

T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

97530

EPOKSİ REÇİNELERİNİN ÜRETİMİ, BAĞLAYICI ve YAPIŞTIRICI OLARAK
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

ERTUĞRUL ŞAHMETLİOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

AĞUSTOS 2000

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANLAMA VE ARŞİVİZASYON

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne;

Bu çalışma jürimiz tarafından KİMYA ANABİLİM DALIN'da YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

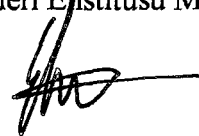
Başkan: Prof. Dr. Kadriye KAYAKIRILMAZ (Niğde Üniversitesi Danışman)..... *Kay*
Üye : Prof. Dr. Mehmet ERBİL (Çukurova Üniversitesi)..... *m.erbil*
Üye : Doç. Dr. Birgül YAZICI (Çukurova Üniversitesi)..... *Birgül*
Üye : Yrd. Doç. Dr. Meysun İ. ABDULLAH (Niğde Üniversitesi)..... *Meysun*
Üye : Yrd. Doç. Dr. Hülya KAHYAOĞLU (Niğde Üniversitesi)..... *Hulya*

ONAY :

Bu tez 10.08/2000 tarihinde, Enstitü Yönetim Kurulu'nca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun kararıyla kabul edilmiştir.

23/08/2000

Prof. Dr. Emine Erman KARA
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



ÖZET**EPOKSİ REÇİNELERİNİN ÜRETİMİ, BAĞLAYICI ve YAPIŞTIRICI OLARAK
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI****ŞAHMETLİOĞLU Ertuğrul****Niğde Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı****Danışman : Prof. Dr. Kadriye KAYAKIRILMAZ****Ağustos 2000, 116 sayfa**

Bu çalışmanın amacı, metalürjik kok tozundan; sağlam, suda çözünmeyen briket yapmaktır. Çalışma dört aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada laboratuarda üç farklı epoksi reçinesi; bisfenol A, novalak ve oligonaftol, çeşitli kimyasal maddelerden sentezlenmiştir. Reçinelerin epoksi miktarları % 15-22 arasında değişmiş ve sayıca ortalama molekül ağırlıkları 232-316 arasında olmuştur. Reçinelerin yapıları FTIR ve UV spektroskopik tekniklerle aydınlatılmıştır. İkinci aşamada, sentezlenen reçinelerin her birine %10 oranında etilendiamin, melamin ve adalit sertleştiricisi eklenerek bağlayıcı olarak adlandırılan toplam dokuz karışım hazırlanmıştır. Bu dokuz bağlayıcının sertleşme sıcaklıkları saptanmıştır. Sertleşmenin olduğu (oksiran halkalarının açıldığı) FTIR spektrumunda 918 cm^{-1} 'de pik görülmemesiyle anlaşılmıştır. Üçüncü aşamada; herbir bağlayıcıdan %5, %7,5, %10, %12,5 oranlarında, bileşimi bilinen metalürjik kok tozu ile karıştırılmış briket makinesinde preslenerek briket yapılmıştır. 75-275 °C arasındaki belirli sıcaklıklarda briket örnekleri ısı işleme tabi tutularak sertleştirilmiştir. Dördüncü aşamada; briketlerin mukavemetleri briket kırma makinesiyle ölçülmüş mukavemet değerleri kullanılarak briketlerin gerilme dirençleri hesaplanmıştır. Isıl işlem sıcaklığının ve bağlayıcı oranının briketin dayanıklılığına etki ettiği saptanmıştır. Briketlerin gerilme dirençleri 0,02-2,07 MPa arasında değişmiştir. Sonuç olarak, etilendiamin ve bisfenol A karışımı ile hazırlanarak 150 °C'de sertleştirilen briketin en yüksek gerilme direncine sahip olduğu ve suda çözünmediği saptanmıştır. Diğer taraftan epoksi oligonaftol ve

etilendiamin karışımı ile hazırlanan briketlerde şişme görüldüğünden mukavemetleri ölçülememiştir. Bu briketlerin suda çözündüğü görülmüştür.

Anahtar sözcükler : Epoksi reçinesi, Bisfenol A esaslı epoksi reçinesi, Epoksi novalak reçinesi, Epoksi oligonaftol reçinesi, Metalürjik kok, Novalak reçinesi, Oksidatif polikondensasyon, Sertleştirici, Bağlayıcı.



SUMMARY**PRODUCTION OF EPOXY RESINS INVESTIGATION AND UTILIZATION OF THEM AS A BINDERS AND ADHESIVES****ŞAHMETLİOĞLU Ertuğrul****Niğde University
Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of Chemistry****Supervisor : Prof Dr. Kadriye KAYAKIRILMAZ****AUGUST 2000, 116 pages**

The purpose of this study is to make a strong and insoluble briquette from metallurgical coke powder. It has been carried out in four steps. In the first step; three different epoxy resins which are called as bisphenol A, novolac and oligonafthol has been synthesized from different chemical materials. Theirs epoxide value was between % 15-22 and their average molecular weights have been determined found between 232 -316. And then, the structures of these compounds have been investigated by using FTIR and UV spectroscopic techniques. In the second step; adding % 10 of ethylendiamine, melamine and adalit (hardeners) was added into each of the prepared resins, totally nine resin samples which are called, as binders have been prepared. Then the temperatures at which the hardnesses of these nine samples started have been determined. The consumption of epoxy can be monitored by peak at 918 cm^{-1} in FTIR epoxide ring modes that disappear as the ring is opened. The epoxide peaks appear to have completely disappeared by the end of cure of resin. In the third step; 5, 7.5, 10 and 12.5 percent amount of material from each binder was taken mixed with metallurgical coke powders, and pressed in the briquette machine in to briquettes. These briquette samples have been cured by applying heat treatment process to these samples at certain temperatures in the temperature range 75- 275 °C. In the fourth step; the resistancies of these samples have been measured by means of the a resistancy measuring apparatus and then their tensile strengths have been calculated by using these measured resistancy values. Heat has been found to affected the resistance of the briquettes and its tensil strength has was in the 0,02- 2,07 Mpa. As a

result, it has been seen that the briquette prepared with mixture of bisphenol A including ethylenediamine and cured at 150 °C was not dissolved in water and it had the highest tensile strength. On the other hand, it has been seen that the bubbles occurred on the briquettes, which have been made with, the mixture of epoxy oligonaphthol and ethylenediamine and these briquettes dissolved in water and also their resistances could not have been measured.

Key Words: Epoxy resins, The base of bisphenol A type epoxy resins, Epoxy novolac resins, Epoxy oligonaphthol resins, Novolac resins, Oligonaphthol, Metallurgical coke, oxidative polycondensation, Hardener, Binders



TEŞEKKÜR

Bu araştırmayı FEB-99/02 nolu proje olarak destekleyen NÜAF başkanlığına, alışmalarım sırasındaki her türlü yardım ve katkılarından dolayı tez danışmanım Prof. Dr. Kadriye Kayakırılmaz'a, çalışmalarım süresince bilgi, görüő ve tecrübelerini esirgemeyen, her türlü yardımı sağlayan Prof. Dr. Adalet R. Vilayetoğlu'na sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın başındaki katkılarından dolayı Prof. Dr. Abdullah oban'a deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Prof. Dr. Hüseyin Yürük, Prof. Dr. Mehmet Erbil, Doç. Dr. Osman Serindağ, Yrd. Doç. Dr. Ahmet Ayar'a ve çalışmalarım sırasında beni destekleyen araştırma görevlisi arkadaşlarıma, manevi destekleriyle yanımda olan eőim Nihal Şahmetlioğlu'na ve aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	II
SUMMARY	IV
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
ŞELİKLER DİZİNİ	XI
SİMGE ve KISALTMALAR	XIII
BÖLÜM 1 GİRİŞ ve ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	1
1.1. Giriş	1
1.2. Önceki Çalışmalar	2
1.3. Çalışmanın Amacı	7
BÖLÜM 2 TEORİK TEMELLER	8
2.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler	8
2.1.1. Genel bilgiler	8
2.1.2. Polimer terimleri ve polimerlerin sınıflandırılması	10
2.1.3. Polimerlerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı	14
2.1.3.1. Ortalama molekül ağırlığı	14
2.1.3.2. Molekül ağırlığı dağılımı	15
2.1.3.3. Molekül ağırlığı ve dağılımının bulunmasında kullanılan yöntemler	16
2.1.4. Polimerlerin termal davranışları	16
2.1.5. Polimerlerin sentezi	17
2.1.5.1. Katılma (zincir) polimerizasyonu	17
2.1.5.2. Radikal polimerizasyonu	18
2.1.5.3. İyonik ve koordinasyon kompleks polimerizasyonu	21
2.1.5.4. Kondenzasyon polimerizasyonu	22
2.2. Epoksi Reçineleri	29
2.2.1. Epoksi reçinelerinin çeşitleri	29
2.2.1.1. Di- ve polifenol bazlı epoksi reçineleri	30
2.2.1.2. Alifatik alkoller bazında epoksi reçineleri	31
2.2.1.3. Doymamış alifatik ve sikloalifatik bileşiklerin epoksi türevleri	31
2.2.2. Epoksi reçinelerinin sertleştirilmesi	32
2.2.2.1. Epoksi reçinelerinin sertleştirilme mekanizması ve sertleştirilen reçinelerin yapısı	33
2.2.3. Kullanım alanları	37
2.2.3.1. Köpükler	37
2.2.3.2. Yapıştırıcılar	38
2.2.3.3. İnşaat uygulamaları	39
2.2.3.4. Dökümler ve kalıplamalar	39
2.2.3.5. Kompozitler/Laminatlar	40
2.2.3.6. Kaplamalar	41
2.3. Kömürler	42
2.3.1. Kömürün tanımlanması	42
2.3.2. Kömürlerin sınıflandırılması	42
2.3.2.1. Sınıflandırma sistemleri	43

2.3.2.2. Kömürlerin uluslararası sınıflandırması	43
2.4. Koklaştırma	44
2.5. Spektroskopik Yöntemler	45
2.5.1. Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi	45
2.5.2. Infrared spektroskopisi	48
2.5.2.1. Temel kavramlar	48
2.5.2.1. Fourier transform infrared spektrometresi	50
BÖLÜM 3 MATERYAL ve METOD.....	52
3.1. Materyal	52
3.2. Metod	55
3.2.1. Reçinelerin üretimi	55
3.2.1.1. Bisfenol A esaslı epoksi reçinesinin üretimi	56
3.2.1.2. Epoksi novalak reçinesinin üretimi	57
3.2.1.3. Epoksi oligonaftol reçinesinin üretimi	58
3.2.2. Epoksi gruplarının analizi	60
3.2.3. Epoksi reçinelerinin molekül ağırlığı tayini	61
3.2.4. Reçinelerin spektroskopik analizi	62
3.2.4.1. FTIR spektroskopik analizi	62
3.2.4.2. UV spektroskopik analizi	62
3.2.5. Reçinelerin aminlerle sertleştirilmesi	62
3.2.6. Kömür örneklerinin analizi ve öğütülmesi	63
3.2.6.1. Kömür örneklerinin analizi	63
3.2.6.2. Kömür örneklerinin öğütülmesi	63
3.2.7. Briketlerin üretilmesi, ısı işleme tabi tutulması ve sıcaklığın dayanıklılığa etkisinin saptanması	64
3.2.8. Briketlerin suda çözünürlüklerinin incelenmesi	65
BÖLÜM 4 BULGULAR ve TARTIŞMA	66
4.2. Epoksi Reçinelerinin Karakterizasyonu	66
4.2.1. FTIR spektrumları	68
4.2.1.1. BFA esaslı epoksi reçinesinin sertleştirilmemiş form'unun FTIR spektrumu	68
4.2.1.2. BFA esaslı sertleştirilmiş reçinelerin FTIR spektrumları	70
4.2.2. Epoksi novalak reçinesinin sertleştirilmemiş şeklinin FTIR spektrumu.	70
4.2.2.2. Epoksi novalak reçinesinin sertleştirilmiş hallerinin FTIR spektrumları .	71
4.2.3. Epoksi oligonaftol reçinesinin sertleştirilmemiş şeklinin FTIR spektrumu....	73
4.2.3.2. Epoksi oligonaftol reçinelerinin sertleştirilmiş hallerinin FTIR spektrumları	74
4.1.2. UV spektrumları	75
4.2. Briketlerin Dayanıklılığının Belirlenmesi	77
4.2.1. Sıcaklığın briketin dayanıklılığına etkisi	77
4.2.1.1. Etilendiaminle sertleştirilmiş BFA esaslı epoksi reçinesinden yapılan briketler	77
4.2.1.2. Melaminle sertleştirilmiş BFA esaslı epoksi reçinesinden yapılan briketler	78
4.2.1.3. Adalit ile sertleştirilmiş BFA esaslı epoksi reçinesinden yapılan briketler	79
4.2.1.4. Epoksi novalak-etilendiamin bağlayıcısıyla yapılan briketler.....	80
4.2.1.5. Epoksi novalak -melaminle bağlayıcısıyla yapılan briketler.....	81
4.2.1.6. Adalit ile sertleştirilmiş epoksi novalak reçinesinden yapılan briketler ...	83

4.2.1.7. Epoksi oligonaftol reçinesi ve etilendiamin karışımı ile yapılan briketler	84
4.2.1.8. Epoksi oligonaftol reçinesinin melaminle karıştırılmasıyla oluşturulan bağlayıcı ile yapılan briketler	84
4.2.1.9. Epoksi oligonaftol reçinesi ve Adalitle hazırlanan bağlayıcıyla yapılan briketler	85
4.2.2 Bağlayıcı oranının briketin dayanıklılığına etkisi	87
4.2.2.1. Etilendiaminle sertleştirilmiş BFA esaslı epoksi reçinesinden yapılan briketler	88
4.2.2.2. Melaminle sertleştirilmiş BFA esaslı epoksi reçinesinden yapılan briketler	89
4.2.2.3. BFA esaslı epoksi reçinesiyle Adalitin karışımından hazırlanan bağlayıcıyla yapılan briketler	90
4.2.2.4. Epoksi novalak reçinesiyle etilendiaminin karışımından yapılan briketler	91
4.2.2.5. Epoksi novalak reçinesi ve melamin karışımından yapılan briketler	92
4.2.2.6. Epoksi novalak reçinesi ve adalit karışımıyla yapılan briketler	93
4.2.2.7. Epoksi oligonaftol reçinesi ve etilendiamin karışımıyla yapılan briketler	94
4.2.2.8. Epoksi oligonaftol reçinesi ve melaminle yapılan briketler	94
4.2.2.9. Epoksi oligonaftol reçinesi ve adalit karışımıyla yapılan briketler	95
4.3. Briketlerin suda çözünürlüğü	98
BÖLÜM 5 SONUÇLAR ve ÖNERİLER	99
KAYNAKLAR	101

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Epoksi reçinelerini Üreten Firmalar ve Ürünlerin Ticari adı.....	2
Çizelge 2.1 p-polifenilenlerde ve poliasenlerde soğurmanın zincir uzunluğuna bağlı olarak artışı.....	46
Çizelge 2.2. Elektronik geçiş türleri ve soğurma verileri.....	47
Çizelge 2.3 Önemli fonksiyonlu grupların belirgin kırmızı ötesi frekansları.....	51
Çizelge 4.1 Metalurjik kokun özellikleri.....	66
Çizelge 4.2. Sentezlenen epoksi reçinelerinin bazı özellikleri.....	67
Çizelge 4.3. Epoksi reçinelerinin sertleşme sıcaklıkları.....	67
Çizelge 4.4. BFA esaslı epoksi reçinesi + etilendiamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.	77
Çizelge 4.5. BFA esaslı epoksi reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.	78
Çizelge 4.6. BFA esaslı epoksi reçinesi + adalit kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.	79
Çizelge 4.7. Epoksi novalak reçinesi + etilendiamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.....	81
Çizelge 4. 8. Epoksi novalak reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.	82
Çizelge 4.9. Epoksi novalak reçinesi + adalit kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.	83
Çizelge 4.10. Epoksi oligonaftol reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.....	84
Çizelge 4.11. Epoksi oligonaftol reçinesi + adalit kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.	85
Çizelge 4.12. %12,5 bağlayıcı içeren briketlerin sertleşme sıcaklıklarının ve ortalama gerilme dirençlerinin karşılaştırılması.....	87
Çizelge 4.13 150°C’de BFA esaslı epoksi reçinesi + etilendiamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranın etkisi.	88
Çizelge 4.14 250°C’de BFA esaslı epoksi reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranın etkisi.	89
Çizelge 4.15 275°C’de BFA esaslı epoksi reçinesi + adalit kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranın etkisi.....	90
Çizelge 4.16 250°C’de epoksi novalak reçinesi + etilendiamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranın etkisi.	91
Çizelge 4.17 275°C’de epoksi novalak reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranın etkisi.	92
Çizelge 4.18 250°C’de epoksi novalak reçinesi + adalit kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranın etkisi.	93
Çizelge 4.19 275°C’de epoksi oligonaftol reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranın etkisi.	94
Çizelge 4.20 250°C’de epoksi oligonaftol reçinesi + adalitin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranın etkisi.	96
Çizelge 4.21. Farklı oranlarda bağlayıcı içeren briketlerin ortalama gerilme dirençlerinin karşılaştırılması.....	97

ŞELİKLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Briket yapma makinesi	54
Şekil.3.2. Briket kırma makinesi.....	55
Şekil 3.4. Üretilen briketlerin üstten görünüşleri.....	64
Şekil 3.5. Üretilen briketlerin yandan görünüşleri.....	64
Şekil 4.1. BFA esaslı epoksi reçinesinin sertleştirilmemiş form'unun FTIR spektrumu...68	
Şekil 4.2 BFA esaslı epoksi reçinesinin etilendiamin ile sertleştirilmiş şeklinin FTIR spektrumu.	69
Şekil 4.3BFA esaslı epoksi reçinesinin adalit ile serleştirilmiş şeklinin FTIR spektrumu.69	
Şekil 4.4. BFA esaslı epoksi reçinesinin melamin ile sertleştirilmiş şeklinin FTIR spektrumu.	69
Şekil 4.5. Epoksi novalak reçinesinin sertleştirilmemiş şeklinin FTIR spektrumu.	70
Şekil 4.6. Epoksi novalak reçinesinin etilendiamin ile sertleştirilmiş şeklinin FTIR spektrumu.	72
Şekil 4.7. Epoksi novalak reçinesinin adalit ile sertleştirilmiş şeklinin FTIR spektrumu. 72	
Şekil 4.8. Melamin ile sertleştirilmiş epoksi novalak reçinesinin FTIR spektrumu.	72
Şekil 4.9. Epoksi oligonaftol reçinesinin sertleşmemiş şeklinin FTIR spektrumu.....	73
Şekil 4.10. Epoksi oligonaftol reçinesinin melamin ile sertleştirilmiş şeklinin FTIR spektrumu.....	73
Şekil 4.11. Epoksi Oligonaftol reçinesinin Etilendiamin ile sertleştirilmiş şeklinin FTIR spektrumu.....	74
Şekil 4.12. Epoksi oligonaftol reçinesinin Adalit ile sertleştirilmiş şeklinin FTIR spektrumu.....	75
Şekil 4.13. BFA esaslı epoksi reçinesi + etilendiamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.	78
Şekil 4.14. BFA esaslı epoksi reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.	79
Şekil 4.15. BFA esaslı epoksi reçinesi + adalit kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.	80
Şekil 4.16. Epoksi novalak reçinesi + etilendiamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.	81
Şekil 4.17. Epoksi novalak reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.	82
Şekil 4.18. Epoksi novalak reçinesi + adalit kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.	83
Şekil 4.19. Epoksi oligonaftol reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.	85
Şekil 4.20. Epoksi oligonaftol reçinesi + Adalit kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.	86
Şekil 4.21 150°C'de BFA esaslı epoksi reçinesi + etilendiamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranının etkisi.	88
Şekil 4.22 250°C'de BFA esaslı epoksi reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranının etkisi.	89
Şekil 4.23 275°C'de BFA esaslı epoksi reçinesi + adalit kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranının etkisi.	90

Şekil 4.24 250°C’de epoksi novalak reçinesi + etilendiamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranın etkisi.	91
Şekil 4.25 275°C’de epoksi novalak reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranın etkisi.	92
Şekil 4.26 250°C’de epoksi novalak reçinesi + adalit kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranın etkisi.	93
Şekil 4.27 275°C’de epoksi oligonaftol reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranın etkisi.	95
Şekil 4.28 250°C’de epoksi oligonaftol reçinesi + adalitin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranın etkisi.	96



SİMGE ve KISALTMALAR

M_n	: Molekül ağırlığı sayı ortalaması
M_w	: Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması
M_v	: Molekül ağırlığı viskozite ortalaması
M_z	: Ortalama molekül ağırlığı
DFP	: Difenilolpropan
BFA	: Bisfenol A
EKH	: Epiklorhidrin
EONR	: Epoksi oligonaftol reçinesi
EN	: Epoksi novalak
EON	: Epoksi oligonaftol
MPa	: Mega paskal

BÖLÜM 1

GİRİŞ ve ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

1.1. Giriş

Türkiye’de bulunan üç büyük entegre demir çelik fabrikasının (Erdemir, Kardemir, İsdemir) iki önemli girdisi vardır. Bunlardan birisi cevher, ikincisi ise cevherin işlenmesi için gerekli olan metalurjik kok üretiminde kullanılan kömürdür. Erdemir, Kardemir, İsdemir’in 1997 yılı itibarı ile toplam üretimi 5 365 000 ton sıvı çeliktir [1]. Bir ton sıvı çelik üretimi için ortalama 550 kg metalurjik kok tüketilmekte bu da yıllık 2 945 800 ton’a ulaşmaktadır.

Dünyadaki toplam çelik üretimi ise 1milyar ton /yıl civarındadır. Bu üretim için 550 000 000 ton kok tüketilmektedir.

1 ton kömürden yaklaşık 750 kg kok üretilebilmektedir. Bu esnada %15'lere varan kok tozu oluşmaktadır.

Fosil yakıtlarının sürekli fiyatlarının artması, sınırlı kaynakları, insan sağlığına ve çevreye olumsuz etkileri nedeniyle araştırmacıları alternatif enerji kaynaklarına yöneltmiştir.

Bu ortamda metalurjik kokdan istenmeyerek ele geçen kok tozunun değerlendirilmesinin iyi bir şekilde yapılması gerekmektedir.

Düşük oranda (%1,5-2) uçucu madde içeren kok tozu uygun bağlayıcılar kullanılarak briket ve döküm koku olarak değerlendirilebilirse, bu alanda enerji tasarrufu sağlanabilir.

Bu amaçla seçilecek bağlayıcıların da önemi büyüktür. Çünkü döküm kokunda kullanılacak olan briketin sağlam ve dayanıklı olması gerekmektedir. Koktan elde edilen briketlerin gözenekli yapıda olması nedeniyle bağlayıcının bu gözenekleri doldurması

gerekmektedir. Yani çapraz bağlanma yoğunluğunun (crosslinking) fazla olması tercih edilmelidir [2,3].

Epoksi reçine teknolojisine baktığımızda, ilk olarak, 1930'ların sonunda, glisidil eter esaslı epoksi reçinelerinin hazırlanması ve iyileştirilmesi (sertleştirici vasıtaları ile) üzerine patentlerde tanımlanmıştır. Avrupa' da Ciba-Geigy ve ABD'de Shell, 1940'ların ortalarından başlayarak bisfenol A diglisidil eteri esaslı reçineleri başarıyla ticarileştiren ilk firmalardır. Günümüzde epoksi reçinelerin dünya çapında üreticileri ve bunların ürünlerinin isimleri Çizelge 1.1'de verilmiştir [4].

Çizelge 1.1. Epoksi reçinelerini üreten firmalar ve ürünlerin ticari adı.

Üretici Firma	Ürünün Ticari İsmi
Dow Chemical (ABD)	D.E.R., D.E.N., Tactix, Quatrex
Shell Chemical (ABD)	Epon
Ciba- Geigy (ABD)	Araldite, ECN, EPN
Hi-Tek (ABD)	Epi-Rez
Reichold (ABD)	Epotuf
Union Carbide (ABD)	Bakalite, E.R.L.

Görüldüğü gibi bu denli fazla üretilen epoksi reçinelerinin sağlam yapıştırıcılık özelliği ve geniş kullanım alanı; köpükler, yapıştırıcılar, inşaat sektörü, dökümler-kalıplamalar, kompozitler-laminantlar ve kaplamalar v.b. ve elde edilen sertleştirilmiş reçinelerdeki çapraz bağlanma yoğunluğu, nedeniyle (crosslinking) bağlayıcılığı da iyi sonuçlar vermektedir.

1.2. Önceki Çalışmalar

Karataş 1999 yılında yapmış olduğu bir çalışmada üre-formaldehit reçinelerini bağlayıcı olarak kullanarak kok tozunu dumansız yakıt olarak kullanabilmeyi amaçlamıştır. Üretmiş olduğu üre-formaldehit reçinesi ile kok tozunu briketleyerek değişik sertlik sonuçlarına ulaşmış ancak üre-formaldehit reçinesi ile yapılan briketlerin suda çözünmesi nedeni ile

bu dezavantajı ortadan kaldırarak reçineyi iyileştirmek için melamin-formaldehit reçinesi ile kok tozunu değişik oranlarda karıştırarak briket yapmıştır. Yapmış olduğu çalışma sonucunda en ekonomik ve optimum üre-formaldehit / melamin – formaldehit oranının 4/1 olduğunu tespit etmiştir [2].

Keskin 1998 yılında sanayide kömür briketlemede bağlayıcı olarak kullanılan ve şeker fabrikalarından yan ürün olarak elde edilen melas ile bir çalışma yapmıştır. Bu çalışmada melasla yapılan kömür briketlerinin sertliklerini artırmayı ve suda çözünmeyen sağlam briket yapmayı amaçlamıştır. Çalışmada değişik ticari katkı maddeleri kullanarak briket üretmiş ve sanayide çok büyük sorun olarak karşılaşılan briketlerin suda çözünmesine karşı suda çözünmeyen briket elde etmiştir [3].

Juesheng ve arkadaşları 1985 yılında yaptıkları bir çalışmada; difenilyodonyum hekzafloroarsenat içeren termal sertleştirilebilir epoksi sistemin sertleşme reaksiyonunu, differential scanning calorimetry (DSC) dinamik ve izotermal teknikleri kullanılarak araştırmışlardır. Sertleşmenin iki ardışık reaksiyonda olduğunu belirlemişlerdir. İlk tepkime sonunda oluşan ürünün IR spektrumunda 1220 cm^{-1} 'de Ph-O-C bağımlı belirleyen bir pik (Asymmetric stretching vibration) ve UV spektrumunda 272 nm 'de bir fenil eter son grubunu belirleyen bir pik tespit etmişlerdir. İkinci basamak sonunda elde edilen ürünün IR spektrumunda 1260 cm^{-1} 'de Ph-O-C bağımlı gösteren bir pik elde etmişlerdir. Ayrıca bu iki tepkime için kinetik parametreler de belirlenmiştir[5].

Sanchez ve arkadaşları 1993 yılında yaptıkları bir çalışmada sertleştirilmiş epoksi reçinelerinin termal davranışlarını TGA, DSC ve FTIR ile incelemişlerdir. Farklı epoksi / amin (DGEBA / ETDA) oranlı üç sistem ve metalik dolgu maddeleri (Al, Cu, Zn) ile termal davranışlarını inceleyerek termal dekompozisyon için kinetik parametreleri hesaplamışlardır. Metalik dolgu maddesi ilavesiyle E_a 'nın azaldığı rapor edilmiştir [6].

Bansal ve Agarwal yaptıkları bir çalışmada Bisfenol A / epiklorhidrin, 4,4'-tiyodifenol / epiklorhidrin ve 4,4'-sülfonildifenol / epiklorhidrinden epoksi reçineleri hazırlamışlar ve benzidin ile diaminodifenilmetan'ı sertleştirici olarak kullanarak $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sertleştirmişler. Sertleştirilen reçinelerin termal özelliklerini araştırmışlardır. Sonuç olarak

sülfon epoksi reçinelerinin aynı sertleştirici ile aynı koşullarda sertleştirilen bisfenol A epoksi reçinelerinden termal olarak daha kararlı olduğunu saptamışlardır [7].

Anand ve Srivastava 1993 yılında yaptıkları çalışmada çinko, krom ve bakır içeren yeni epoksi reçineleri üretmişlerdir. Bu reçineleri, Bisfenol A'lı bu metallerin akrilatları ile aşırı epiklorhidrinin reaksiyonu ile sentezlemişlerdir. Epoksit eşdeğer ağırlığı, hidroksi bileşeni ve viskozite gibi parametrelerin, metallerin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak arttığını belirtmişlerdir. Bu reçineleri, IR, SEM, NMR, ¹³C-NMR ile karakterize etmişlerdir. Bu reçineleri poliamidle sertleştirerek modifiye edilmeden önceki hali ile karşılaştırdıklarında ise; termal kararlılık, kimyasal direnç ve elektrik iletkenliğinin arttığı sonucuna varmışlar ve bu sonuçları Bisfenol A ile metallerin kompleks oluşturması ile açıklamışlardır [8].

Morio ve arkadaşları nonnükleofilik anyonlu (BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^-) benzil sülfonyum tuzlarının, epoksi polimerleşmesi için katalitik aktivitelerini araştırmışlardır. Anyonların reaktifliklerinin sırasının nonnükleofilik ile ilişkili olduğunu bulmuşlardır. Bu tuzlarla katalizlenen epoksi reçinelerin yüksek sıcaklıkta daha kısa jelleşme zamanı ve daha uzun raf ömrü ile karakterize olduklarını bulmuşlardır. Sertleştirilmiş ürünün bazı fiziksel özelliklerini BF_3 -amin kompleksi kullanılarak serleştirilenlerinki ile karşılaştırmışlardır [9].

Hasegawa ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada yedi tür epoksi reçinenin yapıları ve viskoelastik özellikleri arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Metilen zincirinin konumu veya substitüent sayısı farklı olan dört merkezli (çekirdekli) novalaktan yedi çeşit tetra glisidil eter sentezlemişlerdir. Bu epoksi bileşiklerini 4,4'-diaminodifenilmetan ile farklı sıcaklıklarda farklı sürelerde sertleştirmişlerdir. Sertleştirici ile tamamen sertleştirilen reçinelerin visko elastiki özelliklerinden camsı geçiş sıcaklığı (T_g) çapraz bağlanma noktaları (M_c) arasındaki ortalama molekül ağırlığı gibi karakteristik özellikleri incelenmiştir. Daha uzun düz zincirli epoksi reçinelerin daha yüksek T_g 'li daha küçük M_c 'li daha büyük \emptyset 'li sertleştirilmiş reçine oluşturdukları görülmüştür [10].

Lin ve arkadaşları 1997 yılında yapmış oldukları bir çalışmada, çeşitli molar oranlarda fenol, formaldehit ve polioksi alkilen poliaminlerin Mannich reaksiyonundan aynı

molekülde, fenol, primer amin, sekonder amin ve polioksietilen veya polioksipropilen blok kopolimerleri içeren polieteraminler elde etmişlerdir. Mannich amin türlerinin jelleşme zamanları ve kuruma zamanları karşılaştırılarak epoksi sertleşme reaktifliklerini araştırmışlardır. Polioksietilen aminlerden elde edilen Mannich aminlerin polioksipropilen amin türevlerinden daha reaktif olduklarını belirlemişlerdir. Bağlı reaktifliklerinin trendini moleküler büyüklük, moleküldeki aminlerin çokluğu ve amin yapısının sterik kalabalıklık ile açıklamışlardır. Sertleştirilmiş epoksi reçinelerin çarpışma, gerilme, esneme direnci ve sertlik gibi fiziksel özelliklerini de ölçmüşler ve bu özellikleri aminin molekül ağırlığı, çapraz bağlanma yoğunluğu ve fenol grubunun varlığı ile ilişkili bulduklarını bildirmişlerdir [11].

Oishi ve arkadaşları polimer ana zincirinde fluorenil grubu içeren poliester, polikarbonat, ve epoksi reçinelerin termo kararlılıklarını incelemişlerdir. Epoksi reçine, poliester ve polikarbonat sentezledikten sonra epoksi reçinelerin çeşitli solventlerde çözünürlüklerini araştırmışlar, çeşitli sertleştiricilerle (etilendiamin, trietilamin, heksametilendiamin, maleik anhidrit, ftalik anhidrit) farklı sıcaklıklarda sertleştirmişlerdir. Epoksi reçinelerin erime noktası, T_g (90-180 °C) epoksit değeri, epoksit ekivalenti (2421-202) molekül kütlesi (2,7-fluorendiol / epiklorhidrin molar oranı 1:1 iken 4842; 1,0:16,0 iken 404 ve polimerleşme derecesini (Molar orana göre 19 ve 1) saptamışlardır. Epoksi reçine ve sertleştirilmiş reçine ile IR, TG, DTA ve GPC (pyrolysis gas chromatography) çalışmaları yapmışlardır [12].

Quill ve Underhill ; % 1-4 organik yük-transfer tuzları içeren ABS ve PVC ince elektiriksel iletken filmlerin oluşumunu incelemişlerdir. Sertleştiricilerin organik tuzlara karşı kimyasal etkisi nedeni ile aynı yük transfer tuzlarını içeren epoksi reçinelerden iletken filmlerin elde edilmesinin mümkün olmadığını bulmuşlardır [13].

Ragimov ve arkadaşları, Aminofenollerin yükseltgenler varlığında (H₂O₂, NaOCl, KOH +O₂), oksidatif polikondenzasyonu ile yeni polikonjuge oligomerler, oligoaminofenoller (OAP) sentezlemişlerdir. Aminofenol (AP)'ün reaktifliğinin, bu reaksiyonda m-<o-<p-izomer serisi ile arttığını belirtmişlerdir. Oligomer verimi % 31-% 89 arasında değişmiştir. Sentezlenen oligoaminofenollerin, elektron alış-verişi prosesinde, epiklorhidrin ve epoksi

reçinelerin oksiran halkası ile reaksiyonlarında yüksek reaktiflik gösterdiğini bulmuşlardır. Ayrıca OAP'lerin yarı iletken özellik gösterdiklerini, çok etkili termostabil antioksidantlar olduklarını ve polimer endüstrisinde antistatik katkı maddesi olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir. OAP'lerin etkin epoksi oligomer sertleştirici olmaları nedeniyle cam-plastik kompozitlerin ve dielektrik folyoların bağlanmasında (bir co-component olarak) kullanılabileceğini bildirmişlerdir. Oligomerlerin molekül kütleleri çalışma koşullarına bağlı olarak 800-1600 arasında değişmiştir [14].

Ragimov ve arkadaşları başka bir çalışmalarında moleküler oksijen vasıtası ile 8-oksikinolin alkolatın oksidatif polikondenzasyonunu 323-371°K'de gerçekleştirmişlerdir. Ürünlerin bileşimleri, yapıları ve molekül ağırlıkları; elementel ve kimyasal analizlerle jel permeation kromatografi, IR ve UV spektroskopisi ile tayin etmişlerdir. Araştırmacıların prosesi 8-oksikinolin birimlerinden oluşan oligomerler elde etmek olmuştur. Oksidatif polikondenzasyon için optimum şartları ve prosesin temel kinetik parametrelerini tespit etmişlerdir. Prosesin otokatalitik olduğunu ve bir indüksiyon periyodu ile yürüdüğünü belirtmişlerdir. Oligo(oksikinolin)'in oluşumu için bir mekanizma önermişlerdir. Oligo(oksikinolin)'in 573°K'nin üstünde termal kararlı olduğunu tespit etmişler, paramagnetik (10^{20} - 10^{21} spin/kg) ve semikondüktör özellik gösterdiğini rapor etmişlerdir [15].

Mamedov ve arkadaşları 1997 yılında yaptıkları bir çalışmada, çeşitli paramanyetik merkezli yarı iletken, oligozorsinoller, oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezleyerek elektiriksel özelliklerini araştırmışlardır [16].

Ishidan ve Allen, Benzoksazin başlatıcısı ile halka açılması polimerleşmesine dayanan yeni bir sınıf fenolik zincirli termoset reçineler geliştirmişlerdir. Mükemmel fiziksel ve mekanik özellik gösteren bu yeni materyallerle, geleneksel novalak ve resol tipi fenollik reçinelerin birleştirilmesiyle, pek çok kusurun üstesinden gelinebileceğini belirtmişlerdir. Benzoksazinlerin, performanslarını geliştirmek için epoksi reçinelerle kopolimerleştirmişlerdir. Polibenzoksazin ağına epoksinin katılması, termoset yapının çapraz bağlanma (crosslinking) yoğunluğunun arttırdığını ve buna bağlı olarak da mekanik özelliklerinin arttığını belirtmişlerdir. Kopolimerleşmenin, sertlikte en az bir

kayıpla camsı geçiş sıcaklığında, esneme direnci ve homopolimer polibenzoksazin'in kırıldığı yerdeki zincirin esneme direncinde önemli artışlara sebep olduğunu belirlemişlerdir [17].

1.3. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı; üç farklı epoksi reçine (Bisfenol A esaslı, epoksi novalak, epoksi oligonaftol) sentezlemek, sentezlenen reçineleri piyasadan temin edilen üç farklı sertleştirici (etilendiamin, melamin, adalit) kullanarak farklı sıcaklıklarda (75-275 °C) sertleştirmek, metalürjik kok tozunu, bu çalışmada sentezlenen reçineler ile sertleştirici karışımlarını (bağlayıcı) kullanarak en uygun sertleştirme koşullarını (bağlayıcı oranı, sertleştirme sıcaklığı) saptayarak suda çözünmeyen ve çevre kirliliğine çok az sebep olan bir yakıt olan briket elde ederek, ülke ekonomisine katkıda bulunmak olmuştur

BÖLÜM 2

TEORİK TEMELLER

2.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

2.1.1. Genel bilgiler

Bilindiği gibi yeryüzü organik ve anorganik maddelerden meydana gelmiştir. Çevremizdeki bu organik ve anorganik maddelerin bir kısmı da polimer adı verilen yapılardan oluşmuştur. Polimerler, büyük moleküllerden oluşmuş maddelerdir.

Polimerik moleküller doğal olarak buldukları gibi, 20. Yüzyılın başında, özellikle endüstrinin hızla gelişmesi sonucunda sentetik ve yarı sentetik olarak da elde edilmişlerdir.

Doğal polimerik maddeler, yiyeceklerin, giyeceklerin, yapı ve taşıt malzemelerinin temel ögesidir. İnsanların günlük gereksinimleri ya da uygarlık düzeni içinde yararlandığı hemen bütün maddeler, doğal organik ürünlerden sağlanır. Ağaç, et, kağıt, yün, pamuk, ipek, deri, kauçuk gibi günlük yaşantıda kullandığımız bu maddelerin uzun bir çizelgesi yapılabilir. Bu tür maddelerin temeli olan doğal organik polimerler, selüloz, lignin, reçine, nişasta, proteinler vb. bileşikler canlı evrenin ürünleri olup yapıları son derece karmaşık moleküllerden oluşurlar. Moleküllerinin büyük ve karmaşık oluşu, bu maddelerin son derece değişik ve üstün nitelikler göstermelerine yol açar. Doğal organik yapılar son elli yıl içinde fiziksel ve kimyasal analiz yöntemlerinin gelişmesiyle aydınlatılmış ve bu moleküllerin özelliklerini düzenleyen ilkeler belirlenmiştir.

Doğal polimerik maddeler ham madde azlığı, bazı niteliklerinin yetersizliği, ham maddelerin işlenmesindeki zorluklar, endüstriyel kullanımda ortaya çıkan problemler, ürünlerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinin yetersizliği ve diğer dezavantajları nedeniyle, yerlerini tarihsel gelişim içinde modifiye edilmiş doğal polimerlere, başka bir

ifadeyle yarı sentetik ve sentetik polimerlere bırakmışlardır. Ancak bu doğal polimerlerin günlük uygulama alanlarında ve endüstride tamamen kullanılmadığı anlamına da gelmemelidir [18,19].

Bu nedenle kimyacılar araştırmalarını, yeni sentetik ve yapay polimerler ve bunların sentez yöntemlerinin bulunmasına yöneltmişlerdir. Bu araştırmalar sonucunda 1907'de Bakeland tarafından tamamen sentetik, ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinelerinin sentezi gerçekleştirildi. Bakalit adıyla da anılan bu polimer ilk yıllarda telefon ahizeleri gibi bir çok plastik parçanın üretiminde değerlendirildi. Bu reçine ve bunlardan elde edilen malzemelerin kullanımında büyük başarı sağlandığı için kimyacılar, yeni sentetik polimer üretimi hazırladılar. Polibütadien, polistiren, polietilen, polivinilklorür bu tür polimerlerin sentezine ve epoksi reçinelerinin hazırlanmasına örnek olarak verilebilir.

1907'de başlayan bu süreç, Hermann Staudinger'in 1924'de, doğal kauçuğun ve polistirenin "küçük birimlerin bir arada bulunduğu makromoleküllerden oluştuğunu" ifade ederek, polimer üretiminin deneme-yanılma yaklaşımından kurtulmasına neden olan "Makromolekül hipotezi" ni ileri sürmesiyle önemli bir ufuk kazanmıştır. Ayrıca Staudinger, polistiren ve polioksümetilen (paraformaldehit) için ilk kez uzun zincirli molekül formülleri önermiştir [20].

Bu gelişmeleri fiber teknolojisinde kullanılan ilk sentetik olan naylon, ticari adlarıyla teflon, formika, orlon, silikonların ham maddesi olan silanların ve birçok endüstriyel öneme sahip polimerlerin çeşitli kimyasal reaksiyonlarla üretimi izlemiştir.

Son yıllarda özellikle yüksek ısı ve mekanik dayanıklılığa sahip poliamid, poliarilsülfonlar, poliarilamidler, polifenilsülfid, polibütillereftalat, polifenilen vb. gibi önemli plastikler geliştirilmiştir. 1979'da A.B.D' de plastik üretimi 19 milyon ton/yıl değerini aşarak ilk defa çelik üretiminin üzerine çıkmış ve bu tarih, A.B.D' de plastik çağının başlangıcı olarak kabul edilmiştir.

Ayrıca çevremizde bir çok anorganik polimerler de mevcuttur. Bunlara cam, çelik, beton, çimento, kireç vb. örnek olarak verilebilir. Doğal polimerler insanlar tarafından

yüzyıllardır kullanılmasına rağmen, bunların polimerik yapıda maddeler olduğu yüzyılımızın başında ancak anlaşılabilmiştir.

Polimerik maddeler, düşük yoğunluğu, yüksek ısı ve elektrik yalıtkanlığı, kimyasal direnci, yeterli mekanik ve fiziksel özellikleri yanında düşük maliyetlerinden dolayı günlük hayatımızın, endüstrinin, sanayiinin ve inşaat sektörünün temel maddeleri haline gelmiştir [21].

2.1.2. Polimer terimleri ve polimerlerin sınıflandırılması

Polimerlerin yapılarını, özelliklerini, kimyasal reaksiyonlarını ve sentez yöntemlerini öğreten ve inceleyen bilim dalına “polimer kimyası” denir

Polimerler, en basit şekilde, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde, bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, başka bir deyişle yüksek moleköl ağırlıklı bileşikler olarak tanımlanabilir. Polimerik yapıyı oluşturan küçük molekülü maddelere “monomer” adı verilir.

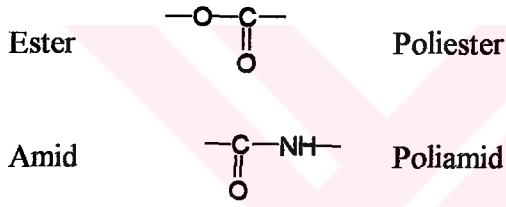
En basit polimer türü, bir tek monomer türünden oluşan homopolimerlerdir: $X(A)_nY$ formülü ile verilen bu polimerlerde A tekrarlanan birimi, X ve Y zincirin başında ve sonunda bulunan grupları, n polimerizasyon derecesi olup bir polimer zincirindeki tekrarlanan birim sayısını göstermektedir.

Polimerizasyon derecesi (n), 10.000 hatta daha yüksek değerlere çıkarabilir. Molekül ağırlığı 500-600 civarında olan polimerlere oligomer denir. Bir polimerin yeterli fiziksel özelliklere sahip olabilmesi için moleköl ağırlığının 10^4 'ün üzerinde olması gerekir, 10^6 ve daha yüksek moleköl ağırlıklı polimerler için bazen “yüksek polimer” sözcüğü de kullanılmaktadır.

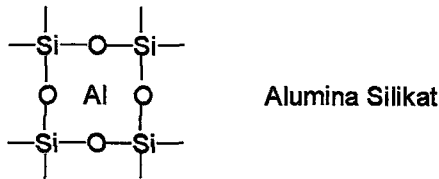
Bilindiği gibi polimerler, elde edilişlerine göre doğal, sentetik ve yarı sentetik olabilir. Berlin ve Parini polimerlerin doğal ve sentetik olmalarına bakılmaksızın kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırılmasını ve bu yaklaşım içinde adlandırılmasını önermişlerdir.

Organik polimerler yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomu içerirler. Eğer polimer zinciri üzerinde dizili atomların hepsi aynı türden ise bu polimerler homozincir, farklı atomlar ise heterozincir polimerler olarak adlandırılırlar. Bir atomun polimer ana zinciri üzerinde yer alabilmesi için, özellikler en az iki değerlikli olması ve bununla birlikte kararlı yapılar elde edilebilmesi için de ana zincir üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ enerjisinin yeterli olması gerekir [18].

Organik polimerler, yapılarını meydana getiren organik maddelerin aldıkları adlara göre alt gruplarda sınıflandırılabilirler. Örneğin, alifatik ve aromatik gibi. Genellikle, aşağıdaki örneklerde olduğu gibi tekrarlanan grubun kimyasal adının önüne “poli” sözcüğü konularak ilgili polimerlerin adı türetilir.

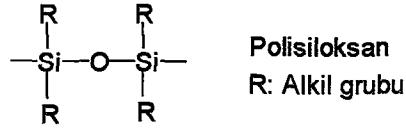


Organik polimerler kadar yaygın olarak kullanılmayan anorganik polimerlerde, ana zincirde karbon atomu yerine periyodik tablodaki IV-VI grup elementleri yer alır Si, Ge, B, P ve diğerleri homo ve hetero zincir yapılar oluşturur. Alumina silikat örnek olarak verilebilir.



Anorganik polimerlerde ana zincirde bağ enerjileri genellikle organik polimerlerden yüksektir. Dolayısıyla bu polimerler, daha yüksek ısı ve mekanik özelliklere sahip olabilmektedirler.

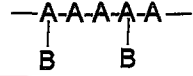
Ana zincirde karbon içermeyen fakat yan zincirlerde karbonlu bileşikler bulunduran polimerlere “elemento-organik polimerler” denir. Buna örnek olarak aşağıda yapısı verilen polisiloksanları gösterebiliriz.



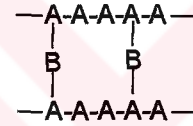
Polimerler yapılarına göre de sınıflandırılabilirler. Tek bir monomer biriminin tekrarlanması ile oluşan polimerlere homopolimer (örneğin, etilen grubunun tekrarlandığı polietilen) birden fazla monomerin karışımından oluşan polimerlere de kopolimer adı verilir. Homo olsun kopolimer olsun, polimerler makro molekülün geometrisine göre aşağıda gösterildiği gibi a) Doğrusal, b) Dallanmış veya c) Çapraz bağlı olabilir.

a) Doğrusal : -A-A-A-A-A-

b) Dallanmış :



c) Çapraz bağlı:

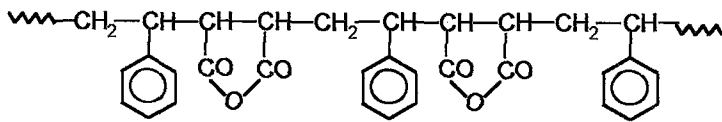


Kopolimerler, polimer makro molekülünde komonomerlerin dağılım sırasına göre;

a) Ardışık b) Blok c) Rastgele (Gelişigüzel) yapıda olabilirler.

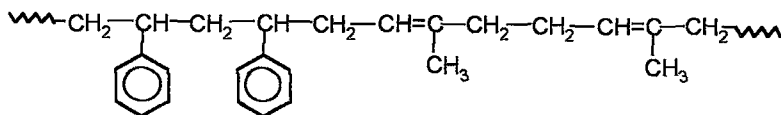
a) Ardışık : -A-B-A-B-A-

Stiren-Maleik anhidrit polimerleri örnek olarak verilebilir.



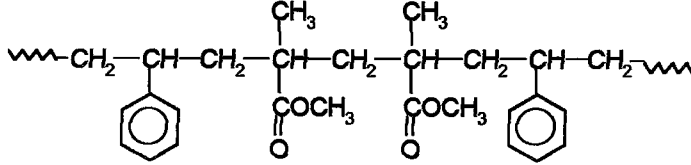
b) Blok : -A-B-B-B-A-

Stiren-İzopren polimeri örnek olarak verilebilir.



c) Rastgele (Gelişigüzel) : -A-A-B-A-B-

Stiren-Metilmetakrilat polimeri örnek olarak verilebilir.



Eğer bir polimerde ana zincire başka bir monomerin tekrarlandığı yan gruplar takılmışsa bu bir “graft” kopolimerdir.

Polimerler, sentez yöntemlerine göre sınıflandırılabilirler. Örneğin, ester oluşumu gibi bir kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenen polimerler “kondenzasyon polimerleri”, sentez reaksiyonu bir çift bağın açılması ve monomerlerin birbirine zincirin halkaları gibi katılmasıyla oluşuyorsa polimerler, zincir veya katılma polimerleri olarak adlandırılırlar.

Polimerler işleme şekillerine, başka bir ifadeyle ısıya ve/veya çözücülere karşı gösterdikleri davranışa göre iki grup altında incelenirler.

- Termoplastikler ; ısı ve basınç altında yumuşar, akarlar ve böylece çeşitli formlarda şekillendirilebilirler. Bunun yanında uygun çözücülerde çözünebilir ve böylece “çözücü döküm” gibi yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler.
- Termosetler ; bunlar ise çapraz bağlı, dolayısıyla erimez ve çözünmez polimerlerdir.

Polimerler fiziksel durumlarına göre de ; amorf, kristalin ve yarı kristalin-fiziksel halleri ve geçişleri ile ilgili olarak; kauçuğumsu ve camsı, son kullanım yerlerine göre de plastikler, kauçuklar, fiberler, kaplamalar, yapıştırıcılar olmak üzere değişik şekillerde de sınıflandırılabilirler [19,21].

2.1.3. Polimerlerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı

Bir polimerin molekül ağırlığı, onun eldesinde ve endüstride uygulanmasında büyük önem arz eder. Polimerik maddelerin ilginç ve faydalı mekanik özellikleri, bu tür maddelerin yüksek molekül ağırlıklı olmalarına dayanır. Molekül ağırlığı 5.000-10.000'in altında ise mekanik kuvvet belirtisi yoktur. Bu büyüklüklerin üzerinde, polimerin mekanik dayanıklılığı, molekül ağırlığı ile hızla artar. Çok yüksek molekül ağırlıklarında ise mekanik davranışlarda fazla bir değişme gözlenmez.

Polimer zincirinin uzunluğu, basamaklı polimerizasyonlarda olsun, zincir reaksiyonu polimerizasyonlarında olsun tamamen rasgele olaylarla belirlenir. Her iki şekilde de elde edilen polimerik ürün çok çeşitli zincir uzunluklarındaki moleküllerden meydana gelebilir. Bir polimerin molekül ağırlığı sözünden küçük molekülü bileşiklerinkinden bütününe değişik bir nicelik anlaşılmalıdır. Polimerik maddelerde makromolekül zincirleri molekül ağırlığı bakımından heterojen ya da polidisperstir. En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile, çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin bir karışımı şeklindedir. Bu nedenle, polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Bir polimeri tam anlamıyla karakterize edebilmek için önce, ortalama molekül ağırlığı ile molekül ağırlığı dağılımının belirlenmesi gerekir [18.]

2.1.3.1. Ortalama molekül ağırlığı

Polimerlerde ortalama molekül ağırlığından söz edilir. Bir polimer örneğinin ortalama molekül ağırlığını belirlemek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir.

a) Molekül ağırlığı sayı ortalaması (M_n)

Bu ortalama değer, her uzunluktaki polimer zincirlerin sayılarının molekül ağırlıkları ile çarpılıp, elde edilen değerlerin toplanması ve yapıdaki tüm farklı moleküllerin sayılarının toplamına bölünmesi ile elde edilir.

$$M_n = (\sum N_i \cdot M_i / \sum N_i) = (\text{Toplam ağırlık} / \text{Toplam sayı})$$

Burada N_i ve M_i : sırasıyla “i” ile gösterilen belli boydaki moleküllerin sayısı ve molekül ağırlığıdır. M_n değerinin bulunması için, donma noktası alçalması (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebülyoskopi), ozmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemler kullanılır.

b) Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması (M_w)

Bu ortalama değer, her fraksiyonun molekül ağırlığı ile ağırlık kesrinin çarpılıp elde edilen değerlerin toplanması ve toplam ağırlığa bölünmesi ile bulunur.

$$M_w = (\sum W_i \cdot M_i / \sum W_i) = (\sum N_i \cdot M_i^2 / \sum N_i \cdot M_i)$$

Burada W_i , “i” ile gösterilen fraksiyonun ağırlık kesridir. M_w değeri, ışığın saçılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle bulunur.

c) Molekül ağırlığı viskozite ortalaması (M_v)

Bu ortalama değer, polimerin uygun bir çözücüdeki çözeltisinde viskozite sayısı ile molekül ağırlığı arasındaki ilişkiyi gösterir.

d) z-Ortalama molekül ağırlığı (M_z)

Çok yaygın olarak kullanılmayan bu ortalama değer aşağıdaki matematiksel ifadesiyle tanımlanabilir.

$$M_z = (\sum N_i \cdot M_i^3) / (\sum N_i \cdot M_i^2)$$

Ultrasantrifigasyon yöntemi kullanılmaktadır.

2.1.3.2. Molekül ağırlığı dağılımı

Molekül ağırlığı dağılımı gösteren bir polimer örneğinde, molekül ağırlığı dağılımını ifade etmek için heterojenlik indeksi (H.I.) olarak tanımlanan M_w / M_n oranı kullanılır. (H.I. =

M_w / M_n). H.I. monodispers bir polimer için 1 olup, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerde 2-5, geniş dağılımlarda ise 5-100 arasında değişir. Polimerik maddeyi karakterize etmek için, çoğu kez ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi yeterli değildir. Molekül ağırlığı dağılımını kesin olarak bilmek gerekebilir.

Bilindiği gibi çeşitli ortalama molekül ağırlıkları $M_n < M_v < M_w < M_z$ şeklinde sıralanmaktadır. Burada sayıca ortalamanın küçük molekül ağırlıklı fraksiyonlardan çok fazla etkilendiği, dolayısıyla düşük molekül ağırlığı tarafına kaydığına dikkat edilmelidir. Molekül ağırlığı dağılımının bulunması için bir çok yöntemler kullanılmaktadır[18,19,21].

2.1.3.3. Molekül ağırlığı ve dağılımının bulunmasında kullanılan yöntemler

Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ve dağılımın bulunması için kolligatif özelliklerinin ölçülmesine dayanan yöntemler, uç grup analizi, ışık saçılması yöntemi, viskozite yöntemi, büyüklükçe ayırma kromatografisi gibi çeşitli yöntem kullanılır.

2.1.4. Polimerlerin termal davranışları

Katı haldeki polimerik yapılarda moleküller arası düzenin iki türüne yaygın olarak rastlanmaktadır. Bunlar amorf ve yarı kristalin yapılardır.

Doğrusal polimerik yapılar, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyik olup, zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde ve bir konformasyondan diğerine rasgele dönme ve bükülme (wriggling) evinimleri yaparlar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğu zaman birbirinden büsbütün ayrı iki mekanizma ile katılaşabilir. Bunlardan biri kristallenme, diğeri ise camsılaşmadır. Bazı polimerlerde kristallenme önemli olduğu halde, bazılarında camsılaşma öne geçer. Bir polimerik maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu, başlıca T_c (kristal erime noktası) ve T_g (camsı geçiş sıcaklığı) ile belirlenir. Polimerlerin %2,5 serbest hacime ulaştıkları sıcaklık onların T_g değerlerini verir. Camsı geçiş sıcaklığındaki geçiş, bir faz geçişi değildir.

Polimerlerde geçiş sıcaklığı değerine etki eden parametrelerin başında moleköl ağırlığı gelir. Polistiren örneğinde olduğu gibi moleköl ağırlığının artmasıyla T_g önce hızla artmakta daha sonra artış yavaşlayarak T_g sabit bir değere ulaşmaktadır. Camsı geçiş sıcaklığı moleköl ağırlığı ile önce artar, daha sonra moleköl ağırlığı 12.000'den büyük değerlerde sabit hale gelir.

Camsı geçiş sıcaklığı polimerin yapısına da bağlıdır. Moleküler esnekliği düşüren tüm yapısal özellikler, polimerin T_g değerinin artmasına neden olur. Polarite ve diğer ikincil kuvvetlerin artmasıyla da T_g değeri artar.

Bir polimerik yapının morfolojisine bağlı olarak termal geçişlerden her ikisini ya da bunlardan sadece birisini göstermesi mümkündür. Tümü ile amorf polimerler sadece T_g , tümüyle kristaller ise sadece T_e geçişi gösterirler. Polimerlerin çoğu T_e sıcaklığında bir miktar kristallendiği için, genellikle her iki geçiş sıcaklığı da gözlenmektedir. Yapı birimleri basit ve düzgün polimerlerde, T_e değeri düşük ise T_g değerinin de genellikle düşük olduğu, T_e yükseldikçe T_g 'ninde yükseldiği görülür [18].

2.1.5. Polimerlerin sentezi

Polimer sentezi ilk Carothers'in yaptığı sınıflandırmaya göre; 1.Katılma (Zincir) Polimerizasyonu, 2. Kondenzasyon Polimerizasyonu olmak üzere başlıca iki grupta incelenebilir [20].

2.1.5.1. Katılma (zincir) polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomerler doğrudan birbirine katılarak makro moleköl zincirini oluştururlar. Polimerleri oluşturmak üzere birleşen birimler, birbirlerinin tıpatıp aynısı olabileceği gibi, iki veya daha çok çeşitli molekülde olabilirler. Bu polimerizasyon türünde, genellikle doymamış bağlara sahip etilen, stiren, vinil klorür vb. gibi dien veya vinil monomerlerinin polimerizasyonu söz konusudur.

Zincir polimerizasyonu serbest radikaller, iyonlar (anyon veya aatyon) veya koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüeyebilir. Bütün bu zincir polimerizasyon yöntemlerinin

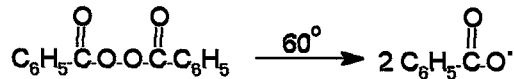
en önemli ortak özelliği, polimer zincirinin 0.1 sn gibi çok kısa sürede yüksek molekül ağırlığına (10^5 - 10^7 gibi) ulaşmasıdır. Reaksiyonun başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi, ortamda çok az fakat çok yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok sayıda monomer vardır. Zamanın ilerlemesiyle monomer-polimer dönüşümü artar ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı değişmez.

2.1.5.2. Radikal polimerizasyonu

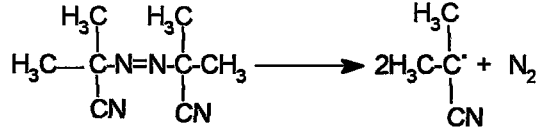
Zincir polimerizasyonunun radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Vinil polimerizasyonunun bir zincir mekanizması üzerinden yürüdüğü 1920 yıllarında Staudinger tarafından ortaya atılmış olmakla birlikte, bu konuda yoğun çalışmalar 1935'li yıllarda yapılmıştır. Flory, 1937 yılındaki vinil polimerizasyonu kinetiği üzerindeki incelemeleri ile, radikal polimerizasyonunun başlama, yayılma ve sonlanma aşamalarını gerektiren tipik bir zincir reaksiyonu olduğunu göstermiştir.

a) Başlama basamağı

Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleştirilerek radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu ısı, foto kimyasal veya iyonizasyon radyasyonu ile (α , β veya γ ışınları) sağlanabilir. Ancak bu amaçla kullanılan en yaygın yöntem sisteme dışarıdan başlatıcıların ilave edilmesidir. Başlatıcılar, ısıyla kolaylıkla parçalanıp radikal oluşturan kararsız maddelerdir. Bu amaçla organik veya anorganik peroksitler (H_2O_2 , benzoil peroksit, alkil veya aril peroksit vb. gibi) ve diazo bileşikleri (azobisizobutironitril, trifenil azobenzen) kullanılır. Peroksit başlatıcılara tipik bir örnek benzoil peroksittir. Kolayca parçalanarak radikal oluşturur [18-21].



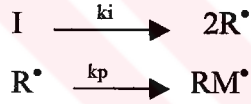
Alifatik azonitriller ve benzeri bileşikler ısı veya fotokimyasal yolla parçalanarak kolaylıkla radikal oluştururlar. Bu tür başlatıcılara örnek olarak çok yaygın kullanılan azobisizobutironitril verilebilir.



Redoks başlatıcıların en önemli özelliği oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklarda radikal oluşturabilmeleridir. Sulu ortamda polimerizasyon için kullanılan persülfat ve Fe^{2+} çifti buna tipik bir örnek teşkil eder.



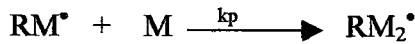
Radikal polimerizasyonunda başlama basamağındaki reaksiyonlar;



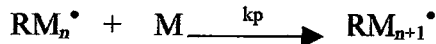
Burada I ve R^* : Sırasıyla başlatıcı ve radikali, M ve RM^* : sırasıyla monomer ve radikali gösterir. k_i ve k_p : İlgili hız sabitleridir.

b) Yayılma basamağı

Başlama basamağında meydana gelen zincir radikali monomer moleküllerinin katılmasıyla büyür. Çoğalma reaksiyonunda yüzlerce, bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir. Zincirlerin büyümesi;



.....



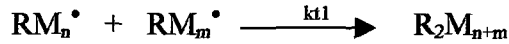
Reaksiyon denklemleri ile gösterilebilir. k_p çoğalma basamağının hız sabiti olup, her basamakta eşit sayılabilir. Bir çok radikal polimerizasyonunda k_p 'nin değeri 10^2 - 10^4 L/mol.sn civarındadır. Bu değerler, kimyasal reaksiyonlardaki değerlere kıyasla büyük reaksiyon hızlarını belirtir.

c) Sonlanma basamağı

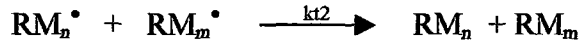
Büyümekte olan polimer zincirinin aktivitesini kaybederek söndüğü, ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Sonlanma, radikaller arasındaki bimoleküler bir reaksiyonla radikal merkezlerin birbirlerini yok etmesi biçiminde belirir.

Sonlanma basamağı iki türlü olabilir :

Birleşme ile sonlanma :



Orantısız sonlanma :



Bir radikal polimerizasyonunda her iki şekilde sonlanma da gözlemlenebilir. Bu iki sonlanmanın birlikte gözlemlendiği örneklerde sonlanma reaksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilir.



Bu halde k_t ($k_{t1} + k_{t2}$) sonlanma reaksiyonunun hız sabitidir. Ölü polimer terimi, çoğalan radikalde büyümenin sona erdiğini belirtir. Sonlanma hız sabitleri k_{t1} ve k_{t2} 'nin değerleri genellikle $10^6 - 10^8$ L/mol.sn aralığındadır. Çoğalma reaksiyonlarına göre bu çok hızlı reaksiyonların polimer zincirinin büyümesini engellemesi beklenebilir. Ancak ortamda radikal konsantrasyonu düşük olduğundan polimerlerin sönmeye olasılığı düşüktür, dolayısıyla bu engelleme olmaz.

d) Zincir transferi

Bir çok polimerizasyon sistemlerinde elde edilen polimer zincirlerinin uzunluklarının (polimerlerin molekül ağırlığı), sonlanma reaksiyonlarının sadece birleşme ile sonlanma veya orantısız sonlanma olarak dikkate alınması ile hesaplanan değerlerden daha küçük olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, büyümekte olan bir zincir radikalinin aktifliğinin sistemde bulunan başka bir moleküle aktarılmasıdır. Zincir transferi denilen bu tip reaksiyonlar Flory (1937) tarafından tespit edilmiştir. Radikalın aktarıldığı molekül monomer, başlatıcı, çözücü, polimer veya sistemde bulunan başka maddeler olabilir.

2.1.5.3. İyonik ve koordinasyon kompleks polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonu serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar (anyonlar veya katyonlar) ve koordinasyon kompleks yapıcı ajanlar üzerinden de yürüyebilir. Polimerizasyon sırasında, zincir taşıyıcılar karbonyum iyonları ise; polimerizasyon türüne “katyonik polimerizasyon”, karbanyon ise “anyonik polimerizasyon” denir. Anyonik ve katyonik polimerizasyonların bir çok ortak yönleri vardır. Her ikisi de, bazı iyonik türlerin reaksiyon ortamında oluşmasına ve monomer katarak büyümesine dayanır. Bundan başka, koordinasyon bileşikleri, metaller ya da metal oksitleri ile başlatılan zincir polimerizasyonları da genel olarak iyonik mekanizma ile gösterilirler.

Monomerin hangi mekanizma üzerinden polimerleştirilebileceği, monomerdeki süstitüye gruba bağlıdır. Alkoksi, fenil, vinil gibi elektronverici gruplar taşıyan monomerler, katyonik mekanizma ile polimerleşirken; nitril, karboksil gibi elektron çekici grupları taşıyan monomerler anyonik polimerizasyona uğrayabilirler.

Doğrusal ve stereo spesifik polimerler ise koordinasyon kompleks polimerizasyonu ile elde edilirler.

a) İyonik polimerizasyon

İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Reaksiyonlar radikal polimerizasyonuna göre son derece hızlı ve spesifiktir. Reaksiyon hızlarının kontrol edilebilmesi ve reaksiyonun polimer tarafına kaydırılması için -100°C ' de veya daha düşük sıcaklıklarda çalışılır.

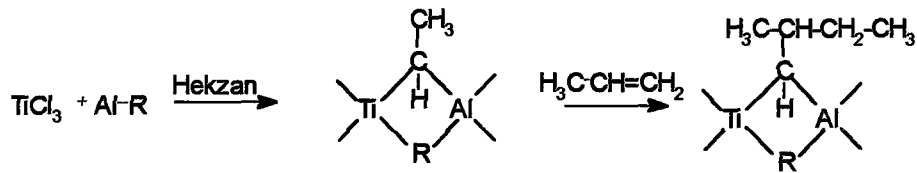
İyonik polimerizasyonda çok çeşitli katalizörler kullanılır. Katalizörler polar çözücüler varlığında aktivite gösteremezler. Su, alkol, ketonlar vb. gibi polar çözücüler ya katalizörü bozarlar ya da kuvvetli kompleksler yaparak aktivite göstermesini önlerler. Bu nedenle iyonik polimerizasyon ürünleri sulu ortamda yürütülen süspansiyon ve emülsiyon prosesleri ile üretilemezler. Metil klorür, etilen diklorür, pentan, nirtobenzen gibi apolar çözücülerin kullanıldığı çözücü polimerizasyon prosesleri uygulanır.

İyonik polimerizasyon da serbest radikal polimerizasyonu gibi başlama, çoğalma, sonlanma basamakları üzerinden yürür. Genellikle sonlanma, büyüyen zincirin monomoleküler bir reaksiyonu veya çözücüye transferi ile gerçekleşir.

İyonik polimerizasyonun serbest radikal polimerizasyonundan farkı, polimerizasyon reaksiyonlarının serbest radikaller yerine karbonyum veya karbanyum iyonları üzerinden yürümesidir.

b) Koordinasyon kompleks polimerizasyonu

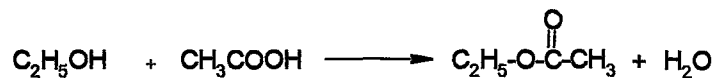
Koordinasyon kompleks polimerizasyonu Ziegler ve Natta tarafından geliştirilmiştir. Bu polimerizasyonla radikal ve iyonik polimerizasyon yöntemleri ile kolay üretilmeyen polimerik yapılar çok daha ılımlı koşullarda elde edilebilmektedir. Ziegler katalizörü kullanan propilenin polimerleştirildiği bir koordinasyon kompleks polimerizasyon prosesinin başlama basamağı aşağıda örnek olarak verilmiştir. Burada alüminyum trietil (Al-R) ve titan triklorür'ün etkileştirilmesi ile hegzanın varlığında koordinasyon kompleks elde edilmektedir. Komplekse propilen monomeri hızla katılarak polimerleşme sağlanmaktadır.

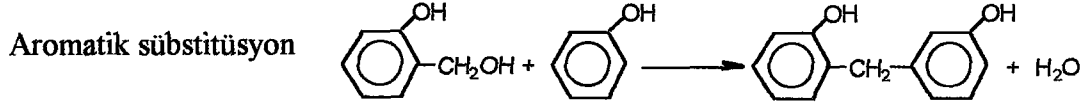
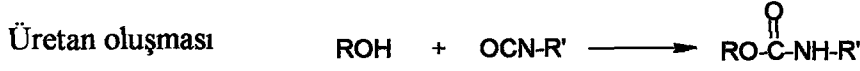
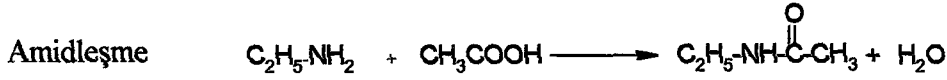


2.1.5.4. Kondenzasyon polimerizasyonu

Polimerik maddelerin polikondenzasyon yöntemiyle sentezinde çok değişik kimyasal reaksiyonlardan yararlanır. Bunlara örnek olarak; esterleşme, amidleşme, ürean oluşması, aromatik süstitüsyon reaksiyonlarını sayabiliriz.

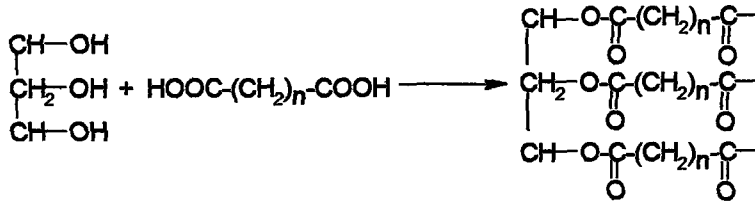
Esterleşme





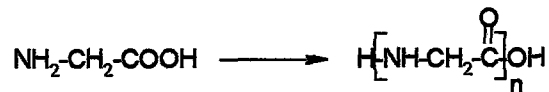
Kondenzasyon polimerizasyonlarında maddelerin reaksiyona yatkın gruplarına fonksiyonel grup denir. Kondenzasyon polimerizasyonlarında reaksiyona giren maddelerin -OH , -COOH, -NH₂ vb. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşınması gerekir. Bu tür reaksiyonlar genellikle H₂O, NH₃, CO₂, N₂ vb gibi küçük moleküller çıkararak kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu ve Naylon 6'nın elde edildiği kaprolaktam halka açılması gibi küçük molekül çıkışı olmadığı halde doğrudan monomerlerin katılması şeklinde yürüyen polimerizasyon reaksiyonları da genellikle bu grupta değerlendirilir.

Polimerizasyon ortamına, gliserin (3 fonksiyonlu) ya da pentaeritritol (4 fonksiyonlu) gibi çok fonksiyonlu grupları bulunan moleküllerin katılması ile dallanmış ve ağ yapılı polimerlerin meydana geleceği görülür.



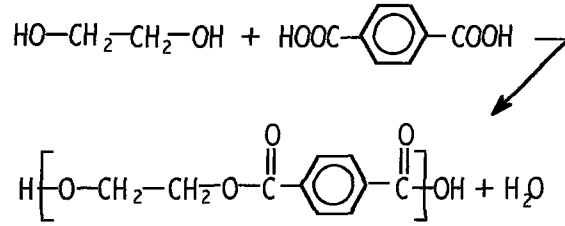
Çok fonksiyonlu monomer molekülleri birbirinden farklı olabileceği gibi değişik fonksiyonlu grupları bulunan bir tek monomer molekülü de olabilir. Polikondenzasyon polimerlerinin oluşması için birbiriyle etkileşen grupların bir tek madde (örneğin; amino asit) olması da yeterlidir [18-21].

Amino asidin polimerleşmesi;

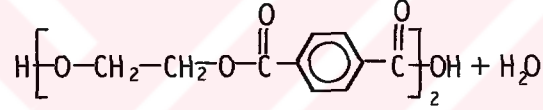


Polikondenzasyon polimerizasyonları “basamaklı polimerizasyon” olarak da tanımlanır. Çünkü bu tür polimerizasyonda önce monomerler birleşir, dimerler oluşur, monomer dimerle birleşir, trimerler oluşur ve böylece adım adım oluşan polimer zincir boyu uzar. Bu polietilenftalat poliesterlerinin oluşma mekanizması üzerinde gösterilirse;

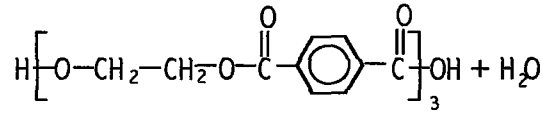
I. Aşama ; bir dimer oluşur.



II. Aşama’ da bu dimer iki yönde reaksiyona sokulur, bir trimer ve tetramer oluşur.

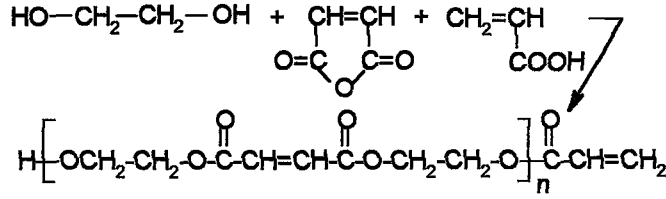


III.Aşama’ da trimer, tetramer, monomer ve dimerler birleşerek bir pentamer, hekzamer ve oktamer oluşur.



Bu özellik kondenzasyon polimerizasyonu ile zincir polimerizasyonu arasındaki en önemli farktır. Bu türde, her uzunluktaki polimer zinciri boyunu uzatarak büyür. Polimerizasyonun başlatılmasından sonra, örneğin ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 10.000’e ulaşıncaya, ortamdaki monomerlerin tamamına yakın bölümü reaksiyona girmiştir. Ancak polimerizasyonun sonuna doğru polimer zincirleri son boylarına ulaşabilir. Yukarıdaki örneklerde görüleceği gibi iki fonksiyonel grup taşıyan monomerlerin polikondenzasyonu ile doğrusal polimerler sentezlenir.

Bu zamanda oluşan polimerlerin molekül ağırlığı 5.000-10.000 veya daha fazla olur. Bu polimerler reaktifliklerini korurlar. Polikondenzasyon reaksiyonlarının bu özelliklerinden yararlanarak teknikte yararlı olan oligomerler elde edilir. Oligoester akrilatları bu oligomerlere örnek gösterilebilir. Oligomerleri elde etmek için di- ve poliglikoller ftalik anhidritle ve akrilik asitlerle polikondenzasyon reaksiyonlarına sokulurlar.



Oligomerler, ester akrilatlar, yapılarında reaktif doymamış bağlar içerdiklerinden ve sıvı ya da düşük sıcaklıklarda eriyen ve çözünür maddeler olduklarından çok kolaylıkla üç boyutlu polimerlere çevrilebilirler. Yani bu oligomerler çok basit bir teknoloji ile gerekli malzemelere dönüştürülebilirler. Bu malzemeler üç boyutlu yapılarından dolayı yüksek mekaniksel, kimyasal ve ısısal dirence sahip olurlar.

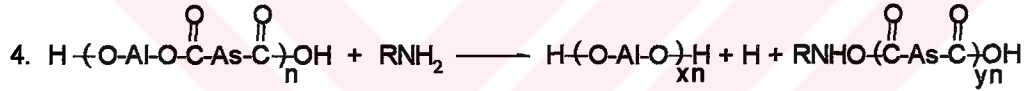
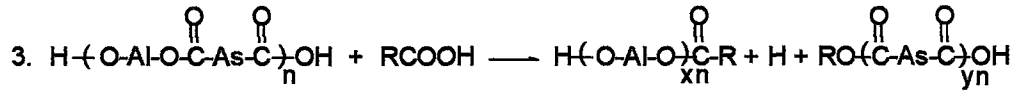
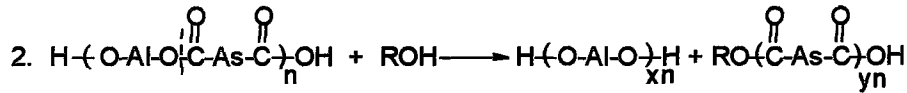
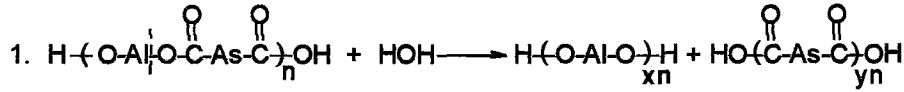
a) Polikondenzasyon reaksiyonları

Polikodensasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarının mekanizmaları arasında önemli farklılıklar vardır. Bunlar;

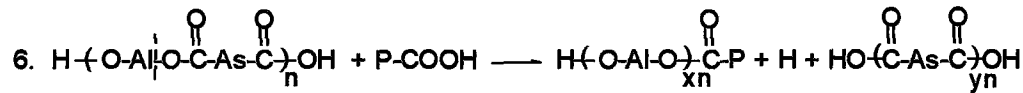
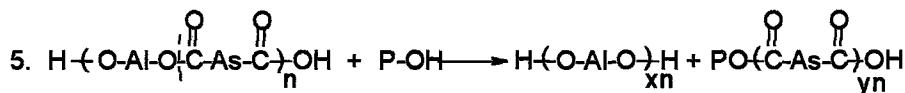
1. Polikondenzasyon reaksiyonlarında ortamda bulunan herhangi iki molekül türü reaksiyona sokulabilir.
2. Polikondenzasyon reaksiyonlarının başlangıcında monomerler tükenir ve ortamda meydana gelen polimerlerin polimerleşme derecesi 10 olursa ortamda %1'den az monomer kalır.
3. Polikondenzasyon reaksiyonlarında molekül ağırlığı sürekli olarak artar.
4. Bu reaksiyonlarda yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gereklidir.
5. Polikondenzasyon reaksiyonlarının herhangi bir anında sistemde her türlü moleküllerin bir karışımı bulunur.
6. Polikondenzasyon yöntemi ile polimerler elde etmek için bir takım reaksiyonlar kullanılır.

b) Polikondenzasyon polimerlerinin değişme reaksiyonları

Polikondenzasyon polimerleri reaktif fonksiyonel gruplar içeren diğer polimer ve küçük molekülü maddelerle değişme reaksiyonuna girme yatkınlığına sahiptirler. Bu polimerler su, alkoller, asitler ve aminlerle reaksiyona girebilirler.



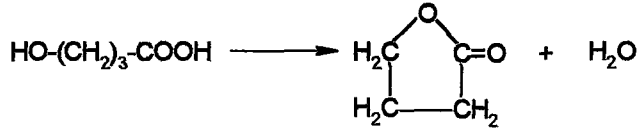
1. Reaksiyon hidroliz, 2. Reaksiyon alkoliz, 3. Reaksiyon asidoliz, 4. Reaksiyon aminoliz olarak adlandırılır. Bu reaksiyonlar poliesterler ve fonksiyonel grup içeren polimerler arasında da gerçekleşir.



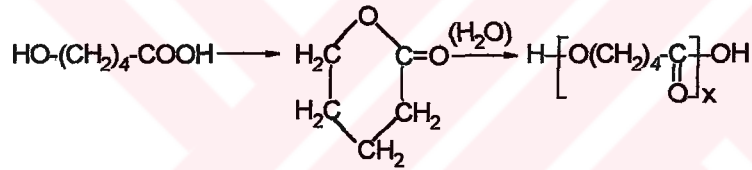
Burada ‘‘P’’ polimeri ifade etmektedir. Polikondenzasyon polimerlerinin değişme reaksiyonlarında molekül kütleleri azalır. Çünkü makromoleküller bu reaksiyonlarda parçalanırlar. Bu özellikten pratikte yararlanarak polimerlerin molekül düzenlerini ve niteliklerini modifiye ederler ve gerekli oligomerler ve polimerler sentezlenirler. Örneğin; herhangi poliester ve poliamitten tutkal elde etmek istenirse onu su ve asidik katalizörün varlığında ısıtmak gerekir [20].

c). Halka-zincir oluşması

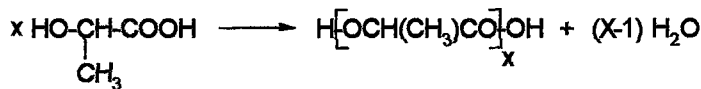
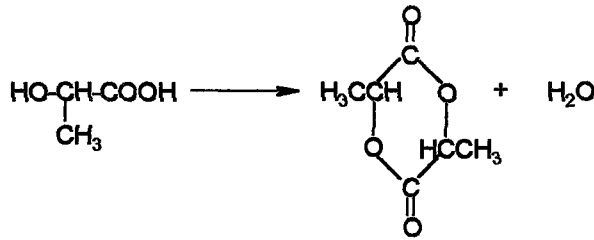
İki fonksiyonlu monomerler kondenzasyon reaksiyonları ile polimer zincirinin oluşmasına yol açtıkları gibi, molekül içi reaksiyonlarla halkalı bileşikler de verebilirler. Örneğin; γ -hidroksibütirik asit ısıtılırsa poliester vermeyip halkalı bir yapı gösteren bütrolakton' a dönüşür.



Bütrolakton hidrolizle polimerleşmez. δ -Hidroksivalerik asit ise önce bir lakton verdiği halde, az miktarda su ya da asit katılması ile polimerleşir:



α -Hidroksi asitler, örneğin laktik asit, aynı zamanda bir dimerik-halka ve doğrusal polimer verir:

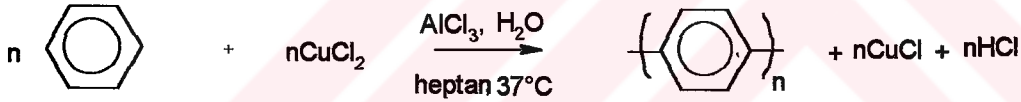


Halka-zincir oluşması üzerine ayrıntılı çalışmalar Carothers ve arkadaşları tarafından hidroksi asitler, dibazik asitler ve amino asitler üzerine yapılmıştır. Bu çalışmaların sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

1. Kondenzasyon reaksiyonlarında bağ açısı gerilimi nedeniyle 3 ve 4 üyeli halkaların oluşumu zordur. Ama bu halkalar elde edilirse onlar kolaylıkla polimere dönüşürler
2. Kondenzasyon reaksiyonlarında γ -Hidroksi asitler ve amino asitler 5 üyeli lakton ve laktama dönüşürler ama polimerleşmezler.
3. Bu reaksiyonlarda 6 üyeli halkalar kolaylıkla oluşur. 7 üyeliler ise doğrusal polimerler oluştururlar.
4. 8 ve 12 üyeli halkaların oluşması zordur.
5. Kondenzasyon reaksiyonlarında 15 üyeliden fazla olan halkaların oluşumu bilinmemektedir [18-21].

d) Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları ve polimerleri

1962 yılında ilk kez katılma reaksiyonlarına yatkınlığı olmayan aromatik bileşiklerden benzen, kuvvetli anorganik oksitlendiriciler, CuCl_2 ve FeCl_3 varlığında katalizör olarak AlCl_3 ün etkisiyle çok ilginç bir polimer olan poliparafenilene dönüştürüldü.



Poliparafenilen tuğla renkli toz formu katı bir maddedir. Bu polimer bilinen polimerler arasında sıcaklığa, plazmaya ve radyasyona en dayanıklı bir maddedir. Poliparafenilen, yarı iletken bir polimerdir. Bunlara rağmen, poliparafenilen çözülmez ve erimez. Bu sebepten kullanım dışı kalır [19-22].

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarının temel özellikleri;

Bu reaksiyonlar aşağıdaki özelliklerine göre, katılma polimerizasyonuna ve polikondenzasyon polimerizasyonuna benzer ve farklı yönleri vardır.

- a. Bu reaksiyonlar başlıca aromatik bileşiklerle gerçekleştirilir.
- b. Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında oksitlendiricilerin katılması önemlidir.

- c. Bu reaksiyon basamaklı polimerizasyon olup, polimerle birlikte küçük moleküllü maddelerde (H_2O , HCl) oluşur.
- d. Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında elektron veren süstitüentler reaksiyonun verimini ve monomerlerin aktifliğini artırır.
- e. Bu reaksiyonlar tersinmezdir. Bu reaksiyonlarda oluşan polimer zinciri, diğer polimerler ve küçük moleküllü bileşiklerle etkilenmez.
- f. Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu süresince ortamda her zaman monomer olur.

Görüldüğü gibi oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları, bazı özelliklerine göre katılma polimerizasyonuna, diğer özelliklerine göre ise polikondenzasyon reaksiyonlarına benzerler. Bu sebepten bu prosese literatürde gerek oksidatif polikondenzasyon , gerekse de oksidatif polimerizasyon denir [22].

2.2. Epoksi Reçineleri

Yapılarında iki veya daha fazla yüksek reaktivliğe sahip oksiran halkaları (epoksi grupları) içeren oligomerlere epoksi reçineler denir. Epoksi reçineler hakkında ilk bilgi 1943'de patent literatüründe yayınlanmıştır ve 1953'de epoksi reçinelerinin sanayii üretimi başlamış, son 20-30 yılda epoksi reçinelerinin çeşit ve üretim kapasitesi çok fazla artmıştır. Günümüzde üretilen epoksi reçinelerinin yarısı boyar maddelerin (lake, emaye boya, cila vb.) hazırlanmasında kullanılır.

Epoksi reçineler; ısı direnci, yapıştırıcı, korozyon direnci ve termoset reçineler arasında mekanik özelliklerinde üstün özelliklere sahiptir. Ayrıca kaplamalar, yapıştırıcılar, elektrik yalıtkan materyalleri ve aircraftlar, elektronikler, elektrik ve inşaat mühendisliği gibi alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [4].

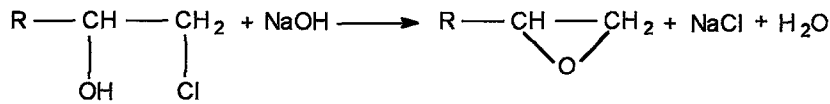
2.2.1. Epoksi reçinelerinin çeşitleri

- 1- Di- ve polifenol bazlı epoksi reçineler; bunlara bisfenollerin ve polifenollerin glisidil eterleri de denir.
- 2- Alifatik bis- ve polialkol bazlı epoksi reçineleri
- 3- Doymamış alifatik ve siklo alifatik epoksi reçineler.

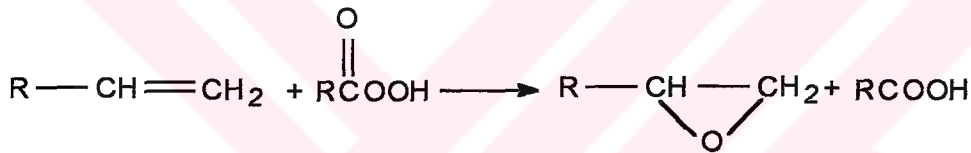
Epoksi grubu, Oksiran halkasının oluşumu ve reaksiyonları epoksi maddelerinin bilhassa reçinelerin temel özellikleri ve kullanımı epoksi grubu veya oksiran halkasının yüksek reaktivliğine dayanır. Oksiran halkası, bağ açısı gerilimi nedeniyle çok reaktifdirler [23].

Etilen oksite $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$ oksiran veya epoksi etan denir. Bunun türevleri olan propilen oksit, butilen oksit v.b. de uygun olarak metil oksiran, etiloksiran şeklinde adlandırılır.

Epoksi bileşikleri temel olarak halojenhidrinlerin bazlarla etkilenmesinden



ve alkenlerin perasitlerle oksitlenmesinden



elde edilirler.

2.2.1.1. Di- ve polifenol bazlı epoksi reçineleri

Bu tür epoksi reçineler başlıca p,p'-dioksidifenilmetandan, p,p'-dioksidifenilsulfondan, p,p'-dioksidifenilpropanandan, fenol-formaldehit ve polifenollerden üretilerek kullanılır.

Epoksi reçineler arasında en çok üretilen ve tüketilen bisfenol A epoksi reçinesi, yani difenilolpropanın diglisidil eteridir. Üretim kapasitesi toplam epoksi reçine üretiminin %75'i kadardır.

Bu reçine Avrupa ve ABD'de epikot, araldit, Rusya'da epoksidian ticari adları ile üretilir ve satılır.

Bisfenol A epoksi reçinesi difenilolpropanla, epiklorhidrinin bazik ortamda kondenzasyonu sonucu meydana gelir ve sanayide uygulanır.

Epoksi reçineleri sentez şartlarına bağlı olarak sıvı veya 60-140°C de eriyen katı formdadırlar. Bunların molekül ağırlığı 310-3700 arasında, epoksi gruplarının miktarı ise %31- 2,3 arasında değişir [22].

2.2.1.2. Alifatik alkoller bazında epoksi reçineleri

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

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

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

2.2.1.3. Doymamış alifatik ve sikloalifatik bileşiklerin epoksi türevleri

Bu epoksiler lake ve emaye üretiminde önemlidirler. Bu bileşikler olefin ve sikloolefinlerle organik asidlerin hidroperoksitlerinin (perasitler) karşılıklı tepkimeleri ile asidik ortamda 40- 50 °C’de oluşurlar;

1-) Örneğin oligobütadien %40 perasidik asidle kloroform ortamda 50-55°C de oksitlenerek uygun epoksi reçineye dönüşür. Bu proses iki basamak da yürütülür. Önce perasitler sentezlenir, ikinci basamakta epoksi bileşikler elde edilir.

2-) Ancak bir basamaklı yöntemde mevcuttur. Bu proses de %30- 50 hidrojen peroksitin asetik asitle karışımı da doymamış bileşiği oksitlendirir.

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

Günümüzde üretilen ve çokca kullanılan sikloalifatik epoksilere diepoksi disiklopentadien örnek olarak verilebilir. Alifatik epoksilerin ise en önemli temsilcisi epoksilendirilmiş bitki yağlarıdır [23].

2.2.2. Epoksi reçinelerinin sertleştirilmesi

Epoksi reçineler doğrusal yapılu oligomer bileşikleridir. Bu nedenle bunların fiziksel ve mekanik özellikleri çok düşüktür. Epoksi reçineleri bu durumda kullanılmaz. Bunların fiziksel özellikleri çok düşüktür. Onların özel niteliklerini yükseltmek (iyileştirmek) için yapıları ve molekül ağırlıkları özel maddelerle değişikliğe uğratılmaktadır. Bu maddelere sertleştiriciler denir. Epoksi reçineler kullanılacağı zaman yani imal zamanı sertleştirilirler. Sertleştirilmiş reçineler yüksek molekül ağırlıklı ve ağ yapılı olur. Bu tür polimer ürünleri yüksek yapışkanlığı fiziksel ve mekaniksel özelliklerle, kimyasal direnç ve elektriksel yalıtkanlığıyla bilinirler.

Epoksi reçinelerinin sertleştirilmesi, çok fonksiyonlu maddelerle; poliamidler, poliamid reçineleri, izosiyanatlar, fenol formaldehit ve aminoformaldehit reçineleri, organik asitlerin anhidritleri ile polikondenzasyonu ya da lewis asitleri etkisiyle iyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilir.

Sertleştirilmiş reçinelerin yapısını belirleyen, mekanik ve fiziksel özelliklerini etkileyen faktörler aşağıda verilmiştir.

1. Sertleşme mekanizması; sertleştiricinin fonksiyonel gruplarının türü
2. Reçine ve sertleştiricilerdeki fonksiyonel grupların sayısı; çapraz bağlanma (Crosslink) yoğunluğu
3. Reçine ve sertleştiricilerdeki fonksiyonel grupları arasındaki bağların moleküler yapısı
4. Reçine ve sertleştiricilerin molar oranı ; çapraz bağlanma (Crosslink) yoğunluğu
5. Sertleşme derecesi veya sertleşme koşulları

Endüstride kullanılan epoksi reçinelerinin prepolimerlerinin çoğu bir molekülde, iki epoksi grubu bulduran diglisidil eterleridir. Diğer epoksi reçinelerinin onlarcası piyasadan elde edilebilmektedir. Diğer taraftan yüzden fazla sertleştirici türü

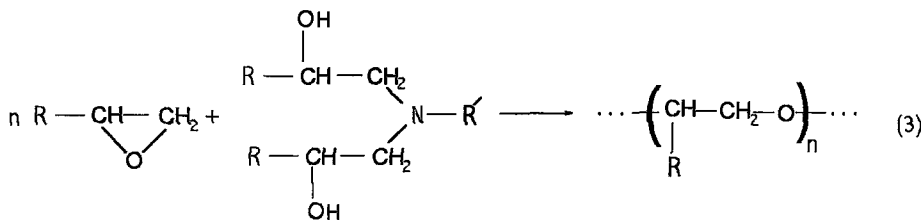
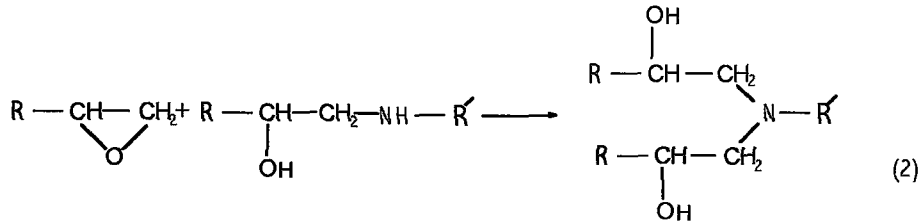
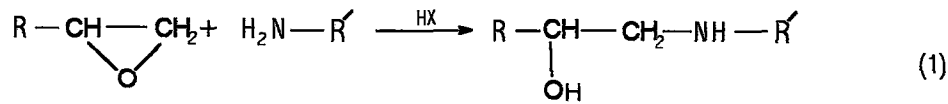
bilinmektedir. Dolayısıyla sertleştirici ve reçinelerin kombinasyonlarının sayısı çok fazladır. Farklı yapıya sertleştirilmiş reçinelerin tüm mekanik özellikleri, (sertlik , gerilme kuvveti, uzamada kopma, çarpışma kuvveti gibi çeşitli sıcaklıklarda) tanımlama çok zordur[24].

2.2.2.1. Epoksi reçinelerinin sertleştirilme mekanizması ve sertleştirilen reçinelerin yapısı

Sertleştirilen epoksi reçinelerin mekanik özellikleri onların yapıları ile açıklanmıştır. Bir epoksi reçinesinin sertleştirme mekanizması yada bir sertleştiricinin fonksiyonel grubunun tipi sertleştirilen reçinenin yapısının tayininde en hassas faktördür. En iyi bilinen sertleştiriciler poliamidler, asit anhidritler ve polimerizasyon katalizleridir. Bu sertleştiriciler arasında aminler, yükseltmiş sertleştirme sıcaklığı kadar oda sıcaklığında da kullanılabilirlerdir.

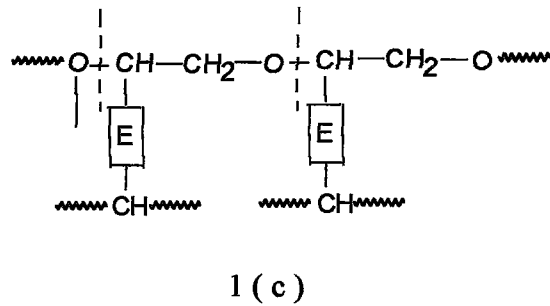
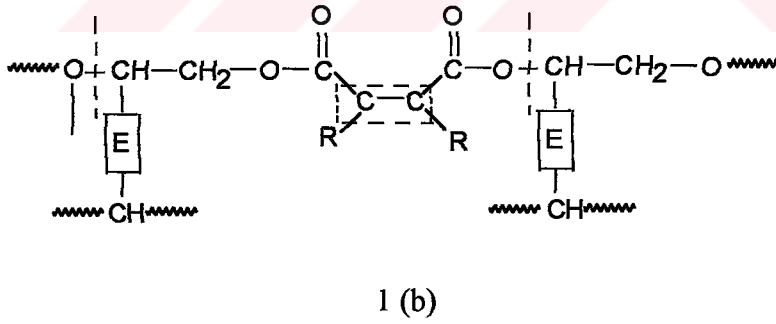
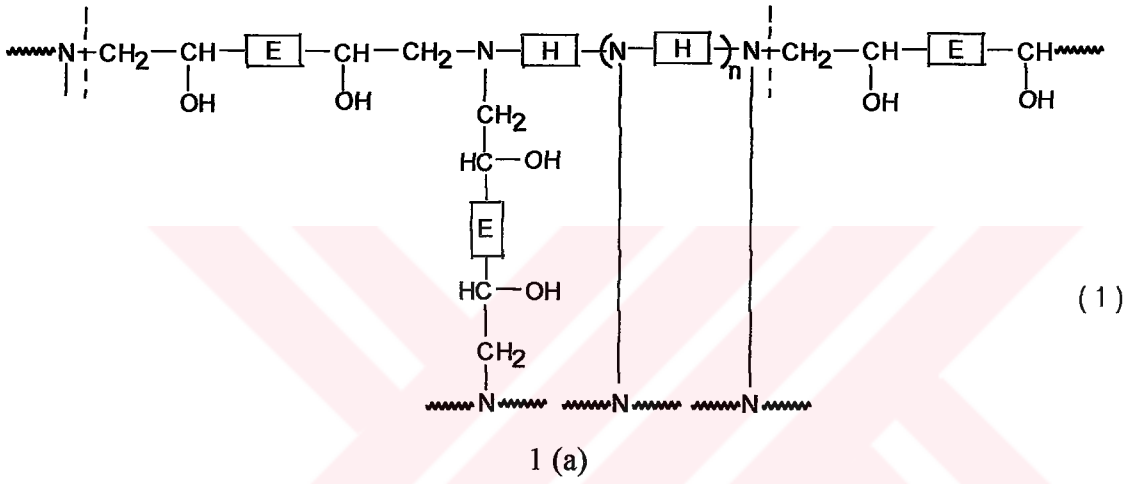
Aminlerin sertleştirme mekanizmaları ve aminlerle sertleştirilen epoksi reçinelerinin yapıları oldukça yeterli miktarda çalışılmıştır ve aminli sertleştiricilerle epoksi reçinelerinin bu sistemleri pratik endüstriyel alanlarda çok yaygın olarak kullanılmaktadır.

Epoksi reçinesinin bir primer aminle sertleştirilme mekanizması aşağıda verilmiştir.



Yukarıdaki reaksiyonda görüldüğü üzere epoksi gruplar aminin aktif hidrojeni ile ardi ardına açılır.

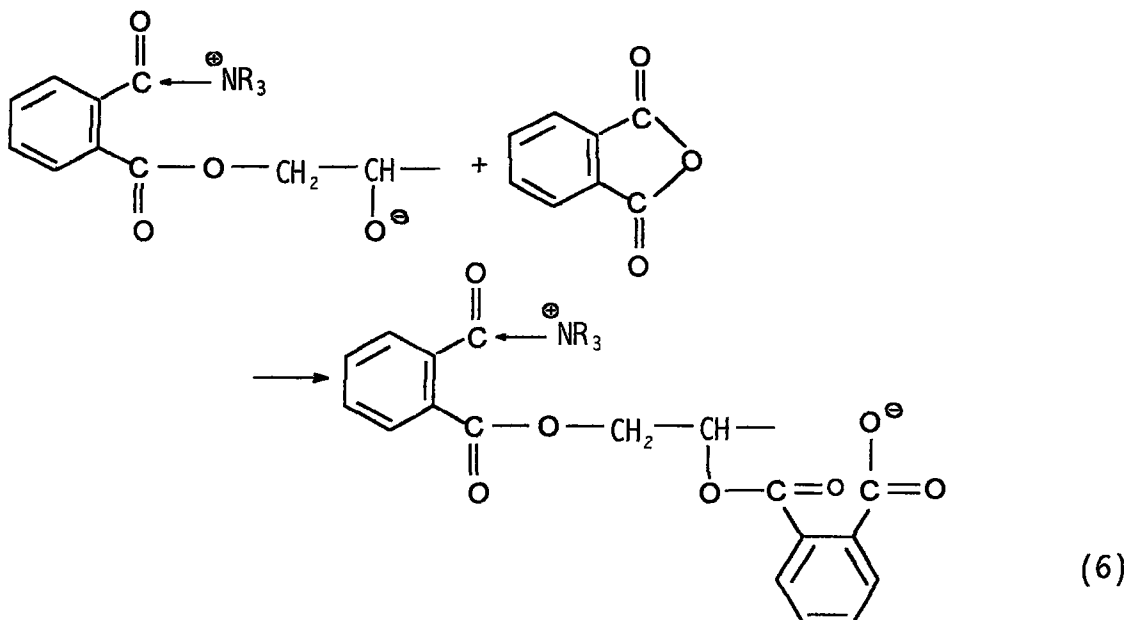
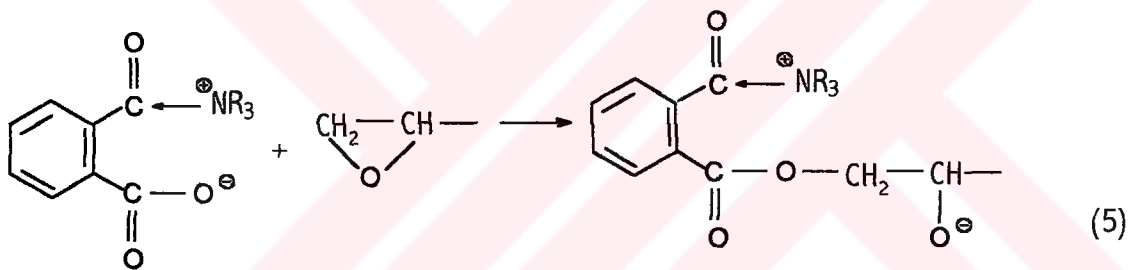
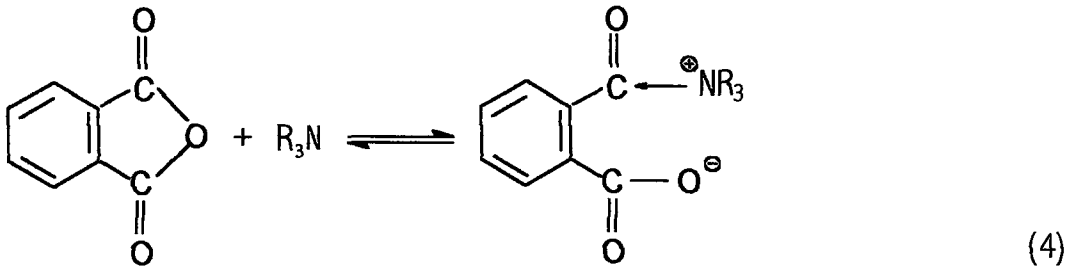
Bu reaksiyonda su ve alkol gibi aktif hidrojeni bulunan bileşiklerin bulunması gerekir. Alkoller birinci ve ikinci eşitlikteki sertleşme reaksiyonunu hızlandırır. İlave olarak poliaminlerin asit anhidrit sertleştiricileri kullanılır. Ancak bu durumda sertleştirilecek reçinenin yapısı daha az anlaşılmıştır. Aşağıda sertleştirilen epoksi reçinelerinin şematik yapısı görülmektedir [24].

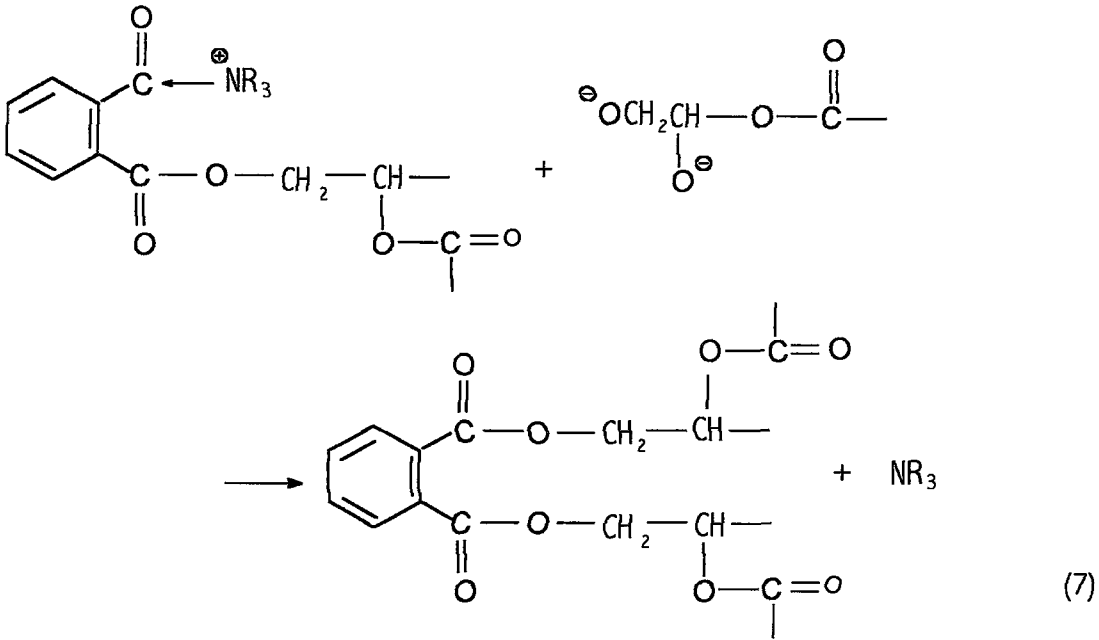


$\boxed{\text{E}}$ = Epoksi reçinesi

$\boxed{\text{H}}$ = Sertleştirme katkı maddesi

Eşitlik 1(a-c)'de epoksi reçinesinin tam sertleşmesinin şematik gösterimi verilmiştir. a)aminle sertleştirilen reçine b) anhidrit ile sertleştirilen reçine c) katalizör ile sertleştirilen reçineyi göstermektedir. Bazen yalnız anhidritler de kullanılır, fakat tersiyeramin katalizörlerin temel bileşiklerle birleştirilmiş hali daha sık kullanılır. Önerilen serleşme mekanizması kabaca aşağıda görülmektedir.

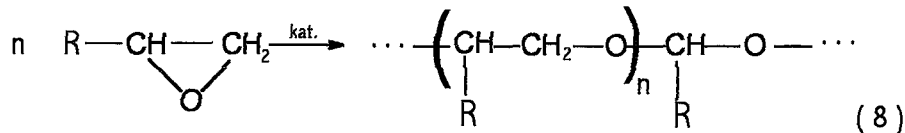




Farklı bir başlangıç mekanizması eşitlik 4'de önerilmiştir. Sertleştirme reaksiyonunun genel yürüyüşü eşitlik 6'da görülmektedir. Bunlar epoksi grubunun ve asit anhidritin farklı kopolimerizasyonunun sonuçlarıdır. Sertleşen reçinenin yapısı Şekil 1b'de görülmektedir bununla beraber iyi bilinen bazı epoksi grupları diğer epoksi grupları ile tepkime verebilir. Başka bir sertleştirici mekanizması epoksi halka açılması için polimerleşme katalizi ile başlatılan sertleşme reaksiyonudur. Bu reaksiyonda tersiyer aminler ve imidanoller gibi anyonik katalizörler, lewis asitlerinin amin kompleksleri gibi kationik katalizörler de kullanılır [24].

Sertleştirici vasıtaları arasında özel bir sertleşme davranışı gösterir. Örneğin BF_3 -amin kompleksi mükemmel bir sertleştirme vasıtasıdır ve diariliyodonyum tuzları ilk UV sertleştirme vasıtası olarak bilinir.

Başlangıç mekanizmasının bazıları henüz tam olarak açıklanamamıştır. Genelde polieterler eşitlik 8'de görüldüğü gibi epoksi gruplarının halkasının açılıp polimerizasyonu ile üretilebilirler



Oligomer poliamid reçineleri de geniş ölçüde epoksi reçinelerinin sertleştirilmesinde kullanılır. Bunlar poliamidlerle alifatik dikarboksilik asitlerin polikondenzasyonundan elde edilirler. Bu sertleştiriciler bağıl zayıf hızla reaksiyona girerler. Bunların epoksi reçinelerle karışımını 2-7 gün arasında kullanmak gerekir. Poliamid sertleştiricileri yüksek viskoziteli alkil ve aromatik bileşiklerde iyi çözünen maddelerdirler. Bunların, epoksi reçinelerle karışımından kaliteli malzemeler elde etmek için birkaç gün 20-120 °C arasında bir sıcaklıkta ısıtmak gerekir.

2.2.3. Kullanım alanları

Epoksi reçineler plastik, metal, cam, tahta gibi birçok yüzeye kuvvetle yapışabilirler. Bu özelliğinin yanı sıra mükemmel mekanik dayanımları, kimyasallara ve suya karşı gösterdikleri direnç, düşük dielektrik sabiti ve ısıtmaya karşı kararlılıkları epoksi reçinelerin birçok uygulama alanı bulmasını sağlamıştır. Bu uygulamalara örnekler aşağıda özet olarak sunulmuştur [4].

2.2.3.1. Köpükler

Epoksi reçineler sert ve hafif köpüğümsü yalıtkan yapılar oluşturmak için kullanılırlar. Bu ticari ürünler önceden köpüklenmiş panoları, levhaları, çubukları ve yerinde paketleme sistemlerini içerir. Yerinde paketleme sistemleri, elektronik bileşenlerin yerleştirilmesinde, mikrodalga lenslerde, antenlerde, hafif sandviç yapılarında, ısı yalıtımlarda, ayrıca yapıştırıcı olarak, boşlukları doldurmak ve bal peteği yapılarını güçlendirmek için dolgu bileşikleri olarak kullanılmaktadır. Epoksi köpükler, çok çeşitli sertleştirme vasıtaları nedeniyle çok zengin formülasyonlara sahiptirler. Böylece özelliklerin istenilen kombinasyonlarını elde etmek mümkündür. Kullanılabilirlik süreleri uzundur. Epoksi köpükler yüksek sıcaklıklara kadar boyut açısından kararlıdır. Nemden boyutları çok az etkilenir. Bu köpükler dayanıklı ve kuvvetlidirler. Epoksi reçinelerinin yapışma özellikleri çok kuvvetli olduğu için epoksi köpükler de üretildikleri veya kondukları boşluklarda kendi kendilerine çok kuvvetli olarak bağlanırlar. Epoksi köpükler, bazlara, asitlerin çoğuna, çözücülere ve suya karşı dirençlidirler. Dielektrik sabiti 2 ila 7 arasında değişen köpükler yapılabilir. Epoksi reçinelerin elektriksel özellikleri bu köpükleri, hafifliğin önemli olduğu elektriksel uygulamalarda çok kullanılan bir malzeme haline getirmiştir.

2.2.3.2. Yapıştırıcılar

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

Epoksi yapıştırıcılar ile yapıştırmaya örneklerden bazıları şunlardır; metal inşaat parçalarında, hafif metal pencere ve kapı çerçevelerinde, metal posta kutularında, tabaka metal laminatlarda, hafif metal fotoğrafik üç ayaklarda, itfaiye için ayarlanabilir boru ve hortum birleştirmelerinde, süt kaplarında ve diğer tabaka metal kaplarda, dökümhane ve makine yapımında, dayanıklı metal formları için bileşenlerde, hafif metal dişli yeri bileşenlerinde, kalıp-döküm parçalarında, gözenekli dökümlerin birleştirilmesinde, lastik endüstrisinde kesme ve ölçme aletlerinde ve öğütme makineleri için sert metal desteklerde; araçların imalatında kapıların, koltukların ve bagajın yapımında, tren vagonlarında, otobüslerde, gemilerde ve uçaklarda duvar astarlamada, destek ve güçlendirme malzemelerinde ve uçaklar için defrost ekipmanlarında.

2.2.3.3. İnşaat uygulamaları

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

2.2.3.4. Dökümler ve kalıplamalar

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

Epoksi reçine dökümlerine örnekler arasında kimyasal endüstrilerinde pil kaplamaları, santrifüj ve membran pompaları, sıvıların taşınması için borular, boru bağlantıları, flanş birleşme noktaları, membran vanaların parçaları ve kaplamaları, laboratuvar malzemeleri, boya banyoları elektrik endüstrisinde yüksek voltaj düşük akım uygulamaları, telefon ve yüksek frekans ekipmanları, x-ışını cihazları, elektriksel ölçüm cihazları, içten yanma makinelerinde kullanılan elektrik ekipmanları, çeviriciler, rotorlar, kablo sonu durdurucuları sayılabilir. Bu endüstrilerde, epoksiler, çevirici bobinleri, kapasitörleri, iç kısımları vb. korumak için kullanılırlar.

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

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

2.2.3.5. Kompozitler/Laminatlar

Epoksi kompozitler, en hızlı büyüyen epoksi uygulamalarından biridir. Bugün üretilen epoksi reçinelerin %28'ini bu endüstri kullanmaktadır. Güçlendirici materyal olarak cam fiberlerin kullanıldığı epoksi kompozitler genellikle bisfenol A esaslı epoksi reçinesi ve diamin sertleştirme vasıtasından oluşmuş matriksten yapılırlar. Bu kompozitler genellikle otomotiv endüstrisinde kullanım alanı bulmuşlardır. Yüksek modüllü grafit fiberler ve yüksek performans matriksten (diaminodifenil sülfon ile sertleştirilmiş metilen dianilin esaslı epoksi reçinesi) oluşmuş kompozitler askeri ve hava-uzay uygulamalarında kullanılmaktadır. Fiber ile güçlendirilmiş epoksi kompozitlerinin diğer uygulama alanları spor malzemeleri ve ağırlık sınırlaması olan endüstriyel ekipmanları içerir.

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

Güçlendirilmiş epoksi laminatları, düşük maliyet ve ağırlığın önemli olduğu uygulamalarda yaygın olarak kullanılırlar. Bu laminatlar, neme, yağlara, çeşitli

çözücülere, zayıf asitlere ve bazlara karşı duyarlılık göstermezler. -60 ile 110 °C sıcaklık aralığında özelliklerini korurlar. Eğer, özellikle ısı dirençli reçineler kullanılmışsa, bu reçinelerin laminatları 260°C ve üstü sıcaklıklarda kullanılabilir.

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

2.2.3.6. Kaplamalar

Epoksi reçinelerinin en büyük tüketicisi kaplama endüstrisidir. Epoksi reçineleri çoğunlukla kimyasalların kullanıldığı yerlerde özel amaçlı kaplamalarda kullanılır. Bu reçineler, çok çeşitli yüzeylerde iyi yapışma ve mekanik özelliklere sahip ince tabakalı uzun süreli kaplamalar sağlarlar. Kimyasal maddelere, korozyona ve çözeltilere karşı dirençlidirler. Yıkama makinalarında, gemilerde, köprülerde, boru hatları ve kimyasal madde fabrikalarında, otomobillerde, konteynerlerde ve yer kaplamalarında uygulama bulurlar.

Yüzey kaplaması için kullanılan epoksi reçineler üç ana grup içerirler:

(i) Isıtma ile sertleştirilen reçineler; dramalar, kaplar ve tüpler için asit ve baz 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 kullanılırlar.

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

(iii) Oda sıcaklığında kür edilen reçineler; mükemmel kimyasal dirençli kaplamaların üretiminde kullanılırlar. Bu sistemler; tahta, prinç, bakır, nikel ve krom için açık cilalamada, alüminyum folyo için şeffaf renklendirilmiş lakelerde, yüksek derecede korozif ortamlara maruz kalan borular, konteynerler, cihazlar ve makineler için pigment katılmış kaplamalarda, plastikler için kaplamalarda, elektrik endüstrisi için koruyucu kaplamalarda; pasa dayanıklı astarlarda; duvar, beton dekorasyonu ve su geçirmezlik için dış cilalarda kullanılırlar [4].

2.3. Kömürler

2.3.1. Kömürün tanımlanması

Kömür, grafit veya elmas gibi karbonun herhangi bir formu değildir. Kömür; karbon, hidrojen, oksijen ve daha az azot ve kükürtten ibaret organik kimyasal maddelerin kompleks bir karışımıdır. Kömür gerçekte bitki kalıntılarının basınç ve sıcaklık etkisiyle bozunarak oluşturdukları, çeşitli miktarlarda mineral madde ile birleşmiş bir fosildir. Bozunan bitki maddesinin ilk dönüşüm ürünü hümik asittir. Sonra sırasıyla turba, linyit, alt bitümlü kömür, bitümlü kömür ve antrasite dönüşür. Kömür, bataklıklar benzeri ortamda bitki kalıntılarının bozunması ve inorganik minerallerle organik maddelerin birleşmesi neticesinde oluşan karbonlaşmış yanabilen fosil kökenli kayalardır. Bu kayalar uzun zamanlar boyunca yer altında kalmışlar ve farklı jeolojik proseslere maruz kaldıklarından değişik tip, renk ve derecelerde (kalitelerde) kömürleşmiştir. Kömür kısaca, organik maddeler (vitrit, liptinit, inertinit maseraller), inorganik maddeler ve sudan oluşan sedimentler bir kayadır [2,3].

2.3.2. Kömürlerin sınıflandırılması

Kömürün sınıflandırılmasıyla ilgili çok sayıda çalışma mevcuttur. Kömür sınıflandırması bilimsel ve ticari olmak üzere ikiye ayrılır. Bilimsel sınıflandırma; kömürün; kaynağını, bileşimini ve yapısı gibi temel özelliklerini kullanır. Ticari sınıflandırma ise, kömürün ticari değeri, kullanımı ve teknolojik özelliklerini kullanır. Önemli kömür üreticisi ülkeler, Amerika, Avustralya gibi, kendi sınıflandırma tablolarını yapsalar da kömürle uğraşan bilim adamları ve önemli tüketiciler, iki önemli sınıflandırma sistemi ile ilgilenirler. Biri Amerikan ASTM D 388, diğeri UNECE (United Nations Economic Commission for Europe) sınıflandırmasıdır. Kömürün sınıflandırılmasında, kömürde yapılan analizlerden,

kaba (aproximate), nihai (ultimate), çok yönlü (miscellaneous) ve petrografik analizlerin bazılarında faydalanılır [2,3].

2.3.2.1. Sınıflandırma sistemleri

Bu gün bir çok sınıflandırma sistemleri vardır. Uluslararası sistemler yanında, müstakil olarak, ülkelerin kömürleri için geliştirdikleri sınıflandırmalar da mevcuttur. Önemli olanlarından bazıları şunlardır [2,3,25].

1. Seyler sınıflandırması
2. Birleşik Kırallık (NCB) sınıflandırması
3. A B D. (ASTM) sınıflandırması (ASTM 388)
4. Alman (Ruhr) (DIN) sınıflandırması
- 5- Diğer önemli sınıflandırmalar
 - a Classification and Coding System for Australian Coals AS 2096-1987 sınıflandırması
 - b Alpern Coal Classification sınıflandırması

2.3.2.2. Kömürlerin uluslararası sınıflandırması

Uluslararası sınıflandırma sadece taş kömürlerini (hard coal) kapsar. Taş kömürü, kuru külsüz bazda kalori değeri 5700 kcal/kg dan büyük olan kömürlerdir. Bu sınıflandırma sisteminde her bir kömür üç rakam ile ifade edilir. Her bir rakam sırasıyla kömürün uçucu madde, kekleşme özellikleri ve koklaşma özelliklerini ifade eder.

Birinci rakam kömürün sınıfını belirler ve kuru külsüz bazda uçucu madde miktarı ile ilgilidir. Sıfır ile dokuz arasında değerler alır. Bu rakam 7,8 ve 9 olduğunda kömürün uçucu madde miktarı % 33 den büyüktür ve kömürün sınıfını belirlemede yetersizdir. Bu nedenle kalori değerleri de belirlenmelidir.

Bu rakam 7 iken 7750 - 7200 cal

8 iken 7200 - 6100 cal

9 iken 6100 - 5700 cal dir.

İkinci rakam kömürün grubunu belirler ve kömürün kekleşme özelliği ile ilgilidir. Kömürün kekleşme özelliği FSI (Free Sweling Index - serbest kabarma indisi) veya Roga indeksi ile belirlenir. Sıfır ile üç arasında değerler alır.

Üçüncü rakam kömürün koklaşma özelliği ile ilgilidir. Audibert-Arnu dilatometresi (ISO) ile belirlenen % dilatasyon veya Crray - King tipi ile belirlenir. Bir ile beş arasında değerler alır. Örneğin numarası 525 olan kömürün özelliklerini inceleyelim.

Uçucu madde	% 28 -- 33
FSI	2,5 - 4
% Dilatasyon	> % 140

2.4. Koklaştırma

Demir çelik sektöründe kullanılan bitümlü kömürler koklaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılamaz. Her kömür koklaşma özelliğine sahip değildir. Koklaşabilir kömürler ASTM sınıflandırmasında topaklaşabilen "bitümlü kömürler" olarak isimlendirilir. Kömürün koklaştırılmasında, kömürün kalitesi kadar koklaştırma prosesi de önemlidir.

Kömür, hava bulunmayan bir ortamda ısıtıldığında bünyesinde bulunan bir kısım organik gruplar parçalanır. Gaz ve yoğunlaşabilir katran buharları çıkarak karbon yüzdesi artar. Karbon yüzdesi yüksek, şekilsiz, çok düşük oranda uçucu madde de ihtiva eden bu yakıtta kok adı verilir. Tek başına şarj edildiğinde koklaşan kömürlere, koklaşabilir kömür denir. Eriyip plastik hale gelebilen kömürlere ise kekleşebilir kömür denir. İyi bir kok üretilebilmesi için kömürün mutlaka kekleşme özelliklerine sahip ve kekleşme özelliklerinin optimum değerlerde olması gereklidir [2,3,25].

Kok uygun kömür veya kömür karışımlarının kok fırınlarında, havasız bir ortamda karbonizasyonu neticesinde elde edilir. Günümüzde en çok kullanılan kok bataryaları, yarıklı tipli bataryalardır. Bunlar, dar kutu şeklindeki yüzlerce fırının yan yana batarya şeklinde düzenlenmesinden meydana gelmişlerdir. Genellikle silika tuğlaları ile inşa edilmiş olan fırınlar, içerisinde fırın duvarlarını ve dolayısıyla şarj edilmiş kömürü ısıtmak için gaz yakıtların yakıldığı yanma kamaraları ile birbirlerinden ayrılmışlardır. Kok fırınlarında ısı, gazla ısıtılan her iki duvardan fırın merkezine doğru yayılır. Merkez sıcaklığı 950-1050 °C olduğunda koklaşma tamamlanır. Koklaşma tamamlandıktan sonra

fırın kapıları açılır. Kok vagon içine alınır. Kızgın halde bulunan kok ya sulu söndürme kulesinin altına götürülerek üzerine direk su püskürtülerek söndürülür, ya da kuru söndürme kamarasına şarj edilir. Burada direk azot ile söndürülür [25].

Her iki halde de üretilmiş olan kok çeşitli ebatlarda bir karışım ihtiva eder. Bu nedenle üretilen kok yüksek fırınlara şarj edilmeden önce bir kırma, eleme işlemine tabi tutulur. 120 mm aralığında bulunan kırıcılarda kırıldıktan sonra elenir.

25-120 mm veya 40-120 mm arasındakilere metalürjik kok adı verilir. Bu kok yüksek fırınlara şarj edilir. 10-25 mm arasındaki koka ceviz kok adı verilir. Ceviz kok, ya ferrokrom tesislerinde krom mineralini metalik kroma indirmek için kullanılır, ya da direk ısınma amacı ile kullanılır. 10 mm altındaki koka ise kok tozu adı verilir. Kok tozunun büyük bir kısmı, demir cevherinden %90-95'i metalik demire indirgenmiş parça halindeki sinter üretiminde kullanılır. Geriye kalan kısmı ise ısınma amaçlı biriket üretiminde kullanılır.

2.5. Spektroskopik Yöntemler

2.5.1. Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi

Elektromagnetik dalgayla (enerjiyle), maddenin etkileşmesini inceleyen bilim dalına spektroskopi denir. Söz konusu madde çekirdek, atom veya molekül olabilir.

Bir madde, üzerine düşürülen çeşitli dalga boylarından (ultraviyole ışınlarından radyo dalgalarına kadar) ancak bazılarını absorplar (absorpsiyonun kuvantalı oluşur). Maddenin bu özelliğinden yararlanılarak yapısı tayin edilebilir. Bunun için madde üzerine dalga boyu 110 nm den 3000 nm ye kadar değişen ışınlar düşürülür. Bütün bu dalga boylarını verecek ve hangi dalga boylarının absorplandığını tesbit edecek tek bir cihaz yapmak mümkün olmadığından, belirli dalga boyları arasında çalışan cihazlar geliştirilmiştir. 110-1000 nm dalga boylarındaki ışınlarla çalışan cihazlara ultraviyole ve görünür alan, 2000-25000 nm dalga boylarında çalışan cihazlara infrared ve dalga boyların yüzlerce metreye kadar değişen radyo dalgalarıyla çalışan cihazlara da nükleer magnetik rezonans cihazları denir. Bu cihazların geçerli oldukları alan spektroskopilerine de sırasıyla ultraviyole ve

görünür (elektronik), infrared (titreşim) ve nükleer magnetik rezonans (NMR) spektroskopileri adı verilir [26].

Kullanılan ışınların dalga boylarından da anlaşılacağı gibi spektroskopiler içinde en çok enerjiyi gerektireni ultraviyole (elektronik), en az enerjiyi gerektireni de NMR spektroskopisidir. Elektronik spektroskopide maddenin absorpladığı enerji, yapısında bulunan bir elektronu bir üst enerji seviyesine çıkarır. Bu nedenle ultraviyole ve görünür alan, spektroskopisine orbitaller arasında elektron geçişlerini inceleyen spektroskopi dalı da denir.

Her ultraviyole ve görünür alan cihazı 110-1000 nm aralığında çalışmaz. Genellikle 200-1000 nm arasında çalışan cihazlar yapılır. 110-200 nm arasındaki çalışmalar için vakumlu, çok pahalı ve masraflı UV cihazları kullanılır. Çünkü, N₂ ve O₂ 160 ve 200 nm de absorpsiyon yaparlar [27].

Hem organik, hem de inorganik maddeler UV ve görünür alanda absorpsiyon yaparlar. Her iki grup maddede de elektron geçişinin temeli aynı olmakla beraber açıklanma metotları farklıdır. Organik maddelerin absorplamaları molekül orbital teorisine göre, inorganik maddelerinkiyse kristal alan teorisine göre yapılır. Mor ötesi spektroskopisinden elde edilen bilgi, organik yapı hakkında kırmızı ötesi ve NMR spektroskopilerinden elde edilen bilgiler kadar belirtici ve güvenilir olmamakla beraber tanımlayıcıdır.

Çizelge 2.1 p-polifenilenlerde ve poliasenlerde soğurmanın zincir uzunluğuna bağlı olarak artışı

E ₂ Bandı		B Bandı	
n	λ_{maks} nm	n	λ_{maks} nm
0	250	0	314
1	280	1	370
3	310	3	580
4	318	4	600

UV spektroskopisinde konjugasyonun artmasıyla, uyarılmış durum daha kararlı olur; daha az enerjili bir geçişe olanak veren bir uyarılmış durum oluşturulmuş olur ve sonuçta

kırmızıya kayma görülür. p-polifenilenler ve poliasenler çizelge 2.2’de örnek olarak verilebilirler [28].

π Elektronları içeren bileşiklerde σ elektronları ve aynı zamanda n elektronlarında bulunacağından bu bileşikler $\sigma - \sigma^*$, $n - \sigma^*$, $\pi - \pi^*$ ve $n - \pi^*$ geçişlerini yaparlar. İzole kromoforlar için ilk üç geçiş uzak mor ötesi bölgesinde güçlü soğurma bandları halindedir; $n - \pi^*$ geçişi ise (yakın) mor ötesi bölgesinde zayıf bir soğurma olarak gözlenir. Çizelge 2.2’de bileşiklerin yapısına bağlı olarak elektronik geçiş türleri ve karşılık gelen soğurma en yüksek değerleri örnek verilerek sıralanmıştır [28].

Çizelge 2.2. Elektronik geçiş türleri ve soğurma verileri

Elektronik türü	Örnek	Elektron türü	Band	λ_{maks} ,nm	ϵ_{maks} ,nm
σ	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	$\sigma - \sigma^*$		135	-
n	H_2O	$n - \sigma^*$		167	7000
	CH_3OH	$n - \sigma^*$		183	500
π	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\pi - \pi^*$		165	15850
π, n	$(\text{CH}_3)_2\text{C=O}$	$\pi - \pi^*$		190	900
		$n - \sigma^*$		166	16000
		$n - \pi^*$		280	15
π, π	$\text{CH}_2=\text{CH-CH=CH}_2$	$\pi - \pi^*$	K	217	20000
π, π, n	$\text{CH}_2=\text{CH-CHO}$	$\pi - \pi^*$	K	210	12500
		$n - \pi^*$	R	315	25
π, σ	$\text{CH}_3\text{CH=CH}_2$	$\pi - \pi^*$		169	16000
Aromatik π	C_6H_6	$\pi - \pi^*$	E_1	184	60000
		$\pi - \pi^*$	E_2	204	8000
		$\pi - \pi^*$	B	256	200
		$\pi - \pi^*$			
Aromatik π, n	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\pi - \pi^*$	E_2	211	6200
		$\pi - \pi^*$	B	270	1450
Aromatik π, π	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=CH}_2$	$\pi - \pi^*$	K	244	12000
		$\pi - \pi^*$	B	282	450
Aromatik π, π, n	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	$\pi - \pi^*$	K	244	15000
		$\pi - \pi^*$	B	280	1500
		$n - \pi^*$	R	328	20
Aromatik π, σ	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$\pi - \pi^*$	E_2	208	2450
		$\pi - \pi^*$	B	261	300

2.5.2. Infrared spektroskopisi

2.5.2.1. Temel kavramlar

İnfrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Homonükleer (N₂, O₂, Cl₂ gibi) moleküller hariç bütün moleküller infrared ışınlarını absorplarlar ve infrared spektrumu verirler.

İnfrared ışınlarının dalga boyları 1000-300000 nm (m μ) arasında olmasına rağmen infrared spektroskopisinde, genellikle dalga boyları 2500- 25000 nm arasında olan ışıklardan yararlanır. Bu aralığa yakın infrared ve infrared bölgesi denir.

İnfrared spektroskopisinde ışınlar dalga boyu ile değil daha çok dalga sayıları ile verilir.

Dalga sayısı $\nu = 1/\lambda$ (cm) dir. Buna göre yukarıdaki dalga boyları aralığı

$$\nu = 1/ 2500 \text{ nm} \times 1 \text{ nm} / 10^{-7} \text{ cm} = 4000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu = 1/ 25000 \text{ nm} \times 1 \text{ nm} / 10^{-7} \text{ cm} = 400 \text{ cm}^{-1}$$

dir. Dalga sayıları 400 cm⁻¹'den daha küçük ışınların enerjileri moleküllerin rotasyon (dönme) enerjileri seviyesinde olduklarından, havadaki moleküller tarafından bile kolaylıkla absorbe edilirler .

İnfrared spektroskopi, daha çok yapı analizinde kullanılır ve çoğu kez elektronik ve NMR spektroskopileriyle birlikte uygulanır. Her maddenin kendine özgü bir infrared spektrumu vardır. Bir maddenin infrared spektrumu, UV spektrumuna göre daha karışıktır. Bunun nedeni infrared ışınları enerjilerinin moleküllerinin titreşim enerjileri seviyelerinde ve molekülde bir çok titreşim merkezlerinin olmasıdır. Molekül içindeki atomların titreşimleri sırasında atomlar arasındaki uzaklık devamlı büyüyüp küçüldüğünden, iki atom arasında titreşim halinde bir elektiriksel alan meydana gelir. Bu titreşim, infrared ışınının elektiriksel alanının titreşimine uyunca ışın absorpanır ve ışını absorplayan molekülün elektiriksel yük dağılımı daha da asimetrik olur ve dipol momenti büyür. Buna karşılık N₂, O₂, Cl₂ gibi moleküllerde dipol momenti değişmesi olmadığından, bunlar infrared ışınlarını absorplamazlar [26].

Molekülleri oluşturan atomlar sürekli bir hareket içinde olduklarından, moleküllerin öteleme hareketleri, bir eksen etrafında dönme hareketleri ve bir kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak azalıp çoğalmasına veya moleküldeki açılan periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleri doğar. Bir atomun bir yöne doğru olan hareketini x , y , z koordinatları boyunca oluşturulacak vektörel bileşenlere ayırmak mümkündür. Molekülde n tane atom bulunduğunda, bu bileşenlerin sayısı da $3n$ tane olur. Atomların bu $3n$ tane hareket türünden üçünün birleşmesi sonucu, molekülün bir yönden bir yöne hareketi yani öteleme hareketi ortaya çıkar. Öteleme hareketi vektör gösteriminde x , y , z eksenleri boyunca üç bileşene ayrılabilmesi için, atomların toplam hareket serbestliğinden üç tanesi molekülün öteleme hareketini belirler. Atomların toplam hareket serbestliğinden üç tanesi ise, molekülün x , y , z eksenleri etrafındaki periyodik dönme hareketlerine karşı gelir. Doğrusal moleküllerde, molekül eksenini etrafındaki dönmenin, molekülün tümünün yer değiştirmesi açısından bir anlamı olmayacağı için sadece öteki iki eksen etrafındaki dönmeler önemlidir. O halde moleküllerde bulunan n tane atomun $3n$ hareket serbestliğinden dönme ve öteleme hareketlerinden geriye kalan, $3n - (3 + 3) = 3n - 6$ veya doğrusal moleküller için $3n - (3 + 2) = 3n - 5$ tanesi molekülün çeşitli tür titreşim hareketlerine aittir. Bu titreşimler sırasında atom veya atom grupları birbirine çok yakın konumlara geldiğinde bunlardaki elektronlar birbirini iter ve böylece titreşim hareketinin yönü ters çevrilir. Atom veya atom grupları birbirinden çok fazla uzak konumlarda da bulunamazlar, çünkü bu durumda bunları bir arada tutan ve değerlik elektronlarının ortak kullanılması sonucu oluşan kimyasal bağlar kopar. Moleküllerde atom veya atom gruplarını bir arada tutarak molekülü kararlı kılan bu bağ kuvvetlerinin etkisi ile de titreşim hareketinin yönü terse çevrilmiş olur. Bu iki sınır arasında periyodik olarak oluşan her bir tür titreşim hareketinin kendine özgü bir frekansı vardır ve bu frekans,

$$\nu = 1/2\pi[k/\mu]^{1/2}$$

eşitliği ile verilir. Burada k titreşimin din/cm cinsinden kuvvet sabiti, μ ise bağın iki ucundaki atom veya atom gruplarının kütleleri (m_1 ve m_2) ilişkisi içinde bulunan ve indirgenmiş kütle adı verilen bir niceliktir. Titreşim hareketlerinin periyodikliği, frekans yerine çoğu kez birimi cm^{-1} olan dalga sayısı, ν , ile belirlenir. Moleküllerdeki tekli

bağların gerilme titreşimlerine ait kuvvet sabiti yaklaşık 5×10^5 din/cm olup, ikili ve üçlü bağların gerilme titreşimlerine ait kuvvet sabitleri bunun yaklaşık iki ve üç katı değerlere sahiptir [27].

Moleküllerde ortaya çıkan titreşimler gerilme ve eğilme hareketlerini oluşturur. Eğilme titreşimlerinin kuvvet sabitleri gerilme titreşimlerine göre çok daha küçüktür. Moleküllerde bu hareketlerin hepsi birden oluşmayabilir.

2.5.2.1. Fourier transform infrared spektrometresi

Monokromatörler yardımıyla dalga boylarını seçerek ölçümün yapıldığı spektrofotometrelerde herhangi bir anda sadece seçilen dalga boyundaki spektroskopik bilgi toplanır. Bu dalga boyunun dışındaki bölgede bulunan bilgilerden ise o anda yararlanılamaz. Ancak dalga boyunun bir değerden bir değere değiştirilmesi ile yani dalgaboyu taraması ile tüm dalga boylarındaki bilgiler çeşitli zamanlarda toplanır ve böylece frekans ölçekli absorpsiyon spektrumu elde edilir. Spektrofotometrelerde, bazı özel yöntemler kullanarak tüm frekanslardaki bilgileri aynı anda elde etmek de mümkündür. Bu tür spektrofotometrelerde monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Bir başka tanımla, bu tür uygulamada spektrum, frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram adını alır. Interferogram, alınan absorpsiyon spektrumunun Fourier transformudur. Alette bulunan bir bilgisayarda ters Fourier transformu adını alan bir matematiksel işlemle interferogram frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürülür. Böylece alınan türdeki absorpsiyon spektrumu elde edilmiş olur. Bilgisayarın bir başka rolü de, zaman ölçeğindeki spektrumu birçok kez elde etmek, bu bilgiyi belleğinde biriktirmek ve böylece toplam sinyalin elektronik gürültüden bağımsız bir şekilde ölçümünü sağlamaktır. Elektronik gürültü sinyali, gelişigüzel bir sinyal olduğu için bu sinyalin birbiri üzerine eklenmesi gürültüyü arttırmaz, gürültü her eklemede kendi kendini telafi eder. Spektrum sinyali ise, gelişigüzel bir sinyal olmadığı için birbiri üzerine eklenir ve gürültüye göre daha belirgin bir biçimde elde edilir. Böylece yöntem, daha duyarlı hale getirilmiş olur [27]. Çizelge 2.3'de bazı önemli işlevsel grupların belirgin kırmızı ötesi spektrumları verilmiştir [28].

Çizelge 2.3 Önemli fonksiyonlu grupların belirgin kırmızı ötesi frekansları

Frekans, cm^{-1}	Fonksiyonlu grup	Frekans, cm^{-1}	Fonksiyonlu grup
3639-3633	Primer alkoller	1670	$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$ ve $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$
3625-3620	Sekonder alkoller	1670-1640	Amit N-H bağı (2.band)
3619-3611	Tersiyer alkoller	1660	Cis- $\text{RCH}=\text{CHR}$
3613-3603	Fenoller	1655	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$
3500-3450	Alkoller	1640-1560	Primer aminler
3500-3300	Primer alkoller (iki pik)	1580-1490	Sekonder aminler
3400-3200	Alkoller	1645	$\text{RCH}=\text{CH}_2$
3315-3270	$\equiv\text{C}-\text{H}$	1625	β -Diketonlar
3103	Siklopropan	1500-1300	Nujol
3100-3000	C-H, arenler	1475-1450	C-H
3080	$=\text{C}-\text{H}$	1385-1370	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$
3056-2990	Epoksitler	1375	C-H
3024	Siklopropan	1320-1280	Asit için C-O bağı
3020	$=\text{CHR}$	1360-1250	Aromatik aminler
3000-2200	Amonyum bandı	1280-1180	Aromatik aminler
2990-2850	$-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2-$	1280-1000	Ester C-O bağı
2900-2800	Nujol	1250	Epoksit (1.band)
2900-2700	Aldehit C-H bağı	1230	Fenoller
2830-2815	Metil eter bandı	1200	Metil ester üçlü piki
2820-2760	N-Metilaminler	1190	$-\text{OCH}_3$
2700-2500	Asit-OH Dimer piki	1140-1090	Sek. ve ter. alkoller
2300-2200	$\text{C}\equiv\text{N}$	1065-1015	Siklik alkoller
2260-2210	$\text{C}\equiv\text{C}$ (iç alkinler)	1060-1025	Primer alkoller
2140-2100	$\text{C}\equiv\text{C}$ (uç alkinler)	950-810	Epoksit (2.band)
2000-1600	Benzen substitüsyon piki	935	Asit OH grubu
1900-1580	C=O grupları	860-800	p-disubstitue benzenler
1820	Anhidrit C=O grubu(1.bant)	840-750	Epoksit (3.band)
1760	Anhidrit C=O grubu(2.bant)	810-750	m-Disubstitue benzenler
1800	Açıl klorür C=O grubu	790-770	CH_3CH_2-
1765-1710	Asit için C=O grubu	770-730	Monosubstitue benzenler
1750-1740	Ester C=O grubu	770-735	o-Disubstitue benzenler
1740-1720	Aldehit grubu C=O grubu	760-540	C-Cl bağı
1720-1700	Keton C=O grubu	743-734	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$
1715-1650	Amit C=O grubu (1.band)	720	C>4 Alkil zincirleri
1680-1660	α,β -Doymamış ketonlar	710-690	Monosubstitue benzenler
1675	Trans - $\text{RCH}=\text{CHR}$	710-690	m-Disubstitue benzenler

BÖLÜM 3

MATERYAL ve METOD

3.1. Materyal

3.1.1.Etöv: Briketlerin sertleştirilmesinde Elektromag M 5040 marka 0-280 °C'lik bir etöv kullanıldı.

3.1.2Mağnetik karıştırıcı ısıtıcı : Reçine üretiminde 1 KAMAG RH marka 175°C'a kadar ısınabilen bir magnetik karıştırıcı kullanıldı.

3.1.3.Terazi: Tartımlarda Libror EB-330H- Shimadzu marka 0,001 g'a duyarlı 330g kapasiteli bir terazi kullanıldı.

3.1.4. FTIR spektrometresi: Üretilen reçinelerin yapılarını belirlemek için Jasko FT/IR-300 E marka FTIR spektrometresi kullanıldı. Spektrometre 400-7000 cm⁻¹ aralığında çalışmaktadır.

3.1.5. UV spektrometresi:Sentezlenen reçinelerin yapılarını aydınlatmak amacıyla shimadzu UV-160A marka Ultraviyole spektrometresi kullanıldı. Spektrometre 200-1000 nm aralığında çalışmaktadır.

3.1.6. Termometre: Sıcaklık ölçümleri için NEL ET 101 marka dijital 0,1 °C duyarlı (Becman tipi) termometre kullanıldı.

3.1.7. pH metre: Reçine üretiminde pH kontrolü için Hanna HI 8521 marka pH metre kullanıldı.

3.1.8. Mekanik karıştırıcı: Reçine sentezi sırasında Elektromag marka karıştırma devri ayarlanabilen bir mekanik karıştırıcı kullanıldı.

3.1.9. Kimyasal maddeler : Bu çalışmada Merck ve Carlo Erba firmalarından temin edilen 2,2-Bis(4-hidroksifenil)propan (bisfenol A) , asetik asit, 1-(klorometil)oksiran (epiklorohidrin), fenol, formaldehit, NaOH, HCl, aseton, dioksan, 1-naftol, toluen, hidrojen peroksit % 35'lik, 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine (melamin), Adalit ve KBr kullanıldı.

3.1.11. Cam ve plastik malzemeler : Çeşitli büyüklükte balon joje, üç boyunlu balon, mezür, beher, pipet, ayırma hunisi, bir litrelik plastik kaplar ve çeşitli boyutlarda metal spatüller kullanıldı.

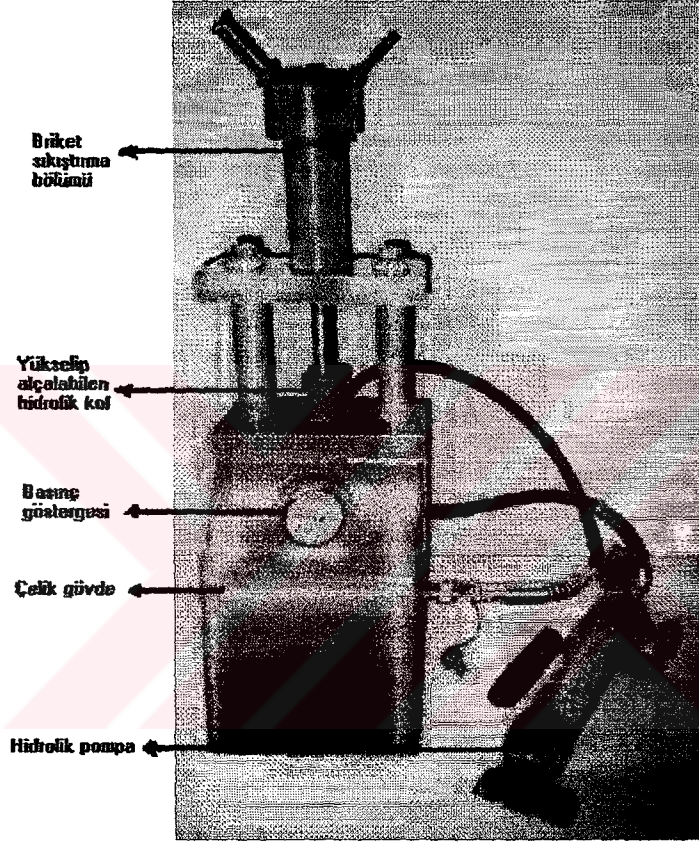
3.1.12. Metalürjik kok (kömür) örnekleri: Bu çalışmada kullanılan metalürjik kok örnekleri ASTM (Amerikan Standart Test Metodları) standartlarına göre çalışan İskenderun Demir Çelik Fabrikasından temin edildi. Örnekler, ortam koşullarından etkilenmemesi için polietilen torbalarda, ağzları kapalı olarak, laboratuvar sıcaklığında muhafaza edildi.

3.1.13. Bilyalı öğütücü: Metalürjik kokun toz haline getirilmesi için Kayseri Çinkur Fabrikası laboratuvarında bulunan bilyalı öğütücü kullanıldı.

3.1.14. Elek: Çalışmada öğütülen kömürlerin, elenerek tane büyüklüğünün 710 µm'nin altında olmasını sağlamak amacıyla Kayseri Çinkur Fabrikası'nda bulunan bir elek kullanıldı.

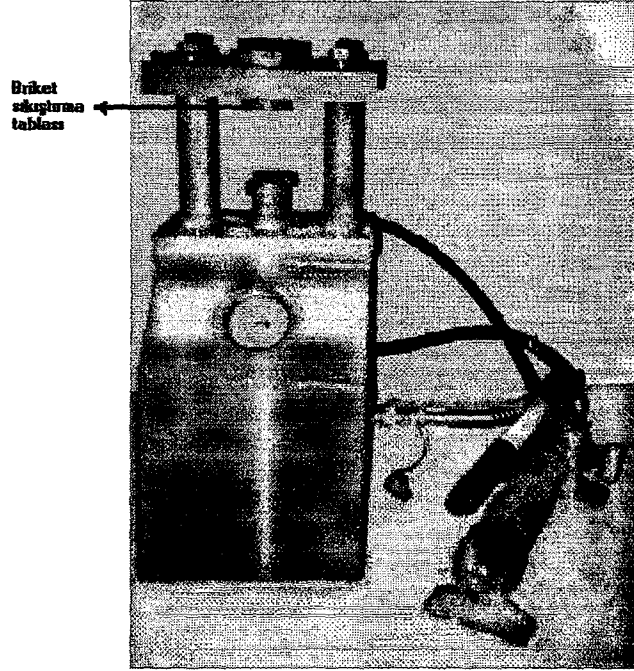
3.1.15. Kumpas: Briketlerin boy ve çaplarının ölçülmesinde 20 cm'lik bir kumpas kullanıldı.

3.1.16. Briket yapma makinesi : Briket yapımında bir tornacıya özel olarak yaptırdığımız makine kullanılmıştır. Makinenin üzerinde kgf cinsinden basınç göstergesi bulunmaktadır ve makineye 1 ton basınç uygulayabilen hidrolik pompa bağlıdır. Kullanılan makine Şekil 3.1 de görülmektedir.



Şekil 3.1. Briket yapma makinesi

3.1.17. Briket kırma makinesi : Briket yapma makinesi küçük bir değişiklik yapılarak briket kırma makinesi olarak kullanılmıştır, briket yapma makinesinin üst kısmında bulunan briket sıkıştırma yuvası çıkarılıp yerine özel olarak imal ettirdiğimiz briket sıkıştırma tablası takılarak kullanılmıştır. Modifiye edilmiş makine Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil.3.2. Briket kırma makinesi

3.2. Metod

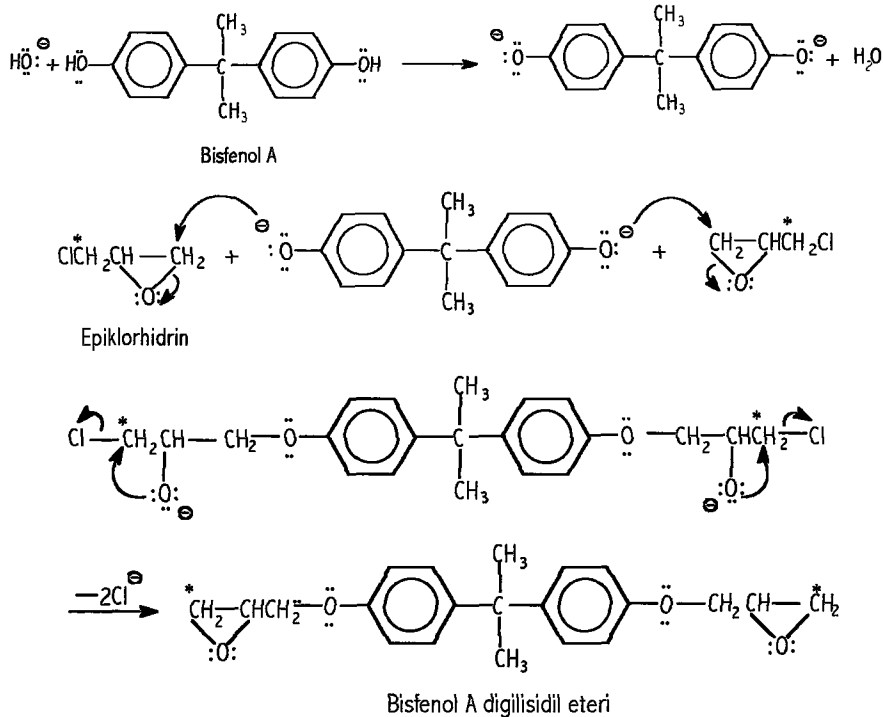
Deneyle dört aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada; üç farklı reçine üretilerek, epoksit miktarları tayin edildi, yapıları FTIR ve UV spektroskopisi ile aydınlatılmaya çalışıldı. İkinci aşamada üretilen reçinelere %10 oranında sertleştirici (hardener) katılarak sertleşmenin başladığı sıcaklık saptandı [29]. Üçüncü aşamada, reçine + sertleştirici karışımı ile hazırlanan bağlayıcılar belli oranlarda kok tozu (metalürjik kok) ile karıştırılarak briket yapıldı. Dördüncü aşamada bağlayıcıların sertleştiği sıcaklıktan başlamak kaydıyla 25'er °C'lık artışlarla briketin çeşitli sıcaklıklarda sertleşmesi sağlandı. Sertleşmiş olan briketlerin briket kırma makinesi ile mukavemetleri ölçüldü.

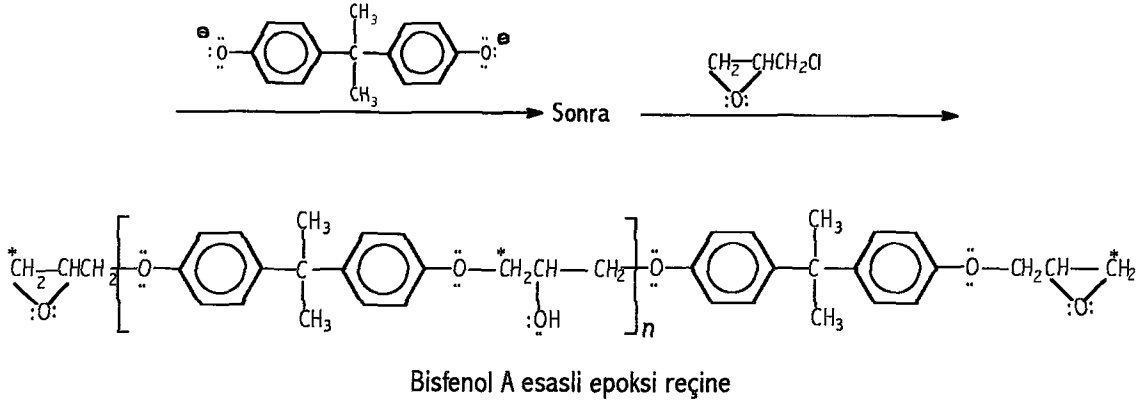
3.2.1. Reçinelerin üretimi

Reçinelerin üretimi Vilayetoğlu'nun önerdiği yöntemle yapılmıştır [29,30,31] Üç boyunlu 500 mL'lik bir rodajlı balonun birinci boynuna termometre, ikinci boynuna mekanik karıştırıcıya bağlı geri soğutucu takıldı. Balonun üçüncü boynu kimyasal maddeleri ilave etmek amacıyla kullanıldı. Balon su banyosunda geri soğutucu altında ısıtıldı.

3.2.1.1. Bisfenol A esaslı epoksi reçinesinin üretimi

Bisfenol A esaslı bu reçine, 2,2.difenilol propan (DFP) ile epiklorhidrinin (EKH) kondenzasyonu ile elde edildi. Üç boyunlu balona 0.1 mol (22.8 g) DFP 1 mol (92.5 g) EKH konuldu. Çözününceye kadar su banyosunda 30-40 °C'da ısıtıldı. Polimerleşmeyi sağlamak için %20'lik NaOH çözeltisinden damla damla balona eklendi (Eklenecek NaOH miktarı 0,1 mol DFP'nin %2'si kadar olacak şekilde. Ani eklemeler çökelek oluşmasına sebep olmaktadır). 80°C'lik su banyosunda üç saat boyunca ısıtıldı. Su banyosunda su banyosuna soğuk su ilave edilerek soğutuldu. Sonra asetik asitle çözeltinin pH'sı 6-7'ye ayarlandı (pH metrenin elektrodu balonun üçüncü boynuna yerleştirildi). Üzerine toplam hacim kadar yaklaşık 100 mL toluen eklendi. 500 mL'lik ayırma hunisine alındı. Altındaki su fazı atıldı. Toluene 'de çözünen kısım(organik faz) bir beherede aktarıldı. 30 mL kadar distile su eklendi. Manyetik karıştırıcı ile bir saat kadar karıştırıldı. Bir başka beherede organik faz dekantasyonla ayrıldı, bu işlem üç kez tekrarlandı. Toluene su azeotropik karışımı ısıtıcılı manyetik karıştırıcıyla 75-80 °C'de 4-5 saat ısıtılarak ortamda bulunan çözücüler uçuruldu. Sonuçta viskoz yapıda bir reçine elde edildi. Reçine muhtemelen aşağıda gösterildiği gibi oluşmaktadır. Baz, bisfenol A'yı bir fenoksit iyonuna dönüştürür. Fenoksit iyonu epiklorhidrinin epoksit halkasının bir karbonuna saldırır. Epiklorhidrinin fazlası molekül ağırlığını sınırlar ve reçinenin epoksi uçları oluşur [9,34].



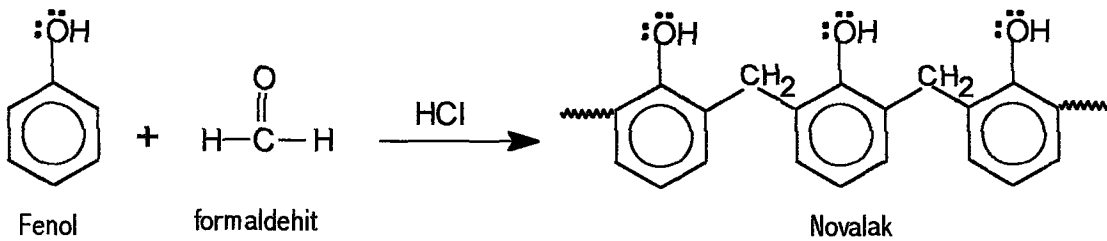


3.2.1.2. Epoksi novalak reçinesinin üretimi

Bu reçinenin üretimi iki basamakta oluşmaktadır. Birinci basamakta novalak sentezi yapıldı. İkinci basamakta ise sentezlenen novalak, epiklorhidrin ile reaksiyona sokularak epoksi novalak reçinesi elde edildi.

Katı fenolden hazırlanan 1,5 M'lık fenol çözeltisi ve 1 M formaldehit çözeltilerinden 200 er mL 500 mL'lik rodajlı üç boyunlu balona ilave edildi, karıştırılıp üzerine 0,015 mol HCl (Derişik HCl fenole göre %1 oranında) ilave edildi ve iki faz ayrılıncaya kadar 3-4 saat geri soğutucu altında su banyosunda 80°C'de ısıtıldı. Bir behere alınıp ısıtıcılı magnetik karıştırıcıyla 85-90°C'de ortamda bulunan su ve reaksiyona girmemiş olan fenol uçuruluncaya kadar 5-6 saat ısıtıldı. Sonuçta viskoz yapıda novalak reçinesi elde edildi [22].

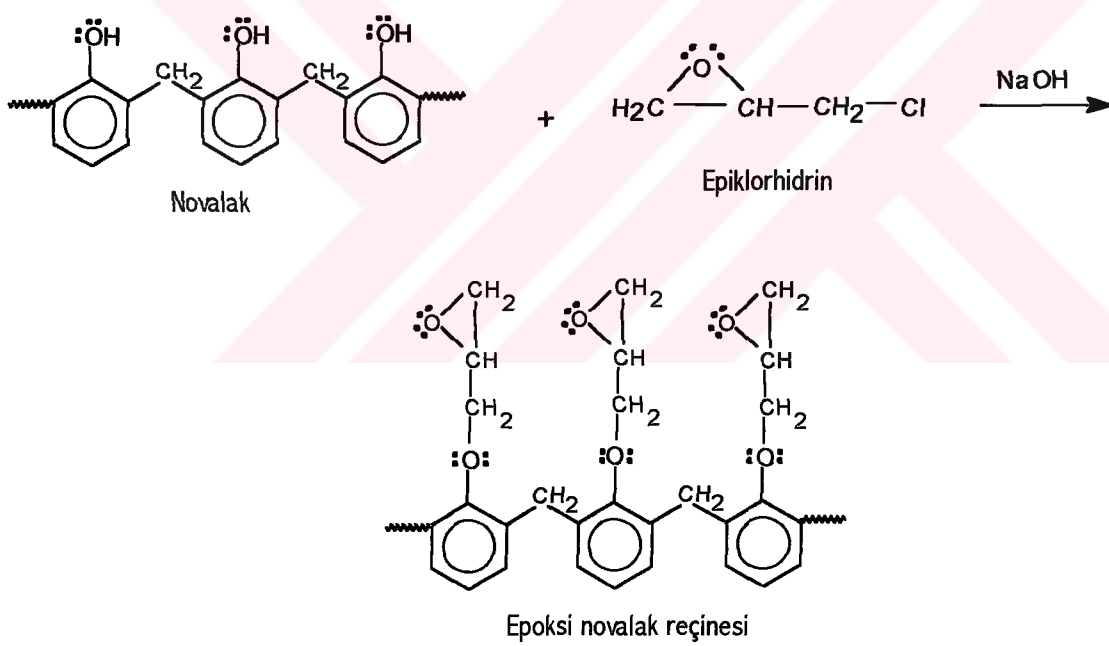
Tepkime;



Yukarıdaki metodla elde edilen 20 g novalak reçinesi 500 mL'lik üç boyunlu balona konularak üzerine 200 g epiklorhidrin ilave edilip 30-40 °C'de çözününceye kadar ısıtıldı. Su banyosunun sıcaklığı 80 °C'ye çıkarılarak 0,2 g (novalak reçinesinin %2'si kadar)

NaOH 20 mL suda çözünerek damla damla ilave edildi. Su banyosu 3-4 saat boyunca bu sıcaklıkta sabit tutuldu ve balon ve içeriği su banyosuna soğuk su katılarak soğütüdü. Balona, pH 6-7 oluncaya kadar damla damla asetik asit ilave edildi. Çözelti ayırma hunisine alınarak üzerine toplam hacim miktarı kadar toluen (200-250 mL) ilave edildi, çalkalandı. Ayırma hunisinden su fazı boşaltıldı organik faz bir behere alınarak üzerine 30 mL distile su konuldu ve magnetik karıştırıcıyla bir saat karıştırılarak dekantasyonla organik faz ayrıldı. Aynı şekilde iki defa daha reçine su ile yıkandı. Magnetik karıştırıcı ısıtıcıda toluen-su azeotropik karışımı ortamdan uzaklaştırılana kadar 4-5 saat ısıtıldı ve viskoz yapıda reçine elde edildi.

Tepkime;

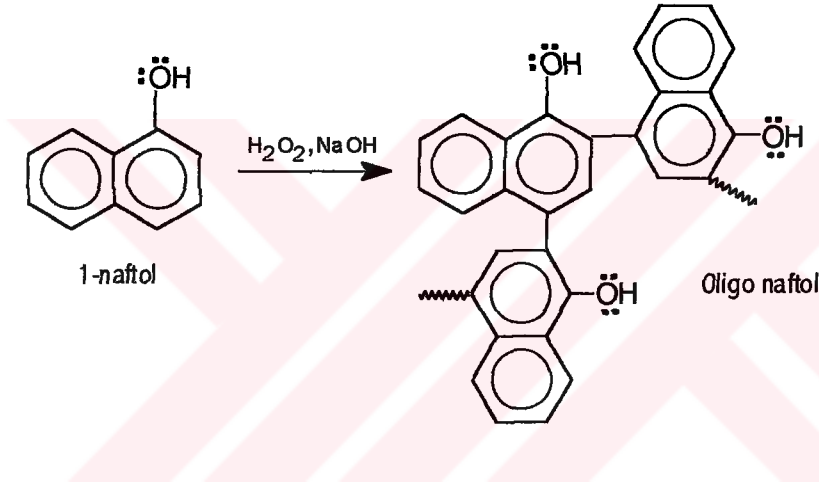


3.2.1.3. Epoksi oligonaftol reçinesinin üretimi

Epoksi oligonaftol reçinesi'nin (EONR) sentezi iki aşamada gerçekleştirildi. Birinci aşamada oligonaftol oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlendi [15,32]. İkinci aşamada elde edilen ürünün epiklorhidrinle kondenzasyon reaksiyonu sonucu katı epoksi oligonaftol reçinesi elde edildi

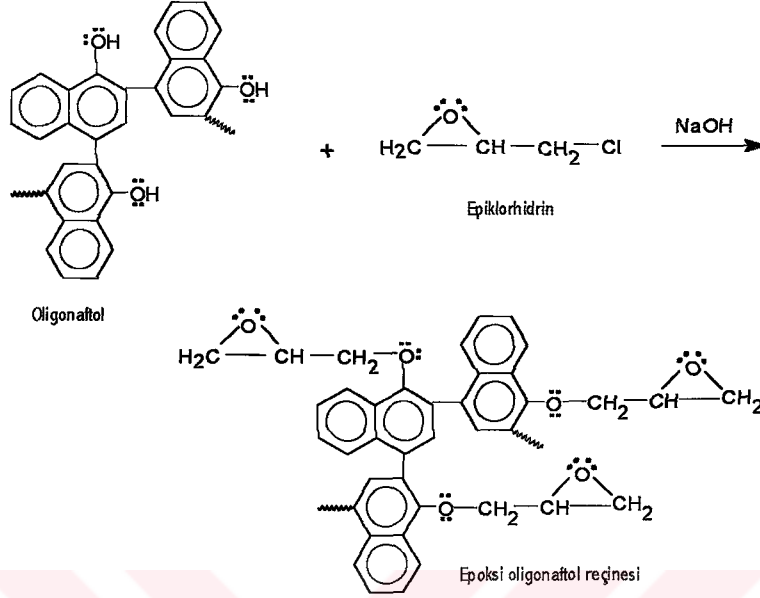
Birinci aşamada 1 M'lık 500 mL 1-naftol ile 1 M'lık 250 mL NaOH bir litrelik üç boyunlu balona konuldu. İçerisine 2 M'lık 125 mL H₂O₂ damla damla ilave edilerek 3 saat 65°C'de geri soğutucu altında su banyosunda ısıtıldı. Geri soğutucu çıkarıldı, balon su trompuna bağlanarak (su vakumu ortamdan uzaklaşan 1-naftolu tutmak için kullanıldı). 50°C'de ısıtıldı ve reaksiyona girmemiş olan 1-naftol ortamdan uzaklaştırıldı. Çözelti adi süzgeç kağıdı ve huni yardımıyla süzülüp etüvde 50°C'de kurutularak katı oligonaftol elde edildi [32].

Tepkime aşağıdaki gibidir.



Elde edilen oligonaftolden 20 g'ı 500 mL'lik üç boyunlu balona konularak üzerine 200 g epiklorohidrin ilave edilip 30-40 °C'de çözününceye kadar su banyosunda ısıtıldı. Su banyosunun sıcaklığı 80°C'ye çıkarılarak 0,2 g (oligonaftolün ağırlıkça %2'si kadar) NaOH 20 mL suda çözünerek damla damla ilave edildi. Su banyosu 3-4 saat boyunca bu sıcaklıkta sabit tutuldu ve su banyosu soğuk su ile soğütularak pH 6-7 oluncaya kadar balona damla damla asetik asit ilave edildi. Çözelti, ayırma hunisine alınarak üzerine toplam hacim kadar toluen (200-250mL) ilave edildi, çalkalandı. Ayırma hunisinden su fazı boşaltıldı, organik faz bir behere alınarak üzerine 30 mL distile su konuldu ve magnetik karıştırıcıyla bir saat karıştırılarak dekantasyonla bir başka behere ayrıldı. Aynı şekilde iki defa daha reçine su ile yıkandı. Magnetik karıştırıcı ısıtıcıda toluen-su azeotropik karışımı ortamdan uzaklaştırılana kadar 4-5 saat ısıtıldı ve katı epoksi oligonaftol reçinesi elde edildi.

Tepkime aşağıdaki gibidir.



3.2.2. Epoksi gruplarının analizi

Polimerlerde bulunan epoksi gruplarının kimyasal olarak analizinde kullanılan yöntemler epoksi gruplarının hidroklorik asitle verdiği tepkimeyi esas alır. Tepkimeden sonra ortamda kalan fazla hidroklorik asit bir bazla titre edilir ve tepkime de harcanan hidroklorik asit miktarı ve ona eşdeğer epoksi grubunun miktarı hesaplanır.

Polimerlerdeki epoksit grubunun analizi aseton, pridin, dioksan, esterler v.b. çeşitli çözücülerde gerçekleştirilebilir[20,29]. Bu çalışmada epoksit miktarı belirlenirken aseton kullanıldı.

0,4-0,6 g polimer örneği erlenlere alındı. Üzerine 30,0 mL 0,2 M hidroklorik asitin asetondaki çözeltisi eklendi ve erlenlerin ağızları kapatılıp ara ara elle çalkalayarak 2,5-3 saat laboratuvar sıcaklığında bekletildi. Asitin fazlası fenol ftalein indikatörü kullanılarak 0,0986 M sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edildi. Aynı işlem kör denemesi için yapıldı. % Epoksit = $(V_1 - V_2) \cdot f \cdot Y \cdot 100 / m_p$ eşitliği kullanılarak % epoksit miktarı hesaplandı.

V_1 : Kör denemedeki titrasyonda harcanan baz miktarı (mL)

V_2 : Titrasyonda harcanan baz miktarı (mL)

f : Bazın ayarlanan derişimi (Ayarlama Skoog ve arkadaşlarının önerdiği yöntemle göre yapıldı [33].)

m_p : Polimer örneğinin kütlesi (g)

Y : Baz çözeltisinde bulunan baza eşdeğer olan epoksit gruplarının kütlesi olup değeri 0,043 g / mmol dür [20,29]. $\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ yapısının molar kütlesi 43 g/mol'dür.

Örnek hesaplama: Bir kör deneme için 50,5 mL NaOH harcandı. Bir epoksi reçinesinden 100 mL'lik bir erlene 0,420 g konulup üzerine 0,2 M'lık asetonla hazırlanmış olan HCl çözeltisinden 30,0 mL konularak 3 saat beklendi ve fenol ftalein indikatörü kullanılarak 0,0986 M'lık NaOH çözeltisi ile titre edildi 30,5 mL NaOH harcandı. Polimerde bulunan epoksit gruplarının miktarı;

$$\% \text{ Epoksit} = ((50,5 \text{ mL} - 30,5 \text{ mL}) \times 0,0986 \text{ mmol/mL} \times 0,043 \text{ g/mmol} \times 100) / 0,42 \text{ g}$$

$$\% \text{ Epoksit} = \% 20$$

3.2.3. Epoksi reçinelerinin molekül ağırlığı tayini

Bu çalışmada molekül ağırlığı tespiti için kriyoskopik metod kullanılarak sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) belirlendi.

Bu deneme için 20 g çözücü (Dioksan) alınıp dijital Beckman termometresi ile tuz buz banyosunda donma noktası belirlendi. Çözücü tuz buz banyosundan çıkarılarak eritildi. İçerisinde yaklaşık 0,5 g polimer numunesi (0,001g duyarlılıkta tartıldı.) çözülerek elde edilen çözelti tekrar dondurulup çözeltinin donma noktası tespit edildi. Donma noktası alçalması belirlendi. $M_n = K \cdot g_0 \cdot 1000 / g_1 \cdot (t_2 - t_1)$ eşitliği yardımı ile M_n hesaplandı.

K : Çözücünün kriyoskopi sabiti t_1 : Çözeltinin donma noktası (°C)

g_0 : Polimer numunesinin ağırlığı (g) t_2 : Çözücünün donma noktası (°C)

g_1 : Çözücünün ağırlığı(g)

Örnek hesaplama: Bir deney sırasında 20 g dioksan (dioksanın kriyoskopi sabiti $K=4,72^\circ\text{C}$) çözücü olarak kullanıldı. donma noktası $11,4^\circ\text{C}$ ve polimer örneği

konduktan sonraki çözeltinin donma noktası 11,0 °C olarak bulundu. 0.520 g polimer örneği kullanıldığına göre polimerin molekül ağırlığı:

$$M_n = (4,72 \text{ } ^\circ\text{C} \times 0,520 \text{ g} \times 1000) / 20 \text{ g} (11,4 \text{ } ^\circ\text{C} - 11,0 \text{ } ^\circ\text{C})$$

$$M_n = 307$$

3.2.4. Reçinelerin spektroskopik analizi

3.2.4.1. FTIR spektroskopik analizi

FTIR ile epoksi reçinelerinin spektrumları çekilirken 400-4000 cm^{-1} aralığı seçildi ve KBr kullanıldı. KBr etüvde 105 °C'de 24 saat tutuldu. Viskoz yapıdaki reçineler için, KBr spatülün ucuyla az miktarda havana kondu ve ezildi. FTIR'ye ait pres yardımıyla 600 kgf'lik basınç altında beş dakika tutularak pelet yapıldı. Aynı yöntemle bir pelet daha hazırlandı. Peletin birinin üzerine spatülle viskoz reçine sürüldü ve diğer pelet üzerine yapıştırılarak. FTIR'nin kitine yerleştirilerek çekim yapıldı.

Katı reçineler için havana spatül'ün ucuyla KBr kondu. Üzerine yine spatülün ucuyla bir miktar (KBr 'den çok daha az) reçineden eklendi ezildi. FTIR'ye ait pres yardımıyla 600 kgf'lik basınç altında beş dakika tutularak pelet yapıldı. FTIR'nin kitine yerleştirilerek çekim yapıldı.

3.2.4.2. UV spektroskopik analizi

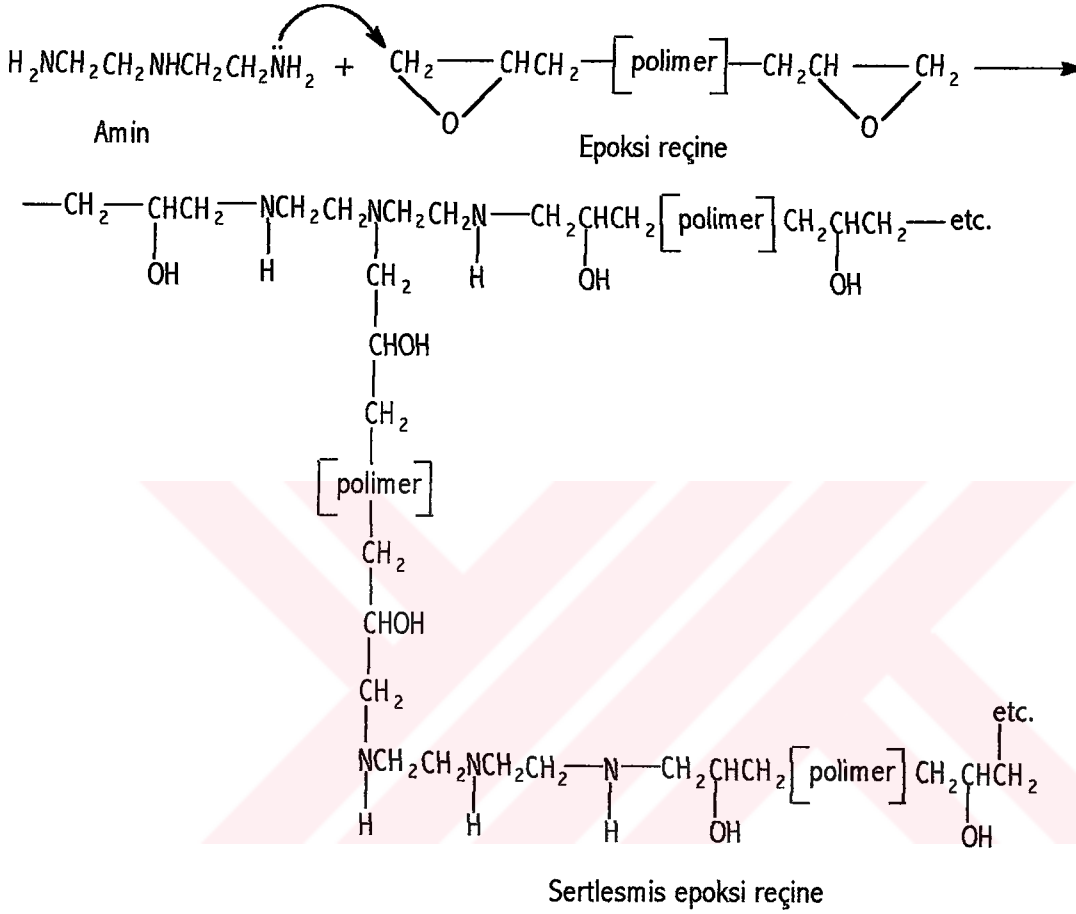
UV spektrumları alınırken, çalışma aralığı 200-1000 nm seçildi. 0,1 g örnek tartıldı. 50 ml'lik balon jöjeye konularak dioksanda çözüldü, cihazın küvetine konularak çekim yapıldı. Bant yüksekliğinin fazla olması durumunda 10 kat seyreltilerek çekim tekrarlandı. Absorbans görülünceye kadar seyreltmeye devam edilerek spektrum çekimi yapıldı.

3.2.5. Reçinelerin aminlerle sertleştirilmesi

Epoksi reçinesiyle sertleştiriciler (etilendiamin, adalit (ticari sertleştirici) melamin) %10 oranında karıştırılarak 75°C'lik etüve konuldu, iki saat bekletildi. Soğutuldu elle sertleşip sertleşmediği kontrol edildi. Etüv sıcaklığı 25 °C aralıklarla arttırılarak 275 °C'a kadar

çalışmaya devam edildi. Reçinelerin sertleştikleri ilk sıcaklıklar belirlendi. Sonuçlar Çizelge 4.3’de verildi

Bir sertleştirici (amin) ile bir reçine karıştırıldığında gerçekleşen tepkime örneği;



3.2.6. Kömür örneklerinin analizi ve öğütülmesi

3.2.6.1. Kömür örneklerinin analizi

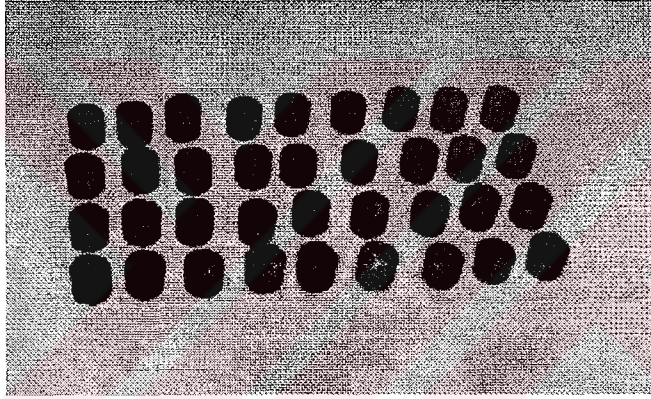
Kömür örneklerinin analizleri İskenderun Demir Çelik Fabrikasında yaptırıldı. Sonuçlar Çizelge 4.1’de verildi.

3.2.6.2. Kömür örneklerinin öğütülmesi

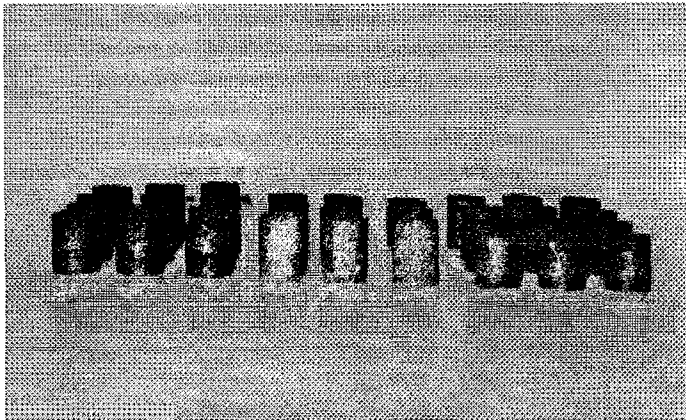
Öğütme işlemi bilyalı öğütücü kullanılarak yapıldı. Örnekler öğütüldükten sonra 710μm’lik elekten geçirildi ve kapalı polietilen torbalara konularak laboratuvar sıcaklığında saklandı.

3.2.7. Briketlerin üretilmesi, ısıtılmasına tabi tutulması ve sıcaklığın dayanıklılığa etkisinin saptanması

Üretilen reçinenin kok kömürünü yapıştırma güçlerini belirlemek için kok tozu ile briket yapıldı. Bunun için briket yapma makinesi kullanıldı. 710 µm ebadında öğütülmüş kok tozuna % 12.5 oranında bağlayıcı (reçine + sertleştirici karışımı) ilave edildi. On dakika bir spatül yardımı ile plastik kaptaki karıştırdıktan sonra eşit miktarda beşer adet briket elde etmek için karışım beşe bölündü. Her biri ayrı ayrı briket makinesine konularak 160 kgf lık basınç uygulandı, beş dakika bu basınç altında tutularak briketleme yapıldı.



Şekil 3.4. Üretilen briketlerin üstten görüşleri



Şekil 3.5. Üretilen briketlerin yandan görüşleri

Reçinelerin sertleştikleri sıcaklıklarda önceden ısıtılmış etüv içinde iki saat tutularak sertleşme işlemi tamamlandı. Soğuyuncaya kadar etüvde bekletildi. Yapılan briketlerin üstten görünüşü Şekil 3,4’de yandan görünüşleri ise Şekil 3.5’de verilmiştir. Soğutma işlemi tamamlanan briketler, briket kırma makinesinin briket kırma tablasına konuldu. Hidrolik pompa ile yavaş yavaş sıkıştırıldı. Briket kırıldığı anda cihazın üzerindeki göstergeden sayısal değer kgf olarak okundu. Gerilme Direnci $TS=(2W / \pi dr) \times 9.81$ eşitliği ile MPa (mega paskal) olarak hesaplandı [25]. Etüv sıcaklığı 25 °C arttırılarak üç farklı sıcaklıkta daha briketler ısıtıldı. Böylece her bir ket dört farklı sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulmuş oldu. En iyi bağlayıcı oranını bulmak amacıyla kok tozuna % 10, % 7,5 ve % 5 bağlayıcı katılarak briket yapıldı. Yukarıda bahsedilen işlemler tekrarlandı. Sonuçlar Çizelge 4.4-4.21 ve Şekil 4.13-4.28’de verildi.

Örnek hesaplama; Çapı (r) 2,18 cm boyu (d)1,91 cm olan briket, briket kırma makinesiyle kırılırken göstergeden okunan değer (w) 150 kg olsun;

$$TS = \frac{2 \times 150 \text{ kgf}}{3,14 \times 2,18\text{cm} \times 1,85\text{cm}} \times 9,81 \text{ m/s}^2 = 232 \text{ kgf m / cm}^2 \text{ s}^2$$

$$1\text{N}=1 \text{ kgf m/s}^2 \quad 100 \text{ cm}=1 \text{ m}$$

$$1\text{pa}=1 \text{ N/m}^2 \quad 10^6 \text{ pa} = 1 \text{ MPa}$$

$$TS = 232 \text{ N / cm}^2 \times (100 \text{ cm})^2 / (1\text{m})^2 = 232 \times 10^4 \text{ N/m}^2 = 2,32 \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$TS= 2,32 \text{ MPa}$$

3.2.8. Briketlerin suda çözünürlüklerinin incelenmesi

250 mL’lik behere yaklaşık 100 mL çeşme suyu konuldu. İçerisine %5, %7.5, %10, %12,5 bağlayıcı içeren sertleştirilmiş briketlerden birer adet konuldu, zaman zaman elle oğularak 24 saat bekletilip dağılıp dağılmadığı kontrol edildi.

BÖLÜM 4

BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Metalürjik Kokun Analiz Sonuçları:

İskenderun Demir Çelik Fabrikasında yaptırılan analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Metalürjik kokun özellikleri

Özellik/Bileşen	Analiz sonuçları
Rutubet	%8
Kül	%11,5
Uçucu madde	%1,5
Kükürt	%0,8
Üst ısı değeri	7,415 kcal/kg
M ₄₀	84
M ₁₀	6,7

4.2. Epoksi Reçinelerinin Karakterizasyonu

Reçinelerin karakterizasyonu yapılırken epoksi içeriği (% w), molekül ağırlığı (M_n), UV çalışması ve FTIR çalışması yapıldı. % w ve M_n sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Sentezlenen reçineler içerisinde epoksi içeriği en fazla olan reçine Bisfenol A esaslı epoksi reçinesi olmuştur. Yapılan çalışmalarda epiklorhidrinin molar oranına göre epoksit değeri 0,041-0,369 arasında, epoksit ekivalenti 202-2421 arasında değişmektedir [12]. % epoksit miktarı 50’ye kadar artan örnekler verilmektedir [17]. Ishida ve Allen, %30 epoksit içeren reçinelerin en yüksek Tg değerini verdiğini rapor etmişlerdir [17]. Ragimov ve arkadaşlarının rapor ettikleri epoksit grup miktarı % 13,5-15,7 arasında değişmektedir [14]. Ragimov ve arkadaşları 8-oksikinolin alkolatın oksidatif polikondenzasyonu sonucu sentezledikleri oligomerlerin molekül kütlelerinin 360-400 arasında olduğunu oksidatif polikondenzasyon süresi ve sıcaklığı arttıkça molar kütleinin

4000-8000'e kadar yükseldiğini bildirmişlerdir [15]. Aynı araştırmacı diğer araştırmacılarla oligoaminofenol sentezlemiş ve molekül kütlelerinin sentez koşullarına bağlı olarak 800-1600 arasında değiştiğini belirtmiştir [14]. Bir başka çalışmada dört çekirdekli (merkezli) novalaklardan sentezlenen epoksi reçinelerin M değerlerinin 176-162 arasında değiştiği bildirilmiştir [10]. Moleküler kütle için literatürde verilen değerler epiklorhidrinin molar oranı ve monomer cinsine bağlı olarak 404-4842 arasında ve % epoksit miktarına (% 0-% 50), bağlanma şekillerine ve polimerleşme süresine bağlı olarak 311-8740 g/mol arasında değiştiği bildirilmektedir [12,17]. Aminle sertleştirilmiş epoksitlerin molekül kütlelerinin ortalama $300-400 \text{ g mol}^{-1}$ olduğu rapor edilmektedir [17]. Bu çalışmada saptanan epoksit içeriği ve moleküler kütle değerleri bu sınırlar içine girmektedir.

Çizelge 4.2. Sentezlenen epoksi reçinelerinin bazı özellikleri

Reçine Türü	Epoksit İçeriği (%w)	Molekül Ağırlığı (M_n)
Bisfenol A esaslı epoksi reçinesi	22	316
Epoksi novalak reçinesi	16	232
Epoksi oligonaftol reçinesi	15	272

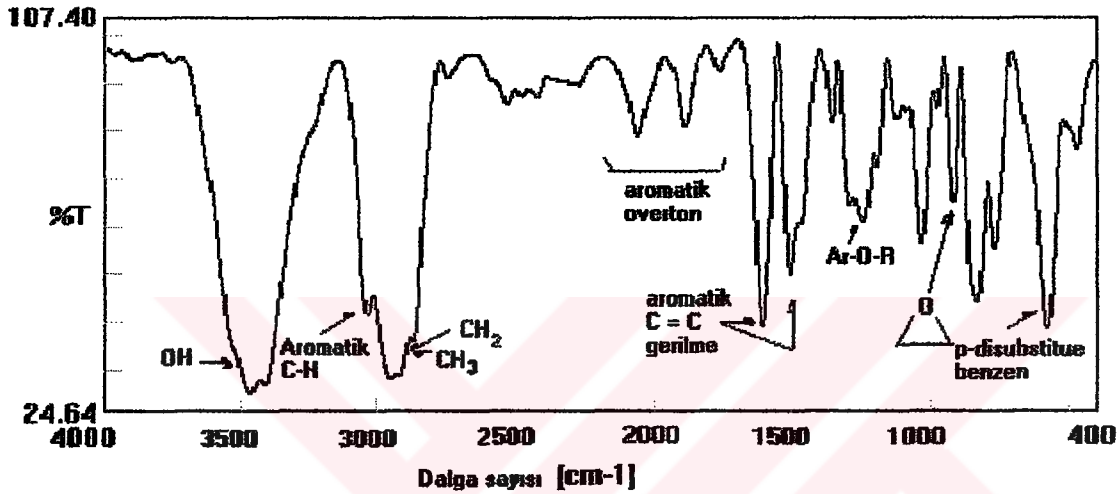
Çizelge 4.3. Epoksi reçinelerinin sertleşme sıcaklıkları

Epoksi reçine türü	Sertleştirici	Sertleşme sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
Bisfenol a esaslı epoksi reçinesi	Etilendiamin	75
Bisfenol a esaslı epoksi reçinesi	Melamin	175
Bisfenol a esaslı epoksi reçinesi	Adalit	200
Epoksi novalak reçinesi	Etilendiamin	175
Epoksi novalak reçinesi	Melamin	200
Epoksi novalak reçinesi	Adalit	175
Epoksi oligonaftol reçinesi	Etilendiamin	75
Epoksi oligonaftol reçinesi	Melamin	200
Epoksi oligonaftol reçinesi	Adalit	200

4.2.1. FTIR spektrumları

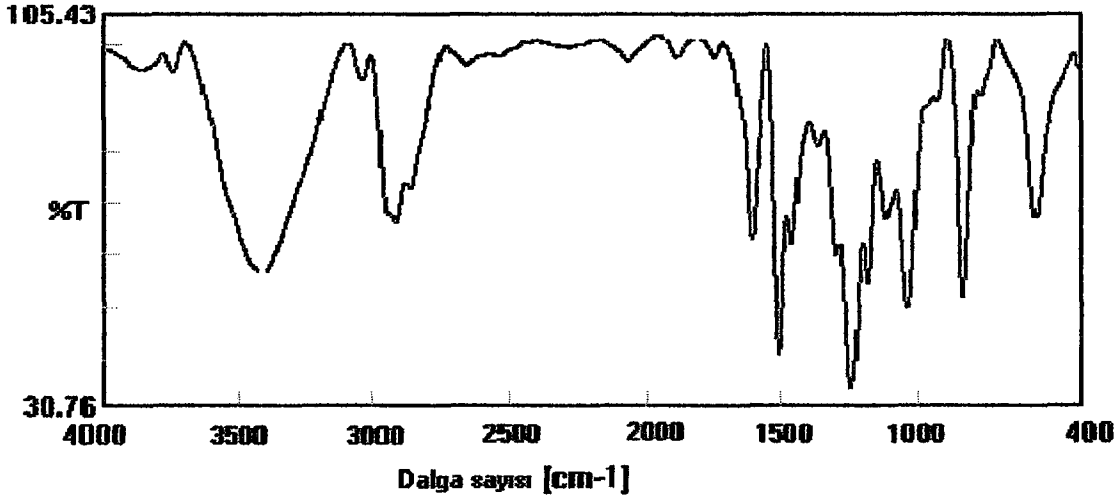
4.2.1.1. BFA esaslı epoksi reçinesinin sertleştirilmemiş form'unun FTIR spektrumu

Şekil 4.1'de verilen bisfenol A esaslı epoksi reçinesinin sertleştirilmemiş form'unun FTIR spektrumunda, 3600-3200 cm^{-1} arasında görülen yaygın pik (maksimum 3465 cm^{-1} 'de) O-H gerilme titreşimine aittir, hidroksi grubunun varlığını kanıtlar. 3100-3000 cm^{-1} 'de aromatik C-H titreşim piki görülmektedir.

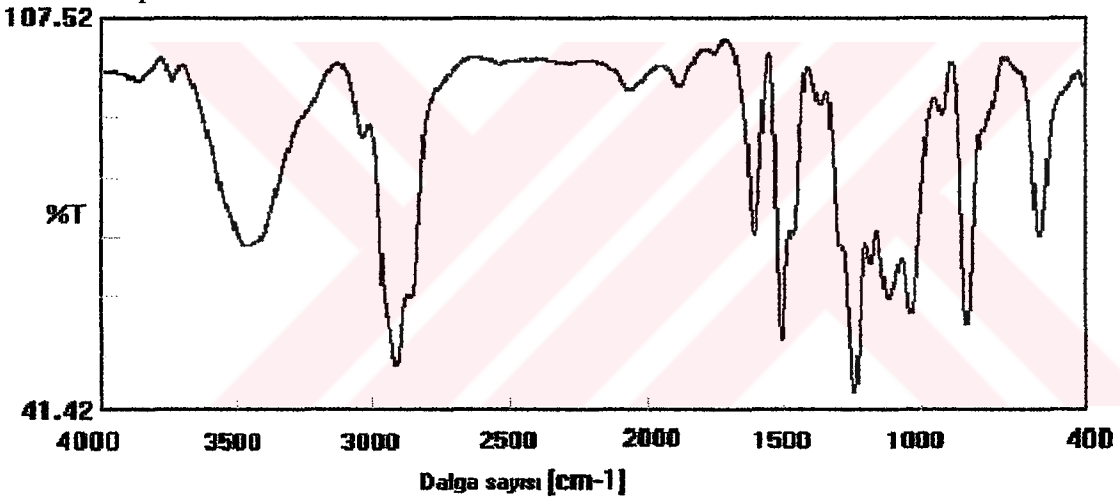


Şekil 4.1. BFA esaslı epoksi reçinesinin sertleştirilmemiş form'unun FTIR spektrumu

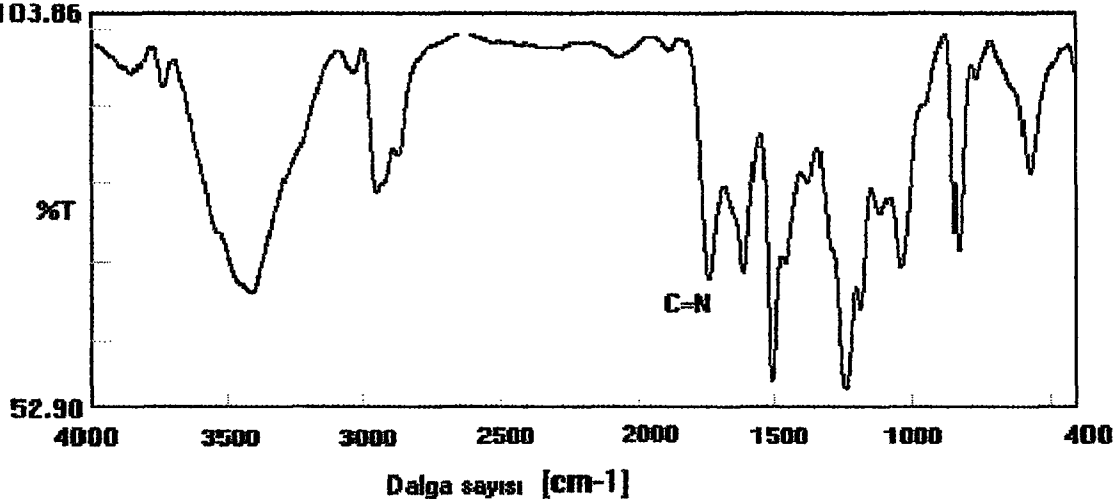
3000-2800 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ 'nin C-H simetrik gerilme titreşimleri fenollerin bağlı bulunduğu propanole ait CH_3 ve epoksi halkasında bulunan CH_2 , gruplarının C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 2000- 1600 cm^{-1} 'de bulunan benzen halkası düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonlarına ait (overtone-harmonik) titreşim bantları görülmektedir. 1600 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilmesi, 1500 cm^{-1} 'de iskelet gerilmesi ve 1450 cm^{-1} 'deki C=C gerilmesi fenil halkasının varlığını kesinleştirmektedir. 1250 cm^{-1} 'de Ar-O-R gerilme titreşimi görülmekte bu da üründe aril alkil eter bağı'nın varlığını kanıtlamaktadır. Juensheng ve arkadaşlarının epoksi reçinelerini difeniliyodonyum tuzları ile sertleştirdikleri çalışmada oligomerin IR spektrumunda 1260 cm^{-1} 'de bir absorpsiyon bandı gördüklerini, bununda ürünün Ph-O-C bağı içerdiğini belirttiğini rapor etmişlerdir [5]. Epoksi reçinelerinin en spesifik titreşimi Türk standartları Enstitüsünde belirttiği şekilde 918 cm^{-1} 'de bulunan epoksi halkasının simetrik gerilme titreşimidir. 918 cm^{-1} 'de bulunan pik reçinenin varlığını doğrulamakta ve 825 cm^{-1} 'de bulunan benzen halkasının hidrojenlerinin titreşimleri, (C-H bending) para konumundan bağlanmanın olduğunu göstermektedir (Bölüm 3.2.1.1) [34, 35].



Şekil 4.2 BFA esaslı epoksi reçinesinin etilendiamin ile sertleştirilmiş şeklinin FTIR spektrumu.



Şekil 4.3 BFA esaslı epoksi reçinesinin adalit ile serleştirilmiş şeklinin FTIR spektrumu.

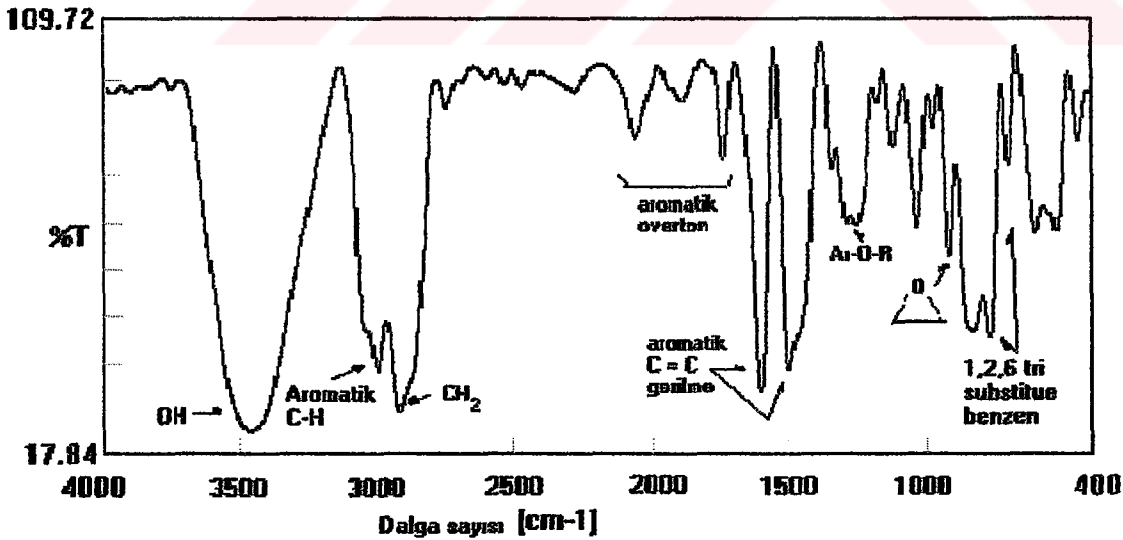


Şekil 4.4. BFA esaslı epoksi reçinesinin melamin ile sertleştirilmiş şeklinin FTIR spektrumu.

4.2.1.2. BFA esaslı sertleştirilmiş reçinelerin FTIR spektrumları

BFA esaslı epoksi reçinesinin sertleştirilmiş hallerinin FTIR spektrumları Şekil 4.2-4.4’de verilmiştir. FTIR spektrumlarına topluca bakıldığında 3600-3200 cm^{-1} ’de bulunan OH bandının biraz daha genişlemekte fakat NH_2 bağının varlığını ispatlayacak bir bölünme görülmemektedir. (3300-3500 cm^{-1} ’de aminlerin N-H gerilme bandı görülür[34].) Bu da reçinenin sertleştirilmesinde kullanılan $-\text{NH}_2$ gruplarının tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir. Reçinenin sertleştiğinin en belirgin kanıtı sertleşme sonrasında alınan spektrumlarda Şekil 4.2-4.4’de 918 cm^{-1} ’de bulunan karakteristik epoksi halkasının simetrik gerilme titreşiminin kaybolması epoksi halkasının açıldığının bir kanıtıdır. 913 cm^{-1} ’de ve 864 cm^{-1} ’de görülen epoksit piklerinin Ishida ve Allen’in sentezledikleri epoksi reçinesinde halka açılmasından dolayı, sertleşme sıcaklığı arttıkça piklerin küçüldüğü ve 160 $^{\circ}\text{C}$ ’den sonra tamamen kaybolduğu belirtilmektedir [17]. Sertleştirici olarak kullanılan melaminin FTIR spektrumunda etilendiamin ve adalitte görülen piklere ek olarak 1740 cm^{-1} ’de C=N pikinin kuvvetli bir şekilde ortaya çıktığı görülmektedir.

4.2.2. Epoksi novalak reçinesinin sertleştirilmemiş şeklinin FTIR spektrumu.



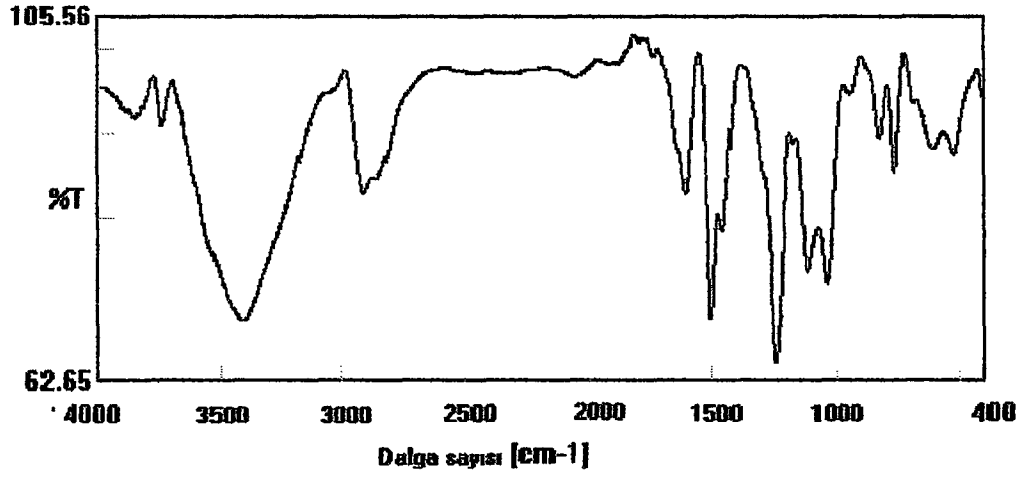
Şekil 4.5. Epoksi novalak reçinesinin sertleştirilmemiş şeklinin FTIR spektrumu.

Epoksi novalak reçinesinin Şekil 4.5’deki FTIR spektrumu incelendiğinde 3600 – 3200. cm^{-1} ’de görülen OH pikinin ortamdan uzaklaştırılmamış olması muhtemel olan

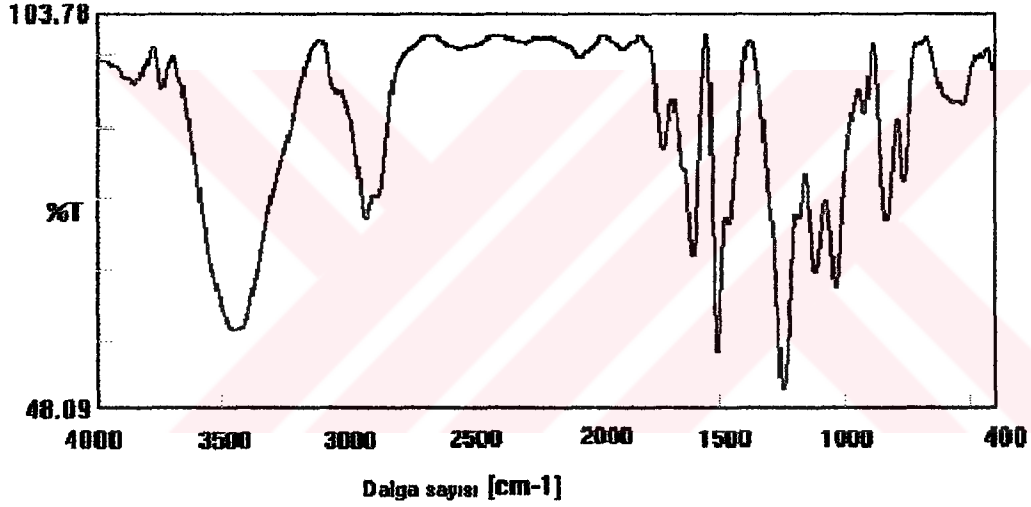
sudan kaynaklanan OH gruplarına ait olabileceği gibi novalak reçinesinde reaksiyona girmemiş OH gruplarına da ait olabilir. 3100-3000 cm^{-1} 'de aromatik C-H titreşim piki görülmektedir. 3000-2800 cm^{-1} 'de bulunan pik, epoksi halkasında bulunan CH ve CH_2 ile novalak reçinesinde bulunan CH_2 'nin C-H titreşiminden kaynaklanmaktadır. 2000-1650 cm^{-1} arasında bulunan üç adet pik aromatik CH düzlem dışı eğilmesinin katlı ve birleşik tonlarına ait titreşimleridir. 1600 cm^{-1} 'de bulunan pik aromatik halkanın C=C gerilme titreşimine ve 1500 cm^{-1} 'de bulunan pik aromatik halkanın C=C iskelet gerilme titreşimine aittir. 1450 cm^{-1} 'de görülen pik C=C gerilmesine aittir ve CH_2 asimetric eğilme bandı ile çakışmıştır (Bölüm 3.2.1.2). 1250 cm^{-1} 'de Ar-O-R gerilme titreşimlerine ait aromatik eter bağının varlığını ispatlamaktadır. 918 cm^{-1} 'de bulunan epoksi halkasına ait asimetric halka eğilmesi ise epoksi halkasının varlığını göstermektedir. 775-707 cm^{-1} 'de bulunan iki pik novalak reçinesinde yan zincirin fenol halkasına 2 ve 6 konumlarından bağlandığını göstermektedir. Novalak reçinesinde benzen halkasında orto-disubstitüsyon olduğunu yani, yan zincir bağlantısının 2,6 konumunda gerçekleştiğini göstermektedir. 1,2,3-trisubstitüe benzen 780-760 cm^{-1} 'de şiddetli bir pik ve 745-705 cm^{-1} 'de şiddetli bir pik olmak üzere, iki adet pik verir [34].

4.2.2.2. Epoksi novalak reçinesinin sertleştirilmiş hallerinin FTIR spektrumları

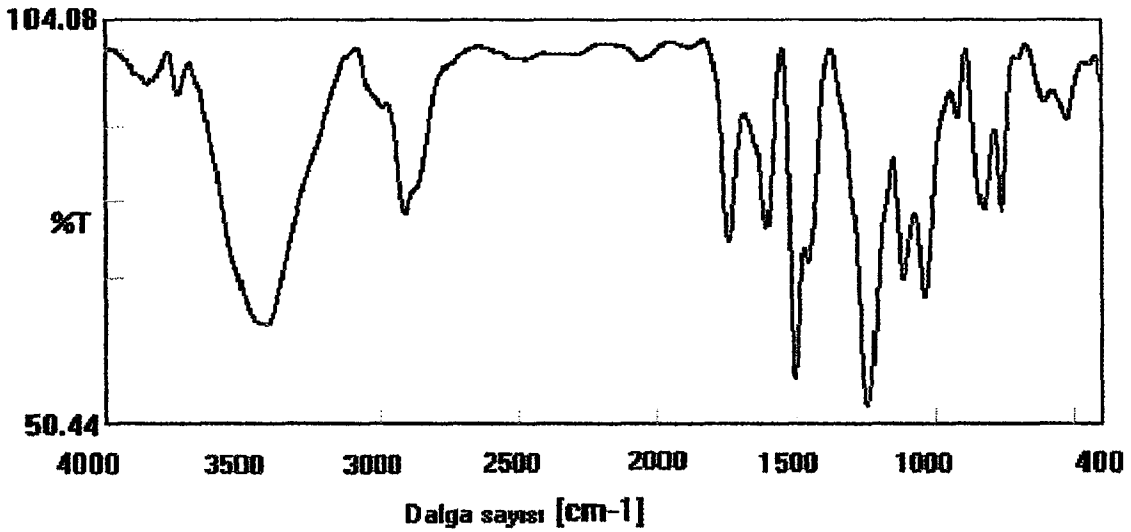
Sertleştirilmiş reçinelerin Şekil 4.6, 4.7, 4.8'de verilmiş spektrumlarına baktığımızda spesifik olarak 918 cm^{-1} 'de bulunan epoksi halkasına ait asimetric halka gerilmesinin piki'nin kaybolduğu görülmektedir. Bu durum da epoksit halkasının açıldığını, göstermektedir. 1100 cm^{-1} 'deki pik ortamda C-N bağının olduğunu göstermektedir. Bu da tepkime sırasında aminin azotu ile epoksit halkasının açılmasıyla karbonlardan biri arasında bağ oluştuğunu, dolayısıyla yapıda sertleşme olduğunu belirtisidir. 3600-3200 cm^{-1} 'de bulunan pikte yarıma olmaması ise ortamda serbest NH_2 kalmadığını gösterir[28]. Aynı pikin sivri olması ortamda NH bağının olabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.6. Epoksi novalak reçinesinin etilendiamin ile sertleştirilmiş şeklinin FTIR spektrumu.

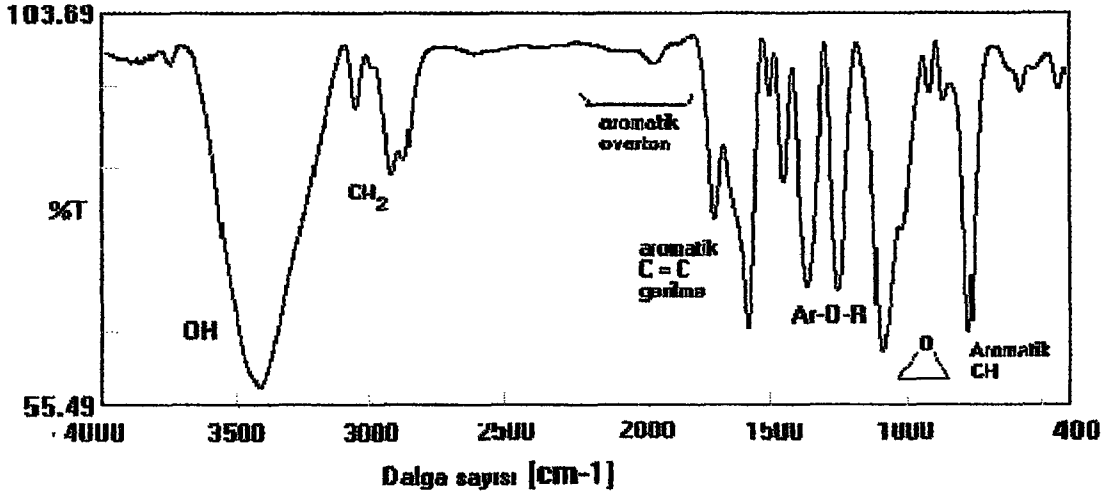


Şekil 4.7. Epoksi novalak reçinesinin adalit ile sertleştirilmiş şeklinin FTIR spektrumu.



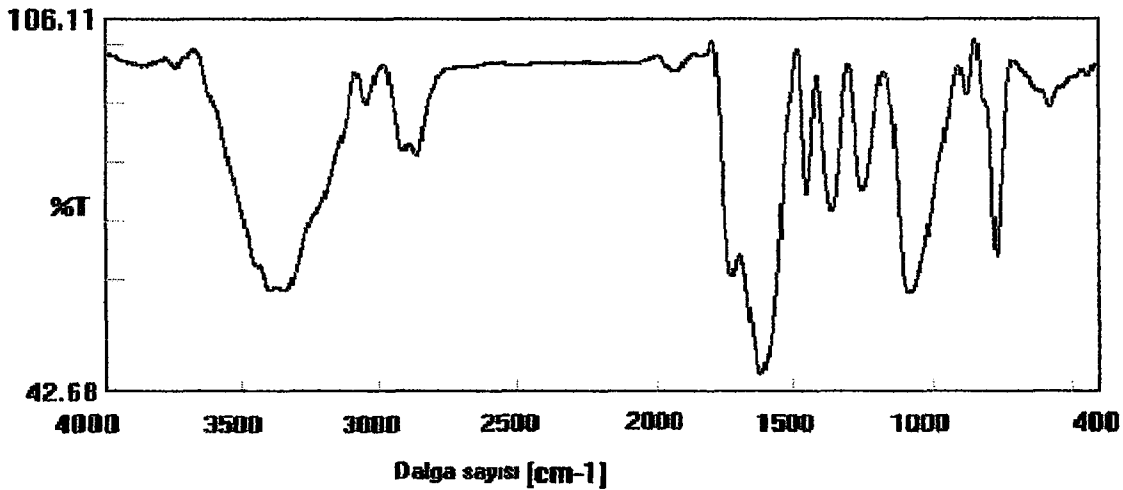
Şekil 4.8. Melamin ile sertleştirilmiş epoksi novalak reçinesinin FTIR spektrumu.

4.2.3. Epoksi oligonaftol reçinesinin sertleştirilmemiş şeklinin FTIR spektrumu



Şekil 4.9. Epoksi oligonaftol reçinesinin sertleşmemiş şeklinin FTIR spektrumu

Epoksi oligonaftol reçinesinin Şekil 4.9'deki FTIR spektrumuna bakıldığında $3600-3200 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen OH pikinin ortamda sterik engel nedeni ile reaksiyona girmeyen OH gruplarına ait olması muhtemeldir. $2000-1600 \text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan biri kuvvetli diğerleri zayıf olan pikler düzlem dışı eğilmenin katlı ve birleşik tonlarına ait olup aromatik halkaya bağlanmanın fazla olduğunu göstermektedir. 760 cm^{-1} 'de bulunan düzlem dışı eğilme piki ise bunu doğrulamaktadır. 1595 cm^{-1} 'de bulunan C=C gerilme piki ve 1500 cm^{-1} 'deki C=C iskelet piki de aromatik halkanın varlığını kanıtlamaktadır. 1250 cm^{-1} 'de ise Ar-O-R aromatik eter bağı'na ait titreşim piki görülmektedir. 1100 cm^{-1} 'de aromatik

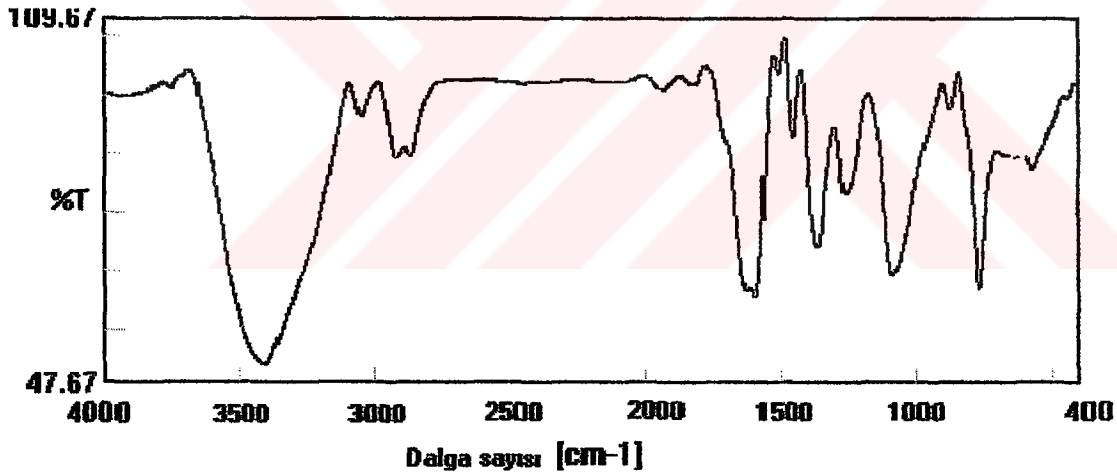


Şekil 4.10. Epoksi oligonaftol reçinesinin melamin ile sertleştirilmiş şeklinin FTIR spektrumu

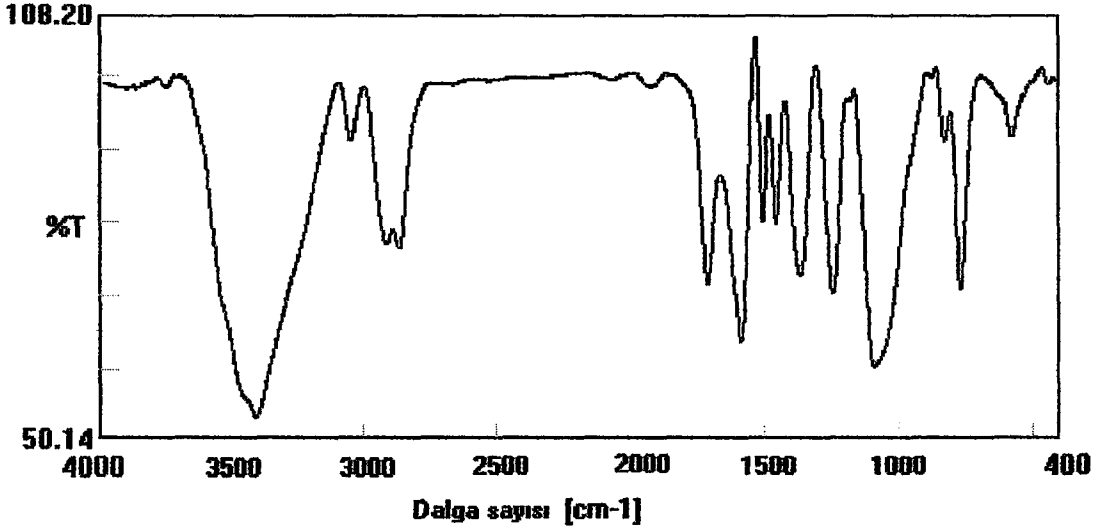
halkanın CH bağlarına ait düzlem içi eğilme titreşimleri görülmektedir. 2900-2800 cm^{-1} 'de CH_2 'nin C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. 918 cm^{-1} 'de karakteristik epoksi halkasının asimetrik gerilme titreşimi görülmektedir.

4.2.3.2. Epoksi oligonaftol reçinelerinin sertleştirilmiş hallerinin FTIR spektrumları

Şekil 4.10-4.12'deki sertleştirilmiş reçinelere ait spektrumlara bakıldığında melaminle sertleştirilmiş reçinenin spektrumunda 1600 cm^{-1} 'de C=C gerilme ve 1500 cm^{-1} 'de C=C iskelet gerilmesine ait piklerde melamin halkasının etkisi nedeniyle daha fazla genişleme görülmektedir. Şekil 4.9 daki spektrumda 918 cm^{-1} 'de görülen epoksi halkasının simetrik gerilme titreşimine ait pikin Şekil 4.10-4.12 deki spektrumlarda görülmemesi epoksi halkasının açıldığını dolayısıyla epoksi oligonaftol ile aminlerin tepkimeye girdiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4.11. Epoksi Oligonaftol reçinesinin Etilendiamin ile sertleştirilmiş şeklinin FTIR spektrumu



Şekil 4.12. Epoksi oligonaftol reçinesinin Adalit ile sertleştirilmiş şeklinin FTIR spektrumu

4.1.2. UV spektrumları

Çalışma sırasında sentezlenen üç epoksi reçinesi; bisfenol A, novalak, oligonaftol ile sentezde kullanılan, novalak, bisfenol A ve oligonaftolün, dioksan (çözücü) kullanılarak UV spektrumları çekildi.

Yapılan çalışmada, bisfenol A esaslı epoksi reçinesinin sentezi için kullanılan 2,2-Bis(4-hidroksifenil)propan'ın 240 nm'de K bandı ve 280 nm'de B bandı görülmüştür. Bisfenol A esaslı epoksi reçinesinin UV spektrumunda da 240 nm'de bir pik görülmüştür. Reçine yapılmadan önce 280 nm'de görülen B bandı, reçinenin spektrumunda biraz kayarak 277 nm'de görülmüştür. Bu kayma, bisfenol A ile epiklorhidrin arasında bir tepkimenin gerçekleştiğini, Ar-O-R'nin (Alkil aril eter) oluştuğunu düşündürmektedir. Benzene kromofor substitüsyonu, yani benzen halkasına π elektronları içeren bir substituent bağlanması sonucu B bandında güçlü kırmızıya kayma gözlenir ve E₂ (K) bandı 215-250 nm aralığında ortaya çıkar. Bandların şiddeti ve kayması, kromofor sayısı arttıkça yani benzen halkasına katılan konjugasyon arttıkça artar [28]. Juesheng ve arkadaşları bir çalışmada ticari adı Epon 828 olan bisfenol A esaslı epoksi reçinesinin UV spektrumunu çekmiş 272 nm'de güçlü bir pik görmüşler ve bu pikin fenil eter son grubundan kaynaklandığını belirtmişlerdir.[5].

Novalak reçinesini elde etmek için kullanılan fenol'ün UV spektrumunda 272 nm'de kuvvetli tek bir bant (B bandı) görülmüştür. Novalak reçinesinin UV spektrumunda ise K bandı 241 nm'de görülürken B bandı 281 nm'ye kayarak zayıflamıştır. Epoksi novalak reçinesinin UV spektrumunda ise Ar-O-R bağından dolayı 277 nm'de belirgin bir bant (B bandı) görülmüştür. 241 nm'deki K bandı ise sabit kalmıştır. Çünkü konjugasyonda bir değişiklik olmamıştır.

Benzende oksokrom substitusyonu, yani benzen halkasına ortaklanmamış elektron çiftleri içeren heteroatomun bağlanması sonucu, E₂ ve B bantlarında kırmızıya kayma gözlenir (örnek; C₆H₆; E₂ bandı 204 nm, B bandı 256 nm konumunda iken C₆H₅OH; E₂ bandı 211 nm, B bandı 270 nm fenolat şeklinde serbest elektron bulunduğu C₆H₅O⁻; E₂ bandı 235 nm, B bandı 287 nm) ve B bandının şiddeti artarak ince yapısı kaybolur. Çözeltinin pH'sı oksokrom substitue benzenin E₂ ve B bantları üzerinde de etkindir. Fenolün, fenolat anyonuna dönüştürülmesi bantların kırmızıya kaymasını ve şiddetini artırır, çünkü oksokrom, benzen ile rezonansa girmek için fenolat durumunda daha fazla sayıda ortaklanmamış elektron çiftine sahiptir [28,34].

Oligooksikinolinin UV spektrumunda 210 ve 244 nm'de iki güçlü pik (E ve B bantları) ve 333-335 nm'de zayıf bir pik görüldüğü bildirilmiştir. E ve B bantları $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine, zayıf pik azot ve osijendeki bağ yapmamış elektron çiftlerinin $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait olduğu belirtilmiştir [15].

Epoksi oligonaftolün UV çalışmasında; öncelikle monomer olarak kullanılan 1-naftol'ün spektrumu alınarak incelenmiştir. Burada 240 nm'de E₁ bandı 296 nm'de E₂ bandı ve 323 nm'de B bandı görülmüştür. E₁ bandı kromofor gruplarındaki ve E₂ bandı da oksokrom gruplarındaki konjugasyona bağlıdır [28]. Oligonaftol'ün spektrumuna baktığımızda ise 245 nm'de kuvvetli bir tek pik görülmüştür. Bunun nedeninin, ortamda bulunan 1-naftollerin molekül kütleleri birbirinden farklı oligonaftoller oluşturmasından (n = en fazla 8) kaynaklanması muhtemeldir. Epoksi oligonaftol'ün UV spektrumunda ise kuvvetli olarak görülen konjugasyon bandının 243 nm'ye kaydığı görülmüştür. Bunun ise ortamda oluşan Ar-O-R bağından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Mor ötesi spektroskopisinden elde edilen bilgi, organik yapı hakkında kırmızı ötesi ve NMR spektroskopilerinden elde edilen bilgi kadar belirtici ve güvenilir olmamakla beraber tamamlayıcıdır. Bu bulgulardan da anlaşılacağı gibi epoksi reçineleri ile UV çalışması önemli sonuçlara götürmemektedir.

4.2. Briketlerin Dayanıklılığının Belirlenmesi

4.2.1. Sıcaklığın briketin dayanıklılığına etkisi

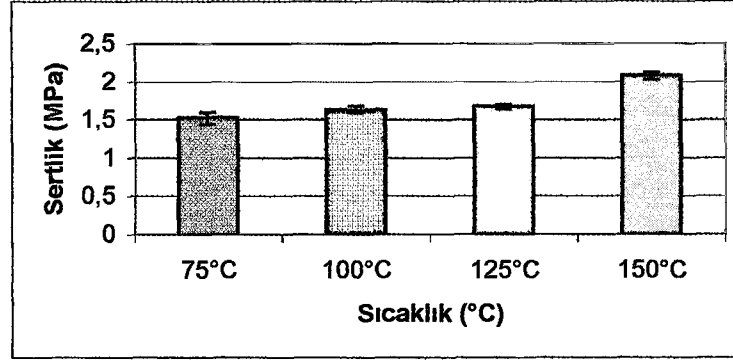
Bu çalışmada, sentezlenen üç farklı reçine, üç farklı sertleştirici ile karıştırılarak hazırlanan bağlayıcılar, % 12,5 oranında kok tozuna (metalürjik kok) karıştırılarak briket yapılmıştır. Briketler, değişik sıcaklıklardaki etüvde iki saat bekletilerek sertleştirilmişlerdir. Briketlerin dayanıklılıkları ölçülerek gerilme dirençleri hesaplanmış değerler Çizelge 4.4 –4.11’da, karşılaştırmaların kolayca yapılabilmesi için çizelge değerleri çubuk grafikler halinde düzenlenerek Şekil 4.13–4.20’de verilmiştir.

4.2.1.1. Etilendiaminle sertleştirilmiş BFA esaslı epoksi reçinesinden yapılan briketler

Bisfenol A esaslı epoksi reçinesinin etilendiaminle karıştırılarak hazırlanan bağlayıcı, kok kömürü tozuna (metalürjik kok) % 12,5 oranında karıştırılarak briket yapılmıştır. Reçinenin ilk sertleştiği sıcaklık 75 °C olduğu için briketler 75 °C, 100 °C, 125 °C ve 150°C sıcaklıklarda sertleştirilmişlerdir. Bu briketlere ait hesaplanan gerilme dirençleri Çizelge 4.4 ve Şekil 4.13’te verilmiştir.

Çizelge 4.4. BFA esaslı epoksi reçinesi + etilendiamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.

Sıcaklık (°C)	Gerilme Direnci (sertlik) (MPa)					Aritmetik ortalama	Standart sapma
	1	2	3	4	5		
75	1,65	1,53	1,43	1,51	1,48	1,52	0,08
100	1,61	1,69	1,58	1,63	1,65	1,63	0,04
125	1,69	1,68	1,63	1,68	1,69	1,67	0,03
150	1,99	2,12	2,08	2,05	2,09	2,07	0,05



Şekil 4.13. BFA esaslı epoksi reçinesi + etilendiamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.

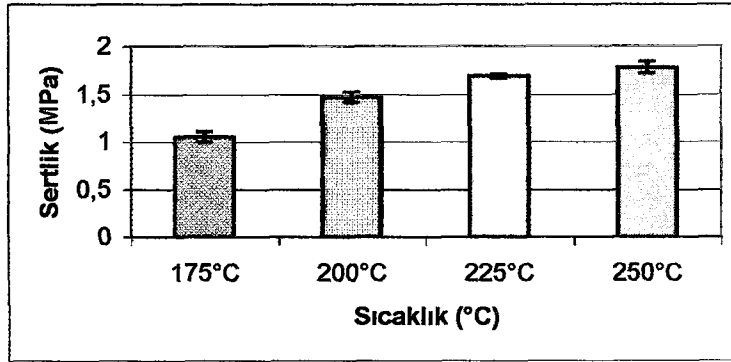
Çizelge 4.4'te görüldüğü gibi briketin ısı işlem sıcaklığı arttıkça gerilme direncinin de arttığı saptanmıştır. En düşük sıcaklıkta gerilme direnci 1,52 MPa ($\pm 0,08$) iken 150°C'de direnç 2,07 MPa ($\pm 0,05$)'ya yükselmiştir. Standart sapma değerlerinin küçük olması ölçüm sonuçlarının biri biriyle uyumlu olduğunun kanıtıdır. Sıcaklığın iki kat artması (75°C'den 150 °C'ye) direncin yaklaşık 1,5 kat (1,52 MPa dan 2.07 MPa) artmasına neden olmuştur. Bu artış Şekil 4.13'deki çubuk grafiklerden daha kolay anlaşılmaktadır.

4.2.1.2. Melaminle sertleştirilmiş BFA esaslı epoksi reçinesinden yapılan briketler

Bisfenol A esaslı epoksi reçinesi melaminle karıştırılarak hazırlanan bağlayıcıdan, kok kömürü tozuna (metalürjik kok) % 12,5 oranında karıştırılıp briket yapılmıştır. Briketler 175 °C, 200 °C, 225 °C ve 250 °C sıcaklıklarda sertleştirilmişlerdir. Bu briketlere ait hesaplanan gerilme dirençleri Çizelge 4.5 ve Şekil 4.14'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. BFA esaslı epoksi reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.

Sıcaklık (°C)	Gerilme direnci (Sertlik) (MPa)					Aritmetik ortalama	Standart Sapma
	1,13	1,10	1,02	0,99	1,01		
175	1,13	1,10	1,02	0,99	1,01	1,05	0,06
200	1,42	1,55	1,40	1,50	1,48	1,47	0,06
225	1,69	1,66	1,70	1,72	1,69	1,69	0,02
250	1,81	1,88	1,70	1,75	1,78	1,78	0,07



Şekil 4.14. BFA esaslı epoksi reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.

Bu karışımla yapılan briketin, bekleme sıcaklığı arttıkça gerilme direncinde bir artış olduğu saptanmıştır. En düşük sıcaklıkta gerilme direnci 1,05 MPa ($\pm 0,06$) iken 250°C’de direnç 1,78 MPa ($\pm 0,07$)’ye ulaşmıştır. Bu çizelgeden de görüldüğü gibi standart sapma değerleri küçüktür. Ölçüm sonuçları biri biriyle uyumludur. Sıcaklığın 75°C artmasıyla (175 °C’den 250°’ye) direnç yaklaşık 1,5 kat (1,05 MPa dan 1.78 MPa) artmıştır. Bu durum Şekil 4.14’deki çubuk grafiklerden daha kolay anlaşılmaktadır.

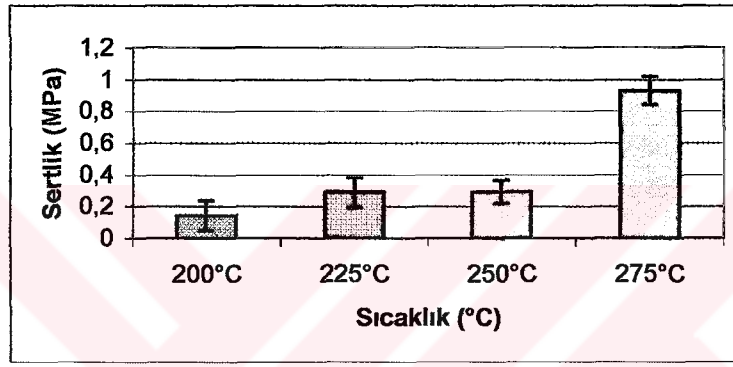
4.2.1.3. Adalit ile sertleştirilmiş BFA esaslı epoksi reçinesinden yapılan briketler

Bisfenol A esaslı epoksi reçinesi adalitle karıştırılarak hazırlanan bağlayıcıdan, kok kömürü tozuna (metalürjik kok) % 12,5 oranında karıştırılıp briket yapılmıştır. Briketler 200 °C, 225 °C, 250 °C ve 275 °C sıcaklıklarda sertleştirilmişlerdir. Bu briketlere ait hesaplanan gerilme dirençleri Çizelge 4.6 ve Şekil 4.15’de verilmiştir.

Çizelge 4.6. BFA esaslı epoksi reçinesi + adalit kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.

Sıcaklık (°C)	Gerilme direnci (Sertlik) (MPa)					Aritmetik ortalama	Standart sapma
	0,06	0,10	0,30	0,05	0,20		
200	0,06	0,10	0,30	0,05	0,20	0,14	0,11
225	0,15	0,40	0,35	0,34	0,20	0,29	0,11
250	0,20	0,36	0,35	0,34	0,20	0,29	0,08
275	0,82	0,91	0,92	0,89	1,09	0,93	0,10

Dört sıcaklıkta saptanan gerilme dirençleri 1,00 MPa'dan küçüktür. Bu bağlayıcı ile briketin bekleme sıcaklığı arttıkça (200°C-250°C) gerilme direncinde önemli bir artış olmadığı görülmüştür. En düşük sıcaklıkta gerilme direnci 0,14 MPa ($\pm 0,11$) iken en yüksek sıcaklıkta direnç 0,93 MPa ($\pm 0,10$)'a ulaşmıştır. Bu çizelgeden de görüldüğü gibi standart sapma değerleri çok büyüktür. Deney sonuçları biri biriyle uyum içinde değildir. 250 °C'a kadar önemli bir artış kaydedilmemiştir. Sıcaklığın 275 °C'e çıkarılmasıyla direnç, başlangıca göre 6 kat artmıştır (Şekil 4.15). Bununla beraber gerilme direnci etilendiamin ve melamin ile sertleştirilmiş briketlerin gerilme direncinden daha küçüktür.



Şekil 4.15. BFA esaslı epoksi reçinesi + adalit kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.

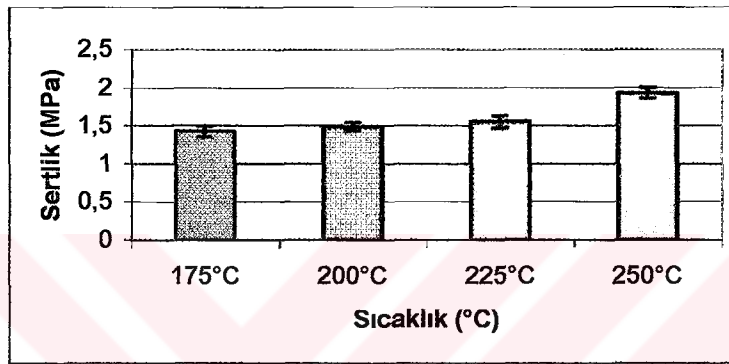
Şekil 4.13-4.15 ve Çizelge 4.4-4.6 bulguları topluca değerlendirildiğinde, bisfenol A esaslı epoksi reçinesi ve etilendiamin karışımı ile elde edilen briketlerin daha düşük sıcaklıkta sertleştikleri ve diğer iki brikete göre daha dayanıklı oldukları görülmektedir. Bu briket 150 °C'ta sertleştiğinde gerilme direnci yaklaşık 2 MPa olmaktadır. Bisfenol A esaslı epoksi reçinesine, melamin ve adalit karıştırılarak hazırlanan bağlayıcılar 150 °C de sertleşmedikleri için bu sıcaklıkta briketler bekletilmemişlerdir. Bu bulgular, söz konusu bileşikler içerisinde, en düşük sıcaklıkta en dayanıklı briket oluşumunu sağlayan bileşiğin, etilendiamin olduğunu kanıtlamaktadır.

4.2.1.4. Epoksi novalak-etilendiamin bağlayıcısıyla yapılan briketler

Epoksi novalak reçinesi etilendiaminle karıştırılarak hazırlanan bağlayıcıdan, kok kömürü tozuna (metalürjik kok) % 12,5 oranında karıştırılıp briket yapılmıştır. Briketler 175 °C, 200 °C, 225 °C ve 250 °C sıcaklıklarda sertleştirilmişlerdir. Bu briketlere ait hesaplanan gerilme dirençleri Çizelge 4.7 ve Şekil 4.16'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Epoksi novalak reçinesi + etilendiamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.

Sıcaklık (°C)	Gerilme direnci (Sertlik) (MPa)					Aritmetik ortalama	Standart sapma
175	1,55	1,43	1,34	1,41	1,38	1,42	0,08
200	1,41	1,48	1,45	1,53	1,55	1,48	0,06
225	1,59	1,60	1,53	1,40	1,61	1,55	0,09
250	1,89	1,92	1,98	1,81	2,01	1,92	0,08



Şekil 4.16. Epoksi novalak reçinesi + etilendiamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.

Briketlerin bekleme sıcaklığı arttıkça gerilme dirençlerinin de arttığı saptanmıştır. Fakat bu artış çok fazla değildir. Sıcaklığın 75 °C'lik bir artışı (175 °C'den 250 °C'ye) direncin yaklaşık 1,5 kat (1,42 MPa dan 1,92 MPa) artmasına neden olmuştur. 175°C'e sıcaklıkta gerilme direnci 1,42 MPa ($\pm 0,08$) iken 250 °C'de direnç 1,92 MPa ($\pm 0,08$) olmuştur. Bu çizelgeden de görüldüğü gibi standart sapma değerleri küçüktür. Ölçüm sonuçları bir biriyle uyumludur. Direncin sıcaklığa göre değişimi Şekil 4.16'deki çubuk grafiklerden daha kolay anlaşılmaktadır.

Bisfenol A esaslı epoksi reçinesi etilendiaminle daha düşük sıcaklıkta sertleşmektedir. Dayanıklılığı yaklaşık 2 MPa olan briket 150 °C'de elde edilirken bu dayanıklılıktaki epoksi novalak reçinesi ve etilendiaminle oluşturulan briket çok daha yüksek sıcaklıkta 250 °C'ta elde edilmiştir.

4.2.1.5. Epoksi novalak -melaminle bağlayıcısıyla yapılan briketler

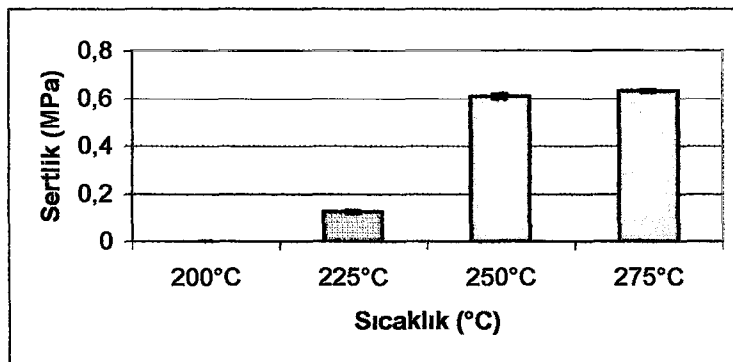
Epoksi novalak reçinesi melaminle karıştırılarak hazırlanan bağlayıcıdan, kok kömürü tozuna (metalürjik kok) % 12,5 oranında karıştırılıp briket yapılmıştır. Briketler 200 °C,

225 °C, 250 °C ve 275 °C sıcaklıklarda sertleştirilmişlerdir. Bu briketlere ait hesaplanan gerilme dirençleri Çizelge 4.8 ve Şekil 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4. 8. Epoksi novolak reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.

Sıcaklık (°C)	Gerilme direnci (Sertlik) (MPa)					Aritmetik ortalama	Standart sapma
200	Briketler Sertleşmedi					-	-
225	0,11	0,13	0,13	0,12	0,13	0,12	0,01
250	0,60	0,61	0,59	0,62	0,61	0,61	0,01
275	0,63	0,62	0,63	0,63	0,64	0,63	0,01

Novolak ve melamin ile yapılan bu çalışmada briketlerde sertleşmenin çok yüksek sıcaklıklarda başladığı görülmektedir. Reçine sertleştirici karışımı 200 °C’ta sertleştiği halde briketin bu sıcaklıkta sertleşmediği, briket kırma makinesinde derhal ezildiği görülmüştür. Briketin ilk sertleşmeye başladığı sıcaklık 225 °C’dir. Bu sıcaklıktan sonra 25 °C’lik bir artış gerilme direncinin 5 kat artmasına sebep olmuştur (0,12 MPa dan 0,61 MPa’ya). Ancak ikinci 25°C’lik bir artışta ise (250 °C’den 275 °C’e) direnç hemen hemen değişmemiştir. Şekil4.17’deki çubuk grafikler incelendiğinde de görüleceği gibi sertleşmenin 250°C’de tamamlanmış olduğu söylenebilir. Tüm sıcaklıklarda saptanan gerilme direnci, 1 MPa’dan küçük olmuştur.



Şekil 4.17. Epoksi novolak reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.

Şekil 4.14 ile Şekil 4.17 ve Çizelge 4.6 ile Çizelge 4.8 karşılaştırıldığında melaminin bisfenol A esaslı epoksi reçinesiyle daha düşük sıcaklıkta daha dayanıklı briket oluşturduğu görülmektedir. Örneğin 225 °C’ta bisfenol A esaslı epoksi reçinesiyle

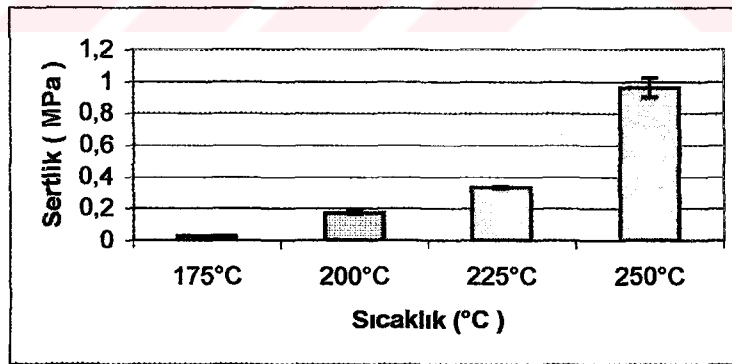
yapılan briketlerin gerilme direnci 1,69 MPa iken epoksi novalak reçinesiyle saptanan bu değer 0,12 MPa'dır.

4.2.1.6. Adalit ile sertleştirilmiş epoksi novalak reçinesinden yapılan briketler

Epoksi novalak reçinesinin adalitle karıştırılıp hazırlanan bağlayıcıdan, kok kömürü tozuna (metalürjik kok) % 12,5 oranında karıştırılarak briket yapılmıştır. Briketler 175°C, 200 °C, 225 °C ve 250 °C sıcaklıklarda sertleştirilmişlerdir. Bu briketlere ait hesaplanan gerilme dirençleri Çizelge 4.9 ve Şekil 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.9. Epoksi novalak reçinesi + adalit kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.

Sıcaklık (°C)	Gerilme direnci (Sertlik) (MPa)					Aritmetik ortalama	Standart sapma
	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02		
175	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01
200	0,19	0,17	0,18	0,16	0,17	0,17	0,01
225	0,32	0,34	0,34	0,32	0,33	0,33	0,01
250	0,89	0,89	1,01	1,01	1,02	0,96	0,07



Şekil 4.18. Epoksi novalak reçinesi + adalit kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.

Bu çalışmada da briketin sertleştiği sıcaklık arttırıldıça gerilme direncinin de arttığı saptanmıştır. 175 °C'de gerilme direnci 0,02 MPa iken 250 °C'de 0,96 MPa'ya yükselmiştir. Sıcaklığın 50 °C'lik arttırılması direncin yaklaşık 6 kat artmasına neden olmuştur. Bu bulgu bu bağlayıcının kömür tozu ile 175 °C'lik sıcaklıkta sertleşmediğini

göstermektedir. Bu çalışmanın sonucu Şekil 4.18'deki çubuk grafiklerle daha kolay yorumlanmaktadır.

Çizelge 4.9 ile 4.6 ve Şekil.4.18 ile 4.15 karşılaştırıldığında adalit ve epoksi novalak reçine karışımıyla elde edilen briketin, adalit ve bisfenol A esaslı reçine karışımı ile yapılan briquete göre daha düşük sıcaklıkta sertleştiği, daha dayanıklı olduğu görülmektedir. Bu sertleştiriciler için saptanan gerilme dirençleri; 250 °C'ta sırasıyla 0,96 MPa ve 0,29 MPa dır. İlk sertleştirici ile 250 °C'da saptanan direnç (0,96 MPa) ikinci sertleştirici ile bu değere yakın bir direnç 275 °C'ta tespit edilmiştir.

4.2.1.7. Epoksi oligonaftol reçinesi ve etilendiamin karışımı ile yapılan briketler

Epoksi oligonaftol epoksi reçinesi ile etilendiamin karışımı 75 °C, 100°C, 125°C ve 150°C sıcaklıklarda sertleştiği halde, bu karışımla yapılan briketler aynı etüvde 2 saat ısıtıldıktan sonra briketlerde şişme görülmüş ele alındıklarında ise briketler parçalanmıştır. Bu nedenle gerilme direnciyle ilgili sayısal değer verilmemiştir.

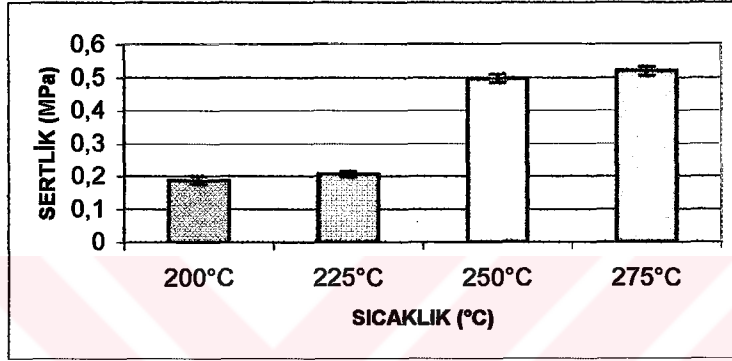
4.2.1.8. Epoksi oligonaftol reçinesinin melaminle karıştırılmasıyla oluşturulan bağlayıcı ile yapılan briketler

Epoksi oligonaftol reçinesinin melaminle karıştırılıp hazırlanan bağlayıcıdan, kok kömürü tozuna (metalürjik kok) % 12,5 oranında karıştırılarak briket yapılmıştır. Briketler 200°C, 225 °C, 250 °C ve 275 °C sıcaklıklarda sertleştirilmişlerdir. Bu briketlere ait hesaplanan gerilme dirençleri Çizelge 4.10 ve Şekil 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Epoksi oligonaftol reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.

Sıcaklık (°C)	Gerilme direnci (Sertlik) (MPa)					Aritmetik ortalama	Standart sapma
200	0,16	0,20	0,19	0,19	0,18	0,18	0,01
225	0,21	0,19	0,21	0,20	0,21	0,20	0,01
250	0,49	0,48	0,51	0,49	0,51	0,50	0,01
275	0,51	0,53	0,53	0,51	0,51	0,52	0,01

Epoksi oligonaftol ve melamin ile yapılan bu çalışmada sertleşmenin çok yüksek sıcaklıklarda başladığı görülmektedir. Bağlayıcının sertleştiği ilk sıcaklık (200 °C) briketin en düşük sertleşme sıcaklığı olmuştur (0,18 MPa) Çalışılan en yüksek sıcaklıkta gerilme direnci başlangıca göre yaklaşık 3 kat artmıştır. Şekil 4.19'dan da açık bir şekilde görüldüğü gibi 200-225 °C'de briket sertlikleri hemen hemen aynı bulunmuştur. 250-275°C'de saptanan gerilme direnci aynı büyüklükte olmuştur. Bu çalışma için verilen standart sapma değerleri, briketlerin yapımında çok düzenli çalışıldığının bir kanıtıdır.



Şekil 4.19. Epoksi oligonaftol reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.

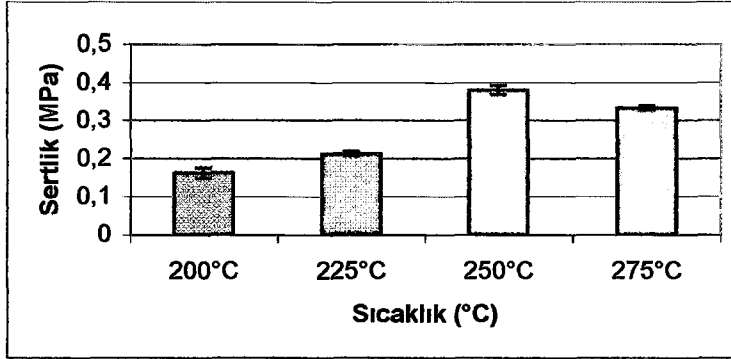
Çizelge 4.6, 4.8, 4.10 ve Şekil 4.14, 4.17, 4.19'daki bulgular karşılaştırıldığında melaminin, bisfenol A esaslı epoksi reçinesiyle 250 °C'ta en yüksek gerilme direnci verdiği görülmektedir (1,78 MPa). Aynı sıcaklıklarda saptanan direnç epoksi novalak reçinesi ile 0,63 MPa iken epoksi oligonaftol reçinesi ile 0,50 MPa'dır. Bu durumda en iyi bağlayıcı melamin ve bisfenol A esaslı reçine ile yapılmaktadır. Bu bağlayıcı, diğer iki bağlayıcıya göre daha düşük sıcaklıkta (175 °C) sertleşmekte ve bu sıcaklıkta hesaplanan direnç diğer iki bağlayıcıyla 250 °C'de saptanan değerlerin yaklaşık iki katı olmaktadır.

4.2.1.9. Epoksi oligonaftol reçinesi ve Adalitle hazırlanan bağlayıcıyla yapılan briketler

Çizelge 4.11. Epoksi oligonaftol reçinesi + adalit kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.

Sıcaklık (°C)	Gerilme direnci (Sertlik) (MPa)					Aritmetik ortalama	Standart sapma
	0,16	0,18	0,14	0,15	0,17		
200	0,16	0,18	0,14	0,15	0,17	0,16	0,02
225	0,20	0,22	0,21	0,22	0,21	0,21	0,01
250	0,36	0,39	0,38	0,38	0,38	0,38	0,01
275	0,32	0,34	0,33	0,33	0,33	0,33	0,01

Epoksi oligonaftol reçinesi Adalitle karıştırılarak hazırlanan bağlayıcıdan, kok kömürü tozuna (metalürjik kok) % 12,5 oranında karıştırılıp briket yapılmıştır. Briketler 200 °C, 225 °C, 250 °C ve 275 °C sıcaklıklarda sertleştirilmişlerdir. Bu briketlere ait hesaplanan gerilme dirençleri Çizelge 4.11 ve Şekil 4.20’de verilmiştir.



Şekil 4.20. Epoksi oligonaftol reçinesi + Adalit kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine sıcaklığın etkisi.

Briketler, 200 °C’ta sertleşmeye başlamakta, sertlik 250 °C’a kadar artmakta, 275 °C’ta biraz azalmaktadır. Her sıcaklıkta hesaplanan direnç 0,40 MPa’nın altında olmuştur. Başlangıç sıcaklığına göre 50 °C’lık bir artış direncin iki kat artmasına sebep olmuştur.

Çizelge 4.5, 4.8, 4.10, ve Şekil 4.15, 4.18, 4.20’deki bulgular karşılaştırıldığında briket yapımında adalit sertleştirici olarak kullanıldığında 200 °C’da çalışılan bütün reçinelerle saptanan gerilme dirençleri biri birine çok yakın bulunmuştur. Söz konusu değerler 0,14-0,17 MPa arasında değişmiştir. 225 °C’ta da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Dirençler 0,21-0,33 MPa arasında değişmiştir. Gerilme direnci için 250 °C’da saptanan en büyük değer 0,96 MPa ile epoksi novalak reçinesi ile olmuştur. Bu sıcaklıkta bulunan dirençler epoksi oligonaftol reçinesiyle 0,38 MPa, bisfenol A esaslı epoksi reçinesiyle 0,29 MPa olmuştur. Bu durumda en dayanıklı briket düşük sıcaklıkta epoksi novalak reçinesi ve adalit karışımıyla oluşmaktadır.

Sonuç olarak çalışılan üç reçine ve üç sertleştiriciyle yapılan briketler içerisinde % 12,5 bağlayıcı içeren, düşük sıcaklıklarda en dayanıklı briketin, bisfenol A esaslı epoksi reçine ve etilendiamin kullanımı ile elde edildiği ortaya çıkmıştır. Bu briketler için saptanan en

düşük değer 75 °C'ta 1,52 MPa olmuştur. Diğer briketlerde hiçbir sıcaklıkta bu kadar yüksek değere ulaşılmamıştır (Çizelge 4.12'de).

Çizelge 4.12. %12,5 bağlayıcı içeren briketlerin sertleşme sıcaklıklarının ve ortalama gerilme dirençlerinin karşılaştırılması.

Reçine Türü	Sertleştirici Türü	Çalışılan Sıcaklıklar (°C)	Sertlik Değeri (MPa)
Bisfenol A esaslı epoksi reçinesi	Etilendiamin	75	1,52
		100	1,63
		125	1,67
		150	2,07
	Melamin	175	1,05
		200	1,47
		225	1,69
		250	1,78
	Adalit	200	0,14
		225	0,29
		250	0,29
		275	0,93
Epoksi Novolak Reçinesi	Etilendiamin	175	1,42
		200	1,48
		225	1,55
		250	1,92
	Melamin	200	-
		225	0,12
		250	0,61
		275	0,63
	Adalit	175	0,02
		200	0,17
		225	0,33
		250	0,96
Epoksi Oligonafrol Reçinesi	Etilendiamin	75	Briketlerde şişme görüldü
		100	
		125	
		150	
	Melamin	200	0,18
		225	0,20
		250	0,50
		275	0,52
	Adalit	200	0,16
		225	0,21
		250	0,38
		275	0,33

4.2.2 Bağlayıcı oranının briketin dayanıklılığına etkisi

Bölüm 4.2.1'de saptanan bulgular dikkate alınarak gerilme direnci en yüksek olan sıcaklıklarda bağlayıcı oranı % 5, % 7,5 ve % 10 olan briketler yapılarak mukavemetleri ölçülerek gerilme dirençleri hesaplanmış ve bağlayıcı oranının gerilme direncine etkisi araştırılmıştır.

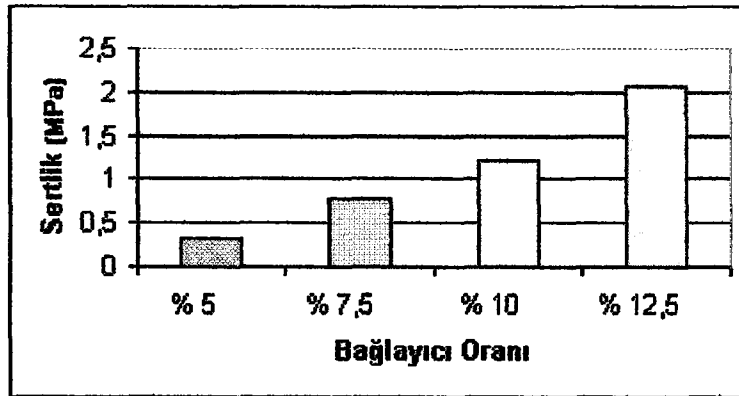
4.2.2.1. Etilendiaminle sertleştirilmiş BFA esaslı epoksi reçinesinden yapılan briketler

Bölüm 4.2.1.1’de anlatıldığı gibi en dayanıklı birket % 12,5 bağlayıcı oranı ile 150 °C’da elde edilmişti, bağlayıcı oranı değiştirildiğinde elde edilen gerilme dirençleri (sertlik) Çizelge 4.13 ve Şekil 4.21’de verilmiştir.

Çizelge 4.13 150°C’de BFA esaslı epoksi reçinesi + etilendiamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranın etkisi.

Bağlayıcı oranı(%)	Gerilme direnci (Sertlik) (MPa)					Aritmetik ortalama	Standart sapma
	0,32	0,27	0,33	0,32	0,32		
5,0	0,32	0,27	0,33	0,32	0,32	0,31	0,02
7,5	0,75	0,79	0,78	0,77	0,78	0,77	0,02
10,0	1,28	1,25	1,15	1,12	1,20	1,20	0,07
12,5	1,99	2,12	2,08	2,05	2,09	2,07	0,05

Ortalama değerlerden anlaşılacağı üzere en dayanıklı briket % 12.5 bağlayıcı içeren briket olmuştur. Bu briketin gerilme direnci $2,07 \pm 0,05$ MPa olmuştur. En dayanıksız briket %5 bağlayıcı içeren briket olmuştur. Standart sapma değerlerinin küçük olması yapılan paralel çalışmaların biri birine uyumunu kanıtlamaktadır. Karşılaştırmaların kolayca yapılabilmesi için Şekil 4.21 150°C’de BFA esaslı epoksi reçinesi + etilendiamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranın etkisi Çizelge değerleri çubuk grafikler halinde düzenlenerek Şekil 4.21’de verilmiştir. Bağlayıcı oranının % 50 arttırılmasıyla (% 5’ten % 7,5’e) direnç yaklaşık 2,5 kat artmıştır. Bağlayıcı oranının 2,5 kez arttırılmasıyla (% 5’ten % 12,5) direncin yaklaşık 6,5 kez arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.21 150°C’de BFA esaslı epoksi reçinesi + etilendiamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranın etkisi.

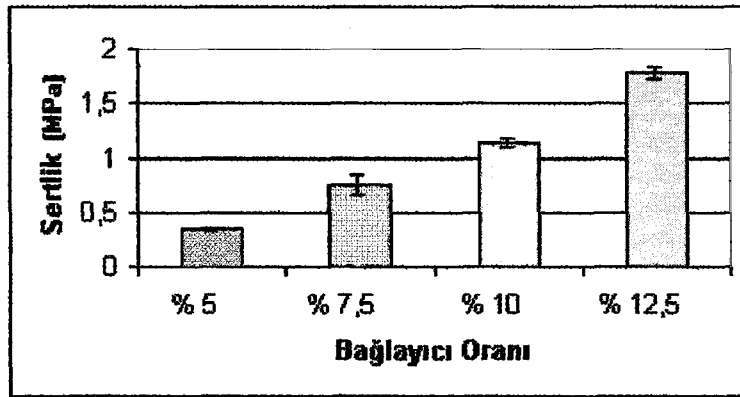
4.2.2.2. Melaminle sertleştirilmiş BFA esaslı epoksi reçinesinden yapılan briketler

Bisfenol A esaslı epoksi reçinesiyle melaminin karışımından oluşturulan bağlayıcıdan Bölüm 4.2.1.2’de anlatıldığı gibi % 12,5 bağlayıcı oranı ile briket yapılarak optimum sıcaklığın 250 °C olduğu belirlenmiştir. Bu bölümde, aynı sıcaklıkta bağlayıcı oranı değiştirilerek elde edilen gerilme dirençleri Çizelge 4.14 ve Şekil 4.22’de verilmiştir.

Çizelge 4.14 250°C’de BFA esaslı epoksi reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranının etkisi.

Bağlayıcı oranı(%)	Gerilme direnci (Sertlik) (MPa)					Aritmetik ortalama	Standart sapma
	0,35	0,33	0,34	0,25	0,34		
5,0	0,35	0,33	0,34	0,25	0,34	0,32	0,04
7,5	0,89	0,70	0,77	0,74	0,61	0,74	0,10
10,0	1,10	1,20	1,20	1,14	1,08	1,14	0,06
12,5	1,80	1,90	1,70	1,75	1,78	1,79	0,07

Çizelge 4.14’e bakıldığında değerlerden anlaşılacağı üzere en dayanıklı briket %12.5 bağlayıcı içeren briket olmuştur. Bu briketin gerilme direnci $1,79 \pm 0,07$ MPa’dır. En dayanıksız briket %5 bağlayıcı içeren ve $0,32 \pm 0,04$ MPa gerilme direncine sahip olan briket olmuştur. Bağlayıcı oranının briketlerin dayanıklılığına etkisinin araştırıldığı çalışmamızda bağlayıcı oranının 2,5 kat artırılmasıyla dayanıklılıkta 5,5 kat artma olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.22’deki çubuk grafiklerde açık bir şekilde görülmektedir.



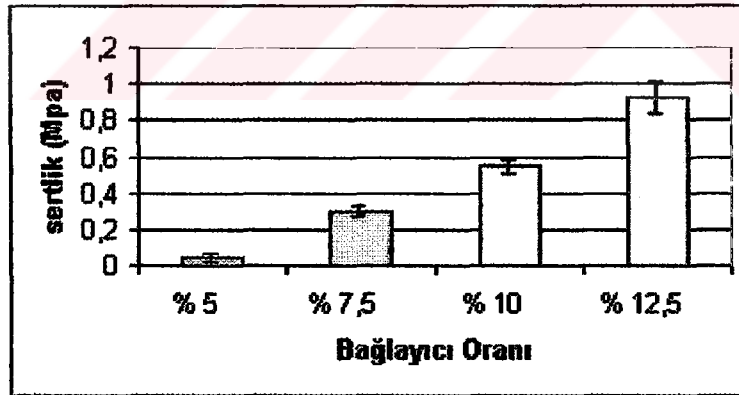
Şekil 4.22 250°C’de BFA esaslı epoksi reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranının etkisi.

4.2.2.3. BFA esaslı epoksi reçinesiyle Adalitin karışımından hazırlanan bağlayıcıyla yapılan briketler

Bisfenol A esaslı epoksi reçinesiyle adalitin karışımından oluşturulan bağlayıcıdan Bölüm 4.2.1.3'de anlatıldığı gibi % 12,5 bağlayıcı oranı ile briket yapılarak optimum sıcaklık 275°C'de olarak belirlendi. Bu bölümde bağlayıcı oranı % 5, % 7,5 ve % 10 olarak değiştirilip aynı sıcaklıkta elde edilen gerilme dirençleri Çizelge 4.15 ve Şekil 4.23'de verilmiştir.

Çizelge 4.15 275°C'de BFA esaslı epoksi reçinesi + adalit kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranının etkisi.

Bağlayıcı oranı(%)	Gerilme direnci (Sertlik) (MPa)					Aritmetik ortalama	Standart sapma
	0,12	0,10	0,00	0,00	0,00		
5,0	0,12	0,10	0,00	0,00	0,00	0,05	0,06
7,5	0,28	0,32	0,32	0,25	0,32	0,30	0,03
10,0	0,58	0,52	0,54	0,49	0,60	0,55	0,04
12,5	0,82	0,91	0,92	0,89	1,09	0,93	0,09



Şekil 4.23 275°C'de BFA esaslı epoksi reçinesi + adalit kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranının etkisi.

Ortalama değerlerden anlaşılacağı üzere en dayanıklı briket %12,5 bağlayıcı içeren briket olmuştur. Bu briketin gerilme direnci $0,93 \pm 0,09$ MPa olmuştur. En dayanıksız briket %5 bağlayıcı içeren briket olmuştur. Ortalama direnç 0,05 MPa ve gerilme direnci 0MPa'ya çok yakın olduğundan dolayı bu bağlayıcı oranı çok yetersiz gelmiştir. % 7,5 ve %10 bağlayıcı içeren briketlerin gerilme dirençleri en dayanıklı briketin yaklaşık 1/3'ü ve yarısı kadar olmuştur. Bu durum Şekil 4.23 te daha kolay görülmektedir.

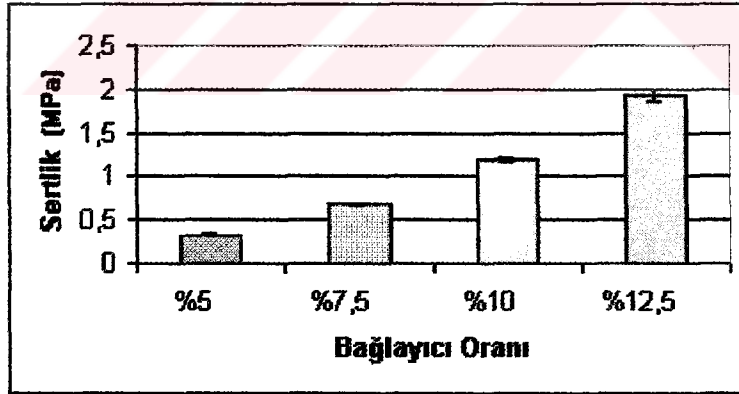
4.2.2.4. Epoksi novalak reçinesiyle etilendiaminin karışımından yapılan briketler

Bölüm 4.2.1.4’de anlatıldığı gibi en dayanıklı briket % 12,5 bağlayıcı oranı ile (250 °C’ de) elde edilmişti, bağlayıcı oranı değiştirildiğinde elde edilen gerilme dirençleri (sertlik) Çizelge 4.16 ve Şekil 4.24’de verilmiştir.

Çizelge 4.16 250°C’de epoksi novalak reçinesi + etilendiamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranının etkisi.

Bağlayıcı oranı(%)	Gerilme direnci (Sertlik) (MPa)					Aritmetik ortalama	Standart sapma
	0,33	0,30	0,33	0,33	0,33		
5,0	0,33	0,30	0,33	0,33	0,33	0,32	0,01
7,5	0,67	0,69	0,69	0,68	0,69	0,68	0,01
10,0	1,15	1,21	1,19	1,21	1,21	1,20	0,03
12,5	1,89	1,92	1,98	1,81	2,01	1,92	0,08

Ortalama değerlerden anlaşılacağı üzere en dayanıklı briket %12.5 bağlayıcı içeren briket olmuştur. Bu briketin gerilme direnci $1,92 \pm 0,22$ MPa olmuştur. En dayanıksız briket %5 reçine içeren $0,32 \pm 0,01$ MPa gerilme direncine sahip briket olmuştur.



Şekil 4.24 250°C’de epoksi novalak reçinesi + etilendiamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranının etkisi.

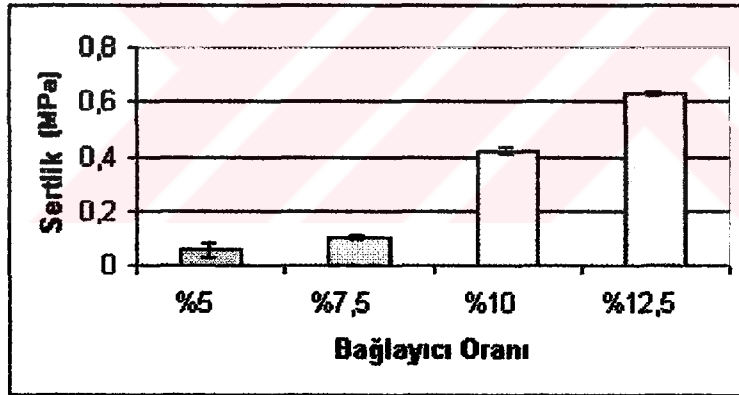
Çizelge 4.13 ve 4.16 karşılaştırıldığında bisfenol A esaslı epoksi ve epoksi novalak reçineleriyle etilendiamin karışımından oluşturulan briketler hemen hemen aynı sertliğe ulaşmakta fakat sertleştirilme sıcaklıkları arasında bulunan 100 °C’lik fark briket yapımında bisfenol A esaslı epoksi reçinesinin daha ekonomik olduğunu ortaya çıkarmaktadır.

4.2.2.5. Epoksi novalak reçinesi ve melamin karışımından yapılan briketler

Epoksi novalak reçinesiyle melaminin karışımından oluşturulan bağlayıcıdan Bölüm 4.2.1.5'te anlatıldığı gibi % 12,5 bağlayıcı oranı ile briket yapılarak optimum sıcaklık 275°C olarak belirlendi. Bu bölümde bağlayıcı oranı değiştirilerek elde edilen gerilme dirençleri Çizelge 4.17 ve Şekil 4.25'de verilmiştir.

Çizelge 4.17 275°C'de epoksi novalak reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranının etkisi.

Bağlayıcı oranı(%)	Gerilme direnci (Sertlik) (MPa)					Aritmetik ortalama	Standart sapma
	0,06	0,09	0,02	0,03	0,08		
5,0	0,06	0,09	0,02	0,03	0,08	0,06	0,03
7,5	0,11	0,10	0,12	0,10	0,10	0,11	0,01
10,0	0,41	0,44	0,43	0,43	0,41	0,42	0,01
12,5	0,63	0,62	0,63	0,63	0,64	0,63	0,01



Şekil 4.25 275°C'de epoksi novalak reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranının etkisi.

Çizelge 4.17'ten anlaşılacağı üzere en dayanıklı briket %12,5 bağlayıcı içeren briket olmuştur. Bu briketin gerilme direnci $0,63 \pm 0,01$ MPa olmuştur. En dayanıksız briket %5 bağlayıcı içeren $0,06 \pm 0,03$ MPa gerilme direncine sahip briket olmuştur.

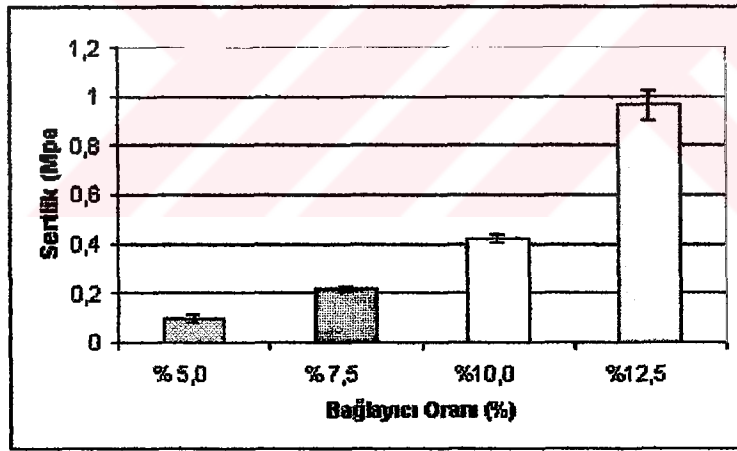
Çizelge 4.14 ile 4.17 ve Şekil 4.22 ile 4.25 karşılaştırıldığında bisfenol A esaslı epoksi reçinesi ve epoksi novalak reçinesiyle melamin karışımından oluşturulan bağlayıcılarla yapılan briketler içerisinde en dayanıklı briketi bisfenol A esaslı epoksi reçinesiyle yapılan briketler vermektedir. Sertleşme sıcaklığı ise epoksi novalak reçinesiyle hazırlanan bağlayıcıya göre 25 °C'daha düşüktür.

4.2.2.6. Epoksi novalak reçinesi ve adalit karışımıyla yapılan briketler

Epoksi novalak reçinesiyle adalitin karışımından oluşturulan bağlayıcıdan Bölüm 4.2.1.6'da anlatıldığı gibi % 12,5 bağlayıcı oranı ile briket yapılarak optimum sıcaklık 250°C olarak belirlenmişti. Bu bölümde bağlayıcı % 5, % 7,5 % 10 olarak değiştirilerek 250 °C'de elde edilen gerilme dirençleri Çizelge 4.18 ve Şekil 4.26'de verilmiştir.

Çizelge 4.18 250°C'de epoksi novalak reçinesi + adalit kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranının etkisi.

Bağlayıcı oranı(%)	Gerilme direnci (Sertlik) (MPa)					Aritmetik ortalama	Standart sapma
	0,07	0,10	0,10	0,10	0,11		
5,0	0,07	0,10	0,10	0,10	0,11	0,10	0,02
7,5	0,23	0,20	0,24	0,21	0,22	0,22	0,02
10,0	0,43	0,40	0,41	0,42	0,44	0,42	0,02
12,5	0,89	0,89	1,01	1,01	1,02	0,96	0,07



Şekil 4.26 250°C'de epoksi novalak reçinesi + adalit kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranının etkisi.

Çizelge 4.18'deki değerlerden anlaşılacağı üzere en dayanıklı briket %12,5 bağlayıcı içeren briket olmuştur. Bu briketin gerilme direnci $0,96 \pm 0,07$ MPa olmuştur. En dayanıksız briket %5 bağlayıcı içeren $0,10 \pm 0,02$ MPa gerilme direncine sahip briket olmuştur. Karşılaştırmaların kolayca yapılabilmesi için çizelge değerleri çubuk grafikler halinde düzenlenerek Şekil 4.26'da verilmiştir.

Çizelge 4.15 ve 4.18 karşılaştırıldığında bisfenol A esaslı epoksi ve epoksi novolak reçineleriyle adalitin karışımından oluşturulan briketler hemen hemen aynı sertliğe ulaşmakta fakat sertleştirilme sıcaklıkları arasındaki bulunan 25 °C'lik fark epoksi novolak reçinesi ve adalit karışımının, bisfenol A adalit karışımından, daha ekonomik olduğunu göstermektedir.

4.2.2.7. Epoksi oligonaftol reçinesi ve etilendiamin karışımıyla yapılan briketler

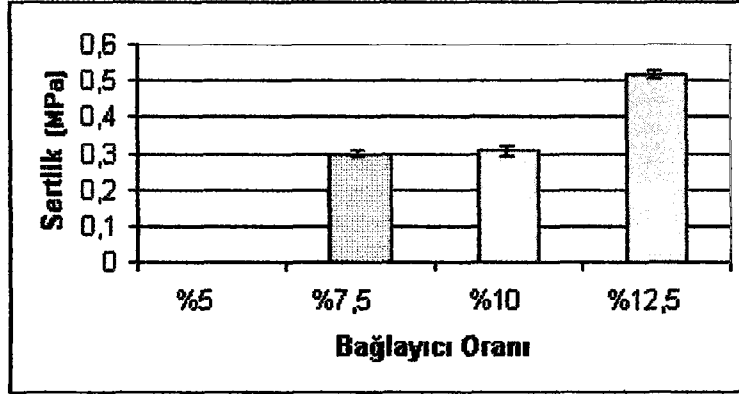
Bölüm 4.2.1.7'de belirtildiği gibi epoksi oligonaftol reçinesi ile etilendiamin karışımı 75°C, 100°C, 125°C ve 150°C sıcaklıklarda sertleştiği halde, bu karışımla yapılan briketler aynı sıcaklıklarda etüvde 2 saat ısıtıldıktan sonra briketlerde şişme görülmüş bağlayıcı oranının değiştirilmesiyle bu sonucun değişmediği belirlenmişti. Ele alındıklarında ise briketler parçalanmıştır. Bu nedenle gerilme dirençleriyle ilgili sayısal değerler verilememiştir.

4.2.2.8. Epoksi oligonaftol reçinesi ve melaminle yapılan briketler

Epoksi oligonaftol reçinesiyle melaminin karışımından oluşturulan bağlayıcıdan Bölüm 4.2.1.8'te anlatıldığı gibi % 12,5 bağlayıcı oranı ile briket yapılarak optimum sıcaklık 275°C olarak belirlenmişti. Bu bölümde bağlayıcı oranı değiştirilerek elde edilen gerilme dirençleri Çizelge 4.19 ve Şekil 4.27'de verilmiştir.

Çizelge 4.19 275°C'de epoksi oligonaftol reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranının etkisi.

Bağlayıcı oranı(%)	Gerilme direnci (Sertlik) (MPa)					Aritmetik ortalama	Standart sapma
	-	-	-	-	-		
5,0	-	-	-	-	-	-	-
7,5	0,31	0,28	0,29	0,29	0,30	0,29	0,01
10,0	0,31	0,31	0,32	0,28	0,29	0,30	0,02
12,5	0,51	0,53	0,53	0,50	0,50	0,51	0,02



Şekil 4.27 275°C’de epoksi oligonaftol reçinesi + melamin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranının etkisi.

Çizelge 4.19’ye bakıldığında bulgulardan anlaşılacağı üzere en dayanıklı briket %12,5 bağlayıcı içeren briket olmuştur. Bu briketin gerilme direnci $0,51 \pm 0,02$ MPa olmuştur. %5 bağlayıcı içeren briketlerde ise hiç sertleşme olmamıştır. Karşılaştırmaların kolayca yapılabilmesi için çizelge değerleri çubuk grafikler halinde düzenlenerek Şekil 4.27’de verilmiştir.

Çizelge 4.14, 4.17 ve 4.19 deki bulgular karşılaştırıldığında bisfenol A esaslı epoksi reçinesi ve melamin karışımıyla oluşturulan bağlayıcı ile yapılan briketlerin epoksi novalak ve epoksi oligonaftolle yapılanlardan daha dayanıklı olduğu ve daha düşük sıcaklıklarda sertleşme meydana geldiği görülmektedir.

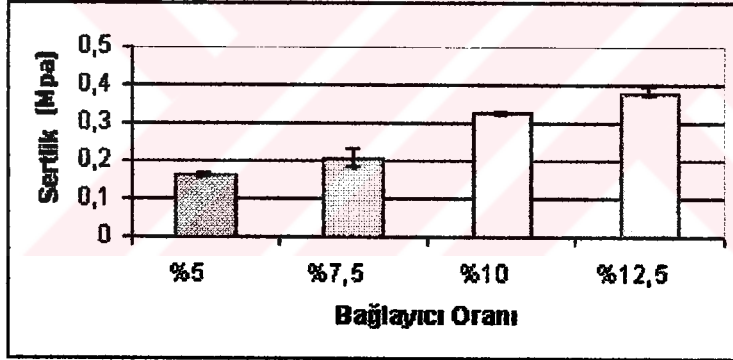
4.2.2.9. Epoksi oligonaftol reçinesi ve adalit karışımıyla yapılan briketler

Epoksi oligonaftol reçinesiyle adalitin karışımından oluşturulan bağlayıcıdan Bölüm 4.2.1.9’de anlatıldığı gibi % 12,5 bağlayıcı oranı ile briket yapılarak optimum sıcaklık 250°C olarak belirlendi. Bu bölümde bağlayıcı % 5, % 7,5 % 10 olarak değiştirilerek aynı sıcaklıkta elde edilen gerilme dirençleri Çizelge 4.20 ve Şekil 4.28’de verilmiştir.

Çizelge 4.20 250°C’de epoksi oligonaftol reçinesi + adalitin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranının etkisi.

Bağlayıcı oranı(%)	Gerilme direnci (Sertlik) (MPa)					Aritmetik ortalama	Standart sapma
	0,15	0,17	0,16	0,16	0,15		
5,0	0,15	0,17	0,16	0,16	0,15	0,16	0,01
7,5	0,18	0,25	0,20	0,19	0,20	0,20	0,03
10,0	0,32	0,31	0,32	0,32	0,33	0,32	0,01
12,5	0,36	0,40	0,38	0,38	0,38	0,38	0,01

Bulgulardan da anlaşılacağı üzere en dayanıklı briket %12.5 bağlayıcı içeren briket olmuştur. Bu briketin gerilme direnci $0,38 \pm 0,01$ MPa’ dır En dayanıksız briket %5 bağlayıcı içeren $0,16 \pm 0,01$ MPa gerilme direncine sahip briket olmuştur. Karşılaştırmaların kolayca yapılabilmesi için çizelge değerleri çubuk grafikler halinde düzenlenmiştir.



Şekil 4.28 250°C’de epoksi oligonaftol reçinesi + adalitin kompoziti (bağlayıcı) içeren briketlerin gerilme direncine bağlayıcı oranının etkisi.

Bağlayıcı oranının briketin dayanıklılığına etkisi Şekil 4.20-4.28’de açık ve net bir şekilde görülmektedir. Başka araştırmacılar da yaptıkları çalışmalarda, bağlayıcı miktarını değiştirerek sertliğin arttığını rapor etmişlerdir [2,3]. Bunun nedeni kok tozlarının gözenekli yapıda olması sebebiyle kömürlerin sarılarak çapraz bağ sayısının (crosslinking) artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bağlayıcı miktarının artırılmasıyla briketlerin dayanıklılığının artması, gözenekli yapıdaki kok tozlarının reçine tarafından daha iyi sarılması dolayısıyla çapraz bağ sayısının artmasından kaynaklandığını düşündürmektedir. Çizelge 4.2’de bulunan reçinelerin epoksi miktarları göz önüne

alınarak değerlendirme yapıldığında bu düşünce doğrulanmaktadır. Çünkü epoksi miktarı yüksek olan bisfenol A esaslı epoksi reçinesinin bütün çalışmalarda sertliğinin yüksek olduğu bunun nedeninin ise ortamda oluşan çapraz bağ sayısından kaynaklandığını söylemek mümkündür.

Bulgular Çizelge 21'dede görüldüğü gibi bağlayıcı miktarı arttıkça yüksek sıcaklıkta reçinenin yapısında, bağlayıcı özelliğini artıran olumlu gelişmelerin (yeni güçlü bağların oluşumu gibi) meydana geldiğini düşündürmektedir.

Çizelge 4.21. Farklı oranlarda bağlayıcı içeren briketlerin ortalama gerilme dirençlerinin karşılaştırılması.

Reçine Türü	Sertleştirici Türü	Çalışılan Sıcaklıklar (°C)	Bağlayıcı Oranı (%)	Sertlik Değeri (MPa)
Bisfenol A esaslı epoksi reçinesi	Etilendiamin	150	5,0	0,31
			7,5	0,77
			10,0	1,20
			12,5	2,07
	Melamin	250	5,0	0,32
			7,5	0,74
			10,0	1,14
			12,5	1,79
	Adalit	275	5,0	0,05
			7,5	0,30
			10,0	0,55
			12,5	0,93
Epoksi Novalak Reçinesi	Etilendiamin	250	5,0	0,32
			7,5	0,68
			10,0	1,20
			12,5	1,92
	Melamin	275	5,0	0,06
			7,5	0,11
			10,0	0,42
			12,5	0,63
	Adalit	250	5,0	0,10
			7,5	0,22
			10,0	0,42
			12,5	0,96
Epoksi Oligonafol Reçinesi	Etilendiamin	150	5,0	Briketlerde şişme görüldü
			7,5	
			10,0	
			12,5	
	Melamin	275	5,0	-
			7,5	0,29
			10,0	0,30
			12,5	0,51
	Adalit	250	5,0	0,16
			7,5	0,20
			10,0	0,32
			12,5	0,38

4.3. Briketlerin suda çözünlüğü

%5-%12.5 bağlayıcı içeren ve değişik sıcaklıklarda ısı işleme tabi tutulan briketlerin 24 saat içinde suda çözünmedikleri ve briketlerin dağılmadığı tespit edilmiştir. Yapılan briketlerden etilendiaminle epoksi oligonaftol reçinesi ile yapılan briketlerde kabarma meydana geldiği için daha suya koymadan elde dağılmıştır. Melasla yapılan briketlerin muhafazası için plastik torba kullanılmaktadır. Bu çalışmada üretilen briket suda çözünmediği için ayrıca depolanma ve taşıma amacıyla torba kullanılmasına gerek kalmayacaktır. Bu da maliyeti azaltacaktır.

Keskin, melas ve çeşitli ticari katkı maddeleri (B1-B4) ile suda çözünmeyen briket üretmiştir [3].

Karataş, çalışmasında üre-formaldehit reçinesi ve kok tozundan yapılan briketlerin suda çözüldüğünü, briket yapımında 4/1 oranında üre formaldehit/melamin-formaldehit kullandığında briketlerin suda çözünmediğini belirlemiştir [2].

BÖLÜM 5

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

1. Epoksi reçinelerinden bisfenol A esaslı epoksi reçinesi, epoksi novalak reçinesi ve epoksi oligonaftol reçinesinin sentezi yapılarak, yapıları FTIR ve UV spektroskopik yöntemleriyle aydınlatılmıştır.
2. Sentezlenen epoksi reçinelerin epoksi miktarları, bisfenol A esaslı epoksi reçinesi için 22, epoksi novalak reçinesi için 16, epoksi oligonaftol reçinesi için 15 olarak bulunmuştur.
3. Reçinelerin molekül ağırlıkları sayıca ortalama molekül ağırlığı olarak, bisfenol A esaslı epoksi reçinesi için 316, epoksi novalak reçinesi için 232, epoksi oligonaftol reçinesi için 272 belirlenmiştir.
4. İki çeşit amin türevi (etilendiamin ve melamin) ve Adalit (ticari ad) sertleştirici olarak kullanılarak sentezlenen reçinelerin sertleşme sıcaklıkları belirlenmiştir. Reçine türüne bağlı olarak sertleşme sıcaklıkları, 75 °C-200 °C arasında bulunmuştur.
5. Sertleşme sıcaklıkları belirlenen reçine ve sertleştirici karışımlar (bağlayıcı) % 5, % 7,5, % 10 ve % 12,5 oranlarında metalürjik kok tozu ile karıştırılarak briketler yapılmış ısı işleme tabi tutularak mukavemetleri ölçülerek gerilme dirençleri (tensile strenth) hesaplanmıştır
6. Çalışılan üç reçine ve üç sertleştiriciyle yapılan briketler içerisinde, düşük sıcaklıklarda en dayanıklı briketin % 12,5 oranında bisfenol A esaslı epoksi reçinesi + etilendiamin kullanımı ile elde edildiği ortaya çıkmıştır. Bu briketler için saptanan en düşük gerilme direnci değeri 75 °C'ta 1,52 MPa olmuştur. Diğer briketlerde hiçbir sıcaklıkta bu kadar yüksek değere ulaşılmamıştır.

7. Bağlayıcı oranının briketin dayanıklılığına etki ettiği belirlenmiştir. En dayanıklı briketin % 12,5 oranında bağlayıcı içeren briketler olduğu tesbit edilmiştir.
8. %5-%12.5 bağlayıcı içeren ve değişik sıcaklıklarda ısı işleme tabi tutulan briketlerin 24 saat içinde suda çözünmedikleri ve briketlerin dağılmadığı tespit edilmiştir. Etilendiamin ve epoksi oligonaftol reçinesi ile yapılan briketlerde kabarma meydana geldiği için daha suya koymadan elde dağılmıştır.
9. Bu çalışmada hazırlanan briketlerle DTA-TG analiz çalışmaları yapılamamıştır. Bu çalışmanın yapılması hazırlanan briketlerin dayanıklılığı açısından önem arz etmekte ve yapılması gerektiği düşünülmektedir.
10. FTIR ve UV spektroskopik yöntemlerle üretilen reçinelerin yapıları aydınlatılmıştır. Laboratuvarımızda NMR olmadığından, pahalı bir yöntem olan NMR spektroskopik çalışması yapılamamıştır. Eğer NMR spektroskopik yöntemi ile analiz yapılırsa ve sonuçları FTIR ve UV spektroskopik analiz sonuçları ile karşılaştırılırsa yararlı olacaktır. Eğer sonuçlar uyumlu olursa NMR çalışmasına gerek olmayabilir.
11. Epoksi reçineleri ile her sıcaklıkta dayanıklı briketler üretilmiştir. Maliyeti çok yüksek olan epoksi reçineler yerine farklı reçine ve katkı maddeleri kullanarak düşük sıcaklıkta, düşük oranda bağlayıcı içeren dayanıklı briketler üretmek için çalışmalara devam edilmesi yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Aydal D., “Türkiye’de Siyanürlü Altın, Kuzey Irak Petrolü, Çöp ve Çevre, Demir Çelik ve Problemler”, s.12-60, Ankara, 1998.
- [2] Karataş İ., “Isı ile Sertleşen Reçinelerin Üretimi ve Bağlayıcı Olarak Kullanılması.” Yayınlanmamış Yüksek Lisans tezi., Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s.33-66, Kayseri.1999.
- [3] Keskin M. S., “Suda Çözünmeyen Bağlayıcı Üretimi, Bağlayıcı Cins ve Miktarının Kömür Briket Üretimine ve Kalitesine Etkisinin İncelenmesi” Yayınlanmamış Yüksek Lisans tezi., Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s.20-74, Kayseri.1998.
- [4] Bulmuş. V., Pişkin. E., “Epoksi reçineleri”, **Mühendislik Polimerleri** s 24-44.,Pagev Yayınları, İstanbul, 2000.
- [5] Juesheng G.U., Subhash. C.N., Eli M.P., “Curing of Epoxy Resins with Diphenyliodonium Salts as Thermal Initiators” **Journal of Applied Polymer Science**, Vol.30, pp.2997-3007(1985).
- [6] Sanchez G., Brito Z., Mujica V., Perdomo G., “The Thermal Behaviour of Cured Epoxy-Resins. The Influence of Metallic Fillers” **Polymer Degradation and Stability**, Vol.40, pp.109-114(1993).
- [7] Bansal R.K., Agarwal R. “Studies on Thermal Stability of Epoxy Resins ” **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, Vol.127, pp.43-47(1989).
- [8] Anand M., Srivastava A.K., “Synthesis and Characterization of Epoxy Resins Containing transition metals” **Polymer**, Vol.34, No.13 pp.2860-2864(1993).
- [9] Morio K., Murase H., Tsuchiya H., “ Thermoinitiated Cationic Polymerization of Epoxy Resins by Sulfonium Salts” **Journal of Applied Polymer Science**, Vol.32, pp.5727-5732(1986).
- [10] Hasegawa K., Fukuda A., Tonogai S., “Structure and Viscoelastic Properties of Epoxy Resins Prepared from Four-Nuclei Novolacs” **Journal of Applied Polymer Science**, Vol.37, pp.3423-3435(1989).
- [11] Lin J.J., Spperanza H.G., Waddill H.G., “Synthesis and Reativity of Mannich-Derived Polyoxyethylene Amines as Epoxy Curing Agents ” **Journal of Applied Polymer Science**, Vol.66, pp.2339-2346(1997).
- [12] Oishi T., Fujimoto. M., Momoi M., Murata S., “Synthesis of Polymers by Using Fluorene. IV. Thermostabilities of Epoxy Resins, Polyesters, and Polycarbonates Obtained from 2,7-Fluorenediol” **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, Vol.22, pp.2721-2728(1984).

-
- [13] Quill K., Underhill A.E., Kathirgamanathan P., "Reticulate Doping of Organic Charge-Transfer Salts in Epoxy Resins, PVC and ABS to Yield Conducting Composites" **Synthetic Metals**, Vol.32, pp.329-335(1989).
- [14] Ragimov A.V., Mamedov B.A., Gasanova G.S., "New Efficient Dielectric and Antistatic Materials Based on Oligoaminophenols" **Polymer International**, Vol.43, pp.343-346(1997).
- [15] Ragimov A.V., Mamedov B.A., Mustafaeva Sh.I., "Oxidative Polycondensation of 8-oxyquinoline alcoholate" **Polymer**, Vol.60, pp.1851-1855(1989).
- [16] Mamedov B.A., Vidadi Yu.A., Alieva D.N. Ragimov A.V., "Paramagnetism and Electrical Conductivity Centre Relation in Semiconductor Oligoresorsinol" **Polymer International**, Vol.43, pp.126-128(1997).
- [17] Allen D.J., Ishida H., "Mechanical Characterization of Copolymers Based on Benzoxazine and Epoxy" **Polymer**, Vol.37, pp.4487-4495(1996).
- [18] Pişkin E., "**Polimer Teknolojisine Giriş**" s.1-98 İnkılap Kitapevi., İstanbul Mart. 1987.
- [19] Baysal B., "**Polimer Kimyası**" S. 1-174 Orta Doğu Teknik Üniversitesi Ankara, 1994.
- [20] Ekberov H., Basan S., "**Polimer Kimyası Laboratuvarı**" s.1-85 Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları Sivas,1995.
- [21] Kurbanova R., Mirzaoğlu R., Karataş İ., Kara H., "**Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler**" s.1-189 Selçuk Üniversitesi Yayınları, Konya,1996.
- [22] Ragimov A.V. and all "Method of Preparation of Polyphenols" **Patent Japan N** 182650 (1984).
- [23] Shaw S.J., "Epoxy Resin Adhesives" **Chemistry and Technology of Epoxy Resins.**, Ellis B., pp.206-255 Blackie Academic & Professional, New York,1984.
- [24] Kamon T., Furukawa H., "Curing Mechanisms and Mechanical Properties of Cured Epoxy Resins" **Advances in Polymer Science** vol.80 pp.173-202(1986).
- [25] Çoban A., "**Kömürlerin değerlendirilmesi için Uygun Metod ve Teknolojilerin Seçimi**", s 1-93.,Erciyes Üniversitesi Yayınları, Kayseri, 1993.
- [26] Gündüz T., "**İnstrümental Analiz**", s 59-171., 3.baskı., Bilge Yayıncılık, Ankara, 1993.

-
- [27] Yıldız A., Genç Ö., “**Enstümental Analiz**”, s 43-120., Hacettepe Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1993.
- [28] Erdik E., “**Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler**”, s 10-182., Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1993.
- [29] Vilayetoğlu A.R., Kişisel görüşme.
- [30] Ragimov A.V., Ragimov I.I., Mamedova A.Y., “Method of Preparation of Polyphenols” Patent (USSR) N 677430 (1979).
- [31] Ragimov A.V., Babayev A.D., Berlin A.A., “Glycidyl Eter of Polyoxynaphtylen” Patent (USSR) N 513993 Büll. N 18, 1976.
- [32] Mart H., “**Salisil adehitin Oksidatif Polikondenzasyonu.**” Yayımlanmamış Yüksek Lisans tezi., Kahramanmaraş Sütcüimam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü 24-26, Kahramanmaraş. 1999.
- [33] Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., “**Fundamentals of Analytical Chemistry.**” 5th. Ed. pp.767-768., Saunders College Publishing, Newyork, 1988.
- [34] Solomons T.W.G., “**Organic Chemistry.**” 5th. Ed. pp.551-558 University of South florida, Newyork 1993.
- [35] Türk Standardı “**Boyalar-Epoksi Reçine Esası- Çelik Yapılarda Kullanılan.**” TS 11590 Mart 1995.