



**MARMARA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



# **BOR İÇEREN TERMOPLASTİK POLİÜRETAN KOMPOZİTLER**

---

**SELMA ÇAKIR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
Kimya Anabilim Dalı  
Organik Kimya Programı

**DANIŞMAN**

**Doc. Dr. M. Vezir KAHRAMAN**

**İSTANBUL, 2013**

---



**MARMARA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



# **BOR İÇEREN TERMOPLASTİK POLİÜRETAN KOMPOZİTLER**

---

**SELMA ÇAKIR**  
(520810011)

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
Kimya Anabilim Dalı  
Organik Kimya Programı

**DANIŞMAN**  
Doc. Dr. M. Vezir KAHRAMAN

**İSTANBUL, 2013**

---

# ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programında gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışması Marmara Üniversitesi BAPKO Proje No: FEN\_A\_140312-0047 no'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

Yüksek lisans çalışmamın yönetimini kabul eden, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek gerek tez gerekse tez dışı konularda göstermiş olduğu yakın ilgi ve desteklerinden dolayı tez danışmanım Doç. Dr. M. Vezir KAHRAMAN'a,

Deneyletim süresince yaptığı teorik ve uygulamalı yardımlarından dolayı Arş. Gör. Emrah Çakmakçı'ya,

İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Polimer Laboratuvarındaki olanaklarını bana sunan ve test çalışmalarımındaki yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Ali Durmuş'a,

Çalışmalarımıza yaptığı yardımlardan dolayı arkadaşımız Recep Taşçı'ya,

Tüm eğitim, mesleki ve özel yaşantım boyunca bana maddi ve manevi büyük destek veren sevgili aileme;

İçtenlikle teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

# İÇİNDEKİLER

	<b>SAYFA</b>
<b>ÖNSÖZ</b>	<b>i</b>
<b>ÖZET</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>v</b>
<b>KISALTMALAR</b>	<b>vi</b>
<b>SEMBOLLER</b>	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER</b>	<b>viii</b>
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
1.1. Tezin Amacı	5
1.2. Literatür Araştırması	6
<b>2. GENEL BİLGİLER</b>	<b>8</b>
2.1. Termoplastik Polimerler	8
2.2. Termoplastik Poliüretanlar (TPU)	10
2.3. Termoplastik Poliester Elastomerler	11
2.4. Termoplastik Poliüretan Sentezi	12
2.4.1. İşleme Metodları	14
2.4.2. TPU Uygulamaları	14
2.5. Stratejik Bir Maden Olan Bor Mineralleri	14
2.6. Termoplastik Poliüretan Kompozit Malzemeler	17
2.6.1. Alev Dayanıklı Polimer Kompozitler	17
2.6.2. Alevlenmeyi Geciktirici Katkı Malzemeleri	18

2.7. Poliüretan Malzemelerde Termal İletkenlik	18
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b>	<b>21</b>
3.1. Deneysel Bölüm	21
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	21
3.1.2. Kullanılan Cihaz ve Aletler	21
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA</b>	<b>24</b>
4.1. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma	24
<b>5. SONUÇLAR</b>	<b>40</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>41</b>
<b>EKLER</b>	<b>47</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>50</b>

# ÖZET

## BOR İÇEREN TERMOPLASTİK POLİÜRETAN KOMPOZİTLER

Bu çalışmada çeşitli oranlarda TPU/h-BN kompozitlerinin hazırlanması ve aydınlatılması amaçlanmıştır.

İlk aşamada, poliester esaslı bir poliüretan olan Desmopan<sup>®</sup> 3380A (Bayer, shore hardness: 80A,  $d:1.16 \text{ g cm}^{-3}$ ) satın alındı. % 0.5, 1.0, 2.0 ve 3.0 h-BN (TBN<sup>®</sup>, Bortek, TR), içeren film örnekleri, eriyik karıştırma yöntemi ile hazırlandı. Eritme işlemi, lab ölçekli çift vidalı ekstrüderde (Rondol Micro Lab., UK,  $D:10 \text{ mm}$ ,  $L/D: 20$ ) 50 rpm vidad hızında gerçekleştirildi. Elde edilen kompozitlerin yapıları, UV/VIS (Ultraviole/Visible-görünür bölge), FT-IR (Fourier Transform-Infrared) spektroskopisi yöntemleri ile morfolojisi SEM/EDS (Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) yöntemi ile yüzey özellikleri ise temas açısı (Contact Angle) yöntemi ile aydınlatılmıştır. Ayrıca, TPU/h-BN kompozitlerinin termal iletkenlik özellikleri incelenmiştir.

**Haziran, 2013**

**Selma ÇAKIR**

## **ABSTRACT**

### **BORON CONTAINING THERMOPLASTIC POLYURETHANE COMPOSITES**

In the context of this thesis, its aimed to prepare and characterize of various rates TPU/h-BN composites.

At the first step, the TPU purchased was a polyester based polyurethane (Desmopan<sup>®</sup> 3380A, Bayer, shore hardness: 80A,  $d:1.16 \text{ g cm}^{-3}$ ). The film samples, including of 0.5, 1.0, 2.0 and 3.0 wt% of *h*-BN (TBN<sup>®</sup>, Bortek, TR), were prepared by melt blending method. Melt blending was carried out in a lab-scale *co*-rotating twin screw extruder (Rondol Micro Lab., UK,  $D:10 \text{ mm}$ ,  $L/D: 20$ ) with a screw speed of 50 rpm. Structures of obtained those composites were determined by UV / VIS, FT-IR spectra, morphology of its were investigated by SEM/EDS, surface properties of its were determined by contact angle. In addition, thermal conductivity properties of thermoplastic polyurethane (TPU)/hexagonal boron nitride (*h*-BN) nanocomposite films were analyzed.

**Haziran, 2013**

**Selma ÇAKIR**

## **KISALTMALAR**

<b>TPU</b>	: Termoplastik Poliüretan
<b>PU</b>	: Poliüretan
<b>UV/VIS</b>	:Ultraviole/Görünür Bölge Spektroskopisi
<b>SEM/EDS</b>	:Taramalı Elektron Mikroskobu/Enerji Dispersive X-ray Spektroskopisi
<b>FT-IR</b>	:Kızıl ötesi spektroskopisi
<b>TGA</b>	: Termal Gravimetrik Analiz
<b>DSC</b>	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
<b><i>h</i>-BN</b>	: Hegzagonal Boron Nitrit

## **SEMBOLLER**

**°C** : Santigrat derece

**Θ** : Temas Açısı

**T<sub>g</sub>** : Camsı Geçiş Sıcaklığı

**T<sub>m</sub>** : Erime Sıcaklığı

**T** : Geçirgenlik (%)

**k** : Termal (ısı) geçirgenlik

**γ** : Termal iletkenlik

# ŞEKİLLER

	SAYFA
Şekil 1.1. Bor Madeni	1
Şekil 1.2. Hekzagonal boron nitritin yapısı	2
Şekil 1.3. Poliüretan sentezinin şematik gösterimi	3
Şekil 2.1. Termoplastik polimerlere ait ısı akış grafiği [25]	9
Şekil 2.2. Segmentlenmiş Blok-Kopolimerlerin Şematik Görünümü	10
Şekil 2.3. Tek ve iki basamaklı TPU sentez metodları	13
Şekil 2.4. Dünya Bor Rezerv Dağılımı	15
Şekil 2.5. Bandırma Bor ve Asit Fabrikası	16
Şekil 3.1. Ekstruder cihazı	22
Şekil 4.1. h-BN içeren yeni kompozitlerin FTIR spektrumları a) TPUHBN0 b) TPUHBN05 c) TPUHBN1 d) TPUHBN2 e) TPUHBN3 f) h-BN	25
Şekil 4.2. a.) h-BN kristal yapısı ve fonksiyonel grupların yapıdaki boron atomlarına kovalent bağlanması, b.) h-BN nin yüzey fonksiyonel gruplarının farklı biçimlerdeki görünümü [53]	25
Şekil 4.3. TPU ve nano h-BN arasındaki olası etkileşimler	26
Şekil 4.4. h-BN içeren kompozitlerin SEM fotoğrafları a) TPUHBN0 X1000 b) TPUHBN0 X5000 c)TPUHBN2 X1000 d) TPUHBN2 X5000 e) TPUHBN3 X1000 f) TPUHBN3 X5000	29
Şekil 4.5. EDS spektrumu a) TPUHBN2 ve b) TPUHBN3	31
Şekil 4.6. Kompozitlerin UV geçirgenlik spektrumu a) TPUHBN0 b) TPUHBN05 c) TPUHBN1 d) TPUHBN2	33

<b>Şekil 4.7.</b> Kompozitlerin Temas Açısı Fotoğrafları a) TPUHBN0 b) TPUHBN05 c) TPUHBN1 d) TPUHBN2 e) TPUHBN3	34
<b>Şekil 4.8.</b> h-BN içeren kompozitlerin hava atmosferi altındaki TGA spektrumları a) TPUHBN0 b) TPUHBN05 c) TPUHBN1 d) TPUHBN2 e) TPUHBN3	36
<b>Şekil 4.9.</b> h-BN içeren kompozitlerin DSC spektrumları a) TPUHBN0 b) TPUHBN05 c) TPUHBN1 d) TPUHBN2 e) TPUHBN3	38
<b>Şekil 4.10.</b> Sıcaklığa karşı farklı h-BN yüzdeleri içeren nanokompozitlerin termal iletkenlik değerler	39

## **TABLolar**

<b>Tablo 2.1</b> Poliüretan ve Diğer İzolasyon Malzemelerinin Kıyaslanması	20
<b>Tablo 4.1</b> Yeni Kompozitlerin Mekaniksel Özellikleri	32
<b>Tablo 4.2</b> Kompozitlerin TGA analizi	35
<b>Tablo 4.3</b> h-BN/TPU kompozitlerin UV geçirgenlik, ortalama temas açısı değerleri ve camsı geçiş sıcaklıkları	37

# 1.GİRİŞ

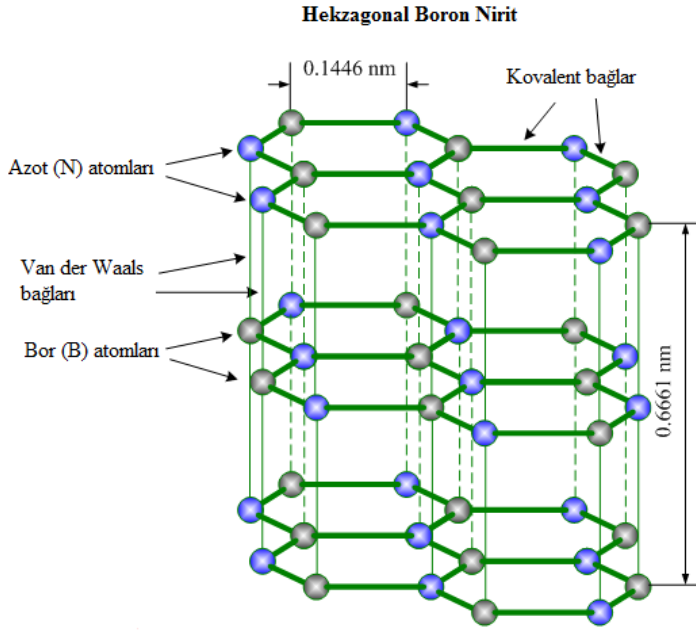
Bor nitrür, düşük reaktifliği, ısı, elektriksel, mekanik ve fiziksel özellikler gibi çok geniş bir malzeme nitelikleri dizisine sahip olması nedeniyle, birçok uygulaması olan inorganik bir malzemedir [1]. Malzeme mühendisleri, çok çeşitli elektronik ve elektrik uygulamalarında yararlı olan, mükemmel bir ısı (thermal) şok özelliğine ilave olarak elektriksel yalıtkanlığın, yüksek ısıl iletkenliğin alışılmadık beraberliğini bor nitrürde bulmuşlardır [2].



Şekil 1.1. Bor Madeni

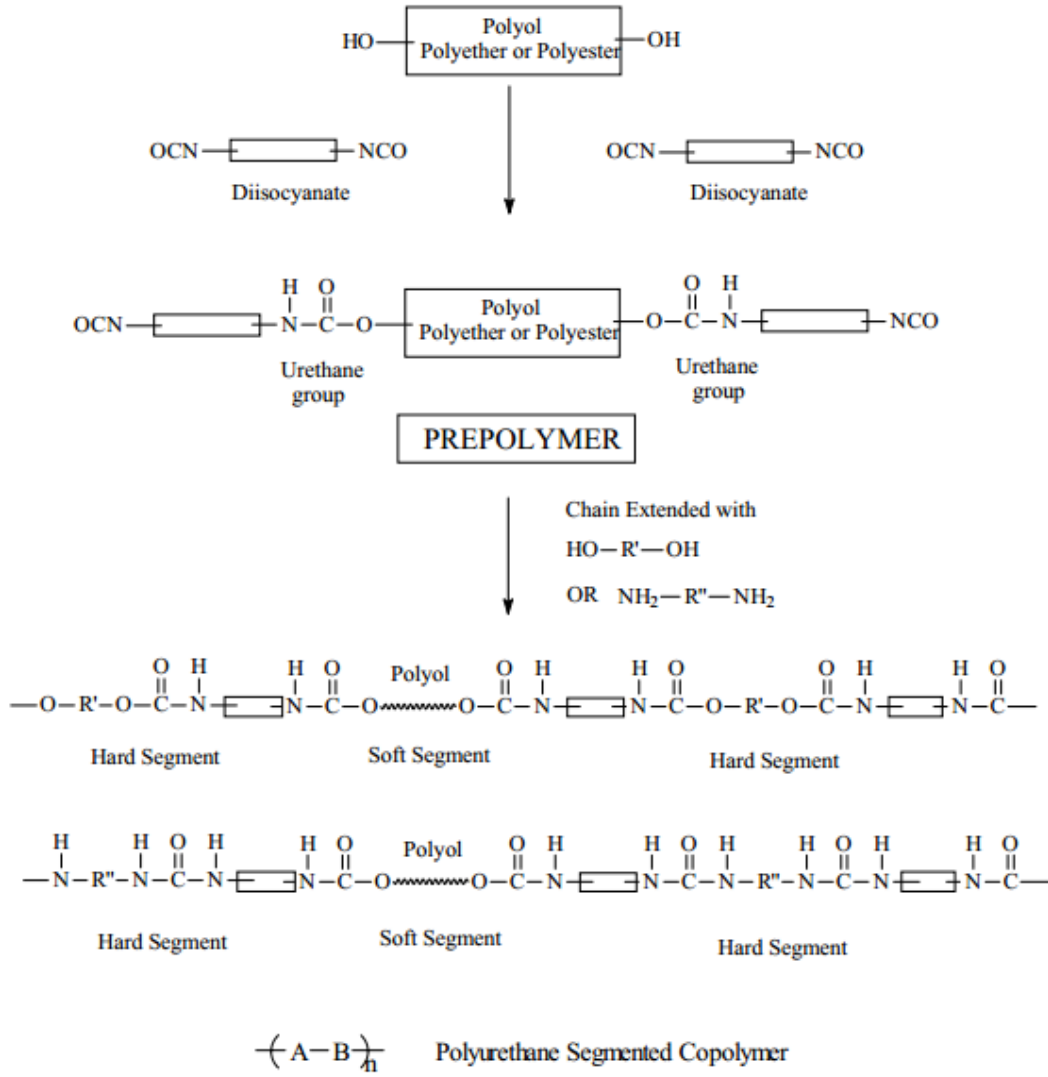
Bor nitrürün ilk sentezinin ardından bu konudaki çalışmalar uzun bir süre laboratuvar merakı olarak devam ettirilmişdir. Gelişmiş ülkelerde 1970'li yıllarda başlatılan ileri seramikler konusunda yapılan çalışmalar sırasında ise basınçsız olarak sinterlenmemesi sebebiyle diğer kovalent bağlı bileşikler gibi bir kenara terkedilmişdir. Daha sonraları çok yüksek sıcaklıklara ve basınçlara çıkabilen preslerin geliştirilmesiyle suni elmas üretilebilmiş ve bor nitrür tekrar ilgi odağı haline gelmiştir. Bor nitrür, kompozit malzemelerde katkı malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Ancak kovalent bağlı olması sebebiyle sinterlenmesi için bazı katkı maddeleri gerektirmektedir. Sinterleme mekanizmasının daha iyi anlaşılması için hegzagonal bor nitrürde kafes ve bağların oluşumu, kristalitlerin gelişimi gibi konuların aydınlatılabilmesi gerekmektedir. Poliüretanlar üretan grupları ile bağlanmış organik birimleri içeren polimer zincirlerinden oluşmuş malzemelerdir. İlk kez Dr. Otto Bayer tarafından 1937 yılında üretilmiştir. İzosiyanat gruplarının ( $-N=C=O$ ), polihidroksil gruplarıyla ( $-OH$ ) gerçekleştirdiği tüm kompleks reaksiyon ürünleri poliüretan olarak adlandırılır. Reaksiyon sırasında hidroksil gruplarının hidrojen atomları, izosiyanat gruplarının azot

atomlarına aktarılır. Böylece poliüretan zinciri yalnızca karbon atomlarından değil, aynı zamanda oksijen ve azot atomlarından da oluşmuş olmaktadır. Kimyasal açıdan bakıldığında poliüretanlar, üretan grubunun (–NH–CO–O–) yanında eter, ester, amid ve üre gibi farklı fonksiyonel grupları da içerirler [3].



**Şekil 1.2.** Hekzagonal boron nitritin yapısı

Temelde poliüretan sentezi iki basamaklı bir sentezdir. İlk basamak da hidroksil bileşikleri ve izosiyanatlar arasındaki etkileşim sonucu bir ön polimer oluşur. İkinci basamak da ise ön polimer, yüksek molekül ağırlıklı polimer elde etmek üzere diol veya diammin zincir uzatıcı ile reaksiyona sokulur (Şekil 1.3) [4].



**Şekil 1.3.** Poliüretan sentezinin şematik gösterimi

Poliüretanların mükemmel mekanik özelliklerine karşı ısı direnci oldukça zayıftır. İstenilen mekanik özellikleri 80-90°C' ye kadar koruyabilmektedir. Termal bozunma ise 250°C' nin üzerinde başlamaktadır. Poliüretanın yapısındaki çapraz bağlanma miktarı arttıkça, malzemenin sıcaklık dayanıklılığı da artmaktadır. Bunun yanında poliüretanların sıcaklık dayanıklılığının artırılması için ana zincire imid gibi heterosiklik grupların ilave edilmesi de mümkündür. Böylece yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı olan imid, poliüretan yapısına daha iyi termal özellikler kazandırmış olur [9-11]. Poliüretanlar; esnek ve sert köpüklerde, uzun ömürlü elastomerlerde, yüksek performans yapıştırıcılarında, dolgularda, fiberlerde, contalarda, ahşap koruma ve yapıştırıcılarında ve kalın plastik parçalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar.

Termoplastik poliüretanlar yüksek performanslı elastomerlerdir ve kolay üretim, mükemmel proses edilebilirlik, nispeten düşük fiyat, dayanıklılık ve dış baskılara dayanma yeteneği gibi kilit özelliklere sahiptir [12-14].

## 1.1. Tezin Amacı

Bu çalışmada ticari olarak temin edilecek poliüretan yapısına değişik oranlarda hekzagonal bor nitrit (h-BN) katkısı vasıtasıyla termal dayanımı artırılmış kompozit malzemeler geliştirilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen kompozitlerin termal dayanımları, mekanik özellikleri ve morfolojisi incelenmiştir.

Elde edilen kompozitlerin yapıları, UV/VIS (Ultraviöle/Visible-görünür bölge), FT-IR (Fourier Transform-Infrared) spektroskopisi yöntemleri ile morfolojisi SEM/EDS (Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) yöntemi ile yüzey özellikleri ise temas açısı (Contact Angle) yöntemi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Ayrıca, TPU/h-BN kompozitlerinin termal iletkenlik özellikleri incelenmiştir.

## 1.2. Literatür Araştırması

Sagal E. M., McCullough K. A. ve Miller J. 2003 yılında polimer matriksi içerisine %25-60 oranları arasında boron nitrit ve alümina ilave ederek aşınmayan ve termal iletkenliği yüksek kompozitler elde ederek patent sahibi olmuşlardır [15].

2004 yılında Lu X. ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise boron nitrit ve karbon fiber içeren termoplastik kompozitler hazırlanmış ve elde edilen bu kompozitlerin elektriksel iletkenliği, termal iletkenliği, mekanik özellikleri ve reolojik özellikleri incelenmiştir [16].

2007 yılında Schiraldi ve arkadaşları üç ticari elastomere %2.5-10 oranlarında Boron Nitrit ilave ederek modifiye etmişler ve elde edilen kompozitlerin termal ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir [17].

Yıldız ve grubu tarafından gerçekleştirilen çalışmada, suni deri kullanımı için üretilen poliüretanın alevlenebilirliğini ve oksidatif kararlılığını artırmak için çinko borat katkı malzemesi kullanılmıştır. Çinko borat poliüretan matriksin içine ağırlıkça %0.5-%7 miktarlarında ilave edilmiş ve alevlenebilirlik özelliği, oksidatif kararlılığının etkinliği incelenmiştir. İlaveten, hazırlanan malzemelerin termal ve UV dayanımları da test edilmiştir. Poliüretan örneklerine ilave edilen çinko borat ile malzemede alev dayanımının sağlandığı tespit edilmiştir. Poliüretan polimerlerin yanma zamanının % 0.5 çinko borat ilavesi ile % 160 artış sergilediği belirtilmiştir. Bu da çevre dostu olarak adlandırdıkları malzemenin yanma zamanını artırdığını gösterir. Poliüretanların yanmaya karşı yüksek dayanımı özellikle otomotiv uygulamaları ve mobilya sektörü gibi alev dayanımının gerektiği kullanım alanlarında çok önemlidir. Çalışmanın diğer önemli parametresi olan oksijen indüksiyon zamanı (OIT); malzemenin oksidatif dayanımını, antioksidan etkisini ve polimer degradasyonunu tanımlamada kullanılan pratik bir yöntemdir. Polimerin oksijen dayanımının ilave edilen çinko borat içeriği ile önemli ölçüde arttığı açıklanmıştır [18].

Quan ve grubu tarafından yapılan çalışmada, grafit nanofiber (GNPs) katkılı termoplastik poliüretan nanokompozitleri solvent içinde ultrasonik banyo ve çözelti metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Bu çalışmada özellikle hazırlanan nanokompozitlerin mekanik, termal, alevlenebilirlik özellikleri ve morfolojileri üzerine yoğunlaşmıştır. Nanokompozitlerin mekanik özelliklerine bakıldığı zaman, GNP'in yüksek sağlamlığından dolayı modüldeki artışa sebep olduğu gözlemlenmiştir.

Nanokompozitlerin alevlenebilirlik özelliklerini incelemek için konik kalorimetri testi kullanılmıştır ve test sonuçlarına göre GNP'lerin intumescent alev geciktirici olarak etki gösterdiği ve önemli derecede ısı yayılım hızını azaltarak termoplastik poliüretan matriksin alev geciktiriciliğini arttırdığı belirtilmiştir [19].

2011 yılında L. Song ve arkadaşları ticari bir termoplastik poliüretan (TPU4190, polioli-poliester, 1.12 g/cm<sup>3</sup> ve 90 shore A) ile amonyum polifosfat-boron fosfat ikili alev geciktirici kullanarak kompozitler hazırlamışlar ve LOI, TGA, FTIR, SEM gibi tekniklerle karakterize etmişlerdir [20].

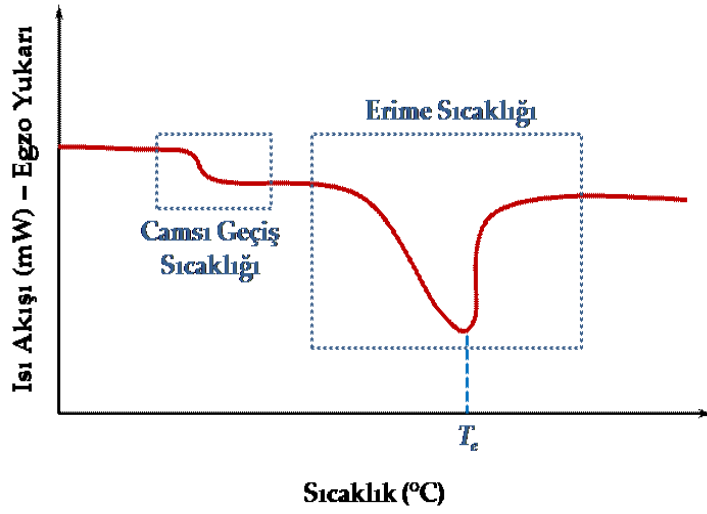
2013 yılında Ueda ve arkadaşları h-BN kullanarak çapraz bağlı sıvı kristalin poliimidler elde etmişlerdir. SEM görüntüleri ile h-BN nin matriks içerisinde çok iyi dispers olduğunu göstermişler ve yüksek termal iletkenliğe sahip malzeme geliştirmişlerdir [21].

## 2.GENEL BİLGİLER

### 2.1. Termoplastik Polimerler

Termoplastik polimerler ısıtıldığı zaman eriyebilen ve yeniden şekillendirilebilen polimerlerdir. Bunlar camsı geçiş sıcaklığı diye adlandırılan kritik bir sıcaklığın üzerinde ısı ve basınçla oluşturulan, uzun zincirli lineer veya dallanmış moleküllerdir [22]. Polimer zincirlerini London kuvvetleri, polar etkileşimler, hidrojen bağları bir arada tutar. Moleküller arasında fiziksel bir bağ bulunmamaktadır. Sadece molekülleri bir arada tutan zayıf elektrostatik çekme kuvvetleri vardır. Bu moleküller arası çekme kuvveti zincirlerinin birbirine göre hareketlerini engelleyen, ısıya karşı duyarlı bir kuvvettir. Dolayısıyla lineer molekül zincirlerinden oluşan bir termoplastik ısıtıldığında moleküller arasındaki kuvvet zayıflar, molekül zincirleri birbirine göre hareket bakımından sıvılara benzer şekilde serbest haline gelir ve malzemeye bir kalıpta kolayca şekil verilebilir. Malzeme soğutulduğunda, moleküller arası kuvvet büyür ve molekül zincirlerini verilen yeni şekilde dondurur. Bir kere eritildikten sonra enjeksiyon kalıplama ve ekstrüzyon gibi yaygın kullanılan tekniklerle hemen hemen her türlü şekilde kalıp haline getirilebilirler [23].

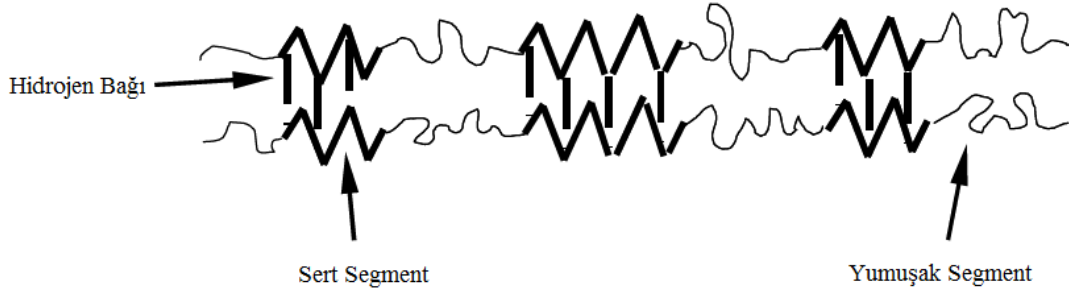
Her termoplastik polimerin kendine özgü bir camsı geçiş sıcaklığı vardır. Eğer bünyesinde kristal yapıyı da bulunduran bir termoplastik ise,  $T_g$ 'ye ek olarak geniş bir erime sıcaklığı aralığı ( $T_m$ ) vardır. Küçük moleküllerin aksine, tek bir molekül ağırlığında bulunmayan (polidispers) polimerler, tek bir sıcaklıkta erimezler. Büyük çoğunlukla, Şekil 2.1.'de verilen grafikte görüldüğü gibi, geniş bir erime eğrisine sahiptirler [24].



Şekil 2.2. Termoplastik polimerlere ait ısı akış grafiği [25].

Termoplastikler, elastomerlerden farkı mekanik özelliklere sahiptir. Eğer bir elastomerik malzeme gerilme kuvvetine maruz kalırsa (iki yana çekilirse), malzeme uzar ve üzerindeki yük kalktığında da hızla ilk andaki konumuna geri döner. Termoplastikleri çektiğimizde ise malzeme belli bir noktaya kadar elastikiyetini korur ve daha sonra kalıcı şekil bozukluğuna (deformasyona) ya da kırılmaya uğrar. Fakat şunu da unutmamak gerekir ki, elastomerler çekildiğinde hemen uzamaya başlamalarına rağmen, termoplastiklerin uzamasını sağlamak için çok yüksek kuvvetler uygulamak gerekir. Yani, termoplastik polimerlerin deformasyona karşı dirençleri elastomerlerden fazladır.

Modern teknolojinin gereklerini yerine getirmek için üç ana tip segmentlenmiş kopolimer geliştirilmiştir. Bunlar, (i) poli (eter-esterler), (ii) poli (eteramitler), (iii) poliüretan üreleri ve poliüreleri içeren termoplastik poliüretanlar (TPU). Bu tez esas olarak termoplastik elastomerlerin son grubu olan termoplastik poliüretanlar üzerine yoğunlaşmıştır.



**Şekil 2.2.** Segmentlenmiş Blok-Kopolimerlerin Şematik Görünümü

Segmentlenmiş blok kopolimerde (Şekil 2.2), sert kısım genellikle amit, ester, üre veya ürethan gruplarını içerir. Oligomerik alifatik eterler, örneğin poli (etilen oksit), poli (propilen oksit), ve poli (tetrametilen oksit), alifatik poliesterler örneğin poli (bütilen adipat) ve polikaprolakton, oligomerik alkilenler örneğin poli(etilen/bütillen) ve siloksan oligomerleri yumuşak kısım olarak kullanılırlar. Yapısal olarak farklı bloklar arasındaki kovalent bağlar makro-faz ayırımı önler [26]. Buna rağmen, yumuşak ve sert kısımlar arasındaki uyumsuzluk mikro-faz ayırımı sebep olur. Sert ve yumuşak kısımların göreceli miktarı, kimyasal kompozisyonları, ortalama molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı dağılımı, kopolimer hazırlama yöntemi ve malzemenin termal davranışı faz ayırımı derecesi güçlü bir şekilde etkiler [27]. Segmentlenmiş blok kopolimerlerin elastomerik özelliği yumuşak kısmın camsı geçiş sıcaklığı ve sert kısmın erime sıcaklığı veya camsı hale geçiş sıcaklığı arasında sergilenir. Bu sıcaklık aralığı spesifik kopolimerin servis penceresi (service window of specific copolymer) olarak adlandırılır. Servis pencerelerini geliştirmek için yukarıdaki paragrafta anlatılan tanımlamalar dikkate alınmalıdır.

## 2.2. Termoplastik Poliüretanlar (TPU)

Poliüretan kimyası kaplama, yapıştırıcı, elastomer, elyaf ve köpük gibi yüksek performanslı malzemeler için önemli bir kullanım kaynağıdır. Basit kondensasyon reaksiyonuna dayanan poliüretanlar çok yönlü polimerlerdir. Kullanılan kimyasal malzemelerin çeşitliliğinden dolayı poliüretanlardan isteğe uygun özelliklerde malzemeler yapılabilir. Bugün, termoplastik poliüretanlar hızla büyüyen termoplastik elastomer ailesinin içinde önemli bir rol oynar. Poliüretan elastomerlerin tüketimi, poliüretan köpükten düşük olmasına rağmen, birçok polimerin kullanılmadığı veya uygun olmadığı bazı önemli alanlarda poliüretan elastomerler kullanılmaktadır.

Poliüretan elastomerler istenilen modülüsteki yüksek sağlamlık, aşınma ve kimyasallara karşı yüksek direnç, mükemmel mekanik ve elastik özellikler, kan ve doku uyumluluğu gibi birçok özelliği sayesinde çeşitli avantajlara sahiptir. Genellikle, poliüretan blok kopolimerleri, düşük camsı geçiş ( $T_g$ ) veya erime sıcaklığına ( $T_m$ ) sahip yumuşak kısım (soft segment) ve camsı ( $T_g$ ) veya kristal erime sıcaklığı oda sıcaklığından yüksek olan sert kısım (hard segment) içerir [28]. Sert kısımlar alifatik veya aromatik diizosiyanatlar ve zincir uzatıcı olarak kullanılan düşük molekül ağırlıklı diol ve diaminlerin birbirleri ile bağlanmasından oluşur. Yumuşak kısımlar ise genellikle molekül ağırlığı 200-10000 g/mol arası olan poliester veya polieter diollerdir. Bu yumuşak ve sert kısımların kombinasyonu ile (AB)<sub>n</sub> tipi blok kopolimerler oluşur. Yapıdaki, yumuşak ve sert kısım oranının değişimi ile geniş bir yelpazede çeşitli özelliklerde poliüretanlar elde edilebilir. Nihai ürün, sert ve gevrek, yumuşak ve yapışkan veya bu iki durumun arasındaki bir yapıya sahip olabilir. Poliüretan elastomerler yumuşak ve sert kısımlardan kaynaklanan genellikle iki fazlı mikroyapı sergilerler. Sert kısım camsı veya yarı kristal bölge içerisine ayrılırken, yumuşak kısım olan poliöl, sert kısmın içinde dağıldığı amorf veya yüksek viskoziteli yapıyı oluşturur. Sert kısım, bu iki fazlı mikroyapı içerisinde fiziksel olarak çapraz bağlı noktayı ve destek dolgusunu oluştururken, yumuşak kısım devamlı bir matriks yapı gibi davranır. Bu mikrofaz ayrışma sonucu, yüksek tersinir deformasyon ve yüksek modülüs gibi mükemmel özellikler oluşur. Faz ayrımının derecesi, zincir uzatıcının tipine, katı ve yumuşak kısımların ağırlıkça oranına, üretan zincirleri arasındaki hidrojen bağı yapısına, yumuşak kısmın molekül ağırlığına, üretim prosesine ve reaksiyon koşullarına bağlıdır [29-32]. Poliüretandaki faz ayrımı davranışları elektron mikroskobu, X-ışını difraksiyon cihazı, dinamik mekanik analiz cihazı (DMA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) gibi cihazlarla karakterize edilebilir [33].

### **2.3. Termoplastik Poliester Elastomerler**

Termoplastik Poliester Elastomerler (kopoliester, COPE/TPEE) genel formülleri (–A–B–)<sub>n</sub> şeklinde olan multi-blok kopolimerlerdir [34]. TPEE' ler yüksek erime noktasına sahip hard segment ve düşük  $T_g$ ' ye sahip amorf bloklar (soft segment) içerirler. Hard segmentler tetrametilen tereftalat üniteleri gibi birçok kısa ester zincirlerinden oluşur. Soft segmentler alifatik polieter ve poliester glikollerden elde edilir [35]. Bu malzemeler, hard segmentlerin kısmi kristalizasyonu ile oluşturulan mikrokristallerin ağ

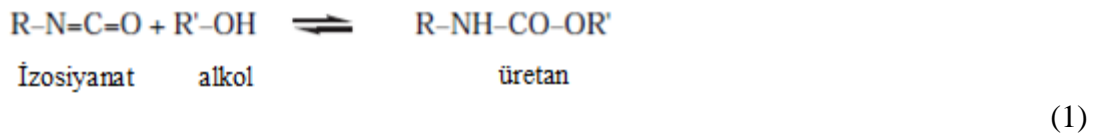
yapısı nedeniyle kullanım sıcaklığında deformasyona direnir. Bu mikrokristaller fiziksel çapraz bağ olarak işlev yaparlar. İşleme sıcaklığına çıktığında kristaller erir, viskoz eriyik malzeme oluşur ve genel melt-proses ile şekillenendirilebilirler. Soğutulduktan sonra hard segmentler rekrystalize olur ve şekillerini korurlar. Ürünün özelliklerini hard ve soft segmentin oranı belirler. Bu nedenle ürün yumuşak elastomerik özelliğe sahip olabileceği gibi hard elastoplastik yapıda da olabilir [35-37].

TPEE' ler ile ilgili ilk çalışmalar Coleman tarafından yapılmıştır. Onu Charch ve Shrivvers takip etmiştir. Yaptıkları çalışmalarda hard segment olarak yavaşça kristallenen poli(etilen tereftalat), PET, kullanmışlardır. En başarılı kombinasyon olan hard segment olarak poli( butilen tereftalat), PBT, kılınılarak sentez Nishimura ve Komogata tarafından bulunmuştur ve Witsiepe daha detaylı çalışmalar gerçekleştirmiştir [38].

Kopoliesterler 1970 lerin başlarında DuPont tarafından Hytrel® ve Toyobo tarafından Pelprene® adıyla ticarileştirilmiştir. İzleyen on yıl içinde diğer birçok ABD üreticileri kendi versiyonlarını geliştirmiştir: GAF Corporation (Gaflex®), Eastman Chemical Products (Ecdel®), General Electric Company (Lomod®) [39].

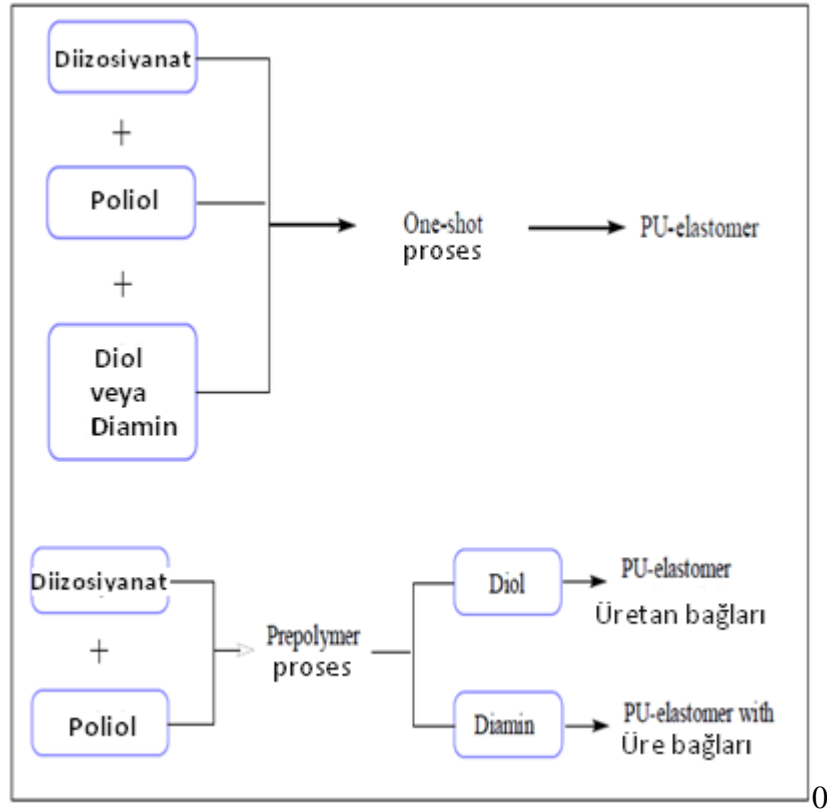
#### 2.4. Termoplastik Poliüretan Sentezi

Poliüretan kimyasının ana reaksiyonu izosiyanatın, hidroksil içeren bir bileşikle olan reaksiyonudur.



Poliüretanlar, çözelti veya kütle polimerizasyonu ile elde edilebilir. Ticari olarak kütle polimerizasyonu (tek veya iki basamaklı) çevre kirliliği yaratmadığından tercih edilir. Laboratuar şartlarında çalışma kolaylığından ötürü çözelti polimerizasyonu daha çok tercih edilir. Reaksiyon sonunda, çözücü ortamdan uzaklaştırılarak madde saflaştırılır.

Polimerizasyonlar, ön polimer prosesi (2 basamaklı/prepolymer method) ve tek adım prosesi (one-shot) ile yapılabilir. Genellikle reaksiyonlar 70-80 °C civarında gerçekleştirilir [40].



**Şekil 2.3.** Tek ve iki basamaklı TPU sentez metodları

*Tek adım prosesinde* reaksiyonun bütün bileşenleri (polioli, izosiyanat ve zincir uzatıcı) aynı anda karıştırılarak polimerizasyon gerçekleştirilir. *Ön polimer prosesinde*, polioli diizosiyanatın fazlasıyla reaksiyona sokularak, diizosiyanat sonlu, ön polimer elde edilir. Elde edilen ön polimer viskoz likit ya da düşük erime noktalı katı haldedir. İkinci adımda ön polimer, yüksek molekül ağırlıklı polimer elde etmek üzere diol veya diamin zincir uzatıcı ile reaksiyona sokulur. Bu adım “zincir uzatma” olarak ta bilinir. İki adımda elde edilen poliüretanın yapısı, tek adımda elde edilenden daha düzenlidir. Bunun nedeni, poliolle, diizosiyanatın ilk önce reaksiyona girerek oligomeri oluşturması ve daha sonra zincir uzatmanın olmasıdır. Bu yüzden polimer zinciri “hard-soft-hard” olarak dizilirken, tek adımda gelişigüzel dağılım gözlenebilir. Prepolimer prosesinde hard segment boyutu dağılımı, tek adımdakinden daha dardır.

Poliüretan eldesinde, NCO/OH oranı arttıkça, sertlik, modül, akma sıcaklığı yükselirken kopma anında uzama değeri düşer [41,42].

### **2.4.1. İşleme Metodları**

Termoplastik poliüretan elastomerleri iyi işlenebilmeleri için kurutulmaları gereklidir. Kurutma işlemi 100-110 °C' de hava sirkülasyonlu fırınlarda veya 12 saat kurutma odalarında tutularak yapılmaktadır. Granüllerin içerdiği nem miktarı % 0,1'den düşük olmalıdır, bu yüzden TPU nem içermeyen varillerde granül olarak piyasaya sunulmaktadır. Bunlar enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyon, üflemeyle kalıplama v.s. gibi termoplastik malzemeler için kullanılan metodlarla işlenebilmektedir. TPU lar; PVC kompauntlarla, ABS, naylon ve SAN ile karıştırılarak yeni ürünler elde edilebilmektedir [43].

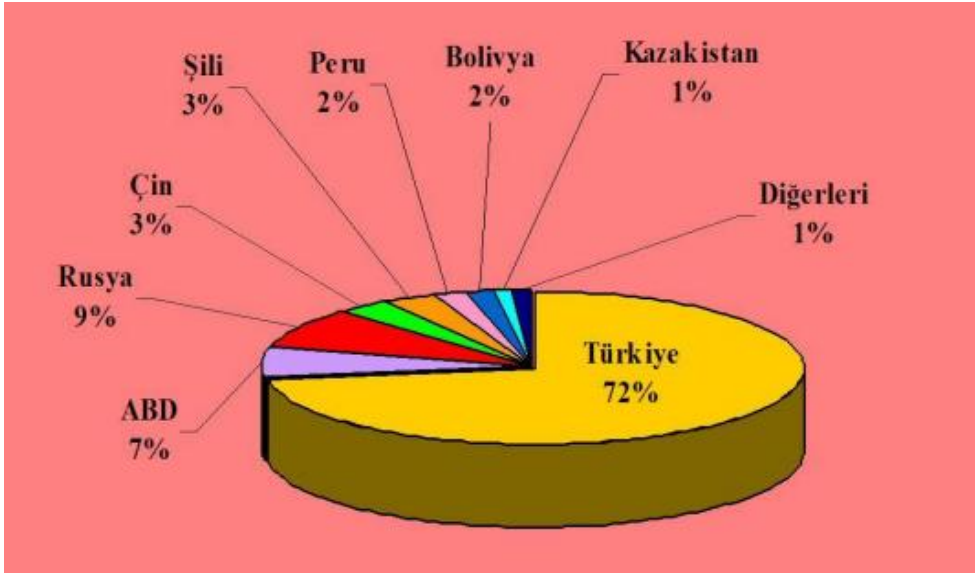
### **2.4.2. TPU Uygulama Alanları**

TPU filmleri yüksek esneklik, yapışabilme özellikleri bulundurmaları birlikte delinmeye, yırtılmaya ve aşınmaya dayanıklıdır. Bu özelliklerinden dolayı taşıyıcı bantlarda, düşük hava geçirgenlik özelliği gerektiren yerlerde de kullanılmaktadır. Uzama, hidroliz, mikroplara karşı direnç ve mekanik özelliklerinden dolayı çok değişik türde hortumlarda; düşük sıcaklıklarda yüksek darbe dayanımı, kalıcı bükülme dayanımı, kesilme ve aşınmaya karşı direnç özelliklerinden dolayı da kayak ve buz hokeyi botlarında kullanılmaktadır. TPU lar saf olarak kullanılabildiği gibi TPU-PC karışımı, cam ile güçlendirilmiş TPU lar enjeksiyonla kalıplanarak otomotiv sanayinde kullanılmaktadır. Poliüretan elastomerler insan derisiyle uyumlu olması nedeniyle tıp alanında kullanılabilmektedir. Ayrıca tekstil makine parçalarında, koruyucu örtüler, jeo-fiziksel ölçüm kabloları, spor ayakkabı tabanı, köpüklerin sızdırmazlık elemanı, yangın hortumlarında kullanılmaktadırlar. Termoplastik poliüretan bazlı kaplamalar şişme botların kaplamalarında, can yeleklerinde, katlanabilir kaplamalarda, yağ bariyerlerinde kullanılırlar [44].

### **2.5. Stratejik Bir Maden Olan Bor Mineralleri**

Ülkelerin kalkınmasında sanayileşmenin çok önemli bir rolü vardır. Sanayileşmenin gerçekleşebilmesinde de ülkelerin enerjiye, madenlere ve hammaddelere ihtiyacı vardır. Günümüzde sanayileşme ve teknolojik gelişmeler tüm hızıyla devam etmektedir. Sanayileşme ve teknolojik gelişmelerle birlikte çok çeşitli ürünler ortaya çıkmaktadır. Sanayi üretiminde kullanılan hammaddelerin bir kısmına çok ihtiyaç duyulurken bir kısmına da az ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum hammaddelerin sanayi üretimindeki

kullanım yaygınlığına bağlıdır. Sanayi faaliyetlerinde ve üretiminde çok yaygın olarak kullanılan önemli hammaddelere “stratejik maden veya maddeler “adı verilir. Bugün tüm dünyada sanayi ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak kullanım yaygınlığı ve ihtiyacı giderek artmakta olan hammaddelerin başında bor mineralleri gelmektedir. Günümüzde gelişen sanayi ve teknolojik ilerlemelerin temel girdi maddelerin başında gelen bor mineralleri doğada tüm canlıların da yaşantısını devam ettirmesi için vazgeçilmez mineral kaynaklardan biridir[45].



Şekil 2.4. Dünya Bor Rezerv Dağılımı

Doğada belirlenen yaklaşık 230 çeşit bor minerali bulunmaktadır. Doğada saf halde bulunmayan bor genellikle oksijenle bağ yapmaya uygun yapıda olduğu için oksitler halinde bulunur. Eski çağlardan beri varlığı bilinen bor, günümüzde de sanayi faaliyetlerinde çok yaygın bir şekilde kullanılmakta ve kullanım alanları gün geçtikçe artmaya devam etmektedir. Bor içeren mineraller genel olarak cam, gübre, ilaç, deterjan, seramik, inşaat, gıda, tarım, uzay ve hava araçları, askeri malzeme, füzeler, iletişim araçları, otomotiv sanayi ve enerji olmak üzere yaklaşık 250'e yakın alanda üretim girdisi olarak kullanılmaktadır. Dünyada önemli stratejik madenlerin başında gelen bor mineralleriyle ilgili yapılan çeşitli araştırmalara göre dünya toplam rezervinin bor oksit ( $B_2O_3$ ) 369.000 milyon tonu görünür rezerv olmak üzere, muhtemel ve mümkün rezervi ise 1.176.000 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Dünya toplam bor rezervinin % 72,3' ü Türkiye'de bulunmaktadır. Türkiye bu mevcut rezervi ile

dünyanın en zengin bor kaynağına sahip ülkedir. Rezerv bakımından Türkiye" yi Rusya ve ABD takip etmektedir. Dünya bor rezervinin % 72,3" üne sahip olan Türkiye dünya toplam bor üretiminin % 35" ini karşılarken dünya pazarının da % 37" sine hakim durumdadır. Türkiye dışındaki ülkelerde bulunan bor rezervlerinin kullanım ömrü 60-70 yıl iken ülkemizdeki rezerv tüm dünyanın en az 500 yıllık bor ihtiyacını karşılayacak bir potansiyele sahiptir. Doğada çok sayıda bor minerali bulunmasına rağmen hepsinin ticari değeri aynı oranda değildir. Ticari değeri en fazla olan başlıca bor mineralleri: Tinkal (Boraks), Kolemanit, Üleksit, Pandermit ve Kernittir. Türkiye'de çıkarılan ve ticari değeri yüksek olan bor mineralleri ise Tinkal, Kolemanit ve Üleksittir. Türkiye'deki bor mineralleri Batı Anadolu'da olup, Eskişehir, Balıkesir, Kütahya ve Bursa çevrelerinde çıkarılmaktadır. Türkiye'deki bor madenleri devletin kontrolünde olup, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından çıkarılmakta, işlenmekte ve pazarlanmaktadır. Çıkarılan bor madenlerinin bir kısmı ham bor bir kısmı da rafine bor olarak satılmaktadır [46].



**Şekil 2.5.** Bandırma Bor ve Asit Fabrikası

## 2.6. Termoplastik Poliüretan Kompozit Malzemeler

### 2.6.1. Alev Dayanıklı Polimer Kompozitler

Plastik malzemedan kaynaklanan yangınların azaltılması, özellikle son yıllarda yapılan araştırmalarda incelenen bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır. Sanayide bugün alev geciktirici özellikte birçok farklı yapıda kimyasal malzemeler bulunuyor. Plastik malzemeler için alev geciktiricilik, hem akademik hem de endüstriyel alanda ele alınan önemli konulardan biridir. Günümüzde termoplastik, termoset gibi polimerler sıklıkla kullanım alanı bulmaktadır. Etrafımıza baktığımızda, poliüretan (PU) köpüklerden tutun da polietilenden (PE) mamul poşetler, polipropilenden (PP) üretilen kaplar vb. gibi birçok polimerik malzeme ile karşılaşmak mümkündür. Bu kadar yaygın kullanıma sahip olan bu malzemelerin yanmaya karşı dirençli olması oldukça önemlidir. Alev geciktiricilik (FR, flame retardancy) sayesinde polimer malzemenin yangına karşı dayanıklı hale getirilmesi ile bu polimer yangınları sonucu ortaya çıkan zararlar engellenmeye çalışılmıştır. Genel anlamda polimerlere alev geciktiricilik özelliği:

- Kendiliğinden alev dayanıklı polimer malzeme kullanımı
- Polimerizasyon esnasında polimer zincirlerine alev geciktirici monomerlerin eklenmesi
- Katkı maddeleri ile sağlanır

İlk maddede denildiği gibi bazı polimerler kendiliğinden alev geciktiricilik özelliğine sahiptir. Bunlara özellikle PVC gibi halojen içeren malzemeler örnek gösterilebilir. Bir polimerin FR özellikte olup olmadığını basitçe havada test etmek mümkündür. Malzeme alev altında önce tutuşuyor ve ateş kaldırıldığında yanması duruyor ise bu malzemenin FR nitelikte olduğunu kabaca söylenebilir. Esasında en etkin yöntem ikinci yöntem olan polimerizasyon esnasına polimer zincirlerine alev geciktirici kimyasallar bağlamaktır. Fakat, bu yöntem endüstri için kolay uygulanabilir bir yöntem değildir, çünkü sanayide bir çok plastik ürün üreticisi hammaddeyi doğrudan alıp proses etmektedir. Bu durumda katkı maddeleri kullanımı daha işlevseldir. Mevcut plastik katkı maddeleri pazarında, farklı kimyasal yapılara sahip FR malzemesi bulmak mümkündür. Ancak FR seçimi, içerisine eklenecek polimere (base polymer), proses türüne ve şartlarına, istenilen mekanik özelliklere, ürünün kullanım yerine, ürün özelliklerine (renk, şekil vb.), ürünün termal özelliklerine bağlı olarak çok çeşitli

olabilir. Örneğin, renk vermek amacıyla kullanılan karbon siyahı da bir tür FR ve aynı zamanda termal stabilizatörü olarak kullanılmaktadır [47].

### **2.6.2. Alevlenmeyi Geciktirici Katkı Malzemeleri**

Polimerlere alev karşı dayanım özelliği kazandırılması aşamasında en yaygın olarak kullanılan yöntemlerin başında polimere alev dayanımı kazandıran katkı maddelerinin eklenmesi gelmektedir. Polimerlere bu özelliği iki türde katkı maddesi kullanarak kazandırmak mümkündür. Bunlar, reaktif ve katkılı alevlenmeyi geciktiricilerdir. Reaktif alevlenmeyi geciktiricilerin yapısında belli bir dereceye kadar alev dayanıklı heteroatomlar bulunduğu bilinmektedir ve bunlar kimyasal olarak polimerin yapısına katılmış halde bulunmaktadır. Katkılı alevlenmeyi geciktiriciler ise fiziksel işlemlerle polimerlere karıştırılmaktadır. Bu tür katkı maddeleri polimerle kimyasal olarak reaksiyona girmemektedir. Günümüzde en çok kullanılan alevlenmeyi geciktiren katkı maddeleri 6 tür element üzerine yoğunlaşmıştır. Bu elementler bor, alüminyum, fosfor, antimon, klor ve brom olarak belirlenmiştir. Bunlara ek olarak azot ve silikon içeren ve belli bir dereceye kadar etki gösteren katkı maddeleri de kullanılabilir. Katkılı alevlenmeyi geciktiricilerde düşük uyumluluk, yüksek uçucu özellik, polimerin etkinliğini değiştirme ve karbon monoksitle yoğun miktarda duman çıkmasına neden olmaları nedeniyle bunların kullanımlarında birtakım sınırlamalar vardır. Alevlenmeyi geciktirici katkı maddelerinin etkinliği hem yoğunlaşan faz içerisinde hem de gaz fazında meydana gelen çeşitli mekanizmalarla açıklanmaktadır. Yoğunlaşan faz içerisinde serbest radikal reaksiyonlarının oluşumunu sonlandırarak, yüksek ısı kapasitesine sahip olduklarından salınan ısıyı emerek, alev almaya koruyucu bir tabaka oluşturarak veya kömürleşen bir tabaka oluşturarak polimeri izole etmektedirler. Bununla birlikte birçok katkı maddesi aynı anda farklı mekanizmalar izleyerek alevlenmeyi geciktirebilmektedir [48].

### **2.7. Poliüretan Malzemelerde Termal İletkenlik**

Poliüretan; düşük ısı geçirgenlik değeri ile en çok tercih edilen izolasyon (yalıtım) malzemesidir. İzolasyon malzemesinden yeterli ve istenildiği gibi bir izolasyon sağlanması için doğru kalınlıkta malzeme seçimi çok önemlidir. Bu sebeple alım yapılırken, tedarikçi firmaya kullanılacağı alan ve beklentiler açık ve net olarak ortaya

konulmalıdır. İzolasyon plakaları veya paneller müşteri talebine 30 mm'den 120 mm'ye kadar geniş bir aralıkta üretilebilmektedir. İyi bir ısı yalıtım malzemesi olan poliüretan, 1950'lerden bugüne yapılarda kullanılmaktadır [49]. Dünyanın her yerinde poliüretan dolgulu sandviç paneller yatırımcılar ve tasarımcılar tarafından artan bir oranla tercih edilmektedir. Yapılarda kullanılan yalıtım malzemeleri arasında en iyi yalıtım değerine sahip olan poliüretan, gittikçe artan ısıtma ve havalandırma giderlerine % 40'a varan tasarruf sağlar. Fosil yakıtların kullanımı dünyadaki CO<sub>2</sub> salımının % 80'ini oluşturmaktadır. Küresel ısınmanın da baş sorumlusu olan CO<sub>2</sub> salımının azaltılması için de poliüretan kullanımı akılcı bir yaklaşımdır. Yatırımcılar her zaman düşük maliyetle yüksek performans beklerler ve bu beklentiye en iyi cevap poliüretandır. Poliüretanın özellikleri büyük ölçüde yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Yoğunluktaki artış basma ve çekme dayanımını da artıracaktır. İhtiyaca bağlı olarak poliüretan malzemeler 30-100 kg/m<sup>3</sup> arasında değişen yoğunluklarda üretilebilmektedir. Ortalama 40 kg/m<sup>3</sup> yoğunluğa sahip poliüretanın ancak % 4,5 mertebesindeki hacmi katı poliüretan malzemesinden oluşmaktadır. Geri kalan hacmin % 95,5 lik kısmı gazlardan oluşmaktadır. Yoğunluğu belirlerken aşağıdaki üç kriter çok önemlidir [50];

- ✓ Metallere en iyi yapışma değeri
- ✓ Çatı ve cephe uygulamalarında en iyi taşıma kapasitesi
- ✓ En iyi ısı yalıtım değeri

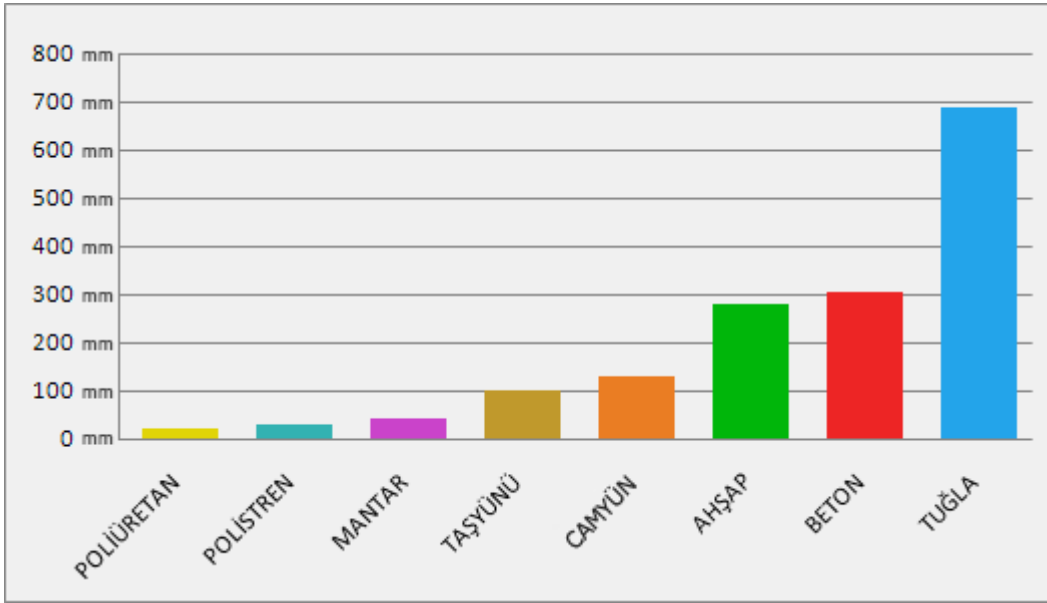
İzolasyon ile ilgili iki önemli terime değinmekte fayda olacaktır.

Isıl (termal) iletkenlik  $\gamma$  (W/mK): Birbirine paralel iki yüzü arasındaki sıcaklık farkı 1K olan homojen bir malzemenin 1m<sup>2</sup> sinden 1saatte ve 1m kalınlıkta dik olarak geçen ısı miktarıdır. Isıl iletkenlik aynı zamanda, bir materyalin yüksek sıcaklık bölgesinden düşük sıcak bölgesine doğru ısı enerjisini taşıma kabiliyeti şeklinde de tanımlanabilir. Isıl iletkenlik, difüzyon katsayısı gibi, bir mikroyapı özelliğidir. Bir malzemenin ısı iletkenliği aşağıdaki formül ile hesaplanabilir. Bu formülde; Q, ısı enerjisi, k materyalin ısı iletkenliği,  $\Delta T/\Delta l$  sıcaklık gradienti ve A alanı ifade etmektedir. Isıl iletkenliğin birimi W/m.K'dir. Metaller 20-400, seramikler 2-50 ve polimerler 0.3 ısı iletkenlik değerlerine sahiptir.

$$Q = kA \frac{\Delta T}{\Delta l}$$

(2)

Isı geçirgenlik  $k$  ( $W/m^2K$ ): Kalınlığı  $d(m)$  olan bir malzemenin paralel iki yüzeyinin sıcaklıkları arasındaki fark  $1K=1C$  olduğunda 1 saatte  $1m^2$  yüzeyden dik olarak geçen ısı miktarıdır [51].



**Tablo 2.1.** Poliüretan ve diğer izolasyon malzemelerinin kıyaslanması

Poliüretanlar diğer izolasyon malzemeleri ile kıyaslandığında Tablo 2.1 ortaya çıkmaktadır. Poliüretan'ın mükemmel ısı iletkenlik değeri kapalı hücre yapısı ile bağlantılıdır [52].

## **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

### **3.1. Deneysel Bölüm**

#### **3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

##### **Desmopan 3380 A**

Granül şeklinde olup kullanılmadan önce 60 °C’de vakum fırınında kurutuldu.

Yumuşama Sıcaklığı: >120 °C

Yoğunluk: 1.16 g/cm<sup>3</sup>

Bulk Yoğunluğu: 500-700 kg/cm<sup>3</sup>

##### **Hekzagonal Boron Nitrit**

100 nm tanecik boyutuna sahiptir.

Ticari olarak Bortek’ten satın alındı.

Kullanılmadan önce 60 °C’de vakum fırınında kurutuldu.

#### **3.1.2. Kullanılan Cihaz ve Aletler**

##### **Laboratuar Ölçekli Ekstruder:**

Çift vidalı laboratuar ölçekli ekstruder cihazı (Rondol Micro Lab., UK, D:10 mm, L/D: 20) kullanılmıştır. Vidalar 50 rpm hızındadır.



**Şekil 3.1.** Ekstruder cihazı

#### **ATR-FTIR Spektroskopisi:**

Perkin Elmer Spectrum 100 marka ATR-FTIR spektrofotometre cihazı kullanıldı.

#### **Termal Gravimetrik Analiz (TGA):**

Hazırlanan malzemelerin termal kararlılıklarını ölçmek amacıyla, Perkin Elmer STA 6000 markalı TGA cihazı kullanıldı. Örnekler, hava atmosferi altında 30-750 °C sıcaklıkları arasında 10 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

#### **Diferensiyel Taramalı Kalorimetri (DSC):**

Hazırlanan malzemelerin camsı geçiş sıcaklıklarını (T<sub>g</sub>), erime noktalarını (T<sub>m</sub>) ölçmek amacıyla Perkin Elmer Pyris Diamond marka DSC cihazı kullanılmıştır. Örnekler, azot atmosferi altında -100 ile 250 °C sıcaklıkları arasında 10 °C/dk ısıtma, 100 °C/dk soğutma hızında gerçekleştirilmiştir.

#### **Germe- Şekil Değiştirme Testlerinde Kullanılan Tensilon Cihazı:**

Malzemelerinin germe-gerilme mukavemetlerini ve % uzama değerlerini ölçmek amacıyla Zwick 3 markalı Universal Tensile Tester tensilon cihazı kullanıldı. Çekme hızı 200 mm/dak olarak ayarlandı.

#### **Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM-SEM/EDS):**

Nano h-BN içeren kompozitlerin SEM ve SEM-EDS çalışmaları Philips XL30 ESEM-FEG/EDAX cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

**Temas Açısı Ölçümleri (Contact Angle):**

Kompozitlerin ıslanabilirlik karakteristikleri Kruss marka (Easy Drop DSA-2) tansiyometre ile belirlenmiştir. Temas açıları ( $\theta$ ) bir şırınga kullanılarak bölme üzerine 3-5  $\mu$ l destile sudan damlanın damlatılması ile gerçekleştirilmiştir. Her bir örnek için en az 5 ölçüm yapılmış ve ortalama alınarak sonuçlara yansıtılmıştır.

**Ultraviole Spektroskopisi (UV):**

Polimer nanokompozitlerin geçirgenlik spektrumu Shimadzu marka UV-2450 UV-vis spektrofotometresi ile alınmıştır.

**Termal İletkenlik Ölçümü:**

h-BN içeren TPU kompozitlerin termal iletkenlik değerleri (k, W/mK) Anter termal iletkenlik meter (Anter Laser Flash 3000, Fox50a) cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

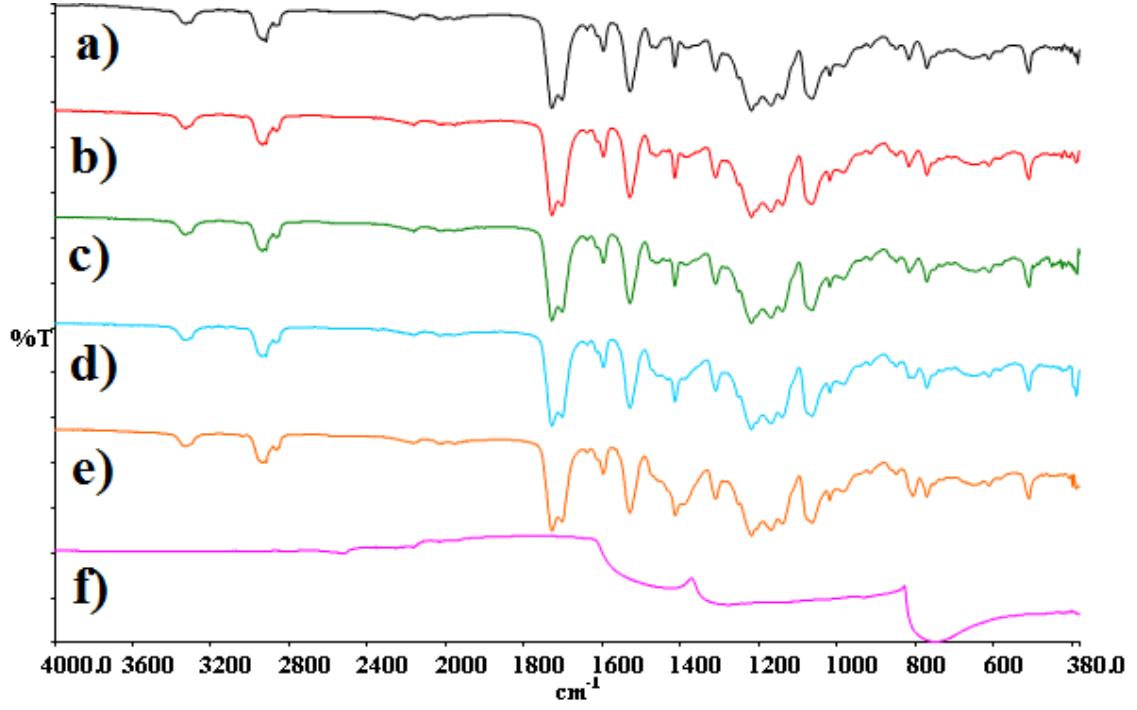
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

TPU/HBN nanokompozit filmler eritme-karıştırma yöntemine göre hazırlanmışlardır. Eritme karıştırma işlemi 50 rpm vida hızında çift vidalı laboratuvar ölçekli ekstruderde (Rondol Micro Lab., UK,  $D:10$  mm,  $L/D: 20$ ) gerçekleştirilmiştir. Besleme ve ekstruder düzesine kadar olan sıcaklık profili şu şekildedir: 100-150-160-170-170 °C. Kompozit silindirik düze kullanılarak ekstrude edilmiş ve granülenmiştir. Aynı zamanda, TPU da aynı koşullar altında hazırlandı. Hot-press yöntemi ile 2 dakika süresince 160 °C de 50 kg cm<sup>-2</sup> basınç altında elde edilen ekstrud örneklerinden test filmleri hazırlandı. Örnekler TPUHBNX şeklinde kodlanmıştır ve HBN X in olduğu kısımdaki X nano h-BN nin ağırlıkça yüzdesini göstermektedir. Örneğin, TPUHBN3 ün anlamı kompozitin ağırlıkça % 3 h-BN içerdiğini göstermektedir.

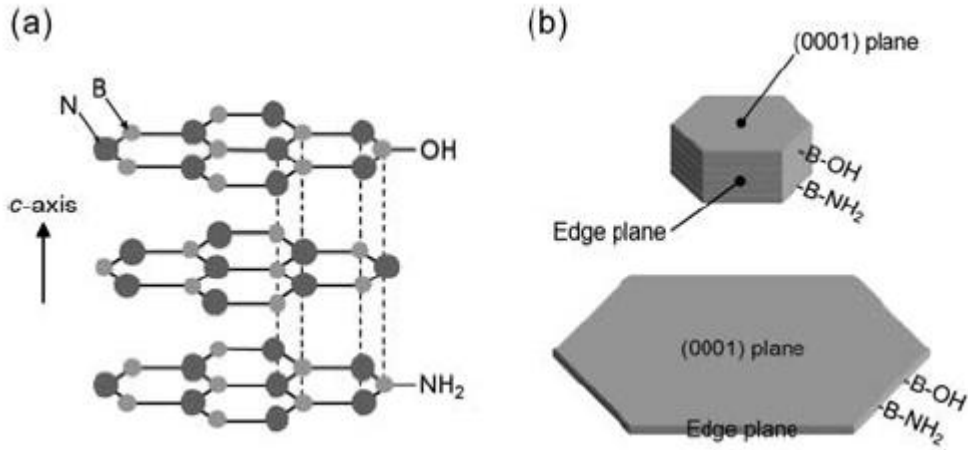
#### TPU/h-BN Kompozitlerin Hazırlanması

Bu çalışmada, nano h-BN ilave ederek hazırlanan nanokompozitler ile TPU ların termal iletkenliklerini gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Polimer nanokompozitler eritme karıştırma ve hot-pressing yöntemleri ile hazırlanmıştır. TPU/h-BN kompozitlerin FTIR spektrumları Şekil 4.1'de görüldüğü gibidir. Saf TPU ve TPU kompozitlerin tamamı benzer spektrumlar vermiştir. 1728-1729 cm<sup>-1</sup> and 1702 cm<sup>-1</sup> pikleri sırasıyla üretan grupların ester karbonil grubu ve karbonil gerilme bantlarıdır. Karakteristik üretan –NH- bandı 328-3329 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenmiştir. 2917 cm<sup>-1</sup> and 2864 cm<sup>-1</sup> bantları alifatik (-CH-) asimetric gerilme titreşimleridir. 1528 cm<sup>-1</sup> deki pik -C–N- gerilme bandından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.1 1f nano h-BN nin FTIR spektrumunu göstermektedir. Görüldüğü gibi h-BN 775 cm<sup>-1</sup> ve 1363 cm<sup>-1</sup> iki yayvan pike sahiptir ve bu pikler sırasıyla düzlem dışı eğilme titreşim bantları (BN eğilme) ve diğeri de düzlem içi B-N bantlarıdır (BN absorpsiyon) (Şekil 4.2).



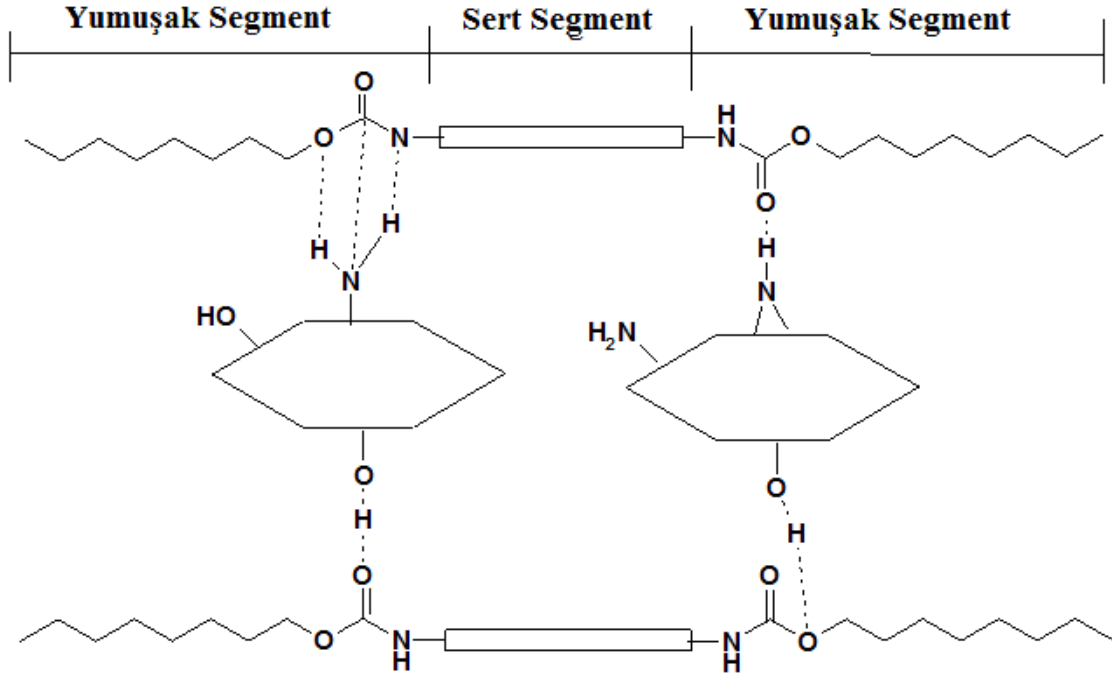
Şekil 4.1. h-BN içeren yeni kompozitlerin FTIR spektrumları a) TPUHBN0

b) TPUHBN05 c) TPUHBN1 d) TPUHBN2 e) TPUHBN3 f) h-BN



Şekil 4.2. a.) h-BN kristal yapısı ve fonksiyonel grupların yapıdaki boron atomlarına kovalent bağlanması, b.) h-BN nin yüzey fonksiyonel gruplarının farklı biçimlerdeki görünümü [53].

FTIR sonuçlarından  $1400\text{cm}^{-1}$  civarındaki pikin şiddetini artarak giderek yayvanlaşması TPU ve nano h-BN arasında bir etkileşmenin olduğunu göstermektedir. Bu durum h-BN üzerindeki  $-\text{OH}$  ve  $-\text{NH}_2$  grupları ile poliüretan zinciri üzerindeki karbamat esteri grupları arasında  $-\text{H}$  bağları oluşmasına bağlanabilir. TPU ve h-BN arasındaki tahmini etkileşimler Şema 1’de betimlenmiştir.

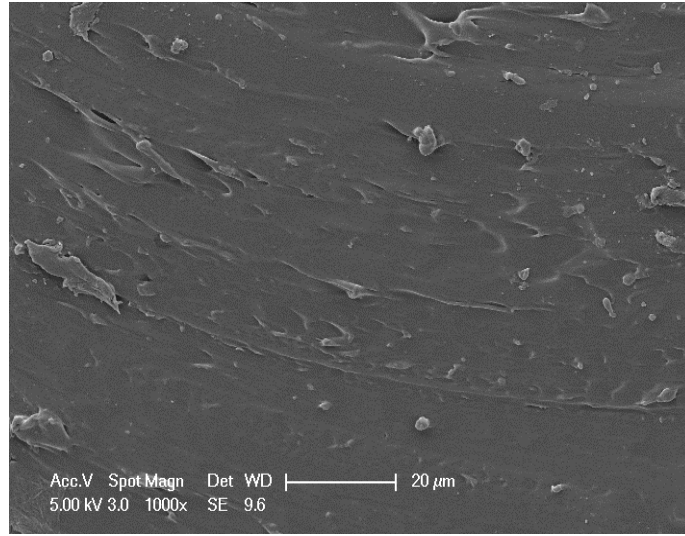


**Şekil 4.3.** TPU ve nano h-BN arasındaki olası etkileşimler

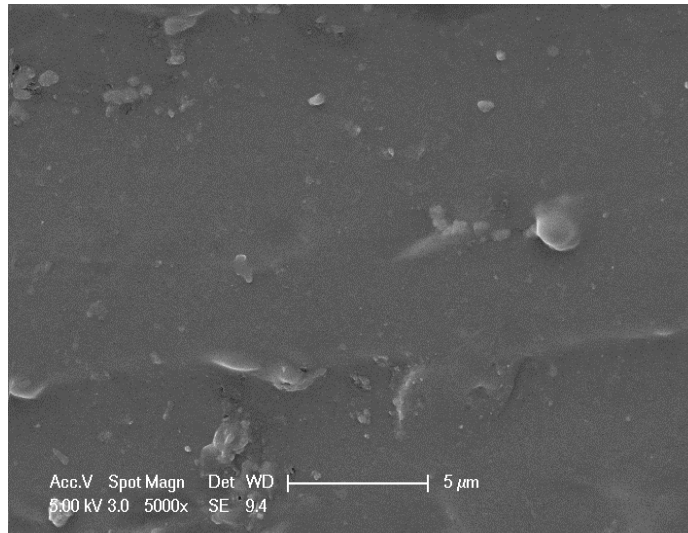
### Morfoloji

Şekil 4.4’de yeni kompozit malzemelerin kırık yüzey morfolojileri görülmektedir. SEM mikrograflarından saf TPU nun faz ayrımından dolayı tabakalı morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Aynı zamanda TPUHBN0 yüzeyi üzerinde küresel tümsekler (çıkıntılar) elde edilmiştir. h-BN/TPU kompozitlerinin SEM fotoğraflarında görüleceği gibi h-BN nano parçacıkları matriks içerisine homojen bir şekilde dağılmış ve tüm parçacıklar polimer matriksi tarafından sarılmıştır. Tabakalı morfolojinin kompozitlerde daha belirgin olduğu görülmektedir. Bu durum h-BN nin yüksek termal iletkenliğe sahip olması ile ilişkilendirilebilir. Kompozitlerde verimli ısı transferi ve uzun süreli ısı depolama faz ayrımının zamanını genişletebilir. Saf TPU ve TPU/h-BN kompozitlerinin SEM mikrograflarından boşluksuz kırık yüzeylere sahip olduğunun görülmesi bu durumu kanıtlar niteliktedir. Bununla birlikte yığınlaşma (aglomerasyon) görülmemiştir.

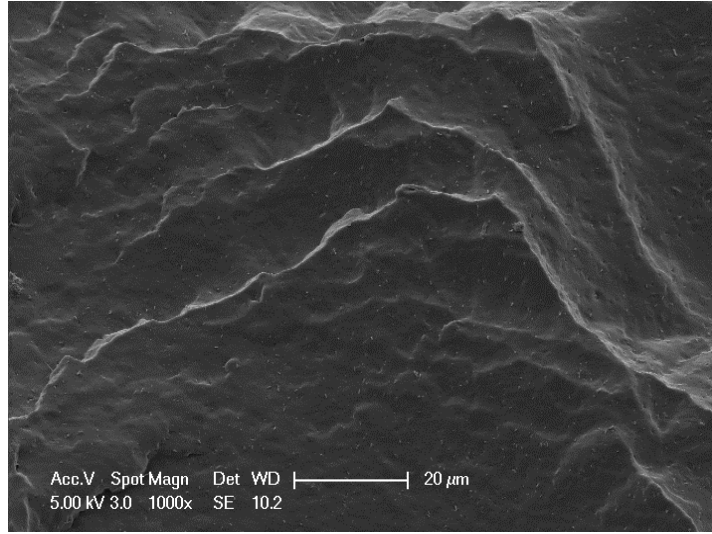
**A**



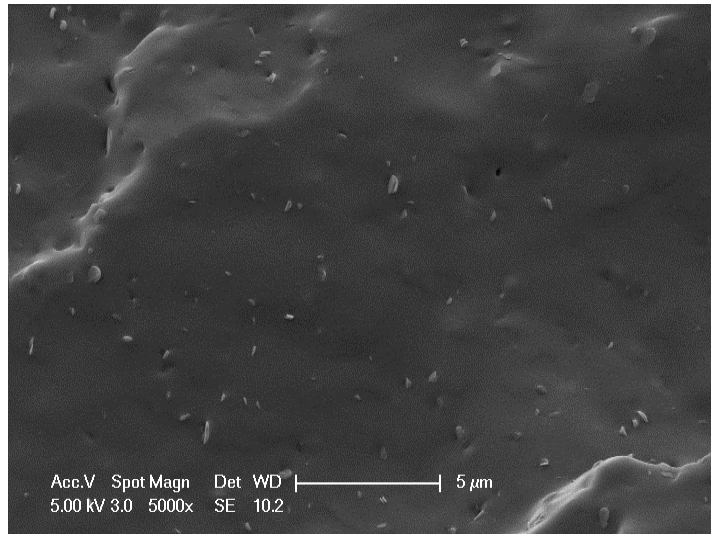
**B**



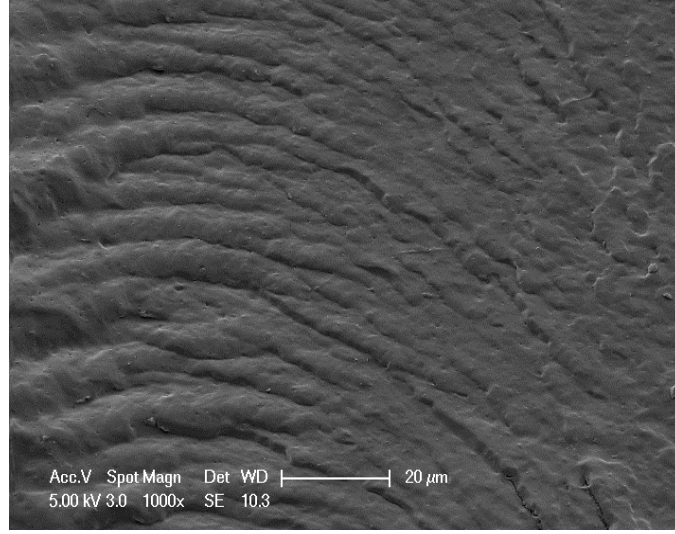
**C**



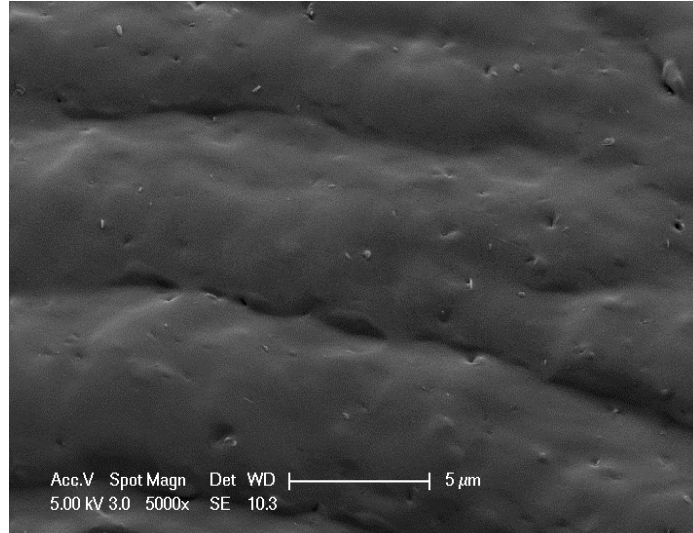
**D**



**E**



**F**



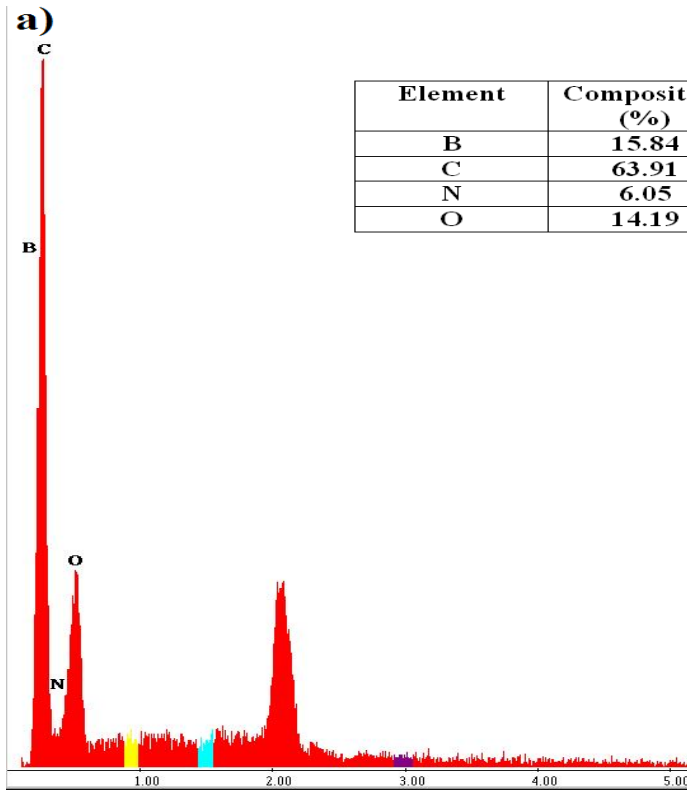
**Şekil 4.4.** h-BN içeren kompozitlerin SEM fotoğrafları a) TPUHBN0 X1000

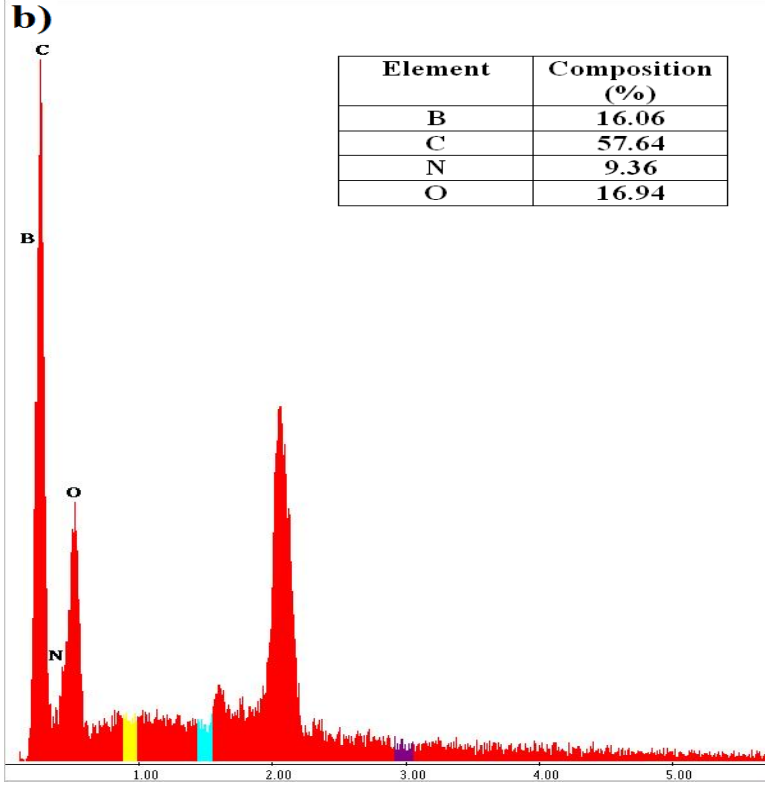
b) TPUHBN0 X5000 c)TPUHBN2 X1000 d) TPUHBN2 X5000

e) TPUHBN3 X1000 f) TPUHBN3 X5000

TPUHBN2 ve TPUHBN3 kompozitlerinin elementel kompozisyonları EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) yöntemi ile belirlenmiştir. Şekil 4.5a ve Şekil 4.5b

sırasıyla TPUHBN2 ve TPUHBN3 kompozitlerinin EDS spektrumlarını göstermektedir. EDS analizleri sonucunda TPUHBN2 kompozitinin yüzey kısmının bileşenleri 63.91% C, 14.05% O, 6.05% N and 15.84% B elementlerinden oluşmaktadır. h-BN eklenmesi ile tahmin edildiği gibi N ve B yüzdelerinde artış meydana gelmiştir. TPUHBN3 kompozitinin elementel analiz sonucunda 57.64% C, 16.94% O, 9.36% N ve 16.06% B içerdiği görülmektedir.





Şekil 4.5. EDS spektrumu a) TPUHBN2 ve b) TPUHBN3

### Mekanik Özellikleri

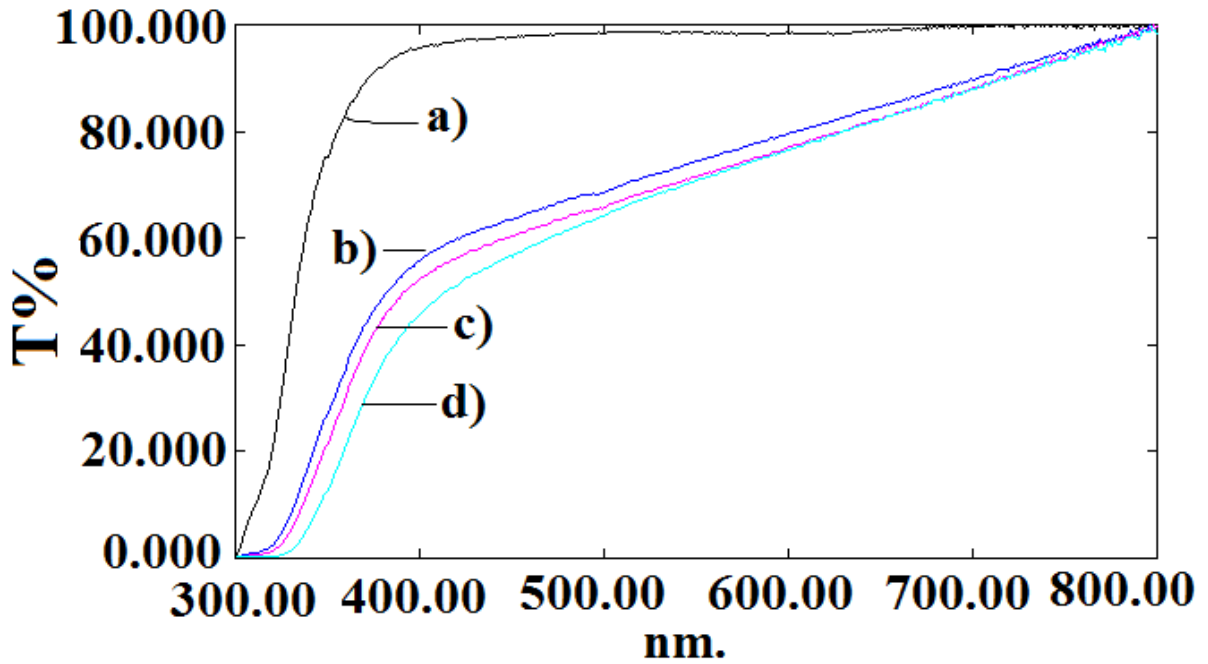
h-BN/TPU kompozitlerinin gerilim modülleri, gerilim mukavemetleri ve kopma anındaki uzama değerleri Tablo 4.1’de görülmektedir. Termoplastik poliüretanlar elastomerik malzemelerdir ve yüksek kopma anında uzama değerleri ile karakterize edilebilirler. TPU nun kopma anında uzama değeri bu çalışmada % 949 bulunmuştur. Bu değer Desmopan 33810A nın veri tablosunda verilen değerden daha yüksektir. Bu durum gerilim ölçümleri için kullanılan teknikler ve ölçüm cihazlarının farklılığından kaynaklanabilir. Kompozitlerin kopma anındaki uzama değerleri ise % 689 ve % 879 aralığında bulunmuştur. h-BN nano dolgularının eklenmesi malzemenin kopma anındaki uzama değerlerini düşürürken gerilim modülü ve gerilim mukavemeti değerlerini arttırmıştır. Nano h-BN ekli kompozitler daha az esnek olurken mekaniksel özellikleri bakımından çok daha üstün filmler elde edilmiştir. Bunun nedeni, nano h-BN parçacıklarının kompozitin segmentel hareketlerini azalttığı olarak yorumlanabilir.

**Tablo 4.1.** Yeni kompozitlerin mekaniksel özellikleri

<b>Örnekler</b>	<b>Gerilim Modülü (N/mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Gerilim Mukavemeti (Kg/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Kopma Anındaki Uzama (%)</b>
TPUHBN0	1.43	192	949
TPUHBN05	2.39	222	879
TPUHBN1	3.65	231	843
TPUHBN2	7.91	256	715
TPUHBN3	10.28	293	689

### **Optik Özellikleri**

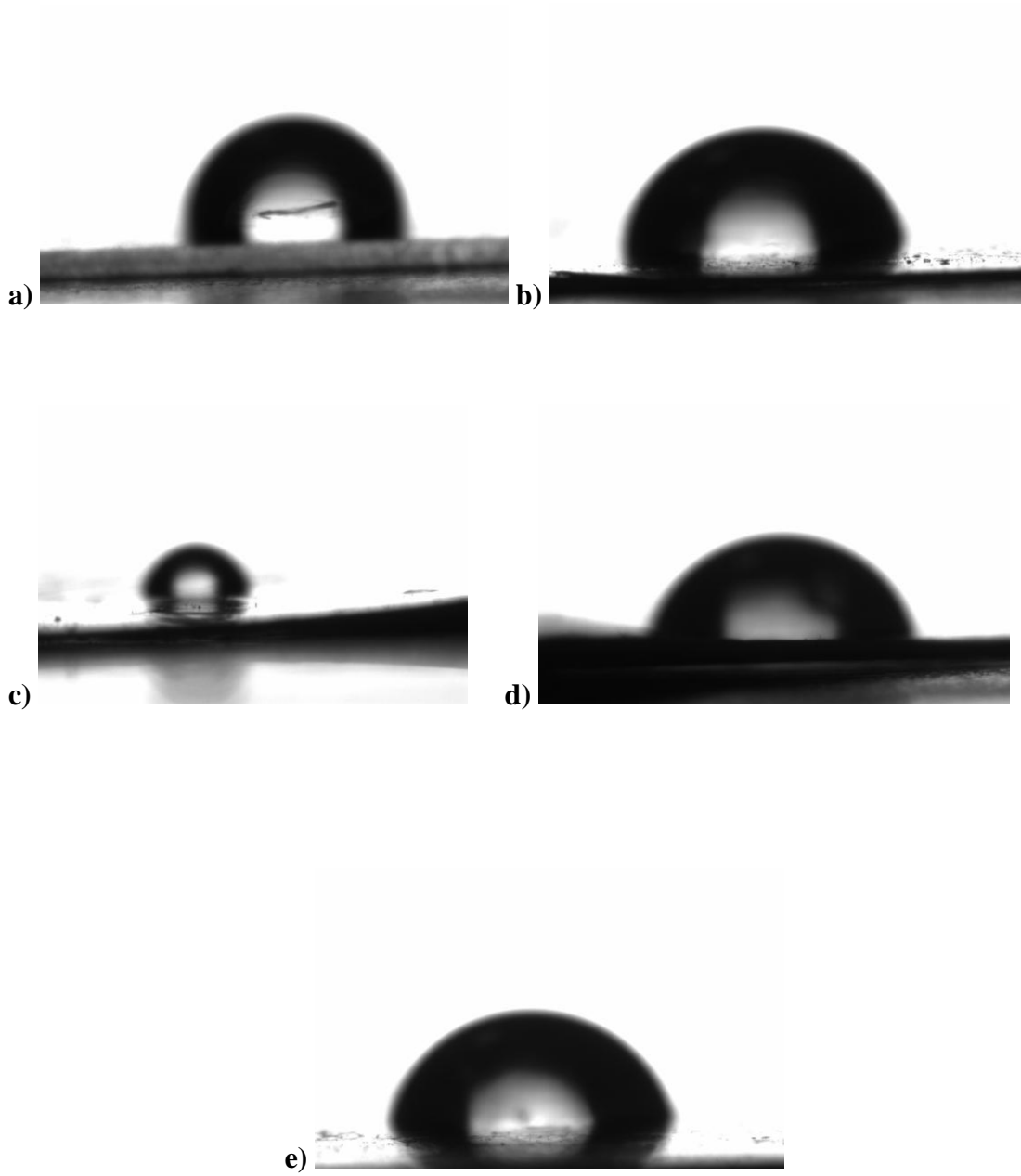
h-BN içeren TPU kompozitlerin optik geçirgenlikleri UV-vis. Spektroskopisi ile incelenmiştir. TPU/h-BN kompozitlerin geçirgenlik spektrumları Şekil 4.6 daki gibidir. Tablo 4.3 de 3 farklı dalga boyundaki geçirgenlik yüzdeleri verilmiştir. Görüldüğü gibi h-BN içermeyen tüm TPU filmler her üç dalga boyunda da yüksek derecede geçirgenlik göstermektedirler. Şekil 4.6 ve Tablo 4.3 den görüldüğü gibi h-BN eklenmesi ile kompozitlerin optik özellikleri önemli ölçüde değişmektedir. TPU'a % 0.5 h-BN eklenmesi bile geçirgenliği % 98 den % 68'e düşürmüştür. Ancak h-BN ilave edilmeye devam edildiğinde kompozitlerin optik özelliklerinde önemli bir düşüş saptanmamıştır.



Şekil 4.6. Kompozitlerin UV geçirgenlik spektrumu a) TPUHBN0 b) TPUHBN05  
c) TPUHBN1 d) TPUHBN2

### Yüzeyin Islanabilirliği

TPU elastomer kompozit malzemelerinin yüzey ıslanabilirlik özellikleri temas açısı ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Her bir temas açısı değeri için en az 5 ölçüm yapılmış elde edilen değerlerin ortalaması alınarak sonuçlar Tablo 4.3 deki veriler elde edilmiştir.. Şekil 4.7 de görülen temas açısı fotoğrafları Kruss yazılımı kullanılarak alınmıştır. Sonuçlardan da görüleceği üzere, TPUHBN0 kodlu malzemenin temas açısı değeri 98° dir ve hidrofobik bir yüzeye sahiptir. h-BN nin hidrofilik karakterde olmasından dolayı h-BN miktarı arttıkça kompozitlerin temas açısı değerleri azalmıştır. h-BN yüzeyi üzerindeki azot ve bor atomları ile polar gruplar (-OH ya da -NH<sub>2</sub>), h-BN nin hidrofilik karakterde olmasına neden olur. Kompozitlerin hidrofilik karakterlerinin artması, TPU elastomerlerin ıslanabilirlikler özelliklerinin iyileşmesini belirtmektedir. Bu özellik, kaplamalar, yapıştırıcılar ve boyalar gibi uygulamalar için kritik bir anlam taşır.



**Şekil 4.7.** Kompozitlerin Temas Açısı Fotoğrafları a) TPUHBN0 b) TPUHBN05  
c) TPUHBN1 d) TPUHBN2 e) TPUHBN3

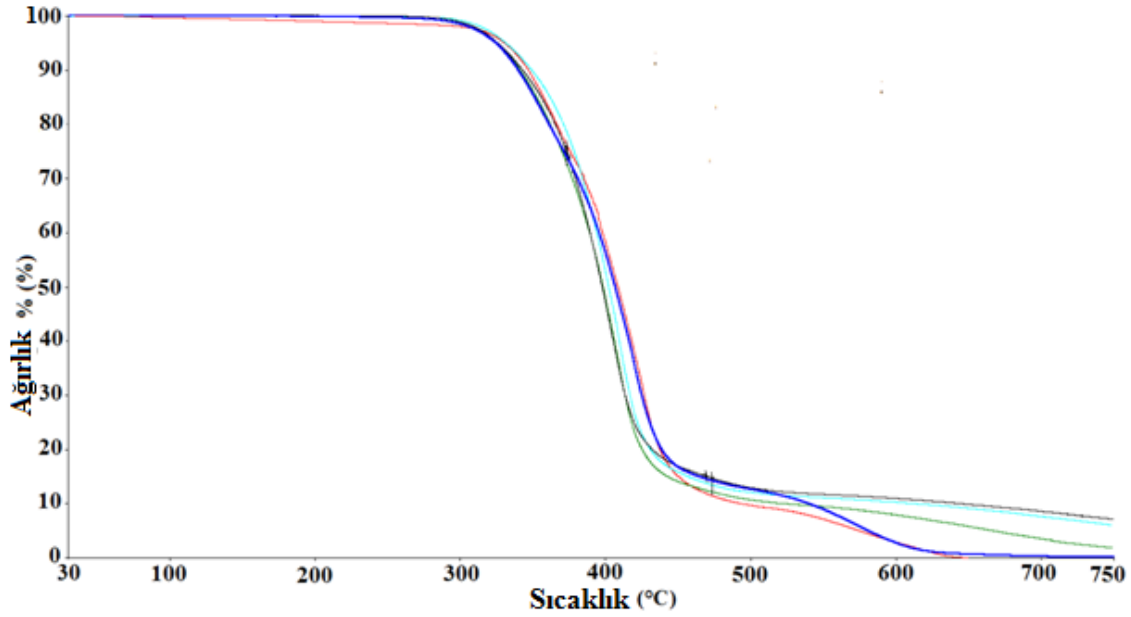
## Termal Özellikler

Tablo 4.2 ve Tablo 4.3’de nano h-BN içeren kompozit malzemelerinin termal özellikleri verilmiştir. Şekil 4.8 TPU/h-BN kompozitlerinin hava atmosferi altındaki termal bozunma davranışını göstermektedir. Şekil 4.8 de görüleceği gibi tüm TPU filmler benzer termogramlara sahiptir. Kompozitlerin ilk kütle kaybının başladığı sıcaklık değerleri saf TPU (TPUHBN0) ile kıyaslandığında TPUHBN05, TPUHBN1 ve TPUHBN2 kompozitlerinde zayıf bir artış görülmektedir. Bununla birlikte, h-BN ilavesi arttırıldığında % 10 luk ağırlık kaybının olduğu sıcaklık değeri düşmeye başlamaktadır.

**Tablo 4.2.** Kompozitlerin TGA analizi

Örnekler	İlk Ağırlık Kaybının Olduğu Sıcaklık Değeri (°C)	%10 Ağırlık Kaybının Olduğu Sıcaklık Değeri (°C)	Maksimum Ağırlık Kaybının Olduğu Sıcaklık Değeri (°C)	Kül Miktarı %
TPUHBN0	330	347	408	0.10
TPUHBN05	321	348	404	0.2
TPUHBN1	321	353	397	2.00
TPUHBN2	331	349	402	6.00
TPUHBN3	325	343	398	7.00

Bununla birlikte, kompozit malzemedeki h-BN miktarının artmasıyla maksimum ağırlık kaybının yaşandığı sıcaklık (Tmax) değeri azalmaktadır. Saf TPU VE h-BN içeren kompozitlerin Tmax değerleri arasında geniş bir aralık yoktur ve saf TPU nun Tmax değeri h-BN miktarı arttıkça orantılı olarak azalmamaktadır. Tmax daki bu azalma kompozitin termal iletkenliğine katkıda bulunabilir.



**Şekil 4.8.** h-BN içeren kompozitlerin hava atmosferi altındaki TGA spektrumları

a) TPUHBN0 b) TPUHBN05 c) TPUHBN1 d) TPUHBN2 e) TPUHBN3

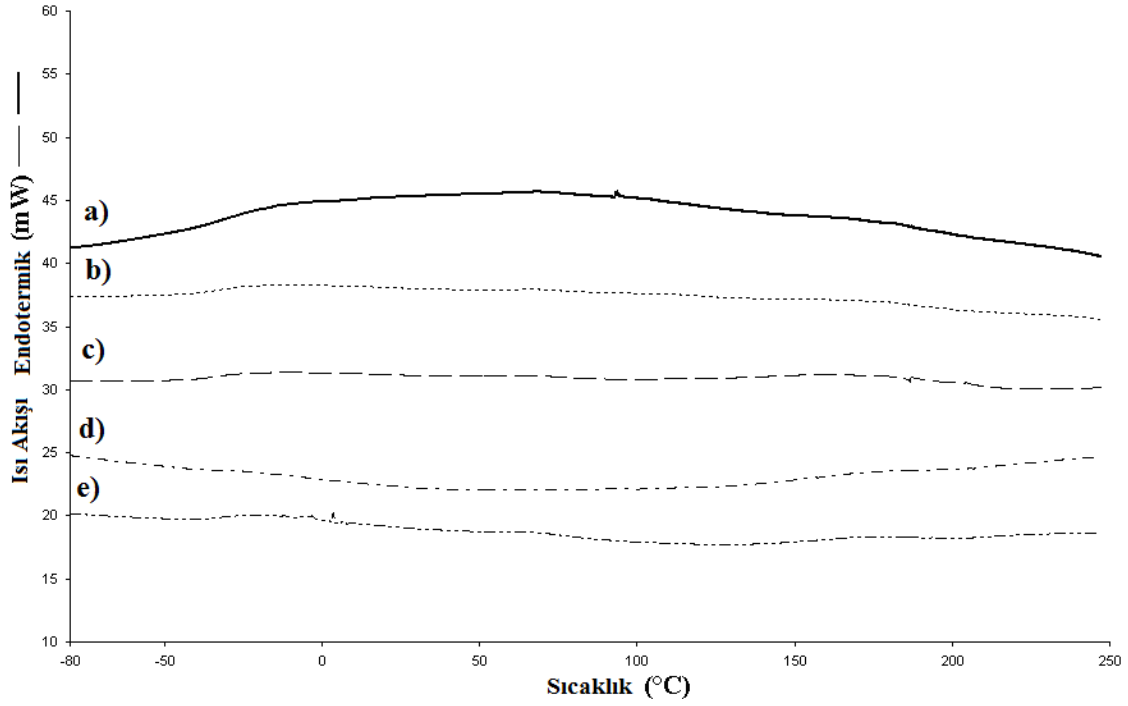
Kül miktarları 750 °C de toplanmıştır. TPU kompozitleri içerisinde h-BN yüzdesi miktarı arttıkça kül miktarı artmıştır. TPUHBN0 da hemen hemen hiç kül elde edilememiştir (sadece % 0.1), TPUHBN3 kompozitinde ise % 7 kül miktarı hesaplanmıştır. Tüm bu sonuçlar ışığında, nano h-BN ilavesi TPU/h-BN kompozitlerinin termal kararlılığını büyük ölçüde değiştirmemekle birlikte arttırdığı söylenebilir.

Kompozitlerin erime ve camsı geçiş sıcaklıkları DSC yöntemi ile belirlenmiştir. DSC grafikleri Şekil 4.9 da görülmektedir. Kompozitlerin erime ve camsı geçiş sıcaklık değerleri Tablo 4.3 de verilmiştir. Bu çalışmada kullanılan TPU, Desmopan 3380A, 3 ekzotermik piki göstermiştir ve sırasıyla -26 °C, 44 °C and 178 °C olan bu değerler yumuşak segmentlerin Tg değeri, sert segmentlerin Tg değeri ve TPU nun erime sıcaklığına karşılık gelmektedir. Tablo 4.3 de görüldüğü gibi, yumuşak segmentlerin Tg değerleri önemli ölçüde değişmemiştir. 1-3 wt. % h-BN içeren örneklerde zayıf bir azalma meydana gelmiştir. Bu durum termal iletkenliğin artmasıyla ilişkilendirilebilir. Benzer durum erime sıcaklıkları (Tm) için de söylenebilir. Nano h-BN ilavesi kompozitlerin erime sıcaklığını fazla değiştirmemektir, yalnızca Tm değerlerinde hafif bir artış meydana getirmiştir. Sert segmentlerin erime noktalarının değişmemesi

nanodolguların düşük miktarlarda katılması yüksek sıcaklıklarda polimer matrisinin esnekliği ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca, h-BN miktarındaki artışla sert segmentlerin camsı geçiş sıcaklıklarının ( $Tg_2$ ) arttığı görülmektedir. Artış düzlemsel olmamasına rağmen, sadece % 1 h-BN eklenmesi ile,  $Tg_2$  2 katına çıktı. Düzensizlikteki bu artış termal iletkenliğin artması ile birşekilde ilişkilendirilebilir. Ayrıca kompozitlerin serbest hacimleri çok fazla değişmediğinden buna bağlı olarak  $Tg_1$  ve  $T_m$  değerlerinde de önemli bir değişiklik olmamıştır ve bundan dolayı h-BN nin ilave edilmesi polimer zincirlerinin hareketi (mobilitesi) üzerinde fazla etkili değildir. Diğer yandan,  $Tg_2$  deki artış polimer mobilitesindeki azalmayı göstermektedir.

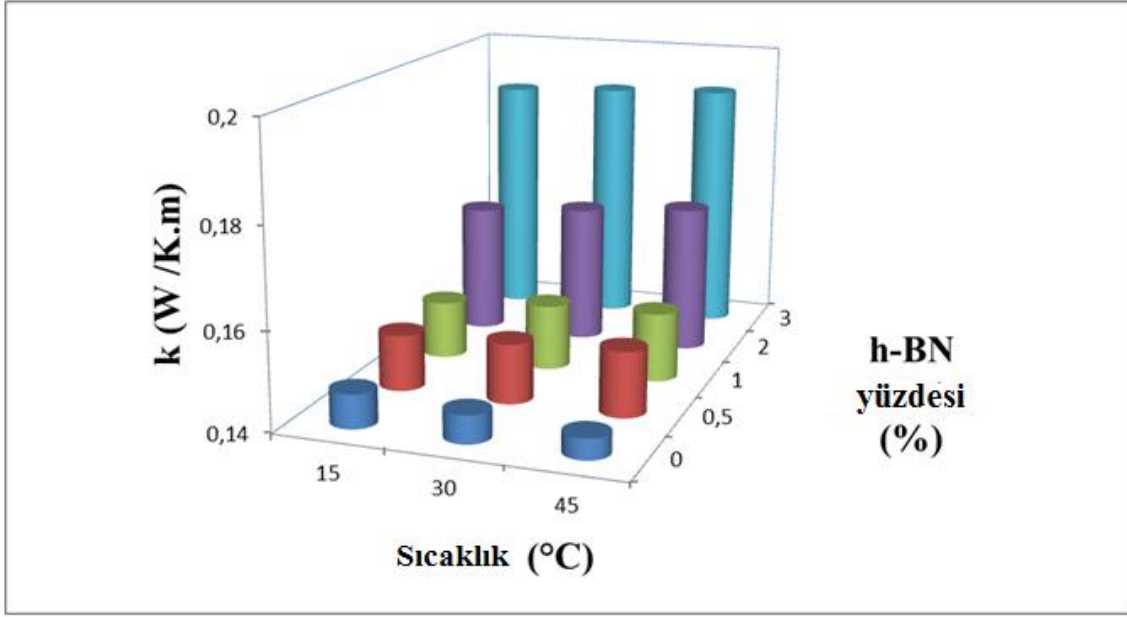
**Tablo 4.3.** h-BN/TPU kompozitlerin UV geçirgenlik, ortalama temas açısı değerleri ve camsı geçiş sıcaklıkları

Örnekler	T % 500 nm	T % 550 nm	T % 600 nm	Temas Açısı (°)	$Tg^1$ (°C)	$Tg^2$ (°C)	$T_m$ (°C)
TPUHBN0	98	98	98	98	-26	44	178
TPUHBN05	68	75	80	82	-26	62	181
TPUHBN1	65	72	76	76	-32	88	182
TPUHBN2	64	70	76	72	-32	72	182
TPUHBN3	-	-	-	69	-29	61	183



**Şekil 4.9.** h-BN içeren kompozitlerin DSC spektrumları a) TPUHBN0 b) TPUHBN05  
c) TPUHBN1 d) TPUHBN2 e) TPUHBN3

Kompozitlerin termal iletkenlik değerleri sıcaklığa karşı % h-BN olarak Şekil 4.10 da verilmiştir. TPUHBN0 nin termal iletkenlik (k) değeri 15 0.1469 W/mK olarak bulunmuştur. Saf TPU nun termal iletkenliği sıcaklığın artmasıyla azalmıştır ve 45 °C de 0.1442 W/mK olarak bulunmuştur. Şekil 4.10 da görüldüğü gibi % h-BN miktarının artması ile nanokompozitlerin termal iletkenlikleri artmıştır. Bununla birlikte, saf TPU nun aksine nanokompozitlerin termal iletkenlikleri sıcaklığın artmasıyla artmıştır. % 5 nano h-BN içeren TPU termal iletkenlik değeri 15 °C de 0.1898 W/mK ve 45 °C de 0.1917 W/mK bulunmuştur. Görüldüğü gibi % 5 nano h-BN ilavesi nanokompozitin termal iletkenliğini % 33 (45 °C de) arttırmıştır.



Şekil 4.10. Sıcaklığa karşı farklı h-BN yüzdeleri içeren nanokompozitlerin termal iletkenlik değerleri

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, nano h-BN içeren termoplastik poliüretan nanokompozitler eritme karıştırma ve sıcak-presleme yöntemleri kullanılarak hazırlanmıştır. FTIR çalışmaları ile başlangıç materyalleri arasındaki etkileşimler incelenmiştir. SEM analizleri sert ve esnek segmentlerin termodinamik karışmazlıklarından dolayı nanokompozitlerin tabakalı morfolojilerine sahip olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda, SEM görüntüleri nanoparçacıkların düzgün bir şekilde dağıldığını göstermiştir. Nano h-BN eklenmesi ile nanokompozitlerin optik özellikleri çarpıcı bir şekilde azalmıştır. Örneğin, % 0.5 h-BN içeren nanokompozitin bile filmin geçirgenliğini % 30 düşürmüştür. TPU filmlerine nano-hBN nin eklenmesiyle filmlerin ıslanabilirliği artmıştır. Nanokompozitler TPU elastomerlere göre daha yüksek E-modül ve daha düşük kopma anında uzama değerleri göstermişlerdir. Nanokompozitlerin erime sıcaklıkları ve yumuşak fazın camsı geçiş sıcaklıkları nano h-BN eklenmesinden önemli derecede etkilenmezken, kompozitlerin sert segmentlerinin camsı geçiş sıcaklıkları önemli ölçüde artmıştır.

Sonuç olarak, nanokompozitler yüksek termal iletkenlik değerleri gösterdiler ve h-BN miktarı ve sıcaklık arttıkça nanokompozitlerin termal iletkenlik değerleri artmıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] B. Ertuğ, O. Addemir, ‘Hegzagonal Bor Nitrür Seramik Tozlarının Temel Endüstriyel Üretim Yöntemleri’ İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
- [2] Weimer, A.W., (1997). Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, Chapman and Hall, London.
- [3] Pekin, Ş., (1992). Hegzagonal Bor Nitrür Sentezinde Reaksiyon Hızını Kontrol Eden Aşamalar ve Turbostratik-Hegzagonal Yapı Geçişi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] [http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=boron\\_nitride\\_as\\_solid\\_lubricant](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=boron_nitride_as_solid_lubricant)
- [5] Howard G.T., (2002). “Biodegradation of polyurethane: a review, International”, Biodeterioration&Biodegradation, 49 245-252.
- [6] Feldman D. and Barbalata, A., (1996). “Synthetic Polymers: Technology, Properties, Applications”, Chapman and Hall, Polyurethanes, 272-318.
- [7] Fangxing L., Zuo, J., Dong L. and Wang H., (1998). “ Study on the synthesis of high elongation polyurethane”, Eurpean. Polymer Journal, 34 59-66.
- [8] Wang L.F., (1998). “Polydimetyl siloxane modification of segmented thermoplastic Polyurethane and ureas”, PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institue& State University, USA.
- [9] Sriram V.; Sundar, S.; Dattathereyan A. and Radhakrishnan G., (2005). “Synthesis and characterization of cationomeric AB crosslinked polyurethane polymers based on different chain extenders”, Reactive & Functional Polymers, 64 25-34.

- [10] Senthilkumar N.; Raghavan A. and Nasar A.S., (2005). “Novel metalcontaining Polyurethane elastomers prepared using tetradentate Schiff base metal complexes”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206 2490-2500.
- [11] Hamid Y.; Mohammad Amin S., (2004). “Poly(urethane-imide-imide), a new generation of thermoplastic polyurethane elastomers with enhanced thermal stability”, *Polymer*, 45 359–365.
- [12] Shan, X.; Zhang P.; Song L.; Hu Y.; Lo S., (2011). “Compound of Nickel Phosphate with Ni(OH)(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Layers and Synergistic Application with intumescent Flame Retardant in Thermoplastic Polyurethane Elastomer”, *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 50, 7201-7209.
- [13] Frick, A.; Rochman, A., (2004). Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC). *Polym. Test.*, 23, 413–417.
- [14] Chiu, H. T.; Lee, P. T. C., (2007). “New method for evaluating adhesive property of fabrics and TPU: The Rigid-Body Pendulum Rheometer approach.” *J. Appl. Polym. Sci.* 103, 2855–2863.
- [15] Sagal E. M., McCullough K. A. ve Miller J., (2003). Substantially non-abrasive thermally conductive polymer composition Containing boron nitride. US 2003/0040563 A1.
- [16] Ng H. Y., Lu X., Lau S. K., (2004). Thermal conductivity, electrical resistivity, mechanical, and rheological properties of thermoplastic composites filled with boron nitride and carbon fiber. *Polymer Composites*, 26, 66-73.
- [17] Iyer S., Detwiler A., Patel S., Schiraldi D. A., (2006). Control of coefficient of thermal expansion in elastomers using boron nitride. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 5153-5161.

- [18] Yıldız, B.; Seydibeyoğlu, M. Ö.; Güner, F. S., (2009). “Polyurethane-zinc borate composites with high oxidative stability and flame retardancy”, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1072–1075.
- [19] [Quan, H.; Zhang, B.; Zhao, Q.; Yuen, R. K. K. : Li, Robert, K. Y., (2009). “Facile Preparation and thermal degradation Studies of Graphite Nanoplatelets (GNPs) filled thermoplastic polyurethane (TPU) nanocomposites”, *Composites: Part A*, 40,1506-1513.
- [20] Kuimin Z., Wenzong X., Lei S., Bibo W., Hao F., Yuan H., (2011). Synergistic effects between boron phosphate and microencapsulated ammonium polyphosphate in flame-retardant thermoplastic Polyurethane Composites. *Polymers Advanced Technologies*, 23, 894-900.
- [21] Shoji Y., Higashihara T., Tokita M., Morikawa J., Watanabe J., Ueda M., (2013). Thermal diffusivity of hexagonal boron nitride Composites based on cross-linked liquid crystalline polyimides. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 3417-3423.
- [22] Sadhan K. De., White J. R., (2001). “Rubber Technologist’s Handbook”, United Kingdom.
- [23] Drobny, J. G., (2007). “Handbook of Thermoplastic Elastomers”, Prag, Çek Cumhuriyeti.
- [24] <http://www.polimernedir.com/kutuphane/>.
- [25] Qi, H. J., Boyce, M. C., (2005). Stress-Strain Behaviour of Thermoplastic Polyurethane. *Mechanics of Materials*. 31, 817-839.

- [26] Martijn, J.; Schuur, V.D.; Gaymans, R.J., (2007). "Influence of Morphology on the Properties of Segmented Block Copolymers", *Polymer*, 48 1998-2006.
- [27] Holden, G., Legge, N. R., Quirk, R., Schroeder, H. E, (1996). "Thermoplastic Elastomers", 2nd Edition, Hanser Publishers.
- [28] Chattopadhyay, D. K., Raju, K. V. S. N., (2007). "Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Applications", *Progress in Polymer Science*, 32, 352–418.
- [29] G. Oertel, (1993). "Polyurethane Handbook", 2nd Edit, Hanser Press, New York.
- [30] Chanda, M., (2000). "Advanced polymer chemistry": A problem solving guide, Marcel Dekker, New York.
- [31] Lamba, M.K.; Woodhouse, K.A.; Cooper, S.L., (1998). "Polyurethanes in Biomedical Applications", CRC Press, New York.
- [32] Fangxing, L.; Zuo, J.; Dong, L.; Wang H., (1998). "Study on the synthesis of high elongation polyurethane", *European. Polymer Journal*, 34 59-66.
- [33] Sun, Y.; Jeng, U.; Huang, Y.; Keng. S., (2006). "Complementary SAXS and SANS for structural characteristics of a polyurethane elastomer of low hard segment content", *Physica B: Condensed Matter*, 650-652.
- [34] Adams R.K., Hoeschelle G.K., Witsiepe, W.K., (1987). "Thermoplastic Elastomers, A Comprehensive Review", Munich, 164.
- [35] Adams R.K.; Hoeschelle G.K.; Witsiepe W.K., (2004). "Thermoplastic Elastomers", 3rd edition Munich, 183.

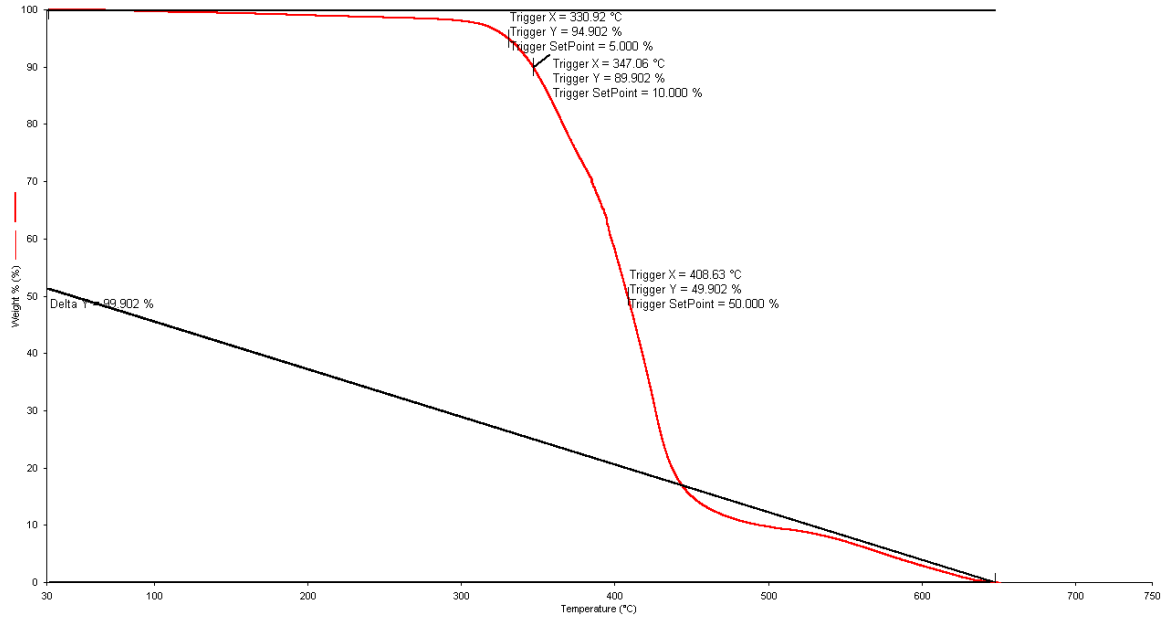
- [36] Szymczyk A., (2009). "Structure and properties of new polyester elastomers composed of poly(trimethylene terephthalate) and poly(ethylene oxide)", *European Polymer Journal*, 45 2653.
- [37] Yao C., Yang G., (2010). "Crystallization, and morphology of poly(trimethylene terephthalate)/poly(ethylene oxide terephthalate) segmented block copolymers" *Polymer*, 51, 1516.
- [38] Kricheldorf, H.; Wollheim, T.; Koning, C., Buning, H.; Altstadt, V., (2001). "Thermoplastic elastomers poly(ether ester imide ) based on 1,4 diamini butane, trimellitic anhydride, 1,4-dihydroxybutane and poly(tetramethylene oxide) diols", *polymer*, 42, 6649.
- [39] 'Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry', (1993), vol. A 23, chapter 7, Weinheim, Germany, 33.
- [40] Vipin P. J., (2009). "Studies on Synthesis & Characterization of Thermoplastic Polyurethane-urea Copolymers", PhD Thesis, University Of Pune, India, 6.
- [41] Kultys, A., Rogulska, M., Pikus, S.; Skrzypiec, K., (2009). "The synthesis and characterization of new thermoplastic poly(carbonate-urethane) elastomers derived from HDI and aliphatic–aromatic chain extenders" , *European Polymer Journal*, 45 2629.
- [42] Krol, P., (2007). " Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in Polyurethane elastomers, copolymers and ionomers", *Progress in Materials Science*, 52, 915.
- [43] Cöbek, M.; Ezderiş, A., (1999). "Polimerler 1", İstanbul, 201.

- [44] Spontak, R., Patel,N., (2000). ‘‘Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications’’, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 5, 334.
- [45] Yenmez N., (2009). İstanbul Üniversitesi Edb. Fak. Coğrafya Blm., Coğrafya Dergisi, 19, 59-94.
- [46] [www.etimaden.gov.tr](http://www.etimaden.gov.tr).
- [47] Yasmin A., Luo J. J., Daniel I. M., (2006). ‘‘Processing of expanded graphite einforced polymer nanocomposites’’, Composites Science and Technology, 66, 1182-1189.
- [48] Yavuz H., (2007). ‘‘Plazma Polimerizasyon Yöntemiyle Polimerik MalzemelereYanmazlık Özelliğinin kazandırılması’’, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [49] <http://www.kavipol.com/sprey.html>
- [50] <http://www.assanpanel.com.tr/tr-tr/kalite/Documents/MalzemeSpectleri/EK-1.pdf>
- [51] Satish V. Kailas, Chapter 15. Thermal properties Material Science, India.
- [52] [www.brufma.co.uk](http://www.brufma.co.uk)
- [53] Sato K., Horibe H., Shirai T., Hotta Y., Nakano H., Nagai H., Mitsuishid K. and Wataria K., (2010). ‘Thermally conductive composite films of hexagonal boron nitride and polyimide with affinity-enhanced interfaces’ Journal of Materials Chemistry, DOI: 10.1039/b924997d.

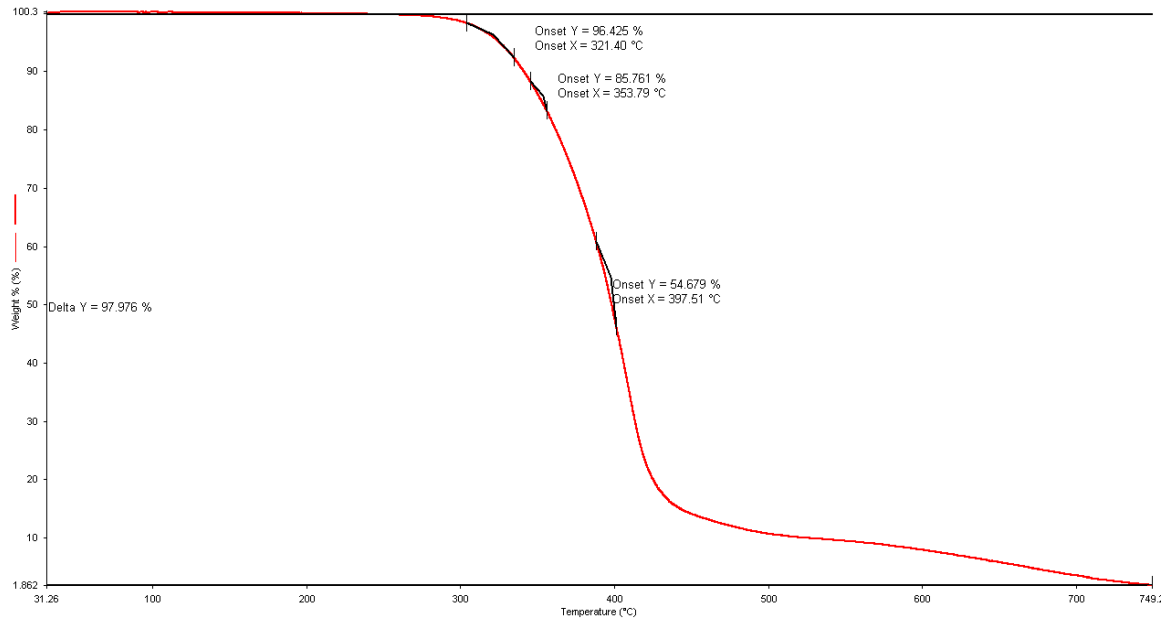
# EKLER

Bu kısımda saf TPU ve TPU/h-BN kompozitlerin ayrı ayrı TGA termogramları verilmektedir.

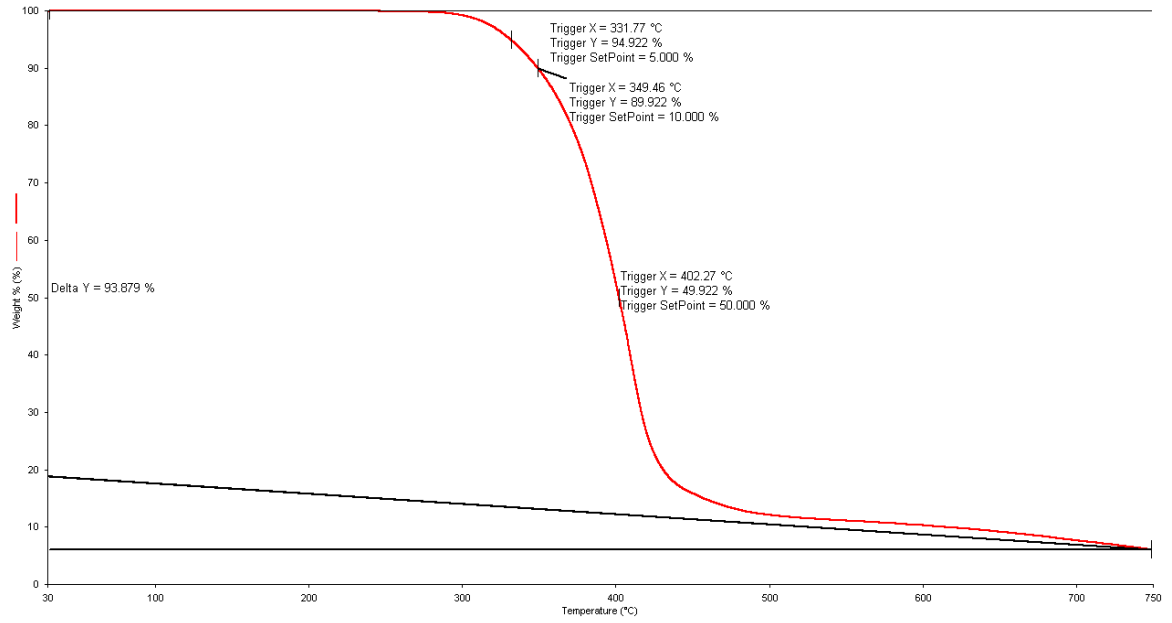
## TPU0



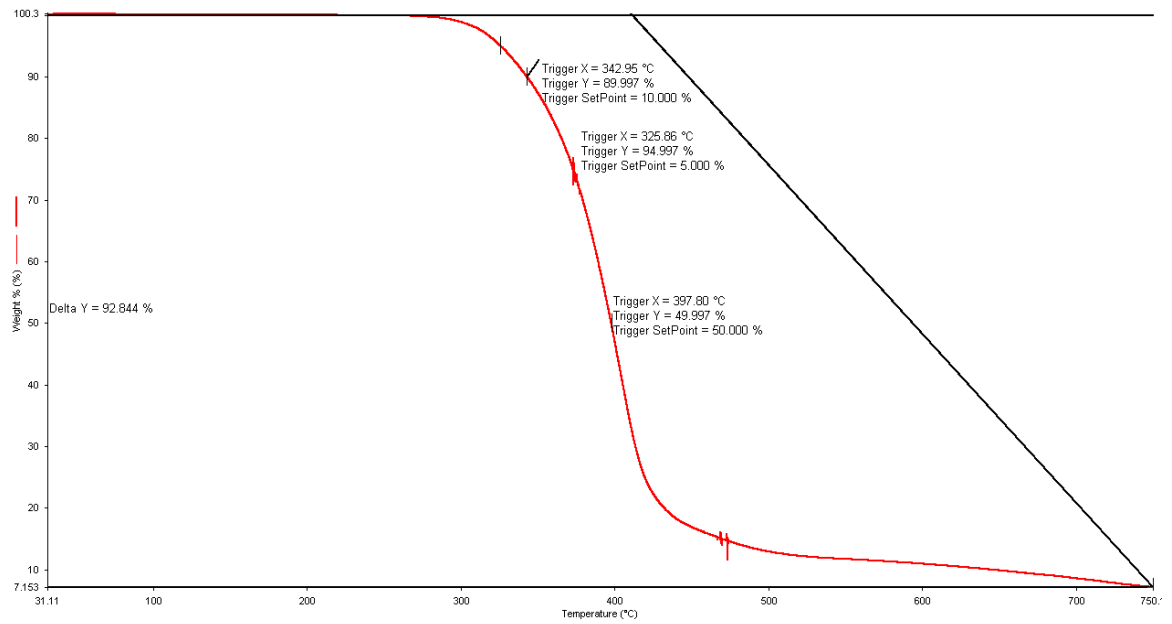
## TPU0.5



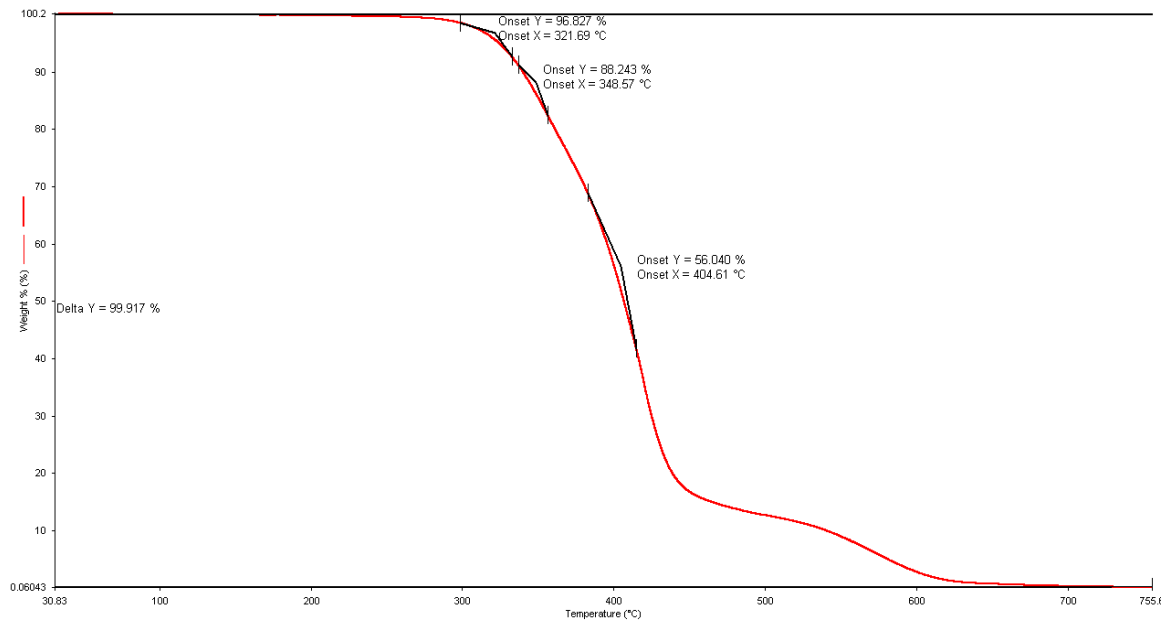
# TPU1



# TPU2

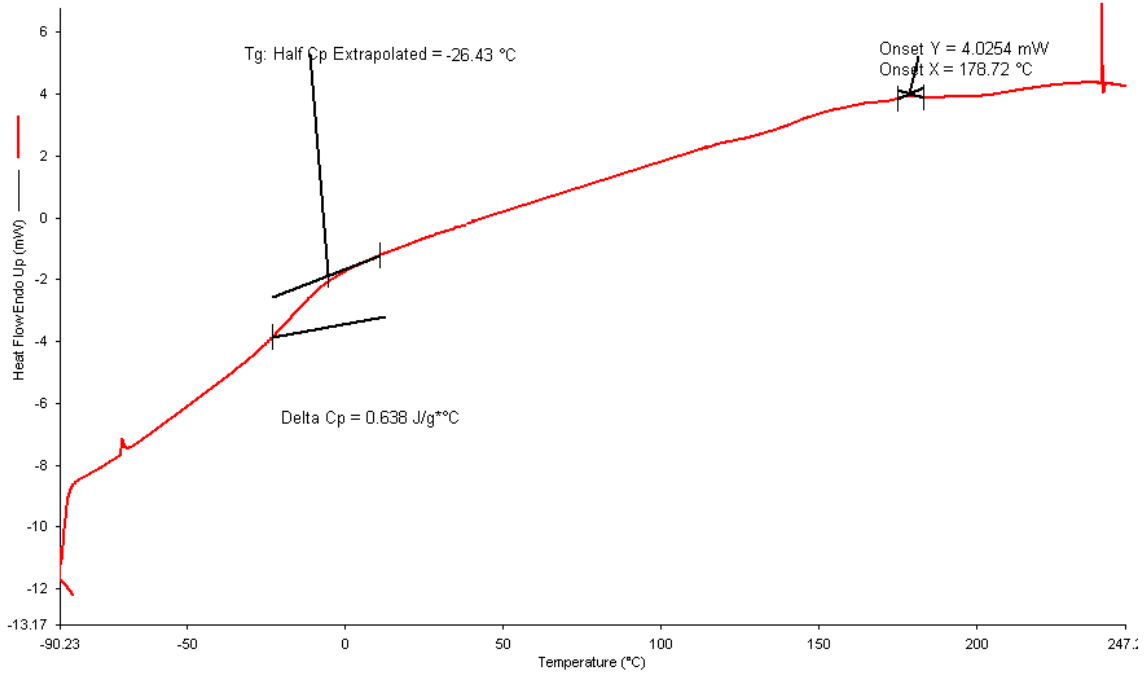


# TPU3

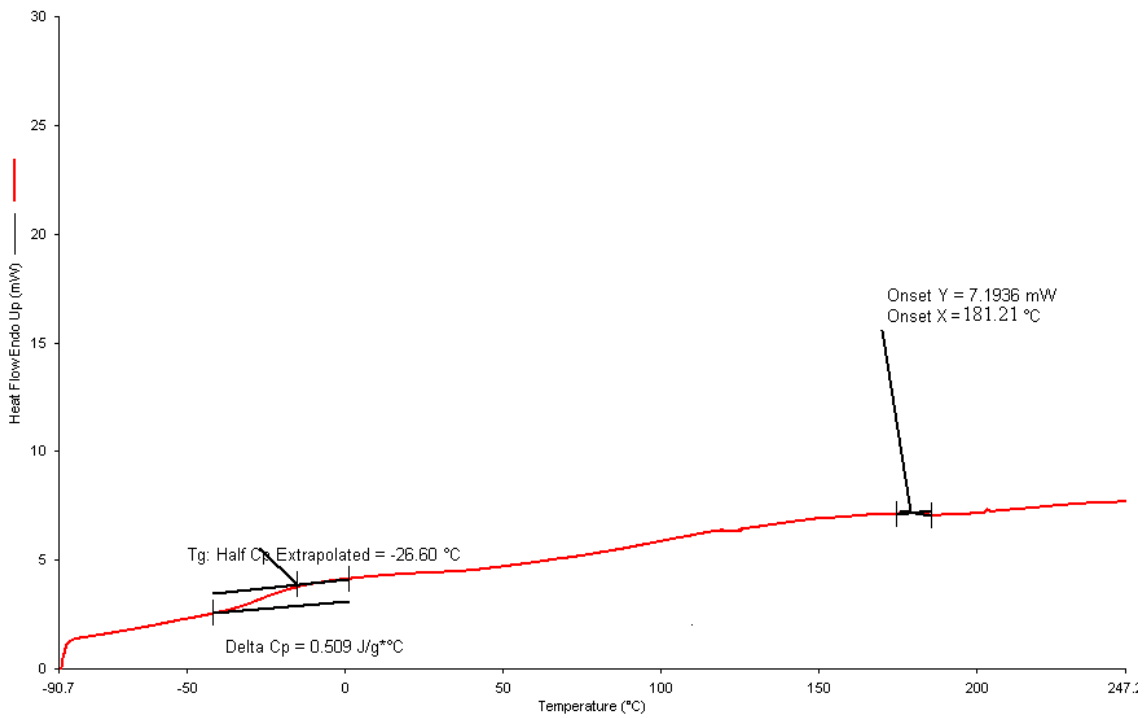


Bu kısımda saf TPU ve TPU/h-BN kompozitleri ayrı ayrı DSC spektrumları verilmektedir.

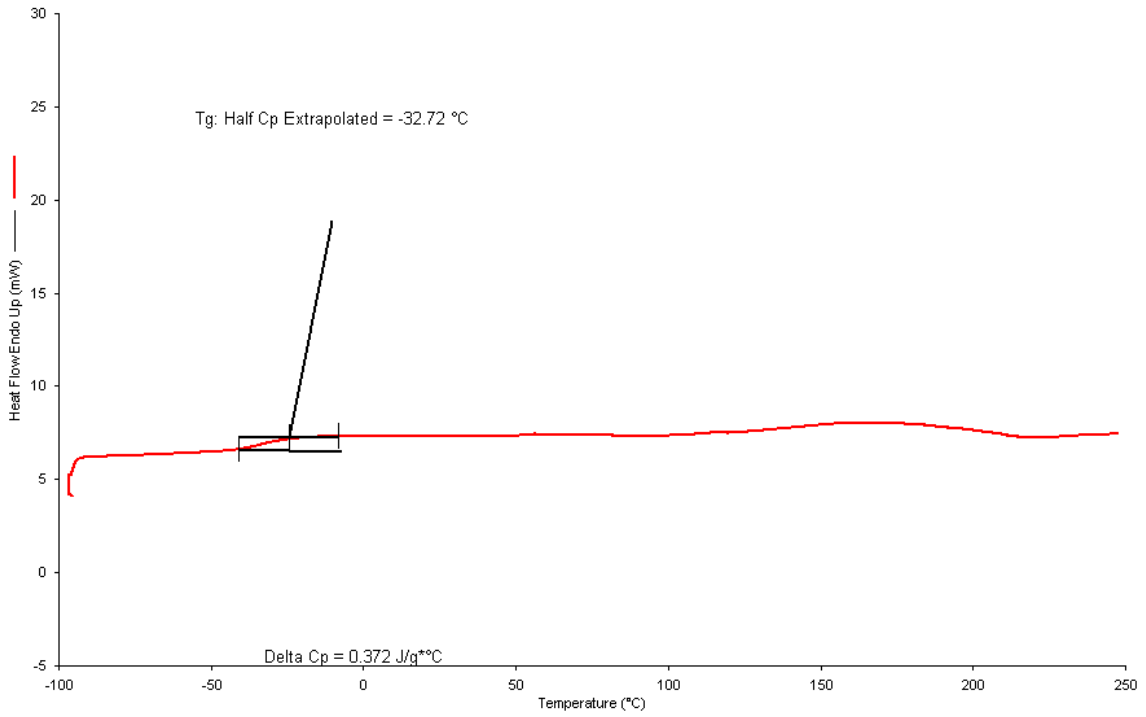
### TPU0



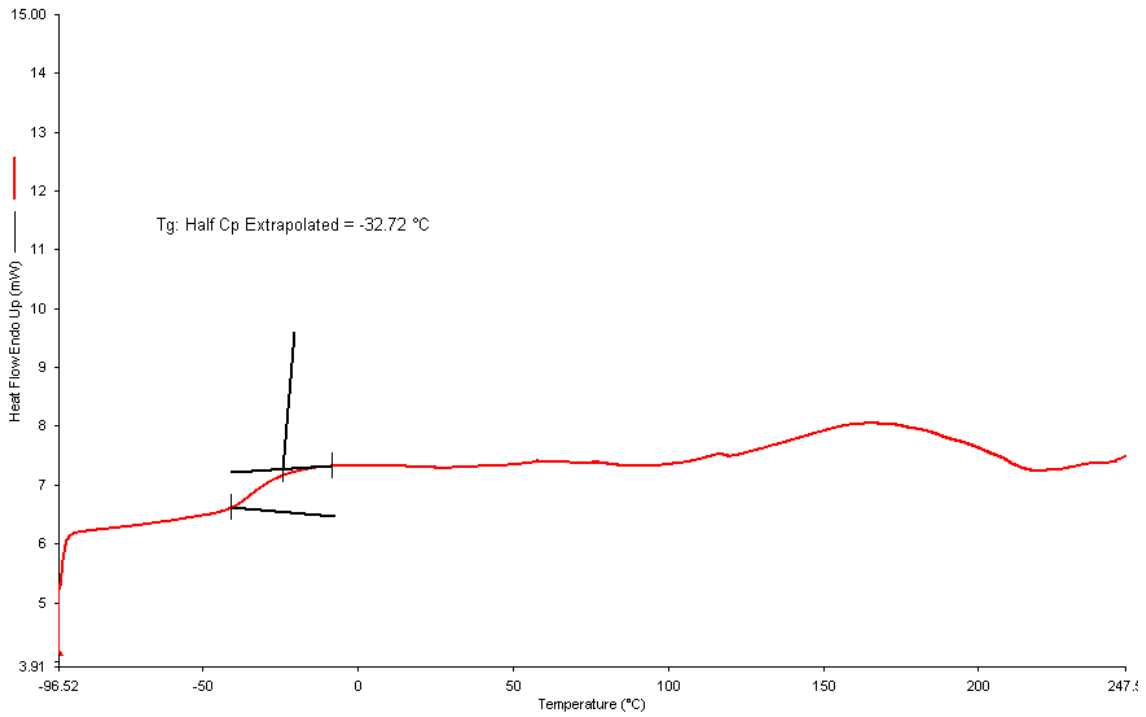
### TPU0.5



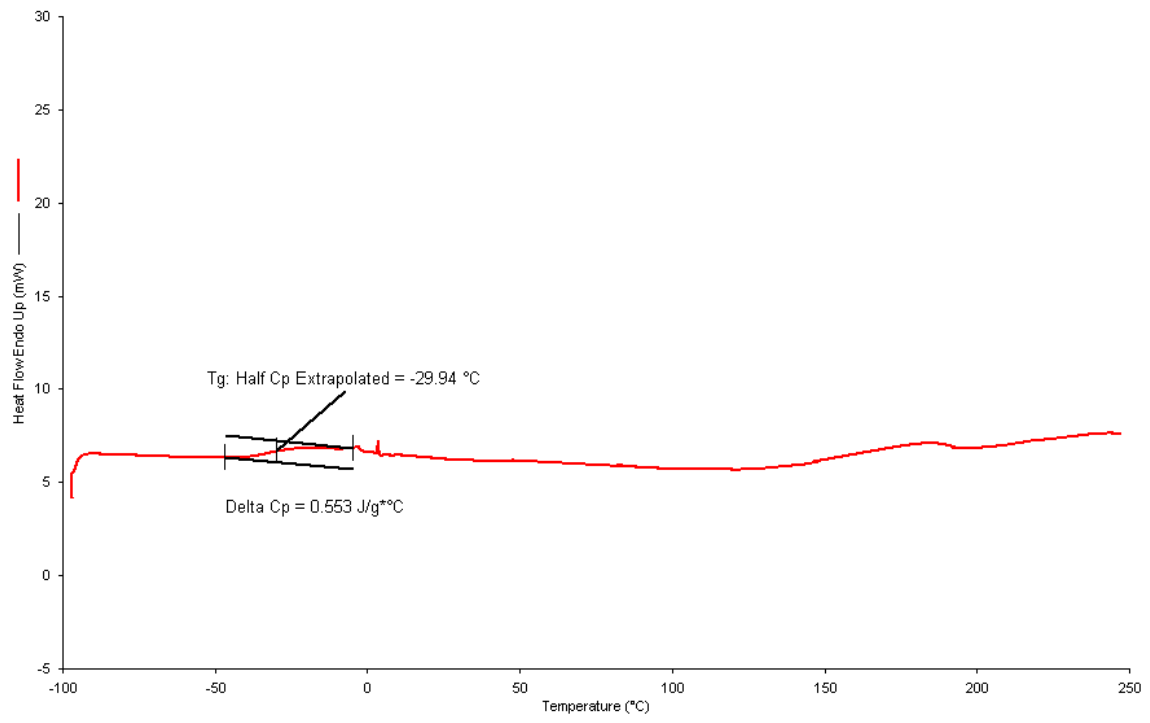
## TPU1



## TPU2



# TPU3



## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Selma ÇAKIR  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Tekirdağ 06.06.1986  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-Posta** : selma\_cakir86@hotmail.com

### Öğrenim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite/Lise	Mezuniyet Yılı
Lise	Kimya	Meslek Lisesi	2003
Üniversite	Kimya Öğretmenliği	Marmara Üniversitesi	2010

### İş Deneyimi

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2013	İŞKUR (Türkiye İş Kurumu)	İş ve Meslek Danışmanı
2012- 2013	Hüsnü Özyeğin Anadolu Lisesi	Kimya Öğretmeni

- ✓ S. Çakır, E. Çakmakçı, A. Durmuş, M. Vezir Kahraman: ‘Thermal Properties of Thermoplastic Polyurethane/Nano-HBN Composites’ IUPAC2013, Istanbul, Turkey (2013).

- ✓ Ç. Koçyiğit, S. Çakır, A. Durmus, N. Ercan, E. Çakmakçı, M. V. Kahraman: 'Modeling of short-term creep performance of hexagonal boron nitride filled thermoplastic polyurethane films' IUPAC2013, Istanbul, Turkey (2013).