

## Epoksi Reçinesi ve Epoksi Tabanlı Furfuraldoksım Kompozitinin Dielektrik ve Elektriksel Özellikleri

Hatice Zehra AKBAŞ<sup>1\*</sup>, Haziret DURMUŞ<sup>2</sup>, Gülnare AHMETLİ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü / HATAY

<sup>2</sup>Selçuk Üniversitesi, Fen -Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü / KONYA

<sup>3</sup>Selçuk Üniversitesi, Fen -Edebiyat Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü / KONYA

Alınış Tarihi:24.02.2009, Kabul Tarihi:25.05.2009

**Özet:** Epoksi reçinesi ve epoksi tabanlı furfuraldoksım kompozitinin dielektrik parametreleri paralel plakalı kondansatör metodu ile 10 kHz - 13MHz frekans aralığında HP 4192A LF Empedans Analizörü kullanılarak ölçülmüştür. Numunelerin dielektrik sabitinin reel ( $\epsilon'$ ) ve sanal ( $\epsilon''$ ) kısımları ile ac iletkenliklerinin frekansla değişimi kompleks empedans spektroskopisi tekniği kullanılarak incelenmiştir. Kompozit maddelerin kutuplanma özelliklerine uygun olarak  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  'nün frekansın artması ile azaldığı ve yüksek frekanslarda sabit bir değere yaklaştığı bulunmuştur. ac iletkenliği frekansa, frekansın bir kuvvetiyle orantılı olarak bağlıdır ve  $\sigma_{ac} \propto \omega^n$  ile tanımlanır. Epoksi reçinesi ve furfuraldoksım kompoziti için n değerleri sırasıyla 0,8945 ve 0,9984 olarak bulunmuştur. n'nin bu değerleri sistemin elektriksel iletiminin sıçrama (hopping) mekanizması ile açıklanabileceğini gösterir.

**Anahtar Kelimeler:** Dielektrik Sabiti, Dielektrik Kayıp, Ac İletkenlik, Epoksi Reçinesi

## Dielectric and Electrical Properties of Epoxy Resin and Epoxy-Based Furfuraldoxime Composite

**Abstract:**Dielectric parameters of epoxy resin and epoxy-based furfuraldoxime composite have been measured using parallel plate capacitor method using HP 4192A LF Impedance Analyzer at a frequency range between 10 kHz- 13 MHz. Change of real ( $\epsilon'$ ) and imaginary ( $\epsilon''$ ) parts of dielectric constants and ac conductivity of materials with frequency have been investigated by complex impedance spectroscopy technique.  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  are found to decrease with increasing frequency and they tend to constant at higher frequencies indicating the polar nature of the composite materials. The ac conductivity becomes frequency dependent varying as a the power of frequency and it is described  $\sigma_{ac} \propto \omega^n$ . Values of n for epoxy resin and furfuraldoxime composite were found respectively 0,8945 ve 0,9984. The values of exponent n suggest that the hopping mechanism dominates for electrical transport process in the system.

**Keywords:** Permittivity, Dielectric Loss, Ac Conductivity, Epoxy Resin

### Giriş

Epoksi reçinesi; optiksel, mekaniksel ve elektriksel özellikleri göz önüne alındığında oldukça önemli bir polimer grubudur. Son yıllarda epoksi reçinesi tabanlı kompozitler üzerinde yaygın bir şekilde çalışılmaktadır (Smith, 2001; Tsotra, 2005; Zhang, 2006; Liu, 2008). Epoksi tabanlı kompozitler kimyasal (suya, aside ve alkaliye oldukça iyi direnç göstermeleri v.s.), mekanik (yapılarının elastik olması, kuvvetli bir yapıştırıcı olmaları v.s.) ve elektriksel (düşük kayıp faktörü, dielektrik özellikleri v.s.) özellikleri nedeniyle elektronik aletlerden uçak sanayisine kadar oldukça farklı alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Kurbanlı, 2001; Kouloumbi, 2005; Hamerton, 2006). Bu malzemeler heterojen yapıda ele alınmakta olup içerisine katılan modifikatöre göre değişen dielektrik özelliklere sahiptirler (Psarras, 2003; Paligová, 2004; Kalogeras, 2005; Nicolau, 2007).

Epoksi reçinesi tabanlı kompozitlerin elektriksel özelliklerinin ve bu özelliklerin frekansla değişiminin bilinmesi bu maddelerin doğru kullanım alanlarının belirlenmesinde önemli rol oynar. Empedans spektroskopisi polimer kompozitlerin elektriksel özelliklerinin frekansla değişimi konusunda önemli bilgiler veren metotlardan birisidir. Maddelerin alternatif akıma vermiş oldukları tepki özellikle heterojen maddelerin yapılarıyla (gözenekler, arayüzey kutuplanmaları v.s.) ilgili önemli bilgiler sağlaması nedeniyle kompozitlerin incelenmesinde uygun bir yöntemdir. Empedans analizöründe, paralel plakalı sığa kullanılarak ölçülen sığa (C(f)) ve kayıp tanjant ( $\tan \delta$ ) kullanılarak dielektrik sabitinin ( $\epsilon^*$ ) reel ( $\epsilon'$ ) ve sanal ( $\epsilon''$ ) kısmı ile ac iletkenlik ( $\sigma_{ac}$ ) aşağıdaki formüllerden hesaplanabilir (Rao, 2002).

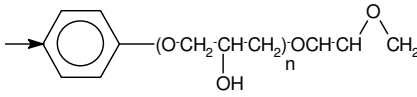
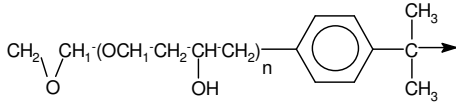
\*hakbas@mku.edu.tr

$$\epsilon' = \frac{C(f)d}{\epsilon_0 A} \quad (1)$$

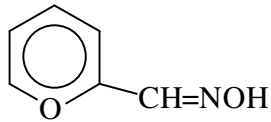
$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2)$$

$$\sigma_{ac}(\omega) = \epsilon_0 \omega \epsilon''(\omega) \quad (3)$$

Burada  $d$  paralel plakalı kondansatörün iki plakası arasındaki uzaklık,  $A$  elektrotların yüzey alanı,  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 / \text{N.m}^2$  boşluğun dielektrik sabiti ve  $\omega = 2\pi f$  açısal frekanstır.



a) Epoksi reçinesi



b) Furfuraldoksım bileşiği

**Şekil 1.** Numunelerin kimyasal formülleri

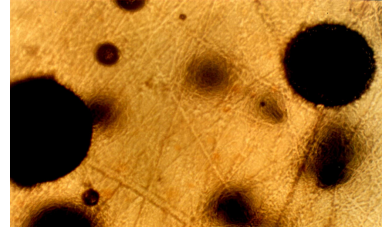
Bu çalışmada epoksi reçinesinin (Diglycidyl ether of bisphenol A) ve epoksi reçinesine oksim türevleri ile modifikasyonundan elde edilen furfuraldoksım katkılanarak elde edilen kompozitinin 10 kHz-13 MHz frekans aralığında sığa ve kayıp tanjant ölçümleri yapılmıştır. Numunelerin empedans ölçümleri kullanılarak epoksi reçinesi ve furfuraldoksım kompozitinin reel dielektrik sabiti ( $\epsilon'$ ), sanal dielektrik sabiti ( $\epsilon''$ ) ve ac iletkenliği ( $\sigma_{ac}$ ) hesaplanarak frekansla değişimi incelenmiştir.

## Materyal

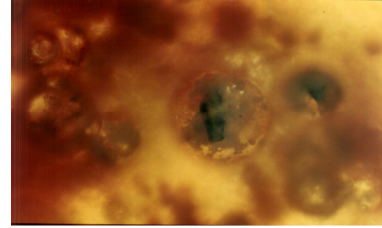
Azerbaycan Sumgait Kimya Fabrikasından ticari olarak temin edilen 18:65 epoksi grup yüzdesine sahip epoksi reçinesine (Diglycidyl ether of bisphenol A) (Şekil 1a), modifikatör olarak Şekil 1b'de kimyasal formülü verilen

furfuraldoksım bileşiği uygun aldehitlerin hidroksilaminle reaksiyonundan sentezlenerek % (5-15) oranında katılmıştır. Sertleştirici olarak ise polietilenpoliamin (PEPA) modifikatör miktarına uygun olarak yine % (5-

20) oranında katılmıştır (Ahmetli, 2001; Ahmetli, 2007). Bileşenler tamamen karıştırıldıktan sonra kalıplarda 2 saat 80 °C'de, 1 saat 100 °C'de ve 1 saat 120 °C'de tutularak sertleştirilmiştir.



a) Epoksi reçinesi



b) Furfuraldoksım kompozitinin

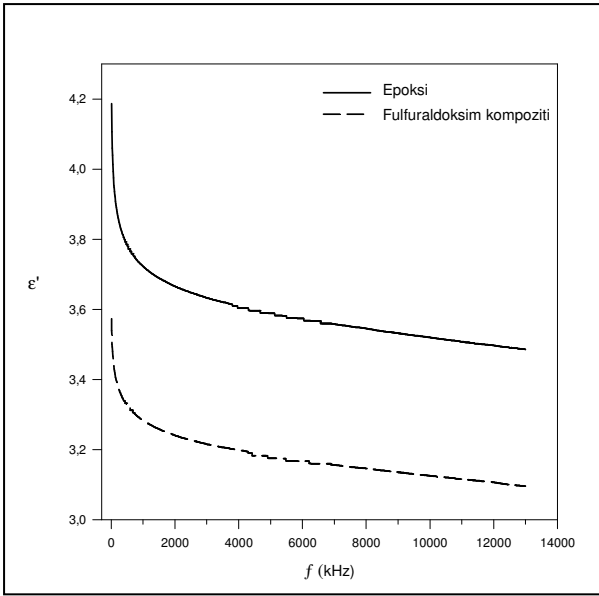
**Şekil 2.** Numunelerin 100 kez büyütülmüş resimleri

## Dielektrik Ölçümler

Dielektrik ölçümler için, elektrot kutuplanmasının etkisini minimuma indirmek amacıyla, disklerin her iki yüzü gümüş boya (silver paint) ile boyanarak elektrotlar oluşturulmuş ve bu yüzlerden uygun kontaklar alınmıştır. Numunelerin sığa (C) ve kayıp tanjant ( $\tan \delta$ ) ölçümleri paralel plakalı sığa yöntemi ile HP 4192A LF Empedans Analizörü kullanılarak 10kHz-13MHz frekans bölgesinde oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

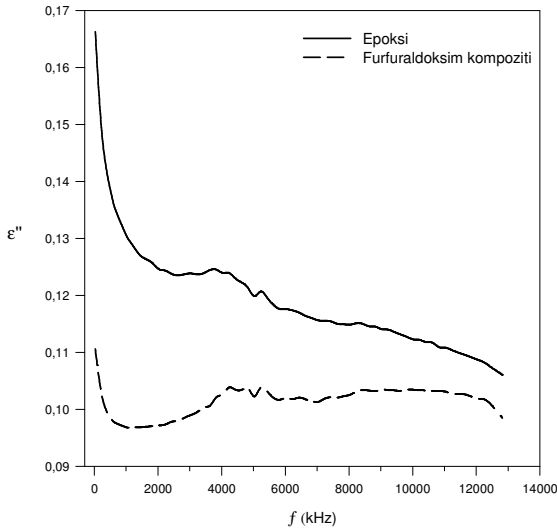
## Sonuçlar ve Tartışma

Epoksi reçinesi ve furfuraldoksım kompoziti numunelerinin reel dielektrik sabiti ( $\epsilon'(f)$ ) Denk. (1)'den hesaplanarak frekansa göre değişimleri Şekil 3'te verilmiştir.  $\epsilon'(f)$  her iki numune için düşük frekans bölgesinde büyük değerler alırken, artan frekansla azalmaktadır. Furfuraldoksım katkısı epoksi reçinesinin reel dielektrik sabitinde azalmaya neden olmuştur. Furfuraldoksım kompozitinin ve epoksi reçinesinin reel dielektrik sabitleri için 10 kHz'de sırasıyla 3.6 ve 4.2 değerleri ölçülmüştür. Düşük frekans bölgesinde hızlı bir şekilde azalan furfuraldoksım kompoziti ve epoksi reçinesinin reel dielektrik sabitlerinin 100 kHz'deki değerleri sırasıyla 3.43 ve 3.93 olmaktadır. 100 kHz'den sonra  $\epsilon'(f)$  her iki numune için de daha yavaş bir şekilde azalmaktadır.



Şekil 3. Epoksi reçinesi ve furfuraldoksım kompoziti için reel dielektrik sabitinin frekansla değişimi

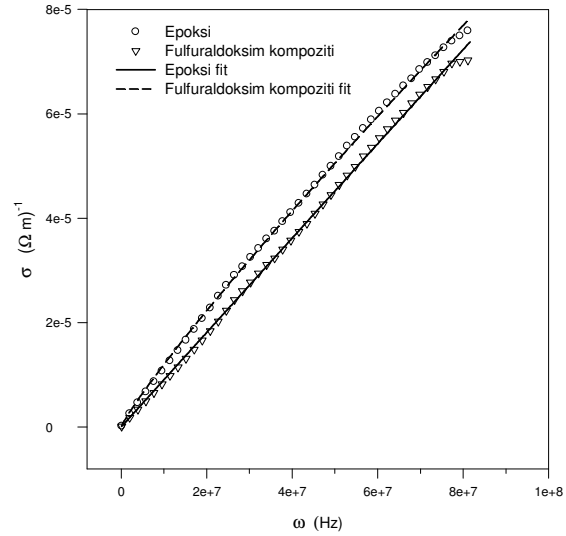
Furfuraldoksım kompozitinin literatüre yeni girmiş olması nedeniyle dielektrik özellikleri hakkında herhangi bir çalışma olmamakla birlikte epoksi reçinesi ve epoksi tabanlı malzemelerin elektriksel özellikleri ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Epoksi reçinesinin dielektrik sabiti oda sıcaklığında ve düşük frekanslarda 3–6 arasındadır (Hamerton, 2006). Metal parçacıkları katkılı epoksi kompoziti için 50°C-140 °C sıcaklık aralığında ve 5 Hz–13 MHz frekans bölgesinde yapılan bir çalışmada  $\epsilon'$ , 2-16 arasında verilmektedir (Psarras, 2002).



Şekil 4. Epoksi reçinesi ve furfuraldoksım kompoziti için sanal dielektrik sabitinin frekansla değişimi

Epoksi reçinesi ve furfuraldoksım kompozitinin kompleks dielektrik sabitinin  $\epsilon''(f)$  sanal kısmı Denk. (2)'den hesaplanarak frekansa göre değişimleri Şekil 4'te çizilmiştir. Epoksi reçinesine yapılan furfuraldoksım

katkısı dielektrik kayıpların bir ölçüsü olan sanal dielektrik sabitinde azalmaya neden olmuştur. Dielektrik kayıp 10 kHz'de epoksi reçinesi için 0.17 değerinden başlarken furfuraldoksım kompoziti için 0.11 değerinden başlamaktadır. Epoksi reçinesi için  $\epsilon''(f)$ , 2 MHz'e kadar hızla, daha büyük frekanslarda daha yavaş azalmaktadır. Furfuraldoksım kompozitinin sanal dielektrik sabiti ise 500 kHz'e kadar hızla azalmakta, 500 kHz- 3 MHz aralığında hemen hemen sabit (0.097) kalmaktadır. 3 MHz- 4 MHz aralığında bir miktar artmakta ve 4 MHz'den 13 MHz'e kadar neredeyse sabit (0.102) bir değerde devam etmektedir.



Şekil5. Epoksi reçinesi ve furfuraldoksım kompoziti için  $\sigma_{ac}$ 'nin  $\omega$  ile değişimi: işaretler deneysel verileri, çizgiler Denk.4 kullanılarak hesaplanan değerleri gösterir

Epoksi reçinesi ve furfuraldoksım kompoziti numuneleri için ac iletkenliği ( $\sigma_{ac}(\omega)$ ) Denk.(3)'ten hesaplanarak açılal frekansla değişimi Şekil 5'te şekil ile gösterilmiştir. ac iletkenliği her iki numune için de hemen hemen aynı değerden başlamaktadır (epoksi  $1,8 \times 10^{-7} (\Omega m)^{-1}$ , furfuraldoksım kompoziti  $1,2 \times 10^{-7} (\Omega m)^{-1}$ ) ve frekansla lineer olarak artmaktadır. Frekansın artması ile furfuraldoksım kompozitinin  $\sigma_{ac}(\omega)$  değerindeki artışın epoksi reçinesinin  $\sigma_{ac}(\omega)$  değerinden biraz daha yavaş olduğu görülmektedir.

İletkenlik malzeme içerisinde serbest taşıyıcıların (iyon, elektron) neden olduğu elektronik iletim etkisi ile oluşur. İncelenen numuneler polimer türü malzemeler olduğu için içerisindeki katkı maddeleri, safsızlıklar v.s. nedeniyle iletme neden olan serbest taşıyıcılar bulunur. Bu taşıyıcılar uygulanan alanın etkisiyle plakalar arasında bir iletme neden olacaktır ve frekansın artması ile de artacaktır. Şekil 5'te görüldüğü gibi incelenen numunelerin ac iletkenlikleri frekansa açık bir şekilde

bağlıdır ve frekansın artmasıyla artmaktadır. Sabit sıcaklıktaki ac iletkenliği aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\sigma_{ac}(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon''(\omega) = \sigma_{dc} + A(\omega)^n \quad (4)$$

Burada  $\sigma_{dc}$ ,  $\omega \rightarrow 0$  limitinde  $\sigma_{ac}(\omega)$ 'nın aldığı değerdir. A ve n sıcaklığa ve katkı maddelerine bağlı bir parametredir ve 0 ile 1 arasında değişir. Denk.4 “evrensel ac yasası (the ac universality law)” olarak tanımlanır. Düzensiz yapıya (disordered) sahip farklı birçok maddenin ac iletkenliğini doğru şekilde açıklamaktadır (Dyre, 2000). Denk.4'ün sağ tarafındaki frekansa bağlı ikinci kısım yerel iyonik sıçramaların (hops) bir sonucudur ve dipollerin yeniden yönelim süreçleri hakkında bilgi verir.

Şekil 5'te Denk.4 kullanılarak bulunan değerlerin deneysel verilerle oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.

$\sigma_{ac}$  ile  $\omega$  arasındaki lineer bağıllık iletkenlik sürecinin sıçrama (hopping) mekanizması ile açıklanabileceğini gösterir. Epoksi reçinesi ve furfuraldoksım kompoziti için n değerleri sırasıyla 0,8945 ve 0,9984 olarak bulunmuştur. n'nin birden küçük değerleri yük taşıyıcıları veya numunedeki kusurlar ve safsızlıklar nedeniyle oluşan dipollerle ilişkilidir (Fahmy, 2007). Sıçrama (hopping) süreci, numune içerisinde yük taşıyıcıları veya dipoller nedeniyle oluşan çeşitli mesafelerdeki enerji seviyeleri arasında bir seviyeden başka bir seviyeye geçme şeklinde gerçekleşmektedir.

## Değerlendirme

Bu çalışmada epoksi reçinesi ve epoksi tabanlı furfuraldoksım kompozitinin dielektrik özellikleri ve ac iletkenlikleri kompleks empedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak 10 kHz–13 MHz frekans aralığında incelenmiştir. Kompozit yapılarda bulunan katkı maddeleri, safsızlıklar gibi etkiler nedeniyle maddenin içerisinde arayüzey kutuplanmasına neden olacak herhangi bir yöne yönelmiş yükler her zaman bulunur. Bu yüklere dışarıdan bir alan uygulandığında numunedeki bütün atomlar ya da atom grupları yeniden dizileceğinden düşük frekanslarda  $\varepsilon'(f)$  ve  $\varepsilon''(f)$  oldukça büyük değerler alır. Frekans arttıkça kutuplu moleküllerin sayısı da arttığından  $\varepsilon'(f)$  ve  $\varepsilon''(f)$ 'de bir azalmaya neden olacaktır ve yeterince molekül kutuplandıktan sonra frekansla değişimi oldukça az olacaktır. Şekil 3 ve 4'te görüldüğü gibi numunelerin  $\varepsilon'(f)$  ve  $\varepsilon''(f)$  dielektrik sabitleri düşük frekanslarda büyük iken artan frekansla azalmaktadır.

Numunelerin ac iletkenlikleri düşük frekanslarda sabit bir değere yaklaşmaktadır. Yüksek frekanslarda, Denk.4'te verilen evrensel ac güç yasasına uygun olarak frekansın kuvvetiyle orantılı bir şekilde artmaktadır. Bu davranış sıçrama (hopping) modeli ile açıklanabilir. Numune içerisinde rasgele dağılmış olan katkı maddelerinin arayüzeylerde kutuplanması ile oluşan enerji bariyerlerini aşan yük taşıyıcıları nedeniyle bir sıçrama (hopping) süreci oluşmaktadır.

## Kaynaklar

- Ahmetli, G., Kocak, A., Yazıcıgil, Z. 2007. Kinetics of the Copolymerization of Alkylene Oxides with Glycidyl Methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 3710–3715.
- Ahmetli, G., Koçak, A., Yazıcıgil, Z., Kurbanlı, S. 2001. Epoksit Reçinesinin Çeşitli Oksim Türevleri ile Modifikasyonu ve Elde Edilen Kompozitlerin Özelliklerinin İncelenmesi. 15. Ulusal Kimya Kongresi, Boğaziçi Üniversitesi, 4–17 Eylül, İstanbul.
- Dyre, J.C., Schröder, T.B. 2000. Universality of ac Conduction in Disordered Solids. *Reviews of Modern Physics*, 72, 873–892.
- Fahmy, T. 2007. Dielectric Relaxation Spectroscopy of Poly (Vinyl Chloride-co-Vinyl Acetate-co-2-Hydroxypropyl Acrylate)/ Poly (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) Polymer Blend. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 46, 7–18.
- Hamerton, I. 2006. Epoxy Resins, *Encyclopedia of Chemical Processing*. Taylor and Francis, London, 911–928.
- Kalogeras, I.M. 2005. Dielectric Properties of Cured Epoxy Resin + Poly (ethylene oxide) Blends. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 2728–2734.
- Kouloumbi, N., Ghivalos, L.G., Pantazopoulou, P. 2005. Determination of the Performance of Epoxy Coatings Containing Feldspars Filler. *Pigment & Resin Technology*, 34, 148–153.
- Kurbanlı, S., Şen, N., Ertul, Ş. 2001. Epoksit Bileşikleri ve Teknolojisi, S.Ü. Vakfı Yayınları, Konya.
- Liu, Y.C., Aoyagi, Y., Chung, D.D.L. 2008. Development of Epoxy-Based Electrets. *Journal of Material Science*, 43, 1650–1663.
- Nicolau, A., Nucci, A.M., Martini, E.M.A., Samios, D. 2007. Electrical Impedance Spectroscopy of Epoxy Systems II: Molar Fraction Variation, Resistivity, Capacitance and Relaxation Processes of 1,4-butanediol Diglycidyl Ether/Succinic Anhydride and Triethylamine as Initiator. *European Polymer Journal*, 43, 2708–2717.
- Paligová, M. 2004. Electromagnetic Shielding of Epoxy Resin Composites Containing Carbon Fibers Coated with Polyaniline Base. *Physica A*, 335, 421–429.

- Psarras, G.C., Manolakaki, E., Tsangaris, G.M. 2002. Electrical Relaxations in Polymeric Particulate Composites of Epoksi Resin and Metal Particles. Composites: Part A, 33, 375–384.
- Psarras, G.C., Manolakaki, E., Tsangaris, G.M. 2003. Dielectric Dispersion and ac Conductivity in—Iron Particles Loaded—Polymer Composites. Composites: Part A, 34, 1187–1198.
- Rao, R.V., Shridhar, M.H. 2002. Interfacial Polarization in Poly (4-vinyl pyridine)/NiPc/I2 Composite. Materials Letters, 55, 34–40.
- Smith, W.F. (Çev. N.G. Kınkoğlu) 2001. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği. Literatür Yayınları, İstanbul.
- Tsotra, P., Friedrich, K. 2005. Electrical and Dielectric Properties of Epoxy Resin/polyaniline-DBSA Blends. Journal of Materials Science, 40, 4415 – 4417.
- Zhang, B. 2006. Novel 1–3 Metal Nanoparticle/polymer Composites Induced by Hybrid External Fields. Composites Science and Technology, 66, 1558–1563.