KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOYMAMIŞ POLİESTER REÇİNESİNİN BAZI NANOPARTİKÜLLERLE MODİFİKASYONUNUN İNCELENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

SELİNAY GÜMÜŞ

KOCAELİ 2022

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOYMAMIŞ POLİ ESTER REÇİNESİNİN BAZI NANOPARTİKÜLLERLE MODİFİKASYONUN İNCELENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

SELİNAY GÜMÜŞ

Prof. Dr. Ayşe AYTAÇ
Danışman, Kocaeli Üniv. .....

Doç. Dr. Ahmet ERDEM
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....

Prof. Dr. Serkan EMİK
Jüri Üyesi, İstanbul Üniv.-Cerrahpaşa .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 18.01.2022

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında,

- Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu, - Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

☐ Bu tez kapsamında üretilen veri ve bilgiler Betek Boya ve Kimya San. A.Ş. tarafından laboratuvar alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....

(İmza)

Selinay GÜMÜŞ

(Öğrencinin Adı Soyadı)

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır.
Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.
Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan ***"Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge"*** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- ☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- ☐ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.
- ☒ Tezim/projem ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

.....

(İmza)

Selinay GÜMÜŞ

(Öğrencinin Adı Soyadı)

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında doymamış polyester reçinesinin bazı nanopartiküllerle modifikasyonu ve karakterizasyonu ile nanopartiküllerin reçine özelliklerine etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. İlk olarak, yüksek lisans eğitimimde ve bana iş hayatımın başlamasında büyük katkısı olan, bana yol gösteren her zaman desteğini hissettiğim kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Ayşe AYTAÇ'a tüm emekleri için sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma üniversite-sanayi iş birliğinin bir örneği olarak, Kocaeli Üniversitesi ve Betek Boya ve Kimya San. AŞ'nin iş birliği ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmayı Betek'te yapmama izin veren ve desteklerini esirgemeyen başta Serkan BÜYÜKCAN olmak üzere, değerli Betek Boya yöneticilerine teşekkür ederim. Yüksek lisans tez çalışmam sırasında ve iş hayatında bana her konuda yardımcı olan Kaan AKSOY'a teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışmalarımda Betek'te bana destek olan Sanayi Boyaları Ar-Ge ekibine, Polimer Ar-Ge ekibine, Mesut EREN'e ve Yasin KARAMUK'a teşekkür ederim.

Her zaman her koşulda yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli aileme teşekkür ederim.

Aralık-2021 Selinay GÜMÜŞ

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
TABLOLAR DİZİNİ vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ viii
ÖZET ix
ABSTRACT x
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 3
2.1. Polyester Reçineler 3
2.2. Doymamış Polyester Reçineler 5
2.2.1. Doymamış Polyester Reçinelerinde Monomer Seçimi ve Örnekleri 5
2.2.2. Doymamış Polyester Reçinelerinin Sentezi Ve Çapraz Bağlanma Mekanizması 9
2.2.3. Özel Katkılar 11
2.2.3.1. İnhibitörler 11
2.2.3.2. Dolgu Maddeleri 12
2.2.3.2.1. Nano Silika 12
2.2.3.2.2. Bor Nitrür 13
2.2.4. Doymamış Polyester Reçinelerinin Uygulama Alanları 13
3. LİTERATÜRDEKİ MEVCUT ÇALIŞMALAR 15
4. NANOPARTİKÜL KATKILI REÇİNENİN ISIL, FİZİKSEL, ELEKTRİKSEL VE YAPI ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU 18
4.1. Viskozite Ölçümü 18
4.2. Katı Madde Miktarı Ölçümü 18
4.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 18
4.4. Temas Açısı Ölçümü 19
4.5. Termogravimetrik Analiz (TGA) 20
4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 21
4.7. Isıl İletkenlik Ölçümü 22
4.8. Elektriksel Hacim Direnci Ölçümü 23
5. MALZEME VE YÖNTEM 25
5.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler 25
5.1.1. Doymamış Polyester Reçine 25
5.1.2. Nano Silika 25
5.1.3. Nano Hekzagonal Bor Nitrür 25
5.2. Çalışmada Kullanılan Yöntem ve Cihazlar 26
5.2.1. Numunelerin Hazırlanması 26
5.2.2. Viskozite Ölçümü 30
5.2.3. Katı Madde Miktarı Ölçümü 30
5.2.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 30
5.2.5. Temas Açısı Ölçümü 31
5.2.6. Termogravimetrik Analiz (TGA) 31
5.2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi 31

5.2.8. Isıl İletkenlik Ölçümü 32
5.2.9. Elektriksel Hacim Direnci Ölçümü 32
6. BULGULAR VE TARTIŞMA 33
6.1. Viskozite ve Katı Madde Miktarı Ölçümü Sonuçları 33
6.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Sonuçları 34
6.3. Temas Açısı Ölçümü Sonuçları 37
6.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları 38
6.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları 41
6.6. Isıl İletkenlik Ölçüm Sonuçları 44
6.7. Elektriksel Hacim Direnci Ölçüm Sonuçları 45
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 48
KAYNAKLAR 51
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 55
ÖZGEÇMİŞ 56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. OH-polyester reçinelerin genel esterifikasyon reaksiyonu 3
Şekil 2.2. Polyester reçinelerde kullanılan poliol monomerleri 4
Şekil 2.3. Polyester reçinelerde kullanılan poliasit monomerleri 4
Şekil 2.4. UPE reçinesinde kullanılan asitler ve anhidritler 6
Şekil 2.5. UPE reçinesinde kullanılan reaktif monomerler 7
Şekil 2.6. UPE reçinesinde kullanılan diol ve triol örnekleri 8
Şekil 2.7. UPE'nin ftalik anhidrit, maleik anhidrit ve propilen glikolden sentezi 9
Şekil 2.8. UPE reçinesinin kürlenme mekanizması 10
Şekil 4.1. Sabit bir hızda ısıtılan bir poli (etilen) örneğinin tipik termogravimetrik kütle kaybı 20
Şekil 4.2. Birkaç polimerin üst üste bindirilmiş TGA eğrileri 21
Şekil 5.1. Doymamış polyester reçinesi ve katkıların karıştırılması 27
Şekil 5.2. Kürlenmiş saf ve nano silika katkılı reçineler 28
Şekil 5.3. Kürlenmiş UPE/1BN; UPE/3BN; UPE/5BN 29
Şekil 5.4. Kürlenmiş UPE/0,25S/0,25BN; UPE/0,5S/0,5BN; UPE/1,50S/1,50BN; UPE/2,5S/2,5BN 29
Şekil 5.5. Brookfield viskozimetresi 30
Şekil 5.6. Shimadzu Corp. IRaffinity-1S FTIR Spektrometresi 30
Şekil 5.7. Temas açısı ölçüm cihazı 31
Şekil 5.8. Perkin Elmer TGA 4000 31
Şekil 5.9. QUANTA 400F Field Emission SEM 32
Şekil 5.10. Özdirenç ölçüm kiti 32
Şekil 6.1. UPE, UPE/Silika numunelerinin FTIR spektrumları 35
Şekil 6.3. UPE, UPE/Silika/Bor nitrür numunelerinin FTIR spekturumları 36
Şekil 6.4. UPE, UPE/Silika/Bor nitrür numunelerinin FTIR spekturumları 37
Şekil 6.5. Tüm numunelerinin temas açısı ölçüm sonuçları 38
Şekil 6.6. UPE, UPE/Silika numunelerinin TGA grafiği 40
Şekil 6.7. UPE, UPE/Silika/Bor nitrür numunelerinin TGA grafiği 40
Şekil 6.8. UPE, UPE/Silika numunelerinin SEM mikrografları 42
Şekil 6.9. UPE, UPE/Silika/Bor nitrür numunelerinin SEM mikrografları 43
Şekil 6.10. UPE, UPE/Silika numunelerinin % ısıl iletkenlik değişim oranları 45
Şekil 6.11. UPE, UPE/Silika/Bor nitrür numunelerinin % ısıl iletkenlik değişim oranları 45
Şekil 6.12. Elektriksel hacim direnci % değişim grafiği 47

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 5.1. Doymamış polyester reçinesi özellikleri 25
Tablo 5.2. Numune kodları ve ağırlıkça karışım oranları 26
Tablo 6.1. Viskozite ve % katı madde miktarı sonuçları 33
Tablo 6.2. TGA ölçüm sonuçları 39
Tablo 6.3. Isıl iletkenlik ölçümü sonuçları 44
Tablo 6.4. Elektriksel hacim direnci ölçüm sonuçları 46

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AC : Alternative Current (Alternatif Akım)
DC : Direct Current (Direkt Akım)
E_b : Breakdown Strength (Kırılma Mukavemeti)
K : Kelvin
K_c : Thermal Conductivity Constant (Isıl İletkenlik Sabiti)
m : Metre
nm : Nanometre
T : Sıcaklık, (ºC)
T_{d5} : Bozunmanın başladığı sıcaklık, (ºC)
T_{max} : Bozunma hızının max olduğu sıcaklık, (ºC)
W : Watt
Ω : Ohm

Kısaltmalar

Al_2O_3 : Alümina
$Al(OH)_3$: Alüminyum Hidroksit
AlN : Alüminyum Nitrür
ASTM : American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Malzeme Kurumu)
$BaTiO_3$: Baryum Titanat
BDDMA : 1,4-Bütandiol Dimetakrilat
BeO : Berilyum Oksit
BN : Nano Hekzagonal Bor Nitrür
CO : Karbon Monoksit
FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi)
GO : Grafen Oksit
HPPA : Hyperbranched Polyphosphate Acrylate (Hiperdallı Polifosfat Akrilat)
IEC : International Electrotechnical Commission (Uluslararası Elektroteknik Komisyonu)
PHRR : Peak Heat Release Rate (Isı Yayma Oranı Piki)
S : Nano Silika
SCA : Silane Coupling Agent (Silan Birleştirme Maddesi)
SEM : Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskopisi)
Si_3N_4 : Silikon Nitrür
SiO_2 : Silika
TGA : Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
TG-IR-MS : Thermogravimetric Analysis/Infrared Spectroscopy/Mass Spectroscopy (Termogravimetrik Analiz/Kızılötesi Spektroskopi/Kütle Spektroskopisi)
THR : Total Heat Release Rate (Toplam Isı Salım Hızı)
UPE : Unsaturated Polyester Resin (Doymamış Polyester Reçinesi)

DOYMAMIŞ POLİESTER REÇİNESİNİN BAZI NANOPARTİKÜLLERLE MODİFİKASYONUNUN İNCELENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Nanopatiküllerle güçlendirilmiş doymamış polyester (UPE), saf polimerin kendisinden daha iyi özellikler gösterir. Nano ya da inorganik dolgu maddeleri, ısıl, elektriksel, mekanik ve fiziksel özellikleri iyileştirmek için polimerik matriste kullanılmaktadır. Bu çalışmada UPE reçinesi silika (S), bor nitrür (BN) ve silika/bor nitrür hibrit (UPE/S/BN) nanopartikülleri ile farklı oranlarda modifiye edilmiştir. Polimer kompozitlerinin ısıl özellikleri iyileşirken elektriksel olarak yalıtkan kalması amaçlanmıştır. Karakterizasyon testleri ile ısıl, fiziksel, elektriksel ve yapı özellikleri incelenmiştir. Bunun için numunelere viskozite ve katı madde miktarı ölçümü, termogravimetrik analiz (TGA), Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, temas açısı ölçümü, ısıl iletkenlik katsayısı ve elektriksel hacim direnci ölçüm testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre eklenen katkı miktarı arttıkça viskozite ve katı madde miktarında artış gözlenmiştir. FTIR spekturumlarında silika ve bor nitrüre karşılık gelen bantların, UPE reçinesindeki fonksiyonel grupların bantlarıyla çakışması nedeniyle yeni bir bant oluşumu gözlemlenmemiştir. Temas açısı ölçümü de viskozite ölçüm değerleri gibi silikanın hidrofilik yapısının reçineye etkisini doğrulamıştır. SEM analizinde, UPE numunesi pürüzsüz görünüm sergilerken, katkı içeren tüm numuneler faz ayrımı ve genel olarak heterojen bir dağılım sergilemiştir. Isıl iletkenlik katsayısı ölçümlerinde, katkı oranının artması ile nanokompozitlerin ısıl iletkenliğinde artış gözlenmiştir. TGA sonuçlarında silika ve bor nitrür katkısının varlığı reçinenin ısıl kararlılığını artırmıştır. Elektriksel hacim direnci, malzemenin elektrik yalıtkanlığının bir ölçüsüdür. Elektriksel hacim direnci en yüksek numune ağ. % 3 silika içeren UPE reçinesidir. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde silika ve bor nitrür katkısının, UPE reçinesindeki varlığının, belirli oranlardaki kullanımının reçine özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Bor Nitrür, Doymamış Polyester Reçinesi, Isıl Kararlılık**,** Nanopartikül, Silika.

INVESTIGATION AND CHARACTERIZATION OF THE MODIFICATION OF UNSATURATED POLYESTER RESIN WITH SOME NANOPARTICLES

ABSTRACT

Unsaturated polyester (UPE) reinforced with nanoparticles shows better properties than the pure polymer itself. Nano inorganic fillers are used in polymeric matrix to improve thermal, electrical, mechanical, and physical properties. In this study, UPE resin was modified with silica (S), boron nitride (BN) and silica/boron nitride hybrid (UPE/S/BN) nanoparticles at different rates. The polymer composites are intended to remain electrically insulating while improving their thermal properties. Thermal, physical, electrical, and structural properties were investigated by characterization tests. For this purpose, viscosity, and solids content measurement, thermo gravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, contact angle measurement, thermal conductivity coefficient and electrical volume resistance measurement tests were performed on the samples. According to the results obtained, as the amount of additive added increased, an increase was observed in the viscosity and the amount of solids. No new band formation was observed in the FTIR spectra because the bands corresponding to silica and boron nitride overlapped with the bands of the functional groups in the UPE resin. The contact angle measurement also confirmed the effect of the hydrophilic structure of the silica on the resin, as well as the viscosity measurement values. In SEM analysis, the UPE sample showed a smooth appearance, while all samples containing additives showed phase separation and an overall heterogeneous distribution. In the thermal conductivity coefficient measurements, an increase in the thermal conductivity of the nanocomposites was observed with the increase in the additive ratio. The presence of silica and boron nitride additives in TGA results increased the thermal stability of the resin. The electrical volume resistivity is a measure of the electrical conductivity of the material. The sample with the highest electrical volume resistance is 3 wt. % silica containing UPE resin. When all the results were evaluated, it was observed that the presence of silica and boron nitride additives in the unsaturated polyester resin and the use of certain ratios improved the resin properties.

Keywords: Boron Nitride, Unsaturated Polyester Resin, Thermal Stability, Nanoparticle, Silica.

1. GİRİŞ

Son birkaç yılda polimer nanokompozitler, mekanik, elektriksel ve optik özelliklerini kontrol etme yetenekleri nedeniyle birçok araştırmacının ilgi odağı haline gelmiştir. Bu yeni malzeme sınıfı optik entegre devreler, otomobiller, ilaç dağıtımı, sensörler, enjeksiyonla kalıplanmış ürünler, membranlar, yapıştırıcılar, kaplamalar, yangın geciktiriciler, tıbbi cihazlar, havacılık, paketleme malzemeleri, tüketim malları vb. gibi birçok uygulamada önemli bir aday haline gelmiştir. Nanopatiküllerle güçlendirilmiş doymamış polyester (unsaturated polyester-UPE), saf polimerin kendisinden daha iyi özellikler gösterir. UPE reçineler, oldukça viskoz sıvı polimerdir. Bu tip polimerlerde, onları sertleştirecek doymamışlığın varlığından dolayı müteakip çapraz bağlanma mümkündür. Bu nedenle reçinenin farklı takviyeler, dolgu maddeleri ile karıştırılması ve serbest radikal başlatıcılar ile kürlenmesi ile farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip çok çeşitli termoset ürünler üretilebilir. Bu kompozitler alev geciktirici içeren malzemelerde, deniz inşaatlarında, su borularında, açık deniz uygulamalarında, bina yapımında, kimyasal kaplarda, otomotivde vb. alanlarda kullanılmıştır (Rahman ve diğ., 2019).

Nano inorganik dolgu maddeleri, ısıl, elektriksel, mekanik ve fiziksel özellikleri iyileştirmek için polimerik matriste kullanılmaktadır. Polimer nanokompozitlerin diğer polimer mikro kompozitlere kıyasla daha iyi elektriksel özellikler sergilediği birçok araştırmacı tarafından rapor edilmektedir. Küçük nano parçacıklar genel olarak iyi hidrofobik özelliğe sahiptir. Bu, partikülün reçine ile kolayca bir bağ oluşturmasını sağlar. Bu nedenle, daha küçük bir parçacık tarafından yüzey modifikasyonu, daha büyük boyutlu nano parçacıklardan daha iyidir. Nano dolgunun polyester ve polyesterimid sisteminde yüzde bir dağılımı mekanik, elektriksel ve bariyer özelliklerini iyileştirir. Poliakrilamid-silika kompozitleri üzerinde yapılan çalışmalar, dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybının saf polimerden daha küçük olduğunu kaydetmiştir. Ancak günümüzde, UPE reçinesinin düşük fiyatı ve kolay bulunabilirliği nedeniyle, epoksi reçinesine göre bir avantaja sahiptir. Bu nedenle UPE reçinesinin kompozitleri üzerine birçok araştırma yapılmıştır (Sharma ve diğ., 2012).

Termoset polimer malzemeler iyi elektriksel yalıtım özelliklerinden dolayı çeşitli uygulamalarda kullanılırken bununla birlikte içsel ısıl iletkenlikleri düşüktür. Bu tür

malzemelerin ısıl iletkenliğini arttırmaya yönelik bir yaklaşım, ısıl olarak iletken, ancak elektriksel olarak yalıtkan dolgu maddeleri eklemektir. En yaygın olarak alümina (Al_2O_3), silika (SiO_2), berilyum oksit (BeO), grafen oksit (GO), alüminyum nitrür (AlN), silikon nitrür (Si_3N_4), baryum titanat ($BaTiO_3$), bor nitrür (BN) olmak üzere farklı dolgu türleri düşünülmüştür. BN'nin, ısıl iletkenliği, elektrik/dielektrik özellikleri, ısıl kararlılığı, oksidasyon direnci, toksisitesi ve maliyeti açısından önerilen katkılar içinde en iyi eşleşmeyi sağladığı bildirilmiştir (Donnay ve diğ., 2015). Nanoteknoloji, yalnızca daha iyi mekanik, ısıl ve bariyer özellikleri göstermekle kalmayan, aynı zamanda daha iyi dielektrik özellikleri de sergileyen yeni gelişmiş dielektriklerin geliştirilmesini mümkün kılar (Gornicka ve diğ., 2007).

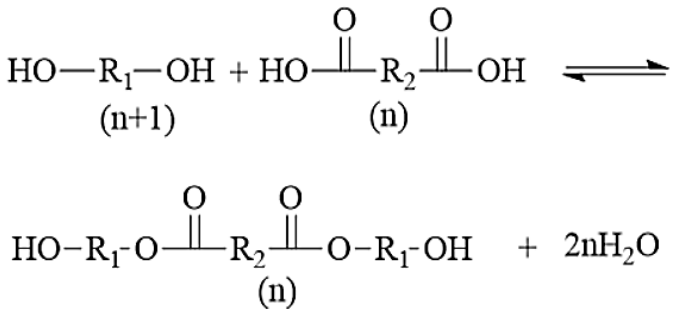
Bu çalışmada UPE reçinesi silika, bor nitrür ve silika/bor nitrür hibrit nanopartikülleri ile modifiye edilmiştir. Polimer kompozitlerinin ısıl özellikleri iyileşirken elektriksel olarak yalıtkan kalması amaçlanmıştır. Karakterizasyon testleri ile ısıl, fiziksel, elektriksel ve yapı özellikleri incelenmiştir. Yapılan literatür araştırması sonucu UPE reçinesine silika ile birlikte bor nitrür nanopartikülünün dahil edildiği çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu şekilde kullanımı ile dünyanın en büyük rezervlerine sahip olduğumuz bor bileşiklerinin, polimerik kompozitler içerisinde yeni kullanım alanı sağlanması hedeflenmiştir.

Tez çalışması altı bölümden oluşmaktadır. Tezin giriş kısmında, doymamış polyester reçinesinin nanopartiküller ile modifikasyonunun amacına değinilmiştir. 2. Bölümde, doymamış polyester reçinesi ve katkılar hakkında genel bilgiler verilmiştir. 3. bölümde literatür araştırması sonucu bulunan, katkı olarak silika ve bor nitrür nanopartiküllerinin kullanıldığı çalışmalar özetlenmiştir. Bölüm 4'te nanopartikül katkısının reçinenin ısıl, fiziksel elektriksel ve yapı özelliklerinin karakterizasyonu için kullanılan yöntemler araştırılmış ve özetlenmiştir. Bölüm 5'te tez çalışması kapsamında kullanılan malzemeler, örneklerin hazırlanması ve kullanılan karakterizasyon testleri sunulmuştur. Bölüm 6'da tez çalışmasında hazırlanan örneklere yapılan test bulgularına yer verilmiş ve bulgular karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Son bölümde ise yapılan tez çalışmasının sonuçları derlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

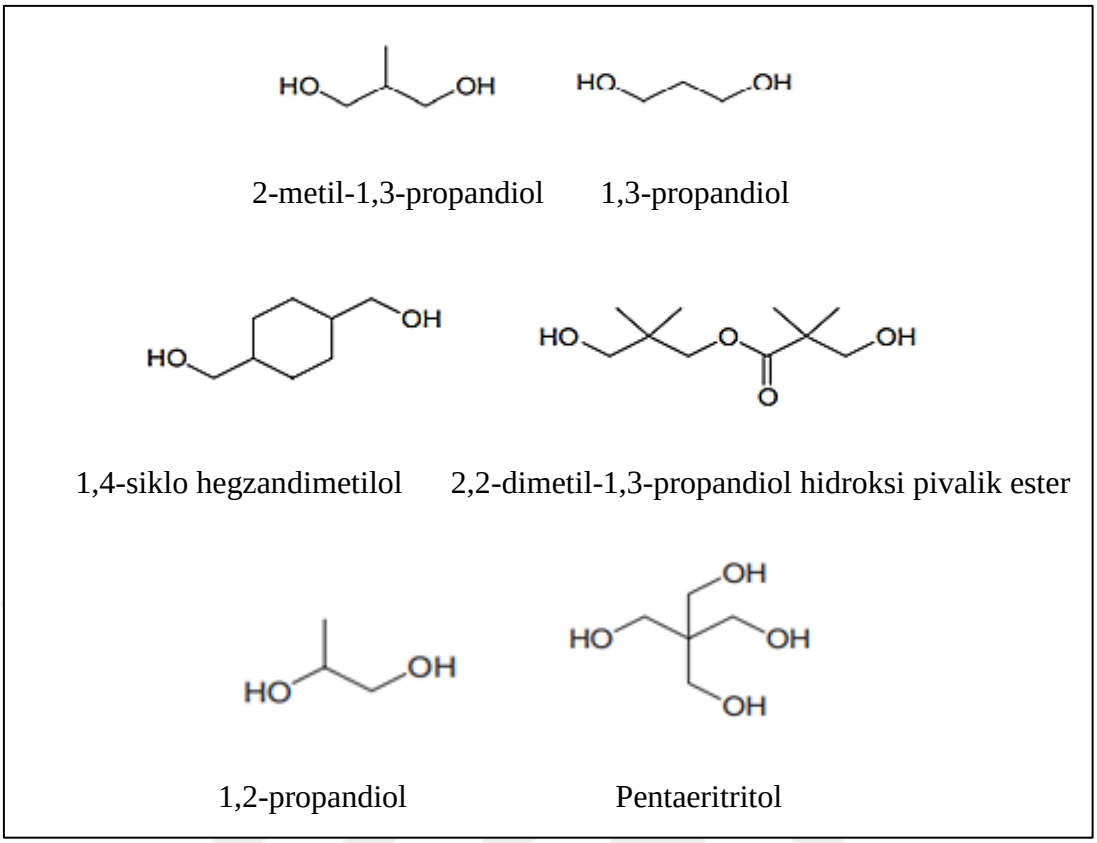
2.1. Polyester Reçineler

Polyester reçineler, çok işlevli asitler ve polialkollerden oluşur. Bu bileşikler, suyun oluşumu ile daha yüksek sıcaklıklarda ester bağları oluşturur (Şekil 2.1). Polyester reçineler, omurganın karbon-karbon çift bağları içerip içermediğine bağlı olarak doymuş ve doymamış polyester (UPE) olarak sınıflandırılabilirler (Gastine, 1996). Bu polikondenzasyon tepkimesinin kimyasal dengesi elverişsizdir. Dengeyi sağa kaydırarak suyun tepkime karışımından sürekli olarak çıkarılması önemlidir. Bu tepkimenin sıcaklığı normalde 200 ile 260 °C arasındadır ve seçim, kullanılan hammaddelerin kararlılığına bağlıdır. Bu doğrudan esterleşme tepkimesi, doymuş polyester reçineleri için en çok kullanılan kimyadır. Reaktanların tipini ve moleküler oranını değiştirerek, polimerin moleküler ağırlığı ve yapısı ve fonksiyonel uç grupların tipi ve sayısı değiştirilebilir. Asit fonksiyonel ham maddelerin fazlalığı, asit fonksiyonel bir polimer verir. Çok işlevli alkollerin fazlalığı, hidroksil uç grupları olan bir polimer verir. Dallanma isteniyorsa çok işlevli hammaddeler kullanılır. Çoğunlukla üç veya dört işlevli polihidroksil bileşikleri kullanılır. Pratikte, polimer molekülünü tasarlamak için çok çeşitli ham maddeler mevcuttur (Keurentjes ve Meyer, 2005).

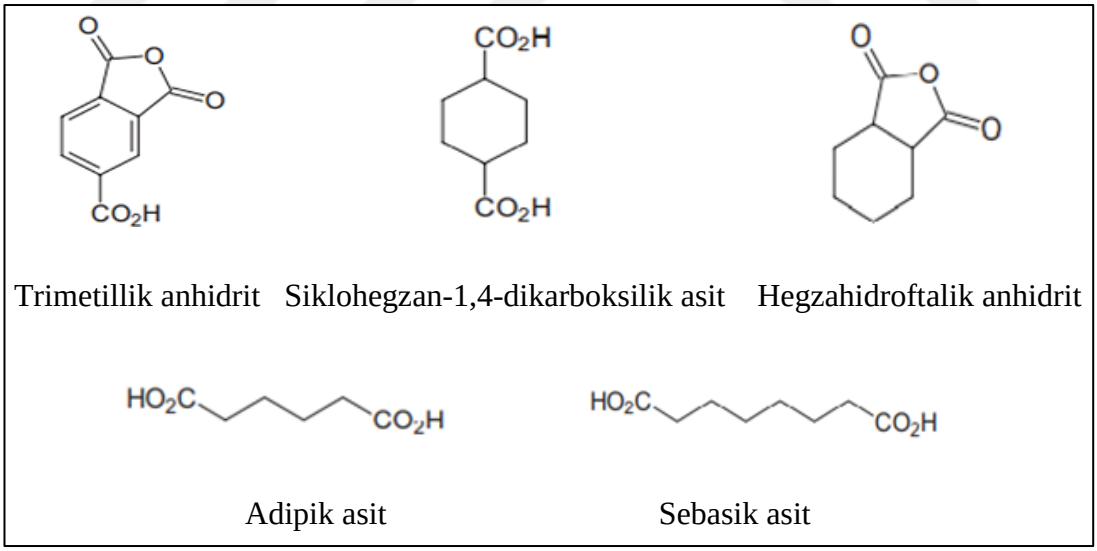


Şekil 2.1. OH-polyester reçinelerin genel esterifikasyon reaksiyonu (Keurentjes ve Meyer, 2005)

Şekil 2.2 ve 2.3'te sırasıyla polyester reçinelerde en sık kullanılan poliol ve poliasit monomerleri verilmiştir.



Şekil 2.2. Polyester reçinelerde kullanılan poliol monomerleri (Keurentjes ve Meyer, 2005)



Şekil 2.3. Polyester reçinelerde kullanılan poliasit monomerleri (Keurentjes ve Meyer, 2005)

2.2. Doymamış Polyester (UPE) Reçineler

Doymamış polyester (UPE) reçineleri, doymamış asitlerin veya anhidritlerin ve diasitli/diasitsiz diollerin kondenzasyon ürünleridir. Bu tip polyesterlerde bulunan doymamışlık, çapraz bağlanma için bir alan sağlar. Bu reçineler, çeşitli dolgu maddeleri, takviyeler ile birleştirilir ve diasitlerin, diollerin, çapraz bağlama maddelerinin, başlatıcıların ve diğer katkı maddelerinin seçimine bağlı olarak çok çeşitli kimyasal ve mekanik özelliklere sahip termoset ürünler elde etmek için serbest radikal başlatıcılar kullanılarak kürlenir. Nihai termoset ürünün özelliklerinde nispeten düşük maliyetle ilişkili bu çok yönlülük, geniş uygulama yelpazesi için önemli bir matris malzemesi olarak bu reçinelere olan ilgiyi arttırmıştır (Dholakiya, 2012).

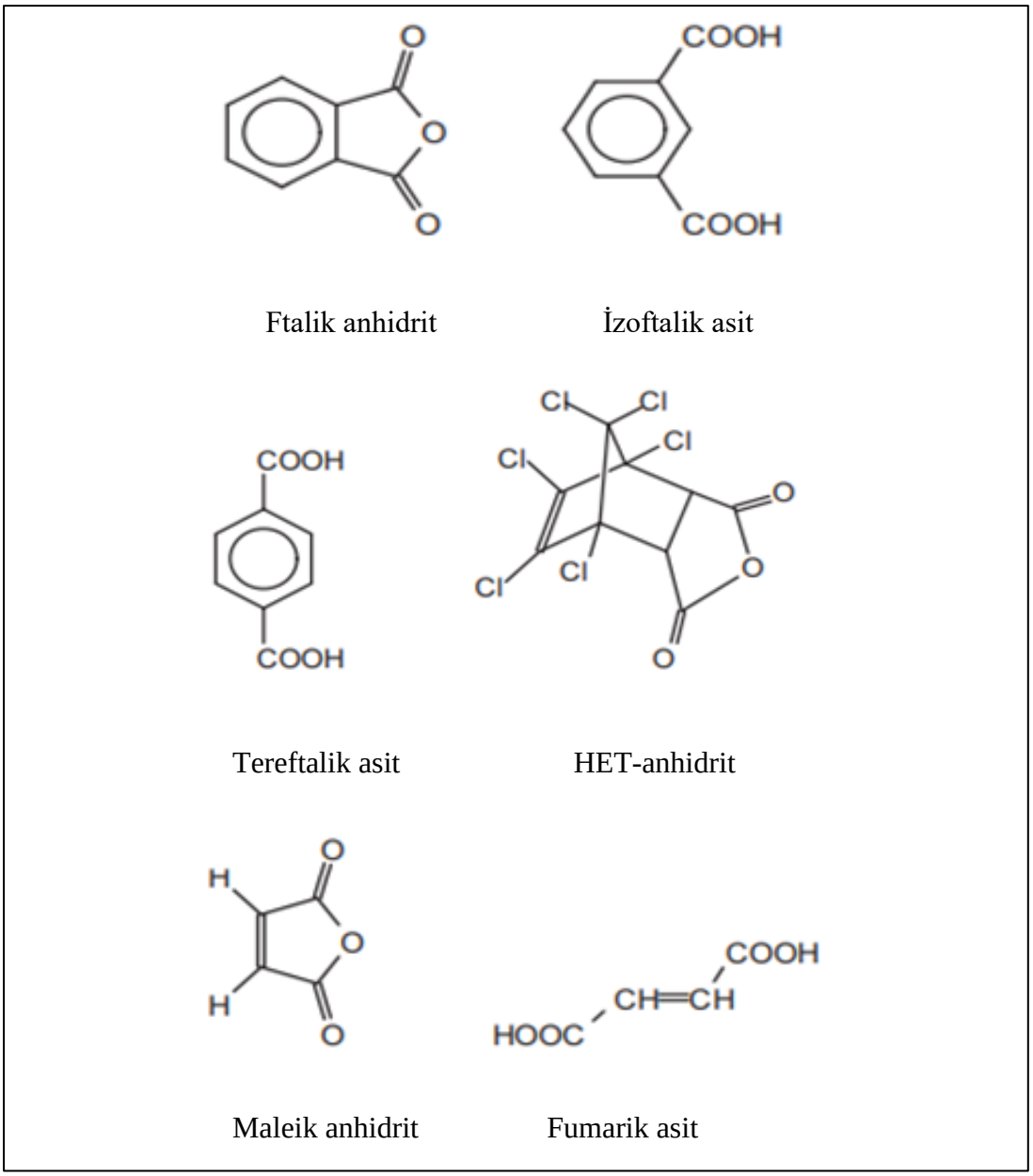
UPE reçineleri büyük ticari öneme sahiptir ve UPE'ye olan ilgi, düşük maliyetli ve kolay işlenmelerinden kaynaklanmaktadır. Doymamış bağın polimer omurgasına dahil edilmesi, reçinenin daha sonra geliştirilmiş fiziko-kimyasal özelliklere sahip polimerik malzemelerle kürlenmesini mümkün kılar (Banu ve Radhaskrishnan, 2004).

1940'ların başında üretilen prototip reçineler, ilk kompozit plastikleri üretmek için cam elyaf takviyeleri ile kullanılmıştır. Bu malzemenin yüksek dayanımı ve radyo geçirgenliği, İkinci Dünya Savaşı'nın sonlarına doğru büyük miktarlarda kullanılan anten kaportası kapaklarındaki rolünü genişletmiştir. Reçineler için pazarlar hızla genişlemiş, 2002 yılına gelindiğinde, doymamış polyester reçinelerinin küresel üretimi 1.900.000 tonu aşmıştır ve ABD 780.000 tonun üzerinde en büyük pazardır (Nowark ve diğ., 1982).

2.2.1. Doymamış Polyester Reçinelerinde Monomer Seçimi ve Örnekleri

Doymamış polyester reçine özellikleri, çok çeşitli monomer bileşiği olduğundan, bileşenlerin seçiminden geniş ölçüde etkilenebilir. Adipik asit, sebasik asit gibi uzun zincirli alifatik asitler genellikle esnekliği geliştirmek ve darbe özelliklerini geliştirmek için kullanılır. Maleik asidin geometrik izomeri olan fumarik asit, ısıl veya korozyon performansını en üst düzeye çıkarmak için seçilir.

Tetrahidroftalik anhidrit, esnekliği artırmak ve kaplama veya astar uygulamalarına yönelik polyester reçinelerine faydalı havada kurutma özellikleri kazandırmak için kullanılabilir. Doymamış polyester reçinesinde kullanılan asitler ve anhidritler Şekil 2.4'te gösterilmiştir (Fink, 2013).

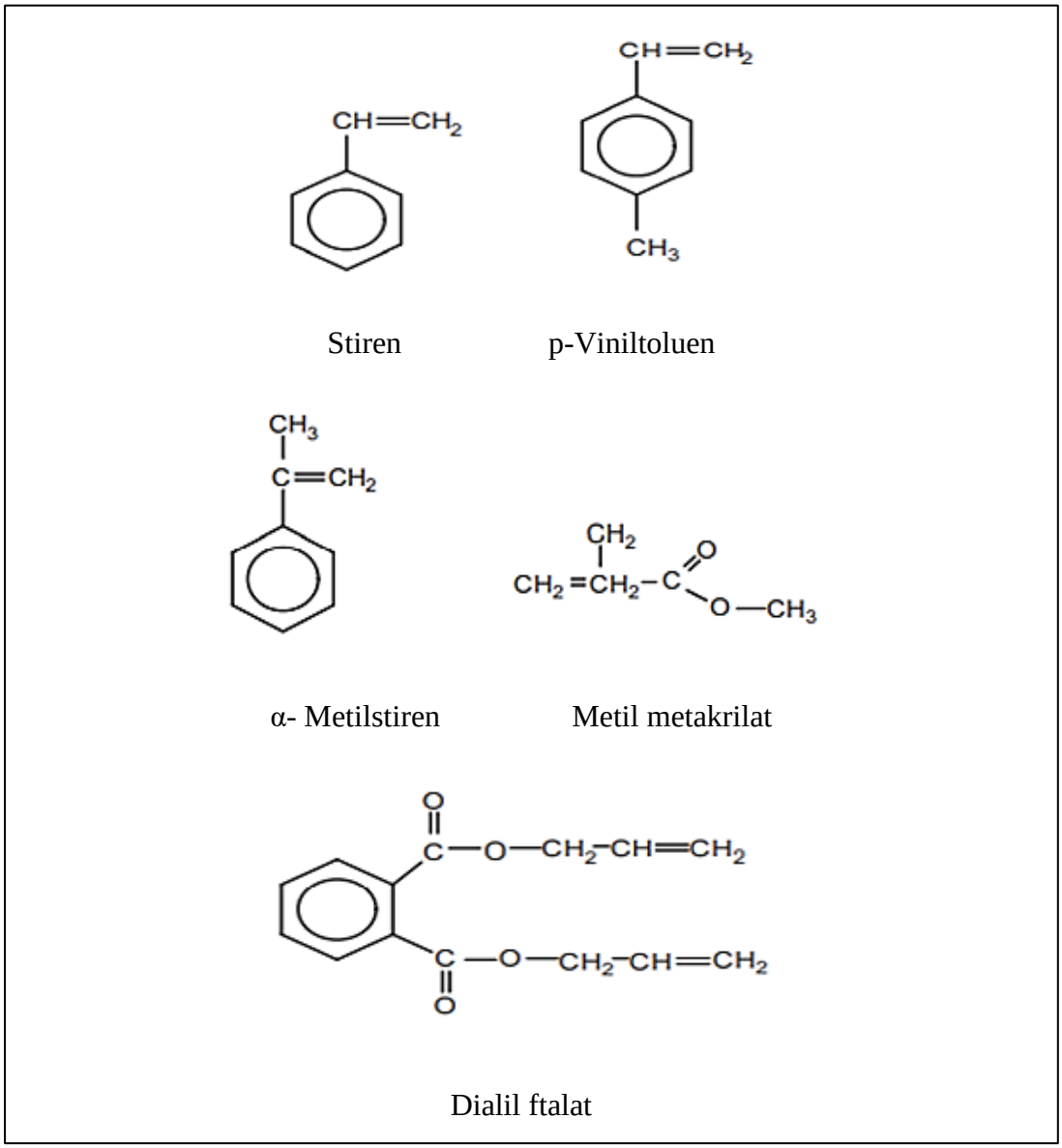


Şekil 2.4. UPE reçinesinde kullanılan asitler ve anhidritler (Fink, 2013)

UPE reçinesinin üretiminde, reaktif seyrelticiler, genellikle stiren, polyesterin viskozitesini azaltmak ve bir çapraz bağlama maddesi olarak işlev görmek için kullanılır. UPE reçinesi, serbest radikal başlatıcılarla omurganın doymamış kısmından çapraz bağlanabilir (Erdem, 2007; Gastine, 1996; Gündüz, 1996).

Vinil toluen, ısıl iyileştirmeler için seçici kalıplama bileşimlerinde reaktif monomer olarak kullanılır. Polimerizasyon sırasında düşük viskozite ve düşük uçuculuğun yanı sıra (%1-3), polyesterlerle uyumluluğu nedeniyle, BDDMA'da (1,4-bütandiol dimetakrilat) reaktif monomer (çapraz bağlayıcı) olarak stirenin yerini alabilir.

BDDMA seçimi, stiren ile üretilen reçinelere eşdeğer veya daha iyi özelliklere sahip reçineler üretimini sağlar (Dantras ve diğ., 2013). Şekil 2.5'te, UPE reçinesinde kullanılan reaktif monomerler örnekleri gösterilmiştir.

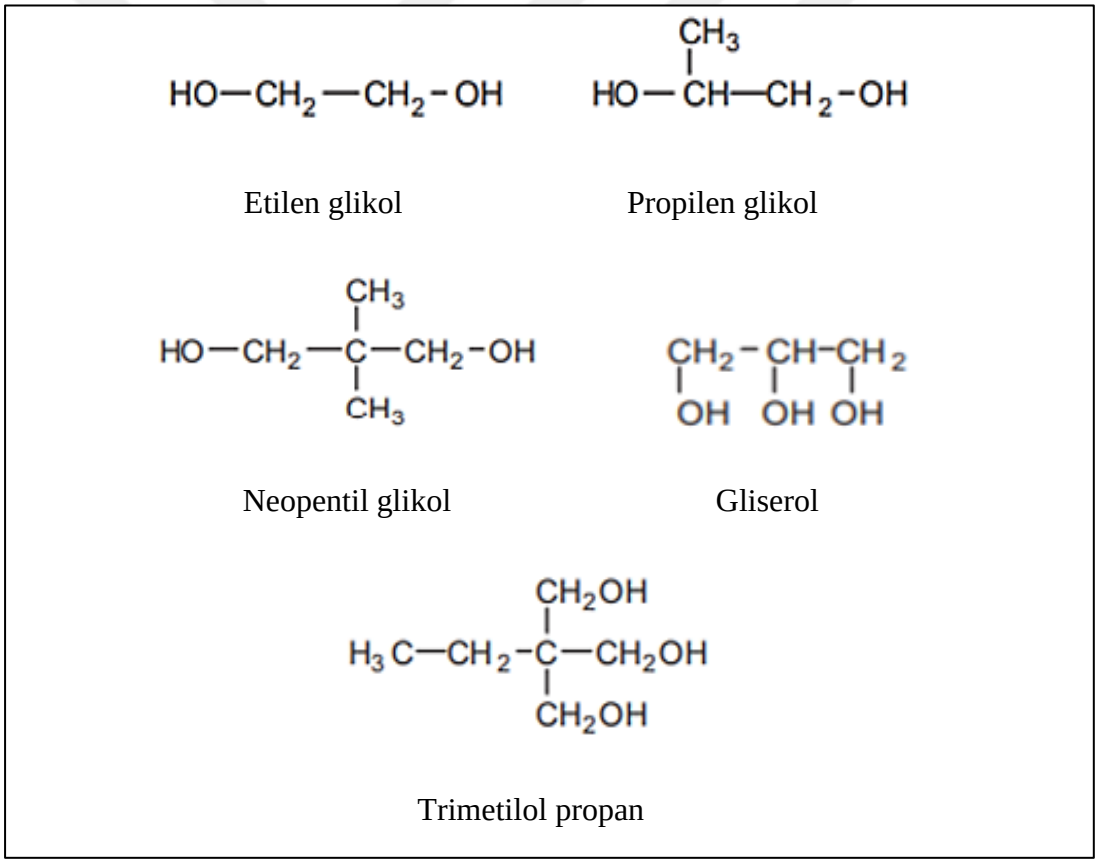


Şekil 2.5. UPE reçinesinde kullanılan reaktif monomerler (Fink, 2013)

Ticari UPE'nin önemli bir avantajı, çapraz bağ yoğunluğunun kontrol edilebilir olmasıdır. Çapraz bağ yoğunluğunu azaltmak için karışımın maleik anhidrit içeriği azaltılır (Erdem, 2007).

Çapraz bağ yoğunluğu, maleik anhidrit beslemesinin miktarı ile artar. Sertlik, polyesterdeki maleik anhidrit içeriği ile kontrol edilebilir. Camsı geçiş sıcaklığı, çapraz bağlanma yoğunluğunun artmasıyla da artar. Ester bağları daha kararlı olduğundan hidrolize karşı direnç artar. Hidrolitik dirençli malzemeler için neopentil glikol, sikloheksandiol veya hidrojene bisfenol A gibi hacimli alkol molekülleri kullanılır (Nowark ve diğ., 1982; Fink, 2013).

Şekil 2.6'da UPE reçinesinde kullanılan diol ve triol örnekleri gösterilmiştir.

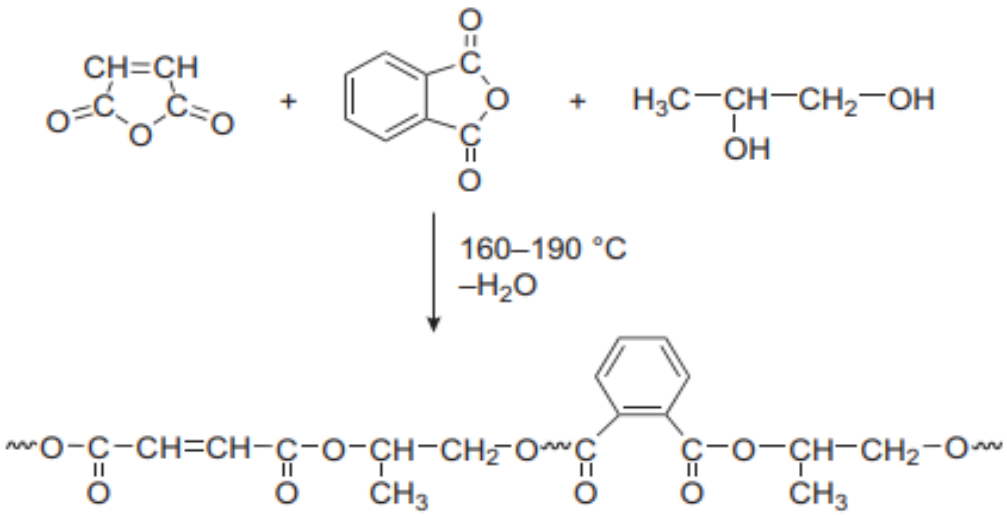


Şekil 2.6. UPE reçinesinde kullanılan diol ve triol örnekleri (Fink, 2013)

2.2.2. Doymamış Polyester Reçinelerinin Sentezi ve Çapraz Bağlanma Mekanizması

UPE reçinesi, polyester ve bir reaktif seyreltici olmak üzere iki ana bileşene sahiptir. Çoğu ticari reçine için seyreltici stiren monomerdir, ancak metil stiren ve alkil metakrilat monomerleri gibi diğer vinil monomerlerini kullanmak da mümkündür. Bu seyreltiçiler, sistem için iki hayati role hizmet eder. Reçinelerin işlenebilmesi için viskoziteyi düşürürler ve polyesterdeki çift bağlarla çapraz bağlanırlar (Scheirs ve Long, 2005; Odian, 2004).

UPE'lerin en önemli iki özelliği, seyreltici monomer ile radikal çapraz bağlanma için aktif bölgeler ve seyreltici monomerde gerekli çözünürlüğü sağlayan molekülün geri kalanının rastgele, düşük moleküler ağırlıklı, düzensiz doğasıdır. Tipik olarak, bir dihidroksi bileşiği veya dihidroksi bileşiklerinin karışımları, esterleştirme işlemi sırasında üretilen suyu çıkarmak için maleik anhidrit ile ve/veya aromatik veya alifatik dikarboksilik asitler gibi diğer dikarboksilik asitlerle birlikte yüksek sıcaklıkta işleme tabi tutulur. Bu esterleşme tepkimesi çeşitli katalizörler katalize edinilebilir. UPE reçinesine örnek sentez Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



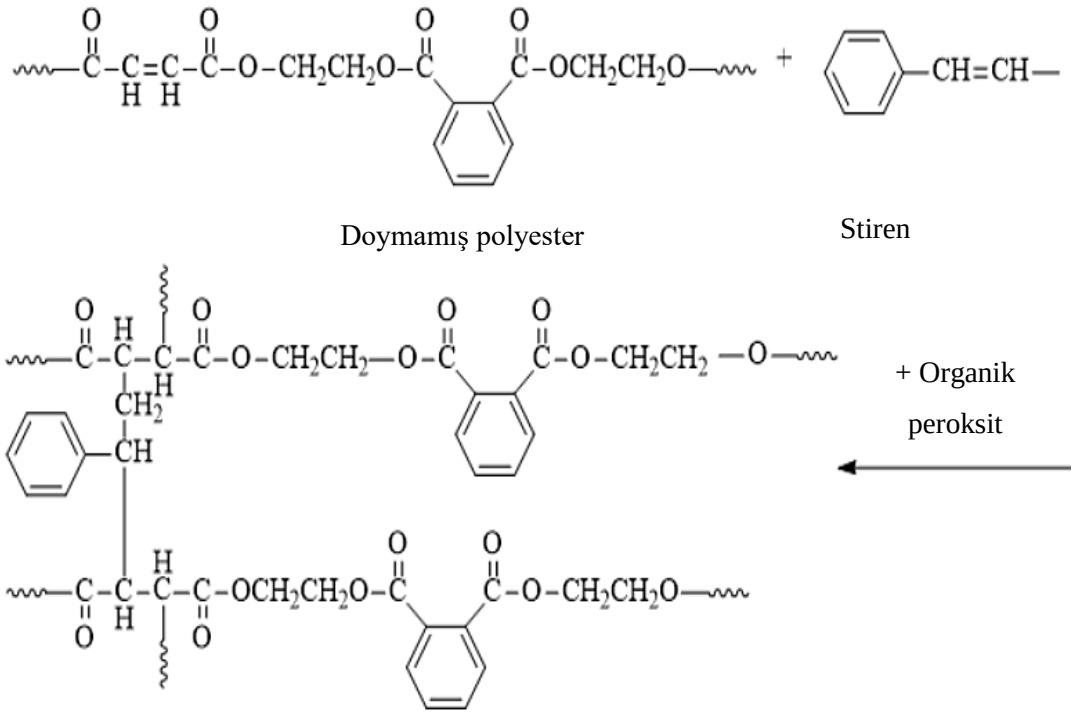
Şekil 2.7. UPE'nin ftalik anhidrit, maleik anhidrit ve propilen glikolden sentezi (Jones, 2017)

UPE'lerin çapraz bağlanması, kopolimerizasyon ile gerçekleştirilir Düşük moleküler ağırlıklı doymamış polyester (prepolimer) ve radikal başlatıcı bir monomer içinde

çözülür, karışım dökülür, püskürtülür veya istenen nihai ürün şeklinde başka bir şekilde şekillendirilir ve daha sonra ısıtılarak bir termoset malzeme haline dönüştürülür. Çapraz bağlanmış ürünün mekanik özellikleri, polyester zincirler arasındaki ortalama çapraz bağ sayısına (çapraz bağ yoğunluğu) ve çapraz bağların ortalama uzunluğuna bağlıdır. Çapraz bağ yoğunluğu, ön polimerin sentezlenmesinde kullanılan doymuş ve doymamış asitlerin nispi miktarlarına bağlıdır. Çapraz bağların ortalama uzunluğu, yalnızca ön polimer ve monomerin nispi miktarlarına değil, aynı zamanda iki çift bağın kopolimerizasyon davranışına da bağlıdır (Jones, 2017).

Polimerizasyon mekanizması, çift bağlar boyunca serbest radikal eklenmesini içerir, dolayısıyla hiçbir uçucu yan ürün gelişmez. Bu, kürleme sırasında elektriksel özellikleri bozan su veya diğer yan ürünlerin üretildiği, kondenzasyon polimerizasyonuna göre belirgin bir avantajdır. Serbest radikal oluşumu, ısıl enerji, ultraviyole ışık veya kimyasallar, özellikle organik peroksitler tarafından başlatılabilir (Licari, 2003).

UPE reçinesinin kürlenme mekanizması Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. UPE reçinesinin kürlenme mekanizması (Licari, 2003)

2.2.3. Özel Katkılar

2.2.3.1. İnhibitörler

Doymamış bir polyester reçinesindeki çift bağlar, depolama aşamasında safsızlıklardan veya ortam sıcaklığından çok kolay etkilenir. Ortam depolama sıcaklığı ne kadar yüksekse veya depolama süresi ne kadar uzun olursa, kendiliğinden polimerleşme tehlikesi o kadar fazladır. Bu şekilde reçinede istenmeyen bir jelleşme meydana gelir ve bu reçineyi kullanılamaz hale getirir. Reçinenin işlenebilirliğinin bozulması nedeniyle parasal bir kayıp meydana gelir. İnhibitörler ve geciktiriciler arasında bir fark vardır. İnhibitörler polimerizasyonu tamamen durdururken, geciktiriciler polimerizasyon hızını yavaşlatır. İnhibitörler polimerizasyon özelliklerini etkiler.

İki şekilde hareket ederler:

1. saklama süresinin arttırılması,

2. kürleme sırasında ekzotermik pikin azaltılması.

Yaygın olarak kullanılan inhibitörler hidrokinon ve t-bütil katekoldur. Saklama süresini uzatmak ve raf ömrünü uzatmak için inhibitörler kullanılmaktadır. Bazen iki veya daha fazla inhibitör kombinasyonu kullanılabilir. Çünkü bazı inhibitör türleri depolama süresine daha spesifik olarak etki eder ve diğerleri raf ömrünü etkiler. Doymamış bir polyester reçinesinin saklama süresi, inhibitör miktarı ile artar. Yüksek sıcaklıklarda depolama olası raf ömrünü azaltır. Öte yandan, yüksek dozda inhibitör reçinenin sertleşmesini olumsuz yönde etkiler. Yüksek dozda inhibitör varlığında daha yüksek miktarlarda radikal başlatıcı gereklidir. Kürleme sırasında ekzotermik tepe azalır. Bu, monomer dönüşümünün derecesini etkiler. En uygun özelliklere sahip olmak için yüksek derecede bir dönüşüm gereklidir. Ayrıca, inhibitörün katkı maddesi miktarı aşırı ise, kürlenmiş vinilester reçinesinin veya kürlenmiş UPE reçinesinin rengi koyulaşır, dolayısıyla görünümü istenmeyen şekilde bozulur. Alternatif olarak reçine, ön polimerizasyon tepkimelerini azaltmak için nakliye veya genel depolama sırasında bir dondurucuda saklanabilir. Bununla birlikte, bu yöntemi gerçekleştirmenin maliyetleri yüksektir ve ürünün fiyatını istenmeyen bir şekilde arttırır (Fink, 2013).

2.2.3.2. Dolgu Maddeleri

Dolgu maddelerinin örnekleri arasında kalsiyum karbonat tozu, kil, alümina tozu, silis kumu tozu, talk, baryum sülfat, silika tozu, cam tozu, cam boncuklar, mika, alüminyum hidroksit, selüloz ipliği, silis kumu, nehir kumu, beyaz mermer, mermer hurdası bulunur. Cam tozu, alüminyum hidroksit ve baryum sülfat durumunda, yarı saydamlık kürleme sırasında verilir. Dolgu maddeleri maliyeti düşürür ve kürlenen malzemelerin bazı mekanik özelliklerini değiştirir (Fink, 2013).

Polimerik matriste elektriksel, ısıl ve fiziksel özellikleri iyileştirmek için nano inorganik dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Polimer nanokompozitlerin diğer polimer mikro kompozitlere kıyasla daha iyi elektriksel özellikler sergilediği birçok araştırmacı tarafından rapor edilmektedir. 20 nm nano silikanın 100 nm silika kompozitlere göre iyi dielektrik özellikler gösterdiği raporlanmıştır. Genelde, küçük nano parçacıklar iyi hidrofobik özelliğe sahiptir. Bu, partikülün reçine ile kolayca bir bağ oluşturmasını sağlar. Bu nedenle, daha küçük bir parçacık tarafından yüzey modifikasyonu, daha büyük boyutlu nano parçacıklardan daha iyidir (Sharma ve diğ., 2012).

2.2.3.2.1. Nano Silika

Polimerlerde en çok kullanılan nano oksitler nanometrik parçacıklar halinde silika (SiO_2), alümina (Al_2O_3) ve titanyadır (TiO_2). Bu partiküller, küçük boyutlar (7 ila 40 nm çap aralığında), yüksek spesifik yüzey alanları (50 ila 380 m^2/g arasında) ve genellikle küresel gözeneksiz yapılar ile karakterize edilir. İnce partikül oksitlerin elde edilmesini sağlayan proses, yüksek sıcaklık hidrolizinden oluşur. Nano silika partikülleri, yüksek sıcaklıklarda meydana gelen silikon tetraklorürün hidrolizi ile üretilir. Bu şekilde hazırlanan oksitlere füme oksitler denir (Rallini ve Kenny, 2017).

Nanometrik oksitleri üretmeye yönelik diğer teknikler, sol-jel teknikleri veya çökeltme yöntemleridir; bu teknikler ayrıca nanometrik gözenekli parçacıkların elde edilmesini sağlar. Nano silikanın su ve diğer sıvı ortamlarındaki dağılımı, nanoparçacıkların yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplara bağlıdır. Değiştirilmemiş füme silika, tipik olarak, üretim sırasında moleküler suyun siloksanlar ile reaksiyonu ile oluşturulan silanol grupları sergiler. Silanollerde –OH gruplarının bulunması silikayı hidrofilik

yapar. Hidrofilik partiküller kullanmanın ana dezavantajı, –OH gruplarının iki komşu partikül arasında güçlü agrega (agglomeration-topaklanma) oluşumuna yol açan hidrojen bağları oluşturmasıdır. Sonuç olarak, etkileşim polimeri/dolgu maddesinin parçacıklar arası kuvvetlerden daha zayıf olduğu bir polimerik matrise eklenirse, dağılım çok zor olabilir (Rallini ve Kenny, 2017).

2.2.3.2.2. Bor Nitrür

Bor nitrür, bor ve nitrürden oluşan refrakter özelliklere sahip, ısıya ve kimyasallara dayanıklı kristal bir bileşiktir. Bor nitrür, birden fazla polimorfta bulunduğundan, çok çeşitli endüstrilerde ve uygulamalarda amacını bularak oldukça kullanışlı bir bileşik olarak gelişmiştir. Bor nitrür, bir bor öncüsünün (borik asit veya bor trioksit) nitrojen içeren bir reaktif (üre veya amonyak) ile nitrojen atmosferi altında tepkimesi yoluyla sentezlenir. Bu tepkime, eser miktarda boron trioksit safsızlıkları içeren amorf bor nitrür verir ve bunlar 1500 °C'nin üzerinde ısıtılarak buharlaştırılarak daha da saflaştırılabilir (Marinescu, 2004; URL-1).

Hegzagonal, kübik, amorf, nanotüp formlarında bulunurlar. Bor nitrürün hegzagonal formu, yüksek yağlama özelliği, elektriksel dielektrikliği ve ısıl kararlılığı nedeniyle en fazla uygulamaya sahiptir. BN'nin kübik formu, elmas gibi önemli ölçüde yüksek elektrik direncine ve ısıl iletkenliğe sahiptir. Çelik parçalarda çözünmez, bu nedenle iyi bir aşındırıcı malzemedir. Bor nitrürün amorf formu, yapı ve özellikler açısından amorf karbon ile karşılaştırılabilir. Son zamanlarda yükselen gelişmelerden biri olarak, nanotüp teknolojisi bor nitrür kullanımıyla desteklenmiştir. Bu yuvarlatılmış altıgen BN formu, yapı açısından karbon nanotüplere benzer. Bununla birlikte, BN nanotüpler daha yüksek elektrik yalıtımına ve ayrıca ısı ve kimyasal tepkimelere karşı daha iyi dirence sahiptir (Bhimanapati, 2016; URL-1).

2.2.4. Doymamış Polyester Reçinelerinin Uygulama Alanları

Doymamış polyesterlerin uygulamaları çok çeşitlidir. Başlıca uygulama kategorileri denizcilik, inşaat ve ulaşım sektörlerinde mevcuttur. Düğmelerden köprülere kadar her yerde yaygın kullanımları uygun şekilde kataloglamak için ciltler oluşturulabilir (Odian, 2004).

Elektrik dirençli polyester reçineler, örneğin dibazik asitler kullanılarak hazırlanabilir. Ftalik anhidrit veya propilen glikol yerine izoftalik asit, maleik anhidrit ve neopentil glikol veya tetrabromobisfenol-A. Polyester reçinelerin elektrik direnci, antimon trioksit, kaolin, mika ve kalsiyum karbonat gibi çeşitli katkı maddeleri ile karıştırılarak daha da geliştirilebilir. Bu tür reçineler genellikle baskılı devre kartlarında, elektrikli cihazlarda ve elektronik cihazlarda kullanılmaktadır (Dholakiya, 2012).

3. LİTERATÜRDEKİ MEVCUT ÇALIŞMALAR

Bu bölümde yapılan tez çalışmasının amacına yönelik, nanopartikül (silika ve bor nitrür vb.) içeren kompozitleri konu alan literatürdeki çalışmalar özetlenmiştir.

Nanoteknoloji, yalnızca daha iyi mekanik, termal ve bariyer özellikleri göstermekle kalmayıp, aynı zamanda daha iyi dielektrik özellikleri de sergileyen yeni gelişmiş dielektriklerin geliştirilmesini mümkün kılar. Gornicka ve diğ. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, dumanlı nano silika, nano silika ve titanyum dioksit, çinko oksit veya montmorillonit (ağırlıkça %1-3 yüklemede) gibi çeşitli nanoparçacıklar eklenmesiyle emprenye edici polyester vernik modifiye edilmiştir. Hem temel saf vernik hem de nano dolgulu vernik için işleme, mekanik, elektriksel, bariyer ve termal özellikler incelenmiştir. Çalışma sonucuna göre, elektrik yalıtımında kullanılan verniklerin dielektrik özelliklerinde, özellikle elektriksel dayanıklılıkta ve kısmi deşarjlara karşı dirençte iyileştirme, az miktarda (ağırlıkça %1) nanoparçacıkların katılmasıyla gözlenmiştir. Nano dolgulu vernikler ayrıca artan termal dayanıklılık, bağ gücü ve su emmeye karşı daha küçük duyarlılık sergilemiştir (Gornicka ve diğ., 2007).

Reading ve diğ. (2011) yaptıkları çalışmada ısıl olarak iletken bir yüksek voltaj yalıtkanı üretmek amacıyla polimer bazlı nanokompozit özellikleri incelenmiştir. Çalışmada başlangıç polimeri olarak iyi mekanik ve elektriksel özelliklerinden dolayı standart bir ısıyla sertleşen epoksi sistemi, sertleştirici ve dolgu maddesi olarak bor nitrür tozu kullanılmıştır. Kompozitler, AC elektriksel bozulma dayanımı ve ısıl iletkenlik açısından test edilmiştir. Dolgusuz sistemin E_b ~ 37 kV/mm ve K_c= 0,21 W/mK olduğu, dolgu maddelerinin eklenmesiyle, BN541'in hem kırılma dayanımında hem de ısıl iletkenlikte en büyük artışı sağladığı ve bunları sırasıyla ~ 41 kV/mm ve 0,33 W/mK'ye yükselttiği bulunmuştur.

Donnay ve diğ. (2015) çalışmalarında elektrik uygulamalarında ısıl yönetim için dolgu maddesi olarak bor nitrür (BN) kullanan epoksi matrisli kompozitleri incelemişlerdir. Mikro ve nano boyutlu partiküllerin kombinasyonu, bir silan birleştirme maddesinin (SCA) kullanımı ve ayrıca farklı dispersiyon teknikleri olmak üzere birkaç faktör araştırmıştır. Bu çalışma, küçük miktarlarda bor nitrürün bir epoksi matrisine dahil edilmesinin, ısıl iletkenliğini etkin bir şekilde artırabileceğini göstermiştir.

Sharma ve diğ. (2012) çalışmalarında, Nano/mikro silikanın doymamış polyester reçinesine (UPE) eklenmesi ile Silika-UPE kompozitlerinin elektriksel özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, UPE'de nano ve mikro dolguların etkileri değerlendirilmiştir. Araştırma, nano silika-UPE kompozitlerinin, mikro kompozitler ve saf reçine ile karşılaştırıldığında daha iyi yüzey, hacim direnci, kuru ark direnci, dielektrik dayanımı, dielektrik sabiti ve dağılma faktörü sergilediğini ortaya koymuştur. Nano silika kompozitler, ek bir nano fazın oluşumu nedeniyle mikro kompozitlerden veya saf reçineden daha büyük ara yüzey alanına sahiptir. Bu nedenle daha yüksek geliştirilmiş yüzey, hacim ve ark direnci, kuru ark direnci ve tan delta göstermelidir. UPE reçinesinde silikanın dağılımı ne kadar yüksekse, silika-UPE kompozitlerinin elektriksel özelliğinin o kadar iyi olduğu gözlemlenmiştir.

Wang ve diğ. (2018) yaptıkları çalışmada, doymamış polyester reçinede yüksek performanslı nano dolgu maddeleri olarak fosfor, nitrojen ve silikonu birlikte bulduran elementleri içeren bor nitrür nano levhalarını sentezlemiş ve kovalent işlevselleştirmeyi doğrulamak için hassas bir şekilde yapısal karakterizasyon gerçekleştirmiştir. Ağırlıkça % 3 doymamış polyester reçine matrisine dahil edildikten sonra, doymamış polyester reçine bazlı nanokompozitlerin yanma davranışı koni kalorimetre ile araştırılmış ve sırasıyla ısı yayılım hızı piki (peak heat realse rate-PHRR) ve toplam ısı yayılım hızı (total heat realese rate-THR) değerlerinde % 28,2 ve % 38,0'lık azalma belirlemişlerdir. Isıl bozunmayı ve CO, fenil türevleri, hidrokarbonlar gibi toksik uçucuları ortaya çıkarmak için termogravimetrik analiz-kızılötesi spektroskopi-kütle spektroskopisi (thermogravimetric analysis-infrared spectroscopy mass spectroscopy, TG-IR MS) birleştirme tekniği kullanılmıştır. Gazlı ve yoğun faz temelinde, doymamış polyester reçinenin alev geciktirici özelliklerini artırmak için bor nitrürün fosfor, azot ve silikon elementleri ile alev geciktirme mekanizması önerilmiştir. TG-IR-MS birleştirme tekniği ile ağırlıkça % 3 BN-HPPA/UPE nanokompozitlerinin gaz fazı, moleküler zincirlerin ısıl ayrışmasından ve kömür kalıntılarının oksidasyonundan oluşan ısıl bozunmayı, aromatik bileşikler, karbonil bileşikleri ve saf doymamış polyester reçinenin aksine, CO dahil olmak üzere önemli ölçüde azaltılmış toksik uçucuları ortaya çıkarmak için analiz edilmiştir. Ayrıca, yoğun fazın araştırılması, BN-HPPA/UPE nanokompozitlerinin alev geciktirici mekanizmasının makul bir şekilde kurulmasına yardımcı olur. Sonuç olarak,

dinamik termo-mekanik analiz, BN-HPA hibritlerinin doymamış polyester reçine matrisine mükemmel mekanik özellikler kazandırabileceği gösterilmiştir.

Ateş (2019), tarafından yapılan bir yüksek lisans tez çalışmasında, disodyum oktaborat tetrahidrat ($Na_2B_8O_{13}\cdot 4H_2O$), susuz boraks ($Na_2B_4O_7$), boraks pentahidrat ($Na_2B_4O_7.5H_2O$) minerallerinin doymamış polyesterlerde dolgu olarak kullanıldığında, polyester reçinenin viskozite, mekanik özellikler, darbe dayanımı, alev dayanımı üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışmada, endüstriyel alev geciktirici olarak, alüminyum hidroksit ($Al(OH)_3$)'de kullanılmış ve alev dayanımı incelenerek karşılaştırmalı sonuçlar verilmiştir. Alev geciktirici olarak kullanılan boraks pentahidrat ve disodyum oktaborat tetrahidrat katkılarının, polyester kompozit ürüne alev dayanımı bakımından iyi bir performans sağladığı gözlenmiştir. Ürün üretiminde önemli etken olan viskozite gibi fiziksel özellikler de artış gözlenmiş ama bu artış sonuçları olumsuz olarak etkilememiştir. Ayrıca, ürün kalitesi açısından önemli olan darbe dayanımının da alev dayanımı performansı artarken endüstriyel alev geciktirici olarak kullanılan ATH katkısı kadar performans sağladığı belirlenmiştir.

4. NANOPARTİKÜL KATKILI REÇİNENİN ISIL, FİZİKSEL, ELEKTRİKSEL VE YAPI ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

4.1. Viskozite Ölçümü

Viskozite, bir sıvının ne kadar kolay aktığı hakkında bilgi verir. Bilimsel terimlerle viskozite, bir sıvının iç akış direncinin ölçüsüdür. Bir akışkanın deforme olurken gösterdiği dirençtir. Viskozite, malzemeler ve davranışları hakkında fikir edinmek için endüstri genelinde ölçülen fiziksel bir parametredir. Rotasyonel viskozimetreler, daha yüksek viskoziteli maddelerin viskozitesini ölçmek için uygundurlar. Elde edilen miktar dinamik viskozitedir ve bazen kayma viskozitesi olarak da adlandırılır (Britannica, 2021; URL-2).

4.2. Katı Madde Miktarı Ölçümü

Hammaddelerin uçucu olmayan içeriği, boya ve ilgili kaplamaların toplam uçucu olmayan içeriğini (katıları) belirlemek için kullanılabilir. Bu tür bilgiler, film oluşumu için mevcut toplam katıların belirlenmesi ve uçucu organik içeriğin tahmini için kaplama üreticileri ve kullanıcıları için faydalıdır. Hammaddenin türüne göre ilgili standartlarda belirlenmiş sıcaklık, süre ve ağırlıktaki numuneler etüvde ısıtılır. Elde edilen kalıntı ağırlığının ısıtmada kullanılan malzemenin ağırlığına oranı, katı madde (uçucu olmayan içeriği) miktarını verir (ASTM D 4209-82, 2002).

4.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi, numune analizi için kızılötesi ışık kullanan organik, inorganik ve polimerik malzemelerin tanımlanması için kullanılan bir spektroskopi tekniğidir. Absorpsiyon bantlarının karakteristik modelindeki değişiklikler, malzeme bileşimindeki bir değişikliği açıkça gösterir. FTIR, bilinmeyen malzemeleri tanımlamada ve karakterize etmede, bir malzemedeki kirleticileri tespit etmede, katkı maddelerini bulmada, bozunma ve oksidasyonu tanımlamada faydalıdır.

Tipik bir FTIR spektrometresi, bir kaynak, numune hücresi, dedektör, amplifikatör, A/D dönüştürücü ve bir bilgisayardan oluşur. Kaynaklardan gelen radyasyon,

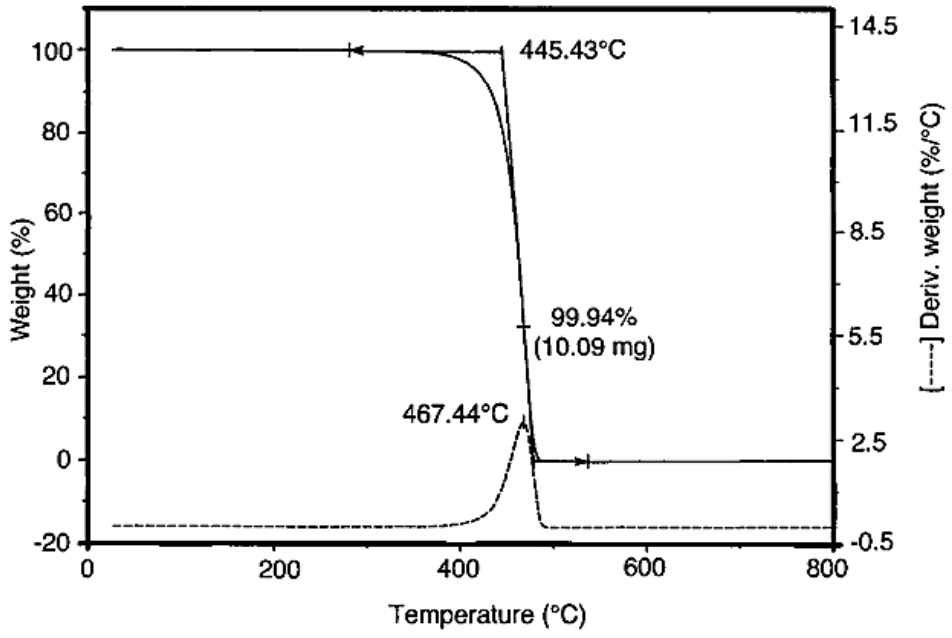
interferometreden geçtikten sonra dedektöre ulaşır. Sinyal yükseltilir ve A/D dönüştürücü ve yükseltici tarafından dijital bir sinyale dönüştürülür, ardından sinyal Fourier dönüşümünün gerçekleştirildiği bilgisayara aktarılır. Yaklaşık 10.000-100 cm^{-1}'lik kızılötesi radyasyon, radyasyonun bir kısmı emilmiş ve bir kısmı da içinden geçerek numuneden gönderilir. Soğurulan radyasyon, numune tarafından titreşim veya dönme enerjisine dönüştürülür. Dedektörde elde edilen sonuçtaki sinyal, numunelerin moleküler parmak izini temsil eden, genellikle 4000 ila 400 cm^{-1} arasında bir spektrumdur. Her molekülün benzersiz bir parmak izi vardır, bu da FTIR'ı kimyasal tanımlama için paha biçilmez bir araç haline getirir (Titus ve diğ., 2019).

4.4. Temas Açısı Ölçümü

Temas açısı, θ (teta), bir katının bir sıvı tarafından ıslatılmasının nicel bir ölçüsüdür. Temas açısı geometrik olarak üç faz sınırında bir sıvı, gaz ve katı madde kesiştiği bir sıvı tarafından oluşan açı olarak tanımlanmaktadır. Katı, sıvı ve gaz veya bazı durumlarda katı, sıvı ve sıvı arasındaki bu üç fazlı temas noktasına etki eden üç farklı kuvvet vardır. Temas açıları statik, dinamik ve pürüzlülük düzeltilmiş temas açısına ayrılabilir. Statik (yani sabit damla) temas açıları, damlacık yüzeydeyken ve üç fazlı sınır hareket etmiyorken ölçülür. Statik temas açıları, genel olarak en çok ölçülen ıslanabilirlik değerleridir. Nispeten pürüzsüz ve homojen yüzeyler için en uygun temas açısı ölçüm tekniğidir. Statik temas açıları ayrıca alt tabakanın serbest yüzey enerjisini (yani katının yüzey gerilimi) tanımlamak için kullanılır. Statik temas açısı, ıslanabilirliğin hızlı, kolay ve nicel bir ölçümünü sunar. Statik temas açısı ölçümü, ara yüz kuvvetlerinin termodinamik olarak kararlı olduğunu varsayan Young denklemine dayanmaktadır. Statik, dinamik ve pürüzlülük düzeltilmiş temas açılarını ölçmek için optik tansiyometreler kullanılır. Optik tansiyometrenin ana bileşenleri, bir kamera, bir damla dağıtmak için dağıtıcı, numune tablası ve numune tablasındaki damlayı aydınlatmak için ışık kaynağıdır. Optik tansiyometreler, tamamen manuel sistemlerden tam otomatik cihazlara kadar çeşitlilik gösterir (URL-3).

4.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)

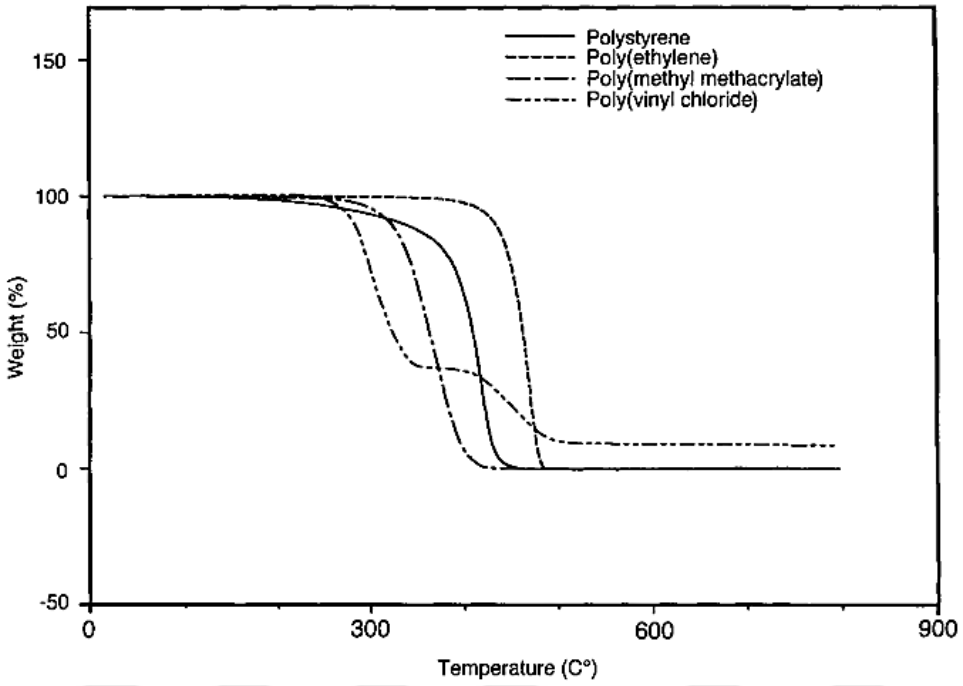
Termogravimetrik analiz (TGA), bir maddenin kütlesinin, madde kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulurken zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir tekniktir. Kütle bir malzemenin temel bir özelliği olduğundan, herhangi bir kütle değişikliğinin kimyasal bir değişiklikle ilişkilendirilmesi daha olasıdır ve bu da bir bileşim değişikliğini yansıtabilir. Numune, hassas terazinin bir kolundan askıya alınırken bir fırına yerleştirilir. Numune ağırlığındaki değişiklik, numune, izotermal olarak ilgilenilen bir sıcaklıkta tutulurken veya programlanmış bir ısıtmaya tabi tutulurken kaydedilir (Sandler ve diğ., 1998). TGA eğrisi, numunenin ağırlık kaybı veya diferansiyel formda (numune ağırlığının zamanla değişimi) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilebilir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Sabit bir hızda ısıtılan bir poli (etilen) örneğinin tipik termogravimetrik kütle kaybı (Sandler ve diğ., 1998)

Bir TGA eğrisi, numuneyi tanımlama veya doğası bilinmiyorsa bileşimini belirleme konusunda sınırlı bir yeteneğe sahiptir. Bununla birlikte, hala TGA'ya dayalı birçok benzersiz analitik uygulama bulunmaktadır. İki temel uygulama, nitel tanımlama ve kompozisyon analizidir. Farklı polimerlerin farklı ısıl kararlılıkları vardır. TGA'nın bir avantajı, ayrışmanın sıcaklık aralığı, kapsamı, hızı ve aktivasyon enerjisi temelinde bir

polimeri diğerinden ayırt etmek için hızlı bir araç sağlamasıdır (Sandler ve diğ., 1998). Şekil 4.2'de, her birinin kendi ayrışma profiline sahip olduğu ve birbirinden ayırt edilebildiği birkaç polimerin üst üste bindirilmiş TGA eğrilerini gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Birkaç polimerin üst üste bindirilmiş TGA eğrileri (Sandler ve diğ., 1998)

TGA'nın bir dezavantajı, birçok polimerin yeterli çözünürlük sağlamak için yeterince büyük ayrışma farklılıkları göstermemesidir. Ayrıca, bir polimerin ısıl kararlılığı katkı maddelerinden, önceki ısıl işlemden ve diğer maddelerin dahil edilmesinden etkilenebilir. Bilinmeyen bir örneğin TGA taraması yapıldığında, malzemeyi tanımlamak olanaksız değilse de çok zordur. Bununla birlikte, TGA, numune sisteminin iyi tanımlandığı bir kimya laboratuvarı veya işleme tesisinde çok etkilidir. TGA'yı nitel bir araç olarak kullanmanın etkili bir yolu, onu diğer analitik tekniklerle tamamlamaktır (Sandler vd., 1998).

4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), malzemelerin yüzey olaylarını gözlemlemek için büyük ölçüde kullanılan çok yönlü gelişmiş bir araçtır. Numune görüntüsü, yüksek enerjili elektron kullanılarak bir SEM'de çekilir ve çıkan elektronlar/X ışınları analiz edilir. Bu çıkan elektronlar/X-ışınları bir malzemenin topografyası, morfolojisi,

bileşimi, tanelerin yönelimi, kristalografik bilgiler vb. hakkında bilgi verir. Morfoloji şekil ve boyutu belirtirken topografi bir nesnenin yüzey özelliklerini veya "nasıl göründüğünü", dokusunu, düzgünlüğünü veya pürüzlülüğünü belirtir. Aynı şekilde kompozisyon, malzemeyi oluşturan elementler ve bileşikler anlamına gelirken, kristalografi, malzemelerdeki atomların düzenlenmesi anlamına gelir. SEM, yüksek kaliteli ve 1 nm uzamsal çözünürlüğe sahip bir parçacığın ayrıntılı görsel görüntüsünü elde edebilen bir cihazdır. Bu tür aparatların büyütmeleri 300.000 kata kadar uzayabilir. SEM, topografyası, morfolojisi, bileşimi ve kristalografik bilgileri dahil olmak üzere numunenin çeşitli niteliksel bilgilerini sağlayabilir. Başka bir deyişle, numunenin yüzeyinde bulunan parçacıkların yüzey özellikleri ve dokusu, şekli, boyutu ve düzeni hakkında bilgi sağlar. Numunenin içerdiği elementlerin ve bileşiklerin türü ve bunların bağıl oranlarının yanı sıra tek kristal parçacıklardaki atomların dizilimi ve düzen dereceleri de sağlanabilir. Bu nedenle SEM, malzemeleri yüksek çözünürlükte inceleyip analiz edebilen çok amaçlı bir araçtır.

SEM, aşağıdaki parametreleri ölçebilir ve analiz edebilir:

(i) Filmlerin ve ince kaplamaların kalınlığı

(ii) Yüzey morfolojisi ve görünümü

(iii) Boyut ve boyut dağılımı

(iv) Kompozitlerde ve karışımlarda parçacıkların, liflerin, nanomalzemelerin veya diğer katkı maddelerinin şekli ve dağılımı

(v) Nanometre boyutlu malzemelerin yüksekliği ve yan boyutları

(vi) Köpük malzemelerde hücre boyutu ve boyut dağılımı

(vii) Nano ve mikro malzemelerin kimyasal bileşimi ve element analizi

(viii) Kırılma ve yapısal kusur analizi (Akhtar ve diğ., 2018)

4.7. Isıl İletkenlik Ölçümü

Bir malzemenin ısıl iletkenliği bilgisi, polimer enjeksiyon kalıplama, çeşitli yapı malzemeleri kullanılarak ev yalıtımı, uzay mekiği için yalıtım ve yarı iletken endüstrisinde elektronik paketlerin ısıl yönetimi vb. dahil olmak üzere çok çeşitli

uygulamalar için çok önemlidir. Isıl iletkenliği ölçmek için iki ana teknik kategorisi vardır, kararlı durum teknikleri ve geçici teknikler (He, 2005).

Radyal ısı akışı yöntemi ve korumalı sıcak plaka yöntemi, kararlı durum tekniklerinin örnekleridir. Sıcak tel ve lazer flaş, geçici tekniğin örnekleridir. Son zamanlarda, sıcak disk tekniği, hızlı ve doğru ısıl iletkenlik ölçümü için bir araç olarak popülerlik kazanmıştır. Sıcak disk tekniği, çok çeşitli malzemelerin ısıl taşıma özelliklerini incelemek için hızlı ve kesin bir yöntemi temsil eder. Uygun numune hazırlama ile, geniş bir sıcaklık aralığında 0,005 W/(mK) ila 500 W/(mK) aralığında ısıl iletkenliği ölçmek için sıcak disk tekniği kullanılabilir. Sıcak disk tekniği ve diğer geçici düzlem kaynak teknikleri, sürekli bir düzlem ısı kaynağı olarak ince bir metal şerit veya bir metal diskin kullanılmasına dayanır. Metal disk veya şerit, elektrik yalıtımı için iki ince poliimid film arasına kapatılır. Deney sırasında, sıcak disk sensörü incelenecek iki parça numune arasına sıkıştırılır ve sensöre küçük bir sabit akım verilir. Sensör ayrıca bir sıcaklık monitörü görevi görür, böylece sensördeki sıcaklık artışı direnç ölçümü ile doğru bir şekilde belirlenir. Bu sıcaklık artışı, sensörü çevreleyen malzemenin ısıl iletim özelliklerine büyük ölçüde bağlıdır. Deneyin başlamasından kısa bir süre sonra bu sıcaklık artışını izleyerek, çevreleyen malzemenin ısıl iletim özellikleri hakkında kesin bilgi elde etmek mümkündür (He, 2005).

4.8. Elektriksel Hacim Direnci Ölçümü

Hacim direnci, bir yalıtım malzemesinin gövdesi boyunca kaçak akıma karşı direncinin ölçümüdür. Yalıtım malzemesinin hacim direncini ölçme yöntemi, Uluslararası Elektroteknik Komisyonu (IEC) tarafından 1980 yılında onaylanan IEC 60093 ve ASTM D 257 uluslararası standardında ayrıntılı olarak açıklanmıştır; ayrıca, hacim üç uçlu bir elektrot kullanılarak ölçülür. Özdirenç ölçüm sonuçları, uygulanan voltaj, elektrot malzemeleri ve şekli, sıcaklık, bağıl nem ve ölçümden önce numunede depolanan yüzey ve boşluk yükleri gibi faktörlerden büyük ölçüde etkilenir ve hatalara neden olur. Ayrıca hacim ve yüzey özdirencinin ölçümüne bağlı olarak devre şeması farklı olduğu için aynı anda ölçüm yapmak mümkün değildir; bu nedenle, bireysel ölçümlerde dezavantajlar vardır. Direnç, 500-1000 V kadar düşük bir voltajda ölçülür.

Katı dielektriğin iletkenliği özdirencin tersi olduğundan, ölçülecek numune iletken elektrotlar arasına yerleştirilir ve ardından direnç ölçülür. Direnç değeri daha sonra elektrota uygulanan voltajda numuneden geçen akımın ölçülmesiyle hesaplanır. Değer, elektrotun ve numunenin boyutlarından etkilenir. Direnç ölçülürken, bir yalıtkan üzerine üç uçlu bir elektrot takılır. Direkt akıma (DC) yüksek voltaj uygulandığında, üretilen kaçak akım ölçülür ve bir dirence dönüştürülür. Kaçak akım, üst elektrottaki yalıtım malzemesinin hacmi boyunca akar ve ölçülen kaçak akım, Denklem (4.1) ve Denklem (4.2) kullanılarak hacim özdirenci olarak hesaplanır.

$$R_V = \rho_V.(l/A) = V_\alpha / I_L \quad (4.1)$$

$$\rho_V = R_V.(A/d) = R_V.(\pi r^2/d) \quad (4.2)$$

burada R_V hacim direnci, ρ_V hacim özdirenci, I_L kaçak akım, V_α uygulanan voltaj, d numune kalınlığı ve A ana elektrot alanıdır (Lee ve Kim, 2020).

5. MALZEME VE YÖNTEM

Bu bölümde çalışmada kullanılan kimyasallardan ve cihazlardan bahsedilmiştir.

5.1. Çalışmada Kullanılan Malzemeler

Çalışma kapsamında, doymamış polyester reçine, füme silika ve hegzagonal bor nitrür bileşikleri kullanıldı.

5.1.1. Doymamış Polyester Reçine

Çalışma kapsamında, Betek Boya ve Kimya San. A.Ş. Ar-Ge bölümünde sentezlenen, elektriksel ve ısıl olarak yalıtkan özellik sergileyen doymamış polyester reçinesi kullanıldı. Tablo 5.1'de çalışmada kullanılan doymamış polyester reçinenin bazı özelikleri verilmiştir.

Tablo 5.1. Doymamış polyester reçinesi özellikleri

Özellikler	Değer
Viskozite	150 cP
Katı Miktarı	% 63-65
Parlama Noktası	43-45 °C
Isıl İletim Katsayısı	0,1796 W/mK (@100 °C)
Elektriksel Hacim Direnci	$6{,}32 \times 10^{11}$ Ωcm

5.1.2. Nano Silika

Çalışmada kullanılan nano silika, Aerosil 380 ticari adı altında Betek Boya ve Kimya San. A.Ş'den temin edildi. Hidrofilik füme nano silikanın parçacık boyutu 7-10 nm idi ve 380 m^2/g'lik bir özgül yüzey alanına sahipti.

5.1.3. Nano Hekzagonal Bor Nitrür

Çalışmada kullanılan nano hekzagonal bor nitrürü tozu BORTEK Bor Teknolojileri Ltd.Şti.'den temin edildi. Nano hekzagonal bor nitrürün parçacık boyutu 80-100 nm idi ve 29,5 m^2/g'lik bir özgül yüzey alanına sahipti.

5.2. Çalışmada Kullanılan Yöntem ve Cihazlar

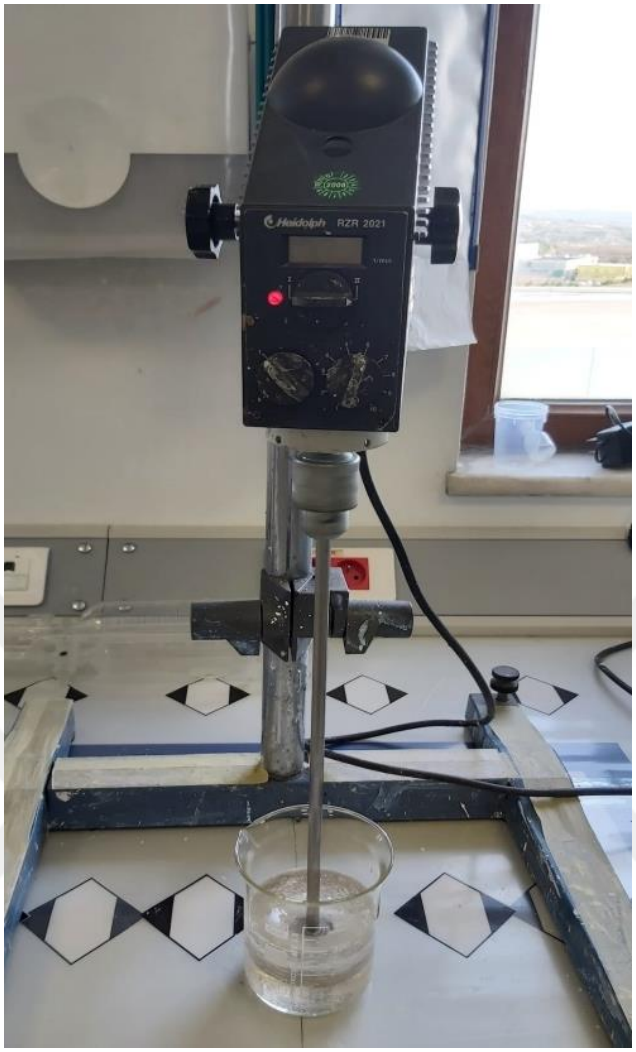
5.2.1. Numunelerin Hazırlanması

Tez çalışması kapsamında doymamış polyester reçinesine silika, bor nitrür ve silika ile nano boyutta hegzagonal bor nitrürün birlikte ilavesiyle karışımlar hazırlandı. Hazırlanan numuneler, kodları ve karışım oranlarıyla Tablo 5.2'de gösterilmiştir. 'UPE' numune kodu kontrol numunesi olarak kullanılan katkısız doymamış polyester reçinesini temsil etmektedir. Hidrofilik füme nano silika katkısı 'S' ile nano hekzagonal bor nitrürse 'BN' kodu ile gösterilmiştir. 'S' ve 'BN' kodlarının yanlarındaki sayılar içerdikleri ağırlıkça yüzde katkı miktarını temsil etmektedir.

Tablo 5.2. Numune kodları ve ağırlıkça karışım oranları

Numune Kodu	Ağ. % silika	Ağ. % bor nitrür
UPE	-	-
UPE/0,5S	0,50	-
UPE/1S	1	-
UPE/3S	3	-
UPE/5S	5	-
UPE/1BN	-	1
UPE/3BN	-	3
UPE/5BN	-	5
UPE/0,25S/0,25BN	0,25	0,25
UPE/0,5S/0,5BN	0,50	0,50
UPE/1,50S/1,50BN	1,50	1,50
UPE/2,5S/2,5BN	2,50	2,50

Numuneler katkıların ilavesinden sonra mekanik karıştırıcı ile önce 2-3 dakika 800 rpm hızla, ardından 7-8 dakika 1200 rpm hızla yaklaşık 10 dakika, homojen bir görünüm alıncaya kadar karıştırıldı (Şekil 5.1).

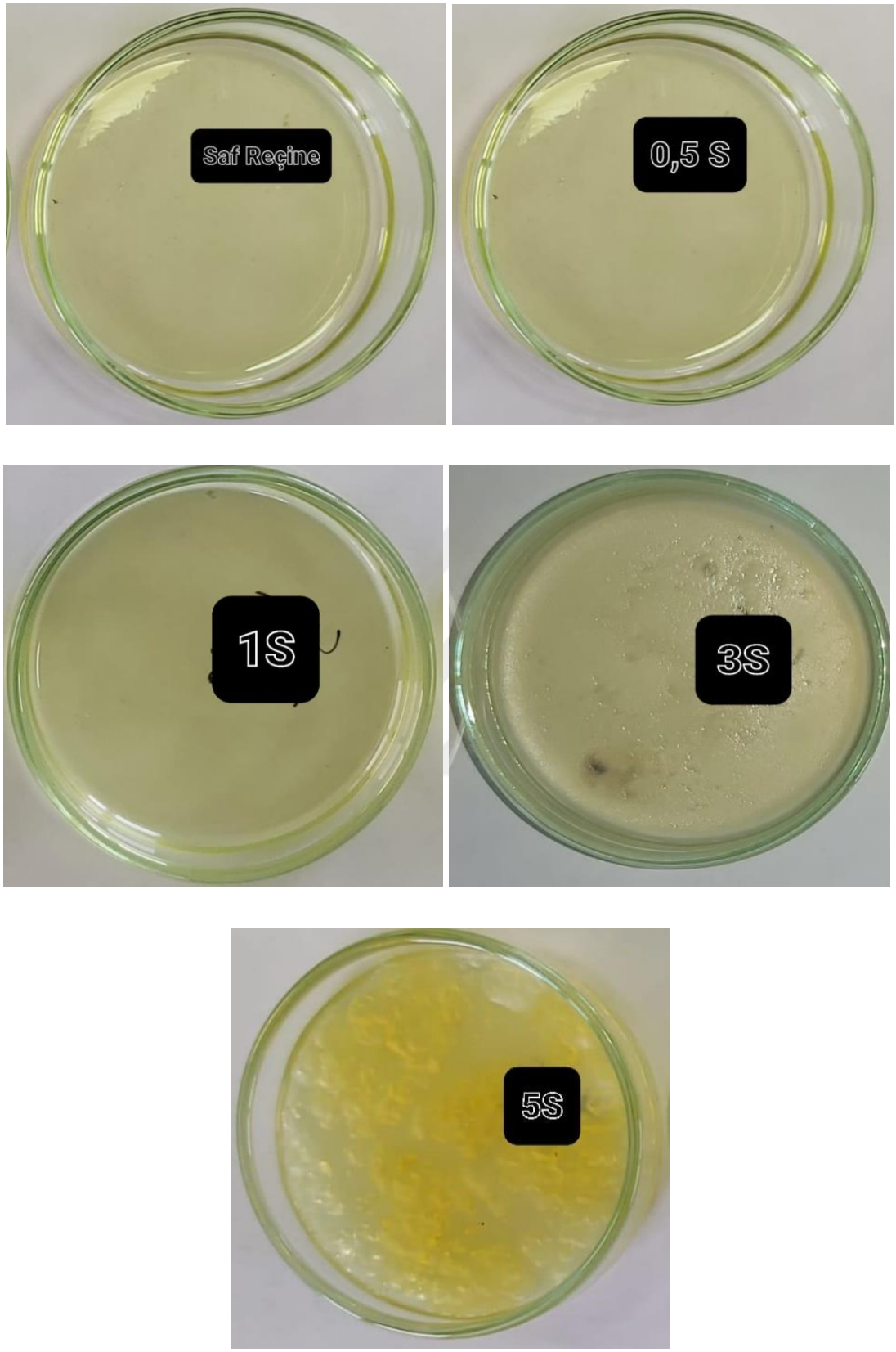


Şekil 5.1. Doymamış polyester reçinesi ve katkıların karıştırılması

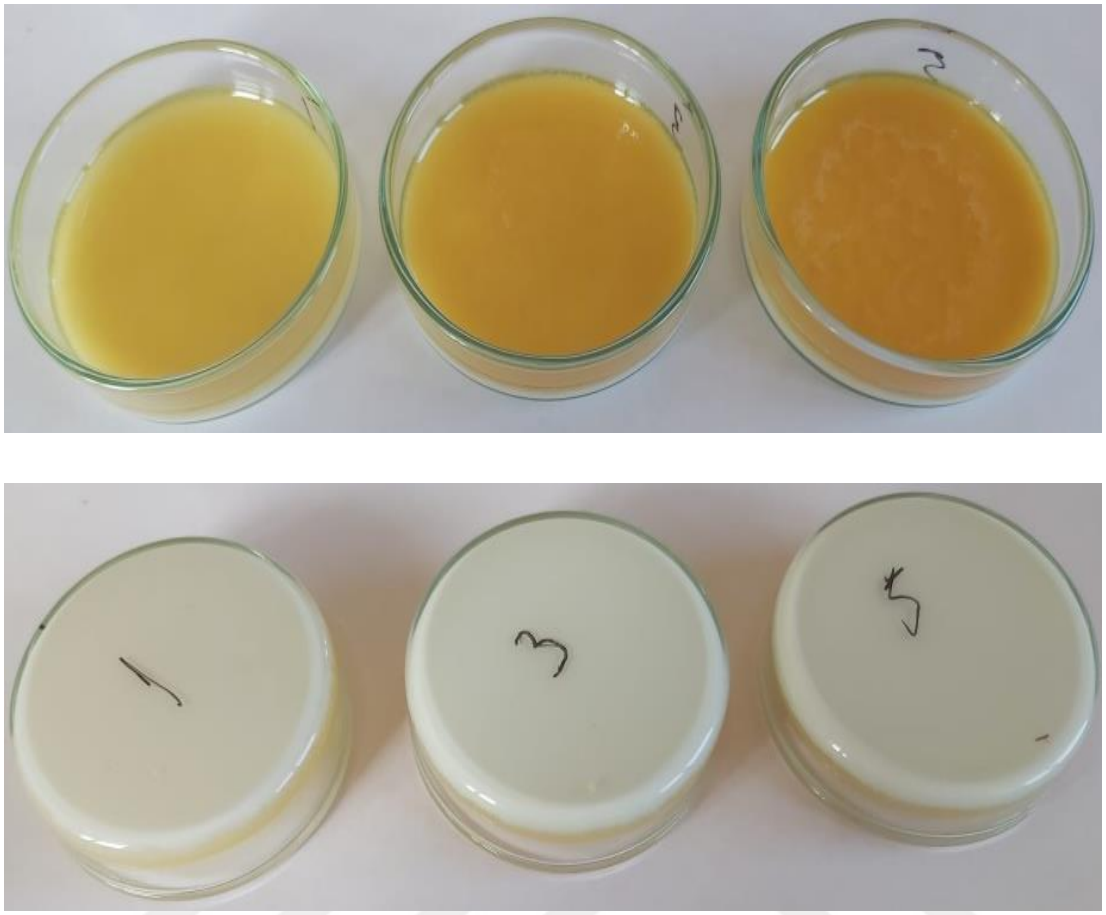
Tablo 5.2'deki numunelerin tamamı viskozite (bölüm 5.2.2.) ve katı madde miktarı ölçümü (bölüm 5.2.3.) testlerine tabi tutuldu.

Diğer tüm karakterizasyon testleri için numuneler cam petri kaplarında 160 °C'de, 6 saat kürlendi ve film halinde elde edildi (Şekil 5.2, Şekil 5.3 ve Şekil 5.4).

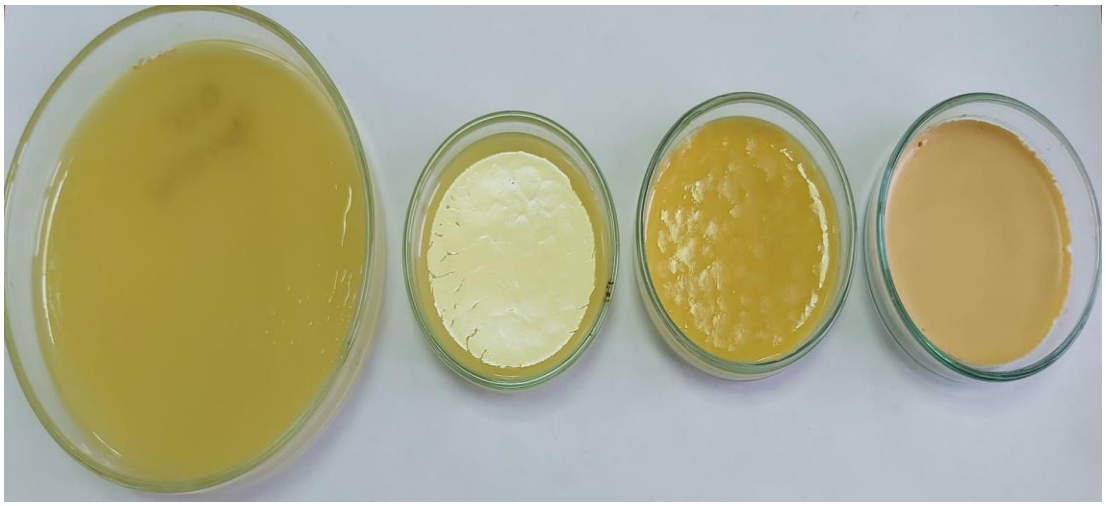
Kürleme işleminden sonra bor nitrür katkılı UPE/1BN, UPE/3BN, UPE/5BN, numunelerinde bor nitrürün çöktüğü görülmüştür (Şekil 5.3). Kaplardan formu bozulmadan ayrılmayan bu numunelere diğer karakterizasyon testleri yapılamamıştır.



Şekil 5.2. Kürlenmiş saf ve nano silika katkılı reçineler



Şekil 5.3. Kürlenmiş UPE/1BN; UPE/3BN; UPE/5BN (ön/arka yüz)



Şekil 5.4. Kürlenmiş UPE/0,25S/0,25BN; UPE/0,5S/0,5BN; UPE/1,50S/1,50BN; UPE/2,5S/2,5BN (soldan sağa sırayla)

5.2.2. Viskozite Ölçümü

Bölüm 5.2.1.'de hazırlanan karışımlarının viskozitesi, Brookfield viskozimetre (Şekil 5.5) ile ölçüldü. Çalışmada viskozite ölçümleri, 25 °C sıcaklıkla, 3 numaralı mil ve 20 rpm hız ile yapıldı.



Şekil 5.5. Brookfield viskozimetresi (URL-4)

5.2.3. Katı madde Miktarı Ölçümü

Numunelerin yüzdece katı madde miktarını ölçmek için ilgili standarda (ASTM D 115) göre her biri 1,2-1,5 gram alüminyum kaplara tartılıp, 135 °C'de 3 saat etüvde tutuldu (ASTM D 4209-82, 2002).

5.2.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Hazırlanan kürlenmiş numunelerin yapısal karakterizasyonları için (Şekil 5.6) FTIR Spektrometresi (Shimadzu Corp. IRaffinity-1S FTIR Spektrometresi) kullanıldı. FTIR analizi 4000-600 cm^{-1} aralığında kürlenmiş numuneler üzerinde gerçekleştirildi.



Şekil 5.6. Shimadzu Corp. IRaffinity-1S FTIR Spektrometresi (URL-5)

5.2.5. Temas Açısı Ölçümü

Kürlenmiş numunelerin temas açısı ölçümleri, (dataphysics contact angle system oca) temas açısı cihazı (Şekil 5.7) ile yapıldı. Tek tip sıvı damlaları, mikrometre şırıngadan oluşan bir düzenek kullanılarak filmlerin yüzeyine dikkatlice damlatıldı. Kullanılan sıvı, damıtma suyuydu. Temas açısı ölçümünün bildirilen her sonucu, her film için farklı yerlerde test edilen ortalama beş ayrı damladan oluşmaktadır.



Şekil 5.7. Temas açısı ölçüm cihazı (URL-6)

5.2.6. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Kürlenmiş numunelerin ısıl bozulma davranışı (Perkin Elmer Thermogravimetric Analizer, TGA 4000) TGA cihazı (Şekil 5.8) ile incelendi. TGA ölçümleri 30-900 °C arasında, dakikada 10 °C'lik artışla, azot atmosferinde gerçekleştirildi.



Şekil 5.8. Perkin Elmer TGA 4000 (URL-7)

5.2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Kürlenen numunelerin morfolojik özellikleri (Şekil 5.9) SEM (QUANTA 400F Field Emission SEM) ile belirlendi. SEM analizleri ODTÜ merkezi laboratuvardan hizmet alımı yolu ile gerçekleştirildi. Görüntüleme işlemi öncesinde numuneler 1 cm x 1 cm boyutlarında kesilerek düşük vakum altında Au-Pd ile 3 nm kalınlığında kaplanmıştır.



Şekil 5.9. QUANTA 400F Field Emission SEM (URL-8)

5.2.8. Isıl İletkenlik Ölçümü

Kürlenmiş numunelerin ısıl iletkenliği, ısıl iletim katsayısı ölçümü (Thermal Constant Analyzer-hot disk) ile belirlendi. Isıl iletim katsayısı ölçümü Sabancı Üniversitesi malzeme karakterizasyon laboratuvarından hizmet alımı yolu ile gerçekleştirildi. Ölçüm parametreleri 100 °C sıcaklık, 80 saniye ölçüm süresi, 25 mW çıkış gücü, izotropik yöntemdir.

5.2.9. Elektriksel Hacim Direnci Ölçümü

Kürlenmiş numunelerin elektriksel hacim direnci ölçümü Yalova Üniversitesi sensör ve enerji malzemeleri araştırma, geliştirme ve uygulama laboratuvarından hizmet alımı yapılarak gerçekleştirildi. Keithley 65178 ve Keithley 8009 cihazları (Şekil 5.10) kullanılarak hacimsel özdirenç değerleri ölçülmüştür. Numunelerin dirençleri, 500 V DC'de ölçüldü ve elektrifikasyon süresi 60 saniyedir. Sonuçlar için en az beş ölçüm yapılmış ve ortalaması hesaplanmıştır.



Şekil 5.10. Özdirenç ölçüm kiti (URL-9)

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Viskozite ve Katı Madde Miktarı Ölçümü Sonuçları

Tez çalışması kapsamında hazırlanan tüm numunelerin fiziksel karakterizasyonu viskozite ve yüzdece katı madde miktarı ölçümleri ile yapıldı. Ölçüm sonuçları, Tablo 6.1'de yer almaktadır.

Tablo 6.1. Viskozite ve % katı madde miktarı sonuçları

Numune	Viskozite(cP)	% Viskozite Değişimi	%Katı Madde Miktarı
UPE	150	0	63,54
UPE/0,5S	175	17	64,81
UPE/1S	205	37	65,01
UPE/3S	400	167	65,22
UPE/5S	3300	2100	64,94
UPE/1BN	165	10	63,98
UPE/3BN	195	30	64,67
UPE/5BN	250	67	65,48
UPE/0,25S/0,25BN	170	13	64,13
UPE/0,5S/0,5BN	180	20	64,92
UPE/1,50S/1,50BN	275	83	65,50
UPE/2,5S/2,5BN	500	233	65,17

Viskozite ölçüm sonuçları incelendiğinde UPE katkısız reçinesine kıyasla ilave edilen nano katkıların ağırlıkça katkı oranına bağlı olarak viskozite değerlerinde artış gösterdiği görüldü. Silikanın eklendiği UPE/0,5S, UPE/1S, UPE/3S numuneleri UPE'ye kıyasla sırasıyla %17, %37, %167'lik bir artış sergilerken UPE/5S numunesinde %2100'lük ciddi bir artış gözlendi.

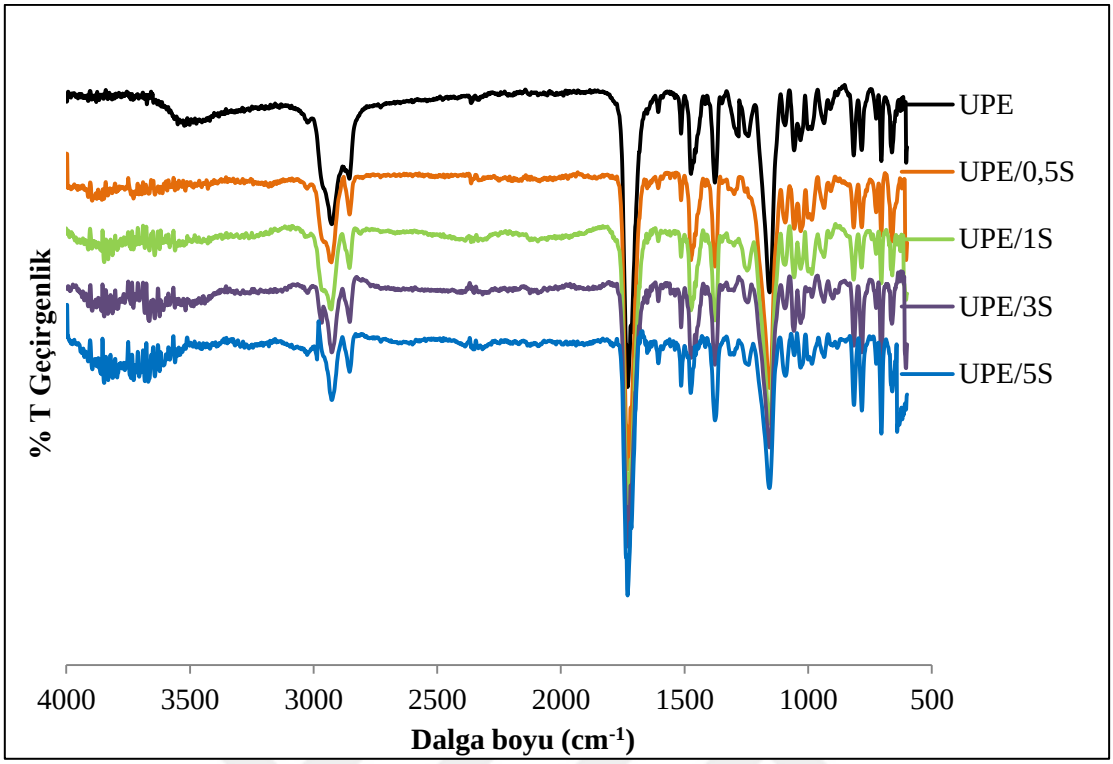
Bor nitrürün eklendiği UPE/1BN, UPE/3BN, UPE/5BN numunelerinde UPE'ye kıyasla %10, %30, %67'lik doğrusal bir artış görüldü. Silika ve bor nitrürün ağırlıkça eşit oranda birlikte kullanıldığı UPE/0,25S/0,25BN, UPE/0,5S/0,5BN, UPE/1,50S/1,50BN, UPE/2,5S/2,5BN numunelerinde ise UPE'ye kıyasla %13, %20, %83, %233'lük parabolik bir artış görüldü. Değerlere bakıldığında katkı oranı arttıkça viskozitenin arttığı görüldü. Silikanın dahil edildiği numunelerde, özellikle en yüksek oranda kullanıldığı UPE/5S, viskozitenin en fazla arttığı reçine/katkı karışımı oldu. Kullanılan hidrofilik partiküllerin ana dezavantajı, –OH gruplarının iki komşu partikül arasında

güçlü topaklanma oluşumuna yol açan hidrojen bağları oluşturmasıdır ve dolgunun polimer matrise dağılımını zorlaştırmasıdır (Rallini ve Kenny, 2017). Bu durum nano silikanın sahip olduğu hidrofilik yapı nedeniyle artan silika oranlarındaki viskozite artışını desteklemektedir. Silikanın UPE/5S oranında, karışım hazırlanırken, yüksek viskoziteden dolayı, yoğun köpük oluşumu gözlenmiştir. Benzer şekilde kürlendikten sonra da Şekil 5.2'de görülebileceği üzere UPE/5S numunesinde hava kabarcıkları oluştuğu görülmüştür.

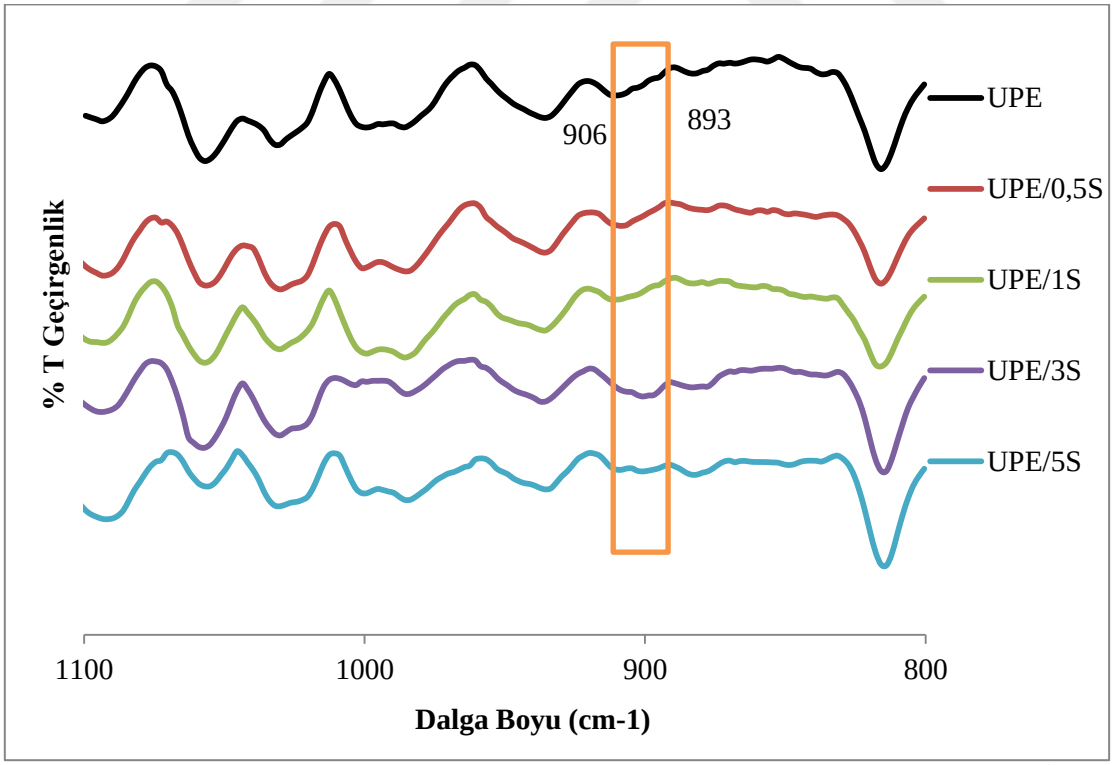
6.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Sonuçları

Tez çalışmasında kullanılan numunelerin yapısal özelliklerinin analizi FTIR analizi ile yapılmıştır. Katkısız UPE reçine ile katkı içeren UPE kompozit numuneleri kıyaslanmıştır. UPE'nin FTIR spektrumunda 1434-1589 cm^{-1} civarında aromatik (C=C) gerilme pikleri 1225 cm^{-1}'de eter bağı (C-O) ve 1730 cm^{-1}'de karbonil piki (C=O) doymamış polyesteri doğrulamaktadır (URL-10).

Şekil 6.1'de UPE, UPE/0,5S, UPE/1S, UPE/3S, UPE/5S numunelerinin FTIR spektrumları gösterilmiştir. 800-1100 cm^{-1}'de, (Si-O) bileşikleri pikler sergiler (Wang ve diğ., 2014). Silikaya karşılık gelen bantların, UPE reçinesindeki fonksiyonel grupların bantlarıyla çakışması nedeniyle yeni bir bant oluşumu gözlemlenmemiştir. Şekil 6.2, UPE ve UPE/Silika numunelerinin FTIR spektrumlarının 800-1100 cm^{-1} dalga boylarındaki bu bantları daha yakından incelemek için aralık genişletilerek verilmiştir. UPE'ye kıyasla Şekil 6.2'de, silika içeren örneklerin spektrumlarında 906-893 cm^{-1} dalga boylarında küçük değişimler gözlenmiştir.



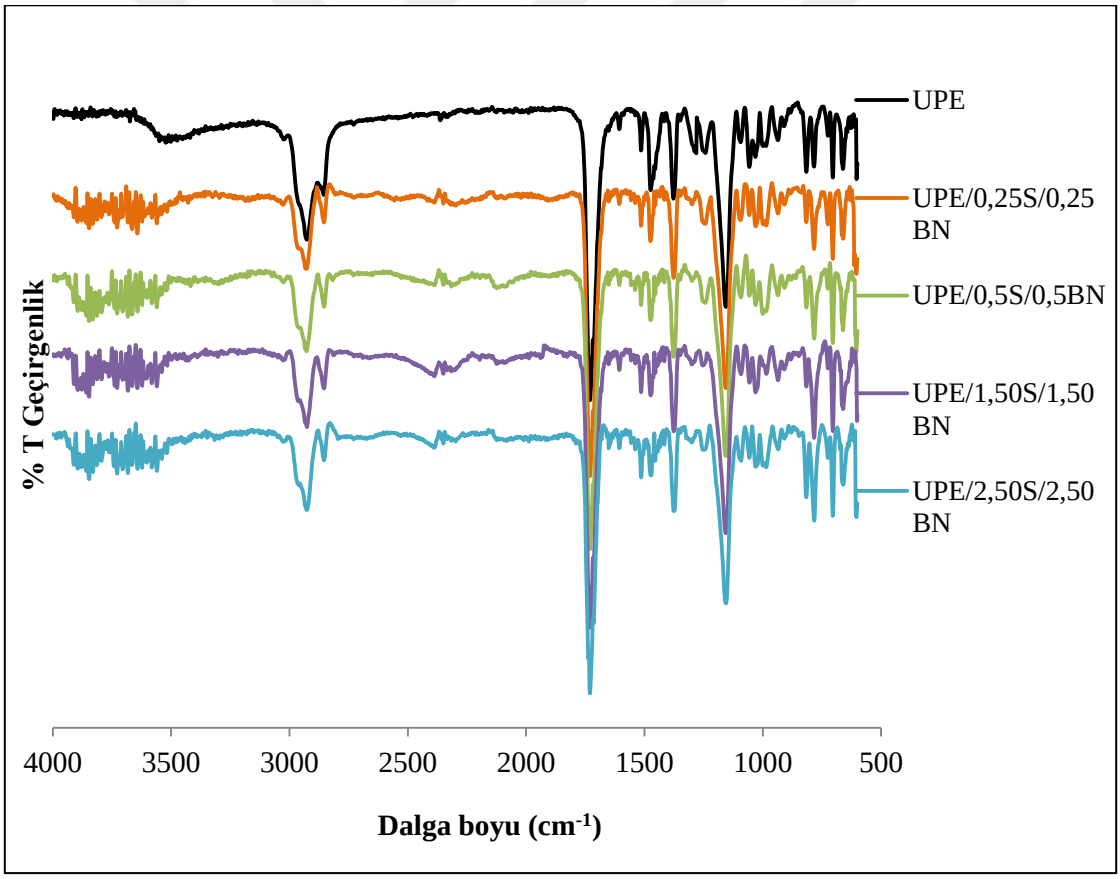
Şekil 6.1. UPE, UPE/Silika numunelerinin FTIR spektrumları



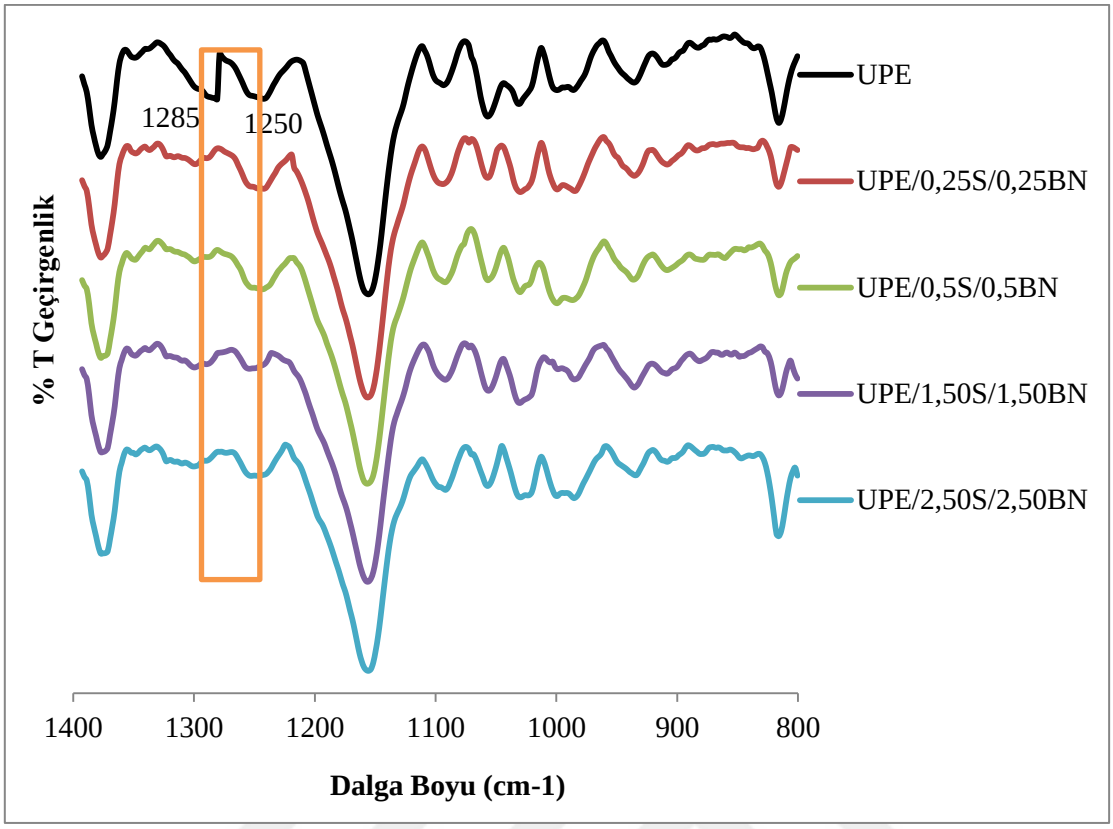
Şekil 6.2. UPE, UPE/Silika numunelerinin FTIR spektrumları (800-1100 cm^{-1})

UPE, UPE/0,25S/0,25BN, UPE/0,5S/0,5BN, UPE/1,50S/1,50BN ve UPE/2,5S/2,5BN numunelerine ait FTIR spektrumları Şekil 6.3'te gösterildi. Bor nitrür nano tozları, sırasıyla yaklaşık 1390 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} 'de bulunan düzlem içi eksenel (B-N-B) titreşimi ve düzlem dışı B-N titreşimi olmak üzere iki karakteristik titreşim modu sergiler ve bu pikler keskin olmayıp yayvan bir biçime sahiptir (Bakal Gümüş, 2021). Bor nitrüre karşılık gelen bantların, UPE reçinesindeki fonksiyonel grupların bantlarıyla çakışması nedeniyle yeni bir bant oluşumu gözlemlenmemiştir.

Şekil 6.4, UPE ve UPE/Silika/Bor nitrür numunelerinin FTIR spektrumlarının 800-1390 cm^{-1} dalga boylarındaki bu bantları daha yakından incelemek için verilmiştir. UPE'ye kıyasla Şekil 6.4'te, silika-bor nitrür içeren örneklerin spektrumlarında 1285-1250 cm^{-1} dalga boylarındaki piklerin yüksekliği ve yapısında değişimler gözlenmiştir.



Şekil 6.3. UPE, UPE/Silika/Bor nitrür numunelerinin FTIR spekturumları



Şekil 6.4. UPE, UPE/Silika/Bor nitrür numunelerinin FTIR spekturumları (800-1390 cm^{-1})

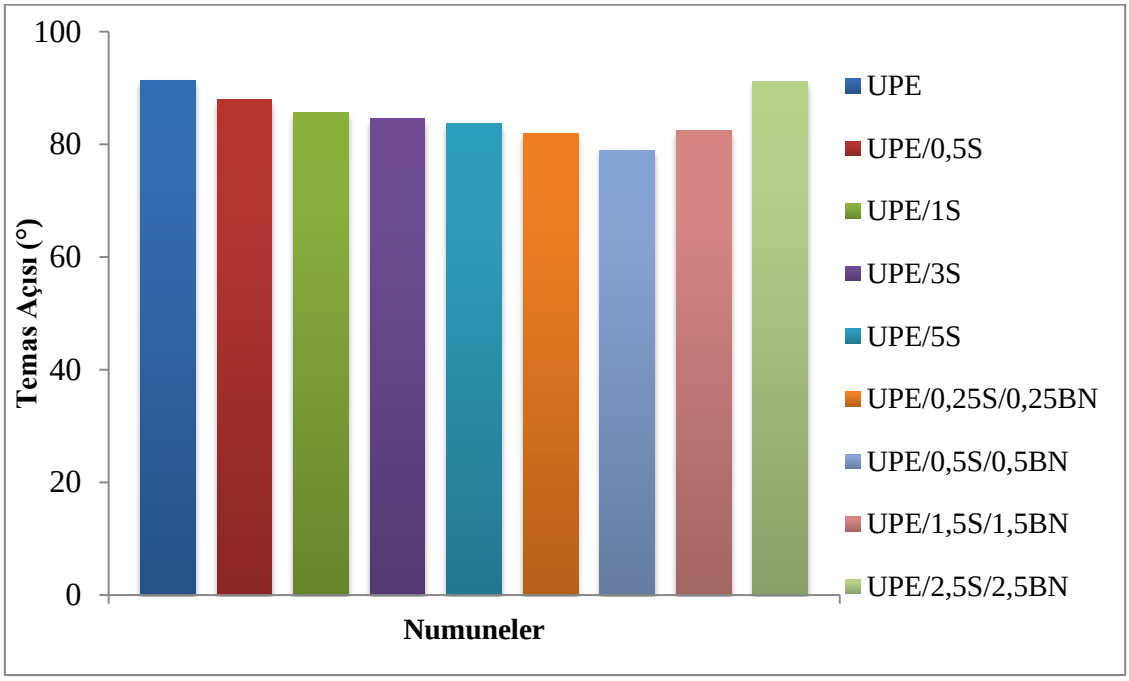
6.3. Temas Açısı Ölçümü Sonuçları

Silika (UPE/0,5S, UPE/1S, UPE/3S, UPE/5S) ve silika-bor nitrür (UPE/0,25S/0,25BN, UPE/0,5S/0,5BN, UPE/1,50S/1,50BN ve UPE/2,5S/2,5BN) içeren doymamış polyester kompozitleri ve katkısız doymamış polyester reçinesinin (UPE) temas açısı ölçüm sonuçları Şekil 6.5'te verilmiştir.

Temas açısı ölçümünde, su damlasının yüzeyle yaptığı açıyla (θ), yüzeyin ıslanabilirliği ölçülür. Açı, θ<90° ise hidrofilik, θ>90° ise hidrofobik olarak adlandırılır (Law, 2014). UPE numunesinin temas açısı 91,40° temas açısına sahipken, silika eklenen numunelerde katkı oranı arttıkça temas açısı azalmıştır (sırasıyla 87,9°, 85,55°, 84,50° 83,63°). Bölüm 1.2.3.2.1.'de de bahsedildiği üzere, nano silikanın su ve diğer sıvı ortamlarındaki dağılımı, nanoparçacıkların yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplara bağlıdır. Değiştirilmemiş füme silika, tipik olarak, üretim sırasında moleküler suyun

siloksanlar ile reaksiyonu ile oluşturulan silanol grupları sergiler. Silanollerde –OH gruplarının bulunması silikayı hidrofilik yapar (Rallini ve Kenny, 2017).

Elde edilen bu sonuçlar silikanın hidrofilik yapısını doğrulamaktadır. Bor nitrürün UPE'ye eklendiği numunelerde ise ağırlıkça katkı oranın artmasıyla hidrofobiklik derecesinin arttığı gözlemlenmektedir (sırasıyla 78,9°, 82,5°, 91,2°). Bu sonuçlar, kürleme esnasındaki faz ayrılmasını ve homojen dağılıma sahip olamayan, katılma oranı arttıkça topaklanmanın oluşmasından kaynaklanan yapıdan oluşur. SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizi de bu durumu destekler niteliktedir.



Şekil 6.5. Tüm numunelerinin temas açısı ölçüm sonuçları

6.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

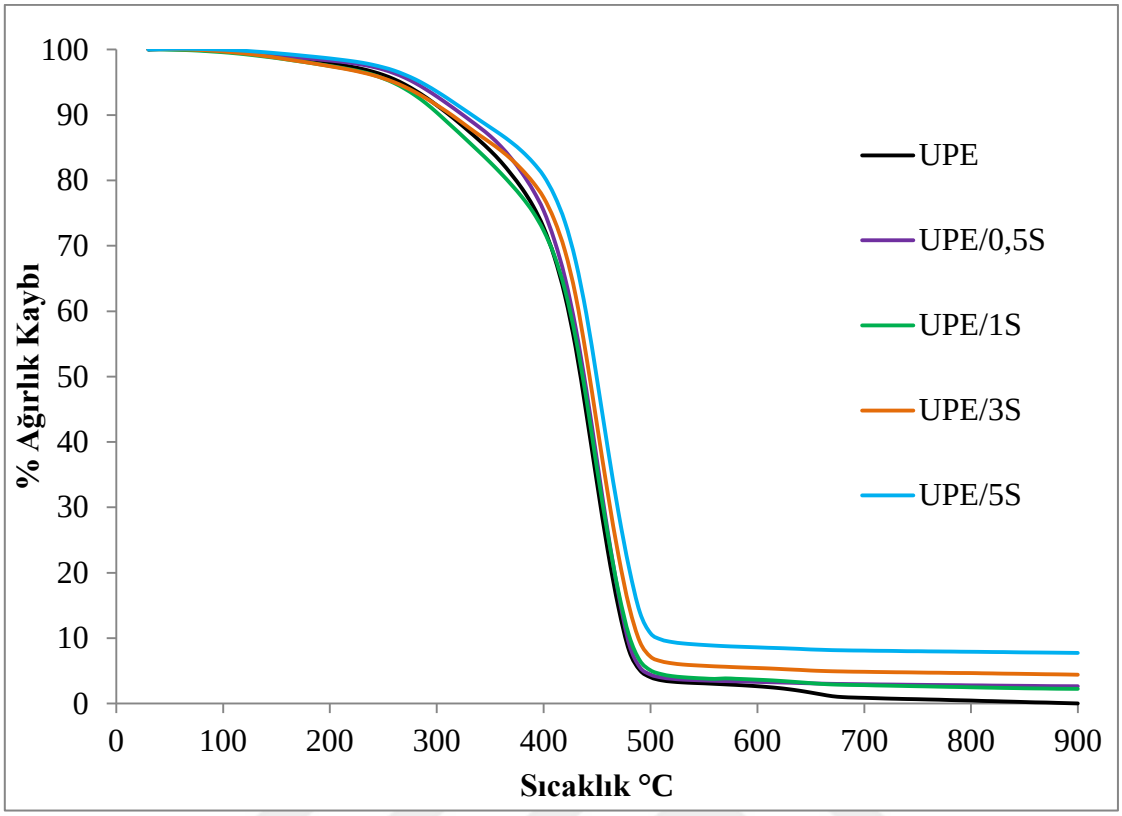
Silika (UPE/0,5S, UPE/1S, UPE/3S, UPE/5S) ve silika-bor nitrür (UPE/0,25S/0,25BN, UPE/0,5S/0,5BN, UPE/1,50S/1,50BN ve UPE/2,5S/2,5BN) içeren doymamış polyester kompozitleri ve katkısız UPE reçinesinin TGA analiz sonuçları Tablo 6.2'de verilmiştir. TGA sonuçları numunelerin %5 oranında ağırlık kaybının olduğu bozunmaya başladığı sıcaklığı (Td_5), %50 oranında ağırlık kaybının olduğu maksimum bozunma sıcaklığı ve 600 °C'deki kalıntı miktarı verilerini içermektedir.

Tablo 6.2. TGA ölçüm sonuçları

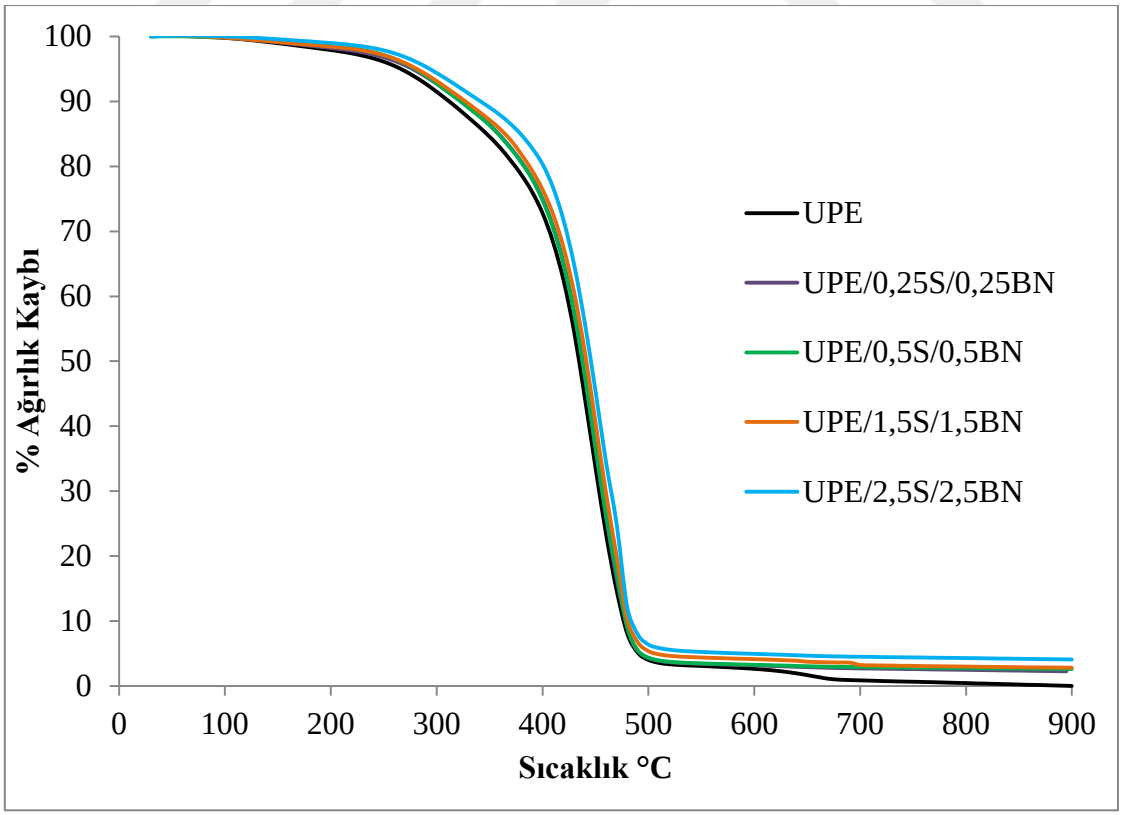
Numune	T_{d5} (°C)	$T_{dmax,\%50}$(°C)	Kalıntı (% Ağ.)
UPE	260	435	2,65
UPE/0,5S	263	438	3,26
UPE/1S	264	445	3,65
UPE/3S	268	451	5,43
UPE/5S	274	455	8,54
UPE/0,25S/0,25BN	276	437	3,18
UPE/0,5S/0,5BN	279	439	4,14
UPE/1,25S/1,25BN	281	441	4,96
UPE/2,5S/2,5BN	293	445	8,80

Şekil 6.6'da UPE ve UPE/0,5S, UPE/1S, UPE/3S, UPE/5S numunelerinin TGA eğrileri verilmiştir. Numuneler tek basamaklı bir bozunma göstermiştir. UPE reçinesinin başlangıç bozunma sıcaklığı 260 °C iken silikanın eklenmesiyle UPE/0,5S, UPE/1S, UPE/3S, UPE/5S numunelerinin başlangıç bozunma sıcaklığı sırasıyla, 263 °C, 264 °C, 268 °C, 274 °C şeklinde artan katkı oranıyla artmıştır. Artan oranlarda silika katkısı reçinenin ısıl kararlılığını 3-14 °C arasında artırmıştır. Numunelerin kalıntı miktarı ise artan silika oranıyla orantılı olarak artmıştır.

Şekil 6.7'de UPE ve UPE/0,25S/0,25BN, UPE/0,5S/0,5BN, UPE/1,50S/1,50BN ve UPE/2,5S/2,5BN numunelerinin TGA eğrileri verilmiştir. Numuneler tek basamaklı bir bozunma göstermiştir. Numuneler tek basamaklı bir bozunma göstermiştir. UPE reçinesinin başlangıç bozunma sıcaklığı 260°C'dir. Silika ve bor nitrürün birlikte eklenmesiyle UPE/0,25S/0,25BN, UPE/0,5S/0,5BN, UPE/1,50S/1,50BN ve UPE/2,5S/2,5BN numunelerinin başlangıç bozunma sıcaklığı sırasıyla, 276 °C, 279 °C, 281 °C, 293 °C şeklinde artan katkı oranıyla artmıştır. Karışım halinde artan oranlarda eşit miktarda silika ile bor nitrürün birlikte kullanılması da UPE reçinenin ısıl kararlılığını 16-33 °C arasında oldukça fazla artırmıştır.



Şekil 6.6. UPE, UPE/Silika numunelerinin TGA grafiği

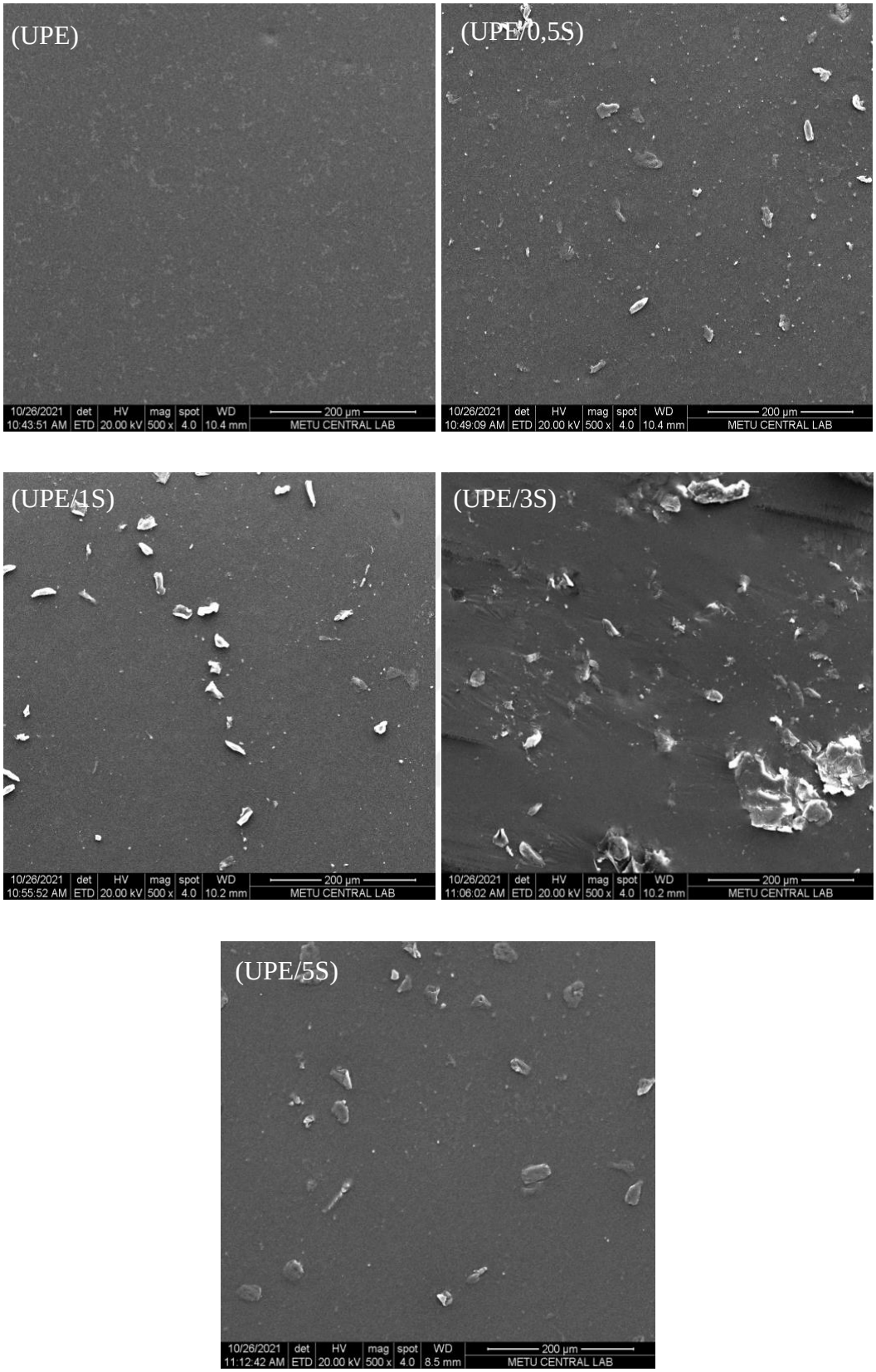


Şekil 6.7. UPE, UPE/Silika/Bor nitrür numunelerinin TGA grafiği

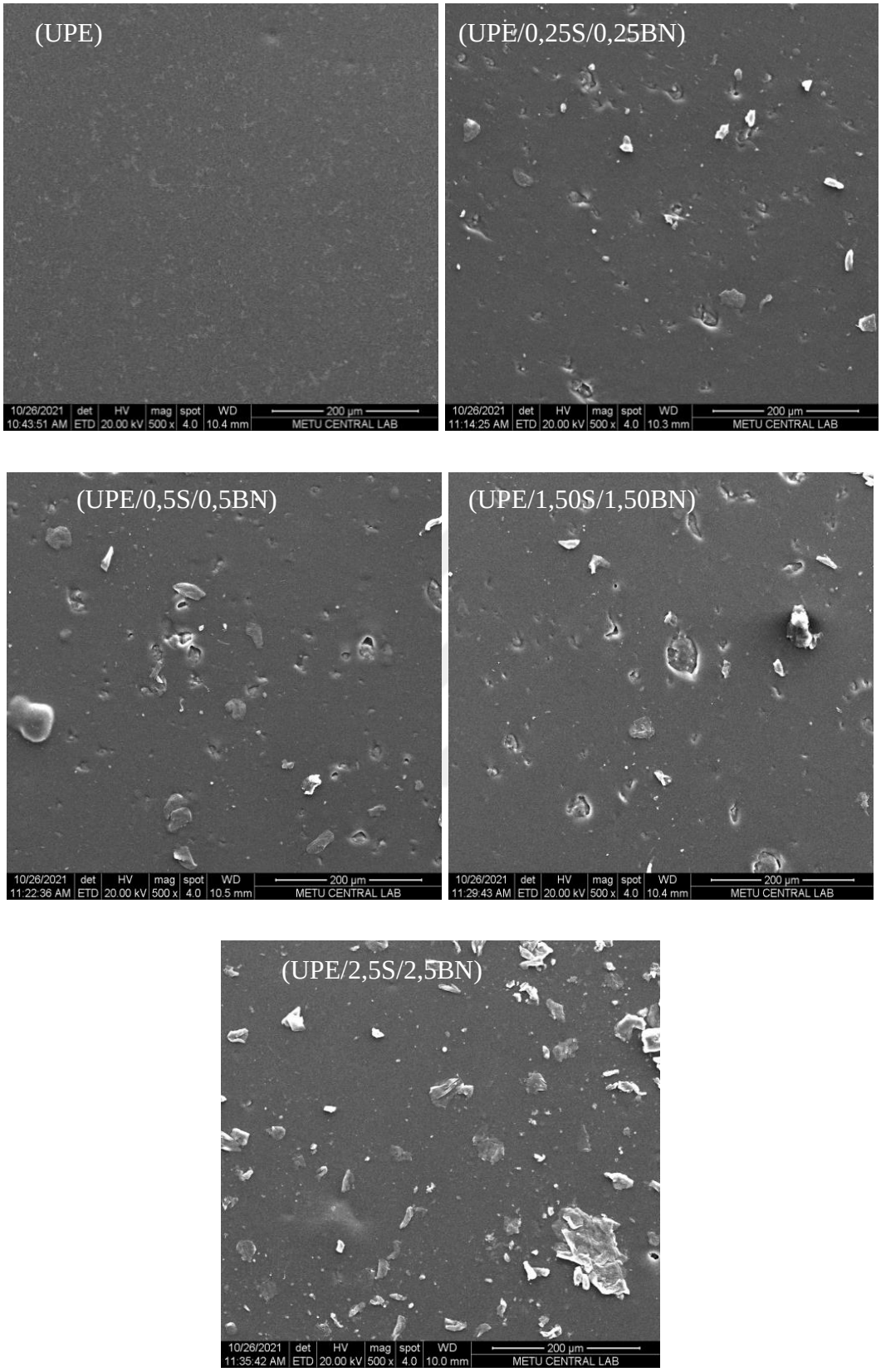
6.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

Üretilen numunelerin yüzeylerine SEM analizi uygulanmıştır. UPE ve UPE/0,5S, UPE/1S, UPE/3S, UPE/5S numunelerinin SEM mikrografları Şekil 6.8'de verilmiştir. SEM mikrografları incelendiğinde katkısız UPE reçinesinin yüzeyinin pürüzsüz olduğu görülürken, silika katkılı UPE/0,5S, UPE/1S, UPE/3S, UPE/5S kompozit numunelerinde eklenen katkının ayrı bir faz oluşturduğu ve homojen dağılımının olmadığı görülmüştür. UPE/3S numunesinde UPE/0,5S, UPE/1S kıyasla topaklanmaların başladığı gözlemlenmiştir. Şekil 5.2'de UPE/5S numunesinin boşluklu yapının varlığı UPE/5S'in SEM mikrografı ile de doğrulanmıştır.

Şekil 6.9'da UPE ve UPE/0,25S/0,25BN, UPE/0,5S/0,5BN, UPE/1,50S/1,50BN ve UPE/2,5S/2,5BN numunelerinin SEM mikrografları verilmiştir. SEM mikrografları incelendiğinde katkısız UPE reçinesinin yüzeyinin pürüzsüz olduğu görülürken silika ve bor nitrür katkısının olduğu UPE/0,25S/0,25BN, UPE/0,5S/0,5BN, UPE/1,50S/1,50BN ve UPE/2,5S/2,5BN kompozit numunelerinde silikanın yanında bor nitrürün gömülü faz şeklinde olduğu görüldü. UPE/2,5S/2,5BN numunesinin SEM mikrografisinde UPE/0,25S/0,25BN, UPE/0,5S/0,5BN, UPE/1,50S/1,50BN numunelerine kıyasla belirgin bir topaklanma görülmüştür. Topaklanmanın varlığının reçine yapısına olumsuz etkisi ısıl iletkenlik ve elektriksel hacim direnci test sonuçlarını da doğrular niteliktedir.



Şekil 6.8. UPE, UPE/Silika numunelerinin SEM mikrografları



Şekil 6.9. UPE, UPE/Silika/Bor nitrür numunelerinin SEM mikrografları

6.6. Isıl İletkenlik Ölçüm Sonuçları

Silika (UPE/0,5S, UPE/1S, UPE/3S, UPE/5S) ve silika-bor nitrür (UPE/0,25S/0,25BN, UPE/0,5S/0,5BN, UPE/1,50S/1,50BN ve UPE/2,5S/2,5BN) içeren doymamış polyester kompozitleri ve katkısız UPE reçinesinin ısıl iletim katsayısı ölçümü sonuçları Tablo 6.3'te verilmiştir.

Tablo 6.3. Isıl iletkenlik ölçümü sonuçları

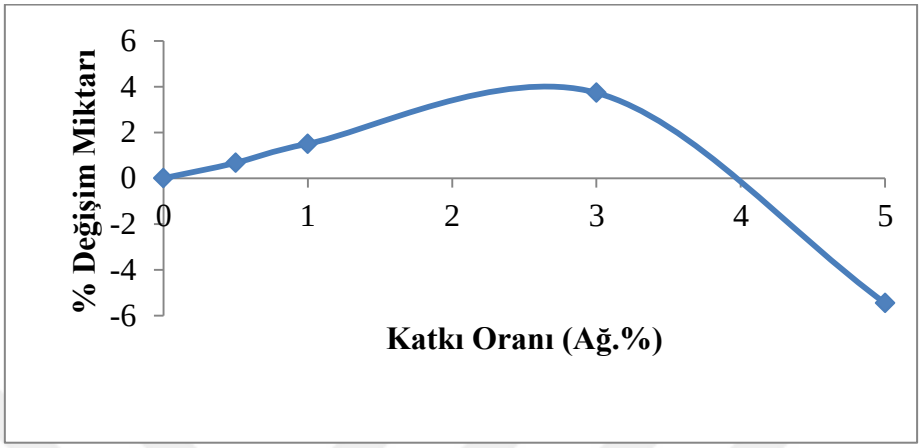
Numune	Isıl İletim Katsayısı (W/mK)
UPE	0,1796
UPE/0,5S	0,1808
UPE/1S	0,1823
UPE/3S	0,1863
UPE/5S	0,1698
UPE/0,25S/0,25BN	0,1801
UPE/0,5S/0,5BN	0,1821
UPE/1,25S/1,25BN	0,1879
UPE/2,5S/2,5BN	0,1944

Şekil 6.10, UPE, UPE/0,5S, UPE/1S, UPE/3S, UPE/5S numunelerinin % ısıl iletkenlik değişim oranlarını Şekil 6.11 ise UPE, UPE/0,25S/0,25BN, UPE/0,5S/0,5BN, UPE/1,50S/1,50BN, UPE/2,5S/2,5BN numunelerinin % ısıl iletkenlik değişim oranlarını göstermektedir.

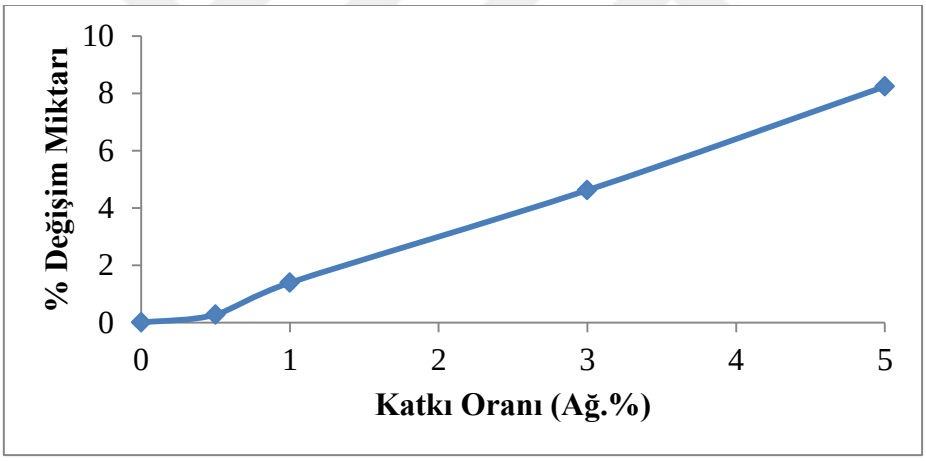
Sonuçlara bakıldığında UPE reçinesinin ısıl iletim katsayısı 0,1796 W/mK olarak ölçülmüştür. UPE numunesine kıyasla silika içeren UPE/0,5S, UPE/1S, UPE/3S numuneleri sırasıyla 0,1808 W/mK, 0,1823 W/mK, 0,1863 W/mK değerleriyle %0,67, %1,50, %3,73'lük oranda artış gösterir. Katkı miktarının artması ile nanokompozitlerin ısıl iletkenliğinde artış gözlenmesi durumu literatürdeki çalışmalar ile de benzerlik gösterir (Tommalieh, 2011). UPE/5S numunesinde ise numune fotoğrafında ve SEM mikrograflarında görüldüğü üzere homojen olmayan dağılım sebebiyle 0,1698 W/mK ısıl iletim değeri ölçülmüş, UPE'ye kıyasla %5,46'lık azalan bir değişim oranı sergilemiştir.

UPE/0,25S/0,25BN, UPE/0,5S/0,5BN, UPE/1,50S/1,50BN, UPE/2,5S/2,5BN numuneleri sırasıyla 0,1801 W/mK, 0,1821 W/mK, 0,1879 W/mK, 0,1944 W/mK ısıl iletim katsayılarına sahiptir. UPE numunesine kıyasla bu numuneler %0,28, %1,39

%4,62 ve %8,24'lük oranda doğrusal bir artış sergilemiştir. Sadece silikanın kullanıldığı numunelere kıyasla artan ısıl iletkenliği bor nitrürde aynı yönde desteklemiştir. Bu durum literatürdeki çalışmalar ile de benzerlik gösterir (Donnay ve diğ., 2015).



Şekil 6.10. UPE, UPE/Silika numunelerinin % ısıl iletkenlik değişim oranları



Şekil 6.11. UPE, UPE/Silika/Bor nitrür numunelerinin % ısıl iletkenlik değişim oranları

6.7. Elektriksel Hacim Direnci Ölçüm Sonuçları

Tüm numunelerinin elektriksel hacim direnci ölçüm sonuçları Tablo 6.4'te verilmiştir. Şekil 6.12 numunelerin elektriksel hacim direnci % değişim grafiğini göstermektedir.

Sonuçlara bakıldığında UPE reçinesinin hacimsel özdirenci $6{,}32 \times 10^{11}$ Ωcm'dir. Sadece silikanın ilave edildiği UPE/0,5 ve UPE/3S kompozit numunelerinde elektriksel hacim direnci UPE'ye kıyasla $7{,}61 \times 10^{11}$ Ωcm ve $10{,}01 \times 10^{11}$ Ωcm değerleriyle %20 ve %60 oranında artarken, UPE/1S numunesi $5{,}76 \times 10^{11}$ Ωcm değeriyle %9 oranında azalmıştır.

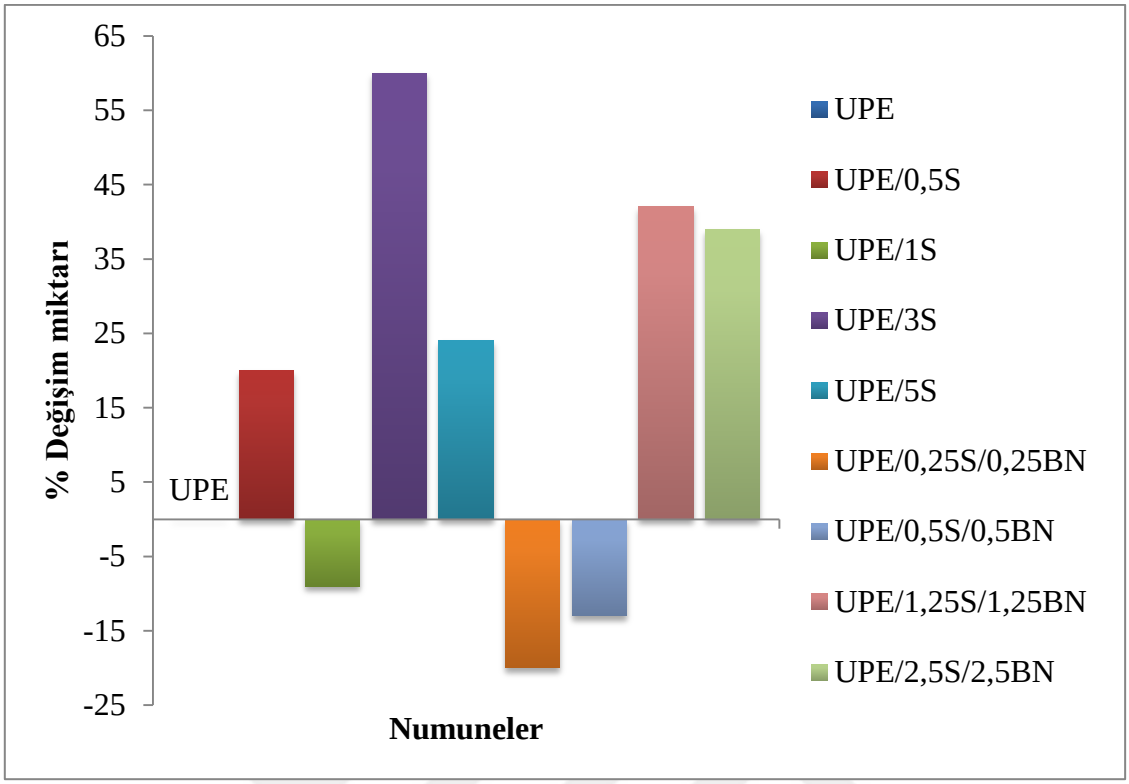
Burada UPE/0,5 ve UPE/3S litaratüre benzer şekilde katkısız reçineden daha yüksek elektriksel hacim direnci gösterirken, UPE/1S numunesindeki azalma homojen dağılmayan katkı maddesinin sebep olduğu boşlukların elektriksel iç deşarjı artırmasından kaynaklanabilir (Sharma ve diğ., 2012). UPE/5S numunesi, UPE'ye kıyasla 7,85 x10^{11} Ωcm hacimsel özdirenç değerleriyle %24'lük bir artış gösterse de UPE/3S numunesine göre hacimsel özdirenci azalmıştır. Bu durumu Şekil 5.2'deki numune görüntüsü ve Şekil 6.8'deki SEM görüntüsünde bulunan boşluklu yapı destekler niteliktedir.

UPE/0,25S/0,25BN, UPE/0,5S/0,5BN numuneleri 5,08x10^{11} Ωcm ve 5,52x10^{11} Ωcm hacimsel özdirenç değerleriyle UPE reçinesine kıyasla sırasıyla %20 ve %13 oranlarında düşüş sergilemiştir. Uygulanan elektrik alanı altında bor nitrür ve reçine arasındaki arayüzde üretilen uzaysal yükler, direncinin azalmasına neden olabilir. Bu durum, reçine/bor nitrür kompozitlerin kürlenmiş ağlarındaki safsızlıklardan ve kusurlardan kaynaklanabilir (Zhou ve diğ., 2014).

UPE/1,50S/1,50BN, UPE/2,5S/2,5BN numuneleri sırasıyla 9,00x10^{11} Ωcm ve 8,81x10^{11} Ωcm hacimsel özdirenç değerleriyle UPE reçinesine kıyasla sırasıyla %42 ve %39 oranlarında artış sergilemiştir. Silika ve bor nitrürün doymamış polyester reçinesiyle birlikte kullanımı literatürde mevcut olmadığından bu durum bor nitrürle birlikte artan silika katkı oranıyla ilişkilendirilebilir.

Tablo 6.4. Elektriksel hacim direnci ölçüm sonuçları

Numune	**Hacimsel Özdirenç (Ωcm)x10^{11}**
UPE	6,32
UPE/0,5S	7,61
UPE/1S	5,76
UPE/3S	10,1
UPE/5S	7,85
UPE/0,25S/0,25BN	5,08
UPE/0,5S/0,5BN	5,52
UPE/1,25S/1,25BN	9,00
UPE/2,5S/2,5BN	8,81



Şekil 6.12. Elektriksel hacim direnci % değişim grafiği

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada doymamış polyester reçinesinin bazı nanopartiküllerle modifikasyonun incelenmesi ve çeşitli test yöntemleri ile üretilen kompozitlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Doymamış polyester reçinesine, nanopartikül boyutunda silika ve bor nitrür katkıları artan oranlarda eklenerek toplamda on üç farklı numunenin özellikleri değerlendirilmiştir. UPE numune kodlu katkı içermeyen doymamış polyester reçinesi kontrol numunesi olarak belirlenmiş ve UPE numunesine karşı kıyaslamalar yapılmıştır. Katkılar, silikanın dört farklı oranı, bor nitrürün üç farklı oranı ve silika ile bor nitrürün karışım halinde birlikte kullanılan dört farklı oranı şeklinde reçineye ilave edilmiştir. Yapılan testler ile UPE reçinesine katkı ilavesinin reçinenin fiziksel, ısıl, morfolojik ve dielektrik özelliklerine etkileri incelenmiştir.

İlk olarak tüm numunelerin viskozite ve katı madde miktarı ölçümleriyle fiziksel özellikleri incelemiştir. Elde edilen sonuçlara göre eklenen katkı miktarı arttıkça viskozite ve katı madde miktarında artış gözlenmiştir. Silikanın dahil edildiği numunelerde, özellikle en yüksek oranda kullanıldığı UPE/5S, viskozitenin en fazla arttığı reçine/katkı karışımı olmuştur.

Diğer tüm karakterizasyon testleri için numuneler cam petri kaplarında 160 °C'de, 6 saat kürlenmiştir. Kürleme işleminden sonra bor nitrür katkılı UPE/1BN, UPE/3BN, UPE/5BN, numunelerinde bor nitrürün çöktüğü görülmüştür. Kaplardan formu bozulmadan ayrılmayan bu numunelere diğer karakterizasyon testleri yapılamamıştır. Bu sebeple silika ve silika ile bor nitrürün birlikte kullanıldığı dokuz numune ile karakterizasyon testlerine devam edilmiştir.

Kürlenen numunelerin yapısal özelliklerinin analizi FTIR, suya karşı gösterdiği ilginin incelenmesi temas açısı ölçümü, morfolojisi SEM, ısıl bozunma davranışı TGA, ısıl şoklara dayanımı ısıl iletim katsayısı ölçümü ve dieletrik özellikleri hacimsel direnç ölçümü ile gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen sonuçlarda FTIR spektrumlarında silika ve bor nitrüre karşılık gelen bantların, UPE reçinesindeki fonksiyonel grupların bantlarıyla çakışması nedeniyle yeni bir bant oluşumu gözlemlenmemiştir. Silika içeren örneklerin spektrumlarında 906-893

cm^{-1} dalga boylarında küçük değişimler gözlenmiştir. Silika-bor nitrür içeren örneklerin spektrumlarında ise 1285-1250 cm^{-1} dalga boylarındaki piklerin yüksekliği ve yapısında değişimler gözlenmiştir.

Temas açısı ölçüm sonuçları, reçine içerisindeki silika varlığının yapıyı hidrofilik yönde etkilerken; bor nitrür ile silikanın birlikte kullanıldığı numunelerde bu durumun hidrofobik yönde değiştiğini göstermektedir. Temas açısı ölçümü de viskozite ölçüm değerleri gibi silikanın hidrofilik yapısının reçineye etkisini doğrulamıştır.

SEM mikrograflarında, UPE numunesi pürüzsüz görünüm sergilerken, katkı içeren tüm numuneler faz ayrımı ve genel olarak homojen olmayan bir dağılım sergilemiştir. Ayrıca UPE/3S numunesinde topaklanmalar gözlenirken UPE/5S numunesinde boşluklu bir yapı gözlenmiştir. Silika ile bor nitrürün birlikte kullanıldığı numunelerde, bor nitrür silikaya kıyasla reçine yapısına gömülen bir faz davranışı sergilemiştir. Artan katkı oranlarında ise özellikle UPE/2,5S/2,5BN numunesinde topaklanmalar mevcuttur.

TGA ölçüm sonuçlarına göre bozunma başlangıç sıcaklığı UPE numunesinde 260 °C iken silika katkılı numunelerde bu sıcaklık katkı oranı ile artmış ve UPE/5S numunesinde 274 °C'ye yükselmiştir. UPE/0,25S/0,25BN numunesinde ise bor nitrürün silikanın en az oranda birlikte kullanımında başlangıç bozunma sıcaklığı 276 °C iken bu sıcaklık artan katkı oranı ile artarak UPE/2,5S/2,5BN numunesinde 293 °C'ye yükselmiştir. Maksimum bozunma sıcaklığı ($T_{dmax,\%50}$) ise UPE numunesinde 435 °C iken katkı içeren numunelerde en yüksek maksimum bozunma sıcaklığı 455 °C ile UPE/5S ve 435 °C ile UPE/2,5S/2,5BN numunesinde görülmüştür. Böylece her iki katkının doymamış polyester reçinesindeki varlığı reçinenin ısıl kararlılığını oldukça fazla artırmıştır.

Isıl iletkenlik katsayısı ölçümlerinde, katkı artış oranı ile nanokompozitlerin ısıl iletkenliğinde artış gözlenmiştir. Isıl iletim katsayısındaki artış, malzemenin ısıl şoklara dayanımın atmasının bir göstergesidir. En yüksek artış oranı UPE/2,5S/2,5BN numunesinde olmuştur.

Elektriksel hacim direnci, malzemenin elektrik yalıtkanlığının bir ölçüsüdür. Buna göre elektriksel hacim direnci en yüksek numune UPE/3S iken, en düşük UPE/0,25S/0,25BN

numunesidir. Genel olarak katkı ilavesi ile artarken, elektriksel hacim direnci azalan numunelerde bu durumun katkının reçine matrisinde homojen olarak dağılmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde silika ve bor nitrür katkısının, doymamış polyester reçinesindeki varlığının, belirli oranlardaki kullanımının reçine özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür. Özellikle homojen dağılımın etkisi test sonuçlarına da yansımıştır. Bundan sonraki yapılacak çalışmalarda silika ve bor nitrürün reçine ile sadece fiziksel karışımı değil aynı zamanda reçinenin kimyasal bağ yapısına da etki etmesi için bağlayıcı bir ajan ile kullanılması önerilir.

KAYNAKLAR

Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B., Asiri, A. M. (2018). Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization. In *Handbook of materials characterization* (113-145). Springer, Cham.

Ateş, Ş., (2019). Bazı metal ve ametal bileşikleri içeren doymamış polyesterlerin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul, 579210.

ASTM International. (2002). *Standard Practice for Determining Volatile and Nonvolatile Content of Cellulosics, Emulsions, Resin Solutions, Shellac, and Varnishes* (ASTM D 4209). United States.

Bakal Gümüş, F. (2021). Hegzagonal bor nitrür katkılı karbon/bazalt hibrit kompozitlerin karakterizasyonu ve mekanik özelliklerinin araştırılması. Doktora Tezi, İskenderun Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay, 664648.

Banu, P., Radhakrishnan, G. (2004). Unsaturated poly (ester–imide) s from hydroxy-terminated polybutadiene, dianhydride and diisocyanate. *European polymer journal*, *40*(8), 1887-1894.

Bhimanapati, G. R., Glavin, N. R., Robinson, J. A. (2016). 2D Boron Nitride. *2D Materials,* 101–147.

Britannica, The Editors of Encyclopaedia. "viscosity". *Encyclopedia Britannica*, 7 May. 2021, https://www.britannica.com/science/viscosity. (Ziyaret tarihi: 23 Kasım 2021).

Dholakiya, B. (2012). Unsaturated polyester resin for specialty applications. *polyester*, 7, 167-202.

Donnay, M., Tzavalas, S., Logakis, E. (2015). Boron nitride filled epoxy with improved thermal conductivity and dielectric breakdown strength. *Composites Science and Technology*, *110*, 152-158.

Erdem, A. (2007). Synthesis and effectiveness of low styrene emission agents for unsaturated polyester, Graduate Program in Chemistry, Boğaziçi University, İstanbul, 297810.

Fink, J. K. (2013). Unsaturated polyester resins. *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*, 1-48.

Gastine, C. F. J., O. Laguna (1996). Unsaturated Polyester Resins (Polyester Composites), J. C. Salamone (Ed.), *Polymeric Materials Encyclopedia* (Vol.11) (8476-8486). Florida: CRC Press.

Gündüz, G. J. C. (1996). Unsaturated Polyester Resins (Overview), Salamone (Ed.), *Polymeric Materials Encyclopedia* (Vol:11) (8468-8476). Florida: CRC Press.

Gornicka, B., Czołwska, B., Mazurek, B., Zawadzka, J., & Gorecki, L. (2007). Varnishes modified with nanoparticles for use in electrical insulation. *Polimery*, *52*(5).

He, Y. (2005). Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor: Part 1. Theoretical considerations. *Thermochimica acta*, *436*(1-2), 122-129.

Jones, F. R. (2017). Unsaturated polyester resins. In *Brydson's Plastics Materials* (pp. 743-772). Butterworth-Heinemann.

Law, K. Y. (2014). Definitions for hydrophilicity, hydrophobicity, and superhydrophobicity: getting the basics right.

Lee, H. G., Kim, J. G. (2020). Volume and surface resistivity measurement of insulating materials using guard-ring terminal electrodes. *Energies*, *13*(11), 2811.

Licari, J. J. (2003). Coating materials for electronic applications: polymers, processing, reliability, testing.

Marinescu, I. D., Rowe, W. B., Dimitrov, B., Inasaki, I. (2004). Abrasives and Abrasive Tools. *Tribology of Abrasive Machining Processes, 369–455.*

Meyer, T., Keurentjes, J. T. (2005). *Handbook of polymer reaction engineering*. Wiley-VCH Verlag.

Nowark, R. M., Rubens, L. C., Standen, A. (1982). Unsaturated Polyester. *In Kirkothmer Encyclopedia of Chemical Technology*. (5th ed.) (791-839). John Wiley and Sons.

Odian, G. (2004). *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons.

Rahman, M. T., Hoque, M. A., Rahman, G. T., Gafur, M. A., Khan, R. A., Hossain, M. K. (2019). Study on the mechanical, electrical and optical properties of metal-oxide nanoparticles dispersed unsaturated polyester resin nanocomposites. *Results in Physics*, *13*, 102264.

Rallini, M., Kenny, J. M. (2017). Nanofillers in polymers. *In Modification of polymer properties* (47-86). William Andrew Publishing.

Reading, M., Vaughan, A. S., Lewin, P. L. (2011, October). An investigation into improving the breakdown strength and thermal conduction of an epoxy system using boron nitride. In *2011 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena* (636-639). IEEE.

Sandler, S. R., Karo, W., Bonesteel, J., Pearce, E. M. (1998). *Polymer synthesis and characterization: A laboratory manual*. Elsevier.

Scheirs, J., Long, T. E. (2005). *Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters*. John Wiley & Sons.

Sharma, R. A., Bhattacharya, S., D'Melo, D., Swain, S., Chaudhari, L. (2012). Effect of nano/micro silica on electrical property of unsaturated polyester resin composites. *Transactions on electrical and electronic Materials*, 13(1), 31-34.

Titus, D., Samuel, E. J. J., Roopan, S. M. (2019). Nanoparticle characterization techniques. In *Green synthesis, characterization and applications of nanoparticles* (303-319). Elsevier.

Tommalieh, M. J., Zihlif, A. M., Ragosta, G. (2011). Electrical and thermal properties of polyimide/silica nanocomposite. *Journal of Experimental Nanoscience*, *6*(6), 652-664.

URL-1:https://matmatch.com/learn/material/boron-nitride, (Ziyaret tarihi: 23 Kasım 2021).

URL-2:https://wiki.anton-paar.com/tr-tr/viskosimetrenintemeli/, (Ziyaret tarihi: 9 Kasım 2021).

URL-3:https://www.biolinscientific.com/measurements/contact-angle, (Ziyaret tarihi: 22 Kasım 2021).

URL-4:http://www.labomar.net/wordpress/index.php/brookfield-viskozimetre/, (Ziyaret tarihi: 11 Kasım 2021).

URL-5:https://www.findlight.net/spectral-analysis/spectroscopy-solutions/ftir/iraffinity-1s-ftir-spectrometer, (Ziyaret tarihi: 11 Kasım 2021).

URL-6:https://www.dataphysics-instruments.com/products/oca/, (Ziyaret tarihi, 11 Kasım 2021).

URL-7:https://perkinelmer.cl/productos/tga-4000/, (Ziyaret tarihi: 11 Kasım 2021).

URL-8:https://www.kwipped.com/rentals/product/fei-quanta-400-tungsten-sem/12453, (Ziyaret tarihi: 11 Kasım 2021).

URL-9:https://www.netes.com.tr/urun/keithley-65-yuksek-ozdirenc-olcum-kiti, (Ziyaret tarihi: 22 Kasım 2021).

URL-10:https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table, (Ziyaret tarihi: 24 Kasım 2021).

Zhou, W., Zuo, J., Zhang, X., Zhou, A. (2014). Thermal, electrical, and mechanical properties of hexagonal boron nitride–reinforced epoxy composites. *Journal of Composite Materials*, *48*(20), 2517-2526.

Wang, D., Mu, X., Cai, W., Song, L., Ma, C., Hu, Y. (2018). Constructing phosphorus, nitrogen, silicon-co-contained boron nitride nanosheets to reinforce flame retardant properties of unsaturated polyester resin. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *109*, 546-554.

Wang, Y. Q., Guo, Y., Cui, R. X., Wang, Z. M., Wu, Y. L. (2014). Preparation and mechanical properties of nano-silica/UPR polymer composite. *Science and Engineering of Composite Materials*, *21*(4), 471-477.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Gümüş S., Aytaç A., Aksoy K. (2021). Improvement of thermal stability of unsaturated polyester resin films by using different ratios of nano silica, *Uluslararası Multidisipliner Doğa Bilimleri ve Mühendislik Kongresi,* 1-2 Aralık 2021.

Ucpinar B., **Gümüş S**., Aytaç A. (2019). Sodyum Kazeinat/Poli (vinil alkol) filmleri: farklı çapraz bağlayıcıların etkilerinin incelenmesi, *2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2019)*, 28 - 29 Haziran 2019.

ÖZGEÇMİŞ

Selinay GÜMÜŞ, ilk, orta ve lise öğrenimini tamamladıktan sonra 2014-2019 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde lisans eğitimini almıştır. 2019-2021 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda tezli yüksek lisansını tamamlamıştır. 2021 yılı mart ayından beri Betek Boya ve Kimya San. A.Ş.'de Ar-Ge inovasyon sorumlusu olarak çalışmaktadır.