



## Investigation of the initiator effect on mechanical, thermal and chemical properties of polyesters used composite material production

Şevki Eren<sup>1</sup> , Bayram Poyraz<sup>2</sup> , Neslihan Gökçe<sup>3</sup> , Ayhan Şamandar<sup>4</sup> , Batuhan Aykanat<sup>3</sup> , Serkan Subaşı<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kırşehir Ahi Evran University, Technical Science Vocational School, Cacabey, Kırşehir, Turkey

<sup>2</sup>Düzce University, Faculty of Technology, Department of Civil Engineering, Konuralp, Düzce, Turkey

<sup>3</sup>Düzce University, Institute of Science, Technology of Composite Material, Düzce, Turkey

<sup>4</sup>Düzce University, Faculty of Technology, Department of Civil Engineering, Düzce, Turkey

### Highlights:

- An effect of initiator on the properties of the composites
- An effect of resin used composite production
- Mechanical properties of the composites obtained from ortho and iso phthalic based resin

### Keywords:

- Initiator
- Catalyst
- Polyester
- Composite
- Mechanical Property

### Article Info:

Received: 16.03.2017

Accepted: 18.08.2017

### DOI:

10.17341/gazimmfd.416435

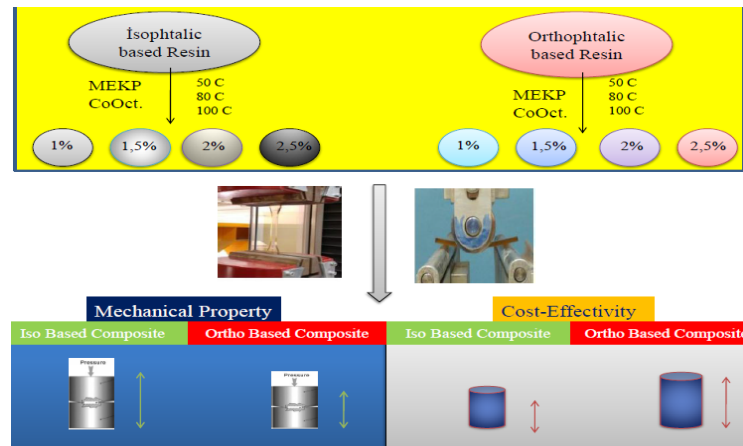
**Acknowledgement:** Authors wish to thank the Technological Research Council of Turkey (TÜBİTAK Project number: 1505- 5140058)

### Correspondence:

Author: Bayram POYRAZ  
e-mail:  
bayrampoyraz@duzce.edu.tr  
phone: 0545 492 1009

### Graphical/Tabular Abstract

Orthophthalic and isophthalic resins based composites were prepared with different initiator ratio (1,0%, 1,5%, 2,0% and 2,5%). Physical, chemical, thermal, and mechanical properties were investigated in detail by using rheometer, FT-IR, TGA, and Universal test machine. It was obtained that composites produced from isophthalic based resin reveal higher mechanical property, whereas composites obtained from orthophthalic based is more advantages in terms of cost.



**Figure A.** Comparison of the composites obtained from different phthalic resins and initiator having different ratio

**Purpose:** In this study, initiator effect and resin type on the mechanical, thermal, physical and chemical properties of the composites which obtained from orthophthalic and isophthalic based resin was investigated in detail.

**Theory and Methods:** Both resins were molded in the glass plates followed mixture in the beher (PP), an ultrasonic homogenizer and ultratorax with MEKP and Cobalt Octoate having different ratio. Tensile strength, young modulus, bending strength and modulus of the produced composites were determined according to TS EN ISO 527-1, BS EN ISO 178 and BS EN ISO 178, respectively.

**Results:** Initiator ratio and resin type influenced the mechanical, thermal and physical properties of the composites. Isophthalic based composites revealed higher mechanical properties than those of the composites which produced from ortho phthalic based resin. Styrene content and viscosity were higher in the isophthalic based resin. However, the ortho phthalic composites revealed higher thermal stability value than those of the isophthalic based composites.

### Conclusion:

Isophthalic based composites having higher mechanical properties than those of the orthophthalic based composites. However, this emerging mechanical difference can be neglected in terms of cost. When considered viscosity ratio of the resins which influenced energy need in the industry, to use the ortho phthalic resin is more advantages than the isophthalic resin usage.



## Kompozit malzeme üretiminde kullanılan polyesterlerin mekanik, termal ve kimyasal özelliklerine başlatıcı etkisinin incelenmesi

Şevki Eren<sup>1</sup> , Bayram Poyraz<sup>2\*</sup> , Neslihan Gökçe<sup>3</sup> , Ayhan Şamandar<sup>4</sup> , Batuhan Aykanat<sup>3</sup> , Serkan Subaşı<sup>2</sup> 

<sup>1</sup>Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, T.B.M.Y.O, Cacabey Yerleşkesi, Kırşehir

<sup>2</sup>Düzce Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Konuralp, Düzce

<sup>3</sup>Düzce Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kompozit Malzeme Teknolojileri A.B.B., Düzce / <sup>4</sup>Düzce Üniversitesi, Düzce MYO, İnşaat Programı, Düzce

### Ö N E Ç İ K A N L A R

- Polyester bazlı kompozitlerin mekanik özellikleri
- Başlatıcı oranının etkisi (kürleştirici)
- Kompozitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

#### Makale Bilgileri

Geliş: 16.03.2017

Kabul: 18.08.2017

#### DOI:

10.17341/gazimmfd.416435

#### Anahtar Kelimeler:

Başlatıcı,  
katalizör,  
polyester,  
kompozit,  
mekanik özellik

#### ÖZET

Bu çalışmada farklı oranlarda başlatıcı kullanılarak, kompozit malzeme üretiminde kullanılan polyesterlerin fiziksel, kimyasal, termal ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Çalışma kapsamında, izoftalik ve ortohtalik polyester reçineleri kullanılmıştır. Reçinelerin içerisine %1,0, %1,5, %2 ve %2,5 (v/v) oranlarında metil etil keton peroksit (MEKP) başlatıcı olarak ilave edilirken, %1,0, oranında da kobalt oktoat ( $C_{16}H_{30}CoO_4$ ) reaksiyon hızını ve verimini artırmak için katalizör olarak ilave edilmiştir. Çalışmada fiziksel özellikleri belirlemek için jelleşme sıcaklığı, jelleşme süresi, pik ekzoterm sıcaklığı ve viskozite analizleri yapılmıştır. Kompozitlerin termal kararlılığı termogravimetrik (TGA) analizler ile belirlenmiştir. Polimerizasyon sonucundaki moleküler etkileşimleri incelemek için FT-IR cihazı kullanılmıştır. Çekme dayanımı, çekme E-modülü, eğilme dayanımı ve eğilme E-modülünü belirlemek için Universal test cihazı kullanılmıştır. Sonuç olarak; başlatıcı oranının kompozitlerin mekanik özelliklerini etkilediği gözlenmiştir. Başlatıcı oranı ve mekanik özellikler arasındaki ilişki incelendiğinde ise, izoftalik reçineden oluşan kompozitlerin mekanik dayanımlarının, ortohtalik reçineden oluşan kompozitlerden genel olarak daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Dayanım değerleri açısından ise optimum başlatıcı oranının izoftalik ve ortohtalik reçineden elde edilen kompozit için %1 olduğu görülmüştür.

## Investigation of the initiator effect on mechanical, thermal and chemical properties of polyesters used in composite material production

### H I G H L I G H T S

- Mechanical property of polyester based composites
- Influence of initiator rate (curing agent)
- Physical and chemical property of polyester based composites

#### Article Info

Received: 16.03.2017

Accepted: 18.08.2017

#### DOI:

10.17341/gazimmfd.416435

#### Keywords:

Initiator,  
catalyst,  
polyester,  
composite,  
mechanical property

#### ABSTRACT

In the present study, the physical, chemical, thermal and mechanical properties of polyesters used in the production of composite materials were investigated by using initiators at different ratios. In scope of the study, orthophthalic and isophthalic resins were used. Methyl ethyl keton peroxide (MEKP) has been used as initiator with different ratio; 1,0%, 1,5%, 2,0% and 2,5% (v/v). Cobalt octaoate ( $C_{16}H_{30}CoO_4$ ) was added as catalyst in the rate of 1% to increase curing rate and yield of polymerization. Gelation temperature, gelation time, peak exotherm temperature and viscosity analysis were carried out to determine those physical parameters. Thermal stabilities were determined with Thermogravimetric analyzes (TGA). Fourier transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) was used to investigate the molecular interaction in the end of the polymerization. Mechanical properties (tensile strength, elastic modulus, flexure strength and flexure modulus) were determined with the Universal Test Machine. As the result, the mechanical properties of the unsaturated polyester resin changed based on the initiator ratio. When the relation between initiator ratio and the mechanical properties is examined, mechanical strengths of the composites composed of the isophthalic resin have generally higher than the composites composed of the orthophthalic resin. Optimum initiator ratio for mechanical strength values were determined as 1% for the composites obtained from isophthalic and orthophthalic resins.

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: bayrampoyraz@duzce.edu.tr / Tel: +90 545 492 1009

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Günümüzde kompozit malzemeler, hafif, sağlam, korozyona dayanıklı ve yüksek sıcaklıklarda işlenebilme özellikleri sayesinde geniş bir kullanım alanına sahiptir [1]. Yaygın olarak kullanılan kompozit türlerinden biri de polimer matrisli kompozitlerdir [2]. Polimer matrisli kompozitlerin temel bileşeni reçinelerdir. En çok kullanılan reçinelerden biri, kolay işlenebilmeleri, yüksek yalıtkan özellik göstermeleri, oda koşullarında sertleşebilmeleri, hızlı çapraz bağ oluşturabilmeleri ve ekonomik olması nedeniyle doymamış polyesterlerdir [3]. Doymamış polyesterler (UP), moleküler yapılarına bağlı olarak farklı sınıflara ayrılır. Bunlar, ortoftalik anhidrit, izofthalik anhidrit, tereftalik anhidrit, bisfenol-fumarat ve klorendik anhidrittir. Reçinelerin yapısını büyük oranda anhidritler oluştururken, bunun yanısıra maleik anhidrit, stiren, toluen, etilen glikol ve katkı maddeleri de içerirler. Reçinelerin polimerleşme reaksiyonu (çapraz bağ oluşumu), içerisinde bulunan maleik anhidrit ile stiren gruplarının içerisindeki çift bağların ısı, ışık ya da radikaller etkisiyle açılması ile gerçekleşir [4]. Ortofthalik, tereftalik ve izofthalik reçinelerin kullanım alanları üretmek istenilen kompozitin uygulama koşullarına göre değişim göstermektedir. Ortofthalik anhidrit reçineler, kolay bulunabilir olmasından dolayı en çok kullanılan reçinedir [5]. İzofthalik reçineler ise ortofthalik bazlı reçine türlerine göre yüksek mukavemet, ısı direnci, tokluk ve esnekliğe sahipken ekonomik nedenlerden dolayı daha az tercih edilir.

Kompozit üretiminde en önemli basamak reçinelerin polimerleştirilmesidir. Bu basamakta polimerleşme için başlatıcı (kürleştirici) olarak ifade edilen maddeler kullanılır. En önemli başlatıcı maddeler, benzoil peroksit, siklo hegzan peroksit, metil etil keton peroksit (MEKP) gibi alkil peroksitler ve azobisisobütironitridir. Başlatıcı kullanımı, polimerleşme zamanı ve sıcaklık parametrelerine göre farklı oranlarda ve türlerde olmaktadır. Polimerleşme reaksiyonunda reaksiyonun hızını artırmak için katalizörler de kullanılmaktadır. En çok tercih edilen katalizörler ise kobalt naftanat ve kobalt oktoat olup uygulamadan kısa süre önce başlatıcı ile birlikte ilave edilmeleri gerekmektedir [6]. Polimerleşme reaksiyonu sonucu reçinenin sertleşinceye kadar geçen zaman aralığı, kürleşme süresi olarak ifade edilmektedir. Bu temel bileşenler dahilinde, literatürde değişik amaçlar için farklı bileşimlere sahip birçok kompozit malzemenin üretildiği görülmektedir. Haddad ve Kobaisi [7], UP reçinenin çekme ve eğilme özelliklerini, %33 stiren içinde çözülmüş %67 doymamış polyester kullanarak gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada metilmetakrilat'a hacimsel olarak, 3/2 olacak şekilde ve %0,8 kobalt oktoat, %0,2 dimetilnilin (sertleştirici) ve %2 (v/v) MEKP ilave ederek kompozit üretmişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda eğilme dayanımı 144MPa, çekme dayanımını ise 58,6MPa olarak bulunmuştur. Kaundal vd. [8] yaptıkları çalışmada, matris olarak, doymamış izofthalik polyester reçinesi kullanarak kompozit üretmiş ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Singh vd. [9], çalışmalarında, UP reçine ağırlığının %1,0'i oranında kobalt oktoat ve %1,0'i oranında MEKP kullanarak

hazırladıkları kompozitlerin çekme E-modülü değerini, 1111,5 MPa ve akma dayanımı değerini, 10,59 MPa olarak bulmuşlardır. Marcovich vd. [10], çalışmalarında, %1,5 oranında benzoil peroksit başlatıcısı kullanarak izofthalik bazlı UP kompozitleri üretmişlerdir. Üretilen kompozitin eğilme dayanımını, 85,5MPa, eğilme E-modülünü ise 3,7 GPa olarak belirlemişlerdir. Isa vd. [11], UP reçinesinin %5,0'i oranında DOP (Dioktil fitalat) karıştırarak ürettikleri kompozitlerde, polimerleşmenin sağlanması için, %2 oranında başlatıcı (MEKP) ve %2 oranında kobalt oktoat ilave edilmiştir. %5,0 DOP ikameli kompozitin çekme dayanımını, 40 MPa, elastikiyet modülünü ise 2,4 GPa olarak bulmuşlardır. UP reçinelere takviye malzemelerin eklenmesi sonucunda da kompozit üretimleri gerçekleşmektedir. Yaşar ve Arslan [12], yaptıkları çalışmada, polyester matris ile E-camından oluşan kompozit hazırlamışlar ve bu kompozite, %2,0 oranında kobalt oktoat ve hacimce %1,0 oranında başlatıcı ilave etmişlerdir. Çalışma sonucunda, elde ettikleri kompozitin çekme dayanımı 650 MPa olmuştur. Mekanik ve termal açıdan optimum özelliklere sahip kompozitlerin üretilmesi, çeşitli parametreleri değiştirmek suretiyle mümkün olmaktadır. Ayrıca, deneysel çalışmalarda, matris yapıyı oluşturacak olan polyester, başlatıcı ve hızlandırıcının hangi oranlarda kullanılacağı önemlidir [13]. Beheshty vd. [14], farklı başlatıcı, katalizör ve sıcaklıklar uygulayarak UP reçinelerden optimum parametrelere sahip kompozit üretimi gerçekleştirmişlerdir. Başlatıcı olarak düşük pik ekzoterm sıcaklıkları için MEKP ve asetil aseton peroksit (AAP), yüksek sıcaklıklar için ise benzoil peroksit (BPO) ve t-bütill perbenzoat (TBPB) kullanmışlardır.

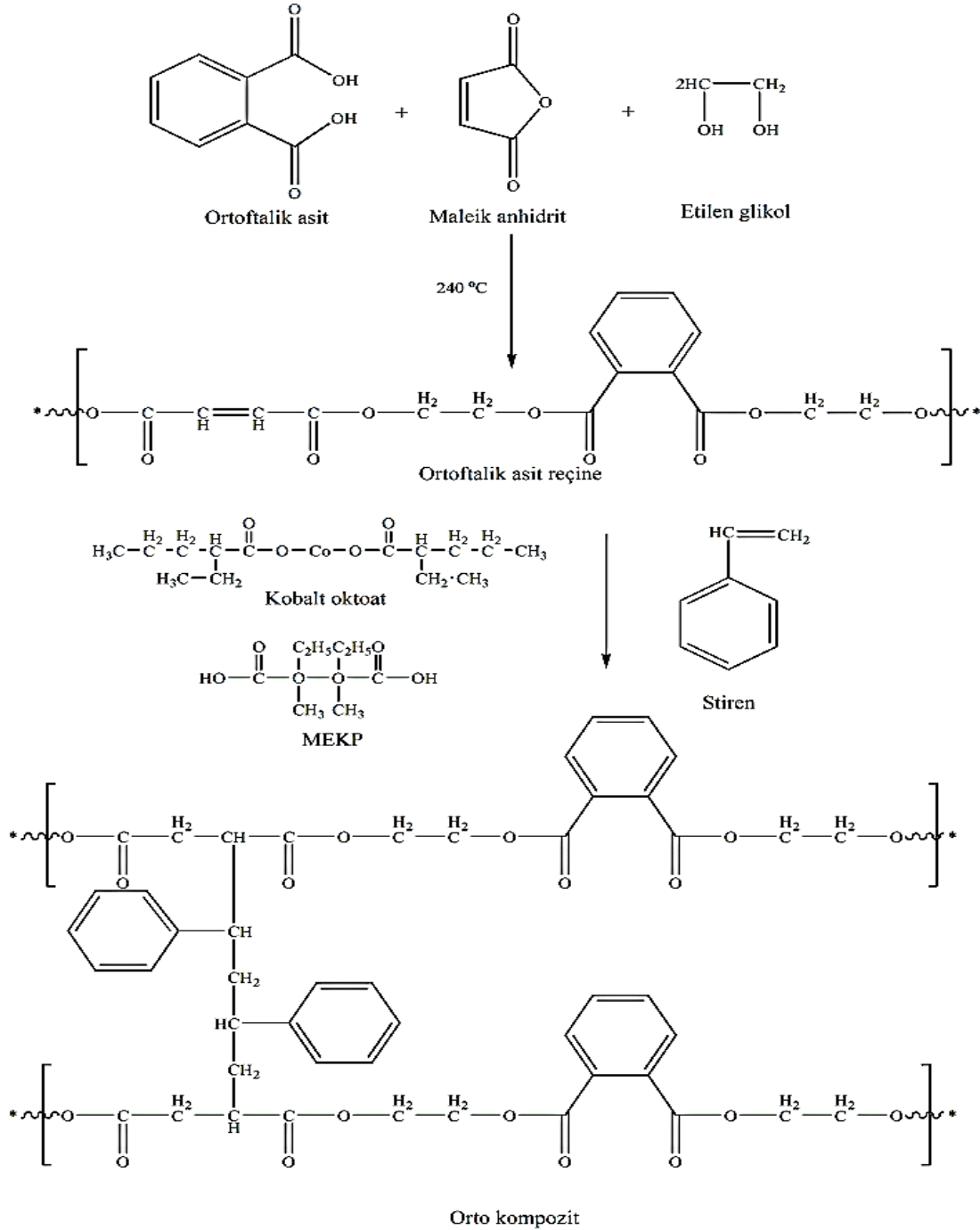
Katalizör olarak ise kobalt naftanat ve dimetil anilin kullanmışlardır. Çalışma sonucunda, TBPB/MEKP karışımının en yüksek pik ekzoterm sıcaklığını, BPO/MEKP karışımının ise en yüksek kürleşme oranını verdiği görülmüştür. Katalizör kullanımı ile de pik ekzoterm değerlerinin önemli oranda değiştiğini gözlemlemişlerdir. Cao ve Lee [15] yaptıkları farklı bir çalışmada, başlatıcı etkisini, kompozitin termal analizindeki stiren miktarından belirlemişlerdir. Çünkü, stiren ile UP reçinenin etkileşimi sonucunda oluşan polimerin hacminde daralma ve sıkışma problemi ortaya çıkmaktadır. Daralma ve sıkışma probleminde, başlatıcı miktarının etkisi önemli olmaktadır. Bu etkiyi ortadan kaldırmak ya da önlemek amacıyla, stirenin termal analiz ile miktarı belirlenip, bu miktarın başlatıcı ile korelasyonunu incelemişlerdir. Günümüzde polimer bazlı kompozit ürünlere olan ihtiyaç artarak devam etmektedir. Bu çalışmada, ortofthalik ve izofthalik doymamış polyester reçine türleri ile farklı oranlarda başlatıcı kullanımının, elde edilecek kompozit ürünün fiziksel, kimyasal, termal ve mekanik özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Çalışmada yapılan ön denemelerde, tereftalik reçinenin, ortofthalik ve izofthalik reçine türleriyle karşılaştırıldığında daha hızlı bozunma gerçekleştirmesi ve daha düşük termal kararlılığa sahip olması nedeniyle tereftalik asit reçine kullanılmamıştır. Yapılan bu çalışmanın, reçinelerin fiziksel özelliklerini araştırması ile

birlikte kimyasal ve mekanik özelliklerini de geniş spektrumda incelemesinden dolayı literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

## 2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

Çalışmada ortoftalik ve izoftalik reçine ile başlatıcı ve katalizörü etkileştirerek kompozit malzeme üretiminde kullanılan polyester reçineler üretilmiştir. Doymamış

polyester reçine türleri olarak ortoftalik (1,12 g/cm<sup>3</sup>, %66 katı içeriği, Polipol 3562-SR), ve izoftalik (1,067 g/cm<sup>3</sup>, %63 katı içeriği, Polipol 3873-SR) reçineler kullanılmıştır. Polimerleşme için gerekli başlatıcı olarak, metil etil keton peroksit (MEKP) (Akperox ER 59), katalizör olarak da kobalt oktaoat (Akkobalt RC88) kullanılmıştır. Çalışmada ortoftalik anhidrit ve izoftalik anhidrit içeren reçinelerden farklı oranlarda başlatıcı ve %1 oranında katalizör kullanılarak numuneler hazırlanmıştır.



Şekil 1. Kompozit üretiminde kullanılan maddelerin kimyasal yapısı ve polimerleşme reaksiyonu (Chemical structure and polymerization reactions of the substances used in the composite production)

Reaksiyonlarda kullanılan maddelerin kimyasal yapıları ve ortoftalik reçinenin, başlatıcı ve katalizör ile reaksiyonu Şekil 1'de verilmiştir. Numunelerin kodlanması için "Reçine adı(P)+%XM+%1C" şeklinde kısaltmalar yapılmıştır. Burada X değeri hacimce %1,0, %1,5, %2,0 ve %2,5 oranlarını ifade ederken "C" katalizörü, "M" başlatıcıyı, "P" ise izoftalik/ortoftalik reçineyi (doymamış polyester) ifade etmektedir.

Polimerleşme reaksiyonu, oda sıcaklığında ve üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada reçine, katalizör ve başlatıcı, ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda etkileştirilmiştir. Bu amaçla, 500 ml'lik ortoftalik ve izoftalik asit reçineleri cam behere alınmış ve üzerine sırasıyla 5 ml Kobalt oktoat ve hacimce %1,0; 1,5; 2,0 ve 2,5 olacak şekilde 5 ml; 7,5 ml; 10 ml ve 12,5 ml oranlarında başlatıcı MEKP ilave edilmiştir. Ardından karışım 2 dk süre ile 400 rpm'de ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. İkinci aşamada etkileşimi arttırmak ve homojen bir ürün elde etmek amacıyla Bandelin marka Sonorex model ultrasonik homojenizatörde 1 dk ve 35 kHz'de numuneler, beher içinde tutulmak suretiyle, etkileştirilmiştir. Üçüncü aşamada ise numuneler ultrasonik banyodan alınmış ve Heidolph marka Hei-TORQUE 100 model ultratoraks karıştırıcı ile 1000 rpm'de 4 dk karıştırılmıştır. Elde edilen numuneler önceden hazırlanan 25cm\*45cm\*4mm ebatlarında cam kalıplara döküm yapılmıştır. Döküm öncesi kalıpların cam yüzeylerine reçinelerin yapışmasını önlemek için kalıp ayırıcı (Polivaks SV-6) sürülmüştür. Kabarcıkların oluşmaması için döküm yavaşça yapılmıştır. Birbirleri arasında silikon fitil bulunan cam levhalar, reçine dökümü sırasında sızma olmaması için çeşitli noktalarından mengenerlerle sıkıştırılmıştır.

Reçine karışımları cam levhaya döküldükten sonra, ISO 291'e göre  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 'de 4 saat bekletilmiştir [21]. Ardından reçinelerin temin edildiği Poliya firmasının belirttiği üzere kalıplar etüve konularak  $50^\circ\text{C}$ 'de 1 saat,  $80^\circ\text{C}$ 'de 1 saat ve  $100^\circ\text{C}$ 'de 1 saat etüvde tutularak post kür (hızlı kürleşme) işlemi uygulanmıştır. Kalıptan çıkarılan levha şeklindeki numuneler yapılacak analizin ihtiyacına göre lazer kesim cihazıyla standartlara uygun boyutlarda (Şekil 3) kesilerek mekanik analizler gerçekleştirilmiştir.

## 2.1. Fiziksel Analiz (Physical analysis)

### 2.1.1. Jelleşme süresi, jelleşme sıcaklığı ve pik ekzoterm sıcaklığı

(Gel time, Gel temperature and Peak exotherm temperature)

Polimerleşmenin başladığı sıcaklık olan jelleşme sıcaklığı ölçümleri polimer bazlı kompozit üretiminde önemlidir. Jelleşme süresinin belirlenmesi için, ISO 2535 standart metodu, jelleşme sıcaklığının belirlenmesi için ise ASTM D 3056 standart metodları kullanılmıştır [22, 23]. Reçinelerin başlatıcı ortamında polimer oluşum reaksiyonları ekzotermik şekilde gerçekleşmektedir. Kürleşme reaksiyonu gerçekleşirken gözlenen en yüksek sıcaklık pik ekzotermik sıcaklığı olarak ifade edilmektedir. Pik ekzoterm sıcaklığını belirlemek için ASTM D 2471-99 standardı kullanılmıştır

[24] Kullanılan doymamış polyester reçinesinin farklı oranlarda reaksiyona girerek çapraz bağlı yeni moleküller oluşturması sonucu ulaşılan sıcaklık, polimerlerin hazırlanma sürecindeki reaksiyon koşulları için önemli olmaktadır. Reçinelerin jelleşme süresi, sıcaklığı ve pik ekzoterm sıcaklığı, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerine kurulan ve polietilenterefalat (PET) beher üzerine kısıkaç ve nivo ile tutturulmuş, 127 mm'lik,  $-50^\circ\text{C}$  - $300^\circ\text{C}$  çalışma aralığına sahip daldırmalı çelik termometre ve vizkozimetrenin spindle ucunun daldırılması sonucu oluşan sistemde belirlenmiştir. Bu amaçla, önce katalizör, ardından başlatıcı reçine üzerine ilave edilmiştir. Reaksiyonun başlangıcından bir süre sonra, karışımın sıcaklığı yükselirken viskozite değeri sabit kalmıştır. Sonrasında viskozite değeri de artış göstermeye başlamıştır. Viskozitenin artmaya başladığı nokta jelleşmenin başladığı durum olarak yorumlanmıştır. Reaksiyon sonucunda sıcaklığın sabit kalıp düşmeye başladığı nokta ise pik ekzoterm sıcaklığını vermektedir.

## 2.2. Viskozite (Viscosity)

Reçinenin kompozit malzeme üretiminde uygulanabilme potansiyelini belirleyen temel parametrelerden biri sıvının akış özelliğini veren viskozitedir. Bu amaçla, kinematik ve gerilime bağlı viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Kinematik viskozite ölçümleri ASTM D 2196 standardı ile Myr model VR 3000 marka cihaz ile gerçekleştirilirken, akış özelliklerini daha iyi belirleyebilmek için gerilime bağlı viskozite ölçümleri, 37,5 mm yarıçaplı cone-plate geometrisinde, 1 mm boşluk değerine sahip aparatlarla Brookfield Marka RST-CPS Model reometre cihazında oda şartlarında gerçekleştirilmiştir [25].

## 2.3. Termal analiz (Thermal analysis)

Numunelerin bozunma sıcaklıkları, termal kararlılıkları ile doymamış radikalik polimerizasyondaki önemli bileşenlerden olan stiren içerikleri ile birlikte sistemde kalan katı madde içeriği TGA (termogravimetrik) analizi ile gerçekleştirilmiştir. TGA analizi sıcaklığa bağlı kütle kaybı ölçülerek belirlenmiş olup, analizde Shimadzu marka, DTG 60H model termal analiz cihazı kullanılmıştır. Analizde platin pan'a 9-10 mg örnek alınırken, 50 ml/dk  $\text{N}_2$  akış oranı ve  $20^\circ\text{C}$  /dak ısıtma hızı uygulanmıştır. Sistem oda koşullarından  $800^\circ\text{C}$  'ye kadar ısıtılmıştır. Stiren ve katı madde içeriğinin belirlenmesinde ISO 3344 standartlarından yararlanılmıştır [26].

## 2.4. Kimyasal Analiz (Chemical analysis)

### 2.4.1. FT-IR

Çalışmada, moleküler etkileşimler incelenerek kimyasal karakterizasyonu gerçekleştirmek amacıyla Shimadzu marka, IR-Prestige 21 model FTIR cihazı kullanılmıştır. Ölçümlerde 20 tarama sonucunda,  $4\text{ cm}^{-1}$  çözünürlükte değerler kaydedilmiştir. FTIR analizlerinde, katı numuneler ZnSe kristalinde belli bir basınçla sıkıştırılarak ışınlı etkileştirilmiştir.

### 2.5. Mekanik Testler (Mechanical tests)

Üretilen UP reçinelerin mekanik özellikleri, uygulanma potansiyeli açısından önem arz etmektedir. Kalıplardan çıkarılan numuneler, yapılacak mekanik analize göre lazer kesme cihazı ile uygun boyutlarda 3'er adet kesilmiştir. Kesilen numuneler 7 gün bekletildikten sonra mekanik testlere tabi tutulmuşlardır. Mekanik testler için çekme dayanımı, çekme E-Modülü TS EN ISO 527-1[27], eğilmede çekme dayanımı BS EN ISO 178 [28] ve eğilmede çekme E-modülü ise BS EN ISO 178 standartları ile belirlenmiştir. Çalışmada uygulanan yükleme hızları eğilme deneyleri için 2mm/dk diğer testler için 1mm/dk olarak gerçekleştirilmiştir. Numune boyutları ve kesilen numuneler üzerinde gerçekleştirilen mekanik testlerin görselleri Şekil 2'de verilmiştir.



**Şekil 2.** Mekanik testlerde gerçekleştirilen çekme testi ve 3 nokta eğilme testinin görseli (Dimension of the used material and Tensile strength and three point flexural test pictures)

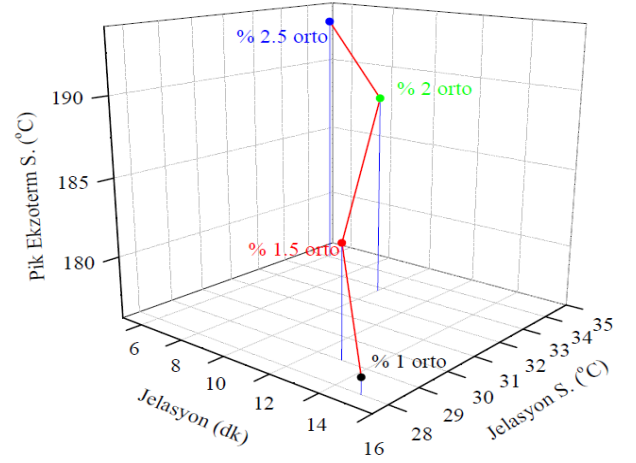
Polimeşme reaksiyonu sonrasında kalıptan çıkarılan numuneler, UP reçine türleri ile başlatıcı ve katalizör miktarlarına bağlı olarak, az miktarda en ve boydan hacimsel büzülme göstermektedir. Bu yüzden hazırlanan numune boyutlarında küçük farklılıklar görülebilmektedir. Mekanik deney uygulamalarında cihazdan alınan yük değerlerinin, bu boyut farklılıklarını dikkate alarak mekanik dayanımı doğru şekilde kesite göre açıklayabilmek için, deneyden önce tüm numunelerin uzunluk, genişlik ve kalınlık noktalarından kumpas ile ölçümler yapılmış ve gerilme hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.

## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

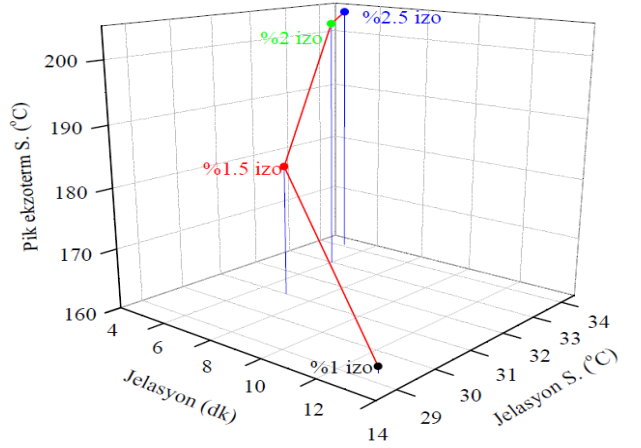
### 3.1. Fiziksel Özellikler (Physical properties)

#### 3.1.1. Jelleşme süresi, jelleşme sıcaklığı ve pik ekzoterm sıcaklığı (Gel time, gel temperature and peak exotherm temperature)

Reçineler üzerinde yapılan deneyler sonucunda belirlenen jelleşme süresi (Jelasyon), jelleşme sıcaklığı (Jelasyon S.) ve pik ekzoterm sıcaklığı (Pik Ekzoterm S.) Şekil 3 (ortoftalik reçine) ve Şekil 4'te (izoftalik reçine) verilmiştir. Şekil 3 ve Şekil 4 incelendiğinde hem izoftalik reçineye hem de ortoftalik reçineye ait jelleşme süresi, başlatıcı oranının artmasıyla azalmıştır.



**Şekil 3.** Ortoftalik reçineden elde edilen ortalama jelleşme süresi, jelleşme sıcaklığı ve pik ekzoterm sıcaklığı değerleri (Gel time, gel temperature and peak exotherm temperature values obtained from ortho phthalic resin)



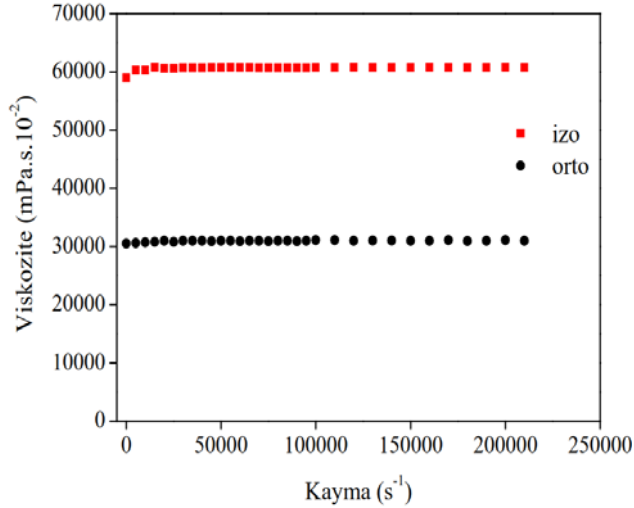
**Şekil 4.** İzofthalik reçineden elde edilen ortalama jelleşme süresi, jelleşme sıcaklığı ve pik ekzoterm sıcaklığı değerleri (Gel time, gel temperature and peak exotherm temperature values obtained from isophthalic resin)

Bu durum başlatıcı oranının artmasıyla radikalik polimerizasyonun ve çapraz bağlanmanın daha hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Jelleşme sıcaklığı incelendiğinde ise her iki reçinenin de değerinin başlatıcı miktarı ile arttığı görülmüştür. Jelleşme sıcaklığının artması, başlatıcıda bulunan peroksit radikallerinin miktarının artması ile gerçekleşen ekzotermik reaksiyondan kaynaklanmaktadır. Radikalik polimerizasyonlarda kullanılan başlatıcıların polyester reçine ile olan polimerleşme ya da içerisindeki çapraz bağların oluşumu olan ve kürleşme reaksiyonu olarak ifade edilen reaksiyonları için gerçekleştirilen çalışmalarda, polyester reçine ile peroksit başlatıcının reaksiyonu ekzotermik olarak gerçekleşir. Çalışmamızda da bu durum, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi ile desteklenmiş ve 2 ekzotermik pik gözlenmiştir. Bu durum, kullanılan peroksit serbest radikallerinin miktarının artması sonucu temas yüzeyi artması ve sonucunda polimerleşme hızının da

artması şeklinde yorumlanmıştır. Reaksiyon hızının artması ile birlikte reaksiyonun sıcaklık artışı daha hızlı olmuştur [29, 30]. Pik ekzoterm sıcaklığı değerleri incelendiğinde ise her iki reçine türü içinde başlatıcı oranının artması pik ekzoterm sıcaklığını artırmıştır. Fakat bu durum orto için daha düşük değerde olmuştur. Bunun sebebi olarak, ortoftalik reçinedeki bileşenlerin safsızlıkları düşünülebilir.

### 3.1.2. Viskozite (Viscosity)

Kompozit üretimi esnasındaki reçinenin akış özellikleri, malzemenin fiziksel, kimyasal, termal ve mekanik özelliklerini etkilemektedir. Viskozimetre cihazı ile yapılan kinematik ölçümler sonucunda, izofthalik reçinenin viskozitesi daha yüksek değerde bulunmuştur. Bununla birlikte değerleri tam görebilmek için dinamik viskozite analizleri de yapılmıştır. Bu amaçla kayma gerilimine bağlı akış özellikleri reometre cihazı ile belirlenmiş ve elde edilen değerler Şekil 5'te verilmiştir.



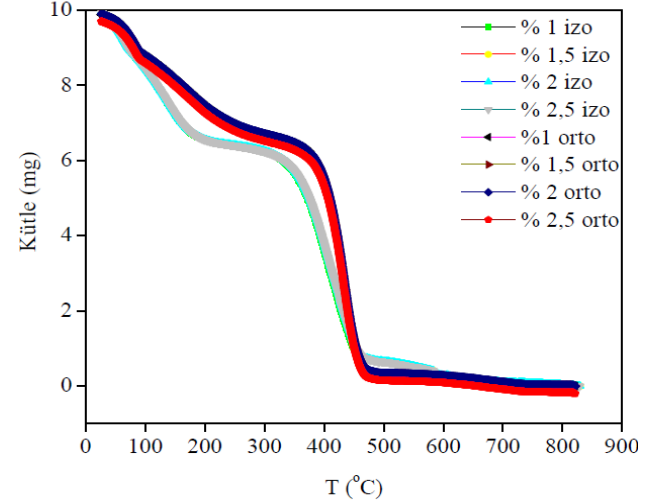
**Şekil 5.** Doymamış polyester reçinelerin kayma hızına bağlı viskozite değerleri

(Viscosity values of unsaturated polyester depends on shear rate)

Şekil 5'teki veriler incelendiğinde, izofthalik reçinenin viskozite değeri, uygulanan kayma hızı değerlerinde 600mPa.s-700mPa.s aralığında ölçülmüştür. Ortoftalik reçinenin viskozite değeri ise 300mPa.s-350mPa.s aralığında olmuştur. Polimerlerin sahip olduğu viskozite değerleri endüstriyel proseste kullanılan enerjinin ve sistemin, uygulanabilirliği açısından önemli olmaktadır. Bu durum sonucunda, uygun viskoziteye sahip reçine kullanımı, takviye malzemelerini iyi oranda ıslatabilir ve proseste işlenebilmeyi kolaylaştırırken, aynı zamanda lifleri sağlam ve uygun bir şekilde çevreleyebilecek forma kolaylıkla geçebilmeyi sağlamaktadır [16]. Bu özelliklerden dolayı daha düşük viskoziteye sahip reçinelerin uygulanabilme potansiyelinin daha yüksek olduğu düşünülmektedir [17]. Çalışmada kullanılan izofthalik reçinenin viskozitesinin daha yüksek olması nedeniyle, ortofthalik reçinenin proseste uygulanabilirliğinin daha yüksek olduğu düşünülmektedir.

### 3.2. Termal Analiz (Thermal analysis)

Reçineler üzerinde yapılan termal analizlerde ortofthalik ve izofthalik reçinelerden elde edilen numunelerin termal bozunma davranışları ve termal kararlılıkları incelenmiş olup elde edilen termogramlar Şekil 6'da verilmiştir.



**Şekil 6.** Ortoftalik ve izofthalik reçinelerden elde edilen kompozitlere ait kütle sıcaklık ilişkisi

(Mass loss-temperature relationship of preferred composites)

Şekil 6'da açık renkli olan renkler izo reçineye ait olurken, koyu renkliler ise orto'ya aittir. Şekil 7 incelendiğinde numunelerin benzer bozunma eğrisine sahip olmasına rağmen minimal bozunma farklılıklarının olduğu görülmüştür. Numunelerin bozunma sıcaklıkları 25°C-200°C ve 300°C-450°C aralığında olmak üzere 2 grupta incelenmiştir. 25°C -200°C bölgesinde düşük molekül ağırlıklı yapılar uzaklaşırken, 300-450°C bölgesinde orta molekül ağırlıklı moleküller yapıdan uzaklaşmaktadır. Aynı zamanda, bu sıcaklık aralığı, ana yapının da bozunduğu sıcaklık aralığını kapsamaktadır. 500°C'ye kadar kısımda %3,5'lik kısmın izofthalik reçinesinde ortamda kaldığı gözlenirken, ortofthalik reçinelerden elde edilen polimerde ise %3,8 olmuştur. Reçine türleri karşılaştırıldığında, hem birinci bölgede hemde ikinci bölgede, ortofthalik reçinelerden elde edilen kompozitin termal kararlılığının izofthalik reçinelerden elde edilen kompozite göre daha yüksek değerde olduğu gözlenmiştir.

Laoubi vd. yaptığı çalışmada 130°C ve 400°C'de olmak üzere 2 bölgede bozunmanın gerçekleştiğini ve 500°C'ye kadar kısımda 2,45'lik bir kısmın kaldığını gözlemlemişlerdir [18]. Marliana ve arkadaşları da, UP'nin fiberle etkileşiminin termal sonuçlarını araştırmışlardır [19]. Çalışmada hem polimerleşme ajanı hemde çözücü olarak kullanılan stiren miktarı belirlenirken, 150°C'ye kadar olan bozunmadaki kütle kaybını, stiren içeriği olarak değerlendirmişlerdir. Ortoftalik reçinede bu oran %17,5 olarak gözlenirken, izofthalik reçinede bu oran %28,5 olarak gözlenmiştir. Bu çalışmada da izo ve orto reçinelerin farklı başlatıcı oranları genel anlamda benzer davranış gösterirken,

reçine türlerinde ise farklı davranışa sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca reçinelerin içerdikleri stiren miktarlarının farklı olduğu görülmüştür. Bu oran izo reçine için ortalama %28 olurken orto reçine için ise ortalama %18 olmuştur. Stiren miktarı ile termal kararlılık karşılaştırıldığına, stiren miktarının artması ile termal kararlılığın azaldığı gözlenmiştir.

### 3.3. Kimyasal Analiz (Chemical analysis)

#### 3.3.1. FT-IR

Çalışmada, ortoftalik ve izoftalik reçinelerden elde edilen kompozitler üzerinde absorpsiyon piklerine dayalı, moleküler etkileşimleri belirlemek amacıyla FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polimer bazlı kompozit malzemelere ait spektrumlar ortoftalik ve izoftalik reçineye ait olmak üzere sırasıyla Şekil 7 ve Şekil 8'de verilmiştir.

Spektrumlar incelendiğinde, ortoftalik reçineden elde edilen kompozitte karbonil grubundaki C=O asimetrik gerilme titreşimi,  $1727\text{ cm}^{-1}$  gözlenirken, C-O-C etkileşimleri  $1376\text{ cm}^{-1}$ , C-O simetrik gerilme titreşimi ise  $1118\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Bu değerler, izoftalik reçineden elde edilen kompozitte daha düşük değerde gözlenmiştir. Polimerleşme reaksiyonunda, stirene ait C=C titreşimi önemli bir pik olup, polimerleşmenin gerçekleştiği ile ilgili bilgi vermektedir. Bu titreşim ortoftalik ve izoftalik reçinede  $914\text{ cm}^{-1}$ 'de ve  $912\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Bu pikin başlatıcı ile reaksiyonu sonrasında ise kompozitlerin spektrumunda görülmemesi, polimerleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini ifade etmektedir [15].  $1455\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik ise  $\text{CH}_2$

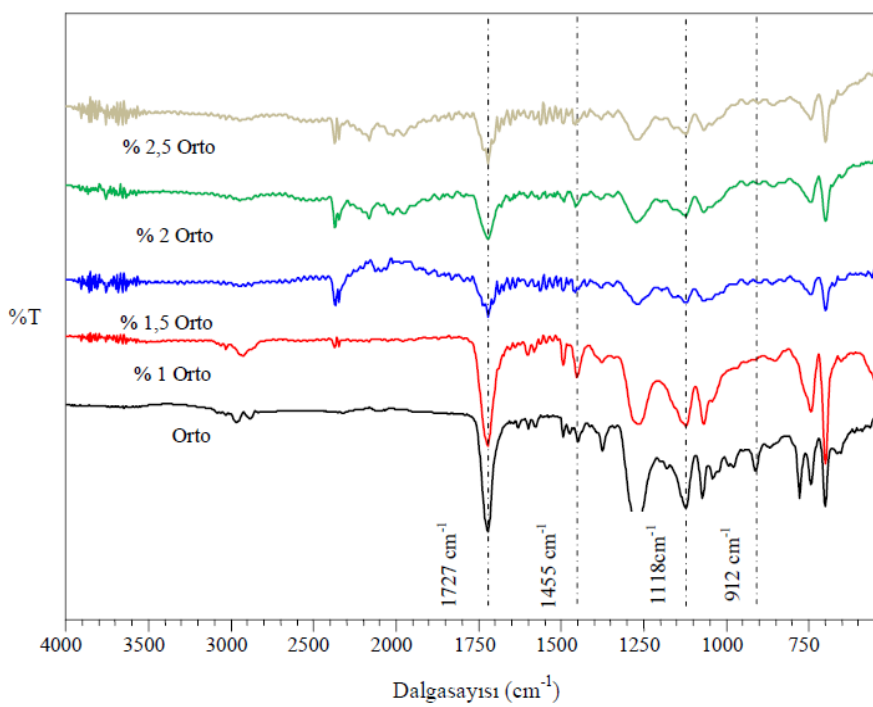
bantlarına aittir. Polimerleşme sonrasında bu bandın şiddetinde, özellikle izo'da, artma gözlenmiştir. Bu artış sonucunda yapıdaki karbon zincirinin uzunluğunun arttığı anlamına gelmektedir [20]. Fakat pik şiddetleri ile başlatıcı oranları arasında anlamlı bir ilişki gözlenmemiştir.

### 3.4. Mekanik Testler (Mechanical tests)

Çalışmada, farklı başlatıcı oranlarında hazırlanan ortoftalik ve izoftalik reçine karışımlarından elde edilen kompozitler üzerinde çekme dayanımı, çekme E-modülü, eğilme dayanımı, eğilme E-modülü ve kopma uzaması deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir.

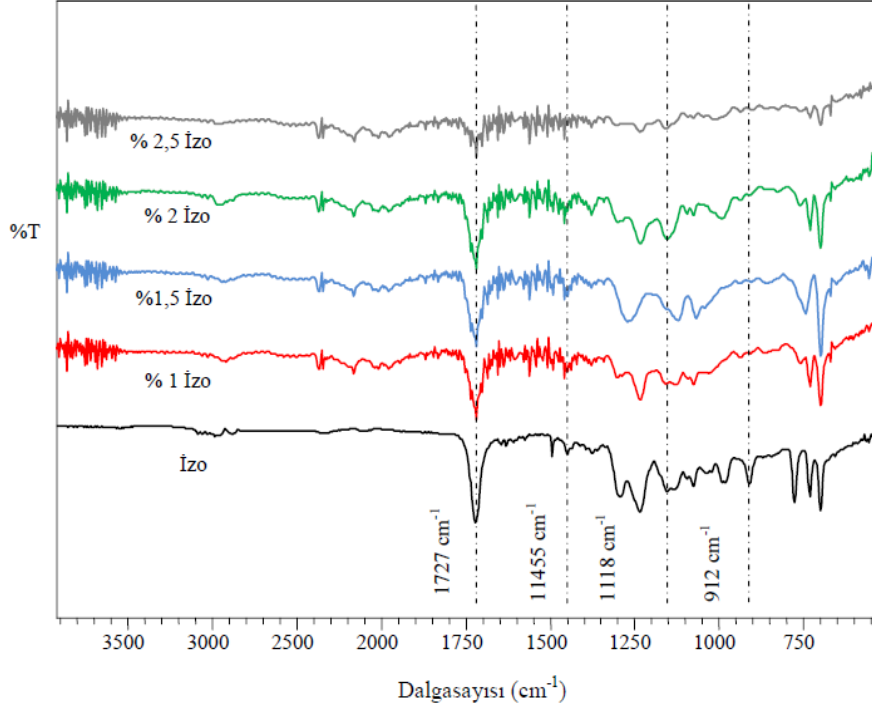
#### 3.4.1. Ortoftalik ve izoftalik reçineden elde edilen kompozitlerin çekme dayanımı ve çekme modülü (Tensile strength and Young modulus of the composites obtained from ortho and iso resin)

Ortoftalik reçineden elde edilen kompozitlere ait çekme dayanımı verilerine ait gerilme-birim deformasyon eğrileri Şekil 9'da verilmiştir. Şekil 9 incelendiğinde, ortoftalik reçineden elde edilen kompozitlere ait en düşük çekme dayanımı değerinin %2,5 başlatıcı oranında ve 38MPa olduğu, en yüksek çekme dayanımı değerinin ise %1,0 başlatıcı oranında 64MPa olduğu görülmüştür. Başlatıcı etkisi incelendiğinde, başlatıcı oranının artmasıyla çekme dayanımlarının azaldığı tespit edilmiştir. İzoftalik reçineden elde edilen kompozitlere ait çekme gerilmesi birim deformasyon eğrisi Şekil 10'da verilmiştir. Şekil 10 incelendiğinde, izoftalik reçine karışımından elde edilen en düşük çekme dayanımı değerinin orto gibi %2,5 başlatıcı



Şekil 7. Ortoftalik asit polyester reçinenin polimerleşmesi sonucu elde edilen kompozitlerinin FT-IR spektrumu (FT-IR spectra of composites obtained from orthophthalic resin having different initiator rate)





**Şekil 8.** İzofталik asit polyeѕter reçinesinin polimerleşmesi sonucu elde edilen kompozitlerin FT-IR spektrumu  
(FT-IR spectra of composites obtained from isophthalic resin having different initiator rate)

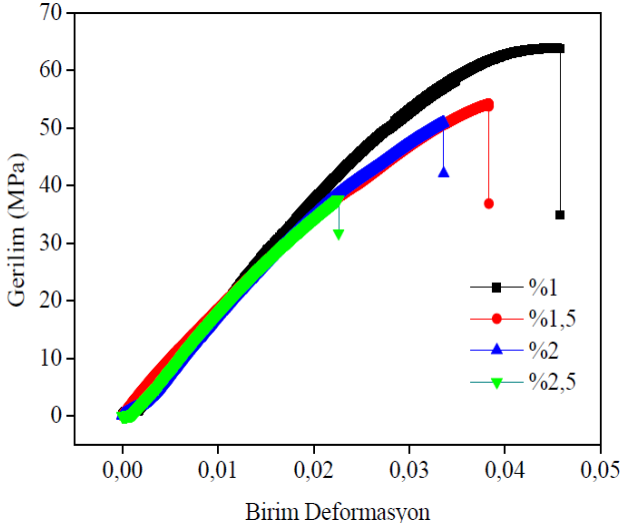
**Tablo 1.** Farklı kürleştirci oranlarında hazırlanan ortoftalik ve izofталik reçinelerin mekanik özellikleri  
(Mechanical properties of the ortho and isophthalic resin prepared from initiator having different rate)

Mekanik Özellikler	Birim	Reçine Türleri		Reçineler ve Karışım Oranları (%)							
		İzofталik	Ortoftalik	İzofталik (%)				Ortoftalik (%)			
				1,0	1,5	2,0	2,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Çekme E modülü	(GPa)	4000	3800	1783	2322	2345	2529	2654	2108	2184	2446
Çekme dayanımı	(MPa)	77	74	66	62	68	62	64	54	52	38
Eğilme Dayanımı	(MPa)	125	125	117	123	123	112	116	117	100	83
Eğilme E Modülü	(MPa)	3000	3800	5311	5399	5410	5523	5180	4859	5592	4881
Kopma uzaması	(%)	6	4	7,35	5,36	4,96	4,41	4,36	4,12	3,75	3,03

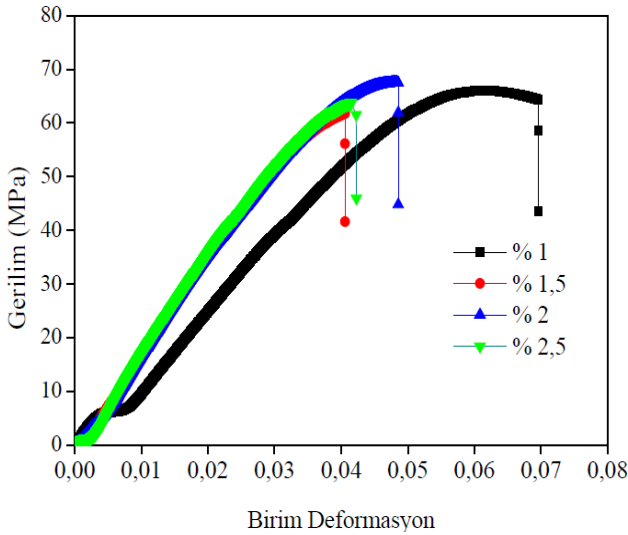
oranında olduğu görülürken, en yüksek çekme dayanımı değerinin ise %2 başlatıcı oranında olduğu, fakat %1,0 oranının da en yüksek değere yakın olduğu görülmüştür. Başlatıcı etkisi incelendiğinde ise, başlatıcı oranının artmasıyla çekme dayanımları arasında anlamlı bir farklılık tespit edilememiştir. Kompozitlere ait ortalama çekme dayanımı (ortalama çekme day.) Şekil 11'de verilmiştir. Şekil 11 incelendiğinde izofталik reçineden elde edilen kompozitlerde en düşük çekme dayanımı değeri %1,5 başlatıcı oranında ve 62MPa olurken, en yüksek çekme dayanım değeri ise %2 başlatıcı oranında 68MPa olarak elde edilmiştir. Bu oran %1,0 başlatıcı oranında ise 66MPa olmuştur. Ortoftalik reçineden elde edilen kompozitlerin değerleri genel olarak, izofталik reçineden elde edilen kompozitlerin değerlerinden daha düşük değerde olmuştur. Başlatıcı etkisi incelendiğinde ise hem izofталik reçine hem de ortoftalik reçineden elde edilen kompozitlerde en uygun başlatıcı oranının %1,0 oranında olduğu görülmüştür. Ayrıca, başlatıcı oranı arttıkça çekme dayanımlarının da

genel olarak azaldığı tespit edilmiştir. Çalışmada, izofталik için en yüksek çekme dayanımı değeri 68 MPa, ortoftalik için ise 64MPa bulunmuş olup genel anlamda izofталik reçineden elde edilen kompozitlerin çekme dayanımı değerleri daha yüksek olmuştur. Haddad ve Kobaisi doymamış polyeѕterin çekme dayanımı değerini 58,6MPa olarak gözlemlemişlerdir [7]. Yaşar ve Arslan, yaptıkları çalışmada doymamış polyeѕter kompozitin çekme dayanımı değerini 25MPa [12], Kaundal vd. 25MPa [8], İsa vd. ise yaptıkları çalışmada çekme dayanımı değerini 40MPa olarak bulmuşlardır [11]. Çalışma sonucunda elde edilen çekme dayanımı değerleri mevcut literatürdeki değerlerden daha yüksek değerde olduğu belirlenmiştir.

Şekil 12 incelendiğinde, izofталik reçineden elde edilen kompozitte en düşük çekme-E modülü değerinin %1,0 başlatıcı oranında ve 1783MPa olduğu, en yüksek çekme E modülü değerinin ise %2,5 başlatıcı oranında 2529MPa olduğu gözlenmiştir.



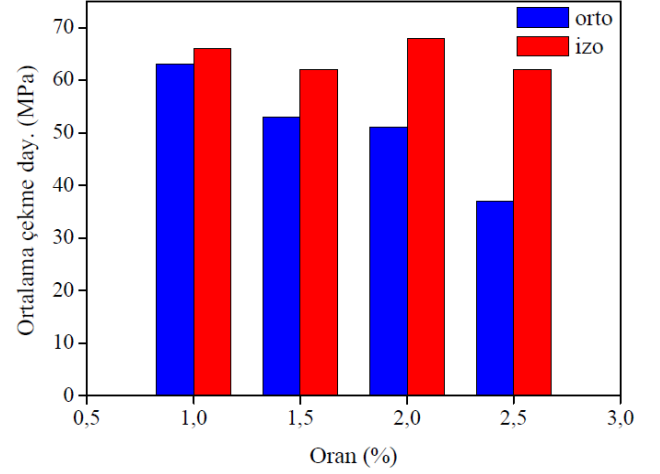
**Şekil 9.** Ortoftalik reçine kompozitinin çekme gerilmesi birim deformasyon eğrisi  
(Tensile strength-strain curve of the composites obtained from ortho phtalic resin)



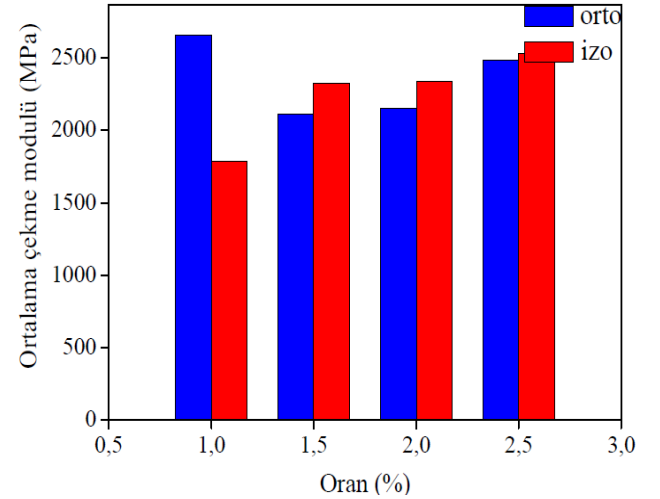
**Şekil 10.** İzofthalik reçinelerin çekme gerilme-birim deformasyon eğrisi  
(Tensile strength-strain curve of the composites obtained from ortho phtalic resin)

Ayrıca başlatıcı oranı arttırıldıkça çekme E modülünün de arttığı tespit edilmiştir. Ortoftalik reçine karışımlarında ise en düşük çekme E modülü değeri %1,5 başlatıcı oranında 2108MPa olarak elde edilmiş, en yüksek çekme dayanımı değeri ise %1,0 başlatıcı oranında 2654MPa olmuştur. Bu başlatıcı oranındaki çekme E-Modülü ile %1,5 başlatıcı oranında elde edilen çekme E-Modülü değeri (2322 MPa) arasındaki farkın %9'dan küçük olduğu tespit edilmiştir. Çekme E-Modülü değerleri arasındaki farkın düşük olmasından dolayı izofthalik reçine için en uygun başlatıcı oranının %1,5'lik-reçine karışımı olduğu düşünülmektedir. Ortoftalik reçine için ise en uygun başlatıcı oranının %1,0'lik reçine karışımı olduğu görülmüştür. Çalışmada elde edilen en yüksek çekme E modülü değerleri izofthalik için 2529

MPa, ortoftalik reçine için ise 2654 MPa bulunmuştur. Sonuçlar literatürle karşılaştırıldığında, Kaundal vd., çekme E modülü değerini 700MPa bulurken [8], Singh vd., yaptığı çalışmada ise çekme E modülü değerini 1111,5MPa olarak bulmuşlardır [9]. İsa vd. ise çekme E modülü değerini 2400MPa bulmuşlardır [11]. Elde edilen çekme E-modülleri, literatür sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, sonuçların literatürdeki değerlerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ortalama çekme modüllerine ait veriler Şekil 12'de verilmiştir.



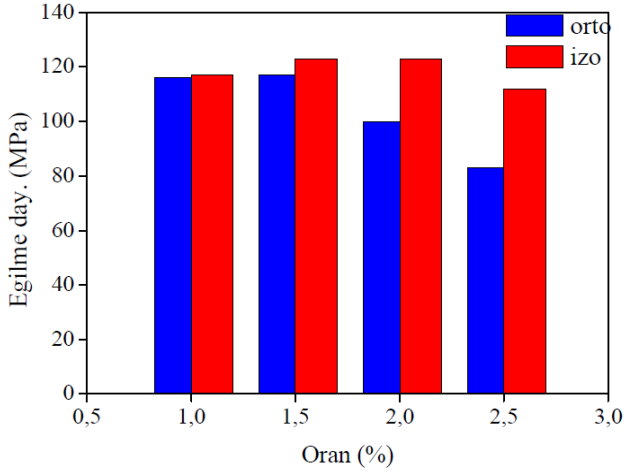
**Şekil 11.** Ortoftalik ve izofthalik reçinelerinden elde edilen kompozitlere ait çekme dayanımı değerlerinin karşılaştırılması  
(Comparison of tensile strength of composites obtained from ortho and iso resins)



**Şekil 12.** Ortoftalik ve izofthalik reçinelerinden elde edilen kompozitlere ait elastikiyet modüllerinin karşılaştırılması  
(Comparison of young modulus of composites obtained from orthophthalic and isophthalic resins)

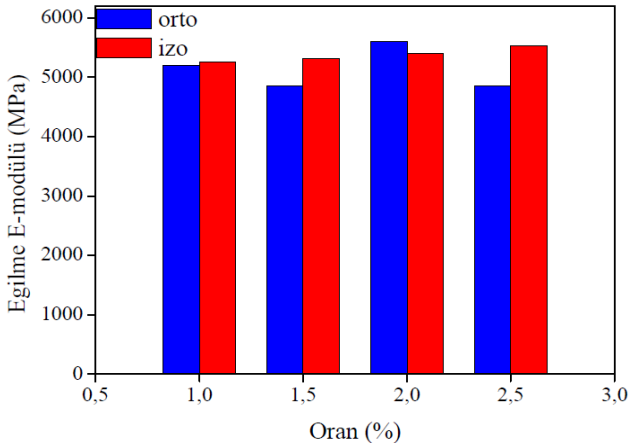
### 3.4.2. Eğilme dayanımı ve eğilme modülü testleri (Three point flexural test and Modulus of bending)

Kompozitlerin eğilme dayanımı sonuçları Şekil 13'te verilmiştir.



**Şekil 13.** Ortoftalik ve izoftalik reçinelerin eğilme dayanımı değerlerinin karşılaştırılması  
(Comparison of bending strength of the composites obtained from ortho and iso resins)

İzoftalik reçinelerde en düşük eğilme dayanımı değeri %2,5 başlatıcı oranında 112MPa olarak bulunmuştur. En yüksek eğilme dayanımı değeri ise %1,5 ve %2,0 başlatıcı oranında 123MPa olarak elde edilmiştir. Ortoftalik reçinelerde ise en düşük eğilme dayanımı değerinin %2,5 başlatıcı oranında 83MPa olarak elde edildiği, en yüksek eğilme dayanımı değerinin ise %1,5 başlatıcı oranında 117MPa olarak elde edildiği görülmüştür. Haddad ve Kobaisi, doymamış polyesterin eğilme dayanımı değerini 144MPa bulurken [7], Kaundal vd. yaptıkları çalışmada ~47MPa bulmuşlardır [8]. Marcovich vd., kompozitin eğilme dayanımı değerini 85,5MPa bulmuşlardır [10]. Çalışmada elde edilen değerler genel anlamda literatürden daha yüksek değerde bulunmuştur. Kompozitlerin eğilme modüllerinin değerleri Şekil 14'te verilmiştir.



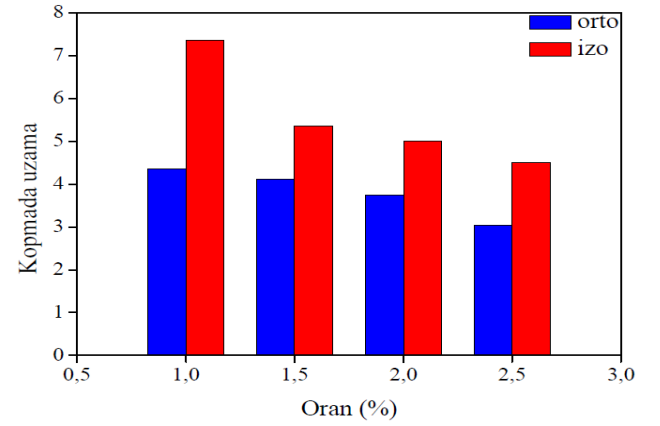
**Şekil 14.** Ortoftalik ve izoftalik reçinelerden elde edilen kompozitlerin eğilme modüllerinin birbirleriyle karşılaştırılması  
(Comparison of bending modulus of the composites obtained from ortho and iso resins)

Şekil 14 incelendiğinde, izoftalik reçine için en yüksek eğilme E-modülü değerinin %2,5 başlatıcı oranında ve

5523MPa olarak elde edildiği görülmüştür. Bu başlatıcı oranındaki değer ile %1,0 başlatıcı oranında elde edilen değer (5311 MPa) arasındaki farkın %4'ten küçük olduğu tespit edilmiştir. Ortoftalik reçinelerde ise en düşük eğilme E modülü değerinin %1,5 başlatıcı oranında 4859MPa olarak elde edildiği, en yüksek eğilme E modülü değerinin ise %2,0 başlatıcı oranında 5592MPa olarak elde edildiği görülmüştür. Literatürde, Kaundal vd., ~1750MPa bulurken [8], Marcovich vd. ise, eğilme E modülünün değerini, 3700 MPa bulmuşlardır [10]. Literatürle karşılaştırıldığında daha yüksek değerler elde edilmiştir.

### 3.4.3. Kopma uzama testleri (Elongation at break test)

Kompozitlerin kopma uzaması değerleri Şekil 15'te verilmiştir.



**Şekil 15.** Ortoftalik ve izoftalik reçine karışımlarından elde edilen kompozitlerin kopma uzaması değerlerinin karşılaştırılması  
(Elongation of break values of the composites obtained from ortho and iso resins)

Çalışmada kullanılan ham polyester reçinesi ile farklı başlatıcı oranlarında hazırlanan reçine karışımlarından elde edilen kompozitlerin kopma uzaması değerleri incelendiğinde hem ortoftalik hem de izoftalik reçinelerde başlatıcı oranlarının artırılmasıyla elde edilen kompozitlerin kopma uzaması değerlerinde azalma olduğu görülmüştür. Ayrıca tüm karışımlarda izoftalik reçineden elde edilen kompozitlerin kopma uzamalarının ortoftalik reçinelerin kopma uzamalarından daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Mevcut çalışmada, doymamış polyesterlerin moleküler yapılarının farklı olması, üretim süreçlerinde içerdikleri katkı maddelerinin farklılık göstermesi, polimerleşme için kullanılan başlatıcı ve hızlandırıcı türleri ile oranlarının farklılığı, karışımların iyi homojenize edilmesi için uygulanan ön işlemler ve kompozitlerin kurlaşma şartları gibi faktörlerin, mekanik özellikleri etkilediği gözlenmiştir.

Çalışmada mevcut literatürden farklı olarak, uygulanan ön işlemler daha kapsamlı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla reaksiyon hızını artırmak ve verimli reaksiyon gerçekleştirmek amacıyla manyetik karıştırıcı ile birlikte

ultrasonik homojenizatör ve mekanik karıştırıcı kullanmak suretiyle temas yüzeyinin artırılması, optimum etkileşme ve homojenizasyon sağlanmaya çalışılmıştır. Çünkü, Arrhenius denkleminde göre [31] Eş. 1, temas yüzeyinin artırılması, reaksiyondaki moleküllerin birbirleri ile çarpışmasını artırarak daha homojen bir kompozit elde edilmesini sağlamaktadır.

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

( $k$ , hız sabiti,  $A$ , temas yüzeyi ve katalizörü,  $E_a$ , aktivasyon enerjisi,  $T$ , sıcaklık).

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSION)

Bu çalışmada ortoftalik reçine ile izoftalik reçine, belli oranda katalizör ve farklı oranlarda başlatıcı ile etkileştirilerek ortoftalik ve izoftalik kompozitler elde edilmiştir. Başlatıcı oranının, ortoftalik ve izoftalik kompozitlerin kimyasal, termal ve mekanik özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi ile birlikte, çalışmada kullanılan reçinelerin fiziksel ve viskozite özellikleri de incelenmiştir. Fiziksel değişimlerde, başlatıcı oranının artmasıyla, her iki reçine türünde de jelleşme süresinin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum başlatıcı etkisinden kaynaklanmaktadır. Artan başlatıcı oranı ile, moleküllerin etkileşim hızı artmış ve hızlı bir şekilde çapraz bağlanma gerçekleştirmiştir. Ayrıca, artan başlatıcı oranı ile jelleşme sıcaklığının da yükseldiği gözlenmiştir. Sistemde gerçekleşen reaksiyon ekzotermik bir reaksiyondur. Başlatıcının içerisindeki, peroksit radikallerinin miktarının artması ile, ortamın sıcaklığı da hızlı bir şekilde yükselmiştir. Pik ekzoterm sıcaklıkları incelendiğinde ise başlatıcı oranının artması ile pik ekzotermik sıcaklığının yükseldiği görülmüştür. Ortoftalik reçinenin jelleşme sıcaklığı ve pik ekzoterm sıcaklıkları incelendiğinde ise, başlatıcı oranına bağlı olarak anlamlı bir değişim görülemez. Bunun sebebi olarak, ortoftalik reçinedeki bileşenlerin safsızlıklarının izoftalik reçineye göre daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Reçinelerin kompozit oluşumu öncesinde viskozite değerleri incelendiğinde ise, izoftalik reçinenin viskozite değerinin, ortoftalik reçinenin viskozite değerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum reçine içerisinde bulunan ftalik asit, maleik asit, etilen glikol, toluen ve stirenin farklı oranlarda bulunması ve/veya farklı maddelerin olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca orto ftalik bazlı reçinenin düşük viskozitesinden dolayı, endüstriyel işlenebilirliğinin daha yüksek olduğu düşünülmektedir.

TGA analizinde elde edilen veriler ışığında, hem birinci bölgede hem de ikinci bölgede, ortoftalik reçineden elde edilen kompozitin termal kararlılığının, izoftalik reçineden elde edilen kompozite göre daha yüksek değerde olduğu gözlenmiştir. Stiren içerikleri incelendiğinde ise, izoftalik reçineden elde edilen kompozitte daha yüksek stiren içeriği bulunmuştur. Dolayısı ile stiren ile termal kararlılık arasında doğrusal bir ilişki görülemezken, mekanik özellikler

üzerinde ise olumlu bir etki yapmıştır. Kompozitlere ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, stiren ve maleik anhidritte bulunan C=C gerilme titreşimi  $912 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülürken, çapraz bağ oluşumundan sonra ortadan kalktığı gözlenmiştir. Bu durum sonucunda, MEKP başlatıcısının, stiren molekülündeki ve maleik anhidritteki mevcut çift bağları açma suretiyle radikalik polimerleşme reaksiyonunu gerçekleştirdiği düşünülmektedir. Ayrıca  $1455 \text{ cm}^{-1}$  deki C-H etkileşimlerinin titreşimi, genel oranda polimer zincirinin büyümesiyle artarken, başlatıcı oranı ile anlamlı bir ilişki gözlenmemiştir.

Kompozitlerin çekme dayanımları karşılaştırıldığında ise, izoftalik reçinenin daha yüksek dayanım gösterdiği görülmüştür. Kompozitlerin çekme elastikiyet modülleri incelendiğinde, ortoftalik kompozitin daha yüksek elastikiyet modülüne sahip olduğu görülmüştür. Kompozitlerin eğilme dayanımları ve eğilme E-modülleri karşılaştırıldığında ise izoftalik reçine ile üretilen kompozitlerin eğilme dayanımı ve eğilme modüllerinin, ortoftalik reçineye göre daha yüksek değerde olduğu belirlenmiştir. Kompozitlerin kopma uzaması değerlerinde ise hem ortoftalik hem de izoftalik reçinelerde başlatıcı oranlarının artırılmasıyla kopma uzaması değerlerinin azaldığı görülmüştür. İzoftalik reçineden elde edilen kompozitlerin kopma uzamalarının ortoftalik reçinelerden elde edilen kompozitlerin kopma uzamalarından daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmanın sonuçları özetlendiğinde ise, termal kararlılık değerleri bakımından, orto ftalik bazlı reçineden elde edilen kompozitlerin termal kararlılık değeri daha yüksektir. Bu durum yapılarındaki stiren içeriği ile ters orantılı olmuştur. İzoftalikten elde edilen kompozitte daha fazla stiren bulunurken termal kararlılığı daha düşük olmuştur. Mekanik dayanımlar incelendiğinde ise, izoftalik reçinenin mekanik dayanımlarının, ortoftalik reçineden genel olarak daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmüştür. Dayanım değerleri açısından optimum başlatıcı oranının ortoftalik reçine için %1,0, izoftalik reçine için %2,0 olduğu, daha yüksek başlatıcı oranlarında çekme ve eğilme dayanımlarında azalmaların olduğu görülmüştür.

Maliyet anlamında değerlendirildiğinde ise hem izoftalik hemde ortoftalik reçinelerde %1,0 başlatıcı oranında üretilen kompozitlerin mekanik özelliklerinin makul seviyede olduğu belirlenmiştir. Her iki reçine türünde de başlatıcı oranı arttıkça reçinelerin daha kırılğan hale geldiği, kopma uzaması değerlerinin de azaldığı tespit edilmiştir. Ancak, iki reçine arasındaki mekanik dayanım farkı çok fazla olmadığından, maliyet ve ıslatma özellikleri nedeniyle, kompozit malzeme üretiminde ortoftalik reçinelerin kullanılmasının daha uygun olacağı düşünülmektedir. İzoftalik ve ortoftalik reçineler için en uygun reçine karışımı, her iki reçine karışımı için de, "P+%1,0M+%1,0C" bir diğer ifade ile %1 olarak elde edilmiştir. Mevcut çalışmada elde edilen veriler, literatürde yapılmış bazı çalışmalardan daha yüksek değerde bulunmuştur. Elde edilen verilerin, literatürden yüksek çıkmasının sebebi olarak, kompozit üretimi öncesinde uygulanan ön işlemlerin ve sonrasındaki kürlleştirme sürecinin yüksek verimle gerçekleşmesi olarak

düşünülmektedir. Uygulanan ön işlemler ile moleküllerin temas yüzeyi artırılmış ve mekanik özellikleri de olumlu etkileyen daha homojen bir karışıma sahip kompozit elde edilmiştir.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından 1505- 5140058 no'lu araştırma projesi kapsamında desteklenerek gerçekleştirilmiştir.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Kaştan A., Yalçın Y., Ünal H., Talaş Ş., Investigation on thermal properties of nanoclay added polyamide 6/high density polyethylene (HDPE) composites, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 32 (1), 89-99, 2017.
2. Callister W.D. and Rethwisch D.G., Materials Science and Engineering, Eight Edition, Çeviren: Kenan Genel, Nobel Yayınları, 626-667, 2013.
3. Deans T., Schiraldi D.A., Flammability of polyesters, Polymer, 55 (12), 2825-2830, 2014.
4. Boenig HV., Unsaturated polyester: structure and properties, Elsevier, 1964.
5. Yılmaz M.G., Cam elyaf katkılı doymamış polyester malzemelerde mineral katkıların mekanik ve tribolojik özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2006.
6. Varma I.K. and Gupta V.B., Thermosetting Resin-Properties. Comprehensive Composite Materials, 2, 1-56, 2003.
7. Haddad H., Al Kobaisi, M., Influence of moisture content on the thermal and mechanical properties and curing behavior of polymeric matrix and polymer concrete composite, Materials & Design, 49, 850-856, 2013.
8. Kaundal R., Patnaik A., Satapathy A. Mechanical characterizations and development of erosive wear model for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-filled short glass fiber-reinforced polymer composites. Materials Design and Applications, 0 (0), 1-16, 2016.
9. Singh P., Kaushik A., Kaur K. Mechanical properties and swelling behavior of short glass fiber reinforced polyester composites. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 18 (6), 543-559, 2005.
10. Marcovich N.E., Ostrovsky A.N., Aranguren M.I., Reboredo M.M. Resin-sisal and wood flour composites made from unsaturated polyester thermosets. Composite Interfaces, 16 (7-9), 639-657, 2009.
11. Isa M.T., Ahmed A.S., Aderemi B.O., Taib R.M., Mohammed-Dabo I.A. Effect of fiber type and combinations on the mechanical, physical and thermal stability properties of polyester hybrid composites. Composites Part B: Engineering, 52, 217-223, 2013.
12. Yaşar İ., Arslan F., Sürekli cam elyaf takviyeli polyester matrisli kompozitlerde elyaf hacim oranı ve elyaf doğrultusunun tribolojik özelliklere etkisi, Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, Tübitak, 24, 181-191, 2000.
13. Ateş E., Aztekin K., Çakır R., Determination of the density and compression strength optimization of without filling material composites, Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 28, 287-297, 2010.
14. Beheshty M.H., Nasiri H., Vafayan M., Gel time and exotherm behaviours studies of an unsaturated polyester resin initiated and promoted with dual systems. Iranian Polymer Journal, 14 (11), 990-999, 2005.
15. Cao X., Lee L.J., Control of shrinkage and residual styrene of unsaturated polyester resins cured at low temperatures: I. Effect of curing agents, Polymer, 44, 1893-1902, 2003.
16. Tolun C., Dikdörtgen Elasto-Plastik Kompozit Plakların Dinamik Analizi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008.
17. Campbell Jr, Flake C., Manufacturing processes for advanced composites, Elsevier, 2003.
18. Laoubi K., Hamadi Z., Benyahia AA., Serier A., Azari Z., Thermal Behaviour of E-glass fiber-reinforced unsaturated polyester composites, Composites: Part B, 56, 520-526, 2014.
19. Marlina, M.M., Hassan, A., Yuziah, M.N., Khalil, H.A., Inuwa, I.M., Syakir, M.I., Haafiz, M.M. Flame retardancy, Thermal and mechanical properties of Kenaf fiber reinforced Unsaturated polyester/Phenolic composite. Fibers and Polymers, 17 (6), 902-909, 2016.
20. Varga Cs., Miskolczi N., Bartha L., Lipoczi G., Improving the mechanical properties of glass-fibre-reinforced polyester composites by modification of fibre surface, Materials and Design, 31, 185-193, 2010.
21. ISO 291. Plastics-standart atmospheres for conditioning and testing, Fourth edition 2008-05-01.
22. ISO2535:2001. Plastics-Unsaturated-polyester resins-Measurement of gel time at ambient temperature, Third edition, 2001-07-15.
23. ASTM D 3056-05, 2008. Standard Test Method for Gel Time of Solventless Varnishes.
24. ASTM D 2471-99. Standard Test Method for Gel Time and Peak Exothermic Temperature of Reacting Thermosetting Resins
25. ASTM 2196-05. Standard Test Methods for Rheological Properties of Non-Newtonian Materials by Rotational Viscometer
26. ISO 3344:1997-05-15. Reinforcement products-Determination of moisture content
27. TS EN ISO 527-1:2012(E). Plastics-Determination of tensile properties. Part 1: General principles
28. BS EN ISO 178:2003 Plastics-Determination of Flexural Properties
29. Waigaonkar S, Babu B, Rajput A, Curing studies of unsaturated polyester resin used in FRP products, Indian Journal of Engineering & Material Sciences, 18, 31-39, 2011.
30. Martin JL, Kinetic analysis of an asymmetrical DSC peak in the curing of anunsaturated polyester resin catalysed with MEKP and cobalt octoate, Polymer, 40, 3451-3462, 1999.

31. Sriloy N, Wimolmala E, Sombatsompop N, Kumnuantip C, Thongin C, Effects of silica based fillers, surface treatment and curing method on mechanical properties of silica/unsaturated polyester composites, *Macromolecular Research*, 18 (4), 372-379, 2010.