T.C
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI EPOKSİT MONOMERLERİN SENTEZİ VE BUNLARIN EPOKSİT REÇİNELERDE MODİFİKATÖR OLARAK KULLANILMASI

Feyza DEVECİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Konya, 2006

T.C
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI EPOKSİT MONOMERLERİN SENTEZİ VE BUNLARIN EPOKSİT REÇİNELERDE MODİFİKATÖR OLARAK KULLANILMASI

Feyza DEVECİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez, 19 / 09 / 2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından ~~oyçokluğu~~ /oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Refika KURBANLI
(Üye)

Yard.Doç. Dr. Nejdet ŞEN
(Danışman)

Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
(Üye)

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI EPOKSİT MONOMERLERİN SENTEZİ
ve
BUNLARIN EPOKSİT REÇİNELERDE MODİFİKATÖR OLARAK KULLANILMASI

Feyza DEVECİ
Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Nejdet ŞEN
2006, 33 sayfa

Bu tez çalışmasında, sanayide yaygın olarak üretilmekte olan ED–20 epoksi reçinesinin glisidil metakrilat, glisidil akrilat, β-oksi Etil Glisidilakrilat, β-oksi Etil Glisidilmetakrilat gibi modifikatörlerle modifikasyonu, aminli ve anhidritli sertleştiricilerle sertleştirilmesi gerçekleştirilmiş, modifiye edilmiş epoksi kompozit materyalleri elde edilmiş ve reçinenin yapısına bağlanan modifikatörlerin miktarına bağlı olarak kompozit materyallerin fiziko mekanik özellikleri (nisbi uzama, elektrik direncine karşı dayanıklılık, gerilmede kopmaya karşı dayanıklılık, ısıya dayanıklılık) incelenmiştir.

Yapılan çalışma sonucunda yüksek fiziko-mekanik özelliklere sahip epoksit kompozit materyalleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Epoksi reçineler, modifikatörler

ABSTRACT

THE DISSERTATION OF HIGH LICENCE

SYNTHESIS OF SOME EPOXIDE MONOMERS
and
THEIR USAGE IN EPOXIDE RESINS AS A MODIFICATOR

Feyza DEVECİ
Selcuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemical Engineering Main-science Subsection

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Nejdet ŞEN
2006, 33 pages

In this dissertation study, hardening of ED-20 epoxy resinous that is commonly produced in industry were implemented by hardening environment with glisidilmetakrilat, glisidil akrilat, β-oksi Etil Glisidilakrilat, β-oksi Etil Glisidilmetakrilat, amine and anyhydride, modified epoksi composite materials were obtained and physco-mechanics properties (rational extension, endurance again electric, endurance against breaking off at the tension, endurance again heat) of composite materials that depend on the amount of modifiers tied to structure of the resinous were investigated.

So that, epoxide composite materials that have high physco-mechanics properties were obtained.

Key Words: Epoxy resinous, modifiers

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yard. Doç. Dr. Nejdet ŞEN yönetiminde yapılarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışmanın seçiminde, hazırlanmasında ve araştırılmasında her türlü bilgi ve öneriyle bana yön veren danışman hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Nejdet ŞEN'ne, ayrıca Doç. Dr. Sultan KURBANOV'aya, bölümümüzdeki diğer hocalarıma ve çalışmam boyunca bana maddi ve manevi yönden destek olan eşime teşekkür ederim.

Feyza DEVECİ

Konya- 2006

İÇİNDEKİLER

		ÖZET	iii
		ABSTRACT	iv
		ÖNSÖZ	v
		İÇİNDEKİLER	vi
1.		GİRİŞ	1
2.		EPOKSİT BİLEŞİKLER	3
	2.1.	Epoksit Bileşiklerin Yapısı	3
	2.2.	α-Epoksit Bileşiklerin Sınıflandırılması ve Adlandırılması	4
	2.2.1.	α-Epoksit Bileşiklerin Sınıflandırılması	4
	2.2.2.	α-Epoksit Bileşiklerin Adlandırılması	6
	2.3.	Epoksi Reçinelerin Genel Özellikleri	7
	2.4.	Epoksit Bileşiklerin Amonyak ve Aminlerle Reaksiyonu	9
	2.5.	Epoksitli Bileşiklerin Önemi	12
	2.6.	Epoksit Bileşiklerin Sentez Metotları	13
	2.7.	Bazı Polimer ve Reçinelerin Özellikleri ve Önemli Kullanım Alanları	13
3.		KAYNAK ARAŞTIRMASI	16
4.		MATERYAL VE METOT	20
	4.1.	Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Aletler	20
5.		DENEYSEL BÖLÜM	21
	5.1.	Katkı Maddelerinin Sentezi	21
	5.1.1.	Glisidil Metakrilatın (2,3 epoksipropil metakrilat) Sentezi	21
	5.1.2.	Glisidil Akrilatın (2,3 epoksipropil akrilat) Sentezi	22
	5.1.3.	β-oksi Etil Glisidilakrilatın Sentezi	22
	5.1.4.	β-oksi Etil Glisidilmetakrilatın Sentezi	23
	5.2.	Doymamış Glisidil Esterlerin Epoksit Reçinelerinde Modifikatör Olarak Kullanılması	24
6.		SONUÇ ve TARTIŞMA	29
7.		KAYNAKLAR	33

1. GİRİŞ

Son yıllarda kimya sanayindeki gelişmelere paralel olarak diğer kimyasal maddeler ile birlikte epoksit bileşiklerinin üretiminde de artış olmuştur. Günümüzde meydana gelen gelişmelerle birlikte diğer kimyasal maddelerle (asit, alkoller, polimerler, reçineler, yakıtlar, yağlar vb.) birlikte heterosiklik bileşiklerin en küçük üyelerinden biri olan ve aktif reaksiyon kabiliyetine sahip üç halkalı epoksit bileşikleri de üretilmektedir.

Epoksit bileşiklerinden fabrikalarda ve sanayide gerekli olan birçok çeşitli maddeler sentezlenmektedir. Epoksi reçinelerin, son yıllarda otomotiv sanayinde ve endüstrinin diğer alanlarında üretimi gittikçe önem kazanmaktadır. Epoksi reçineler arabalarda titreşimi azaltmak amacının yanı sıra, somun, cıvata gibi gereksiz ağırlık yapan bağlantı elemanlarının yerine metal parçalarının birbirine bağlanması amacıyla kullanılmaktadır. Bu reçineler mükemmel bir darbe direncine sahip olmaları, her türlü yüzeye yapışabilme özelliği ve çok iyi su direnci gibi özellikleri nedeniyle sanayinin birçok alanında giderek artan oranda tercih edilmektedirler.

Temel endüstri uygulamaları olan epoksi reçineler yüksek mukavemetleri, iyi ısısal kararlılıkları, pürüzsüz bir yüzey oluşturmaları ve mükemmel yapışma kabiliyetlerinden dolayı birçok alanda kullanılmaktadır. Yüksek kırılganlıklarının giderilmesi için termoplastikler ve kauçukların özelliklerinin iyileştirmesi için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Mekanik ve elektriksel özellikleri diğer reçinelere göre mükemmeldir ve ayrıca kimyasallara karşıda direnç gösterirler.

Epoksi reçinelerin endüstrideki başlıca kullanım alanlarını şu şekilde sınıflandırabiliriz,

1. İnşaat sektöründe korozyona karşı
2. Polimerik harç ve beton yapımında
3. Elektronik sanayinde kaplama malzemesi olarak

4. Yapıştırma sektöründe
5. Zemin ve yüzey kaplamada
6. Boya sektöründe
7. Elektrik sektöründe
8. Otomobil sanayinde

Günümüzde uzay ve mikro-elektrik sanayinde artan uygulama alanları nedeniyle epoksit reçinesi gibi yüksek performansa sahip yapıştırıcıların kullanımında hızlı kürleşmeye ihtiyaç duyulmaktadır. Özellikle mikro-elektrik sanayisinin zamana karşı yarışmasında, hızlı kürleşme büyük önem arz etmektedir. Alternatif hızlı kürleşme sistemlerinin (ultraviyole, gama ışınları ve elektron bombardımanı) kullanımını sınırlayan dezavantajları da vardır. Günümüzde mikrodalga ile kürleşme alternatif olarak kullanılabilen bir yöntemdir. Epoksi reçinelerde mikrodalga ile kürleşmenin yapıya, dielektriksel özelliklere, bazı malzemelerle modifikasyonunun tokluğuna, kürleşme oranına, camsı geçiş sıcaklığına etkisi birçok bilim adamı tarafından incelenmektedir.

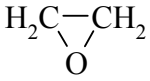
Epoksi reçinelerinin modifikasyonunda çok çeşitli katkı maddeleri kullanılmış olmakla beraber en çok silikon ile modifikasyon yapılmıştır. Epoksi reçinelerinin silikonla modifiye edilmesinden sonra daha esnek, düşük termal genleşmeli ve termal kararlılıkta olduğu yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Endüstride ise silikon içeren epoksilerin işlenmesinde, termal ve boyutsal kararlılık göstermeleri özellikle elektronik ve bilişim sektöründe geniş kullanım alanı oluşturmuştur.

Bilindiği gibi polisilikonlar pek çok polimerik maddenin sahip olmadığı özellikleri bir arada bulunduran ilginç malzemelerdir. Çok düşük camlaşma geçiş sıcaklığı, yüksek zincir esnekliği, oksidasyon, ısı ve UV'ye oldukça iyi dayanım hidrofobluk, fizyolojik inertlik, yüksek gaz geçirgenliği, düşük yüzey enerjisi ve atomik oksijene iyi direnç göstermeleri polidimetil siklonların karakteristik özellikleridir.

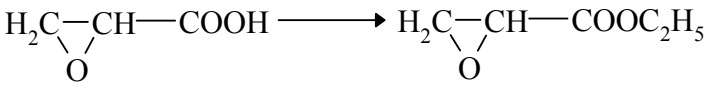
2. EPOKSİT BİLEŞİKLER

2.1. Epoksit Bileşiklerin Yapıları

α-Epoksitlerin yapıları literatürde birçok kez tartışma konusu olmuştur ve α-epoksitlerin en basit bileşiği ise etilen oksittir. Etilen oksit etilen klor hidrinin bazlarla reaksiyonu sonucu elde edilir.



Birçok araştırmacı etilen oksit yanında diğer farklı epoksitleri de sentezlemişlerdir.



Glisit asit Glisit ester

Bu bileşiklerin hepsinin yapıları etilen oksite uygun olarak belirtilmiştir. Daha önceleri etilen oksitin diğer eterlerden farklı olduğuna dair bazı fikirler ileri sürülmüştü. Bu farklılık bazı reaksiyonlarda bazik özellik göstermesinin yanında reaksiyon etkinliklerinin fazla olmasındandır. Etilen oksitten sentezlenen etilen klorhidrin elektrolit özellik göstermediği tespit edilmiştir (Kurbanlı ve ark 2001).

Etilen oksit için dimetilen eterin -H_2C-O-CH_2- yapısını teklif edilmiştir. Üç halkalı sistemde gerginlik hali olduğu için etilen oksitte C-O- bağının çok kolay kırılabilmesi onun reaksiyon kabiliyetini artırmaktadır. Etilen oksitte oksijen atomunun açısı 64^o olduğu halde bu durum dimetil eterde CH_3OCH_3 100^o'dir. Bunun dışında etilen oksitte C-O- bağı için IR- Spektrometresindeki piki 808, 867, 1267 cm^{-1} olduğu halde sadece eterlerde C-O-C bağı 1100- 1300 cm^{-1}'dir (Kurbanlı ve ark. 2001).

Birçok araştırmacı epoksit halkasının karakteristik pikini öğrenmek amacıyla pek çok epoksitlerin IR'lerini araştırmış ve bunların hepsinde pikinin 1250 cm^{-1} olduğunu tespit etmişlerdir. Buna ilaveten 770–950 cm^{-1} pikleri de bulunmuştur. Bu son pikler organik molekülün yapısından ve çeşidinden kaynaklanmaktadır (Kurbanlı ve ark. 2001).

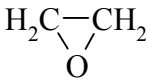
2.2. α-Epoksit Bileşiklerin Sınıflandırılması ve Adlandırılması

Literatürde α-epoksit bileşiklerinin sınıflandırılması için genel bir kural yoktur. Günümüzde çeşitli epoksit bileşiklerin sentezlenmesi bu bileşiklerin sınıflandırılmasının gerekli olduğunu ortaya çıkarmaktadır. Buna ek olarak bu bileşikler için genel bir isimlendirme yoktur. Bu nedenle büyük moleküllü bileşiklerin okunması zor olmaktadır.

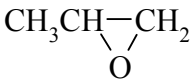
2.2.1. α-epoksit bileşiklerin sınıflandırılması

Genel olarak α-epoksitleri aşağıdaki gruplara ayırabiliriz.

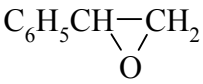
1. Doymuş α-epoksitler



Etilen oksit

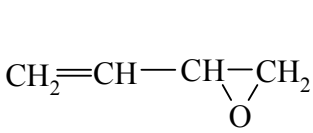


Propilen oksit

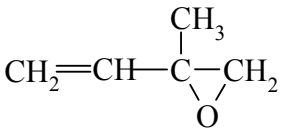


Stiren oksit

2. Doymamış α-epoksitler

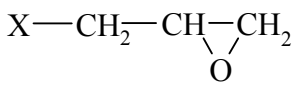


Vinil etilen oksit veya Bütadien mono oksit

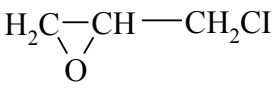


İzopren oksit

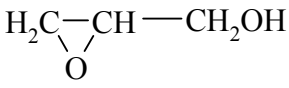
3. Sübstitüe olefin oksitleri



X = Halojen, OH, CN, vb.



Epiklorhidrin

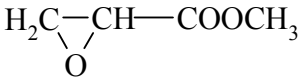


Glisidol

4. Glisit asit ve türevleri

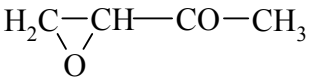


Glisit asit

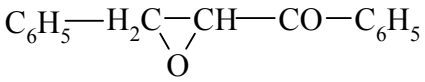


Glisit asitin metil esteri

5. Ketooksitler

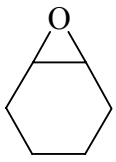


1,2-Epoksi-3-Bütanon



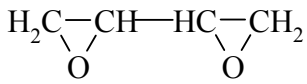
1,5-Difenil-2,3-Epoksi- 4-Propanon

6. Alisiklik oksitler

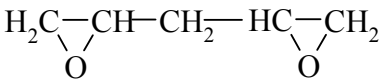


Sikloheksen oksit

7. İki α-epoksiti olan epoksitler (dioksitler)

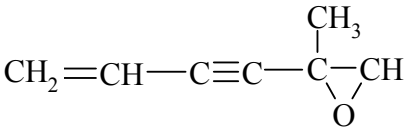


Bütadien oksit



Pentadien-1,4-dioksit

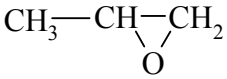
8. Çok fonksiyonelli α-epoksitler



5-Heksen-3-in 2- metil 1, 2-oksit

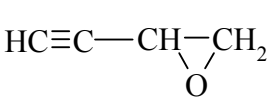
2.2.2. α-epoksit bileşiklerin adlandırılması

α-epoksitler hangi olefinden sentezlenmişlerse ona göre adlandırma yapılır. Örneğin,

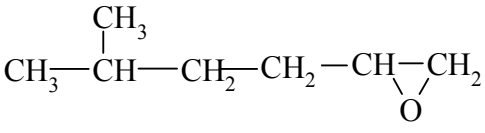


propilen oksit ve izobütilen oksitdir. Bu şekilde adlandırmanın nedeni epoksitlerin elde edilmesi için hammadde olarak doymamış hidrokarbonların kullanılmasıdır.

α-epoksitler için diğer bir isimlendirme ise şöyledir, önce doymamış hidrokarbon adı, sonra ise buna oksit kelimesi ilave edilir ve sonunda en yakın karbon atomuna bitişik olan oksijenin yeri belirtilir. Bu durumda oksijenin her iki karbon atomuna bağlı olduğunu belirtmeye gerek kalmaz.
Örneğin,



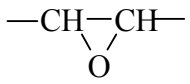
Bütin-1-oksit-3



2-metil hekzanoksit-5

2.3. Epoksi Reçinelerin Genel Özellikleri

Epoksi reçinesi, yapısında epoksit gruplarını içeren çapraz bağlı polimere verilen isimdir. Epoksi reçineler kür edilmiş polimer reçinelerdir. Prepolimer olarak reaktif epoksi gruplar aşağıdaki formülle gösterilebilir.



Reçinelerin kür olması, bütün reaktif grupların reaksiyona girmesiyle olur. Epoksi reçineleri diğer reçine türleri ile karşılaştırıldığında fiyat olarak pahalıdır. Ancak epoksi reçineleri teknik özelliklerinden dolayı pek çok sektörde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

Epoksi reçineler aşağıda belirtilen 5 ana mükemmel özelliğe sahiptir (Tüzün 2005).

a. Kimyasallarla ve çözücülere dayanımı mükemmeldir. Özellikle alkali ortamlara dayanıklılığı fazladır.
b. Her türlü yüzeye çok iyi yapışma performansına sahiptir.
c. Kopmazlık, sertlik ve esneklik özelliği vardır.
d. Suya karşı çok iyi bir dirence sahiptir.
e. Kat üstüne kat uygulama kolaylığı vardır.

Epoksit reçinelerin yukarıda bahsedilen özelliklere sahip olmaları nedeniyle günlük yaşamda kullanım alanları giderek genişlemektedir. Epoksit bazlı reçinelerin temel kullanım alanlarını ise şu şekilde sıralayabiliriz (Hamerton 2006).

1. Havacılık sektörü (imalatta, yapıştırmada vb)
2. Uzay sektöründe(uzay araçlarında, uyduların bağlantısında vb.)
3. Spor malzemelerinde (golf, tenis raketleri vb.)
4. Denizcilik Sektöründe
5. İmalat sanayinde
6. Otomotiv sanayinde
7. Müzik aletlerinde
8. Anten, uydu ve radar yapımında

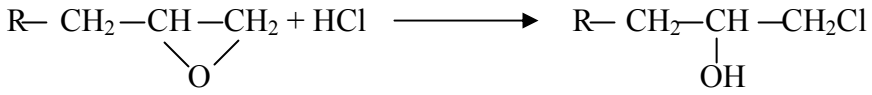
Epoksi reçine monomerleri orta seviyeli reaktif malzemelerdir. Çapraz bağ reaksiyonu, reçinenin hidroksil ve epoksit grupları arasında meydana gelir. Uygun bir katalizör eşliğinde epoksi reçineler yüksek molekül ağırlıklı ürünler oluştururlar. Epoksi reçinenin epoksi grupları ve hidroksil grupları başka bir reçinenin reaktif grupları ile reaksiyon vererek, boya ve vernik imalatında kullanılan değişik özelliklere sahip ürünler meydana getirilir.

Çalışmada kullanılan ED–20 markalı reçinede ED- Epoksidian terimini, 20 rakamı ise reçinede bulunan epoksit grubunun sayısını belirtmektedir. Epoksi reçineler molekül ağırlığına, epoksi grubunun sayısına ve rengine bağlı olarak birbirinden ayırt edilebilirler (Tablo 2.3.1) (Uysal 1996, Kurbanlı ve ark. 2001).

Tablo 2.3.1. Farklı epoksit gruplarına sahip reçinelerin özellikleri

Özellikleri	ED–20	ED–14	ED–8
Molekül ağırlığı	360–430	540–620	750–1080
Epoksi grubu sayısı	19–22	14–16	8–10
Rengi	Açık kahve	Açık sarı	-

Epoksi grubunun tayini, polimerinin bileşiminde bulunan epoksi halkasıyla HCl'in birleştirilmesi esasına dayanır.



Epoksi grubunun tayini için epoksi reçinesinden 0,2 g numune alınarak bir behere konulur ve üzerine daha önce hazırlanan karışımdan 25 ml (40 ml aseton + 1 ml der. HCl) ilave edilir.Oda sıcaklığında 2 saat karıştırdıktan sonra HCl'in fazlası fenolftalein indikatörlü ortamda 0,1 N KOH ile pembe renk alana kadar titre edilir. Aynı zamanda bir de şahit deneme (numunesiz analiz) yapılır. Epoksit grubunun (E.S.) % miktarı aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$\%ES: [(V_1-V_2) * 0.0043* f / m]*100$$

V_1 ve V_2: Sırasıyla şahit deney ve numune titrasyonunda sarf edilen 0,1 N KOH, ml
f: 0,1 N KOH çözeltisinin faktörü; m: Numune ağırlığı, g; 0.0043: 1 ml 0.1 N KOH' e uygun olan epoksi grubunun miktarı

2.4. Epoksit Bileşiklerin Amonyak ve Aminlerle Reaksiyonları

α-Oksitlerin amonyak ile reaksiyonlarından alınan bileşiklerin çoğu günümüzde oldukça yaygın olarak çeşitli alanlarda bolca kullanılmaktadır. Bunlara örnek olarak etanolaminleri verebiliriz.

Etilen oksitin amonyakla reaksiyonu son yıllarda birçok bilim adamı tarafından araştırılmaktadır. Yapılan çalışmalarda susuz etilen oksit ve amonyağın kesinlikle reaksiyona girmediği ancak biraz su ortamında bu reaksiyonun çok kolay ilerleyerek etanolamin verdiği belirlenmiştir (Kurbanlı ve ark. 2001).

Etilen oksitin sulu amonyak ile reaksiyonundan mono-, di- ve trietanolaminler sentezlenmektedir. Bu bileşiklerin karışımı ise fabrikalarda gazların temizlenmesinde, spesifik sabunların sentezinde, emülgatörlerin yapımında kullanıldığı bilinmektedir (Durak 2004).

Tablo 2.4.1. Farklı etanol aminlerin K.N. ve yoğunlukları

	K.N. (^{o}C)	d (g/cm^3)
Monoetanolamin $HOCH_2CH_2NH_2$	170^{o} (750 mm Hg)	1,022
Dietanolamin $(HOCH_2CH_2)_2NH$	270^{o} (748 mm Hg)	1,096
Trietanolamin $(HOCH_2CH_2)_3N$	277^{o} (150 mm Hg)	1,124

Karışımda bu veya diğer bileşimin miktarı hem maddelerin özelliğine hem de prosesin şartlarına bağlıdır. Eğer etilen oksit fazla alınırsa, trietanolaminin eldesi çok kolay gerçekleşir. Bu bileşimin kaynama noktası diğerlerinden yüksek olduğu için onu karışımlardan ayırmak kolaydır.

Değişik şartlarda alınan etanol aminlerin bileşimi ise Tablo 2.4.2'de verilmektedir.

Tablo 2.4.2. Değişik şartlarda alınan etanol aminlerin bileşimi

Sıcaklık (^{o}C)	% 25 NH_3'ün sulu bileşeni ve etilen oksite oranı	Sulu çözeltide etanolaminlerin miktarı, %	% Etanol aminlerin susuz bileşimi		
			Monoetanol Amin	Dietanol amin	Trietanol amin
20–25	2:1	40	7–9	42–45	47–50
12–15	4:1	35	30–35	40–50	15–20

Etanolaminlerin hepsi suda, alkolde, asetonda, etilen klorhidrinde ve gliserinde iyi çözünür. Eterde, bazı aldehitlerde ve karbohidrojenlerde (pentan, hekzan vs.) gibi bileşiklerde çözünmezler. Onlar su çekicidirler. Etanolaminler zayıf bazik özelliğe sahip oldukları için asitlerle mükemmel tuz oluşturmaktadırlar(Kurbanlı ve ark. 2001).

Etanolaminlerde aynı zamanda hidroksil ve amin grupları olduğu için reaksiyona yatkın bileşiklerdir. Bunlar çeşitli birçok gerekli maddelerin sentezinde kullanılabilirler.

Monoetanolaminden etilenimin sentezlemek kolaydır. Bunun için monoetanolamini 250°C'de $KHS0_4$ ile ısıtmak gerekir. Etilen imin sıvı madde olup kaynama noktası 55–56,6 ^{o}C'dir. Etilen oksit gibi etilenimin de reaksiyona kolay girmeye yatkındır.

Etanolaminlerin bazı kullanım alanları ise palmitin, stearin, olein yağ asitleri ile olein sabun karakterli tuzlar vermektedirler. Bu sabunlar genellikle nötral olup (pH= 7.8- 8.0) suda, alkolde, aldehit ve ketonlarda vs. iyi çözünmektedirler. Bunlar katı maddelere benzer bileşimlerdir. Bunlar tekstil sanayisinde, deri sanayisinde yüzey maddesi ve çöktürücü olarak, ayrıca değişik alanlarda kaynak işlerinde, temizleme ve cilalama işlerinde kullanılmaktadırlar.

Etanolaminlerin karışımından gazları H_2S, H_2SO_3 asitlerden, HCN, N_20 vs. gereksiz maddelerden temizlemek için teklif edilmiştir. Temizlenme için % 50 etanolaminlerin sulu çözeltisi kullanılır. Bu metodla temizlemenin diğerlerinden üstünlükleri ise aşağıdaki gibidir.

1.1 litre etanolamin çözeltisi 30-35^{o}C'de (760 mm Hg) 40 lt CO_2 gazı tutabilir. Bu reaktörlerin daha düşük ve serfeli olmasına imkan verir ve bazik temizlemeden üstündür.

2.Çözeltinin buharlaşması düşük sıcaklıkta olduğu için çözücü kaybı olmaz.

3.Etanolaminlerle temasta olan malzemeler aşınmazlar.

4.Meydana gelen etanolaminlerin tuzları (tutulan gazlarla birlikte) 50 ^{o}C'de kolayca dissosiasiya ederek yeniden yararlı hale getirilir.

Etanolaminlerden birçok sahalarda, fotoğrafik emülsiyonların hazırlanmasında, lastik sanayisinde hızlandırıcı ve oksitleşmeye karşı, otomobil ve uçaklarda antifiriz gibi, motor yakıtları ve yağlarına ilaveler gibi, tetraetil kurşunun sabitleşmesi vs. sahalarda bolca kullanılmaktadır. Ayrıca bu maddelerden ilaç maddelerin sentezinde, fenol formaldehit reçinesinin eldesinde , tekstil sanayisinde kullanılmaktadır (Kurbanlı ve ark.2001).

Etanolaminler patlayıcı maddelerin hazırlanılmasında da bolca kullanılmaktadırlar. Örneğin trietanolamin HNO_3 asiti ile karıştırıldığında tetranitrotrietanolamin [$HNO_2N(CH_2CH_2ONO_2)_3$] bileşimi elde edilir ve bu bileşim patlayıcı madde olarak kullanılabilir.

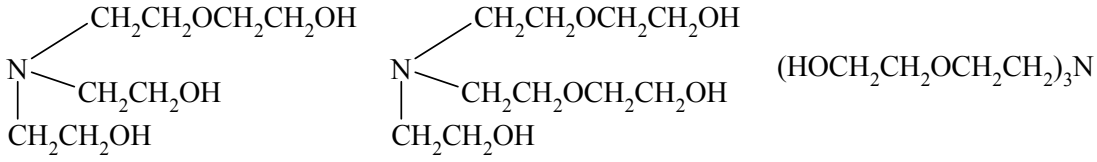
Trietanolamin ve tionil klorür veya PCl_5 ile benzen, kloroform ortamında reaksiyonundan iprite benzer zehirleyici madde tri-(β-kloretil) amin elde edilir. Bu maddeler serbest veya klorhidrat halinde dayanıklı olup, fizyolojik aktifliğe sahiptirler.

$$N(CH_2CH_2OH)_3 + 3SOCl_2 \longrightarrow HCIN(CH_2CH_2CI)_3 + 2HCI + 3SO_2$$

$$HCIN(CH_2CH_2CI)_3 + KOH \longrightarrow N(CH_2CH_2CI)_3 + KCI + H_2O$$

Saf halde amin bileşiği renksiz yağ gibi sıvı bir madde olup, 15 mmHg'da 137-138 ^{o}C de kaynamaktadır, normal basınçta ise 219 ^{o}C de parçalanarak kaynayabilir. 150 ^{o}C'den yüksek sıcaklıklarda tri (β-kloretil) amin parçalanmaya başlıyor. Bu madde suda zor çözünürken organik çözücülerde ise kolayca çözünür. Asitlerle tuz oluşturur.

Tri-(β-kloretil) amin çok keskin kuvvetli fizyoloji aktif madde olduğu için görme organlarına ve deride yaralar meydana gelmesine neden olmaktadır. Mono- ve dietanolaminlerin klor türevleri $NH_2CH_2CH_2Cl$, $HN(CH_2CH_2Cl)_2$ ve bunların tuzları deriye yan etkileri yoktur yani fizyolojik aktifliğe sahip değillerdir. Eğer amonyağın sulu çözeltisine çok miktarda etilen oksit verirlerse, sonuçta elde edilen etanolaminler etilen oksitle birleşerek trietanolaminin monooksietil, dioksietil ve trioksietil eterlerine dönüşebilirler.



2.5. Epoksitli Bileşiklerin Önemi

Kimya sanayinin hızlı gelişimi sonunda asitler, alkoller, polimerler, reçineler, yakıtlar, yağlar gibi kimyasal maddelerle birlikte epoksit bileşikleri üretilmektedir. Örneğin sanayide oldukça geniş bir kullanım alanı olan etilen oksit bileşiğini ele alırsak bu bileşik birçok organik ve polimer bileşiğinin eldesinde kullanılmaktadır.

Epoksit bileşiklerinin ilki olan etilen oksitten sanayide gerekli olan aşağıdaki bileşikler sentezlenebilmektedir.

1. Etilen oksitin az miktarda katalizör olarak kullanılan asitlerin beraberinde metil veya etil alkolle birleşerek monometil asetat veya monoetil asetat eterlerini oluşmaktadır. Bu bileşikler birçok asetil- ve nitro selülozlar ve diğer polimerlerin çözücüsü olarak kullanılmaktadır.

2. Etilen oksit katalizör olarak sülfürik asit, fosforik asit vb. diğer asitler ortamında su ile kolayca hidratlaşarak etilen glikole dönüşebilir. Etilen glikol sanayide antifiriz ismi ile kullanılmaktadır. Yine etilen glikol soğutucu sisteminde metilamini absorplamak için kullanılır.

3. Etilen oksitin organik asitlerle reaksiyonlarından onun monoesteri elde edilmektedir. Asitler yerine asit anhidritler kullanıldığında etilen glikolün dietil esteri sentezlenir. Etilen oksitin büyük moleküllü alifatik ve aromatik di asitler ile kondensasyonundan suni lifler ve katkı maddeleri elde edilir.

4. Etilen oksitin sulu amonyak ile reaksiyonundan mono-, di- ve trietanolaminler sentezlenir. Bu bileşiklerin karışımlarının fabrikalarda gazların temizlenmesinde, spesifik sabunların sentezinde, emülgatör yapılmasında, patlayıcı maddelerin imalatında veya birçok ilaç sentezinde kullanıldığı bilinmektedir.

5. Etilen oksit siyanür asiti ile birleşerek siyanürhidrin verir. Bu madde poliakrilatın sentezinde hammadde olarak kullanılmaktadır.
6. Etilen oksit, katalizör varlığında hidrojenlendiğinde etil alkole dönüşür.
7. Etilen oksitin katalitik dimerleşmesinden dioksan elde edilir.
8. Epoksit grubu içeren birçok feromon bileşikleri tespit edilmiştir.
9. Etilen oksit ve benzenin $AlCl_3$ katalizörlüğünde reaksiyonundan parfümeride esans maddesi olarak kullanılan fenil etanol(gül yağı) elde edilir.

2.6. Epoksit Bileşiklerin Sentez Metotları

1. Doymamış karbohidrojenlerin asetil veya benzoil peroksitlerle oksitlenmesi
2. Doymamış karbohidrojenlerin katalizör varlığında oksijen veya havanın oksijeni ile oksitlenmesi
3. Bazlarla α-halojenhidrinlerin karşılıklı reaksiyonu
4. Aldehit veya ketonların klor asetik asitin eterleri ile kondensasyonu

2.7. Bazı Polimer ve Reçinelerin Özellikleri ve Önemli Kullanım Yerleri

Sanayide ve günlük hayatta oldukça yaygın olarak kullanılan bazı polimer ve reçinelerin önemli özellikleri ve kullanım alanları ise aşağıdaki tabloda verilmektedir.

Tablo 2.7.1. Polimer ve reçinelerin özellikleri ve kullanım alanları (Durak 2004).

Polimer	**Özellik**	**Kullanım Alanı**
Fenolik reçineler	Kimyasal korozyona karşı yüksek dirençli, iyi ısısal kararlılık, düşük nem geçirgenliği ve kolay işlenebilirlik.	Yapıştırıcılar, elektrik aletleri parçaları, kalıplanmış malzemeler, levha ve plakalar, fren astar ve balatasında
Amino reçineleri	Kimyasal direnç, üstün yüzey sertliği, iyi ısısal kararlılık ve iyi renk koruma.	Dekoratif malzeme, yapıştırıcılar, levha ve plakalar, tekstil işlemlerinde kalıplanmış malzemeler, kontraplak ve kâğıt kaplama
Poliesterler	Alevlenmeye ve kimyasallara karşı üstün direnç, düşük fiyat, üstün mekaniksel ve elektriksel özellik, üstün ısısal kararlılık.	Yapı malzemeleri, levha ve plaka, hava ve deniz taşıt parçaları, lif dekoratif malzeme, misina ve kayak malzemesi.
Alkit reçinleri	Kimyasal direnç, üstün elektriksel ve ısıl özellik ve geniş esneklik-sertlik aralığı	Elektriksel yalıtkan, boyalar, cam macunu, elektronik alet parçaları ve cam lifi takviyeli parçalar.
Polikarbonat	Şeffaf, iyi sürünme direnci, lekelenmeye karşı direnç, yüksek kırılma indisi, iyi boyutsal kararlılık ve üstün kimyasal ve elektriksel özellik.	Yalıtkan malzeme, metal malzeme yerine, lens, elektrik aletleri parçaları, fotoğraf filmi, döküm kalıplama ve emniyet baretleri
Poliamit	Kimyasal direnç, sertlik, iyi aşınma direnci, kolay kalıplanabilirlik, hafiflik ve düşük sürtünme katsayısı	Şişe, lastik, lif, paketleme, dikiş ipliği, çeşitli aletler, dişli ve misina.
Poliüretan	İyi kimyasal fiziksel ve elektriksel özellikler, diğer reçinelerle kullanıldığında üstün ürün çeşitliliği	Roket yakıtı bileşeni, izolasyon, köpük ve elastromer.
Polieter	Değişik biçim ve boyutta kolay işlenebilirlik, çoğu asit alkali ve tuzlara karşı üstün direnç.	Su saati parçaları, vana, pompa dişlileri ve tabakalar.
Epoksi	İyi yapışma özelliği, üstün elektriksel özellik, iyi ısı yalıtımı, setlik, düşük büzülme ve üstün kimyasal direnç.	Yer döşemesi, yapıştırıcılar, ince levha ve plakalar, yüzey kaplamaları ve astarlar.

Silikon	Esneklik, inert, oksidasyona direnç, üstün elektriksel özellik ve iyi ısıl özellik	Kauçuk, su itici malzeme, levhalar, köpüklenmeyi önleyici ve kapsülleme malzemesi
Polietilen	Dış ortamda neme karşı iyi direnç, esneklik, zayıf mekaniksel kuvvet ve üstün kimyasal direnç	Kap ve kutular, oyuncak, mutfak eşyaları, kaplamalar, boru ve tüp, kablolarda yalıtkan tabakalar ve paketleme ve ambalaj filmi.
Polipropilen	Kokusuz ve şeffaf düşük yoğunluk, iyi ısıl direnç, üstün yüzey sertliği, kırılmazlık, üstün kimyasal direnç ve iyi elektriksel özellik.	Levha ve tabakalar, lif boru ve tüp, elektronik alet parçaları, oyuncak, mutfak eşyaları, tıbbi malzeme(steril edilebilir.) ve çeşitli aletler
Poli(vinil klorür)	Üstün fiziksel ve kimyasal özellik, işleme kolaylığı, nispeten düşük fiyat diğer polimerlerle iyi uyum ve üstün kimyasal direnç.	Boru ve tüp, yapıştırıcı, inşaat malzemesi, atık su deposu, su tesisat malzemesi ve yağmurluk
Polistiren	Uv ışınlarına direnç, iyi vurma ve gerilme direnci, düşük fiyat ve işleme kolaylığı, asit alkali ve tuzlara karşı üstün direnç	İzolasyon malzemesi, ince cidarlı kaplar, soğutma kuleleri, boru köpük, kauçuk, çeşitli aletler, otomobil parçaları ve paneller.
Selülozik	Dış ortamda dayanıklılık, yüzey parlaklığı, yüksek vurma direnci, düşük ısıl iletkenlik ve yüksek dielektrik özelliği	Tekstil ve kağıt endüstrisi, manyetik bant, paketleme ve ambalaj malzemesi, kalınlaştırıcı, boru ve tüp
Akrilik	UV ışınlarına direnç, kristal parlaklığı, orta derecede kimyasal direnç, iyi vurma ve gerilme direnci asit ve alkali tuzlara karşı üstün direnç	Lens, elastromer, dekoratif yapısal paneller, aydınlatma sistemleri, pencere ve gölgelik, tabela reklam panosu ve yapıştırıcı

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Organik kimyanın ana bilim dallarından biri olan epoksit bileşikleri ve bunlardan elde edilen ürünler çok büyük öneme sahiptir. Epoksit bileşikler polimer ve ilaç sanayisinde, biyolojik-fizyolojik aktif maddelerin eldesinde vb. çok geniş alanlarda kullanılmaktadır. Elde edilen çok sayıda ürünler arasında epoksit reçine ve polimerler ağırlıklı olarak sanayinin çeşitli alanlarında kullanılmaktadır. Literatür bilgilerine göre dünyanın birçok gelişmiş ülkelerinde epoksit reçineleri tonlarca üretilmektedir. Bu bileşikler yüzey aktif bileşiklerin sentezinde, boya sanayisinde, yapışkan ürünlerin eldesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Kurbanlı 2001).

Epoksi reçinelerin otomotivde kullanım yeri öncelikle otomobillerin etek kısımlarıdır. Diğer kullanım yerleri ise kapı aynaları, arka ışıklardır. Tavan kısmındaki parçaların yapıştırılması ve bunun dışında güçlendirici olarak kullanımı ise yeni kullanım yerleri arasındadır (Irving 1994).

Yapılan araştırmaların sonucundan da belli olduğu gibi modifikatör kullanılarak elde edilen polimerlerin fiziki-mekanik özellikleri modifiye edilmemiş polimerlerden üstündür. Ayrıca şunu da belirtmek gerekir ki, epoksit reçinesinin sertleşmesinde eğer polietilen poliamin (PEPA) yerine maleik anhidrit (MA) kullanılırsa elde edilen ürünün fiziki-mekanik özellikleri daha da üstün olmaktadır (Uysal 1996).

Epoksit reçinelerin sertleştirilmesi için bitkisel yağ esterleri ve polietilen poliamin karışımlarıda kullanılmaktadır. Bu şekilde sertleştirilmiş polimerlerin zehirleme özellikleri kaybolur ve aynı zamanda dayanıklı bir hale dönüşmektedir. Fakat bu şekildeki polimerler asit ve bazlara karşı dayanıksızdır (Lostey ve Tronstiyanskaya 1971).

Silikonun epoksi reçineler üzerine etkileri son yıllarda yapılan çalışmalardan birinde silikon graft tokluk değerindeki değişimleri incelemiştir. RTV (oda sıcaklığında vulkanize olan) silikon elastomerinde Bis-fenol-A bazlı epoksi reçine

içinde dağılabilmesi için yapıya uyuşabilirlik sağlayan silikon metil metakrilat graft kopolimeri eklenmiştir. Silikon fazın etrafındaki yüzey gerilim termal olarak graft kopolimerinden meydana gelen ara fazın oluşmasıyla azalmıştır. Silikon fazı oluşturan taneciklerin çaplarının azalması yüzey gerilimindeki azalma ile birlikte gerçekleşmiştir. Modifiye edilmiş reçinenin kırılma tokluğunun silikon fazın çapı azaldıkça arttığı belirlenmiştir.

Epoksi reçinenin mükemmel özellikleri, her şeyden önce yapılarına dayanır.Yüksek kararlılıklarını, birinci derecede lineer yapı gösteren ve yalnız karbon bağlarından oluşan zincire ve çok dayanıklı eter köprülerinin bağlanmasına borçludur. Bir epoksi molekülü, fonksiyonel gruplar olarak, iki uç noktada epoksi grubu ve molekül içinde de hidroksil gruplarını içerir. Sertleştiricideki aktif gruplar ile epoksi reçine bünyesindeki bu fonksiyonel grupların çapraz bağlanması sonucunda geniş dokulu ve çok dayanıklı bir ağ yapısı oluşur (Tüzün 2005).

Son zamanlarda (Uysal 1996) tarafından yapılan bir çalışmada oksimlerle modifiye edilmiş ve sertleştirilmiş epoksit reçinelerin, kimyasal maddelere karşı dayanıklılığını ve metal yüzeylere karşı adhezyon özelliğini incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada epoksit reçinesine ilave edilen oksimlerin polimerin su,seyreltik HCl, NaOH ve NaCl çözeltilerine karşı dayanımını artırdığını ve herhangi bir çözünme olmadığını, derişik çözeltilerde ise azda olsa bozunmaların olduğunu tespit etmişlerdir. Kullanılan oksimlerin ve sertleştiricilerin ise epoksit reçineye metal yüzeylere karşı çok iyi bir adhezyon özelliği kazandırdıklarını belirlemişlerdir.

Sanayide çok miktarda üretilen diğer polimerler arasında (örneğin polietilen, polipropilen, polistiren, kopolimerler vb.) epoksit reçineleri ayrıca öneme sahiptir. Çünkü bu reçinelerin eldesi için gerekli hammaddeler (fenoller, epiklorhidrin. aseton vb.) sanayi ürünleri olup çok ucuz maliyete sahiptirler. Diğer yandan üretim teknolojiside çok kolay ve az masraf gerektirmektedir. Diğer yandan sanayide üretilen bu reçinelerin bazı fiziko-mekanik özellikleri sanayinin artan taleplerini karşılamadığından onlara çeşitli katkı maddeleri (modifikatör) ilave edilerek istenilen özellikte ürünler elde edilebilir (Kurbanlı 1988).

Örneğin katkı maddesi olarak metal oksitleri, doymamış yağlar, asitler, aminler, aktif fonksiyonel gruplar bulunduran bileşikler vb. maddeler gösterilebilir. Genellikle bu kadar öneme sahip ürünlerin Türkiye de üretim teknolojisinin istenilen seviyede olmamasından dolayı bazı ürünler dışarıdan ithal edilmektedir.

Daha önceki yapılan bazı çalışmalarda oksimlerin polimer maddelerine katkı maddesi olarak kullanılmasıyla iyi sonuçlar elde edilmiştir. Amerikan kimyacıları bazı oksimleri örneğin benzaldoksim, metil etil ketoksim , n-bütiraldoksim vb. bileşikleri epoksit reçinesine katkı maddesi olarak ilave edip poliaminlerle sertleştirmişlerdir. Sonuç olarakta bu prosesle elde edilen polimerlerin pek çok özelliğinin iyileştiğini gözlemişlerdir (Karlos ve Davıd 1972, Kuntschik 1987, Uysal 1996).

Epiklorhidrin ile Bis-fenol-A'nın sulu kostik çözeltisinde reaksiyonu sonucu oluşan epoksi reçineler uçak ve uzay teknolojisi, otomobil, inşaat sektörü, elektronik, gemi-inşaat, kutu içi ve toz boyalar gibi pek çok alanda kullanılmaktadır (Cagle 1972).

Epoksi reçinelerde kullanılan sertleştiriciler genellikle kompleks aminler, poliamidler, poliamidoaminler, asit anhidritler ile karboksilik anhidrit ve izosiyanatlar gibi diğer iki fonksiyonlu reaktantlardır. Üre, melamin ve fenolik reçinelerde kullanılabilir (Winding ve ark.1961).

Tek komponentli olan epoksi reçine sisteminde kürlenme yüksek sıcaklıklarda başlar. Katalizör kullanıldığında da kürlenmenin daha düşük sıcaklıklarda başlamasını sağlar. Bilindiği gibi katalizörlü kompozisyonda kürlenme sıcaklığı katalizörsüz kompozisyona göre daha düşüktür. Düşük sıcaklıkta da yapışma özelliklerinin daha zayıf olduğu görülmektedir. Çünkü kullanılan sertleştirici ısı alarak sertleşen bir yapıya sahiptir. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda epoksi reçinenein fonksiyonel grupları ile sertleştiricinin amin grupları arasındaki çapraz bağlanma yoğunluğu artmaktadır, ve dolayısıyla bu durumda yapışmayı olumlu biçimde etkilemektedir (Bhuniya ve ark. 2002).

Epoksit reçinelerin otomotiv sanayindeki metallerin yapışması için yapılan bir araştırmada katalizörlü ve katalizörsüz deneyler yapılmış ve araştırmalar sonucunda katalizörsüz komposizyonla elde edilen kesilme ve soyulma direnci değerinin hem yağlı hem de yağsız plakalarda katalizörlü kompozisyonlara göre daha yüksek olduğu ve katalizör kullanmanın yapışmayı olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir (Tüzün 2005).

Farklı bir çalışmada yağlı plakalardaki yapışma özelliğinin yağsız plakalara göre daha düşük olduğu, metal yüzeyinde bulunan yağların yapışmayı olumsuz etkilediği ve metal plaka yüzeylerinin temizliğinin önemli olduğu sonucuna varılmıştır (Irving 1994).

Epoksi reçinelerinin uçlarında bulunan epoksi (etilen oksit) grubu amino reçinelerinin gruplarıyla değişik bağlar oluşturur. Ayrıca arada bulunan hidroksiller de tepkimeye girer. Bazı bağlar kurulurken yeni bağlar yapabilecek yeni gruplar oluşturur. Bu şekilde sertleşmiş reçinenin olağanüstü yapışma, kimyasallara karşı direnme, renk tutma, parlaklık ve çok iyi esneme özelliği vardır. Mekanik dayancın, sertliğin ve parlaklığın en üst düzeyde olabilmesi için üre reçineleri yerine melamin reçineleri kullanılmalıdır.Bu reçineler metallerin süsleme amaçlı boyanmasında ve otomobil boyası yapımında kullanılır (Doğancı 2006).

4. MATERYAL ve METOD

4.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Aletler

Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan doymamış glisit esterleri laboratuarda sentezlendi, epoksit reçinesi, diğer madde ve çözücüler Merk ve Fluka'dan temin edildi.

Aletler

Fiziko-Mekanik Özelliklerin Tayini
(Azerbaycan Bilimler Akademisi Polimer Kimyası Enstitüsü –Bakü)

5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1. Katkı Maddelerinin Sentezi:

5.1.1. Glisidil metakrilatın (2, 3 epoksipropil metakrilat) sentezi (I):

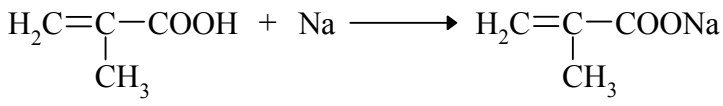
14,2 g saf metakrilik asit üzerine 2,3 g Na metali ilave edilerek 50 ml dietileter ortamında oda sıcaklığında 1,5 saat karıştırılarak metakrilik asitin Na tuzu elde edildi. Sonra dietileter buharlaştırılarak uzaklaştırıldı. Geri kalan tuz üzerine 100 ml DMF, 10 ml trimetilamin katalizörü ve 10 ml epiklorhidrin ilave edilerek karışım 100 ^{o}C'de 4 saat karıştırıldı. Daha sonra elde edilen madde oluşan tuzdan ayrılarak 100 ml dietileterle ekstrakte edildi. Çözücüler ise evaparatörle uzaklaştırıldı.

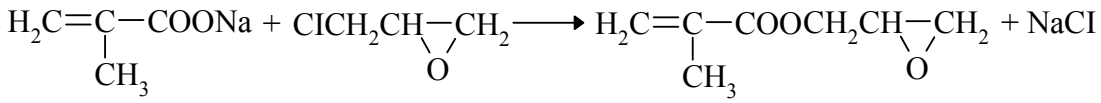
Elde edilen ürün 1,5 g hidrokinon varlığında vakum distilasyonuna tabi tutularak saflaştırıldı. Sentezlenen glisit metakrilat içerisinde azda olsa aktif klor iyonu (%2) kalmaktadır. Ortamda kalan kloru uzaklaştırmak için ürün toluende çözülerek trietilamin katalizörü ortamında 75 ^{o}C'de 5 saat kaynatıldı. Bu işlemlerden sonra ürünün saflaşması için vakum distilasyonu yapıldı. Bu şekilde % 90 verimle katı halde ürün elde edildi.

Elde edilen ürünün fiziksel özellikleri ise aşağıdaki gibidir.

Deney sonucu	K.N. 62 ^{o}C/3 mm Hg,	n_D^{20}: 1,4505,	d_4^{20}:1,042
Literatür verileri;	K.N. 189 ^{o}C/760 mm Hg,	n_D^{20}: 1,4495,	d_4^{20}:1,099

(Aldrich 1990-1991).





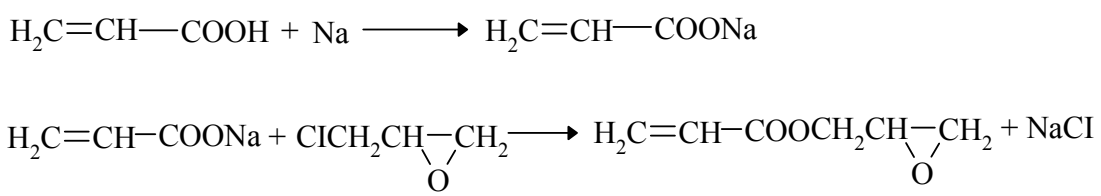
5.1.2. Glisidil akrilatın (2, 3 epoksipropil akrilat) sentezi (II) :

20 g saf akrilik asit üzerine 3,5 g Na metali ilave edilerek 75 ml dietileter ortamında oda sıcaklığında 1,5 saat karıştırılarak akrilik asitin Na tuzu elde edildi. Sonra dietileter buharlaştırılarak uzaklaştırıldı. Geri kalan tuz üzerine 100 ml DMF, 10 ml trimetilamin katalizörü ve 14 ml epiklorhidrin ilave edilerek karışım 100 ^{o}C'de 4 saat karıştırıldı.

Daha sonra elde edilen madde oluşan tuzdan ayrılarak 100 ml dietileterle ekstrakte edildi. Çözücüler ise evaparatörle uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün 2 g hidrokinon varlığında vakum distilasyonuna tabi tutularak saflaştırıldı. Sentezlenen glisit akrilat içerisinde azda olsa aktif klor iyonu (%2) kalmaktadır. Ortamda kalan kloru uzaklaştırmak için ürün toluende çözülerek trietilamin katalizörü ortamında 75 ^{o}C'de 5 saat kaynatıldı. Bu işlemlerden sonra ürünün saflaşması için vakum distilasyonu yapıldı. Bu şekilde % 72 verimle katı halde ürün elde edildi.
Elde edilen ürünün fiziksel özellikleri ise aşağıdaki gibidir.

Deney sonucu	K.N. 105^{o}C/12 mm Hg,	n_D^{20}: 1,4500,	d_4^{20}:1,092
Literatür verileri;	K.N. 115^{o}C/78 mm Hg,	n_D^{20}: 1,4490,	d_4^{20}:1,099

(Aldrich 1990-1991).



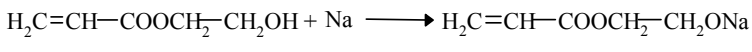
5.1.3. β-oksi etil glisidil akrilatın sentezi (III):

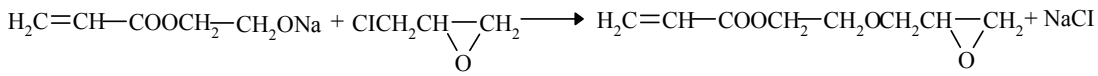
Usmanov'a (1971) göre sentezi yapılan β-oksi etil glisidil akrilattan 0,2(23 g) mol alınarak 50 ml susuz dietileter ile karıştırıldı. Karışım üzerine 2,3 g Na metali ilave edilerek oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Sonra oluşan akrilatın sodyum tuzuna 30^{o}C'de 2 ml trietilamin ve 9 ml epiklorhidrin damlatıldı. Reaksiyon aynı

sıcaklıkta 4 saat karıştırıldı. Karışım eterle ekstrakte edilerek saf ürün elde edildi. Elde edilen ürünün fiziksel özellikleri ise aşağıdaki gibidir (verim %70).

Deney sonucu K.N. 24°C/ 18 mm Hg, n_D^{20}: 1,4670, d_4^{20}:1,0582

Literatür verileri; K.N. 25-26°C/ 18 mm Hg, n_D^{20}: 1,4675, d_4^{20}:1,0580 (Usmanov ve ark. 1971).



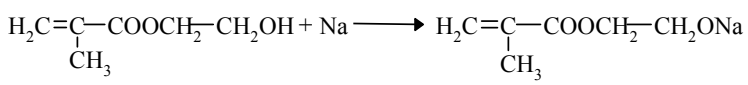


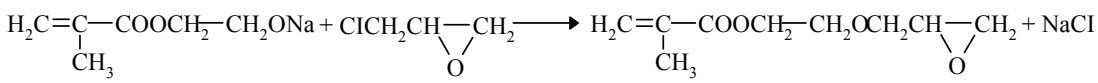
5.1.4. β-oksi etil glisidil metakrilatın sentezi (IV):

Usmanov'a (1971) göre sentezi yapılan β-oksi etil glisidil metakrilattan 0,25 (32 g) mol alınarak 75 ml susuz dietileter ile karıştırıldı. Karışım üzerine 3,5 g Na metali ilave edilerek oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Sonra oluşan metakrilatın sodyum tuzuna 30°C'de 3 ml trietilamin ve 13 ml epiklorhidrin damlatıldı. Reaksiyon aynı sıcaklıkta 4 saat karıştırıldı. Karışım eterle ekstrakte edilerek saf ürün elde edildi. Elde edilen ürünün fiziksel özellikleri ise aşağıdaki gibidir (verim %65).

Deney sonucu K.N. 30°C/ 15 mm Hg, n_D^{20}: 1,4720, d_4^{20}:1,1070

Literatür verileri K.N. 31-32°C/ 15 mm Hg, n_D^{20}: 1,4728, d_4^{20}:1,1084 (Usmanov ve ark. 1971).





Sentezi yapılan doymamış glisidil esterlerin hepsi renksiz ve kokulu maddelerdir. Bu maddeler aseton, eter, alkol vb. çözücülerde çözünürken suda çözünmezler.

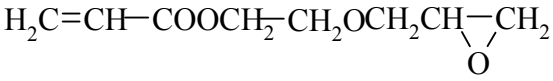
5.2. Doymamış Glisidil Esterlerin Epoksit Reçinelerinde Modifikatör (Katkı maddesi) Olarak Kullanılması

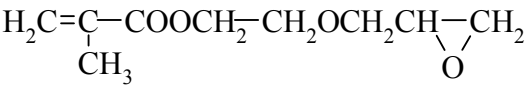
Epoksidian reçinesinin sanayinin değişik alanlarında geniş bir kullanım alanı vardır. Ancak bu reçinenin elastikliği, sıcaklığa dayanıklılığı ve elektrik özelliği iyi değildir. Bu olumsuzluklar ED–20 reçinesine değişik fonksiyonel gruplara sahip doymamış epoksit monomerleri ilave edilmesiyle giderilebilir. Bu bileşiklerin yapısında hem C=C çift bağı hem de epoksit grubu olduğundan dolayı reçinelerin birçok fiziko-mekanik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirebilir.

Bu amaçla önce Glisidil metakrilat (2,3- epoksipropil metakrilat)(I), Glisidil akrilat (2,3- epoksipropil akrilat)(II), β-oksi etil glisidil akrilat(III), β-oksi etil glisidil metakrilat(IV) doymamış bileşikleri sentezlenerek saflaştırıldı. Elde edilen bileşiklerin şekilleri aşağıda fizikokimyasal özellikleri ise Tablo 6.1'de verilmiştir.


(I)

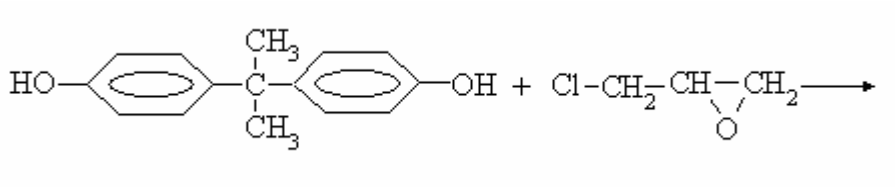

(II)


(III)

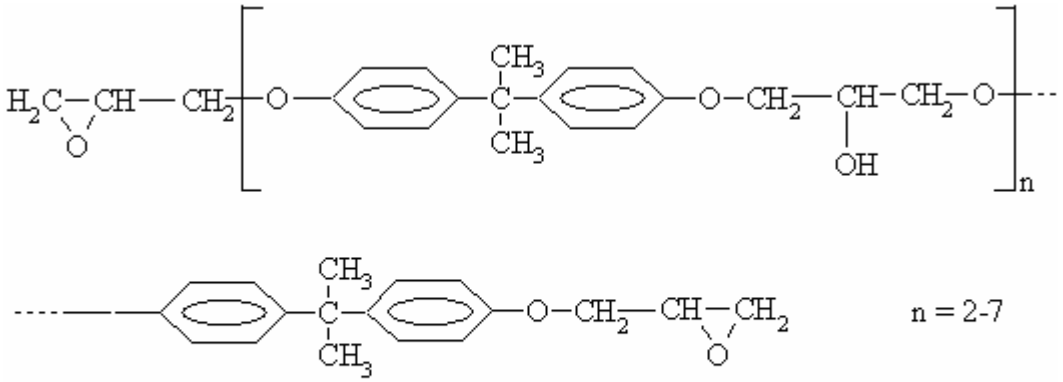

(IV)

Elde edilen bileşiklerin sentezinde trietilamin katalizörü kullanıldı. Sentezlenen bu bileşikler ester, aseton ve alkollerde çözünürken suda çözünmemektedirler.

Bu bileşiklerin sentezi yapıldıktan sonra bir sonraki aşamada bunların epoksit reçinelerine katkı maddesi olarak katılmasını inceledik. Epoksit reçinesi olarak Bis-fenol-A'dan sentezlenen ED–20 reçinesi kullanıldı. Bu reçinenin molekül yapısı ise aşağıdaki gibidir.



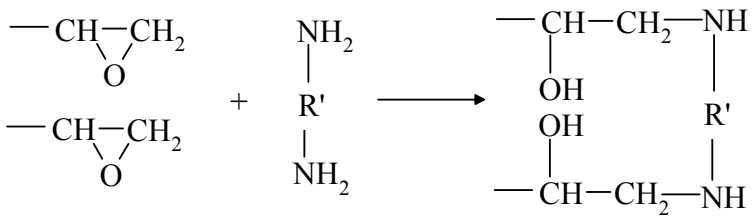
Bis-fenol A Epiklorhidrin



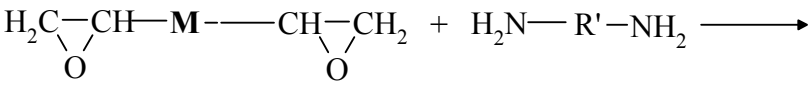
Bis-fenol-A'dan sentezlenen ED -20

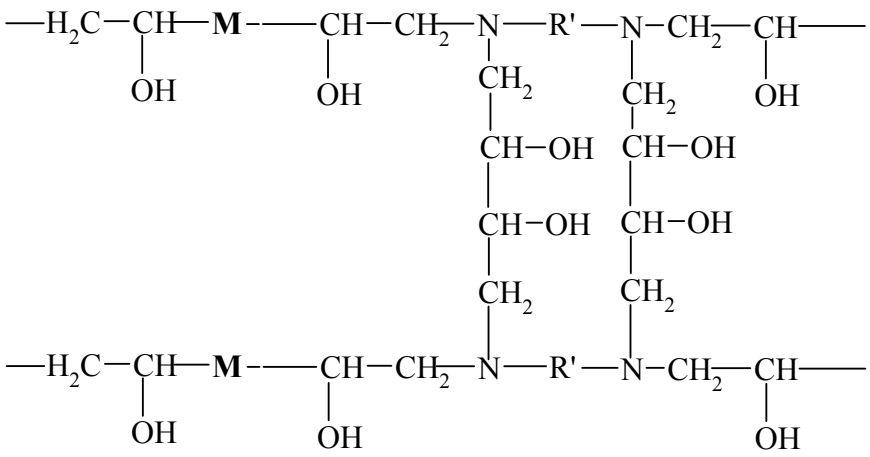
Modifikatör ilave edildikten sonra reçinelerin sertleştirilmesi için polietilenpoliamin(PEPA) ve maleik anhidrit sertleştiricileri kullanıldı.

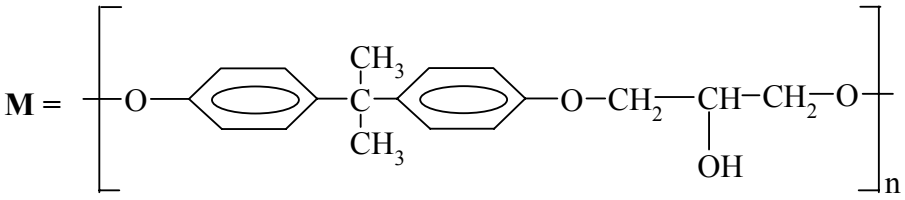
Polietilen poliamin NH_2-R-NH_2



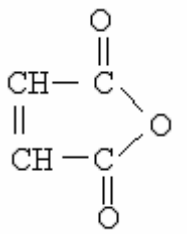
Çoğu kez epoksi zincirinin iki ucunda da epoksi grubu (diepoksi) bulunduğundan bunun bir diaminle birleşmesinden karşıt bağlı bir yapı ortaya çıkar.



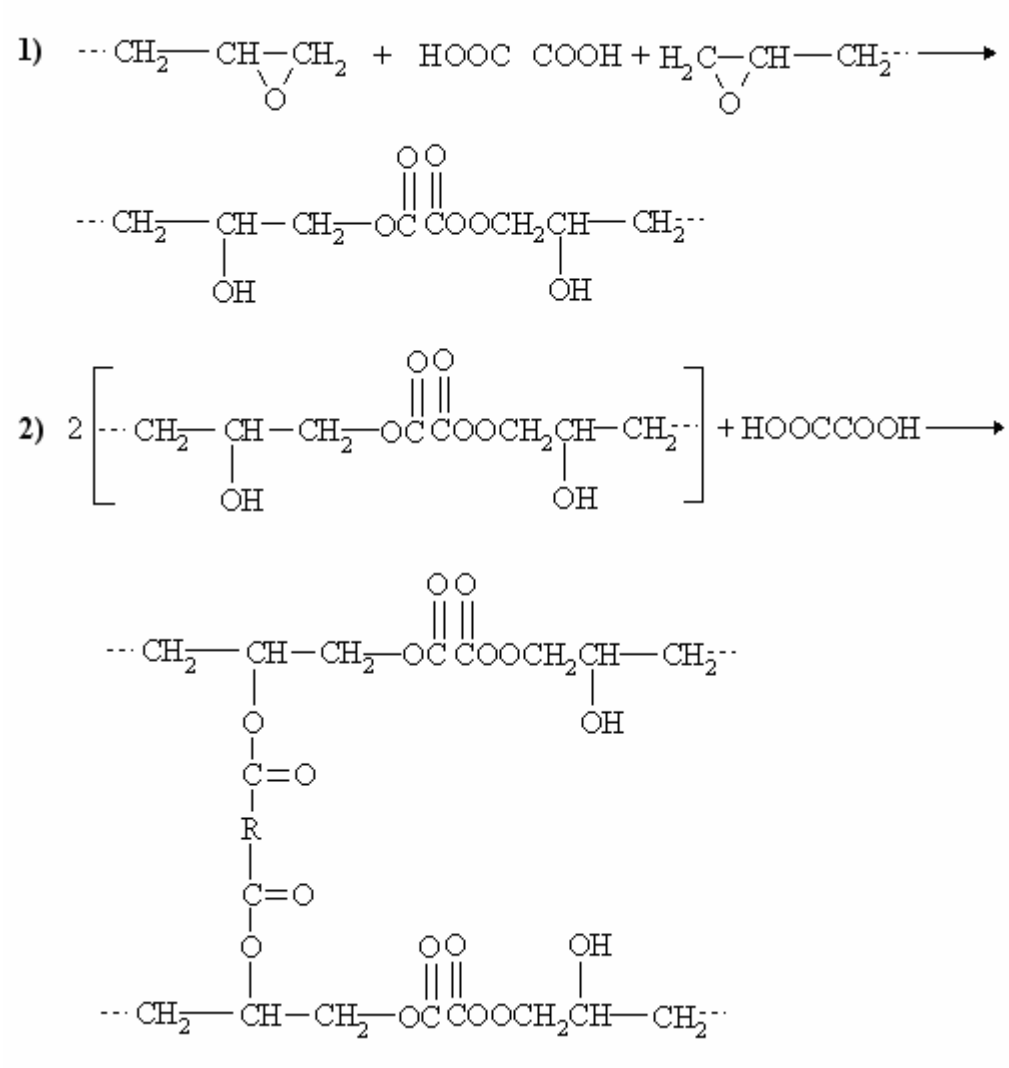




Epoksit polimerlerini dikarbonik asitlerle veya onların anhidritleriylede sertleştirmek mümkündür. Dikarbonik asitler veya anhidritleri ile epoksit polimerleri iki kademede sertleştirilebilir.



Maleik anhidrit



Deneyler birbirine benzer metotlarla yapıldı. Deneylerde ED–20 reçinesi, modifikatör olarak ise sentezlenen I–IV bileşikleri, sertleştirici olarak da PEPA ve maleik anhidrit kullanıldı. Modifikatör ilave etmeden yapılan deneylerde ise sadece ED–20 reçine ve sertleştiriciler kullanıldı.

Modifikatörsüz deneylerde, porselen krozeye 100g ED–20 ve %10 PEPA (veya maleik anhidrit) ilave edilerek karışım 40–45 ^{o}C'ye ısıtıldı. Karışım bu halde 15–20 dakika bekledikten sonra 8x3 mm, 5x50 mm ve 10x15 mm boyutlarındaki kalıplara dökülerek oda sıcaklığında 10 saat kurutuldu. Daha sonra karışım tam sertleşmesi için 75–80 ^{o}C'ye ısıtıldı ve 5 saat bu sıcaklıkta kurutuldu. Elde edilen numuneler fiziko-mekanik analizlere tabi tutuldu. Elde edilen sonuçlar ise Tablo 6.2'de verilmektedir.

PEPA, modifikatör ve reçinenin kullanıldığı deneylerde 100 g ED–20 reçinesi ve % 10, 20, 30 oranında I (veya II, III, IV) bileşiği karışımına sertleştirici olarak %15 PEPA ilave edilerek karışım 40–45 ^{o}C'ye ısıtıldı. Karışım bu halde 20 dakika bekledikten sonra kalıplara dökülerek oda sıcaklığında 10 saat süre bekletildi. Daha sonra karışımın tam sertleşmesi için 75–80 ^{o}C'ye ısıtıldı ve 5 saat sonra reaksiyon işlemine son verildi. Elde edilen 8x3 mm, 5x50 mm ve 10x15 mm boyutlarındaki kompozit numuneler fiziko-mekanik analizlere tabi tutuldu. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.2'de verilmektedir.

Maleik anhidrit, modifikatör ve reçinenin kullanıldığı deneylerde ise porselen krozeye 75-100g ED–20 ve %10, 20, 30 oranında modifikatör I (veya II, III, IV) bileşiği ilave edilerek karıştırıldı. Sonra karışım 80 ^{o}C'ye ısıtılarak üzerine %15 toz haldeki maleik anhidrit ilave edildi ve karışım 20 dakika karıştırıldıktan sonra kalıplara döküldü ve 80 C'de 2 saat, 100 ^{o}C'de 2 saat, 120 ^{o}C'de 4 saat, 150 ^{o}C'de 8 saat ve 180 ^{o}C'de 2 saat beklendi. Daha sonra elde edilen kompozit bileşiklerin fiziko-mekanik özellikleri tayin edildi. Analiz sonuçları ise Tablo 6.2'de verilmiştir.

6. SONUÇ ve TARTIŞMA

Çalışmada kullanılan Glisidil metakrilat (2,3- epoksipropil metakrilat)(I), Glisidil akrilat (2,3- epoksipropil akrilat)(II), β-oksi etil glisidil akrilat(III), β-oksi etil glisit metakrilat(IV) doymamış bileşikleri sentezlenerek saflaştırıldı. Sentezlenen bileşiklerin fizikokimyasal özellikleri ise Tablo 6.1'de verilmiştir (I-II bileşiği Aldrich 1990-1991, III-IV bileşiği Usmanov ve ark. 1971).

Tablo 6.1. Sentezlenen Doymamış Glisidil akrilatların fiziko-kimyasal özellikleri

Bileşikler	Verim	K.N. ^{o}C	d_4^{20}	n_D^{20}	Literatür Verileri
I	90	62 ^{o}C/ 3 mm Hg	1,042	1,4505	189^{o}C/760 mm Hg, 1,449
II	72	105 ^{o}C/12 mm Hg	1,092	1,4500	115 ^{o}C/ 78 mm Hg, 1,099
III	70	24 ^{o}C/18 mm Hg	1,0582	1,4670	26 ^{o}C/ 18 mm Hg, 1,0582
IV	65	30 ^{o}C/15 mm Hg	1,1070	1,4720	32 ^{o}C/ 15 mm Hg, 1,1084

Sentezlenen bileşiklerin epoksi reçinelere katkı maddesi olarak katılmasıyla elde edilen kompozit bileşiklerin fiziko-mekanik özellikleri tayin edildi. Analiz sonuçları ise Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.2. Doymamış glisidil esterleri ile modifiye edilmiş ED–20 reçinesinin fiziko-mekanik özellikleri

ED–20, Modifikatör Sertleştiricinin oranı(%)	Gerilmede Kırılmaya Karşı Dayanıklılığı Kg/cm^2)			Nisbi uzama%	Darbeye karşı dayanıklılık kgc/cm^2 kgc/cm^2	Elektrik direncine karşı dayanıklılık KV/mm	Isıya karşı dayanıklılık Vikaya göre ^oC
	Uzamada	Eğilmede	Sıkılmada				
İlavesiz	30/48	105/110	130/135	1,8/1,5	9/11	20/21	110/190
I nolu Bileşik							
100:10:15	39/46	124/131	139/149	2,0/2,1	10/11	21/20	128/160
100:20:15	57/61	152/161	179/189	3,2/3,7	12/14	24/23	156/205
100:30:15	50/57	143/157	171/178	3,9/2,9	11/13	22/20	134/175
II nolu Bileşik							
100:10:15	46/55	199/158	158/180	3,1/2,9	14/15	26/28	146/188
100:20:15	68/74	170/184	195/201	4,3/5,2	18/20	34/36	205/298
100:30:15	57/63	161/170	182/198	5,4/4,0	16/18	31/32	165/205
III nolu Bileşik							
100:10:15	42/52	102/135	122/176	1,8/1,9	8/12	18/20	134/165
100:20:15	54/60	138/179	162/194	2,6/3,2	9/13	20/28	143/172
100:30:15	51/61	129/146	154/182	2,9/3,4	11/12	23/22	132/154
IV nolu Bileşik							
100:10:15	49/58	132/175	143/168	2,4/4,1	12/37	24/30	138/158
100:20:15	62/74	160/192	165/205	2,9/3,8	16/24	32/38	192/220
100:30:15	53/65	144/165	156/190	3,8/4,7	14/21	30/32	152/179

Not: Tablodaki oranlar PEPA/ Maleik anhidrit şeklindedir.

Epoksit reçine ve polimerlerin sanayideki üretimi her geçen yıl artmaya devam etmektedir. Gelişmiş ülkelerde tonlarca üretilmekte olan epoksit reçinelerin kullanım alanları oldukça geniştir. Bu reçineler boya sanayisinde, elektrik malzemelerin üretiminde, değişik özel ve kaliteli yapıştırıcıların üretiminde, polimer ve yüzey kaplama vb. alanlarda kullanılmaktadır. Diğer yandan bu reçinelerden otomobil sanayisinde de bazı özel parçaların üretiminde kullanılmaktadır. Üretilen bu parçalar korozyona karşı, asidik ve bazik ortamlara karşı dayanıklılıkları nedeniyle diğer polimerlere göre farklı özelliklere sahiptir. Günümüzde sanayinin yaklaşık olarak her alanında epoksit reçineleri kendisine bir kullanım alanı bulmuştur.

Ancak bu maddenin bazı olumsuz tarafları da bulunmaktadır. Örneğin bu reçineden üretilen birçok sanayi ürünlerinin ısıya, darbeye, soğuk şartlara dayanımı yeterli değildir. Bu olumsuz özelliklere sahip olan maddelerin kullanılması bazı problemleri de beraberinde getirdi. Bu olumsuzlukları bertaraf etmek için bilim adamları reçinelerin fiziko-mekanik özelliklerini önemli derecede iyileştirmek amacıyla reçinelere değişik katkı maddeleri ilave ettiler ve akabinde de başarılı sonuçlar da elde ettiler.

Katkı maddesi olarak çeşitli organik (aminler, asitler, anhidritler, amidler vb) ve anorganik (ağaç talaşı, kum, tuz vb) maddeler kullandılar. Bu katkı maddeleri arasında fonksiyonel grupları olan organik bileşikler (C=C, C=O, ester grupları, epoksit halkası, metal organik bileşikler, kükürt, fosfor bileşikleri) geniş yer almaktadır.

Yukarıda sözü edilen problemlerin çözümüne yardımcı olması amacıyla yaptığımız bu tez çalışmasında literatürde az bilinen polifonksiyonel monomerleri modifikatör olarak reçinelere ilave edilmesi hedeflendi. Sentezlenen bu bileşiklerin yapısında C=C bağı ve epoksit grubu olduğundan, ED–20 ile kondensasyon reaksiyonu sonucu elde edilen kompozit polimer sertleştirildikten sonra yapılan analizler neticesinde birçok özelliklerinin iyileştiği tespit edildi.

Analiz sonuçlarına göre, üretilen maddenin sertleştirme işlemi ne kadar uzun sürede ve düşük sıcaklıklarda yapılırsa, elde edilen ürünün fiziko-mekanik özellikleri o derecede iyi olmaktadır. Bunun nedeni ise reaksiyonun tamamen gerçekleşmesi ve çapraz bağlanmanın tam olmasıdır.

Diğer yandan setleştirici olarak hem PEPA hem de maleik anhidrit kullanıldı. Yapılan incelemeler sonucunda elde edilen fiziko-mekanik özelliklerin birbirinden farklı olduğu tespit edildi. Genellikle maleik anhidritle sertleşme işleminden elde edilen kompozitlerin fiziko-mekanik özelliklerinde daha iyi sonuçlar gözlendi.

Modifikatörlerin oranları deneylerde %10, 20, 30 olarak değiştirildi. En iyi sonuç ise %20 oranında olduğu tespit edildi.

Modifikatör olarak kullanılan (III–IV) bileşiklerinden elde edilen reçinelerin fiziko-mekanik özellikleri, (I–II) bileşiklerinden elde edilen reçinelere göre daha düşük fiziko-mekanik değerlere sahip olduğu tespit edildi.

Dolayısıyla yapılan araştırmalar sonucunda elde edilen epoksit reçinelerin fiziko-mekanik özellikleri önemli ölçüde iyileştirildi. Bu sonuçlara göre doymamış glisit akrilatların epoksit reçinelerine ilave edilmesi çok amaçlı olup sonraki araştırmalar için de temel oluşturmaktadır.

7. KAYNAKLAR

Aldrich, 1990-1991. Catalog Handbook of Fine Chemicals.

Bhuniya, S., Maiti, S. 2002. Heterocylclic-Based Epoxy Terminated Structural Adhesive. II. Curing, Adhesive Strength and Thermal Stability, J. of Appl. Polym. Sci., Vol.86, 3520-3526.

Cagle, C.V. 1972. Handbook of Adhesive Bonding, McGraw-Hill, New York.

Doğancı, H. 2006. Epoksit Reçinesinin Çeşitli Glisit Eter ve Esterlerle Modifikasyonu ve Elde Edilen Kompozit Materyallerinin Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Durak, S. 2004. Modifiye Olmuş Polimerlerin Kaplama Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Hamerton, I. 2006. Epoxy Resins, Encyclopedia of Chemical Processing by Taylor-Frances.

Irving, B. 1994. Applications widen for structural adhesives in metal-to-metal bonding, Welding Journal, Vol.73, 51-56.

Karlos, D.D., David, A. 1972. Oximes as Accelators for The Amino Curing of Epox Resins, USA Patent, N. 3703497.

Kuntschik, L.F., 1987. Katalitik Proses, USA Patent, N. 3965177.

Kurbanlı, S. ve ark., 1988. Doymamış Epoksi Ketonların Epoksit Reçinelere Modifikatör Olarak Kullanılması, Plass.Mass., Sayfa 47, Moskova.

Kurbanlı,S., Şen,N., Ertul,Ş. 2001. Epoksit Bileşikleri ve Teknolojisi, ISBN: 975-6652-01-2, Konya.

Lostey, İ.P., Tronstiyanskaya, E.B. 1971. Sentetik Polimerler Kimyası, Moskova, USSR.

Tüzün, F.N. 2005. Otomotiv Sanayinde Metalin Metale Yapışmasında Uygun Kriterleri Sağlayan Epoksi reçinelerin Geliştirilmesi, tuzun@gazi.edu.tr.

Usmanov, T.I., Gafurov, T.G. 1971.Vısokomol soedinenie, No:4, Syf 266, USSR.

Uysal, G. 1996. Bazı Doymamış Alifatik ve Aromatik Aldoksimlerin Sentezi ve Onların Epoksit Reçinelerine Modifikatör (Katkı Maddesi) Olarak Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Winding, C.C., Hiatt, G.D. 1961. Polymeric Materials, McGraw-Hill Book Company, New York.