

**İYONLAŞTIRICI RADYASYONUN PLATİNLE
KÜRLEŞTİRİLMİŞ SİLİKON ELASTOMERLERİN
KİMYASAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

**EFFECT OF IONIZING RADIATION ON THE
CHEMICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF
PLATINUM CURED SILICONE ELASTOMERS**

ZÜHRA ÇINAR ESİN

PROF. DR. MURAT ŞEN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

Canım Kardeşim Serap Berivan'a



ÖZET

İYONLAŞTIRICI RADYASYONUN PLATİNLE KÜRLEŞTİRİLMİŞ SİLİKON ELASTOMERLERİN KİMYASAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Zühra ÇINAR ESİN

Doktora, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Murat Şen

Haziran 2024, 157 sayfa

Bu tez çalışmasının temel amacı platin katalizör ile kürleştirilmiş vinil-metil-polisiloksan (VMQ) ve fenil-vinil-metil-polisiloksan (PVMQ) elastomerinin iyonlaştırıcı radyasyonla etkileşimi sonucunda yapısal, mekanik ve dinamik-mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimlerin detaylı bir şekilde araştırılmasıdır.

İlk olarak farklı platin ve pişirici oranına sahip silikon hamurlar hazırlanmış ve hazırlanan hamurların hareketli kalıp reometresi ile reolojik özellikleri incelenmiş; optimum pişirici oranı ve optimum sıcaklık ve pişme süresi belirlenmiştir. Daha sonra hazırlanan VMQ ve PVMQ elastomerler iyonlaştırıcı radyasyon ile 0-100 kGy aralığında ışınlanmıştır. Işınlanan örneklerin önce gerinim-gerilim, sertlik ve kalıcı deformasyon özellikleri karşılaştırmalı bir şekilde incelenmiştir ve ışınlamanın mekanik özellikler üzerindeki etkisi ortaya konmuştur. Işınlamanın enerji sönmüleme üzerindeki etkisini aydınlatmak için ise öncelikle evrensel test cihazının basma düzeneği kullanılarak statik koşullarda döngülü sıkıştırma testleri gerçekleştirilmiştir. Basma testlerinden elde edilen histerisis eğrileri detaylı bir şekilde değerlendirilmiş ve ışınlama ile hem VMQ hem de PVMQ elastomerinin enerji sönmüleme kapasitesinin statik koşullarda nasıl değiştiği ortaya

konmuştur. Tez çalışmanın ikinci bölümünde enerji sönümlenme özelliklerinin dinamik koşullarda nasıl değiştiğini incelemek amacıyla Elastomer Test Sistemi (ETS) kullanılarak farklı sıcaklıklarda dinamik mekanik testler gerçekleştirilmiştir. Buradan elde edilen sonuçlarla hem iyonlaştırıcı radyasyonun hem de sıcaklığın dinamik-mekanik özellikler üzerinde yarattığı etki ortaya konmuştur. Tüm bu çalışmalara ek olarak hazırlanmış olan VMQ ve PVMQ elastomerinin iyonlaştırıcı radyasyonla etkileşimi sonucunda doğal frekansta dinamik-mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimlerde incelenmiştir. Doğal frekanstaki dinamik-mekanik özelliklerdeki değişimler Dinamik Mekanik Yelzley Osilografı (DMYO) cihazı kullanılarak incelenmiştir. Son olarak şişme çalışmaları ile hem VMQ hem de PVMQ elastomerinin çağraz bağ yoğunluğu (ÇBY) değerleri hesaplanmış ve ağ yapısında meydana gelen değişimler ortaya konmuştur.

Yapılan tüm bu çalışmaların sonucunda iyonlaştırıcı radyasyonun platin ile kürleştirilmiş VMQ ve PVMQ elastomeri üzerindeki ana etkisinin çapraz bağ yoğunluğunu arttırmak olduğu bulunmuştur. Bunun yanı sıra iyonlaştırıcı radyasyonu kullanarak mekanik özelliklerin kontrollü bir şekilde değiştirilmesinin mümkün olduğu ortaya konmuştur. Ayrıca silikon kauçuklar kullanılarak hazırlanacak titreşim sönümleyici malzemelerin frekans, sıcaklık gibi etkin çalışma aralıkları hakkında detaylı bilgiler edinilmiş ve radyasyona maruz kalmaları durumunda sönümlenme kapasitelerinde meydana gelebilecek değişimler hakkında bilgiler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Silikon elastomer, iyonlaştırıcı radyasyon, platin katalizör, enerji sönümlenme

ABSTRACT

EFFECT OF IONIZING RADIATION ON THE CHEMICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF PLATINUM CURED SILICONE ELASTOMERS

Zühra ÇINAR ESİN

Doctor of Philosophy, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Murat ŞEN

June 2024, 157 pages

The main purpose of this thesis is to investigate the change in mechanical, dynamic mechanical, and structural properties of platinum-cured VMQ and PVMQ elastomers irradiated with ionizing radiation.

Firstly, silicone compounds with different platinum and curing agent ratios were prepared, and the rheological and mechanical properties of these compounds were examined in order to determine the optimum curing agent ratio, as well as the optimum curing temperature and time. Then, the thermally cured VMQ and PVMQ elastomers were irradiated with ionizing radiation in the range of 0-100 kGy. The stress-strain behaviour, hardness, and permanent deformation properties of the irradiated and unirradiated samples were examined to reveal the effect of irradiation on the mechanical

properties. To examine the effect of irradiation on damping capacity, cyclic compression tests under static conditions were conducted using a universal testing machine's compression apparatus. The hysteresis curves obtained from compression tests were thoroughly evaluated, revealing how irradiation affects the energy dissipation capacity of both VMQ and PVMQ elastomers under static conditions.

Dynamic mechanical tests at different temperatures were applied to all VMQ and PVMQ elastomers by using an Elastomer Test System to examine in detail how the energy dissipation properties change under dynamic conditions. The results obtained from ETS showed the effect of both ionizing radiation and temperature on dynamic mechanical properties. In addition to all these studies, the changes in the dynamic mechanical properties at the natural frequency of both VMQ and PVMQ elastomers with ionizing irradiation were examined in detail using DMYO. Finally, the crosslink density of both VMQ and PVMQ elastomers was calculated using the equilibrium swelling method and it was revealed the changes in the network structures of VMQ and PVMQ elastomers with irradiation.

To sum up, it was observed that the main effect of ionizing radiation on platinum-cured VMQ and PVMQ elastomers is to increase the crosslink density. Furthermore, it has been demonstrated that it is possible to selectively alter the mechanical properties of platinum cured VMQ and PVMQ elastomers by using ionizing radiation.

Detailed information has also been obtained regarding the effective operating ranges of vibration damping materials prepared using silicone rubbers, such as frequency and temperature, and detailed information has been provided about the changes in damping capacity that may occur when exposed to radiation.

Keywords: Silicone elastomer, ionizing radiation, platinum catalyst, energy damping

TEŞEKKÜR

İlk olarak tez çalışmam boyunca engin bilgi birikimi ile bana her zaman yol gösterici olan, her koşulda desteğini, hoşgörüsünü esirgemeyen, iyi ki Hacettepe'ye gelmişim dedirten, öğrencisi olmaktan her daim gurur duyduğum Sayın Hocam Prof. Dr. Murat ŞEN' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca tez izleme komitemde olan Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN ve Prof. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ'a destek ve yol göstericiliklerinden dolayı teşekkür ederim. Ayrıca, tezimin başında komitemde olan ama maalesef zamansız bir şekilde aramızdan ayrılmış olan Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA hocama da katkılarından dolayı teşekkürü borç bilir ve kendisini saygıyla anmak isterim.

Doktora tez sürecimde bana her zaman destek olan, bu süreci kolaylaştırmak için her daim elinden gelenin en iyisini yapan sevgili eşim Oruç Sinan ESİN'e sonsuz desteği ve sevgisi için çok teşekkür ederim. Her zaman bana inanan ve benimle hep gurur duymuş olan, beni bu uzun yolda her zaman desteklemiş olan canım aileme teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez süreci uzun bir yoldu ama bu uzun süreçte hep yanımda olan iyi ki varlar dediğim canım arkadaşlarım, Yasemin DURMUŞ BAŞDEMİR, Dilara GÜNDOĞDU ve Pınar SEYİTDANLIOĞLU, onlar için yazılacak çok şey var; yeri geldi beraber üzüldük, yeri geldi çok güldük, bazı zamanlar motivasyonumuz yerle bir oldu ama yine birbirimize destek olarak kaldığımız yerden devam ettik. Bu süreci benim için kolaylaştırdıkları ve hayatıma neşe kattıkları için kendilerine sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca arkadaşlarım Hasan GÜZEL, Selçuk GÜNDÜZ, Nilay ÇETİN, Barışcan DEMİR'e destekleri için çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca beraber çalıştığım laboratuvar arkadaşlarıma da ayrıca arkadaşlıkları ve destekleri için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Poliizopren	2
2.2. Bütadien (BR)	3
2.3. Stiren Bütadien (SBR).....	3
2.4. Kloropren (CR).....	4
2.5. Nitril Kauçuk (NBR).....	4
2.6. İzobütilen-İzoprene	4
2.7. Etilen Propilen Kauçuk	5
2.8. Silikon Kauçuklar	5
2.8.1. Silikon Kauçukların Özellikleri	6
2.8.2. Silikon Kauçukların Sentezi	8
2.8.2.1. Kloro Silan Sentezi	8
2.8.2.2. Kloro Silan Hidrolizi, Polikondenzasyon ve Halka Açılımı Polimerizasyonu	9
2.8.3. Silikon Kauçukların Çapraz Bağlanması.....	9
2.8.3.1. Serbest Radikal Kürleşmesi	9
2.8.3.2. Silikon Elastomerlerde Katılma (Platin Katalizör) Kürleşmesi	10
2.9. Radyasyonun Silikon Elastomerler Üzerindeki Etkisi	13

2.10. Mullins Etkisi.....	14
2.11. Gürültü ve Titreşim Sönümlenme	15
2.12. Silikon Elastomerlerin Radyasyon Kararlılığı Üzerine Yapılmış Çalışmalar	17
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	19
3.1. Kullanılan Kimyasallar	19
3.2. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	19
3.3. Karışımların Hazırlanması	20
3.4. Karışımların Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi	21
3.5. Test Plakalarının Hazırlanması.....	23
3.6. Test Plakalarının İyonlaştırıcı Radyasyonla Etkileşimi.....	24
3.7. Gerilim Gerinim Testleri.....	25
3.8. Döngülü Sıkıştırma Testleri	26
3.9. Kalıcı Deformasyon Testi.....	28
3.10. Shore A Sertlik Testi.....	28
3.11. Dinamik Mekanik Özelliklerin İncelenmesi.....	29
3.12. Doğal Frekansta Sönümlenme Kapasitesinin Hesaplanması	30
3.13. Çapraz Bağ Yoğunluklarının ve Şişme Kapasitesinin Hesaplanması ...	31
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	33
4.1. Vinil-Metil-Polisiloksan ve Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan'ın ve Pişirici Sistemin FTIR ile Karakterizasyonu.....	33
4.2. Vinil-Metil-Polisiloksan'ın Pişme Koşullarının Belirlenmesi	36
4.3. Vinil-Metil-Polisiloksan İçin Optimum Platin Katalizör Çapraz Bağlayıcı Oranın Belirlenmesi	40
4.4. İyonlaştırıcı Radyasyonun Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	43
4.4.1. İyonlaştırıcı Radyasyonun Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerin Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi.....	43
4.4.2. İyonlaştırıcı Radyasyonun Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerinin Shore-A Sertlik Değerine Etkisi.....	45
4.4.3. İyonlaştırıcı Radyasyonun Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerinin Kalıcı Deformasyon Değeri Üzerine Etkisi	46

4.4.4. İyonlaştırıcı Radyasyonun Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerin Enerji Absorpsiyonu, Gerilim Yumuşaması ve Enerji Sönümlenme Kapasitesi Özelliklerine Etkisi	47
4.4.5. İyonlaştırıcı Radyasyonun VMQ Elastomerin Dinamik Mekanik Özelliklerine Etkisi	54
4.4.6. İyonlaştırıcı Radyasyonun Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerinin Dinamik Mekanik Özelliklerine Doğal Frekansta Etkisi	62
4.4.7. İyonlaştırıcı Radyasyonun Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerinin Şişme Kapasitesi, Çapraz Bağ Yoğunluğu ve Jel Fraksiyonu Üzerine Etkisi.....	67
4.5. Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan İçin Pişme Koşullarının Belirlenmesi.....	70
4.6. Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan İçin Platin Katalizör Çapraz Bağlayıcı Oranın Belirlenmesi	75
4.7. Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerinin İyonlaştırıcı Radyasyon ile Etkileşimi.....	78
4.7.1. İyonlaştırıcı Radyasyonun Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi	78
4.7.2. İyonlaştırıcı Radyasyonun Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerinin Shore-A Sertlik Değerine Etkisi	80
4.7.3. İyonlaştırıcı Radyasyonun Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerinin Kalıcı Deformasyon Değeri Üzerine Etkisi	81
4.7.4. İyonlaştırıcı Radyasyonun Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerinin Enerji Absorpsiyonu, Gerilim Yumuşaması ve Enerji Sönümlenme Kapasitesi Özelliklerine Etkisi	82
4.7.5. İyonlaştırıcı Radyasyonun Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerin Dinamik Mekanik Özelliklerine Etkisi	91
4.7.6. İyonlaştırıcı Radyasyonun Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerin Dinamik Mekanik Özelliklerine Doğal Frekansta Etkisi	100
4.7.7. İyonlaştırıcı Radyasyonun Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerin Şişme Kapasitesi, Çapraz Bağ Yoğunluğu ve Jel Fraksiyonu Üzerine Etkisi.....	105
5. TOPLU SONUÇLAR.....	110

6. KAYNAKLAR.....	113
EKLER	122
EK 1 - Tezden Türetilmiş Yayınlar	122
EK 2 - Tezden Türetilmiş Bildiriler	123
EK 3 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu	124
ÖZGEÇMİŞ.....	125



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Poliizopren kimyasal yapısı.....	3
Şekil 2.2. Polibütadien kimyasal yapısı	3
Şekil 2.3. Stiren bütadien kimyasal yapısı.....	3
Şekil 2.4. Kloropren bütadien kimyasal yapısı.....	4
Şekil 2.5. Nitril kauçuk kimyasal yapısı.....	4
Şekil 2.6. İzobütülen izopren kimyasal yapısı.....	5
Şekil 2.7. Etilen propilen kimyasal yapısı.....	5
Şekil 2.8. Silikon kauçuğun kimyasal yapısı	6
Şekil 2.9. Rochow proses.....	8
Şekil 2.10. Diklorometil hidroliz reaksiyonu	9
Şekil 2.11. Silikon elastomerlerin peroksit varlığında çapraz bağlanma mekanizması	10
Şekil 2.12. Hidrosilasyon reaksiyonlarının genel mekanizması.....	11
Şekil 2.13. Alkenlerin hidrosilasyon reaksiyonlarının Chalk-Harrod mekanizması	11
Şekil 2.14. Silikon elastomerlerin Pt katalizörü varlığında kürleşme mekanizması.....	12
Şekil 2.15. Karstedts katalizörünün hazırlanma reaksiyonu.....	12
Şekil 2.16. Mullins etkisi sonucu yapıda oluşan fiziksel değişimler [52].....	16
Şekil 3.1. Yapısal analiz için kullanılan Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektrometresi	20
Şekil 3.2. Karışımların hazırlanmasında kullanılan Elkim marka 2 milli karıştırıcı.....	20
Şekil 3.3. Örnek reometre eğrisi	22
Şekil 3.4. Brabender Polystat200T hidrolik pres	23
Şekil 3.5. Zwick ZC020 kesme presi	24
Şekil 3.6. ISO37 standardı Tip2 ölçüleri.....	24
Şekil 3.7. 13 mm çapında 6 mm yüksekliğinde silindirik test numuneleri.....	24
Şekil 3.8. Elektron Demeti Hızlandırıcı ışınlama sistem	25
Şekil 3.9. Zwick Z010 Universal test cihazı.....	26
Şekil 3.10. 10 kN yük hücresi ve ona bağlı olarak çalışan sıkıştırma test aparatı	27
Şekil 3.11. Kalıcı deformasyon ölçüm aparatı	28
Şekil 3.12. Devotrans marka Shore A sertlik cihazı	29
Şekil 3.13. Tez kapsamında kullanılan MTS sistemi.....	30
Şekil 3.14. Tez kapsamında kullanılan DMYO sistemi	31
Şekil 4.1. VMQ silikonuna ait FTIR spektrumu.....	34
Şekil 4.2. PVMQ silikonuna ait FTIR spektrumu.....	35
Şekil 4.3. PlatinA'ya ait FTIR spektrumu	35
Şekil 4.4. PlatinB'ye ait FTIR spektrumu	35
Şekil 4.5. VMQ Pt(0,4)'e ait reometre eğrisi	36
Şekil 4.6. VMQ Pt(0,5)'e ait reometre eğrisi	37

Şekil 4.7. VMQ Pt(0,6)'ya ait reometre eğrisi.....	37
Şekil 4.8. VMQ Pt(0,4), Pt(0,5) ve Pt(0,6)'ya ait 150 °C'deki reometre eğrileri.....	41
Şekil 4.9. VMQ Pt(0,4), Pt(0,5) ve Pt(0,6)'ya ait gerilim-gerinim eğrileri.....	42
Şekil 4.10. 0-100 kGy doz aralığında ışınlanmış VMQ elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrileri.....	44
Şekil 4.11. 0-100 kGy doz aralığında ışınlanmış VMQ elastomerlerinin %10, %20, %30, %40 ve %50 deformatsyondaki histerisis eğrileri.....	49
Şekil 4.12. 0-100 kGy doz aralığında ışınlanmış VMQ elastomerlerinin maksimum kuvvet değerleri.....	49
Şekil 4.13. 0-100 kGy doz aralığında ışınlanmış VMQ elastomerlerinin gerilim yumuşaması değerleri.....	50
Şekil 4.14. 0-100 kGy doz aralığında ışınlanmış VMQ elastomerlerinin kalıcı deformatsyon değerleri.....	51
Şekil 4.15. 0-100 kGy doz aralığında ışınlanmış VMQ elastomerlerinin enerji absorpsiyon değerleri.....	52
Şekil 4.16. 0-100 kGy doz aralığında ışınlanmış VMQ elastomerlerinin tan δ değerleri.....	54
Şekil 4.17. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış VMQ elastomerin iletilebilirlik değerinin frekans ile değişimi a) -40 and b) +70 °C.....	56
Şekil 4.18. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış VMQ elastomerin tan δ değerinin frekans ile değişimi a) -40 and b) +70 °C.....	59
Şekil 4.19. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış VMQ elastomerin dinamik sertlik değerinin frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimi.....	60
Şekil 4.20. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış VMQ elastomerin elastik sertlik değerinin frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimi.....	61
Şekil 4.21. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış VMQ elastomerin viskoz sertlik değerinin frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimi.....	61
Şekil 4.22. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış VMQ elastomerin doğal frekans değerler	
Şekil 4.23. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış VMQ elastomerin dayanım değerleri..	63
Şekil 4.24. Işınlanmamış ve 80 kGy olarak ışınlanmış VMQ elastomerin doğal frekanstaki gerinim gerilim eğrisi.....	64
Şekil 4.25. Işınlanmamış ve 80 kGy olarak ışınlanmış VMQ elastomerin doğal frekanstaki zamana karşı serbest salınım eğrisi.....	65
Şekil 4.26. Işınlanmamış VMQ elastomerin doğal frekanstaki döngülü gerinim gerilim eğrileri.....	66
Şekil 4.27. 80 kGy ışınlanmış VMQ elastomerin doğal frekanstaki döngülü gerinim gerilim eğrileri.....	67
Şekil 4.28. VMQ elastomerinin jel fraksiyonu ve kütlece yüzde şişme değerinin doza bağlı değişimi.....	68
Şekil 4.29. VMQ elastomerinin ortalama molekül ağırlığının ve ÇBY değerinin doza bağlı değişimi.....	70
Şekil 4.30. PVMQ Pt(0,4)'e ait reometre eğrisi.....	71

Şekil 4.31. PVMQ Pt(0,5)'e ait reometre eğrisi.....	72
Şekil 4.32. PVMQ Pt(0,6)'e ait reometre eğrisi.....	72
Şekil 4.33. PVMQ Pt(0,4), Pt(0,5) ve Pt(0,6)'ya ait 160 °C'deki reometre eğrileri	76
Şekil 4.34. PVMQ Pt(0,4), Pt(0,5) ve Pt(0,6)'ya ait gerilim-gerinim eğrileri.....	77
Şekil 4.35. 0-80 kGy doz aralığında ışınlanmış PVMQ elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrileri.....	79
Şekil 4.36. 0-80 kGy doz aralığında ışınlanmış PVMQ elastomerlerinin %10, %20, %30, %40 ve %50 deformasyondaki histerisis eğrileri.....	84
Şekil 4.37. 0-80 kGy doz aralığında ışınlanmış PVMQ elastomerlerinin maksimum kuvvet değerleri	84
Şekil 4.38. 0-80 kGy doz aralığında ışınlanmış PVMQ elastomerlerinin gerilim yumuşaması değerleri	87
Şekil 4.39. 0-80 kGy doz aralığında ışınlanmış PVMQ elastomerlerinin kalıcı deformasyon değerleri	87
Şekil 4.40. 0-80 kGy doz aralığında ışınlanmış PVMQ elastomerlerinin enerji absorpsiyon değerleri	89
Şekil 4.41. 0-80 kGy doz aralığında ışınlanmış PVMQ elastomerlerinin tan δ değerleri.....	91
Şekil 4.42. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış PVMQ elastomerin iletilebilirlik değerinin frekans ile değişimi a) -40 and b) +70 °C	93
Şekil 4.43. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış PVMQ elastomerin tanδ değerinin frekans ile değişimi a) -40 and b) +70 oC	96
Şekil 4.44. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış PVMQ elastomerin dinamik sertlik değerinin frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimi	97
Şekil 4.45. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış PVMQ elastomerin elastik sertlik değerinin frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimi	98
Şekil 4.46. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış PVMQ elastomerin viskoz sertlik değerinin frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimi	98
Şekil 4.47. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış PVMQ elastomerin doğal frekans değerleri.....	101
Şekil 4.48. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış PVMQ elastomerin dayanım değerleri	101
Şekil 4.49. Işınlanmamış ve 80 kGy olarak ışınlanmış PVMQ elastomerin doğal frekanstaki gerinim gerilim eğrisi	102
Şekil 4.50. Işınlanmamış ve 80 kGy olarak ışınlanmış PVMQ elastomerin doğal frekanstaki zamana karşı serbest salınım eğrisi.....	103
Şekil 4.51. Işınlanmamış PVMQ elastomerin doğal frekanstaki döngülü gerinim gerilim eğrileri.	104
Şekil 4.52. 80 kGy ışınlanmış PVMQ elastomerin doğal frekanstaki döngülü gerinim gerilim eğrileri	104
Şekil 4.53. PVMQ elastomerinin jel fraksiyonu ve kütlece yüzde şişme değerinin doza bağlı değişimi	107

Şekil 4.54. PVMQ elastomerinin ortalama moleköl ağırlığının ve ÇBY değerinin doza bağıl değışimi
..... 108



ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo 2.1. Tipik silikon kauçuklar ve kısa isimleri	6
Tablo 2.2. Yaygın kullanılan peroksit türleri	10
Tablo 3.1. Kullanılan polimer matrislerinin kimyasal yapısı.....	19
Tablo 3.2. VMQ ve PVMQ karışımlarının reçeteleri	21
Tablo 4.1. VMQ Pt(0,4)'e ait kür parametreleri	38
Tablo 4.2. VMQ Pt(0,5)'e ait kür parametreleri	38
Tablo 4.3. VMQ Pt(0,6)'e ait kür parametreleri	39
Tablo 4.4. VMQ Pt(0,4), Pt(0,5) ve Pt(0,6)'ya ait 150 °C'deki kür parametreleri	41
Tablo 4.5. VMQ Pt(0,4), Pt(0,5) ve Pt(0,6)'ya ait gerilim-gerinim özellikleri.....	43
Tablo 4.6. 0-100 kGy doz aralığında ışınlanmış VMQ elastomerinin gerilim-gerinim özellikleri.....	45
Tablo 4.7. 0-100 kGy doz aralığında ışınlanmış VMQ elastomerinin Shore-A sertlik değerleri	46
Tablo 4.8. 0-100 kGy doz aralığında ışınlanmış VMQ elastomerinin kalıcı deformasyon değerleri	46
Tablo 4.9. Çapraz bağ yoğunluğu hesabı için kullanılan parametreler	70
Tablo 4.10. PVMQ Pt(0,4)'e ait kür parametreleri	73
Tablo 4.11. PVMQ Pt(0,5)'e ait kür parametreleri	73
Tablo 4.12. PVMQ Pt(0,6)'e ait kür parametreleri	74
Tablo 4.13. PVMQ Pt(0,4), Pt(0,5) ve Pt(0,6)'ya ait 160 °C'deki kür parametreleri.....	76
Tablo 4.14. 0-80 kGy doz aralığında ışınlanmış PVMQ elastomerinin gerilim-gerinim özellikleri...	79
Tablo 4.15. 0-80 kGy doz aralığında ışınlanmış PVMQ elastomerinin Shore-A sertlik değerleri	81
Tablo 4.16. 0-80 kGy doz aralığında ışınlanmış PVMQ elastomerinin kalıcı deformasyon değerleri	82
Tablo 4.17. Çapraz bağ yoğunluğu hesabı için kullanılan parametreler	108

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$^{\circ}\text{C}$	Santigrad
cm^3	Santimetreküp
d	Yoğunluk
dNm	Desi Newton-metre
$E_i(\epsilon)$	Histerisis Eğrileri Arasında Kalan Alan
K'	Elastik Modül
K''	Viskoz Modül
K^*	Dinamik Modül
f_n	Doğal Frekans
kGy	İyonlaştırıcı radyasyonun radyasyon dozu
kJ	Kilojoule
kN	Kilo-newton
M_H	Reometre Eğrisinin Maksimum Tork Değeri
M_L	Reometre eğrisinin Minimum Tork Değeri
\bar{M}_c	Çapraz Bağlar Arasındaki Ortalama Molekül Ağırlığı
mA	Miliamper
MeV	Mega elektro volt
mJ	Milijoule
mm	Milimetre
MPa	Mega Pascal
ms	Milisaniye
Shore A	Sertlik ölçüsü
T_i	İlk Kalınlık

T_s	Son Kalınlık
t_{90}	Vulkanizasyonun %90 Oranında Tamamlandığı Süre
t_{95}	Vulkanizasyonun %95 Oranında Tamamlandığı Süre
t_{100}	Vulkanizasyonun %100 Oranında Tamamlandığı Süre
t_{s2}	Minimum Tork Değerinden 2 Birim Yükseldiği Süre
TanDelta	Sönümlleme Faktörü
T_r	İletilebilirlik
$T\Omega$	Teraohm
\bar{v}	Polimerin Özgül Hacmi
V_1	Şişirici Ajan molar Hacmi
v_{2m}	Denge-Şişmiş Sistemdeki Polimerin Hacim Fraksiyonu
v_{2r}	Polimerin Hacim Fraksiyonu
$W_i (\epsilon)$	Histerisis Eğrisinin İleri Yöndeki Eğri Altında Kalan Alan
σ_1	Birinci Döngüdeki Maksimum Kuvvet Değeri
σ_i	İ'inci Döngüdeki Maksimum Kuvvet Değeri
Ω_m	Ohmmetre
ζ	Sistemin Sönümlleme Oranı
ω	Testin Gerçekleştirilmiş Olduğu Frekans
ω	Sönümlenmemiş Doğal Frekans
ϕ	Çapraz Bağlanma Bölgesinden Kaynaklanan Dalların Sayısı
χ	Polimer-Çözücü Etkileşim Parametresi

Kısaltmalar

ASTM	American Society for Testing and Materials
BR	Bütadien Kauçuk
CR	Kloropren Kauçuk

CRI	Kauçuk Kür İndeksi
ÇBY	Çapraz Bağ Yoğunluğu
dk	Dakika
DMYO	Dinamik Mekanik Yertzley Osilografi
ETS	Elastomer Test Sistemi
EPDM	Etilen Propilen Dien Monomer
EPM	Etilen Propilen Monomer
FMQ	Floro-Metil-Siloksan
FTIR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
ISO	International Organization for Standardization
MDR	Hareketli Kalıp Reometresi
MQ	Metil Siloksan
NBR	Nitril Kauçuk
PMQ	Fenil-Metil-Siloksan
Pt	Platin
PVMQ	Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan
SBR	Stiren Bütadien Kauçuk
VMQ	Vinil-Metil-Polisiloksan

1. GİRİŞ

Silikonun yapısını siloksan bağları olarak bilinen (Si-O-Si) bağları oluşturmaktadır ve silisyum atomlarına farklı organik grupların bağlanması ile farklı özelliğe sahip silikonlar elde edilir. Silikonlar yüksek termal kararlılığa, yüksek kimyasal dirence sahiptirler. Yalıtkan, hidrofobik ve yüksek radyasyon kararlılığına sahiptirler. Bu özellikleri sayesinde pek çok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Silikon elastomerler serbest radikal kürleştirmesi (peroksit kürleştirici sistemler) ve katılma kürleşmesi (platin kürleştirici sistemler) olmak üzere temelde iki farklı pişirme sistemi ile kürleştirilmektedir. Platin katalizörü ile kürleştirilen silikon elastomerler otomotiv sektörü, gıda sektörü, biyomedikal uygulamalar gibi alanlarda oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra silikon elastomerler yüksek enerji absorpsiyonun gerektiği malzemelerin üretilmesinde de sıklıkla kullanılan malzemelerdir.

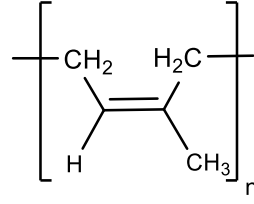
Bu tez çalışması kapsamında yüksek enerjili iyonlaştırıcı radyasyonun platin katalizör varlığında kürleştirmiş vinil-metil-polisiloksan (VMQ) ve fenil-vinil-metil-polisiloksan (PVMQ) elastomerlerinin kimyasal ve fiziksel özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, farklı Mooney viskozitesine yani molekül ağırlığına sahip VMQ ve PVMQ elastomerleri farklı platin oranlarında hazırlanmış ve uygun platin oranı ve pişme süresi belirlenen silikon elastomerler farklı dozlarda ışınlanmıştır. Farklı dozlarda ışınlanan elastomerlerin kimyasal özellikleri, ağ yapısı, termal, mekanik, termo-mekanik ve fiziko-mekanik özelliklerine etkisi incelenmiş ve iyonlaştırıcı radyasyonun VMQ ve PVMQ elastomer üzerindeki yapıcı veya yıkıcı etkisi aydınlatılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

Elastomerler literatürde kauçuk benzeri esneklik (rubber-like elasticity) olarak bilinen özelliğe sahip polimerlerdir. Stres altında deforme olan bu yapılar, stres ortadan kalktığında yeniden orijinal şekillerine dönme yeteneğine sahiptirler. Elastomerler doğal ve sentetik olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılmaktadır. Doğal kauçuk başta Hevea Brasiliensis bitkisi olmak üzere bazı ağaçların lateks öz suyundan elde edilmektedir. Doğal kauçuğun ilk keşfedildiği zamanlarda kışın sertleşen, yazın ise yumuşayıp yapışkan hale gelen bir termoplastik gibi davrandığı bilinmekteydi [1]. 1839'da Amerika'da Charles Goodyear kauçuğun içerisine kükürt ekleyip ısıtıldığında daha güçlü ve daha elastik hale geldiğini ve daha da önemlisi artık sıcaklık değişimlerinden etkilenmediğini keşfetti [2]. Bu proses literatüre vulkanizasyon olarak geçmiştir ve böylece termoset elastomer eldesi mümkün kılınmıştır. Vulkanizasyon prosesinde elastomerin zincirleri arasında kükürt sayesinde çapraz bağlar oluşmakta, bu da elastomere hem elastikiyet hem de ısı, kimyasal gibi dış etmenlere karşı direnç sağlamaktadır. Bu keşif ile birlikte elastomerler hayatımıza hızlı bir giriş yapmış ve lastikler, su geçirmez giysiler, ayakkabılar ve contalar gibi pek çok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Doğal kauçuğun pek çok alanda yaygın şekilde kullanılması kauçuğa olan ihtiyacı arttırmıştır ve bununla birlikte ilk sentetik kauçuk olan İzopren Alman kimyacı Fritz Hofmann tarafından 1909'da sentezlenmiştir [3]. Devam eden yıllarda farklı uygulama alanlarında doğan ihtiyaçlardan dolayı doğal kauçuğun bazı özelliklerinin yetersiz kalmasının etkisiyle de birlikte pek çok sentetik kauçuk sentezlenmiş ve endüstride yerini almıştır ve en yaygın olan elastomerler aşağıda özetlenmiştir.

2.1. Poliizopren

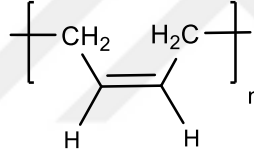
Poliizopren izoprenin heksan varlığında çözelti polimerizasyonu ile elde edilir. Doğal kauçuk ile aynı basit formüle sahiptirler, bu nedenle sentetik doğal kauçuk olarak da isimlendirilmektedirler. Özellikleri açısından bakıldığında doğal kauçuğa göre birtakım farklılıkları vardır. Daha homojendir, daha açık renklidir, daha az yapışkan özelliğe sahiptir. Fakat kullanım alanı açısından bakıldığında doğal kauçukta olduğu gibi lastik endüstrisinde, taşıyıcı bantlar gibi uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadırlar.



Şekil 2.1. Poliizopren kimyasal yapısı

2.2. Bütadien (BR)

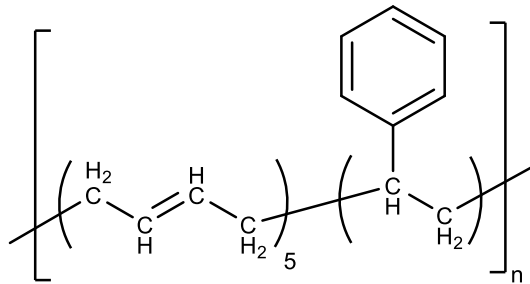
Polibütadien, dünya çapında üretilen fazla üretilen ikinci sentetik elastomerdır. Polibütadien bütadien monomerinin tekrar eden birimlerinden oluşur ve çözelti polimerizasyon tekniği ile hazırlanır. Polimerizasyon sırasında cis-1,4, trans-1,4 ve 1,2 vinil olmak üzere üç farklı mikro yapı oluşturulabilir. Bu mikro yapıların yüzdesine bağlı olarak polibütadienin özellikleri farklılık göstermektedir. Genel olarak yüksek esneklik ve mükemmel aşınma direnci göstermeleri nedeniyle lastik üretiminde ve yüksek elastikiyet gerektiren uygulamalarda sıklıkla kullanılırlar. Fakat yapılarında bulunan doymamış bağlar nedeniyle ozon dirençleri düşüktür.



Şekil 2.2. Polibütadien kimyasal yapısı

2.3. Stiren Bütadien (SBR)

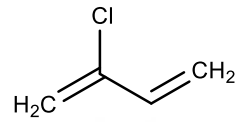
Stiren bütadien elastomeri (SBR) stiren ve bütadien monomerinin bir kopolimeridir. Dünyada en yaygın kullanılan sentetik elastomerdır ve en çok kullanıldığı endüstri tekerlek endüstrisidir. Doğal kauçuk ile kıyaslandığında ısıl yaşlanması ve aşınma mukavemeti daha iyidir. Fakat SBR’de doğal kauçukta olduğu gibi yapısındaki çift bağlar nedeniyle termal ve oksidatif bozunmaya karşı direnci düşüktür.



Şekil 2.3. Stiren bütadien kimyasal yapısı

2.4. Kloropren (CR)

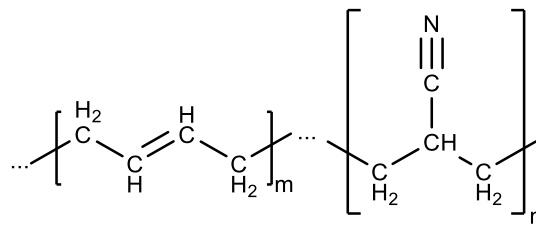
Kloropren, Neopren olarak da bilinen bir diğer sentetik elastomerdir. Kimyasal yapısına bakıldığında izoprene benzerdir fakat burada temel fark izoprenin yapısında bulunan metil grubu klor ile yer değiştirmiştir. Bu sayede yağa ve çözücülere karşı direnci doğal kauçuk ve SBR ile kıyaslandığında daha yüksektir. Ayrıca yaşlanma ve hava koşullarına karşı da daha yüksek dirence sahiptir. Bu özellikleri sayesinde conta, hortum gibi malzemelerde ve zorlu hava koşullarına maruz kalınan uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadırlar.



Şekil 2.4. Kloropren bütadien kimyasal yapısı

2.5. Nitril Kauçuk (NBR)

Nitril kauçuk akrilonitril ve bütadienin bir kopolimeridir. Akrilonitril oranı genellikle %18 ile %40 oranında değişmektedir ve değişen orana göre nitril kauçuğun özellikleri değişmektedir. Akrilonitril oranı arttıkça yağ direnci, aşınma direnci, gaz geçirgenliği gibi özellikleri artmaktadır. Fakat yüksek akrilonitril oranı düşük sıcaklık esnekliği ve proses edilebilme gibi özelliklerini olumsuz etkilemektedir. En yaygın kullanım alanları yüksek yağ direncine sahip olmaları nedeniyle yağ keçeleri, yakıt istasyonlarında kullanılan hortumlar ve kablo izolatörleridir.

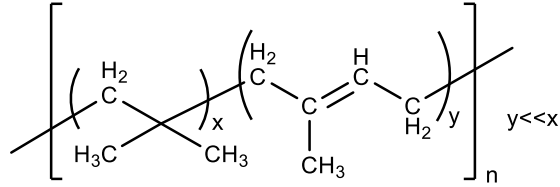


Şekil 2.5. Nitril kauçuk kimyasal yapısı

2.6. İzobütülen-İzoprene

Genellikle bütül kauçuğu olarak isimlendirilir ve izopren içeriği %1 ile %4 arasında değişmektedir. Yapısındaki izobütülen zincirlerinin sıkı bir şekilde istiflenmesi hava ve diğer gazlara karşı geçirgenliğini oldukça düşürmektedir. Ayrıca yaşlanma ve olumsuz hava koşullarına karşı yüksek dirence sahiptir. Fakat bütül kauçuğu diğer kauçuklarla

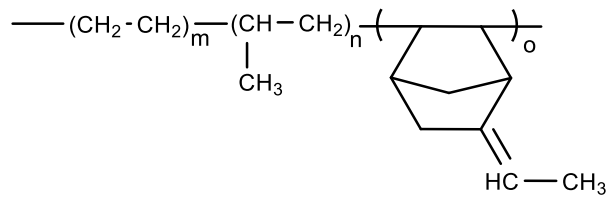
uyumlu değildir ve kovulkanize olmaz. Bu durumu ortadan kaldırmak için de endüstride izopren birimleri klor veya brom ile modifiye edilerek bromobutil ve kromobutil sentezlenir. Böylece hem diğer dien kauçuklarla karışımlarda uyumluluk sağlanmış olur hem de metallere yapışma özelliği iyileştirilmiştir.



Şekil 2.6. İzobütilen izopren kimyasal yapısı

2.7. Etilen Propilen Kauçuk

Poli(etilen-propilen) (EPM) kauçuğu etilen ve propilen monomerinin bir kopolimeri olan ve yalnızca peroksit ile kürleşebilen bir kopolimerdir. EPM'e 1,4-hekzadien, disiklopentadien veya etiliden norbornen gibi dien gruplarının eklenmesi ile terpolimer elde edilir ve bunlar etilen-propilen-dien (EPDM) kauçuk olarak isimlendirilir. EPDM kauçuk kükürt ile kürleştirilebilir. Hem EPM hem de EPDM kauçuklar ısıyla yaşlanma ve hava koşullarına karşı mükemmel bir dirence sahiptirler. Düşük sıcaklıklara karşı dayanıklılıkları da oldukça iyidir. Diğer kauçuklar ile kıyaslandığında yüksek miktarda dolgu maddesini bünyesine alabilir. Kablo uygulamaları, profil ekstrüzyonları (pencere contaları ve araba kapısı contaları), çamaşır makinesi kapı contaları ve tarım ekipmanları gibi pek çok alanda yaygın şekilde kullanılmaktadırlar.



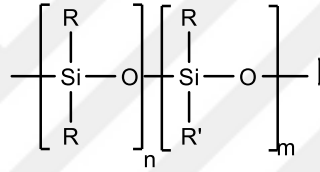
Şekil 2.7. Etilen propilen kimyasal yapısı

2.8. Silikon Kauçuklar

Silikon kauçuklar diğer sentetik kauçuklar ile kıyaslandığında yapısında hem organik hem de inorganik özellikleri aynı anda taşıyan yapılardır. Silikon elastomerlerin ana zincir yapısını siloksan bağı olarak bilinen ve oldukça kararlı olan (-Si-O-Si-) bağları oluşturmaktadır [4,5]. Silisyum atomuna farklı organik gruplar bağlanmakta ve bunun

sonucunda farklı özelliklere sahip silikon elastomerler elde edilmektedir. (-Si-O-Si-) bağının bağlanma enerjisi 433 kJ/mol iken (C-C) bağının bağlanma enerjisi 355 kJ/mol'dür ve bu da silikon elastomerleri diğer doğal kauçuklardan daha kararlı hale getirmekte ve daha yüksek kimyasal direnç, daha yüksek ısı kararlılık, daha iyi yalıtkanlık gibi üstün özellikler kazandırmaktadır [4,6,7]. Bu üstün özellikleri sayesinde otomobil, inşaat, uzay teknolojisi, elektronik, medikal ve gıda endüstrisi gibi pek çok alanda yaygın şekilde kullanılmaktadırlar.

Silikon ismi ilk olarak 1901 yılında Kipping tarafından kapalı formülü R_2SiO olan bileşiği tanımlamak için kullanılmıştır. Aşağıda kapalı formülü verilmiştir (**Şekil 2.8.**). Farklı R gruplarının takılması ile farklı özelliklere sahip silikon kauçuklar elde edilir. R grubunun değişmesi sonucu en yaygın şekilde kullanılan silikon kauçuklar ve kısa isimleri **Tablo 2.1.**'de verilmiştir.



Şekil 2.8. Silikon kauçuğun kimyasal yapısı

Tablo 2.1. Tipik silikon kauçuklar ve kısa isimleri

R Grubu	Kısaltması	Kauçuk Tipi
Metil (CH ₃)	MQ	Metil-polisiloksan
Fenil (C ₆ H ₅)	PMQ	Fenil-metil-polisiloksan
Vinil (CH ₂ =CH)	VMQ	Vinil-metil-polisiloksan
Vinil Fenil (CH ₂ =CH-C ₆ H ₅)	PVMQ	Fenil-vinil-metil-polisiloksan
Trifloropropil (CF ₃ CH ₂ CH ₂)	FMQ	Floro-metil-polisiloksan

2.8.1. Silikon Kauçukların Özellikleri

Yukarıda da belirtildiği üzere silikon kauçukların yapısında bulunan (Si-O-Si) bağının bağlanma enerjisinin daha yüksek olması nedeniyle diğer organik kauçuklar ile karşılaştırıldığında daha kararlı bir yapıya sahiptir ve bu nedenle diğer organik yapıdaki kauçuklardan daha üstün özelliklere sahiptir. Silikon molekülleri arasında intermoleküler

kuvvetlerin düşük olması nedeniyle diğer geleneksel kauçuklar ile kıyaslandığında yüksek elastikiyete, yüksek sıkıştırılabilirliğe ve mükemmel düşük sıcaklık direncine sahiptirler [8]. Ayrıca yapısındaki inorganik bağlar sayesinde hidrofobisiteleri oldukça yüksektir [7].

Isı direnci açısından baktığımızda silikon kauçukları diğer kauçuklardan öne çıkaran en önemli özelliklerinden birisi ısı dirençlerinin oldukça yüksek olmasıdır. 150 °C'ye kadar özelliklerinde herhangi bir değişim meydana gelmeksizin kullanılabilir. Daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında da kullanım süreleri oldukça uzundur. 200 °C'de 10000 saate kadar aralıksız kullanılabilir. Bu üstün ısı direnci sayesinde yüksek sıcaklığa maruz kalan kauçuk malzemelerin üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca düşük sıcaklıklarda da diğer organik kauçuklarla kıyaslandığında daha üstün özelliğe sahiptir [9]. Örneğin organik kauçuklar -20 °C ile -30 °C arasında gevrekleşirken (camsı geçiş sıcaklığına sahipken) silikon kauçuklar -70 °C'ye kadar esnekliğini koruyabilmektedir.

Nem tutma özelliği açısından bakıldığında yine diğer organik kauçuklara kıyasla üstün özelliklere sahiptir. Uzun süreli şekilde suya maruz kaldığında bile sadece %1 oranında su tuttuğu ve mekanik özelliklerinde herhangi bir değişim olmadığı görülmüştür [10]. Ayrıca rüzgar, yağmur, UV gibi hava koşullarına maruz kaldıklarında da uzunca bir süre mekanik ve elektriksel özelliklerini korudukları görülmüştür [11].

Silikon kauçukların kimyasallara ve yağlara karşı da dirençli olduklarından yukarıda bahsedilmişti. Yağa karşı yüksek dirence sahip olmaları açısından popüler olan nitril kauçuk ve kloropren kauçuk ile kıyaslandığında 100 °C'nin üstünde silikon kauçuk daha üstün özelliğe sahiptir fakat 100 °C'nin altında nitril kauçuk ve kloropren kauçuk biraz daha üstün kalmaktadır [12]. Ayrıca çözücülere ve diğer kimyasallara karşı da oldukça yüksek dirence sahiptirler. Genel olarak polar organik bileşiklerden, seyreltik asit ve bazlardan etkilenmezler. Toluen, benzen gibi apolar organik bileşiklerde ise bir miktar şişelerde diğer organik kauçukların aksine bozunma meydana gelmez çözücü ortamdan uzaklaşınca eski hallerine geri dönerler. Fakat güçlü asit ve bazlara karşı dirençleri çok yüksek değildir [13].

Silikon kauçukların elektrik iletkenliği de oldukça yüksektir. Genelde karbon siyahı, gümüş ve bakır gibi iletken maddelerle karıştırılarak kullanılırlar [14]. Silikon kauçukların dirençleri 0.01 Ω m ile 10 Ω m arasında değişmektedir. Silikon kauçuklar 1-

100 TΩ m aralığında değişen yüksek yalıtım direncine sahiptirler ve yalıtım özellikleri geniş bir sıcaklık aralığında ve geniş bir frekans aralığında stabil kalmaktadır [15]. Suyu daldırıldığında bile yalıtkanlık özelliği neredeyse hiç değişmemektedir ve bu nedenle silikon kauçuk yüksek voltaj uygulamalarında yaygın bir şekilde yalıtkan malzeme olarak kullanılmaktadır.

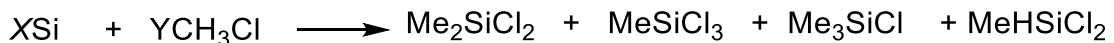
Bir diğer en önemli özelliklerinden bir de yüksek gaz geçirgenliği ve seçiciliğidir. Diğer organik kauçuklarla kıyaslandığından burada da daha üstün özelliklere sahiptir. Örneğin oksijen zenginleştirme gaz ve su ayırma membranı olarak silikon kauçuk filmler tercih edilmektedir. Radyasyon direncine baktığımızda ise dimetil silikon kauçuğun diğer organik kauçuklara kıyasla üstün bir radyasyon direnci yoktur fakat özellikle yapsında fenil grubu bulduran fenil-vinil-metil silikon kauçuğu radyasyona karşı yüksek direnç gösterir ve bu özelliği sayesinde nükleer santrallerde kullanılan kabloların ve kondütörlerin üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [16].

2.8.2. Silikon Kauçukların Sentezi

Genel olarak, bir silikonun üretilmesi en az üç temel adımdan oluşmaktadır. Bunlardan ilk aşama dimetildiklorosilandan kondezasyon polimerizasyonu ya da halka açılması polimerizasyonu ile oligomerik silikon prepolimerlerinin sentezlenmesi, ikinci aşama kullanılan asidik veya bazik katalizörlerin nötralle edilmesi, üçüncü aşama ise silikon polimerinin uçucu maddelerden arındırılmasıdır.

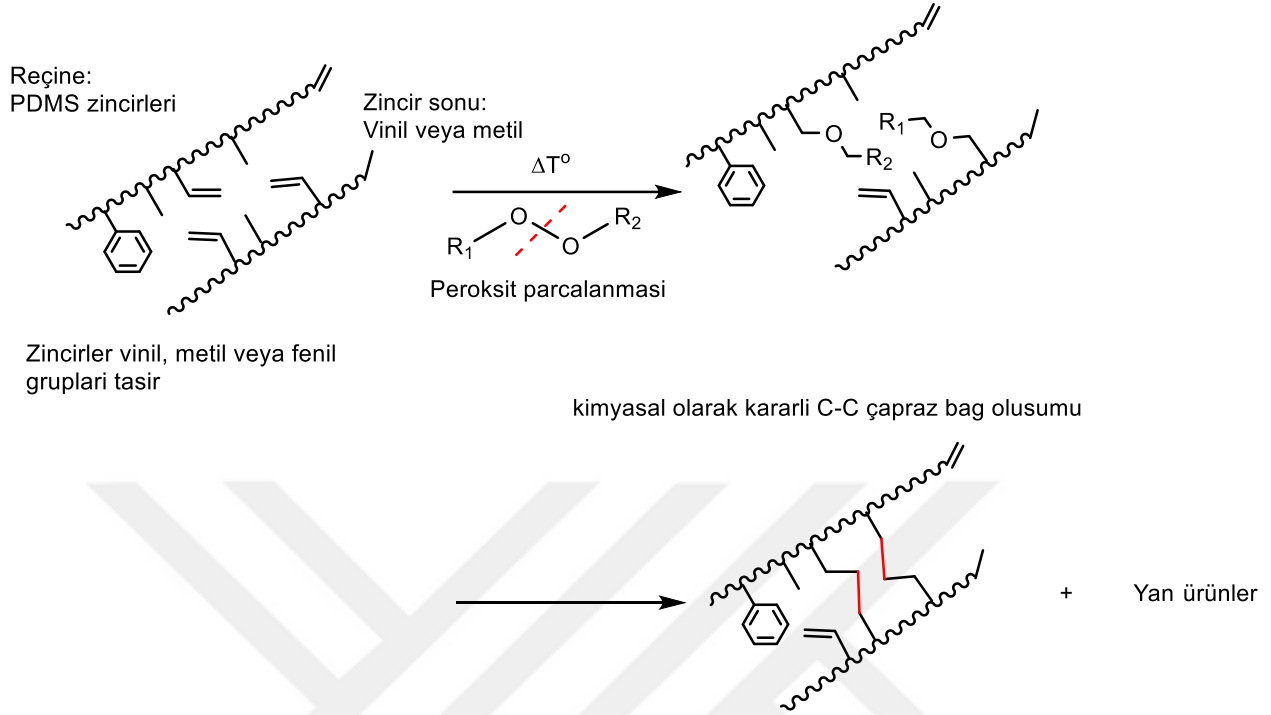
2.8.2.1. Kloro Silan Sentezi

Silikonlar ticari olarak kloro silanlardan Müller-Rochow tarafından öne sürülmüş olan bir prosesle sentezlenmektedir [17]. Rochow proses olarak bilinen sentezde silikon metalleri kloroalkenler ile tepkimeye girmekte ve temel olarak metil, etil ve fenil klorosilanlar elde edilmektedir. Müller-Rochow yöntemi kullanılarak sentezlenen metilklorosilan için temel reaksiyon eşıtlığı aşağıda verilmiştir (Şekil 2.9.). Reaksiyon eşıtlığından de görüldüğü gibi dimetildiklorosilanların yanı sıra farklı silan türleri de yan ürün olarak çıkabilir ama baskın olan dimetildiklorosilandır ve distilasyon yöntemi ile diğer silanlardan ayrılır. Elde edilen dimetildiklorosilanlar polimetilsiloksanların sentezinde monomer olarak kullanılır.



Şekil 2.9. Rochow proses

oluşan bu yan ürünler istenmemektedir. Fakat platin ile kürleştirme ile kıyaslandığında maliyeti daha düşüktür.



Şekil 2.11. Silikon elastomerlerin peroksit varlığında çapraz bağlanma mekanizması

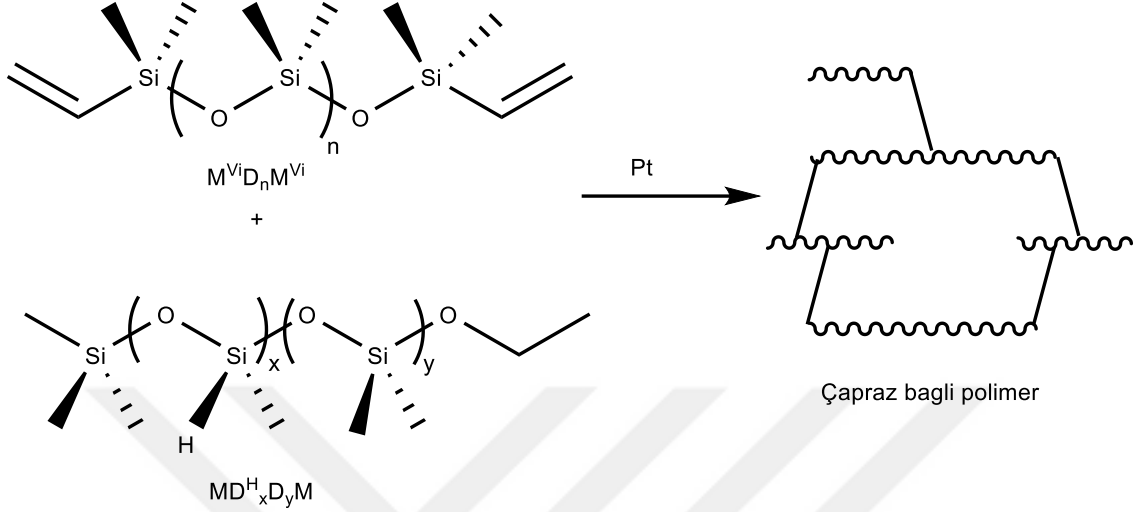
Tablo 2.2. Yaygın kullanılan peroksit türleri

Peroksit	Çapraz bağlanma sıcaklığı
(2,4-diklorobenzoil) peroksit	105-120 °C
2,5-dimetil-2,5(tert-bütilperoksi)hekzan	170-200 °C
Dikümil-peroksit	160-200 °C

2.8.3.2. Silikon Elastomerlerde Katılma (Platin Katalizör) Kürleşmesi

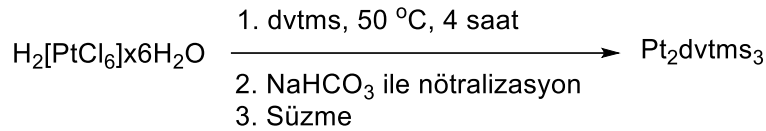
Katılma kürleşmesi sistemleri hidrosilasyon (hydrosilation) reaksiyonları üzerinden yürümektedir. Hidrosilanlar aslında doymamış bağlara karşı seçici değildirler ancak UV, sıcaklık ve katalizör varlığında doymamış bağlar ile reaksiyonları mümkündür [20,21]. Şekil 2.12.'de hidrosilasyon reaksiyonlarının genel bir mekanizması örnek olarak verilmiştir. Hidrosilasyon reaksiyonlarında pek çok katalizör kullanılmaktadır ve

fonksiyonlu metil içeren polidimetilsiloksan ve çok fonksiyonlu SiH içeren polidimetilsiloksan ve metilhidrojensiloksanın kopolimer karışımına platin katalizör eklenmesi sonucunda oluşan çapraz bağlanma reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Silikon elastomerlerin Pt katalizörü varlığında kürleşme mekanizması.

Hidrosilasyon reaksiyonlarında kullanılan katalizör gruplarından biri de platin bileşiklerinin bir sınıfı olan vinil-siloksan ligandları içeren Pt(0) kompleksleridir. Bu katalizörler içerisinde en yaygın olarak kullanılanı da Karstedts katalizörüdür. Karstedts katalizörü diviniltetrametildisiloksanın kloroplatinik asit ile reaksiyonu sonucu elde edilir ve **Şekil 4.15.**'de Karstedts katalizörünün hazırlanış reaksiyonu verilmiştir. Burada kloroplatinik asit diviniltetrametildisiloksanda bulunan vinil grupları yardımıyla Pt(0)'a indirgenmektedir [21,23]. Karstedts katalizörü ile silikonların çapraz bağlanması endüstride önemli bir ilerlemeye sebep olmuştur çünkü çok düşük sıcaklıklarda (25-75°C) ve çok düşük miktarda katalizör (50 µg/g Pt) ile çapraz bağlanma gerçekleşmektedir.



Şekil 2.15. Karstedts katalizörünün hazırlanma reaksiyonu.

Platin ile silikon elastomerlerin çapraz bağlanma mekanizması ile ilgili olarak pek çok mekanizma ileri sürülmüştür. Ama hepsinin temeline bakıldığında benzer basamaklardan oluşmaktadır. Öncelikle Karstedts katalizörde olduğu gibi aktif katalizör (Pt(0)) yok ise ortamda katalizör Pt(0)'a indirgenir. Karstedts katalizörde ise katalitik proses ligantın

Si-H grupları ile olan hidrosilasyon reaksiyonu ile başlar ve platin üzerinde serbest koordinasyon alanları oluşur. Aktif katalizör oluşuktan sonra, hidrür ve vinil grupları arasında katılma reaksiyonu gerçekleşir ve çapraz bağlanma bu mekanizma üzerinden yürür.

Platin ile kürleştirilmiş silikonlar peroksit ile kürleştirilmiş sistemler ile kıyaslandığında elde edilen ürünlerin mekanik dayanımları daha yüksektir. Ayrıca platin ile kürleştirme mekanizması incelendiğinde bir yan ürün oluşumu söz konusu değildir. Elde edilen ürünlerde yan ürün çıkışı olmaması hem malzemelerin daha transparan olmasını sağlamakta hem de platin ile kürleşmiş silikonları medikal malzemelerin, gıda ile temas eden malzemelerin üretimi gibi daha özel uygulamalarda kullanılmasına imkân sağlamaktadır. Ayrıca oluşan son üründe koku ve tat oluşumu olmaması da platin ile kürleşmiş silikonları bahsi geçen özel uygulamalar için daha tercih edilir kılmaktadır.

Ticari olarak platin katalizörler genelde PlatinA ve PlatinB olmak üzere iki bileşen şeklinde satılmaktadır. Platin A olarak tanımlanmış olan kısım vinilsiloksan ve platin katalizör içeren kısımdır. Platin B ise çapraz bağlayıcı görevi yapan hidrosiloksan ve inhibitör içermektedir [24]. Genellikle karıştırma işlemi sırasında silikon kauçuk içerisinde öncelikle Platin B olarak kodlanmış olan bileşen eklenir ve daha sonra Platin A olarak kodlanmış olan bileşen eklenir. Bu iki bileşen ile karıştırılmış olan silikon elastomerin kullanım ömrü kısadır ve genelde 8 saat içerisinde kürleştirilmesi gerekmektedir.

Peroksit ve platin içeren iki bileşenli sistemler karşılaştırıldığında, peroksit içeren silikonlar bazı dezavantajlara sahiptirler. Peroksitle kürleşmiş silikonlar daha opak ve sarımsı bir renge sahiptirler. Peroksitle kürleşme sonucunda yan ürün oluşmakta ve bu da son üründe istenmeyen koku ve tat oluşumuna sebep olmaktadır. Bu oluşan istenmeyen koku ve tadı gidermek amacıyla post-cure uygulanmakta ve bu durumda ekstra zaman ve maliyet kaybına sebep olmaktadır. Ayrıca kürleşme sırasında atmosfere peroksit yayılımı söz konusudur. Platin içeren iki bileşenli sistemlerde yan ürün oluşumu olmadığı için elde edilen son üründe tat ve koku oluşumu söz konusu değildir. Ayrıca elde edilen son üründe sarımsı bir renk gözlemlenmemekte ve daha transparan ürünler elde edilmektedir. Bu da post-cure uygulanması durumunu ortadan kaldırmaktadır ve elde edilen ürünler daha yüksek mekanik özelliklere sahiptir [25].

2.9. Radyasyonun Silikon Elastomerler Üzerindeki Etkisi

Özellikle havacılık uzay, nükleer endüstrisi gibi uygulama alanlarında silikon elastomerler genellikle radyasyon, yüksek sıcaklık ve oksijen gibi dış etmenlere maruz

kalırlar ve bu maruziyet sonrası malzemenin yapısında birtakım değişimler meydana gelebilmektedir. Radyasyonun da temel etkileri zincir kesilmesi, çapraz bağlanma, radikal oluşunu ve okidasyondur [26]. Çapraz bağlanma reaksiyonu silikon elastomer radyasyona maruz kaldığından oluşan radikaller üzerinden yürür.

Liretatre bakıldığında iyonlaştırıcı radyasyon kullanılarak çapraz bağlı silikon kauçukların elde edilmesinin mümkün olduğu birçok araştırmacı tarafından gösterilmiştir. Charlesby tarafından yürütülmüş olan iki farklı çalışmada polimetil siloksanların yüksek enerjili radyasyon ile çapraz bağlanabildiği gösterilmiştir [27,28]. Devam eden yıllarda pek çok çalışma yapılmış ve iyonlaştırıcı radyasyon ile silikonların yapısında meydana gelen değişimler aydınlatılmaya devam etmiştir [29–34]. Adsorplanan doz miktarı ile çapraz bağlanma derecesinin doğru orantılı olduğu gösterilmiştir [35]. Miller tarafında 1960 yılında yapılmış olan çalışmada ise silikonların radyasyona maruz kalması sonucu çapraz bağlanmanın oluşum mekanizması açıklanmıştır [36]. Bu çalışmada radyasyonla etkileşim sonucunda (-SiCH₂Si-), (-SiCH₂CH₂Si-) ve (-SiSi-) grupları üzerinden 3 tip çapraz bağlanmanın olduğu açıklanmıştır. Menhofer ve Miller tarafından yürütülmüş her iki çalışmada da radyasyonla çapraz bağlanmanın, oksidasyon olmadan (-SiCH₂Si-), (-SiCH₂CH₂Si-) bağları üzerinden yürüdüğü gösterilmiştir [36,37]. David Hill ve arkadaşları tarafından yürütülmüş olan bir başka çalışmada ise T-tipi çapraz bağlanmanın dallanmış yapılar üzerinden mümkün olduğu gösterilmiştir [38].

2.10. Mullins Etkisi

Kauçuk malzemelerin viskoelastik özelliğe sahip olduğu yani hem viskoz hem elastik kısımları aynı anda bünyelerinde bulundurdukları yukarıda açıklanmıştır. Bu tip malzemeler gerilim altında ilk deformasyondan sonra, mekanik özelliklerinde ciddi bir değişim yaşarlar. Bu durum literatürde ilk olarak Mullins ve çalışma arkadaşları tarafından detaylı bir şekilde açıklanmış ve literatüre ‘Mullins effect’ olarak geçmiştir [39,40]. Literatüre baktığımızda 60 yılı aşkın süredir çalışılan bir konu olmasına rağmen, bu etkinin asıl nedeni tam olarak aydınlatılamamıştır fakat bu etkiyi açıklama amacıyla farklı modeller ne srlmştir. İlk model Mullins tarafından öne sürülmüş olan iki faz modeli (two-phase) olarak bilinen bir modeldir. Bu modelde elastomerin soft (yumuşak) ve hard (sert) olmak üzere iki kısımdan oluştuğu ve malzemeye belirli bir gerinimde stres yani kuvvet uygulandığında deformasyonun büyük bir kısmının yumuşak bölgede gerçekleştiği açıklanmaktadır. Sert bölgede ise deformasyonun çok az gerçekleştiği ve

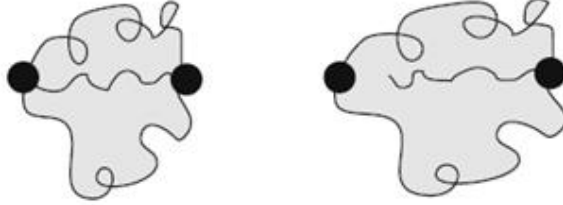
stres miktarı artıkça sert bölgede kırılmalar meydana gelerek yumuşak bölgeye katkı sağladığı açıklanmıştır. Yani bir elastomerin herhangi bir gerinimdeki deformasyonu, elastomerin yumuşak bölgesi ile orantılı olarak değişmektedir [39,40]. Daha sonra Payne ve Harwood tarafından ise yumuşak fazda meydana gelen bu gerinim artışı açıklanmıştır [41]. Miehe ve Qi tarafından yürütülen çalışmada ise daha önce öne sürülmüş olan bu iki faz modeli genelleştirilmiş ve üç boyutlu bir model üstüne oturtulmuştur [42,43]. Mullins etkisinin yani gerinim yumuşaması olayının açıklandığı ikinci bir model ise sürekli ortam hasar mekaniği (Continuum Damage Mechanics) konseptidir [44,45]. Bu modelin temeli zayıf polimer zincirlerinin kırılması sonucu polimerde meydana gelen deformasyona dayanmaktadır ve bu ilk olarak Bueche tarafından öne sürülmüştür [46]. İlerleyen yıllarda ise Mullins etkisinden kaynaklı gerilim yumuşaması durumunu daha iyi anlayabilmek için kauçuğun yapısında meydana gelen çeşitli fiziksel değişimler açıklanmıştır çünkü daha önce geliştirilmiş olan modeller dolgu maddesi içeren kauçukların davranışını ve mikroyapısal düzeyde meydana gelen değişimleri açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Mullins etkisi sonucu oluşan bu ana fiziksel değişimler şu şekildedir; bağ kopması [46,47], moleküllerin kayması [48], dolgu maddesi kümelerinin kopması [49], zincir açılması [50] ve çift katmanlı model [51] ve Şekil 2.16.'da bu değişimler şematize edilerek özetlenmiştir [52].

2.11. Gürültü ve Titreşim Sönümleme

Roketler, uzay araçları, otomobiller ve beyaz eşyalar gibi birçok yapı çalışırken yapısı gereği gürültü ve titreşim yaratır ve bu oluşan gürültü ve titreşim istenmeyen bir durumdur çünkü bu tür yapıların performansını, kararlılığını ve ömrünü azaltır [53]. Bu istenmeyen durumu ortadan kaldırmak için metal [54], polimer [55], seramik [56] gibi malzemeler titreşim sönümleyici malzeme olarak kullanılmaktadır. Titreşimin azaltılması kullanılan malzemenin enerji sönümleme kapasitesine bağlı olarak değişen bir durumdur. Enerji sönümleme kapasitesi de malzemenin kayıp tanjantı yani $\tan \delta$ olarak bilinen değeri ile orantılı olarak değişmektedir. $\tan \delta$ değerinin artması ile birlikte enerji sönümleme kapasitesi artmaktadır. Silikon elastomerler viskoelastik özelliklerinden dolayı bu sistemlerde titreşim ve gürültünün etkisini azaltmak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır [57]. Silikon elastomerler titreşim enerjisini absorbe ederek ısı enerjisine dönüştürür. Bu nedenle silikon elastomerlerin mikro yapısı sönümleme kapasitelerini etkilemektedir [53]. Silikon elastomerlerin sönümleme kapasitesini arttırmak için yapıya farklı ajanlar eklenebilir [58–61]. Malzemenin mikroyapısının yanısıra sıcaklık ve

radasyon gibi dış faktörler elastomerik malzemelerin sönümlenme kapasitesini etkiler. Bu nedenle bu dış etmenlerin sönümlenme kapasitesi üzerine etkisinin araştırılması önem arz etmektedir.

Bağ kopması



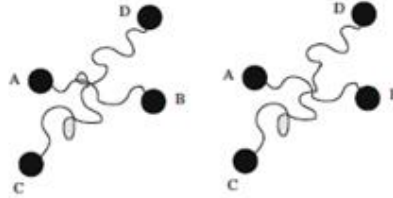
Moleküllerin kayması



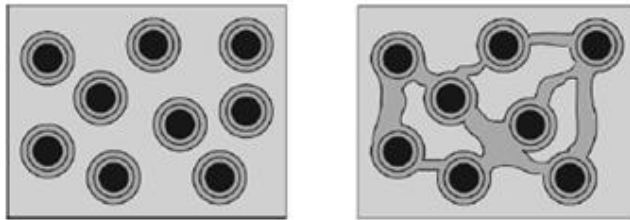
Dolgu maddesi kümelerinin kopması



Zincir açılması



Çift katmanlı model



Şekil 2.16. Mullins etkisi sonucu yapıda oluşan fiziksel değişimler [52]

2.12. Silikon Elastomerlerin Radyasyon Kararlılığı Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Bu tez çalışmasının temel amacı platin ile kürleştirilmiş olan silikon elastomerin radyasyon kararlılığının incelenmesidir. Bu amaç doğrultusunda önce kapsamlı bir literatür taraması yapılmıştır.

Silikonların radyasyon kimyası konusunda ilk çalışmalar, polimerlerin radyasyon kimyası konusunda önemli çalışmalara imza atan ve bu çalışmalarla bir çıkır açan Dr. Arthur Charlesby tarafından yürütülmüştür. Charlesby tarafından yürütülen bir çalışmada dimetil siloksanın sadece iyonlaştırıcı radyasyonla çapraz bağlayıcı kullanmadan çapraz bağlanmasının mümkün olduğu ve doz miktarı ile doğru orantılı olarak çapraz bağlanma derecesinin değiştiği gösterilmiştir [62]. Warrick tarafından 1955'te yapılmış olan çalışmada ise gama ışınları ve elektron demetleri kullanılarak SiO₂ ile katkılandırılmış olan silikon elastomerin mekanik özelliklerindeki değişim incelenmiş ve iki farklı radyasyon kaynağının etkisi karşılaştırılmıştır [31]. Roggero ve çalışma arkadaşları tarafından yürütülen çalışmada uzay endüstrisinde kullanılan silika ile katkılandırılmış ticari bir silikon elastomerin yüksek dozda radyasyona maruz kaldığındaki yaşlanma mekanizması ortaya konmuştur [63]. Ioana Chiulan ve çalışma arkadaşları tarafından yürütülen çalışmada ise medikal uygulamalar için kullanılan ticari bir silikon elastomerde silika miktarının ve malzemenin kalınlığının termal, mekanik ve morfolojik özelliklerine olan etkisi incelenmiştir [64]. Bir başka çalışmada ise Andrea Labouriau ve çalışma arkadaşları tarafından kimyasal ve termal direnci oldukça yüksek olan silika dolgulu DC745 silikon elastomerin radyasyon kararlılığı incelenmiş ve 200 kGy kadar ışınlanmış olan örneklerin kimyasal, termal ve mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimler ortaya konmuştur [65]. Chen ve çalışma arkadaşları tarafından yürütülmüş olan çalışmada ise radyasyonunun mekanik olarak sıkıştırılmış silika takviyeli ve peroksit ile kürleştirilmiş silikon köpük üzerindeki etkisi farklı doz ve sıcaklıkta incelenmiştir [66]. Gautriaud ve çalışma arkadaşları tarafından yürütülmüş olan çalışmada ise medikal alanda kullanılan platin ve peroksitle kürleştirilmiş üç silikonun sterilizasyon amaçlı ışınlama sonucunda mekanik özelliklerinde meydana gelen değişim incelenmiştir [67]. Lin ve arkadaşları tarafından yürütülmüş bir başka çalışma da ise platin ile kürleştirilmiş sıvı silikona Ultraviole-A ışınlarının etkisi incelenmiştir [68]. Ayrıca, daha önce araştırma laboratuvarımızda peroksitle kürleştirilmiş VMQ ve PVMQ elastomerinin ışınlama sonucunda mekanik ve dinamik-mekanik özelliklerinde meydana gelen değişim detaylı bir şekilde incelenmiştir [69,70]. Fakat literatüre baktığımızda platin ile kürleştirilmiş

silikon elastomerlerin radyasyon kararlılığına dair detaylı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu tez kapsamında yapılacak çalışmalarla literatürdeki bu boşluğun doldurulması hedeflenmiştir.

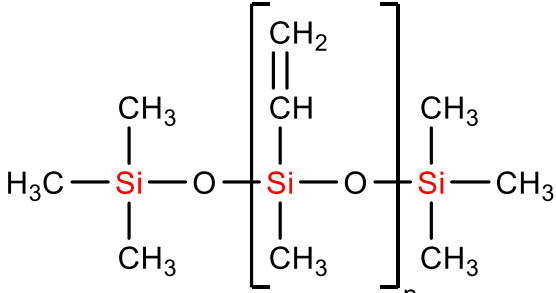
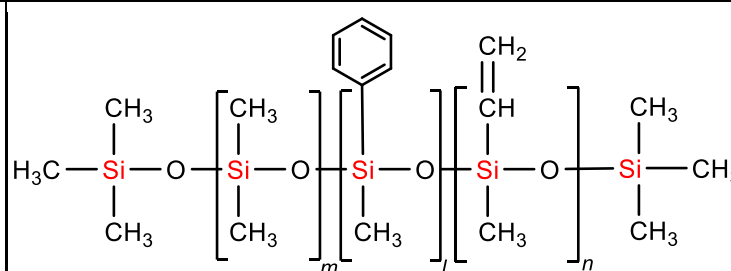


3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Bu tez çalışmasında vinil-metil-polisiloksan (VMQ) ve fenil-vinil-metil-polisiloksan (PVMQ) olmak üzere iki farklı tip silikon kullanılmıştır. Vinil-metil-polisiloksan (VMQ) Wacker Co. Ltd. (USA) firmasından, fenil-vinil-metil-polisiloksan (PVMQ) ise Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (Tokyo, Japonya) firmasından temin edilmiştir. Kullanılan polimer matrislerinin kimyasal yapısı **Tablo 3.1.**'de verilmiştir. Platin katalizör olarak kullanılan A ve B bileşenli kimyasallar Zijun Chemical Industry firmasından temin edilmiştir. Bileşen A olarak tanımlanan kimyasal içerisinde platin katalizör bulundurmaktadır. Bileşen B olarak tanımlanan kimyasal içerisinde ise çapraz bağlayıcı bulunmaktadır.

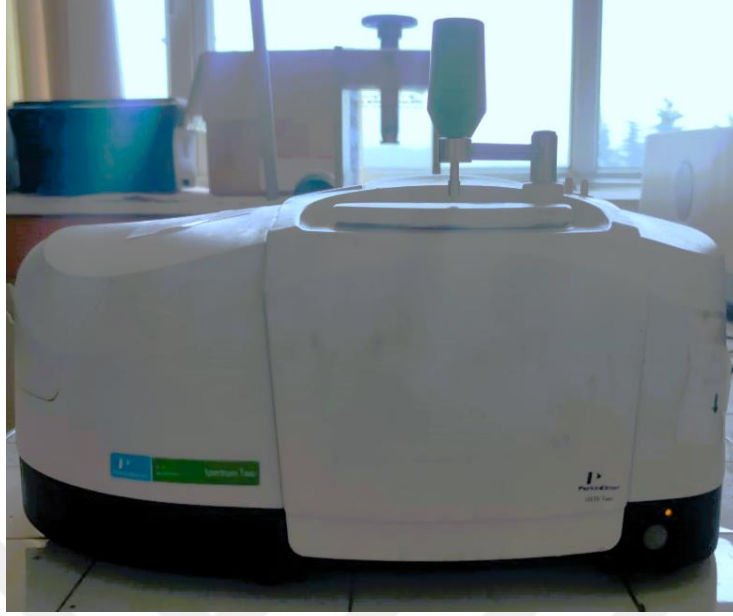
Tablo 3.1. Kullanılan polimer matrislerinin kimyasal yapısı

Vinil-Metil-Polisiloksan (VMQ)	 $\text{H}_3\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2\right]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$
Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan (PVMQ)	 $\text{H}_3\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\right]_m-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2\right]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$

3.2. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

VMQ ve PVMQ silikonlarının ve pişirici sistem olarak kullanılmış olan PtA ve PtB olarak kodlanmış olan platin katalizörlerin yapısal karakterizasyonunu FTIR ile yapılmıştır. Yapısal analiz için ölçümlerde **Şekil 3.1.**'de gösterilmiş olan Perkin Elmer,

Spectra II Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) ve elmas kristalli ATR ünitesi kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 3.1. Yapısal analiz için kullanılan Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektrometresi

3.3. Karışımların Hazırlanması

VMQ ve PVMQ elastomerlerinden karışımlar platin katalizör varlığında **Şekil 3.2.**'de verilmiş olan Elkim marka 2 milli karıştırıcı kullanılarak hazırlanmıştır. Karışıma önce PtB eklenmiş hamur milde 70 tur döndürülerek karıştırılmıştır. Daha sonra içerisine PtA eklenerek hamur milde 70 tur daha karıştırılmıştır.



Şekil 3.2. Karışımların hazırlanmasında kullanılan Elkim marka 2 milli karıştırıcı

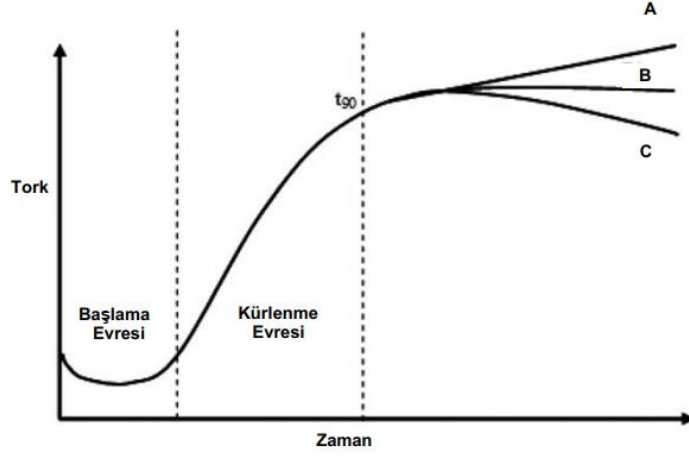
Her iki silikon tipi için de optimum platin oranının belirlenmesi amacıyla üç farklı hamur formülasyonu hazırlanmıştır ve reçeteler **Tablo 3.2.**'de verilmiştir. İlk formülasyon 1 phr PtA 2 phr PtB (PtA/PtB =0,5) içermekte, ikinci formülasyon 1 phr PtA 2,5 phr PtB ((PtA/PtB =0,4) içermekte ve son formülasyon ise 1,5 phr PtA 2,5 phr PtB ((PtA/PtB =0,6) içermektedir.

Tablo 3.2. VMQ ve PVMQ karışımlarının reçeteleri

Karışım Kodu	VMQ (phr)	PVMQ (phr)	PtA (phr)	PtB (phr)
VMQ-Pt (0,5)	100	-	1	2
VMQ-Pt (0,4)	100	-	1	2,5
VMQ-Pt (0,6)	100	-	1,5	2,5
PVMQ-Pt (0,5)	-	100	1	2
PVMQ-Pt (0,4)	-	100	1	2,5
PVMQ-Pt (0,6)	-	100	1,5	2,5

3.4. Karışımların Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi

Hazırlanan hamurların optimum pişme sıcaklığının ve süresinin belirlenmesi amacıyla Hareketli Kalıp Reometresi (Moving Die Rheometer (MDR)) olarak isimlendirilen reometre kullanılarak zamana karşı tork değişimi incelenmiştir. MDR 2000-B Hareketli Kalıp Reometresi sabit 0,5° gerilme açısı ve 1,667 Hz frekans ile izotermal olarak elastomer malzemelerin reolojik özelliklerinin incelenmesine imkan tanımaktadır. Belirli bir sıcaklıkta malzeme çapraz bağlandıkça tork değeri değişmekte ve zamana karşı tork değişimin olduğu **Şekil 3.3.**'de verilmiş olan tipik bir pişme eğrisi elde edilmektedir.



Şekil 3.3. Örnek reometre eğrisi

Numunenin uygulanan deformasyona karşı göstermiş olduğu direnç burada tork olarak ölçülmektedir ve bu tork değeri malzemede oluşan çapraz bağlar ile orantılı olarak değişmektedir. Tipik bir pişme eğrisi şeklinde de görüldüğü gibi üç aşamada incelenmektedir. İlk evre başlama evresidir ve burada henüz çapraz bağlar oluşmamıştır veya çok az miktardadır. Tork değerinin en düşük olduğu değer ML olarak isimlendirilir. Minimum tork değerinin %0,2 arttığı noktaya denk gelen zaman değeri ise t_{s2} olarak isimlendirilir ve bu aşamadan sonra ise çapraz bağlanma reaksiyonları hızlı bir şekilde başlar ve kürlenme evresi olarak isimlendirilen ikinci evre başlamış olur. Üçüncü evre ise zincir modifikasyonlarının baskın olduğu evredir. MH değeri ise kürlenme süresi boyunca ulaşılan maksimum tork değerini ifade eder ve ideal bir kürleşme reaksiyonunda B durumunda olduğu gibi tork maksimum değere ulaşır ve sabit kalır. Bunun anlamı oluşan çapraz bağların kararlı bir şekilde kalmasıdır fakat bazı durumlarda oluşan çapraz bağlar kırılma eğilimi göstererek C durumunda olduğu gibi reversiyona (reversion) sebep olabilir ya da A durumunda olduğu gibi maksimum tork değerine yani bir plotaya ulaşmadan da zamanla artmaya devam edebilir.

Maksimum tork değeri (MH) ve minimum tork değeri (ML) arasındaki fark kürlenme derecesidir, delta tork ($\Delta Tork$, (MH-ML)) olarak tanımlanır ve sistemin çapraz bağ yoğunluğu hakkında bilgi verir. Reometre sonuçlarından elde edilen bir diğer parametre ise kür hızı indeksidir (CRI, Cure Rate Index) ve aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır. Bu formülde t_{90} pişmenin %90 tamamladığı ana denk gelen zamandır. CRI malzemenin kürlenme hızı hakkında bilgi veren parametredir.

$$CRI = 100 / t_{90} - t_{s2}$$

Hazırlanan her bir seri hamurun pişme özellikleri **ASTM D 5289** standardına göre incelenmiştir. Hamurların optimum pişme sıcaklığının ve süresinin belirlenmesi amacıyla hem VMQ hem de PVMQ hamurlar 150, 160 ve 170 °C’de 20 dakika boyunca kür edilmiştir.

3.5. Test Plakalarının Hazırlanması

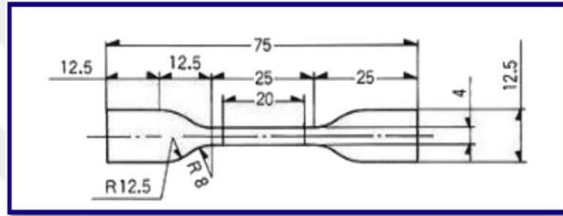
Reometrik çalışmalardan elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş ve optimum pişme koşulları hem VMQ hem de PVMQ için belirlenmiştir. Daha sonra belirlenen bu optimum koşullar doğrultusunda test plakaları 200 bar basınç uygulanarak **Şekil 3.4.**’te gösterilmiş olan Brabender Polystat200T hidrolik pres kullanılarak hazırlanmıştır. Kürleştirilmiş test plakalarından, test numunelerinin çıkarılması için **Şekil 3.5.**’de verilmiş olan Zwick ZC020 kesme pres kullanılmıştır. **Şekil 3.6.**’da gösterilmiş olan kesme bıçağı kullanılarak ISO37 Standardı Tip 2 boyutunda papyon (dog-bone) şeklinde test numuneleri hazırlanmıştır. Sıkıştırma testleri için 13 mm çapında 6 mm yüksekliğinde silindirik test numuneleri hazırlanmıştır (**Şekil 3.7.**).



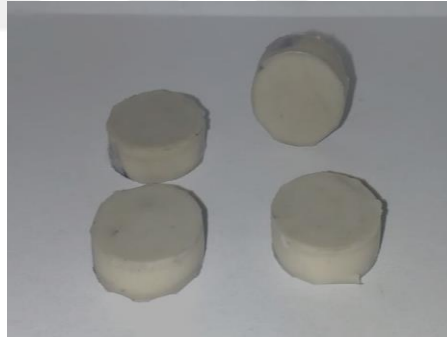
Şekil 3.4. Brabender Polystat200T hidrolik pres



Şekil 3.5. Zwick ZC020 kesme presi



Şekil 3.6. ISO37 standardı Tip2 ölçüleri

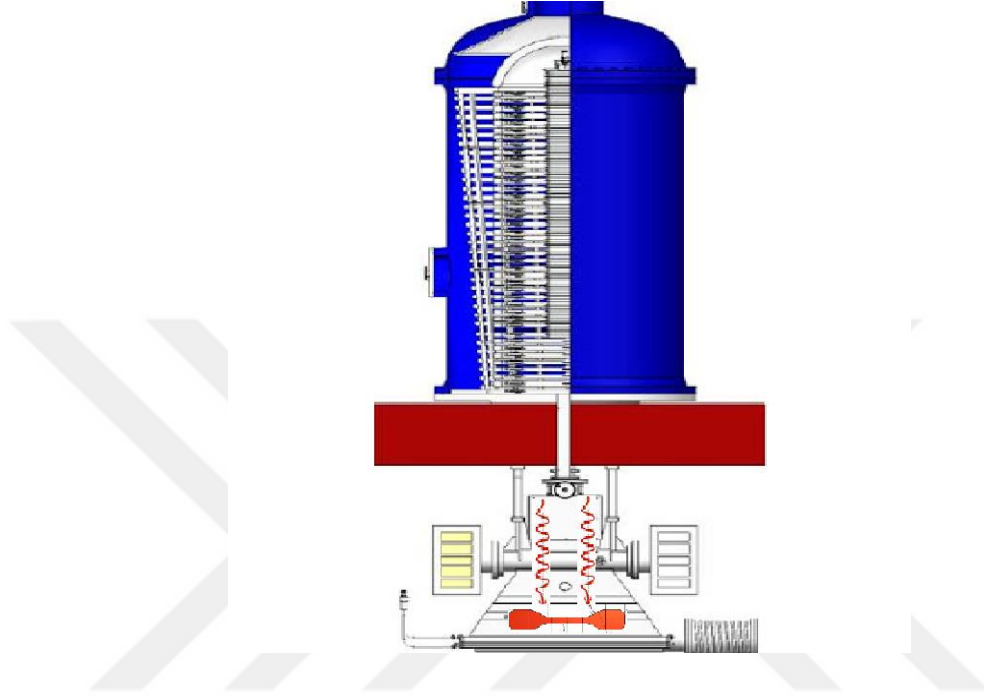


Şekil 3.7. 13 mm çapında 6 mm yüksekliğinde silindirik test numuneleri

3.6. Test Plakalarının İyonlaştırıcı Radyasyonla Etkileşimi

Isıl olarak kürleştirilmiş VMQ ve PVMQ elastomerlerinden hazırlanan test numunelerinin iyonlaştırıcı radyasyonla ışınlama çalışmaları TAM-Grup Enerji İnşaat Işınlama San. Tic. Ltd. Şti.'de yüksek voltaj ve yüksek frekans tipi elektron demeti hızlandırıcı ile yapılmıştır. Kullanılan elektron demeti hızlandırıcı, 1,8 – 3,0 MeV enerji aralığında, 30 mA ışın akımı ile çalışmaktadır. Işınlamalar 10-100 kGy aralığında yapılmış ve taşıyıcı arabanın hızı 1 döngü yaptığında 20 kGy absorplayacak şekilde

ayarlanmıştır, bu nedenle doz hızı 20 kGy/döngü'dür. 10 kGy için akım değeri düşürülmüştür. Işınlamaların yapıldığı elektron demeti hızlandırıcı sistem **Şekil 3.8.**'de şematik olarak gösterilmiştir. Mavi tüp elektron demeti hızlandırıcıdır ve bu kısmın alt bölümünden elektron demeti çıkmakta ve altında yer alan hareketli bölmenin üzerine konulan örnekler bu şekilde ışınlanmaktadır.



Şekil 3.8. Elektron Demeti Hızlandırıcı ışınlama sistem

3.7. Gerilim Gerinim Testleri

Mekanik özellikler belirli bir etki altında malzemenin sergilemiş olduğu tepki davranışı olarak tanımlanır. Malzemenin dış etkilere karşı göstermiş olduğu bu davranışlar çeşitli testler ile incelenmektedir. Hazırlanan elastomerin çekme testi ile mekanik özellikleri incelenmiştir. Örnekler **Şekil 3.9.**'da gösterilmiş olan Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı ile test edilmiştir. **ISO 37 Tip2** standartına göre kesilmiş olan numuneler, **ASTM D412** standartına göre 500 mm/dk hız ile çekilmiştir. Çekme testi sonunda elde edilen gerinim gerilim eğrileri sayesinde malzemenin dayanımı, esnekliği veya sünekliği hakkında bilgi veren elastik modül, kopma mukavemeti, kopmada uzama gibi değerler elde edilir.



Şekil 3.9. Zwick Z010 Universal test cihazı

3.8. Döngülü Sıkıştırma Testleri

Silikon elastomerler çok iyi esnekliğe ve yüksek miktarda enerji dağıtma kapasitesine sahip oldukları için enerji sönümleyici (damping) malzemeler olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Enerji absorpsiyon kapasitelerini belirlemek için sıkıştırma testleri 13 mm çapında 6 mm yüksekliğinde silindirik örnekler kullanılarak **ASTM D395** standartına göre **Şekil 3.10.**'da verilmiş olan evrensel test cihazının basma aparatı ile %10-%50 aralığında deformasyon uygulanarak yapılmıştır.

Histerisis eğrisinin ileri ve geri yönde gidiş geliş eğrilerinin arasında kalan alan malzeme tarafından absorblanan enerji bilgisini vermektedir. Bu tez kapsamında döngülü sıkıştırma testleri sonucunda elde edilen histerisis eğrileri değerlendirilmiştir. Malzemenin enerji absorpsiyonu, stres yumuşaması değeri konusunda bilgi sahibi olunmuştur.

Histerisis eğrileri değerlendirildiğinde ileri yöndeki eğrinin tepe noktası maksimum stres değerini vermektedir. Maksimum stres verileri kullanılarak malzemenin Mullins etkisi hakkında bilgi edinmek mümkündür. Yüzde gerilim yumuşaması değeri aşağıdaki formül

kullanılarak hesaplanabilir. σ_1 birinci döngüdeki maksimum gerilim değerine karşılık gelmekte, σ_i i'inci döngüdeki maksimum gerilim değerine karşılık gelmektedir.

$$\text{Yüzde gerilim yumuşaması (\%)} = (\sigma_1 - \sigma_i) / \sigma_1 \times 100$$

Ayrıca histerisis eğrilerini değerlendirerek malzemenin absorbe ettiği enerji ve sönümle kapasitesi hakkında bilgi veren tan delta değerini hesaplamak mümkündür. Absorplanan enerji ileri ve geri yöndeki eğriler arasında kalan alanın (histerisis) malzemenin hacmine bölünmesi sonucunda elde edilen değerdir. Sönümleme faktörü bir diğer adıyla tan delta değeri ise aşağıda verilmiş olan formül kullanılarak hesaplanır. Burada $E_i(\epsilon)$ histerisis eğrileri arasında kalan alanı temsil etmek, $W_i(\epsilon)$ ise ileri yöndeki eğri altında kalan alanı temsil etmektedir.

$$\tan \delta = \frac{E_i(\epsilon)}{W_i(\epsilon)}$$



Şekil 3.10. 10 kN yük hücresi ve ona bağlı olarak çalışan sıkıştırma test aparatı

3.9. Kalıcı Deformasyon Testi

Bir malzemenin mekanik özelliklerini belirlerken uygulanan testlerden biri de kalıcı deformasyon testidir. Kalıcı deformasyon testi malzemenin sabit bir yük altında belli bir süre bekletildikten ve yük kaldırıldıktan sonra geri toparlanması sırasındaki kalıcı şekil değişiminin incelenmesi şeklinde gerçekleştirilir. Bu test **ASTM D395-98, Metod B** standartına göre **Şekil 3.11.**'de gösterilmiş olan düzeneğe kullanılarak yapılmıştır. Her bir elastomerin başlangıç kalınlıkları ölçüldükten sonra örnekler iki paralel plakanın arasında kalınlığının %25'i oranında sıkıştırılıp oda sıcaklığında 22 saat bekletilmiştir. Ardından plakalar açılmış ve 30 dakika sonra örnek kalınlıkları tekrar ölçülmüştür. Kalıcı deformasyon değeri, standartta tanımlandığı gibi aşağıda verilen eşitliğe uygun olarak hesaplanmıştır. T_i ilk kalınlık, T_f son kalınlıktır. T_s ise tüm örnekler için 4,5 mm'dir.



Şekil 3.11. Kalıcı deformasyon ölçüm aparatı

$$\% \text{ Deformasyon} = \frac{T_i - T_f}{T_i - T_s} \times 100$$

3.10. Shore A Sertlik Testi

Mekanik özellikleri belirlemek amacıyla yapılmış olan bir diğer test ise Shore-A sertlik değerlerinin belirlenmesidir. Işınlamanın Shore A sertlik değerleri üzerine etkisini görmek için ışınlanmamış ve farklı dozlarda ışınlanmış örneklerin **ASTM D 2240** standardına göre **Şekil 3.12.**'de verilmiş olan Devotrans marka sertlik ölçüm cihazı kullanılarak sertlik ölçüm deneyleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.12. Devotrans marka Shore A sertlik cihazı.

3.11. Dinamik Mekanik Özelliklerin İncelenmesi

Elastomerik bir malzemeyi enerji ve titreşim sönümleyici malzeme olarak kullanmak için statik koşullar kadar dinamik koşullardaki davranışını da belirlemek önemlidir. MTS (Material Testing System) firmasının Elastomer Test Sistemi (ETS) sistemi kullanılarak dinamik mekanik analizlerden elde edilen veriler, malzemelerin viskoelastik davranışı hakkında birçok bilgi verir. Tez çalışması kapsamında kullanılmış olan ETS cihazı **Şekil 3.13.**'de verilmiştir.

Depo modülü, malzemenin elastik kısmı ile ilgilidir ve kayıp modülü, malzemenin viskoz kısmı ile ilgilidir. Ayrıca, kayıp modülünün depo modülüne oranı olarak tanımlanan kayıp tanjantı (tan delta) malzemelerin sönümlenme kapasitesinin bir ölçüsü olarak kabul edilir.

Ayrıca iletilebilirlik (Transmiscibility), bir izolasyon sisteminin performansını belirlemek için kullanılan bir başka kavramdır. Sisteme giren enerjinin sistemden gelen enerjiye oranı olarak tanımlanır [71]. Eğer rezonans halindeyken iletilebilirlik azalırsa, sistemin enerji sönümlenme kapasitesi artar. Bir viskoelastik sistemin iletilebilirliği (Tr), aşağıda verilmiş olan denklem kullanılarak hesaplanabilir.

$$TR = \frac{1 + \left(\frac{2\zeta\omega}{\omega_n}\right)^2}{\sqrt{\left[1 - \frac{\omega^2}{\omega_n^2}\right]^2 + \left(\frac{2\zeta\omega}{\omega_n}\right)^2}}$$

Bu denklemde, ζ sistemin sönümlenme oranını, ω testin gerçekleştirilmiş olduğu frekans değerini (radians/second) and ω_n sönümlenmemiş doğal frekansı (radians/second) temsil etmektedir.

Işınlanmamış, 40 ve 80 kGy ile ışınlanmış VMQ ve PVMQ elastomerlerinin dinamik mekanik özellikleri, 831-Elastomer Test Sistemi (MTS Company) kullanılarak analiz edilmiştir. Numuneler 0–200 Hz aralığında 0,1 mm deformasyonda ve -40 ve +70 °C'de 250 N ön yük uygulanarak analiz edilmiştir.



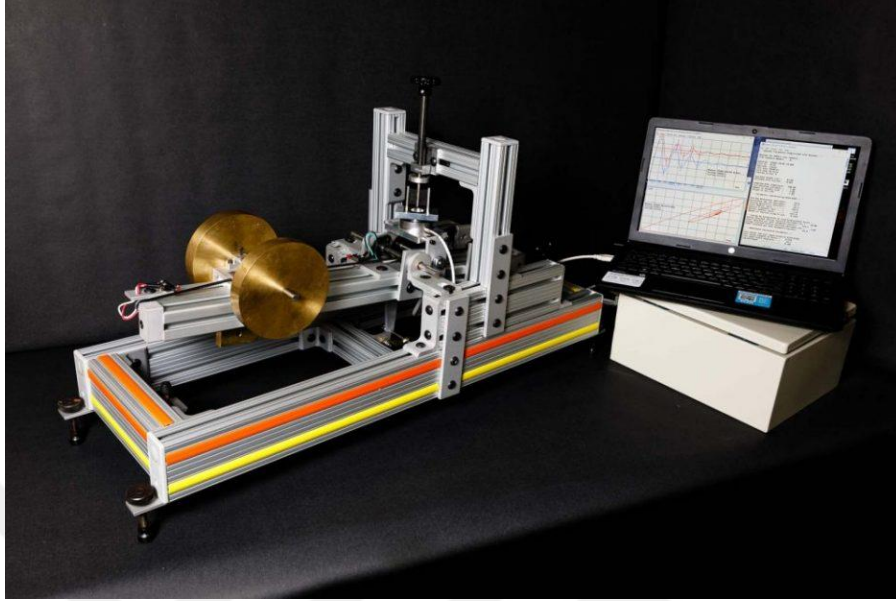
Şekil 3.13. Tez kapsamında kullanılan MTS sistemi

3.12. Doğal Frekansta Sönümlenme Kapasitesinin Hesaplanması

Bir malzemenin doğal frekansı, dışarıdan bir etkiye maruz kaldığında doğal olarak titreştiği frekanstır. Elastomerik bir malzeme doğal frekansının üzerinde çalıştığında etkin bir sönümlenme yapabilmektedir. Bu nedenle doğal frekansın belirlenmesi ve kontrolü aynı zamanda enerji sönümlenme kapasitesi hakkında da bilgi sağlar. Elastomerik malzemelerin doğal frekansını bulmak için kullanılan cihazlardan biriside Dinamik Mekanik Yertzley Osilografi (DMYO) cihazıdır.

DMYO kullanılarak malzemenin doğal frekansında, dinamik sıkıştırma, kayma (shear) testi, statik histerezis ve sürünme (creep) testleri gibi farklı testleri gerçekleştirmek mümkündür. Bu tez kapsamında malzemelerin doğal frekanstaki mekanik özellikleri sıkıştırma modundaki DMYO kullanılarak **ASTM D 945-22** standardına göre belirlenmiştir.

DMYO'da **Şekil 3.14.**'de gösterildiği gibi numune moment koluna düşen ağırlıklar sayesinde sıkıştırılmakta, yük ve yer değiştirme sinyalleri kullanılarak DMYO'dan elde edilen serbest titreşim sonuçları analiz edilir.



Şekil 3.14. Tez kapsamında kullanılan DMYO sistemi

3.13. Çapraz Bağ Yoğunluklarının ve Şişme Kapasitesinin Hesaplanması

Hazırlanan VMQ ve PVMQ elastomerlerin çapraz bağ yoğunlukları Flory-Rehner eşitliği olarak da bilinen denge hacim şişme yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Deneyler her bir örnek için 3 tekrar olacak şekilde yapılmıştır. Aşağıda verilmiş olan formüller kullanılarak çapraz bağlar arası molekül ağırlığı ve çapraz bağ yoğunluğu değerleri belirlenmiştir.

$$\bar{M}_c = \frac{\left(1 - \frac{2}{\phi}\right) V_1 v_{2r}^{\frac{2}{3}} v_{2m}^{\frac{1}{3}}}{\bar{v}(\ln(1 - v_{2m}) + v_{2m} + \chi v_{2m}^2)}$$

$$v_e = \frac{\rho}{\bar{M}_c}$$

$$Q = \frac{V}{V_0} = \frac{1}{v_{2m}} = \left(1 + \frac{\rho}{\rho_w} (w^{-1} - 1)\right)$$

Bu denklemlerde \bar{M}_c çapraz bağlar arasındaki ortalama moleküler ağırlığını, \bar{v} polimerin özgül hacmini, V_1 şişirici ajan toluenin molar hacmini, v_{2m} denge-şişmiş sistemdeki

polimer hacim fraksiyonunu, v_{2r} ise polimerin hazırlandığı andaki hacim fraksiyonunu, ϕ çapraz bağlanma bölgesinden kaynaklanan dalların sayısını ve χ Flory polimer-çözücü etkileşim parametresini temsil etmektedir.

Ayrıca ışınlanmış ve ışınlanmamış silikon elastomerlerin ağ yapısında meydana gelen değişimi daha iyi anlayabilmek amacıyla **ASTM D297-21** standardına göre Soxhlet düzeneği kullanılarak toluen içinde dokuz saat süreyle bekletilmiştir. Numuneler daha sonra bir fırında ve ardından bir vakumlu fırında sabit bir ağırlık elde edilene kadar kurutulmuştur. Bu test içinde her bir numuneden üç tekrar olacak şekilde testler gerçekleştirilmiş ve hem VMQ hem de PVMQ elastomerleri için jelleşme yüzdesi ve kütlece yüzde şişme değeri hesaplanmıştır.



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasının temel amacı, gıda, biyomedikal, savunma sanayi gibi pek çok alanda sıklıkla kullanılan vinil-metil-polisiloksan (VMQ) ve fenil-vinil-metil-polisiloksan (PVMQ) esaslı elastomerlerin radyasyon kararlılığının incelenmesi ve iyonlaştırıcı radyasyonun VMQ ve PVMQ elastomerlerinin mekanik ve dinamik-mekanik özellikleri üzerindeki etkisinin aydınlatılmasıdır. Bu amaç doğrultusunda öncelikle farklı oranlarda platin pişirici/çapraz bağlayıcı kullanılarak silikon hamurları hazırlanmış ve hazırlanan hamurların reolojik özellikleri farklı sıcaklıklarda incelenerek hem optimum pişirici/çapraz bağlayıcı oranı hem de optimum pişme koşulu belirlenmiştir. Daha sonra optimum pişirici/çapraz bağlayıcı oranında hazırlanan silikon elastomerler 0-100 kGy aralığında ışınlanmıştır. Işınlamanın silikon elastomerler üzerindeki etkisini aydınlatmak amacıyla gerilim-gerinim, sertlik, döngülü sıkıştırma, oda sıcaklığında kalıcı deformasyon gibi statik mekanik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Bunlara ek olarak dinamik koşullardaki mekanik özelliklerde meydana gelen değişimi belirlemek amacıyla Elastomer Test Sistemi (ETS) ile dinamik mekanik özellikler incelenmiştir. Dinamik Mekanik Yertzley Osilografı (DMYO) cihazı kullanılarak da ışınlanmamış ve ışınlanmış silikon elastomerlerin doğal frekanstaki mekanik özellikleri araştırılmıştır. Işınlamanın ağ yapısı üzerindeki etkisini aydınlatmak amacıyla da sol-gel analizleri ve şişme testi çalışmaları yapılmış ve buradan elde edilen sonuçlardan jel fraksiyonu, çapraz bağ yoğunluğu ve çapraz bağlar arası molekül kütlesi hesaplanmıştır. Tüm yapılan bu deneysel çalışmaların sonucunda platinle kürleştirilmiş olan hem VMQ hem de PVMQ elastomeri için ışınlamanın elastomerin mekanik ve dinamik mekanik özellikler üzerindeki etkisi ayrıntılı bir şekilde ortaya konmuştur. Bu bağlamda yapılmış olan tüm deneysel çalışmalar aşağıda ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

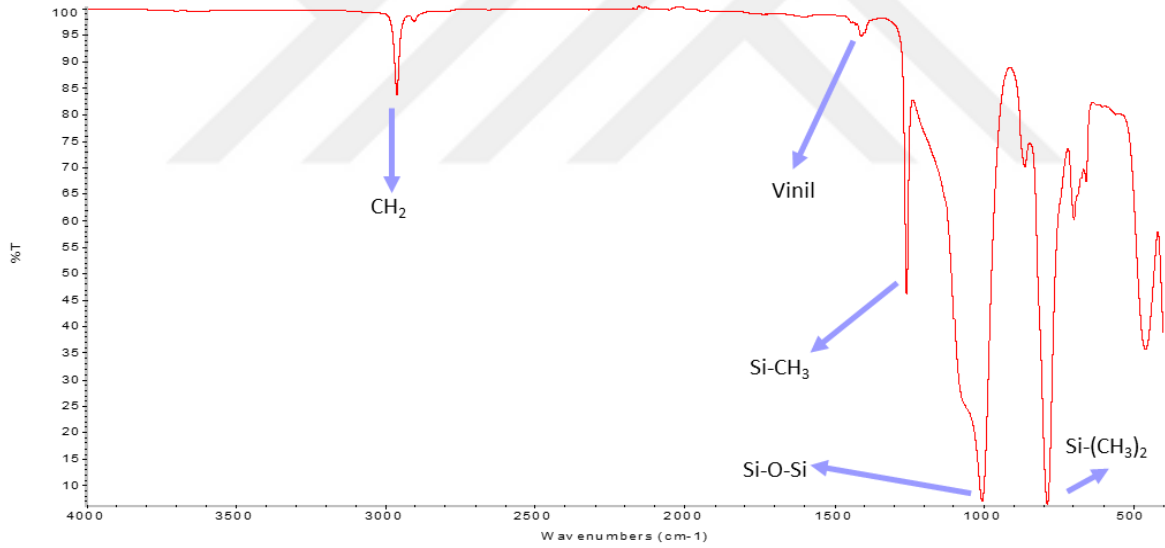
4.1. Vinil-Metil-Polisiloksan ve Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan'ın ve Pişirici Sistemin FTIR ile Karakterizasyonu

Tez çalışmasının ilk aşamasında deneysel çalışmalar boyunca kullanılmış olan hem VMQ hem PVMQ hem de pişirici sistem olan Platin A ve Platin B sisteminin FTIR ile kimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

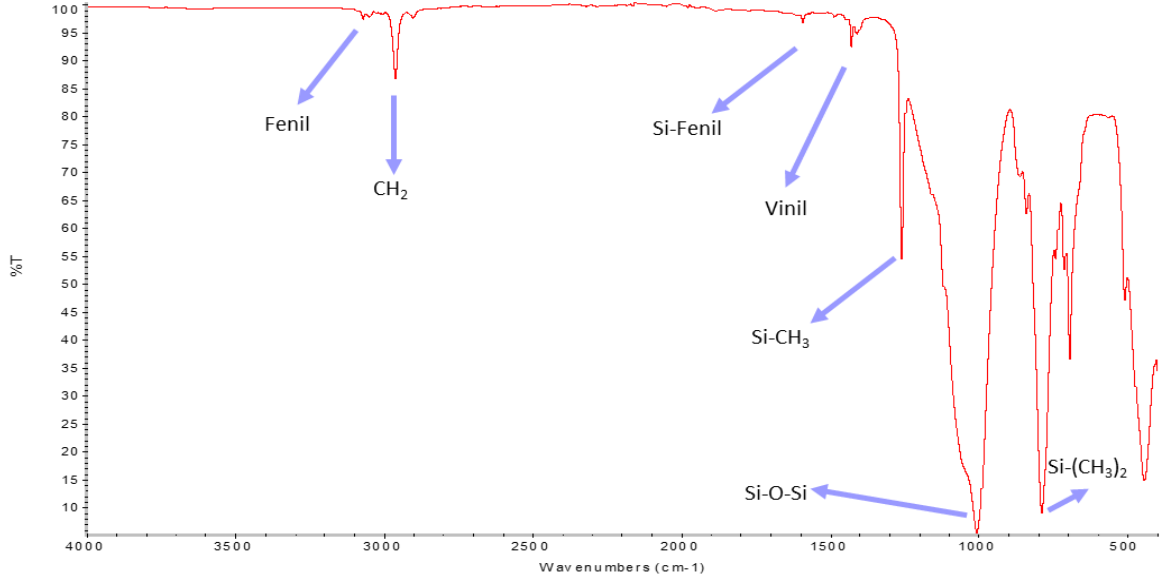
VMQ silikonun spektrumu incelendiğinde (**Şekil 4.1.**) $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ gruplarının titreşimlerine ait pik 800 cm^{-1} de görülmüştür. Si-O-Si grubuna ait pikler ise 1000 cm^{-1} 'de görülmüştür. 1250 cm^{-1} bant aralığında görülen keskin pik ise Si-CH₃ grubuna ait titreşim pikidir. 1500

cm^{-1} ' de gözlenen zayıf pik ise vinil grubuna aittir. 800 cm^{-1} 'deki pik ise Si-C gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 3000 cm^{-1} görülmüş olan keskin pik de CH_2 gerilimine ait olan piktir. PVMQ silikonuna ait FTIR spektrumuna baktığımızda ise (Şekil 4.2.) VMQ silikonunda görülmüş olan vinil, CH_2 , Si-O-Si, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, (SiCH_3) gibi piklerin yanı sıra, 1600 cm^{-1} ve 3100 cm^{-1} civarında sırasıyla Si-fenil ve fenil grubuna ait karakteristik pikler görülmektedir. Sonuç olarak VMQ ve PVMQ silikonuna ait FTIR spektrumu detaylı incelendiğinde, tüm piklerin silikona ait olduğu ve herhangi bir katkı maddesi içermediği saf silikon olduğu görülmüştür.

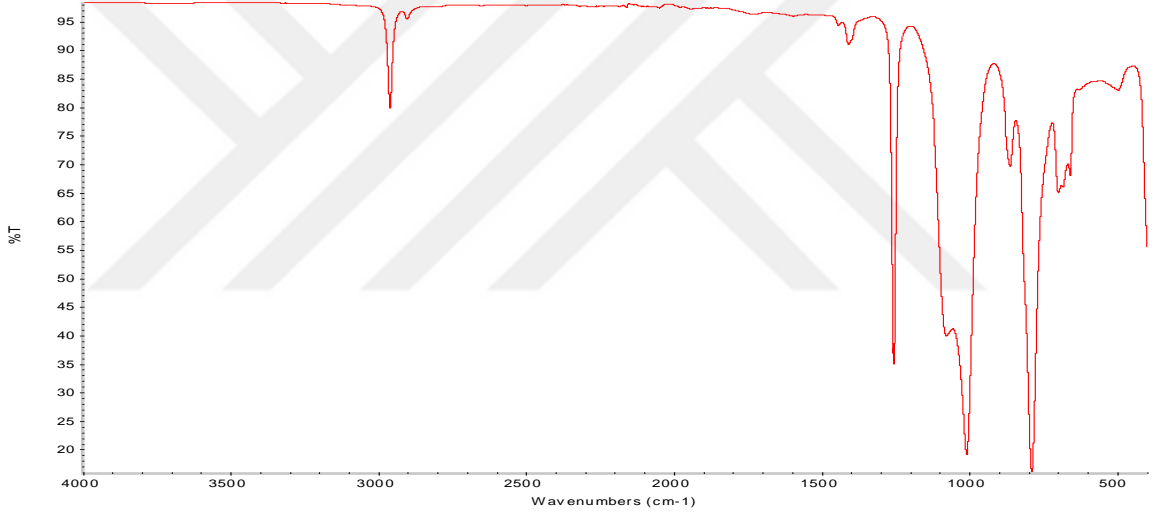
Kullanılan pişirici sistemlerinden PlatinA olarak kodlanmış olan platin kompleksini içermekte, PlatinB olarak kodlanmış olan bileşen ise çapraz bağlayıcı içermektedir. PtB bileşenin içerisinde çapraz bağlayıcı olarak Si-H grupları içeren polisiloksan bulunmaktadır ve FTIR spektrumuna bakıldığında 2200 cm^{-1} 'de Si-H bağına ait pik gözlemlenmektedir (Şekil 4.3.-4.).



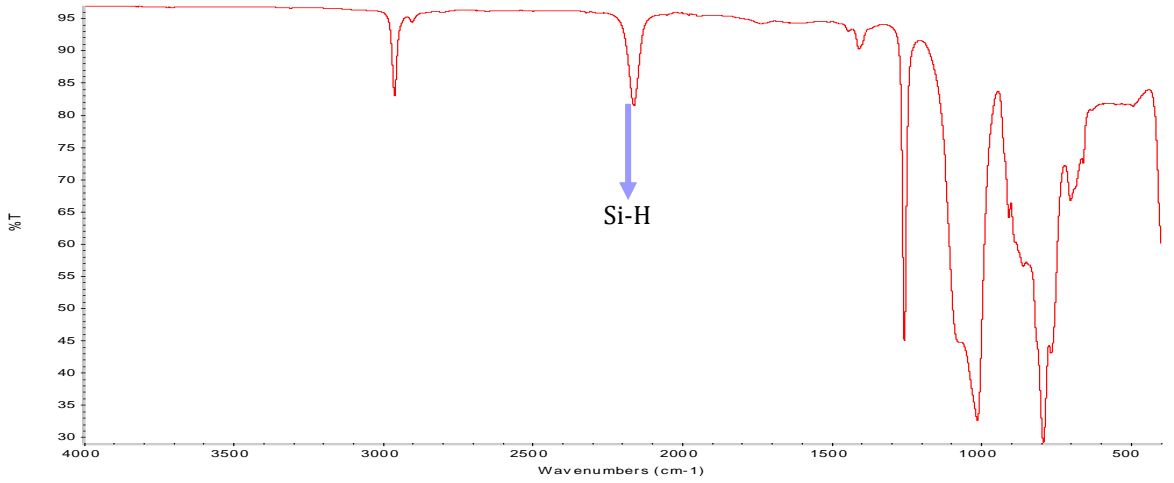
Şekil 4.1. VMQ silikonuna ait FTIR spektrumu



Şekil 4.2. PVMQ silikonuna ait FTIR spektrumu



Şekil 4.3. PlatinA'ya ait FTIR spektrumu

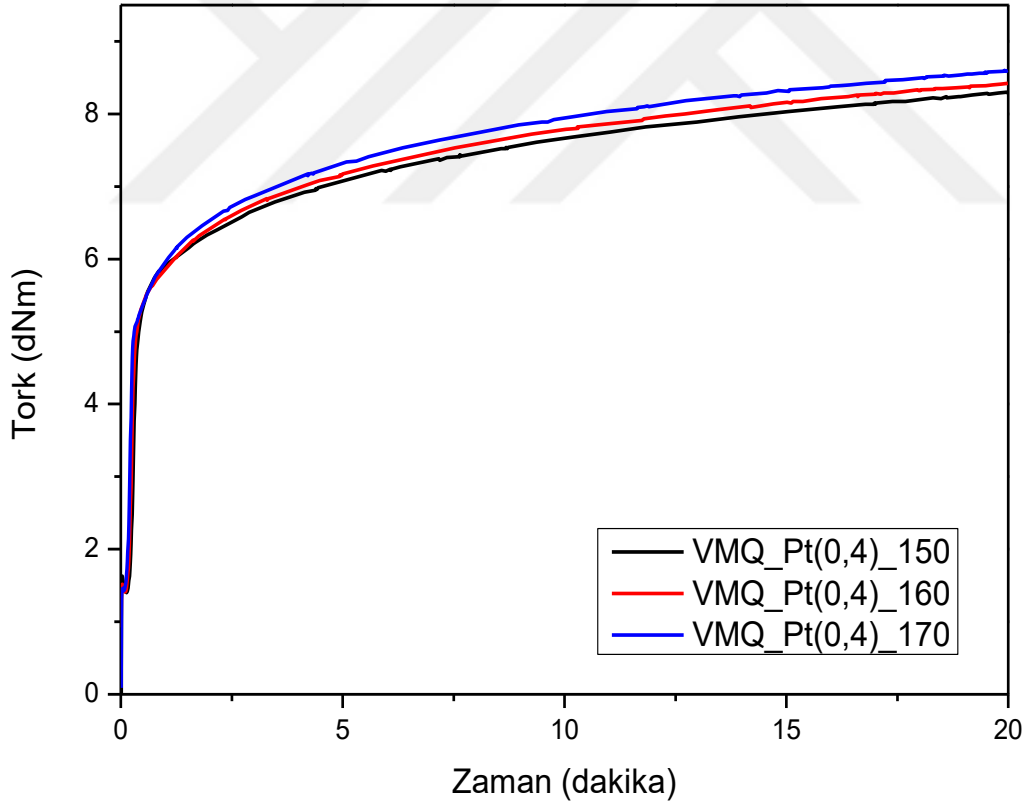


Şekil 4.4. PlatinB'ye ait FTIR spektrumu

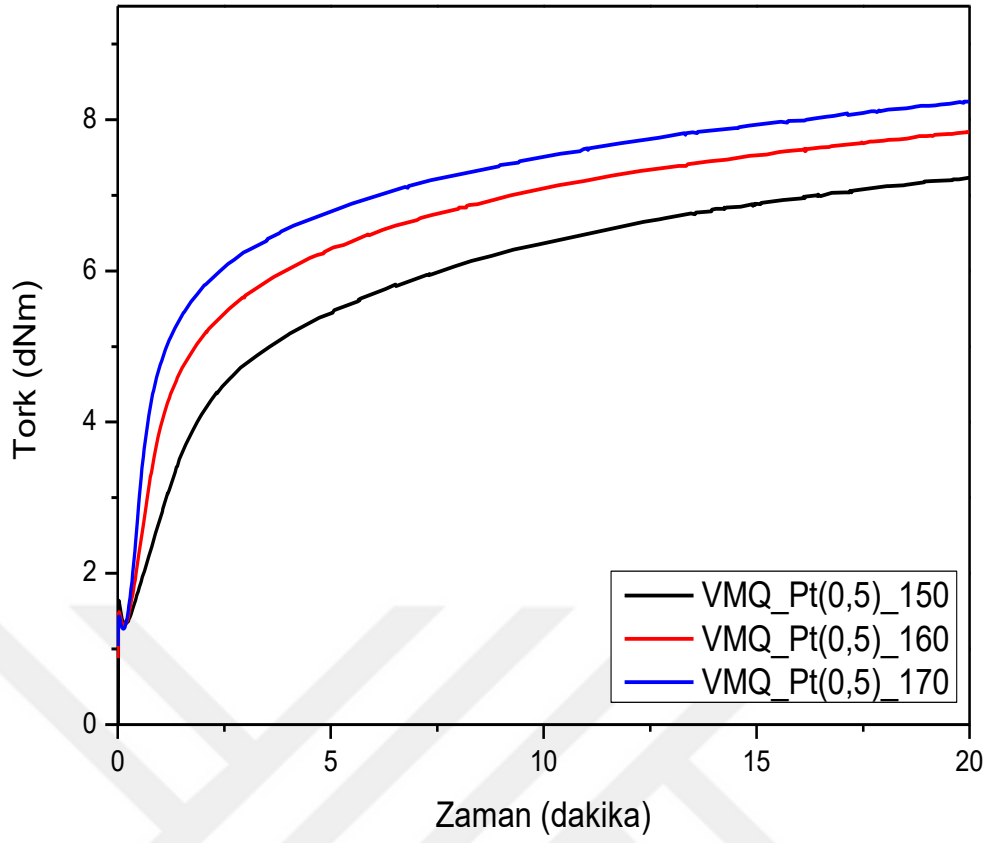
4.2. Vinil-Metil-Polisiloksan'ın Pişme Koşullarının Belirlenmesi

Vinil-metil-polisiloksan (VMQ) için uygun platin/çapraz bağlayıcı oranını ve optimum pişme koşullarını belirlemek amacıyla **Tablo 3.2.**'de verilmiş olan reçetelere uygun olarak üç farklı VMQ elastomer hamuru 2 milli karıştırıcı sistem kullanılarak hazırlanmıştır. Hamur kodları içerdikleri platin oranına göre verilmiştir. VMQ Pt(0,4) hamuru 1phr PtA 2,5 phr PtB içeren, VMQ Pt(0,5) 1 phr PtA 2 phr Pt(B) içeren ve VMQ Pt(0,6) 1,5 phr PtA 2,5 phr Pt(B) içeren sistemdir. Hazırlanan bu silikon hamurların pişme özellikleri 150, 160 ve 170 °C'de MDR cihazı kullanılarak incelenmiştir.

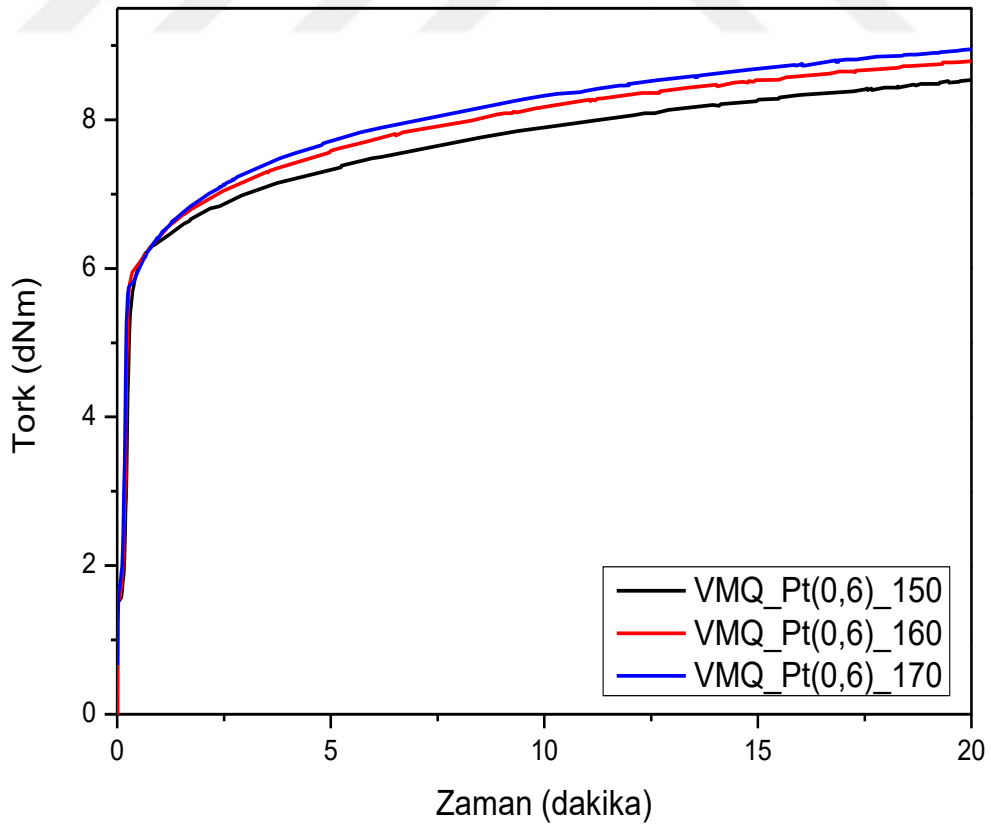
Şekil 4.5.-7.' de VMQ Pt(0,4), VMQ Pt(0,5) ve VMQ Pt(0,6) karışımlarına ait reometre eğrileri verilmiştir. **Tablo 4.1.-3.**'de ise kür parametreleri detaylı bir şekilde verilmiştir. Bu eğriler değerlendirilerek tüm gruplar için t_{s2} , t_{95} , t_{100} gibi vulkanizasyon süreleri, sistemde oluşan çapraz bağ yoğunluğu hakkında ön bilgi veren delta tork değeri ($M_H - M_L$) ve sistemde çapraz bağlanma hızı hakkında bilgi veren CRI değeri hesaplanmıştır.



Şekil 4.5. VMQ Pt(0,4)'e ait reometre eğrisi



Şekil 4.6. VMQ Pt(0,5)'e ait reometre eğrisi



Şekil 4.7. VMQ Pt(0,6)'ya ait reometre eğrisi

Tablo 4.1. VMQ Pt(0,4)'e ait kür parametreleri

Reolojik Parametreler	Kür Sıcaklığı (°C)		
	150 °C	160 °C	170 °C
M _L (dNm)	1,40 ± 0.04	1,41 ± 0.01	1,46 ± 0.05
M _H (dNm)	7,30 ± 0.11	8,42 ± 0.02	8,60 ± 0.01
t _{s2} (dk)	0,29 ± 0.08	0,25 ± 0.01	0,22 ± 0.01
t ₉₀ (dk)	9,37 ± 0.06	9,26 ± 0.07	9,48 ± 0.21
t ₉₅ (dk)	13,92 ± 0.20	13,64 ± 0.13	13,81 ± 0.18
tM _L (dk)	0,13 ± 0.02	0,10 ± 0.01	0,05 ± 0.01
tM _H (dk)	19,96 ± 0.03	19,99 ± 0.01	19,99 ± 0.01
Δ Tork (dNm)	5,90 ± 0.07	7,01 ± 0.03	7,14 ± 0.04
CRI (dk ⁻¹)	11,01 ± 0.11	11,10 ± 0.06	10,80 ± 0.24

Tablo 4.2. VMQ Pt(0,5)'e ait kür parametreleri

Reolojik Parametreler	Kür Sıcaklığı (°C)		
	150 °C	160 °C	170 °C
M _L (dNm)	1,34 ± 0.04	1,30 ± 0.01	1,18 ± 0.05
M _H (dNm)	7,23 ± 0.11	7,88± 0.02	8,23 ± 0.01
t _{s2} (dk)	1,35 ± 0.08	0,78 ± 0.01	0,56 ± 0.01
t ₉₀ (dk)	12,34 ± 0.06	10,81 ± 0.07	9,97 ± 0.21
t ₉₅ (dk)	15,62 ± 0.20	14,58 ± 0.13	14,22 ± 0.18
tM _L (dk)	0,20± 0.02	0,14 ± 0.01	0,12 ± 0.01
tM _H (dk)	19,99 ± 0.03	19,99 ± 0.01	20,00 ± 0.01
Δ Tork (dNm)	5,89 ± 0.07	6,58 ± 0.03	7,05 ± 0.04
CRI (dk ⁻¹)	9,10 ± 0.11	9,97 ± 0.06	10,63 ± 0.24

Tablo 4.3. VMQ Pt(0,6)'e ait kür parametreleri

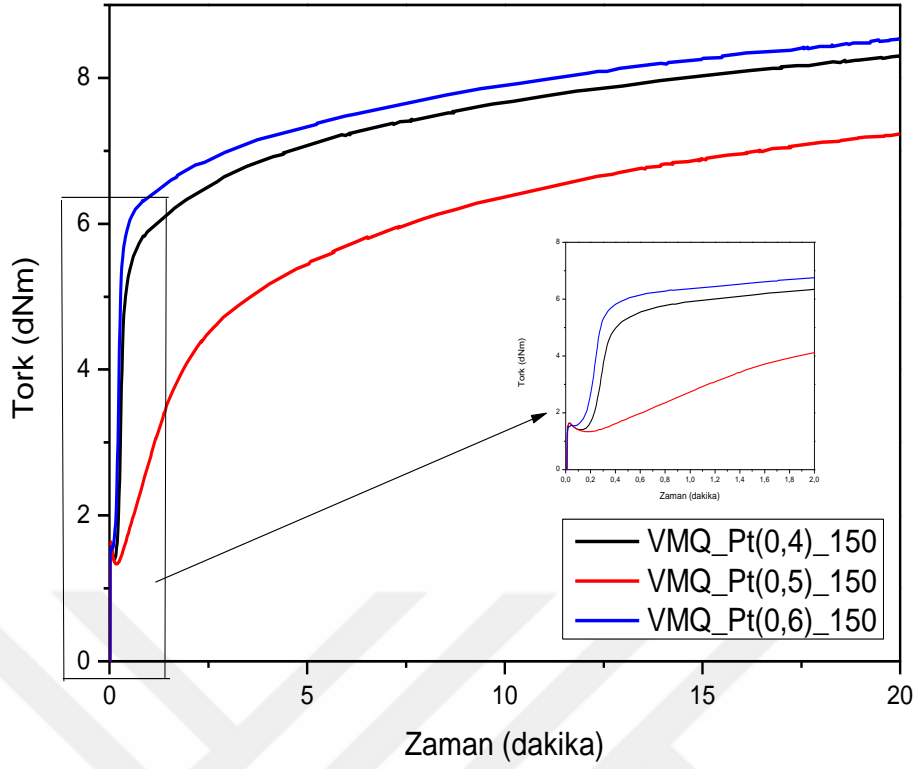
Reolojik Parametreler	Kür Sıcaklığı (°C)		
	150 °C	160 °C	170 °C
M _L (dNm)	1,57 ± 0.04	1,58 ± 0.01	1,90 ± 0.05
M _H (dNm)	8,54 ± 0.11	8,79 ± 0.02	8,95 ± 0.01
t _{s2} (dk)	0,23 ± 0.08	0,20 ± 0.01	0,18 ± 0.01
t ₉₀ (dk)	9,38 ± 0.06	8,89 ± 0.07	9,26 ± 0.21
t ₉₅ (dk)	13,94 ± 0.20	13,38 ± 0.13	13,69 ± 0.18
tM _L (dk)	0,09 ± 0.02	0,07 ± 0.01	0,10 ± 0.01
tM _H (dk)	19,99 ± 0.03	19,99 ± 0.01	20,00 ± 0.01
Δ Tork (dNm)	6,97 ± 0.07	7,21 ± 0.03	7,05 ± 0.04
CRI (dk ⁻¹)	10,93 ± 0.11	11,51 ± 0.06	11,01 ± 0.24

İlk olarak en düşük oranda katalizör ve çapraz bağlayıcı sistem içeren VMQ Pt (0,4) karışımı değerlendirildiğinde çapraz bağ yoğunluğu hakkında bilgi veren delta tork değeri 150 °C için 5,90 iken 160 ve 170 °C için sırasıyla 7,01 ve 7,14 olarak bulunmuştur. VMQ Pt (0,5) sistemi için sonuçlar değerlendirildiğinde ise 150 °C için delta tork değeri 5,89, 160 °C için 6,58 ve 170 °C için ise 7,05 bulunmuştur. Son ve en yüksek katalizör çapraz bağlayıcı oranı olan VMQ Pt (0,6) oranı için tüm sıcaklıklar değerlendirildiğinde, 150°C sıcaklık için delta tork değeri 6,97, 160 °C için 7,21 ve 170 °C için ise 7,05 olarak bulunmuştur. Tüm reçeteler için değerlendirme yapıldığında 150°C'de en düşük çapraz bağ yoğunluğunun elde edildiği reometre sonuçlarından görülmüştür. Fakat 160 °C ve 170 °C arasında her üç reçete için de çapraz bağ yoğunluğu açısından ciddi bir farkın oluşmadığı görülmektedir. CRI değeri her bir sıcaklık ve her bir formülasyon için değerlendirildiğinde ise, her üç formülasyon için de sıcaklığın artması ile birlikte ciddi bir değişim yaşanmamıştır. Bu nedenle her bir platin oranı için, bu üç sıcaklık arasından malzemenin 150 °C pişirilmesine karar verilmiştir çünkü bu tez kapsamında hazırlanmış olan silikon elastomerlerin enerji sönümleyici malzeme (damper) olarak kullanılması hedeflenmiştir ve literatürden bilindiği üzere çapraz bağ yoğunluğunun artması enerji sönümlenme kapasitesi üzerinde olumsuz etki yaratmaktadır. Bu nedenle nispeten daha düşük çapraz bağ yoğunluğu elde edilen sıcaklık olan 150 °C uygun pişirme sıcaklığı

olarak belirlenmiştir. Her bir set hamurdan 2 mm kalınlığında 150 °C’de 20 dk pişirilerek test plakaları hazırlanmıştır.

4.3. Vinil-Metil-Polisiloksan İçin Optimum Platin Katalizör Çapraz Bağlayıcı Oranın Belirlenmesi

Tezin ikinci aşamasında pişme koşulları belirlenen VMQ elastomeri için en uygun pişirici oranının belirlenmesi üzerine deneyler yürütülmüştür. İlk olarak her bir seri hamur için 150 °C’deki kür eğrileri karşılaştırılmıştır. **Şekil 4.8.**’de görüldüğü gibi özellikle 2 dakikaya kadar olan bölge detaylı değerlendirildiğinde PtA/PtB =0,4 ve PtA/PtB =0,6 oranı için eğrinin başlangıç bölgesine bakıldığında pişme 24 saniye gibi bir sürede çok hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. **Tablo 4.4.**’de detaylı şekilde gösterilmiş olan kür parametreleri de PtA/PtB = 0,5 oranı için pişmenin daha yavaş olduğunu göstermektedir ve burada t_{s2} değerlerine bakıldığında 0,4 oranı için 0,29 dk., 0,6 oranı için 0,23 dk. 0,5 için bu süre 1,35 dk’dır. Bu sonuçlara bakıldığında malzemenin daha güvenli şekilde pişmesi ve yanma ihtimalinin daha düşük olması sebebiyle PtA/PtB =0,5 oranının daha uygun olacağına karar verilmiştir. Ayrıca çapraz bağlanma derecesi ile ilgili bilgi veren delta Tork değeri de karşılaştırıldığında 0,4 ve 0,5 katalizör ve çapraz bağlacı oranı için neredeyse aynı değer elde edilmiş 0,6 oranı için %18’lik bir artış ile 6,97 dNm’ye ulaşılmıştır. Ancak tez kapsamında geliştirilecek olan silikon elastomerin titreşim sönümleyici damper olarak kullanılması hedeflendiğinden daha düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip sistemin tezin ilerleyen aşamalarında özelliklerinin incelenmesinin daha uygun olacağına karar verilmiştir bu nedenle optimum PtA/PtB =0,5 olarak seçilmiştir.

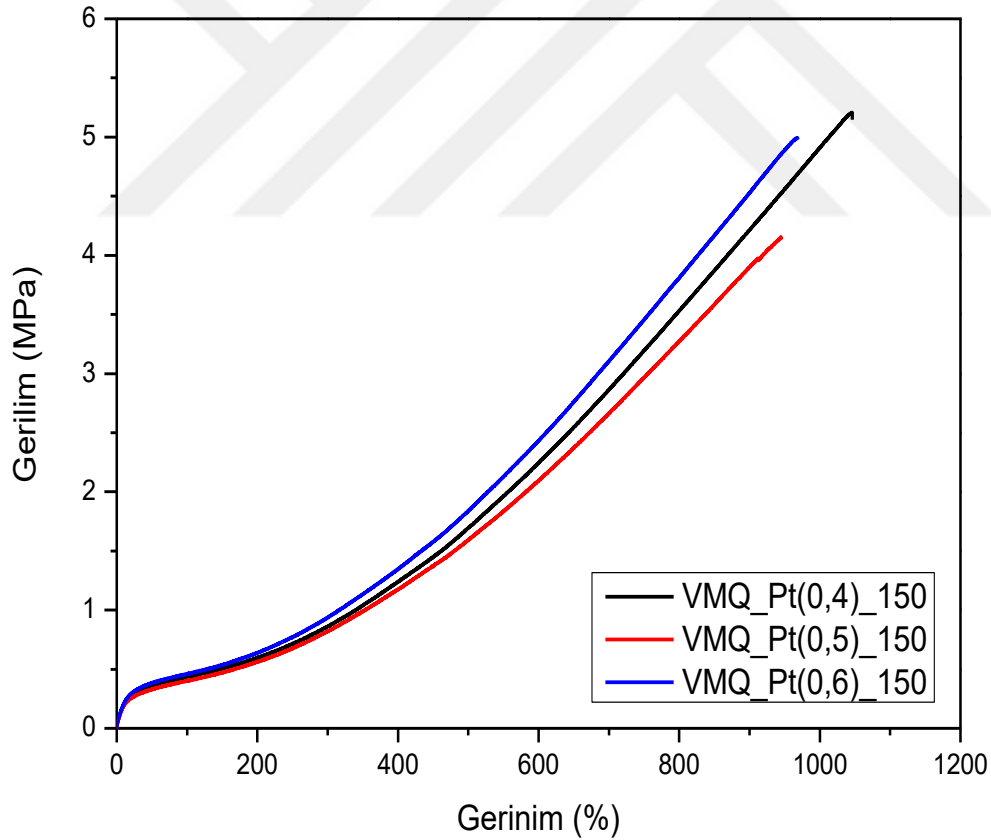


Şekil 4.8. VMQ Pt(0,4), Pt(0,5) ve Pt(0,6)'ya ait 150 °C'deki reometre eğrileri

Tablo 4.4. VMQ Pt(0,4), Pt(0,5) ve Pt(0,6)'ya ait 150 °C'deki kür parametreleri

Reolojik Parametreler	VMQ Pt(0,4)	VMQ Pt(0,5)	VMQ Pt(0,6)
Kür Sıcaklığı (°C)	150 °C	150 °C	150 °C
M _L (dNm)	1,40 ± 0.04	1,34 ± 0.04	1,57 ± 0.04
M _H (dNm)	7,30 ± 0.11	7,23 ± 0.11	8,54 ± 0.11
t _{s2} (dk)	0,29 ± 0.08	1,35 ± 0.08	0,23 ± 0.08
t ₉₀ (dk)	9,37 ± 0.06	12,34 ± 0.06	9,38 ± 0.06
t ₉₅ (dk)	13,92 ± 0.20	15,62 ± 0.20	13,94 ± 0.20
tM _L (dk)	0,13 ± 0.02	0,20 ± 0.02	0,09 ± 0.02
tM _H (dk)	19,96 ± 0.03	19,99 ± 0.03	19,99 ± 0.03
Δ Tork (dNm)	5,90 ± 0.07	5,89 ± 0.07	6,97 ± 0.07
CRI (dk ⁻¹)	11,01 ± 0.11	9,10 ± 0.11	10,93 ± 0.11

Bu reometre eğrilerini daha iyi irdeleyebilmek amacıyla da her bir seri hamurdan hazırlanan test plakaları ile mekanik testler de gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla önce VMQ Pt(0,4), Pt(0,5) ve Pt(0,6) hamurlarından **Bölüm 4.2.**'de belirlenmiş olan koşullara uygun olarak 150 °C'de 20 dk. pişirilerek 2 mm kalınlığında test plakaları hazırlanmıştır. Hazırlanan test plakalarından **ISO37 Tip2** standardına uygun şekilde papyon şeklinde test numuneleri kesilmiş ve **Bölüm 3.7.**'de açıklandığı şekilde gerinim gerilim testleri gerçekleştirilmiştir (**Şekil 4.9.**). Gerilim-gerinim eğrileri ve bu eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen parametreler değerlendirildiğinde kopma mukavemeti ve kopmada uzama değerlerinde PtA/PtB =0,5 oranı için diğer oranlar ile kıyaslandığında bir miktar azalma söz konusudur fakat elastik modül değerleri kıyaslandığında her üç hamur için de birbiri ile oldukça yakın değerler elde edilmiştir (**Tablo 4.5.**). Bu nedenle reometre sonuçlarından elde edilen değerler ile hepsi birlikte değerlendirildiğinde uygun katalizör ve çapraz bağlayıcı oranı olarak (PtA/PtB) 0,5 oranına karar verilmiştir.



Şekil 4.9. VMQ Pt(0,4), Pt(0,5) ve Pt(0,6)'ya ait gerilim-gerinim eğrileri

Tablo 4.5. VMQ Pt(0,4), Pt(0,5) ve Pt(0,6)'ya ait gerilim-gerinim özellikleri

Elastomer	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmadaki Uzama (%)	Elastik Modül %100 (MPa)
VMQ_Pt(0,4)_150	5,20	1046	0,43
VMQ_Pt(0,5)_150	4,15	945	0,41
VMQ_Pt(0,6)_150	4,98	968	0,46

4.4. İyonlaştırıcı Radyasyonun Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerleri Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

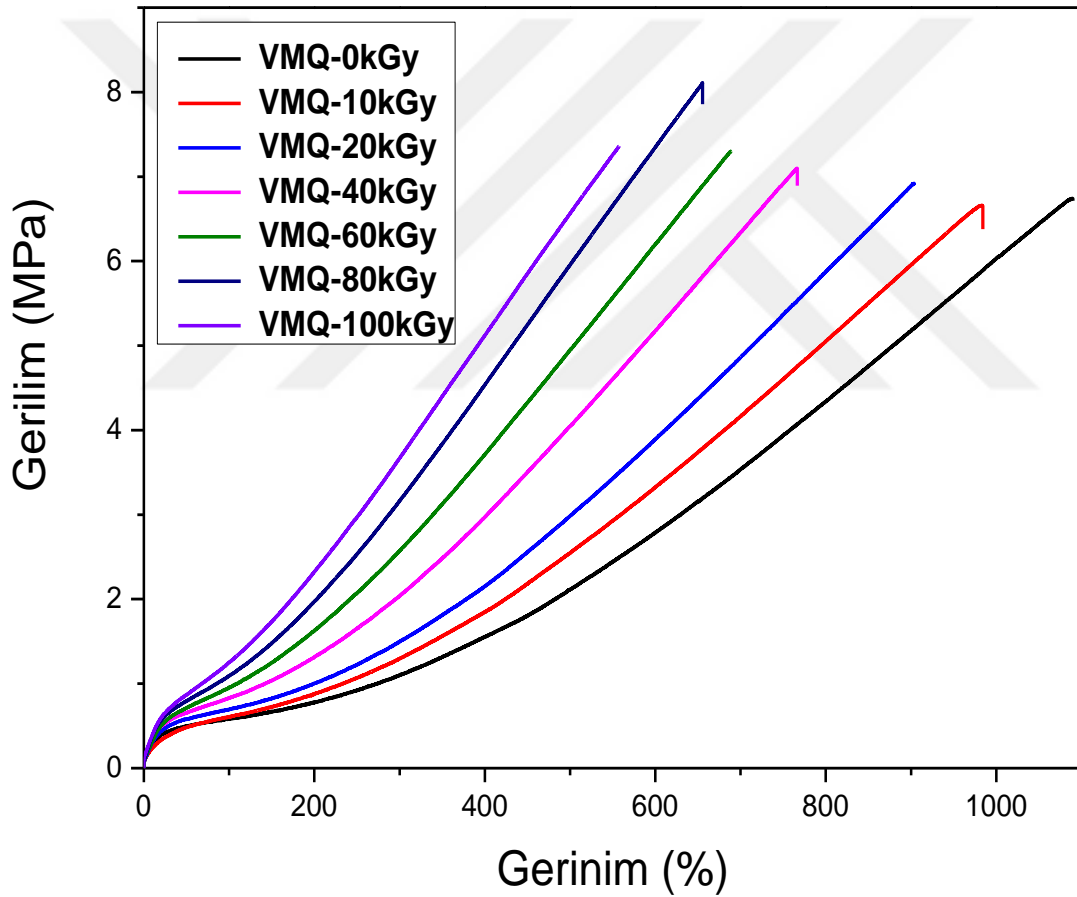
İyonlaştırıcı radyasyonun VMQ elastomerleri üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla pişme koşulları ve ideal platin oranı belirlenmiş olan VMQ hamurlarından 2 mm kalınlığında test plakaları ve 13 mm çap x 6 mm yükseklikte diskler hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan bu test numuneleri ile **Bölüm 3.6.**'da anlatıldığı gibi ışınlama çalışmaları yapılmıştır. Örnekler 0-100kGy aralığında 20kGy/tarama doz hızında bir elektron demeti hızlandırıcı sistemi ile ışınlanmıştır. Işınlamanın malzemenin ağ yapısı, mekanik özellikleri, dinamik mekanik özellikleri üzerindeki etkisini görmek için aşağıda detaylıca anlatılmış olan çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

4.4.1. İyonlaştırıcı Radyasyonun Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerin Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi

Çalışmanın bu aşamasında iyonlaştırıcı radyasyonla etkileştirilmiş VMQ elastomerlerin Evrensel Test Cihazı ile mekanik özellikleri incelenmiştir. Örnekler **Bölüm 3.7.**'de anlatıldığı gibi Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı (UTC) ile **ISO 37 Tip 2** standardına göre kesilmiş numuneler, kullanılarak **ASTM D412** standardına göre 500 mm/dk hız ile çekilmiş ve gerilim-gerinim eğrileri elde edilmiştir. Burada iyonlaştırıcı radyasyonun mekanik özellikler üzerindeki etkisinin ortaya konması hedeflenmiştir.

Her bir absorblanan doz için deneyler en az üç tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir ve sonuçların ortalaması alınarak değerlendirmeler yapılmıştır. **Şekil 4.10.**'da VMQ elastomerin gerinim gerilim özelliklerinin absorblanan doz ile değişimi verilmiştir. **Tablo 4.6.**'da da farklı dozlar için yapılmış olan çekme uzama testi sonucunda elde edilmiş kopma kuvveti, kopmada uzama ve %100 uzamadaki elastik modül değerleri verilmiştir.

Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde VMQ elastomerin en yüksek doz olan 100 kGy ışınlamanın sonucuna kopma kuvveti yaklaşık %19 artarak 6,09'dan 7,25'e yükseldiği görülmüştür. Yine benzer şekilde 100 kGy ışınlama sonucunda çapraz bağlanmanın bir ölçütü olan elastik modül değeri yaklaşık %120 artmıştır. Kopmadaki uzamada ise 2 kat azalma göstererek %1039'dan %544'e düşmüştür. Fakat 80 kGy'den 100 kGy çıktığında kopma kuvvetinde ufak bir düşüş olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda ışınlamanın VMQ elastomeri üzerinde ana etkisinin çapraz bağlanmayı artırma yönünde olduğu fakat yüksek dozlara çıktıkça zincir kesilme reaksiyonlarının bir miktar da olsa baskın gelmeye başladığı söylenebilir.



Şekil 4.10. 0-100 kGy doz aralığında ışınlanmış VMQ elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrileri.

Tablo 4.6. 0-100 kGy doz aralığında ışınlanmış VMQ elastomerinin gerilim-gerinim özellikleri

Elastomer	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmadaki Uzama (%)	Elastik Modül %100 (MPa)
VMQ-0kGy	6,09	1039	0,55
VMQ-10kGy	6.31	965	0,61
VMQ-20kGy	6,80	903	0,68
VMQ-40kGy	7,24	792	0,81
VMQ-60kGy	7,65	714	0,94
VMQ-80kGy	7,70	644	1,06
VMQ-100kGy	7,25	544	1,23

4.4.2. İyonlaştırıcı Radyasyonun Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerinin Shore-A Sertlik Değerine Etkisi

Platin katalizör ile kürleştirilmiş VMQ elastomerinin Shore-A sertlik değerlerinin iyonlaştırıcı radyasyonla etkileşimden sonra nasıl değiştiğini belirlemek amacıyla 13 mm çapındaki ve 6 mm yüksekliğindeki diskler kullanılmıştır. **Bölüm 3.10.**'da anlatıldığı şekilde **ASTM D 2240** standardına uygun olarak Shore A sertlikleri ölçülmüştür. Sonuçlar **Tablo 4.7.**' de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi VMQ elastomer için ışınlamanın etkisi ile sertlik değerinde bir artış meydana gelmiştir. VMQ elastomer için 100 kGy ışınlama sonucunda sertlik değeri 36,3'den yaklaşık %70 artarak 60,5 yükselmiştir. Bu artışın sebebi ışınlama ile birlikte çapraz bağ yoğunluğundaki artıştan kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.7. 0-100 kGy doz aralığında ışınlanmış VMQ elastomerinin Shore-A sertlik değerleri

İşnlama Dozu(kGy)	0	10	20	40	60	80	100
Örnek Adı							
VMQ-Shore-A	36,3±1,5	45,3±0,6	53,0±1,7	53,3±1,5	55,3±0,6	58,7±0,6	60,5±0,6

4.4.3. İyonlaştırıcı Radyasyonun Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerinin Kalıcı Deformasyon Değeri Üzerine Etkisi

Kalıcı deformasyon testi malzemenin sabit bir yük altında belli bir süre bırakılıp geri toparlanması sırasındaki kalıcı şekil değişiminin incelenmesi şeklinde gerçekleştirilir. Bu test **ASTM D395-98, Metod B** standartına göre **Bölüm 3.9.**'da anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Her bir elastomerin başlangıç kalınlıkları ölçüldükten sonra örnekler iki paralel plakanın arasında kalınlığının %25'i oranında sıkıştırılıp oda sıcaklığında 22 saat bekletilmiştir. Ardından plakalar açılmış ve 30 dakika sonra örnek kalınlıkları tekrar ölçülmüştür.

Tablo 4.8.'de verilen kalıcı deformasyon değerleri de yukarıda elde edilen sonuçları destekler niteliktedir. Doz miktarı artıka kalıcı deformasyon değeri azalmaktadır ve bu azalmanın sebebi ışınlamanın çapraz bağ yoğunluğunu arttırmak yönünde yapmış olduğu olumlu etkidir.

Tablo 4.8. 0-100 kGy doz aralığında ışınlanmış VMQ elastomerinin kalıcı deformasyon değerleri

Elastomer	Absorplanan Doz (kGy)						
	0	10	20	40	60	80	100
VMQ	% 8,5	% 9,77	% 7,25	% 5,34	% 4,13	% 4,48	% 3,57

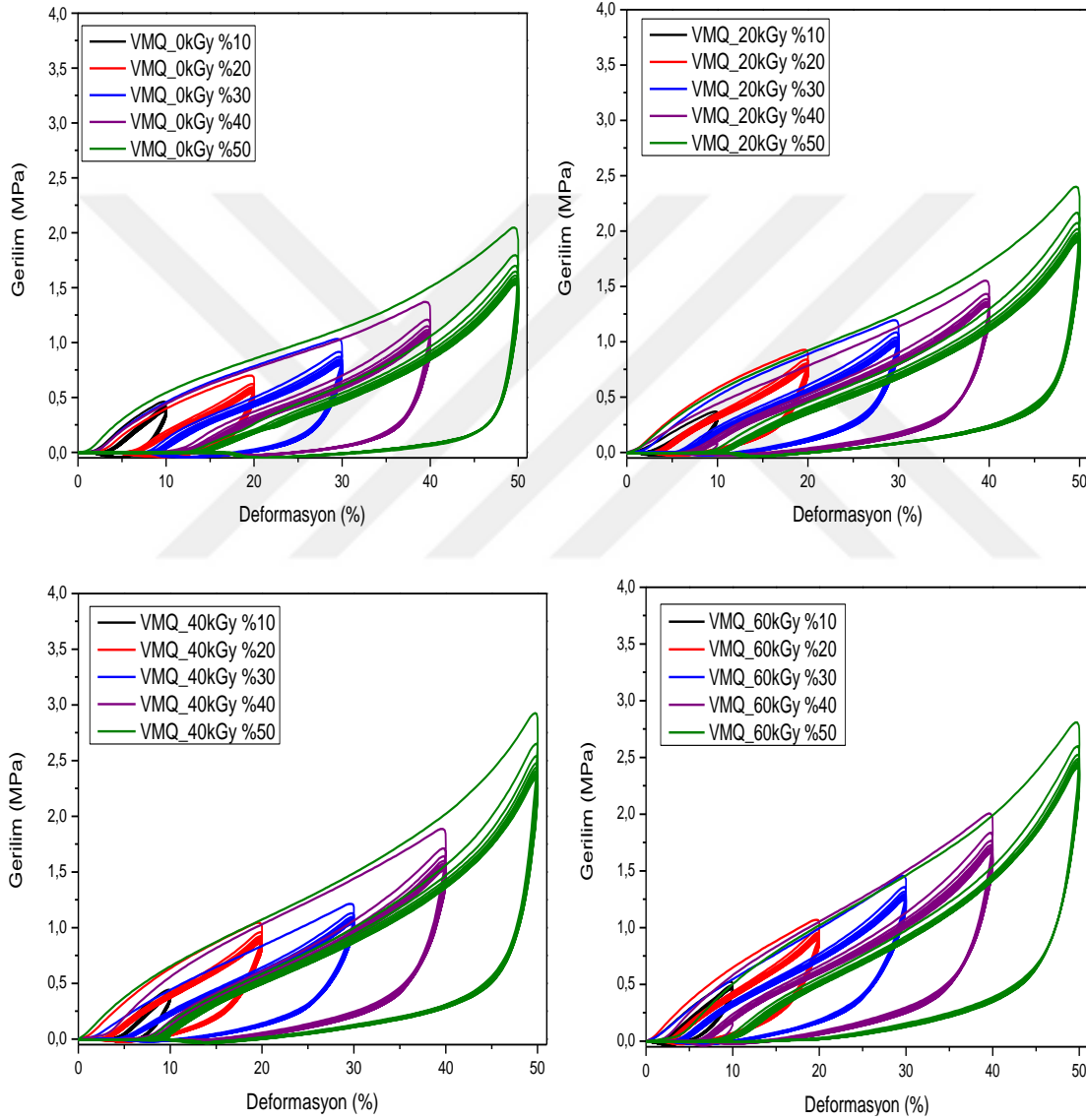
4.4.4. İyonlaştırıcı Radyasyonun Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerin Enerji Absorpsiyonu, Gerilim Yumuşaması ve Enerji Sönümlenme Kapasitesi Özelliklerine Etkisi

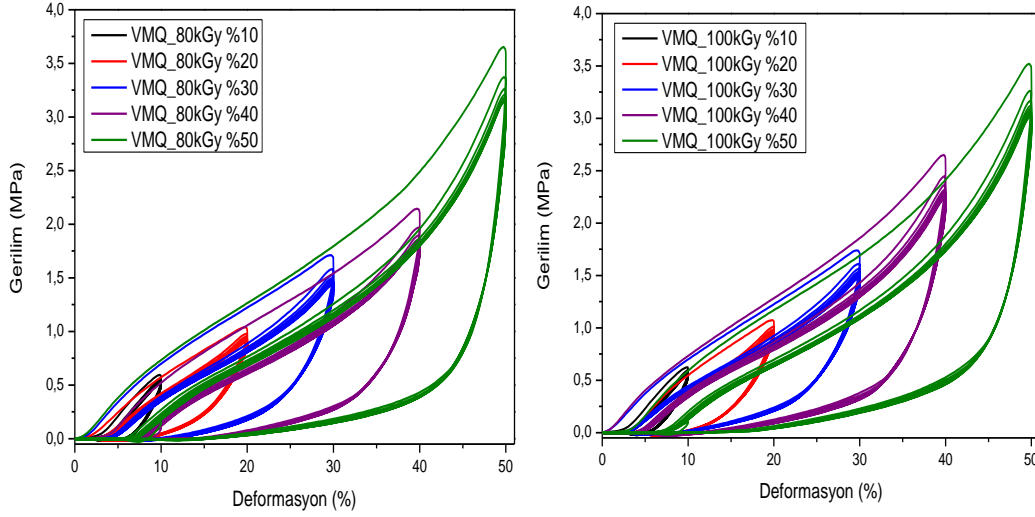
İyonlaştırıcı radyasyonun enerji absorpsiyonu, stres yumuşaması ve enerji sönümlenme kapasitesi üzerindeki etkisini görmek amacıyla evrensel test cihazının sıkıştırma ünitesi kullanılarak **ASTM D395** standardına göre testler gerçekleştirilmiştir. Işınlanmış ve ışınlanmamış tüm örnekler %10, %20, %30, %40 ve %50 gerinimde 10 kN'luk yük hücresi ile 10 döngü olacak şekilde sıkıştırılmıştır. Daha sonra gerinim ortadan kaldırılmış ve örnek aynı hızda eski boyutlarına geri çekilmiştir. Bu testin sonucunda her bir sıkıştırma için histerisis eğrisi elde edilmiş ve 10 döngü için iç içe geçmiş 10 tane eğri elde edilmiştir. Başka bir ifade ile malzemenin sabit gerinim altında ileri (loading) ve geri (unloading) yöndeki sıkıştırma sonucunda malzemede oluşan maksimum kuvvet değeri ölçülmüştür. Bu test sonucunda elde edilmiş olan histerisis eğrileri değerlendirilerek, malzemenin şok absorpsiyon değeri, enerji sönümlenme kapasitesi, gerilim yumuşaması gibi dinamik mekanik özellikleri belirlenmiştir ve bu özelliklerin absorplanan doz ile nasıl değiştiği ortaya konmuştur.

Sıkıştırma testi sonucunda elde edilen histerisis eğrileri her bir doz için **Şekil 4.11.**'de verilmiştir. VMQ elastomerin histerisis eğrileri incelendiğinde, tüm gerinimler ve tüm dozlar için baktığımızda ilk döngüye ait histerisis halkasının alanı kalan döngülerin histerisis halkasının alanından daha büyüktür. Döngü sayısının artmasıyla gözlenen bu azalmanın sebebi, kauçuk benzeri malzemeler döngülü sıkıştırma testine maruz kaldığında ilk yüklemekten sonra viskoz deformasyondan dolayı mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimden kaynaklanmaktadır ve bu değişim literatürde Mullins etkisi olarak bilinmektedir. Bu durum aynı zamanda literatürde stres yumuşaması olarak da geçmektedir. Literatüre bakıldığında 1957 yılında Mullins ve Tobin tarafından iki faz modeli (two-phase) olarak bilinen bir model ileri sürülerek stres yumuşaması olarak bilinen malzemenin viskoelastik yapısından kaynaklanan davranışı açıklanmıştır [39]. Bu modelde elastomer soft (yumuşak) ve hard (sert) olmak üzere iki kısımdan oluştuğu ve malzemeye belirli bir gerinimde stres yani kuvvet uygulandığında deformasyonun büyük bir kısmının yumuşak bölgede gerçekleştiği ileri sürülmüştür. Sert bölgede ise deformasyonun çok az gerçekleştiği ve stres miktarı arttıkça sert bölgede kırılmalar meydana gelerek yumuşak bölgeye katkı sağladığı açıklanmıştır. Yani bir elastomerin herhangi bir gerinimdeki deformasyonu, elastomerin yumuşak bölgesi ile orantılı olarak

değişmektedir. Sıkıştırma deneylerinde ilk döngünün sonunda malzemenin viskoz kısmı akar, molekül konfigurasyonu değişir. Malzemenin viskoz kısmı tarafından absorplanan enerji ısı enerjisine çevrilir ve dolayısıyla birinci ve ikinci döngü arasındaki fark, malzemenin akışkan kısmının absorpladığı enerji hakkında bilgi vermektedir.

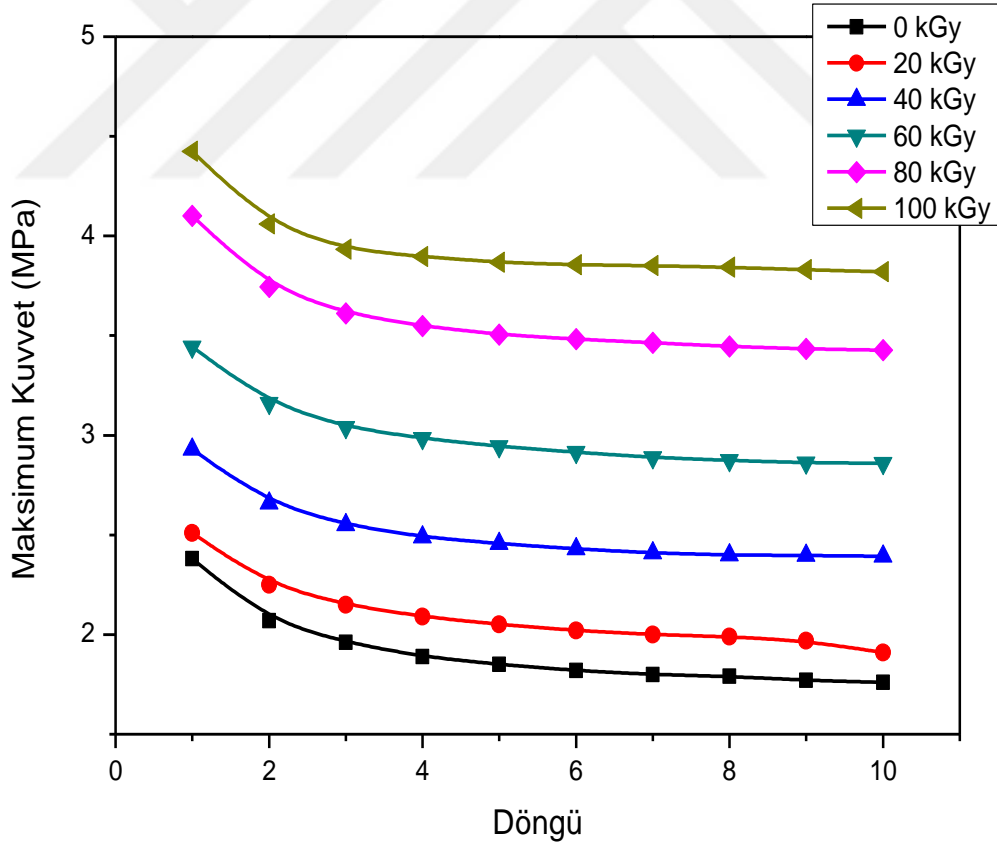
Şekil 4.11.'de de görüldüğü üzere her bir doz için bütün gerinimlerde benzer davranış elde edilmiştir. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki kısmında değerlendirmeler en yüksek gerinim olan %50 için yapılmıştır.





Şekil 4.11. 0-100 kGy doz aralığında ışınlanmış VMQ elastomerlerinin % 10, %20, %30, %40 ve %50 deformasyondaki histerisis eğrileri

Yukarıda bahsi geçen Mullins etkisini daha iyi anlayabilmek için %50 gerinimde ışınlama dozu ve döngüye bağlı olarak maksimum kuvvet değeri değişimi verilmiştir (Şekil 4.12.).

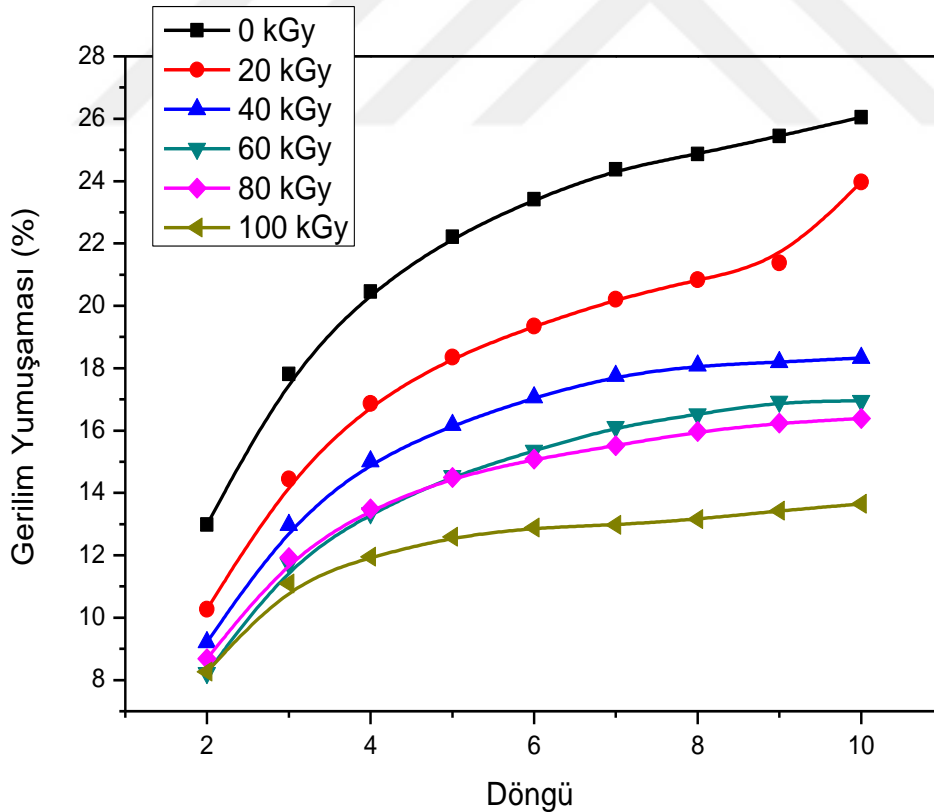


Şekil 4.12. 0-100 kGy doz aralığında ışınlanmış VMQ elastomerlerinin maksimum kuvvet değerleri

Şekil 4.12.'den görüldüğü üzere ışınlanmış elastomerlerin maksimum kuvvet değerinin ışınlanmamış elastomerlerden daha yüksek olduğu ve bu maksimum kuvvet değerinin absorbe edilen dozun artmasıyla sürekli arttığı görülmektedir. Ayrıca her doz değeri için maksimum kuvvet değerinin ilk döngüde en yüksek olduğu, daha sonraki döngülerde ise azaldığı görülmektedir. Fakat her bir ışınlama dozu için maksimum kuvvet değeri 5. döngüden sonra dengeye ulaşmaktadır. Bu sonuç bize şunu göstermektedir, 5. döngüden sonra viskoz kısım yani yumuşak kısım tamamen akmakta ve sistemde elastik kısım baskın hale gelmekte ve malzeme deformasyon açısından kararlı hale ulaşmaktadır.

Mullins etkisini daha detaylı inceleyebilmek için stres yumuşaması (stress softening) değerleri hesaplanmış ve bu değer döngü sayısı ve ışınlama dozuna bağlı olarak değişimi aşağıda verilmiştir (**Şekil 4.13.**) Bu değer aşağıda verilmiş olan formül kullanılarak hesaplanmaktadır ve burada σ_1 1. döngüdeki maksimum kuvvet değerine, σ_i ise i'inci döngüdeki maksimum kuvvet değerine karşılık gelmektedir.

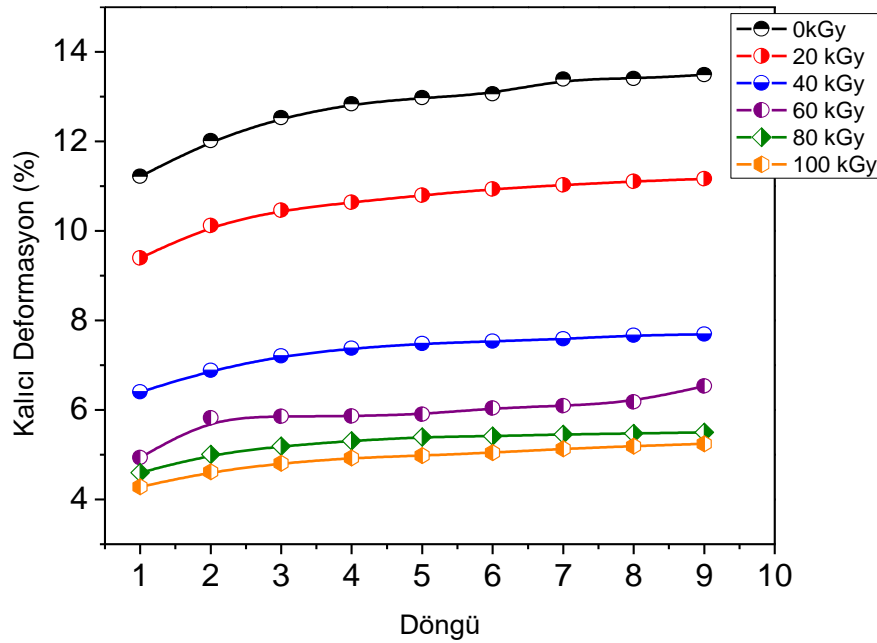
$$\text{Yüzde Gerilim Yumuşaması (\%)} = (\sigma_1 - \sigma_i) / \sigma_1 \times 100$$



Şekil 4.13. 0-100 kGy doz aralığında ışınlanmış VMQ elastomerlerinin gerilim yumuşaması değerleri

Şekil 4.13.'de ışınlanmış ve ışınlanmamış VMQ elastomerlerinin gerilim yumuşaması değerinin yüzde değişimi gösterilmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi, absorbe edilen doz miktarı arttıkça stres yumuşaması değeri azalmaktadır. 60 kGy ve 80 kGy için birbirine oldukça yakın değerler elde edilmiş, 100 kGy çıkıldığında ise yine bir düşüş meydana gelmiştir. Her bir doz için döngüler kendi içerisinde değerlendirildiğinde ise döngü sayısı arttıkça stres yumuşaması yüzdesi artmaktadır. İkinci döngüden sonra hızlı artmakta, devam eden döngülerde ise artış hızı azalmakta ve özellikle yüksek dozlarda 5'inci döngüden sonra neredeyse dengeye ulaşmaktadır.

Stres yumuşaması durumunun elastomerik malzemeler üzerindeki önemli etkilerinden biri kalıcı deformasyon denilen (residual deformation) durumudur. Kalıcı deformasyon malzemeye uygulanan stres ortadan kalktığında malzemede meydana gelen artık tersinir olmayan plastik deformasyon olarak da bilinir. Sıkıştırma testleri sonucunda elde edilen eğriler değerlendirilerek VMQ elastomerler için kalıcı deformasyon değişimi **Şekil 4.14.** 'de gösterilmiştir. **Şekil 4.14.** 'den de görülebileceği gibi absorbe edilen doz miktarının artmasıyla kalıcı deformasyon azalmıştır. Her bir doz kendi içerisinde değerlendirildiğinde ise 4'üncü döngüye kadar bir miktar artmış ve 4'üncü döngüden sonra neredeyse aynı kalmıştır. Bu değişimin sebebinin yine artan doz miktarı ile çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla birlikte viskoz kısmın azalmasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

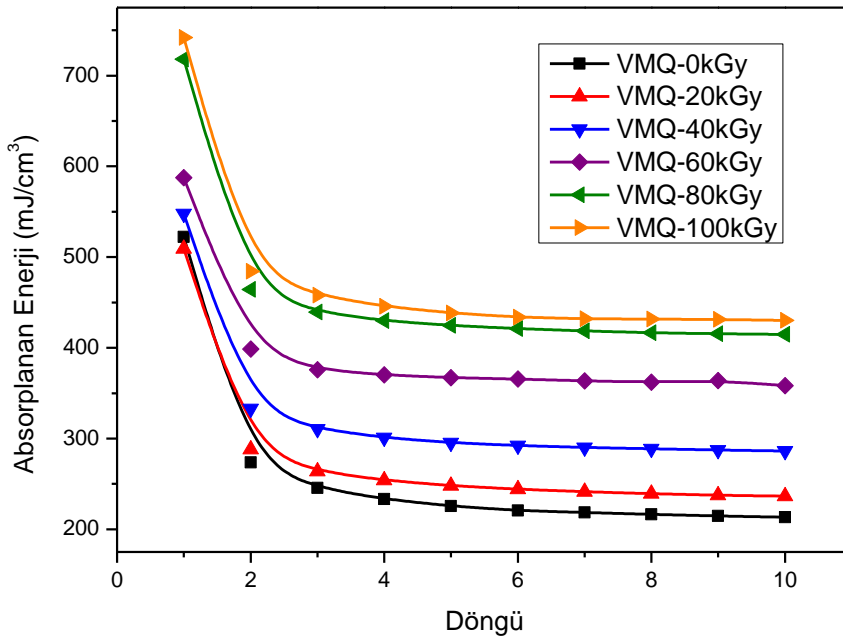


Şekil 4.14. 0-100 kGy doz aralığında ışınlanmış VMQ elastomerlerinin kalıcı deformasyon değerleri

Histerisis eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen bir diğer parametre ise histerisis kaybı da denilen (hysteresis loss), belirli bir gerinim altında malzeme tarafından absorbe edilen enerji veya malzemenin iç sürtünmesi hakkında bilgi veren faktördür.

Histerisis kaybı değerini hesaplamak için, histerisis eğrilerinin ileri ve geri yöndeki eğrileri arasında kalan alan Origin programı kullanılarak hesaplanmış ve bu alan test numunelerinin hacmine bölünerek birim hacim başına elastomer tarafından absorbe edilen enerji bulunmuştur. **Şekil 4.15.**'de görülebileceği gibi, elastomer tarafından absorbe edilen enerji miktarı, doz miktarının artması ile birlikte artmaktadır ve maksimum absorbe edilen enerji, her doz değeri için ilk döngüde gözlenmiştir.

Yukarıda belirtildiği gibi her bir doz için, maksimum histerisis kaybı ilk ileri ve geri yönlü döngü sırasında elde edilmiştir çünkü en yüksek plastik deformasyon ilk döngü sırasında oluşmuş, silikon içerisinde bulunan zincir içi bağlar kopmuş veya zincirler akmış ve bu da daha fazla enerji tüketimine neden olmuştur. Bunun sonucu olarak malzemenin iç sürtünmesi dolayısıyla da histerisis kaybı artmıştır [72–74]. Devam eden döngülerde ise histerisis kaybı bir noktadan sonra dengeye ulaşmıştır. Artan doz miktarı ile birlikte ise histerisis kaybı artmasının nedeni malzemenin artan çapraz bağ yoğunluğu nedeniyle viskoz kısmında meydana gelen azalma sonucu iç sürtünmesindeki artıştır.



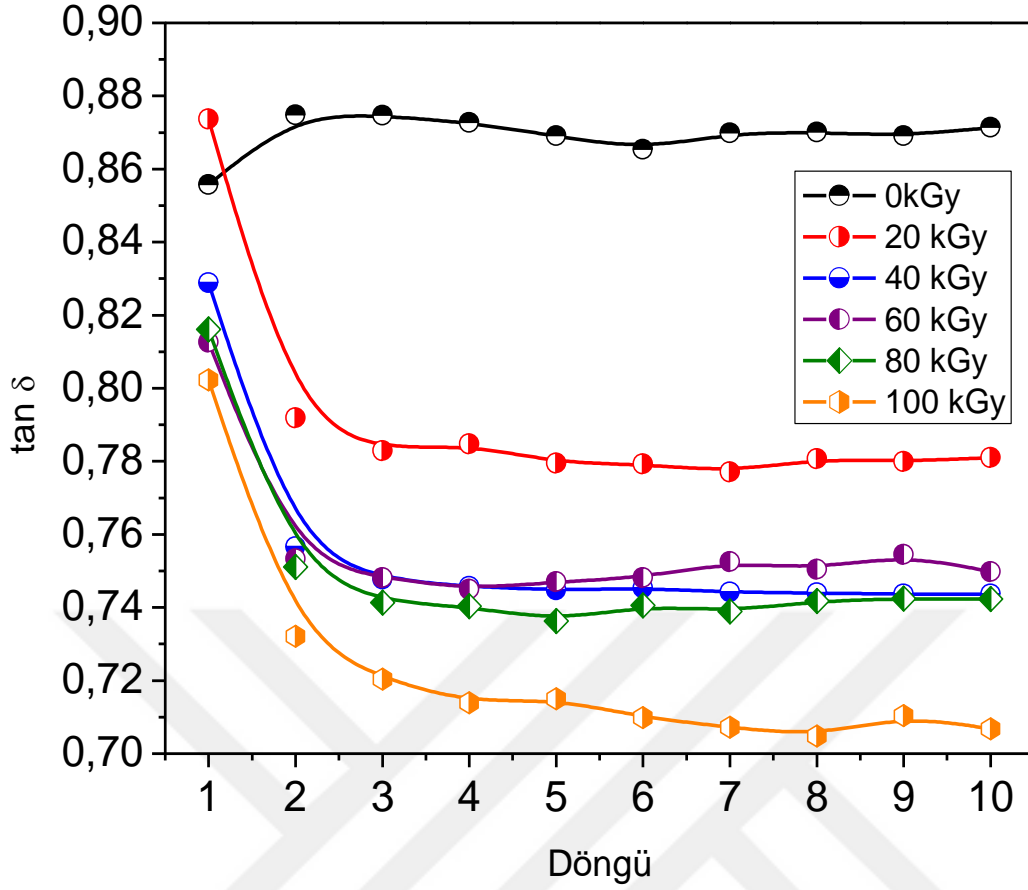
Şekil 4.15. 0-100 kGy doz aralığında ışınlanmış VMQ elastomerlerinin enerji absorpsiyon değerleri

Silikon elastomerlerin en yaygın kullanıldığı alanlardan biri de titreşim sönümleyici izolatör sistemleridir. Bu tezin amaçlarından biri de platin ile kürleştirilmiş olan hem VMQ hem de PVMQ elastomerin ışınlama ile enerji sönümlenme kapasitesindeki değişimi ortaya koymaktır. Bu amaç doğrultusunda döngülü sıkıştırma testleri değerlendirilerek bağıl histerisis kaybı ya da sönümlenme faktörü ($\tan \delta$) olarak bilinen değer hesaplanmıştır. Bağıl histerisis kaybı yani $\tan \delta$, aşağıda verilmiş olan denklem kullanılarak hesaplanmıştır. Bu denklemde $E_i(\epsilon)$ her bir döngü için ileri ve geri yönlü eğri arasında kalan alanı temsil ederken, $W_i(\epsilon)$ ise ileri yönlü eğri altında kalan alanı temsil etmektedir.

$$\text{Bağıl histerisis kaybı} = \tan \delta = \frac{E_i(\epsilon)}{W_i(\epsilon)}$$

Yukarıda verilen denkleme göre yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen $\tan \delta$ değişiminin absorplanan doza ve döngü sayısına bağlı değişimi **Şekil 4.16.**'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi VMQ elastomer için en yüksek $\tan \delta$ değeri ışınlanmamış örnek için elde edilmiş ışınlama dozunun artması ile birlikte $\tan \delta$ değeri de azalmıştır. Işınlanmamış VMQ elastomerde ilk döngüden sonra $\tan \delta$ değeri çok küçük bir artış ile 0,86'dan 0,87'ye yükselip sonra dengeye ulaşırken, ışınlanmış örneklerin hepsinde ilk döngüden sonra dramatik bir düşüş ve genel olarak üçüncü döngüden sonra da bir dengeye ulaşma durumu söz konusudur. Bu azalmanın nedeni ışınlama sonucunda çapraz bağ yoğunluğundaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. Çapraz bağlanmanın artması ile malzemenin elastikiyeti artmakta ve viskoz kısmı azalmaktadır ve buna bağlı olarak da enerji sönümlenme kapasitesinin düşmesi kaçınılmazdır.

Bu sonuçlara göre platin ile kürleştirilmiş silikon elastomerlerin nükleer reaktörlerde veya aviyonik sistemler gibi iyonlaştırıcı ışınlarla maruz kalacağı farklı alanlarda kullanımı söz konusu olduğunda, uzun süreli kullanım durumunda, enerji sönümlenme kapasitesinde meydana gelecek olan değişikliklerin, kullanılan malzemenin performansı üzerindeki etkisi dikkate alınmalıdır.



Şekil 4.16. 0-100 kGy doz aralığında ışınlanmış VMQ elastomerlerinin tan δ değerleri

4.4.5. İyonlaştırıcı Radyasyonun VMQ Elastomerin Dinamik Mekanik Özelliklerine Etkisi

Daha öncede belirtildiği gibi bu çalışmada geliştirilen elastomerik malzemelerin ileride titreşim sönümleyici malzeme olarak kullanılması hedeflenmiştir. Bu nedenle geliştirilmiş olan elastomerlerin enerji sönümleme kapasitelerinin statik koşulların yanı sıra dinamik koşullarda da belirlenmesi büyük önem arz etmektedir. Bu amaç doğrultusunda MTS firmasının Elastomer Test Sistemi (Elastomer Test Sistemi) kullanılarak tanelta (damping), enerji sönümlemeye başladığı frekans ve doğal frekans gibi dinamik-mekanik özellikleri belirlenmiştir. Bununla birlikte, yapının direngenliğinin ve iletilebilirliğinin (transmissibility) frekans ile değişimi incelenmiştir.

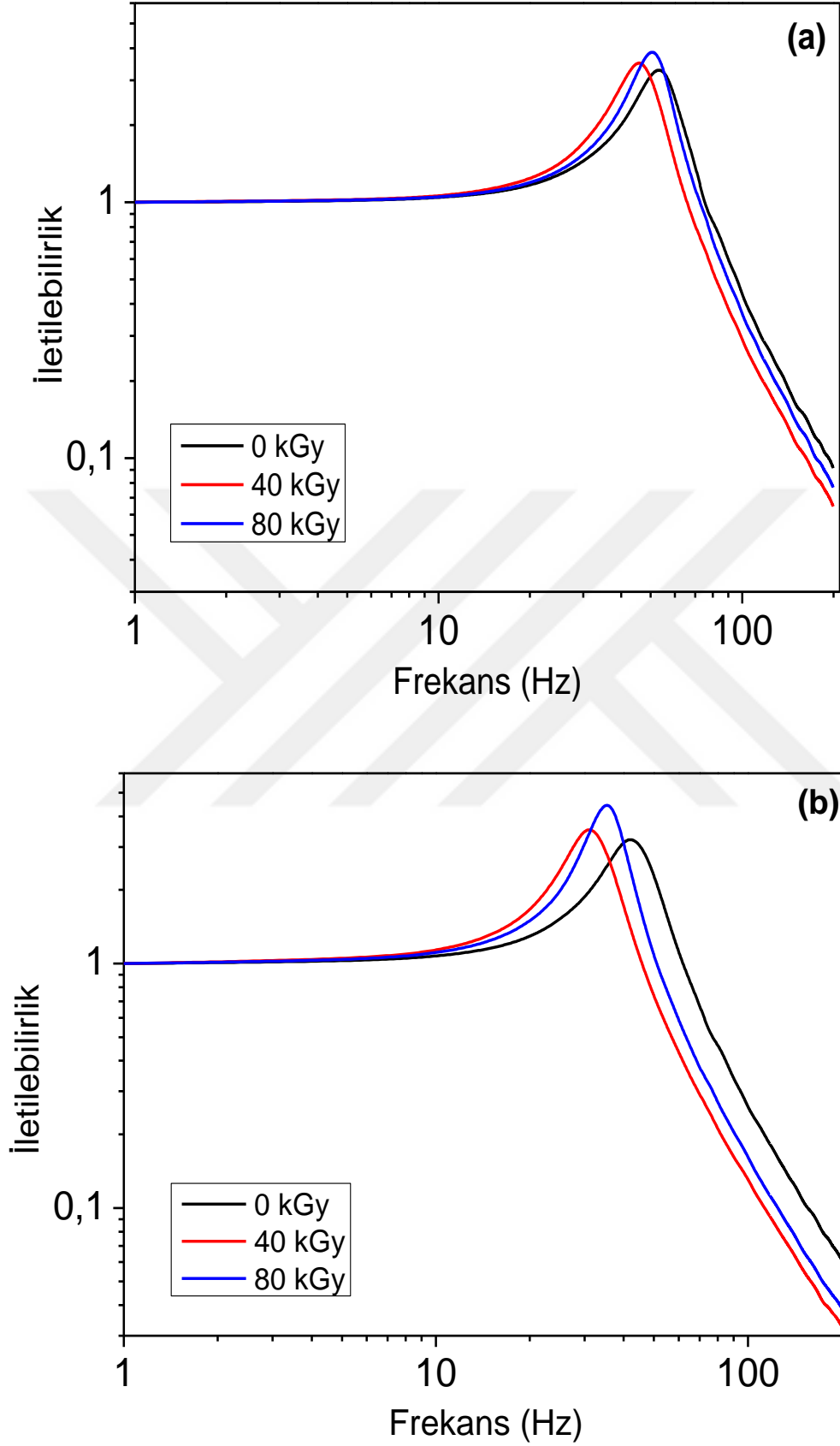
Elastomer test sistemi kullanılarak dinamik mekanik analizlerden elde edilen veriler, malzemelerin viskoelastik davranışı hakkında birçok bilgi verir. Depolama modülü, malzemenin elastik kısmı ile ilgilidir ve kayıp modülü, malzemenin viskoz kısmı ile ilgilidir. Ayrıca, kayıp modülünün depolama modülüne oranı olarak tanımlanan kayıp tanjantı ($\tan\delta$), malzemelerin sönümleme kapasitesinin bir ölçüsü olarak kabul edilir.

Ayrıca iletilebilirlik (Transmissibility), bir izolasyon sisteminin performansını belirlemek için kullanılan bir başka kavramdır. Sisteme giren enerjinin sistemden gelen enerjiye oranı olarak tanımlanır. Eğer rezonans halindeyken iletilebilirlik azalır, sistemin enerji sönümlenme kapasitesi artar. Bir viskoelastik sistemin iletilebilirliği (Tr), aşağıda verilmiş olan denklem kullanılarak hesaplanabilir.

$$TR = \sqrt{\frac{1 + \left(\frac{2\zeta\omega}{\omega_n}\right)^2}{\left[1 - \frac{\omega^2}{\omega_n^2}\right]^2 + \left(\frac{2\zeta\omega}{\omega_n}\right)^2}}$$

Bu denklemde, ζ sistemin sönümlenme oranını, ω testin gerçekleştirilmiş olduğu frekans değerini (radians/second) and ω_n sönümlenmemiş doğal frekansı (radians/second) temsil etmektedir.

Tezin bu aşamasında VMQ elastomerin sönümlenme (damping) özelliklerini ve bu özelliklerin radyasyon ile değişimini ortaya koymak amacıyla iletilebilirlik (Tr) ve $\tan\delta$ değerleri belirlenmiştir. Elastomerlerin havacılık uzay, savunma sanayi uygulama alanları gibi özel amaçlar için kullanılması hedeflendiğinden ve bu uygulama alanlarında uç koşullarla karşılaşma olasılığı yüksek olması sebebiyle -40 ve 70 °C'de ölçümler gerçekleştirilmiştir. Elastomerlerin iletilebilirliklerinin frekansla değişimi aşağıda verilmiştir (**Şekil 4.17.**).



Şekil 4.17. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış VMQ elastomerin iletilebilirlik değerinin frekans ile değişimi a) -40 and b) +70 °C

Yukarıda verilmiş olan grafiklerde, iletilebilirlik-frekans eğrilerinin pik yaptığı frekans değeri o malzemenin doğal frekansıdır. Işınlanmamış VMQ elastomerlerin -40 °C'deki doğal frekans değeri 53 Hz iken, 70 °C'de bu değer 42 Hz'dir. 40 kGy ışınlama sonucunda ise -40 °C'de doğal frekans değeri 46 Hz ve 70 °C'de 31 Hz olarak ölçülmüştür. En yüksek doz olan 80 kGy çıkıldığında ise -40 °C'de 50 Hz, 70 °C'de 36 Hz olarak belirlenmiştir. Her bir doz ayrı ayrı değerlendirildiğinde sıcaklık artışı ile birlikte hiç ışınlanmamış örnekte 9 birimlik, 40 kGy ışınlanmış örnekte 15 birimlik ve 80 kGy ışınlanmış örnekte ise 14 birimlik bir azalma olmuştur. Bu durumun muhtemel sebebinin sistemin sıcaklığının artması ile sistemde meydana gelen muhtemel yumuşamadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Işınlama sonucu meydana gelen doğal frekans değişimine bakıldığında ise sıcaklık değişimi sonucu oluşan dramatik değişim söz konusu değildir. VMQ elastomerinde -40 °C'de 40 kGy ışınlanmış örnekte doğal frekans 7 birimlik azalış ile 46 Hz'e, 80 kGy'de ise 3 birimlik azalış ile 53 Hz'den 50 Hz düşmüştür. 70 °C'de ise 40 kGy ışınlama sonucunda 9 birim azalarak 42 Hz'den 31 Hz düşmüştür. 80 kGy çıkıldığında ise 6 birim azalarak 36 Hz düşmüştür. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde sistemin doğal frekans değerinin ışınlama ile azalmasına çapraz bağlanma reaksiyonlarının artmasıyla azalan zincir hareketliliğinin sebep olduğu düşünülmektedir. Daha öncede detaylı bir şekilde açıklandığı gibi bir elastomerin enerji sönümlenme özelliğini gösteren en önemli parametrelerden birisi elastomerin tan delta değeridir. Tan delta değeri ne kadar büyükse o malzemenin enerji sönümlenme kapasitesi o kadar yüksektir. **Şekil 4.18.** 'de de tan δ değerinin frekansa karşı değişimi verilmiştir.

Kuvvet genliği-yer değiştirme genlik eğrilerinin DIN 53513'e göre değerlendirilmesi sonunda, tan δ 'nın dinamik koşullar altında frekansla değişimi, Elastomer Testing System yazılımı tarafından aşağıda verilmiş olan denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\tan \delta = K''/K'$$

$$K' = K * \cos(\phi)$$

$$K'' = K * \sin(\phi)$$

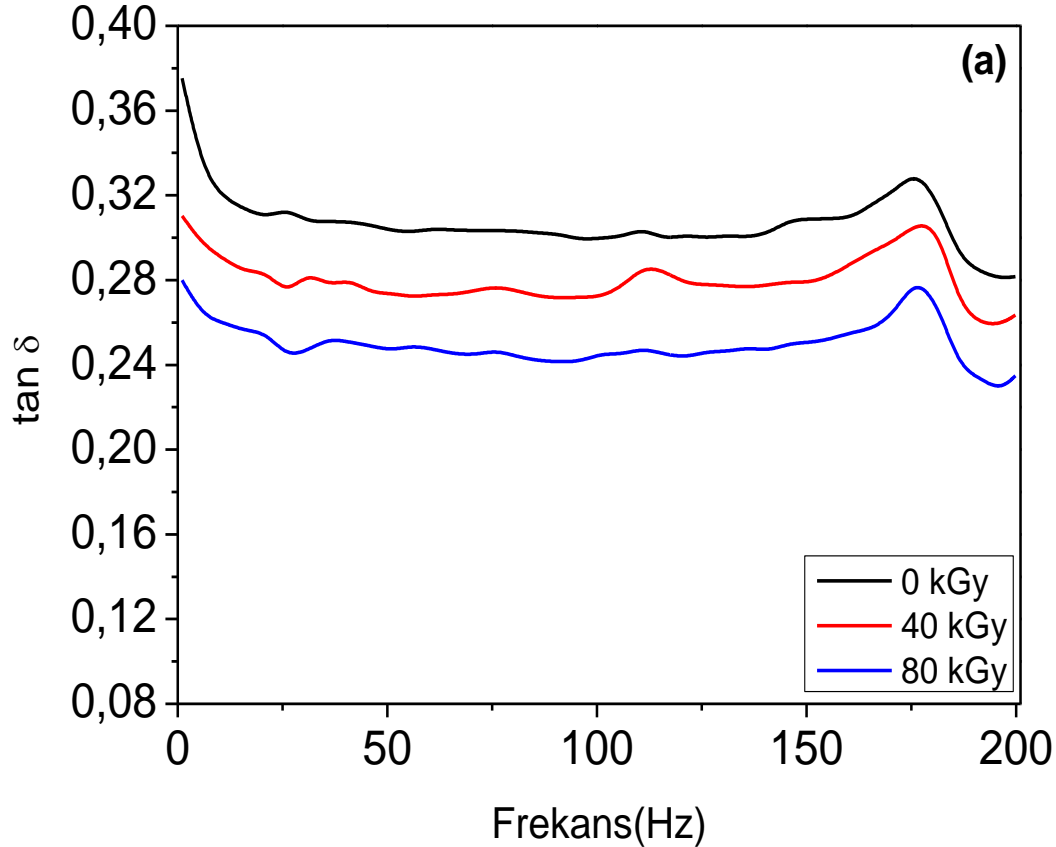
$$K^* = f/d$$

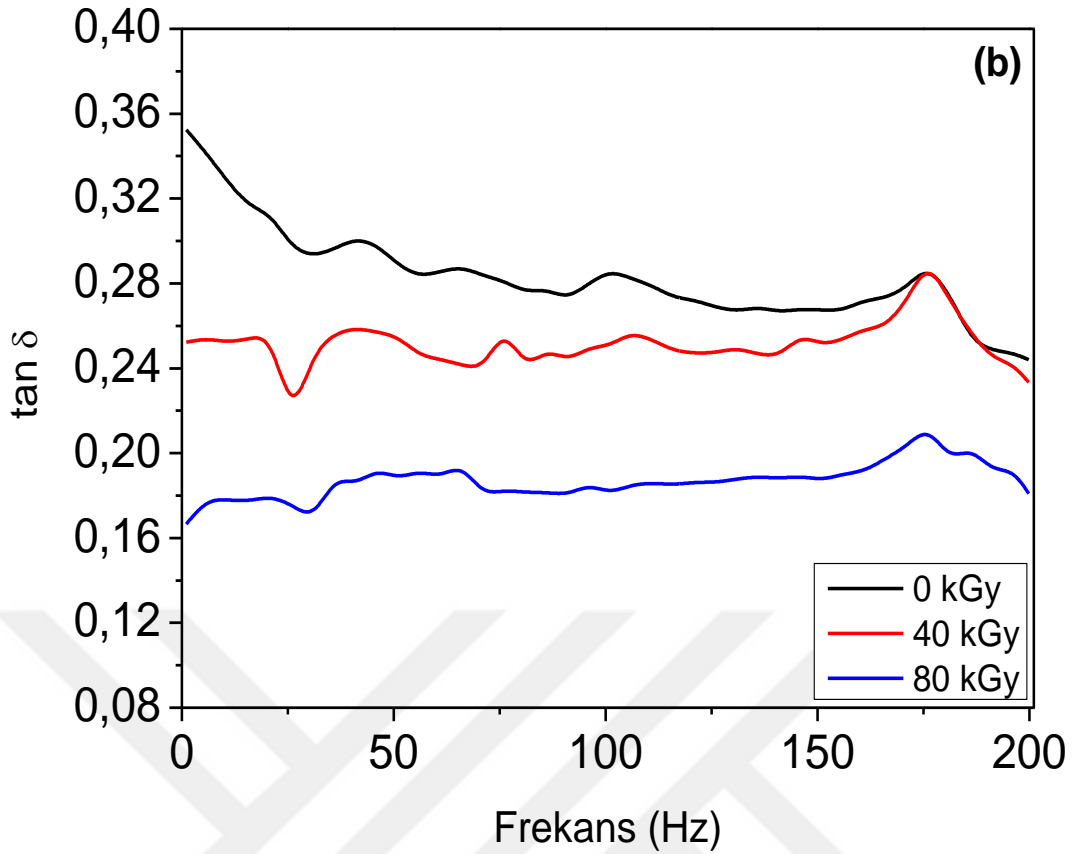
Burada K' elastiklik veya depolama sertliği, K'' viskoz veya kayıp sertlik, K* dinamik sertlik, ϕ ise yük ve yer değiştirme arasındaki faz, f kuvvet genliği (zirveden, zirveye olan) ve d yer değiştirme genliğidir (zirveden, zirveye olan).

Aşağıda verilmiş olan grafikler incelendiğinde, hem -40 °C’de hem de 70 °C’de iyonlaştırıcı radyasyon ile birlikte VMQ elastomerinin $\tan \delta$ değerinin azaldığı, diğer bir deyişle titreşim sönümlenme kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Bu azalmanın nedeni, iyonlaştırıcı radyasyonla VMQ elastomerinin çapraz bağ yoğunluğunu arttırması ile birlikte, depolama sertliğindeki (K') artıştan ya da kayıp sertliğindeki (K'') azalıştan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Her bir doz ve her bir sıcaklık için 150–200 Hz aralığında gözlemlenen tepe noktası diğer frekanslara oranla VMQ elastomerinin bu frekans aralıklarında biraz daha etkili bir sönümlenme malzemesi olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

Işınlanmamış VMQ numune için -40 °C’de 175 Hz’de 0,33 olan $\tan \delta$, 70 °C’ye çıkıldığında 0,29’a düşmüştür. 40 kGy ışınlanmış örnek içinde -40 °C’deki $\tan \delta$ değeri 0,31’den, 70 °C’ye çıkıldığında 0,21’e, 80 kGy ışınlanın sonucunda ise sıcaklık artışı ile birlikte 0,28’den, 0,21’e düşmüştür. Her bir doz için sıcaklık artışı ile $\tan \delta$ değerinin azalmasının nedeni, VMQ silikonda zincir hareketliliğinin artmasından ve malzemede yumuşama meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Işınlamanın etkisi ile birlikte $\tan \delta$ değerindeki azalma ise çapraz bağ yoğunluğundaki artıştan kaynaklanmaktadır.



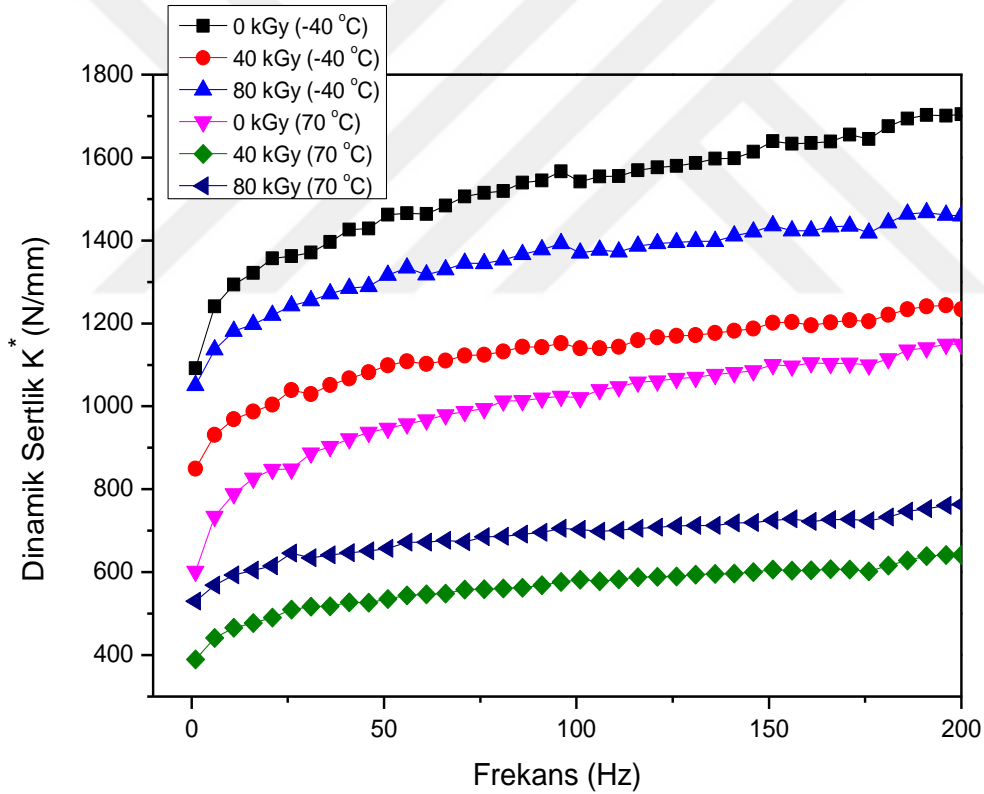


Şekil 4.18. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış VMQ elastomerin tan δ değerinin frekans ile değişimi a) -40 and b) +70 °C

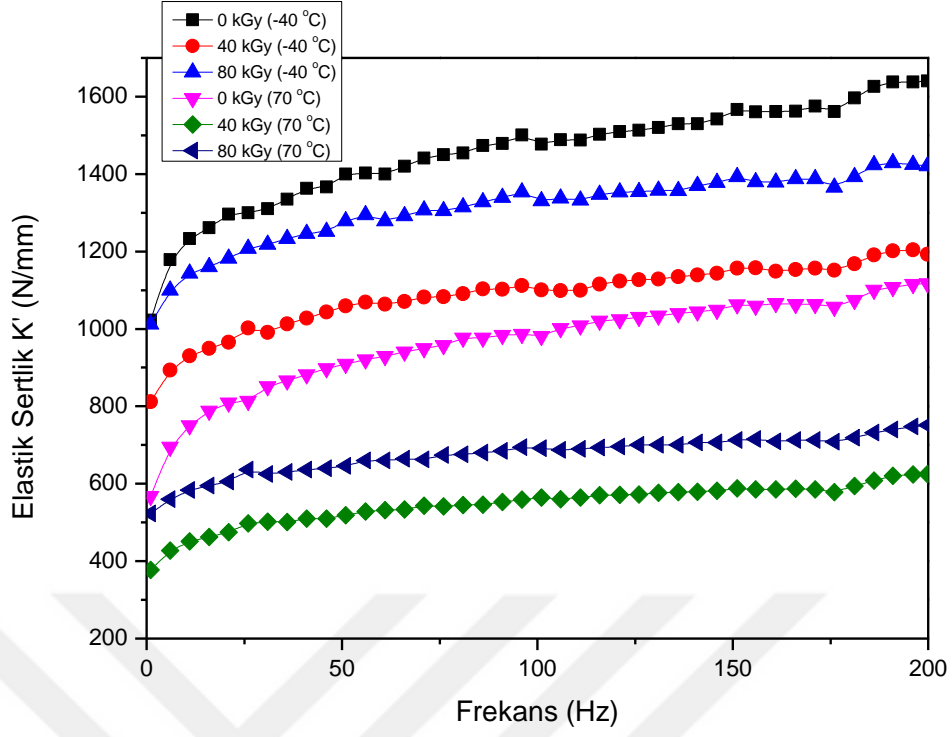
VMQ elastomerin dinamik koşullardaki enerji sönümlenme kapasitesindeki göstergelerden biri olan dinamik sertlik değerinin frekansa bağlı değişimi **Şekil 4.19.**'da verilmiştir. Her iki sıcaklık ve her bir doz için değerlendirme yapıldığında dinamik sertlik değerinin artan frekans ile birlikte artış gösterdiği görülmektedir. Işınlanmamış örnek için 100 Hz'de -40 °C'de dinamik sertlik değeri 1536 N/mm iken, 70 °C'ye çıkıldığında bu değer 1023 N/mm'ye düşmüştür. 40 kGy ışınlamanın sonunda ise -40 °C 100 Hz'de 1145 N/mm olan dinamik sertlik değeri, 70 °C'ye çıkıldığında 603 N/mm olarak kaydedilmiştir. 80 kGy ışınlamanın sonunda ise 40 kGy ile kıyaslandığında dinamik sertlik değerinde bir miktar artış söz konusu olmuştur. -40 °C'de 100 Hz'de 1400 N/mm, 70 °C'de ise 707 N/mm'dir.

Işınlama dozu ve sıcaklığın etkisi ile beraber tan delta değerinde meydana gelen değişimi daha iyi anlayabilmek için kayıp sertliğindeki ya da bir başka deyişle viskoz sertliğinde (K'') meydana gelen değişim frekansa bağlı olarak **Şekil 4.21.**'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere en yüksek K'' ışınlanmamış VMQ elastomeri için -40 °C'de gözlemlenmiştir. -40 °C'de 40 kGy çıkıldığında ise K'' değeri azalmakta 80 kGy ışınlama

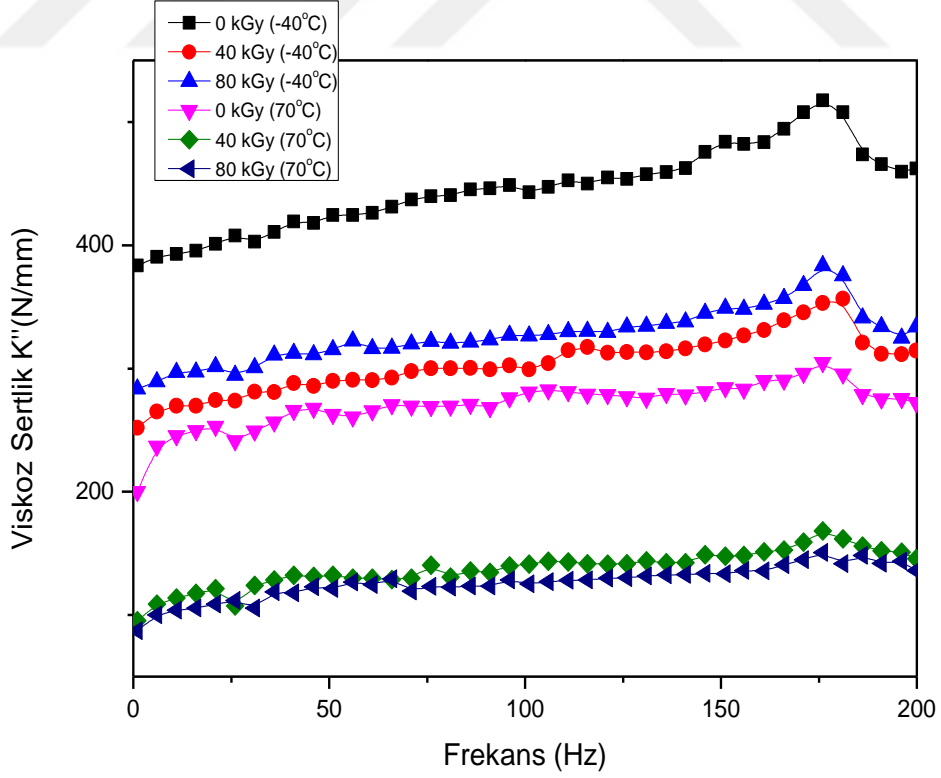
sonunda ise çok az bir artış gözlemlenmiştir. 70 °C'de ışınlanmamış örnek ışınlanmış örneklerden daha yüksek K'' değerine sahipken, 40 ve 80 kGy ışınlama sonucunda 70°C'de benzer davranış görülmüştür. Elastik sertlik (K') değerindeki değişime baktığımızda ise viskoz sertlik ile aynı değişim trendini göstermektedir (Şekil 4.20.). -40 °C'de ışınlanmamış VMQ elastomeri en yüksek elastik sertlik değerine sahipken, 40 kGy ve 80 kGy ışınlama sonucunda K' değeri azalmıştır. 70 °C sıcaklıkta elde edilmiş olan elastik sertlik değerlerine bakıldığında ise yine ışınlama ile beraber azalma olduğu görülmektedir. Tüm bu sonuçlar bize ışınlama ile birlikte elastik sertlik değerindeki değişim daha fazla ya da başka bir deyişle viskoz sertlik değerindeki değişim daha az olması nedeniyle sönümlenme kapasitesinin azaldığını göstermektedir. Ayrıca sıcaklık artışının zincir hareketlenmesini artırması nedeniyle de sönümlenme kapasitesinde bir azalmaya sebep olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.19. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış VMQ elastomerin dinamik sertlik değerinin frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 4.20. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış VMQ elastomerin elastik sertlik değerinin frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 4.21. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış VMQ elastomerin viskoz sertlik değerinin frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimi

4.4.6. İyonlaştırıcı Radyasyonun Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerinin Dinamik Mekanik Özelliklerine Doğal Frekansta Etkisi

Tez çalışmasının bu aşamasına kadar iyonlaştırıcı radyasyonun VMQ elastomerinin mekanik özelliklerine olan etkisi statik ve dinamik koşullarda detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu kısımda ise iyonlaştırıcı radyasyonun dinamik mekanik özelliklere doğal frekanstaki etkisi ortaya konmuştur.

Doğal frekans, bir sistemin denge halindeyken, bir dış etmen ile rahatsız edilmesi sonucunda doğal olarak salındığı frekanstır. Bu frekansa aynı zamanda rezonans frekansı da denilmektedir. Kauçuk malzemeler de diğer her sistemde olduğu gibi bir doğal frekansa sahiptir ve malzemenin yoğunluğu, bileşenleri, geometrisi gibi özelliklerine bağlı olarak doğal frekansı değişmektedir.

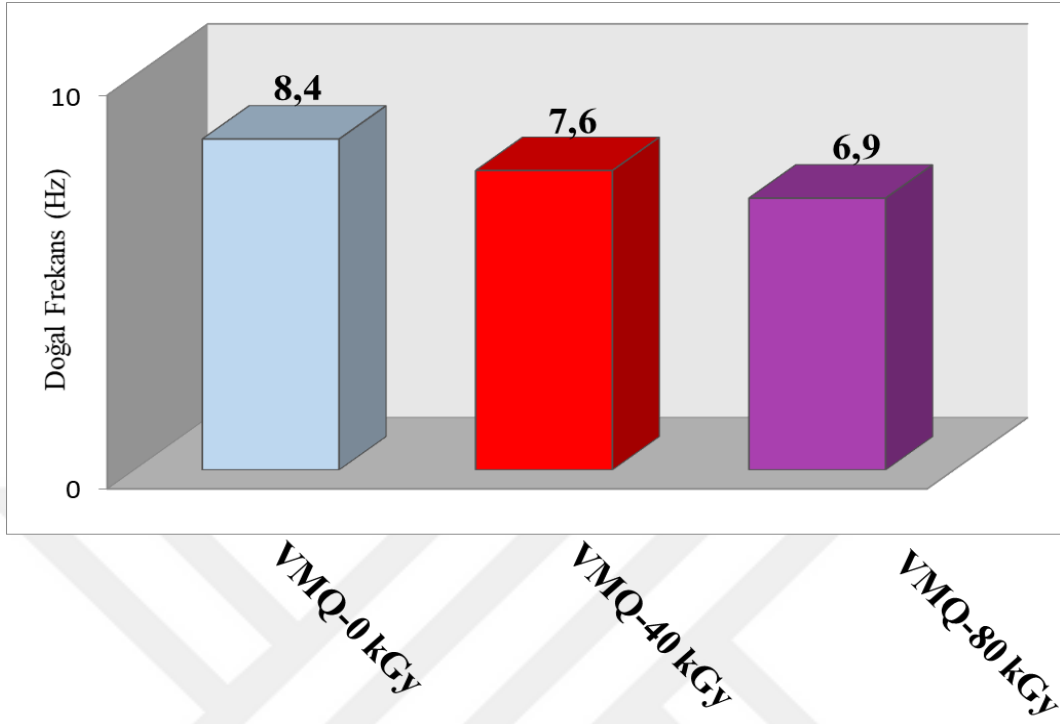
Kauçuk malzemelerin doğal frekansını belirlemek malzemenin kullanımı sırasında aşırı titreşimlere veya kullanıldığı cihazlardaki veya sistemdeki yapısal arızalara yol açabilecek rezonans olaylarından korunmak için büyük önem arz etmektedir.

VMQ elastomerin doğal frekansını belirlemek hem de doğal frekanstaki sönümleme kapasitesini belirlemek için DMYO sistemi kullanılarak dinamik mekanik testler gerçekleştirilmiştir. DMYO cihazı dinamik sıkıştırma, kayma testleri, statik histerisis ve sürünme testleri gibi farklı modlarla doğal frekansta performans gösterebilmektedir. Tavdi DMYO-5 Dinamik Mekanik Yertzley Osilografı sıkıştırma modunda **ASTM D 945-22**'ye göre çalışmaktadır. Testler bu standarda uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

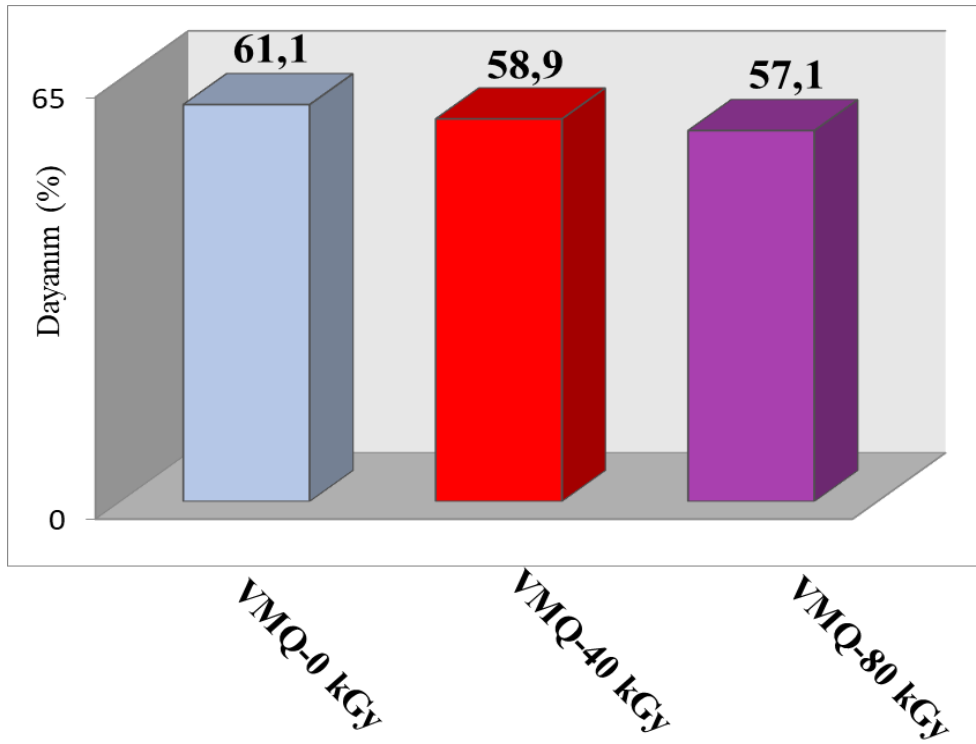
Çalışmada hem doğal frekansını belirlemek hem de bu frekansta dinamik özellikleri incelemek amacıyla dinamik test modu kullanılmıştır. DMYO'da numune, moment koluna düşen ağırlıklar sonucu sıkıştırılır ve ölçülen yük ve yer değiştirme sinyalleri kullanılarak DMYO'dan elde edilen serbest titreşim sonuçları analiz edilir.

Titreşim sönümleyici olarak kullanılması planlanan bir malzemenin doğal frekansını belirlemenin önemi yukarıda detaylı olarak açıklanmıştır. Bu nedenle DMYO cihazı kullanılarak yapılan gerinim-gerilim çalışmalarından öncelikle doğal frekans ve dayanım (resillince) değerleri belirlenmiştir. **Şekil 4.22.**'de görüldüğü üzere ışınlanmamış VMQ elastomerinin doğal frekans değeri 8,4 Hz iken bu değer 40 kGy ve 80 kGy ışınlama sonucunda sırasıyla 7,6 ve 6,9 Hz'e düşmüştür. DMYO cihazı kullanılarak VMQ elastomerinin doğal frekansta dayanım değeri ise 40 kGy ışınlamanın sonucunda %61,1'den %58,9'a, 80 kGy ışınlama sonunda ise %57,1'e düşmüştür (**Şekil 4.23.**) Tüm

bu sonuçlar bize VMQ elastomeri için doğal frekansta ışınlama ile birlikte enerji sönümlenme kapasitesinin değiştiğini göstermektedir.

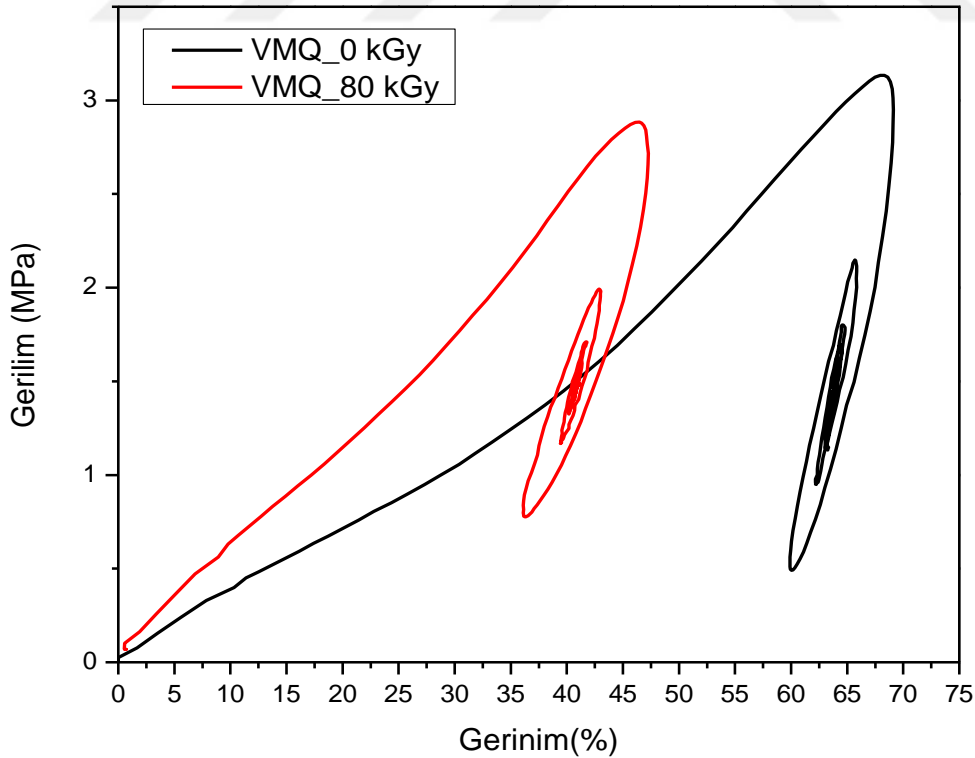


Şekil 4.22. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış VMQ elastomerin doğal frekans değerler

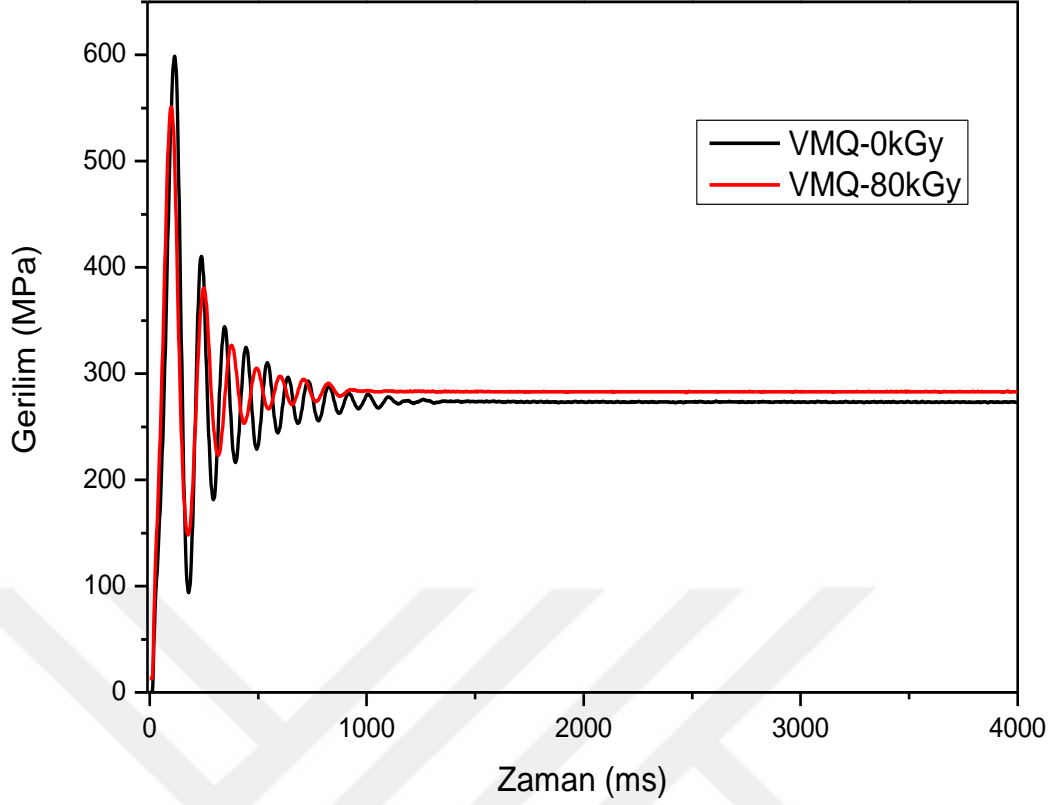


Şekil 4.23. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış VMQ elastomerin dayanım değerleri

VMQ elastomerinin doğal frekanstaki davranışını daha iyi anlayabilmek için gerilim gerinim ve serbest gerilim salınım (osilasyon) eğrileri ışınlanmamış ve en yüksek doz ışınlanmış örnek için incelenmiştir. **Şekil 4.24.**'de, ışınlanmamış ve yüksek doz olarak seçilmiş olan 80 kGy ışınlanmış VMQ elastomerinin doğal frekanstaki gerilim-gerinim eğrilerini gösterilmektedir. **Şekil 4.24.** 'de görüldüğü gibi VMQ elastomeri için absorbe edilen dozun artmasıyla hem gerinim ve hem de gerilim değerinde bir azalma söz konusu olmuştur. Işınlanmamış VMQ elastomerinin maksimum sıkıştırılabilirlik değeri %68 civarında iken, bu değer 80 kGy ışınlanmış VMQ elastomer için %46 civarındadır. Maksimum kuvvet değeri ise 80 kGy ışınlama sonucunda 3,13 MPa'dan 2,88 MPa'a düşmüştür. Bu azalmanın nedeninin ışınlama sonucunda çapraz bağ yoğunluğunda meydana gelen artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. VMQ elastomerleri için dinamik sıkıştırma modunda DMYO tarafından elde edilen zamana karşı serbest gerilimli salınım eğrileri **Şekil 4.25.**'te verilmiştir. **Şekil 4.25.**'te gösterildiği gibi, VMQ elastomerlerinin serbest salınım davranışında, absorbe edilen doz miktarının artması ile birlikte serbest salınım sırasındaki kuvvet değeri deformasyon değeri düştüğü için azalmaktadır. Bu sonuçlar VMQ elastomerinin sönümlenme özelliklerinin doğal frekansta ışınlama ile birlikte bir miktar değiştiğini göstermektedir.



Şekil 4.24. Işınlanmamış ve 80 kGy olarak ışınlanmış VMQ elastomerin doğal frekanstaki gerinim gerilim eğrisi

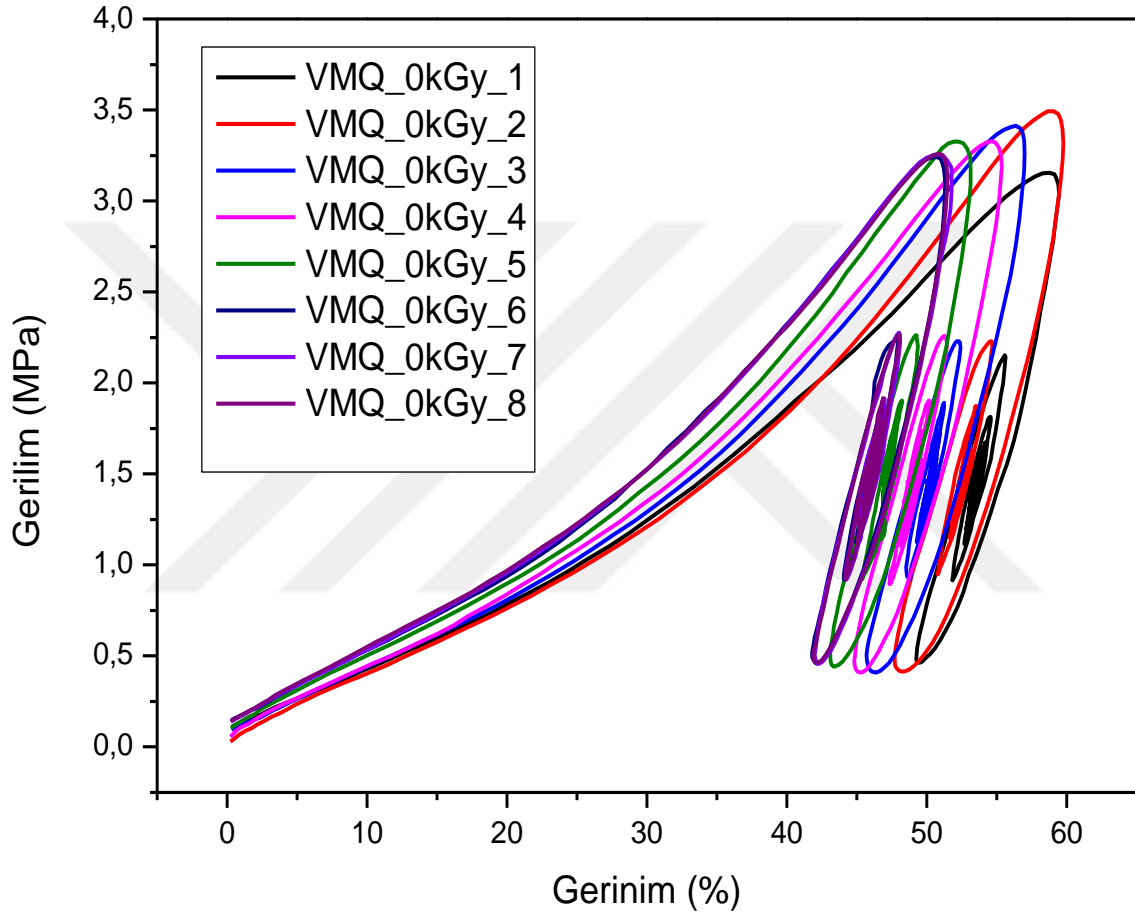


Şekil 4.25. Işınlanmamış ve 80 kGy olarak ışınlanmış VMQ elastomerin doğal frekanstaki zamana karşı serbest salınım eğrisi

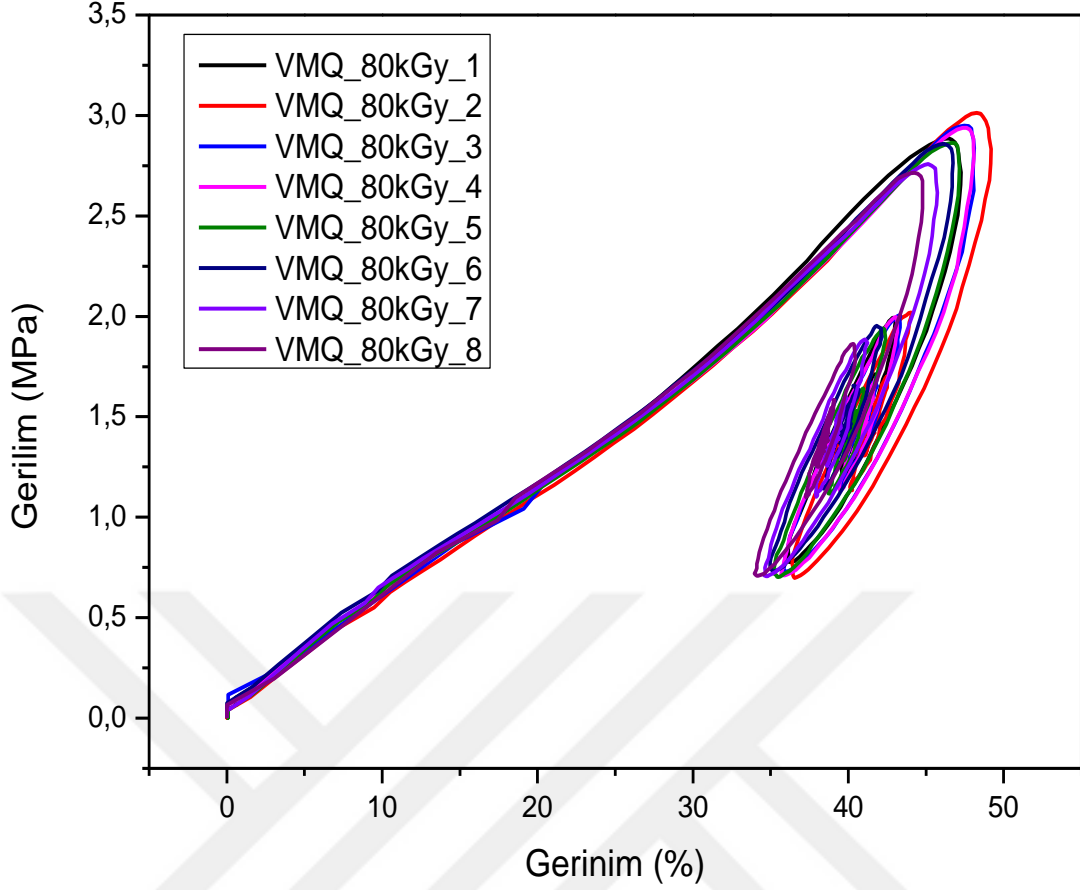
Bölüm. 4.4.4. kısmında evrensel test cihazının basma düzeneği kullanılarak belirli bir gerinim değerinde döngüsel tek eksenli sıkıştırma testleri gerçekleştirilmişti, tezin bu aşamasında ise DMYO cihazı kullanılarak benzer bir test doğal frekansta simüle edilmeye çalışılmıştır. VMQ elastomerinin serbest salınım testi ard arda 8 tekrar olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. **Şekil 4.26.** 'de görüldüğü gibi ışınlanmamış VMQ elastomerlerinin maksimum gerilim değeri birinci döngüden sonra artarken, gerinim değeri ikinci döngüden sonra azalmaktadır. Işınlanmamış VMQ elastomeri için maksimum kuvvet değeri birinci döngüde 3,2 MPa iken, ikinci döngüde bu değer 3,5 MPa'a yükselmiştir. Devam eden döngülerde ise çok belirgin bir düşüş yaşanmamış ancak 8. döngüye gelindiğinde yeniden 3,1 MPa'a düşmüştür. Gerinim değerinde ise birinci ve ikinci döngüde yaklaşık %59 olan deformasyon devam eden döngülerde azalarak %49'a kadar düşmüştür.

80 kGy ışınlanmış olan VMQ elastomerlerinin döngülü gerinim ve gerilim grafiğine bakıldığında ise ilk döngüden ikinci döngüye geçildiğinde gerilim değeri çok az artarak 2,9 MPa'dan 3 MPa çıkmakta, gerinim değeri ise %46'dan %48'e çıkmaktadır (**Şekil**

4.27.). Devam eden dögülerde ise hem gerilim hem de gerinim değerlerinde ciddi bir değişim yoktur ve özellikle yedinci dögüden sonra dengeye ulaşma durumu söz konusudur. Bu sonuçlar, ışınlanmamış VMQ elastomerlerinin gerilimle sertleşme davranışına sahip olduğunu göstermektedir. Ancak dögüsel sonuçlar, ışınlama ile birlikte doğal frekansta sönümlenme kapasitesi açısından daha kararlı malzeme elde etmenin mümkün olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.26. Işınlanmamış VMQ elastomerin doğal frekanstaki dögülü gerinim gerilim eğrileri



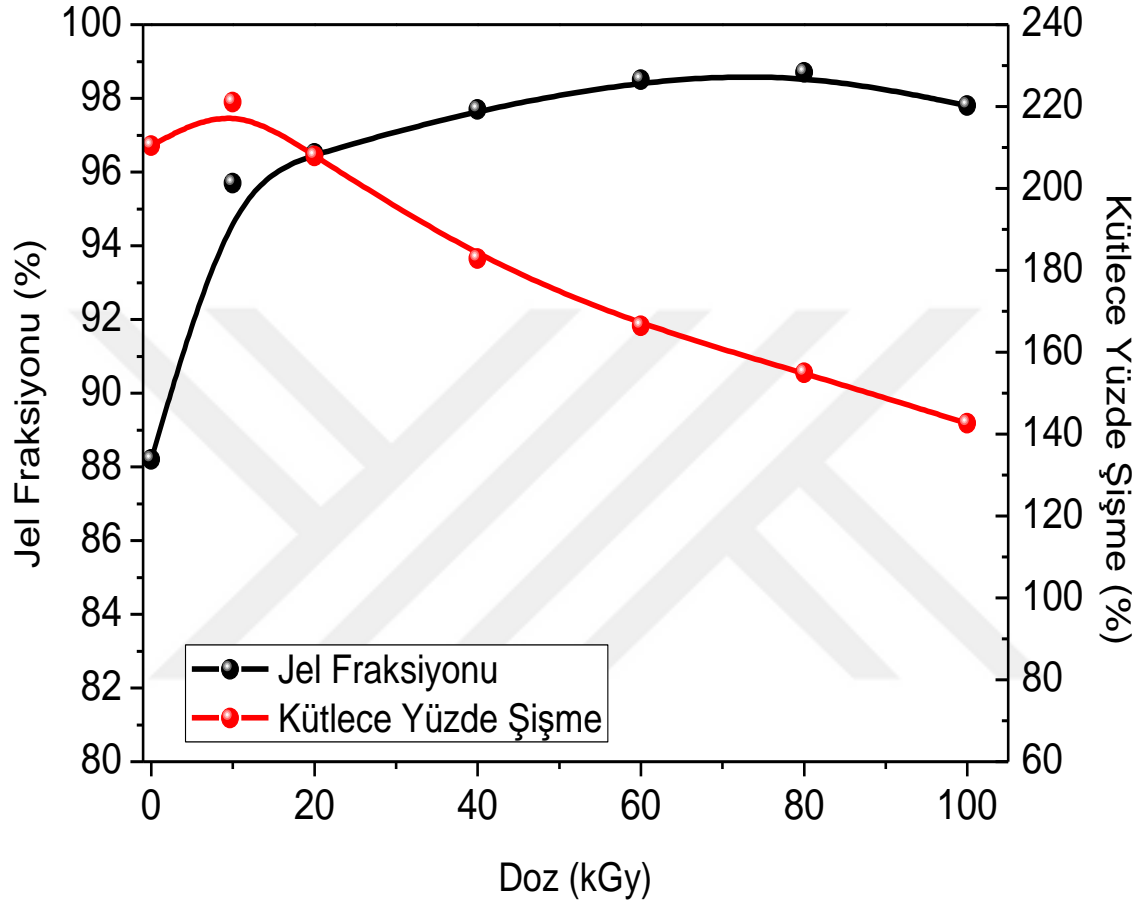
Şekil 4.27. 80 kGy ışınlanmış VMQ elastomerin doğal frekanstaki döngülü gerinim gerilim eğrileri

4.4.7. İyonlaştırıcı Radyasyonun Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerinin Şişme Kapasitesi, Çapraz Bağ Yoğunluğu ve Jel Fraksiyonu Üzerine Etkisi

İyonlaştırıcı radyasyonun hazırlanan VMQ elastomerlerinin yapısal özellikleri üzerindeki etkisini belirlemek için öncelikle sol-jel analizi gerçekleştirilmiştir. Işınlanmış ve ışınlanmamış silikon elastomerler, ASTM D297-21 standardına göre toluen içinde dokuz saat süreyle Soxhlet düzeneği kullanılarak bekletilmiştir. Numuneler daha sonra bir fırında ve ardından bir vakumlu fırında sabit bir ağırlık elde edilene kadar kurutulmuştur. Bu test içinde her bir numuneden üç tekrar olacak şekilde testler gerçekleştirilmiş ve jelleşme yüzdesi ve kütlece yüzde şişme değeri hesaplanmıştır. Absorplanan doza bağlı olarak değişen yüzde jelleşme ve kütlece yüzde değişimi Şekil 4.28.'de verilmiştir. Şekil 4.28. 'den de görüldüğü üzere sadece ısı olarak çapraz bağlanmış ancak ışınlanmamış olan VMQ elastomeri %88,2 jelleşme oranına sahipken, 40 kGy ve 80 kGy ile ışınlanmış VMQ elastomerleri sırasıyla %97,7 ve %98,7 jelleşme oranına sahiptir. 100 kGy çıkıldığında ise jelleşme oranında çok az da olsa bir düşme meydana gelmiştir. Bu hafif

düşüşün nedeni muhtemelen elastomerin yüzeyinde oksidatif bozunmaların sonucunda gözlenen zincir kesilmesinin bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.28.'de ayrıca kütlece yüzde şişme davranışının doza bağlı değişimi gösterilmiştir. Radyasyon dozunun artırılmasıyla şişme yüzdesindeki azalma, radyasyonun çapraz bağ yoğunluğunu arttırdığını açıkça göstermektedir.



Şekil 4.28. VMQ elastomerinin jel fraksiyonu ve kütlece yüzde şişme değerinin doza bağlı değişimi

İyonlaştırıcı radyasyonun platinle kürleştirilmiş VMQ elastomerleri üzerinde yarattığı etkileri açıklarken mekanik özellikler dahil tüm özelliklerin değişiminin ana sebebinin ışınlama ile çapraz bağ yoğunluğundaki değişimden dolayı ağ yapısındaki meydana gelen değişim kaynaklı olduğu önerilmiştir. Bu düşüncemizi desteklemek amacıyla tezin bu aşamasında hazırlanan VMQ elastomerlerin Flory-Rehner eşitliği olarak da bilinen denge hacim şişme yöntemi kullanılarak çapraz bağ yoğunlukları hesaplanmıştır. Bu yöntemde polimer çözücü sistemlerinin termodinamiği temel alınarak, uygun çözücü içerisinde bekletilerek polimerin şişme davranışı incelenmektedir. Bu teori ilk olarak 1940 yılında Paul Flory ve Erich E. Rehner tarafından öne sürülmüştür [75,76]. Bu denklemin temeli,

polimer zincirleri ve çözücü molekülleri arasındaki etkileşimler dikkate alınarak, polimerin şişmiş ve şişmemiş hallerindeki kimyasal potansiyellerinin dengesine dayanmaktadır. Burada polimer örneği uygun çözücü içerisinde koyulmakta ve denge şişme değerine ulaşana kadar çözücü içerisinde bekletilmektedir.

Şişme deneylerinde çözücü olarak toluen kullanılmıştır ve her bir örnek için 3 tekrar olacak şekilde çalışılmıştır. Aşağıda verilmiş olan formüller kullanılarak çapraz bağlar arası molekül ağırlığı ve çapraz bağ yoğunluğu (ÇBY) değerleri belirlenmiştir.

$$\bar{M}_c = \frac{(1 - 2/\phi)V_1v_{2r}^{2/3}v_{2m}^{1/3}}{\bar{v}(\ln(1 - v_{2m}) + v_{2m} + \chi v_{2m}^2)}$$

$$v_e = \frac{\rho}{\bar{M}_c}$$

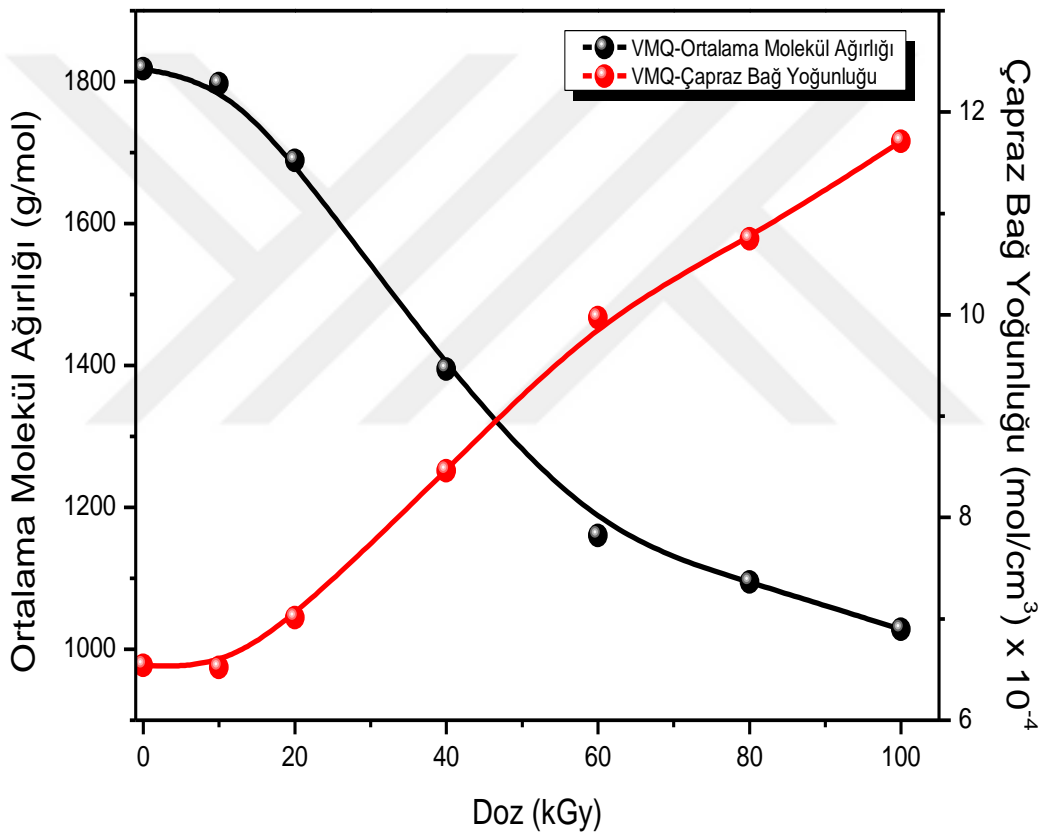
$$Q = \frac{v}{v_o} = \frac{1}{v_{2m}} = \left(1 + \frac{\rho}{\rho_w}(w^{-1} - 1)\right)$$

Bu denklemlerde çapraz bağlar arasındaki ortalama moleküler ağırlığını, \bar{v} polimerin özgül hacmini, V_1 şişirici ajan toluenin molar hacmini, v_{2m} denge-şişmiş sistemdeki polimer hacim fraksiyonunu, v_{2r} ise polimerin hazırlandığı andaki hacim fraksiyonunu, ϕ çapraz bağlanma bölgesinden kaynaklanan dalların sayısını ve χ Flory polimer-çözücü etkileşim parametresini temsil etmektedir. Çapraz bağ yoğunluğu değerleri hesaplanırken aşağıda verilmiş olan polimer ve çözücü parametreleri kullanılmıştır: $\chi = 0,465$, $V_1 = 106$ ml/mol ve $\phi = 4$, burada v_{2m} ve v_{2r} birbirine eşittir [77]. Çapraz bağ yoğunluğunun hesaplanmasında kullanılan diğer parametreler olan yoğunluk, hacim fraksiyonu ve şişme oranı (Q) **Tablo 4.9.**'da verilmiştir. Tüm bu parametreler kullanılarak çapraz bağlar arası molekül ağırlığı ve ÇBY hesaplanmıştır. ÇBY değerinin doza bağlı değişimi ise **Şekil 4.29.**'de verilmiştir.

Şekil 4.29.'de görüleceği gibi, VMQ elastomerinin çapraz bağlar arası ortalama molekül ağırlığı değeri ışınlanmamış örnek için 1818 g/mol iken 100 kGy ışınlanmanın sonucunda 1028 g/mol'e düşmüştür. ÇBY değerine bakıldığında ise VMQ elastomerin en yüksek doz olan 100 kGy ışınlama sonucunda ÇBY $6,54 \times 10^{-4}$ mol/cm³'ten $11,71 \times 10^{-4}$ mol/cm³'e yükselmiştir. Tüm bu sonuçlar, daha önce elde edilmiş olan mekanik sonuçlarını desteklemekte ve radyasyonun ana etkisinin VMQ elastomerin çapraz bağ yoğunluğunu artırmak olduğunu açıkça göstermektedir.

Tablo 4.9. Çapraz bağ yoğunluğu hesabı için kullanılan parametreler

Doz (kGy)	ρ (g/cm ³)	v_{2m}	Q
0	1,188	0,251	3,98
10	1,171	0,251	3,98
20	1,184	0,260	3,84
40	1,181	0,286	3,49
60	1,156	0,310	3,22
80	1,177	0,322	3,11
100	1,203	0,335	2,98



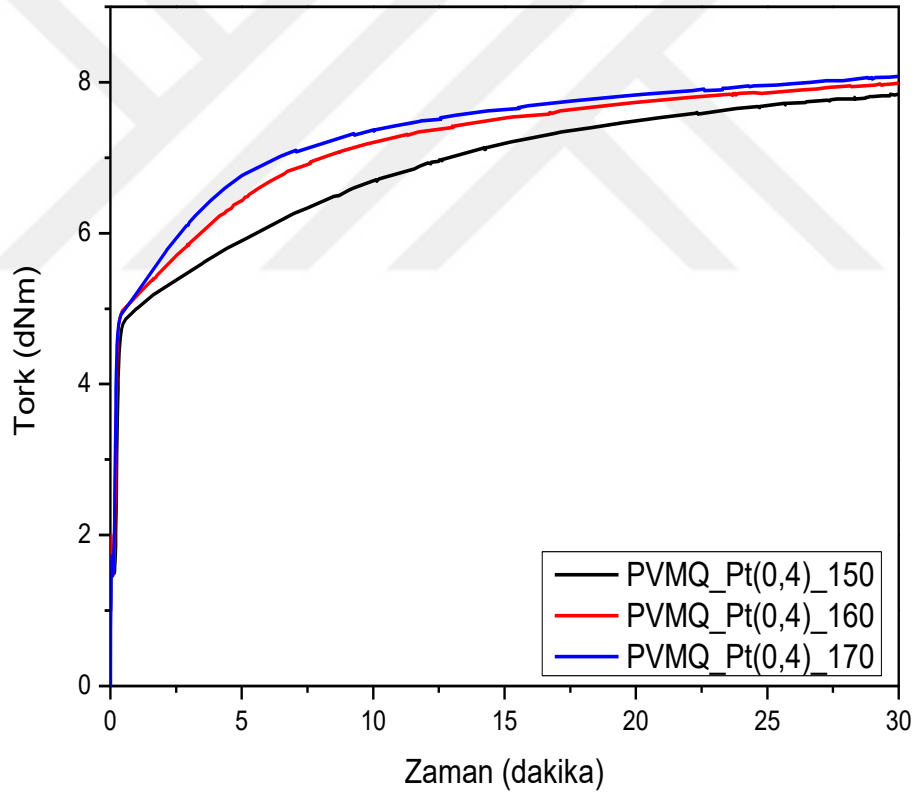
Şekil 4.29. VMQ elastomerinin ortalama molekül ağırlığının ve ÇBY değerinin doza bağlı değişimi

4.5. Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan İçin Pişme Koşullarının Belirlenmesi

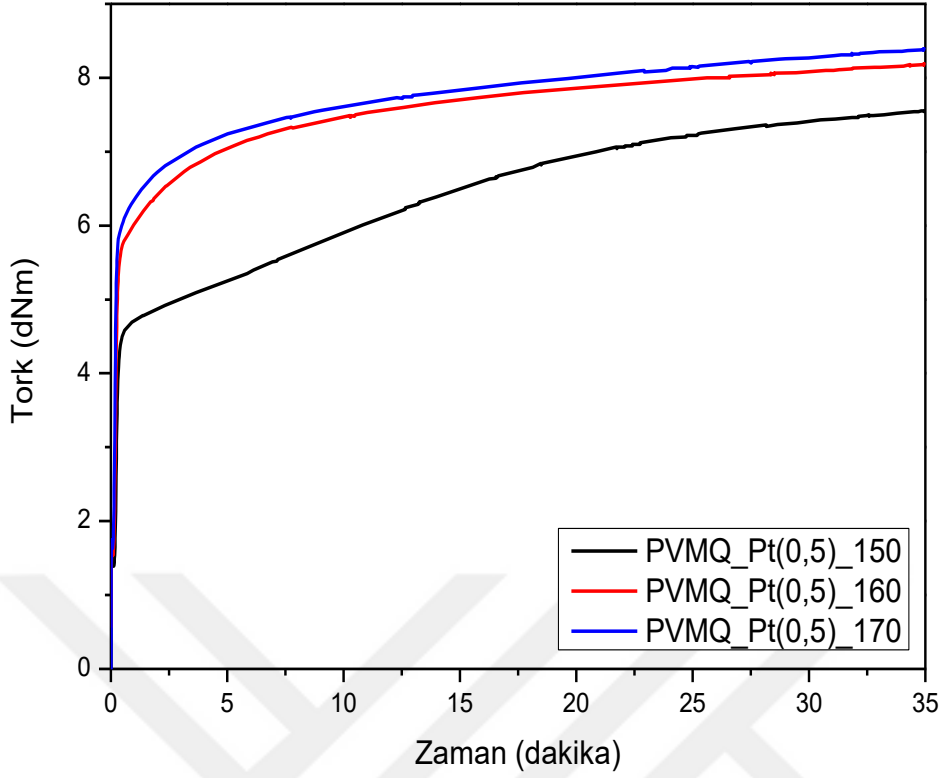
Tez çalışmasının bu bölümünde fenil-vinil-metil-polisiloksanın (PVMQ) optimum platin pişirici oranının ve pişme koşullarının belirlenmesi amacıyla çalışmalar yapılmıştır. İlk olarak PVMQ elastomerinden **Tablo 3.2.**'de verilmiş olan reçetelere uygun olarak üç farklı hamur 2 milli karıştırıcı sistem kullanılarak hazırlanmıştır. Hamur kodları

içerdikleri platin katalizör ve çapraz bağlayıcı oranına uygun olarak verilmiştir. PVMQ Pt(0,4) hamuru 1phr PtA 2,5 phr PtB içeren, PVMQ Pt(0,5) 1 phr PtA 2 phr Pt(B) içeren ve PVMQ Pt(0,6) 1,5 phr PtA 2,5 phr Pt(B) içeren sistemdir. Hazırlanan bu PVMQ silikon hamurların pişme özellikleri 150, 160 ve 170 °C’de MDR cihazı kullanılarak incelenmiştir.

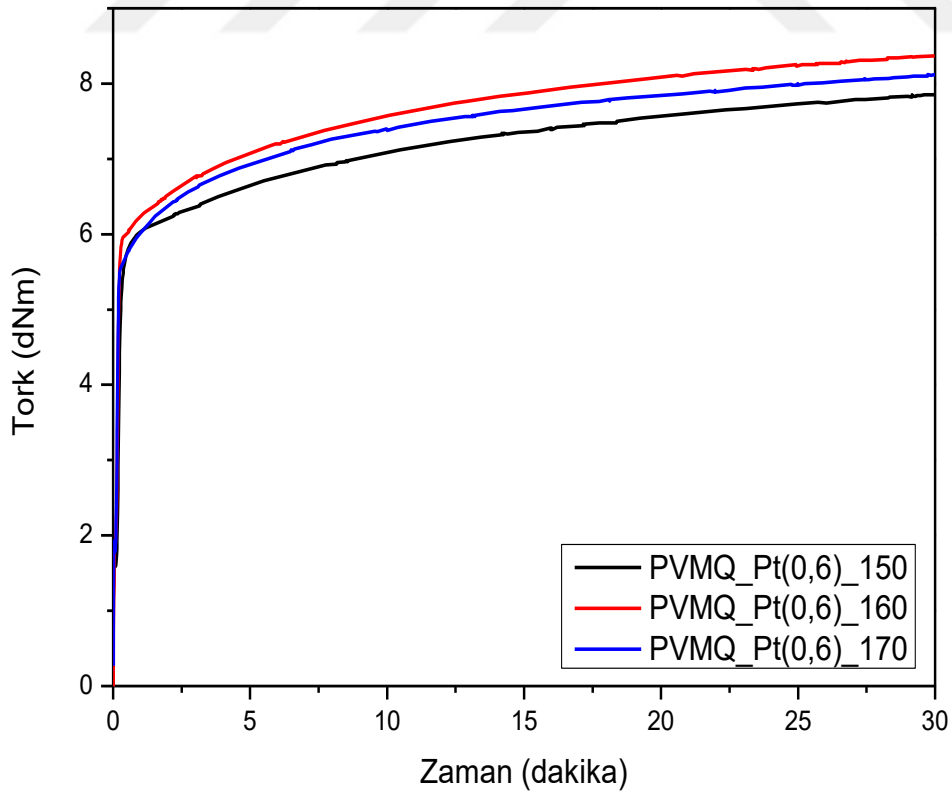
Şekil 4.30-32.'de PVMQ Pt(0,4), PVMQ Pt(0,5) ve PVMQ Pt(0,6) olarak kodlanmış olan silikon elastomerler için üç farklı sıcaklıkta kür eğrileri verilmiştir. Daha sonra bu kür eğrileri detaylı bir şekilde değerlendirilmiş ve tüm gruplar için t_{s2} , t_{95} , t_{100} gibi vulkanizasyon süreleri, sistemde oluşan çapraz bağ yoğunluğu (ÇBY) hakkında ön bilgi veren delta tork değeri (MH-ML) ve sistemde çapraz bağlanma hızı hakkında bilgi veren kür hızı indeksi (CRI) değeri hesaplanmıştır. Elde edilen kür parametreleri **Tablo 4.10-12.**'de verilmiştir.



Şekil 4.30. PVMQ Pt(0,4)'e ait reometre eğrisi



Şekil 4.31. PVMQ Pt(0,5)'e ait reometre eğrisi



Şekil 4.32. PVMQ Pt(0,6)'e ait reometre eğrisi

Tablo 4.10. PVMQ Pt(0,4)'e ait kür parametreleri

Reolojik Parametreler	Kür Sıcaklığı (°C)		
	150 °C	160 °C	170 °C
M _L (dNm)	1,49 ± 0.04	1,48 ± 0.01	1,46 ± 0.05
M _H (dNm)	7,84 ± 0.11	7,99 ± 0.02	8,08 ± 0.01
t _{s2} (dk)	0,27 ± 0.08	0,22 ± 0.01	0,19 ± 0.01
t ₉₀ (dk)	15,24 ± 0.06	11,72 ± 0.07	10,80 ± 0.21
t ₉₅ (dk)	20,89 ± 0.20	18,29 ± 0.13	17,58 ± 0.18
tM _L (dk)	0,14 ± 0.02	0,10 ± 0.01	0,09 ± 0.01
tM _H (dk)	29,99 ± 0.03	29,99 ± 0.01	29,99 ± 0.01
Δ Tork (dNm)	6,35 ± 0.07	6,51 ± 0.03	6,62 ± 0.04
CRI (dk ⁻¹)	6,68 ± 0.11	8,70 ± 0.06	9,43 ± 0.24

Tablo 4.11. PVMQ Pt(0,5)'e ait kür parametreleri

Reolojik Parametreler	Kür Sıcaklığı (°C)		
	150 °C	160 °C	170 °C
M _L (dNm)	1,39 ± 0.04	1,54 ± 0.01	1,70 ± 0.05
M _H (dNm)	7,55 ± 0.11	8,19 ± 0.02	8,39 ± 0.01
t _{s2} (dk)	0,26 ± 0.08	0,21 ± 0.01	0,18 ± 0.01
t ₉₀ (dk)	19,99 ± 0.06	11,02 ± 0.07	12,29 ± 0.21
t ₉₅ (dk)	25,37 ± 0.20	20,17 ± 0.13	21,79 ± 0.18
tM _L (dk)	0,13 ± 0.02	0,09 ± 0.01	0,09 ± 0.01
tM _H (dk)	34,98 ± 0.03	34,96 ± 0.01	34,97 ± 0.01
Δ Tork (dNm)	6,16 ± 0.07	6,65 ± 0.03	6,69 ± 0.04
CRI (dk ⁻¹)	5,07 ± 0.11	9,25 ± 0.06	8,26 ± 0.24

Tablo 4.12. PVMQ Pt(0,6)'e ait kür parametreleri

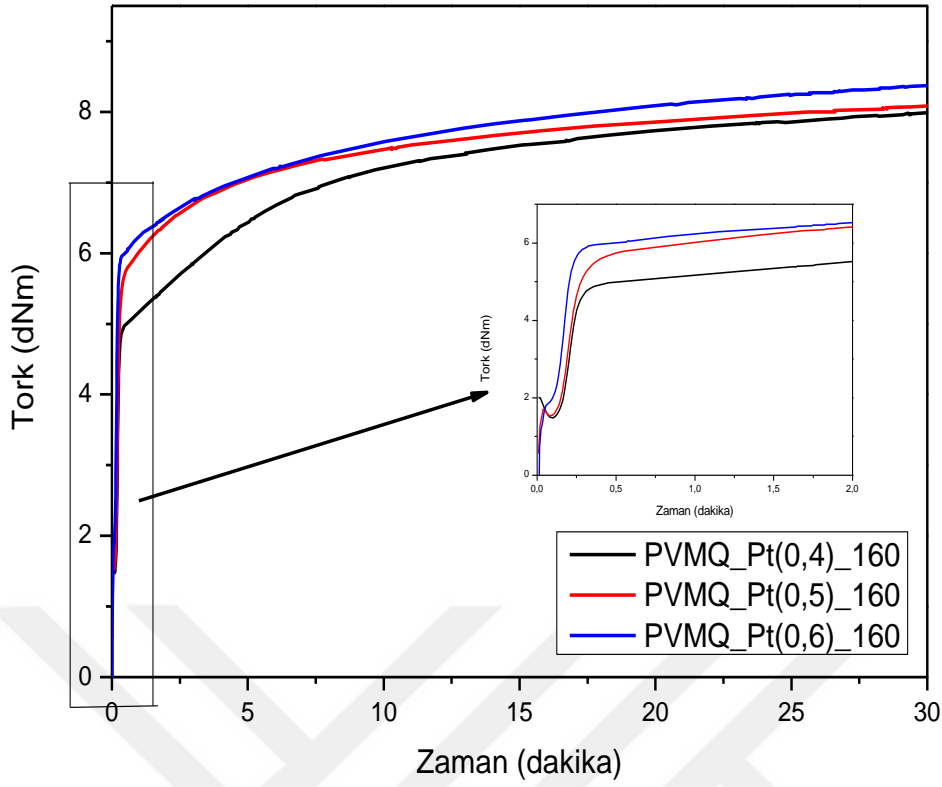
Reolojik Parametreler	Kür Sıcaklığı (°C)		
	150 °C	160 °C	170 °C
M _L (dNm)	1,59 ± 0.04	2,35 ± 0.01	1,88 ± 0.05
M _H (dNm)	7,85 ± 0.11	8,37 ± 0.02	8,12 ± 0.01
t _{s2} (dk)	0,21 ± 0.08	0,18 ± 0.01	0,16 ± 0.01
t ₉₀ (dk)	12,28 ± 0.06	12,98 ± 0.07	11,59 ± 0.21
t ₉₅ (dk)	19,23 ± 0.20	19,57 ± 0.13	18,75 ± 0.18
t _{M_L} (dk)	0,10 ± 0.02	0,13 ± 0.01	0,09 ± 0.01
t _{M_H} (dk)	29,99 ± 0.03	29,99 ± 0.01	29,99 ± 0.01
Δ Tork (dNm)	6,26 ± 0.07	6,02 ± 0.03	6,24 ± 0.04
CRI (dk ⁻¹)	8,28 ± 0.11	7,81 ± 0.06	8,74 ± 0.24

PVMQ karışımları için de VMQ elastomerde olduğu gibi her bir reçete ve her bir sıcaklık detaylı bir şekilde, uygun pişme sıcaklığı ve pişme süresini belirlemek için değerlendirilmiştir. En düşük oranda katalizör ve çapraz bağlayıcı sistem içeren PVMQ Pt (0,4) karışımı değerlendirildiğinde delta tork değerinde sıcaklığın artması ile bir miktar arttığı gözlemlenmiştir. Bu da bize her üç sıcaklık için de çapraz bağ yoğunluğunun birbirine yakın değerlerde olduğunu ancak sıcaklığın artmasıyla bir miktar arttığını söylemektedir. Fakat hem kür eğrilerinin başlangıç bölgeleri incelendiğinde hem de kürleşme hızı hakkında bilgi veren CRI değerine bakıldığında 150 °C'de CRI değeri 6,68 iken, bu değer 160 °C'de yaklaşık %30 artarak 8,70, 170 °C için ise yaklaşık %42 artarak 9,43'ü yükselmiştir. Bu da bize 150 °C'de pişmenin daha yavaş gerçekleştiğini göstermektedir. İkinci hamur reçetesi yani PVMQ Pt(0,5) için kür eğrileri detaylı incelenmiştir ve burada da delta tork değerleri üç sıcaklık içinde birbirine oldukça yakın olduğunu ve sıcaklığın artmasıyla bir miktar arttığını göstermektedir. Burada da ilk reçetede olduğu gibi CRI değerlerine bakıldığında 150 °C'de 5,07 iken, 160 °C'de yaklaşık %83 artarak 9,25 yükselmiş ve 170 °C'de de yaklaşık %62'i artarak 8,26 ya yükselmiştir. Bu sonuçlar da yine 150 °C'da pişmenin daha yavaş gerçekleştiğini göstermektedir. En yüksek oranda katalizör ve çapraz bağlayıcı içeren PVMQ Pt(0,6) sistemine baktığımızda ise yine her üç sıcaklık için de birbirine yakın çapraz bağ

yoğunluğuna sahip elastomerler elde edilmiştir. CRI değerlerine bakıldığında üçüncü reçete için diğer ikisinde farklı olarak birbirine yakın kürleşme dereceleri söz konusudur. Bunun nedenin sistemde bulunan yüksek miktardaki katalizörden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bütün bu reometre sonuçları toplu olarak değerlendirildiğinde bu üç sıcaklık arasından malzemenin 160 °C pişirilmesine karar verilmiştir çünkü 150 °C 0,4 ve 0,5 oranı için sıcaklık olarak yetersiz kalmaktadır. 170°C’de ise malzemenin çapraz bağ yoğunluğu 160 °C ile kıyaslandığında bir miktar artmakta ve bu da enerji sönümlenme kapasitesini olumsuz etkileyebileceği için tüm hamurların 160 °C’de 20dk pişirilmesine karar verilmiştir ve uygun platin oranının belirlemek amacıyla optimum pişme koşullarında her bir set hamurdan 2 mm kalınlığında test plakaları hazırlanmıştır.

4.6. Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan İçin Platin Katalizör Çapraz Bağlayıcı Oranın Belirlenmesi

VMQ da olduğu gibi PVMQ için de uygun katalizör ve çapraz bağlayıcı oranını belirlemek için elde edilen kür eğrileri ayrıntılı değerlendirilmiştir. İlk olarak her bir seri hamur için 160 °C’deki reometre eğrileri karşılaştırılmıştır. **Şekil 4.33.** ve **Tablo 4.13.**’den de görüldüğü üzere her bir katalizör çapraz bağlayıcı oranı için birbirine oldukça yakın delta tork değerleri elde edilmiştir ve aynı şekilde güvenli pişme aralığı olarak da t_{s2} değerleri kıyaslandığında yine değerler birbirine çok yakındır. Pişme hızları karşılaştırıldığında ise 0,4 oranında katalizör ve çapraz bağlayıcı içeren sistem daha yavaş pişmekte fakat 0,5 ve 0,6 oranı için pişme kinetikleri birbirine benzer şekilde gerçekleşmektedir.

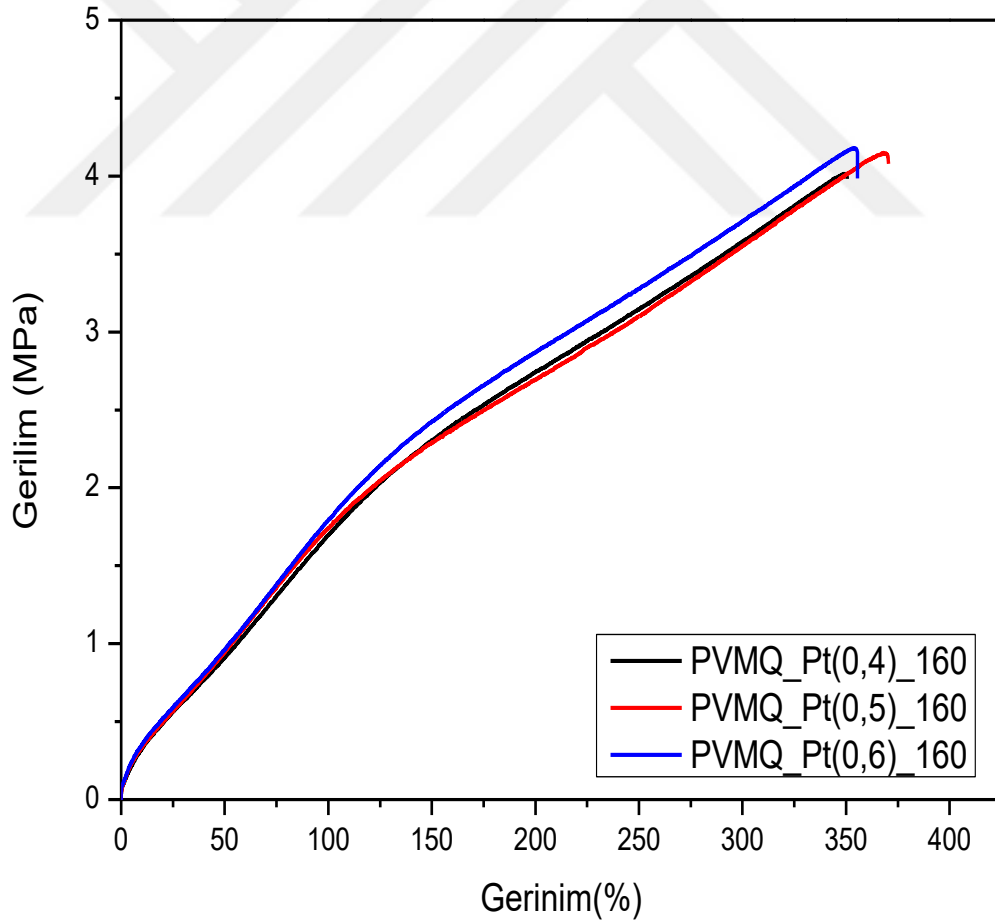


Şekil 4.33. PVMQ Pt(0,4), Pt(0,5) ve Pt(0,6)'ya ait 160 °C'deki reometre eğrileri

Tablo 4.13. PVMQ Pt(0,4), Pt(0,5) ve Pt(0,6)'ya ait 160 °C'deki kür parametreleri

Reolojik Parametreler	PVMQ Pt(0,4)	PVMQ Pt(0,5)	PVMQ Pt(0,6)
Kür Sıcaklığı (°C)	160 °C	160 °C	160 °C
M _L (dNm)	1,48 ± 0.01	1,54 ± 0.01	2,35 ± 0.01
M _H (dNm)	7,99 ± 0.02	8,19 ± 0.02	8,37 ± 0.02
t _{s2} (dk)	0,22 ± 0.01	0,21 ± 0.01	0,18 ± 0.01
t ₉₀ (dk)	11,72 ± 0.07	11,02 ± 0.07	12,98 ± 0.07
t ₉₅ (dk)	18,29 ± 0.13	20,17 ± 0.13	19,57 ± 0.13
tM _L (dk)	0,10 ± 0.01	0,09 ± 0.01	0,13 ± 0.01
tM _H (dk)	29,99 ± 0.01	34,96 ± 0.01	29,99 ± 0.01
Δ Torak (dNm)	6,51 ± 0.03	6,65 ± 0.03	6,02 ± 0.03
CRI (dk ⁻¹)	8,70 ± 0.06	9,25 ± 0.06	7,81 ± 0.06

Platin katalizör ve çapraz bağlayıcı oranının hem mekanik özellikler üzerindeki etkisini görmek hem de en uygun oranı belirlemek amacıyla çalışmanın bu aşamasında hazırlanan hamurlardan **Bölüm 3.7.**'de açıklandığı şekilde gerinim gerilim testleri gerçekleştirilmiştir. İlk olarak hamurlardan **Bölüm 4.5.**'de belirlenen koşullara uygun olarak 160 °C'de 20 dk. boyunca pişirilerek 2 mm kalınlığında test plakaları hazırlanmıştır. Bu test plakalarından **ISO37 Tip2** standardına uygun olarak papyon şeklinde test numuneleri kesilmiş ve çekme testleri gerçekleştirilmiştir. Gerinim gerilim testlerinden elde edilen sonuçlar **Şekil 4.34.**'de verilmiştir. Gerinim gerilim eğrileri değerlendirildiğinde her üç oran için hem kopmadaki uzama hem de kopma dayanımı değerlerinde birbirine çok yakın sonuçlar elde edilmiştir. Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde VMQ elastomer sistemi ile de karşılaştırmalı bir değerlendirme yapabilmek açısından PVMQ için de katalizör ve çapraz bağlayıcı oranı olarak 0,5 oranının seçilmesine karar verilmiştir.



Şekil 4.34. PVMQ Pt(0,4), Pt(0,5) ve Pt(0,6)'ya ait gerilim-gerinim eğrileri

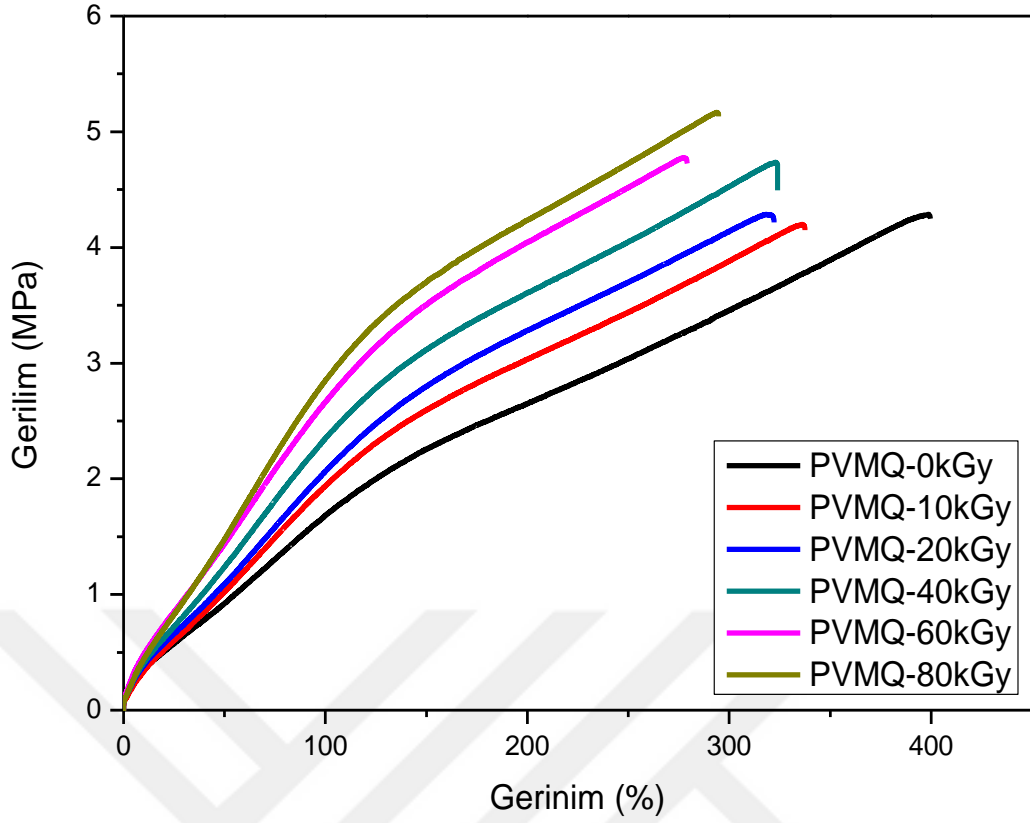
4.7. Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerinin İyonlaştırıcı Radyasyon ile Etkileşimi

Pişme koşulları ve ideal platin oranı belirlenmiş olan PVMQ hamurlarından 2 mm kalınlığında test plakaları ve 13 mm çapında ve 6 mm yüksekliğinde diskler kür edilerek hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan bu test numuneleri **Bölüm 3.6.**'da anlatıldığı gibi ışınlama çalışmaları yapılmıştır. Örnekler 0-80 kGy aralığında 20kGy/tarama hızında bir elektron demeti hızlandırıcı sistem ile ışınlanmıştır. Işınlamanın malzemenin ağ yapısı, mekanik özellikleri, dinamik mekanik özellikleri üzerindeki etkisini görmek için aşağıda detaylarıyla anlatılmış olan çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

4.7.1. İyonlaştırıcı Radyasyonun Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi

PVMQ elastomer için de VMQ elastomerinde olduğu gibi önce ışınlama sonrası mekanik özelliklerde meydana gelen değişim incelenmiştir. Yine **Bölüm 3.7.**'de anlatıldığı şekilde testler Evrensel Test Cihazı kullanılarak 500 mm/dk hızında **ASTM D412** standardına göre gerçekleştirilmiştir. Her bir doz için en az üç tekrar olacak şekilde testler yapılmış ve gerinim gerilim özelliklerinin değişimi ortalama değerler alınarak verilmiştir. **Tablo 4.14.**'de de farklı dozlar için yapılmış olan gerilim-gerinim testi sonucunda elde edilmiş kopma dayanımı, kopmadaki uzama ve %100 uzamadaki elastik modül değerleri verilmiştir.

Şekil 4.35. ve **Tablo 4.14.** değerlendirildiğinde, artan absorplanan doz ile kopma dayanımı ve elastik modül değeri ışınlama ile birlikte arttığı, kopmada uzama değerinin ise azaldığı görülmüştür. En yüksek doz olan 80 kGy ışınlama sonucunda kopma dayanımı yaklaşık %25 artarak 4,10'dan 5,10 yükseldiği, elastik modül değerinin ise yaklaşık %63'lük bir artışla 1,70'den 2,79 MPa yükseldiği görülmüştür. Kopmada uzama değerinin ise yaklaşık %23'lük bir azalış ile 389'dan 299'a düştüğü görülmüştür. Tüm bu sonuçlar bize VMQ elastomerinde gözlemlendiği gibi ışınlamanın ana etkisinin çapraz bağ yoğunluğundaki artış olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.35. 0-80 kGy doz aralığında ışınlanmış PVMQ elastomerlerinin gerilim-gerinim eğrileri

Tablo 4.14. 0-80 kGy doz aralığında ışınlanmış PVMQ elastomerinin gerilim-gerinim özellikleri

Elastomer	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmadaki Uzama (%)	Elastik Modül %100 (MPa)
PVMQ-0kGy	4,10	389	1,70
PVMQ-10kGy	3,95	316	1,93
PVMQ-20kGy	4,22	319	2,08
PVMQ-40kGy	4,58	319	2,39
PVMQ-60kGy	4,53	282	2,61
PVMQ-80kGy	5,10	299	2,79

Bu tez çalışmasının ana amaçlarından biri de yüksek enerji sönümlenme kapasitesine sahip olduğu bilinen PVMQ elastomer ile orta sönümlenme özelliğine sahip olan VMQ elastomerin özelliklerinin karşılaştırılmasıdır. Tezin ilk aşamasında VMQ elastomer 100 kGy'e kadar ışınlanmış ve ışınlama ile gerilim-gerinim değerlerinde meydana gelen değişim detaylı bir şekilde incelenmiştir. Hem VMQ hem PVMQ elastomer için gerilim-gerinim sonuçları karşılaştırıldığında sadece Pt katalizör ile ısıl olarak çapraz bağlanmış ancak ışınlanmamış VMQ elastomerinin kopma dayanımı 6,09 MPa, kopmada uzama değeri %1039 ve elastik modül değeri 0,55 MPa iken PVMQ elastomer için bu değerler sırası ile 4,10 MPa, %389 ve 1,70 MPa olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar VMQ elastomerinin mekanik dayanımının PVMQ elastomerinden daha iyi olduğunu gösterse de elastik modül değerlerine bakıldığında PVMQ elastomerin çapraz bağ yoğunluğunun daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. 80 kGy ışınlama sonucunda elde edilen mekanik değerlere bakıldığında ise hem VMQ hem de PVMQ elastomerinde kopma mukavemetinin arttığı kopmada uzamanın azaldığı ve elastik modül değerinin arttığı görülmektedir. Tüm bu gerilim-gerinim sonuçları bize ışınlamanın her iki elastomer sistemi için de ana etkisinin çapraz bağlanmayı arttırmak yönünde olduğunu açıkça göstermiştir.

4.7.2. İyonlaştırıcı Radyasyonun Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerinin Shore-A Sertlik Değerine Etkisi

İyonlaştırıcı radyasyonun platin ile kürleştirilmiş PVMQ elastomerinin Shore-A sertlik değeri üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla 13 mm çapındaki ve 6 mm yüksekliğindeki diskler kullanılarak, VMQ elastomer sisteminde de olduğu gibi **ASTM D 2240** standardına uygun olarak Shore A sertlikleri ölçülmüştür. Sonuçlar **Tablo 4.15.**'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi PVMQ elastomer için ışınlamanın etkisi ile sertlik değerinde bir artış meydana gelmiştir. En yüksek doz olan 80 kGy ışınlama ile birlikte yaklaşık %8'lik bir artış ile 61,7'ye yükselmiştir. Bu artışın nedeni ışınlama ile birlikte çapraz bağ yoğunluğunda meydana gelen artıştır. Çapraz bağ yoğunluğu artışı ile birlikte elastikiyet artmakta viskoz kısım azalmakta ve bununla beraber malzeme sertleşmektedir. Bu tez çalışmasının ilk kısmında özellikleri incelenmiş olan VMQ elastomer sistemine bakıldığında 80 kGy ışınlama ile Shore-A sertlik değerinin %60 artarak 36,3'ten 58,7'ye yükseldiği belirlenmişti. PVMQ sisteminde ise 80 kGy ışınlama ile Shore-A sertlik değerindeki artışın yüzde değişim olarak daha az olduğu fakat 80 kGy ışınlanmış PVMQ elastomerinin Shore-A sertlik değerinin VMQ'dan daha yüksek olduğu

görülmektedir. Yüzdesele artışın daha az olmasının nedeni de sadece ısıl olarak çapraz bağlanmış olan PVMQ elastomerinin başlangıçtaki yani ışınlamadan önceki çapraz bağ yoğunluğunun daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.15. 0-80 kGy doz aralığında ışınlanmış PVMQ elastomerinin Shore-A sertlik değerleri

İşnlama Doz(kGy)	0	10	20	40	60	80
Örnek Adı						
PVMQ- Shore-A	57,3±0,6	59,0±0,1	58,3±0,6	61,3±0,6	60,7±0,6	61,7±0,6

4.7.3. İyonlaştırıcı Radyasyonun Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerinin Kalıcı Deformasyon Değeri Üzerine Etkisi

İyonlaştırıcı radyasyonun etkisi ile platin ile kürleştirilmiş olan PVMQ elastomerinin kalıcı deformasyonu üzerinde nasıl etki ettiği incelenmiştir. Daha önce detaylı açıklandığı şekilde, kalıcı deformasyon testi malzemenin sabit bir yük altında belli bir süre bırakılıp geri toparlanması sırasında malzemede plastik deformasyon olarak da ifade edilen kalıcı şekil değişiminin incelenmesi durumudur. Bu test **ASTM D395-98, Metod B** standardına göre **Bölüm 3.9.**'da anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Her bir elastomerin başlangıç kalınlıkları ölçüldükten sonra örnekler iki paralel plakanın arasında kalınlığının %25'i oranında sıkıştırılıp oda sıcaklığında 22 saat bekletilmiştir. Ardından plakalar açılmış ve 30 dakika sonra örnek kalınlıkları tekrar ölçülmüştür.

Tablo 4.16.'dan da görüldüğü gibi ışınlamanın etkisi ile birlikte kalıcı deformasyon değeri azalmaktadır. 80 kGy ışınlama sonucunda %60 azalmış ve %5,56'dan %2,29'a düşmüştür. Bu aşamaya kadar elde ettiğimiz sonuçları değerlendirdiğimizde ışınlama ile çapraz bağ yoğunluğunun arttığı görülmüştür. Yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip malzemelerin daha düşük kalıcı deformasyona sahip olduğu bilinmektedir. Bunun nedeni, çapraz bağların malzemeye kazandırdığı üç boyutlu ağ yapısı sayesinde ekstra destek sağlaması ve böylece viskoz karakteri azaltarak polimer zincirlerinin hareketini kısıtlayarak kalıcı deformasyonu azaltmasıdır. Tezin ilk aşamasında özellikleri incelenmiş olan VMQ elastomerine de baktığımızda benzer sonuç elde edilmiştir. Fakat iki farklı elastomer tipi karşılaştırıldığında VMQ elastomerinin kalıcı deformasyon değeri

PVMQ elastomerinden daha yüksektir bunun sebebi VMQ elastomeri daha düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.16. 0-80 kGy doz aralığında ışınlanmış PVMQ elastomerinin kalıcı deformasyon değerleri

Elastomer	Absorplanan Doz (kGy)					
	0	10	20	40	60	80
PVMQ	% 5,56	% 5,38	% 6,92	% 4,55	% 4,44	% 2,29

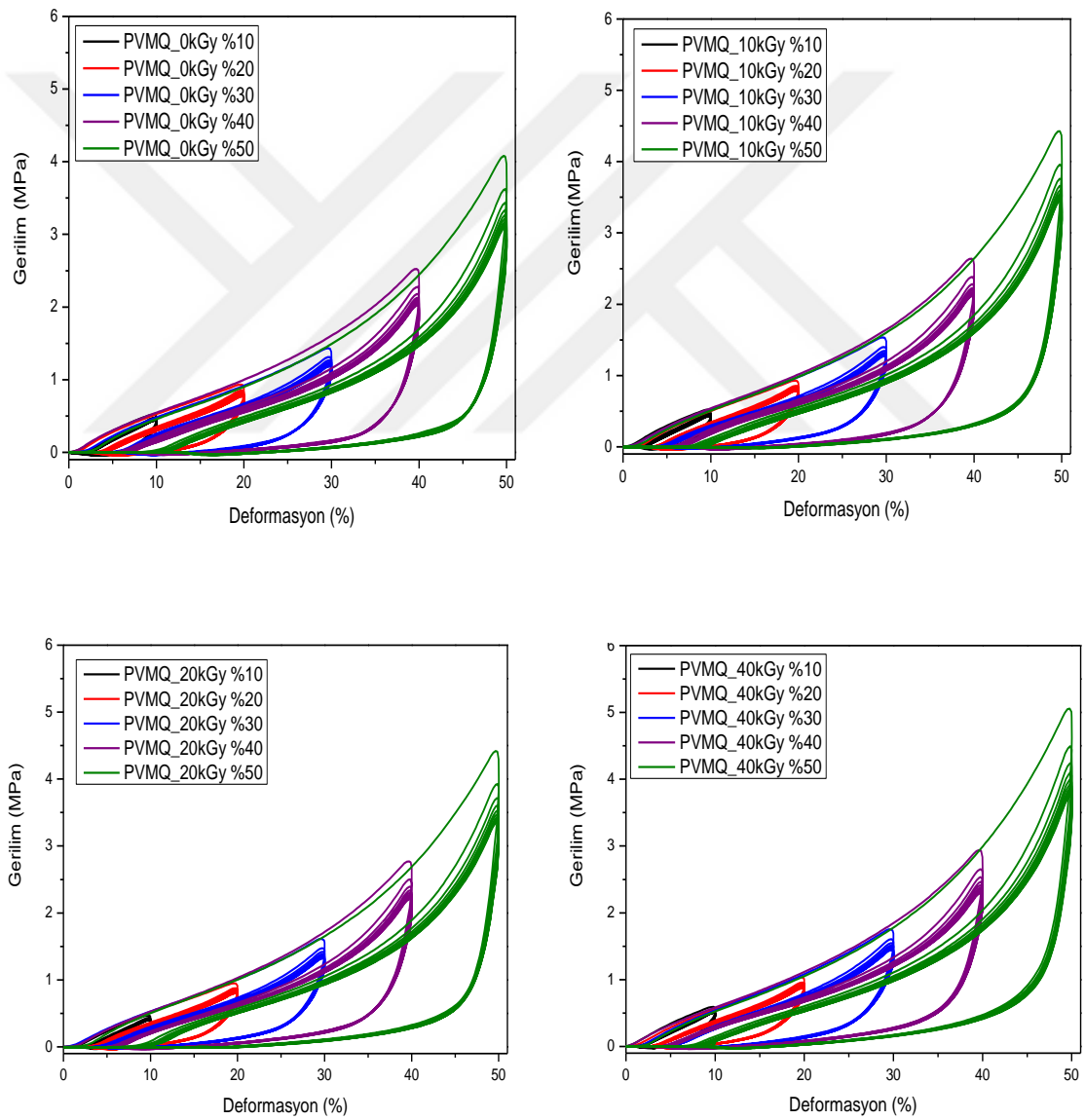
4.7.4. İyonlaştırıcı Radyasyonun Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerinin Enerji Absorpsiyonu, Gerilim Yumuşaması ve Enerji Sönümlenme Kapasitesi Özelliklerine Etkisi

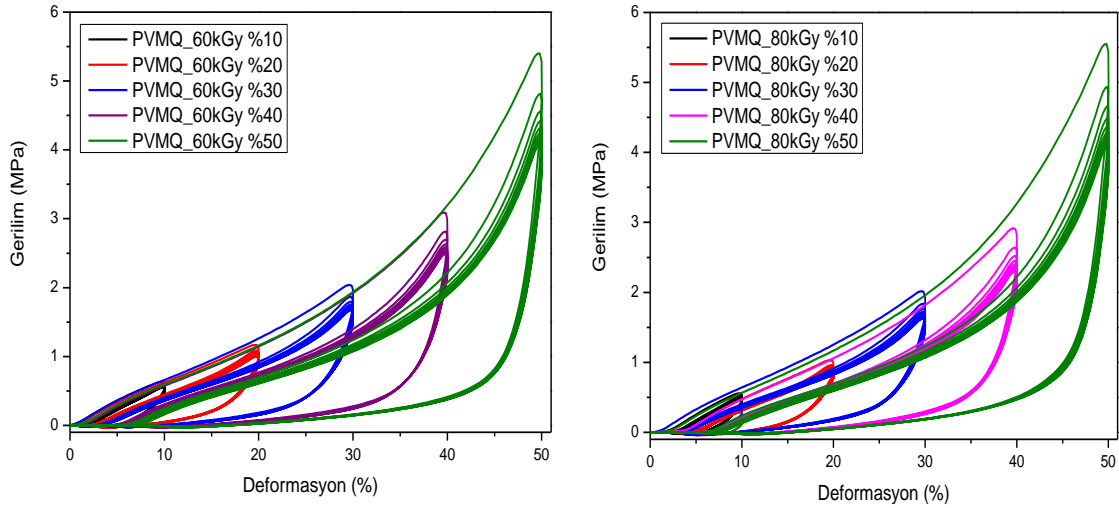
Tez çalışmasının bu aşamasında platin katalizörle kürleştirilmiş olan PVMQ elastomerinin enerji absorpsiyonu, stres yumuşaması ve enerji sönümlenme kapasitesi özelliklerinin iyonlaştırıcı radyasyonun etkisi ile birlikte nasıl değiştiği evrensel test cihazının sıkıştırma ünitesi kullanılarak **ASTM D395** standardına göre incelenmiştir. Işınlanmış ve ışınlanmamış tüm örnekler %10, %20, %30, %40 ve %50 deformasyon oranında 10 kN'luk yük hücresi ile 10 döngü olacak şekilde sıkıştırılmıştır. Daha sonra gerilim ortadan kaldırılmış ve örnek aynı hızda eski boyutlarına geri çekilmiştir. **Şekil 4.36.**'de görüldüğü gibi her bir doz ve her bir deformasyon için iç içe geçmiş 10 tane histerisis döngüsü elde edilmiştir. Bu eğrilerin değerlendirilmesi ile malzemenin stres yumuşaması, enerji absorpsiyonu, enerji sönümlenme kapasitesi gibi mekanik özellikleri hakkında bilgiler elde edilmiştir.

Şekil 4.36.'da PVMQ elastomerine ait tüm dozlar ve tüm deformasyon oranları için sıkıştırma testi sonuçları verilmiştir ve bu eğriler incelendiğinde, en yüksek kuvvet değerinin ve en büyük histerisis halkasının tüm dozlar ve tüm deformasyonlar için ilk histerisis halkasına ait olduğu açık bir şekilde görülmektedir. 2. döngüden sonra kuvvet değeri düşmektedir, bu durum literatürde gerilim yumuşaması ya da diğer bir deyişle Mullins etkisi olarak bilinmektedir. Malzeme döngülü sıkıştırma sonucunda yumuşamakta ve kuvvet değeri azalmaktadır. Dolayısıyla malzemenin deformasyona karşı direncinde bir azalma oluşmaktadır. Mullins etkisinin nasıl olduğu tezin ilk kısmında detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Burada da kısaca değinecek olursak;

elastomerik bir malzeme tekrarlanan bir yükleme boşaltma gibi deformasyona maruz kaldığında, yapısında bulunan moleküler bağlar veya dolgu etkileşimleri deformasyonun etkisi ile birlikte yeniden düzenlenir veya bozulur. Bu da elastomerik malzemenin deformasyona karşı direncinin azalmasına yani kuvvet değerinin düşmesine ve yumuşamasına sebep olur.

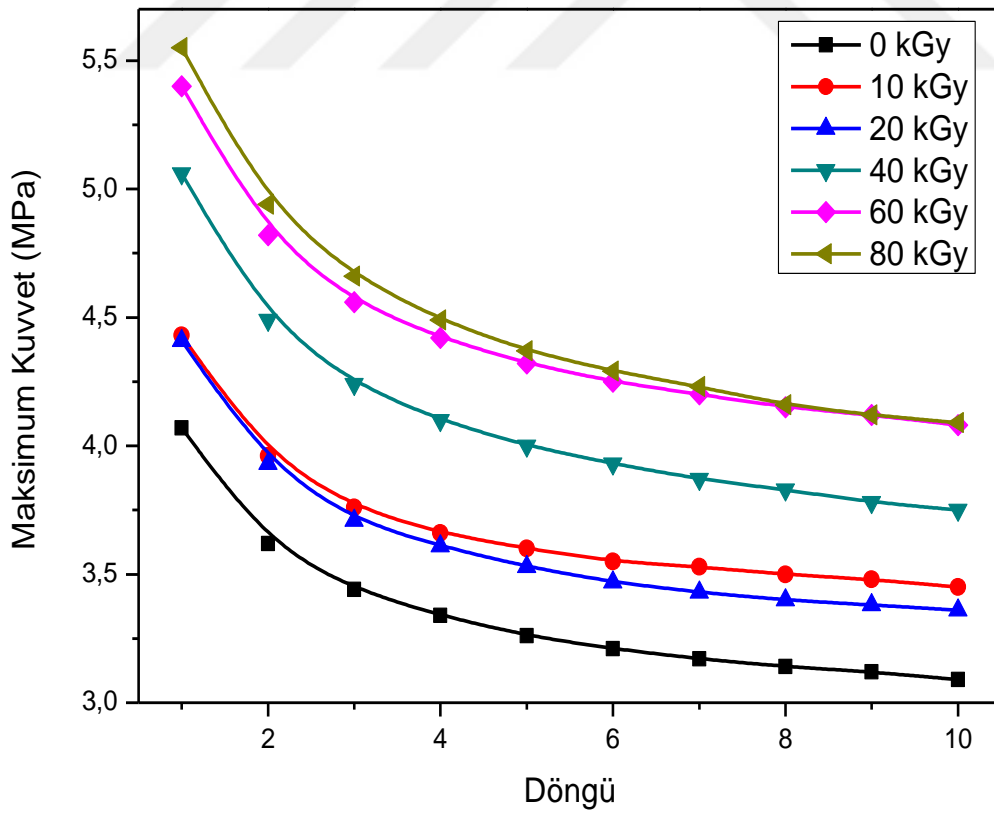
Şekil 4.36.'da da görüldüğü üzere her bir doz için bütün deformasyonlarda benzer davranış elde edilmiştir. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki kısmında değerlendirmeler en yüksek gerinim olan %50 deformasyon için yapılmıştır.





Şekil 4.36. 0-80 kGy doz aralığında ışınlanmış PVMQ elastomerlerinin %10, %20, %30, %40 ve %50 deformasyondaki histerisis eğrileri

İyonlaştırıcı radyasyonun PVMQ elastomerinin gerilim gevşemesi üzerindeki etkisini daha iyi anlayabilmek için %50 deformasyon, ışınlama dozu ve döngü sayısına bağlı olarak maksimum gerilim değerinin değişimi incelenmiştir. Maksimum gerilim değerinin doza ve döngü sayısına bağlı değişimi **Şekil 4.37.**'de verilmiştir.



Şekil 4.37. 0-80 kGy doz aralığında ışınlanmış PVMQ elastomerlerinin maksimum kuvvet değerleri

Şekil 4.37.'den görüldüğü üzere sadece termal olarak çapraz bağlanmış ve ışınlanmamış olan PVMQ elastomerinin maksimum kuvvet değeri ışınlanmış elastomerden daha düşüktür. Işınlama ile maksimum kuvvet değeri arttığı absorbe edilen dozun artmasıyla sürekli artış gösterdiği görülmüştür. Işınlanmamış PVMQ elastomeri için ilk döngüdeki maksimum kuvvet değeri 4,07 MPa'dan en yüksek doz olan 80 kGy ışınlama sonucunda 5,55 MPa'a yükselmiştir. Fakat 10 kGy ve 20 kGy ışınlanmış olan PVMQ elastomerlerini karşılaştırdığımızda 10 kGy ait maksimum kuvvet değerinin 20 kGy'den az da olsa daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum muhtemelen 10 kGy ışınlamada özellikle elastomer yüzeyinde çapraz bağlanma reaksiyonlarının daha baskın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca her doz değeri için maksimum kuvvet değerinin ilk döngüde en yüksek olduğu, daha sonraki döngülerde ise azaldığı görülmektedir. Her bir ışınlama dozu için maksimum kuvvet değeri 4. Döngüye kadar dramatik bir şekilde azalmakta iken devam eden döngülerde değişim hızı azalmakta ve neredeyse dengeye ulaşmaktadır. Bu durumun nedeni 4. döngüden sonra viskoz kısmın tamamen akmasından ve elastik kısmın baskın hale gelmesinden dolayı malzeme deformasyon açısından kararlı hal almaktadır.

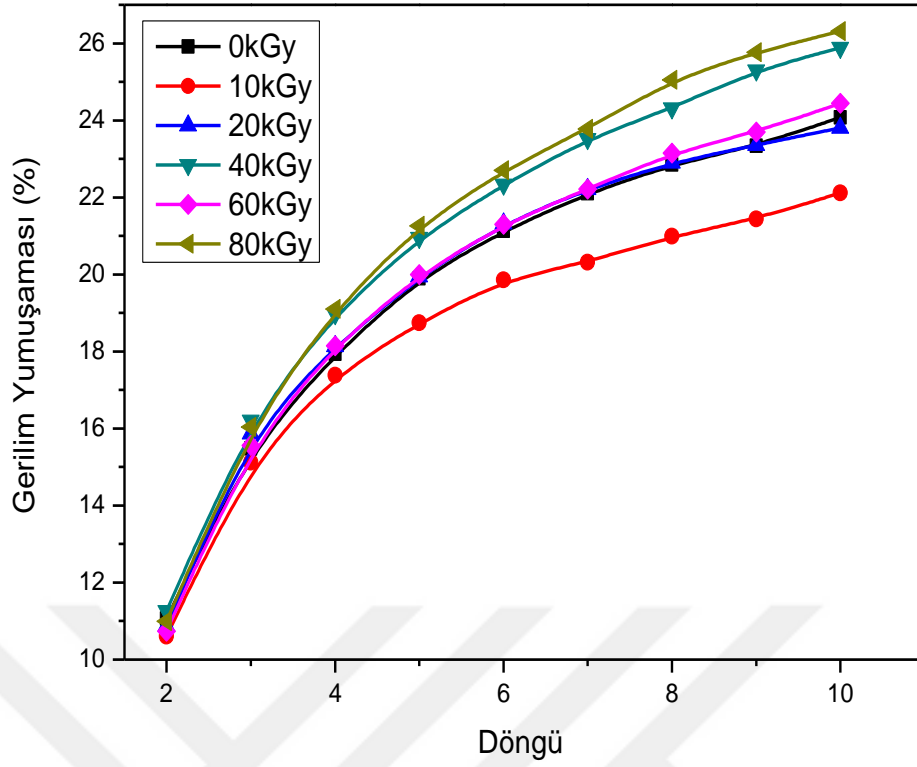
Tezin ilk kısmında mekanik özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiş olan VMQ elastomer sistemi ile PVMQ elastomerini kıyasladığımızda ise ışınlanmamış VMQ elastomerinin ilk döngüdeki maksimum kuvvet değeri 2,03 MPa iken PVMQ elastomeri için bu değer 4,07 MPa'dır. 80 kGy ışınlanma sonucunda ise VMQ elastomerinin maksimum kuvvet değeri ilk döngüde 4,10 MPa, PVMQ elastomerinin maksimum kuvvet değeri 5,55 MPa'dır. PVMQ elastomerinin daha yüksek kuvvet değerine sahip olmasının nedeni daha öncede belirtildiği gibi daha yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.38.'de ışınlanmış ve ışınlanmamış PVMQ elastomerlerinin gerilim yumuşaması değerinin yüzde değişimi gösterilmektedir. **Şekil 4.38.**'den de görülebileceği gibi, 10 kGy ışınlama sonunda gerilim yumuşaması değerinde bir azalma meydana gelmektedir. Işınlama dozunun 10 kGy'den 20 kGy çıkması sonucunda ise gerilim yumuşaması değeri yeniden yükselmektedir. Daha sonrasında ise artan absorbe edilen doz miktarı ile birlikte gerilim yumuşaması değeri artmakta ve en yüksek doz olan 80 kGy için en yüksek değer elde edilmiştir. 10 kGy ışınlama sonunda azalmanın muhtemel nedeni özellikle elastomer yüzeyinde çapraz bağlanma reaksiyonlarının baskın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Işınlama dozunun artmasıyla gerilim yumuşama davranışının

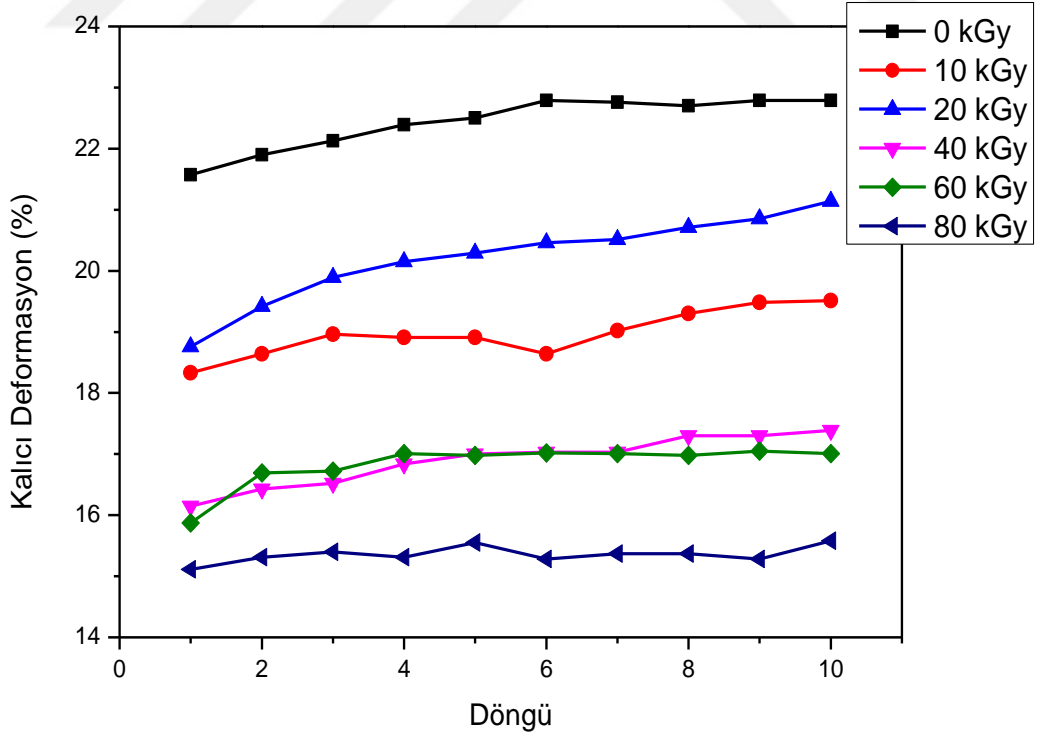
artmasının da çapraz bağlanmanın yanı sıra zincir kesilme reaksiyonlarının da gerçekleşmesinden kaynaklanabilir.

PVMQ elastomerinin gerilim gevşemesi davranışı VMQ elastomeri ile gerilim gevşemesi davranışı karşılaştırıldığında iki elastomer sistemi birbirinden farklı bir davranış sergilediği görülmüştür. VMQ elastomeri için artan doz miktarıyla gerilim yumuşaması değeri azalmaktadır. PVMQ elastomerinde ise tam tersine artan doz miktarı ile gerilim yumuşaması değeri artmaktadır. Ayrıca VMQ elastomer sisteminde her bir doz miktarı için 5. Döngüden sonra gerilim yumuşaması değeri dengeye ulaşırken, PVMQ elastomerinde her doz için değer artmaya devam etmektedir. Bu da bize her bir döngüde PVMQ elastomerinde zincir kırılma reaksiyonlarının hala devam ettiğini göstermektedir.

Gerilim gevşemesi durumunun elastomerik malzemeler üzerindeki önemli etkilerinden biri kalıcı deformasyon denilen (residual deformation) durumudur. Kalıcı deformasyon malzemeye uygulanan stres ortadan kalktığında malzemede meydana gelen ve tersinir olmayan plastik deformasyon olarak da bilinir. Sıkıştırma testleri sonucunda elde edilen eğriler değerlendirilerek PVMQ elastomerler için kalıcı deformasyon değişimi **Şekil 4.39.**'da gösterilmiştir. **Şekil 4.39.**'dan da görülebileceği gibi absorbe edilen doz miktarının artmasıyla kalıcı deformasyon azalmıştır. Fakat yine 10 kGy ışınlanmış olan örneğin kalıcı deformasyon değeri 20 kGy ışınlanmış olan örnekten daha düşük çıkmıştır. Bu durumun yukarı da bahsi geçen elastomer yüzeyinde çapraz bağ reaksiyonlarının baskın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.38. 0-80 kGy doz aralığında ışınlanmış PVMQ elastomerlerinin gerilim yumuşaması değerleri

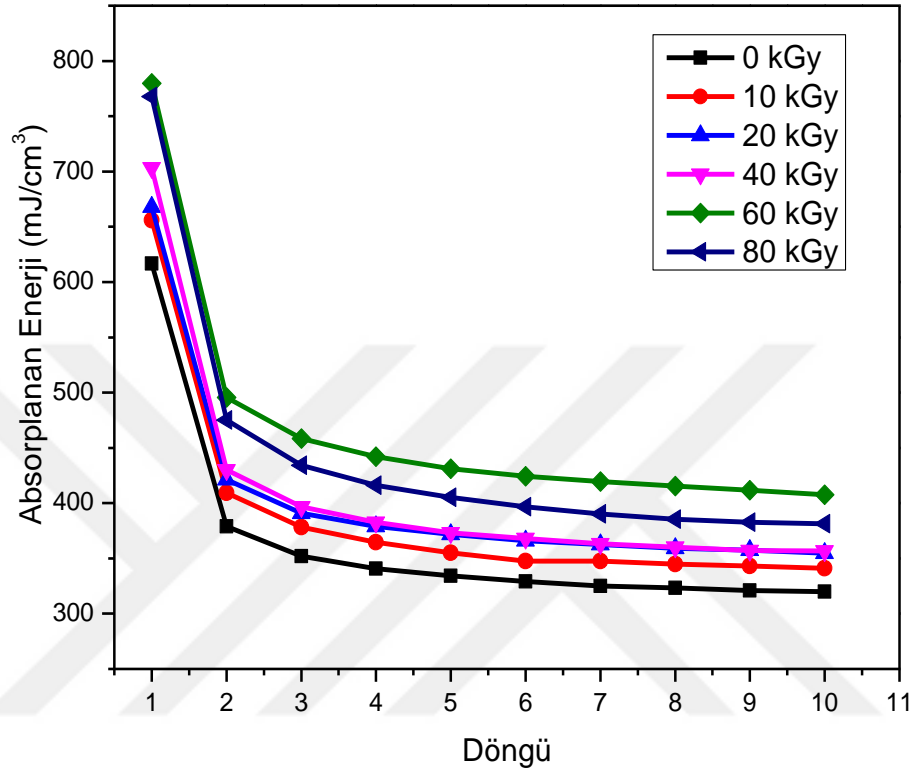


Şekil 4.39. 0-80 kGy doz aralığında ışınlanmış PVMQ elastomerlerinin kalıcı deformasyon değerleri

Döngülü sıkıştırma eğrilerinin değerlendirilmesi sonucu elde edilen bir diğer parametere de ise histerisis kaybı (hysteresis loss) değeridir. Histerisis kaybı dediğimiz değer belirli bir gerinim altında malzeme tarafından absorbe edilen enerji veya malzemenin iç sürtünmesi hakkında bilgi veren faktördür. Histerisis kaybı değeri Origin Lab programı kullanılarak hesaplanmıştır ve histerisis eğrilerinin ileri ve geri yöndeki eğrileri arasında kalan alan hesaplanıp elastomerin hacmine bölünerek birim hacim başına absorplanan enerji hesaplanmıştır. **Şekil 4.40.**'dan görülebileceği gibi, elastomer tarafından absorbe edilen enerji miktarı 60 kGy ışınlama dozuna kadar artmakta, 80 kGy çıkıldığında ise bir miktar azalmaktadır. Bu azalışın nedeninin 80 kGy çıkıldığında çapraz bağlanma reaksiyonlarının yanı sıra zincir kesilme reaksiyonlarının etkinliğinin artmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Her bir doz değeri kendi içerisinde değerlendirildiğinde ise maksimum absorbe edilen enerji ilk döngüde gözlenmiştir. İlk döngüden sonra hızlı bir şekilde azalmış 7. Döngüden sonra da neredeyse dengeye ulaşmıştır. Bu azalışın nedeni Mullins etkisinden kaynaklanmaktadır. Elastomerik malzeme ilk deformasyonun etkisi ile birlikte en yüksek kalıcı deformasyona uğramış ve silikon içerisinde bulunan zincir içi bağlar kopmuş veya zincirler akmıştır. Bu da malzeme tarafından daha fazla enerji tüketimine neden olmuştur ve malzemenin iç sürtünmesi dolayısıyla da histerisis kaybı artmıştır [72–74]. Artan doz miktarı ile birlikte ise histerisis kaybı artmaktadır çünkü çapraz bağ yoğunluğunun artışı viskoz kısmı azaltarak malzemenin iç sürtünmesinin artmasına neden olmaktadır.

Tez çalışmasının ilk kısmında özellikleri incelenmiş olan VMQ elastomer ile kıyaslama yapıldığında ise iki elastomer sistemi için ışınlama dozunun artmasıyla absorplanan enerji değerinde benzer bir artış davranışı görülmüştür. Fakat PVMQ elastomerinde absorplanan enerji VMQ elastomerine göre bütün dozlar için biraz daha yüksektir. Bu durumun sebebi aslında Mullins etkisinden kaynaklanmaktadır. Tez çalışmasının **Bölüm 2.10.** kısmında Mullins etkisi detaylı bir şekilde açıklanmıştır ve literatürden elde edilen bilgiler doğrultusunda görülmüştür ki döngülü sıkıştırma testlerinde ilk döngüde en yüksek enerji absorpsiyon değerinin elde edilmesinin nedeni, sıkıştırmanın etkisi ile birlikte viskoz kısmın akması, iç sürtünmenin artması, zincirlerin kırılması ve tüm bu etkilere bağlı olarak enerji açığa çıkmasıdır [39,40]. Laboratuvarımızda daha önce yürütülmüş olan çalışmalarda görülmüştür ki PVMQ silikonu VMQ silikonuna oranla daha yüksek çapraz bağ yapma kapasitesine sahiptir [69]. Tüm bu nedenlerden dolayı PVMQ elastomerinin çapraz bağ yoğunluğunun VMQ'dan daha yüksek olmasına bağlı

olarak daha az viskoz kısma sahiptir ve sıkışma sırasında daha fazla zincir kırılması gerçekleşmekte ve malzemenin iç sürtünmesi daha çok artmaktadır. Buna bağlı olarak da açığa çıkan enerji miktarı artmaktadır.



Şekil 4.40. 0-80 kGy doz aralığında ışınlanmış PVMQ elastomerlerinin enerji absorpsiyon değerleri

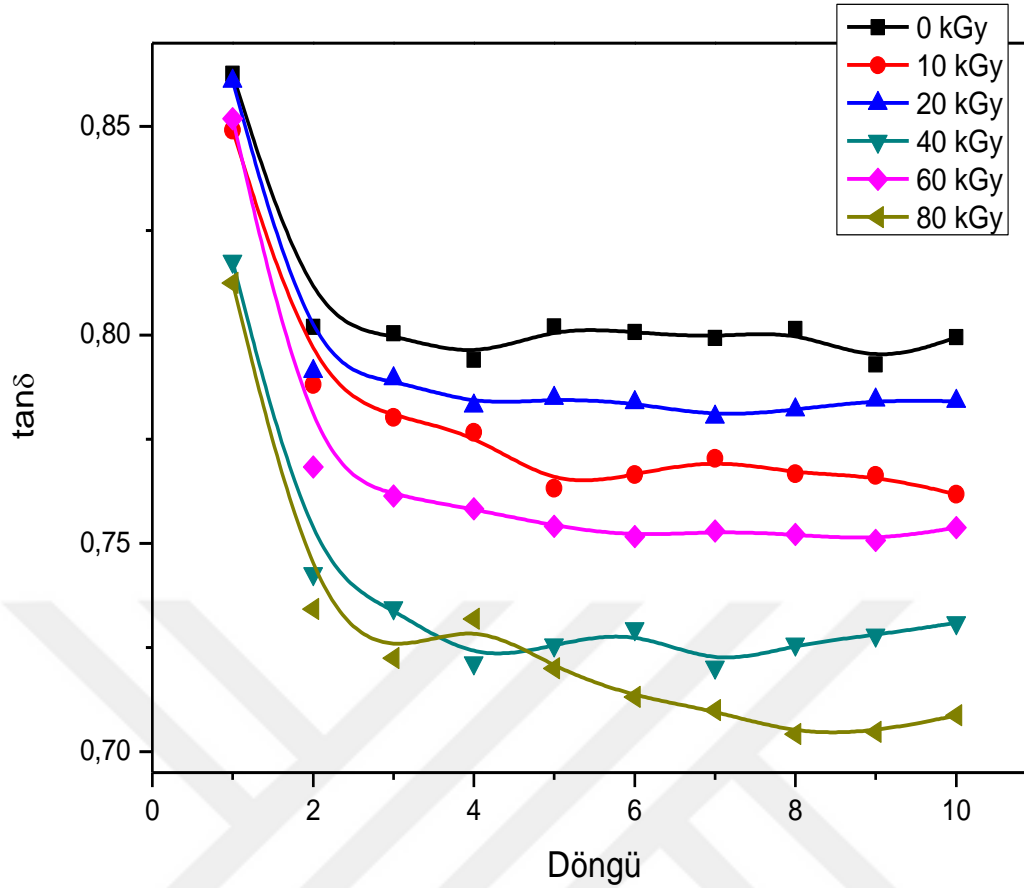
Bu tez çalışmasının ana amaçlarından biri de hazırlanmış olan elastomer sistemlerinin enerji sönümleme kapasitesinin belirlenmesidir çünkü silikon elastomerlerin en yaygın kullanıldığı alanlardan biri de titreşim sönümleyici izolatör sistemleridir. Hazırlanmış olan bir malzemenin enerji sönümleme kapasitesini ortaya koyan parametere de sönümleme faktörü ($\tan \delta$) değeridir. Döngülu sıkıştırma eğrilerini değerlendirerek de sönümleme faktörünü yani bağıl histerisis değerini hesaplamak mümkündür.

Bağıl histerisis kaybı yani $\tan \delta$, aşağıda verilmiş olan denklem kullanılarak hesaplanmıştır. Bu denklemde $E_i(\epsilon)$ her bir döngü için ileri ve geri yönlü eğri arasında kalan alanı temsil ederken, $W_i(\epsilon)$ ise ileri yönlü eğri altında kalan alanı temsil etmektedir.

$$\text{Bağıl histerisis Kaybı} = \tan \delta = \frac{E_i(\epsilon)}{W_i(\epsilon)}$$

Şekil 4.41.'de PVMQ elastomeri için $\tan \delta$ değerinin absorplanan doza ve döngü sayısına bağlı değişimi verilmiştir ve şekilden de görüldüğü gibi PVMQ elastomer için en yüksek $\tan \delta$ değeri ışınlanmamış örnek için elde edilmiş ışınlama dozunun artması ile birlikte $\tan \delta$ değeri de azalmıştır ve genel olarak her bir doz için dördüncü döngüden sonra dengeye ulaşma söz konusudur. Tez çalışmasının ilk kısmında özellikleri incelenmiş olan ışınlanmamış VMQ elastomerde ilk döngüden sonra $\tan \delta$ değeri çok küçük bir artış ile 0,86'dan 0,87'ye yükselip sonra dengeye ulaşırken, ışınlanmış örneklerin hepsinde ilk döngüden sonra dramatik bir düşüş ve genel olarak üçüncü döngüden sonra da bir dengeye ulaşma durumu söz konusuydu. Bu azalmanın nedeni ışınlama sonucunda çapraz bağ yoğunluğundaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. Çapraz bağlanmanın artması ile malzemenin elastikiyeti artmakta ve viskoz kısmı azalmaktadır ve buna bağlı olarak da enerji sönümle kapasitesinin düşmesi kaçınılmazdır. VMQ ve PVMQ elastomeri arasında detaylı karşılaştırma yapıldığında statik koşullarda ilk döngü değerleri için $\tan \delta$ değeri VMQ'da 0,80 ile 0,84 aralığında, PVMQ'da 0,82 ile 0,87 aralığında değişmektedir. Bu sonuçlar bize; PVMQ elastomerinin enerji sönümleme kapasitesi VMQ'dan biraz daha yüksek olsada aslında her iki sistemin de ışınlama sonucunda hala aktif bir sönümleme malzemesi olarak kullanılmasının mümkün olduğunu göstermektedir.

Bu sonuçlara göre hazırlanan Pt ile kürleştirilmiş silikon elastomerlerin nükleer reaktörler veya aviyonik sistemler gibi iyonlaştırıcı ışınlara maruz kalacağı farklı alanlarda kullanımı söz konusu olduğunda, uzun süreli kullanım durumunda, enerji sönümleme kapasitesinde meydana gelecek olan değişikliklerin, kullanılan malzemenin performansı üzerindeki etkisi dikkate alınmalıdır.



Şekil 4.41. 0-80 kGy doz aralığında ışınlanmış PVMQ elastomerlerinin tan δ değerleri

4.7.5. İyonlaştırıcı Radyasyonun Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerin Dinamik Mekanik Özelliklerine Etkisi

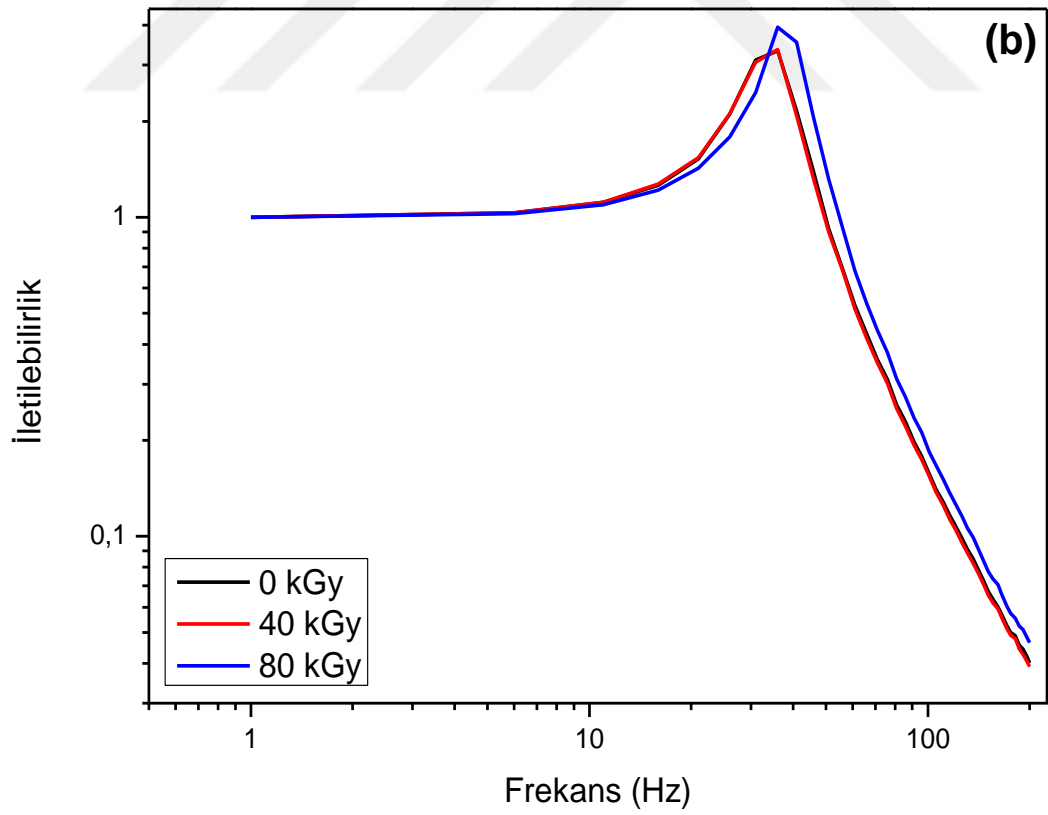
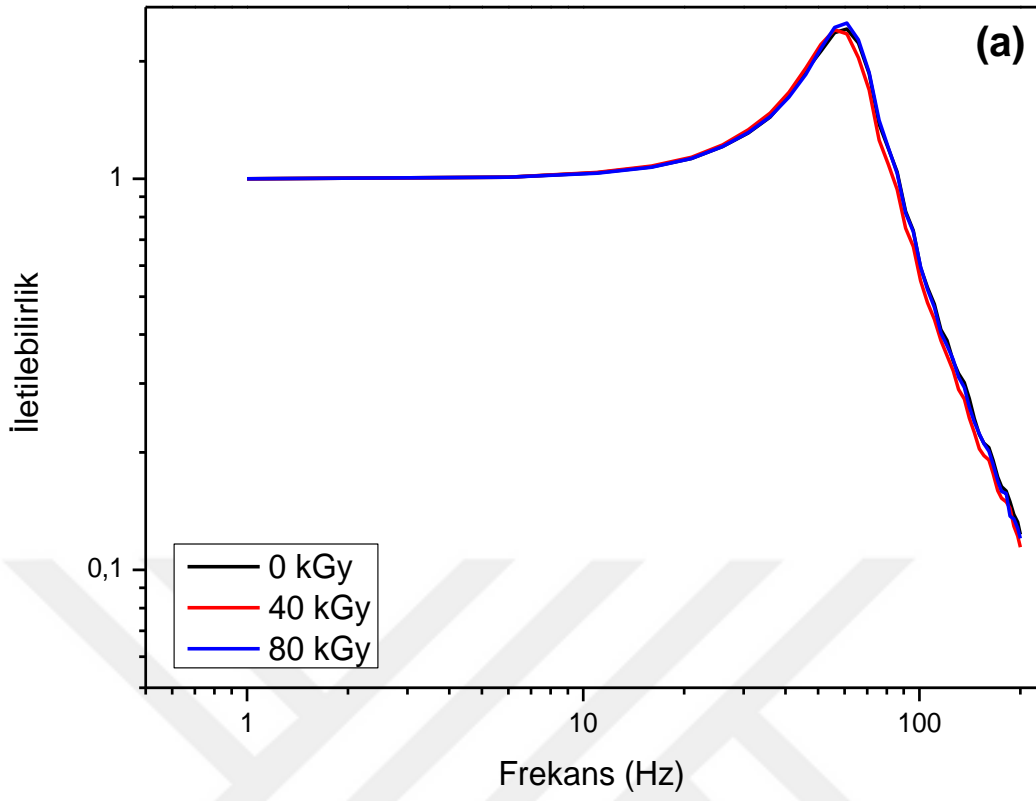
Bir önceki bölümde platin katalizör sistemi ile hazırlanmış ve iyonlaştırıcı radyasyonla etkileştirilmiş olan PVMQ elastomerinin mekanik özellikleri statik koşullarda incelenmiştir. Hazırlanmış olan PVMQ elastomer sisteminin titreşim sönümleyici malzeme olarak ileride kullanılması hedeflendiğinden, dinamik koşullarda da mekanik özelliklerindeki değişimin incelenmesi önem arz etmektedir. Literatürden bilindiği üzere silikon elastomerler viskoelastik bir yapıya sahiptirler. Yani bünyelerinde hem viskoz hem de elastik kısmı aynı anda bulundurulur ve bu sayede titreşim sönümleyici olarak yaygın bir şekilde kullanılırlar. Elastomer Test Sistemi (ETS) de bize malzemelerin bu viskoelastik davranışı ile ilgili detaylı bilgi vermektedir. ETS kullanılarak tanelta (damping), elastomerin enerji sönümlenmeye başladığı frekans değeri ve doğal frekans değeri gibi dinamik-mekanik özellikler belirlenmiştir. Bununla birlikte, sönümleme kapasitesindeki değişimin bir diğer göstergesi iletilebilirlik (transmisibility) ve sertliğin

bir göstergesi olan direngenlik değerinin frekansa bağlı değişimi detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Bir malzemenin etkili bir titreşim sönümlene kapasitesine sahip olup olmadığını görmek için tandelta ya da kayıp tanjantı olarak da bilinen değeri belirlenir. Kayıp tanjantı ($\tan\delta$), kayıp modülünün (loss modulus) depolama modülüne (storage modulus) oranına eşittir ve yüksek $\tan\delta$ değeri yüksek sönümlene kapasitesi anlamına gelir.

Yukarıda belirtildiği gibi sönümlene kapasitesindeki değişimin bir diğer göstergesi iletilebilirlik (transmissibility) dir. Sisteme giren enerjinin sistemden gelen enerjiye oranı olarak da tanımlanır. Eğer rezonans halindeyken iletilebilirlik azalırsa, sistemin enerji sönümlene kapasitesi artar [71,78] .

PVMQ elastomerin sönümlene (damping) özelliklerini ve bu özelliklerin radyasyon ile değişimini ortaya koymak amacıyla iletilebilirlik (Tr) ve $\tan\delta$ değerleri belirlenmiş ve yine VMQ elastomer sisteminde olduğu gibi, PVMQ elastomerler sistemi için de havacılık uzay, savunma sanayi uygulama alanları gibi özel amaçlar için kullanılması hedeflendiğinden ve bu uygulama alanlarında uç koşullarla karşılaşma olasılığı yüksek olması sebebiyle -40 ve 70 °C'de ölçümler gerçekteştirilmiştir. Elastomerlerin iletilebilirliklerinin frekansla değişimi aşağıda verilmiştir. (şekil 4.42.)



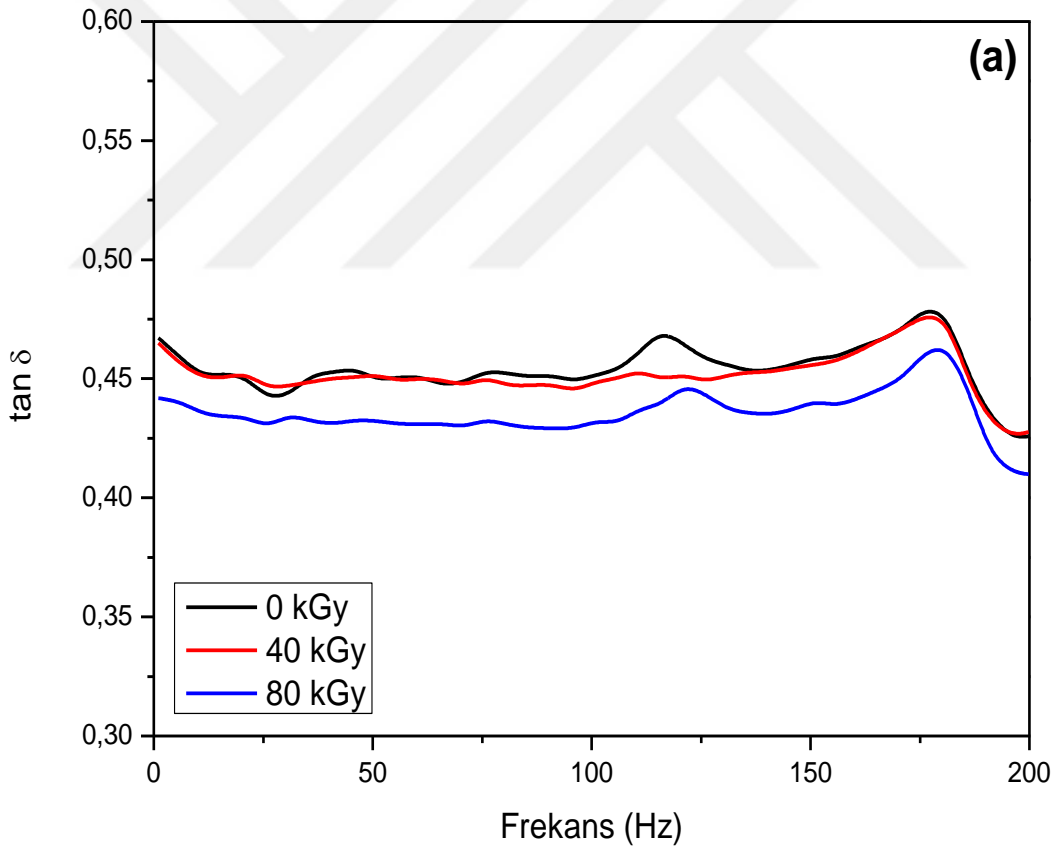
Şekil 4.42. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış PVMQ elastomerin iletilebilirlik değerinin frekans ile değişimi a) -40 and b) +70 °C

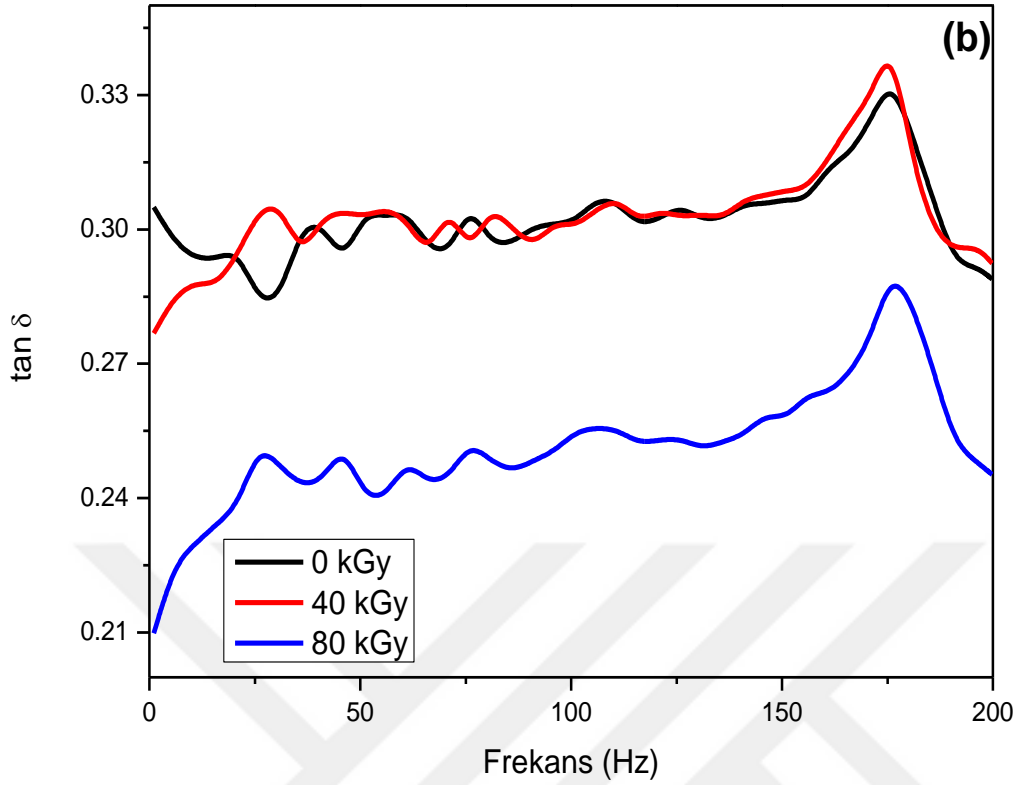
Sisteme dışarıdan bir etki uygulandığında ve bu etki frekansı doğal frekansa eşit olduğu durumda sistem rezonansa çalışır ve iletilebilirlik değeri sonsuza gider. Sistem rezonans haldeyken iletilebilirlik değerinin azalması, sönümlenme kapasitesinin artmasına neden olur. Frekansa karşı iletilebilirlik grafiğinin pik yaptığı nokta da bize sistemin doğal frekansını verir [79]. Aynı zamanda iletilebilirlik değerinin 1'e eşit olduğu ve f_d/f_n değerininin $\sqrt{2}$ 'ye eşit olduğu frekans da geçiş frekansıdır (crossover frequency) ve geçiş frekansının üstünde kalan bölge izolasyon bölgesi olarak isimlendirilir [71]. İzolasyon bölgesinde, iletilebilirlik 1'den küçüktür ve bir elastomerik sistem sönümlenme malzemesi olarak kullanılacaksa, sistem doğal frekansının üzerinde çalışmalıdır. Bu nedenle, elastomerlerin doğal frekansının belirlenmesi, bir titreşim sönümlenme malzemesi tasarlanacaksa önem arz etmektedir. **Şekil 4.42.**'de gösterildiği gibi, -40 °C'de ışınlanmamış PVMQ elastomerinin doğal frekansı 60 Hz iken, bu değer +70 °C'de 41 Hz'dir. Sıcaklıktaki artışla birlikte, ışınlanmamış PVMQ elastomerinin doğal frekansı yaklaşık olarak 20 Hz azalmıştır. Bu azalmanın nedeni, sıcaklık artışıyla sistemdeki kısmi yumuşamadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Işınlamanın etkisini değerlendirecek olursak -40 °C'de ışınlama ile birlikte doğal frekans değerinde herhangi bir değişim olmamıştır ve iletilebilirlik değerleri de neredeyse aynıdır. 70 °C'de PVMQ elastomerine ait iletilebilirlik grafikleri değerlendirildiğinde ise ışınlama ile birlikte yine doğal frekans değerinde herhangi bir değişim söz konusu değildir fakat 80 kGy çıkıldığında iletilebilirlik değeri bir miktar artmıştır.

Daha önce tüm detayları ile açıklandığı gibi elastomerlerin sönümlenme özelliklerini ortaya koyan başka kritik bir parametre de tan delta yani kayıp tanjant değeridir. **Şekil 4.43.**'de PVMQ elastomerinin tan delta değerinin değişimi -40 ve 70 °C'de frekansa bağlı olarak verilmiştir. Her iki sıcaklık değeri için de tan delta değişimine bakıldığında ışınlanmamış PVMQ elastomer ve 40 kGy ışınlanmış örnek için tan delta değerleri birbirine oldukça yakındır fakat 80 kGy ışınlama sonunda her iki sıcaklık için tan delta değeri azalmaktadır. Bu azalmanın nedeni, elastomer sisteminin çapraz bağ yoğunluğunun iyonlaştırıcı radyasyonla birlikte artması nedeniyle elastik veya depolama modülünün artması ya da viskoz veya kayıp modülünün azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sıcaklığın etkisi incelendiğinde ise, sıcaklık artışı ile tan delta değerinde azalma olduğu görülmektedir.

Her iki sıcaklık değeri için de $\tan\delta$ frekansa karşı değişimine bakıldığında 150-200 Hz aralığında bir pik noktası görülmektedir. Işınlanmamış PVMQ örneği için -40 °C'de 177

Hz'de 0,48 olan $\tan \delta$, 70 °C'ye çıkıldığında 0,33'e düşmüştür. 40 kGy ışınlanmış örnek içinde -40 °C'deki $\tan \delta$ değeri 0,48'den, 70 °C'ye çıkıldığında 0,34'e, 80 kGy ışınlanın sonucunda ise sıcaklık artışı ile birlikte 0,46'dan, 0,29'a düşmüştür. Her bir doz için sıcaklık artışı ile $\tan \delta$ değerinde azalış olmasının nedeni, PVMQ silikonda zincir hareketliliğinin artmasından ve malzemede yumuşama meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde her bir doz ve her bir sıcaklık için 150–200 Hz aralığında gözlemlenen tepe noktasının PVMQ elastomerinin bu frekans aralıklarında biraz daha etkin bir sönümlenme malzemesi olarak kullanılabilceğini göstermektedir. Ayrıca -40 °C'de 120 Hz civarında ikinci bir pik noktası görülmektedir. Bu da bize PVMQ elastomerinin düşük sıcaklıkta farklı frekans aralıklarında etkili bir sönümlenme malzemesi olarak kullanılabilceğini açık bir şekilde göstermektedir.



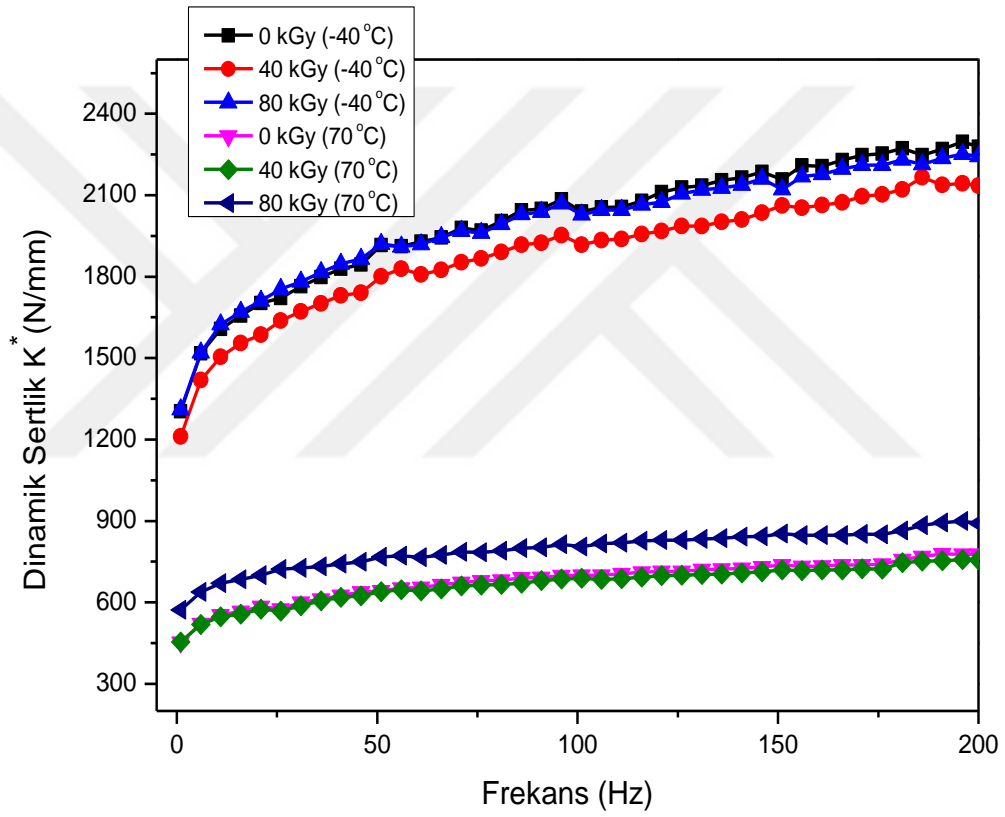


Şekil 4.43. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış PVMQ elastomerin $\tan \delta$ değerinin frekans ile değişimi a) -40 and b) +70 oC

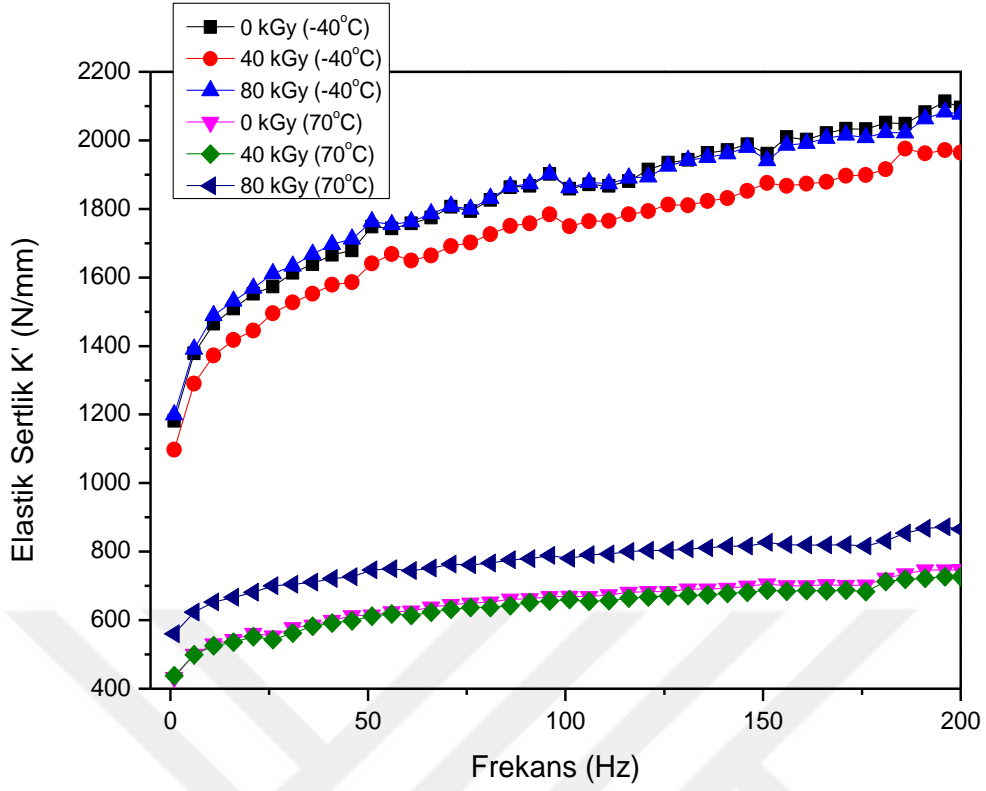
PVMQ elastomerin dinamik koşullardaki enerji sönümlene kapasitesindeki değişimi daha iyi anlayabilmek için ETS cihazı kullanılarak dinamik sertlik değerinin frekansa bağlı değişimi incelenmiş ve sonuçlar **Şekil 4.44.**'de verilmiştir. Sıcaklık etkisi değerlendirildiğinde, sıcaklık artışı ile birlikte dinamik sertlik değerinde azalma meydana gelmektedir ve bunun nedeni malzemedeki yumuşamadan kaynaklanmaktadır. Her sıcaklık kendi içerisinde değerlendirilip ışınlanmanın etkisi incelendiğinde ise -40 °C'de ışınlanmamış PVMQ ve 80 kGy ışınlanmış örnek için neredeyse aynı değer elde edilirken, 40 kGy ışınlanmış örneğin dinamik sertlik değerinde bir miktar azalma meydana gelmiştir. 70 °C'ye çıkıldığında ise en yüksek dinamik sertlik değeri 80 kGy ışınlanmış PVMQ örneğine aitken, ışınlanmamış ve 40 kGy ışınlanmış örnek için hemen hemen aynı değer elde edilmiştir.

Bölüm 4.4.5. 'de de açıklandığı gibi $\tan \delta$ viskoz modülün ya da viskoz sertliğin (K'') elastik modüle ya da elastik sertliğe (K') oranına eşittir. Bu nedenle $\tan \delta$ değerindeki değişimi daha iyi anlayabilmek için ETS cihazı kullanılarak K' ve K'' değerindeki değişim sıcaklığa ve frekansa bağlı olarak ışınlanmamış ve 40 ve 80 kGy ışınlanmış örnekler için

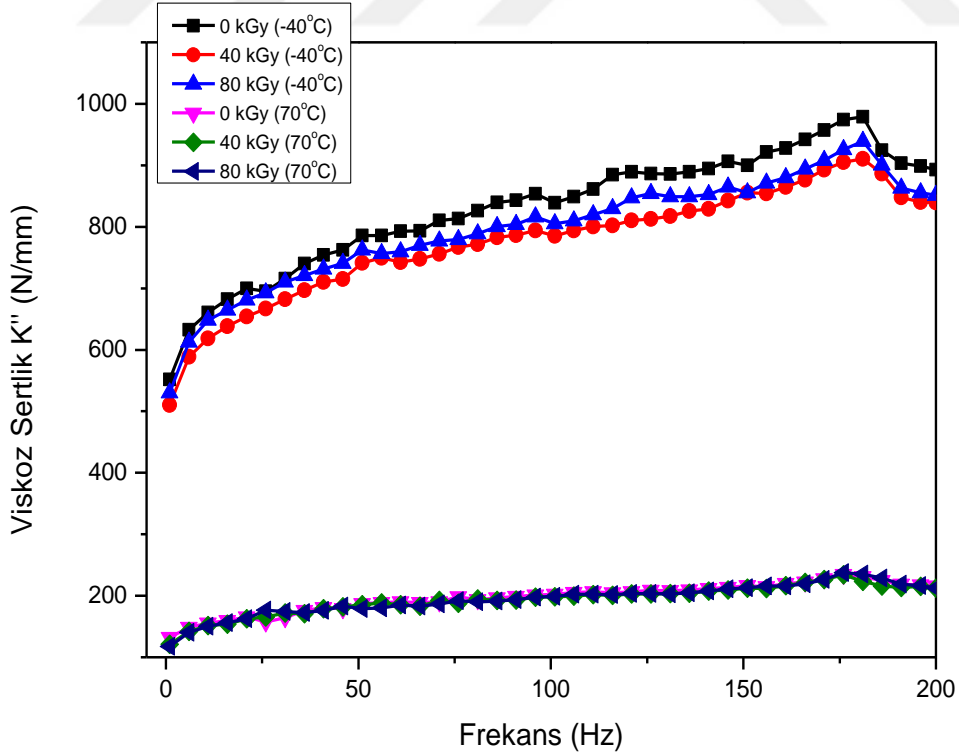
incelenmiştir (Şekil 4.45.-46.). Elastik sertlik (K') $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ışınlamamış ve 80 kGy ışınlanmış PVMQ elastomeri için neredeyse aynıdır fakat 40 kGy ışınlanmış örnek için bir miktar azalma göstermiştir. $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkıldığında ise elastik sertlik değeri 80 kGy ışınlanmış PVMQ elastomeri için en yüksek değere sahip iken ışınlanmamış ve 40 kGy ışınlanmış örnek için hemen hemen aynıdır. Viskoz sertlik değerindeki değişime baktığımızda ise $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ışınlanmamış PVMQ elastomeri için en yüksek değere sahiptir, 80 kGy'ye çıkıldığında biraz azalmakta en düşük değere ise 40 kGy ışınlamış örnek için elde edilmiştir. Fakat sıcaklığın $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkması ile birlikte ışınlanmamış ve tüm ışınlanmış örnekler için aynı değer elde edilmiştir.



Şekil 4.44. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış PVMQ elastomerin dinamik sertlik değerinin frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 4.45. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış PVMQ elastomerin elastik sertlik değerinin frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimi



Şekil 4.46. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış PVMQ elastomerin viskoz sertlik değerinin frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimi

Tüm bu dinamik mekanik sonuçlar **Bölüm 4.4.5.**'te dinamik mekanik özellikleri incelenmiş olan VMQ elastomer ile karşılaştırılacak olursa ve her iki elastomer sistemi içinde tanδ değerinin frekansa bağlı değişimine bakıldığında en etkin sönümle frekans aralığı 150-200 Hz olduğu görülmüştür. Her iki elastomer sistemi için de sıcaklığın artması ile birlikte tanδ değeri azalmaktadır. Bunun nedeni sıcaklık artışı ile birlikte malzemede zincir hareketliliğinin artması ve malzemede yumuşama meydana gelmesidir. Dinamik sertlikteki azalış da zaten malzemede meydana gelen yumuşamayı göstermektedir. Işınlamanın tanδ değeri üzerindeki etkisini karşılaştıracak olursak her iki sıcaklık için de hem VMQ hem de PVMQ elastomerinin tanδ değeri çapraz bağ yoğunluğu artışından kaynaklı olarak azalmıştır. Her iki elastomer sistemi için her iki sıcaklık ve tüm absorplanan dozlar için toplu bir karşılaştırma yapılacak olursa -40 °C'de VMQ elastomerinin 150-200 Hz aralığında ışınlanmamış, 40 ve 80 kGy ışınlanmış örnekler için tanδ sırasıyla 0,33, 0,31 ve 0,28 olarak bulunmuştur. 70 °C'de ise VMQ elastomer için bu değer sırası ile 0,29, 0,21 ve 0,21'dir. PVMQ elastomere ait tanδ değerlerine bakacak olursak -40 °C'de ışınlanmamış, 40 ve 80 kGy ışınlanmış örnekler için 150-200 Hz aralığında 0,48, 0,48 ve 0,34 olarak bulunmuştur. 70 °C'ye çıkıldığında ise tanδ ışınlanmamış örnek için 0,33, 40 kGy ışınlanmış örnek için 0,33 ve 80 kGy ışınlanmış örnek için 0,29 olarak bulunmuştur. Tüm bu sonuçlar göstermiştir ki her iki elastomer sistemi için de ışınlama dozunun artması ile birlikte tanδ değeri azalmakta yani sönümlenme kapasitesi düşmektedir. Fakat bu iki elastomer sistemi içerisinde PVMQ elastomerinin enerji sönümlenme kapasitesinin VMQ elastomere göre dinamik koşullarda daha yüksek olduğu bulunmuştur. Frekansa karşı tanδ değişimi grafiğine bakıldığında PVMQ elastomeri için tüm dozlarda -40 °C'de 100-125 Hz ve 150-200 Hz aralığı olmak üzere iki tane pik noktası elde edilmiştir. Bu da bize PVMQ elastomerinin düşük sıcaklıklarda daha geniş bir frekans aralığında etkin bir sönümlenme performansı sergileyeceğini göstermiştir.

Her iki elastomer sistemi içinde ışınlamam ile tan delta değerinde az bir miktar düşüş olsa da, her iki sistem de hala etkin bir sönümlenme malzemesi olarak kullanılabilir durumdadır.

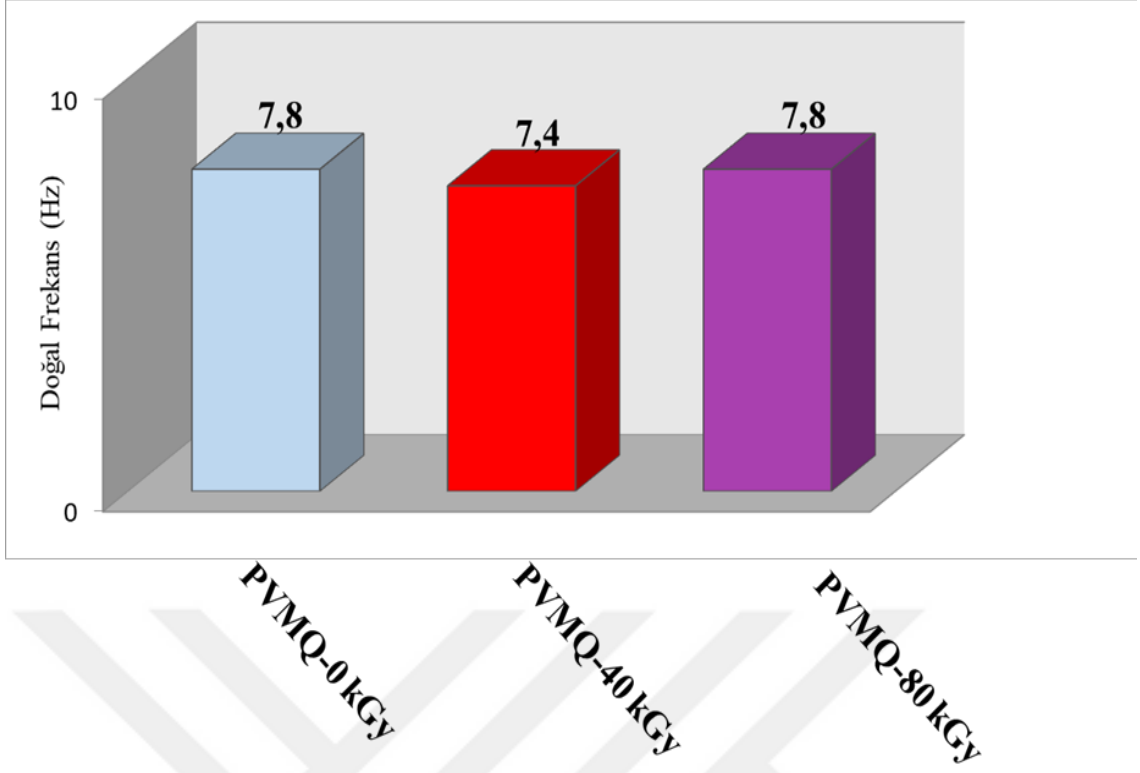
4.7.6. İyonlaştırıcı Radyasyonun Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerin Dinamik Mekanik Özelliklerine Doğal Frekansta Etkisi

Tez çalışmasının 2. bölümünde bu aşamaya kadar olan kısımda iyonlaştırıcı radyasyonun PVMQ elastomerinin mekanik özelliklerini statik ve dinamik koşullarda nasıl değiştirdiği detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu kısımda ise iyonlaştırıcı radyasyonun etkisi ile birlikte PVMQ elastomerinin dinamik mekanik özelliklerinin doğal frekansta nasıl değiştiği araştırılmıştır.

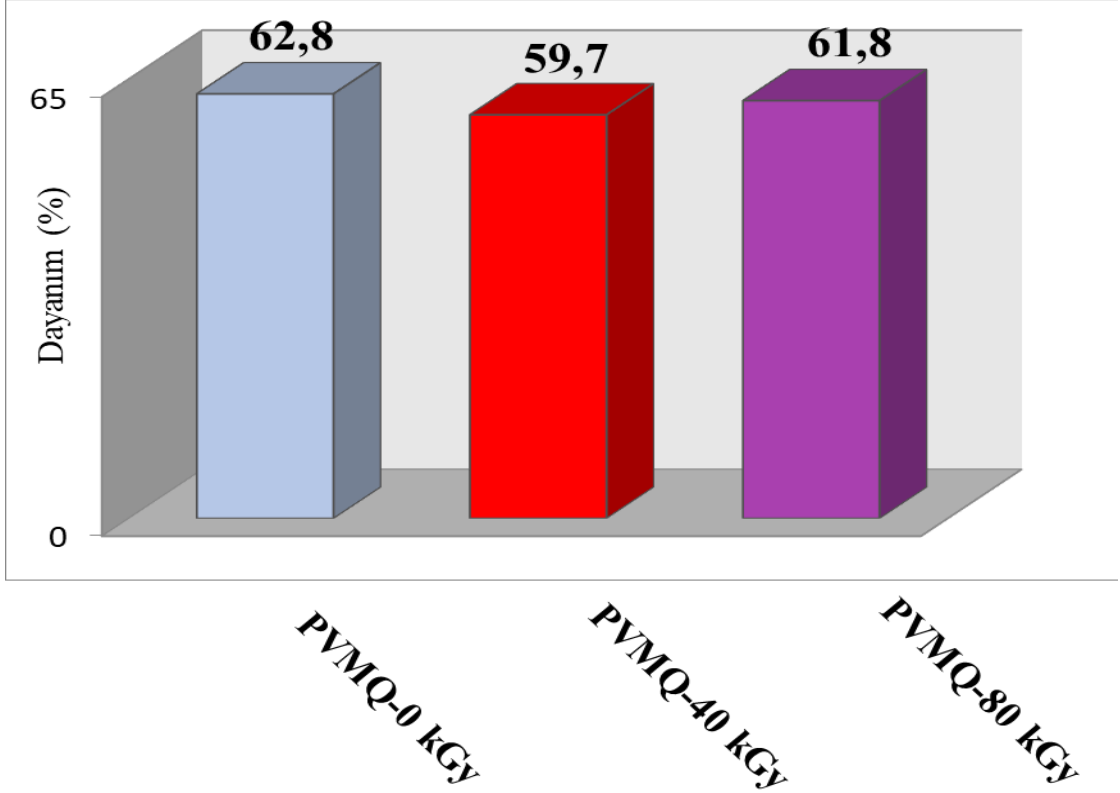
Doğal frekans, başka bir deyişle rezonans frekansı bir sistemin denge halindeyken, bir dış etmen ile rahatsız edilmesi sonucunda doğal olarak salındığı frekanstır. Silikon malzemenin bir yapı içerisinde kullanımı düşünüldüğünde rezonansa girmesi istenilen bir durum değildir çünkü bu rezonansa hali sönümlemeyi olumsuz etkileyerek yapısal arızalara neden olabilir. Bu sebeple rezonans olayından kaçınmak için malzemenin doğal frekansının belirlenmesi önem arz etmektedir.

Bu amaç doğrultusunda hem PVMQ elastomerin doğal frekansını belirlemek hem de doğal frekanstaki sönümleme kapasitesini belirlemek için DMYO sistemi kullanılarak dinamik mekanik testler gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında kullanılan Tavdi DMYO-5 Dinamik Mekanik Yertzley Osilografı sıkıştırma modunda **ASTM D 945-22**'ye göre çalışmaktadır. Testler bu standarda uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.47.'da PVMQ elastomerinin ışınlama ile birlikte doğal frekans değerindeki değişim verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere ışınlanmamış PVMQ elastomerinin doğal frekans değeri 7,8 Hz iken bu değer 40 kGy ve 80 kGy ışınlama sonucunda sırasıyla 7,4 ve 7,8 Hz olarak ölçülmüştür. PVMQ elastomerinin doğal frekansta dayanım değerine bakıldığında ise ışınlanmamış örnek için %62,8, 40 kGy ışınlamanmış örneğin %59,7 ve 80 kGy ışınlanmış örneğin ise %61,8 olarak ölçülmüştür (**Şekil 4.48.**) Tüm bu sonuçlar bize ışınlama ile birlikte PVMQ elastomerinin doğal frekansta sönümleme kapasitesinin çok fazla değişmediğini göstermiştir.

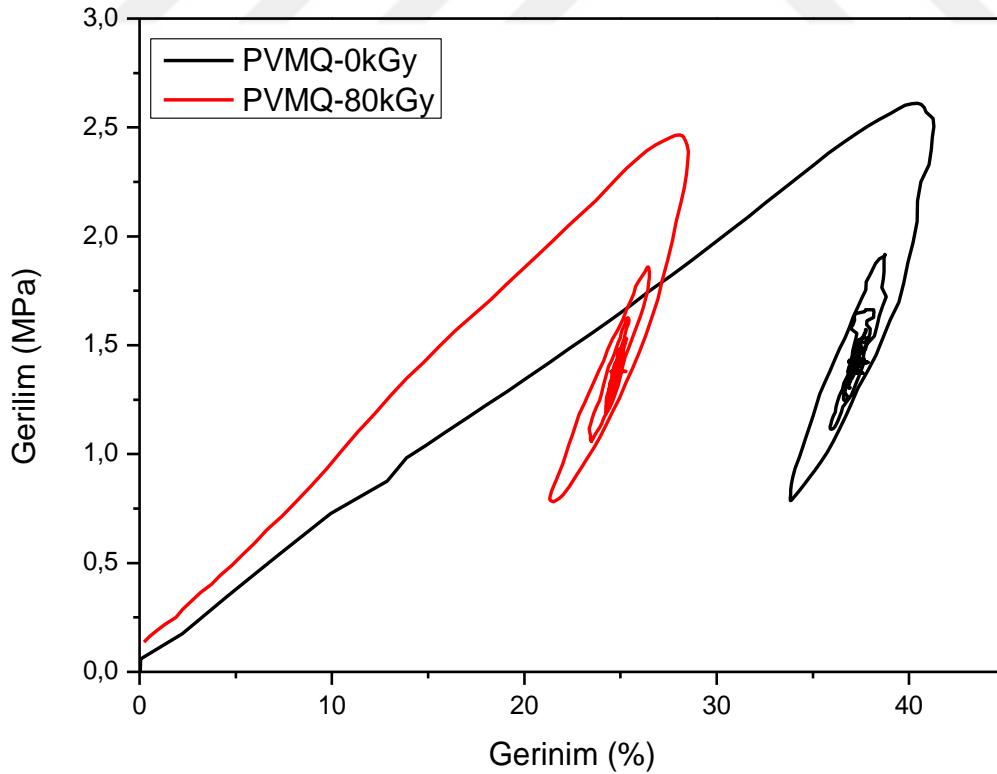


Şekil 4.47. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış PVMQ elastomerin doğal frekans değerleri

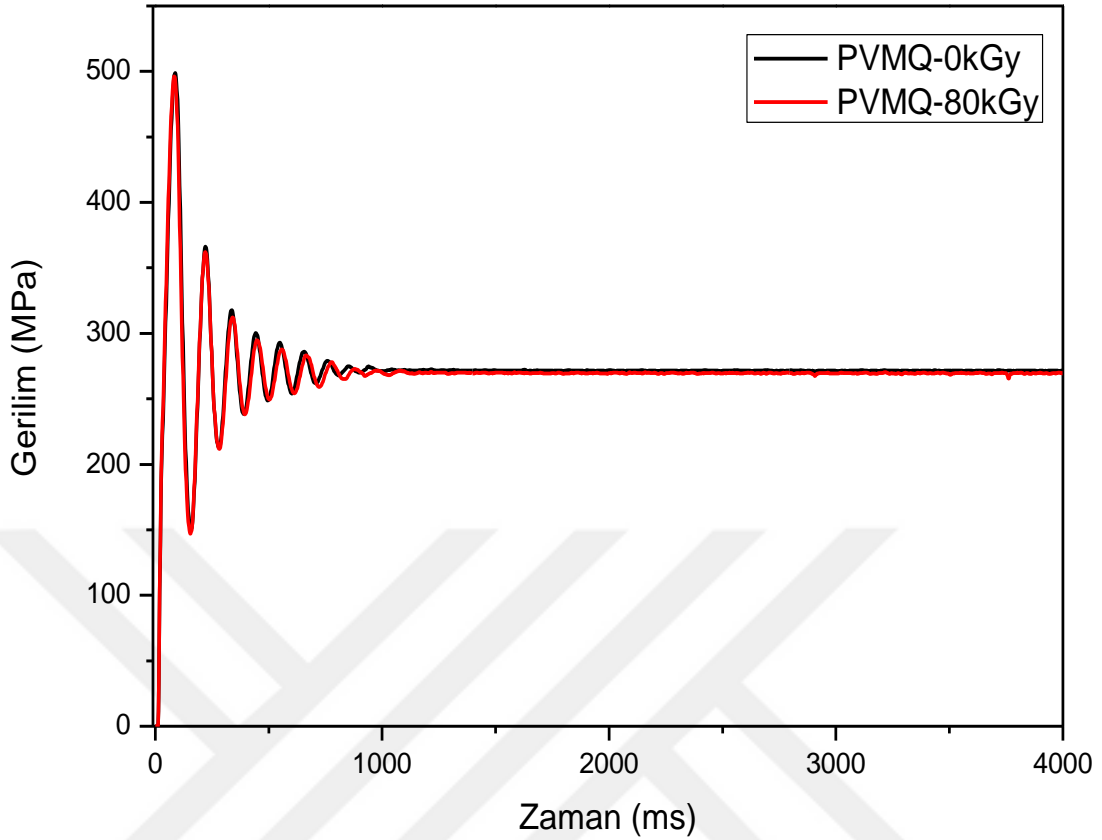


Şekil 4.48. Işınlanmamış ve 40 ve 80 kGy olarak ışınlanmış PVMQ elastomerin dayanım değerleri

PVMQ elastomerinin doğal frekanstaki davranışını daha iyi anlayabilmek için zamana karşı serbest gerilim ve doğal frekansta gerilim gerinim eğrileri verilmiştir (Şekil 4.49-50.). Şekil 4.49.'da, ışınlanmamış ve yüksek doz olarak seçilmiş olan 80 kGy ışınlanmış PVMQ elastomerinin doğal frekanstaki gerilim-gerinim eğrilerini gösterilmektedir. Şekil 4.49.'da görüldüğü gibi PVMQ elastomeri için ışınlama ile birlikte gerinim değeri yani maksimum sıkıştırılabilirliği %40'dan %28'e düşmüştür. Gerilim değeri yani maksimum kuvvet değeri ise 2,62'i MPa'dan 2,42'i MPa düşmüştür, gerilim değerinde gerinim değerinde olduğu kadar yüksek bir azalma söz konusu olmamıştır. Sıkıştırılabilirlik değerinde ışınlama ile birlikte azalma meydana gelmesinin sebebi çapraz bağ yoğunluğu artışı ile birlikte malzemenin sertlik değerinin artmasından kaynaklanmaktadır. Sönümlenme kapasitesindeki değişimi daha iyi anlayabilmek için ise PVMQ elastomerleri için dinamik sıkıştırma modunda DMYO tarafından elde edilen zamana karşı serbest gerilimli salınım eğrileri detaylı şekilde incelenmiştir. Şekil 4.50.'den de görüldüğü üzere PVMQ elastomerlerinin serbest salınım davranışında, absorbe edilen doz miktarının artması ile birlikte serbest salınım sırasındaki kuvvet değerinde bir azalma söz konusu değildir. Bu da PVMQ elastomerinin sönümlenme özelliklerinin doğal frekansta ışınlama ile birlikte önemli bir değişiminin yaşamadığını göstermektedir.



Şekil 4.49. Işınlanmamış ve 80 kGy olarak ışınlanmış PVMQ elastomerin doğal frekanstaki gerinim gerilim eğrisi

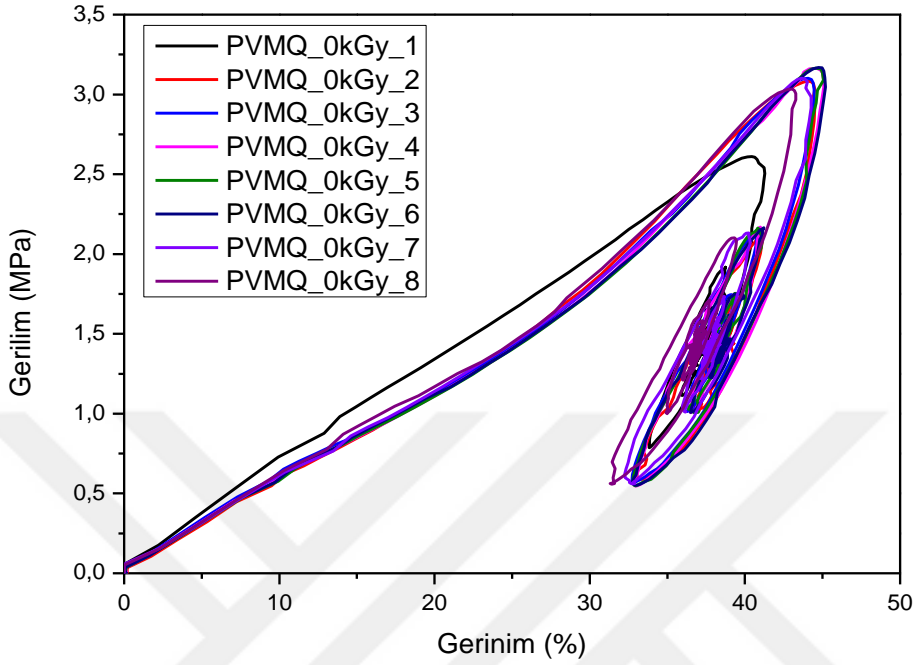


Şekil 4.50. Işınlanmamış ve 80 kGy olarak ışınlanmış PVMQ elastomerin doğal frekanstaki zamana karşı serbest salınım eğrisi

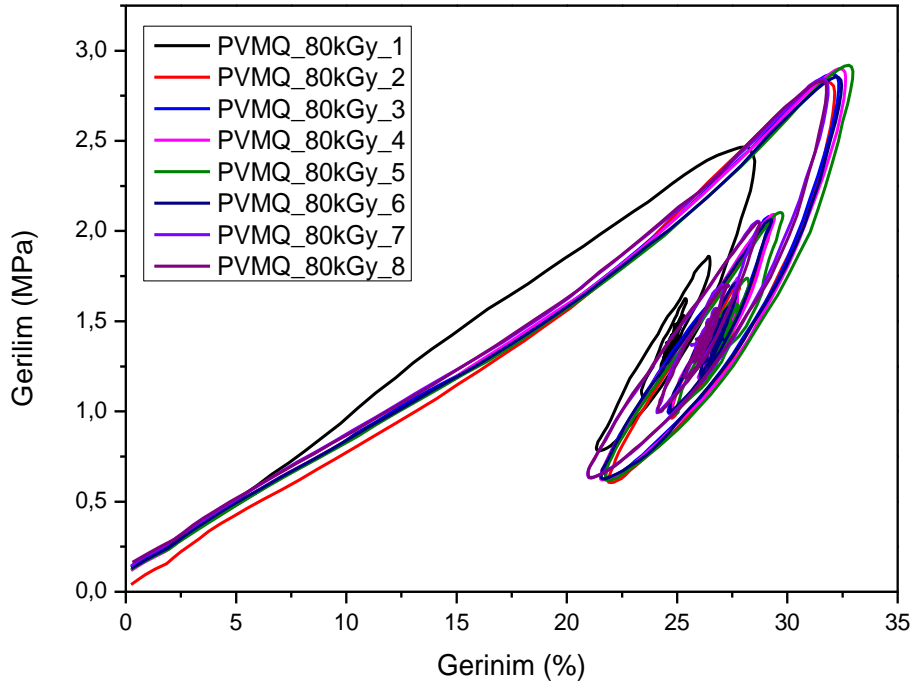
Tezin **Bölüm. 4.7.4.** kısmında evrensel test cihazının basma düzeneği kullanılarak belirli bir gerinim değerinde döngüsel tek eksenli sıkıştırma testleri gerçekleştirilmiştir, tezin bu aşamasında ise DMYO cihazı kullanılarak benzer bir test doğal frekansta simüle edilmeye çalışılmıştır. PVMQ elastomerinin serbest salınım testi ard arda 8 tekrar olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. **Şekil 4.51-52.**'den görüldüğü gibi hem ışınlanmamış hem de 80 kGy ışınlanmış olan PVMQ elastomerlerinin maksimum kuvvet değeri birinci döngüden sonra artmış ve aynı şekilde gerinim değeri de ilk döngüden sonra artış göstermiştir. Işınlanmamış PVMQ elastomeri için maksimum kuvvet değeri birinci döngüde 2,6 MPa iken, ikinci döngüde bu değer 3,1 MPa'a yükselmiştir. Devam eden döngülerde ise çok belirgin bir değişim yaşanmamıştır. Gerinim değerinde ise birinci döngüde yaklaşık %40 olan değer ikinci döngüde %44 çıkmış 7. döngüye kadar ciddi bir değişim olmamıştır fakat 8. döngüye gelindiğinde az bir miktarda olsa düşüş gözlemlenmiştir.

Bu sonuçlar, hem ışınlanmamış hem 80 kGy ışınlanmış PVMQ elastomerlerinin gerilimle yumuşama davranışına sahip olduğunu göstermektedir. Doğal frekanstaki döngüsel

sıkıştırma testleri sonucunda PVMQ elastomerindeki çapraz bağlar kırılmakta ve kısmi bir yumuşama meydana gelmektedir. Işınlama ile birlikte doğal frekanstaki sönümleme kapasitesinde önemli bir değişim yaşanmamaktadır.



Şekil 4.51. Işınlanmamış PVMQ elastomerin doğal frekanstaki döngülü gerinim gerilim eğrileri



Şekil 4.52. 80 kGy ışınlanmış PVMQ elastomerin doğal frekanstaki döngülü gerinim gerilim eğrileri

VMQ ve PVMQ elastomerlerinin doğal frekanstaki davranışlarını değerlendirecek olursak, iki elastomer sistemi DMYO tarafından gerçekleştirilen döngüsel sıkıştırma analizinde farklı davranışlara sergilemiştir. VMQ elastomerinde gerilim sertleşmesi baskınken, PVMQ elastomerinde gerilim yumuşaması baskındır. Bunun her iki elastomer sisteminin başlangıç çapraz bağ yoğunluklarının farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. PVMQ elastomeri başlangıçta daha yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduğu için sönümlenme kapasitesi açısından daha kararlı bir ürün elde edilmiş ve döngülü sıkıştırma testlerine maruz kaldığında gerilim yumuşaması davranışı sergilemiştir. VMQ elastomeri ise başlangıç çapraz bağ yoğunluğu çok yüksek olmaması sebebiyle ışınlamanın etkisiyle gerilim sertleşmesi davranışı sergilemiş ve doğal frekansta sönümlenme kapasitesinde değişim meydana gelmiştir.

4.7.7. İyonlaştırıcı Radyasyonun Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerin Şişme Kapasitesi, Çapraz Bağ Yoğunluğu ve Jel Fraksiyonu Üzerine Etkisi

Yukarıda ayrıntıları ile verildiği gibi PVMQ elastomerinin statik dinamik koşullardaki mekanik özelliklerinin iyonlaştırıcı radyasyon ile değişimi incelenmiştir. Mekanik özellikler ile ağ yapısı özellikleri arasındaki ilişkiyi ortaya koyabilmek ve iyonlaştırıcı radyasyonun PVMQ elastomerlerinin yapısal özellikleri ve ağ yapısı üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla öncelikle sol-jel analizi ve şişme testi analizleri gerçekleştirilmiştir. Sol-jel analizi için ışınlanmış ve ışınlanmamış PVMQ elastomerler, **ASTM D297-21** standardına göre toluen içinde dokuz saat süreyle Soxhlet düzeneği kullanılarak bekletilmiştir. Numuneler daha sonra bir fırında ve ardından bir vakumlu fırında sabit bir ağırlık elde edilene kadar kurutulmuştur. Bu test içinde her bir numuneden üç tekrar olacak şekilde testler gerçekleştirilmiş ve jelleşme yüzdesi ve kütlece yüzde şişme değeri hesaplanmıştır.

Absorplanan doza bağlı olarak değişen yüzde jelleşme ve kütlece yüzde değişimi **Şekil 4.53.**'de verilmiştir ve şekilden de görüldüğü üzere sadece ısı olarak çapraz bağlanmış ancak ışınlanmamış olan PVMQ elastomeri %93,5 jelleşme oranına sahipken, en yüksek doz olan 80 kGy ile ışınlanmış PVMQ elastomerleri %93,7 jelleşme oranına sahiptir. Yani bu sonuçlar göstermektedir ki jelleşme yüzdesi ışınlama ile birlikte neredeyse hiç değişmemiştir. Bunun nedeni PVMQ elastomerin yapısında bulunan fenil gruplarının radyasyona karşı göstermiş olduğu dirençtir [80].

Şekil 4.53.'de ayrıca kütlece yüzde şişme davranışının doza bağlı değişimi gösterilmiştir. Çapraz bağ yoğunluğundaki değişimin bir göstergesi de kütlece yüzde şişmede meydana gelen değişimdir. Çapraz bağ yoğunluğu artıkça kütlece yüzde şişme değeri azalır. Grafikten de görüldüğü üzere radyasyon dozunun arttırılmasıyla şişme yüzdesinde azalma meydana gelmekte, bu da bize radyasyonun çapraz bağ yoğunluğunu arttırdığını açıkça göstermektedir.

Tezin bu kısmına kadar olan bölümlerinde iyonlaştırıcı radyasyonun PVMQ elastomerinin mekanik ve dinamik mekanik özellikleri üzerine olan etkisi detaylı bir şekilde incelenmiş ve bu özelliklerindeki değişimin ana nedenin çapraz bağ yoğunluğundaki değişimden kaynaklandığı öne sürülmüştür. Bu düşüncemizi desteklemek amacıyla hazırlanan PVMQ elastomerlerin Flory-Rehner eşitliği olarak da bilinen denge hacim şişme yöntemi kullanılarak çapraz bağ yoğunlukları hesaplanmıştır. Bu teori ilk olarak 1940 yılında Paul Flory ve Erich E. Rehner tarafından öne sürülmüştür ve bu teorinin temeli polimer çözücü sistemlerinin termodinamiğine dayanmaktadır. Burada, polimer örneği uygun çözücüye yerleştirilir ve denge şişme değerine ulaşana kadar çözücü içinde bekletilir [29].

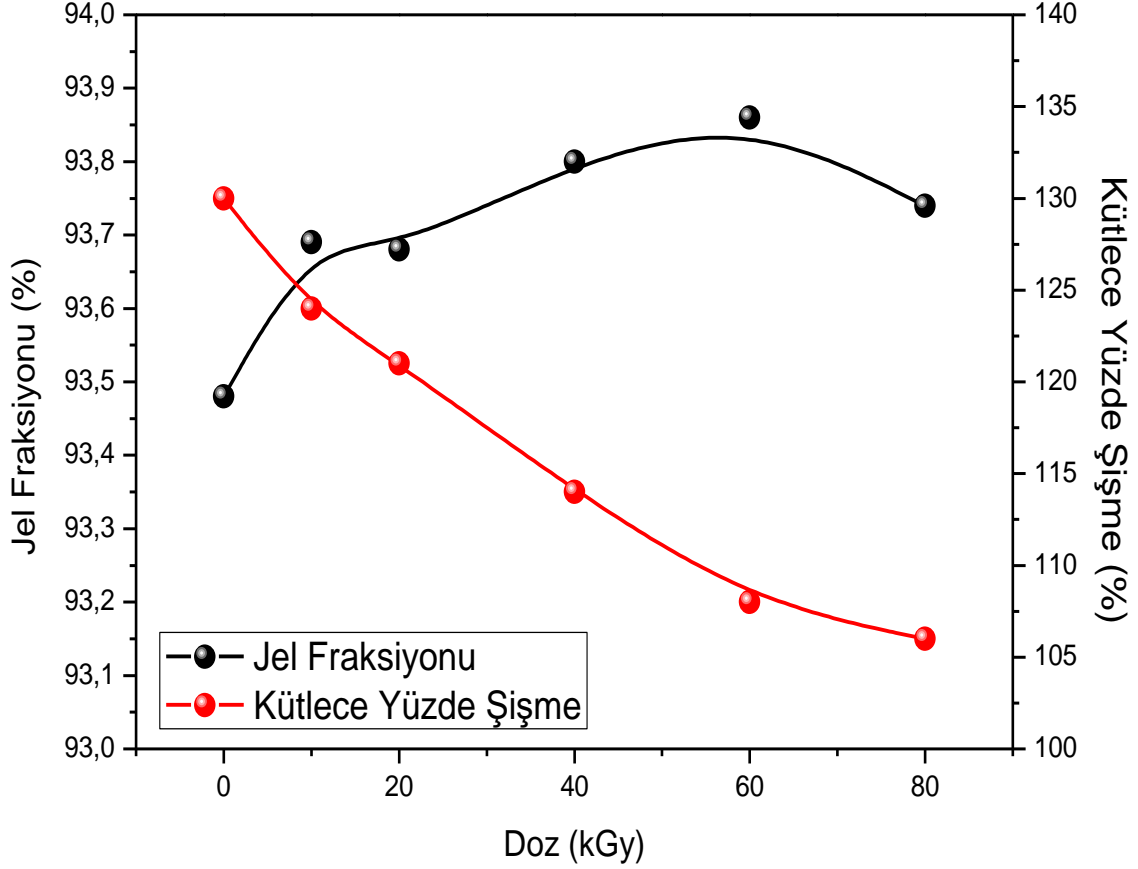
Şişme deneylerinde çözücü olarak toluen kullanılmıştır ve her bir örnek için 3 tekrar olacak şekilde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Aşağıda verilen formüller kullanılarak çapraz bağlar arası molekül ağırlığı ve çapraz bağ yoğunluğu (ÇBY) değerleri belirlenmiştir.

$$\bar{M}_c = \frac{(1 - 2/\phi)V_1 v_{2r}^{2/3} v_{2m}^{1/3}}{\bar{v}(\ln(1 - v_{2m}) + v_{2m} + \chi v_{2m}^2)}$$

$$v_e = \frac{\rho}{\bar{M}_c}$$

$$Q = \frac{V}{V_0} = \frac{1}{v_{2m}} = \left(1 + \frac{\rho}{\rho_w} (w^{-1} - 1)\right)$$

Bu denklemlerde çapraz bağlar arasındaki ortalama moleküler ağırlığını, \bar{v} polimerin özgül hacmini, V_1 şişirici ajan toluenin molar hacmini, v_{2m} denge-şişmiş sistemdeki polimer hacim fraksiyonunu, v_{2r} ise polimerin hazırlandığı andaki hacim fraksiyonunu, ϕ çapraz bağlanma bölgesinden kaynaklanan dalların sayısını ve χ Flory polimer-çözücü etkileşim parametresini temsil etmektedir.



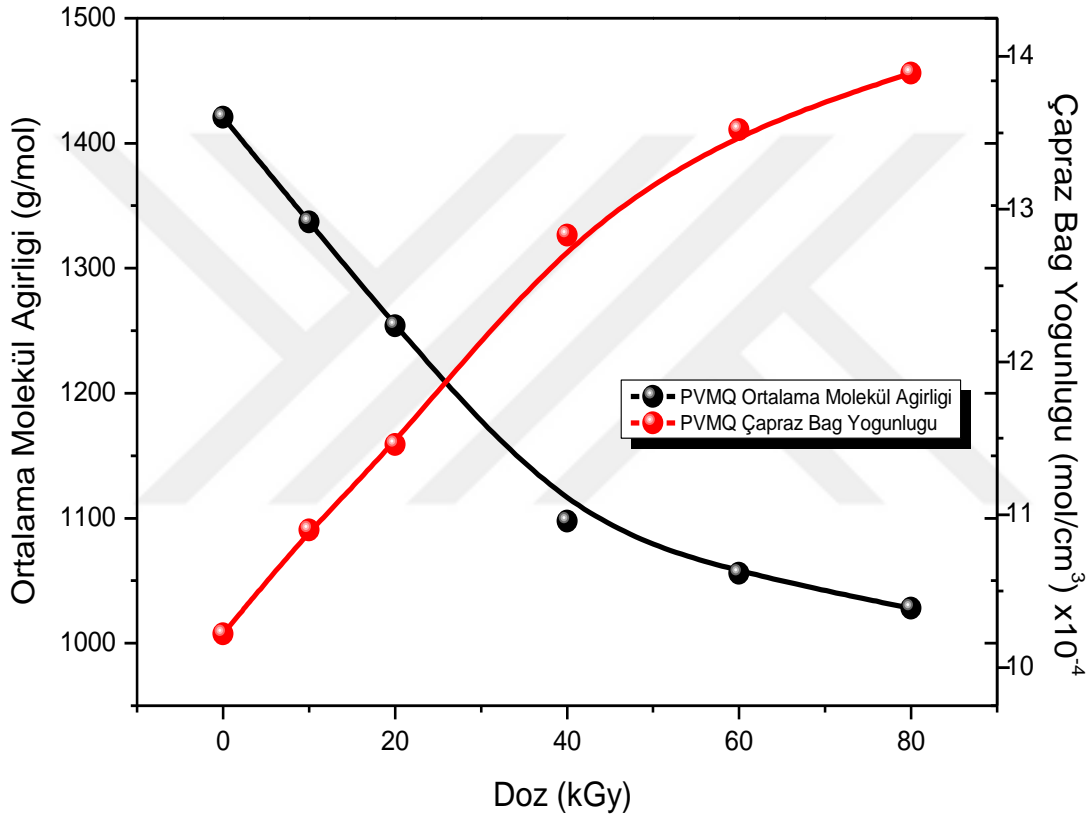
Şekil 4.53. PVMQ elastomerinin jel fraksiyonu ve kütlece yüzde şişme değerinin doza bağlı değişimi

Çapraz bağlar arası molekül ağırlığı ve çapraz bağ yoğunluğu değerleri hesaplanırken kullanılmış olan parameterler de şu şekildedir: $\chi = 0,465$, $V_1 = 106$ ml/mol ve $\phi = 4$, v_{2m} v_{2r} birbirine eşittir [77,81]. Çapraz bağ yoğunluğunun hesaplanmasında kullanılan diğer parametreler olan yoğunluk, hacim fraksiyonu v_{2m} ve şişme oranı (Q) **Tablo 4.17.**'de verilmiştir. Tüm bu parametreler kullanılarak hesaplanmış olan ÇBY ve çapraz bağlar arası molekül ağırlığının doza bağlı değişimi **Şekil 4.54.**'de verilmiştir.

Şekil 4.54. 'te görüleceği gibi, PVMQ elastomerinin çapraz bağlar arası molekül ağırlığı değeri ışınlanmamış örnek için 1420 g/mol iken 80 kGy ışınlanmanın sonucunda 1028 g/mol'e düşmüştür. ÇBY değerine bakıldığında ise PVMQ elastomerin en yüksek doz olan 80 kGy ışınlama sonucunda ÇBY $10,22 \times 10^{-4}$ mol/cm³'ten $13,89 \times 10^{-4}$ mol/cm³'e yükselmiştir. Tüm bu sonuçlar, daha önce elde edilmiş olan mekanik sonuçlarını desteklemekte ve radyasyonun ana etkisinin PVMQ elastomerin çapraz bağ yoğunluğunu artırmak olduğunu açıkça göstermektedir.

Tablo 4.17. Çapraz bağ yoğunluğu hesabı için kullanılan parametreler

Doz (kGy)	(g/cm ³)	v_{2m}	Q
0	1,453	0,314	3,18
10	1,457	0,251	3,09
20	1,436	0,260	3,01
40	1,408	0,286	2,85
60	1,427	0,310	2,79
80	1,427	0,322	2,75



Şekil 4.54. PVMQ elastomerinin ortalama molekül ağırlığının ve ÇBY değerinin doza bağlı değişimi

Her iki elastomer sisteminin ışınlama ile birlikte çapraz bağ yoğunluğunda meydana gelen değişimi karşılaştıracak olursak ışınlanmamış yani sadece termal olarak çapraz bağlanmış VMQ elastomerinin ÇBY $6,54 \times 10^{-4}$ mol/cm³'e eşit iken, bu değer PVMQ elastomeri için $10,22 \times 10^{-4}$ mol/cm³ olarak bulunmuştur. Işınlamanın etkisiyle beraber en yüksek doz olan 100 kGy ışınlanmış VMQ elastomeri için ÇBY değeri yaklaşık %80 artarak $11,71 \times 10^{-4}$ mol/cm³'e yükselmiştir. PVMQ elastomeri için ise en yüksek doz olan 80 kGy ışınlamanın sonunda ÇBY değeri %36 yükselerek $13,88 \times 10^{-4}$ 'e çıkmıştır.

Yüzdesel olarak bir karşılaştırma yapıldığında ışınlama başlangıç çapraz bağ yoğunluğu değeri daha az olan VMQ elastomerinde daha etkili olurken, PVMQ elastomerinde yüzdesel ÇYB artışı daha az olmuştur. Fakat son ÇYB değerleri karşılaştırıldığında PVMQ elastomerinin yüzdesel artışı daha az olsa da VMQ elastomerinden daha yüksek ÇYB değerine sahip olduğu görülmüştür.

Başlangıç çapraz bağ yoğunluklarının farklı olmasının sebebi de iki elastomerin vinil grubu yüzdesinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Tezin ilk aşamasında yani **Bölüm 4.1.**'de saf VMQ ve PVMQ polimerinin FTIR spektrumları alınmış ve her iki polimer içinde vinil grubuna ait piklerin altında kalan alan hesaplanarak, 2960 cm^{-1} civarında gözlenen CH_2 piki altında kalan alana bölünmüş ve PVMQ için $A_{\text{vinil}}/A_{\text{CH}_2}$ oranı 0,037, VMQ için 0,009 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlarda bize PVMQ elastomerinin vinil yüzdesi daha fazla olması nedeniyle platin katalizör varlığında neden daha yüksek oranda çapraz bağlandığını açıklamaktadır.

5. TOPLU SONUÇLAR

Tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda iyonlaştırıcı radyasyonun platin ile kürleştirilmiş VMQ ve PVMQ elastomerinin mekanik, dinamik mekanik ve yapısal özelliklerinde meydana getirdiği değişiklikler incelenmiş ve iyonlaştırıcı radyasyonun ana etkisinin çapraz bağ yoğunluğunu artırıcı yönde olduğu ortaya konmuştur.

- Hem VMQ hem de PVMQ silikonunda farklı platin katalizör ve çapraz bağlayıcı oranları için kürleştirme çalışmaları yapılmış ve PtA/PtB oranı arttıkça çapraz bağlanmanın arttığı görülmüştür. Ancak sönümlenme özelliklerini daha yüksek tutabilmek amacıyla çok yüksek PtA/PtB oranları kullanılmamıştır.
- Pişme özelliklerine sıcaklığın etkisi incelendiğinde ise sıcaklık artışı ile birlikte ÇBY değerinin arttığı görülmüştür. Yine burada da sönümlenme özelliklerini olumsuz etkilememesi için yüksek ÇYB değerinin elde edildiği yüksek sıcaklıklar yerine nispeten daha düşük sıcaklıklarda kürleştirme yapılmıştır.
- Gerinim gerilim özellikleri incelendiğinde VMQ elastomeri için en yüksek doz olan 100 kGy ışınlama sonucunda elastik modül değerinin %120 arttığı, kopma dayanımının %19 arttığı ve kopmada uzamanın ise 2 kat azaldığı görülmüştür. PVMQ elastomerinde de benzer davranış elde edilmiş, ışınlamanın etkisiyle kopma dayanımında %25'lik bir artış, elastik modül değerinde %63 artış ve kopmada uzama değerinde ise %23 bir azalış olmuştur. Tüm bu mekanik sonuçlar bize her iki elastomer sistemi için de ışınlama dozunun artışı ile birlikte ÇBY değerinin arttığını göstermiştir. Ayrıca ışınlama ile mekanik özellikleri kontrollü bir şekilde değiştirebileceğimizi de göstermiştir.
- Sertlik ve kalıcı deformasyon değerlerinde değişiklikler incelendiğinde ise ışınlama dozunun artması ile beraber hem VMQ hem de PVMQ elastomerinin sertlik değerinin arttığı, kalıcı deformasyon değerinin ise azaldığı görülmüştür. Tüm bunlarının nedeni malzemenin ışınlama sonucu ÇBY değeri artışa bağlı olarak viskoz kısmının azalması ve elastik kısmın artmasından kaynaklanmaktadır.
- Silikon elastomerlerin en yaygın kullanıldığı alanlardan biri titreşim ve gürültü sönümleyici malzemelerin üretimidir. Bu tez çalışmasının temel amaçlarından biri de radyasyonla birlikte platin katalizör varlığında kürleştirilmiş olan VMQ ve PVMQ elastomerinin enerji sönümlenme kapasitesinde meydana gelen değişimi

ayrıntılı bir şekilde ortaya koymaktır. Bu amaç doğrultusunda her iki elastomer sistemi için de enerji sönümle özelliklerinin ışınlamaya bağlı değişimi hem statik hem de dinamik koşullarda incelenmiştir.

- Statik koşullarda baktığımızda hem VMQ hem PVMQ elastomerinin enerji sönümleme kapasitesinin göstergesi olan $\tan\delta$ değerinin azaldığı fakat şok absorpsiyon değeri olarak bilinen enerji absorpsiyon değerinin ise artan doz ile birlikte arttığı görülmüştür. Enerji sönümleme kapasitesindeki azalış ÇBY değerindeki artışın bir sonucudur çünkü ÇBY artıkça malzemenin viskoz kısmında azalma meydana gelmektedir ve buna bağlı olarak enerji sönümleme kapasitesi azalmaktadır.
- VMQ ve PVMQ elastomerin sönümleme (damping) özelliklerini ve bu özelliklerin radyasyon ile değişimini ortaya koymak amacıyla iletilebilirlik (Tr) ve $\tan\delta$ değerleri dinamik koşullarda ETS cihazı kullanılarak belirlenmiş ve bu elastomer sistemlerinin havacılık uzay, savunma sanayi uygulama alanları gibi özel amaçlar için kullanılması hedeflendiğinden ve bu uygulama alanlarında uç koşullarla karşılaşma olasılığı yüksek olması sebebiyle -40 ve 70 °C’de ölçümler gerçekleştirilmiştir.
- ETS’den elde edilen $\tan\delta$ değerindeki değişim sonuçları toplu değerlendirildiğinde her iki elastomer sisteminde de, her bir doz ve her bir sıcaklık için 150–200 Hz aralığında gözlenen tepe noktası bu iki elastomerin de bu frekans aralıklarında daha etkin bir sönümleme malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca PVMQ elastomerinde $\tan\delta$ değerinde -40 °C’de 120 Hz civarında ikinci bir pik noktası görülmektedir. Bu da bize PVMQ elastomerinin düşük sıcaklıkta farklı frekans aralıklarında etkili bir sönümleme malzemesi olarak kullanılabileceğini açık bir şekilde göstermektedir.
- İletilebilirlik değerlerinin frekansa bağlı değişimi farklı sıcaklıklarda incelendiğinde PVMQ elastomerinin doğal frekansının ışınlama ile değişmediği fakat sıcaklık artışı ile malzemede meydana gelen muhtemel yumuşamaya bağlı olarak azaldığı görülmüştür. VMQ elastomerinde ise doğal frekans değerinde artan doz miktarı ile bir miktar azalma söz konusu olsa da sıcaklık artışından kaynaklı olarak doğal frekansta yaşanan azalma kadar dramatik bir azalışın olmadığı görülmüştür.

- Tüm bu çalışmalara ek olarak hazırlanmış olan VMQ ve PVMQ elastomerinin mekanik özelliklerindeki değişim DMYO cihazı kullanılarak doğal frekansta incelenmiştir. Işınlama ile birlikte doğal frekansta sönümlenme kapasitesi açısından daha kararlı malzeme elde etmenin mümkün olduğu görülmüştür.

Tez kapsamında VMQ ve PVMQ olmak üzere iki farklı silikon tipi farklı platin katalizör ve çapraz bağlayıcı oranlarına sahip reçeteler baz alınarak hazırlanmış ve en uygun pişirici ve pişme koşulları belirlenmiştir. Daha sonra uygun pişirici oranı ve pişme koşulları belirlenmiş olan elastomerler iyonlaştırıcı radyasyonun mekanik, dinamik mekanik ve yapısal özelliklere olan etkisini görmek amacıyla ışınlanmıştır. Tüm bu değişimler farklı sistemler kullanılarak detaylı bir şekilde incelenmiştir. Yapılan tüm testler sonucunda hem VMQ hem de PVMQ elastomerinin mekanik özelliklerinin ve sönümlenme kapasitesinin kontrollü bir şekilde ışınlama ile değiştirilebileceği gösterilmiştir. Bunun yanı sıra bu silikon kauçuklar kullanılarak hazırlanacak titreşim sönümleyici malzemelerin frekans, sıcaklık gibi etkin çalışma aralıkları hakkında ayrıntılı bilgiler edinilmiş ve radyasyona maruz kalmaları durumunda sönümlenme kapasitelerinde meydana gelebilecek değişim hakkında detaylı bir bilgi ortaya konmuştur.

6. KAYNAKLAR

- [1] A.S. Aprem, K. Joseph, S. Thomas, Recent developments in crosslinking of elastomers, *Rubber Chem. Technol.* 78 (2005) 458–488. <https://doi.org/10.5254/1.3547892>.
- [2] C. Goodyear, Improvement in India-Rubber Fabrics, US Pat. 3633 (1844) 2. <https://pdfpiw.uspto.gov/>
- [3] FRITZ HOF MANN, VULCANIZATION OF RUBBER AND PRODUCTION OF VULCANIZED-RUBBER, RODUCTs., 1915. <https://doi.org/795505>.
- [4] S.C. Shit, P. Shah, A review on silicone rubber, *Natl. Acad. Sci. Lett.* 36 (2013) 355–365. <https://doi.org/10.1007/s40009-013-0150-2>.
- [5] P. Jerschow, Wacker-Chemie GmbH, *Silicone Elastomers Report* 137, 2001.
- [6] H. Ou, M. Sahli, T. Barriere, J.C. Gelin, Determination of the activation energy of silicone rubbers using different kinetic analysis methods, *MATEC Web Conf.* 80 (2016). <https://doi.org/10.1051/mateconf/20168016007>.
- [7] J.W. Chang, R.S. Gorur, Hydrophobicity of silicone rubber used for outdoor insulation, *Proc. IEEE Int. Conf. Prop. Appl. Dielectr. Mater.* 1 (1994) 266–269. <https://doi.org/10.1109/icpadm.1994.413990>.
- [8] Y. Meng, Z. Wei, Y.L. Lu, L.Q. Zhang, Structure, morphology, and mechanical properties of polysiloxane elastomer composites prepared by in situ polymerization of zinc dimethacrylate, *Express Polym. Lett.* 6 (2012) 882–894. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.94>.
- [9] W. Noll, *Chemistry and Technology of Silicones*, Academic Press, New York, 1978.
- [10] F. De Buyl, Silicone sealants and structural adhesives, *Int. J. Adhes. Adhes.* 21 (2001) 411–422. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(01\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(01)00018-5).
- [11] A. Ghanbari-Siahkali, S. Mitra, P. Kingshott, K. Almdal, C. Bloch, H.K. Rehmeier, Investigation of the hydrothermal stability of cross-linked liquid silicone rubber (LSR), *Polym. Degrad. Stab.* 90 (2005) 471–480. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.016>.
- [12] Mazurek MH, *Silicones*, comprehensive organometallic chemistry III, Elsevier

- B.V., 2007.
- [13] D.W. Southwart, Comparison of bound rubber and swelling in silicone rubber/silica mixes and in silicone rubber vulcanizates, *Polymer (Guildf)*. 17 (1976) 147–152. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(76\)90085-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(76)90085-9).
- [14] A. Saleem, L. Frommann, A. Soever, Fabrication of extrinsically conductive silicone rubbers with high elasticity and analysis of their mechanical and electrical characteristics, *Polymers (Basel)*. 2 (2010) 200–210. <https://doi.org/10.3390/polym2030200>.
- [15] C. Morari, I. Balan, J. Pinte, E. Chitanu, I. Iordache, ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND ELECTROMAGNETIC SHIELDING EFFECTIVENESS OF SILICONE RUBBER FILLED WITH FERRITE AND GRAPHITE POWDERS, *Prog. Electromagn. Res. M* 21 (2011) 93–104. <https://doi.org/10.2528/PIERM11080406>.
- [16] F.M. Lewis, The Science and Technology of Silicone Rubber, *Rubber Chem. Technol.* 35 (1962) 1222–1275. <https://doi.org/10.5254/1.3539992>.
- [17] B. Pachaly, Inorganic Reactions: The Direct Process to Methylchlorosilanes (Müller-Rochow Synthesis), *Handb. Heterog. Catal.* 4–5 (2008) 1786–1795. <https://doi.org/10.1002/9783527619474.ch13>.
- [18] P. Jerschow, *Silicone Elastomers*, 2001.
- [19] M. Azevedo, A.M. Monks, R.C. Kerschbaumer, S. Schlögl, K. Saalwächter, M. Walluch, G. Consolati, C. Holzer, Peroxide-based crosslinking of solid silicone rubber, part II: The counter-intuitive influence of dicumylperoxide concentration on crosslink effectiveness and related network structure, *J. Appl. Polym. Sci.* 140 (2023) 1–17. <https://doi.org/10.1002/app.54111>.
- [20] L.N. Lewis, J. Stein, Y. Gao, R.E. Colborn, G. Hutchins, Platinum catalysts used in the silicone industry, *Platin. Metals Rev.* 41 (1997) 66–75.
- [21] R.Y. Lukin, A.M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, G.E. Bekmukhamedov, D.G. Yakhvarov, Platinum-catalyzed hydrosilylation in polymer chemistry, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 1–22. <https://doi.org/10.3390/POLYM12102174>.
- [22] A.J. Chalk, J.F. Harrod, Homogeneous Catalysis. II. The Mechanism of the Hydrosilylation of Olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes, *J. Am. Chem.*

- Soc. 87 (1965) 16–21. <https://doi.org/10.1021/ja01079a004>.
- [23] L.N. Lewis, J. Stein, Y. Gao, R.E. Colborn, G. Hutchins, Platinum catalysts used in the silicones industry: Their synthesis and activity in hydrosilylation, *Platin. Met. Rev.* 41 (1997) 66–75.
- [24] G. Lorenz, A. Kandelbauer, *Silicones, Handb. Thermoset Plast.* (2014) 555–575. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3107-7.00014-2>.
- [25] Peroxide and Platinum cure systems Comparison, (n.d.).
- [26] A.S. Palsule, S.J. Clarson, C.W. Widenhouse, Gamma irradiation of silicones, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 18 (2008) 207–221. <https://doi.org/10.1007/s10904-008-9205-0>.
- [27] A. CHARLESBY, Effect of Molecular Weight on the Cross-linking of Siloxanes by High-energy Radiation, *Nature* 173 (1954) 679–680. <https://doi.org/10.1038/173679a0>.
- [28] A. Energy, Changes in silicone polymeric fluids due to high-energy radiation, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 230 (1955) 120–135. <https://doi.org/10.1098/rspa.1955.0116>.
- [29] L.E. St. Pierre, H.A. Dewhurst, A.M. Bueche, Swelling and elasticity of irradiated polydimethylsiloxanes, *J. Polym. Sci.* 36 (1959) 105–111. <https://doi.org/10.1002/pol.1959.1203613009>.
- [30] R.K. Traeger, T.T. Castonguay, Effect of γ -radiation on the dynamic mechanical properties of silicone rubbers, *J. Appl. Polym. Sci.* 10 (1966) 535–550. <https://doi.org/10.1002/app.1966.070100403>.
- [31] E. L. WARRICK, Effects of Radiation on Organopolysiloxanes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (1955) 2388–2393.
- [32] R.K. Traeger, T.T. Castonguay, Effect of γ -radiation on the dynamic mechanical properties of styrene–butadiene rubbers, *J. Appl. Polym. Sci.* 10 (1966) 491–509. <https://doi.org/10.1002/app.1966.070100313>.
- [33] R. Folland, A. Charlesby, Pulsed N.M.R. studies of radiation-induced crosslinking and gel formation in linear polydimethyl siloxane, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* 8 (1976) 555–562. [https://doi.org/10.1016/0020-7055\(76\)90022-X](https://doi.org/10.1016/0020-7055(76)90022-X).

- [34] M.G. Ormerod, A. Charlesby, The radiation chemistry of some polysiloxanes: An electron spin resonance study, *Polymer (Guildf)*. 4 (1963) 459–470. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(63\)90059-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(63)90059-4).
- [35] C.G. Delides, I.W. Shepherd, Dose effects in the crosslinking of irradiated polysiloxane, *Radiat. Phys. Chem.* 10 (1977) 379–385. [https://doi.org/10.1016/0146-5724\(77\)90047-4](https://doi.org/10.1016/0146-5724(77)90047-4).
- [36] A.A. Miller, Radiation Chemistry of Polydimethylsiloxane. I. Crosslinking and Gas Yields, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 3519–3523. <https://doi.org/10.1021/ja01499a011>.
- [37] H. Menhofer, H. Heusinger, Radical formation in polydimethylsiloxanes and polydimethyldiphenylsiloxanes studied by the ESR spintrap technique, *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part 29* (1987) 243–251. [https://doi.org/10.1016/1359-0197\(87\)90029-4](https://doi.org/10.1016/1359-0197(87)90029-4).
- [38] D.J.T. Hill, C.M.L. Preston, A.K. Whittaker, S.M. Hunt, The radiation chemistry of poly(dimethylsiloxane), *Macromol. Symp.* 156 (2000) 95–102. [https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200007\)156:1<95::AID-MASY95>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200007)156:1<95::AID-MASY95>3.0.CO;2-E).
- [39] L. Mullins, N.R. Tobin, Theoretical Model for the Elastic Behavior of Filler-Reinforced Vulcanized Rubbers, *Rubber Chem. Technol.* 30 (1957) 555–571. <https://doi.org/10.5254/1.3542705>.
- [40] L. Mullins, Softening of rubber by displacement, *Rubber Chem. Technol.* 42 (1969) 339–362.
- [41] J.A.C. Harwood, A.R. Payne, Stress softening in natural rubber vulcanizates. Part III. Carbon black-filled vulcanizates, *J. Appl. Polym. Sci.* 10 (1966) 315–324. <https://doi.org/10.1002/app.1966.070100212>.
- [42] C. MIEHE, Discontinuous and continuous damage evolution in Ogden-type large-strain elastic materials, *Eur. J. Mech. A. Solids* 14 (1995) 697–720.
- [43] H.J. Qi, M.C. Boyce, Constitutive model for stretch-induced softening of the stress-stretch behavior of elastomeric materials, *J. Mech. Phys. Solids* 52 (2004) 2187–2205. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2004.04.008>.
- [44] J.C. Simo, On a fully three-dimensional finite-strain viscoelastic damage model:

- Formulation and computational aspects, *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* 60 (1987) 153–173. [https://doi.org/10.1016/0045-7825\(87\)90107-1](https://doi.org/10.1016/0045-7825(87)90107-1).
- [45] C. Miehe, J. Keck, Superimposed finite elastic-viscoelastic-plastoelastic stress response with damage in filled rubbery polymers. Experiments, modelling and algorithmic implementation, *J. Mech. Phys. Solids* 48 (2000) 323–365. [https://doi.org/10.1016/S0022-5096\(99\)00017-4](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(99)00017-4).
- [46] F. Bueche, Molecular basis for the mullins effect, *J. Appl. Polym. Sci.* 4 (1960) 107–114. <https://doi.org/10.1002/app.1960.070041017>.
- [47] A.F. Blanchard, D. Parkinson, Breakage of Carbon-Rubber Networks by Applied Stress, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 799–812. <https://doi.org/10.1021/ie50508a034>.
- [48] R. Houwink, Slipping of Molecules during the Deformation of Reinforced Rubber, *Rubber Chem. Technol.* 29 (1956) 888–893. <https://doi.org/10.5254/1.3542602>.
- [49] G. Kraus, C.W. Childers, K.W. Rollmann, Stress softening in carbon black-reinforced vulcanizates. Strain rate and temperature effects, *J. Appl. Polym. Sci.* 10 (1966) 229–244. <https://doi.org/10.1002/app.1966.070100205>.
- [50] D.E. Hanson, M. Hawley, R. Houlton, K. Chitanvis, P. Rae, E.B. Orlor, D.A. Wroblewski, Stress softening experiments in silica-filled polydimethylsiloxane provide insight into a mechanism for the Mullins effect, *Polymer (Guildf)*. 46 (2005) 10989–10995. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.09.039>.
- [51] Y. Fukahori, New progress in the theory and model of carbon black reinforcement of elastomers, *J. Appl. Polym. Sci.* 95 (2005) 60–67. <https://doi.org/10.1002/app.20802>.
- [52] J. Diani, B. Fayolle, P. Gilormini, A review on the Mullins effect, *Eur. Polym. J.* 45 (2009) 601–612. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.11.017>.
- [53] D.D.L. Chung, Review: Materials for vibration damping, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 5733–5737. <https://doi.org/10.1023/A:1012999616049>.
- [54] I.G. Ritchie, Z.L. Pan, High-damping metals and alloys, *Metall. Trans. A* 22 (1991) 607–616. <https://doi.org/10.1007/BF02670281>.
- [55] S. Thomas, Vibration and sound damping in polymers, *Resonance* 19 (2014) 821–833. <https://doi.org/10.1007/s12045-014-0091-1>.

- [56] X. Fu, X. Li, D.D.L. Chung, Improving the vibration damping capacity of cement, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 3601–3605. <https://doi.org/10.1023/A:1004603312273>.
- [57] L. Yu, S. Liu, L. Ye, G. Huang, Y. Xu, The dynamic characteristics of silicone rubber isolator, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 27 (2012) 130–133. <https://doi.org/10.1007/s11595-012-0422-6>.
- [58] J. Feuchtwanger, E. Seif, P. Sratongon, H. Hosoda, V.A. Chernenko, Vibration damping of Ni-Mn-Ga/silicone composites, *Scr. Mater.* 146 (2018) 9–12. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.10.028>.
- [59] B. Huang, L. Dai, Z. Chen, Y. Zhao, X. Gao, Q. Wang, Z. Xie, Z. Zhang, Role of in-situ polymethyl-methacrylate in addition type silicone rubber with specific reference to adhesion and damping properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 138 (2021). <https://doi.org/10.1002/app.50252>.
- [60] B. Liu, X. Gao, Y. Zhao, L. Dai, Z. Xie, Z. Zhang, 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide-based oligosiloxane as a promising damping additive for methyl vinyl silicone rubber (VMQ), *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 8603–8617. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1085-7>.
- [61] J. Zhao, N. Jiang, D. Zhang, B. He, X. Chen, Study on optimization of damping performance and damping temperature range of silicone rubber by polyborosiloxane gel, *Polymers (Basel)*. 12 (2020). <https://doi.org/10.3390/POLYM12051196>.
- [62] A. Charlesby, P.R.S.L. A, Changes in silicone polymeric fluids due to high-energy radiation, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 230 (1955) 120–135. <https://doi.org/10.1098/rspa.1955.0116>.
- [63] A. Roggero, E. Dantras, T. Paulmier, C. Tonon, S. Dagrás, S. Lewandowski, D. Payan, Inorganic fillers influence on the radiation-induced ageing of a space-used silicone elastomer, *Polym. Degrad. Stab.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.010>.
- [64] I. Chiulan, D.M. Panaitescu, E. Radu, A.N. Frone, R. Augusta, C. Andi, G. Jinescu, V. Tofan, G. Chinga-carrasco, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials Comprehensive characterization of silica-modified silicon rubbers, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 101 (2020) 103427.

- <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.103427>.
- [65] A. Labouriau, C. Cady, J. Gill, J. Stull, D. Ortiz-acosta, K. Henderson, V. Hartung, A. Quintana, M. Celina, Gamma irradiation and oxidative degradation of a silica-filled silicone elastomer, *Polym. Degrad. Stab.* 116 (2015) 62–74. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.03.009>.
- [66] H.B. Chen, B. Liu, W. Huang, W.H. Wu, Gamma radiation induced effects of compressed silicone foam, *Polym. Degrad. Stab.* 114 (2015) 89–93. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.02.007>.
- [67] E. Gautriaud, K.T. Stafford, J. Adamchuk, M.W. Simon, D.L. Ou, Effect of Sterilization on the Mechanical Properties of Silicone Rubbers, *Bioprocess Int.* 8 (2010) 42–49. <http://www.biopharm.saint-gobain.com/en/products/WhitePapers/White Paper - Effect 2D2876.pdf>.
- [68] Y. Lin, F. Yin, Y. Liu, L. Wang, Y. Zhao, M. Farzaneh, Effect of ultraviolet-A radiation on surface structure, thermal, and mechanical and electrical properties of liquid silicone rubber, *J. Appl. Polym. Sci.* 136 (2019) 1–11. <https://doi.org/10.1002/app.47652>.
- [69] D. Aksüt, M. Demeter, C. Vancea, M. Şen, Effect of radiation on vinyl-methyl-polysiloxane and phenyl-vinyl-methyl-polysiloxane elastomers cured with different co-agents: Comparative study of mechanical and relaxation properties, *Radiat. Phys. Chem.* 158 (2019) 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.01.024>.
- [70] D. Aksüt, M. Demeter, I. Calina, M. Şen, Effect of radiation on mechanical properties of phenyl-vinyl-methyl-polysiloxane (PVMQ) elastomers cured with peroxide and Type I and Type II coagents, *Radiat. Phys. Chem.* 158 (2019) 148–152. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.02.025>.
- [71] D. Frankovich, The basics of vibration isolation using elastomeric materials, *EAR Spec. Compos. Website*, [Http://Www ...](Http://Www...) (2002). <http://www.earshockandvib.com/pdfs/engineering/BasicsofVibrationIsolation.pdf>.
- [72] 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 (Basel)*. 14 (2022) 1316. <https://doi.org/10.3390/polym14071316>.
- [73] J. Zhang, K. Zhang, L. Gao, Z. Wang, Mullins Effect and Its Reversibility of Thermoplastic Vulcanizates Based on Polypropylene/Ethylene–Propylene–Diene Terpolymer Blends Under Compression Mode, *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 56 (2017) 906–916. <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1247275>.
- [74] F. Clément, L. Bokobza, L. Monnerie, On the Mullins effect in silica-filled polydimethylsiloxane networks, *Rubber Chem. Technol.* 74 (2001) 847–870. <https://doi.org/10.5254/1.3547657>.
- [75] C. Uzun, M. Hassnisaber, M. Şen, O. Güven, Enhancement and control of cross-linking of dimethylaminoethyl methacrylate irradiated at low dose rate in the presence of ethylene glycol dimethacrylate, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* 208 (2003) 242–246. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)01112-1](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)01112-1).
- [76] M. Şen, M. Sari, Radiation synthesis and characterization of poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate-co-N-vinyl 2-pyrrolidone) hydrogels, *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 1304–1314. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.12.017>.
- [77] R.A. Orwoll, P.A. Arnold, *Polymer – Solvent Interaction Parameter w*, (n.d.).
- [78] M. Banić, D. Stamenković, A. Miltenović, D. Jovanović, M. Tica, Procedure for the selection of rubber compound in rubber-metal springs for vibration isolation, *Polymers (Basel)*. 12 (2020). <https://doi.org/10.3390/POLYM12081737>.
- [79] K. Anas, S. David, R.R. Babu, M. Selvakumar, S. Chattopadhyay, Energy dissipation characteristics of crosslinks in natural rubber: An assessment using low and high-frequency analyzer, *J. Polym. Eng.* 38 (2018) 723–729. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2016-0425>.
- [80] C.G. Delides, The protective effect of phenyl group on the crosslinking of irradiated dimethyldiphenylsiloxane, *Radiat. Phys. Chem.* 16 (1980) 345–352. [https://doi.org/10.1016/0146-5724\(80\)90228-9](https://doi.org/10.1016/0146-5724(80)90228-9).
- [81] R.A. Orwoll, P.A. Arnold, *Polymer–Solvent Interaction Parameter χ : Datasheet from Volume: “Physical Properties of Polymers Handbook” in SpringerMaterials* (https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5_14), (n.d.).

https://materials.springer.com/lb/docs/sm_nlb_978-0-387-69002-5_14.



EKLER

EK 1 - Tezden Türetilmiş Yayınlar

- Esin Çınar Z., & Şen, M. (2023). 'Effect of ionizing radiation on mechanical and damping properties of phenyl-vinyl-methyl-polysiloxane elastomers cured with platinum' Polymers for Advanced Technologies (2023) doi: <https://doi.org/10.1002/pat.6261>
- Esin Çınar Z., Şen M. 'Effect of Radiation on Mechanical Energy Dissipation and Vibration Damping Properties of Platinum Cured Vinyl-Methyl-Polysiloxane Elastomers' Radiation Physics and Chemistry (2022) doi: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110568>.



EK 2 - Tezden Türetilmiş Bildiriler

- Sözlü Sunum- ‘Platinle Kürleştirilmiş Vinil-Metil-Polisiloksan (VMQ) ve Fenil-Vinil-Metil-Polisiloksan (PVMQ) Elastomerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu’, Uluslararası Katılımlı VIII. Polimer Bilim Ve Teknoloji Kongresi 20-23 Haziran 2022, Malatya, Türkiye
- Sözlü Sunum- ‘İyonlaştırıcı Radyasyonun Platinle Kürleştirilmiş Vinil-Metil-Polisiloksan Elastomerinin (VMQ) Mekanik ve Dinamik Özelliklerine Etkisi’, 34. Ulusal Kimya Kongresi 1-6 Eylül 2022, Yalova, Türkiye
- Sözlü Sunum- Effect of Ionizing Radiation on Mechanical and Energy Dissipation Properties of Phenyl-Vinyl-Methyl-Polysiloxane (PVMQ) Elastomers Cured with Platinum, The 14th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers 26-29 Eylül 2022 Nara, Japan.
- Poster Sunumu- Effect of Radiation on Dynamic Mechanical Properties of Platinum-Cured Silicone Elastomers at Natural Frequency, The International Meeting on Radiation Processing (Bangkok-2022), 7-11 Kasım 2022, Bangkok, Tayland