



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SİLİKON MODİFİYE EPOKSİ REÇİNELERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU ve UYGULAMALARI**

Fatih YILDIZ

DANIŞMAN
Doç. Dr. Serkan EMİK

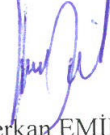
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

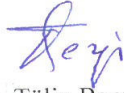
İSTANBUL-2019

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

Tez Jürisi



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



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



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

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca benden desteğini, bilgisini ve hoşgörüsünü esirgemeyen değerli danışman hocam Sn. Doç Dr. Serkan EMİK'e ve başta Eren YILDIRIM olmak üzere Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'ndaki tüm akademisyenlere bütün içtenliğimle saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunmak isterim.

Yoğun iş tempoları arasında değerli vakitlerini ayırarak, tezim ile ilgili deneysel çalışmalarda benden yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Gökhan FİDAN ve Zeynelabidin KARABAY'a ve laboratuvar imkanlarından yararlanmamı sağlayan iş yerim Moravia Boya Kimya San.Tic.Ltd.Şti. firmasına teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca her zaman yanımda olan ve hedeflerime ulaşmam için beni destekleyen aileme ve varlığı ile bana hayat kaynağı ve bu süreçte benim en büyük destekçim olan sevgili eşim İlknur YILDIZ'a sonsuz teşekkür ederim.

Kasım 2019

[Fatih YILDIZ]

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ.....	xi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	2
2.1. EPOKSİ BİLEŞİKLERİ VE REÇİNELERİ.....	3
2.1.1. Epoksi Bileşiklerin Sentezi.....	3
2.1.2. Epoksi Reçinelerin Sentezi.....	4
2.1.2.1. Epiklorhidrin Sentezi.....	4
2.1.2.2. Bisfenol-A Bileşiğinin Sentezi	6
2.1.2.3. Sikloalifatik Epoksi Reçinelerin Sentezi	8
2.1.2.4. Üç Fonksiyonel Gruplu Epoksi Reçinelerin Sentezi	9
2.1.2.5. Dört Fonksiyonel Gruplu Epoksi Reçinelerin Sentezi.....	10
2.1.2.6. Novolak Epoksi Reçinelerin Sentezi.....	11
2.1.2.7. Flor İçeren Epoksi Reçinelerin Sentezi	11
2.1.2.8. Fosfor İçeren Epoksi Reçinelerin Sentezi	13
2.1.2.9. Silikon İçeren Epoksi Reçinelerin Sentezi.....	14
2.1.3. Kürleme Prosesi.....	15
2.1.3.1. Amin Tipli Kürleme Ajanları.....	16
2.1.3.2. Alkali Tipli Kürleme Ajanları.....	17
2.1.3.3. Anhidrit Kürleme Ajanları	18
2.1.3.4. Amid Tipli Kürleme Ajanları.....	19
2.1.3.5. Amid Tipli Kürleme Ajanları.....	19
2.1.3.6. Katalitik Kürleme Ajanları.....	20
2.1.4. Kürleme Sistemleri	20
2.1.4.1. Oda Sıcaklığında Kürleme	20

2.1.4.2.	<i>Isı ile Kürlenme</i>	20
2.1.4.3.	<i>Foto Kürleme</i>	21
2.1.5.	Epoksi Reçinelerin Özellikleri.....	21
2.1.6.	Epoksi Reçinelerin Kullanım Alanları	23
2.1.6.1.	<i>Boya ve Kaplamalar</i>	23
2.1.6.2.	<i>Yapıştırıcılar</i>	24
2.1.6.3.	<i>Endüstriyel Kalıplar</i>	24
2.1.6.4.	<i>Havacılık Endüstrisi</i>	24
2.1.6.5.	<i>Elektronik Malzemeler</i>	25
2.1.6.6.	<i>Biyomedikal Sistemler</i>	25
2.1.7.	Epoksi Bazlı Kompozitler	25
2.1.7.1.	<i>Termoplastik Modifiye Epoksi Sistemleri</i>	25
2.1.7.2.	<i>Epoksi/İnorganik Kompozitler</i>	26
2.1.7.3.	<i>Epoksi/Karbon Fiber Kompozitler</i>	26
2.1.7.4.	<i>Epoksi/Kil Nano Kompozitler</i>	26
2.1.7.5.	<i>Epoksi/Karbon Nano-Tüp Kompozitler</i>	27
2.2.	EPOKSİ REÇİNELERİN BAŞTA SİLİKON REÇİNELER OLMAK ÜZERE, DİĞER REÇİNELERLE MODİFİKASYONU KONUSUNDA LİTERATÜRDEKİ ÇALIŞMALAR	27
3.	MALZEME VE YÖNTEM	36
3.1.	KİMYASAL MALZEMELER	36
3.2.	DENEYSEL YÖNTEMLER	37
3.2.1.	Epoksi Reçinenin Modifikasyonu	37
3.3.	ANALİZLERDE KULLANILAN YÖNTEMLER VE CİHAZLAR.....	38
3.3.1.	Yöntemler	38
3.3.1.1.	<i>Epoksi Eşdeğer Ağırlığı Tayini</i>	38
3.3.2.	Kullanılan Cihazlar.....	39
3.3.2.1.	<i>Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA)</i> 39	
3.3.2.2.	<i>Fourier Transform Spektrofotometrisi (FTIR)</i>	40
3.3.2.3.	<i>Etüv</i>	40
3.3.3.	Reçinelere Uygulanan Yüzey Örtü Testleri	41
3.3.3.1.	<i>Kaplama Filmlerinin Fiziksel Özelliklerinin Tayini İçin Uygulanan Testler</i> 42	
3.3.3.2.	<i>Kaplama Filmlerinin Kimyasal Özelliklerinin Tayini İçin Uygulanan Testler</i> 45	

4. BULGULAR.....	47
4.1. EPOKSİ REÇİNEYE UYGULANAN ANALİZ VE TESTLER.....	47
4.2. RSN-0217 VE RSN-0233 FENİL SİLİKON REÇİNELERİNE AİT ANALİZLER.....	49
4.3. 5E-1D217 MODİFİYE EPOKSİ REÇİNEYE AİT ANALİZLER	52
4.4. 5E-1D233 MODİFİYE EPOKSİ REÇİNEYE AİT ANALİZLER	55
4.5. 5E-1D217, 3E-1D217 VE 1E-1D217 MODİFİYE EPOKSİ REÇİNELERE AİT ANALİZ VE TESTLER	59
4.6. 5E-1D233, 3E-1D233 VE 1E-1D233 MODİFİYE EPOKSİ REÇİNELERE AİT ANALİZ VE TESTLER.....	63
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	67
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞ	76

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: Epoksit grubu (oksiran).	2
Şekil 2.2: Benzoil hidroperoksidin ile oksitlenmiş doymamış hidrokarbon molekülü.	3
Şekil 2.3: Havanın oksijeni ile oksitlenmiş doymamış hidrokarbon molekülü.	3
Şekil 2.4: Klorhidrinlerden a-oksitlerin sentezlenmesi.	4
Şekil 2.5: a-oksitlerin sentezlenmesi.	4
Şekil 2.6: Bisfenol-A epoksi reçinenin kimyasal formülü.	4
Şekil 2.7: Diklorhidrin bileşiğinin sentezi.	5
Şekil 2.8: Epiklorhidrin bileşiğinin sentezi.	5
Şekil 2.9: Kraking yöntemi ile epiklorhidrin sentezi.	6
Şekil 2.10: Bisfenol-A bileşiğinin sentezi.	6
Şekil 2.11: Diglisidileter Bisfenol-A epoksi reçine.	7
Şekil 2.12: Sertleşme mekanizması sonrası oluşan çapraz bağlı moleküller.	8
Şekil 2.13: Sikloalifatik epoksi reçinenin kimyasal yapısı.	8
Şekil 2.14: Siloksan içeren sikloalifatik epoksi reçinenin kimyasal yapısı.	9
Şekil 2.15: Üç fonksiyonel gruplu epoksi reçinelerin kimyasal yapısı.	10
Şekil 2.16: Dört fonksiyonel gruplu epoksi reçinelerin kimyasal yapısı.	10
Şekil 2.17: Novalak epoksi reçinenin kimyasal yapısı.	11
Şekil 2.18: Flor içeren epoksi reçinelerin kimyasal yapısı.	12
Şekil 2.19: Florin içeren epoksi reçinelerin sentezi.	12
Şekil 2.20: Florlanmış epoksi reçinelerin kimyasal yapısı.	13
Şekil 2.21: Fosfor içeren epoksi reçinelerin kimyasal yapısı.	13
Şekil 2.22: Silikon içeren epoksi reçinelerin kimyasal yapısı.	14
Şekil 2.23: Silikon içeren sikloalifatik epoksi reçinelerin kimyasal yapısı.	15

Şekil 2.24: 4,40-diaminodifenil metan (DDM) ve 4-40-diaminodifenil sülfon (DDS) kütleme ajanlarının kimyasal yapısı.....	16
Şekil 2.25: Epoksi reçinelerin amin ile kürlenme mekanizması.....	17
Şekil 2.26: Ftalik anhidrit (PA) ve heksahidroftalik anhidritin (HHPA) kimyasal yapısı.....	18
Şekil 2.27: Tersiyer amin varlığında anhidrit ile epoksinin kürlenme reaksiyonu.....	19
Şekil 3.1: Epoksi eşdeğer ağırlığını hesaplamak için kullanılan formül.....	39
Şekil 3.2: Linseis marka PT1600 model TGA/DTA cihazı.....	40
Şekil 3.3: Digilab marka Excalibur-FTS 3000 MX model FTIR cihazı.....	40
Şekil 3.4: Elektro-mag marka etüv.....	41
Şekil 3.5: Sheen marka König sarkacı.....	43
Şekil 3.6: Çapraz kesme cihazı.....	44
Şekil 3.7: Darbe dayanımı test cihazı.....	45
Şekil 4.1: Epoksi reçineye ait FTIR spektrumu.....	47
Şekil 4.2: Epoksi reçineye ait TGA ve DTA eğrisi.....	48
Şekil 4.3: RSN-0217 fenil silikon reçineye ait FTIR spektrumu.....	49
Şekil 4.4: RSN-0233 silikon reçineye ait FTIR spektrumu.....	50
Şekil 4.5: RSN-0217 fenil silikon reçineye ait Si-NMR spektrumu.....	51
Şekil 4.6: RSN-0233 silikon reçineye ait Si-NMR spektrumu.....	51
Şekil 4.7: Epoksi reçine, RSN-0217 fenil silikon reçine ve 5E-1D217 modifiye epoksi reçineye ait FTIR spektrumları.....	52
Şekil 4.8: 5E-1D217 modifiye epoksi reçineye ait H-NMR spektrumları.....	53
Şekil 4.9: 5E-1D217 modifiye epoksi reçineye ait C-NMR spektrumları.....	53
Şekil 4.10: 5E-1D217 modifiye epoksi reçineye ait Si-NMR spektrumu.....	54
Şekil 4.11: Epoksi reçine, RSN-0233 silikon reçine ve 5E-1D233 modifiye epoksi reçineye ait FTIR spektrumları.....	55
Şekil 4.12: 5E-1D233 modifiye epoksi reçineye ait H-NMR spektrumları.....	56
Şekil 4.13: 5E-1D233 modifiye epoksi reçineye ait C-NMR spektrumları.....	56

Şekil 4.14: 5E-1D233 modifiye epoksi reçineye ait Si-NMR spektrumu.....	57
Şekil 4.16: DGEBA epoksi reçinenin fenil silikon reçine modifikasyon reaksiyonu.....	59
Şekil 4.17: Referans epoksi reçine, RSN-0217 fenil silikon reçine, 5E-1D217, 3E-1D217 ve 1E-1D217 modifiye epoksi reçinelere ait TGA eğrileri.	60
Şekil 4.18: Referans epoksi reçine, RSN-0233 fenil silikon reçine, 5E-1D233, 3E-1D233 ve 1E-1D233 modifiye epoksi reçinelere ait TGA eğrileri.	63



TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: n değerine göre değişen molekül ağırlığı ve yumuşama derecesi aralıkları.	7
Tablo 3.1: Epoksi reçinenin fiziksel özellikleri.	36
Tablo 3.2: Versamid 115x70'in fiziksel özellikleri.	37
Tablo 3.3: Reçinenin kuruma prosedürü.	41
Tablo 4.1: Epoksi reçinesine uygulanan fiziksel yüzey örtü test sonuçları.	48
Tablo 4.2: Epoksi reçinesine uygulanan kimyasal yüzey örtü test sonuçları.	48
Tablo 4.3: 5E-1D217 modifiye epoksi reçineye uygulanan fiziksel yüzey örtü test sonuçları.	61
Tablo 4.4: 3E-1D217 modifiye epoksi reçineye uygulanan fiziksel yüzey örtü test sonuçları.	61
Tablo 4.5: 1E-1D217 modifiye epoksi reçineye uygulanan fiziksel yüzey örtü test sonuçları.	61
Tablo 4.6: 5E-1D217 modifiye epoksi reçineye uygulanan kimyasal yüzey örtü test sonuçları.	61
Tablo 4.7: 3E-1D217 modifiye epoksi reçineye uygulanan kimyasal yüzey örtü test sonuçları.	62
Tablo 4.8: 1E-1D217 modifiye epoksi reçineye uygulanan kimyasal yüzey örtü test sonuçları.	62
Tablo 4.9: 5E-1D233 modifiye epoksi reçineye uygulanan fiziksel yüzey örtü test sonuçları.	64
Tablo 4.10: 3E-1D233 modifiye epoksi reçineye uygulanan fiziksel yüzey örtü test sonuçları.	64
Tablo 4.11: 1E-1D233 modifiye epoksi reçineye uygulanan fiziksel yüzey örtü test sonuçları.	64
Tablo 4.12: 5E-1D233 modifiye epoksi reçineye uygulanan kimyasal yüzey örtü test sonuçları.	64
Tablo 4.13: 3E-1D233 modifiye epoksi reçineye uygulanan kimyasal yüzey örtü test sonuçları.	65

Tablo 4.14: 1E-1D233 modifiye epoksi reçineye uygulanan kimyasal yüzey örtü test sonuçları65



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Kısaltmalar	Açıklama
ABS	: Akrilonitril-co-bütadien-co-stiren
APTES	: (3-aminopropil)trioksilan
C-NMR	: Carbon Nuclear Magnetic Resonance
DBTDL	: Dibutylkalay dilaurat
DDS	: 4-40-diaminodifenil sülfondur
DGEBA	: Diglisidileter Bisfenol-A
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DS	: 1,3-bis(3-aminopropil)-1,1,3,3-tetrametildisiloksan
DSC	: Differential Scanning Calorimetry
EBS	: Bisfenol-S modifiye epoksi reçine
EES	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
ESBS	: Siloksan modifiye sülfon içeren epoksi reçine
EEW	: Epoxy Equivalent Weight
FTIR	: Fourier-transform infrared spectroscopy
GPC	: Jel permeasyon kromatografisi
H-NMR	: Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance
IR	: Infrared
PEI	: Poly(eter imid)
PEK	: Poli(eter keton)
PES	: Poli(eter sülfon)
PI	: Poliimid
PMPS	: Polimetilfenil siloksan oligomeri
PSF	: Polisülfon
SEM	: Scanning electron microscope
Si-NMR	: Silicium Nuclear Magnetic Resonance
SIMPU	: Silikon modifiye poliüretan oligomer
Tg	: Camı geçiş sıcaklığı
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
UV	: Ultraviole

ÖZET

[YÜKSEK LİSANS TEZİ]

[SİLİKON MODİFİYE EPOKSİ REÇİNELERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve UYGULAMALARI]

[Fatih YILDIZ]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

[**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**]

[**Danışman : Doç. Dr. Serkan EMİK**]

İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra ortaya çıkmış bir polimer olan epoksi reçine, günümüzde boya, kaplama, zemin uygulamaları, köpük, yapıştırıcı, döküm, kompozit malzeme ve kalıp uygulamaları gibi birçok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır. Epoksi reçinelerin suya, kimyasal maddelere, korozyona ve özellikle alkali maddelere karşı direnci çok yüksektir. Ayrıca sertleştikten sonra fazla bir hacimsel değişikliğin olmaması, boyutların bozulmaması, malzeme yorulmasına dayanıklılık, ısı dayanım, 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.

Bu tez çalışması kapsamında, ticari bir Bisfenol-A epoksi reçinenin yine ticari olarak satılan silan fonksiyonel gruplarına sahip iki farklı silikon reçine ile modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Yukarıda belirtildiği gibi üstün özellikler sahip olan epoksi reçineye, çeşitli reçineler ile modifiye edilmesi sonucunda daha üstün termal bozunma, sertlik ve kimyasal dirence sahip özellikler kazandırılması amaçlanmıştır. Epoksi reçine ile modifiye edilen silikon reçineler çeşitli oranlarda karıştırılıp, çapraz bağlama ajanı ile birlikte film halinde uygulanmıştır. Belirli bir kuruma prosedürü uygulandıktan sonra elde edilen film tabakasının FTIR spektrofotometresi ve NMR analizleri ile yapıları aydınlatılmaya çalışılmış; sertlik, kimyasallara dayanım, darbe dayanımı gibi özellikleri test edilmiştir. Elde edilen tüm sonuçlar epoksi reçinenin kendisi ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, epoksi reçinenin silikon ve akrilik

reçine ile modifikasyonunun kimyasallara direnç, darbe dayanımı ve sertlik özellikleri üzerine olumlu etkisi olduğu saptanmıştır. |

Kasım 2019, |77.| sayfa.

Anahtar kelimeler: | Epoksi reçine, Bisfenol-A, silikon, modifikasyon. |



SUMMARY

[M.Sc. THESIS]

**[SYNTHESIS, CHARACTERIZATION and APPLICATION of SILICON
MODIFIED EPOXY RESINS]**

[Fatih YILDIZ]

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

[Department of Chemical Engineering]

Supervisor : [Assoc. Prof. Dr.] [Serkan EMİK]

Epoxy resin, which is a polimer emerged after World War II, is used widely for coating, flooring applications, casting and moulding, and production of foam, adhesives, and composite materials. Epoxy resin has a very high resistance against water, chemicals, corrosion, and especially alkanin substances. Furthermore; its volume and size stay almost the same after curing process, and it has a resistance to material fatigue, bacteria and fungus as well as the ability of thermal resistance, high electrical insulation, and extraordinary adhesion to surfaces with the physical and chemical properties such as excellent toughness, stiffness, and flexibility.

Within the scope of this thesis; the modification of a commercial bisphenol-A epoxy resin was conducted with other two commercial silicone resins that have the silan functional groups. As stated above; it was aimed for the epoxy resin, which is already distinguishable, to gain more resistance against thermal degradation, and have superior stiffness and glass transition temperature by making a modification with various resins.

Having mixed in various amounts, these four types of resins were applied as a thin film layer with a cross bonding agent. Following a particular curing procedure, the structure of the film layer was studied and tested with FTIR spectrophotometry and NMR in order to get information about stiffness, chemical and impact resistance. All the results obtained were compared with the epoxy resin itself. Consequently, it was determined that the modification of epoxy resin

with a silicone and acrylic resin shows a positive effect on chemical and impact resistance as well as stiffness. |

November 2019, |77| pages.

Keywords: |Epoxy resin, Bisfenol-A, silicone, modification. |



1. GİRİŞ

Epoksi reçineler termoset yapıya sahiptirler ve gerek tek başlarına gerekse birçok reçine ile birlikte uyumlu bir şekilde kullanılabilirlerdir. Isı ile sertleşme (kürlenme) kolaylıkları, düşük büzülme, yüksek mekaniksel dayanım ve yüksek yalıtım özelliklerinden dolayı bir çok termoset plastikten çok daha iyi performans göstermekte ve özel uygulamalarda diğer reçinelerin limitlerinin üzerinde sonuçlar verebilmektedir. Günümüzde epoksi reçinelerin önemi yüzey kaplama/boya, elektrik, elektronik, döküm reçineleri, daldırma bileşenleri, kalıplama tozu ve güçlendirilmiş plastik endüstrileri gibi alanlarda geniş kullanım alanlarından dolayı her geçen gün artmaktadır.

Bu çalışmada ticari bir epoksi reçine, silikon ihtiva eden iki farklı silikon reçine ile modifiye edilmiştir. Elde edilen silikon modifiye epoksi reçine ile ticari epoksi reçinesinin yapıları FTIR ve NMR analizleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Referans olarak kullanılan ticari epoksi reçine ile elde edilen modifiye reçinelerin uygun miktarda kürlenme ajanı kullanarak kürlenmesi sağlanmış, daha sonra da aplikatör yardımıyla cam ve sac plakalara uygulanarak, önce oda sıcaklığında, sonra etüvde kuruması sağlanmıştır. Kürlenmiş bu karışımlara FTIR, NMR, TGA ve DTA analizi yapılmış, sertlik, darbe dayanımı, termal bozunma, çözücülere dayanım ve yapışma gibi film özellikleri test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ticari epoksi reçine için elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

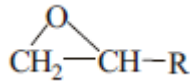
Bu tezin, Genel Kısımlar Bölümü'nde; epoksi reçineler ve sentezleme metotları, kürlenme prosesi, epoksi reçinelerin özellikleri ve kullanım alanları ile ilgili bilgiler verilmiş, epoksi reçinelerin başta silikon reçineler olmak üzere modifikasyonu ile ilgili yapılan önceki çalışmalar özetlenmiştir. Malzeme ve Yöntem Bölümü'nde; epoksi reçinesinin silikon reçineler ile modifikasyonu, elde edilen bu reçine filmlerine uygulanan yüzey örtü testleri, analiz yöntemleri ve cihazlar hakkında bilgi verilmiştir. Bulgular Bölümü'nde; tez kapsamında gerçekleştirilen denemeler açıklanmıştır. Tartışma ve Sonuç Bölümü'nde ise, elde edilen tüm bulgular sunularak tüm sonuçlar kendi aralarında ve ticari epoksi reçine ile karşılaştırmalı olarak incelenerek değerlendirilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

Epoksi reçine olarak adlandırılan ilk ürünler 1891 yılında sentezlenmiş olsa da İsviçre'den Pierre Castan ve Amerika Birleşik Devletleri'nden Sylvan Greenlee'nin birbirinden bağımsız çalışmalarına kadar ticari epoksi reçineler 1940'lara kadar pazara sunulmamıştır (Vurur, 2011). II. Dünya Savaşı'ndan hemen önce Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa tarafından yürütülen araştırma faaliyetleri sayesinde geliştirilmiştir. Ticari olarak epiklorhidrin ve Bisfenol-A'nın ilk reçine reaksiyon ürünleri 1947'de üretilmiştir. İlerleyen yıllarda üretim hacmi kat ve kat artmıştır. 1950'lerin sonlarında, daha önceki diglisidil eterden farklı türde birçok yeni epoksi reçine geliştirilmiştir. 1960 yılının sonunda ise en az 25 farklı türde epoksi reçine ticari olarak ulaşılabilir hale gelmiştir. Bu noktada epoksi terimi marka halini almaya başlamıştır. Epoksi reçineler diğer çoğu termoset plastiklerin performanslarının çok üstünde performans göstermekte ve geniş bir çeşitlilikteki özel uygulamalarda diğer reçinelerin limitlerinin üzerinde sonuçlar verebilmektedir.

Günümüzde ise epoksi reçinelerin önemi; yüzey kaplama/boya, elektrik, elektronik, döküm reçineleri, daldırma bileşenleri, kalıplama tozu ve güçlendirilmiş plastik endüstrileri gibi alanlarda geniş kullanımı olmasından dolayı her geçen gün artmaktadır.

Epoksi reçineler düşük molekül ağırlıklı, birden fazla epoksit grubu içeren polimerler olarak tanımlanırlar (Fan-Long, et al., 2015). Yapısında, tepkimeye girebilecek iki veya daha fazla epoksi grubu içeren reçine grubuna epoksi reçineleri adı verilir. Üç atomlu halkalı yapı olan eter grubu ve yaygın olarak epoksi grubu olarak da anılan kimyasal yapıya "oksiran" adı verilmektedir (Tunçgenç, 2004).



Şekil 2.1: Epoksit grubu (oksiran).

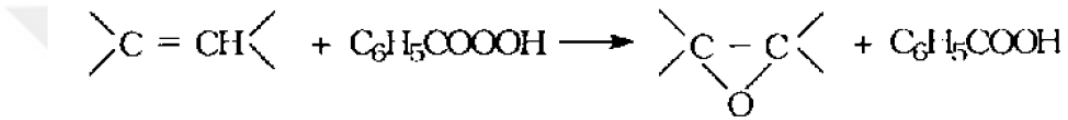
Epoksi reçineler, çeşitli kürlenme ajanı ile kürlenme reaksiyonları vererek, hava ve ısı ile sertleşen reçine türüdür. Bu reçinelerin özellikleri, epoksi reçinenin tipine ve kullanılan kürlenme ajanlarının belirli bileşim oranlarına bağlıdır. Mükemmel mekanik özellikleri, sertleştikten dikkate değer hacimsel değişiklik olmaması, boyutlarının bozulmaması, malzeme yorulmasına dayanıklılık, ısı ve kimyasal dirençleri, bakteri ve mantarlara karşı dayanma, elektriği üstün

yalıtma özelliği, birçok yüzeye yüksek yapışma kabiliyetleri ve iyi ısı ve kimyasal dirençlerinden dolayı liflerle güçlendirilmiş malzeme, genel kullanım amaçlı yapıştırıcı, yüksek performanslı boya ve kaplamalar gibi geniş alanlarda kullanılmaktadırlar (Gündüz, 2005).

2.1. EPOKSİ BİLEŞİKLERİ ve REÇİNELERİ

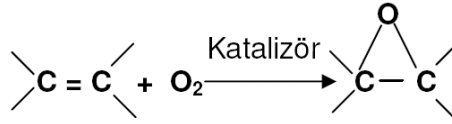
2.1.1. Epoksi Bileşiklerin Sentezi

Bileşimde a-oksit halkası olan organik bileşikleri çeşitli metotlarla sentezlemek mümkündür. Bu metotlar; Doymamış hidrokarbonların benzoil hidroperoksitlerle oksitlenmesi,



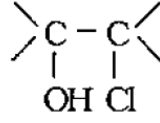
Şekil 2.2: Benzoil hidroperoksidin ile oksitlenmiş doymamış hidrokarbon molekülü.

Doymamış hidrokarbonların katalizör varlığında oksitlenmesi,

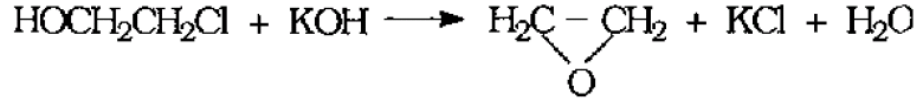


Şekil 2.3: Havanın oksijeni ile oksitlenmiş doymamış hidrokarbon molekülü.

Klorhidrinler bazlarla etkileştiğinde tuz (ör. KCl) ayrılarak a-oksitlere dönüşür (Kurbanlı, et al., 2001).



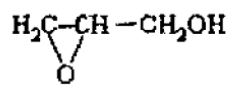
Şekil 2.4: Klorhidrinlerden a-oksitlerin sentezlenmesi.



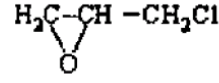
Şekil 2.5: a-oksitlerin sentezlenmesi.

2.1.2. Epoksi Reçinelerin Sentezi

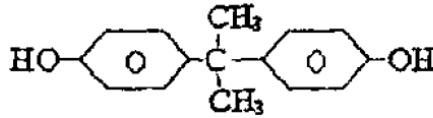
Molekülünde aktif epoksi grubu bulunduran bileşiklerin fenoller ve polifenollerle reaksiyonu sonucu elde edilen epoksi reçinelerin sanayide kullanım alanları oldukça yaygındır. Epoksi reçinesinin sentezinde glisilalkol, epiklorhidrin, bisfenol A kullanılabilmektedir.



Glisilalkol



Epiklorhidrin

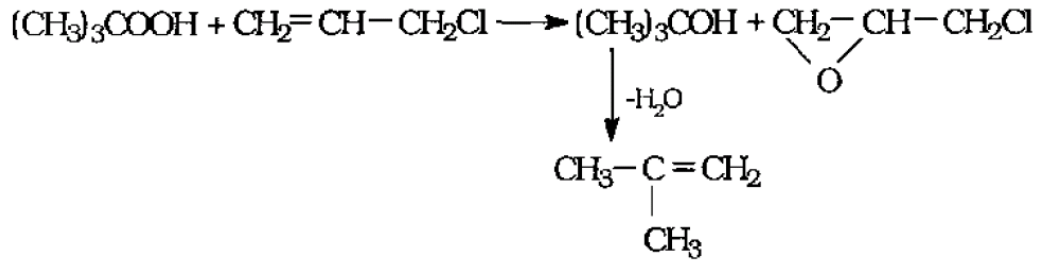
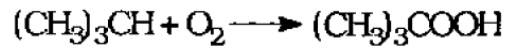


Bisfenol A (difenilol propan)

Şekil 2.6: Bisfenol-A epoksi reçinenin kimyasal formülü.

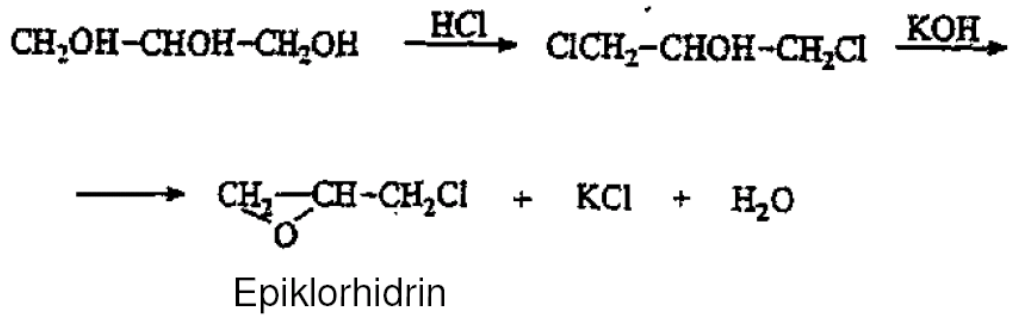
2.1.2.1. Epiklorhidrin Sentezi

Diğer doymamış bileşiklerden farklı olarak alkil klorürün zor epoksilenmesine rağmen yukarıda belirtilen yönteme göre onun tersiyer-butil hidroperoksitle oksitlenmesinden %95 verimle epiklorhidrin sentezlenir.



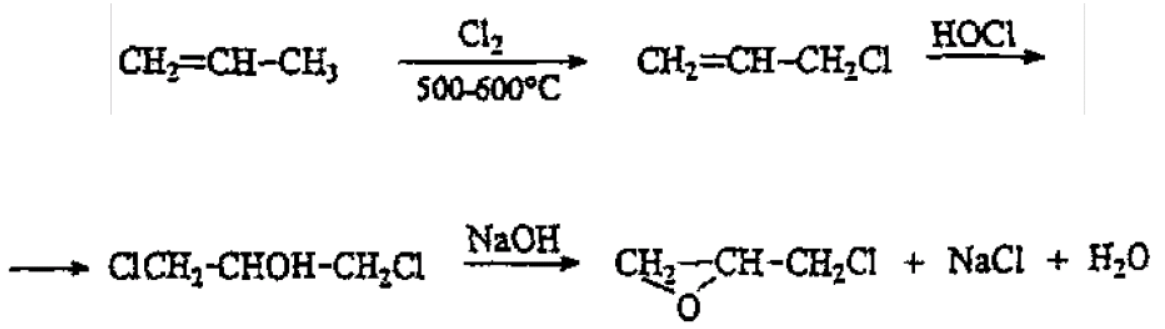
Şekil 2.7: Diklorhidrin bileşiğinin sentezi.

1854'te Bertholet, gliserinin HCl etkisiyle elde edilen diklorhidrinlerin bazik ortamdaki dehidroklorinasyonundan elde etmiştir.



Şekil 2.8: Epiklorhidrin bileşiğinin sentezi.

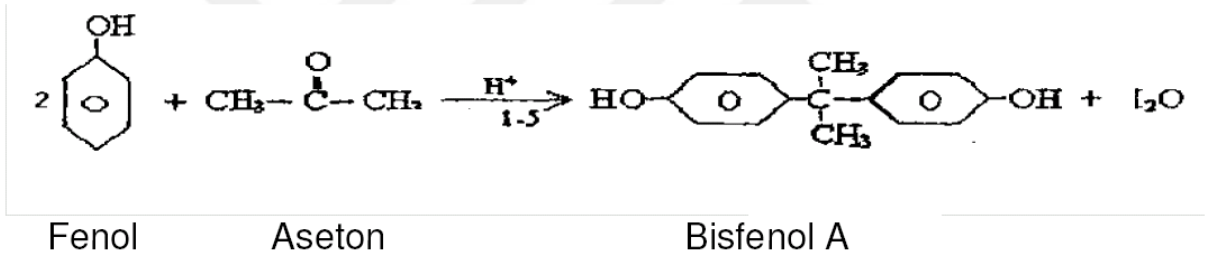
Sanayide kullanılan daha önemli bir metot ise; petrolün kritingden elde edilen propilenin, yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta klorinasyonu ile alkil klorürün eldesi ve sonrasında hipoklorür asit ile diklorhidrin gliserin eldesi ve takiben onun NaOH ile dehidroklorlaştırılarak epiklorhidrine dönüşümüdür (Doğancı, 2006)



Şekil 2.9: Kraking yöntemi ile epiklorhidrin sentezi.

2.1.2.2. Bisfenol-A Bileşiğinin Sentezi

Bisfenol-A bileşiği, fenol ve asetonun H_2SO_4 veya HCl ortamında kondensasyonundan elde edilir.

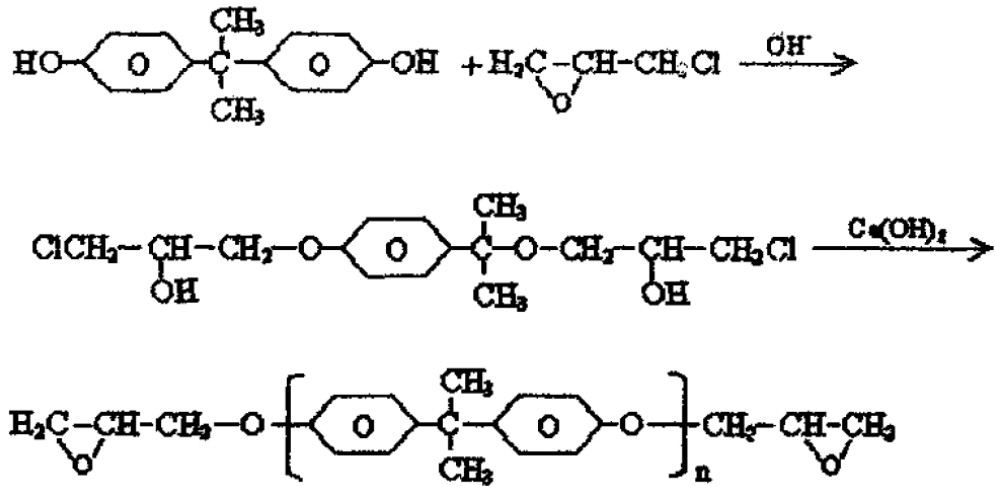


Şekil 2.10: Bisfenol-A bileşiğinin sentezi.

Bisfenol-A ve epiklorhidrin bileşiklerinin alkali katalizör varlığında kondensasyonundan diglisid eteri yani epoksi reçine Şekil 2.10'da görüldüğü gibi sentezlenir. Reaksiyon iki basamakta gerçekleşir ve ekzotermiktir. Diglisidileter Bisfenol-A'nın (DGEBA) özellikleri tekrar eden molekül sayısına (n) bağlı olarak değişmektedir. Düşük molekül ağırlıklı yapılar sıvı formda olma eğilimi gösterirken, yüksek molekül ağırlıklı moleküller ise daha viskoz veya katı form halinde olmaktadır (Fan-Long, et al., 2011). Tablo 2.1'de n değerine göre değişen molekül ağırlığı değerleri verilmektedir.

Tablo 2.1: n değerine göre değişen molekül ağırlığı ve yumuşama derecesi aralıkları.

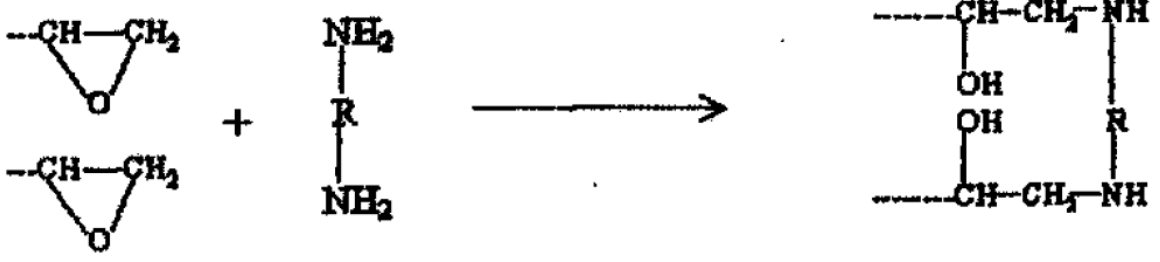
n Değeri	Molekül Ağırlığı	Yumuşama Derecesi
0-1	350-600	< 40°C
1-2	600-900	40-70 °C
2-4	900-1400	70-100 °C
4-9	1400-2900	100-130 °C
9-12	2900-3750	130-150 °C



Diglisidileter Bisfenol A (epoksi reçine)

Şekil 2.11: Diglisidileter Bisfenol-A epoksi reçine.

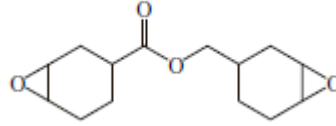
Epoksi bileşiğinin makro molekülünde oynak hidroksil ve epoksi grupları mevcuttur. Belirli şartlarda bu gruplar çeşitli maddelerle reaksiyona girerek, reçinenin sertleşmesine neden olur ve sertleşme esnasında erimeyen ve çözünmeyen çapraz bağlı polimerler oluşur. (Kurbanov, 1971).



Şekil 2.12: Sertleşme mekanizması sonrası oluşan çapraz bağlı moleküller.

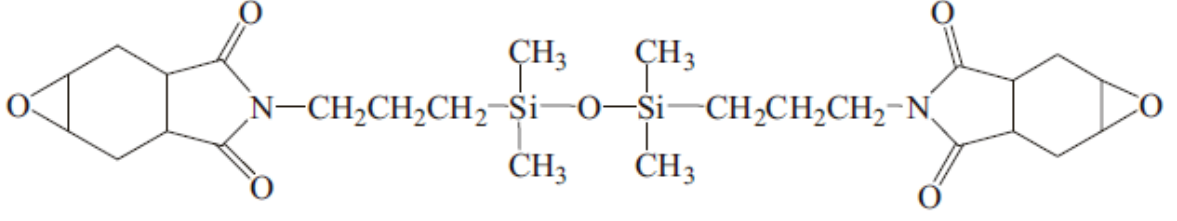
2.1.2.3. Sikloalifatik Epoksi Reçinelerin Sentezi

Sikloalifatik epoksi reçineler (3',4'-epoksisikloheksil-metil 3,4-epoksisikloheksancarboxilat) 3'-sikloheksenilmetil 3-sikloheksenkarboxilat ile perasetik asidin sentezinden elde edilmektedir. Bu reçinenin kimyasal yapısı Şekil 2.13'deki gibidir.



Şekil 2.13: Sikloalifatik epoksi reçinenin kimyasal yapısı.

Bu epoksi reçine kendisine mükemmel hava şartlarına ve UV'ye dayanımı, iyi termal kararlılık ve çok iyi elektriksel özellikler sağlayan temelde alifatik olan doymuş moleküler yapıya sahiptir. Bu özellikler, yüksek sıcaklıklardaki çevre şartlarında yapılan uygulamalarda sağlam yapısal bileşenler elde etmek açısından çok önemlidir (Wanshuang & Zhonggang, 2012). Tao ve diğ., iki adımlı bir reaksiyon ile imid halkası ve siloksan içeren sikloalifatik epoksi reçine sentezlemişlerdir (Zhiqiang, et al., 2007). Söz konusu bileşiğin kimyasal yapısı Şekil 2.14'teki gibidir.



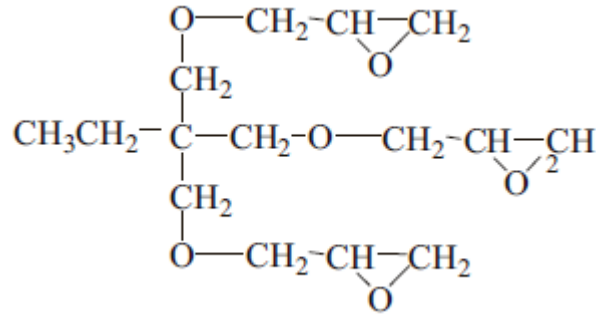
Şekil 2.14: Siloksan içeren sikloalifatik epoksi reçinenin kimyasal yapısı.

Tamamen kürlenmiş olan bu epoksi reçine iyi termal kararlılık ve ticari sikloalifatik epoksi reçinelere göre görece düşük camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahiptir.

Gao ve diğ., aynı zamanda opto-elektronik metot ile yapılan paketleme sistemlerinde kullanılmak üzere iki adımlı bir reaksiyon üzerinden transparan sikloalifatik epoksi-silikon reçine sentezlemişlerdir (Gao, et al., 2013). Sikloalifatik epoksi reçineler ile karşılaştırıldığında; kürlemiş sikloalifatik epoksi-silikon reçineler daha iyi termal kararlılık, daha düşük su absorpsiyonu ve daha yüksek UV dayanım ve termal kararlılık gösterdiği saptanmıştır.

2.1.2.4. Üç Fonksiyonel Gruplu Epoksi Reçinelerin Sentezi

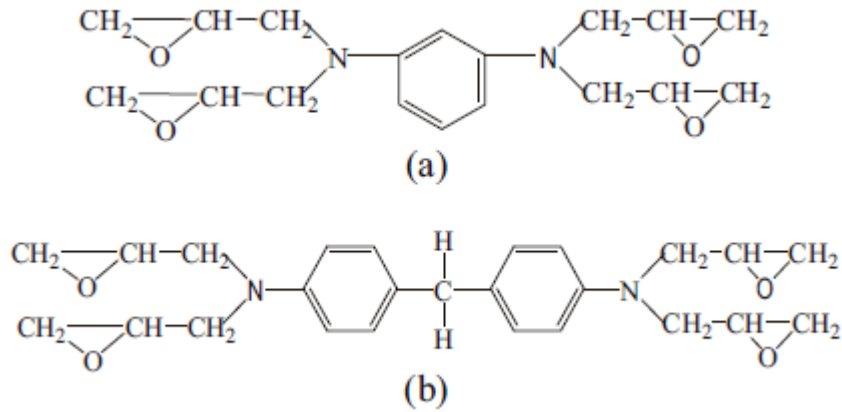
Bu tip reçineler yani trimetilol propan-N-triglisidil eter, trimetilol propan ile epiklorhidrinin reaksiyona sokulması ile Şekil 2.15'teki gibi elde edilebilmektedir. Bu tür epoksi reçineler düşük viskoziteli, şeffaf ve düşük sıcaklıklarda kürlenebilen plastik malzemelerdir (Park, et al., 2000).



Şekil 2.15: Üç fonksiyonel gruplu epoksi reçinelerin kimyasal yapısı.

2.1.2.5. Dört Fonksiyonel Gruplu Epoksi Reçinelerin Sentezi

Bu tip reçineler Şekil 2.16’da basamakları gösterildiği gibi 1,3-diaminobenzen ya da 4,4’-aminodifenil metanın epiklorhidrin ile reaksiyonu aracılığı ile sentezlenmektedir.

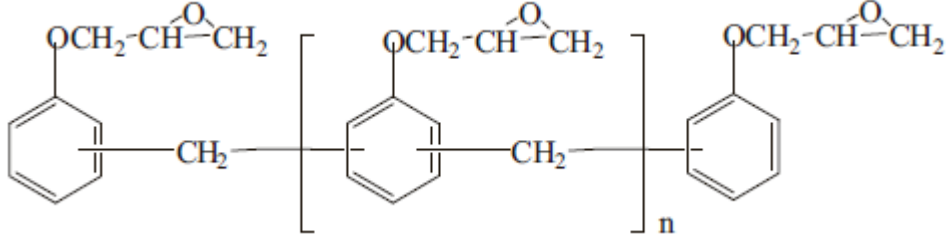


Şekil 2.16: Dört fonksiyonel gruplu epoksi reçinelerin kimyasal yapısı.

Bu reçineler yüksek epoksi fonksiyonelliği ve yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahiptir ve bu yüzden de yüksek sıcaklık dayanımının gerektiği uygulamalarda kullanılmaktadır. Kürlendikten sonra yüksek kimyasal direnç, yüksek esneklik, iyi UV dayanım efekti ve iyi termal kararlılık özellikleri göstermektedir. Aouf ve diğ., ise çok fonksiyonlu epoksi reçine sentezlemeyi başarmışlardır (Aouf, et al., 2013). Kürlenen çok fonksiyonlu epoksi reçine aynı şartlarda kürlenmiş olan DGEBA’ye göre daha yüksek çapraz bağ yoğunluğu ve daha yüksek % katı madde imkânı sağlamaktadır.

2.1.2.6. Novolak Epoksi Reçinelerin Sentezi

Penolik reçinelerin glisidil eterleri olan bu reçineler fenolik novolak reçinenin epiklorhidrin ile reaksiyonu sonucunda sentezlenmektedir. Reçinenin kimyasal yapısı Şekil 2.17'de gösterilmiştir.

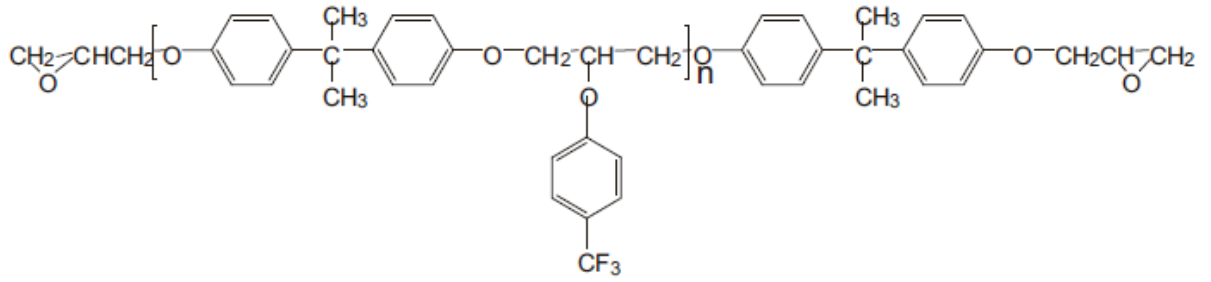


Şekil 2.17: Novolak epoksi reçinenin kimyasal yapısı.

Novolak epoksi reçinenin yapısındaki çoklu epoksid grupları, bu reçinelerin yüksek çapraz bağ yoğunluğuna katkı sağlayarak mükemmel termal, kimyasal ve çözücü dayanımı sonuçları vermektedir (Guo, et al., 2003). Lin ve diğ.; 9,10-dihidro-9-oksa-10-fosfafenantrene 10-oksit ve novolak epoksi reçinenin katılma tepkimesinden çok fonksiyonlu fosfor içeren epoksi reçine sentezlemişlerdir (Lin & Wang, 2001). Bu kürlenmiş epoksi reçine yüksek Tg ve termal kararlık karalılık ve etkileyici alev geciktirici özellikler göstermiştir.

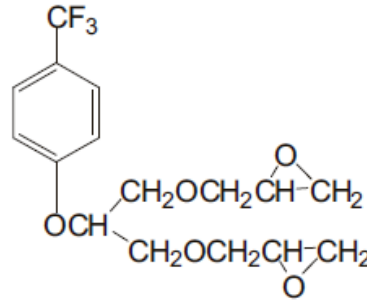
2.1.2.7. Flor İçeren Epoksi Reçinelerin Sentezi

Florun reçine yapısındaki varlığından dolayı reçineye kazandırdığı olağanüstü kimyasal direnci, düşük sürtünme katsayısı, düşük dielektrik sabiti, düşük su absorpsiyonu ve geniş sıcaklık aralığında kullanılabilme gibi eşsiz özelliklerden dolayı florlanmış monomer ve oligomerlerin epoksi reçinelerin modifikasyonunda kullanılması cazip bir seçenektir. Ticari kullanımlardaki kullanım oranlarının artırılması ile flor içeren polimerler gibi özel polimerlerden ürünler elde etmek mümkündür (Sangermano, et al., 2005). Park ve diğ., Şekil 2.18'de gösterildiği gibi, yapısında triflorometil grubu içeren DGEBA epoksi reçine sentezlemişlerdir (Jin, et al., 2005).



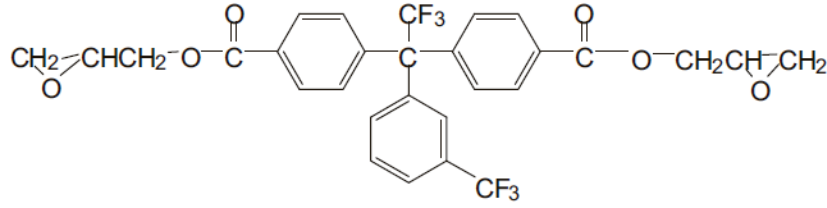
Şekil 2.18: Flor içeren epoksi reçinelerin kimyasal yapısı.

Sıradan DGEBA epoksi reçine ile mukayese edildiğinde kürlenmiş florlu epoksi reçine daha düşük dielektrik sabiti ve daha mekanik özellikleri göstermektedir. Park ve diğ., aynı zamanda flor içeren epoksi reçine sentezlemiştir (Jin, et al., 2007).



Şekil 2.19: Florin içeren epoksi reçinelerin sentezi.

Reçinenin içeriğindeki flor miktarının artmasıyla, dört fonksiyonel gruplu epoksi reçine/flor içeren epoksi reçine harmanlarında su iticiliğinin arttığı gözlemlenirken, toplam yüzey enerjisinin giderek azaldığı saptanmıştır. Tao ve diğ., dört adımlı bir proses üzerinden florlanmış epoksi reçineleri (1,1-bis(4-glisidilesterfenil)-1-(3'triflorometilfenil)-2,2,2-trifloro-etan) Şekil 2.20'deki gibi sentezlemiştir.

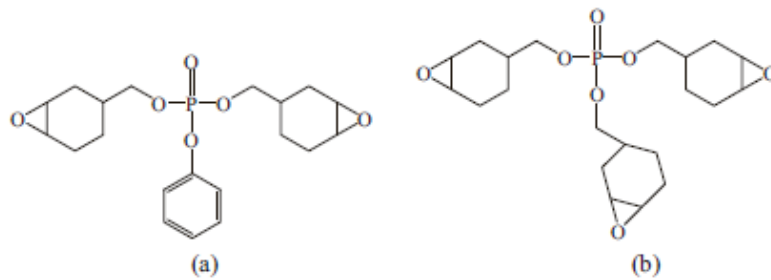


Şekil 2.20: Florlanmış epoksi reçinelerin kimyasal yapısı.

Bu reçine tamamen kürlendiğinde 170-175°C aralığındaki camsı geçiş sıcaklığında iyi termal dayanım göstermektedir. Aynı zamanda DGEBA ile karşılaştırıldığında dielektrik özelliklerinin iyileştiği gözlemlenmiştir.

2.1.2.8. Fosfor İçeren Epoksi Reçinelerin Sentezi

Fosfor bileşikleri, gaz fazında alev geciktirici özelliklerinin artması ve yoğunluk fazda karbonlaşmanın artması vasıtasıyla epoksi reçinelere üstün alev geciktirici özellik katmaktadır. Aynı zamanda halojen içeren bileşiklerden daha az zehirli gaz ve duman oluşmasına imkân vermektedirler. Epoksi reçinelerin içerisine kovalent bağlı fosfor katılması fosfor içeren oksiran bileşiklerinin kullanılması ile sağlanmaktadır (Fan-Long, et al., 2015). Liu ve diğ., çevre dostu tekrar kullanılabilir elektronik ambalaj malzemeleri için kimyasal yapısı Şekil 2.21'de gösterilmiş olan fosfor içeren epoksi reçineler sentezlemiştir (Liu, et al., 2010). Bu reçine şeffaf olmakla birlikte 227°C gibi yüksek bir Tg'ye ve elastiklik modülüne sahiptir.



Şekil 2.21: Fosfor içeren epoksi reçinelerin kimyasal yapısı.

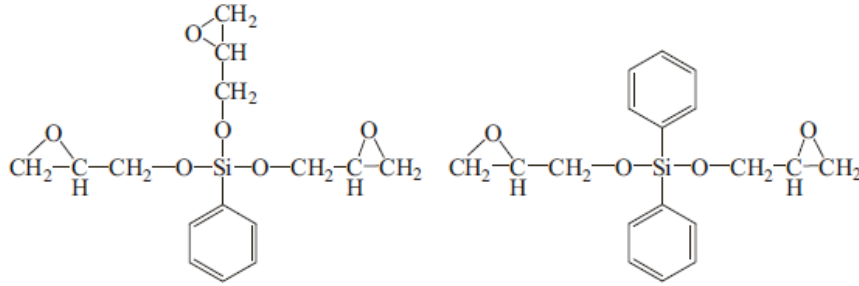
Wang ve diğ., alev geciktirici malzeme olarak kullanılmak üzere fosfor içeren epoksi reçine sentezlemiştir (Wang & Zhang, 2004). Deneysel sonuçlar göstermektedir ki fosfor ihtiva eden epoksi reçine ile azot içeren kürlleme ajanının birleşimi sonucu alev geciktirici özelliklerde büyük iyileşmeler elde edilmiştir. Son olarak ise Liu ve diğ., heksakis(4-hidrofenoksi)-siklotrifosfazen sentezleyip ardından DGEBA ile reaksiyona sokmak suretiyle yeni bir fosfazen

bazlı epoksi reçine elde etmişlerdir (Liu & Wang, 2009). Bu reçine kürlendikten sonra yüksek camsı geçiş sıcaklığı ve ısıl ayrışma sıcaklığı ile çok iyi alev geciktirici sonuçları vermiştir.

2.1.2.9. Silikon İçeren Epoksi Reçinelerin Sentezi

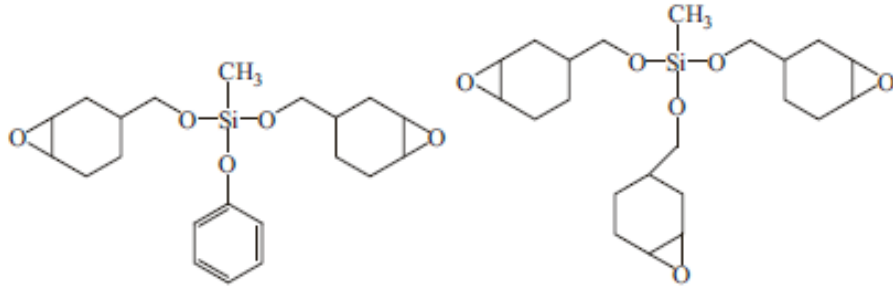
Silikon, çevreye daha az zararlı etkisinden dolayı mevcut malzemelere göre çevre dostu alev geciktirici olarak kabul görmektedir. Silikon içeren epoksi reçineler aşağıdaki iki yaklaşım ile sentezlenebilir. İlk metot epoksi reçinelerin içerisine hidroksillenme reaksiyonları aracılığı ile siloksan gruplarını sokmak ile yapılabilir. Diğer metot ise alkol silanlar ve glisidol arasındaki transesterifikasyon, ya da epoksi reçineler veya epiklorhidrin ile hidroksil uçlu siloksanların kondenzasyonundan elde edilmesidir. Sentezlenen bu epoksi reçineler hem epoksi reçinenin hem de silikon reçinenin avantajlarını ihtiva etmektedir (Fan-Long, et al., 2015).

Mercado ve diğ., Şekil 2.22’de kimyasal yapısı gösterilen silikon içeren epoksi reçineyi sentezlemişlerdir (Mercado, et al., 2006).



Şekil 2.22: Silikon içeren epoksi reçinelerin kimyasal yapısı.

Bu tip epoksi reçine orta derece bir camsı geçiş sıcaklığına ve yüksek sınırlı oksijen indeks değerine sahiptir. Liu ve diğ., Şekil 2.23’te görüldüğü gibi, iki tane özgün silikon içeren sikloalifatik epoksi reçine sentezlemiştir (Liu, et al., 2011). Kürlendikten sonra yüksek camsı geçiş sıcaklığı, iyi ısıl kararlılık ve iyi mekanik özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2.23: Silikon içeren sikloalifatik epoksi reçinelerin kimyasal yapısı.

Park ve diğ., trifenilfosfin katalizörlüğünde diklordifenil silan ile epoksi reçinenin reaksiyonu sonucunda silikon içeren DGEBA sentezleyerek, saf DGEBA'ya göre düşük camsı geçiş sıcaklığına ve artırılmış mekanik özelliklere sahip bir reçine elde etmişlerdir (Park, et al., 2013). Wang ve diğ., iyi termal kararlılığa, yüksek çekme direnci ve yüksek çekmede kesme direncine sahip epoksi uçlu siloksan içeren reçine sentezlemiştir (Wang, et al., 2011).

2.1.3. Kürlenme Prosesi

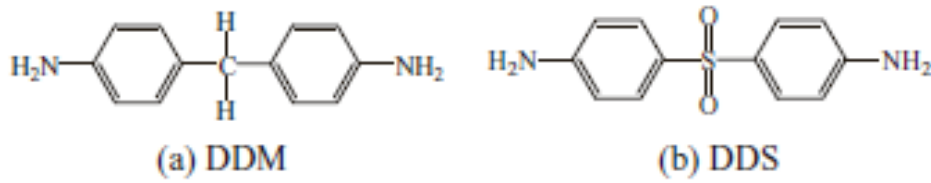
Epoksi reçineler doğrusal yapılı oligomerik yapılar olduğu için fiziksel ve mekanik özellikleri zayıftır. Bu özelliklerini iyileştirmek için yapıları ve molekül ağırlıkları özel maddelerle değişikliğe uğratılmalıdır. Bu maddelere kürlenme ajanları yani sertleştiriciler denir. Epoksi reçinelerin kürlenme ajanları, kürlenme reaksiyonunu yükseltgemeye ya da kontrol etmeye yararlar. Epoksi reçinelerin kürlenmesi, kürlenme ajanının ilavesi ile sağlanabilir. Kürlenme süreci sırasında epoksi reçinede geri döndürülemez değişiklikler olur. Epoksi reçinenin kürlenme kinetiği ve Tg'si kürlenme ajanının moleküler yapısına bağlıdır (Fan-Long, et al., 2015). Kürlenme ajanları kimyasal yapılarına bağlı olarak;

- Amin tipli kürlenme ajanları,
- Alkali kürlenme ajanları,
- Anhidritler,
- Amid tipli kürlenme ajanları,
- Metilol grubu içeren kürlenme ajanları,
- Katalitik kürlenme ajanları olarak kısımlara ayrılabilirler.

2.1.3.1. Amin Tipli Kürleme Ajanları

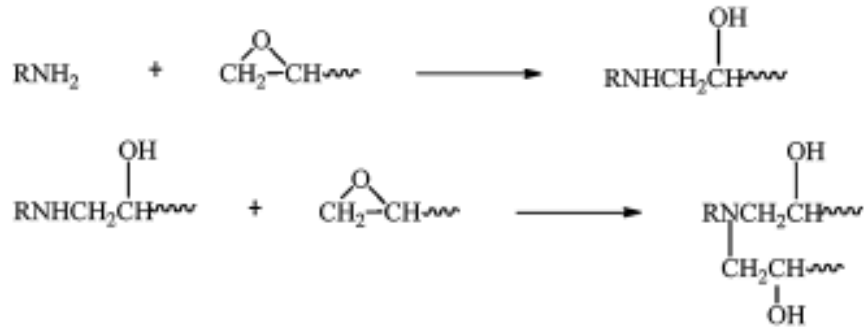
Primer ve sekonder alifatik aminler ve bunların tersiyer aminlerle karışımı, poliamin bileşikleri ve poliamidler epoksi reçinelerini oda sıcaklığında sertleştirdiğinden bu maddeler ikinci bileşen olarak çok yaygın kullanılırlar. Bunların başlıcaları etilendiamin, dietilen triamin, trietilen tetramin ve tetraetilen pentamindir. Bu amaç için halkalı aminler de kullanılabilir. Bunlar viskoziteleri çok düşük maddelerdir. İkinci bileşenle hemen tepkimeye girildiği için bu reçineler çift kutu olarak satılır. Uygulamadan önce her iki kutudaki malzeme önerilen ağırlıkça/hacimce karışım oranında karıştırılarak uygulama yapılır.

Bu tür ajanlar epoksi reçineler için en temel kürleme ajanlarından birisi olup, alifatik, aromatik ve sikloalifatik şeklinde üç ana grupta sınıflandırılabilir. Amin tipli kürleme ajanları epoksit zincirleri ile nükleofilik katılma reaksiyonu verirler. Şekil 2.24'te kimyasal yapısı gösterilen bileşik, 4,40-diaminodifenil metan (DDM) ve 4-40- diaminodifenil sülfondur (DDS) (Fan-Long, et al., 2015).



Şekil 2.24: 4,40-diaminodifenil metan (DDM) ve 4-40-diaminodifenil sülfon (DDS) kürleme ajanlarının kimyasal yapısı.

Şekil 2.25'te epoksi reçinelerin amin ile kürlenme mekanizması görülmektedir.



Şekil 2.25: Epoksi reçinelerin amin ile kürlenme mekanizması.

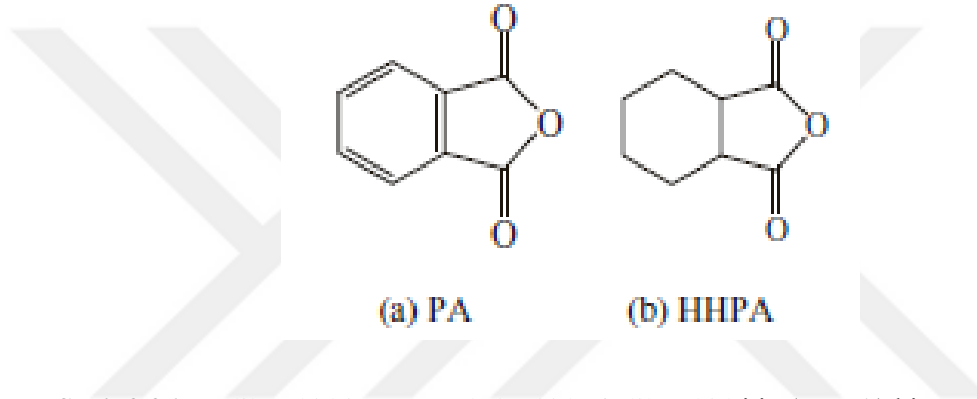
İkinci bileşen olarak kullanılan poliaminin aktif hidrojen sayısı dâhil olduğu kaplama sisteminin niteliğinde önemli bir etmendir. Bu sayı ikiden fazla değilse çözücülere karşı dirençlilik gibi bazı özellikler düşük düzeyde olur. Poliaminin molekül ağırlığı da önemli bir etmendir. Molekül ağırlığı küçük olan aminler uygulanan boyanın yüzeyine kolayca göç ederler. Çünkü polimer zincirleri oluştuğunda moleküllerin hareketleri yavaşlayacağından zincirler boyanın uygulandığı yüzeye yakın yerde dururlar, küçük moleküller ise kaplamanın üst kısmına çıkarlar. Burada havanın neminin etkisiyle aklaşmalar olur ve bu da kaplamayı bulanıklaştırır, parlaklığı azalır. Aminlerin oluşturduğu düşük ağırlıklı moleküllerin yüzeye göç etmesi ise yüzeyde yağsı görünümlere yol açar. Poliaminlerin bu zayıf yönü, molekül ağırlığı yüksek poliaminler kullanılarak bertaraf edilebilir. Bekleme süresi içinde amin molekülleri bir miktar dallanmalar ve karşıt bağ oluşumlarıyla büyükçe bir yapıya girer, bunların da üst yüzeye göç etmeleri zorlaşır.

2.1.3.2. Alkali Tipli Kürleme Ajanları

Alkali kürleme ajanları imidazoller ve tersiyer aminler olarak ikiye ayrılabilir. İmidazoller ağırlıklı olarak epoksi reçineler ile diğer kürleme ajanları arasındaki reaksiyonlarda hızlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Fakat aynı zamanda tek başlarına da kürleme ajanı olarak kullanılabilirler (Hsu, et al., 2012). Tersiyer aminler ise genellikle diğer epoksi reçine kürleme ajanları için hızlandırıcı olarak kullanılırlar. Tipik olarak aminler, poliamidler, amidoaminler, merkaptanlar, polisülfidler ve anhidritler ile birlikte kullanılarak epoksi sertleşme reaksiyonunu hızlandırır. Aynı zamanda oda sıcaklığında daha uzun “pot-life” (kap-ömrü) imkânı sağlarlar (Parıldar & Biçen İbik, 2013).

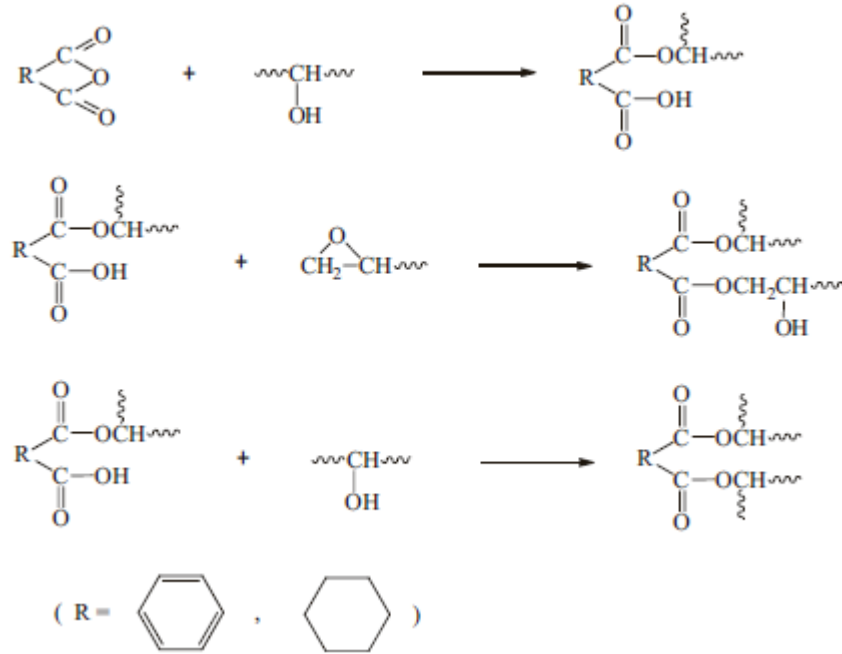
2.1.3.3. Anhidrit Kürleme Ajanları

Anhidrit kürleme ajanları olağanüstü elektiksel özellikler, iyi kimyasal direnç ve iyi fiziksel özelliklere sahiptirler. Bu kürleme ajanları oldukça uzun kap ömrüne sahiptir. Anhidritler ile kürlenme genellikle aminler tarafından katalizlenme ile gerçekleşir. Daha yaygın olarak kullanılan anhidritlere, ftalik anhidrit (PA), 3,4,5,6-tetrahidroftalik anhidrit, metil tetrahidroftalik anhidrit (MTHPA), heksahidroftalik anhidrit (HHPA), metil heksahidroftalik anhidrit (MHHPA) vb. sayılabilir (Fan-Long, et al., 2015). Şekil 2.26'da ftalik anhidrit ve heksahidroftalik anhidritin kimyasal yapıları görülmektedir.



Şekil 2.26: Ftalik anhidrit (PA) ve heksahidroftalik anhidritin (HHPA) kimyasal yapıları.

Şekil 2.27'de ise tersiyer amin varlığında anhidrit ile epoksitin kürlenme reaksiyonu gösterilmiştir (Park & Jin, 2004).



Şekil 2.27: Tersiyer amin varlığında anhidrit ile epoksitin kürlenme reaksiyonu.

2.1.3.4. Amid Tipli Kürleme Ajanları

Epoksi reçineleri sertleştirmekte kullanılan poliamidler de yine düşük eşdeğer ağırlıklı (85-350 gibi) epoksilerin dimerleştirilmiş yağ asitleri ile tepkimesinden elde edilir. Bu ürünlerin kaplamanın üst yüzeyine göçü hemen hemen hiç olmaz. Sertleşme sırasında kimyasal birleşim amid (-CONH-) üzerinden değil, zincir üzerindeki ikinci bir (-NH-) grubu üzerinden olur. Sertleşme için sıcaklığın 150°C'ye çıkarılması NaOH, KOH veya sodyum fenolat gibi maddelerin katalizör olarak kullanılması gerekir (Kurbanlı, et al., 2001).

2.1.3.5. Amid Tipli Kürleme Ajanları

Fenol formaldehit ve amino-formaldehit reçinelerin yapısında fazla miktarda metilol grubu bulunmaktadır. 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 kaplamalarında yaygın olarak kullanılır.

Fenolik reçineler, epoksi reçinelerinin hidroksil grubu ile birleşerek çok sağlam yapıları oluşturabilir. Epoksi reçinesinin yapısındaki epoksi uç gruplarıyla oluşturulacak yapılar, iki değişik zinciri 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 dayanımı da artar. Bu arada reçinenin viskozitesi de artacağından uygulamada sorun yaratmaması için daha çok çözücü kullanılır.

2.1.3.6.Katalitik Kürleme Ajanları

Katalitik kürleme ajanları oda koşullarında ve oda ışığı şartlarında inerttirler, fakat sıcaklık ve ışınma gibi harici koşullarda aktivite gösterirler. Kürleme katalitik kürleme ajanı tarafından başlatılan katyonik polimerizasyon ile ilerler. Katalitik kürleme ajanının kullanılması epoksi reçinelerin depolama kararlılığını artırır. Katalitik kürleme ajanları benzilsülfonyum, benzilpridinyum, benzilamonyum ve fosfonyum tuzları olarak sınıflandırılabilirler (Fan-Long, et al., 2015).

2.1.4. Kürleme Sistemleri

Epoksi reçinelerin kürleme sistemleri, epoksi reçinelerin içerisindeki epoksi grupları ile bir kürleme ajanının üç boyutlu ve kuvvetli çapraz bağlı bir form halini almasından oluşmaktadır (Park & Jin, 2004)

2.1.4.1.Oda Sıcaklığında Kürlenme

Epoksi reçinelerin kürlenmesi, alifatik poliaminler, alisiklik poliaminler, düşük molekül ağırlıklı poliamidler ve modifiye aromatik aminler gibi oda sıcaklığında kullanılan kürleme ajanları aracılığı ile gerçekleşmektedir. Oda sıcaklığında kürlenme düşük Tg, yüksek esneklik, daha iyi darbe dayanımı ve daha elektriksel özelliklerle termal şok dayanımı sağlar (Ahmad, et al., 2010).

2.1.4.2.Isı ile Kürlenme

Genellikle yüksek sıcaklıklarda kürlenen epoksi reçineler için poliaminler, asit anhidritler, resol reçineler, amino reçineler, disiyandiamidler ve hidrazidleri kürleme ajanı olarak

kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklık kürlenme sistemleri genellikle düşük sıcaklıkta ön kuruma ve yüksek sıcaklıkta son kuruma şeklinde iki adıma ayrılabilir. Yüksek sıcaklıkta kürlenmiş epoksi sistemleri yüksek Tg, daha yüksek çekme direnci, yüksek ısı dayanımı ve daha iyi kimyasal dirence sahiptirler (Jin & Park, 2012).

2.1.4.3. Foto Kürlenme

Epoksi reçineler bir fotobaşlatıcı varlığında kızılötesi, ultraviyole veya elektron ışınlanması kullanılarak kürlendirilebilir. Foto kürlenme, kürlenme süresini çarpıcı şekilde saatlerden dakikalara düşürebilmektedir. Buna ek olarak, diğer kürlenme prosesleri ile karşılaştırıldığında daha tutarlı ve kontrol edilebilir bir proses imkanı sağlamaktadır (Morselli, et al., 2012).

2.1.5. Epoksi Reçinelerin Özellikleri

- Ortalama Molekül Ağırlığı ve Moleküler Ağırlık Dağılımı: Ticari epoksi reçinelerde, reçine kütlesi molekül başına tekrarlanan ünite sayısına (n) göre değişmektedir. Bundan dolayı, ticari reçineler monomerlerin az bir yüzdesine sahip olabilirler ve n = 4'ün büyük bir yüzdesi ve n = 5, 6, 7'nin az bir yüzdesine sahip olabilirler. Daha yüksek molekül ağırlıklı üniteler daha az ağırlıklı olanlara göre daha dengeli olabilirler. Ortalama molekül ağırlığı, kaynama noktası gelişimi metotlarıyla belirlenebilir.
- Yapışkanlık: Reçinenin genel moleküler ağırlığı gibi yapışkanlık, epoksi sistemlerinden beklenen en önemli özelliklerden birisidir. Yapısında bulunan polar hidroksil ve eter gruplarından dolayı epoksi reçineler çok iyi yapışkan özelliğe sahiptirler. Kürlenme esnasında büzüşmeden kurumaları sayesinde sıvı epoksi reçine ile reçinenin bulunduğu yüzeye çeşitli yüzey bağlantıları kurarak bağlanabilirler. Sıvı reçinelerin yapışkanlığı çoğu kez dönen silindir veya Brookfield gibi viskozimetrelerle ölçülür. Katı reçinelerin yapışkanlığını ölçmek için ağırlığının %40'ı kadar eriyik butil karbitol de kullanılır.
- Epoksi Eşdeğer Ağırlığı: 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.
- Hidroksil Eşdeğeri: Hidroksil eşdeğeri hidroksil grupların bir eşdeğer ağırlığını içeren reçinenin ağırlığıdır. Hidroksil eşdeğerler; kızılötesi teknikler, asitlerle esterifikasyon, asetil klorit ile reaksiyon ve lityum alüminyum hidrit ile reaksiyon metotlarıyla belirlenebilir.

- Yumuşama Noktası: Çözülmemiş reçineler, halka ve maksimum yumuşama noktası metodu veya Durran'ın civa metodu ile kalitatif olarak sınıflandırılabilir. Reçinenin kendince yumuşaklığa veya yapışkanlığa kavuştuğu sıcaklığı ifade etmektedir.
- Sapma/Eğilme Sıcaklığı: Isı değiştiren sıcaklık, uygun miktarda çözen aracının belirlenmesi, yeni çözen araçların gelişi, diluent ve saflığı bozanların etkilerinin saptanması ve yeni reçinelerin gelişi için geçerli bir kriterdir. Genellikle ASTM D 648-07 standardına göre test metoduna göre tespit edilmektedir (Doğancı, 2006).
- Çok Yönlülük: Epoksi reçineler muhtemelen günümüzdeki plastikler arasında en çok yönlü reçinelerden birisidir. Diğer reçine türleri ile harmanlanarak, kürlenme ajanı çeşitliliği ve değiştirici ve dolgu kullanılarak temel özellikleri birçok yol vasıtasıyla değiştirilebilir.
- Kolay Kürlenme: Epoksi reçineler seçilen kürlenme ajanının türüne bağlı olarak 5°C ile 150°C arasındaki sıcaklıklarda kolaylıkla kürlenebilmektedir.
- Düşük Büzülme: Epoksi reçinelerin avantajlı özelliklerinden birisi de kürlenme sırasında düşük büzülme özelliğidir. Su açığa çıkaran fenolik döküm reçineleri, akrilik ve poliester reçinelerde olduğu gibi yüksek büzülme gösterirler ve bu da sıvı ve yarı jel fazda yeniden ayarlanması ve düzeltilmesi gereken bir durumdur. Epoksi reçineler çok küçük ayarlamalar ile dâhil olduğu tüm sistemlerle kalıcı reaksiyon gösterirler.
- Yüksek Mekaniksel Özellikler: Uygun şekilde formüle edilmiş epoksi reçineler genellikle diğer döküm reçine türlerinden dayanım açısından çok daha üstündür. Bu özellikleri muhtemelen düşük büzülme özelliklerinin bir sonucu olarak karşımıza çıkmaktadır. İçinde buldukları yapıda oluşan stresi minimize ederek olası zayıf mekaniksel özelliklerin önüne geçmektedirler.
- Yüksek Yalıtım Özellikleri: Epoksiler çok iyi yalıtkanlık özelliğine sahip reçinelerdir. 1960'lardan beri orta ve yüksek gerilim uygulamalarında kullanılmaktadır. Ortalama maliyeti düşürdükleri için çok tercih edilmektedirler. Örneğin silanlanmış silika tozunun dolgu malzemesi olarak kullanıldığı epoksi sistemleri su absorpsiyonunu düşürerek, malzemenin dielektrik özelliklerini arttırmaktadır.
- Yüksek Kimyasal Direnç: Kürlenmiş bir epoksi reçinesinin kimyasal direnci önemli ölçüde kullanılan kürlenme ajanına bağlıdır. Uygun malzemelerin kullanımıyla istenilen olağanüstü kimyasallara dayanım özelliği elde edilebilir. Çoğu epoksi reçine alkalilere karşı çok yüksek, asitlere karşı ise iyi direnç gösterirler.

- %100 Katı Özelliği: Fenolik ve diğer bazı reçine özelliğinde olan yapıştırıcılardan farklı olarak, epoksi reçineler ortama su çıkarmadan kürlenirler. Bu özellikleri epoksi reçinelerin herhangi bir basınç olmadan kimyasal bağ kurmalarını mümkün kılmaktadır (Bernland, 2005).

2.1.6. Epoksi Reçinelerin Kullanım Alanları

2.1.6.1.Boya ve Kaplamalar

Epoksi reçineler kolay uygulanabilirlik, mükemmel çözücü ve kimyasal dirençleri, sertlik, sertleşme esnasındaki düşük büzülme, iyi mekaniksel özellikler ve korozyon dirençleri, birçok yüzeye çok iyi yapışabilme gibi üstün özelliklerinden dolayı boya ve kaplama sektörlerinde çok dayanıklılık gerektiren korozyon önleyici olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir. Metal kutu ve kaplar özellikle asidik gıdalar için kullanıldığında pas oluşumunu önlemek amacıyla epoksi reçine ve türevleri ile kaplanırlar. Epoksi reçineler aynı zamanda yüksek performans istenilen dekoratif zemin kaplamalarında da kullanılmaktadır.

Epoksi sistemlerin kuruma mekanizmalarına göre kullanım alanlarını ise;

Isı ile sertleştirilen sistemler; dramlar, kaplar ve tüpler gibi asit ve alkali dirençli kaplamalarda, metal levha endüstrisi için zımbalama ve derin işleme kaplamalarında, metal folyolar için koruyucu kaplamalarda, bağlantıların korozyona karşı korunması için sırlamada ve aletler için astarlamada kullanılmaktadır.

Hava ile küreleşebilen veya küreleşemeyen tiplerin ester reçineleri; adhezyon ve direnç özelliklerine sahip uzun süreli dayanım istenen astarların ve dış kaplamaların üretiminde, çok iyi renklere sahip, parlaklığını ve düzgünlüğünü koruyan ve çoğu kimyasala karşı mükemmel dirençli son kat boyaların üretiminde kullanılmaktadır. Solvent ihtiva etmeyen epoksi reçine türleri ise özellikle gıda ile temas eden/etme ihtimali bulunan yerlerde, içme suyu boru kaplamalarında ve hastane, laboratuvar, sanayi tesisleri ve spor salonları vb. yerlerde 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.

2.1.6.2. Yapıştırıcılar

Epoksi yapıştırıcılar “yapısal yapıştırıcılar” olarak adlandırılan yapıştırıcı sınıfının en önemli üyelerinden birisidir. Bu yüksek performanslı yapıştırıcılar, kuvvetli kimyasal bağların talep edildiği uzay ve uçak endüstrisi başta olmak üzere otomobil, bisiklet, yat, tekne vb. yapıların tamirinde kullanılmaktadır. Kriyojenik mühendislik uygulamalarında kullanıldıklarında ise dondurucu sıcaklık ile oda sıcaklığındaki kesme mukavemetinin optimize edilmesi gerekmektedir. Ticari epoksi yapıştırıcılar, faz ayrımlı termoplastikler, kauçuk partikülleri veya rijit organik partiküllerin epoksi matrisinin içine dâhil edilmesiyle en ideal sertlik değerlerine ulaşmaları adına geliştirilmiştir. Tipik olarak, yapıştırıcılar dayanımlarını arttırmak ve alt tabaka/yapışkan yüzeyin kimyasal bağlanmasını aktive etmek için yüksek sıcaklıklarda kürlenirler (Kaborani & Riedl, 2012).

2.1.6.3. Endüstriyel Kalıplar

Epoksi yapıştırıcı sistemleri endüstriyel kalıplama alanında kalıp, ana model tasarımı, lamineler, dökümler, aksesuar ve diğer üretim alanlarında kullanılmaktadır. Bu “plastik kalıplama”, metal, ağaç ve diğer geleneksel malzemelerin yerini alarak, çoğu endüstriyel uygulamalar için hem toplam maliyeti düşürmekte hem de teslim süresinin kısalmasını sağlamaktadır. Fiber ile zenginleştirilmiş epoksi kompozitleri metalik komponent ve boruların tamiratında etkin şekilde kullanılmaktadır. Bu kompozit malzemeler aynı zamanda hidrojen depolayan silindirlere yüksek dayanım ünitesi olarak görev yapmaktadır (Ahmed, et al., 2013).

2.1.6.4. Havacılık Endüstrisi

Epoksi yapıştırıcılar yüksek yapışma özellikleri ve düşük maliyetleri nedeniyle havacılık endüstrisinde yapısal yapıştırma uygulamalarında kapsamlı bir şekilde kullanılmaktadır. Kevlar veya boron fiberleri ile hazırlanmış epoksi kompozit malzemeler havacılık endüstrisi için kullanımda büyük potansiyele sahiptir (Azeez, et al., 2013)

2.1.6.5. Elektronik Malzemeler

Epoksi yapıştırıcı formülasyonları elektronik endüstrisi için önemlidir ve motor, jeneratör, trafo, elektrik panosu, burç ve yalıtkan malzeme olarak işlev görmektedir. Olağanüstü elektriksel yalıtandır ve bu sayede elektriksel parçaların kısa devre, toz ve nemden korunması amacıyla kullanılmaktadır (Chand & Archana, 2008). Metal ile birleştirilmiş polimerler elektromagnetik dalga kalkanı olarak kullanılmaktadır. Epoksi kalıplama harmanları bütünleşik devre elemanlarını/aygıtlarını nemden, mobil iyon kontaminasyonundan ve sıcaklık, radyasyon, nem ve mekanik ve fiziksel hasar gibi olumsuz çevre koşullarından korumak için yarı iletken aygıtlar için kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Erimiş silika, cam tozu, ve mineral silika gibi tanecik halinde dolgu içeren epoksi kompozitler elektronik ambalajlama uygulamaları için kullanılmaktadır (Fan-Long, et al., 2015).

2.1.6.6. Biyomedikal Sistemler

Epoksi reçineler biyomedikal uygulamalarında geniş ölçüde kullanılmaktadırlar. Kolojen bazlı malzemeler, yara kapama, damar onarımı ve aort kalp kapakçığı gibi insanlar için klinik tedavilerde kullanılmaktadır. Şekil hafızalı polimer köpükler embolik sünger gibi biyomedikal uygulamalar için önemli bir potansiyele sahiptir. İleri derecedeki sertlikleri, üstün kimyasal inertlikleri, düşük elektriksel ve yüksek termal iletkenlikleri, geniş optik şeffaflıkları ve diğer eşsiz özellikleri nedeniyle nano elmas-epoksi kompozitleri biyomedikal uygulamalarda hatırı sayılır bir yere sahiptir (Fan-Long, et al., 2015).

2.1.7. Epoksi Bazlı Kompozitler

Yüksek çapraz bağlı epoksi reçineler sert ve gevrek olup, çatlak oluşumu ve büyümesine göreceli zayıf dayanımlarından dolayı yapısal malzemeler gibi birçok uygulamada sınırlı kullanıma sahiptirler. Bu yüzden birçok toklaştırıcı ve güçlendirici ajan kullanılarak fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla birçok çalışma yapılmıştır.

2.1.7.1. Termoplastik Modifiye Epoksi Sistemleri

Epoksi reçinelerin sertliği poli(akrilonitril-co-bütadien-co-stiren) (ABS), poli(eter sülfon) (PES), poli(eter imid) (PEI), polisülfon (PSF), poli(eter keton) (PEK), ve poliiimidler (PI) gibi termoplastik bileşenlerin epoksi matrisine karıştırılması ile geliştirilebilir (Choochottiros, et al.,

2012). Termoplastik modifiye epoksi sistemleri, genellikle reaksiyonun başında karıştırılabilen fakat polimerizasyon sırasında fazlara ayrılabilen bir termoplastik dönüştürücünün, faz ayrımı aşamasında polimerizasyonun başlatılması ile elde edilir. Sistemin nihai özellikleri faz ayrımının morfoloji analizleri ile belirlenmektedir (Dittanet & Pearson, 2013).

2.1.7.2.Epoksi/İnorganik Kompozitler

Epoksi sistemlerin kopma dayanımının artırılması adına birçok inorganik tanecik epoksi reçinelerin içine eklenmektedir. İnorganik tanecikler ile birlikte yapılan çalışmalar; deformasyon direncinin yükselmesine ve çatlak yayılmasının durdurulmasına öncülük etmektedir. İnorganik taneciklerin epoksi reçineler ilave ile esneklik modülü, sertlik ve kopma dayanımı artmaktadır (Mustata, et al., 2012).

2.1.7.3.Epoksi/Karbon Fiber Kompozitler

Yüksek sertlik ve modüle sahip karbon fiberler çok çeşitli matris malzemesi ile birlikte kullanılabilir. Herhangi bir yük karbon fiber kompozitin üzerine uygulandığında, oluşan baskı matris malzemesi boyunca bir karbon filamandan diğerine aktarılır. Eğer fiber-reçine bağı zayıf ise, bu yük transferi zayıflayacak ya da reçine matrisi ile fiber flamanlar arasındaki bağ kopacaktır. Karbon fiberler genellikle apreleme yolu ile kaplanır. Polimerik çözelti reçine matrisinin yapışma özelliğinin artması için uygulanır. Sahip oldukları yüksek özel ağdalı yapıları sayesinde ve dayanım özelliklerinden dolayı epoksi/karbon fiberler daha yoğun olarak yapısal uygulamalarda kullanılmaktadır (Fan-Long, et al., 2015).

2.1.7.4.Epoksi/Kil Nano Kompozitler

Montmorilonit bazlı kil, katmanları ile negatif yükler taşıyan 2:1 yerleşimli silikat olup, katmanlar arası katyonların varlığı (Na^+ ve Mg^{2+} iyonları) ile dengelenmiş bir yapıya sahiptir. Polimer/kil kompozitlerinin üretimi, daha sonra mekanik özelliklerde ve aşınma direncinde zayıflamayla sebep olabilecek şekilde kilin topaklaşması ile sonuçlanabilir. Bu zorluğun üstesinden gelmenin en yaygın yolu, kil yüzeyindeki inorganik Na^+ katyonunu özellikle alkilamonyum iyonları gibi tercih edilen organik katyonlar ile yer değiştirilmesidir. Yüzeyi işlem görmüş bu kil, ana polimer matrisi ile bağlandığında ara katkılı veya tabakalar halinde dizilmiş/pul pul ayrılmış şekilde iki morfolojik yapı oluşur (Hassan & El-Nemr, 2013). Düşük kil konsantrasyonuna sahip epoksi/kil nanokompozitleri, saf epoksi matrisleri ve geleneksel

mikro/makro kompozitler ile karşılaştırıldığında kayda değer derecede gelişmiş mekanik dayanım, termal kararlılık, geçirgenlik ve yanabilirlik göstermektedir. Kil taneciklerinin nanometre boyutlarındaki ebatlara ulaşmasının sonucu olarak nanokompozitlerin yapısındaki aşırı yüksek ara yüzey/hacim oranıyla epoksi/kil kompozitleri çok üstün performanslara kavuşmaktadır (Naguib, et al., 2013).

2.1.7.5.Epoksi/Karbon Nano-Tüp Kompozitler

Karbon nano tüpler, kendilerine olağandışı mekanik, elektronik ve termal özellikler sağlayacak şekilde, boy/çap oranı diğer herhangi bir malzemeden önemli ölçüde daha yüksek şekilde tasarlanmış malzemelerdir. Böylelikle, karbon nano tüpler işlenmiş kompozitlerin performanslarını geliştirmek için kullanışlı dolgu malzemesi olarak kullanılabilir (Fan-Long, et al., 2015). Karbon nano tüplerin epoksi matrisi içerisindeki düşük çözünürlüğü ve zayıf ara yüzey etkileşiminden dolayı sınırlı kullanım alanına sahiptirler. Ultrasonik dispersiyon ve yüksek hızlı karıştırma sıklıkla kullanılan mekanik metotlara örnek olarak gösterilebilir. Karbon nano tüplerin polimerleri ya da yüzey aktif maddeler ile yüzeye tutunma ve/veya kaplamayı da içeren fiziksel yöntemler ve karbon nano tüp yüzeyine polimer zincirlerinin kovalent bağ ile bağlanma gibi kimyasal metotlar bu kompozitler ve epoksi matrisi arasındaki yüzeyler arası etkileşimi çok önemli derecede arttırmaktadır (Sowichai, et al., 2012). Epoksi/karbon nano tüp kompozitleri eşsiz mekanik, termal ve elektriksel davranışlara sahiptirler (Prolongo, et al., 2013).

2.2.EPOKSİ REÇİNELERİN BAŞTA SİLİKON REÇİNELER OLMAK ÜZERE, DİĞER REÇİNELERLE MODİFİKASYONU KONUSUNDA LİTERATÜRDEKİ ÇALIŞMALAR

Ji ve diğ., ticari epoksi reçineleri organo kalay bileşiğinin katalizörlüğü varlığında çeşitli silan monomerleri ile kimyasal olarak modifiye ederek, epoksi kaplamalarının korozyon dirençlerini artırmayı hedefleyen bir çalışma yapmışlardır. %3,5'lik NaCl çözeltisi ile yapılan daldırma çalışmaları göstermiştir ki, silan ile yapılan modifikasyon sunucunda kaplama kapasitesi önemli derecede düşerken, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) ile elde edilen sonuçlara göre ise su sızdırmazlığına karşı daha iyi bir direnç kazanmıştır. EES ölçüm sonuçları aynı zamanda silan modifiye epoksi kaplamaların kimyasallara karşı direncin arttığını göstermektedir. Aynı zamanda silan modifikasyonu ile epoksi kaplamaların yapışmasının

arttığı tespit edilmiş olup, en iyi performansı 3-glisidoksipropiltrimetoksi silan ile modifiye edilen epoksi kaplama sistemleri ile gerçekleştiği saptanmıştır (Ji, et al., 2007).

Wan ve diğ., grafen oksit ve silan ile modifiye edilmiş grafen oksitin epoksi kompozitlerinin mekanik özelliklerine olan etkisini karşılaştırmalı olarak inceleyen çalışmalarında; epoksi uç grupları içeren silan modifikasyonun epoksi matris ile silan modifiye grafen oksitin arasındaki uyumluluğun, depolama modülünün, camsı geçiş sıcaklığının, termal kararlılığın, çekme ve esneklik özellikleri ile kırılma tokluğunun arttığını saptamışlardır. Elde edilen bu sonuçlar epoksi matris ile grafen oksit/epoksi kompozitleri arasındaki kovalent bağların artması ile dispersiyon ve yüzeyler arası etkileşimin iyileştirildiğini göstermektedir (Wan, et al., 2014).

Hou ve diğ., DGEBA ile harmanlanan epoksi-siloksan kopolimerin kürlenme davranışları ve karakterizasyonu çalışmasında polimetilhidrosilanı alil glisidil eter ile tepkimeye sokarak polisiloksan polimerinin açık uçlu epoksi zincirlerine sahip olan siloksan tip epoksi reçine sentezlemişlerdir. Siloksan tip epoksi reçine ticari epoksi reçine ile kürlenme ajanı olarak disiyanamid kullanılarak çeşitli karışım oranlarında harmanlanmıştır. Polimerin yapısı ¹H-NMR ile karakterize edilmiş ve kürlenme davranışları DSC ile çalışılmıştır. Bu çalışma sonucunda epoksi reçineye siloksan tip epoksi reçinenin ilave edilmesiyle başlangıç kürlenme sıcaklığı ve en yüksek kürlenme sıcaklığının arttığı bulunmuştur. Bu reçinelerin morfolojik yapıları, mekanik özellikleri ve kürlenmiş parçanın dayanımı sırasıyla SEM, DMA ve TGA ile incelenmiş ve sonuçları siloksan tipli epoksi kopolimerin ilavesinin çapraz bağ ağının hareketliliğinin ve termal kararlılığın arttığı yönünde ortaya çıkmıştır (Hou, et al., 2000).

Ho ve diğ., üretan pre-polimerinin izosiyanat grupları ile epoksi zincirlerini açarak polisiloksan termoplastik poliüretan partiküllerini epoksi reçinesinin matrisine kararlı bir şekilde disperse etmeyi başararak oksazolidon elde etmiştir. Polisiloksan termoplastik poliüretanın kimyasal yapısının ve moleküler ağırlığının elektronik devrelerde kullanılan malzemelerin gerilimi üzerindeki etkisi ve polisiloksan termoplastik poliüretan modifiye epoksi reçinelerin mekanik ve visko-elastik özellikleri çalışılmış ve fazlara ayrılmış yapısı SEM ile görüntülenmiştir. Rijit oksazolidon yapısının oluşmasından dolayı disperse edilmiş polisiloksan termoplastik poliüretan kauçukları kürlenmiş epoksi reçinenin bükülme katsayısını ve termal genişleme katsayısını düşürerek, etkin bir şekilde gerilmesini düşürmüştür. Polisiloksan termoplastik poliüretan ile modifiye edilen epoksi kalıp bileşikleri ile kapsüllenen elektronik aygıtların

mükemmel ısı şok çevrimi testine dayanım ve çok daha uzun kullanım ömrüne sahip olduğu sonuçlarına varılmıştır (Ho & Wang, 1996).

Sung ve diğ., epoksi reçine ile polidimetilsiloksanın polimerik ağ yapılarına 3-aminopropilenmetoksisilanı kütleme ajanı olarak kullanarak sentezlemiştir. Dinamik mekanik özelliklerinin analizi, termodinamik açıdan birbirine karışması mümkün olmayan bu iki polimerin benzer uyumluluk gösterdiği sonucunu ortaya çıkarmıştır. Epoksi matrisi ile polidimetilsiloksanın uygun olmayan alan büyüklüklerinden dolayı %5 gibi düşük polidimetilsiloksan içeriğinde kırılma enerjisi çok belirgin bir şekilde düşmüştür. Polidimetilsiloksanın konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak polidimetilsiloksan alan büyüklüğü arttıkça kırılma enerjisi yükselmiştir. Bu çalışma uygun tanecik boyutundaki polidimetilsiloksanın, polifonksiyonel epoksilerin tokluğunu değiştirebileceğini göstermiştir (Sung & Lin, 1997).

Esfandeh ve diğ., epoksi kaplı alüminyum malzemeyi silikon elastomer malzeme ile kaplayarak yapışma özelliklerini incelemişlerdir. Epoksi ara kat silikon kaplamanın yapışmasını geliştirmek için çeşitli silan bazlı yapışma arttırıcıları birçok uygulama metodu ile kullanmışlardır. Yapışma kuvveti çekme-kopma metodu ile ölçülmüştür. Statik bağlantı açısı ölçümleri ve yüzey serbest enerjisi verileri yüzeylerin ıslanabilirliğini tespit etmek için kullanılmıştır. Bileşenlerin uyumluluğu ise SEM tekniği ile sorgulanmıştır. Sonuçlar göstermektedir ki; silan bileşiklerinin ilavesi epoksi ara katlardaki silikon kaplamasının yapışma direnci artmakta ve bu da bağlayıcı katmanın kompozisyonuna bağlıdır (Esfandeh, et al., 2007).

Ahmad ve diğ., DGEBA ile akrilik asit ve metakrilik asit ile reaksiyonu ile DGEBA akrilat ve DGEBA metakrilat sentezlemiştir. Sentezlenen reçineler asit, hidroksil ve sabunlaşma değerlerinin saptanması ile karakterize edilmiştir. Kimyasal yapı analizleri ise jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), H-NMR spektroskopisi ve C-NMR spektroskopisi ile yapılmıştır. DGEBA akrilat düşük pH değerlerindeki melamin formaldehit reçine ile kürlenmiştir. Reçine sisteminin pH'ı fosforik asit ile ayarlanmıştır. Bu reçinelerin kaplamaları, fiziko-mekaniksel özellikler, kimyasallara ve korozyona karşı direnç performansları için yumuşak çelik numuneler haline getirilmiştir. DGEBA akrilat ve DGEBA metakrilat mükemmel çizilme direnci ve darbe dayanımı performansı göstermiştir. DGEBA metakrilat kaplamalar DGEBA akrilata göre daha iyi

kimyasal ve korozyon direnci göstermiştir. Termogravimetrik ve DSC analizleri kullanılarak termal kararlılık ve kürlenme özellikleri incelenmiştir. Buna göre DGEBA akrilat DGEBA metakrilata göre biraz daha yüksek Tg ve aynı zamanda ısıl direnç göstermiştir (Ahmad, et al., 2003).

Hsiue ve diğ., yeni bir silikon içeren oksiran triglisidil silan oksit (TGPSO) ve buna karşılık gelen silikon içeren epoksi reçine sentezleyip karakterize etmişlerdir. TGPSO'nun aktivasyon enerjisi, 4,4-diaminodifenilmetan, 4,4-diaminodifenilsülfon, ve disiyanodiaminin dâhil olduğu çeşitli kürlenme ajanları ile kürlenme reaksiyonu sonucunda 180, 196.5, and 154 kJ/mol olarak saptanmıştır. TGPSO'nun diaminler ile kürlenme reaksiyonu Arrhenius eğrisi üzerinden doğrusal reaksiyon tepkimesi ile oluşturulmuştur. Silikon ihtiva eden grupların yapıya katılması daha yüksek kürlenme reaktifliği sağlamıştır. Silikon içeren reçine, ticari epoksi reçineye oranla daha yüksek% katı maddeye sahip olup, kısıtlayıcı oksijen indeksi (limiting oxygen index; LOI) de ticari reçineye göre daha yüksektir. Bu sayede silikon içeren epoksi reçinenin alev geciktirici olarak kullanılabilirliğini desteklemektedir. Bu ölçümler göstermektedir ki, silikonların epoksi reçine yapısına katılması alev geciktirici özelliklerinin gelişmesine imkân vermektedir (Hsiue, et al., 1999).

Lin ve diğ., ticari bir epoksi reçine olan Epikote 1001 ve siloksan oligomerlerinden, siloksan modifiye DGEBA kopolimerleri hazırlamışlardır. Termal kararlılık analizi, termal gravimetrik analiz (TGA) ile yapılmış ve sonuç olarak termal bozunmanın hem kopolimerin içerisindeki silikon kısmında hem de ana yapısında etkilendiğini tespit etmişlerdir. Yapılan çalışma, fenil içeriği yüksek siloksan oligomerler ile modifiye edilmiş kopolimerlerin, dimetilsiloksan modifiye kopolimerlere göre daha yüksek termal kararlılık sağladığını ortaya koymuştur. Siloksan modifiye DGEBA kopolimerlerinin termal bozunmasındaki gecikme ve siloksan içeriğinin artması ile uyumlu olarak kopolimerin termal bozunmasındaki iyileşme incelenmiştir. Bu sonuçlara göre termal bozunmanın gecikmesinin sebebi, epoksinin bozunma sıcaklığında siloksan kısmının stabil kalması ve kopolimerdeki termal ısı yaymasının siloksan kısmı tarafından absorbe edilmesi sonucunda esnek siloksan yapısı boyunca termal enerji etkinliğini bölünmesi olabilir. Termal bozunmanın gecikme davranışları direkt piroliz/kütle spektrometrisi (DP/MS) çalışmaları ve termal bozunma sonucu oluşan uçucu maddelerin gözlemlenmesi ile değerlendirilmiştir. Limit oksijen indeksi değerlerinin göstermesiyle

anlaşılmıştır ki kopolimerdeki siloksan içeriğinin artmasıyla ESPG kopolimerlerinin yanmazlığı artmıştır (Lin & Huang, 1997).

Kumar ve diğ., hidroksil uçlu polidimetilsiloksan ile modifiye edilmiş epoksi ile bismalemid matris sistemlerini çapraz bağlayarak özgün bir sistem geliştirmiştir. Bu çalışmada epoksi sistemler epoksi reçine ve hidroksil uçlu polidimetilsiloksan, γ -aminopropiltrietoksisilan (γ -APS) uyumlaştırıcılığında ve DBTDL katalizörlüğünde hidroksil uçlu polidimetilsiloksanın ağırlıkça %5, 10 ve 15 oranında katılımıyla modifiye edilmiştir. Epoksi reçine ve hidroksil uçlu polidimetilsiloksan arasındaki reaksiyon IR spektral çalışmaları ile teyit edilmiştir. Silikonlanmış epoksi sistemleri daha ileri çalışmada bismalemidinin ağırlıkça %5, 10 ve 15 oranında eklenmesiyle modifiye edilmiş ve oluşturulan matrisler döküm formunda elde edilerek, mekanik özellikleri incelenmiştir. Sistemlerin camsı geçiş sıcaklığı ile termal bozunma sıcaklığı DSC ve TGA analizleri ile belirlenmiştir. Mekanik özelliklerin araştırılması ve termal karakterizasyondan elde edilen veriler, epoksi sistemlerinin içerisine siloksan gruplarının dâhil edilmesinin tokluk ve termal kararlılığı artırırken, esnekliği azalttığını göstermektedir. Benzer şekilde epoksi reçinenin bismalemidin ile birlikte kullanılması, epoksi reçinenin hem çekme dayanımını hem de termal özelliklerini iyileştirmiştir. Siloksan ve bismalemidin epoksi reçine ile kullanılması, içerik miktarına bağlı olarak, mekaniksel ve termal özellikleri arttırmıştır. Silikonlanmış epoksi/ bismalemidin çapraz bağlı matris sistemleri arasında %5 siloksan ve %15 bismalemidin içerikli olanı diğer matris alternatiflerine oranla daha iyi mekaniksel ve termal özellikler göstermişlerdir. Bu bileşim oranına sahip matris modifiye edilmemiş epoksi sistemlerinin yerine uzay/uçak endüstrisinde daha iyi performans elde edebilmek adına kullanılabilir (Kumar, et al., 2001).

Lin ve diğ., polimetilfenil siloksan oligomeri (PMPS) ve/veya plidimetil siloksan oligomerlerini (PDMS) bisfenol-S modifiye epoksi reçine (EBS) ile polikondenzasyonundan siloksan modifiye sülfon içeren epoksi reçine (ESBS) sentezlemiştir. Bileşiğin yapısı IR, H-NMR ve C-NMR ile analiz edilmiştir. Kopolimerlerdeki siloksan içeriği ise H-NMR'da integrasyon tekniği ile belirlenmiştir. Sıcak-eriyik prosedürü ile yapılan epoksi eşdeğer ağırlığı tayini bisfenol-S modifiye epoksi reçinenin oksiran zincirlerinin bozulduğunu ortaya koymuştur. GPC analizleri polimetilfenil siloksan oligomeri ile modifiye edilmiş kopolimerlerin siloksan içeriğinin artmasıyla siloksan modifiye sülfon içeren epoksi reçinelerin molekül ağırlığının arttığını göstermiştir (Lin & Huang, 1996).

Zou ve diğ., silan modifiye epoksi kaplamalar hazırlayarak 300 µm film kalınlığındaki kaplamanın ısıtma sonrası çatlakların kendi kendini onardığını ve iyi mekaniksel özellikler gösterdiğini saptamışlardır. Furfurilamin ve furfuril glisid el eter DGEBA ile reaksiyona sokularak, bis(4-melamidofenil)metanın melamid grupları ile Diels-Alder reaksiyonu aracılığı ile bozulabilir çapraz bağ yapısı teşkil ederek, yan ve açık uçlu furan grupları ile oligomer hazırlamayı başarmışlardır. (3-aminopropil)trioksil silan (APTES) kaplamaların yüzey gerilimini düşürmek ve ısınma sırasında kaplamanın dayanımını sağlamlaştırmak için bozunamaz çapraz bağların oluşumu için sisteme dahil edilmiştir. Yapılan çalışmada, APTES ve furfurilaminin 1:9, 2:8, 3:7, ve 4:6 oranlarındaki bileşimlerinin kaplama malzemelerinin kimyasal yapılarına, yüzey yapılarına ve mekanik özellikleri ile oligomerlerin kimyasal yapıları, molekül ağırlıkları ve termal özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. APTES ve furfurilaminin oranının artmasıyla 3:7 kritik karışım oranına kadar kaplamaların yüzey geriliminin kademeli olarak düştüğü gözlemlenmiştir. Kendi kendini onarma davranışlarının biçim-bellek etkisi arasındaki çekişme ile baskınlaştığı görülmüş, kaplama ağ yapısı ile ilişkili olarak viskozite ve yüzey gerilimi düşmektedir. Silan ile modifiye edilmemiş kaplamalar ile karşılaştırıldığında kendi kendini onarma davranışları iyileşmiş, mekanik özellikler düzelmiş ve anti-korozyon özellikleri kötüleşmiştir (Zou, et al., 2019).

Alagar ve diğ., GY 250 ve LY 556 ticari epoksi reçinelerini kullanarak geçişimli bir teknik ile c-aminopropiltrioksil silan çapraz bağlayıcı, DBTDL katalizör ve alifatik amin, alifatik amin ve poliamidoamin kürlenme ajanları ile hidroksil uçlu polimetilsiloksani kullanarak iki farklı silikonlanmış epoksi matris sistemi geliştirmişlerdir. Elektrik dirençli cam ve kevlar ile güçlendirilmiş kompozitler silikonlanmış epoksi matris sistemleri kullanılarak özel bir teknik ile üretilmiştir. Silikonlanmış epoksi reçinenin termal ve yapısal özellikleri içeriğine katılan silikon oranına ve iyileştirme etkisi bağlı olarak incelenmiştir. Siloksan varlığında erime davranışlarına bağlı olarak siloksanın termal kararlılığı geliştirdiği saptanmıştır. Elektrik dirençli cam ile zenginleştirilmiş fiber malzeme kevlar ile güçlendirilmiş olana göre epoksi reçineye daha iyi moleküler yapışma sergilemiştir. Siloksanın epoksi yapısına katılması matris sistemlerinin servis sıcaklığını arttırmıştır (Alagar, et al., 2000).

Bhuniya ve diğ., epoksi reçine türevlerinin sertlik özelliklerini çekme özelliklerini zayıflatmadan arttırmaya yönelik yaptıkları çalışmada epoksi sistemler için toklaştırıcı ajan olarak kullanılmak üzere yeni bir hidroksil uçlu silikon modifiye poliüretan oligomer (SiMPU)

sentezlemişlerdir. SiMPU dimetil diklorosilan, poli(etilen glikol) (ortalama molekül ağırlığı 200), ve toluen 2,4-diizosiyanattan elde edilmiş ve karakterizasyonu IR, ¹H-NMR ve C-NMR ile ve GPC ile yapılmıştır. Sentezlenen SiMPU oligomeleri farklı konsantrasyonlarda epoksi reçinenin içerisine geçişen polimer ağ yapılı şekilde dâhil edilmiştir. Elde edilen bu ürünler diaminodifenil sülfon, diaminodifenil eter ve ticari birkaç farklı kürlleme ajanı ile kürlendirilmiştir. Ayrılma mukavemeti, soyulma ve darbe direnci değerlendirilirken, sonuçlar SiMPU'nun 15 phr'de (parts per hundred rubber) diğerlerine göre epoksi reçinelerin çekme dayanımının diğer gerilme özelliklerini zayıflatmadan iyileştirdiğini göstermektedir. Darbe dayanımı sürekli olarak artarak, sıradan bir reçinenin darbe dayanımı değerinin 5 katına ulaşmıştır (Bhuniya & Adhikari, 2003).

Ahmad ve diğ., zincir açma katılım polimerizasyon reaksiyonu üzerinden DGEBA epoksi reçinesini hidroksil uçlu polidimetil siloksan ile modifiye etmişlerdir. Silikon modifiye epoksi reçinenin yapı analizi FT-IR, H-NMR ve C-NMR spektroskopi yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. DGEBA ve silikon modifiye epoksi reçine TiO₂, Fe₂O₃ ve limon krom pigmentler ile boya formuna sokularak, poliamid kürlleme ajanı ile oda sıcaklığında kürlenmiştir. Daha sonra da yumuşak çelik saca uygulanmıştır. Kaplamaların fiziko-mekaniksel ve anti korozyon özellikleri standart yöntemlerle test edilmiş, termal analizler ise TGA ile yapılmıştır. Bu boya sistemlerinde siloksanın varlığı ve poliamidin kürlleme ajanı olarak rolü araştırılmıştır. Sonuç olarak silikon modifiye epoksi reçine ile poliamid kürlleme ajanından oluşan sistemin termal özelliklerinin ve korozyon direnci performansının arttığı saptanmıştır (Ahmad, et al., 2005).

Sharmin ve diğ., akrilik asit modifiye melamin reçine sentezleyerek, DGEBA epoksi reçineler için bir kürlleme ajanı olarak ağırlıkça %10-40 arasında değişen çeşitli bileşimlerde kullanmışlardır. Sentezlenen bu reçine kaplama özelliklerinin çalışılması amacıyla yumuşak çelik numunelere uygulanmıştır. Akrilik asit modifiye melamin reçine ve DGEBA epoksi reçinenin kimyasal yapısı IR ve H-NMR spektroskopileri ile belirlenmiştir. Bu kaplamaların fiziko-mekaniksel ve antikorozyon davranışları standart test metotları ile değerlendirilmiştir. Akrilik asit modifiye melamin reçinenin çözünürlüğü oda sıcaklığında çeşitli organik çözücüler ile test edilmiştir. Reçinenin termal özellikler ile kürlenme davranışı TGA ve DSC teknikleri kullanılarak analiz edilmiştir. %30 oranında DGEBA içeren akrilik asit modifiye melamin reçine, çeşitli korozyon şartlarında daha iyi fiziko-mekaniksel ve korozyon direnci performansı

ortaya koymuştur. Aynı zamanda DGEBA-poliamid sistemlerle mukayese edilmiş ve %30 oranında DGEBA içeren akrilik asit modifiye melamin reçinenin poliamid içeren sisteme göre daha iyi antikorozyon özellikler gösterdiği tespit edilmiştir (Sharmin, et al., 2004).

Kumar ve diğ., yapmış oldukları çalışmada epoksi reçineyi baz alarak hidroksil uçlu polidimetilsiloksanı modifiye edici, aminopropiltrietoksisilani çapraz bağlayıcı ajan ve DBTDL'yi katalizör olarak kullanarak özgün bir silikonlanmış epoksi sistemini kaplamalarda kullanmışlardır. Poliamidoamin ve aromatik poliamin katkıları kürlenme ajanı olarak kullanılmıştır. Modifiye edilmemiş epoksi reçinenin termal davranışları, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve yapısal özellikleri ile poliamidoamine ve aromatik poliamin ile kürlenendirilen silikonlanmış epoksi sistemlerinin termogravimetrik analizleri DSC ve SEM ile incelenmiştir. Çalışma sonunda epoksi sistemlerine siloksanın dâhil edilmesiyle termal kararlılığının arttığı tespit edilmiştir. Silikon modifiye epoksi reçinenin camsı geçiş sıcaklığında hafif bir yükselme gözlenmiş ve SEM analiz sonuçları ise silikonlanmış epoksi kaplama sistemlerinin morfolojisinin heterojen olduğunu göstermiştir (Kumar & Narayanan, 2002).

Wu ve diğ., bisfenol-A tipi epoksi reçine ve o-kresol-formaldehit tip reçineyi difenilsilandiol ve trifenilsilanol ile reaksiyona sokarak yeni bir silikon içeren epoksi bileşik sentezlemişlerdir. Bu reaksiyonlar kalay(II)klorür katalizörlüğünde 140-170°C'de gerçekleştirilmiştir. Çeşitli oranlarda reaktan beslemeleri ve farklı silikon bileşimlerindeki epoksi reçineleri denenmiştir. Silikon varlığında kürlenmiş olan epoksi sisteminin termal kararlılığının ve alev geciktirici özelliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Silikon içeren epoksi bileşiklerinin fosfor ve melamin içeren ajanlarla kürlenmesi sonucunda, benzer şekilde fosfor/silikon ve azot/silikon oranının artması nedeniyle limit oksijen indeksi değerinin yükseldiği tespit edilmiştir (Wu, et al., 2002).

Vurur, modifiye epoksi akrilat reçinelerinin sentezi isimli çalışmasında diglisidileter bisfenol A epoksi reçinesini tereftalik asit ve akrilik asidin değişen oranlarıyla reaksiyona sokmuştur. Elde edilen reçineyi üç farklı formülasyon şeklinde hazırlayıp, kaplayarak UV ışığıyla kürlenmesini sağlamıştır. Kaplamanın özellikleri spektroskopik aletlerle ölçülmüş ve formülasyonların ısıl ve mekaniksel özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre düşük modifikasyon oranlarında boya filminin daha iyi esneklik gösterdiği tespit edilmiştir. Düşük tereftalik asit oranında ise çekme direncinin ve esneklik modülünün hafif bir şekilde düştüğü saptanmıştır. Üretan akrilat ile yapılan modifikasyon sonuçlarına göre düz ve esnek bir yapı

elde edildiğini göstermektedir. Tüm denemelerdeki epoksi akrilat filmlerinin termal kararlılığının yüksek ve makul bir değerde olduğu görülmüştür (Vurur, 2011). |



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MALZEMELER

Yapılan tez çalışmasında ana bağlayıcı olarak The Dow Chemical Company'nin ürettiği D.E.R. 671-X75 ticari isme sahip %75'lik epoksi reçine solüsyonu kullanılmıştır. Reçine, epiklorhidrin ve ksilen içerisinde çözülmüş bisfenol-A'nın reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Düşük molekül ağırlığına sahip olmakla birlikte, poliamin veya poliamid sertleştiriciler ile formüle edildiğinde birçok yüksek kaliteli kaplamalar için mükemmel bir bazdır. Bu iki bileşenli sistemler oda sıcaklığında kürlenebilmekte ve reaktif kimyasallar, çözücüler ve tuzlu su gibi korozif şartlarda dayanım için kullanıma uygundur. Dayanım özellikleri, sertlik, çoğu yüzeye iyi yapışabilme ve esneklik gibi olağanüstü özellikleri sayesinde deniz ve endüstri kaplamaları da içeren birçok alanda kullanılmaktadır. Aynı zamanda epoksi içermeyen kaplama sistemlerinde korozyon direncini artırmak için de kullanılabilir. Bu çalışmada kullanılan D.E.R. 671-X75 epoksi reçinesine ait fiziksel özellikler Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Epoksi reçinenin fiziksel özellikleri.

	Değer	Metot
Epoksi Eşdeğer Ağırlığı (g/eq)	430-480	ASTM D-1652
Epoksi Yüzdesi (%)	9.0-10.0	ASTM D-1652
Epoksi Grup İçeriği (mmol/kg)	2080-2330	ASTM D-1652
Renk	Şeffaf	-
Viskozite (mPa.s) 25°C'de	7500-11500	ASTM D-445
Yoğunluk (g/ml) 25°C'de	1,09	ASTM D-4052
Uçucu Olmayan Madde İçeriği (%wt)	74-76	DowM 101188-TE
Çözücü	Ksilen	-

Elde edilen epoksi reçinenin modifikasyonu için The Dow Chemical Company'nin ürettiği Dow Corning RSN-0217 Flake Resin ticari ismine sahip silanol foksiyonlu %100'lük fenil silikon kullanılmıştır. Bu ürün termal ve hava koşullarına dayanım gerektiren toz ve sıvı kaplamalarda bağlayıcı olarak fiziksel özelliklerin performansın artırılması amacıyla organik reçineli kaplamalara harmanlanabilen reçine olarak kullanılabilir. (The Dow Chemical, 2019)

Epoksi reçinenin modifikasyonu için kullanılan diğer bir reçine Dow Corning RSN-0233 Flake Resin ticari ismine sahip, The Dow Chemical Company'nin ürettiği olan silanol foksiyonlu pul

yapısında, %100'lük silikon reçinedir. Bu reçine yüksek sıcaklıklarda kuruma gerektiren sistemlerde ana veya yan bağlayıcı olarak kullanılabilir. Bununla birlikte diğer silikon reçinelerin sertliğinin geliştirilmesinde ve solvent bazlı organik kaplama sistemlerinde film özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla harman olarak kullanılabilir. (The Dow Chemical, 2019)

Elde edilen modifiye reçineler ile kontrol amaçlı olarak kullanılan ticari %75'lik epoksi reçinenin kürlenmesi için yine bir ticari ürün olan Cognis firmasının %70 katı madde ihtiva eden VERSAMID 115x70 ürünü kullanılmıştır. Bu ürün yüksek viskoziteli, yağ asitleri ve poliaminler ile dimerize edilmiş reaktif poliamid reçine bazlı olup, oda sıcaklığındaki termoset kaplamalar için katı ve sıvı epoksi reçinelere esneklik ve dayanım vermek üzere tasarlanmıştır. Çok iyi dayanım özellikleri ve yapışma yeteneğinden dolayı bu kürlenme ajanı ile kullanılan epoksi sistemleri koruma amaçlı astarlar ve son kat kaplamalarda kullanılmaktadır. Kürlenme ajanı olarak kullanılan bu maddenin fiziksel özellikleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2: Versamid 115x70'in fiziksel özellikleri.

Özellik	Değer
Amin Değeri (mg KOH/g reçine)	230-246
Viskozite (poise) 75°C'de	39
Viskozite (poise) 25°C'de	4000
Renk (Gardner)	8
Teorik Amin Hidrojen Eşdeğer Ağ.	198
Karışım Oranı (EEW olan 190 katı epoksi ile)	104 phr
Yoğunluk (lb/gal)	1,09
Çözücü	Ksilen

3.2.DENEYSEL YÖNTEMLER

3.2.1. Epoksi Reçinenin Modifikasyonu

İlk önce 100 g %75'lik D.E.R. 671-X75 epoksi reçinenin etüvde 120°C'de 30 dakika bekletilerek ön aktivasyonu sağlanmıştır. Daha sonra 20 g RSN-0217 fenil silikon reçine 250 ml hacme sahip iki boyunlu cam reaktöre yüklenmiştir. Reaktöre 20 ml tetrahidrofuran eklenerek, reçinenin içerisinde çözülmesi sağlanmıştır. Reaktöre sırasıyla 5 damla H₃PO₄ ve daha önce ön aktivasyonu gerçekleştirilen epoksi reçine eklenerek, 30°C'de, inert ortamda ve sürekli karıştırma altında 30 dakika reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu silikon modifiye epoksi reçine 5E-1D217 olarak adlandırılmıştır.

Aynı reaksiyon şartlarında 75 g %75'lik D.E.R. 671-X75 epoksi reçine ve 25 g RSN-0217 fenil silikon reçine olacak şekilde reaksiyona sokularak epoksi reçinenin modifikasyonu gerçekleştirilmiş ve bu modifikasyon ürününe 3E-1D217 adı verilmiştir.

50 g %75'lik D.E.R. 671-X75 epoksi reçine ve 50 g RSN-0217 fenil silikon reçine olacak şekilde reaksiyonun tekrarlanmasıyla da 1E-1D217 isimli modifiye epoksi reçine elde edilmiştir.

Benzer şekilde 100 g %75'lik D.E.R. 671-X75 epoksi reçinenin etüvde 120°C'de 30 dakika ön aktivasyonu sağlanmıştır. Daha sonra 20 g RSN-033 silikon reçine 250 ml hacme sahip iki boyunlu cam reaktöre yüklenmiştir. Reaktöre 20 ml tetrahidrofuran eklenerek, reçinenin içerisinde çözülmesi sağlanmıştır. Reaktöre sırasıyla 5 damla H₃PO₄ ve daha önce ön aktivasyonu gerçekleştirilen epoksi reçine eklenerek, 30°C'de, inert ortamda ve sürekli karıştırma altında 30 dakika reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu silikon modifiye epoksi reçine 5E-1D233 olarak adlandırılmıştır.

Aynı reaksiyon şartlarında 75 g %75'lik D.E.R. 671-X75 epoksi reçine ve 25 g RSN-0233 silikon reçine olacak şekilde reaksiyona sokularak epoksi reçinenin modifikasyonu gerçekleştirilmiş ve bu modifikasyon ürününe 3E-1D233 adı verilmiştir.

50 g %75'lik D.E.R. 671-X75 epoksi reçine ve 50 g RSN-0217 silikon reçine olacak şekilde reaksiyonun tekrarlanmasıyla da 1E-1D233 isimli modifiye epoksi reçine elde edilmiştir.

3.3.ANALİZLERDE KULLANILAN YÖNTEMLER VE CİHAZLAR

3.3.1. Yöntemler

3.3.1.1.Epoksi Eşdeğer Ağırlığı Tayini

%75'lik epoksi reçinesinden (D.E.R. 671-X75) yaklaşık 0,2-0,3 gram örnek tartılarak, 20 mL dioksanda çözülmüştür. Takiben bu karışıma 0,2 N HCl/Dioksan çözeltisi (10 ml metanol/3,2 ml %35'lik HCl/200 ml 1,4 dioksan karışımı) ilave edilerek karıştırılmıştır. Karışım 40°C'de 2 saat etüvde bekletilmesi sonrasında karışımın oda sıcaklığına soğuması sağlanmıştır. Karışım 0,1N NaOH çözeltisi (2 g NaOH/50 ml destile su/150 ml etilenglikol monoeter/350 ml metanol karışımı) ile kresol red indikatörlüğünde titre edilmiştir. Aynı işlemler RSN-0217 fenil

silikon modifiye epoksi reçine ve RSN-033 silikon modifiye epoksi reçine için de tekrarlanmıştır.

Mg KOH cinsinden epoksi eşdeğer ağırlığı Şekil 3.1’de gösterilen formülden yararlanarak hesaplanmıştır;

$$EEW = \frac{W \times 1000}{(B-A) \times N \times F}$$

B = Şahit için çözelti sarfiyatı (ml)
A = Örnek için çözelti, sarfiyatı (ml)
N = Çözelti normalitesi |
F = Çözelti faktörü
T = Örnek miktarı (g)

Şekil 3.1: Epoksi eşdeğer ağırlığını hesaplamak için kullanılan formül.

3.3.2. Kullanılan Cihazlar

3.3.2.1. Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyal Termal Analiz (DTA)

Linseis marka PT1600 model TGA/DTA cihazı kullanılarak ölçümler alınmıştır. Örneklerin ısı ve oksidatif bozunma davranışları 10°C/dak. ısıtma hızında, hava akımı altında incelenmiştir. Analizlerde kullanılan TGA/DTA cihazı aşağıdaki Şekil 3.2’de görülmektedir.



Şekil 3.2: Linseis marka PT1600 model TGA/DTA cihazı.

3.3.2.2. Fourier Transform Spektrofotometrisi (FTIR)

Bu analiz için Digilab marka Excalibur-FTS 3000 MX model ATR üniteli FTIR cihaz kullanılmıştır. Örnekler ölçüm için 1/200 oranında KBr ile seyreltilerek tablet haline getirilmiştir. Çalışmada kullanılan FTIR cihazı aşağıdaki Şekil 3.3'te görülmektedir.



Şekil 3.3: Digilab marka Excalibur-FTS 3000 MX model FTIR cihazı.

3.3.2.3. Etüv

Cam ve sac plakalara uygulanan reçine filmlerinin kurutulması için Şekil 3.4'te gösterilen Elektro-mag marka M 5040 P model etüv kullanılmıştır.



Şekil 3.4: Elektro-mag marka etüv.

3.3.3. Reçinelere Uygulanan Yüzey Örtü Testleri

Yukarıda detaylı bir şekilde bahsedilen epoksi eşdeğer ağırlığı tayininden elde edilen EEW değerleri kullanılarak %75'lik epoksi reçine (D.E.R. 671-X75) ve modifiye edilen diğer reçineler için kullanılacak olan kürlenme ajanlarının miktarları tespit edilmiştir. Söz konusu reçineler ile kürlenme ajanı uygun oranda karıştırılarak 120 µm kalınlığında yağ film olacak şekilde aplikatör kullanılarak düz çelik sac ve cam plakalara çekilmiştir. Daha sonra 24 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra Tablo 3.3'te adımları belirtilen bir kuruma prosedürüne tabi tutulmuşlardır. Cam plakaya uygulanan kaplamalardan birer tanesi sertlik tayini için oda sıcaklığında kurutulmuştur.

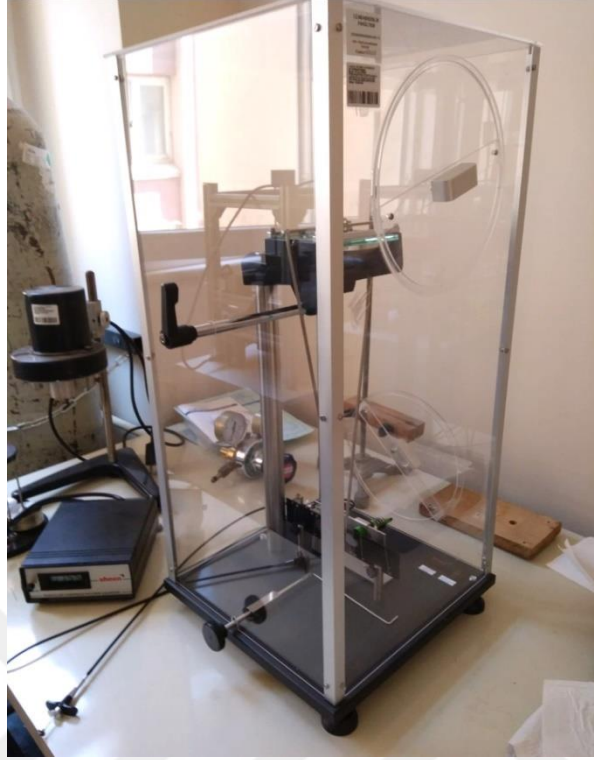
Tablo 3.3: Reçinenin kuruma prosedürü.

Etüv Sıcaklığı	Kürlenme Süresi
120°C	2 saat
150°C	1 saat
170°C	1 saat

Uygulanan kuruma prosedürü sonunda elde edilen kaplama filmlerinin fiziksel özelliklerini belirlemek için uygulanan testler; termal bozunma, sertlik, adhezyon ve darbe dayanımı testleridir. Kimyasal dayanımlarını belirlemek için ise asit dayanımı, alkali dayanımı ve çözücü dayanımı testleri uygulanmıştır. Tez kapsamındaki tüm reçine filmlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek için uygulanan test yöntemleri aşağıda detaylandırılmış olup, elde edilen sonuçlar 4.BULGULAR bölümünde verilmiş, 5.TARTIŞMA VE SONUÇ bölümünde yorumlanmıştır.

3.3.3.1.Kaplama Filmlerinin Fiziksel Özelliklerinin Tayini İçin Uygulanan Testler

- Sertlik: Sertlik tayini testinde DIN 53157 standardına göre uygun sonuçlar veren, Şekil 3.5’da görülen Sheen marka König sarkacı kullanılmıştır. Cihaz iki adet parlatılmış tungsten karbür bilyesi olan bir sarkaç ve film çekilmiş cam plakanın yerleştirildiği tabla içeren bir destekten ibarettir. Ölçüm almadan önce sarkacın kalibrasyonu için, standart cam plaka König sarkacının tablasına yerleştirilmiş ve cihazın kalibrasyonu yapılmıştır. Bundan sonra ise her bir cam plaka için test uygulanmış, 6°’lik açı ile bırakıldığı andan 3°’lik açıyı aşamayacağı ana kadar geçen süre “König Saniyesi” cinsinden ölçülmüştür. Tüm sertlik ölçümleri, her bir örnek için testin tekrarlanabilirliğinin belirlenebilmesi amacıyla 3 kez uygulanmış ve ölçümlerin ortalaması sonuç tablolarına aktarılmıştır.



Şekil 3.5: Sheen marka König sarkacı.

- Adhezyon: Çelik sac plaka üzerine 120 µm'lik aplikatör ile uygulanan ve sonrasında fırında kurutulan filmlere, ASTM D3359-76'ya uygun olarak test prosedürleri uygulanmıştır. Bu test için Şekil 3.6'da görülen çapraz kesme aleti kullanılmıştır. Düzgün bir yüzeye sabitlenen test plakalarının yüzeyine çapraz kesme aletinin bıçakları 90° olacak şekilde bastırılıp, film üzerinde enine ve boyuna kareler oluşturulmuştur. Daha sonra bu kareler üzerine yapışkan bant yapıştırılmıştır. Yüzeye yapıştırılan bantı tek bir seferde yüzeyden çekerek, film yüzeyindeki bozulmadan kalan kareler sayılarak elde edilen sonuçlar % adhezyon olarak tanımlanmıştır.



Şekil 3.6: Çapraz kesme cihazı.

- Darbe dayanımı: Çelik sac plaka üzerine 120 µm'lik aplikatör ile uygulanmış ve sonrasında fırında kurutulan filmlerin darbe dayanımı testi ASTM D2794-69 standardına uygun olarak Şekil 3.7'de görülen BYK Gardner Heavy Duty Impact Tester cihazı kullanılarak uygulanmıştır. Çelik sac cihazın tabanına aplikatörle uygulanmış olan film yüzeyi aşağıya bakacak şekilde yerleştirilmiştir. Test için öncelikle 1 kg'lık ağırlık cihazın tüpü içerisinde farklı yüksekliklerden serbest düşmeye bırakılmıştır. Standart çelik ağırlık film yüzeyine gittikçe artan yüksekliklere çıkarılarak sırayla düşürülmüştür. Deformasyonun gözlemlenmediği plakalar için 2 kg'lık ağırlık gittikçe artan yüksekliklerden film yüzeyine sırayla düşürülmüştür. Bu deneme her bir test plakası için tekrarlanmıştır. Denemeler sonrasında sac plakalardaki film yüzeylerinde herhangi bir deformasyon olup olmadığı incelenmiştir. Ortaya çıkan sonuçlar kullanılan standart ağırlığın değeri ve düşürülme yüksekliğine göre cihazın ölçüm skalasından bu değerlere karşılık gelen darbe dayanımı "kg.cm" olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.7: Darbe dayanımı test cihazı.

3.3.3.2. Kaplama Filmlerinin Kimyasal Özelliklerinin Tayini İçin Uygulanan Testler

- Asit dayanımı: Cam plakalara aplikatör ile uygulanan numuneler ASTM D1308-02 standardına uygun şekilde asit dayanımı testine tabi tutulmuştur. Söz konusu testte, hazırlanan %3'lük HCl çözeltisinin içerisine cam plakalar yarısına gelecek şekilde daldırılmıştır. 1 saat, 6 saat, 24 saat ve 72 saat sonunda plakalar çözeltinin içerisinde çıkartılarak, destile su ile yıkanmıştır. Yüzey incelenerek ilgili standarda göre asit dayanımı yorumlanmıştır.
- Alkali dayanımı: Cam plakalara aplikatör ile uygulanan numuneler ASTM D1308-02 standardına uygun şekilde alkali dayanımı testine tabi tutulmuştur. Söz konusu testte, hazırlanan %3'lük NaOH çözeltisinin içerisine cam plakalar yarısına gelecek şekilde daldırılmıştır. 1 saat, 6 saat, 24 saat ve 72 saat sonunda plakalar çözeltinin içerisinde

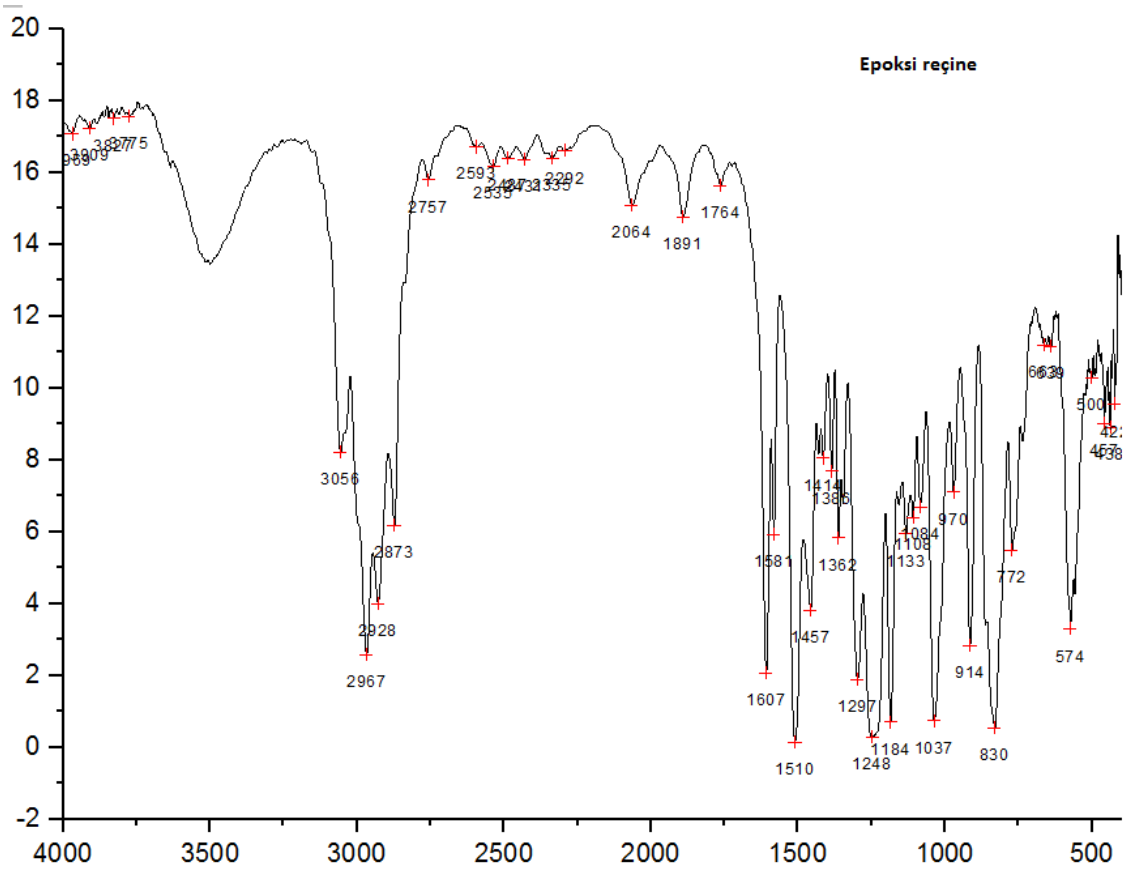
çıkartılarak, destile su ile yıkanmıştır. Yüzey incelenerek ilgili standarda göre alkali dayanımı yorumlanmıştır.

- Çözücü dayanımı: Çelik sac plaka üzerine 120 µm'lik aplikatör ile uygulanmış ve sonrasında fırında kurutulan filmlerin çözücülere dayanımı testi ASTM D5402-12'ye göre yapılmıştır. Söz konusu test ile, elde edilen kuru filmlerin Ksilen ve Metil Etil Keton çözücülerine dayanımı incelenmiştir. Sağ elin işaret parmağına sarılan pamuklu bir bez, dayanımının test edilmesi istenen çözücüye iyice nüfuz edecek şekilde batırılmıştır. Daha sonra film yüzeyine 1000 g ile 2000 g arasındaki bir kuvvet ile güç uygulanarak, bir sürtme hareketi yüzeyde bir ileri hareket ve bir geri hareket olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Bir sürtme hareketi yaklaşık 1 saniye olacak şekilde uygulanmıştır. Uygulama yapılırken pamuklu bezin kalan işaret parmağına geçirilen kısmının dışındaki kısımlarının yüzeye değmesinin engellemek için aynı elin baş ve diğer parmakları ile bez sıkıca tutulmuştur. Her bir plaka için yüzeyde 25 adet sürtme hareketi icra edilmiştir. Bu süre sonunda yüzeyde gerçekleşen aşınma göz ile kontrol edilmiştir. |

4. BULGULAR

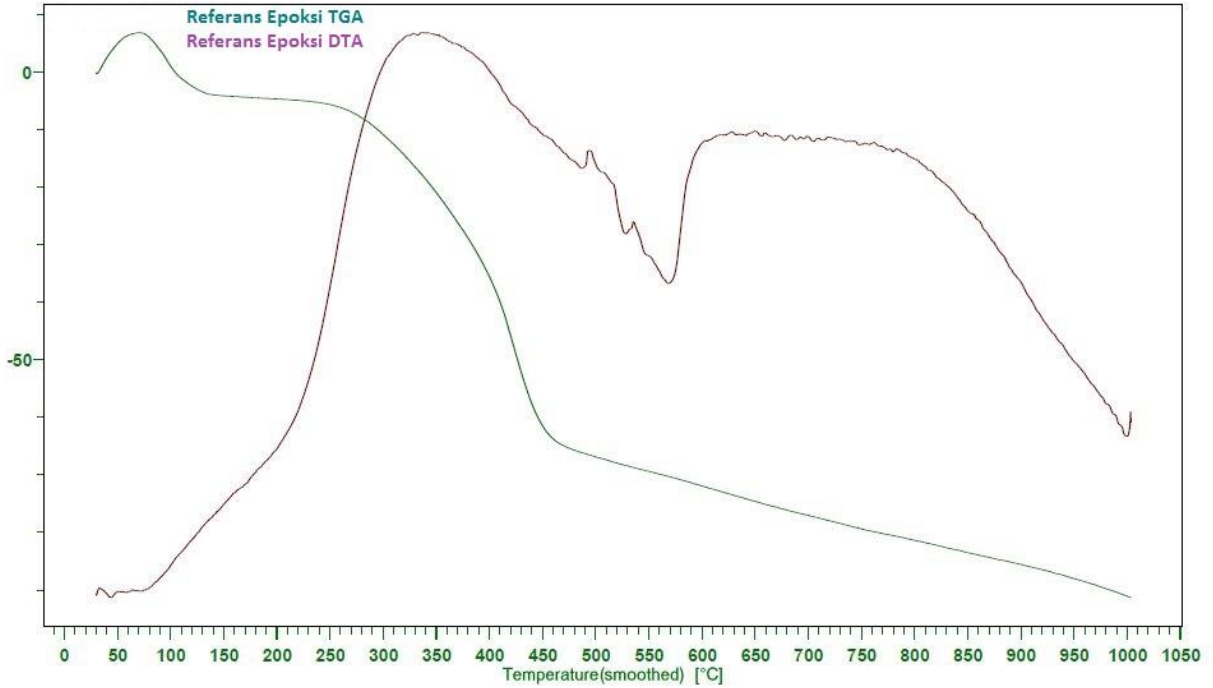
4.1. EPOKSİ REÇİNEYE UYGULANAN ANALİZ VE TESTLER

D.E.R. 671-X75 ticari isimli %75'lik epoksi reçineye ait FTIR, TGA ve DTA analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerin yanı sıra sertlik, adhezyon ve darbe dayanımı gibi fiziksel testler ile asit dayanımı, alkali dayanımı ve çözücü dayanımı gibi kimyasal testler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1: Epoksi reçineye ait FTIR spektrumu.

Epoksi reçineye ait FTIR spektrumu incelendiğinde bu tipteki reçinelere ait karakteristik oksiran grubuna ait titreşim 914 cm^{-1} 'de izlenmektedir. Modifikasyon reaksiyonları bu grup üzerinden yapılacağından bundan sonraki analizlerde de bu gruba ait titreşimlerdeki değişimler incelenmiştir. Saf epoksiye ait diğer karakteristik pikler ise sırasıyla, 1297-1184 (C-O-C, aril akril eter), 1084 (aril akril eter), 2967 (-CH₃), 1581, 772 (aromatik halka), 2928 (-CH₂) şeklinde izlenmiştir (Ahmad, et al., 2005).



Şekil 4.2: Epoksi reçineye ait TGA ve DTA eğrisi.

Modifikasyon sonucu elde edilen reçinelere referans oluşturması adına epoksi reçineye TGA analizi gerçekleştirilmiştir. Epoksi reçineye ait TGA eğrisi incelendiğinde; ağırlık kaybının 260°C civarında başladığı ve ağırlıklarının yaklaşık olarak %70'ini 450°C civarında kaybettiği görünmektedir. Analize ait DTA eğrisi de ana termal oksidatif bozulmanın 260-600°C arasındaki gerçekleştiğini işaret etmektedir.

Referans olarak kullanılacak epoksi reçineye ait yüzey örtü test sonuçları ise Tablo 4.1 ve 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Epoksi reçinesine uygulanan fiziksel yüzey örtü test sonuçları.

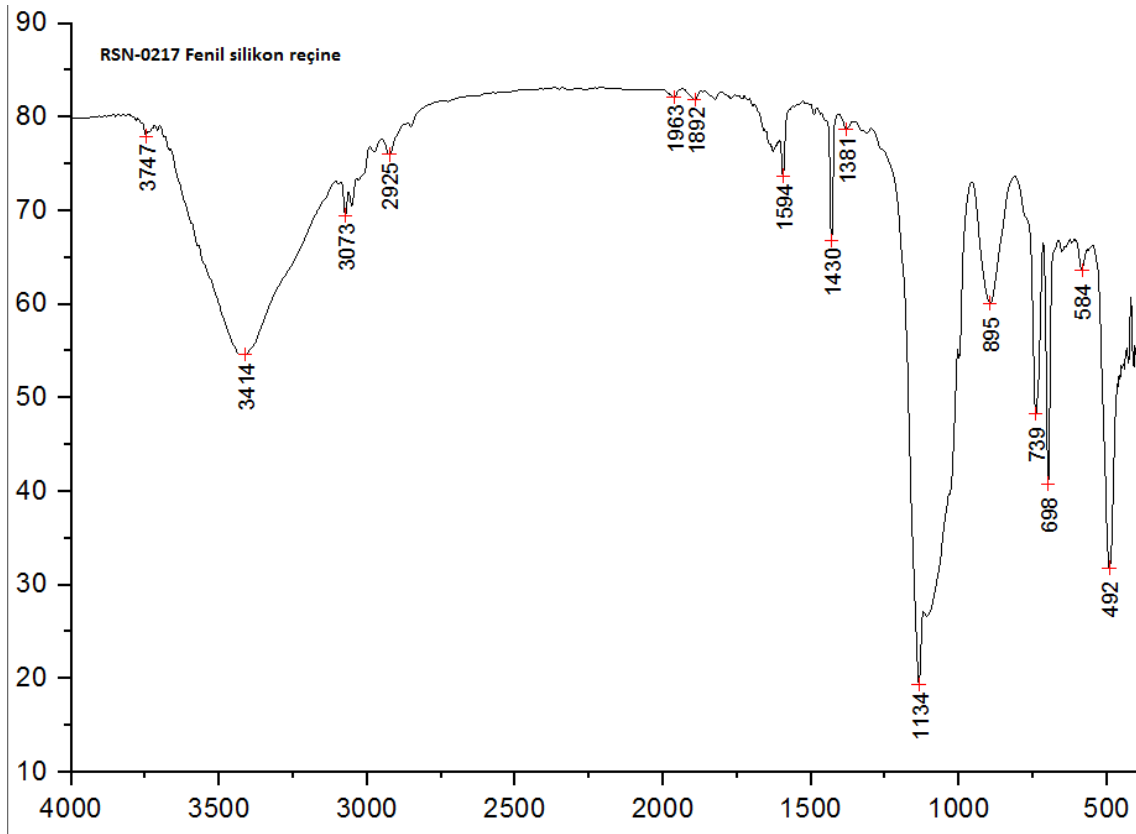
Fiziksel Özellikler		Sonuçlar
Sertlik (salınım sayısı)	Epoksi reçine	140
	Referans Cam	173
Adhezyon (%)		100
Darbe dayanımı (kg.cm)		200

Tablo 4.2: Epoksi reçinesine uygulanan kimyasal yüzey örtü test sonuçları.

Kimyasal Özellikler	Test Ortamı	Sonuçlar
Çözücü dayanımı	Ksilen	Çözünme yok
	Metil Etil Keton	Çözünme yok
Asit dayanımı	%3 HCl	Çözünme yok
Alkali dayanımı	%3 NaOH	Çözünme yok

4.2.RSN-0217 VE RSN-0233 ENİL SİLİKON REÇİNELERİNE AİT ANALİZLER

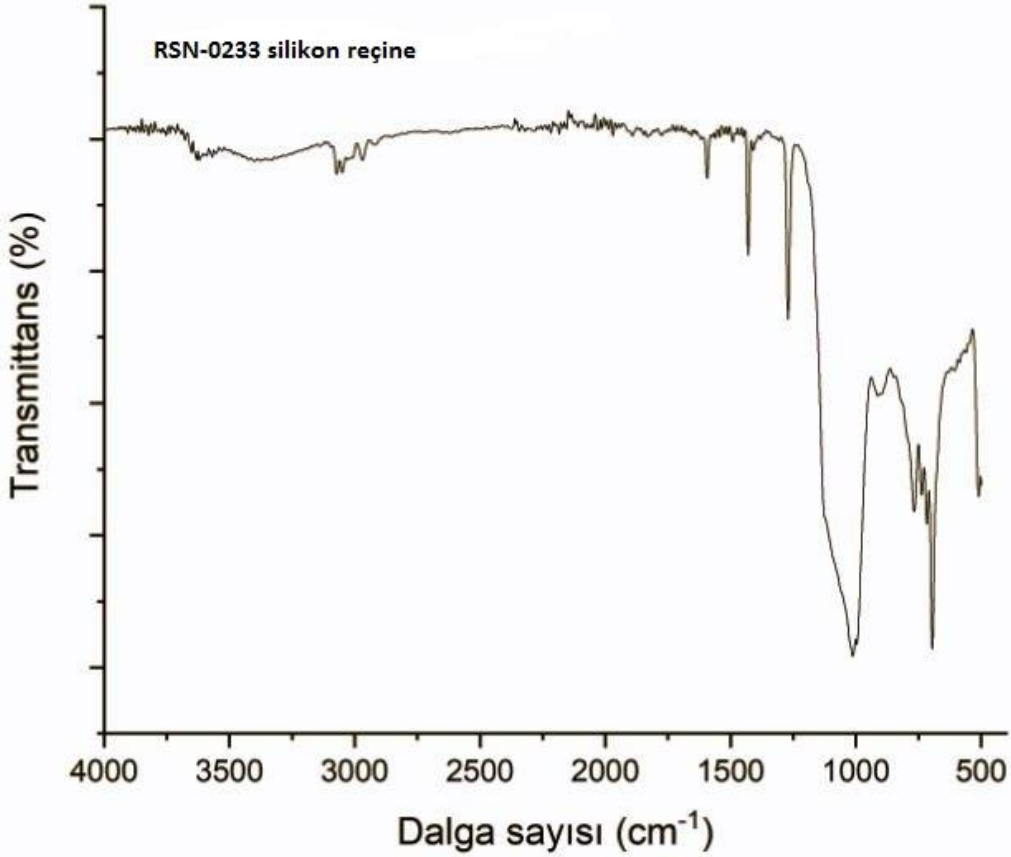
Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılan RSN-0217 ve RSN-0233 kodlu ticari silikon reçinelere ait teknik bilgiler Bölüm 3.1’de verilmiştir. Bu bilgilerden de görüleceği gibi RSN-0217 kodlu reçine %100 fenil silikon esaslı olup, reaktif grup olarak (ağ) %6 hidroksil grubu içermektedir. RSN-0233 kodlu reçine ise fenil/metil (1,3) silikon esaslıdır ve reaktif grup olarak (ağ) %6 hidroksil grubu içermektedir. Epoksi reçinenin kimyasal modifikasyonunda kullanılan bu reçinelere FTIR (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4) ve Si-NMR (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6) analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3: RSN-0217 fenil silikon reçineye ait FTIR spektrumu.

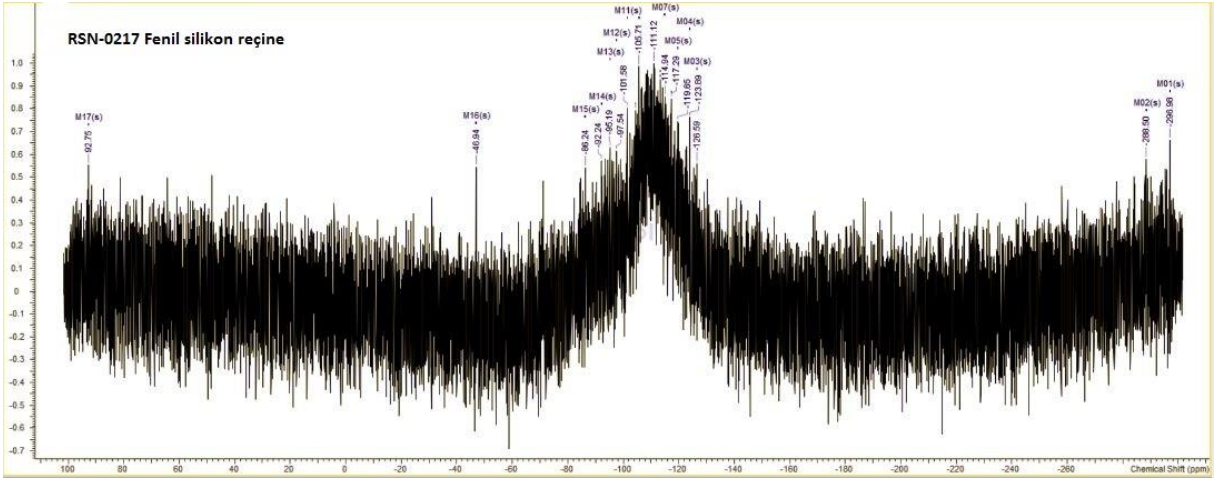
RSN-0217 reçineye ait karakteristik pikler incelendiğinde; 1134 cm^{-1} bölgesindeki belirgin pik Si-O-C gruplarına aittir. Aynı bölgede 1050 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise Si-O-Si gruplarına ait gerilme titreşimleridir. 492 cm^{-1} de gözlemlenen bir diğer pik asimetrik Si-C gerilmelere atfedilmiştir. Grafikte gözlenen 1594 cm^{-1} ve 1430 cm^{-1} 'de gözlenen keskin pikler fenil halkasına ait titreşimlerine aittir. 3073 cm^{-1} , 698 cm^{-1} ve 739 cm^{-1} 'de belirlenen pikler ise yapıdaki fenil gruplarına ait C-H gerilmelerine atfedilmiştir. 3414 cm^{-1} 'deki pik yapıdaki O-H

gerilmelerine, 1025 cm^{-1} 'deki pik Si-OH deformasyon titreşimlerine ve 895 cm^{-1} 'deki pik ise Si-OH deformasyon titreşimlerinden kaynaklanan Si-O gerilmelerine atfedilmiştir.

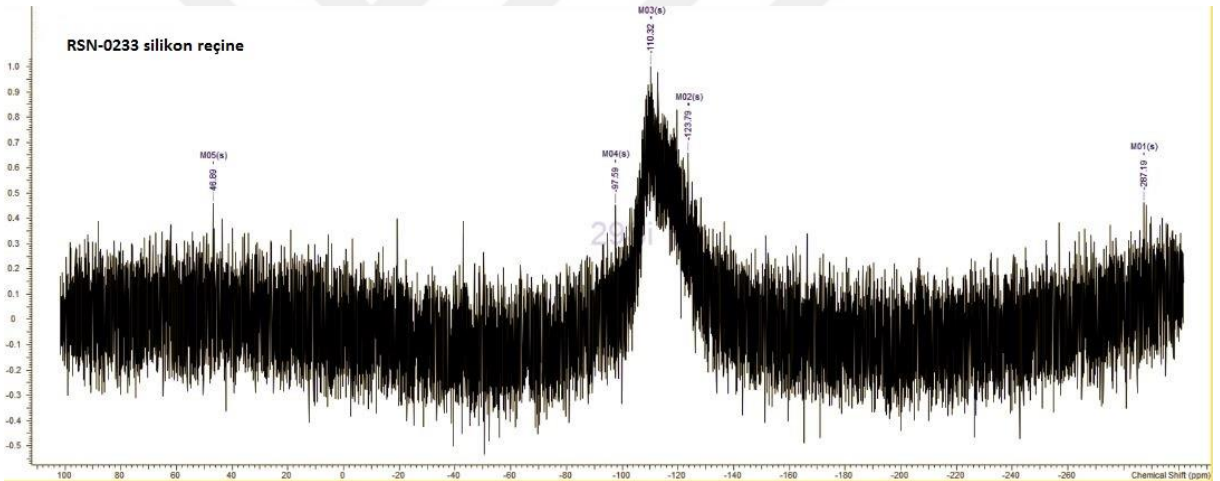


Şekil 4.4: RSN-0233 silikon reçine ait FTIR spektrumu.

RSN-0233 fenil silikon reçineye ait karakteristik pikler incelendiğinde; 1140 cm^{-1} bölgesindeki belirgin pik Si-O-Si gruplarına atfedilmiştir. Aynı bölgede 1050 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise Si-O-Si gruplarına ait gerilme titreşimleridir. 1260 cm^{-1} de gözlemlenen ve bir diğer pik ile girişim halinde omuz vermiş olan pik Si-CH₃ gruplarına ait simetrik deformasyon titreşimlerine aittir. Grafikte gözlenen 1594 cm^{-1} ve 1430 cm^{-1} 'de gözlenen keskin pikler fenil halkasına ait titreşimlerine aittir. 3070 cm^{-1} , 698 cm^{-1} ve 739 cm^{-1} 'de belirlenen pikler ise yapıdaki fenil gruplarına ait C-H gerilmelerine atfedilmiştir. 895 cm^{-1} 'deki pikler ise yapıda bulunan Si-O gerilmelerine atfedilmiştir.



Şekil 4.5: RSN-0217 fenil silikon reçineye ait Si-NMR spektrumu.

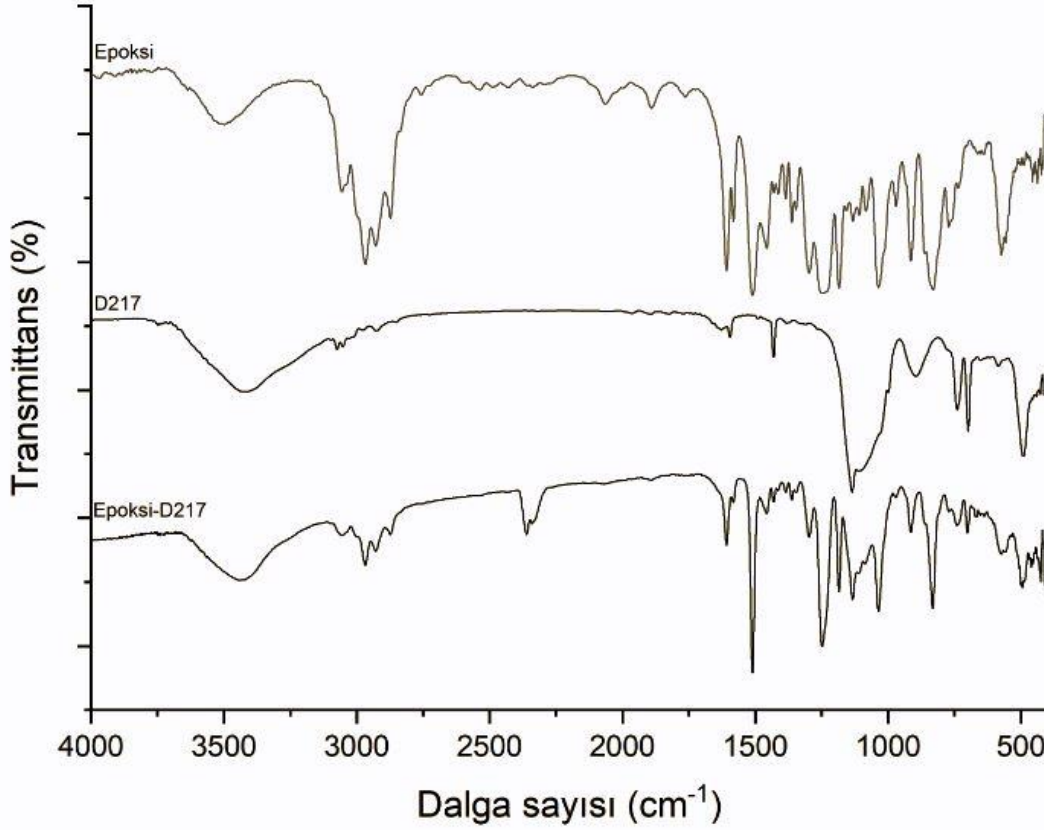


Şekil 4.6: RSN-0233 silikon reçineye ait Si-NMR spektrumu.

RSN-0217 ve RSN-0233 kodlu reçinelerin Si-NMR spektrumaları incelendiğinde her iki reçinede de -110 ppm'de bulunan piklerin baskın olmasından dolayı ana yapının bir Si atomuna 4-O atmonun bağlanmış olduğu Q4 yapılarının çoğunlukta olduğu, bunların yanın -85 ve -95 ppm bölgelerindeki pikler ise yapıda diğer Si türlerinin de bulunduğunu (Q2 ve Q3) göstermektedir. Sonraki bölümlerde de bahsedileceği gibi epoksi reçine ile silikon reçineler arasındaki reaksiyonlar Q2 ve Q3 türlerinin değişimi üzerinden incelenmiştir.

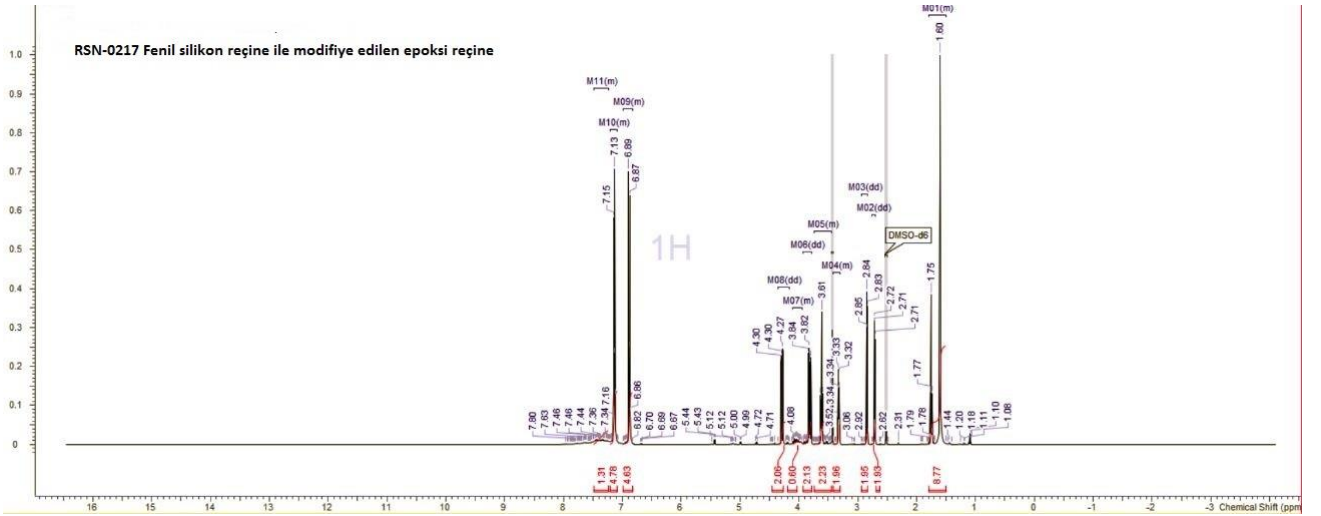
4.3. 5E-1D217 MODİFİYE EPOKSİ REÇİNEYE AİT ANALİZLER

Epoksi reçine ile RSN-0217 fenil silikon reçine modifikasyonu sonucu elde edilen 5E-1D217 numaralı örneğe ait FTIR, H-NMR, C-NMR ve Si-NMR analizlerine ait sonuçlar verilmiştir.



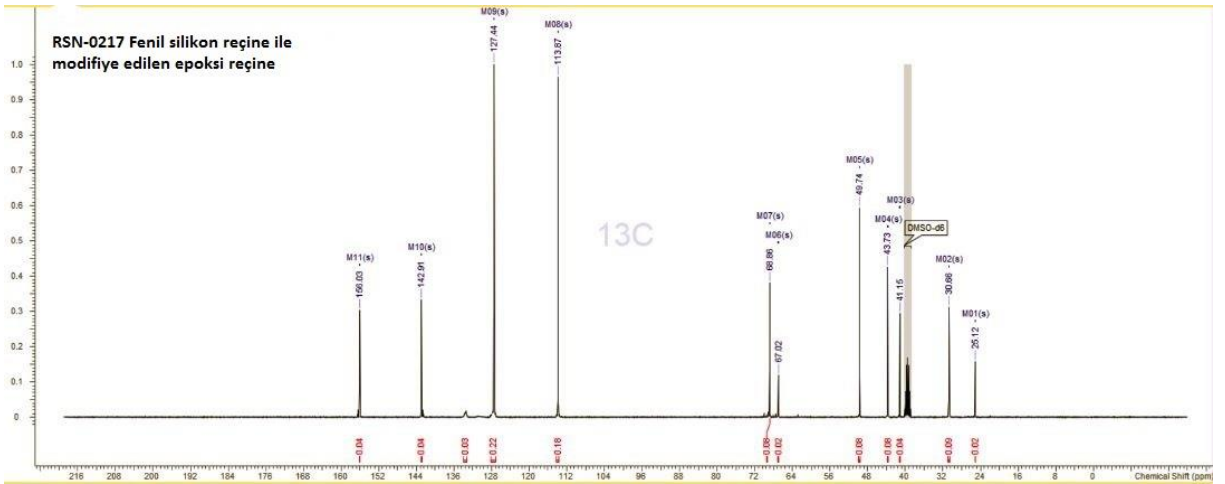
Şekil 4.7: Epoksi reçine, RSN-0217 fenil silikon reçine ve 5E-1D217 modifiye epoksi reçineye ait FTIR spektrumları.

Epoksi reçine, RSN-0217 fenil silikon reçine ve 5E-1D217 modifiye epoksi reçineye ait FTIR spektrumları Şekil 4.7’de verilmiştir. Buna göre FTIR spektrumları incelendiğinde; Epoksi reçinede bulunan 914 cm^{-1} ’deki oksiran grubuna ait karakteristik titreşimlerde beklenildiği gibi pik şiddetinde dikkate değer miktarda azalma meydana gelmiştir. Bu durumun nedeni yapıda bulunan oksiran halkasının açılarak fenil silikon reçinede bulunan -OH grupları ile reaksiyona girmesidir. Epoksi reçine grafiğinde belirlenen 2928 cm^{-1} -CH₂ grupları, 1581 cm^{-1} ve 772 cm^{-1} aromatik halkalara ait gruplar modifikasyon sonucu elde edilen ürüne aktarıldığı görülmektedir.



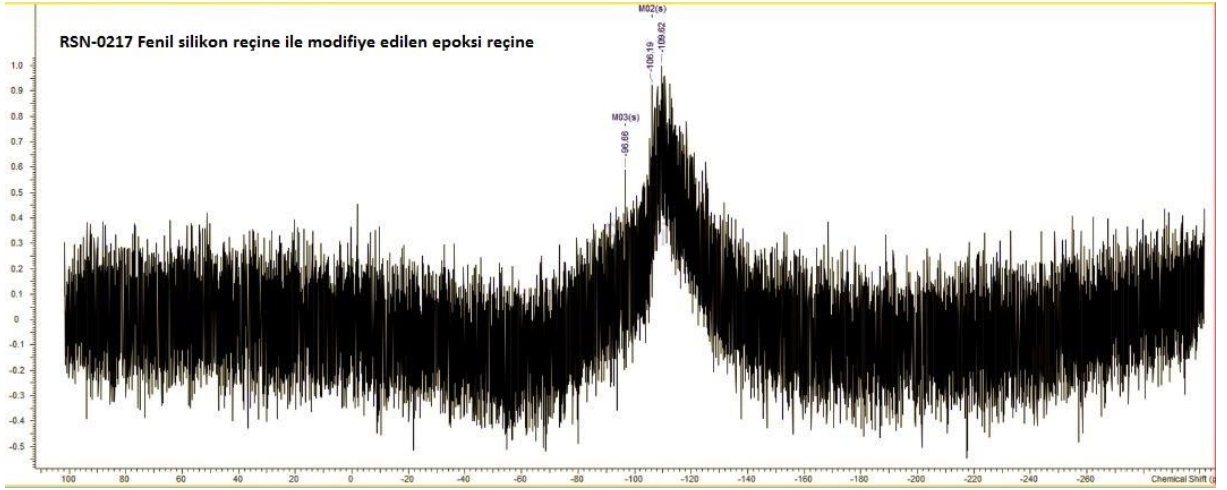
Şekil 4.8: 5E-1D217 modifiye epoksi reçineye ait H-NMR spektrumları.

5E-1D217 modifiye epoksi reçinenin karakteristik H-NMR pikleri δ (ppm); 6,89-7,13 bölgesinde çoklu pik (aromatik halka protonları), 4,27-4,30 (CH-OH), 3,69-3,71 pikleri -CH₂OH gruplarına, 3,32-3,33 (-CH oksiran), 2,83-2,85 (-CH₂ oksiran), 2,71-2,72 bölgesinde CH₂ (epoksi grubu), 1,60 (-CH₃) şeklinde izlenmektedir (Ahmad, et al., 2005).



Şekil 4.9: 5E-1D217 modifiye epoksi reçineye ait C-NMR spektrumları.

5E-1D217 modifiye epoksi reçinenin karakteristik C-NMR pikleri δ (ppm); 49,74 CH₂ oksiran, 43,73 CH oksiran, aromatik halka karbonları 156,03, 142,91, 127,44, 113,87 piklerine atfedilmiştir.

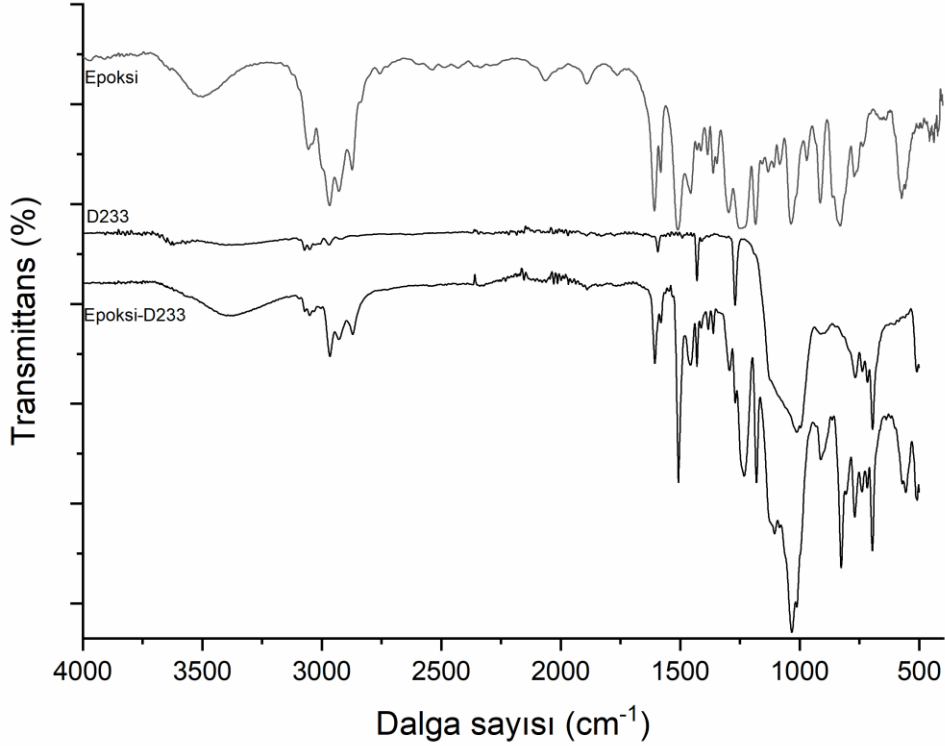


Şekil 4.10: 5E-1D217 modifiye epoksi reçineye ait Si-NMR spektrumu.

5E-1D217 modifiye epoksi reçinenin Si-NMR spektrumu incelendiğinde, modifikasyon reaksiyonlarına bağlı olarak Q4 yapılarının artışına bağlı olarak -110 ppm'deki pik yoğunluğunda artışa, -85 ve -95 ppm'deki piklerde ise azalmaya neden olmuştur.

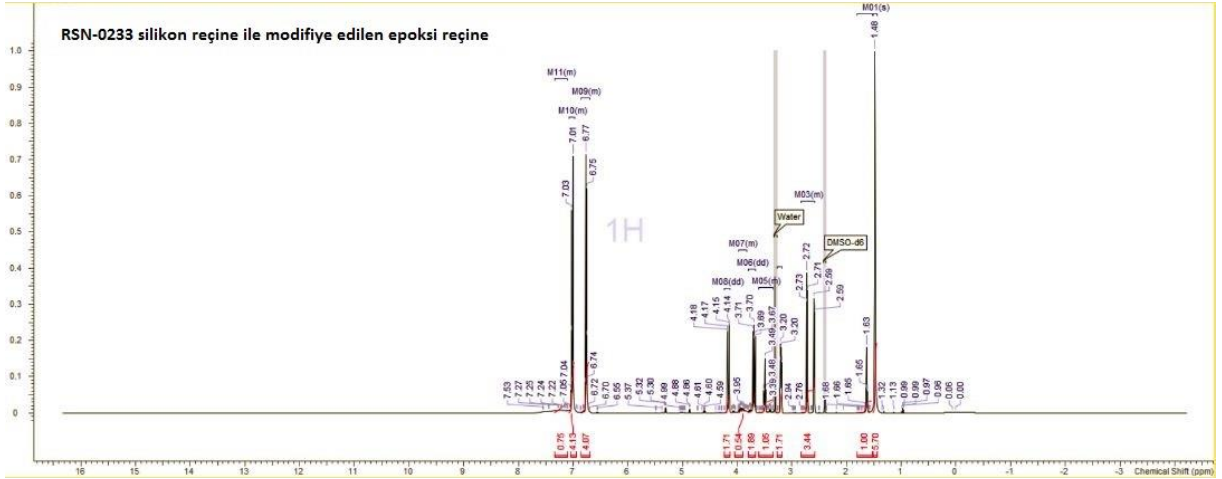
FTIR ve NMR sonuçları toplu değerlendirildiğinde modifikasyon reaksiyonun başarılı olduğu düşünülmüştür.

4.4. 5E-1D233 MODİFİYE EPOKSİ REÇİNEYE AİT ANALİZLER



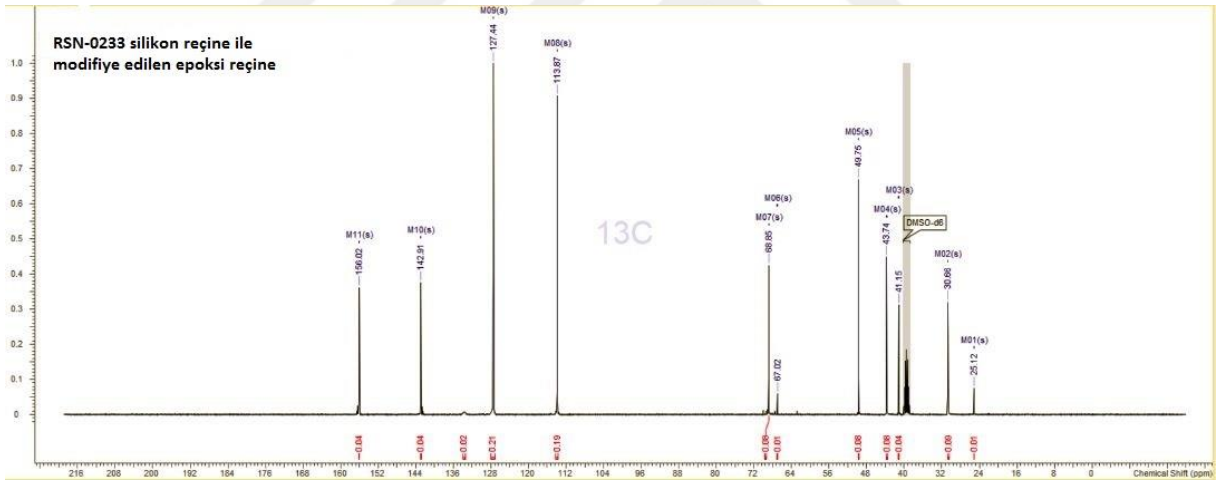
Şekil 4.11: Epoksi reçine, RSN-0233 silikon reçine ve 5E-1D233 modifiye epoksi reçineye ait FTIR spektrumları.

Epoksi reçine, RSN-0233 fenil silikon reçine ve 5E-1D233 modifiye epoksi reçineye ait FTIR spektrumları Şekil 4.11'de verilmiştir. Buna göre FTIR spektrumları incelendiğinde; Epoksi reçinede bulunan 914 cm^{-1} 'deki oksiran grubuna ait karakteristik titreşimlere ait pikin modifikasyona ait grafikte azalması, oksiran halkasının açılarak reaksiyona girmesine atfedilmiştir. RSN-0233 silikon reçine grafiğinde 1260 cm^{-1} de gözlenen Si-CH₃ gruplarının modifikasyon ürününe aktarıldığı görülmektedir. Epoksi reçine grafiğinde belirlenen 2928 cm^{-1} -CH₂ grupları, 1581 cm^{-1} ve 772 cm^{-1} aromatik halkalara ait gruplar modifikasyon sonucu elde edilen ürüne aktarıldığı görülmektedir.



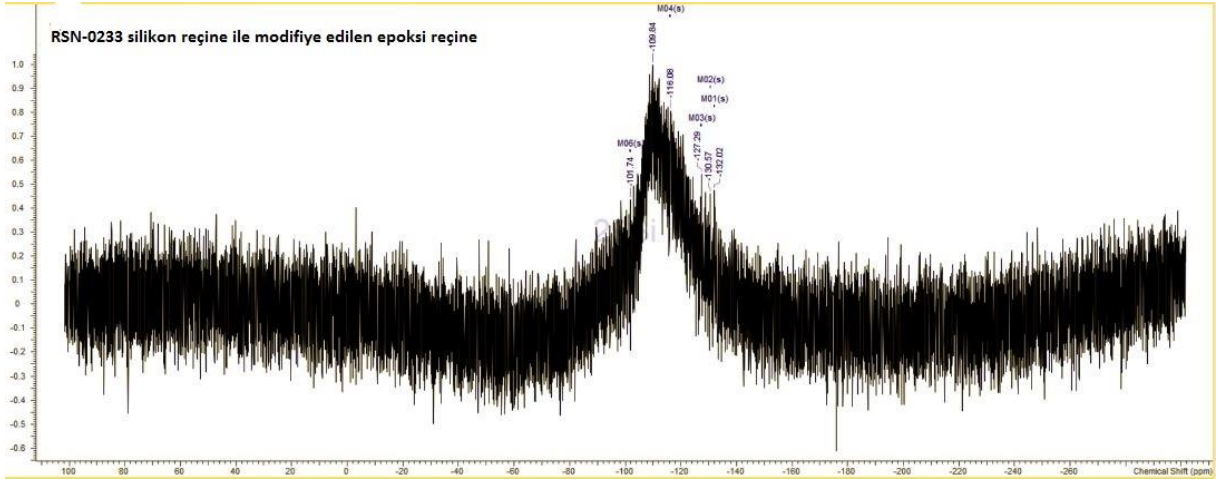
Şekil 4.12: 5E-1D233 modifiye epoksi reçineye ait H-NMR spektrumları.

5E-1D233 modifiye epoksi reçinenin karakteristik H-NMR pikleri δ (ppm) 6.77, 7.01 bölgesindeki pikler yapıda bulunan aromatik halkalara, 3.69-3.71 pikleri $-\text{CH}_2\text{OH}$ gruplarına, 3.20-3.49 $-\text{CH}$ oksiran, 2.59, 2.73 $-\text{CH}_2$ oksiran, 1.48 $-\text{CH}_3$ gruplarına atfedilmiştir.



Şekil 4.13: 5E-1D233 modifiye epoksi reçineye ait C-NMR spektrumları.

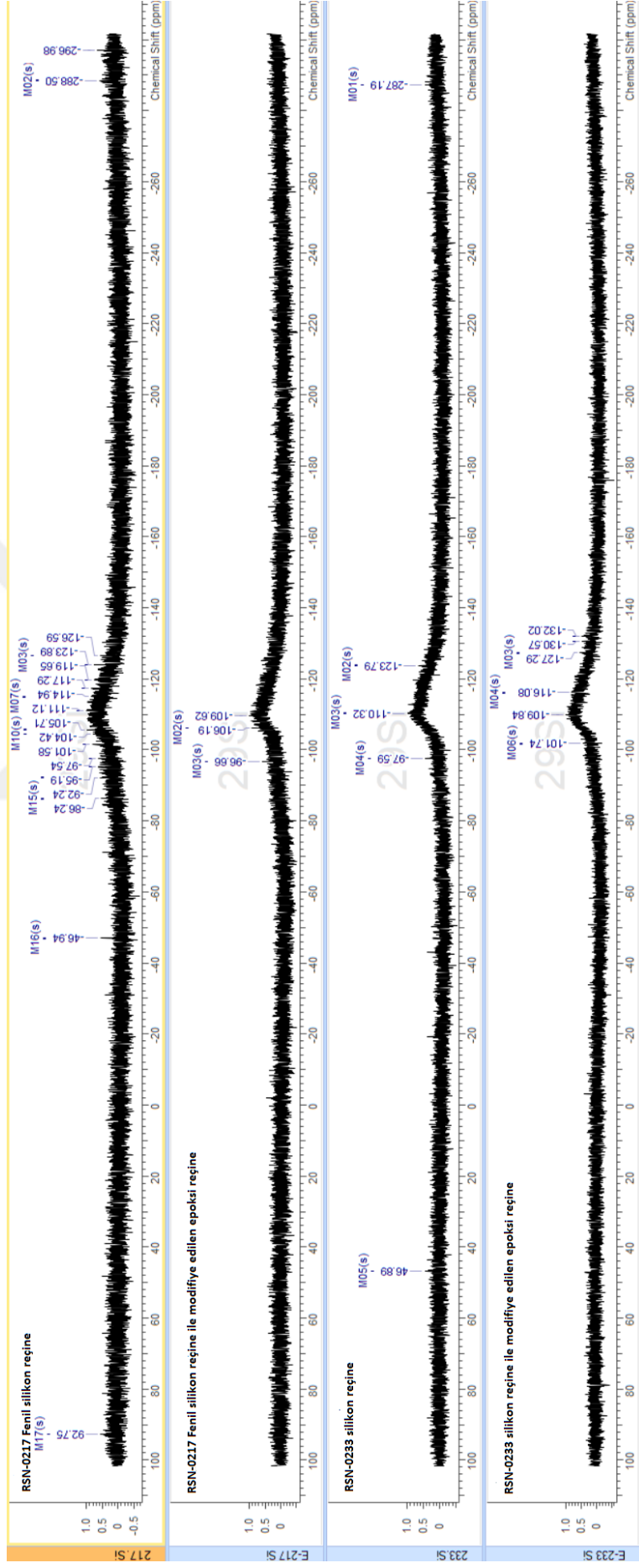
5E-1D233 modifiye epoksi reçinenin karakteristik C-NMR pikleri δ (ppm) 49.75 (CH_2 oksiran), 43.74 (CH oksiran), 68.85 $\text{CH}_2\text{-O}$, aromatik halka karbonlarına; 156.02, 142.91, 127.44, 113.87 pikleri atfedilmiştir.



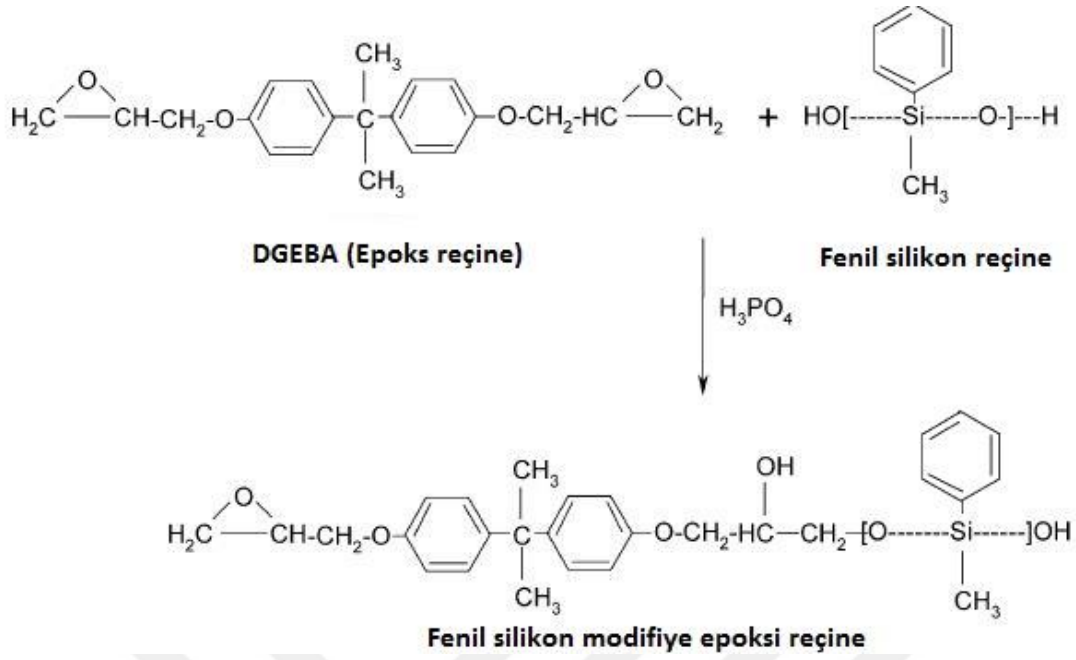
Şekil 4.14: 5E-1D233 modifiye epoksi reçineye ait Si-NMR spektrumu.

5E-1D233 modifiye epoksi reçinenin Si-NMR spektrumu incelendiğinde, 5E-1D217'ye benzer olarak modifikasyon reaksiyonlarına bağlı olarak Q4 yapılarının artışına bağlı olarak -110 ppm'deki pik yoğunluğunda artışa, -85 ve -95 ppm'deki piklerde ise azalmaya neden olmuştur.

FTIR ve NMR sonuçları toplu değerlendirildiğinde modifikasyon reaksiyonunun literatürde (Ahmad, et al., 2005) verildiği şekilde gerçekleştiği ve başarılı olduğu düşünülmüştür. Bu durumda silikon reçineler ile epoksi reçine arasındaki reaksiyonun Şekil 4.16'da verildiği gibi gerçekleştiği düşünülmektedir.



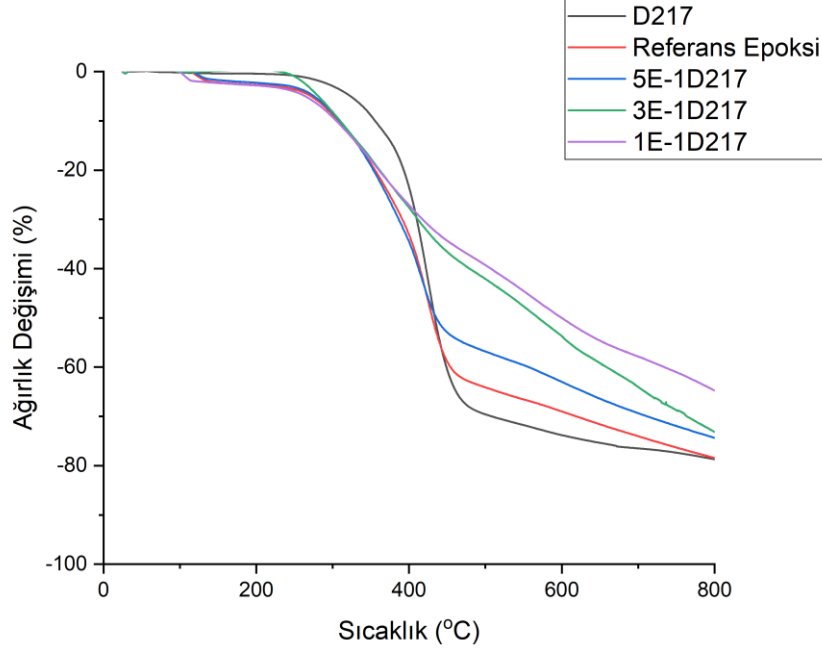
Şekil 4.15: RSN-0217 fenil silikon reçine, RSN-0233 silikon reçine ve bu reçinelerle modifiye edilen epoksi reçineye ait çoklu Si-NMR spektrumları.



Şekil 4.15: DGEBA epoksi reçinenin fenil silikon reçine modifikasyon reaksiyonu.

4.5.5E-1D217, 3E-1D217 VE 1E-1D217 MODİFİYE EPOKSİ REÇİNELERE AİT ANALİZ VE TESTLER

5E-1D217 ürününün FTIR, H-NMR, C-NMR, Si-NMR analizleri ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Buna göre önceki bölümlerde belirtildiği üzere reaksiyonun istenen şekilde gerçekleştiği yapılan analizler ile doğrulanmıştır. Reaksiyon kontrolünün yanında üründen beklenen olası gelişmeleri ve optimum bileşimi belirlemek adına modifikasyonu gerçekleştirilmiş 5E-1D217, 3E-1D217 ve 1E-1D217 numaralı modifiye epoksi reçinelere TGA analizi, sertlik, adhezyon ve darbe dayanımı gibi fiziksel testler ile asit dayanımı, alkali dayanımı ve çözücü dayanımı gibi kimyasal testler uygulanmıştır.



Şekil 4.16: Referans epoksi reçine, RSN-0217 fenil silikon reçine, 5E-1D217, 3E-1D217 ve 1E-1D217 modifiye epoksi reçinelere ait TGA eğrileri.

Epoksi reçine, RSN-0217 fenil silikon reçine, 5E-1D217, 3E-1D217 ve 1E-1D217 modifiye epoksi reçinelere ait TGA eğrileri incelendiğinde; RSN-0217 fenil silikon reçinenin ağırlık kaybının 270°C civarında başladığı ve ağırlığının yaklaşık olarak %60'ını 460°C civarında kaybettiği Şekil 4.17'de görülmektedir. Bununla beraber 3E-1D217 ve 1E-1D217 modifiye epoksi reçinelerin 5E-1D217 modifiye epoksi reçineye göre ısıl bozunma davranışlarında belirgin değişiklikler olduğu görülmektedir. Epoksi reçine ise benzer şekilde 370°C ağırlık kaybetmeye başlamış ve 450°C'de ağırlığının %60'ını kaybetmiştir. 5E-1D217 modifiye epoksi reçine, referans epoksi reçine ile paralel bir ağırlık kaybı gösterse de sıcaklık 470°C'ye geldiğinde ağırlık kaybı referans epoksi reçineye göre %10 daha azdır. Grafikte gözlemlenen %20-%40 aralığındaki kalıntı miktarı, bozunma sıcaklıklarının ötelenmesi silikon reçine katkısı sonucu beklenen bir durumdur.

Tablo 4.3: 5E-1D217 modifiye epoksi reçineye uygulanan fiziksel yüzey örtü test sonuçları.

Fiziksel Özellikler		Sonuçlar
Sertlik (salınım sayısı)	5E-1D217	138
	Referans Cam	173
Adhezyon (%)		100
Darbe dayanımı (kg.cm)		200

Tablo 4.4: 3E-1D217 modifiye epoksi reçineye uygulanan fiziksel yüzey örtü test sonuçları.

Fiziksel Özellikler		Sonuçlar
Sertlik (salınım sayısı)	3E-1D217	97
	Referans Cam	173
Adhezyon (%)		100
Darbe dayanımı (kg.cm)		100

Tablo 4.5: 1E-1D217 modifiye epoksi reçineye uygulanan fiziksel yüzey örtü test sonuçları.

Fiziksel Özellikler		Sonuçlar
Sertlik (salınım sayısı)	1E-1D217	90
	Referans Cam	173
Adhezyon (%)		100
Darbe dayanımı (kg.cm)		50

Tablo 4.3, Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'te verilen 5E-1D217, 3E-1D217 ve 1E-1D217 modifiye epoksi reçinelerinin fiziksel yüzey örtü test sonuçları kıyaslandığında yapıda bulunan silikon içeren grupların miktarının artması ile yapıdaki çapraz bağlanmaların azalması, buna bağlı olarak malzemenin sertliğinin azaldığı görülmektedir. Benzer olarak, epoksi reçinenin modifikasyonunda kullanılan silikon esaslı reçine miktarı arttıkça darbe dayanımlarında 5E-1D217 hariç belirgin düşüşler gözlenmiştir. Bu durumun yüzey örtü maddesinin çapraz bağlanmasından sorumlu epoksi uç gruplarının modifikasyon sonucu azalması sonrası, çapraz bağlanmanın yeterli miktarda gerçekleşmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Nitekim bir sonraki bölümlerde verildiği gibi referans epoksiye göre çözücü dayanımlarındaki düşüş de bu durumu teyit etmektedir.

Tablo 4.6: 5E-1D217 modifiye epoksi reçineye uygulanan kimyasal yüzey örtü test sonuçları.

Kimyasal Özellikler	Test Ortamı	Sonuçlar
Çözücü dayanımı	Ksilen	Çözünme yok
	Metil Etil Keton	Hafif matlaşma
Asit dayanımı	%3 HCl	Çözünme yok
Alkali dayanımı	%3 NaOH	Çözünme yok

Tablo 4.7: 3E-1D217 modifiye epoksi reçineye uygulanan kimyasal yüzey örtü test sonuçları.

Kimyasal Özellikler	Test Ortamı	Sonuçlar
Çözücü dayanımı	Ksilen Metil Etil Keton	Orta Aşınma Orta Aşınma
Asit dayanımı	%3 HCl	Çözünme yok
Alkali dayanımı	%3 NaOH	72 saatte yüzeyde matlaşma

Tablo 4.8: 1E-1D217 modifiye epoksi reçineye uygulanan kimyasal yüzey örtü test sonuçları.

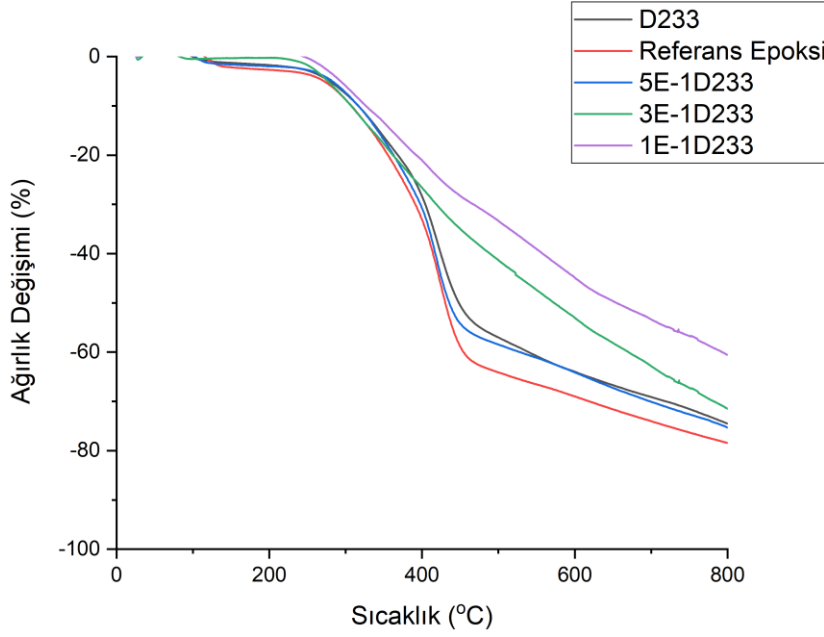
Kimyasal Özellikler	Test Ortamı	Sonuçlar
Çözücü dayanımı	Ksilen Metil Etil Keton	Hafif matlaşma Tamamen aşınma
Asit dayanımı	%3 HCl	24 saatte kabarcık oluşumu
Alkali dayanımı	%3 NaOH	Çözünme yok

Tablo 4.6, Tablo 4.7 ve Tablo 4.8’de verilen 5E-1D217, 3E-1D217 ve 1E-1D217 modifiye epoksi reçinelerinin kimyasal yüzey örtü test sonuçları kıyaslandığında çözücü dayanımlarının yapıdaki silikon içeren grupların miktarının artmasına bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Aynı örneklerin asit ve alkali dayanımları incelendiğinde ise 5E-1D217 ve 3E-1D217 numunelerinin asit dayanımının, 1E-1D217 numunesine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun nedeni yapıdaki silikon içeren grupların miktarının artması ile molekülün uzaması ve çapraz bağlanmaların azalması dolayısıyla yapının kimyasal direncinin düşmesidir.

D217 reçinesi ile gerçekleştirilen modifikasyonlar sonucu elde edilen reçinelerin yüzey örtü test sonuçlarına göre genel bir değerlendirme yapıldığında, 5E-1D217 oranından itibaren yapının çapraz bağlanmasındaki göreceli düşüşe bağlı olarak darbe dayanımı, çözücü, alkali ve asit dayanımlarında belirgin düşüşler gözlenmesine bağlı olarak, modifikasyonda sınırlayıcı değer 5 birim epoksi 1 birim D217 (ağ %17) olduğu belirlenmiştir. Her ne kadar yapıdaki silikon miktarının artması ısı dayanımlarda belirgin iyileşmeler sağlamış olsa da yüzey örtü özelliklerindeki değişim daha belirleyici bir özellik olduğundan, ısı dayanımında hafif bir artış sağlayıp, yüzey örtü özelliklerinde herhangi bir değişime neden olmayan 5E-1D217 oranı modifikasyon için en uygun değer olarak belirlenmiştir.

4.6. 5E-1D233, 3E-1D233 VE 1E-1D233 MODİFİYE EPOKSİ REÇİNELERE AİT ANALİZ VE TESTLER

5E-1D233, 3E-1D233 ve 1E-1D233 modifiye epoksi reçinelere ait TGA analizi, sertlik, adhezyon ve darbe dayanımı gibi fiziksel testler ile asit dayanımı, alkali dayanımı ve çözücü dayanımı gibi kimyasal testler uygulanmıştır.



Şekil 4.17: Referans epoksi reçine, RSN-0233 fenil silikon reçine, 5E-1D233, 3E-1D233 ve 1E-1D233 modifiye epoksi reçinelere ait TGA eğrileri.

Epoksi reçine, RSN-0233 fenil silikon reçine, 5E-1D233, 3E-1D233 ve 1E-1D233 modifiye epoksi reçinelere ait TGA eğrileri incelendiğinde; referans epoksi reçine, RSN-0233 fenil silikon reçine ve 5E-1D233 modifiye epoksi reçinenin ağırlık kaybının 270°C civarında başladığı ve ağırlığının yaklaşık olarak %55'ini 460°C civarında kaybettiği görülmektedir. Bununla beraber 3E-1D233 ve 1E-1D233 modifiye epoksi reçinelerin yükselen sıcaklık ile birlikte ağırlık kaybı davranışlarının diğer 3 reçineden dikkat çekici şekilde ayrıldığı görülmektedir. Önemli bir dönüm noktası olarak değerlendirilebilecek olan 450-470 °C aralığında, 1E-1D233 modifiye epoksi reçinenin ağırlığının sadece %25'ini, 3E-1D233 modifiye epoksi reçinenin ağırlığının sadece %35'ini kaybettiği belirlenmiştir. Modifiye reçinelerin bozunma sıcaklıklarının ötelenmesi ve ısıl bozunma karakteristiğini yapıdaki modifikasyon oranı ile değişimi Şekil 4.18'de görülmektedir.

Tablo 4.9: 5E-1D233 modifiye epoksi reçineye uygulanan fiziksel yüzey örtü test sonuçları.

Fiziksel Özellikler		Sonuçlar
Sertlik (salınım sayısı)	5E-1D233	141
	Referans Cam	173
Adhezyon (%)		100
Darbe dayanımı (kg.cm)		200

Tablo 4.10: 3E-1D233 modifiye epoksi reçineye uygulanan fiziksel yüzey örtü test sonuçları.

Fiziksel Özellikler		Sonuçlar
Sertlik (salınım sayısı)	3E-1D233	126
	Referans Cam	173
Adhezyon (%)		100
Darbe dayanımı (kg.cm)		200

Tablo 4.11: 1E-1D233 modifiye epoksi reçineye uygulanan fiziksel yüzey örtü test sonuçları.

Fiziksel Özellikler		Sonuçlar
Sertlik (salınım sayısı)	1E-1D233	99
	Referans Cam	173
Adhezyon (%)		100
Darbe dayanımı (kg.cm)		200

Tablo 4.9, Tablo 4.10 ve Tablo 4.11’de verilen 5E-1D233, 3E-1D233 ve 1E-1D233 modifiye epoksi reçinelerinin fiziksel yüzey örtü test sonuçları kıyaslandığında yapıda bulunan toplam silikon miktarının artması ile molekülün uzaması dolayısıyla yapıdaki çapraz bağlanmaları azalması sonucu yapıdaki sertliğin azaldığı yapılan testler sonucu belirlenmiştir. Yapıdaki molekülün uzaması dolayısıyla sertliğin azalması, malzemenin daha esnek yapıda olmasına neden olmaktadır. Buna rağmen malzemenin darbe dayanımı özelliğinin korunduğu tablolardan görülmektedir.

Tablo 4.12: 5E-1D233 modifiye epoksi reçineye uygulanan kimyasal yüzey örtü test sonuçları.

Kimyasal Özellikler	Test Ortamı	Sonuçlar
Çözücü dayanımı	Ksilen	Çözünme yok
	Metil Etil Keton	Çözünme yok
Asit dayanımı	%3 HCl	Çözünme yok
Alkali dayanımı	%3 NaOH	72 saatte matlaşma

Tablo 4.13: 3E-1D233 modifiye epoksi reçineye uygulanan kimyasal yüzey örtü test sonuçları.

Kimyasal Özellikler	Test Ortamı	Sonuçlar
Çözücü dayanımı	Ksilen	Çözünme yok
	Metil Etil Keton	Çözünme yok
Asit dayanımı	%3 HCl	Çözünme yok
Alkali dayanımı	%3 NaOH	72 saatte matlaşma

Tablo 4.14: 1E-1D233 modifiye epoksi reçineye uygulanan kimyasal yüzey örtü test sonuçları.

Kimyasal Özellikler	Test Ortamı	Sonuçlar
Çözücü dayanımı	Ksilen	Hafif aşınma
	Metil Etil Keton	Orta aşınma
Asit dayanımı	%3 HCl	72 saatte matlaşma
Alkali dayanımı	%3 NaOH	72 saatte matlaşma

Tablo 4.12, Tablo 4.13 ve Tablo 4.14’te verilen 5E-1D233, 3E-1D233 ve 1E-1D233 modifiye epoksi reçinelerinin kimyasal yüzey örtü test sonuçları kıyaslandığında çözücü dayanımlarının yapıdaki silikon içeren grupların miktarının artmasına bağlı olarak özellikle 1E-1D233’te çok belirgin olmak üzere göreceli olarak azaldığı görülmektedir. Örneklerin asit ve alkali dayanımları incelendiğinde ise 5E-1D233 ve 3E-1D233 numunelerinin tüm kimyasal direnç testleri referans epoksi reçine ile çok yakındır ve göz ardı edilebilecek düzeydedir.

D233 reçinesi ile gerçekleştirilen modifikasyonlar sonucu elde edilen reçinelerin yüzey örtü test sonuçlarına göre genel bir değerlendirme yapıldığında, 3E-1D217 oranından itibaren yapının çapraz bağlanmasındaki göreceli düşüşe bağlı olarak darbe dayanımı, çözücü, alkali ve asit dayanımlarında belirgin düşüşler gözlenmesine bağlı olarak, modifikasyonda sınırlayıcı değer 3 birim epoksi 1 birim D233 (ağ %25) olduğu belirlenmiştir. 5E-1D233 ve 3E-1D233 reçinelerinin ısı dayanımlarında belirgin iyileşmeler sağlamış ve yüzey örtü özelliklerindeki değişimler referans epoksi reçineye göre göz ardı edilebilecek düzeyde kalmıştır. Isıl dayanımda artış sağlayıp, yüzey örtü özelliklerinde kayda değere herhangi bir değişime neden olmayan 3E-1D233 oranı modifikasyon için en yüksek değer olarak belirlenmiştir.

D233 reçinesi ile modifiye edilen ürünlerin D217 reçinesi ile modifiye edilenlere göre daha farklı özellikler göstermesinin nedenlerinin;

- D233 reçinesinin fenil metil (oran:1,3) siloksan yapısında olmasına bağlı olarak daha esnek bir yapıda olmasından,
- D217 reçinesi ile kıyaslandığında epoksi uç grupları ile reaksiyonu sterik olarak engelleme olasılığı yüksek fenil gruplarının sayısının daha az olmasına bağlı olarak, modifikasyon reaksiyonun daha yüksek bir verimle gerçekteşerek, silikon reçinesinin ana polimer yapısına daha etkin bir şekilde girmesinden olduğu düşünölmektedir. |



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Gerçekleştirilen tez çalışmasında epoksi reçinelerin silikon ihtiva eden reçineler ile modifikasyonu sonucu elde edilecek ürünlerin film özelliklerinin orijinal epoksi reçineye göre iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Buna göre ticari bir epoksi reçine olan D.E.R. 671-X75'in, silanol foksiyonlu %100'lük fenil silikon reçine (RSN-0217) ve silanol foksiyonlu (fenil:metil oranı: 1,3) silikon reçine (RSN-0233) ile modifikasyonu sağlanmıştır. Modifikasyon ürünü reçinelerin kimyasal yapıları FTIR, H-NMR, C-NMR ve Si-NMR analizleri ile aydınlatılmıştır. Sentezlenmiş reçinelerde, her bir silikonlu reçine türü için üç farklı miktarda silikonlu reçine ile orijinal reçinenin modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Modifiye reçineler elde edildikten sonra reçinelerin kütleme ajanları ile reaksiyona sokulması noktasında karışım oranlarının belirlenebilmesi için reçinelerin her biri için epoksi eşdeğer ağırlığı tayini yapılmıştır. Elde edilen amin değerlerine göre reçinelere katılması gereken poliamid sertleştirici miktarı belirlenmiştir. Bu karışımlar poliamid sertleştirici ile reaksiyona sokularak, aplikatör ile cam ve sac plakaya uygulanmıştır. Belirli bir kuruma prosedüründen geçirilen plakalara TGA/DTA analizi, sertlik, adhezyon ve darbe dayanımı gibi fiziksel testler ile asit dayanımı, alkali dayanımı ve çözücü dayanımı gibi kimyasal testler uygulanmıştır.

Yapılan analizler sonucunda epoksi reçinenin silikon ile modifikasyon reaksiyonlarının başarılı bir şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir. FTIR analizlerinde epoksi reçinedeki oksiran halkasına ait titreşimlerde önemli ölçüde azalmalar meydana gelmektedir. Ayrıca modifiye yapılara ait FTIR örneklerinde silikon ve fenil gruplarına ait titreşimler ile modifikasyonunun başarılı şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Numunelere uygulamam NMR analizlerine de bu durumu doğrulamaktadır.

Tez kapsamında sentezlenen modifiye reçinelere uygulanan TGA/DTA analizlerinde epoksi reçinenin olağan ısıl bozunma davranışının yapıya modifiye silikon katkısı arttıkça ötelendiği belirlenmiştir. Bu durumda malzemenin ısıl özelliklerinde iyileşme meydana gelmiştir. Tez kapsamında gerçekleştirilen diğer testler incelendiğinde referans epoksi reçinenin darbe dayanımı, deney düzeneğindeki en yüksek darbe şiddetine maruz bırakılmasına rağmen film tabakasında gözle görülür herhangi bir çatlama, deformasyon ve kopma gözlemlenmemiştir. Silikon reçine modifikasyonlarından sonra gerçekleştirilen sertlik testlerinde yapıdaki silikon reçine içeren grupların fazlalığına bağlı olarak çapraz bağ yoğunluğunun azalması dolayısıyla

yapıdaki esnekliğin artması beklenen durumdur. Nitekim 3E-1D217 ve 1E-1D217 numaralı örneklerde malzemenin mekanik dayanımının azaldığı görülmektedir.

Modifikasyonlar sonucunda elde edilen 3 boyutlu yapıya sahip ürünlerden daha esnek yapıdaki filmlerin elde edilebileceği görülmüştür. Filmlerin sertlik performanslarını incelemek adına yapılan çalışmada, en sert film özelliğine referans epoksi reçinenin sahip olduğu gözlemlenmiştir. Epoksi reçinenin modifikasyonu sonucu, epoksi reçinenin kimyasal yapısına katılan silikon içeren reçinenin miktarı arttıkça sertlik değerinin düştüğü görülmüştür.

Reçinelerin çözücü dayanımı performansları değerlendirildiğinde; referans epoksi reçinenin ksilen ve özellikle ksilenden çok daha kuvvetli bir çözücü olan metil etil ketona (MEK) olan dayanımının en üst seviyede olduğunu görülmektedir. Bu özellikler 5E-1D217, 5E-1D233 ve 3E-1D233 ürünlerinde korunmuş ancak diğer oranlarda belirgin azalmalar belirlenmiştir.

Reçinelerin asit/alkali dayanımı performansları değerlendirildiğinde; referans epoksi reçinenin asit ve alkali dayanımının üst düzeyde olduğu ve test süresi sonunda film yüzeylerinde herhangi bir çözünme ya da yüzeyde matlaşma olmadığı tespit edilmiştir. Bununla beraber modifikasyon ürünlerinde, ürünün yapısındaki epoksi oranı azaldıkça özellikle bazik ortamda film tabakasının yüzeyinde matlaşmalar gözlemlenmiştir.

Reçinelerin adhezyon özellikleri değerlendirildiğinde; modifiye edilen tüm reçinelerin en az referans epoksi kadar iyi yapışma özelliği gösterdiği saptanmıştır.

Bu durumda her modifikasyon için ayrı ayrı ısıl bozunma davranışları, kimyasal testlerin sonuçları ve mekanik dayanım ile sertlik değerlerine göre optimum reçine birleşim oranı, 3E-1D233 ve 5E-1D217 olarak belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasında çalışılmamış olmasına karşın silikon ihtiva eden reçinelerin doğası gereği UV dayanımının arttığı tahmin edilmektedir. Bundan sonra yapılacak olan çalışmalarda, bu çalışmada belirlenen optimum modifikasyon oranları kullanılarak hazırlanan ürünler ile bu konunun incelenmesi uygun olacaktır. |

KAYNAKLAR

- Ahmad, S. ve diğeri, 2005. Synthesis, characterization and development of high performance siloxane-modified epoxy paints. *Progress in Organic Coatings*, Issue 54, p. 248–255.
- Ahmad, S., Ashraf, S. M., Hassan, S. N. & Hasnat, A., 2003. *Synthesis, Characterization, and Performance Evaluation of Hard, Anticorrosive Coating Materials Derived from Diglycidyl Ether of Bisphenol A Acrylates and Methacrylates*, New Delhi: Wiley InterScience.
- Ahmad, Z., Ansell, M. P. & Smedley, D., 2010. Effect of nano- and micro-particle additions on moisture absorption in thixotropic room temperature cure epoxy-based adhesives for bonded-in timber connections. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 6(30), pp. 448-455.
- Ahmed, K., Nizami, S. S. & Raza, N. Z., 2013. Characteristics of natural rubber hybrid composites based on marble sludge/carbon black and marble sludge/rice husk derived silica. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 4(19), pp. 1169-1176.
- Alagar, M., Kumar, A. A., Mahesh, K. & Dinakaran, K., 2000. Studies on thermal and morphological characteristics of E-glass/Kevlar 49 reinforced siliconized epoxy composites. *European Polymer Journal*, Issue 36, p. 2449±2454.
- Aouf, C. ve diğeri, 2013. Multi-functionalization of gallic acid. Synthesis of a novel bio-based epoxy resin. *European Polymer Journal*, 6(49), pp. 1185-1195.
- Azeez, A. A., Rhee, K. Y., Park, S.-J. & Hui, D., 2013. Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review. *Composites Part B: Engineering*, 1(45), pp. 308-320.
- Bernland, K., 2005. *Hydrophobic Epoxy Resin for Outdoor Electrical Insulation*. Baden: Lulea University of Technology.
- Bhuniya, S. & Adhikari, B., 2003. Toughening of Epoxy Resins by Hydroxy-Terminated, Silicon-Modified Polyurethane Oligomers. *Journal of Applied Polymer Science*, Issue 90, p. 1497–1506.

- Chand, N. & Archana, N., 2008. Development and electrical conductivity behavior of copper-powder-filled-epoxy graded composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 4(109), pp. 2384-2387.
- Choochottiros, C., Park, E. & Chin, I.-J., 2012. Synthesis and characterization of polylactide–poly(methyl methacrylate) copolymer by combining of ROP and AGET ATRP. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 3(18), pp. 993-1000.
- Dittanet, P. & Pearson, R. A., 2013. Effect of bimodal particle size distributions on the toughening mechanisms in silica nanoparticle filled epoxy resin. *Polymer*, 7(54), pp. 1832-1845.
- Doğancı, H., 2006. *Epoksit Reçinesinin Çeşitli Glisit Eter ve Esterlerle Modifikasyonu ve Elde Edilen Kompozit Materyallerinin Özelliklerinin Araştırılması*. Konya: Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Esfandeh, M., Mirabedini, S. M., Pazokifard, S. & Tari, M., 2007. Study of silicone coating adhesion to an epoxy undercoat using silane compounds Effect of silane type and application method. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Issue 302, p. 11–16.
- Fan-Long, J., Xiang, L. & Soo-Jin, P., 2011. Thermal and Mechanical Interfacial Properties of Epoxy Composites Based on Functionalized Carbon Nanotubes. *Materials Science and Engineering: A*, 29-30(528), pp. 8517-8522.
- Fan-Long, J., Xiang, L. & Soo-Jin, P., 2015. Synthesis and Application of Epoxy Resins: A Review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Cilt 29, pp. 1-11.
- Gao, N., Liu, W., ZhenLong, Y. & ZhengFang, W., 2013. Synthesis and properties of transparent cycloaliphatic epoxy–silicone resins for opto-electronic devices packaging. *Optical Materials*, 3(35), pp. 567-575.
- Guo, B., Jia, D., Fu, W. & Qiu, Q., 2003. Hygrothermal stability of dicyanate-novolac epoxy resin blends. *Polymer Degradation and Stability*, 3(79), pp. 521-528.

- Gündüz, G., 2005. *Boya Bilgisi*. Ankara: Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Kimya Mühendisleri Odası.
- Hassan, M. S. & El-Nemr, K. F., 2013. Dye sorption characters of gamma irradiated foamed ethylene propylene diene monomer (EPDM) rubber/clay composites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 4(19), pp. 1371-1376.
- Ho, T.-H. & Wang, C.-S., 1996. Modification of epoxy resins with polysiloxane thermoplastic polyurethane for electronic encapsulation: 1. *Polymer*, 13(37), pp. 2733-2742.
- Hou, S.-S., Chung, Y.-P., Chan, C.-K. & Kuo, P.-L., 2000. Function and performance of silicone copolymer. Part IV. Curing behavior and characterization of epoxy-siloxane copolymers blended with diglycidyl ether of bisphenol-A. *Polymer*, Issue 41, p. 3263–3272.
- Hsiue, G.-H., Wang, W.-J. & Chang, F.-C., 1999. Synthesis, Characterization, Thermal and Flame-Retardant Properties of Silicon-Based Epoxy Resins. *Journal of Applied Polymer Science*, Issue 73, p. 1231–1238.
- Hsu, Y.-G.ve diğerleri, 2012. Properties of epoxy-amine networks containing nanostructured ether-crosslinked domains. *Materials Chemistry and Physics*, 2-3(132), pp. 688-702.
- Jin, F.-L., Kim, H.-Y. & Park, S.-J., 2007. Effect of fluorine functional groups on surface and mechanical interfacial properties of epoxy resins. *Journal of Fluorine Chemistry*, 3(128), pp. 184-189.
- Jin, F.-L. & Park, S.-J., 2012. Thermal properties of epoxy resin/filler hybrid composites. *Polymer Degradation and Stability*, 11(97), pp. 2148-2153.
- Jin, F.-L., Park, S.-J. & Shin, J.-S., 2005. Physicochemical and mechanical interfacial properties of trifluoromethyl groups containing epoxy resin cured with amine. *Materials Science and Engineering: A*, 1-2(390), pp. 240-245.
- Ji, W.-G.ve diğerleri, 2007. Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers. *Surface Coatings & Technology*, Issue 201, p. 4789–4795.

- Kaboorani, A. & Riedl, B., 2012. Nano-aluminum oxide as a reinforcing material for thermoplastic adhesives. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 3(18), pp. 1076-1081.
- Katariya, M. N., Jana, A. K. & Parikh, P. A., 2013. Corrosion inhibition effectiveness of zeolite ZSM-5 coating on mild steel against various organic acids and its antimicrobial activity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1(19), pp. 286-291.
- Kumar, A. A., Alagar, M. & Rao, R. M. V. G. K., 2001. Preparation and Characterization of Siliconized Epoxy/Bismaleimide (N,N*-Bismaleimido-4,4*-diphenyl methane) Intercrosslinked Matrices for Engineering Applications. *Journal of Applied Polymer Science*, Issue 81, pp. 38-46.
- Kumar, S. A. & Narayanan, T. S., 2002. Thermal properties of siliconized epoxy interpenetrating coatings. *Progress in Organic Coatings*, Issue 45, p. 323–330.
- Kurbanlı, S., Sen, N. & Ertul, Ş., 2001. *Epoksit Bileşikleri ve Teknolojisi*. Konya: Selçuk Üniversitesi.
- Kurbanov, S., 1971. *Aromatik Hidrokarbonların Lewis Ortamında Epihalojenhidrinlerle Alkilasyon Reaksiyonlarının İncelenmesi*. Bakü: yazarı bilinmiyor
- Lin, C. & Wang, C., 2001. Novel phosphorus-containing epoxy resins Part I. Synthesis and properties. *Polymer*, 5(42), pp. 1869-1878.
- Lin, S.-T. & Huang, S. K., 1996. Preparation and Structural Determination of Siloxane-Modified Sulfone-Containing Epoxy Resins. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Issue 34, pp. 869-884.
- Lin, S.-T. & Huang, S. K., 1997. Thermal Degradation Study of Siloxane-DGEBA Epoxy Copolymers. *Eur. Polym. J.*, 3(33), pp. 365-373.
- Liu, R. & Wang, X., 2009. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*, 4(94), pp. 617-624.

- Liu, W. ve diğerleri, 2011. Synthesis and properties of two novel silicon-containing cycloaliphatic epoxy resins for electronic packaging application. *Polymer Advanced Technologies*, 3(23), pp. 367-374.
- Liu, W., Wang, Z., Xiong, L. & Zhao, L., 2010. Phosphorus-containing liquid cycloaliphatic epoxy resins for reworkable environment-friendly electronic packaging materials. *Polymer*, 21(51), pp. 4776-4783.
- Mercado, L., Galia, M. & Reina, J., 2006. Silicon-containing flame retardant epoxy resins: Synthesis, characterization and properties. *Polymer Degradation and Stability*, 11(91), pp. 2588-2594.
- Morselli, D., Bondioli, F., Sangermano, M. & Messori, M., 2012. Photo-cured epoxy networks reinforced with TiO₂ in-situ generated by means of non-hydrolytic sol-gel process. *Polymer*, 2(53), pp. 283-290.
- Mustata, F., Tudorachi, N. & Rosu, D., 2012. Thermal behavior of some organic/inorganic composites based on epoxy resin and calcium carbonate obtained from conch shell of *Rapana thomasiana*. *Composites Part B: Engineering*, 12(43), pp. 702-710.
- Naguib, H. F., Aziz, M. A. & Saad, G. R., 2013. Synthesis, morphology and thermal properties of polyurethanes nanocomposites based on poly(3-hydroxybutyrate) and organoclay. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1(19), pp. 56-62.
- Parıldar, R. A. & Biçen İbik, A. A., 2013. Characterization of tertiary amine and epoxy functional all-acrylic coating system. *Progress in Organic Coatings*, 6(76), pp. 955-958.
- Park, S.-J. & Jin, F.-L., 2004. Synthesis and characterization of UV-curable acrylic resin containing fluorine groups. *Polymer International*, 4(54), pp. 705-709.
- Park, S.-J. & Jin, F.-L., 2004. Thermal stabilities and dynamic mechanical properties of sulfone-containing epoxy resin cured with anhydride. *Polymer Degradation and Stability*, 3(86), pp. 515-520.
- Park, S.-J., Jin, F.-L. & Lee, J.-R., 2013. Synthesis and characterization of a novel silicon-containing epoxy resin. *Macromolecular Research*, 1(13), pp. 8-13.

- Park, S.-J., Kim, T.-J. & Lee, J.-R., 2000. Cure behavior of diglycidylether of bisphenol A/trimethylolpropane triglycidylether epoxy blends initiated by thermal latent catalyst. *Polymer Physics*, 16(38), pp. 2114-2123.
- Prolongo, S. G., Meliton, B. G., Del Rosario, G. & Ureña, A., 2013. New alignment procedure of magnetite–CNT hybrid nanofillers on epoxy bulk resin with permanent magnets. *Composites Part B: Engineering*, Issue 46, pp. 166-172.
- Sangermano, M., Bongiovanni, R., Priola, A. & Pospiech, D., 2005. Fluorinated alcohols as surface-active agents in cationic photopolymerization of epoxy monomers. *Polymer Chemistry*, 18(43), pp. 4144-4150.
- Sharmin, E., Imi, L., Ashraf, S. M. & Ahmad, S., 2004. Acrylic-melamine modified DGEBA-epoxy coatings and their anticorrosive behavior. *Progress in Organic Coatings*, Issue 50, pp. 47-54.
- Sowichaia, K. ve diğeri, 2012. Facile method to prepare magnetic multi-walled carbon nanotubes by in situ co-precipitation route. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 5(18), pp. 1568-1571.
- Sung, P.-H. & Lin, C.-Y., 1997. Polysiloxane Modified Epoxy Polymer Networks - I. Graft Interpenetrating Polymeric Networks. *Eur. Polym. J.*, 6(33), pp. 903-906.
- The Dow Chemical, C., 2019. [Çevrimiçi]
Available at: <https://www.dow.com/documents/en-us/productdatasheet/26/26-19/26-1976-dowsil-rsn-0217-flake.pdf?iframe=true>
[Erişildi: 1 Haziran 2019].
- The Dow Chemical, C., 2019. [Çevrimiçi]
Available at: <https://www.dow.com/documents/en-us/productdatasheet/26/26-19/26-1978-01-dowsil-rsn-0233-flake-resin.pdf?iframe=true>
[Erişildi: 1 Haziran 2019].
- Tunçgenç, M., 2004. Organik Kaplamaları Oluşturan Hammadde Gruplarına Genel Bir Bakış. *Boya Teknolojisine Giriş*. İzmir: Akzo Nobel Kemipol A.Ş., p. 85.

- Vurur, Ö. F., 2011. *Synthesis of Modified Epoxy Acrylate Resin*. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Wang, X. & Zhang, Q., 2004. Synthesis, characterization, and cure properties of phosphorus-containing epoxy resins for flame retardance. *European Polymer Journal*, 2(40), pp. 385-395.
- Wang, Z., Jiang, J., Zhang, D. & Cheng, R., 2011. Synthesis and characterization of high-performance epoxy resin based on disiloxane and 4,4'-oxybis(benzoic acid) ester. *Journal of Applied Polymer Science*, 4(123), pp. 2485-2491.
- Wanshuang, L. & Zhonggang, W., 2012. Silicon-containing cycloaliphatic epoxy resins with systematically varied functionalities: synthesis and structure/property relationships. *Macromol. Chem. Phys.*, pp. 926-936.
- Wan, Y.-J. ve diğerleri, 2014. Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide. *Composites: Part A*, Issue 64, p. 79–89.
- Wu, C. S., Liu, Y. L. & Chiu, Y. S., 2002. Epoxy resins possessing flame retardant elements from silicon incorporated epoxy compounds cured with phosphorus or nitrogen containing curing agents. *Polymer*, Issue 43, pp. 4277-4284.
- Zhiqiang, T., Shiyong, Y., Jiansheng, C. & Lin, F., 2007. Synthesis and characterization of imide ring an siloxane-containing cycloaliphatic epoxy resins. *European Polymer Journal*, 4(43), pp. 1470-1479.
- Zou, Y. ve diğerleri, 2019. Silane modified epoxy coatings with low surface tension to achieve self-healing of wide damages. *Progress in Organic Coatings*, Issue 133, pp. 357-367.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Fatih YILDIZ
Doğum Yeri	İstanbul
Doğum Tarihi	30.06.1977
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	505 290 66 59
E-Posta Adresi	fatihyildiz77@gmail.com



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2001

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