T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

EPOKSİT REÇİNESİNİN ÇEŞİTLİ GLİSİT ETER VE ESTERLERLE MODİFİKASYONU VE ELDE EDİLEN KOMPOZİT MATERYALLERİNİN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Prof. Dr. Refika KURBANLI
Yrd. Doç.Dr. Gülnare AHMETLİ

HAZIRLAYAN

Hande DOĞANCI

Konya, 2006

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EPOKSİT REÇİNESİNİN ÇEŞİTLİ GLİSİT ETER VE ESTERLERLE MODİFİKASYONU VE ELDE EDİLEN KOMPOZİT MATERYALLERİNİN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

HANDE DOĞANCI
Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Refika KURBANLI
Yrd. Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ
2006, 86 sayfa

Bu tez çalışmasında, sanayide yaygın olarak üretilmekte olan epoksi reçinesinin alil glisit eter, glisidilmetakrilat, metakrilik asidin izoamil esteri, metakrilik asitin, aminli sertleştirici ortamında sertleştirilmesi gerçekleştirilmiş, modifiye edilmiş epoksi kompozit materyalleri elde edilmiş ve reçinenin yapısına bağlanan modifikatörlerin miktarına bağlı olarak kompozit materyallerin fiziko mekanik özellikleri (nisbi uzama, esneklik, gerilmede kopmaya karşı dayanıklılık, sertlik, ısıya dayanıklılık, soxslet ekstraksiyon cihazında sertleşme yüzdesi) incelenmiştir.

Bu nedenle yüksek fiziko-mekanik özelliklere sahip epoksit materyallerinin elde edilmesi için optimum modifikasyon şartları bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELER : Epoksi reçine, modifikatörler, nisbi uzama, gerilmede kopmaya karşı dayanım, ısıya dayanıklılık

ABSTRACT

THE DISSERTATION OF HIGH LICENCE

THE MODIFICATION OF EPOKSİT RESINOUS WITH VARIOUS ETHER AND ESTERS AND INVESTIGATION OF PROPERTIES OF OBTAINED COMPOSITE MATERIALS

HANDE DOĞANCI
Selcuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemical Engineering Main-science Subsection

Supervisor: Prof. Dr. Refika KURBANLI
Yrd. Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ
2006, 86 pages

In this dissertation study, hardening of epoksi resinous that is commonly produced in industry were implemented by hardening environment with alil glisit eter, glisidilmetakrilat, izoamil ester of metakrilik acid, metakrilik acid and amen, modified epoksi composite materials were obtained and physco-mechanics properties (rational extension, flexibility, endurance against breaking off at the tension, hardness, endurance against heat and hardening percentage in soxlet) of composite materials that depend on the amount of modifiers tied to structure of the resinous were investigated.

So that, optimal modification conditions for obtaining epoksi composite materials that have high physco-mechanics properties were found.

Key Words: Epoksi resinous, modifiers, rational extension, endurance against breaking off at the tension, endurance again heat

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, Selçuk Üniversitesi Mühendislik - Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyeleri Prof. Dr. Refika KURBANLI ve Yrd. Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ danışmanlığında hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur. Bu çalışma ayrıca Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından da desteklenmiştir.

Tezimi yöneten ve bütün çalışmalarım boyunca maddi, manevi her türlü desteğini benden esirgemeyen saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Refika KURBANLI ve Yrd. Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ 'ye saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım boyunca yardımlarını benden esirgemeyen Kimya Mühendisliği öğretim üyelerine, lisans öğrencisi Sefer Şefik İmdat' a, aileme ve nişanlıma şükranlarımı sunarım.

Hande DOĞANCI

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ iii
İÇİNDEKİLER iv
1. GİRİŞ 1
2. EPOKSİ BİLEŞİKLERİ VE REÇİNELERİ 3
2.1. Epoksi Bileşiklerin Sentezi 3
2.1.1. Epoksi Bileşiklerin Kimyasal Reaksiyonları 5
2.2. Epoksi Reçinelerin Sentezi 8
2.3. Epoksi Reçinelerin Üretim Metotları 11
2.4. Epoksi Oligomer Ve Reçinelerin Eldesi 14
2.5. Epoksi Reçinelerin Lewıs Katalizör Ortamında Eldesi 19
2.6. Novalak Reçinesinden Diglisid Eter Sentezi 20
2.7. Epoksi Reçinelerin Özellikleri 21
2.7.1. Yapışkanlık 21
2.7.2. Epoksi eşdeğeri 21
2.7.3. Hidroksil eşdeğeri 26
2.7.4. Ortalama moleküler ağırlık ve moleküler ağırlık Dağılımı 27
2.7.5. Yumuşama noktası 28
2.7.6. Isı değiştiren sıcaklık 29
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI 31
3.1. Epoksi Reçineler Konusunda Yapılan Çalışmalar 31
3.2. Amino - Epoksi Reçineleri 33
3.3. Epoksi Reçinelerinin Üretimi 34
3.4. Alifatik Alkoller Bazında Epoksi Reçineleri 36
3.5. Doymamış Alifatik Ve Sikloalifatik Bileşiklerin Epoksi Türevleri 37
3.6. Epoksi Reçinelerinin Sertleşmesi 37
3.7. Epoksi Polimerleri 48

3.8. Epoksi Esterleri 50
3.9. Epoksi Reçinenin Kullanım Alanları 53
3.9.1. Köpükler 53
3.9.2. Yapıştırıcılar 54
3.9.3. İnşaat uygulamaları 56
3.9.4. Dökümler ve kalıplamalar 56
3.9.5. Kompozitler / Laminatlar 56
3.9.6. Kaplamalar 58
4. MATERYAL VE METOD 59
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 59
4.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz Ve Aletler 60
4.3. Epoksi Reçinesinde Epoksi Grubunun Tayini 61
4.4. Epoksi Reçinesinin Sertleştirilmesi 62
4.5. Modifiye Edilmiş Epoksi Materyalinin Sertleşme Yüzdesinin Tayini 63
4.6. Sertleşmiş Epoksi Materyallerinin Fiziko Mekanik Özelliklerinin Tayini 64
4.6.1. Sertleşmiş numunenin fiziko mekanik (nisbi uzama, kırılmaya karşı mukavemet, direnç) özellikleri 64
4.6.2. Numunelerin sertlik tayini 64
4.6.3. Numunelerin ısıya karşı dayanıklılığı 65
4.7. Modifiye Edilmiş Epoksi Materyallerinin Metal Yüzeyinde Kaplama Özelliklerinin İncelenmesi 65
4.7.1. Sertleşmiş epoksi reçinesinin metal yüzeyinde korozyona karşı dayanıklılığının incelenmesi 65
4.7.2. Sertleşmiş Epoksi Reçinesinin Metal Yüzeyinde Adhezyon Kabiliyetinin İncelenmesi 66
4.7.3. Metal Yüzeyindeki Kaplamaların Su Tutma Özelliğinin İncelenmesi 66
5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA 68
5.1. Epoksi Reçinesinin Modifikatörsüz Sertleştirilmesi 68

5.2. Sertleşmeye Alil Glisit Eter Miktarının Etkisi 70
5.3. Sertleşmeye Glisidilmetakrilat Miktarının Etkisi 74
5.4. Sertleşmeye Metakrilik Asidin İzoamil Esteri Miktarının Etkisi..... 77
5.5. Sertleşmeye Metakrilik Asit Miktarının Etkisi 80
6. SONUÇ..... 82
7. KAYNAKLAR 83
ÖZGEÇMİŞ…….86

1. GİRİŞ

Epoksi reçineleri ikinci dünya savaşından sonra ortaya çıkmış polimerlerdir. Bugün çok üstün dayanıklılık istenen elyaf takviyeli bileşik (kompozit) malzeme üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Epoksi reçinelerin suya, kimyasal maddelere, özellikle alkali maddelere karşı direnci çok yüksektir. Yüksek korozyonun söz konusu olduğu ortamda en dayanıklı boya olarak akla ilk gelen boya epoksi boyalardır. Ayrıca sertleştikten sonra fazla bir hacimsel değişikliğin olmaması, boyutların bozulmaması, malzeme yorulmasına dayanıklılık, ısıl dayanç, bakteri ve mantarlara karşı dayanma, elektriği üstün yalıtma özelliği, yüzeylere olağanüstü yapışma özelliği, mükemmel tokluğu, sertliği ve esnekliği gibi pek çok fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. (Gündüz, G. 2005).

Organik monomerlerden sentez olan polimer materyalleri, tekniğin günden güne artan taleplerini karşılayamamaktadır. Bu nedenle, polifonksiyonal gruplu polimer materyallerinin sentezi, kullanım alanlarının bulunması aktüel problemlerden biridir.

Son yıllarda, kompleks özelliklere sahip olan yeni polimer materyallerinin, poliepoksilerin, epoksi kompozit materyallerin üretimi hızla gelişmektedir.

Epoksi reçineleri ikinci bir madde ile birleşerek sertleşir, bu yüzden bu reçinelere bir ara ürün olarak bakılabilir. Epoksi reçinelerinin yapısında çoğu kez hidroksil grubu da bulunur. Sertleşme tepkimesi hem epoksi hem de hidroksil grubu üzerinden yapılabilir. Sertleşme süresince üç boyutlu bir ağ yapı kurulur. Çok yüksek molekül ağırlıklı reçineleri de yapmak mümkündür. Fakat bunlar üstün mekanik özellikte olamazlar. (Annand, M. 1993).

Epoksi reçineler değişik yapılarda olabilir; Alifatik, aromatik, yağ asidi gibi gruplar yapıya girebilir.

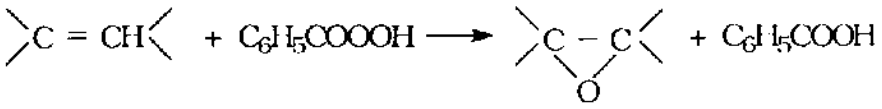
Bu tez çalışmasında, sanayide yaygın olarak üretilmekte olan epoksi reçinesinin alil glisit eter, glisidilmetakrilat, metakrilik asidin izoamil esteri ve metakrilik asitle, aminli sertleştirici ortamında sertleştirilmesi gerçekleştirilmiş, modifiye edilmiş epoksi kompozit materyalleri elde edilmiş ve reçinenin yapısına bağlanan modifikatörlerin miktarına bağlı olarak kompozit materyallerin fiziko mekanik özellikleri (nisbi uzama, esneklik, gerilmede kopmaya karşı dayanıklılık, sertlik, ısıya dayanıklılık, soxslet ekstraksiyon cihazında sertleşme yüzdesi) incelenmiştir.

2. EPOKSİ BİLEŞİKLERİ VE REÇİNELERİ

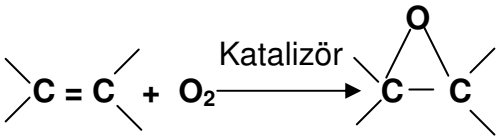
2.1. Epoksi Bileşiklerin Sentezi

Bileşimde α-oksit halkası olan organik bileşikleri aşağıdaki metotlarla sentezlemek mümkündür.

Doymamış karbohidrojenlerin benzoil hidroperoksitlerle oksitlenmesi,

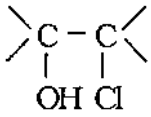


Doymamış karbohidrojenlerin katalizör varlığında oksijen veya havanın oksijeni ile oksitlenmesi,

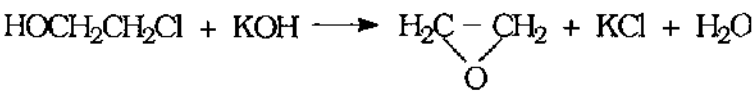


Klorhidrinlerden α-oksitlerin sentezlenmesi,

Komşu karbon atomlarında klor ve hidroksil grubu olan bileşiklerden mümkündür.

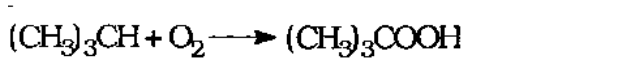


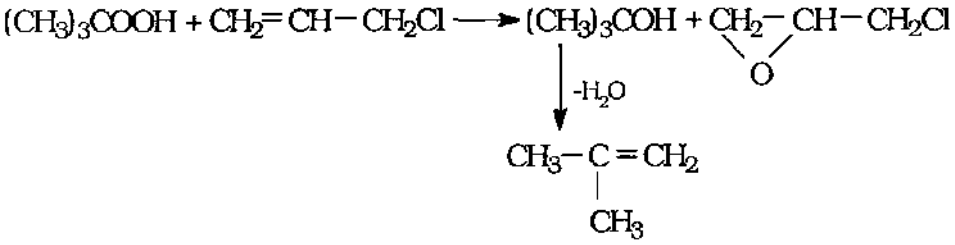
Böyle bileşikler bazlarla etkileştiğinde KCl ayrılarak α-oksitlere dönüşür. (Kurbanlı, S. 2001).



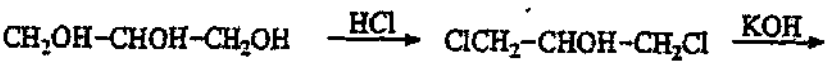
Epiklorhidrin Sentezi

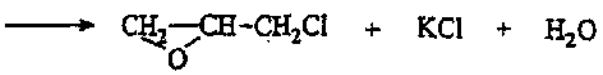
Diğer doymamış bileşiklerden farklı olarak allil klörürün zor epoksilenmesine rağmen yukarıda belirtilen metoda göre onun tersiyer-butil hidroperoksitle oksitlenmesinden % 95 verimle epiklorhidrin sentezlenir.





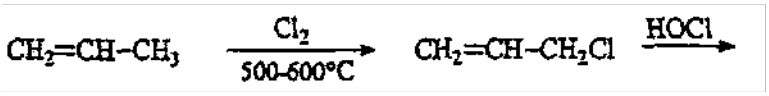
1854' de Bertholet tarafından gliserine HCl etkisiyle elde edilen diklorhidrinlerin bazik ortamdaki dehidroklorlaştırılmasından elde edilmiştir.

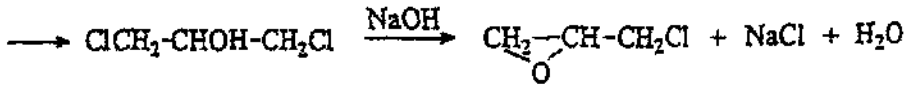




Epiklorhidrin

Sanayide kullanılan daha önemli metot petrolün krakingden elde edilen propilenin yüksek sıcaklıkta ve basınçta klorlaştırılarak allilklorürün eldesi ve hipoklorür asit ile diklorhidrin gliserin eldesi ve sonra onun NaOH ile dehidroklorlaştırılarak epiklorhidrine dönüşümüdür.



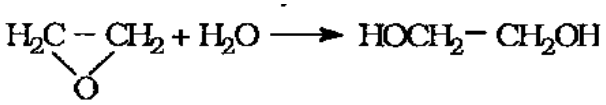


2.1.1. Epoksi Bileşiklerin Kimyasal Reaksiyonları

Son yıllarda kimyasal sanayinin gelişmesi ile ilgili olarak diğer kimyasal maddelerle (asitler, alkoller, polimerler, reçineler, yakıtlar, yağlar v.s) birlikte hem de epoksi bileşikleri üretilmektedir. Epoksi bileşiklerinden fabrikalarda ve sanayide gerekli olan birçok çeşitli maddeler sentezlenmektedir. Örneğin, epoksi bileşiklerin ilk üyesi olan etilen oksitten sanayide çok gerekli olan aşağıdaki bileşikler sentezlenmektedir. (Sanchez, G. 1993).

Etilen Glikol Sentezi:

Etilen oksit katalizör olarak sülfürik asit, fosforik asit, v.s. diğer asitler ortamında su ile kolayca hidratlaşarak etilen glikole dönüşebilir.



Etilen Glikol

Etilen glikol sanayide antrifiriz adı ile arabaların radyatörlerinde soğutucu olarak kullanılır.Etilen glikol soğutucu sisteminde metil amini absorplamak için kullanılır. Etilen glikolün ftalanhidriti ile kondensasyonundan gliftal adı verilen yüksek moleküllü polimer eterleri elde edilerek suni reçine gibi geniş bir alanda kullanılmaktadır. Bunların dışında etilen glikolün dikarboksilli asitlerle ($HOOC-(CH_2)_4-COOH$, $HOOC-(CH_2)_6-COOH$, tereftal asiti v.s) kondensasyonundan suni liflerlafsan veya terilen üretilmesinde kullanılmaktadır.

Etilen Oksitin Sulu Amonyakla Reaksiyonu:

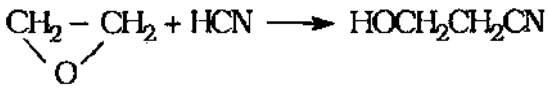
Etilen oksitin sulu amonyakla reaksiyonundan mono-, di- ve tri- etanol aminler sentezlenir.

H_2NCH_2OH , $N(CH_2CH_2OH)_3$ gibi

Bu bileşiklerin karışımı fabrikalarda gazların temizlenmesinde, spesifik sabunların sentezinde, emülgatörlerin yapılmasında, patlayıcı maddelerin eldesinde ve bir çok ilaçların sentezinde kullanıldığı bilinmektedir.

Etilen Oksitin Siyanür Asiti İle Reaksiyonu:

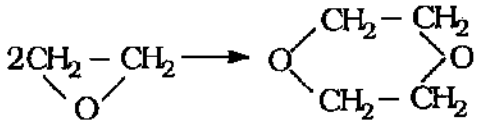
Etilen oksit kolayca siyanür asidi ile birleşerek siyanhidrin oluşturur.



Bu madde poliakrilatların sentezinde hammadde olarak kullanılır.

Dioksan Eldesi

Etilen oksitin katalitik dimerleşmesinden dioksan elde edilir.

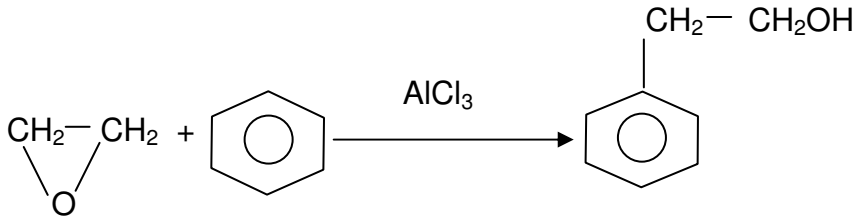


Dioksan

Bu madde aynı zamanda etilen glikolün dehidrasyonundan elde edilebilir.

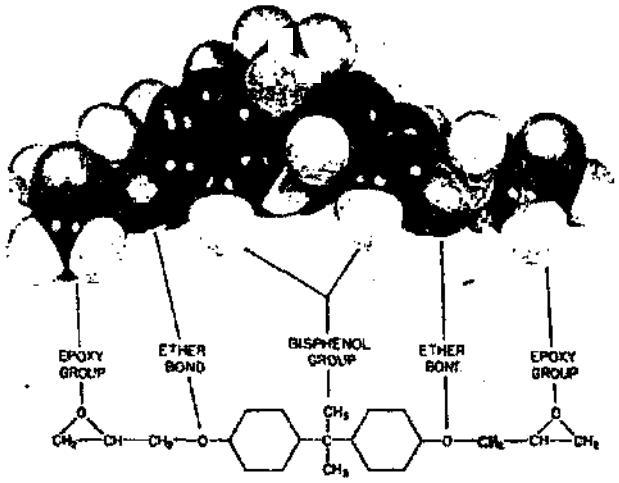
Fenil Etanol Eldesi

Etilen oksit ve benzenin $AlCl_3$ katalizörlüğünde reaksiyonundan parfümeride esans maddesi olarak kullanılan fenil etanol (gül yağı) elde edilir. Etilen oksit günümüzde binlerce ton olarak üretilmektedir. Amerika Birleşik Devletinde etilen oksit fabrikada yılda 1,5 – 2 milyon ton üretilmektedir. (Brown, R. 1993).

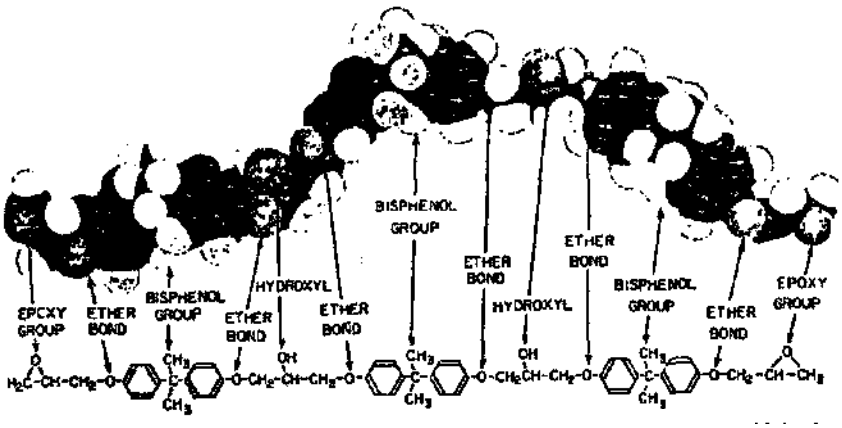


Fenil etanol

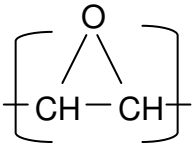
2.2. Epoksi Reçinelerin Sentezi



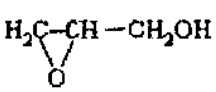
Şekil 2.1. Sıvı Epoksi Reçinenin Basit Atom Modeli



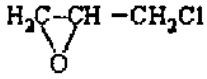
Şekil 2.2. Yapısal Sembollerle Oluşan Epoksi Reçine Molekülünün Atom Modeli

Molekülünde aktif epoksi grubu  bulunduran bileşiklerin fenoller ve polifenollerle reaksiyonu sonucu elde edilen epoksi reçinelerin sanayide kullanım alanları oldukça yaygındır.

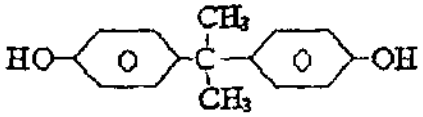
Epoksi reçinesi sentezi için hammadde olarak kullanılan epoksilere örnek olarak şunları gösterebiliriz;



Glisilalkol

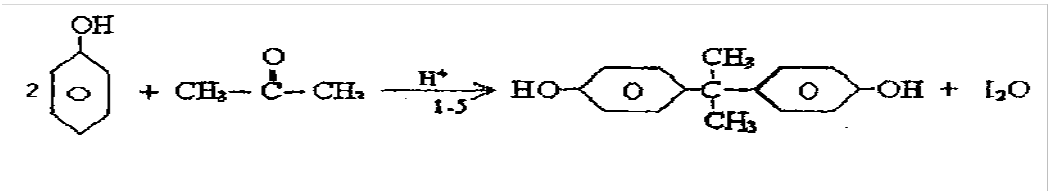


Epiklorhidrin



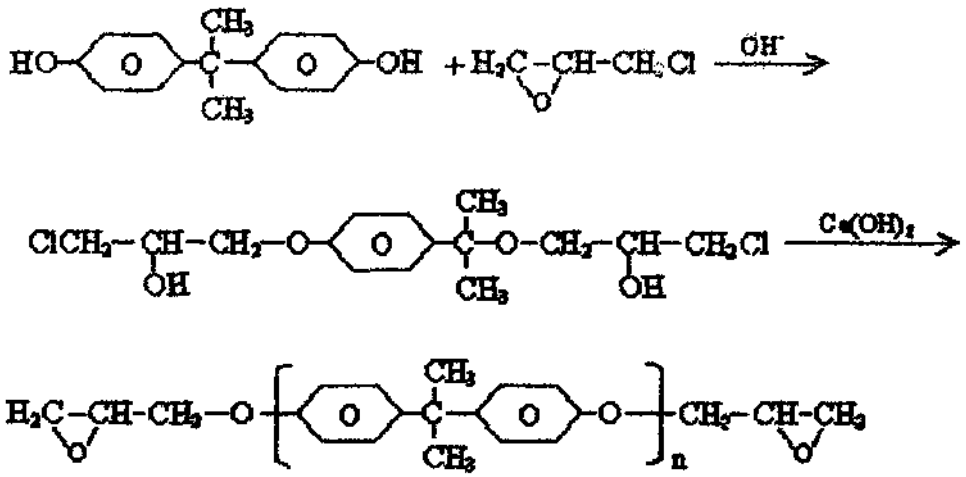
Bisfenol A (difenilol propan)

Bisfenol A Bileşiğinin Sanayi Şartlarında Eldesi:



Fenol Aseton Bisfenol A

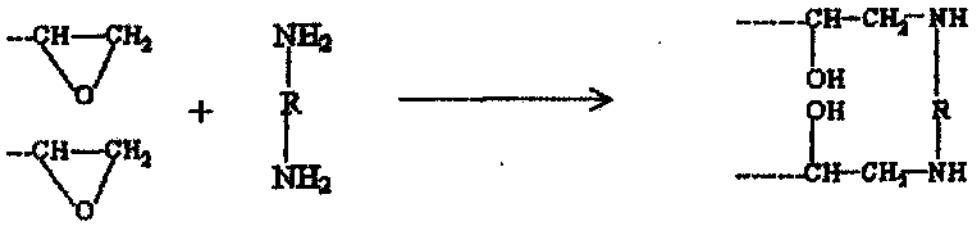
Fenol ve asetonun H_2SO_4 veya HCl ortamında kondensasyonundan elde edilir. Bisfenol A ve epiklorhidrin bileşiklerinin kondensasyonundan (alkali katalizör ortamında) diglisid eteri sentezlenir. Reaksiyon iki basamakta gerçekleşir ve ekzotermiktir.



Diglisidileter Bisfenol A (epoksi reçine)

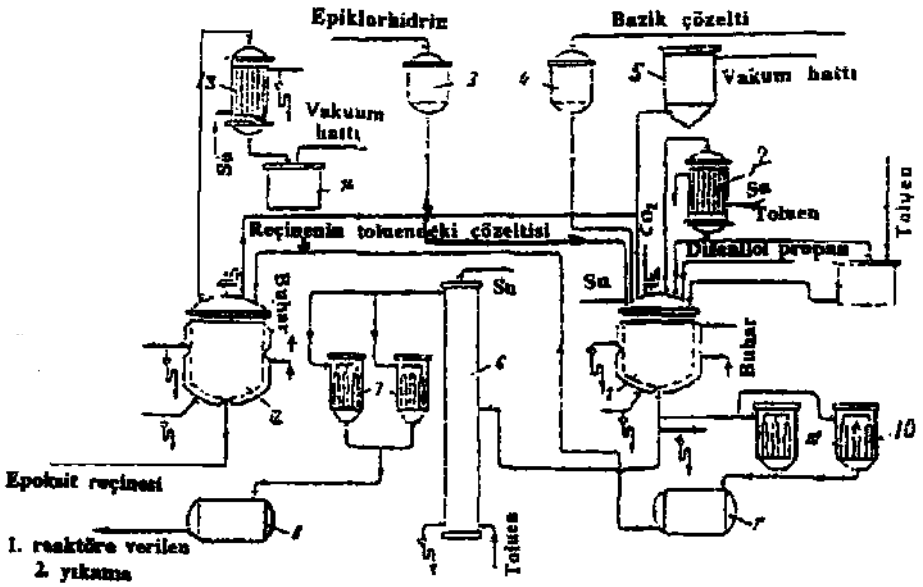
Eğer monomer halde diglisid eter elde etmek gerekirse; 1 mol bisfenol A ile 2 mol epiklorhidrin bileşiklerinin bazik ortamda kondensasyonunun gerçekleşmesi gerekir.

Epoksi reçinesinin makro molekülünde oynak hidroksil ve epoksi grupları vardır. Belli şartlarda bu gruplar çeşitli maddelerle reaksiyona girerek reçinenin sertleşmesine neden olabilir ve sertleşme esnasında erimeyen ve çözünmeyen çapraz bağlı polimerler oluşur. (Kurbanov, S. 1971).



2.3. Epoksi Reçinelerin Üretim Metotları

Epiklorhidrin ve bisfenol A' dan epoksi reçinesinin üretim prosesinin teknolojik şeması aşağıdaki gibidir;



Reçinenin Üretim Prosesi: Kondensasyon, yıkama, süzme ve kurutma gibi basamaklardan ibarettir. Kondensasyon prosesi soğutucusu (2) olan karıştırıcı reaktörde (1) gerçekleştirilir. Reaktöre 3 ölçüden epiklorhidrin verilir ve karıştırılarak vakum altında difenilolpropan dahil edilir. Karışım 60 °C' ye kadar ısıtılır ve üzerine 4 ölçüden NaOH veya $Ca(OH)_2$ çözeltisi ilave edilir.

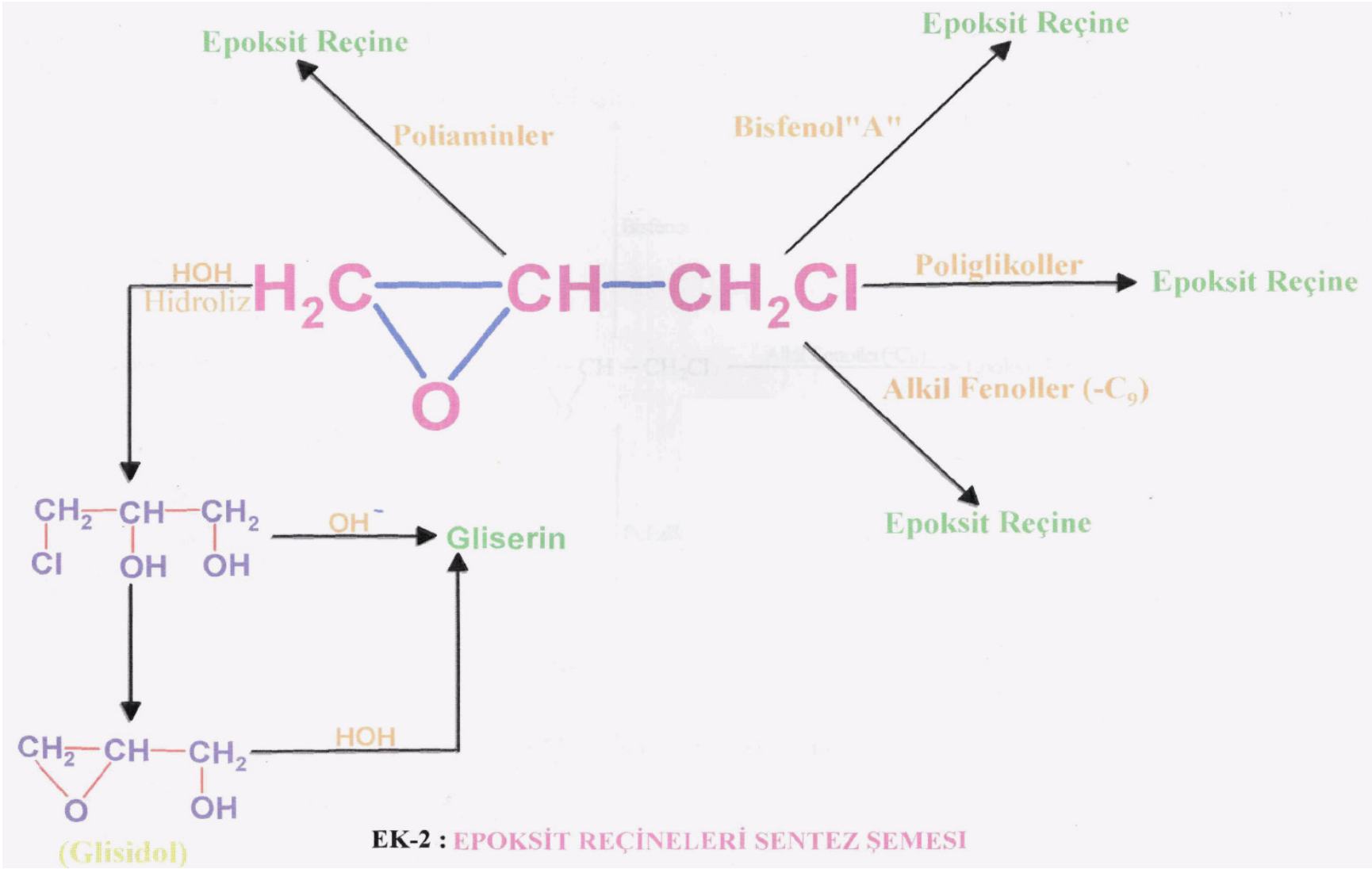
Komponentlerin reaktöre yüklenme miktarı aşağıdaki gibidir:

Difenilpropan	2280 g	10 mol
Epiklorhidrin	1850 g	20 mol
NaOH	800 g	20 mol

Polikondensasyon 75-85 °C' de 4-5 saat devam eder. Sonra reaksiyon karışımı soğutulur ve 50 °C' de vakum altında epiklorhidrin uzaklaştırılarak 5. tanka toplanır. Reçine su-toluen karışımı ile 60 - 70 °C' de, NaCl ve diğer karışımlardan 6. yıkama kolonunda yıkanarak temizlenir. Kolonun alt kısmına su verilir. Sonra reçinenin toluende çözeltisi 7. süzgeçten sıkılıp çıkarılır. Tekrar 1. reaktöre verilir. Reçinenin yapısında klor atomu olduğundan kolayca dehidroklorlaşma yapılır. Bunun için reçine – toluen karışımı NaOH çözeltisi ile 80 °C' de 1 saat karıştırılır. Sonuçta tabakalar oluşur. Su – tuz tabakası temizlenme sistemine, ara tabaka ise çöktürücü yıkama kolonuna (6) verilir.

Reaksiyon ortamına su – toluen karışımının geri kalan kısmı ilave edilir ve 60 - 70 °C'de ikinci kez karıştırılarak yıkanır. Sonra bazik ortam CO_2 gazı ile nötrleştirilir. Alt ve ara tabakalara ayrılır. Toluen 9. tankta toplanır. Polimerin toluen çözeltisi 10. süzgeçten geçirilerek pompa ile toluen uzaklaştırılma kabına (2) verilir ve burada toluen 115 - 117 °C' de uzaklaştırılarak buharı soğutucuda (13) yoğunlaşır, 14. tanka aktarılır. Hazır reçine ise alüminyum kaplara doldurularak depolanır.

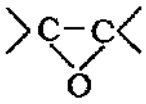
Epoksi reçinesi, epiklorhidrin hammaddesi kullanılarak da aşağıdaki şema üzere sentezlenebilmektedir. (Kurbanlı, S. 2001).



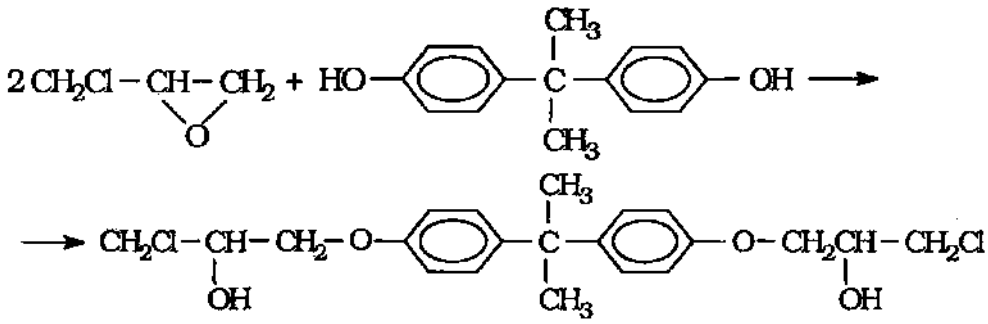
EK-2 : EPOKSİT REÇİNELERİ SENTEZ ŞEMESİ

2.4. Epoksi Oligomer Ve Reçinelerin Eldesi

Epoksi polimerler çok geniş alana yayılmıştır. Bu bileşikler yüksek mekanik özelliklere, adhezion ve kimyasal dirence sahiptirler. Epoksi polimerleri yapısında epoksi grubu;



olan çeşitli bileşiklerden sentezlemek mümkündür. Bu grup aktif olduğu için terkibinde hidroksil, karboksil ve amin grupları olan bileşiklerle çok kolayca birleşebilir. Epoksi polimerlerin sentezi için pratik önem arz eden metodlardan birisi epiklorhidrinin fenollerle reaksiyonuna dayanmaktadır. Fenol olarak ise iki atomlu fenoller mesela, difenilolpropan (2,2-di-(4-oksifenil) propan), rezorsin, hidrokinon kullanılır. Difenilolpropandan polimerlerin meydana gelmesi aşağıdaki gibidir:



Epoksi bileşikleri yüksek reaksiyon aktifliğine sahip olduğu için aktif hidrojen atomu olan (alkoller, aminler v.s) bileşiklerle kolayca reaksiyona girebilir. Eğer bileşim bi- fonksiyonel grup olarak iki epoksi grubu sağlarsa, bu halde onun di- veya polifonksiyonel aminler, fenoller, alkoller ile reaksiyonlarından çeşitli molekül ağırlığına sahip polimerler sentezlenebilir. Örneğin, epiklorhidrinin yukarıda gösterilen difenilolpropanla reaksiyonundan

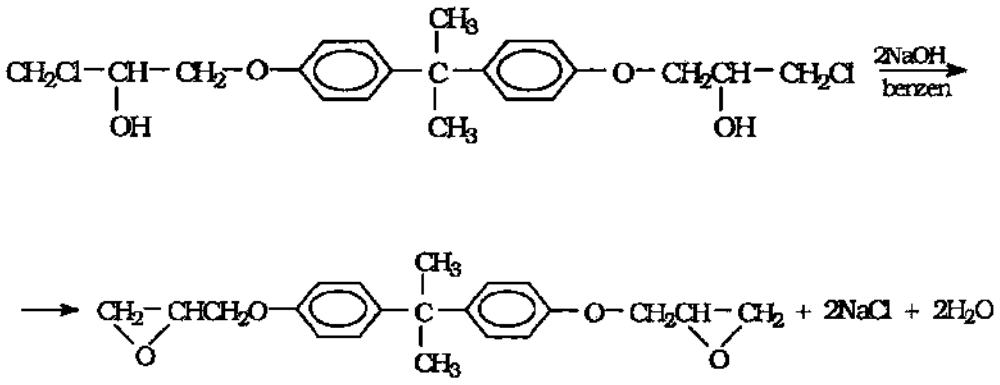
sıvı maddelerden katı maddelere kadar bileşimler meydana gelebilir. Diğer yandan bu reaksiyon şartlarına da bağlıdır. (Ahmedov, M.A. 1976).

Eğer epiklorhidrin mol miktarı reaksiyon karışımında fazla olursa, elde edilen polimerin molekül ağırlığı ve yumuşama sıcaklığı aşağı düşmüş olur. Ancak bu halde molekülün kenarlarında epoksi adedi artarak polimerin kimyasal aktifliğini de artırmış olur. Örneğin, epiklorhidrinin 1 mol difenilolpropana göre miktarı 2,15'ten 1,2 mola indirilirse, polimerin yumuşama sıcaklığı 10 -12 °C' den 145-155 °C' ye yükselmiş olur. Genellikle polimerin molekül ağırlığı 500' den 4.500' e kadar olabilir.

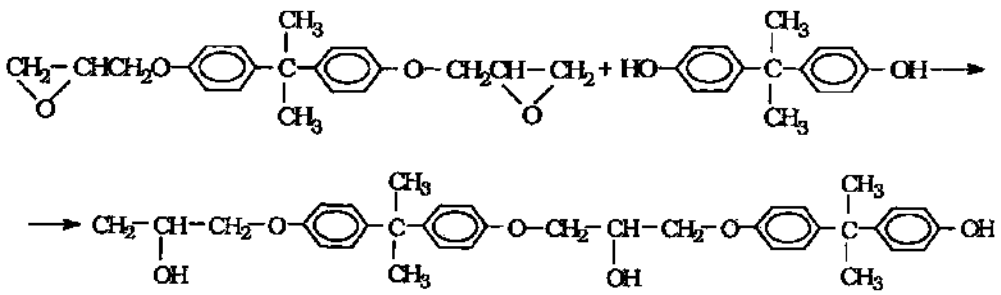
Tersine epiklorhidrinin reaksiyon ortamında miktarının azalması polimerin molekül ağırlığının büyümesine neden olur. (Kurbanov, S. 1981).

Dolayısıyla sanayide çeşitli markalara sahip epoksi oligomerleri üretilmektedir. Örneğin, ED-20, ED-16, ED-37 vs. (ED—Epoksi diyan sözlerinin ilk harfleri; 20,16,37 vs. rakamları ise oligomerlerin epoksi sayısıdır). Bu oligomerler sertleştirildikten sonra molekül ağırlığına, yumuşuma sıcaklığı ve yoğunluğuna göre birbirinden farklı olurlar. (Lee, H. 1982).

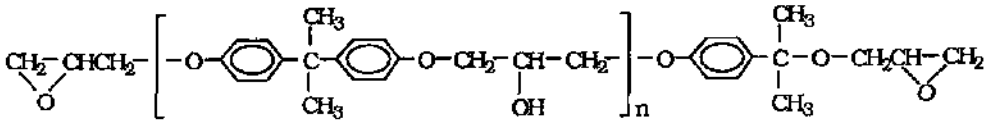
Aşağıda gösterilen reaksiyondan bilindiği gibi, klor atomları α-durumunda olduğundan bazik ortamda NaCl ayrılarak yeni epoksi halkası meydana gelir. (Mamedov, B.A. 1997).



Klorhidrinden epoksi grubun meydana gelmesi için (16,52 kcoyl/mol veya 28.09 Kkal/mol ısı sarfı gerekir. Alınan ürün yeniden difenilolpropanla kondensasyon reaksiyonuna girerek (yan ürünsüz) molekülün büyümesi söz konusudur.

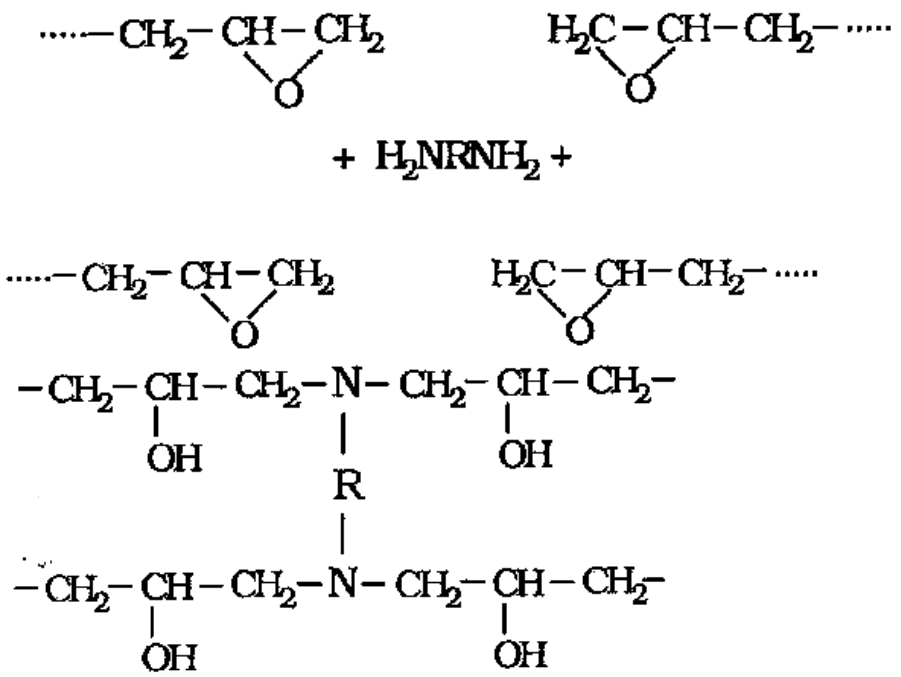


Genel olarak epoksi polimer aşağıda gösterilen yapıda olur:



n= 4-8 çeşitli rakamlar olabilir.

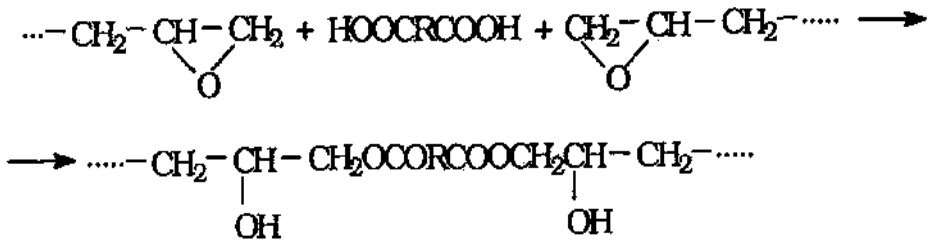
Elde edilen böyle epoksi polimerleri düz zincirli makro molekül yapıya sahiptirler. Böyle polimerleri birbirine bağlayarak sertleştirmek için çeşitli bileşikler kullanılır. Böyle sertleştiriciler makro molekülde olan fonksiyonel gruplarla reaksiyona girerek onları birbirine bağlarlar. Sertleştirici olarak diaminler, poliaminler ve poliamidler, çeşitli anhidritler kullanılır. Küçük moleküllü oligomerden büyük moleküllü polimerlerin elde edilmesi aşağıdaki şemaya göre izah edilir. (Bansal, R.K. 1989).

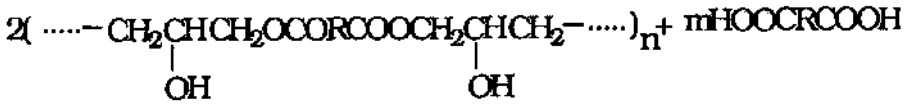


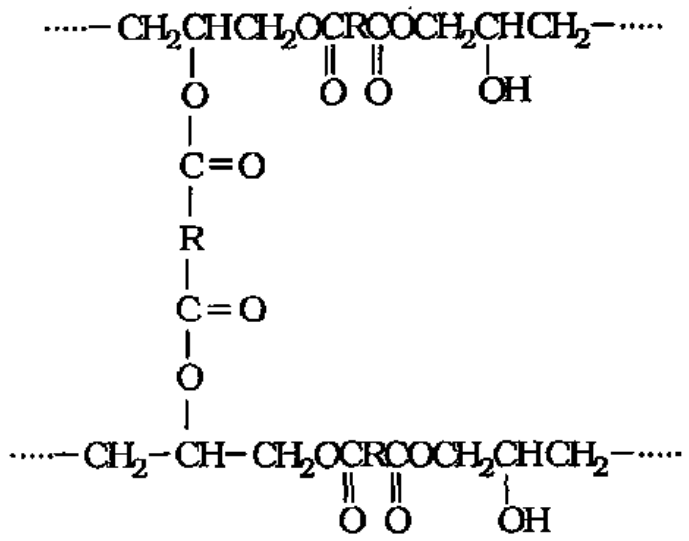
Son yıllarda epoksi reçinelerin sertleştirilmesi için bitkisel yağ esterlerinin ve polietilen poliamin karışımları yaygın olarak kullanılmaktadır. Böyle sertleştirilmiş polimerler daha zehirsiz etkiye ve dayanıklı olmasına yardım etmektedir. Ama ne yazık ki böyle polimerler asit ve baziklere karşı dayanıklı değildirler.

Diamin ve poliaminlerle beraber epoksi polimerlerini hem de dikarbonik asitleri veya onların anhidridleri ile de sertleştirmek mümkündür. (Stanijevskiy, S. 1975).

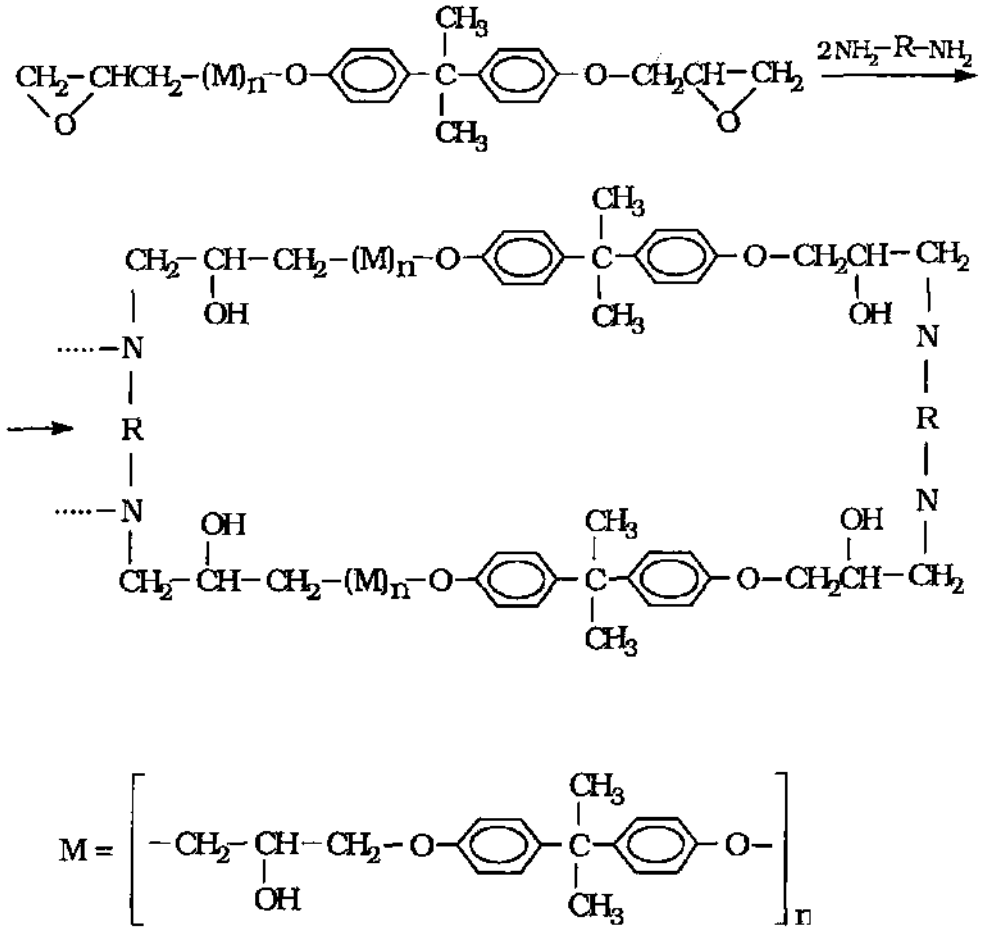
Dikarbonik asitleri ile epoksi polimeri iki kademede sertleşebilir:





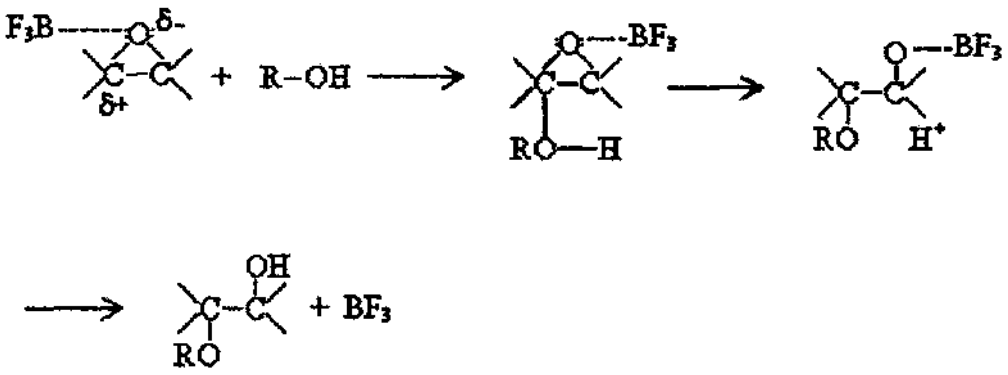


Polimerin aminlerle sertleştirme prosesi aşağıdaki şema üzere gerçekleşir:



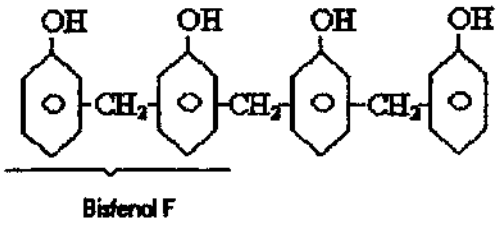
2.5. Epoksi Reçinelerin Lewıs Katalizör Ortamında Eldesi

Epoksi reçinelerde epoksi halkasının bazik veya asidik ortamda kırılma mekanizması aşağıdaki gibidir. Örneğin; BF_3 ortamında

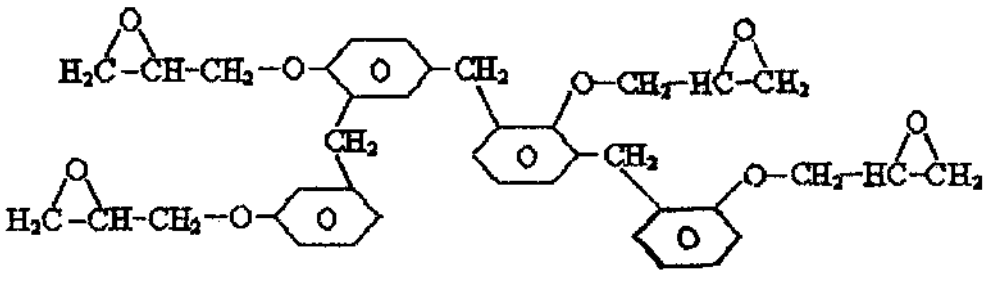


2.6. Novalak Reçinesinden Diglisid Eter Sentezi

Novalak reçinesi aşağıdaki yapıdadır.



Novalak reçinesi fenol ve formaldehitin 80°C de asidik ortamda kondensasyonundan elde edilir. Novalak reçinesinin epiklorhidrinle kondensasyon reaksiyonu sonucu glisid eterleri elde edilir. (Kurbanov, S.B. 1977)



2.7. Epoksi Reçinelerin Özellikleri

Epoksi reçinelerin yapı ve faydalılığına rehber olarak kullanılabilen 6 temel özellikleri şöyle sıralanabilir:

1- Yapışkanlık

2- Epoksi Eşdeğeri

3- Hidroksil Eşdeğeri

4- Ortalama moleküler ağırlık ve moleküler ağırlık dağılımı

5- Yumuşama noktası

6- Sertleştirilmiş reçinenin ısıyı değiştiren sıcaklığı

2.7.1. Yapışkanlık

Reçinenin genel moleküler ağırlığı gibi yapışkanlık, hissedilen özelliklerden birisidir. Sıvı reçinelerin yapışkanlığı çoğu kez dönen silindir veya Brookfield gibi iğ viskometreleriyle ölçülür. Katı reçinelerin yapışkanlığını ölçmek için ağırlığının %40'ı kadar eriyik butil karbitolde kullanılır.

2.7.2. Epoksi eşdeğeri

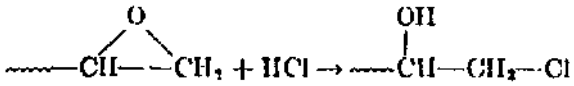
Epoksi eşdeğeri reçinenin gram olarak ağırlığı olup, epoksinin 1 gram kimyasal eşdeğerini içerir. Az moleküler ağırlıklı reçineler 175 - 200 arasında epoksi eşdeğerine sahiptirler; daha yüksek ağırlıklı reçinelerdeki değerler, epoksi gruplar arasında uzun zincirler olduğundan dolayı daha yüksektir. Reçine zincirlerinin doğrusal olduğunu ve dallara ayrılmadığı düşünülürse o

zaman epoksi eşdeğeri reçinenin ortalama moleküler ağırlığının yarısına eşittir.

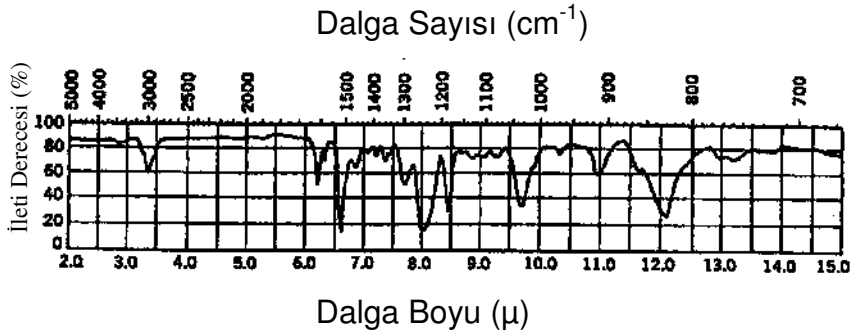
Epoksi değeri terimi de kullanılıyor ve 100 gr reçinede bulunan epoksi gruplarının kesirli sayısını gösteriyor. İki terim hemen hemen eşdeğerdir. Epoksi değerinin 100'e bölünmesi epoksi eşdeğerini vermektedir.

Epoksi eşdeğerler bilinen reçine miktarının bilinen hidroklorik asit miktarıyla olan reaksiyonu ile belirlenir.

Teknik aşağıdaki reaksiyona dayanıyor:

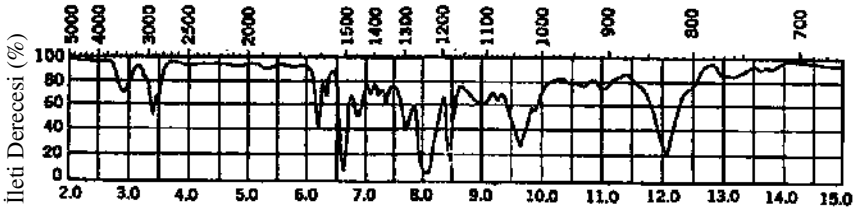


1 gr reçineye piridin hidrokloridi (piridin litresi başına 16 ml konsantre edilmiş hidroklorür asidin ilavesi ile hazırlanmış) içeren piridinin katılmasıyla, 20 dakika boyunca kaynatılmasıyla ve piridin hidrokloridinin 0,1 normal sodyum hidroksidiyle geri titrasyon yoluyla reaksiyon gerçekleştirilir. Fenolftaleyin gösterge olarak kullanılır.



Şekil 2.3. Bisfenol tipi ticari reçinenin kızılötesi spektrası, (400 mol.wt)

Dalga Sayısı (cm^{-1})

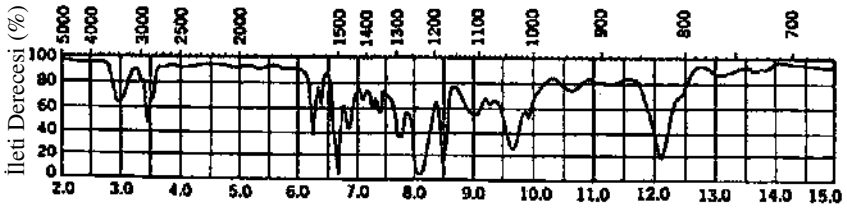


Dalga Boyu (µ)

Şekil 2.4. Bisfenol tipi ticari reçinenin kızılötesi spektrası,

(1,000 mol.wt)

Dalga Sayısı (cm^{-1})



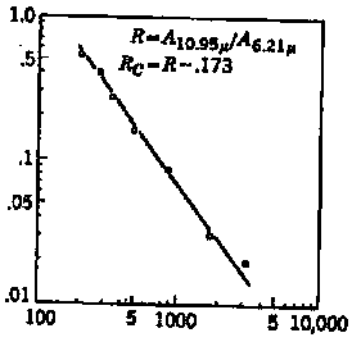
Dalga Boyu (µ)

Şekil 2.5. Bisfenol tipi ticari reçinenin kızılötesi spektrası,

(4000 mol.wt)

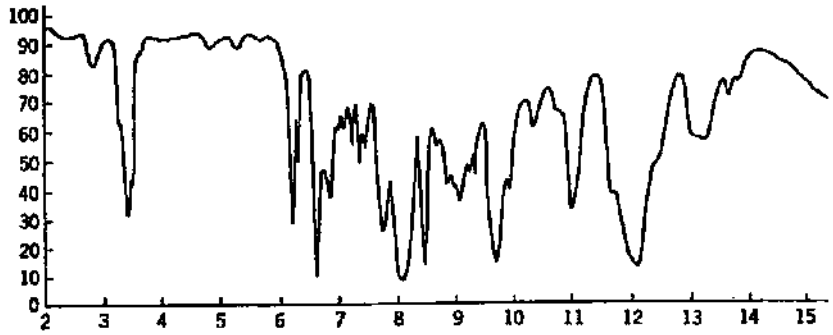
Kızılötesi spektroskopi de epoksi eşdeğeri ölçümünde kullanılabilir. 2-15 mikron arasında değişen üç ticari reçinenin kızılötesi spektrası şekil 2.3, 2.4, 2.5' te gösteriliyor. Epoksi reçinelerin emme özellikleri ~ 2,95- 7,44 -9,05; ~ 10,6- 10,95 ve 11,60µ olduğu görülüyor.10,95 ile 11,60µ' daki bantlar epoksi grubuna, 2,9µ ' daki bant hidroksil grubuna ve 3,5µ ' daki bant metilen grubuna vasıflandırılmıştır.

İlişkili emme güçleri ya epoksi eş değeri ya da kimyasal olarak belirlenen moleküler ağırlığın bir fonksiyonu olarak düşünüldüğü zaman oldukça düzgün eğriler elde edilir. Epoksi grupları olmadığında 10.95μ‘ lık emmeyi hesaba katmak için nispi emme düzeltiliyorsa, düzeltilmiş emme gücü $R_{c=}$ R-0.173 olarak bulunur. Aşağıda doğrusal ilişkinin söz konusu olduğunu gösteriliyor.



Az yüzdelere bile reçinelerdeki organik eklentilerin etkisi kızılötesi spektroskopi ile de belirlenebilir. Akışkanlığını geliştirmek için %10’luk tepkin diluente ilave edilmiş bisfenol A’ nın ticari olan diglisidil eterinin analizi şekil 2.6 ‘da gösteriliyor. 3.5μ’ de geçirgenlikteki azalış (%60’tan %30’a) doğrusal hidrokarbon zincirini ifade ediyor, ancak 10,96μ’ deki azalış (%60’tan %35’e) epoksi grubunu ifade ediyor. Böyle bir moleküler butil glisidil eteri gibi diluent tarafından gösterilebilir. (Paken, A.M. 1971).

İleti Derecesi (%)

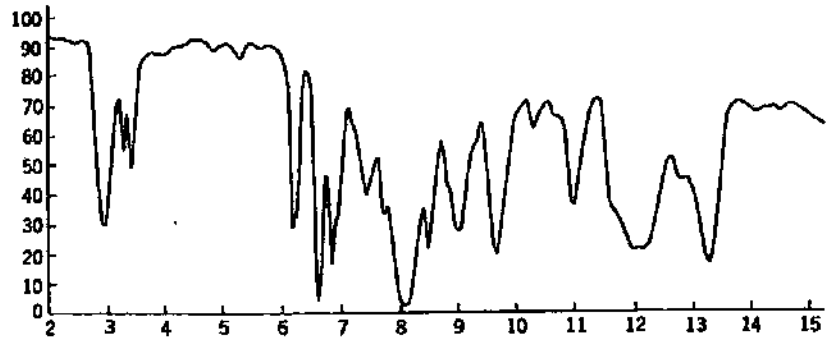


Dalga Boyu (µ)

Şekil 2.6. Bisfenol tipi ticari reçinenin kızılötesi spektrası,

(400 mol.wt)(diluent reaksiyonu ile)

İleti Derecesi (%)

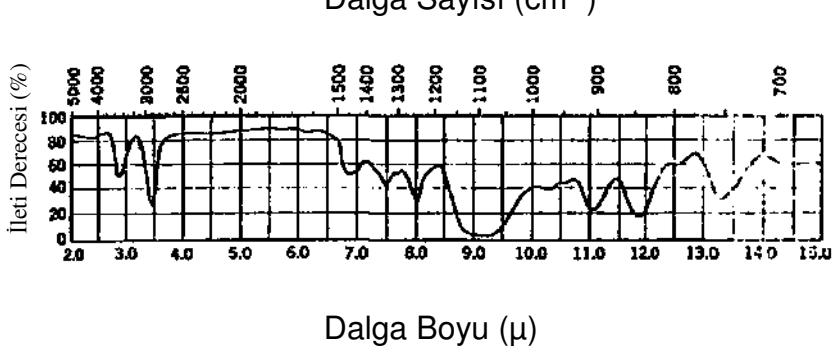


Dalga Boyu (µ)

Şekil 2.7. Epoksi ve fenolik reçine karısımının kızılötesi spektrası

Şekil 2.7, epoksi ve fenolik reçinelerin karışımının analizini gösteriyor. 10,96µ' deki epoksi bantı aynı kalmasına rağmen tayfın tamamı belirgin bir şekilde değişiyor.

Bisfenol A yerine gliserol gibi polialkollere dayanan reçineler tamamen farklı bir tayf veriyor, fakat hidroksil ve epoksi bantlar değişmiyor. (Şekil 2.8)



Şekil 2.8. Alifatik tipi ticari reçinenin kızılötesi spektrası

2.7.3. Hidroksil eşdeğeri

Hidroksil eşdeğeri hidroksil grupların bir eşdeğer ağırlığını içeren reçinenin ağırlığıdır. Hidroksil eşdeğerler şu metotlarla belirlenebilir:

1- Kızılötesi Teknikler,

2- Asitlerle Estefikasyon,

3- Asetil Klorit ile Reaksiyon,

4- Lityum Alüminyum Hidrit ile Reaksiyonu

Birinci metot epoksi eşdeğer belirlenmesinde kullanılan metoda benzer. Sabit asit eşdeğeri elde edilinceye ve sonra reaksiyona girmemiş linsit asitlerin geri titrasyonuna ve hidroksil gruplarının epoksi içeriğiyle hesaplanmasına bir epoksi grup iki hidroksit grubuna eşdeğer olarak alınıncaya kadar 225℃' de tüm hidroksil gruplarıyla reaksiyona girmesi için gerekli olan linsit yağ asit teorik miktarının yaklaşık iki katıyla reçinenin esterifikasyonu ikinci metotta yer alır.

Asetil klorit ile reaksiyonu içeren üçüncü metot daha yaygın ve prosedür detayda şöyledir: Bir-iki gram epoksi reçine 250 ml' lik matara içerisinde 10 ml' lik saflaştırılmış dioksanda eritilir. Sonra karışım 60℃' ye kadar ısıtılır ve çözümü tamamlamak için döndürülür. Karışım oda sıcaklığına kadar soğuduktan sonra solvendeki 10 ml' lik 1,5 *M* asetil klorit pipetten ilave edilir. Sonra ise nazikçe döndürülür ve 0℃' ye soğuttuktan sonra, 2 ml c.p. piridin pipetle ilave edilir. Tamamen çalkalanmış matara durdurulur ve 60 ± 1℃' de su küvetine yerleştirilir. Basıncı elde etmek için durdurucu aniden gevşetilir. Karışım 1 saat kadar sıcaklıkta tutulur ve her 10 dakikada etkin bir şekilde çalkalanır. Daha sonra matara çok soğuk suda soğutulur. 25 ml soğuk damıtık su ilave edilir ve karışım iyice çalkalanır.

30 dakika soğuk suda bekletilir, ayrıca ara sıra çalkalanır. Sonra ise emulsifikasyonu önlemek için 25 ml soğuk aseton ilave edilir. Daha sonra birkaç damla krezol kırmızı indikatör (gösterge) eriyiği (%50'lik etanolde %0,1) eklenir, mor rengi belirleyinceye kadar karışım standart olan 0,5 N alkolik sodyum hidroksidi eriyiği ile titrasyon yapılır. Bitiş noktasında indikatör renginin yavaş solmasına bakılmıyor. Benzer açık saptamalar aynı şartlar altında sonra yapılır. Fakat reçine örneği ihmal edilir. (Potter, W. 1979).

2.7.4. Ortalama moleküler ağırlık ve moleküler ağırlık dağılımı

Ticari reçinelerde reçine kütlesi molekül başına tekrarlanan ünite sayısına göre değişiyor. Bundan dolayı, ticari reçineler monomerlerin az bir yüzdesine sahip olabilirler, burada n= 4'ün büyük bir yüzdesi ve n= 5, 6, 7'nin az bir yüzdesine sahip olabilirler. Daha yüksek moleküler ağırlıklı üniteler daha az ağırlıklı olanlara göre daha dengeli olabilirler ve ortalama moleküler ağırlık n= 4' ün bileşimine sahip bir polimerin mümessili olacaktır. Sertleştirilmiş reçinenin özellikleri (örn. gerileme direnci vs.) gerçek yüzdelerden etkilenecektir.

Ortalama moleküler ağırlık kaynama noktası gelişimi metotlarıyla belirlenebilir. Bu yüzden, uçucu olmayan çözünen madde çözücüde çözüldüğü zaman, çözünen maddenin buhar basıncı azaltılıyor; sonuç olarak eriyiğin kaynama noktası çözücüden daha yüksektir. Gelişimin uzunluğu konsantrasyona bağlıdır.

Ortalama moleküler ağırlığına ilave olarak yüksek ve az moleküler ağırlık türlerinin gerçek yüzdeleri belirlenebilir. İki temel tepkicilerin staikiometrik oranının kullanımı ile sentezlenmiş basit reçine olduğu takdirde moleküler ağırlık dağılımı incelenir. Normal heptan ile kesirli çıkarma yüksek erime noktasına sahip olan reçineden oluşan sıvı kısmını sağlar.

Literatürden alınan bilgilere göre;

Yaklaşık maddenin yarısı 160℃ ile 300℃' de 1 mikron basıncında kesirli damıtıldı ve onun büyük bir kısmı sıvıydı. 183 ile 185 arasında değişen epoksi değerine sahip kısımlar ve yaklaşık 300'e eşit daha yüksek epoksi eşdeğerlere sahip parçalar bulundu. Kalan reçine 62,5℃' lik erime noktasına ve yaklaşık 625' e eşit epoksi eşdeğerine sahipti. Standart olan kaynama noktası gelişimi metoduna dayanan ortalama moleküler ağırlığa ve ortalama moleküler ağırlığa dayanan molekül başına epoksi gruplarına baktığımızda; bu şekillerin homojen, muntazam bir ürünü değil monomerik ve polimerik olan sıvı ve katı reçinelerin karışımını gösterdiklerini görüyoruz. (Ragimov, A.V. 1989).

2.7.5. Yumuşama noktası

Çözülmemiş reçineler halka ve top yumuşama noktası metodu veya Durran' ın cıva metodu ile kalitatif olarak sınıflandırılabilir. Reçinenin

kendince yumuşaklığa veya yapışkanlığa kavuştuğu sıcaklığını ölçerler.

Durran' ın cıva metodunda reçinenin bilinen ağırlığı standart test tüpünde eritiliyor, soğutuluyor ve saf cıvanın bilinen miktarı, katılaştırılmış örneğin tepesine yerleştiriliyor. Tüp ve içeriği tekrar ısıtılıyor ve eritilmiş reçinenin cıva tepesine yükseldiği sıcaklık erime noktası olarak kaydediliyor. Reçinenin kesin olarak bir erime noktasını çıkarmak mümkün değildir. Bu yüzden reçinenin erime noktası değeri ampirik ve testin yürütüldüğü şartlar altında belirleniyor. Durran' ın cıva metodu bu erime noktası şartlarını saptamak ve önemli dereceye kadar gözlemci personel sayısını azaltmak için meydana çıkıyor. Alternatif metot ise ikinci derecede geçiş sıcaklıkları elde etmek amacı ile dilatometeri kullanmaktır.

2.7.6. Isı değiştiren sıcaklık

Isı değiştiren sıcaklık uygun miktarda çözen aracının belirlenmesi yeni çözen aracıların gelişimi, diluent ve saflığı bozanların etkilerinin saptanması ve yeni reçinelerin gelişimi için geçerli bir kriterdir. Laboratuar ve pratik araştırmada ısı değiştirme testinin yararı çoktur. Diğer tekniklerden farklı olarak çözülmüş reçine sisteminde kullanılıyor.

En çok ısı değiştirme sıcaklığı ASTM prosedürü ile (ASTM D 648-56) belirleniyor. Bu testte standart olan çözülmüş reçine çubuğu 264 psi' lik yeknesak lif şiddetini vermek için yapılmış bir ağırlıkla ortaya koyuluyor. Daha sonra örnek sıcaklık kontrolü ve kadran indikatörle beraber sıcak suya batırılıyor. Kadran indikatör 0' a ayarlanıyor ve 2℃/dakika hızında küvet ısıtılıyor. Çubuğun oku 0,010 inç' e yettiği zaman küvetin sıcaklığı ısı değiştiren sıcaklık olarak alınıyor. Metinde verilen ısı değiştiren sıcaklıklar bu veya eşdeğer prosedürleriyle belirlenmiştir.

Ayrıca epoksi reçineleri, epoksi grubunun sayısına ve rengine bağlı olarak birbirinden ayırt edilebilirler.

Aşağıda bazı reçinelerin özellikleri gösterilmiştir.

Özellikleri	**ED-20***	**ED^{14}***	**ED^{8}***
Epoksi grubu sayısı (%)	19-22	15-16	8-10
Rengi	Açık kahve	Açık sarı	-

ED-20* : Reçinenin yapısındaki epoksi gruplarının yüzde miktarını gösterir.

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

3.1. Epoksi Reçineler Konusunda Yapılan Çalışmalar

Sanchez ve arkadaşları 1993 yılında yaptıkları bir çalışmada sertleştirilmiş epoksi reçinelerinin termal davranışlarını incelemişlerdir. Farklı epoksi / amin oranlı üç sistem ve metalik dolgu maddeleri (Al, Cu, Zn) ile termal davranışlarını inceleyerek termal dekompozisyon için kinetik parametreleri hesaplamışlardır. Metalik dolgu maddesi ilavesiyle Ea' nın azaldığı rapor edilmiştir.

Bansal ve Agarwal yaptıkları bir çalışmada Bisfenol A / epiklorhidrin, 4,4' –tiyodifenol / epiklorhidrin ve 4,4' –sülfonildifenol / epiklorhidrinden epoksi reçineleri hazırlamışlar ve benzidin ile daiminodifenilmetan' ı sertleştirici olarak kullanarak 140 ℃' de sertleşmişlerdir. Sertleştirilen reçinelerin termal özelliklerini araştırmışlar. Sonuç olarak süllfon epoksi reçinelerinin aynı sertleştirici ile aynı koşullarda sertleştirilen bisfenol A epoksi reçinelerinden termal olarak daha kararlı olduğunu saptamışlardır.

Anand ve Srivastava 1993 yılında yaptıkları çalışmada çinko, krom ve bakır içeren yeni epoksi reçineleri üretmişlerdir. Bu reçineleri, Bisfenol A' lı bu metallerin akrilatları ile aşırı epiklorhidrinin reaksiyonu ile sentezlemişlerdir. Epoksit eşdeğer ağırlığı, hidroksi bileşeni ve viskozite gibi parametrelerin, metallerin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak arttığını belirlemişlerdir. Bu reçineleri poliamidle sertleştirerek modifiye edilmeden önceki hali ile karşılaştırıldıklarında ise; termal kararlılık, kimyasal direnç ve elektrik iletkenliğinin arttığı sonucuna varmışlar ve bu sonuçları Bisfenol A ile metallerin kompleks oluşturması ile açıklamışlardır.

Lin ve arkadaşları 1997 yıllında yapmış oldukları bir çalışmada, çeşitli molar oranlarda fenol, formaldehit ve polioksi alkilen poliaminlaerin Mannich

reaksiyonundan aynı molekülde, fenol, primer amin, sekonder amin ve polioksipropilen blok kopolimerleri içeren polieteraminler elde etmişlerdir. Mannich amin türlerinin jelleşme zamanları ve kuruma zamanları karşılaştırılarak epoksi sertleşme reaktiflerini araştırmışlardır. Polioksietilen aminlerden elde edilen Mannich aminlerin polioksipropilenamin türevlerinden daha reaktif olduklarını belirlemişlerdir. Bağıl reaktifliklerinin trendini moleküler büyüklük, moleküldeki aminlerin çokluğu ve amin yapısının sterik kalabalıklık ile açıklamışlardır. Sertleştirilmiş epoksi reçinelerin çarpışma, gerilme, esneme direnci ve sertlik gibi fiziksel özelliklerini de ölçmüşler ve bu özellikleri aminin molekül ağırlığı, çapraz bağlanma yoğunluğu ve fenol grubunun varlığı ile ilişkili bulduklarını bildirmişlerdir.

Ragimov ve arkadaşları başka bir çalışmalarına moleküler oksijen vasıtası ile 8-oksikinolin alkolatın oksidatif polikondenzasyonu 323-371 °K' de gerçekleştirmişlerdir. Ürünlerin bileşimleri, yapıları ve molekül ağırlıkları; elementel ve kimyasal analizlerle jel permeation kromatografi, IR ve UV spekroskopisi ile tayin etmişlerdir. Araştırmacıların prosesi 8-oksikinolin birimlerinden oluşan oligomerler elde etmek olmuştur. Oksidatif polikondenzasyon için optimum şartları ve prosesin temel kinetik parametrelerini tespit etmişlerdir. Prosesin otokatalitik olduğunu ve bir indiksiyon peryodu ile yürüdüğünü belirtmişlerdir. Oligo (oksikinolin)' in oluşumu için bir mekanizma önermişlerdir. Oligo (oksikinolin)' in 573 °K' nin üstünde termal kararlı olduğunu tespit etmişler paramagnetik (10^{20} – 10^{21} spin/kg) ve semikondüktör özellik gösterdiğini rapor etmişlerdir.

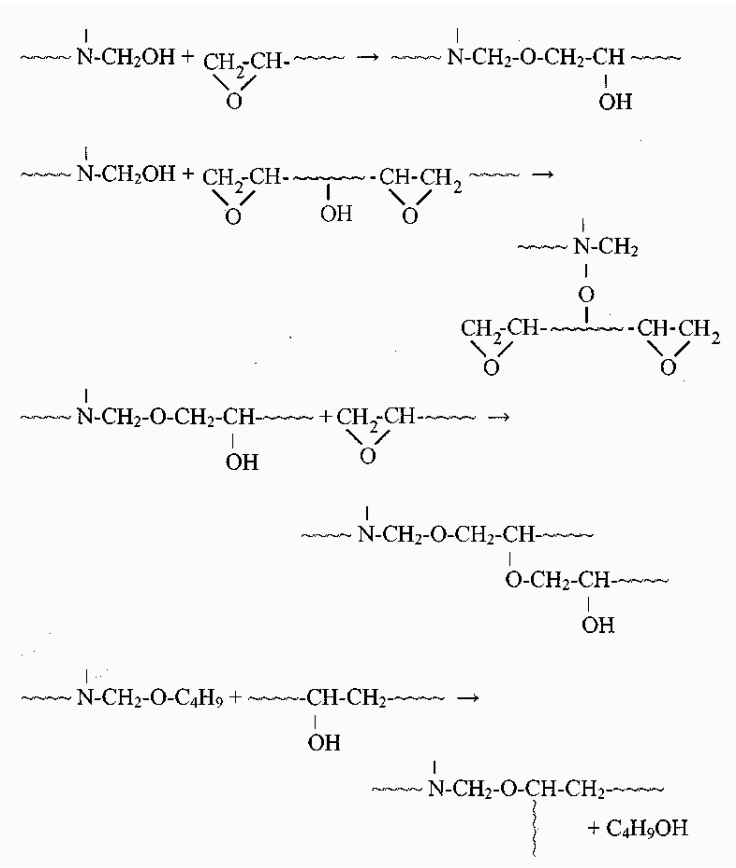
Mamedov ve arkadaşları 1997 yılında yaptıkları bir çalışmada, çeşitli paramanyetik merkezli ayrı iletken, oligorezorsinolleri, oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezleyerek elektriksel özelliklerini araştırmışlardır.

Günümüzde üretilen ve çokça kullanılan sikloalifatik epoksilere disiklopentadien örnek olarak verilebilir. Alifatik epoksilerin ise en önemli temsilcisi epoksilendirilmiş bitki yağlarıdır.

3.2. Amino - Epoksi Reçineleri

Güngör Gündüz Boya Bilgisi kitabında epoksi reçinelerinin uçlarında bulunan epoksi (etilen oksit) grubu amino reçinelerinin gruplarıyla değişik bağlar oluşturur. Ayrıca arada bulunana hidroksiller de tepkimeye girer. Bazı bağlar kurulurken yeni bağlar yapabilecek yeni gruplar oluşturur.

Sertleşme süresince oluşan bir dizi bağlar aşağıda gösterilmiştir.



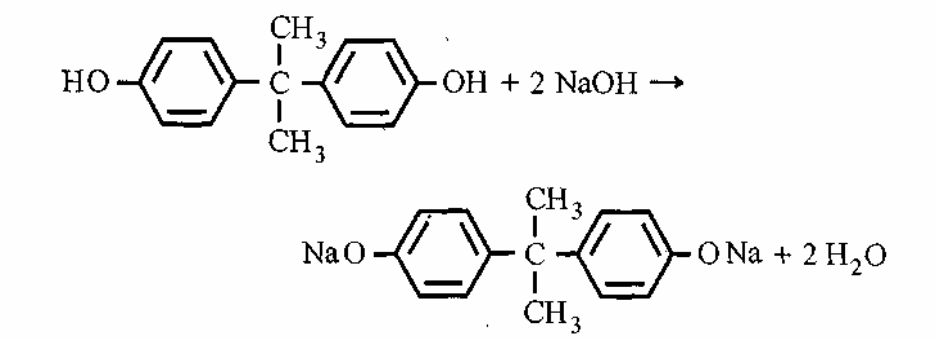
Bu şekilde sertleşmiş reçinenin olağanüstü yapışma, kimyasallara karşı direnme, renk tutma, parlaklık ve çok iyi esneme özelliği vardır.

Mekanik dayancın, sertliğin ve parlaklığın en üst düzeyde olabilmesi için üre reçineleri yerine melamin reçineleri kullanılmalıdır.

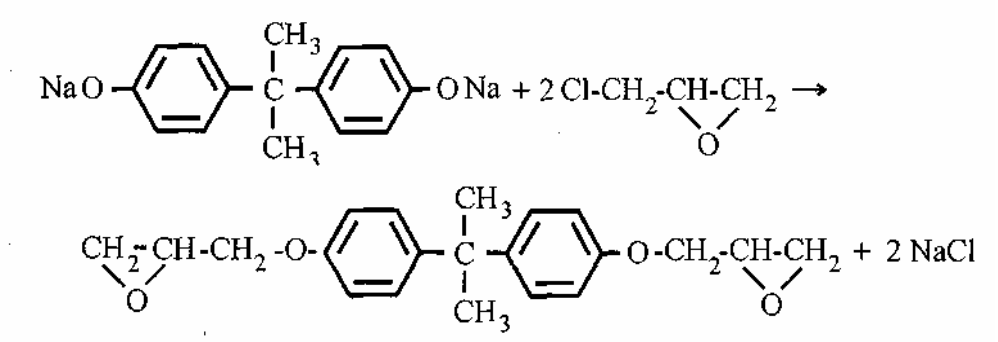
Bu reçineler metallerin süsleme amaçlı boyanmasında ve otomobil boyası yapımında kullanılır.

3.3. Epoksi Reçinelerinin Üretimi

Epoksi reçinelerinin büyük bir kısmı bisfenol A maddesinden yola çıkılarak yapılır. Bu madde önce NaOH ile birleştirilir.



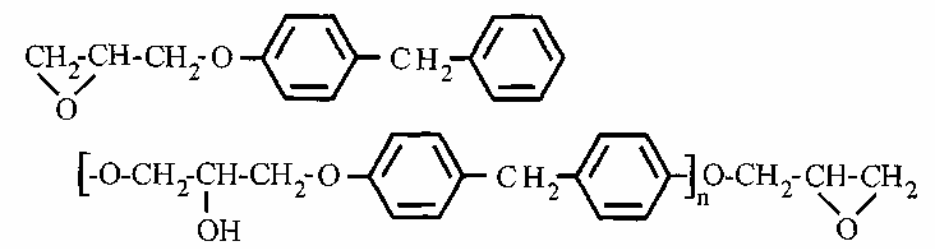
Denklemdeki ilk başlangıç maddesi Bisfenol A dır. Bundan sonra epiklorhidrin ile tepkimeye sokulur.



Bisfenol A diglisidil eter

Tepkimeyi oluşturmak için epiklorhidrin ve bisfenol 10:1 mol oranında kullanılır. Tepkime sonrasında epiklorhidrinin fazlası vakum altında

damıtılarak alınır. Bu oran düşük olursa büyük moleküllü oligomerler oluşur. Bisfenol A diglisidil eter tekrar bisfenol A ve epiklorhidrin ile tepkimeye sokularak molekül ağırlığının artması sağlanır. Meydana gelen ürünün formülü şu şekilde gösterilebilir.



Ticari olarak n= 30 olan reçineler mevcutsa da boya sanayisinde n>12 olan reçineler kullanılmaz.

Epoksi reçineleri epoksi eşdeğer ağırlığı denilen bir ifade ile tanımlanır. Bir adet epoksi grubu içeren molekülün ağırlığına epoksi eşdeğer ağırlığı denir. Epoksi mol ağırlığı tanımı da aynı anlamda kullanılır. Çizelge de "n" değerine göre değişen epoksi eşdeğer ağırlığı ve maddenin erime derecesi aralığı verilmektedir.

Çizelge 3.1 n değerine göre değişen epoksi eşdeğer ağırlığı

n	Molekül Ağırlığı	Epoksi Eşdeğer Ağırlığı	Erime Derecesi (ºC)
0 - 1	350 – 600	170 – 310	< 40
0 – 1	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

Molekül ağırlığı arttıkça erime derecesi de doğal olarak artmaktadır.

Epoksi reçinelerinin olağanüstü özellikleri bisfenol A dan kaynaklanır. Değişik fenoller daha değişik özellikler verir.

Kurumsal formüle göre bir epoksi molekülünün her iki ucunda da epoksi grubu vardır. Fakat bunu sağlamak pek mümkün değildir.

Molekülün bir ucunda daha önce fenolün sodyumla tepkimeye girmemiş hidroksil grubu, tepkimeye girmemiş klorohidrin molekülü, veya epoksi grubunun kırılmasından kaynaklanan glikol grupları bulunabilir. Düşük molekül ağırlıklı reçinelerde epoksi fonksiyonel grubu sayısı 1,9 un üstünde iken, büyük molekül ağırlıklarda 1' e yakındır.

Tetrafenolden yapılacak epoksi reçinesi aşırı dercede sert olacaktır. Bisfenol F reçinelerinin viskositesi bisfenol A reçinelerinin viskositelerinin yarısı kadardır. Novolak reçineleri birim ağırlık başına daha çok fonksiyonel grup içerdiklerinden ısıya karşı dayançları daha yüksektir. Hidrojenlenmiş bisfenol A ise aynı 'n' değerine sahip bisfenol A reçinelerinden hem daha düşük viskositelidir, hem de dış etkilere karşı daha dayanıklıdır.

Boya sanayisinde kullanılan başka tür epoksi reçineleri olefinlerin çifte bağlarının olefinlerin çifte bağlarının perasetik asit ile epoksileştirme yoluyla elde edilir. Bu reçineler dış koşullara karşı daha dayanıklı olmalarına karşın kimyasal dayançları düşüktür. Bunların sertleşmesi asitlerle daha kolay olurken aminlerle daha zordur.

3.4. Alifatik Alkoller Bazında Epoksi Reçineleri

Alifatik alkollerden etilen glikol, trimetiloletan, gliserinden uygun epoksi bileşikleri yardımıyla glisidil eterleri elde edilmiştir.

Alkollerin glisidil eterlerini sentezlemek için birinci aşamada uygun alkolle epiklorhidrini anorganik asidik katalizörleri veya levis asitlerinin etkisiyle kondenzasyonu gerçekleşir. Bu katalizörlerin en etkililerinden biri BF_3OEt_2 dir. Kondenzasyon aşamasında oluşan etilenglikoler dipropilenklorhidrin eterini dioksanda katı ve susuz sodyum hidroksitle 60 – 65 ℃' de deklorlaşma sonucu uygun diglisidil eterine çevrilmektedir.

Alifatik alkollerin di- ve poliglisidilik eterleri renksiz şeffaf sıvılardır. Bunların epoksi miktarı %21 – 30 olur.

3.5. Doymamış Alifatik Ve Sikloalifatik Bileşiklerin Epoksi Türevleri

Bu epoksiler lake ve emaye üretiminde önemlidirler. Bu bileşikler olefin ve sikloolefinlerle organik asitlerin hidroperoksitlerinin (perasitler) karşılıklı tepkimeleri ile asidik ortamda 40 – 50 ℃' de oluşurlar;

1- Örneğin oligobütadien %40 perasidik asitle kloroform ortamda 50 – 55 ℃ de oksitlenerek uygun epoksi reçineye dönüşür. Bu proses iki basamakta yürütülür. Önce perasitler sentezlenir, ikinci basamakta epoksi bileşikler elde edilir.
2- Ancak bir basamaklı yöntemde mevcuttur. Bu proses de %30 – 50 hidrojen peroksitin asetik asitle karışımı da doymamış bileşiği oksitlendirir.

Başka bir yöntemde olefin ve sikloolefinleri havanın oksijeni ile aldehitler ve Vanadiymargons katalizörlerinin varlığında oksitlenerek epoksi yapısına çevrilebilir

3.6. Epoksi Reçinelerinin Sertleşmesi

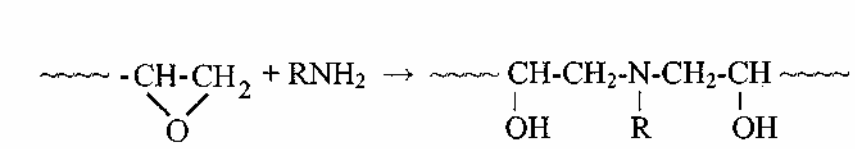
Epoksi reçineleri başka bir molekülün katılması yoluyla sertleştirilebilir. Epoksi reçinelerinin molekülleri üstlerinde taşıdıkları epoksi grubu ile ve

hidroksil grubu ile tepkimeye girerler. Şimdi değişik moleküllerin epoksi molekülleri ile sertleşme tepkimelerini inceleyeceğiz.

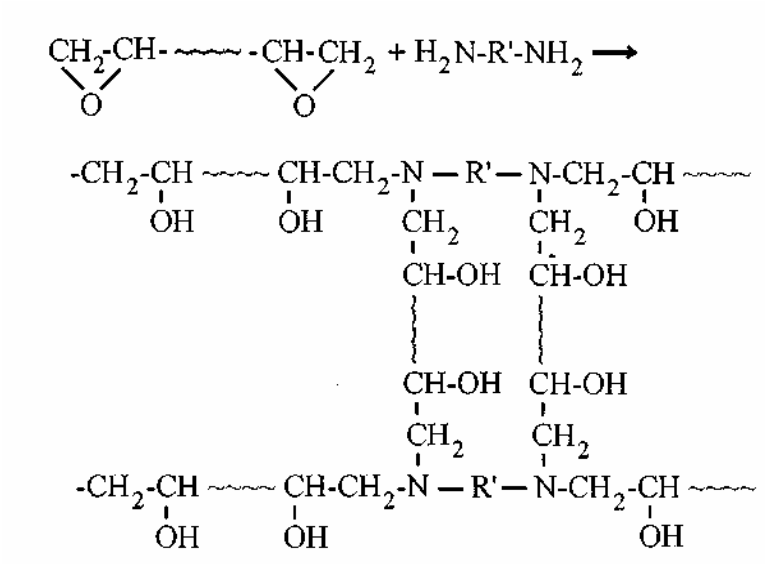
Aminlerle Sertleşme

Birincil ve ikincil alifatik aminler ve bunların üçüncül aminlerle karışımı, poliamin bileşikleri ve poliamidler epoksi reçinelerini oda sıcaklığında sertleştirdiğinden bu maddeler ikinci bileşen olarak çok yaygın kullanılırlar. Bunların başlıcaları etilendiamin, dietilen triamin, trietilen tetramin ve tetraetilen pentamindir. Bu amaç için halkalı aminlerde kullanılabilir. Bunlar viskositeleri çok düşük maddelerdir. İkinci bileşenle hemen tepkimeye girildiği için bu reçineler çift kutu olarak satılır. Uygulamadan önce her iki kutu karıştırılarak uygulama yapılır. 4,4' metilen dianilin ve m-difenilen daimin gibi aromatik aminler çok üstün kimyasal ve fiziksel özellik kazandırırlar. Bu kimyasallardaki aromatik halkaların varlığı ortamdaki aromatik halka miktarını daha da arttırır. Diğer bir deyişle hem epoksiden hem de sertleştiriciden gelen aromatik halkalar sertleşmiş reçineye büyük kuvvet kazandırır. Fakat bunları sertleştirmek için 200 ºC nin üstünde ısıtmak gerekir.

Birincil bir amin (RNH_2) iki epoksi molekülü ile birleşerek düz bir zincir yapar.

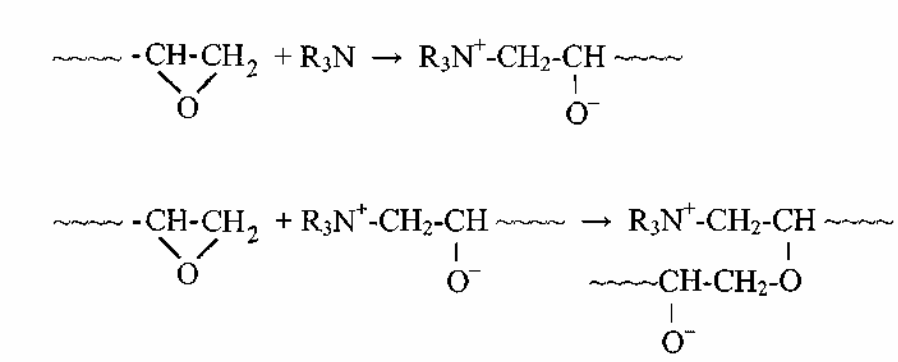


Çoğu kez epoksi zincirinin iki ucunda da epoksi grubu (diepoksi) bulunduğundan bunun bir diaminle birleşmesinden karşıt bağlı bir yapı ortaya çıkar.

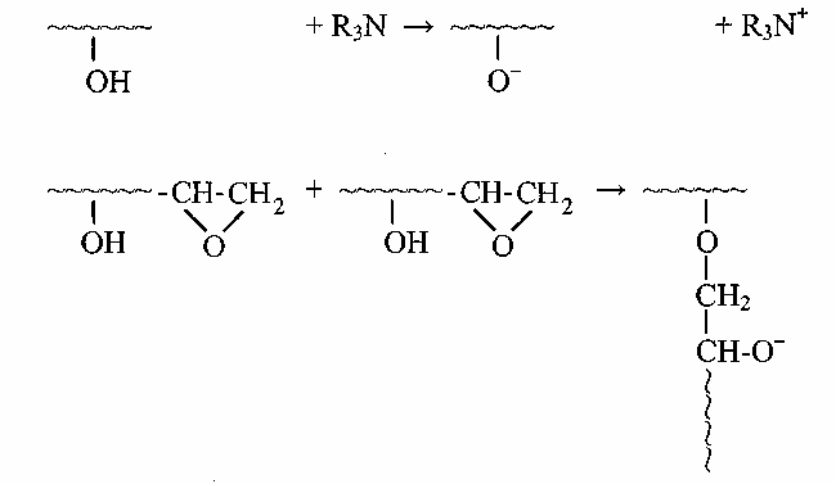


Burada diamin yerine iki ucunda – NH_2 – bulunan bir poliamin de kullanılabilir. O zaman poliaminin sertleşmiş reçinenin fiziksel özelliklerine etkisi küçük amin moleküllerine göre daha fazla olur.

Üçüncül aminlerle (R_3N) olan tepkimelerde eter bağları kurularak büyük moleküller yapılır.



Diepoksitelerle oluşacak yapı ise karşıt bağları içerecektir. Epoksi reçinesi üzerinde hidroksiller bulunduğu zaman alkoksit iyonu (O) oluşur, buradan da dallanmalar başlar.



Üçüncül aminler tek epoksili sistemlerde hem eter bağı kurarak hem de alkoksit iyonundan dallanmalara yol açarak sonunda ağ yapı oluşturur.

Aminlerde bulunan yapısal gizlemeler reaktiviteyi etkiler. Reaktivitenin değişik aminlerde azalan sırası şöyledir;

n-bütil amin > dietilamin > di-n-propil amin > di-izolamil amin > metil anilin > etilanilin > n-propil anilin > n-butil anilin.

Ortamda su veya alkol olması tepkimeyi hızlandırır. Asitlerin de hızlandırıcı etkisi vardır. Ketonlar ise yarı Schiff bazı ve ketimin oluşumuna yol açtıkları için tepkimeyi yavaşlatırlar.

Epoksi reçinelerinin yüksek yüzey gerilimi boya yüzeyinde kraterlere ve boya kenarında parçalı oluşumlara yol açar. Bunu önlemek için akışı düzenleyici kimyasallar konulabilir. Üre reçinelerinden %3 kadar veya silikon yağlarından %1 kadar bir ekleme yapılırsa bu tür sorunlar azalabilir.

İkinci bileşen olarak kullanılan poliaminin aktif hidrojen sayısı ürünün niteliğinde önemli etmendir. Bu sayı ikiden fazla değilse bazı özellikler örneğin çözücülere karşı dirençlilik düşük düzeyde olur. Poliaminin molekül ağırlığı da önemli bir etmendir. Molekül ağırlığı küçük olan aminler sürülen

boyanın yüzeyine kolayca göç ederler. Çünkü polimer zincirleri oluştukça moleküllerin hareketleri yavaşlayacağından zincirler boyanın uygulandığı yüzeye yakın yerde dururlar, küçük moleküller ise boyanın üst kısmına çıkarlar. Burada havanın neminin etkisiyle aklaşmalar olur bu da boyayı bulanıklaştırır, parlaklığı azalır. Aminlerin oluşturduğu düşük ağırlıklı moleküllerin yüzeye göç etmesi ise orada yağsı görünümlere yol açar.

Bu sorunların üstesinden gelebilmenin en kolay yolu molekül ağırlığı yüksek poliaminleri kullanmaktır. Düşük molekül ağırlıklı moleküller kullanılırsa epoksi ile karıştırdıktan sonra bir süre bekleyip boyayı yüzeye uygulamak gerekir. Bekleme süresi içinde amin molekülleri bir miktar dallanmalar ve karşıt bağ oluşumlarıyla büyükçe bir yapıya girer, bunların da üst yüzeye göç etmeleri zorlaşır.

Büyük moleküllü poliamin elde etmenin başka bir yolu da epoksi eşdeğer ağırlığı 200-500 arasında olan düşük molekül ağırlıklı epoksi moleküllerini dietilen triamin gibi aminlerle tepkimeye sokup son uçları aminlerle biten moleküller yapmaktadır. Zincirin fazla büyümemesi için aminin yeterince fazla konulması gerekir.

Poliaminlerle veya bileşik esaslı poliaminlerle sertleşen çift kutulu boyalar kimya fabrikalarında kullanılan makinaların boyanmasında, kuvvetli çözücülerin kullanıldığı ağır sanayi dallarında ve korozyonun yüksek olduğu yerlerde kullanılır.

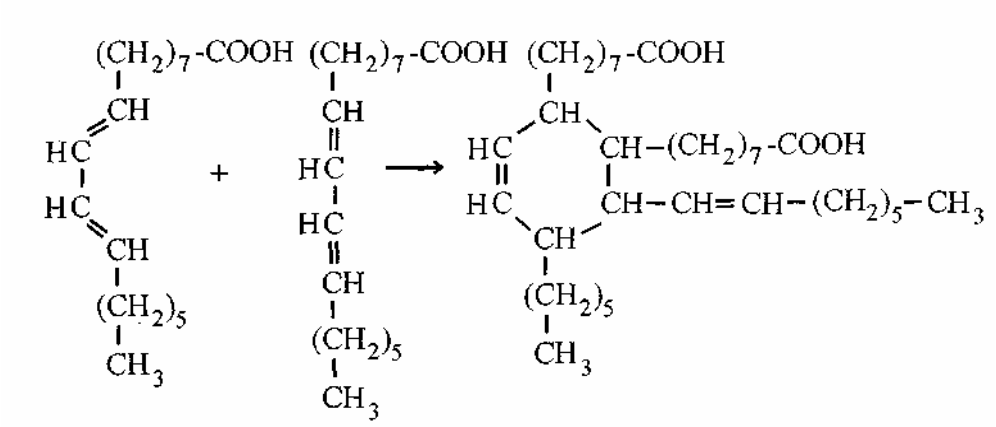
Amidlerle Sertleşme

Epoksi reçineleri sertleştirmekte kullanılan poliamidler de yine düşük eşdeğer ağırlıklı (85-350 gibi) epoksilerin dimerleştirilmiş yağ asitleri ile tepkimesinden elde edilir. Bu ürünlere boyanın üst yüzeyine göçü hemen

hemen hiç olmaz. Sertleşme sırasında kimyasal birleşim amid (-CONH-) üzerinden olmaz. Zincir üzerindeki ikincil bir (-NH-) grubu üzerinden olur. Sertleşme için sıcaklığın 150 ºC' ye çıkarılması NaOH, KOH veya sodyum fenolat gibi maddelerin katalizör olarak kullanılması gerekir.

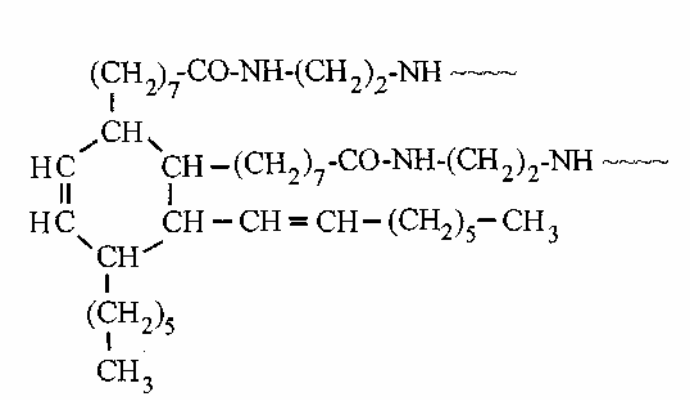
Poliamidler poliaminlerin gösterdiği zehirli etkiyi göstermediklerinden poliamidlerle çalışmak daha rahattır. Poliaminli reçinelerle karşılaştırıldığında poliamidli reçineler uygulandıkları yüzeye daha iyi yapışırlar. Ayrıca yüzeyde bulunabilecek su moleküllerini çekerek çözücüyle uçup gitmesini sağlarlar. Esneklikleri ve suya karşı dirençleri daha iyiyidir, yüzey bozulmaları en alt düzeydedir.

Epoksi reçinelerini sertleştirmekte kullanılan poliamidler dimerleştirilmiş yağ asitlerinin aminlerle birleştirilmesinden elde edilir. Bunun için önce yağ asitleri aktif kil kullanılarak hazırlanan özel katalistlerle konjuge bağlar içeren izomerlerle dönüştürülür; bunlar da Diels-Alder tepkimesi ile dimer asitleri oluştururlar.



Tepkime sonunda oluşan maddelerin %60-85 i dimer asit, %10-20 si trimer asit ve %1-10 u tepkimeye girmemiş yağ asididir.

Oluşan dimer asit daha sonra bir daiminle örneğin etilen daiminle (H_2N-$(CH_2)_2$-NH_2) tepkimeye sokularak poliamid elde edilir. Bu amid şöyle gösterilebilir.



Burada ortama fazla miktarda amin koyarak poliamid zincirlerinin büyümesi ve amin gruplarıyla sonlanması sağlanabilir. Reaktif olmayan poliamidlerin yapımı ise sonlardaki amin gruplarının asetik propiyonik, izobutirik, benzoik, oktanaoik asit gibi asitlerle tepkimeye sokulmasıyla olur.

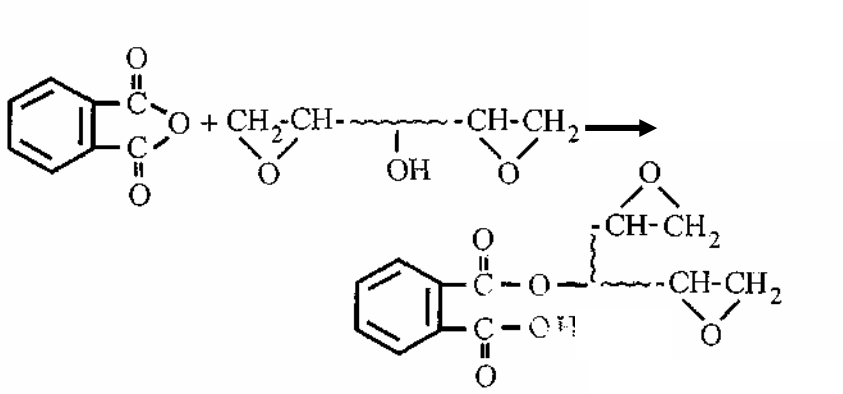
Poliamidi elde etmek için dimer asitlerle dietilen amin 120-150 ºC arasında dört saat kadar geri kazanımlı tepkime kabında ısıtılır. Meydana gelen tuzun kondensleşme tepkimesiyle su çıkararak amid grupları oluşturması için sıcaklık 200-260 ºC arasında değiştirilir. Tepkime kazanının dibinden azot vermek, azeotropik damıtma yapmak ve vakum uygulamak yararlı olur. Ürün tepsilere alınır, sonra ufalanır. Bu ürün epoksi reçinelerinin sertleştirilmesinde kullanıldığı gibi mürekkep yapımında da kullanılır.

Anhidrit ve Asitlerle Sertleşme

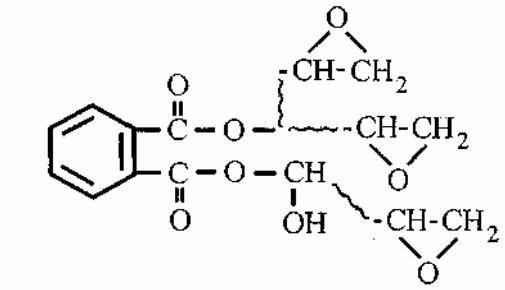
Anhidrit ve asitlerle sertleştirilecek reçineler tek kutu halinde satılabilir. Raf ömrü genel olarak uzun olur. Fakat bu yöntemle sertleştirme aminlerle aminlerle sertleştirmenin arkasında gelir. Anhidrit kullanımı asit kullanımından

daha yaygındır. Kullanılan başlıca anhidritler ftalik anhidrit, trimetilik anhidriti, hekzan hidroflatik anhidrit ve metil hakzahidroftalik anhidrittir (nadik anhidrit).

Tepkimenin başlaması anhidrit ile epoksi reçinesinde bulunan hidroksil grubunun esterleşme yoluyla birleşmesiyle olur. Tepkime sonunda anhidritin ikinci grubu karboksil grubuna dönüşür.

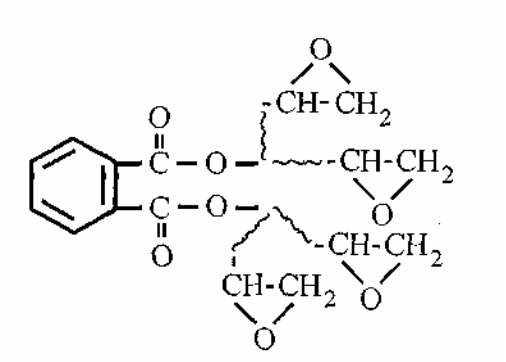


Üründe meydana gelen karboksil grubu da başka bir molekülün epoksi grubuyla tepkimeye girer ve üç epoksi grubu içeren bir molekül oluşur.

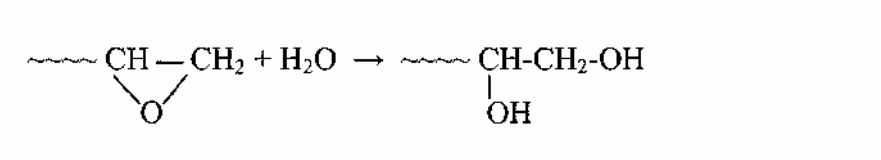


Epoksi grubu sayısı arttıkça boyanın sertliği artacağı için epoksi grubu sayısını daha da arttırmak mümkündür. Yine benzer şekilde karboksil grubu ile reçinenin hidroksil grubu birleştirilerek dört epoksi grubu içeren bir molekül yapılabilir.

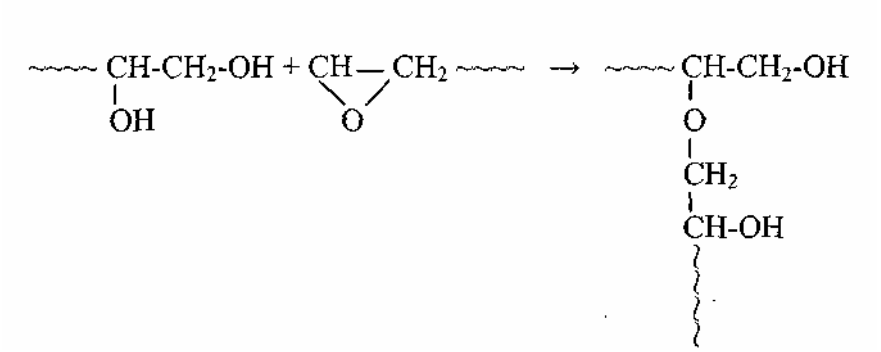
Bu molekülün yapısı aşağıda gösterilmiştir. Ftalik anhidrit yerine metilik anhidrit kullanılsaydı epoksi sayısı daha çok artardı.



Bu ürün oluşurken bir mol su çıkar. Su da anhidrit ile birleşerek onu asite çevirirken, epoksille birleşip onu glikole çevirir.



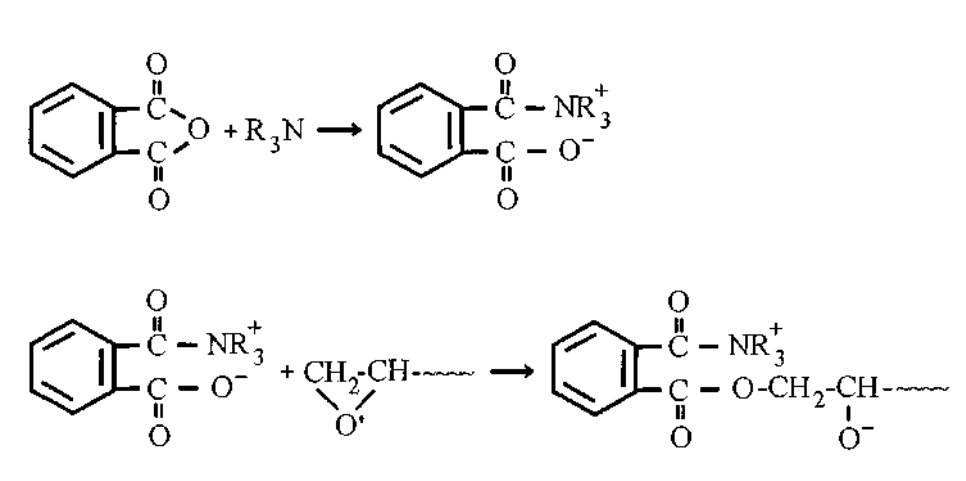
Glikol grupları da epoksi grupları ile eter oluşturarak birleşir.



Bu tür eterleşme tepkimesi ortamda çıkan su sürekli uzaklaştırılırsa daha az olur. Bütün bu olayların sonunda moleküller karşıt bağlarla bağlanarak ağ yapısı oluşturur.

Anhidritlerle epoksi reçinelerinin tepkimesi 200ºC ye çıkılsa bile bir katalist kullanılmadığı zaman yavaştır. Bu yüzden ortama asit veya baz bir katalist konulursa tepkime hızlanır. Asit bir katalist kullanılırsa asitin etkisiyle ortamdaki su veya reçinenin hidroksil grubu anhidriti kolayca açarak tepkimeyi başlatır. P-toluen sülfonik asit ve benzoik asit gibi maddelerle sertleşme 100ºC civarında sağlanabilir. Katalist olarak organik asitler yerine zayıf Lewıs asiti öneğin bortriflorür (BF_3) de kullanılabilir. Baz katalist olarak

zayıf bir baz örneğin üçüncül aminler (R_2N) kullanılabilir. Üçüncül aminin anhidritle birleşmesiyle anhidrit açılır, oksijen iyonu da epoksi ile birleşerek zincir büyümesini başlatır.



Baz katalistler, özellikle üçüncül aminler esterleşme tepkimelerini yaptırırlar.

Anhidritler ikinci bileşen olarak kullanıldığında elde edilen filmlerin kimyasal dirençleri aminler kullanıldığı zaman elde edilen filmlerin direncinden daha düşüktür. Fakat anhidritli filmlerin ısı karşısındaki rahatsızlıkları daha azdır.

Metilol Grubu İle Sertleşme

Fenol formaldehit ve amino-formaldehit reçinelerinde bol miktarda metilol grubu bulunmaktadır. Daha önce değinildiği gibi bu reçineler kendi içlerinde veya hidroksil grubu bulunan diğer reçinelerle eter veya metilen köprüsü kurarak birleşebilirler. Epoksi reçineler için ikinci bileşen olarak kullanabilirler.

Fenol formaldehitli epoksi reçineleri çözücülere karşı çok dirençli olduklarından teneke kutuları iç yüzey kaplamacılığında, yine kazanların, tankların, iç yüzey kaplamasında yaygın olarak kullanılır. Fenol reçineleri

epoksi reçinelerinin hidroksil grubu ile birleşerek çok sağlam yapıları oluşturabilir. Epoksinin ucundaki epoksi gruplarıyla oluşturulacak yapılar iki değişik zincirin birbirine yaklaştırmada çok etkili olmaz. Epoksinin hidroksil grubuyla kurulacak bağlarda fenol ve epoksi zincirleri birbirlerine daha iyi yaklaşır. Bu yüzden epoksi zincirinin üzerinde yeterince hidroksil grubu bulunan ve epoksi eşdeğer ağırlığı 2000-4000 arasında olan reçineler kullanılır. Epoksi reçinelerinin molekül ağırlığı arttıkça kimyasallara, çözücülere karşı direnç artar, esneklik ve çarpma dayancı da artar. Bu arada reçinenin kıvamı da artacağından uygulamada sorun yaratmaması için daha çok çözücü kullanılır.

Amino reçineleri de yine fenol reçineleri gibi epoksinin hidroksil grubuyla birleştirir. Bu karışımlar daha düşük sıcaklıkta sertleşir, daha açık ve soluk renklidir, epoksi ile uyumu ve maloluş fiyatları da yüksektir. Üre reçinelerinin uyumu melamin reçinelerinin uyumundan daha iyidir. Üre reçineleri ester bağı olmayan ürünlerde, melamin esaslılar ise ester bağlı ürünlerde kullanılır.

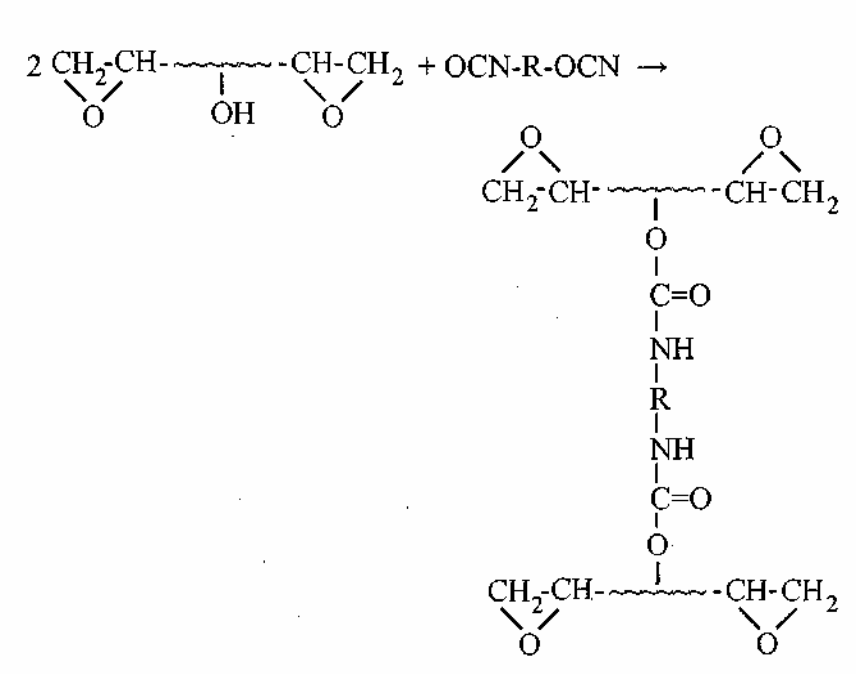
Amino reçinelerin metiol grubu çok reaktif olduğundan tepkimede genellikle asit katalist kullanılmaz. Yine amino reçineleri kullanıldığında akış ayarlayıcı maddelerin kullanımına gerek kalmaz.

İzosiyonatlarla Sertleştirme

Epoksi reçineleri diizosiyanatlarla oda sıcaklığında sertleştirilebilir. Tepkime sonunda izosiyanat grubu ile epoksinin hidroksil grubu arasında üretan bağı kurulur. Meydana gelen tepkime aşağıda gösterilmiştir.

Epoksi reçinesinde yeterince hidroksil grubu olabilmesi için epoksi eşdeğer ağırlığı 2000-4000 arasında olan epoksi reçineleri kullanılır. Diizosiyanatlı boyalarda amino-epoksi boyaları gibi çift kutu boyaları şeklinde

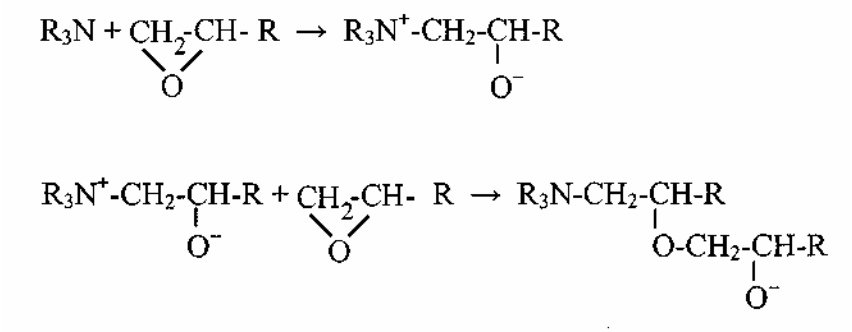
satılır. İzosiyanat grubunu fenolle kapatarak boyayı tek kutu boyası haline getirmek de mümkündür. Bu boya sürüldükten sonra ısıtılırsa ayrışır ve ortaya çıkan izosiyanat epoksi ile birleşir. İzosiyanatlar, amin alkol, su ve aktif hidrojen içeren kimyasallara karşı çok reaktif olduğundan boya karışımlarının hazırlanması sırasında dikkat etmek gerekir.



3.7. Epoksi Polimerleri

Yüksek molekül ağırlıklı (ortalama 200.000) epoksi polimerleri bir çözücü içinde çözülerek boya yapımında kullanılır. Çözücünün uçmasıyla yüzeye çok iyi yapışan olağanüstü fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip film oluşturur.

Polimerleşme anyonik ve katyonik yöntemlerle yapılır. Anyonik polimerleşmede başlatıcı olarak üçüncül bir amin (R_3N) kullanılır. polimerleşme aşağıdaki şekilde yürür.



Böylece termoplastik glisidil eter polimeri elde edilir.

Katyonik polimerleşme $AlCl_3$, $SbCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$ ve BF_3 gibi Lewis asitleriyle yapılır. BF_3 ile çalışma zorluğu vardır. Ayrıca aşırı ısınma ve hızlı pelteleşmeye yol açabilir. Bu yüzden BF_3 –eter, BF_3 – mono amin bileşikleri kullanılır.

Zincir uzadıkça uçlarındaki epoksi gruplarının önemi azalır. Zincir üzerindeki
-OH gruplarının sayısı zincir uzunluğuna bağlı olarak artar. Uzun zincirleri de fenol ve amino formaldehit reçineleriyle ve diizosiyanatlarla ağ yapıya sokmak mümkündür.

Glisidil eter polimerleri birinci kat boyaları olarak yaygın şekilde kullanılır. Bunlardan olağanüstü özellikte filmler yapılabildiği gibi çok değişik son kat boyalarına da kolayca yapışma özelliği gösterirler. Örneğin yine aynı kökenli poliamidle sertleşen epoksi esterlerine çok iyi yapışabildikleri gibi klorlu kauçuk, vinil polimerleri gibi son kat boyalarında kullanılan diğer polimerlerle de kuvvetle yapışabilirler. Glisidil eter polimerleri çift kutu epoksilerden çok daha çabuk kururlar, fimler ilk beş on dakika içinde dokunma sertliğine erişirlerken birkaç saat içinde de çok üstü sertliğe ve yokluğa erişirler. Kutuda ikinci bir bileşen olmadığı için de boyanın raf ömrü çok çok uzundur, yıllarca bozulmadan kalabilir. Boyalar çok çabuk kuruduğu için uygulamadan yarım saat, bir saat sonra ikinci kat uygulaması yapılabilir.

Çok katlı boya uygulamasının söz konusu olduğu otomobil boyacılığında uzun beklemeler bu boyalarla çok kısa sürelere indirilmektedir. Polimerler termoplastik uzun zincirler halinde olduğu için boyaların kıvamı çok yüksektir. Bu yüzden çözücü oranını yüksek tutmak gerekir.

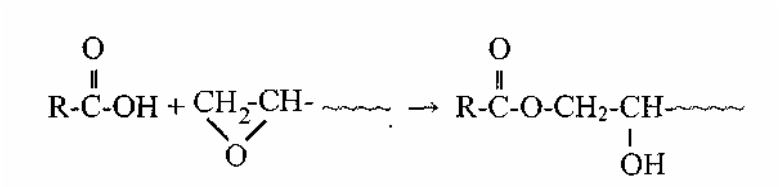
Metal profiller üreten fabrikalarda profiller korozyona karşı bu boya ile boyanırsa boya beş on dakika içinde dokunulabilecek kadar kuruduğu için profiller taşımak ve üst üste yığmak kolay olabilir. Metaller son vardıkları yerde kullanıldıktan sonra da üst kat boyaları atılabilir.

Epoksi polimerlerine biraz esneklik kazandırabilmek için zincir üzerine dimerleşmiş yağ asidi moleküllerinden yapıştırmak yararlı olur. Yağ asitleri bir tür öz plastikleyici görevini yerine getirirler. Bu şekilde üretilen polimerler aminlerle sertleştirilirse aşınmaya karşı eşsiz bir direnç gösterirler ve yerlerin boyanmasında kullanılırlar.

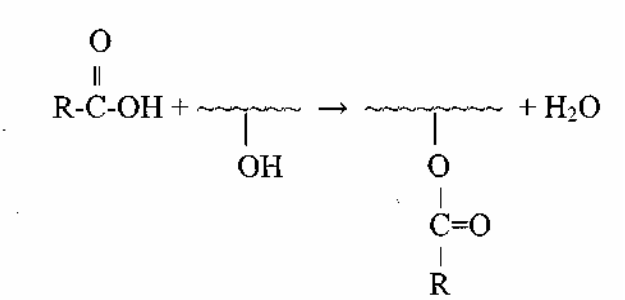
Yağ asitlerinin yaygın kullanımı kısa epoksi reçinelerindendir. Aşağıda bu konu işlenmektedir.

3.8. Epoksi Esterleri

Epoksi esterleri, epoksi eşdeğer ağırlıkları 700-1000 arasında olan reçinelerle yağ asitlerinin tepkimesinden oluşur. Kullanılan yağ asidinin türüne bağlı olarak kendi kendine kuruyan veya başka reçinelerle karıştırılarak fırınlanabilen boyalar yapılabilir. Yine alkit reçinelerindeki gibi az yağlı veya çok yağlı epoksi esterleri yapılabilir.

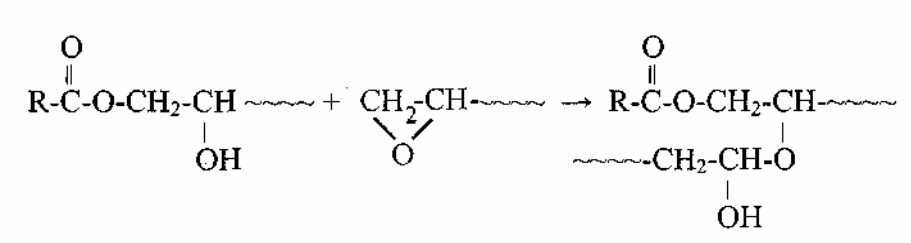


Hidroksi ester



Kondensleşme esteri

Birinci tepkimede oluşan hidroksi esterin hidroksil grubu ile epoksi grubu arasında da eterleşme tepkimesi oluşur.



Bu esterler diğer epoksi boyalarından daha düşük fakat alkit reçinelerinden daha üstün özelliklere sahiptir. Otomobil birinci kat boyalarında, sanayi boyalarında ve tamirat amaçlı boyalarda epoksi esterleri yaygın olarak kullanılır.

Bu üçüncü tepkime ürünün viskositesini arttırır. Bu yüzden bu tepkimeyi azaltmak gerekebilir. Esterleşme tepkimelerini arttırmak için sodyum karbonat, lityum karbonat, trifenil fosfin, üçüncül aminler, zirkonyum oktoat, kalay oktoat gibi alkali katalistler kullanmak gerekir. Sodyum ve lityum karbonatlar karboksil-epoksi grupları üstünde etkendir bu yüzden birinci

tepkimeyi hızlandırırlar. Zirkonyum ve kalay oktoatlar ise karboksil-hidroksil grupları üzerinde etkin olduğundan ikinci tepkimeyi hızlandırırlar. Azeotropik damıtma da Le Chatelier ilkesine göre ikinci tepkimeyi hızlandırır. Eğer tepkimelerin olması istenmiyorsa birinci tepkimeyi hızlandırmak gerekir. Kullanılan katalist miktarı reçinenin %0.01-0.05 i kadardır.

Epoksi esterlerinin üretimi için alkit üretimine benzer bir yol takip edilir. Epoksi reçinesi ve yağ asitleri azot atmosferi altında pişirilir. Yine ortama azeotropik damıtma için %3-5 toluen konur. Sıcaklık 250-260ºC arasında tutulur. Tepkimede karboksil grubu ile epoksi grubu ve epoksinin hidroksil grubu ester oluşturur.

Aşağıdaki çizelge 3.2' de epoksi esterlerin yağ asitleriyle yaptıkları esterlerin kaba bir sınıflandırması görülmektedir. Yağ asiti miktarı epoksi eşdeğer ağırlığı 900 üzerinden hesaplanmıştır.

Çizelge3.2 Epoksi esterlerinde yağlılık miktarı

Epoksi reçinesinin Esterleşme eşdeğeri	**Yağ asidi eşdeğeri**	**Yağ asidi miktarı (%)**	**Yağlılık miktarı**
1	0.3-0.5	30-40	Az
1	0.5-0.7	40-50	Orta
1	0.7-0.9	50-55	Çok

Burada ikinci sütunda esterleşmeye girmiş hidroksil grubunun oranı, üçüncü sütunda da yağ asidi olarak ağırlığı verilmektedir.

Keten yağı asitleriyle elde edilen esterler çabuk kurudukları fakat iyi renk tutmadıkları için genellikle tamir boyalarında ve birinci kat boyalarda kullanılır. Kazanların içleri de bu boyalarla veya rozin ester katkılı boyalarla boyanır. Günebakan ve soya yağı asitleriyle yapılan orta yağlı boyalar

otomobil birinci kat boyalarında ve fırın boyalarında kullanılır. Kastor yağı asitleriyle yapılan epoksi esterleri ise kimyasal direncin istendiği yerlerde fırın boyası olarak kullanılır.

Boyaların havada kurumasını sağlamak için %0.04 kobalt naftanat ve %0.02 kalsiyum naftanat eklemek gerekir.

3.9. Epoksi Reçinenin Kullanım Alanları

Epoksi reçineler plastik, metal, cam, tahta gibi birçok yüzeye kuvvetle yapışabilirler. Bu özelliğin yanı sıra mükemmel mekanik dayanımları, kimyasallar ve suya karşı gösterdikleri direnç, düşük dielektrik sabiti ve ısıtmaya karşı kararlılıkları epoksi reçinelerin birçok uygulama alanı bulmasını sağlamıştır. Bu uygulamalara örnekler aşağıda özet olarak sunulmuştur.

3.9.1. Köpükler

Epoksi reçineler sert ve hafif köpüğümsü yalıtkan yapılar oluşturmak için kullanılırlar. Bu ticari ürünler önceden köpüklenmiş panoları, levhaları, çubukları ve yerinde paketleme sistemlerini içerir. Yerinde paketleme sistemleri, elektronik bileşenlerin yerleştirilmesinde, mikrodalga lenslerde, antenlerde, hafif sandviç yapılarında, ısıl yalıtımlarda, ayrıca yapıştırıcı olarak, boşlukları doldurmak ve bal peteği yapılarını güçlendirmek için dolgu bileşikleri olarak kullanılmaktadır. Epoksi köpükler, çok çeşitli sertleştirme vasıtaları nedeniyle çok zengin formülasyonlara sahiptirler. Böylece özelliklerin istenilen kombinasyonlarını elde etmek mümkündür. Kullanılabilirlik süreleri uzundur. Epoksi köpükler yüksek sıcaklıklara kadar boyut açısından kararlıdırlar. Nemden boyutları çok az etkilenir. Bu köpükler dayanıklı ve kuvvetlidirler. Epoksi reçinelerinin yapışma özellikleri çok kuvvetli olduğu için epoksi köpükler de üretildikleri veya konuldukları boşluklarda kendi kendilerine çok kuvvetli olarak bağlanırlar. Epoksi köpükler,

bazlara, asitlerin çoğuna, çözücülere ve suya karşı dirençlidirler. Dielektrik sabiti 2 ila 7 arasında değişen köpükler yapılabilir. Epoksi reçinelerin elektriksel özellikleri bu köpükleri, hafifliğinin önemli olduğu elektriksel uygulamalarda çok kullanılan bir malzeme haline getirmiştir.

3.9.2. Yapıştırıcılar

Bugün toplam epoksi üretiminin %5' i yapısal uygulamaların çoğunda yapıştırıcı olarak kullanılır. Epoksi reçine yapıştırıcıları, bazı polar olmayan yüzeyler dışında hemen hemen bütün yüzeyler ile çok kuvvetli bağlar oluştururlar. Plastikler, metaller, seramikler, cam, vulkanize kauçuk, deri ve dokumalar gibi daha birçok malzemenin yapıştırılmasında epoksi reçine esaslı yapıştırıcılar kullanılmaktadır. İyi görev yapan yapıştırma sistemini oluşturacak epoksi sistemi formulasyonunu gerçekleştirmek yüksek ve özel teknoloji gerektirir. Epoksi reçine esaslı yapıştırıcılar, ısı ile sertleştirilmiş sıvılar, tozlar, yüksek sıcaklık eriyik yapıştırıcıları, filmler ve teypler olarak mevcuttur. Çok az bir kısmı çözücü içerirler. Ürünler, toz veya katı formda ise, reçine ve sertleştirici vasıtası önceden karıştırılmış olabilir. Bir kural olarak, bu reçineler önceden ısıtılmış sıcak yüzeylere veya sonradan ısıtılacak soğuk yüzeylere uygulanırlar. Sıvı veya modifiye reçineler esnekliği arttırmak ve dayanıklılık verici sertleştirici olarak kullanılır. Epoksi – poliüretan reçineler yüksek mekaniksel dayanım gerektiği durumlarda uygulanırlar. Epoksi yapıştırıcıları modifiye etmek için akrilatlarda kullanılır. Isı ile sertleştirilen yapıştırıcılar, hemen hemen aynı ısıl genişleme sabitine sahip benzer malzemeleri yapıştırmak için kullanılırlar. Isıya duyarlı malzemeler, seramikler veya farklı ısıl genişleme sabitine sahip diğer malzemeler ise oda sıcaklığında sertleştirilen yapıştırıcılar ile yapıştırılmalıdır.

Epoksi yapıştırıcılar ile yapıştırmaya örneklerden bazıları şunlardır; metal inşaat parçalarında, hafif metal pencere ve kapı çerçevelerinde, metal posta kutularında, tabaka metal laminatlarda, hafif metal fotoğrafik üç ayaklarda, itfaiye için ayarlanabilir boru ve hortum birleştirmelerinde, süt

kaplarında ve diğer tabaka metal kaplarda, dökümhane ve makine yapımında, dayanıklı metal formları ile bileşenlerde, hafif metal dişli yeri bileşenlerinde, kalıp – döküm parçalarında, gözenekli dökümlerin birleştirilmesinde, lastik endüstrisinde kesme ve ölçme aletlerinde ve öğütme makineleri için sert metal desteklerde; araçların imalatında, kapıların, koltukların ve bağajın yapımında, tren vagonlarında, otobüslerde, gemilerde ve uçaklarda duvar astarlamada, destek ve güçlendirme malzemelerinde ve uçaklar için defrost ekipmanlarında.

3.9.3. İnşaat uygulamaları

Epoksi reçineler, dekoratif tek parça yer kaplamaları ve inşaat malzemeleri için tutkal olarak, ayrıca beton restorasyonu ve korumasını da içine alan inşaat uygulamalarında kullanılır. Yapılarında ter kaplaması olarak kullanılan epoksi reçineleri, genel olarak uygulamadan hemen önce hazırlanmış karışımın genellikle 6 mm kalınlığında bir tabaka olarak eski yer kaplamasının veya betonun üzerine yayılmasıyla uygulanır. Yüzme havuzları, silo astarlama, kimyasal ve gıda işleme yapılarında epoksi reçineler kullanılmaktadır.

3.9.4. Dökümler ve kalıplamalar

Döküm reçineleri, düşük molekül ağırlığında epoksi reçinesi ve sertleştirici dolgu maddeleri, güçlendiriciler, katalizör gibi özel katkı maddelerinden oluşan ve açık kalıplara dökülüp basınç uygulamadan katı yapıları sertleştirilebilen çözücüsüz sıvı karışımlardır. Sikloalifatik diepoksitler ve anhidrit sertleştiricileri, arttırılmış ark direnci ve geliştirilmiş aşınma özellikleri elde etmek için yaygın olarak kullanılan epoksi sistemleridir.

Epoksi reçine dökümlerine örnekler arasında kimyasal endüstrilerinde pil kaplamaları, santrifüj ve membran pompaları, sıvıların taşınması için borular, boru bağlantıları, flanş birleşme noktaları, membran vanaların

parçaları ve kaplamaları, laboratuar malzemeleri, boya banyoları elektrik endüstrisinde yüksek voltaj düşük akım uygulamaları, telefon ve yüksek frekans ekipmanları, x-ışını cihazları, içten yanma makinelerinde kullanılan elektrik ekipmanları, çeviriciler, rotorlar, kablo sonu durdurucuları sayılabilir. Bu endüstrilerde, epoksiler, çevirici bobinleri, kapasitörleri, iç kısımları vb. korumak için kullanılırlar.

Epoksi kalıplama bileşikleri epoksi reçine, sertleştirme vasıtaları, katalizör, dolgular ve diğer katkı maddelerinden oluşan katı karışımlardır. Bu sistemler kuru karıştırma veya eriyik karıştırma ile istenirse kalıplama öncesinde hazırlanabilir ve oda sıcaklığının altında özellikleri bozulmadan saklanabilirler.

Epoksi kalıplama bileşiklerinin önemli bir uygulaması, yarı iletken çiplerin, diyotların ve entegre devreler gibi elektriksel bileşenlerin kapsül içine alınmasıdır. Bu uygulama için yüksek saflıkta fenol, krezol ve anhidrit sertleştirme vasıtaları sıklıkla kullanılır. Bu sistemlerin yüksek sıcaklık performanslarının geliştirilmesi için epoksi novalakları yerine tri- ve tetrafonksiyonel epoksi reçineleri kullanılması yönünde çalışmalar yapılmaktadır. Baskılı kalıplama reçineleri, vanalar, boru bağlantıları, çeşitli plastik çubuklar, eklem yerleri gibi fiber ile güçlendirilmiş yapısal parçaları üretmek için kullanılmaktadır.

3.9.5. Kompozitler / Laminatlar

Epoksi kompozitler, en hızlı büyüyen epoksi uıygulamalarından biridir. Bugün üretilen epoksi reçinelerinin %28' ini bu endüstri kullanmaktadır. Güçlendirici materyal olarak cam fiberlerin kullanıldığı epoksi kompozitler genellikle bisfenol A esaslı epoksi reçinesi ve daimin sertleştirme vasıtasından oluşmuş matriksten yapılırlar. Bu kompozitler genellikle otomotiv endüstrisinde kullanım alanı bulmuşlardır. Yüksek modüllü grafit fiberler ve yüksek performans matriksten (diaminodifenil sülfon ile

sertleştirilmiş metilen dianilin esaslı epoksi reçinesi) oluşmuş kompozitler askeri ve hava-uzay uygulamalarında kullanılmaktadır. Fiber ile güçlendirilmiş epoksi kompozitlerinin diğer uygulama alanları spor malzemeleri ve ağırlık sınırlaması olan endüstriyel ekipmanları içerir.

Epoksi kompozit uygulamalarının en büyük bölümünü, bigisayar ve elektronik ekipmanlarda kullanılmak üzere baskılı devre paneli laminatları oluşturmaktadır. Elektrik laminatları, kısmi olarak sertleştirilmiş epoksi reçinesi ile ıslatılmış cam örgüden yapılır. Bu karışım, geniş çok tabakalı presler halinde lamine edilir. Elektrik laminatlarının çoğunda temel reçine olarak bisfenol A esaslı epoksi reçinesi, gerekiyorsa yangın önleyici .zellik kazandırmak üzere tetrabromobisfenol A reçinesi ve kür ajanı olarak disiyandiamid kullanılır. Güçlendirici malzeme olarak cam fiberlerden başka kağıt, tekstil malzemeleri, asbest, mika, metal folyoları ve metal ağlar kullanılır.

Güçlendirilmiş epoksi laminatları, düşük maliyet ve ağırlığın önemli olduğu uygulamalarda yaygın olarak kullanılırlar. Bu laminatlar, neme, yağlara, çeşitli çözücülere, zayıf asitlere ve bazlara karşı duyarlılık göstermezler. -60 ile 110 ℃ sıcaklık aralığında özelliklerini korurlar. Eğer, özellikle ısı dirençli reçineler kullanılmışsa, bu reçinelerin laminatları 260℃ ve üstü sıcaklıklarda kullanılabilir.

Epoksi laminat reçinelerinin uygulama alanlarına örnekler arasında otomotiv ve uçak endüstrilerinde çok çeşitli parçalar; plastik işlemede, cam mat laminatlarının ve cam dokumaların düşük basınç kalıplaması için ve termoplastik tabakaların vakumda oluşturulması için kalıplar, her türlü gemi inşadı, elektrik elektronik endüstrisinde elektrik boruları, baskılı devreler, metal endüstrisinde, cihaz parçaları sayılabilir.

3.9.6. Kaplamalar

Epoksi reçinelerininin en büyük tüketicisi kaplama endüstrisidir. Epoksi reçineleri çoğunlukla kimyasalların kullanıldığı yerlerde özel amaçlı kaplamalarda kullanılır. Bu reçineler, çok çeşitli yüzeylerde iyi yapışma ve mekanik özelliklere sahip ince tabakalar uzun süreli kaplamalar sağlarlar. Yıkama makinelarında, gemilerde, köprülerde, boru hatları ve kimyasal madde fabrikalarında, otomobillerde, konteynerlerde ve yer kaplamalarında uygulama bulurlar.

Yüzey kaplaması için kullanılan epoksi reçineler üç ana grup içerirler:

Isıtma ile sertleştirilen reçineler, dramlar, kaplar ve tüpler için asit ve baz direnç kaplamalarda, metal levha endüstrisi için zımbalama ve derin işleme kaplamalarında metal folyolar için koruyucu kaplamalarda, bağlantıların korozyona karşı korunması için sıralamada ve aletler için astarlamada kullanılırlar.

Hava ile kurutulan veya kurutulamayan tiplerin ester reçineleri; adhezyon ve direnç özelliklerine sahip uzun süreli astarların ve dış kaplamaların üretiminde, çok iyi renklere sahip parlaklığını ve düzgünlüğünü koruyan ve deterjanlara karşı mükemmel dirençli sırlarda, yıkama makineleri, buzdolapları ve jimnastik salonu yer kaplamalarında kullanılırlar.

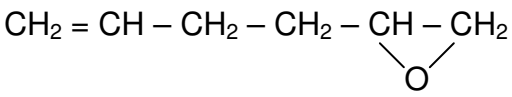
Oda sıcaklığında kür edilen reçineler; mükemmel kimyasal dirençli kaplamaların üretiminde kullanılırlar. Bu sistemler; tahta, pirinç, bakır, nikel ve krom için cilalamada, alüminyum folyo için şeffaf renklendirilmiş lakelerde, yüksek derecede korozif ortamlara maruz kalan borular, konteynerler, cihazlar ve makineler için pigment katılmış kaplamalarda, plastikler için kaplamalarda, elektrik endüstrisi için koruyucu kaplamalarda; pasa dayanıklı astarlarda; duvar, beton dekorasyonu ve su geçirmezlik için dış cilalarda kullanılırlar.

4. MATERYAL VE METOD

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

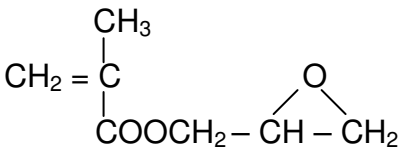
Deneylerde; ortalama molekül ağırlığı 410 g/mol, epoksi sayısı (yüzdece) %21 olan epoksi reçine, modifikatör olarak glisidil eter ve esterler (Alil glisit eter, glisidilmetakrilat, metakrilik asidin izoamil esteri, metakrilik asit),

- ***Alil glisit eter ($C_6H_{10}0$)***



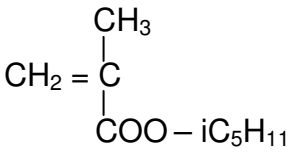
M_A = 98 g/mol

- ***Glisidilmetakrilat ($C_7H_{10}O_3$)***



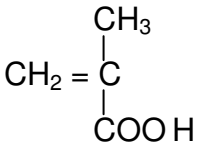
M_A = 142 g/mol

- ***Metakrilik asidin izoamil esteri ($C_9H_{16}O_2$)***



M_A = 150 g/mol

- ***Metakrilik asit ($C_4H_60_2$)***



M_A = 86 g/mol

Sertleştirici olarak isophoronediamine (3-Aminometil-3,5,5-trimetilsikloheksilamin) kullanılmıştır. Bu maddeler Merck ve Fluka firmalarından temin edildi.

Deneylerde potasyum hidroksit, hidroklorik asit, fenolftalein, aseton ve diğer kimyasal maddeler kullanılmıştır.

Deneylerde çözücü olarak dioksan, aseton,analizlerde kullanılan HCl, NaOH, fenolftalein ve diğer kimyasal maddeler Merck ve Fluka firmalarından temin edildi.

4.2. Deneylerde Kullanılan Cihaz Ve Aletler

Sertleştirilmiş ve modifiye edilmiş epoksi reçinelerinin, kompozit materyallerinin fiziko mekanik özelliklerinin analizi için TST-2600 Maies çekme – kopma - basma cihazı (Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü – KONYA),

Isıya dayanıklılık ölçüm cihazı Vıkat test cihazı (Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü – KONYA),

Shor – Durometer sertlik tayini cihazı (Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü – KONYA),

Sertleştirme için Kalıp, analitik terazi, etüv, üç boyunlu balon (500 ml, 1000 ml), balon jöle (100 ml), büret (25, 50 ml), pipetler (1,5,10,25 ml' lik), erlenler, petri kapları, saat camları, Soxslet ekstraksiyon, yuvarlak dibli balonlar (500, 1000 ml), geri soğutucu, bagetler kullanıldı.

.

4.3. Epoksi Reçinesinde Epoksi Grubunun Tayini

Epoksi grubunun tayini, polimerinin bileşiminde bulunan epoksi halkasıyla HCl' nin birleştirilmesi esasına dayanır. Eğer polimerin bileşiminde epoksi grubunun yanında asit grubu da varsa bu metod kullanılmaz.



Epoksi grubunun tayini için epoksi reçinesinden 0,2309 g ve 0,2472 g alındı. 2 ayrı beherin içine konulan epoksi reçinelerinin üzerine hazırlanan karışımdan 25 ml çözücü karışımı (120 ml aseton + 3 ml der. HCl) ilave edildi, 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonra HCl' nin fazlası fenolftalein iştirakı ile 0,1 N KOH ile pembe renk alana kadar titre edildi.

Bu numune ile beraber aynı zamanda bir de kontrol (numunesiz) analiz yapılır.

Epoksit grubunun (E.S.), % miktarı aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$\%E.S. = \frac{(V_1 - V_2) \times 0.0043 \times f \times 100}{m}$$

V_1 : Kontrolün titrasyonu için sarf edilen 0,1 N KOH, ml

V_2 : Numunenin titrasyonu için 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

Tablo 4.1. Epoksi reçinesinin epoksi grubu sayısı

V_1 (ml)	V_2 (ml)	Epoksi Sayısı (%)
51,1	36,7	22,52
51,1	36,2	21,77

4.4. Epoksi Reçinesinin Sertleştirilmesi

Epoksi reçinesinin sertleştirilmesinin açıklanması için burada örnek olarak epoksi sayısı %21 olan epoksi reçinesinin glisidilmetakrilat ile aminli sertleştirici ortamında kimyasal modifikasyonu ile sertleştirilmesi verilmiştir.

100 ml' lik behere 20 g epoksi reçinesi alındı. Üzerine reçinenin %10' u kadar (2 g) modifikatör karıştırılarak ilave edildi. Modifikatör tamamen çözündükten sonra üzerine toplam karışımın %30' u (6,6 g) kadar aminli sertleştirici ilave edilip iyice karıştırıldı. Sonra karışım kalıba döküldü. Oluşabilen hava kabarcıklarının uzaklaştırılması için 2 saat oda sıcaklığında bekletildi. Daha sonra etüvde 60℃ (1 saat), 70℃ (1 saat), 80℃ (1 saat),

90℃ (1 saat), 100℃ (1 saat) süreyle sertleştirildi. Sertleşme tamamlandıktan sonra numuneler kalıpdan çıkarıldı ve fiziko mekanik özellikleri (nisbi uzama, esneklik, gerilmede kopmaya karşı dayanıklılık, sertlik, ısıya dayanıklılık, soxslet ekstraksiyon cihazında sertleşme yüzdesi) tayin edildi.

Benzer şekilde diğer modifikatörlerle (Alil glisit eter, glisidilmetakrilat, metakrilik asidin izoamil esteri, metakrilik asit) epoksi reçinesinin sertleştirilmesi incelendi.

Sertleştirilmiş epoksi materyallerinin fiziko mekanik özelliklerine kullanılan modifikatörlerin hem yapısının hem de miktarlarının etkisi araştırıldı. Bu nedenle tüm epoksi kompozit materyallerin eldesi için modifikatör miktarı %5, %10,%20 ve %30 olarak kullanıldı ve daha yüksek fiziko mekanik özelliklere sahip kompozit materyallerin eldesi için kullanılan modifikatörün max. miktarı belirlendi.

4.5. Modifiye Edilmiş Epoksi Materyalinin Sertleşme Yüzdesinin Tayini

Belirli miktarda tartılmış, sertleşmiş epoksi materyal filtre kağıdı ile sarılıp soxslet ekstraksiyon cihazında toluen çözücüsü kullanılarak 24 saat süresince kaynatıldı. Daha sonra filtre kağıdı çıkarılarak numune alındı. Analitik tartıda tartıldı.

Sertleşme yüzdesi aşağıdaki formülle hesaplandı.

$$\% \text{ Sertleşme} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

m_1 : Numunenin ilk tartımı, g

m_2 : Numunenin ekstraksiyon sonrası alınan tartım miktarı, g

Tablo 4.2. Modifiye edilmiş epoksi materyallerinin sertleşme yüzdeleri.

Numune No	m_1 (g)	m_2 (g)
1	1,3545	1,3218
2	1,19	1,19
3	1,3075	1,2999
4	1,6932	1,6912

4.6. Sertleşmiş Epoksi Materyallerinin Fiziko Mekanik Özelliklerinin Tayini

4.6.1. Sertleşmiş numunenin fiziko mekanik (nisbi uzama, kırılmaya karşı mukavemet, direnç) özellikleri

Kalıptan çıkarılan numune örnekleri çekme – kopma – basma cihazına bağlanır. Programlaştırılarak, bilgisayar ortamında çekilir. Kırılma anında otomatik olarak nisbi uzama (%), nisbi uzama (mm), kopmaya karşı max. mukavemet (kg), max. mukavemet (kg/mm^2), max. mukavemet (Nt), max. mukavemet (Nt/mm^2) bilgisayardan alınır.

4.6.2. Numunelerin sertlik tayini

Numuneden elde edilen tabletlerin sertlikleri Shor – Dırometer sertlik tayini cihazında ölçüldü.

4.6.3. Numunelerin ısıya karşı dayanıklılığı

Numunelerin ısıya karşı dayanıklılığı Vıcat test cihazında tayin edildi. Numunenin yumuşama noktasında Vıcat cihazının iğnesinin numune tabletine batması anındaki sıcaklık değeri ısıya dayanıklılık olarak kabul edilir.

Tüm ölçümler, epoksi reçinesinin modifikatörlü ve modifikatörsüz olarak sertleştirilmesinden elde edilen numuneler için tayin edilmiştir.

4.7. Modifiye Edilmiş Epoksi Materyallerinin Metal Yüzeyinde Kaplama Özelliklerinin İncelenmesi

4.7.1. Sertleşmiş epoksi reçinesinin metal yüzeyinde korozyona karşı dayanıklılığının incelenmesi

Epoksi reçine, modifikatör ve sertleştiriciden hazırlanmış karışım, metal yüzeyinde 100 – 120 µm kalınlığında film oluşturulur.

Önce oda sıcaklığında kabarcıkların çıkması için bekletilir. Daha sonra etüvde sertleştirilir.

Sertleştirilmiş epoksi kaplamalarının korozyona karşı dirençleri değişik agresif şartlarda (%3' lük NaCl, %10' luk NaOH, %10' luk H_2SO_4, H_2O, atmosfer) incelenmiştir.

4.7.2. Sertleşmiş Epoksi Reçinesinin Metal Yüzeyinde Adhezyon Kabiliyetinin İncelenmesi

Epoksi reçine, modifikatör ve sertleştiriciden hazırlanmış karışım, metal yüzeyinde 100 – 120 µm kalınlığında film oluştulur.

Önce oda sıcaklığında kabarcıkların çıkması için bekletilir. Daha sonra etüvde sertleştirilir.

Daha sonra metal yüzeyindeki film keskin bir aletle eşit ve küçük (1-2 mm) parçalara bölünür, bunların üzerine yapışkanlığı kuvvetli olan bir bant iyice yapıştırılır. Ve bir müddet sonra bant kuvvetle çekilerek plakadan ayrılır. Bu işlem sonucu plaka yüzeyinde kalan ve ayrılan kısımların sayısından % adhezyon kabiliyeti bulunur.

Adhezyon % aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$\%A = \frac{a - b}{a} \times 100$$

a : Metal yüzeyindeki karelerin sayısı
b : Kopan karelerin sayısı
a-b : Metal yüzeyinde kalan kare sayısı

4.7.3. Metal Yüzeyindeki Kaplamaların Su Tutma Özelliğinin İncelenmesi

4.7.1' de gösterildiği metal yüzeyinde kaplama oluşturulur, sertleştirilir, kurutulur.

Analitik terazide hassas olarak tartılır. Kaplanan numunenin analizden önceki kütlesi (a) tayin edilir. Sonra 20°C destile suya daldırılır. 24 saatten sonra nımune destile sudan çıkarılır. Süzgeç kağıdı ile kurutulur ve hemen tartılır.

Kaplamanın su tutma özelliği % ile aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$X = \frac{(b-a)}{a} \times 100$$

a : Numunenin analizden önceki kütlesi, g

b : Numunenin analizden sonraki kütlesi, g

5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, sanayide üretilen epoksi reçinesinin çeşitli maddelerle kimyasal modifikasyon reaksiyonlarının araştırılması için molekül ağırlığı yaklaşık 410 g/mol, epoksi sayısı %21 olan epoksi reçinesi kullanılmış, modifikatör olarak alil glisit eter, glisidilmetakrilat, metakrilik asidin izoamil esteri, metakrilik asit gibi epoksi grubu içeren modifikatörler ve sertleştirici olarak aminli sertleştirici kullanılmıştır.

Sertleşme yüzdesinin tayini için Soxslet ekstraksiyon cihazında çözücü olarak toluen kullanılmıştır.

Modifikatör olarak kullanılan bileşiklerin yapısının, miktarlarının elde edilen epoksi kompozit materyallerin fiziko mekanik, termik, adhezyon, antikorozyon özelliklerine etkisi incelenmiştir.

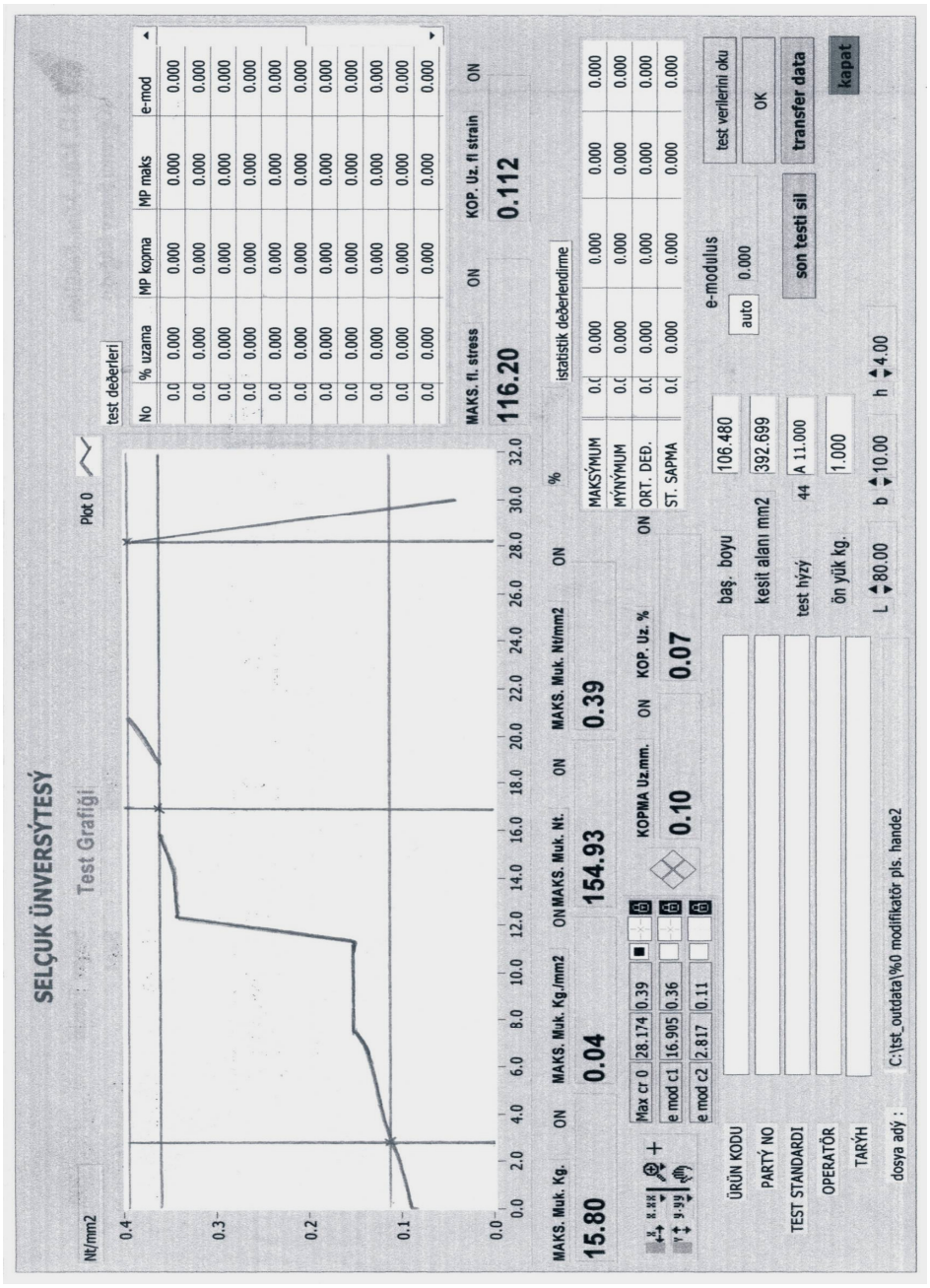
Epoksi reçinesinin sertleşme sonucuna modifikatör miktarının (reçineye göre %5, %10, %20, %30), sertleştirici miktarının (reçine + modifikatör karışımının toplam miktarlarına göre %10, %20, %30) etkisi incelenmiştir.

5.1. Epoksi Reçinesinin Modifikatörsüz Sertleştirilmesi

30 g epoksi reçine ve epoksi reçinenin %30' u kadar (9 g)sertleştirici ilave edildi. Sertleşmeden sonra elde edilen materyalin fiziko mekanik özellikleri Tablo 5.1' de ve grafik 5.1' de verilmiştir.

Tablo 5.1. Modifikatörsüz sertleştirilen epoksi reçinesinin fiziko mekanik özellikleri

Epoksi Reçine, g	Sertleştirici, g	Nisbi Uzama		Maximum. Muk.				Sertlik HD	Isıya Dayanıklılık ℃
		%	mm.	Kg.	Nt	Kg/mm^2	Nt/mm^2		
30	9	0,07	0,10	15,80	154,93	0,04	0,39	82,6	80



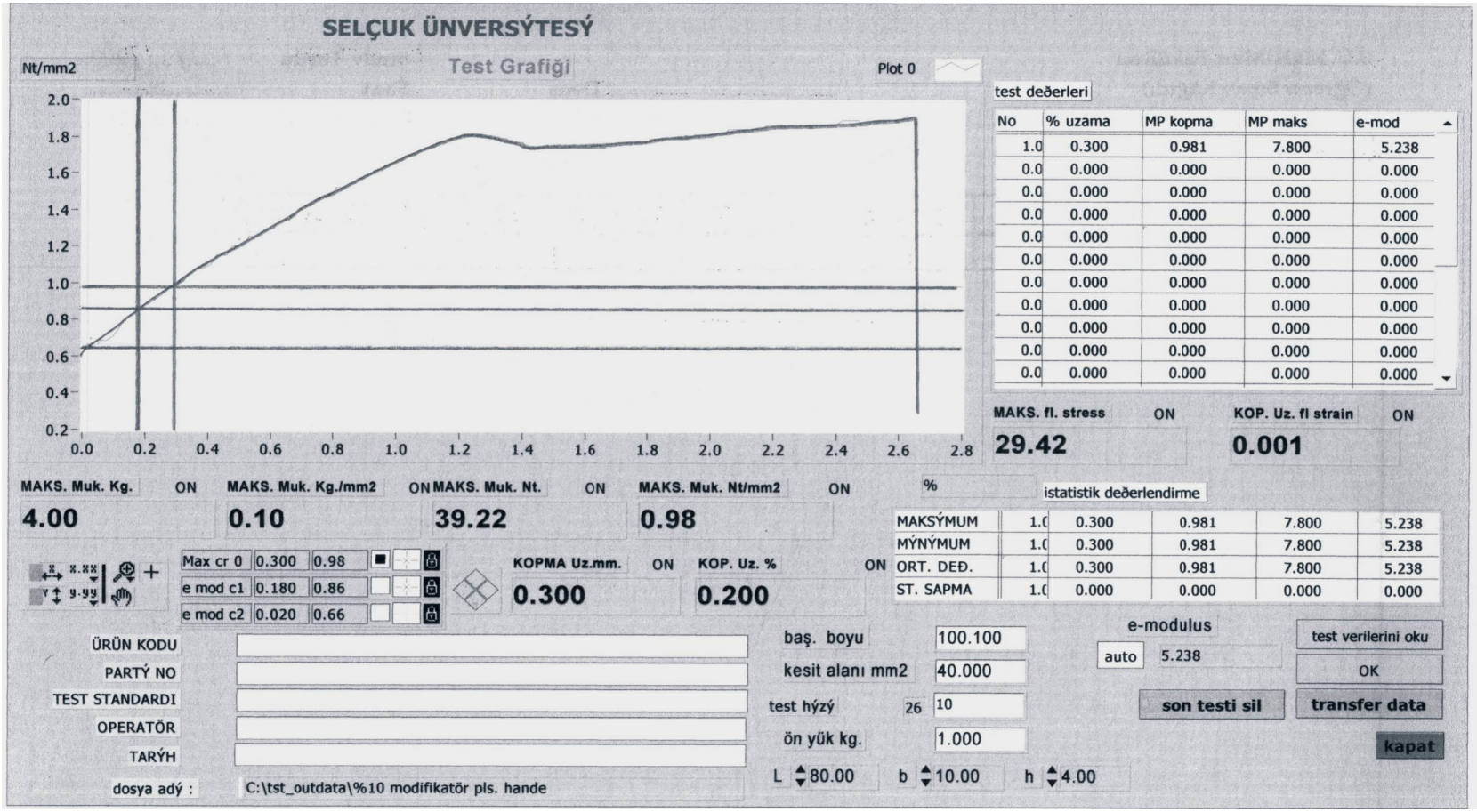
Grafik 5.1. Modifikatörsüz sertleştirilen epoksi reçinesinin fiziko mekanik özelliklerinin test grafiği üzerinde gösterimi

5.2. Sertleşmeye Alil Glisit Eter Miktarının Etkisi

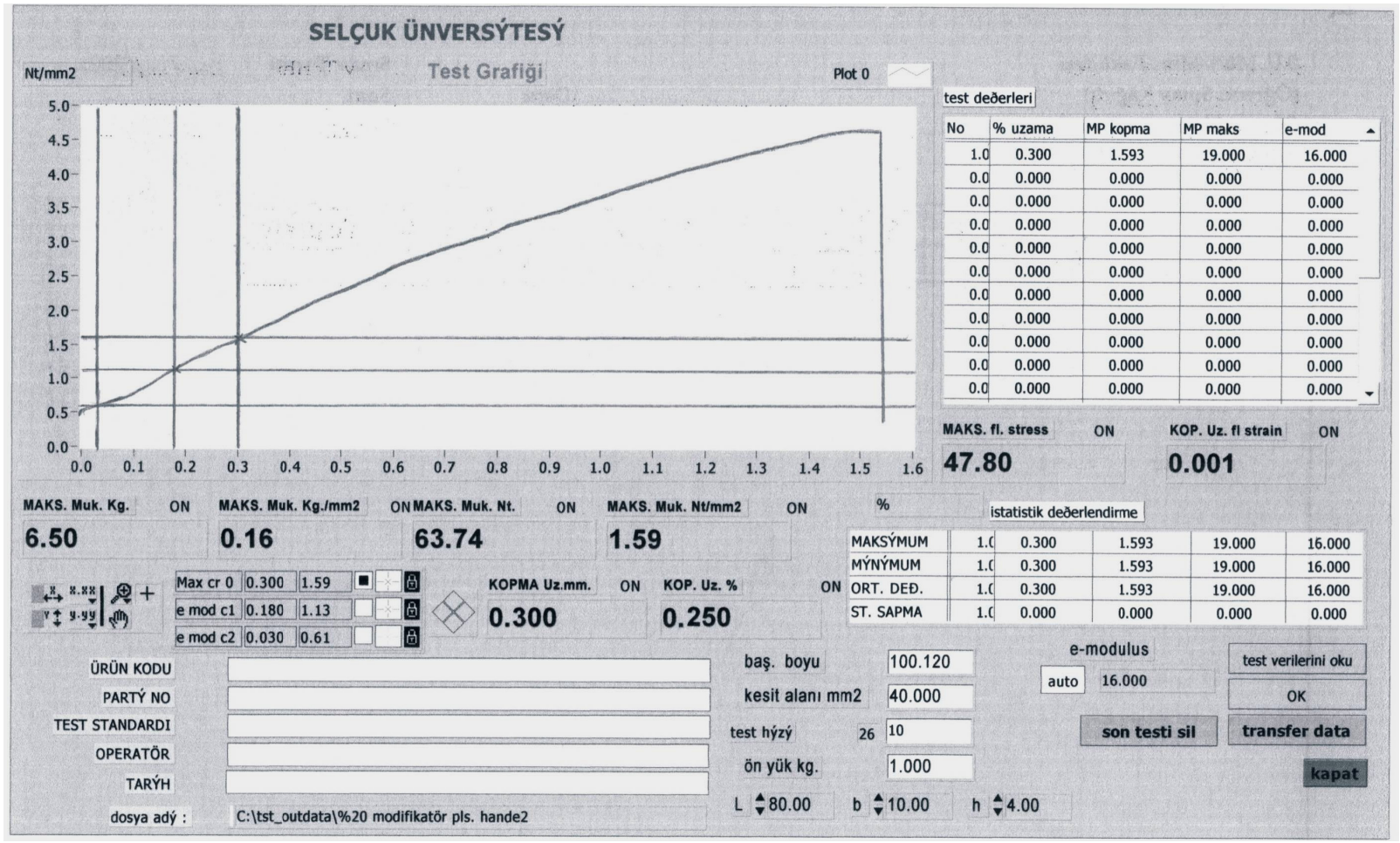
20 g epoksi reçinesine ilave edilen alil glisit eter miktarı reçineye göre %10 - %30' a kadar kullanıldı. Buna göre karışımın miktarına uygun olarak sertleştirici miktarı da %10 - %30 arasında değiştirildi. Elde edilen sertleştirilmiş materyalin fiziko mekanik özelliklerinin kullanılan modifikatör miktarına bağlı olarak değişmekte olduğu gözlendi. Sertleşmeden sonra elde edilen materyalin fiziko mekanik özellikleri Tablo 5.2' de ve grafik 5.2. – 5.4.' de verilmiştir.

Tablo 5.2. Alil glisit eter ile sertleştirilen epoksi reçinesinin fiziko mekanik özellikleri

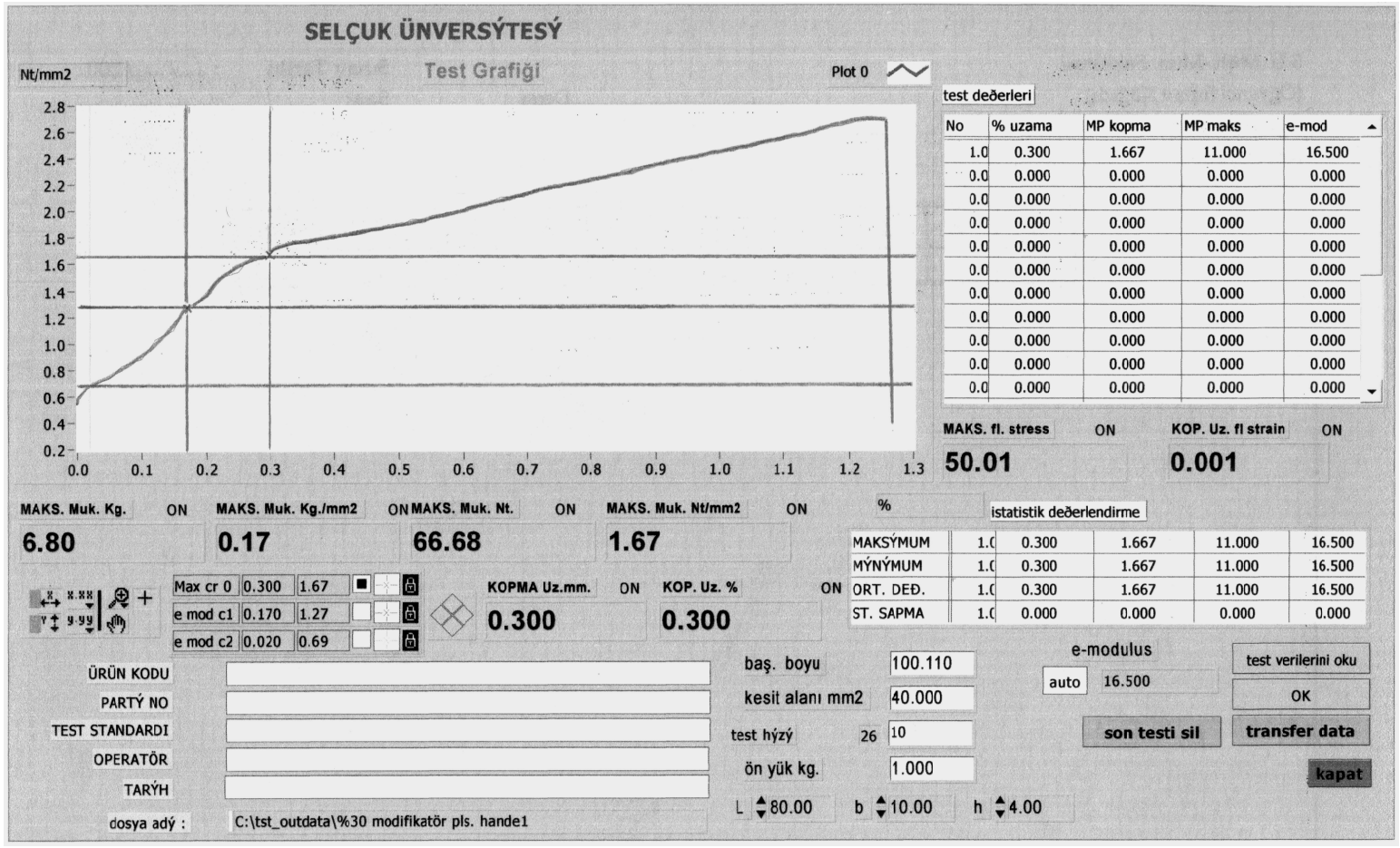
Epoksi Reçine g	Allil Glisit Eter		Nisbi Uzama		Maximum Mukavemet				Sertlik HD	Isıya Dayanıklılık ℃
	%	g	%	mm	Kg	Nt	Kg/mm^2	Nt/mm^2		
20	10	2	0,20	0,3	4	39,22	0,10	0,98	69	82
20	20	4	0,25	0,3	6,50	63,74	0,16	1,59	61	85
20	30	6	0,30	0,3	6,80	66,68	0,17	1,67	54	90



Grafik 5.2. Epoksi reçineye % 10' luk alil glisit eterin ilavesi ile elde edilen kompozit materyalinin fiziko mekanik özelliklerinin test grafiği



Grafik 5.4. Epoksi reçineye % 20' lik alil glisit eterin ilavesi ile elde edilen kompozit materyalinin fiziko mekanik özelliklerinin test grafiği üzerinde gösterimi



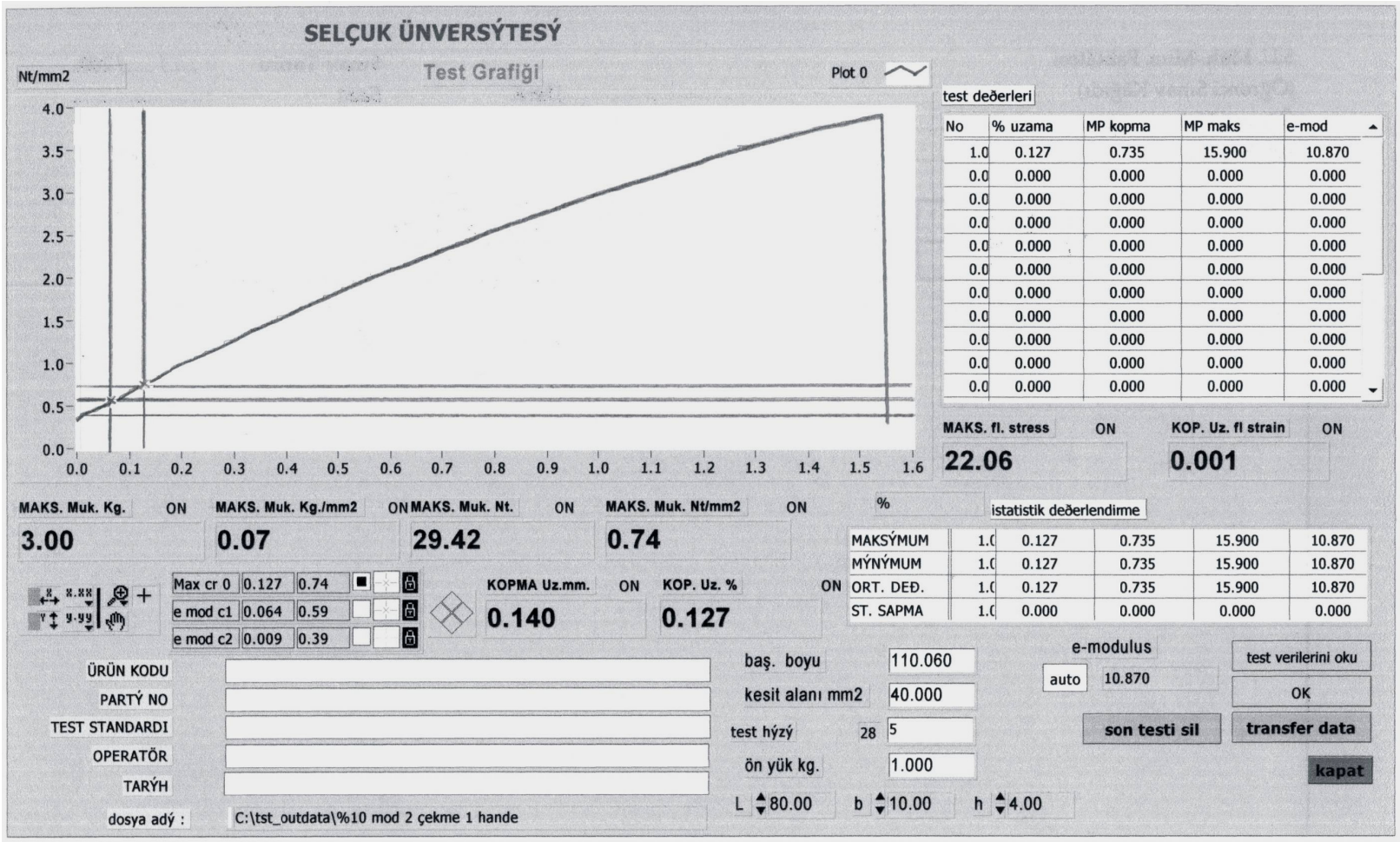
Grafik 5.4. Epoksi reçineye % 30’ luk alil glisit eterin ilavesi ile elde edilen kompozit materyalinin fiziko mekanik özelliklerinin test grafiği üzerinde gösterimi

5.3. Sertleşmeye Glisidilmetakrilat Miktarının Etkisi

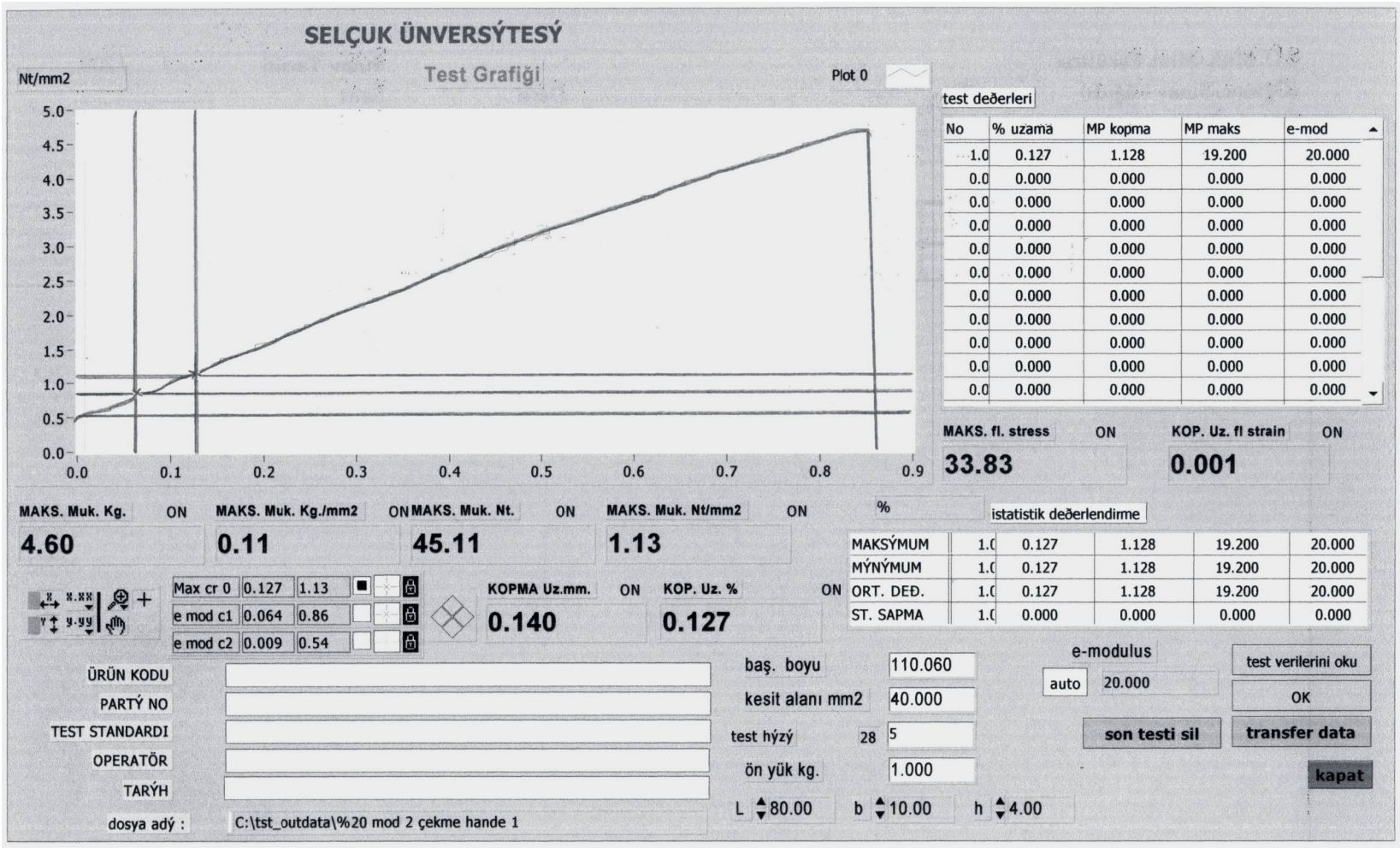
20 g epoksi reçinesine ilave edilen glisidilmetakrilat miktarı reçineye göre %10 - %20' e kadar kullanıldı. Buna göre karışımın miktarına uygun olarak sertleştirici miktarı da %10 - %30 arasında değiştirildi. Ve elde edilen sertleştirilmiş materyalin fiziko mekanik özelliklerinin kullanılan modifikatör miktarına bağlı olarak değişmekte olduğu gözlendi. Sertleşmeden sonra elde edilen materyalin fiziko mekanik özellikleri Tablo 5.3' de ve grafik 5.5 – 5.6' da verilmiştir.

Tablo 5.3. Glisidilmetakrilat ile sertleştirilen epoksi reçinesinin fiziko mekanik özellikleri

Epoksi Reçine g	Glisidilmetakrilat		Nisbi Uzama		Mak. Muk.				Sertlik HD	Isıya Dayanıklılık ℃
	%	g	%	mm	Kg	Nt	Kg/mm^2	Nt/mm^2		
20	10	2	0,127	0,140	3	29,42	0,07	0,74	72,6	92
20	20	4	0,127	0,140	4,60	45,11	0,11	1,13	72,7	100



Grafik 5.5. Epoksi reçineye % 10' luk glisidilmetakrilat ilavesi ile elde edilen kompozit materyalinin fiziko mekanik özelliklerinin test grafiği üzerinde gösterimi



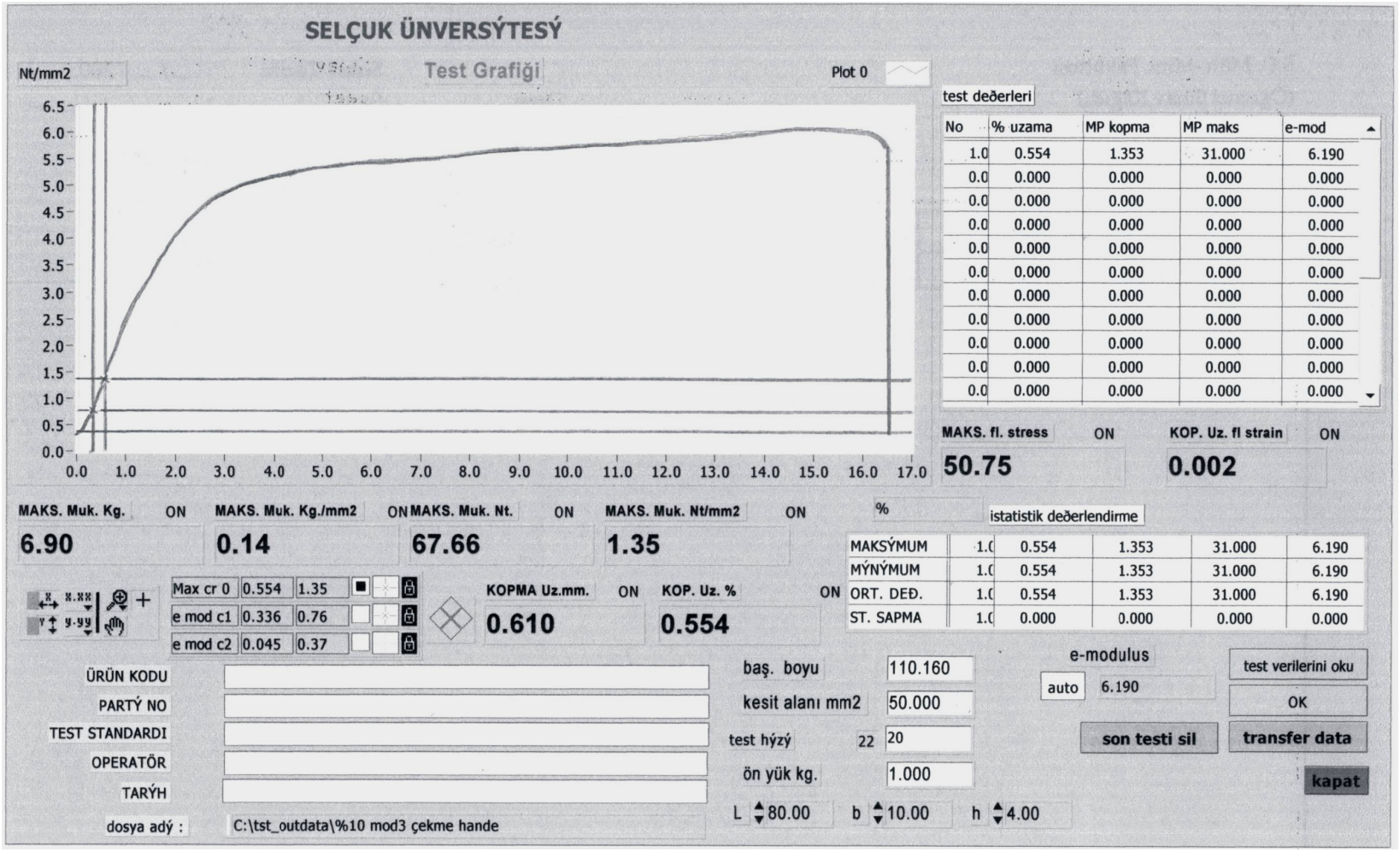
Grafik 5.6. Epoksi reçineye % 20' lik glisidilmetakrilat ilavesi ile elde edilen kompozit materyalinin fiziko mekanik özelliklerinin test grafiği üzerinde gösterimi

5.4. Sertleşmeye Metakrilik Asidin İzoamil Esteri Miktarının Etkisi

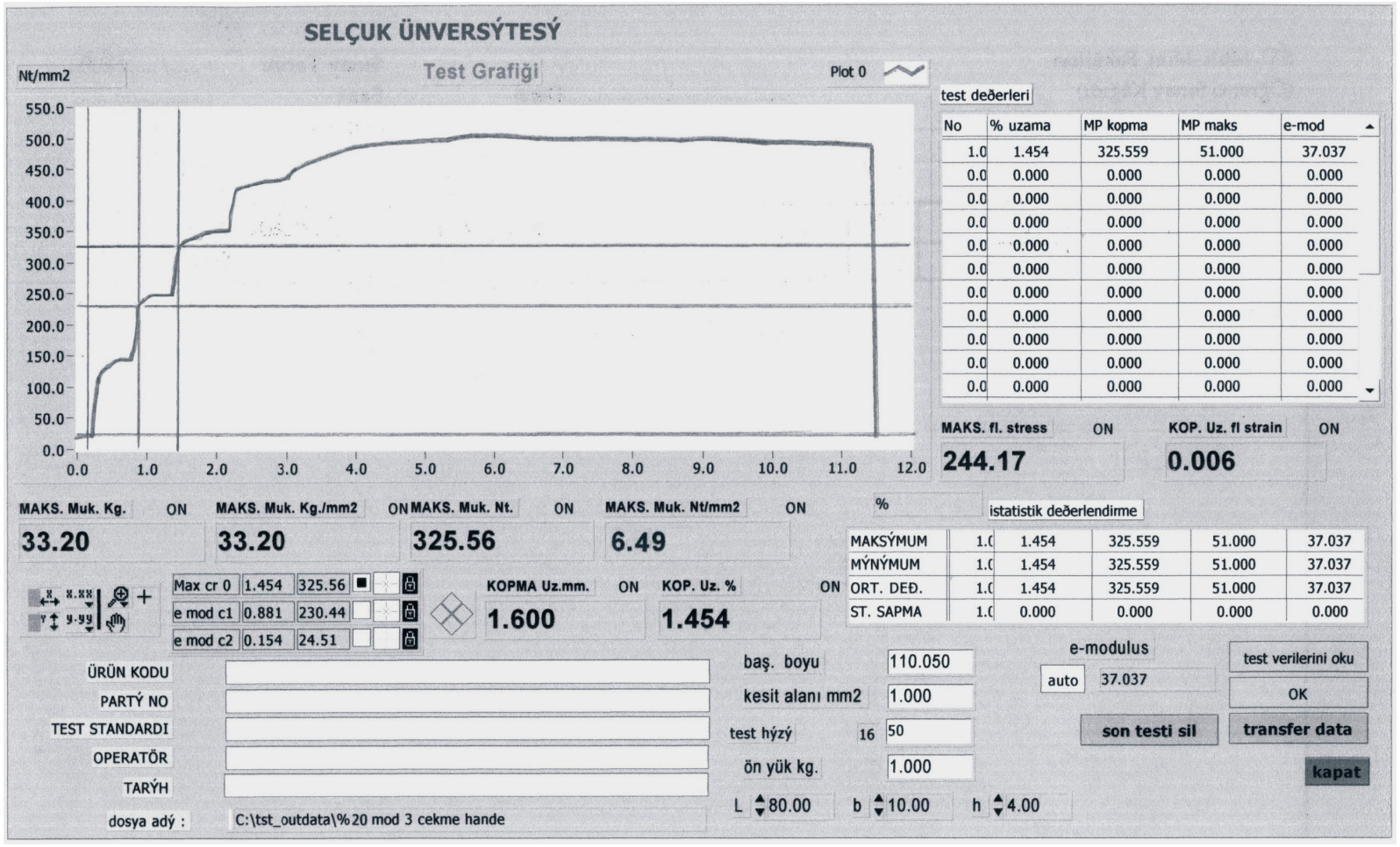
20 g epoksi reçinesine ilave edilen metakrilik asidin izoamil esteri miktarı reçineye göre %10 - %20' e kadar kullanıldı. Buna göre karışımın miktarına uygun olarak sertleştirici miktarı da %10 - %30 arasında değiştirildi. Ve elde edilen sertleştirilmiş materyalin fiziko mekanik özelliklerinin kullanılan modifikatör miktarına bağlı olarak değişmekte olduğu gözlendi. Sertleşmeden sonra elde edilen materyalin fiziko mekanik özellikleri Tablo 5.4' de ve grafik 5.7 – 5.8' de verilmiştir.

Tablo 5.4. Metakrilik asidin izoamil esteri ile sertleştirilen epoksi reçinesinin fiziko mekanik özellikleri

Epoksi Reçine g	Metakrilik asidinizoamil esteri		Nisbi Uzama		Mak. Muk.				Sertlik HD	Isıya Dayanıklılık ℃
	%	g	%	mm	Kg	Nt	Kg/mm^2	Nt/mm^2		
20	10	2	0,554	0,610	6,90	67,66	0,15	1,35	79,1	90
20	20	4	1,454	1,600	33,20	325,56	33,20	6,49	81	98



Grafik 5.7. Epoksi reçineye % 10' luk metakrilik asidin izoamil esteri ilavesi ile elde edilen kompozit materyalinin fiziko mekanik özelliklerinin test grafiği üzerinde gösterimi



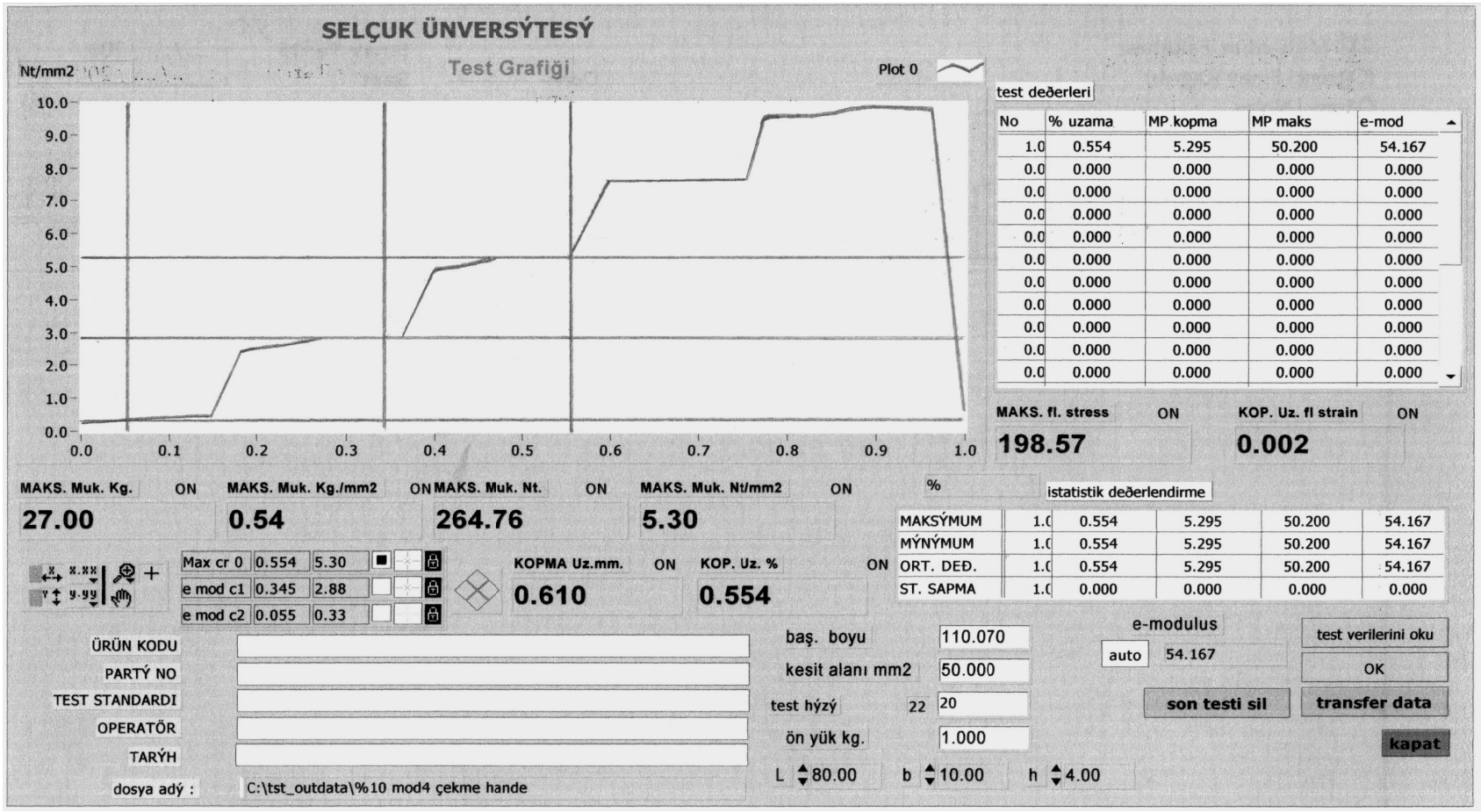
Grafik 5.8. Epoksi reçineye % 20' lik metakrilik asidin izoamil esteri ilavesi ile elde edilen kompozit materyalinin fiziko mekanik özelliklerinin test grafiği üzerinde gösterimi

5.5. Sertleşmeye Metakrilik Asit Miktarının Etkisi

20 g epoksi reçinesine ilave edilen metakrilik asidin miktarı reçineye göre %10 olarak kullanıldı. Buna göre karışımın miktarına uygun olarak sertleştirici miktarı da %10 - %30 arasında değiştirildi. Ve elde edilen sertleştirilmiş materyalin fiziko mekanik özelliklerinin kullanılan modifikatör miktarına bağlı olarak değişmekte olduğu gözlendi. Sertleşmeden sonra elde edilen materyalin fiziko mekanik özellikleri Tablo 5.5' de ve grafik 5.9' da verilmiştir.

Tablo 5.5. Metakrilik asit ile sertleştirilen epoksi reçinesinin fiziko mekanik özellikleri

Epoksi Reçine, g	Sertleştirici, g	Nisbi Uzama		Maximum. Muk.				Sertlik HD	Isıya Dayanıklılık ℃
		%	mm.	Kg.	Nt	Kg/mm^2	Nt/mm^2		
20	2	0,554	0,610	27	264,76	0,54	5,30	82,6	95



Grafik 5.9. Epoksi reçineye % 10' luk metakrilik asit ilavesi ile elde edilen kompozit materyalinin fiziko mekanik özelliklerinin test grafiği üzerinde gösterimi

6. SONUÇ

1. Sanayide üretilen epoksi reçinesinin çeşitli fonksiyonel gruplara sahip modifikatörlerle aminli sertleştirici ortamında sertleştirilmesinden elde edilen epoksi kompozit materyallerin fiziko mekanik, termik adhezyon, antikorozyon özelliklerinin değişmekte olduğu belirlenir.

2. Sertleşme sonucunda epoksi reçinesinin yapısına bağlanan fonksiyonal grupların (modifikatörlerin), miktarının ve yapısının sertleşmiş kompozit materyallerin çekmede kopmaya karşı direncinin, nisbi uzamasının, ısıya dayanıklılığının artmakta olduğu ve yüksek adhezyon ve antikorozyon özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.

3. Böylece epoksi reçinesinin yapısına değişik fonksiyonal gruplar bağlanmakla ısıya dayanıklı, kopmaya karşı dirençli yüksek epoksi materyallerinin elde edilmesinin ve kullanım alanlarının geliştirilmesinin mümkün olduğu belirlenmiştir.

7. KAYNAKLAR

Ahmedov M.A., Sadık-zade S.İ.vb., Pat., 1972, 402525 (USSR).

Ahmedov M.A., Sadık-zade S.İ.vb., Azerbaycan Kimya Jurnalı, 1976, No: 4, 35.

Ahmedov İ., Selen Organik Epoksit Bileşiklerin Sentezi, Dönüşüm Reaksiyonları ve Uygulama Alanları, Doktora Tezi, 1981. Bakü.

Amer. Pat., 1952, 2623965

Amer. Pat., 1948 , 2454274 ;CA, 43, 1795

Annand M., Srivastava A.k., "Synthsis and Characterization of Epoxy Resins Containing Transition Metals" Polymer, 1993

Bansal R.K., Agarwal R. "Studies on Thermal Stability of Epoxy Resins" Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1989

Bradley W. vb., J.Chem.Soc, 1951, 1598

Brown R., Cuss C., J. Chem.Soc., 1993, 75

Çurakov A., 1935, Etilen Oksit, Etilen Glikol, Etilenklorhidrin, Moskova, 62, 113

Easton N., Fish V., J. Org. Chem. , 1953, 18, 107

Foster A., 1953, Petrol Eng., 25, 38.

Frans. Pat. 1976677 1934 ;CA, 1934, 7264, 28 Godchot M., Mousseron M., Comp. Rend., 1932, 194, 2061

Gündüz Güngör, 2005, Boya Bilgisi

Hunt R., Renchaw R., J. Pharm.a.exper. Therapie, 1934, 51, 237

Jorlander H., Ber., 1917, 50, 407

Kiprionov A.İ., Ukrayna Kimya Jurnalı, 1926, 2, 236

Kurbanlı Sultan, Şen Nejdet, Ertul Şeref, Epoksit Bileşikleri ve Teknolojisi, 2001

Kurbanov R.A., Ahmedov M.A., Sadık-zade S.İ., Azerbaycan İlim Akademisi Haberleri, No: 2, 1981, 46

Kurbanov S., Aromatik Hidrokarbonların Lewis asitleri ortamında epihalojenhidrinlerle alkilasyon reaksiyonlarının incelenmesi, Doktora Tezi, 1971, Bakü

Kurbanov S.B., Sadık-zade S.İ., "Epoksit monomer reçineler" üzere Ulusal Kongre, Dnepropetrovsk, 1974, 28 (USSR)

Kurbanov S.B., Sadık-zade S.İ., Azerbaycan İlimler Akademisinin Haberleri, No: 2, 1976, 31

Kurbanov S.B., Sadık-zade S.İ., Polimer ve Monomer Kitabı, Bakü, 1977, 129

Kurbanov S.B., Sadık-zade S.İ., Azerbaycan Kimya Jurnalı, No: 2, 1978, 48

Kurbanov S.B., Sadık-zade S.İ., Azerbaycan Kimya Jurnalı, No: 1, 1989, 64

Landov R., Petrol Rafineri, 1953, 32, 146

Lee H., Epoxy resins, their applications and technology,1982, New York

Lenher S., J.Am. Chem. Soc., 1931, 53, 373

Levas E., Ann. Chim. , 1948, 3, 145

Lin J.J., Spperanza H.G., Waddıll H.G., "Synthesis and Reativity of Mannich Derived Polyoxyethylene Amines as Epoxy Curing Agents" Journal of Applied Polymer Science, 1997

Mamedov B.A., Vidadi Yu.A., Alieva D.N. Ragimov A.V., "Paramagnetism and Electrical Conductivity Centre relation in Semiconductor Oligoresorsinol" Polymer Internatıol, 1997

Paken A.M., Epoksit Bileşikleri ve Epoksit Reçineler,1971, Moskova

Panseviç V.İ. - Kolyada, JOChim, 1956, 26, 2162 (USSR)

Pauşkin J.M., Adelson S.V., Petrol Kimya Teknolojisi, 1987, Moskova

Petrov A.A, JOChim., 1940, 10, 981 (USSR).

Pogor G., JR Chim O, 1905, 37, 814 (USSR)

Ponomoryou F.G., JOChim., 1957, 27, 1226 (USSR)

Potter W., Epoxide resins, 1979, London.

Ragimov A.V., Mamedov B.A., Mustafaeva Sh.I., "Oxidative Polycondensation of 8-oxyquinonline alcoholete" Polymer, 1989

Reulos, Compt. Rend. , 1943, 216, 774

Sanchez G., Brito Z., Mujica V., Perdomo G., "The Thermal Behaviour of Cured Epoxy-Resins. The Influence of Metallic Fillers" Polymer Degradation and Stability, 1993

Sintezi Org. Prepratov, Goschim. , 1932, 1, 298 (USSR)

Stanijevskiy .S., Epoksiaril- alifatik divinilketonların sentezi ve araştırılması Doktora Tezi, 1975, Moskova

S.Ü. Yayınları "Polimer Kimyası" , 1999, 115

Synthesis of Glycidyl-type Epoxy Resins

Twigg G., Trans. Faraday Soc., 1946, 42, 654

Zimakov P.V., JPChim. , 1958, 31, 613 (USSR)

ÖZGEÇMİŞ

Hande DOĞANCI 1980 yılında Konya' da doğdu. İlköğrenim ve lise eğitimi Konya' da tamamladıktan sonra 1998 yılında Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği' ni kazandı. 2003 yılında ise Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği' nde Yüksek Lisans eğitimine başladı.