T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI YAPIDA EPOKSİ ESASLI MALZEMELERİN HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU

Orçun YÜKSEL

DANIŞMAN
Doç. Dr. Serkan EMİK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma, 4.11.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç. Dr. Serkan EMİK (Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Osman İSMAİL
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya Metalurji Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 56922 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim süresince, bilgi birikimi ve tecrübesi ile büyük destek olan, fikirleriyle yol gösteren tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Serkan EMİK' e değerli katkılarından ve sabrından dolayı en içten ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda ve tezimin hazırlanmasında bilgilerini ve yardımını esirgemeyen Nesrin OĞUZ' a ve tüm Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Bana güvenen ve desteğiyle her zaman yanımda olan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kasım 2019 Orçun YÜKSEL

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
TABLO LİSTESİ ..... **ix**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **x**
ÖZET ..... **xi**
SUMMARY ..... **xiii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **2**
2.1. EPOKSİ REÇİNELER 2
2.1.1. Genel Bilgi 2
2.1.2. Epoksi Reçinelerin Özellikleri 3
2.1.3. Epoksi Reçine Çeşitleri 5
2.1.3.1. Bisfenol A Tipinde Epoksi Reçineler *5*
2.1.3.2. Bisfenol F Tipinde Epoksi Reçineler *5*
2.1.3.3. Novalak Epoksi Reçineler *6*
2.1.3.4. Alifatik Epoksi Reçineler *6*
2.1.4. Epoksi Reçinelerin Üretim Yöntemleri 7
2.1.4.1. Taffy Prosesi *7*
2.1.4.2. Fusion Prosesi *8*
2.1.5. Epoksi Reçinelerin Kürlenmesi 8
2.1.5.1. Epoksi Reçinelerin Aminler ile Kürlenmesi *9*
2.1.5.2. Epoksi Reçinelerin Anhidritler ile Kürlenmesi *11*
2.1.5.3. Epoksi Reçinelerin Katalitik Kürleme Ajanları ile Kürlenmesi *12*
2.2. İZOSİYANATLAR 12
2.2.1. İzosiyanatların Alkoller ile Reaksiyonu 13
2.2.2. İzosiyanatların Su ile Reaksiyonu 14
2.2.3. İzosiyanatların Epoksi ile Reaksiyonu 14
2.3. LİTERATÜR ÖZETLERİ 14
3. MALZEME VE YÖNTEM **18**

3.1. KİMYASAL MALZEMELER 18
3.2. DENEYLERDE KULLANILAN CİHAZLAR 19
3.2.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) 19
3.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 19
3.2.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) 19
3.2.4. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) 19
3.2.5. Vakum Etüvü 19
3.2.6. Rotary Evaporatör 19
3.2.7. Hassas Terazi 19
3.3. DENEYSEL YÖNTEMLER 20
3.3.1. Üretan İçeren Epoksi Reçinelerin Sentezi 20
3.3.2. Epoksi Eşdeğer Ağırlığı Tayini 21
3.3.3. Epoksi Reçine Karşımlarının Epoksi Eşdeğer Ağırlığı Tayini 22
3.3.4. Epoksi Reçinlerde Kürleyici Madde Miktarı Tayini 22
3.3.5. Üretan İçeren Epoksi Esaslı Malzemelerin Hazırlanması ve Kürlenmesi 23
4. BULGULAR 25
4.1. FT-IR ANALİZLERİ 25
4.2. DSC ANALİZLERİ 27
4.3. TGA ANALİZLERİ 29
4.4. DMA ANALİZLERİ 32
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 35
KAYNAKLAR 38
ÖZGEÇMİŞ 41

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: DGEBA tipinde reçineye ait kimyasal yapı. 2

Şekil 2.2: Bisfenol A ile epiklorhidrinin reaksiyonu [10]. 3

Şekil 2.3: Epoksi reçinelerinin fonksiyonel grubu. 4

Şekil 2.4: Bisfenol A tipinde reçineye ait kimyasal yapı [15]. 5

Şekil 2.5: Bisfenol F tipinde reçineye ait kimyasal yapı [15]. 6

Şekil 2.6: Novalak tipinde epoksi reçineye ait kimyasal yapı [15]. 6

Şekil 2.7: Alifatik esaslı epoksi reçineye ait kimyasal yapı [15]. 7

Şekil 2.8: Epoksi reçinenin tekrarlanan birim yapısı [16] 7

Şekil 2.9: Fusion prosesiyle BFA ve DGEBA' nın reaksiyonu [16]. 8

Şekil 2.10: Anyonik mekanizma [19]. 9

Şekil 2.11: Katyonik mekanizma [19]. 9

Şekil 2.12: Primer aminlerin halka açılma reaksiyonları [19]. 10

Şekil 2.13: Anhidritlerin halka açma reaksiyonları [19]. 11

Şekil 2.14: İmidozollerle epoksi reçinenin kürlenme reaksiyonları [19]. 12

Şekil 2.15: En yaygın kullanılan izosiyanat monomerleri [20]. 13

Şekil 2.16: İzosiyanat ile alkol reaksiyonu [20]. 13

Şekil 2.17: İzosiyanat ile su reaksiyonu [20]. 14

Şekil 2.18: İzosiyanat ile epoksi reaksiyonu [20]. 14

Şekil 3.1: Ara ürüne ait kimyasal yapı. 20

Şekil 3.2: 100 TDI' a ait kimyasal yapı. 21

Şekil 4.1: Ara ürün sentezinin takibine ait FT-IR spektrumları. 25

Şekil 4.2: TEP ve 100 TDI'a ait FT-IR spekturumları. 26

Şekil 4.3: Farklı bileşimlerdeki kürlenmiş reçinelere ait FT-IR spekturumu. 26

Şekil 4.4: Farklı bileşimlerdeki reçinelerin post kür Sonrası FTIR spektrumları. 27

Şekil 4.5: Farklı bileşimdeki malzemelerin DSC eğrileri. 28

Şekil 4.6: Farklı bileşimlerdeki malzemelere ait post kür sonrası DSC eğrileri. 29

Şekil 4.7: Farklı bileşimlerde hazırlanan malzemelerin TGA eğrileri. 30

Şekil 4.8: Farklı bileşimlerdeki malzemelerin post kür sonrası TGA eğrileri. 31

Şekil 4.9: Farklı bileşimlerde hazırlanmış malzemelerin post kür sonrası depolama modülü (DMA) eğrileri. 32

Şekil 4.10: Farklı bileşimlerde hazırlanmış malzemelerin post kür sonrası kayıp modül DMA eğrileri. 33

Şekil 4.11: Post kür sonrası Tan Δ eğrileri. 34

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Epoksi reçinelerinin n değerlerine göre özellikleri 5

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal maddeler.....18

Tablo 3.2: Hazırlanan reçinelerin miktarları ve epoksi eşdeğer ağırlıkları. 23

Tablo 3.3: Kullanılan reçineler ve sertleştirici miktarları.....23

Tablo 4.1: Farklı bileşimlerde hazırlanan ürünlerin Tg değerleri.....28

Tablo 4.2: Farklı bileşimlerdeki malzemelerin ısıl-oksidatif bozunma davranışları.....30

Tablo 4.3: Post kür uygulanmış malzemelerin ısıl-oksidatif bozulma davranışları. 31

Tablo 4.4: Farklı bileşimlerde hazırlanmış malzemelerin post kür sonrası depolama modülü değerleri.....32

Tablo 4.5: Farklı bileşimlerde hazırlanmış malzemelerin post kür sonrası kayıp modül değerleri.....33

Tablo 4.6: Farklı bileşimlerde hazırlanmış malzemelerin post kür sonrasna ait Tan Δ-Sıcaklık değerleri.....34

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
°C	**:** Santigrat Derece
T5	**:** % 5'lik Kütle Kaybı Sıcaklığı
g	**:** Gram
N	**:** Normalite
%	**:** Yüzde İşareti
Tg	**:** Camsı Geçiş Sıcaklığı
Δ	**:** Delta

Kısaltmalar	Açıklama
100TDI	**:** Üretan İçeren Epoksi Reçine
BFA	**:** Bisfenol A
BF3	**:** Boron Triflorür
cm	**:** Santimetre
DABCO	**:** Diazo Bisiklo Oktan
DGEBA	**:** Bisfenol A Diglisidil Eter
EEW	**:** Epoksi Eşdeğer Ağırlığı
mg	**:** Miligram
ml	**:** Mililitre
MPa	**:** Megapaskal
NaOH	**:** Sodyum Hidroksit
TDI	**:** Toluendiizosiyanat
TEP	**:** Ticari Epoksi Reçine
TETA	**:** Trietilentetraamin
UV	**:** Ultraviyole

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI YAPIDA EPOKSİ ESASLI MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Orçun YÜKSEL

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Serkan EMİK

Bu çalışmada, epoksi esaslı malzemelerin termal ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, epoksi reçinelerin yapısı kimyasal modifikasyonla değiştirilmiş ve üretan içeren epoksi reçine sentezlenmiştir. Sentezlenen reçine ağırlıkça % 25, % 50, % 75 oranlarında ticari epoksi reçine ile harmanlanmış ve kürleme işlemiyle sertleştirilmiştir. Farklı bileşimlerde hazırlanan üretan içeren epoksi esaslı malzemelerin termal ve mekanik özellikleri, ticari epoksi reçineden hazırlanan malzeme ile karşılaştırılmıştır.

Hazırlanan malzemelerin yapı karakterizasyonu Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) analiziyle, termal davranışları Termogravimetrik Analiz (TGA) ile mekanik özellikleri Dinamik Mekanik Analiz (DMA) ile incelenmiştir. Malzemelerin camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizleriyle gerçekleştirilmiştir.

Malzemelerin TGA ve DMA analizleri, epoksi reçinelerin yapısında üretan bulunmasının mekanik ve termal özellikleri önemli ölçüde değiştirdiği görülmüştür. Üretan içeren malzemelerde, depolama ve kayıp modülü değerlerinin ticari epoksi reçineden hazırlanan malzemeye göre yaklaşık olarak 2,5 kat arttırdığı ve termal bozunma sıcaklıklarında yaklaşık olarak % 10’ luk bir düşüş gerçekleştiği gözlenmiştir.

Kasım 2019, 55. sayfa.

Anahtar kelimeler: Epoksi Reçine, Üretan

SUMMARY

M.Sc. THESIS

PREPARATİON AND CHARACTERİZATİON OF DİFFERENT TYPES EPOXY BASED MATERİALS

Orçun YÜKSEL

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Serkan EMİK

İn this study, it is aimed to improve thermal and mechanical properties of epoxy based materials. For this purpose, urethane containing epoxy resins were synthesized by chemical modification of the structure of epoxy resins. The synthesized resin was mixed with commercial epoxy resins at 25 %, 50 %, 75 % by weight and cured epoxy-based materials were prepared. The properties of urethane-based epoxy materials prepared at different weight ratios were compared with comerical epoxy material.

The structure characterization of the prepared materials was investigated by FT-IR analysis, thermal behavior by TGA analysis and mechanical properties by DMA analysis. Glassy transition temperatures (Tg) of the materials were determined by DSC analysis.

DMA and TGA analysis of materials showed that the presence of urethane in the structure of epoxy resins significantly changed the mechanical and thermal properties. It was observed that the storage and loss modulus values of urethane-containing epoxy materials increased approximately 2,5 times compared to commercial epoxy and thermal decomposition temperatures decrease of approximately 10 %.

November 2019, 55. pages.

Keywords: Epoxy Resin, Urethane

1. GİRİŞ

Epoksi reçineler termoset polimer sınıfında önemli bir yere ait olup sahip oldukları mekanik özellikler, yüksek yapışkanlık, iyi ısıl ve kimyasal direnç özelliklerinden dolayı genel amaçlı yapıştırıcılar, yüksek performanslı kaplamalar ve kapsülleyici malzemeler gibi çeşitli alanlarda uzun yıllardır kullanılmaktadır [1].

Epoksi reçineler diğer termoset reçinelerle karşılaştırıldığında özel kimyasal özelliklere sahiptir. Kürleme reaksiyonları sırasında yan ürünler veya uçucular oluşmaz. Kürlenmiş epoksi ürünlerinin büzülmesi düşüktür. Geniş bir sıcaklık aralığında kürlenebilirler ve çapraz bağlama derecesi kontrol edilebilir. Sertleşmiş epoksi reçinelerin mükemmel kimyasal ve ısıl direnç göstermesi ve ayrıca üstün mekanik özelliklere sahip olması gibi çeşitli avantajları vardır [2].

Epoksi reçineler aynı zamanda kırılganlık, yanıcılık, düşük bozunabilirlik, az darbe dayanımı ve yüksek nem emilimi gibi dezavantajlara sahiptir. Epoksi reçinelerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Epoksi reçinelerin mekanik özelliklerini arttırmak için kullanılan bazı yöntemler epoksi ağına bir sertleştirici madde sokulması ve epoksi yapısının kimyasal modifikasyonudur [3].

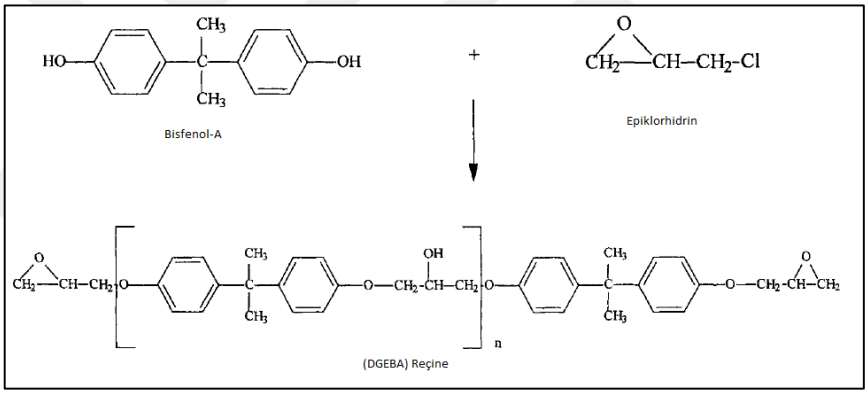
Bu tez çalışmasında epoksi reçinelerin mekanik özellikleri ve ısıl dayanım özelliklerinin arttırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla epoksi reçinelerin yapısının kimyasal modifikasyonu ile üretan içeren epoksi reçine sentezlenmiş ve reçinenin kürlenmesiyle üretan içeren epoksi esaslı malzemeler hazırlanmıştır. Hazırlanan malzemelerin karakterizasyonu yapılıp, mekanik ve ısıl özellikleri ticari epoksi reçineden hazırlanan malzeme ile karşılaştırılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. EPOKSİ REÇİNELER

2.1.1. Genel Bilgi

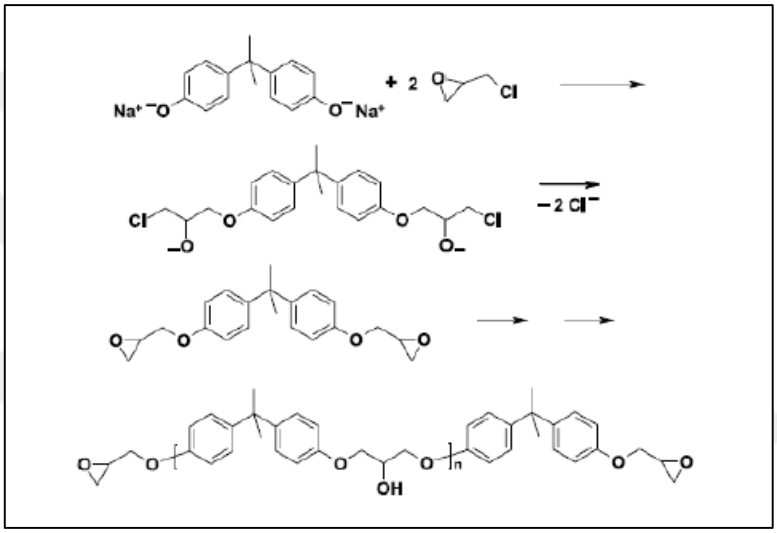
Epoksi reçineler, yapılarında bir veya birden fazla 1,2 oksiran grubu içeren termoset formuna veya üç boyutlu ağ yapıya dönüştürülebilen moleküllerdir [4]. İlk sentezlenen epoksi reçine, difenilpropan ile epiklorhidrinin reaksiyonuyla sentezlenmiş olup ve diglisidil eter bisfenol A DGEBA olarak bilinmektedir. Epoksi reçinelerin ticari üretimine 1930' ların sonları ve 1940' ların başlarında Avrupa ve Amerika Birleşik Devletleri' nde başlanmıştır [5]. Günümüzde farklı yapıda reçineler olmasına rağmen en çok DGEBA tipinde reçineler kullanılmaktadır [6]. DGEBA tipinde epoksi reçinenin kimyasal yapısı Şekil 2.1' de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: DGEBA tipinde reçineye ait kimyasal yapı.

Epoksi reçineler kimyasal dayanım, mekanik ve ısıl özellikler, kürlendikten sonra düşük büzülme görülmesi, yalıtım özellikleri gibi istenen özelliklere sahip olmasından dolayı elektriksel ve yapısal uygulamalar, yüzey koruyucu uygulamaları gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [7]. Epoksi reçinelerin çeşitli alanlarda kullanılmasının önemi, bu reçinenin kürlenme reaksiyonları ile yüksek molekül ağırlıklı malzemelere kolay bir şekilde dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Bir çapraz bağlı polimer sınıfı olan epoksi reçineler iki aşamalı polimerizasyon dizisi ile sentezlenir. İlk aşamada iki epoksit uç grubu içeren ön polimerlerin oluştuğu, iki veya çok fonksiyonlu bir nükleofil ile reaksiyona girecek fonksiyonel bir grup içeren bir alkilen epoksitin adım büyüme reaksiyonuna dayanır. Reçinenin hazırlanmasının ikinci aşamasında, bu tetra fonksiyonel ön polimerler uygun sertleştirme ajanlarıyla kürlenir [8]. Bir epoksi reçine hazırlamak için en yaygın olarak kullanılan

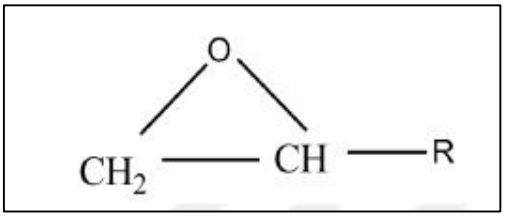
monomerler bisfenol A ve epiklorhidrindir. Reçinenin oluşumunda iki farklı reaksiyon türü görülmektedir. İlk aşamada, bisfenol A' nın fazlaca epiklorhidrin ile halka açılma reaksiyonudur. Oksiran halkasını biçimlendiren, klor anyonunu kolayca kaybeden bir klora alkolat elde edilir. Bisfenol A' nın terminal epoksi grupları ile nükleofilik halka açma reaksiyonu 15 veya 20' ye kadar olan bir polimerizasyon derecesine sahip oligomerlere yol açar. Fakat monomer oranının dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi ve reaksiyon şartlarının kontrol altına alınması ile bu yüksek molekül ağırlıklı lineer polimerlerin hazırlanmasıda mümkündür [9]. Bisfenol A ile epiklorhidrinin reaksiyonu Şekil 2.2' de gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Bisfenol A ile epiklorhidrinin reaksiyonu [10].

2.1.2. Epoksi Reçinelerin Özellikleri

Epoksi reçineler, adlarını Şekil 2.3' te görülen polimer zincirinde var olan epoksit fonksiyonel gruplardan almaktadır. Her epoksi reçinesinin yapısında epoksit grubu vardır ve oksijen bağları bulunan eteri yapısında taşır. Ticari olarak üretilen epoksi reçinelerde aromatik, sikloalifatik ve alifatik bağlar bulunmaktadır [11].



Şekil 2.3: Epoksi reçinelerinin fonksiyonel grubu.

Epoksi reçineler ekonomik olmamalarına rağmen oda sıcaklığında kürlenebilmeleri, kürleşme boyunca uçuculuk görülmemesi, yüksek sıcaklıklarda daha iyi mekanik ve fiziksel özellikler sergilemesi, darbe dayanınımlarının yüksek olması gibi sebeplerden dolayı geniş bir alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Epoksi reçinelerin sertleşmesinden sonra büzülme oranları önemli ölçüde düşüktür. Bunun yanında kürlenme süreleri kısa değildir. Kürlenme süresini kısaltmak için çeşitli katalizörler kullanılmaktadır [12].

Epoksi reçineler, amin, anhidrit, novalak gibi ürünlerle reaksiyona girmesi ile epoksi malzemeler elde edilebilir. Günümüzde en yaygın olarak kullanılan epoksi reçineler bisfenol A' nın epiklorhidrin ile alkali katalizör varlığında üretilen reçinelerdir. Epoksi reçinelerin özellikleri, polimer zincirinde tekrarlanan yapının sayısına (n) bağlı olarak değişir. Sıvı epoksi reçinelerin n değerleri 25' ten küçüktür ve n değeri 25' ten büyük olan reçineler oda sıcaklığında katı formda bulunur. Mekanik dayanım gerektiren durumlarda yüksek n değerleri epoksi reçineler tercih edilir. Laminasyon kaplama, kompozit gibi alanlarda düşük n sayılı reçineler tercih edilir [13].

Epoksi reçineler, epoksinin eşdeğer ağırlığına göre çeşitli sınıflara ayrılır. Epoksi eşdeğer ağırlığı 180-500 arasında olan epoksiler iki bileşenli düşük sıcaklıkta sertleşen sistemler ile solventsiz epoksi boya hazırlanmasında kullanılır. Epoksi eşdeğer ağrlığı 700-1000 arasında olan epoksi reçineler, epoksi-ester reçinelerinin üretiminde kullanılır. Epoksi eşdeğer ağırlığı 1500-3200 arasında olan epoksiler fırın boya üretiminde kullanılır. Epoksit eşdeğer ağırlığı 5000 ve daha yüksek molekül ağırlıklı epoksi reçineler termoplastik özellik gösterirler. Termoplastik filmleri oluşturmak için yeterli molekül büyüklüğüne sahiptirler. Termoplastik üretan reçinelerde, çağraz bağ olmamasına rağmen oluşan film mükemmel yapışma performansına, kimyasal dayanıma ve esnek bir yapıya sahiptir [14]. Epoksi reçinelerin n değerlerine göre özelilkleri Tablo 2.1' de verilmiştir.

Tablo 2.1: Epoksi reçinelerinin n değerlerine göre özellikleri

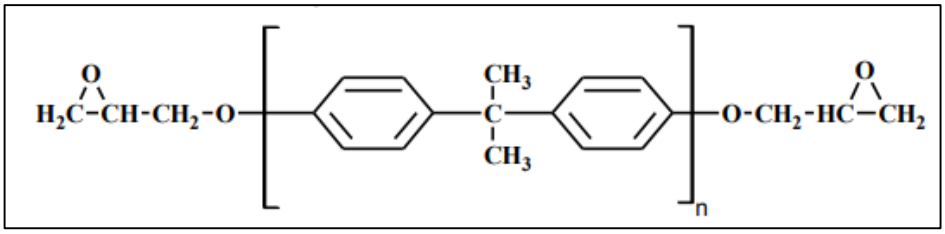
(n) DEĞERİ	MOLEKÜL AĞIRLIĞI	EPOKSİ EŞDEĞER AĞIRLIĞI	YUMUŞAMA DEECESİ (°C)
0-1	350-600	170-310	< 40
1-2	600-900	310-475	40-70
2-4	900-1400	475-900	70-100
4-9	1400-2900	900-1750	100-130
9-12	2900-3750	1750-3200	130-150

2.1.3. Epoksi Reçine Çeşitleri

Diglisidil eter yapıları içeren epoksi reçinelerde kullanılan –OH fonksiyonlu bileşiğin türü ve polimerleşme derecesi, oluşan reçinenin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirler. Başlıca epoksi reçine sentezinde kullanılan –OH fonksiyonlu bileşik türlerine göre oluşan epoksi reçineleri bisfenol A, bisfenol F, novalak ve alifatik yapıda epoksi reçineleridir.

2.1.3.1. Bisfenol A Tipinde Epoksi Reçineler

Difenilol propanın epiklorohidrin ile reaksiyonu sonucunda sentezlenir. Oluşan reçinede n sayısı küçüldükçe oda sıcaklığında sıvı olan reçineler elde edilir. Bu değer büyüdükçe daha büyük moleküllü katı reçineler elde edilir [15]. Şekil 2.4' te bisfenol A tipinde epoksi reçineye ait kimyasal yapı gösterilmiştir.

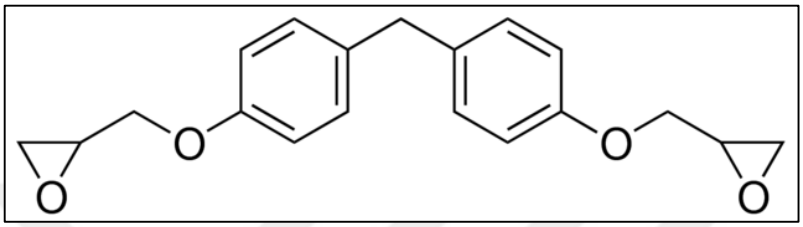


Şekil 2.4: Bisfenol A tipinde reçineye ait kimyasal yapı [15].

2.1.3.2. Bisfenol F Tipinde Epoksi Reçineler

Difenilol metanın epiklorohidrin ile reaksiyonu sonucunda sentezlenir. Bisfenol F kullanımıyla sentezlenen epoksi reçinelerin bisfenol A tipindeki epoksi reçinelerine göre 2 avantajı vardır. Bunlardan birincisi aynı n sayısına sahip olunduğunda; bisfenol A' lı epoksi reçineye karşı daha

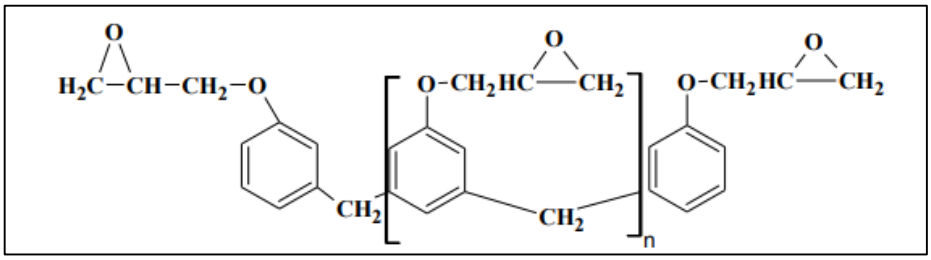
küçük molekül yapısına sahip olunduğundan daha düşük viskoziteli ürün elde etmek mümkündür. Bunun sonucunda alifatik veya sikloalifatik amin ya da küçük moleküllü poliamid esaslı sertleştiricilerle kullanımına olanak sağlar. İkinci avantajı da aynı n değerine sahip olunduğunda daha yüksek çapraz bağ sıklığına sahiptir. Dolayısıyla kimyasal dayanımı ve mekanik özellikleri daha yüksek kuru filmler elde edilebilmektedir [15]. Şekil 2.5' te bisfenol F tipinde reçineye ait kimyasal yapı gösterilmiştir.



Şekil 2.5: Bisfenol F tipinde reçineye ait kimyasal yapı [15].

2.1.3.3. Novalak Epoksi Reçineler

Fenol bileşikleriyle formaldehitin fenol/formaldehit > 1 olacak oranlarda reaksiyonları sonucunda oluşan ve dolayısıyla uçlarında –OH gruplarına sahip novalak, epiklorhidrin ile hızla tepkimeye girerek novalak epoksi reçinelerine dönüşür. Yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olmaları nedeniyle bu reçineler 250 °C' ye kadar ulaşan sıcaklıklarda, çok yüksek kimyasal direncin gerekli olduğu durumlarda kullanılır [15]. Şekil 2.6' da novalak tipinde epoksi reçineye ait kimyasal yapı gösterilmiştir.

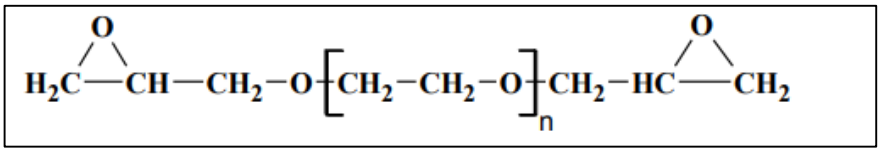


Şekil 2.6: Novalak tipinde epoksi reçineye ait kimyasal yapı [15].

2.1.3.4. Alifatik Epoksi Reçineler

Bu tür reçineler, polietilen glikol gibi alifatik poliolün epiklorohidrin ile reaksiyonu sonucunda elde edilirler. Son derece elastik yapılı olmalarına karşın kimyasal dirençleri aromatik poliol esaslı epoksi reçinelerine göre önemli ölçüde zayıftır. Modifiye edici reçine olarak boya

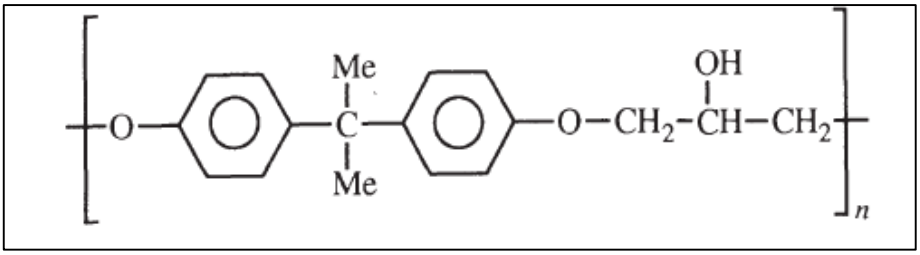
formüllerinde kullanılırlar [15]. Şekil 2.7' de alifatik esaslı epoksi reçineye ait kimyasal yapı gösterilmiştir.



Şekil 2.7: Alifatik esaslı epoksi reçineye ait kimyasal yapı [15].

2.1.4. Epoksi Reçinelerin Üretim Yöntemleri

Epoksi reçinelerin üretiminde kullanılan bisfenol A ve epiklorohidrin oranı, reçinenin ortalama molekül ağırlığını kontrol etmede büyük önem taşımaktadır. Tekrarlanan birim sayısı n ne kadar küçük olursa, sentezde kullanılan bisfenol A epiklorohidrin oranı da o kadar küçüktür. Bununla birlikte gerekli polimerizasyon derecesini elde etmek için reaksiyon koşullarını optimize etmek gereklidir. Tekrarlanan birim sayısı $1 \leq n \leq 4$ istenildiği zaman taffy prosesi kullanılabilir. Daha yüksek molekül ağırlıklı reçineler istenildiğinde fusion veya zincir uzatma prosesi gerçekleştirilir [16]. Şekil 2.8' de epoksi reçinenin polimer zincirinde tekrarlanan birim gösterilmiştir.



Şekil 2.8: Epoksi reçinenin tekrarlanan birim yapısı [16].

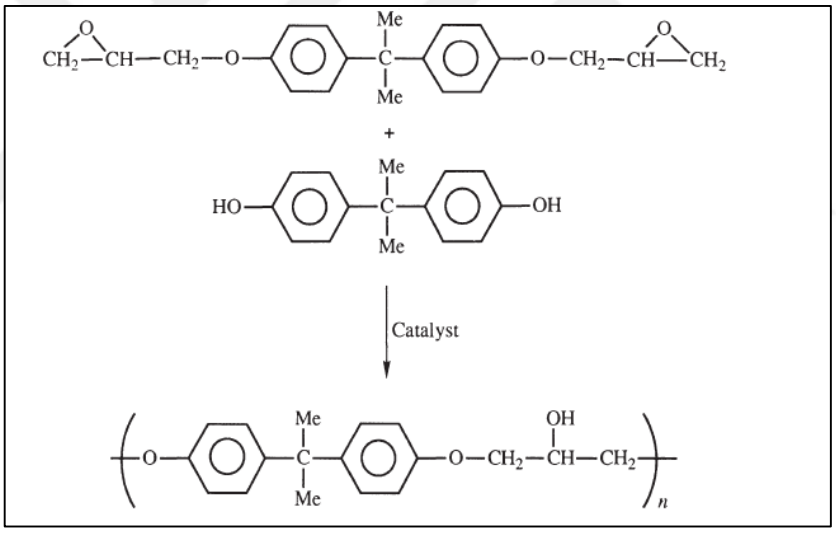
2.1.4.1. Taffy Prosesi

Bisfenol A ile epiklorohidrininin reaksiyonunda polimerizasyon derecesi $1 \leq n \leq 4$ değerleri arasında olduğunda maksimum ortalama moleküler ağırlık 1500 olmaktadır. Reaktöre yüklenen bisfenol A ve epiklorohdrin, uygun miktarda sulu NaOH çözeltisi ile sıcaklık 45-50 °C' ye çıkarılarak karıştırılır. Moleküler ağırlık arttıkça sıcaklık 90-95 °C' ye yükseltilir. Reaksiyon yaklaşık olarak 80 dakika sürdürülür. Reaksiyon süresi sonunda reçine, alkali tuzlu bir suyun içinde emilsüyon halindedir. Epoksi reçinesi fazlar ayrılarak geri kazanılır ve daha sonra inorganik tuzları uzaklaştırmak için yıkanır Ortamda bulunan su, 130 °C' ye kadar olan

sıcaklıklarda vakum altında uzaklaştırılır. Taffy prosesinde polimerizasyon derecesi 4' ün altındadır. Polimerizasyon dercesi 2 olduğunda yaklaşık epoksi eşdeğer ağırlığı 500' dür ve yumaşama noktası 70 °C' dir. Proses limitlerinde n= 3,7 olduğunda yumuşama sıcaklığı 95 - 100 °C' ye ulaşmaktadır [16].

2.1.4.2. Fusion Prosesi

Bu proses, zincir uzatma prosesi olarak bilinir. Fusion prosesi başlangıç malzemeleri bisfenol A ve iki fonksiyelli epoksi gruba sahip sıvı epoksi reçinedir. Genellikle DGEBA tipinde reçine kullanılır. Reaksiyon, oksidatif bozunmayı minimize edicek azot varlığında yaklaşık olarak 180-200 °C' de 30 dakika sürdürülür. Polimerizasyon derecesi $4 \leq n \leq 25$ değerinde olan reçineler elde edilir [16]. Şekil 2.9' da fusion prosesiyle BFA ve DGEBA' nın reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.9: Fusion prosesiyle BFA ve DGEBA' nın reaksiyonu [16].

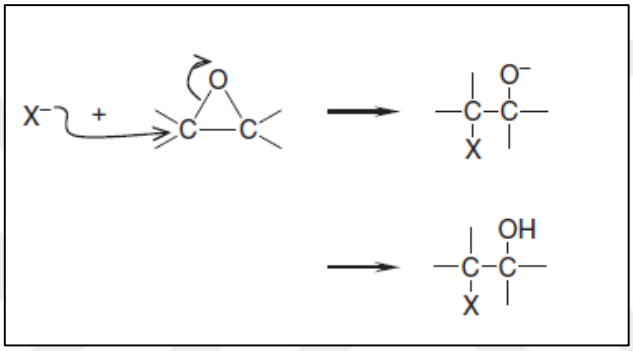
2.1.5. Epoksi Reçinelerin Kürlenmesi

Epoksi reçineler lineer yapıda küçük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Bu sebeple fiziksel özellikleri çok düşüktür. Epoksi reçineler bu durumda kullanılamadıkları gibi, aynı zamanda karakterlerine ait nitelikleri geliştirmek için sahip oldukları yapı ve moleküler ağırlıklarında değişim yapılmaktadır. Bu değişimi gerçekleştiren maddelere sertleştirici denir [17].

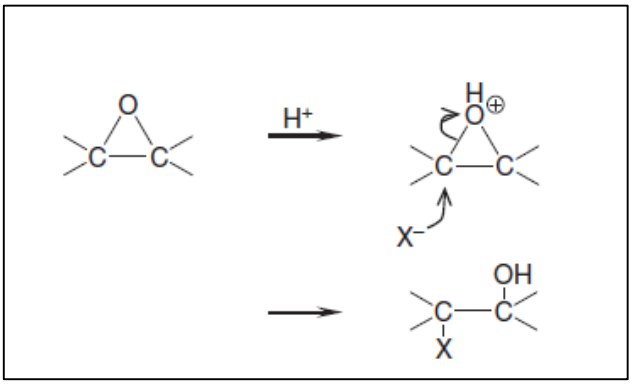
Epoksi reçinelerin kürlenmesi ile molekül ağırlıkları artmakta ve lineer yapı değişime uğrayarak ağ yapılı hale gelmektedir. Kürleştirme işlemi iki veya daha fazla fonksiyonel grup

içeren maddelerle gerçekleştirilir. Kürleştirici maddenin sahip olduğu fonksiyonel grup türü ve sayısı, çapraz bağlanma yoğunluğu, reçine ve sertleştiricilerin molar oranları kürlenmiş reçinenin fiziksel ve mekanik özelliklerini etkilemektedir [18].

En yaygın olarak kullanılan kürleştirici malzemeler alifatik aminler, poliamid ve amido aminlerdir. Bu sertleştriciler oda sıcaklığında kullanılmalarına rağmen post kür işleminde de kullanılabilir [19]. Epoksi grupları, anyonik ve katyonik olarak reaksiyona girebilir. Şekil 2.10' da gösterilen anyonik mekanizmada, epoksi halkası bir anyon üretmek üzere açılabilir. Şekil 2.11' de gösterilen katyonik mekanizmada, epoksi halkası asitler ile açılabilir.



Şekil 2.10: Anyonik mekanizma [19].

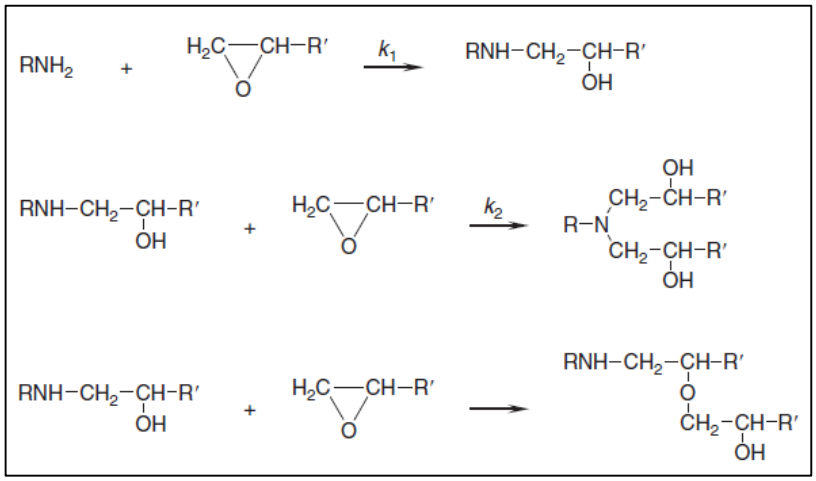


Şekil 2.11: Katyonik mekanizma [19].

2.1.5.1. Epoksi Reçinelerin Aminler ile Kürlenmesi

En önemli ve en çok kullanılan kürleştirme maddesi amindir. Reaksiyon iki adımdan oluşmaktadır. İlk aşamada primer amin epoksi ile reaksiyona girerek, sekonder amin ve bir hidroksil grubu oluşturur. İkinci aşamada, ikincil amin başka bir epoksi ile reaksiyona girerek üçüncül amin ve başka bir hidroksil grubu oluşturur. Bu şekilde oluşan hidroksil grupları ayrıca epoksi ile reaksiyona girerek ağın gelişmesine katkıda bulunur. Birincil aminler, epoksi reçinesi

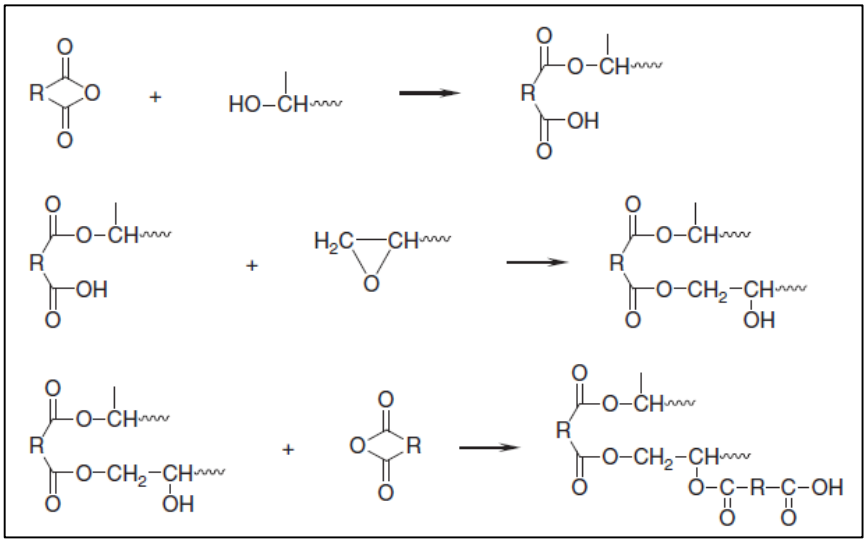
ile bifonksiyonel olduklarından, primer aminler epoksi kürleme ajanları olarak etkili bir şekilde kullanılabilir. Bir molekülde birden fazla primer amin mevcutsa, çapraz bağlanmış yapı diepoksitler ile reaksiyona girerek sonuçlanır. Genel olarak, iki epoksi grubunun bir birincil amin ile tepkimesiyle oluşturulan üçüncül aminler etkili katalizörler değildir. Ancak üçüncül aminler Lewis bazlı olarak daha fazla tepkimeye neden olabilir. Alifatik aminler söz konusu olduğunda, k1 / k2 oranı yaklaşık olarak 2' dir. Primer amin ve epoksi arasındaki ilk reaksiyondan sonra, sekonder amin ve epoksi arasındaki reaksiyon, ilk zincir uzatma reaksiyonuna paralel olarak ilerler. Aromatik aminler söz konusu olduğunda, k1 / k2 oranı 7-12 arasındadır. Bu durumda, epoksinin birincil amin ile zincir uzaması tercihen ilerler ve Lewis asidi hızlandırıcı olarak kullanılır [19]. Aromatik aminler alifatik aminler kadar reaktif değildir. Aromatik aminler epoksi reçineler ile yaklaşık olarak 200 °C' de reaksiyona girerler. Oda sıcaklığında reaksiyona girmeyeceği için tek kompanentli epoksi reçinlerin hazırlanmasında kullanılır [13]. Üçüncül aminler, temsili reaktif Lewis bazları son derece bazik bileşiklerdir ve epoksi reçinenin kürlenmesini katalize eder. Üçüncül amin, bir karbon atomundan birine yaklaşır. Epoksi ve kendini ekler. Alkoksit iyonu mevcut olduğunda, daha sonra yeniden oluşturmak için doğrudan bir epoksi ile reaksiyona girer. İşlem bir zincir mekanizmasında devam eder. Katyonik katalizör olarak bor triflorür gibi Lewis asidi kullanılır. Genellikle BF3, amin ile kompleksleştirilir böylece reaktiviteyi kontrol eder. Şekil 2.12' de primer aminlerin halka açma reaksiyonları gösterilmiştir.



Şekil 2.12: Primer aminlerin halka açılma reaksiyonları [19].

2.1.5.2. Epoksi Reçinelerin Anhidritler ile Kürlenmesi

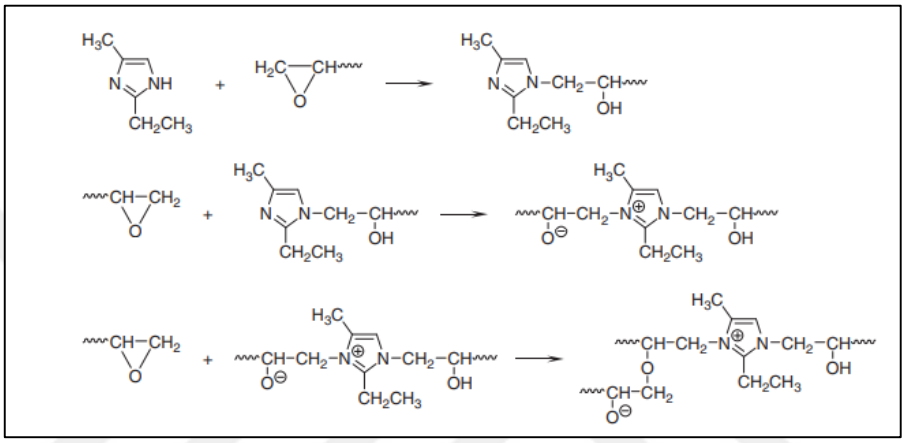
Diğer bir önemli kürleştirme maddesi siklik anhidritlerdir. Siklik anhidiritler epoksi halkaları ile direkt olarak reaksiyona girmezler. İlk başta anhidrit, ester ve karboksilik grupları verecek şekilde hidroksil, epoksi grubu ile reaksiyona girer. Karboksilik grubu daha sonra başka bir anhidrit ile reaksiyona giren hidroksil grubu oluşturan epoksi ile reaksiyona girer. Bu sertleştirme sistemi asidiktir ve eter bağı ayrıca epoksi ve hidroksil grubu arasındaki reaksiyondan oluşur. Genel olarak, anhidritler epoksiyi yavaşça kürler ve büzülme nispeten küçüktür. Elde edilen epoksi reçinesi, mükemmel mekanik ve yalıtım özelliklerine sahip yüksek ısı bozulma sıcaklığına sahiptir. Reaksiyon hızı, epoksi reçinesindeki hidroksil fonksiyonel gruplarının konsantrasyonu ile yönetilir. Sıvı reçinede, hidroksil grubunun konsantrasyonu düşüktür ve reaksiyon yaklaşık 150 ° C' de çok yavaş ilerler. Yüksek konsantrasyonda hidroksil grupları içeren katı epoksi reçinesinde kürleme reaksiyonu çok hızlı bir şekilde ilerler. Anhidritlerle kürleme reaksiyonu bazların varlığında hızlandırılır. Üçüncül amin gibi Lewis baz hızlandırıcısının varlığında sertleşme reaksiyonu hızlandırıcının anhidride saldırısıyla başlar. Reaksiyon ürünü daha sonra epoksi ile reaksiyona girerek başka bir anhidritin reaksiyona girdiği alkoksidi verir. Temel koşullarda, ester bağları ağırlıklı olarak oluşur ve eter bağı oluşumu minimumdur [19]. Şekil 2.13' de anhidritler ile halka açma reaksiyonları gösterilmiştir.



Şekil 2.13: Anhidritlerin halka açma reaksiyonları [19].

2.1.5.3. Epoksi Reçinelerin Katalitik Kürleme Ajanları ile Kürlenmesi

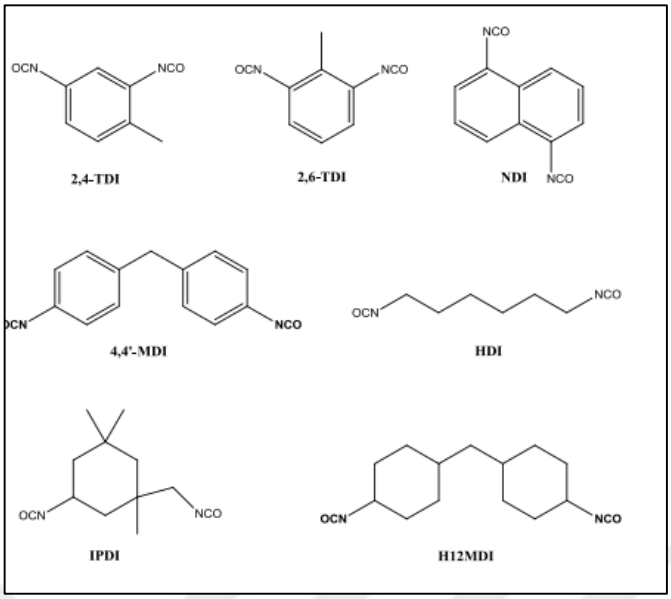
Katalitik kürleme maddeleri, homopolimerik epoksi reçinelerin kürlenme ağına iyonik mekanizma ile etki eder. İmidazoller ve üçüncül aminler önemli anyonik katalizörlerdir. İmidazoller yüksek bazlığa sahip olup nispeten düşük sıcaklıklarda etki ederler. İmidozollerle kürlenmiş epoksi reçineler yüksek termal dayanımı sahiptirler [19]. Şekil 2.14' te imidozollerle epoksi reçinenin kürlenme reaksiyonları gösterilmiştir.



Şekil 2.14: İmidozollerle epoksi reçinenin kürlenme reaksiyonları [19].

2.2. İZOSİYANATLAR

İzosiyanatlar ilk olarak 1930' larda keşfedilmiş olup, günümüzde poliüretan endüstürisinde kullanılan temel hammaddelerdir. İzosiyanatlar su, primer alkoller, primer aminler ile şiddetli reaksiyona girebilirler. Aromatik, alifatik, sikloalifatik veya polisiklik yapıda olabilirler. Aromatik izosiyanatlar UV ışığı altında bozulur. Bu nedenle, çoğunlukla mobilya endüstrisi için esnek ve sert köpükler gibi iç mekan uygulamalarında kullanılırlar. Ancak alifatik izosiyanatlar, UV' ye karşı kararlıdır ve şeffaf poliüretan ürünler verir. Uygulama alanları; kaplamalar, yapıştırıcılar, contalar ve elastomerlerdir [20]. İzosiyanatlar, serbest izosiyanat gruplarına –NCO sahip, yüksek reaktif organik maddelerdir. Bununla birlikte reaktiflikleri yapılarına göre değişebilir. En yaygın olarak kullanılan toluen diizosiyanat (TDI), metilen bis fenilizosiyanat (MDI)' dır [21]. En yaygın olarak kullanılan izosiyanat monomerleri Şekil 2.15' te gösterilmiştir.

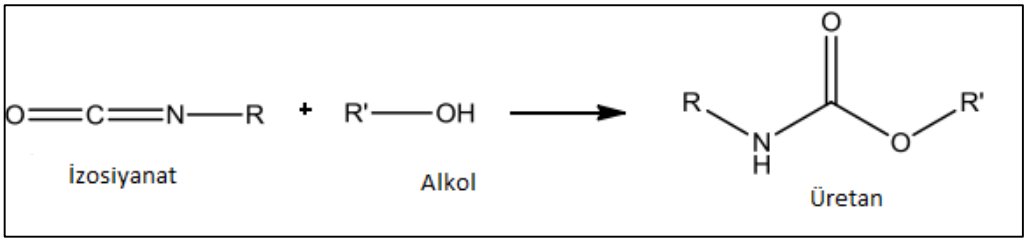


Şekil 2.15: En yaygın kullanılan izosiyanat monomerleri [20].

İzosiyanatların reaktivitesi, izosiyanat grubundaki karbon atomunun pozitif karakteri ile ilgilidir. İzosiyanata bağlı alkil grubu aromatik ise, negatif yük karbon atomunun pozitif karakterini artıran alkil grubu üzerinde delokalize edilebilir. Bu nedenle aromatik izosiyanatlar, alifatik izosiyanatlardan daha elektrofilik ve reaktiftir. Ancak reaktivite, aromatik alkil grubu ve sterik etki üzerindeki ikame ediciler ile de gerçekleştirilir. İzosiyanatlar, nükleofilik bileşiklerle reaksiyon verirler. Aminler ile olan reaksiyonları oda sıcaklığında bile gerçekleşebilir [20].

2.2.1. İzosiyanatların Alkoller ile Reaksiyonu

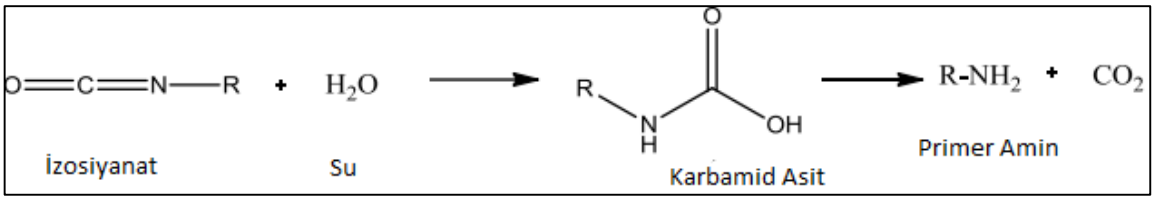
Poliüretan endüstrisi, izosiyanat-alkol reaksiyonuna dayanmaktadır. Reaksiyon için başarılı katalizörler tersiyer aminlerdir [20]. Şekil 2.16' da izosiyanat ile alkol reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.16: İzosiyanat ile alkol reaksiyonu [20].

2.2.2. İzosiyanatların Su ile Reaksiyonu

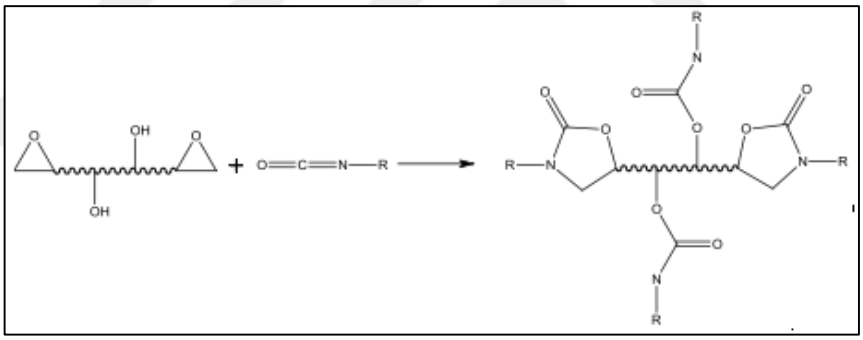
İzosiyanatların su ile tepkimeye girmesi sonucu amin ve karbondioksit oluşmaktadır. Şekil 2.17' de izosiyanat ile su reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.17: İzosiyanat ile su reaksiyonu [20].

2.2.3. İzosiyanatların Epoksi ile Reaksiyonu

İzosiyanat-epoksi reaksiyonunda reaksiyon ürünü oksazolidon grubudur [20]. Şekil 2.18' de izosiyanat ile epoksi reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.18: İzosiyanat ile epoksi reaksiyonu [20].

2.3. LİTERATÜR ÖZETLERİ

Jin ve arkadaşları [22] tarafından yapılan çalışmada üretan içeren epoksi reçine; bisfenol A, hekzametilen diizosiyanat ve epiklorhidrin kullanılarak sentezlemiştir. Epoksi reçinelerin ısıl kararlılıkları TGA analiziyle incelenmiş, üretan içeren reçinelerin termal dayanımlarının bisfenol A epoksi bazlı reçinelerden düşük olduğu görülmüştür. DSC sonuçları, 4,40-diaminodifenilmetan ile kürlenen üretan içeren epoksi reçinenin başlangıçtaki kürlenme ve maksimum ekzotermik tepe sıcaklıklarının sırasıyla 60 °C ve 135 °C olduğunu, bu değerlerin bisfenol A tipinde epoksi reçinesinden düşük olduğunu göstermiştir.

Barcia ve arkadaşları [23] yaptıkları bir çalışmada, epoksi reçinenin yapısını, polibutadien ve DGEBA tipinde epoksi reçinesinin blok kopolimeri ile değiştirmiştir. İzosiyanatla sonlandırılmış polibütadienden hazırlanan blok kopolimerler sertleştirilmiştir. Epoksi matrisinin camsı geçiş sıcaklığı bu blok kopolimerin varlığından büyük ölçüde etkilenmemiştir. Epoksi reçinesi ile değiştirilmiş farklı blok kopolimerleri gelişmiş bir darbe direnci sağlamıştır. Eğilme ve çekme açısından en iyi mekanik performans özellikleri, karboksil uçlu polibütadien' den türetilmiş blok kopolimer ile elde edilmiştir.

Lee ve arkadaşları [24] yaptıkları bir çalışmada üç farklı epoksi reçinesini DGEBA, TGAP ve DGEBF' yi 4,4-DDS PTS ile modifiye etmiştir. Kırılma, tokluk ve çekme özelliklerini değerlendirilmiştir. PTS ile modifiye edilen DGEBA reçinesinin, sertleştirme etkisi en iyisi olduğu görülmüş ve epoksi reçinenin kırılma tokluğunu % 67 arttırdığı bildirilmiştir.

Ramos ve diğerleri [25] yaptıkları bir araştırma da epoksi reçinesi, karboksil uçlu bütadien akrilonitril kopolimer ve hidroksil uçlu polibütadien kullanılarak farklı oranlarda karıştırmıştır. HTPB ve epoksi reçinesi arasındaki kimyasal bir bağlantı, toluen diizosiyanat kullanılarak sağlanmıştır. CTBN ile modifiye edilmiş ER' nin darbe direncinin arttığı görülmüştür.

Jiang ve diğerleri [26] tarafından yaplan çalışma da polietersülfon ile epoksi reçinesini harmanlanarak sertleştirilmiştir. PES' in epoksi reçinede çözünürlüğü ve sertleşme performansı, mekanik özellikleri, morfolojisi, viskoelastik özellikleri ve termal özellikleri epoksi / PES karışımları sırasıyla incelenmiştir. Epoksi / PES karışımlarının mekanik özelliklerinin sonuçları, kırılma tokluğu ve darbe dayanımında sırasıyla % 32 ve % 9 artış göstermesi epoksi / PES karışımlarının iki aşamalı faz yapısına bağlanmıştır.

Gaina ve arkadaşları [27] tarafından yapılan bir araştırmada; diaminler ve diepoksi monomerleriyle epoksi-üretan reçinesi sentezlemişlerdir. Sentezlenen reçinelerin mekanik özellikleri incelendiğinde, 116 °C sıcaklığın üzerinde depolama modülünün 318,11 MPa' dan 4,75 MPa' ya düştüğü, uzama yüzdesinin % 17.91' den % 113,70' e çıktığı görülmüştür.

Alaxey ve arkadaşları [28] tarafından yapışan bir araştırmada; epoksi-üretan oligamerleri sentezlenmiştir. Sentezlenen epoksi-üretan oligamerleri, aminler ve karboksili asit anhidridleri ile sertleştirilmiştir. DSC sonuçları sentezlenen ürünlerin camsı geçiş sıcaklıklarının 70 °C' den düşük sıcaklıkta olduğunu göstermiştir.

Stefanı ve arkadaşları [29] tarafından yapılan bir araştırmada; amin ile sertleştirilmiş epoksi reçine, poliüretan ile harmanlanmış ve ürünlerin mekanik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada, izosiyanat ile hidroksil oranı 1 ve 2 olan 2 farklı poliüretan kullanılmıştır. Ürünlerin DMA analizlerinde eğilme modülünün düştüğü gözlenmiştir.

Chen ve arkadaşları [30] yaptıkları bir araştırmada; polimetilen polifenilen izosiyanat ile bisfenol A tipli epoksi reçinenin reaksiyonu sonucu epoksi reçine modifiyeli poliizasiyanatüre köpükler elde etmişlerdir. Ürünlerin mekanik özellikleri araştırıldığında sıkıştırma dayanımlarında artış olduğu ölçülmüştür.

Kirillov [31] yaptığı bir çalışmada; epoksi reçineyi bloke edilmiş izosiyanatlar ile farklı oranlarda modifiye edip dimetilamino fenol ile kürlemiştir. Hazırlanan malzemelerin, Desmocap 11' in düşük konsantrasyonlarda elastikiyetini arttırmak ve dayanıklılığı arttırmak için epoksi kaplamaların ve yapısal yapıştırıcıların değiştiricisi olarak kullanılabilirliği öngörülmüştür.

Wolk ve arkadaşları [32], Epoksi-amin reçinelerinin sertleşme davranışları üzerindeki etkileri konusunda farklı tiplerde indirgenmiş grafen oksit ve grafen oksit parçacıkları incelenmiştir. Özellikle indirgenmiş grafen oksidin spesifik yüzey alanı, malzemenin kontrollü olarak kurutulmasından seçici olarak etkilenmiştir. Sertleşme davranışlarını ve mekanik özelliklerini önemli ölçüde değiştiren epoksi-amin kompozitlerini üretmek için farklı indirgenmiş grafen oksit parçacıkları kullanılmıştır. Hızlı bir ısıtma hızı ve farklı kombinasyonları ile çeşitli yüzey grafen oksit ve termal olarak indirgenmiş ve grafen oksit partikülleri, epoksi-amin reçinesi ile karıştırılmıştır. Farklı yüzey işlevselliklerinin Camsı geçiş sıcaklığını ve bir epoksi-aminin jel süresini düşürdüğü görülmüştür. Üretilen grafen oksidin esnekleştirici görevi gördüğünü tespit edilmiştir.

Wazarkar ve arkadaşları [33] tarafından yapılan bir araştırmada; propilen karbonatın etilen diamin ile reaksiyonu sonucu üretan bağı içeren bir monomer sentezlenmiştir. Bu monomer, hibrid epoksi-üretan maddesinin elde edilmesi için ticari epoksi polimer ile reaksiyona sokulmuştur. Sentezlenen epoksi-üretan reçine daha sonra izoforon diamin, Jeffamine T-403 ve diaminodifenil metan gibi çeşitli yapısal aminler ile sertleştirilmiştir. Elde edilen epoksi-üretan malzemelerin mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir. Malzemelerin yapısında üretan

bağının bulunmasının; yapışma, mekanik özellikler ve hidrofiliklik özellikleri iyileştirdiği tespit edilmiştir.

Rath ve arkadaşları [34] yaptıkları bir çalışmada; alifatik epoksi reçinesinin silikon ile modifikasyonu üretan bağı vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Silikon modifiyeli epoksi reçinelerin içeriğinde üretan bulunmasının termal ve mekanik özelliklere etkisi araştırılmıştır. Edinilen sonuçlara göre silikon-epoksi reçinelerin yapısında üretan bağı bulunmasının, modifiye edilmemiş reçinelere göre termal dayanımını arttırdığı saptanmıştır. Silikonla modifiye edilmiş epoksi reçineleri, modifiye edilmemiş reçinelere kıyasla oldukça düşük yüzey enerjisi ve yüzey pürüzlülüğü göstermiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MALZEMELER

Deneylerde kullanılan tüm kimyasal malzemeler ve özellikleri Tablo 3.1' de verilmiştir. Denemelerde kullanılan ticari epoksi reçine (TEP) bisfenol A tipinde olup, Polisan Kansai Boya San. Tic. A.Ş' nin 7510000 ürün numaralı reçinesi temin edilmiştir.

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal maddeler.

KİMYASAL MADDE	KISALTMA ADI	FORMÜL	SAFLIK DERECESİ	ÜRETİCİ FİRMA
Bisfenol A	BFA	$(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$	≥%99	Sigma-Aldrich
Epiklorhidrin	EKH	C_3H_5ClO	≥%99	Sigma-Aldrich
Toluen 2,4 diizosiyanat	TDI	$CH_3C_6H_3(NCO)_2$	≥%95	Sigma-Aldrich
Tirietilentetraamin	TETA	$NH_2CH_2CH_2(NHCH_2CH_2)_2NH_2$	≥%97	Sigma-Aldrich
Ticari Epoksi Reçine	TEP	$C_{10}H_{18}O$	-	Polisan
Sodyum Hidroksit	NaOH	NaOH	≥%97	Merck
Ksilen	-	C_8H_{10}	≥%98.5	Merck
Hidroklorik asit	HCL	HCl	≥%37	Merck
Aseton	-	C_3H_6O	≥%99.5	Merck
Diazobisiklo oktan	Dabco	$C_6H_{12}N_2$	-	Sigma-Aldrich

3.2. DENEYLERDE KULLANILAN CİHAZLAR

3.2.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

Sentezlenen ürünlerin kimyasal yapılarının aydınlatılması, Agilent Technologies marka Cary 630 FT-IR model Fourier Transform Infrared Spektroskopisi cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Analizler, SETARAM DSC 131 model Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Elde edilen ürünlerin termal analizleri, Linsesis marka STA P 750 TGA model Termal Gravimetrik Analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Elde edilen ürünlerin mekanik özellikleri, Seiko marka Extar 6000 model Dinamik Mekanik Analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. Vakum Etüvü

Elde edilen ürünlerin, kürleme işlemleri Elektro-Mag marka M 5040 P model vakum etüvü kullanarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.6. Rotary Evaporatör

Elde edilen ürünlerin sentezlenmesi süresince ortamda bulunan istenmeyen çözülerin giderilmesi için Heidolph marka Hei-Vap Precision model rotary evaporatör kullanılmıştır.

3.2.7. Hassas Terazi

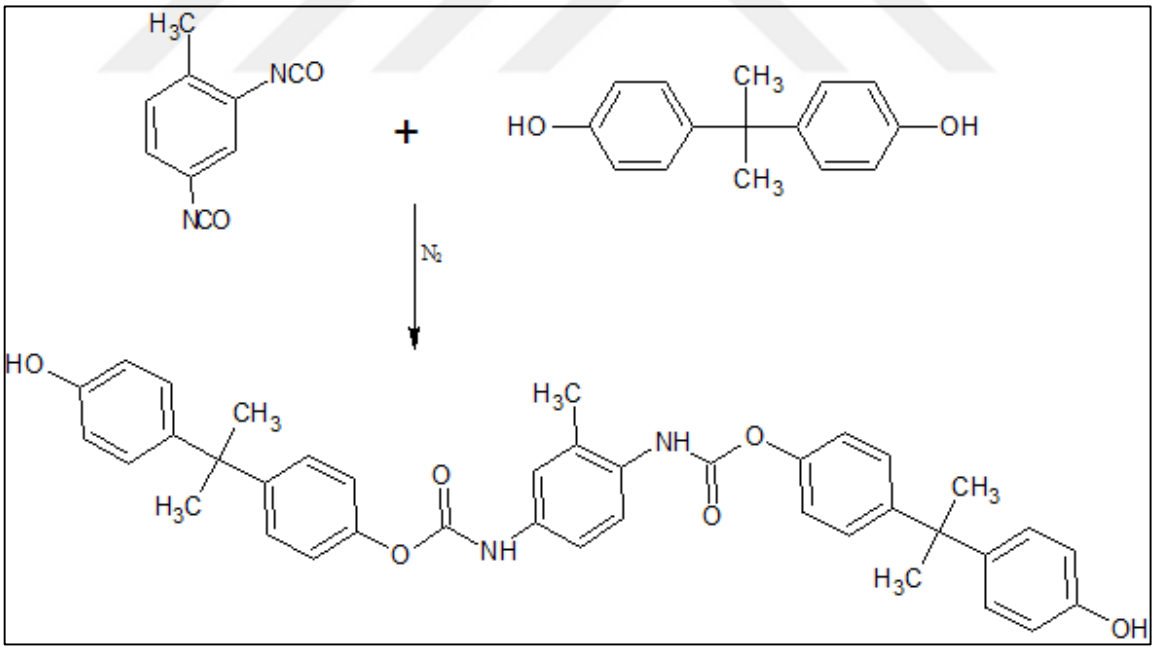
Kullanılan tüm kimyasal maddelerin tartım işlemlerinde Radwag marka hassas terazi kullanılmıştır.

3.3. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.3.1. Üretan İçeren Epoksi Reçinelerin Sentezi

Bisfenol A tipinde üretan içeren epoksi reçine iki aşamada sentezlenmiştir. İlk aşamada BFA ile TDI' ın reaksiyonu ile ara ürün elde edilmiştir. İkinci aşama ise, ara ürün ile epiklorhidrinin kondenzasyon reaksiyonu ile tamamlanmıştır.

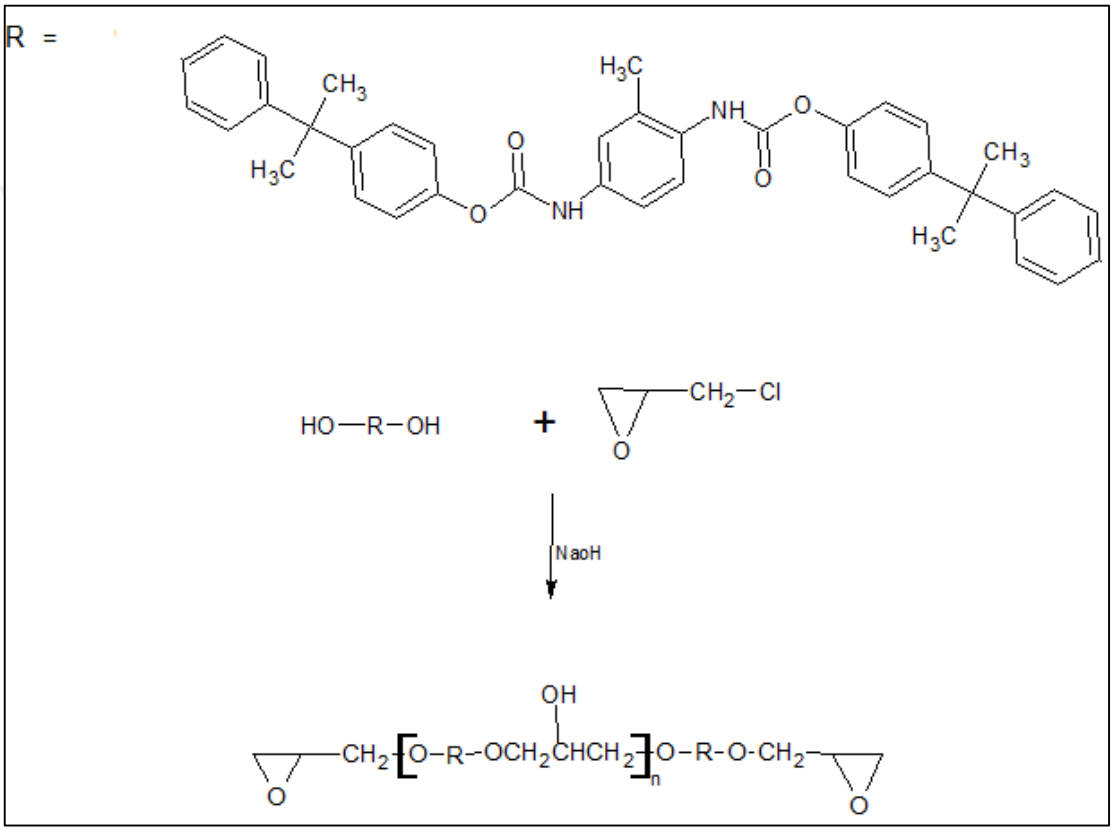
İlk aşamada üç boyunlu bir reaktöre, 0,375 mol (85,5 g) BFA ve 75 ml aseton konuldu. BFA çözününceye kadar 50 °C sıcaklıkta, mekanik bir ısıtıcılı karıştırıcıda karıştırıldı. BFA' nın tamamen çözünmesi takriben 0,093 mol (13,49 ml) TDI, 1,01 g katalizör eşliğinde reaktöre eklendi. Reaksiyon reflüks ortamında 80 °C' de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun her 15. dakikasında FT-IR numuneleri alınarak ortamdaki izosiyanat varlığı izlenip, 1 saatin sonunda reaksiyonu sonlandırma kararı alındı. Reaksiyon ortamında bulunan aseton rotary evaporatör cihazıyla uzaklaştırıldı ve sarı vizkoz ara ürün elde edildi. Elde edilen ara ürünün kimyasal yapısı Şekil 3.1' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Ara ürüne ait kimyasal yapı.

İkinci aşamada ise, ara ürünün eldesinde kullanılan BFA' nın molce 10 katı olacak şekilde epiklorhidirin ile ara ürün reaktöre yüklendi. Toplamda 0,562 mol olacak şekilde % 40' lık NaOH çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla damla damla eklenerek sıcaklık 100 °C' ye çıkarıldı. Reaksiyon yaklaşık olarak 3 saat boyunca sürdürüldü. Elde edilen ürünün üzerine,

toplam hacim kadar ksilen eklendi ve 500 ml' lik ayırma hunisine alınarak elde 2-3 dakika çalkalandı. Alt kısımda oluşan su fazı ayrılarak atıldı. Ksilende çözünmüş olan organik faza 50 ml destile su eklenerek tekrardan ayırma hunisine alındı. Bu işleme 3-4 kez tekrar edildi. Ksilen-su azeotropik karışımı rotary evaprotör cihazı ile uzaklaştırılarak açık sarı renkte viskoz üretan içeren epoksi reçine 100 TDI elde edildi. Oluşan reçineye ait kimyasal yapı Şekil 3.2' de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: 100 TDI' a ait kimyasal yapı.

3.3.2. Epoksi Eşdeğer Ağırlığı Tayini

Yaklaşık olarak 0,2 g alınan numuneler erlenlere aktarıldı ve üzerine 50 ml 0,2 N hidroklorik asitin dioksandaki çözeltisi eklendi. Erlenlerin ağzı teflon iple sarılarak kapatıldı. Yaklaşık olarak 2-3 dakika elde sallanarak numunenin çözücü içerisinde çözünmesi sağlandı. Havalandırmalı etüvde 50 °C' de 1 saat ısıtıldıktan sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Ortamdaki asidin fazlası fenolftalein indikatörü varlığında 0,1 N NaOH çözeltisi ile titre edildi. Aynı işlem referans denemesi için de yapıldı.

$$\text{EEW} = \frac{A \times 1000}{(a-b) \times N \times f} \quad (3.1)$$

A: Örnek miktarı (g)

a: Referans için çözelti sarfiyatı (ml)

b: Örnek için çözelti sarfiyatı (ml)

N: NaOH çözeltisinin normalitesi

f: NaOH çözeltisinin faktörü

3.3.3. Epoksi Reçine Karşımlarının Epoksi Eşdeğer Ağırlığı Tayini

Harmanlanan farklı miktardaki epoksi reçinelerin, kürleme maddeleriyle uygun stokiyometride formüle edilebilmesi için reçinenin toplam epoksi ekivalent ağırlığı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{Karşımın Epoksi Eşdeğer Ağırlığı} = \frac{\text{A+B}}{\frac{A}{A(EEW)} + \frac{B}{B(EEW)}} \quad (3.2)$$

A: A reçinesinin miktarı (g)

B: B reçinesinin miktarı (g)

A(EEW): A reçinesinin epoksi eşdeğer ağırlığı

B(EEW): B reçinesinin epoksi eşdeğer ağırlığı

3.3.4. Epoksi Reçinlerde Kürleyici Madde Miktarı Tayini

Epoksi reçinlerin kürlenmesinde kullanılan TETA miktarı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{Phr} = \frac{AHEW \times 100}{EEW} \quad (3.3)$$

Phr: Her 100 birim reçine için kullanılacak olan kürleyici madde miktarı (g)

AHEW: Aktif hidrojen ekivalent ağırlığı (AHEW TETA: 24,3)

3.3.5. Üretan İçeren Epoksi Esaslı Malzemelerin Hazırlanması ve Kürlenmesi

Üretan içeren epoksi esaslı malzemelerin hazırlanması iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada; sentezlenen reçine ile ticari epoksi reçine ağırlıkça belirli oranlarda harmanlanmıştır. İkinci aşamada ise harmanlanan reçineler 10 × 10 × 0,5 mm ebatında dikdörtgen teflon kalıplara dökülerek trietilentetramin (TETA) ile kürlenerek sertleştirilmiştir. Birinci aşamada; ticari epoksi reçine (TEP), sentezlenen epoksi reçine 100TDI ile ağırlıkça; % 25 (25TDI), % 50 (50TDI), % 75 (75TDI) olacak şekilde manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında yaklaşık olarak 10 dakika karıştırılması takiben ürünlerin EEW tayini gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan reçinelerin EEW değerleri ve miktarları Tablo 3.2' de gösterilmiştir.

Tablo 3.2: Hazırlanan reçinelerin miktarları ve epoksi eşdeğer ağırlıkları.

REÇİNE	TEP MİKTARI (g)	TDI REÇİNE MİKTARI (g)	EEW
100 TDI	-	3	442
75TDI	1.2	3.6	338
50TDI	2	2	272
25TDI	3	1	228
TEP	4	-	195

İkinci aşamada ise; her bir reçineden yaklaşık olarak 3-5 g alınarak, çapraz bağlayıcı TETA ile manyetik karıştırıcıda, oda sıcaklığında 5 dakika karıştırılmıştır. Reçineler 10×10×0,5 mm ebatlarında teflon kalıplara dökülüp oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Hazırlanan malzemeler, 100 °C' de vakumlu etüvde 1 saat boyunca sertleştirilmeye bırakılmışlardır. Ara ara malzemelerin sertleşmesi elle kontrol edilmiştir. Tablo 3.3' de harman formülasyonlarında kullanılan reçine ağırlıkları ve TETA miktarları gösterilmiştir.

Tablo 3.3: Kullanılan reçineler ve sertleştirici miktarları.

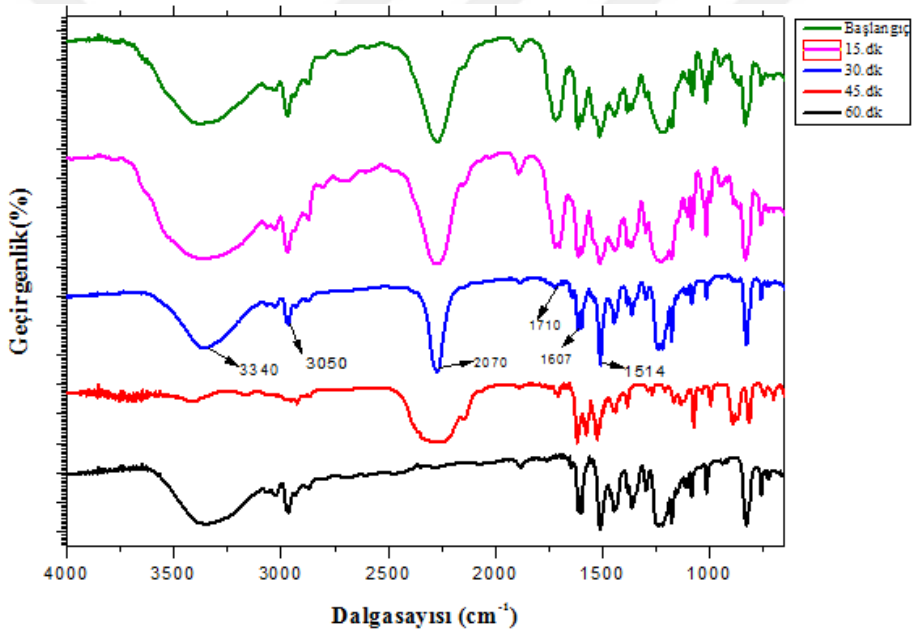
REÇİNE	REÇİNE AĞIRLIĞI (g)	TETA MİKTARI (g)
TEP	4	0,58
100TDI	3	0,19
75TDI	4,8	0,4
50TDI	4	0,41
25TDI	4	0,49

Çapraz bağ yoğunluğunun arttırılması ve kür reaksiyonlarının tamamlanması için kürlenmiş malzemeler tekrardan kür (post kür) işlemine tabi tutulmuşlardır. Post kür işlemi 150 °C' de malzemelerin 3 saat boyunca etüvde tutulmasıyla gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR

4.1. FT-IR ANALİZLERİ

Üretan içeren epoksi reçinelerin sentezinde, birinci aşama reaksiyonunun ilerleyişi FT-IR analizleriyle takip edilmiştir. Her 15 dakikada bir reaksiyon ortamından numune alınarak izosiyanat gruplarının varlığı izlenmiştir. Zamanla izosyanat gruplarının absorban bandı 2270 cm^{-1} pikinin şiddetinin azaldığı ve 60 dakika sonra ortamdaki izosiyanat gruplarının tamamen reaksiyona girdiği ve ara ürünün sentezlendiği görülmüştür. Şekil 4.1' de ara ürünün çeşitli zaman dilimlerine ait FTIR spekturumları gösterilmiştir.

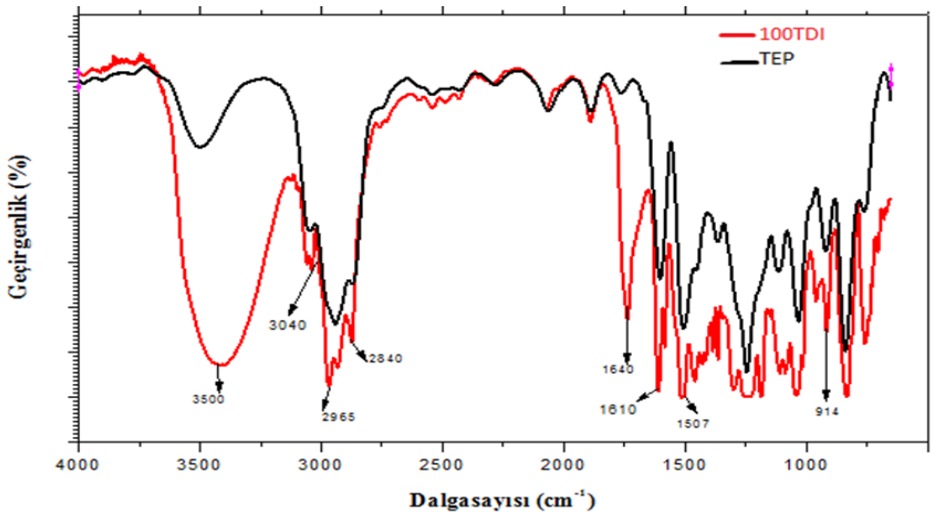


Şekil 4.1: Ara ürün sentezinin takibine ait FT-IR spektrumları.

Ara ürünün belirtilen gruplara ait absorpsiyon bantları, 3340 cm^{-1} -OH, 3050 cm^{-1} (aromatik halka), 1710 cm^{-1} (C=O), 1607 cm^{-1} (aromatik halka), 1514 cm^{-1} (aromatik halka) şeklinde izlenmektedir. Amid bağının karakteristik absorban bandı 1645 cm^{-1} reaksiyon sonucunda oluşmaktadır. İzosiyanatlara ait karakteristik absorban bandı 2270 cm^{-1} reaksiyon süresince şiddeti azalmakta ve 1 saat sonra tamamen kaybolmaktadır. Bu durum; bisfenol A ile toluen diizosiyanatın reaksiyonu başarıyla gerçekleştiğini onaylamaktadır [25].

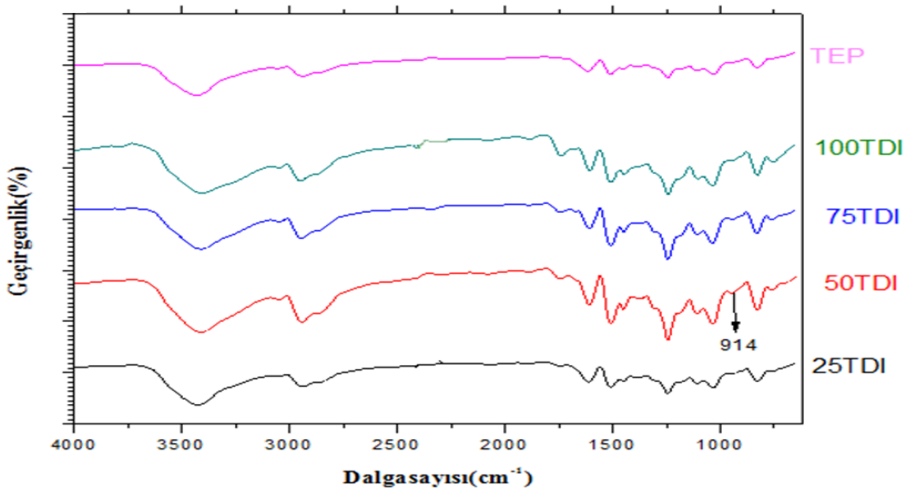
Epoksi reçineye ait FTIR spektrumu incelendiğinde bu tipteki reçinelere ait karakteristik oksiran grubuna ait titreşim 914 cm^{-1} de izlenmektedir. Ara ürünün epiklorohidrin ile reaksiyonu sonucu sentezlenen 100TDI reçinenin belirtilen gruplara ait absorbsiyon bandları;

3500 cm^{-1} (OH) , 3040 cm^{-1} (aromatik halka), 2965 cm^{-1} (CH3), 2840 cm^{-1} (C-H), 1740 cm^{-1} (C=O), 1610 cm^{-1} (aromatik halka), 1640 cm^{-1} (C=O), 1507 cm^{-1} (C=C), 914 cm^{-1} (C-H) şeklinde izlenmektedir. Bu durum ara ürün ile epiklorohidrinin reaksiyonunun başarıyla gerçekleştiğini ve 100 TDI reçinenin sentezlendiğini onaylamaktadır. Modifikasyon reaksiyonları oksiran grubu üzerinden yapılacağından bundan sonraki analizlerde de bu gruba ait titreşimlerdeki değişimler incelenmiştir [35]. Şekil 4.2' de ticari epoksi reçine ve 100 TDI reçinenin FTIR spekturumları gösterilmiştir.



Şekil 4.2: TEP ve 100 TDI'a ait FT-IR spekturumları.

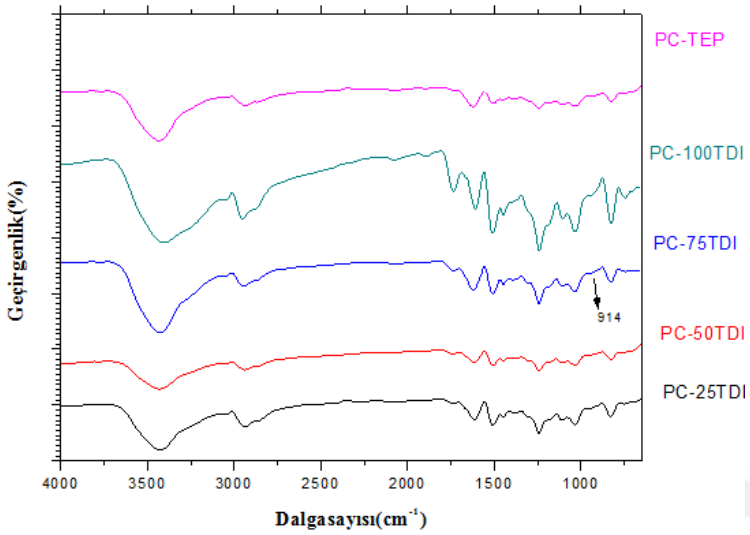
Şekil 4.3' te farklı bileşimlerdeki kürlenmiş reçinelerin FTIR spekturumu gösterilmiştir.



Şekil 4.3: Farklı bileşimlerdeki kürlenmiş reçinelere ait FT-IR spekturumu.

Hazırlanan malzemeler kürlendikten sonra oksiran grubuna ait absorban bandı 914 cm^{-1} de pikin şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. 3407 cm^{-1} absorban pikinin şiddetin azalma görülmüştür. Bunun nedeni hidroksil gruplarının sayısının azalması ile ilişkilidir. 1618 cm^{-1} absorban pikinde (aromatik halka) değişiklik gözlenmemiştir

Şekil 4.4' te farklı bileşimlerdeki reçinelerin post kür sonrası FT-IR spekturumları gösterilmiştir.

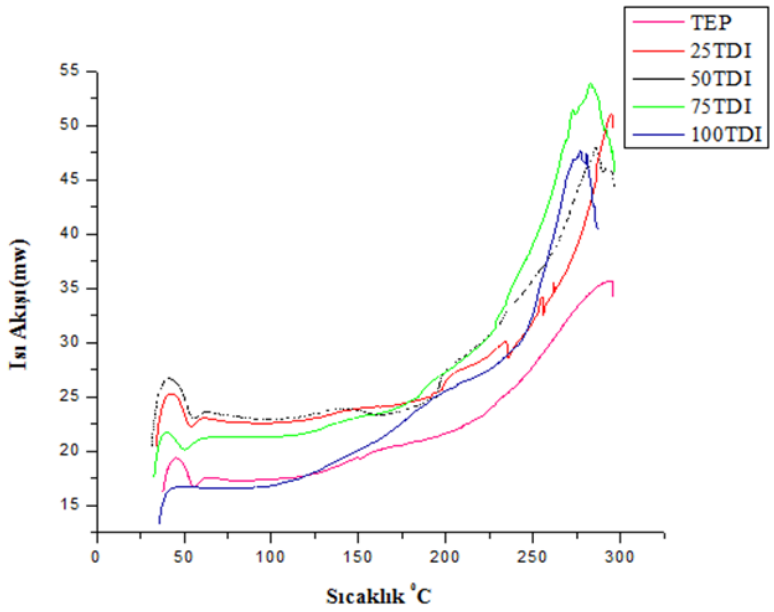


Şekil 4.4: Farklı bileşimlerdeki reçinelerin post kür Sonrası FTIR spektrumları.

Hazırlanan malzemelerin post kür işleminden sonra 914 cm-1 deki oksiran grubuna ait absorban bandı gözlenmemiştir. Post kür sonrası reçinelerin çapraz bağlandığı ve 1630 - 1690 cm-1 absorban bandları arasındaki bölgedeki piklerin yaygınlaştığı belirlenmiştir. Epoksi uç grupları ile kür ajanı amin arasındaki reaksiyon sonucu oluşan amid bağlarının titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülen bu değişim, post kür işleminin ilerlediğini işaret etmektedir. Nitekim DSC ve TGA analizlerinde ısıl davranışın değişimi ve DMA analizlerinde belirlenen yüksek depolama modülü değerleri de kür işleminin ilerlediğini teyit etmektedir.

4.2. DSC ANALİZLERİ

Analizler, SETARAM DSC 131 model Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazıyla, yaklaşık 20 mg' lık örneklerle, 10 °C/dk. ısıtma hızında oda sıcaklığından 300 °C' ye kadar ısıtmak suretiyle azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Analizlerde hazırlanan malzemelerin camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) bulunmuş ve ısıl davranışları analiz edilmiştir. Şekil 4.5' te çeşitli oranlarda hazırlanan malzemelere ait DSC eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 4.5: Farklı bileşimdeki malzemelerin DSC eğrileri.

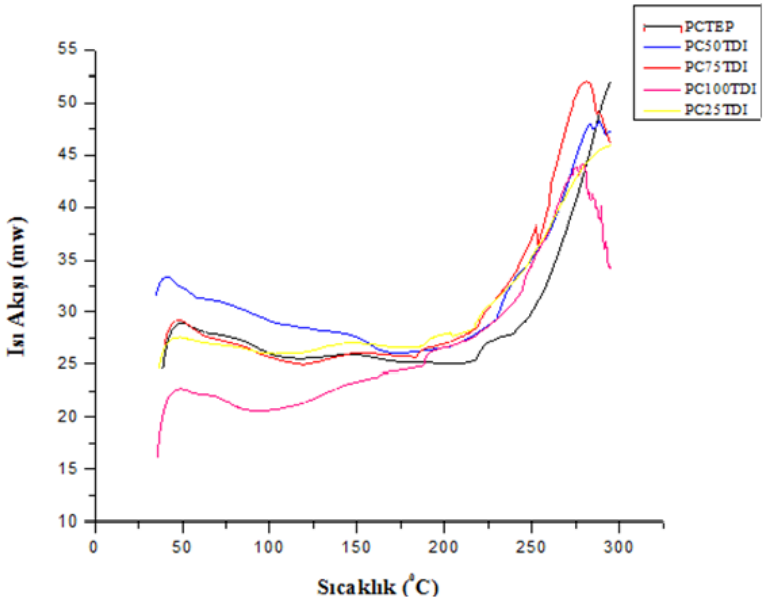
100 °C' de 1 saat boyunca kürlemeye bırakılan bileşimlerden 100 TDI reçine haricinde kürlenme işleminin tamamlanmadığı belirlenmiştir. Şekil 4.5' deki grafikten de görüleceği gibi 25-50-75 ve TEP kodlu örneklerde 57 civarındaki camsı geçiş sıcaklığını işaret eden endotermik bölge tüm örneklerde izlenmektedir. Bu nedenle post kür işlemi uygulanması planlanmıştır. Şekil 4.5' de verilen DSC eğrilerinden, örneklerin çoğu için gözlenen ekzotermik bölge başlangıcı olan 150 °C post kür sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

Farklı bileşimlerde hazırlanan ürünlere ait Tg değerleri Tablo 4.1' de verilmiştir.

Tablo 4.1: Farklı bileşimlerde hazırlanan ürünlerin Tg değerleri.

REÇİNE	Tg (°C)
100 TDI	-
75 TDI	51,3
50 TDI	55,6
25 TDI	54,7
TEP	57,3

Şekil 4.6' da farklı bileşimlerde hazırlanmış malzemelere ait post kür sonrası DSC eğrileri gösterilmiştir.

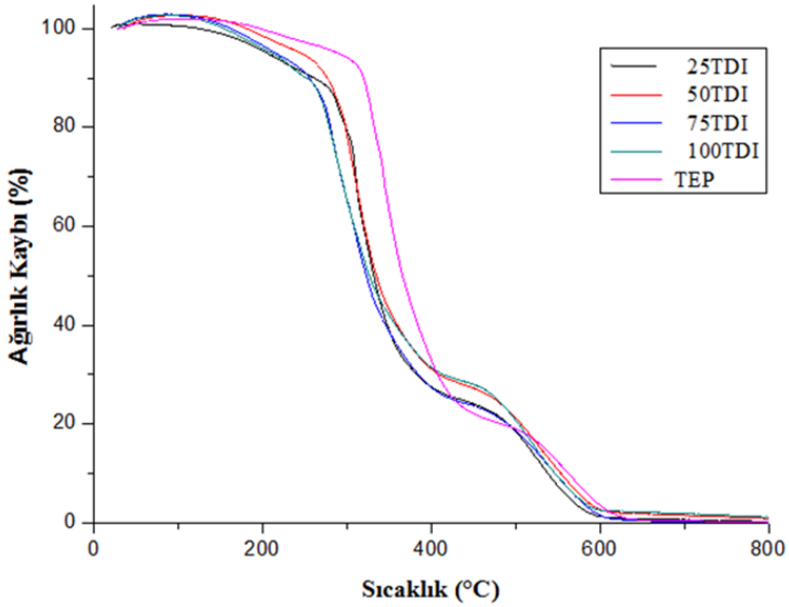


Şekil 4.6: Farklı bileşimlerdeki malzemelere ait post kür sonrası DSC eğrileri.

Post kür işlemi sonrasında DSC eğrilerinde camsı geçiş sıcaklığının net gözlenmiyor oluşu çapraz bağlanmanın ilerlediğini göstermektedir. DSC eğrilerinden belirlenen bir diğer durum ise tüm reçinelerin ısıl bozunma sıcaklıklarının 250 °C üzerine çıktığıdır. Farklı bileşimlerdeki malzemelere ait DSC eğrilerinin tümünde ısıl bozulmayı işaret eden ekzotermik pik başlangıç sıcaklıkları > 250 °C' dir. Isıl-oksidatif bozunma süreçlerinin daha net incelenebilmesi için tüm malzemelere TGA analizleri gerçekleştirilmiş ve bir sonraki bölümde bu analizlerin sonuçları irdelenmiştir.

4.3. TGA ANALİZLERİ

Elde edilen ürünlerin TGA analizleri, Linseis marka STA P 750 model Termogravimetrik Analiz cihazı ile hava ortamında, 20 °C/dak. ısıtma hızında, oda sıcaklığından 800 °C' ye kadar ısıtılmasıyla, yaklaşık 20 mg numunelerle gerçekleştirilmiştir. Ürünlerin ilk termal bozulmaya başladığı sıcaklık (IDT) ve % 5 , % 10 , % 25 , % 50 ağırlık kayıplarının olduğu sıcaklıklar belirlenmiştir. Farklı bileşimlerde hazırlanan malzemelere ait TGA eğrileri Şekil 4.7' de gösterilmiştir.



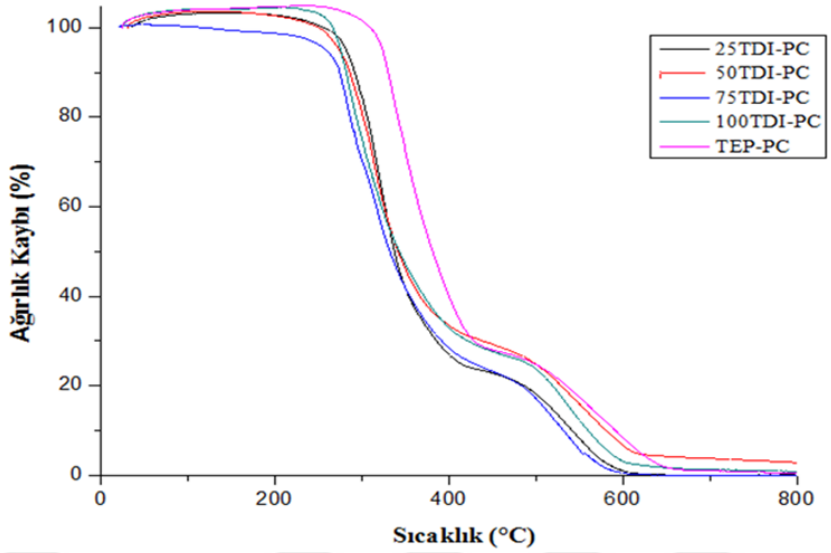
Şekil 4.7: Farklı bileşimlerde hazırlanan malzemelerin TGA eğrileri.

Tablo 4.2' de farklı bileşimlerde hazırlanan malzemelerin TGA sonuçlarına göre, üretan içeren epoksi malzemelerin ilk ağırlık kayıplarının yaklaşık olarak 250 °C' de başladığı görülmüştür. Ticari epoksi reçinenin termal davranışı ise diğer malzemelere göre farklılık izlemektedir. Ticari epoksi reçinenin % 5' lik ağırlık kaybı 289 °C' de başlarken, bu sıcaklıkta üretan içeren malzemeler de yaklaşık % 25' lik ağırlık kaybı görülmüştür. Ticari epoksi reçinenin ilk bozulma sıcaklığı 196 °C' de gerçekleşirken 25TDI' da bu değer 126 °C olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.2: Farklı bileşimlerdeki malzemelerin ısıl-oksidatif bozunma davranışları.

REÇİNE	IDT (°C)	$T_{(5)}$ (°C)	$T_{(10)}$ (°C)	$T_{(25)}$ (°C)	$T_{(50)}$ (°C)
100 TDI	165	211	252	286	326
75TDI	163	215	255	286	323
50TDI	184	245	276	304	334
25TDI	126	205	261	307	332
TEP	196	289	319	339	366

Şekil 4.8' de post kür uygulanmış malzemelerin TGA eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 4.8: Farklı bileşimlerdeki malzemelerin post kür sonrası TGA eğrileri.

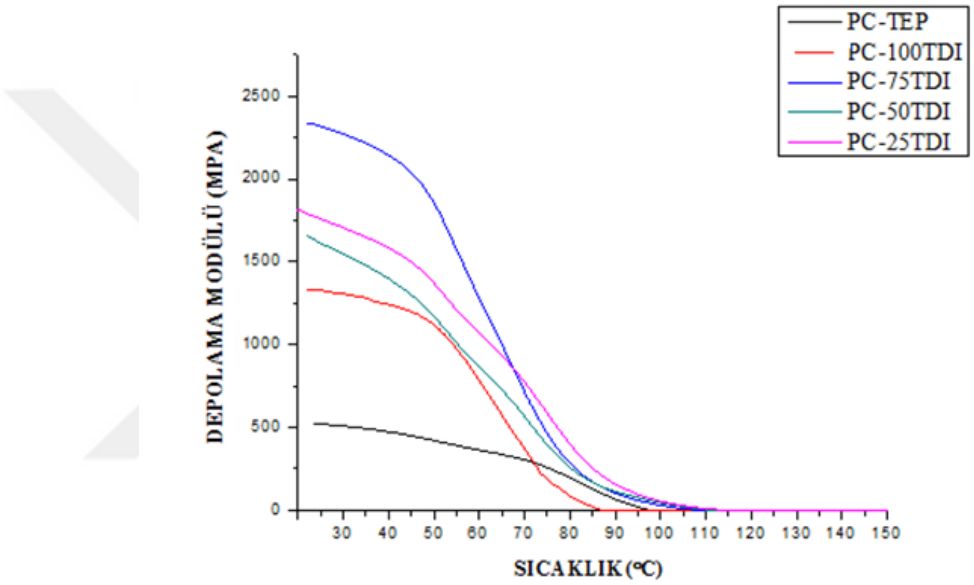
Tablo 4.3' de post kür uygulanmış farklı bileşimdeki malzemelerin TGA sonuçları verilmiştir. Post kür uygulandıktan sonra tüm malzemelerde ısıl dayanımda önemli bir artış gerçekleşmiş ve TEP için ilk bozulma sıcaklığı 310 °C olarak belirlenmiştir. Üretan içeren ürünlerde ise ilk bozulma sıcaklığı yaklaşık 250 °C civarında gerçekleşmektedir. Belirlenen bu sıcaklıklar ilk kürleme işleminde kürlenen eşleniklerine göre 100-130 °C daha yüksek (yaklaşık 1,5 kat) oluşu, post kür işleminin malzemelerin çapraz bağlanma miktarının artmasından kaynaklanmaktadır. Malzeme yapısındaki çapraz bağlanmanın artmasına bağlı olarak, malzemelerin ısıl kararlılıklarında önemli artışlar izlenmiştir. Ticari uygulamalar açısından önemli bir değer olan % 10 ağırlık kaybının yaşandığı sıcaklık değerleri de ticari epoksi reçine için 330 °C olarak belirlenirken, üretan içeren malzemelerde 280-290 °C arasında gerçekleşmiştir.

Tablo 4.3: Post kür uygulanmış malzemelerin ısıl-oksidatif bozulma davranışları.

REÇİNE	IDT (°C)	$T_{(5)}$ (°C)	$T_{(10)}$ (°C)	$T_{(25)}$ (°C)	$T_{(50)}$ (°C)
100 TDI-PC	267	275	281	300	342
75TDI-PC	235	258	274	293	332
50TDI-PC	254	274	286	308	341
25TDI-PC	257	281	291	312	337
TEP-PC	310	323	330	347	381

4.4. DMA ANALİZLERİ

DMA analizleri, Seiko marka Extar 6000 model Dinamik Mekanik Analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Testler için 10x10x0,5 mm boyutlarında dikdörtgen kesitli numuneler kullanılmıştır. DMA testleri 20-150 °C sıcaklık aralığında ve 3 °C/dk. ısıtma hızında azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Salınım frekansı olarak 1 Hz. seçilmiştir. Hazırlanan ürünlerin depolama modülü ve kayıp modülü belirlemiştir. Farklı bileşimlerde hazırlanan malzemelerin depolama modülünü gösteren DMA eğrileri şekil 4.9' da gösterilmiştir.



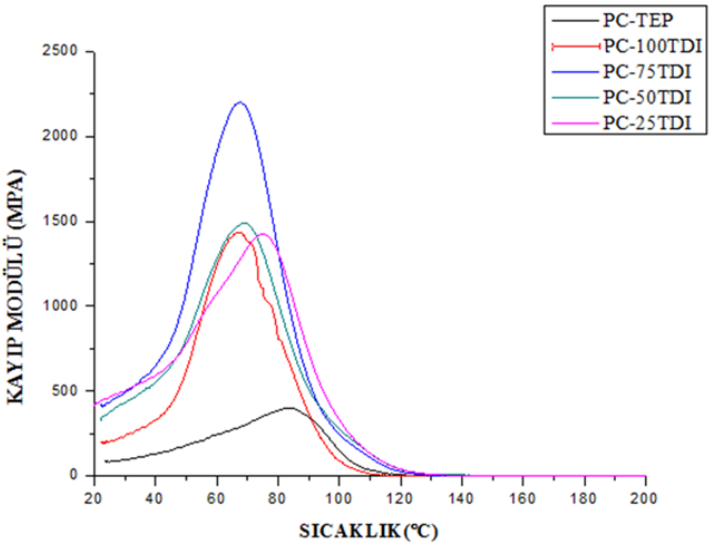
Şekil 4.9: Farklı bileşimlerde hazırlanmış malzemelerin post kür sonrası depolama modülü (DMA) eğrileri.

Tablo 4.4' de görülen sonuçlara göre, post kür işleminden sonra, üretan içeren reçinelerin depolama modüllerinde önemli bir artış meydana gelmiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte malzemelerde modül düşüşü görülmekte ve yaklaşık olarak 100 °C sıcaklıkta modül değeri sıfıra düşmektedir. Oda sıcaklığında 100 TDI' ın depolama modülü 1329 MPa, ticari reçinede ise 520 MPa olarak ölçülmüştür.

Tablo 4.4: Farklı bileşimlerde hazırlanmış malzemelerin post kür sonrası depolama modülü değerleri.

25TDI (MPa)	50TDI (MPa)	75TDI (MPa)	100TDI (MPa)	TEP (MPa)
1810	1652	2337	1329	520

Şekil 4.10’ da farklı bileşimlerde hazırlanmış malzemelere ait kayıp modülü DMA eğrileri gösterilmiştir.



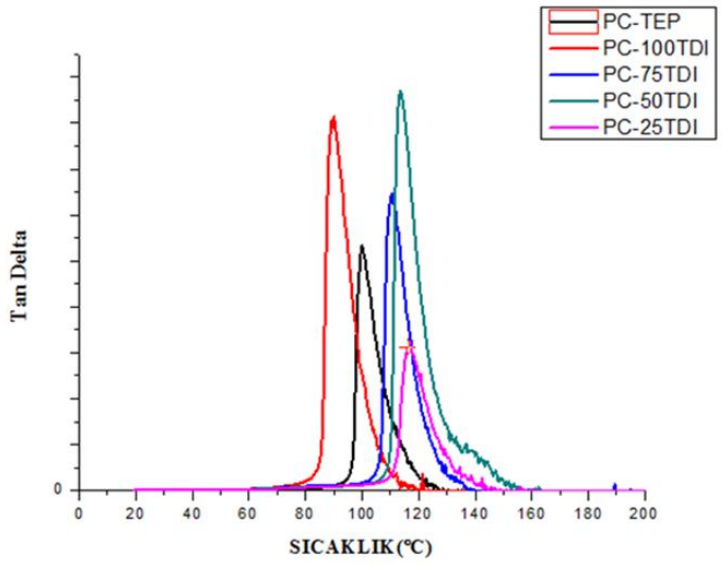
Şekil 4.10: Farklı bileşimlerde hazırlanmış malzemelerin post kür sonrası kayıp modül DMA eğrileri.

Tablo 4.5’ de verilen sonuçlara göre; post kür sonrası üretan içeren reçinelerde kayıp modül değerlerinde kayda değer artış meydana gelmiştir ve sıcaklığın yükselmesiyle birlikte kayıp modüllerinin düştüğü görülmüştür. 100TDI’ın post kür sonrası kayıp modülü 1412 MPa olarak ölçülmüştür. Ticari reçinede durum daha farklıdır ve 398 MPa olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.5: Farklı bileşimlerde hazırlanmış malzemelerin post kür sonrası kayıp modül değerleri.

REÇİNE	KAYIP MODÜL(MPa)
TEP	398
100TDI	1412
75TDI	2188
50TDI	1483
25TDI	1474

Şekil 4.11’ de farklı bileşimlerde hazırlanmış malzemelerin post kür sonrası tan δ DMA eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 4.11: Post kür sonrası Tan Δ eğrileri.

Post kür sonrasında üretan içeren reçinelerde tan δ maksimum pik verdiği sıcaklık değerlerinde yüksek bölgelere kayma gözlenmiştir. Tablo 4.6' da farklı bileşimlerde hazırlanmış malzemelerin post kür sonrasına ait Tan Δ değerleri verilmiştir.

Tablo 4.6: Farklı bileşimlerde hazırlanmış malzemelerin post kür sonrasna ait Tan Δ-Sıcaklık değerleri.

REÇİNE	Tan Δ Max.(°C)
100 TDI	90.5
75 TDI	110
50 TDI	113
25 TDI	117
TEP	99

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, üretan yapı içeren epoksi reçine (100 TDI) sentezlenmiş ve sentezlenen reçine, ağırlıkça %25, %50, %75 oranlarında ticari epoksi reçine (TEP) ile harmanlanarak TETA ile kürlenmiştir. Elde edilen yeni ürünlerin mekanik ve termal davranışları incelenmiş ve epoksi reçinelerin yapısında üretan varlığının, malzemelerin özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Üretan içeren epoksi reçineye ait FTIR spektrumu incelendiğinde reaksiyon sonucunda oluşan amid bağının karakteristik absorban bandı 1645 cm-1 dalga sayısında izlenmekte ve izsosiyanatlara ait absorban bandı ise (2270 cm-1) görülmemektedir. Bisfenol A tipinde reçinelere ait karakteristik oksiran grubu titreşimi 914 cm-1' de izlenmektedir. Oda sıcaklığında kürleştirici ajanla çapraz bağlanmayan reçinelere post kür işlemi uygulanmıştır. Post kür işlemiyle birlikte oksiran gruplarına ait absorban bandları gözlenmemiştir. Post kür sonrası reçinelerin çapraz bağlandığı ve 1630-1690 cm-1 dalga sayısındaki absorban bandları arasındaki bölgedeki piklerin yaygınlaştığı belirlenmiştir. Epoksi uç grupları ile kür ajanı amin arasındaki reaksiyon sonucu oluşan amid bağlarının titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülen bu değişim, post kür işleminin ilerlediğini işaret etmektedir [22].

DSC analizleriyle, kürlenme reaksiyonu sonrasında 150 °C' de, TEP, 100TDI ve 50TDI içeren karışımlar için şiddetli ekzoterm pikler vermezken, 75TDI ve 25TDI karışımlarında kür reaksiyonlarının devam ettiğini gösteren ekzoterm pikler vermektedir. Bu durum 75TDI ve 25TDI karışımlarının kürlenmediğini, 50TDI karışımının kısmen kürlendiğini, ticari epoksi reçinenin ve 100 TDI karışımının kürlenmiş olduğunu işaret etmektedir. 25 TDI' da 75-150 °C arasında geniş bir endoterm tepe ve takiben de ekzotermik bir pik başlangıcı izlenmektedir. Post kür sonrası 25 TDI ve 75TDI hariç tüm reçinelerde kür reksiyonlarının devam ettiğini belirgin bir şekilde gösteren bir entalpi değişim bölgesi görülmemiştir. Bu durum 25 TDI ve 75 TDI reçinenin çapraz bağlanmanın tamamlanmadığını göstermektedir.

Isıl-oksidatif dayanım ile ilgili yapılan TGA analizlerinde, hazırlanan malzemelerin belirgin ağrılık kayıpları 250 °C'de başladığı belirlenmiştir. Hazırlanan malzemelerde, üretan içeren epoksi miktarının artmasıyla termal dayanım özelliğinin azaldığı saptanmıştır. Ticari reçine için 300°C'lerde %10'luk madde kaybı gerçekleşirken, bu sıcaklık bölgesinde üretan içeren epoksi reçinelerde %50'lik bir kütle kaybı söz konusudur. 100 TDI reçinenin TGA analizinden de

görüleceği gibi bu yapının termal dayanımı düşük olduğundan çapraz bağlanma reaksiyonları tamamlanmış olsa dahi termal kararlılıkta düşüş gözlenecektir. Post kür işleminden sonra yapılan analizlerde, malzemelerin termal dayanımlarının önemli bir şekilde arttığı görülmesine rağmen ticari epoksi reçinenin ısıl kararlılığı üretan içeren reçinelere göre bariz bir üstünlüğü vardır. Bu durum, üretan içeren epoksi reçinelerin ilk olarak polimer zincirindeki amid bağlarının bozunmaya başlamasıyla ilişkilidir [22].

Mekanik dayanım ile ilgili yapılan DMA analizlerinde, ticari epoksi reçinenin tek başına depolama modülü değerinin düşük olduğu, üretan içeren epoksi reçineyle harmanlanmasıyla beraber kayda değer bir artış gerçekleştiği görülmüştür. Hazırlanan malzemelere post kür işlemi uygulandığında, 100 TDI'ın depolama modül değerinin ticari epoksi reçinenin yaklaşık olarak 2.5 katı olduğu, diğer farklı oranlardaki üretan içeren reçinelerin değerlerinde de önemli bir artış olduğu saptanmıştır. Kayıp modül değerleri karşılaştırıldığında üretan içeren reçinelerin modül değerlerinin, ticari epoksi reçineye göre ciddi bir artış görülmüştür. Bu durum epoksi reçinelerinin yapısında üretan varlığının malzemelerin viskoelastik özelliklerinin arttırması nedeniyle gözlemlenmiştir.

Hazırlanan malzemelerin tan δ sıcaklık değerleri karşılaştırıldığında; üretan içeren reçine miktarı arttıkça ticari epoksi reçineye göre tan δ sıcaklık değerlerinin yüksek bölgeye kaydığı görülmektedir. Bu durum post kür işlemiyle malzemelerin çapraz bağ yoğunluklarının artışına bağlı olarak, hazırlanan malzemelerin α geçiş sıcaklıklarının, bir diğer deyişle camsı geçiş sıcaklığının artması olarak yorumlanmıştır. Çapraz bağ yoğunluğunun artışına bağlı olarak moleküler hareketliliğin kısıtlanması sonucu gerçekleşen bu değişim beklenen bir durum olup, gözlemlenen sıcaklık değerleri önceki benzer çalışmalar ile de uyumludur [36]. DMA analizlerinde belirlenen bir diğer ilgi çekici sonuç ise tan δ eğrisinin şiddeti ve eğri altında kalan alanlardaki değişimdir. Tan δ eğrilerinde 25 TDI kodlu malzeme hariç tüm ürünler her hangi bir sıra izlemeksizin saf epoksi reçine ile elde edilen TEP ürününe göre daha şiddetli pik izlenmektedir. Tan δ eğrilerindeki pik şiddetinin bir malzeme tarafından absorbe edilebilecek toplam enerji miktarının bir ölçüsü olduğu göz önüne alındığında, Tan δ eğrisinin altındaki geniş alan (ve/veya şiddetli pik), daha iyi sönümleme özelliklerine dönüşen büyük ölçüde bir moleküler hareketliliğe işaret etmektedir. Bu da malzemenin enerjiyi daha iyi emebileceği ve dağıtabileceği anlamına gelir. Bu nedenle, tez çalışmaları kapsamında üretilen farklı bileşimdeki üretan içeren epoksi esaslı malzemelerin, saf epoksi reçineden üretilen

malzemelere göre daha iyi sönümleme özelliklerine sahip olduğu düşünülmektedir. Bu durumun kürlenme sürecindeki bazı optimizasyon problemleri ve yapı içerisindeki hareketliliği yüksek üretan bağlarından kaynaklanması muhtemeldir. İleriki çalışmalarda bu durumun detaylandırılarak çalışılması planlanmaktadır.

Gelecek çalışmalarda bu sistemin en ideal kürlenme süreci için değişik kürleme ajanlarının belirlenmesi ve kür sürecinin optimize edilmesi gereklidir. Çeşitli mekanik testler ve ayrıntılı DMA analizleri sonucunda epoksi reçine sistemlerinde viskoelastik özelliklerinin detaylı incelenebilmesi açısından çok önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

[1]. May, C.A., 1988, *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, 2nd ed., Marcel Dekker, NewYork.

[2]. Shell Development Company, 1983, *Resin Structural Reference Handbook*, Shell Development Company, Texas.

[3]. Jiang, W., Jin, F.L., Park, J., *Ind. Eng. Chem.*,18 (2012) 594.

[4]. Tanaka, Y., 1973, *Epoxy Resin Chemistry and Technology*, New York.

[5]. Akovalı, G., 2001, *Handbook of Composite Fabrication Rapra Technology*, Limited, Shawbury.

[6]. Hart, H., Hart, D.J., Craine, L.E., 1995, *Organic Chemistry*, Ninth Edition, Houghton Mifflin Company.

[7]. Swaraj, P., 1996, *Surface Coatings Science Technology*, 2nd edn, ISBN: 978-0-471-958185.

[8]. Kricheldorf, H.R., Nuyken, O., Swift, G., 2004, *Handbook of Polymer Synthesis*, 2nd edn. CRC Press, ISBN: 9780824754730.

[9]. Reinking, N.H., Barnabeo, A.E., Hale, W.F., 1963, *J. Appl. Polym. Sci*,

[10]. Kaya, K., 2013, *Boron Containing Epoxy Acrylate Coating*, Thesis (M.Sc.), İstanbul Technical University.

[11]. Durmuş, A., 2006, *Poliolefin Nanokompozitlerin Hazırlanması*, Doktara Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 1-41.

[12]. Zhou, Y., Feng, J., Peng, H., Qu, H., Hao, J., 2014, Catalytic pyrolysis and flame retardancy of epoxy resins with solid acid boron phosphate, *Polymer Degradation and Stability*, 110, 395-404.

[13]. Aninch, I.M., Palmese, G.R., Lenhart, J. L., La Scala, J. J., 2015, Epoxy-amine networks with varying epoxy polydispersity, *Journal of Applied Polymer Science*, 132 (8).

[14]. Erdem, A.R., 2007, *Mikrodalga ile Çapraz Bağlanan Epoksi Nanokompozitlerin Polidimetil Siloksan ile İyileştirilmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

[15]. Milli Eğitim Bakanlığı, 2012, *Reçineler*, http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Re%C3%A7ineler.pdf, [Ziyaret tarihi: 29 Eylül 2019].

[16]. Ellis, B., Ellis, M.B., 1993, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Springer, Netherlands*.

[17]. Şahmetlioğlu, E., 2000, *Epoksi Reçinelerinin Üreitimi, Bağlayıcı ve Yapıştırıcı Olarak Kullanımının Araştırılması,* Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi

[18]. Kamon, T., Furukawa, H., 1986, *Curing Mechanism and Mechanical Properities of Cured Epoxy Resins*, 173-202.

[19]. Takeichi, T., 2012, Epoxy Resins and Phenol-Formadehyde Resins, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Vol. 5, 723-721.

[20]. Kırevliyası, M.G., 2012, *Synthesis and Characterization of Epoxidized Soybean Oil / Diisocyanate Thermoset Polymers,* Thesis (M.Sc.), Boğaziçi University.

[21]. Telli, A.H., 2014, *Synthesis and Characterization of Toluen Diisosyanate,* Thesis (M.Sc.), Middle East Technical University.

[22]. Jin, F.H., Liu, H.C., Yang, B., Park, S.J., 2015, Sythesis and Termal Properities of Urethane-Containing Epoxy Resin, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 20-23.

[23]. Barcia, F., Amaral, T., Soares, B., 2003, Synthesis and properties of epoxy resin modified with epoxy-terminated liquid polybutadiene, *Polymer*, 44 (19), 5811-5819.

[24]. Lee, M., Kwon, M., 2019, Fracture toughness of the novel in-situ polytriazolesulfone modified epoxy resin for carbon fiber/epoxy composites , *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 77, 461-469.

[25]. Ramos, V., Costa, H., 2005, Modification of epoxy resin: a comparison of different types of elastomer, *Polymer Testing*, 24, 387-394.

[26]. Jiang, M., Liu, Y., 2018, Enhanced mechanical and thermal properties of monocomponent high performance epoxy resin by blending with hydroxyl terminated polyethersulfone, 69, 303-309.

[27]. Gaina, V., Ursache, O., Buruiana, E., Gaina, C., 2012, Novel Thermally-Reversible Epoxy-Urethane Networks, *Designed Monomers and Polymers*, 15:1, 63-73.

[28]. Alexey, I., Anna, V., Volkova, E., 2019, Frost-Resistant Epoxy-Urethane Binders Containing Diglycidyl Urethane, *International Journal of Polymer Science*, 5670439, 7.

[29]. Stefanı, P. M., Moschıar, S. M .,Aranguren, M. I., 2001, Epoxy–Urethane Copolymers: Relation Between Morphology and Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 2544–2552.

[30]. Chen, K.,Tian, C., Liang, S., Zhao, X., Wang, X., 2018, Effect of stoichiometry on the thermal stability and flame retardation of polyisocyanurate foams modified with epoxy resin, *Polymer Degradation and Stability*, S0141-3910(18)30058-2.

[31]. Kirillov, A. N., 2014, Epoxy–Urethane Binders Based on the Blocked Isocyanate Desmocap 11, *Polymer Science*, Series D. Glues and Sealing Materials, 7, 1, 14–18.

[32]. Wolk, A., Rosenthal, M.,Voigt. M., 2018, Graphene oxide as flexibilizer for epoxy amine resins, *Progress in Organic Coatings*, 122, 280-289.

[33]. Wazarkar, K., Kathalewar, M., Sabnis, A., 2016, Development of Epoxy-Urethane Hybrid Coatings via non-isocyanate route, *European Polymer Journal*, S0014-3057, 31267-8.

[34]. Ratha, S. K., Chavana, J.G., Sasanea, S., 2009, Coatings of PDMS-modified epoxy via urethane linkage: Segmental correlation length, phase morphology, thermomechanical and surface behavior, *Progress in Organic Coatings*, 65, 366–374

[35]. Wang, X., Zhang, Z., Xing, F., Han, N., 2018, Effect of a Healing Agent on the Curing Reaction Kinetics and Its Mechanism in a Self-Healing System , *Applied Science,* 8, 2241

[36]. Garcia, F. G., Soares, B. G., Pita, V. J. R. R., Sanchez, R., Rieumont, J., 2007, Mechanical Properties of Epoxy Networks Based on DGEBA and Aliphatic Amines, *Journal of Applied Polymer Science,* 106, 2047–205

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Orçun YÜKSEL
Doğum Yeri	BURSA
Doğum Tarihi	06.03.1987
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	541 661 58 62
E-Posta Adresi	orcunyuksel@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2009

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Kimyasal Teknolojiler Programı

Makale ve Bildiriler