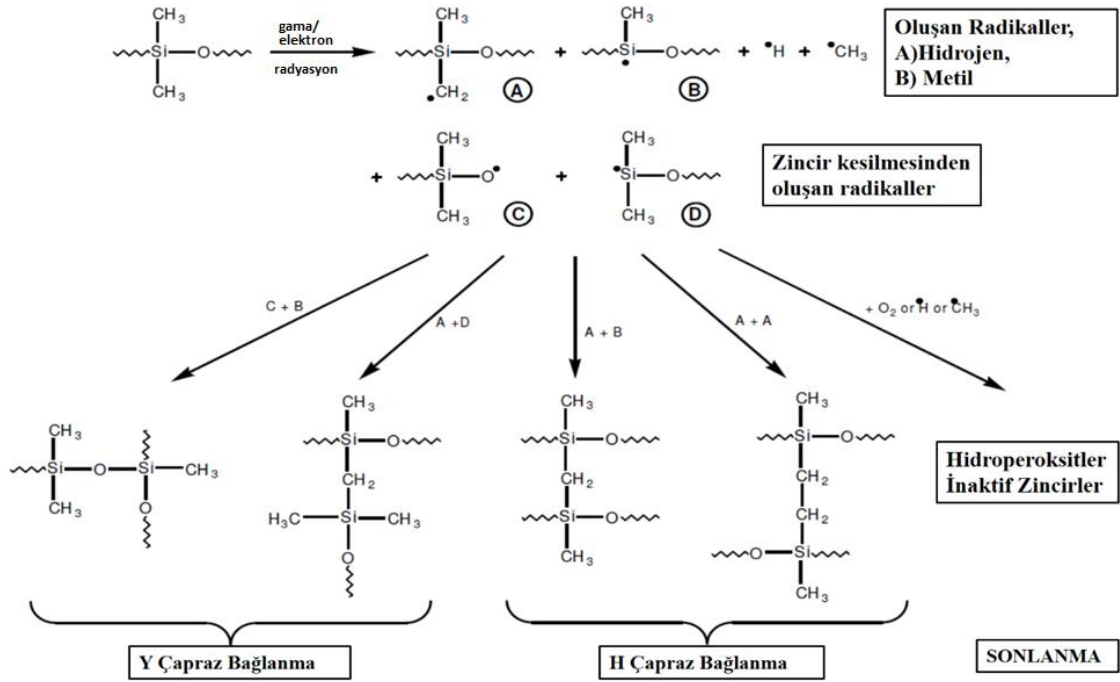
**t:** Vulkanizasyon süresi

**$t_s$ :** Vulkanizasyon eğrisinin  $M_L$  tork değerindeki süresidir.

### 2.6. Silikon Elastomerlerin Işınlanması

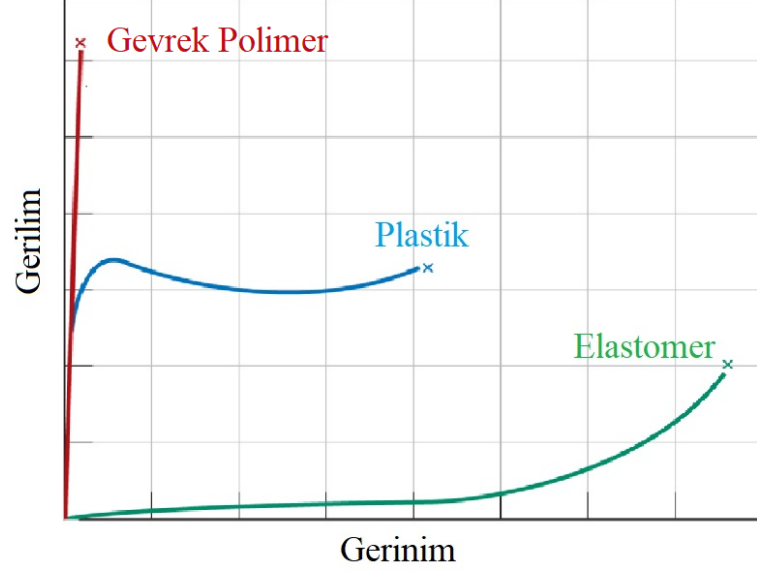
İyonlaştırıcı radyasyonun polimerlerin ana yapısı üzerindeki değişiklikleri (ana zincir kesilmesi, çapraz bağlanma vb.), moleküler ağırlık dağılımında değişiklikler ve uçucu parçalanma ürünlerin ortaya çıkmasıdır [36]. Bu değişimler [37], genel olarak **Şekil 2.4.’**de gösterilmiştir. Polimer ağında çapraz bağlamanın veya kesilmenin derecesi, yan

grup bileşimi, ışınlama atmosferi ve dolgunun göreceli elektron yoğunluğu gibi faktörlere bağlı olacaktır [38,39]. Aromatik yan grupların polimerlerde kullanılmasının, polimerin radyasyon direncini arttırdığı gösterilmiştir. Bu artan kararlılık, aromatik yan grubun, bağ kopmadan önce büyük miktarda enerjiyi emebilen lokalize  $\pi$ -elektron yapısına bağlanır [40]. Farklı dozlarda ışınlanmış olan PVMQ ve VMQ silikon vulkanizatların ışınlanma öncesi ve sonrası yapısal ve mekanik özellikleri bu tez süresince incelenmiştir.



## 2.7. Silikon Elastomerlerin Mekanik Özelliklerin Analizi

Dış kuvvetlerin etkisi altında malzemede oluşan şekil değişiklikleri ve malzemenin gösterdiği davranışlara mekanik özellik denir. Mekanik özellikler esas olarak atomlar arası bağ kuvvetlerinden kaynaklanır. Mekanik testler statik ve dinamik yükler altında yapılan deneyler ile uygulanır. Statik yükler altında yapılan deneyler genel olarak çekme deneyi, basma deneyi, eğme deneyi, sürünme deneyi vb. iken dinamik yükler altında yapılan deneyler ise yorulma deneyi, çentik darbe deneyi vb. örnek olarak verebiliriz. Tezin bu kapsamında silikon elastomerlerin mekanik özellikleri çekme testi ile gerçekleştirildi. Polimer malzemeler için genel bir çekme testi grafikleri **Şekil 2.5'**de verilmiştir. Çekme testi malzemenin yapısı hakkında genel bir bilgi verebilir.



Şekil 2.5. Polimer malzemeler için genel bir çekme testi grafikleri.

Çekme testi ile elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğu eğrinin başlangıç bölgesinin eğiminden Young Modül ile bulunabilmektedir. Ayrıca kauçuk elastikliği teorisinden türetilen **Eşitlik 2.6.**'da verilmiş olan Mooney-Rivlin eşitliği kullanılarak da hesaplanmaktadır [41].

$$\frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})} = C_1 + C_2 \lambda^{-1} \quad (\text{Eşitlik 2.6.})$$

Burada  $\sigma$  örneğin deformasyon öncesindeki kesit alanı esas alınarak hesaplanan çekme gerilmesi,  $\lambda$  gerinim (Deformasyon miktarının başlangıç uzunluğuna oranı,  $L/L_0$ ),  $C_1$  ve  $C_2$  Mooney-Rivlin katsayılarıdır. Gerinim-gerilim eğrisinin genellikle %5-%400 uzama bölgesine ait verileri için  $\lambda^{-1}$  değerlerine karşı çizilen  $\sigma/(\lambda - \lambda^{-2})$  grafiğinin eğiminden bulunan  $C_2$  katsayısı, polimer ağ yapısının moleküller arası kuvvetleri ile ilgilidir.  $C_1$  katsayısı ise doğrudan çapraz bağ yoğunluğu ( $Ve$ ) ile ilişkilidir.  $C_1$  ve  $Ve$  arasında ilişki ise **Eşitlik 2.7** 'de verilmiştir.

$$Ve = C_1/RT \quad (\text{Eşitlik 2.7.})$$

Burada R evrensel gaz sabiti, T deneyin gerçekleştirildiği mutlak sıcaklıktır.

## 2.8. Sıcaklık Taramalı Gerilme-Durulma Analizi

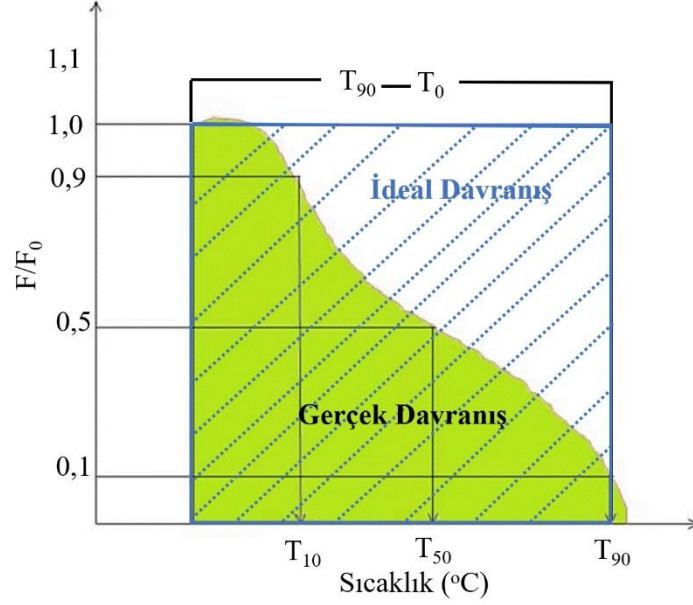
Sıcaklık Taramalı gerilme durulma (TSSR) geleneksel kauçuklar ve termo-plastik elastomerlerin karakterizasyonun da kullanılan nispeten yeni bir tekniktir [42,43]. İzotermal test ölçümlerine kıyaslandığında TSSR testleri tamamı ile otomatik test prosedürü ve izotermal olmayan test koşulundan dolayı daha çabuk ve hızlı uygulanabilir. Diğer avantajlar, incelenen örneğin termal-mekanik özellikleri ve yapısal parametreleri hakkında kapsamlı bilgi sağlayan ileri değerlendirme yöntemlerinden kaynaklanmaktadır. Özellikle, termoplastik vulkanizatların (TPV) ve geleneksel elastomerlerin [44] çapraz bağ yoğunluğunu kantitatif olarak hızlı ve kolay bir şekilde belirlemek mümkündür. Ayrıca TSSR yöntemi, karbon siyahı veya silika dolgu, kauçuk kompozitlerin polimer dolgu etkileşimlerinin karakterizasyonu için başarıyla kullanılmıştır [45,46].

TSSR testleri iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada malzemeye belirli bir oranda (ilk boyutuna göre 0- 100 %) germe kuvveti 23°C'da 2 saat süre ile bekletilerek izotermal sönüm eğrisi elde edilir. İkinci aşamada sıcaklık 2-4 °K arasında artırılarak başlangıç kuvvetin sıcaklığa bağlı olarak azalması ölçülür.

TSSR de ilk aşamada elde edilen izotermal durulma eğrilerinden örneklerin sürünme (creep) davranışı incelenir. İkinci aşamada anizotermal durulma eğrisinden ise başlangıçtaki kuvvetin %10, %50 ve %90 vb. oranında azaldığı sıcaklık değerleri olan  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  ve  $T_{90}$  vb. değerleri elde edilir. Anizotermal eğrinin altında kalan alandan ise elastikliğin bir ölçütü olarak ifade edilen TSSR indeks değeri hesaplanmaktadır. TSSR indeks değeri aşağıdaki eşitlik ile tanımlanmıştır.

$$RI = \frac{\int_{T_0}^{T_{90}} F(T)/F_0 dT}{T_{90}-T_0} \quad (\text{Eşitlik 2.8.})$$

Tipik bir TSSR eğrisi Şekil 2.6'da verilmiştir.



**Şekil 2.6.** Örnek sıcaklık taramalı gerilim durulma eğrisi.

Elastomerler de gerilme-durulma davranışı sıcaklık ve elastomerin çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Son 10 yılda TSSR malzemenin herhangi bir yaşlanma sonucu termo-mekanik özelliklerinin incelenmesinde kullanılan yaygın bir yöntem haline gelmiştir [52,53,54].

### TSSR-Test Metodunun Teorisi

#### a) Gerilim durulması ve durulma spektrumunun belirlenmesi

Gerilim durulması sabit gerginlikte gerilimin azalması olarak ifade edilir. Stres, zaman ve sıcaklığın  $E = E(t, T)$  bir fonksiyonu olan gevşeme modülü  $E$  ile ilişkilidir. Sıcaklık, örneğe sabit bir deformasyonun uygulandığı ve uygulanan kuvvetinin zamanın bir fonksiyonu olarak izlendiği geleneksel bir stres gevşetme testi sırasında genellikle sabit tutulur. **Eşitlik 2.9.**' da ilk yaklaşım durulma modülünü zamanın logaritmasına göre farklılaştırarak, durulma spektrumu  $H'(\tau)$  hesaplanır.

$$H'(\tau) = -\left(\frac{dE}{d \ln t}\right)_{t=\tau} = -t \cdot \left(\frac{dE}{dt}\right)_{t=\tau} \quad (\text{Eşitlik 2.9.})$$

Sıcaklık taraması Gerilme Durulma (TSSR) metoduyla yakın zamanda alternatif bir strateji ortaya atılmıştır [45-50].



TSSR ölçümleri sırasında sıcaklık geleneksel izotermal testlerin aksine, sabit tutulmayarak numune sabit bir ısıtma hızı ( $\beta$ )  $\beta = 2/4 \text{ }^{\circ}\text{K/dak}$  ile ısıtılır. Sonuç olarak, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izotermal olmayan gevşeme modülü  $E_{\text{non-iso}}$  elde edilir. İzotermal stres durulma ölçümlerine analog olarak, sıcaklığa bağlı durulma spektrumu  $H(T)$  **Eşitlik 2.9.**'dan faydalanarak hesaplanır.

$$H(T) = -T \left( \frac{dE_{\text{non-iso}}}{dT} \right)_{\beta=\text{const}} \quad (\text{Eşitlik 2.10.})$$

Bu fonksiyon zaman bağlı olarak tanımlanmamış olsa da test esnasında polimer numunesinin maruz kaldığı durulma mekanizmaları açıkça tanımlanabilir. Bunun nedeni, durulma zaman sabiti  $\tau$ , artan sıcaklık  $T$  ile monoton bir şekilde azalmasıdır, çünkü yüksek sıcaklık nedeniyle, durulma zaman sabiti, küçük sıcaklık aralığında hızla düşük değerlere düşer.

Bu nedenle, bütün durulma spektrumu, bir TSSR testinin sıcaklık taraması esnasında kısa bir süre içerisinde sıcaklık ölçeğinde gözlenebilir.

#### b) Elastomer esnekliği ve çapraz bağ yoğunluğunun belirlenmesi

**Eşitlik 2.11.**' de ifade edildiği gibi ideal bir elastomer ağ durumunda iyi bilinen kauçuk elastikiyet teorisine göre, mekanik gerilme  $\sigma$  mutlak sıcaklık  $T$  ile orantılıdır.

$$\sigma = \nu \cdot R \cdot T (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (\text{Eşitlik 2.11.})$$

Burada  $\nu$  ağın çapraz bağlanma yoğunluğu ve  $R$  ise evrensel gaz sabitidir. Gerilme oranı  $\lambda$ ,  $\lambda = l / l_0$  olarak tanımlanır, burada  $l$  numunenin başlangıç uzunluğudur. Numunenin ısı genleşmesi göz önüne alındığında, **Eşitlik 2.12.** [45,46] yeniden yazılmalıdır.

$$\sigma = \nu \cdot R \cdot T \left( \frac{\lambda_0}{1+\alpha \cdot \Delta T} - \left( \frac{\lambda_0}{1+\alpha \cdot \Delta T} \right)^{-2} \right) \quad (\text{Eşitlik 2.12.})$$

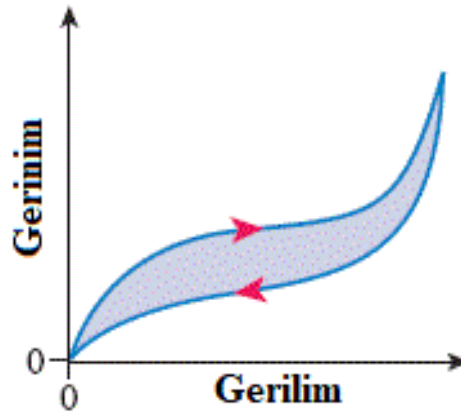
$\lambda_0$ ,  $T_0$  sıcaklığındaki ilk gerilme oranıdır.  $T$  sıcaklığına göre türetilerek, **Eşitlik 2.12.**' den ilk sıcaklık katsayısı  $\kappa_0$  gerilme bulunur. **Eşitlik 2.13.** 'den numunenin çapraz bağ yoğunluğu stres-sıcaklık eğrisinin başlangıç eğiminden kolayca hesaplanabilir.

$$\kappa_0 = \kappa(T_0) = \nu \cdot R \cdot [(\lambda_0 - \lambda_0^{-2}) - T_0 \cdot \alpha \cdot (\lambda_0 + 2 \cdot \lambda_0^{-2})] \quad (\text{Eşitlik 2.13.})$$

Deneysel hatalardan dolayı, entropi etkisi, örneğin gerilme durulma ile kısmen telafi edilir. Bu nedenle, gözlenen sıcaklık katsayısı  $\kappa_0$ , entropik kısım  $\kappa_{\text{entropi}}$  nin toplamı ve durulma kısmı  $\kappa_{\text{rex}}$  'in negatif katkısıdır. Son olarak, izotermal olmayan TSSR ölçümünden önce gerçekleştirilen izotermal durulma ölçümünden tahmin edilebilir [51].

## 2.9. Silikon Elastomerlerin Enerji Sönümleme Kapasitelerinin İncelenmesi

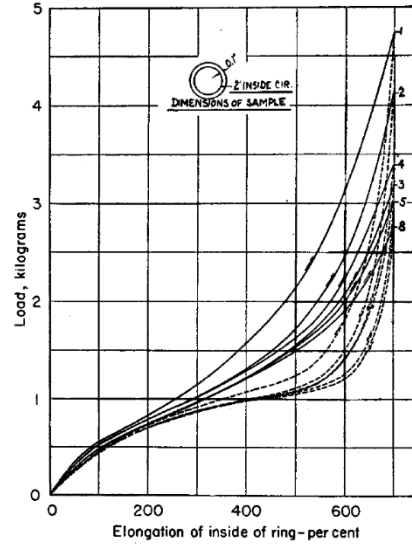
**Bölüm 2.3.**' de ifade edildiği gibi elastomer malzemeler etkin olarak enerji sönümleme (damping), gürültülere sebebiyet veren titreşimlerin sönümlenmesinde ve depremler esnasında oluşmakta olan sismik dalgaların enerjilerini sönümlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte temel nedeni elastomer malzemelerin harika esnekliğe ve dinamik özelliklerinden dolayı yüksek miktarda enerjiyi dağıtma kapasitesine sahiptirler. Elastomerlerin enerji sönümleme kapasiteleri basma testi aparatları yardımıyla evrensel test cihazı kullanılarak döngüsel olarak sıkıştırma testleri uygulanarak histerezi eğrileri elde edilmiştir. Kauçuk malzemeler için örnek bir histerezi eğrisi aşağıda **Şekil 2.7.**' de verilmiştir.



**Şekil 2.7.** Örnek bir histerezi eğrisi.

Kauçuğun elastik histerezisinde, histerezi döngüsünün ileri ve geri yönde gidiş-geliş eğrilerinin arasında kalan alan, malzeme iç sürtünmesi nedeniyle harcanan enerji veya malzeme tarafından absorblanan enerjidir.

**Şekil 2.7.**' da verilmiş olan histerizi eğrisi ideal kauçuk ve/veya elastomer malzemelerde gözlenmesi beklenen histerizi eğrisidir. Ancak deneysel veriler kullanılarak elde edilmiş olan histerizi eğrilerinin benzer davranışı göstermediği gözlemlenmiştir. Deneysel veriler kullanılarak elde edilmiş [67] olan çok döngülü histerizi eğrileri aşağıda **Şekil 2.8.**'de verilmiştir.



**Şekil 2.8.** Deneysel veriler kullanılarak elde edilmiş olan çok döngülü histerizi eğrileri.

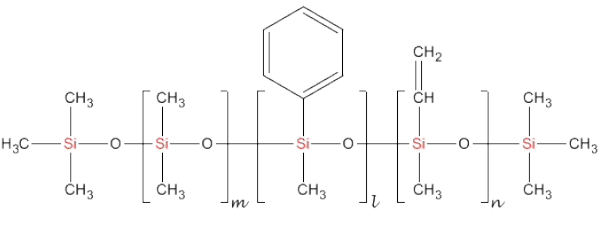
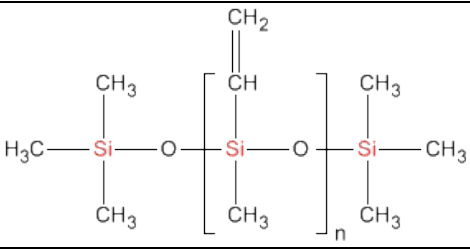
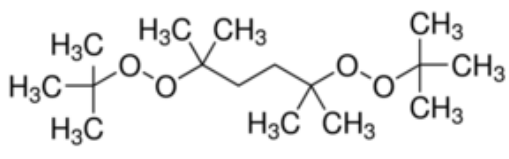
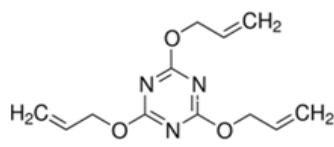
**Şekil 2.8.** 'da görüleceği gibi elastomer bir malzemeyi belli bir oranda sıkıştırmak için uygulanması gereken kuvvet değeri döngü sayısı arttıkça azalmaktadır. Literatürde ilk çalışmalar L. Mullins [68] tarafından gerçekleştirildiği için bu durum "Mullins Etkisi" olarak ifade edilir. En belirgin kuvvet değeri düşüş ilk döngüler arasında gerçekleşmektedir. Sonraki döngüler birbirlerine daha yakın kuvvet değerine ulaşmaktadır. Bunun temel nedeni malzemenin viskoelastik davranışıyla açıklanmaktadır [69]. Başka bir ifadeyle malzemede viskoz kısımlar ilk sıkışma ile akmasıdır. İlk döngülerden sonra viskoz akışın tamamlanmasıyla malzemede yorgunluğun gözlenmesidir. Başlangıçta döngülerinde meydana gelen viskoz akış ile malzemede viskoz kısım akmış ve elastik kısım kaldığından histerizi eğrilerindeki maksimum kuvvet değeri ve histerizi eğrileri arasındaki alanlar birbirine yakın değerler içermektedir.

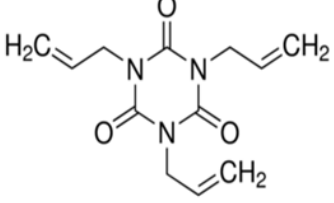
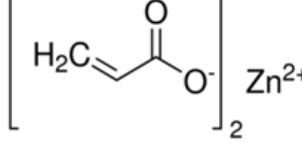
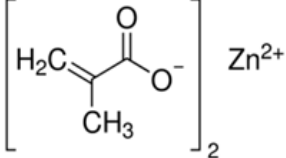
### 3. DENEYSEL TEKNİKLER

#### 3.1. Kullanılan Kimyasallar

Tez kapsamında fenil vinil metil silikonu (PVMQ) Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (Tokyo, Japonya) firmasından, vinil metil silikon (VMQ) Wacker Co. Ltd. (USA) firmasından temin edilmiştir. Ko-ajanlar (hızlandırıcılar) triallil siyanürat (TAC), triallil izosiyanürat (TAIC), çinko diakrilat (ZDA) ve çinko dimetakrilat (ZDMA) Sigma-Aldrich (Amerika) firmasından, çapraz bağlayıcı olarak trigonox 101-45S ürün kodlu peroksit içeriği %44-46 olan 2,5-dimetil-2,5-di(tersiyer-butilperoksi) hekzan (DBPH) Akzo Nobel (Hollanda) firmasından temin edilmiştir. Elastomerlerin vulkanizasyon kalıplarından çıkarılması amacıyla kullanılan kalıp ayırıcı (KA) ise SolPro (Türkiye) firmasından temin edilmiştir. Kullanılan kimyasalların molekül yapısı, isimleri ve kısaltmaları **Tablo 3.1** 'de verilmiştir.

**Tablo 3.1.** Kullanılan kimyasalların molekül yapıları, isimleri ve kısaltmaları.

Kimyasal Adı	Kullanım Amacı	Kısaltma	Moleküler Yapısı
Fenil Vinil Metil Silikon	Silikon Elastomer	<b>PVMQ</b>	
Vinil Metil Silikon	Silikon Elastomer	<b>VMQ</b>	
2,5-Dimetil-2,5-di(tersiyer-bütül peroksi) hekzan	Çapraz bağlayıcı	<b>DBPH</b>	
Triallil siyanürat	Ko-ajan	<b>TAC</b>	

Triallil izosiyanürat	Ko-ajan	TAIC	
Çinko diakrilat	Ko-ajan	ZDA	
Çinko dimetakrilat	Ko-ajan	ZDMA	

### 3.2. Karışımların Hazırlanması Karakterizasyonu ve Modifikasyonunda Kullanılan Teknikler

#### 3.2.1. Silikon Karışımlarının Hazırlanması

Silikon elastomer karışımları **Tablo 3.2'** de verilen phr oranlarında (per hundred rubber) hazırlanmıştır.

**Tablo 3.2.** Silikon elastomerin hazırlanmasında kullanılan reçeteler.

Karışım Kodu	Bileşen (phr)							
	VMQ	PVMQ	DPBH	TAC	TAIC	ZDA	ZDMA	KA
VMQ	100	-	0,8	-	-	-	-	1,25
VMQ-TAC	100	-	0,8	0,5	-	-	-	1,25
VMQ-TAIC	100	-	0,8	-	0,5	-	-	1,25
VMQ-ZDA	100	-	0,8	-	-	0,5	-	1,25
VMQ-ZDMA	100	-	0,8	-	-	-	0,5	1,25
PVMQ	-	100	0,8	-	-	-	-	1,25
PVMQ-TAC	-	100	0,8	0,5	-	-	-	1,25
PVMQ-TAIC	-	100	0,8	-	0,5	-	-	1,25
PVMQ-ZDA	-	100	0,8	-	-	0,5	-	1,25
PVMQ-ZDMA	-	100	0,8	-	-	-	0,5	1,25

Tüm hamurlar **Şekil 3.1**'de verilen HAAKE Rheomix OS Lab Mikserde 25°C'de 50 rpm hızda 20 dakika boyunca karıştırılarak hazırlanmıştır.



**Şekil 3.1.** HAAKE Rheomix OS Lab Mikser.

### **3.2.2. Silikon Elastomerlerinin Reometre ve Kürleşme Çalışmaları**

Tüm silikon elastomer karışımlarının reolojik ve kürleşme deneyleri Alpha Technologies MDR 2000-B Hareketli Kalıp Reometresi kullanılarak ASTM D5289 [55] standardına göre gerçekleştirildi. MDR 2000-B Hareketli Kalıp Reometresi sabit 0,5° gerilme açısı ve 1,667 Hz frekans ile izotermal olarak elastomer malzemelerin reolojik özellikleri veya kürleşmelerini inceleyebilmektedir. Kür kinetiği ve reolojik özelliklerin belirlenmesi için tüm karışımlar 170 °C, 175 °C, 180 °C, 185 °C, 190 °C' de 20 dakika kür edilmiştir.



**Şekil 3.2.** MDR 2000-B Hareketli Kalıp Reometresi.

### 3.2.3. Test Plakalarının Hazırlanması

Tüm silikon elastomer karışımlarının test plakaları ve diskleri 180 °C’ de, 20 dakika kürleşme süresiyle 200 bar basınç altında Brabender Polystat200T hidrolik pres (Şekil 3.3.) kullanılarak hazırlanmıştır.

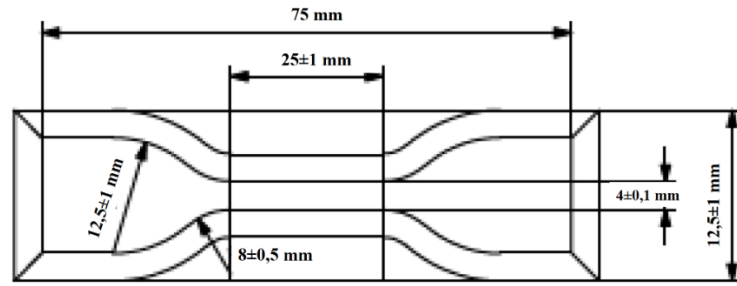


**Şekil 3.3.** Brabender Polystat200T hidrolik pres.

Tez kapsamında kürleştirilmiş silikon elastomerlerinden test numunelerinin çıkarılması için Zwick ZC020 kesme presi kullanılmıştır. ISO37 Standardı [56] Type 2 kesme kaşığının görüntüsü Şekil 3.4.’de ve test numunesinin ölçüleri Şekil 3.5.’ de verilmiştir.



Şekil 3.4. Zwick ZC020 kesme presini ve ISO 37 Tip 2 numune kesme bacağı.



Şekil 3.5. ISO 37 Tip 2 standardına göre köpek kemiği ölçüleri.

#### 3.2.4. Silikon Elastomerlerin Işınlanması

180 °C'de 11 dakikada kürleştirilmiş olan silikon vulkanizatlarından ISO 37 Tip 2 ölçülerinde test numuneleri hazırlandı. Silikon elastomer numunelerin elektron demetleri ışınlamaları, INFLPR-Ulusal Lazer, Plazma ve Radyasyon Fiziği Enstitüsünde (Măgurele, Romanya) bulunan ortalama 6 MeV enerjisine sahip olan bir doğrusal elektron hızlandırıcı (ALID-7) kullanılarak (Şekil 3.6.) atmosferik ve oda sıcaklığı koşullarında gerçekleştirildi. Işınlama, 10  $\mu$ A'lık bir ortalama ışın akımı, 3,75  $\mu$ s'lik puls uzunluğu ve 50 Hz'lik puls tekrarlama hızında gerçekleştirildi. Doz hızı ölçümlerinde grafit kalorimetresi kullanılmıştır. Işınlamalar ortalama  $5,7 \pm 0,6$  kGy / dak doz hızında 10-80 kGy aralığında yapılmıştır.

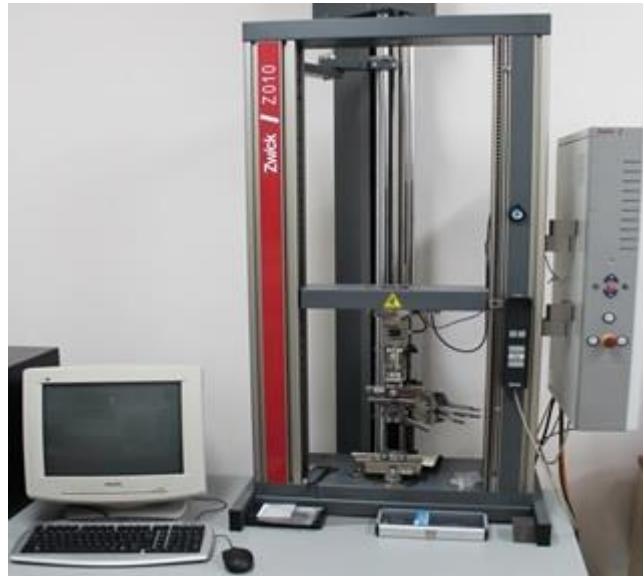




Şekil 3.6. Doğrusal elektron hızlandırıcı (ALID-7).

### 3.2.5. Mekanik Analizler

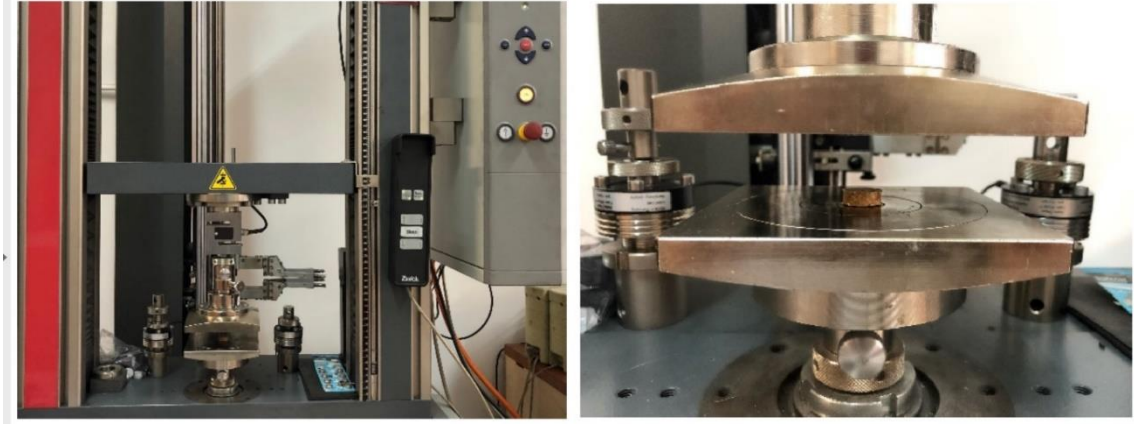
Tez kapsamında test numunelerinin gerinim-gerilim eğrileri Şekil 3.7.' de verilmiş olan Zwick Z010 evrensel test cihazı kullanılarak ekstansiyometreli ve 100 mm/dakika çekme hızıyla gerçekleştirildi.



Şekil 3.7. Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı.

Elastomerlerin enerji sönümlenme kapasiteleri Şekil 3.8.'de gösterilmiş olan test plakaları ve Zwick Z010 evrensel test cihazı kullanılarak 100 mm/dakika sıkıştırma hızıyla test

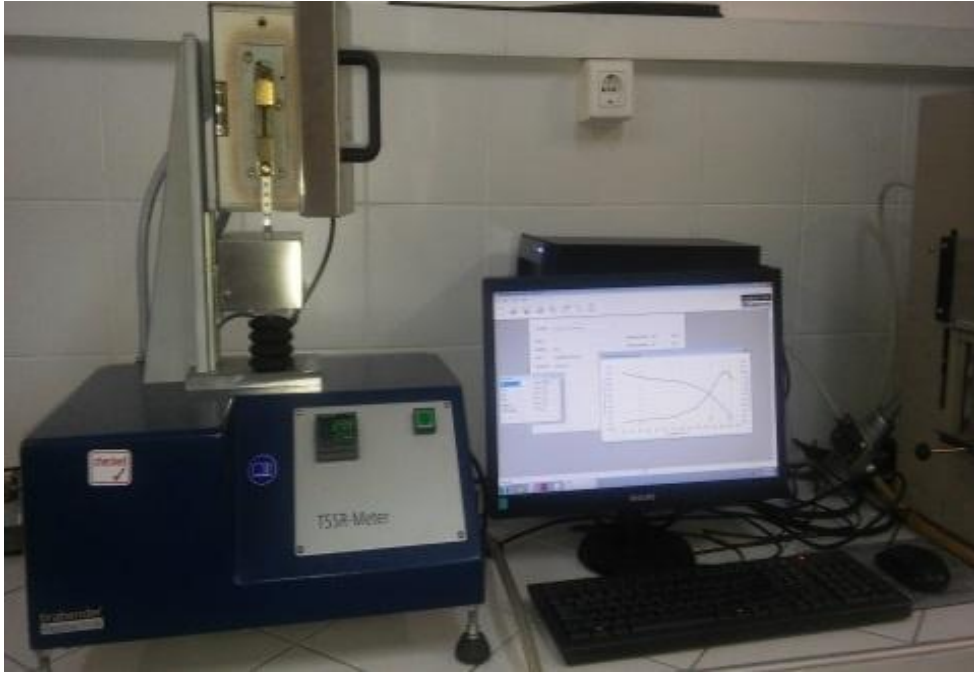
örneklerine %10, 20, 30, 40, 50 oranlarında 10 tekrarlı sıkıştırma uygulanarak incelenmiştir.



Şekil 3.8. Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı basma test aparatı.

### 3.2.6. Sıcaklı Taramalı Gerilme-Durulma Cihazı

Hazırlanan elastomerlerin uzun süreli kalıcı mekanik performanslarının ışınlama ile nasıl değiştiği Brabender Messtechnik TSSR-Meter Sıcaklık Taramalı Gerilim Durulma cihazı kullanılarak incelenmiştir (Şekil 3.9.).



Şekil 3.9. Brabender Messtechnik TSSR-Meter cihazı.

### 3.2.7. Sertlik Ölçümleri

Tez kapsamında silikon numunelerin ışınlama öncesi ve sonrası sertlikleri **ASTM D 2240** standardına göre [57] Shore A sertlikleri ölçülmüştür. Sertlik ölçümlerinde kullanılmış olan Devotrans marka sertlik ölçüm cihazı **Şekil 3.10.**' da verilmiştir.



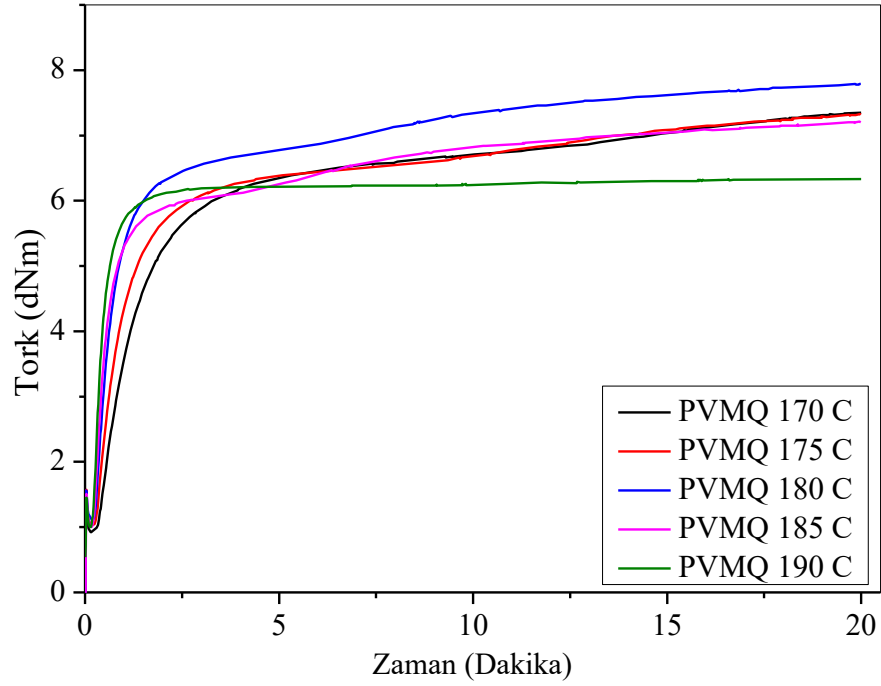
**Şekil 3.10.** Shore A sertlik ölçüm cihazı.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

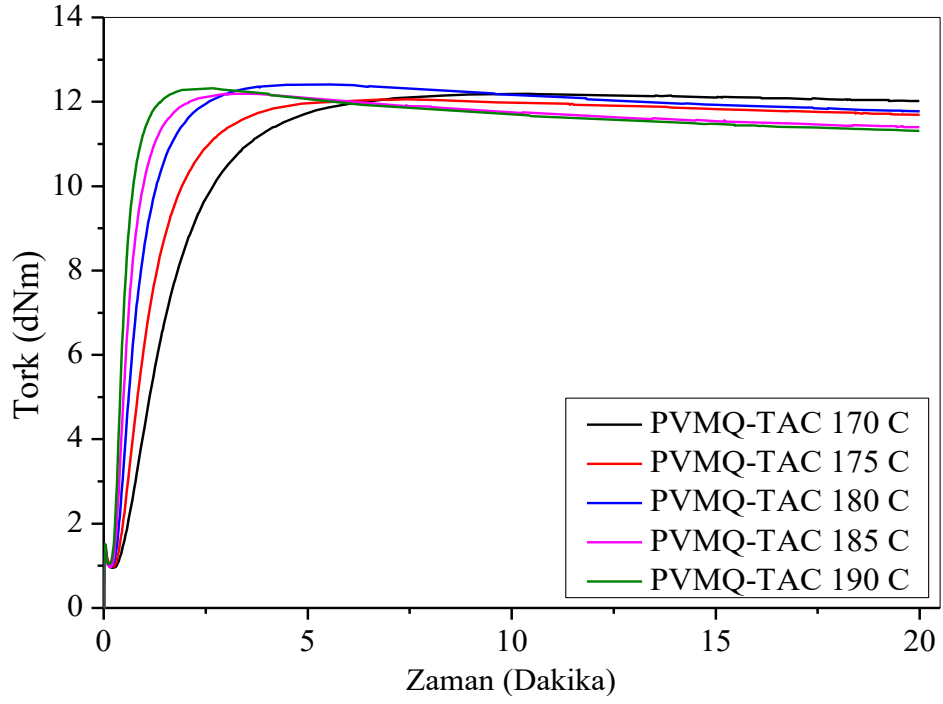
### 4.1. PVMQ ve VMQ Silikon Elastomerler Karışımlarının Pişme Davranışı ve Reolojik Özellikleri

#### 4.1.1. PVMQ Silikon Karışımlarının Pişme Davranışı ve Reolojik Özellikleri

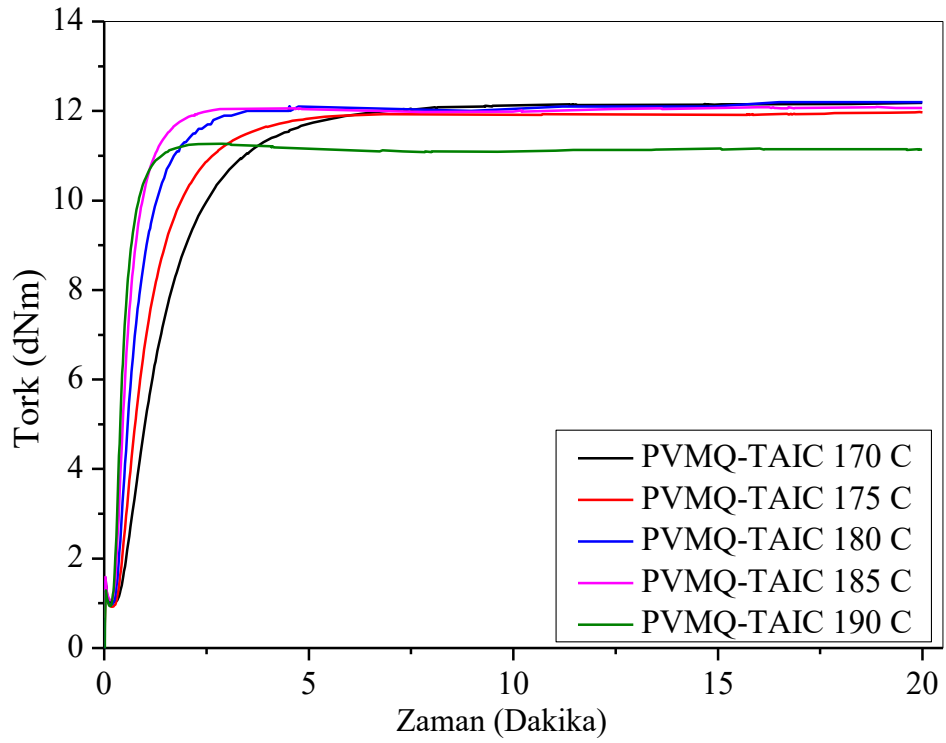
**Tablo 3.2.**'de verilmiş olan reçetelere göre hazırlanan silikon hamurları 170 °C, 175 °C, 180 °C, 185 °C, 190 °C'de kürleştirilmiştir. Saf PVMQ ve TAC, TAIC, ZDA ve ZDMA kullanılarak hazırlanan karışımlar için elde edilen kür eğrileri **Şekil 4.1-4.5**'de verilmiştir.



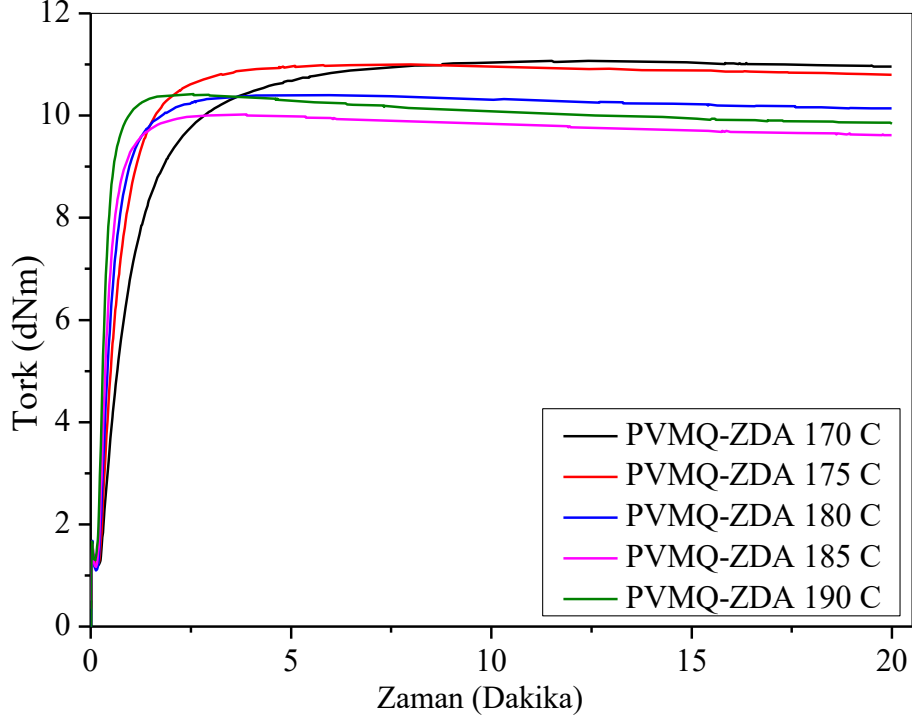
**Şekil 4.1.** Hızlandırıcı içermeyen PVMQ hamurunu 170,175,180,185,190 °C'deki MDR kür eğrileri.



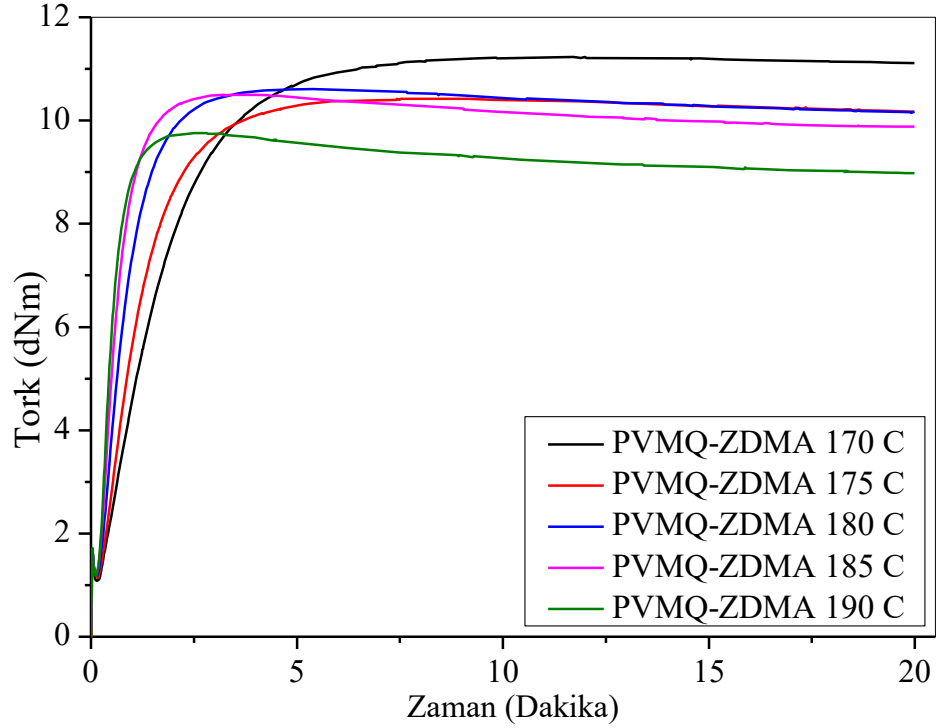
Şekil 4.2. PVMQ- TAC hamurunun 170,175,180,185,190 °C ‘deki MDR kür eğrileri.



Şekil 4.3. PVMQ- TAIC hamurunun 170,175,180,185,190 °C ‘deki MDR kür eğrileri.



Şekil 4.4. PVMQ- ZDA hamurunun 170,175,180,185,190 °C deki MDR kür eğrileri.



Şekil 4.5. PVMQ- ZDMA hamurunun 170,175,180,185,190 °C 'deki MDR kür eğrileri.

Hızlandırıcı içermeyen PVMQ karışımının 170,175,180,185,190 °C'deki kür eğrilerinde tork değeri genel eğilim olarak 20 dakikalık kürleşme süresince düşük hızla ama sürekli

artış göstermektedir. Kür süresince 190 °C’ deki PVMQ karışımının kür eğrisinin zamana bağlı tork değeri daha kısa sürede denge tork değerine ulaşmıştır. Bu sonuçlara göre, hızlandırıcı içermeyen PVMQ karışımı için kür reaksiyonlarının tamamlanması ve etkin bir çapraz bağlanmanın elde edilebilmesi için 190 °C gibi yüksek bir sıcaklık değerinde kürleştirilmesi gerektiği bulunmuştur. Bununla birlikte **Şekil 4.1-4.5**’de verilmiş olan kür eğrileri incelendiğinde Tip I (ZDA, ZDMA) ve Tip II (TAC, TAIC) ko-ajan içeren PVMQ karışımlarının çapraz bağlanma reaksiyonlarının daha kısa sürede gerçekleştiği görülmüştür. Bunun nedeni kullanılan ko-ajanların çapraz bağlayıcı olarak kullanılan peroksitin etkinliğini artırarak çapraz bağlanma reaksiyonunu hızlandırmalarıdır.

Kür hızı indeksi (Cure Rate Index, CRI) vulkanizasyon hızının bir ölçütü olup  $t_{s2}$  ve  $t_{90}$  değerlerinin farkı kullanılarak **Eşitlik 4.1.**’den hesaplanmıştır [58].

$$CRI = 100 / (t_{90} - t_{s2}) \quad (\text{Eşitlik 4.1})$$

**Şekil 4.1-4.5**’de verilmiş olan PVMQ ve PVMQ-Tip I (ZDA, ZDMA), Tip II (TAC, TAIC) karışımlarının MDR 2000-B Hareketli Kalıp Reometresi ile elde edilmiş olan kür karakteristiğini gösteren parametreler ve reolojik özellikleri **Tablo 4.1.**’ de verilmiştir.

**Tablo 4.1.** Hızlandırıcı içermeyen, PVMQ-TAC, PVMQ-TAIC, PVMQ-ZDA ve PVMQ-ZDMA hızlandırıcıları içeren PVMQ hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri.

Kür Sıcaklığı	Kür Parametresi	PVMQ	PVMQ-TAC	PVMQ-TAIC	PVMQ-ZDA	PVMQ-ZDMA
170 ° C	$M_L$ dNm	0,92	0,95	0,96	1,21	1,08
	$M_H$ dNm	7,35	12,19	12,48	11,07	11,23
	$t_{s2}$ min	0,79	0,77	0,68	0,44	0,65
	$t_{90}$ min	10,03	3,65	3,6	3	3,9
	$\Delta Tork (M_H - M_L)$	6,43	11,24	11,52	9,86	10,15
	CRI	10,82	34,72	34,25	39,06	30,77
175 ° C	$M_L$ dNm	1,04	0,99	0,92	1,23	1,14
	$M_H$ dNm	7,33	12,06	11,98	11	10,42
	$t_{s2}$ min	0,63	0,6	0,53	0,36	0,55

	<i>t<sub>90</sub> min</i>	10,37	2,53	2,51	1,63	2,74
<b>175 ° C</b>	$\Delta Tork (M_H-M_L)$	6,29	11,07	11,06	9,77	9,28
	<b>CRI</b>	10,27	51,81	50,51	78,74	45,66
<b>180 ° C</b>	$M_L dNm$	1,11	0,99	0,98	1,1	1,19
	$M_H dNm$	7,79	12,41	12,18	10,4	10,61
	<i>ts<sub>2</sub> min</i>	0,48	0,46	0,43	0,31	0,43
	<i>t<sub>90</sub> min</i>	7,94	1,81	1,77	1,19	1,86
	$\Delta Tork (M_H-M_L)$	6,68	11,42	11,2	9,3	9,42
	<b>CRI</b>	13,4	74,07	74,63	113,64	69,93
<b>185 ° C</b>	$M_L dNm$	1	0,96	1,07	1,17	1,22
	$M_H dNm$	7,21	12,19	12,09	10,02	10,5
	<i>ts<sub>2</sub> min</i>	0,41	0,38	0,36	0,28	0,36
	<i>t<sub>90</sub> min</i>	7,35	1,27	1,23	0,92	1,34
	$\Delta Tork (M_H-M_L)$	6,21	11,23	11,02	8,85	9,28
	<b>CRI</b>	14,41	112,36	114,94	156,25	102,04
<b>190 ° C</b>	$M_L dNm$	1	1,04	0,94	1,3	1,18
	$M_H dNm$	6,33	12,32	11,27	10,42	9,76
	<i>ts<sub>2</sub> min</i>	0,35	0,33	0,31	0,24	0,32
	<i>t<sub>90</sub> min</i>	1,11	0,96	0,91	0,7	1,01
	$\Delta Tork (M_H-M_L)$	5,33	11,28	10,33	9,12	8,58
	<b>CRI</b>	131,58	158,73	166,67	217,39	144,93

Tip I ko-ajanlar Tip II ko-ajanlara nazaran daha düşük molekül ağırlığına sahip ve daha polar olmalarından dolayı vulkanizasyonun ve/veya çapraz bağlanmanın başlama süresi genel olarak daha kısadır [59]. **Tablo 4.1.**'deki veriler incelendiğinde kürleşmenin başladığı zaman değeri olarak kabul edilen *ts<sub>2</sub>* değerlerinin PVMQ-ZDA dışındaki karışımlarda hemen hemen aynı değer de olduğu görülmektedir. PVMQ-ZDMA' ın Tip I ko-ajan olmasına karşın *ts<sub>2</sub>* değerinin Tip II ko-ajanlarına eş değer olmasının nedeni çinko dimetilakrilat (ZDMA) nın yapısında bulunan vinil grubundaki allilik metil grubunun neden olduğu sterik engelleme olduğu düşünülmektedir. Literatürde maksimum tork değerinin %90 'ına ulaşmak için geçen süre olan *t<sub>90</sub>* değeri optimum kürleşme süresi olarak kabul edilmektedir. 180 °C' de PVMQ karışımlarının reolojik



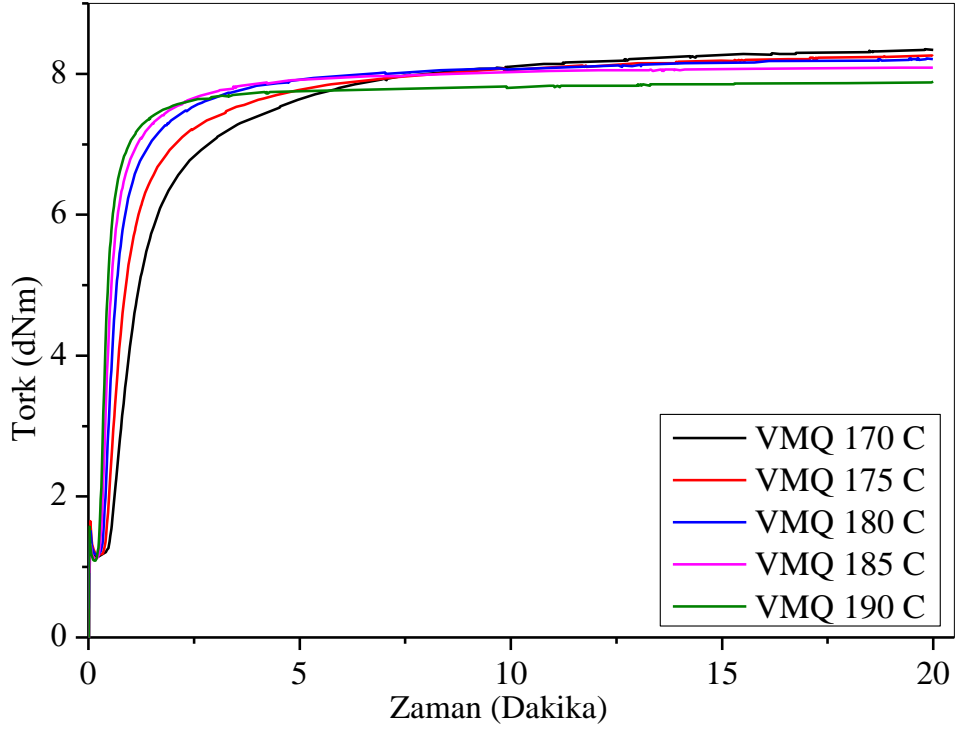
davranışlarına bakıldığında ko-ajan içermeyen karışımı  $t_{90}$  'na yaklaşık 8 dakikada gerçekleşiyorken hızlandırıcı içeren PVMQ karışımlarının bu süre yaklaşık olarak %80 azaldığı gözlenmiştir. Bununla birlikte; referans karışım olan PVMQ'un  $\Delta$ Tork değerine 6,21 dNm iken Tip I ko-ajan içeren PVMQ-ZDA ve PVMQ-ZDMA karışımlarının  $\Delta$ Tork değerleri PVMQ karışımının  $\Delta$ Tork değerinden yaklaşık %40 yüksek, sırasıyla 9,3 ve 9,42 dNm olarak ölçülmüştür. Tip II ko-ajanları içeren PVMQ-TAC ve PVMQ-TAIC karışımlarının  $\Delta$ Tork değerleri ise PVMQ karışımının  $\Delta$ Tork değerinden yaklaşık %70 daha yüksek sırasıyla 11,42 ve 11,20 dNm olarak ölçülmüştür. Ko-ajan kullanımı ile silikon elastomerlerin maksimum tork değerinin arttığı ve Tip II ko-ajan sınıfında yer alan TAC ve TAIC içeren karışımların maksimum tork değerlerinin Tip I ko-ajan sınıfında yer alan ZDA ve ZDMA içeren örneklere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni TAC ve TAIC ko-ajanlarının ZDA ve ZDMA ya göre bir fazla vinil grubu içermesi olarak düşünülmektedir.

Sıcaklığın artışıyla birlikte maksimum tork değerinin azalma eğilimi göstermiştir. Bunun temel nedeni çapraz bağlama ajanı olarak kullanılan 2,5-dimetil-2,5-di(tertiyer-butilperoksi) hekzan (DBPH) çapraz bağlanma için gerekli olan radikal oluşturma etkinliğinin azalması olduğu düşünülmektedir.

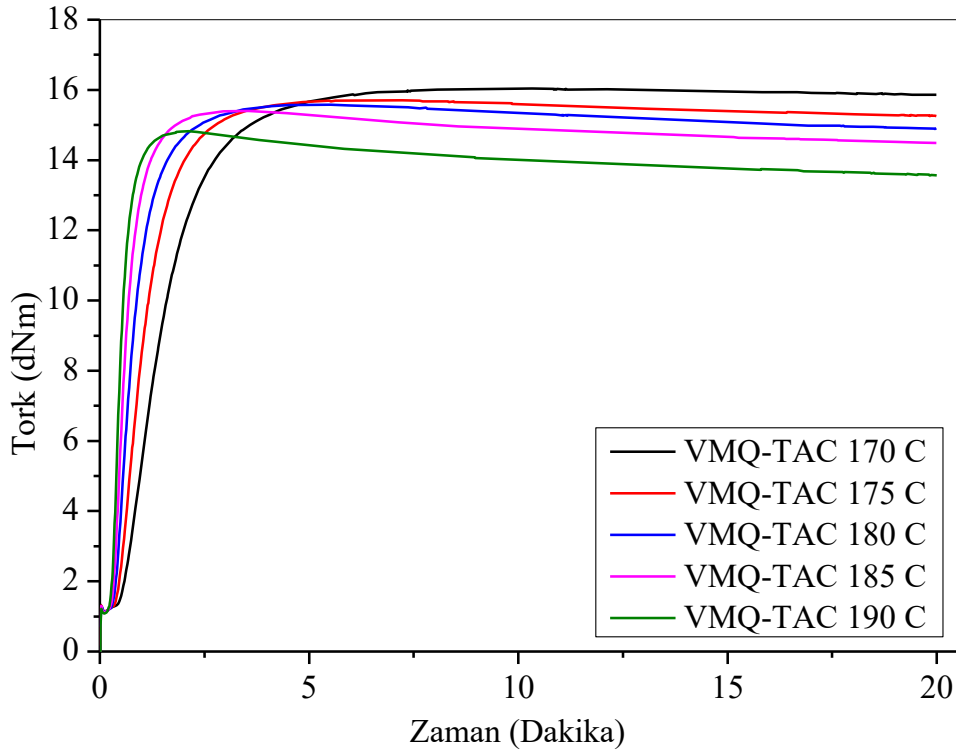
Kür Hız İndeksi olan CRI kütleme reaksiyonunun hızının reolojik verilerden belirlendiğini gösteren bir parametredir. Tüm karışımlarda sıcaklık artışıyla birlikte CRI değerlerinin arttığı görülmektedir. Tüm karışımlar için 170 °C 190 °C CRI değerleri kıyaslandığında en yüksek artış 11,2 kat artış ile ko-ajan içermeyen PVMQ karışımında gözlenmiştir. PVMQ-TAC, PVMQ-TAIC, PVMQ-ZDA ve PVMQ-ZDMA' daki artışlar sırasıyla 3,57, 3,87, 4,57 ve 3,71 kat daha hızlı gerçekleşmiştir. Tüm karışımlarda sıcaklık artışıyla birlikte genel eğilim olarak kür eğrilerinde farklı oranlarda reversiyon gözlenmiştir.

#### **4.1.2. VMQ Silikon Karışımlarının Pişme Davranışı ve Reolojik Özellikleri**

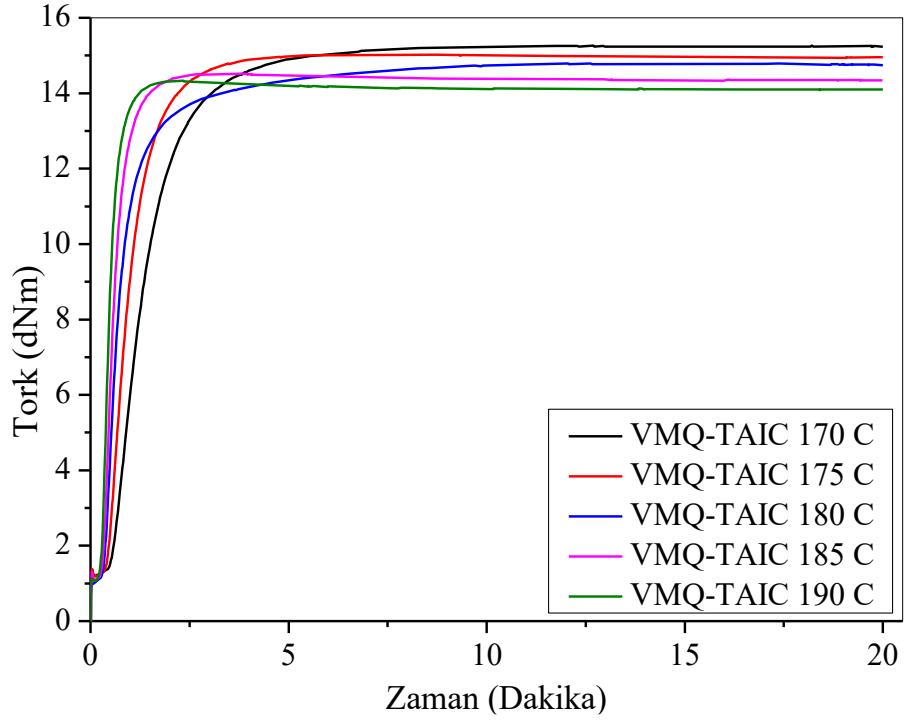
**Tablo 3.2.**'de verilmiş olan reçetelere göre hazırlanan silikon hamurları PVMQ hamurunda olduğu gibi 170 °C, 175 °C, 180 °C, 185 °C, 190 °C'de küreştirilmiştir. Saf VMQ, TAC, TAIC, ZDA ve ZDMA kullanılarak hazırlanan karışımlar için elde edilen kür eğrileri **Şekil 4.6-4.10'** da verilmiştir.



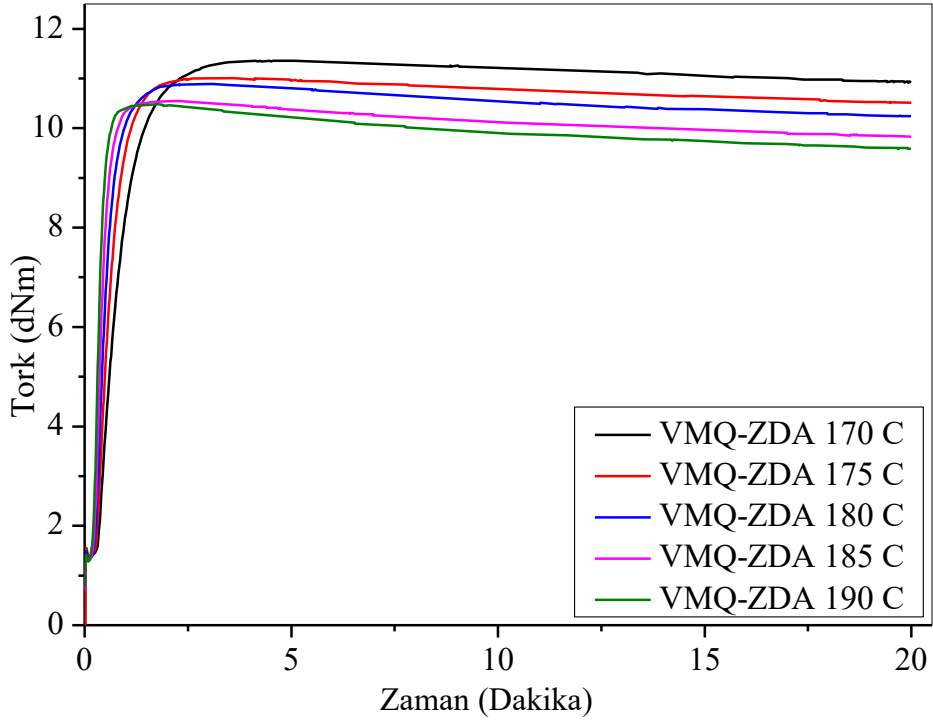
Şekil 4.6. Hızlandırıcı içermeyen VMQ hamurunu 170,175,180,185,190 °C'deki MDR kür eğrileri.



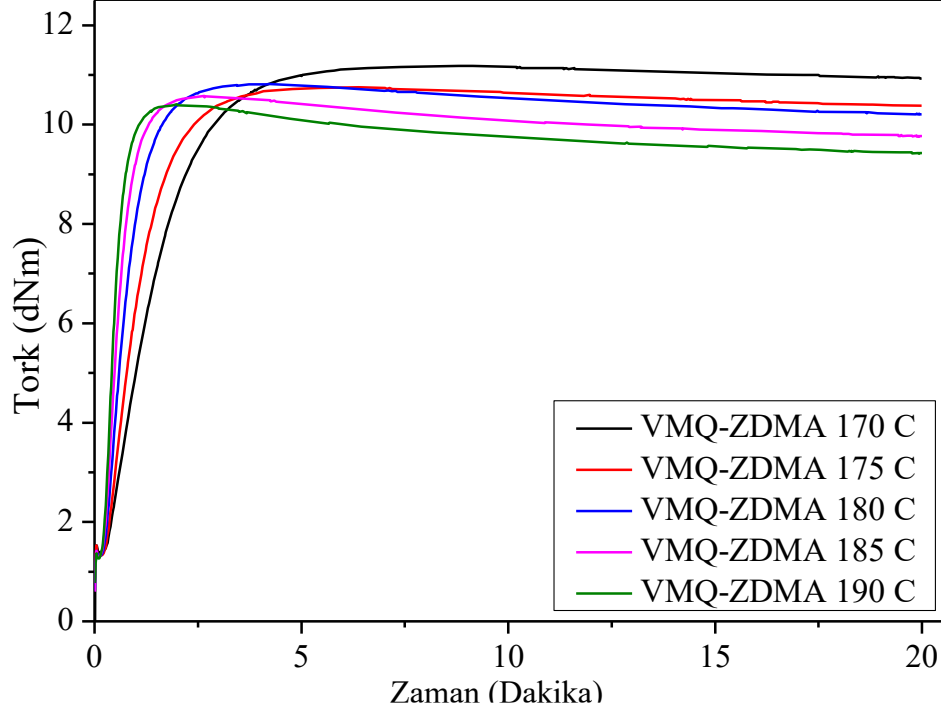
Şekil 4.7. VMQ-TAC hamurunu 170,175,180,185,190 °C'deki MDR kür eğrileri.



Şekil 4.8. VMQ-TAIC hamurunu 170,175,180,185,190 °C'deki MDR kür eğrileri.



Şekil 4.9. VMQ-ZDA hamurunu 170,175,180,185,190 °C'deki MDR kür eğrileri.



Şekil 4.10. VMQ-ZDMA hamurunu 170,175,180,185,190 °C’deki MDR kür eğrileri.

VMQ içerikli karışımlarının kür karakteristik değerleri aşağıda **Tablo 4.2** ‘de verilmiştir.

**Tablo 4.2.** Hızlandırıcı içermeyen VMQ, VMQ-TAC, VMQ-TAIC, VMQ-ZDA ve VMQ-ZDMA içeren VMQ hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri.

Kür Sıcaklığı	Kür Parametresi	VMQ	VMQ-TAC	VMQ-TAIC	VMQ-ZDA	VMQ-ZDMA
170° C	$M_L$ dNm	1,15	1,11	1,2	1,34	1,38
	$M_H$ dNm	8,35	16,04	15,26	11,36	11,18
	$ts_2$ min	0,8	0,74	0,72	0,46	0,67
	$t_{90}$ min	4,96	3,12	2,91	1,64	3,1
	$\Delta$ Tork ( $M_H-M_L$ )	7,2	14,93	14,06	10,02	9,8
	CRI	24,04	42,02	45,66	84,75	41,15
175° C	$M_L$ dNm	1,17	1,14	1,18	1,39	1,32
	$M_H$ dNm	8,26	15,7	15,02	11,01	10,75
	$ts_2$ dak	0,62	0,57	0,55	0,39	0,54

<b>175 ° C</b>	<b><i>t<sub>90</sub> dak</i></b>	3,68	2,15	1,96	1,14	2,22
	<b><math>\Delta</math>Tork (<i>M<sub>H</sub>-M<sub>L</sub></i>)</b>	7,09	14,56	13,84	9,62	9,43
	<b>CRI</b>	32,68	63,29	70,92	133,33	59,52
<b>180 ° C</b>	<b><i>M<sub>L</sub> dNm</i></b>	1,17	1,13	1,15	1,34	1,31
	<b><i>M<sub>H</sub> dNm</i></b>	8,22	15,58	14,79	10,89	10,82
	<b><i>ts<sub>2</sub> dak</i></b>	0,49	0,46	0,44	0,34	0,44
	<b><i>t<sub>90</sub> dak</i></b>	2,44	1,68	2,09	0,94	1,55
	<b><math>\Delta</math>Tork (<i>M<sub>H</sub>-M<sub>L</sub></i>)</b>	7,05	14,45	13,64	9,55	9,51
	<b>CRI</b>	51,28	81,97	60,61	166,67	90,09
<b>185 ° C</b>	<b><i>M<sub>L</sub> dNm</i></b>	1,12	1,12	1,09	1,3	1,28
	<b><i>M<sub>H</sub> dNm</i></b>	8,1	15,4	14,52	10,55	10,58
	<b><i>ts<sub>2</sub> dak</i></b>	0,4	0,39	0,39	0,3	0,36
	<b><i>t<sub>90</sub> dak</i></b>	1,74	1,21	1,09	0,7	1,13
	<b><math>\Delta</math>Tork (<i>M<sub>H</sub>-M<sub>L</sub></i>)</b>	6,98	14,28	13,43	9,25	9,3
	<b>CRI</b>	74,63	121,95	142,86	250	129,87
<b>190 ° C</b>	<b><i>M<sub>L</sub> dNm</i></b>	1,09	1,08	1,06	1,28	1,27
	<b><i>M<sub>H</sub> dNm</i></b>	7,89	14,82	14,33	10,48	10,41
	<b><i>ts<sub>2</sub> dak</i></b>	0,35	0,34	0,33	0,26	0,32
	<b><i>t<sub>90</sub> dak</i></b>	1,17	0,86	0,83	0,55	0,87
	<b><math>\Delta</math>Tork (<i>M<sub>H</sub>-M<sub>L</sub></i>)</b>	6,8	13,74	13,27	9,2	9,14
	<b>CRI</b>	121,95	192,31	200	344,83	181,82

**Tablo 4.2.’** den görüldüğü gibi tüm VMQ karışımları için sıcaklık artışıyla *ts<sub>2</sub>* değeri azalmıştır ve yine sıcaklık artışıyla tüm karışımların kür eğrilerinin reversiyonlar gözlemlenmiştir. Kürleşmenin başlama zamanı olarak kabul edilen *ts<sub>2</sub>* zamanı 180 °C’de tüm karışımlar için kıyaslandığında Tip I ko-ajanlardan ZDA’ nın *ts<sub>2</sub>* süresinin ko-ajan içermeyen VMQ karışımından %14,3 daha hızlı gerçekleştiği görülmüştür. 180 °C kürleşmenin %90’ nın gerçekleşmesi için geçen süre olarak kabul edilen *t<sub>90</sub>* sürelerine incelendiğinde ko-ajan içeren karışımların VMQ karışımından ortalama %40 daha hızlı *t<sub>90</sub>* değerlerine ulaşılmıştır.  $\Delta$ Tork değerleri incelendiğinde ko-ajan içermeyen VMQ karışımının  $\Delta$ Tork değerinden Tip I tipi ko-ajan içeren karışımlar VMQ-ZDA ve VMQ-ZDMA sırasıyla %35,5 ve %34,9 daha fazla  $\Delta$ Tork değerine sahipken Tip II ko-ajan

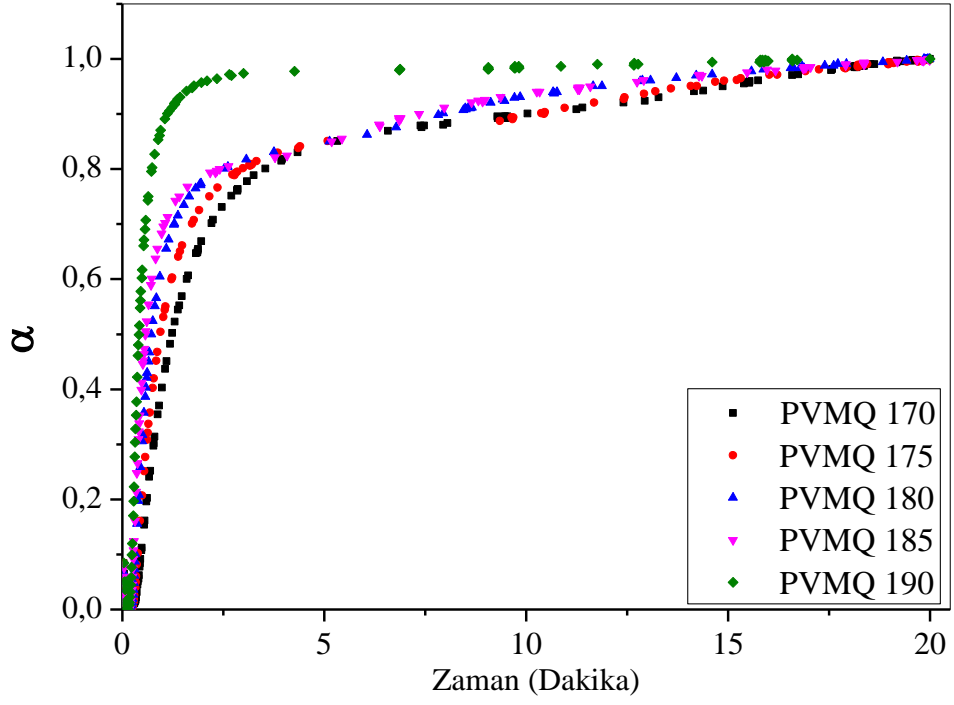
içeren VMQ-TAC ve VMQ-TAIC sırasıyla %105 ve %93 daha fazla  $\Delta$ Tork değerine sahip olduğu ölçülmüştür. Bu  $\Delta$ Tork değerindeki artış Tip II ko-ajanların yapılarında bulunan fazladan bir vinil grubundan kaynaklandığı ön görülmüştür. Sıcaklığın artışıyla birlikte maksimum tork değerinin azalma eğilimi göstermiştir. Bunun temel nedeni çapraz bağlama ajanı olarak kullanılan 2,5-dimetil-2,5-di(tersiyer-butilperoksi) hekzan (DBPH) çapraz bağlanma için gerekli olan radikal oluşturma etkinliğinin azalmasıdır. Tüm VMQ karışımlarda sıcaklık artışıyla birlikte CRI değerlerinin arttığı görülmektedir. Tüm karışımlar için 170 °C ve 190 °C CRI değerleri kıyaslandığında en yüksek artış 4,07 kat artış ile ko-ajan içermeyen VMQ karışımında gözlenmiştir. VMQ-TAC, VMQ-TAIC, VMQ-ZDA ve VMQ-ZDMA' daki artışlar sırasıyla 3,58, 3,38, 3,07 ve 3,42 kat daha hızlı gerçekleşmiştir. Tüm karışımlarda sıcaklık artışıyla birlikte genel eğilim kürleşme hızları artmış, maksimum tork değerleri azalmış ve kür eğrilerinde reversiyonun arttığı gözlenmiştir.

## **4.2. PVMQ ve VMQ Silikon Elastomerlerin Kür Kinetiği**

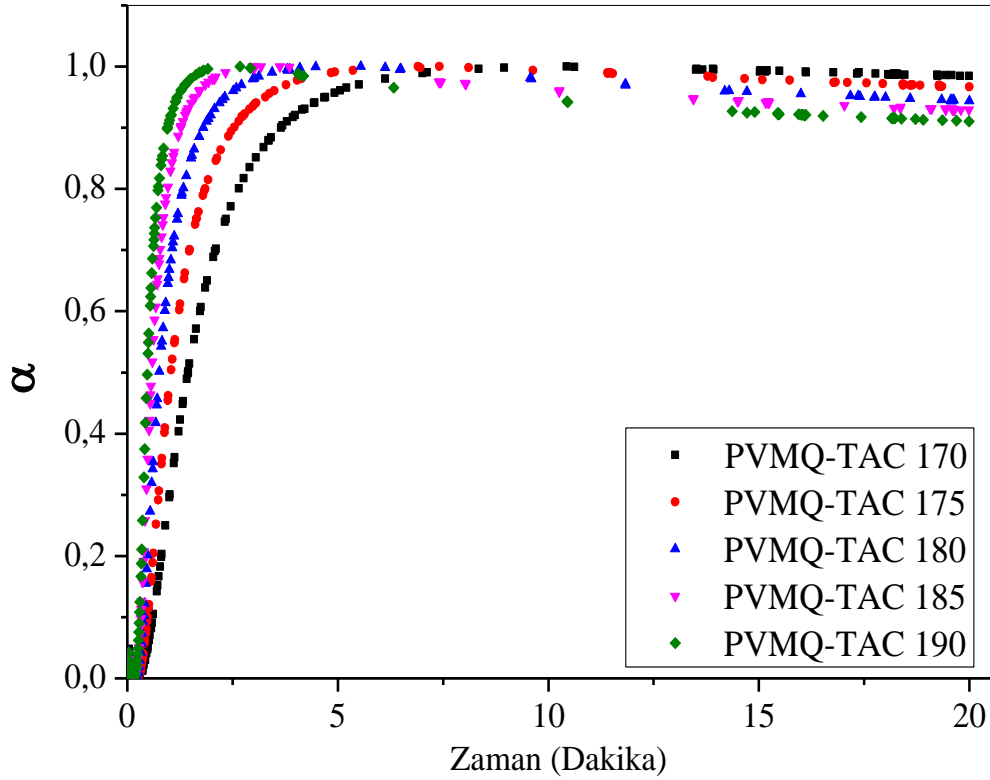
### **4.2.1. PVMQ ve VMQ Silikon Elastomerlerin 1. Dereceden Kür Kinetiği**

#### **4.2.1.1. PVMQ Silikon Elastomerler Karışımlarının 1. Dereceden Kür Kinetiği**

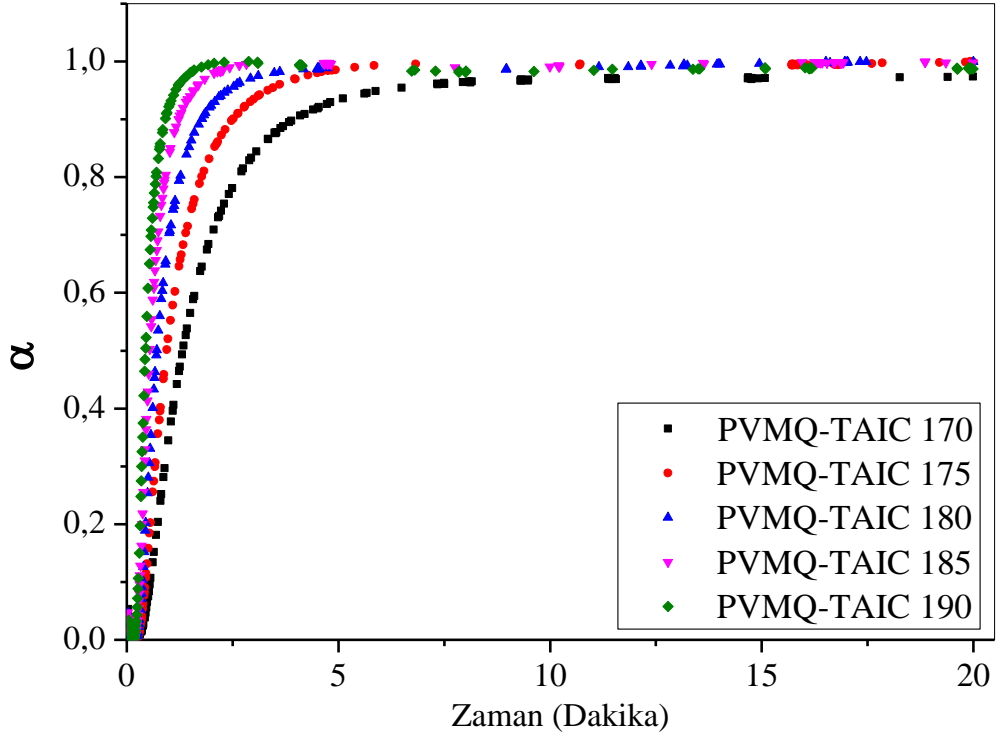
Rheometre eğrileri **Eşitlik 2.1'** de verilmiş olan karışımların  $\alpha$  değerleri hesaplanarak 1. dereceden hız denkleminde göre değerlendirilmiştir. PVMQ elastomerine ait karışımların  $\alpha$  -zaman eğrileri aşağıda **Şekil 4.11.-4.15'**de verilmiştir.



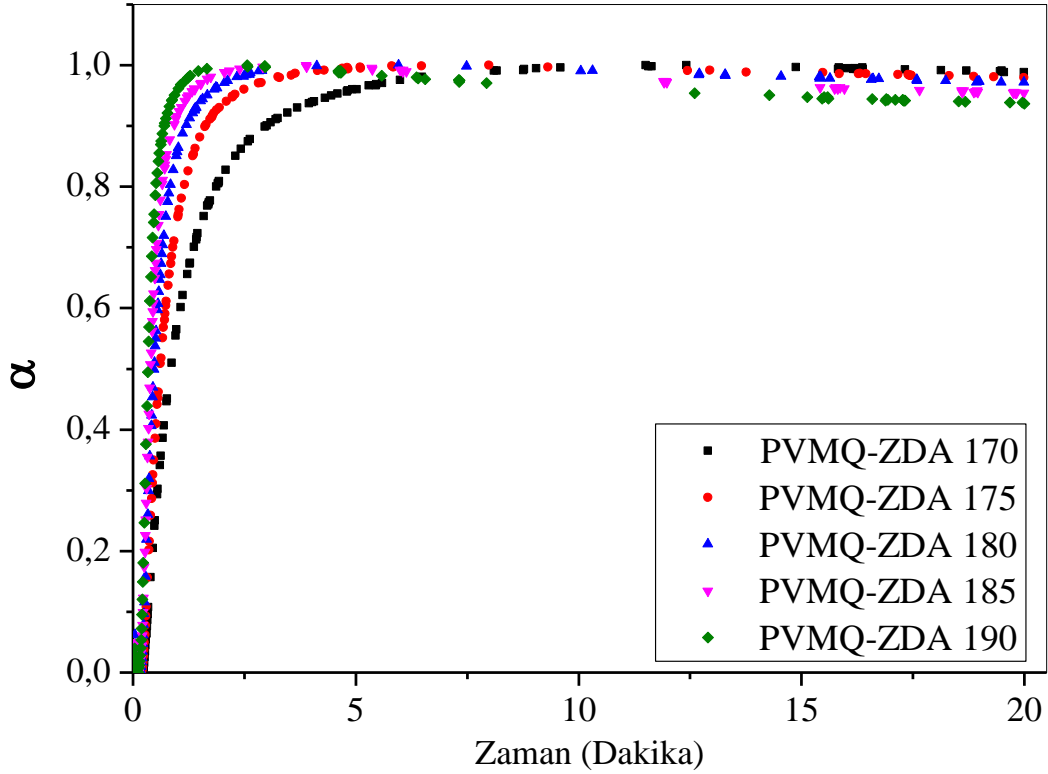
Şekil 4.11. Hızlandırıcı içermeyen PVMQ karışımlarının 170, 175, 180, 185, 190 °C'deki  $\alpha$ -zaman eğrileri.



Şekil 4.12. PVMQ-TAC karışımlarının 170, 175, 180, 185, 190 °C'deki  $\alpha$ -zaman eğrileri.

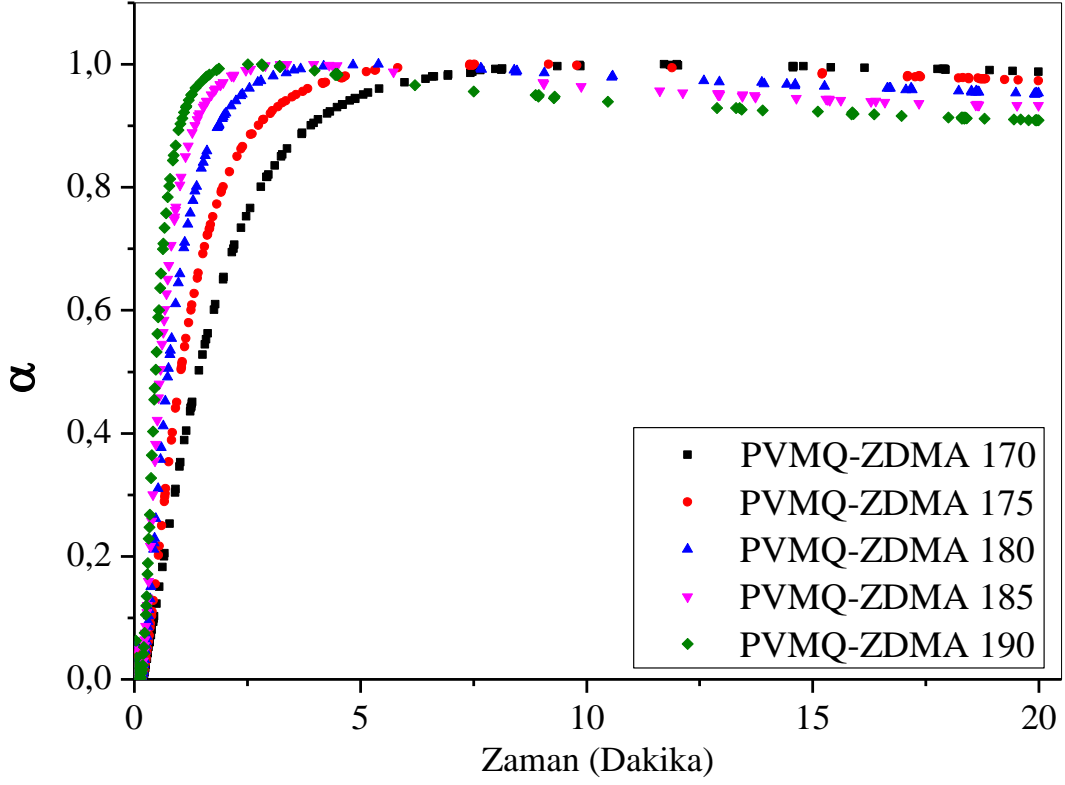


Şekil 4.13. PVMQ-TAIC hamurlarının 170,175,180,185,190 °C’deki  $\alpha$ -zaman eğrileri.



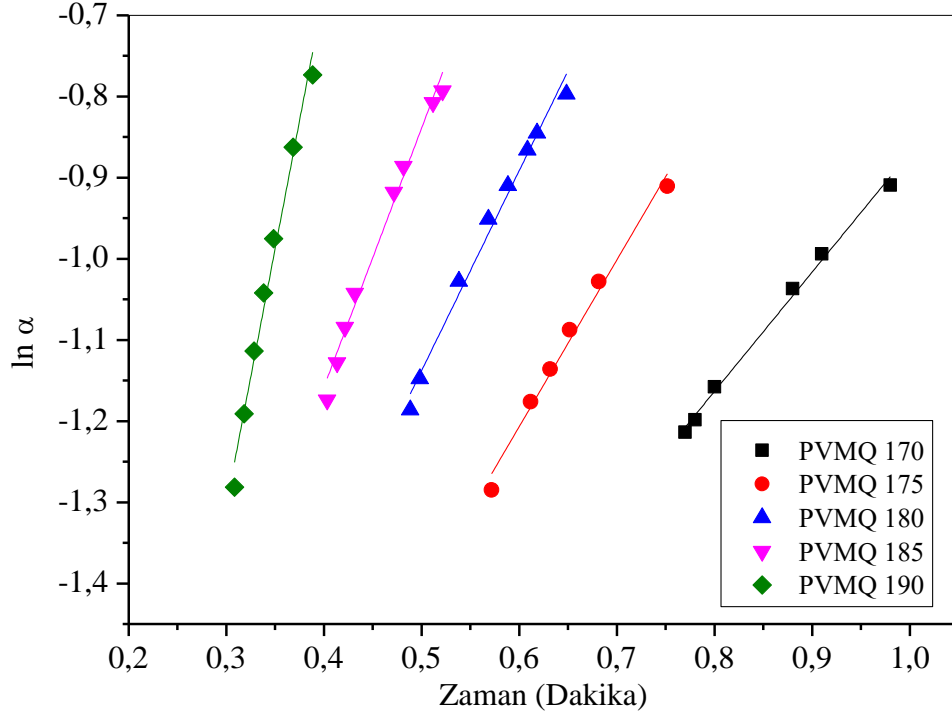
Şekil 4.14. PVMQ-ZDA hamurlarının 170,175,180,185,190 °C’deki  $\alpha$ -zaman eğrileri.



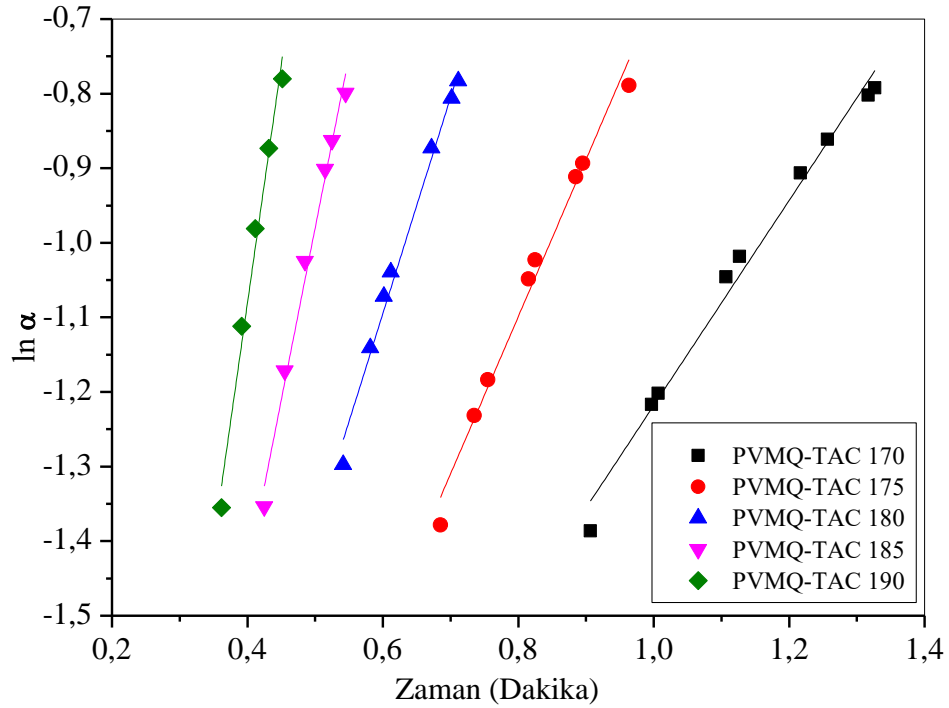


Şekil 4.15. PVMQ-ZDMA hamurlarının 170,175,180,185,190 °C'deki  $\alpha$ -zaman eğrileri.

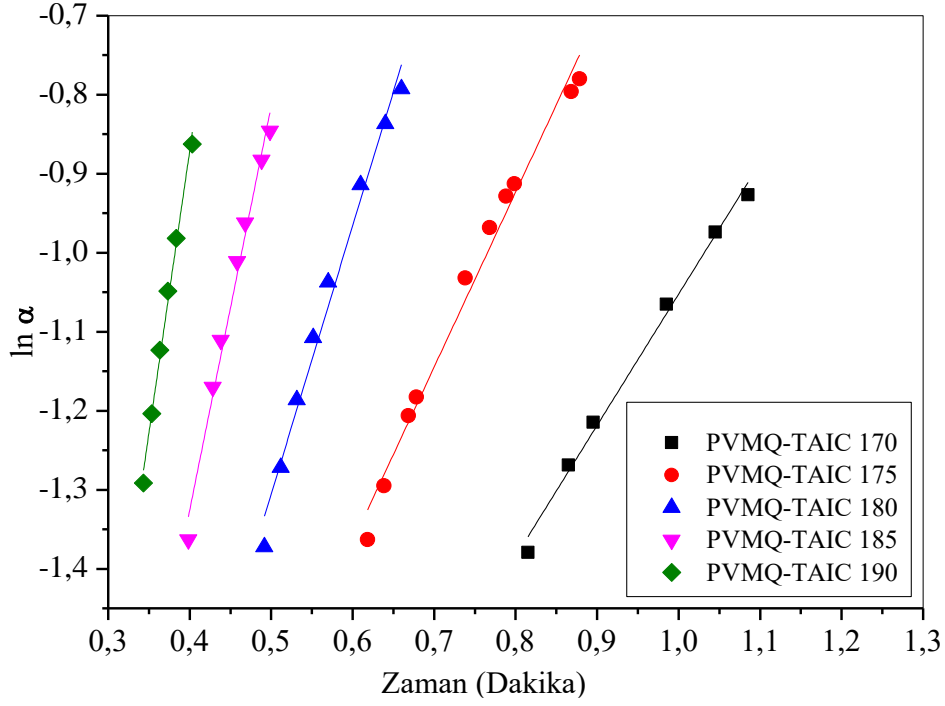
PVMQ silikon elastomerlerinin farklı sıcaklıklardaki  $\alpha$ -zaman eğrilerinin başlangıç bölgesi olan  $\alpha=0,25-0,45$  aralığı **Eşitlik 2.3.**'e göre değerlendirilerek  $\ln\alpha$ - zaman grafikleri çizilmiştir. PVMQ silikon elastomerlerinin  $\ln \alpha$ - zaman grafikleri **Şekil 4.16.-4.20.**' de verilmiştir.



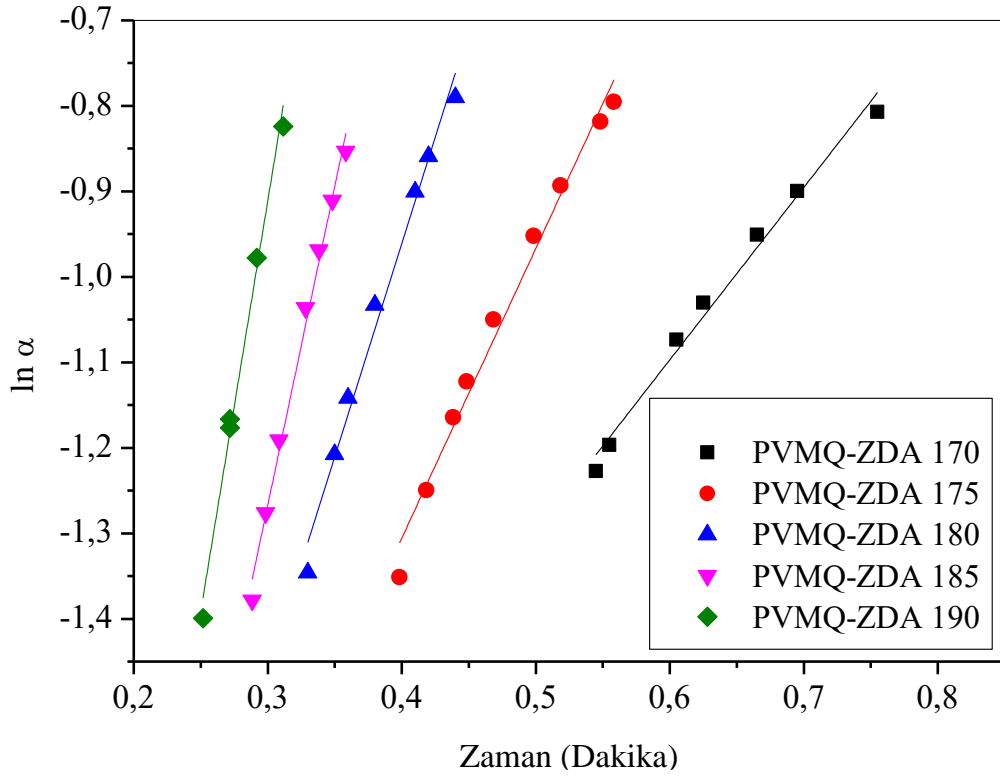
Şekil 4.16. Hızlandırıcı içermeyen PVMQ hamurlarının 170,175,180,185,190 °C'deki ln  $\alpha$ -zaman eğrileri.



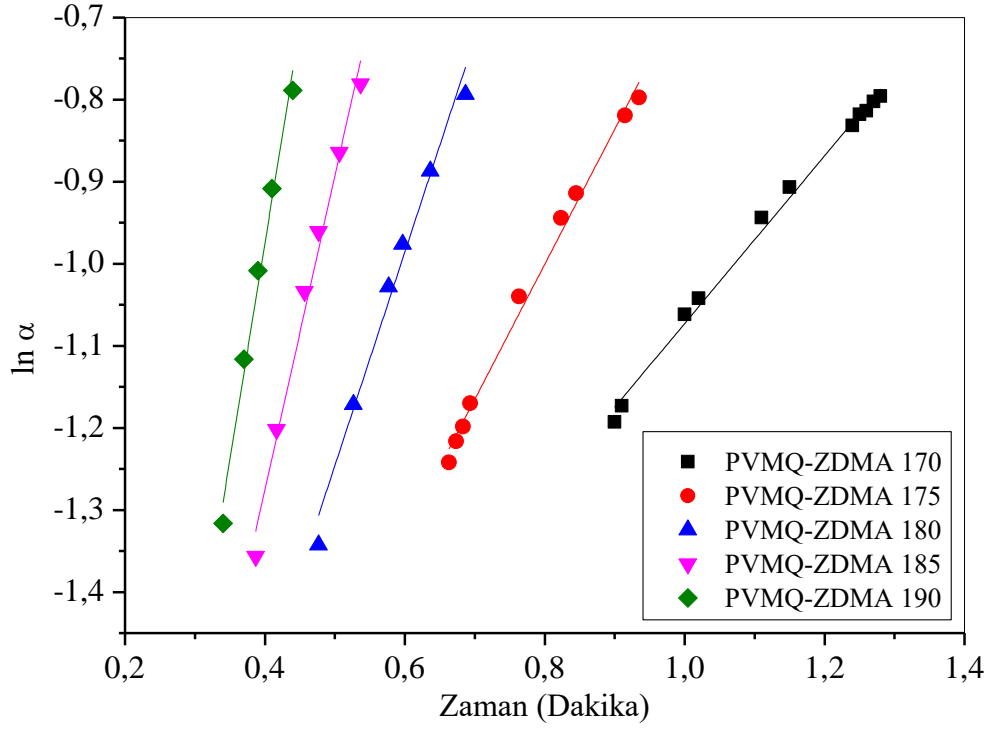
Şekil 4.17. PVMQ-TAC hamurlarının 170,175,180,185,190 °C'deki ln  $\alpha$ -zaman eğrileri.



Şekil 4.18. PVMQ-TAIC hamurlarının 170,175,180,185,190 °C’deki  $\ln \alpha$ -zaman eğrileri.



Şekil 4.19. PVMQ-ZDA hamurlarının 170,175,180,185,190 °C’deki  $\ln \alpha$ -zaman eğrileri.



**Şekil 4.20.** PVMQ-ZDMA hamurlarının 170,175,180,185,190 °C’deki  $\ln \alpha$ -zaman eğrileri.

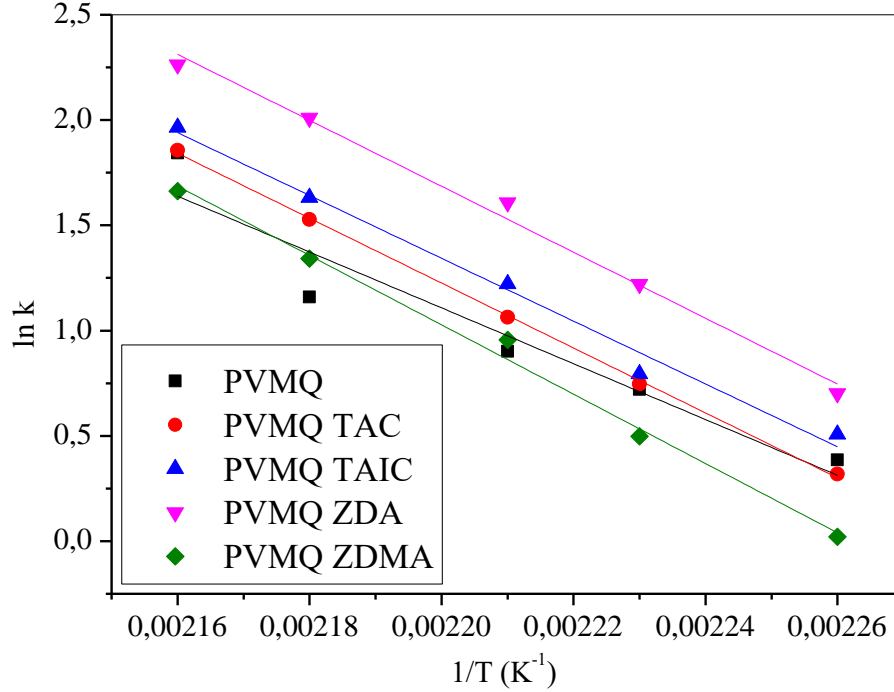
Zamana karşı  $\ln \alpha$  grafiklerinin eğiminden hesaplanarak elde edilen k hız sabiti değerleri **Tablo 4.3’** de verilmiştir.

**Tablo 4.3.** Hızlandırıcı içermeyen PVMQ ve PVMQ-TAC, PVMQ-TAIC, PVMQ-ZDA ve PVMQ-ZDMA hamurlarının pişme hız sabiti “k” değerleri.

Sıcaklık (°C)	k değerleri (dak <sup>-1</sup> )				
	PVMQ	PVMQ-TAC	PVMQ-TAIC	PVMQ-ZDA	PVMQ-ZDMA
170	1,5±0,1	1,4±0,1	1,7±0,1	2,0±0,1	1,0±0,0
175	2,1±0,1	2,1±0,1	2,2±0,1	3,4±0,2	1,6±0,1
180	2,5±0,1	2,9±0,1	3,4±0,2	5,0±0,3	2,6±0,1
185	3,2±0,1	4,6±0,2	5,1±0,3	7,5±0,3	3,8±0,2
190	6,3±0,3	6,4±0,1	7,1±0,3	9,6±0,5	5,3±0,3

Elde edilen k hız sabiti değerlerinden görüleceği gibi kürleşme sıcaklığı arttıkça her bir karışımın k hız sabiti değerleri yaklaşık olarak 4 kat artmıştır.

Birinci derece kinetik modele göre  $\ln\alpha$ - zaman grafiklerinden bulunan  $k$  değerlerinden  $\ln k$  - $1/T$  grafikleri çizilerek eğrilerin eğiminden Aktivasyon enerjileri ( $E_a$ ) hesaplanmıştır.



**Şekil 4.21.** Hızlandırıcı içermeyen PVMQ ve PVMQ-TAC, PVMQ-TAIC, PVMQ-ZDA ve PVMQ-ZDMA hamurlarının  $\ln k$ - $1/T$  ( $^{\circ}K^{-1}$ ) eğrileri.

Şekil 4.21.' de verilmiş olan eğriler elde edilen aktivasyon enerji ( $E_a$ ) değerleri aşağıda **Tablo 4.4.** 'de verilmiştir.

**Tablo 4.4.** Hızlandırıcı içermeyen PVMQ, PVMQ-TAC, PVMQ-TAIC, PVMQ-ZDA ve PVMQ-ZDMA hamurlarının pişme aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) değerleri.

Karışım Kodu	$E_a$ (kJ/mol)
PVMQ	110±0,3
PVMQ TAC	128±0,2
PVMQ TAIC	134±0,9
PVMQ ZDA	130±0,8
PVMQ ZDMA	137±0,8

PVMQ silikon elastomer örneklerine ait kür eğrilerinin birinci dereceden kinetik modele göre değerlendirilmesi sonucu elde edilen k değerlerine bakıldığında kürleşme sıcaklığı arttıkça PVMQ karışımlarının k değerlerinin de arttığı görülmüştür. Bunun nedeni sıcaklıkla birlikte moleküllerin hareketliliğinin artması olduğu düşünülmektedir.

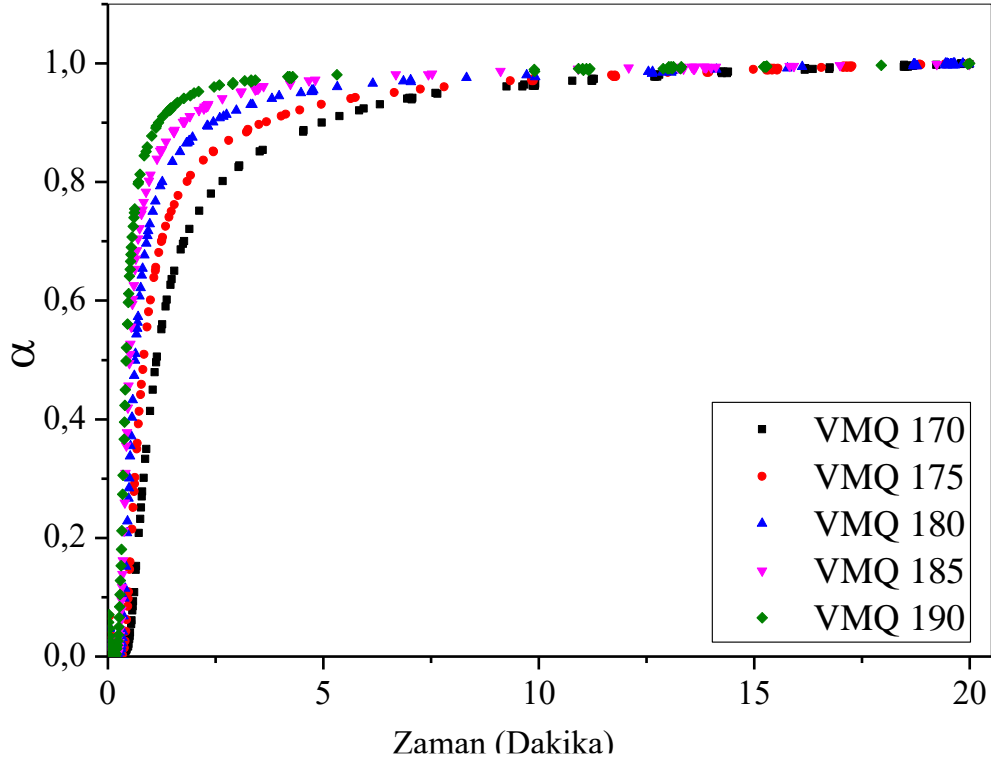
Hızlandırıcı kullanımı ile k hız sabiti değerinin arttığı ve bu artışın 180 °C' de sıcaklığın üzerindeki kür sıcaklıklarında daha belirgin olduğu görülmüştür. Hızlandırıcı kullanımı ile k hız sabitinin artmasının nedeni ko- ajanların çapraz bağlanma dışında kalan transfer ve yeniden düzenlenme gibi çapraz bağlanma reaksiyonu ile rekabet içerisinde olan reaksiyonları engellemesidir [59]. Kullanılan hızlandırıcılar arasında en yüksek k sabiti değeri Tip I ko-ajan olan ZDA içeren örneklerde görülmektedir. Bunun nedeni Tip I ko-ajanların Tip II ko-ajanalara nazaran daha düşük molekül ağırlığına sahip polar yapılaraya sahip olmasından kaynaklanmaktadır [60].

En düşük k sabiti değeri ZDMA içeren örneklerde görülmektedir. Bunun sebebi ise ZDMA'nın yapısında bulunan metil grubu nedeniyle daha kararlı olan tersiyer radikallerin oluşması ve metil grubunun neden olduğu sterik engel olarak düşünülmektedir [63].

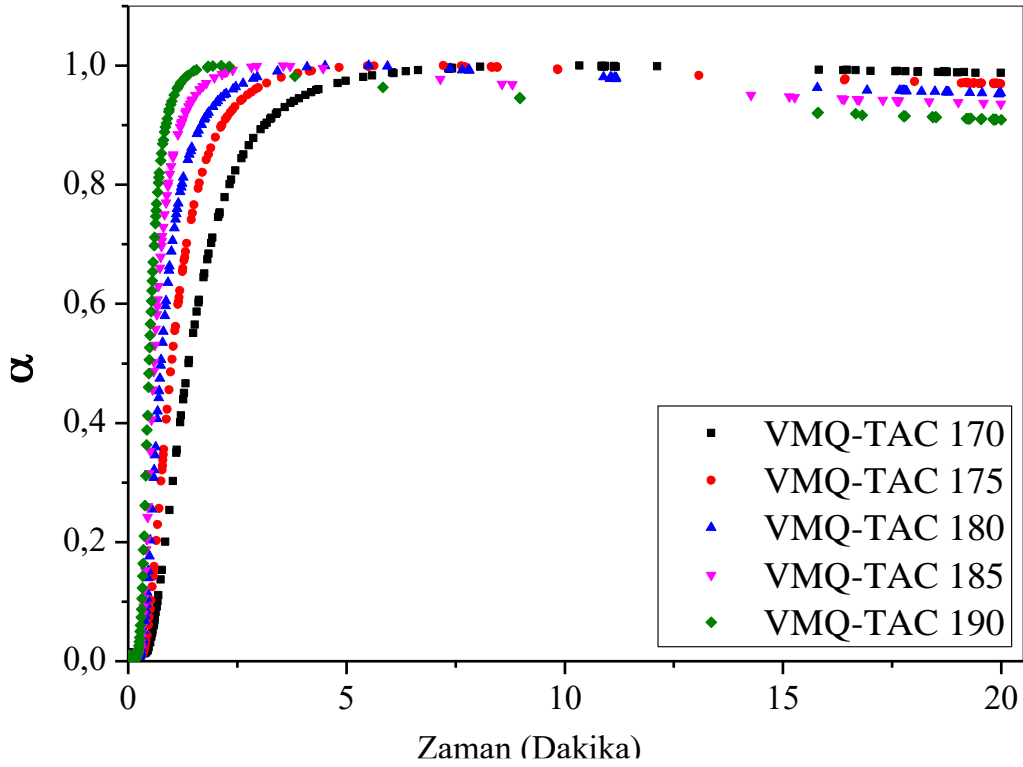
PVMQ için **Tablo 4.4. de** verilmiş olan aktivasyon enerjisi değerlerine bakıldığında hızlandırıcı kullanımı ile birlikte aktivasyon enerjisi değerinin arttığı ve en yüksek aktivasyon enerjisi değerinin PVMQ-ZDMA karışımında 137 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bunun nedeninin ZDMA'nın yapısındaki metil grubundan dolayı sahip olduğu sterik engelin aktivasyon enerjisini artırması olarak düşünülmektedir.

#### **4.2.1.2. VMQ Silikon Elastomerler Karışımlarının 1. Dereceden Vulkanizasyon Kinetiği**

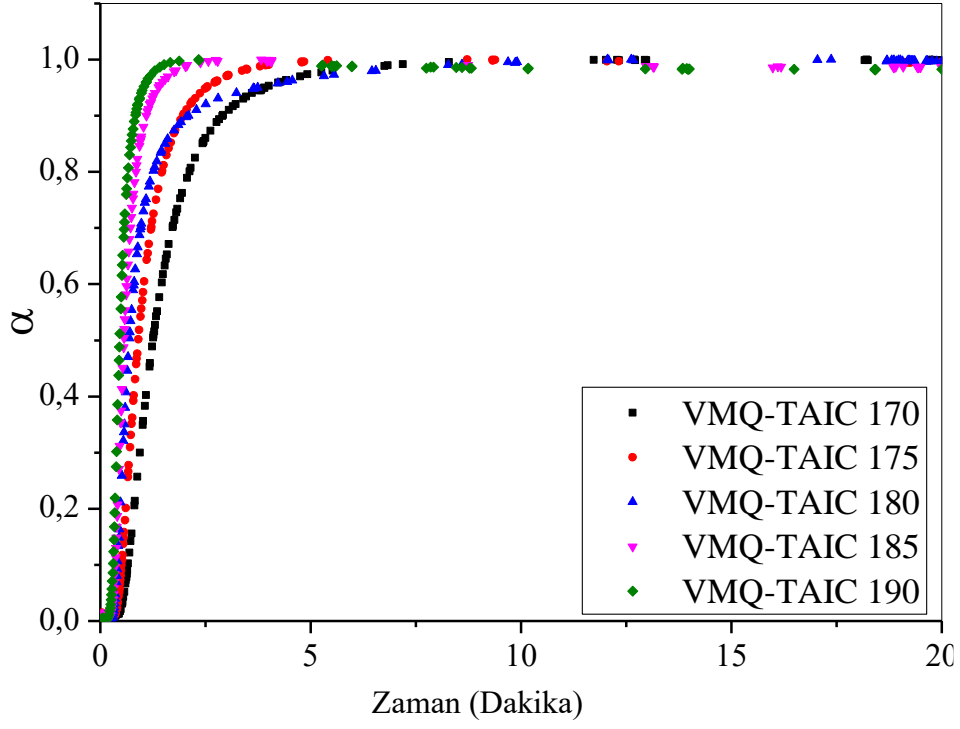
Rheometre eğrilerinden elde edilen veriler **Eşitlik 2.1'** e göre değerlendirilerek 1. Dereceden hız denkleminde göre  $\alpha$  değerleri hesaplanmıştır. VMQ elastomerine ait karışımların  $\alpha$  -zaman eğrileri **Şekil 4.22-4.26'** de verilmiştir.



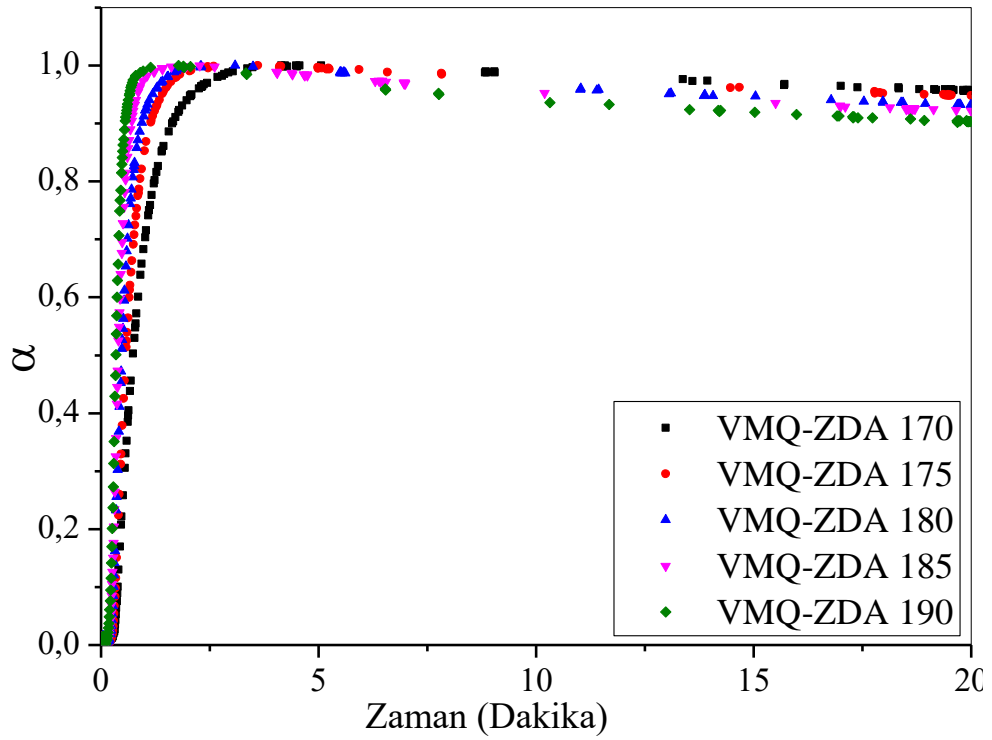
Şekil 4.22. Hızlandırıcı içermeyen VMQ hamurlarının 170,175,180,185,190 °C'deki  $\alpha$ -zaman eğrileri.



Şekil 4.23. VMQ-TAC hamurlarının 170,175,180,185,190 °C'deki  $\alpha$ -zaman eğrileri.

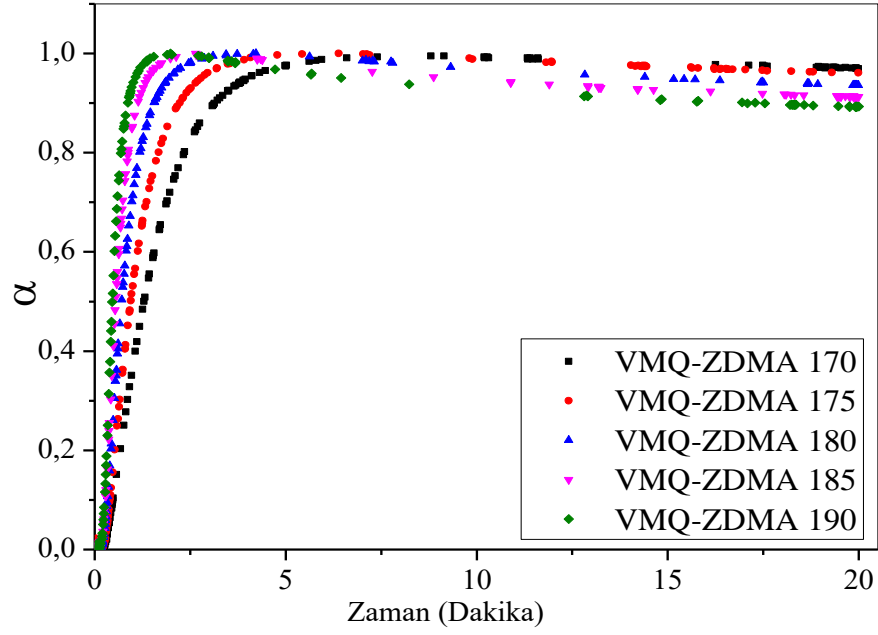


Şekil 4.24. VMQ-TAIC hamurlarının 170,175,180,185,190 °C’deki  $\alpha$ -zaman eğrileri.



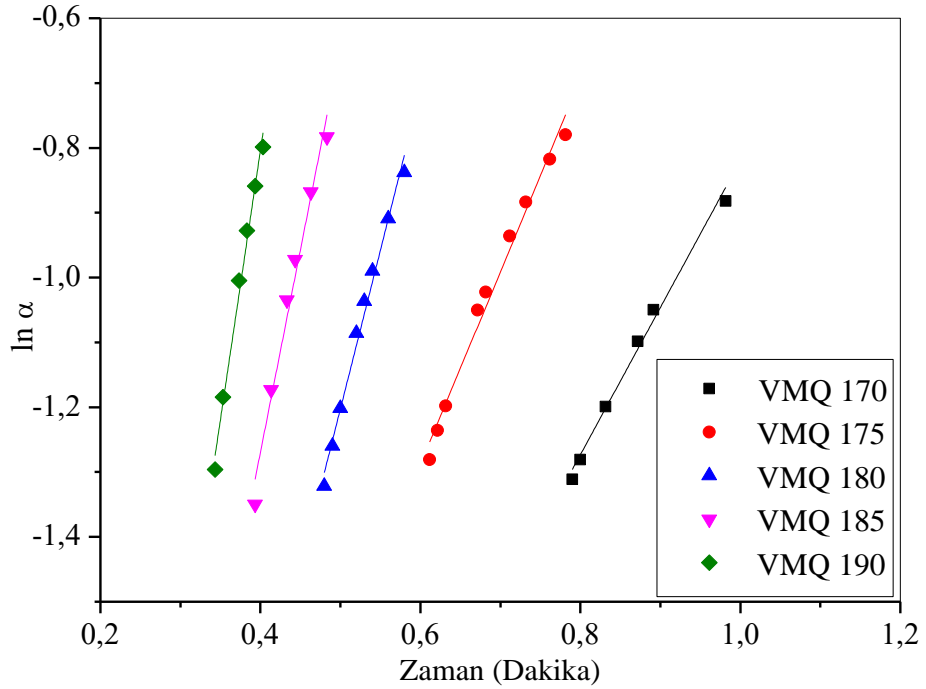
Şekil 4.25. VMQ-ZDA hamurlarının 170,175,180,185,190 °C’deki  $\alpha$ -zaman eğrileri.



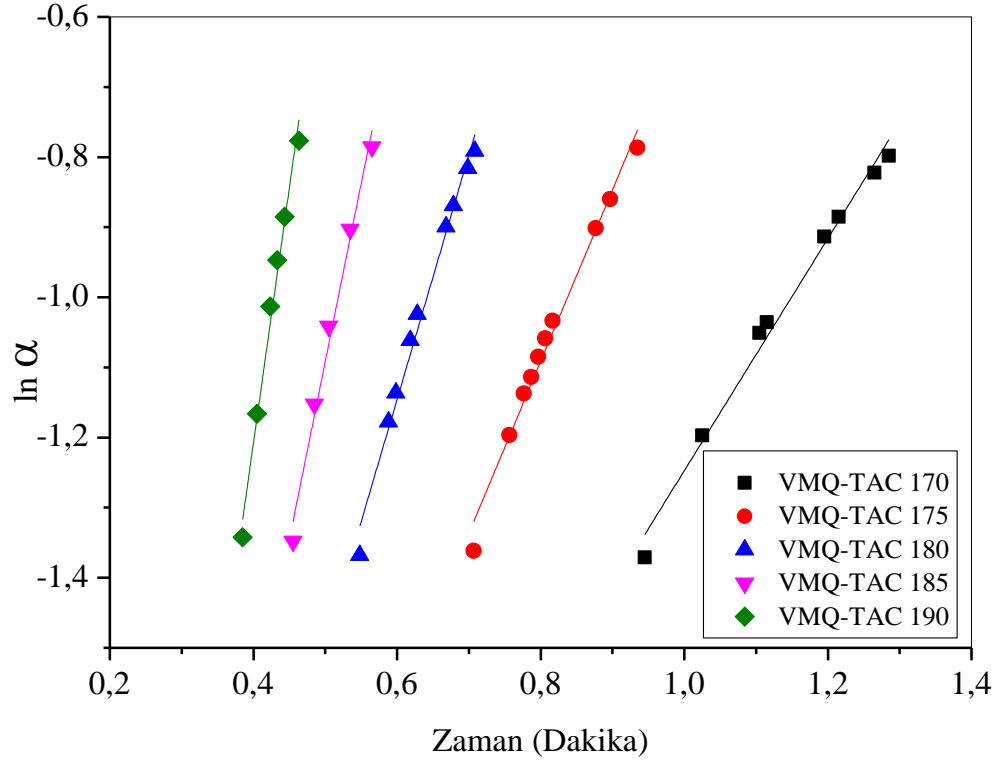


Şekil 4.26. VMQ-ZDMA hamurlarının 170,175,180,185,190 °C’deki  $\alpha$ -zaman eğrileri.

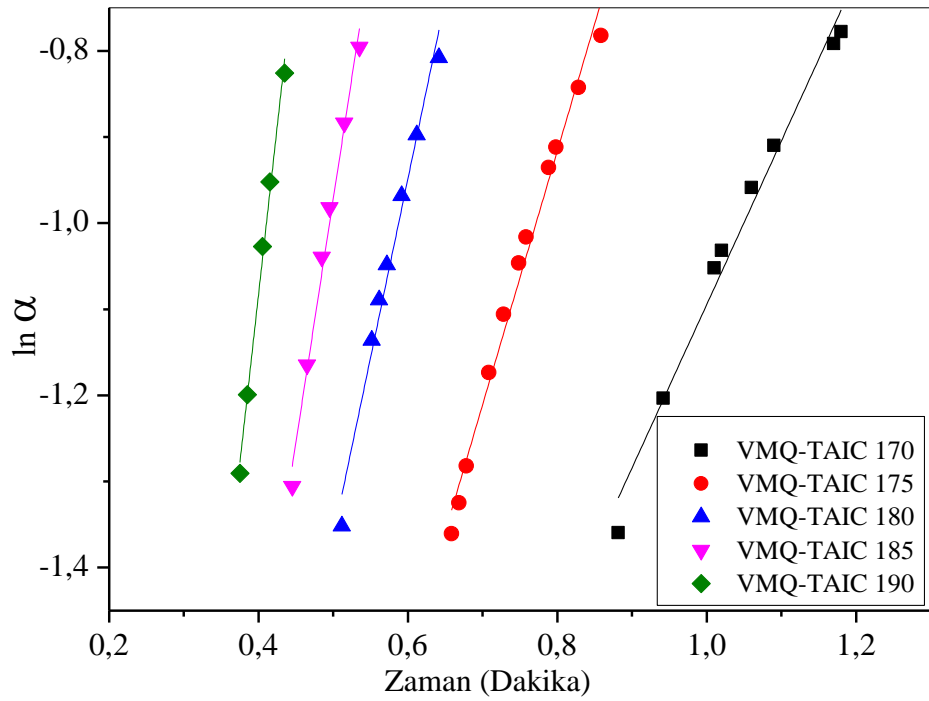
VMQ silikon elastomerlerinin farklı sıcaklıklardaki  $\alpha$ -zaman eğrilerinin başlangıç bölgesi olan  $\alpha=0,25-0,45$  aralığı Eşitlik 2.3.’e göre değerlendirilerek  $\ln \alpha$ - zaman grafikleri çizildi. PVMQ silikon elastomerlerinin  $\ln \alpha$ - zaman grafikleri Şekil 4.27.-4.31.’ da verilmiştir.



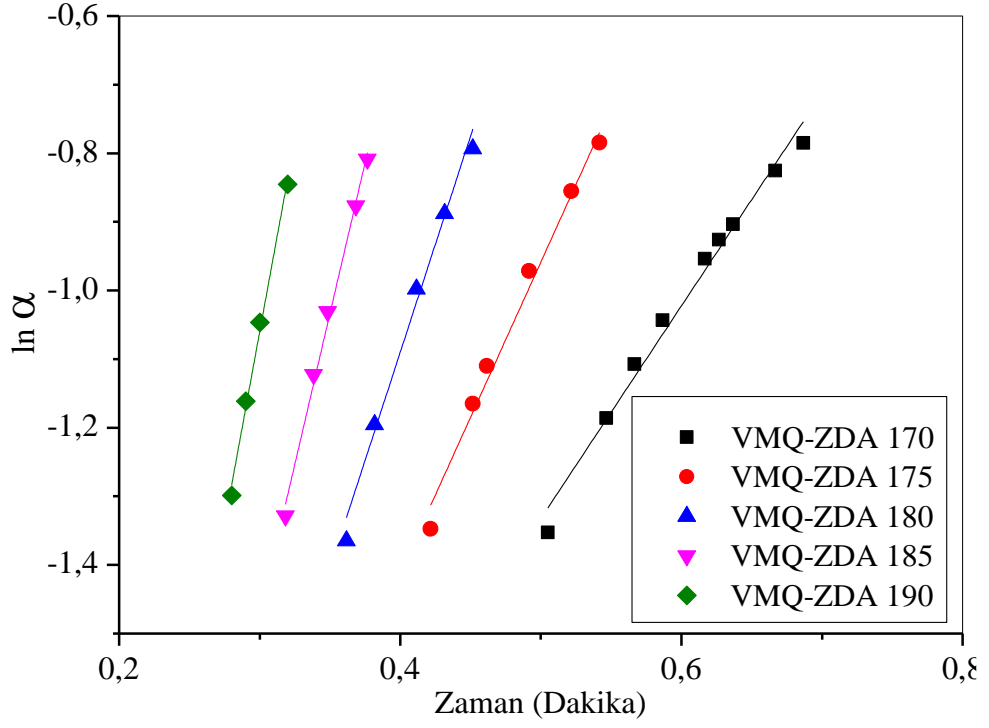
Şekil 4.27. Hızlandırıcı içermeyen VMQ hamurlarının 170,175,180,185,190 °C’deki  $\ln \alpha$ -zaman eğrileri.



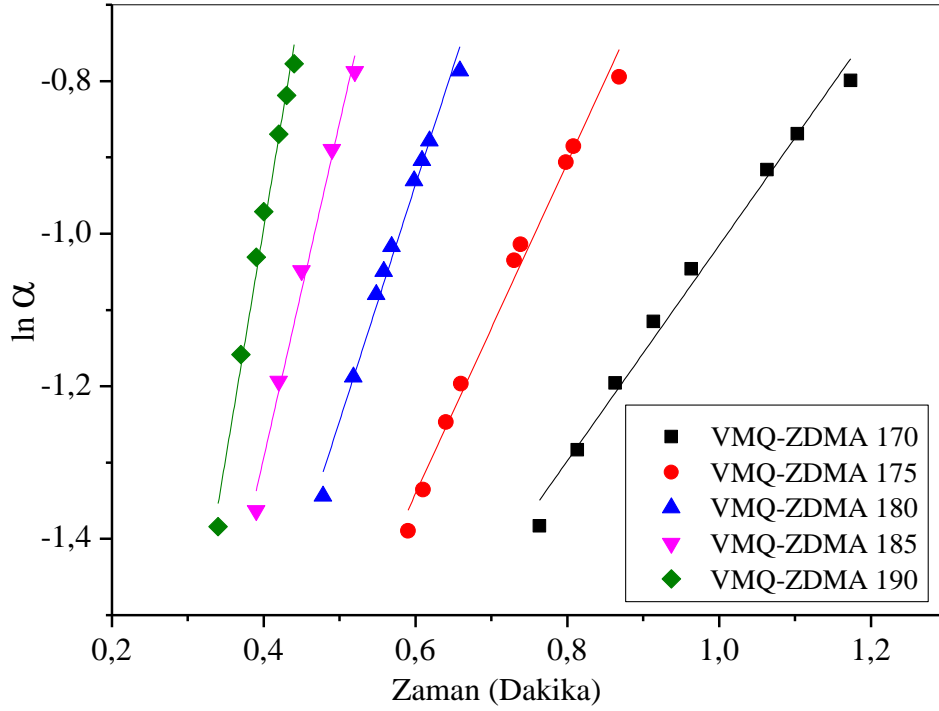
Şekil 4.28. VMQ-TAC hamurlarının 170, 175, 180, 185, 190 °C’deki  $\ln \alpha$ -zaman eğrileri.



Şekil 4.29. VMQ-TAIC hamurlarının 170, 175, 180, 185, 190 °C’deki  $\ln \alpha$ -zaman eğrileri.



Şekil 4.30. VMQ-ZDA hamurlarının 170,175,180,185,190 °C’deki ln α-zaman eğrileri.



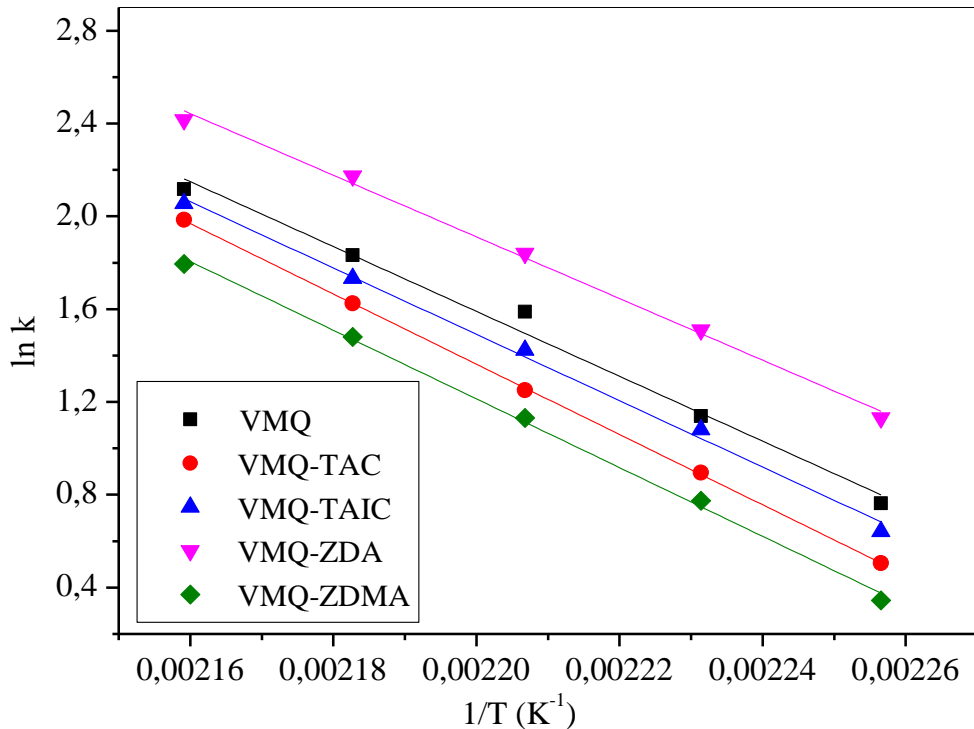
Şekil 4.31. VMQ-ZDMA hamurlarının 170,175,180,185,190 °C’deki ln α-zaman eğrileri.

VMQ elastomer karışımları için çizilmiş olan zamana karşı ln α grafiklerinin eğiminden hesaplanan k hız sabiti değerleri **Tablo 4.5.’** de verilmiştir.

**Tablo 4.5.** Hızlandırıcı içermeyen VMQ, VMQ-TAC, VMQ-TAIC, VMQ-ZDA ve VMQ-ZDMA hamurlarının k hız sabitleri.

Sıcaklık (°C)	k değerleri (dak <sup>-1</sup> )				
	VMQ	VMQ-TAC	VMQ-TAIC	VMQ-ZDA	VMQ-ZDMA
170	2,1±0,1	1,7±0,1	1,9±0,1	3,1±0,1	1,4±0,1
175	3,1±0,2	2,5±0,1	3,0±0,1	4,5±0,2	2,7±0,1
180	5,0±0,2	3,5±0,2	4,2±0,2	6,3±0,3	3,1±0,1
185	6,2±0,5	5,1±0,3	5,7±0,3	8,8±0,4	4,4±0,2
190	8,3±0,4	7,3±0,4	7,8±0,4	11,2±0,6	6,0±0,3

**Tablo 4.5.**' de  $\ln \alpha$ -zaman grafiklerinden elde edilmiş olan k hız sabiti değerlerinde görüleceği gibi kürleşme sıcaklığı arttıkça her bir karışımın k hız sabiti değerleri PVMQ sisteminde olduğu gibi yaklaşık olarak 4 kat artmıştır. Bilindiği üzere kimyasal reaksiyonlarda sıcaklık arttıkça moleküler hareketlilik artacağından hız da artmaktadır. VMQ elastomer karışımlarının birinci derece kinetik modele göre  $\ln \alpha$  – zaman grafiklerinden bulunan k değerlerinden  $\ln k-1/T$  grafikleri çizilerek eğiminden Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) bulunmuştur.



**Şekil 4.32.** Hızlandırıcı içermeyen VMQ, VMQ-TAC, VMQ-TAIC, VMQ-ZDA, VMQ-ZDMA hızlandırıcıları içeren VMQ hamurlarının  $\ln k - 1/T$  (°K<sup>-1</sup>) eğrileri.

VMQ elastomer karışımları için **Şekil 4.32.**' de verilmiş olan eğriler elde edilen aktivasyon enerji ( $E_a$ ) değerleri aşağıda **Tablo 4.6.** 'de verilmiştir.

**Tablo 4.6.** Hızlandırıcı içermeyen VMQ, VMQ-TAC, VMQ-TAIC, VMQ-ZDA, VMQ-ZDMA hızlandırıcıları içeren VMQ hamurlarının aktivasyon enerji ( $E_a$ ) değerleri.

Karışım Kodu	$E_a$ (kJ/mol)
VMQ	116±0,8
VMQ TAC	126±0,1
VMQ TAIC	119±0,5
VMQ ZDA	111±0,5
VMQ ZDMA	123±0,4

Birinci dereceden kinetik modele göre VMQ silikon elastomer örneklerine ait kür eğrilerinin değerlendirilmesi sonucu **Tablo 4.5.** de verilmiş olan  $k$  değerlerinden de görüleceği gibi kürleşme sıcaklığı arttıkça VMQ karışımlarının  $k$  değerleri de artmıştır. Elde edilen  $k$  değerlerine bakıldığında Tip I ko-ajan olan ZDA'nın  $k$  hız sabiti değerinin hızlandırıcı içermeyen örneğe göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Yukarıda ifade edildiği gibi Tip I ko-ajanlar radikallere karşı oldukça reaktif oldukları için, vulkanizasyon işleminin indüksiyon süresi genellikle çok kısadır. Ayrıca ZDA'nın yapısındaki akrilatın reaktivitesinin yüksek olması nedeniyle yalnızca ZDA içeren örneklerde  $k$  hız sabiti değerinin hızlandırıcı içermeyen örneğe göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Tip II ko-ajan sınıfında yer alan TAC ve TAIC içeren örneklerin  $k$  hız sabiti değerlerinin hızlandırıcı içermeyen örneğe göre düşük olmasının nedeni TAC ve TAIC'in moleküler yapısında bulunan fenil grubundaki çift bağlardan dolayı oluşan rezonansın radikal kararlılığını artırması olduğu düşünülmektedir.

VMQ elastomerler karışımlarının **Tablo 4.6.**' de verilmiş olan aktivasyon enerjisi değerlerine bakıldığında TAC, TAIC ve ZDMA kullanımı ile birlikte aktivasyon enerjisi değerinin arttığı görülmektedir. Bu sonucun hızlandırıcı kullanımının silikon elastomerlerin peroksit ile çapraz bağlanma mekanizmasını değiştirdiği ve çapraz bağ reaksiyonunun sıcaklığa olan bağımlılığının arttığı söylenebilmektedir. Bununla birlikte **Tablo 4.4.** ve **Tablo 4.6.** da verilmiş olan aktivasyon enerjisi değerlerinde görüleceği gibi VMQ içeren örneklerin aktivasyon enerjisi değerlerinin PVMQ içeren örneklere göre

daha düşük olduğu gör÷lmektedir. Bunun PVMQ silikon elastomerinin yapısında bulunan fenil halkasının k÷rleşme esnasında sterik engellemesi olarak düşün÷lmüştür.

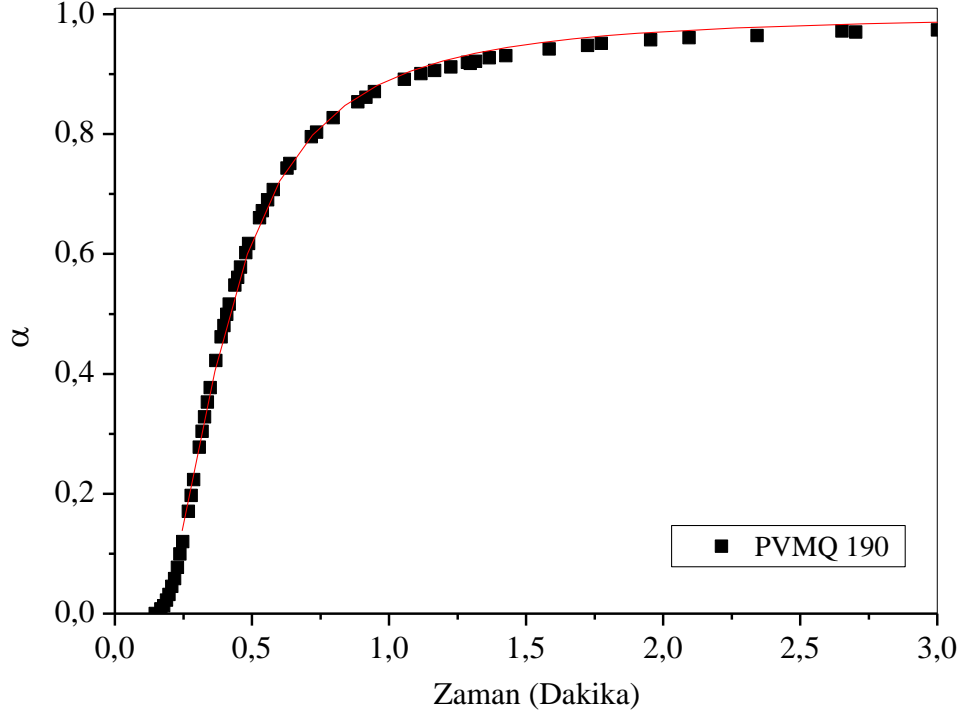
#### 4.2.2. PVMQ ve VMQ Silikon Elastomerlerin n. Dereceden K÷r Kinetiği

Birinci dereceden kinetik modelde k÷r durumu veya çapraz bağlanma derecesi olarak ifade edilen  $\alpha$ -zaman eğrilerinin  $\alpha$ 'nın 0,25-0,45 olan bölgesi değerlendirilerek hız sabiti ve aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır. Bu modelde reaksiyon hızınının 1. dereceden olduğu kabul edilir ve k÷r eğrisinin belirli bir bölgesi değerlendirildiği için hesaplanan aktivasyon enerjisi tüm k÷r reaksiyonlarının  $E_a$  değeri değildir. n.'ci dereceden kinetik modelde  $\alpha$ -zaman eğrisinin minimum ( $M_L$ ) tork ve maksimum ( $M_H$ ) tork değerlerini içeren bölge aralığının değerlendirilmesi ile "k" tepkime hız sabiti, "n" tepkime derecesi bulunur. Bu modelle gerçek reaksiyon derecesi bulunur ve  $E_a$  tüm k÷r eğrisi üzerinden hesaplanır. n. dereceden modele göre farklı sıcaklıklardan elde edilen k tepkime hız sabitleri kullanılarak "Ea" aktivasyon enerjisi **Eşitlik 2.5.** ile hesaplanmıştır.

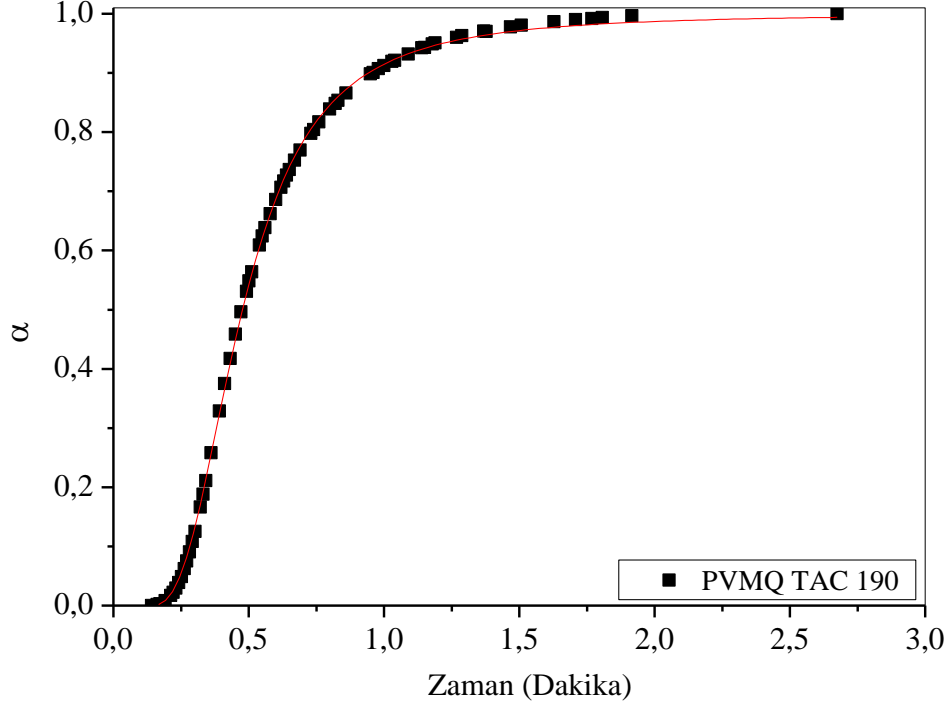
##### 4.2.2.1. PVMQ Silikon Elastomerin n. Dereceden K÷r Kinetiği

PVMQ elastomer karışımlarının farklı sıcaklıklardaki  $\alpha$ -zaman eğrileri iterasyon yapılarak aşağıda verilmiş olan eşitliğe (**Eşitlik 2.5**) göre k÷r eğrilerine uydurma (fitting) işlemi gerçekleştirilmiştir. PVMQ elastomer karışımlarına ait örnek  $\alpha$ -zaman eğrileri ve bu eğrilerin 2.5 eşitliğine göre çözümlenmesi sonucunda elde edilen eğri uydurumu yapılmış eğrisi (grafiklerdeki kırmızı eğriler) aşağıda **şekil 4.33.-4.37.**' de verilmiştir.

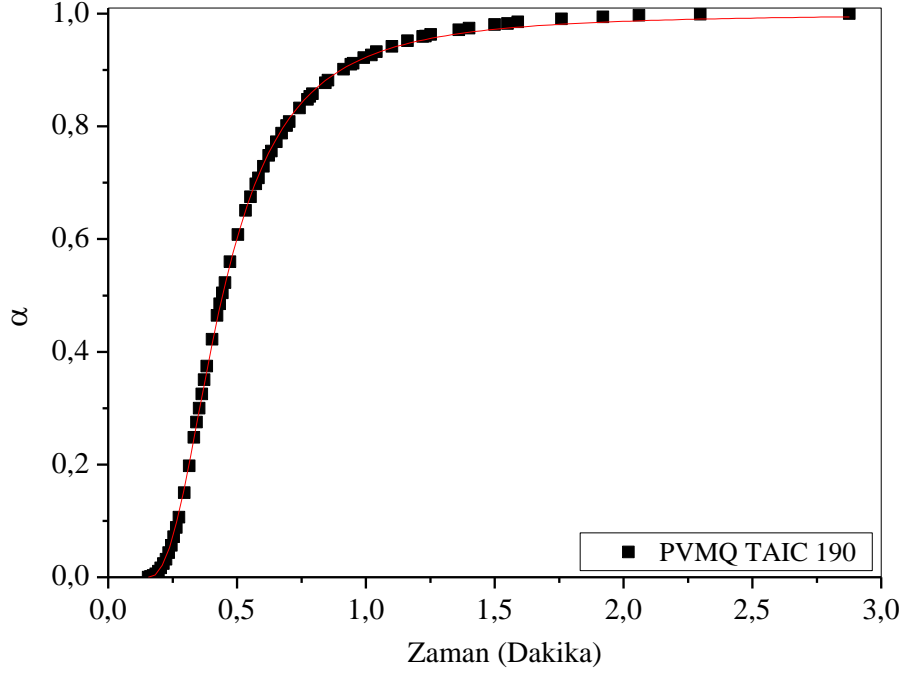
$$\alpha = \frac{k(t-t_s)^n}{1+k(t-t_s)^n} \quad \text{Eşitlik 2.5}$$



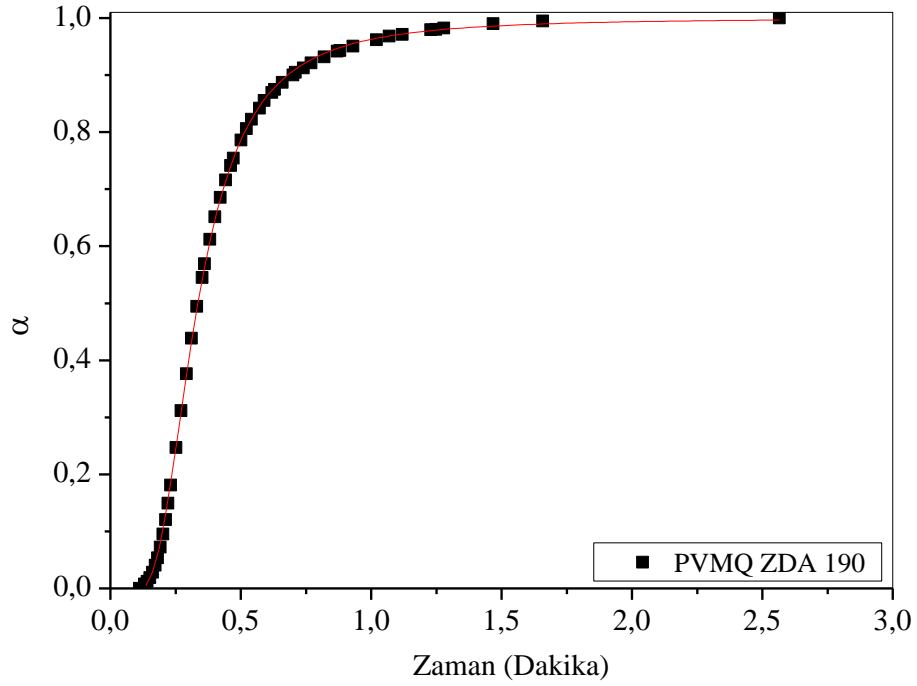
Şekil 4.33. Hızlandırıcı içermeyen PVMQ hamurunun 190 °C’egri uydurumu yapılmış  $\alpha$ -zaman eğrileri.



Şekil 4.34. PVMQ TAC hamurunun 190 °C’egri uydurumu yapılmış  $\alpha$ -zaman eğrileri.

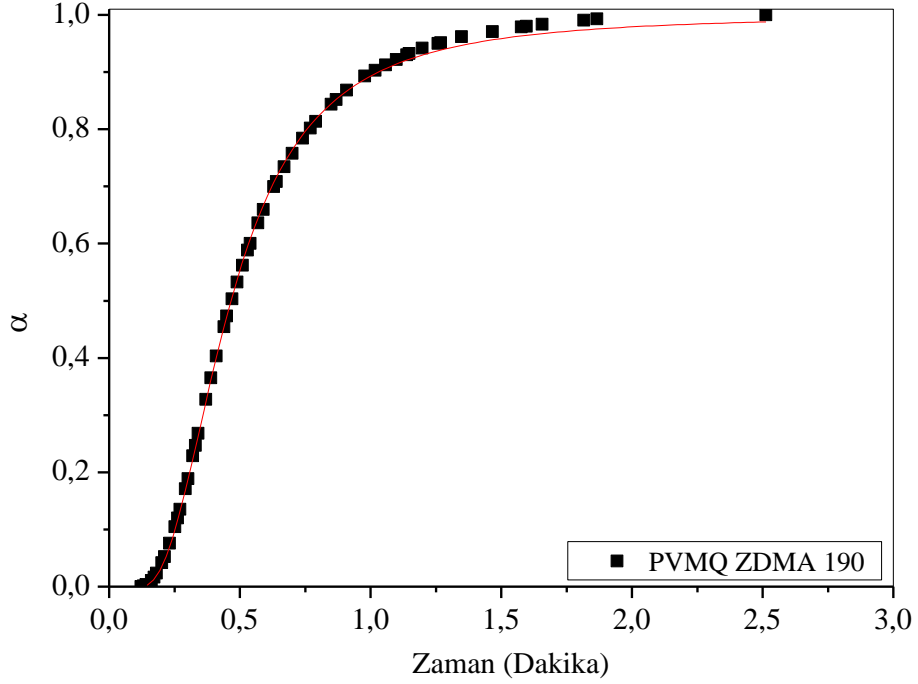


Şekil 4.35. PVMQ TAIC hamurunun 190 °C’egri uydurumu yapılmış  $\alpha$ -zaman eğrileri.



Şekil 4.36. PVMQ ZDA hamurunun 190 °C’egri uydurumu yapılmış  $\alpha$ -zaman eğrileri.





Şekil 4.37. PVMQ ZDMA hamurunun 190 °C’teği uydurumu yapılmış  $\alpha$ -zaman eğrileri.

Şekil 4.33-4.37.’ de PVMQ elastomer karışımlarına ait  $\alpha$ -zaman eğrileri verilmiştir. Eşitlik 2.5’e göre bilimsel bir grafik çizim programı ile doğrusal olmayan eğri uydurumu kullanılarak yapılmış olan modellemeler ile her bir karışımın farklı sıcaklıklardaki tepkime hız sabitleri” k” ve tepkime hız derecesi “n” belirlenmiştir. PVMQ elastomer karışımlarına ait tepkime hız sabitleri” k” ve tepkime hız derecesi “n” sırasıyla aşağıda Tablo 4.7.-4.8.’ da verilmiştir.

Tablo 4.7. Hızlandırıcı içermeyen PVMQ, PVMQ TAC, PVMQ TAIC, PVMQ ZDA ve PVMQ ZDMA hamurlarının 170,175,180,185,190 °C’deki “k” hız sabitleri.

Sıcaklık (°C)	n. dereceden k değerleri (dak <sup>-1</sup> )				
	PVMQ	PVMQ- TAC	PVMQ- TAIC	PVMQ- ZDA	PVMQ- ZDMA
170	1,1±0,01	0,7±0,01	0,8±0,01	1,9±0,01	0,7±0,01
175	1,4±0,02	1,6±0,01	1,7±0,01	4,3±0,01	1,1±0,02
180	2,0±0,06	3,2±0,03	3,7±0,02	8,3±0,10	2,8±0,05
185	2,6±0,12	7,0±0,08	8,2±0,11	15,9±0,18	5,4±0,15
190	10,9±0,38	15,8±0,21	17,6±0,22	34,2±0,45	11,2±0,19

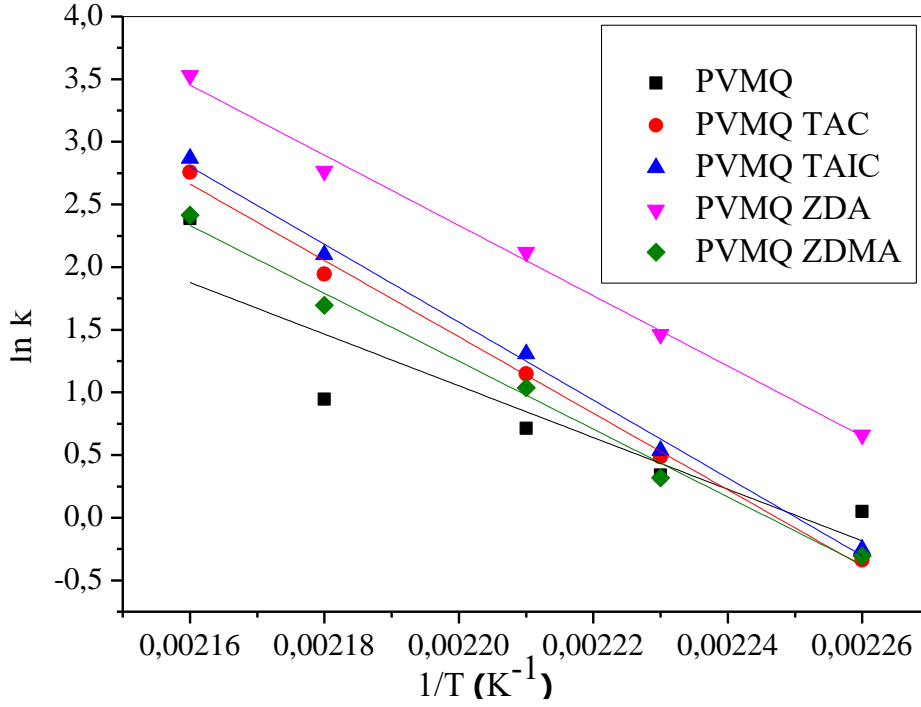
**Tablo 4.7.** ‘de görüleceği gibi tüm PVMQ karışımlarının k değerleri sıcaklık artışıyla birlikte artmıştır. Daha önce bahsedildiği gibi bu artışın nedeni sıcaklıkla birlikte artan moleküller hareketliliğidir. En yüksek artış Tip I ko-ajan PVMQ ZDA içeren karışımda görülmüştür. Bu sonuç 1.dereceden hız denkleminde göre yapılan değerlendirme ile paralellik göstermektedir.

**Tablo 4.8.** Hızlandırıcı içermeyen PVMQ, PVMQ TAC, PVMQ TAIC, PVMQ ZDA ve PVMQ ZDMA hamurlarının 170,175,180,185,190 °C’deki “n” tepkime dereceleri.

Sıcaklık (°C)	n. dereceden tepkime derecesi “n” değerleri				
	PVMQ	PVMQ- TAC	VMQ- TAIC	PVMQ- ZDA	PVMQ- ZDMA
170	1,2±0,01	2,0±0,02	1,8±0,01	1,5±0,01	1,8±0,03
175	1,2±0,02	2,0±0,02	1,9±0,01	1,7±0,01	1,8±0,02
180	1,2±0,03	2,1±0,01	1,9±0,01	2,0±0,01	1,9±0,02
185	1,1±0,04	2,4±0,01	2,0±0,01	2,1±0,01	2,1±0,03
190	1,2±0,03	2,5±0,01	2,3±0,01	2,4±0,01	2,2±0,02

Reaksiyon derecesi basit kimyasal reaksiyonlarda molekülerite ile ilişkilendirilmektedir [64]. Diğer bir değişle reaksiyon derecesi o kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için uygun geometri ve enerjide çarpışması gereken molekül sayısı ile bağlantılıdır. **Tablo 4.8.**’de görüldüğü gibi hızlandırıcı içermeyen PVMQ elastomerin reaksiyon derecesi n yaklaşık olarak 1,2 civarında iken hızlandırıcı kullanımı ile karışımların n değeri ortalama 2 değerine çıktığı görülmektedir. Bu sonuç kullanılan hızlandırıcıların çapraz bağlanma reaksiyonunun mekanizmasını değiştirerek moleküleriteyi arttırdığını göstermektedir.

PVMQ elastomer karışımlarının n. dereceden kür kinetiği çalışmasında grafik programında modelleme ile bulunmuş olan tepkime hız sabiti k değerlerinden çizilmiş  $\ln k-1/T$  grafikleri aşağıda **Şekil 4.38.**’de verilmiştir. Grafiklerin eğimlerinden Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) bulunmuştur.



**Şekil 4.38.** Hızlandırıcı içermeyen PVMQ, PVMQ TAC, PVMQ TAIC, PVMQ ZDA ve PVMQ ZDMA hamurlarının n. dereceden  $\ln k-1/T$  eğrileri.

**Şekil 4.38.** 'de verilmiş olan  $\ln k-1/T$  eğrilerin eğimlerinden PVMQ elastomer karışımlarının Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) bulunmuş olup aşağıda **Tablo 4.9.** 'de verilmiştir.

**Tablo 4.9.** Hızlandırıcı içermeyen PVMQ, PVMQ TAC, PVMQ TAIC, PVMQ ZDA ve PVMQ ZDMA hamurlarının aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) değerleri.

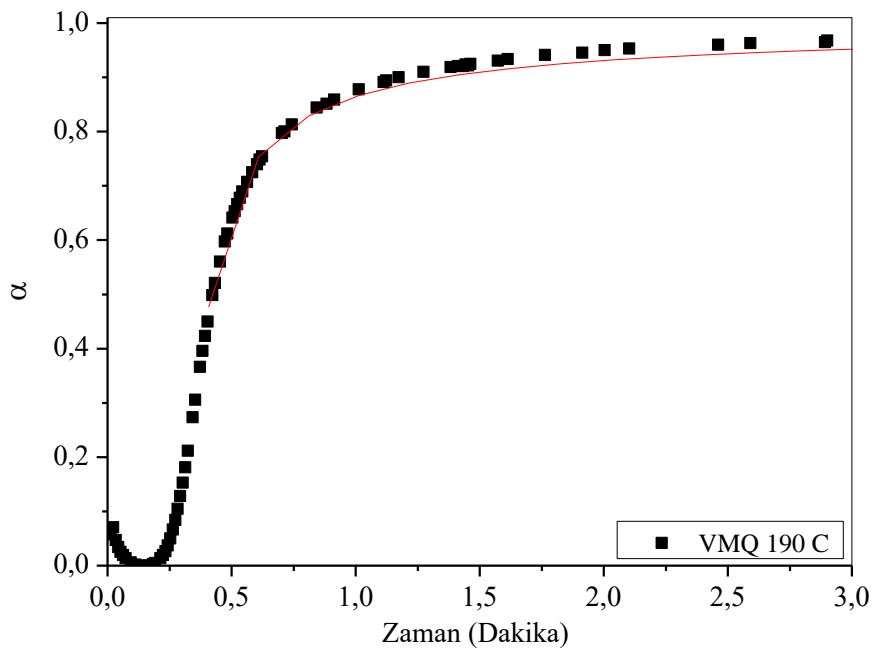
Karışım Kodu	$E_a$ (kJ/mol)
PVMQ	171±5,7
PVMQ TAC	254±1,2
PVMQ TAIC	258±1,2
PVMQ ZDA	233±1,2
PVMQ ZDMA	225±1,4

PVMQ elastomer karışımlarına örneklere ait kür eğrisinin tamamının değerlendirilmesi ile elde edilen  $k$  değerlerine bakıldığında bütün örnekler için sıcaklığın artışıyla birlikte  $k$  hız sabitini değerinin arttığı görülmüştür. Hızlandırıcı içeren PVMQ elastomer karışımlarının  $k$  değerinin hızlandırıcı kullanımı ile arttığı görülmüştür. PVMQ içeren örneklerin n. derece kinetik model değerlendirmesinde de en yüksek  $k$  değeri birinci

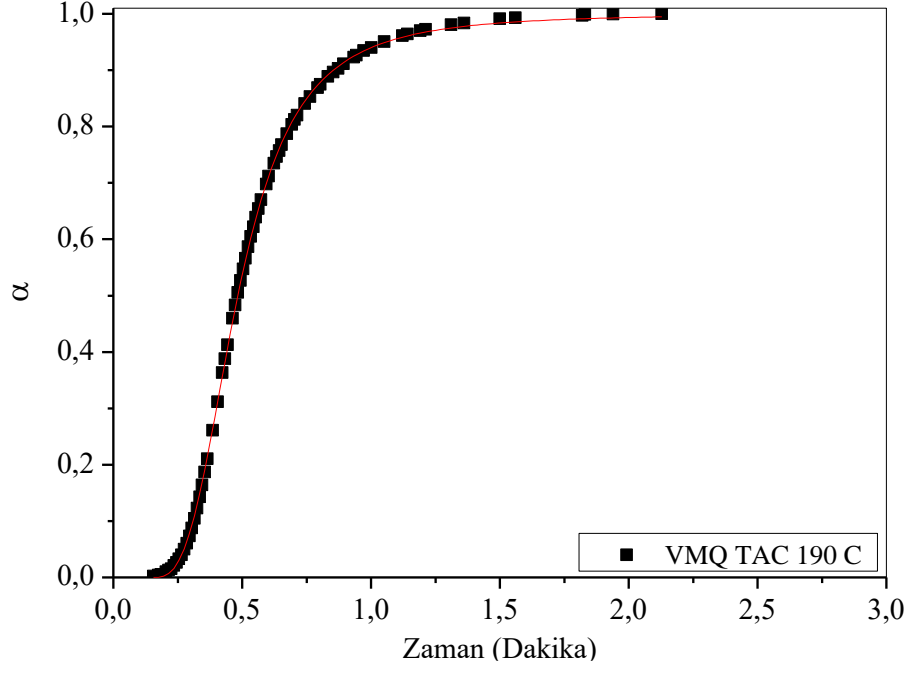
dereceden kinetik modelde olduğu gibi Tip I ko-ajan içeren ZDA içeren örneklerde görülürken en düşük k değeri ZDMA içeren örneklerde görülmüştür. **Tablo 4.9.** 'de verilmiş olan PVMQ elastomer karışımlarına ait aktivasyon enerjisi değerlerine bakıldığında hızlandırıcı kullanımı ile aktivasyon enerjisi değerinin arttığı görülmüştür. Bunun nedeni hızlandırıcı kullanımı ile artan reaksiyon derecesi olduğu düşünülmektedir. Artan reaksiyon derecesi ile çapraz bağlanma reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için daha fazla molekülün uygun geometri ve enerjide çarpışması gerektiğinden aktivasyon enerjisi de artmıştır. Hızlandırıcı içermeyen PVMQ karışımının aktivasyon enerjisi 171 kJ/mol olarak bulunmuşken en yüksek aktivasyon enerjisi Tip II ko-ajan içeren PVMQ-TAC ve PVMQ-TAIC karışımlarında gözlenmiş olup sırasıyla 254 kJ/mol ve 258 kJ/mol olarak bulunmuştur. n. dereceden kinetik model kullanılarak elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri kürleşme reaksiyonunun tamamı için elde edilen değer olması nedeniyle birinci dereceden kinetik model kullanılarak elde edilen değerden daha yüksek bulunmuştur.

#### 4.2.2.2. VMQ Silikon Elastomerin n. Dereceden Kür Kinetiği

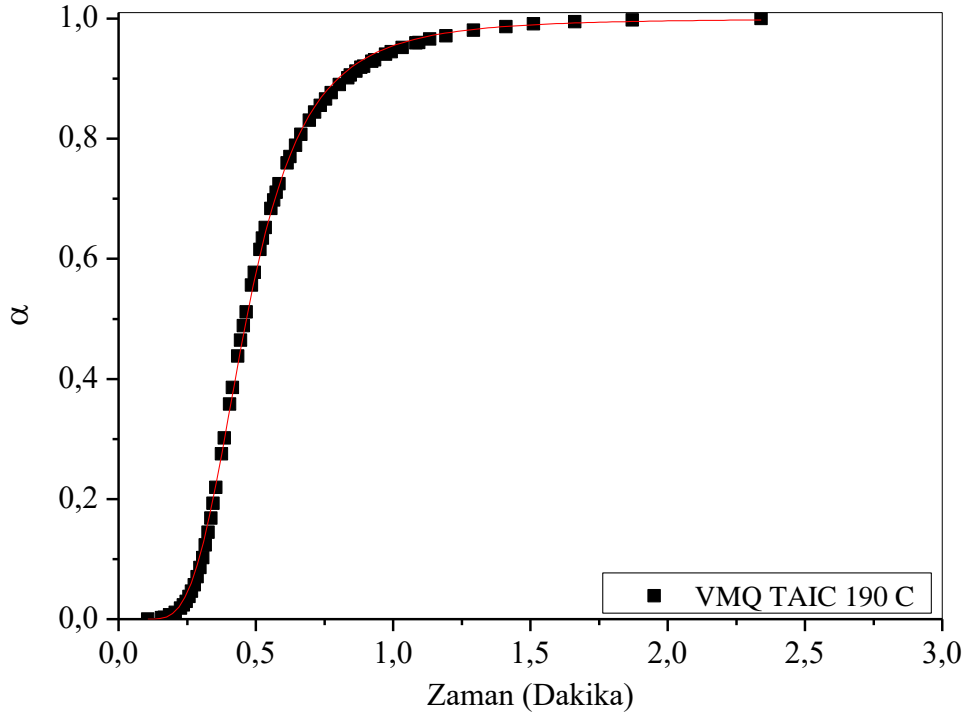
VMQ elastomer karışımlarının 170,175,180,185,190 °C' deki  $\alpha$ -zaman eğrileri **Eşitlik 2.5** grafik programı ile modelleme yapılarak kür eğrilerine uydurma (fitting) gerçekleştirilmiştir. PVMQ elastomer karışımlarına ait örnek  $\alpha$ -zaman eğrileri aşağıda **Şekil 4.39-4.43'** de verilmiştir.



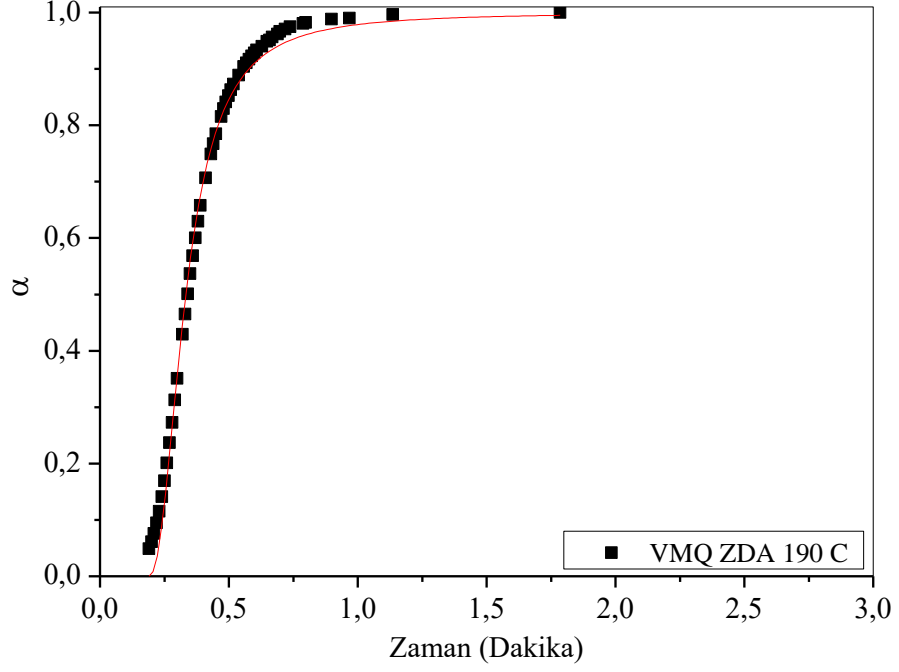
**Şekil 4.39.** Hızlandırıcı içermeyen VMQ hamurunun 190 °C'eğri uydurumu yapılmış  $\alpha$ -zaman eğrileri.



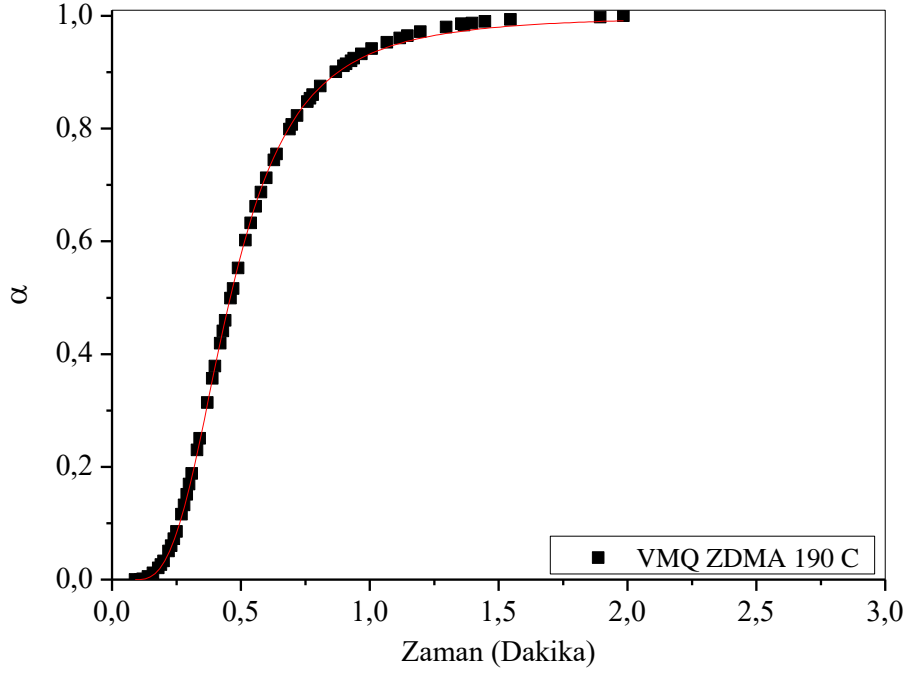
Şekil 4.40. VMQ TAC hamurunun 190 °C’egri uydurumu yapılmış  $\alpha$ -zaman eğrileri.



Şekil 4.41. VMQ TAIC hamurunun 190 °C’egri uydurumu yapılmış  $\alpha$ -zaman eğrileri.



Şekil 4.42. VMQ ZDA hamurunun 190 °C’egri uydurumu yapılmış  $\alpha$ -zaman eğrileri.



Şekil 4.43. VMQ ZDMA hamurunun 190 °C’egri uydurumu yapılmış  $\alpha$ -zaman eğrileri.

VMQ elastomer karışımlarının **Eşitlik 2.5.** kullanılarak grafik programı ile modellemesi yapılarak her bir karışımın farklı sıcaklıklardaki tepkime hız sabitleri” k” ve tepkime hız

derecesi “n” belirlenmiştir. VMQ elastomer karışımlarına ait tepkime hız sabitleri” k” ve tepkime hız derecesi “n” aşağıda **Tablo 4.10-4.11.**’ da verilmiştir.

**Tablo 4.10.** Hızlandırıcı içermeyen VMQ, VMQ-TAC, VMQ-TAIC, VMQ-ZDA ve VMQ-ZDMA hamurlarının 170,175, 180, 185, 190 °C’deki “k” hız sabitleri.

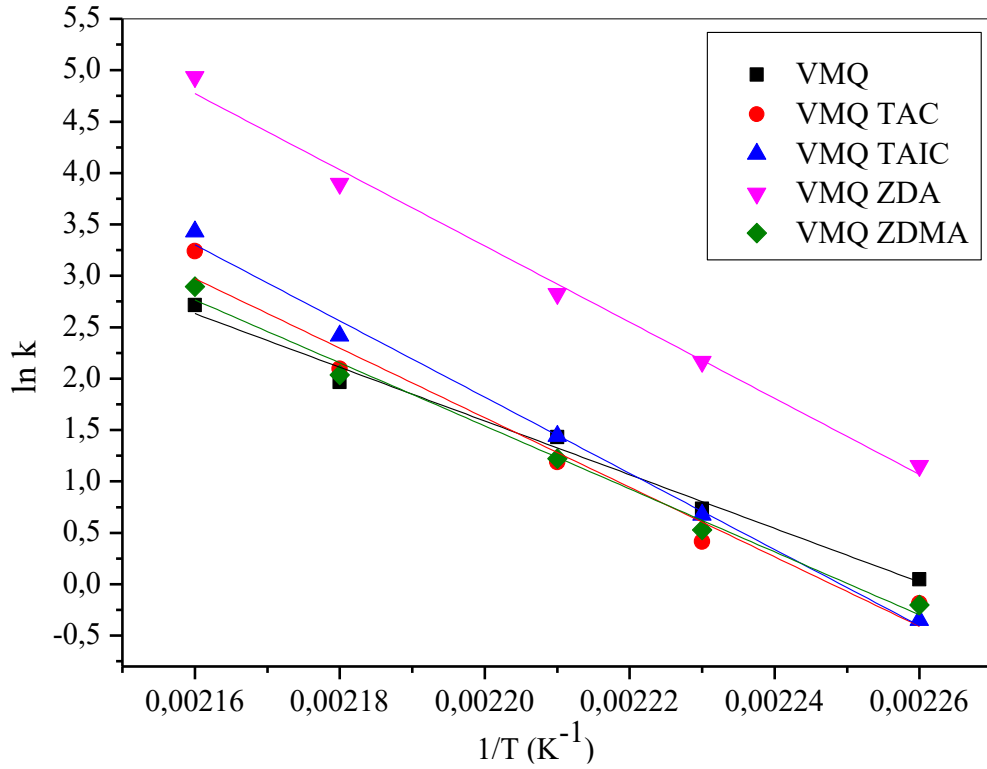
Sıcaklık (°C)	n. dereceden k değerleri (dak <sup>-1</sup> )				
	VMQ	VMQ-TAC	VMQ-TAIC	VMQ-ZDA	VMQ-ZDMA
170	1,1±0,03	0,83±0,01	0,71±0,01	3,2±0,04	0,82±0,01
175	2,1±0,06	1,5±0,01	1,9±0,02	8,7±0,16	1,7±0,02
180	4,2±0,19	3,3±0,04	4,3±0,08	16,9±0,22	3,4±0,04
185	7,2±0,33	8,1±0,16	11,2±0,29	49,2±0,62	7,7±0,10
190	15,1±0,93	25,5±0,27	30,9±0,90	138,9±3,55	18,1±0,28

VMQ elastomer karışımlarının n. dereceden kür kinetiği hesaplamalarında **Tablo 4.10.** ‘de görüleceği gibi tüm VMQ karışımlarının k değerleri sıcaklık artışıyla birlikte artmıştır. En yüksek artış Tip I ko-ajan VMQ ZDA içeren karışımda görülmüştür.

**Tablo 4.11.** Hızlandırıcı içermeyen VMQ ve VMQ-TAC, VMQ-TAIC, VMQ-ZDA ve VMQ-ZDMA hamurlarının 170,175,180,185,190 °C’deki “n” tepkime dereceleri.

Sıcaklık (°C)	n. dereceden tepkime derecesi “n” değerleri				
	VMQ	VMQ-TAC	VMQ-TAIC	VMQ-ZDA	VMQ-ZDMA
170	1,8±0,04	2,2±0,01	2,6±0,02	2,6±0,02	2,1±0,03
175	1,8±0,04	2,6±0,01	2,7±0,02	2,7±0,02	2,1±0,02
180	1,8±0,05	2,6±0,02	2,8±0,02	2,7±0,01	2,4±0,02
185	1,8±0,04	2,9±0,03	3,2±0,03	3,2±0,01	2,6±0,02
190	2,1±0,05	2,9±0,01	3,4±0,03	3,6±0,01	2,9±0,01

VMQ elastomer karışımlarının n. dereceden kür kinetiği çalışmasında grafik programı ile modellemesi yapılarak bulunmuş olan tepkime hız sabiti k değerlerinden ln k-1/T grafikleri çizilerek aşağıda **Şekil 4.44.**’ de verilmiştir. Eğrilerin eğimlerinden Aktivasyon enerjisi (Ea) bulunmuştur.



**Şekil 4.44.** Hızlandırıcı içermeyen VMQ, VMQ-TAC, VMQ-TAIC, VMQ-ZDA ve VMQ-ZDMA hamurlarının n. dereceden  $\ln k-1/T$  eğrileri.

**Şekil 4.44.** 'de verilmiş olan  $\ln k-1/T$  eğrilerinin eğimlerinden VMQ elastomer karışımlarının Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) bulunmuş olup aşağıda **Tablo 4.12.** 'de verilmiştir.

**Tablo 4.12.** Hızlandırıcı içermeyen VMQ, VMQ-TAC, VMQ-TAIC, VMQ-ZDA ve VMQ-ZDMA hamurlarının aktivasyon enerji ( $E_a$ ) değerleri.

Örnek Kodu	$E_a$ (kJ/mol)
VMQ	217±1,5
VMQ TAC	281±3,0
VMQ TAIC	308±1,5
VMQ ZDA	308±1,8
VMQ ZDMA	255±1,6

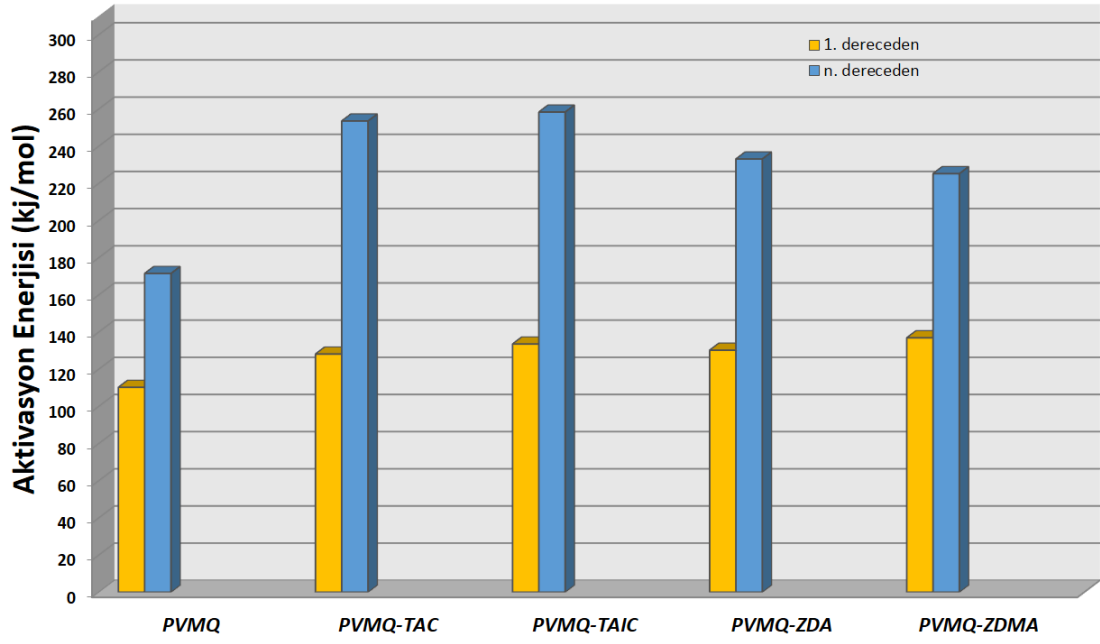
VMQ içeren örneklere ait kür eğrilerinin n. derece kinetik modele göre değerlendirilmesi sonucunda elde edilen k değerlerine bakıldığında bütün örnekler için sıcaklığın artışıyla birlikte k hız sabitini değerinin arttığı görülmüştür. Hızlandırıcı kullanımının VMQ



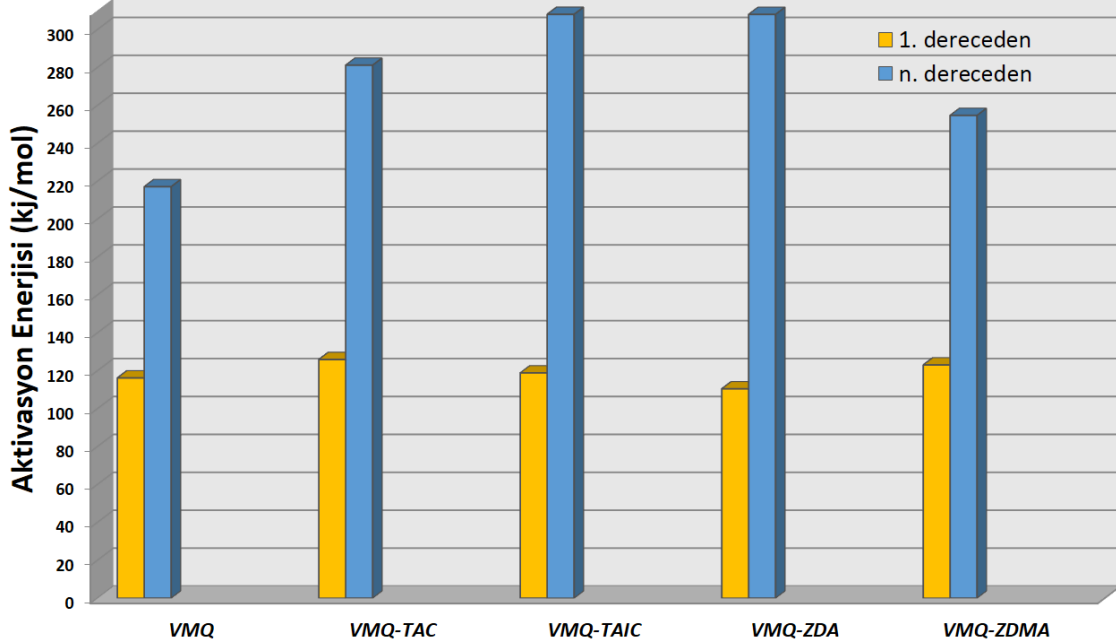
elastomerinde k hız sabiti değerinin arttırdığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde en yüksek k sabiti değerleri Tip I ko-ajan içeren VMQ ZDA içeren örneklerde görülürken en düşük k değerleri ise VMQ ZDMA içeren örneklerde görülmüştür. Elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerine bakıldığında hızlandırıcı içermeyen VMQ karışımı 271 kJ/mol iken en yüksek aktivasyon enerjisi VMQ TAIC karışımına ait olup 308 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Hızlandırıcıların yapısal farklılıkları doğrudan kürleşme davranışlarını etkilemektedir. Tip II koajanların rezonans yapılarının kararlılığından dolayı daha az reaktif olan allilik radikaller üretir. Akriyat ve metakriyat radikalleri ise daha reaktif olup kararlı değildir. Bununla birlikte, akriyat grubu içeren koajanlar sekonder radikaller oluşturuyorken, metakriyat içeren koajanlar daha kararlı olan tersiyer radikalleri oluşturur. Bunlara ek olarak, metakriyat yapısının metil grubunun sterik engel oluşturması söz konusudur [63].

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde TAC, TAIC ve ZDA kullanımı ile k hız sabitinin arttığı buna karşın ZDMA kullanımı ile k hız sabiti değerinin azaldığı görülmüştür. Bunun sebebinin ZDMA'nın yapısındaki metil grubu nedeniyle daha kararlı olan tersiyer radikal oluşturması ve metil grubunun sterik engel oluşturması olarak düşünülmektedir. ZDA'nın hem PVMQ hem de VMQ için kür hızını en fazla arttıran hızlandırıcı olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin ZDA'nın yapısındaki akriyatın sahip olduğu reaktivite olduğu düşünülmektedir. ZDA'nın kür hızının TAC ve TAIC'den daha yüksek olmasının bir diğer nedeninin ZDA'nın çapraz bağlanma reaksiyonu sırasında kinetik olarak daha kararlı olduğu bilinen iyonik bağ oluşturuyorken TAC ve TAIC'in kovalent bağ oluşturması olarak düşünülmektedir. Aşağıda **Şekil 4.45.-4.46.**' da sırasıyla PVMQ ve VMQ elastomer karışımlarının 1. ve n. dereceden aktivasyon enerji değerlerinin bar grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.45. Hızlandırıcı içermeyen PVMQ, PVMQ-TAC, PVMQ-TAIC, PVMQ-ZDA ve PVMQ-ZDMA hamurlarının 1. ve n. dereceden aktivasyon enerji değerleri.



Şekil 4.46. Hızlandırıcı içermeyen VMQ, VMQ TAC, VMQ TAIC, VMQ ZDA ve VMQ ZDMA hamurlarının 1. ve n. dereceden aktivasyon enerji değerleri.

Elde edilen aktivasyon enerjilerine bakıldığında n. dereceden kinetik model ile elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri kürleşme reaksiyonunun tamamı için elde edilen değer olması nedeniyle 1. dereceden kinetik modelde elde edilen değerden daha yüksek bulunmuştur. 1. dereceden aktivasyon enerjilerine bakıldığında VMQ için elde edilen aktivasyon enerji değerleri PVMQ için elde edilen aktivasyon enerjilerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu PVMQ elastomerinin yapısında bulunan fenil grubunun neden olduğu sterik engel olduğu düşünülmüştür. n. dereceden aktivasyon enerjilerine bakıldığında VMQ için elde edilen aktivasyon enerji değerleri PVMQ için elde edilen aktivasyon enerjilerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun nedeni VMQ' nun tepkime derecesi daha yüksek olduğundan çapraz bağlanma reaksiyonu için daha fazla sayıda molekülün enerji bariyerini aşması gerekliliğinden dolayıdır.

Hem birinci dereceden hem de n. dereceden kinetik modele göre yapılan hesaplamalarda hızlandırıcı kullanımı ile birlikte aktivasyon enerjisi değerlerinin hem PVMQ hem de VMQ için arttığı görülmüştür. Bu PVMQ ve VMQ elastomer hamurlarına ko-ajan eklenmesi ile birlikte reaktant sayısının artması ve çapraz bağlanma sırasında gerçekleşen reaksiyonların artması olarak düşünülmektedir. TAC ve TAIC içeren örneklerin aktivasyon enerjisi değerlerinin ZDA ve ZDMA içeren örneklere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin Tip II ko-ajan sınıfında yer alan TAC ve TAIC'in Tip I ko-ajan sınıfında yer almakta olan ZDA ve ZDMA'ya göre yapılarında fazladan bulunan bir vinil grubu içermesi ve etkileşen grup sayısının artması ile reaksiyon sayısının artması olarak düşünülmektedir.

Tez kapsamında gerçekleştirilmiş olan 1. ve n. dereceden kinetik hesaplamalarda her iki yaklaşımda elde edilmiş olan aktivasyon enerji değerlerinin farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. 1. dereceden kinetik modellemede hız sabiti ve aktivasyon enerjisi değerlerini hesaplamada  $\alpha$ -zaman eğrilerinin  $\alpha$ 'nın **0,25-0,45** olan bölgesi değerlendirilerek hesaplanmıştır. Isayev ve Deng tarafından geliştirilen n.'ci dereceden kinetik modelde  $\alpha$ -zaman eğrisinin minimum ( $M_L$ ) tork ve maksimum ( $M_H$ ) tork değerlerini içeren bölge aralığının değerlendirilerek "k" tepkime hız sabiti, "n" tepkime derecesi bulunur. 1. Dereceden kinetik modellemede tüm reaksiyonun belli bir bölgesi değerlendirilirken, n. dereceden kinetik modellemede ise tüm reaksiyonun gerçekleştiği kürleşme eğrisi değerlendirilerek elde edildiğinden dolayı daha yüksek aktivasyon enerjisi elde edilmiştir.

### 4.3. Işınlanmış Elastomerlerin Karakterizasyonu

İyonlaştırıcı radyasyonun silikon elastomerler üzerindeki net etkisini incelemek amacıyla ışınlanmış örneklerin sol-jel analizleri ile jelleşme oranındaki değişimler incelenmiştir. Işınlamanın elastomer üzerindeki en önemli kimyasal etkisi çapraz bağlanma (moleküller arası bağlar) ve bozulmadır (ana polimer zincirinde ve zincirlerin içindeki bağların kesilmesi). Oluşturulan çapraz bağların sayısı, ışınlama dozu ile orantılıdır [61]. Elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğu temelde Flory-Rehner eşitliği olarak da bilinen denge hacim şişme yöntemi ile tespit edilebilir. Bu yöntem elastomer uygun bir çözücü içerisinde şişmesi ilkesine dayanır. Çapraz bağ yoğunluğu çapraz bağlanma noktaları arasındaki polimer zincirlerinin uzunluğuyla ters orantılıdır. Bu yüzden, çözücü içerisinde şişmenin yüksek olduğu örneklerde çapraz bağ yoğunluğunun daha düşük olduğu söylenebilir. Bu yöntemde elastomer örnek uygun çözücü ortamında dengeye gelene kadar bekletilir. Elastomerin çözücü içerisindeki şişme oranına bağlı olarak çapraz bağ yoğunluğu aşağıdaki **Eşitlik 4.2.**'de verilen Flory-Rehner eşitliği kullanılarak hesaplanır.

$$v_e = \frac{-[\ln(1-V_2)+V_2+\chi V_2^2]}{V_s[V_2^{\frac{1}{3}}-\frac{V_2}{2}]} \quad (\text{Eşitlik 4.2.})$$

Burada  $v_e$  çapraz bağ yoğunluğu ( $\text{mol/m}^3$ ),  $V_2$  şişmiş örneğin hacim fraksiyonu,  $V_s$  çözücünün molar hami ( $\text{m}^3/\text{mol}$ ) ve  $\chi$  polimer-çözücü etkileşim parametresidir.

Şişme derecesi “ $Q$ ”, örneğin çözücü içerisine konmadan önceki ağırlığı ve maksimum şişme değerine ulaştığı andaki ağırlığı kullanılarak **Eşitlik 4.3.**'den faydalanarak bulunur [37].

$$Q = (m_2 - m_1)/m_1 \quad (\text{Eşitlik 4.3.})$$

Burada  $m_2$  çözücü içerisinde denge şişmeye gelmiş olan örneğin ağırlığı,  $m_1$  ise çözücü içerisine konmadan önceki örneğin ağırlığıdır. Şişmiş örneğin polimer ağırlık fraksiyonu şişme derecesinden yola çıkılarak **Eşitlik 4.4.** ile hesaplanabilir.

$$m_2 = 1/(1 + Q) \quad (\text{Eşitlik 4.4.})$$

Şişmiş örnekteki çözücünün ağırlık fraksiyonu **Eşitlik 4.5.** ile hesaplanabilir.

$$m_1 = 1 - m_2 \quad (\text{Eşitlik 4.5.})$$

**Eşitlik 4.4.** ve **4.5.** de bulunmuş olan ağırlık fraksiyonları, polimer ve çözücünün yoğunlukları ile birleştirilerek **Eşitlik 4.6.** elde edilir. Bu eşitlik kullanılarak denge şişmeye gelmiş olan polimerin hacim fraksiyonuna ( $V_2$ ) geçilir.

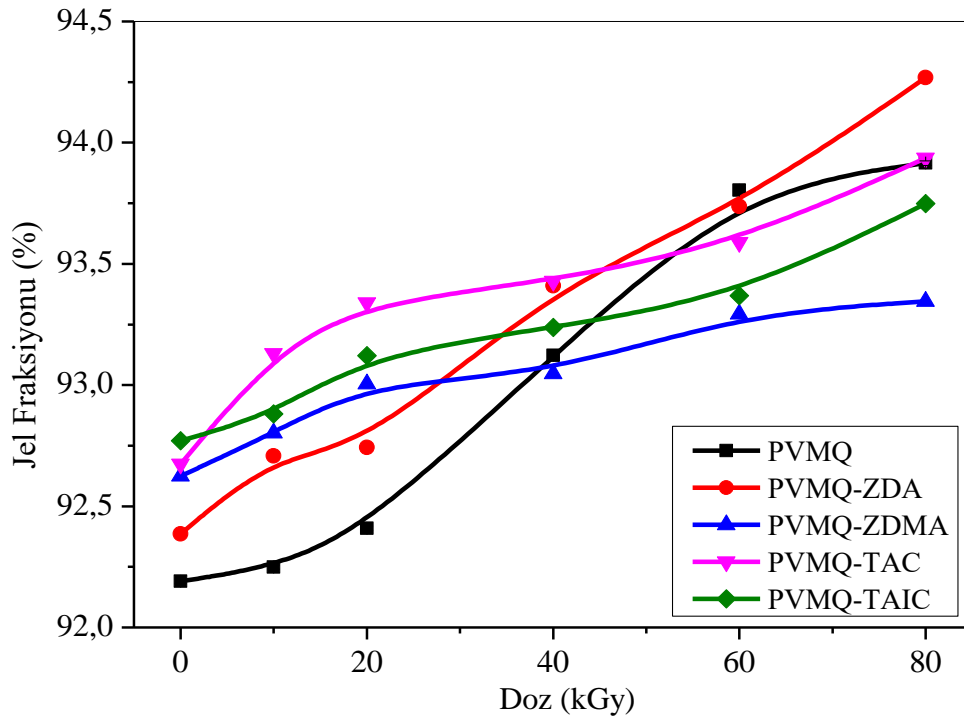
$$V_2 = (m_2/q_2)/[(m_2/q_2) + (m_1/q_1)] \quad (\text{Eşitlik 4.6.})$$

Polimer-çözücü etkileşim parametresi ( $\chi$ ) ise, birçok polimer-çözücü çifti için literatürden bulunabilir [62]. Bu çalışmada tüm sistemler için  $\chi$  değeri olarak 0,465 kullanılmıştır.

#### **4.3.1. PVMQ vulkanizantların Jel fraksiyonu ve Çapraz Bağ Yoğunluğu**

Işınlamadan önce ve ışlandıktan sonra her bir PVMQ silikon elastomerleri soxhlet ekstraksiyonu ile çözücü olarak Toluen kullanılarak 9 saat boyunca ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon her bir karışım grubundan 3 örnek kullanılarak gerçekleştirmiş ve ortalama değerleri alınmıştır.

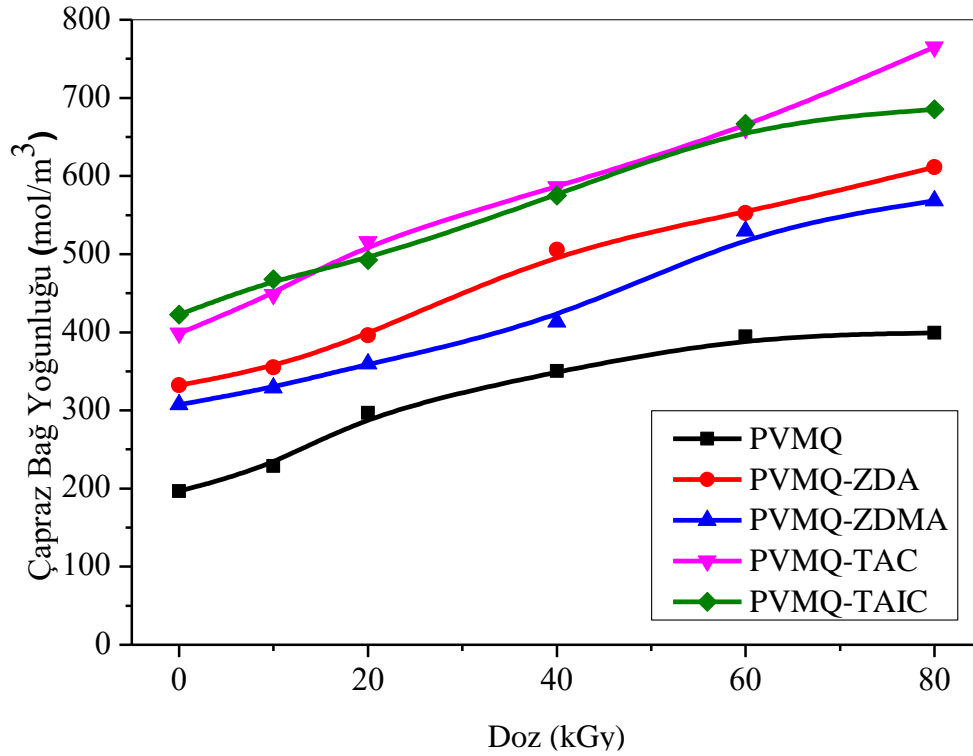
Isıl yöntemle peroksitle kürleştirilmiş PVMQ ve farklı ko-ajanlar içeren PVMQ elastomerlerinin ışınlama öncesi ve sonrası jel fraksiyonları **Şekil 4.47.**'de aşağıda verilmiştir.



**Şekil 4.47.** Farklı dozlarda ışınlanmış olan PVMQ vulkanizantların yüzde jel fraksiyonları.

Şekil 4.47.'den görüleceği gibi tüm PVMQ karışımlarında jel fraksiyonu ışınlama dozunun artmasıyla yaklaşık 1-2 % oranında artmıştır. Tip II ko-ajan içeren PVMQ-TAC ve PVMQ-TAIC karışımlarının jel yüzdesi 20 kGy' e kadar Tip I ko-ajan içeren PVMQ-ZDA ve PVMQ-ZDMA içeren sistemlerden daha yüksektir. 20 kGy üzeri doza maruz kalmış olan PVMQ karışımlarında PVMQ-ZDA içeren sistemin PVMQ, PVMQ-TAC, PVMQ-TAIC ve PVMQ-ZDMA içeren sistemlerden daha yüksektir. Bunun yanı sıra, 20 kGy üzeri dozlarda ışınlanan örneklerde jel fraksiyon değerleri doğrusal artmamıştır. Bunu nedeni, çapraz bağlama reaksiyonlarının yanı sıra olası bir dizi zincir kesilmesi reaksiyonlarının da gerçekleşme olasılığının bulunmasıdır.

PVMQ silikon karışımlarının ışınlama öncesi ve sonrası çapraz bağ yoğunlukları Flory-Rehner eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Her bir PVMQ karışımının ışınlama dozuna bağlı olarak çapraz bağ yoğunluğunun değişimi Şekil 4.48.'de verilmiştir.



**Şekil 4.48.** Farklı dozlarda ışınlanmış olan PVMQ vulkanizantların çapraz bağ yoğunluğu.

**Tablo 4.13.** PVMQ vulkanizantların çapraz bağ yoğunluğunun ışınlama dozuna bağlı olarak değişimi.

Örnek Kodu	Çapraz Bağ Yoğunluğu (mol/m <sup>3</sup> )					
	0 kGy	10 kGy	20 kGy	40 kGy	60 kGy	80 kGy
<b>PVMQ</b>	196,7	228,7	296,6	350,4	394,8	399,3
<b>PVMQ-ZDA</b>	332,0	354,8	396,0	505,5	552,8	611,1
<b>PVMQ-ZDMA</b>	307,6	329,2	359,6	413,5	529,8	568,4
<b>PVMQ-TAC</b>	398,6	448,5	515,6	586,0	660,9	765,2
<b>PVMQ-TAIC</b>	422,8	467,7	492,3	575,0	666,9	685,5

**Tablo 4.13.**'de görüleceği gibi ışınlama öncesi Tip I ko-ajan içeren PVMQ-ZDA ve PVMQ-ZDMA karışımları ko-ajan içermeyen PVMQ karışımının çapraz bağ yoğunluğundan (ÇBY) sırasıyla %68,8 ve %56,4 daha yüksek iken Tip II ko-ajan içeren PVMQ-TAC ve PVMQ-TAIC karışımları %102,6 ve %114,9 oranında da ÇBY daha

yüksektir. Işınlama öncesi silikon karışımlarda ko-ajanların çapraz bağlanma üzerine pozitif yöndeki etkileri açıkça görülmektedir.

**Şekil 4.48.**'de görüleceği gibi PVMQ karışımlarının ÇBY ışınlama dozuna bağlı olarak artmıştır. 10 kGy ışınlama sonrası ko-ajan içermeyen PVMQ karışımının ÇBY %16,3 artarak  $196,7 \text{ mol/m}^3$ 'den  $228,7 \text{ mol/m}^3$ ' e yükselmiştir. En düşük doz olan 10 kGy 'de PVMQ-TAC %12,5 artarak  $398,6 \text{ mol/m}^3$ 'den  $448,5 \text{ mol/m}^3$  'yükselerek bu dozda PVMQ karışımları içerisindeki en yüksek ÇBY artışı gözlenmiştir. PVMQ-TAC karışımını sırasıyla %10,6 ÇBY artışıyla PVMQ-TAIC, %7,0 ÇBY artışıyla PVMQ-ZDMA son olarak ta %6,9 artış ile PVMQ-ZDA takip etmiştir. Ancak 60 kGy ışınlama sonrası ko-ajan içermeyen PVMQ karışımının ÇBY %100,7 artarak  $394,8 \text{ mol/m}^3$ 'e yükselmiştir. 10 kGy ışınlama dozunda ko-ajan içermeyen PVMQ karışımının ÇBY artışından sonra Tip II ko-ajan içeren karışımları ÇBY Tip I ko-ajan içeren karışımların ÇBY yoğunluklarına göre daha yüksek çıkmıştır. PVMQ elastomer karışımlarının 20 kGy ışınlama sonrası ÇBY artış eğilimleri yine ko-ajan içermeyen PVMQ karışımı en yüksek, peşi sıra Tip II ko-ajan içeren PVMQ karışımları ve Tip I ko-ajan içeren karışımlar olarak gözlemlenmiştir. Ancak ÇBY 60 kGy 'de PVMQ-ZDMA %84,8 artarak  $529,8 \text{ mol/m}^3$ 'e yükselerek 60 kGy ışınlanmış PVMQ karışımları içerisindeki en yüksek ÇBY artışı gözlenmiştir. PVMQ-ZDMA karışımını sırasıyla %84,1 ÇBY artışıyla PVMQ-ZDA, %65,80 ÇBY artışıyla PVMQ-TAIC son olarak ta %65,8 artış ile PVMQ-TAC takip etmiştir. 40 kGy üzeri ışınlama dozuna maruz kalmış olan PVMQ karışımlarında en yüksek ÇBY artışı ko-ajan içermeyen PVMQ karışımı olurken, Tip I ko-ajan içeren PVMQ-ZDA, PVMQ-ZDMA karışımlarını takiben Tip II ko-ajan içeren PVMQ-TAC ve PVMQ-TAIC karışımlarda olduğu gözlenmiştir.

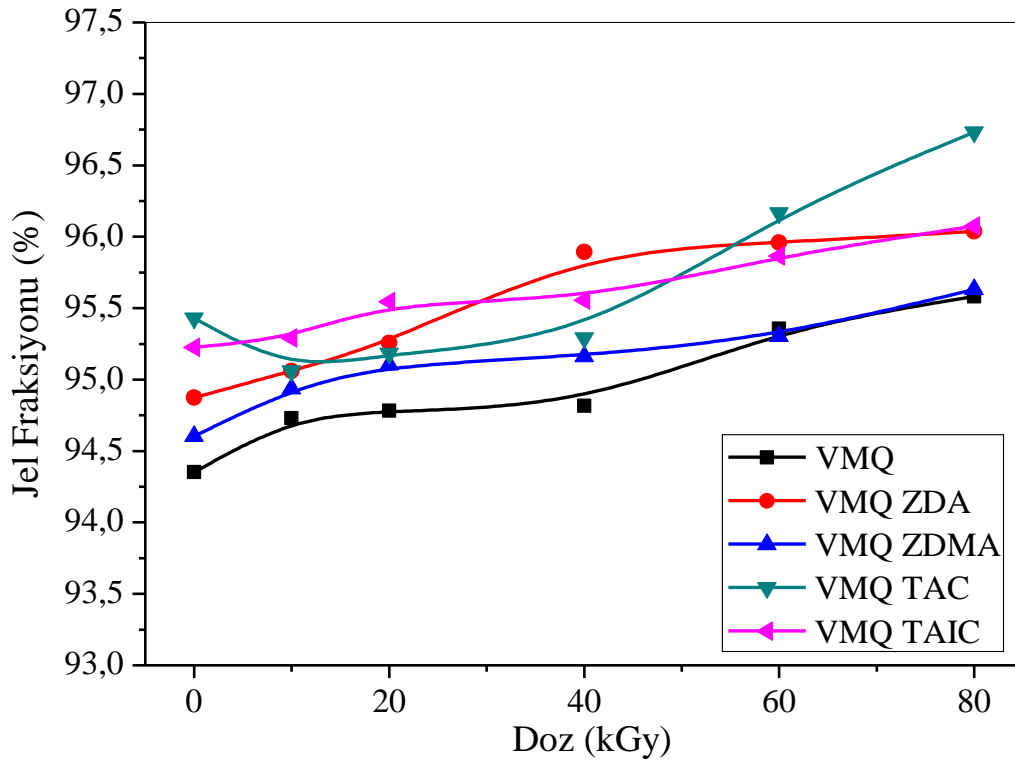
Işınlama öncesi PVMQ örneklerinin ÇBY değerlerine bakıldığında ko-ajanların ÇBY üzerine olumlu etkisi açıkça görülmektedir. Bütün ışınlama dozlarında en yüksek ÇBY artışı ko-ajan içermeyen PVMQ karışımında görülmüştür. 10-20 kGy gibi düşük dozlarda Tip II ko ajan içeren PVMQ-TAC, PVMQ-TAIC içeren karışımlarını ÇBY artışı Tip I ko-ajan içeren PVMQ-ZDA ve PVMQ-ZDMA karışımlarda yüksek olduğu görülmüştür. Ancak 60-80 kGy gibi yüksek dozlarda ışınlanmış olan Tip I ko-ajan içeren PVMQ-ZDA,



PVMQ-ZDMA içeren karışımlarını ÇBY artışı Tip II ko-ajan içeren PVMQ-TAC ve PVMQ-TAIC karışımlarda yüksek olduğu görülmüştür.

#### 4.3.2. VMQ Elastomerlerinin Jel fraksiyonu ve Çapraz Bağ Yoğunluğu

Isıl yöntemle kürleştirilmiş tüm VMQ silikon elastomerlerinin PVMQ örneklerine yapıldığı gibi çözücü olarak Toluene kullanılarak 9 saat boyunca Soxhlet ekstraksiyonu ile ekstrakt edilmiştir. Her bir karışım grubundan 3 örnek kullanılmıştır ve ortalama değer alınmıştır. Isıl olarak kürleştirilmiş olan VMQ ve farklı ko-ajanlar içeren VMQ silikonlarına da PVMQ ışınlama öncesi ve sonrası jel fraksiyonları Şekil 3.49.'da aşağıda verilmiştir.

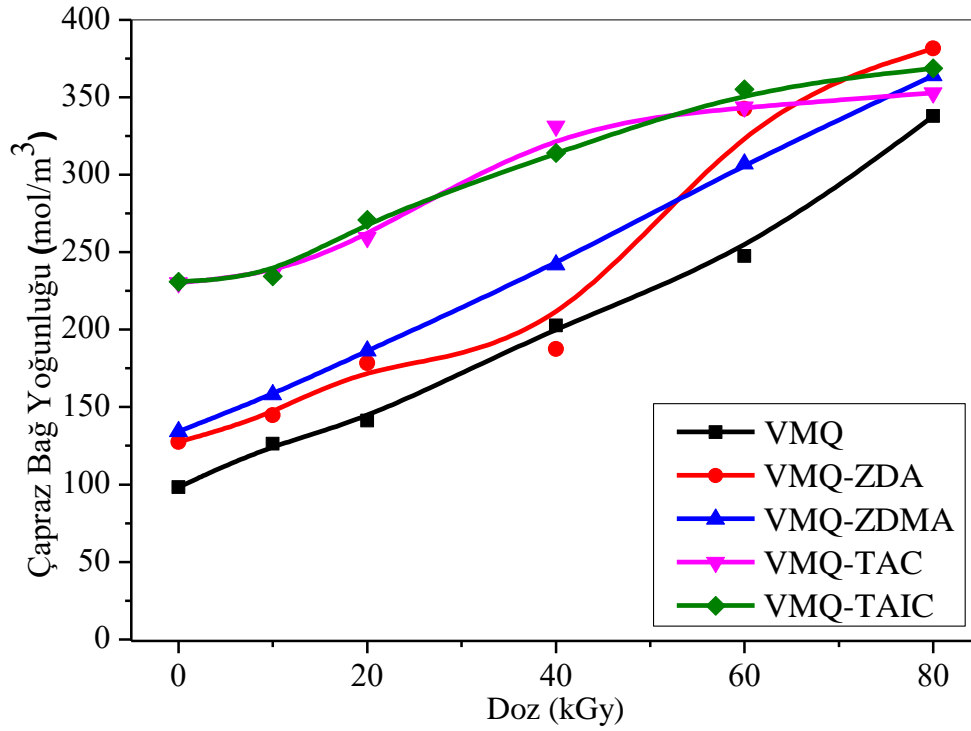


Şekil 4.49. Farklı dozlarda ışınlanmış olan VMQ vulkanizantların yüzde Jel Fraksiyonları.

Şekil 4.49.' da görüleceği gibi tüm VMQ örneklerinde ışınlama öncesi en yüksek jel fraksiyonu Tip II ko-ajan içeren VMQ-TAC ve VMQ-TAIC içeren karışımlarda gözlenmiştir. Tüm VMQ karışım örneklerinde ışınlama doz oranının artışıyla birlikte jel yüzdeleri 1-2% oranında artmıştır. TAIC içeren VMQ-TAIC karışımında jelleşme

yüzdesi 10 kGy ışınlama dozunda bir miktar azalma göstermesine rağmen 10 kGy ve üzerindeki dozlarda VMQ elastomerinin jel fraksiyonunda artış görülmüştür. 60-80 kGy gibi yüksek dozlarda VMQ ve VMQ-ZDMA ile VMQ-TAIC ve VMQ-ZDA jel fraksiyon yüzde jelleşme değerleri birbirine çok yakındır. 80 kGy ışınlanmış örneklerinde en yüksek jelleşme oranı VMQ-TAC karışımında gözlenmiştir. VMQ örneklerinin jelleşme yüzdesi doz ile artışından belirli bir sistematik artış görülmemiştir. Bunu nedeni, çapraz bağlama reaksiyonlarının yanı sıra olası zincir kesilmesi reaksiyonlarının veya yan reaksiyonların bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

VMQ elastomerlerinin Flory-Rehner eşitliği kullanılarak ışınlama öncesi ve sonrası çapraz bağ yoğunlukları aşağıda **Şekil 4.50'** de verilmiştir.



**Şekil 4.50.** Farklı dozlarda ışınlanmış VMQ elastomerlerinin çapraz bağ yoğunluğunun doz ile değişimi.

Aşağıda **Tablo 4.14.'** de görüleceği gibi ısı olarak kürleştirilmiş ve ışınlanmamış VMQ örneklerinden Tip II ko-ajan içeren VMQ-TAIC ve VMQ-TAC karışımlarının ÇBY ko-ajan içermeyen VMQ karışımının ÇBY'dan sırasıyla %134,9 ve %134,2 oranında daha yüksektir. Bunun yanı sıra Tip I ko-ajan içeren VMQ-ZDMA ve VMQ-ZDA karışımlarının ÇBY VMQ karışımının ÇBY'dan sırasıyla %36,5 ve %29,7 daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ko-ajan varlığının ve ko-ajan türünün VMQ elastomerinin ısı

kürleşme ile çapraz bağ yoğunluğu üzerine farklı oranlarda ve olumlu yönde etki ettiği açıkça görülmektedir.

**Tablo 4.14.** Farklı dozlarda ışınlanmış VMQ elastomerlerinin çapraz bağ yoğunluğunun ışınlama dozu ile değişimi (mol/m<sup>3</sup>)

Örnek kodu	Çapraz Bağ Yoğunluğu (mol/m <sup>3</sup> )					
	0 kGy	10 kGy	20 kGy	40 kGy	60 kGy	80 kGy
VMQ	98,3	126,3	141,3	202,6	247,4	337,9
VMQ-ZDA	127,5	144,8	178,4	187,6	342,5	381,6
VMQ-ZDMA	134,2	158,1	186,4	241,8	306,9	364,1
VMQ-TAC	230,2	236,1	259,3	331,3	343,8	352,7
VMQ-TAIC	230,9	234,3	270,8	314,0	355,2	368,6

**Tablo 4.14.** ‘den görüleceği gibi VMQ karışımlarının ÇBY ışınlama dozuna bağlı olarak artmıştır. 10 kGy ışınlama sonrası ko-ajan içermeyen VMQ karışımının ÇBY %28,5 artarak 98,3 mol/m<sup>3</sup>’den 126,3 mol/m<sup>3</sup>’ e yükselmiştir. En düşük doz olan 10 kGy ‘de VMQ-ZDMA %17,8 artarak 134,2 mol/m<sup>3</sup>’den 158,1 mol/m<sup>3</sup> ‘yükselerek bu dozda VMQ karışımları içerisindeki en yüksek ÇBY artışı gözlenmiştir. VMQ-ZDMA karışımını sırasıyla %13,6 ÇBY artışıyla VMQ-ZDA, %2,6 ÇBY artışıyla VMQ-TAC son olarak ta %1,5 artış ile VMQ-TAIC takip etmiştir. 40 kGy ışınlama dozunda ko-ajan içermeyen VMQ karışımın ÇBY %106,1 artarak 202,6 mol/m<sup>3</sup> e ulaşmıştır. VMQ-ZDMA karışımının ÇBY %80,2 oranında artarak 134,2 mol/m<sup>3</sup> den 241,8 mol/m<sup>3</sup> yükselmiş olup, bir diğer Tip I ko-ajan içeren VMQ-ZDA karışımında bu oran %47,1 olarak ölçülmüştür. 80 kGy ışınlama dozunda ko-ajan içermeyen VMQ karışımında ÇBY %243,7 oranında artarak 98,3 mol/m<sup>3</sup> den 337,9 mol/m<sup>3</sup>’e yükselirken, Tip I ko-ajan içeren VMQ-ZDA karışımı %199,3 oranında artarak 127,5 mol/m<sup>3</sup> den 381,6 mol/m<sup>3</sup>’e, VMQ-ZDMA karışımı 171,3 oranında artarak 134,2 mol/m<sup>3</sup> den 364,19 mol/m<sup>3</sup>’e yükselmiştir. Tip II ko-ajan içeren VMQ-TAIC karışımı %59,6 oranında artarak 230,9 mol/m<sup>3</sup> den 368,6 mol/m<sup>3</sup>’e, VMQ-TAC karışımı %53,2 oranında artarak 230,2 mol/m<sup>3</sup> den 352,7 mol/m<sup>3</sup>’e yükselmiştir.

VMQ silikon elastomerin kürleşmesinde Tip-II ko-ajanların Tip-I tipi ko-ajanalardan daha yüksek çapraz bağlanma verimine katkı yaptığı görülmüştür. PVMQ ve VMQ silikonlarını jelleşme oranlarından ve hacimce denge şişme oranlarından görüldüğü gibi Tip-II ko-ajanlarının Tip-I ko-ajanalara kıyasla çapraz bağ verimini daha fazla etkilediği görülmektedir. PVMQ silikon elastomerlerin ışınlama öncesi çapraz bağ yoğunlukları

VMQ silikonlarından daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca PVMQ ve VMQ silikon elastomerlerin Tip-I ve Tip-II ko-ajan içeren karışımlarında PVMQ silikonlarının ışınlanmadan önceki çapraz bağ yoğunluklarının 80 kGy ışınlandıktan sonra VMQ silikonuna kıyasla daha düşük oranda arttığı gözlemlenmiştir **Tablo 4.15**. Bu ise PVMQ silikonlarının yapısında bulunan fenil aromatik yan grubun oluşan radikalleri delokalize ederek olası çapraz bağlanma reaksiyonlarını azaltmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Tablo 4.15.** PVMQ ve VMQ silikon elastomerlerinin ışınlanma öncesi ve 80 kGy ışınlanma sonrası Flory-Rehner eşitliği kullanılarak hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları.

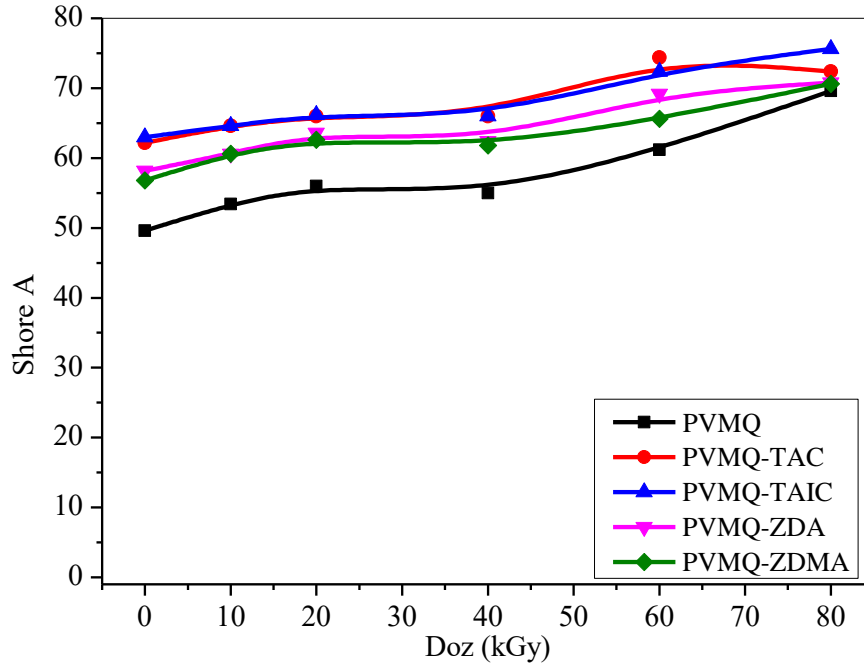
Örnek Kodu	ÇBY (mol/m <sup>3</sup> ) 0 kGy	ÇBY (mol/m <sup>3</sup> ) 80 kGy	Örnek Kodu	ÇBY (mol/m <sup>3</sup> ) 0 kGy	ÇBY (mol/m <sup>3</sup> ) 80 kGy
PVMQ	196,7	399,3	VMQ	98,3	337,9
PVMQ-ZDA	332,0	611,1	VMQ-ZDA	127,5	381,6
PVMQ-ZDMA	307,6	568,4	VMQ-ZDMA	134,2	364,1
PVMQ-TAC	398,6	765,2	VMQ-TAC	230,2	352,7
PVMQ-TAIC	422,8	685,5	VMQ-TAIC	230,9	368,6

#### 4.4. İyonlaştırıcı Radyasyonun Silikon Elastomerlerin Sertliği Üzerine Etkisi

Peroksit ile termal olarak kürleştirilmiş PVMQ ve VMQ silikon elastomer örneklerin iyonlaştırıcı ışınlanmanın sertliğinin üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 16 mm çapında ve 6 mm yüksekliğinde diskler 180 °C’ de kürleştirilerek hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan PVMQ ve VMQ örnekler daha sonra 10-80 kGy doz aralığında ışınlanmış ve ışınlanan bu örnekler Devotrans marka sertlik ölçüm cihazı kullanılarak **ASTM D 2240** standardına göre Shore A sertlikleri ölçülmüştür.

##### 4.4.1. İyonlaştırıcı Radyasyonun PVMQ Elastomerlerinin Sertliği Üzerine Etkisi

İyonlaştırıcı radyasyonun PVMQ silikon örneklerin etkisini incelemek amacıyla 10, 20, 40, 60 ve 80 kGy ışınlanmış disklerin sertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. PVMQ elastomerlerinin sertlik değerleri **Şekil 4.51.**’ de verilmiştir.



Şekil 4.51. PVMQ elastomerinin sertliğinin doz ile değişimi.

Şekil 4.51. incelendiğinde PVMQ karışımlarının sertlik değerlerinin ko-ajan türüne göre ve ışınlama dozuna bağlı olarak artış gösterdiği görülmüştür. PVMQ karışımlarının ışınlama dozuna bağlı olarak sertlik değişimleri değerleri aşağıda **Tablo 4.16.** 'de verilmiştir.

**Tablo 4.16.** PVMQ elastomerinin sertliğinin doz ile değişim değerleri.

Işınlama Dozu	PVMQ	PVMQ TAC	PVMQ TAIC	PVMQ ZDA	PVMQ ZDMA
0 kGy	49,6±1,1	62,2±0,8	63,0±0,7	58,2±0,8	56,8±0,8
10 kGy	53,4±0,9	64,6±0,5	64,6±0,5	60,6±0,5	60,6±0,9
20 kGy	56,0±1,0	66,0±0,7	66,2±0,4	63,6±0,5	62,6±0,9
40 kGy	55,0±0,7	66,0±1,0	66,0±0,0	62,4±0,5	61,8±0,8
60 kGy	61,2±1,3	74,4±1,1	72,4±0,5	69,2±1,1	65,6±1,1
80 kGy	69,6±0,9	72,4±0,5	75,6±0,5	70,8±0,8	70,6±0,5

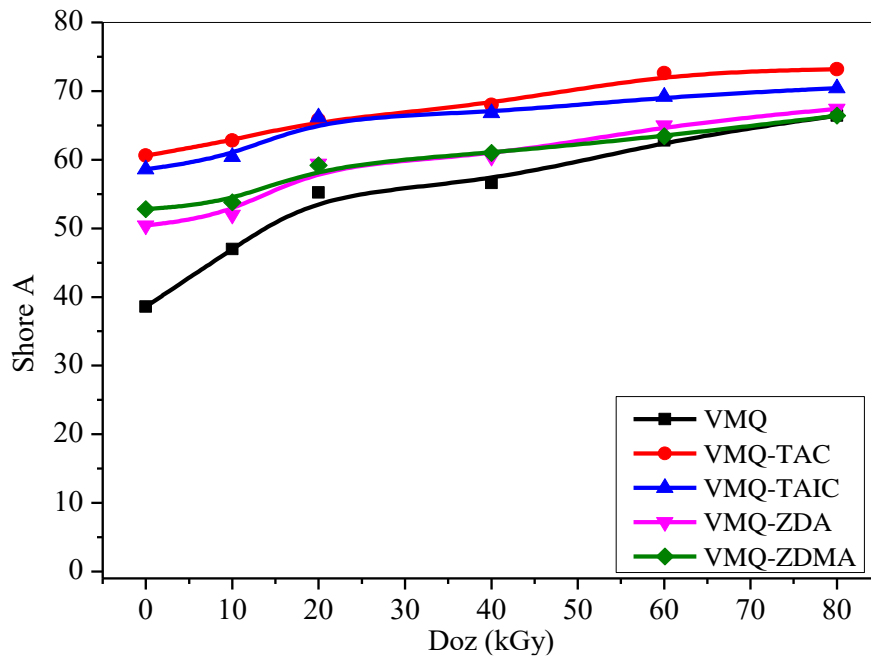
**Tablo 4.16.**' da görüleceği gibi ışınlanmamış olan PVMQ örneklerinde en düşük sertlik değeri ko-ajan içermeyen PVMQ karışımında tespit edilmiş olup 49,6' dır. En yüksek sertlik değeri Tip I ko-ajan içeren PVMQ-TAIC karışımında gözlenmiş olup sertlik değeri 63 olarak ölçülmüştür. 80 kGy ışınlama sonrası en fazla sertlik artışı hızlandırıcı içermeyen PVMQ karışımında gözlenmiş olup 49,6' dan 69,6'ya %40,3'lük bir artış gözlenmiştir. En düşük sertlik artışı PVMQ-TAC karışımında gözlenmiş olup 62,2' den

72,4' e %16,4' lük artış gözlenmiştir. Ko-ajan içeren PVMQ karışımlarının sertlik artışı ortalama %20,6' dır.

Işınlama öncesi ve sonrası PVMQ karışımlarının sertlik değerlerindeki yükselmeleri yüzde artışa göre sıralayacak olursak; PVMQ>PVMQ-ZDMA>PVMQ-ZDA>PVMQ-TAIC>PVMQ-TAC şeklinde bir sıralama söz konusu olup yüzde artış ise sırasıyla %40,4, %24,3, %21,6, %20, %16,4 olarak ölçülmüştür. PVMQ elastomer karışımlarında kullanılmış olan Tip I ve Tip II ko-ajanların iyonlaştırıcı radyasyon sonrası PVMQ elastomer karışımlarının sertlik değerlerinin değişiminin kontrolünde kullanılacak bir parametre olduğu göstermiştir. Bu artışların ana sebebinin elastomerin çapraz bağ yoğunluğunun artışından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle tez kapsamında hazırlanan ve iyonlaştırıcı radyasyonla etkileştirilen her bir elastomerin çapraz bağ yoğunluğu tayin edilmiştir.

#### 4.4.2. İyonlaştırıcı Radyasyonun VMQ Elastomerlerinin Sertliği Üzerine Etkisi

İyonlaştırıcı radyasyonun VMQ silikon örneklerin etkisini incelemek amacıyla yine ışınlanmamış ve 10, 20, 40, 60 ve 80 kGy ışınlanmış disklerin sertlik ölçümleri Devotrans marka sertlik ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. VMQ elastomerlerinin sertlik değerleri aşağıda Şekil 4.52' de verilmiştir.



Şekil 4.52. VMQ elastomerinin sertliğinin doz ile değişimi.

**Şekil 4.52.** incelendiğinde VMQ karışımlarının sertlik değerlerinin PVMQ elastomerlerinde olduğu gibi ko-ajan türüne göre ve ışınlama dozuna bağlı olarak artış gösterdiği görülmüştür. VMQ karışımlarının ışınlama dozuna bağlı olarak sertlik değişimleri değerleri aşağıda **Tablo 4.17.** 'de verilmiştir.

**Tablo 4.17.** VMQ elastomerinin sertliğinin doz ile değişim değerleri

<b>Işınlama Dozu</b>	<b>VMQ</b>	<b>VMQ TAC</b>	<b>VMQ TAIC</b>	<b>VMQ ZDA</b>	<b>VMQ ZDMA</b>
<b>0 kGy</b>	38,6±0,5	60,6±0,5	58,6±0,5	50,4±0,5	52,8±0,4
<b>10 kGy</b>	47,0±1,0	62,8±0,8	60,4±0,5	52,0±0,7	53,8±0,4
<b>20 kGy</b>	55,2±0,8	65,8±0,8	66,2±1,1	59,4±0,9	59,2±1,3
<b>40 kGy</b>	56,6±1,1	68,0±0,7	66,8±0,8	60,4±0,9	61,0±0,7
<b>60 kGy</b>	62,8±1,6	72,6±1,1	69,2±0,8	65,0±2,8	63,4±1,1
<b>80 kGy</b>	66,4±1,7	73,2±1,1	70,4±0,9	67,4±0,9	66,4±1,3

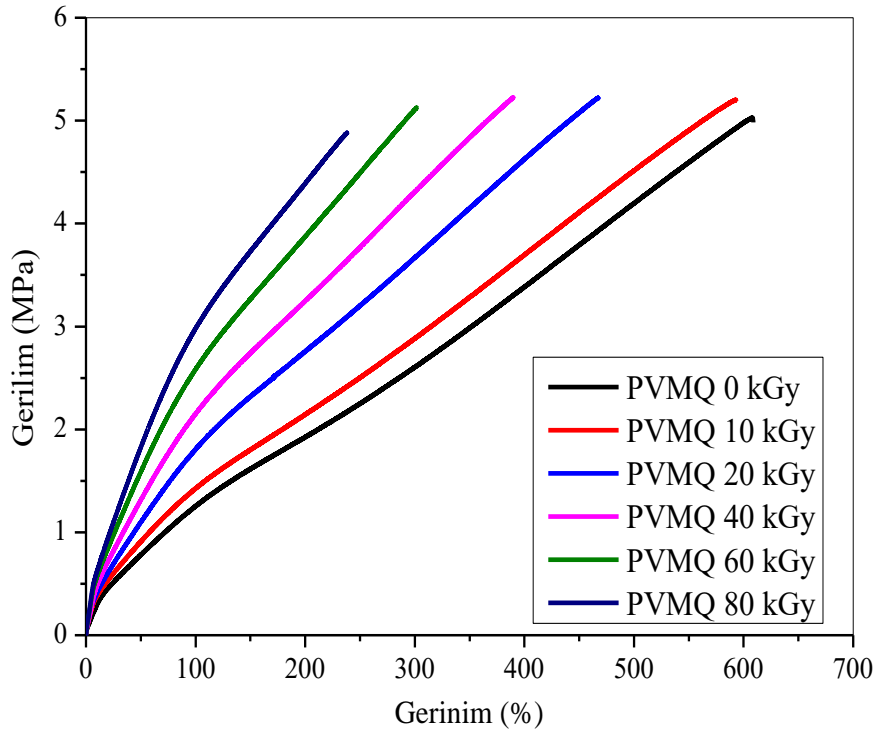
Yukarıda **Tablo 4.17.**' de görüleceği gibi ışınlama öncesi en düşük sertlik değeri hızlandırıcı içermeyen VMQ karışımında tespit edilmiş olup sertlik değeri 38,6' dır. En yüksek sertlik değeri Tip I ko-ajan içeren VMQ-TAC karışımında gözlenmiş olup sertlik değeri 60,6 olarak ölçülmüştür. 80 kGy ışınlama sonrası en fazla sertlik artışı hızlandırıcı içermeyen VMQ karışımında gözlenmiş olup 36,6' dan 66,4'e %72,0'lık bir artış gözlenmiştir. En düşük sertlik artışı VMQ-TAIC karışımında gözlenmiş olup 60,6' dan 70,4' e %20,1' lik artış gözlenmiştir. Ko-ajan içeren VMQ karışımlarının sertlik artışı ortalama %20,6' dır. 80 kGy ışınlama sonrası VMQ elastomer karışımlarında sertlik artışı değerleri VMQ-ZDA 50,4' den 67,4'e %33,7, VMQ-ZDMA 52,8'den 66,4'e %25,8, VMQ-TAC 60,6'dan 73,2'ye %20,8 ve VMQ-TAIC 58,6'dan 70,4'e %20,1' lik sertlik artışını gözlenmiştir. VMQ elastomer karışımlarının 0-80 kGy doz ışınlama sonrası sertlik artışı %34,5' olarak tespit edilmiştir.

Bu sonuçlar değerlendirildiğinde peroksit kürleştirici ile ısı olarak kürleştirilen silikon elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğu ve/veya sertlik değerleri farklı tip ko-ajanlar kullanılarak yükseltilebilir. Çapraz bağlayıcı ko-ajanlar ile kürleştirilmiş olan farklı tip silikon elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğu veya silikon vulkanizatların çapraz bağ yoğunluğu iyonlaştırıcı radyasyon ile artırılabilirliğini göstermiştir. Bunun yanı sıra VMQ ve PVMQ elastomerin sertlik değerlerinin kürleştirme öncesi kullanılacak ko-ajan tipine ve ışınlama dozuna bağlı olarak kontrol edilebileceği sonucu çıkmaktadır.

## 4.5. Silikon Elastomerlerin Mekanik Özellikleri

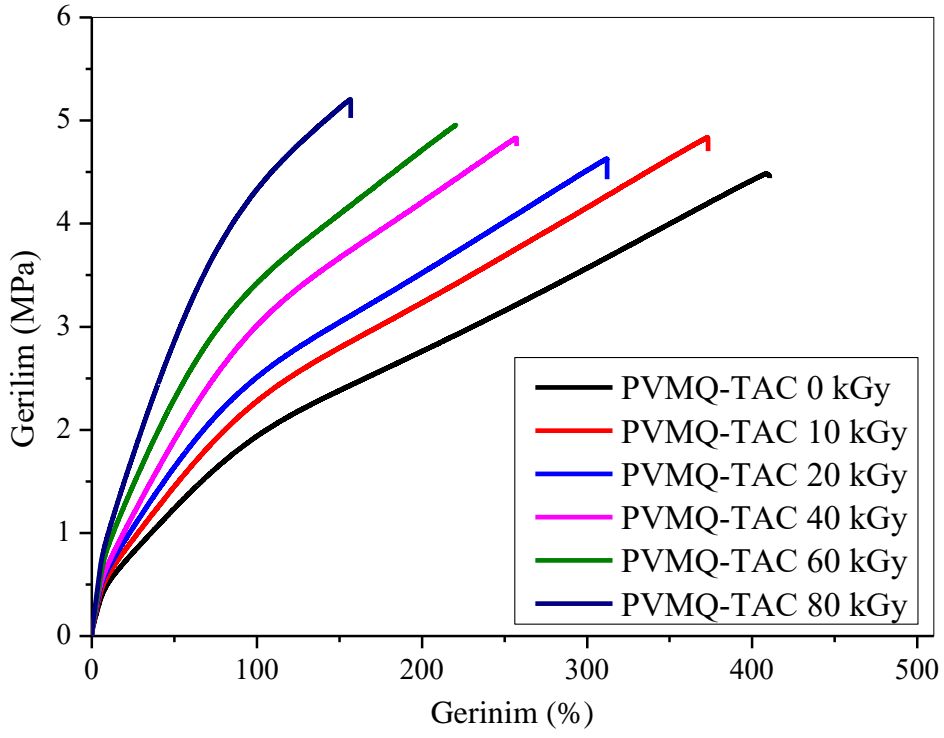
### 4.5.1. PVMQ Elastomerlerinin Mekanik Özellikleri

Işınlamanın ko-ajan içermeyen, Tip-I ve Tip-II ko-ajan içeren PVMQ elastomerlerinin mekanik özellikleri üzerindeki etkisinin ışınlama dozuna bağlı olarak incelenmesi için çekme-uzama deneyleri yapılmıştır. Deneyler ISO 37 standardında göre Tip 2 örnek kullanılarak 100 mm/dak çekme hızıyla gerçekleştirilmiştir. PVMQ silikon elastomerlerin mekanik test gerilim-gerinim eğrileri Şekil 4.53- 4.57.'de aşağıda verilmiştir.

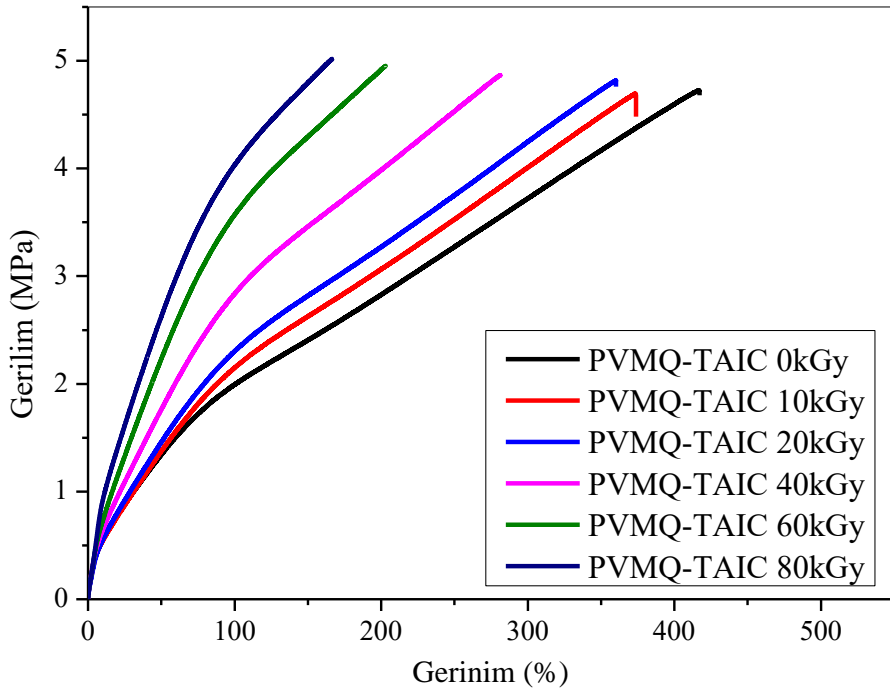


Şekil 4.53. PVMQ elastomerinin gerilim-gerinim davranışının doz ile değişimi.

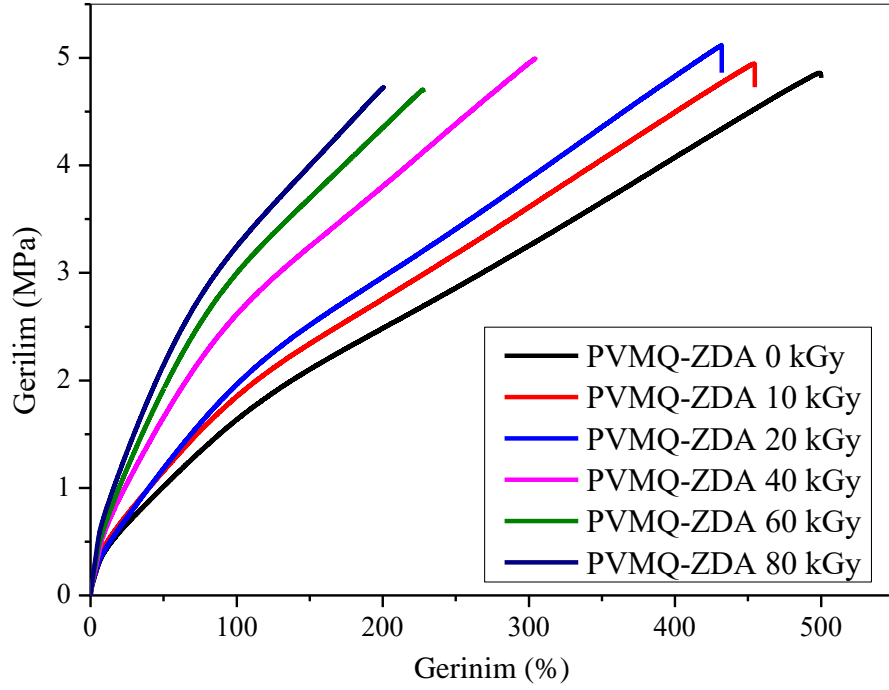




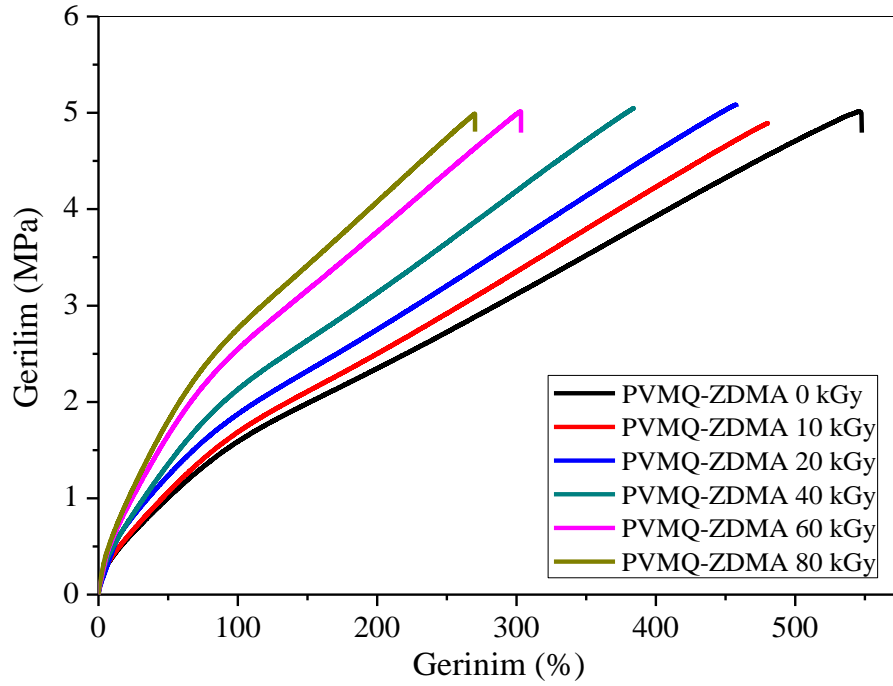
Şekil 4.54. PVMQ-TAC elastomerinin gerilim-gerinim davranışının doz ile değişimi.



Şekil 4.55. PVMQ-TAIC elastomerinin gerilim-gerinim davranışının doz ile değişimi.



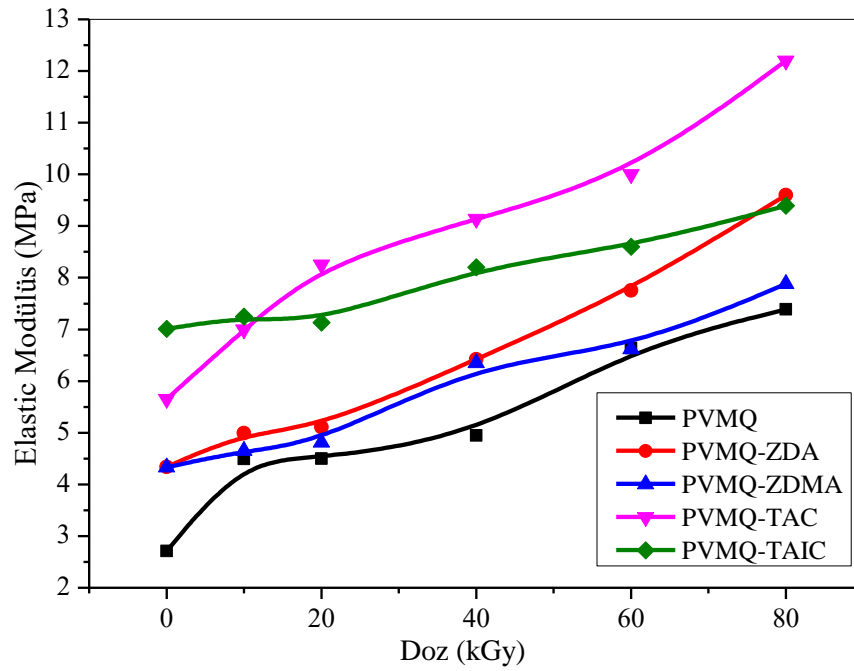
Şekil 4.56. PVMQ-ZDA elastomerinin gerilim-gerinim davranışının doz ile değişimi.



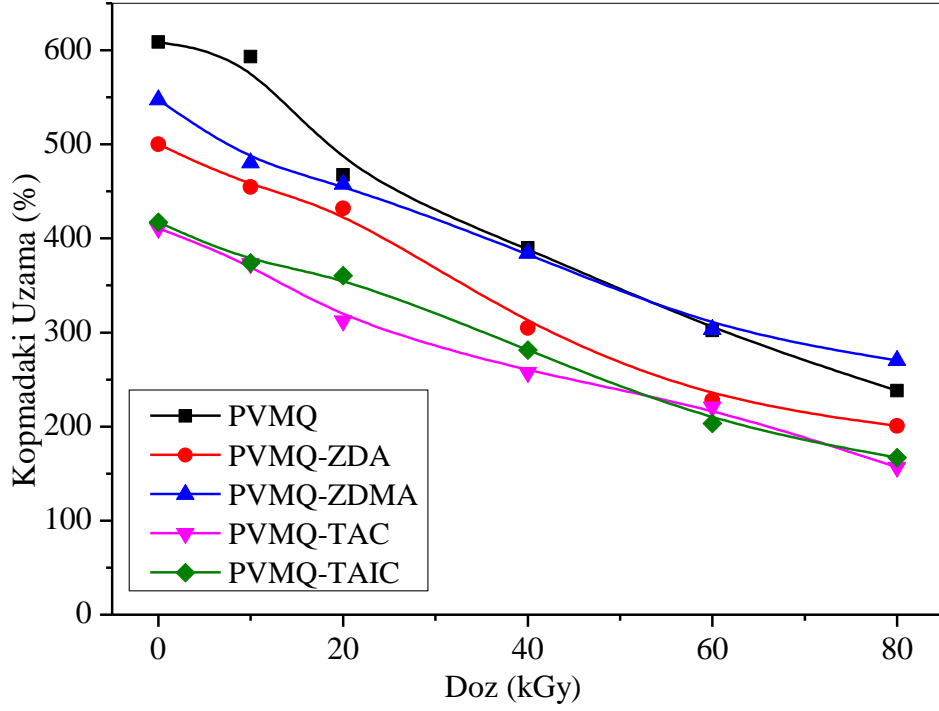
Şekil 4.57. PVMQ-ZDMA elastomerinin gerilim-gerinim davranışının doz ile değişimi.

Şekil 4.53.-4.57.'de verilen saf PVMQ ve PVMQ+hızlandırıcı içeren karışımlarının mekanik test eğrilerinden görüleceği gibi ışınlama dozuna bağlı olarak çapraz bağlanmanın bir ölçüsü olan elastik modül değerleri artmakta, kopmadaki uzama değerleri azalmaktadır.

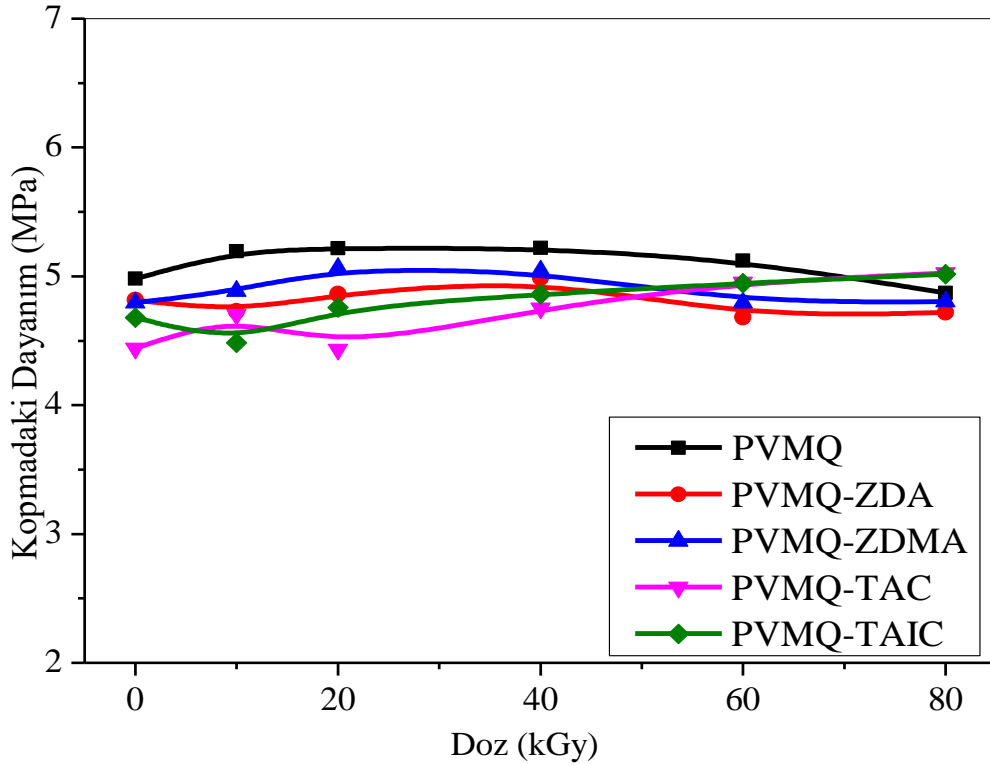
PVMQ elastomerlerinin elastik modül, kopmadaki uzama ve kopma dayanımının ışınlama dozuna bağlı olarak değişimi sırasıyla Şekil 4.58.-4.59.-4.60. verilmiştir.



Şekil 4.58. Işınlama dozunun PVMQ elastomerlerinin elastik modülüs üzerine etkisi.



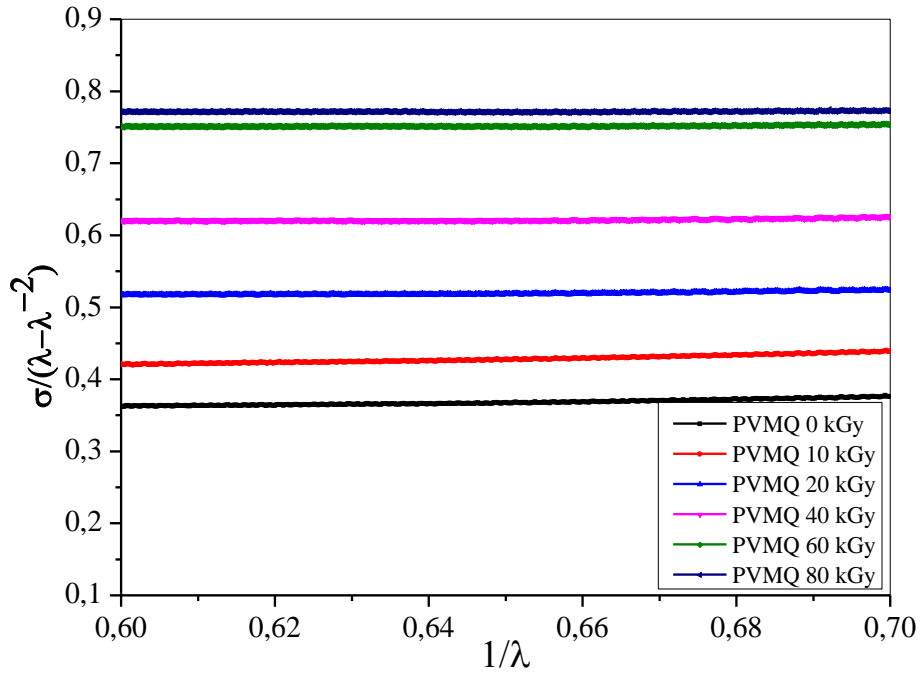
**Şekil 4.59.** Işınlama dozunun PVMQ elastomerlerinin kopmadaki uzama değerleri üzerine etkisi.



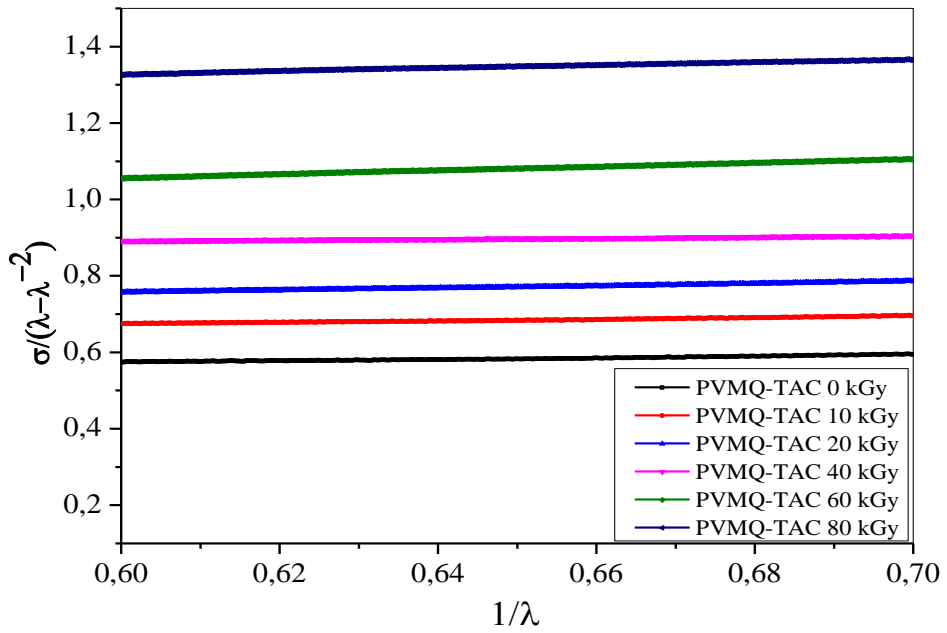
**Şekil 4.60.** Işınlama dozunun PVMQ elastomerlerinin kopma dayanım üzerine etkisi.

Daha öncede belirtildiği ve **Şekil 4.58.**' de görüleceği gibi ışınlanmamış PVMQ karışım elastomerlerinin çapraz bağ yoğunluğunun bir ölçütü olan elastik modülüs değerine bakıldığında

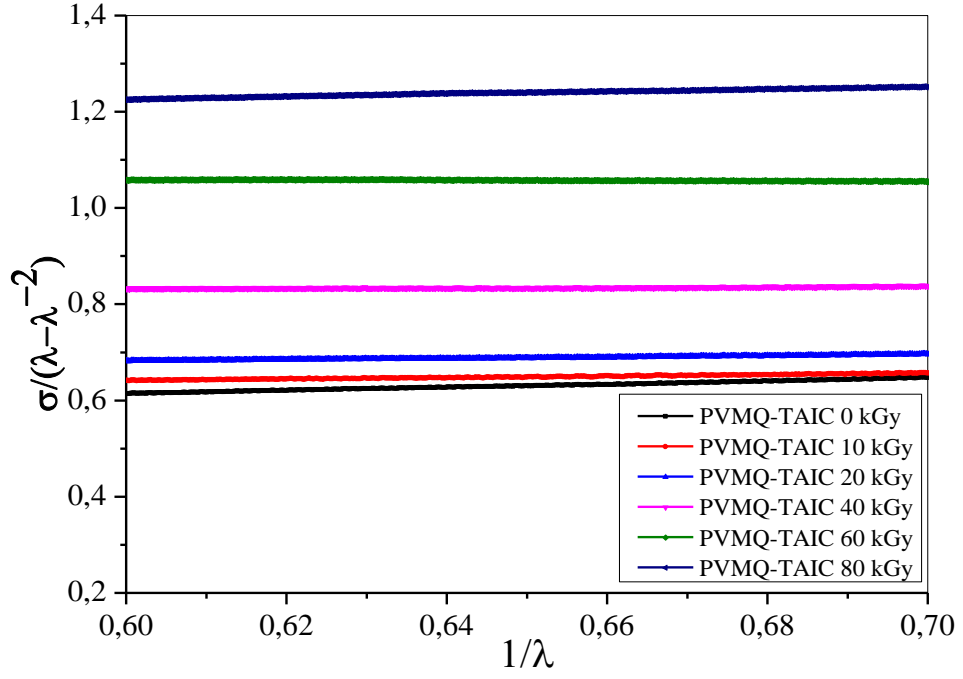
ko-ajanların PVMQ elastomerlerin çapraz bağlanmasına olumlu yönde etki ettiği görülmektedir. Tip II sınıfı ko-ajanların Tip I sınıf ko-ajanalara nazaran elastik modül değerleri daha yüksek olduğu bulunmuştur. Tüm PVMQ örneklerinin elastik modül değerleri ışınlama dozunun artmasıyla artmıştır. 80 kGy ışınlama sonunda en fazla elastik modül artışı ko-ajan içermeyen PVMQ karışımında gözlenmiştir. Modül değeri 2,71 MPa dan 7,39 MPa çıkarak %172,7' lik bir artış gözlemlenmiştir. Bu dozdaki en düşük elastik modül artışı PVMQ-TAIC karışımında gözlenmiş olup 7,01 MPa dan 9,39 MPa çıkarak %34,0' lık bir artış göstermiştir. PVMQ elastomerlerinin neredeyse tamamında kopma dayanımı kuvvetinde önemli bir değişim görülmemiştir. PVMQ örneklerinin kopma dayanımı ışınlama dozu veya ko-ajan tipinden bağımsızdır. Işınlama dozu artışına bağlı olarak tüm PVMQ örneklerde kopmadaki uzama değerlerinde azalma görülmüştür. Kopmadaki uzama değerindeki en yüksek düşüş %60,9 oranında azalmayla ko-ajan içermeyen PVMQ karışımında tespit edilmiştir. En az düşüş %50,7 oranında azalmayla PVMQ-ZDMA' da gözlemlenmiştir. Çekme testi sonucunda elde edilen gerilim-gerinim eğrileri ve kauçuk elastiklik teorisinden türetilmiş olan **Eşitlik 2.6.** ve **Eşitlik 2.7.**' deki Mooney-Rivlin eşitliği kullanılarak da PVMQ silikon elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğu hesaplanmıştır. Işınlanmış olan PVMQ örneklerin Mooney-Rivlin grafikleri aşağıda **Şekil 4.61.–4.65.**'de verilmiştir.



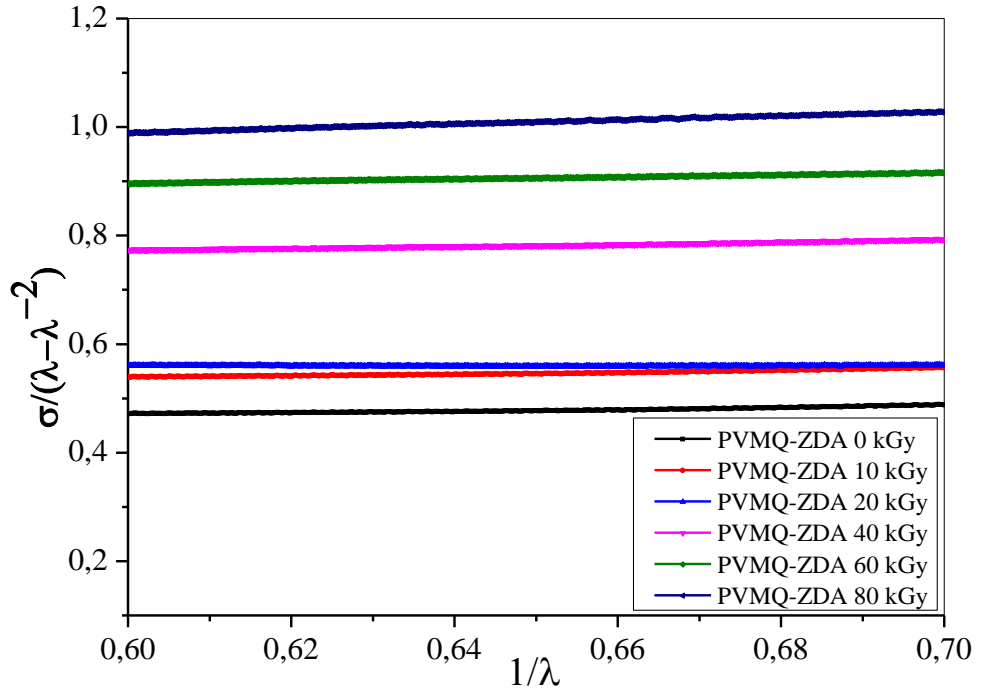
Şekil 4.61. Farklı dozlarda ışınlanan PVMQ elastomerlerinin Mooney-Rivlin eğrileri.



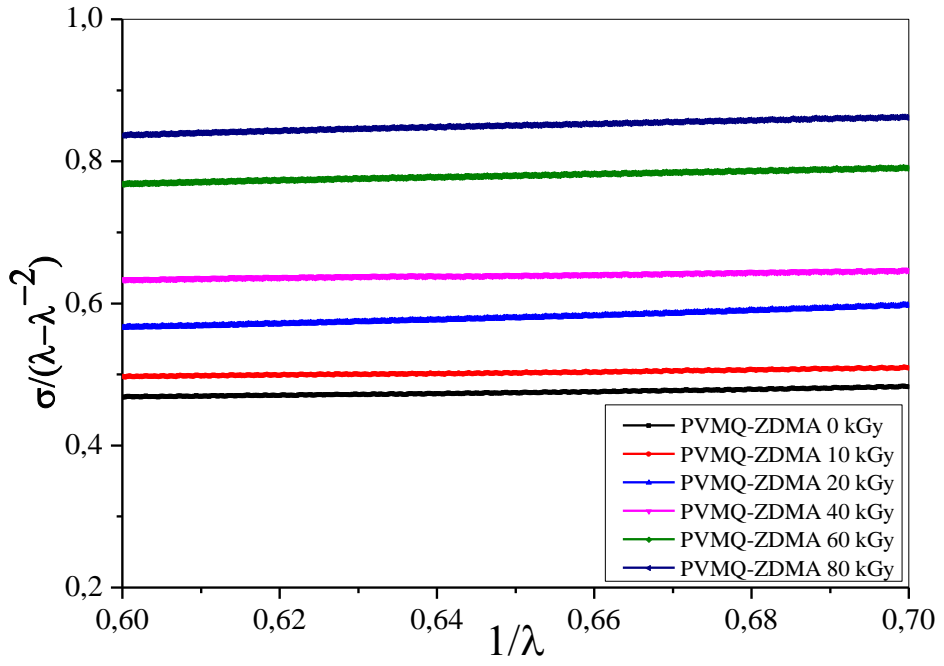
Şekil 4.62. Farklı dozlarda ışınlanan PVMQ-TAC elastomerlerinin Mooney-Rivlin eğrileri.



Şekil 4.63. Farklı dozlarda ışınlanan PVMQ-TAIC elastomerlerinin Mooney-Rivlin eğrileri.



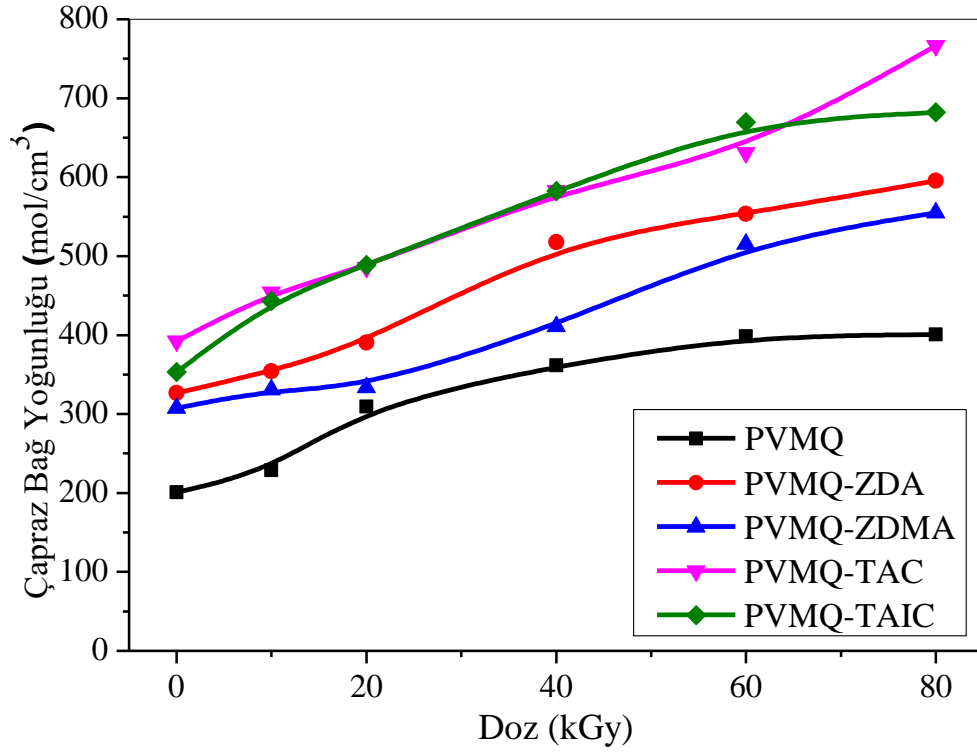
Şekil 4.64. Farklı dozlarda ışınlanan PVMQ-ZDA elastomerlerinin Mooney-Rivlin eğrileri.



**Şekil 4.65.** Farklı dozlarda ışınlanan PVMQ-ZDMA elastomerlerinin Mooney-Rivlin eğrileri.

Yukarıda verilmiş olan PVMQ örneklerine ait olan Mooney-Rivlin eğrilerinden ve **Eşitlik 2.7.** kullanılarak bulunmuş olan PVMQ vulkanizatların çapraz bağ yoğunlukları **Şekil 4.66.**'de görüleceği gibi ko-ajan tipine ve ışınlama dozuna yakından bağlı olduğu bu yöntemle de kanıtlanmıştır.





**Şekil 4.66.** PVMQ, PVMQ-TAC, PVMQ-TAIC, PVMQ-ZDA ve PVMQ-ZDMA, elastomerleri için Mooney-Rivlin yöntemiyle elde edilmiş olan ÇBY değerlerinin doz ile değişimi.

PVMQ elastomerlerinin mekanik test eğrileri ve Mooney-Rivlin eşitlikleri kullanılarak hesaplanmış çapraz bağ yoğunluğunun doz ile değişimi ayrıca **Tablo 4.18.**'da da verilmiştir.

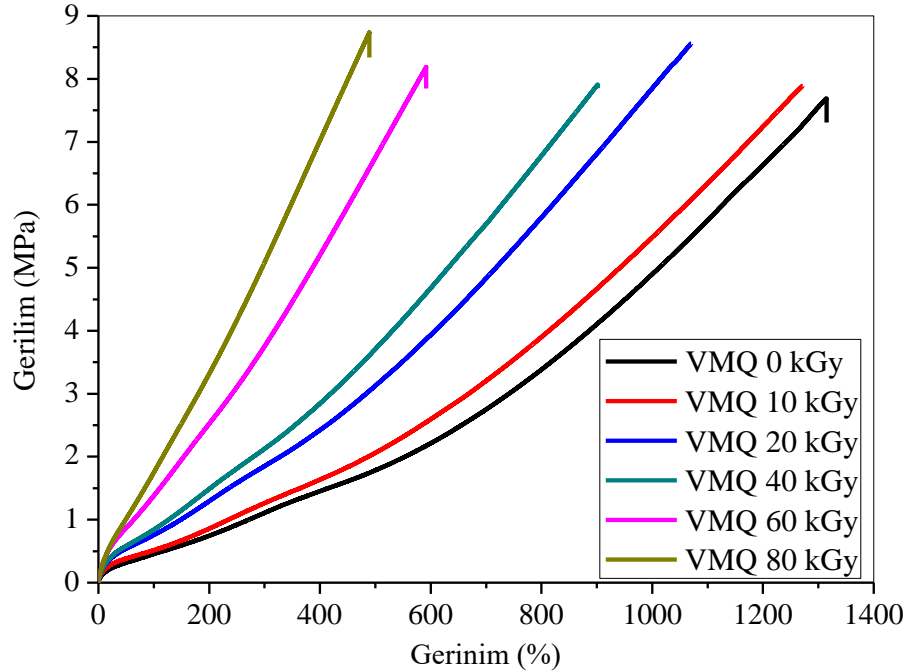
**Tablo 4.18.** PVMQ, PVMQ-ZDA, PVMQ-ZDMA, PVMQ-TAC ve PVMQ-TAIC silikon elastomerlerinin Mooney-Rivlin eğrilerinden elde edilmiş olan çapraz bağ yoğunluğunun ( $\text{mol/m}^3$ ) ışınlama dozu ile değişimi.

Örnek Adı	Çapraz Bağ Yoğunluğu ( $\text{mol/m}^3$ )					
	0 kGy	10 kGy	20 kGy	40 kGy	60 kGy	80 kGy
<b>PVMQ</b>	200,9	228,5	309,3	361,7	398,3	400,9
<b>PVMQ-ZDA</b>	326,7	353,9	390,4	517,8	553,6	595,7
<b>PVMQ-ZDMA</b>	307,4	330,6	333,8	411	515,2	554,9
<b>PVMQ-TAC</b>	392,4	454,1	485,5	582,8	631,1	766,2
<b>PVMQ-TAIC</b>	353,2	443,2	488,9	582,4	669,5	682,3

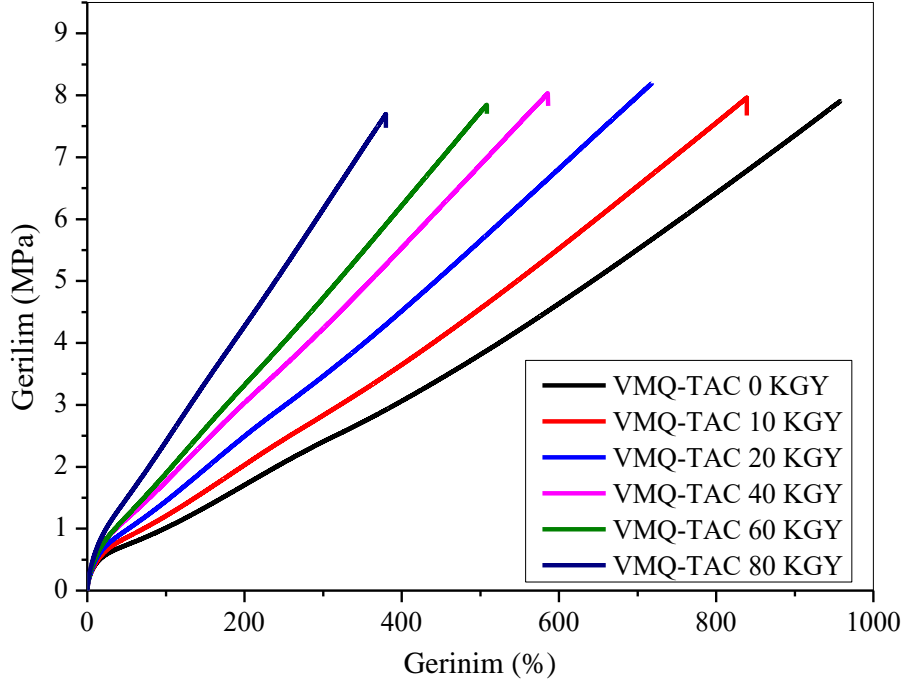
**Tablo 4.18.** ‘da görüleceği gibi ışınlama ile PVMQ örneklerinin çapraz bağ yoğunluğu artmıştır. 80 kGy ışınlama sonrası en yüksek çapraz bağ yoğunluğu artışı ko-ajan içermeyen PVMQ karışımında gözlenmiştir. Sistem başlangıçta  $200,9 \text{ mol/m}^3$  bir çapraz bağ yoğunluğuna sahipken 80 kGy ışınlamadan sonra ÇBY değeri  $400,9 \text{ mol/m}^3$  ‘e artmıştır yüzde değişim %99,6 dır. 80 kGy ışınlanmış olan PVMQ örneklerinde en düşük çapraz bağ yoğunluğu artışı Tip I ko-ajan içeren PVMQ-ZDMA’ da da gözlenmiştir. ÇBY değeri %80,5’ lik artış ile  $307,4 \text{ mol/m}^3$ ’ den  $554,9 \text{ mol/m}^3$ ’ e yükselmiştir.

#### 4.5.2. VMQ Vulkanizantların Mekanik Özellikleri

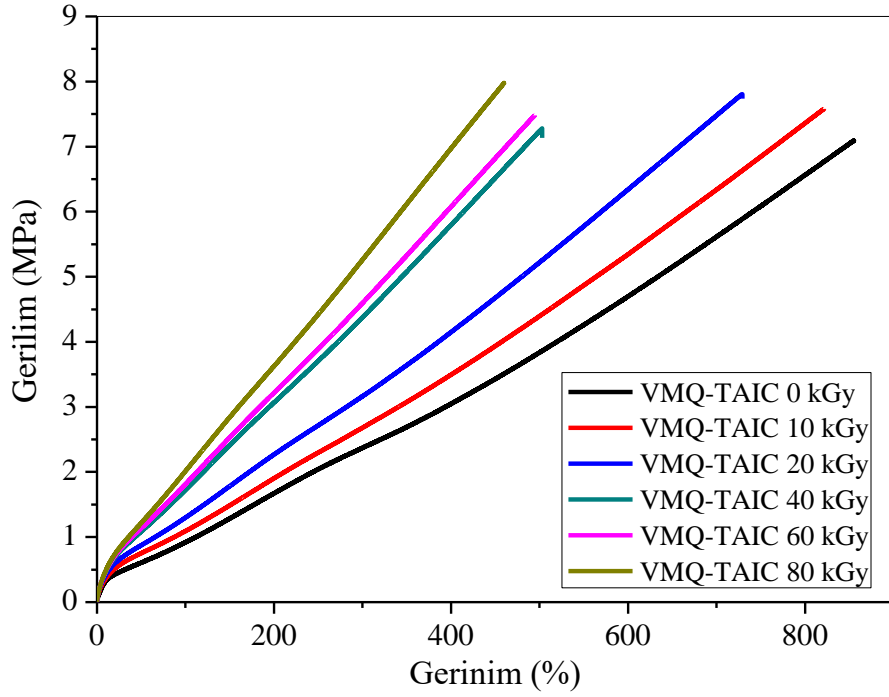
PVMQ elastomerlerinde olduğu gibi Tip-I ve Tip-II ko-ajanların ve ışınlamanın VMQ silikon vulkanizantların mekanik özellikleri üzerine etkisini incelemek amacıyla önce gerilim-gerinim testleri yapılmıştır. VMQ elastomer karışımlarının ışınlama öncesi ve sonrası mekanik testleri ISO 37 standardında göre Tip 2 örnek kesitlerinde ekstansiyometreli olarak 100 mm/dak çekme hızıyla gerçekleştirilmiştir. Mekanik test gerilim-gerinim eğrileri Şekil 4.67-4.71’de verilmiştir.



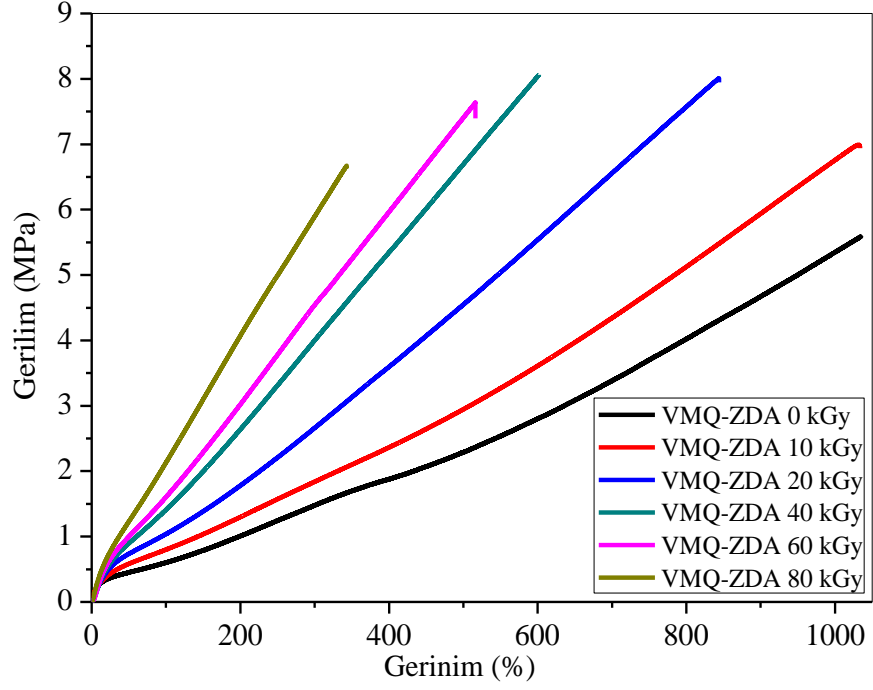
**Şekil 4.67.** VMQ elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrilerinin doz ile değişimi.



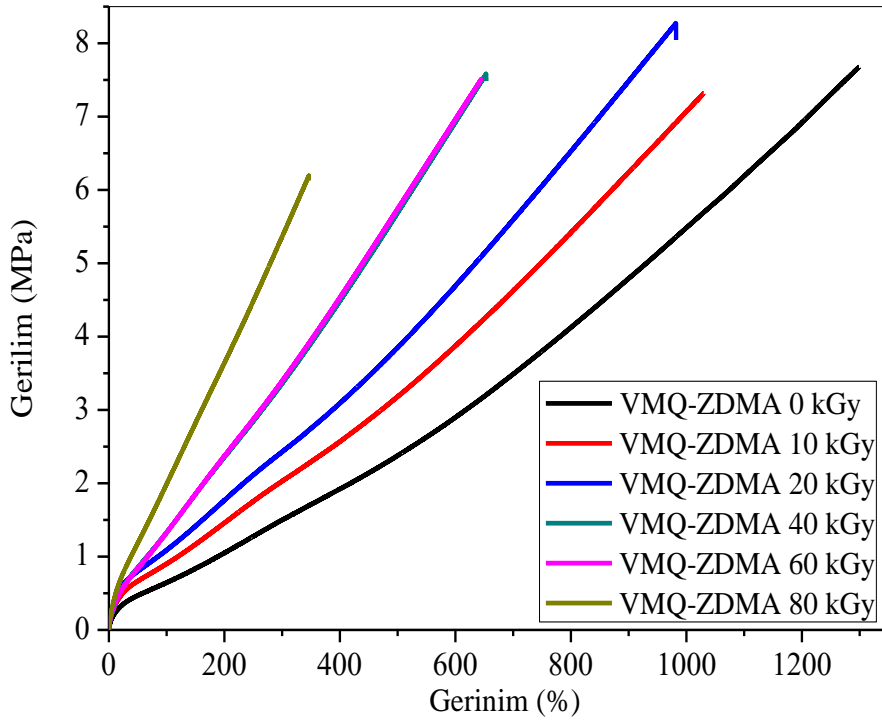
Şekil 4.67. VMQ-TAC elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrilerinin doz ile değişimi.



Şekil 4.69. VMQ-TAIC elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrilerinin doz ile değişimi.

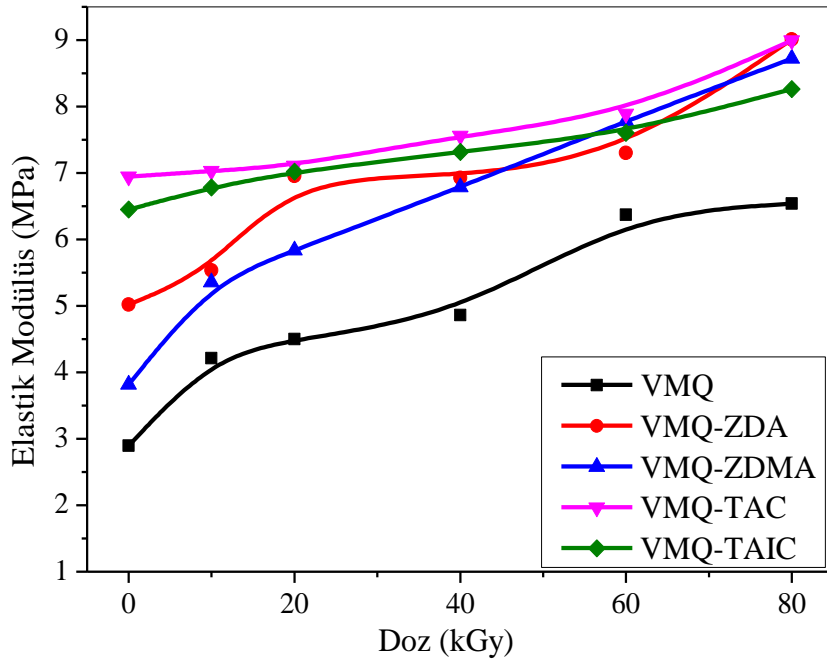


Şekil 4.70. VMQ-ZDA elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrilerinin doz ile değişimi.

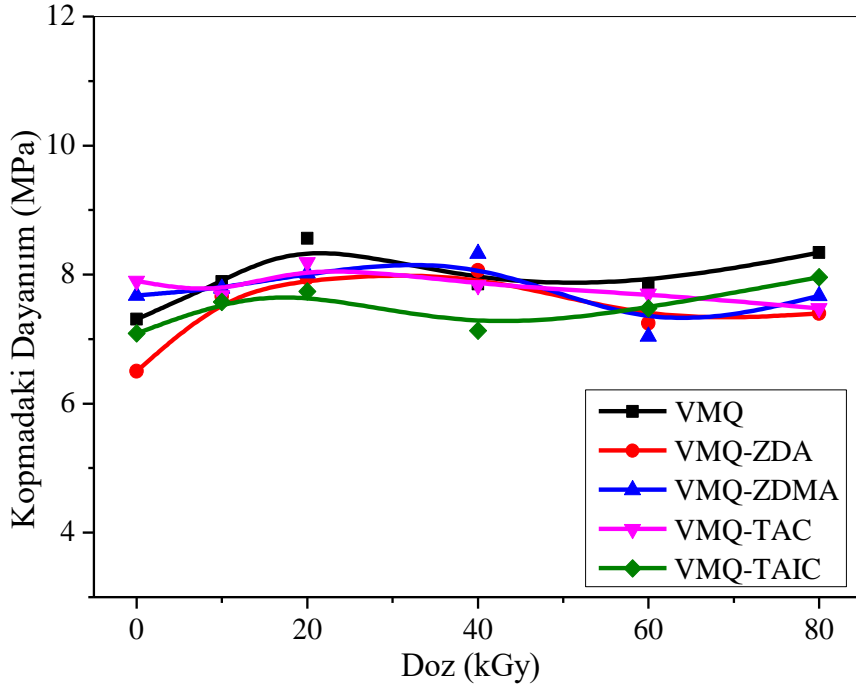


Şekil 4.71. VMQ-ZDMA elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrilerinin doz ile değişimi.

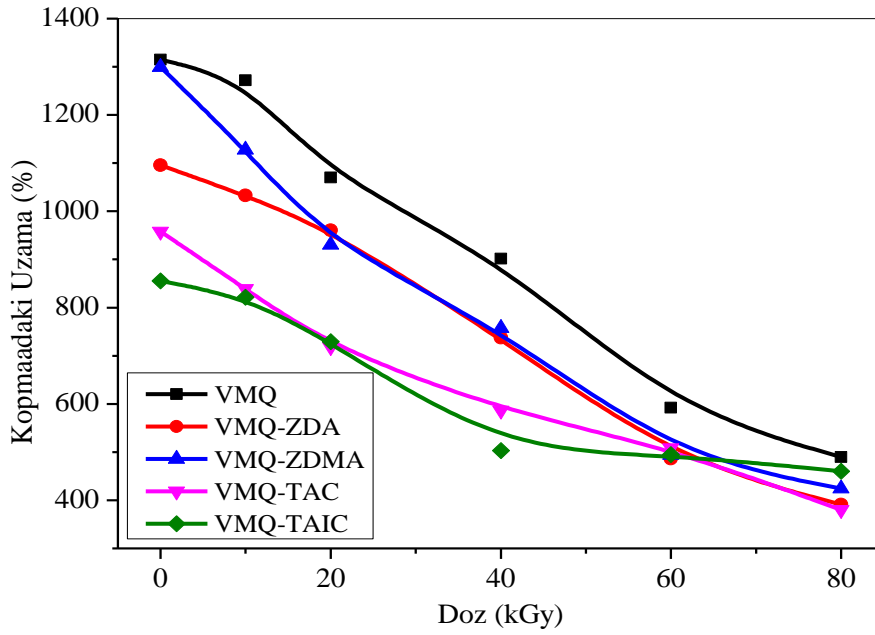
Yukarıda **Şekil 4.67.-4.71.**' da verilen VMQ karışımlarının mekanik test eğrilerinden görüleceği gibi ışınlama dozuna bağlı olarak vulkanizatlar için çapraz bağlanmanın bir ölçüsü olan elastik modül değerleri artmakta, kopmadaki uzama değerleri azalmaktadır. VMQ elastomer örneklerinin ışınlama dozuna bağlı olarak mekanik test değerlerindeki elastik modül, kopmadaki uzama ve kopmadaki dayanım değişimleri sırasıyla **Şekil 4.72.-4.74.**' de verilmiştir.



**Şekil 4.72.** Işınlama dozunun VMQ elastomerlerinin elastik modülüs üzerine etkisi.



Şekil 4.73. Işınlama dozunun VMQ elastomerlerinin kopma dayanımı üzerindeki etkisi.

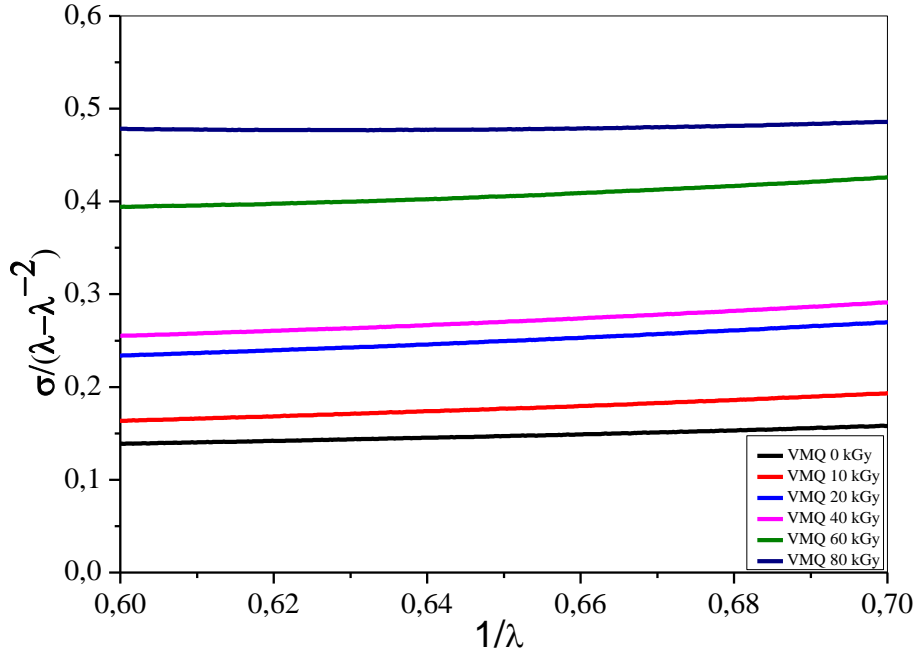


Şekil 4.74. Işınlama dozunun VMQ elastomerlerinin kopmadaki uzama değeri üzerine etkisi.

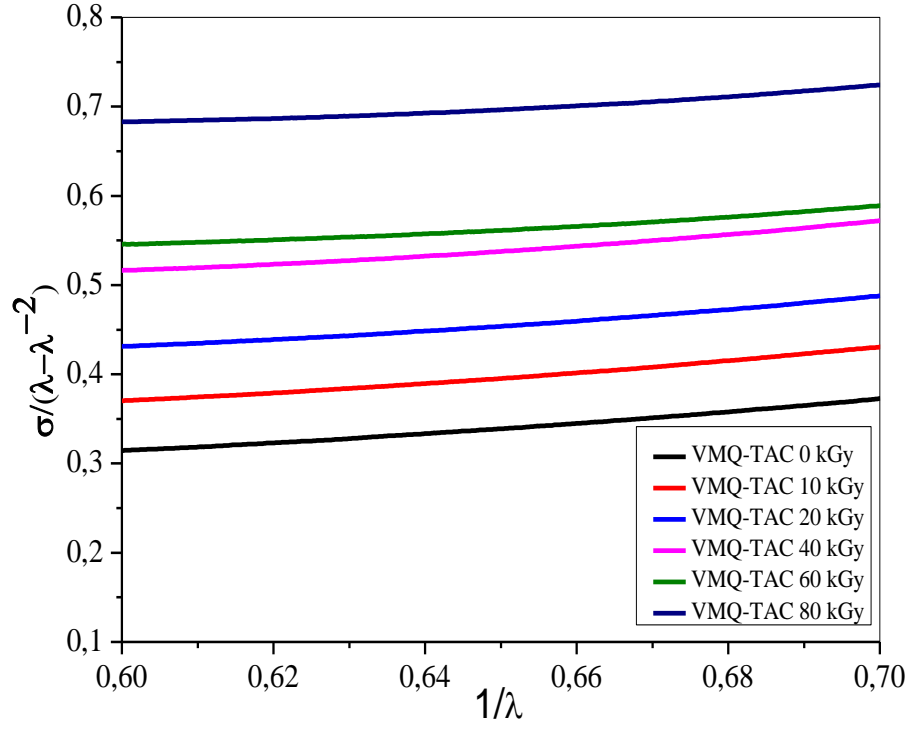
Isıl kürleştirilmiş ancak ışınlanmamış olan VMQ elastomerlerinin iyonlaştırıcı radyasyona maruz kaldıktan sonra gerçekleştirilmiş olan mekanik test sonrasında Şekil 4.72.'dan görüleceği gibi ışınlama dozunun artışıyla tüm VMQ örneklerinin elastik

modülüs değerleri artmıştır. 80 kGy ışınlamaya maruz kalmış olan VMQ örneklerinde en yüksek elastik modül artışı ko-ajan içermeyen VMQ karışımında gerçekleşmiş olup 2,9 MPa' dan 6,5 MPa' a %125,9'luk bir artış gözlemlenmiştir. **Şekil 4.73.**'de iyonlaştırıcı radyasyonun VMQ örneklerin kopmadaki dayanım kuvvetlerine çok fazla etki etmediği görülmektedir. Buna ek olarak ışınlama dozunun VMQ vulkanizatlarının kopmadaki uzama değerleri üzerine etkisi **Şekil 4.74.** 'de görüleceği gibi ışınlama dozunun artışıyla birlikte kopmadaki uzama değerleri azalmıştır. Ko-ajan içermeyen VMQ elastomer karışımı %1315 uzama değerinden 80 kGy iyonlaştırıcı radyasyona maruz kaldıktan sonra %489' e düşerek kopmadaki uzama değerlerinde en fazla düşüşe sahip karışım olmuşken, VMQ-TAIC karışımı %855'den %460 kopmadaki uzama değerine azalarak en az azalmanın olduğu VMQ karışımı olduğu gözlenmiştir.

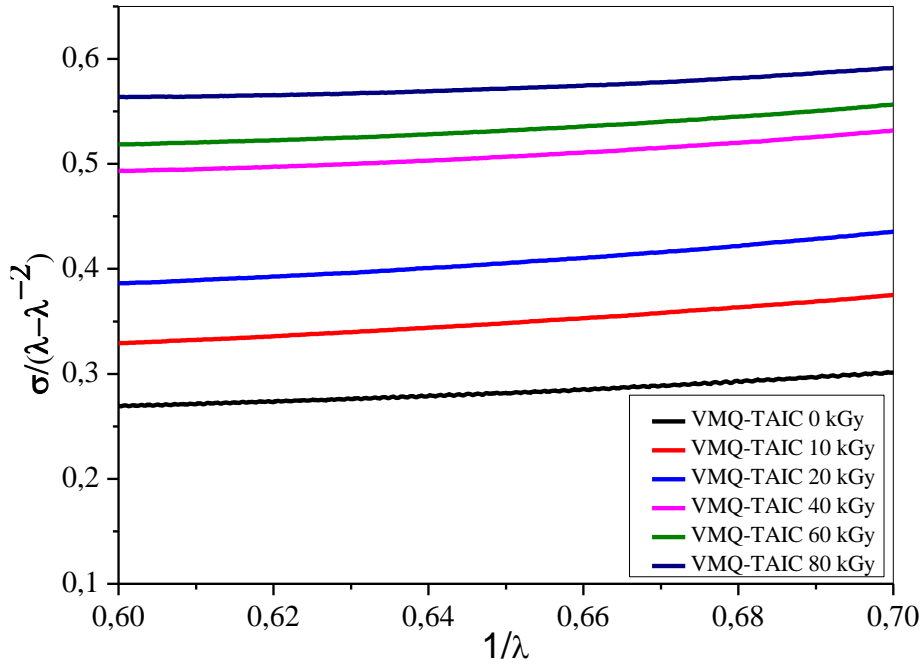
VMQ silikon vulkanizantların çapraz bağ yoğunluğu çekme testi gerilim-gerinim verileri kullanılarak kauçuk elastisite teorisinden türetilmiş olan **Eşitlik 2.6.** ve **Eşitlik 2.7.**'deki Mooney-Rivlin eşitliği kullanılarak da hesaplanmıştır. Elastomerlerin Mooney-Rivlin eğrileri **Şekil 4.75.-4.79.** 'de verilmiştir.



**Şekil 4.75.** VMQ elastomerlerinin Mooney-Rivlin eğrilerinin doz ile değişimi.

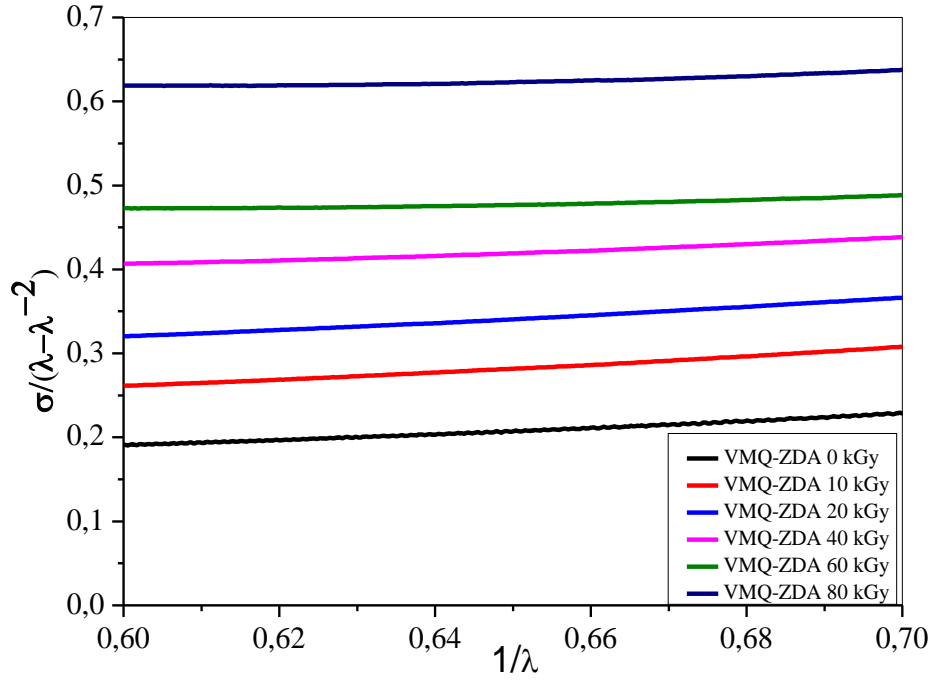


Şekil 4.76. VMQ-TAC elastomerlerinin Mooney-Rivlin eğrilerinin doz ile değişimi.

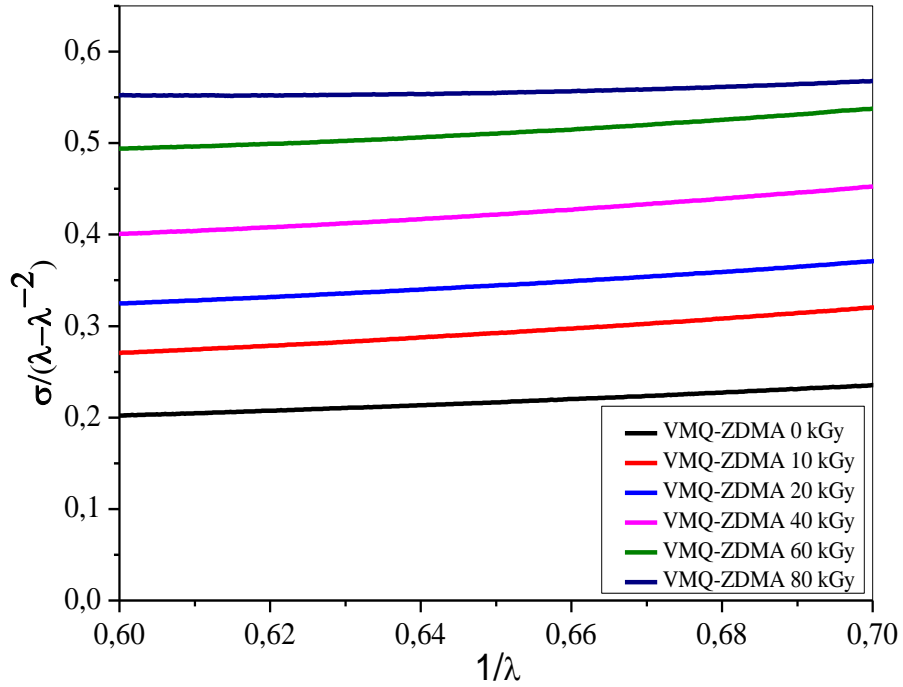


Şekil 4.77. VMQ-TAIC elastomerlerinin Mooney-Rivlin eğrilerinin doz ile değişimi



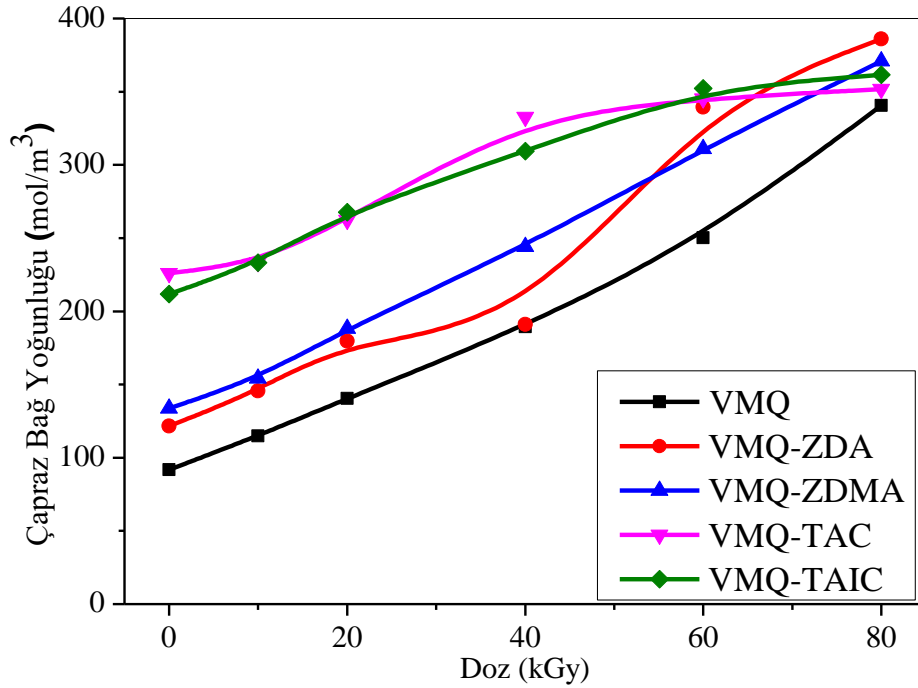


Şekil 4.78. VMQ-ZDA elastomerlerinin Mooney-Rivlin eğrilerinin doz ile değişimi.



Şekil 4.79. VMQ-ZDMA elastomerlerinin Mooney-Rivlin eğrilerinin doz ile değişimi.

Yukarıda verilmiş olan VMQ örneklerine ait olan Mooney-Rivlin eğrilerinden ve **Eşitlik 2.7.** kullanılarak bulunmuş olan VMQ elastomerlerinin çapraz bağ yoğunluğu üzerine etkisi aşağıda **Şekil 4.80.**'de verilmiştir.



**Şekil 4.80.** VMQ, VMQ-ZDA, VMQ-ZDMA, VMQ-TAC ve VMQ-TAIC elastomerlerinin ışınlama sonrası Mooney-Rivlin eğrilerinden elde edilmiş olan çapraz bağ yoğunluğunun doz ile değişimi.

VMQ elastomerlerinin mekanik test analizleri sonunda elde edilen Mooney-Rivlin eğrilerinden bulunmuş olan çapraz bağ yoğunlukları **Tablo 4.19.**'de de verilmiştir.

**Tablo 4.19.** VMQ, VMQ-ZDA, VMQ-ZDMA, VMQ-TAC ve VMQ-TAIC silikon elastomerlerinin ışınlama sonrası Mooney-Rivlin eğrilerinden elde edilmiş olan çapraz bağ yoğunluklarının doz ile değişimi.

Örnek Adı	0 kGy	10 kGy	20 kGy	40 kGy	60 kGy	80 kGy
<b>VMQ</b>	91,9	114,8	140,4	189,3	250,2	340,6
<b>VMQ-ZDA</b>	121,5	145,6	179,6	191,0	339,3	385,9
<b>VMQ-ZDMA</b>	133,7	154,2	188,1	244,1	311,1	370,9
<b>VMQ-TAC</b>	225,9	233,5	262,3	332,8	345,2	351,8
<b>VMQ-TAIC</b>	211,7	233,2	267,7	309,4	352,2	361,5

Termal olarak kürleştirilmiş olan VMQ elastomerlerin mekanik test verileri kullanılarak Mooney-Rivlin eşitliği yardımıyla bulunmuş olan çapraz bağ yoğunluğu **Tablo 4.19.**' de görüleceği gibi ko-ajanların VMQ elastomerin termal kürleştirilmesinde çapraz bağ yoğunluğunu üzerine olumlu etkisi görülmektedir. 60 kGy ışınlamaya kadar 80 kGy iyonlaştırıcı radyasyona maruz kalmış olan VMQ vulkanizantların en yüksek ÇBY artışı ko-ajan içermeyen VMQ karışımında görülmüş olup 91,9 mol/m<sup>3</sup>' den 340,6 mol/m<sup>3</sup> yükselerek %270,6' lık bir artış gerçekleşmiştir. En düşük artış Tip II ko-ajan içeren VMQ-TAC karışımında gözlenmiş olup 225,9 mol/m<sup>3</sup>' den 351,8 mol/m<sup>3</sup> yükselerek %55,7' lik bir artmıştır. İyonlaştırıcı radyasyonun VMQ silikonu üzerindeki ana etkisinin çapraz bağlanma olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, TAC ve TAIC içeren sistemlerin çapraz bağ yoğunluğunun 60 kGy üzeri ışınlamadan sonra Tip-I ko-ajanlar (ZDA ve ZDMA) nın çapraz bağ yoğunluğunun yükselerek Tip-II ko-ajanların çapraz bağ yoğunluğu değerlerine ulaşıldığı görülmüştür.

Aşağıda **Tablo 4.20.** 'de PVMQ ve VMQ silikon vulkanizantların iyonlaştırıcı radyasyon öncesi ve 80 kGy ışınlamaya maruz kaldıktan sonra tespit edilmiş olan çapraz bağ yoğunlukları ve çapraz bağ yoğunluklarındaki artış oranları verilmiştir. Tabloda görüleceği gibi silikon elastomerlerin peroksit ile termal kürleştirme sırasında Tip II ko-ajanların (TAC, TAIC) yapılarında bulunan fazladan bir vinil grubundan dolayı silikon elastomerlerinde çapraz bağ yoğunluğunu Tip I ko-ajanalardan (ZDA, ZDMA) daha fazla arttırdığı görülmüştür.

**Tablo 4.20.** PVMQ ve VMQ elastomerlerinin ışınlama öncesi ve 80 kGy ışınlama sonrası Mooney-Rivlin yöntemiyle hesaplanan çapraz bağ yoğunluklarının % değişimi (mol/m<sup>3</sup>)

Örnek Kodu	0 kGy	80 kGy	ÇBY Artışı	Örnek Kodu	0 kGy	80 kGy	ÇBY Artışı
PVMQ	200,9	400,9	1,00	VMQ	91,9	340,6	2,71
PVMQ-ZDA	326,7	595,7	0,82	VMQ-ZDA	121,5	385,9	2,18
PVMQ-ZDMA	307,4	554,9	0,81	VMQ-ZDMA	133,7	370,9	1,77
PVMQ-TAC	392,4	766,2	0,95	VMQ-TAC	225,9	351,8	0,56
PVMQ-TAIC	353,2	682,3	0,93	VMQ-TAIC	211,7	361,5	0,71

Bunun yanı sıra PVMQ elastomerinde ışınlama dozuna bağlı olarak çapraz bağ yoğunluğu artışı VMQ elastomerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Bunun temel

nedeni olarak ışınlamaya bağılı oluşan radikallerin PVMQ elastomerin yapısında bulunan fenil halkası tarafından lokalize edilmesi olduğu düşünölmektedir.

Buna ek olarak; PVMQ ve VMQ silikonlarını termal olarak küreştirilmesi sonra ışınlamayla birlikte çapraz bağı yoğunluğu artmıştır. Ko-ajan içermeyen PVMQ ve VMQ karışımlarında çapraz bağı yoğunluğu artışı ko-ajan içeren sistemlerden daha fazladır. PVMQ ve VMQ silikon elastomerlerinin peroksit ile termal küreşmeleri sonrası çapraz bağı yoğunluğundaki bu artış muhtemelen termal küreşmeye katılmamış olan ko-ajanların tekrardan çapraz bağlanmaya katılması veya ışınlama etkisiyle silikon elastomer zincirlerinin kendi içinde çapraz bağlanmasıdır.

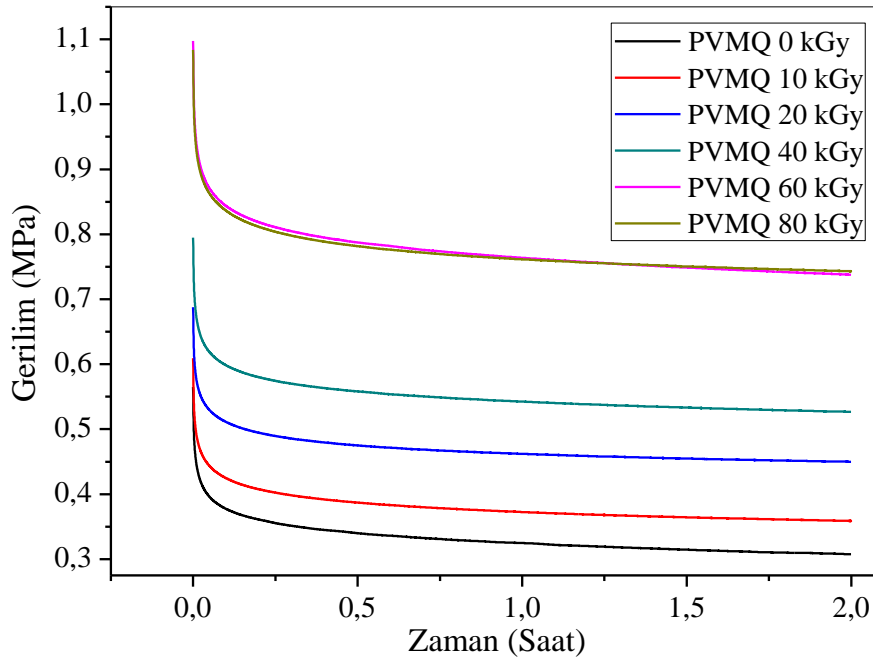
Bir polimer ağıında birim hacim başına çapraz bağı sayısına çapraz bağı yoğunluğu (ÇBY) olarak ifade edilir. Çapraz Bağı Yoğunluğu, polimer ağlarını karakterize eden temel bir yapısal parametre olması yanı sıra, elastomerik malzemenin çok yüksek oranda pek çok özelliklerini etkilerler. Çapraz bağların tipi, polimer zincirlerinin yapısal özellikleri nihai ürünün özelliklerini güçlü bir şekilde etkileyen başka bir parametredir. Tez kapsamında **Bölüm 4.3.**'de iyonlaştırıcı radyasyonun ısı olarak küreştirilmiş olan PVMQ ve VMQ silikon elastomerlerin sol-jel analizleri ile jelleşme oranındaki değışim verileri kullanılarak Flory-Rehner eşitliğı kullanılarak çapraz bağı yoğunlukları hesaplanmıştır. Silikon elastomerlerin şişme davranışı Flory-Rehner eşitliğinde yer alan polimer-çözücü etkileşim parametresi veya Huggins faktörü aracılığıyla kinetik elastikiyet teorisine ile ilişkilendirilir [65]. Bu bölümde ise ÇBY gerilim-gerinim eğri verileri kullanılarak dolgunsuz bir bileşik içindeki çapraz bağları ve dolaşıklıkları tanımlamak için ampirik olarak J. Mooney ve Rivlin'den geliştirilmiş olan Mooney-Rivlin teorisinden faydalanarak hesaplanmıştır. Mooney-Rivlin teorisi entropi elastik deformasyon davranışına dayanmaktadır [66]. ÇBY hesaplanmasında kullandığımız bu iki yöntem arasında elastomer ağı yapısına uygulamış oldukları deformasyonların farklı olması ve hesaplamada kullanılan eşitliklerden deneysel hatalardan gelebilecek olan hata paylarına nazaran **Tablo 4.13., 14., 18., 19.**' da göröleceğı gibi ciddi farklılıklar söz konusu olmamıştır.

## 4.6. Silikon Elastomerlerin Sıcaklık Taramalı Gerilim Durulma Davranışlarının TSSR Tekniği ile İncelenmesi

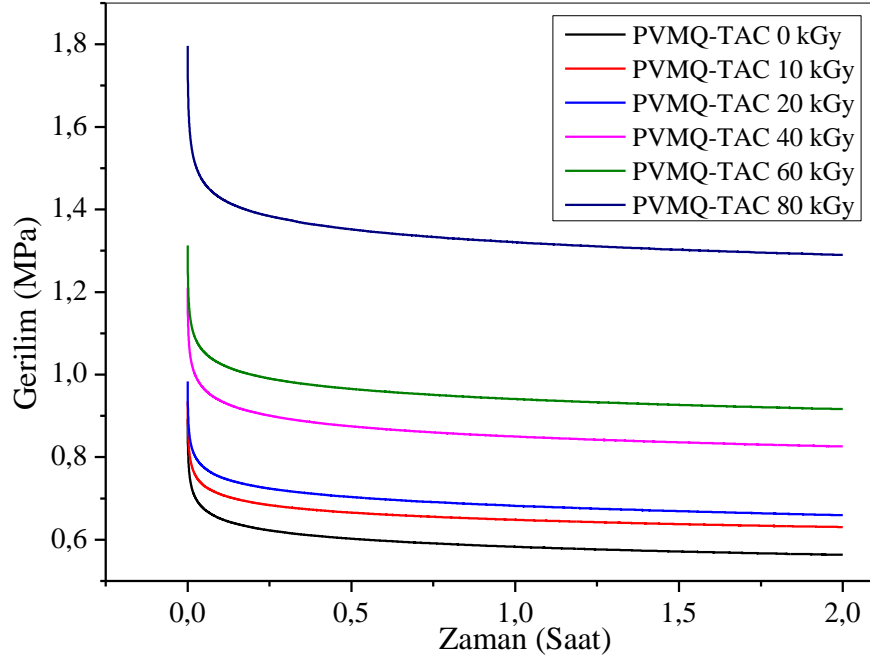
### 4.6.1. PVMQ Silikon Elastomerinin Sıcaklık Taramalı Gerilim Durulma Davranışları

PVMQ silikon elastomer karışımlarındaki ko-ajan tipinin ışınlatma sonrası Gerilme-Durulma özellikleri üzerine etkisi ASTM G154-05 standardında uygun ebatlarında sahip örnekler ile Brabender marka Sıcaklık Taramalı Gerilme-Durulma (TSSR) cihazı kullanılarak izotermal durulma ve dinamik (izotermal olmayan) durulma davranışları ile incelenmiştir.

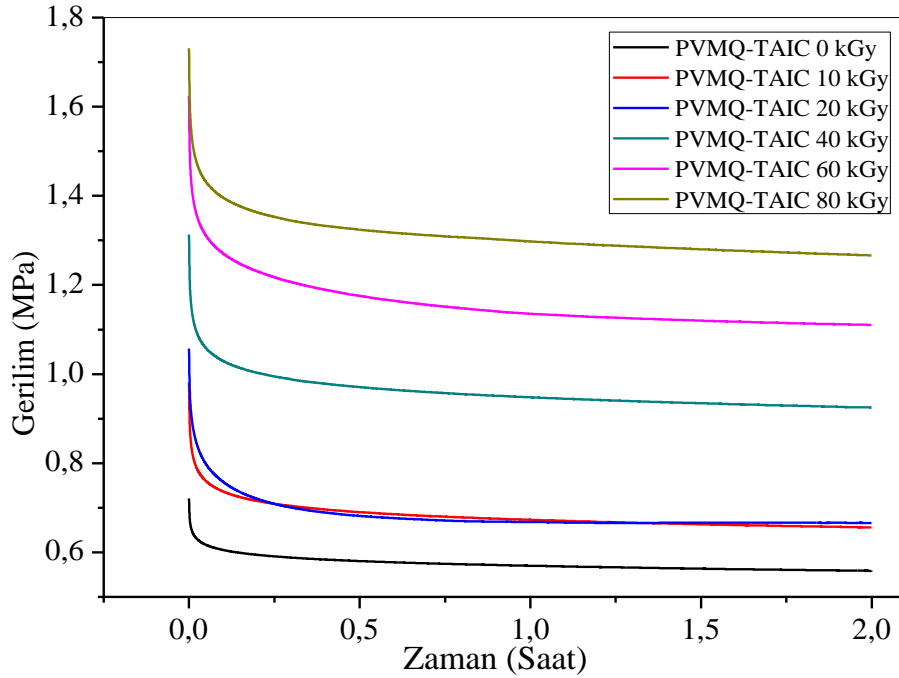
PVMQ silikon elastomerinin farklı tip ko-ajanlar ile karışımların mutlak izotermal durulma eğrileri **Şekil 4.81.-4.85.**'de, başlangıç gerilim değerine göre oluşturulan bağıl izotermal durulma eğrileri ise **Şekil 4.86. – 4.90.**'de verilmiştir.



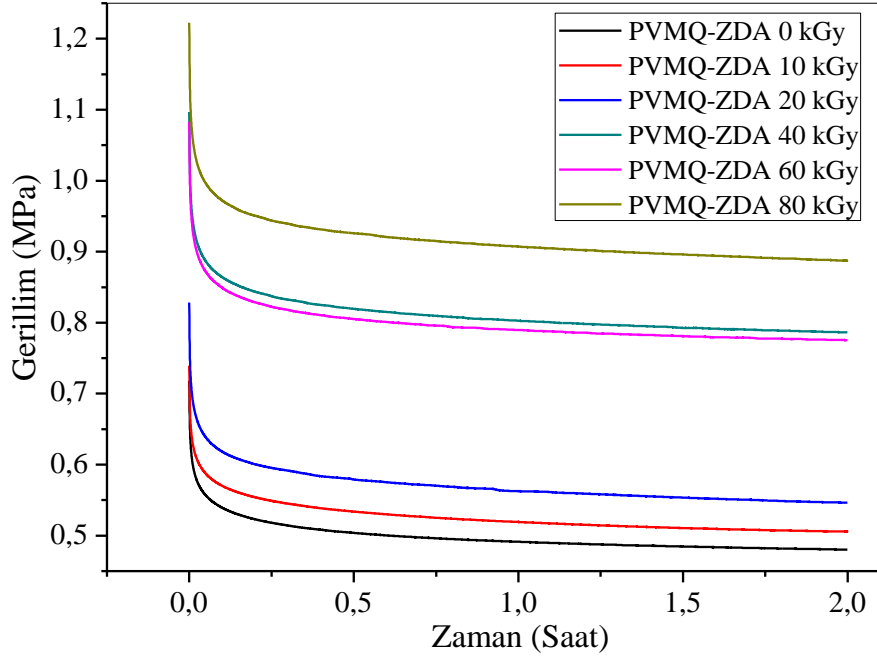
**Şekil 4.81.** PVMQ elastomerinin mutlak izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi.



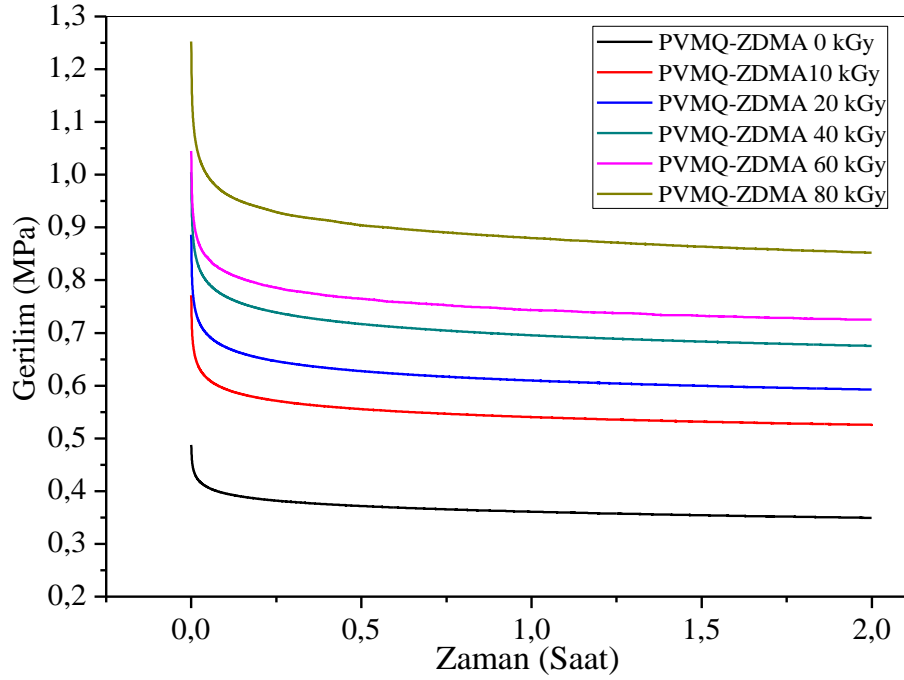
Şekil 4.82. PVMQ-TAC elastomerinin mutlak izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi.



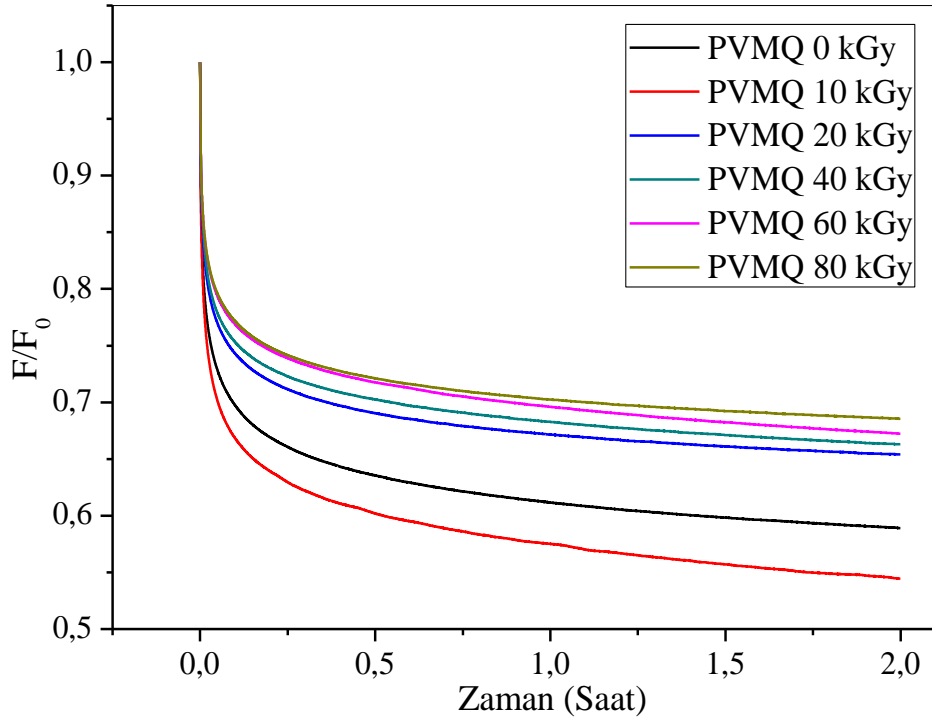
Şekil 4.83. PVMQ-TAIC elastomerinin mutlak izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi.



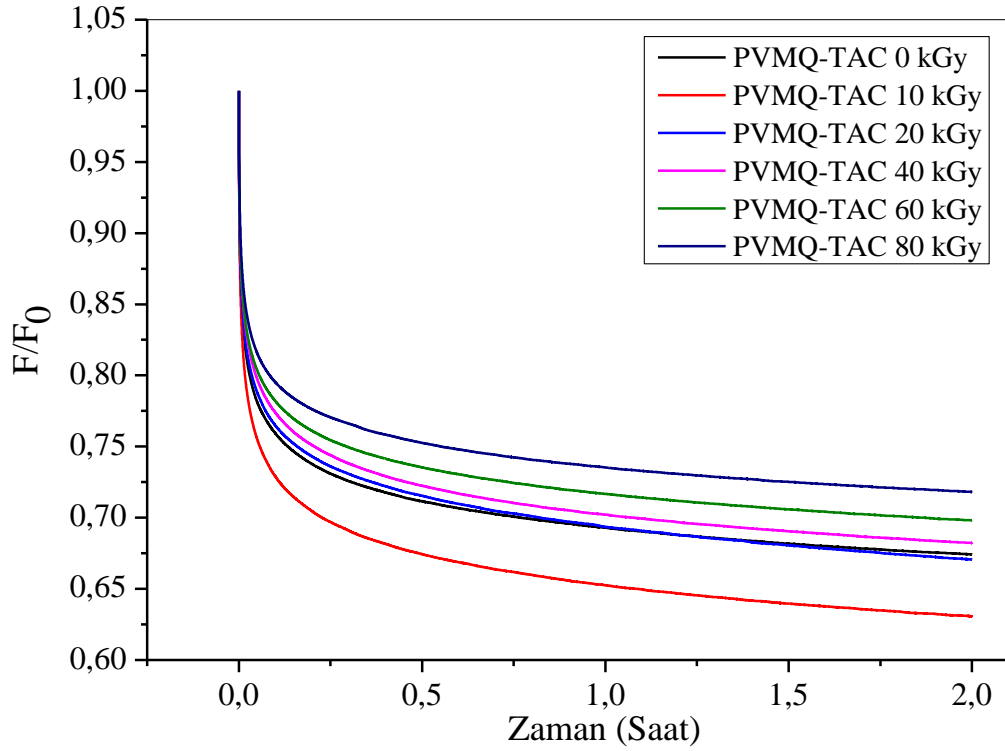
Şekil 4.84. PVMQ-ZDA elastomerinin mutlak izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi.



Şekil 4.85. PVMQ-ZDMA elastomerinin mutlak izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi.

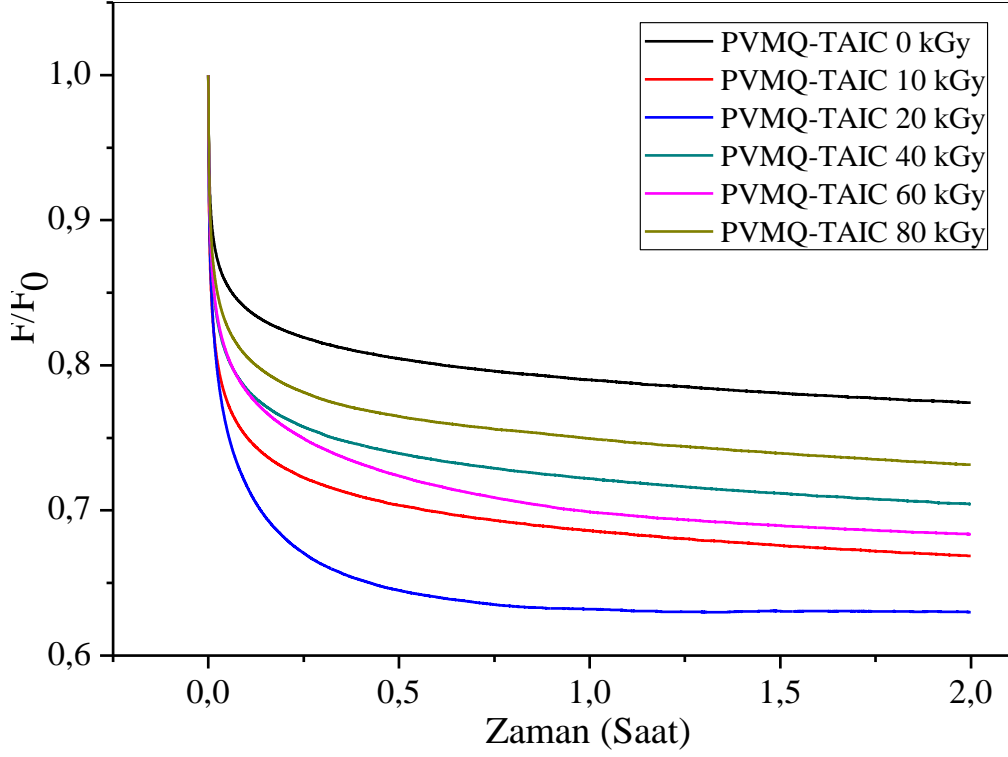


Şekil 4.86. PVMQ elastomerinin bağıl izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi.

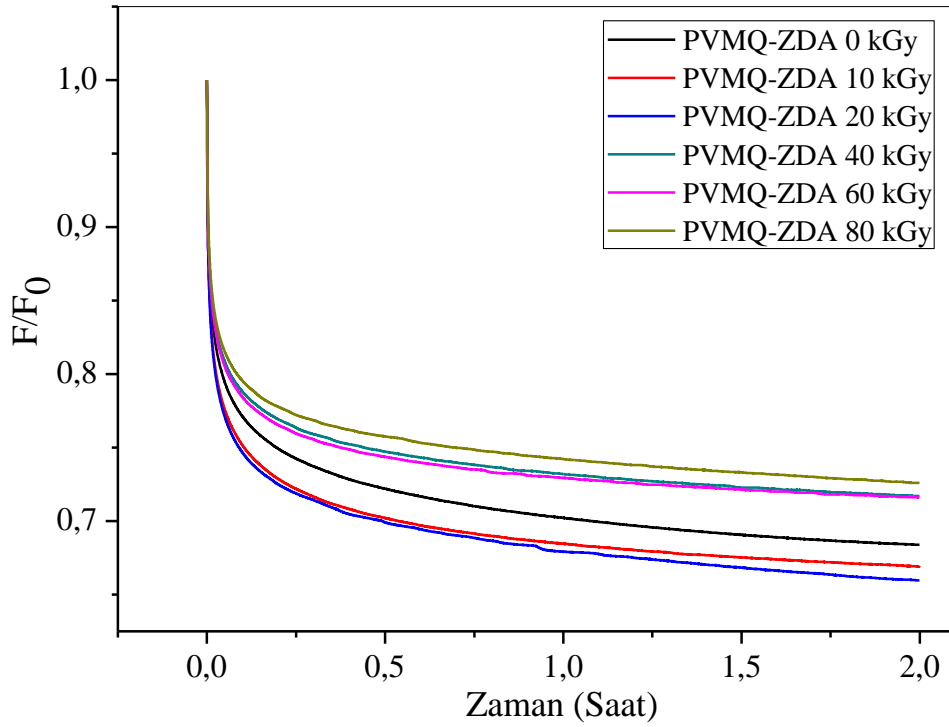


Şekil 4.87. PVMQ-TAC elastomerinin bağıl izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi.

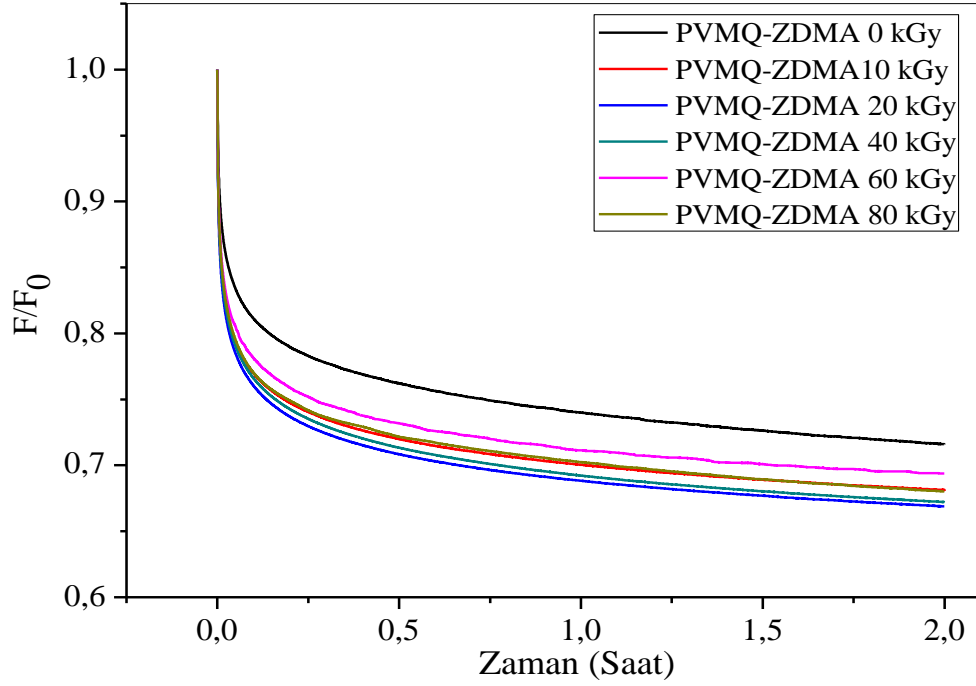




Şekil 4.88. PVMQ-TAIC elastomerinin bağıl izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi.



Şekil 4.89. PVMQ-ZDA elastomerinin bağıl izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi.



**Şekil 4.90.** PVMQ-ZDMA elastomerinin bağıl izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi.

PVMQ silikon elastomerinin farklı tip ko-ajanlar ile karışımların ışınlama sonrası TSSR' den elde edilen izotermal sönüm eğrilerinin değerlendirilmesi sonucu elde edilen parametreler **Tablo 4.21.**' da verilmiştir.

**Tablo 4.21.** PVMQ elastomerlerinin gerilim-zaman eğrilerinden elde edilen TSSR parametrelerinin ışınlama dozu ile değişimi.

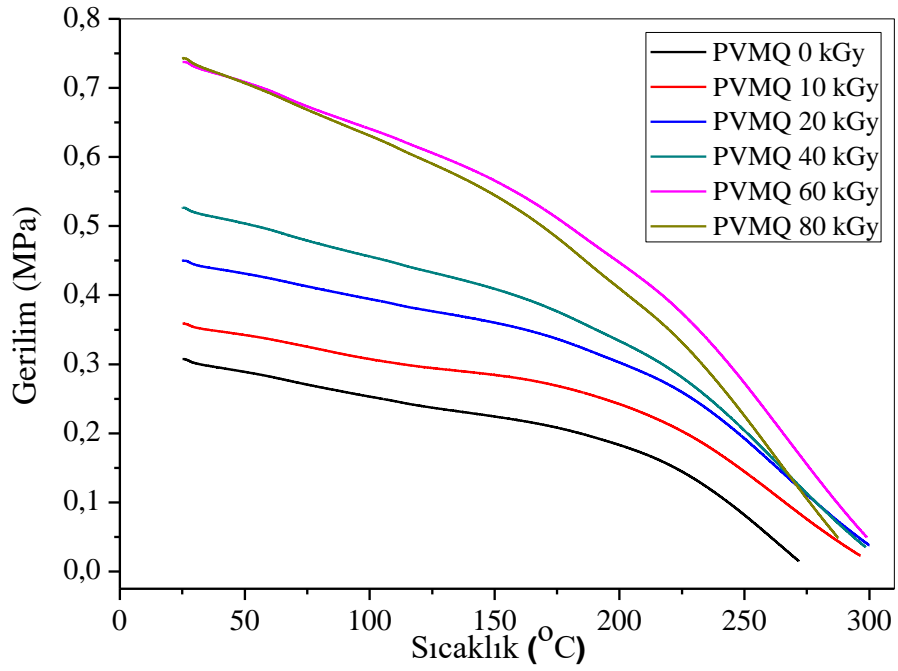
Numune Kodu	Fs [N]	F0 [N]	$\sigma_s$ [MPa]	$\sigma_0$ [MPa]	A [MPa]	$\alpha$ [-]
PVMQ 0 kGy	2,8	1,8	0,36	0,24	0,12	-2,45
PVMQ 10 kGy	4,3	2,3	0,56	0,31	0,26	-2,6
PVMQ 20 kGy	5,0	3,3	0,69	0,45	0,24	-2,59
PVMQ 40 kGy	5,9	3,9	0,79	0,53	0,27	-2,61
PVMQ 60 kGy	8,4	5,6	1,10	0,74	0,34	-2,67
PVMQ 80 kGy	8,0	5,5	1,08	0,74	0,34	-2,66
PVMQ-TAC 0 kGy	5,1	4,0	0,69	0,54	0,15	-2,49
PVMQ-TAC 10 kGy	6,8	4,3	0,89	0,56	0,33	-2,65
PVMQ-TAC 20 kGy	7,3	4,9	0,98	0,66	0,32	-2,65
PVMQ-TAC 40 kGy	9,0	6,1	1,21	0,83	0,38	-2,69
PVMQ-TAC 60 kGy	10	7,0	1,31	0,92	0,4	-2,69
PVMQ-TAC 80 kGy	13,5	9,7	1,80	1,29	0,51	-2,74
PVMQ-TAIC 0 kGy	5,5	4,2	0,72	0,56	0,16	-2,51
PVMQ-TAIC 10 kGy	7,5	5,0	0,98	0,66	0,33	-2,65
PVMQ-TAIC 20 kGy	7,9	5,0	1,06	0,67	0,39	-2,69

<b>PVMQ-TAIC 40 kGy</b>	9,7	6,8	1,31	0,92	0,39	-2,69
<b>PVMQ-TAIC 60 kGy</b>	12,5	8,5	1,62	1,11	0,51	-2,75
<b>PVMQ-TAIC 80 kGy</b>	13	9,5	1,73	1,27	0,46	-2,73
<b>PVMQ-ZDA 0 kGy</b>	5,8	4,0	0,74	0,51	0,23	-2,58
<b>PVMQ-ZDA 10 kGy</b>	5,5	3,7	0,72	0,48	0,24	-2,59
<b>PVMQ-ZDA 20 kGy</b>	6,3	4,2	0,83	0,55	0,28	-2,62
<b>PVMQ-ZDA 40 kGy</b>	8,8	6,3	1,10	0,79	0,31	-2,64
<b>PVMQ-ZDA 60 kGy</b>	8,1	5,8	1,08	0,78	0,31	-2,64
<b>PVMQ-ZDA 80 kGy</b>	9,6	7,0	1,22	0,89	0,33	-2,66
<b>PVMQ-ZDMA 0 kGy</b>	3,8	2,7	0,49	0,35	0,14	-2,47
<b>PVMQ-ZDMA 10 kGy</b>	5,9	4,0	0,77	0,53	0,25	-2,59
<b>PVMQ-ZDMA 20 kGy</b>	6,8	4,6	0,89	0,59	0,29	-2,63
<b>PVMQ-ZDMA 40 kGy</b>	7,6	5,1	1,00	0,68	0,33	-2,65
<b>PVMQ-ZDMA 60 kGy</b>	7,9	5,5	1,05	0,73	0,32	-2,65
<b>PVMQ-ZDMA 80 kGy</b>	9,8	6,6	1,25	0,85	0,4	-2,69

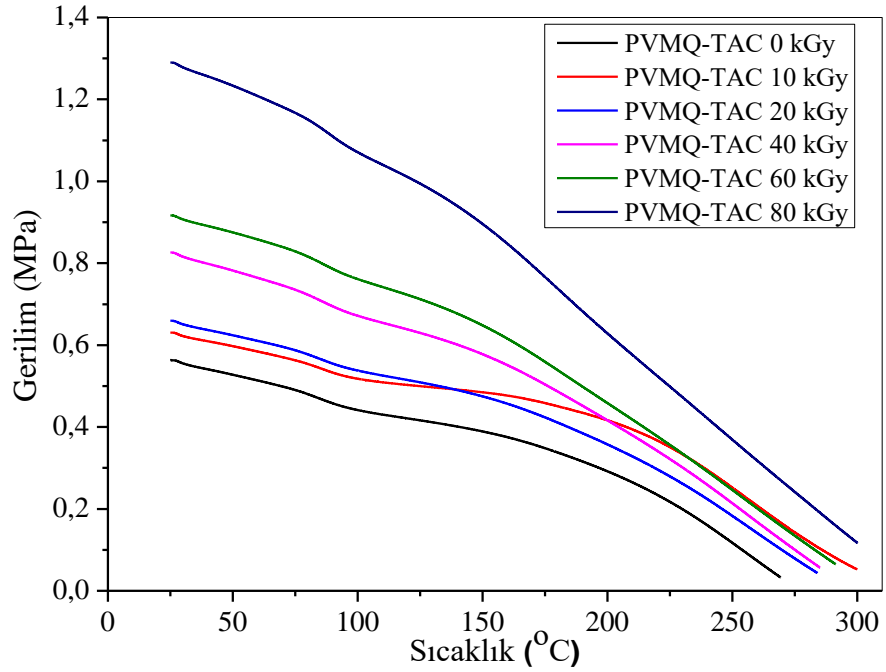
**Tablo 4.21.**' de görüleceği gibi en düşük başlangıç gerilimi 0,36 MPa ile ko-ajan içermeyen PVMQ karışımında gözlenmiştir. En yüksek başlangıç derişimi PVMQ-ZDA' da 0,74 MPa olarak gözlenmiştir. Işınlamadan önce en düşük başlangıç gerilimi sırasıyla PVMQ, PVMQ-ZDMA, PVMQ-PVMQ-TAC, PVMQ-TAIC ve PVMQ-ZDA' da görülmüştür. **Şekil 4.81- 4.85.**' da verilmiş olan izotermal gerilim-zaman durulma eğrileri başlangıçta %50 gerilime karşı göstermiş oldukları dirençtir. Işınlanmamış PVMQ karışımlarındaki başlangıç gerilim değerlerindeki bu artış ko-ajan kullanımı ile çapraz bağ yoğunluğunun arttığı göstermiştir. Işınlanmamış PVMQ elastomer karışımlarının %50 germe altında 2 saatlik izotermal durulmanın sonunda PVMQ karışımının başlangıç gerilimi 0,36 MPa'dan 0,24 MPa' la azalarak %33 lük azalmıştır. En az durulma davranışı PVMQ-TAC karışımında 0,69 MPa'dan 0,54 MPa azalarak %22' lik azalma gözlenmiştir. Işınlanmış PVMQ elastomer karışımlarının başlangıç gerilim değerlerine bakılacak olursa en yüksek başlangıç gerilim değeri artışı PVMQ karışımında gözlenmiş olup 0,36 MPa' dan 1,08 MPa' a %200' lük bir artmıştır. Bunun yanı sıra en düşük artış PVMQ-ZDA karışımında gözlenmiş olup başlangıç gerilim değeri artışı 0,74 MPa'dan 1,22 MPa çıkararak %65' lik bir artma göstermiştir. Işınlama sonrası tüm PVMQ karışımlarında başlangıç gerilim değerleri artmıştır.

PVMQ silikon elastomerinin farklı tip ko-ajanlar ile karışımların ışınlama sonrası izotermal durulma davranışlarını takiben 2 °K/dakika ısıtma hızıyla numuneler 300 °C' ye kadar ısıtılmıştır ve mekanik durulmaları incelenmiştir. Mutlak gerilim değerlerinin sıcaklıkla değişimini veren dinamik TSSR durulma eğrileri **Şekil 4.91– 4.95.**'da ve

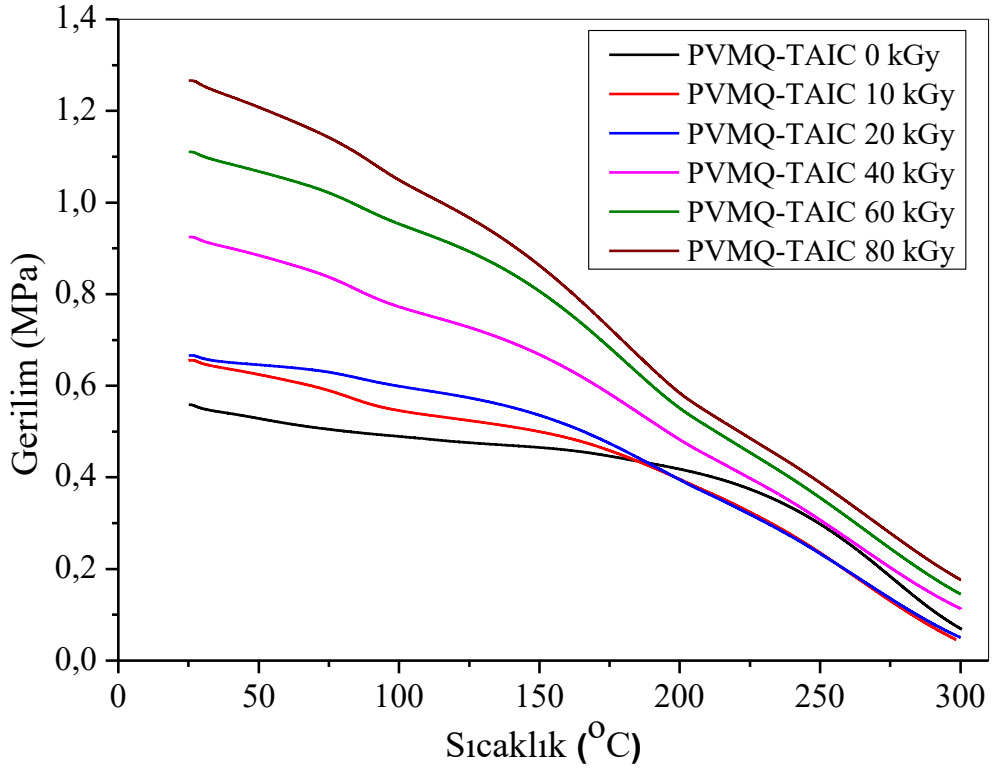
başlangıç kuvvet değerine göre bağıl kuvvetin sıcaklıkla değişim TSSR eğrileri ise **Şekil 4.96.- 4.100.**' de verilmiştir.



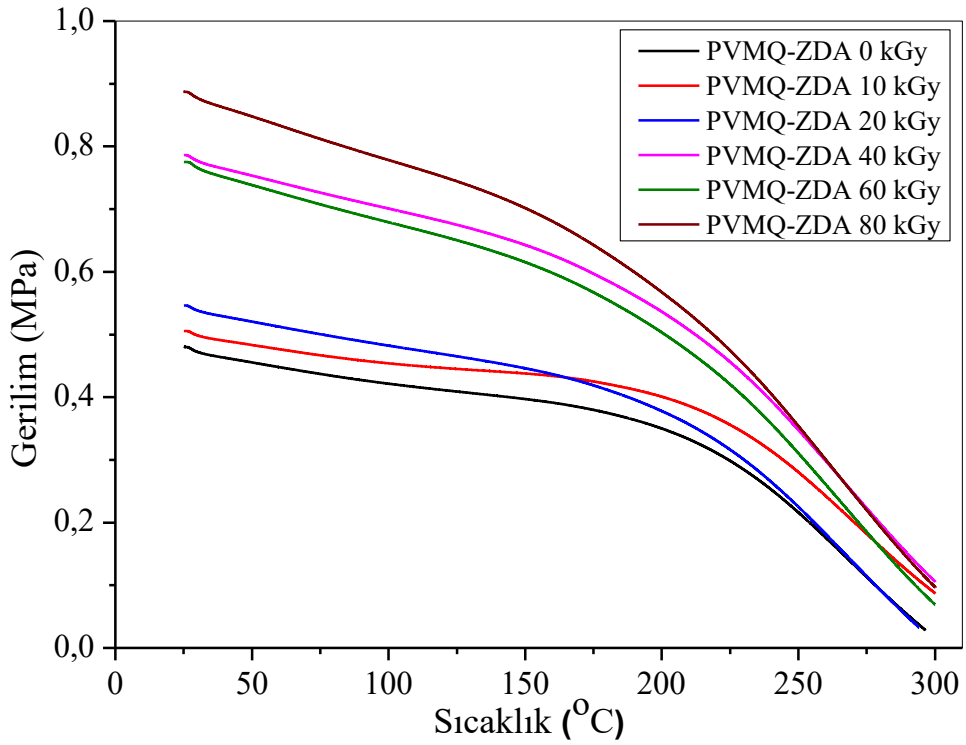
**Şekil 4.91.** PVMQ elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrisinin doz ile değişimi.



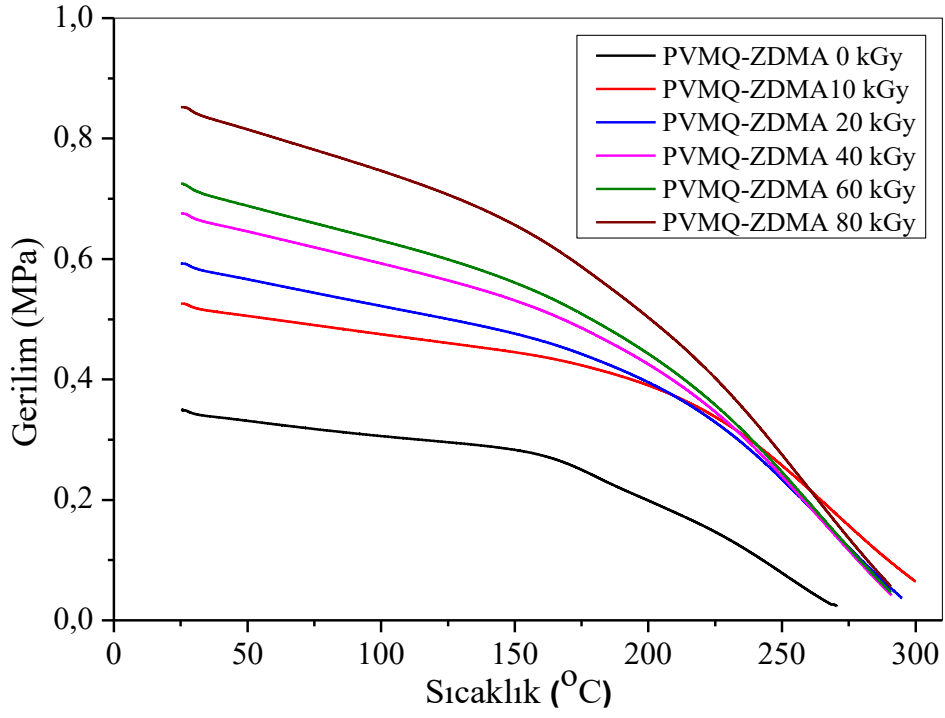
**Şekil 4.92.** PVMQ-TAC elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrisinin doz ile değişimi.



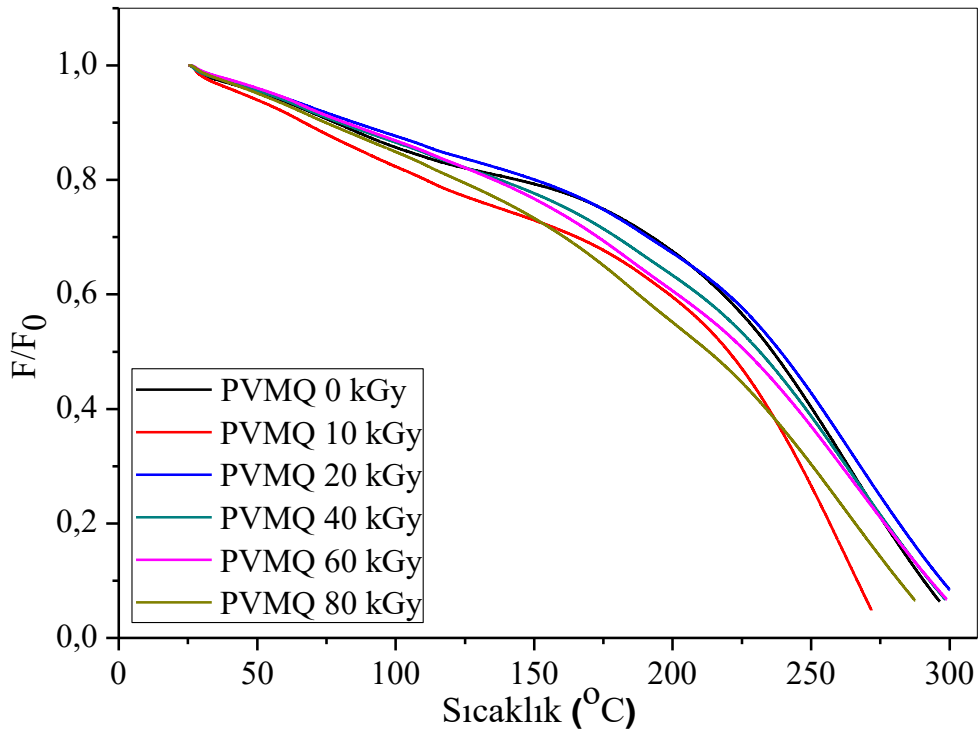
Şekil 4.93. PVMQ-TAIC elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrisinin doz ile değişimi.



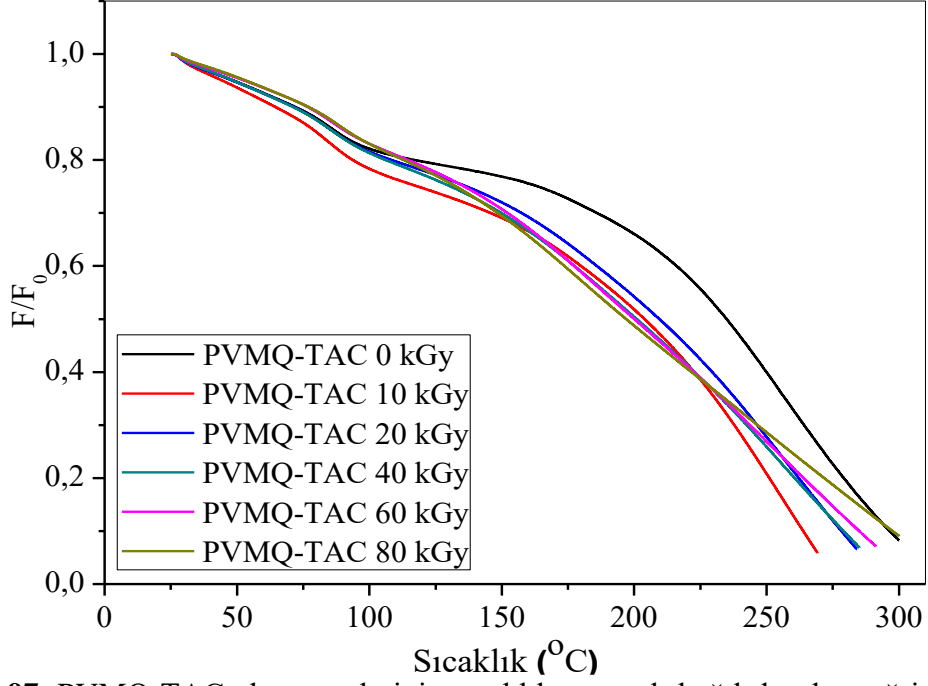
Şekil 4.94. PVMQ-ZDA elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrisinin doz ile değişimi.



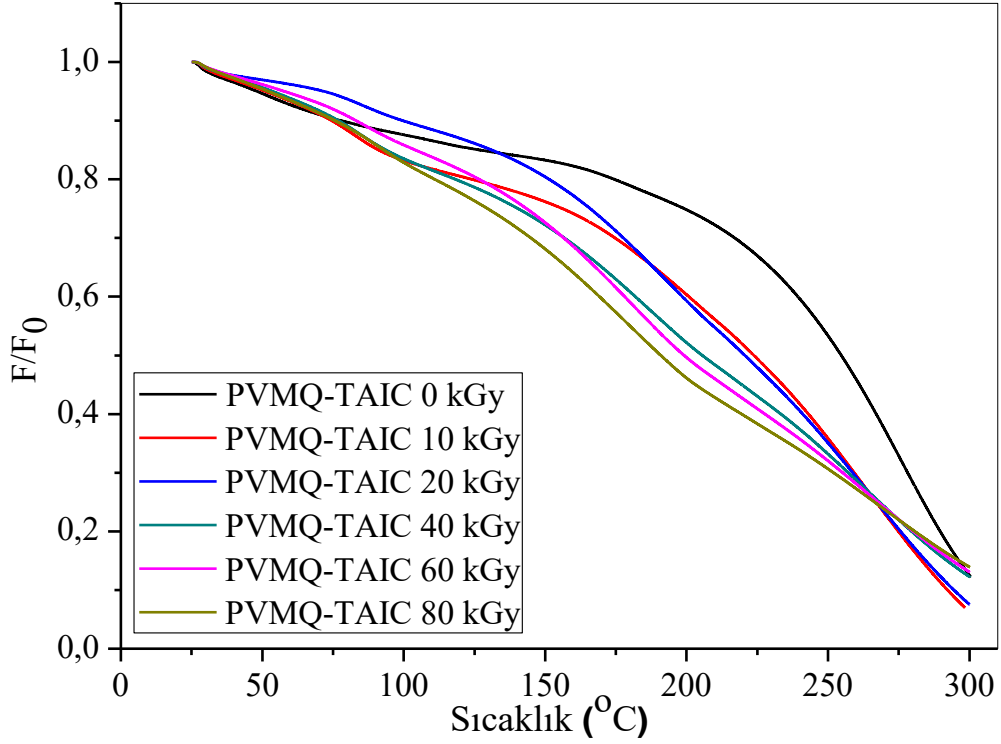
Şekil 4.95. PVMQ-ZDMA elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrisinin doz ile değişimi.



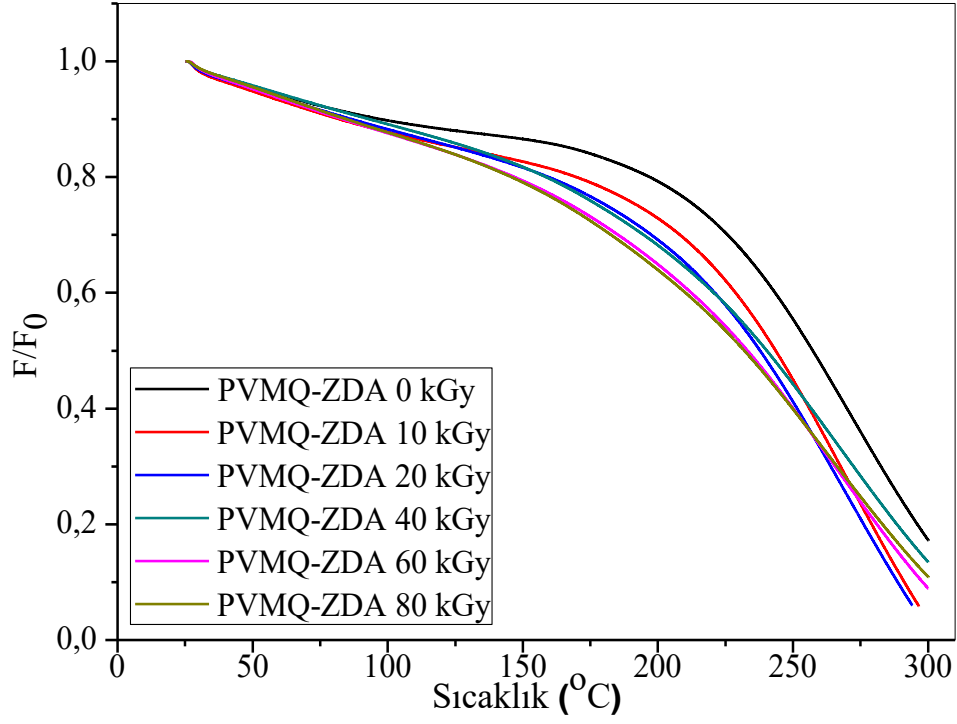
Şekil 4.96. PVMQ elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi.



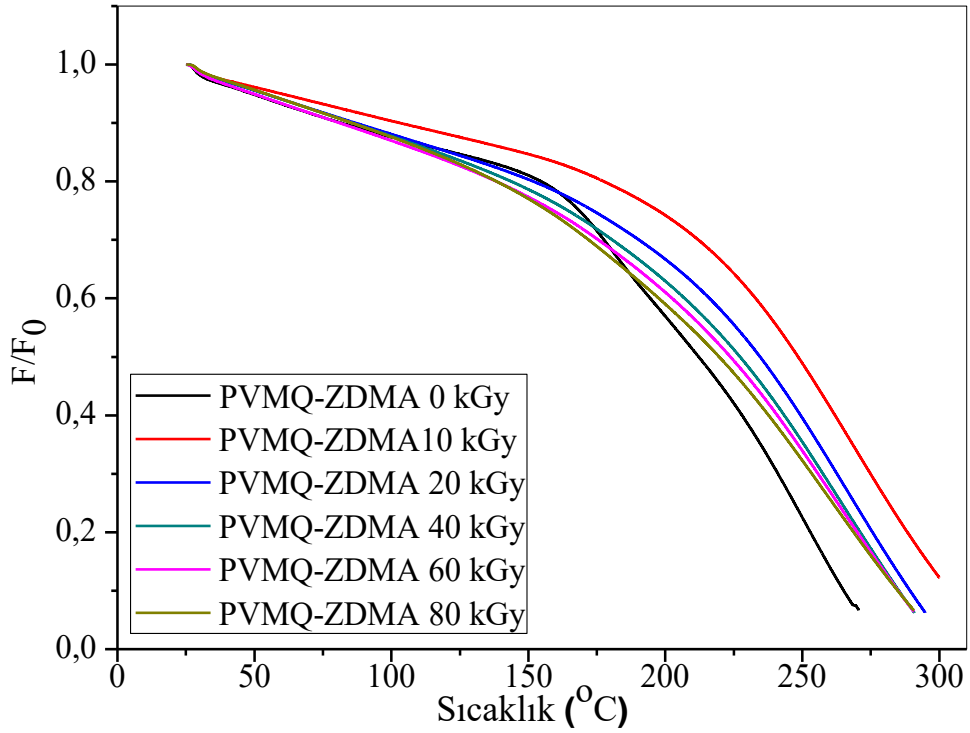
Şekil 4.97. PVMQ-TAC elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi.



Şekil 4.98. PVMQ-TAIC elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi.



Şekil 4.99. PVMQ-ZDA elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi.



Şekil 4.100. PVMQ-ZDMA elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi.



PVMQ silikon elastomerinin farklı tip ko-ajanlar ile karışımların ışınlama sonrası TSSR 'den elde edilen dinamik (anizotermal) sönüm eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler **Tablo 4.22.**' de verilmiştir

**Tablo 4.22.** PVMQ silikon elastomerinin dinamik gerilim-sıcaklık eğrilerinden elde edilen TSSR parametrelerinin doz ile değişimi.

Numune kodu	$\sigma_0$ [MPa]	T <sub>10</sub> [°C]	T <sub>50</sub> [°C]	T <sub>90</sub> [°C]	Integral [K]	TSSR- Index [-]
PVMQ 0 kGy	0,24	58,9	226,4	276,6	173	0,69
PVMQ 10 kGy	0,31	67,1	220,3	266,7	166,7	0,69
PVMQ 20 kGy	0,45	85,4	239	297,3	190,2	0,7
PVMQ 40 kGy	0,53	80,1	231,5	292,8	183,5	0,69
PVMQ 60 kGy	0,74	82	226,5	293,1	181,2	0,68
PVMQ 80 kGy	0,74	74,8	213,1	281,7	170,2	0,66
PVMQ-TAC 0 kGy	0,54	72,7	235,6	282	185,5	0,72
PVMQ-TAC 10 kGy	0,56	64,6	203,9	263,9	156,4	0,65
PVMQ-TAC 20 kGy	0,66	71,5	209,5	278,3	165,7	0,65
PVMQ-TAC 40 kGy	0,83	71,1	200,9	279,1	161,9	0,64
PVMQ-TAC 60 kGy	0,92	76,8	200,1	285	164,7	0,63
PVMQ-TAC 80 kGy	1,29	77,1	197	297,6	166,2	0,61
PVMQ-TAIC 0 kGy	0,56	78	254,7	300,4	201,4	0,73
PVMQ-TAIC 10 kGy	0,66	74,6	223,8	292,3	178,2	0,67
PVMQ-TAIC 20 kGy	0,67	99,8	220,6	294,5	184	0,68
PVMQ-TAIC 40 kGy	0,92	77	205,5	300,2	172,5	0,63
PVMQ-TAIC 60 kGy	1,11	83,2	199,1	300,1	172,5	0,63
PVMQ-TAIC 80 kGy	1,27	75,7	190,9	300,2	166,1	0,6
PVMQ-ZDA 0 kGy	0,48	82,2	243,6	300,2	193,9	0,76
PVMQ-ZDA 10 kGy	0,51	97,5	257,3	291,2	209,2	0,73
PVMQ-ZDA 20 kGy	0,55	86,7	237,8	288,8	189,6	0,72
PVMQ-ZDA 40 kGy	0,79	93,2	240,3	300,1	194,2	0,71
PVMQ-ZDA 60 kGy	0,78	83,5	233,2	298	187,1	0,69
PVMQ-ZDA 80 kGy	0,89	84,8	232	300,2	187	0,68
PVMQ-ZDMA 0 kGy	0,35	81,7	212,2	265,2	170,8	0,71
PVMQ-ZDMA 10 kGy	0,53	103,1	248,5	300	201,6	0,73
PVMQ-ZDMA 20 kGy	0,59	86,9	234,6	289,3	187	0,71
PVMQ-ZDMA 40 kGy	0,68	85,8	227,3	285,2	181,4	0,7
PVMQ-ZDMA 60 kGy	0,73	81,1	223,8	285	178,3	0,69
PVMQ-ZDMA 80 kGy	0,85	85,6	219,6	284,8	177	0,68

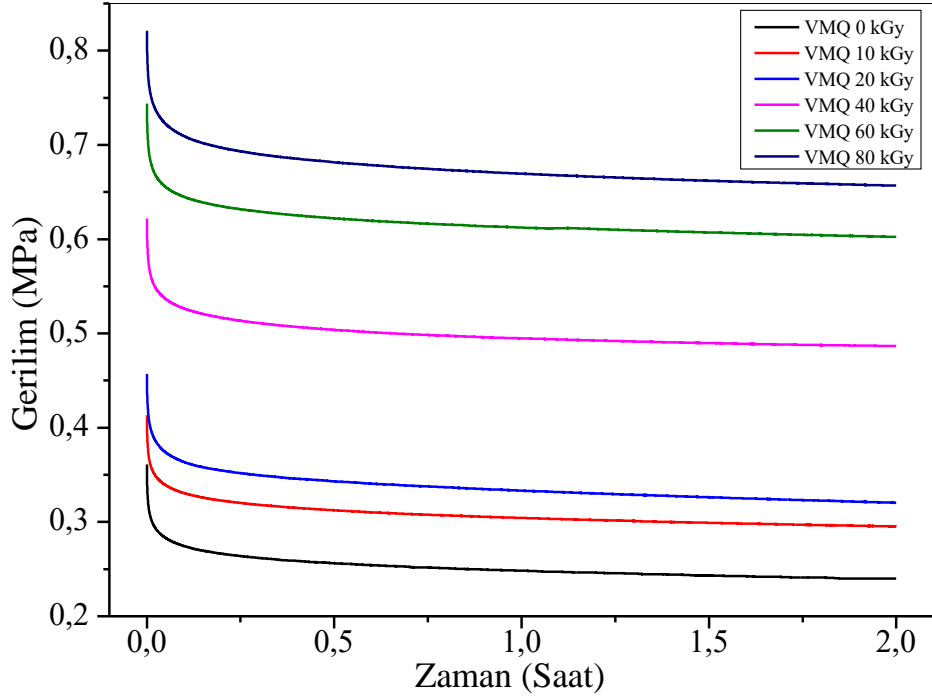
PVMQ karışımlarının dinamik gerilim- sıcaklık eğrilerine bakıldığında karışımların başlangıç gerilim değerinin (%50 gerdirme ve 2 saat beklemeden sonraki gerilim değeri) ( $\sigma_0$  [MPa]) ışınlama dozuna bağlı olarak arttığı görülmüştür.

**Tablo 4.22.** 'de verilen  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  ve  $T_{90}$  değerleri izotermal olmayan sıcaklık taramalı gerilme durulma sırasında örneğin başlangıç kuvvet değerinin %10, %50 ve %90 oranında düşüş gösterdiği sıcaklık değeridir. 80 kGy ışınlamadan sonra PVMQ elastomer için  $T_{50}$  değeri 226,4 ° C'den 213,1 °C'ye düşerken, PVMQ-ZDA sistemi için 257,3 °C'den 232,0 °C'ye ve PVMQ-TAIC sistemi için 254,7 °C'den 190,9 °C'ye kadar azalmıştır. Bu azalmanın, ışınlama sırasında fenil grupları tarafından stabilize edilen serbest radikallerle bazı istenmeyen yan reaksiyonlardan kaynaklandığı ve bu grupların durulma deneyleri sırasında yüksek sıcaklıklarda ayrışmayı hızlandırdığı düşünülmektedir.

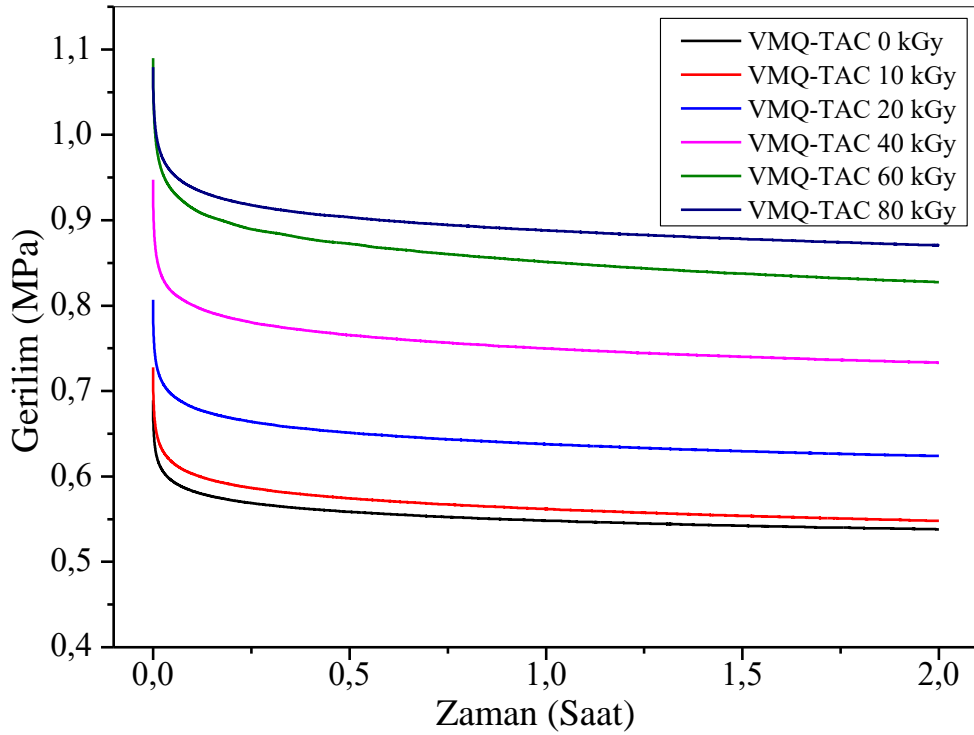
#### **4.6.2. VMQ Silikon Elastomerinin Sıcaklık Taramalı Gerilim Durulma**

##### **Davranışları**

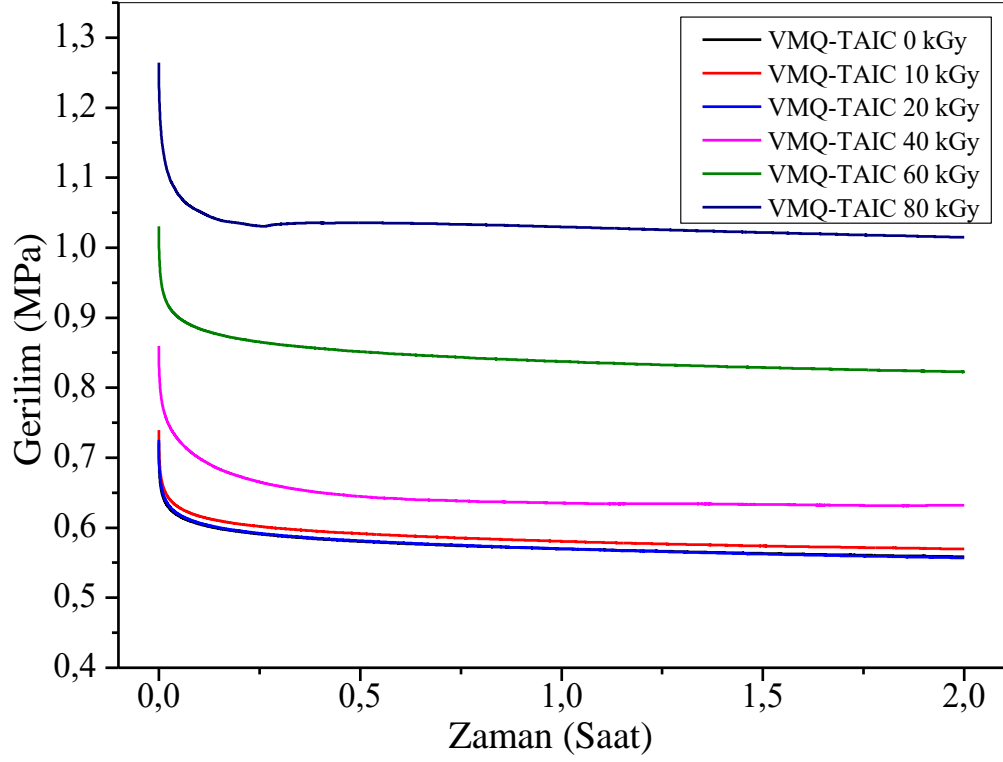
Sıcaklık Taramalı Gerilme-Durulma (TSSR) cihazı kullanılarak PVMQ elastomer karışımlarının sıcaklığa bağlı gerilim durulma davranışları incelenmiştir. Benzeri çalışma VMQ silikon elastomer karışımlarındaki ko-ajan tipinin ışınlama sonrası Gerilme-Durulma özellikleri üzerine etkisi ASTM G154-05 standardında uygun ebatlarında sahip örnekler ile Brabender marka Sıcaklık Taramalı Gerilme-Durulma (TSSR) cihazı kullanılarak izotermal sönüm ve izotermal olmayan (anizothermal) dinamik TSSR durulma davranışları incelenmiştir. **Şekil 4.101. – 4.105.'** de VMQ silikon elastomerinin farklı tip ko-ajanlar ile karışımların mutlak izotermal durulma eğrileri ve **Şekil 4.106.-4.110.'**da ise başlangıç gerilim değerine göre oluşturulan bağlı izotermal durulma eğrileri verilmiştir.



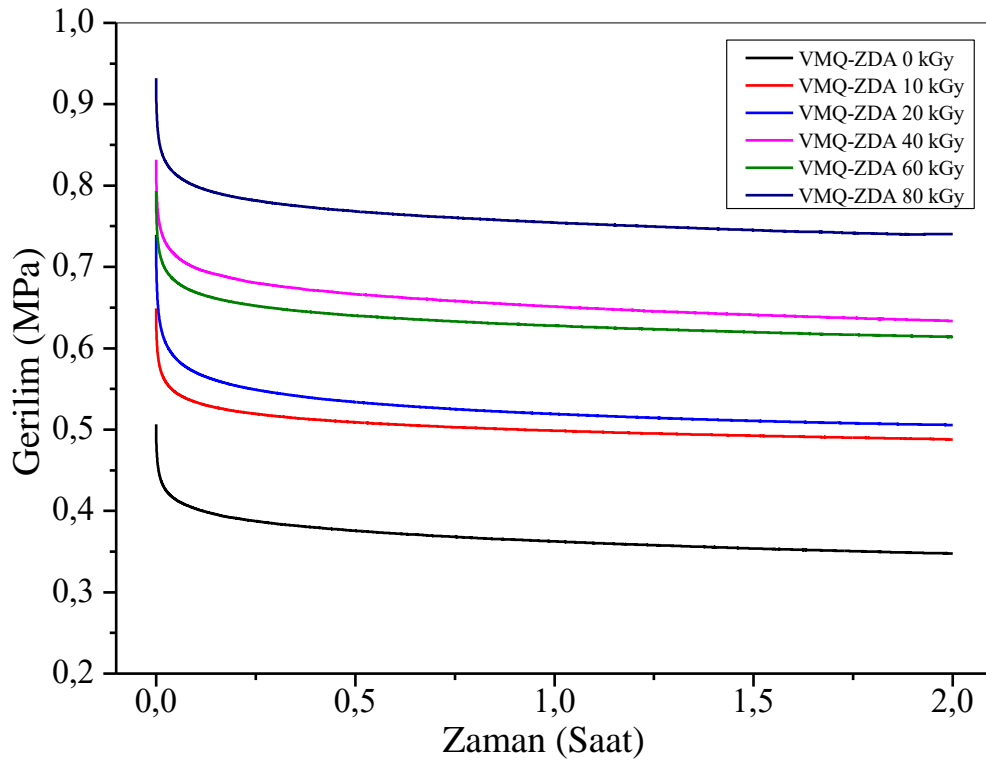
Şekil 4.101. VMQ elastomerinin mutlak izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi.



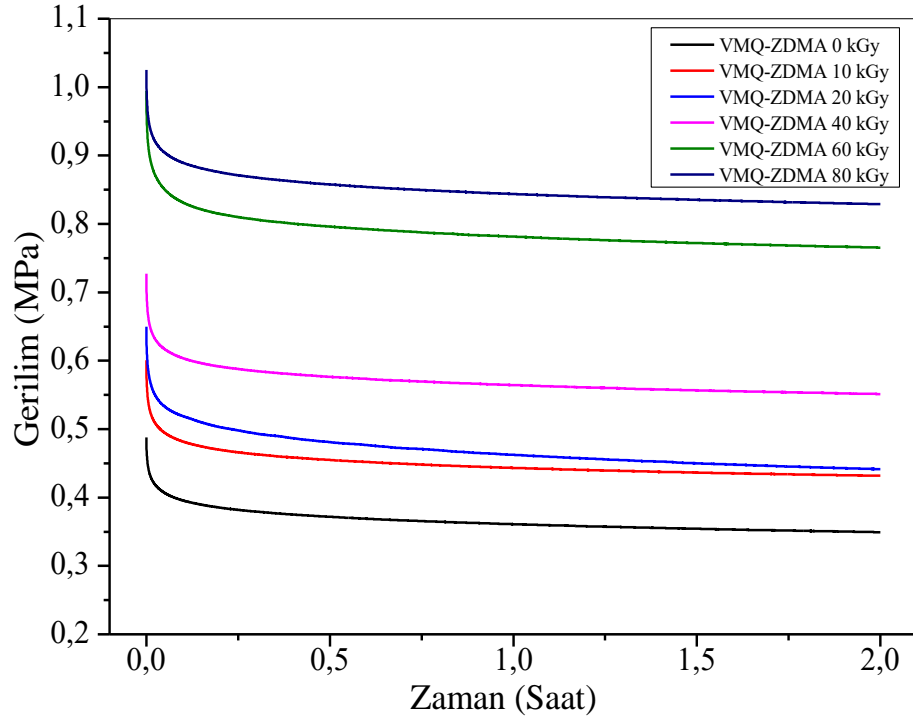
Şekil 4.102. VMQ-TAC elastomerinin mutlak izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi.



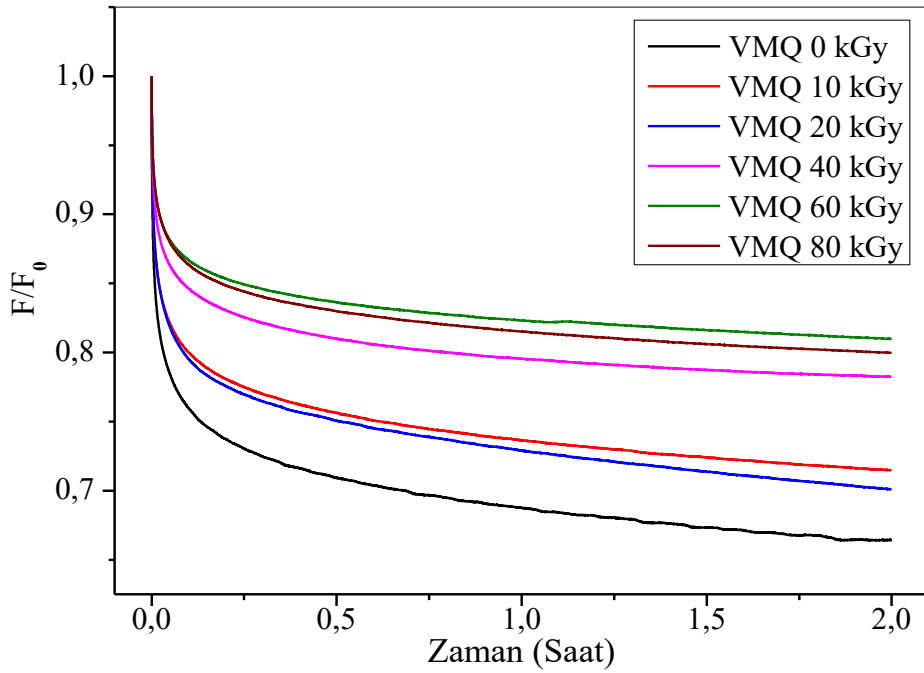
Şekil 4.103. VMQ-TAIC elastomerinin mutlak izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi.



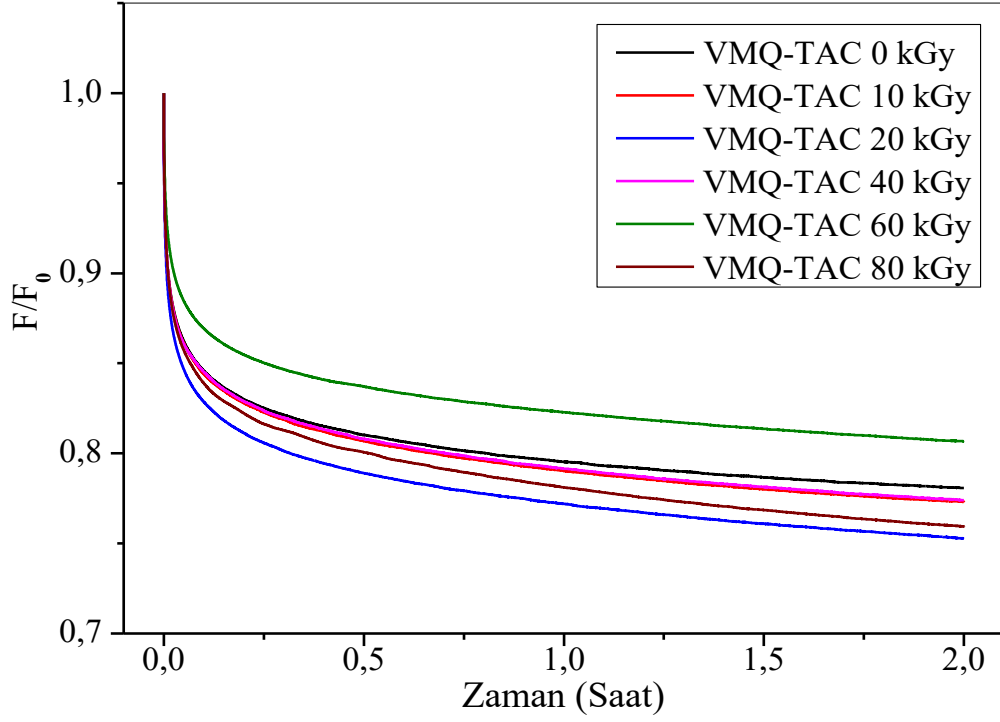
Şekil 4.104. VMQ-ZDA elastomerinin mutlak izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi.



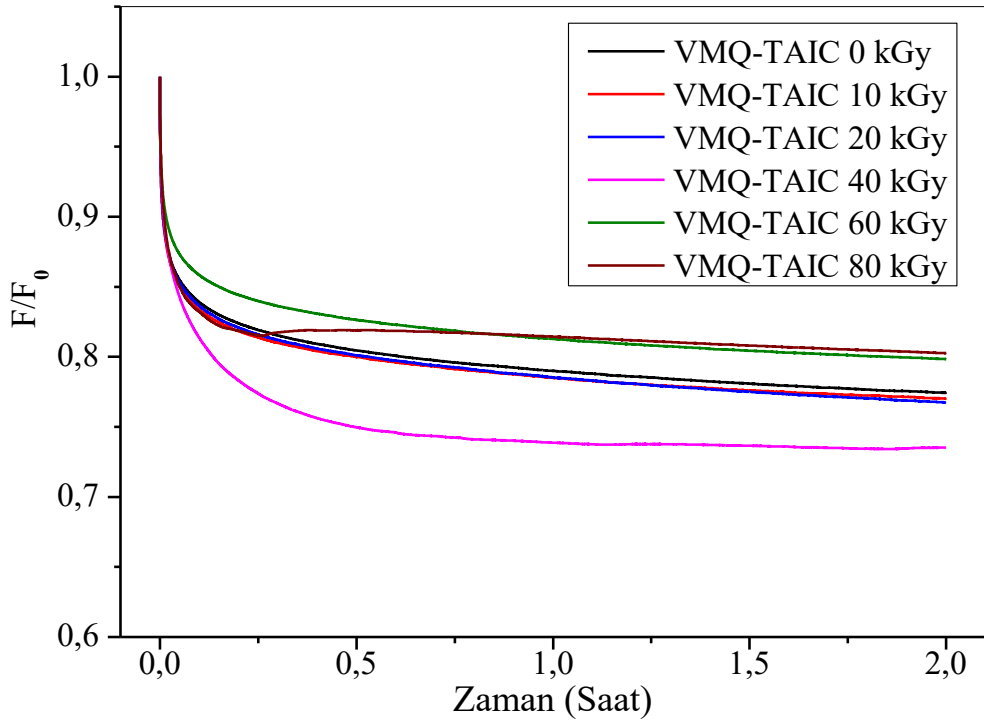
Şekil 4.105. VMQ-ZDMA elastomerinin mutlak izotermal durulma eğrilerinin doz ile değişimi.



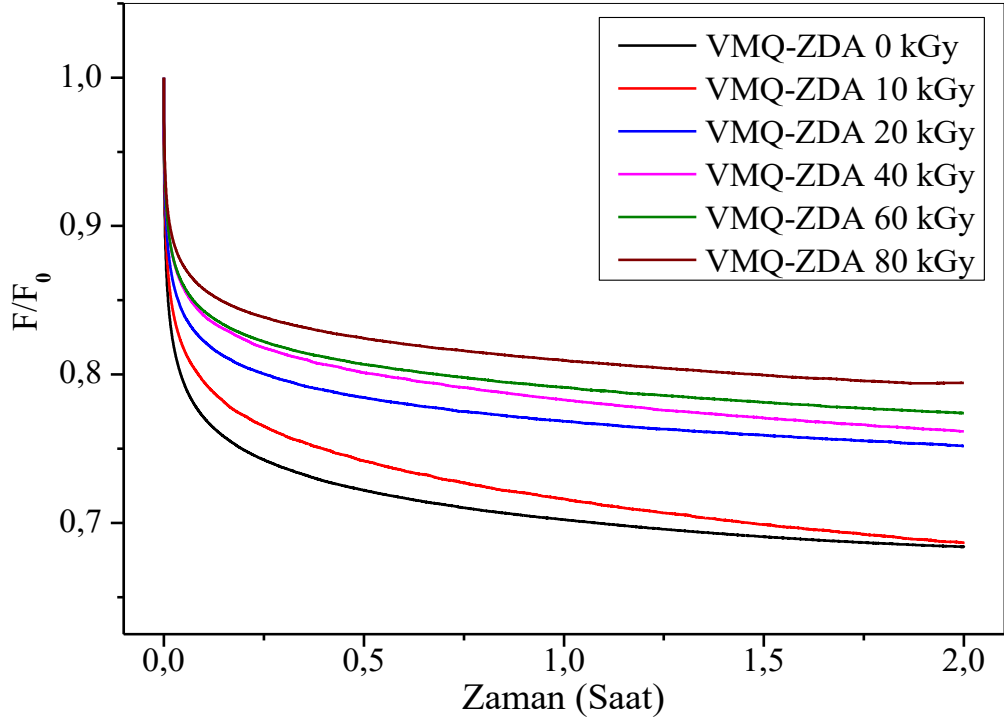
Şekil 4.106. VMQ elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi.



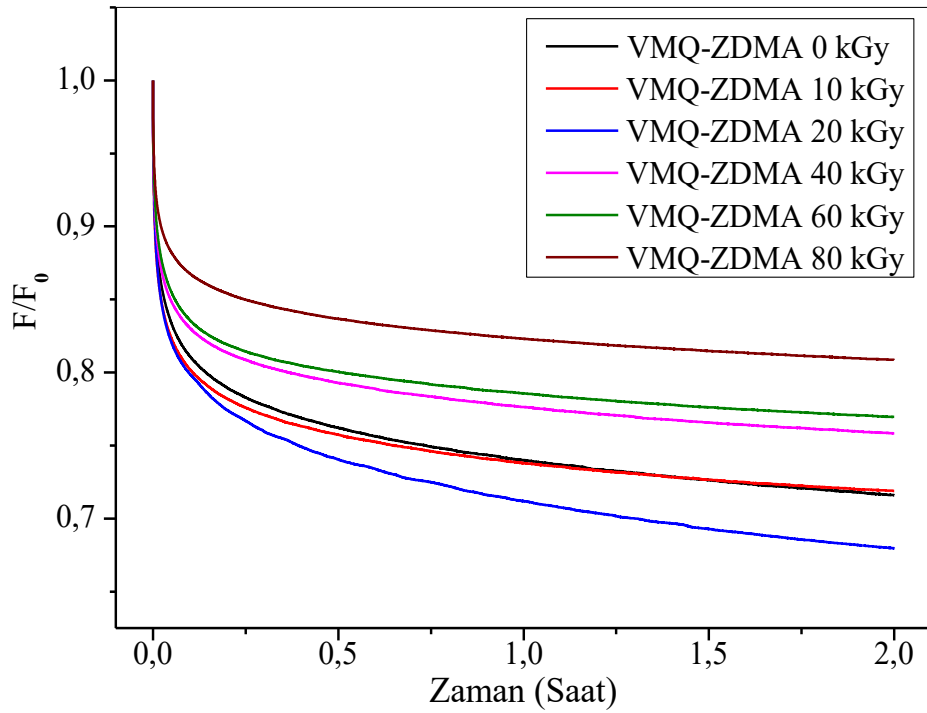
Şekil 4.107. VMQ-TAC elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi.



Şekil 4.108. VMQ-TAIC elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi.



Şekil 4.109. VMQ-ZDA elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi.



Şekil 4.110. VMQ-ZDMA elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi.

VMQ silikon elastomerinin farklı tip ko-ajanlar ile karışımların ışınlama sonrası TSSR' den elde edilen izotermal sönüm eğrilerinin değerlendirilmesi sonucu elde edilen parametreler **Tablo 4.23.**' de verilmiştir.

**Tablo 4.23.** VMQ silikon elastomerinin farklı tip ko-ajanlar ile karışımların ışınlama sonrası izotermal gerilim-zaman eğrilerinden elde edilen TSSR parametreleri

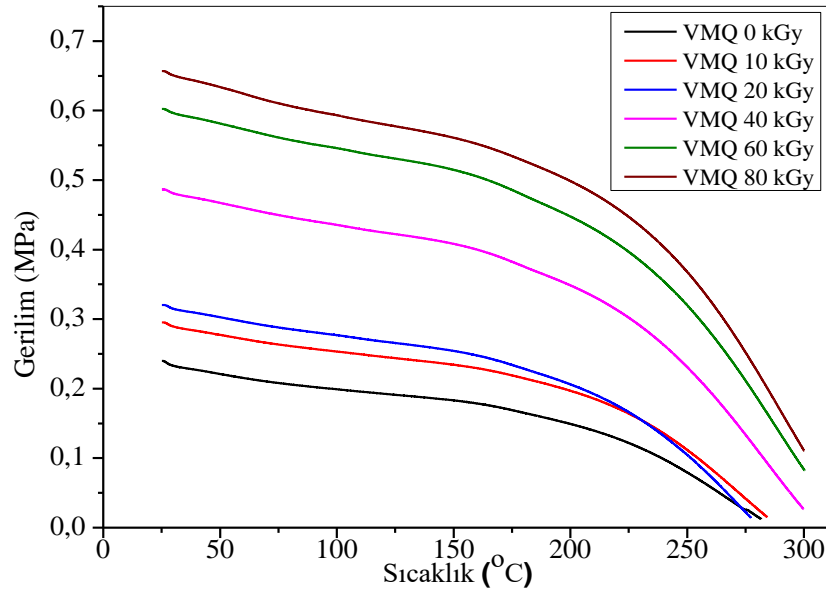
Numune Kodu	F <sub>s</sub> [N]	F <sub>0</sub> [N]	$\sigma_s$ [MPa]	$\sigma_0$ [MPa]	A [MPa]	$\alpha$ [-]
VMQ 0 kGy	2,80	1,80	0,36	0,24	0,12	-2,45
VMQ 10 kGy	3,10	2,20	0,41	0,30	0,12	-2,44
VMQ 20 kGy	3,30	2,30	0,46	0,32	0,14	-2,47
VMQ 40 kGy	4,70	3,60	0,62	0,49	0,14	-2,47
VMQ 60 kGy	5,70	4,60	0,74	0,60	0,14	-2,48
VMQ 80 kGy	6,20	4,90	0,82	0,66	0,16	-2,51
VMQ-TAC 0 kGy	5,10	4,00	0,69	0,54	0,15	-2,49
VMQ-TAC 10 kGy	5,50	4,20	0,73	0,55	0,18	-2,53
VMQ-TAC 20 kGy	6,10	4,70	0,81	0,62	0,18	-2,53
VMQ-TAC 40 kGy	7,00	5,40	0,95	0,73	0,21	-2,56
VMQ-TAC 60 kGy	8,00	6,50	1,08	0,87	0,21	-2,56
VMQ-TAC 80 kGy	8,20	6,20	1,09	0,83	0,26	-2,61
VMQ-TAIC 0 kGy	5,50	4,20	0,72	0,56	0,16	-2,51
VMQ-TAIC 10 kGy	5,50	4,30	0,74	0,57	0,17	-2,52
VMQ-TAIC 20 kGy	5,50	4,30	0,73	0,56	0,17	-2,51
VMQ-TAIC 40 kGy	6,30	4,70	0,86	0,63	0,23	-2,58
VMQ-TAIC 60 kGy	7,60	6,10	1,03	0,82	0,21	-2,56
VMQ-TAIC 80 kGy	9,50	7,60	1,26	1,01	0,25	-2,6
VMQ-ZDA 0 kGy	5,80	4,00	0,51	0,35	0,23	-2,58
VMQ-ZDA 10 kGy	3,60	2,50	0,65	0,49	0,16	-2,5
VMQ-ZDA 20 kGy	4,90	3,70	0,74	0,51	0,16	-2,5
VMQ-ZDA 40 kGy	6,10	4,70	0,83	0,63	0,20	-2,55
VMQ-ZDA 60 kGy	5,90	4,60	0,79	0,61	0,18	-2,53
VMQ-ZDA 80 kGy	6,90	5,40	0,93	0,74	0,19	-2,54
VMQ-ZDMA 0 kGy	3,80	2,70	0,49	0,35	0,14	-2,47
VMQ-ZDMA 10 kGy	4,50	3,20	0,60	0,43	0,17	-2,51
VMQ-ZDMA 20 kGy	4,90	3,30	0,65	0,44	0,21	-2,56
VMQ-ZDMA 40 kGy	5,30	4,00	0,73	0,55	0,18	-2,52
VMQ-ZDMA 60 kGy	7,70	5,90	0,99	0,77	0,23	-2,58
VMQ-ZDMA 80 kGy	7,50	6,10	1,03	0,83	0,20	-2,55

**Tablo 4.23.**' de görüleceği gibi en düşük başlangıç gerilimi 0,36 MPa ile ko-ajan içermeyen VMQ karışımında gözlenmiştir. En yüksek başlangıç derişimi PVMQ-ZDA' da 0,74 MPa olarak gözlenmiştir. Işınlamadan önce en düşük başlangıç gerilimi sırasıyla VMQ, VMQ-ZDMA, PVMQ-TAC, VMQ-TAIC ve VMQ-ZDA'da görülmüştür. **Şekil 4.101.- 4.105.**' de verilmiş olan izotermal gerilim-zaman durulma eğrileri başlangıçta

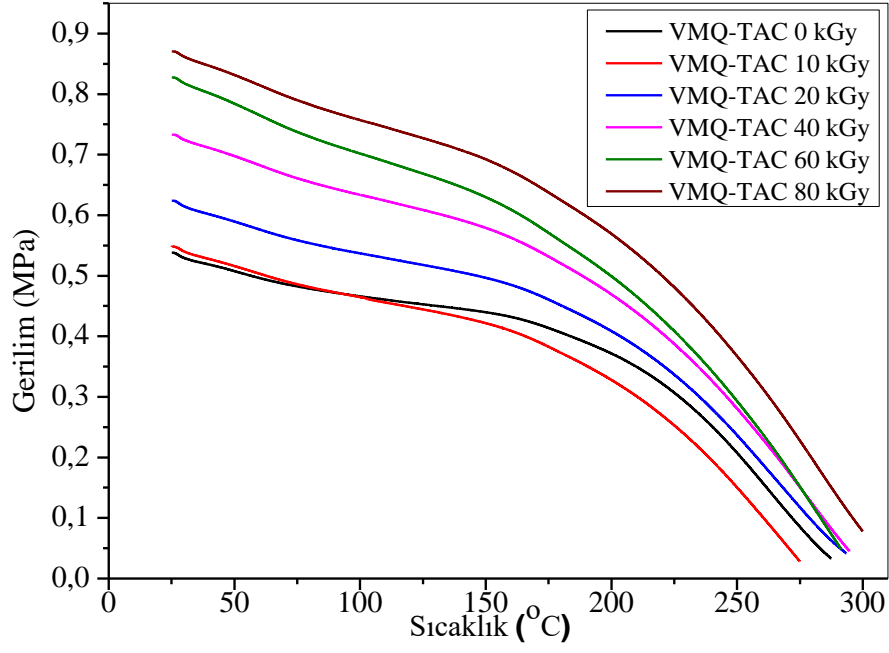


%50 gerilime karşı göstermiş oldukları dirençtir. Işınlanmamış VMQ karışımlarındaki başlangıç gerilim değerlerindeki bu artış ko-ajan kullanımı ile çapraz bağ yoğunluğunun arttığı göstermiştir. Işınlanmamış VMQ elastomer karışımlarının %50 germe altında 2 saatlik izotermal durulmanın sonunda VMQ karışımının başlangıç gerilimi 0,36 MPa'dan 0,24 MPa' la azalarak %33 lük azalmıştır. En az durulma davranışı VMQ-TAC ve VMQ-TAIC karışımlarında gözlenmiş olup, sırasıyla 0,69 MPa'dan 0,54 MPa azalarak %21,7' lik azalma ve 0,72 MPa'dan 0,56 MPa azalarak %22,2 gözlenmiştir. Işınlanmış VMQ elastomer karışımlarının başlangıç gerilim değerlerine bakılacak olursa en yüksek başlangıç gerilim değeri artışı VMQ karışımında gözlenmiş olup 0,36 MPa' dan 0,82 MPa' a %127,8' lik bir artmıştır. Bunun yanı sıra en düşük artış VMQ-ZDA karışımında gözlenmiş olup başlangıç gerilim değeri artışı 0,74 MPa'dan 0,93 MPa çıkararak %25,7' lik bir artma göstermiştir. Işınlama sonrası tüm VMQ karışımlarında başlangıç gerilim değerleri artmıştır.

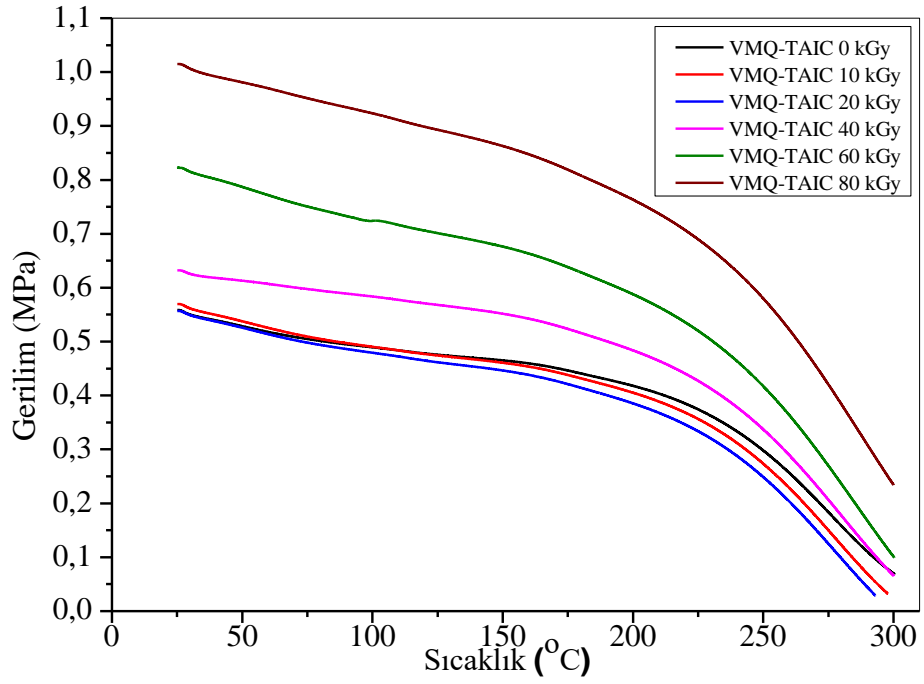
VMQ silikon elastomerinin farklı tip ko-ajanlar ile karışımların ışınlama sonrası izotermal durulma davranışlarını takiben 2 °K/dakika ısıtma hızıyla numunelerin sıcaklık taramalı durulmaları incelenmiştir. Mutlak gerilim değerlerinin sıcaklıkla değişimini veren dinamik TSSR durulma eğrileri **Şekil 4.111.-4.115.**'de ve başlangıç kuvvet değerine göre bağlı kuvvetin sıcaklıkla değişim TSSR eğrileri ise **Şekil 4.116.-4.120.**' da verilmiştir.



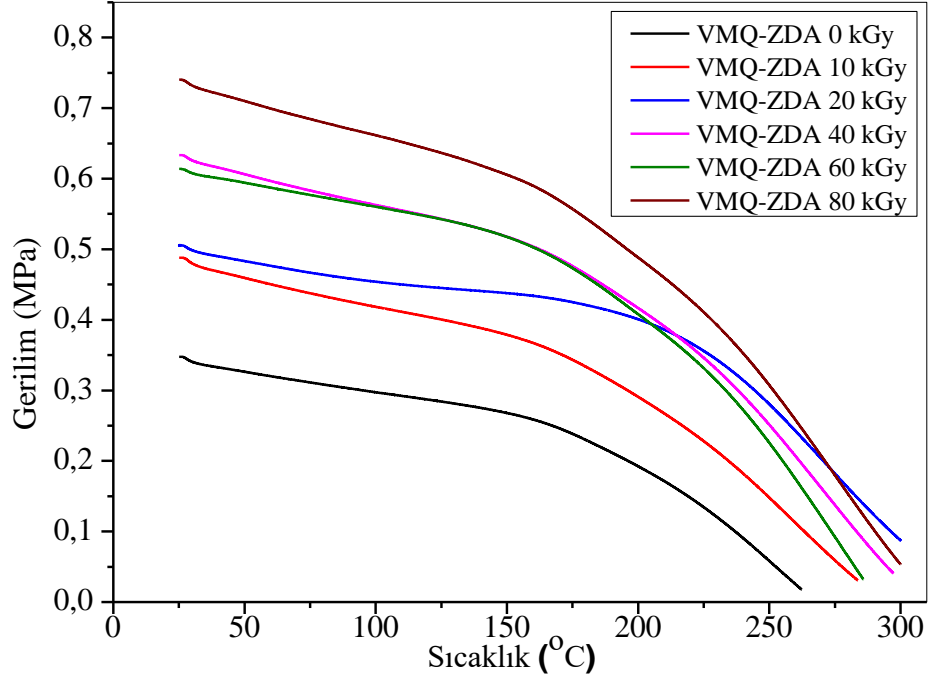
**Şekil 4.111.** VMQ elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrilerinin doz ile değişimi.



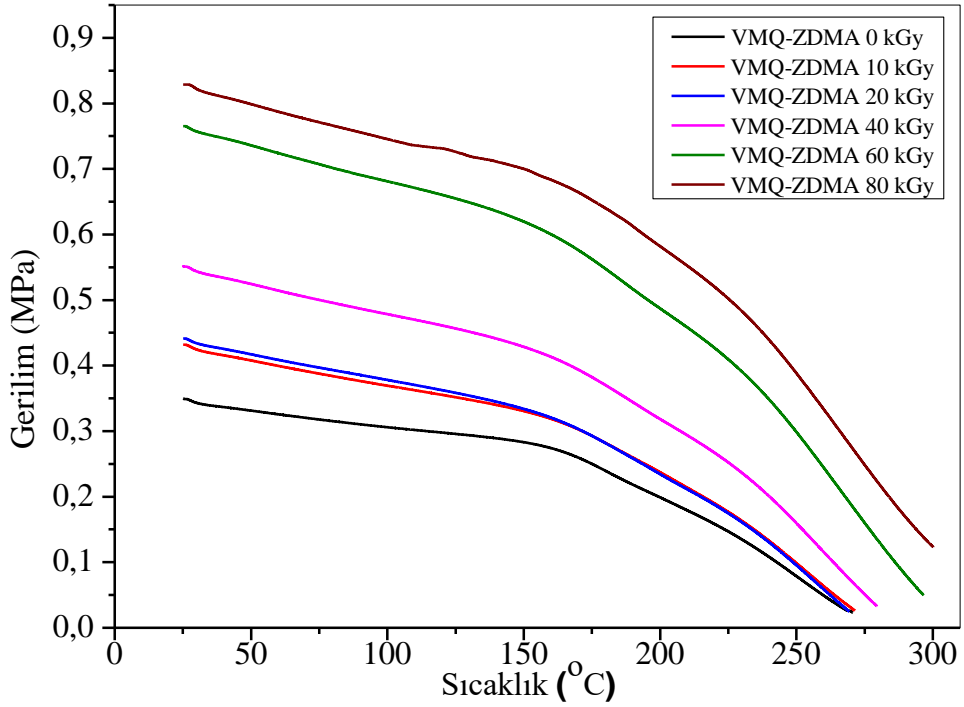
Şekil 4.112. VMQ-TAC elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrilerinin doz ile değişimi.



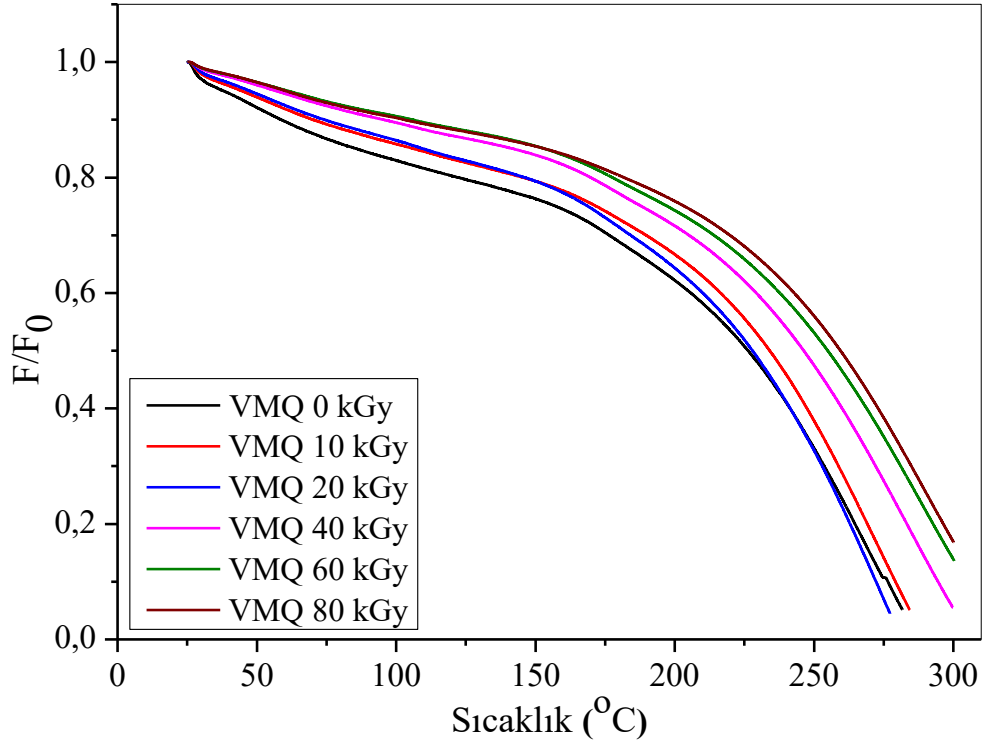
Şekil 4.113. VMQ-TAIC elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrilerinin doz ile değişimi.



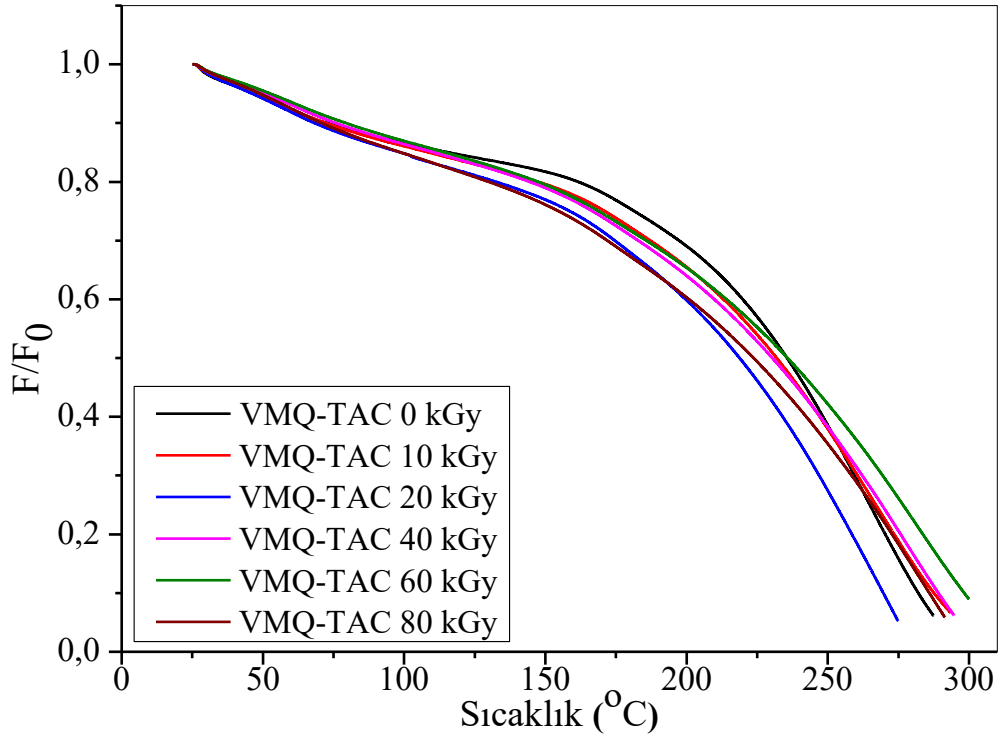
Şekil 4.114. VMQ-ZDA elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrilerinin doz ile değişimi.



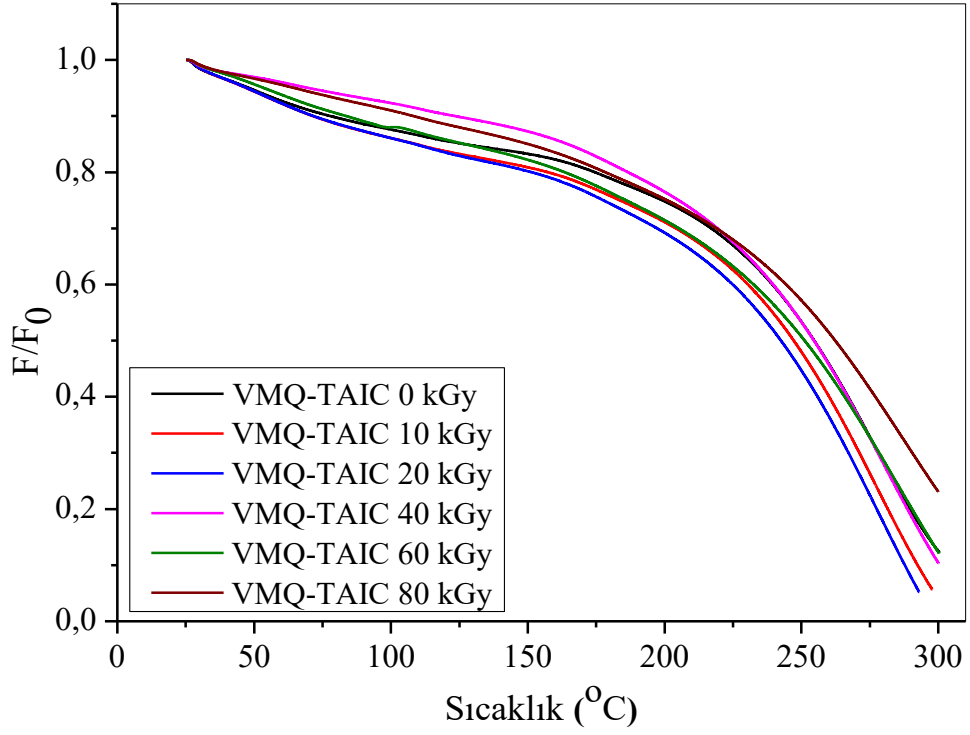
Şekil 4.115. VMQ-ZMDA elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrilerinin doz ile değişimi.



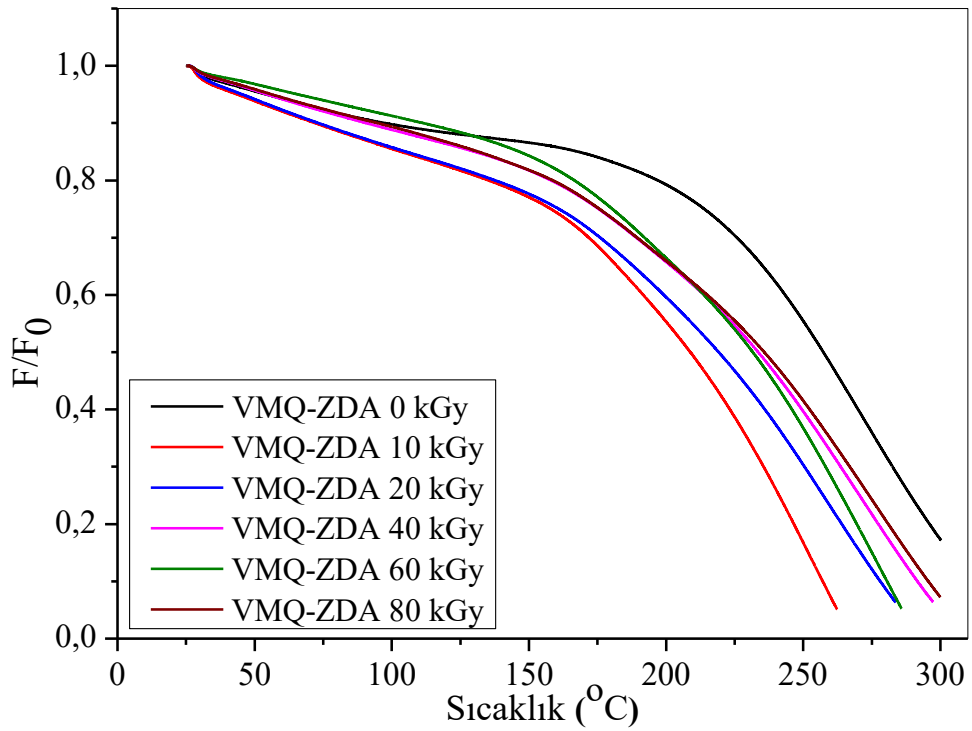
Şekil 4.116. VMQ elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi.



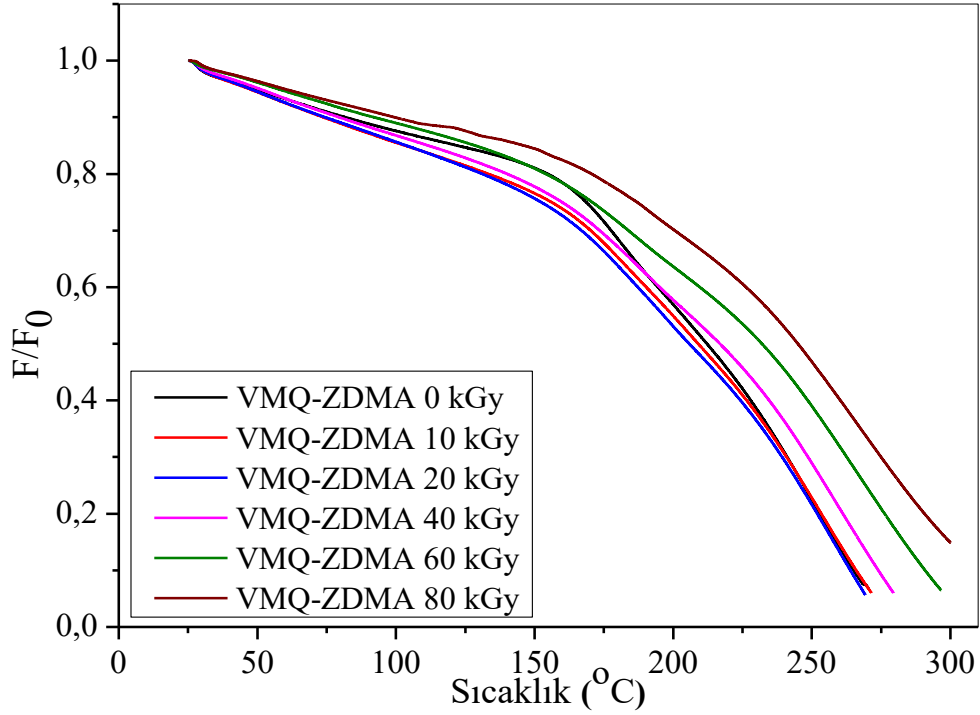
Şekil 4.117. VMQ-TAC elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi.



Şekil 4.118. VMQ-TAIC elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi.



Şekil 4.119. VMQ-ZDA elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi.



**Şekil 4.120.** VMQ-ZDMA elastomerlerinin sıcaklık taramalı bağıl durulma eğrisinin doz ile değişimi.

VMQ silikon elastomerinin farklı tip ko-ajanlar ile karışımların ışınlama sonrası TSSR 'den elde edilen anizotermal sönüm eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler **Tablo 4.24.**' de verilmiştir.

**Tablo 4.24.** VMQ silikon elastomerinin farklı tip ko-ajanlar ile karışımların ışınlama sonrası anizotermal gerilim-sıcaklık eğrilerinden elde edilen TSSR parametreleri.

Numune Kodu	$\sigma_0$ [MPa]	T10 [°C]	T50 [°C]	T90 [°C]	Integral [K]	TSSR- Index [-]
VMQ 0 kGy	0,24	58,90	226,40	276,60	173,00	0,69
VMQ 10 kGy	0,30	70,20	234,10	279,20	181,70	0,72
VMQ 20 kGy	0,32	74,30	227,90	272,30	177,60	0,72
VMQ 40 kGy	0,49	96,70	246,30	294,50	197,40	0,73
VMQ 60 kGy	0,60	106,00	254,90	303,30	205,30	0,75
VMQ 80 kGy	0,66	103,00	259,50	300,10	208,10	0,76
VMQ-TAC 0 kGy	0,54	72,70	235,60	282,00	185,50	0,72
VMQ-TAC 10 kGy	0,55	68,30	218,80	269,70	170,60	0,70
VMQ-TAC 20 kGy	0,62	72,30	231,90	287,60	183,30	0,70
VMQ-TAC 40 kGy	0,73	75,90	230,40	289,10	183,20	0,69
VMQ-TAC 60 kGy	0,83	70,80	223,80	285,90	176,90	0,68
VMQ-TAC 80 kGy	0,87	79,40	235,80	298,30	188,40	0,69
VMQ-TAIC 0 kGy	0,56	78,00	254,70	300,40	201,40	0,73
VMQ-TAIC 10 kGy	0,57	71,50	247,20	292,50	192,80	0,72

<b>VMQ-TAIC 20 kGy</b>	0,56	71,70	242,50	287,80	188,70	0,72
<b>VMQ-TAIC 40 kGy</b>	0,63	123,50	254,60	300,10	207,50	0,75
<b>VMQ-TAIC 60 kGy</b>	0,82	83,70	251,30	300,30	198,90	0,72
<b>VMQ-TAIC 80 kGy</b>	1,01	108,20	262,40	300,00	209,80	0,76
<b>VMQ-ZDA 0 kGy</b>	0,35	72,10	208,80	257,10	163,70	0,65
<b>VMQ-ZDA 10 kGy</b>	0,49	73,30	212,20	278,10	174,00	0,71
<b>VMQ-ZDA 20 kGy</b>	0,51	81,70	219,20	300,20	209,20	0,76
<b>VMQ-ZDA 40 kGy</b>	0,63	90,60	233,60	291,60	188,30	0,71
<b>VMQ-ZDA 60 kGy</b>	0,61	111,60	231,60	280,60	188,00	0,74
<b>VMQ-ZDA 80 kGy</b>	0,74	94,80	235,80	295,60	190,50	0,70
<b>VMQ-ZDMA 0 kGy</b>	0,35	81,70	212,20	265,20	170,80	0,71
<b>VMQ-ZDMA 10 kGy</b>	0,43	73,80	209,00	266,10	166,40	0,69
<b>VMQ-ZDMA 20 kGy</b>	0,44	74,40	205,80	263,90	164,50	0,69
<b>VMQ-ZDMA 40 kGy</b>	0,55	79,60	216,90	274,00	172,90	0,69
<b>VMQ-ZDMA 60 kGy</b>	0,77	92,00	232,00	290,80	186,60	0,70
<b>VMQ-ZDMA 80 kGy</b>	0,83	99,50	245,00	300,10	198,90	0,72

VMQ karışımlarının anizotermal gerilim- sıcaklık eğrilerine bakıldığında karışımların başlangıç gerilim değerinin (%50 gerdirme ve 2 saat beklemeden sonraki gerilim değeri) ( $\sigma_0$  [MPa]) ışınlama dozuna bağlı olarak arttığı görülmüştür. En yüksek başlangıç gerilim değerinin arttığı karışım ko-ajan içermeyen VMQ da gözlenmiş olup 0,24 MPa' dan 0,66 MPa' a çıkarak %175' lik bir artış gözlenmiştir. En düşük artış ise VMQ-ZDA karışımında gözlenmiş olup 0,51 MPa' dan 0,74 MPa yükselerek %45 oranında artmıştır. **Tablo 4.24.**' da verilen  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  ve  $T_{90}$  değerleri izotermal olmayan sıcaklık taramalı gerilme durulma sırasında örneğin başlangıç kuvvet değerinin %10, %50 ve %90 oranında düşüş gösterdiği sıcaklık değeridir. 80 kGy ışınlamadan sonra ko-ajan içermeyen VMQ elastomer için  $T_{10}$  değeri 58,9 C'den 103 °C'ye yükselerek 44,1 °C' lik bir artış gözlenmiştir. VMQ karışımının  $T_{50}$  değerine bakıldığında ışınlama öncesi 226,4 C'den 259,5 °C'ye yükselerek 33,1 °C' lik bir artış gözlenmiştir. 80 kGy ışınlama sonrası en düşük servis sıcaklığı değişimi VMQ-TAC karışımında gözlenmiş olup,  $T_{10}$  değeri 72,7 C'den 79,4 °C'ye yükselerek 6,7 °C' lik bir artış gözlenmiştir. VMQ-TAC karışımının  $T_{50}$  değerine bakıldığında ışınlama öncesi 235,6 °C'den 235,8 °C'ye yükselerek 0,2 °C' lik gibi çok az bir artış gözlenmiştir. VMQ karışımların ışınlamayla servis sıcaklığı artarken PVMQ elastomeri için azaldığı gözlenmiştir. Bu azalma PVMQ silikonlarının yapısında bulunan fenil yan gruplarının ışınlama sonucunda oluşan radikalleri halka üzerinde delokalize etmesinden kaynaklandığı, VMQ elastomerlerinde ise çapraz bağlanmanın artmasının bir sonucu olduğu öngörülmüştür.

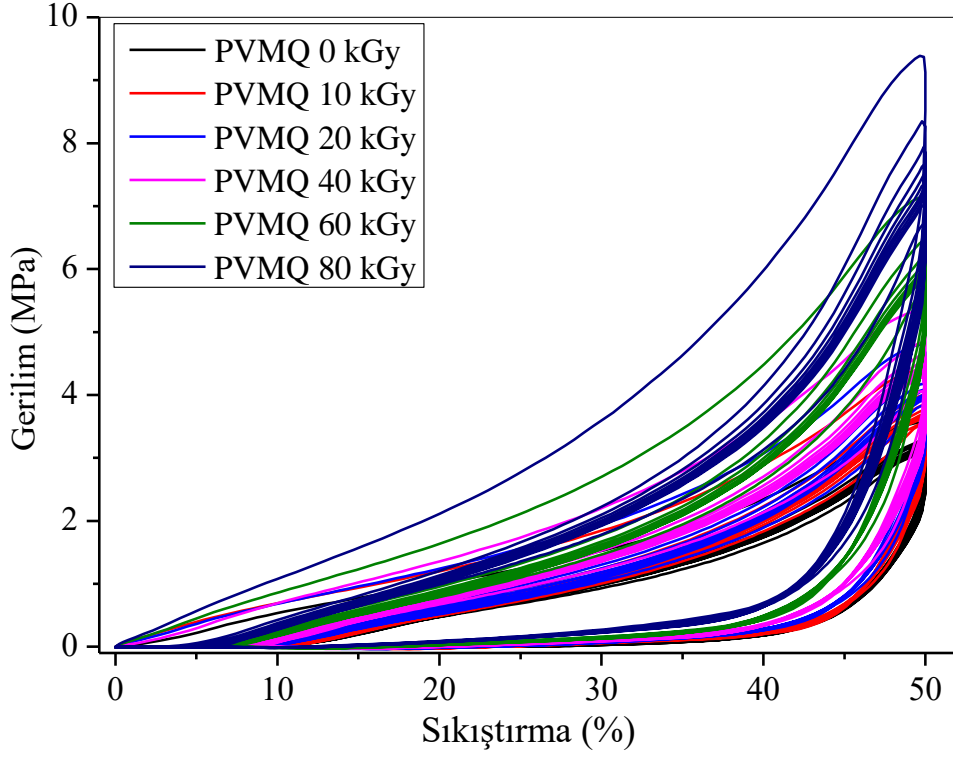
## **4.7. Silikon Elastomerlerin Enerji Sönümlenme Kapasitesi**

İyonlaştırıcı ışınlamanın peroksit ile termal olarak kürleştirilmiş olan PVMQ ve VMQ silikon elastomer örneklerin enerji sönümlenme kapasitesi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 16 mm çapında ve 5,75 mm yüksekliğinde diskler 180 °C' de kürleştirilerek hazırlanmıştır. Örnekler daha sonra 10-80 kGy doz aralığında ışınlanmış ve ışınlanan bu örneklerin evrensel test cihazı Zwick Z10 ile 10 tekrarlı döngüsel olarak sıkıştırma testleri gerçekleştirmiştir. Her bir döngüsel eğrinin histerezis değerinden absorplanan enerji değerleri  $\text{mJ/cm}^3$  olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan enerji değerlerinin kullanılan silikonun tipine, hızlandırıcının tipine ve ışınlama dozunu bağlı olarak nasıl değiştiği belirlenmiştir. Hazırlanan elastomerlerin enerji sönümlenme kapasitelerinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

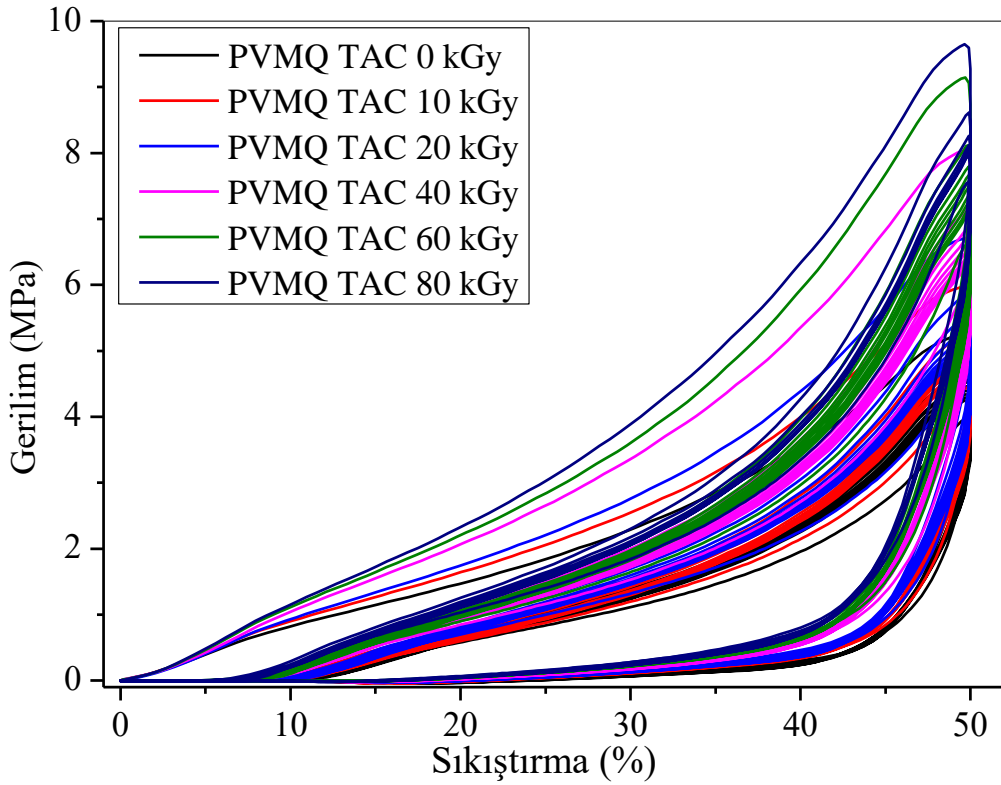
### **4.7.1. İyonlaştırıcı Radyasyonun PVMQ Elastomerlerinin Enerji Sönümlenme Özelliklerine Etkisi**

İyonlaştırıcı radyasyonun PVMQ silikon örneklerin etkisini incelemek amacıyla 10, 20, 40, 60 ve 80 kGy ışınlanmış disklerle %50 oranında 10 kez sıkıştırma geri bırakma uygulanmıştır. İleri ve geri yönde gidiş-geliş eğrilerinin altında kalan alandan absorplanan enerji değeri hesaplanmıştır. PVMQ elastomerlerinin % sıkıştırma-kuvvet eğrileri Şekil 4.121. – 4.125.' de verilmiştir.

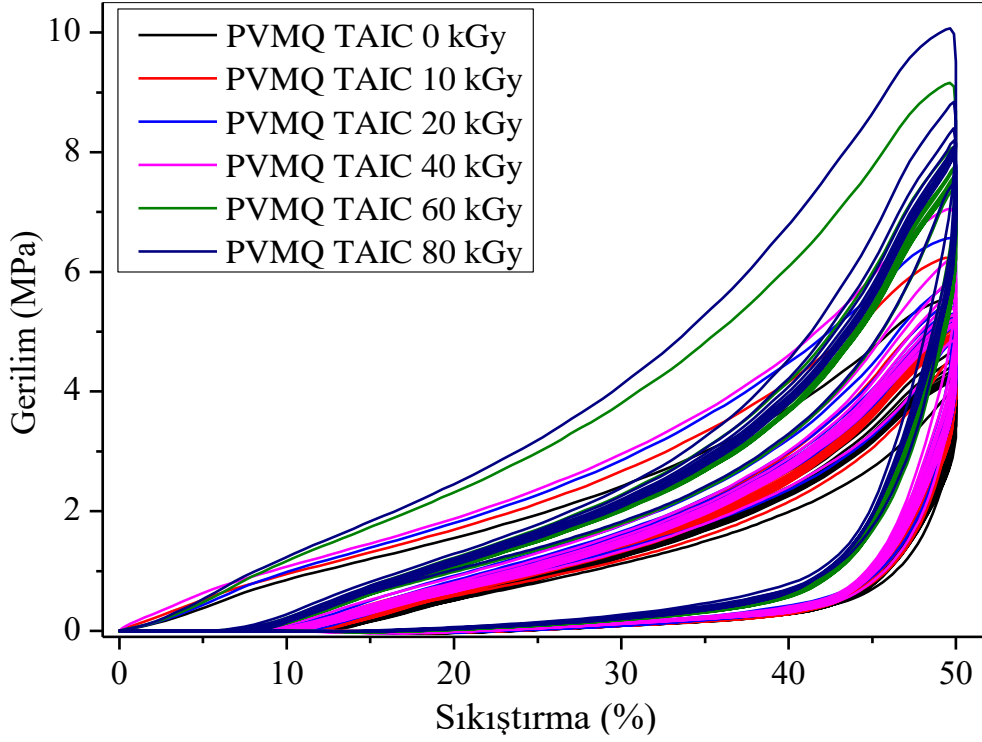




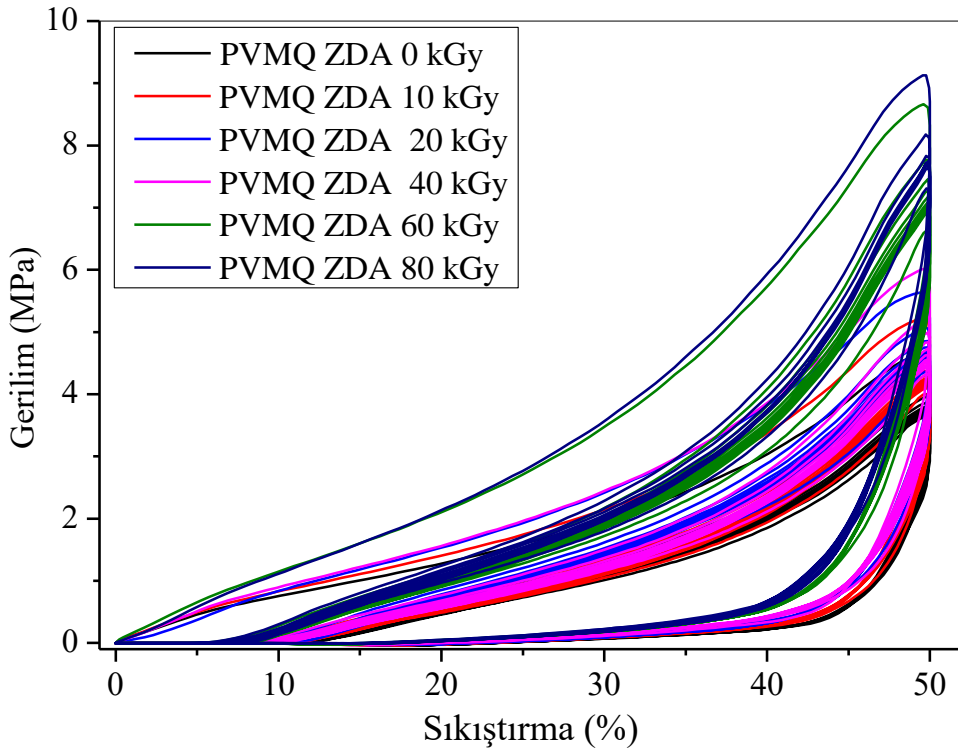
Şekil 4.121. PVMQ elastomerinin sıkıştırma-kuvvet eğrisinin 10 döngü sayısı ve doz ile değişimi.



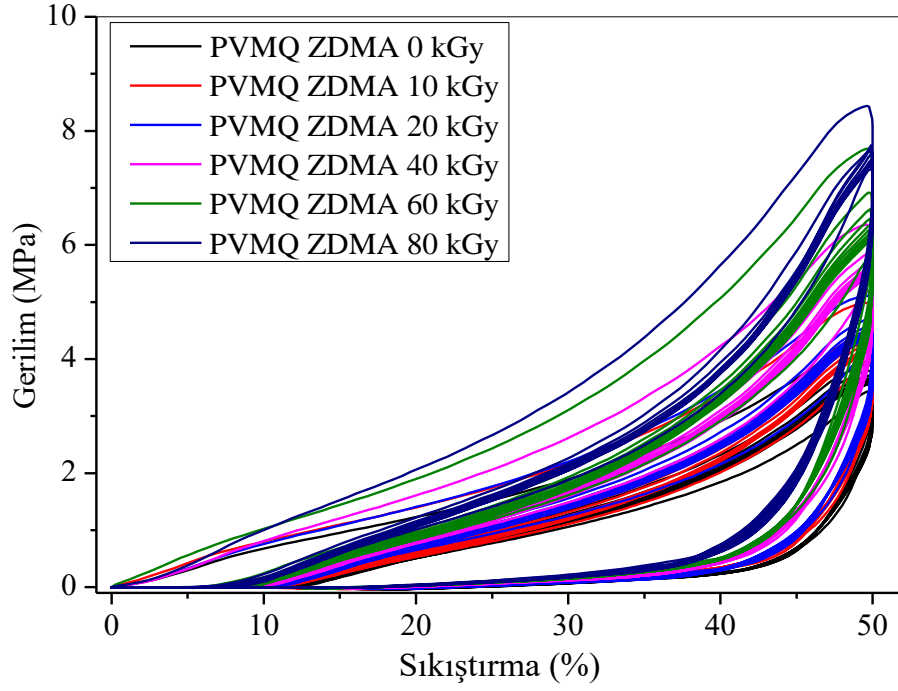
Şekil 4.122. PVMQ-TAC elastomerinin sıkıştırma-kuvvet eğrisinin 10 döngü sayısı ve doz ile değişimi.



Şekil 4.123. PVMQ-TAIC elastomerinin sıkıştırma-kuvvet eğrisinin 10 döngü sayısı ve doz ile değişimi.

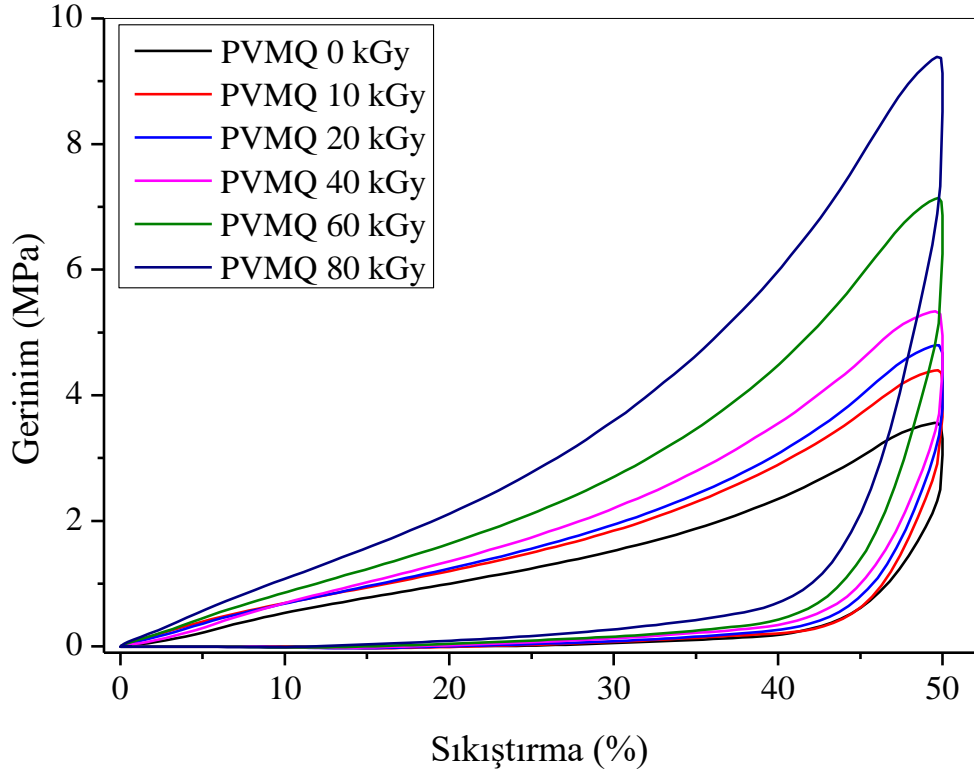


Şekil 4.124. PVMQ-ZDA elastomerinin sıkıştırma-kuvvet eğrisinin 10 döngü sayısı ve doz ile değişimi.

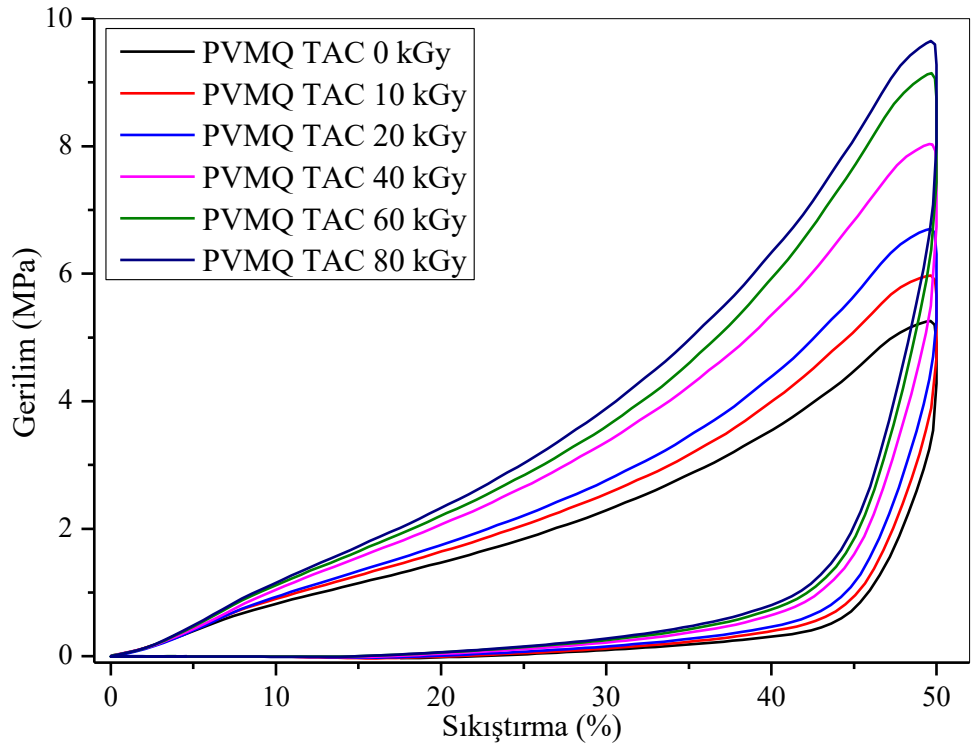


**Şekil 4.125.** PVMQ-ZDMA elastomerinin sıkıştırma-kuvvet eğrisinin 10 döngü sayısı ve doz ile değişimi.

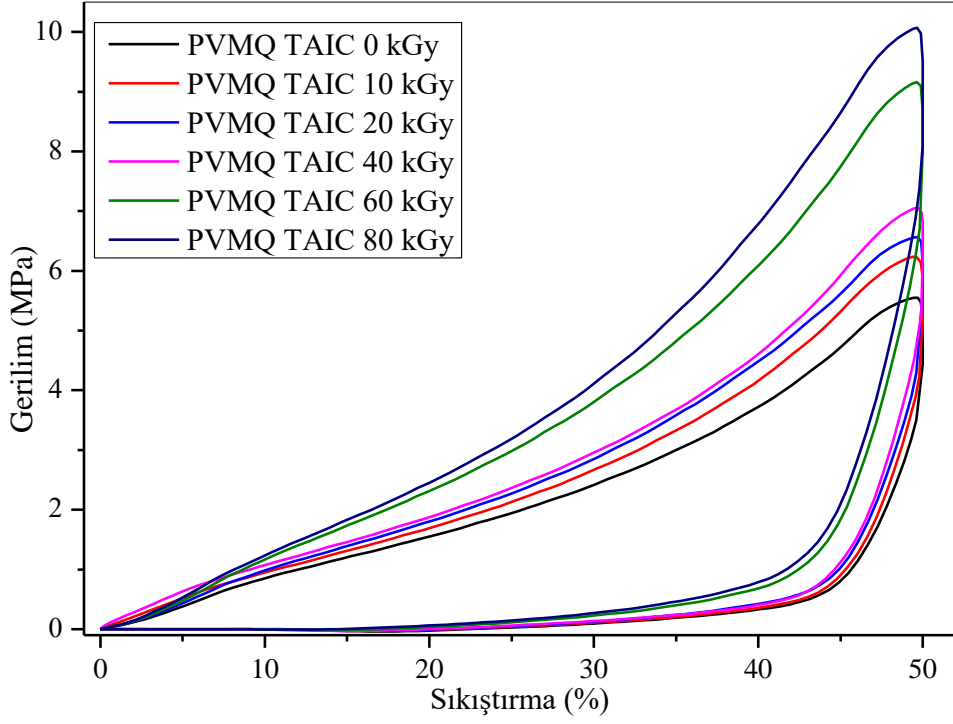
Farklı tip ko-ajanlar kullanılarak ısı olarak kürleştirilmiş olan PVMQ silikon disklerin farklı doz iyonlaştırıcı radyasyonun örneklerin üzerine etkisini basma kuvveti ile ilk karşılaştığı andaki davranışlarını, karışımların 1. döngüdeki göstermiş olduğu mekanik özellikler ile tespit edilir. Bu nedenle, PVMQ karışımlarının 1. sıkıştırma ve geri salma davranışların ışınlama dozu oranı ile nasıl değiştiği aşağıda **Şekil 4.126.-4.130.**'da verilmiştir.



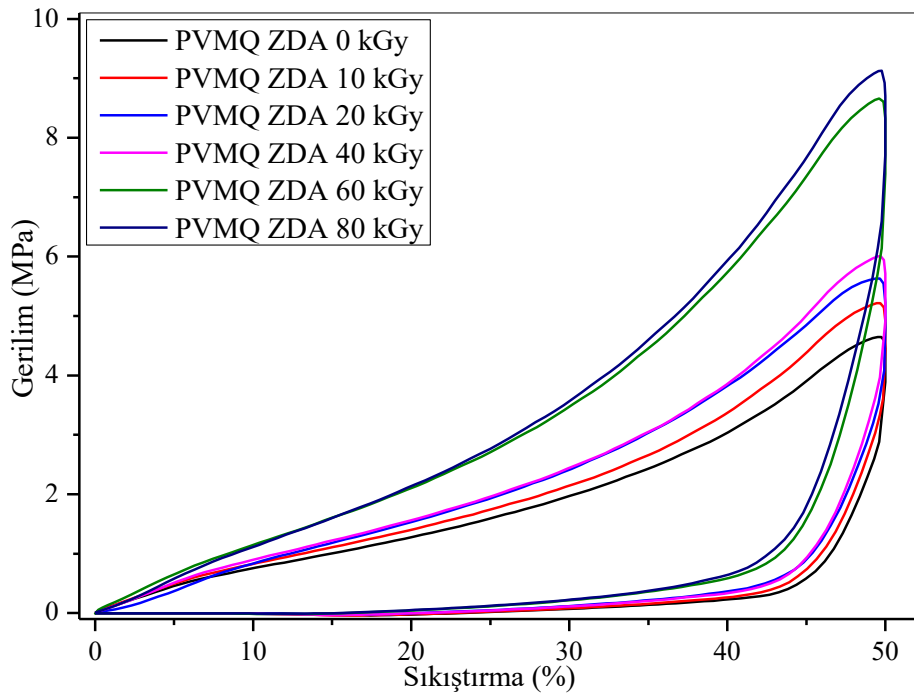
Şekil 4.126. PVMQ elastomerinin sıkıştırma-kuvvet eğrisinin 1. döngü ve doz ile değişimi.



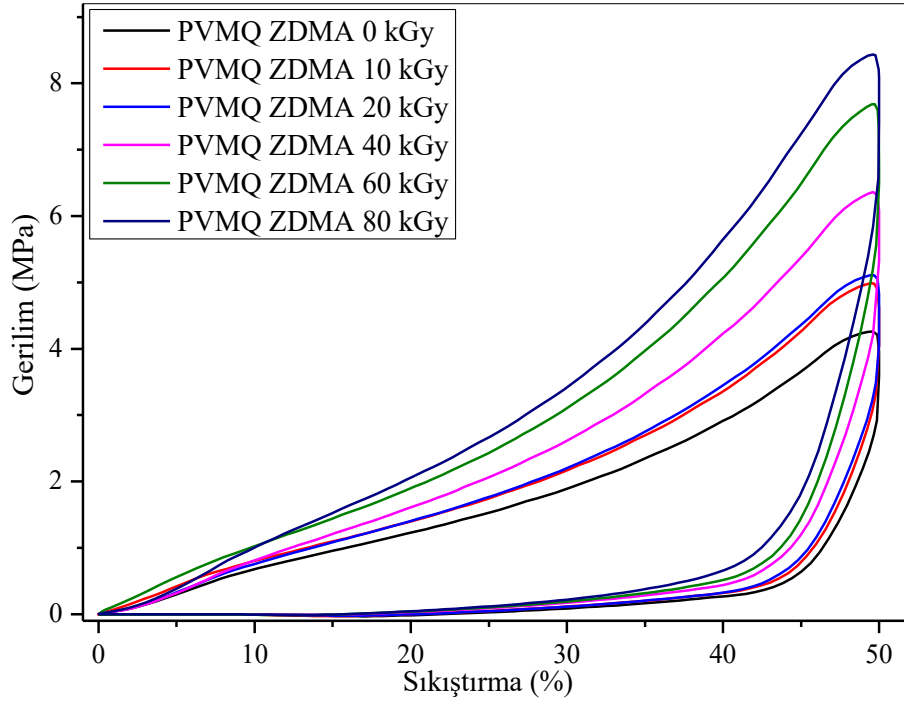
Şekil 4.127. PVMQ-TAC elastomerinin sıkıştırma-kuvvet eğrisinin 1. döngü ve doz ile değişimi.



Şekil 4.128. PVMQ-TAIC elastomerinin sıkıştırma-kuvvet eğrisinin 1. döngü ve doz ile değişimi.



Şekil 4.129. PVMQ-ZDA elastomerinin sıkıştırma-kuvvet eğrisinin 1. döngü ve doz ile değişimi.



**Şekil 4.130.** PVMQ-ZDMA elastomerinin sıkıştırma-kuvvet eğrisinin 1. döngü ve doz ile değişimi.

**Şekil 4.126.-4.130.** incelendiğinde birinci %50 oranında sıkıştırmadaki görülen maksimum kuvvet değerinin ışınlama dozuyla birlikte artış gösterdiği görülmüştür. PVMQ karışımlarının ışınlama dozuna bağlı olarak %50 sıkıştırmadaki ölçülen maksimum kuvvet değerleri aşağıda **Tablo 4.23.** 'de verilmiştir.

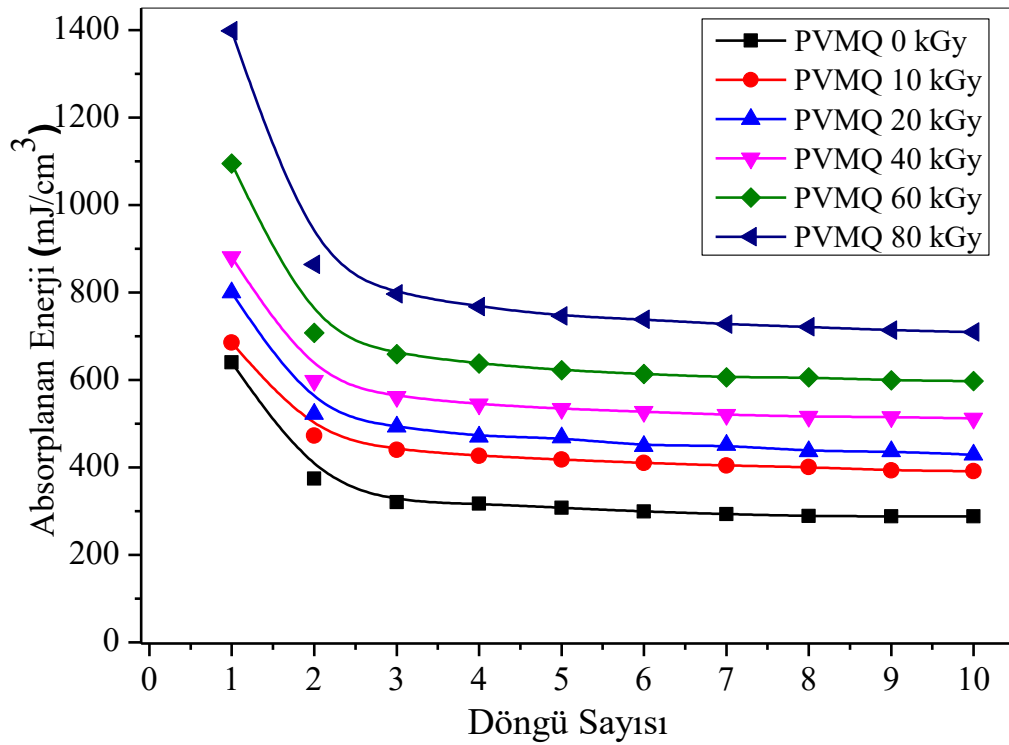
**Tablo 4.23.** PVMQ karışımlarının ışınlama dozuna bağlı %50 sıkıştırmadaki kuvvet değerleri.

Doz	PVMQ	PVMQ TAC	PVMQ TAIC	PVMQ ZDA	PVMQ ZDMA
	F <sub>mak</sub> (MPa)	F <sub>mak</sub> (MPa)	F <sub>mak</sub> (MPa)	F <sub>mak</sub> (MPa)	F <sub>mak</sub> (MPa)
<b>0 kGy</b>	3,56	5,26	5,55	4,65	4,26
<b>10 kGy</b>	4,40	5,97	6,23	5,22	4,99
<b>20 kGy</b>	4,80	6,70	6,57	5,63	5,11
<b>40 kGy</b>	5,34	8,03	7,05	6,01	6,36
<b>60 kGy</b>	7,14	9,14	9,16	8,66	7,69
<b>80 kGy</b>	9,39	9,65	10,07	9,13	8,44

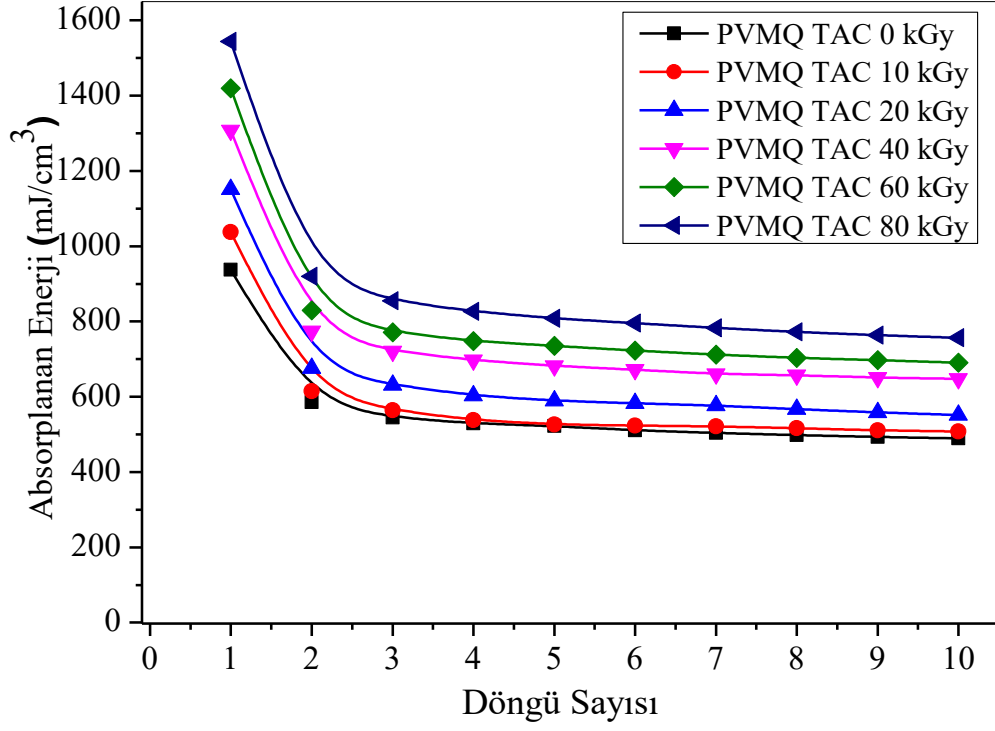
Yukarıda **Tablo 4.23'** de görüleceği gibi ışınlama öncesi en düşük kuvvet değeri 3,56 MPa ile PVMQ karışımına ait iken en yüksek sıkıştırma kuvvet 5,55 MPa ile PVMQ-TAIC karışımına aittir. 80 kGy ışınlama sonrası en fazla kuvvet artışı PVMQ karışımında

gözlenmiş olup 3,56 MPa' dan 9,39 MPa' a yükselerek %163,8'lik artmıştır. PVMQ elastomer karışımlarının 80 kGy ışınlama sonrası kullanılan ko-ajan tiplerine göre değerlendirilecek olursak PVMQ-TAIC 5,55 MPa'dan 10,07 MPa'a, PVMQ-TAC 5,26 MPa' dan 9,65 MPa' a, PVMQ-ZDMA 4,26 MPa'dan 8,44 MPa' a ve PVMQ-ZDA 4,65 MPa' dan 9,13 MPa'a, sırasıyla %81,4' lük, %83,5' lik, %96,3' lük, %98,1' lik artmıştır. Tip I ko-ajanların ışınlama sonrası %50 sıkıştırmadaki kuvvet artışları %81-84 arası gerçekleşmişken, Tip II ko-ajan içeren PVMQ karışımlarında bu artış %96-98 arasında gerçekleşmiştir.

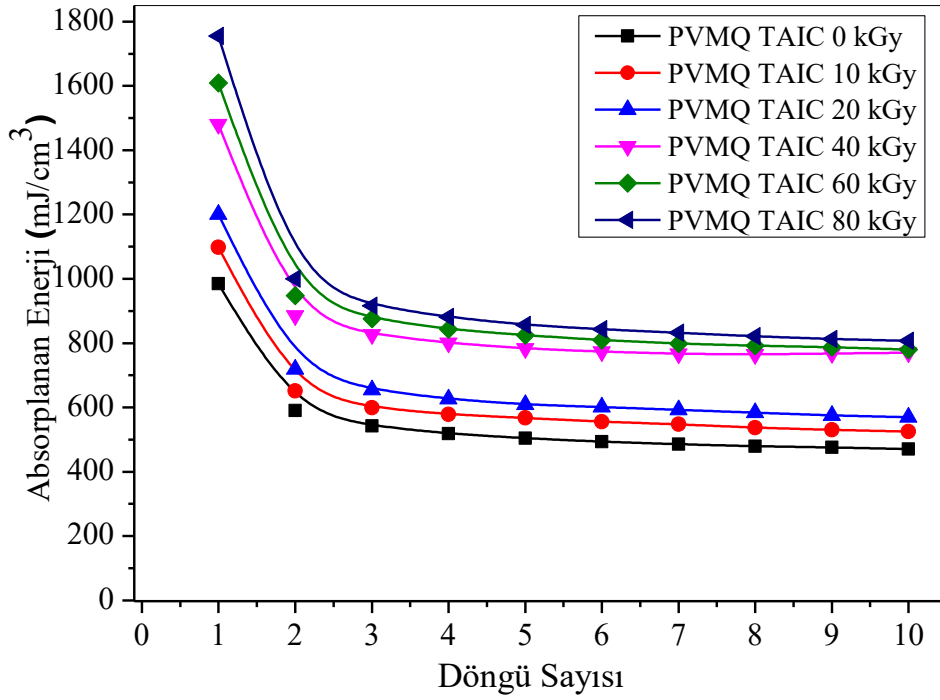
10 döngülü %50 sıkıştırma testindeki her bir döngünün absorpladığı enerji değerleri  $\text{mJ}/\text{cm}^3$  olarak hesaplanmış ve döngü sayısı ve doz ile değişimini Şekil 4.131.- 4.135.'de verilmiştir.



Şekil 4.131. PVMQ elastomerinin sıkıştırma sırasında absorpladığı enerjinin döngü sayısı ve doz ile değişimi.

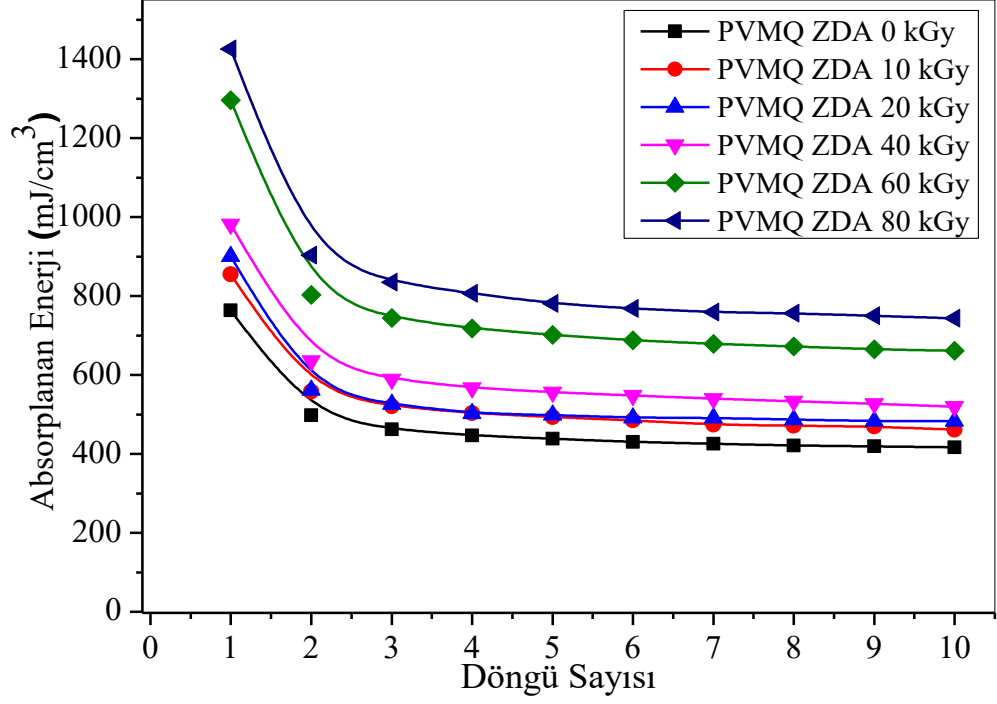


Şekil 4.132. PVMQ-TAC elastomerinin sönmülediği enerjinin döngü sayısı ve doz ile değişimi.

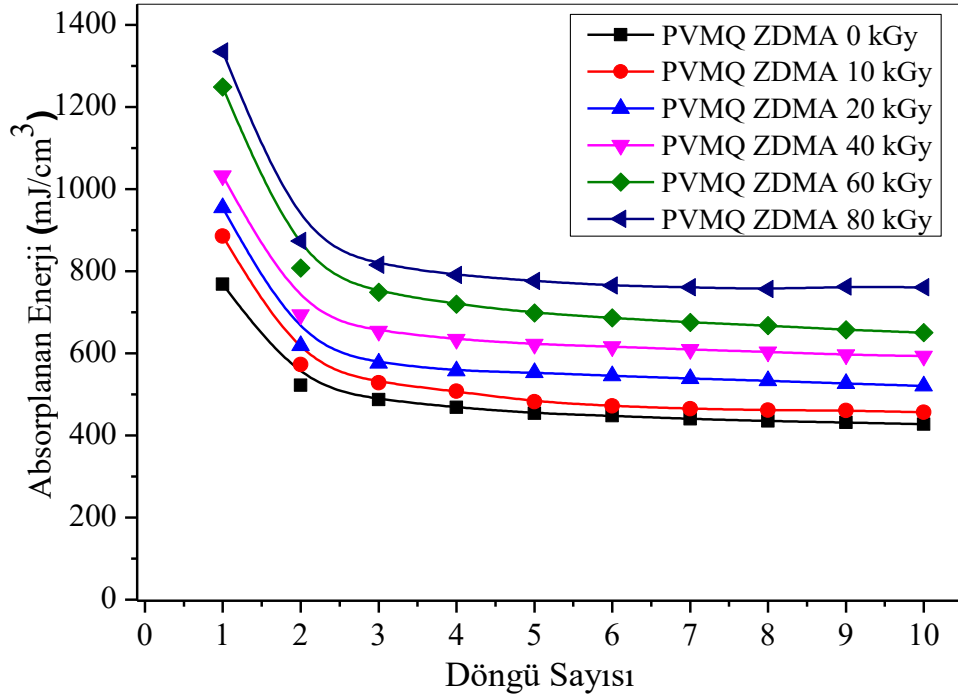


Şekil 4.133. PVMQ-TAIC elastomerinin sönmülediği enerjinin döngü sayısı ve doz ile değişimi.





Şekil 4.134. PVMQ-ZDA elastomerinin sönümlediği enerjinin döngü sayısı ve doz ile değişimi.



Şekil 4.135. PVMQ-ZDMA elastomerinin sönümlediği enerjinin döngü sayısı ve doz ile değişimi.

PVMQ örneklerine ait 10 döngülü %50 sıkıştırma testindeki her bir döngünün absorpladığı enerji değerleri ayrıca aşağıda **Tablo 4.24.**' de verilmiştir.

**Tablo 4.24.** PVMQ örneklerine ait 10 döngülü %50 sıkıştırma her bir döngüde absorplanan enerji miktarı (mJ/cm<sup>3</sup>).

	Doz (kGy)	Döngü Sayısı									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PVMQ (mJ/cm <sup>3</sup> )	0	640,4	374,0	320,7	316,7	307,7	299,2	293,1	289,1	287,6	287,8
	10	685,4	472,7	439,8	426,3	417,9	410,4	404,6	401,1	393,4	391,1
	20	799,9	522,1	492,9	469,8	468,0	448,4	451,1	436,5	436,7	428,6
	40	880,9	598,4	561,8	544,5	534,2	527,6	520,3	516,0	515,6	511,8
	60	1094,6	707,4	658,4	637,1	622,1	613,4	605,8	605,5	598,7	597,7
	80	1398,2	863,5	796,5	767,4	745,9	737,9	727,4	720,9	713,3	708,9
PVMQ TAC (mJ/cm <sup>3</sup> )	0	937,7	585,4	544,9	529,5	522,6	511,1	504,2	497,7	493,4	488,9
	10	1037,8	614,6	564,1	537,7	526,1	522,9	521,0	516,1	510,9	507,5
	20	1151,0	675,6	631,1	603,2	589,2	582,9	577,0	567,4	558,7	552,0
	40	1307,7	774,6	720,9	697,2	681,4	672,0	660,6	657,1	651,2	647,5
	60	1419,9	829,9	770,8	747,9	735,4	723,0	711,6	703,5	697,5	690,2
	80	1544,2	920,4	855,0	826,7	808,1	795,7	783,3	772,3	763,9	757,0
PVMQ TAIC (mJ/cm <sup>3</sup> )	0	985,3	590,5	542,2	518,2	504,1	493,8	485,4	479,4	475,5	470,9
	10	1097,8	651,3	599,3	577,8	567,1	555,6	547,9	537,3	530,4	525,4
	20	1201,0	718,8	654,3	626,8	608,6	601,5	592,6	583,3	574,7	569,9
	40	1480,5	885,2	826,5	800,5	782,9	773,0	766,4	764,8	767,9	769,7
	60	1609,5	947,3	875,4	842,9	824,8	809,2	798,9	792,2	787,2	779,4
	80	1754,8	999,8	916,2	881,0	856,3	842,7	832,2	821,4	812,9	806,9
PVMQ ZDA (mJ/cm <sup>3</sup> )	0	763,3	497,6	462,1	446,4	438,5	430,8	425,9	421,2	419,1	416,3
	10	854,9	558,2	521,0	503,8	493,2	485,6	474,0	471,6	469,5	461,2
	20	901,0	561,7	526,5	502,4	498,7	491,5	491,5	486,8	483,6	483,3
	40	982,1	636,0	589,7	567,6	556,0	548,0	540,2	533,5	527,2	520,3
	60	1295,8	802,9	744,3	717,6	701,6	688,1	679,1	672,1	665,1	661,0
	80	1425,6	903,8	835,4	806,5	780,8	768,0	759,1	756,2	749,9	744,0
PVMQ ZDMA (mJ/cm <sup>3</sup> )	0	768,4	522,3	487,4	468,3	453,5	447,9	440,2	435,0	431,8	427,5
	10	885,6	572,1	528,2	507,2	481,8	471,4	465,2	461,3	460,3	456,3
	20	954,6	619,0	575,7	557,2	552,8	545,6	538,6	533,1	526,3	520,4
	40	1031,8	694,2	653,7	634,3	622,1	616,0	609,1	603,2	596,5	592,7
	60	1248,4	807,9	748,3	719,1	698,0	686,3	675,1	667,2	656,9	650,6
	80	1334,4	873,0	815,5	790,1	775,8	764,6	760,2	756,5	761,9	760,4

Tablo 4.24.' de görüleceği gibi ışınlama dozu arttıkça ilk döngülerdeki absorplanan enerji değeri de ışınlama dozuna bağlı olarak artmıştır. PVMQ örneklerinin ilk döngülerindeki

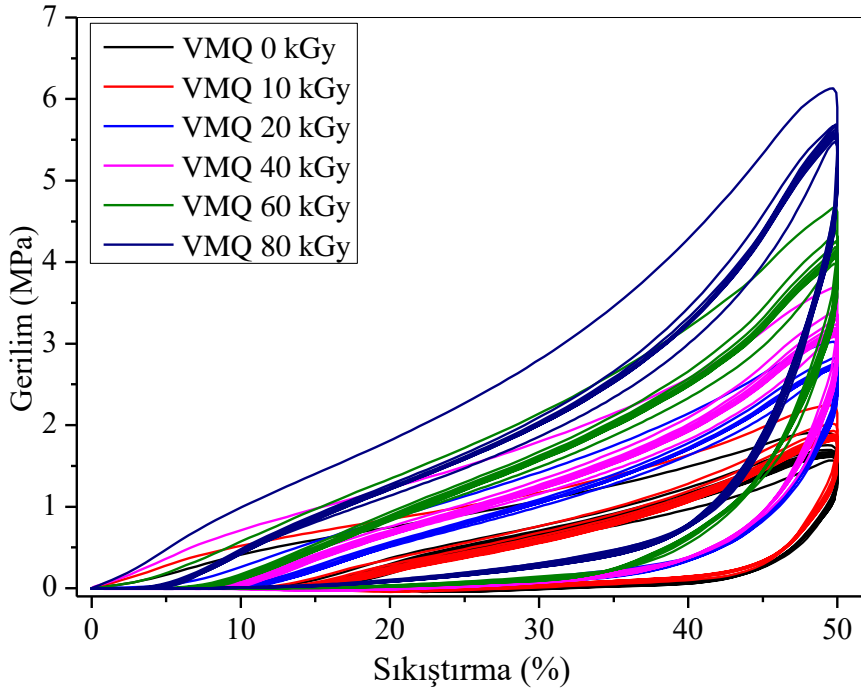
absorpladığı enerji değerlerine bakıldığında en düşük enerji sönümleyen karışım ko-ajan içermeyen PVMQ karışımına ait olup  $640,4 \text{ mJ/cm}^3$  dür. Bu değer PVMQ-TAC, PVMQ-ZDMA ve PVMQ-TAC karışımları için sırasıyla  $937,7 \text{ mJ/cm}^3$ ,  $768,4 \text{ mJ/cm}^3$ ,  $763,3 \text{ mJ/cm}^3$ ’dür. En yüksek enerji sönümlenmesi PVMQ-TAIC karışımında gözlenmiş olup  $985,3 \text{ mJ/cm}^3$  enerji absorplamıştır. 80 kGy ışınlama sonrası PVMQ karışımlarında ilk döngüdeki enerji absorplama en fazla PVMQ-TAIC karışımında gözlenmiştir. PVMQ-TAIC karışımı  $1754,8 \text{ mJ/cm}^3$  enerji absorplamıştır. PVMQ örneklerine ait %50 sıkıştırma ışınlama öncesi ve sonrası ilk döngüde absorplanan enerji miktarı PVMQ karışımında  $640,4 \text{ mJ/cm}^3$  ‘den  $1398,2 \text{ mJ/cm}^3$  ‘e yükselerek %118,4’ lük artış gözlenmiştir. En düşük artış PVMQ-TAC karışımında gözlenmiş olup  $937,7 \text{ mJ/cm}^3$  ‘den  $1544,2 \text{ mJ/cm}^3$  ‘e %64,7’ lik artış gözlenmiştir. 80 kGy ‘lık ışınlama sonrası 1. ve 10 döngü arasındaki en az düşüşü PVMQ-ZDMA karışımında gözlenmiş olup  $1334,4 \text{ mJ/cm}^3$  ‘den  $760 \text{ mJ/cm}^3$  ‘e %43,0’ lik azalma göstermiştir. Tüm PVMQ karışımlarında 80 kGy ışınlama sonrası genel düşüş yaklaşık %53 civarında gerçekleşmiştir.

Isıl olarak kürleştirilmiş olan PVMQ elastomer hamurlarının sıkıştırma testlerinin 1. döngüdeki en yüksek sıkıştırma kuvvet değerleri sırasıyla Tip II ko-ajan içeren ve Tip I koajan içeren karışımlarda gözlenmiştir. Çapraz bağlayıcı ko-ajanların çapraz bağlanma sırasında gerçekleşen reaksiyonların artması ile birlikte PVMQ elastomerimizin kürleşme esnasında çapraz bağ yoğunluğunun artmasından kaynaklanmaktadır. Daha önceki ölçümlerde sertlik, jel fraksiyonu ve mekanik test değerlerinden ÇBY yoğunluklarının kullanılan ko-ajanların türüne bağlı olarak arttığını gözlemlenmişti. İyonlaştırıcı radyasyonun doz artışıyla PVMQ elastomerlerin ilk sıkıştırmadaki kuvvet değerlerinin de arttığı gözlemlendi. PVMQ elastomerlerin 10 döngülü sıkıştırma testlerinde sıkıştırma kuvvet değerinde olduğu gibi artış gözlemlenmiştir. Işınlama dozuyla PVMQ elastomer disklerimizin absorpladığı enerji değerleri artmıştır. PVMQ vulkanizatlarımız iyonlaştırıcı radyasyon ile çapraz bağlanmaya katılmamış olan polimer zincirlerimiz ışınlama ile yeni çapraz bağlanma reaksiyonları vermesi veya mevcut çapraz bağlanmış olan polimer zincirlerin tekrardan farklı noktalardan çapraz bağlanmasıdır.

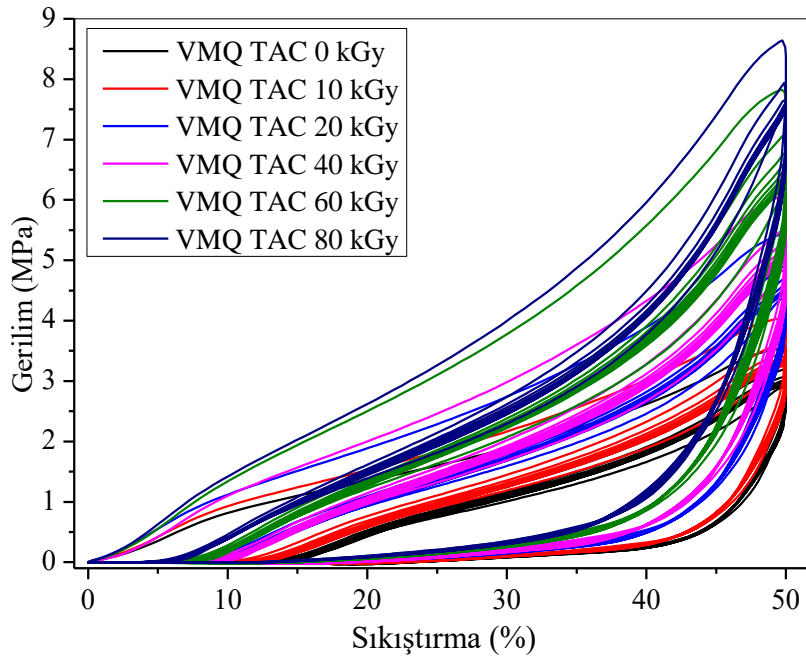
#### **4.7.2. İyonlaştırıcı Radyasyonun VMQ Elastomeri Üzerine Etkisi**

İyonlaştırıcı radyasyonun VMQ silikon örneklerin etkisini incelemek için PVMQ elastomerlerinde olduğu gibi ko-ajan içermeyen ve Tip I ve Tip II ko-ajan içeren karışımlar 16 mm çaplı 5,75 mm yüksekliğe sahip kalıplar içerisinde kürleştirildikten sonra farklı dozlarda elektron demetleriyle ışınlanmıştır. Bu örneklere daha sonra PVMQ

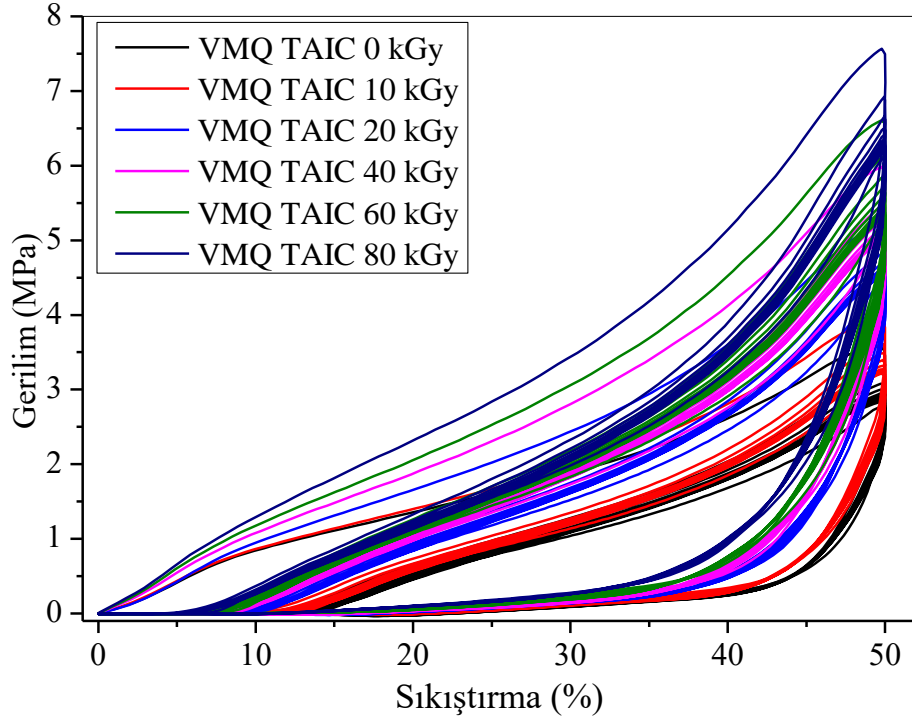
ile aynı koşullarda 10 tekrarlı %50 sıkıştırma uygulanmış ve enerji sönümleme kapasiteleri incelenmiştir. VMQ silikon örneklerin 10 tekrarlı sıkıştırma kuvvet eğrileri Şekil 4.136.- 4.140.'de verilmiştir.



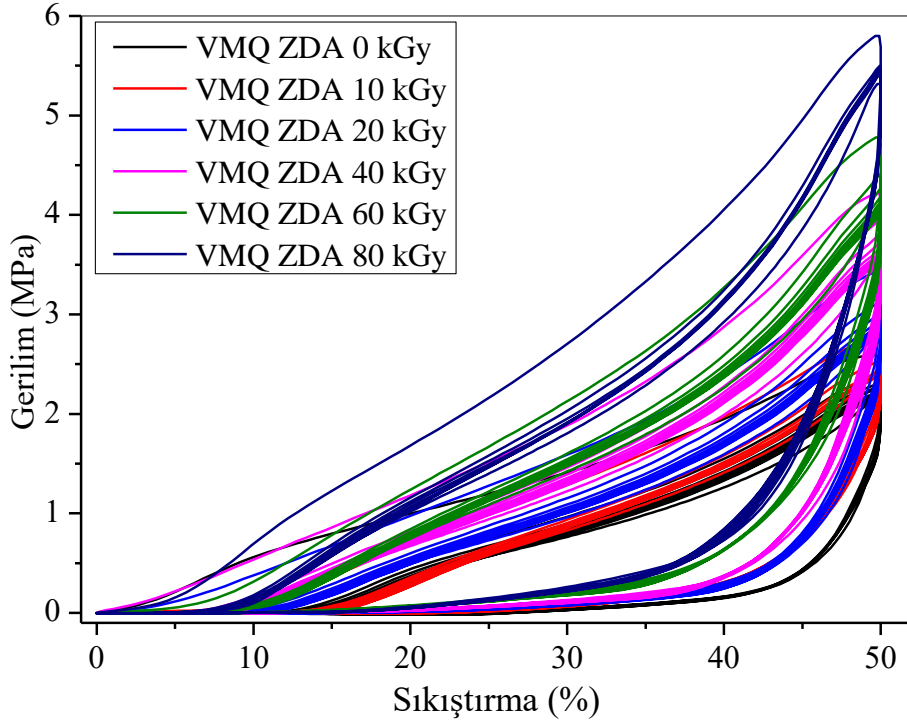
Şekil 4.136. VMQ elastomerinin sıkıştırma-kuvvet eğrisinin döngü sayısı ve doz ile değişimi.



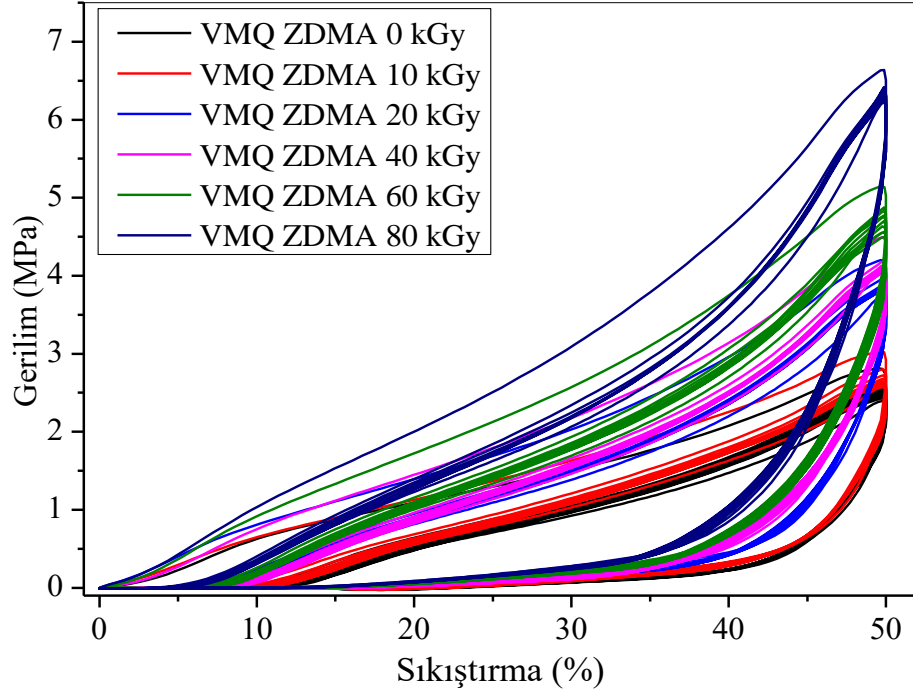
Şekil 4.137. VMQ-TAC elastomerinin sıkıştırma-kuvvet eğrisinin döngü sayısı ve doz ile değişimi.



Şekil 4.138. VMQ-TAIC elastomerinin sıkıştırma-kuvvet eğrisinin döngü sayısı ve doz ile değişimi.



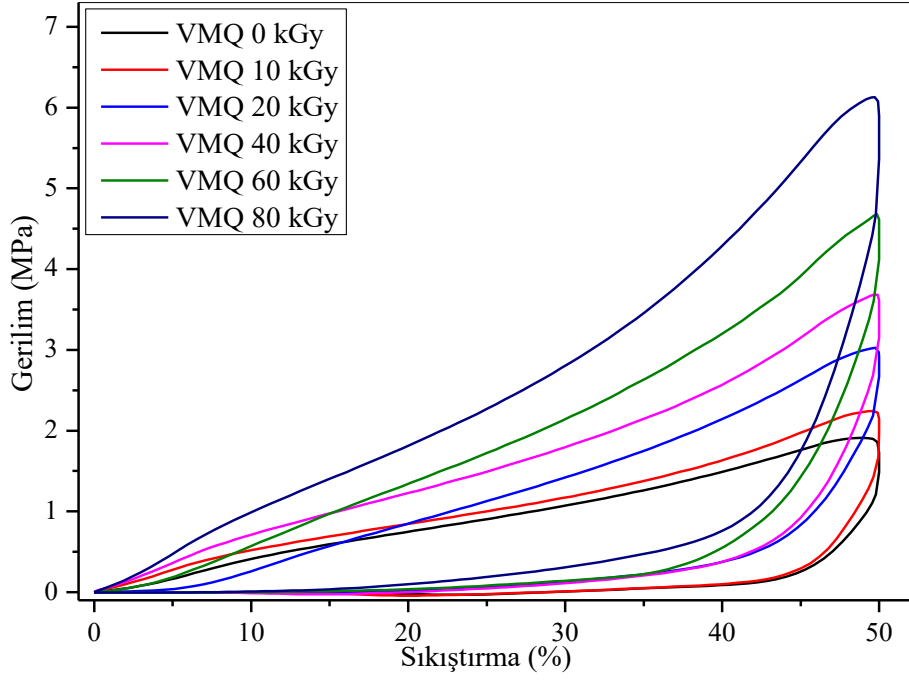
Şekil 4.139. VMQ-ZDA elastomerinin sıkıştırma-kuvvet eğrisinin döngü sayısı ve doz ile değişimi.



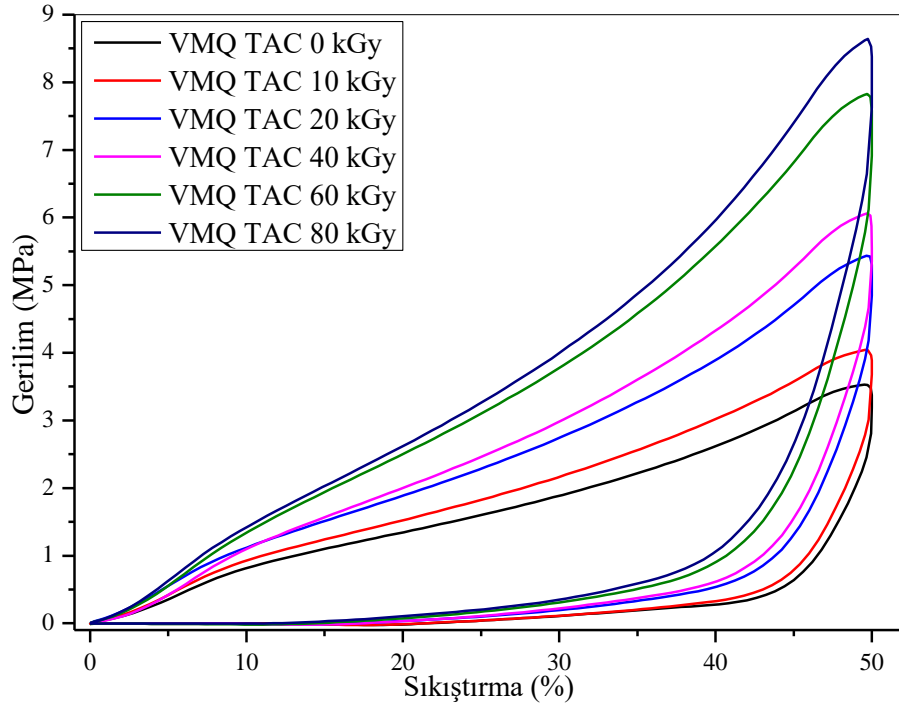
**Şekil 4.140.** VMQ-ZDMA elastomerinin sıkıştırma-kuvvet eğrisinin döngü sayısı ve doz ile değişimi.

VMQ elastomerleri içinde PVMQ elastomerlerinde olduğu gibi birinci %50 oranında sıkıştırmadaki görülen maksimum kuvvet değerinin ışınlama dozuyla birlikte artış gösterdiği göstermiştir.

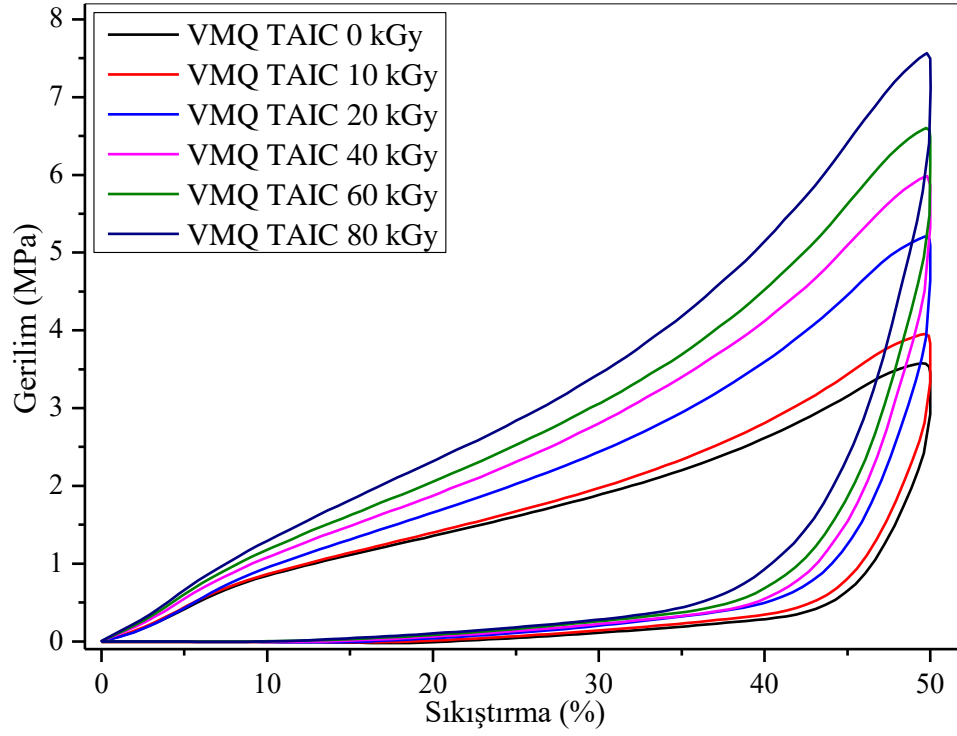
Farklı tip ko-ajanlar kullanılarak ısıl olarak kürleştirilmiş olan VMQ silikon disklerin farklı doz iyonlaştırıcı radyasyonun örneklerin üzerine etkisini basma kuvveti ile ilk karşılaştığı andaki davranışlarını, PVMQ karışımlarında olduğu gibi 1. döngüdeki göstermiş olduğu mekanik özellikler ile tespit edilir. Bu nedenle, VMQ karışımlarının 1. sıkıştırma ve geri salma davranışların ışınlama dozu oranı ile nasıl değiştiği aşağıda **Şekil 4.141.-4.145.**'da verilmiştir.



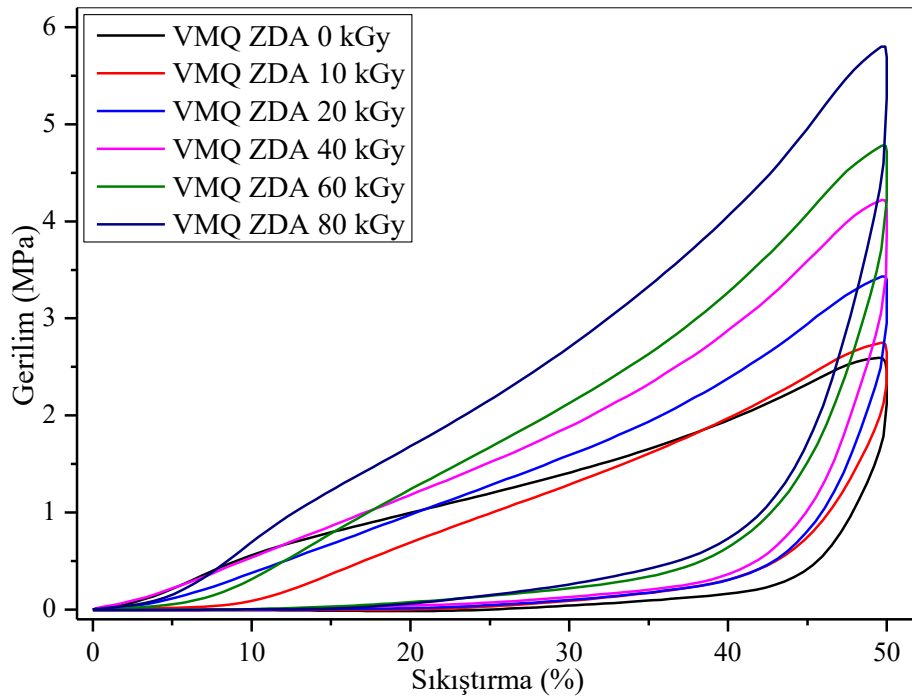
Şekil 4.141. VMQ elastomerinin sıkıştırma-kuvvet eğrisinin 1. döngü ve doz ile değişimi.



Şekil 4.142. VMQ-TAC elastomerinin sıkıştırma-kuvvet eğrisinin 1. döngü ve doz ile değişimi.

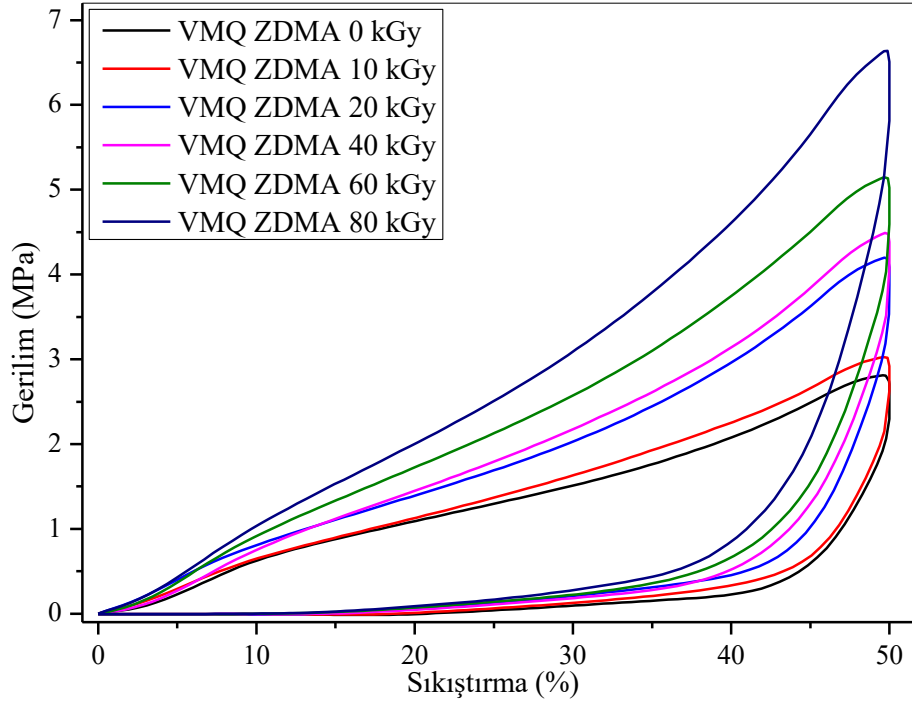


Şekil 4.143. VMQ-TAIC elastomerinin sıkıştırma-kuvvet eğrisinin 1. döngü ve doz ile değişimi.



Şekil 4.144. VMQ-ZDA elastomerinin sıkıştırma-kuvvet eğrisinin 1. döngü ve doz ile değişimi.





**Şekil 4.145.** VMQ-ZDMA elastomerinin sıkıştırma-kuvvet eğrisinin 1. döngü ve doz ile değişimi.

VMQ karışımlarının ışınlama dozuna bağlı olarak %50 sıkıştırmadaki ölçülen maksimum kuvvet değerleri aşağıda **Tablo 4.25.** 'de verilmiştir.

**Tablo 4.25.** VMQ karışımlarının ışınlama dozuna bağlı %50 sıkıştırmadaki kuvvet değerleri.

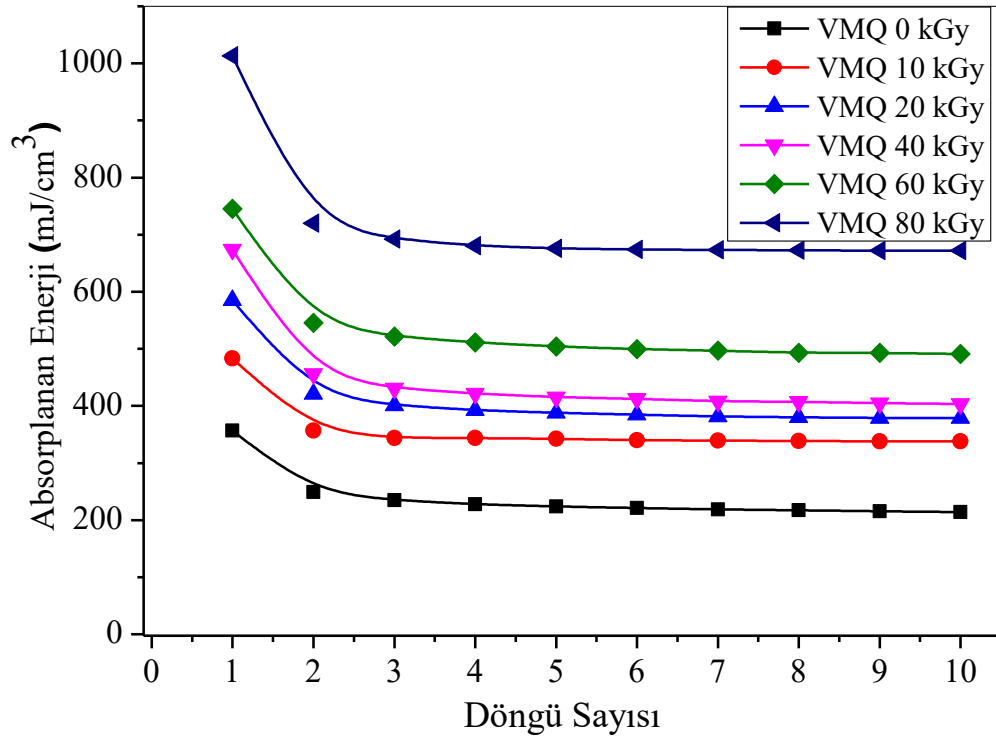
Doz	VMQ	VMQ TAC	VMQ TAIC	VMQ ZDA	VMQ ZDMA
	Fmak (MPa)	Fmak (MPa)	Fmak (MPa)	Fmak (MPa)	Fmak (MPa)
0 kGy	1,91	3,53	3,58	2,59	2,81
10 kGy	2,24	4,04	3,95	2,75	3,03
20 kGy	3,02	5,44	5,21	3,43	4,20
40 kGy	3,68	6,06	5,98	4,22	4,49
60 kGy	4,68	7,83	6,60	4,78	5,15
80 kGy	6,13	8,64	7,56	5,80	6,64

Yukarıda **Tablo 4.25.**' de görüleceği gibi ışınlama öncesi en düşük kuvvet değeri 1,91 MPa ile ko-ajan içermeyen VMQ karışımına ait iken en yüksek sıkıştırma kuvvet 3,58 MPa ile PVMQ-TAIC karışımına aittir. 80 kGy ışınlama sonrası en fazla kuvvet artışı VMQ karışımında gözlenmiş olup 1,91 MPa' dan 6,13 MPa' a yükselerek %220,9'lük artmıştır. 80 kGy ışınlama sonrası VMQ elastomer karışımlarında kullanılan ko-ajan

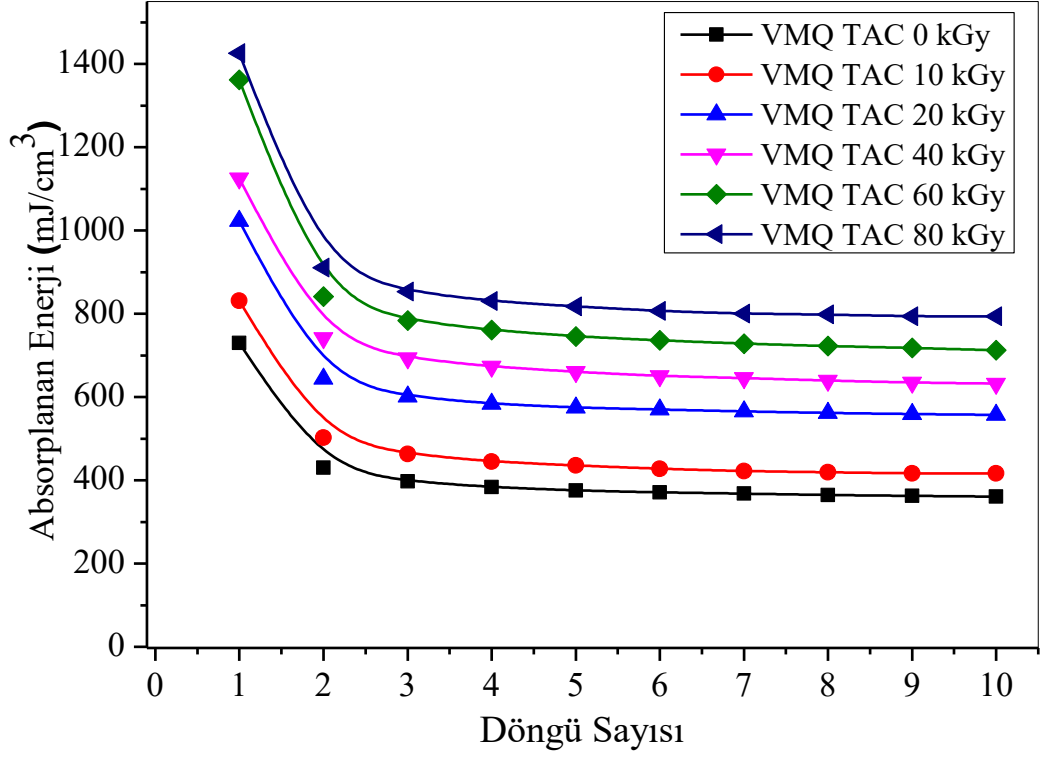
tiplerine göre değerlendirilecek olursak VMQ-TAIC 3,58 MPa'dan 7,56 MPa'a, VMQ-ZDA 2,59 MPa' dan 5,80 MPa' a, VMQ-ZDMA 2,81 MPa'dan 6,64 MPa' a ve VMQ-TAC 3,53 MPa' dan 8,64 MPa'a, sırasıyla %111,2' lik, %123,9' luk, %136,3' lük, %144,8' lik artmıştır. En düşük artış VMQ-TAIC karışımında gözlenmiştir.

PVMQ ile VMQ karışımlarının 0-80 kGy ışınlama dozuna bağlı %50 sıkıştırmadaki kuvvet değerlerinin bakıldığında VMQ karışımlarının sıkıştırmadaki kuvvet değerler artışı PVMQ karışımlarına nazaran daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

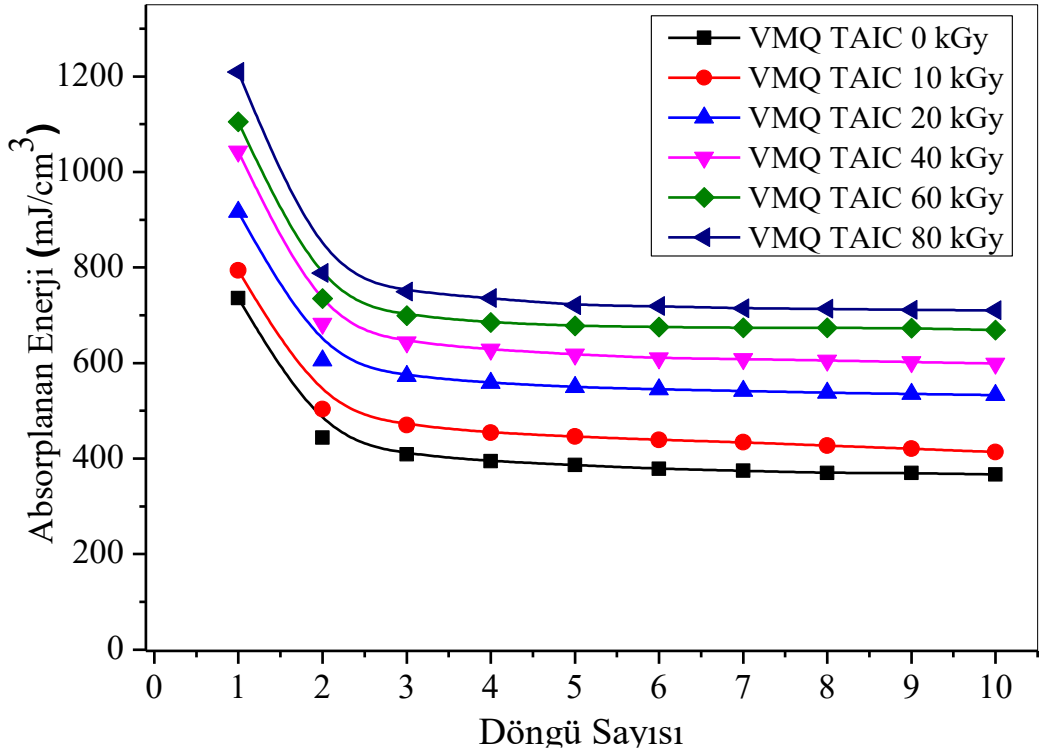
10 döngülü %50 sıkıştırma testindeki her bir döngünün absorpladığı enerji değerleri  $\text{mJ/cm}^3$  olarak hesaplanmıştır. Absorplanan enerjinin döngü sayısı ve doz ile değişimi Şekil 4.146.-4.150.' de verilmiştir.



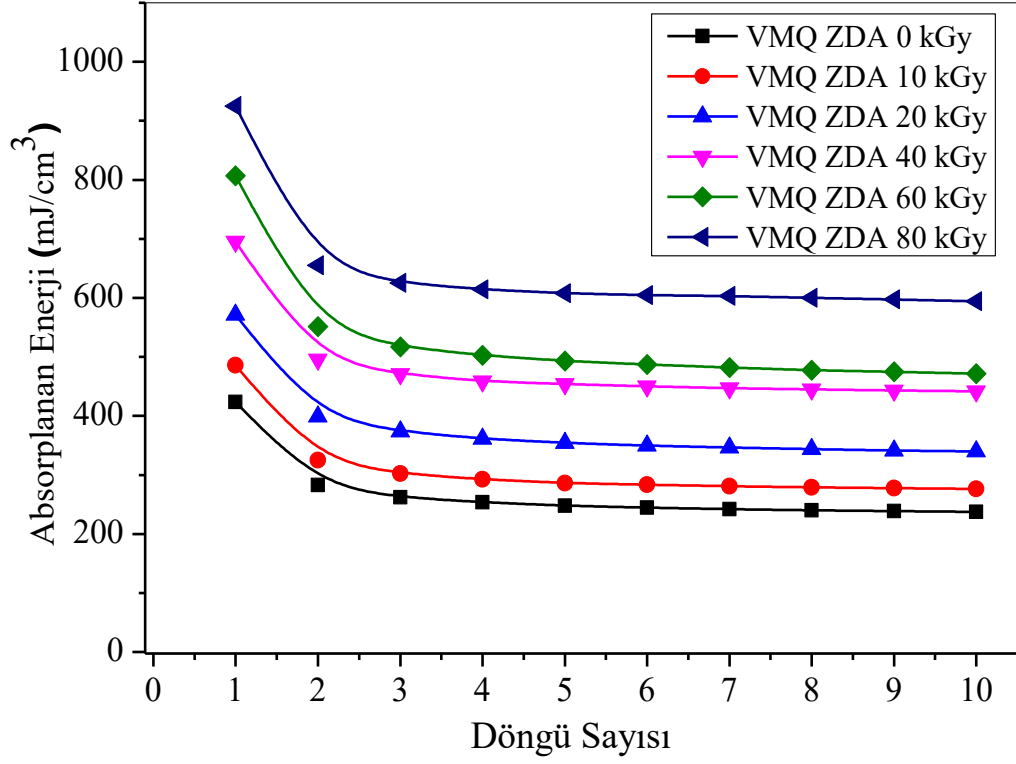
Şekil 4.146. VMQ elastomerinin sıkıştırma sırasında absorpladığı enerjinin döngü sayısı ve doz ile değişimi.



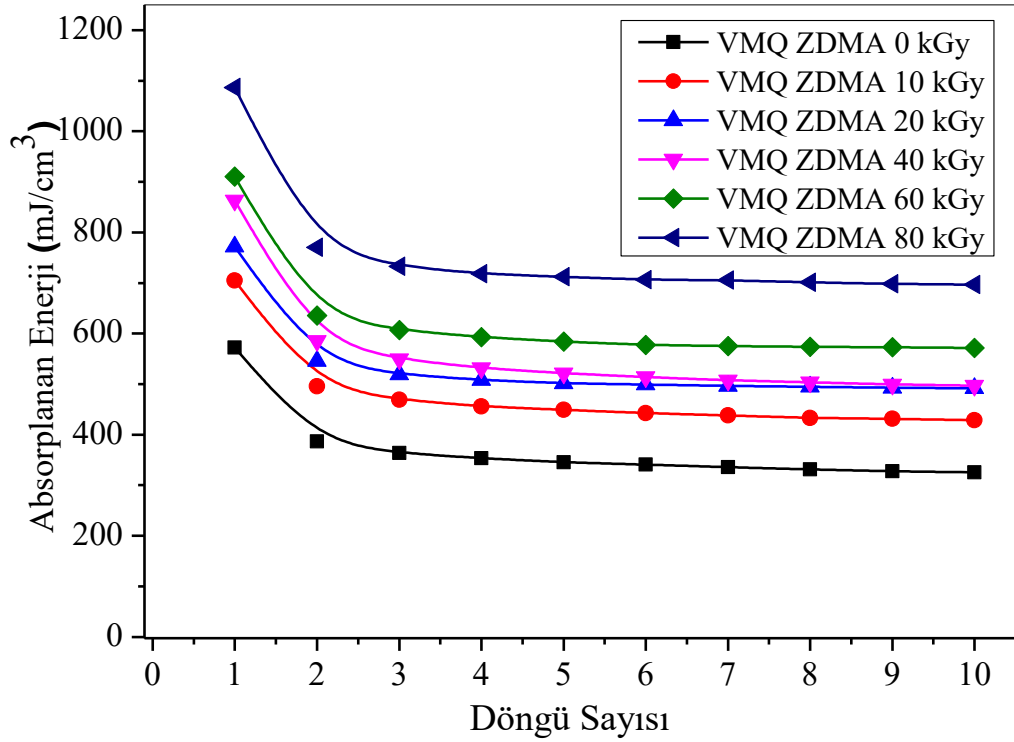
Şekil 4.147. VMQ-TAC elastomerinin sönümlendiği enerjinin döngü sayısı ve doz ile değişimi.



Şekil 4.148. VMQ-TAIC elastomerinin sönümlendiği enerjinin döngü sayısı ve doz ile değişimi.



Şekil 4.149. VMQ-ZDA elastomerinin sönümlendiği enerjinin döngü sayısı ve doz ile değişimi.



Şekil 4.150. VMQ-ZDMA elastomerinin sönümlendiği enerjinin döngü sayısı ve doz ile değişimi.

VMQ örneklerine ait 10 döngülü %50 sıkıştırma testindeki her bir döngünün absorpladığı enerji değerleri aşağıda **Tablo 4.26.**' da verilmiştir.

**Tablo 4.26.** VMQ elastomerinin 10 döngülü %50 sıkıştırmada her bir döngüde absorplanan enerji miktarının doz ile değişimi ( $\text{mJ/cm}^3$ ).

	Doz (kGy)	Döngü Sayısı									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
VMQ ( $\text{mJ/cm}^3$ )	0	356,9	249,3	235,0	227,8	224,1	221,2	218,9	217,2	215,3	214,3
	10	483,3	356,6	344,1	343,5	342,3	340,0	339,3	338,8	338,1	337,7
	20	585,3	420,8	401,1	392,2	387,9	385,0	381,7	380,3	378,8	379,0
	40	673,7	456,3	430,7	421,9	415,4	412,4	408,0	407,2	405,0	403,6
	60	745,3	545,5	521,2	510,9	504,3	499,5	497,1	492,8	493,0	491,0
	80	1012,9	719,8	692,3	680,7	675,6	673,7	673,0	672,4	671,9	672,1
VMQ TAC ( $\text{mJ/cm}^3$ )	0	729,6	430,1	397,8	383,5	375,6	371,0	367,9	364,9	362,7	361,1
	10	831,3	502,4	463,6	445,1	436,0	427,3	422,3	419,0	416,9	416,6
	20	1022,6	644,5	600,9	584,0	575,0	569,6	565,4	561,6	559,5	557,2
	40	1124,9	741,4	693,6	673,1	660,2	650,8	645,7	639,7	635,0	632,5
	60	1361,8	841,0	783,8	761,2	745,2	736,3	728,2	722,7	717,9	712,8
	80	1426,2	910,9	852,9	830,1	817,4	807,0	800,3	798,2	794,0	793,4
VMQ TAIC ( $\text{mJ/cm}^3$ )	0	735,5	444,2	409,2	394,1	386,3	378,5	374,7	369,9	369,5	367,0
	10	793,7	503,8	469,7	454,4	446,3	439,2	434,0	427,5	420,5	413,7
	20	916,5	605,4	572,5	558,3	550,0	544,7	541,6	538,0	535,6	533,2
	40	1042,5	682,8	643,6	628,7	618,4	610,4	608,5	605,2	602,5	599,2
	60	1104,7	734,6	699,4	685,0	677,8	675,0	674,1	673,7	672,9	668,6
	80	1208,8	788,0	749,1	735,5	720,9	719,4	714,2	713,3	711,0	710,5
VMQ ZDA ( $\text{mJ/cm}^3$ )	0	423,7	282,9	262,1	253,4	247,9	244,8	242,0	240,1	239,0	237,6
	10	486,0	324,9	302,2	292,5	286,4	283,2	281,0	279,2	277,4	276,5
	20	571,3	398,9	373,5	361,3	353,9	349,6	346,1	343,6	341,5	339,6
	40	695,1	495,5	470,8	458,9	454,0	450,4	447,2	444,8	442,7	441,9
	60	807,0	551,4	516,9	502,5	492,8	486,8	482,2	477,4	474,9	471,3
	80	924,8	655,1	625,0	614,0	607,9	604,3	603,3	599,9	597,3	594,3
VMQ ZDMA ( $\text{mJ/cm}^3$ )	0	572,0	386,5	363,7	353,3	345,3	340,5	335,9	331,6	327,5	325,6
	10	704,9	495,4	469,0	455,6	449,2	442,7	438,4	432,7	431,4	428,3
	20	771,8	545,4	519,2	508,1	501,6	499,0	496,1	494,7	492,4	491,5
	40	863,1	585,5	549,6	531,5	521,1	513,8	507,6	503,4	499,5	496,9
	60	910,1	635,8	606,8	593,0	584,2	577,1	575,3	573,3	573,3	571,6
	80	1086,7	770,5	732,8	717,7	711,9	706,6	705,9	701,2	698,1	696,5

**Şekil 4.146.-4.150.’** de ve yukarıda **Tablo 4.26.’** da görüleceği gibi ışınlama dozu arttıkça ilk döngülerdeki sönmölen enerji değeri de ışınlama dozuna bağlı olarak artmıştır. VMQ örneğlerinin ilk döngülerindeki sönmölediği enerji değeri bakıldığında en düşük enerji absorplayan karışın ko-ajan içermeyen VMQ karışımına ait olup 356,9 mJ/cm<sup>3</sup> tür. Bunu sırasıyla VMQ-ZDA karışımı (423,7 mJ/cm<sup>3</sup>), VMQ-ZDMA karışımı (572,0 mJ/cm<sup>3</sup>), VMQ-TAC karışımı (729,6 mJ/cm<sup>3</sup>) olarak izlemiştir. En yüksek enerji sönmölenmesi VMQ-TAIC sisteminde gözlenmiş olup 735,5 mJ/cm<sup>3</sup> olarak ölçölmüştür. 80 kGy ışınlanmış örneğler içinde 1. döngü de en fazla enerji absorplayan 1426,2 mJ/cm<sup>3</sup> ile VMQ-TAC karışımında gözlenmiş olup bunu 1208,82 mJ/cm<sup>3</sup> ile VMQ-TAIC, 1086,7 mJ/cm<sup>3</sup> ile VMQ-ZDMA, 1012,9 mJ/cm<sup>3</sup> ile ko-ajan içermeyen VMQ ve 924,8 mJ/cm<sup>3</sup> ile VMQ-ZDA karışımı izlemiştir. 80 kGy ışınlama öncesi ve sonrası %50 sıkıştırmada ilk döngüde absorplanan enerji miktarının en yüksek artış ko-ajan içermeyen VMQ karışımında gözlenmiş olup 356,9 mJ/cm<sup>3</sup> ‘den 1012,9 mJ/cm<sup>3</sup> ‘e %183,8’ lik artış gözlenmiştir. En düşük artış Tip II ko-ajan içeren VMQ-TAC karışımında gözlenmiş olup 735,5 mJ/cm<sup>3</sup> ‘den 1208,8 mJ/cm<sup>3</sup> ‘e %64,3’ lik artış gözlenmiştir. 80 kGy iyonlaştırıcı radyasyon sonrası 1. ve 10 döngü arasındaki en az düşüşü VMQ karışımında gözlenmiş olup 1012,9 mJ/cm<sup>3</sup> ‘den 672,1 mJ/cm<sup>3</sup> ‘e %33,6’ lık azalma göstermiştir.

PVMQ elastomeri için gerçekteşirilmış olan enerji sönmöleme testleri VMQ elastomeri içinde gerçekteşirilmıştir. VMQ elastomerinin sıkıştırma testlerinin 1. döngüdeki en yüksek sıkıştırma kuvvet değeri PVMQ elastomerlerinde göröldüğü gibi sırasıyla Tip II ko-ajan içeren ve Tip I ko-ajan içeren karışımlarda gözlenmiştir. VMQ elastomer karışımlarında iyonlaştırıcı radyasyonun doz artışıyla VMQ elastomerlerinde de ilk sıkıştırmadaki kuvvet değeri de arttığı gözlemlendi. VMQ elastomerlerin 10 döngölü sıkıştırma testlerinde ışınlama dozu artışıyla birlikte VMQ disklerin absorpladığı enerji değeri artmıştır.

Bu sonuçlar iyonlaştırıcı radyasyon ve ko-ajan içermeyen PVMQ elastomerlerin VMQ elastomerlerinden daha fazla enerji absorplayacağını göstermiştir. Enerji sönmölemede kullanılacak olan silikon elastomerler seçimde silikon elastomerin moleköler yapısının önemli bir parametre olduğunu göstermiştir. Isıl küreştirme esnasında kullanılacak olan çapraz bağlayıcı ko-ajanların çapraz bağlanma sırasında gerçekteşen reaksiyonların artması ile birlikte elastomerlerimizin küreşme esnasında çapraz bağ yoğunluğunun artmasından dolayı elastikliği arttırdığı ve enerji sönmöleme kapasitesinin arttırılacağını

göstermiştir. İyonlaştırıcı radyasyonun PVMQ ve VMQ elastomer disklerimizin absorpladığı enerji değerleri artmıştır. İyonlaştırıcı radyasyon ile çapraz bağlanmaya katılmamış olan polimer zincirlerimiz ışınlama ile yeni çapraz bağlanma reaksiyonları vermesi veya mevcut çapraz bağlanmış olan polimer zincirlerin tekrardan farklı noktalardan çapraz bağlanmasıdır. PVMQ ve VMQ elastomerinin enerji sönümlene kapasitesinin kullanılacak Ko-ajan tipie ve ışınlama dozu ile kontrollü olarak arttırılabileceğini göstermiştir.

## 5. TOPLU SONUÇLAR

- Bu tez kapsamında yapılan çalışmaların sonunda ko-ajanların ısıt yöntemlerle kürleştirilmiş silikonların çapraz bağ yoğunluğunun artırılmasında önemli bir yardımcı kimyasal olduğu bulunmuştur.
- PVMQ ve VMQ silikonların ısıt yöntemlerle ko-ajanlar varlığında kürleştirildikten sonra yüksek enerjili iyonlaştırıcı radyasyonla ışınlanması sonucunda çapraz bağ yoğunluğunun ısıt yöntemle ulaşılamayacak kadar artırılabilceği görülmüştür.
- İyonlaştırıcı radyasyonun silikon elastomerlerinin çapraz bağ yoğunluğunu kontrollü olarak artırılmasında önemli bir araç olduğu sonucuna varılmıştır.
- Farklı ölçüm teknikleri kullanılarak PVMQ ve VMQ silikonları için hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları (ÇBY) değerlerinden, ko-ajanların varlığında kürleştirilmiş olan silikon elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğu ko-ajan içermeyen PVMQ ve VMQ elastomerlerinde daha yüksek olduğunu kanıtlanmıştır. Bununla birlikte, Ko-ajan içermeyen PVMQ ve VMQ elastomerlerin çapraz bağlayıcı ko-ajanlar kullanılmadan hazırlanan sistemlerin çapraz bağ yoğunluğu açısından henüz doygunluğu ulaşmadığı için ışınlama ile yeni çapraz bağlanma reaksiyonlarının hızla artmasının bir sonucu olarak ko-ajan içermeyen karışımlarda iyonlaştırıcı radyasyonun etkisiyle çapraz bağ yoğunluğu yüzde olarak ko-ajan içeren sistemlerden daha yüksek artış göstermiştir.
- Bu sonuçların yanı sıra, VMQ ve PVMQ elastomerin sertlik değerlerinin ışınlama öncesi ve sonrası kullanılacak ko-ajan tipine ve nihai üründe kullanılacak silikon tipine bağlı olarak kontrol edilebileceği tespit edilmiştir. PVMQ ve VMQ elastomerinin sertlik değerlerinin ışınlama ile kontrollü olarak artırılabilceğini göstermiştir.
- Mekanik analizler sonunda iyonlaştırıcı radyasyonun kopmadaki dayanım değerlerinde önemli bir değişikliğe sebep olmadığı görülmüştür. Kopmadaki uzama değerleri ise absorplanan doz miktarına bağlı olarak azalmış, elastik modül değerleri tüm silikon elastomer karışımları için artmıştır. PVMQ ve VMQ silikon elastomerlerinin peroksit ile ısıt kürleşmeleri sonrası çapraz bağ yoğunluğundaki bu artış büyük olasılıkla termal kürleşmeye katılmamış olan ko-ajanların tekrardan çapraz bağlanmaya katılması veya ışınlama etkisiyle silikon elastomer zincirlerinin kendi içinde çapraz bağlanmasıdır.



- Radyasyonun, silikon elastomerlerin de oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıklarda ve izotermal koşullarda gerilim gevşeme davranışının kontrollü olarak değiştirmesi için de bir araç olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, elastomerlerin dinamik gerilim gevşeme davranışlarında servis sıcaklıklarının, Tip II ko-ajanların varlığında kürleştirilmiş olan VMQ silikonların T<sub>50</sub> sıcaklıklarının ışınlama dozunun artışıyla birlikte çok fazla değişmediği gözlenmiştir.
- Servis sıcaklığı VMQ elastomerlerinde ışınlama ile artma eğilimindeyken, genellikle PVMQ elastomerlerinde azalmıştır. Silikon hamurlarına farklı tip ko-ajan eklenmesi bu genel eğilimi değiştirmemiştir. Bu azalma PVMQ silikonlarının yapısında bulunan fenil yan gruplarının ışınlama sonucunda oluşan radikalleri halka üzerinde delokalize etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.
- VMQ elastomerindeki artışa çapraz bağlanmaların yol açtığı düşünülmektedir. Tüm bu sonuçlar net olarak silikon elastomerlerin yapısında bulunan fonksiyonel grupların ve ışınlamanın bir sonucu olarak oluşan kimyasal yapıların silikon elastomerlerinin ısıl durulma davranışlarını kontrol etmek için önemli parametreler olduğunu sonucuna varılmıştır.
- Bilindiği gibi silikon elastomerlerin son zamanlarda sıklıkla kullanıldığı alanlardan biriside enerji sönmüleyici takoz sistemleridir. Enerji sönmüleme kapasite değerleri incelendiğinde, ko-ajan içermeyen PVMQ elastomerlerinin enerji sönmüleme kapasitelerinin VMQ elastomerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.
- Ko-ajan kullanımı ile PVMQ ve VMQ elastomerlerinin enerji sönmüleme değerini arttığı tespit edilmiştir.
- Bu tez kapsamında yapılan çalışmaların sonucunda hem VMQ hem de PVMQ elastomerlerinin enerji sönmüleme özelliklerinin ko-ajan kullanımı ile ve en önemlisi radyasyonla kontrollü olarak değiştirilebileceği ve her iki silikon elastomer içinde enerji sönmülenmesinin 2 katına kadar arttırılabileceği kanıtlanmıştır.
- Tüm bu değişiklikler birlikte ele alındığında, silikon elastomerlerin hazırlanmasında çapraz bağlayıcı madde olarak kullanılan ko-ajanın tipi, ışınlama dozu ve silikon elastomerlerin tipi yani VMQ veya PVMQ olması bir silikon elastomerin mekanik özelliklerini, ısıl durulma ve enerji sönmüleme özelliklerini kontrol eden önemli parametrelerden bazıları olduğu sonucuna varılmıştır.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic–organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007)" (PDF). Pure and Applied Chemistry. 79 (10): 1801–1829. 2007. doi:10.1351/pac200779101801.
- [2] De, Sadhan K. (31 December 1996). Rubber Technologist's Handbook, Volume 1 (1st ed.). Smithers Rapra Press. p. 287. ISBN 978-1859572627. Retrieved 7 February 2017.
- [3] <https://corporate.goodyear.com/en-US/about/history.html>
- [4] Michalovic, Mark (2000). "Destination Germany: A Poor Substitute". The Story of Rubber.
- [5] L. Wang, Q. Liu, D. Jing, S. Zhou, L. Shao, Journal of Dentistry, Progress in Organic Coatings, 42, (2014), 475-483.
- [6] W. Brachaczek, 77, (2014), 859-867.
- [7] A. J. Zielińska, "Cross-Linking and Modification of Saturated Elastomers using Functionalized Azides," Ph.D. Thesis, University of Twente, 2011.
- [8] Bokobza, L. J. Appl. Polym. Sci., 93, 2095, 2004.
- [9] Uses & Benefits <https://www.chemicalsafetyfacts.org/silicones-post/> Erişim zamanı: Haziran 2020
- [10] YU Lianjiang, LIU Suling, YE Linming, HUANG Guangsu, XU Yuntao, The Dynamic Characteristics of Silicone Rubber Isolator, Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. volume 27, pages130–133(2012).
- [11] WANG Yan-bing, HUANG Zhi-xiong, ZHANG Lian-meng, Damping properties of silicone rubber/polyacrylate sequential interpenetrating networks, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 16, s517-s520, (2006).
- [12] Y. Gao, Y. Xue, Z.-G. L`u, Z. Wang, Q. Chen, N. Shi, and F. Sun, Proc. Safety Environ. Prot. 94, 322 (2015).
- [13] Y. Pan, Y. Zhang, J. Jiang, and L. Ding, J. Loss Prevention Proc. Ind. 31, 41 (2014).
- [14] J. R. White and S. K. De, Rubber Technologist's Handbook, Rapra Technology, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, U.K., 2001.
- [15] T. Uchida, M. Wakakura, A. Miyake, and T. Ogawa, J. Therm. Anal. Calorimetry, 93, 47 (2008).
- [16] V. Prana, P. Rotureau, G. Fayet, D. Andr´e, S. Hub, P. Vicot, L. Rao, and C. Adamo, J. Hazard. Mater. 276, 216 (2014).
- [17] K. F. El-Nemr, Mater. Des. 32, 3361 (2011).
- [18] B. Likozar and M. Krajnc, J. Appl. Polym. Sci. 110, 183 (2008).
- [19] M. D. Stelescu, E. Manaila, and N. Zuga, Polym. J. 43, 792 (2011).
- [20] Z. H. Murgi´c, J. Jelen´ci´c, and L. Murgi´c, Polym. Eng. Sci. 38, 689 (1998).
- [21] Y. Nie, J. Polym. Res. 22, 1 (2015).
- [22] E. Manaila, G. Craciun, M. D. Stelescu, D. Ighigeanu, and M. Ficai, Polym. Bull. 71, 57 (2014).

- [23] P. R. Dlużneski, *Rubber Chem. Technol.* 74, 451 (2001).
- [24] X. Yuan, J. Wang, Ch. Wang, S. Gao, S. Guo, and Y. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.* DOI:10.1002/APP.43280 (2016).
- [25] M. Maciejewska, M. Zaborski, and A. Krzywania-Kaliszewska, *C.R. Chim.* 15, 414 (2012).
- [26] A. J. Zielińska, “Cross-Linking and Modification of Saturated Elastomers using Functionalized Azides,” Ph.D. Thesis, University of Twente, 2011.
- [27] K. Naskar, “Dynamically Vulcanized PP/EPDM Thermoplastics Elastomers: Exploring Novel Routes for Crosslinking with Peroxides.” Ph.D. Thesis, University of Twente, 2004.
- [28] A. Bucsi and F. Szöcs, *Macromol. Chem. Phys.* 201, 435 (2000).
- [29] M. M. Alvarez Grima, “Novel Co-Agents for Improved Properties in Peroxide Cure of Saturated Elastomers,” Ph.D. Thesis, University of Twente, 2007.
- [30] R. A. Orza, “Investigation of Peroxide Cross-Linking of EPDM Rubber by Solid-State NMR,” Ph.D. Thesis, Eindhoven University of Technology, 2008.
- [31] M. Pingot, T. Pingot, and M. Zaborski, *Prog. Colloid Polym. Sci.* 138, 147 (2011).
- [32] X. Ye, H. Liu, Y. Ding, H. Li, B. Lu, *Microelectronic Engineering*, 86, (2009), 310-313.
- [33] [https://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6709\\_EN.pdf](https://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6709_EN.pdf)
- [34] G. Rajesh, Pradip K. Maji, Mithun Bhattacharya, Anusuya Choudhury, Nabarun Roy, Anubhav Saxena and Anil K. Bhowmick., *Liquid Silicone Rubber Vulcanizates: Network Structure – Property Relationship and Cure Kinetics, Polymers & Polymer Composites*, Vol. 18, No. 9, 2010.
- [35] T. H. Khang, Z. M. Ariff, *Vulcanization kinetics study of natural rubber compounds having different formulation variables, J Therm Anal Calorim* (2012) 109:1545–1553.
- [36] Evans, D., Crook, M., 1997. *Irradiation of plastics: damage and gas evolution. MRS Bull.* 22, 36.
- [37] Emilie Gautriaud, M.S., Keith T. Stafford, Jennifer Adamchuk, Ph.D., Mark W. Simon, Ph.D., and Duan Li Ou, Ph.D.\*, “Effect of Sterilization on the Mechanical Properties of Silicone Rubbers”, *Saint-Gobain Performance Plastics*.
- [38] Clough, R., Gillen, K., Campan, J.L., Gaussens, G., Schonbacher, H., Seguchi, T., Wilski, H., Machi, S., 1984. *Accelerated-aging tests for predicting radiation degradation of organic materials. Nucl. Safety* 25, 238.
- [39] Wundrich, K., 1985. *A review of radiation resistance for plastic and elastomeric materials. Radiat. Phys. Chem.* 24, 503.
- [40] Allen Chien, Robert Maxwell, David Chambers, Bryan Balazs\*, James LeMay, “Characterization of radiation-induced aging in silica-reinforced polysiloxane composites”, *Radiation Physics and Chemistry* 59 (2000) 493-500.
- [41] Burak Kılıç, “Çapraz bağ Yoğunluğu Hesabında Kullanılan Tekniklerin Doğal Kauçuk (NR) ve Etilen Propilen Dien Kauçuk (EPDM) İçin Karşılaştırmalı Olarak Değerlendirilmesi”, *Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*, 2018.

- [42] A. Barbe, K. Bokamp, C. Kummerlowe, H. Sollmann, N. Vennemann, S. Vinzelberg, Investigation of Modified SEBS-Based Thermoplastic Elastomers by Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements”. *Polym. Eng. and Science* 45 (2005) 1498 – 1507.
- [43] N. Vennemann, M. Heinz, Thermoelastisches Verhalten gefüllter Elastomere. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 61 (2008) 447 – 454.
- [44] N. Vennemann, K. Bokamp and D. Broker, Crosslink Density of Peroxide Cured TPV, *Macromol. Symp.* 245-246 (2006) 641–650.
- [45] M. Wu, N. Vennemann, Investigation of the Thermoelastic Properties of Filled Rubber Networks, *Rubber Fibres Plastic for China*, 8 (Vol.3) (2011) 18 – 28.
- [46] N. Vennemann, M. Wu, M. Heinz, Thermoelastic properties and relaxation behavior of S-SBR-/silica vulcanizates, *Rubber World* 246 (Vol. 6) (2012) 18-23.
- [47] S. Wisunthorn, S. Liengprayoon, L. Vaysse, J. S. Beuve, F. Bonfils, SEC-MALS Study of Dynamic Structuring of Natural Rubber: Comparative Study of Two Hevea brasiliensis Genotypes, *J. Appl. Polym. Sc.*, 124 (2012) 1570–1577.
- [48] J. Yunyongwattanakorn, J. T. Sakdapipanich, S. Kawahara, M. Hikosaka, Y. Tanaka, Effect of Gel on Crystallization Behavior of Natural Rubber After Accelerated Storage Hardening Test, *J. Appl. Polym. Sc.*, 106 (2007) 455–461.
- [49] S. Amnuaypornsrri, J. Sakdapipanich, Y. Tanaka, Green Strength of Natural Rubber: The Origin of the Stress–Strain Behavior of Natural Rubber, *J. Appl. Polym. Sc.*, 111 (2009) 2127–2133.
- [50] N. Vennemann, J. Hundorf, C. Kummerlowe, P. Schulz, Phasenmorphologie und Relaxationsverhalten von SEBS/PP-Blends, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 54 (2001) 362 – 367.
- [51] N. Vennemann, Characterization of Thermoplastic Elastomers by Means of Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements, in: A. Z. El-Sonbati (Ed.), INTECH, Rijeka (Croatia), 2012, pp. 347-370.
- [52] Andreas C. Schüssele, Fritz Nubling, Yi Thomann, Oliver Carstensen, Georg Bauer, Thomas Speck, Rolf Mülhaupt, “Self-Healing Rubbers Based on NBR Blends with Hyperbranched Polyethylenimines”, *Macromol. Mater. Eng.* 2012, 297, 411–419, DOI: 10.1002/mame.201100162.
- [53] Tuhin Chatterjee, Norbert Vennemann, Kinsuk Naskar, “Temperature scanning stress relaxation measurements: A unique perspective for evaluation of the thermomechanical behavior of shape memory polymer blends”, *J. APPL. POLYM. SCI.* 2018, DOI: 10.1002/APP.45680.
- [54] H. H. Le, Q. Zia, S. Ilisch, H. J. Radusch, “Effect of extender oils on the stress relaxation behavior of thermoplastic vulcanizates”, *eXPRESS Polymer Letters* Vol.2, No.11 (2008) 791–799, DOI: 10.3144/expresspolymlett.2008.92.
- [55] "ASTM D5289-12, Standard Test Method for Rubber Property—Vulcanization Using Rotorless Cure Meters, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, [www.astm.org](http://www.astm.org),".
- [56] “TS ISO 37, Rubber, vulcanized or thermoplastic -Determination of tensile stress-strain Properties.”

- [57] ASTM D2240-05(2010), Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness, **2010**.
- [58] Khalil Ahmed, Shaikh Sirajuddin Nizami, Nudrat Zahid Raza, Khaula Shirin, “Cure Characteristics, Mechanical and Swelling Properties of Marble Sludge Filled EPDM Modified Chloroprene Rubber Blends”, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, **2012**, 2, 90-97.
- [59] García-Quesada, J. C. and Gilbert, M. **2000**. Peroxide crosslinking of unplasticized poly (vinyl chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 77: 12, 2657–2666.
- [60] Ján Kruželák, Richard Sýkora, and Ivan Hudec “Vulcanization of Rubber Compounds with Peroxide Curing Systems”, *Rubber Chemistry and Technology* Vol. 90 No.1 Pp.60-88-**2017**.
- [61] FARida S. Ahmed, Mahmoud Shafy, A.A. Abd El-megeed, Elham M. Hegazi, “The effect of  $\gamma$ -irradiation on acrylonitrile-butadiene rubber NBR seal metaterials with different antioxidants”, *Materials and Design*, 36 (**2012**) 823-828.
- [62] Orwoll, Robert A., and Pamela A. Arnold. "Polymer–solvent interaction parameter  $\chi$ ." **Physical properties of polymers Handbook 2 (2007): 233**.
- [63] Steven K. Henning, Richard Costin, “Fundamentals of Curing Elastomers with Peroxides and Coagents I: Coagent Structure - Property Relationships”, Presented at the Spring 167th Technical Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, May 16-18, **2005**.
- [64] Atkins, P.; de Paula, J. *Physical Chemistry. Part 2*, 22 The rates of chemical reactions, page 791, Oxford University Press, **2014**.
- [65] N. Sombatsompop, “Practical Use of The mooney-Rivlin Equation for Determination of Degree of Crosslinking of Swollen NR Vulcanisates”, *J. Sci. Soc. Thailand*, 24,199-204, **1998**.
- [66] Anke Blume, Jens Kiesewetter,” Determination of the Crosslink Density of Tire Tread Compounds by Different Analytical Methods”, *KGK · 09*, pg: 33, 42, **2019**.
- [67] L. Mullins, “Softening of Rubber by Deformation”, *Rubber Chemistry and Technology*, 42, 339 (**1969**).
- [68] L. Mullins, *Journal Of Applied Polymer Science* Vol. 9, Pp. 2993-3009 (**1965**).
- [69] Meyers and Chawla: "Mechanical Behavior of Materials", 98-103. (**1999**).

## **EKLER**

## **EK 1- Tezden Türetilmiş Yayınlar**

**1. Davut Aksüt, Maria Demeter, Ion Calina and Murat Şen, Effect of Radiation on Mechanical Properties of Phenyl-vinyl-methyl-polysiloxane (PVMQ) Elastomers Cured with Peroxide and Type I and Type II Crosslinking Agents, Radiation Physics and Chemistry, 158, 148-152, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.02.025> (Q1)**

**2. Davut Aksüt, Maria Demeter, Ion Calina and Murat Şen, Effect of Radiation on Vinyl-Methyl-Polysiloxane (VMQ) and Phenyl-Vinyl-Methyl-Polysiloxane (PVMQ) Elastomers Cured With Different Crosslinking Agents: Comparative Study Of Mechanical and Relaxation Properties, Radiation Physics and Chemistry, 158, 87-93, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.01.024> (Q1)**

## **EK 2- Tezden Türetilmiş Bildiriler**

### **Uluslararası Kongreler**

#### ***Sözlü Sunumlar:***

1. Murat Şen, Davut Aksüt, Zühra Çınar,” Improving Of Mechanical And Damping Properties of Silicone Elastomers By Green Radiation Processing Technology”, RUBBERCON,17-19 Nisan 2019, Hangzhou, Çin.
2. Murat Şen, Davut Aksüt, Maria Demeter and Ion Calina, “Effect Of Radiation On Mechanical Properties Of Phenyl-Vinyl-Methyl-Polysiloxane (PVMQ) Elastomers Cured With Peroxide And Different Type Co-Agents”, The Ionizing Radiation and Polymerization Symposium (IRaP), 26-31 Ağustos 2018, Moskova, Rusya.

#### ***Poster Sunumları:***

- 1) Davut Aksüt, Zühra Çınar, Maria Demeter, Ion Calina and, Murat Şen, “Effect of Radiation on Mechanical Properties of Peroxide and Platinum cured phenyl-vinyl-methyl-polysiloxane (PVMQ) Elastomers”, International Rubber Conference (IRC) 2019, 3-5 September 2019, Londra, İngiltere.
- 2) Davut Aksüt, Maria Demeter, Catalin Vancea and Murat Şen,” Effect Of Radiation On Vinyl-Methyl-Polysiloxane (VMQ) And Phenyl-Methyl-Polysiloxane (PVMQ) Elastomers Cured With Different Co-Agents: Comparative Study Of Mechanical And Relaxation Properties”, The Ionizing Radiation and Polymerization Symposium (IRaP), 26-31 Ağustos 2018, Moskova, Rusya

### **Ulusal Kongreler:**

#### ***Sözlü Sunumlar:***

1. Davut Aksüt, Elif Kaymazlar, Murat Şen, Ko-ajan türünün vinil-metil siloksan (VMQ) ve fenil-vinil-metil siloksan (PVMQ) elastomerlerin kür kinetiği üzerine etkisi, Uluslararası Katılımlı VII. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, 9-12 Eylül 2018 Eskişehir, Türkiye.

#### **Projeler:**

Silikon elastomerlerin Radyasyon Kararlılığını kontrol Eden Faktörlerin Belirlenmesi, H.Ü., Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Projesi, **FDK-2018-17630, 2019.**