

SİLİKON ELASTOMERLERİN DURULMA ÖZELLİKLERİNİ KONTROL EDEN PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

INDENTIFICATION OF THE FACTORS CONTROLLING THE RELAXATION BEHAVIOR OF SILICONE ELASTOMERS

MUHARREM PARLAK

Prof. Dr. Murat ŞEN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

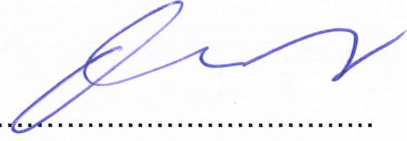
YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2018

MUHARREM PARLAK'ın hazırladığı “**SİLİKON ELASTOMERLERİN DURULMA ÖZELLİKLERİNİ KONTROL EDEN PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI**'nda **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

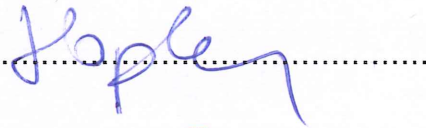
Doç. Dr. Bağdagül KARAĞAÇ
Başkan



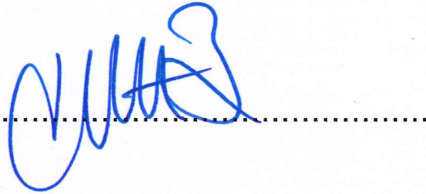
Prof. Dr. Murat ŞEN
Danışman



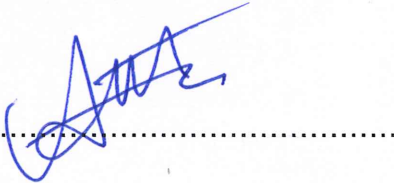
Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN
Üye



Doç. Dr. Murat BARSİYAY
Üye



Dr. Öğretim Uyesi Meshude AKBULUT
SÖYLEMEZ
Üye



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

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

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

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

- ☐ **Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.**

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- ☐ **Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.**

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- ☒ **Tezimin/Raporumun 27/06/2018 tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.**

- ☐ **Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi**

27/06/2018



Muharrem PARLAK

ETİK

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

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

Beyan ederim.

11/06/2018

Muharrem PARLAK

ÖZET

SİLİKON ELASTOMERLERİN DURULMA ÖZELLİKLERİNİ KONTROL EDEN PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

Muharrem PARLAK

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Murat ŞEN

Haziran 2018,114 sayfa

Bu tezin temel amacı vinil-metil-polisiloksan (VMQ) kullanılarak hazırlanan silikon elastomerlerin durulma özelliklerini kontrol eden parametrelerin incelenmesidir. Bu amaçla ilk aşamada hazırlanacak karışımların homojen olması, zincir kesilmesi yaşanmaması için karışımda kullanılan rotorların hızları ve karışma süresi değerleri üzerinde optimizasyon yapılmaya çalışılmıştır. Karışımlar banbury tipi millere sahip laboratuvar tipi tork reometre karıştırıcıda hazırlanmıştır. Farklı peroksit tipi ve oranları kullanılarak bir dizi karışım hazırlanmıştır. İkinci aşamada elde edilen hamurlar, Hareketli Kalıp Reometresi (MDR) kullanılarak farklı sıcaklıklarda kür edilmiştir. Elde edilen tork-zaman grafiklerinden kauçuğun reolojik parametreleri belirlenmiştir. Reometre eğrileri birinci derecede kinetik modelle göre analiz edilmiş ve vulkanizasyon sıcaklığının vulkanizasyon hızı üzerindeki etkisi ve peroksit tipi, peroksidin oranının vulkanizasyon aktivasyon enerjisi üzerindeki etkisi aydınlatılmıştır. daha sonra hamurlar, elde edilen reolojik bilgiler ile belirlenen sıcaklık ve sürelerde sıcak pres kullanılarak pişirilmiştir. Bir sonraki aşamada ise örneklerin çapraz bağ yoğunluklarını Puls-NMR tekniği kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca, Sıcaklık Taramalı Gerilme Durulma(TSSR) tekniği kullanılarak pişirilmiş hamurların durulma davranışları gözlemlenmiştir. Tezin son aşamada kürleşmiş bu örneklerle fiziko mekanik testler ve farklı sulu ortamlarda yaşlandırma testleri uygulanmıştır. Elastomerlerin yaşlanmaya karşı kararlılığını kontrol eden faktörler belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Silikon, kürleşme, durulma, reolojik ve mekanik analiz, tssr

ABSTRACT

IDENTIFICATION OF THE FACTORS CONTROLLING THE RELAXATION BEHAVIOR OF SILICONE ELASTOMERS

MUHARREM PARLAK

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Murat ŞEN

June 2018, 114 pages

The main purpose of this thesis is to examine the parameters controlling the relaxation properties of silicone elastomers prepared using vinyl-methyl-polysiloxane (VMQ). For this purpose, the speeds of the rotors used in the mix and the mixing time values have been tried to be optimized so that the mixture to be prepared in the first stage is homogeneous and chain cutting is not experienced. The mixtures were prepared in a lab-type torque rheometer mixer with a banbury type mill. A number of mixtures were prepared using different types and proportions of peroxide. The compound obtained in the second step were cured at different temperatures using the Moving Die Rheometer (MDR). The rheological parameters of the rubber were determined from the obtained torque-time graphs. The rheometer curves were analyzed at first degree by kinetic model and the effect of vulcanization temperature on the vulcanization rate and the effect of peroxide type, peroxide ratio on the activation energy of vulcanization were elucidated. Then the compound are cured using the hot press at the temperatures and times determined by the obtained rheological information. In the next step, the crosslink density of the samples was calculated using Pulse-NMR technique. In addition, the relaxation behaviors of cured elastomer were observed using the Temperature Scanning Stress Relaxation (TSSR) technique. Physico-mechanical tests and aging tests in different aqueous media were applied to these samples cured at the last stage of the thesis. Factors controlling the aging stability of elastomers have been identified.

Keywords: Silicon, curing, relaxation, rheological and mechanical analysis, tssr

TEŞEKKÜR

Farklı bir fakültede lisans eğitimi almış olmama rağmen öğrencisi olarak kabul edip yüksek lisans eğitimim boyunca bilgilerini ve tecrübelerini paylaşan ayrıca ilgisini, desteğini ve sabrını hiç esirgemeyen kendisiyle çalışma onuruna sahip olduğum sayın danışman hocam Prof. Dr. Murat ŞEN'e çok teşekkür ederim.

Prof. Dr. Murat ŞEN hocamla çalışma imkanına ulaşmamı sağlayan sayın Prof. Dr. Olgun GÜVEN hocama teşekkürü borç bilirim. Ayrıca yüksek lisans eğitimimde derslerini alarak bilgi birikimime katkıda bulunan sayın hocalarım Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN, Prof. Dr. Dilek Şolpan Özbay, Prof. Dr. Ali Güner, Yrd. Doç. Dr. Cengiz Uzun teşekkür ederim.

Birçok güzel anı biriktirdiğim aynı laboratuvarı paylaşmaktan onur duyduğum çalışma arkadaşlarım Davut AKSÜT, Elif KAYMAZLAR, Dr. Farzad AHMADZADEH, Arta BABAPOUR, Begüm AYDEMİR, Eyüp KARACA, Büşra ÇELEBİ, Canan CENGİZ ve Yasemin DURMUŞ'a destekleri ve arkadaşlıkları için ayrıca teşekkür ederim.

Lisans eğitimine başlamamla tanıştığım iyi ve kötü günlerimde yanımda olan ve desteğini esirgemeyen kadim dostum Mustafa SAĞBİL'e teşekkür ederim.

Son olarak her zaman yanımda duran doğrularımda, yanlışlarımda benimle beraber olan her türlü desteklerini benden esirgemeyen hayattaki en değerli varlıklarım olan annem ve babam olmak üzere canım aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
TABLolar DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISATMALAR	xiv
Simgeler	xiv
Kısaltmalar	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Silikon Polimerlerin Keşfi.....	4
2.2. Silikon Elastomerlerin Hamurunun Hazırlanması	5
2.2.1. Isıl Kararlı Kılıcılar	5
2.2.2 Çapraz Bağlayıcılar	7
2.2.3 Kalıp Ayırıcı	10
2.2.4 Silikon Elastomerler	11
2.3. Vulkanizasyon	11
2.3.1. Silikonların Oda Sıcaklığında Vulkanizasyonu	12
2.3.2. Silikonların Yüksek Sıcaklıkta Vulkanizasyonu.....	13
2.3.3. Kür Parametrelerinin Ölçülmesi.....	14
2.3.4. Silikon Kauçuklar için Peroksit Vulkanizasyonu.....	15
2.4. Birinci Derece Kinetik Modelle Kinetik Analiz	16
2.5. Mekanik Özelliklerin Analizi	16
2.6. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Yöntemi	20
2.7. Sıcaklık Taramalı Gerilim-Durulma Analizi	24
3. DENEYSEL KISIM	28
3.1. Kullanılan Malzemeler	28
3.2. Kullanılan Cihazlar	28
3.2.1. Mikser.....	28
3.2.2. Reometre.....	29

3.2.3. Sıcaklık Kontrollü Hidrolik Pres	29
3.2.4. Kesme Presi ve Kesme Kaşığı	30
3.2.5. Mekanik Test Cihazı	31
3.2.6. Etüv	31
3.2.7. Puls-NMR Cihazı	32
3.2.8. Sıcaklık Taramalı Gerilim-Durulma (TSSR) Cihazı	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	34
4.1. Silikon Hamurlarının Hazırlanması	34
4.2. Pişirme Sıcaklıklarının ve Sürelerinin Belirlenmesi.....	35
4.2.1. DBPH İçeren Silikon Hamurunun Pişirilmesi	36
4.2.2. DCP İçeren Silikon Hamurunun Pişirilmesi.....	37
4.2.3. DCBP İçeren Silikon Hamurunun Pişirilmesi	38
4.3. Isıl Kararlı Kılıcı Katkının Reolojik Özelliklere Etkisi	39
4.3.1. Isıl Kararlı Kılıcı ve DBPH İçeren Silikon Hamurlarının Pişme Davranışı ...	39
4.3.2. DCP İçeren Silikon Hamurlarının Reolojik Özellikleri	41
4.3.3. DCBP İçeren Silikon Hamurlarının Reolojik Özellikleri	43
4.4. Hamurların Reolojik Özelliklerinin Karşılaştırılması	44
4.5. Pişirici Peroksit Miktarının Pişmeye Etkisi	44
4.5.1. DBPH Oranının Kür Derecesi ve Kür Hızı İndeksine Etkisi	44
4.5.2. DCP Oranının Kür Derecesi ve Kür Hızı İndeksine Etkisi.....	46
4.5.3. DCBP Oranının Kür Derecesi ve Kür Hızı İndeksine Etkisi	47
4.6. Silikon Sistemlerin Kür Kinetiğinin İncelenmesi	48
4.7. Silikon Elastomerlerinin Mekanik Özellikleri	62
4.7.1. Peroksit Tipinin, Peroksit Oranının ve Isıl Kararlı Kılıcının Yaşlanmamış Silikon Elastomerlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi.....	63
4.8. Silikon Sistemlerde Çapraz Bağ Yoğunluğunun Hesaplanması	69
4.9. Silikon Elastomerlerinin Sıcaklık Taramalı Gerilim-Durulma Davranışları	74
4.9.1 Peroksit Tipinin TSSR Davranışlarına Etkisi.....	75
4.9.2 Peroksit Oranın TSSR Davranışlarına Etkisi	77
4.9.3 Isıl Kararlı Kılıcının Silikon Elastomerlerin TSSR Davranışlarına Etkisi.....	83
4.9. Silikon Sistemlerinin Kimyasal Direncinin Tayini	87
4.9.1. Silikon Elastomerlerin Suyu Dayanımı.....	87
4.9.2. Silikon Elastomerlerin Ca(OH) ₂ Ortamında Dayanımı	91
4.9.3. Silikon Elastomerlerin H ₂ SO ₄ Ortamında Dayanımı	95

4.9.4. Silikon Elastomerlerinin Yağ Ortamında Dayanımı.....	99
4.9.5. Silikon Elastomerlerinin Sentetik Çözelti Ortamına Dayanımı	102
5. SONUÇLAR	107
KAYNAKLAR.....	110



TABLolar DİZİNİ

Sayfa

Tablo 1.1. DBPH kullanımının avantaj ve dezavantajları	9
Tablo 2.2. DCP kullanımının avantaj ve dezavantajları	9
Tablo 2.3. DCBP kullanımının avantaj ve dezavantajları	10
Tablo 2.4 Kalıp ayırıcı tipleri ve özellikleri	10
Tablo 4.1. Silikon(VMQ) hamurlarının içerikleri.....	35
Tablo 4.2. Kürleştirici kullanım sıcaklığı aralığı.	35
Tablo 4.3. VMQ08DBPH1H ve VMQ08DBPH sistemlerinin reolojik özellikleri.....	40
Tablo 4.4. VMQ08DCP1H ve VMQ08DCP sistemlerinin reolojik özellikleri	42
Tablo 4.5. VMQ08DCBP1H ve VMQ08DCBP sistemlerinin reolojik özellikleri.....	44
Tablo 4.6. DBPH içeren silikon sistemlerinin reolojik özellikleri	45
Tablo 4.7. DCP içeren silikon sistemlerinin reolojik özellikleri.....	46
Tablo 4.8. DCBP içeren silikon sistemlerinin reolojik özellikleri	48
Tablo 4.9. DBPH içeren silikon sistemlerin hız sabitleri	51
Tablo 4.10. DBPH içeren silikon sistemlerin aktivasyon enerjileri.....	53
Tablo 4.11. DCP içeren silikon sistemlerin hız sabitleri	56
Tablo 4.12. DCP içeren silikon sistemlerin aktivasyon enerjileri	57
Tablo 4.13. DCBP içeren silikon sistemlerin hız sabitleri	60
Tablo 4.14. DCBP içeren silikon sistemlerin aktivasyon enerjileri.....	61
Tablo 4.15. DCP kullanılarak hazırlanan silikon elastomerlerin mekanik özellikleri	64
Tablo 4.16. DBPH kullanılarak hazırlanan silikon elastomerlerin mekanik özellikleri	66
Tablo 4.17. DCBP kullanılarak hazırlanan silikon elastomerlerin mekanik özellikleri	67
Tablo 4.18. Silikon elastomer sistemlerinin MC ve ν değerleri.....	73
Tablo 4.19. 0,8 phr peroksit içeren silikon elastomerlerin TSSR izotermal durulma sonuçları ile mekanik özellikleri	76
Tablo 4.20. 0,8 phr peroksit içeren silikon sistemlerin TSSR parametreleri	77
Tablo 4.21. Farklı oranlarda DBPH içeren silikon elastomerlerin TSSR izotermal durulma sonuçları ile mekanik özellikleri	78
Tablo 4.22. DBPH içeren silikon sistemlerin TSSR değerleri.....	79
Tablo 4.23. Farklı oranlarda DCBP içeren silikon elastomerlerin TSSR izotermal durulma sonuçları ile mekanik özellikleri	80
Tablo 4.24. DCBP içeren silikon sistemlerin TSSR değerleri.....	81

Tablo 4.25. Farklı oranlarda DCBP içeren silikon elastomerlerin TSSR izotermal durulma sonuçları ile mekanik özellikleri	82
Tablo 4.26. DCP içeren silikon sistemlerin TSSR değerleri	83
Tablo 4.27. VMQ08DBPH ve VMQ08DBPH1H silikon sistemlerin TSSR değerleri	85
Tablo 4.28. VMQ08DCP ve VMQ08DCP1H silikon sistemlerin TSSR değerleri..	87
Tablo 4.29. Silikon elastomerlerin kopmadaki uzama-kuvvet değerleri	91
Tablo 4.30. Silikon elastomerlerin kopmadaki uzama - kuvvet değerleri	95
Tablo 4.31. Silikon elastomerlerin kopmadaki uzama - kuvvet değerleri	99
Tablo 4.32. Silikon elastomerlerin kopmadaki uzama - kuvvet değerleri	102
Tablo 4.33. Silikon elastomerlerin kopmadaki uzama - kuvvet değerleri	105



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Turbonun yapısı ve çalışması	1
Şekil 1.2. Silikon bazlı turbo hortumları.....	2
Şekil 2.1. Dietilçinko ile silisyum tetraklorür reaksiyonu	4
Şekil 2.2. Dietoksi(dietil)silan oluşum reaksiyonu	4
Şekil 2.3. Hamurların hazırlanmasında kullanılan karıştırıcılar	5
Şekil 2.4. Otooksidasyon şeması.....	6
Şekil 2.5. Serbest radikaller ile olefinlerin genel reaksiyonları	7
Şekil 2.6. Genel çapraz bağlanma mekanizması	8
Şekil 2.7. DBPH yapı formülü	8
Şekil 2.8. DCP yapı formülü.....	9
Şekil 2.9. DCBP yapı formülü	9
Şekil 2.10. Silikon elastomerlerin prosesi	11
Şekil 2.11. Doğal kauçuğun vulkanizasyonu ile zincirlerdeki değişimler	12
Şekil 2.12. Kükürttün, zincirleri çapraz bağlaması	12
Şekil 2.13. HTV Silikon Çeşitleri	13
Şekil 2.14. Salınlımlı disk reometresi.....	14
Şekil 2.15. Hareketi kalıp reometresi	15
Şekil 2.16. Örnek kürleşme eğrileri	15
Şekil 2.17. Mekanik test düzenekleri.....	17
Şekil 2.18 Sürünme test düzenekleri	17
Şekil 2.19. Uzama-zaman eğrisi	18
Şekil 2.20. Örnek gerilme-uzama eğrisi	18
Şekil 2.21. Farklı elastomerlerin uzama-kuvvet eğrileri.....	19
Şekil 2.22. Uzama-kuvvet eğrisinin yorumu	19
Şekil 2.23. Puls NMR cihazının çalışma prensibi.....	21
Şekil 2.24. T1 Relaksasyonu z eksenli (yukarı-aşağı spin değişimi).....	22
Şekil 2.25. T2 Relaksasyonu x-y eksenli	23
Şekil 2.26. a) TSSR mutlak izotermal durulma eğrileri b) TSSR normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri	24
Şekil 2.27. a) TSSR anizotermal durulma eğrileri b) TSSR normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri	25
Şekil 2.28. TSSR indeks değeri	26
Şekil 2.29. Malzemelerin kuvvet altındaki sergileyebileceği davranışlar	27

Şekil 3.1. Thermo HAAKE Rheomix Tork Reometre.....	28
Şekil 3.2. Alpha Technologies MDR 2000B	29
Şekil 3.3. Brabender Polystat200T hidrolik pres	29
Şekil 3.4. Zwick ZC020 kesme presin ve ASTM D412 tip D kesme kaşığı	30
Şekil 3.5. ASTM D412 type D standardında köpek kemiği	30
Şekil 3.6. Zwick Z010 Universal test cihazı.....	31
Şekil 3.7. Memmert marka etüv	31
Şekil 3.8. Bruker Minispec mq20 NMR Analyzer	32
Şekil 3.9. Tipik Puls-NMR sönüm eğrileri.....	32
Şekil 3.10. Brabender Messtechnik TSSR-Meter cihazı	33
Şekil 3.11. Mooney-Rivlin ile TSSR çapraz bağ yoğunluğu karşılaştırması	33
Şekil 4.1. Silikon karışımlarının hazırlanmasıyla elde edilen Tork-Zaman eğrileri	34
Şekil 4.2. VMQ08DBPH hamurunun farklı sıcaklıklarda tork-zaman eğrileri.....	36
Şekil 4.3. VMQ08DCP hamurunun farklı sıcaklıklarda tork-zaman eğrileri	37
Şekil 4.4. VMQ08DCBP hamurunun farklı sıcaklıklardaki tork-zaman eğrileri	38
Şekil 4.5. VMQ08DBPH1H hamurunun farklı sıcaklıklarda tork-zaman eğrileri ...	39
Şekil 4.6. VMQ08DBPH1H ve VMQ08DBPH sistemlerinin tork- zaman eğrileri ..	40
Şekil 4.7. VMQ08DCP1H hamurunun farklı sıcaklıklarda tork-zaman eğrileri.....	41
Şekil 4.8. VMQ08DCP1H ve VMQ08DCP sistemlerinin tork-zaman eğrileri	42
Şekil 4.9. VMQ08DCBP1H hamurunun farklı sıcaklıklarda tork-zaman eğrileri ...	43
Şekil 4.10. DBPH içeren silikon hamurlarının 180°C'deki tork-zaman eğrileri	45
Şekil 4.11. DCP içeren silikon hamurlarının 180°C'deki tork-zaman eğrileri	46
Şekil 4.12. DCBP içeren silikon hamurlarının 120°C'deki tork-zaman eğrileri	47
Şekil 4.13. VMQ04DBPH sisteminin α -zaman grafiği	49
Şekil 4.14. VMQ08DBPH sisteminin α -zaman grafiği	49
Şekil 4.15. VMQ12DBPH sisteminin α -zaman grafiği	50
Şekil 4.16. VMQ04DBPH sisteminin $\ln(\alpha)$ -zaman grafiği (α ; 0,25-0,45).....	50
Şekil 4.17. VMQ08DBPH sisteminin $\ln(\alpha)$ -zaman grafiği (α ; 0,25-0,45).....	51
Şekil 4.18. VMQ12DBPH sisteminin $\ln(\alpha)$ -zaman grafiği (α ; 0,25-0,45).....	51
Şekil 4.19. VMQ04DBPH sisteminin $\ln(k)$ -1/Tx1000 grafiği	52
Şekil 4.20. VMQ08DBPH sisteminin $\ln(k)$ -1/Tx1000 grafiği	52
Şekil 4.21. VMQ12DBPH sisteminin $\ln(k)$ -1/Tx1000 grafiği	53
Şekil 4.22. VMQ04DCP sisteminin α -zaman grafiği.....	53
Şekil 4.23. VMQ08DCP sisteminin α -zaman grafiği.....	54
Şekil 4.24. VMQ12DCP sisteminin α -zaman grafiği.....	54

Şekil 4.25. VMQ04DCP sisteminin $\ln(\alpha)$ -zaman grafiği (α ; 0,25-0,45)	55
Şekil 4.26. VMQ08DCP sisteminin $\ln(\alpha)$ -zaman grafiği (α ; 0,25-0,45)	55
Şekil 4.27. VMQ12DCP sisteminin $\ln(\alpha)$ -zaman grafiği (α ; 0,25-0,45)	55
Şekil 4.28. VMQ04DCP sisteminin $\ln(k)-1/Tx1000$ grafiği	56
Şekil 4.29. VMQ08DCP sisteminin $\ln(k)-1/Tx1000$ grafiği	56
Şekil 4.30. VMQ12DCP sisteminin $\ln(k)-1/Tx1000$ grafiği	57
Şekil 4.31. VMQ04DCBP sisteminin α -zaman grafiği	58
Şekil 4.32. VMQ08DCBP sisteminin α -zaman grafiği	58
Şekil 4.33. VMQ12DCBP sisteminin α -zaman grafiği	58
Şekil 4.34. VMQ04DCBP silikon sisteminin $\ln(\alpha)$ -zaman grafiği (α ; 0,25-0,45)	59
Şekil 4.35. VMQ08DCBP silikon sisteminin $\ln(\alpha)$ -zaman grafiği (α ; 0,25-0,45)	59
Şekil 4.36. VMQ12DCBP silikon sisteminin $\ln(\alpha)$ -zaman grafiği (α ; 0,25-0,45)	59
Şekil 4.37. VMQ04DCBP sisteminin $\ln(k)-1/Tx1000$ grafiği	60
Şekil 4.38. VMQ08DCBP sisteminin $\ln(k)-1/Tx1000$ grafiği	60
Şekil 4.39. VMQ12DCBP sisteminin $\ln(k)-1/Tx1000$ grafiği	61
Şekil 4.40. Silikon sistemlerinin sıcaklık-hız sabiti grafiği	61
Şekil 4.41. Silikon sistemlerin aktivasyon (E_a) enerjileri	62
Şekil 4.42. Farklı oranlarda DCP içeren silikon sistemlerin kuvvet-uzama grafiği	63
Şekil 4.43. DCP ve ısı kararlı kılıcı içeren silikon sistemlerin kuvvet-uzama grafiği	63
Şekil 4.44. DCP içeren silikon sistemlerin karşılaştırmalı kuvvet-uzama grafiği...	64
Şekil 4.45. Farklı oranlarda DBPH içeren silikon sistemlerin kuvvet-uzama grafiği	65
Şekil 4.46. DBPH ve ısı kararlı kılıcı içeren silikon sistemleri kuvvet-uzama grafiği	65
Şekil 4.47. DBPH silikon sistemlerin karşılaştırmalı kuvvet-uzama grafiği	66
Şekil 4.48. Farklı miktarda DCBP içeren silikon sistemlerin kuvvet-uzama grafiği	67
Şekil 4.49. Silikon elastomerlerin aktivasyon enerjileri ile kopmadaki kuvvet değerleri arasındaki ilişki	68
Şekil 4.50. Silikon elastomerlerin aktivasyon enerjileri ile kopmadaki uzama değerleri arasındaki ilişki	69
Şekil 4.51. Farklı tipte peroksit içeren silikon sistemlerin sönüm eğrileri	70
Şekil 4.52. Farklı oranlarda DBPH içeren silikon sistemlerin sönüm eğrileri	70
Şekil 4.53. Farklı oranlarda DCBP içeren silikon sistemlerin sönüm eğrileri	71
Şekil 4.54. Farklı oranlarda DCP içeren silikon sistemlerin sönüm eğrileri	71
Şekil 4.55. Isıl kararlı kılıcı ve DBPH içeren silikon sistemlerin sönüm eğrileri	72
Şekil 4.56. Isıl kararlı kılıcı ve DCP içeren silikon sistemlerin sönüm eğrileri	72

Şekil 4.57. Silikon elastomerlerin aktivasyon enerjileri ile çapraz bağ yoğunlukları ilişkisi	74
Şekil 4.58. TSSR analiz basamakları [61].....	75
Şekil 4.59. 0,8 phr peroksit içeren silikon sistemlerin a) mutlak izotermal durulma eğrileri b) normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri	75
Şekil 4.60. 0,8 phr peroksit içeren silikon sistemlerin a) anizotermal durulma eğrileri b) normalize anizotermal durulma eğrileri	76
Şekil 4.61. DBPH içeren silikon sistemlerin a) mutlak izotermal durulma eğrileri.	78
Şekil 4.62. DBPH içeren silikon sistemlerin a) anizotermal durulma eğrileri	79
Şekil 4.63. DCBP içeren silikon sistemlerin a) mutlak izotermal durulma eğrileri.	80
Şekil 4.64. DCBP içeren silikon sistemlerin a) anizotermal durulma eğrileri	81
Şekil 4.65. DCP içeren silikon sistemlerin a) mutlak izotermal durulma eğrileri...	82
Şekil 4.66. DCP içeren silikon sistemlerin a) anizotermal durulma eğrileri	83
Şekil 4.67. VMQ08DBPH ve VMQ08DBPH1H silikon sistemlerin a) mutlak izotermal durulma eğrileri b) normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri.....	84
Şekil 4.68. VMQ08DBPH ve VMQ08DBPH1H silikon sistemlerin a) anizotermal durulma eğrileri b) normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri.....	85
Şekil 4.69. VMQ08DCP ve VMQ08DCP1H silikon sistemlerin a) mutlak izotermal durulma eğrileri b) normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri.....	86
Şekil 4.70. VMQ08DCP ve VMQ08DCP1H silikon sistemlerin a) anizotermal durulma eğrileri b) normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri.....	86
Şekil 4.71. DBPH içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği	88
Şekil 4.72. DBPH içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği	88
Şekil 4.73. DCBP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği	89
Şekil 4.74. DCBP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği	89
Şekil 4.75. DCP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği .	90
Şekil 4.76. DCP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği..	90
Şekil 4.77. DBPH içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği	92
Şekil 4.78. DBPH içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği	92
Şekil 4.79. DCBP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği	93
Şekil 4.80. DCBP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği	93
Şekil 4.81. DCP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği .	94
Şekil 4.82. DCP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği..	94
Şekil 4.83. DBPH içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği	96
Şekil 4.84. DBPH içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği	96
Şekil 4.85. DCBP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği	97
Şekil 4.86. DCBP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği	97

Şekil 4.87. DCP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği .	98
Şekil 4.88. DCP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği..	98
Şekil 4.89. DBPH içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği	100
Şekil 4.90. DBPH içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği	100
Şekil 4.91. DCBP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği	100
Şekil 4.92. DCBP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği	101
Şekil 4.93. DCP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği	101
Şekil 4.94. DCP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği	101
Şekil 4.95. DBPH içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği	103
Şekil 4.96. DBPH içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği	103
Şekil 4.97. DCBP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği	104
Şekil 4.98. DCBP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği	104
Şekil 4.99. DCP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği	104
Şekil 4.100. DCP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği	105

SİMGELER VE KISATMALAR

Simgeler

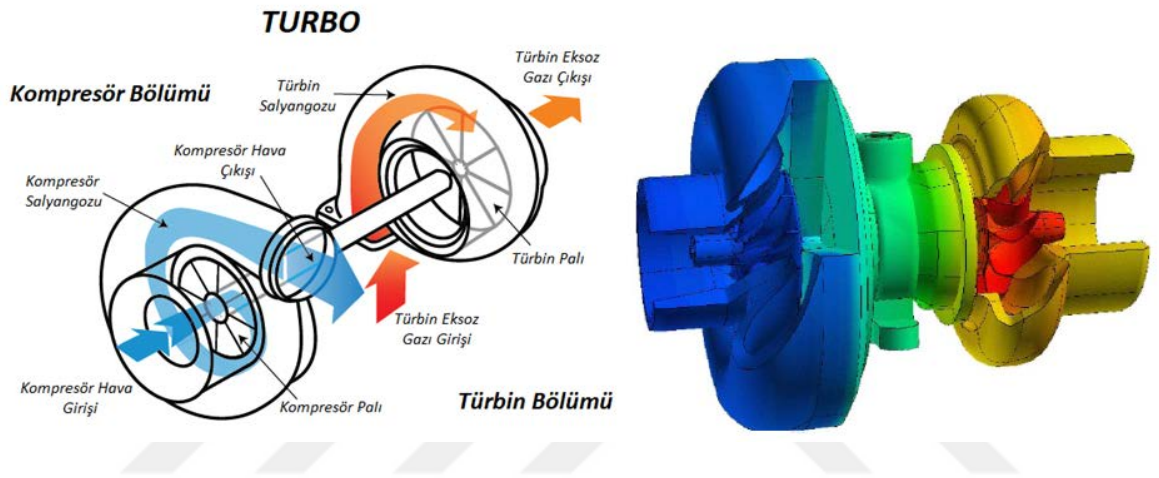
C	Karbon
C_{∞}	Karakteristik oran
dNm	desinewton metre
E	Aktivasyon Enerjisi
k	Hız sabiti
Kcal	Kilo kalori
M_c	Çapraz bağlar arası molekül ağırlığı
M_H	Maksimum tork değeri
MHz	Megahertz
M_L	Minimum tork değeri
MPa	Mega Paskal
M_{RU}	Bir monomer biriminin molar kütlesi
M_t	Herhangi bir t anındaki tork değeri
N	Her bir monomerin birim başına omurga bağı
Pt	Platin
R	İdeal Gaz Sabiti
s	Saniye
Si	Silisyum
Sn	Kalay
t_{s2}	Ön vulkanizasyon (Scorch) süresi
t_{50}	Maksimum tork değerinin %50 'sine ulaşmak için geçen süre
t_{90}	Maksimum tork değerinin %90 'ına ulaşmak için geçen süre
T_{10}	Başlangıçtaki kuvvetin %10 oranında azaldığı sıcaklık
T_{50}	Başlangıçtaki kuvvetin %50 oranında azaldığı sıcaklık
T_{90}	Başlangıçtaki kuvvetin %90 oranında azaldığı sıcaklık
T	Sıcaklık
°C	Santigrat derece
α	Kür derecesi
%	Yüzde

Kısaltmalar

ASTM	American Society for Testing and Materials
CPMG	Carr-Purcell-Meiboom-Gill
KHI	Kürleşme Hızı İndeksi
KO	Kürleşme Oranı
dak	Dakika
DBPH	2,5-Dimetil-2,5-di(tersiyer-butilperoksi) hekzan
DCBP	2,4-Diklorobenzoil peroksit
DCP	Dikünil peroksit
MDR	Moving Die Rheometer (Hareketli Kalıp Reometresi)
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PDMS	Polidimetil Siloksan
phr	Parts per hundred rubber (Kauçuk Başına Yüzde)
rpm	Rate per minute
TSSR	Sıcaklık Taramalı Gerilim Durulması
TTS	Time-Temperature Superposition
VMQ	Vinil- metil silikon
HTV	High Temperature Vulcanizing
RTV	Room Temperature Vulcanizing

1. GİRİŞ

Turboşarj, Winterthur'daki motor imalat şirketi Gebrüder Sulzer'de dizel motor araştırması başkanı olan İsviçreli mühendis Alfred Büchi (1879-1959) tarafından icat edildi [1]. Turbo, motora atmosfer basıncının üzerinde hava vererek daha küçük hacimli motordan daha yüksek güç alınmasını sağlayan, hareketini egzoz gazının dışarı çıkma basıncından alan bir çeşit pompadır. Türbin ve kompresör olmak üzere iki adet pervaneye sahiptir. (**Şekil 1.1**)



Şekil 1.1. Turbonun yapısı ve çalışması [2,3]

Türbin egzoz tarafında, kompresör emme tarafında yer almaktadır. Egzoz gazının çıkma basıncıyla dönen türbin aradaki bağlantı milinin yardımıyla kompresör pervanesini döndürür. Bu sayede motor silindirine önemli ölçüde artan bir hava girişi sağlanır.

Motor aksamaları ile turbo arasında bağlantı kurmak amacı ile turbo hortumları kullanılmaktadır. Turbo hortumları yüksek basınç, yüksek sıcaklık ve çevresel şartlara dayanıklı elastik özelliklerini bu şartlarda uzun süre koruyabilen malzemelerdir. **Şekil 1.2**'de silikon bazlı turbo hortumlarından örnekler verilmiştir.



Şekil 1.2. Silikon bazlı turbo hortumları [4,5]

Turbo hortumunun yapımında kullanılabilecek elastomerlerin gerilim-durulma davranışları incelenip mekanik özellikleri ortaya konularak, elastomerlerin ağ yapısı hakkında fikir edinilip elastomerlerin mekanik özelliklerini koruması hakkında bilgi sahibi olunabilir. Silikon elastomerleri üretirken kullanılan peroksitin tipi, peroksitin oranı ve ısıl kararlı kılıcı kullanılması elastomerlerin ağ yapısına etki etmektedir. Peroksit tipi ve peroksitin oranına bağlı olarak kürleşme oranı, kürleşme hızı, çapraz bağ yoğunluğu fiziksel ve kimyasal çapraz bağlanma oranı parametrelerine etki etmektedir. Elastomer hamurlarını hazırlamak için kullanılan maddeler haricinde elastomerin ağ yapısını etkileyen diğer faktörler ise eden işleme parametreleri olan hamurun pişirme sıcaklığı ve pişirme süredir.

Bu tez çalışmasında, silikon elastomerlerin gerilim-durulma davranışlarına etki eden parametrelerin belirlenmesine çalışılmıştır. Bu amaçla silikon elastomerlerin çapraz bağlanmasında kullanılan peroksitlerin tipi ve oranı değiştirilerek ayrıca bazı hamurlara ısıl kararlı kılıcı eklenerek hazırlanan karışımların mekanik, ısıl özellikleri belirlenmeye çalışılmış ve kürleştirilen hamurlar için çeşitli ortamlarda dayanım/yaşlandırma testleri uygulanmıştır. Bu çalışmaların sonunda silikon elastomerlerin kürleşme hızları, kürleşme oranları, çapraz bağ yoğunlukları, kürleşme reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri, yaşlanma dayanımları, mekanik özellikleri, ısıl özellikleri, gerilim-durulma davranışlarının peroksit tipi, peroksit

oranının ve ısı kararlı kılıcı kullanımıyla ilişkilendirilip etkileri aydınlatılmasına çalışılmıştır.

Peroksit tipi ve oranı değiştirilerek elde edilen elastomerlerin ağ yapısı özelliklerinin değişimi ve ısı kararlı kılıcının ağ yapısına etkileri gözlemlenmeye çalışılmıştır. Bu özelliklerin silikon elastomerlerin uzun süreli kalıcı mekanik performanslarının belirlenmesinde kullanılan yüksek sıcaklıklardaki gerilim-durulma (stress-relaxation) ya da sürünme (creep) davranışına ve sıcaklık taramalı gerilim-durulma (TSSR) davranışına etkileri incelenmiştir.

Bu kapsamda peroksit tipi ve oranın TSSR (Temperature Scanning Stress Relaxation) davranışlarına etkisini ve yine ısı kararlı kılıcının kullanımının TSSR davranışlarına etkileriyle ilgili literatürdeki boşluğun doldurulmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

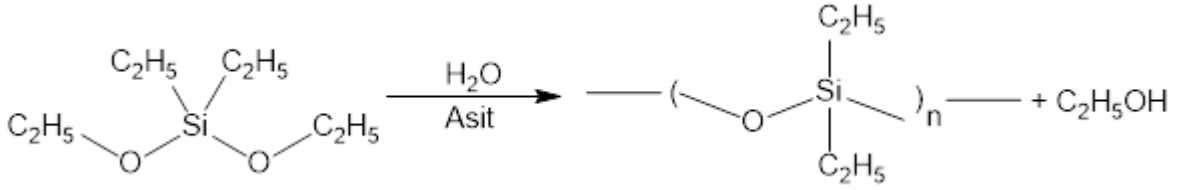
2.1. Silikon Polimerlerin Keşfi

Organosilikon bileşiklerinin olabileceğini 1840 yılında Dumas ortaya atmış, 1857 yılında Buff ve Wohler ısıtılmış silikon ve karbon karışımının üzerinden hidroklorik asit gazı geçirerek triklorosilan olarak bilinen maddeyi bulmuşlardır [6]. 1863 yılında Friedel ve Crafts, dietilçinko ile silisyum tetraklorürü reaksiyona sokarak tetraetilsilani hazırlamıştır [7].



Şekil 2.1. Dietilçinko ile silisyum tetraklorür reaksiyonu [7]

1872’de Ladenburg asidik ortamda dietoksi(dietil)silan ile suyun reaksiyonuyla ilk silikon polimer olan çok viskoz bir yağ üretilmiştir [8].



Şekil 2.2. Dietoksi(dietil)silan oluşum reaksiyonu [8]

1904’te klorosilanların hazırlanması için Grignard reaktifleri kullanılması ortaya konuldu ve daha sonra silandiollerin moleküller arası kondenzasyon ile mevcut polimerizasyon uygulamasının temeli keşfedildi.

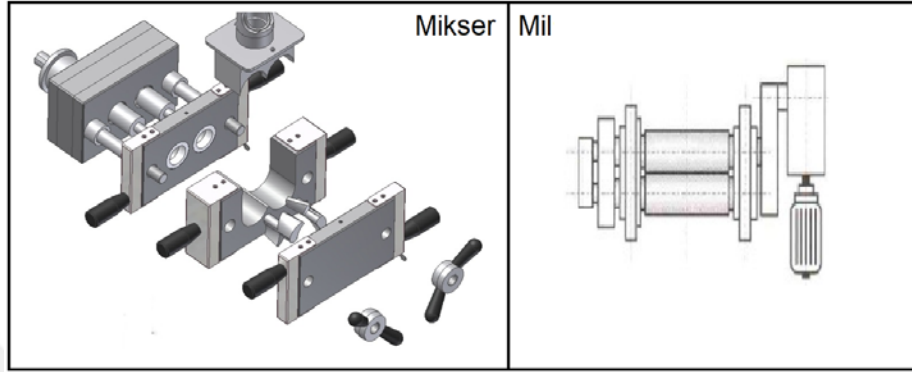
Silikon polimerlerin keşfinin sonrasında, üretimi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

Bu yöntemler başlıca;

- Grignard yöntemi
- Alkil ve aril halojenürlerin silisyum ile reaksiyonu
- Olefin katılma yöntemi
- Sodyum kondenzasyonu yöntemi
- Organoklorosilanların yeniden düzenlenmesi şeklindedir.

2.2. Silikon Elastomerlerin Hamurunun Hazırlanması

Silikon ve katkı maddelerinin karıştırarak hamurun hazırlanması açık mil veya mikser ile yapılmaktadır (**Şekil 2.3**). Açık mil ile karıştırma yüksek miktarda hamur hazırlamak için kullanılan eski bir yöntemdir, mikser kullanılarak hamur hazırlamak ise daha yeni bir tekniktir ve az miktarda daha homojen hamurlar hazırlanabilir.



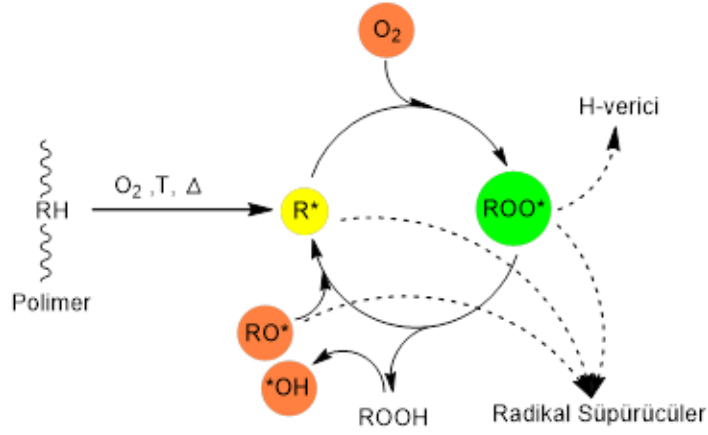
Şekil 2.3. Hamurların hazırlanmasında kullanılan karıştırıcılar

Silikon elastomerlerin hamurları hazırlanırken birçok katkı maddesi kullanılmaktadır. Bu katkı maddelerinden bazıları;

- Isıl kararlı kılıcılar
- Çapraz bağlayıcılar
- Kalıp ayırıcılardır.

2.2.1. Isıl Kararlı Kılıcılar

UV ışının da olduğu gibi, ısı da polimeri oksitleme eğilimindedir. Belirtiler, gevreklik, eriyik akışta bozulma, gerilme özelliklerinde ve renkte kayıptır [9]. Oksidasyon olgusu 40'ların sonundan buyana araştırılmaktadır [10]. Dış hava koşullarında güneş ışığı ve oksijen, hidrokarbonlar için ana degradasyon ajanlarıdır [11]. Otooksidasyon, organik bileşiklerin atmosferdeki dönüşümünde önemli bir rol oynar [12]. Hidrokarbon bileşikleri moleküler oksijen ile **Şekil 2.4**'te gösterilen otooksidasyon şemasına göre reaksiyona girip oksidasyon ürünleri oluştururlar [13].



Şekil 2.4. Otooksidasyon şeması [13]

Serbest radikaller oksijenli ortamda reaksiyon vererek peroksi radikalleri, ayrıca organik materyallerle reaksiyona girerek hidroperoksi (ROOH) radikalleri üretir. Otoksidasyonun birincil ürünleri bu nedenle hem termal hem de foto oksidasyonda ana başlatıcılardır.

Antioksidanlar, polimerleri ve plastikleri doğal yaşlanma sırasında oluşan termal ve foto-oksidatif süreçlere karşı koruyan kimyasal bileşiklerdir. Antioksidanların genellikle koruma mekanizmalarına göre iki grupta sınıflandırılmaktadır [14].

- Kinetik zincir kırıcı antioksidanlar (zincir sonlandırıcılar, zincir süpürücü).
- Peroksit ayrıştırıcılar

Antioksidanlar, polimerlerin oksidatif bozunmasını önlemek veya geciktirmek için oksidatif döngüleri engelleyebilen farklı sınıflardaki bileşikler kapsar [15]. Termal oksidasyonu önlemek veya etkilerini azaltmak, işlem sırasında veya kullanım sırasında ısının bozulmasına karşı koyabilmek amacı ile ısıl kararlı kılıcıya ihtiyaç duyarlar. Bir reçinenin/polimerin planlanan işleme ve tasarım ömrü boyunca orijinal molekül ağırlığı ve mekanik özelliklerini korumak için temel bileşenlerdir [16]. Isıl kararlı kılıcılar, termal oksidasyonu durdurarak ya da ayrılmış oksidasyon ürünlerini saldırarak etki eder [9]. Isıl kararlı kılıcı olarak üç malzeme grubu özellikle kullanılır. Bu malzeme grupları;

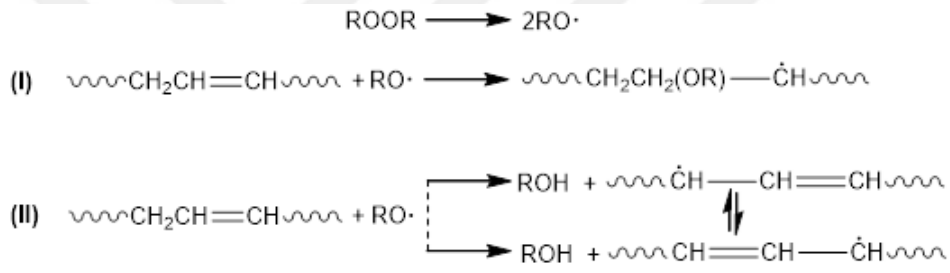
- Metalik Tuzlar
- Organometalik Bileşikler
- Anmetalik Organik Dengeleyiciler

2.2.2 Çapraz Bağlayıcılar

Çapraz bağlanma genellikle serbest radikal bozunum süreçlerinin istenmeyen bir sonucudur. Ancak tıbbi, köpük, boru, kablo ve diğer uygulamalarında sadece kontrollü çapraz bağlama, gerekli olan daha yüksek fiziksel özellikleri sağlar [17].

Karbon atomları arasında oluşan bağlar sonunda polimer zincirini oluşturur. Bazı çapraz bağlayıcılar, silanlardaki gibi, zincirler arasında “köprü” kurarak zincirleri birleştirir [17].

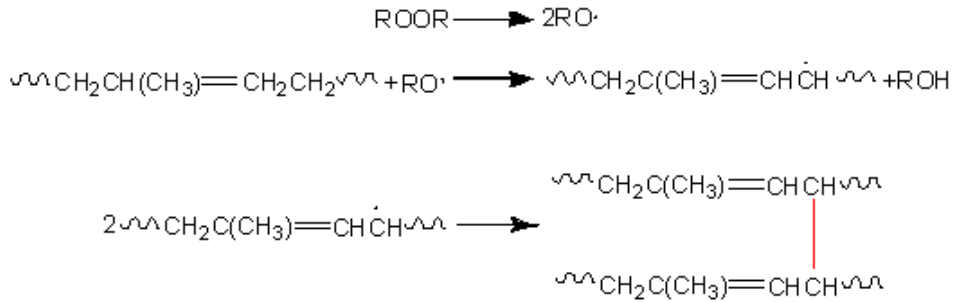
Organik peroksitler, serbest radikalleri başlatmak için kullanılan ve böylece çapraz bağlanmayı kontrol eden en yaygın ajanlardır. Peroksitler (ROOR) proses sıcaklığında peroksi radikallerine (RO●) parçalanır, hidrojen atomları zincirden ayrılır. Peroksit çapraz bağlanmayla ilk çalışmalar olefinler (doymamış kauçuklar) ile serbest radikallerle iki yolla reaksiyon gerçekleştiğini göstermiştir (**Şekil 2.5**).

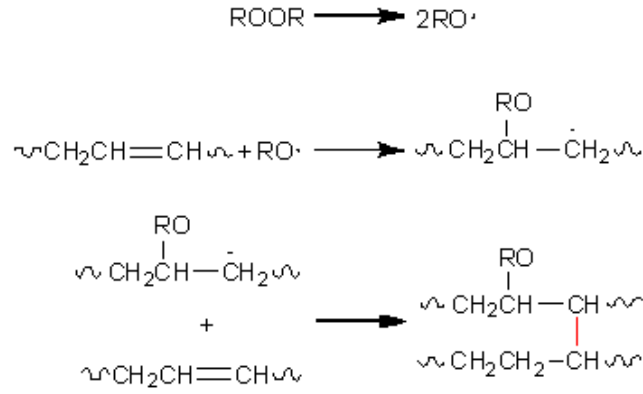


Şekil 2.5. Serbest radikaller ile olefinlerin genel reaksiyonları

Bu reaksiyonlar α -metilen grubundan hidrojen ayrılmasıyla ve çift bağa katılmayla gerçekleşir [18-20]. Zincirde başka bir zincire bağlanabilecek (ancak karışımdaki diğer türlerle istenmeyecek şekilde reaksiyona girebilecek) serbest radikal oluşur.

Şekil 2.6'da çapraz bağlanma mekanizması gösterilmiştir. Böyle bir mekanizmada çapraz bağlanmanın verimliliği çapraz bağ yoğunluğu ile ölçülür [21].





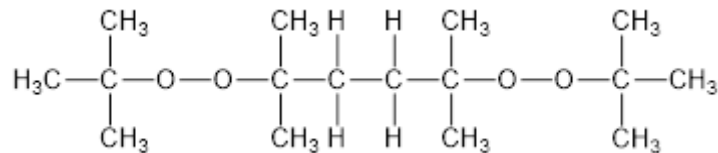
Şekil 2.6. Genel çapraz bağlanma mekanizması [21]

Birkaç mekanizma ve faktör, çapraz bağlanma sürecinin verimliliğini etkileyebilir:

- Kısa, düşük molekül ağırlıklı polimer zincirleri, diğer zincirlerle çapraz bağlanma olasılığı düşüktür.
- Çapraz bağlayıcılar, polimerin kristalin bölgelerine etki etmez.
- Çapraz bağlama, polimer bozunma mekanizmasını desteklediğinden etkili proses için istenmeyen oksidatif dejenerasyonunu (oksijeni karışımdan ve prosesten uzaklaştırarak) bastırmalıdır.
- Dallanmamış polimerler ve metil gruplarına sahip polimerler, çapraz bağlama yerine, istenmeyen zincir kopmaları nedeniyle bozunmaya daha yatkındır.
- Radikal süpürücü birincil oksidanlar içeren karışımlar çapraz bağlanma mekanizmasını baskımlarken, öte yandan ısı kararlı kılıcılar çapraz bağlanmaya yardımcıdır [21].

2.2.2.1 2,5-Dimetil-2,5-di(terciyer-butilperoksi) hekzan

Şekil 2.7'de DBPH olarak adlandırılan 2,5-Dimetil-2,5-di(terciyer-butilperoksi) hekzanın yapı formülü verilmiştir.



Şekil 2.7. DBPH yapı formülü

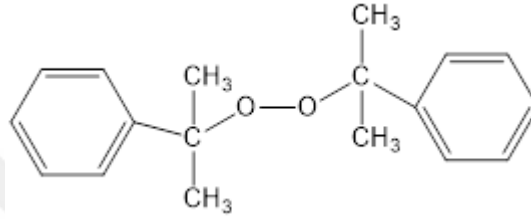
DBPH kullanımının silikon sistemlerdeki etkileri **Tablo 2.1'**de verilmiştir.

Tablo 1.1. DBPH kullanımının avantaj ve dezavantajları [22]

DBPH kullanımının avantajları	DBPH kullanımının dezavantajları
Kokusuz sistemler hazırlanabilir	Maliyeti yüksektir.
Sıvı halde oda sıcaklığında dispersiyon problemsiz karışımlar hazırlanabilir.	Uçucu olduğu için karışımlar yüksek sıcaklıkta bekletilmemelidir.
Mükemmel kavrulma kararlılığına sahiptir. Yüksek ısıda kararlılık sağlar.	Düşük kürleşme etkinliğine sahiptir.
UV kararlılığı ve şeffaflığın gerekli olduğu uygulamalar için önerilir.	

2.2.2.2 Dikümil Peroksit

Şekil 2.8'de DCP olarak adlandırılan dikümil peroksitin yapı formülü verilmiştir.



Şekil 2.8. DCP yapı formülü

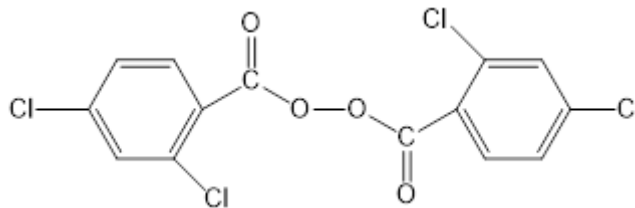
DCP kullanımının silikon sistemlerdeki etkileri **tablo 2.2**'de verilmiştir.

Tablo 2.2. DCP kullanımının avantaj ve dezavantajları [22]

DCP kullanımının avantajları	DCP kullanımının dezavantajları
Asidik bozunma ürünleri oluşturmaz. Postkür gerektirmez ve maliyeti düşüktür.	Sıcak hava veya UHF (mikrodalga) kürleşme için uygun değildir.
Kalıplama, sterilizasyon, yalıtım ve boru üretiminde için sürekli vulkanizasyonda kullanılabilir.	Ayrışma ürünü olarak asetofenon oluşur ve oluşan ürüne keskin bir koku verir. Kokuyu azaltmak için postkür yapılabilir.
Yaklaşık 40°C'de eridiğinden, iyi dispersiyon olur ve etkin kürleşir.	Genellikle kullanılan peroksitlerden daha yüksek bir kürlenme sıcaklığı gerektirir.

2.2.2.3 Di(2,4-diklorobenzoil) Peroksit

Şekil 2.9'da DCBP olarak adlandırılan di(2,4-diklorobenzoil) peroksit yapı formülü verilmiştir.



Şekil 2.9. DCBP yapı formülü

DCBP kullanımının silikon sistemlerdeki etkileri **tablo 2.3**'te verilmiştir.

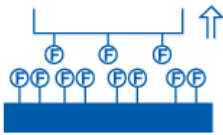
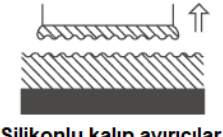
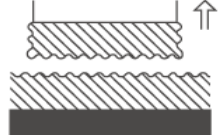
Tablo 2.3. DCBP kullanımının avantaj ve dezavantajları [22]

DCBP kullanımının avantajları	DCBP kullanımının dezavantajları
Düşük sıcaklıkta kürleşme için kullanılabilir ve hızlı kürleşme gerçekleştirebilir.	Karbon siyahı içeren karışımlar için uygun değildir.
Düşük aktivasyon sıcaklığı nedeniyle (dış vakumla) dış basınç olmadan kürleşebilir.	Asidik ayrışma ürünlerini kauçuktan uzaklaştırmak için post kürleşme gereklidir.
Sıcak hava ile sürekli kürleşme gerçekleştirebilir.	

2.2.3 Kalıp Ayırıcı

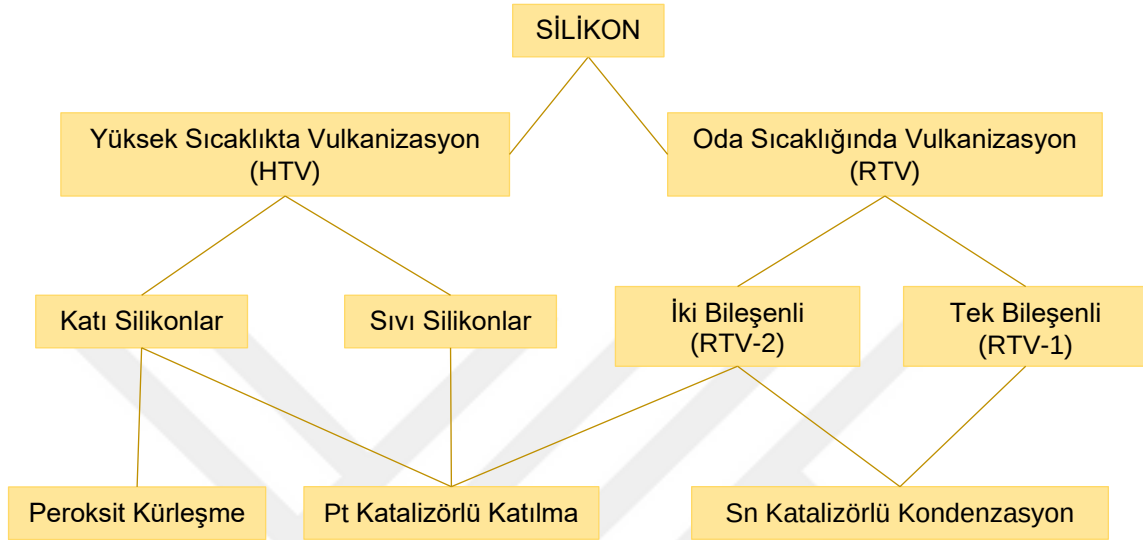
Kalıp ayırıcı alet yüzeyi ile materyal arasında kritik bir bariyer, lamine bir parça oluşturmak için kullanılır, kürleşmiş parçanın kalıptan çıkmasını sağlar [23]. **Tablo 2.4**'te başlıca kalıp ayırıcı tiplerinin özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.4 Kalıp ayırıcı tipleri ve özellikleri [23]

Kalıp ayırıcı tipleri	Özellikleri
 Florlu kalıp ayırıcılar	Kalıp kirlerini zor oluşturur. Kaplama kalınlığının çok düşüktür. Kolaylıkla kalıptan ayrılır.
Kalıp ayırıcı tipleri	Özellikleri
 Silikonlu kalıp ayırıcılar	Yağlı filmi akışkandır. Kolaylıkla kalıp kirleri üretir ve kalıplanmış ürünün yüzeyine geçer. İkincil işlemeye ihtiyaç duyulan alanlarda uygulanmaz. Elektrikli parçaların kalıplanması için uygun değildir.
 Mumlu kalıp ayırıcılar	Kalın kaplama kalınlığı kirli yapı oluşturur, ayrılma zorlaşır. Mumun kalıba ve ürüne akması son üründe temizleme gerektirir.
Süfaktan kalıp ayırıcılar	Ucuz maliyetlidir ve zayıf ayrılır. Kalıplama malzemelerinde kullanımı kolaydır.

2.2.4 Silikon Elastomerler

Silikon elastomerler (silikon kauçuklar), fonksiyonel grupların kovalent bağlanması ile modifiye edilebilen, yüksek molekül ağırlıklı doğrusal (düz zincirli) polimerler, genellikle polidimetilsiloksan (PDMS) bazlı elastomerlerdir. Silikon elastomerlerin prosesi **Şekil 2.10**'da verilmiştir.



Şekil 2.10. Silikon elastomerlerin prosesi [24]

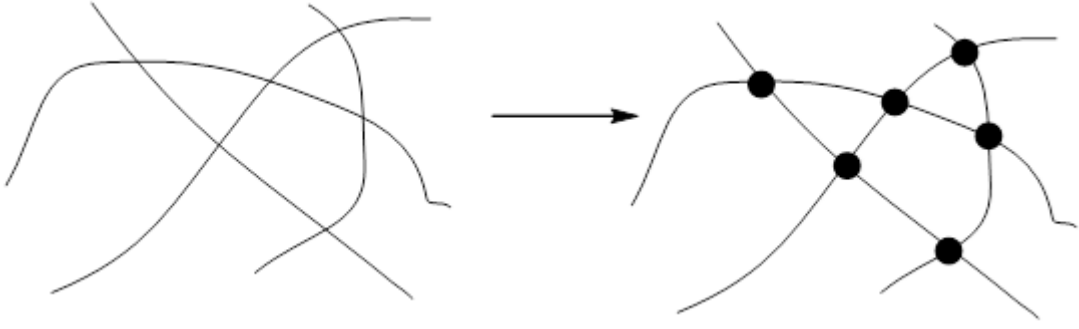
Sıvı ve pasta formundaki silikonların oda sıcaklığında vulkanizasyonu sızdırmazlık ürünleri, yapıştırıcılar, seramik kaplama karışımları ayrıca zambak üretiminde ısı ile kürleştirilmiş kauçuk ürünlerin imalatında temel ya da hamur şeklinde kullanılır [25].

2.3. Vulkanizasyon

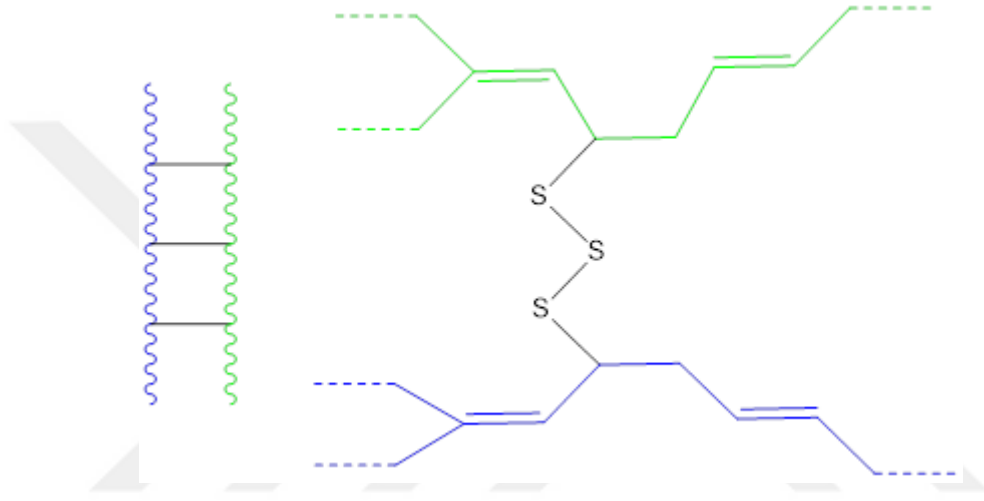
Vulkanizasyon için ilk ticari yöntem Charles Goodyear'a atfedilmiştir. Goodyear'ın prosesi kükürt ile doğal kauçuk ısıtma ilk kez 1841 yılında, Springfield Massachusetts'te kullanılmıştır.

Thomas Hancock, aslında bir yıl sonra İngiltere'de aynı prosesi kullandı. Bununla birlikte, Hancock, Goodyear'ın 30 Ocak 1844'te ABD Patentini açmasından 8 hafta önce 21 Kasım 1843'te patentini aldı [26].

Goodyear ve Hancock'ın kükürt ile vulkanizasyonu ile polimer zincirlerindeki değişimler temsili olarak **Şekil 2.11**'de gösterilmiştir. **Şekil 2.12**'de kükürt ile oluşan çapraz bağlar gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Doğal kauçuğun vulkanizasyonu ile zincirlerdeki değişimler



Şekil 2.12. Kükürtün, zincirleri çapraz bağlaması

2.3.1. Silikonların Oda Sıcaklığında Vulkanizasyonu

Silikon RTV (oda sıcaklığında vulkanizasyon) sistemleri, kür mekanizmasına göre (hidrosililasyon veya kondenzasyon kürleşmesi) sınıflandırılır. Tipik RTV silikon ürünleri polidimetilsiloksan temelli olan polimerler içerir. Farklı uygulamalar için bir (RTV-1) veya iki bileşenli (RTV-2) sistemler geliştirilmiştir [27].

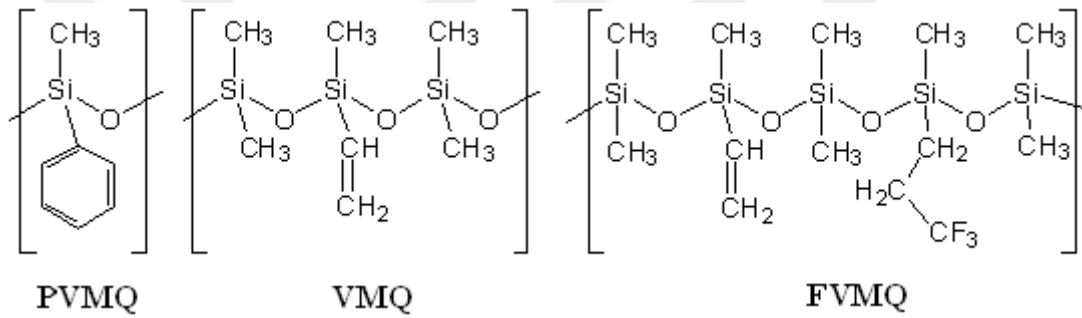
Tek bileşenli RTV-1 neredeyse sadece kondenzasyon mekanizmasına dayanır. Bu sistemler atmosferdeki neme maruz kaldığında kürleşir. RTV-1 silikon karışımları, genellikle hava koşullarına karşı iyi stabiliteleri sayesinde bina yapımında macun (sızdırmazlık malzemesi) olarak kullanılırlar [28, 29]. Su bazlı silikon macunlar benzersiz tek bileşenli sistemlerdir. Bir silikon polimer, dolgu malzemeleri, bir organotin kondensasyon katalizörünün ve bir anyonik sürfaktanın sulu bir emülsiyonundan oluşur. Uygulamada su buharlaşarak materyal ile dolgu malzemelerinin çapraz bağlanmasını sağlar [30, 31].

İki bileşenli RTV-2, uygulamadan önce karıştırılması gereken, her ikisi de kürleşme mekanizmasına sahiptir. RTV-2 sistemleri, dökülebilir porselenleme veya kaplama amaçlı karışımlardır.

2.3.2. Silikonların Yüksek Sıcaklıkta Vulkanizasyonu

Yüksek sıcaklıkta vulkanize (HTV) silikon kauçuklar, kauçuk endüstrisinin proses yöntemleri ve ekipmanları için tasarlanmıştır. Baz polimerler yüksek viskoziteli vinil içeren polisiloksanla birlikte sadece metil VMQ ya da metil ve fenil karışımli PVMQ ya da trifloropropil gruplu FVMQ'dir. Vinil sübstitüentler uç gruplar halinde ve polimer zinciri boyunca mevcut olabilir.

Şekil 2.13'de yüksek sıcaklıkta vulkanizasyon için kullanılan silikonların yapı formülleri verilmiştir.



Şekil 2.13. HTV Silikon Çeşitleri [24]

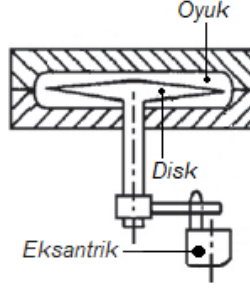
Hidrofobik silika dolgu maddeleri genellikle karıştırma için kullanılmadığı için, dispersiyon için yaklaşık 160°C sıcaklık gereklidir. HTV silikon kauçuklar pasta, yarı saydam veya renkli malzemelerdir. 25°C'de kürleşmemiş durumda, diğer kauçuklardan daha düşük bir yeşil mukavemete (green strength) sahiptirler. Millerde işlenebilirliği geliştirmek ve daha iyi kalıptan ayrılma için, bazen politetrafloroetilen tozu gibi kalıp ayırıcılar veya viskozleyici katkı maddeleri kullanılır.

HTV kalıpların vulkanizasyonu, sıcak sıkıştırma kalıplarında, basınç altındaki buhar bölmelerinde veya basınçsız sıcak hava fırınlarında gerçekleştirilir.

Kür kinetikleri, geleneksel çapraz bağlanma parametreleri ile belirlenebilir ve bu da çapraz bağlanma derecesinin bir indeksi olarak tork miktarındaki artışla ölçmektedir. Tork miktarındaki %50'lik artış için gereken süre kabaca peroksitin yarı ömrüne karşılık gelir [32]. Kürleşmeden sonra, uçucu siloksanlar (%0,5 -1,5) ve artık peroksit dekompozisyon ürünleri çıkarılmalıdır. Bu normalde 2 ila 6 saat 200°C sıcaklıkta ısıtma işlemi (post-kür) ile gerçekleştirilir [33].

2.3.3. Kür Parametrelerinin Ölçülmesi

Yaygın olarak kullanılan kür ölçüm cihazları, Monsanto Company tarafından 1965 yılında tanıtılan tipteki salınımlı disk reometreleridir [34].

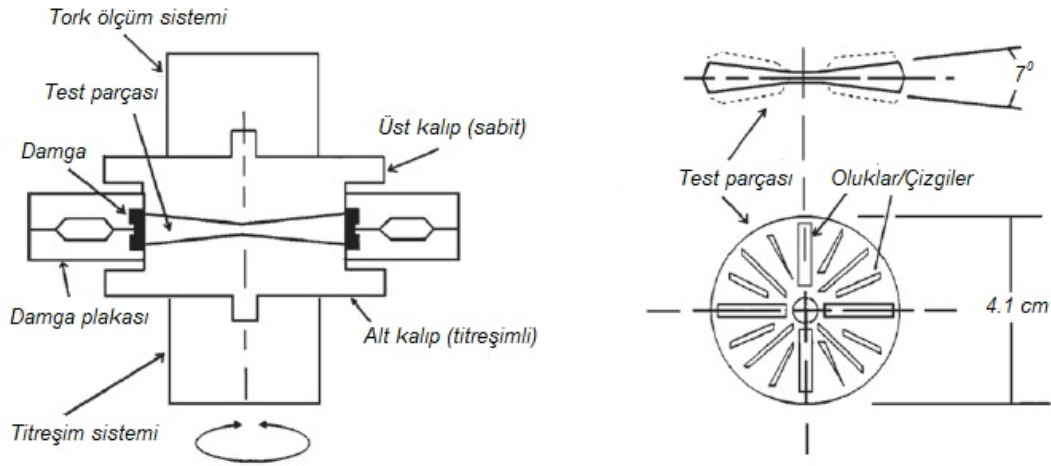


Şekil 2.14. Salınımlı disk reometresi [34]

Vulkanizasyon karakteristiklerini ölçmek için kauçuk, ısıtılmış bir oyuğun içinde tutulmaktadır (**Şekil 2.14**). Kauçuğun içinde yer alan metal disk, düzlemde sinüzoidal olarak eksenlerde titreşim yapar.

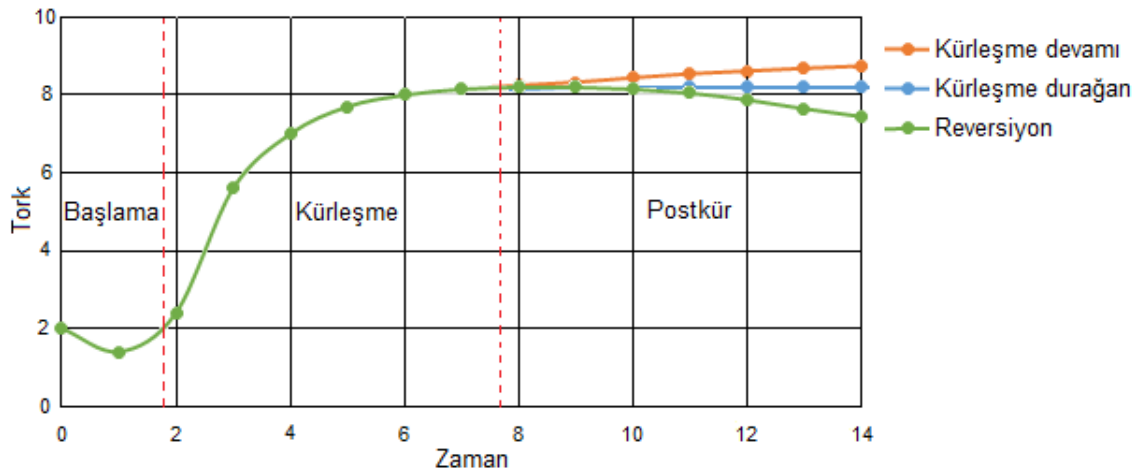
Vulkanizasyon, belirli sıcaklıkta belirli salınım genliğini korumak için gereken tork miktarında artışla ölçülür. Tork, düşük gerilimli elastisite modülü ile orantılıdır. Bu tork, vulkanizasyonun yüksek sıcaklığından ölçüldüğünden, viskoz etkiler minimumdur. Böylece, vulkanizasyon sırasındaki tork artışının, birim hacimdeki kauçuk başına oluşturulan çapraz bağ sayısı ile orantılı olduğu varsayılmıştır. Kür eğrisi için torka karşı zaman grafiği çizilir.

Şekil 2.15'te yeni nesil reometre verilmiştir. Yeni nesil reometrelerde oyuğu kapasitesi daha küçük ve rotor yoktur. Bu tip bir ölçüm cihazında, kalıbın yarısı (örneğin, üst yarısı) sabit ve diğer yarısı salınım yapar. Bu aletlere hareketli kalıp reometresi denir.



Şekil 2.15. Hareketi kalıp reometresi [34]

Numune çok daha küçüktür ve ısı transferi daha hızlıdır. Ayrıca, herhangi bir rotor olmadığı için, boşluğun ve numunenin sıcaklığı daha hızlı değiştirilebilir. Kürleşme eğrileri kauçuk karışımları için genel kinetik çapraz bağlanma ve çapraz bağların kaybolması (reversiyon) bilgilerini verir.



Şekil 2.16. Örnek kürleşme eğrileri [34]

2.3.4. Silikon Kauçuklar için Peroksit Vulkanizasyonu

Dikünil peroksit (DCP) gibi dialkil peroksitler, vinil grupları içeren silikon kauçukları kürleştirebilir. Doymuş silikon kauçuklar di (2,4-diklorobenzoil) peroksit gibi diaçil peroksitlere ihtiyaç duyarlar. Doymuş siloksan kauçuklarda mekanizma hidrojen atomun ayrılmasının ardından polimerik radikal kapling tepkimesini çapraz bağlar izler. Düşük molekül ağırlıklı polimerik radikaller peroksitlerin serbest radikalleri ile coupling reaksiyonu vermesi üretkenliği azaltır. Vinil gruplarının dâhil olması çapraz bağlanmanın verimliliğini artırır [35, 36]. Vulkanizasyon sıklıkla iki adımda yapılır.

İlk vulkanizasyon kalıpta, postkür ise yüksek sıcaklıkta havada gerçekleştirilir. Yüksek sıcaklıklı postkür, asit ürünlerin kürleşmiş kauçuktan ayırır [37]. Yüksek sıcaklık, ek çaprazlaşmaların oluşmasını sağlar [38].

2.4. Birinci Derece Kinetik Modelle Kinetik Analiz

Kinetik analizler için tüm modellerde ilk yapılması gereken reometre eğrilerinden yararlanarak vulkanizasyon veya bir başka deyişle çapraz bağlanma derecesinin hesaplanmasıdır. Çapraz bağlanma derecesi **Eşitlik 2.1** kullanılarak hesaplanır [39].

$$\alpha = \frac{M_t - M_L}{M_H - M_L} \quad (2.1)$$

M_L : Reometre eğrisindeki minimum tork değeri

M_H : Eğriden elde edilen maksimum tork değeri

M_t : Tepkime sırasında herhangi bir "t" anındaki tork değeridir.

Birinci derece tepkime kinetiğine göre çapraz bağlanma derecesinin zamanla değişimi **Eşitlik 2.2**'de tanımlanmıştır.

$$d\alpha/dt = k(T)\alpha \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.2'nin türevi alınacak olursa **Eşitlik 2.3** elde edilir. Bu eşitliğin genellikle vulkanizasyon tepkimelerinin başlangıç bölgesi yani $\alpha=0,25-0,45$ aralığında geçerli olduğu görülmüştür.

$$\ln(\alpha) = k(T).t \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.3 kullanılarak reometre eğrilerinin değerlendirilmesi sonucu elde edilen $\ln\alpha$ - sıcaklık grafiğine geçirilir, k hız sabitleri eğimden hesaplanır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen k değerleri, **Eşitlik 2.4**'de verilen Arrhenius Eşitliği kullanılarak değerlendirilir ve vulkanizasyon aktivasyon enerjisi (E_a) değeri bulunur [40].

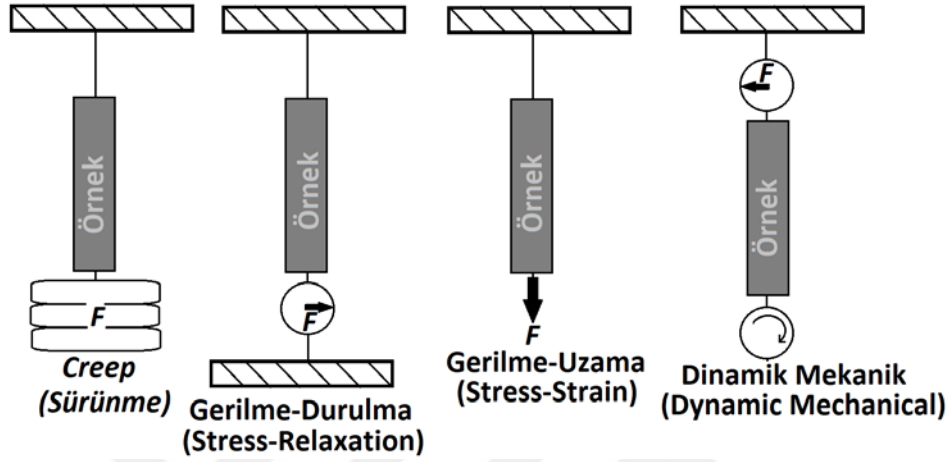
$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (2.4)$$

2.5. Mekanik Özelliklerin Analizi

Polimerlerin mekanik özelliklerini ortaya koymak için çeşitli testler yapılmaktadır. Çok sayıda mekanik test ve test cihazı vardır. Bu testlerin çoğu resmi olarak standart

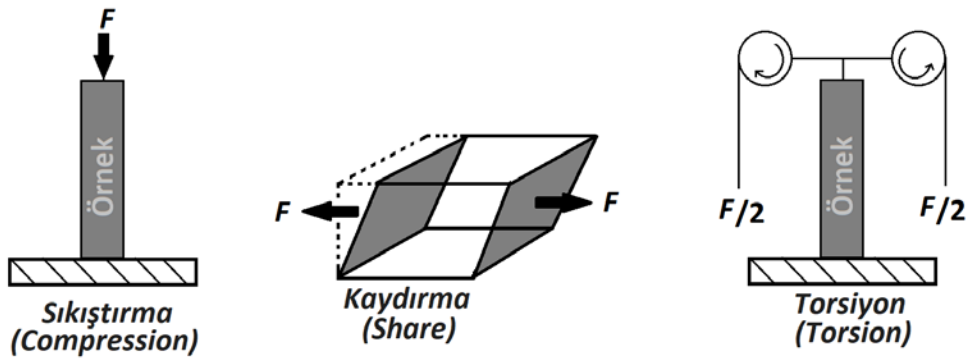
test olarak kabul edilmemiştir. Ancak bazı testler standartlaştırılmıştır ve American Society for Testing and Materials (ASTM) yayınlarında açıklanmıştır. Bu testler şu şekildedir;

- Sürünme testleri
- Gerilme-durulma testleri
- Gerilme-uzama testleri
- Dinamik mekanik testler



Şekil 2.17. Mekanik test düzenekleri [41]

Sürünme testleri, bir numunenin uzunluğundaki değişimi, sabit bir kuvvet ile çekerek ölçer. Sürünme testleri sadece çekme ile yapılmaz. **Şekil 2.18**'de gösterildiği gibi kaydırma (share), torsiyon (torsion) ya da sıkıştırma (compression) şekillerinde de yapılabilir.

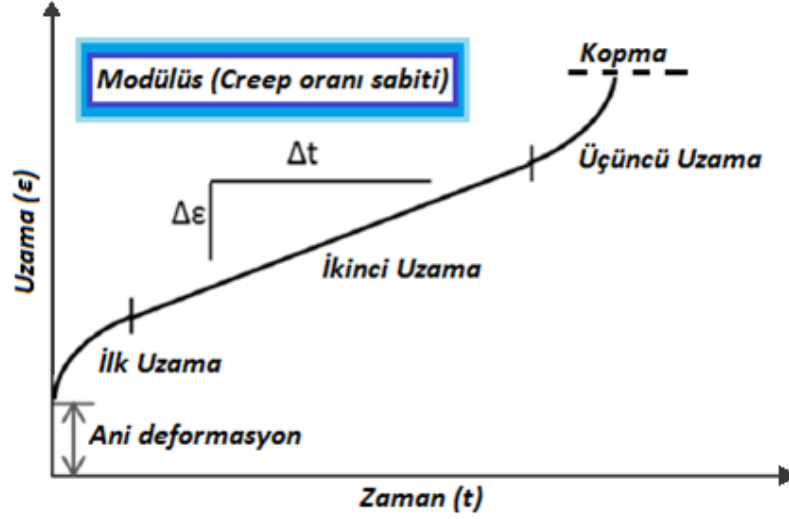


Şekil 2.18 Sürünme test düzenekleri [41]

Gerilme-durulma testleri viskoelastik malzemelerin teorik olarak anlaşılması için çok önemli olmasına rağmen sürünme testleri kadar popüler testler değildir. Bunun temel iki nedeni vardır. İlk neden olarak gerilme-durulma deneyleri, özellikle sert

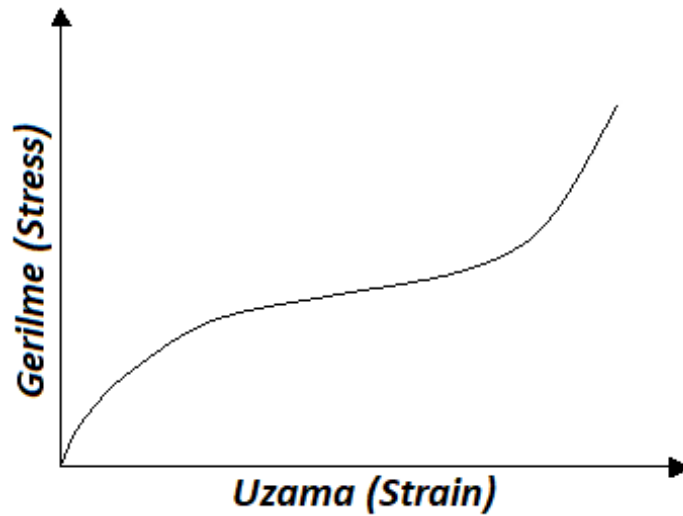
malzemeler üzerinde, sürünme testlerinden daha zor olmasıdır. İkinci neden ise sürünme testlerinin maliyetinin düşük olmasıdır.

Gerilme-durulma testi ile test örneğinin ani deformasyonu için gereken kuvvet miktarı ve kuvvet-zaman fonksiyonu (**Şekil 2.19**) ile deformasyon sabiti ölçülür. Eğer kuvvet gerilme sabitine bölünürse bir modülüs elde edilir.



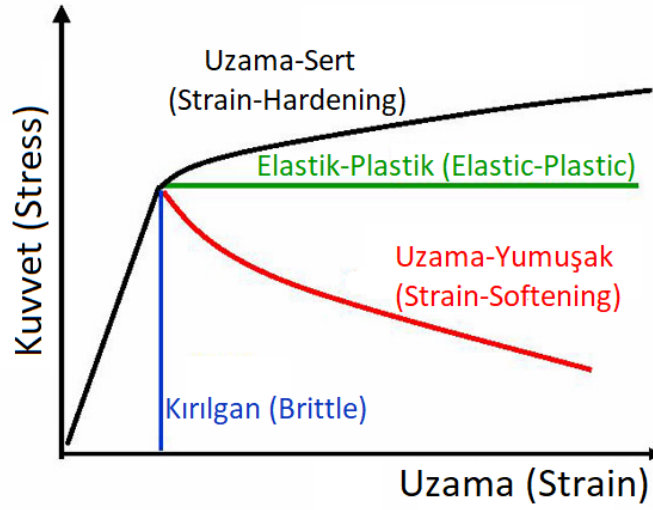
Şekil 2.19. Uzama-zaman eğrisi [42]

Gerilme-uzama testleri, numune üzerindeki kuvvet birikimi ile numunenin sabit bir oranda deformasyonun ölçümüdür. Gerilme-uzama testleri mekanik testlerin altında geleneksel ve popüler olmuş, standartları belirlenmiştir. ASTM D638, D882 ve D412 standartlarına göre stress-strain testleri yapılmaktadır.



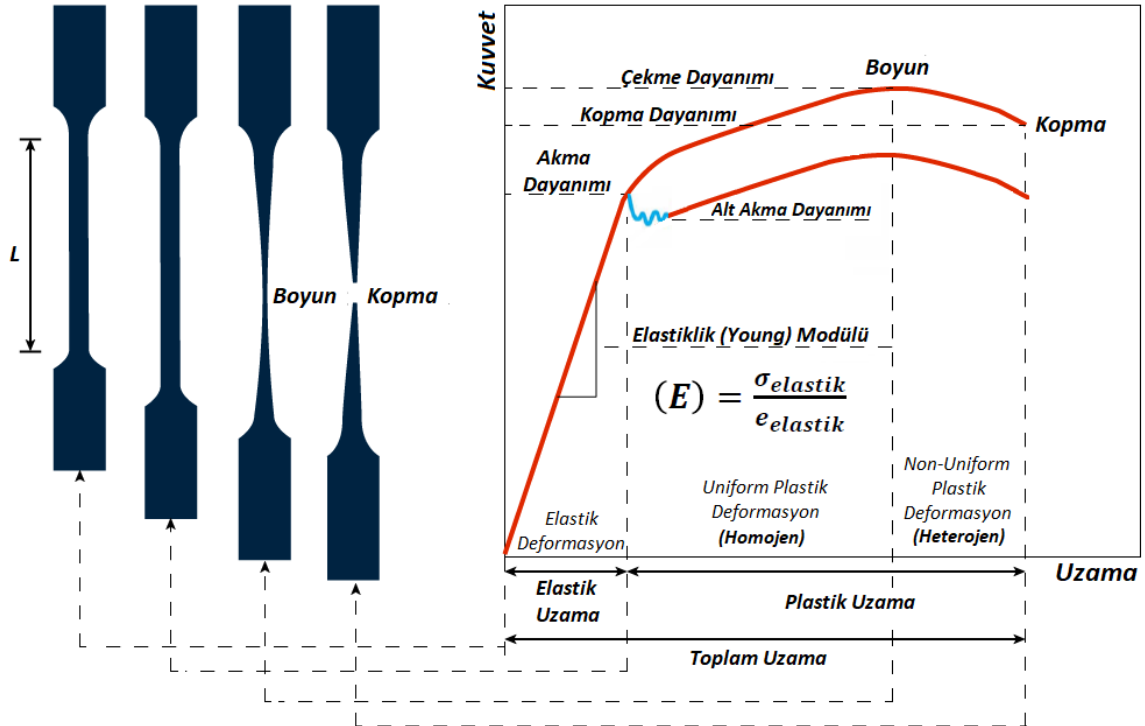
Şekil 2.20. Örnek gerilme-uzama eğrisi [41]

Kullanılan malzemenin cinsine göre **Şekil 2.21**'de gösterilen eğriler elde edilebilir.



Şekil 2.21. Farklı elastomerlerin uzama-kuvvet eğrileri

Bu testler, diğer birçok testten daha zor yorumlanabilir çünkü kuvvet, homojen dağılmayabilir. Bu nedenle numunede bölgeden bölgeye **Şekil 2.22**'de gösterilen kılcal çatlaklar, soğuk çekme ve boyun oluşumu gözlenir. Amorf bölgelerde zincirlerin düzenlenerek kristalin yapıya dönüşme süreci de gözlemlenmektedir. Gözlemlenen eğrinin şekli, gerilme oranına ve sıcaklığa bağlı olacaktır.



Şekil 2.22. Uzama-kuvvet eğrisinin yorumu [43]

Eğrinin başlangıçtaki düz çizgi kısmının eğimi, malzemenin elastiklik modülü olarak ifade edilir. Çekme testinde bu modül, Young Modül olarak adlandırılır.

Dinamik mekanik testler, bir malzemenin sinüzoidal veya periyodik olarak uygulanan kuvvete verdiği tepkiyi ölçer. Dinamik Mekanik testlerde kuvvet, gerilim, gerinim, frekans ve sıcaklık ölçümleri programlanabilmektedir. Numuneye dönerek (tipik olarak ileri ve geri) ve lineer olarak (tipik olarak aşağı ve yukarı) hareket eden bir kuvvet uygulanır.

Malzemelere uygulanan mekanik stres nedeni ile deforme edilirken uygulanan kuvvete göre yer değiştirmedeki “faz kayması” ölçülerek enerji kaybı özellikleri tayin edilir. Sıcaklığa bağlı visko-elastik özellikleri kaydeder ve numuneye salınan bir güç uygulayarak elastisite modülü ve sönümlenme katsayısını belirler. Dinamik mekanik sonuçlar genellikle kompleks (complex) modülüs olarak verilir.

2.6. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Yöntemi

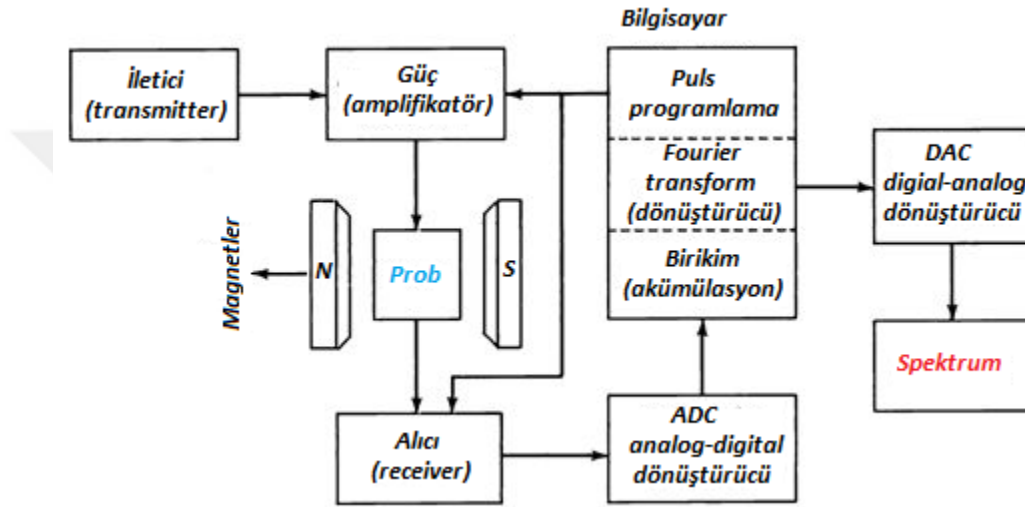
NMR ilk defa 1938 yılında Isidor Rabi tarafından moleküller ışıma ölçülerek tanımlanmıştır [44]. Isidor Rabi, birbiri ardına yerleştirildiği iki mıknatısla homojen olmayan bir manyetik alan oluşturarak moleküler ışıma ile rezonans oluşturacak manyetik rezonans yöntemini icat etti. Bu yöntem lityum izotoplarının manyetik momentleriyle birlikte LiCl, LiF ve dilityum bileşiklerinin moleküler ışımasını ölçmüştür [45]. Harvard Üniversitesi'ndeki Purcell grubu ve Stanford Üniversitesi'ndeki Bloch grubu, 1940'ların sonlarında ve 1950'lerin başlarında NMR spektroskopisini birbirlerinden bağımsız olarak geliştirmiştir. Edward Mills Purcell ve Felix Bloch, keşiflerinden dolayı 1952 Nobel Fizik Ödülü'nü paylaşmışlardır [46].

NMR çalışma mantığı kısaca şöylece açıklanabilir;

Kendi eksenini etrafında dönen yüklü parçacıklar elektiriksel ve magnetik alan oluştururlar. Bu atomlar daha güçlü bir magnetik alana koyulduklarında $+1/2$ ve $-1/2$ olmak üzere iki magnetik sipin ortaya çıkar. Uygulanan dış magnetik alanın yönüne bağlı olarak atomun kendi sipininden kaynaklanan manyetik alan toplanır ya da çıkarılır, böylece daha yüksek ve daha düşük enerjili çekirdekler ortamda bulunmaya başlar. Çekirdekte oluşan manyetik alanın çok küçük, uygulanan manyetik alanın ise göreceli olarak çok büyük olması, çıkarma ve toplama sonucu ortaya çıkan farkın oldukça küçük olması ile sonuçları ortaya koyar. Bu fark aslında

uygulanmış dış magnetik alanlar ile değişmektedir. Herhangi bir dış magnetik alan uygulanmadığında bu enerji farkının olmayacağı açıktır. NMR spektroskopisi temelde, dışarıdan uygulanan ek magnetik alanla ortaya çıkan farklılığın, radio frekansları gönderilerek eşitlenmeye çalışılması (rezonans) temeline dayanmaktadır.

Charlesby ve diğerleri 70'lerin başlarında, düzlemsel durulma (longitudinal relaxation) olarak da bilinen Pulse NMR tekniğini geliştirerek makromoleküllerin çapraz bağlanması ve zincirlerin dolanmasını incelemek için kullanmıştır [47, 48].



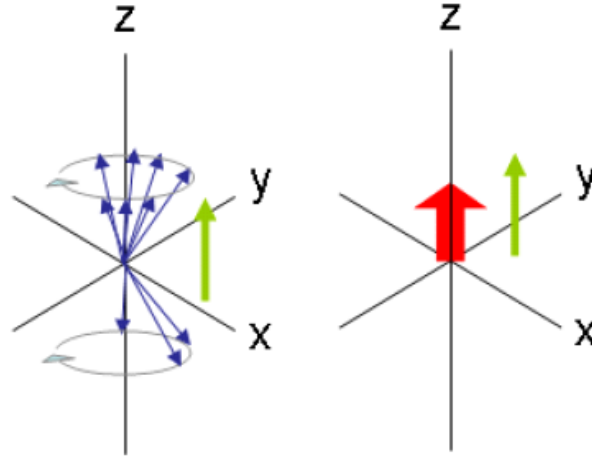
Şekil 2.23. Puls NMR cihazının çalışma prensibi

Işınlanmış poliizobütilen ve diğer plastiklerde çapraz bağlanmanın araştırılması için bu teknik başarıyla kullanılmıştır. Daha sonra elastomerlerin çapraz bağlanma yoğunluğunu belirlemek için Puls NMR tekniği uygulanmıştır [49]. Kuhn ve diğerleri elastomerlerin çapraz bağlanma yoğunluğunu belirlemek için darbe NMR uyguladı [50, 51].

İki tip çekirdek durulma (relaksasyon) işlemi vardır. Bunlardan biri "boylamasına" veya "spin-doku" durulması (relaksasyonu), diğeri "enlemesine" veya "spin-spin" durulmasıdır.

Doku (Spin-Lattice) durulması/T1 Relaksasyon (Longitudinal): Yukarı spin ve aşağı spin hallerin denge haline geri dönmesi olayıdır; etkisi, sonuç magnetizasyon vektörünün z yönündeki konumuna dönmesidir; geri dönüş, orijinal değerin % 63 kadardır.

T₁ Relaksasyon



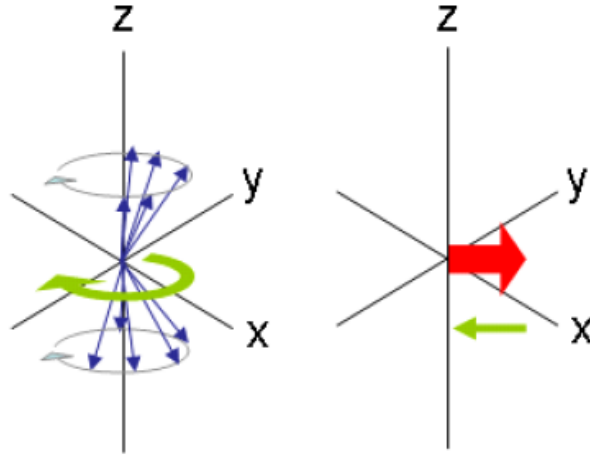
Şekil 2.24. T₁ Relaksasyonu z eksenli (yukarı-aşağı spin değişimi)

Bir NMR deneyindeki absorblayıcı çekirdekler, örneği oluşturan çok sayıdaki atomlar topluluğunun sadece bir bölümüdür. Tüm atomlar topluluğuna, örneğin katı, sıvı, veya gaz olmasına bakılmaksızın, doku denir. Bu bileşenlerden bazıları, absorblayıcı çekirdeklerle aynı hareket frekansı ve fazındadır. Bunlar absorblayıcı çekirdeklerle etkileşerek onları yüksek spin halinden düşük spin haline dönüştürürler; böylece absorblanan enerji ısı titreşim veya dönme değerini bir miktar artırır. Bu değişiklik örneğin sıcaklığı çok az miktarda yükselir. Spin-doku relaksasyonu, yüksek enerji halindeki çekirdeklerin ortalama yaşam sürecini gösteren T₁ zamanına bağımlı olan 1. dereceden bir işlemdir. Hareketliliğin az olduğu kristal halindeki katı maddelerde ve viskoz sıvılarda T₁ büyüktür. Hareketlilik arttıkça (yüksek sıcaklık gibi) titreşim ve dönme frekansları da artar ve böylece bir relaksasyon geçişi için gerekli büyüklükteki bir magnetik düzensizliğin bulunma olasılığı fazlalaşır; sonuçta T₁ küçük bir değer olur.

Spin-Spin durulması ve Hat Genişlemesi: Durulma zamanını düşürerek NMR hatlarının genişlemesine neden olan diğer bir kaç etken daha vardır. Bu etkenler normal olarak, bir arada bulunurlar ve bir spin-spin durulması zamanı (T₂) ile tarif edilirler. Kristalin katılar ve viskoz sıvılar için T₂ değeri (10⁻⁴ s), bu tip örneklerin yüksek ayırıcılıkta spektrumlarının alınmasına olanak vermeyecek kadar küçüktür.

T₂ durulması (Transvers): Hızlı durulma şeklidir; spinler faz dışına çıkarlar; XY düzlemindeki sonuç magnetizasyon vektörü, orijinal değer %37'si gibi bir değere düşer. T₂ ≤ T₁

T₂ Relaksasyon



Şekil 2.25. T₂ Relaksasyonu x-y eksenli

Hat genişlemesine neden olan iki etken daha vardır. İlk etken az miktarda da olsa farklı magnetik alanların oluşumu ile çekirdekler tek bir frekans yerine, bir frekanslar bandı absorblamasıdır. Statik alanı değiştiren bir diğer etken de alan kaynağının kendisindeki küçük homojensizliklerdir. Bu etki, magnetik alandaki örneğin tümünün hızla döndürülmesiyle büyük ölçüde giderilebilir [52,53].

Elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğunun bulunması elastomerin pişmiş ve pişmemiş örnekleri Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) yöntemine göre analiz edilerek NMR cihazından edilen sönüm eğrileri **Eşitlik 2.5**'teki formülasyona göre yorumlanarak hesaplanabilmektedir [54].

$$M(t) = A \cdot \exp(-t/T_2 - q M_2 t) + B \cdot \exp(-t/T_2) \quad (2.5)$$

A: Çapraz bağlanmış zincirlerin oranı B: Sarkık zincirlerin oranı

T₂: Durulma zamanı ($\approx 1/(q M_2)$) q: Anizotropik parametre

Hızlı moleküler zincir durulması için düzeltme faktörü olan q değeri kürleşmiş ve kürleşmemiş (çiğ) örnekler için hesaplanır. Elde edilen q değerinin farkından yararlanarak örneklerin çapraz bağlar arası molekül ağırlıkları (M_c) **Eşitlik 2.6** kullanılarak bulunabilmektedir. Örneğin yoğunluğunun hesaplanan M_c değerine oranı ise çapraz bağ yoğunluğunu vermektedir [54].

$$M_c = \frac{3}{5\sqrt{q-q_0}} C_\infty \frac{M_{RU}}{N} \quad (2.6)$$

C_∞ : Karakteristik oran

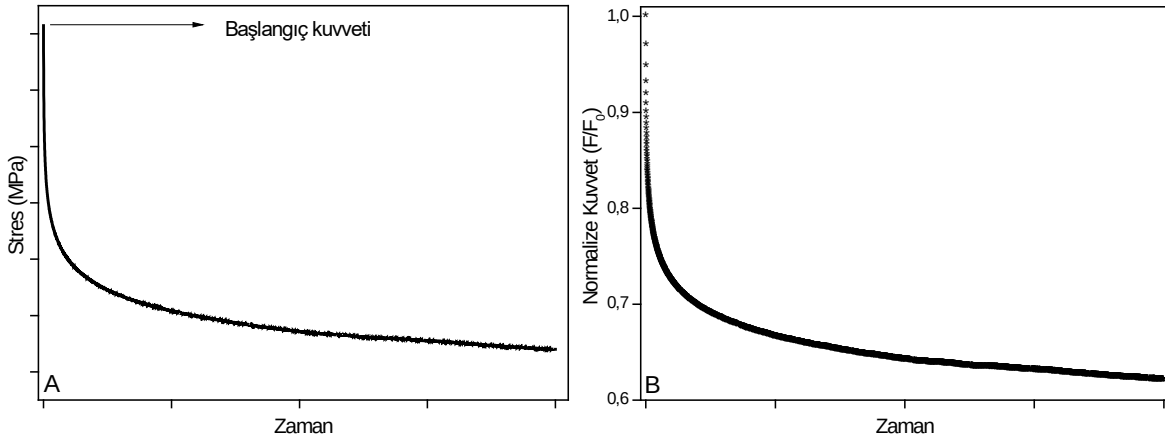
M_{RU} : Bir monomer biriminin molar ağırlığı

N : Her bir monomerik birim başına omurga bağı

2.7. Sıcaklık Taramalı Gerilim-Durulma Analizi

Sıcaklık Taramalı Gerilim-Durulma (TSSR) termoplastik elastomerleri (TPE) ve geleneksel kauçukları karakterize etmek için geliştirilmiş test yöntemidir [55, 56]. TSSR testleri incelenen numunelerin termal-mekanik özellikleri ve yapısal parametreleri hakkında kapsamlı bilgiler verir ayrıca termoplastik vulkanantların (TPV) ve geleneksel elastomerlerin çapraz bağlanma yoğunluklarını hızlı ve kolay bir şekilde belirlemek mümkündür [57]. Ek olarak, karbon siyahı veya silika ile doldurulmuş kauçuk kompozitlerin polimer dolgu etkileşimlerinin karakterizasyonu için TSSR yöntemi başarıyla kullanılabilir [58,59].

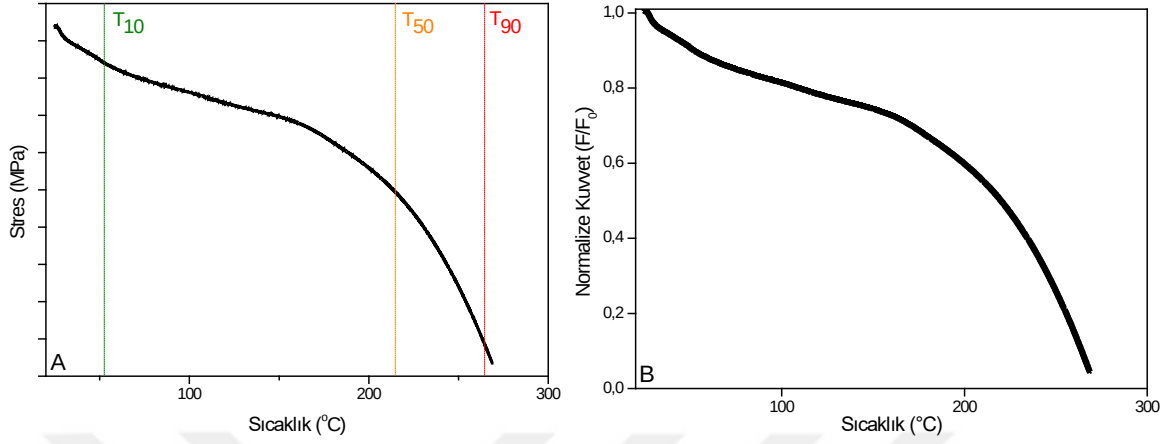
Bu teknikte örneği belirli bir oranda uzatmak için belirli bir kuvvet uygulanır. Belirlenen sıcaklıkta ve sürede bu kuvvet uygulanarak izotermal sönüm eğrileri elde edilir. Bu eğriler kuvvet (stres)-zaman eğrisi ve normalize kuvvet-zaman eğrisidir. Bu eğriler yardımı ile örneklerin sürünme davranışları hakkında bilgi edinmek mümkündür. TSSR cihazından izotermal olarak elde edilebilecek örnek eğriler **Şekil 2.26**'da verilmiştir.



Şekil 2.26. a) TSSR mutlak izotermal durulma eğrileri b) TSSR normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri

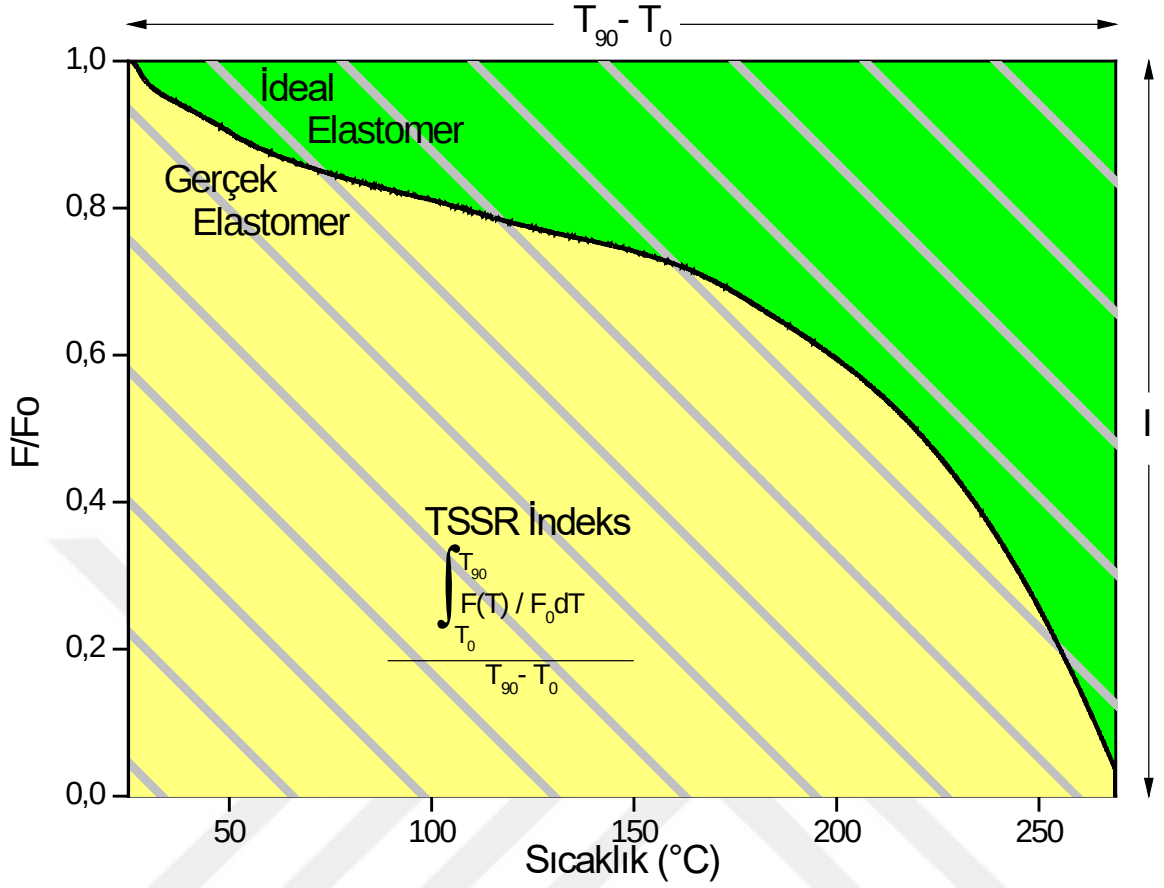
Analizin ikinci basamağında ise belirli başlangıç sıcaklığından başlayarak maksimum 300°C sıcaklığa kadar β sabit ısıtma hızında sıcaklığın artışı ile kuvvetteki (stres) azalma miktarı ölçülür ve izotermal sönüm eğrileri elde edilir. Bu

eğriler kuvvet (stres)-sıcaklık eğrisi ve normalize kuvvet-sıcaklık eğrisidir. SSR cihazından izotermal olarak elde edilebilecek örnek eğriler **Şekil 2.27**'de verilmiştir.



Şekil 2.27. a) TSSR anizotermal durulma eğrileri **b)** TSSR normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri

Anizotermal durulma basamağında TSSR indeks ya da kauçuk indeksi (Rubber index) olarak ifade edilen bir değer hesaplanmaktadır. TSSR indeks değerinin artışı “kauçuk benzeri” davranışın geliştiğini gösterir [60] ve ayrıca malzemenin ısıtma sırasındaki mekanik dayanımını ifade eden bir büyüklüktür.



Şekil 2.28. TSSR indeks değeri [61]

Şekil 2.28’de görüldüğü üzere eğrinin altında kalan alandan **Eşitlik 4.9** kullanılarak TSSR indeks değeri bulunur.

$$\text{TSSR-İndeks} = \frac{\int_{T_0}^{T_{90}} \frac{F(T)}{F_0} dT}{T_0 - T_{90}} \quad (4.9)$$

TSSR analizlerinde TSSR indeks değerleri dışında T_{10} , T_{50} ve T_{90} değerleri verilmektedir.

T_{10} : Elastomerin boyunu %50 uzatmak için uygulanan kuvvet değerinde %10 düşüş yaşandığı sıcaklık

T_{50} : Elastomerin boyunu %50 uzatmak için uygulanan kuvvet değerinde %50 düşüş yaşandığı sıcaklık

T_{90} : Elastomerin boyunu %50 uzatmak için uygulanan kuvvet değerinde %90 düşüş yaşandığı sıcaklık

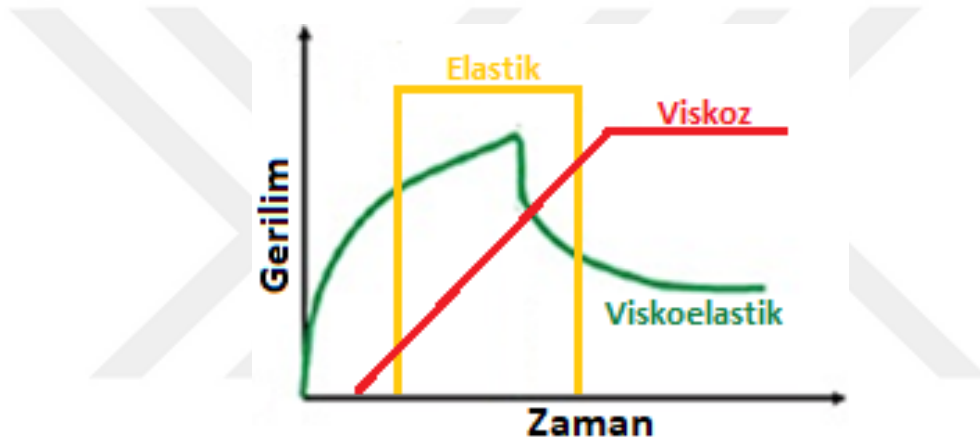
T_0 : 23°C

F_0 : Elastomerin boyunu %50 uzatmak için uygulanan başlangıç kuvveti

F: Herhangi bir sıcaklıkta elastomerin boyunu %50 uzatmak için uygulanan kuvvet

Elastomerlerde gerilme-durulma davranışı sıcaklık ve çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir ve uygulanan kuvvet ile çapraz bağların kopup yeniden oluşması ve polimer zincirlerinin birbirini üzerinde kayması şeklinde gerçekleşir.

Elastomerlere uygulanan kuvvetin bir kısmını depolarken bir kısmını ise dağıtırlar. Elastomerin enerjiyi hangi ölçüde depolayacağı polimer zincirinin hareketliliğine doğrudan bağlıdır. **Şekil 2.29'** da elastik, viskoz ve viskoelastik bir malzemenin kuvvet altında gösterdiği davranış gösterilmiştir.



Şekil 2.29. Malzemelerin kuvvet altındaki sergileyebileceği davranışlar

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Bu tezde hazırlanan tüm karışımlarda (hamurlarda), karışımın ana malzemesi olarak Wacker Chemie AG (Almanya) firmasından temin edilmiş ELASTOSIL R760/70 ticari kodlu vinil-metil-polisiloksan (VMQ) kullanılmıştır. K rleştirici olarak; AkzoNobel (Hollanda) firmasından temin edilmiş olan Trigonox 101-45S ticari kodlu 2,5-Dimetil-2,5-di(terciyer-butilperoksi) hekzan (DBPH), aynı firmanın Perkadox PD-50S-ps ticari kodlu di(2,4-diklorobenzoil) peroksit (DCBP), SolPro (Türkiye) firmasından temin edilmiş olan CC1 ticari kodu dik mil peroksit (DCP) kullanılmıştır. Ayrıca hamurlarda SolPro firmasından temin edilmiş ısıt karalı kılıcı ve kalıp ayırıcı kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Mikser

Tez çalışmasında kullanılan mikser, Thermo HAAKE Rheomix Tork Reometre cihazının görüntüsü **şekil 3.1**'de verilmiştir.



şekil 3.1. Thermo HAAKE Rheomix Tork Reometre

Cihaz maksimum 350 C sıcaklık ve 160 Nm tork değerinde çalışabilmektedir. Roller, cam, sigma ve banbury tipi bıçaklar kullanabilmekte ve bıçakları maksimum 250 rpm'de döndürebilmektedir. Bu tez çalışmasında banbury tipi bıçaklar kullanılmıştır

3.2.2. Reometre

Tez çalışmasında kullanılan Alpha Technologies MDR 2000B (hareketli kalıp reometre) cihazının görüntüsü **Şekil 3.2**'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Alpha Technologies MDR 2000B

Tez kapsamında tüm reolojik ölçümler yukarıda belirtilen MDR 2000B kullanılarak ASTM D 5289 [62] standardına göre yapılmıştır. Cihazdan **Şekil 2.14**'de gösterilen eğrilere benzer tork-zaman eğrileri elde edilmiştir.

3.2.3. Sıcaklık Kontrollü Hidrolik Pres

Tez çalışmasında kullanılan Brabender Polystat200T sıcaklık kontrollü hidrolik pres cihazının görüntüsü **Şekil 3.3**'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Brabender Polystat200T hidrolik pres

Cihaz alt ve üst plakanın sıcaklığını 1°C duyarlılıkta kontrol edilmektedir. Kürleştirme işlemi sırasında hamurlar üzerine 200 bar basınç uygulanmıştır.

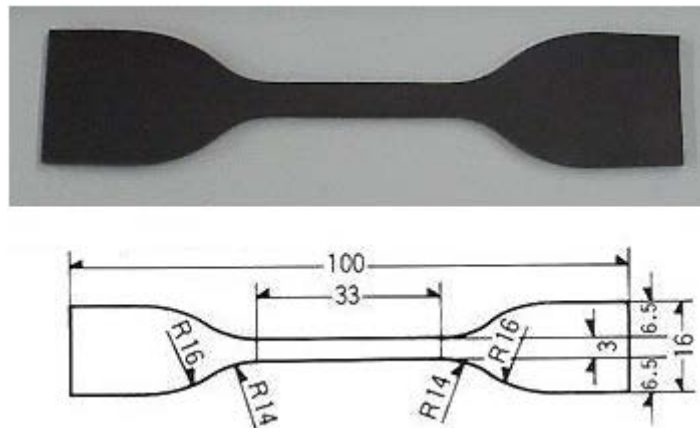
3.2.4. Kesme Presi ve Kesme Kaşığı

Tez kapsamında kullanılan Zwick ZC020 kesme presinin ve ASTM D412 [63] tip D standardındaki kesme kaşığının görüntüsü **Şekil 3.4**'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Zwick ZC020 kesme presin ve ASTM D412 tip D kesme kaşığı

Hazırlanan silikon bazlı karışımlar yaklaşık 2 mm kalınlıkta olacak şekilde test plakalarında Brabender Polystat200T hidrolik preste pişirilip, hazırlanan kürleşmiş örnekler ASTM D412 tip D standardında kesilmiştir.



Şekil 3.5. ASTM D412 type D standardında köpek kemiği

3.2.5. Mekanik Test Cihazı

Mekanik özelliklerin belirlenmesinde kullanılan Zwick Z010 Universal Test Cihazının görüntüsü **Şekil 3.6**'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Zwick Z010 Universal test cihazı

Şekil 3.5'te gösterilen ASTM D412 [63] tip D standardında köpek kemiği şeklindeki numunelerin mekanik özellikleri Zwick Z010 Universal test cihazı kullanılarak ASTM D412 standardına göre ölçümler yapılmıştır.

3.2.6. Etüv

EN 14414 standardında kimyasal direncin tayini için Memmert marka etüv kullanılmıştır (**Şekil 3.7**).



Şekil 3.7. Memmert marka etüv

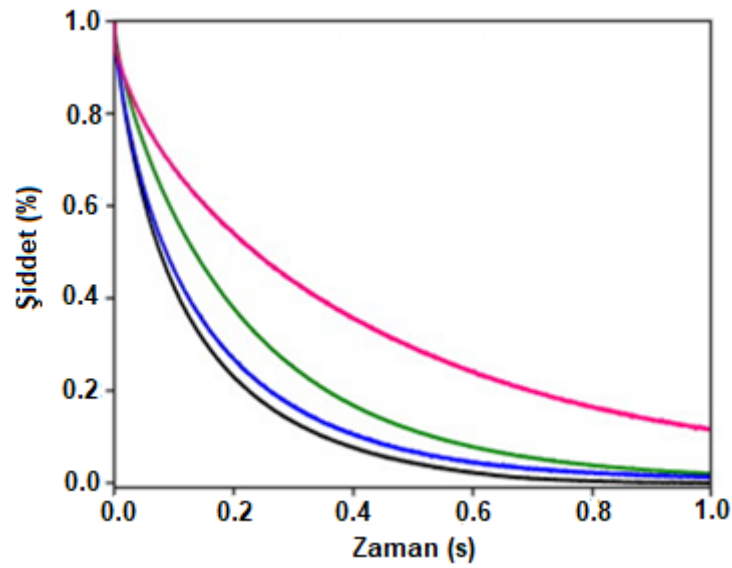
3.2.7. Puls-NMR Cihazı

Çapraz bağ yoğunluğunun bulunmasında kullanılan Bruker Minispec mq20 NMR Analyzer cihazının görüntüsü **Şekil 3.8**'de verilmiştir.



Şekil 3.8. Bruker Minispec mq20 NMR Analyzer

Cihaz 20 MHz frekansda ölçüm yapmaktadır. Cihazın magneti 40°C'de çalışmaktadır. Cihaz -5 ile 65°C arasındaki sıcaklığa sahip örneklerle çalışabilir. Sıvı azot opsiyonu ile düşük sıcaklıklara da inilebilmektedir. Tez kapsamında 40 °C' de çalışılmıştır. 0°, 90°, 180° ve 270° fourier dönüşümlü faz kanalları 0,2° daha az hata yapmaktadır [64]. **Şekil 3.9**'da Fourier dönüşümü ile elde edilmiş tipik sönüm eğrileri verilmiştir.



Şekil 3.9. Tipik Puls-NMR sönüm eğrileri

3.2.8. Sıcaklık Taramalı Gerilim-Durulma (TSSR) Cihazı

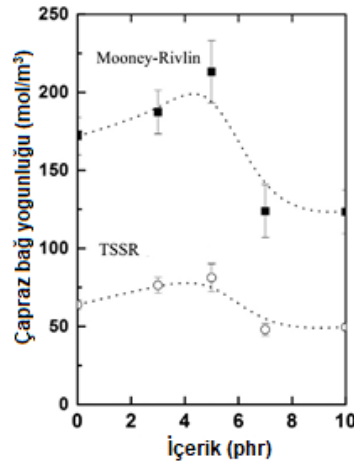
Tez çalışması için kullanılan Brabender Messtechnik TSSR-Meter cihazının görüntüsü **Şekil 3.10**'da verilmiştir.



Şekil 3.10. Brabender Messtechnik TSSR-Meter cihazı

TSSR cihazı malzemeye başlangıçta belirli bir oranda germe kuvveti uygulanır ve 23°C'da 2 saat süre ile bekletilerek izotermal sönüm eğrisi elde edilir. Karbon siyahı dolgulu EPDM bileşikleri için, anizotermal gerilim durulma eğrileri ile ek bilgiler edilebilir. Bu bilgiler polimer ile karbon siyahı arasındaki etkileşimleri karakterize eder [61].

Mooney-Rivlin metodu ile hesaplanan çapraz bağ yoğunluğu, TSSR cihazından elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında **Şekil 3.12**'de görüldüğü üzere benzerlikler görülmektedir. Elde edilen izotermal durulma eğrilerinden sürünme (creep) davranışı incelenip çapraz bağ yoğunlukları karşılaştırılmıştır.



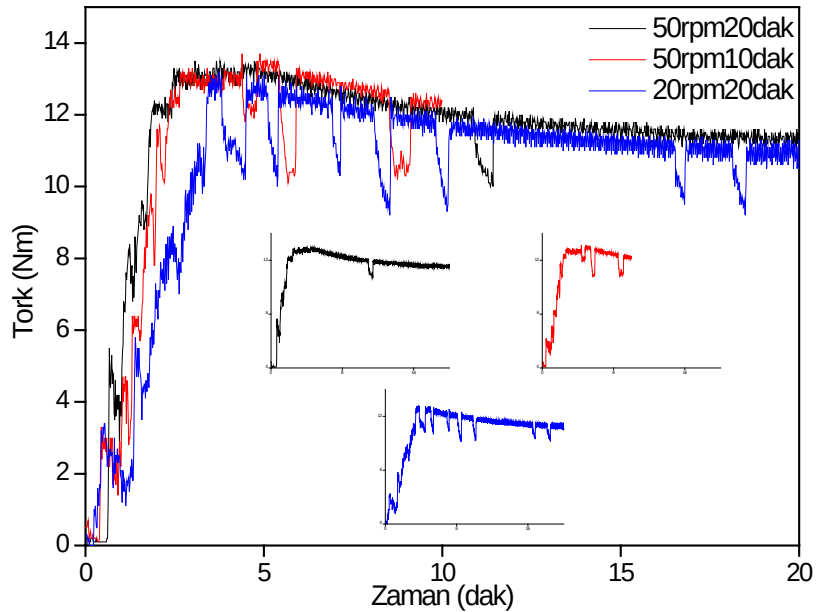
Şekil 3.11. Mooney-Rivlin ile TSSR çapraz bağ yoğunluğu karşılaştırması [65]

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın amaçlarından birisi vinil-metil-polisiloksan'ın (VMQ) kür kinetiğine etki eden formülasyon esaslı parametrelerin neler olduğunun belirlenmesidir. Bu amaçla tez çalışmasında farklı tip, farklı miktarlarda peroksit kürleştiriciler kullanılarak, ısı kararlı kılıcı varlığında ve yokluğunda bir dizi kauçuk hamuru hazırlanmış ve bu hamurların kür kinetikleri, mekanik özellikleri, Sıcaklık Taramalı Gerilim Durulma (TSSR) davranışları ve farklı çözücü ortamlarında yaşlanma özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Çalışmaya öncelikli olarak silikon hamurlarının hazırlanması ile başlanmıştır.

4.1. Silikon Hamurlarının Hazırlanması

Thermo Scientific HAAKE Rheomix, Tork Reometre cihazının hacminin %70'lik kısmını dolduracak şekilde vinil-metil-polisiloksan (VMQ) ağırlığı hesaplanıp, hamuru oluşturacak olan diğer katkıları VMQ'nun ağırlığı üzerinden hesaplanmıştır. Hazırlanan silikon sistemlerinin homojen olabilmesi amacıyla banbury tipi bıçaklar ile çalışan kapalı karıştırıcının dönüş hızı ve karıştırma süresi değiştirilerek optimum proses koşullarının bulunmaya çalışılmıştır. Farklı sürelerde ve hızlarda yapılan örnek bir karıştırma için Tork reometrede elde edilen tork-zaman grafiği **Şekil 4.1**'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Silikon karışımlarının hazırlanmasıyla elde edilen Tork-Zaman eğrileri

Yapılan deneyler sonucunda homojen karışım hazırlanmasında karıştırma süresinin karıştırma hızından daha önemli bir parametre olduğu sonucuna varılmıştır. Oda sıcaklığında 50 rpm dönüş hızı ve 20 dakika karıştırma yapılmasının homojen hamurların elde edilmesi için yeterli olduğu görülmüştür.

Tüm karışımlar 50 rpm dönüş hızı ve 20 dakika sürede hazırlanmıştır. Çalışma boyunca incelenecek olan ve tork reometre kullanılarak hazırlanan tüm karışımlar **Tablo 4.1**'de toplu halde verilmiştir.

Tablo 4.1. Silikon(VMQ) hamurlarının içerikleri

Karışım No	Karışım Adı	Karışım İçeriği (phr)				Isıl Kararlı Kılıcı (H)	Kalıp Ayırıcı
		VMQ	DBPH	DCP	DCBP		
1	VMQ04DBPH	100	0,4	-	-	-	1,25
2	VMQ08DBPH	100	0,8	-	-	-	1,25
3	VMQ12DBPH	100	1,2	-	-	-	1,25
4	VMQ04DCP	100	-	0,4	-	-	1,25
5	VMQ08DCP	100	-	0,8	-	-	1,25
6	VMQ12DCP	100	-	1,2	-	-	1,25
7	VMQ04DCBP	100	-	-	0,4	-	1,25
8	VMQ08DCBP	100	-	-	0,8	-	1,25
9	VMQ12DCBP	100	-	-	1,2	-	1,25
10	VMQ04DBPH1H	100	0,4	-	-	1,0	1,25
11	VMQ08DBPH1H	100	0,8	-	-	1,0	1,25
12	VMQ12DBPH1H	100	1,2	-	-	1,0	1,25
13	VMQ04DCP1H	100	-	0,4	-	1,0	1,25
14	VMQ08DCP1H	100	-	0,8	-	1,0	1,25
15	VMQ12DCP1H	100	-	1,2	-	1,0	1,25

4.2. Pişirme Sıcaklıklarının ve Sürelerinin Belirlenmesi

Tork reometrede hazırlanan hamurlarda kullanılan kürleştirici peroksitler için uygun sıcaklık aralıkları araştırılmıştır. Üretici firmalar tarafından önerilen peroksitlerin kullanım sıcaklık aralıkları ve peroksitlerin bir dakikada %50 oranında bozunduğu sıcaklık değerleri **Tablo 4.2**'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Kürleştirici kullanım sıcaklığı aralığı [66]

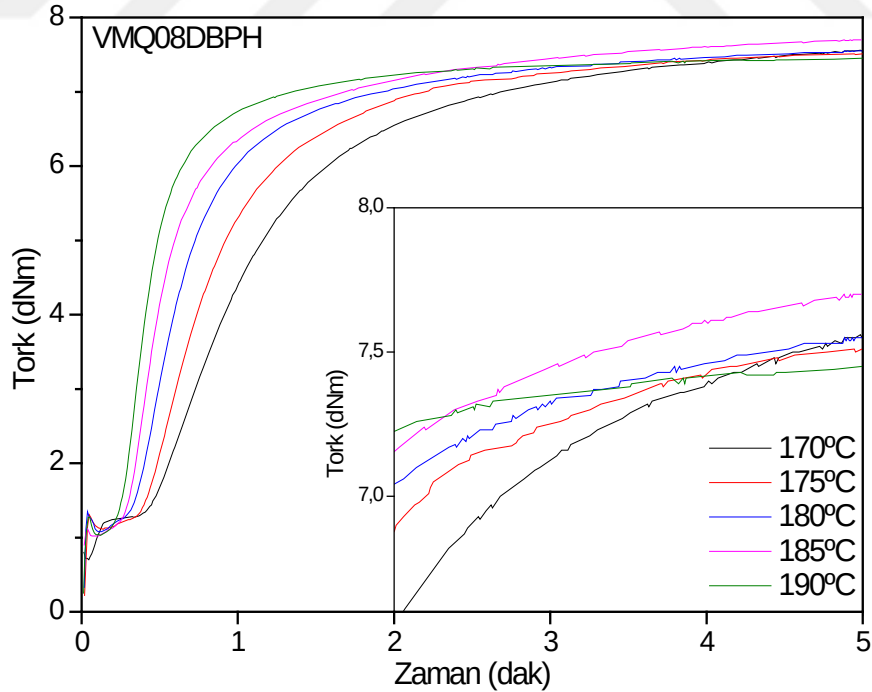
Peroksit Adı	Kullanım Sıcaklık Aralığı	Yarı Ömür Süresi / Sıcaklığı
DCP	154-199°C	1 dak / 178°C
DBPH	160-204°C	1 dak / 181°C
DCBP	110-130°C	1 dak / 110°C

Alpha Technologies MDR 2000B model hareketli kalıp reometresi kullanılarak DCP ve DBPH içeren silikon hamurları 170°C, 175°C, 180°C, 185°C, 190°C sıcaklıklarda; DCBP içeren silikon hamurları ise 105°C, 110°C, 115°C, 120°C, 125°C sıcaklıklarda pişirilerek tork-zaman eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen tork-zaman eğrileri kullanılarak çalışmada oluşturulan sistemlerin reolojik özellikleri ve kür kinetikleri incelenmiştir.

Organik peroksitlerin herhangi veya belirli sıcaklıkta %50'sinin parçalanması (bozunması) için geçen süre yarı ömür süresi, bu sıcaklık yarı ömür sıcaklığı olarak ifade edilir. Yarı ömür süresinin on katı kadar geçen süre sonrasında peroksitlerin %99.9 oranında bozunmaya uğrar. Hareketli kalıp reometrede elde edilen verilen yardımıyla kullanılan peroksitler için yarılanma süresi bulunmuş olup bu sürenin on katı sürede hamurlar pişirilmiştir. Pişirme süresi 11 dakika olarak hesaplanmıştır.

4.2.1. DBPH İçeren Silikon Hamurunun Pişirilmesi

VMQ08DBPH hamurunun 170°C, 175°C, 180°C, 185°C, 190°C sıcaklıklarda hareketli kalıp reometrede kullanılmak elde edilen pişme eğrileri (tork-zaman) eğrileri Şekil 4.2'de verilmiştir.

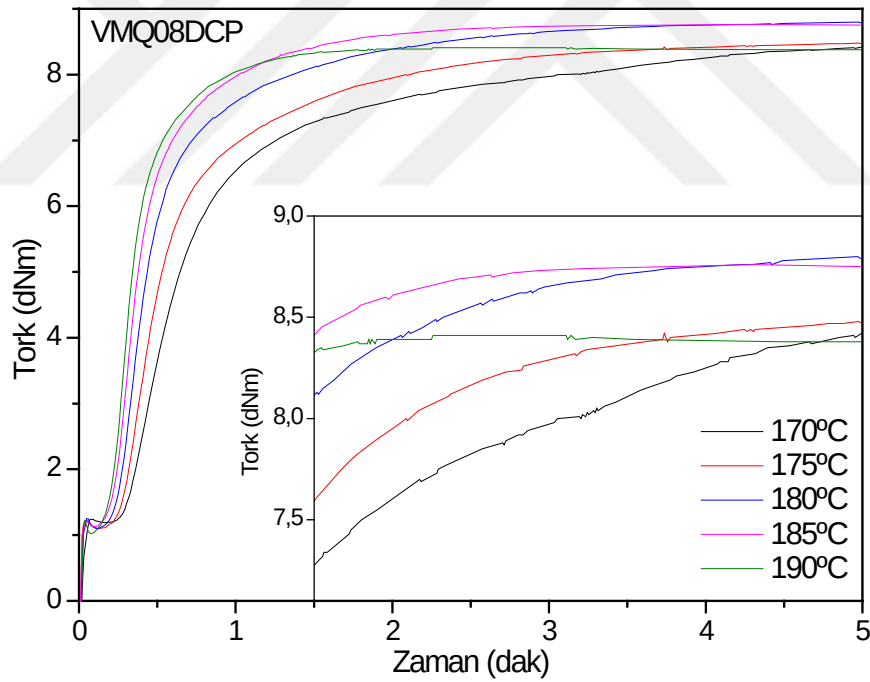


Şekil 4.2. VMQ08DBPH hamurunun farklı sıcaklıklarda tork-zaman eğrileri

Kür sıcaklığının artışı ile VMQ08DBPH hamurunun daha çabuk piştiği ve maksimum tork (M_H) değerine ulaştığı görülmüştür. Sıcaklığın artışı 170-185°C arasında maksimum torkta çok önemli bir değişim görülmemiştir. 190°C ise maksimum tork değerinde çok az bir düşüş görülmüştür, yüksek sıcaklığın etkisiyle elastomerde bozunma (reversiyon) gözlenmiştir. Kürleşme oranı, reaksiyon hızı gibi reolojik analizler ilerleyen bölümlerde karşılaştırmalı olarak verilecektir.

4.2.2. DCP İçeren Silikon Hamurunun Pişirilmesi

VMQ08DBPH hamurunun pişirilmesi sırasındaki işlemler VMQ08DCP hamuru için de uygulanmıştır. Hareketli kalıp reometre kullanılarak 170°C, 175°C, 180°C, 185°C, 190°C sıcaklıklarda 5 dakika pişirilmiştir ve **Şekil 4.3**'te verilen tork-zaman eğrileri elde edilmiştir. DCP peroksit kullanıldığında da sıcaklığın artışı ile hamurun daha çabuk piştiği maksimum tork değerine daha kısa sürede ulaştığı görülmüştür. 170-180°C arasındaki sıcaklık artışı maksimum tork değerlerinde çok az artışa neden olmuştur.



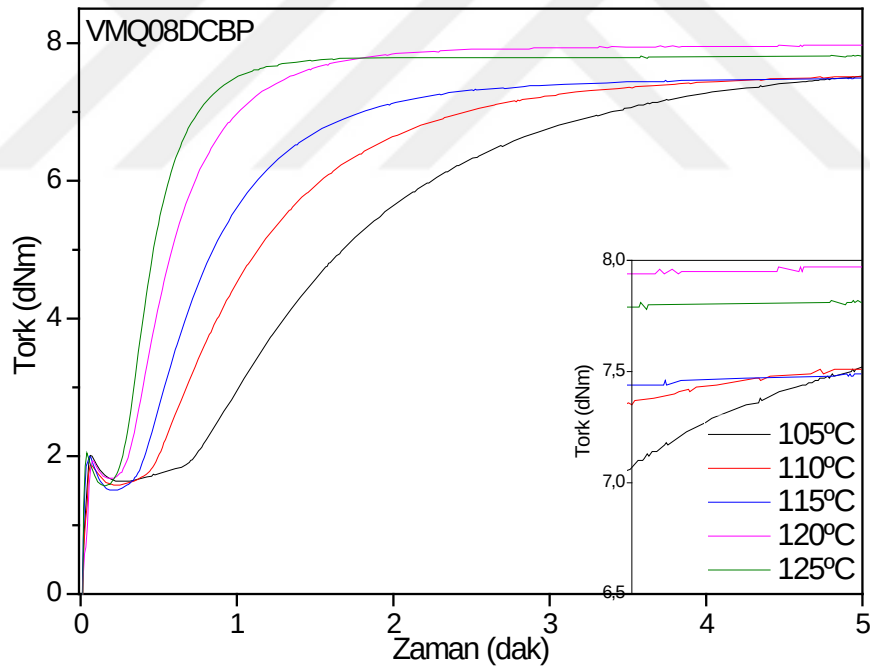
Şekil 4.3. VMQ08DCP hamurunun farklı sıcaklıklarda tork-zaman eğrileri

Şekil 4.2 ve **Şekil 4.3**'te görülen yüksek sıcaklıktaki maksimum torktaki düşüşlerden dolayı DBPH ve DCP içeren silikon hamurlarının 180°C'de pişirilmesi uygun görülmüştür. Ayrıca DCP içeren sistemlerin M_H değerlerinin, DBPH içeren

sistemlerin M_H değerlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sistemlerin reolojik özellikleri daha sonra verilecektir.

4.2.3. DCBP İçeren Silikon Hamurunun Pişirilmesi

DCBP içeren sistemler DCP ve DBPH içeren sistemlerden daha düşük sıcaklarda kürleşme gerçekleştirdiği için kullanımda avantajı ve enerji verimliliği için uygun bir sistem olarak görülmektedir. Bu sebeplerden dolayı DCBP sistemi bu çalışmada incelenmiştir. VMQ08DCBP hamurundan 105°C, 110°C, 115°C, 120°C, 125°C sıcaklıklarında pişirmek üzere her sıcaklık için 5 g alınmış, hareketli kalıp reometre kullanılarak 5 dakika pişirme işlemi gerçekleştirilmiştir. **Şekil 4.4**'te verilen tork-zaman eğrileri elde edilmiştir. Sıcaklık artışı ile VMQ08DCBP hamurunun daha hızlı pişerek maksimum tork değerine daha kısa sürede ulaştığını, çok az miktarda M_H değerini değiştiğini, en yüksek M_H değerinin 120°C'de elde edildiği görülmüştür. Bu nedenle DCBP içeren silikon hamurlarının 120°C'de pişirilmesine karar verilmiştir.



Şekil 4.4. VMQ08DCBP hamurunun farklı sıcaklıklardaki tork-zaman eğrileri

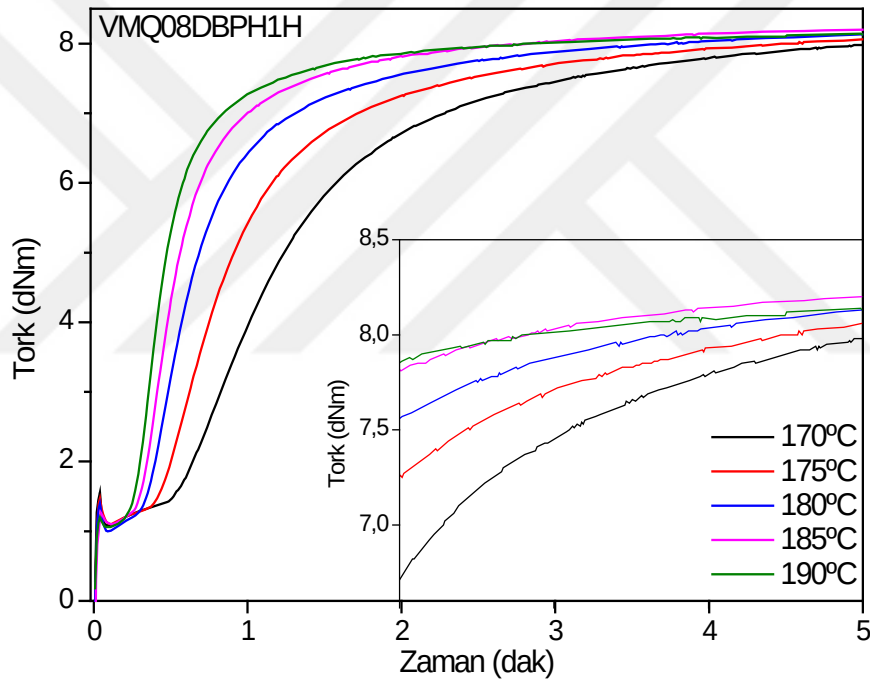
Şekil 4.2 ve **Şekil 4.4** karşılaştırıldığında DBPH içeren sistem ile DCBP içeren sistemin M_H değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. **Şekil 4.2**, **Şekil 4.3** ve **Şekil 4.4** karşılaştırıldığında DCP içeren sistemin M_H değerlerinin en yüksek olduğu görülmüştür.

4.3. Isıl Kararlı Kılıcı Katkının Reolojik Özelliklere Etkisi

Isıl kararlı kılıcı katkının vinil-metil-polisiloksan'ın (VMQ) kür kinetiğine ve reolojik özelliklerine etkisinin incelenmesi amacıyla karışımda 1 phr oranında ısıl kararlı kılıcı ve 0,8 phr oranında DBPH, DCP ve DCBP kullanılarak hazırlanan silikon karışımlarının MDR ile pişme davranışları incelenmiştir.

4.3.1. Isıl Kararlı Kılıcı ve DBPH İçeren Silikon Hamurlarının Pişme Davranışı

VMQ08DBPH1H hamurunun 170°C, 175°C, 180°C, 185°C, 190°C sıcaklıklarda hareketli kalıp reometresinde pişirilmesi sonucunda elde edilen tork-zaman eğrileri **Şekil 4.5**'te verilmiştir. Isıl kararlı kılıcı kullanımı silikon elastomerde çapraz bağlanma oranında artışa neden olmuştur. Buna bağlı olarak maksimum tork değerlerinde (M_H) artış gözlenmiştir.



Şekil 4.5. VMQ08DBPH1H hamurunun farklı sıcaklıklarda tork-zaman eğrileri

Isıl kararlı kılıcının kur hızı üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla ısıl kararlı içeren VMQ08DBPH1H karışımının ve ısıl kararlı içermeyen VMQ08DBPH karışımının pişme eğrileri değerlendirilerek kür derecesi ve kür hızı indeksleri aşağıda verilen **Eşitlik 4.1** ve **Eşitlik 4.2** kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen reolojik özellikleriyle **Tablo 4.3**'te verilmiştir.

$$\text{Kür Derecesi (KD)} = M_H - M_L \quad (4.1)$$

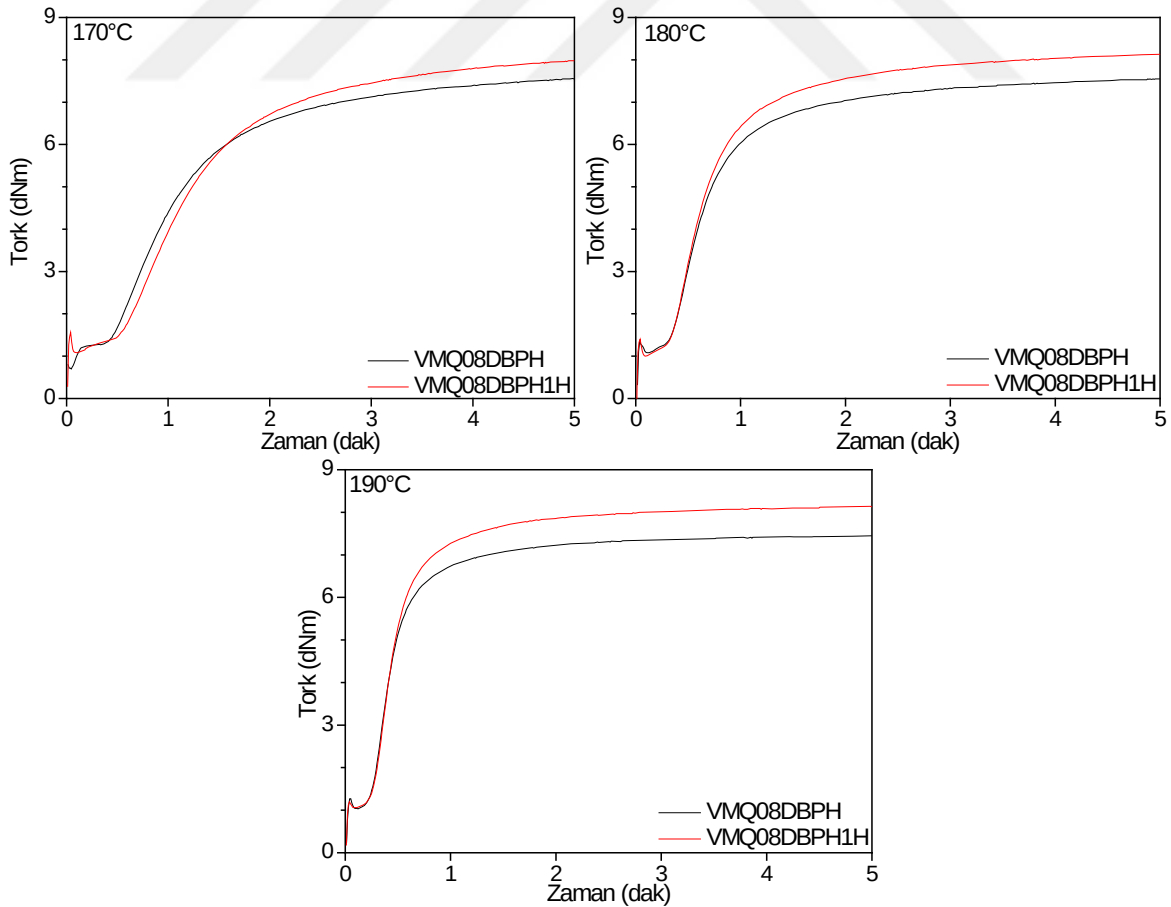
$$\text{Kür Hızı İndeksi (KHI)} = 100 / (t_{90} - t_{s2}) \quad (4.2)$$

Tablo 4.3. VMQ08DBPH1H ve VMQ08DBPH sistemlerinin reolojik özellikleri

	VMQ08DBPH1H					VMQ08DBPH				
Sıcaklık(°C)	170	175	180	185	190	170	175	180	185	190
T _{S2} (dak)	0,84	0,64	0,48	0,42	0,36	0,77	0,62	0,50	0,43	0,35
t ₉₀ (dak)	2,67	2,19	1,77	1,41	1,16	2,51	2,07	1,73	1,39	1,08
t ₉₅ (dak)	3,46	3,02	2,59	2,11	1,75	3,30	2,94	2,55	2,15	1,66
M _H (dNm)	7,98	8,06	8,13	8,20	8,14	7,36	7,49	7,55	7,7	7,45
M _L (dNm)	1,08	1,10	1,00	1,10	1,06	1,01	1,18	1,08	1,10	1,03
KD(dNm)	6,90	6,96	7,13	7,10	7,08	6,35	6,31	6,47	6,6	6,42
KHI(dak ⁻¹)	54,7	64,5	77,5	101	125	57,5	69	81,3	104	137

Tablo 4.3' te ısı kararl kılıcının kullanımı kürleşme zamanlarında (T_{S2}, t₉₀, t₉₅) düşüşe neden olduğı görülmektedir. Maksimum tork'un yükselmesi nedeni ile kürleşme derecesi (KD) artmış, kürleşme hızı indeksi (KHI) ise düşmüştür.

Yüksek sıcaklıklarda ısı kararl kılıcılar etkinliğinin daha arttığı görülmüştür. M_H değeriindeki en fazla artış 190°C'de gözlenmiştir. Isıl kararl kılıcının pişirme etkisini daha iyi gözlemek amacı ile 170°C, 180°C ve 190°C pişirme sıcaklıklarında VMQ08DBPH1H ve VMQ08DBPH sistemlerinin karşılaştırmalı hareketli kalıp reometre eğrileri **Şekil 4.6'**da verilmiştir

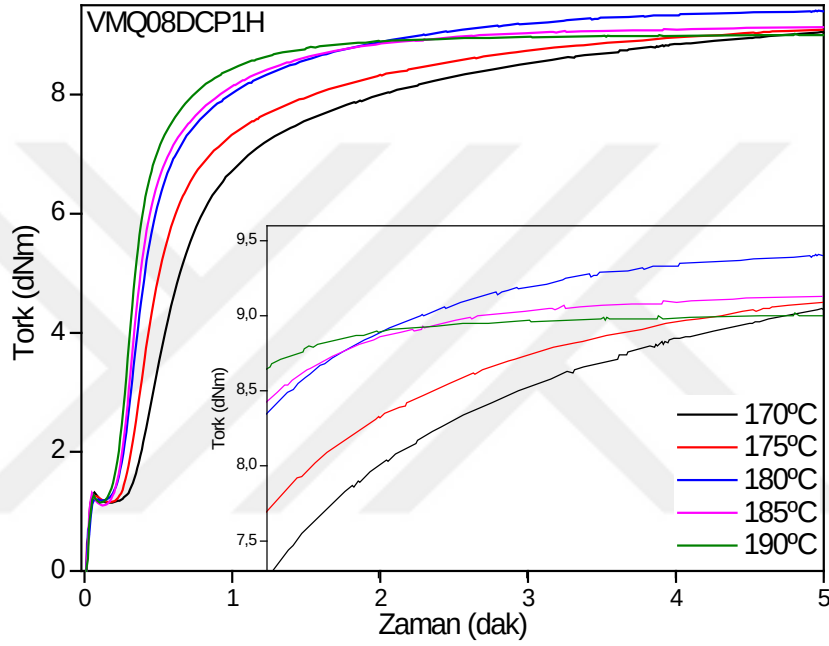


Şekil 4.6. VMQ08DBPH1H ve VMQ08DBPH sistemlerinin tork- zaman eğrileri

Şekil 4.6 incelendiğinde ısı kararlı kılıcı içeren sistemlerde tork değerinin (pişme derecesinin) arttığı gözlenmiştir. Isıl kararlı kılıcılar, radikalleri süpüren veya radikalleri üzerinde tutarak kararlı radikaller oluşturan birer ajan gibi davranırlar. Bu çalışmada ısı kararlı kılıcının oluşturduğu kararlı radikaller ile ortamda çapraz bağlanma reaksiyonlarına katkı yaptığı tespit edilmiştir [67].

4.3.2. DCP İçeren Silikon Hamurlarının Reolojik Özellikleri

VMQ08DCP1H hamuru 170°C, 175°C, 180°C, 185°C, 190°C sıcaklıklarda hareketli kalıp reometresinde 5 dakika pişirilip tork-zaman eğrileri elde edilmiştir (**Şekil 4.7**).



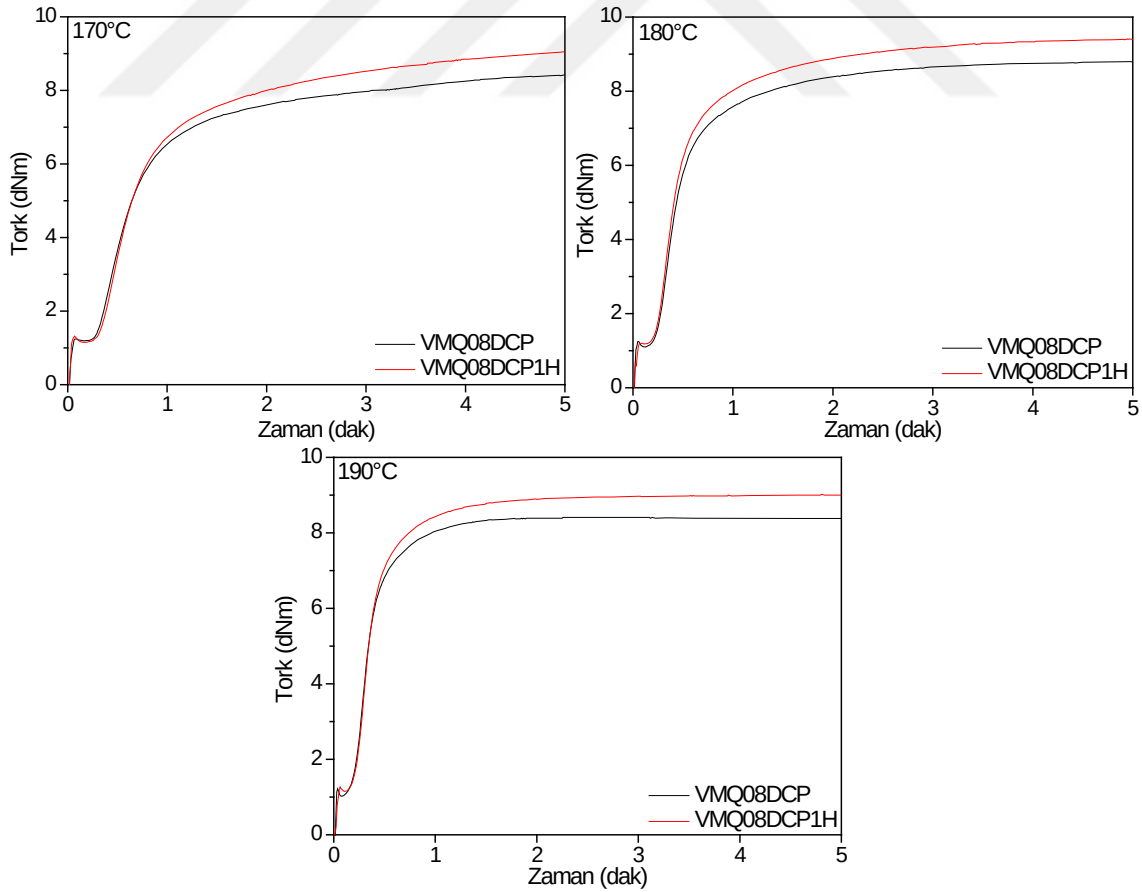
Şekil 4.7. VMQ08DCP1H hamurunun farklı sıcaklıklarda tork-zaman eğrileri

Şekil 4.7 incelendiğinde VMQ08DCP1H silikon sisteminin 180°C'nin üstündeki sıcaklıklarda maksimum tork değerlerinde bir miktar azalma gözlenmiştir. Bu sistemin 180°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çapraz bağlanmaların bozunmaya başlaması söz konusudur. **Şekil 4.3** ve **Şekil 4.7** karşılaştırıldığında ısı kararlı kılıcının maksimum tork değerlerinde bir artışa neden olduğu görülmüştür. VMQ08DCP1H ve VMQ08DCP sistemlerinin reolojik özellikleri **Tablo 4.4**'te verilmiştir.

Tablo 4.4. VMQ08DCP1H ve VMQ08DCP sistemlerinin reolojik özellikleri

	VMQ08DCP1H					VMQ08DCP				
Sıcaklık(°C)	170	175	180	185	190	170	175	180	185	190
T _{S2} (dak)	0,48	0,38	0,32	0,30	0,28	0,46	0,39	0,24	0,30	0,27
t ₉₀ (dak)	2,42	1,98	1,51	1,15	0,86	2,17	1,67	1,40	1,02	0,76
t ₉₅ (dak)	3,38	2,91	2,28	1,69	1,22	3,35	2,36	2,10	1,43	1,00
M _H (dNm)	9,05	9,10	9,41	9,13	9,02	8,42	8,48	8,80	8,76	8,41
M _L (dNm)	1,15	1,16	1,19	1,10	1,16	1,19	1,10	1,10	1,13	1,03
KD(dNm)	7,09	7,94	8,22	8,03	7,86	7,23	7,38	7,70	7,63	7,38
KHI(dak ⁻¹)	51,5	62,5	84,0	118,0	173,0	58,5	78,1	86,2	139	204

Tablo 4.4 incelendiğinde ısı kararlı kılıcının DBPH içeren silikon sistemlerinde yaptığı etkiyi DCP içeren silikon sistemlerde de yaptığı görülmüştür. Yani kürleşme zamanlarında (T_{S2}, t₉₀, t₉₅) düşüşe, maksimum torkun yükselmesine, kürleşme derecesinin (KD) artmasına, kürleşme hızı indeksinde (KHI) ise düşüşüne neden olmuştur. DCP kullanılarak hazırlanan silikon sistemlerde ısı kararlı kılıcının pişirme sırasındaki etkisini gözlemek amacıyla VMQ08DCP1H3 ve VMQ08DCP hamurlarının 170°C, 180°C ve 190°C hareketli kalıp reometrede 5 dakika pişmesi ile elde edilen tork-zaman eğrileri karşılaştırmalı olarak **Şekil 4.8**'te verilmiştir.

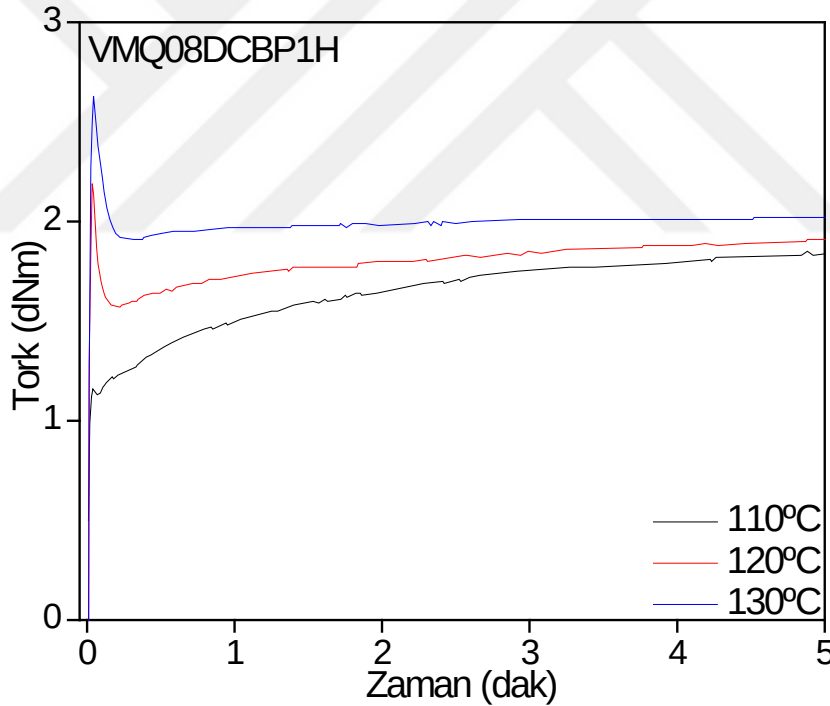


Şekil 4.8. VMQ08DCP1H ve VMQ08DCP sistemlerinin tork-zaman eğrileri

Isıl kararlı kılıcının silikon sistemlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini detaylı olarak daha sonra (bakınız; **Bölüm 4.7. Elastomerlerin Mekanik Özellikleri**) verilecektir.

4.3.3. DCBP İçeren Silikon Hamurlarının Reolojik Özellikleri

DCBP içeren VMQ08DCBP1H silikon hamuru 110°C, 120°C ve 130°C sıcaklıklarda hareketli kalıp reometrede pişirilmiştir. VMQ08DCBP1H pişirme işleminde elde edilen tork-zaman eğrileri **Şekil 4.9**'da verilmiştir. DCBP içeren sistem için ısıl kararlı kılıcı varlığında gerçek bir pişme eğrisi elde edilememiştir. Beklenen kürleşmenin gerçekleşmemesinin nedeni olarak kullanılan ısıl kararlı kılıcının içerisindeki bulunduğu tahmin edilen metal oksitin, çapraz bağlayıcının(peroksit) yapısında bulunan klor ile tepkimeye girerek kürleşmeyi engellemesi olarak düşünülmektedir. Literatürde flor içeren neopren kauçuk için metal oksitlerin kükürt vulkanizasyonunda yavaşlamaya sebep olduğu bilgisi verilmektedir [68].



Şekil 4.9. VMQ08DCBP1H hamurunun farklı sıcaklıklarda tork-zaman eğrileri

Şekil 4.9'da görüldüğü üzere 110 °C de net bir kür eğrisi elde edilememiştir. Maksimum tork değerlerinden çapraz bağlanmanın 120 °C ve 130 °C de çok az miktarda gerçekleştiği görülmektedir. Bu sebepten dolayı **Tablo 4.5**'te VMQ08DCBP1H hamuru için sadece 120 °C ve 130 °C VMQ08DCBP sisteminin reolojik özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.5. VMQ08DCBP1H ve VMQ08DCBP sistemlerinin reolojik özellikleri

	VMQ08DCBP1H			VMQ08DCBP				
Sıcaklık(°C)	110	120	130	110	115	120	125	130
T _{S2} (dak)	1,21	0,62	0,38	1,19	0,79	0,60	0,45	0,37
t ₉₀ (dak)	3,43	1,70	0,84	3,38	2,37	1,68	1,19	0,82
t ₉₅ (dak)	3,91	2,16	1,01	3,87	2,99	2,15	1,52	1,00
M _H (dNm)	2,04	2,13	2,17	7,52	8,06	7,49	7,97	7,82
M _L (dNm)	1,59	1,57	1,91	1,19	1,72	1,51	1,68	1,57
KD(dNm)	0,45	0,56	0,26	6,33	6,34	5,98	6,29	6,25
KHI(dak ⁻¹)	45,0	92,6	217,4	45,7	63,3	92,6	135,1	222,2

4.4. Hamurların Reolojik Özelliklerinin Karşılaştırılması

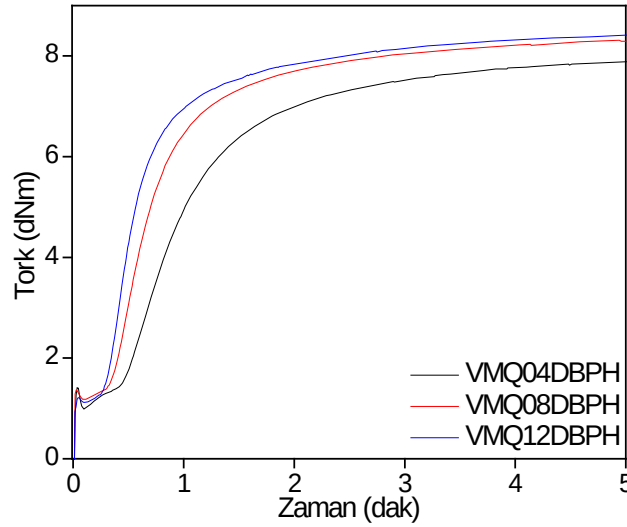
VMQ08DBPH, VMQ08DBPH1H, VMQ08DCP, VMQ08DCP1H, VMQ08DCBP sistemleri karşılaştırıldığında kürleşme hızı indeksi en yüksek olan sistem 125°C’de pişirme yapılan VMQ08DCBP’dir. En yüksek maksimum torka sahip sistem ise 180°C’de pişirme yapılan VMQ08DCP1H’tür ayrıca bu sistem aynı sıcaklıkta karşılaştırılan silikon sistemleri içerisinde en yüksek kürleşme oranına da sahiptir.

4.5. Pişirici Peroksit Miktarının Pişmeye Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde kullanılan kürleştiricilerin miktarının pişirme üzerindeki etkileri ortaya konulmaya çalışılmıştır. Bu amaçla 0,4phr 0,8phr ve 1,2phr oranlarında kürleştirici içeren farklı silikon sistemler hazırlanıp hareketli kalıp reometre kullanılarak DBPH ve DCP içeren silikon sistemler için 180°C’de, DCBP içeren silikon sistemler için 120°C’de 5 dakika pişirme işlemi gerçekleştirilip kürleştirici miktarının reolojik özelliklere etkisi araştırılmıştır.

4.5.1. DBPH Oranının Kür Derecesi ve Kür Hızı İndeksine Etkisi

VMQ04DBPH, VMQ08DBPH ve VMQ12DBPH silikon hamurlarından yaklaşık beşer gram alınıp hareketli kalıp reometrede 180°C’de 5 dakika pişirilerek tork-zaman eğrileri elde edilmiştir. **Şekil 4.10**’da bu eğriler verilmiştir.



Şekil 4.10. DBPH içeren silikon hamurlarının 180°C'deki tork-zaman eğrileri

Şekil 4.10'den görüldüğü gibi kürleştirici miktarındaki artış maksimum tork değerini arttırmıştır. Elde edilen reolojik parametreler **Tablo 4.6'**te verilmiştir.

Tablo 4.6. DBPH içeren silikon sistemlerinin reolojik özellikleri

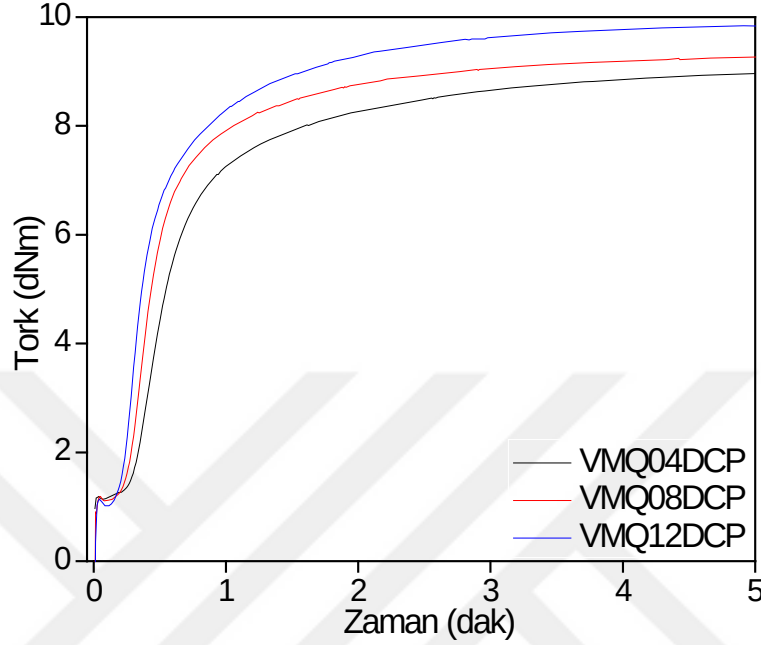
	VMQ04DCBP	VMQ08DCBP	VMQ12DCBP
T_{s2} (dak)	0,68	0,51	0,42
t₉₀ (dak)	3,11	2,51	2,48
t₉₅ (dak)	5,45	4,58	4,35
M_H (dNm)	8,29	8,65	8,90
M_L (dNm)	0,99	1,18	1,12
KD(dNm)	7,30	7,47	7,78
KHI(dak⁻¹)	42,7	48,3	53,5

Tablo 4.6 incelendiğinde peroksit miktarındaki artış kürleşme derecesini (KD) arttırmıştır. 0,4 phr DCBP içeren VMQ sisteminde kürleşme derecesi 7,3 dNm iken peroksit miktarı 0,8 phr çıktığında 7,47 dNm yükselmiş 1,2 phr peroksit içeren hamurda 7,78 dNm değerine ulaşmıştır.

Kürleşme hızı indeksleri (KHI) incelendiğinde peroksit miktarındaki artış ile KHI değerleri artmıştır. VMQ04DCBP sisteminde KHI değeri 42,74 dak⁻¹ VMQ08DCBP sisteminde KHI değeri 48,31 dak⁻¹ deneysel olarak elde edilmiştir. VMQ04DCBP ile VMQ08DCBP sistemlerinin KHI değeri karşılaştırıldığında peroksit miktarındaki artış KHI değerinde %13'lük bir artışa neden olmuştur. VMQ04DCBP sisteminde KHI değeri 42,74 dak⁻¹ VMQ08DCBP sisteminde KHI değeri 53,48 dak⁻¹ hesaplanmıştır. VMQ04DCBP ile VMQ12DCBP sistemlerinin KHI değeri karşılaştırıldığında ise peroksit miktarındaki artış KHI değerinde %25'lik bir artışa neden olmuştur.

4.5.2. DCP Oranının Kür Derecesi ve Kür Hızı İndeksine Etkisi

VMQ04DCP, VMQ08DCP ve VMQ12DCP silikon hamurlarının alınan örnekler 180°C'de hareketli kalıp reometresi (MDR) kullanılarak 5 dakika pişirilmesi sonunda elde edilen tork-zaman eğrileri **Şekil 4.11**'de verilmiştir.



Şekil 4.11. DCP içeren silikon hamurlarının 180°C'deki tork-zaman eğrileri

Şekil 4.11'de görüldüğü üzere kürleştirici miktarındaki artış maksimum tork değerini arttırmıştır. Kürleştirici miktarındaki değişim kürleşme zamanlarında farklılıklar gözlenmesine neden olmuştur. Elde edilen reolojik parametreler **Tablo 4.7**'da verilmiştir.

Tablo 4.7. DCP içeren silikon sistemlerinin reolojik özellikleri

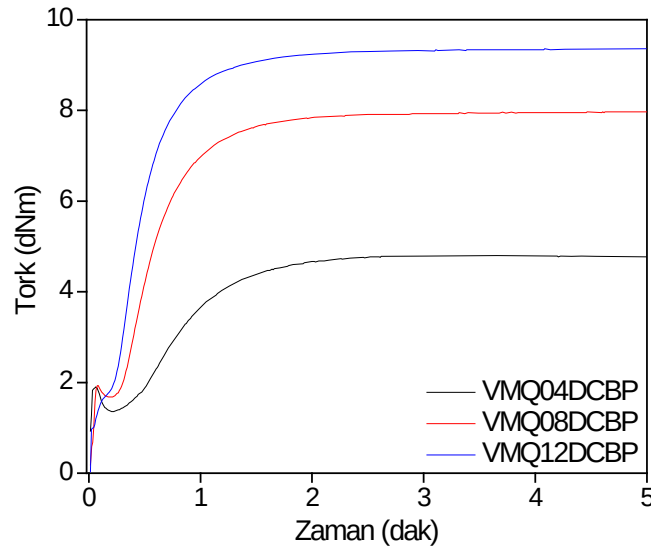
	VMQ04DCP	VMQ08DCP	VMQ12DCP
T_{S2} (dak)	0,41	0,34	0,28
t_{90} (dak)	2,48	1,81	1,68
t_{95} (dak)	4,27	3,18	2,61
M_H (dNm)	9,29	9,50	9,97
M_L (dNm)	1,15	1,12	1,02
KD(dNm)	8,14	8,38	8,85
KHI(dak ⁻¹)	48,3	68,0	71,4

Tablo 4.7 incelendiğinde peroksit miktarındaki artış kürleşme derecesini (KD) arttırmıştır. 0,4 phr DCP içeren silikon sisteminde kürleşme derecesi 8,14 dNm iken peroksit miktarı 0,8 phr çıktığında 8,38 dNm yükselmiş 1,2 phr peroksit içeren hamurda 8,85 dNm değerine ulaşmıştır. **Tablo 4.6** ve **Tablo 4.7** karşılaştırıldığında

DCP içeren sistemlerin kürleşme derecesi DCBP içeren sistemlerden daha yüksek olduğu görülmüştür. Kürleşme hızı indeksleri (KHI) incelendiğinde peroksit miktarındaki artış ile KHI değerleri artmıştır. VMQ04DCP sisteminde KHI değeri $48,31 \text{ dak}^{-1}$ VMQ08DCP sisteminde KHI değeri $68,03 \text{ dak}^{-1}$ deneysel olarak elde edilmiştir. VMQ04DCP ile VMQ08DCP sistemlerinin KHI değeri karşılaştırıldığında peroksit miktarındaki artış KHI değerinde %20'lük bir artışa neden olmuştur. VMQ04DCP sisteminde KHI değeri $68,03 \text{ dak}^{-1}$ VMQ08DCP sisteminde KHI değeri $71,43 \text{ dak}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. VMQ04DCBP ile VMQ12DCP sistemlerinin KHI değeri karşılaştırıldığında ise peroksit miktarındaki artış KHI değerinde %23'lik bir artışa neden olmuştur. Peroksit miktarının 0,8 phr değerinden 1,2 phr değerine artması KHI değerinde çok fazla DBPH sistemindeki gibi yüksek bir artış gerçekleştirmemiştir.

4.5.3. DCBP Oranının Kür Derecesi ve Kür Hızı İndeksine Etkisi

VMQ04DCBP, VMQ08DCBP ve VMQ12DCBP silikon hamurlarının 120°C 'de MDR cihazı ile elde edilen tork-zaman eğrileri **Şekil 4.12**'de verilmiştir. Kürleştirici miktarındaki artış maksimum tork değerini arttırmıştır. Kürleştirici miktarındaki değişim kürleşme zamanlarında farklılıklar gözlenmesine neden olmuştur. Belirlenen derişimler de en fazla maksimum tork'ta değişim gösteren sistem DCBP içeren sistemler olmuştur.



Şekil 4.12. DCBP içeren silikon hamurlarının 120°C 'deki tork-zaman eğrileri

Şekil 4.12'de görüldüğü VMQ04DCBP sistemindeki düşük maksimum tork değeri silikon sistemlerde DCBP kullanılırken çapraz bağlanma için daha yüksek derişimler

de çalışılması gerektiğini göstermiştir. DCBP içeren reolojik parametreler **Tablo 4.8**'de verilmiş olup maksimum tork değişiminin sayısal değerleri gösterilmiştir.

Tablo 4.8. DCBP içeren silikon sistemlerinin reolojik özellikleri

	VMQ04DCBP	VMQ08DCBP	VMQ12DCBP
T_{S2} (dak)	0,89	0,45	0,37
t₉₀ (dak)	1,59	1,19	1,03
t₉₅ (dak)	1,92	1,52	1,36
M_H (dNm)	4,80	7,97	9,39
M_L (dNm)	1,36	1,68	2,14
KD(dNm)	3,44	6,29	7,25
KHI(dak⁻¹)	142,9	222,2	151,5

Tablo 4.8 incelendiğinde diğer silikon sistemlerinde görüldüğü gibi peroksit miktarındaki artışla beraber KD değerlerinde yükselme görülmektedir. DCBP içeren silikon sistemleri karşılaştırıldığında en yüksek kürleşme derecesinin VMQ12DCBP olması peroksit oranının yüksek oluşundan dolayıdır. Kürleşme hızı indeksleri karşılaştırıldığında VMQ08DCBP ön plana çıkmaktadır. Düşük oranlı DCBP kullanımının yetersiz çapraz bağlanmaya neden olduğunu bu yüzden **Şekil 4.12**'de düşük maksimum torka sahip olduğundan bahsedilmiştir. Kürleşme derecesi ve kürleşme hız indeksi olguyu desteklemektedir.

4.6. Silikon Sistemlerin Kür Kinetiğinin İncelenmesi

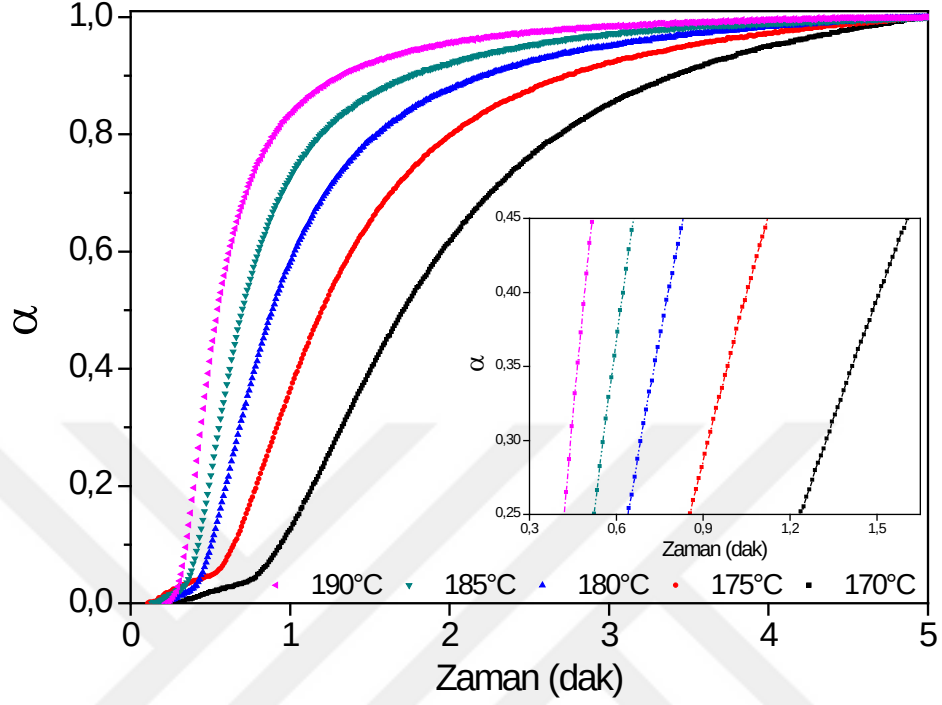
Çalışmanın bu bölümünde silikon elastomerlerin kür kinetiği incelenmiştir. Hareketli kalıp reometreden elde edilen tork-zaman eğrilerinden yararlanarak 1. dereceden kinetik analiz yapılarak kürleşme reaksiyonlarının hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

İlk olarak tork-zaman grafikleri, α -zaman grafiklerine dönüştürülmüştür. Bu dönüşüm için **Eşitlik 2.1**'den yararlanılıp α değerleri hesaplanıp α -zaman grafikleri çizilmiştir.

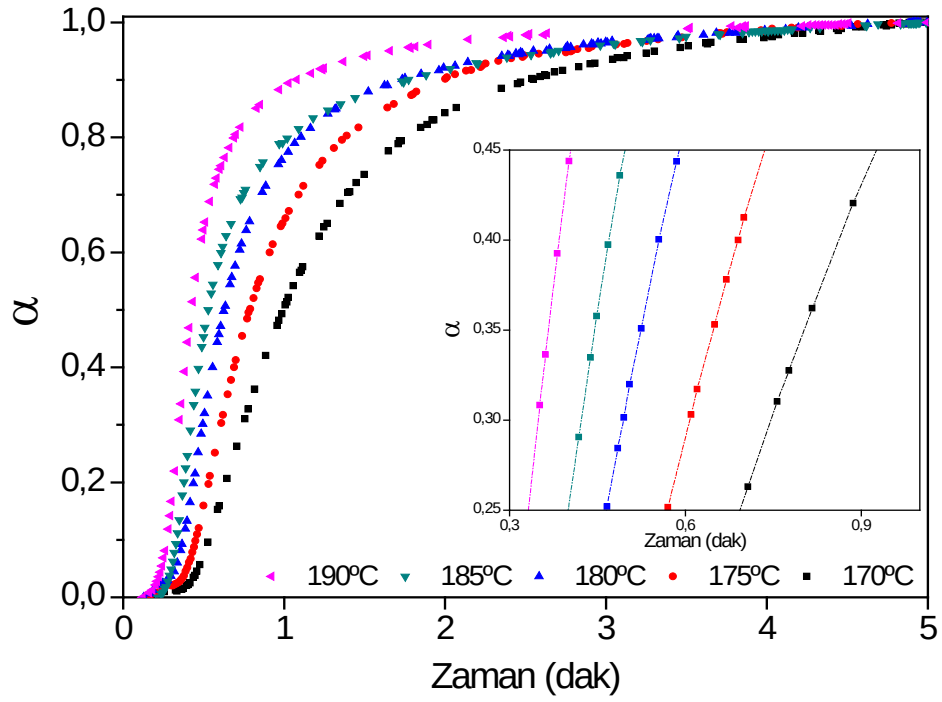
Elde edilen α -zaman grafiklerinden α değerleri 0,25-0,45 arasında kalan değerler alınıp $\ln\alpha$ -zaman grafikleri çizilecektir. **Eşitlik 2.2**'den yararlanılıp $\ln\alpha$ -zaman grafiklerinin eğimlerinin alınmasıyla reaksiyonun hız sabiti olan k değeri elde edilmiştir.

Elde edilen k değerleri **Eşitlik 2.3** kullanılarak değerlendirilmiş ve $\ln k-1/T \times 1000$ grafikleri çizilip, grafiklerin eğiminden yararlanılıp **Eşitlik 2.4**'ten yararlanılıp aktivasyon enerjileri olan E_a değerleri hesaplanmıştır.

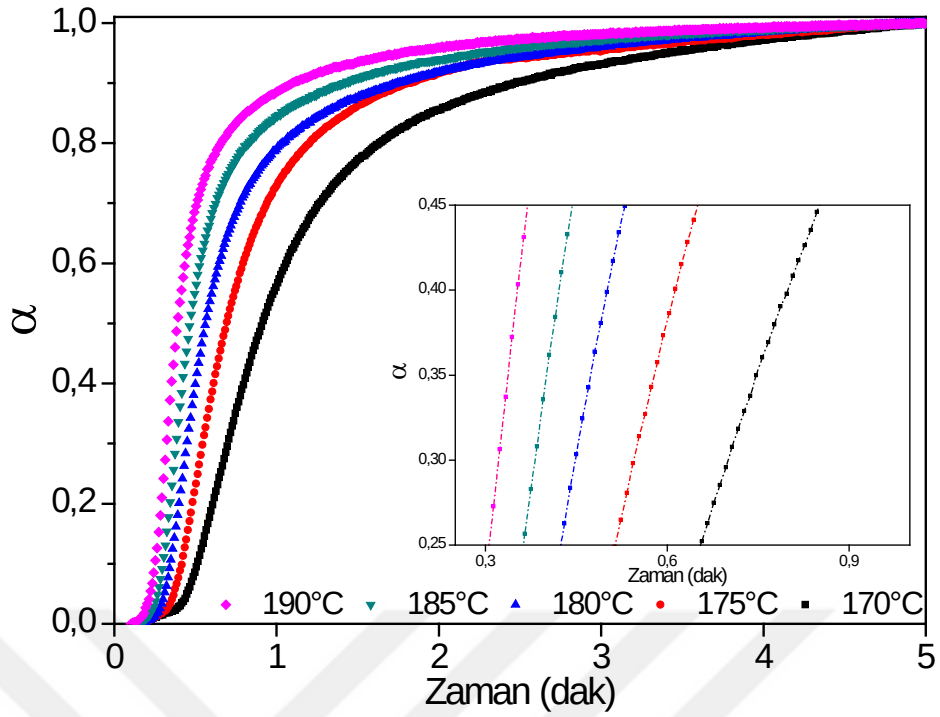
VMQ04DBPH, VMQ04DBPH ve VMQ12DBPH sistemlerinin kür kinetikleri incelenmiştir. DBPH içeren silikon sistemlerin α -zaman grafikleri **Şekil 4.13-4.15**'te verilmiştir.



Şekil 4.13. VMQ04DBPH sisteminin α -zaman grafiği

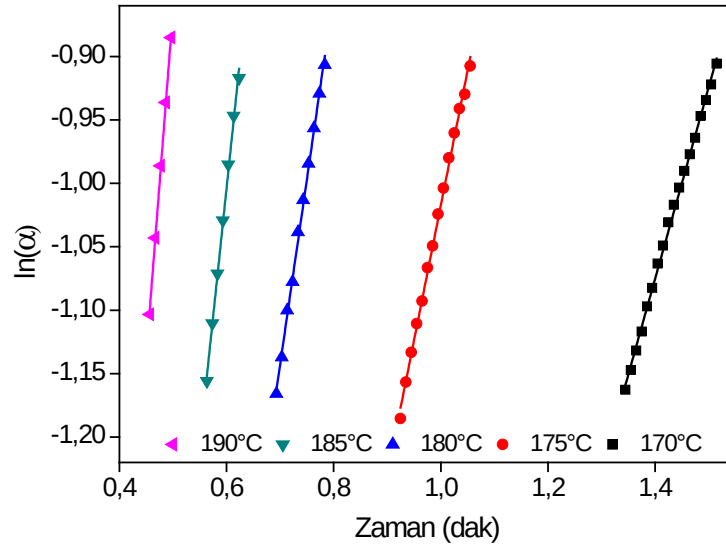


Şekil 4.14. VMQ08DBPH sisteminin α -zaman grafiği

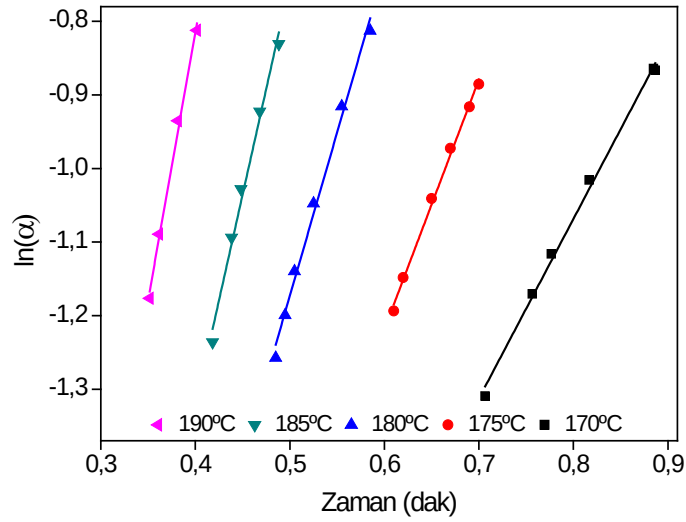


Şekil 4.15. VMQ12DBPH sisteminin α -zaman grafiği

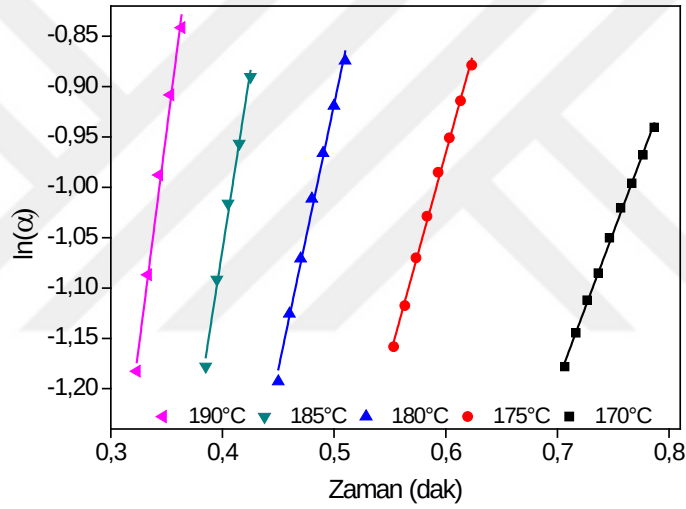
Şekil 4.13-4.15'ten yararlanılarak VMQ04DBPH, VMQ04DBPH ve VMQ12DBPH sistemlerini için elde edilen α değerleri **Eşitlik 2.2** ile **Şekil 4.16-4.18** $\ln(\alpha)$ -zaman grafiğın çizmek için kullanılmıştır.



Şekil 4.16. VMQ04DBPH sisteminin $\ln(\alpha)$ -zaman grafiği (α ; 0,25-0,45)



Şekil 4.17. VMQ08DBPH sisteminin $\ln(\alpha)$ -zaman grafiği (α ; 0,25-0,45)



Şekil 4.18. VMQ12DBPH sisteminin $\ln(\alpha)$ -zaman grafiği (α ; 0,25-0,45)

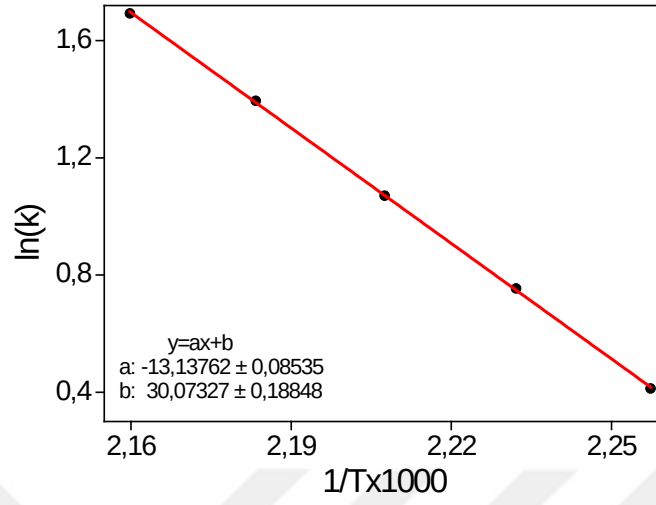
OriginPro8 programı kullanılarak **Şekil 4.16-4.18**'te bulunan $\ln(\alpha)$ -zaman grafiklerini eğimleri hesaplanmıştır. Bu eğimler reaksiyonların hız sabitleri olup **Tablo 4.9**'da verilmiştir.

Tablo 4.9. DBPH içeren silikon sistemlerin hız sabitleri

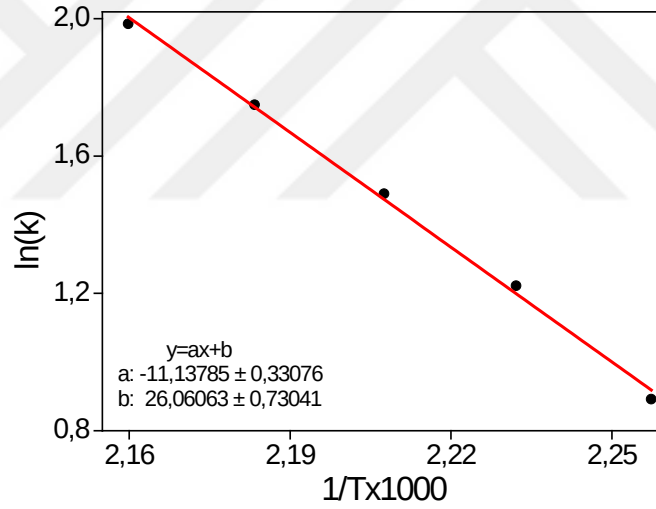
Karışım Adı	Hız Sabiti (Dak ⁻¹)				
	170°C	175°C	180°C	185°C	190°C
VMQ04DBPH	1,51	2,15	2,92	4,05	5,43
VMQ08DBPH	2,44	3,39	4,44	5,75	7,28
VMQ12DBPH	2,96	4,02	5,26	7,11	8,61

Tablo 4.9 incelendiğinde beklenildiği gibi sıcaklık artışı hız sabiti değerlerinde artışa neden olmuştur buna bağlı olarak reaksiyon hızı artmıştır. Elde edilen hız sabiti

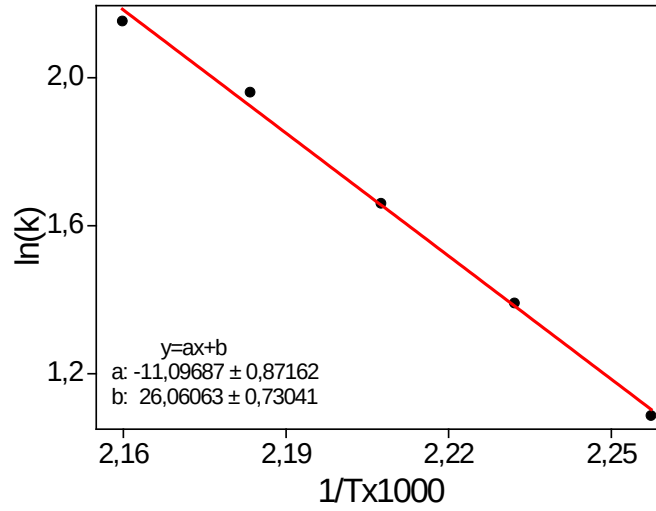
değerleri değerlerinden yararlanılarak **Şekil 4.19-4.21**'de verilen $\ln(k)$ karşı $\frac{1}{T} \times 1000$ grafikleri çizilmiştir.



Şekil 4.19. VMQ04DBPH sisteminin $\ln(k)$ - $1/T \times 1000$ grafiği



Şekil 4.20. VMQ08DBPH sisteminin $\ln(k)$ - $1/T \times 1000$ grafiği



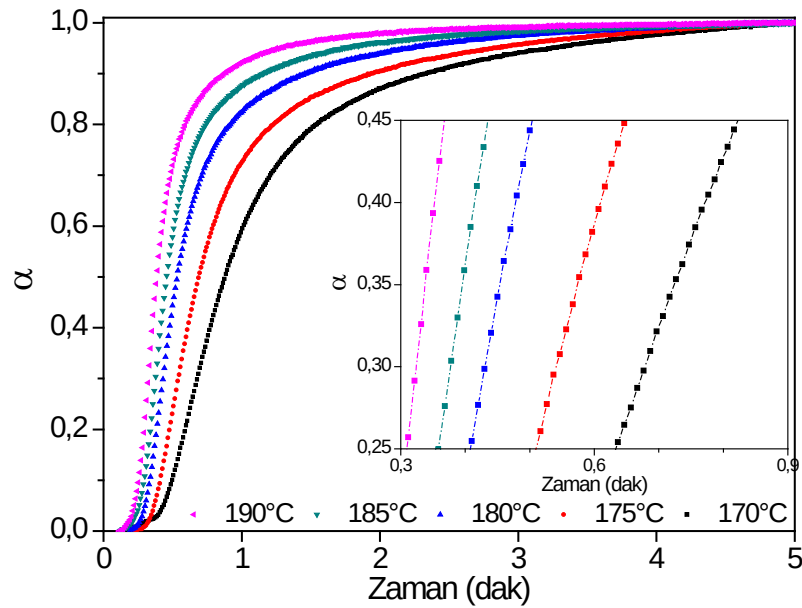
Şekil 4.21. VMQ12DBPH sisteminin $\ln(k)$ - $1/T \times 1000$ grafiği

Eşitlik 2.4 kullanılarak aktivasyon enerjisi (E_a) 1. dereceden kinetik modelden DBPH içeren silikon sistemler için hesaplanıp **Tablo 4.10**'da verilmiştir.

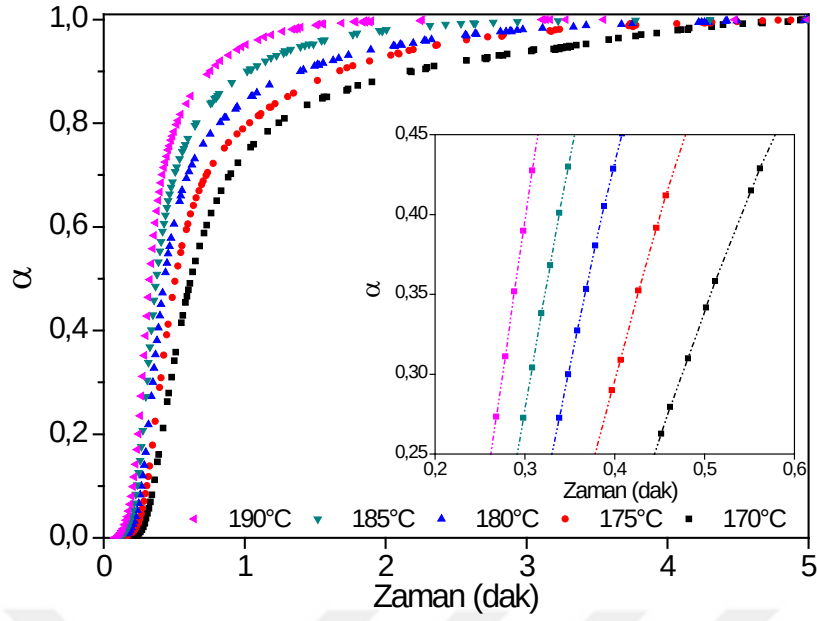
Tablo 4.10. DBPH içeren silikon sistemlerin aktivasyon enerjileri

Karışım Adı	Aktivasyon Enerjisi(kj/mol)
VMQ04DBPH	109,23
VMQ08DBPH	92,60
VMQ12DBPH	92,26

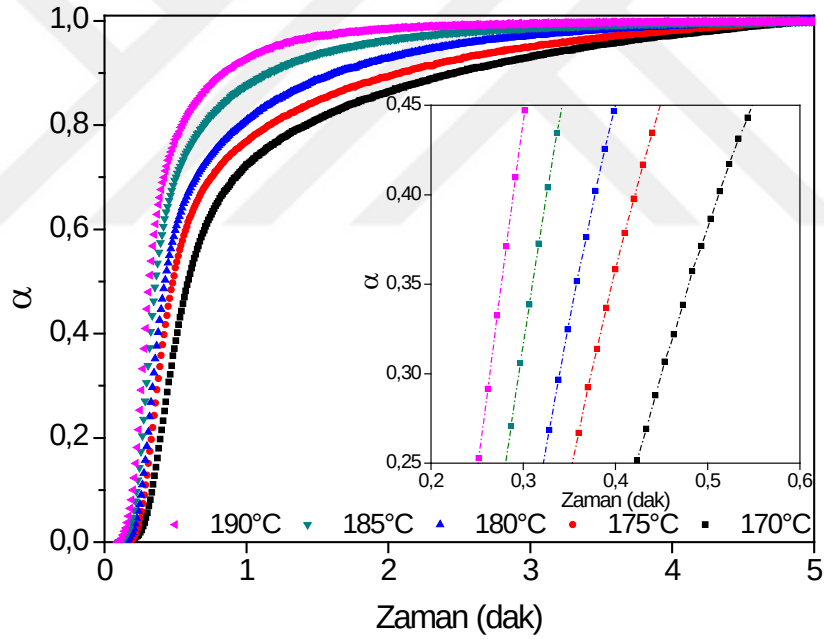
VMQ04DCP, VMQ04DCP ve VMQ12DCP sistemlerinin kür kinetikleri incelenmiştir. DBPH içeren silikon sistemlerin α -zaman grafikleri **Şekil 4.22-4.24**'te verilmiştir.



Şekil 4.22. VMQ04DCP sisteminin α -zaman grafiği

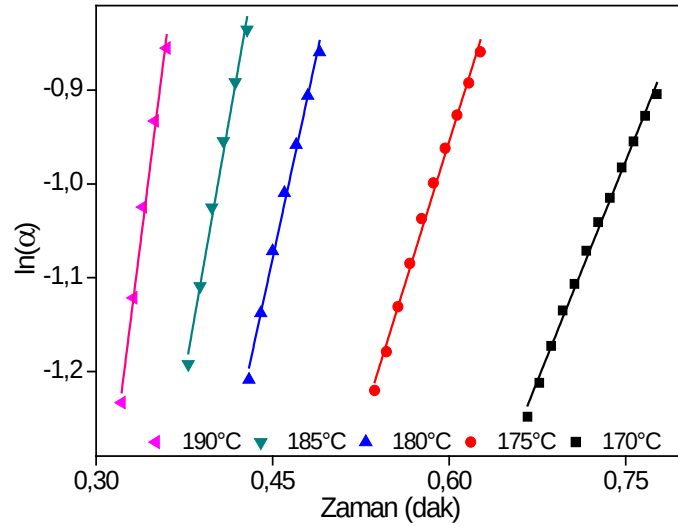


Şekil 4.23. VMQ08DCP sisteminin α -zaman grafiği

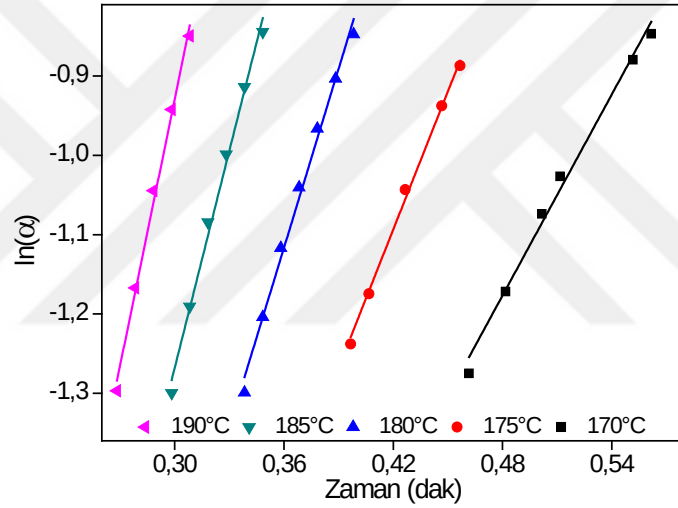


Şekil 4.24. VMQ12DCP sisteminin α -zaman grafiği

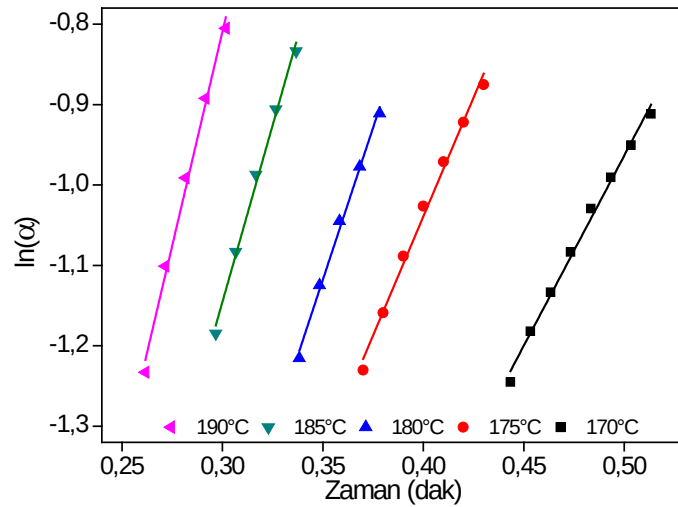
Şekil 4.22-4.24'ten yararlanılarak VMQ04DCP, VMQ04DCP ve VMQ12DCP sistemlerini için elde edilen α değerleri **Eşitlik 2.2** ile **Şekil 4.25-4.27** $\ln(\alpha)$ -zaman grafiğın çizmek için kullanılmıştır.



Şekil 4.25. VMQ04DCP sisteminin $\ln(\alpha)$ -zaman grafiği (α ; 0,25-0,45)



Şekil 4.26. VMQ08DCP sisteminin $\ln(\alpha)$ -zaman grafiği (α ; 0,25-0,45)

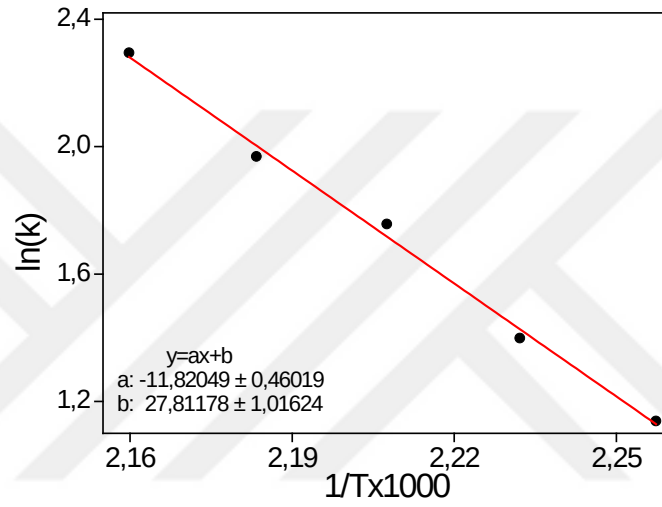


Şekil 4.27. VMQ12DCP sisteminin $\ln(\alpha)$ -zaman grafiği (α ; 0,25-0,45)

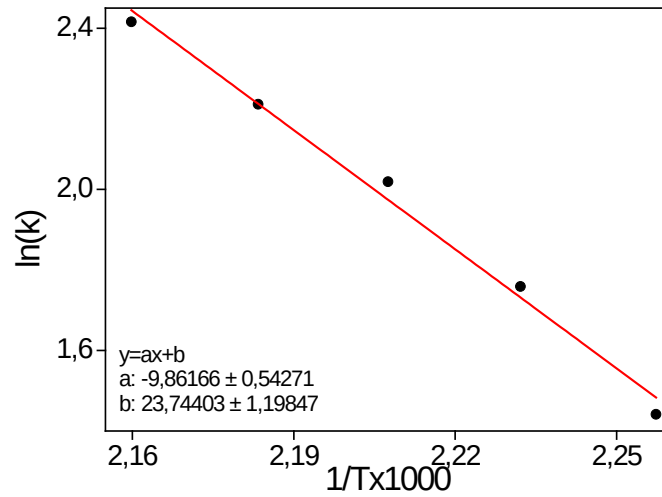
Tablo 4.11. DCP içeren silikon sistemlerin hız sabitleri

Karışım Adı	Hız Sabiti(Dak ⁻¹)				
	170°C	175°C	180°C	185°C	190°C
VMQ04DCP	3,12	4,05	5,80	7,16	9,92
VMQ08DCP	4,23	5,80	7,53	9,12	11,20
VMQ12DCP	4,73	5,91	7,56	8,79	10,65

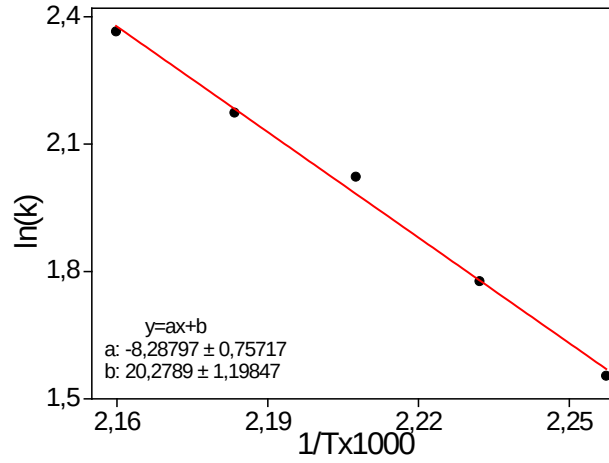
Tablo 4.11 incelendiğinde sıcaklık artışı hız sabiti değerlerinde artışa neden olmuştur buna bağlı reaksiyon hızı artmıştır. Elde edilen hız sabiti değerleri ile **Şekil 4.28-4.30**'da verilen $\ln(k)$ karşı $\frac{1}{T} \times 1000$ grafikleri çizilmiştir.



Şekil 4.28. VMQ04DCP sisteminin $\ln(k)$ - $1/T \times 1000$ grafiği



Şekil 4.29. VMQ08DCP sisteminin $\ln(k)$ - $1/T \times 1000$ grafiği



Şekil 4.30. VMQ12DCP sisteminin $\ln(k)$ - $1/T \times 1000$ grafiği

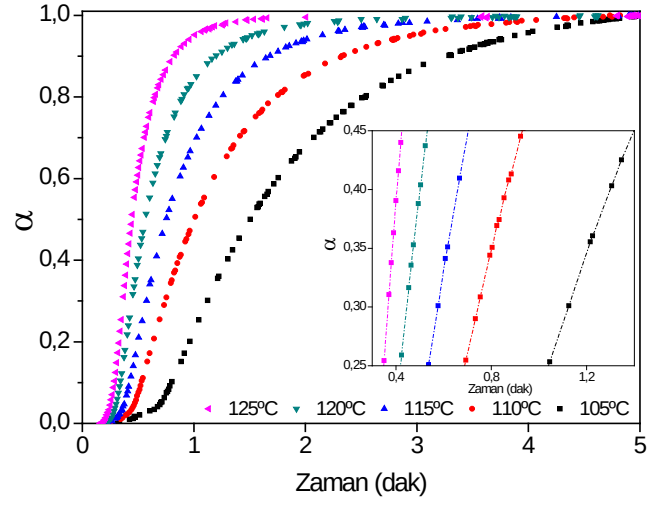
Eşitlik 2.4 kullanılarak aktivasyon enerjisi (E_a) 1. dereceden kinetik modelden DCP içeren silikon sistemler için hesaplanıp **Tablo 4.12**'de verilmiştir.

Tablo 4.12. DCP içeren silikon sistemlerin aktivasyon enerjileri

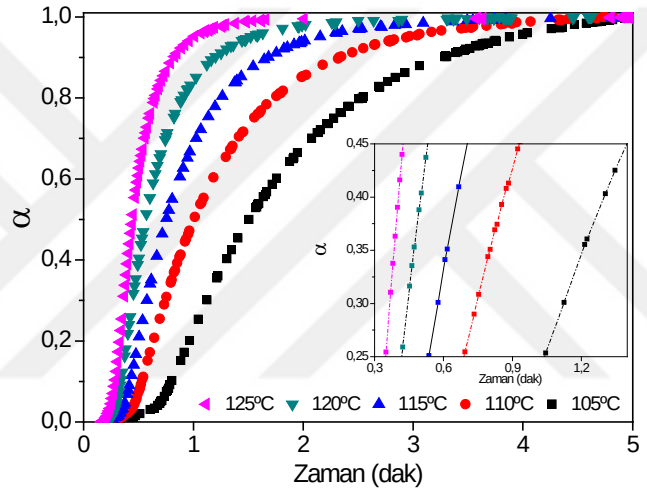
Karışım Adı	Aktivasyon Enerjisi(kj/mol)
VMQ04DCP	95,15
VMQ08DCP	81,99
VMQ12DCP	68,91

Tablo 4.10 ve **Tablo 4.12** karşılaştırıldığında DBPH içeren silikon sistemlerin DCP içeren silikon sistemlerden kürleşme reaksiyonu için daha fazla aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyduğu görülmüştür.

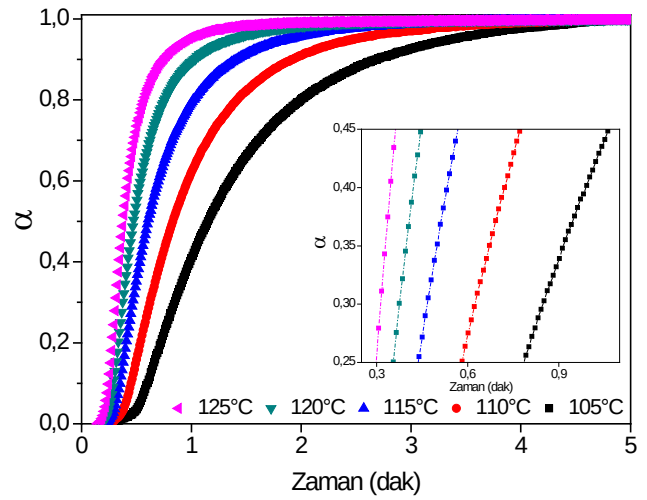
Ayrıca **Tablo 4.9** ve **Tablo 4.11** kıyaslandığında veriler neticesinde DBPH içeren silikon sistemler, DCP içeren silikon sistemlerden daha yavaş kürleşip daha fazla enerjiye ihtiyaç duyan sistemlerdir. VMQ04DCP, VMQ04DCP ve VMQ12DCP sistemlerinin kür kinetikleri incelenmiştir. DBPH içeren silikon sistemlerin α -zaman grafikleri **Şekil 4.31-4.33**'te verilmiştir.



Şekil 4.31. VMQ04DCBP sisteminin α -zaman grafiği

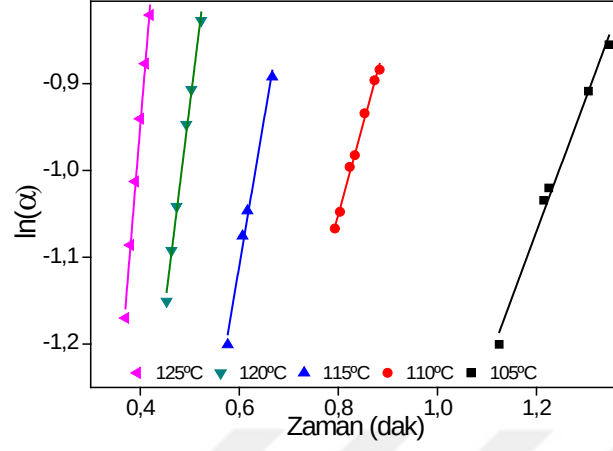


Şekil 4.32. VMQ08DCBP sisteminin α -zaman grafiği

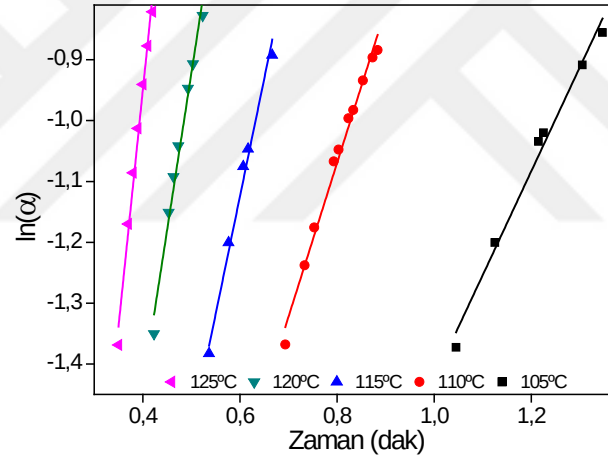


Şekil 4.33. VMQ12DCBP sisteminin α -zaman grafiği

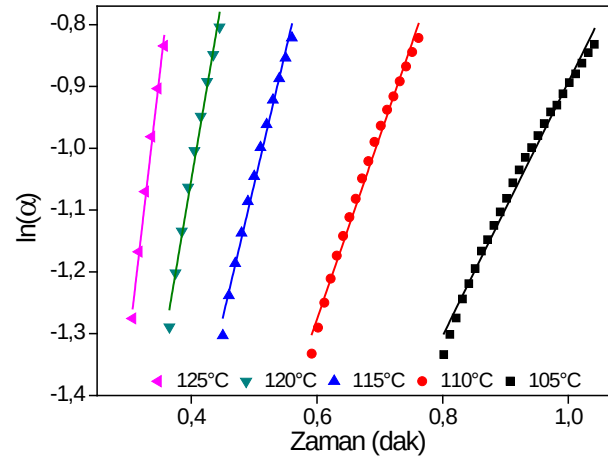
Şekil 4.31-4.33'ten yararlanılarak VMQ04DCP, VMQ04DCP ve VMQ12DCP sistemlerini için elde edilen α değerleri **Eşitlik 2.2** ile **Şekil 4.34-4.36** $\ln(\alpha)$ -zaman grafiğinin çizmek için kullanılmıştır.



Şekil 4.34. VMQ04DCBP silikon sisteminin $\ln(\alpha)$ -zaman grafiği (α ; 0,25-0,45)



Şekil 4.35. VMQ08DCBP silikon sisteminin $\ln(\alpha)$ -zaman grafiği (α ; 0,25-0,45)



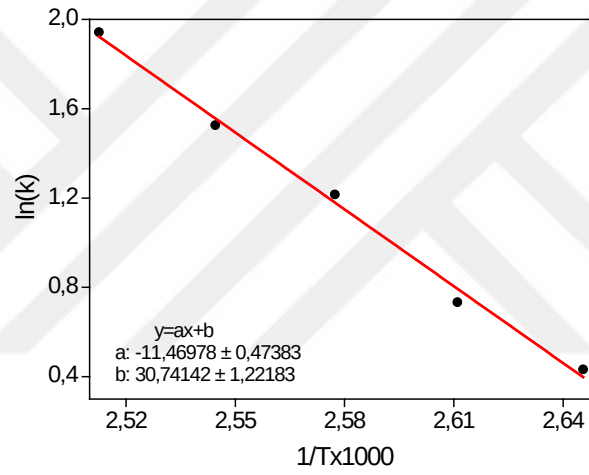
Şekil 4.36. VMQ12DCBP silikon sisteminin $\ln(\alpha)$ -zaman grafiği (α ; 0,25-0,45)

DCBP içeren silikon sistemler hız sabitleri hesaplanmış **Tablo 4.13**'te verilmiştir.

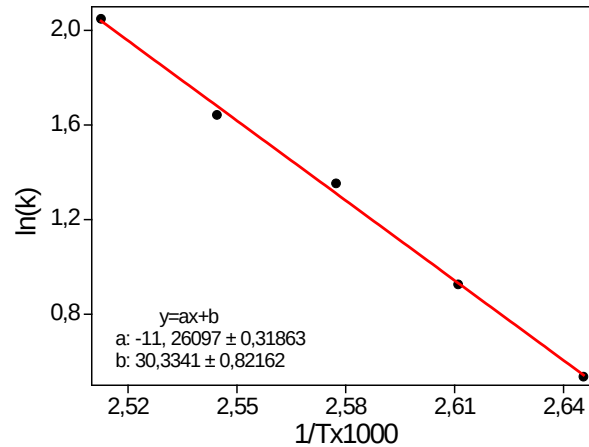
Tablo 4.13. DCBP içeren silikon sistemlerin hız sabitleri

Karışım Adı	Hız Sabiti(Dak ⁻¹)				
	105°C	110°C	115°C	120°C	125°C
VMQ04DCBP	1,71	2,53	3,87	5,17	7,76
VMQ08DCBP	1,54	2,07	3,37	4,60	6,98
VMQ12DCBP	2,05	2,96	4,32	6,00	8,82

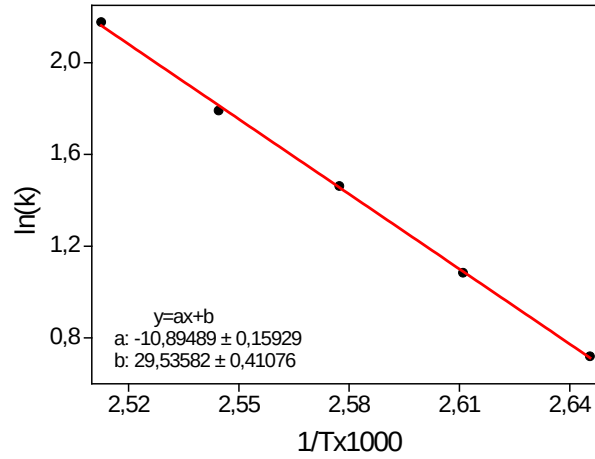
Tablo 4.13 incelendiğinde diğer silikon sistemlerdeki gibi sıcaklık artışı hız sabiti değerlerinde artışa neden olmuştur, buna bağlı reaksiyon hızı artmıştır. Elde edilen hız sabiti değerleri değerlerinden yararlanılarak **Şekil 4.37-4.39**'da verilen $\ln(k)$ karşı $\frac{1}{T} \times 1000$ grafikleri çizilmiştir.



Şekil 4.37. VMQ04DCBP sisteminin $\ln(k)$ - $1/T \times 1000$ grafiği



Şekil 4.38. VMQ08DCBP sisteminin $\ln(k)$ - $1/T \times 1000$ grafiği



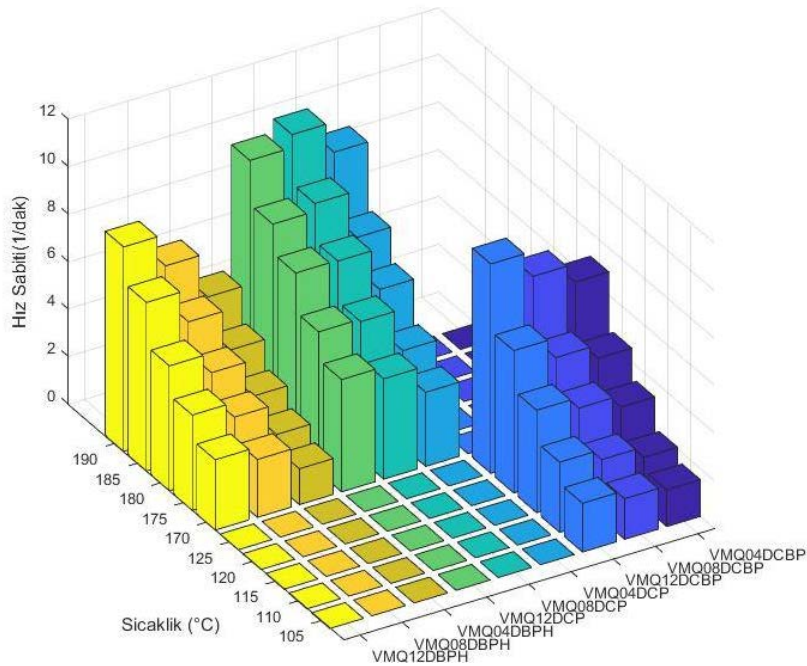
Şekil 4.39. VMQ12DCBP sisteminin $\ln(k)$ - $1/T \times 1000$ grafiği

Eşitlik 2.4 kullanılarak aktivasyon enerjisi (E_a) 1. dereceden kinetik modelden DCBP içeren silikon sistemler için hesaplanıp **Tablo 4.14**'da verilmiştir.

Tablo 4.14. DCBP içeren silikon sistemlerin aktivasyon enerjileri

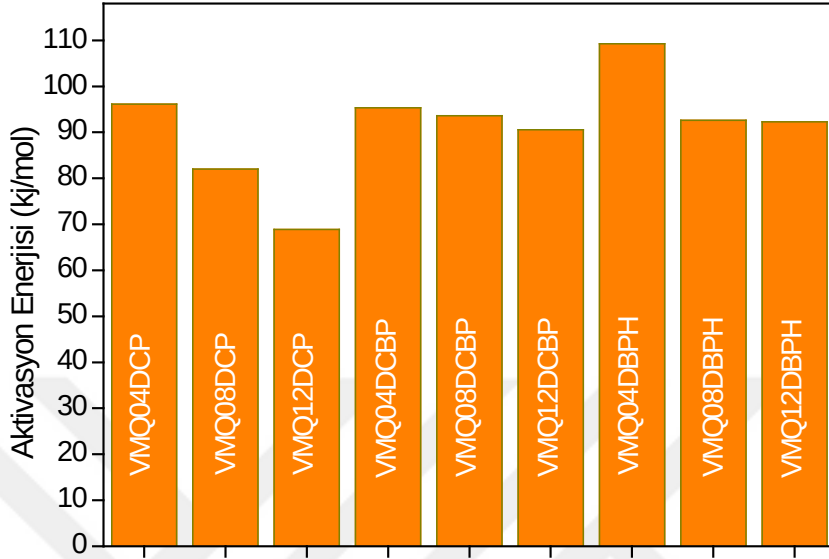
Karışım Adı	Aktivasyon Enerjisi(kj/mol)
VMQ04DCBP	95,36
VMQ08DCBP	93,62
VMQ12DCBP	90,58

İncelenen silikon sistemlerinin hız sabitleri kıyaslama yapılması açısından **Şekil 4.40**'da verilmiştir.



Şekil 4.40. Silikon sistemlerinin sıcaklık-hız sabiti grafiği

Şekil 4.40'ta VMQ08DCP silikon sisteminin en hızlı kürleştiğini, VMQ04DBPH sistemi ise en yavaş kürleştiği görülmektedir. İncelenen silikon sistemlerin kıyaslama yapılması açısından **şekil 4.41**'de aktivasyon enerjileri verilmiştir.



Şekil 4.41. Silikon sistemlerin aktivasyon (E_a) enerjileri

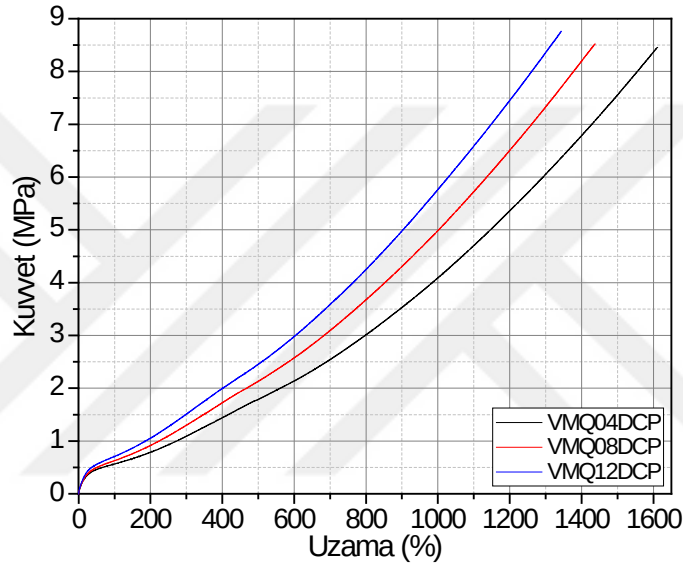
VMQ04DBPH sisteminin aktivasyon enerjinin en yüksek olduğu, VMQ12DCP sisteminin ise en az aktivasyon enerjisine gerek duyduğu görülmüştür.

4.7. Silikon Elastomerlerinin Mekanik Özellikleri

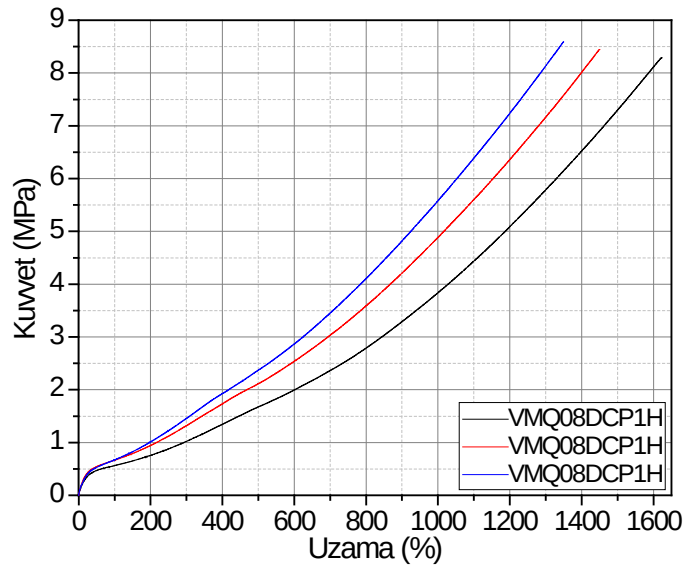
Tablo 4.1 verilen tez kapsamında hazırlanan tüm elastomerlerin yaşlandırma çalışmalarından önce Evrensel test cihazı kullanılarak ASTM 412 standarttı esas alınarak çekme-uzama deneyleri yapılmıştır. Mekanik test sonuçları aşağıda her bir sistem için verilmiştir.

4.7.1. Peroksit Tipinin, Peroksit Oranının ve Isıl Kararlı Kılıcının Yaşlanmamış Silikon Elastomerlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi

DCP kullanılarak hazırlanan ısıl kararlı kılıcı içermeyen **VMQ04DCP**, **VMQ08DCP**, **VMQ12DCP** elastomerlerinin ve ısıl kararlı kılıcı içeren **VMQ04DCP1H**, **VMQ08DCP1H**, **VMQ12DCP1H** elastomerlerinin kuvvet-uzama grafikleri **Şekil 4.42** ve **Şekil 4.43**'te verilmiştir.

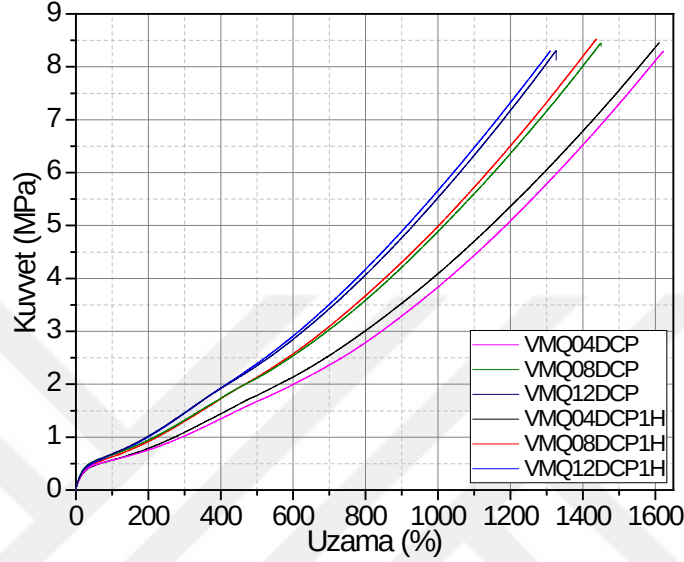


Şekil 4.42. Farklı oranlarda DCP içeren silikon sistemlerin kuvvet-uzama grafiği



Şekil 4.43. DCP ve ısıl kararlı kılıcı içeren silikon sistemlerin kuvvet-uzama grafiği

Şekil 4.42 ve **Şekil 4.43** görüldüğü üzere DCP miktarının artmasıyla silikon elastomerlerin kopmadaki uzaması azalmakta, kopmadaki kuvvet değer ise çok az bir artış göstermektedir. DCP içeren silikon elastomerlerde ısı kararlı kılıcı etkisini karşılaştırmak amacı ile **Şekil 4.44** verilmiştir.



Şekil 4.44. DCP içeren silikon sistemlerin karşılaştırmalı kuvvet-uzama grafiği

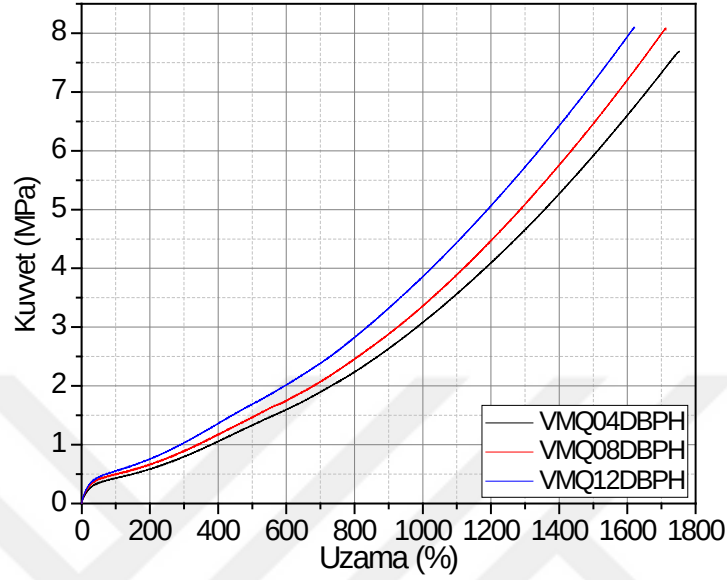
DCP içeren silikon elastomerlerin değerlendirilmesi amacıyla elde edilen deneysel veriler **Tablo 4.15**'te verilmiştir.

Tablo 4.15. DCP kullanılarak hazırlanan silikon elastomerlerin mekanik özellikleri

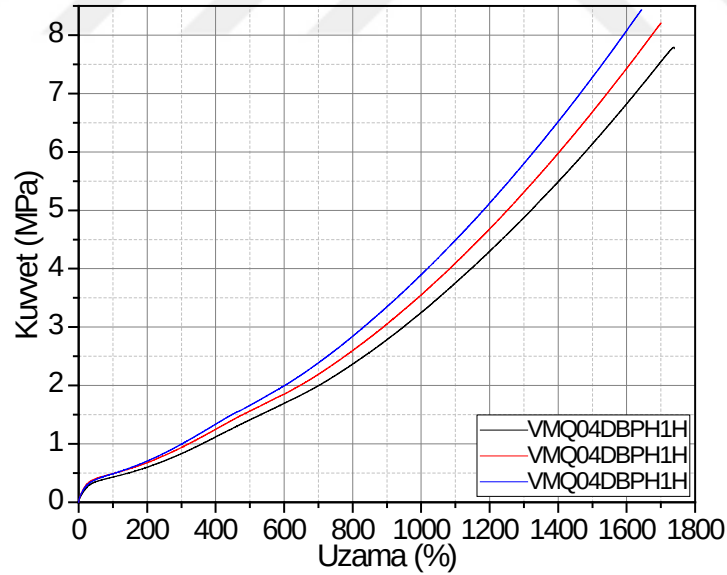
Elastomer Sistemi	Kopmadaki Kuvvet (MPa)	Kopmadaki Uzama (%)	E-Modül (kPa)
VMQ04DCP	8,46	1611	12,57
VMQ08DCP	8,52	1434	13,31
VMQ12DCP	8,76	1343	15,16
VMQ04DCP1H	8,29	1623	14,02
VMQ08DCP1H	8,45	1450	14,63
VMQ12DCP1H	8,59	1349	16,42

Isıl kararlı kılıcı etkisini elastik modül üzerinde göstermiştir. Her bir peroksit oranı için yaklaşık 1.1,5 kPa e-modül değerinde artış gözlenmiştir. Bu iyileşmenin ısı kararlı kılıcı çapraz bağlanmada etkili olduğu ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Bu yüzden ısı kararlı kılıcı içeren ve içermeyen silikon sistemlerin sıcaklık taramalı gerilim- durulma davranışlarını incelenerek, puls-NMR tekniğiyle çapraz bağ yoğunluğunu hesaplanıp, mekanik özelliklerle ilişkilendirilecektir.

DBPH kullanılarak hazırlanan ısıl kararlı kılıcı içermeyen **VMQ04DBPH**, **VMQ08DBPH**, **VMQ12DBPH** elastomerlerinin ve ısıl kararlı kılıcı içeren **VMQ04DBPH1H**, **VMQ08DBPH1H**, **VMQ12DBPH1H** elastomerlerinin kuvvet-uzama grafikleri **Şekil 4.45** ve **Şekil 4.46**'da verilmiştir.

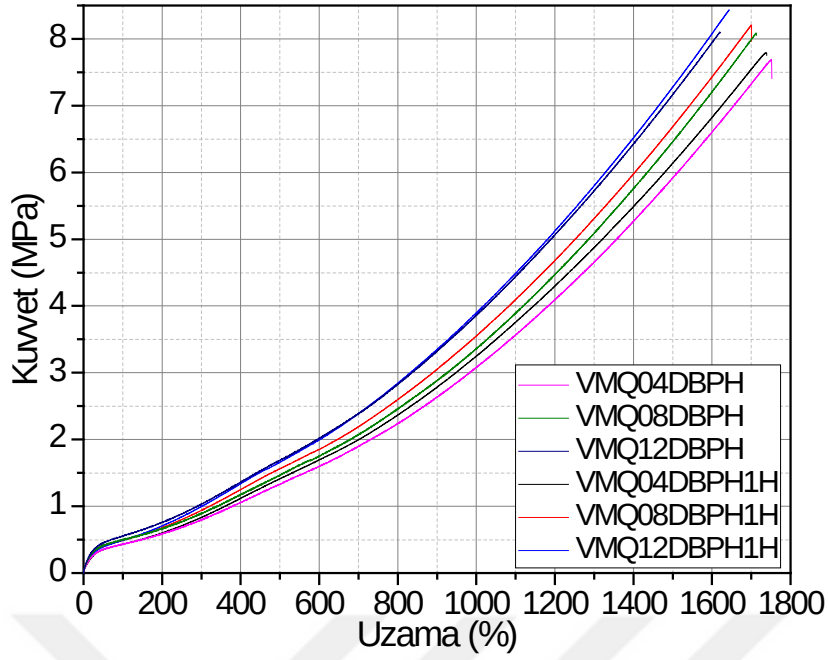


Şekil 4.45. Farklı oranlarda DBPH içeren silikon sistemlerin kuvvet-uzama grafiği



Şekil 4.46. DBPH ve ısıl kararlı kılıcı içeren silikon sistemleri kuvvet-uzama grafiği

Şekil 4.45 ve **Şekil 4.46** görüldüğü üzere DBPH miktarının artmasıyla silikon elastomerlerin kopmadaki uzaması azalmakta, kopmadaki kuvvet değeri ise DCP içeren silikon elastomerlere göre daha belirgin bir artış göstermektedir. DBPH içeren silikon sistemlerde ısıl kararlı kılıcı etkisini gözlemek amacıyla **Şekil 4.47** verilmiştir.



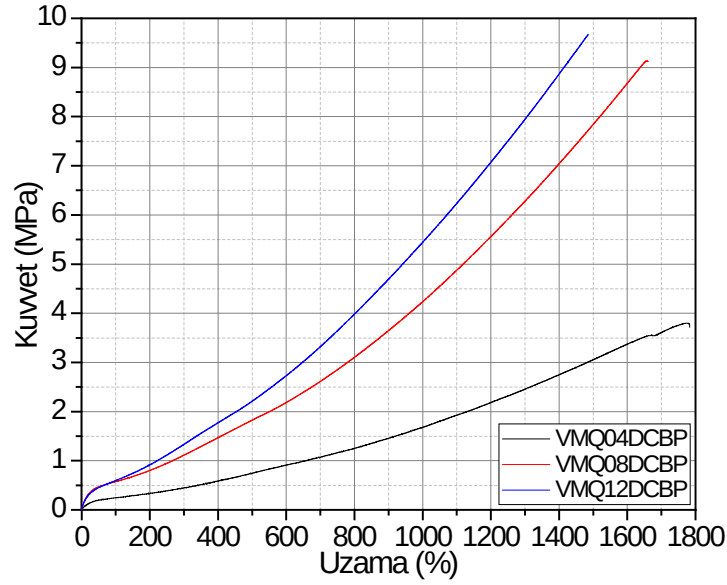
Şekil 4.47. DBPH silikon sistemlerin karşılaştırmalı kuvvet-uzama grafiği

DBPH içeren silikon elastomerlerin değerlendirilmesi amacıyla elde edilen deneysel veriler **Tablo 4.16**'da verilmiştir.

Tablo 4.16. DBPH kullanılarak hazırlanan silikon elastomerlerin mekanik özellikleri

Elastomer Sistemi	Kopmadaki Kuvvet (MPa)	Kopmadaki Uzama (%)	E-Modül (kPa)
VMQ04DBPH	7,96	1751	10,49
VMQ08DBPH	8,09	1713	12,34
VMQ12DBPH	8,10	1621	13,62
VMQ04DBPH1H	7,79	1737	11,47
VMQ08DBPH1H	8,21	1700	13,12
VMQ12DBPH1H	8,43	1644	14,96

Isıl kararlı kılıcı etkisini elastik modül üzerinde göstermiştir. Her bir peroksit oranı için yaklaşık 1.5-2,0 kPa e-modül değerinde artış gözlenmiştir. Peroksit oranındaki artış DCP içeren elastomerlerden daha etkili olduğu bu değerlerden de gözlenmektedir. DCP içeren elastomerlerde yapılacağı üzere DBPH elastomer için de ısı kararlı kılıcı içeren ve içermeyen sistemlerin sıcaklık taramalı gerilim durulma davranışlarını incelenerek, puls-NMR tekniğiyle çapraz bağ yoğunluğunu hesaplanıp, mekanik özelliklerle ilişkilendirilecektir. DBPH kullanılarak hazırlanan **VMQ04DBPH**, **VMQ08DBPH**, **VMQ12DBPH** elastomerlerinin kuvvet-uzama grafikleri **Şekil 4.48**'de verilmiştir.



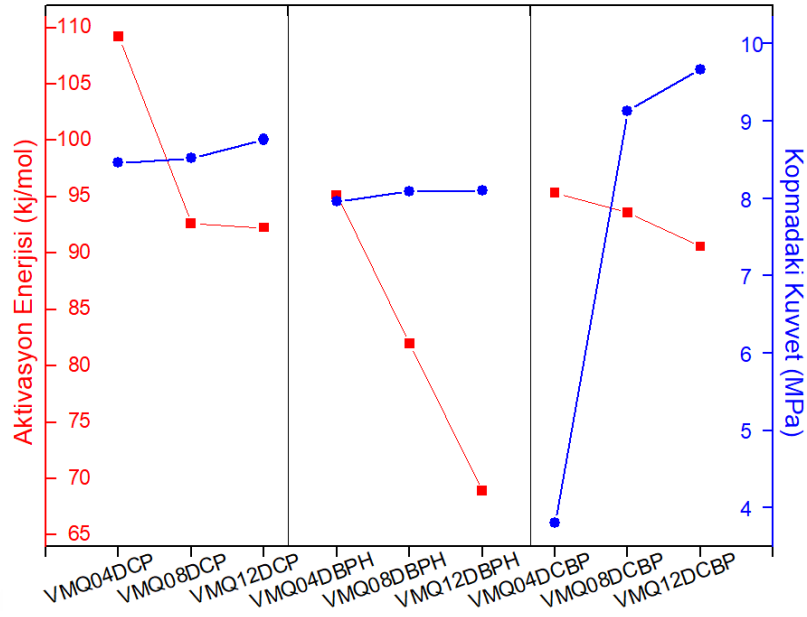
Şekil 4.48. Farklı miktarda DCBP içeren silikon sistemlerin kuvvet-uzama grafiği

DCBP silikon elastomerlerde ısı kararlı kılıcı kullanılmamıştır. Isıl kararlı kılıcı kürleşmeye engel olduğu **Şekil 4.9**'da görülmektedir. Bu sebepten dolayı çalışmanın bu kısmında ısı kararlı kılıcı kullanılmamıştır. **Şekil 4.48** incelendiğinde düşük oranda peroksit kullanımının mekanik özelliklere olumsuz etkisi görülmektedir. 0,4 phr oranında DCBP bulunduran VMQ04DCBP silikon sisteminin mekanik özellikleri diğer sistemlerden daha geride bulunmasına karşın VMQ12DCBP silikon sisteminin kopmadaki kuvveti tüm silikon sistemlerden daha fazla olduğu görülmektedir.

Tablo 4.17. DCBP kullanılarak hazırlanan silikon elastomerlerin mekanik özellikleri

Elastomer Sistemi	Kopmadaki Kuvvet (MPa)	Kopmadaki Uzama (%)	E-Modül (kPa)
VMQ04DCBP	3,80	1776	5,49
VMQ08DCBP	9,13	1656	13,15
VMQ12DCBP	9,67	1485	14,18

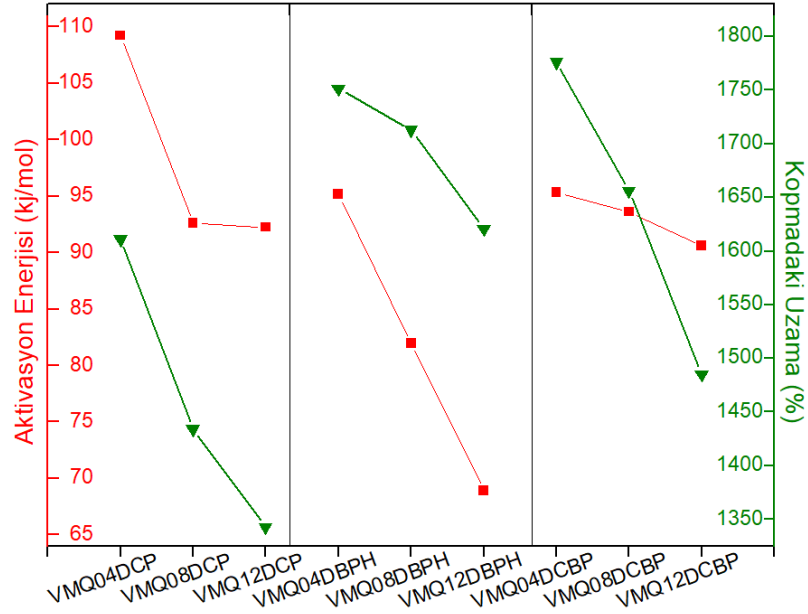
Peroksit miktarının 0,4 phr oranından 0,8 phr oranına çıkarılmasıyla e-modül değerinde 7,66 kPa artış gözlenmiştir. 0,8 phr oranından 1,2 phr oranına çıkarılmasıyla ise e-modül değerinde 1,03 kPa artış gözlenmiştir. DCBP kullanımında düşük derişimde çapraz bağlanmanın yeterince gerçekleşmediği gözlenmiştir. Elastomerlerin kinetik analizleri ile mekanik özellikleri arasında belirgin bir ilişki söz konusudur. Bu ilişkiyi daha belirgin göstermek amacıyla **Şekil 4.49** ve **Şekil 4.50** verilmiştir.



Şekil 4.49. Silikon elastomerlerin aktivasyon enerjileri ile kopmadaki kuvvet değerleri arasındaki ilişki

Şekil 4.49'da görüldüğü gibi silikon elastomerlerin aktivasyon enerjileri ile kopmadaki kuvvet değerleri arasındaki belirgin bir ilişki söz konusudur. Aktivasyon enerjisi düşük olan silikon sistemlerde çapraz bağlanma daha fazla gerçekleşeceğinden, çekme testlerinde kopmadaki kuvvet değerleri daha yüksek çıkmıştır.

DCBP içeren silikon sistemindeki kopmadaki kuvvet değerinde aşırı artış VMQ04DCBP sistemindeki peroksit oranının yeterli miktarda olmamasından dolayı yeterince çapraz bağ oluşmamasından kopmadaki kuvvet değeri düşük çıkmıştır. Silikon sistemde peroksit miktarındaki artış aktivasyon enerjisini düşürdüğü bir önceki bölümde kür kinetiği incelenirken ifade edilmiştir. Bu olgunun mekanik özelliklere etki ettiği **Şekil 4.49**'da görüldüğü üzere gibi **Şekil 4.50**'de de görülmektedir.

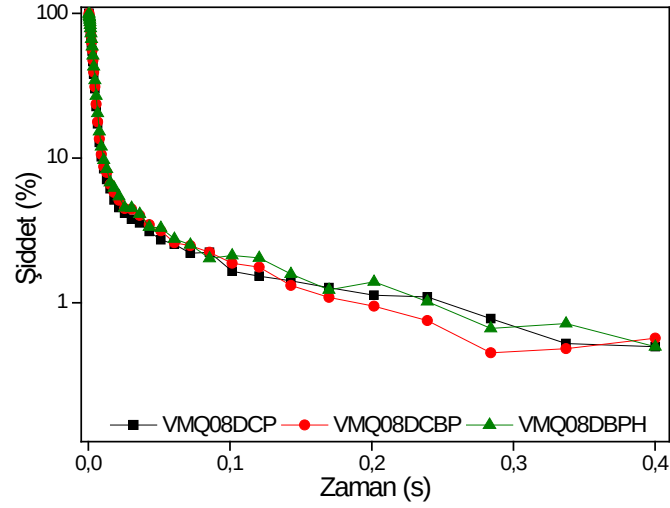


Şekil 4.50. Silikon elastomerlerin aktivasyon enerjileri ile kopmadaki uzama değerleri arasındaki ilişki

Şekil 4.50 incelendiğinde aktivasyon enerjisi düşük silikon sistemlerin kopmadaki uzama değerlerinin düşük olduğu görülmektedir. Bunu nedeni daha fazla çapraz bağlanma sonucunda, elastomerdeki çapraz bağlar kristallenmeyi güçleştirir ve elastomerde kopmadaki uzama değeri düşer.

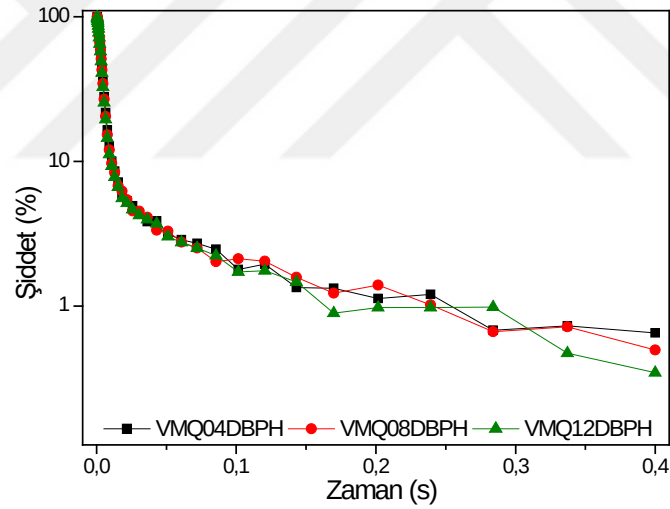
4.8. Silikon Sistemlerde Çapraz Bağ Yoğunluğunun Hesaplanması

Silikon sistemlerin çapraz bağ yoğunluklarını Puls-NMR tekniği kullanılarak hesaplanmıştır. Çapraz bağ yoğunluğu hesaplanırken peroksit tipinin, peroksit miktarının ve ısıl kararlı kılıcının etkileri gözlemlenmiştir. Silikon sistemlerde peroksit tipinin mekanik özelliklere etki ettiği elde edilen bulgularla gözlemlenmiştir. Mekanik özelliklere etkisinin çapraz bağ yoğunluğu ile alakasını incelemek için 0,8 phr peroksit içeren VMQ08DCP, VMQ08DCBP ve VMQ08DBPH silikon sistemleri Puls-NMR tekniği kullanılarak çapraz bağ yoğunluğu hesaplanmıştır. **Şekil 4.51**'da VMQ08DCP, VMQ08DCBP ve VMQ08DBPH silikon sistemlerinin Puls-NMR cihazından edinilen sönümlenme eğrileri verilmiştir.



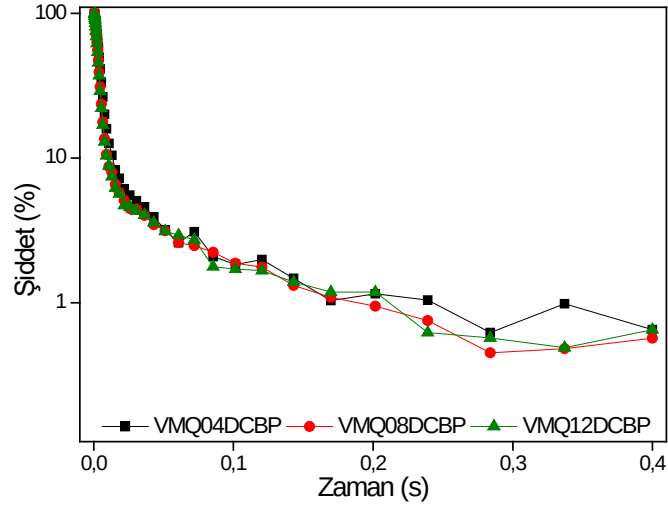
Şekil 4.51. Farklı tipte peroksit içeren silikon sistemlerin sönüm eğrileri

Peroksit miktarının artışı ile DBPH içeren silikon sistemlerin çapraz bağ yoğunluğunda artışını gözlemlemek amacı ile **Şekil 4.52**'de farklı oranlarda DBPH içeren silikon sistemlerinin sönümlenme eğrileri verilmiştir.



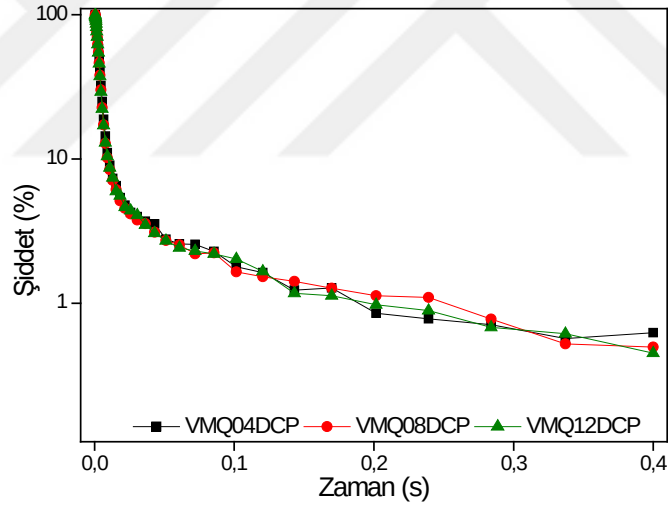
Şekil 4.52. Farklı oranlarda DBPH içeren silikon sistemlerin sönüm eğrileri

Peroksit miktarının artışı ile DCBP içeren silikon sistemlerin çapraz bağ yoğunluğundaki artışını gözlemlemek amacı ile **Şekil 4.53**'te farklı oranlarda DCBP içeren silikon sistemlerinin sönümlenme eğrileri verilmiştir.



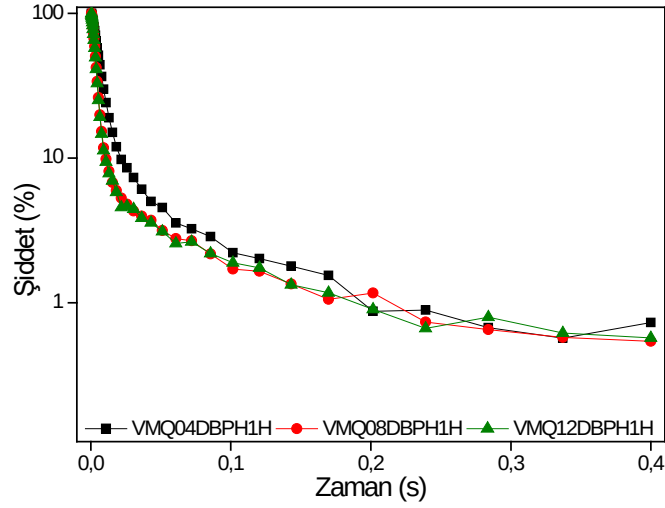
Şekil 4.53. Farklı oranlarda DCPB içeren silikon sistemlerin sönüm eğrileri

Peroksit miktarının artışı ile DCP içeren silikon sistemlerin çapraz bağ yoğunluğundaki artışını gözlemlemek amacı ile **Şekil 4.54**'te farklı oranlarda DCP içeren silikon sistemlerinin sönümlenme eğrileri verilmiştir.



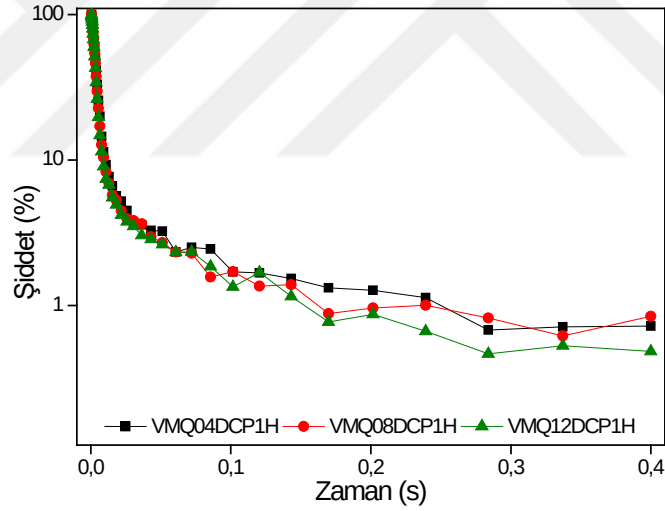
Şekil 4.54. Farklı oranlarda DCP içeren silikon sistemlerin sönüm eğrileri

Isıl kararlı kılıcının DBPH içeren silikon sistemlerin çapraz bağ yoğunluğundaki etkisini gözlemlemek amacı ile **Şekil 4.55**'de DBPH ve ısı kararlı kılıcı içeren silikon sistemlerinin sönümlenme eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.55. Isıl kararlı kılıcı ve DBPH içeren silikon sistemlerin sönüm eğrileri

Isıl kararlı kılıcının DCP içeren silikon sistemlerin çapraz bağ yoğunluğundaki etkisini gözlemlemek amacı ile **Şekil 4.56**'da DCP ve ısı kararlı kılıcı içeren silikon sistemlerinin sönümlenme eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.56. Isıl kararlı kılıcı ve DCP içeren silikon sistemlerin sönüm eğrileri

Şekil 4.50-4.54 sönüm eğrileri OriginPro8 programı kullanılarak **Eşitlik 4.6**'te verilen denkleme uygun hale getirip (fitting) q değerleri hesaplanmıştır.

$$M(t) = A \cdot \exp(-t/T_2 - q M_2 t) + B \cdot \exp(-t/T_2) \quad (4.6)$$

İncelenen Silikon sistemlerinin pişirilmemiş hamurlarının sönüm eğrilerinden **eşitlik 4.6** kullanılarak fitting yapılmasıyla q_0 değerleri hesaplanmıştır. **Eşitlik 4.7** kullanılarak ise çapraz bağlar arası molekül ağırlığı (M_c) hesaplanmıştır.

$$M_c = 3/5(q - q_0)^{-1/2} C M_{RU}/N$$

(4.7)

$$v = d/M_c$$

(4.8)

Eşitlik 4.7 ile hesaplanan M_c değerleri kullanılarak **Eşitlik 4.8** kullanılarak çapraz bağ yoğunlukları hesaplanmıştır. **Tablo 4.18**'de hesaplanan değerler verilmiştir.

Tablo 4.18. Silikon elastomer sistemlerinin M_c ve v değerleri

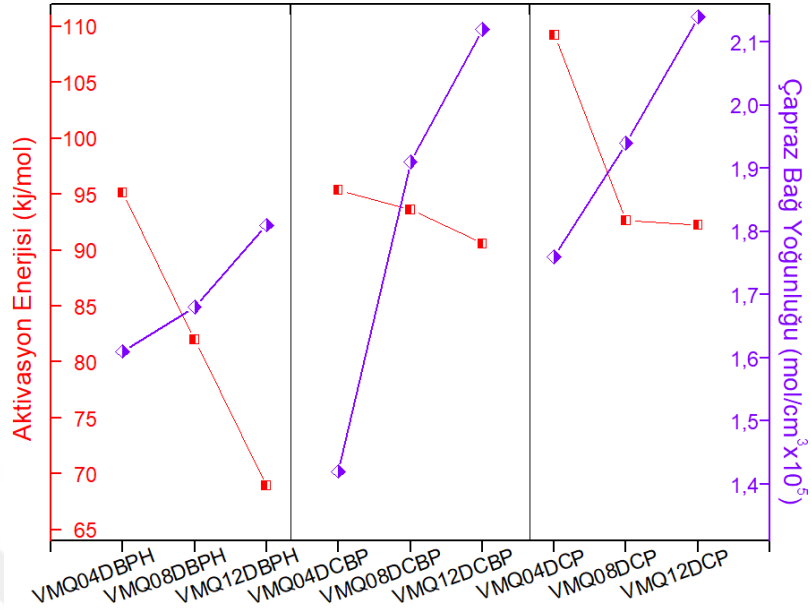
Elastomer Sistemi	$q \times 10^6$	$q_0 \times 10^6$	$M_c (g/mol) \times 10^{-4}$	$v (mol/cm^3) \times 10^5$
VMQ04DBPH	5,447	2,347	7,58	1,61
VMQ08DBPH	5,669	2,343	7,32	1,68
VMQ12DBPH	6,149	2,415	6,91	1,81
VMQ04DCBP	4,734	2,337	8,62	1,42
VMQ08DCBP	6,671	2,306	6,39	1,91
VMQ12DCBP	7,598	2,460	5,89	2,12
VMQ04DCP	6,117	2,358	6,88	1,76
VMQ08DCP	6,720	2,291	6,34	1,94
VMQ12DCP	7,567	2,145	5,73	2,14
VMQ04DBPH1H	5,392	2,371	7,68	1,62
VMQ08DBPH1H	6,175	2,371	6,84	1,80
VMQ12DBPH1H	6,197	2,138	6,63	1,89
VMQ04DCP1H	5,932	2,314	7,02	1,78
VMQ08DCP1H	6,921	2,150	6,11	2,02
VMQ12DCP1H	8,062	2,247	5,54	2,26

Tablo 4.18 incelendiğinde çapraz bağ yoğunluğunun en yüksek olduğu sistem DCP ve ısı kararlı kılıcı içeren silikon sistemler olarak görülmektedir. Sistemler genel olarak incelendiğinde DCP içeren silikon sistemlerin çapraz bağ yoğunlukları ile DCBP içeren sistemlerin çapraz bağ yoğunlukları arasında özellikle 0,8 phr oranının üstünde belirgin bir fark yoktur ve sistemler birbirine yakın çapraz bağ yoğunluklarına sahiptir. Deneysel veriler sonucunda DBPH içeren silikon sistemlerin çapraz bağ yoğunluğu DCP ya da DCBP içeren silikon sistemlerden daha düşük hesaplanmıştır.

Düşük oranda peroksit içeren VMQ04DCBP silikon sisteminin mekanik özelliklerine bakıldığında kopmadaki kuvvet ve e-modül değerlerinin düşük olmasının nedeni yeterince çapraz bağların oluşmadığını ifade edilmişti, **Tablo 4.18**'de çapraz bağ yoğunluğunun en az olduğu silikon sistemin VMQ04DCBP olduğu görülmüş olup çekme testlerinin sonuçlarıyla da Puls-NMR sonuçları benzerlik gösterdiği söylenebilir. Ayrıca peroksit miktarındaki artış ile çapraz bağ yoğunluğundaki artışa neden olduğu ısı kararlı kılıcının, çapraz bağ yoğunluğuna %2-%5 olumlu katkıda bulunduğu görülmektedir.

Silikon elastomerlerin kür kinetiği incelenirken hesaplanan aktivasyon enerjileri ile çapraz bağ yoğunlukları arasında ilişki kurmak mümkündür. **Şekil 4.57** incelendiğinde silikon elastomerlerin aktivasyon enerjileri ile Puls-NMR tekniği

kullanılarak hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları arasında ilişki kurmak amacıyla verilmiştir.



Şekil 4.57. Silikon elastomerlerin aktivasyon enerjileri ile çapraz bağ yoğunlukları ilişkisi

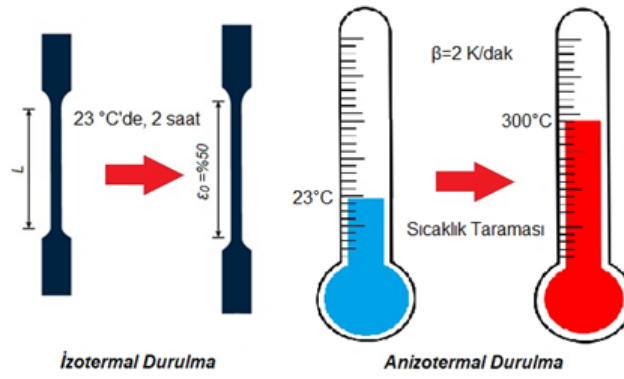
Şekil 4.57 incelendiğinde aktivasyon enerjisinin azalması ile çapraz bağ yoğunluğunun arttığı gözlemlenmektedir. Daha önce incelenen mekanik analiz sonuçları bu bulguyu destekler niteliktedir.

4.9. Silikon Elastomerlerinin Sıcaklık Taramalı Gerilim-Durulma Davranışları

Silikon sistemlerin hazırlanmasında kullanılan peroksidin tipinin, oranının ve sistemin kürleşmesinde etki eden ısı kararlı kılıcının termo-mekanik özelliklerine etkisinin aydınlatılması amacıyla gerilim altındaki durulma (relaxation) özellikleri Sıcaklık Taramalı Gerilim-Durulma (TSSR) cihazı ile incelenmiştir.

Deneyler iki basamakta gerçekleştirilmektedir. Birinci basamak olan izotermal durulma basamağında 23 °C sıcaklıkta örneğin boyu %50 oranında uzatılarak 2 saat süreyle bekletilir, bunun sonucunda sürünme eğrisi elde edilmiştir.

Anizotermal duruma basamağın olan ikinci basamakta ise örnek belirli bir ısıtma hızı ile belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılır. Tez kapsamında yapılan deneylerde elastomerler 23 °C' dan 300°C'a kadar 2 K/dak hızla ısıtılmıştır.

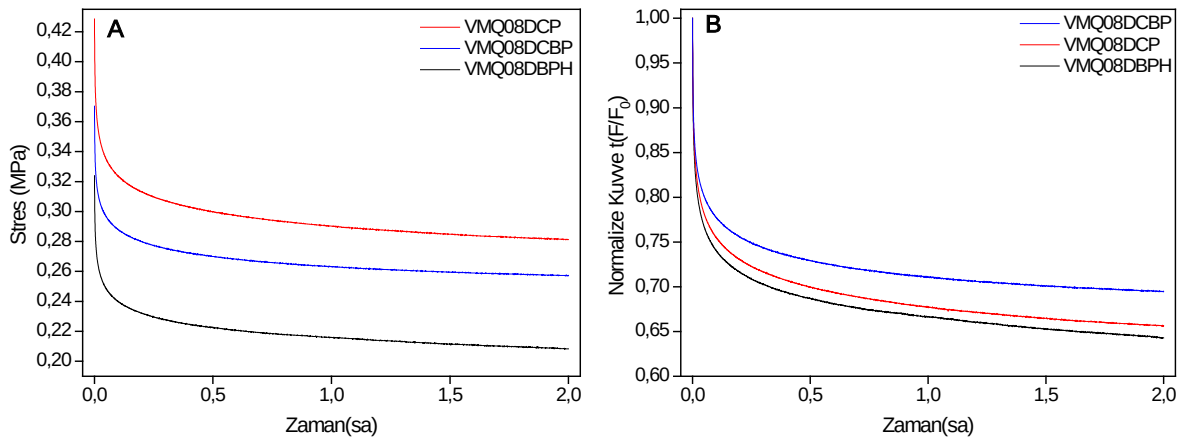


Şekil 4.58. TSSR analiz basamakları [61]

Anizotermal durulma basamağında TSSR cihazından elde edilen normalize kuvvet-sıcaklık grafiğinde eğrinin altında kalan alan TSSR indeks değerini verir.

4.9.1 Peroksit Tipinin TSSR Davranışlarına Etkisi

VMQ elastomerlerinin sıcaklık taramalı gerilim-durulma davranışına peroksit tipinin etkisinin incelenmesi amacıyla 0,8 phr peroksit kullanılarak hazırlanan VMQ08DCP, VMQ08DBPH ve VMQ08DCBP silikon sistemlerinin TSSR davranışları incelenmiştir. **Şekil 4.59(a)** incelendiğinde silikon elastomerin boyunu % 50 uzatmak için uygulanması gereken kuvvet değeri en fazla olan VMQ08DCP silikon elastomerdir. DBPH ile hazırlanan silikon sistem için kuvvet daha düşük kuvvetlerde yapılabilmektedir. Bu değişimin temel sebebi çapraz bağ yoğunluğunun kullanılan peroksit tipine bağlı olarak değişmesinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte tekrar **Şekil 4.59(b)** incelendiğinde izotermal koşullarda (23°C) en az durulma gösteren sistem VMQ08DCBP sistemi olurken en fazla durulma VMQ08DBPH sisteminde gözlenmiştir.

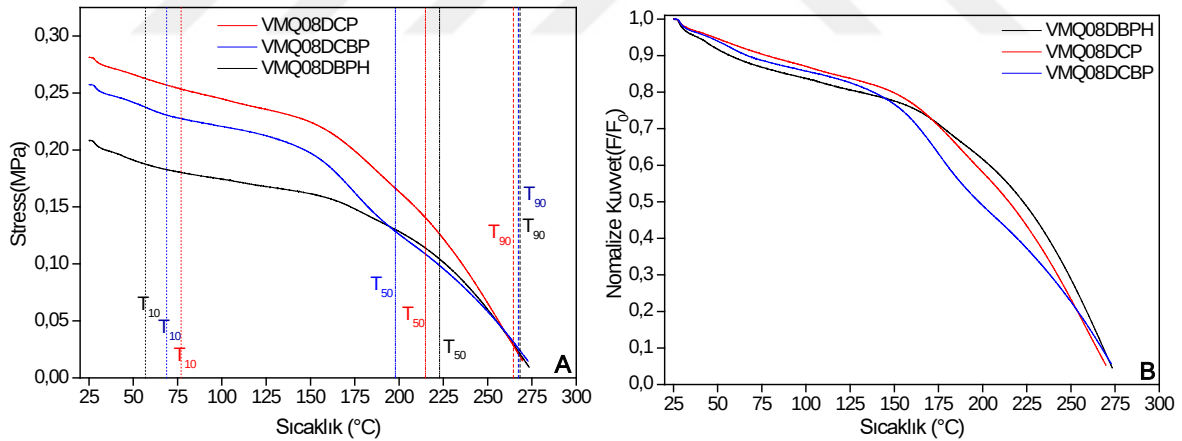


Şekil 4.59. 0,8 phr peroksit içeren silikon sistemlerin **a)** mutlak izotermal durulma eğrileri **b)** normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri

Tablo 4.19. 0,8 phr peroksit içeren silikon elastomerlerin TSSR izotermal durulma sonuçları ile mekanik özellikleri

	σ_0 (MPa)	Durulma Oranı (%)	Kopmadaki Uzama (%)	Kopmadaki Kuvvet (MPa)
VMQ08DBPH	0,21	36	1713	8,09
VMQ08DCP	0,28	34	1434	8,52
VMQ08DCBP	0,26	31	1656	9,13

2 saatlik izotermal durulma sonrasında VMQ08DCBP silikon sistemi % 31, VMQ08DCP silikon sistemi % 34, VMQ08DBPH silikon sistemi ise % 36 oranında durulma göstermiştir. Durulma oranının en düşük olduğu VMQ08DCBP silikon sisteminin çekme testinde en yüksek kuvvet değerine sahip olduğu görülmektedir. Çekme testlerinde kopmadaki uzama miktarı düşük olan VMQ08DCP silikon sistemi için TSSR testlerinde %50 boyunun uzaması için uygulanan kuvvet diğer silikon sistemlerden daha fazla çıkmıştır. Bunun nedeni olarak çapraz bağ yoğunluğu gösterilebilir. İzotermal durulmadan sonra izotermal olmayan durulma aşamasında 0,8 phr ve DCP, DCBP, DBPH kullanılarak hazırlanan silikon elastomerlerinin anizotermal kuvvet-sıcaklık durulma eğrileri **Şekil 4.60(a)**'da ve anizotermal normalize edilmiş kuvvet-sıcaklık durulma eğrileri **Şekil 4.60(b)**'de verilmiştir.



Şekil 4.60. 0,8 phr peroksit içeren silikon sistemlerin **a)** anizotermal durulma eğrileri **b)** normalize anizotermal durulma eğrileri

Eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda elde edilen elastomerlerin durulma davranışını karakterize eden parametreler **Tablo 4.19**'da verilmiştir. **Şekil 4.60** ve **Tablo 4.20**'de görüldüğü gibi VMQ08DBPH sistemi düşük sıcaklıklarda biraz daha fazla durulma gösterirken yüksek sıcaklıklarda durulmaya karşı en fazla dayanıklı sistem olmuştur. DCBP içeren silikon sistem ile DBPH içeren silikon sistemin T_{50}

değerleri karşılaştırıldığında DBPH ile hazırlanan sistemin T_{50} değeri DCBP den yaklaşık 25°C daha yüksektir.

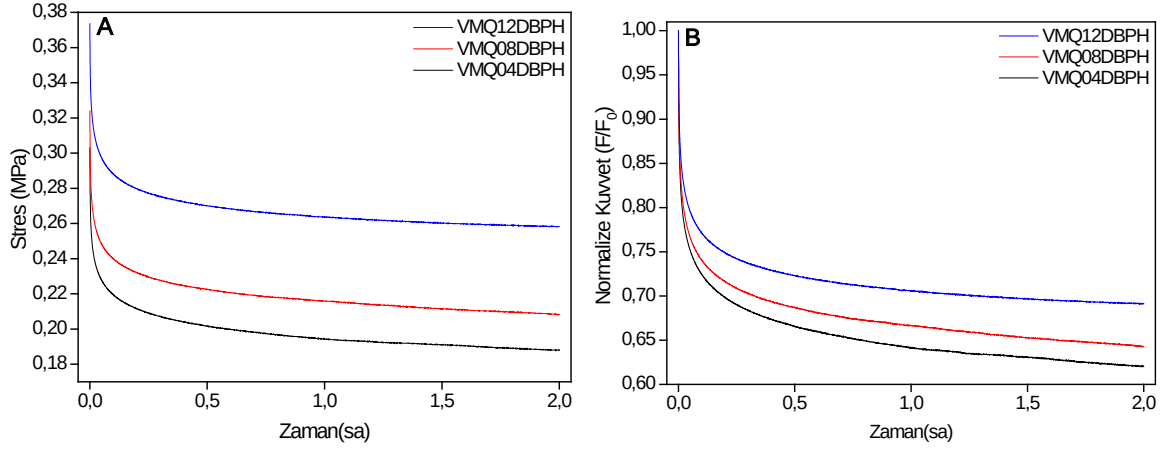
Tablo 4.20. 0,8 phr peroksit içeren silikon sistemlerin TSSR parametreleri

	$T_{10}(^{\circ}\text{C})$	$T_{50}(^{\circ}\text{C})$	$T_{90}(^{\circ}\text{C})$	TSSR-İndeks	$\sigma_0(\text{MPa})$
VMQ08DCP	77,7	214,9	264,6	0,71	0,28
VMQ08DCBP	66,8	197,9	267,4	0,67	0,26
VMQ08DBPH	57,0	223,0	268,4	0,70	0,21

Anizotermal durulma başlangıç kuvveti (σ_0) ile çapraz bağ yoğunluğu arasında bir ilişki söz konusudur. Çapraz bağ yoğunluğunun artması, σ_0 değerinde yükselişe neden olmaktadır. **Tablo 4.20** incelendiğinde DCP içeren silikon sistemlerde çapraz bağ yoğunluğunun diğer silikon sistemlere göre daha fazla olduğunu göstermektedir. Puls-NMR çalışmaları sonunda elde edilen çapraz bağ yoğunlukları ve çapraz bağlar arasındaki molekül ağırlıkları bu sonuçları desteklemiştir. TSSR indeks değerleri DCP ile DBPH içeren sistemlerde çok yakın olduğu DCBP içeren sistemlerde daha düşük görülmektedir. Yani VMQ08DCP ve VMQ08DBPH sistemleri VMQ08DCBP sisteminden termo-mekanik açıdan daha kararlı, ayrıca daha elastik olan silikon sistemlerdir.

4.9.2 Peroksit Oranın TSSR Davranışlarına Etkisi

Peroksit miktarının değişmesinin durulma davranışları üzerindeki değişimi incelemek amacıyla 0,4 phr, 0,8 phr ve 1,2 phr oranlarda DBPH, DCP ve DCBP, peroksit içeren sistemlerin TSSR ile izotermal ve izotermal olmayan durulma davranışları incelenmiştir. Farklı oranlarda DBPH İçeren Silikon Sistemlerinin TSSR davranışları incelemek amacıyla VMQ04DBPH, VMQ08DBPH ve VMQ12DBPH silikon elastomerlerin mutlak ve normalize izotermal durulma eğrileri **Şekil 4.61(a)** ve **Şekil 4.61(b)**'de verilmiştir.



Şekil 4.61. DBPH içeren silikon sistemlerin **a)** mutlak izotermal durulma eğrileri
b) normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri

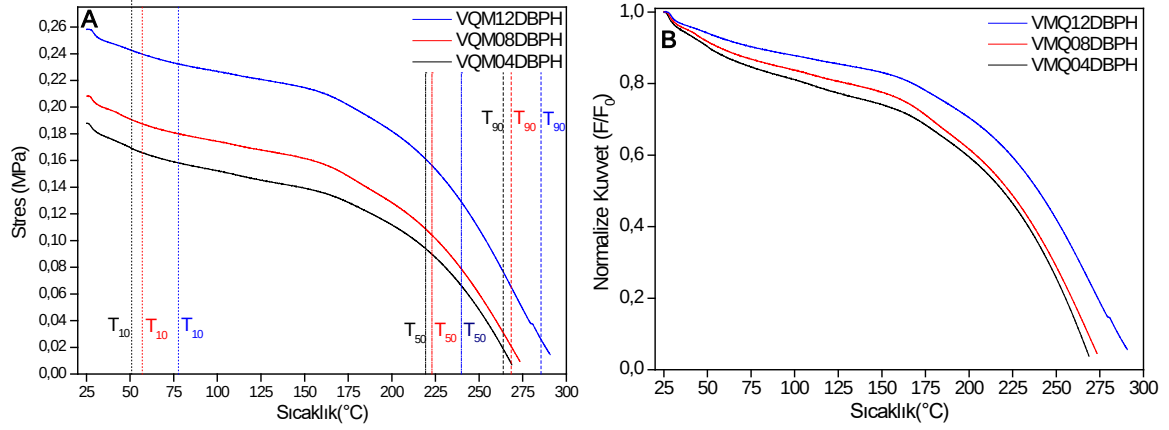
2 saatlik izotermal durulma sonrasında DBPH içeren silikon elastomerlerin durulma oranları ve %50 uzama için uygulanan kuvvet ile  ektirme testlerinde elde edilen kopmadaki uzama ve kopmadaki kuvvet değerleri **Tablo 4.21**'de verilmiştir.

Tablo 4.21. Farklı oranlarda DBPH içeren silikon elastomerlerin TSSR izotermal durulma sonuçları ile mekanik  zellikleri

	σ_0 (MPa)	Durulma Oranı (%)	Kopmadaki Uzama (%)	Kopmadaki Kuvvet (MPa)
VMQ04DBPH	0,19	38	1751	7,96
VMQ08DBPH	0,21	36	1713	8,09
VMQ12DBPH	0,26	31	1621	8,10

Tablo 4.21 incelendiğinde durulma oranı en düşük olan VMQ12DBPH silikon elastomerin en yüksek oranda peroksit içeren sistem olduğu görülmektedir. Peroksit oranındaki artışla çapraz ba  yoğunluğu artmakta buna bağlı olarak durulma oranı d  smektedir.

Anizotermal durulma başlangıç kuvveti (σ_0) peroksit oranındaki artışla yükselmektedir. Bu  apraz ba  yoğunluğundaki artı ı destekler niteliktedir. Çekme testinden elde edilen sonuçlara bakıldığında peroksit oranındaki artış ile kopmadaki uzama değerleri d  smekte, kopmadaki kuvvet değerlerinde artış gözlenmektedir.



Şekil 4.62. DBPH içeren silikon sistemlerin **a)** anizotermal durulma eğrileri
b) normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri

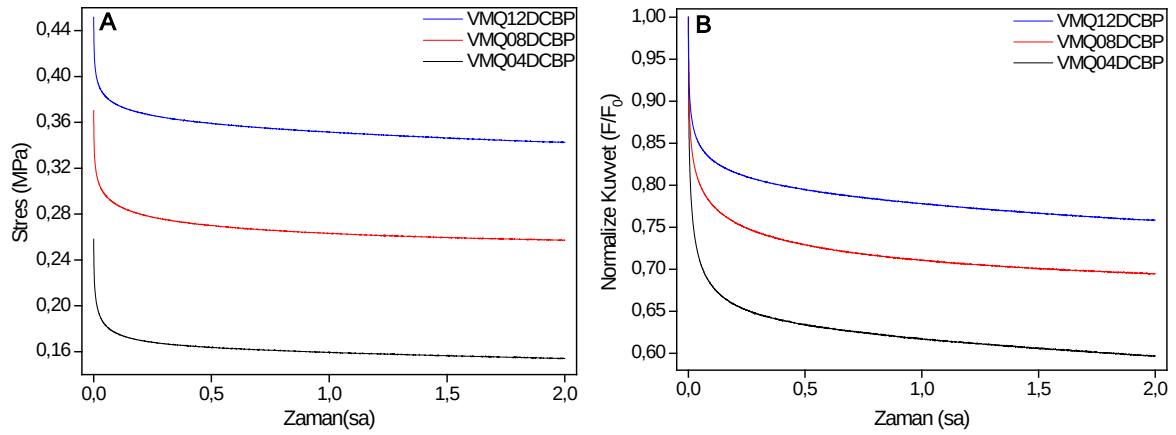
İzotermal durulmadan sonraki adım olan sıcaklıkla durulmanın değişimini veren TSSR eğrileri **Şekil 4.62(a)** ve **4.62(b)**'de verilmiştir. İzotermal olmayan durulma izotermal durulmanın devamı olduğu için en fazla çapraz bağlayıcı içeren sistemin daha yüksek gerilim değerine sahip olması normaldir. Normalize edilmiş gerilim-durulma eğrileri incelendiğinde izotermal olmayan durulma içinde çapraz bağlanmanın durulma davranışı üzerinde önemli etkisinin olduğu çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla aynı oranda durulmanın daha yüksek sıcaklıklarda sağlandığı görülmüştür. Eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda TSSR cihazından elde edilen ve elastomerlerin durulma karakteristiğini veren parametreler **Tablo 4.22**'de verilmiştir.

Tablo 4.22. DBPH içeren silikon sistemlerin TSSR değerleri

	σ_0 (MPa)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T_{90} (°C)	TSSR-İndeks
VMQ04DBPH	0,19	50,9	219,4	263,9	0,69
VMQ08DBPH	0,21	57,0	223,0	268,4	0,70
VMQ12DBPH	0,26	77,7	239,8	285,5	0,73

Tablo 4.22'de görüldüğü gibi DBPH içeren silikon sistemlerde peroksit oranındaki artış ile T_{10} , T_{50} ve T_{90} değerlerinde artma söz konusudur. Yani DBPH oranındaki artış elastomerin ağ yapısını ısıya karşı daha kararlı yapmıştır. Bu nedenle TSSR indeks değerlerinde artışa neden olmuştur.

Farklı oranlarda DCBP içeren silikon sistemlerinin TSSR davranışlarını incelemek amacıyla VMQ04DCBP, VMQ08DCBP ve VMQ12DCBP silikon elastomerlerin mutlak ve normalize izotermal durulma eğrileri **Şekil 4.63(a)** ve **Şekil 4.63(b)**'de verilmiştir.



Şekil 4.63. DCBP içeren silikon sistemlerin **a)** mutlak izotermal durulma eğrileri **b)** normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri

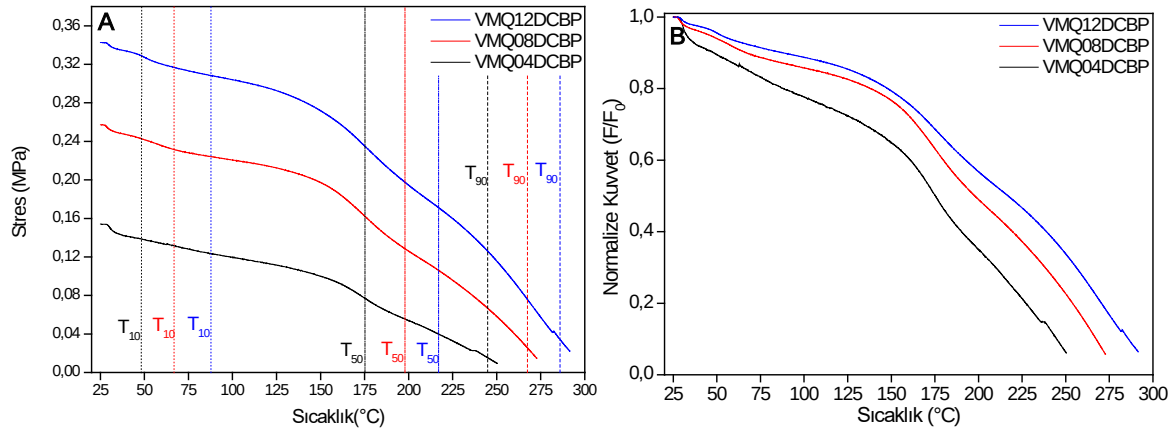
Peroksit miktarının artması ile başlangıç kuvvet değerinde (σ_0) bir artış görülmüştür. Başlangıç kuvvet değerindeki artış DBPH içeren silikon sistemlere göre daha fazladır. 2 saatlik izotermal durulma sonrasında VMQ04DCBP sisteminde durulma oranı %40, VMQ08DCBP sisteminde durulma oranı %31, VMQ12DCBP sisteminde durulma oranı ise %24 miktarında gerçekleşmiştir.

Tablo 4.23. Farklı oranlarda DCBP içeren silikon elastomerlerin TSSR izotermal durulma sonuçları ile mekanik özellikleri

	σ_0 (MPa)	Durulma Oranı (%)	Kopmadaki Uzama (%)	Kopmadaki Kuvvet (MPa)
VMQ04DCBP	0,15	40	1776	3,80
VMQ08DCBP	0,26	31	1656	9,13
VMQ12DCBP	0,34	24	1485	9,67

Tablo 4.23 incelendiğinde DBPH içeren silikon sistemlerde olduğu gibi peroksit oranındaki artışla çapraz bağ yoğunluğu artmakta buna bağlı olarak durulma oranı düşürmüştür. Silikon sistemde DBPH oranının 3 katına çıkmasıyla durulma oranında %7 miktarında bir azalma söz konusudur. Silikon sistemde DCBP oranın 3 katına çıkmayla ise **tablo 4.23**'te görüldüğü üzere durulma oranında %16 miktarında bir azalma söz konusudur.

Anizotermal durulma başlangıç kuvveti (σ_0) peroksit oranındaki artışla yükselmektedir. Bu çapraz bağ yoğunluğundaki artışı destekler niteliktedir. Çekme testinden elde edilen sonuçlara bakıldığında peroksit oranındaki artış ile kopmadaki uzama değerleri düşmekte, kopmadaki kuvvet değerlerinde artış gözlenmektedir.



Şekil 4.64. DCBP içeren silikon sistemlerin **a)** anizotermal durulma eğrileri

b) normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri

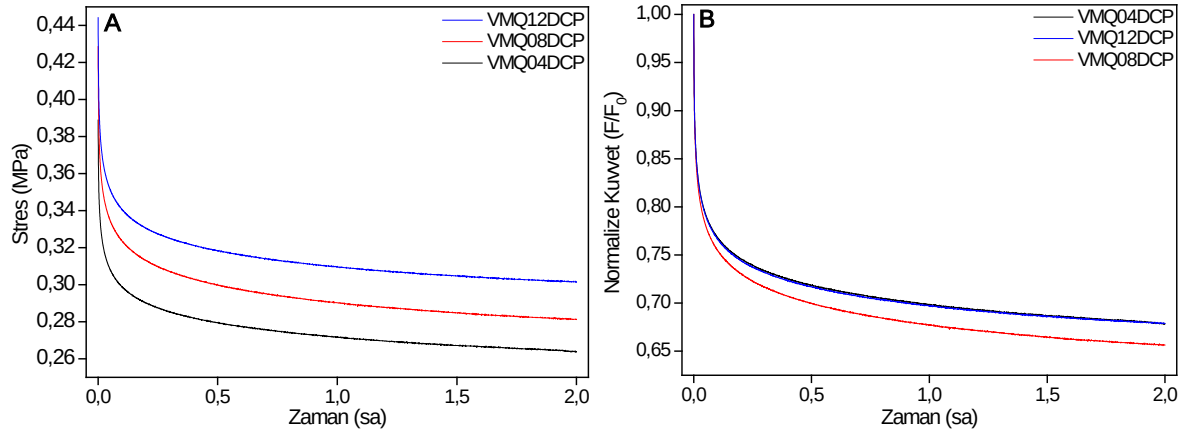
İzotermal durulmadan sonraki adım olan sıcaklıkla durulmanın değişimini veren TSSR eğrileri **Şekil 4.64(a)** ve **4.64(b)**'de verilmiştir. İzotermal olmayan durulma izotermal durulmanın devamı olduğu için en fazla çapraz bağlayıcı içeren sistemin daha yüksek gerilim değerine sahip olması normaldir. Normalize edilmiş gerilim-durulma eğrileri incelendiğinde izotermal olmayan durulma içinde çapraz bağlanmanın durulma davranışı üzerinde önemli etkisinin olduğu çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla aynı oranda durulmanın daha yüksek sıcaklıklarda sağlandığı görülmüştür. Eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda TSSR cihazından elde edilen ve elastomerlerin durulma karakteristiğini veren parametreler **Tablo 4.24**'te verilmiştir.

Tablo 4.24. DCBP içeren silikon sistemlerin TSSR değerleri

	σ_0 (MPa)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T_{90} (°C)	TSSR-İndeks
VMQ04DCBP	0,15	48,2	175,2	244,9	0,62
VMQ08DCBP	0,26	66,8	197,9	267,4	0,67
VMQ12DCBP	0,34	87,8	217,0	285,9	0,68

Tablo 4.24'te görüldüğü gibi DCBP içeren silikon sistemlerde peroksit oranındaki artış ile T_{10} , T_{50} ve T_{90} değerlerinde artma söz konusudur. Yani DCBP oranındaki artış elastomerin ağ yapısını ısıya karşı daha kararlı yapmıştır. Bu nedenle TSSR indeks değerlerinde artışa neden olmuştur.

Farklı oranlarda DCP içeren silikon sistemlerinin TSSR davranışları VMQ04DCP, VMQ08DCP ve VMQ12DCP silikon elastomerlerin mutlak ve normalize izotermal durulma eğrileri **Şekil 4.65(a)** ve **Şekil 4.65(b)**'de verilmiştir.



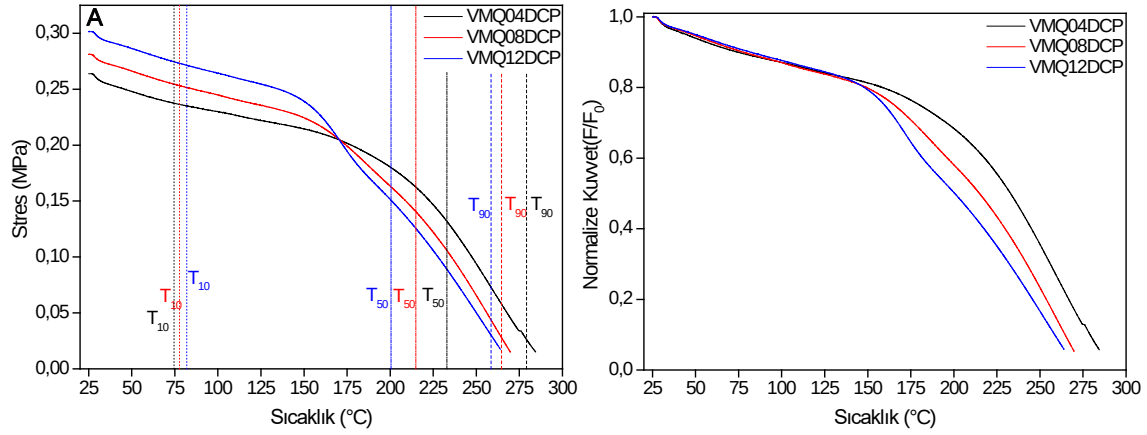
Şekil 4.65. DCP içeren silikon sistemlerin **a)** mutlak izotermal durulma eğrileri
b) normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri

Peroksit miktarının artması beklendiği gibi % 50 gerdirmek için uygulanması gereken kuvvet değerinde (σ_0) bir artış görülmüştür. 2 saatlik izotermal durulma sonrasında VMQ04DCP sisteminde durulma oranı %32, VMQ08DCP sisteminde durulma oranı %34, VMQ12DCP sisteminde durulma oranı ise %32 miktarındadır.

Tablo 4.25. Farklı oranlarda DCBP içeren silikon elastomerlerin TSSR izotermal durulma sonuçları ile mekanik özellikleri

	σ_0 (MPa)	Durulma Oranı (%)	Kopmadaki Uzama (%)	Kopmadaki Kuvvet (MPa)
VMQ04DCP	0,26	32	1776	3,80
VMQ08DCP	0,28	34	1656	9,13
VMQ12DCP	0,30	32	1485	9,67

Bu sonuçlar oda sıcaklığında izotermal durulmanın kullanılan DCP oranıyla ilişkili olduğu görülmüştür. Yüksek ve düşük oranda DCP kullanımının gerilim durulmasının azalttığını göstermiştir.



Şekil 4.66. DCP içeren silikon sistemlerin **a)** anizotermal durulma eğrileri
b) normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri

Sıcaklıkla durulmanın değişimini veren TSSR cihazından elde edilmiş eğriler **Şekil 4.63(a)** ve **4.63(b)**'de verilmiştir. İzotermal olmayan durulma izotermal durulmanın devamı olduğu için en fazla çapraz bağlayıcı içeren sistemin daha yüksek başlangıç gerilim değerine sahip olması beklendiği gibidir. Normalize edilmiş gerilim-durulma eğrileri incelendiğinde düşük sıcaklıklarda ve yüksek sıcaklıklarda farklı davranışlar gözlemlenmiştir. Yaklaşık olarak 160°C civarına kadar yüksek oranlı DCP içeren silikon sistem olan VMQ12DCP elastomerin yüksek çapraz bağ yoğunluğundan dolayı durulmanın diğer DCP içeren elastomerlerden daha az olduğu 160°C'nin üstündeki sıcaklıklarda ise düşük oranda DCP içeren elastomerin durulmasının daha az olduğu görülmüştür. Eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda TSSR cihazından elde edilen ve elastomerlerin durulma karakteristiğini veren parametreler **Tablo 4.26**'da verilmiştir.

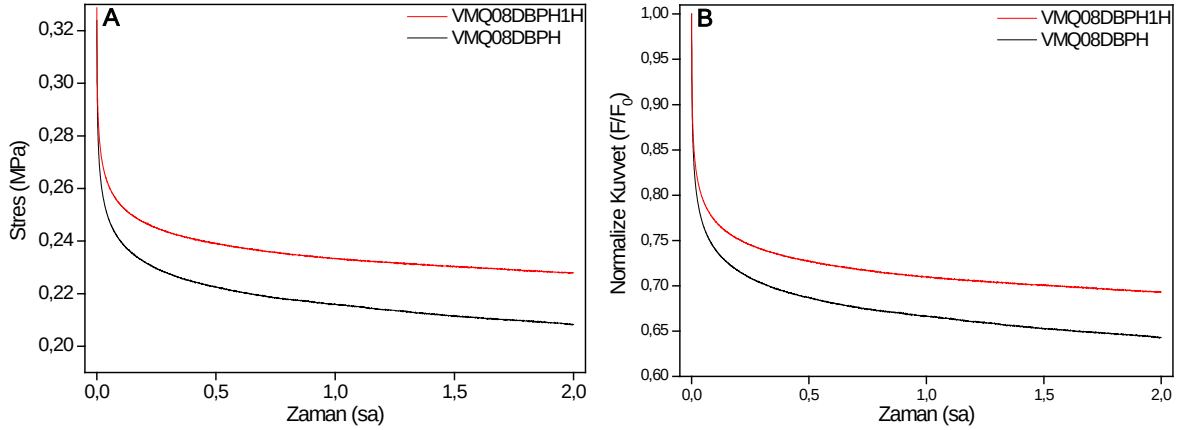
Tablo 4.26. DCP içeren silikon sistemlerin TSSR değerleri

	σ_0 (MPa)	T_{10} (°C)	T_{50} (°C)	T_{90} (°C)	TSSR-İndeks
VMQ04DCP	0,26	74,5	232,2	279,1	0,72
VMQ08DCP	0,28	77,7	214,9	264,6	0,71
VMQ12DCP	0,30	81,9	200,5	258,6	0,70

4.9.3 Isıl Kararlı Kılıcının Silikon Elastomerlerin TSSR Davranışlarına Etkisi

Isıl kararlı kılıcının silikon elastomerlerde TSSR davranışlarına etkisini incelemek amacıyla 0,8 phr DBPH veya DCP içeren silikon sistemler seçilmiş olup bu silikon sistemlerin ısı kararlı kılıcı içeren elastomerlerin ile ısı kararlı kılıcı içermeyen elastomerlerin gerilim-durulma davranışlarına etkileri gözlenmeye çalışılmıştır.

VMQ08DBPH silikon sistemi ile VMQ08DBPH1H silikon sistemlerinin karşılaştırmalı izotermal durulma eğrileri **Şekil 4.64(a)** ve **4.64(b)**'te verilmiştir.

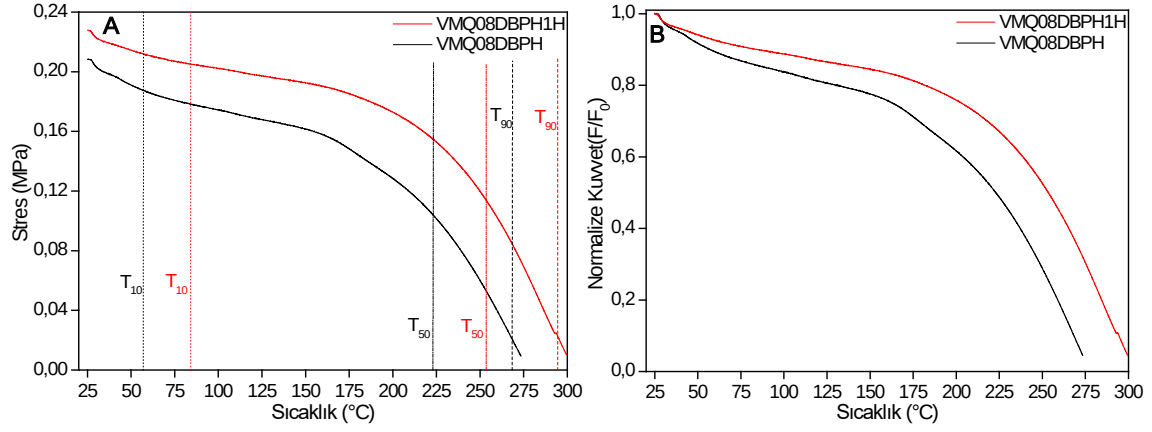


Şekil 4.67. VMQ08DBPH ve VMQ08DBPH1H silikon sistemlerin **a)** mutlak izotermal durulma eğrileri **b)** normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri

Şekil 4.67 incelendiğinde ısı kararlı kılıcı kullanımı DBPH içeren silikon sistemlerde yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olmasından dolayı izotermal durulma sırasında % 50 gerdirmede (σ_0) daha fazla kuvvet gerektiği görülmektedir.

Şekil 4.6'da verilen VMQ08DBPH ve VMQ08DBPH1H silikon sistemlerinin reometre eğrileri bu durumu destekler niteliktedir. VMQ08DBPH1H silikon sisteminin M_H değeri, VMQ08DBPH silikon sisteminin M_H değerinden daha yüksek çıkmıştır.

İzotermal durulma sonunda ısı kararlı kılıcı içermeyen VMQ08DBPH silikon sistemi durulma oranı %36, ısı kararlı kılıcı içeren VMQ08DBPH1H silikon sistemindeki durulma oranı %31 olarak gerçekleşmiştir. Sıcaklıkla durulmanın değişimini veren TSSR cihazından elde edilmiş eğriler **Şekil 4.68(a)** ve **4.68(b)**'de verilmiştir.



Şekil 4.68. VMQ08DBPH ve VMQ08DBPH1H silikon sistemlerin **a)** anizotermal durulma eğrileri **b)** normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri

İzotermal eğrilerde olduğu gibi anizotermal eğrilerde de ısı kararlı kılıcı içeren VMQ08DBPH1H silikon sistem için uygulanan gerdirme kuvvetinin ısı kararlı içermeyen VMQ08DBPH silikon sistemden daha yüksek olduğu görülmektedir.

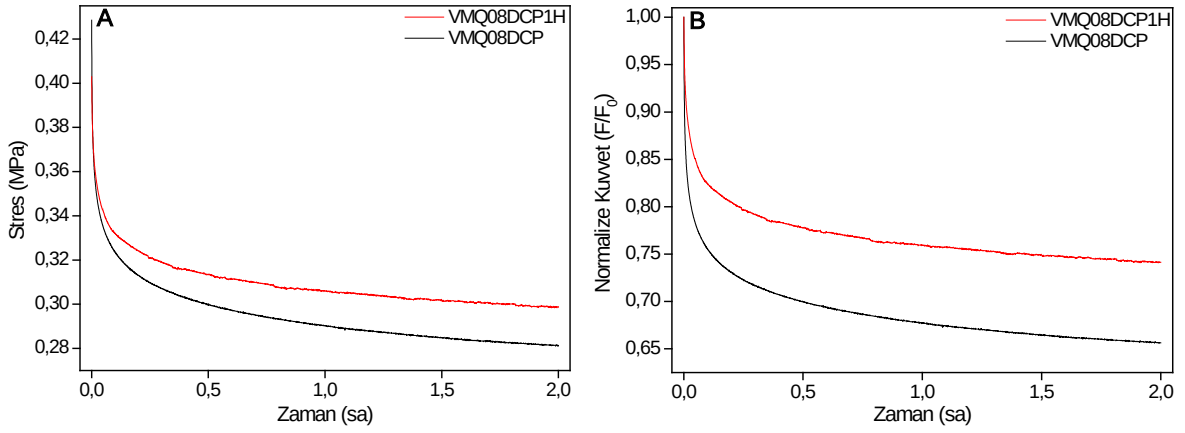
Ağ yapısının kararlılığı ve çapraz bağ yoğunluğundan dolayı gerdirme kuvvetinde artış olduğu düşünülmektedir. Eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda TSSR cihazından elde edilen parametreler **Tablo 4.27**'de verilmiştir.

Tablo 4.27. VMQ08DBPH ve VMQ08DBPH1H silikon sistemlerin TSSR değerleri

	σ_0 (MPa)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	TSSR-İndeks
VMQ08DBPH	0,21	57,0	223,0	268,4	0,70
VMQ08DBPH1H	0,23	84,2	253,5	294,5	0,75

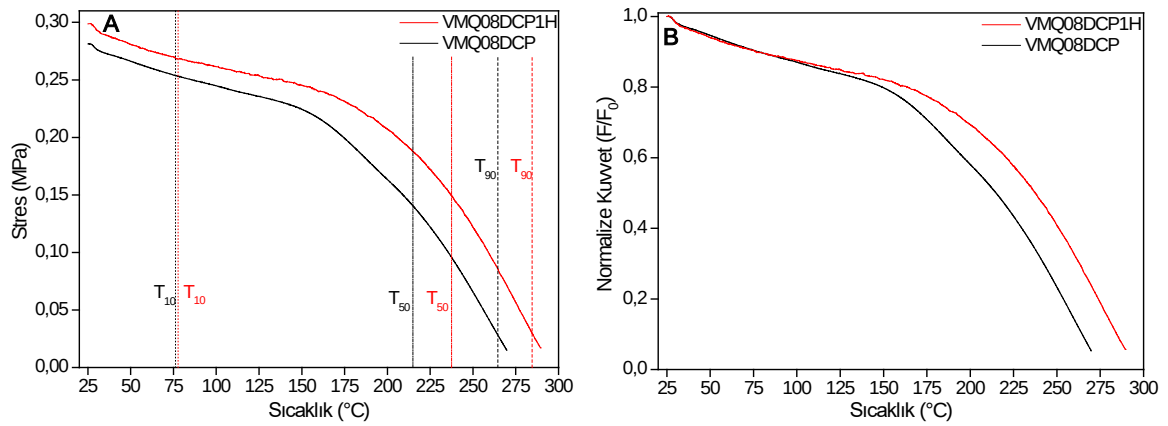
Tablo 4.27 incelendiğinde ısı kararlı kılıcı içeren VMQ08DBPH1H sisteminde T₁₀ T₅₀ ve T₉₀ değerlerinde artış görülmektedir. Bu artışa bağlı olarak VMQ08DBPH1H sisteminde TSSR indeks değeri yükselmiştir.

DCP içeren silikon sistemlerde ısı kararlı kılıcı kullanılması TSSR davranışlarındaki değişimi gözlemek amacıyla DBPH silikon sistemindeki gibi 0,8 phr peroksit içeren VMQ08DCP ve VMQ08DCP10H3 silikon karşılaştırmalı izotermal durulma eğrileri **Şekil 4.69(a)** ve **4.69(b)**'de verilmiştir.



Şekil 4.69. VMQ08DCP ve VMQ08DCP1H silikon sistemlerin **a)** mutlak izotermal durulma eğrileri **b)** normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri

Şekil 4.69 incelendiğinde ısı kararlı kılıcı kullanımı DBPH içeren silikon sistemlerde olduğu gibi DCP içeren silikon sistemlerde de yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduğu görülmüştür. Bu nedenle izotermal durulma sırasında % 50 gerdirmede (σ_0) daha fazla kuvvet gerektiği görülmektedir. 2 saatlik izotermal durulma sonunda ısı kararlı kılıcı içermeyen VMQ08DCP silikon sistemi durulma oranı %34, ısı kararlı kılıcı içeren VMQ08DCP1H silikon sistemindeki durulma oranı %26 miktarındadır. Sıcaklıkla durulmanın değişimini veren TSSR cihazından elde edilmiş eğriler **Şekil 4.70(a)** ve **4.70(b)**'de verilmiştir.



Şekil 4.70. VMQ08DCP ve VMQ08DCP1H silikon sistemlerin **a)** anizotermal durulma eğrileri **b)** normalize edilmiş anizotermal durulma eğrileri

İzotermal eğrilerde olduğu gibi anizotermal eğrilerde de ısı kararlı kılıcı içeren VMQ08DCP1H silikon sistem için uygulanan gerdirmeye kuvvetinin ısı kararlı

içermeyen VMQ08DCP silikon sistemden daha yüksek olduğu görülmektedir. DBPH içeren silikon sistemlerde olduğu gibi DCP içeren silikon sistemlerde ısı kararlı kılıcı kullanımının ağ yapısının kararlılığını arttırdığı ve çapraz bağ yoğunluğuna olumlu etkiye bulunduğu görülmüştür. Eğrilerin değerlendirilmesi sonucunda TSSR cihazından elde edilen ve elastomerlerin durulma karakteristiğini veren parametreler **Tablo 4.28**'de verilmiştir.

Tablo 4.28. VMQ08DCP ve VMQ08DCP1H silikon sistemlerin TSSR değerleri

	$\sigma_0(\text{MPa})$	$T_{10}(^{\circ}\text{C})$	$T_{50}(^{\circ}\text{C})$	$T_{90}(^{\circ}\text{C})$	TSSR-İndeks
VMQ08DCP	0,28	77,7	214,9	264,6	0,71
VMQ08DCP1H	0,30	76,2	237,5	284,6	0,72

Isıl kararlı kılıcı içeren VMQ08DCP1H silikon sistemin T_{10} değeri ısı kararlı içermeyen VMQ08DCP silikon sisteminin T_{10} değerinden daha düşük çıkmıştır. Yüksek sıcaklıklarda gözlenen T_{50} ve T_{90} değerleri ısı kararlı kılıcı içeren silikon sistemlerde daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu artışa bağlı olarak VMQ08DCP1H sisteminde TSSR indeks değeri çok az miktarda artmıştır.

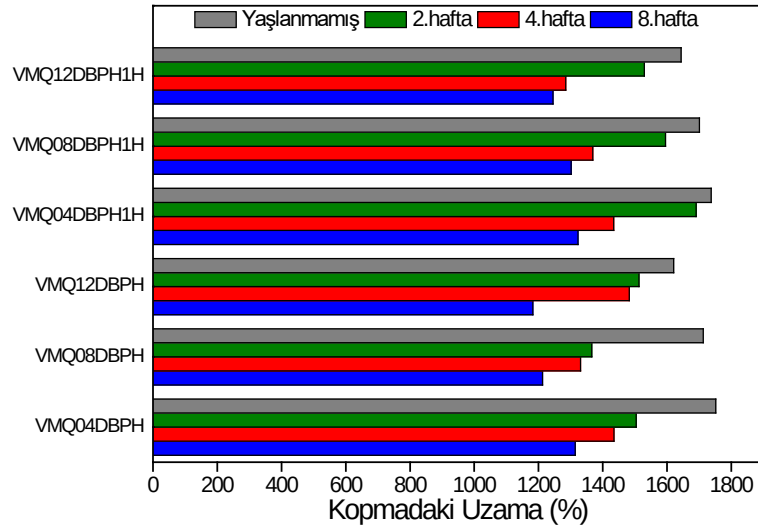
4.9. Silikon Sistemlerinin Kimyasal Direncinin Tayini

Yüksek kimyasal ve fiziksel dayanımından ötürü son yıllarda silikon elastomerlerin kullanım alanı giderek yaygınlaşmaktadır. Özellikle çevresel uygulamalarda kullanılan elastomerler için her geçen gün daha fazla kimyasal dayanım aranan bir özellik olarak öne çıkmaktadır. Bu tez kapsamında hazırlanan elastomerlerin TS EN 14414 “Dolgu uygulamalarında kimyasal direncin tayini” standardında tanımlanan yöntemlere göre kimyasallara karşı dayanımı da incelenmiştir.

Su, kalsiyum hidroksit, sülfürik asit, yağ ve sentetik çözücü içindeki yaşlanması incelenmiş yaşlanmaya silikon elastomerlerin hazırlanmasında kullanılan peroksit tipinin, peroksit oranının ve ısı kararlı kılıcı etkileri araştırılmıştır.

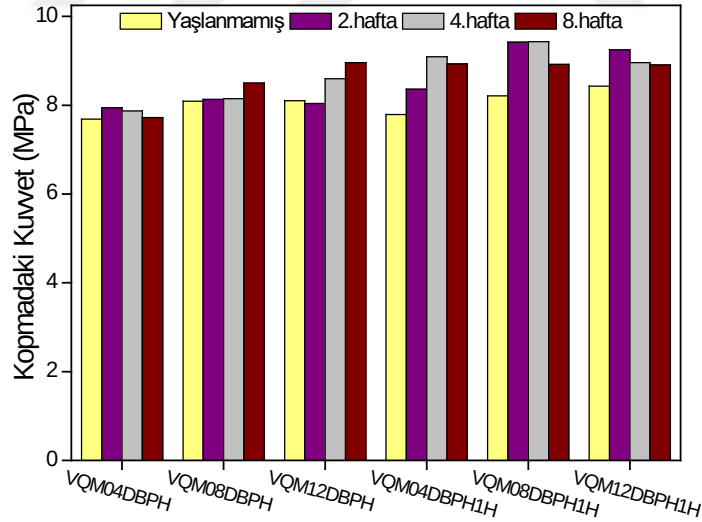
4.9.1. Silikon Elastomerlerin Suyu Dayanımı

TS EN 14414 belirtildiği gibi papyon şeklinde kesilen örnekler 50°C sıcaklıktaki etüvde saf su dolu şişelerde tamamen batacak şekilde yerleştirilmiş, ikinci, dördüncü ve sekizinci haftada yaşlanma sonundaki mekanik özelliklerde değişimler incelenmiştir. **Şekil 4.71**'de DBPH içeren silikon elastomerlerin yaşlanmaya bağlı olarak kopmadaki uzama değişimi grafiği verilmiştir.



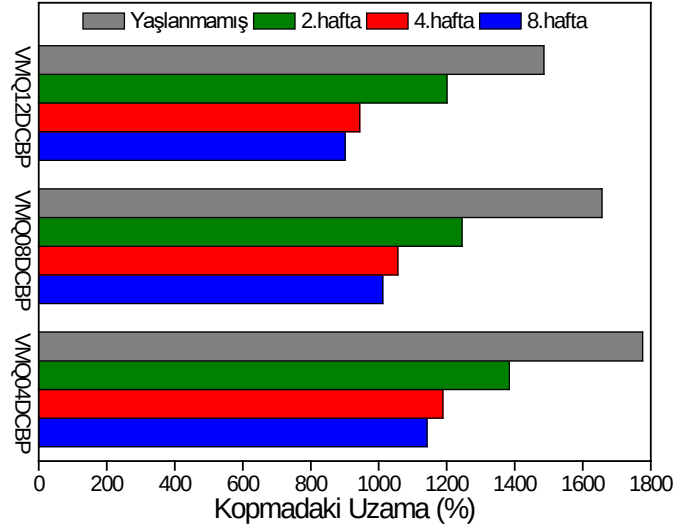
Şekil 4.71. DBPH içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği

8.hafta sonunda DBPH içeren tüm silikon sistemlerinin kopmadaki uzama değerlerinde belirgin bir azalma söz konusudur. Ağ yapısındaki bozulmalar bu durumun nedeni olarak gösterilebilir. **Şekil 4.72'**de DBPH içeren silikon elastomerlerin yaşlanmaya bağlı olarak kopmadaki kuvvet değişimi grafiği verilmiştir.



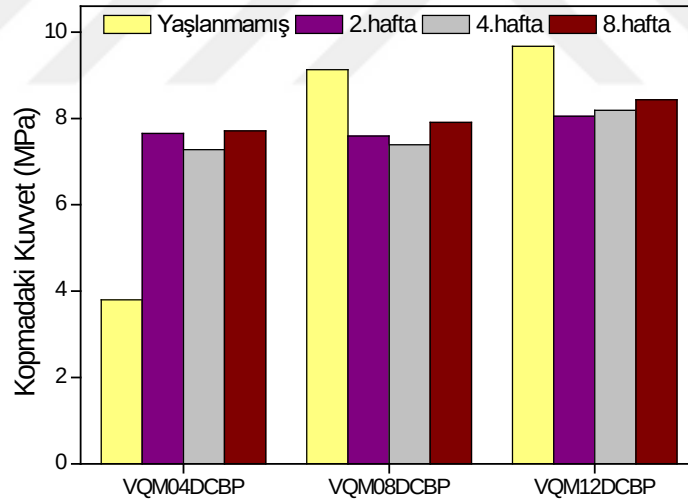
Şekil 4.72. DBPH içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği

8.hafta sonunda DBPH içeren tüm silikon sistemlerinin kopmadaki kuvvet değerlerinde artış ile elastikiyetinde azalma olduğu söz konusudur. **Şekil 4.73'**te DCBP içeren silikon elastomerlerin yaşlanmaya bağlı olarak kopmadaki uzama değişimi grafiği verilmiştir.



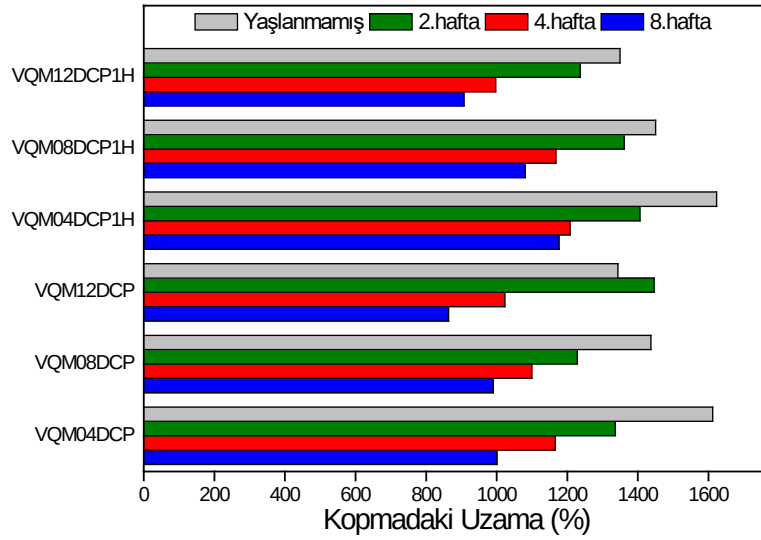
Şekil 4.73. DCBP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği

8.hafta sonunda DBPH içeren tüm silikon sistemlerinin kopmadaki uzama değerlerinde azalma söz konusudur. **Şekil 4.74**'te DBPH içeren silikon elastomerlerin yaşlanmaya bağlı olarak kopmadaki kuvvet değişimi grafiği verilmiştir.



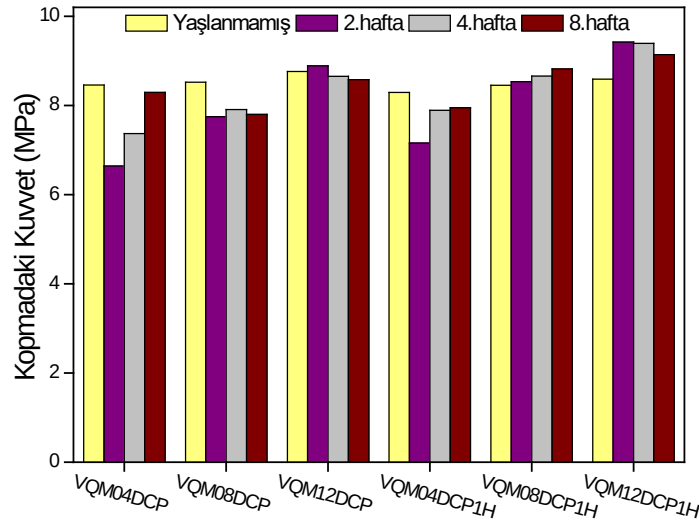
Şekil 4.74. DCBP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği

8.hafta sonunda DCBP içeren tüm silikon sistemlerinin kopmadaki kuvvet değerlerinde artış ile elastikiyetinde azalma olduğu söz konusudur. **Şekil 4.75**'de DCP içeren silikon elastomerlerin yaşlanmaya bağlı olarak kopmadaki uzama değişimi grafiği verilmiştir.



Şekil 4.75. DCP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği

VMQ12DCP elastomerler 2 hafta suda bekletilen örneklere yapılan çekme-uzama testinde suda bekletilmemiş örneklerde kopmadaki uzamada ve kopmadaki kuvvet değerlerinde artış gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak 50°C sıcaklıktaki etüvde beklemesinden kaynaklanan post kürleşme olabilir. **Şekil 4.76'**da DCP içeren silikon elastomerlerin yaşlanmaya bağlı olarak kopmadaki kuvvet değişimi grafiği verilmiştir.



Şekil 4.76. DCP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği

Su ortamında yapılan yaşlandırma sonucu elde edilen silikon elastomerlere uzama-çekme testleri uygulanması sonucu elde edilen kopmadaki uzama ve kopmadaki kuvvet değerler **Tablo 4.29**'da verilmiştir.

Tablo 4.29. Silikon elastomerlerin kopmadaki uzama-kuvvet değerleri

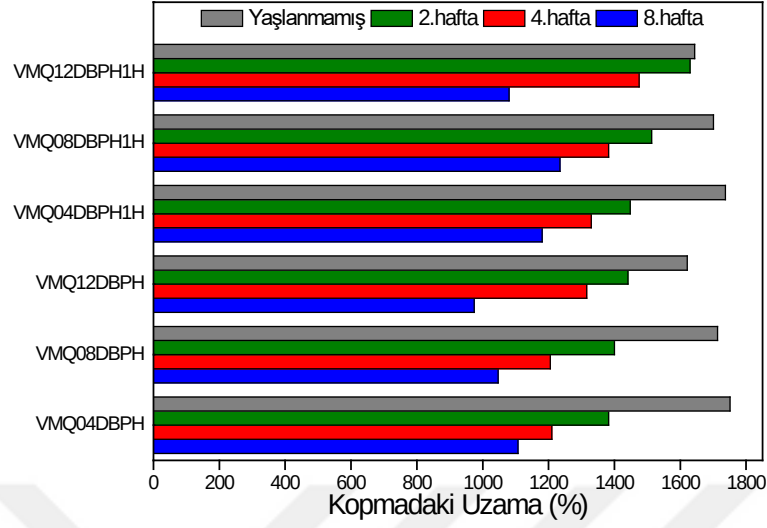
VMQ Elastomer	Kopmadaki Kuvvet (MPa)			Kopmadaki Uzama (%)		
	Yaşlandırmamış	Yaşlandırılmış	Değişim (%)	Yaşlandırmamış	Yaşlandırılmış	Değişim (%)
VMQ04DBPH	7,69	7,72	+0,39	1751,2	1314,2	-24,95
VMQ08DBPH	8,09	8,5	+5,07	1712,9	1212,6	-29,21
VMQ12DBPH	8,1	8,96	+10,62	1620,8	1182	-27,07
VMQ04DBPH1H	7,79	8,93	+14,63	1737,4	1323	-23,85
VMQ08DBPH1H	8,21	8,92	+8,65	1700,8	1301	-23,51
VMQ12DBPH1H	8,43	8,91	+5,69	1643,8	1245	-24,26
VMQ04DCBP	3,8	7,71	+102,89	1775,8	1141,9	-35,70
VMQ08DCBP	9,13	7,91	-13,36	1656,4	1011,9	-38,91
VMQ12DCBP	9,67	8,43	-12,82	1485,4	901,3	-39,32
VMQ04DCP	8,46	8,29	-2,01	1611,5	1000,5	-37,91
VMQ08DCP	8,52	7,8	-8,45	1436,8	990	-31,10
VMQ12DCP	8,76	8,58	-2,06	1343,4	863,3	-35,74
VMQ04DCP1H	8,29	7,95	-4,10	1622,9	1176,5	-27,51
VMQ08DCP1H	8,45	8,82	+4,39	1449,8	1080,5	-25,47
VMQ12DCP1H	8,59	9,14	+6,40	1349,5	907	-32,79

Yaşlandırma sonrasında silikon elastomerlerde kopmadaki kuvvet değerlerinde ortalama olarak yaklaşık %8 artış kopmadaki uzama değerlerinde ortalama olarak yaklaşık %30,5 azalma söz konusudur. Su ortamında mekanik özelliklerinde en az değişim gözlenen en kararlı silikon sistem VMQ04DBPH kodu silikon sistemdir.

4.9.2. Silikon Elastomerlerin Ca(OH)_2 Ortamında Dayanımı

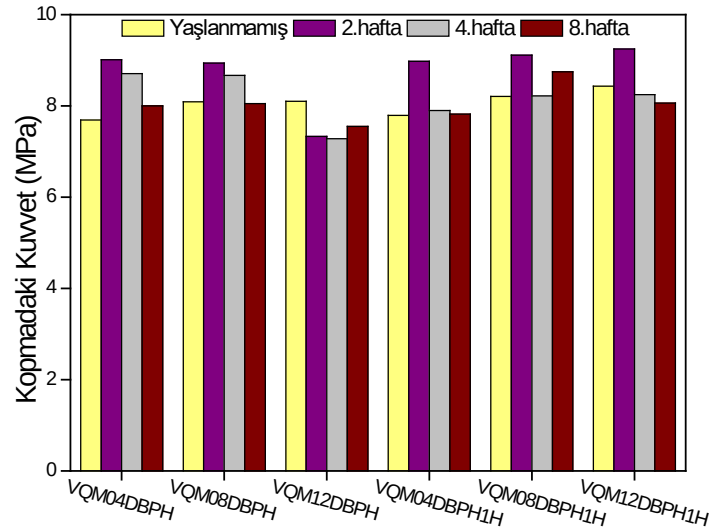
Ca(OH)_2 çözeltisinde yaşlanma için 2,5 g/L'lik derişime sahip Ca(OH)_2 çözeltisi hazırlanıp papyon şeklinde kesilmiş örnekler 50°C sıcaklıktaki etüvde çözeltide tamamen batacak şekilde bekletilmiştir. Bazik şartlarda hidroliz için yapılan bu deneyde iki aylık yaşlandırmaya bırakılan örneklerin ikinci, dördüncü ve sekizinci haftalarda çözeltiden alınan örneklerinin mekanik özellikleri incelenmiştir.

Şekil 4.77'de DBPH içeren silikon elastomerlerin yaşlanmaya bağlı olarak kopmadaki uzama değişimi grafiği verilmiştir.



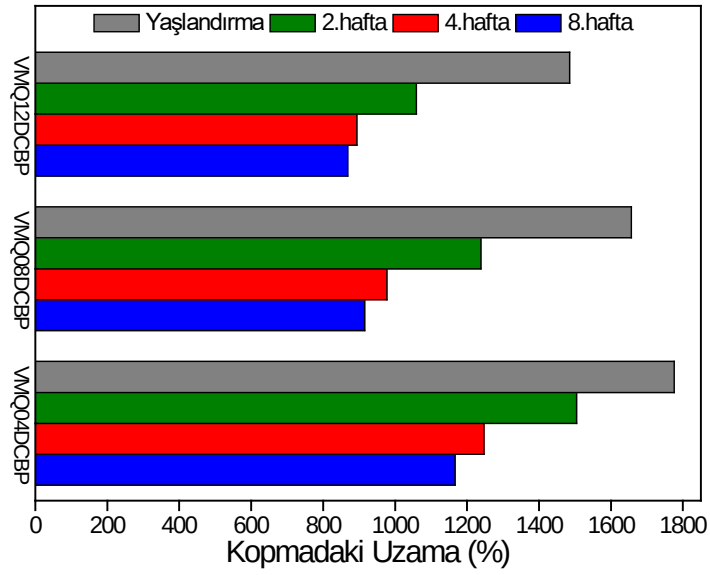
Şekil 4.77. DBPH içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği

Şekil 4.77 incelendiğinde yaşlanma ile kopmadaki uzama değerlerinde azalma söz konusudur. DBPH içeren silikon elastomerlerin elastik özelliklerinin kaybettiğinin bir göstergesidir. **Şekil 4.78**'te DBPH içeren silikon elastomerlerin yaşlanmaya bağlı olarak kopmadaki kuvvet değişimi grafiği verilmiştir.



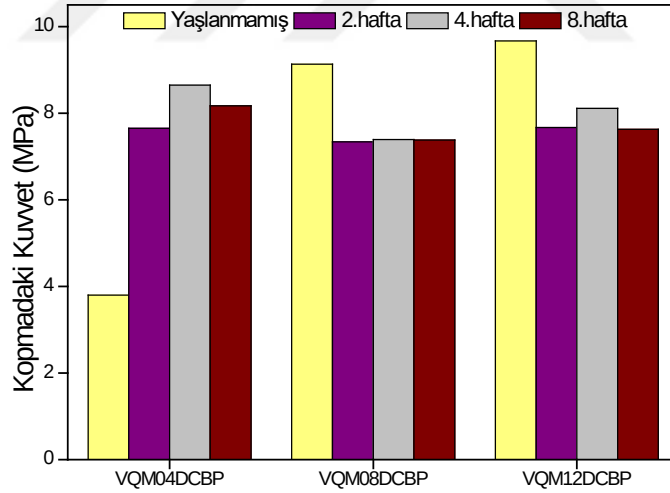
Şekil 4.78. DBPH içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği

Şekil 4.79'da DCBP içeren silikon elastomerlerin yaşlanmaya bağlı olarak kopmadaki uzama değişimi grafiği verilmiştir.



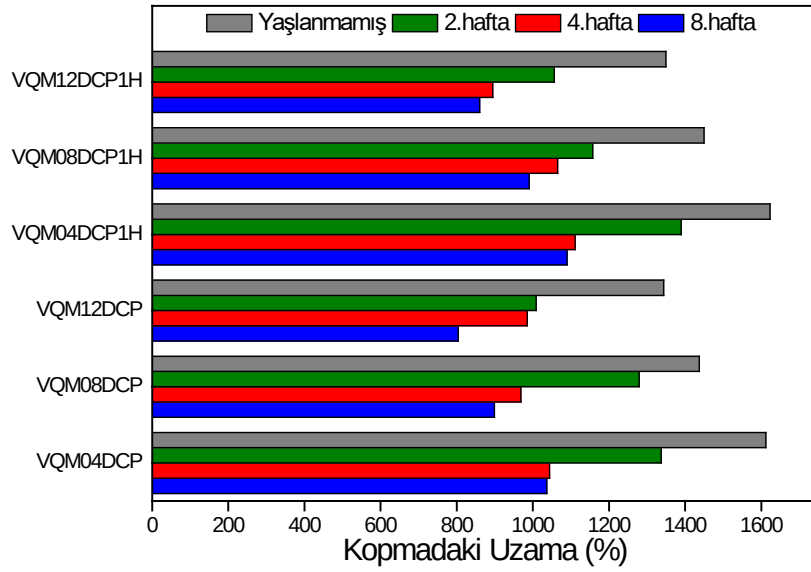
Şekil 4.79. DCBP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği

Şekil 4.79 incelendiğinde yaşlanma ile kopmadaki uzama değerlerinde azalma gözlenmektedir. DCBP içeren silikon elastomerlerin elastik özelliklerinin kaybettiğinin bir göstergesidir. **Şekil 4.80**'de DCBP içeren silikon elastomerlerin yaşlanmaya bağlı olarak kopmadaki kuvvet değişimi grafiği verilmiştir.



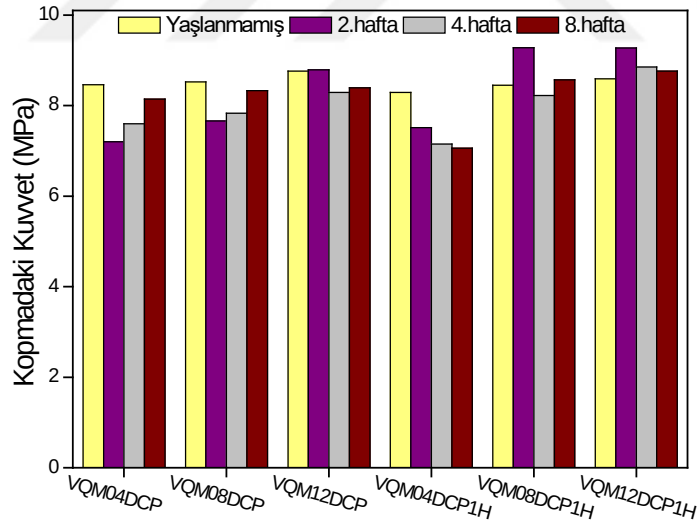
Şekil 4.80. DCBP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği

Şekil 4.81'de DBPH içeren silikon elastomerlerin yaşlanmaya bağlı olarak kopmadaki uzama değişimi grafiği verilmiştir.



Şekil 4.81. DCP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği

Şekil 4.81 incelendiğinde yaşlanma ile kopmadaki uzama değerlerinde azalma gözlenmektedir. DCP içeren silikon elastomerlerin elastik özelliklerinin kaybettiğinin bir göstergesidir. **Şekil 4.82**'de DCP içeren silikon elastomerlerin yaşlanmaya bağlı olarak kopmadaki kuvvet değişimi grafiği verilmiştir.



Şekil 4.82. DCP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği

Ca(OH)₂ ortamında yapılan yaşlandırma sonucu elde edilen silikon elastomerlere çekme testleri uygulanması sonucu elde edilen kopmadaki uzama ve kopmadaki kuvvet değerler **Tablo 4.30**'da verilmiştir.

Tablo 4.30. Silikon elastomerlerin kopmadaki uzama - kuvvet değerleri

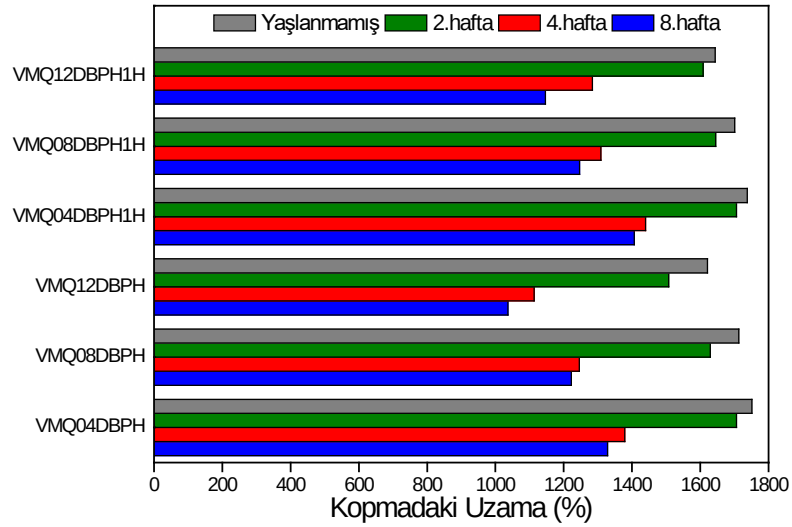
VMQ Elastomer	Kopmadaki Kuvvet (MPa)			Kopmadaki Uzama (%)		
	Yaşlandırmamış	Yaşlandırılmış	Değişim (%)	Yaşlandırmamış	Yaşlandırılmış	Değişim (%)
VMQ04DBPH	7,69	8	+4,03	1751,2	1106,8	-36,80
VMQ08DBPH	8,09	8,05	-0,49	1712,9	1047,1	-38,87
VMQ12DBPH	8,1	7,55	-6,79	1620,8	974,3	-39,89
VMQ04DBPH1H	7,79	7,82	+0,39	1737,4	1180,7	-32,04
VMQ08DBPH1H	8,21	8,75	+6,58	1700,8	1234,9	-27,39
VMQ12DBPH1H	8,43	8,06	-4,39	1643,8	1079,9	-34,31
VMQ04DCBP	3,8	8,17	+115	1775,8	1166,9	-34,29
VMQ08DCBP	9,13	7,38	-19,17	1656,4	915,4	-44,74
VMQ12DCBP	9,67	7,63	-21,1	1485,4	867,9	-41,57
VMQ04DCP	8,46	8,14	-3,78	1611,5	1036,5	-35,68
VMQ08DCP	8,52	8,33	-2,23	1436,8	899,1	-37,42
VMQ12DCP	8,76	8,39	-4,22	1343,4	803,4	-40,20
VMQ04DCP1H	8,29	7,06	-14,84	1622,9	1089,6	-32,86
VMQ08DCP1H	8,45	8,57	+1,42	1449,8	990,2	-31,70
VMQ12DCP1H	8,59	8,76	+1,98	1349,5	859,9	-36,28

Yaşlandırma sonrasında silikon elastomerlerde kopmadaki kuvvet değerlerinde ortalama olarak yaklaşık %4 artış kopmadaki uzama değerlerinde ortalama olarak yaklaşık %36,3 azalma söz konusudur. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ çözeltisinde mekanik özelliklerinde en az değişim gözlenen en kararlı silikon sistem VMQ04DBPH1H kodu sistemdir. Alternatif olarak VMQ08DCP1H sistemi de tercih edilebilir.

4.9.3. Silikon Elastomerlerin H_2SO_4 Ortamında Dayanımı

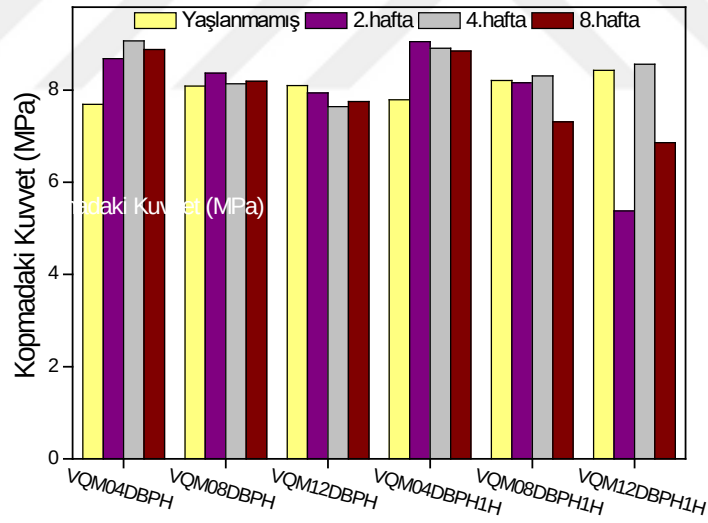
%10'luk H_2SO_4 çözeltisinde yaşlanma için papyon şeklinde kesilmiş örnekler 50°C sıcaklıktaki etüvde örnekler çözeltide tamamen batacak şekilde bekletilmiştir. Asidik şartlarda hidroliz için yapılan bu deneyde iki aylık yaşlandırmaya bırakılan örneklerin ikinci, dördüncü ve sekizinci haftalarda çözeltiden çıkartılan örneklerin mekanik özellikleri incelenmiştir.

Şekil 4.83'de DBPH içeren silikon elastomerlerin yaşlanmaya bağlı olarak kopmadaki uzama değişimi grafiği verilmiştir.



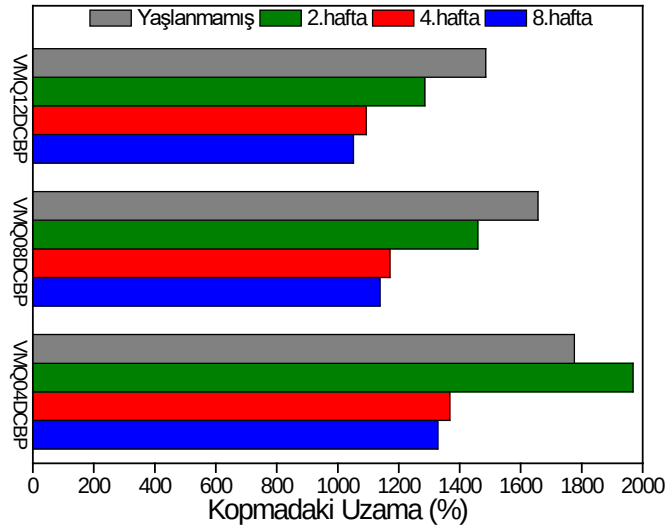
Şekil 4.83. DBPH içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği

Şekil 4.83 incelendiğinde yaşlanma ile kopmadaki uzama değerlerinde azalma söz konusudur. DBPH içeren silikon elastomerlerin elastik özelliklerinin kaybettiğinin bir göstergesidir. **Şekil 4.84**'te DBPH içeren silikon elastomerlerin yaşlanmaya bağlı olarak kopmadaki kuvvet değişimi grafiği verilmiştir.



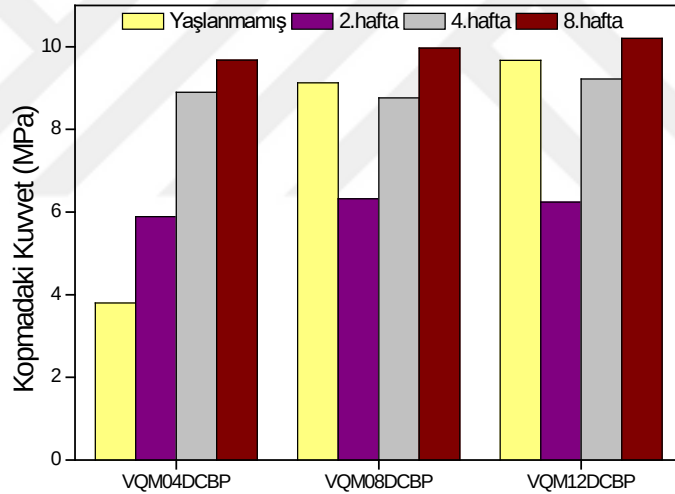
Şekil 4.84. DBPH içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği

Şekil 4.85'te DCBP içeren silikon elastomerlerin yaşlanmaya bağlı olarak kopmadaki uzama değişimi grafiği verilmiştir.



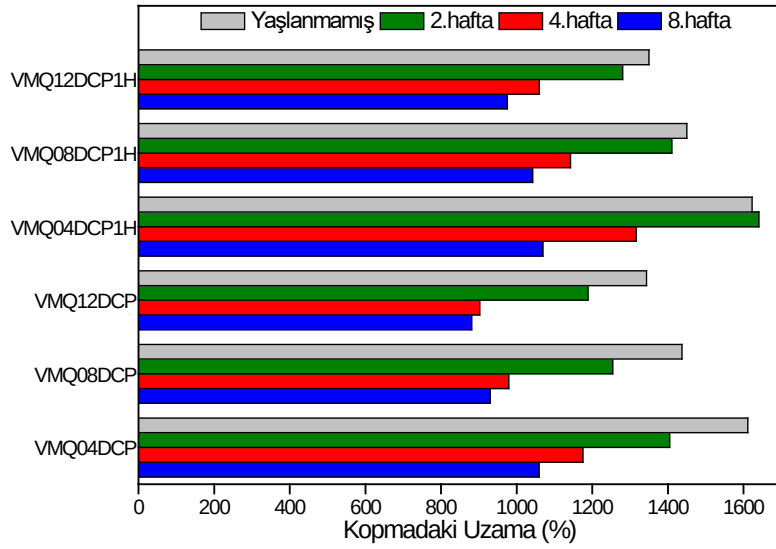
Şekil 4.85. DCBP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği

Şekil 4.86’da DCBP içeren silikon elastomerlerin yaşlanmaya bağlı olarak kopmadaki kuvvet değişimi grafiği verilmiştir.



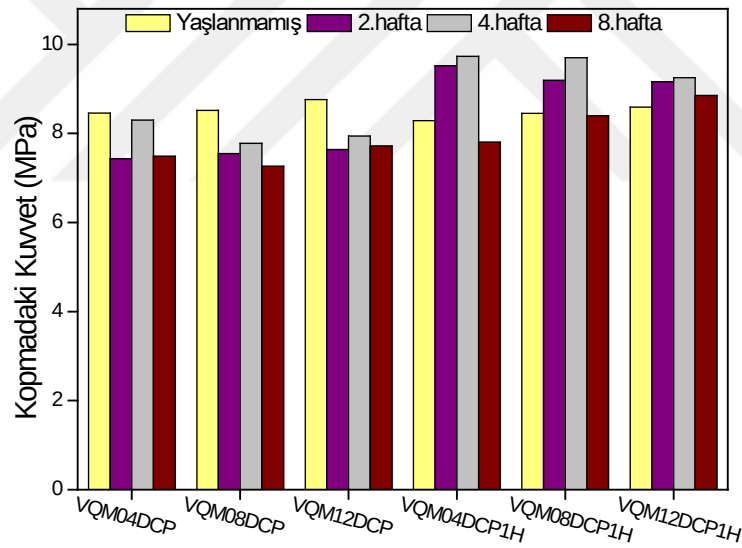
Şekil 4.86. DCBP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği

Şekil 4.87’de DCP içeren silikon elastomerlerin yaşlanmaya bağlı olarak kopmadaki uzama değişimi grafiği verilmiştir.



Şekil 4.87. DCP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği

Şekil 4.88'te DCP içeren silikon elastomerlerin yaşlanmaya bağlı olarak kopmadaki kuvvet değişimi grafiği verilmiştir.



Şekil 4.88. DCP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği

H₂SO₄ ortamında yapılan yaşlandırma sonucu elde edilen silikon elastomerlere çekme testleri uygulanması sonucu elde edilen kopmadaki uzama ve kopmadaki kuvvet değerler **Tablo 4.31**'de verilmiştir.

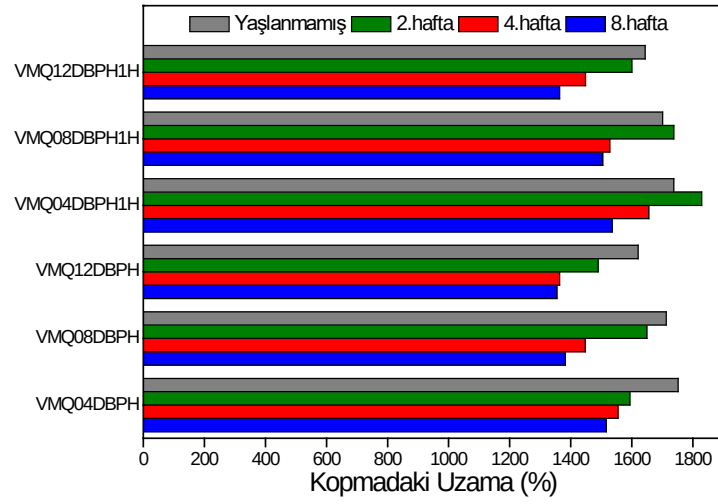
Tablo 4.31. Silikon elastomerlerin kopmadaki uzama - kuvvet değerleri

VMQ Elastomer	Kopmadaki Kuvvet (MPa)			Kopmadaki Uzama (%)		
	Yaşlandırmamış	Yaşlandırılmış	Değişim (%)	Yaşlandırmamış	Yaşlandırılmış	Değişim (%)
VMQ04DBPH	7,69	8,88	+15,48	1751,2	1328,4	-24,14
VMQ08DBPH	8,09	8,19	+1,24	1712,9	1222,3	-28,64
VMQ12DBPH	8,1	7,75	-4,32	1620,8	1036,5	-36,05
VMQ04DBPH1H	7,79	8,85	+13,61	1737,4	1406,8	-19,03
VMQ08DBPH1H	8,21	7,31	-10,96	1700,8	1246,2	-26,73
VMQ12DBPH1H	8,43	6,86	-18,62	1643,8	1146,3	-30,27
VMQ04DCBP	3,8	9,68	+154,74	1775,8	1328,3	-25,2
VMQ08DCBP	9,13	9,97	+9,2	1656,4	1138,5	-31,27
VMQ12DCBP	9,67	10,2	+5,48	1485,4	1051,6	-29,20
VMQ04DCP	8,46	7,49	-11,47	1611,5	1059,3	-34,27
VMQ08DCP	8,52	7,26	-14,79	1436,8	929,7	-35,29
VMQ12DCP	8,76	7,72	-11,87	1343,4	880,8	-34,44
VMQ04DCP1H	8,29	7,8	-5,91	1622,9	1069,3	-34,11
VMQ08DCP1H	8,45	8,4	-0,59	1449,8	1042,5	-28,09
VMQ12DCP1H	8,59	8,85	+3,03	1349,5	975,3	-27,73

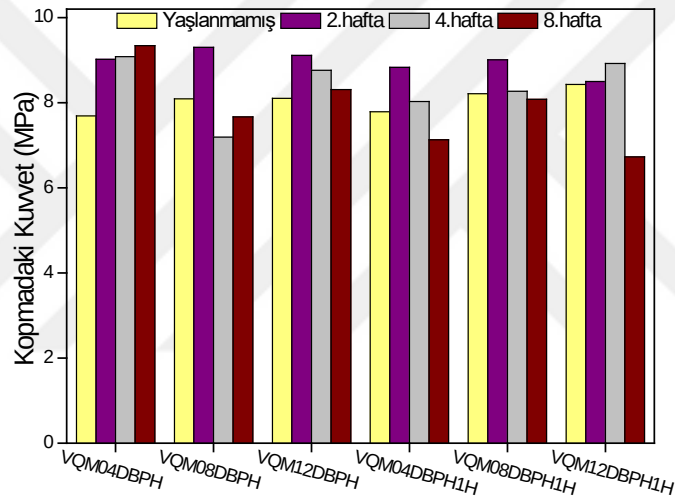
Yaşlandırma sonrasında silikon elastomerlerde kopmadaki kuvvet değerlerinde ortalama olarak yaklaşık %8,3 artış kopmadaki uzama değerlerinde ortalama olarak yaklaşık %29,6 azalma söz konusudur. %10'luk H₂SO₄ çözeltisinde mekanik özelliklerinde en az değişim gözlenen en kararlı silikon sistem VMQ08DBPH ve VMQ08DCP1H kodu sistemlerdir.

4.9.4. Silikon Elastomerlerinin Yağ Ortamında Dayanımı

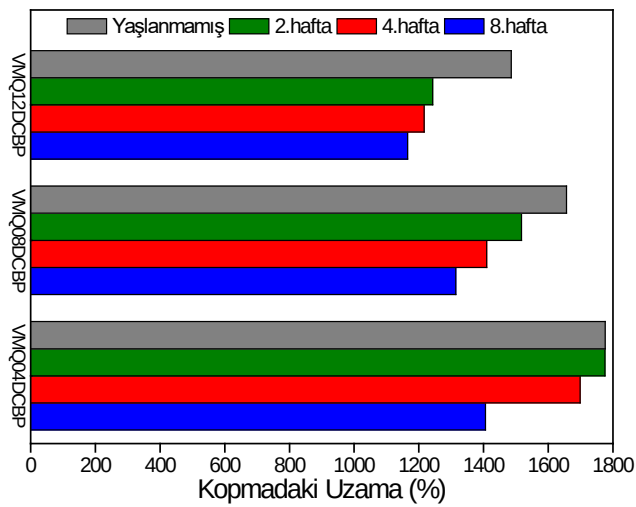
Yağ ortamında yaşlandırma için TS EN 14414 de belirtildiği gibi, hacimce %35 dizel yakıtı, %35 parafin ve %30 yağlayıcı sıvı (HD 30) içeren bir çözelti hazırlanmıştır. Papyon şeklindeki örnekler yağ karışımına batırılmış ve 50°C sıcaklıktaki etüvde 2 ay boyunca yaşlandırılmıştır. Yağda yaşlandırma için yapılan bu deneyde ikinci, dördüncü ve sekizinci haftada yağdan alınan örneklerin mekanik özellikleri incelenmiştir.



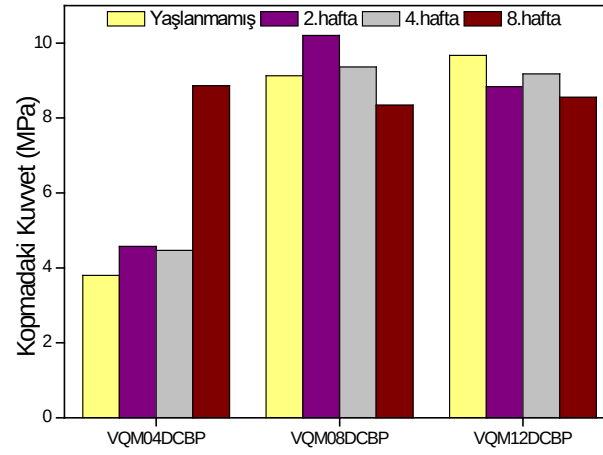
Şekil 4.89. DBPH içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği



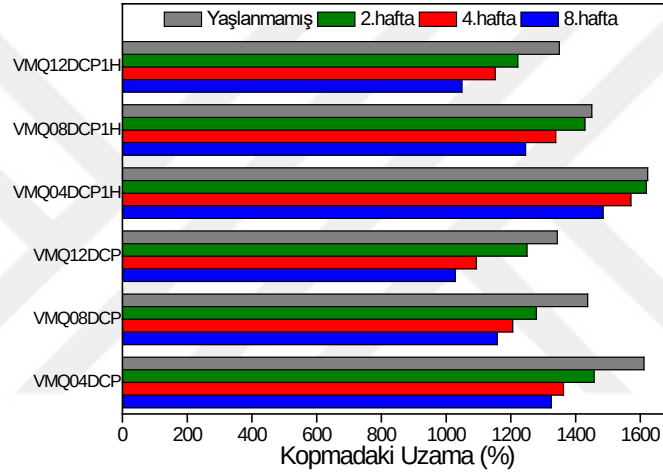
Şekil 4.90. DBPH içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği



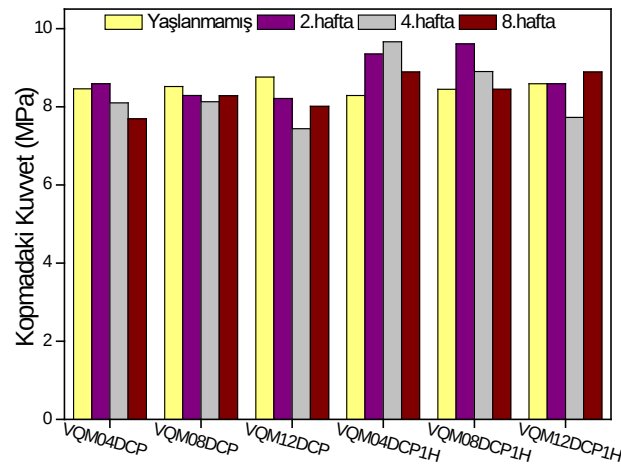
Şekil 4.91. DCBP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği



Şekil 4.92. DCP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği



Şekil 4.93. DCP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği



Şekil 4.94. DCP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği

Ca(OH)₂ ortamında yapılan yaşlandırma sonucu elde edilen silikon elastomerlere çekme testleri uygulanması sonucu elde edilen kopmadaki uzama ve kopmadaki kuvvet değerler **Tablo 4.32**'de verilmiştir.

Tablo 4.32. Silikon elastomerlerin kopmadaki uzama - kuvvet değerleri

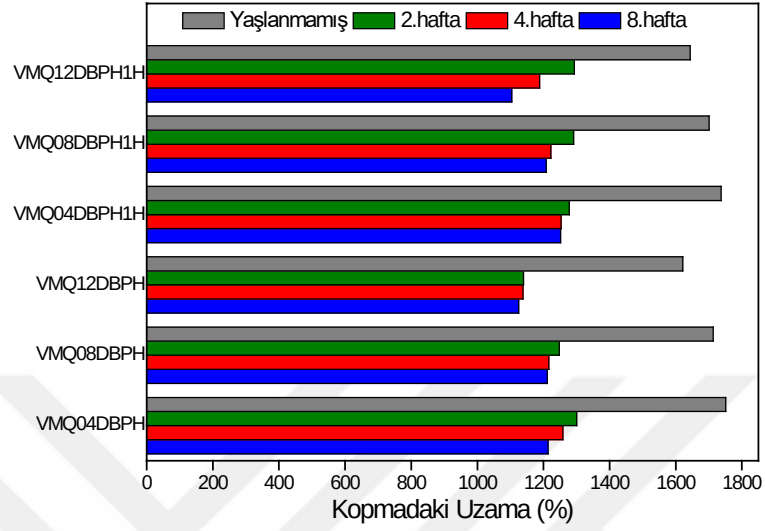
VMQ Elastomer	Kopmadaki Kuvvet (MPa)			Kopmadaki Uzama (%)		
	Yaşlandırmamış	Yaşlandırılmış	Değişim (%)	Yaşlandırmamış	Yaşlandırılmış	Değişim (%)
VMQ04DBPH	7,69	9,34	+21,46	1751,2	1516,9	-13,38
VMQ08DBPH	8,09	7,67	-5,19	1712,9	1382,1	-19,31
VMQ12DBPH	8,1	8,31	+2,59	1620,8	1354,6	-16,42
VMQ04DBPH1H	7,79	7,13	-8,47	1737,4	1535,5	-11,62
VMQ08DBPH1H	8,21	8,08	-1,58	1700,8	1504,7	-11,53
VMQ12DBPH1H	8,43	6,73	-20,17	1643,8	1363,6	-17,05
VMQ04DCBP	3,8	8,86	+133,16	1775,8	1405,8	-20,84
VMQ08DCBP	9,13	8,34	-8,65	1656,4	1313,8	-20,68
VMQ12DCBP	9,67	8,55	-11,58	1485,4	1165	-21,57
VMQ04DCP	8,46	7,69	-9,10	1611,5	1324,6	-17,80
VMQ08DCP	8,52	8,28	-2,82	1436,8	1157,8	-19,41
VMQ12DCP	8,76	8,01	-8,56	1343,4	1028,7	-23,43
VMQ04DCP1H	8,29	8,89	+7,24	1622,9	1484,6	-8,52
VMQ08DCP1H	8,45	8,45	0	1449,8	1245,4	-14,1
VMQ12DCP1H	8,59	8,89	+3,49	1349,5	1048,9	-22,28

Yaşlandırma sonrasında silikon elastomerlerde kopmadaki kuvvet değerlerinde ortalama olarak yaklaşık %6,1 artış kopmadaki uzama değerlerinde ortalama olarak yaklaşık %17,2 azalma söz konusudur. %10'luk H₂SO₄ çözeltisinde mekanik özelliklerinde en az değişim gözlenen en kararlı silikon sistem VMQ08DBPH1H kodu sistemdir. Alternatif olarak VMQ08DCP1H silikon sistemi seçilebilir.

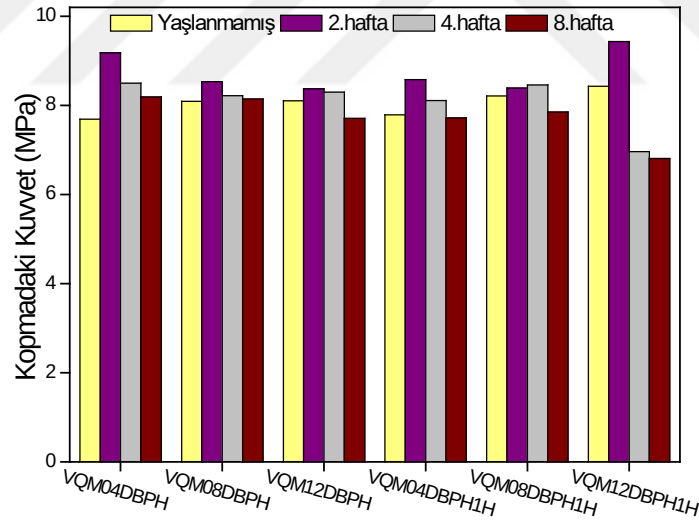
4.9.5. Silikon Elastomerlerinin Sentetik Çözelti Ortamına Dayanımı

Sentetik çözücü ortamı TS EN 14414 de şu şekilde tanımlanmıştır; 7,5 g/L asetik asit (C₂H₄O₂), 2,5 g/L propiyonik asit (CH₃CH₂COOH), 0,4 g/L izobütirik asit ((CH₃)₂.CHCOOH), 7,0 g/L bütirik asit (CH₃(CH₂)₂COOH), 0,4 g/L izovalerik asit (CH₃)₂.CHCH₂COOH, 1,8 g/L valerik asit (CH₃.(CH₂)₃.COOH), 4,5 g/L heksanoik asit (CH₃(CH₂)₄COOH), 4,0 g/L heptanoik asit (CH₃.(CH₂)₅.COOH), 0,2 g/L glukoz (O.(CH.OH)₄.CH.CH₂OH.H₂O), 0,35 g/L sodyum klorür (NaCl), 0,3 g/L susuz sodyum sülfat (Na₂SO₄), 0,1 g/L kalsiyum klorür (CaCl₂.2H₂O), 0,2 g/L magnezyum sülfat (MgSO₄.7H₂O), 0,5 g/L diamonyum hidrojen fosfat (NH₄)₂HPO₄, 1 litre

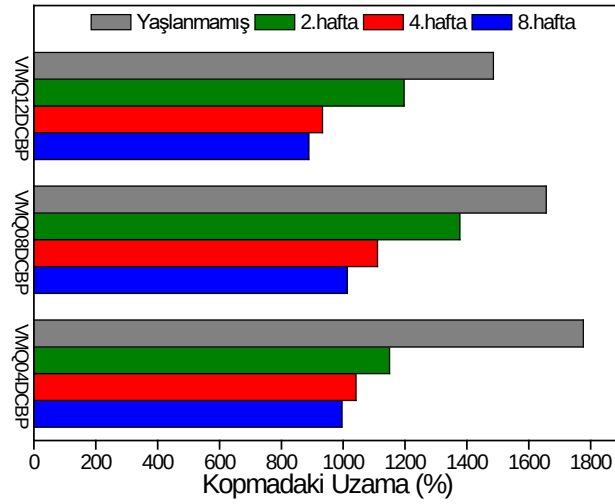
deiyonize suda çözülür ve sentetik çözücü ortamı hazırlanır. Papyon şeklinde kesilmiş örnekler çözeltide tamamen batırılmış 50°C sıcaklıktaki etüvde iki aylık yaşlandırmaya bırakılmış ve örneklerin ikinci, dördüncü ve sekizinci haftalardaki mekanik özellikleri incelenmiştir.



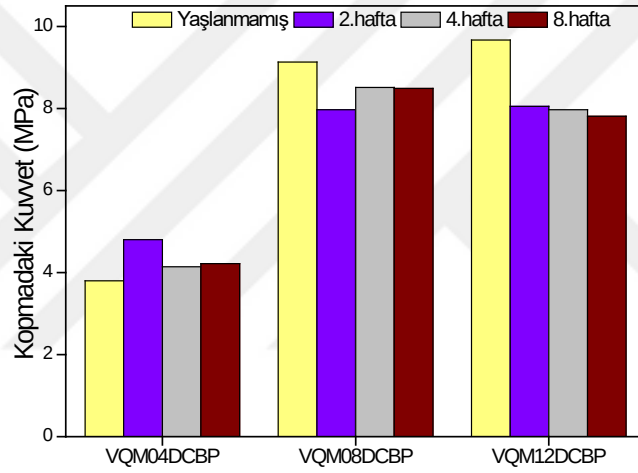
Şekil 4.95. DBPH içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği



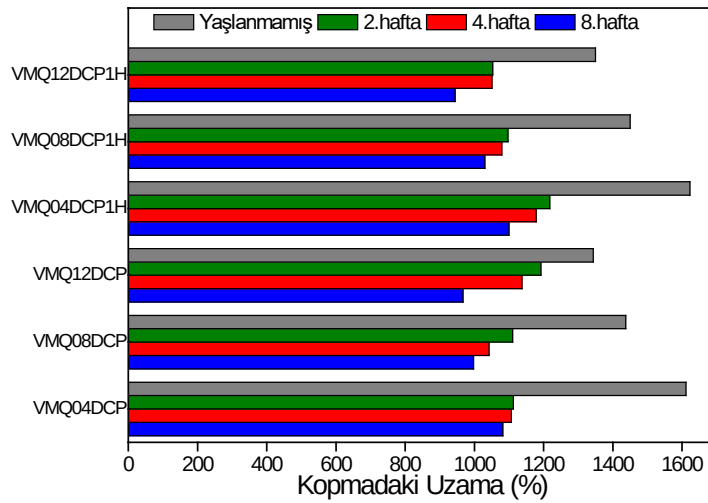
Şekil 4.96. DBPH içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği



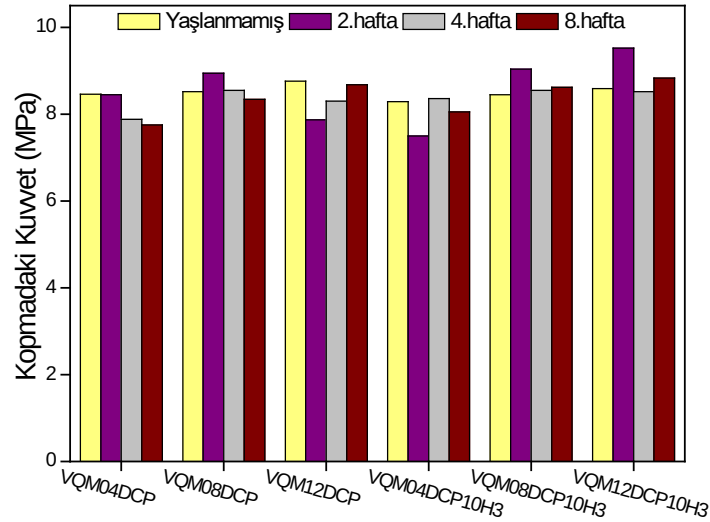
Şekil 4.97. DCBP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği



Şekil 4.98. DCBP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği



Şekil 4.99. DCP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki uzama değişimi grafiği



Şekil 4.100. DCP içeren VMQ elastomerlerin kopmadaki kuvvet değişimi grafiği

Asit ortamında yapılan yaşlandırma sonrası çekme testleri uygulanması ile elde edilen kopmadaki uzama ve kopmadaki kuvvet değerleri **Tablo 4.33**'te verilmiştir.

Tablo 4.33. Silikon elastomerlerin kopmadaki uzama - kuvvet değerleri

VMQ Elastomer	Kopmadaki Kuvvet (MPa)			Kopmadaki Uzama (%)		
	Yaşlandırmamış	Yaşlandırılmış	Değişim (%)	Yaşlandırmamış	Yaşlandırılmış	Değişim (%)
VMQ04DBPH	7,69	8,19	+6,5	1751,2	1213,7	-30,7
VMQ08DBPH	8,09	8,14	+6,2	1712,9	1211,6	-29,3
VMQ12DBPH	8,1	7,71	-4,8	1620,8	1124,5	-30,6
VMQ04DBPH1H	7,79	7,72	-0,9	1737,4	1251,3	-30
VMQ08DBPH1H	8,21	7,85	-4,4	1700,8	1208,1	-29
VMQ12DBPH1H	8,43	6,81	-19,2	1643,8	1104,3	-32,8
VMQ04DCBP	3,8	4,22	+11,1	1775,8	995,3	-44
VMQ08DCBP	9,13	8,49	-7	1656,4	1012,8	-38,9
VMQ12DCBP	9,67	7,81	-19,2	1485,4	888,4	-40,2
VMQ04DCP	8,46	7,75	-8,4	1611,5	1082,1	-32,9
VMQ08DCP	8,52	8,34	-2,1	1436,8	997,2	-30,6
VMQ12DCP	8,76	8,68	-0,9	1343,4	966,6	-28,1
VMQ04DCP1H	8,29	8,05	-3,3	1622,9	1099,9	-32,2
VMQ08DCP1H	8,45	8,62	+2	1449,8	1029,8	-29
VMQ12DCP1H	8,59	8,83	+2,8	1349,5	943,9	-30,1

Yaşlandırma sonrasında silikon elastomerlerde kopmadaki kuvvet değerlerinde ortalama olarak yaklaşık %2,8 azalma kopmadaki uzama değerlerinde ortalama olarak yaklaşık %32,6 azalma söz konusudur. Sentetik çözeltide mekanik

özelliklerinde en az değişim gözlenen en kararlı silikon sistem VMQ04DBPH1H ve VMQ12DCP kodu sistemdir.

Yaşlandırma deneylerinden elde edilen veriler ışığında DBPH içeren sistemlerin diğer sistemlerden daha fazla yaşlanmaya direnç gösterdiği söylenebilir. Ayrıca bazı elastomerlerin kopmadaki kuvvet değerlerinde artış gözlenmiştir bunun nedeni olarak sıcaklığın etkisiyle post kûrleşme olabileceği düşünölmektedir. Özellikle düşük peroksit oranda peroksit içeren VMQ04DCBP sistemi bu olguyu destekler özellikler sergilemiştir.

Diğer bir olasılık da yaşlandırma ortamında (sulu çözeltide) kondenzasyon reaksiyonlarının devam etmesi bunun sonucunda yeni çapraz bağlanmaların oluşmasından kaynaklanabileceği düşünölmüştür.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında turboşarj motorların bağlantı elamanları başta olmak üzere birçok sektörde sıvı taşınmasında kullanılan silikon hortumların kürleştirilmesinde kullanılan peroksitlerin tipinin, oranının mekanik, durulma ve farklı sıvılarda yaşlanma özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaca yönelik olarak farklı tiplerde peroksitler kullanılarak hazırlanan silikon elastomerlerin önce kür kinetikleri incelenmiştir. Elastomerler Diakil grubu peroksitlerden DBPH ve DCP, diaçil grubu peroksitden DCBP olmak üzere 3 farklı peroksit seçilerek bu peroksitlerden 0,4, 0,8 ve 1,2 phr oranlarında kullanılarak hazırlanmıştır. Ayrıca dialkil grubu peroksitler için ek olarak 1 phr oranında ısı kararlı kılıcı içeren ek karışımlar hazırlanmıştır.

Hazırlanan karışımların reolojik özellikleri, kinetik analizleri, mekanik dayanımları, kimyasal direnç ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca örneklerin çapraz bağ yoğunlukları Puls-NMR tekniği kullanılarak hesaplanmış ve TSSR cihazı ile sıcaklık taramalı gerilim durulma davranışı analiz edilmiştir.

Elde edilen deneysel verilerin kinetik analizi sonucunda en yüksek kür hızı oranı DCBP içeren silikon elastomerlerde görülmüştür. Isıl kararlı kılıcı kullanımı kürleşme hızı oranını düşürdüğü görülmüştür. Kinetik analizler sonucunda elde edilen sonuçlardan biri reaksiyonların aktivasyon enerjileridir. Peroksit oranının artması kürleşme reaksiyonlarının aktivasyon enerji azalttığı gözlenmiştir. VMQ12DCP elastomerin kürleşmesi için gereken aktivasyon enerjisi en az çıkmıştır.

Elde edilen deneysel veriler sonucunda peroksit oranının artışı çapraz bağ yoğunluğunun arttığı ve bu artış ile mekanik özelliklerde iyileşmeler görülmüştür. Ayrıca ısı kararlı kılıcının silikon elastomerin ağ yapısına olumlu katkıda bulunarak mekanik özelliklerde iyileştirmiştir. Elde edilen bu bulgular ışığında VMQ12DBPH1H elastik modülüs değerinin en yüksek çıkmasına karşın VMQ12DCBP kopmadaki kuvvet değerleri bütün silikon elastomerler içerisinde en yüksek çıkmıştır. Silikon karışımlar hazırlanırken DCBP kullanımının oranı önemli olduğunu 0,4 phr DCBP içeren VMQ04DCBP silikon elastomerin mekanik özelliklerinin diğer elastomerlerden geri kalmasının nedeni yeterince çapraz bağlanma olmamasıdır. Bu yüzden düşük oranda DCBP kullanımı önerilmemektedir.

Farklı tipteki ve oranlardaki peroksitlerle hazırlanan silikon elastomerlerin çapraz bağ yoğunlukları Puls-NMR tekniği ile hesaplanmıştır. DCP içeren silikon

elastomerlerin diğer silikon elastomerlere göre daha yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip oldukları görülmüştür. Ayrıca, peroksit oranının artması ve ısı kararlı kılıcı eklenmesi silikon elastomerlerde çapraz bağ yoğunluğunun arttırdığı görülmüştür.

Durulma davranışı malzemenin kullanım alanını ve kullanım süresini belirleyen oldukça önemli bir parametredir. İncelenen silikon elastomerlerin izotermal durulma analizleri yapılırken elastomerin %50 oranında gerdirilmesi için gereken kuvvet çapraz bağlanma yoğunluğu ile ilişkilidir, uygulanan kuvvet ne kadar fazla ise çapraz bağ yoğunluğu o derece fazladır.

Puls-NMR tekniği ile bulunan çapraz bağ yoğunluğu ile izotermal gerilim-durulma analizleri ile elde edilen kuvvet değerleri karşılaştırıldığına benzer sonuçlar bulunmuştur. Yani DCP içeren silikon sistemlerde çapraz bağ yoğunluğu diğer sistemlerden daha fazla olduğu tekrar görülmüştür.

Silikon elastomerlerin sıcaklık değişimi ile gözlenen mekanik özellikleri Sıcaklık Taramalı Gerilim-Durulma (TSSR) cihazı ile incelenmiştir. Yapılan analizlerden elde edilen veriler sonucunda, DBPH içeren silikon elastomerlerin servis sıcaklıklarının diğer elastomerlerden daha yüksek olduğu görülmüştür. DCP içeren sistemlerin elastikiyet ölçüsü olan TSSR-indeks değerlerinin en yüksek çıktığı ama DBPH içeren silikon elastomerlerin TSSR-indeks değerleri arasında çok bir fark olmadığı gözlenmiştir. Bu bulguların yanında silikon elastomerlerde DBPH ve DCBP oranının artması servis sıcaklıklarını ve TSSR-indeks değerlerini arttırmıştır. DCP içeren sistemde ise farklı bir davranış sergileyip DCP oranı yüksek silikon elastomerlerde TSSR-indeks değerleri ve servis sıcaklığı değerleri düşük olduğu görülmüştür. Bir diğer bulgu ise ısı kararlı kılıcının kullanımının servis sıcaklığını ve TSSR-indeks değerlerini arttırdığıdır.

Tez çalışmasının son bölümü olan kimyasal direnç dayanımı için yapılan deneyler sonucunda alkil grubu peroksitler ile kürleştirilen silikon elastomerlerin, açıl grubu peroksitlerle kürleştirilen silikon elastomerlerden daha dayanıklı olduğu görülmüştür. Yüksek peroksit oranı yaşlanmayı hızlandırdığı elde edilen verilerle görülmüştür. Isıl kararlı kılıcı kullanımını kimyasal dayanıma belirgin bir katkıda bulunduğu gözlenmemiştir. Elde edilen veriler ışığında DBPH içeren silikon

elastomerlerin, yaşlandırma/kimyasal direnç testleri sonucunda dayanımı yani mekanik özelliklerini en iyi koruyabilen silikon elastomerler olduğu görölmüştür.

Bu bilgilerin dayanıklı, uzun ömürlü, maliyeti düşük turboşarj hortumlarının üretime katkıda bulunarak sanayi ve bilime katkıda bulunacağı düşünölmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] Peter Vann, Porsche Turbo: The Full History, **2004**
- [2] Romagnoli A., Manivannan A., Rajoo S., Chiong M.S., Feneley A., Pesiridis A., Martinez-Botas R.F., A review of heat transfer in turbochargers, **2017**
- [3] Romagnoli Alessandro, Martinez-Botas Ricardo, Heat transfer analysis in a turbocharger turbine: An experimental and computational evaluation, **2012**
- [4] Bohn D, Moritz N, Wolff M. Conjugate flow and heat transfer investigation of a turbo charger: Part ii—experimental results. In: Proceedings of the ASME Turbo Expo 2003, collocated with the 2003 International Joint Power Generation Conference 723–729, *American Society of Mechanical Engineers*, **2003**
- [5] Professional Parts Sweden AB, Aftermarket parts for SAAB, **2017**
- [6] Buff H., Wöhler F., *Liebigs Annalen der Chemie*, 104, 94, **1857**
- [7] Friedel C. Crafts, J. M., *Comptes Rendus Chimie*, 56, 592, **1863**
- [8] Ladenburg A., *Liebigs Annalen der Chemie*, 164, 300, **1872**
- [9] Murphy J., *Heat Stabilizers. Plastics, Additives and Compounding*, 1(4), 24–29, **1999**
- [10] Bolland, J.L., Kinetics of olefin oxidation. Quarterly Reviews, *Chemical Society* 3 (1), 1-21, **1949**
- [11] Scott, G. (Ed.), *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, Elsevier, Amsterdam, Hollanda **1965**
- [12] Crounse, J.D., Nielsen, L.B., Jørgensen, S., Kjaergaard, H.G., Wennberg, P.O., Autoxidation of organic compounds in the atmosphere, *The Journal of Physical Chemistry* 4 (20), 351-352, **2013**
- [13] Zweifel, H., *Stabilization of polymeric materials*, Springer, Berlin, Almanya, **1998**
- [14] Rabek, J.F., *Photostabilization of Polymers, Principles and Applications*, Elsevier, London, **1990**
- [15] Al-Malaika, S. and Sheena, H.H., *Antioxidants. In: Goodman, R.M., Steed, J.W. (Eds.), Encyclopedia of Chemical Processing*, Marcel Dekker, New York, 81-100, **2005**
- [16] Tolinski, Michael, *Additives for Polyolefins*, 25-43, **2015**
- [17] Tolinski, Michael, *Additives for Polyolefins*, 215-220, **2009**
- [18] E. H. Farmer, S. E. Michael, *Journal of the Chemical Society*, 513, **1942**
- [19] E. H. Farmer, C. G. Moore, *Journal of the Chemical Society*, 131, **1951**

- [20] E. H. Farmer, S. E. Michael, *Journal of the Chemical Society*, 142, **1951**
- [21] Loan L. D., Peroxide crosslinking reactions of polymers, *Chemical Transformations of Polymers*, Bratislava **1971**
- [22] McElwee C., *Coagent Selection for Rubber Applications*, Sartomer, ACS Rubber Meeting, **2002**
- [23] *Mold Release Technologies for the Injection and Cast Molding Industry* (5), Nordson Corporation **2015**
- [24] Jerschow, *Silicone Elastomers, Rapra Review Reports*, Report 137 12 (5), **2001**
- [25] Günter Lorenz, Andreas Kandelbauer, *Handbook of Thermoset Plastics*, 557-569, **2014**
- [26] A.Y. Coran, *The Science and Technology of Rubber (Fourth Edition)*, **2013**
- [27] W. Buechner, R. Schliebs, G. Winter, K. H. Buechel, *Industrial Inorganic Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Almany, 299 – 302, **1989**
- [28] C. G. Cash, *Appl. Polym. Symp. 14*, 47 – 50, **1970**
- [29] M. J. Owen, J. M. Klosowski, *Polymer Science Technology (Plenum)* 37, 281 – 291, **1988**
- [30] J. C. Saam, D. Graiver, M. Baile, *Rubber Chemistry Technology* 54, 976 – 987, **1981**
- [31] W. Grape, F. Saykowski, O. Schlak, T. Weurminghausen, Bayer, EP 143 877, **1985**
- [32] J. D. Van Drumpt, *Rubber World* 197 (6), 33 – 41, **1988**
- [33] Hans-Heinrich Moretto, Manfred Schulze, Gebhard Wagner, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 1, Silicones* 675-708, **2000**
- [34] Decker, G.E., Wise, R.W., Guerry, D., *Rubber Chemistry Technology* 36, 451, **1963**
- [35] Lewis, F.M., *Rubber Chemistry Technology* 35, 1222, **1962**
- [36] Thomas D.K., *Polymer* 7, 243, **1966**
- [37] Roush C.W., Kosmider J., Baufer R.L., *Rubber Age* 94, 744, **1964**
- [38] Hofmann, W., *Vulcanization and Vulcanizing Agents*, Maclaren and Sons Ltd., London, 242, **1967**
- [39] X. Sun, A.I. Isayev, *Rubber Chemistry and Technology* 82 (2), 149–169, **2009**
- [40] Isayev A.I., Deng J.S., Non-isothermal vulcanization of rubber compounds, *Rubber Chemistry Technology* 61, 340-361, **1988**

- [41] Nielsen E. Lawrence, Landel F. Robert, Mechanical Properties Of Polymers And Composites (Second Edition), **1993**
- [42] Roylance David, Mechanical Properties Of Materials, **2008**
- [43] Yalçın Deniz, Effect of Specimen Geometry on Tensile Testing Results, **2017**
- [44] New Method of Measuring Nuclear Magnetic Moment, *Physical Review* 53 (4), 318–327, **1938**
- [45] I. I. Rabi, S. Millman, P. Kusch J. R. Zacharias, The Molecular Beam Resonance Method for Measuring Nuclear Magnetic Moments, The Magnetic Moments of ^3Li , ^7Li and ^{19}F , *Phys. Rev.* 55, 526–535, **1939**
- [46] *Background and Theory Page of Nuclear Magnetic Resonance Facility*, Mark Wainwright Analytical Centre - University of Southern Wales Sydney, 9 December **2011**
- [47] Charlesby A., Steven J., Molecular-Weight Determination of Irradiated Polyisobutylene By Nmr Techniques, *International Journal for Radiation Physics and Chemistry* (8), 719-720, **1976**
- [48] Folland R., Charlesby A., Pulsed NMR studies of crosslinking and entanglements in high molecular weight linear polydimethylsiloxanes, *Radiation Physics and Chemistry* (10), 61-68, **1977**
- [49] Gronski W., Hoffmann U., Simon G., Wutzler A., Straube E., Structure and Density of Crosslinks in Natural-Rubber Vulcanizates. A Combined Analysis by NMR Spectroscopy, Mechanical Measurements, and Rubber-Elastic Theory, *Rubber Chemistry and Technology* (65), 63-77, **1992**
- [50] Zhao F., Zhao S., Weina B., Kuhn W., Jian Y., Characterization of elastomer networks by NMR parameters. Part I sulfur-cured NR networks, *KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* (60), 554-558, **2007**
- [51] Zhao F., Ping Z., Zhao S., Characterization of Elastomer Networks by NMR Parameters Part II [J], *Prüfen Und Messen* (12), 685-688, **2007**
- [52] Skoog D.A., West D.M., Principles of Instrumental Analysis(second edition), **1981**
- [53] http://www.bayar.edu.tr/besergil/1_NMR.pdf (erişim tarihi: **Mart 2018**)
- [54] Blümli Peter, Blümich Bernhard, Botto E. Robert, Fukushima Eiichi, Spatially Resolved Magnetic Resonance, Wiley-VCH, 214, **1998**
- [55] Barbe A., Bokamp K., Kummerlowe C., Sollmann H., Vennemann N., Vinzelberg S., Investigation of Modified SEBS-Based Thermoplastic Elastomers by Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements, *Polymer Engineering and Science* 45, 1498 – 1507, **2005**
- [56] Vennemann N., Heinz M., Thermoelastisches Verhalten gefüllter Elastomere. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 61, 447 – 454, **2008**

- [57] Vennemann N., Bokamp K. and Broker D., Crosslink Density of Peroxide Cured TPV, *Macromolecular Symposia*, 245-246, 641–650, **2006**
- [58] Wu M., Vennemann N., Investigation of the Thermoelastic Properties of Filled Rubber Networks, *Rubber Fibres Plastic for China* 8 (3), 18 – 28, **2011**
- [59] Vennemann N., Wu M., Heinz M., Thermoelastic properties and relaxation behavior of S-SBR-/silica vulcanizates, *Rubber World* 246 (6), 18-23, **2012**
- [60] Vennemann Norbert, Characterization of Thermoplastic Elastomers by Means of Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements, Thermoplastic Elastomers, Prof. Adel El-Sonbati (Editor), InTech, **2012**
- [61] Vennemann N., TSSR-Meter, Brabender Messtechnik GmbH & Co. KG, **2012**
- [62] ASTM D5289 – 12, Standard Test Method for Rubber Property—Vulcanization Using Rotorless Cure Meters, **2012**
- [63] ASTM D412-16, Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2016**
- [64] Anonim, *the minispec mq20 Contrast Agent Analyzer*, Bruker BioSpin, **2017**
- [65] Suradet Matchawet, Azizon Kaesaman, Norbert Vennemann, Claudia Kumerlöwe, Charoen Nakason, Effects of imidazolium ionic liquid on cure characteristics, electrical conductivity and other related properties of epoxidized natural rubber vulcanizates, *European Polymer Journal* 87, 344–359, **2017**
- [66] Vanderbilt Chemicals, Comprehensive Varox peroxide acceleator product guide, Kaliforniya, ABD, **2014**
- [67] Wacker Chemie AG, Solid And Liquid Silicone Rubber Material And Processing Guidelines, Münih, Almanya, **2015**
- [68] Mark E. James, Erman Burak, Eirich R. Frederick, The Science and Technology of RUBBER (Third Edition), 354-356, **2005**

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Muharrem PARLAK
Doğum Yeri: Seyhan/ADANA
Medeni Hali: Bekar
E-posta: parlakmuharrem@hotmail.com
Adresi: Kilis

Eğitim

Lise: Danişment Gazi Anadolu Lisesi
Lisans: Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi Kimya Eğitimi(Almanca)
Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü

Yabancı Dil ve Düzeyi

Almanca, İngilizce

İş Deneyimi

Milli Eğitim Bakanlığı 2015-

Deneyim Alanları

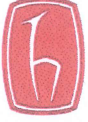
Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Hacettepe Üniversitesi Hızlı Destek Projesi

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

1. "Peroksit Türü Ve Miktarının Isıl Kararlı Kılıcı İçeren Ve İçermeyen Silikon Elastomerlerin Kür Kinetiği Ve Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi" **Muharrem PARLAK, Elif KAYMAZLAR, Farzad A. Nobari AZAR, Murat ŞEN**, 3. Uluslararası Kauçuk Kongresi, 25-26 Kasım 2016, İstanbul
2. "Effects Of Peroxide Type On The Stress Relaxation Behavior Of Vinyl-Methyl-Polysiloxane (VMQ) Elastomers" **Muharrem PARLAK, Murat ŞEN**, RUBBERCON 2018, 10-11 Mayıs 2018, İstanbul



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

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 27/06/2018

Tez Başlığı / Konusu: Silikon Elastomerlerin Durulma Özelliklerini Kontrol Eden Parametrelerin Belirlenmesi

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 114 sayfalık kısmına ilişkin, 27/06/2018 tarihinde ~~çalışmam~~/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı %7 'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

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

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

Gereğini saygılarımla arz ederim.

27/06/2018
Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Muharrem PARLAK
Öğrenci No: N14124278
Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Polimer Kimyası
Statüsü: ☒ Y.Lisans ☐ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Murat ŞEN

(Unvan, Ad Soyad, İmza)