

**İYONLAŞTIRICI RADYASYONUN FARKLI AJANLARLA
KÜRLENMİŞ POLİ(EPIKLOOROHİDRİN-KO-ETİLEN
OKSİT-KO-ALLİL GLİSİDİL ETER) (GECO) BAZLI
ELASTOMERLERİN ENERJİ SÖNÜMLEME
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN
ARAŞTIRILMASI**

**INVESTIGATION OF THE EFFECT OF IONIZING
RADIATION ON THE ENERGY-DAMPING PROPERTIES
OF POLY(EPICHLOROHYDRİN-KO-ETHYLENE OXIDE-
CO-ALLYL GLYCIDYL ETHER) (GECO) BASED
ELASTOMERS CURED WITH DIFFERENT AGENTS**

Pelin TONKA

Prof. Dr. MURAT ŞEN

TEZ DANIŞMANI

Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ

EŞ DANIŞMAN

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı için Öngördüğü

Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

2023

ÖZET

İYONLAŞTIRICI RADYASYONUN FARKLI AJANLARLA KÜRLENMİŞ POLİ(EPIKLOROHİDRİN-KO-ETİLEN OKSİT-KO- ALLİL GLİSİDİL ETER) (GECO) BAZLI ELASTOMERLERİN ENERJİ SÖNÜMLEME ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Pelin TONKA

Yüksek Lisans, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Murat ŞEN

Eş Danışman: Doç. Dr. Badegül KARAAĞAÇ

Nisan 2023, 190 sayfa

Epiklorhidrin esaslı kauçuklar, butil ve kloropren kauçuğa alternatif olarak geliştirilen ve üstün özelliklerinden dolayı son yıllarda kullanım alanı giderek artan polimerlerdir. Diğer birçok kauçuğa göre daha yüksek yağ, yakıt, ozon ve kimyasal direncine sahip olmaları, yüksek düzeyde ısı direncinin bulunması, bunların yanı sıra yüksek titreşim sönümlenme özelliğinden dolayı tercih edilmekte ve kullanım alanları giderek artmaktadır. Önceki çalışmalarda, pişirici sistem ve diğer karışım bileşenleri eklenmeden, poli(epiklorhidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter(GECO) terpolimerinin, saf halde ışınlanması sonucu radyasyonla çapraz bağlanma eğilimi gösteren bir polimer olduğu kanıtlanmıştır. Bu çalışmada, öncelikle epiklorhidrinin etilen oksit ve allil glisidil eter ile hazırlanan terpolimerin (poli(epiklorhidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) farklı pişirici katkılarla kürlenme koşulları belirlenmiş, kürlenmiş malzemelerin yapısal değişiklikleri ve enerji absorplama özelliğinin ne ölçüde değiştiği incelenmiştir. Pişirici sistem olarak 2,4,6-Trimerkapto-s-triazin (TMT); 0,8, 1,2 ve 1,6 phr ve heksametilen diamin karbamat

(HMDAC); 1,5, 2,5, 4,0 phr olmak üzere farklı oranlarda kullanılmış, pişirici miktarının değiştirilmesi sonucu fiziksel ve kimyasal özelliklerin değişimleri analiz edilmiştir. Bu amaçla, elastomerlerin dinamik-mekanik özellikleri, gerilim-gerinim davranışları, enerji absorplama kapasitelerinin belirlenmesine yönelik mekanik sıkıştırma testleri ve servis sıcaklıklarının belirlenmesi için sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi (TSSR) testi yapılmış ve şişme deneyleri ile ağ yapısı özellikleri aydınlatılmıştır. Çalışmalar sonucunda, hem TMT sisteminde hem de HMDAC sisteminde pişirici miktarının artmasına bağlı olarak elastomerlerin çapraz bağ yoğunluklarının, sertlik değerinin ve enerji absorplama kapasitelerinin arttığı saptanmıştır. TSSR ölçümleri ile ve Money-Rivlin yaklaşımına göre hesaplanan çapraz bağ yoğunluklarının; T3108-TMT08 < T3108-HMDAC15 < T3108-TMT12 < T3108-HMDAC25 < T3108-TMT16 < T3108-HMDAC40 olarak değiştiği görülmüştür. Enerji sönümlenme kabiliyetlerinin, TMT ve HMDAC miktarlarının artışına bağlı olarak arttığı, sisteme yüklenen enerji başına histerizis kayıplarının (bağıl histerizis kaybı) ise, hem TMT hem de HMDAC miktarına bağlı olarak arttığı ancak bu artışın sınırlı düzeyde olduğu görülmüştür.

Literatürde GECO elastomerlerinin polimer-çözücü etkileşim parametresi (χ) bulunmadığı saptanmış, tez kapsamında GECO-aseton sistemi için grup katkısı metoduyla teorik olarak bu değer 0,571 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, GECO elastomerlerinin aseton içindeki denge şişme polimer hacim fraksiyonları (v_{2m}) ve polimer-çözücü etkileşim parametresi (χ) TSSR'den elde edilen çapraz bağ yoğunluğu değerleri kullanılarak Flory-Rehner eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır. Çapraz bağlanmamış, saf haldeki GECO elastomerinin grup katkısı metoduyla teorik olarak hesaplanmış polimer-çözücü etkileşim sabiti (χ) ile karşılaştırıldığında, yardımcı katkılar eklenerek pişirilmiş, çapraz bağlanmış TMT ve HMDAC içerikli GECO elastomerlerinin polimer-çözücü etkileşim sabitinin (χ) arttığı saptanmış, bu sonuç, elastomerler üzerinde meydana gelen değişikliklerle uyumlu bulunmuştur.

Çalışmanın ikinci aşamasında, polimerlerde çapraz bağlanmanın ve yapısal özelliklerin geliştirilmesinde uygulanan iyonlaştırıcı radyasyonun çapraz bağlanmış GECO elastomerleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla, hazırlanan örnekler, 0-100 kGy doz aralığında iyonlaştırıcı radyasyon ile etkileştirilmiştir. İyonlaştırıcı radyasyonun polimerler üzerinde zincir kesilmesi ve çapraz bağlanma olmak üzere iki temel etkisi bulunmaktadır. Epiklorohidrin terpolimerinde hangi etkinin baskın olduğunun anlaşılması amacıyla kürlenmiş örnekler elektron demetleri ile ışınlanmış, iyonlaştırıcı

radasyonun çapraz bağlanma yönünde baskın olacak Şekilde etki ettiği sonucuna varılmıştır. Bu deėiŐime bağlı olarak mekanik test sonuçlarından aynı uzama değerleri dikkate alınarak bir karşılaştırma yapıldığında, elastik modül değerlerinin ışınlama dozu arttıkça arttığı, ışınlama dozuna bağlı olarak çapraz bağ yoğunluklarının arttığı ancak zincir kesilmesi eğiliminin de ışınlamaya bağlı olarak hata noktaları oluşturduğu ve/veya yapının sertleşmesi sonucunda kopma dayanımı değerlerinin giderek düştüğü saptanmıştır. Bu durumun bir istisnası T3108-TMT12 elastomerlerinde olmuş, kopma dayanımı değerleri, bu elastomerlerde, ışınlama dozu arttıkça artmıştır. Bunun sebebinin -T3108-TMT08 elastomerleriyle karşılaştırıldığında- artan TMT miktarı ile çapraz bağların artması ve devamında elastomerlerin ışınlanması sonucu çapraz bağ yapısının kararlılığının artması olduğu dŐnlmŐtr. Farklı piŐiricilerle hazırlanan ve elektron demetleri ile farklı düzeylerde ışınlanmış GECO elastomerlerinin özellikleri ışınlanmamış rneklerinkiyle karşılaştırıldığında, ışınlama dozunun artmasıyla enerji absorplama kapasitesinin arttığı sonucuna varılmıştır.

Tüm bu çalışmaların sonucunda GECO esaslı polimerlerin mekanik, dinamik-mekanik ve sönümleme özelliklerinin, elastomerlerin hazırlanmasında kullanılan pişirici sistemin bileşimine ve iyonlaştırıcı radasyon dozuna bağlı olarak kontrollü olarak değiştirilebileceği kanıtlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Epiklorohidrin, elastomer, GECO, iyonlaştırıcı radasyon, enerji sönümleme

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF IONIZING RADIATION ON THE ENERGY-DAMPING PROPERTIES OF POLY(EPICHLOROHYDRIN-CO-ETHYLENE OXIDE-CO-ALLYL GLYCIDYL ETHER) (GECO) BASED ELASTOMERS CURED WITH DIFFERENT AGENTS

Pelin TONKA

Master of Science, Department of Polymer Science and Technology

Supervisor: Prof. Dr. Murat ŞEN

Co-Advisor: Doç. Dr. Badegül KARAAĞAÇ

April 2023, 190 pages

Epichlorohydrin-based rubbers are polymers developed as an alternative to butyl and chloroprene rubbers and have been increasingly used in recent years due to their superior properties. Compared to many other rubber systems, they are preferred due to their higher oil, fuel, ozone and chemical resistance, high heat resistance, as well as high vibration absorption and damping properties, and their usage area is gradually increasing. In previous studies, as a result of irradiation of poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide-co-allyl glycidyl ether (GECO) terpolymer in pure form without the addition of curing chemicals and other additives, it has been proven that GECO is a polymer with a tendency to cross-link with radiation. In this study, firstly, curing conditions of the terpolymer (poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide-co-allyl glycidyl ether) prepared with ethylene oxide and allyl glycidyl ether of epichlorohydrin) were determined with different curing chemicals, the structural changes of the cured GECO polymers were investigated, and the change in the energy absorption property was investigated. As a curing chemical,

0.8,1.2,1.6 phr 2,4,6-Trimercapto-s-triazine (TMT) and 0.8,1.2,1.6 phr hexamethylene diamine carbamate (HMDAC) were used, and the changes in physical and chemical properties of GECO elastomers as a result of changing the amount of cure agents were analyzed. For this purpose, dynamic mechanical properties of elastomers, stress-strain behavior, mechanical compression tests to determine their energy absorption capacity and temperature scanning stress relaxation properties for determination of service temperatures and swelling tests and lunar structure properties are clarified. As a result of the studies, it was determined that the cross-link density, hardness value and energy absorption capacity of elastomers increased due to the increase in the ratio of cure chemicals in both TMT and HMDAC systems. Crosslink densities calculated with TSSR measurements and the Money-Rivlin method; T3108-TMT08 < T3108-HMDAC15 < T3108-TMT12 < T3108-HMDAC25 < T3108-TMT16 < T3108-HMDAC40. It has been observed that the energy absorption capabilities increase depending on the increase of TMT and HMDAC cure chemicals, and the hysteresis losses per energy loaded into the system (Relative hysteresis loss) increase slightly depending on the amount of both TMT and HMDAC cure agents, but this difference is very small.

In the literature, it was determined that there is no GECO elastomer's polymer-solvent interaction constant(χ). In this thesis study, theoretically, this constant value was found to be 0.571 for acetone solvent by the group contribution method, and a contribution was made to the literature. Polymer-solvent interaction constants(χ) were calculated from the Flory Rehner equation using the equilibrium swelling polymer volume fractions (V_{2m}) and crosslink density values obtained from TSSR of the GECO elastomers for which swelling experiments were performed in acetone solution. Compared to the unmodified GECO elastomer, it was found that the crosslink density increased and the polymer-solvent interaction constant(χ) of GECO elastomers containing TMT and HMDAC, which used various additives, increased, this result was found to be compatible with the changes that occurred on elastomers.

In the second stage of the study, to determine the effect of ionizing radiation, which is another method used to improve crosslinking and structural properties in polymers and to prepare materials with superior properties, on crosslinked GECO elastomers, the prepared elastomers were exposed to ionizing radiation in the dose range of 0-100 kGy. Ionizing radiation has two main effects on polymers: chain scission and cross-linking. In order to understand how these structural changes affect the epichlorohydrin-based GECO

polymer, the cured elastomers were irradiated with electron beams. As a result of the studies, it was observed that irradiation for GECO elastomers had a dominant effect in the cross-linking direction., Depending on this change, when a comparison is made from the mechanical test results by taking into account the same elongation values, the elastic modulus values increase as the irradiation dose increases, the crosslink densities increase depending on the irradiation dose, but the chain shear tendency also creates error points due to irradiation and/or ruptures as a result of the hardening of the structure. An exception to this situation was the T3108-TMT12 elastomers, the breaking strength values of these elastomers increased as the irradiation dose increased. The possible reason for this is that the increase in the amount of TMT, the cross-linking of T3108-TMT08 elastomers increases and a more homogeneous cross-linked structure is obtained with high cross-linking with irradiation. GECO elastomers which irradiated at different dose rates and non-irradiated sample, were compared, it was determined that the energy absorption capacity increased with increasing irradiation dose.

As a result of all these studies, it has been proven that both mechanical and dynamic mechanical properties and damping properties of GECO-based polymers can be changed in a controlled manner depending on the structure and ratio of the curing TMT and HMDAC systems, and the ionizing radiation and the dose adsorbed during radiation treatment.

Keywords: Epichlorohydrin, elastomer, GECO, ionizing radiation, energy damping

TEŞEKKÜR

Gerek pandemi süreci, gerekse hayatın getirdiği tüm zorluklara rağmen, yüksek lisansımın tüm aşamasında yanımda hissettiğim, her aşamada bilgisi ve manevi desteğiyle bana yol göstermiş Sayın hocam Prof. Dr. Murat ŞEN'e sonsuz şükranlarımı sunar, çok teşekkür ederim.

Tez aşamamda bana gerek Kocaeli Üniversitesinin kapılarını açarak, gerekse bilgisiyle yol göstererek tez çalışmamı tamamlamam konusunda büyük oranda destek vermiş eş danışman hocam Sayın oç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ'a ve Kocaeli Üniversitesinde bana her aşamada bilgisi ve deneyimiyle fazlasıyla destek olmuş değerli arkadaşım Tuba ÜNÜGÜL'e teşekkür ederim.

Laboratuvar ekipmanlarının kullanımında ve deney aşamalarımın tamamlanması için mesai saatlerini önemsemeksizin hep yanımda olmuş sayın hocam Öğretim Görevlisi Dr. Davut AKSÜT'e verdiği tüm destekler için teşekkür ederim.

Tüm bu aşamalarda bilgi birikimleri ile destek olmuş ve manevi olarak motivasyonuma büyük katkı sağlamış değerli arkadaşlarım Nurnisa ELÇİN, Cengiz KAYA ve Orhan SOYDAŞ'a desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Tez sürecinde gösterdikleri manevi desteklerinden ötürü sevgili arkadaşlarım Derya AKÇÖREN, Dinçay AKÇÖREN, Melike BALADIN, Caner URAL, Simay ERGİN, Seçil ŞANKAL, Sevda TOPÇU, Murat ÇAKIR, Ezgi AKAR, Tefvik Mustafa TUNA ve Ahmet Aykut AKTAŞ'a teşekkür ederim.

Son olarak, her zorlukta ve her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen, canım anneannem Fatma AYDOĞAN'a, annem Aysun TONKA'ya, babam Saadettin TONKA'ya, karındaşım Aylin TONKA'ya, yeğenlerim Erva ve Tuana'ya ve teyzem Gülay DOĞAR'a tüm destekleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
TABLolar DİZİNİ.....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1 Elastomerler.....	4
2.1.1 Sönümlenme Özelliğine Sahip Elastomerler.....	6
2.1.2 Epiklorohidrin Elastomerleri.....	8
2.2 Polimerlerin Mekanik Özellikleri ve Bunlara Etki Eden Faktörler.....	14
2.3 Elastomerlerin Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi.....	18
2.4 Polimerlerin Dayanımının Arttırılması.....	20
2.4.1 Çapraz Bağlama Yöntemleri Ve Tipleri.....	21
2.5 Işınlamanın Polimerler Üzerindeki Etkileri.....	24
2.6 Epiklorohidrin Elastomer Karışımlarında Kullanılan Katkı Maddeleri.....	28
2.6.1 Epiklorohidrin elastomerleri için kullanılan kütleme sistemleri.....	30
2.7 Elastomerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Analiz Yöntemleri.....	34
2.7.1 Hareketli Kalıp Reometresi (MDR) İle Polimerin Pişme Karakteristiğinin Belirlenmesi.....	34
2.7.2 Dinamik Mekanik Analiz(DMA).....	36
2.7.3 Mekanik Sıkıştırma Analizi.....	38
2.7.4 Gerilim-Gerinim Testleri.....	41
2.7.5 Şişme Testi.....	43
2.7.6 Kauçuk Proses Analizörü(RPA) ile Çapraz Bağ Yoğunluğunun Ölçülmesi.....	43
2.7.7 Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşemesi(TSSR) Analizi ile Çapraz Bağ Yoğunluğunun Ölçülmesi.....	45
2.8 Tez Konusu Kapsamında Literatürde Mevcut Olan Çalışmalar.....	49

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	58
3.1 Kullanılan Kimyasallar	58
3.2 Karışımların Hazırlanması, Karakterizasyonu Ve Modifikasyonunda Kullanılan Teknikler	60
3.2.1 Karışımların Hazırlanması	60
3.2.2 GECO Esaslı Karışımların Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi ve Kürleştirme Çalışmaları.....	63
3.2.3 Test Plakalarının Hazırlanması	64
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	73
4.1 TMT ve HMDAC Pişirici Kimyasallarının GECO Elastomerleri Üzerindeki Etkisi.....	73
4.1.1 Karışımların Kür Parametrelerinin Belirlenmesi	73
4.1.2 Pişirici Tipinin GECO-T3108 Elastomerlerinin Mekanik Özelliklerine Etkisi.....	78
4.1.3 Pişirici Sistemin Sertlik Üzerine Etkisi	81
4.1.4 Pişirici Sistemin GECO polimerlerinin Çapraz Bağ Yoğunluğuna Etkisi	82
4.1.5 Pişirici Sistemin Enerji Sönümlenme Özellikleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi.....	94
4.1.6 Pişirici Sistemin GECO Elastomerinin Dinamik-Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi.....	100
4.2 GECO Elastomerlerinin Radyasyon Kararlılığının İncelenmesi	103
4.2.1 Radyasyonun GECO-T3108 Elastomerlerinin Mekanik Özellikleri Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi.....	104
4.2.2 Işınlamanın Elastomerlerin Sertliği Üzerine Etkileri.....	115
4.2.3 İyonlaştırıcı Radyasyonun Elastomerlerin Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşemesi (TSSR) ve Çapraz Bağ Yoğunluğu Üzerindeki Etkisi	117
4.2.4 İyonlaştırıcı Radyasyonun GECO Elastomerlerinin Enerji sönümlenme Özelliklerine Etkisi.....	128
5. TOPLU SONUÇLAR	141
6. KAYNAKLAR	151
EKLER	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
EK 1 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Epiklorohidrin monomeri üretim aşamaları [10].....	8
Şekil 2.2. Epiklorohidrin homopolimeri(ECH) [10].....	9
Şekil 2.3. Epiklorohidrin kopolimeri (ECO) [10].....	9
Şekil 2.4. Epiklorohidrin terpolimeri (GECO) [10].....	9
Şekil 2.5. Sönümleme amacıyla kullanılan polimerlerin kayıp faktörü-yağ direnci karşılaştırması [7].....	10
Şekil 2.6. Hidrin elastomerlerinin diğer elastomerlerin ısı direnci -yağ direnci açısından karşılaştırması[7].....	11
Şekil 2.7. Epiklorohidrinin oksitlenme mekanizması [9]	11
Şekil 2.8. Terpolimer GECO monomerlerinin yapıya kattığı özellikler[17]	13
Şekil 2.9. GECO elastomeri aktif grupları.....	13
Şekil 2. 10. (a) Uygulanan gerilimin zamana bağlılığı, (b)Elastik, (c) viskoelastik ve (d) viskoz deformasyonlarda uzama-zaman ilişkisi [18]	15
Şekil 2. 11. Çekme gerilimine bağlı şekil değiştirme, tokluk ilişkisi [22].....	16
Şekil 2. 12. Polimerlerin absorbe edecekleri enerji miktarı [21]	16
Şekil 2. 13. Disülfid bağlarının oluşumu yoluyla polietilen (PE) zincirlerinin kimyasal çapraz bağlanması [18].....	21
Şekil 2. 14. Zincir dolanması yoluyla fiziksel çapraz bağlama[25].....	23
Şekil 2. 15. Fiziksel çapraz bağlar gibi davranan kristalin kısımlar[25]	23
Şekil 2. 16. Kimyasal olarak çapraz bağlı kauçuğun gerilmesi ile fiziksel kristal çapraz bağların oluşumu[25]	24
Şekil 2. 17. CO'nun Zisnet F-PT ile çapraz bağlanmasının uygun mekanizması[31].....	32
Şekil 2. 18. Hekzametilen diamin karbamat ile kürlenmiş ACM'nin klorür ve/veya karboksilik grupları arasındaki reaksiyon mekanizması [33].	33
Şekil 2. 19. GMA-AA kopolimerinin vulkanizasyonunda, glisidil metakrilatın epoksi grupları ile akrilik asidin karboksilik gruplarının amin grupları ile reaksiyon vererek küreleşmesi[35]	34
Şekil 2. 20. Kauçuk kompozitlerin mekanik özelliklerinin vulkanizasyon sırasındaki değişimleri.1: gerilim (σ), 2: kopmadaki gerinme(ϵ), 3: sertlik, 4: elastikiyet [24]	35
Şekil 2. 21. Topun hareketi ile dinamik modül (E) ilişkisi [36]	36
Şekil 2. 22. Farklı karbon türleri için $\tan \delta$ (Enerji kaybı=- sıcaklık ilişkisi [37].....	37

Şekil 2. 23. DMA çalışma prensibi [38].....	38
Şekil 2. 24. Yükleme-boşaltma döngüsü sırasında gerçekleşen histerezis davranışı [24]	38
Şekil 2. 25. Kauçuğun gerilmesi nedeniyle sıcaklık artışının tasviri [32].....	39
Şekil 2. 26. Farklı sıkıştırma oranlarında görülen Mullins etkisi [21]	40
Şekil 2. 27. (a) Bir üniversal çekme-basma deney makinesi ve (b) çekme numunesi	41
Şekil 2. 28. Tipik bir gerilme-uzama eğrisi [20]	42
Şekil 2. 29. Brabender marka TSSR-metre [52]	45
Şekil 2. 30. TSSR cihazı fırın kısmı [52]	45
Şekil 2. 31. İzotermal olmayan şartlarda normalize edilmiş kuvvet-sıcaklık eğrisi[52].....	46
Şekil 2. 32. Maxwell modeli, sabit gerdirmede (ϵ_0), $t = 0$ ' dan sonra kuvvetin zamanla değişimi [54]	47
Şekil 2. 33. ECO elastomeri foto-oksidasyon mekanizması[66]	53
Şekil 2. 34. Dinamik vulkanize edilmiş Epiklorohidrin kopolimeri/Polipropilen karışımları gerilim-uzama eğrileri[74]	56
Şekil 3.1. Laboratuvar tipi dahili karıştırıcı	62
Şekil 3.2. Alpha Pioneer 2000 MDR cihazı	63
Şekil 3.3. Laboratuvar tipi hidrolik sıcak pres	64
Şekil 3.4. Zwick ZC020 kesme presi	65
Şekil 3.5. ISO 37 Tip 2 standardına göre hazırlanan papyon ölçüleri.....	65
Şekil 3.6. Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı.....	66
Şekil 3.7. Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı basma aparatı.....	66
Şekil 3.8. Devotrans marka sertlik ölçüm cihazı.....	67
Şekil 3.9. Sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi ölçüm cihazı.....	68
Şekil 3.10. Perkin Elmer Pyris Diamond Dinamik Mekanik Analiz Cihazı	69
Şekil 4.1. T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16 Tork-zaman eğrileri.....	74
Şekil 4.2. Hekzametilen Diamin Karbamat kullanılarak hazırlanan GEKO-T3108 hamurların tork-zaman grafikleri.....	75
Şekil 4.3. T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16, T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40 tork-zaman eğrileri.....	77
Şekil 4.4. T3108-TMT08,T3108-TMT12,T3108-TMT16 kopma dayanımı-kopmadaki uzama eğrileri	79
Şekil 4.5. T3108-HMDAC15,T3108-HMDAC25,T3108-HMDAC40 kopma dayanımı-kopmadaki uzama eğrileri	79

Şekil 4.6. T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16, T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40 kopma dayanımı-kopmadaki uzama eğrileri	80
Şekil 4.7. T3108-TMT(08,12,16), T3108-HMDAC(15,25,40) Shore (A) Sertlikleri	82
Şekil 4.8. TMT ve HDMAC elastomerlerinin Mooney Rivlin Eğrileri.....	83
Şekil 4.9. T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16 elastomerlerinin mutlak izotermal durulma eğrileri.....	85
Şekil 4.10. T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40 elastomerlerinin mutlak izotermal durulma eğrileri	85
Şekil 4.11. T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16 elastomerlerinin anizotermal durulma eğrileri.....	86
Şekil 4.12. T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16 elastomerlerinin normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri	87
Şekil 4.13. T3108-HMDAC15,T3108-HMDAC25,T3108-HMDAC40 anizotermal durulma eğrileri.....	87
Şekil 4.14. T3108-HMDAC15,T3108-HMDAC25,T3108-HMDAC40 Normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri.....	88
Şekil 4.15. TMT ve HMDAC sistemlerinin karşılaştırmalı anizotermal durulma eğrileri....	90
Şekil 4.16. TMT ve HMDAC sistemlerinin karşılaştırmalı izotermal durulma eğrileri.....	90
Şekil 4.17. TMT ve HMDAC kullanılarak hazırlanan elastomerleri şişme oranları.	92
Şekil 4.18. T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16 elastomerlerinin 10 döngülü sıkıştırma-kuvvet eğrileri	95
Şekil 4.19. T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40 elastomerlerinin 10 döngülü sıkıştırma-gerilim eğrileri	95
Şekil 4.20. T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16 %50 sıkıştırmanın her bir döngüsünde absorplanan enerji miktarları	97
Şekil 4.21. T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40, %50 sıkıştırmanın her bir döngüsünde absorplanan enerji miktarları	97
Şekil 4.22. T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16 %50 sıkıştırmanın her bir döngüsündeki bağıl histerizis kayıpları	99
Şekil 4.23. T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40, %50 sıkıştırmanın her bir döngüsündeki bağıl histerizis kayıpları	99
Şekil 4.24. T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16 elastomerlerinin $\tan\delta$ değerinin sıcaklık ile değişimi.	101

Şekil 4.25. T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40 elastomerlerinin tanδ değerinin sıcaklık ile değişimi.....	102
Şekil 4.26. 0-100 kGy aralığında ışınlanmış T3108-TMT08 elastomerlerin gerilim-gerinim eğrileri.	104
Şekil 4.27. Işınlanmış T3108-TMT12 elastomerlerin gerilim-gerinim eğrileri.....	105
Şekil 4.28. Işınlanmış T3108-TMT16 elastomerlerin gerilim-gerinim eğrileri.....	106
Şekil 4.29. TMT içerikli üç pişirici sistemin farklı dozlarda ışınlanması sonucu elde edilmiş gerilim-gerinim eğrileri.....	107
Şekil 4.30. TMT içerikli üç pişirici sistemin farklı dozlarda ışınlanması sonucu elastik modül değerlerindeki değişimi.....	108
Şekil 4.31. TMT içerikli üç pişirici sistemin farklı dozlarda ışınlanması sonucu kopma dayanımı değerlerindeki değişimi.....	108
Şekil 4.32. TMT içerikli üç pişirici sistemin farklı dozlarda ışınlanması sonucu kopmadaki uzama değerlerindeki değişimi.....	109
Şekil 4.33. Işınlanmış T3108-HMDAC15 elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrileri.....	110
Şekil 4.34. Işınlanmış T3108-HMDAC25 elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrileri.....	111
Şekil 4.35. Işınlanmış T3108-HMDAC40 elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrileri.....	112
Şekil 4.36. Farklı oranlarda HMDAC kullanılarak hazırlanan elastomerlerin farklı dozlarda ışınlanması sonucu elde edilmiş gerilim-gerinim eğrileri.....	113
Şekil 4.37. Farklı oranlarda HMDAC kullanılarak hazırlanan elastomerlerin elastik modül değerinin absorplanan doz ile değişimi.....	113
Şekil 4.38. Farklı oranlarda HMDAC kullanılarak hazırlanan elastomerlerin kopma dayanımı değerinin absorplanan doz ile değişimi.....	114
Şekil 4.39. Farklı oranlarda HMDAC kullanılarak hazırlanan elastomerlerin kopmadaki uzama değerlerinin absorplanan doz ile değişimi.....	114
Şekil 4.40. 0-100 kGy aralığında ışınlanmış T3108-TMT(08,12,16) elastomerlerinin Shore (A) Sertlikleri.....	116
Şekil 4.41. 0-100 kGy aralığında ışınlanmış T3108-HMDAC(15,25,40) elastomerlerinin Shore (A) Sertlikleri.....	116
Şekil 4.42. TMT ve HMDAC sistemlerinin 0-100 kGy dozlarında ışınlanması sonucu Shore(A) sertlik değerlerinin karşılaştırması.	117
Şekil 4.43. Işınlanmamış, 40, 80 kGy'de ışınlanmış a) T3108-TMT08 b) T3108-TMT12 ve c) T3108-TMT16 elastomerlerinin izotermal durulma eğrileri.....	118

Şekil 4.44. Işınlanmamış, 40, 80 kGy’de ışınlanmış a) T3108-TMT15 b) T3108-TMT25 ve c) T3108-TMT40 elastomerlerinin izotermal durulma eğrileri	118
Şekil 4.45. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-TMT08 elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrileri.	119
Şekil 4.46. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-TMT12 elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrileri	120
Şekil 4.47. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-TMT16 elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrileri.	120
Şekil 4.48. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-HMDAC15 elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrileri	121
Şekil 4.49. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-HMDAC25 elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrileri	121
Şekil 4.50. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-HMDAC40 elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrileri	122
Şekil 4.51. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-TMT08 elastomerlerinin normalize edilmiş dinamik durulma eğrileri.....	122
Şekil 4.52. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-TMT12 elastomerlerinin normalize edilmiş dinamik durulma eğrileri.....	123
Şekil 4.53. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-TMT16 elastomerlerinin normalize edilmiş dinamik durulma eğrileri.....	123
Şekil 4.54. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108- HMDAC15 elastomerlerinin normalize edilmiş dinamik durulma eğrileri.....	124
Şekil 4.55. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-HMDAC25 elastomerlerinin normalize edilmiş dinamik durulma eğrileri.....	124
Şekil 4.56. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-HMDAC40 elastomerlerinin normalize edilmiş dinamik durulma eğrileri.....	125
Şekil 4.57. Farklı oranlarda TMT içeren elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğunun absorplanan doz ile değişimi	126
Şekil 4.58. Farklı oranlarda HMDAC içeren elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğunun absorplanan doz ile değişimi.....	126
Şekil 4.59. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-TMT08 elastomerlerinin 10 döngülü %50 sıkıştırma-kuvvet eğrileri.....	129
Şekil 4.60. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-TMT12 elastomerlerinin 10 döngülü %50 sıkıştırma-kuvvet eğrileri.....	129

Şekil 4.61. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-TMT16 elastomerlerinin 10 döngülü %50 sıkıştırma-kuvvet eğrileri.....	130
Şekil 4.62. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış a) T3108-TMT08 b) T3108-TMT12 ve c) T3108-TMT16 elastomerleri için absorplanan enerji miktarının döngü sayısı ile değişimi	130
Şekil 4.63. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış a) T3108-TMT08 b) T3108-TMT12 ve c) T3108-TMT16 elastomerleri için bağıl histeresis kaybının döngü sayısı ile değişimi....	132
Şekil 4.64. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-HMDAC15 elastomerlerinin 10 döngülü %50 sıkıştırma-kuvvet eğrileri.....	134
Şekil 4.65. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-HMDAC25 elastomerlerinin 10 döngülü %50 sıkıştırma-kuvvet eğrileri.....	134
Şekil 4.66. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-HMDAC40 elastomerlerinin 10 döngülü %50 sıkıştırma-kuvvet eğrileri.....	135
Şekil 4.67. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış a) T3108-HMDAC25 b) T3108-HMDAC25 ve c) T3108-HMDAC40 elastomerleri için absorplanan enerji miktarının döngü sayısı ile değişimi.....	136
Şekil 4.68. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış a) T3108-HMDAC25 b) T3108-HMDAC25 ve c) T3108-HMDAC40 elastomerleri için bağıl histeresis kaybının döngü sayısı ile değişimi.....	137
Şekil 4.69. T3108-TMT 08/12/16 elastomerlerinin 0-100 kGy aralığında ışınlanması sonucu şişme oranlarının değişimi	139
Şekil 4.70. T3108-HMDAC 15/25/40 elastomerlerinin 0-100 kGy aralığında ışınlanması sonucu şişme oranlarının değişimi	139
Şekil 4.71. T3108-TMT 08/12/16 ve T3108-HMDAC 15/25/40 elastomerlerinin 0-100 kGy aralığında ışınlanması sonucu şişme oranlarının değişimi.....	140

TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Elastomerlerin tipik ve kimyasal yapıları	5
Tablo 2.2. Titreşim sönümleyici olarak kullanılan maddeler ve özellikleri[7].....	7
Tablo 2.3. ECH içerikli ticari polimerlerin kullanım alanları.....	12
Tablo 2.4. Malzemelerin yapısal özelliklerine bağlı performans özellikleri karşılaştırması .	14
Tablo 2.5. ETU kür sistemi alternatifleri	31
Tablo 2.6. GECO elastomeri bileşenleri ve çözücü bilgileri	71
Tablo 3.1. Kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri.....	58
Tablo 3.2. Tez çalışmasında kullanılan elastomerlerin reçeteleri.....	61
Tablo 4.1. T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16 kür parametreleri.....	74
Tablo 4.2. Hekzametilen diamin karbamat (HMDAC) kullanılarak hazırlanan GECO-T3108 hamurlarının MDR eğrilerinden elde edilen kür parametreleri	76
Tablo 4.3. Kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri.....	78
Tablo 4.4. TMT ve HMDAC sistemlerinin birbiriyle karşılaştırmalı mekanik test sonuçları.....	80
Tablo 4.5. Mooney Rivlin ile hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları	84
Tablo 4. 6. GECO elastomerlerinin izotermal ve izotermal olmayan koşullarda gerilim-gevşeme sonuçları.....	88
Tablo 4. 7. Flory Rehner eşitliğine göre hesaplanmış Aseton-GECO polimeri etkileşim sabiti.....	94
Tablo 4.8. T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40 elastomerlerinin % 50 oranında sıkıştırması sonucunda elde edilen eğrilerin maksimum gerilim (Fmax) değeri	96
Tablo 4.9. TMT ve HMDAC içerikli elastomerlerin dinamik mekanik analiz sonuçları....	102
Tablo 4.10. 0-100 kGy aralığında ışınlanmış GECO elastomerlerinin izotermal ve izotermal olmayan koşullarda gerilim-gevşeme eğrilerinden elde edilen parametreler.	127

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$\tan \delta$	Kayıp Modülü
mGy	MiliGray (Radyasyon dozu)
kGy	KiloGray (Radyasyon dozu)
T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)
E	Elastik modülü
σ	Uygulanan Gerilim Kuvveti
ε	Elastik Boyut Değişimi
eV	Elekrovolt
MeV	Mega elektron volt
E'	Depo Modülü (kPa)
E''	Kayıp Modülü (kPa)
E^*	Kompleks Modül (kPa)
ε_0	Maksimum Deformasyon
H	Entalpi
T	Sıcaklık
χ	Polimer-Çözücü Etkileşim Parametresi
F	Molar Çekim Grup Sabitleri
δ	Çözünürlük Parametresi
ρ	Yoğunluk
M	Moleküler Kütle
w_i	Kütlece Oran
β	Ampirik Sabit
$X_{kimyasal}$	Kimyasal Çapraz Bağ Yoğunluğu
$X_{fiziksel}$	Fiziksel Çapraz Bağ Yoğunluğu

X_{toplam}	Toplam Çapraz Bağ Yoğunluğu
G'	Elastik Depo Modülü (kPa)
G''	Kayıp Modülü (kPa)
G^*	Kompleks Modülü (kPa)
G_N^0	Plato Modülü
$H'(\tau)$	τ Noktasındaki Gevşeme Spektrumu
$E_{non-iso}$	İzotermal Olmayan Şartlardaki Gevşeme Modülü
T_{10}	Başlangıç Kuvvetinin %10 Oranında Azaldığı Sıcaklık Değeri
T_{50}	Başlangıç Kuvvetinin %50 Oranında Azaldığı Sıcaklık Değeri
T_{90}	Başlangıç Kuvvetinin %90 Oranında Azaldığı Sıcaklık Değeri
t_s	Vulkanizasyon Eğrisinin M_L Tork Değerindeki Süresi
M_H	Maksimum Tork Değeri
M_L	Minimum Tork Değeri
t_{s2}	Ön Pişme Süresi
t_{s90}	Pişme Süresi
CRI	Pişme Hız İndeksi
R	Evrensel Gaz Sabiti
K	Kelvin
$^{\circ}C$	Santigrad
t	Zaman
σ	Mekanik Kuvvet
λ	Deformasyon Oranı
λ_0	T_0 Sıcaklığındaki İlk Gerilme Oranı
α	Termal Genişleme Katsayısı
ΔT	Sıcaklık Değişimi
$\Delta Tork$	Maksimum ile Minimum Tork Değeri Arasındaki Fark

M_c Çapraz Bağlar Arası Molekül Ağırlığı (g/mol)

Kısaltmalar

CO	Epiklorohidrin Homopolimer
ECO	Epiklorohidrin-Etilen Oksit Kopolimer
GECO	Epiklorohidrin-Etilen Oksit-Allil Glisidil Eter Terpolimer
ECH	Epiklorohidrin
NR	Doğal Kauçuk
EPDM	Etilen Propilen Dien kauçuk
CR	Kloropren Kauçuk
DIN	Alman Standartlar Enstitüsü
kg	Kilogram
Shore A	Shore A Sertlik ölçüsü
Shore D	Shore D Sertlik ölçüsü
mPa	Megapaskal
PE	Polietilen
PMMA	Polimetil Metakrilat
NBR	Nitril Kauçuk
PEEK	Polieter Eter Keton
PTFE	Politetrafloroetilen
UV	Ultraviyole
DPG	N, N' - Difenil Guanidin
ABS	Akrilonitril Bütadien Stiren
DBEEA	Di (butoksi-etoksi-etil) adipat
DOP	Diotkilfitalat
DIDP	Diizodesilfitalat

NBC	Nickel Dibutyl dithiocarbamate
PBNA	Fenil Beta-Naftil Amin
TMQ	Trimetil Dihidrokinon
MBI	Metil Benzimidazol
ETU	Etilen Tiyoüre
TMT(Zisnet F-PT)	2,4,6-Trimerkapto-s-triazin
Echo MPS	Tidiazol
Dynamar 5157=5166	Bisfenol
AGE	Allil Glisidil Eter
Pb	Kurşun
MgO	Magnezyum Oksit
ACM	Alkil Akrilat Kopolimer
GMA	Glisidil Metakrilat
AA	Akrilik Asit
BIIR	Bromobütül Kauçuk
CSM	Klorosülfonlanmış Polietilen Kauçuk
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
RPA	Kauçuk Proses Analizörü
TSSR	Sıcaklık Taramalı Gerilme Gevşeme (Durulma) Reometresi
XLD	Çapraz Bağ Yoğunluğu
ÇBY	Çapraz Bağ Yoğunluğu
LCB	Uzun Zincir Dallanma Değeri
FTIR	Kızılötesi Spektrometresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
PBEH	Poli(bisfenol-a-epiklorohidrinin

HVD	Uzamada Yarı Doz Değeri
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
TGA	Termogravimetrik Analiz
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
TIC	Toplam İyon Akımı
SIC	Seçilmiş İyon Akımları
MDR	Hareketli Kalıp Reometresi
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
PHR	Yüz Birim Kauçuk İçin Ağırlıkça Oran

1. GİRİŞ

Titreşim, malzemenin performansı, yapısal kararlılığının sağlanması, pozisyon kontrolü, malzemenin uzun ömürlülüğü ve ortaya çıkardığı ses bakımından istenmeyen bir harekettir. Malzemenin sönümlenme kapasitesinin, diğer bir ifadeyle kayıp tanjantın($\tan \delta$), ve/veya sertliğin artmasıyla istenmeyen bu enerjinin absorplanması sağlanabilir. Kayıp tanjant ise bu iki etkenin sonucu olarak titreşim azaltma kabiliyeti olarak tanımlanabilir. Titreşim hareketini meydana getiren enerjinin sönümlenmesi, viskoelastik karakterli davranışlarından dolayı metaller ve polimerlerle sağlanabilir. Özellikle kauçuklar olmak üzere termoplastikler, viskoelastik davranışları nedeniyle sönümlenme amacıyla yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Genel olarak elastomerler ve amorf yapıdaki termoplastikler, oda sıcaklığının altında camsı geçiş sıcaklığına sahip olmaları nedeniyle sönümlenme için uygundur. Ancak kauçuklar düşük sertlikleri nedeniyle dezavantajlıdır. Polimer karışımları veya iç içe geçen ağ yapıları bulunan malzemeler, polimer karışımlarındaki bileşenler arasındaki arayüzleri bulunması veya sönümlenme için iyi bir mekanizma sağlayan ağ yapıları nedeniyle ilgi çekicidirler [1].

Viskoelastisite, polimere etki eden dış kuvvetin etkisi ile ortaya çıkan, uzama, akma, kopma gibi deformasyonların kuvvetin ortadan kalması ile hem tersinir(elastik) hem de tersinmez(viskoz) şekilde davranışları olarak tanımlanabilir. Elastomerler(kauçuklar), esnek ve elastik malzemelerdir. Çekme ile yüksek oranda uzama gösterirler ve çekme kuvveti kalktığında hızla ilk boyutlarına dönerler. Bu yetenekleri polimer zincirleri arasındaki çapraz bağlardan kaynaklanır. Çekme etkisi ile polimer zincirleri birbirleri üzerinden kayar, ancak çapraz bağlar kalıcı akışı önler ve kuvvetin kaldırılmasıyla moleküller ilk pozisyonlarına geri döner [2].

Epiklorohidrin (kloropropilen oksit) epoksit ve polieter sınıfında olan, klorlanmış epoksi bileşikleridir. Epiklorohidrin polimeri, elastomer sınıfında yer alır ve dolayısıyla viskoelastik davranışa sahip polimerlerdir. Epiklorohidrin homopolimeri (CO), epiklorohidrin'in etilen oksit ile kopolimeri(ECO) ve epiklorohidrin'in etilen oksit ve allil glisidil eter ile hazırlanan ter polimeri(GECO), butil ve kloropren kauçuğuna alternatif olarak geliştirilen ve üstün özelliklerinden dolayı son yıllarda kullanım alanı giderek artan epiklorohidrin(ECH) esaslı kauçuklardır. Epiklorohidrin esaslı kauçuklar, diğer birçok kauçuk sistemine göre daha yüksek yağ ve yakıt dirençlerine, ozon direncine ve kimyasal dirence sahiptir, ayrıca mükemmel bir ısı direnci bulunmaktadır. Bu üstün özelliklerinin

yanı sıra, yüksek titreşim emme ve sönümlenme özelliğinden ötürü özellikle otomotiv, beyaz eşya ve savunma sanayiinde takoz veya şok absorplayıcı malzeme olarak kullanılmaktadır.

Bu tez kapsamında titreşim sönümlenme amacıyla kullanımı mümkün olan epiklorhidrin (ECH) esaslı, ticari adı T3108 olan poly(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) terpolimeri (GECO) ve iki farklı pişirici kimyasalı ile farklı reçeteler oluşturularak karışımlar hazırlanmış ve bu karışımlardan hazırlanan elastomerlerin sönümlenme (damping) özelliklerine pişirici sistemin ve iyonlaştırıcı radyasyonun etkisi incelenmiştir. Hazırlanan karışımların kür koşullarının belirlenmesi amacıyla hareketli kalıp reometresi (MDR) ile kürleştirilerek pişme sıcaklıkları ve süreleri belirlenmiştir. Bu koşullarda hazırlanan elastomerlerin mekanik özellikleri ve enerji absorplama miktarları belirlenmiştir.

Işınlamaya maruz bırakılan polimerlerde, meydana gelen genel manada iki temel reaksiyon olup bunlardan birincisi çapraz bağ oluşumu, diğeri ise bozunma reaksiyonları olarak tanımlanabilir. Işınlama esnasında esas olarak hidrojen atomları, polimer zincirindeki makroradikaller ve serbest elektronlar çeşitli kimyasal reaksiyonlar başlatırlar. Net sonuç, bir şekilde bozunma ve düşük moleküler ağırlıklı hidrokarbonlar (metan ve etan), gaz (esas olarak hidrojen gazı) üretimi ile birlikte çapraz bağlanma ve çift bağ oluşumudur. Karbon monoksit ve karbon dioksit, oksijen içeren polimerlerin ışınlanmasıyla oluşur. Polimerin kimyasal yapısı ile iyonlaştırıcı radyasyona direnme yeteneği arasında kesin bir ilişki vardır. Malzemenin kararlılığının mevcudiyeti ve bunlara bağlı olarak enerji absorplama kabiliyetlerinin ışınlamaya bağlı olarak ne yönde etkileneceği önemlidir. Örneğin, bütül kauçuk ve politetrafloroetilen (bir floroplastik) gibi polimerler 1 mGy'den daha düşük radyasyon dozlarından ciddi şekilde zarar görürlerken bazı polimerler 1 mGy üzerindeki dozlarda bozunmadan kalırlar. Ana zincirdeki karbon-karbon arasındaki bağlantının esnekliği malzemenin stabilitesini sağlarken, yan zincirler olarak karbon omurgasına bağlanabilen diğeri grupların doğası olası reaksiyonları kontrol edecektir. Bu yan grupların veya zincirlerin doğası, polimerin iyonlaştırıcı radyasyona tepkisini de kontrol eder [3,4].

Çalışmada, GECO kauçukları ve iki farklı pişirici kimyasalının farklı oranları kullanılarak altı farklı reçete oluşturulmuş, bu karışımlar, 190 °C'de pişirildikten sonra 0-

100 KGy aralığında farklı dozlarda ışınlanarak iyonlaştırıcı radyasyonun malzemenin mekanik özellikleri ve enerji absorplama miktarları üzerine olan etkisi araştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Elastomerler

Elastomerler, viskoelastisite özellikleri ve çok zayıf moleküller arası kuvvetler sunan polimerlerden oluşan bir malzeme ailesidir. Genellikle düşük Young modülüne sahiptirler ve kalıcı deformasyona uğramadan büyük gerilmeleri sürdürme kabiliyetleri vardır. Monomerlerin bileşimi genellikle hidrojen, karbon, oksijen, azot veya silikondur. Camı geçiş sıcaklığına sahip olan, bu sıcaklığın üzerinde viskoz özellik kazanan, viskoz ve elastik özellikleri bir arada barındıran polimerlerdir. Elastomerler, zayıf moleküler arası kuvvetlere sahip ve düşük elastik modülüne sahip olduklarından yüksek uzama eğilimi gösterirler. Vulkanizasyon, kürleştirme gibi yöntemlerle polimer zincirler üzerinden çapraz bağlanarak termoset özellik kazanırlar. Bazı çapraz bağlı elastomerler, orijinal uzunluklarının yedi katına kadar uzayabilir ve yine de neredeyse başlangıçtaki uzunluklarına geri dönebilirler. Moleküler düzeyde, bu tersine çevrilebilir esneklik, polimer zincirlerinin yüksek derecede hareketliliğe sahip olmasından ileri gelir [5,6].

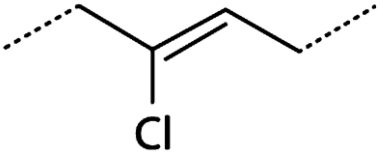
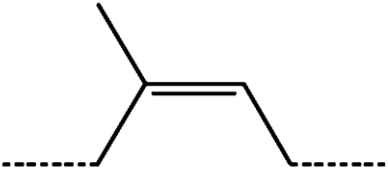
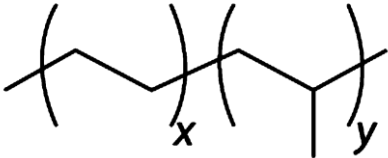
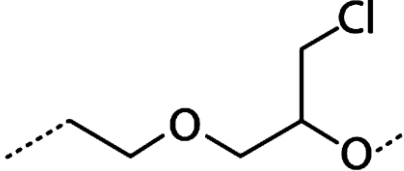
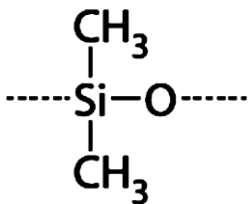
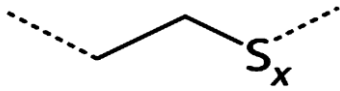
Elastomerler, servis sıcaklık aralığının altında camı geçiş sıcaklıklarına (T_g) sahip olup, servis sıcaklığı ile camı geçiş sıcaklığı aralığında amorf yapıda malzemelerdir. Bu sıcaklıklarda malzemenin akmasını önlemek için polimer zincirlerinin çapraz bağlanmış olması gereklidir. Bununla birlikte, çapraz bağ yoğunluğu, zincirlerin hareketliliğini ciddi şekilde kısıtlayacak kadar yüksek olabilir. Elastomerler bu nedenle geniş ağı, çapraz bağlı makromoleküler malzemelerdir ve doğrusal veya dallanmış termoplastiklerden ve yoğun çapraz bağlı termoset plastiklerden ayırt edilebilirler. Elastomerler çapraz bağları nedeniyle eriyebilir değildir ve aşırı termal kuvvete maruz kaldıklarında erimeden ayrışır [6].

Zincirleri belirli (kritik) bir uzunluktan daha uzun olan doğrusal polimerler, dolaşmalar oluşturma eğilimindedir. Kalıcı olarak çapraz bağlı elastomerler, komşu zincirleri birbirine geri dönüşümsüz olarak kimyasal olarak bağlayarak elde edilebilir. Geniş örgülü, çapraz bağlı bir elastomer ayrıca kauçuk olarak da adlandırılır.

Elastomerlerin isimlendirilmesi ile, ana zincirin çeşitli kimyasal yapısı ayırt edilir. Ana zincir boyunca $C = C$ çift bağa sahip bir elastomer, bir R-elastomer iken, bir M-elastomeri, metilen birimi zincirine sahiptir. Ana zincir boyunca hem karbon hem de oksijen atomlarına sahip elastomerler O-elastomerler, siloksan ana zincirine sahip olanlar

ise Q-elastomerler olarak adlandırılır. T-elastomerleri ana zincirde kükürt ve karbona sahip olanlar ve U-elastomerleri karbon, oksijen ve azot omurgasına sahip olanlardır. Bu farklı elastomer türlerinin tipik örnekleri Tablo 2.1’de gösterilmiştir [6].

Tablo 2.1. Elastomerlerin tipik ve kimyasal yapıları[6]

Elastomerin adı	Tipi	Tekrarlanan Birim
Kloropren kauçuğu(CR)	R	
Doğal kauçuk(Poliizopen)(NR)	R	
Etilen ve propilen kopolimeri(EPDM)	M	
Epiklorohidrin ve oksiran kopolimeri	O	
Silikon kauçuk	Q	
Polisülfid kauçuğu	T	

Polieter-üretan kauçuğu	U	
-------------------------	---	--

2.1.1 Sönümlenme Özelliğine Sahip Elastomerler

Polimerler, özellikle de termoplastik malzemeler, viskoelastik davranışlarından dolayı, sönümlenme, yani izolasyon için uygun malzemelerdir. Özellikle kauçuklar, yüksek sönümlenme kabiliyetlerinden dolayı tercih edilirler. Bununla birlikte, kauçuk malzemeler, düşük sertliklerinden dolayı dezavantajlıdır. Düşük sertlik, kayıp tanjantın oldukça düşük olmasına neden olur. Titreşim sönümlenme için kullanılan polimerler, politetrafloretilen, poliüretan, polipropilen/bütül kauçuğu karışımı, polivinilklorür/klorlanmış etilen/epoksi doğal kauçuk karışımı, poliamit/poliimid karışımı, polisülfon, nylon-6/polipropilen karışımı ve üretan/akrilik karışımı olarak sayılabilir. Genel olarak, oda sıcaklığının altında camsı geçiş sıcaklığına sahip elastomerler ve diğer amorf termoplastikler sönümlenme için uygundur. Polimer karışımları ve iç içe geçmiş ağ yapısındaki malzemeler de tercih edilir, çünkü karışımdaki veya ağdaki bileşenler arasındaki arayüz sönümlenme için bir mekanizma sağlarlar [1]. Titreşim sönümlenme amaçlı olarak, doğal kauçuk, polikloropren kauçuk(ticari adı, neopren), nitril kauçuğu, bütül kauçuğu ve epiklorohidrin esaslı polimerler(homo, co ve ter) piyasada kullanılmaktadır [7].

Doğal kauçuk, neopren kauçuk, poliüretan, nitril kauçuğu, bütül kauçuğu gibi birçok malzeme düşük maliyetleri sebebiyle titreşim yalıtımı veya sönümlenme için kullanılmasının yanı sıra, ısıya maruz kaldıklarında gevreklik, yağda yüksek şişme, açık havada ozona maruz kaldıklarında çatlama veya sadece sönümlenme için iyi performans göstermemesi gibi dezavantajlara sahiptirler. Bütül kauçuğu, tan δ değerinin diğer çoğu kauçuk malzemeyle karşılaştırıldığında yüksek olması nedeniyle titreşim sönümlenme amaçlı yaygın olarak kullanılan bir malzeme olmasına rağmen çok zayıf yağ ve yakıt direnci olması nedeniyle dezavantajlıdır. Kloropren kauçuğu yağ, yakıt ve yüksek sıcaklık dayanımı istenen uygulamalarda sıklıkla tercih edilen bir kauçuktur. Bu üstün özelliklerin, kauçuğun yapısındaki klor grubundan kaynaklandığı bilinmektedir[8]. Ticari adıyla neopren olarak bilinen kloropren kauçuklar, zayıf ısı ve yağ direncine sahiptirler. Tablo 2.2’de titreşim sönümlenleyici olarak kullanılan maddeler ve özellikleri verilmiştir. [7].

Tablo 2.2. Titreşim sönümleyici olarak kullanılan maddeler ve özellikleri [7]

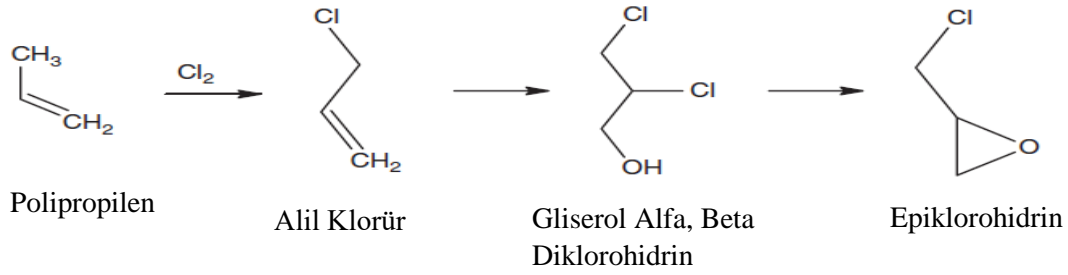
Madde	Avantajı	Dezavantajları	Geri Sekme oranı yüzdesi
Doğal kauçuk(NR)	Düşük maliyet, yüksek sertlik, pasif izolasyon için iyi	Zayıf ısı, yağ ve kimyasal direnç, zayıf sönümleme	55
Neopren(CR) kauçuk	Orta maliyet, yanma direnci	Orta sönümleme, zayıf ısı ve yağ direnci	35
Hydrin T3108	Mükemmel ısı, ozon, yağ ve kimyasal dayanım	Orta sönümleme	35
Poliüretan	Çok yönlü, uyarlanabilir sönümleme(damping)	Yüksek maliyet, düşük sertlik	30-60
Nitril kauçuk(NBR)	Yağ ve kimyasal direnç	Zayıf ozon ve ısı direnci	20
Hidrin homopolimeri (CO)	Isı, yanma, ozon, yağ ve kimyasal direnç	Orta sönümleme, zayıf düşük sıcaklık direnci	26
Bütül kauçuk(IIR)	Pasif izolasyon için iyi	Çok zayıf yağ ve kimyasal direnç	12
Hidrin DP5245	Çok yüksek sönümleme, ısı, yanma, ozon, yağ ve kimyasal direnç	Sınırlı sıcaklık aralığı için uygun	8

Lupke Rebound (Geri Sekme) emilen enerji miktarını analiz etmek için yaygın olarak kullanılan bir testtir. Diğer yaygın polimerlerle karşılaştırıldığında, epiklorohidrin homo polimeri olan Hydrin DP5245 en düşük geri tepmeye sahipken, epiklorohidrin ter polimeri olan Hydrin T3108'in polikloropren (CR) kauçuğuna çok iyi bir alternatif olduğu görülmüştür [7].

2.1.2 Epiklorohidrin Elastomerleri

E.J. Vandenberg 1957'de organometalik katalizörlerin epoksitlerden yüksek moleküler ağırlıklı polimerler verdiğini keşfetmiş, bu çalışmanın sonucunda poliepiklorohidrin (CO), epiklorhidrin-etilen oksit kopolimeri (ECO) ve epiklorhidrin-etilen oksit-allil glisidil eter terpolimer (GECO) elastomerleri geliştirilmiştir [9]. B.F. Goodrich tarafından hidrin ticari adıyla üretilen epiklorohidrin esaslı elastomerler, 1989 yılı itibariyle Zeon Chemicals tarafından üretilmeye başlanmıştır.

Epiklorohidrin (kloropropilen oksit), epoksit ve polieter sınıfında olan, klorlanmış epoksi bileşikleridir. Çözelti polimerizasyonu ile elde edilirler. Polieterler, C—O—C bağımuhafaza ederler [24]. Epiklorohidrin, 2-3 dikloro-1-propanol'ün dehidroklorlanmasıyla, alil klorürün klorhidrinasyonu ile elde edilir. Üretim aşamaları Şekil 2.1' de gösterilmiştir. Epiklorohidrin, epoksi reçinelerin üretiminde kullanılır [10,11,12].



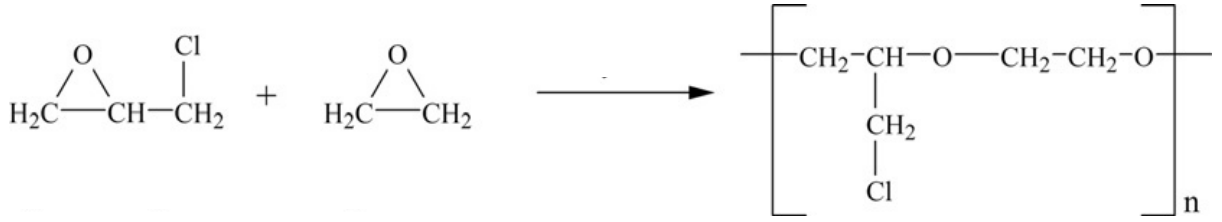
Şekil 2.2. Epiklorohidrin monomeri üretim aşamaları [10]

Epiklorohidrin, saf halde stabil yapıda bir bileşiktir. Epoksit ve klor grupları potansiyel aktif gruplarıdır. Aktif hidrojen içeren alkoller, asitler, fenoller, aminler ve tioller gibi bileşiklerle reaktif epoksi grubu reaksiyona girer [13].

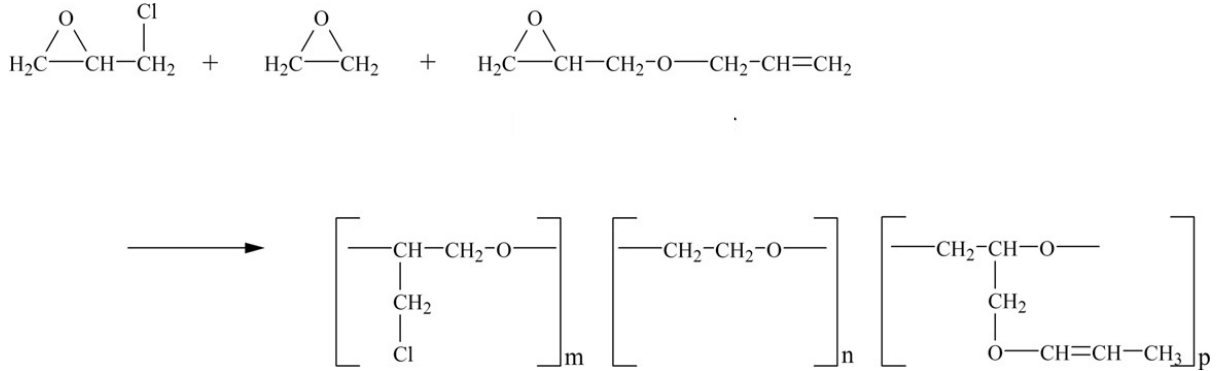
Epiklorhidrin esaslı kauçuklar; epiklorhidrin'in homopolimeri olan CO kauçuğu (Şekil.2.2), epiklorhidrin'in etilen oksit ile kopolimeri olan ECO kauçuğu (Şekil-2.3) ve epiklorhidrin'in etilen oksit ve allil glisidil eter ile ter polimeri olan GECO kauçuğu (Şekil-2.4) olarak üretilmektedir [10].



Şekil 2.3. Epiklorohidrin homopolimeri(ECH) [10]



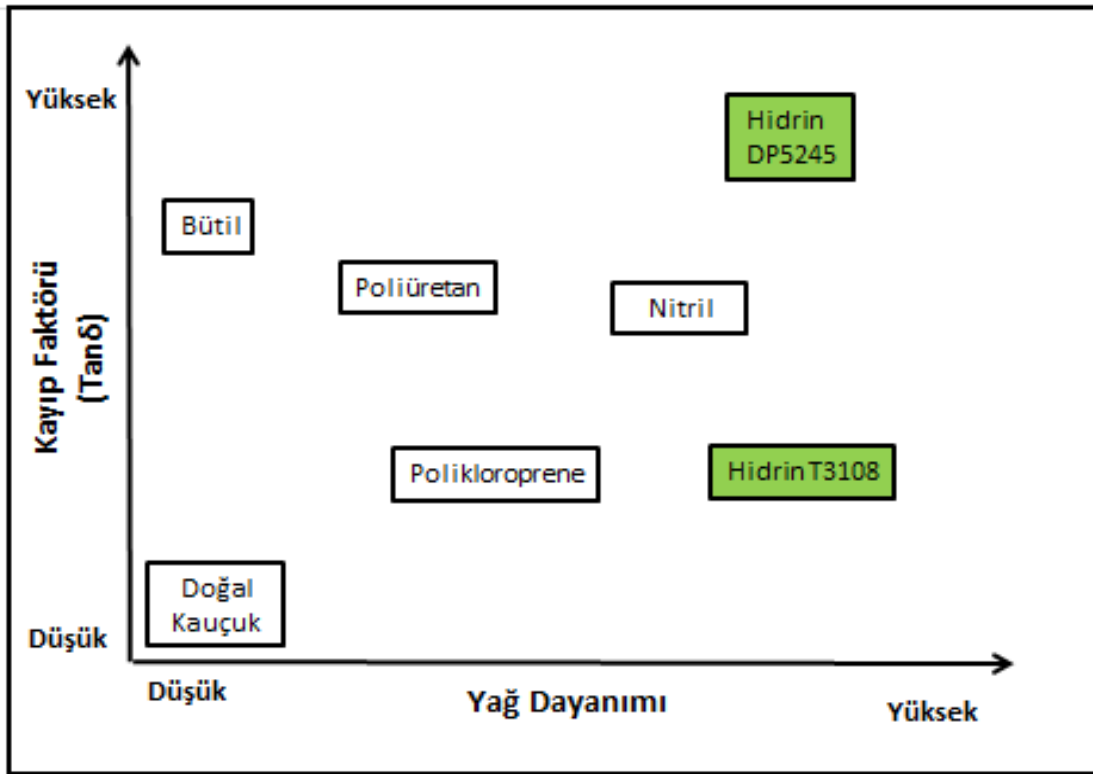
Şekil 2.4. Epiklorohidrin kopolimeri (ECO) [10]



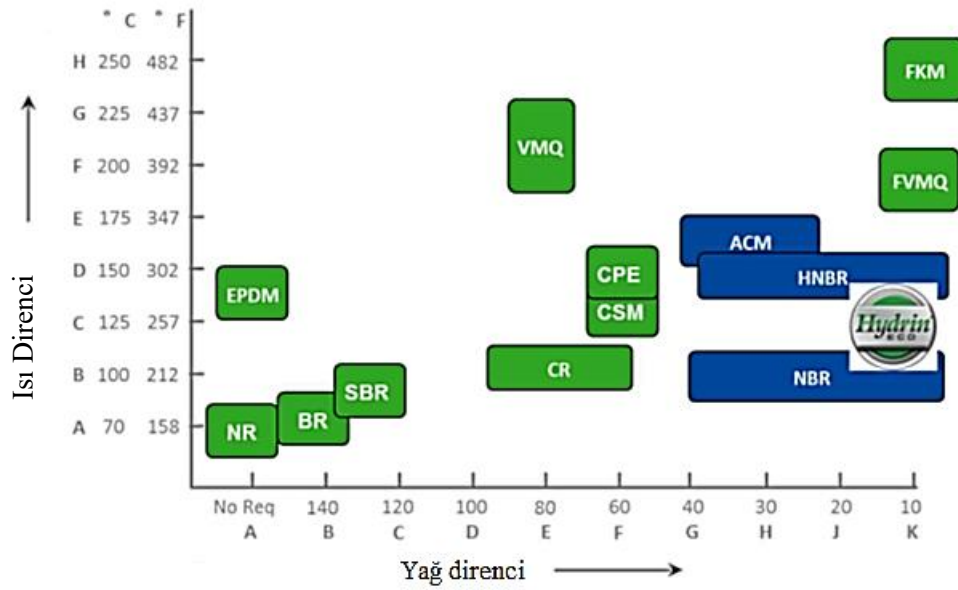
Şekil 2.5. Epiklorohidrin terpolimeri (GECO) [10]

ECH polimerleri, amorf ve genellikle doğrusal yapıdadır [14]. Kimyasallara karşı iyi direnç göstermekte olup tel, kablo yalıtımında ve sızdırmazlığın sağlanması amacıyla kullanılmaktadır. Kararlı yapıları sebebiyle gelişmiş ısı, kimyasal ve ozon direnci, yapılarındaki oksijen polaritesi; çok iyi yağ ve yakıt direnci sağlarlar. Mevcut yapısı ve elastomerik özellikte olması, titreşim kontrolü için dinamik özellikleri ayarlama avantajı sağlar. Kullanım alanları, yakıt hortumları, hava kanalları, emisyon boruları, elektrostatik dağıtıcı silindirler, düşük sıcaklıkta yakıt işleme fren hortumları, conta, titreşim damperleri, kapalı hücreli süngerler, kaplama ve kayışlar olarak sayılabilir [7,10,11,15].

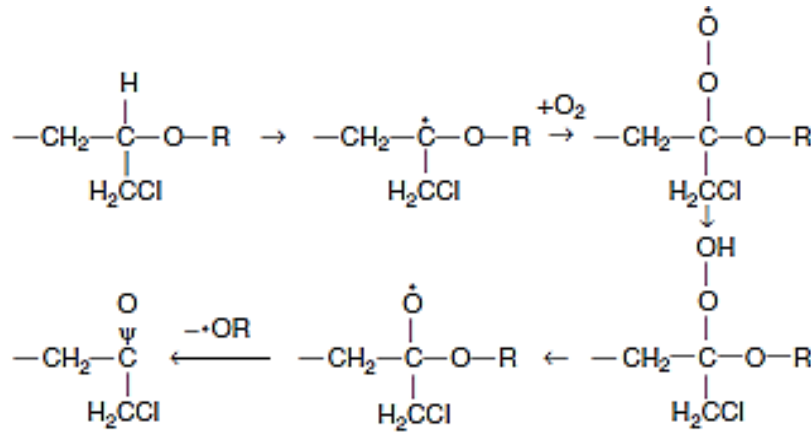
Ayrıca, otomobil uygulamaları için mükemmel bir özellik dengesine sahiptirler. Isı, yağ ve yakıt direncine ek olarak kayda değer düşük sıcaklık esnekliği ve ayarlanabilir sönümleme özellikleri sergilerler. Son yıllarda, hidrin elastomerleri biyoyakıt pazarında iyi bir fiyat ve performans dengesi göstermiştir. Biyodizel yakıtlara ve ozona karşı çok iyi direnç göstermesi nedeniyle, hortum kaplamalarında kullanılmaktadırlar. Homopolimer epiklorohidrinin, gazlara ve havaya karşı üstün nüfuz direnci gösterdiği, kopolimer ve terpolimer ürünlerinin doğal statik-yayıcı malzemeler olduğu anlaşılmıştır. GECCO elastomerleri, lazer yazıcılardaki şarj ve banyo ruloları için kullanıma aday malzemelerdir. Terpolimerler kükürt veya peroksit ile kürlenebilirler. 125 ° C'ye kadar yağ, yakıt, ozon ve ısı direncine sahip olmasının yanı sıra titreşim sönümleme için de iyi bir alternatiftirler [9, 16]. Sönümleme amacıyla kullanılan bazı polimerlerin ve hidrin polimerlerinin kayıp faktörü-yağ direnci ve ısı direnci -yağ direnci açısından karşılaştırması sırasıyla Şekil 2.5 ve Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. Sönümleme amacıyla kullanılan polimerlerin kayıp faktörü-yağ direnci karşılaştırması [7].



Şekil 2.7. Hidrin elastomerlerinin diğer elastomerlerin ısı direnci -yağ direnci açısından karşılaştırması[7]



Şekil 2.8. Epiklorohidrinin oksitlenme mekanizması [9]

ECH, oksidasyon mekanizması Şekil 2.7'de gösterildiği gibi, reversiyon veya zincir kesilmesi ile bozunarak meydana gelir. Havada 120 °C'de 1000 saat sonrasında kadar ECO'nun çekme mukavemetinde ciddi bir azalma meydana gelmemelidir.

Ticari olarak üretimi yapılan epiklorohidrin esaslı homo, co ve ter polimerlerin kullanım alanları Tablo 2.3'de gösterilmiştir.

Tablo 2.3. ECH içerikli ticari polimerlerin kullanım alanları[7]

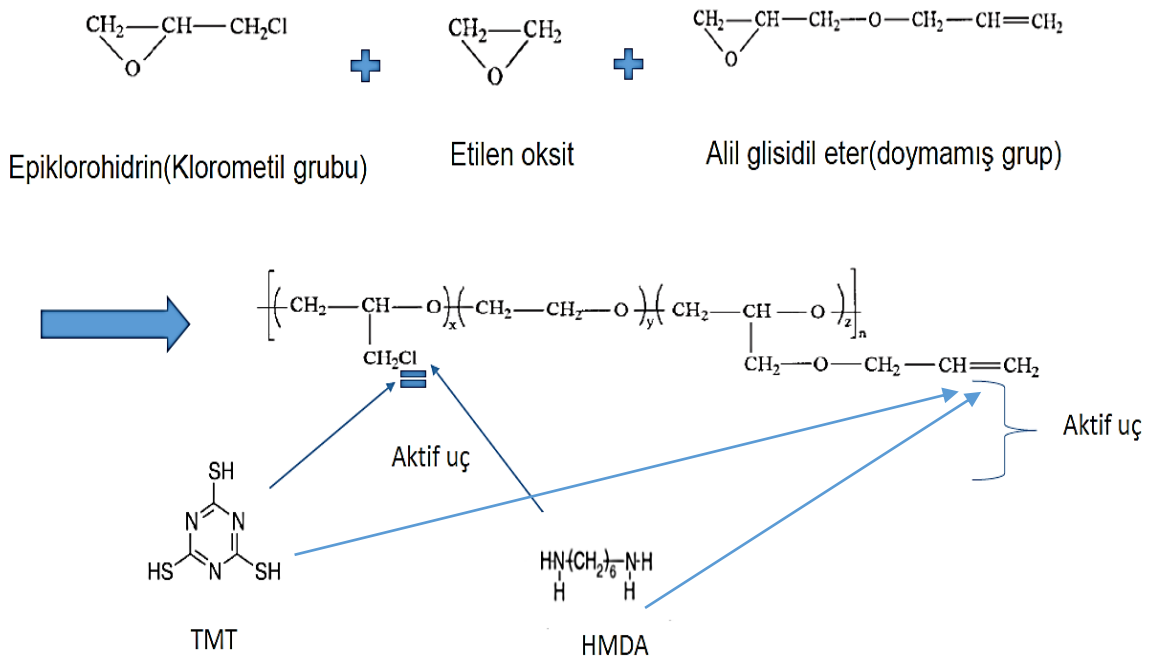
Ürün Sınıfı	Mooney Vizkozitesi	Özgül Ağırlık	Tg (°C)	Özgün Özellikleri / Uygulamaları
H Sınıfı (Homopolimer)	40-70	1.37	-21	Helyum, hidrojen, azot, hava ve karbondioksit'e karşı olağanüstü geçirgenlik direnci.
C2000 sınıfı (Copolimer)	90-102 75-90 65-75 53-65 40-52	1.28	-41	Yakıt pompası diyaframları, hortum, kaplamalı kumaşlar ve titreşim montajlarında kullanılabilir. Ayrıca plastiklere antistatik özellikler verebilir.
T3100	63-77	1.31	-36	Gelişmiş kür derecesi ve ozon direnci için en yüksek AGE içeriğine sahip terpolimer.
T3102	80-100	1.31	-38	Gelişmiş ısı ve ozon direnci için en yüksek ECH içeriğine sahip terpolimer.
T3105	70-80	1.29	-41	Gelişmiş ozon direnci için yüksek ECH ve AGE içeriğine sahip terpolimer.
T3106	53-67	1.26	-48	Gelişmiş elektrostatik dağılım özelliği veren daha yüksek EO içerikli polimer. Lazer yazıcı ruloları için tasarlanmıştır. T3106XL daha yumuşak rulo karışımları içindir.
T3108	40-54	1.23	-48	Daha düşük hacim direnci sağlayan en yüksek EO içerikli polimer. Elektrostatik dağılım uygulamaları için tasarlanmıştır.
T5010	75-100	1.27	-40	Milden kolay ayrılma ve iyi işlenebilirlik özelliğine sahiptir. Kükürt veya peroksit ile kürleştirilebilir.

GECO yapısında bulunan allil glisidil eter; alil eterler grubunda bulunan, epoksi reçineler için katkı, poliglikoller ve polioleninler için kopolimer olarak kullanılan malzemelerdir. Yapısında epoksi grubu bulunur. Termal indirgeme ile peroksit dekompozisyonu veya radyasyon ile çapraz bağlama reaksiyonları başarılıdır [13].

Bu tez çalışmasında kullanılan T3108 GECO polimeri, kütlece %52,8 ECH, %40,2 etilen oksit, %7 allil glisidil eter'den oluşmakta ve kütlece %19 oranında klor içeriğine sahiptir [16]. Epiklorohidrin, etilen oksit ve allil glisidil eter monomerlerinin hidrin kauçuklarına kattığı özellikler Şekil 2.8'de özetlenmiştir. ECH içerikli terpolimerler, epiklorohidrindeki klorometil grubundan ve alil glisidil eterdeki doymamış grup üzerinden çapraz bağ reaksiyonları verirler (Şekil. 2.9).

ECH	<ul style="list-style-type: none"> Ana k�rleşme bölgesi Polarlık Yoğunluk Geçirgenlik direnci Sıcaklık ve kimyasal direnç
EO	<ul style="list-style-type: none"> Duşuk sıcaklık esnekliği Statik dağılım Geri sekme
AGE	<ul style="list-style-type: none"> İkincil k�rleşme bölgesi d�şuk sıcaklık esnekliği Antiozonat

şekil 2.9. Terpolimer GEEO monomerlerinin yapıya kattığı özellikler[17]



şekil 2.10. GEEO elastomeri aktif grupları

2.2 Polimerlerin Mekanik Özellikleri ve Bunlara Etki Eden Faktörler

Mekanik özellik, malzemenin maruz kaldığı dış faktörlerin sonucu yapısında meydana gelen uzama, akma, kopma vb. gibi deformasyonlar olarak tanımlanabilir. Bu durumda malzemenin dış faktörlere karşı yapısını değiştirmemek için gösterdiği dirence mekanik dayanım denir. Polimerlerin mekanik davranışları, kullanım alanının ve işleme sırasında ortaya çıkabilecek zorlukların belirlenmesi açısından önemlidir. Polimerlerin mekanik dayanımı; molekül ağırlığı, yan gruplar, kristalinite derecesi, moleküler yönelme, süper moleküler yapıların büyüklüğü ve şekli, dolgu maddelerinin doğası ve içerikleri, çapraz bağ yoğunlukları, vb. gibi faktörlere bağlıdır. Ayrıca, mekanik dayanım, polimerlerin işlenmesi aşamasındaki şartlardan da etkilenir [18].

Tablo 2.4. Malzemelerin yapısal özelliklerine bağlı performans özellikleri karşılaştırması^a [18]

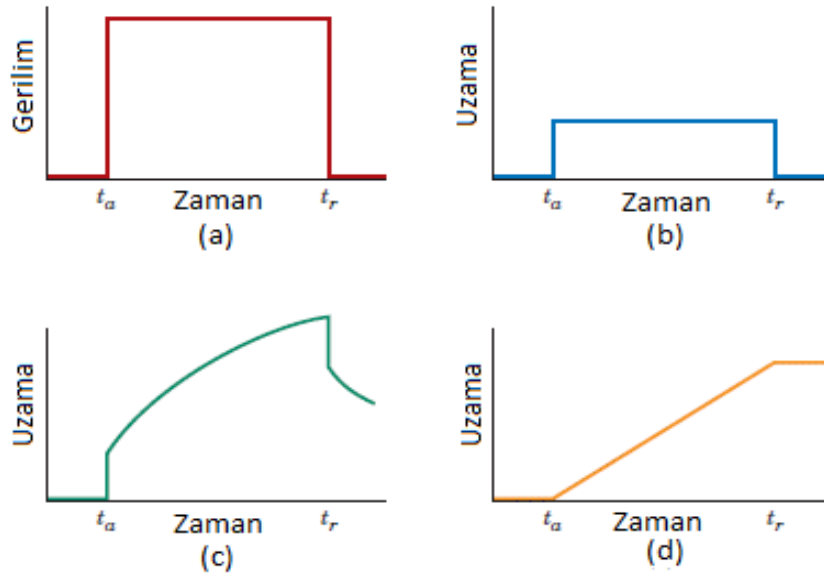
	Kristalinite artışı	Çapraz bağ artışı	Moleküler ağırlık artışı	Ana zincire polar grupların eklenmesi	Ana zincire zincir gerilimini arttıran grupların eklenmesi
Aşınma direnci	+	+	+	+	-
Kırılganlık	-	M	+	+	+
Kimyasal direnç	+	D	+	-	+
Sertlik	+	+	+	+	+
Tg	+	+	+	+	+
Çözünürlük	-	-		-	-
Çekme Dayanımı(Direnci)	+	M	+	+	+
Tokluk	-	-	+	+	-
Yield(Verim,akma)	+	+	+	+	+

a: +:artan özellik -:azalan özellik M:özellik maksimum değere kadar değişir, D:Sıcaklık ve örneğe bağlı değişkenlik gösterir.

Polimer malzemenin mekanik özelliklerinin belirlenmesi açısından, dış kuvvetlerin etkisi ile ortaya çıkan uzama, akma, kopma gibi deformasyonlar değerlendirilir. Polimerlerdeki deformasyon, sıcaklık ve zamana bağlı olduğundan, dört ana değişken, yani, kuvvet-deformasyon-sıcaklık-zaman arasındaki ilişkiler önem arz eder. Deformasyon, elastik (tersinir) ve viskoz (tersinmez) deformasyon olarak iki türe ayrılır. Polimerler, aynı anda hem viskoz hem de elastik deformasyon gösterebildiğinden, polimerlerdeki deformasyon viskoelastik karakterlidir [18].

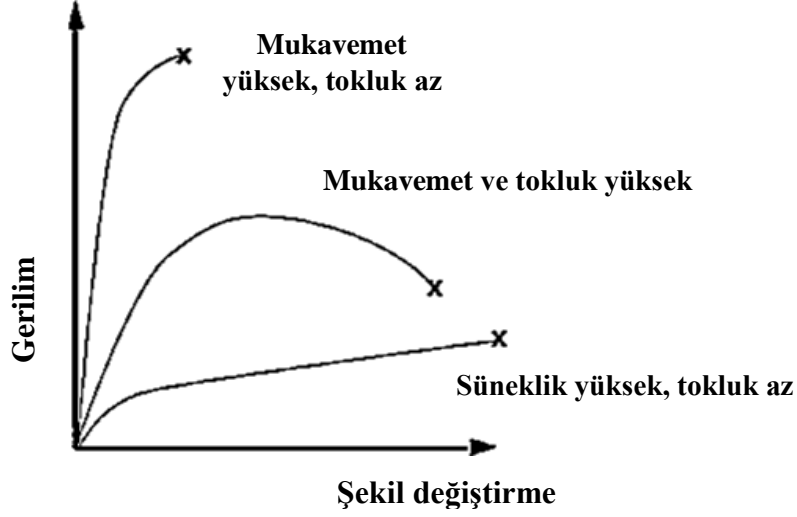
Polimer eriyiklerin ve katı haldeki polimerlerin viskoelastik davranışı sıvı-katı bölgesi arasındaki viskoz davranışlarla sınırlıdır. Polimer eriyiklerinin veya katı polimerlerin viskoelastik davranışlarının hangi oranda viskoz sıvıya veya elastik katıya yakın olacağı,

yapısındaki moleküller arası etkileşimlere, kristaliniteye, zincir sertliğine bağlıdır. Camısı geçiş sıcaklığı altında bulunan amorf ve yarı kristalin polimerler, dışarıdan etki eden kuvvetlere öncelikle elastik deformasyonla karşılık verirler. Erime ve camısı geçiş sıcaklığı arasında bulunan yüksek molekül kütleli amorf polimerler, kauçuksal elastikiyet denilen tepkiyi gösterirler. Bu tür polimerlerin zincirleri erime ve camısı geçiş sıcaklığı arasında yüksek hareket yeteneğine sahiptir, zincirler arasında oluşturulacak az miktarda çapraz bağ ile zincir hareketliliği kısmen engellenir. Erime ve camısı geçiş sıcaklığı arasında bulunan yarı-kristalin polimerler ise katı hallerinde tersinmez viskoelastik akma anlamına gelen plastik deformasyona uğrarlar [18,19].

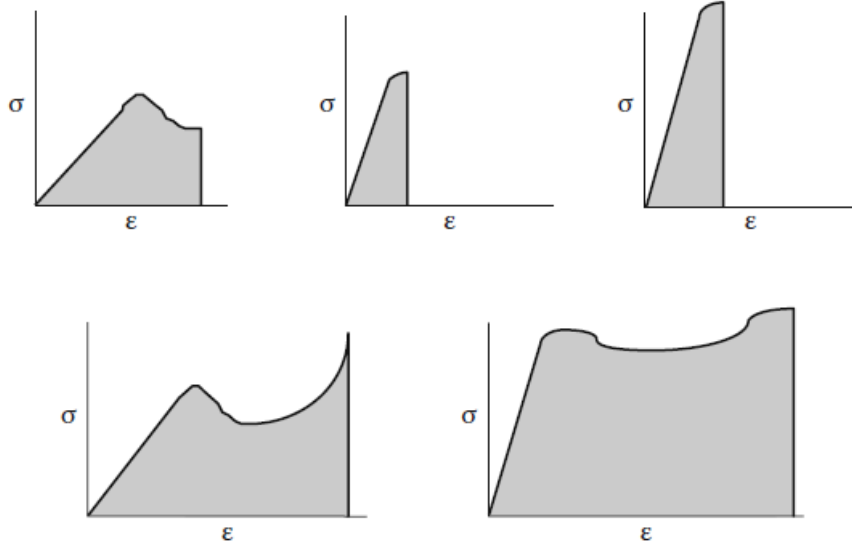


Şekil 2. 11. (a) Uygulanan gerilimin zamana bağlılığı, (b)Elastik, (c) viskoelastik ve (d) viskoz deformasyonlarda uzama-zaman ilişkisi [18]

Bir malzemenin plastik deformasyon sırasında enerji absorbe etme özelliğine tokluk denir. Çekme eğrisi altında kalan alan çekme işini verir ve bu değer tokluğun bir ölçüsüdür [20]. Malzemelerin deforme olmadan önce absorbe edebilecekleri maksimum enerji miktarı, gerilim-uzama eğrisinin altında kalan alandan belirlenir [21]. Mukavemet, tokluk ve çekme sırasındaki gerilime bağlı şekil değiştirme ilişkisi Şekil 2.11'de gösterilmiştir. Farklı gerilim-gerinim eğrilerine sahip polimerlerin absorbe edecekleri enerji miktarının bu eğriler üzerinden nasıl hesaplandığı Şekil 2.12'de verilmiştir.



Şekil 2. 12. Çekme gerilimine bağlı şekil değiştirme, tokluk ilişkisi [22]



Şekil 2. 13. Polimerlerin absorbe edecekleri enerji miktarı [21]

Elastik deformasyonda, malzemeye bir dış kuvvet uygulandığı zaman malzeme şekil ve boyut değiştirir, uygulanan kuvvet kaldırıldığında malzeme ilk haline geri dönüyorsa bu deformasyon ideal elastik deformasyon olarak adlandırılır. Bir malzemenin geometrik durumundaki değişim “gerinim”, malzemenin içinde dış kuvvetleri dengelemek için oluşan tepki de “gerilim” olarak adlandırılır [18]. Viskoz deformasyon akış halini temsil eder. Burada uygulanan gerilimin etkisiyle yapıdaki moleküller birbiri üzerinden kayarak tersinmez olarak yer değiştirir ve akarlar [18,23].

Elastik deformasyon esnasında atomlar aralarındaki bağı koparmadan hareket ederler ve bu yer değiştirme miktarı uygulanan gerilme ile orantılıdır. Bu ilişki Hooke Kanunu olarak tanımlanır(Eşitlik 2.1).

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{Eşitlik 2.1)}$$

$$\text{Elastik modül} = \frac{\Delta \text{Gerilme}}{\Delta \text{Deformasyon}}$$

Burada, E: Elastisite modül , σ : Uygulanan gerilim ε : elastik şekil değişimidir.

Elastik modül, atomlar arası bağ kuvvetini temsil eder ve malzemenin rijitliği ile ilişkilidir. Bağ enerjisi yüksek olan malzemelerin elastik modülü ve ergime sıcaklığı da yüksek olur. Elastik modülü ne kadar büyükse malzemenin elastik uzaması da o ölçüde düşüktür. Elastik modül başlıca; kimyasal bileşim, soğuk deformasyon miktarı ve sıcaklıkla değişir. Ayrıca yapı kusurları ve ferromanyetik özellikler de elastisite modülüne etki eder [20].

Polimerlerde molekül zincirlerinin boyu uzun, yan atom veya molekül gruplarının boyutu ve sayısı yüksek ise polimer yapısındaki zincirlerin hareketi daha çok kısıtlanır. Bunun sonucu olarak şekil değiştirme direnci ve dayanıklılık artar, sünme azalır. Değişen polimer yapıları polimerlerin dayanıklılığını ve kauçuksal deformasyona uğrama yeteneğini etkiler. Ayrıca, polimerlerdeki çapraz bağların sayısı (veya çapraz bağ yoğunluğu) arttıkça şekil değiştirme kısıtlandığı gibi yumuşama sıcaklığı da artar. Çapraz bağ yoğunluğu ağ halindeki zincirlerin molekül kütlesi ile, yani iki komşu çapraz bağ arasındaki zincir uzunluğu veya birim hacimdeki çapraz bağlanma noktaları arasındaki zincir uzunluğunun mol sayısı ile karakterize edilir [23].

Çapraz bağ yoğunluğu polimerin tüm mekanik özelliklerini etkiler. Örneğin, genellikle elastik özellikler çapraz bağ yoğunluğu arttıkça kötüye gider. Camsı geçiş sıcaklığı artar ve sınırlı yüksek çapraz bağ yoğunlukları olan polimerler oda sıcaklığında camsı halde bulunurlar [1,23].

Polimer zincirlerinin ortalama molekül kütlesi polimerik malzemelerin dayanımının artmasında doğrudan etkilidir. Kararlı bir katı oluşturabilmek için belli bir molekül kütlesi aralığına kadar devam eden polimerleşme şarttır. Fakat bu yöntem genellikle dayanım özelliklerini denetlemek için kullanılmaz. Çünkü kritik bir molekül kütlesi aralığına

ulaştıktan sonra, malzemelerin ortalama molekül kütlelerini daha da arttırmak, polimerin dayanımı üzerinde pek etki göstermez.

Polimerik malzemelerde kristallik miktarını arttırmak, çekme dayanımlarını çok etkiler. Genel olarak, polimerlerin kristallik derecesi arttıkça çekme dayanımı, çekme elastik modülü ve yoğunluğu artar. Polimerlerin ana zincirleri üzerine hacimli yan gruplar eklenmesi, kalıcı deformasyon sırasındaki zincir kaymalarını zorlaştırabilir. Bu yöntemle dayanımların artırılması, örneğin polipropilen ve polistirende yapılmaktadır. Diğer bir örnek, polietilenin ana karbon zinciri üzerindeki karbon atomları üzerine iki karbon atomunda bir klor atomu kullanılarak polivinil klorür (PVC) haline dönüştürülmesi sonucu dayanımının büyük ölçüde artmasıdır [23].

Polimer malzemenin mekanik özelliklerini geliştirmek ve maliyeti azaltmak amacıyla katkı maddeleri kullanılır. Mekanik dayanıklılığı arttırmak için kullanılan dolgulara aktif dolgular, arttırmayanlara ise inaktif dolgular denir. Dolgu maddelerinin özelliklerine bağlı olarak polimerik yapıya kattıkları önemli etkiler vardır. Örneğin, kullanılan dolgu maddesinin yapısına ve miktarına bağlı olarak elastik modül değeri artırılabilir. Polimerlerin dolgu maddeleriyle ıslanma ve bağlanma derecesine, dolgu maddesinin yapısına ve şekline bağlı olarak çekme gerilimleri artırılabilir. Polimer yapının boyutsal kararlılığı, çarpma, yırtılma ve aşınma direnci artarken, sünme (creep) azalır. Camsı ve yüksek kristalin polimerlerde ise dolgu maddelerinin mekanik özelliklere önemli bir katkısı yoktur. Bununla birlikte, günümüzde çok çeşitli dolgu maddeleri değişik biçimlerde (elyaf, küre, vb.), çok farklı amaçlarla polimerik yapılara katılmaktadır. Yukarıda da açıklandığı üzere kullanılan katkı maddelerinin polimerin mekanik özellikleri üzerine etkileri çok farklı olmaktadır. Örneğin, PVC gibi polimerlerin Tg değerlerinin düşürülmesi için kullanılan plastikleştiriciler, sıcaklığa olan etkisinin yanı sıra, elastik modülü düşürür ve yapıyı yumuşatırlar. Kopma gerilimi düşer ve buna bağlı olarak kopmada uzama önemli ölçüde artar. Stabilizörler, boyalar, vb. gibi diğer katkı maddeleri ise malzemeyi sertleştirir. Destekleme işlemi olarak bilinen bu yaklaşımda cam, fiberler, mika parçacıkları, silika partikülleri kullanılarak polimer malzemelerinin sertlik ve dayanıklılıkları önemli ölçüde artırılabilir [6,18,23].

2.3 Elastomerlerin Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi

Elastomerlerin yapısal özelliklerinin ve uygulama alanlarının belirlenmesi amacıyla sertlik, geri sekme, elastik modül, maksimum uzama değeri, kalıcı deformasyon gibi

özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir. Yapılan testlerden elde edilen sonuçlar, yapının viskoelastik davranışı, çapraz bağ yapısı ve dayanımına ilişkin değerlendirme yapmak açısından önemlidir.

Bir malzemenin statik yüklere dayanma kapasitesi çekme ve basma deneyleri ile belirlenir. Kalıcı şekil değiştirmelere karşı direnç hakkında statik deneyler ile bilgi sağlanabilir. Bir malzemenin çizilmeye ve aşınmaya karşı direnci ise sertlik ile belirlenebilir. Darbe deneyi malzemenin darbe şeklindeki zorlanmalara dayanımını belirlemek için kullanılır. Bu deneyler değişik sıcaklıklarda yapılarak bir malzemenin sünek-gevrek geçiş sıcaklıkları belirlenebilir. Yorulma deneyi ile bir malzemenin değişken ve tekrarlı zorlanmalar altındaki davranışları ve bu etkiler altındaki ömrü belirlenebilir. Sürünme deneyleri, malzemenin yüksek sıcaklıkta uzun süreli yüklemeler altındaki davranışlarının belirlenmesi amacıyla uygulanır [20].

Sertlik: Bir malzemenin sertliği, belirli bir mukavemete sahip belirli bir boyuttaki sert bir gövde tarafından sıkıştırma kuvveti uygulandığında malzemenin kalıcı şekil değişimine direnci olarak tanımlanır. Elastomerlerin sertliği, DIN 53505 normuna göre, test malzemesine preslenen 1 kg'lık bir kütleyle sahip kesilmiş bir koni kullanılarak Shore A ölçeğinde ölçülür. Sertlik değeri 0 (çok yumuşak, dirençsiz) ile 100 (çok sert, penetrasyon yok) arasında ölçülür [6].

Bu uygulamada, sertlik ucunun malzemeye ne kadar nüfuz ettiği ölçülmektedir. Dalma ucu, uluslararası normlarca belirlenmiş özelliklere sahip yaylı bir sistem tarafından hareket ettirilmektedir. Farklı formlardaki sertlik (dalma) uçları ve yay karakterizasyonları; farklı skalalardaki Shore sertliklerine uygun tasarlanmaktadır. En bilindik Shore Sertlik Skalaları Shore A ve D'dir. Shore skalası sertlik testlerinin uygulama alanı yumuşak elastomer (Shore A) malzemelerden başlamakta ve rijit termoplastik malzemelere (Shore D) kadar geniş bir alanı kapsamaktadır.

Geri Sekme (Rebound) Esnekliği: Geri sekme, malzemeye yatay 90° pozisyondan bir salıncak çekiç ile düşürülmesiyle ölçülür. Sarkacın geri teptiği mesafenin oranı hesaplanır. DIN 53512 normuna göre, 0-100 aralığında bir değer elde edilir. Sıfır değeri, malzemenin geri tepmesinin olmadığını gösterir.

Kopma Dayanımı: DIN 53504 normuna göre, tanımlanmış boyutlara sahip test örneği, mekanik ölçüm için tasarlanmış cihazlar yardımıyla milimetre kare başına maksimum mukavemet, MPa (N/mm²) cinsinden ölçümlenir.

Maksimum uzama değeri: DIN 53504 tekniğine göre, maksimum uzama, çekme testi sırasında elde edilen uzama miktarının numunenin orijinal uzunluğuna göre yüzdesini ifade etmektedir.

Elastik Modül: Elastik modül (Young modülü), bir gerilme-gevşeme diyagramının doğrusal (başlangıç) kısmının eğimi (uzama gerilimi/ uzama miktarı) olarak tanımlanır. DIN 53504'e göre, elastomer numunelerini karşılaştırmak için % 100 veya %300 uzamadaki gerilme değerleri kullanılır. Bu değerler Modül 100 veya Modül 300 olarak da adlandırılır.

Kalıcı Deformasyon: Malzeme, bir yükü basınç uygulanarak gerilmeye maruz bırakıldıktan ve gerilme giderildikten sonra kalan deformasyonun değerlendirilmesine dayanan DIN 53517'de belirlenmiş metotta, kuvvetin giderilmesinden ve belirli bir sıcaklıkta belirli bir süre sonra, malzemenin yüksekliği belirlenir [6].

2.4 Polimerlerin Dayanımının Arttırılması

Polimer malzemelerin diğer malzemelere göre tercih edilmelerinde, belli bir amaca göre özelliklerinin modifikasyonunun sağlanmasının kolaylığı ve maliyetlerinin düşük olması etkili faktörlerdir. Polimerlerin mekanik ve deformasyon özellikleri metallere düşüktür, ancak yeni yöntemlerle polimerlerin bu özellikleri arttırılmaktadır. Bu yöntemler polimerlere katkı maddelerinin katılmasıyla kompozit malzeme yapılması, moleküler yönlendirme, kristallik derecesinin değişimi, çapraz bağlı ağ yapıların oluşumu ve bu gibi yöntemler olabilir. Bu yöntemlerle özellikleri geliştirilen polimer malzemelerin dayanımının arttırılarak dış etkiler altında deformasyonları daha uzun sürede gerçekleşmekte olup malzemenin kullanım ömrü arttırılır [23].

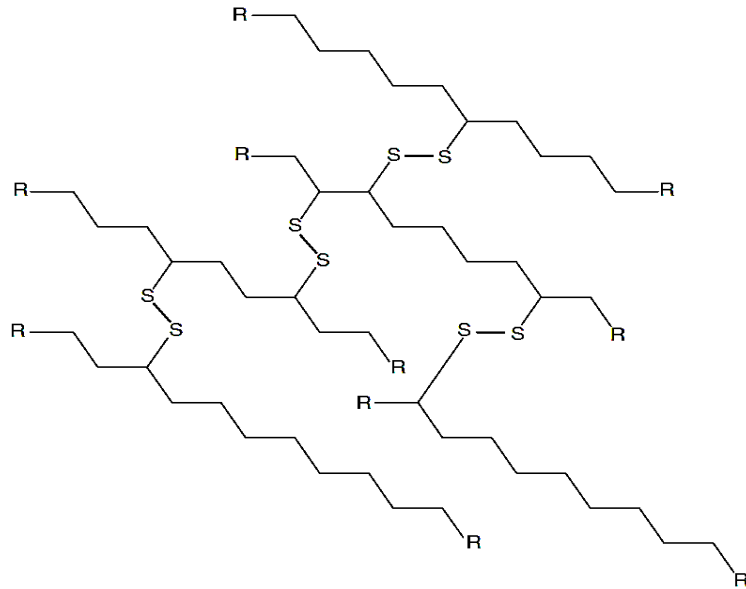
Polimerlerde, çapraz bağlama sonuçları açısından önemlidir. Çapraz bağ yoğunluğunun artışı, malzemenin şeklini muhafaza etmesine bağlı olarak polimerlerin çözünürlüğüne, sertliğine ve dayanım özelliklerine ve dolayısıyla malzemenin kullanım alanına doğrudan etki eder. Bu tezin amacı doğrultusunda çapraz bağ yoğunluğunun arttırılmasına yönelik olarak iki temel çalışma yapılmış, öncelikle epiklorohidrin içerikli terpolimerlerin pişirici

kimyasallarla modifikasyonu sonucu çapraz bağlanmanın artırılmasına çalışılmıştır. Çapraz bağlanmaya etki edebilecek diğer bir metod olarak iyonlaştırıcı radyasyonun etkisi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan yöntemler olması dolayısıyla çapraz bağlama ve ışınlamanın polimerler üzerindeki etkisi aşağıda ayrıntılı verilmiştir.

2.4.1 Çapraz Bağlama Yöntemleri ve Tipleri

Sentetik ve doğal polimerde ikisi fiziksel, biri kimyasal olmak üzere üç tip çapraz bağlama mevcuttur. Kimyasal çapraz bağlamaya, uygulama alanına bağlı olarak birçok isim verilir. Lastikler için, “vulkanizasyon” ve “kürleme” terimleri, polimerin kükürtle etkileştirilerek polimerik zincirler arasında çapraz bağ oluşturulması anlamında kullanılan bir kavram olmakla birlikte, diğer yöntemlerle polimer zincirleri arasında çapraz bağ oluşturma yöntemlerini de içine alan genel bir kavram olarak da kullanılır. Vulkanizasyon, farklı metodlarla gerçekleştirilebilir ve uygulanan tekniğe göre mekanizması da farklılık gösterecektir [2,18].

Kimyasal çapraz bağ, bir polimer zincirini diğerine bağlayan bir bağıdır. Bu bağlar kovalent veya iyonik bağlar şeklini alabilir. Vulkanize kauçuklarda kovalent ve iyonik çapraz bağların yanı sıra mono-, di- ve polisülfidik çapraz bağlar da oluşabilir [24].



Şekil 2. 14. Disülfid bağlarının oluşumu yoluyla polietilen (PE) zincirlerinin kimyasal çapraz bağlanması [18]

Kimyasal çapraz bağlar, ısı, basınç, pH değişimi veya radyasyon tarafından başlatılan kimyasal reaksiyonlarla oluşturulabilirler. Örneğin, polimerize edilmemiş veya kısmen

polimerize edilmiş bir reçinenin çapraz bağlama reaktifleri adı verilen özel kimyasallarla karıştırılması, çapraz bağlar oluşturan bir kimyasal reaksiyonla sonuçlanır. Elektron ışını maruziyeti, gama radyasyonu veya UV ışığı gibi bir radyasyon kaynağına maruz kalma yoluyla ışınlanan termoplastik malzemelerde, çapraz bağlanma meydana gelebilir [24]. Kimyasal çapraz bağ oluşturma yöntemleri aşağıda sıralanmıştır:

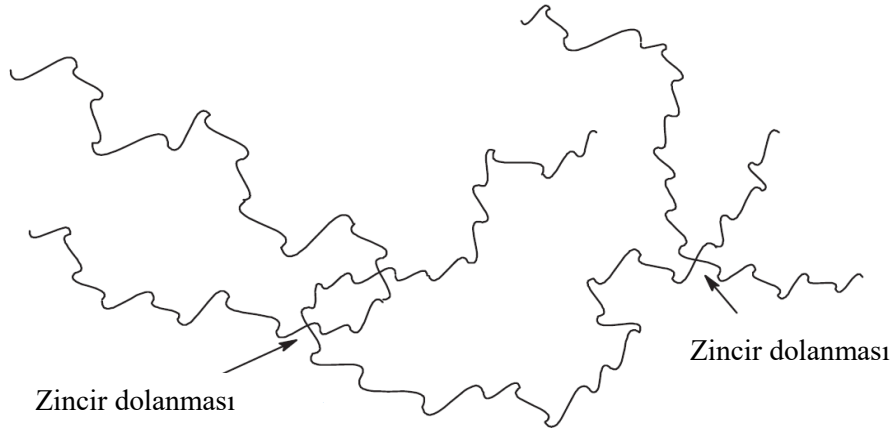
1. Mekanik öğütme gibi fiziksel yöntemlerle polimerde karbon-karbon arası bağlarının kırılması sonucu makroradikaller oluşturularak ve daha sonra başka bir polimer zinciri ile oluşan makroradikaller transfere girerek polimer üzerinde bir aktif merkez oluşturur. Makroradikaller üzerindeki aktif merkezler birleşerek çapraz bağlı yapıyı meydana getirir.

2. Peroksitler kullanılarak yapılan çapraz bağlama işleminde, peroksitin homolitik parçalanması ile oluşan radikaller polimer zinciri üzerinden hidrojen kopararak aktif merkez oluşturur.

3. Vulkanizasyon olarak tanımlanan en eski çapraz bağlama yöntemi kükürtle yapılıdır. İyonik mekanizma üzerinden ilerleyen çapraz bağlanma tepkimesinde kükürt, polibütadien gibi bir polimerin çift bağına ara ürün olan sülfonyum iyonu oluşturarak katılır. Daha sonra bu ara ürün, diğer bir polibütadien zincirinden hidrür (H^-) olarak veya ona proton (H^+) vererek polibütadien zinciri üzerinde çapraz bağ oluşturabilecek katyonik merkezleri oluşturur.

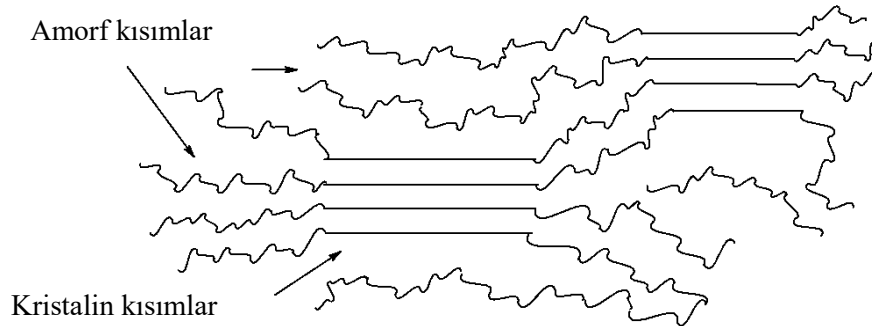
Kauçuğun kükürtle ısıtılarak vulkanizasyonu zaman alır. Vulkanizasyon hızı, farklı katalizörler ve 2-merkaptobenzotiyozol türevleri gibi hızlandırıcılar ile artırılır [2].

Çapraz bağlanmanın fiziksel bir yolu zincir dolanmasıdır (Şekil 2.14). Zincir dolanmasının oluşumu, hem polimer yapısındaki bağ açlarına ve polimeri oluşturan moleküllere, hem de polimerin uzunluğuna bağlıdır. Bir polimer ne kadar uzun olursa, bir veya daha fazla zincir dolanması için o kadar uygun olacaktır. Çoğu lineer polimer için, 100 birim veya daha fazla zincir mevcut olduğunda zincir dolanmaları meydana gelir. Zincir dolanmaları, malzemenin moleküler ağırlığı çok daha fazlaymış gibi davranmasına neden olur. Örneğin, 100 birimlik bir PE zinciri, 100 birimlik başka bir PE zincirine bağlanırsa, yine 100 birimlik başka bir zincire bağlanırsa, etkin zincir uzunluğu yaklaşık 300 birim olacaktır [18].

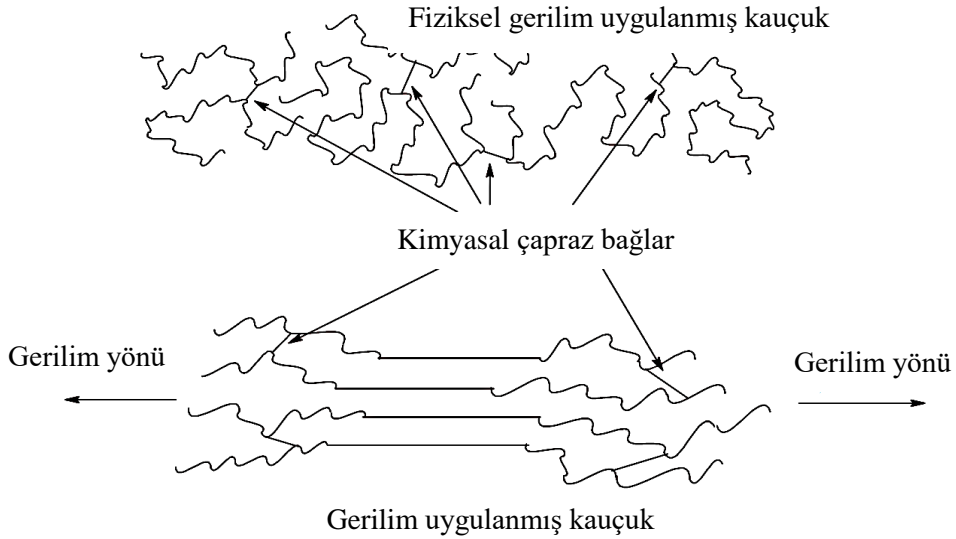


Şekil 2. 15. Zincir dolanması yoluyla fiziksel çapraz bağlama[25]

Üçüncü tip çapraz bağlanma, amorf bir grup içinde kristalin bölümlerin oluşumu olarak tanımlanır (Şekil 2.15). Vinil polimerlerde, bölgesel olarak zincir hareketliliğinin meydana gelmesine izin veren sıcaklık, oda sıcaklığının oldukça altındadır. Kristal oluşumları bozan sıcaklık ise, tipik olarak oda sıcaklığının oldukça üzerindedir. Dolayısıyla oda sıcaklığında Kristalin ve amorf yapıda olan polimer karışımları içindeki kristalli kısımlar çapraz bağlar gibi hareket ederek kristalin kısmı çevreleyen alanların hareketini kısıtlarlar. Bazı durumlarda, bir lastik bandın gerilmesi gibi fiziksel gerilimin eklenmesi nedeniyle kristalin yapı oluşur. Lastik bant gerildiğinde, amorf olan zincirler hizalanır, kristalin yapılar oluşur ve daha fazla gerilmeye karşı çıkan küçük alanlar oluştururlar. Böylece, lastik bantlar üzerinde çapraz bağlanma olmuş gibi bir hareket kısıtlılığı meydana gelir.(Şekil 2.16).



Şekil 2. 16. Fiziksel çapraz bağlar gibi davranan kristalin kısımlar[25]



Şekil 2. 17. Kimyasal olarak çapraz bağlı kauçuğun gerilmesi ile fiziksel kristal çapraz bağların oluşumu[25]

Fiziksel ile kimyasal çapraz bağlar arasındaki temel ayırım, çözünürlükte yatmaktadır. Kovalent olarak çapraz bağlı bir polimerde, çok iyi çözündüğü bir çözücüde bekletildiğinde dahi yalnızca şişme gözlemlenir. Fiziksel çapraz bağlar; kristalinite, iyonik bağlar, kristalin bloklar ve zincir dolanmasına(entaglement) bağlı olarak meydana gelir ve iyi bir çözücüde genellikle çözünürler [18,25].

2.5 Işınlamanın Polimerler Üzerindeki Etkileri

İyonlaştırıcı radyasyon yeni ve daha üstün özelliklere sahip polimerlerin ve elastomerlerin hazırlanmasında kullanılan temiz, güvenli ve hızlı modifikasyon yöntemlerinin başında gelmektedir. Son yıllarda özellikle elektron demetleri kullanılarak modifiye edilmiş birçok polimerin kullanım alanı yaygınlaştırılmıştır. İyonlaştırıcı radyasyonun polimerler üzerinde iki temel etkisi bulunmaktadır. Bunlar; zincir kesilmesi ve çapraz bağlanmadır. Bu iki etki, polimerler için bazen istenen bazen de istenmeyen sonuçlar doğururlar. Bozunma reaksiyonları sonucu, radyasyon hasarına bağlı problemler şu şekilde özetlenebilir:

- (1) kısa vadeli mekanik özelliklerdeki değişiklikler,
- (2) gazların ve düşük moleküler ağırlıklı türlerin üretimi
- (3) ortaya çıkan gazların elektriksel ve mekanik özelliklere uzun vadeli etkileri [3].

İyonlaştırıcı radyasyonun polimerler üzerindeki etkileri; polimerin ana yapısı üzerindeki değişiklikler (ana zincir kesilmesi, çapraz bağlanma vb.), moleküler ağırlık dağılımında değişiklikler ve uçucu parçalanma ürünlerinin ortaya çıkmasıdır. Polimer ağında çapraz bağlanmanın veya kesilmenin derecesi, yan grup bileşimi, ışınlama atmosferi ve dolgunun göreceli elektron yoğunluğu gibi faktörlere bağlı olacaktır [4]. Işınlama atmosferinin hava gibi oksitleyici ortamda veya inert ortamda olup olmaması, radyasyonun polimer üzerindeki etkisi bakımından farklılık gösterecektir. Hava veya oksijenin bulunduğu ortamda, oksijen, bozunma kimyasına büyük ölçüde dahil olur ve ortamdaki oksijen nedeniyle zincir kesilmesi reaksiyonu kuvvetle desteklenir. Oksijenli ortam için doz hızı da önem arz eder. Düşük doz hızlarında genellikle oksidasyon ve zincir kesilmesi verimi artar ve emilen eşdeğer doz başına daha kapsamlı malzeme bozunması meydana gelir. Ayrıca, malzeminin ışınlama sıcaklığı da malzemede meydana gelecek gaz salınımları açısından önem arz eder. Malzemeler düşük sıcaklıklarda (<150 K) ışınladığında, uçucu bozunma ürünlerinin salınımı gecikir ve sadece polimer ısıtıldığında salınım gerçekleşir [26].

Uzun moleküler zincirler, belirli bir seviyenin üzerinde bir kuantum enerji olarak kolayca kırılabilir ve bu da yapı ve özelliklerde bozulmaya neden olur. Ana karbon zincirinin kovalent bağını açmak için gereken minimum enerji 5 – 10 eV aralığındadır. Sonuç olarak, 1 ila 10 MeV arasındaki beta ve gama fotonlarının enerjisi, bu minimum değeri birçok büyüklük mertebesi ile aşarak, her tür polimer, doğal ve sentetik polimer için yüksek bir bozunma riskini temsil eder [27]. Atomlar arasındaki bağlantının esnekliği, yan zincirler olarak karbon omurgasına bağlanabilen diğer grupların doğası tarafından kontrol edilecektir. Bu asılı grupların veya zincirlerin doğası, polimerin iyonlaştırıcı radyasyona tepkisini de kontrol eder. Işınlama sırasında çok az karbon-karbon bağı kesilmesi meydana gelir. Bu gözlem, bir karbon-hidrojen bağında ilk birikimden sonra molekül içindeki enerji lokalizasyonu ile karşılaştırıldığında, bir karbon-karbon bağında ilk birikimden sonra zincir boyunca enerji göçü temelinde açıklanmıştır. Karbon-karbon bağı uyarımı, zincir boyunca bölünme meydana gelmeden dağılır. Yan zincirler varsa, kesilebilir. Çünkü karbon-hidrojen bağlarında olduğu gibi, bağ uyarımı lokalizedir. Ağırlıklı olarak iyonlaştırıcı radyasyona tepki olarak çapraz bağlanan polimerler ile bozunma yönünde reaksiyon veren polimerler arasındaki yapıdaki en büyük fark, bozulan polimerlerde bir kuaterner karbon atomunun varlığıdır. Polimer zincirinde bu noktada göç eden radikaller durdurulur, enerji lokalize olur ve karbon-karbon bağı

kesilmesi meydana gelir [3]. Çok sayıda poliolefin için çapraz bağlanmanın mı yoksa zincir kesilmesinin mi geçerli olduğunu tahmin etmek için temel bir kural vardır: Poliizobütilen, PMMA ve poli(a-metil stiren gibi) zincir boyunca yüksek konsantrasyonda kuaterner karbon atomuna sahip polimerler, ağırlıklı olarak zincir kesilmesi, PE, polistiren ve NR gibi bu yapısal özelliği olmayan polimerler ise öncelikle çapraz bağlanma yönünde değişiklik gösterir [26]. Aromatik yan grupların polimerlerde kullanılmasının, polimerin radyasyon direncini arttırdığı gözlenmiştir. Bu artan kararlılığın, aromatik yan grubun, bağ kopmadan önce büyük miktarda enerjiyi emebilen lokalize π -elektron yapısına bağlı olduğu tahmin edilmektedir [4].

Işınlamadan kaynaklanan bir diğer önemli yapısal değişiklik, doymamış bölgelerin oluşumudur. Bu, örneğin polietilendeki bitişik hidrojen atomları gibi zincir veya yan grup üzerindeki bitişik ikamelerin kaybindan veya orantısızlıkla meydana gelen radikal-radikal sonlandırma reaksiyonlarından kaynaklanır. Çift bağlar daha sonra radikal ekleme yoluyla çapraz bağlanmaya katılabilir. Polibütadien veya poliizopren gibi doymamış polimerlerdeki çift bağların cis, trans izomerizasyonu da iyonlaştırıcı radyasyon tarafından indüklenir. Bazı polimerler, konjuge çift bağların veya tuzaklanmış radikallerin oluşumu nedeniyle ışınlandığında renk değişikliklerine uğrarlar [26].

Polimerlerin radyasyonla bozunmasıyla gaz halinde ürünler ortaya çıkar. Üretilen gaz miktarı toplam absorbe edilen dozla, gazın tipi ise dozdan bağımsızdır ve sadece polimer yapısı ile ilgilidir. Birçok polimer için hidrojen, gazlı karışımdaki ana bileşendir, ancak polyesterler ve anhidritle sertleştirilmiş epoksit reçineleri dikkate değer bir istisnadır [3]. Poliolefinlerin ışınlanması, düşük alkan ve alkenler (metan, etan, etilen, propan ve diğerleri) ile birlikte esas olarak hidrojen gazı (H_2) üretir. Diğer polimerler farklı bir gaz karışımı üretir ve bu, polimerin atomik bileşimine ve moleküler yapısına bağlıdır. Karbon monoksit ve karbon dioksit, lineer polyesterler, yani PMMA ve poli(etilen tereftalat) gibi oksijen içeren polimerlerin veya çapraz bağlı polyesterlerin ışınlanmasıyla oluşturulur. Bu gazlar, asit anhidrit kütleme maddeleriyle sertleştirilmiş epoksit reçineleri ışınlandığında da gelişir. Örneğin PMMA'nın %18 hidrojen, %15 metan, %36 karbon monoksit, %25 karbon dioksit ve %5,3 propan ürettiği saptanmıştır. Halojenli polimerler oldukça aşındırıcı gazlı ürünler üretir. Örneğin PVC, yüksek miktarda hidroklorik asit gazı (HCl) salımı yapar [3,26].

Polistiren, yüksek aromatik içeriği nedeniyle, yaygın olarak kullanılan pahalı olmayan termoplastik malzemeler arasında en yüksek radyasyon direncine sahiptir. Çoğunlukla hidrojen olan gaz halindeki ürünlerin salımı, alifatik olefinlerden 100 kat daha düşüktür. Akrilonitril- bütadien stiren kauçuk (NBR) gibi stiren kopolimerleri de çok iyi bir radyasyon direnci sergilerler. Polivinilklorür, mekanik özelliklerde önemli bir değişiklik olmaksızın 102 kGy'ye kadar maruz kalmayı tolere eder. PEEK ve poli(m-fenilizoftalamid)'in mekanik özellikleri, 104 kGy'nin üzerinde %50'den daha az azalır. Fenolikler, epoksiler ve poliüretanlar dahil olmak üzere birçok yüksek çapraz bağlı termoset reçine, çok yüksek dozlara maruz kaldığında yapısında değişiklik göstermez ve ayrıca radyasyon dirençleri, mineral veya cam dolgu maddelerinin eklenmesiyle belirgin şekilde iyileştirilebilir. Poliüretanlar, SBR ve bazı formüle edilmiş etilen propilen elastomerik malzemeler dahil olmak üzere birçok elastomer, radyasyona oldukça dirençlidir. PTFE, bütül kauçuk ve poli(oksümetilen), 100 kGy ve altında mekanik özelliklerinde kayda değer kayıp ile düşük direnç gösterir [26].

Enerji seviyesindeki büyük farka rağmen, iyonlaştırıcı radyasyonun veya UV ışığının ve radyasyonun diğer düşük enerjilerinin neden olduğu bozunma, temel prensiplerde farklı değildir. İyonlaştırıcı radyasyonun polimerler üzerindeki bozunma etkileri, hedeflenen pratik uygulamalar açısından şu şekilde sınıflandırılabilir:

1. Polimer ürününün korunması gereken bozunma: Radyasyonla sterilize edilmiş polimer cihazların radyasyon toleransının sağlanması, nükleer tesislerde polimerlerin stabilitesinin sağlanması.

2. Moleküler kütlede kontrollü bir önemli azalmayı hedefleyen bozunma: Polimerlerin azalan molekül kütlesi (örn. selüloz, doğal kauçuk, kitosan vb.degradatif geri dönüşümden sonra (çapraz bağlı) polimerlerin yeniden kullanımı)

3. Aktif, başlatma merkezleri oluşturmak için polimerlerin sınırlı bozunması, çapraz bağlama, aşılama, kompozit işleme, alaşım, yeniden oluşturma ve geri dönüşüm: 'yukarı döngü' gibi daha fazla modifikasyon ve/veya uyumluluk sağlar.

Tüm bu bozunma etkilerinin arkasında, son kırk yılda ayrıntılı olarak açıklanan çok karmaşık davranışlar (fenomenler) vardır. Fiziksel ve kimyasal olayların dizileri göz önüne alındığında, ilk 10^{-18} - 10^{-12} saniye zaman aralığında başlangıçta son derece hızlı bir

enerji birikimi meydana gelir. Sonraki milisaniyeleri (10^{-3} -1 saniye) ise kimyasal işlemler takip eder [27].

Günümüzde neredeyse tüm ticari polimerlerin iyonlaştırıcı radyasyon karşısındaki kararlılığı aydınlatılmış, radyasyonun polimerlerin, kimyasal, fiziksel, mekanik ve fiziko-mekanik özelliklerine nasıl etki ettiği ortaya konmuştur. Ancak yeni nesil polimerlerden olan CO, ECO ve GECO elastomerlerinin radyasyon kimyası konusunda bugüne kadar literatürde yapılmış ayrıntılı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu alanda yapılan ilk ayrıntılı çalışma Şen ve arkadaşları tarafından yapılmış ve 2023 yılında yayınlanmıştır. Bu çalışmada iyonlaştırıcı radyasyonun epiklorohirin esaslı -homo, -ko ve -ter polimerler üzerindeki etkisi incelenmiş ve iyonlaştırıcı radyasyonun yarattığı zincir kesilmesi ve çapraz bağlanma mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır [28].

2.6 Epiklorohidrin Elastomer Karışımlarında Kullanılan Katkı Maddeleri

Elastomerler (doğal ve sentetik kauçuk), çeşitli bileşenler eklenerek oluşturulan kauçuk hamurlarından (compound) hazırlanan çapraz bağlı amorf polimerlerdir. Isıtma ve reaksiyondan (vulkanizasyon) sonra bu karışımlar “elastomer” veya “vulkanizat” haline gelirler. Kauçuklar uygun şekilde formüle edilene kadar istenilen verimliliğe sahip değildirler. Sentezlediği veya doğal şekliyle bir kauçuk temel olarak düşük elastikiyet ve mukavemete sahip, yüksek moleküler ağırlıklı malzemelerdir. Moleküller birbirine dolanmış olsa da, gerilme üzerine kolayca çözülebilir ve viskoz akışa neden olabilir. Vulkanizasyon veya sertleştirme, zincirlerin bir ağ oluşturmak üzere kimyasal olarak birbirine bağlandığı, böylece malzemeyi viskoz bir sıvıdan sert bir elastik katıya dönüştürdüğü işlemdir. Böylece, mukavemet ve modül artarken, sıkıştırma deformasyon oranı azalır [24].

Farklı elastomer tiplerini vulkanize etmek için çeşitli pişirici (sertleştirme) sistemleri kullanılır. İstenilen özelliklerin kazandırılması için ham kauçuğa çeşitli kimyasalların eklenmesi, kauçuk bileşimi formülasyonu veya reçetesi olarak adlandırılır. Tipik bileşenler şunlardır: çapraz bağlama maddeleri (küratifler veya kür edici ajanlar olarak da adlandırılır), güçlendirici takviyeler, bozunma önleyiciler, proses kolaylaştırıcı maddeler, dolgu maddeleri ve kullanım alanına uygun özel katkı maddeleri [24].

Ticari kauçuk ürünlerin ve ısıyla sertleşen bir dizi diğer plastik bileşiklerin çapraz bağlanma hızı, kür hızlandırıcılar olarak tanımlanan bir dizi bileşiğin eklenmesiyle

sağlanabilir. Hızlandırıcılar ayrıca çekme özelliklerini geliştirebilir ve nihai ürünün yaşlanma direncini iyileştirebilir. Kür hızlandırıcılar, çapraz bağlama sinerjistleri olarak da bilinir. Hızlandırıcıların çoğu, azot, kükürt ya da her ikisini birden içeren organik maddelerdir. Tez çalışmasında hızlandırıcı olarak kullanılmış olan DPG(N, N' - Difenil Guanidin) kimyasalı, doğal kauçuk(NR) ve stiren bütadien kauçuğu (SBR) bileşiklerinde tiyazoller ve sülfenamidler ile ikincil hızlandırıcı olarak kullanılmaktadır. DPG, tiuram ve ditiyokarbamatlara kıyasla daha iyi depolama stabilitesi sergiler ancak o kadar aktif değildir [29].

Dolgu Maddeleri veya birleştirme ajanları, organik polimer sistemlerini cam, mineral dolgu maddeleri, metaller ve metalik oksitler gibi inorganik substratlara bağlayabilen aktif bileşiklerdir. Organosilanlar (moleküler formülü $R_1-Si(OR)_2/3$ olan silikon ve hidrojen bileşikleri) en yaygın olarak kullanılan birleştirme ajanlarıdır. Silan yapısındaki yapışma mekanizması iki gruba dayanmaktadır. Si(OR) kısmı inorganik takviye ile reaksiyona girerken, R1 organofonksiyonel (vinil-, amino-, epoksi-, vb.) grubu reçine ile reaksiyona girer. Birleştirme ajanlarının uygulanması, bileşiğin fiziksel özelliklerini büyük ölçüde geliştirir. Bir polimer ve bir inorganik takviye arasında kimyasal bir bağ oluşumu, malzeme uzun süreli ıslak ortamlarda kullanıldığında stabiliteyi sağlar. Birleştirme ajanları ayrıca polimer bileşiklerinin gaz ve su geçirgenlik performansını artırır. Ayrıca, inorganik ve metalik katkı maddelerinin dağılmasına yardımcı olurlar ve aynı zamanda karıştırma süresini ve enerjisini de azaltırlar [29].

Antioksidanlar, birleştirme, öğütme ve müteakip işlemler için termal kararlılık sağlamak üzere üretim sırasında eklenirler. Bileşimlerine ve yapılarına göre işlevsellikleri farklılık gösterir. Polimerlerin ısıya, ışığa veya atmosferik oksijene maruz kalması, işleme, depolama ve uygulama sırasında polimer özelliklerinin önemli ölçüde bozulmasına neden olabilir. Hidrokarbon polimerlerinde, üçüncül hidrojen atomlarının mevcudiyeti, polimeri serbest radikal oluşumuna yatkın hale getirir, sonuçta zincir kesilmesi veya performansı düşüren çapraz bağlanma ile sonuçlanır. Antioksidanlar, radikal ara maddeleri uzaklaştırarak bu zincir reaksiyonlarını sonlandırmak için kullanılır. Antioksidanlar, polietilen, polipropilen, polistiren ve ABS dahil olmak üzere çoğu hidrokarbon polimerinde kullanılır. Organofosfitler en yaygın kullanılan antioksidanlardan biridir. Diğer antioksidan grupları, sterik olarak engellenmiş fenoller, tiyoesterleri ve aminleri içerir [29].

CO, ECO ve GECO elastomerlerinin dizaynı, CR, CM, NBR gibi kauçukların dizaynı ile benzerlik gösterir. Karbon siyahı, beyaz dolgular, plastikleştirici esterler, proses yardımcı maddeleri, antioksidan(metal ditiyokarbamatlar, aminler ve imidazoller) ve kür kimyasalları uygulamanın amacına göre seçilerek kullanılır. Ayrıca, polimerin polaritesine benzer bir polariteye sahip olan, dolgu seviyesine bağlı olarak değişkenlik gösteren, diester ve eter sınıfından plastikleştiriciler kullanılır. Düşük uçuculuğa sahip plastikleştiriciler, daha iyi yaşlanma özelliklerinin yanı sıra daha iyi düşük sıcaklık özellikleri sağlarlar. Bu plastikleştiricilere örnek olarak DOP (Diostil fitalat), DIDP (Diizodesil fitalat) ve DBEEA (Di (butoksi-etoksi-etil) adipat) verilebilir [9,30]. CO, ECO ve GECO gibi, klor içeren elastomerler, vulkanizasyon sırasında oluşan serbest kloru temizlemek için metal oksit gibi bir asit alıcıya ihtiyaç duyarlar. Magnezyum oksit ile kalsiyum karbonat, triazin kürlenme mekanizması ile iyi çalışan kimyasallardır [9].

Analitik bir bakış açısından, kürlenme sistemleri ve süreci iyi anlaşılmalıdır. Örneğin reaktif bir peroksit, bu malzeme ile çapraz bağlanmış bir polimerin analizinde genellikle belirgin olmayacaktır. Bu, örneğin bir kürlenme işlemi sırasında tamamen ayrışmadığında ortaya çıkacak ve reaksiyona girmemiş peroksitin varlığı, yetersiz kürlenmenin bir göstergesi olacaktır. Çoğu termoplastiğin kür kimyasalının bozunmasını başlatan bir seviyeye kadar ısıtılması da baz polimeri oksitleyecektir. Bu nedenle polimeri bir antioksidan ile korumak gereklidir [29]. Çoğu elastomerde olduğu gibi, epiklorhidrin bileşiklerine bir antioksidan eklenmesi, vulkanizatların yaşlanma direncini artırır, bozunmanın meydana gelmesi önlenir. Etkinlik sırasına göre NBC(Nikel Dibutil ditiokarbamat) 'yi en iyi şekilde PBNA(Fenil Beta-Naftil Amin), TMQ(Trimetil Dihidrokinon) ve MBI(Metil Benzimidazol) takip eder. Antiozonantlar ayrıca ozona karşı geliştirilmiş direnç için CO, ECO ve GECO bileşiklerine dahil edilebilirler [9].

2.6.1 Epiklorohidrin elastomerleri için kullanılan kürlenme sistemleri

Epiklorohidrin homopolimeri ve kopolimeri tamamen doymuş yapıdadır. Bu nedenle geleneksel kür kimyasalları kullanılamaz. Klor içeren polimerlerle uyumlu bir kürlenme sistemi kullanılmalıdır. Doymamış bir allil yan zinciri içeren terpolimer GECO ise, halojen uyumlu kür sistemlerinin yanı sıra kükürt veya peroksit sistemi ile kolayca kürlenebilir. ETU(Etilentioüre) ve kurşun oksit, CO ve ECO elastomerler için kullanılan kür sistemleri olmakla birlikte, kurşunun insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkisi ve ETU'nun kanserojen olması nedeniyle kullanımları sınırlandırılmıştır. Bu nedenle

alternatif olarak CO ve ECO elastomerleri için geçerli üç kürleme sistemi geliştirilmiştir: triazin (Zisnet F-PT), tiyadiazol (Echo MPS) ve bis-fenol (Dynamar 5157=5166). Bu kimyasalların avantajları, dezavantajları ve kür etkisi Tablo 2.5’ de özetlenmiştir [9,16,30].

ETU/kurşun ile kürlenmiş poliepioklorohidrin bileşiklerinde reversiyonun etkisi en belirgindir; ancak bu, bir Zisnet F-PT kür sistemi ve yüksek AGE içerikli GECO polimer kullanılarak oldukça önemli ölçüde azaltılabilir. AGE içeriği arttıkça ısıyla yaşlandırma da önemli ölçüde azalmaktadır [9].

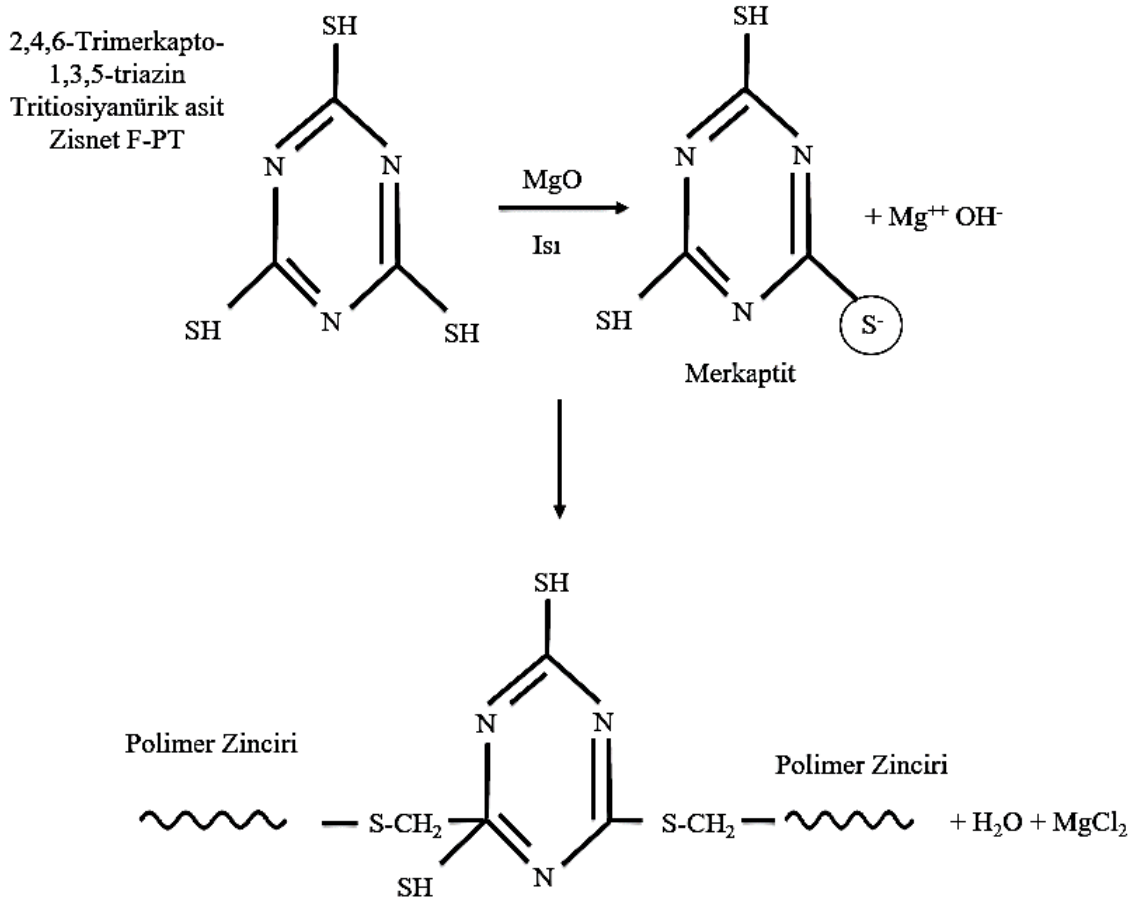
Tablo 2. 5. ETU kür sistemi alternatifleri [9]

Karakteristik	Triazin	Tidiazol	Bis-fenol
Dezavantajı	(az) düşük çekme mukavemeti	Az kavurma süresi, baryum karbonat (ağır metal) ile işlem	Pahalı
Avantajı	Az toksik	Az toksik	Az toksik
Floroelastomere yapışma	iyi	iyi	Mükemmel

Hydrin 3105 gibi bir GECO ile, ETU/Pb, ETU/MgO, Zisnet F-PT(Triazin), Echo(Tidiazol), Diak(Hekzametildiamin karbamat), imadazole, perosit, sülfür kürleme sistemleri denenmiştir. Zisnet F-PT’nin küratif, vulkanizatın hem işlenmesi hem de yaşlanması için en iyi genel özellik dengesini sağladığı, ECHO(tidiazol) sisteminin iyi ve hızlı kürleme sağladığı, en hızlı kürleme sisteminin Vulcup 40KE(Peroksit) olduğu ancak yağ ve yakıt eskitme özelliklerinin iyi olmadığı, Imadacure KE’nin iyi yaşlanma özellikleri sağladığı ancak yavaş kürlenme ve daha düşük yırtılma mukavemeti gösterdiği saptanmıştır [9].

Halojen içeren polimerler için çapraz bağlayıcı olarak iki ve üç işlevli tiyol (veya merkapt) molekülleri kullanılır. Bisfenoller gibi, halojen kür bölgesinin ve özel çok işlevli tiyolün doğal reaktivitesine bağlı olarak bir hızlandırıcı gerektirebilirler. Hızlandırıcı tipik olarak ya bir amin ya da bir tiuramdır. Triazin sisteminde, hızlandırıcı olarak kullanılan DPG, proses güvenliği ve kürleme süresinin uzamasını sağlamak için

kullanılan Santogard PVI (N-(sikloheksiltiofatalimid) veya Vulcalent E/C(sulfonamid türevi) kimyasalları birbiriyle uyumlu kimyasallardır[9]. Zisnet F-PT ve CO arasındaki çapraz bağlanma mekanizması Şekil 2.17'de gösterilmiştir [31].

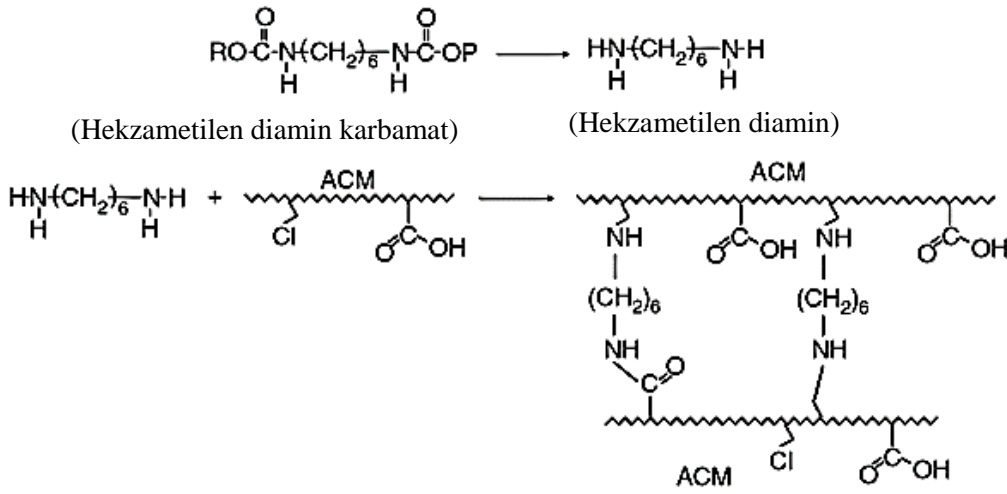


Şekil 2. 18. CO'nun Zisnet F-PT ile çapraz bağlanmasının uygun mekanizması[31]

Epoksi sistemler için yaygın olarak kullanılan diğer bir kür sistemi amin kürleme ajanlarıdır. Amin tipinin seçimi, kürlenme oranını etkiler ve ayrıca çapraz bağlı malzemenin son kullanımını da etkiler. Aminle çapraz bağlı epoksiler, örneğin aromatik izosiyanatlarla kürlenenlere kıyasla daha yüksek nem duyarlılığına sahiptir. Amin çapraz bağlama maddeleri arasında trietilentetramin, etilendiamin, dietiltriamin, sikloalifatik aminler ve diğerleri bulunur. Aminler, ilgili hidrokarbon türlerine göre alifatik, alisiklik ve aromatik aminler olarak sınıflandırılır ve hepsi epoksi reçinesi için önemli kürleştirme maddeleridir [32,29].

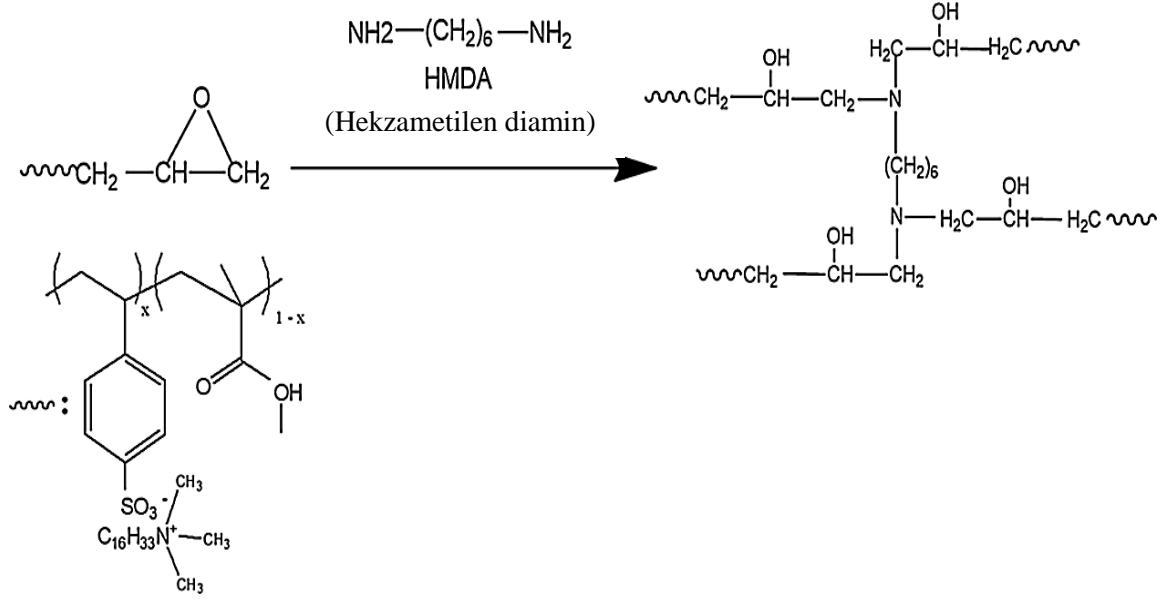
Diaminler, poliakrilatları ve florokarbon polimerlerini çapraz bağlamak için kullanılan malzemelerdir. Yapılan kürleme sonucu, polimerlerin mükemmel sıkıştırma direnci ve yaşlanma özellikleri gösterdikleri, ancak optimum özellikleri geliştirmek için

kalıplamadan sonra ayrıca kürlenme gerektirdikleri saptanmıştır [29]. Şekil 2.18’ de hegzametilen diamin karbamat(HMDAC) ile kürlenlen poliakrilat elastomerinin(ACM) klorür ve karboksilik grupları arasındaki reaksiyon mekanizması gösterilmiştir. ACM polimerlerinde, klorür alanları üzerinden kürlenme mekanizması gerçekleşir. Tipik kürlenme sistemleri kükürt, triazin ve ticari isimleri Diak #1 veya #3 olan diaminlerdir [9]. Optimum sonuçlar açısından bir karşılaştırma yapıldığında triazinle kürlenme sonucu daha iyi sıkıştırma direnci ve daha uzun raf ömrü sağlayan ACM vulkanizatı elde edilmiştir. [33]



Şekil 2. 19. Hekzametilen diamin karbamat ile kürlenlen ACM’nin klorür ve/veya karboksilik grupları arasındaki reaksiyon mekanizması [33].

Floroelastomerleri vulkanize etmek için kullanılan bloke amino gruplarına sahip hegzametilendiaminkarbamatın [34], GMA-AA kopolimeri vulkanizasyonunda, glisidil metakrilatın (GMA) epoksi grupları ile akrilik asitin (AA) karboksilik gruplarının amino grupları ile reaksiyon vererek küreleştirildiği belirlenmiş ve kürlenme mekanizması Şekil 2.19’ da gösterilmiştir [35].



Şekil 2. 20. GMA-AA kopolimerinin vulkanizasyonunda, glisidil metakrilatın epoksi grupları ile akrilik asitin karboksilik gruplarının amin grupları ile reaksiyon vererek kürleşmesi[35]

2.7 Elastomerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Analiz Yöntemleri

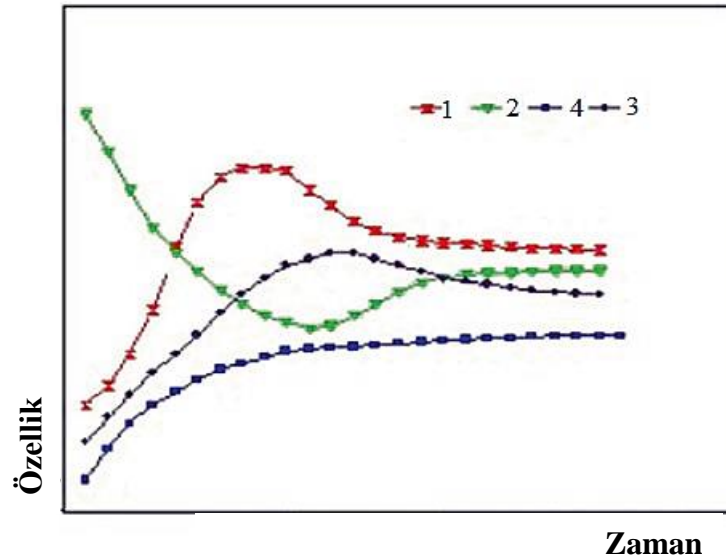
Genel olarak malzemelerin karakterizasyonunda kullanılan tüm teknikler, elastomerik malzemelerin kimyasal fiziksel ve fiziko-mekanik özelliklerinin belirlenmesinde de kullanılabilir. Elastomerik sistemlerin karakterizasyonunda kullanılan teknikler ve bu tekniklerin prensipleri aşağıda ayrıntılarıyla verilmiştir.

2.7.1 Hareketli Kalıp Reometresi (MDR) İle Polimerin Pişme Karakteristiğinin Belirlenmesi

Vulkanizasyonun özü, üç boyutlu bir kauçuk matris ağının oluşturulduğu kauçuk makromolekülleri arasında çapraz bağların oluşturulmasıdır. Makromoleküller arasında kimyasal bağların oluşumu için kükürt, peroksitler, metal oksitler, reçineler, kinonlar gibi farklı vulkanize edici kimyasal maddeler kullanılır. Bunlar uygun kauçuk fonksiyonel grupları ile reaksiyona girer ve vulkanizasyon işlemi sırasında çapraz bağlar oluşturulabilir. Vulkanizasyon, üç aşamada gerçekleşir: ilk aşamada, kullanılmış vulkanizasyon sistemleri malzeme ile karşılıklı etkileşimine girer, çapraz bağlar hiç oluşmaz veya çok az oluşur. İkinci aşama (vulkanizasyon işleminin ana aşaması), kauçuk makromoleküllerinin hızlı kürleşmesi ve vulkanizat oluşumu aşamasıdır. Vulkanizasyon

oranı bu aşama ile doğrudan ilişkilidir. Son olarak üçüncü aşama, oluşturulan çapraz bağların yeniden yapılandırılması ve kauçuk zincirlerin modifikasyonu olarak tanımlanabilir. Bu aşamada çapraz bağların sayısında azalma (reversiyon) meydana gelebilir. Bu nedenle, nihai vulkanize ürünün özelliklerinde değişiklikler meydana gelebilir [24].

Hareketli kalıp reometresi, sabit frekans ve deformasyonda malzemenin pişme davranışlarının ve reolojik özelliklerinin incelenmesi için kullanılan bir reometredir. Çapraz bağlanma sırasında oluşturulan çapraz bağların sayısı esas olarak pişirici sistemin içeriğine, aktivitesine, sıcaklığa ve vulkanizasyon süresine bağlıdır. Vulkanizasyonun gerçekleştirildiği sıcaklık esas olarak kür oranını etkiler. Vulkanizasyon süresi ile, çapraz bağ içeriği başlangıçta doğrusal olmayan bir şekilde artar ve optimal vulkanizasyon süresinden sonra azalabilir. Bu nedenle malzemenin mekanik özellikleri vulkanizasyon şartlarına bağlı olarak değişmektedir. Hareketli kalıp reometresinde, belirlenmiş pişme sıcaklığı ve deformasyon oranında, kavrulma(Scorch) süresi (t_{s2}), optimum vulkanizasyon süresi (t_{90}), maksimum (M_{max}) ve minimum tork (M_{min}) arasındaki fark (ΔM), kür oranı indeksi değerleri elde edilir ve tork değerinin zamana bağlı değişimi ile kurlaşmanın zamana bağlı değişimi incelenir. Bazı vulkanizasyon özellikleri, optimum vulkanizasyon elde edilmeden önce bile optimum değerlere ulaşabilir. Vulkanizasyon sürecine bağlı mekanik özelliklerin değişimi Şekil 2.20' de verilmiştir.



Şekil 2. 21. Kauçuk kompozitlerin mekanik özelliklerinin vulkanizasyon sürecindeki değişimleri.1: gerilim (σ), 2: kopmadaki gerinme(ϵ), 3: sertlik, 4: elastikiyet [24]

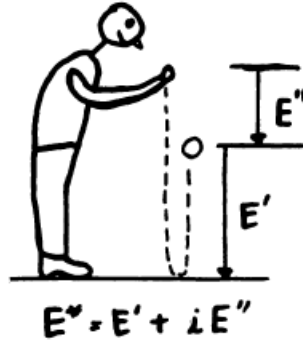
2.7.2 Dinamik Mekanik Analiz(DMA)

Bir polimerin camsı geçiş sıcaklığı, koordineli zincir hareketinin başlangıç noktasını vermektedir. Dinamik mekanik analiz(DMA) depolama modülünü (E'), kayıp modülünü (E'') ve kayıp tanjantını($\tan \delta$), sıcaklık ve frekansın fonksiyonları olarak karakterize eder. Mekanik titreşimlerin varlığında, titreşim enerjisi, polimer tarafından emilir.

Ses ve titreşim benzer basınçlı dalgalar olup enerjinin bir formudur. Temel sönümleme kavramından bahsedilirse, kompleks modül, E^* ;

$$E^* = E' + iE'' \text{ 'dir.}$$

Örneğin bir topun mükemmel bir zeminde sektirildiğini varsayalım(Şekil.2.21).



Şekil 2. 22. Topun hareketi ile dinamik modül (E) ilişkisi [36]

Topun zemine çarpması sırasında elastik olarak depolanan enerjinin bir ölçüsü olan E' 'ye eşdeğer olan bir mesafeyi geri yükleyecektir. E'' miktarı ise, topun zemine çarpması sırasında kaybedilen eşdeğer enerjiyi (ısı olarak) temsil edecektir. Böylece, top aslında çarpışma sırasında ısınır. Ortaya çıkan ısıyı ifade eden denklem, H , Eşitlik 2.2'de gösterildiği gibi, ϵ_0 (topun maksimum deformasyonu) ve E'' (kayıp modül)'e bağlı olacaktır.

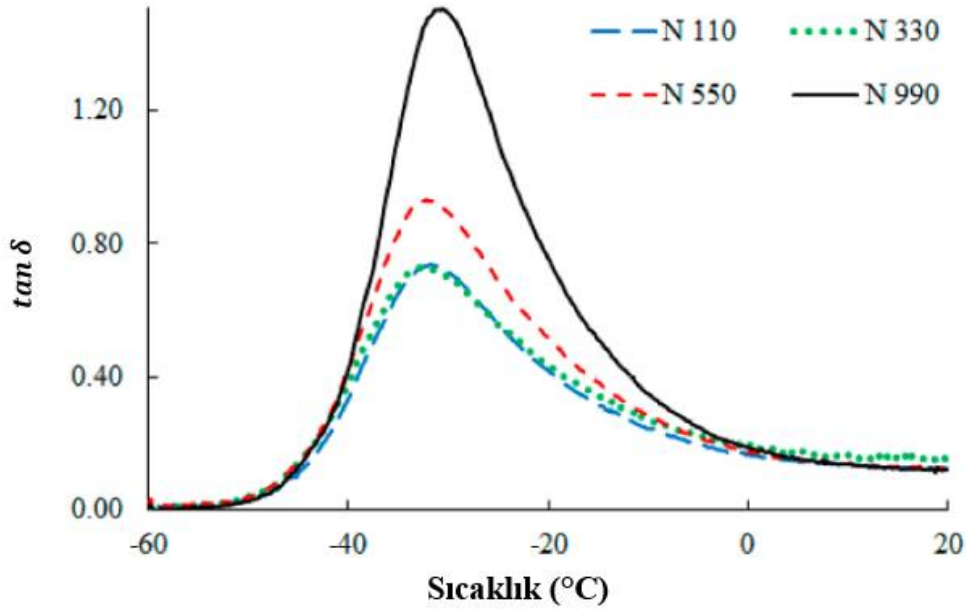
$$H = \pi E'' \epsilon_0^2 \quad (\text{Eşitlik 2.2})$$

Diğer bir ifade ile, $\tan \delta$, titreşim sönümleme miktarını ifade eden, iki modülün birbirine oranıdır(Eşitlik 2.3).

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{Eşitlik 2.3})$$

E'' ve $\tan \delta$, sönümlenme için birincil parametrelerdir. Belirli sıcaklık ve frekansta bu miktarlar düşük değerde ise enerji sönümlenmesi de düşük olacaktır.

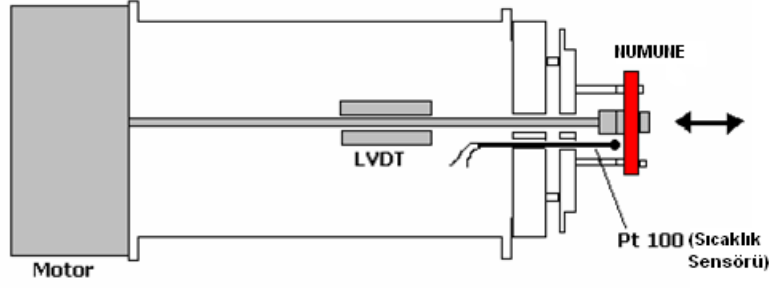
Polimerler bu enerjinin sönümlenmesi amacıyla kullanılan malzemeler olup özellikle camsı geçiş sıcaklıklarına yakın sıcaklıkta çok daha fazla enerji izolasyonu sağlarlar [36].



Şekil 2. 23. Farklı karbon türleri için $\tan \delta$ (Enerji kaybı=- sıcaklık ilişkisi [37])

Dinamik Mekanik Analiz ile, malzemelere sinüsoidal olarak tekrarlanan bir gerilim uygulayarak malzemelerin depolama modülü (storage modulus, E'), kayıp modülü (loss modulus, E''), ve sönüm katsayısı ($\tan \delta$); sıcaklık, zaman ya da frekansa bağlı olarak belirlenir. Elastomerlerin camsı geçiş bölgesi gibi kritik geçiş bölgeleri de DMA ile belirlenebilmektedir.

DMA'nın çalışma prensibi, numuneye motor yardımı ile belirli bir kuvvet uygulanmasına dayanır. Uygulanan kuvvet, sabitlenmiş olan numuneye şaft tarafından iletilir. Numune deforme olduğunda yer değiştirme miktarı LVDT (Doğrusal değişkenli diferansiyel dönüştürücü-Linear Variable Differential Transducer) konumsal sensörü ile ölçülür. Gerilim değeri de yer değiştirmeden hesaplanır. Kuvvet numune üzerine belirli bir frekansta ve sinüsoidal olarak uygulanır [38].

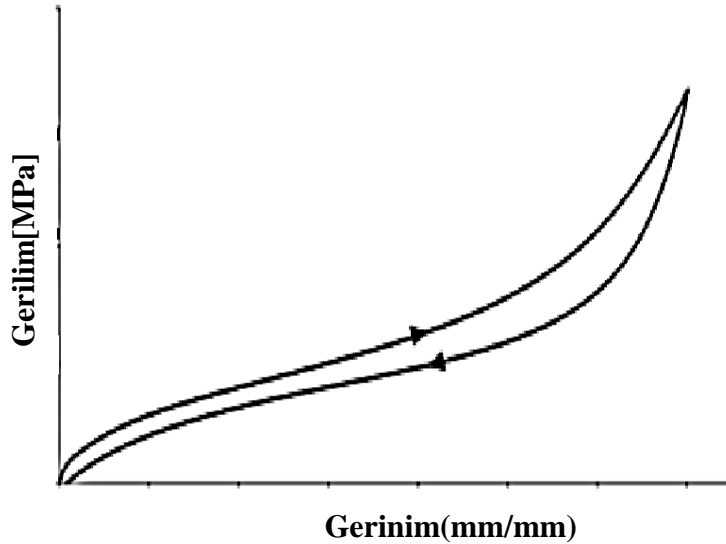


Şekil 2. 24. DMA çalışma prensibi [38]

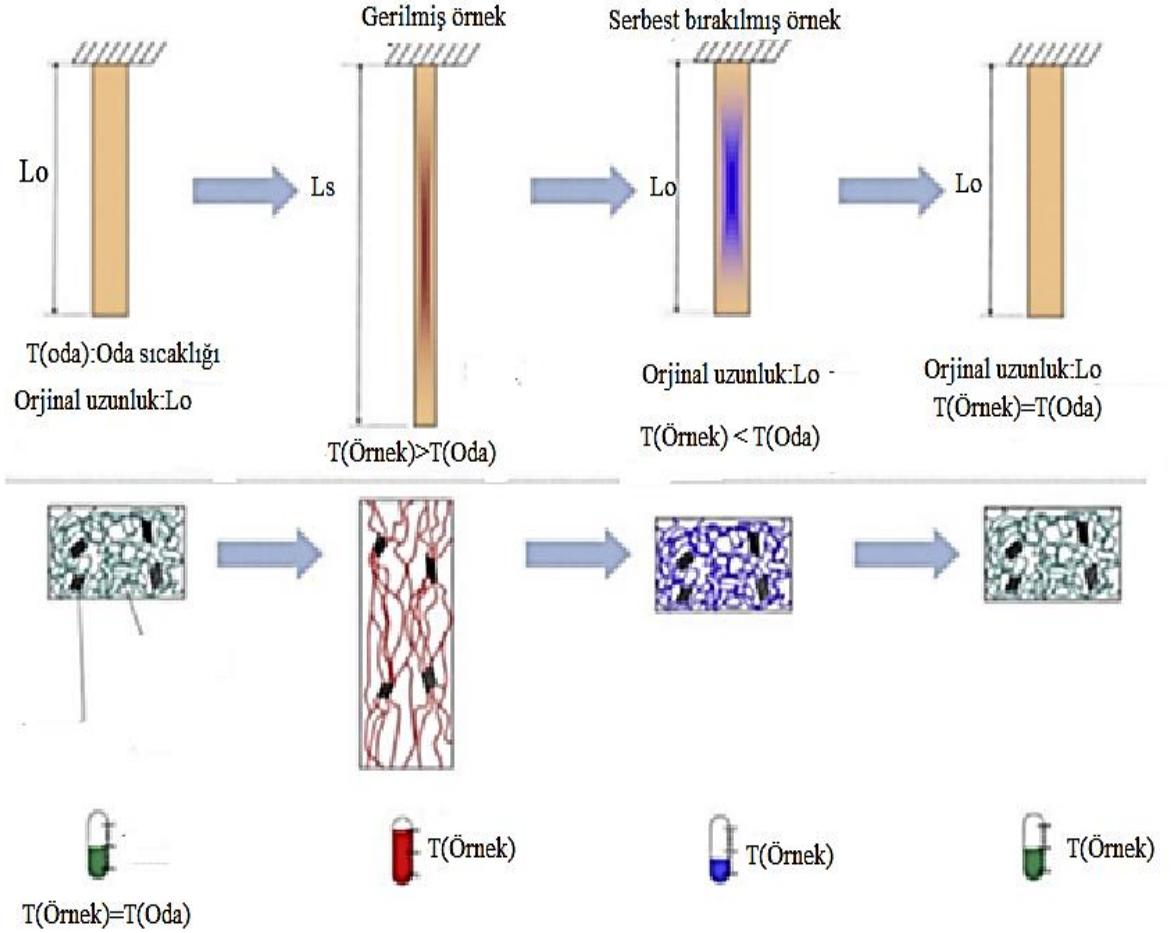
2.7.3 Mekanik Sıkıştırma Analizi

Elastomerlerin döngüsel deformasyonu, iki farklı olay nedeniyle ısı şeklinde enerji kaybına yol açar. Birincisi, polimerik zincirlerin dolgu malzemesi ve polimer ile olan etkileşimi ile bağlantılıdır ve sürtünme nedeniyle enerji kaybı meydana gelir. İkinci davranış ise, konfigürasyon entropisi ile ilgilidir [11].

Nitekim elastomer gerildiğinde, malzemede bir düzenlenme olacak, bu, kauçuk sıcaklığının artmasıyla telafi edilecek ve entropide bir azalmaya yol açacaktır. Kauçuk ve çevre arasındaki sıcaklık farkı, bir ısı akışına yol açacaktır(Şekil.2.25). Bundan dolayı kauçuk, Şekil 2.24'de gösterilen histerik bir davranış sergileyecektir.



Şekil 2. 25. Yükleme-boşaltma döngüsü sırasında gerçekleşen histeresis davranışı [24]



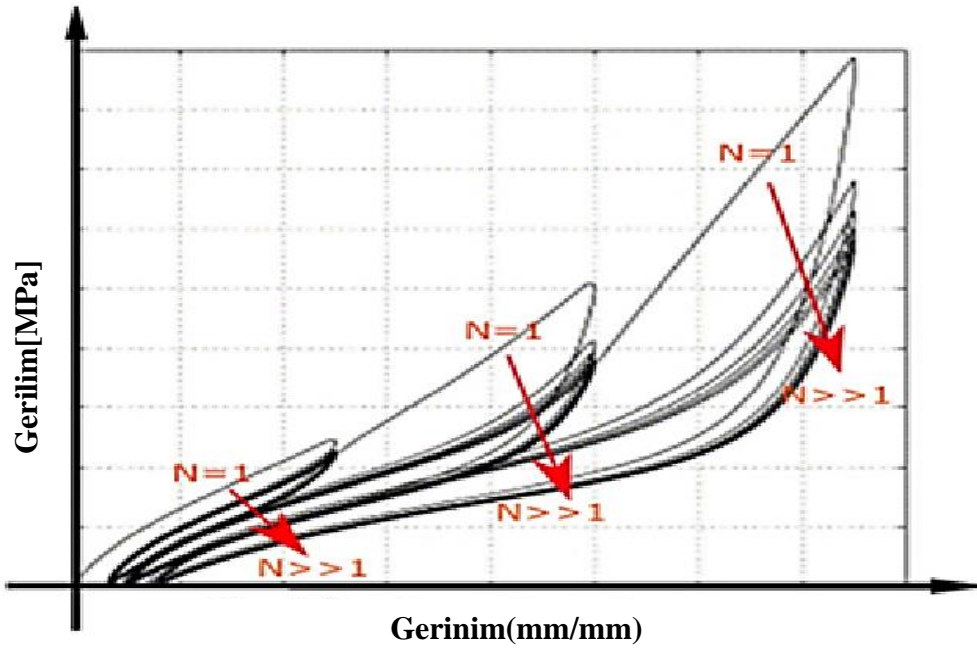
Şekil 2. 26. Kauçuğun gerilmesi nedeniyle sıcaklık artışının tasviri [32]

Elastomerin belirgin sönümlenme davranışları, mekanik sıkıştırma sırasında meydana gelen histerezisten kaynaklanmaktadır. Elastomerde, mekanik yük altında frekansa bağlı bir davranış meydana gelir. Döngüsel yükleme altında, elastomer, uygulanan gerilimin büyüklüğü ile viskoelastik depolama modülü arasındaki ilişkiye bağlı bir davranış sergiler. Yaklaşık %20 uzamanın üzerinde, depolama modülü bir alt sınıra yaklaşır. Buna Payne etkisi denir. Payne etkisi, dolgu içeriğine ve zayıf bağların kırılmasına bağlanabilir [24].

2.7.3.1 Mullin Etkisi

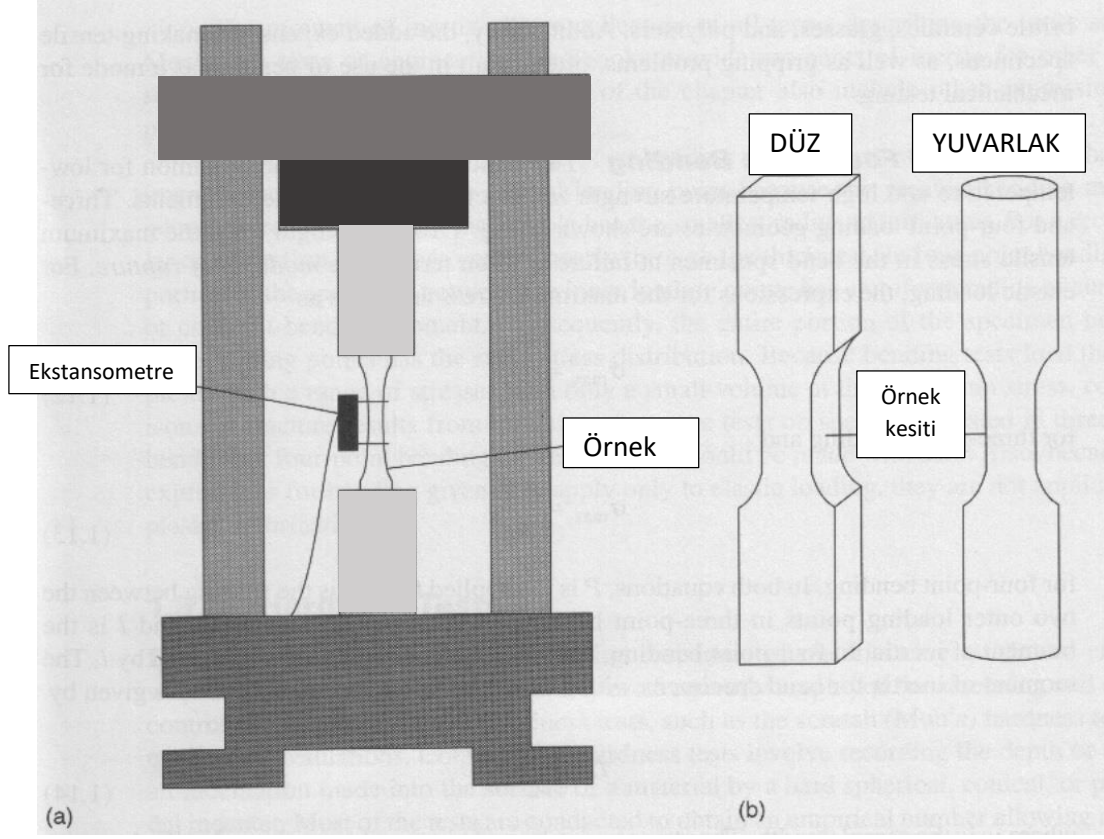
İlk döngüsel yükler sırasında, kauçuk bileşenlerin çoğu, döngüsel bir yumuşama şeklinde mekanik özelliklerde bir bozulmaya maruz kalacaktır. Bu etkiye yönelik L. Mullins tarafından yapılan çalışmalar nedeniyle, meydana gelen bozunma Mullins etkisi olarak

tanımlanmıştır. Böyle bir gevşemenin varlığı, yükün büyüklüğüne bağlıdır. 10^2 devir civarında bir miktar yükten sonra, etki artık fark edilmeyecektir. Mullins etkisi, dolgu maddesinin doğası ve boyutu ile yakından bağlantılıdır. Kuvvet değerlerinde önemli düzeyde azalma ilk birkaç döngüde meydana gelmektedir [5,40,41]. Hem saf kauçuk, hem de dolgu yüklü vulkanizatların çekme gerilimi-gerilme, gerilim gevşemesi, şişme, elektriksel iletkenlik ve güç faktörü özellikleri üzerinde önceki gerdirmenin etkisi üzerine Mullins tarafından yapılan araştırmalar, bu davranışın kaynağına ilişkin hipotezlerin geliştirilmesine yol açmıştır. Çekme gerilmesi-gerinim testlerinde yumuşamanın çoğunun ilk uzamada meydana geldiği ve birbirini izleyen üç veya dört uzamadan sonra daha fazla yapıldığında yumuşamanın çok küçük değerlere indiği anlaşılmıştır (Şekil 2.26) [37,42,43,44].



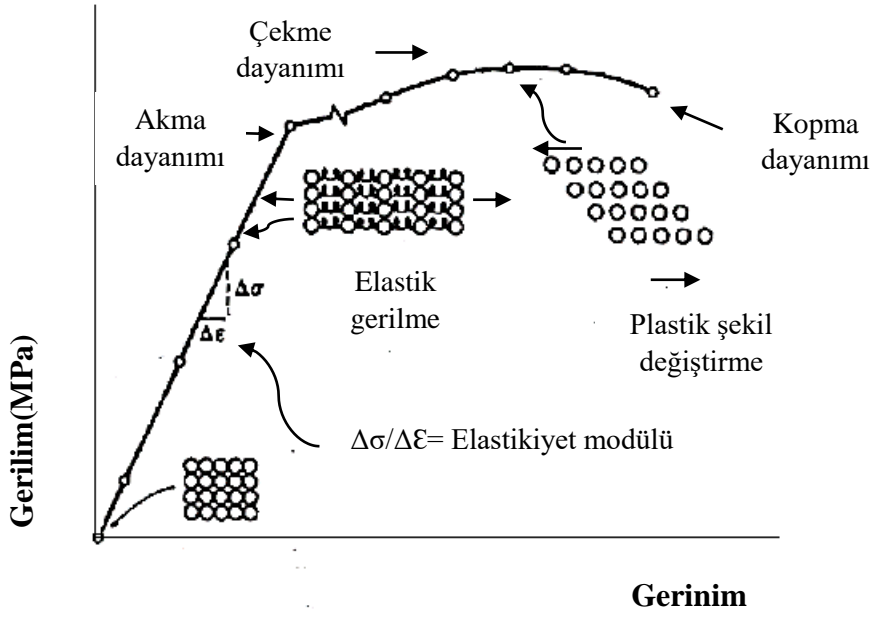
Şekil 2. 27. Farklı sıkıştırma oranlarında görülen Mullins etkisi [21]

2.7.4 Gerilim-Gerinim Testleri



Şekil 2. 28. (a) Bir üniversal çekme-basma deney makinesi ve (b) çekme numunesi örnekleri [20]

Üniversal bir çekme cihazı (Universal Testing Machine) (UTM) Şekil 2.27’te gösterildiği gibi temelde iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısım, deneyin gerçekleştirildiği elektromekanik sistem, ikinci kısım ise alınan verilerin işlendiği ve sonuçların elde edildiği veri işleme sistemidir. Elektromekanik sistem, numunelerin yerleştirildiği çeneler, uygulanan yükün algılandığı yük hücresi, meydana gelen uzamanın ölçüldüğü uzama ölçer (ekstansometre) ve hareketin sağlandığı mekanik sistemlerden oluşmaktadır. Veri işleme sistemi ise modern makinelerde bilgisayarlar vasıtasıyla gerçekleştirilmektedir. Bu sistemde gelişmiş yazılımlar sayesinde, çekme deneyi ile elde edilebilecek bütün veriler toplanıp işlenebilmektedir [20].



Şekil 2. 29. Tipik bir gerilme-uzama eğrisi [20]

Şekil 2.28’de çekme deneyi sonucunda elde edilen tipik gerilme-uzama diyagramı verilmiştir. Gerilme-uzama diyagramı üç bölümden oluşmaktadır. Bunlar, elastik deformasyon bölgesi, homojen plastik deformasyon bölgesi ve homojen olmayan plastik deformasyon bölgesidir. Elastik deformasyon bölgesinde gerilme-uzama eğrisi doğrusal bir değişim gösterir. Yani artan gerilme ile birlikte % uzama değeri de orantılı olarak artar. Bu aralıkta uygulanan gerilme kaldırılırsa yüzde uzama değeri sıfıra iner. Yani numune üzerinde kalıcı şekil değişimi oluşmaz. Bu bölgede Hooke Kanunu geçerli olup doğrunun eğimi malzemenin “Elastik Modülünü” verir. Uygulanan gerilme elastik bölgenin dışına çıktığında, malzeme plastik şekil değişimine uğramaya başlar ve homojen deformasyon bölgesine girer. Bu bölgede uygulanan gerilmeyle beraber harekete geçen dislokasyonlar kaymayı meydana getirir ve malzeme kalıcı olarak şekil değiştirir. Bu bölgede malzeme üzerine uygulanan kuvvet kaldırıldığında, elastik şekil değişimi ortadan kalkarken, kaymanın neden olduğu plastik şekil değişimi ise kalıcıdır. Kaymanın başladığı nokta elastik ve plastik davranışı ayıran noktadır. Çekme işlemine devam edildiğinde, öyle bir noktaya gelinir ki, malzemede plastik kararsızlık oluşur ve numunenin ölçü boyundaki herhangi bir noktada kesit büzölmeye başlar ve numune boyun verir. Boyun vermenin başladığı noktaya plastik kararsızlık noktası denir ve bu nokta maksimum gerilmeyi yani çekme dayanımını verir. Tepe noktasından sonra

numune sadece boyun bölgesinde yerel olarak deforme olur. Boyun bölgesindeki kesitin sürekli azalması, uygulanan yükte düşmeye neden olur ve diyagram aşağı döner. Bu olay deney numunesinin kopmasıyla son bulur. Kopmanın meydana geldiği gerilme değeri ise “*kopma mukavemeti*” olarak isimlendirilir. [20] Yukarıda açıklanan bu davranışlar gerilim-gerinim eğrilerinde genellikle yarı kristalin polimerlerde gözlenen davranışlardır. Elastomerlerde boyun oluşumu ve akma gözlenmez, elastik ve elastik olmayan deformasyondan sonra yüksek oranda uzama ve kopma gözlenir.

2.7.5 Şişme Testi

Vulkanize kauçuk gibi üç boyutlu bir ağ yapısına sahip bir polimer, çözücü ortamında - tamamen çözünmemesine rağmen- uygun bir sıvının içinde kısmen çözünebilir. Çapraz bağ yapısına sahip polimerler, bir çözücü içerisinde kısmen çözünme kabiliyeti olan çözünür kısım (sol) ve çözünmez kısım (jel) içerirler. Şişmiş jel, viskozdan ziyade elastik olmasına rağmen aslında bir çözelti halindedir. Ağ yapısı, çözünmeye bağlı olarak şiştiğinden, ağ bağlantıları arasındaki zincirlerin uzamış konfigürasyonlar alması gerekir ve sonuç olarak şişmenin yanı sıra kauçuktaki elastik geri çekme kuvvetine benzer bir kuvvet geliştirir. Şişme ilerledikçe bu kuvvet artar ve seyreltme kuvveti azalır. Sonunda, bu iki kuvvetin dengede olduğu bir denge şişme durumuna ulaşılır. Şişme dengesi ile ozmotik denge arasında yakın bir benzerlik vardır. Ağ yapısının elastik reaksiyonu, çözelti veya şişmiş jel üzerinde etkili olan bir basınç olarak yorumlanabilir. Denge durumunda bu basınç, şişmiş jeli çevreleyen fazla çözücünününe eşit olacak şekilde çözeltideki çözücünün kimyasal potansiyelini artırmak için yeterlidir [45]. Bir çözücü içerisinde çözünen polimer kısmı, çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla birlikte azalır. Polimerlerin çapraz bağlanması, bir yandan çözünürlüğün ve eriyebilirliğin azalmasına, diğer yandan termal kararlılığın ve kimyasallara karşı direncin artmasına neden olur [24].

2.7.6 Kauçuk Proses Analizörü(RPA) ile Çapraz Bağ Yoğunluğunun Ölçülmesi

Kauçuk proses analizörleri, elastomerlerin ve kauçukların reolojik karakterizasyonları ve kür davranışlarını belirlemek için kullanılır. MDR ile yapılan testlerin daha gelişmiş koşullarda (daha yüksek frekans, daha yüksek gerilim veya ikisinin birleşimi) yapılmasını sağlar. RPA özellikle kürlenmiş ve kürlenmemiş kauçukta kayma depo modülü(G'), ve kayma kayıp modülünün(G'') belirlenmesi için tasarlanmıştır.

Çapraz bağ yoğunluğu, malzemenin fiziki özelliklerinin belirlenmesi açısından önemli bir etkidir. Kimyasal olmayan değişimlerden kaynaklı, takılma, sınırlanma gibi kimyasal olmayan etkileşimler ($X_{fiziksel}$), tıpkı kimyasal çapraz bağ yoğunluğu ($X_{kimyasal}$) gibi malzemenin fiziki etkileri açısından farklı davranışlara neden olacaktır. Langley'in öne sürdüğü gibi, fiziksel ve kimyasal etkiler iki ayrı etken olarak değerlendirildiğinde, toplam fiziksel çapraz bağ yoğunluğu;

$$X_{toplam} = X_{fiziksel} + X_{kimyasal} \text{ olacaktır.}$$

Çapraz bağ yoğunluğunun ölçülmesinde kullanılan birçok yöntem bu iki etkinin toplamını ölçecek ve RPA cihazı bu iki etkeni birbirinden ayırt etmesi nedeniyle kimyasal çapraz bağ yoğunluğunun belirlenmesi açısından daha doğru bir sonuç verecektir. Burada $X_{fiziksel}$ olarak malzemeye etki eden etkileşimler, kürlenmemiş malzemenin özelliklerini yansıtmaktadır. Yüksek moleküler ağırlığa sahip kauçuk ağ yapısının plato modülü, G_N^0 , kürlenmemiş kauçuktaki topografik veya sıkışma katkılarıyla ilişkilidir.

$$G_N^0 = g_N \cdot v_{fiziksel} \cdot RT \quad (\text{Eşitlik 2.8})$$

G_N^0 , kürlenmemiş kauçukta frekanstan bağımsız kısımdaki plato bölgesi $G'(\omega)$ değerini, g_N bir ön faktörü, R gaz sabitini, T mutlak sıcaklığı ve $v_{fiziksel}$ birim hacimdeki elastik zincirlerin mol sayısını ifade eder. Zincir uçlarının etkisi göz ardı edilirse ve dört fonksiyonlu takılma noktaları olduğu varsayılırsa, $v_{fiziksel}$ ile $X_{fiziksel}$ ilişkilidir denilebilir.

$$v_{fiziksel} = 2X_{fiziksel} \quad (\text{Eşitlik 2.9})$$

$$G_N^0 = g_N \cdot 2X_{fiziksel(takılma)} \cdot RT \quad (\text{Eşitlik 2.10})$$

Vulkanizasyon sonrası,

$$X_{toplam} = X_{kimyasal} + X_{fiziksel} \quad (\text{Eşitlik 2.11})$$

$$X_{fiziksel(vulkanizasyon \text{ sonrası})} = X_{fiziksel(vulkanizasyon \text{ öncesi})} \quad (\text{Eşitlik 2.12})$$

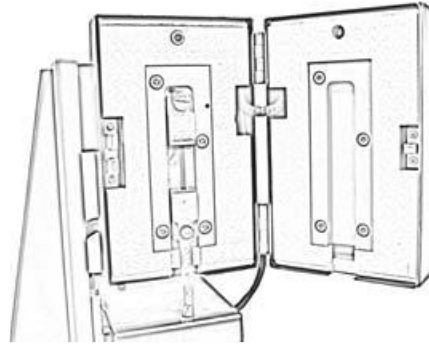
kabulleri yapılabilir. Bunun sonucu olarak da, vulkanizasyon öncesi çapraz bağ ölçümü ile vulkanizasyon sonrası çapraz bağ ölçümü arasındaki fark, $X_{kimyasal}$ değerini verecektir. [22,50,51]

2.7.7 Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşemesi (TSSR) Analizi ile Çapraz Bağ Yoğunluğunun Ölçülmesi

Sıcaklık taramalı gerilme gevşeme(durulma) cihazı (TSSR-Metre) ile, anizotermal gerilim gevşeme ve geleneksel izotermal gevşeme deneyleri gerçekleştirilebilir. Bu yöntem kullanılarak termoplastik elastomerler, plastikler ve elastomerlerin mekanik ve termal özellikleri karakterize edilebilir. TSSR-Metre, üretim desteği ve kalite kontrol için malzemelerin geliştirilmesi için uygun bir cihazdır [52,53]. TSSR cihazının genel görüntüsü ve fırın kısmının görüntüsü sırasıyla Şekil 2. 29 ve Şekil 2. 30' da verilmiştir.



Şekil 2. 30. Brabender marka TSSR-metre [52]



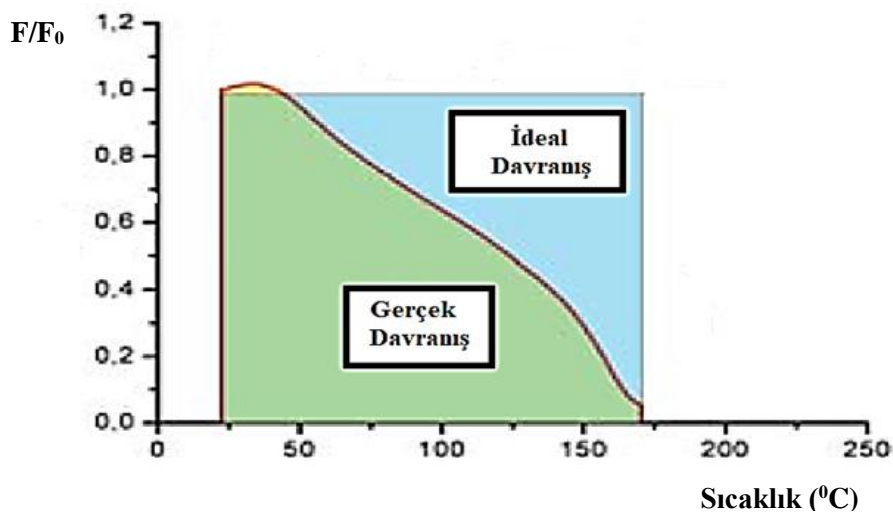
Şekil 2. 31. TSSR cihazı fırın kısmı [52]

Yöntemde, öncelikle sıcaklık kontrolü yapılan fırın alanına 75 mm boyutunda papyon şeklinde (ISO Type 2), 4 mm eninde, 2 mm kalınlığındaki malzeme yerleştirilerek %50 gerdirilir ve oda sıcaklığında (23 °C) 2 saat süreyle bekletilir. Bu aşamada izotermal şartlarda malzemenin durulma davranışı ve zincir hareketlerinin değişimi ölçülür.

Malzemenin zincir hareketlerinin dengeye geldiği öngörülen 2 saat sonunda örnek 2 °C/dk hızında, izotermal olmayan şartlarda 300 °C'ye kadar ısıtılır. Bu aşamada malzemenin ısıtma ile birlikte meydana gelen zincir hareketlerinin değişimi ve durulma davranışı gözlenir. Isıtma sonunda, izotermal olmayan şartlardaki F/F_0 (Kuvvet değerinin başlangıç kuvvet değerine oranı) – T (Sıcaklık) eğrisi elde edilir. Malzemenin ideal davranışı göstermiş olması durumunda, bu eğride F/F_0 değerinin değişen sıcaklıkla sabit kalması beklenir.

İzotermal olmayan şartlarda yapılan deneyde, deneyin başlangıç aşamasındaki düşük sıcaklıklarda, sıcaklık artışıyla entropik değişimlere bağlı olarak malzemedeki düzenlenme ile gerilim değeri artabilir. Malzemede sıcaklık artışı ile hacim değişimi, polimer zincirlerinin hareketi ile meydana gelir.

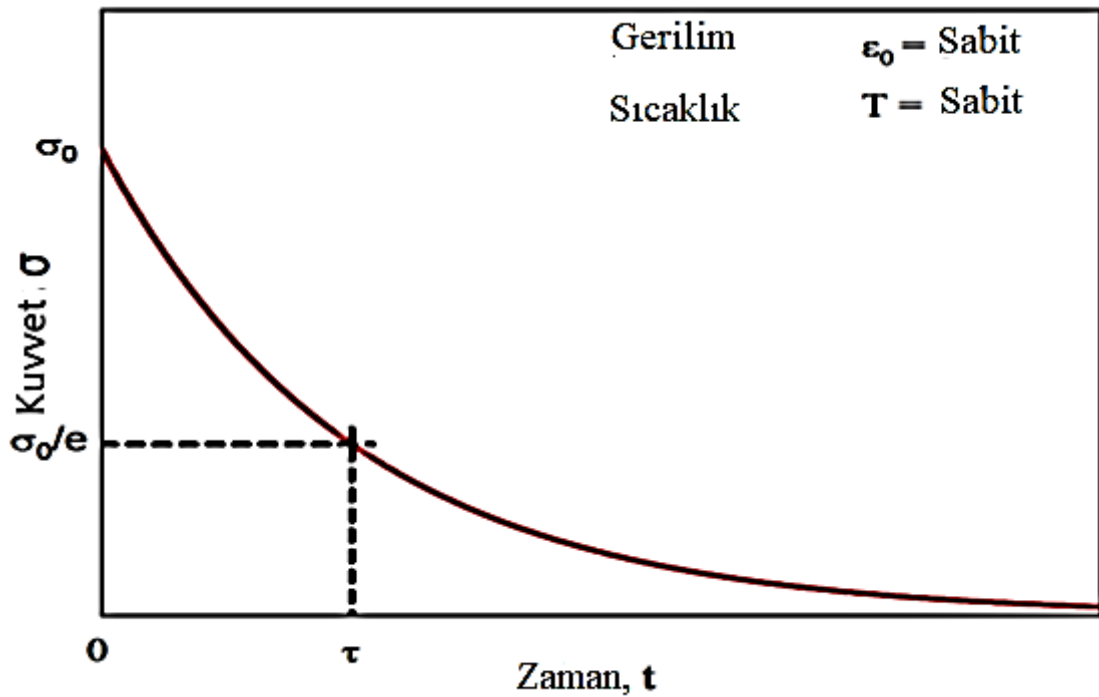
TSSR index, malzemenin elastikliğinin ölçüsü hakkında fikir veren bir parametredir. Malzemenin tamamen ideal davranışı göstermesi ve tamamıyla elastik olması durumunda TSSR indeks değerinin 1 olması beklenir. Bu durumda eğri altında kalan alan 1'e eşit olacaktır. Sıcaklık artışı ile meydana gelen kuvvet değeri değişimlerine bağlı olarak kuvvet düşüşlerinin başlangıç değerine göre oransal azalış değerlerine bağlı olarak T_{10} , T_{50} , T_{90} sıcaklık değerleri cihazdan okunabilir. Malzemenin izotermal olmayan (2.) aşamadaki ilk gerdirmedeki kuvvet değeri (F) değeri, malzeme dayanıksız, ikincil etkileşimleri iyi olmayan özellikte, yüksek oranda sünek olan durulma davranışı gösteriyorsa düşük sıcaklıklarda hızlı bir şekilde azalacaktır (Şekil 2.31).



Şekil 2. 32. İzotermal olmayan şartlarda normalize edilmiş kuvvet-sıcaklık eğrisi[52]

Termoplastik malzemeler, viskoelastik davranış gösterirler. Malzemede hem vizkoz davranış gösteren hem de elastik davranış gösteren bir yapı mevcuttur. Viskoz yapı, serbest zincirlerin ısıtılması ile akışkan davranış göstermesi sonucu akma yönündeki davranışı, elastik yapı ise çapraz bağlı yapıya bağlı olarak gözlenir. Malzemenin sabit sıcaklıkta gerdirildiği durumda elastik malzemeler verilen etkiye karşı bir direnç veya tepki davranışı göstererek ilk konumuna dönme eğilimindedir. Bu, durulma(gevşeme) davranışı olarak tanımlanır. Yüksek sıcaklıklarda durulmanın meydana gelmesi daha hızlı gerçekleşecek, düşük sıcaklıkta ise durulma davranışının tamamlanması daha uzun zaman alacaktır. Sabit sıcaklıkta, durulma modülü, E_{iso} zamanın bir fonksiyonudur ve Eşitlik 2.13 ile ifade edilir(Ferry model):

$$E_{iso}(t) = E_{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} H'(\tau) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} d\ln\tau. \quad (\text{Eşitlik 2.13})$$



Şekil 2. 33. Maxwell modeli, sabit gerdirmede (ϵ_0), $t = 0$ 'dan sonra kuvvetin zamanla değişimi [54]

Alfrey yasasına göre (Alfrey & Doty, 1945) $\tau = t$ noktasındaki gevşeme spektrumu $H'(\tau)$ değeri, $E_{iso}(t)$ 'nin $\ln t$ 'ye göre türevi, Eşitlik 2.14 yaklaşımından elde edilir:

$$H'(\tau) = -\left(\frac{dE_{iso}}{d\ln t}\right)_{t=\tau} = -t \left(\frac{dE_{iso}}{dt}\right)_{t=\tau} \quad (\text{Eşitlik 2.14})$$

TSSR ölçümleri ile, sıcaklığın sabit olmadığı dinamik şartlarda, sabit artış ile sıcaklık lineer olarak arttırılır ve izotermal olmayan durulma modülü $E_{non-iso}$, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirlenir. İlk yaklaşıma göre $H(T)$ spektrumu Eşitlik 2.15 ile ifade edilir:

$$H(T) = -\Delta T. \left(\frac{dE_{non-iso}}{dT} \right)_{\beta = \frac{\Delta T}{t} = sbt} \quad [T - T_0 = \Delta T = \beta \cdot t] \quad (\text{Eşitlik 2.15})$$

Malzemenin ısıl davranışı: başlangıç uzunluğu L_0 olan malzemenin, sıcaklık artışı ile malzemenin termal genişlemesinden dolayı üzerindeki kuvvetin düşmesi beklenir. Kuvvet değerinin değişimi (düşüşü) Eşitlik 2.16'da verilmiştir, bu eşitliğe göre, kuvvet değerinin değişimi ($\mathcal{E}(T)$), termal genişleme katsayısı (α), ve sıcaklık değişimine (ΔT) bağlıdır.

$$\mathcal{E}(T) = \frac{l}{L_0(1+\alpha \cdot \Delta T)} - 1 \quad (\text{Eşitlik 2.16})$$

Lastiki elastikiyet teorisine (rubber elasticity theory) göre, ideal lastik ağ yapısında, mekanik kuvvet (σ), mutlak sıcaklığın (T) fonksiyonudur ve Eşitlik 2.17 ile ifade edilir. Eşitlikteki v , ağ yapısının çapraz bağ yoğunluğunu, R gaz sabitini, $\lambda (L/L_0)$ deformasyon oranını ifade eder. TSSR metodunda, dinamik şartlarda sabit deformasyon olduğu dikkate alındığında, malzemeye uygulanan kuvvet değerinin sıcaklık artışı ile artacağı eşitlikten öngörülebilir. Sabit deformasyonda, gerilim sıcaklık eğrisinin eğimi, gerilimin sıcaklığa bağlı fonksiyonu olarak türetildiğinde, sıcaklık katsayısı olarak tanımlanmış κ değerini verecektir. [22,49,54,55]

$$\sigma = v \cdot R \cdot T \cdot (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (\text{Eşitlik 2.17})$$

$$\kappa = \frac{\partial \sigma}{\partial T} = v \cdot R \cdot (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (\text{Eşitlik 2.18})$$

$$\sigma = v \cdot R \cdot T \left(\frac{\lambda_0}{1+\alpha \cdot \Delta T} - \left(\frac{\lambda_0}{1+\alpha \cdot \Delta T} \right)^{-2} \right) \quad (\text{Eşitlik 2.19})$$

(λ_0 , T_0 sıcaklığındaki ilk gerilme oranı)

$$\kappa_0 = \kappa(T_0) \cdot v \cdot R \cdot [(\lambda_0 - \lambda_0^{-2}) - T_0 \cdot \alpha \cdot (\lambda_0 - \lambda_0^{-2})] \quad (\text{Eşitlik 2.20})$$

Tüm bu denklikler ile, karışımların çapraz bağ yoğunluğu(Eşitlik 2.18, eğrinin başlangıç kısmı eğiminden), TSSR indeksi (veya RI değerleri) hesaplamaları, elastikiyet ve durulma davranışı, TSSR test sonuçları ile başarılı bir şekilde ilişkilendirilmiştir [56].

2.8 Tez Konusu Kapsamında Literatürde Mevcut Olan Çalışmalar

Endüstriyel anlamda sönümlene kabiliyetine sahip malzemelerin geliştirilmesi son yıllarda önem kazanan bir konu olup günümüzde doğal kauçuk, nitril kauçuk, bütül kauçuk, kloropren, silikon kauçuk gibi birçok farklı kauçuktan yapılan elastomerik malzemeler titreşim yalıtımı veya sönümlene için kullanılmaktadır [36,44,57]. Ancak tüm bu kauçukların her birinin avantajlarının yanı sıra, kimyasal maddelere dayanım, ozona dayanım, ısıya dayanım, yağa dayanım gibi kullanılabileceği ortamlar açısından kendine has avantajları ve dezavantajları mevcuttur. Bu nedenle çeşitli yöntemlerle modifiye edilerek geliştirilmeleri gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Epiklorohidrinin homo, ko ve terpolimerleri, kloropren, bütül, nitril vb. kauçuklara alternatif olarak geliştirilen ve üstün özellikleri nedeniyle son yıllarda kullanım alanları giderek genişleyen klor içerikli kauçuklardır [7]. Epiklorohidrin-etilen oksit-allil glisidil eter içerikli GECO kauçukları, ısı/yağ direnci ve kayıp faktörü açısından sönümlene özelliğine sahip malzemeler arasında bir karşılaştırma yapıldığında, yüksek yağ dayanımı ve orta sönümlene özellikleri açısından avantajlı bir polimer olduğu öne sürülmüştür [7]. Yakın tarihli bir çalışmada, ECH terpolimeri GECO-T3108'in ısı ve yağ direnci açısından yaygın olarak kullanılan polikloroprenin üzerinde bir dayanıma sahip olduğu ve bu polimer kullanılarak hazırlanan elastomerlerin geniş bir sıcaklık aralığında karşılaştırılabilir sönümlene tepkilerine sahip olduğu öne sürülmüştür. Bu çalışma aynı zamanda, modifiye edilmiş bir ECH homopolimeri olan DP5245'in, titreşimi azaltmak veya izole etmek istenen imalat ve üretim ortamları, laboratuvarlar ve otomobil kabinleri için tasarlanmış belirli bir sıcaklık aralığında çok yüksek sönümlene performansına sahip benzersiz bir elastomer olduğunu da ileri sürmüştür [58].

Epiklorohidrin içerikli elastomerlerin farklı çapraz bağlayıcılarla modifikasyonu ve sönümlene özelliklerinin belirlenmesine ilişkin Şen vd. tarafından yapılmış bir çalışmada[37]; poli(epiklorohidrin) (CO) ve poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) (GECO) elastomerlerinin reolojik, ağ yapısı, mekanik ve sönümlene özelliklerine etkisi incelenmiş ve ayrıca eşit oranlarda CO ve GECO

karışımı hazırlanarak bu elastomer de sönümlenme özellikleri açısından incelenmiştir. Yapılan çalışmada kür kimyasalı olarak etilen tiyöüre (ETU) ve 2,4,6-Trimerkapto-s-triazin (TMT) kullanılmıştır. MDR eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda Δ Tork değerlerinin GECO-TMT > CO-TMT > CO-ETU > GECO-ETU sırasını takip ettiği görülmüştür. Elastomerlerin XLD değerlerinin de bu sırayı takip ettiği saptanmıştır.

Kürleme ajanı aynı oranda kullanıldığında TMT kürleme ajanının ETU'ya göre daha etkili bir çapraz bağlamaya sahip olduğu bulunmuştur. Hem CO hem de GECO elastomerleri için, kanserojen etkileri olan ve bu sebeple kullanımı sınırlandırılmış olan ETU yerine TMT kullanımı ile sönümlenme davranışını değiştirmeden mekanik özelliklerin önemli ölçüde artırılacağı gözlemlenmiştir. GECO-T3108'den çok daha yüksek uzun zincirli dallanma değerine sahip olan CO-DP5245, özellikle yüksek sıcaklıklarda (-1,7 C ila +70 C arasında) etkili sönümlenme ($\tan \delta > 0,3$) gösterirken, GEO-T3108'in düşük sıcaklıklarda (-41,6 C ile -8,3 C arasında) etkili sönümlenme gösterdiği anlaşılmıştır.

Epiklorohidrinin homopolimeri DP5245 ve terpolimeri T3108'in harmanlanmasıyla, yüksek sönümlenme özelliklerine sahip elastomerlerin, bu elastomerlerin nispeten düşük sönümlenme özelliklerine sahip olduğu orta sıcaklıklar için kolayca hazırlanabileceği kanıtlanmıştır. Elastomerler aynı oranlarda kullanılarak hazırlandığında, CO'nun daha yüksek uzamaya sahip olduğu ve GECO'ya göre kopma mukavemetinin, elastomerlerin zincir yapılarındaki ve çapraz bağ yoğunluklarındaki değişikliğe bağlı olduğu değerlendirilmiştir.

Bu çalışmalar sonucunda, ECH bazlı elastomerlerin mekanik, dinamik-mekanik, sönümlenme ve enerji dağıtma özelliklerinin, elastomerin tipi ve kür kimyasalı değiştirilerek, reçine kullanımı veya kullanılmadan, kullanılacağı ortam şartlarına göre kontrollü bir şekilde değiştirilebileceği kanıtlanmıştır [37].

Polimerlerin üstün özellikler sağlamak için radyasyon teknolojisi ile modifiye edilebileceğinin keşfedilmesinden sonra, hemen hemen tüm ticari polimerlerin radyasyon kimyası üzerine birçok çalışma yapılmıştır [26,59,60]. PVC[61] ve kloropren gibi klorlu polimerler[62], polietilen oksit [63] ve allil glisidil eter içeren kopolimerler [64,65], radyasyon kimyası araştırılan polimerlerden bazılarıdır. Bununla birlikte, poli(epiklorohidrin) (ECH) homopolimeri (CO), poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit) (ECO) kopolimer ve poli dahil olmak üzere diğer

klorlu polimerlerin radyasyon kimyası hakkında literatürde mevcut olan çalışmalar ise çok sınırlıdır.

Şen vd.'nin 2022 yılında yapmış oldukları diğer bir çalışmada [28], iyonlaştırıcı radyasyonun poli(epiklorohidrin) homopolimeri (CO), poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit) kopolimeri (ECO) ve poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter)terpolimer (GECO) üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla elastomerlerin ışınlaması, elektron demetleri ile oda sıcaklığında ve atmosfer ortamında, yüksek doz hızında, 0-150 kGy doz aralığında yapılmıştır. Işınlama çalışmaları, epiklorohidrinin homo-, ko- ve ter-polimerlerinin radyasyona karşı tepkilerinin farklı olduğunu göstermiştir. ECH homo ve kopolimerlerinin belirli bir doza kadar çapraz bağlanma davranışı sergilediği, artan doz ile hızla zincir bölünmesine uğradıkları belirlenmiştir. ECH homopolimerinin kimyasal yapısına en yakın polimer kloropren kauçuktur (CR). Bu nedenle CR'ye alternatif olarak kullanılmaya başlanan ECH bazlı polimerlerin uygulama alanları her geçen gün artmaktadır. Bununla birlikte, CR, iyonlaştırıcı radyasyonla etkileşime girdiğinde yüksek dozlarda çapraz bağlanma eğiliminde olan bir polimer olmasına rağmen, ECH homopolimeri (CO) ve kopolimeri (ECO)'nin, zincir bölünmesine uğraması elastomerlerin kullanımının sınırlanması anlamına gelmektedir. Çalışmada GECO elastomerlerinin iyonlaştırıcı radyasyona olan etkisi de incelenmiş, GECO elastomerlerinde bulunan allil glisidil eterin yapısındaki reaktif vinil gruplarının 10-20 kGy dozundan sonra zincir kırılma reaksiyonlarını tamamen inhibe ederek, 150 kGy dozunda bile %80'in üzerinde bir jelleşme derecesi ile sonuçlandığı kanıtlanmıştır. Çalışmada elde edilmiş diğer bir önemli sonuç, radyasyonun sadece ECH polimerinin zincir boyutunu değil aynı zamanda uzun zincir dallanma değeri (LCB) de değiştirmesi olmuştur. LCB değerinin ECH polimerinin yapısına bağlı olarak değiştiği ve başlangıç LCB değeri göstermeyen bir ECH polimerinin ışınlama ile oldukça dallı bir yapıya dönüştüğü bulunmuştur. Farklı başlangıç moleküler kütle değerlerine sahip ECO polimerleri ile yapılan ışınlama çalışmalarından elde edilen başka bir bulgu ise, ECH polimerinin moleküler kütlelerinin radyasyon stabilitesinin temel bir parametresi olduğu olmuştur. Moleküler kütledeki azalma ile zincir hareketliliğinin artması nedeniyle zincir kesme reaksiyonlarının etkinliği artmaktadır.

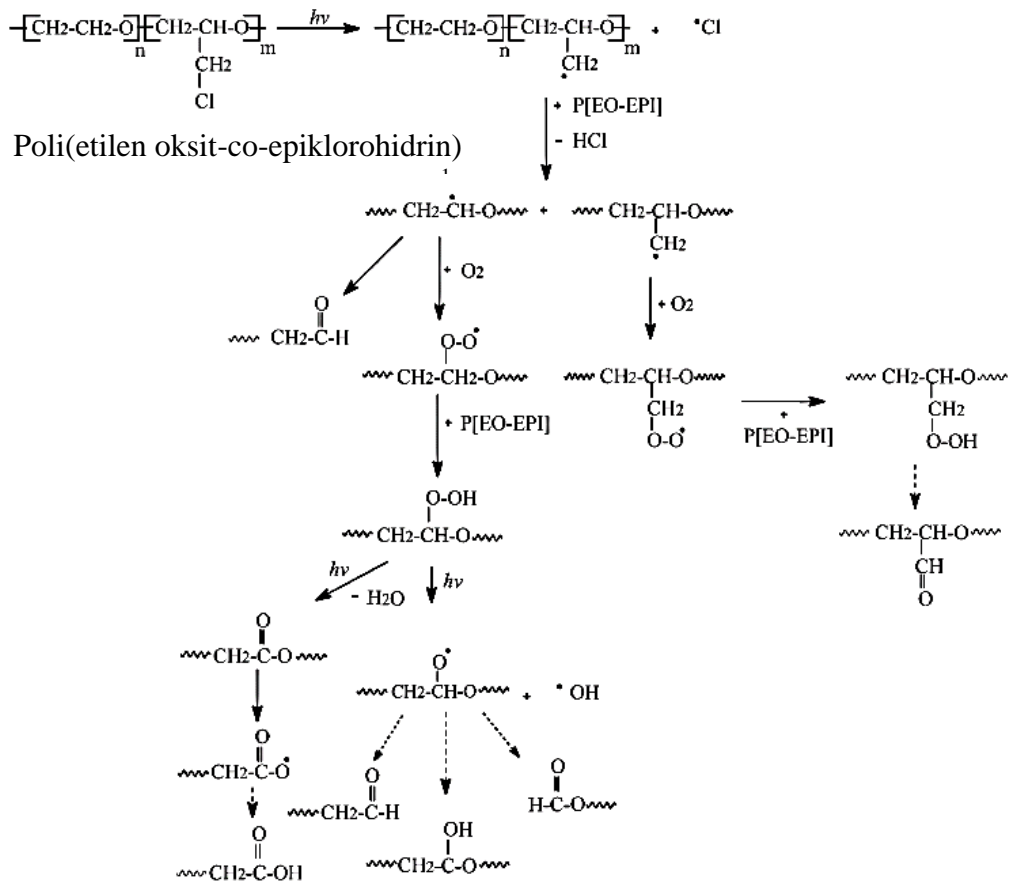
Poli epiklorohirin -co-etilen oksit(ECO) elastomerlerinin foto-oksidatif bozunmasıyla ilgili Soto-Oviedo vd. tarafından yapılmış bir çalışmada, ECO elastomerinin foto-bozunumu, kızılötesi spektrofotometresi (FTIR), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile, hızlandırılmış yaşlanma koşulları altında incelenmiştir [66].

Polimerler ve polimer bazlı malzemelerin, atmosferik oksijen ortamında oksitlendiği bilinmektedir. Polimerlerde UV ışınmasıyla başlayan reaksiyonlar, polimerin zincir yapısı, iç ve dış safsızlıklar, polimerin fiziki durumu, radyasyon kaynağının türü, vb. gibi faktörlere bağlıdır. Sonuç olarak, malzemenin bozunması, kimyasal olarak geri döndürülemez reaksiyonlar veya fiziksel değişikliklerle sonuçlanır. Örneğin doğrudan güneş ışığına maruz kalan bir malzemedeki, ışıkla başlatılan reaksiyonların sonucunda, oksijen içeren ürünlerin oluşumuna yol açan reaksiyonlar meydana gelir. Bu reaksiyonun ana ürünleri, UV ışınlarına karşı kararlı olmayan ve bozunmanın hızlanmasına katkıda bulunan hidroperoksitlerdir [67].

Poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit) elastomerinde her bir grup monomer, bir klorometilen grubuna sahiptir; sonuç olarak bu elastomer, poli(vinil klorür)'e benzer bir fotodegradasyon mekanizması gösterir. Elastomer, HCl ve konjuge polienlerin oluşumu nedeniyle zayıf termal ve fotokimyasal stabiliteye sahiptir. ECO elastomerinin foto bozunma mekanizması, poli(etilen oksit) ile benzerdir. Polietilen oksit bozunma çalışmaları, bozunmanın başlamasından sadece karbonillerin oluşması ve yapısal kusurların sorumlu olmadığını, aynı zamanda UV ışınımının enerjisinin zincir bölünmesine neden olmak için yeterli olduğunu da göstermiştir. Çalışmalar ayrıca, polietilen oksidin birincil bozunmasında oluşan makro-radikallerin, atmosferik oksijen ile kolayca reaksiyona girdiğini ve daha hızlı fotolize uğrayan çeşitli oksidasyon ürünlerinin (hidroperoksitler ve peroksitler) oluştuğunu göstermiştir. Saf poli(etilen oksit) ve bunun poli(etilen oksit)-CuCl₂ ve poli(etilen oksit)-FeCl₃ gibi inorganik tuzlarla olan komplekslerinin UV bozunmasına ilişkin yapılmış çalışmalarda[68-71], poli(etilen oksit)'in UV ışınması altında düşük stabiliteye sahip olduğu ve polimer-inorganik tuz kompleksinin saf poli(etilen oksit)'den daha yüksek bir foto bozunma oranı gösterdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, CuCl₂'nin, poli(etilen oksit) içindeki metilen gruplarından bir hidrojen atomu çıkararak çok aktif bir klor radikali (Cl•) üreten bir foto-başlatıcı olarak

hareket ettiği ve atmosferik oksijen varlığında polimerin hızlı oksidatif bozunmasına yol açtığı saptanmıştır.

ECO elastomerinin UV ışınması altında foto-bozunması için, film halindeki elastomerler hava ortamında, oda sıcaklığında, 254 nm 'de, 3,51 mW/cm² yoğunlukta ultraviyole lamba ile ışınlanmıştır. ECO elastomerinin foto-oksidatif bozunmasıyla, karbonil içeren ürünlerin, hidroksil ve hidroperoksit gruplarının oluştuğu ve bu grupların bozunma süresine bağlı olarak bozunma ürünlerinin artış gösterdiği saptanmıştır. FTIR sonuçları, hidroperoksitlerin bozunmanın ilk ürünleri olduğunu ve fotolizleri sonucu karbonil içeren ürünler ürettiğini göstermektedir. Bu ürünlerin fotolizi sonucu ise, karboksilik asit, alkol, ester ve diğer küçük ürünler açığa çıkmıştır. Bozunmada, ilk 2 saatlik ışınlama sırasında molar kütlelerin eksponansiyel olarak düşüşü, rastgele zincir kesilmesinin meydana geldiğinin bir kanıtı olmuştur. SEM çalışması, foto-bozunmanın polimer yüzeyinde mikro çatlakların oluşumuna yol açtığını göstermiştir. ECO elastomerinin foto-oksidasyon şeması Şekil.2.33 'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 34. ECO elastomeri foto-oksidasyon mekanizması[66]

Poli(bisfenol-a-epiklorohidrinin (PBEH) radyasyon kararlılığına ilişkin T. Özdemir vd. tarafından yapılmış bir çalışmada[72]; PBEH'nin atık yönetiminde katılaştırıcı ajan olarak kullanımına ilişkin bir değerlendirme yapmak için 82.8 Gy/sa ve 1540 Gy/sa doz hızlarında gama ışınlamaları yapılmıştır. Toplam ışınlama dozu 2150 kGy'ye kadar arttırılmıştır. Bozunma doğası; doz hızı ve toplam ışınlama dozu değişimi ile mekanik ve termal özelliklerdeki değişiklikler incelenerek test edilmiştir. Gerilme mukavemetinin ilk önce arttığı, daha sonra ışınlama ile azaldığı, tokluğun azaldığı anlaşılmıştır. Uzamada yarı doz değeri (The half value dose-HVD) 1540 Gy/sa hızı için 29 kGy bulunmuştur. Yarı değer dozu (HVD), test edilen özelliğin ışınlama yoluyla yarı değerine ulaştığı doz (Gy) olarak tanımlanmaktadır. HVD değerleri, deneysel verilerin değerlendirilmesi ile belirlenmiştir.

Epoksi reçinelerin, yüksek kimyasal ve korozyon direncine, olağanüstü yapışma özelliklerine, kürlenme sonrasında düşük büzülme ve kürlendikten sonra yüksek radyasyon direncine sahip olduğu saptanmıştır. Bu nedenle, epoksi/amin polimerleri, radyoaktif atık yönetiminde immobilizatör matris olarak kullanılabilir. Diğer yandan, atık bileşenler ile sertleştirici arasındaki olası etkileşim reaksiyonuna bağlı olarak kullanım sınırlanmaktadır. Bu nedenle, geleneksel atık immobilizasyon işleminde sertleştirici ve atık bileşenleri arasındaki olası reaksiyonu ortadan kaldırmak için bu çalışmada, sertleştirici içermeyen epoksi reçinesinin (PBEH) radyasyon kararlılığı incelenmiştir. Örnekler ışınlanarak radyasyon stabilitesi çekme, DSC, DMA, NMR, TGA-FTIR, ATR-FTIR testleri ile test edilmiştir. Numunelerin atmosfere açık olarak ışınlanması sonucu havadaki oksijene bağlı oksidasyonun olduğuna dair herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir.

Işınlanmamış ve 2150 kGy'de ışınlanmış PBEH elastomerlerini ATR-FTIR spektrumları karşılaştırıldığında, iki spektrumun birbiriyle özdeş olduğu saptanmıştır. Işınlama sonucu numune renginin şeffaftan sarıya döndüğü gözlenmiş ancak herhangi bir yapısal değişiklik gözlemlenmediğinden, renk değişiminin oksidasyondan ziyade moleküldeki uyarılardan dolayı olabileceği değerlendirilmiştir.

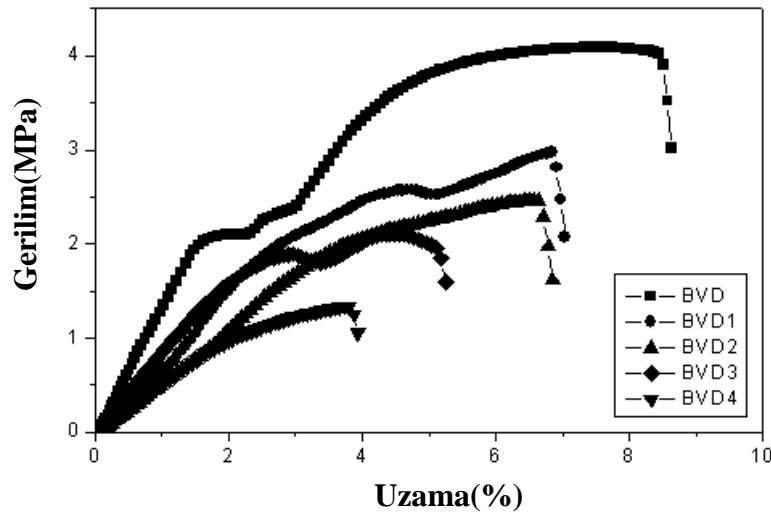
PBEH, düşük toplam doz için, düşük ve yüksek doz hızlarında ışınlamalar ile mekanik özelliklerde karşılaştırılabilir değişiklikler göstermiştir. Bunun nedeni, gevşek bağlı zincir bölümlerinin heterojen bozunmasına ve numunedeki kusurların en aza indirilmesine bağlanmıştır. Öte yandan, uzun süreli yüksek doz hızında ışınlanmış PBEH

numunelerinde, kopma kuvveti, 35 kGy toplam dozunda sert bir şekilde düşmüş, 622 kGy dozuna kadar sabit kalmış, 1100 kGy toplam dozunda sıfırlanmıştır. Bunun da artan bozunma hızından kaynaklanıyor olabileceği değerlendirilmiştir. Çekme mukavemetindeki ilk artışın, epoksi reçinenin radyasyonla çapraz bağlanmasından kaynaklanmakta olduğu değerlendirilmiştir. Mekanik testler, bazı yapısal değişiklikler olmasına rağmen PBEH'nin yüksek radyasyon kararlılığına sahip olduğunu ve radyasyon stabilitesi açısından radyoaktif atıkların immobilizasyonunda kullanılmaya aday bir polimer olduğunu göstermiştir [72].

Poliepioklorohidrin-ko-etilen oksit(ECO) elastomerinin termal bozunma mekanizması ve kinetik parametrelerine ilişkin Soto-Oviedoa vd. tarafından yapılan bir çalışmada[73], malzemenin termal bozunması, piroliz-gaz kromatografi kütle spektrometresi (piroliz-GC-MS) teknikleri ile araştırılmıştır. Çalışmada, elastomerin pirolizinden farklı sıcaklıklarda elde edilen toplam uçucu ürünler, kütle spektrometresinde toplam iyon akımı (TIC) olarak ölçülmüştür. Çalışmanın sonunda HCl'nin piroliz ürünlerinden biri olduğu, elastomerin termal bozunması ile çok çeşitli, düşük mol kütleli hidrokarbonlarının ve klorohidrokarbonların oluştuğu ortaya koyulmuştur. Küçük klorlanmış hidrokarbonlar, piroliz ürünleri olduğu tahmin edilen bileşiklerdir. Bu nedenle, genel bozunma ürünlerine hangi diğer bileşenlerin katkıda bulunabileceğini araştırmak ve bu türlerin oluşumu için olası reaksiyon yollarını önermek için çok sayıda SIC grafiği çizilmiş ve incelenmiştir. Sonuçlar, majör mekanik işlemlerden birinin makroradikallerin depolimerizasyonu olduğunu ve C–O bağındaki bir karbon atomundan hidrojen çekmenin uçucu ürünlerin oluşumunda önemli bir etken olduğunu göstermektedir. Çalışmada, kopolimerin termal bozunmasıyla üretilen epiklorohidrin kısmından CH₃Cl ve HCl kaybından sonraki kalıntılara karşılık gelen iyonlar gözlenmiştir. Bu bilgiler, elastomerin termal bozunması için olası bir mekanizmanın kabulüne ışık tutmuştur. Farklı piroliz sıcaklıkları için, toplam hız sabiti ortalama değerleri elde edilmiştir [73].

Termoplastik elastomerlerin dinamik vulkanizasyonuna ilişkin Soto-Oviedo vd. tarafından yapılmış bir çalışmada[74], vulkanize edilmemiş ve dinamik olarak vulkanize edilmiş poli(epiklorohidrin-co-etilen oksit) elastomeri ve polipropilen karışımları hazırlanmış, karışımların solvent direnci, morfolojisi, dinamik mekanik ve mekanik özellikleri, çapraz bağlama ajanı içeriği etkisine göre incelenmiştir. Çapraz bağlama ajanı olarak farklı oranlarda ETU kullanılmıştır. Morfolojik testler sonucunda, çapraz

bağlanmamış karışımın karışmaz yapıda olduğu, iki fazlı yapı oluşturdukları, kauçuk fazının polipropilen matrisinde alanlar olarak dağıldığı anlaşılmıştır. Şişme davranışı, vulkanize edilmiş ve edilmemiş karışımların, oda sıcaklığında ASTM A, B, C ve D çözücülerine karşı mükemmel direnç gösterdiğini göstermiştir. Çapraz bağlı harmanların, çapraz bağlanmamış harmandan daha düşük mekanik özelliklere, Young modülüne sahip olduğu, çekme gerilimi ve kopma uzamasının azaldığı gözlenmiştir. Bu davranış ise, dinamik vulkanizasyon sırasında meydana gelen morfolojik değişikliklere dayandırılmıştır.



Şekil 2. 35. Dinamik vulkanize edilmiş Epiklorohidrin kopolimeri/Polipropilen karışımları gerilim-uzama eğrileri[74]

Ayrıca kauçuk fazın partikül boyutunun, çapraz bağlama ajanı konsantrasyonunun artmasıyla büyük ölçüde azalmadığı, bunun kısa karıştırma süresinden kaynaklanmış olabileceği saptanmıştır. Ek olarak, dinamik olarak vulkanize edilmiş harmanlarda, kauçuk-sert polimer ara yüzeyinde boşlukların oluşmasına yol açan ve dolayısıyla kopma uzamasında önemli ölçüde azalan bir kaviteasyon meydana geldiği anlaşılmıştır [74].

Yapılmış çalışmalar, elastomerik yapıdaki polimerlerde iyonlaştırıcı radyasyonun çapraz bağlanmaya etki ettiği ve dolayısıyla titreşim sönmüleme özelliğinin iyonlaştırıcı radyasyonla arttırılabileceği yönünde olduğundan, literatür araştırması sonucu bu konuda yeterli bilgi bulunmadığı anlaşılan epiklorohidrin polimerlerinin iyonlaştırıcı radyasyon sonucu davranışları bu tez kapsamında çalışılmış, çapraz bağ yoğunluğunun arttırılıp arttıramayacağı ve bunun bir sonucu olarak sönmüleme davranışının iyileştirilip

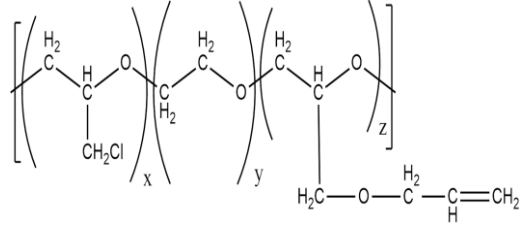
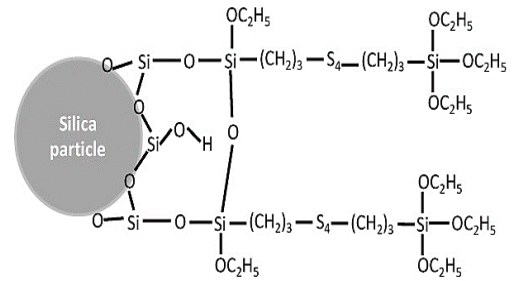
iyileştirilemeyeceği araştırılmıştır. Sönümlene özelliklerinde iyileşmenin hangi epiklorhidrin polimeri için ve hangi işleme koşullarında sağlanabildiği tespit edilmiştir.

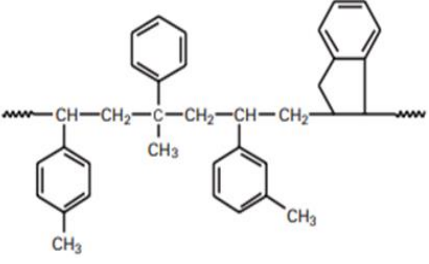
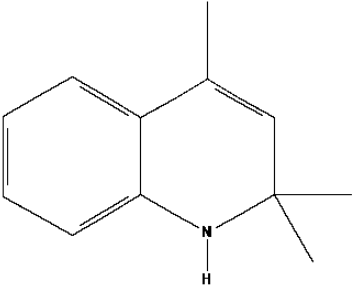
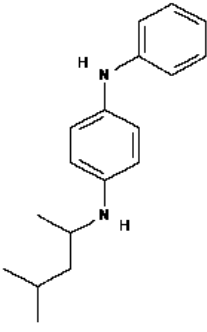
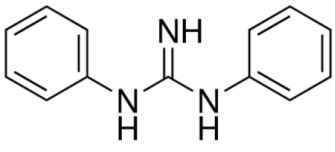
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

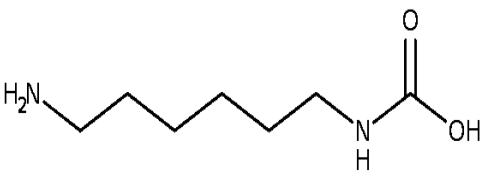
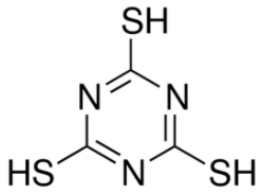
3.1 Kullanılan Kimyasallar

Tez kapsamında kullanılan T3108 terpolimeri (Epiklorohidrin-co-etilen oksit-co-Alil glisidil eter) ve Zisnet FE-T, Zeon Chemicals (USA) firmasından, TDQ, 6PPD, stearik asit ve magnezyum oksit, Rubberchem (Türkiye) firmasından, Coupsil 6109 Evonik firmasından temin edilmiştir. Octopus N418 Petroyağ firmasından, C9/C10 Aromatik Hidrokarbon Reçine (ARResC9/10), (Novares TL100) Rütgers firmasından, heksametilen diamin karbamat (HMDAC) ise Safic Alcan firmasından temin edilmiştir. Kullanılan kimyasalların ticari isimleri, kimyasal formülleri ve karışım içerisindeki kullanım amaçları Tablo 3.1’de belirtilmiştir.

Tablo 3.1. Kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri

Kimyasal Adı	Kullanım Amacı	Ticari Adı	Moleküler Yapısı
Poli(epiklorohidri n-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter)	Elastomer	(GECO-T-3108)	 x:52,8%, y:40,2%, z:7,0%
Bis-3-trietoksisilil propil tetrasülfür silan ile modifiye edilmiş silika (TESPT-Silika)	Güçlendirici Dolgu Malzemesi	Coupsil 6109	
Naftanik Yağ	Plastikleştirici	Octopus N418	-

C9/C10 Aromatik Hidrokarbon Reçine (ARResC9/10)	Reçine	Novares TL100	
2,2,4 – trimetil – 1,2 – dihidrokinolin	Yaşlanma Önleyici	TDQ	
N-(1,3- Dimetilbütil)- N'fenil-p- fenilendiamin- 6ppd	Yaşlanma Önleyici	6PPD	
Magnezyum Oksit	Yaşlanma Önleyici	MgO	MgO
Stearik Asit	Pişirme Aktifleştirici	Stearik Asit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{C}(=\text{O})\text{OH}$
N,N' - Difenil Guanidin	Pişirme Yardımcı Kimyasal	DPG	

Hekzametilen Diamin Karbamat (HMDAC)	Pişirici Kimyasal	Vulcofac HMDAC	
2,4,6- Trimerkapto-s- triazin (Tritiyosiyaniirik asit) (TMT)	Pişirici Kimyasal	Zisnet F-ET	

3.2 Karışımların Hazırlanması, Karakterizasyonu Ve Modifikasyonunda Kullanılan Teknikler

3.2.1 Karışımların Hazırlanması

Elastomerler ve katkı maddeleri ile 300 gram kapasiteli laboratuvar tipi dahili karıştırıcıda(Banbury) (şekil 3.1), 60 rpm dđnme hızında trimerkapto triazin ve hekzametilen diamin karbamatpişirici kimyasalları kullanılarak 6 farklı karışım, Tablo 3.2’de verilen phr oranlarında (per hundred rubber) hazırlanmıştır.

Tablo 3. 2. Tez çalışmasında kullanılan elastomerlerin reçeteleri

Ticari adı/ Alınan ticari firma adı	Kimyasal adı	T3108- TMT08 (phr)	T3108- TMT12 (phr)	T3108- TMT 16 (phr)	T3108- HMDAC15 (phr)	T3108- HMDAC25 (phr)	T3108- HMDAC40 (phr)
Hydrin T3108/Zeon	ECH Terpolimer (GECO)	100	100	100	100	100	100
Coupsil 6109/ Evonik	Organosilan la yüzey modifikasy onu yapılmış silika	20	20	20	20	20	20
Octopus N 418/ Petroyağ	Naftanik yağ	5	5	5	5	5	5
C9-C10/ Rütgers	Hidrokarbo n reçine	20	20	20	20	20	20
TDQ/ Rubberchem	2, 2, 4- trimetil-1, 2- dihidrokinol in (oligomer) (TDQ)	1	1	1	1	1	1
6 PPD/ Rubberchem	N-(1,3- Dimetilbütil)-N'fenil-p- fenilendiam in-6PPD	1	1	1	1	1	1
MgO/ Rubberchem	Magnezyu m oksit	3	3	3	10	10	10
Stearik asit/ Rubberchem	Karışım halde stearik	1	1	1	1	1	1

	asit(rastrarik asit)						
DPG/ Rubberchem	Difenilguanidin	0,5	0,75	1	-	-	-
Zisnet TMT/Zeon	2,4,6- Trimerkapt o-s-triazin	0,8	1,2	1,6	-	-	-
Hekzametilen Diamin/Safic Alcan	Hekzametilen Diamin Karbamat	-	-	-	1,5	2,5	4
Toplam		152,3	152,95	153,6	159,5	160,5	162

Kauçuk hamurları 5 aşamada hazırlanmıştır. Her bir aşamada eklenen hamur bileşenleri ve mikserdeki karıştırma süreleri aşağıda verilmiştir. Kullanılan karıştırıcı, Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

1. Aşama Kauçuk T3108: 3 dakika
2. Aşama Silika + naftanik yağ: 1,5 dakika
3. Aşama MgO + stearik asit: 45 sn
4. Aşama: TMT + 6PPD: 45 sn
5. Aşama: C9/C10 Reçine +pişirici (zisnet+DPG/ Hekzametilen Diamin):1 dakika 15 sn



Şekil 3.1. Laboratuvar tipi dahili karıştırıcı

3.2.2 GECO Esaslı Karışımların Reolojik Özelliklerinin Belirlenmesi ve Kürleşirme Çalışmaları

Kür kinetiği, optimum pişme süresi ve reolojik özelliklerin belirlenmesi için tüm karışımlar Alpha marka Pioneer 2000 model hareketli kalıp reometresi (MDR) (Şekil 3.2) ile 190 °C'de pişirilmiş, kürleşme süreleri bu testten saptanan t_{90} değerleri dikkate alınarak belirlenmiştir. Daha sonra her bir örnek 150 bar basınç altında, 2 gözlü, 2 mm kalınlıktaki kalıpta, 190 °C'de $t_{90} + \%10$ değerleri dikkate alınarak hidrolik sıcak preste (Şekil 3.3) pişirilmiştir. 6 mm plakalarda ise bu süreler onbeşer saniye artırılarak benzer şartlarda pişme sağlanmıştır.



Şekil 3.2. Alpha Pioneer 2000 MDR cihazı



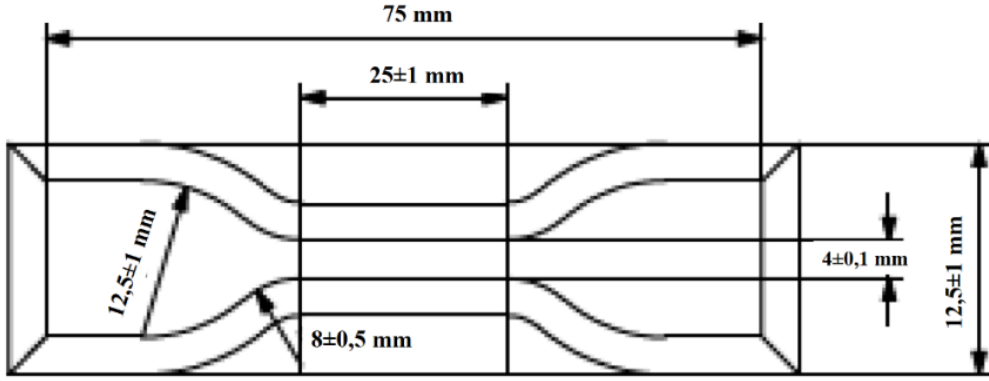
Şekil 3.3. Laboratuvar tipi hidrolik sıcak pres

3.2.3 Test Plakalarının Hazırlanması

190 °C’de, 150 bar basınç altında, T90+% 10 süreleri dikkate alınarak hidrolik sıcak preste pişirilen 2 mm kalınlıktaki GECO elastomerleri plakaları, Zwick ZC020 kesme presi kullanılarak papyon şeklinde kesilmiştir. Kullanılan cihaz Şekil 3.4’de, ISO37 Tip 2 standardına göre hazırlanmış papyon örneklerin boyutu Şekil 3.5’de gösterilmiştir. 6 mm kalınlıktaki plakalar için ise disk kesme bıçağı kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Zwick ZC020 kesme presini



Şekil 3.5. ISO 37 Tip 2 standardına göre hazırlanan papyon ölçüleri

3.2.4 Gerilim-Gerinim Deneyleri

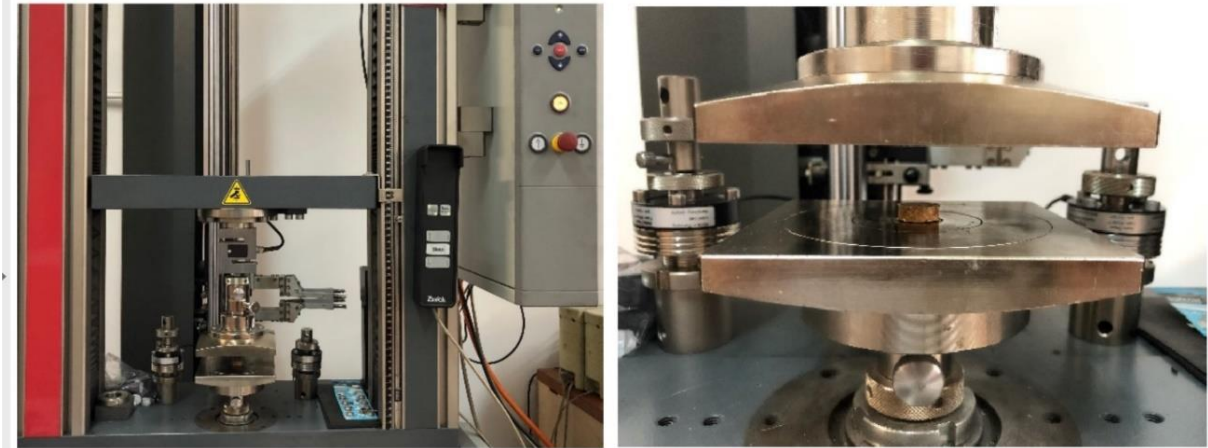
Her bir örneğe ait 2 mm kalınlığındaki plakalar kullanılarak Şekil 3.5’de gösterilen, ISO 37 Tip 2 standardına göre hazırlanmış papyon örneklerden, her bir tip karışım için 7 numune gerilim-gerinim testi, Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı kullanılarak yapılmıştır. Dakikada 100 mm çekme hızıyla gerçekleştirilen testlerin yapıldığı cihaz, Şekil 3.6’da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı

3.2.5 Sıkıştırma Deneyleri

Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı ile, 100 mm/dakika hızında, 10 tekrarlı sıkıştırma uygulanarak, %50 sıkıştırma testleri yapılmış, elastomerlerin enerji sönümleme kapasiteleri bu ölçümlerden belirlenmiştir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı basma aparatı

3.2.6 Sertlik Ölçümleri

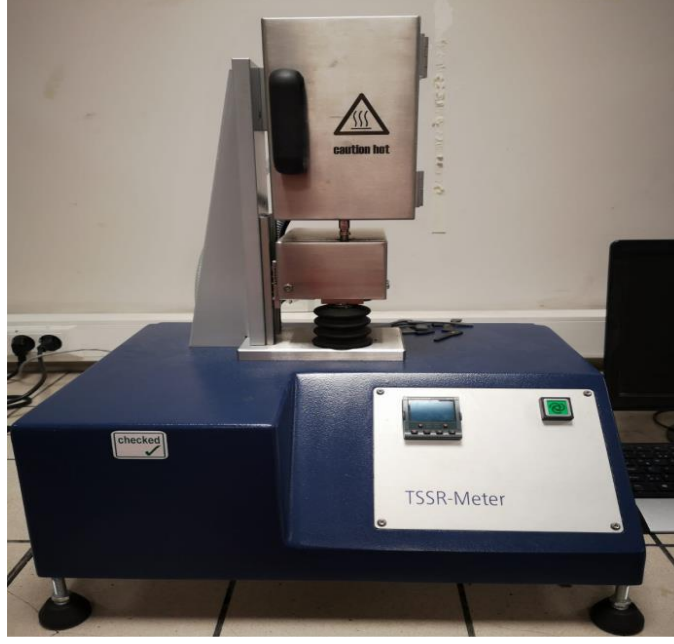
Hazırlanan Elastomerlerin Shore A sertlikleri ASTM D 2240 standardına göre, Devotrans marka cihaz ile ölçülmüştür. Kullanılan sertlik cihazı şekil 3.8’de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Devotrans marka sertlik ölçüm cihazı

3.2.7 Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşemesi(TSSR) ölçümleri

Epiklorohidrin esaslı pişmiş numune örnekleri, ışınlama öncesinde ve ışınlama sonrasında, sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi davranışlarının belirlenmesi için, Brabender marka TSSR-metre cihazı kullanılarak hem izotermal, ve izotermal olmayan koşullar altında incelenmiştir. Sonuç eğrilerinden çapraz bağ yoğunlukları hesaplanmıştır.



Şekil 3.9. Sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi ölçüm cihazı.

3.2.8 Dinamik Mekanik Analiz Ölçümleri

Perkin Elmer Pyris Diamond Dinamik Mekanik Analiz Cihazı (DMA) ile farklı reçetelerde hazırlanmış GECO elastomer karışımlarının 10 Hz sabit frekansta, -70°C – 90°C aralığında sıcaklık taraması yapılmış, viskoelastik davranışları araştırılmıştır. Test yapılan dinamik mekanik analiz cihazı şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Perkin Elmer Pyris Diamond Dinamik Mekanik Analiz Cihazı

3.2.9 Şişme Analizleri

Elastomerlerin şişme analizleri, aseton çözücüsü kullanılarak yapılmıştır. Deneysel çalışmada şişme öncesi ağırlık ölçümü yapılan örnekler, çözücü içerisinde şişmeye bırakılarak 24 saat bekletilmiş, daha sonra tekrar ağırlık ölçümleri yapılmıştır. Örneklerin sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi reometresinden bulunan çapraz bağ yoğunluklarından, şişme analizi sonuçlarına göre GECO elastomerleri-aseton çözücüsü etkileşim sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca ışınlamanın etkisinin belirlenmesi açısından, ışınlanmamış örneklerle ışınlanmış örneklerin şişme oranları hesaplanmış, ışınlamanın etkisinin çapraz bağ yoğunluklarına olan etkisi belirlenmiştir.

Çözücü-polimer etkileşimlerini belirlemek için şişirme yönteminin uygulanmasında, kalibrasyon gerekliliğini ortadan kaldırmak ve seçilen bir çözücüde polimerin çözünmesine yönelik termodinamik ölçümlerden elde edilen bir etkileşim parametresine ihtiyaç vardır. Polimer-çözücü etkileşim parametresi (χ) olarak tanımlanmış bu sabit, birçok polimer-çözücü çifti için literatürden bulunabilir veya belirlenen sıcaklıklar için grup katkısı metodu ile hesaplanabilir [45,46,47]. Literatürde GECO terpolimeri için χ polimer-çözücü etkileşim parametresi bulunmadığından, grup katkısı metodu ile her bir

polimerin çözünürlük parametresi hesaplanmış, buna göre χ değeri olarak 0,571 kullanılmıştır. Grup katkısı ile yapılmış hesaplama aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır.

Çözücünün çözünürlük parametresi (δ), yoğunluk (ρ), moleküler kütle(M) ve çözücünün yapısı ile ilişkilidir. F_i :Polimerin gruplarından gelen molar çekim sabitini, w_i : tekrarlanan birimin kütlece oranı ifade eder. Çözünürlük parametresi eşitlik 3.1 ile hesaplanır. GECO elastomerinin çözünürlük parametresi, her bir bileşen için(epiklorohidrin, etilen oksit ve alil glisidil eter) ayrı ayrı hesaplanmış molar çekim grup sabitleri(F) [10,46,47,48], eşitlik 3.2'den, GECO elastomerinin çözünürlük parametresi eşitlik 3.3'den bulunmuştur.

$$\delta = \frac{\rho}{M} \sum F \quad (\text{Eşitlik 3.1})$$

$$\delta_c = \sum F_i w_i \quad (\text{Eşitlik 3.2})$$

$$\delta_{GECO} = \delta_{ECH} w_{ECH} + \delta_{EO} w_{EO} + \delta_{AGE} w_{AGE} \quad (\text{Eşitlik 3.3})$$

Epiklorohidrin için molar çekim(F) grup sabitleri($\frac{(\text{cal/cm}^3)^{1/2}}{\text{mol}}$):

<p>-Cl: 230,3[48,Krevelen]</p> <p>-O-(epoksi): 176,2[47]</p> <p>>CH-:68,5[48, Krevelen]</p> <p>-CH₂-:136,9 (2 grup) [46,Krevelen]</p>	<p style="font-size: 3em;">}</p>	$\sum F = (230,3 + 176,2 + 68,5 + 136,9 * 2) = 748,8$ $\delta = \frac{1,36}{92,52} * 748,8 = 11,01$
---	----------------------------------	---

Etilenoksit için molar çekim(F) grup sabitleri($\frac{(\text{cal/cm}^3)^{1/2}}{\text{mol}}$):

<p>-O-(epoksi): 176,2</p> <p>-CH₂-:136,9 (2 grup)</p>	<p style="font-size: 3em;">}</p>	$\sum F = (176,2 + 136,9 * 2) = 450$ $\delta = \frac{1,13}{44,05} * 450 = 11,54$
--	----------------------------------	--

Alil glisidil eter için molar çekim(F) grup sabitleri($\frac{(\text{cal/cm}^3)^{1/2}}{\text{mol}}$):

-CH₂-:136,9 (3 grup)

-O-(epoksi): 176,2

>CH-:68,5

-O-(eter): 125,18[47,Krevelen]

-CH=(Olefin): 111[46,Small]

CH₂=(Olefin):189,7 [46,Small]

Terpolimerin grup katkısı;

$$\sum F = (136,9 * 3 + 176,2 + 68,5 + 125,18 + 111 + 189,7)$$

$$=1091,46$$

$$\delta = \frac{0,962}{114,14} * 1081,3 = 9,11$$

$$\delta_{GECO} = \delta_i w_i = 11,01 * 0,528 + 11,54 * 0,402 + 9,11 * 0,07$$

$$\delta_{GECO} = 11,1 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$$

GECO elastomerinin grup katkısı metoduyla yapılan hesaplamalarının sonuçları ve kullanılan veriler Tablo 3.3’da verilmiştir.

Tablo 3.3. GECO elastomeri bileşenleri ve çözücü bilgileri

Polimer/Çözücü	ρ (yoğunluk, g/ cm ³)	M(Molar kütle, g/mol)	$\sum F$ $\frac{(\text{cal/cm}^3)^{1/2}}{\text{mol}}$	δ_c (Çözünürlük parametresi, $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$)	wi (Kütlece oran)
Epiklorohidrin	1,36	92,52	730,25	11,01	0,528
Etilen oksit	1,13	44,05	439,2	11,54	0,402
Alil glisidil eter	0,962	114,14	1019,74	9,19	0,07
Aseton	0,7847	58,08	-	9,74[49]	-

Çözücü-polimer etkileşim sabiti ise, polimerin ve çözücünün çözünürlük parametresi kullanılarak eşitlik 3.4’den hesaplanır.

$$(\chi) = \frac{V_{\text{çözücü}}}{RT} (\delta_{\text{Polimer}} - \delta_{\text{çözücü}})^2 + \beta \quad (\text{Eşitlik 3.4})$$

$V_{\text{çözücü}}$, çözücünün molar hacmini, β , yarı küresel moleküllerin karışımlarında kullanılan, polimer sistemleri için gerekli ampirik sabitini ifade etmektedir.

$$\chi = \frac{74,015 \frac{cm^3}{mol}}{298K * 8,314 \frac{J}{K.mol}} (11,1-9,74)^2 \frac{cal}{cm^3} * \frac{4,184 J}{1 Cal} + 0,34$$

GECO terpolimerinin aseton çözücüsü içerisindeki polimer-çözücü etkileşim sabiti, 25 °C sıcaklık için, teorik olarak grup katkısı metoduyla $\chi=0,571$ olarak hesaplanmıştır.

3.2.10 GECO Elastomerlerin Işınlanması

Disk ve papyon olarak hazırlanmış epiklorohirin elastomerleri, 3,0 MeV enerjiye sahip yüksek voltajlı ve yüksek frekanslı bir elektron ışını hızlandırıcısı (Wuxi El Pont Radyasyon Teknolojisi) kullanılarak oda sıcaklığında, hava ortamında ışınlanmıştır. Işınlama, 1/1,1 ışın akım oranıyla ortalama 15 mA ışın akımında gerçekleştirilmiştir. Işınlama sırasında kullanılan arabaların hızı 5,2 m/dk dr ve arabaların ışınlama odasında yaptığı 1 tur sonunda örnekler atarfiondan absorplanan doz 20 kGy dir. Dozimetre olarak, bir B3 Radyokromik Film Dozimetresi kullanılmıştır.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Çalışmanın ilk aşamasında, 2,4,6-Trimerkapto-s-triazin (TMT) ve heksametilen diamin karbamat (HMDAC) pişirici kimyasalları, farklı oranlarda kullanılarak GECO elastomerleri elde edilmiş, elastomerlerin mekanik ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise, altı farklı reçete ile hazırlanmış elastomerler, elektron demetleri ile 0-100 kGy aralığında ışınlanmış ve elastomerlerin mekanik ve fiziko-mekanik özellikleri ışınlanmamış elastomerlerde kullanılan tekniklerle incelenmiş ve elastomerlerin hazırlanmasında kullanılan pişirici sistemin ve ışınlama dozunun GECO elastomerlerinin radyasyon kararlılığına nasıl etki ettiği aydınlatılmıştır.

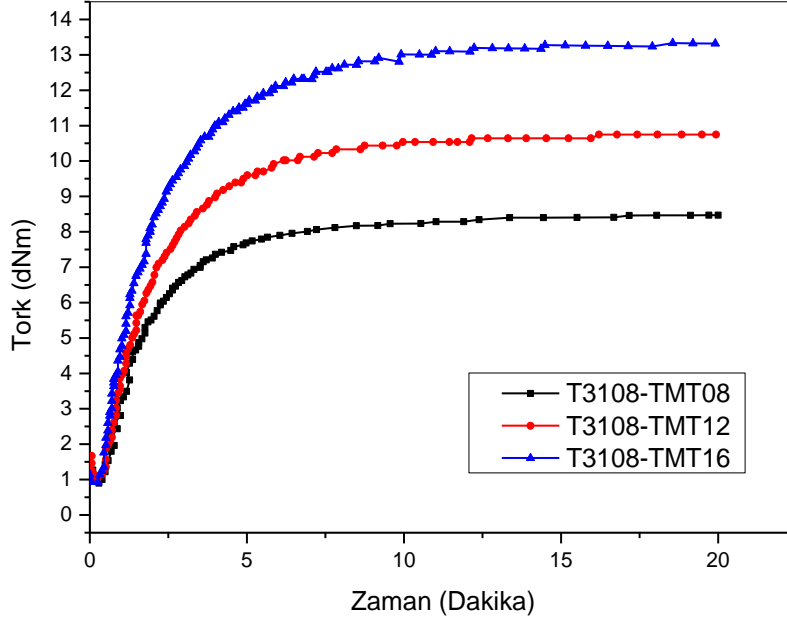
4.1 TMT ve HMDAC Pişirici Kimyasallarının GECO Elastomerleri Üzerindeki Etkisi

GECO kauçuğunun pişme koşullarını ve kür parametrelerini belirlemek amacıyla önce GECO kauçuğunun TMT ile farklı oranlarda karışımları hazırlanmış ve 190 °C ve 200 °C'de MDR ile kür eğrileri elde edilmiştir. 200 °C'de yapılan reometre çalışmaları sonucunda, pişmenin çok hızlı gerçekleştiği, daha kontrollü bir pişme için 190 °C sıcaklığın daha uygun olduğu öngörülmüştür. Kür eğrilerinden reversiyonun olmadığı göz önünde bulundurularak 190 °C pişirme sıcaklığı olarak seçilmiştir. Yapılan çalışmalar Hekzametilen Diamin Karbamat ile de tekrarlanmış, bu pişirici için de 190 °C pişme sıcaklığı olarak seçilmiş ve kür ajanlarının pişme ve elastomer özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

4.1.1 Karışımların Kür Parametrelerinin Belirlenmesi

TMT pişirici kimyasalı 0,8, 1,2 ve 1,6 phr oranlarında eklenerek hızlandırıcı içeriği de benzer oranda arttırılmış, ve GECO kauçuğunun hazırlanmasında kullanılan pişirici kimyasalın miktarının malzemenin pişme karakterine, mekanik özelliklerine ve malzemedeki yapısal değişikliklere nasıl etki ettiği araştırılmıştır.

Tablo 3.2'de verilmiş reçetelere göre hazırlanmış T3108-TMT0.8, T3108-TMT1.2, T3108-TMT1.6 elastomerlerinin MDR cihazı ile pişme prosesinde tork değerlerinin zamana bağlı değişimi incelenmiştir. Test plakaları bu eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda belirlenen $t_{90} + \%10$ süreleri dikkate alınarak basılmıştır. Kür eğrileri Şekil 4.1 'de verilmiştir. Örneklerin MDR eğrileri 3 tekrarlı olarak yapılmış ve Tablo 4.1 'de belirtilen reometrik sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.1. T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16 Tork-zaman eğrileri

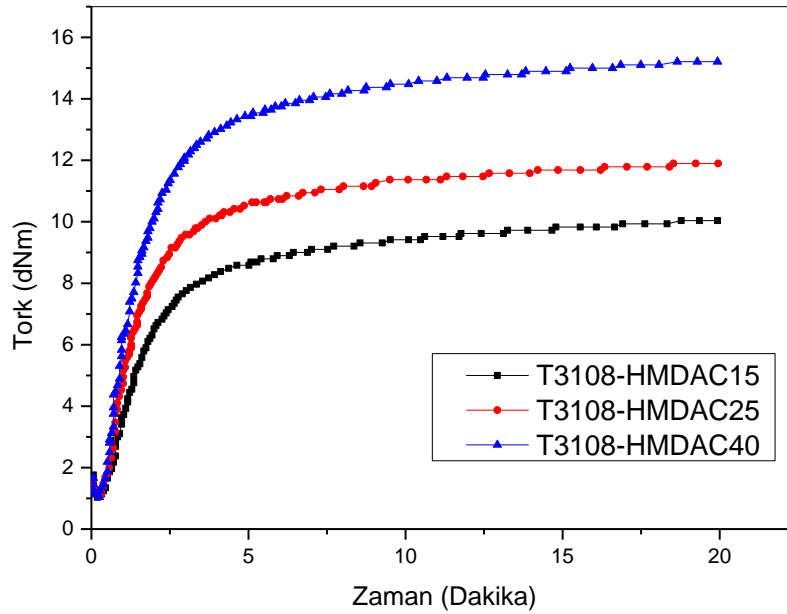
TMT içeriği arttıkça t_{s2} değerinin azaldığı ve t_{90} değerinin, maksimum tork değerinin ve M_H-M_L değerlerinin arttığı görülmüştür. Kür hızı indeksi (CRI) değeri ise pişirici miktarının artması ile azalmıştır. Kür hızı indeksi vulkanizasyon hızının bir ölçüsü olarak değerlendirildiğinde, vulkanizasyon hızının pişirici kimyasalın miktarı arttıkça azaldığı söylenebilir. Diğer yandan TMT miktarı ile M_H-M_L değerlerinin artmış olması sebebiyle çapraz bağlanma oranının arttığı yönünde bir değerlendirme yapılabilir. Çapraz bağ oranının artıp artmadığına ilişkin yapılan diğer çalışmalar ileride açıklanacaktır.

Tablo 4.1. T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16 kür parametreleri

	Pişirme Sıcaklığı : 190 °C		
Kür Parametreleri	T3108-TMT08	T3108-TMT12	T3108-TMT16
M_L (dNm)	0,9	1,0	0,94
M_H (dNm)	8,6	10,4	13,4
t_{s2} (dk)	0,86	0,81	0,7
t_{90} (dk)	5,0	5,5	6,2
M_H-M_L (dNm)	7,7	9,4	12,5
CRI(dk ⁻¹)	24,0	21,2	18,2

HMDAC pişirici kimyasalı; 1,5, 2,5 ve 4 phr oranlarında GECO kauçuğuna eklenmiş ve yine pişirici kimyasal miktarının malzemenin pişme karakterine, mekanik özelliklerine ve malzemedeki yapısal değişikliklere nasıl etki ettiği araştırılmıştır.

Pişirici kür ajanı olarak hekzametilen diamin karbamat kullanılarak Tablo 3.2 'de verilmiş reçetelere göre hazırlanan T3108-HMDAC1.5, T3108-HMDAC2.5 ve T3108-HMDAC4.0 hamurları içinde MDR cihazı ile pişme sırasında tork değerinin zamana bağlı değişimi incelenmiş, pişme süreleri bu testin sonucuna göre $t_{90} + \%10$ süreleri dikkate alınarak belirlenmiştir. Kür eğrileri Şekil 4.2 'de verilmiştir. Örneklerin MDR eğrileri 3 tekrarlı olarak yapılmış, eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda Tablo 4.3 'de verilen reometrik sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4. 2. Hekzametilen Diamin Karbamat kullanılarak hazırlanan GECO-T3108 hamurlarının tork-zaman grafikleri.

HMDAC içeriği arttıkça ts_2 değerinin ve t_{90} değerinin azaldığı, maksimum tork değerinin ve M_H-M_L değerlerinin arttığı görülmüştür. Kür hızı indeksi değeri ise TMT'den farklı olarak pişirici miktarının artması ile artmıştır. Pişirici miktarının artmasıyla CRI değerinin azalması çok gözlenen bir durum değildir. Bunun sebebinin ileriki aşamalarda yapılacak çalışmalar sonucunda açıklık kazanılacağı düşünülmektedir. Diğer yandan (M_H-M_L) değerlerinin artmış olması nedeniyle çapraz bağlanma oranının arttığı yönünde bir değerlendirme yapılabilir. Çapraz bağ oranının artıp artmadığına ilişkin çalışmalar da sonraki bölümlerde bahsedilen çalışmalar ile netlik kazanmıştır.

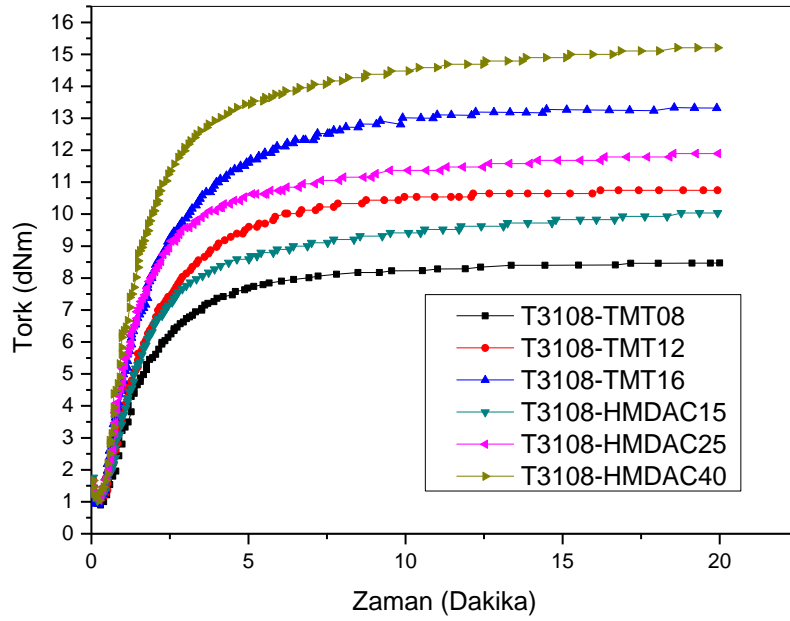
Tablo 4.2. Hekzametilen diamin karbamat kullanılarak hazırlanan GECO-T3108 hamurlarının MDR eğrilerinden elde edilen kür parametreleri

Pişme sıcaklığı :190 °C			
Kür Parametreleri	T3108-HMDAC15	T3108-HMDAC25	T3108-HMDAC40
M_L (dNm)	1,0	1,0	1,0
M_H (dNm)	9,9	11,8	14,9
t_{s2} (dk)	0,8	0,7	0,6
t_{90} (dk)	7,5	6,5	6,2
M_H-M_L (dNm)	8,9	10,7	13,9
CRI(dk ⁻¹)	15,0	17,3	17,9

Epiklorohidrin esaslı polimerlerin kurlştırilmesinde bugüne kadar genellikle Etilentiyöüre (ETU) kullanılmasına rağmen Reach mevzuatına göre ETU'nun elastomer üretiminde yasaklı kimyasallardan birisi olması sebebiyle ETU'nun kullanıldığı sistemlerde pişirici olarak alternatif kimyasalların kullanılması üzerinde çalışmalar başlatılmıştır. Daha önce Soydaş ve Şen tarafından yapılan bir çalışmada (2021) ECH homo ve ter polimeri olan sırasıyla DP-5245 ve GECO T3108 de ETU ve TMT sistemi ile elde edilen elastomerlerin özellikleri karşılaştırılmış ve TMT kullanımının ECH elastomerlerinin hazırlanmasına yaptığı katkılar açıklanmıştır[43]. Bu tez kapsamında ise pişirici sistem olarak TMT'nin yanı sıra yine klorlu polimerlerin pişirilmesinde sıklıkla kullanılan HMDAC kullanılmış ve HMDAC 'nin ECH polimerlerinin pişme özelliklerine nasıl katkı yaptığı araştırılmaya çalışılmıştır. Bu karşılaştırmayı yapabilmek için önce yukarıda TMT ve HMDAC ile elde edilen pişme eğrileri karşılaştırılmıştır. Hazırlanan tüm sistemlerin pişme eğrileri Şekil 4.3'de verilmiştir. Karışımda birbirine yakın oranda yani 1,6 phr oranında TMT kullanılarak hazırlanan T3108-TMT1.6 hamuru ile 1,5 phr oranında HMDAC kullanılmış olan T3108-HMDAC1.5'in pişme eğrileri karşılaştırıldığında T3108-TMT1.6 sisteminin delta tork değerinin (12,5 dNm) T3108-TMT1.6 'i delta tork değerinden (8,9 dNm) daha büyük olduğu görülmüştür. Bu sonuç TMT 'nin HMDAC 'dan daha etkin bir pişirici olduğunu göstermektedir. HMDAC

oranının daha da düşürülmesi durumunda kür derecesinin daha da düşmesi söz konusu olduğu için daha önce HMDAC ile yapılan çalışmalar dikkate alınarak 1,5 phr dan daha yüksek derişimlerde kullanılması gerektiği düşünölmüş ve oranı 2,5 ve 4,0 phr'a çıkartılmıştır. Şekil 4.3 'de verilen kür eğrileri dikkate alındığında kürleşme derecesinin bir başka deyişle çapraz bağlanma veriminin aşağıdaki sıraya göre değiştii bulunmuştur: T3108-TMT08 < T3108-HMDAC15 < T3108-TMT12 < T3108-HMDAC25 < T3108-TMT16 < T3108-HMDAC40

Bu artışın hazırlanan elastomerin çapraz bağlanmaların artmasından kaynaklandığı daha sonra verilecek olan çapraz bağ yoğunluğu çalışması ile desteklenmiştir.



Şekil 4.3. T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16, T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40 tork-zaman eğrileri

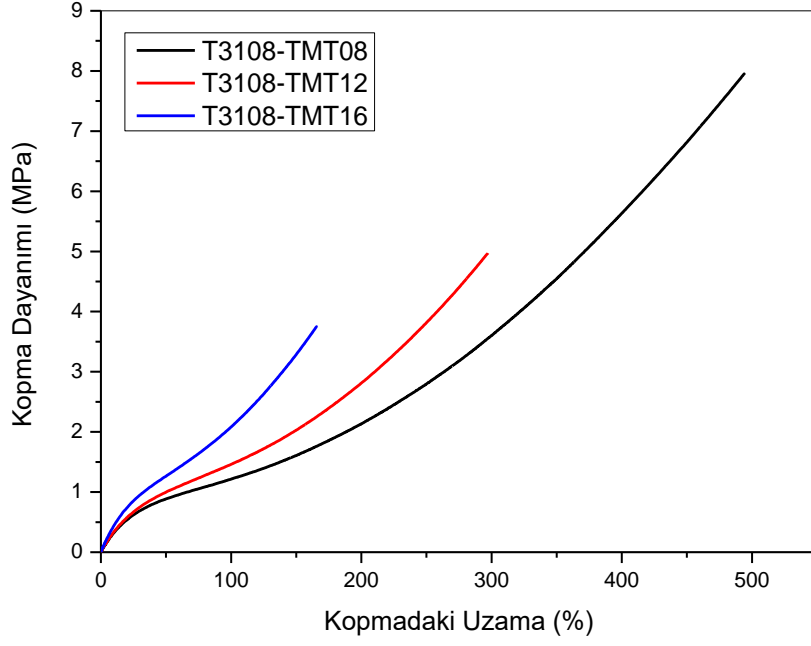
Reometre eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler karşılaştırmalı olarak Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Kauçuk hamurlarının reometre eğrilerinden elde edilen kür parametreleri

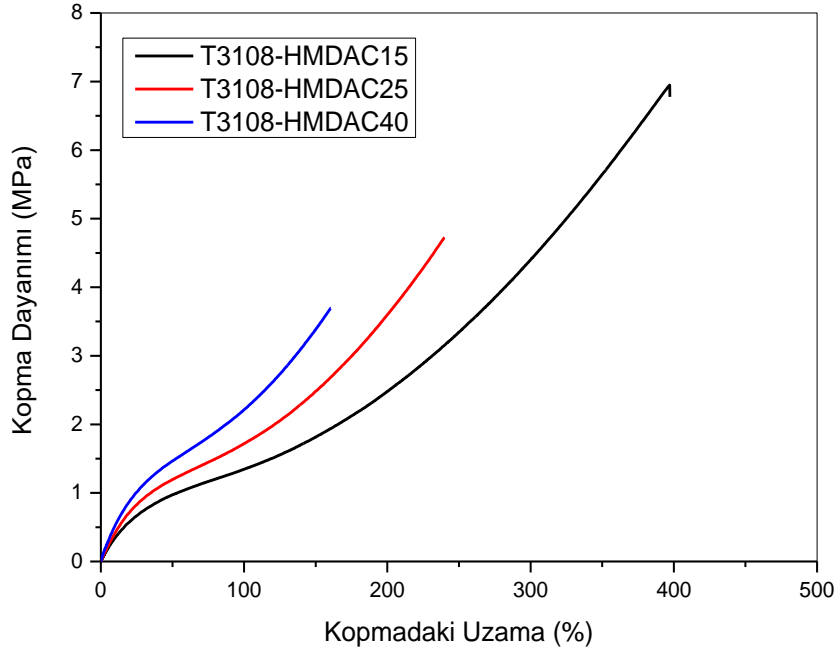
Pişme sıcaklığı :190 °C						
	T3108- TMT08	T3108- TMT12	T3108- TMT16	T3108- HMDAC15	T3108- HMDAC25	T3108- HMDAC40
ML(dNm)	0,9	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0
MH(dNm)	8,6	10,4	13,4	9,9	11,8	14,9
Ts2(dk)	0,86	0,8	0,7	0,8	0,7	0,6
T90(dk)	5,0	5,5	6,2	7,5	6,5	6,2
M _H - M _L (dNm)	7,7	9,4	12,5	8,9	10,7	13,9
CRI(dk ⁻¹)	24,0	21,2	18,2	15,0	17,3	17,9

4.1.2 Pişirici Tipinin GECO-T3108 Elastomerlerinin Mekanik Özelliklerine Etkisi

Epiklorohidrin terpolimerinin farklı oranlarda TMT ve HMDAC kullanılarak hazırlanan karışımları $t_{90} + \%10$ süresinde, 2 mm kalınlıkta, hidrolik sıcak preste pişirilmiş, hazırlanan test plakalarından ISO 37 tip 2'ye göre çıkartılan papyonlar kullanılarak gerilim-gerinim testleri ile mekanik özellikler incelenmiştir. Gerilim-gerinim testlerinde evrensel test cihazı kullanılmıştır. Elastomerlerin mekanik test gerilim-gerinim eğrileri Şekil 4.4, 4.5'de verilmiştir.

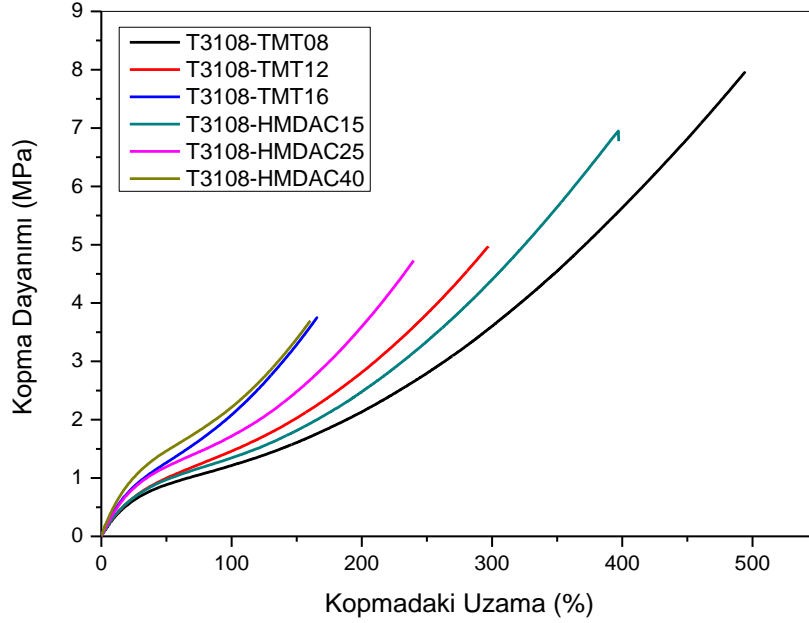


Şekil 4.4. T3108-TMT08,T3108-TMT12,T3108-TMT16 kopma dayanımı-kopmadaki uzama eğrileri



Şekil 4.5. T3108-HMDAC15,T3108-HMDAC25,T3108-HMDAC40 kopma dayanımı-kopmadaki uzama eğrileri

Farklı oranlarda TMT ve HMDAC kullanılarak hazırlanan elastomerlerin gerilim-gerinim eğrileri karşılaştırmalı olarak toplu halde Şekil 4.6'da verilmiştir. Tablo 4.4'de, iki sistemin gerilim-gerinim test sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.6. T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16, T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40 kopma dayanımı-kopmadaki uzama eğrileri

Tablo 4.4. TMT ve HMDAC sistemlerinin birbiriyle karşılaştırmalı mekanik test sonuçları

Karışım Kodu	Elastik Modül [MPa]	Kopma dayanımı [MPa]	Kopmadaki uzama [%]
T3108-TMT08	3,44±0,2	7,72±0,45	496±26
T3108-TMT12	4,44±0,4	4,59±0,28	249±19
T3108-TMT16	4,98±0,3	4,07±0,45	172±16
T3108-HMDAC-15	4,02±0,1	6,87±0,40	390±11
T3108-HMDAC25	4,44±0,1	4,88±0,36	242±14
T3108-HMDAC40	5,70±0,1	3,41±0,40	151±17

Çekme deneyinden elde edilmiş elastik modül değerleri incelendiğinde, pişirme eğrilerinde gözlenen $T3108-TMT08 < T3108-HMDAC15 < T3108-TMT12 < T3108-HMDAC25 < T3108-TMT16 < T3108-HMDAC40$ sıralamasının elastik modül için de geçerli olduğu görülmüştür.

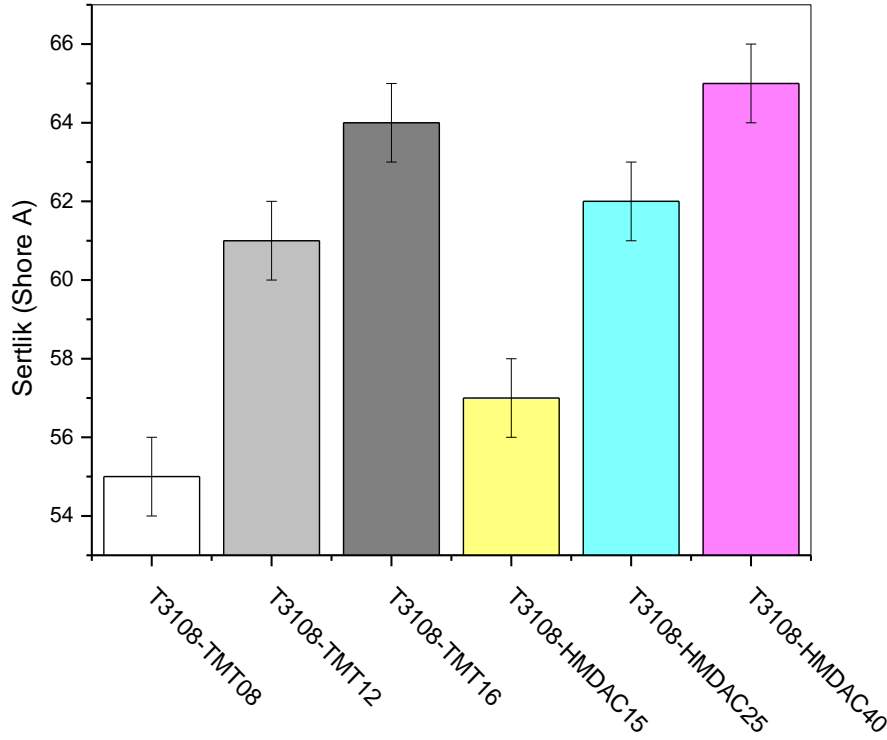
T3108-TMT08 ile T3108-TMT16'nın elastik modül değerleri karşılaştırıldığında, iki katına çıkarılmış pişirici ajan miktarı ile modül değerinin 3,44 MPa'dan 4,98 MPa 'a arttığı, başka bir ifadeyle %44' lük bir artış gösterdiği görülmüştür. T3108-HMDAC15 ile T3108-HMDAC40 karşılaştırıldığında ise, HMDAC oranı 2,6 katına çıkartıldığında modül değerinin 4,02 MPa'dan 5,7 MPa 'a çıktığı, %43' lük bir artış olduğu gözlenmiştir.

Pişirici miktarının artmasıyla aynı eğilimin kopmadaki uzama ve kopmadaki kuvvet için de geçerli olduğu ve kopmadaki uzama ve kopma dayanımının $T3108-TMT08 > T3108-HMDAC15 > T3108-TMT12 > T3108-HMDAC25 > T3108-TMT16 > T3108-HMDAC40$ sıralaması ile değiştiği tespit edilmiştir.

Modül değerinin artması ve uzamanın azalması çapraz bağ yoğunluğunun değişiminin bir sonucudur. Elastomerin çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla kopma dayanımında sistematik bir şekilde giderek azalması oldukça ilginçtir. Bu mekanik özellikler, çapraz bağlanmaların elastomerik yapıyı daha kırılğan hale getirdiğini göstermektedir.

4.1.3 Pişirici Sistemin Sertlik Üzerine Etkisi

Farklı oranlarda TMT ve HMDAC kullanılarak hazırlanan GECO-T3108 elastomerlerinin sertlik değerlerinin değişimi Şekil 4.7 'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi hem TMT için, hem de HMDAC için pişirici oranının artmasıyla sertlik değerinin hızla arttığı görülmüştür. 0,8 phr TMT kullanılmış sistem için 55 olan Shore A değeri 1,6 phr TMT kullanılmasıyla 64 değerine artmış, %16'lık artış göstermiştir. 1,5 phr HMDAC kullanılan sistemde ise 56 olan sertlik değeri ise 4 phr HMDAC kullanıldığında 65 değerine çıkmış, bu sistemde de %16'lık artış görülmüştür. Sertlik değerinin pişirici miktarının artmasıyla artması yine çapraz bağlanma reaksiyonlarının artmasının bir sonucudur.



Şekil 4. 7. T3108-TMT(08,12,16), T3108-HMDAC(15,25,40) Shore (A) Sertlikleri

Sertlik değerinin artışının daha önce reolojik ve mekanik testlerde gözlenen T3108-TMT08 < T3108-HMDAC15 < T3108-TMT12 < T3108-HMDAC25 < T3108-TMT16 < T3108-HMDAC40 sıralaması ile aynı eğilimi izlediği tespit edilmiştir.

4.1.4 Pişirici Sistemin GECO polimerlerinin Çapraz Bağ Yoğunluğuna Etkisi

Yukarıda verilen reolojik ve mekanik çalışmaların sonunda elde edilen bulgular pişirici sistem olan TMT ve HMDAC oranı artırılarak GECO elastomerlerinin özelliklerinin kontrollü olarak değiştirilebileceğini göstermiştir. Bu değişimin elastomerin çapraz bağ yoğunluğundan kaynaklanıp kaynaklanmadığını anlamak amacıyla elde edilen tüm elastomer sistemlerinin çapraz bağ yoğunluğu (ÇBY) değerleri farklı yöntemler kullanılarak hesaplanmıştır.

a. Mooney Rivlin Metodu ile Çapraz Bağ Yoğunluğunun Bulunması

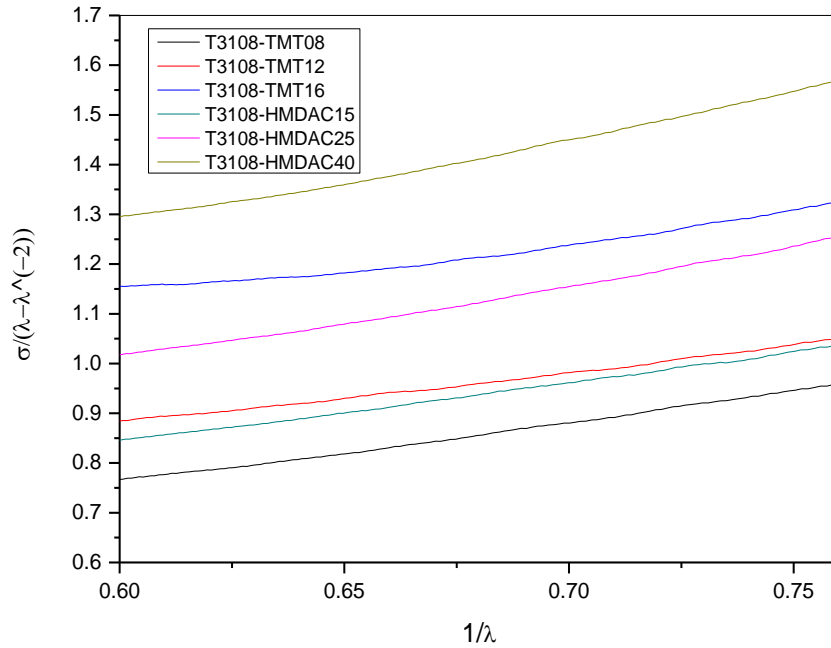
GECO elastomerlerinin çapraz bağ yoğunluğu önce evrensel test cihazı ile yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen gerilim-gerinim eğrileri ve kauçuk elastiklik teorisinden türetilmiş olan Eşitlik 4.1 ve Eşitlik 4.2' deki Mooney-Rivlin eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

Mooney Rivlin metoduna göre, σ , örneğin deformasyon öncesindeki kesit alanı esas alınarak hesaplanan çekme gerilmesi, λ 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 λ^{-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 (ν_e) ile ilişkilidir. C_1 ve ν_e arasında ilişki ise Eşitlik 4.2 'de verilmiştir.

$$\frac{\sigma}{\lambda-\lambda^{-2}} = C_1 + C_2\lambda^{-1} \quad (\text{Eşitlik 4.1})$$

$$\nu_e = \frac{C_1}{RT} \quad (\text{Eşitlik 4.2})$$

Tüm elastomerler için λ^{-1} karşı çizilen $\sigma/(\lambda-\lambda^{-2})$ eğrileri Şekil 4.8 'da verilmiştir. Eğrilerin y eksenini kesim değerinden C_1 değeri ve buradan ν_e değeri bulunmuştur. Hesaplanan değerler Tablo 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.8. TMT ve HDMAC elastomerlerinin Mooney Rivlin Eğrileri

Tablo 4.5'den görüldüğü gibi, TMT ve HMDAC oranı arttıkça çapraz bağ yoğunluğu artmaktadır. Bu sonuç, şu ana kadar pişirici oranının artması sonucunda gözlenen tüm değişikliklerin kaynağının çapraz bağ yoğunluğu olduğu sonucunu desteklemiştir. Elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğunun diğer özelliklerde olduğu gibi T3108-

TMT08<T3108-HMDAC15<T3108-TMT12<T3108-HMDAC25<T3108-TMT16<T3108-HMDAC40 sıralaması ile değiştiği görülmüştür.

Tablo 4.5. Mooney Rivlin ile hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları

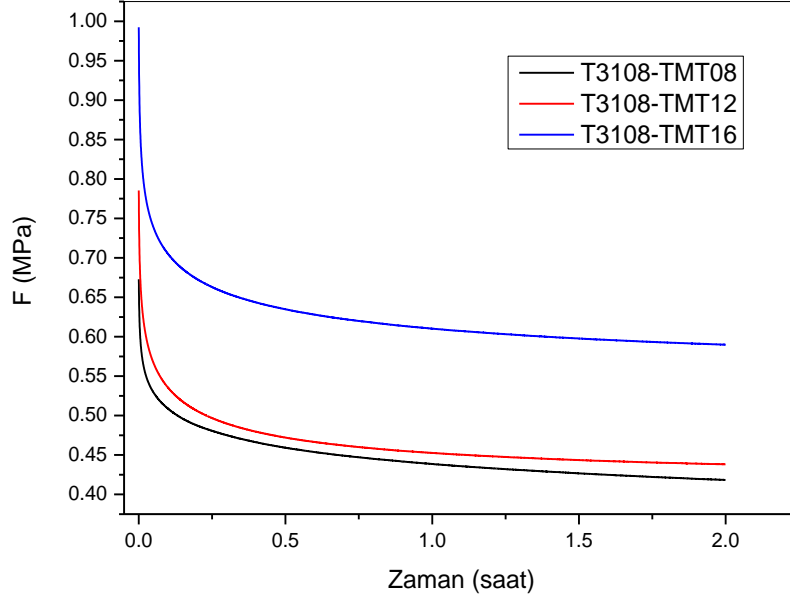
	TMT08	TMT 12	TMT 16	HMDAC 15	HMDAC 25	HMDAC 40
BY (mol/m ³)	88,8	137,2	161,3	100,9	141,3	161,4

b. Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşemesi (TSSR) Testi ve Elastomerlerin apraz Bağ Yoğunluğu açısından Değerlendirme

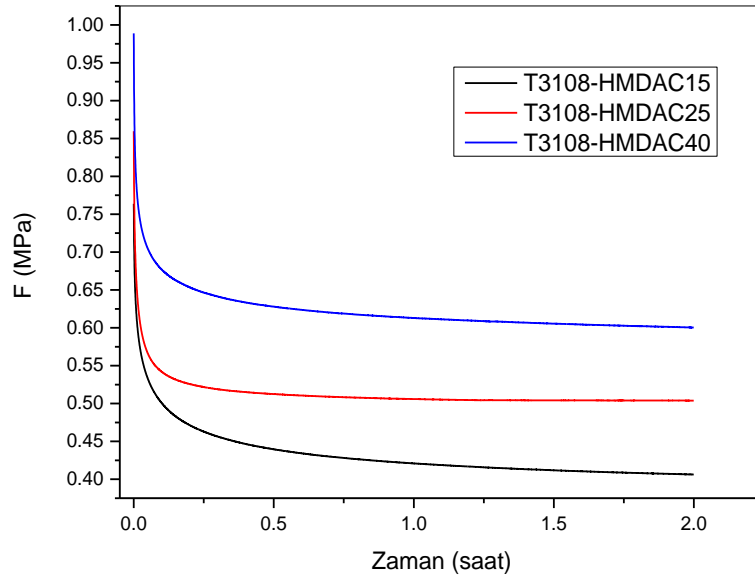
Sıcaklık taramalı gerilme gevşeme(durulma) reometresi (TSSR-Metre) ile, izotermal olmayan gerilim gevşemesi ve izotermal gevşeme deneyleri gerçekleştirilmektedir. TSSR-Metre, malzemelerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan, nispeten yeni bir yöntemdir. Deneysel alışmada Brabender marka TSSR-metre cihazı kullanılarak hem izotermal, hem de izotermal olmayan koşullar altında elastomerlerin davranışları incelenmiştir.

Yöntemde, öncelikle sıcaklık kontrolü yapılan fırın alanına, ASTM G154-05 standardında, 75 mm boyutunda papyon şeklinde (ISO Tip 2), 4 mm eninde, 2 mm kalınlığındaki örnek yerleştirilerek %50 gerdirme yapılır ve oda sıcaklığında (23  C) 2 saat süreyle bekletilir. Elastik malzemeler sabit sıcaklıkta gerdirildiği durumda, verilen etkiye karşı bir direnç veya tepki davranışı gösterir. Malzeme ilk konumuna dönme eğilimindedir. Bu, durulma davranışı olarak tanımlanır. Bu aşamada izotermal şartlarda malzemenin durulma davranışı ve zincir hareketlerinin değişiminin belirlenmesi amacıyla σ_s değerleri ölçülür. σ_s , izotermal şartlarda kauçuk numunenin boyunu %50 uzatmak için uygulanması gereken gerilim değerleri olarak tanımlanır. Bu parametre çapraz bağ yoğunluğu ile ilişkili bir büyüklüktür. Çapraz bağ yoğunluğunun artması ile kauçuk zincirleri birbirine yaklaştığından malzemenin %50 oranında gerilebilmesi için gereken gerilim değerleri de artmaktadır. Bundan dolayı da uygulanan gerilimin durulması daha zor gerçekleşir, bir başka deyişle, durulma oranı azalır. Çapraz bağ yoğunluğu arttığıca malzemenin durulma davranışı azalacağından F(gerilim)-t(zaman) eğrisi malzemenin çapraz bağ yoğunluğu açısından bir değerlendirme yapabilmeyi sağlar [52-56].

TMT ve HMDAC pişirici kimyasallarıyla hazırlanmış elastomerlerin izotermal (25  C) ve izotermal olmayan gerilim gevşemesi davranışları TSSR cihazı ile incelenmiş, örneklerin mutlak izotermal durulma eğrileri şekil 4.9 ve şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.9. T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16 elastomerlerinin mutlak izotermal durulma eğrileri



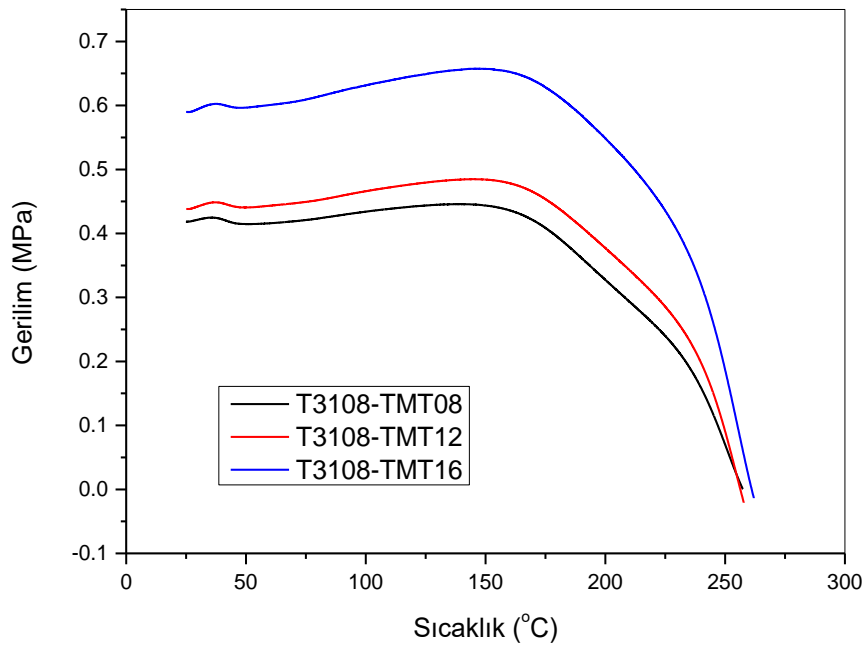
Şekil 4.10. T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40 elastomerlerinin mutlak izotermal durulma eğrileri

Malzemenin zincir hareketlerinin dengeye geldiği öngörülen 2 saat sonunda örnek 2 °C/dak hızında, izotermal olmayan şartlarda 300 °C'ye kadar ısıtılarak zincir hareketlerinin değişimi ve durulma davranışı gözlenir. Isıtma sonunda, izotermal olmayan şartlardaki F/F_0 (%50 gerdirme sırasında uygulanan başlangıç gerilimine göre normalize edilmiş gerilim değeri) – T(Sıcaklık) eğrisi elde edilir. İzotermal

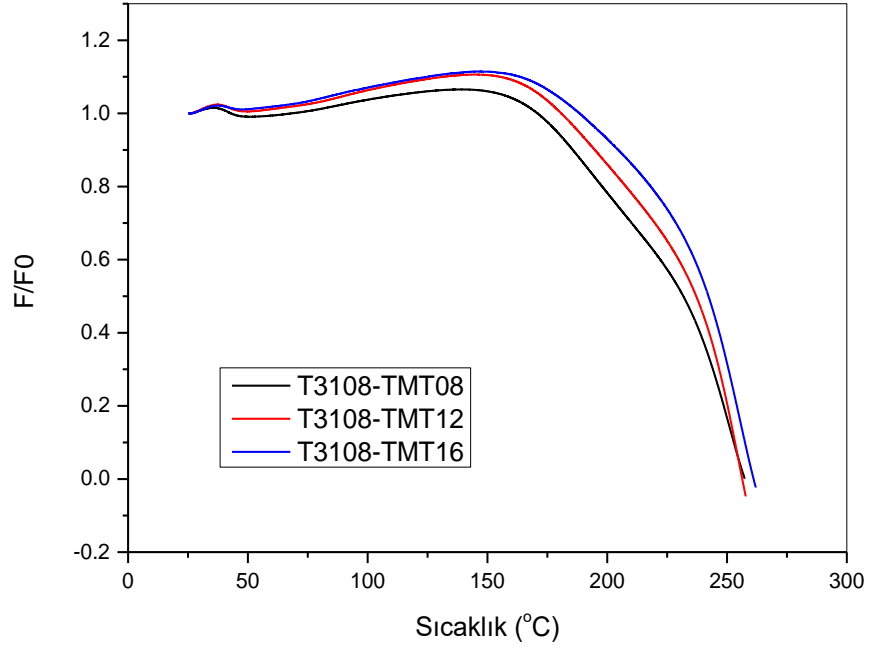
olmayan(anizotermal) şartlarda yapılan deneyde, deneyin başlangıç aşamasındaki düşük sıcaklıklarda, sıcaklık artışıyla entropik değişimlere bağlı olarak malzemedeki düzenlenme ile gerilim değeri artabilir.

Anizotermal şartlarda malzemelerin ilk gerilim değeri σ_0 olarak tanımlanır. TSSR index değeri, malzemenin elastikliğinin ölçüsü hakkında fikir veren bir parametre olup, $F/F_0 - T$ grafiğinde eğri altında kalan alandan hesaplanır. Malzemenin tamamen ideal davranışı göstermesi ve tamamıyla elastik olması durumunda TSSR indeks değerinin “1” olması beklenir. Sıcaklık artışı ile meydana gelen gerilim değeri değişimlerine bağlı olarak gerilim değeri düşüşlerinin başlangıç değerine göre oransal azalış değerlerine bağlı olarak T_{10} , T_{50} , T_{90} sıcaklık değerleri cihazdan okunabilir. Malzemenin anizotermal (2.) aşamada ilk gerdirmedeki gerilim(F) değeri, malzeme dayanıksız, ikincil etkileşimleri iyi olmayan özellikte, yüksek oranda sünek olan durulma davranışı gösteriyorsa düşük sıcaklıklarda hızlı bir şekilde azalacaktır.

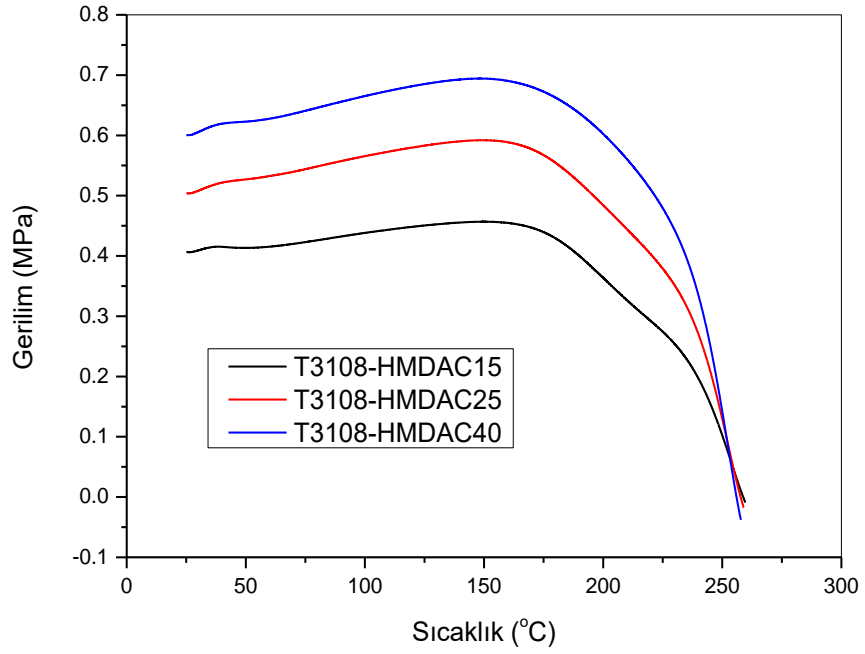
GECO elastomerlerinin anizotermal şartlardaki Gerilim-Sıcaklık eğrileri ve normalize edilmiş durulma eğrileri Şekil 4.11-4.14’de verilmiştir. İzotermal ve izotermal olmayan koşullardaki gerilim-gevşeme sonuçları ise Tablo 4.6’da gösterilmiştir.



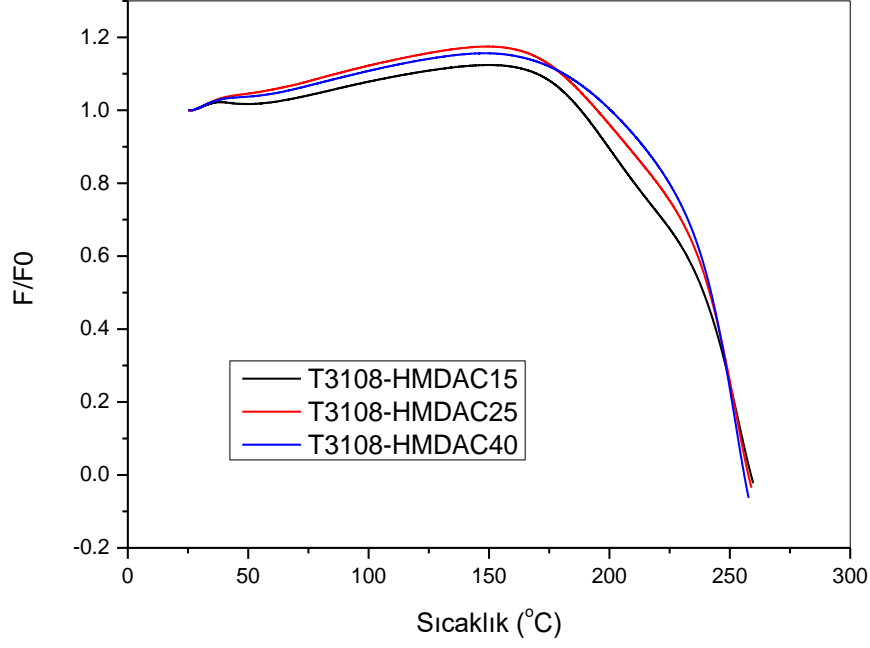
Şekil 4.11. T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16 elastomerlerinin anizotermal durulma eğrileri



Şekil 4.12. T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16 elastomerlerinin normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri



Şekil 4.13. T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40 anizotermal durulma eğrileri



Şekil 4. 14. T3108-HMDAC15,T3108-HMDAC25,T3108-HMDAC40 Normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri

Tablo 4. 6. GEKO elastomerlerinin izotermal ve izotermal olmayan koşullarda gerilim-gevşeme sonuçları

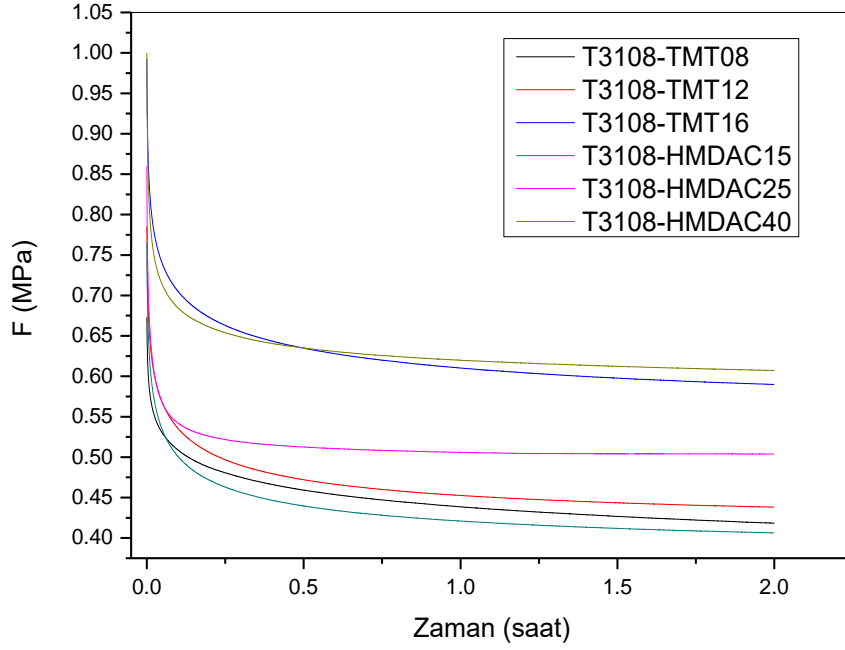
Elastomer	σ_s	σ_0	T10	T50	T90	Integral	TSSR Index	κ_0	Çapraz Bağ Yoğunluğu (Cihazın hesapladığı)	Çapraz Bağ Yoğunluğu (Eğrinin eğiminden hesaplanan)
Birim	MPa	MPa	°C	°C	°C	K	-	Pa/K	mol/m ³	mol/m ³
TMT08	0,67	0,42	186	232	253	204	0,89	696	79,3	91,5
TMT12	0,79	0,44	195	237	253	213	0,94	1075	122,5	134,5
TMT16	0,99	0,59	205	242	257	221	0,95	1391	158,5	174,3
HMDAC15	0,76	0,41	199	239	255	219	0,95	981	111,8	112,1
HMDAC25	0,86	0,5	208	242	255	229	1	1282	146,2	156,1
HMDAC40	0,99	0,6	214	242	253	229	1	1433	163,3	180,0

TMT sisteminde, izotermal şartlardaki başlangıç gerilimi(σ_s), pişirici miktarı artışına paralel olarak 0,67 MPa'dan 0,99 MPa değerine çıkmış, %33'lük bir artış göstermiştir. Benzer şekilde HMDAC sisteminde de bu değer, 0,76 MPa'dan 0,99 MPa'a artmış, %30'luk artış göstermiştir. TMT sisteminde, σ_0 değeri(İzotermal olmayan şartlardaki başlangıç gerilimi), pişirici miktarı artışına paralel olarak 0,42 MPa'dan 0,59 MPa değerine çıkmış, %40'lık bir artış göstermiştir. Benzer şekilde HMDAC sisteminde de bu değer, 0,41 MPa'dan 0,6 MPa'a artmış, %46'lık artış göstermiştir. Hem izotermal

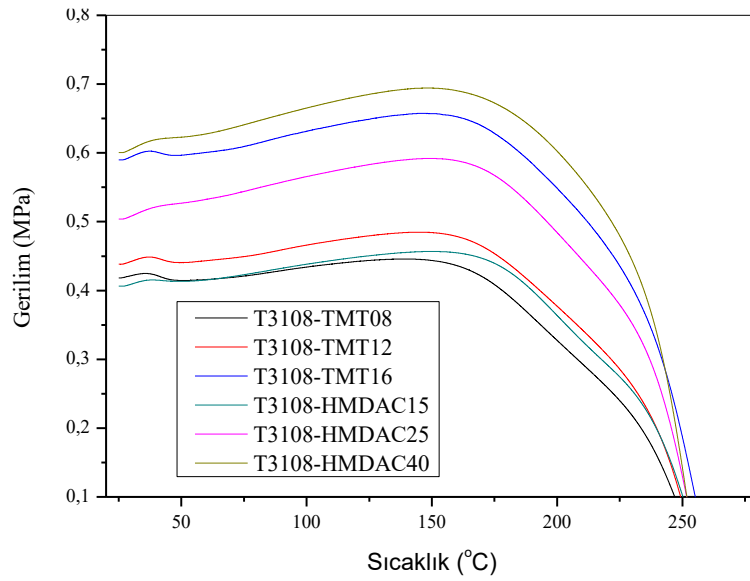
şartlarda, hem de izotermal olmayan şartlarda başlangıç gerilim değerlerindeki bu artışlar, çapraz bağ yoğunluğunun artışına bağlı olarak gerdirmenin artmış olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır.

İzotermal olmayan şartlarda, gerilim-sıcaklık eğrisinin başlangıç eğiminden cihazın kendi verisine göre çapraz bağ yoğunluğu değerleri elde edilmiştir. Anizotermal şartlardan elde edilen gerilim-sıcaklık eğrilerinde, gerilim değerleri, başlangıçta reçine ve yağ erimesine bağlı olduğu öngörülen nedenlerle küçük artışlar göstermiş, dolayısıyla cihazdan alınan ÇBY değerlerinde küçük sapmalar olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle, grafiğin başlangıç eğrilerde görülen bu saplamalar sonrasındaki eğim değerleri hesaplanarak çapraz bağ yoğunlukları bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre, TMT sisteminde çapraz bağ yoğunluğu 91,51'den 174,34 mol/m³ 'e, HMDAC sisteminde 112,1'den 180,0 mol/m³'e çıkmış, sırasıyla %90 oranında ve %61 oranında artış olduğu görülmüştür. TSSR cihazından alınan verilerle hesaplanmış çapraz bağ yoğunlukları ile, Mooney-Rivlin metoduyla hesaplanmış çapraz bağ yoğunluk değerleri, birbiriyle uyumlu ve benzerdir.

T₁₀, T₅₀ ve T₉₀ değerleri izotermal olmayan şartlarda, sıcaklık taramalı gerilme durulma esnasında elastomerlerin başlangıç gerilim değerlerinin %10, %50 ve %90 oranlarında düşüş gösterdiği sıcaklıkları ifade eder. T₁₀, T₅₀ değerlerine bakıldığında, tüm sistemlerde pişirici miktarı arttıkça bu değerlerin de arttığı, T₉₀ değerlerinde ise HMDAC sisteminde pişirici miktarı arttıkça azalış yönünde eğilim görüldüğü anlaşılmıştır. İki sistemin birbiriyle karşılaştırmalı eğrileri, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4. 15. TMT ve HMDAC sistemlerinin karşılaştırmalı anizotermal durulma eğrileri



Şekil 4. 16. TMT ve HMDAC sistemlerinin karşılaştırmalı izotermal durulma eğrileri

İki farklı sistemde de pişirici miktarları arttıkça, σ_s , σ_o değerlerinin ve çapraz bağ yoğunluklarının arttığı saptanmıştır. TSSR ile hesaplanmış çapraz bağ yoğunluklarından, T3108-TMT08<T3108-HMDAC15<T3108-TMT12<T3108-HMDAC25<T3108-TMT16< T3108-HMDAC40 sıralaması ile artış olduğu, Bu sonucun Mooney-Rivlin

metoduyla hesaplanmış ÇBY sonuçlarını desteklediği ve birbirine yakın değerlerin elde edildiği görülmüştür.

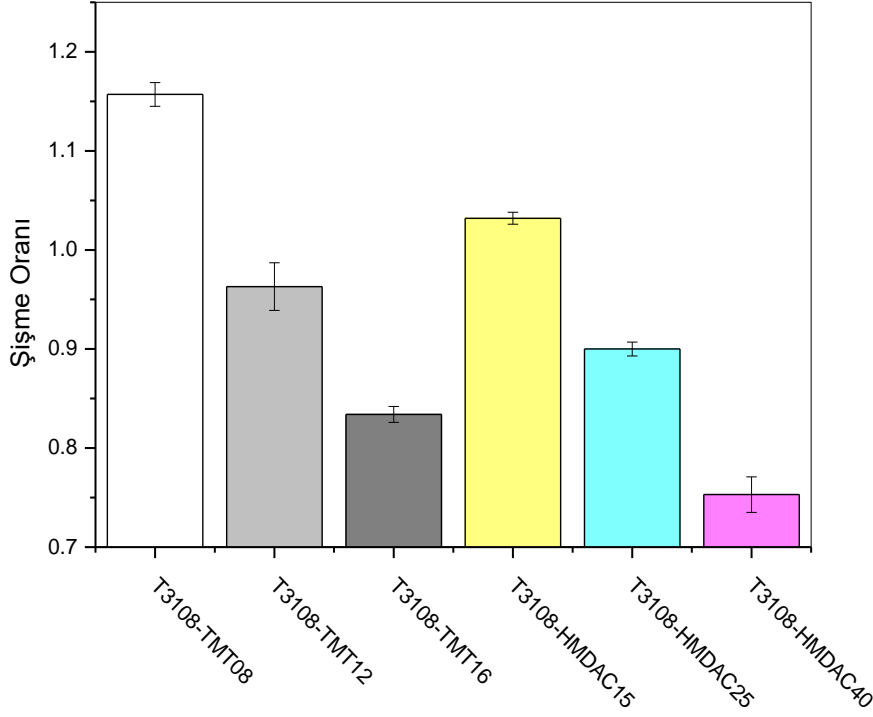
c. Şişme Testi ve Elastomerlerin Polimer-Çözücü Etkileşim Parametresinin Farklı Çapraz Bağ Yoğunlukları İçin Belirlenmesi

Farklı phr oranlarında TMT ve HMDAC pişirici kimyasalları kullanılarak hazırlanan elastomerler, çözücü olarak aseton kullanılarak şişme testine tabi tutulmuştur. Elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğu temelde Flory-Rehner eşitliği olarak da bilinen denge hacim şişme yöntemi ile tespit edilebilir. Bu yöntem elastomerin 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 olacağı da söylenebilir [24,45].

Yapılan deneysel çalışmada örnekler uygun çözücü ortamında dengeye gelene kadar, 24 saat süreyle, bekletilmiş, deneyin öncesinde ve sonrasında elastomerler tartılmıştır. Şişme oranı hesabında eşitlik 4.3 kullanılmıştır. Buna göre elastomerlerin şişme oranları Şekil 4.17’de gösterilmiştir.

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

Denklemden, m_2 , örneğin denge şişme ağırlığını; m_1 , şişme öncesi ağırlığını; Q , şişme oranını ifade eder.



Şekil 4. 17. TMT ve HMDAC kullanılarak hazırlanan elastomerleri şişme oranları.

Şekil 4.17’de gösterildiği gibi, TMT ve HMDAC pişirici kimyasalları ile farklı bileşimlerde hazırlanan elastomerlerin içerisindeki pişirici kimyasal miktarı arttıkça şişme oranının azaldığı anlaşılmıştır. Şişme oranlarındaki bu düşüşlerin, çapraz bağlanmanın artışına bağlı olarak çözücünün malzemeyi daha az çözebilmesinden kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

Literatürde, ECO ve GECO elastomerlerinin çözücü etkileşim parametresi aseton için mevcut değildir. Esasında bu elastomerlerin farklı çözücüler içerisindeki polimer-çözücü etkileşim parametreleri hakkında bir bilgiye ulaşamamıştır. Poli(epiklorohidrin) elastomerinin aseton için 100 °C’de verilmiş olan polimer-çözücü etkileşim sabiti (χ) 0,28, polietilen oksitin aseton içerisinde 100 °C’de verilmiş olan polimer-çözücü etkileşim sabiti (χ) ise 0,47 olarak tanımlanmıştır[46].

Bölüm 3.2.9 ‘da detaylandırıldığı gibi, çözücü polimer etkileşim sabiti, aseton çözeltisi için grup katkısı yöntemiyle teorik olarak hesaplanmış, hesaplanan bu değerle TSSR ölçümü sonucu çapraz bağ oranları belirlenmiş olan elastomerlerin çözücü-polimer etkileşim sabiti, deneysel çalışmadan elde edilen çapraz bağ yoğunluk değerleriyle karşılaştırılarak literatüre katkı sağlamak amaçlanmıştır.

Şişme analizleri ile çapraz bağ yoğunluğunun bulunması konusundaki ilk teoriler Flory ve Rehner tarafından geliştirilmiştir. Flory-Rehner eşitliklerine göre çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı (M_c) hesaplanır. Çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığının hesabı için yöntemle göre polimer malzeme, çözücü içerisine konularak denge şişme değeri bulunur, buna göre de çapraz bağ yoğunluğu hesaplanır. Çapraz bağ yoğunluğu M_c ile doğrudan ilişkilidir.[45]

Flory-Rehnel (Eşitlik 4.5) eşitliğinde, V_e çapraz bağ yoğunluğunu (mol/m^3), V_2 şişmiş örneğin hacim fraksiyonu, V_s çözücünün molar hacmini (m^3/mol) ve χ polimer-çözücü etkileşim sabitini ifade etmektedir. [45]

$$v_{2m} = [1 + \rho/\rho_w (w^{-1} - 1)]^{-1} \quad (\text{Eşitlik 4.4})$$

$$\overline{M}_c = - \frac{V_1 \left[v_{2m}^{1/3} - \frac{v_{2m}}{2} \right]}{v \left[\ln(1 - v_{2m}) + v_{2m} + \chi v_{2m}^2 \right]} \quad (\text{Eşitlik 4.5})$$

$$v_e = \frac{\rho}{M_c} \quad (\text{Eşitlik 4.6})$$

$$\rho_{(\text{GECO})}: 1,33 \times 10^6 \text{ g/m}^3$$

$$\rho_w (\text{aseton}(\text{çözücü}) \text{ yoğunluğu}) : 0,7846 \times 10^6 \text{ g/m}^3$$

w : şişmiş jel içinde polimerin ağırlık fraksiyonu: ilk ağırlık/son ağırlık

v_{2m} : denge şişme değerinde polimer hacim fraksiyonu

M_c : Çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlığı

\bar{v} : Polimerin spesifik hacmi($1/\rho$): $7,5188 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{g}$

V_1 : Şişirici sıvının molar hacmi: $7,4025 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$

χ_{GECO} : Flory polimer-çözücü etkileşim sabiti: 0,571

TSSR sonuçlarına göre elde edilmiş çapraz bağ yoğunlukları, Flory-Rehner eşitliğinde kullanılarak Tablo 4.7'de verilen çözücü-polimer etkileşim parametreleri hesaplanmıştır.

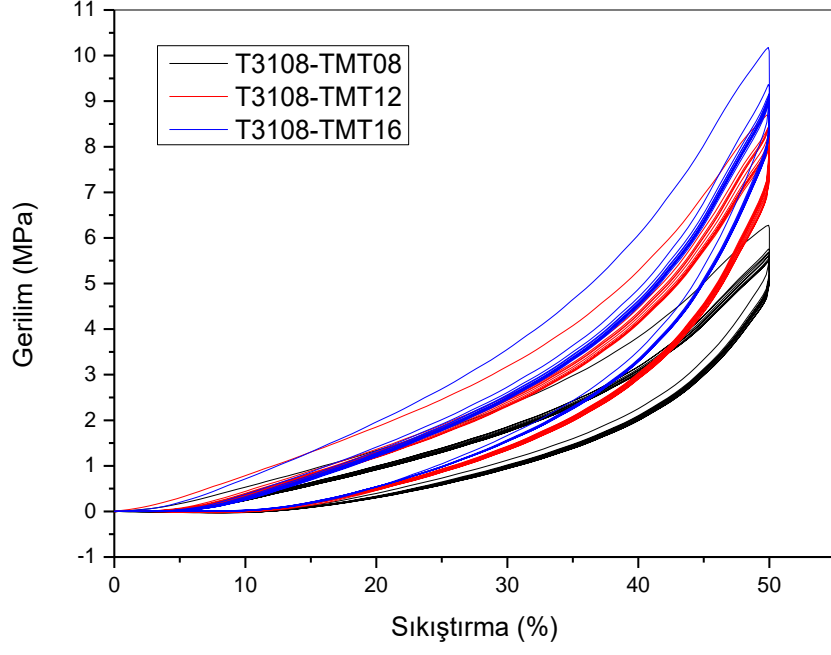
Tablo 4. 7. Flory Rehner eşitliğine göre hesaplanmış Aseton-GECO polimeri etkileşim sabiti

	GECO	T3108-TMT08	T3108-TMT12	T3108-TMT16	T3108-HMDAC15	T3108-HMDAC25	T3108-HMDAC40
χ	0,571	0,621	0,637	0,650	0,629	0,648	0,681

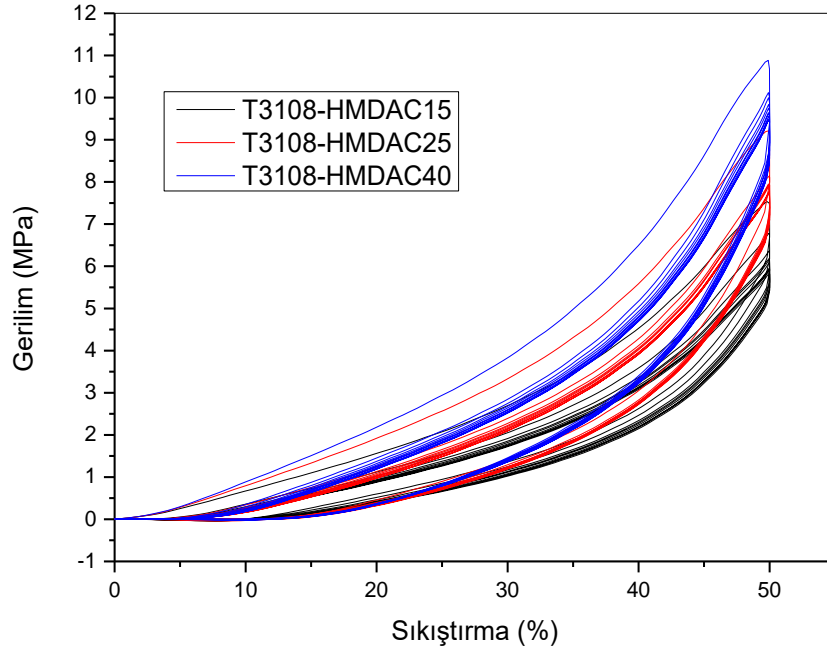
Bu sonuçlara göre, teorik olarak hesaplanan sabit ile elde edilen sonuçların birbirine yakın olduğu, TMT içeriği ve HMDAC içeriği arttıkça çapraz bağlanmanın artmasına bağlı olarak çözücü-etkileşim sabitinin de değiştiği ve arttığı görülmüştür. χ sabiti, çapraz bağ yoğunluğunun artışıyla olduğu gibi, T3108-TMT08<T3108-HMDAC15<T3108-TMT12<T3108-HMDAC25 <T3108-TMT16< T3108-HMDAC40 sıralamasına göre değişmiştir.

4.1.5 Pişirici Sistemin Enerji Sönümlenme Özellikleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Elastomerlerin döngüsel gerilim-gerinim davranışlarının belirlenmesi, elastomerlerin özellikle sönümlenme amaçlı kullanılması söz konusu olduğunda öne çıkmaktadır. TMT ve HMDAC içerikli GECO elastomerlerinin enerji sönümlenme özelliklerinin belirlenmesi ve pişirici kimyasal miktarına bağlı değişiminin belirlenmesi amacıyla, 50 mm/dakika sıkıştırma ve geri gelme hızında (6,72 Hz'de), 10 döngü olacak şekilde döngülü sıkıştırma testleri, evrensel test cihazı Zwick Z10 ile yapılmıştır. Çalışmada, 6 mm yüksekliğinde, 16 mm çapında 190 °C'de pişirilmiş elastomerler kullanılmıştır. Örneklerin %50 sıkıştırma-gerilim eğrileri Şekil 4.18, 4.19'da gösterilmiştir. %50 sıkıştırma testleri sonucu elde edilmiş maksimum gerilim (F_{max}) değerleri Tablo 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4. 18. T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16 elastomerlerinin 10 dögümlü sıkıştırma-kuvvet eğrileri



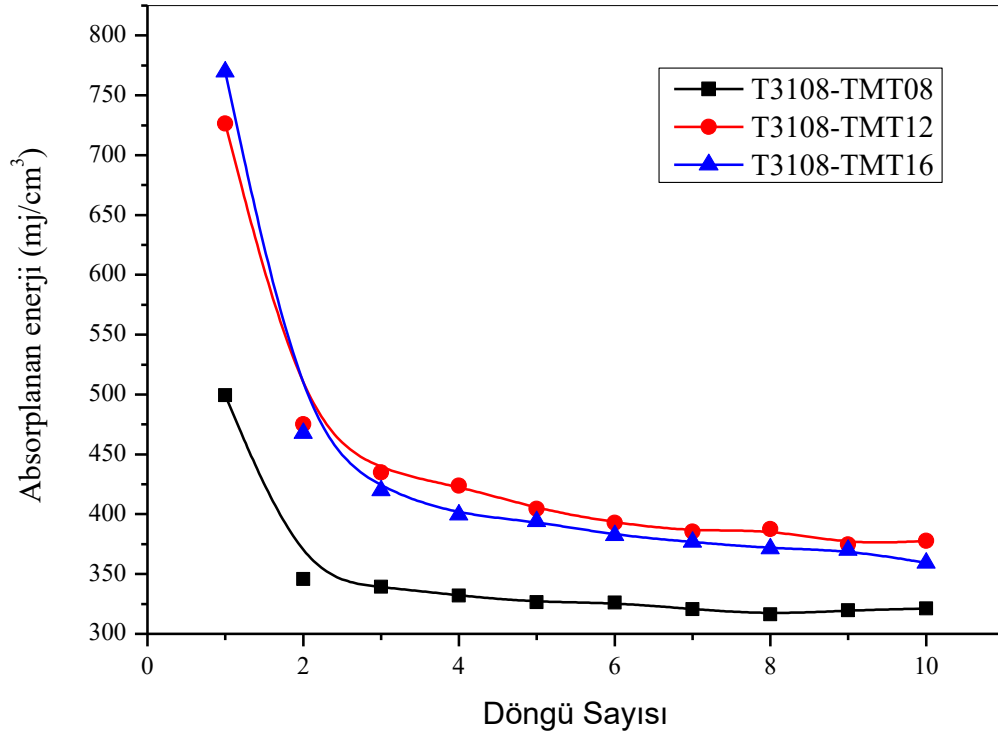
Şekil 4. 19. T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40 elastomerlerinin 10 dögümlü sıkıştırma-gerilim eğrileri

Tablo 4.8. T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40 elastomerlerinin % 50 oranında sıkıştırması sonucunda elde edilen eğrilerin maksimum gerilim (F_{max}) değeri

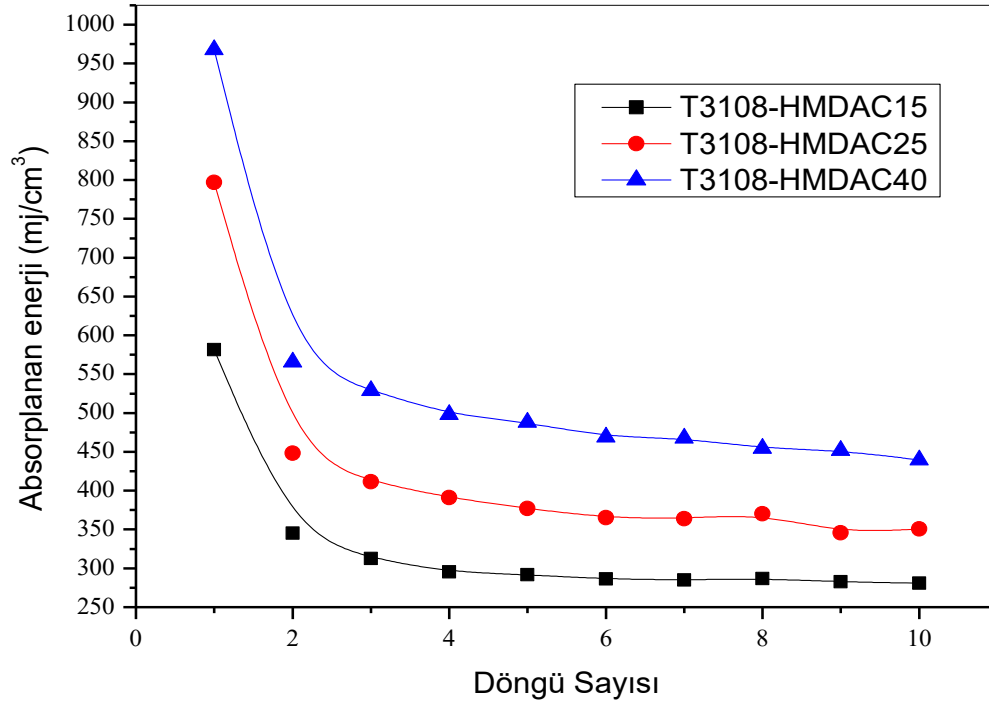
Elastomer	F_{Max} (MPa)
T3108-TMT08	6,3
T3108-TMT12	8,7
T3108-TMT16	10,2
T3108-HMDAC15	7,5
T3108-HMDAC25	9,2
T3108-HMDAC40	10,9

Elde edilen verilerden, TMT ve HMDAC içerikli elastomerlerin içeriğindeki pişirici kimyasalı arttıkça %50 sıkıştırma gerilimlerinin ve maksimum gerilim değerlerinin arttığı görülmüştür.

Döngülü sıkıştırma testleri, elastomerlerin enerji sönümleme kapasitelerinin belirlenmesi amacıyla yapılmış, TMT ve HMDAC içerikli GECO elastomerlerinin %50 oranındaki sıkıştırma döngüsü ile elde edilen sıkıştırma – gerilim eğrilerinde sıkıştırma ve geri gelme arasında kalan histerisisler (alan) hesaplanarak birim hacme düşen absorplanan enerji miktarı, her bir döngü için belirlenmiştir. Histerezis kaybı, yükleme eğrisinin integrali ile karşılık gelen boşaltma eğrisinin integrali arasındaki farktır. Bu kayıp aynı zamanda dağılan enerji veya dahili sürtünme değeri olarak da bilinir [37]. Yükleme-boşaltma döngülerindeki histerezis kaybını veya birim hacme dağılan enerjiyi araştırmak için histerezis eğrilerinin integrallerinden alan hesabı yapılmıştır. TMT ve HMDAC içerikli elastomerlerin her bir sıkıştırma döngüsüne ait alan hesapları yapılarak birim hacme oranlanmış, birim hacme düşen enerji absorpsiyon değerleri TMT ve HMDAC içerikli elastomerler için sırasıyla Şekil 4.20 ve Şekil 4.21 'de verilmiştir.



Şekil 4. 20. T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16 %50 sıkıştırmanın her bir döngüsünde absorplanan enerji miktarları

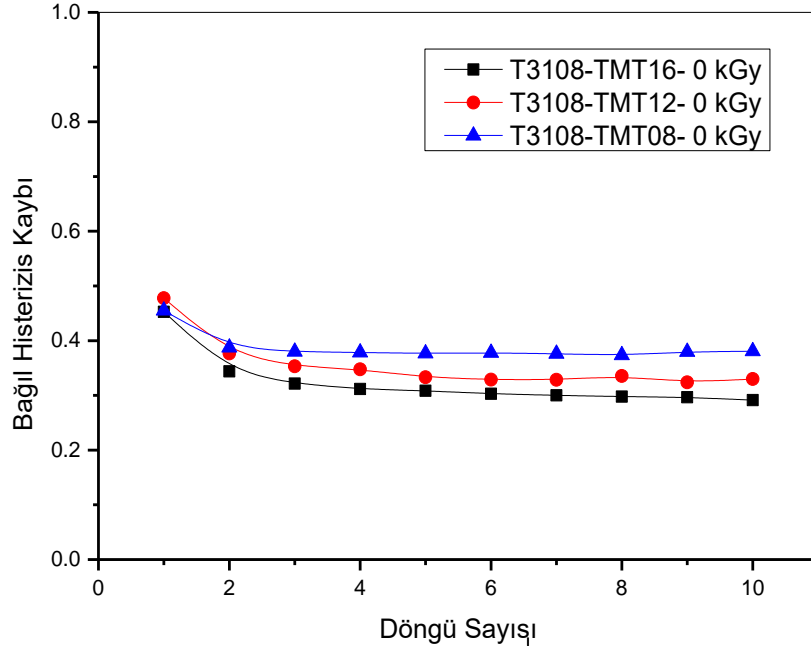


Şekil 4. 21. T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40, %50 sıkıştırmanın her bir döngüsünde absorplanan enerji miktarları

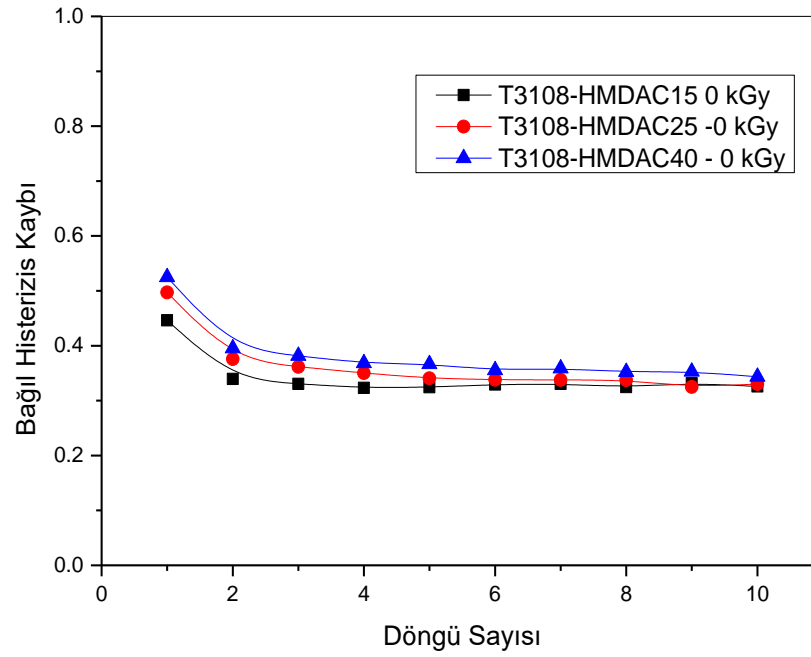
TMT pişirici kimyasalı ile absorplanan enerji miktarı 1. döngüye göre hesaplandığında, 0,8, 1,2 ve 1,6 phr oranında absorplanan enerji miktarının sırasıyla; 499, 726, 769 mJ/cm³ olduğu, buna göre absorplanan enerji miktarlarında ortalama 0,8 phr oranına göre; 1,2 phr'da %45, 1,6 phr'da %54 oranında artış olduğu anlaşılmıştır. HMDAC pişirici kimyasalı ile absorplanan enerji miktarı 1. döngüye göre hesaplandığında, 1,5, 2,5 ve 4,0 phr oranında absorplanan enerji miktarları sırasıyla 581, 797, 968 mJ/cm³ bulunmuş, buna göre absorplanan enerji miktarlarının, 1,5 phr oranına göre; 2,5 phr'da %37 oranında, 4 phr'da %66 oranında arttığı, enerji absorpsiyonunun pişirici kimyasal miktarı arttıkça genel olarak arttığı anlaşılmıştır. Bunun nedeni, pişirici kimyasal miktarı arttıkça malzemeyi % 50 oranında sıkıştırmak için daha fazla enerjiye gereksinim duyulmasıdır. Bu durum sıkıştırma-geri gelme eğrileri arasında kalan alanın doğal olarak artmasına yol açmaktadır. Bu artış, çapraz bağ yoğunluğunun ve malzemenin sertliğinin artmasının bir sonucudur. Ancak bu artış elastomerin sönümlenme özelliğinin artması anlamına gelmemektedir. Pişirici tipine ve miktarına bağlı olarak sönümlenen ya da sistem tarafından dağıtılan enerjinin (dissipated energy) değişiminin belirlenebilmesi için sisteme yüklenen enerji başına histeresis değişiminin yani “bağlı histeresis kaybının” $((\tan\delta)_{com})$ incelenmesi gerekmektedir. Bağlı histeresis kaybı veya $\tan\delta$, histeresis kaybının yükleme eğrisinin integraline bölümüdür [75]. Bağlı histeresis kaybı, $((\tan\delta)_{kk})$, eşitlik 4.7'den hesaplanmıştır.

$$(\tan\delta)_{com} = \frac{E_i(\varepsilon)}{W_i(\varepsilon)} \quad (4.7)$$

Burada $E_i(\varepsilon)$, her çevrimin histeresis kaybı değerini, yani birim hacme düşen enerji absorpsiyon miktarını, $W_i(\varepsilon)$ ise sıkışma sırasında gerekli olan gerinim enerjisini ifade etmektedir. Dolayısıyla, $W_i(\varepsilon)$ değerleri yükleme eğrisinin alan hesabı yapılarak bulunmuş, bu iki değer oranlanarak bağlı histeresis kayıpları hesaplanmıştır. Bağlı histeresis kayıplarının her bir döngüdeki değişimi, TMT ve HMDAC pişirici kimyasalları için sırasıyla Şekil 4.22, Şekil 4.23 'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 22. T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16 %50 sıkıştırmanın her bir döngüsündeki bağıl histerizis kayıpları



Şekil 4. 23. T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40, %50 sıkıştırmanın her bir döngüsündeki bağıl histerizis kayıpları

Şekil 4.22 ve 4.23 değerlendirildiğinde bağıl histerizis kayıplarının hem TMT, hem de HMDAC pişirici miktarına bağılı olarak çok az da olsa bir miktar arttığı görülmüştür.

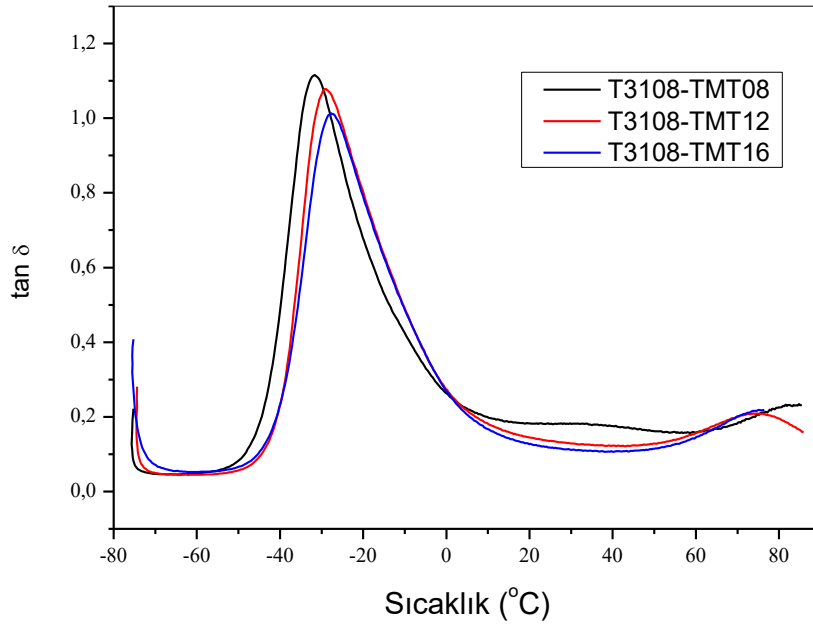
Bir elastomerin veya çapraz bağılı kauçuk malzemenin ilk birkaç yükleme döngüsü sonrası gerekli olan gerilim değeri, tekrar eden döngülerden bir miktar daha yüksek olacak ve yükleme sonrası malzemede bir gerilim yumuşaması olacaktır. Bu etkiye Mullins etkisi denilmektedir. Bu etkinin, sıkıştırma döngüsünün artmasıyla viskoz akma sonucunda gözlenen gerilim gevşemesinden kaynakladığı düşünülmektedir [41,42]. TMT ve ETU ile pişirilmiş GECO elastomerleri için yapılmış sönümleme özelliklerinin belirlenmesine yönelik olarak Şen vd. tarafından yapılmış bir çalışmada, malzemelerin enerji absorplama ve bağıl histerizis sonuçları değerlendirildiğinde, maksimum gerilimin, muhtemelen viskoz kısmın tamamen akması nedeniyle, 5. döngüden sonra neredeyse dengeye ulaştığı değerlendirilmiştir. İlk yükleme-boşaltma döngüsü sırasında GECO elastomerlerinin viskoz deformasyonunun büyüklüğü, elastomerin iç makromoleküler zincirlerinin kırılması, kayması ve sonuç olarak daha yüksek iç sürtünmeye yol açarak daha yüksek enerji harcanmasına neden olmuş, ikinci ve üçüncü döngülerde histerizis kaybı birinci döngüden çok daha düşük enerji kaybı olmuş ve bu etkinin giderek azaldığı görülmüştür [37]. Şekil 4.22, 4.23'den de görülebileceği gibi, hazırlanan tüm elastomerlerde ilk yüklemeye sonra bir gerilim yumuşama olgusu gözlenmiştir. Şekil 4.20 ve 4.21 sıkıştırma eğrileri incelenerek 1. ve 2. döngüde absorplanan enerji miktarları karşılaştırıldığında, Mullins etkisinin iki sistemde de en fazla 1. döngü ile 2. döngü arasında gerçekleştiği, 5. döngü sonrasında bu etkinin giderek azaldığı ve pişirici miktarı arttıkça bu etkinin arttığı görülmüştür.

TMT ve HMDAC sistemleri karşılaştırıldığında ise, HMDAC pişirici sistemi ile hazırlanmış elastomerlerde bu etkinin daha büyük olduğu, örneğin ilk yüklemeye enerji absorpsiyonları karşılaştırıldığında, T3108-HMDAC15 elastomerinin T3108-TMT08 elastomerinden daha yüksek miktarda enerji absorpladığı, ancak devam eden döngülerde TMT08 sisteminin altında enerji absorpladığı belirlenmiştir.

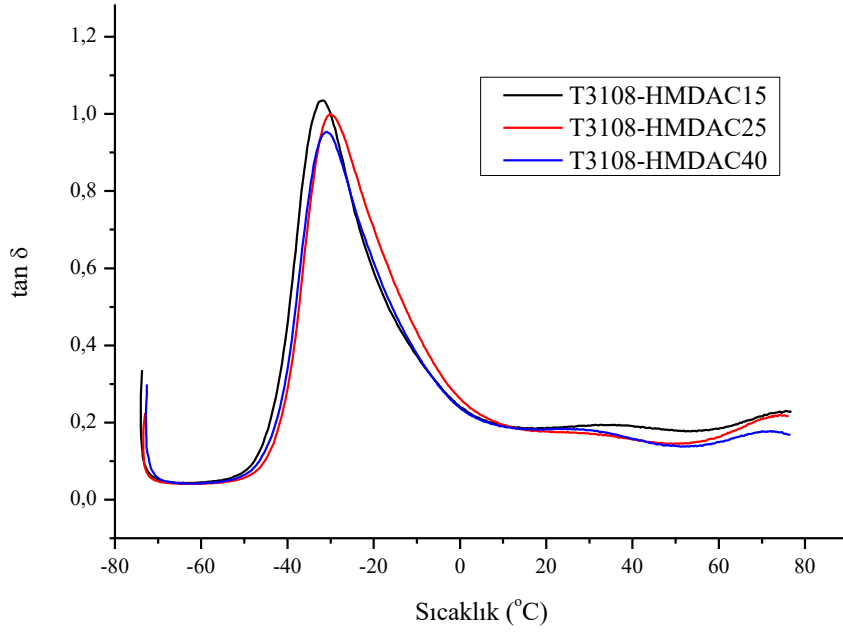
4.1.6 Pişirici Sistemin GECO Elastomerinin Dinamik-Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi

TMT ve HMDAC içerikli GECO elastomerlerinin viskolelastik davranışlarının araştırılarak camsı geçiş sıcaklığı, kayıp faktörü ($\tan \delta$) ve etkin sönümleme

sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla Perkin Elmer Pyris Diamond Dinamik Mekanik Analiz Cihazı (DMA) ile, sabit frekansta sıcaklık taraması yapılmıştır. Elastomerin sönümlenme kapasitesinin, diğer bir ifadeyle tan deltanın artması, enerjinin absorplanmasına katkı sağlayacaktır [38]. Deneysel çalışmada, frekans değeri, 10 Hz’de sabit tutulmuş, $-70\text{ }^{\circ}\text{C} - +90\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında sıcaklık taraması yapılarak elastomerlerin viskoelastik davranışları incelenmiştir. TMT pişirici kimyasalı ile hazırlanmış T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16 ve HMDAC pişirici kimyasalı ile hazırlanmış T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40 elastomerlerin tan delta değerlerinin sıcaklıkla değişim eğrileri Şekil 4.24, 4.25’de verilmiştir. Dinamik-mekanik analiz ile belirlenen camsı geçiş sıcaklığı (T_g), T_g noktasındaki tan delta değeri ve etkin sönümlenme sıcaklık aralığı değerleri Tablo 4.9’da gösterilmiştir.



Şekil 4. 24. T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16 elastomerlerinin tan δ değerinin sıcaklık ile değişimi.



Şekil 4. 25. T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40 elastomerlerinin $\tan \delta$ değerinin sıcaklık ile değişimi.

Tablo 4.9. TMT ve HMDAC içerikli elastomerlerin dinamik mekanik analiz sonuçları

Elastomer	Etkin Sönümlenme başlangıç Sıcaklığı (°C) ($\tan \delta > 0,3$)	Etkin Sönümlenme bitiş Sıcaklığı (°C) ($\tan \delta > 0,3$)	T_g noktasındaki Tan delta değeri	T_g (°C)
TMT08	-42,2	-2,93	1,1	-31,6
TMT12	-38,6	-1,28	1,1	-28,4
TMT16	-38,4	-1,58	1,0	-27,7
HMDAC15	-42,0	-5,0	1,03	-31,4
HMDAC25	-39,8	-2,7	0,99	-30,1
HMDAC40	-40,6	-5,1	0,95	-30,9

Tablo 4.9'a göre, TMT içerikli GECO elastomerlerinde, T_g değerlerinin birbirine yakın olduğu, bununla birlikte etkin sönümlenme sıcaklık aralığının giderek azaldığı, ancak önemli oranda değişiklik olmadığı görülmüştür. T_g noktasındaki $\tan \delta$ değerleri ise T3108-TMT08 sistemine göre, T3108-TMT12 ve T3108-TMT16 sistemleri için sırasıyla

%3 ve %9 oranında azalmıştır. HMDAC içerikli GECO elastomerlerinde ise, T_g ve etkin sönümlenme sıcaklık aralığının birbirine yakın olduğu ve kayda değer bir değişikliğin olmadığı gözlenmiştir. $\tan \delta$ değerleri, T3108-HMDAC-15'e göre, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40 sistemleri için sırasıyla %3,2 ve %7,7 oranında azalmıştır. İki farklı sistemde de elastomerlerin etkin sönümlenme sıcaklık aralıkları, küçük kaymalar göstermiş, ancak önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Pik noktalarındaki $\tan \delta$ değerlerinin, iki sistemde de pişirici miktarı arttıkça azalmasının, çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak elastik davranışın artmasına ve viskoz davranışın azalmasına bağlı olarak malzemenin sönümlenme kabiliyetinin azalmasından kaynaklanmakta olduğu değerlendirilmiştir.

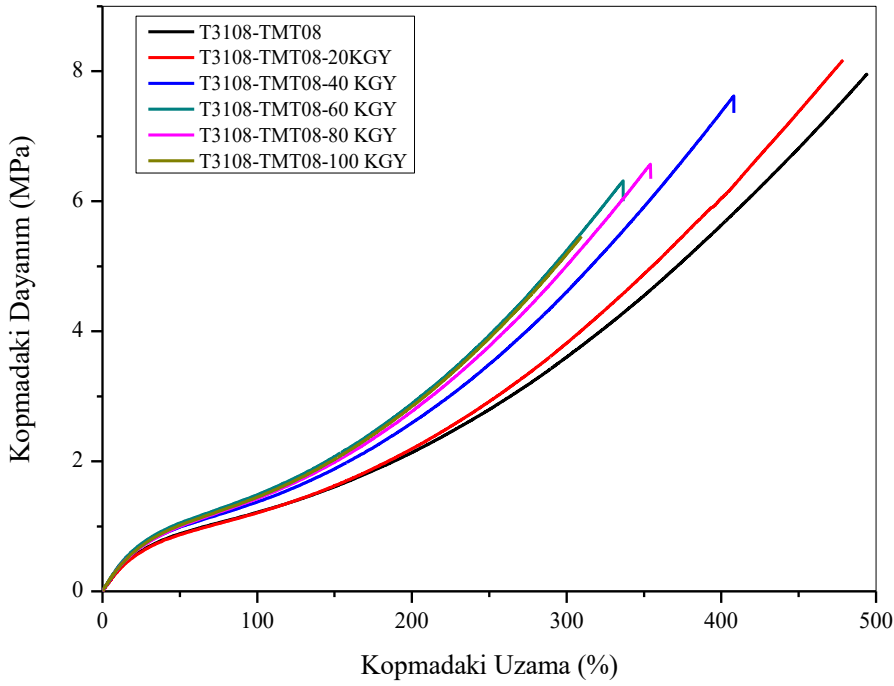
4.2 GECO Elastomerlerinin Radyasyon Kararlılığının İncelenmesi

İyonlaştırıcı radyasyonun polimerlerin ana yapısı üzerinde iki temel etkisi bulunmaktadır. Bunlar zincir kesilmesi ve çapraz bağlanma olarak tanımlanabilir. Bu değişikliklerin, moleküler ağırlık dağılımında ve uçucu parçalanma ürünlerinin ortaya çıkmasına etkisi bulunmaktadır. Polimer ağında çapraz bağlanmanın veya zincir kesilmesinin derecesi, yan grup bileşimi, ışınlama atmosferi ve dolgunun göreceli elektron yoğunluğu gibi faktörlere bağlı olacaktır [7].

190 °C'de, 150 bar basınç altında, pişirme süreleri dikkate alınarak hidrolik sıcak preste pişirilen 2 mm kalınlıktaki GECO elastomerleri plakaları, ISO 37 Tip 2 standardına göre papyon şeklinde ve 6 mm kalınlıktaki disk şeklinde kesilmiş, 3.0 MeV enerjiye sahip yüksek voltajlı ve yüksek frekanslı bir elektron ışını hızlandırıcısı (Wuxi El Pont Radyasyon Teknolojisi) kullanılarak oda sıcaklığında, hava ortamında, 1/1.1 ışın akım oranıyla ortalama 15 mA ışın akımında gerçekleştirilmiştir. Işınlamalar 0-100 kGy doz aralığında yapılmıştır. Örnekler taşıyıcı arabanın bir turunda 20 kGy doz absorplamıştır. İyonlaştırıcı radyasyonla etkileştirilmiş elastomerlerin fiziksel özelliklerindeki değişikliklerinin ve sönümlenme kapasitelerindeki değişimlerin incelenmesi bu tezin ikinci bölümünü oluşturmuştur.

4.2.1 Radyasyonun GECO-T3108 Elastomerlerinin Mekanik Özellikleri Üzerine Olan Etkisinin İncelenmesi

T3108 epiklorohidrin ter polimerinden hazırlanan elastomerlerinin farklı oranlarda TMT ve HMDAC pişirici ajanları kullanılarak hazırlanmış karışımları hidrolik sıcak preste pişirildikten sonra 0-100 kGy doz aralığında ışınlanmış ve mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır. Farklı miktarda TMT ve HMDAC pişirici kimyasalı içeren elastomerlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için önce gerilim-gerinim testleri yapılmıştır. Bu testler için evrensel test cihazı kullanılmıştır. 0-100 kGy aralığında ışınlanmış T3108-TMT08 elastomerlerinin kopma dayanımı-kopmadaki uzama eğrileri Şekil 4.26'da verilmiştir.

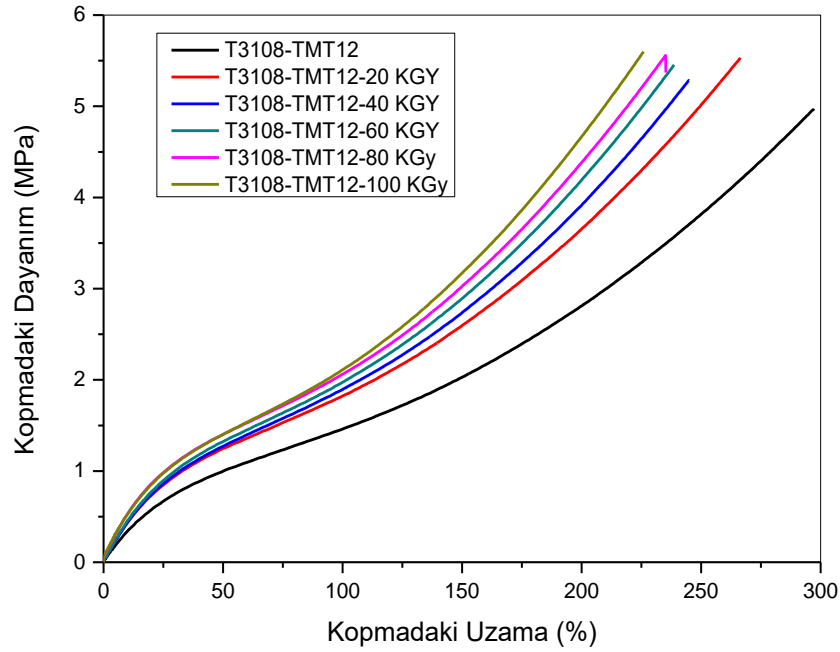


Şekil 4. 26. 0-100 kGy aralığında ışınlanmış T3108-TMT08 elastomerlerin gerilim-gerinim eğrileri.

Absorplanan dozun artmasıyla T3108-TMT08 karışımında, kopmadaki uzama ve kopma gerilimi değerlerinin giderek azaldığı, elastik modül ve %300 'lük uzama değerlerindeki gerilim değerlerinin ise arttığı gözlenmiştir. Radyasyonun iki temel etkisi zincir kesilmesi, ve çapraz bağlanmadır. Elastik modül değerinin absorplanan dozun artmasıyla artması ve kopmadaki uzama değerinin azalması; ışınlama ile ana etkinin çapraz bağlanma yönünde olduğu göstermektedir. Çapraz bağlayıcı miktarının artmasıyla kopma gerilimi değerinde gözlenen azalmalar, ışınlanmış örneklerde de gözlenmiştir. Bunun,

ışınlama ile çapraz bağlanmaların artması sonucunda yapının daha da kırılğan bir forma dönüşmesinden ve/veya ışınlama sonucunda zincir kesilme reaksiyonları sonucunda oluşan hata noktalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak malzemenin çapraz bağlanması ve sertliği ışınlanmamış yapıyla karşılaştırıldığında artış gösterirken, malzemenin dayanımı düşmüş, daha kırılğan bir yapı ortaya çıkmıştır.

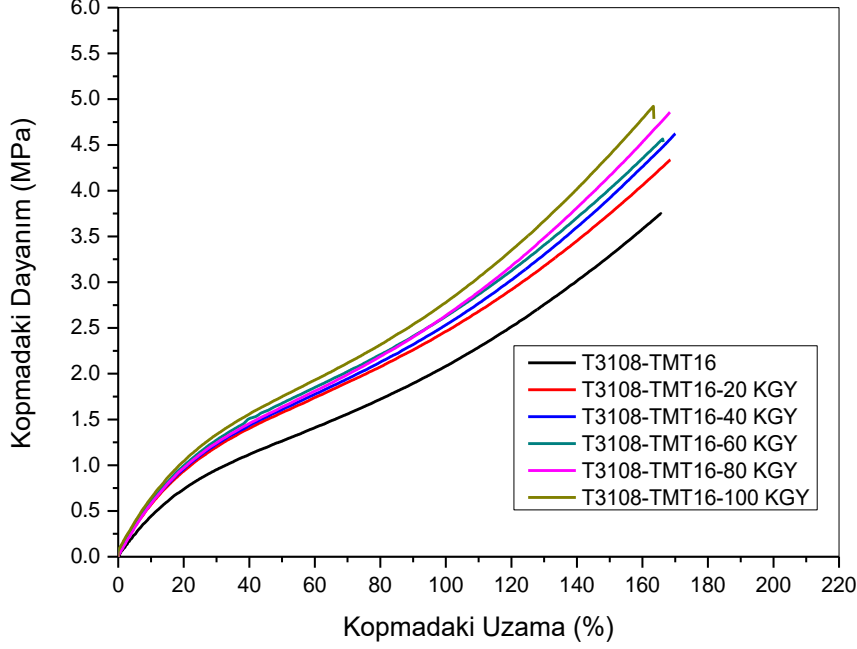
GECO-T3108 elastomerlerin hazırlanmasında kullanılan TMT'nin oranının elastomerlerin radyasyon kararlılığına etkisini incelemek amacıyla 1,2 ve 1,6 phr oranında TMT kullanılarak hazırlanan elastomerler de 0-100 kGy doz aralığında ışınlanmış ve evrensel test cihazı ile mekanik özellikleri incelenmiştir. T3108-TMT12 elastomerlerin gerilim-gerinim eğrileri Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4. 27. Işınlanmış T3108-TMT12 elastomerlerin gerilim-gerinim eğrileri

T3108-TMT12 karışımında da T3108-TMT08 karışımında olduğu gibi elastik modül değerinin genel olarak arttığı, kopmadaki uzamanın ise azaldığı gözlenmiştir. Bu değişimler yukarıda açıklandığı gibi, TMT12 elastomerinde de, TMT08'de olduğu gibi çapraz bağlanma oranının absorplanan dozun artmasıyla arttığını göstermektedir. Ancak TMT12 sisteminde TMT08'den farklı olarak doz arttıkça kopma dayanımının da arttığı görülmüştür. Bunun sebebi; T3108-TMT08 elastomerindeki TMT kür ajanının termal çapraz bağlanma sırasında yeterince kullanılmaması, ve T3108-TMT12 elastomerinde

yapıdaki fazla kür ajanının radyasyonla çapraz bağlanmalara devam etmesi ve/veya çapraz bağlanmanın yanı sıra oluşan zincir kesilmesi reaksiyonlarının çok azalması ve hata noktalarının azalmasından kaynaklanması olabilir.



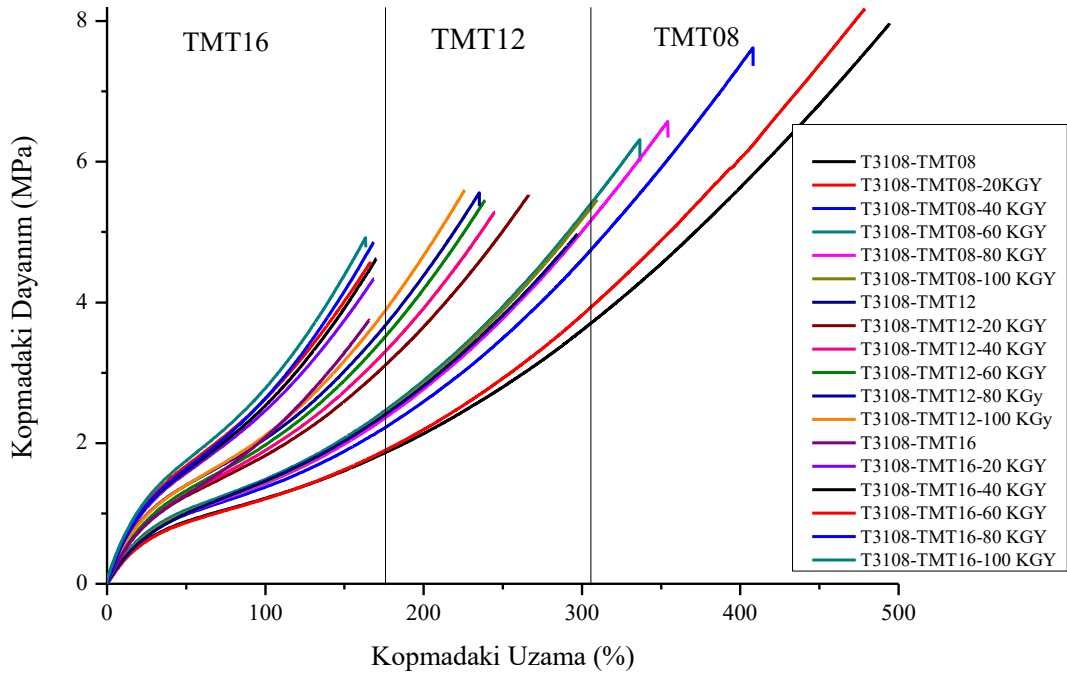
Şekil 4. 28. Işınlanmış T3108-TMT16 elastomerlerin gerilim-gerinim eğrileri

T3108-TMT16 elastomerlerinin mekanik test gerilim-gerinim eğrileri Şekil 4.28'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi 1,6 phr oranında TMT kullanılarak hazırlanan elastomerlerin ışınlanması sonucunda elastik modül değerleri 1,2 TMT kullanılmış sistemde olduğu kadar olmasa da bir miktar artış göstermiştir. Işınlama dozu ile kopma dayanımı artarken kopmadaki uzamada kayda değer bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir. 1,6 phr yani en yüksek oranda kür ajanı içeren bu sistemde çapraz bağlanmaların en üst düzeyde gerçekleşmesi sebebiyle radyasyon dozunun çapraz bağlanma açısından çok önemli bir değişim yaratmadığı sonucuna varılmıştır. Elastik modül değerinin bir önceki sistemlerle karşılaştırıldığında değişimlerin daha düşük olması ve kopma dayanımının absorplanan doz ile artması, 1,6 phr TMT kullanılan sistemde de zincir kesilme reaksiyonlarının çapraz bağlanma reaksiyonlarında daha düşük oranda gerçekleştiği ve zincir kesilmesi ile oluşan hata noktalarının en aza indiğini göstermektedir.

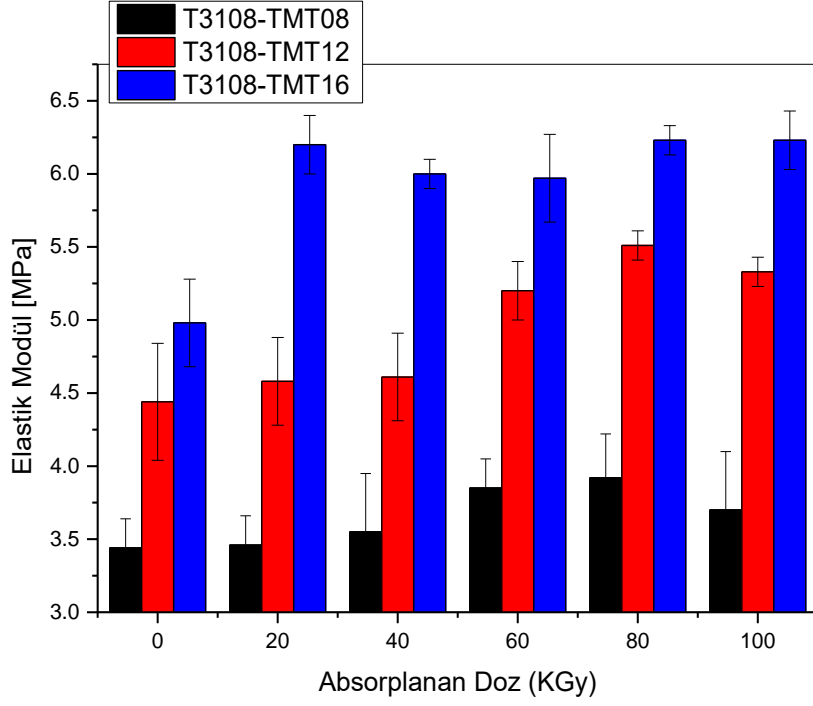
Elastik modül değerinde en önemli artış 20 kGy 'de olmuş, artan dozlarda, elastik modülde değişiklik olmamakla birlikte kopma dayanımı değerleri artmıştır. Gerilim-gerinim eğrilerine bakıldığında, eğrilerin giderek birbirine yaklaştığı, tüm değerler bir

arada değerlendirildiğinde 60 kGy'den sonra ışınlamanın malzemede önemli bir değişikliğe neden olmadığı söylenebilir. %150 'lik uzama değerlerindeki kuvvet değerleri karşılaştırıldığında, kuvvet değerinin önemli ölçüde olmamakla birlikte doz artışı ile birlikte bir miktar artış gösterdiği de söylenebilir.

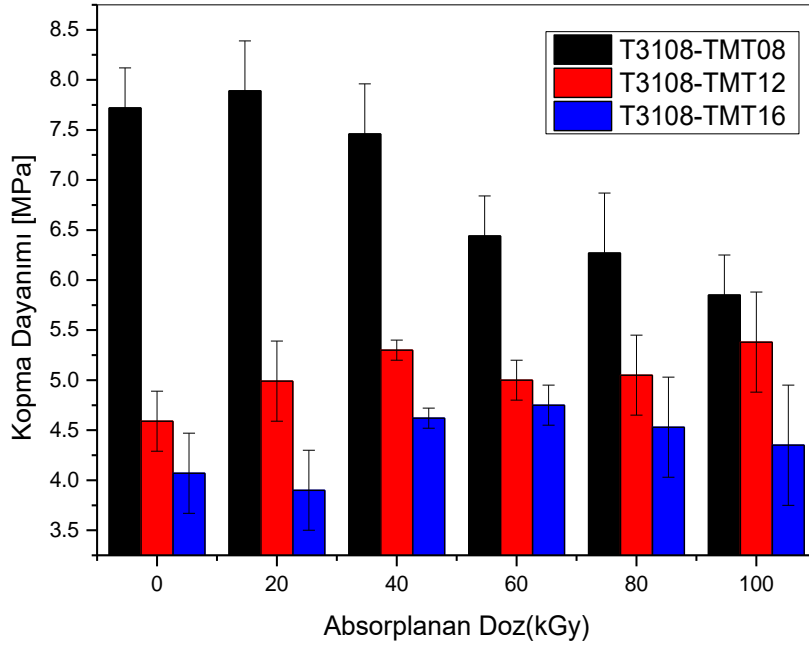
TMT içerikli GECO elastomerlerinin 0-100 kGy aralığında gerilim-gerinim eğrileri karşılaştırması Şekil 4.29'da, elastik modül değerlerinin karşılaştırması Şekil 4.30'da, kopma dayanım değerlerinin karşılaştırması Şekil 4.31'de, kopmadaki uzama değerlerinin karşılaştırması ise Şekil 4.32'da verilmiştir.



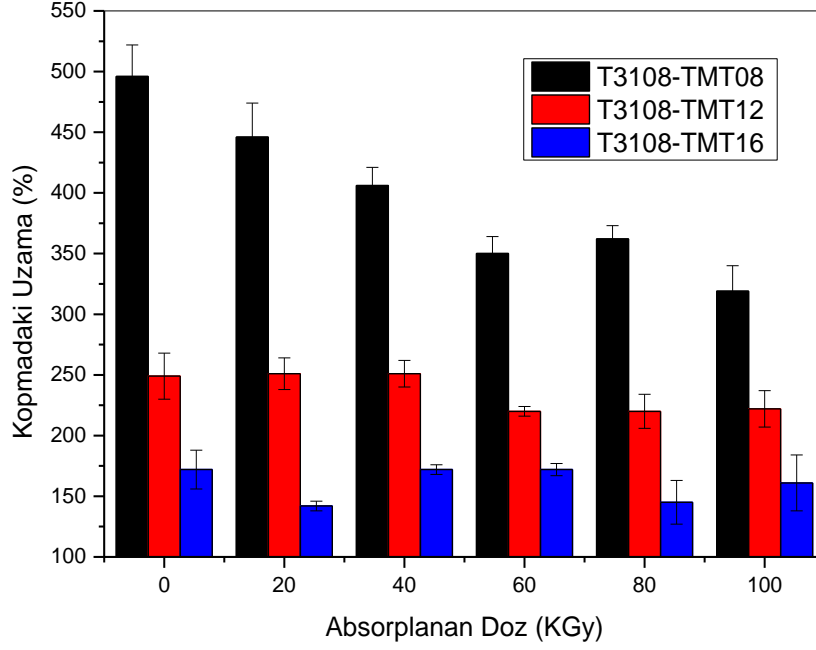
Şekil 4. 29. TMT içerikli üç pişirici sistemin farklı dozlarda ışınlanması sonucu elde edilmiş gerilim-gerinim eğrileri



Şekil 4. 30. TMT içerikli üç pişirici sistemin farklı dozlarda ışınlanması sonucu elastik modül değerlerindeki değişimi



Şekil 4. 31. TMT içerikli üç pişirici sistemin farklı dozlarda ışınlanması sonucu kopma dayanımı değerlerindeki değişimi

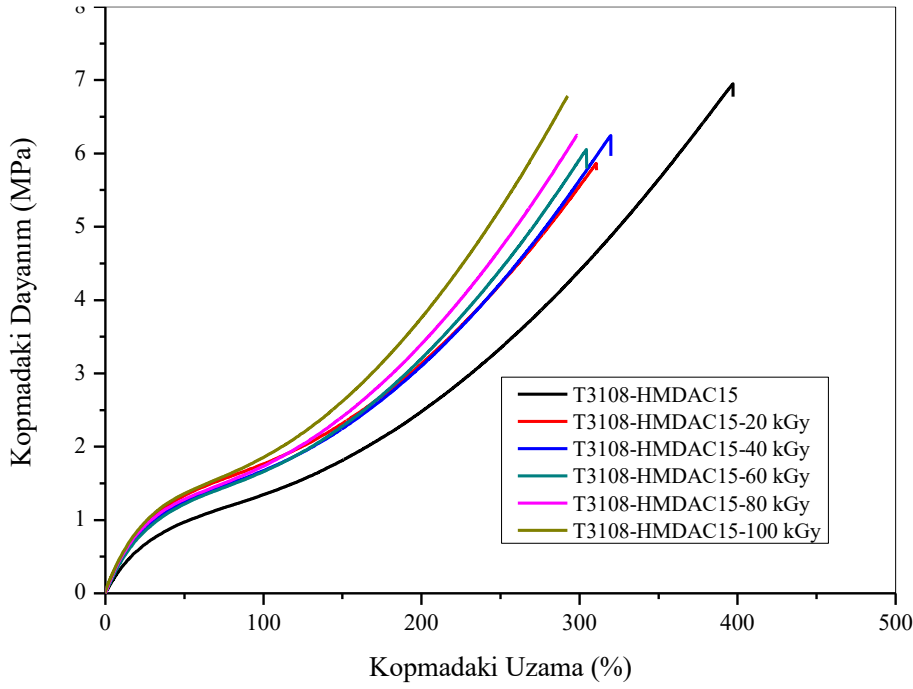


Şekil 4. 32. TMT içerikli üç pişirici sistemin farklı dozlarda ışınlanması sonucu kopmadaki uzama değerlerindeki değişimi

T3108-TMT08, T3108-TMT12 ve T3108-TMT16 ışınlanmamış örnekler ile ışınlanmış elastomerlerin elastik modülünün en yüksek olduğu değerler karşılaştırıldığında, T3108-TMT08 için, modül değerinin 3,44 MPa'dan(0 kGy) 3,92 MPa(80 kGy) 'a çıktığı ve %14' lük bir artış gözlemlendiği, T3108-TMT12 için, modül değerinin 4,44 MPa'dan(0 kGy) 5,51 MPa (80 kGy) 'a çıktığı ve %24' lük bir artış gözlemlendiği, T3108-TMT16 için, modül değerinin 4,98 MPa'dan (0 kGy) 6,23 MPa (100 kGy) 'a çıktığı ve %25' lik bir artış olduğu saptanmıştır.

Genel olarak farklı TMT oranlarında hazırlanmış elastomerlerin, ışınlamanın etkisiyle elastik modül değerlerinin artmış olması çapraz bağlanma reaksiyonlarının bir sonucudur. Ancak daha önceki bölümde de belirtildiği gibi, kopma dayanım değerlerinin hepsi bir arada değerlendirildiğinde düşük oranda(0,8 phr) TMT kullanılarak hazırlanan sistemlerde kopma dayanımının ışınlama dozu ile azalmakta olduğu söylenebilir. Bu değişim 1,2 ve 1,6 oranında TMT kullanılmış TMT12 ve TMT16 sistemlerinde değişmiş ve artış eğilimi göstermiştir.

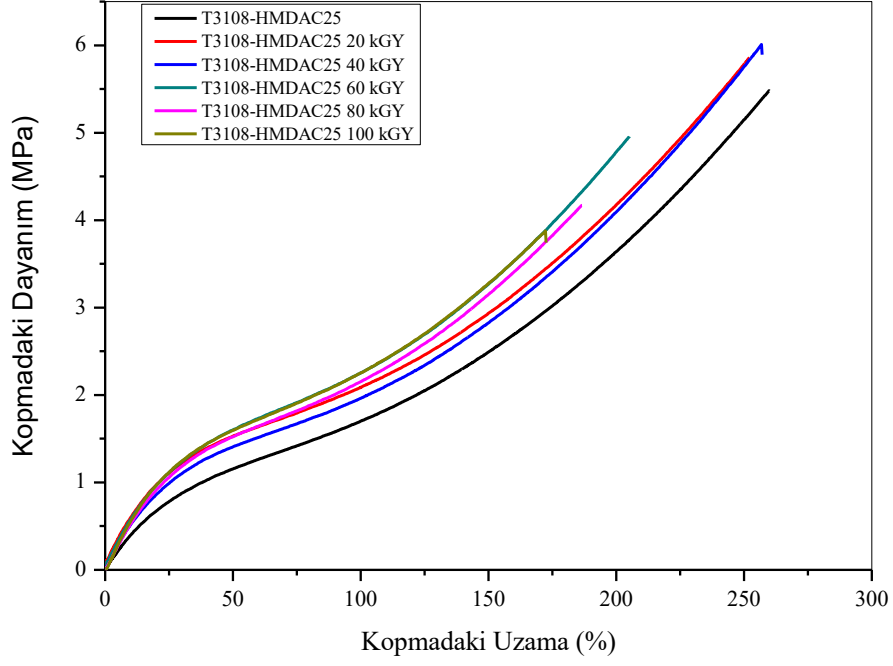
1,5 phr oranında HMDAC kullanılarak hazırlanan ve 0-100 kGy doz aralığında ışınlanan elastomerlerin mekanik test gerilim-gerinim eğrileri Şekil 4.33'da gösterilmiştir.



Şekil 4. 33. Işınlanmış T3108-HMDAC15 elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrileri

T3108-HMDAC15 elastomerinde, kopma dayanımı ve kopmadaki uzama değerlerinin giderek azaldığı, elastik modül değerinin ise genel olarak arttığı gözlenmiştir. Bu durumda, radyasyonun zincir kesilmesi ve çapraz bağlanma reaksiyonlarının ikisinin de yapıda meydana geldiği, ancak %200 'lük uzama değerlerindeki gerilim değerleri karşılaştırıldığında ise, ışınlanmamış yapıya göre modül değerlerinin giderek arttığı görülmüştür. Bu bilgiler göz önüne alındığında ışınlama dozunun artmasıyla çapraz bağlanma reaksiyonlarının devam ettiği, çapraz bağlanmaya bağlı olarak sertliğin arttığı ve elastik modül değerinin arttığı, ancak bir yandan da zincir kesilmesi reaksiyonunun da yapıyı etkilemeye devam ettiği ve hata noktaları oluşturduğu, bu noktalardan kopmanın daha kolay gerçekleştiği veya malzemenin sertleşmesi sonucunda daha kırılabilir bir hale geldiği bunun sonucunda da kopma dayanımının azaldığı düşünülmektedir. Sonuç olarak malzemenin çapraz bağlanması ve sertliği ışınlanmamış yapıyla karşılaştırıldığında artarken, kopma dayanımı ve kopmadaki uzaması düşmüş, daha kırılabilir bir yapı ortaya çıkmıştır.

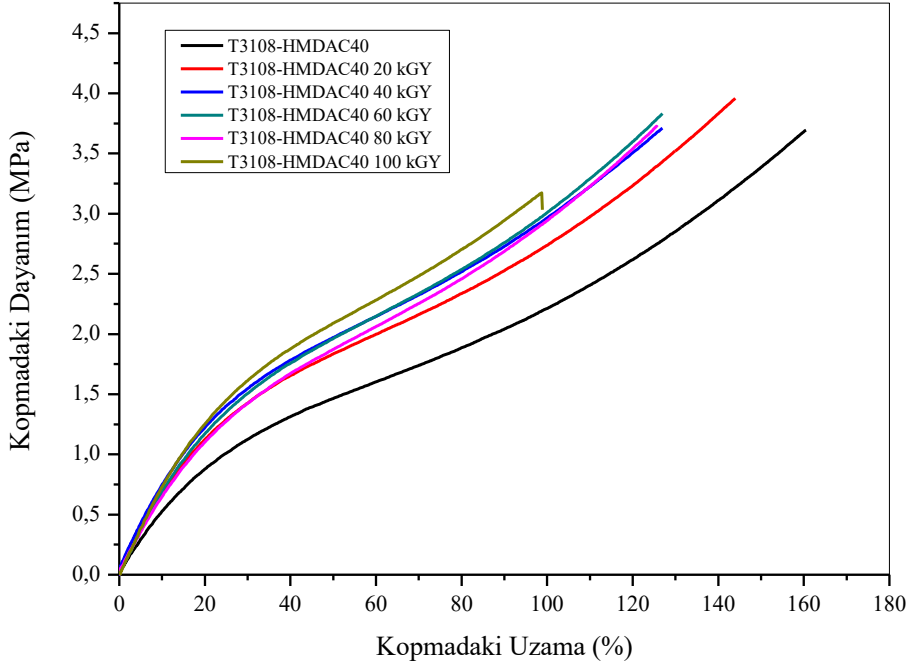
2,5 phr oranında HMDAC kullanılarak hazırlanan ve 0-100 kGy doz aralığında ışınlanan elastomerlerin mekanik test gerilim-gerinim eğrileri Şekil 4.34'de verilmiştir.



Şekil 4. 34. Işınlanmış T3108-HMDAC25 elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrileri

T3108-HMDAC25 elastomerinin ışınlanması sonucu, kıpmadaki uzama değerlerinin 20 ve 40 kGy dozlarında çok azda olsa arttığı, kopma dayanımının değişmediği, ancak 40 kGy üzerindeki dozlarda kopma dayanımının giderek azaldığı, elastik modül değerinin ise 40 kGy'ye kadar artarken bu dozun üstünde önemli bir değişiklik olmadığı anlaşılmıştır. Radyasyonun yapıda özellikle 60 kGy sonrasında zincir kesilme reaksiyonlarının daha baskın olduğu ve buna bağlı olarak kopma dayanımını düşürdüğü, %150'lik uzama değerlerindeki kuvvet değerleri karşılaştırıldığında ise, ışınlanmamış yapıya göre kuvvet değerlerinin giderek arttığı görülmüştür. Sonuç olarak malzemenin çapraz bağlanması ve sertliği ışınlanmamış yapıyla karşılaştırıldığında artarken, ışınlama ile birlikte yapı daha sert ama kırılabilir bir forma dönüşmüştür.

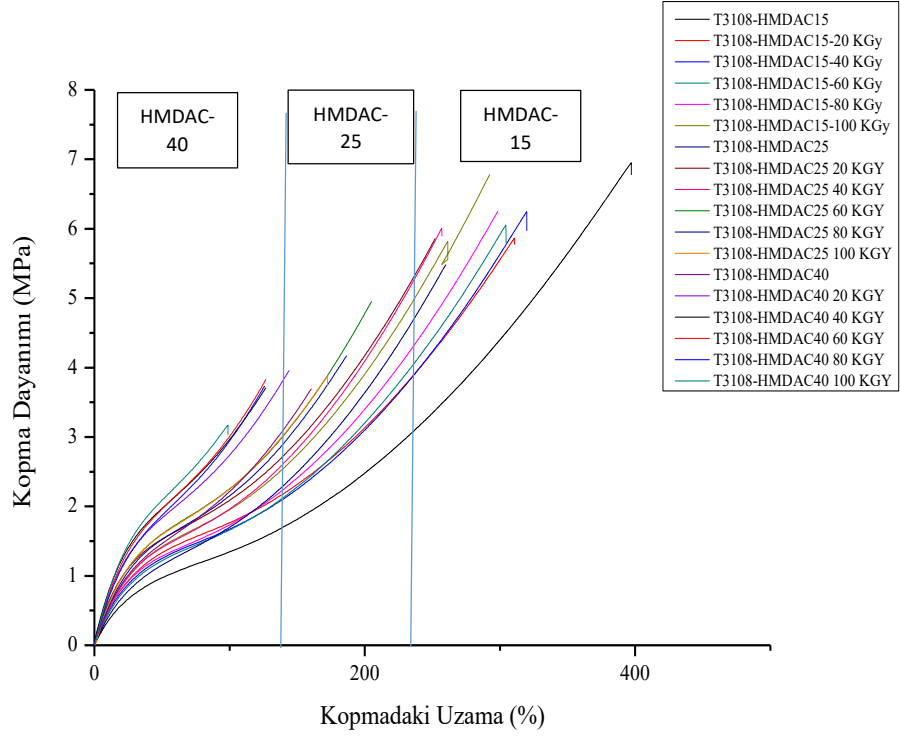
4 phr oranında HMDAC kullanılarak hazırlanan ve 0-100 kGy doz aralığında ışınlanan elastomerlerin mekanik test gerilim-gerinim eğrileri Şekil 4.35'de gösterilmiştir.



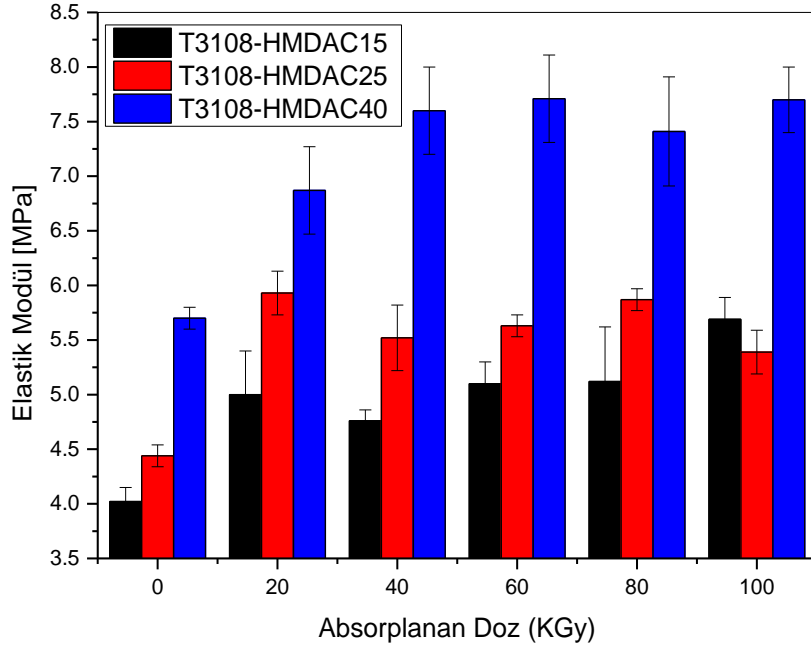
Şekil 4. 35. Işınlanmış T3108-HMDAC40 elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrileri

T3108-HMDAC40 elastomerinde, ışınlamanın etkisiyle kırılmadaki uzama değerlerinin T3108-HMDAC25 sisteminde olduğu gibi giderek azaldığı, elastik modül değerinin ise arttığı gözlenmiştir. En önemli değişiklik 20 kGy değerinde olmuş olup, 40-60-80 kGy dozlarındaki sonuçlar genel olarak birbiriyle benzerdir. Malzeme tarafından absorplanan doz miktarı arttıkça, elastik modül değerinin ışınlanmamış örneğe göre arttığı, ancak 20 kGy değerinden sonra önemli bir değişiklik olmadığı, %50 uzamadaki kuvvet değerleri karşılaştırıldığında, ışınlanmamış örneğe göre artışların devam ettiği, ancak malzemenin de belli bir çapraz bağ doygunluğuna ulaştığı söylenebilir.

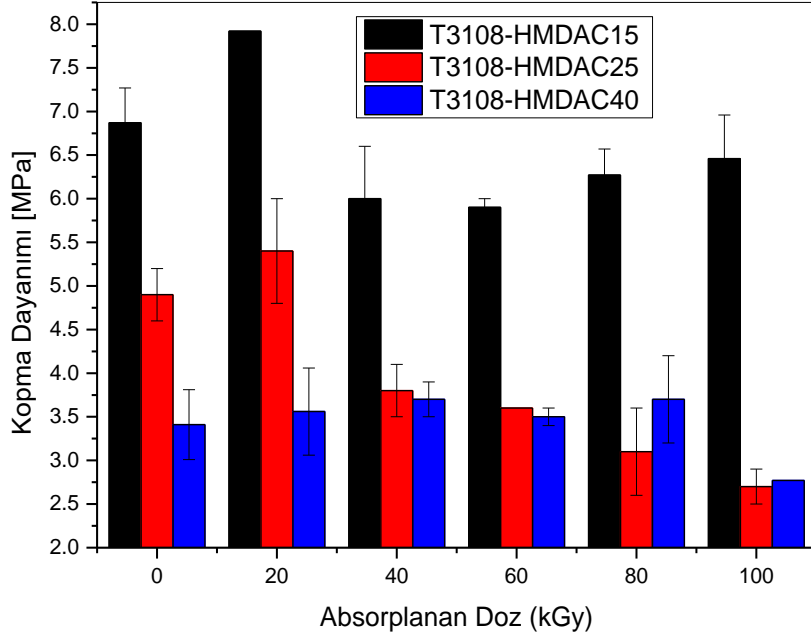
HMDAC içerikli GECCO elastomerlerinin 0-100 kGy aralığında gerilim-gerinim eğrileri karşılaştırması Şekil 4.36'de, elastik modül değerlerinin karşılaştırması Şekil 4.37'de, kırılma dayanım değerlerinin karşılaştırması Şekil 4.38'de, kırılmadaki uzama değerlerinin karşılaştırması ise Şekil 4.39'da verilmiştir.



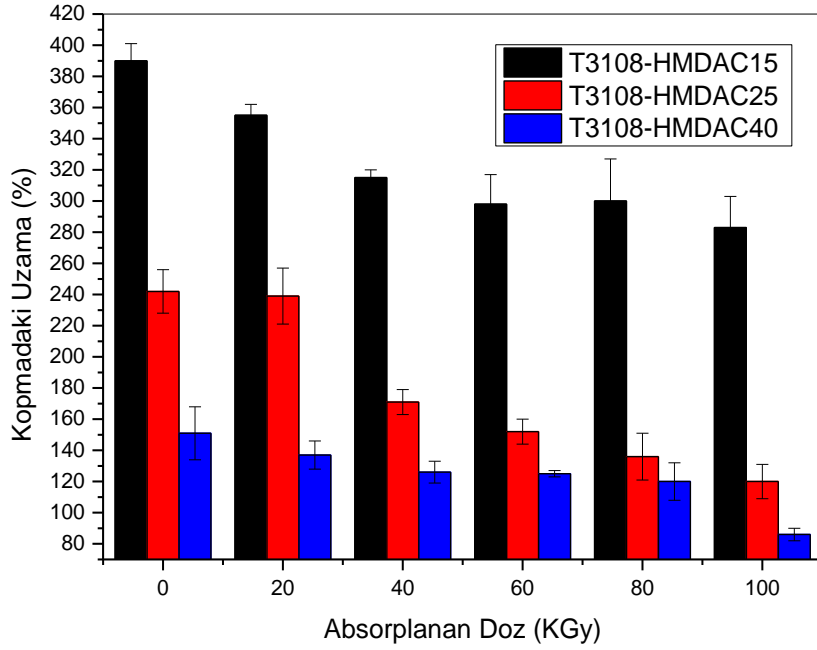
Şekil 4. 36. Farklı oranlarda HMDAC kullanılarak hazırlanan elastomerlerin farklı dozlarda ışınlanması sonucu elde edilmiş gerilim-gerinim eğrileri



Şekil 4. 37. Farklı oranlarda HMDAC kullanılarak hazırlanan elastomerlerin elastik modül değerinin absorplanan doz ile değişimi



Şekil 4. 38. Farklı oranlarda HMDAC kullanılarak hazırlanan elastomerlerin kopma dayanımı değerinin absorplanan doz ile değişimi



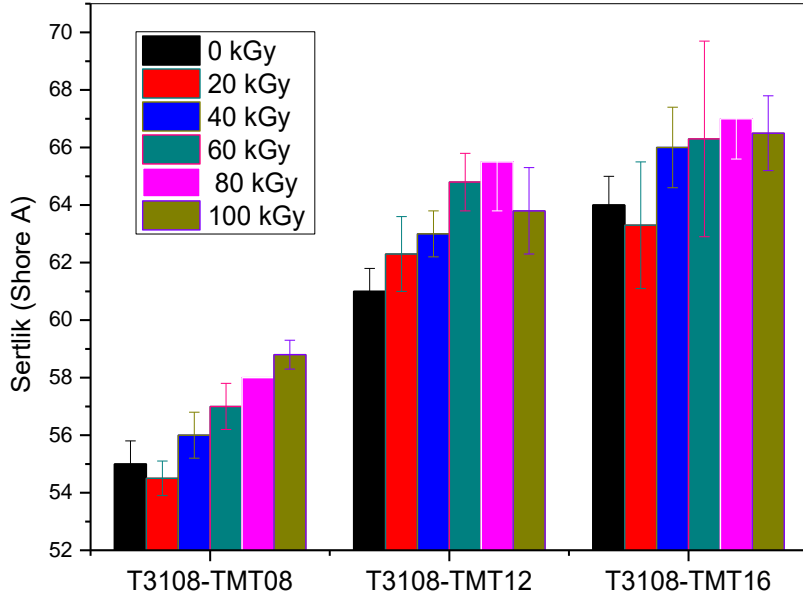
Şekil 4. 39. Farklı oranlarda HMDAC kullanılarak hazırlanan elastomerlerin kopmadaki uzama değerlerinin absorplanan doz ile değişimi

T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25 ve T3108-HMDAC40 ışınlanmamış örnekler ile ışınlanmış elastomerlerin elastik modülünün en yüksek olduğu değerler karşılaştırıldığında, T3108-HMDAC15 için, modül değerinin 3,97 MPa'dan(0 kGy) 5,69 MPa(100 kGy) 'a çıktığı ve %43,3' lük bir artış gösterdiği, T3108-HMDAC25 için, modül değerinin 4,44 MPa'dan (0 kGy) 5,87 MPa (80 kGy) 'a çıktığı ve %32,2' lik bir artış gözlemlendiği, T3108-HMDAC40 için, modül değerinin 5,7 MPa'dan(0 kGy) 8,1 MPa (100 kGy) 'a çıktığı ve %42,1' lik bir artış gözlemlendiği görülmüştür.

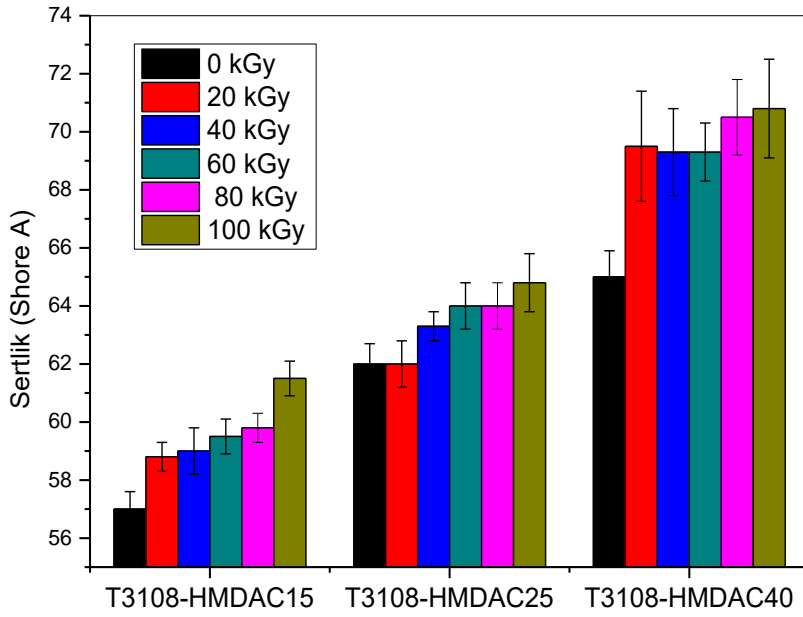
Genel olarak farklı HMDAC oranlarında hazırlanmış elastomerlerin de TMT elastomerlerinde olduğu gibi, ışınlamanın etkisiyle elastik modül değerlerinin artmış olması çapraz bağlanma reaksiyonlarının bir sonucu olarak değerlendirilmiştir. Kopma dayanımı değerlerinin tümü bir arada değerlendirildiğinde HMDAC içeriği arttıkça ve ışınlama dozu arttıkça kopma dayanımının azalmakta olduğu söylenebilir. Diğer yandan kopma öncesi %100 , %200 gibi aynı uzama değerlerinde bir karşılaştırma yapıldığında ışınlamanın etkisiyle genel olarak daha yüksek dayanımın elde edildiği de söylenebilir. Yukarıda, aynı HMDAC oranlarının ışınlanmasına bağlı değerlendirmelerde de belirtildiği gibi, kopma dayanımı değerlerinin HMDAC içeriğine bağlı olarak azalmış olması, ışınlama sonucunda malzemenin sertliğinin artması sonucunda daha kırılğan bir yapıya dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.2.2 Işınlamanın Elastomerlerin Sertliği Üzerine Etkileri

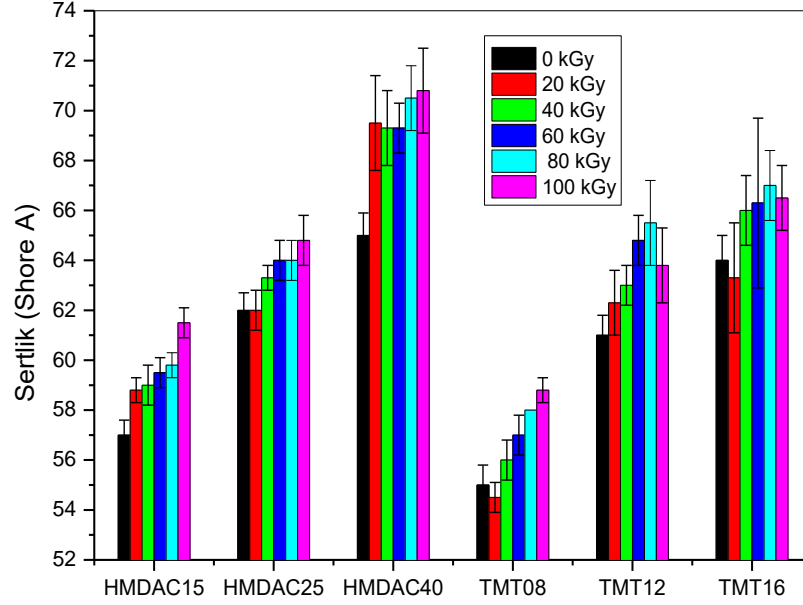
T-3108-TMT elastomerlerinin ve T3108-HMDAC elastomerlerinin 0-100 kGy dozlarında ışınlanması sonucu Shore A sertlikleri ASTM D 2240 standardına göre, Devotrans marka cihaz ile ölçülmüştür. Elde edilen sertlik değerlerine ilişkin sonuçlar sırasıyla Şekil 4.40 ve 4.41'de verilmiştir. İki sistemin karşılaştırmalı sonuçları Şekil 4.42'de verilmiştir. Buna göre elde edilen sertlik değerleri sonuçları hata payları ile birlikte dikkate alındığında, genel olarak ışınlama ile sertliğin arttığı anlaşılmaktadır. T3108-HMDAC sistemlerinde her bir HMDAC oranı için T-3108-TMT 'den daha yüksek Shore A değerlerinin elde edilmesi HMDAC sistemlerinin TMT kullanılarak hazırlanan sistemlerden daha yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduğunun bir diğer göstergesidir.



Şekil 4.40. 0-100 kGy aralığında ışınlanmış T3108-TMT(08,12,16) elastomerlerinin Shore (A) Sertlikleri



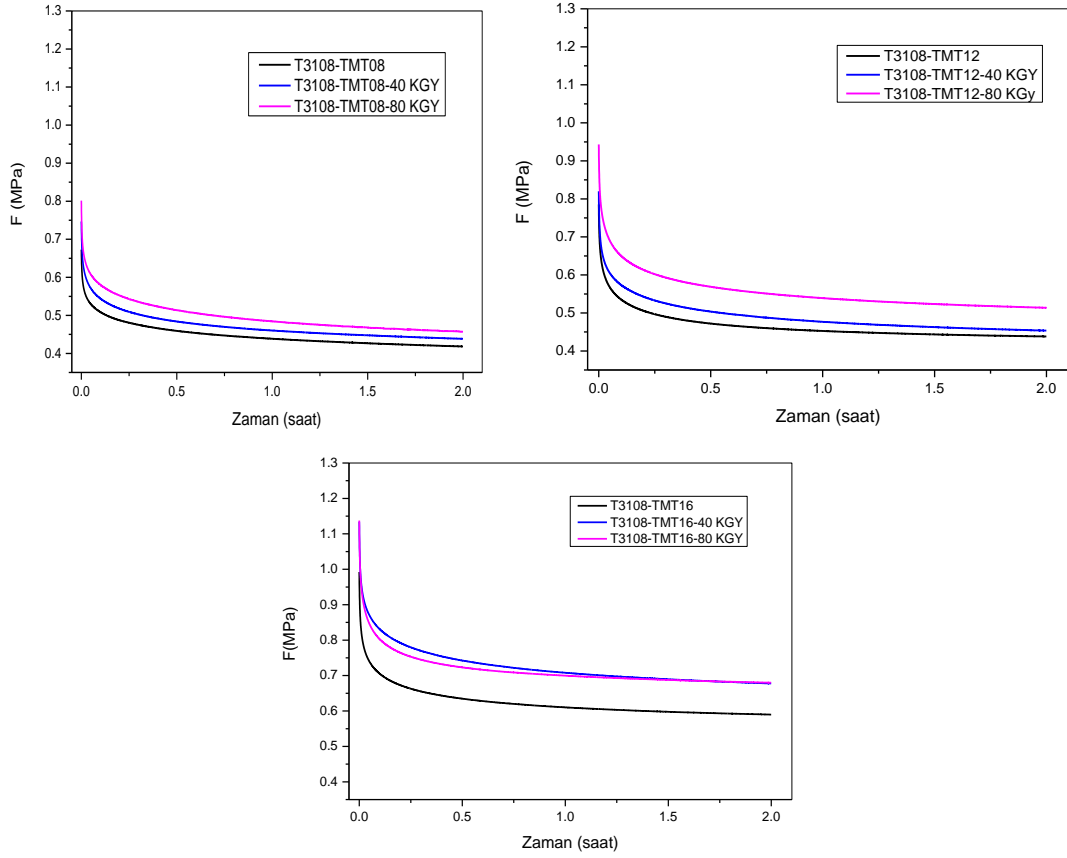
Şekil 4. 41. 0-100 kGy aralığında ışınlanmış T3108-HMDAC(15,25,40) elastomerlerinin Shore (A) Sertlikleri



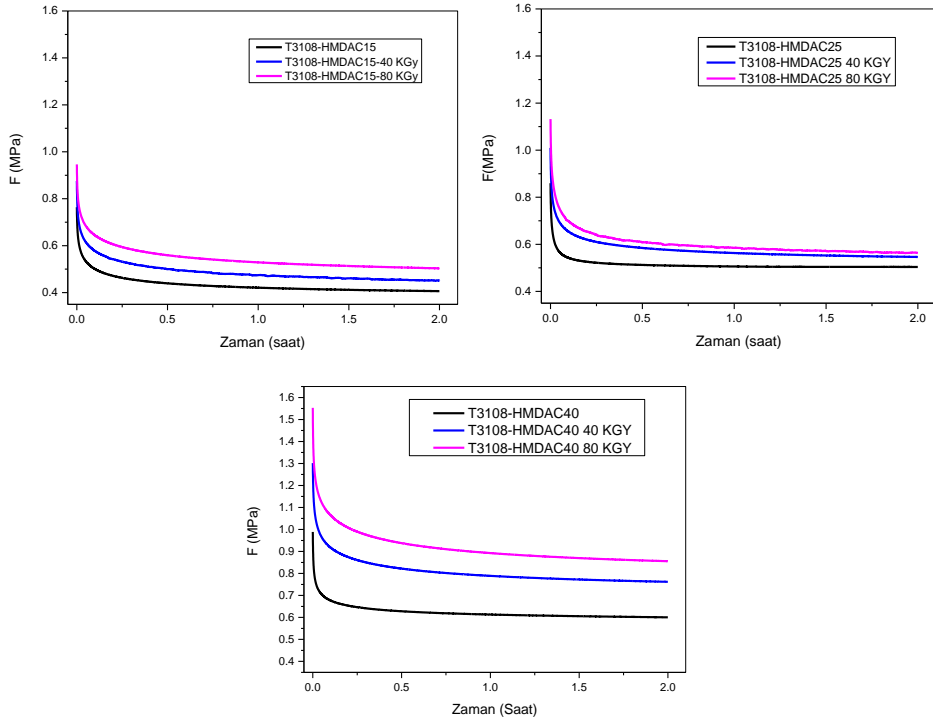
Şekil 4. 42. TMT ve HMDAC sistemlerinin 0-100 kGy dozlarında ışınlanması sonucu Shore(A) sertlik değerlerinin karşılaştırması.

4.2.3 İyonlaştırıcı Radyasyonun Elastomerlerin Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşemesi (TSSR) ve Çapraz Bağ Yoğunluğu Üzerindeki Etkisi

Deneysel çalışmada Brabender marka TSSR-metre cihazı kullanılarak hem izotermal, hem de izotermal olmayan koşullar altında elastomerlerin gerilim durulma davranışları incelenmiş, ve ışınlamanın elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğuna olan etkisi araştırılmıştır. Bu bölümde, iyonlaştırıcı radyasyonun etkisini daha net izleyebilmek amacıyla, ışınlanmamış, 40 ve 80 kGy’ de ışınlanmış elastomerlerin sonuçları karşılaştırılmıştır. TMT ve HMDAC pişirici kimyasallarıyla hazırlanmış, ışınlanmamış ve 40, 80 kGy’de ışınlanmış elastomerlerin izotermal durulma eğrileri Şekil 4.43 ve 4.44’de verilmiştir.

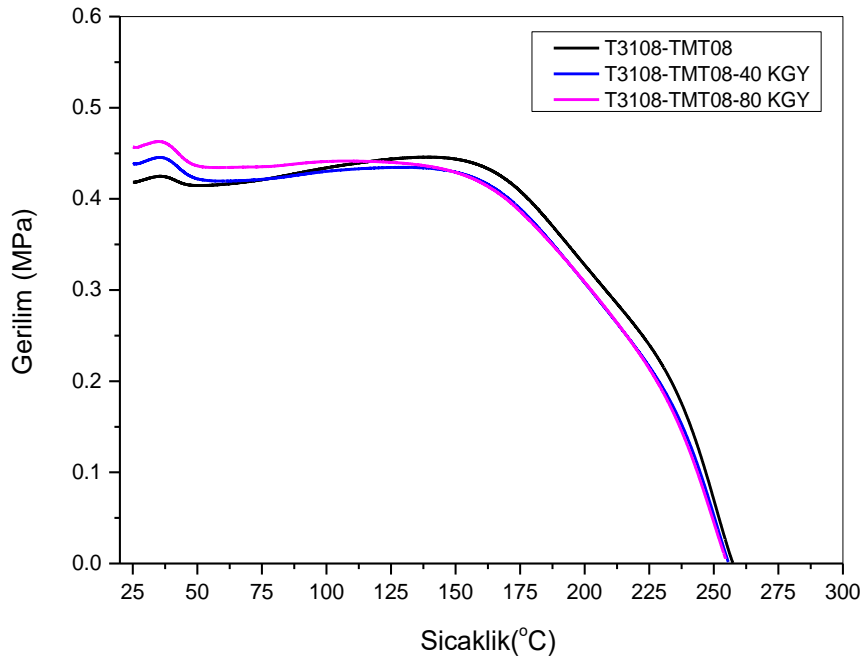


Şekil 4. 43. Işınlanmamış, 40, 80 kGy'de ışınlanmış a) T3108-TMT08 b) T3108-TMT12 ve c) T3108-TMT16 elastomerlerinin izotermal durulma eğrileri

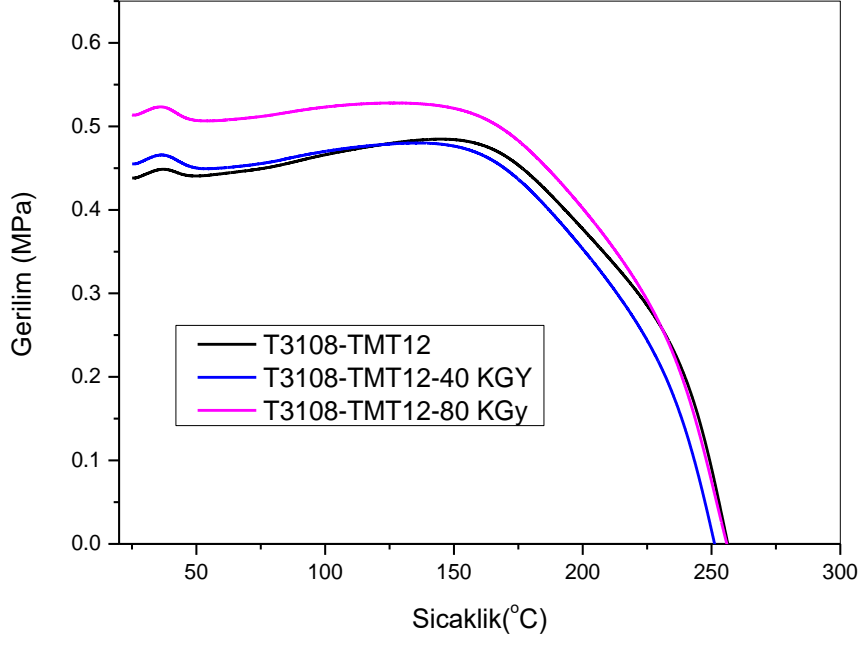


Şekil 4. 44. Işınlanmamış, 40, 80 kGy'de ışınlanmış a) T3108-TMT15 b) T3108-TMT25 ve c) T3108-TMT40 elastomerlerinin izotermal durulma eğrileri

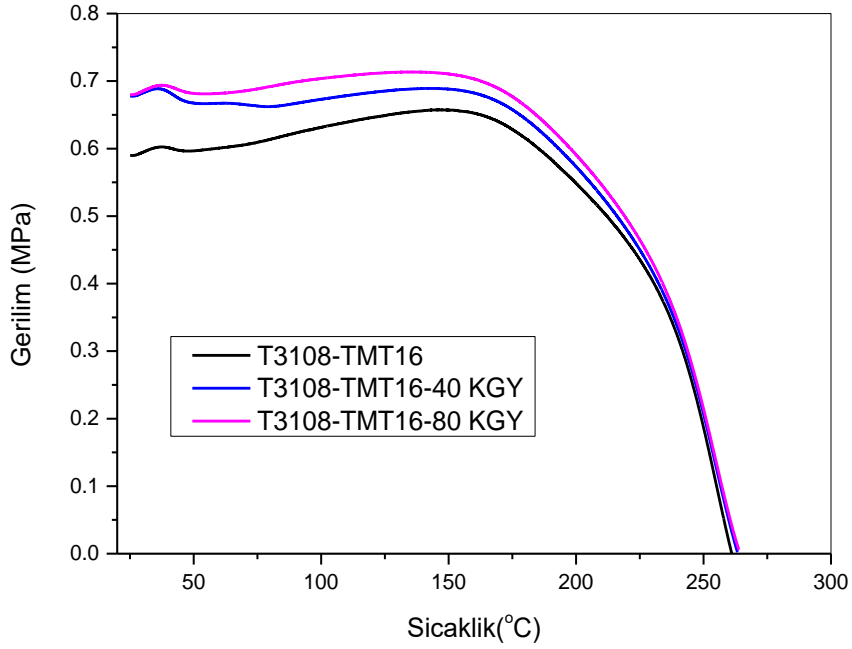
Elastomerlerin zincir hareketlerinin dengeye geldiği öngörülen 2 saat sonunda 2 °C/dk hızında, anizotermal şartlarda 300 °C'ye kadar ısıtılarak zincir hareketlerinin değişimi ve durulma davranışının incelenmesi için F – T ve F/F₀-T eğrileri elde edilmiştir. Işınlanmış GECO elastomerlerinin anizotermal şartlardaki durulma eğrileri Şekil 4.45-4.50'de, normalize edilmiş durulma eğrileri Şekil 4.51-4.56'de verilmiştir.



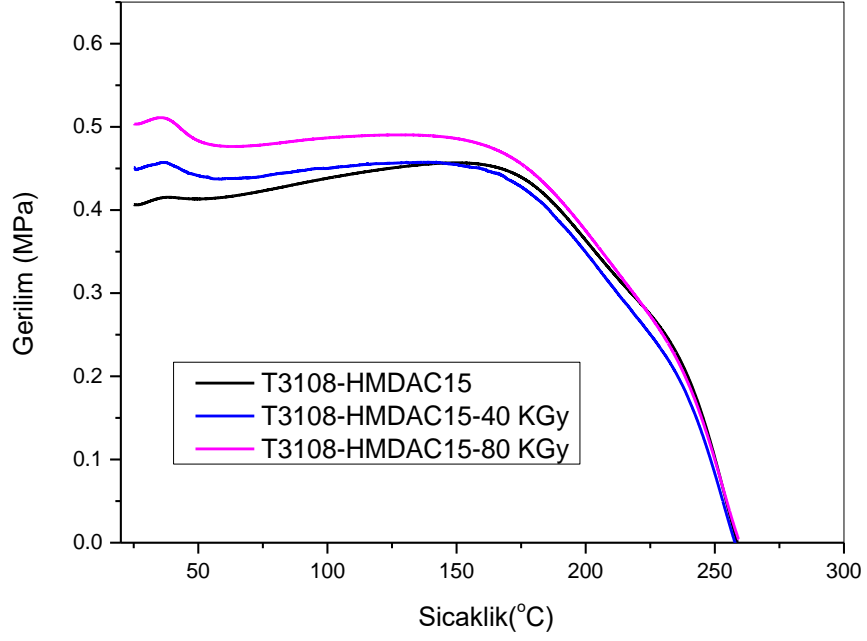
Şekil 4. 45. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy'de ışınlanmış T3108-TMT08 elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrileri.



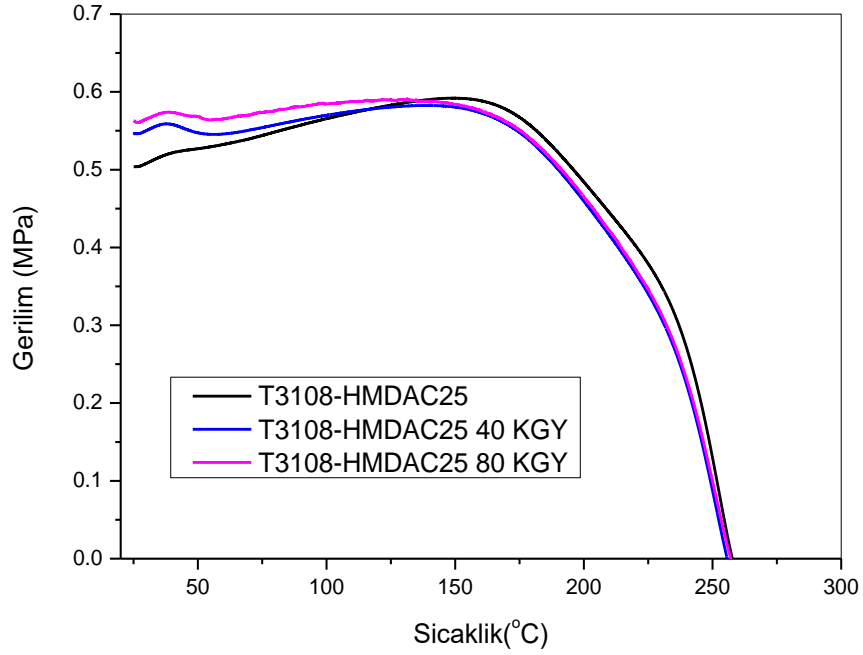
Şekil 4. 46. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-TMT12 elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrileri



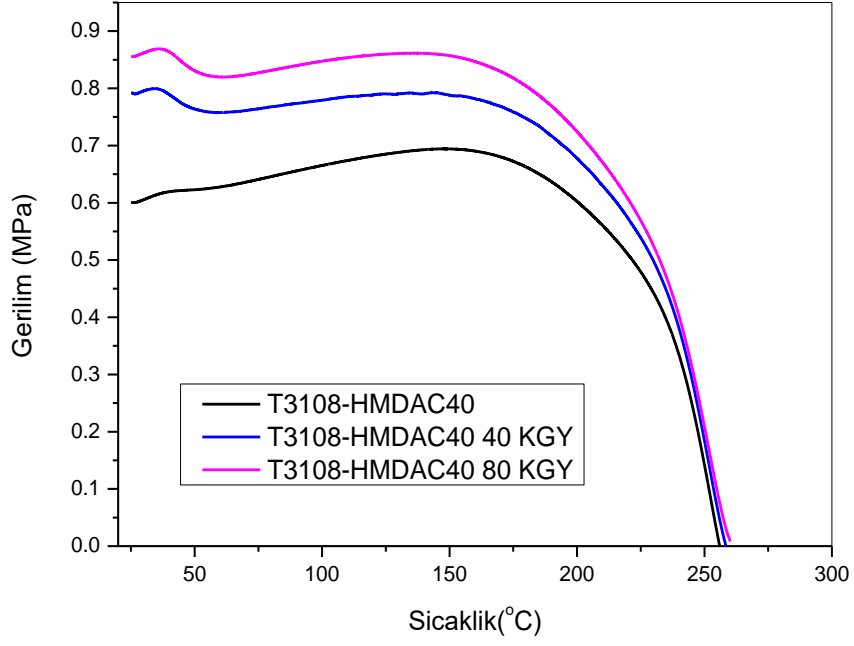
Şekil 4. 47. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-TMT16 elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrileri.



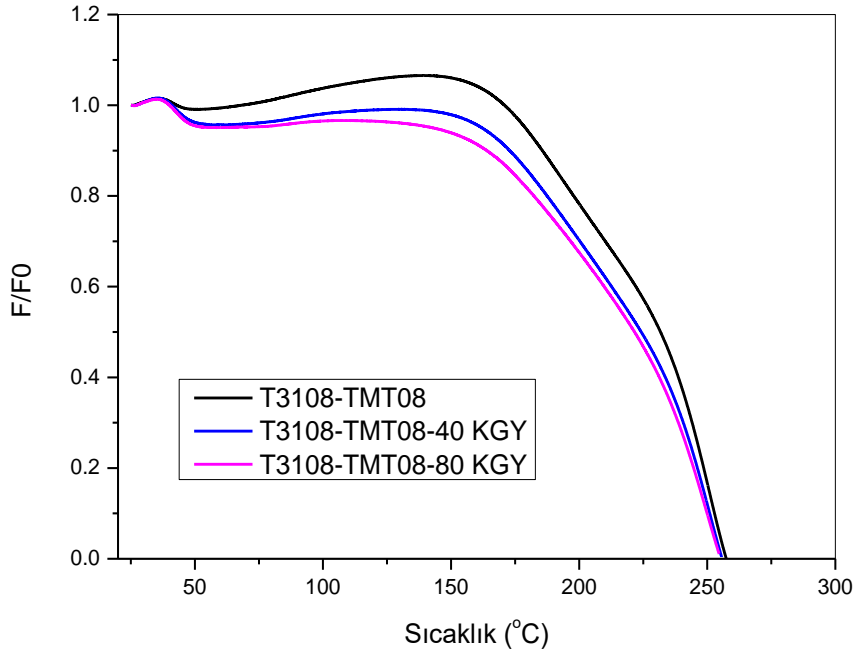
Şekil 4. 48. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-HMDAC15 elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrileri



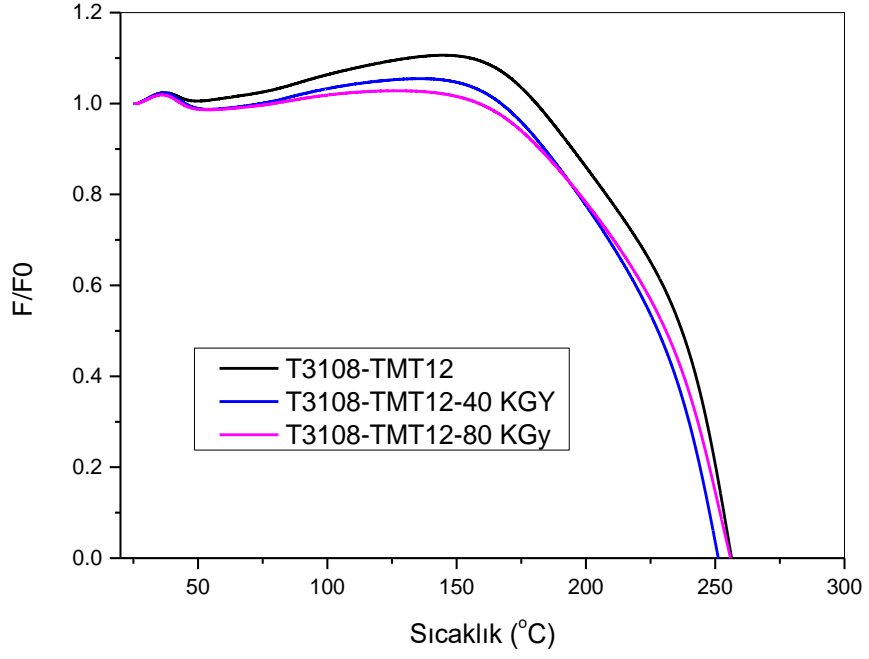
Şekil 4. 49. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-HMDAC25 elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrileri



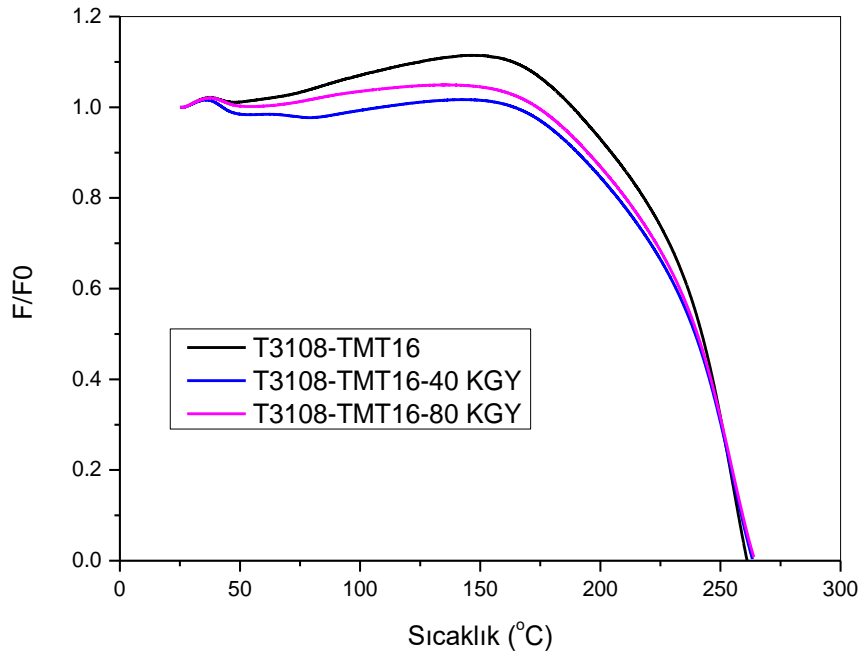
Şekil 4. 50. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-HMDAC40 elastomerlerinin sıcaklık taramalı mutlak durulma eğrileri



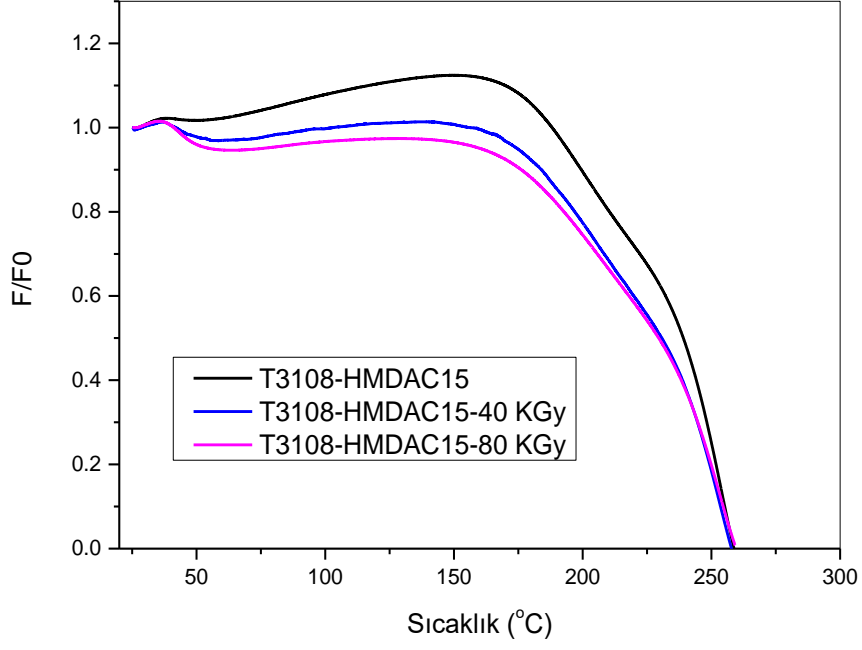
Şekil 4. 51. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-TMT08 elastomerlerinin normalize edilmiş dinamik durulma eğrileri



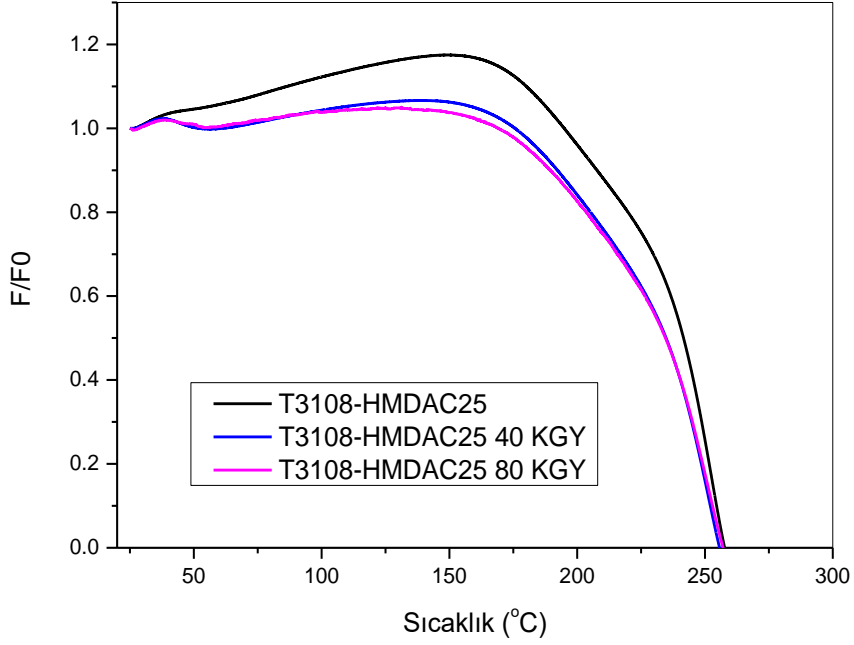
Şekil 4. 52. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-TMT12 elastomerlerinin normalize edilmiş dinamik durulma eğrileri



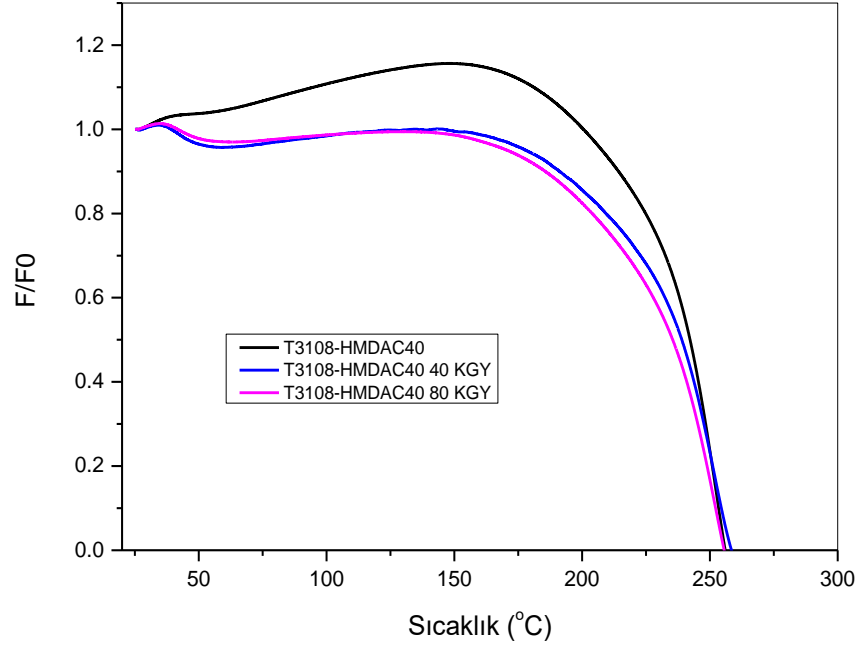
Şekil 4. 53. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-TMT16 elastomerlerinin normalize edilmiş dinamik durulma eğrileri.



Şekil 4. 54. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108- HMDAC15 elastomerlerinin normalize edilmiş dinamik durulma eğrileri

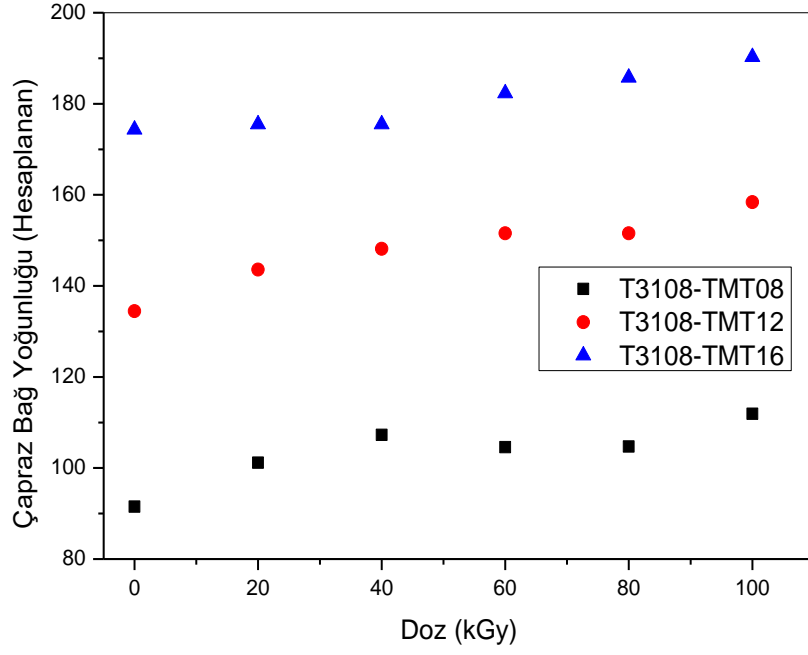


Şekil 4. 55. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-HMDAC25 elastomerlerinin normalize edilmiş dinamik durulma eğrileri

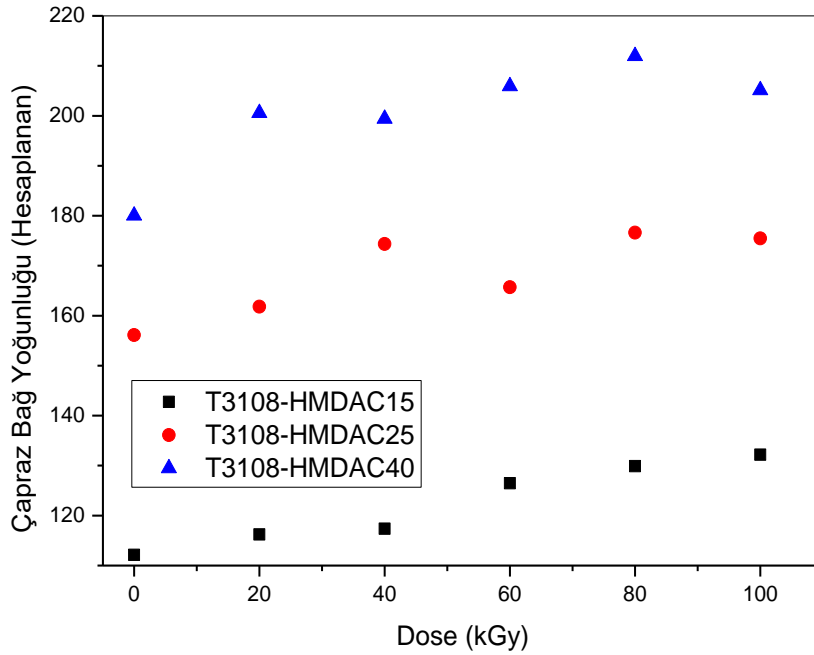


Şekil 4. 56. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-HMDAC40 elastomerlerinin normalize edilmiş dinamik durulma eğrileri

İzotermal olmayan şartlarda, gerilim-sıcaklık eğrisinin başlangıç eğiminden ÇBY değerleri elde edilmiş, ancak reçine erimesine ve yağın gevşemesine bağlı olduğu öngörülen gerilim gevşemeleri nedeniyle eğrinin başlangıcında düşük sıcaklık bölgelerinde entropik değişimden dolayı gözlenen artışın azda olsa düşüş eğilimine geçmesinden dolayı cihazdan alınan ÇBY değerlerinde sapmalar olduğu, cihazın yazılımının ÇBY değerini doğru biçimde tayin edemediği anlaşılmıştır. Bu nedenle, gerilim gevşemesi eğrilerinin 60 °C den sonra gözlenen 2 gerilim artışının olduğu bölge değerlendirilerek, bu bölgedeki eğim değerleri hesaplanarak çapraz bağ yoğunlukları bulunmuştur. Çapraz bağ yoğunluklarının absorplanan doz ile değişimini gösteren grafikler Şekil 4.57 ve 4.58’de verilmiştir. Işınlanmış GECO elastomerlerinin izotermal ve izotermal olmayan koşullarda tüm gerilim-gevşeme sonuçları Tablo 4.10’da özetlenmiştir.



Şekil 4. 57. Farklı oranlarda TMT içeren elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğunun absorplanan doz ile değişimi



Şekil 4. 58. Farklı oranlarda HMDAC içeren elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğunun absorplanan doz ile değişimi

Tablo 4.10. 0-100 kGy aralığında ışınlanmış GECO elastomerlerinin izotermal ve izotermal olmayan koşullarda gerilim-gevşeme eğrilerinden elde edilen parametreler.

T3108- Elastomer/ Işınlama dozu (kGy)	σ_s	σ_0	T10	T50	T90	Integral	TSSR Index	κ_0	Çapraz Bağ Yoğunluğu (v)
	MPa	MPa	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	K	-	Pa/K	mol/m ³
TMT08/0	0,67	0,42	185	231	252	204	0,89	696	91,51
TMT08/4040	0,75	0,44	173	224	251	190	0,84	980	107,27
TMT08/8080 kGy	0,88	0,57	168	223	255	176	0,77	1013	115,46
TMT12/0	0,79	0,44	195	237	253	213	0,94	1075	134,46
TMT12/40	0,86	0,46	184	228	248	200	0,9	1264	148,13
TMT12/80	0,94	0,5167	182	231	252	200	0,88	1151	151,55
TMT16/0	0,99	0,59	205	242	257	221	0,95	1391	174,34
TMT16/40	1,13	0,68	191	240	258	206	0,88	1446	175,48
TMT16/80	1,14	0,68	194	240	259	212	0,91	1546	185,74
HMDAC15/0	0,76	0,41	199	239	255	219	0,95	981	112,13
HMDAC15/4040 kGy	0,88	0,45	184	231	254	198	0,87	1665	117,37
HMDAC15/8080 kGy	0,95	0,5	176	229	255	192	0,84	1026	129,90
HMDAC25/0	0,86	0,5	208	241	254	229	1	1282	156,11
HMDAC25/4040 kGy	1,01	0,55	192	235	252	208	0,92	1408	174,34
HMDAC25/80	1,13	0,56	189	235	253	206	0,9	1487	176,62
HMDAC40/0	0,99	0,6	214	242	253	229	1	1433	180,04
HMDAC40/40	1,35	0,79	191	239	254	203	0,89	1589	199,41
HMDAC40/80	1,55	0,86	190	238	255	203	0,88	1522	211,94

Şekil 4.57, Şekil 4.58 ve Tablo 4.10'dan görüleceği gibi, TMT08 sisteminde çapraz bağ yoğunluğu 91,5'den 115,5 mol/m³'e, TMT12 sisteminde çapraz bağ yoğunluğu 134,5'den 151,6 mol/m³'e, TMT16 sisteminde çapraz bağ yoğunluğu 174,3'den 185,7 mol/m³'e, HMDAC15 sisteminde 112,1'den 129,9 mol/m³'e, HMDAC25 sisteminde 156,1'den 176,6 mol/m³'e, HMDAC40 sisteminde 180,0'den 211,9 mol/m³'e çıkmıştır. Işınlanmış elastomerlerin TSSR sonuçları değerlendirildiğinde, TMT ve HMDAC sistemlerinde, hem izotermal şartlarda, hem de izotermal olmayan şartlarda gerilim değerlerinin ve çapraz bağ yoğunluğunun ışınlamaya bağlı olarak arttığı saptanmıştır. İzotermal ve izotermal olmayan şartlarda ilk gerilim değerlerindeki(F₀) bu artışlar, ışınlamaya bağlı çapraz bağ yoğunluklarının artmasından kaynaklanmaktadır. Ancak HMDAC sisteminde gerilim değerlerinin bağlı olarak TMT sistemindeki elastomerlere göre daha yüksek olmasının, bu sistemlerin ÇBY değerinin daha yüksek olmasının bir sonucudur. Anizotermal şartlardaki sıcaklık taramalı gerilme durulma esnasında elastomerlerin

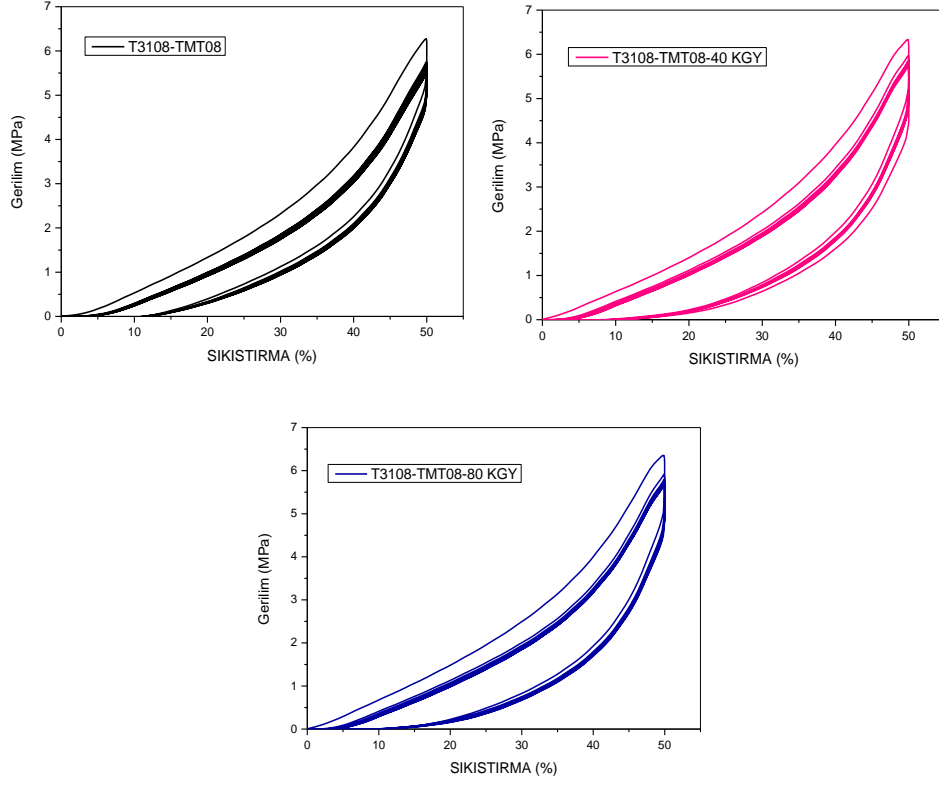
başlangıç gerilim değerlerinin %10, %50 ve %90 oranlarında düşüş gösterdiği sıcaklıkları ifade eden T10, T50 ve T90 değerlerinin, tüm sistemlerde pişirici kimyasal miktarı arttıkça arttığı, ışınlamanın etkisi ile ise, bu değerlerin azaltığı görülmüştür. T90 değerlerinde ise önemli bir değişikliğin olmadığı, çok küçük artış veya azalmaların meydana geldiği anlaşılmıştır. Işınlamanın etkisiyle T10 ve T50 değerlerindeki bu azalmaların, ışınlama sırasında oluşan oksidasyon ve yüzeyde oluşan kısmi bozunmadan kaynaklandığı ve bu yeni oluşumların durulma deneyleri sırasında yüksek sıcaklıklarda durulmayı/kuvvet kaybını hızlandırdığı düşünülmektedir.

4.2.4 İyonlaştırıcı Radyasyonun GECO Elastomerlerinin Enerji Sönümleme Özelliklerine Etkisi

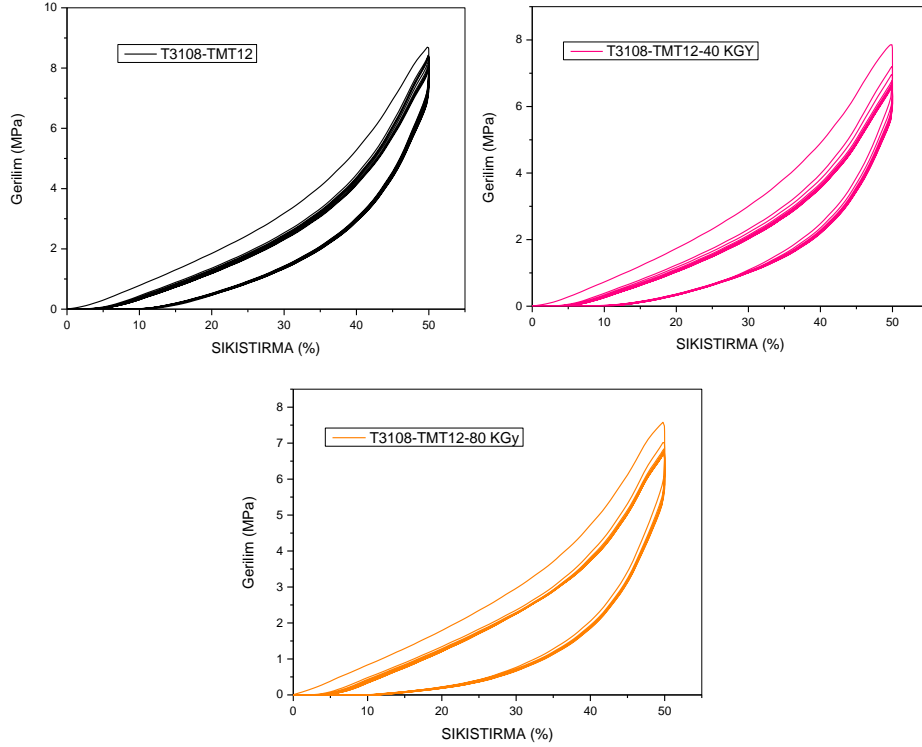
İyonlaştırıcı radyasyonun iki temel etkisinden biri olan çapraz bağlanmalar, kimyasal olarak çapraz bağlanmış elastomerlerin enerji sönümleme özelliklerini etkileyebilir. Bilindiği gibi çapraz bağlanmaların artmasıyla zincir elastikliğinin artması sonucunda enerji sönümleme özelliği azalma gösterir.

İyonlaştırıcı radyasyonun TMT ve HMDAC içerikli GECO elastomerlerinin enerji sönümleme özelliklerine etkisini incelemek amacıyla, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış 6 mm yüksekliğinde ve 16 mm çapındaki diskler, evrensel test cihazı ile, 50 mm/dk sıkıştırma ve geri gelme hızında, 10 döngü olacak şekilde döngülü sıkıştırma testleri yapılmıştır. Elastomerlerin birim hacim başına absorplanan enerji miktarı, %50 oranındaki sıkıştırma döngüsü ile elde edilen sıkıştırma – kuvvet eğrilerindeki sıkıştırma ve geri gelme arasında kalan histerisislerden hesaplanmış, her bir döngü için ayrı ayrı belirlenmiştir. Elde edilen alan hesapları elastomerin hacmine bölünerek birim hacme düşen enerji absorpsiyonu belirlenmiştir.

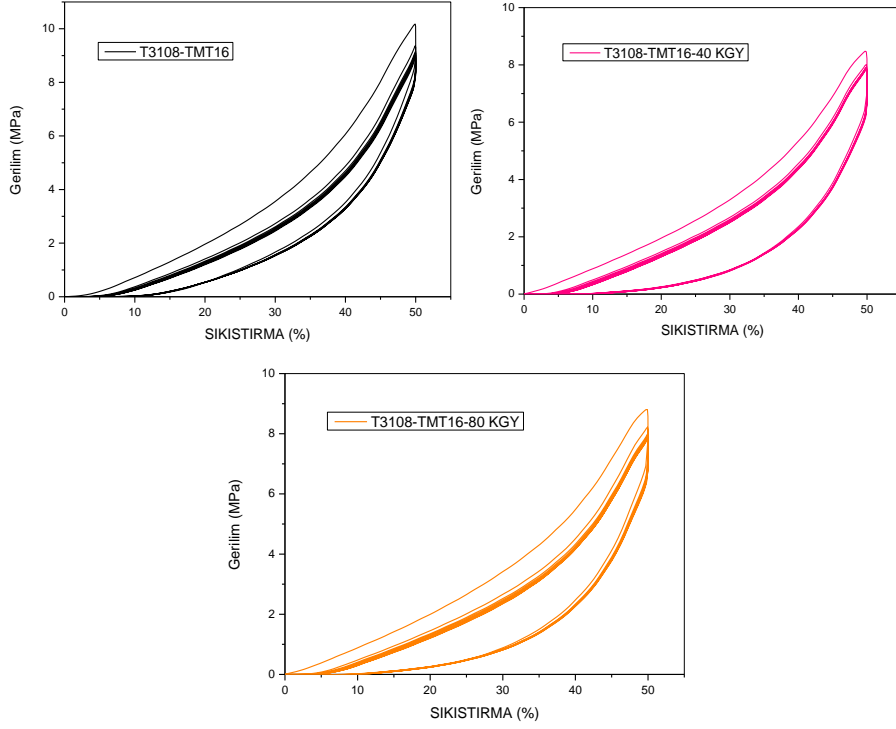
Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy ışınlanmış T3108-TMT08, T3108-TMT12 ve T3108-TMT16 elastomerlerinin 10 döngülü %50 sıkıştırma-kuvvet eğrileri sırasıyla Şekil 4.59-61’de, herbir döngünün ayrı ayrı değerlendirilmesi sonucunda elde edilen histeresis eğrilerinden elde edilen absorplanan enerji değerleri, Bölüm 4.1.5’te anlatıldığı gibi, yükleme-geri gelme eğrilerinin altında kalan alanların arasındaki farktan hesaplanmış ve TMT kullanılmış her elastomer sistemi için Şekil 4.62 ‘de verilmiştir.



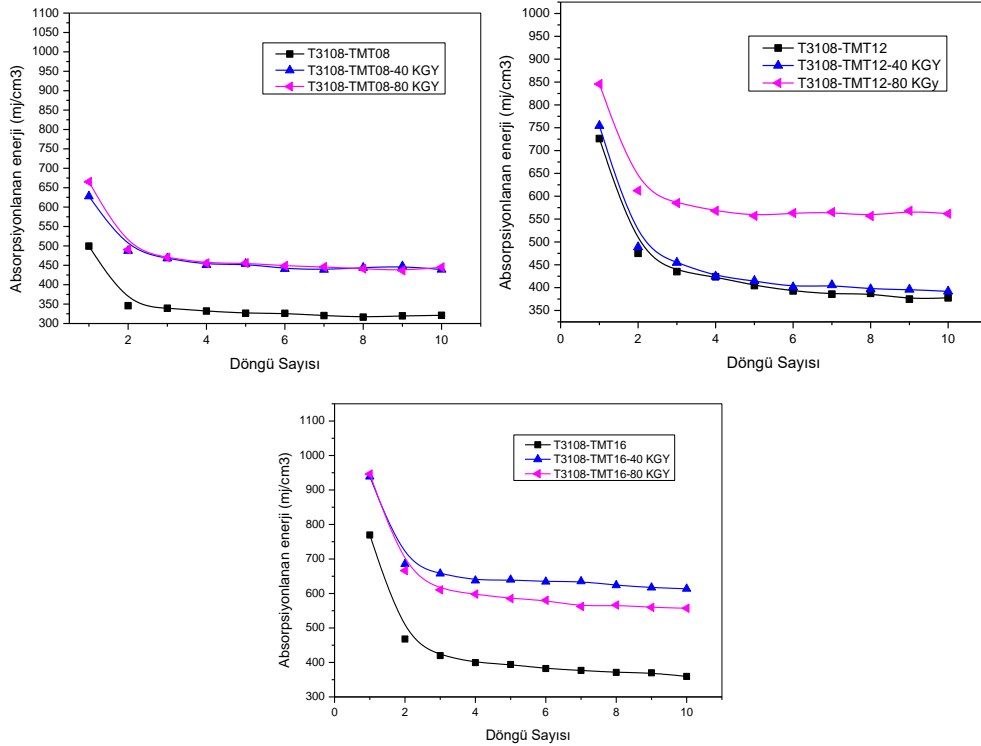
Şekil 4. 59. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-TMT08 elastomerlerinin 10 döngülü %50 sıkıştırma-kuvvet eğrileri



Şekil 4. 60. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-TMT12 elastomerlerinin 10 döngülü %50 sıkıştırma-kuvvet eğrileri



Şekil 4. 61. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-TMT16 elastomerlerinin 10 döngülü %50 sıkıştırma-kuvvet eğrileri



Şekil 4. 62. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış a) T3108-TMT08 b) T3108-TMT12 ve c) T3108-TMT16 elastomerleri için absorplanan enerji miktarının döngü sayısı ile değişimi

Elde edilen verilerden, T3108-TMT elastomerlerinde ışınlama dozu arttıkça %50 sıkıştırma için gereken maksimum kuvvet değerinin, sertlik ve çapraz bağ yoğunluğundaki artışa bağlı olarak arttığı, 1., 2. ve 10. döngüdeki %50 sıkıştırmadaki enerji sönümlenme kapasite değerleri birarada değerlendirildiğinde 40 kGy den sonra çapraz bağlanmaların belirli bir doygunluğa ulaşmasından dolayı çok fazla bir değişim göstermediği (T3108-TMT12 sistemi hariç) görülmüştür. Diğer yandan, enerji absorpsiyonunun doz arttıkça arttığı görülmüştür. Bunun nedeni absorplanan doz arttıkça malzemeyi % 50 oranında sıkıştırmak için daha fazla enerjiye gereksinim duyulmasıdır. Bu durum sıkıştırma geri gelme eğrileri arasında kalan alanın doğal olarak artmasına yol açmaktadır.

T3108-TMT sistemlerinde, doza bağlı enerji absorpsiyon değerleri artışının yanı sıra, aynı dozda, pişirici kimyasal miktarı arttıkça, malzemeyi % 50 oranında sıkıştırmak için daha fazla enerjiye gereksinim duyulmasına bağlı olarak da enerji absorpsiyon değerleri artmıştır. Bu artış, çapraz bağ yoğunluğunun ve malzemenin sertliğinin artmasının bir sonucudur.

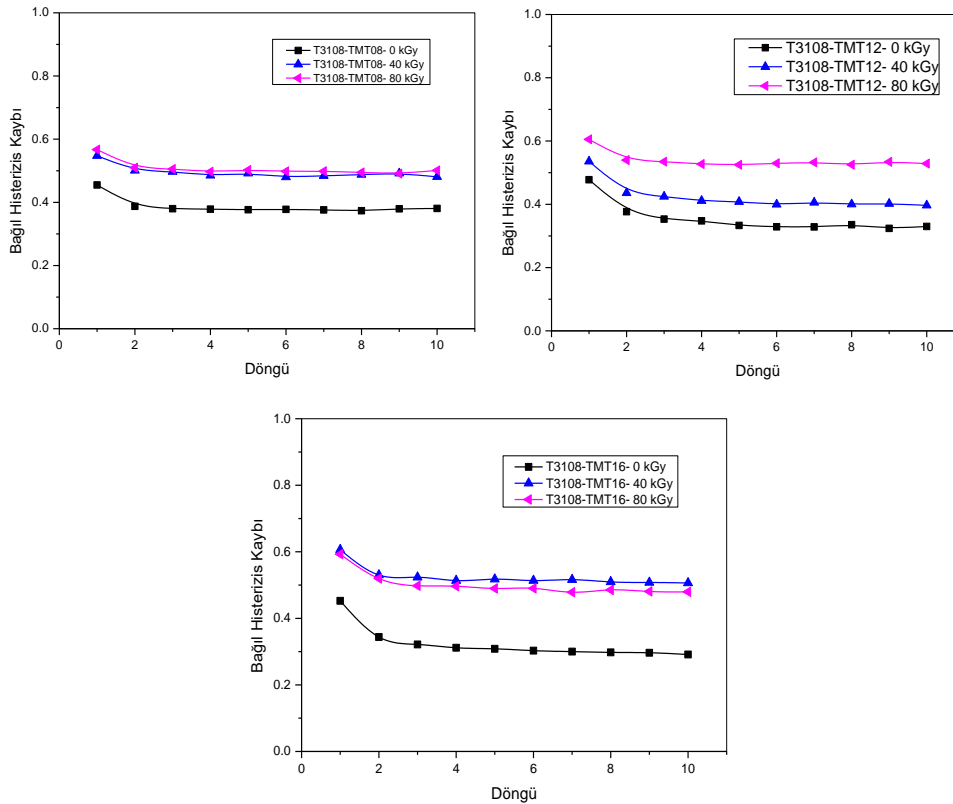
T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16 sistemlerinde ışınlanmamış örnek ile 80 kGy ışınlanmış örnek arasında birinci döngüde histeresis değerlerinde sırasıyla; %33, %16, %22 oranında enerji absorpsiyonu artışı görülmüştür. Absorplanan enerji T3108-TMT08 sisteminde 499 mJ/cm³ den 665 mJ/cm³ değerine, T3108-TMT12 sisteminde 726 mJ/cm³ den 846 mJ/cm³ değerine, T3108-TMT16 sisteminde 770 mJ/cm³ den 946 mJ/cm³ değerine artmıştır.

T-3108-TMT-0.8'in 1.döngüdeki en yüksek enerji absorpsiyon değeriyle(80 kGy, 1. Döngü, 665 mJ/cm³) 80 kGy'de ışınlanmış T3108-TMT12 elastomerinin enerji absorpsiyon değeri(80 kGy, 1. Döngü, 846 mJ/cm³) karşılaştırıldığında; aynı dozda ışınlanmalarına rağmen T-3108-TMT12 elastomerinde %27 oranında enerji absorpsiyonun arttığı anlaşılmıştır. T3108-TMT12'nin birinci döngüdeki en yüksek absorpsiyon (80 kGy, 1. Döngü, 846 mJ/cm³) değeriyle 80 Kgy'de ışınlanmış T3108-TMT16 elastomeri birinci döngüdeki en yüksek absorpsiyon değeri(80 kGy, 1. Döngü, 946 mJ/cm³) karşılaştırıldığında ise enerji absorpsiyonun %12 oranında arttığı, diğer yandan Mullins etkisinin T3108-TMT-12 elastomerinde gözlenenenden daha fazla olduğu, 10. Basma döngüsünde nerdeyse aynı değerde enerji absorplandığı anlaşılmıştır.

Işınlanmış örneklerin enerji absorpsiyonunda meydana gelen bu artışlar, çapraz bağ yoğunluğunun ve malzemenin sertliğinin artmasının bir sonucudur. Ancak bu artış elastomerin sönümlenme özelliğinin artması anlamına gelmemektedir. Işınlama ile sönümlenen ya da sistem tarafından dağıtılan enerjinin (dissipated energy) değişiminin belirlenebilmesi için sisteme yüklenen enerji başına histeresis değişiminin yani Bağlı Histeresis Kaybının $((\tan\delta)_{com})$ incelenmesi gerekmektedir. Bağlı histeresis kaybı veya $\tan\delta$, histeresis kaybının yükleme eğrisinin integraline bölümüdür[58]. Bağlı histeresis kaybı, $((\tan\delta)_{com})$, eşitlik 4.7'den hesaplanmıştır.

$$(\tan\delta)_{com} = \frac{E_i(\varepsilon)}{W_i(\varepsilon)} \quad (\text{Eşitlik 4.7})$$

Bölüm 4.1.5'te detaylı olarak anlatıldığı gibi, $E_i(\varepsilon)$, her çevrimin histeresis kayıp değerini, $W_i(\varepsilon)$ ise her döngü için gerekli olan gerinim enerjisini ifade etmektedir. Farklı dozlarda ışınlanmış T3108-TMT08/TMT12/TMT16 elastomerleri için bağlı histeresis kayıplarının her bir döngüdeki değişimi, Şekil 4.63 'de gösterilmiştir.

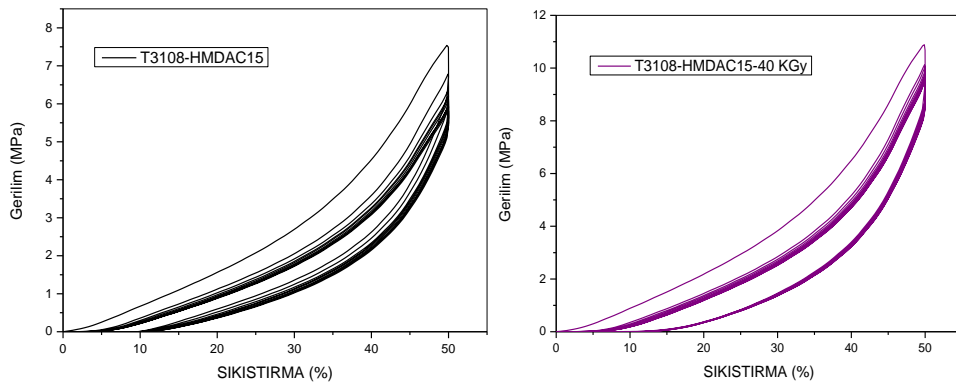


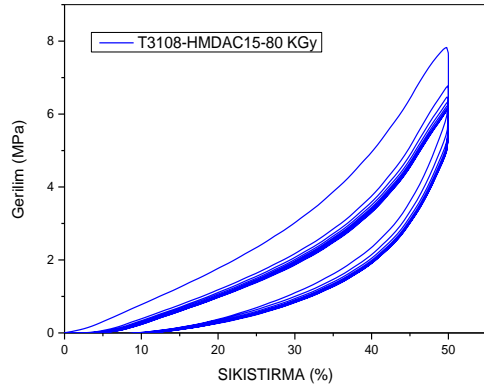
Şekil 4. 63. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy'de ışınlanmış a) T3108-TMT08 b) T3108-TMT12 ve c) T3108-TMT16 elastomerleri için bağlı histeresis kaybının döngü sayısı ile değişimi.

Bağıl histerizis kayıplarının ışınlama dozuna bağlı olarak az miktarda artış gösterdiği belirlenmiştir. Ancak bu etki, çapraz bağ yoğunluğu artan bir malzeme için viskoz özelliğin azalarak, elastik özelliğin artacağı prensibinden farklı bir sonucu ortaya koymaktadır. Bunun olası nedeninin, ışınlama sonucu yüzeyde kısmı bozunmaların gerçekleşmiş olabileceği, elastomer karışımına eklenen yardımcı kimyasalların bu etkiyi arttırmış olabileceği ve az miktarda da olsa bağıl histerizis kayıplarının bu etkenlere bağlı artmış olabileceği olarak değerlendirilmiştir. CO ve GECO elastomerleriyle yapılmış benzer bir çalışma da bu sonucu desteklemektedir. Yapılmış çalışmada ETU ve TMT pişirici kimyasallarıyla hazırlanmış GECO elastomerlerinde, TMT kullanılarak çapraz bağlanmanın arttırıldığı belirlenmiş, yine TMT ile hazırlanmış elastomerde bağıl histerizis değerlerinin de az oranda artış gösterdiği belirlenmiştir.[37]

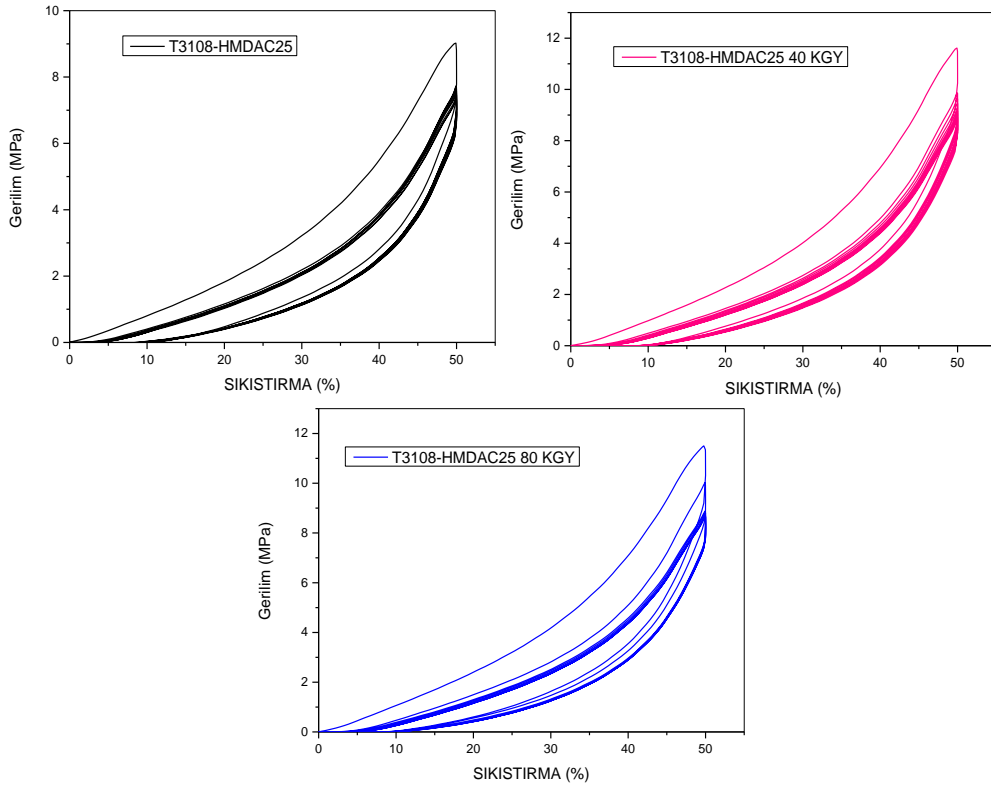
Şekil 4.63' de 1. döngüden 2. döngüye geçildiğinde gözlenen absorplanan enerjideki azalmalar, Mullins etkisi olarak da bilinen gerilim gevşemesinden kaynaklanmaktadır. Bu gevşemenin özellikle 3. döngüden sonra önemli bir değişim göstermediği görülmüştür.

Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy ışınlanmış T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25 ve T3108-HMDAC40 elastomerlerinin 10 döngülü %50 sıkıştırma-kuvvet eğrileri sırasıyla Şekil 4.64-66'da, herbir döngünün ayrı ayrı değerlendirilmesi sonucunda elde edilen histeresis eğrilerinden elde edilen absorplanan enerji değerleri, HMDAC kullanılmış her elastomer sistemi için Şekil 4.67'de verilmiştir.

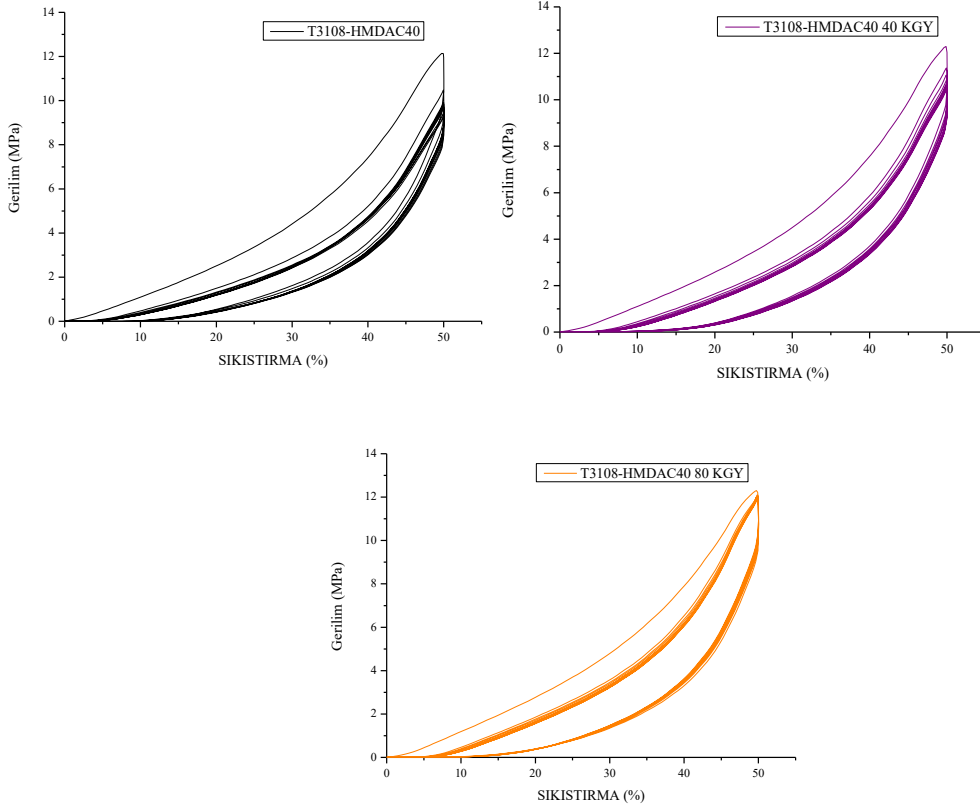




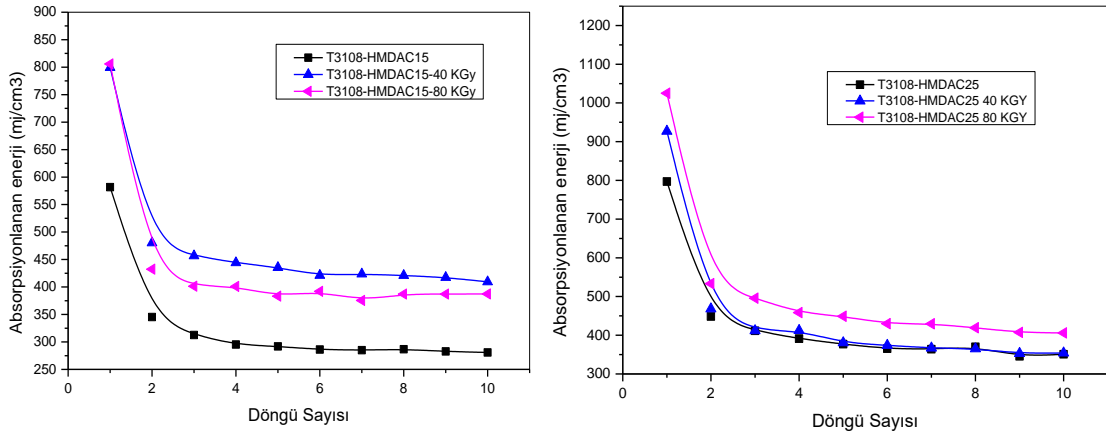
Şekil 4. 64. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-HMDAC15 elastomerlerinin 10 döngülü %50 sıkıştırma-kuvvet eğrileri.

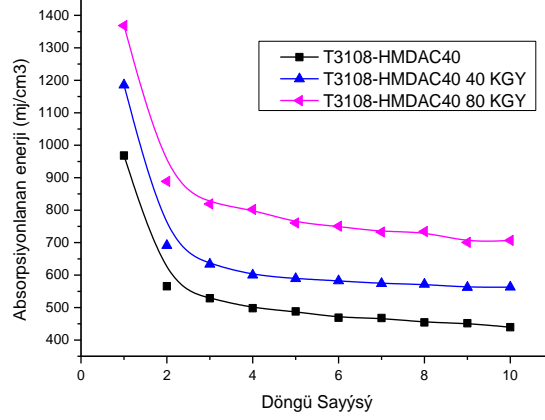


Şekil 4. 65. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-HMDAC25 elastomerlerinin 10 döngülü %50 sıkıştırma-kuvvet eğrileri



Şekil 4. 66. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış T3108-HMDAC40 elastomerlerinin 10 döngülü %50 sıkıştırma-kuvvet eğrileri





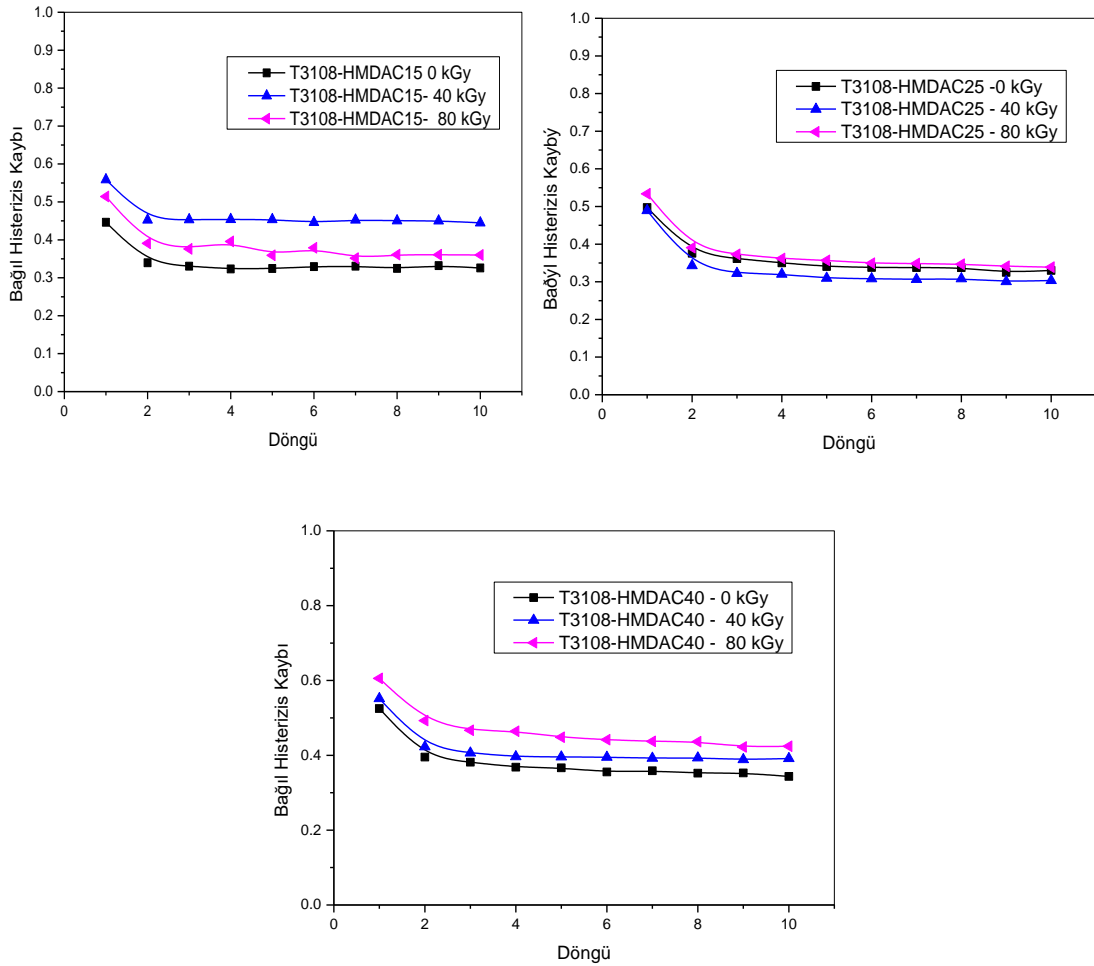
Şekil 4. 67. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy’de ışınlanmış a) T3108-HMDAC25 b) T3108-HMDAC25 ve c) T3108-HMDAC40 elastomerleri için absorplanan enerji miktarının döngü sayısı ile değişimi.

T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40 elastomerlerinin, TMT elastomerlerinde olduğu gibi, ışınlamaya bağlı olarak %50 sıkıştırma için gereken maksimum kuvvet değerinin, sertlik ve çapraz bağ yoğunluğundaki artışa bağlı olarak arttığı, 1., 2. ve 10. döngüdeki %50 sıkıştırmadaki enerji sönümleme kapasite değerleri birarada değerlendirildiğinde 40 kGy’den sonra çapraz bağlanmaların belirli bir doygunluğa ulaşmasından dolayı çok fazla bir değişim göstermediği, ancak yine de enerji absorpsiyonunun doz arttıkça arttığı görülmüştür. T3108-TMT sistemlerinde olduğu gibi, aynı dozda, pişirici kimyasal miktarı arttıkça, malzemeyi % 50 oranında sıkıştırmak için daha fazla enerjiye gereksinim duyulmasına bağlı olarak da enerji absorpsiyon değerleri artmıştır. Bu artışlar, sıkıştırma geri gelme eğrileri arasında kalan alanın doğal olarak artmasına yol açmaktadır. Bu artış, çapraz bağ yoğunluğunun ve malzemenin sertliğinin artmasının bir sonucudur.

T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40 sistemlerinde ışınlanmamış örnek ile 80 kGy ışınlanmış örnek arasında birinci döngüde histeresis değerlerinde sırasıyla; %38, %29, %41 oranında enerji absorpsiyonu artışı görülmüştür. Absorplanan enerji T3108-HMDAC15 sisteminde 582 mJ/cm^3 den 806 mJ/cm^3 değerine, T3108-HMDAC25 sisteminde 797 mJ/cm^3 den 1025 mJ/cm^3 değerine, T3108-HMDAC40 sisteminde 968 mJ/cm^3 den 1368 mJ/cm^3 değerine çıkmıştır.

T-3108-HMDAC15’in en yüksek enerji absorpsiyon değeriyle(80 kGy, 1. döngü, 806 mJ/cm^3), T3108-HMDAC25 elastomerinin en yüksek enerji absorpsiyon değeri(80 kGy, 1. döngü, 1025 mJ/cm^3) karşılaştırıldığında; aynı dozda ışınlanmalarına rağmen T-3108-

HMDAC25 elastomerinde %27 oranında enerji absorpsiyonun arttığı anlaşılmıştır. T-3108-HMDAC25'nin en yüksek absorpsiyon değeriyle (80 kGy, 1. Döngü, 1025 mJ/cm³), T-3108-HMDAC40 elastomeri birinci döngüdeki en yüksek absorpsiyon değeri(80 kGy, 1. Döngü, 1369 mJ/cm³) karşılaştırıldığında ise, %34 oranında enerji absorpsiyonun arttığı hesaplanmıştır. Işınlanmış örneklerin enerji absorpsiyonunda meydana gelen bu artışlar, çapraz bağ yoğunluğunun ve malzemenin sertliğinin artmasının bir sonucudur. Ancak bu artış elastomerin sönümlenme özelliğinin artması anlamına gelmediğinden, eşitlik 4.7 kullanılarak bağıl histerizis kayıpları ($(\tan\delta)_{com}$), hesaplanmıştır. Farklı dozlarda ışınlanmış T3108-HMDAC15/25/40 elastomerlerinin bağıl histerizis kayıplarının her bir döngüdeki değişimi, Şekil 4.68 'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 68. Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy'de ışınlanmış a) T3108-HMDAC25 b) T3108-HMDAC25 ve c) T3108-HMDAC40 elastomerleri için bağıl histerizis kaybının döngü sayısı ile değişimi

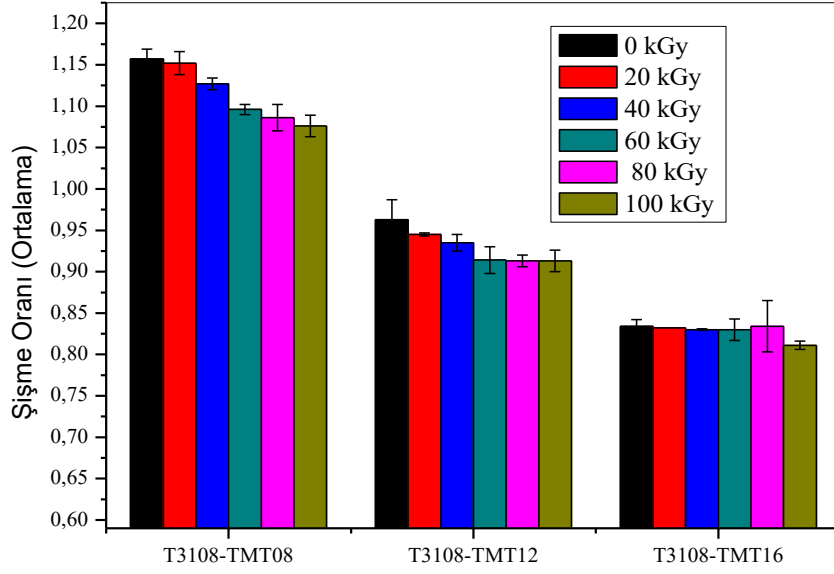
Bağıl histerizis kayıplarının ışınlama dozuna bağlı olarak az miktarda değişiklik gösterdiği belirlenmiştir. Işınlanmış elastomerlerin ışınlanmamış elastomere göre artış göstermesinin(ilk döngüde; T3108-HMDAC15 için 0,45-0,56'ya, T3108-HMDAC25 için 0,48-0,55'e, T3108-HMDAC40 için;0,52-0,63'e), ışınlanmış TMT elastomerlerinde olduğu gibi, ışınlama sonucu yüzey de gerçekleşen oksidatif bozulmalardan kaynaklanmış olabileceği, elastomer karışımına katılmış yardımcı kimyasalların bu etkiyi arttırmış olabileceği ve az miktarda da olsa bağıl histerizis kayıplarının bu etkenlere bağlı artmış olabileceği değerlendirilmiştir.

4.2.5 Işınlamanın Şişme Oranlarına Olan Etkisi

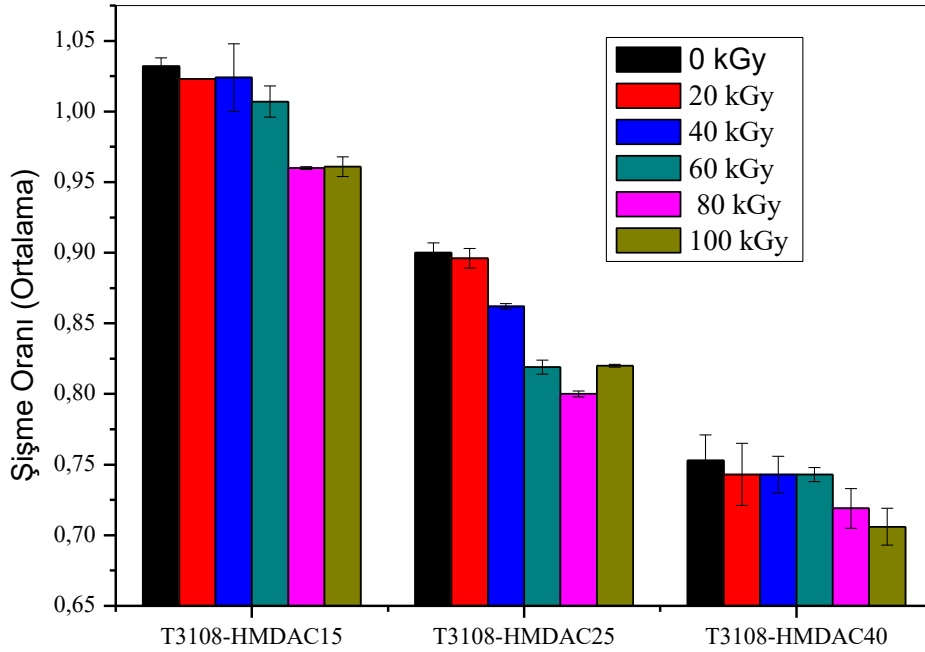
TMT ve HMDAC pişirici kimyasalları ile hazırlanmış karışımların 0-100 kGy aralığında ışınlanmasının ardından elastomerler aseton çözücüsü ile şişme testine tabi tutulmuştur. Yapılan deneyde örnekler şişme doygunluğuna ulaşana kadar bekletilmiş, deneyin öncesinde ve sonrasında örnekler tartılmıştır. Şişme oranı hesabında eşitlik 4.3 kullanılmıştır.

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

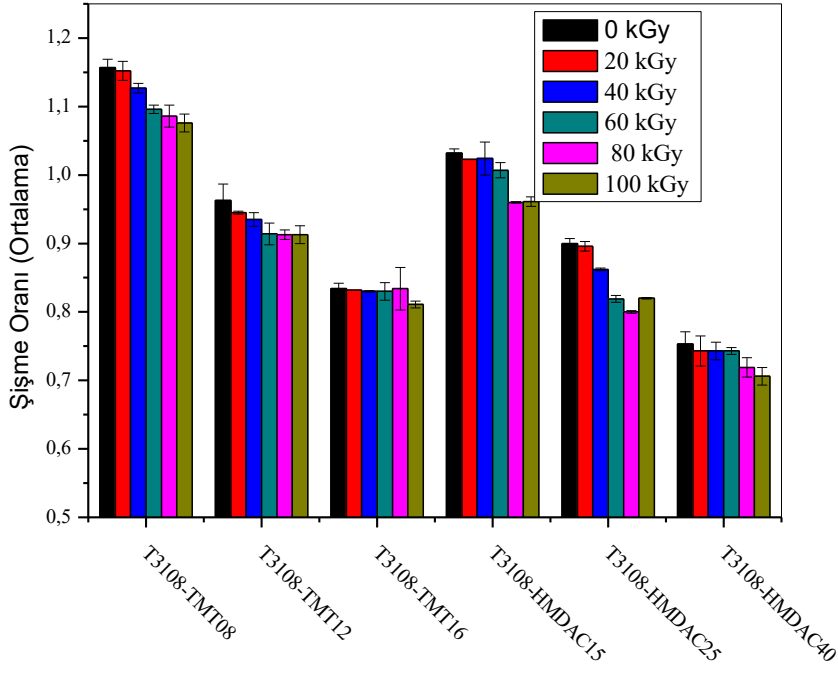
T-3108-TMT elastomerlerinin şişme oranları Şekil 4.69'da, T-3108-HMDAC elastomerlerinin şişme oranları Şekil 4.70 'de, iki ayrı sistemin karşılaştırmalı sonuçları Şekil 4.71'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 69. T3108-TMT 08/12/16 elastomerlerinin 0-100 kGy aralığında ışınlanması sonucu şişme oranlarının değişimi



Şekil 4. 70. T3108-HMDAC 15/25/40 elastomerlerinin 0-100 kGy aralığında ışınlanması sonucu şişme oranlarının değişimi



Şekil 4. 71. T3108-TMT 08/12/16 ve T3108-HMDAC 15/25/40 elastomerlerinin 0-100 kGy aralığında ışınlanması sonucu şişme oranlarının değişimi

T-3108-TMT elastomerlerinde, şişme oranları, ışınlama dozuna bağlı olarak azalma yönünde eğilim göstermiştir. TMT08 ve TMT12 elastomerleri için belirgin oranda azalma olmuş, TMT16 elastomerlerinde ise, şişme oranlarının ışınlanmamış elastomere yakın sonuçlar elde edilmiştir. TMT16 sisteminde yüksek oranda pişirici kullanıldığı için yüksek oranda gerçekleşen çapraz bağlanmaların doz ile çok büyük oranda değişmediği sonucuna varılmıştır. Benzer şekilde, T-HMDAC elastomerlerinde de doza bağlı olarak, şişme oranlarının azaldığı saptanmıştır. TMT ve HMDAC elastomerlerinin farklı dozlarda ışınlanması sonucu genel manada şişme oranlarının azaldığı, yüksek oranda 4,0 phr HMDAC içeren sistemde göreceli olarak daha az olduğu ve bu azalmaların yine çapraz bağ yoğunluğunun artışıyla kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

5. TOPLU SONUÇLAR

* Bu Tez kapsamında, 2,4,6-Trimerkapto-s-triazin (TMT) ve hegzametilen diamin karbamat (HMDAC) pişirici kimyasallarının Poli(epiklorohidrin-ko-etilen oksit-ko-allil glisidil eter) GECO elastomerlerinin mekanik, dinamik-mekanik ve ağ yapısı özelliklerine etkisi incelenmiştir. GECO elastomerleri, kloropren kauçuğuna alternatif olabilecek özelliklerinin yanı sıra düşük sıcaklıklarda etkin enerji absorpsiyonu sağlaması nedeniyle tercih edilen yeni nesil elastomerlerdendir. Tez kapsamında, altı farklı reçetede, iki farklı pişirici kullanılarak hazırlanan GECO elastomerlerinin enerji sönümlenme özellikleri incelenmiştir. Literatürde GECO elastomerinin ETU, Triazin (Zisnet F-PT), Tiyodiazol (Echo, Hegzametilendiamin karbamat (Diak), imidazol, perosit ve kükürt sistemleri ile kürlemelerinin çalışıldığı görülmektedir. ETU, kanserojen olması nedeniyle kullanımı sınırlandırılan bir pişirici olduğundan, bu tez kapsamında ETU'ya alternatif ve daha iyi mekanik özelliklerin sağlanabileceği pişiriciler ve bu pişiricilerin farklı miktarlarda kullanımlarının malzeme özelliklerine etkileri çalışılmıştır. Daha önce Soydaş ve Şen tarafından yapılan bir çalışmada (2021) ECH homo ve ter polimeri olan sırasıyla DP-5245 ve GECO T3108 için ETU ve TMT sistemi ile elde edilen elastomerlerin özellikleri karşılaştırılmış ve TMT kullanımının ECH elastomerlerinin hazırlanmasına yaptığı katkılar açıklanmıştır. Bu çalışmada ise pişirici sistem olarak TMT'nin yanı sıra yine klorlu polimerlerin pişirilmesinde sıklıkla kullanılan HMDAC kullanılmış ve HMDAC'nin ECH polimerlerinin pişirme özelliklerine katkıları araştırılmıştır. Hazırlanan elastomerler MDR ile 190 °C'de analiz edilmiş, çapraz bağ yoğunluğu hakkında fikir veren pişirme genliği (Δ tork) değerlerinin; T3108-TMT08 < T3108-HMDAC15 < T3108-TMT12 < T3108-HMDAC25 < T3108-TMT16 < T3108-HMDAC40 sırasıyla değiştiği bulunmuştur. Kür hızı endeksi (CRI) ve pişirme süreleri açısından bir karşılaştırma yapıldığında, HMDAC içerikli elastomerlerin, HMDAC oranı arttıkça t_{90} değerlerinin düştüğü ve CRI değerlerinin arttığı saptanmıştır. Bu sonuç, HMDAC içeriğinin artmasıyla, kürleşme hızının da arttığını göstermektedir. TMT içerikli elastomerlerin pişirme süreleri ve kür hızı indeksleri karşılaştırıldığında ise, TMT içeriğinin artmasıyla t_{90} değerlerinin, dolayısıyla pişirme sürelerinin arttığı, kür hızı indeksinin ise azaldığı görülmüştür. Bu bakımdan iki sistemin, kür kinetiğinin birbirinden farklı olduğu değerlendirilmiştir.

* TMT ve HMDAC pişiricilerinin her ikisi için de, elastomerlere katılma oranlarının artmasıyla malzemenin elastik modül değerlerinin sistematik olarak arttığı, ancak kopma

dayanımlarının giderek düştüğü saptanmıştır. Elastik modül değerlerinin değişimi incelendiğinde, pişme eğrilerinde gözlenen $T3108-TMT08 < T3108-HMDAC15 < T3108-TMT12 < T3108-HMDAC25 < T3108-TMT16 < T3108-HMDAC40$ sıralamasının elastik modül için de geçerli olduğu görülmüştür. Pişirici miktarının artmasıyla, aynı eğilimin kopmadaki uzama ve kopmadaki kuvvet için de geçerli olduğu ve kopmadaki uzama ve kopma dayanımının $T3108-TMT08 > T3108-HMDAC15 > T3108-TMT12 > T3108-HMDAC25 > T3108-TMT16 > T3108-HMDAC40$ sıralaması ile değiştiği tespit edilmiştir. Modül değerinin artması ve uzamanın azalması çapraz bağ yoğunluğundaki artışın bir sonucudur. Çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla kopma dayanımının sistematik olarak azalması, çalışılan elastomer bileşimleri için çapraz bağlanmanın elastomerik yapıyı daha kırılğan hale getirmesine bağlanmıştır. Ayrıca sertlik değerlerinin de; $T3108-TMT08 < T3108-HMDAC15 < T3108-TMT12 < T3108-HMDAC25 < T3108-TMT16 < T3108-HMDAC40$ sıralamasıya değiştiği, bu sonuçların MDR ve mekanik test sonuçlarını desteklediği, yani pişiricilerin artışıyla çapraz bağlanmanın da artış göstererek elastomerlerin sertliğine etki ettiği saptanmıştır.

* Elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğu, Mooney-Rivlin metodu ve TSSR ile belirlenmiştir. İki metottan da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Çapraz bağ yoğunluğunun MDR ile analizinden elde edilen delta tork değerleri ile yapılan sıralama, hesaplama sonucu elde edilen çapraz bağ yoğunluğu değerleriyle, beklendiği gibi uyumlu bulunmuştur. TMT sistemi (0,8-1,2-1,6 phr) ile HMDAC sistemi (1,5-2,5-4,0 phr) karşılaştırıldığında, HMDAC içeren elastomerlerin çapraz bağ yoğunluklarının, seçilen üç farklı katılma oranı için de daha yüksek ölçüldüğü, buna göre çapraz bağ yoğunluğunun $T3108-TMT08 < T3108-HMDAC15 < T3108-TMT12 < T3108-HMDAC25 < T3108-TMT16 < T3108-HMDAC40$ sırasıyla arttığı görülmüştür.

* Yapılan literatür taraması sonucunda, ECO ve GECO elastomerleri için polimer-çözücü etkileşim parametresinin (χ) aseton için mevcut olmadığı görülmüştür. Esasında bu elastomerler için herhangi bir çözücü için etkileşim parametresinin literatürde yer almadığı anlaşılmaktadır. Poli(epiklorohidrin)-aseton çifti için $100^{\circ}C$ 'de verilmiş olan polimer-çözücü etkileşim parametresi 0,28, poli(etilen oksit)-aseton için ise 0,47 olarak tanımlanmıştır[46]. Alil glisidil eter polimeri için ise herhangi bir veriye ulaşılamamıştır. Polimer-çözücü etkileşim parametresi değerinin artması, teorik olarak polimerin daha az çözünme gösterdiğinin bir işaretidir. Bu nedenle sıcaklığın çözünmeyi arttıracak bir faktör olduğu dikkate alındığında, oda sıcaklığında, literatürde $100^{\circ}C$ için bulunmuş değerlerin yükselmesi beklenen bir sonuç olacaktır. Ayrıca, GECO elastomerinin kütlece

%52,8 epiklorohidrin, %40,2 etilen oksit ve %7 oranında alil glisidil eterden oluştuğu dikkate alındığında, literatürde mevcut olan değerlerle bir karşılaştırma yapılarak yorum getirilebilir. Sonuç olarak, polimer-çözücü etkileşim parametresi, sıcaklığın azalması, çözünmeyen katkı maddelerinin elastomere eklenmesi ve elastomerde çapraz bağ miktarında artış meydana gelmesi durumlarında artış gösterecektir. Tez kapsamında GECO elastomerinin, aseton ile polimer-çözücü etkileşim parametresi, 25 °C için, grup katkısı metodu ile teorik olarak 0,571 olarak hesaplanmıştır. Şişme ölçümlerinden yola çıkılarak yapılan hesaplama göre ise, etkileşim parametreleri, pişmiş elastomerlerin şişme analizler ve TSSR ölçümlerinden elde edilen çapraz bağ yoğunluğu değerlerinin Flory-Rehner eşitliğinde yerleştirilmesiyle bulunmaktadır. Buna göre TMT ile çapraz bağlanmış GECO elastomerlerinde, 0,8-1,2-1,6 phr oranları için sırasıyla 0,621-0,637-0,650 değerleri, HMDAC ile çapraz bağlanmış elastomerlerde, 1,5-2,5-4 phr oranları için sırasıyla 0,629-0,648-0,681 değerleri bulunmuştur. Çözücü-polimer etkileşim sabitinin grup katkısı metoduna göre teorik olarak hesaplanan değeri (0,571), pişmiş GECO elastomerlerinin şişme analizlerinden yola çıkılarak hesaplanan değerler ile karşılaştırıldığında, sabitlerin GECO<T3108-TMT08<T3108-HMDAC15<T3108-TMT12<T3108-HMDAC25 <T3108-TMT16< T3108-HMDAC40 sırasıyla arttığı görülmüştür. Bu durum, çapraz bağ yoğunluğu artan elastomerlerin çözücü içerisinde daha az çözünmesine bağlı ve beklenen bir sonuçtur.

* Elastomerlerin enerji absorpsiyonunun belirlenmesi amacıyla mekanik sıkıştırma testleri yapılmış yükleme-geri gelme eğrilerinden elde edilen histerizis alan hesabı yapılarak enerji absorpsiyonu hesaplanmış, 1. döngüler için bir karşılaştırma yapıldığında; TMT ile hazırlanmış elastomerler için, T3108-TMT08 ile T3108-TMT12 elastomerleri karşılaştırıldığında % 45, T3108-TMT08 ile T3108-TMT16 elastomeri karşılaştırıldığında ise %54 oranında artış olduğu saptanmıştır. HMDAC ile hazırlanmış elastomerler için; T3108-HMDAC15 ile T3108-HMDAC25 elastomerleri karşılaştırıldığında %37, T3108-HMDAC15 ile T3108-HMDAC40 elastomerleri karşılaştırıldığında ise %66 artış olduğu saptanmıştır. Sonuç olarak, enerji absorpsiyonunun pişirici kimyasal miktarı arttıkça genel olarak arttığı görülmektedir. Bunun nedeni, pişirici miktarı arttıkça malzemeyi %50 oranında sıkıştırmak için daha fazla enerjiye gereksinim duyulmasıdır. Bu artış, çapraz bağ yoğunluğunun ve malzemenin sertliğinin artmasının bir sonucudur. Ancak bu sonuç, elastomerin pişirici miktarı artışı ile sönümleme özelliğinin arttığı sonucunu ortaya koymamaktadır. Elastomerlerin sönümleme özelliğinin değişimi için sisteme yüklenen enerji başına

histerizis değişimi (bağıl histerizis kaybı) belirlenmelidir. Bağıl histerizis kaybı, birim hacme dūşen enerji absorpsiyonunun sıkışma sırasında gerekli olan gerinim enerjisine oranıdır. Buna göre hesaplanmış bağıl histerizis kayıplarının her bir sıkıştırma döngüsündeki değişimi hesaplanmış, hem TMT hem de HMDAC miktarına bağlı olarak çok az değişiklik gösterdiği görülmüştür. Beklenen sonucun, elastomerde çapraz baę yoğunluğu arttıkça bağıl histerizis kayıplarının veya diğer bir deyişle elastomerin sönümleme kabiliyetinin azalması olacaktır. Ancak malzemede artan pişirici miktarıyla birlikte bu değerlerin sınırlı artış göstermiş olması, çapraz bağlanmanın yanı sıra malzemede yüzey deformasyonları olması ve dolayısıyla hata noktalarının elastomerin bağıl histerizis kayıplarını arttırması nedeniyle meydana geldiği değerlendirilmiştir.

Mekanik basma deneylerinden elde edilen sıkıştırma eğrileri incelenerek 1. ve 2. döngüde absorplanan enerji miktarları karşılaştırıldığında, Mullins etkisinin iki sistemde de en fazla 1. döngü ile 2. döngü arasında gerçekleştiği, 5. döngü sonrasında bu etkinin giderek azaldığı ve pişirici miktarı arttıkça bu etkinin arttığı görülmüştür. TMT ve HMDAC sistemleri karşılaştırıldığında ise, HMDAC ile hazırlanmış elastomerlerde bu etkinin daha belirgin olduğu, örneğin ilk yüklemedeki enerji absorpsiyonları karşılaştırıldığında, T3108-HMDAC15 elastomerinin T3108-TMT08 elastomerinden daha yüksek miktarda enerji absorpladığı, ancak devam eden döngülerde TMT08 sisteminin altında enerji absorpladığı belirlenmiştir.

* TMT ve HMDAC pişiricilerinin farklı miktarlarda kullanılmasıyla hazırlanan elastomerlerin DMA analizlerinden, TMT içerikli GECO elastomerlerinde T_g pik değerleri, -32, -28, -28 $^{\circ}\text{C}$; HMDAC içerikli GECO elastomerlerinde -31,-30, -31 olduğu tespit edilmiştir. Buna göre TMT içeriği ve HMDAC içeriği T_g değerlerine çok az etki etmiş, birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir. $\tan \delta$ değerinin 0,3'den büyük olduğu etkin sönümleme sıcaklığı başlangıç noktaları -42 ila -38 $^{\circ}\text{C}$ aralığında, etkin sönümleme bitiş sıcaklığı -5 ila -1 $^{\circ}\text{C}$ aralığındadır ve birbirine çok yakın değerlerdir. Bu bakımdan pişirici tipi ve miktarının etkin sönümleme sıcaklık aralığını değiştirmediği ve etkin sönümleme sıcaklık aralığı dikkate alındığında GECO elastomerlerinin düşük sıcaklıklarda kullanım için uygun malzemeler olduğu söylenebilir. T_g pik noktasındaki $\tan \delta$ değerleri ise T3108-TMT08 sistemine göre, T3108-TMT12 ve T3108-TMT16 sistemleri için sırasıyla %3 ve %9 oranında, az miktarda azalmıştır. HMDAC içerikli GECO elastomerlerinde ise T3108-HMDAC-15'e göre, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40 sistemleri için sırasıyla %3,2 ve %7,7 oranında azalmıştır. Pik noktalarındaki $\tan \delta$ değerlerinin, iki sistemde de pişirici miktarı arttıkça azalmasının, çapraz bağ

yoğunluğuna bağlı olarak elastik davranışın artmasından ve viskoz davranışın azalmasına bağlı olarak malzemenin sönümlenme kabiliyetinin azalmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

* Çalışmanın ikinci aşamasında, altı farklı reçete ile hazırlanan elastomerler, elektron demetleri ile 0-100 kGy aralığında ışınlanmış, elastomerlerin mekanik ve dinamik-mekanik özellikleri ışınlanmamış elastomerlerde kullanılan tekniklerle incelenmiştir. Elastomerlerin hazırlanmasında kullanılan pişirici sistemin ve ışınlama dozunun GECO elastomerlerinin radyasyon kararlılığına etkisi araştırılmıştır. Buna göre, elastomerlerin ışınlamaya bağlı olarak radyasyonun iki temel etkisi olan zincir kesilmesi ve çapraz bağlanmanın, her ikisinin elastomerleri etkilediği, ancak çapraz bağlanma reaksiyonlarının daha baskın olduğu, bu sonucun özellikle TMT ve HMDAC içeriği arttıkça daha baskın hale geldiği görülmüştür. Ancak en yüksek oranda HMDAC ve TMT kullanılan T3108-TMT16 ve T3108-HMDAC40 elastomerlerinde çapraz bağ yoğunluğunun düşük dozlarda dahi belli bir doygunluğa ulaşması nedeniyle doz miktarının yapıda büyük değişiklikler meydana getirmediği de saptanmıştır. Doz değişimi, özellikle orta seviyede pişirici kullanılmış olan T3108-TMT12 ve T3108-HMDAC25 elastomerlerinde etkili olmuştur. Işınlanmış elastomerlere çekme, sıkıştırma, sertlik, TSSR ve şişme testleri yapılarak bu maddede özetlenen sonuçlar, aşağıda detaylandırılmıştır.

* 0-100 kGy'de ışınlanmış elastomerlerin çekme deneylerinden, T3108-TMT08 karışımında, absorplanan dozun artmasıyla kopmadaki uzama ve kopma gerilimi değerlerinin giderek azaldığı, elastik modül ve %300 uzamadaki gerilme değerinin (gerilme modülü) ise arttığı gözlenmiştir. Elastik modül değerinin absorplanan dozun artmasıyla artması ve kopmadaki uzama değerinin azalması, ışınlama ile ana etkinin çapraz bağlanma yönünde olduğunu göstermektedir. Işınlama ile çapraz bağlanmanın artması sonucunda yapının daha da kırılğan bir forma dönüşmesinden ve/veya ışınlama sonucunda zincir kesilme reaksiyonları sonucunda oluşan hata noktalarından dolayı kopma gerilimi değerlerinin giderek düştüğü düşünülmüştür. Sonuç olarak malzemenin çapraz bağ yoğunluğu ve sertliği ışınlanmamış yapıyla karşılaştırıldığında artış gösterirken, malzemenin çekme dayanımı düşmüş, daha kırılğan bir yapı ortaya çıkmıştır. Genel olarak farklı TMT oranlarında hazırlanmış elastomerlerin, ışınlamanın etkisiyle elastik modül değerlerinin artmış olması çapraz bağlanma reaksiyonlarının bir sonucudur. Ancak, kopma dayanımı değerlerinin tamamı birlikte değerlendirildiğinde 0,8 phr TMT kullanılarak hazırlanan sistemlerde kopma dayanımının ışınlama dozu ile azalmış olduğu,

bu değişimin 1,2 ve 1,6 oranında TMT kullanılan TMT12 ve TMT16 sistemlerinde farklı yönde seyrettiği görölmüştür. T3108-TMT12 elastomerinde, kopma gerilimi değerleri artış göstermesinin, yapıdaki fazla kür ajanının radyasyonla ilave çapraz bağlanmada etkili olması, çapraz bağlanmanın yanı sıra oluşan zincir kesilmesi reaksiyonlarının ve dolayısıyla hata noktalarının azalmasından kaynaklanmış olabileceği düşünölmüştür. Işınlama ile, T3108-TMT16 elastomerinde kopmadaki uzama ve kopma dayanımı değerlerinde önemli bir değişiklik olmadığı görölmektedir. En yüksek oranda kür ajanı içeren bu sistemde, çapraz bağlanmanın en üst düzeyde gerçekleşmesi sebebiyle radyasyon doz miktarının çapraz bağlanma açısından çok önemli bir değişim yaratmadığı sonucuna varılmıştır. Elastik modül değeri önceki sistemlerle karşılaştırıldığında, değişimlerin daha düşük olması ve kopma dayanımının absorplanan doz ile artması, zincir kesilme reaksiyonlarının çapraz bağlanma reaksiyonlarında daha düşük oranda gerçekleştiğini ve zincir kesilmesi ile oluşan hata noktalarının en aza indiğini göstermektedir. T3108-HMDAC15 elastomerinde ise, kopma dayanımı ve kopmadaki uzama değerlerinin giderek azaldığı, elastik modül değerinin ise genel olarak arttığı gözlenmiştir. Kopma dayanımının azalması ve elastik modül değerinin artışı, elastomerde radyasyona bağlı olarak hem zincir kesilmesi hem de çapraz bağlanma reaksiyonlarının meydana geldiğini göstermektedir. Artan dozla birlikte, %200 uzamadaki gerilim değerleri karşılaştırıldığında ise, ışınlanmamış yapıya göre giderek arttığı görölmüştür. Bu bilgiler değerlendirilerek, ışınlama dozunun artmasıyla çapraz bağlanma reaksiyonlarının devam ettiği, çapraz bağlanmaya bağlı olarak sertlik ve elastik modül değerinin arttığı, ancak bir yandan da zincir kesilmesi reaksiyonlarının yapıyı etkilemeye devam ettiği düşünölmektedir. Sonuç olarak malzemenin çapraz bağ yoğunluğu ve sertliği ışınlanmamış yapıyla karşılaştırıldığında artarken, kopma dayanımı ve kopmadaki uzaması düşmüş, daha kırılğan bir yapı ortaya çıkmıştır. T3108-HMDAC25 elastomerinin ışınlanması sonucu, kopmadaki uzama değerlerinin 20 ve 40 kGy dozlarında çok az da olsa arttığı, kopma dayanımının değişmediği, ancak 40 kGy üzerindeki dozlarda kopma dayanımının giderek azaldığı, elastik modül değerinin ise 40 kGy'e kadar artarken bu dozun üstünde önemli bir değişiklik olmadığı görölmüştür. Radyasyonun etkisinin yapıda, özellikle 60 kGy sonrasında zincir kesilme reaksiyonlarında daha baskın olduğu ve buna bağlı olarak kopma dayanımını düşürdüğü, %150 uzamadaki değerlerindeki gerilim değerleri karşılaştırıldığında ise, ışınlanmamış yapıya göre giderek arttığı görölmüştür. Sonuç olarak malzemenin çapraz bağlanma düzeyi ve sertliği ışınlanmamış yapıyla karşılaştırıldığında artarken, ışınlama ile birlikte

yapı daha sert, ama kırılğan bir forma dönüşmüştür. T3108-HMDAC40 elastomerinde, ışınlanmanın etkisiyle kopmadaki uzama değerlerinin T3108-HMDAC25 sisteminde olduğu gibi giderek azaldığı, elastik modül değerinin ise arttığı gözlenmiştir. En önemli değişiklik 20 kGy değerinde olup, 40-60-80 kGy dozlarındaki sonuçlar genel olarak birbiriyle benzerdir. Malzeme tarafından absorplanan doz miktarı arttıkça, elastik modül değerinin ışınlanmamış örneğe göre arttığı, ancak 20 kGy değerinden sonra önemli bir değişiklik olmadığı, %50 uzamadaki kuvvet değerleri karşılaştırıldığında, ışınlanmamış örneğe göre artışların devam ettiği, ancak malzemenin de belli bir çapraz bağ yoğunluğuna ulaştığı söylenebilir. Genel olarak farklı HMDAC oranlarında hazırlanmış elastomerlerinin de TMT elastomerlerinde olduğu gibi, ışınlanmanın etkisiyle elastik modül değerlerinin artmış olması çapraz bağlanma reaksiyonlarının bir sonucu olarak değerlendirilmiştir. Kopma dayanımı değerlerinin tümü bir arada değerlendirildiğinde, HMDAC içeriği arttıkça ve ışınlama dozu arttıkça kopma dayanımının azalmakta olduğu söylenebilir. Diğer yandan kopma öncesi %100, %200 gibi aynı uzama değerlerinde bir karşılaştırma yapıldığında ışınlanmanın etkisiyle genel olarak daha yüksek dayanımın elde edildiği de söylenebilir.

* Işınlanmış elastomerlerin sertlik değerleri hata payları ile birlikte dikkate alındığında, genel olarak ışınlama ile sertliğin arttığı anlaşılmaktadır. T3108-HMDAC sistemlerinde her bir HMDAC oranı için T-3108-TMT'den daha yüksek sertlik değerlerinin elde edilmesi, HMDAC sistemlerinin TMT kullanılarak hazırlanan sistemlerden daha yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduğunun bir diğer göstergesidir.

* Işınlanmış elastomerlerin TSSR sonuçları değerlendirildiğinde, TMT ve HMDAC sistemlerinde, hem izotermal şartlarda, hem de izotermal olmayan şartlarda gerilim değerlerinin ve çapraz bağ yoğunluğunun ışınlamaya bağlı olarak arttığı saptanmıştır. İzotermal ve izotermal olmayan şartlarda ilk gerilim değerlerindeki (F_0) bu artışlar, ışınlamaya bağlı çapraz bağ yoğunluklarının artmasından kaynaklanmaktadır. Ancak HMDAC sisteminde gerilim değerlerinin TMT sistemindeki elastomerlere göre daha yüksek olmasının, bu sistemlerin çapraz bağ yoğunluğunun daha yüksek olmasının bir sonucudur. İzotermal olmayan durulma esnasında elastomerlerin başlangıç gerilim değerlerinin %10, %50 ve %90 oranlarında düşüş gösterdiği sıcaklıkları ifade eden T10, T50 ve T90 değerlerinin, tüm sistemlerde pişirici miktarı arttıkça arttığı, ışınlanmanın etkisi ile ise azaltığı görülmüştür. T90 değerlerindeki değişimin diğerlerine göre daha az olduğu anlaşılmaktadır. Işınlanmanın etkisiyle T10 ve T50 değerlerindeki bu azalmayı, istenmeyen yan reaksiyonlardan kaynaklandığı ve bu grupların durulma deneyleri

sırasında yüksek sıcaklıklarda ayrışmayı hızlandırdığı düşünülmektedir. Diğer yandan doza bağlı olarak çapraz bağ yoğunlukları artmış, ancak doz miktarına bağlı olarak az miktarda değişiklik gösterdiği saptanmıştır. Yani, ışınlamanın elastomerler üzerinde çapraz bağlanma açısından bir etkisi olmakla birlikte, 40 kGy ile 80 kGy doz miktarları arasında çapraz bağ yoğunlukları arasındaki fark düşük düzeydedir.

* Işınlanmış elastomerlerin çapraz bağ yoğunluklarının görece değişiminin saptanması için aseton içerisinde şişme deneyleri yapılmış, T-3108-TMT elastomerlerinde şişme oranlarının ışınlama dozuna bağlı olarak azalma eğilimi gösterdiği, TMT08 ve TMT12 elastomerleri için belirgin oranda azalma olduğu, TMT16 elastomerlerinde ise, şişme oranlarının ışınlanmamış elastomere yakın sonuçlar verdiği görülmüştür. Benzer şekilde, T-HMDAC elastomerlerinde de doza bağlı olarak, şişme oranlarının azaldığı saptanmıştır. TMT ve HMDAC elastomerlerinin farklı dozlarda ışınlaması sonucu genel olarak şişme oranlarının azaldığı, bunun çapraz bağ yoğunluğunun artışından kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

* İyonlaştırıcı radyasyonun TMT ve HMDAC içeren GECO elastomerlerinin enerji sönümleme özelliklerine etkisini incelemek amacıyla 0-80 kGy aralığında ışınlanmış elastomerlerin mekanik sıkıştırma testleri yapılmış, birim hacim başına absorplanan enerji miktarı, ve birim hacme düşen enerji absorpsiyonu sonuçlarından, T3108-TMT elastomerlerinde ışınlama dozu arttıkça %50 sıkıştırma için gereken maksimum kuvvet değerinin, sertlik ve çapraz bağ yoğunluğundaki artışa bağlı olarak arttığı, 1., 2. ve 10. döngüdeki %50 sıkıştırmadaki enerji sönümleme kapasite değerleri bir arada değerlendirildiğinde 40 kGy'den sonra çapraz bağlanmanın belirli bir doyumluğa ulaşmasından dolayı önemli bir değişim göstermediği (T3108-TMT12 sistemi hariç) görülmüştür. Diğer yandan, enerji absorpsiyonunun doz arttıkça arttığı görülmüştür. Benzer şekilde T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40 elastomerlerinde sıkıştırma testleri yapılmış, TMT elastomerlerinde olduğu gibi, ışınlamaya bağlı olarak %50 sıkıştırma için gereken maksimum kuvvet değerinin, sertlik ve çapraz bağ yoğunluğundaki artışa bağlı olarak arttığı, 1., 2. ve 10. döngüdeki %50 sıkıştırmadaki enerji sönümleme kapasite değerleri birarada değerlendirildiğinde 40 kGy'den sonra çapraz bağlanmanın belirli bir doyumluğa ulaşmasından dolayı anlamlı bir değişim göstermediği, ancak yine de enerji absorpsiyonunun doz arttıkça arttığı görülmüştür.

* T3108-TMT08, T3108-TMT12, T3108-TMT16 sistemlerinde ışınlanmamış örnek ile 80 kGy ışınlanmış örnek arasında birinci döngüde histerizis değerlerinde sırasıyla; %33,

%16, %22 oranında artışı görülmüştür. Absorplanan enerji T3108-TMT08 sisteminde 499 mJ/cm^3 'den 665 mJ/cm^3 değerine, T3108-TMT12 sisteminde 726 mJ/cm^3 'den 846 mJ/cm^3 değerine, T3108-TMT16 sisteminde ise 770 mJ/cm^3 'den 946 mJ/cm^3 değerine artmıştır.

* T3108-HMDAC15, T3108-HMDAC25, T3108-HMDAC40 sistemlerinde ışınlanmamış örnek ile 80 kGy ışınlanmış örnek arasında birinci döngüde histerizis değerlerinde sırasıyla; %38, %29 ve %41 oranında artış görülmüştür. Absorplanan enerji T3108-HMDAC15 sisteminde 582 mJ/cm^3 den 806 mJ/cm^3 değerine, T3108-HMDAC25 sisteminde 797 mJ/cm^3 'den 1025 mJ/cm^3 değerine, T3108-HMDAC40 sisteminde 968 mJ/cm^3 'den 1368 mJ/cm^3 değerine artmıştır.

* Doza bağlı enerji absorpsiyon değerleri artışının yanı sıra, aynı dozda ışınlanmış olan ve farklı miktarda TMT ve HMDAC kullanılan elastomerlerin sönümlenme kabiliyetleri karşılaştırıldığında, pişirici miktarı arttıkça da, malzemeyi % 50 oranında sıkıştırmak için gereken enerji absorpsiyon değerlerinin arttığı saptanmıştır. 80 kGy'de T-3108-TMT-0.8'in enerji absorpsiyon değeriyle (80 kGy, 1. Döngü, 665 mJ/cm^3) T3108-TMT12 elastomerinin enerji absorpsiyon değeri (80 kGy, 1. Döngü, 846 mJ/cm^3) karşılaştırıldığında; aynı dozda ışınlanmalarına rağmen T-3108-TMT12 elastomerinde %27 oranında daha fazla enerji absorpladığı, T3108-TMT12'nin birinci döngüdeki en yüksek absorpsiyon (80 kGy, 1. Döngü, 846 mJ/cm^3) değeriyle 80 kGy'de ışınlanmış T3108-TMT16 elastomeri birinci döngüdeki en yüksek absorpsiyon değeri (80 kGy, 1. Döngü, 946 mJ/cm^3) karşılaştırıldığında ise bu artışın %12 olduğu görülmüştür. T-3108-HMDAC15'in en yüksek enerji absorpsiyon değeriyle (80 kGy, 1. Döngü, 806 mJ/cm^3), T3108-HMDAC25 elastomerinin en yüksek enerji absorpsiyon değeri (80 kGy, 1. Döngü, 1025 mJ/cm^3) karşılaştırıldığında; aynı dozda ışınlanmalarına rağmen T-3108-HMDAC25 elastomerinde enerji absorpsiyonunun %27 oranında arttığı, T-3108-HMDAC25'nin en yüksek absorpsiyon değeriyle (80 kGy, 1. Döngü, 1025 mJ/cm^3), T-3108-HMDAC40 elastomeri birinci döngüdeki en yüksek absorpsiyon değeri (80 kGy, 1. Döngü, 1369 mJ/cm^3) karşılaştırıldığında ise bu artışın %34 olduğu görülmüştür. Tüm bu artışların sıkıştırma-geri gelme eğrileri arasında kalan alanın doğal olarak artmasına yol açmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu artış, çapraz bağ yoğunluğunun ve malzemenin sertliğinin artmasının bir sonucudur.

* Işınlanmış elastomerlerin bağıl histerizis kayıplarının ise ışınlama dozuna bağlı olarak az miktarda artış gösterdiği belirlenmiştir. Ancak bu etki, çapraz bağ yoğunluğu artan bir malzeme için viskoz özelliğin azalarak, elastik özelliğin artacağı prensibinden farklı bir

sonucu ortaya koymaktadır. Bu sonuç, birinci kısımda pişirici miktarı arttıkça ortaya çıkmış sonuç ile benzerlik göstermektedir. Bunun olası nedeninin, ışınlama sonucu yüzey deformasyonlarının olabileceği, elastomer karışımına eklenen katkıların bu etkiyi arttırmış olabileceği ve az miktarda da olsa bağıl histerizis kayıplarının bu etkenlere bağlı artmış olabileceği şeklinde değerlendirilmiştir. CO ve GECO elastomerleriyle yapılmış benzer bir çalışma da bu sonucu desteklemektedir[37].

6. KAYNAKLAR

- [1] D. D. L. Chung, Review Materials For Vibration Damping, Journal Of Material Science 36, P.5733-5737, Kluwer Academic Publishers, USA, **2001**.
- [2] M. Saçak, Polimer Kimyasına Giriş, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları No:50, Ankara, **1998**.
- [3] D. Evans, M. Crook, Irradiation Of Plastics: Damage And Gas Evolution. Mrs Bull. 22, 36, **1997**.
- [4] D. Aksüt, Farklı Ko-Ajanlar Varlığında Kürleştirilmiş Silikon Elastomerlerin Özelliklerine İyonlaştırıcı Radyasyonun Etkisi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2020**.
- [5] A. Ravve, Principles of Polymer Chemistry, Springer, Verlag New York, **2012**.
- [6] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, Polymer Chemistry, R. Mülhaupt (Eds.), p.477-490, Springer, Germany, **2017**.
- [7] A. Mittermiller, Hydrin (Eco) Elastomers For Vibration And Acoustic Damping. International Rubber Conference, London Uk., **2019**.
- [8] <https://polymerdatabase.com/Elastomers/Chloroprene.html>
(Erişim Tarihi:11.01.2021)
- [9] R. C. Klingender(Eds.), Handbook Of Specialty Elastomers, Taylor & Francis Group, Llc Crc Press, Florida, **2008**.
- [10] L. W. Mckeen, Permeability Properties Of Plastics And Elastomers, Permeation Reference Guide And Databook, Third Edition, Sina Ebnesajjad (Eds), Elsevier, Usa, Chapter 12, 272-274, **2012**.
- [11] C. E. Carraher, Seymour/Carraher's Polymer Chemistry, 7th Edition, Crc Press Taylor & Francis Group, Florida, **2006**.
- [12] C. E. Carraher, Introduction To Polymer Chemistry, 4th Edition, Florida, **2017**.
- [13] Wiley-Vch(Eds.), Ullman's Encyclopedia Of Industrial Chemistry, 7th Edition, **2011**.
- [14] M. Morton (Eds.), Rubber Technology, 3th Edition, Chapter 12, Part II, Van Nostrand Reinhold, New York, p. 638, **1987**.
- [15] A. N. Gent - Engineering With Rubber, How To Design Rubber Components, 3th Edition, Hanser Publishers, Münih, **2012**.
- [16] https://www.zeonchemicals.com/wp-content/uploads/brochure_zclp-product-guide_web_r4_19oct2020.pdf (Erişim Tarihi:11.02.2021)
- [17] Zeon Technical Service Paper, "Automotive Applications Overview Hydrin Eco", 107ecotsp003, Eylül, **2013**.

- [18] W. D. Callister, *Materials Science And Engineering An Introduction*, J. Hayton(Eds), 7th Ed., Johnwiley & Sons, New York, **2007**.
- [19] M. Saçak, *Polimer Teknolojisi*, Gazi Kitabevi, Ankara, **2005**.
- [20] G. Pürçek, *Metalik Malzemelere Uygulanan Mekanik Deneyler*, <https://avesis.ktu.edu.tr/resume/downloadfile/purcek?key=55fdf08d-604a-4839-bfab-95e5078f7279> (Erişim tarihi:**01.11.2022**)
- [21] K.P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*, 2th Edition, Crc Press Taylor & Francis Group, Florida, **2008**.
- [22] M. Şen, *KİM-612 Polimer Kimyasında İleri Karakterizasyon Teknikleri Ders Notları*, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, **2020**.
- [23] Ü. Alkan, *Polimer Kompozitlerin Mekanik Ve Elektrik Özelliklerinin Kararlı Hale Getirici Ve Yıpratıcı Faktörlerin Etkisi Altında İncelenmesi*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2011**.
- [24] T. J. Gutiérrez(Eds), *Reactive And Functional Polymers, Volume Two, Modification Reactions, Compatibility And Blends*, Springer International Publishing_Springer, Chapter 5, *Crosslinking Of Polymers: Rubber Vulcanization*, p. 117-135, İsviçre, **2020**.
- [25] L.H. Sperling, D.E. Zurawski, *Modification of Polymers*, Chapter 241, *Single And Compound Crosslinking Of Polymer Systems*, p.97-107, C. E. Carraher Jr. et al. (eds.), Plenum Press, New York, **1983**.
- [26] J. G. Drobny, *Ionizing Radiation And Polymers, Principles, Technology And Applications*, 1st Edition, William Andrew, Elsvier, Oxford, **2012**.
- [27] T. Czvikovszky, *Advances In Radiation Chemistry Of Polymers*, Proceedings Of A Technical Meeting Held In Notre Dame, Indiana, 13–17 September 2003, International Atomic Energy Agency, *Degradation Effects In Polymers*, P.91, Vienna, **2004**.
- [28] Şen, M., Çınar, Z., Aksüt, D., *Identification of the effect of ionizing radiation on epichlorohydrin-based homo-, co-, and ter-polymers*, 206, 110809, **2023**.
- [29] M. Bolgar, J. Hubball, J. Groeger, S. Meronek, *Handbook For The Chemical Analysis Of Plastic And Polymer Additives*, 2th Edition, Taylor & Francis Group, Llc, Crc Press, Florida, **2015**.
- [30] *Hydrin Elastomers as a Candidate for Replacing or Supplementing Polychloroprene Rubber*, <https://www.spcaust.com.au/new-blog/2018/1/21/hydrin-elastomers-as-a-candidate-for-replacing-or-supplementing-polychloroprene-rubber>
(Erişim Tarihi:**13.09.2022**)
- [31] S. Kumar, G. B. Nando, S. Nair, G. Unnikrishnan, A. Sreejesh, S. Chattopadhyay, *Effect Of Organically Modified Montmorillonite Clay On Morphological, Physicomechanical, Thermal Stability, And Water Vapor Transmission Rate Properties Of Biiir-Co Rubber Nanocomposite*, *Rubber Chemistry And Technology*, 88(1), 176-196, **2015**.

- [32] Curing Agents For Epoxy Resin, <https://www.threebond.co.jp/en/technical/technicalnews/pdf/tech32.pdf>. (Erişim tarihi:**05.10.2022**)
- [33] B. G. Soares, D. M. Santos, A. S. Sirqueira, A Novel Thermoplastic Elastomer Based On Dynamically Vulcanized Polypropylene/Acrylic Rubber Blends, *Express Polymer Letters* 2(8), 602–613, **2008**.
- [34] J.R. White, S.K. De, *Rubber Technologist's Handbook Volume 1*, S. K. De, J. R. White(Eds), Rapra Technology Limited, United Kingdom, **2001**.
- [35] G. C. Lainioti, P. Savva, D. Druvari, P. Avramidis, D. Panagiotaras, E. I. E. Karellou, J. K. Kallitsis, Cross-Linking Of Antimicrobial Polymers With Hexamethylene Diamine To Prevent Biofouling İn Marine Applications, *Progress İn Organic Coatings* 157, 106336, **2021**.
- [36] L. H. Sperling, *Sound And Vibration Damping With Polymers, Basic Viscoelastic Definitions And Concepts*, January 24, American Chemical Society Symposium, 5-22, Washington, Dc, **1990**.
- [37] M. şen, O. Soydaş, D. Aksüt, Preparation and Characterization of High Damping Poly(epichlorohydrin) (CO) and Poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide-co-allyl glycidyl ether) (GECO) Elastomers: I. Effect of Curing System and Blending on The Damping Properties, 184, 105520, **2023**.
- [38] D. Balkan, *Viskoelastik ekirdeğe Sahip Sandviç Kompozit Plakların Anlık Basınç Yükü Altındaki Davranışının Teorik Ve Deneysel İncelemesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2012**
- [39] Epichlorohydrin, <https://www.britannica.com/search?query=epichlorohydrin> (Erişim Tarihi:**10.10.2022**)
- [40] All about mullins effect, <https://polymerfem.com/all-about-the-mullins-effect/> (Erişim Tarihi:**10.10.2022**)
- [41] L. Mullins, Stress Softening in Rubber Vulcanizates. Use of a Strain Amplification Factor to Describe the Elastic Behavior of Filler-Reinforced Vulcanized Rubber, *Journal Of Applied Polymer Science* 9, 2993-3009, **1965**.
- [42] L. Mullins, Softening of Rubber by Deformation, *Rubber Chemistry and Technology*, 42, 339, **1969**.
- [43] O. Soydaş, *Yüksek Sönümleme zelliğine Sahip Epiklorohidrin Esaslı Elastomerlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2021**.
- [44] Z. ınar, M. şen, Effect of Radiation on The Mechanical, Energy Dissipation and Vibration Damping Properties of Platinum Cured Vinyl-Methyl-Polysiloxane Elastomers, *Radiation Physics and Chemistry*, 202, 110568, **2023**.
- [45] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York, **1953**.

- [46] R. A. Orwoll, P. A. Arnold, Physical Properties Of Polymers Handbook, J. E. Mark(Eds.) 2th Edition, Springer, Ohio, **2007**.
- [47] M. Canda, Introduction To Polymer Science And Chemistry: A Problem Solving Approach, Crc Press, Taylor And Francis Group, Florida, **2006**.
- [48] D.V. Van Krevelen, Properties Of Polymers,4th edition, Oxford, **2009**.
- [49] L. R. G. Treilor, The Physics Of Rubber Elasticity, 3th Edition, Oxford University Press, Oxford, **2005**.
- [50] S. Lee, H. Pawlowski, A. Y. Coran, Method For Estimating The Chemical Cross-Link Densities Of Cured Natural-Rubber And Styrene-Butadiene Rubber, Rubber Chemistry And Technology, 67(5), 854-864, **1994**.
- [51] M. Karrabi, S. M. Gezaz, Study Of The Cure Characteristics And Viscoelastic Behavior Of Styrene-Butadiene Rubber Compounds By Using A Rubber Process Analyzer, Iran Polymer And Petrochemical Institute, Processing Department, Journal Of Vinyl & Additive Technology, Tehran, **2010**.
- [52] N. Vennemann, K. Bokamp and D. Broker, Crosslink Density of Peroxide Cured TPV, Macromol. Symp. 245-246 , 641–650, **2006**.
- [53] M. Wu, N. Vennemann, Investigation of the Thermoelastic Properties of Filled Rubber Networks, Rubber Fibres Plastic for China, 8(3), 18 – 28, **2011**.
- [54] N. Vennemann, Characterization Of Thermoplastic Elastomers By Means Of Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements, Thermoplastic Elastomers, A. El-Sonbati (Eds.), Intech, **2012**.
- [55] Brabender Messtechnik Tssr Technical Document, Gmbh & Co. Kg, Duisburg, **2012**.
- [56] B. Karağaç, S. C. Cengiz, Identification Of Temperature Scanning Stress Relaxation Behaviors Of New Grade Ethylene Propylene Diene Elastomers, Adv Polym Technol., 37(3), 3027–3037, **2018**.
- [57] K. V. Pochivalov, A. N. Shilov, T. N. Lebedeva, A. N. Ilyasova, R. Y. Golovanov, A. V. Basko, Y. V. Kudryavtsev, Development of vibration damping materials based on butyl rubber: A study of the phase equilibrium, rheological, and dynamic properties of compositions, Journal of Applied Polymer Science, 138, 1-14, **2020**.
- [58] A. Mittermiller, New Elastomer Developed For Use In Vibration And Acoustic Damping Rubber & Plastics News, May 17, 15-17, **2021**.
- [59] D. Aksüt, M. Demeter, C. Vancea, M. Şen, Effect Of Radiation On Vinyl-Methyl-Polysiloxane And Phenyl-Vinyl-Methylpolysiloxane Elastomers Cured With Different Co-Agents: Comparative Study Of Mechanical And Relaxation Properties, Radiation Physics And Chemistry 158, 87–93, **2019**.
- [60] D. Aksüt, M. Demeter, I. Calina, M. Şen, Effect Of Radiation On Mechanical Properties Of Phenyl-Vinyl Methylpolysiloxane(Pvmq) Elastomers Cured With Peroxide And Type I And Type I₁ Coagents, Radiation Physics And Chemistry 158, 148–152, **2019**.

- [61] García-Castañeda C., Benavides R., Martínez-Pardo M.E., Uribe R.M., Carrasco-Ábrego H., Martínez G., Crosslinking of rigid PVC by ionizing radiation to improve its thermal properties, *Radiation Physics and Chemistry*, 79, 335-338, **2010**.
- [62] Hill, D. J. T., O'Donnell, J. H., Perera, M. C. S., Pomery, P. J., 1993. Radiation-Induced Structural Changes in Polychloroprene. In *Irradiation of Polymeric Materials*; Reichmanis, E., et al.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC.
- [63] H. Savaş, O. Güven, 2002. Gelation, swelling and water vapor permeability behavior of radiation synthesized poly(ethylene oxide) hydrogels, *Radiation Physics and Chemistry*, 64(1), 35-40, **2010**.
- [64] D. Şolpan, O. Güven, Thermal stability of the copolymers of allyl glycidyl ether with acrylonitrile and methyl methacrylate obtained via gamma irradiation, *Radiat. Phys. Chem*, 57, 173-177, **1998**.
- [65] Y. Yıldırım, M. Balcan,. Comparative copolymerization of allyl glycidyl ether with styrene using radiation and chemical initiation methods. *Iran Polym. J*, 22, 1–7, **2013**.
- [66] M.A. Soto-Oviedo, M.A. De Paoli, Photo-Oxidative Degradation Of Poly(Epichlorohydrin-Co-Ethylene Oxide) Elastomer At 254 Nm, *Polymer Degradation And Stability* 76, 219–225, **2002**.
- [67] Degradation and stabilisation of polyolefins, (Ed) N. S. Allen, Elsevier Applied Science Publishers, London, p. 372, **1983**.
- [68] A. Kaminska, H. Kaczmarek, J. Kowalonek, Cobalt(II) chloride catalysed oxidative degradation of poly(ethylene oxide) by a short wavelength UV-radiation, *Polymer* 40 5781–5791, **1999**.
- [69] H. Kaczmarek, A. Kamińska, L.Å. Lindén, J.F. Rabek, Photo-oxidative degradation of poly(ethylene oxide)-copper chloride complexes, *Polymer*, 37:18, 4061-4068, **1996**.
- [70] H. Kaczmarek, A. Kaminska, J. Kowalonek, A. Szalla, Changes of poly(ethylene oxide) photostability by doping with nickel(II) chloride, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 128, 121–127, **1999**.
- [72] T. Özdemir, A. Usanmaz, Degradation Of Poly(Bisphenol-A-Epichlorohydrin) By Gamma Irradiation, *Radiation Physics And Chemistry* 77, 799–805, **2008**.
- [73] M.A. Soto-Oviedo, R.S. Lehrleb, I.W. Parsons, M.-A. De Paoli, Thermal Degradation Mechanism And Rate Constants Of The Thermal Degradation Of Poly(Epichlorohydrin-Co-Ethylene Oxide), Deduced From Pyrolysis-Gc-Ms Studies, *Polymer Degradation And Stability* 81, 463–472, **2003**.
- [74] M.A. Soto-Oviedo, M.A. De Paoli, Dynamic Vulcanization Of Thermoplastic Elastomersbased On Poly(Epichlorohydrin-Co-Ethylene Oxide) And Polypropylene, *Polymer Bulletin* 56 , 75–85, **2006**.
- [75] A.M. M. R Persson, E. Andreassen, Cyclic Compression Testing Of Three Elastomer Types A Thermoplastic Vulcanizate Elastomer, A Liquid Silicone Rubber And Two

Ethylene- Propylene-Diene Rubbers. *Polymers*, 14, 1316, **2022**.