

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**TETRAFONKSİYONEL EPOKSİ REÇİNESİNİN AMİN
KÜRLEŞTİRİCİ VARLIĞINDAKİ KÜRLEŞME REAKSİYONLARININ
KİNETİK AÇIDAN İNCELENMESİ**

Mevlüt ŞAHİN

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TEMMUZ 2023
ANTALYA**

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**TETRAFONKSİYONEL EPOKSİ REÇİNESİN AMİN
KÜRLEŞTİRİCİ VARLIĞINDAKİ KÜRLEŞME REAKSİYONLARININ
KİNETİK AÇIDAN İNCELENMESİ**

Mevlüt ŞAHİN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEMMUZ 2023
ANTALYA

ANTALYA
T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TETRAFONKSİYONEL EPOKSİ REÇİNESİN AMİN
KÜRLEŞTİRİCİ VARLIĞINDAKİ KÜRLEŞME REAKSİYONLARININ
KİNETİK AÇIDAN İNCELENMESİ**

Mevlüt ŞAHİN
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
(BAP) tarafından FYL-2022-5872 numaralı proje ile desteklenmiştir.

TEMMUZ 2023

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TETRAFONKSİYONEL EPOKSİ REÇİNESİNİN AMİN
KÜRLEŞTİRİCİ VARLIĞINDAKİ KÜRLEŞME REAKSİYONLARININ
KİNETİK AÇIDAN İNCELENMESİ**

Mevlüt ŞAHİN
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 17/08/2023 tarihinde jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK ERSOY

Prof. Dr. Numan HODA

Dr. Öğr. Üyesi Zerin YEŞİL ACAR

ÖZET

TETRAFONKSİYONEL EPOKSİ REÇİNESİNİN AMİN KÜRLEŞTİRİCİ VARLIĞINDAKİ KÜRLEŞME REAKSİYONLARININ KİNETİK AÇIDAN İNCELENMESİ

Mevlüt ŞAHİN

Yüksek Lisans Tezi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK ERSOY

Eş Danışman: Prof. Dr. Mehmet Galip İÇDUYGU

Temmuz 2023; 63 sayfa

Özgül mekanik mukavemet özelliklerinin yüksek olmasının yanı sıra çok çeşitli yüzeylere yapışabilmesini sağlayan yüksek kimyasal reaktiviteleri, kimyasal dirençleri ve termal dayanımları sayesinde epoksi reçineler havacılık, uzay, denizcilik ve otomotiv gibi sektörler için çok önemli bir konumda bulunmaktadır. Ayrıca elektriksel dirençleri sayesinde izolator olarak elektrik endüstrisinde kullanımı yaygındır. Epoksi reçinelerin mekanik ve termal dayanımları üzerine yapılan araştırmalar sürekli olarak devam etmekle birlikte, kürlenmiş durumdaki reçinenin mekanik ve termal dayanımlarını etkileyen en önemli unsurlardan biri de kürleştirici ajan ve kürleme prosedürüdür.

Bu çalışmada, daha önceden üretilmiş olan iki farklı epoksi reçine prosedürlerine uygun olarak çoğaltılmış, yapısal ve termal olarak karakterize edilmiştir. Difonksiyonel (diglisidil eter bisfenol-A) ve tetrafonksiyonel (tetraglisidil diamino difenil metan) esaslı reçinelerin her ikisi için de kürleştirici ajan olarak diamino difenil metan kullanılmıştır. Epoksi-amin grupları arasında meydana gelen ve çapraz bağlanarak kürlenmeyi sağlayan reaksiyonlar oto katalitiktir. İlk olarak sabit ısıtma hızları kullanılarak dinamik deneyler yapılmış ve buradan elde edilen verilere bağlı olarak izotermal deneyler gerçekleştirilmiştir. Her bir sistem için aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Epoksi, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre, Kompozit, Kür Kinetiği

JÜRİ: Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK ERSOY

Prof. Dr. Numan HODA

Dr. Öğr. Üyesi Zerin YEŞİL ACAR

ABSTRACT

INVESTIGATION OF CURING BEHAVIORS OF MULTIFUNCTIONAL EPOXY RESINS

Mevlüt ŞAHİN

MSc Thesis in Material Science and Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK ERSOY

Co-advisor: Prof. Dr. Mehmet Galip İÇDUYGU

July 2023; 63 pages

Due to their high specific mechanical strength properties as well as their high chemical reactivity, chemical resistance and thermal resistance, which enable them to adhere to a wide variety of surfaces, epoxy resins are in a very important position for sectors such as aviation, space, marine and automotive. They are also widely used in the electrical industry as insulators due to their electrical resistance. Although research on the mechanical and thermal strengths of epoxy resins continues continuously, one of the most important factors affecting the mechanical and thermal strengths of the resin in the cured state is the curing agent and curing process.

In this study, two different epoxy resins that were previously produced were reproduced and characterized in accordance with their procedures. The curing agent for both the difunctional (diglycidyl ether bisphenol-A) and tetrafunctional (tetraglycidyl diamino diphenyl methane) resins was used as diamino diphenyl methane. The reactions that occur between epoxy-amine groups and provide cross-linking and curing are auto-catalytic. First, dynamic experiments were carried out using constant heating rates and isothermal experiments were carried out depending on the data obtained. Activation energies were calculated for each system.

KEYWORDS: Epoxy, Differential Scanning Calorimetry, Curing Kinetics, Composite

COMMITTEE: Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK ERSOY

Prof. Dr. Numan HODA

Dr. Lecturer Zerin YEŞİL ACAR

ÖNSÖZ

Bu çalışmada epoksi reçinelerin kürleşme sonrası mekanik ve kimyasal davranışlarını birincil dereceden etkileyen kürleşme olayı kinetik açıdan incelenmiş ve iki yeni epoksi reçine için kürleşme davranışı aydınlatılmıştır.

Tez çalışmamda bana sağladığı destek, rehberlik ve ilham için, çalışmamın her aşamasında karşılaştığım problemlerin üstesinden gelme noktasında bana yol gösteren ve emeğini esirgemeyen tez danışmanım sayın Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK ERSOY'a içtenlikle teşekkür etmek istiyorum.

Özellikle epoksi reçineler özelinde sağladığı derin teknik bilgiler, araştırma ve bilgi edinme noktalarında yaptığı yönlendirme ve verdiği destek için ikinci danışmanım Sayın Doç. Dr. Mehmet Galip İÇDUYGU'ya teşekkür ederim.

Yaptıkları eleştiriler ve verdikleri öneriler ile tez çalışmama büyük katkılar sunan Prof. Dr. Numan HODA'ya ve Dr. Zerin YEŞİL ACAR'a teşekkür ediyorum.

Lisans ve yüksek lisans çalışmalarım boyunca gösterdikleri sonsuz destek ve sabır için annem Ayşe ŞAHİN ve babam Ali ŞAHİN'e teşekkür ediyorum.

Vermiş olduğu akademik desteğin yanı sıra tez çalışmamda kullandığım bazı kaynaklara ulaşmamı sağlayan Büşra ATKESEN'e, ayrıca verdiği motivasyon ve manevi destek için de teşekkürlerimi sunarım.

Tez kapsamındaki reçinelerden difonksiyonel reçinenin sentezi aşamasında sağladığı katkı ve verdiği emek için Batuhan DAĞLIGİL'e de teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
AKADEMİK BEYAN	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Polimerler	1
1.2 Polimerlerde Tarihsel Gelişim.....	2
1.3 Sınıflandırılma.....	5
1.4 Termoset Polimerler	8
1.5 Amaç ve Kapsam.....	9
2. LİTERATÜR TARAMASI	10
2.1 Epoksi Reçineler.....	10
2.2 Yapışma Özellikleri.....	11
2.3 Kohezyon Özellikleri	11
2.4 Sistemin Tamamen Katı Ürüne Dönüşebilmesi	11
2.5 Düşük Büzülme Katsayısı ile Kürleşme.....	12
2.6 Düşük Isı ve Basıncıta Kürleşebilme	12
2.7 Düşük Sürünme Davranışı.....	12
2.8 İyi Mekanik ve Elektriksel Özellikler	13
2.9 Viskozite.....	13
2.10. Çok Fonksiyonellik ve Modifiye Edilebilirlik.....	13
2.11. Kürleme	14
2.12. Kürleştirici Ajanlar	14
2.12.1. Amin.....	14
2.12.2. Poliamid	16
2.12.3. İmidazol.....	16
2.12.4. Merkaptan	17
2.12.5. Polisülfür.....	17
2.12.6. Anhidritler	17
2.13. Kürlenme Şartları.....	18
2.13.1. Oda Sıcaklığında Kürleme	18

2.13.2.	Isı ile Kürlenme.....	18
2.13.3.	Mikrodalga ile Kürleme	19
2.13.4.	UV ile Kürleme	20
2.14.	Kür Karakterizasyon Metotları	20
2.14.1.	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	20
2.14.2	Nükleer Manyetik Rezonans (NMR).....	21
2.14.3	Dinamik Mekanik Analiz Yöntemi.....	22
2.3.4	Akustik Yöntemler.....	22
2.14.5	Reometri.....	23
2.14.6	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	24
2.15.	Matematiksel Metotlar	26
2.15.1	Kissinger Metodu.....	26
2.15.2	Flynn-Ozawa -Wall Metodu	27
2.15.3	Kissinger-Ahakira-Sunose Metodu.....	28
2.15.4	Starink Metodu	28
2.16.	Literatür Çalışmaları	29
3.	MATEYAL VE METOT	30
3.1.	Tetrafonksiyonel Reçine.....	30
3.2.	Difonksiyonel Reçine	33
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	35
5.	SONUÇ.....	58
6.	KAYNAKÇA.....	60
	ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Tetrafonksiyonel Epoksi Reçinenin Amin Kürleştirici Varlığındaki Kürleşme Reaksiyonlarının Kinetik Açısından İncelenmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

03/07/2023

Mevlüt ŞAHİN



SİMGELER VE KISALTMALAR

Akb	: Atomik Kütle Birimi
BİGG	: Bireysel Genç Girişim
C _p	: Sabit Basınçta Özgül Isı
DDM	: Diamino Difenil Metan
DGEBA	: Bisfenol-A Diglisidil Eter (Bisphenol-A Diglycidyl Ether)
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (Differential Scanning Calorimetry)
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (Fourier Transform Infrared)
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
PE	: Polietilen
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
PVC	: Polivinil Klorür
TGA	: Termogravimetrik Analiz

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Mer yapısı bakımından a) Homopolimer örneği; b) Kopolimer örneği.....	5
Şekil 1.2. Yapılarına göre polimer zincirlerinin sınıflandırılması	6
Şekil 1.3. Polimer morfolojisi	7
Şekil 1.4. a) Termoplastik; b) Termoset polimerler	7
Şekil 2.1. Epoksi Halkası Yapısal Gösterimi.....	10
Şekil 2.2. Alifatik amin çeşitlerine örnekler	15
Şekil 2.3. Aromatik amin çeşitlerine örnekler	16
Şekil 2.4. Poliamid amin örneği (Polikaprolaktam).....	16
Şekil 2.5. İmidazol kimyasal yapısı (2-etil 4-metil imidazol)	17
Şekil 2.6. epoksi reçine için kurlenme öncesi ve sonrası ftır spektrumu.....	21
Şekil 2.7. DGEBA için NMR spektrumu	22
Şekil 2.8. Tipik bir Kissinger grafiği	27
Şekil 3.1. Epoksi reçinelerin sentezlendiği schlenk düzeneği	31
Şekil 3.2. Epoksi reçinelerin ekstraksiyon ve süzülme adımlarına dair görsel.....	32
Şekil 3.3. Tetrafonksiyonel epoksi reçine.....	33
Şekil 4.1. Tetrafonksiyonel epoksi reçine TGA grafiği	35
Şekil 4.2. Difonksiyonel epoksi reçine TGA grafiği	36
Şekil 4.3. Diamino difenil metan için TGA grafiği	37
Şekil 4.4. Tetra fonksiyonel epoksi reçine için FTIR spektrumu	38
Şekil 4.5 Difonksiyonel epoksi reçine FTIR spektrumu.....	39
Şekil 4.6. Diamino difenil metan kürleştirici ajan FTIR sunumu.....	40
Şekil 4.7. Difonksiyonel epoksi reçine kürleşme ısı akısı-sıcaklık grafiği.....	41
Şekil 4.8. Difonksiyonel epoksi reçine kürleşme ısı akısı-zaman grafiği.....	42
Şekil 4.9. Difonksiyonel epoksi reçine dönüşüm derecesi-sıcaklık grafiği	43
Şekil 4.10. Difonksiyonel epoksi reçine dönüşüm derecesi-zaman grafiği	44
Şekil 4.11. Difonksiyonel epoksi reçine dönüşüm derecesi grafiği (Kissinger Metodu)	45
Şekil 4.12. Difonksiyonel epoksi reçine dönüşüm derecesi grafiği (FWO Metodu).....	46
Şekil 4.13. Difonksiyonel epoksi reçine dönüşüm derecesine bağlı aktivasyon enerjisi grafiği (FWO Metodu)	47
Şekil 4.14. Difonksiyonel epoksi reçine dinamik kürleme dönüşüm derecesi-zaman grafiği	48
Şekil 4.15. Tetrafonksiyonel reçine ısı akısı-sıcaklık grafiği oda sıcaklığı ile kürleşme reaksiyonu sonu aralığı	49
Şekil 4.16. Tetrafonksiyonel reçine ısı akısı-sıcaklık grafiği	50
Şekil 4.17. Tetrafonksiyonel reçine ısı akısı-zaman grafiği	51
Şekil 4.18. Tetrafonksiyonel reçine dinamik sıcaklıklarda zamana bağlı dönüşüm derecesi grafiği	52
Şekil 4.19. Tetrafonksiyonel reçine dinamik sıcaklıklarda sıcaklığa bağlı dönüşüm derecesi grafiği	53
Şekil 4.20. Tetrafonksiyonel reçine dinamik sıcaklıklarda kürleme kinetiği (Kissinger metodu).....	54
Şekil 4.21. Tetrafonksiyonel reçine dinamik sıcaklıklarda kürleme kinetiği (FWO metodu)	55

Şekil 4.22. Tetrafonksiyonel reçine dinamik sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi değişimi (FWO metodu)	56
Şekil 4.23. Tetrafonksiyonel reçine sabit sıcaklıklarda dönüşüm derecesi grafiği	57



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bazı Ticari Polimerlere Ait Bilgiler	4
Çizelge 1.2. Reçine, yoğunluk çekme modülü, çekme dayanımı	9
Çizelge 2.1. Model, $F(\alpha)$ ve parametreler	26



1. GİRİŞ

Sürekli gelişmekte olan organik matrisli kompozit teknolojisi, nispeten düşük ağırlığına rağmen sunduğu yüksek termal ve mekanik mukavemet sayesinde özellikle savunma sanayi, havacılık, uzay, denizcilik, otomotiv gibi alanlarda kritik bir öneme sahiptir. Bu alanlarda kullanılan en yaygın matris malzemelerinden birisini epoksi reçineler olması sundukları üstün özellikler sayesinde. Bu özelliklerden bazıları, çok farklı yüzeylere yapışabilir olmaları, yüksek korozyon önleyicilik performansı, iyi boyutsal kararlılık yani düşük büzülme göstermeleri, anti manyetik özelliğe sahip olmaları, nemli ortamlarda kullanılabilir olmaları, düşük maliyetli olmaları, tamamen kürlenmiş ürüne dönüşebilmeleri, kompozit gibi alanında önemli olan iyi ıslatma özellikleri, yanmaya karşı dirençli olmaları ve en önemlisi gösterdikleri yüksek termal ve mekanik dayanım olarak sıralanabilir.

Modifiye edilebilirlikleri de epoksi reçinelerin bir başka iyi özeliği olup yapılan modifikasyonun kapsamı ve teknolojisi epoksi reçineler alanında yapılan çalışmaların en önemli sonuçlarından biridir. Modifikasyon reçinenin kullanılacağı alana has özelliklerin kazandırılmasını sağlayabilir. Örneğin birim yapısında yer alan aromatik halkalar yüksek mekanik ve termal kararlılığa neden olurken, uzun alifatik zincirler esneklik gibi özellikler kazandırabilir.

Üstün özellikli malzemelerin ortaya çıkarılması için epoksi reçineler ayrıca takviye de edilebilirler. Çünkü savunma sanayi, uzay, havacılık, yüksek performanslı bilgisayarlar gibi rekabetçi ve yüksek önem taşıyan endüstri alanlarında ortaya çıkan her yeni özellik çok kritik bir önem taşımaktadır. Örneğin yüksek elektriksel direnci ile elektrik endüstrisinde geniş bir yer kaplayan epoksi reçineler karbon nanotüpler, baryum titanat, silika gibi dolgu malzemeleriyle elektriksel iletkenlik özelliği kazanabilirler. Ya da epoksi ve kil kullanılarak oluşturulan nanokompozitlerde mekanik ve termal dayanım değerlerinin iyileşebildiği bilinmektedir (Yılmaz 2013).

Epoksi reçinelerin kürleşme reaksiyonunun anlaşılabilmesi ve yorumlanabilmesi için kimyasal yapılarının iyi bilinmesini gerektirmektedir. Bu nedenle, aşağıda polimer kimyası ve reçineler için kısa bilgiler sunulmuştur.

1.1. Polimerler

Eski Yunancada çok anlamında kullanılan ‘-poly’ kelimesi ile parçacık anlamına gelen ‘meros’ sözcüklerinin birleşmesinden oluşan polimerler, kendisini tekrar eden yapıların (-mer) makro molekülleridir.

Birbirine kovalent bağ ile bağlanan birimler birleşerek makromolekül olarak adlandırılan zincirler ortaya çıkar (Syed 2009). Bu makromoleküller kimyasal yapılarından dolayı düşük ağırlıklarına oranla yüksek mukavemet özelliklerine sahip olabilirler. Malzemelerin mukavemet değerlerinin, malzemenin yoğunluğuna bölünmesiyle elde edilen ve özgül mukavemet olarak adlandırılan bu değer epoksi-karbon fiber kompozitlerde çeliklerin sahip olduğu değerden daha yüksek olabilir. Örneğin çekme tipi gerilme varlığında 304 paslanmaz çelikler için mukavemet 500

MPa civarında, özgül mukavemet 63 kN.m/kg mertebesindeyken, epoksi ve karbonfiber kullanılarak oluşturulmuş kompozitlerde çekme mukavemeti 1200 MPa civarında olup, özgül mukavemet değeri 785 kN.m/kg mertebesinde (Parker 1997).

Polimerler hayatımızda çok önemli yer kaplarlar. Uygun prosesler dâhilinde tekrar tekrar şekil verilip kullanılabilen kauçuk gibi polimerlerle araç lastikleri, fren balataları gibi birçok kullanım alanı sunulurken, yüksek sıcaklık dayanımı gösterebilen epoksi reçinelerin karbon ve cam fiberleriyle bir arada kullanıldığı kompozit yapılar özgül mukavemetin öncelik teşkil ettiği havacılık ve uzay alanlarında kullanılmaktadır (Bilmeyer 1984).

1.2. Polimerlerde Tarihsel Gelişim

Metaller ve seramikler ile birlikte polimerler zamanın başlangıcından beri var olmuş bir malzeme sınıfıdır. Ancak tüm canlıların hücrelerinin temel yapı taşı olan polimerik yapının kimyasal doğasının anlaşılması 1900’lü yılların ortasına kadar mümkün olmamıştır. Bununla birlikte, doğal olmayan polimerlerin üretilmesi ve modifiye edilmesi noktasındaki bilimsel temeller 1925 yılından sonra ortaya konmuştur (Ebewe 2000).

1839 yılında Goodyear, kauçuk ağacı özsuunun daha kullanışlı hale getirilebilmesi için yaptığı çalışmalar sırasında bu özsu ile kükürt arasında bir kimyasal tepkime oluşturmuş ve sonuç olarak esnek, görece yüksek mukavemet özelliklerine sahip, siyahımsı görünümde bir malzeme ortaya çıktığını rapor etmiştir. Vulkanizasyon olarak adlandırılan bu işlem üretim proseslerinde kullanılmaya devam etmektedir. 1846 yılında Schönbein; selüloz, sülfürik asit (H_2SO_4) ve nitrik asit reaktanlarından nitroselülozu, 1865 yılına gelindiğinde ise Schutzenberger selülozdan yola çıkarak bugün yarı sentetik olarak nitelendirilen selüloz asetatı ortaya koymuştur.

1869 yılına gelindiğinde, bilardo toplarının hammaddesi olan fildişi yerine alternatif bir malzeme arayan John Wesley Hyatt nitrik asit, kamfor ağacı kabuğu ve selüloz kullanarak gerçekleştirdiği bir dizi deney sonucu selüloz nitrati keşfetmiştir. Ticari ismi selüloit olarak bilinen bu malzeme polimer tarihinde önemli bir gelişme olarak anılır. Özellikle 20. yüzyılın başlarında fotoğraf filmleri ve kaplamalar gibi alanlarda kullanılmasıyla bu malzeme polimer endüstrisinin gelişmesinde önemli bir yer oynamıştır (Ebewe 2000; Menczel ve Prime 2009). Yine selülozdan yola çıkılarak sentezlenen yapay ipek, 1891 yılında Louis Marie Hilaire Bernigaut tarafından ortaya konmuştur. Tamamen sentetik olan ilk polimer Amerika’da Leo Hendrick Baekeland tarafından 1907 yılında geliştirilmiş olan fenol formaldehit reçineleridir. (Yılmaz 2013)

1924’te Hermann Staudinger tarafından yapılan keşif polimerlerin kimyasal yapısının anlaşılmasında büyük bir gelişmeye neden olmuştur. Makromolekül Hipotezi olarak bilinen bu hipotezde, polimerlerin küçük kimyasal birimlerin bir araya gelerek oluşturduğu uzun zincirli moleküller olduğu ileri sürülmüştür. Polimer sentezinin kimyasal yapısının anlaşılması yeni polimer türlerinin ve mevcut polimerlerin istenilen özelliklere göre modifiye edilmesini sağlayacak alt yapıyı kuvvetlendirmiştir. (Parker 1997). Daha sonraki süreç Yılmaz (2013) tarafından şöyle ifade edilmiştir:

“1927’de selüloz asetat ve polivinil klorür, 1928’de polimetil metakrilat ve Carothers tarafından naylon adı verilen poliamidler, 1929’da üre-formaldehit reçineleri üretilmiştir. 1936’da poliakrilonitril, stiren-akrilonitril kopolimeri ve polivinil asetat, 1937’de poliüretan, 1938’de teflon ticari ismi ile bilinen politetrafloroetilen üretilmiştir. 1939’da melamin-formaldehit (formika) reçineleri, 1940’ta bütül kauçuğu ve silikonların hammaddesi olan silanlar, 1941’de polietilen, polietilen teraftalat, 1942’de doymamış poliesterler ve Orlon ticari isimli poliakrilonitril fiber üretimi gerçekleştirilmiştir”.

1952’de Max Planck Enstitüsü’nde K. Ziegler birtakım alüminyum alkali bileşikleri ile katalizlediği etileni polimerleştirmeyi düşük basınçta başarmıştır. 1954’te polikarbonat ve 1956’da polifenil oksit sentezlenmiştir. Daha sonraki yıllarda termal ve mekanik mukavemet özellikleri iyi olan plastik malzemeler sentezlenmiş olup bunlardan bazıları poliimid, poliarilsülfonlar, poliarilamidler, polibütül, teraftalatpolietereketon gibi polimerlerdir.

1977 yılında Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger ve Alan G. MacDiarmid organik polimerlerin elektriksel iletkenlik kazanabileceğini ve yarı iletken davranış gösterebileceğini gösteren bir keşif yaptılar. Poliasetilenin doplanması ile elde edilen bu keşif, polimerlerin elektronik ve optoelektronik (optik ve elektrik etkileşimli) cihazlarda kullanım potansiyelini ortaya çıkardı. 2000 yılına varıldığında keşiflerinin önemi ve yerinin artmasıyla Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger, Kimya Nobel Ödülü’ne layık görüldüler. (Yıldırım 2006).

Epoksi reçinelere ait ilk çalışmaların 1909 yılında Nikolai Alexandrovich Prileschajew tarafından yapıldığı kabul edilmektedir. Trans-2-büten ve meta-kloroperoksibenzoik asit arasındaki tepkime diklorometan çözücü ortamında %85 verimle ile trans-2-3-epoksibütan elde etmiştir. Epoksiler ile aminler arasındaki reaksiyonlardan elde edilen ürünler için ilk patent başvurusu, Almanya’da Paul Schlank tarafından 1934’te yapılmıştır. Endüstride çok geniş bir kullanım alanına sahip olan bisfenol-A diglisidil eter (DGEBA) için Dr. Pierre Castan ve Dr. Sylvan Greenlee tarafından ayrı ayrı yapılan çalışmalar hem DGEBA’nın endüstriyel kullanımı hem de genel olarak epoksi reçinelere ilgiyi artırmıştır.

1936 yılında Dr. Pierre Castan bisfenol-A ve epiklorohidrin kimyasallarından yola çıkarak epoksi reçine sentezi gerçekleştirmiş ve ftalik anhidritler ile kürleyerek termoset bir malzeme elde etmiştir. Diş protezleri ve elektrik sanayisinde kullanım alanı bularak yaygınlaşmıştır.

Endüstriyel kullanımda sunduğu üstün özellikler nedeniyle sunulan talep, başlangıçta maliyeti yüksek olan epoksi reçineleri için sentez kimyasallarının alternatif metotları ortaya çıkmasını sağlamıştır. Böylece epoksi reçine sentezi daha ekonomik bir düzeye geldiğinde kullanımı ve epoksi reçineler konusu üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır.

Dr. Sylvan Greenlee tarafından yapılan çalışmalar sentezlenen yüksek molekül ağırlıklı epoksi reçineleri daha çok yüzey kaplamaları olarak ortaya çıktı ve günümüzde yüzey kaplaması alanında çok geniş bir endüstriyel hacme sahiptir.

1960’lı yıllarda yüksek sıcaklık uygulamalarına dair yapılan çalışmaları kaplama teknolojisindeki gelişmeler takip etti ve havacılık, uzay gibi alanlarda

yüksek performanslı kompozit matrisleri olarak kullanılmalarının yanı sıra bilgisayar gibi sonrasında çok yüksek hızlarda büyüyen alanlarda da epoksi reçineler sundukları üstün özellikler sayesinde geniş kullanım alanına sahip olmuşlardır. Bu alanda yapılan her çalışma ve sonucunda ortaya çıkan yeni teknolojiler insanlığın işini kolaylaştırmaya devam etmektedir.

Aşağıdaki tabloda bazı polimer türlerinin endüstriyel olarak kullanılmaya başlandığı yıllar ve kullanım alanlarına dair örnekler verilmiştir.

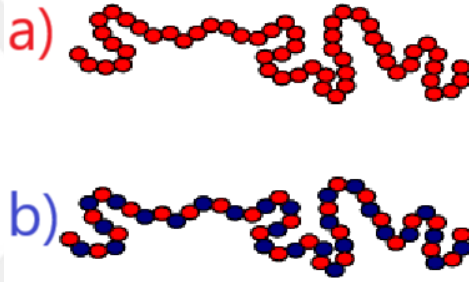
Çizelge 1.1. Bazı Ticari Polimerlere Ait Bilgiler (Ebewele 2000)

Yıl	Malzeme	Kullanım Örneği
1868	Selüloz Nitrat	Gözlük çerçevesi, patlayıcılar
1909	Fenol-Formaldehit	Dügmeler, kontrplak imalatı
1919	Kazein	Örgü şişleri, hazır gıdalar
1926	Alkidler	Elektriksel izolatorler
1927	Selüloz Asetat	Diş fırçaları
1927	Polivinil Klorür	Kapı pencere profilleri
1929	Üre-Formaldehit	Elektrik anahtarları, izolasyon köpükleri
1935	Etil Selüloz	Kıvam artırıcı, emülgatörler
1936	Poliakrilonitril	Ameliyat masaları, su altı kabloları
1936	Polivinil Asetat	Ağaç tutkalı, suda çözünür ambalajlar
1938	Selüloz Asetat Bütirat	Sulama sistemleri boruları
1938	Polistiren	Oyuncaklar, mutfak eşyaları
1938	Poliamid	Dişliler, rulman yatakları
1942	Polyester	Tekne gövdeleri
1942	Polietilen	Su şişeleri, paketler
1943	Silikon	Yapı malzemeleri sızdırmazlık elemanları
1947	Epoksi	Elektrik izolatorleri, uzay/havacılık sanayi
1949	Akrilik	Elektrik konnektörleri
1954	Poliüretan	Ses ve ısı izolatorleri
1956	Asetal	Otomotiv parçaları
1957	Polipropilen	Güvenlik kaskları

1957	Polikarbonat	Kırılmaz camlar, otomobil farları
1964	Polipropilen Oksit	Yüksek sıcaklık kalıpları
1964	Poliimid	Rulmanlar, yüksek sıcaklık filmleri
1965	Polisülfon	Elektronik parçalar
1971	Hidroksi Akrilat	Kontak lensler
1973	Polibütilen	Su tesisat boruları

1.3. Sınıflandırılma

Molekül içerisinde tekrar eden yapı yalnız bir tür ise homopolimer, iki veya daha fazla tekrar eden birim varsa kopolimer adını alırlar (Şekil 2.1).

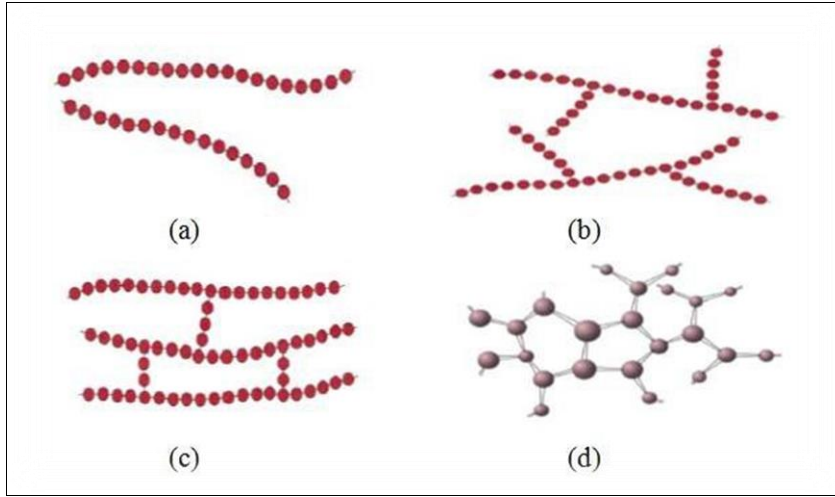


Şekil 1.1. Mer yapısı bakımından a) Homopolimer örneği; b) Kopolimer örneği (Miriam 2010)

Karbon atomlarının birbirine veya farklı atomlara bağlanarak oluşturduğu ana zincir üzerinde yan dallar, atom grupları ve diğer polimer zincirine bağlanmayı sağlayan çapraz bağ grupları olabilir. Tüm bu atomlar kovalent bağlar ile birbirine bağlıdır ve tek bir molekülü oluştururlar. Molekül ağırlığı 10 akb. mertebesine ulaşabilecek kadar büyük olabilir (Wood 2019). Polimerlerin ortalama zincir büyüklüğünün ifade edilmesinde kullanılan en yaygın tanım, zincir başına ortalama birim yapı (monomer) tekrar sayısı olan, polimerizasyon derecesidir. polimerizasyon derecesi aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$D_p = \frac{M_w}{M_0} \quad (1.1)$$

Burada D_p , polimerizasyon derecesini; M_w , polimer moleküler ağırlığını ve M_0 tekrar eden birim veya monomerin moleküler ağırlığını temsil eder.

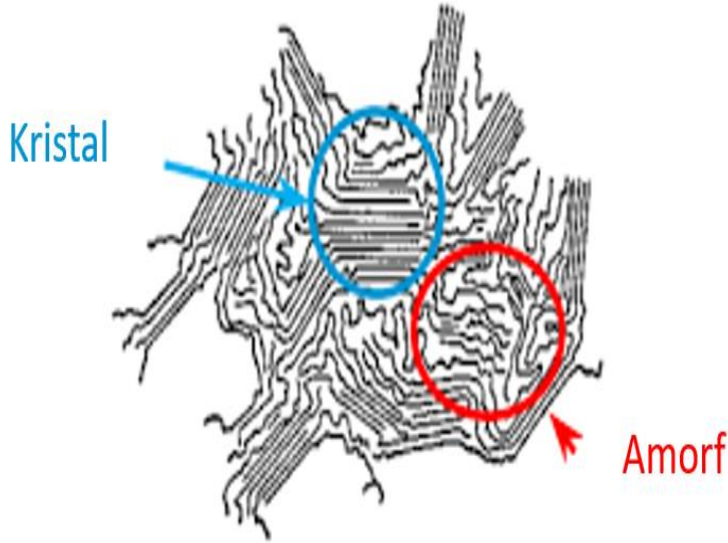


Şekil 1.2. Yapılarına göre polimer zincirlerinin sınıflandırılması (Öztürk 2018)

Moleküler konfigürasyonlarına göre polimer zincirleri, lineer, dallanmış, çapraz bağlı ve ağ yapılı olarak sınıflandırılırlar (Şekil 1.2) (Fahdil 2018). Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), polivinil klorür ve polistiren, birim yapılarının uç uca eklenerek oluşturduğu lineer zincirli polimerlere örnek olarak verilebilir. Ana zincir üzerinde küçük yan dalların bulunduğu polimerler dallanmış polimerlerdir ve bu yan dallar, paketlenme yeteneklerini düşürdüğünden malzeme yoğunluğu da düşebilir. Düşük yoğunluklu polietilen, bu gruba örnek gösterilebilir (Billmeyer 1984).

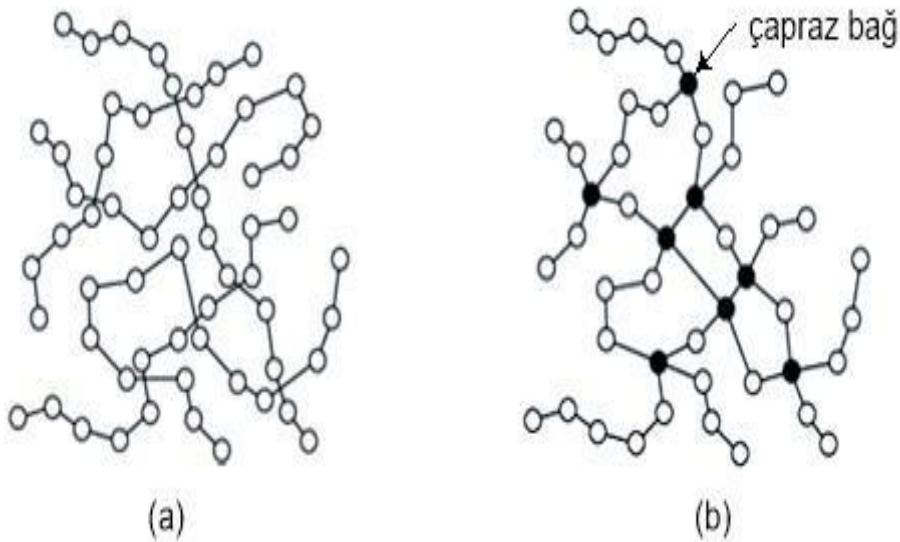
Polimer zincirlerini kovalent bağ ile birleştiren yan grupların bulunduğu polimerler ise çapraz bağlı polimerler olarak adlandırılır. Çapraz bağ oluşumu, genellikle geri dönüşü olmayan bir kimyasal reaksiyon ile oluşur ve termoset polimerlere özgüdür (Pascault 2002). Çapraz bağ oluşumu işlemi, kürlenme olarak da bilinir. Ağ yapılı polimerler, yapılarında üç aktif kovalent bağa sahiptirler ve yüksek çapraz bağ barındıran üç boyutlu ağımsı yapı oluştururlar. Epoksiler, poliüretan, fenol formaldehit gibi örnekleri vardır (Kokado 2017).

Zincir yapıları bakımından incelendiğinde polimerler, kristal, amorf ya da yarı kristal olarak sınıflandırılabilirler. Polimer ana zinciri üzerindeki çok sayıda radikale sahip polimerlerin, moleküllerini mümkün olan en dolu istifleme miktarından uzak bir şekilde istifleyebilmesi ve bu nedenle polimer zincirlerinin düzenli olmayan bir biçimde yerleşmesi, amorf polimer yapısının ortaya çıkmasına neden olur. Doğrusal zincirlere ve küçük gruplara sahip polimerler, kristaller oluşturan daha yönlendirilmiş bir biçimde gruplandırılır. Yarı kristal şeklinde adlandırılan morfoloji ise bu iki fazın bir arada olduğu durumdur. Kristal, yarı kristal ve amorf bölgelerin bulunduğu bir örnek temsili olarak şekil 1.3'te yer almaktadır.



Şekil 1.3. Polimer morfolojisi (Beşergil 2002)

Polimerlerin sınıflandırılmasında yaygın olarak kullanılan faktörlerden biri de şekillendirilebilme yetenekleridir. Termoset adı verilen grup, bir kez kimyasal reaksiyon gerçekleştirerek şekillendirildiğinde, bu durum geri döndürülemezdir. Ancak termoplastik adı verilen grup, bir kez ısıtılıp şekillendirildikten sonra soğutulduğunda şeklini korumasına rağmen tekrar ısıtılıp şekillendirilebilmektedir (Ebewele 2000).



Şekil 1.4. a) Termoplastik; **b)** Termoset polimerler (Anandvijay 2012)

Termoplastik polimerler sıklıkla doğrusal veya az dallanmış morfolojiye sahip polimerlerdir. Ergime ve termoplastik ürün formunu oluşturma işlemi geri dönüşümlüdür ve termoplastik ürün uygun proseslerle bir başka ürünün yarı mamulü olarak kullanılabilir. Yeniden kullanılması planlanan ürün ısıtıldığında erir ve geri soğutulduğunda katılaşır. Bu süreçte ürünün şekli genellikle kolayca değiştirilebilir. Polimeri oluşturan zincirler birbirlerine çapraz bağlarla bağlı değillerdir. Dolayısıyla, kovalent bağların kırılmasına gerek duyulmaksızın polimer ergitilebilir ve yeniden kullanılabilir. Zayıf etkileşimler ile polimer zincirlerinin etkileşim halinde olması ise termoplastik olarak sınıflandırılan bu malzemelere termal, kimyasal ve mekanik mukavemet kazandırır (Lodge 2020).

Termoplastikler, camsı geçiş sıcaklıklarının altında, termosetlerde görülene benzer bir camsı faz oluşturur. Camsı geçişin hemen üzerindeki sıcaklıklarda, termoplastikler de kauçuksu davranış gösterir. Bu durumda, zincirlerin fiziksel dolanmaları, en azından zincirler yeterince uzunsa, termosetler için kimyasal ağ noktalarının yaptığı gibi davranır. Bununla birlikte, sıcaklık daha da artırıldıkça, termoplastik artan miktarlarda viskoz akış gösterir ve artık kolaylıkla kesilebilir, kalıplanabilir veya ekstrüde edilebilir. Polipropilen (PP), polietilen (PE), polistiren (PS), polivinilklorür (PVC), politetrafloroetilen (Teflon) en bilinen örnekleri arasındadır (Beşergil 2002).

1.4. Termoset Polimerler

Termoset olarak sınıflandırılan polimerler ısıtılarak ergime özelliği göstermezken, daha fazla ısıtıldığında kimyasal olarak bozunur veya yanarlar (Saçak 1998). Termoset formuna ulaşmak için polimerin kendisiyle ya da genellikle bir başka kimyasalla kovalent bağlar aracılığıyla bir araya gelmesi gereklidir. Birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmış polimer zincirleri arasında çapraz bağlar meydana gelir ve nihai olarak oluşan ağı yapı, nispeten uzun ömürlü ve ısıya dayanıklı olabilir. Bu polimerler termoplastikler gibi tekrar tekrar şekillendirilemezler. Moleküller kimyasal olarak farklılaşır ve görece büyük, ağ yapılı tek bir molekülü oluştururlar (Davis 2008).

Üç boyutlu ağ yapılar basınç ve ısı bir arada kullanıldığı proseslerde de daha önce anlatılan kimyasal etkileşimden dolayı eski hallerine döndürülemezler. Genelde reçine olarak isimlendirilmektedir. Termoset polimerler boyutsal kararlılık, kimyasal olarak dirençli ve mekanik özellikler açısından kompozit malzemelerde matris elemanı olarak kullanmak mümkündür (Strong 2008).

Termosetlerin matris olarak kullanılmasında dikkat edilecek önemli unsurlardan bir tanesi kürlenme esnasında oluşan büzülme nedeniyle ortaya çıkan iç gerilme kalıntılarıdır. Ayrıca ısı ile kürlenme durumunda soğuma fazı da iç gerilmelerin artışına neden olabilir. Bu gerilmeler, malzeme içerisinde çatlakların meydana gelmesinde rol oynar. (Sönmez 2009). Malzeme iç yapısında bulunabilen böyle bir kusur, havacılık, uzay, otomotiv gibi sektörlerde kullanılan ve yüksek performans beklenen ürünlerde dayanımın, kullanım ömrünün azalmasına, ürün testlerinde alınan verileri düşürdüğü için emniyet faktörünün avantajsız biçimde artırılmasına neden olabilir. Matris elemanı olarak en çok epoksi, fenolikler ve polyesterler kullanılmaktadır. Çizelge 2.1’de kompozit malzemelerde kullanılan bazı termoset reçinelerin özellikleri gösterilmiştir (Mazumdar 2002).

Çizelge 1.2. Reçine, yoğunluk çekme modülü, çekme dayanımı (Syed 2009)

Reçine	Yoğunluk (g/cm ³)	Çekme Modülü (GPa)	Çekme Dayanımı (MPa)
Epoksi Reçineler	1,2-1,4	2,5-5	50-110
Fenolik Reçineler	1,1-1,4	1,6-4,1	35-95
Polyesterler	1,2-1,4	2,7-4,1	35-60

Tipik bazı termoset plastiklerin en bilinen örnekleri: epoksi reçineler, alkid reçineler, fenol-formaldehit reçineleri, amino reçineler, doymamış poliesterler, polibütadien kauçuğu, poliüretanlar, stiren-bütadien kopolimerleridir (Saçak 1998; Varma ve Gupta 2000).

1.5. Amaç ve Kapsam

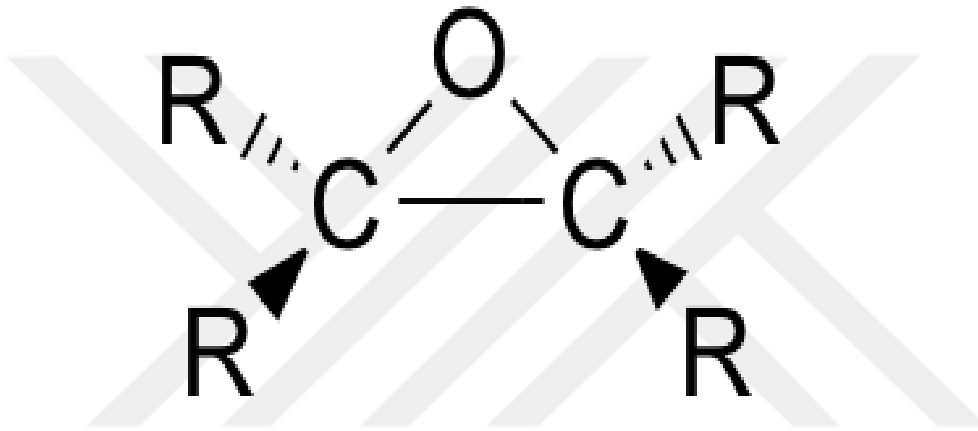
Bu tezde özellikle havacılık ve uzay alanlarında kullanılmak üzere yüksek mekanik ve termal özellikler gerektiren organik matris malzemesi olarak önceden geliştirilmiş olan iki farklı epoksi reçinenin amin kürleştirici varlığındaki kürleşme reaksiyonlarının incelenmesi ve aydınlatılması amaçlanmaktadır. Bunlar birim yapısında iki adet aktif epoksi halkası barındıran difonksiyonel reçine ve birim yapısında dört adet aktif epoksi halkası yer alan çok fonksiyonel tetrafonksiyonel reçinelerdir. Endüstriyel ölçekte çok geniş bir kullanım alanına sahip olan difonksiyonel reçine ve daha yüksek termal ve mekanik mukavemete sahip olması beklenen tetrafonksiyonel reçine epoksi eşdeğer ağırlığı ile özgül iki yeni reçinedir.

Epoksi reçinelerin aminler ile reaksiyonu oda sıcaklığında ya da daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Bu tez kapsamında incelenen reçinelerde amaç yüksek dayanım olduğu için aromatik bir diamin (birim yapısında iki azot atomu bulunan) olan diamino difenil metan ile oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda kürlenmesi planlanmaktadır. Yapılacak çalışma ile reçineler ile amin sistemi arasında gerçekleştirilecek kürleme işleminin aktivasyon enerjileri, reaksiyonun başlayacağı, hızlandığı ve sonlanacağı sıcaklıklar, ısıtma hızlarının ve sabit kürleme sıcaklıklarının kür sistemine etkisi ortaya çıkarılacaktır.

2. LİTERATÜR TARAMASI

2.1. Epoksi Reçineler

Epoksit kimyasal grubu, iki karbon ve bir oksijen atomundan meydana gelen üç üyeli bir halkalı bir eter olup, oksiran, etilen oksit, epoksi etan, dimetilen oksit, 1,2-epoksietan gibi birçok şekilde isimlendirilmektedir. Şekil 2.5'te epoksi halkasının kimyasal yapısı gösterilmektedir. Molekül başına birden fazla epoksit grubu içeren polimerlere ise genellikle epoksi polimer adı verilmektedir (May 1988). Özellikle sanayi uygulamalarında epoksi polimerlerinden, epoksi reçine olarak bahsedilmektedir.



Şekil 2.1. Epoksi Halkası Yapısal Gösterimi

Tetrahedral yapıda karbon atomları arasındaki ideal açının $109,5^\circ$ olduğu göz önüne alındığında epoksi halkasının iç açısı değerinin 60° olması, halka üzerindeki gerginliğin anlaşılmasını kolaylaştırmaktadır. Halka açılmasını kolaylaştıran bu gerginliğin değeri teorik olarak yaklaşık $27,5$ Kcal/mol düzeyindedir (Morgan 2013). Halkasındaki bu gerilimden dolayı epoksi reçineler birçok kimyasala karşı çok yüksek bir reaktiviteye sahiptirler.

Kürleşerek, termoset materyalleri oluşturan epoksi reçineler, yüksek elektriksel ve mekanik özelliklere sahiptir (Ellis 1993).

Epoksi reçinelerin sürekli gelişen araştırma, geliştirme ve üretim süreçlerinde, geniş bir viskozite aralığına sahip olmaları dikkate değerdir. Bu aralık, düşük viskoziteli 50 cP'den yüksek sıcaklıklarda eriyen katılara kadar değişmektedir. Ayrıca, epoksi reçinelerin işlenmesi kürleşmeden önce kolaydır ve takviye malzemelerini etkili bir şekilde ıslatabilirler. Dayanıklılıkları, çevresel koşullara karşı uzun süre dayanabilme yetenekleri, düşük sertleşme büzülme değerleri sayesinde boyutsal kararlılık göstermeleri ve yüksek kimyasal ve

korozyon direnci gibi özellikleri de önemlidir. Kürleşmeleri sırasında uçucu maddelerin yoğun olmaması düşük sertleşme büzülmesi özelliklerinin önemli bir parçasıdır. Ayrıca, epoksi reçinelerin metallerle iyi bir yapışma sağlaması ve neme ve termal etkilere karşı dirençli olması da dikkate değer avantajları arasındadır. Epoksi reçinelerin sahip olduğu üstün özellikler daha detaylı olarak açıklanacaktır.

2.2. Yapışma Özellikleri

Epoksi reçineler birçok farklı tipteki malzeme yüzeyine yapışma özelliği gösterirler. Çoğu metal, plastik, ahşap, cam, beton, seramiklere iyi yapışırlar. Bunun nedeni, iyi ıslatma ve nüfuz etme yetenekleri, düşük viskoziteleri ve molekülde yüksek oranda polar grupların yanı sıra epoksi halkasının yüksek reaktivliğidir.

Islatma özelliği, reçinenin viskozitesine oldukça bağlı olup yapıştırılacak yüzeye ve malzeme içine nüfuz etmesi olarak tanımlanabilir ve bu özellik yapıştırılacak malzemeler arası temas yüzeyinin artmasını sağlar. Genellikle epoksi içeren polimer yapısında aynı zamanda hem polar hem de polar olmayan çeşitli fonksiyonel gruplar bulunur, bu da metaller ile plastikler veya beton ile kauçuk gibi farklı yüzeyler arasında iyi bir afinite sağlar (Tomuta 2014; Ali 2013)

2.3. Kohezyon Özellikleri

Epoksilerin kohezif bozulmaya karşı iç mukavemeti genellikle iyidir, ancak bu durum dolgu maddelerinin, modifiye edici kimyasalların ve bağ hattı kalınlıklarının seçiminden bir miktar etkilenebilir. Bağ hattı kalınlığı, yapıştırılması planlanan iki yüzey arasında kalan yapıştırıcı kalınlığına verilen isimdir. Kürleştirme işleminin başarısına bağlı olarak kohezif mukavemetleri o kadar yükselebilir ki, epoksi içindeki bozulma yapıştırma arayüzeyinden önce meydana gelebilir. Bununla birlikte, ağır metalik yapıştırıcılarda kohezyon mukavemeti yapıştırıcı mukavemetinden daha düşük olacaktır ve bu nedenle yapışma yüzeyi tasarımında sınırlayıcı faktör olacaktır (Ali 2013).

2.4. Sistemin Tamamen Katı Ürüne Dönüşebilmesi

Epoksiler, kürleşme esnasında buhar veya başka uçucu yan ürünler bırakmazlar. Bunun istisnası olarak bazı özel durumlarda uçucu çözücülerle bir arada kullanılabilirler. Uygun proseslerle tamamen kürlenmiş reçine, yapışma kuvvetlerini önemli ölçüde düşürebilme ihtimali bulunan gazlar, boşluklar ve gözeneklilik barındırmaz. Uygun olmayan proseslere örnek olarak reçine ile kürleştirici ajanın karıştırıldığı aşamada reçine içine hapsolmuş havanın degaz edilmemesi verilebilir. Çözücüler ve sıkışan nem, karbonfiber ile kompozit oluşturma gibi uygulamalarda zayıf bağlanmaya, metal yapıştırmalarında ise çok ciddi korozyon sorunlarına neden olabilir.

Epoksi reçinelerde yüksek temas özelliği, polimer ile yapışma yüzeyi arasındaki kalıntıların bulunmasını önemli ölçüde azaltır ve kürlenme prosesini kolaylaştırır. Çünkü fenoliklerde olduğu gibi su giderme ve daha çok elastomer emülsiyonlarında olduğu gibi çözücü giderme işlemlerine epoksilerde gerek duyulmaz. Epoksinin tamamen katıya dönüşen içeriği, cam ve metaller gibi

gözeneksiz yüzeylere yapışma bölgesinin hızlı bir şekilde bağlanmasını da kolaylaştırır.

2.5. Düşük Büzülme Katsayısı ile Kürleşme

Sıvı halde, epoksi reçineleri molekülleri birbirleri ile yakın bir istiflenme halindedir. Kürleme işlemi sonunda ve modifiye edilmemiş bir sistem için büzülme maksimum %2 düzeyindedir, bu da moleküllerin yeniden düzenlenmesinin gerekliliğinin çok düşük olduğunu gösterir (Pascault 2002; Ali 2013). Bunun sonucunda büzülmeden kaynaklı gerilimler en aza indirilerek daha güçlü ve daha dayanıklı bir bağ elde edilir.

Düşük büzülme gerilimleri, farklı türde malzemelerin yapıştırılmasında önemlidir. Birbirine benzemeyen malzemeler arasındaki termal genleşme katsayısı farkı nedeniyle, büyük mekanik gerilimler hemen hemen her zaman mevcuttur ve bu nedenle, yapışma bağının bozulmasını önlemek için düşük ek büzülme gerilimi sağlayan epoksi yapıştırıcılar ön plana çıkmaktadır. Kürleşme esnasında epoksinin düşük büzülmesi, yapıştırma yapılacak uygulamada ya da fiberli kompozit numunesinde süreç sonu elde edilecek boyutların da daha düşük bir tolerans aralığında kalmasına yardımcı olur.

2.6. Düşük Isı ve Basınçta Kürleşebilme

Birçok epoksi, oda sıcaklığında atmosfer basıncında kürlenebilir. Ancak yapışma performansının iyileştirilmesi için ısı ve basınç uygulanması özellikle havacılık, otomotiv gibi kritik uygulamalarda yaygındır ve oldukça iyi sonuçlar verebilir. Isı ve basıncın kullanıldığı proseslerde kürleşme optimizasyonu yapılması hem malzeme dayanım performansı hem de endüstriyel ekonomi açısından son derece kritiktir.

Sertleştirme maddesinin reçineye oranı, son üründen beklenen performansın önemine bağlı olarak, üretim prosesini kolaylaştırmak için değiştirilebilir. Özellikle zemin kaplaması gibi uygulamalarda reçinenin jelleşmeden önce kullanılabileceği sürenin uzatılması istenebilir ve bu durumda dayanımdan bir miktar feragat edilerek süre geniş bir aralıkta değiştirilebilir. Bunun yanı sıra viskozite ve kürleşme süresin de değiştirilmesi kürleştirici ajan miktarı ile değiştirilebilir.

Çoğu epoksi yapıştırıcı, diğer yapıştırıcılara göre bağlantı hattı kalınlığındaki değişikliklere karşı daha az hassastır ve bu nedenle kürleme sıcaklıkları ve basınçlarında daha geniş varyasyonları tolere edebilir. Bu durum geniş gözenekli veya seyrek fiber kumaşlarla oluşturulacak kompozit parçalarda da oldukça yüksek önem teşkil eder (Mazumdar 2002).

2.7. Düşük Sürünme Davranışı

Epoksi reçineler kürlendiğinde, uzun süreli stres şartlarında şekillerini uzun süre koruyabilirler. Sürünme veya 'soğuk akış', mekanik yüklemenin yüksek olduğu ve toleransların kritik olduğu yerlerde ciddi bir endişe kaynağıdır. Epoksi yapıştırıcılar bu koşullar altında, diğer termosetlere göre üstün özellikler gösterdiğinden sıkça tercih edilirler. Yüksek sıcaklıklarda polimerler sünmeye karşı daha hassas hale gelir (Pindinelli 2002; De Nollis 1970).

Epoksi reçineleri kürlendiğinde, özellikle termoplastikler ile karşılaştırıldığında, oldukça iyi bir süre stres ve olumsuz ortamlarda şeklini koruyabilir. Sabit bir yük altında zamana bağlı olarak meydana gelen deformasyon davranışı olarak tanımlanan sürünme davranışı, mekanik yüklemenin yüksek olduğu ve toleransların kritik olduğu durumlarda ciddi endişe kaynağıdır. Yüksek sıcaklıklarda polimerler sürünmeye daha yatkın hale geldiği (Mazumdar, 2002) bilindiğinden epoksilerin bu avantajı daha büyük önem arz etmektedir.

2.8. İyi Mekanik ve Elektriksel Özellikler

Epoksi sistemlerde yüksek elektriksel direncin yanı sıra aynı zamanda normal ve yüksek sıcaklıklarda çok iyi fiziksel ve mekanik özellikler gösterebilirler. Ayrıca fabrikasyon kolaylıkları ve bu alanda literatür çalışmalarının yaygınlaşmasıyla gelen yeni teknolojiler de epoksi reçineleri değerli kılan özelliklerdendir. Bu özellikleri özellikle havacılık ve uzay sanayisi alanlarında kullanımlarının yaygınlaşmasına neden olmuştur.

Kürlenmiş epoksitler, yüksek sıcaklıklarda korunan ve ayrıca çapraz bağlama noktaları arasındaki mesafeye ve içeriğindeki alifatik zincirlerin varlığına atfedilen yüksek tokluğa sahip olan bir mekanik mukavemet seviyesine sahiptir.

2.9. Viskozite

Epoksiler, vakum infüzyon tekniği gibi düşük viskozite gerektiren proseslerde kullanılacak kadar akışkan olabilirken, presleme yöntemi gibi proseslerde kullanılabilme üzere yüksek sıcaklıklarda eriyen katılar da olabilirler.

2.10. Çok Fonksiyonellik ve Modifiye Edilebilirlik

Modifiye edilebilmeleri sonucu artırılan fonksiyonellikleri ile beraber epoksi halkasının gerginliğinden kaynaklanan yüksek reaktiviteleri nedeniyle çok geniş bir kimyasal yelpazesi ile reaksiyona girebilirler. Bu durum, epoksilerin bağlayıcı ajanlar alanında hızla araştırma, geliştirme ve kullanım alanı olarak sürekli büyümesinin nedenlerinden biridir.

Epoksiler için çok sayıda kürleştirme maddesi mevcuttur ve epoksiler çok çeşitli modifiye ajanlarına uyumludur. Pek çok modifiye edici ile uyumlulukları, yalnızca yeni tasarım konseptleri için değil, aynı zamanda yerleşik tasarımlardaki iyileştirmeler için de geniş bir uygulama yelpazesinde formüle edilmelerini sağlar.

Çok çeşitli reçineler ve kürleme ajanları sayesinde, epoksi sistemlerinin geniş bir sıcaklık ve basınç aralığında çeşitli oranlarda kürlenmesini sağlamak da mümkündür. Meydana gelen kalıcı ağ yapısı üzerinde kontrol, kürleme reaktifi, reaktif karışımı, karışım oranı, kürleşme sıcaklıkları, kürleşme basınçları gibi etmenlerin seçimiyle sağlanır.

Modifikasyon teknikleri ile epoksi reçine yapıştırıcılar, sıvılar, macunlar, tozlar, çubuklar ve çok çeşitli özelliklere sahip destekli filmler gibi birçok farklı fiziksel formda da üretilebilir. Kauçukla modifiye edilmiş epoksi reçinede, bir epoksi matrisine kauçuk ilave edilerek, sertlik, sürünme direnci ve yüksek sıcaklık özellikleri gibi diğer özellikleri korunurken yapıştırıcının mukavemetini önemli ölçüde artırır (Ali 2013).

2.11. Kürleme

Epoksi polimerleri viskoz bir sıvı durumundan katı hale geçerek termoset bir ürün meydana getirir. Katı hale geçme reaksiyonu, monomer ve polimer zincirlerini birbirine bağlayacak olan kürleştirici ajanların sisteme dâhil edilmesi ile meydana gelir. Epoksi reçinelerin kürlenmesinde kullanılan reaksiyon çeşitleri aşağıda verilmiştir.

1. Epoksi grupları birbirlerine bağlanabilir.
2. Epoksi grupları aromatik veya alifatik hidroksil grupları ile bağlanabilir.
3. Çeşitli radikal gruplar ve kürleştirici ajanlar arasında çapraz bağlanma gerçekleşebilir.

Epoksi reçinelerin genellikle iki komponentli kürleşme sistemlerinden oluşmasına karşılık, yukarıda bahsedildiği gibi epoksi grubu aracılığıyla kendi kendine çapraz bağlanabildiği ve bu şekilde reaksiyonların tamamlanmasıyla kürlenebildiği bilinmektedir (Varma ve Gupta 2000).

Epoksi sistemlerinde kullanılabilecek kürleştirici reaktifler her geçen yıl artmaktadır. Geniş bir endüstriyel kullanım alanına sahip olması durumun hem neden hem de sonucu olduğu, epoksi reçineler konusunda yapılan çalışmalar neticesinde birçok kürleme ajanı ortaya konmuştur. Bu kürleştirici ajanın seçimi ise reçinenin kimyasal özellikleri kadar kritik bir noktadır. Seçilen kürleştirici ajan ile epoksi reçine arasındaki uygunluk, nihai ürün özelliklerini çok büyük oranda değiştirebilir (Ashcroft 1993).

2.12. Kürleştirici Ajanlar

Epoksi reçinelerin, molekül yapılarında tekrar eden birimlerini (mer) birbirlerine kovalent bağla bağlanmasını sağlayan kimyasallara kürleştirici ajanlar denir. Kürlenmiş üründen beklenen özellikler ve kürleme prosesinin imkânları gibi parametrelere göre çok farklı kürleştirici ajanlar tercih edilebilmektedir. Kürleştirici ajanlar, 'kürleme reaktifi' olarak da adlandırılırlar.

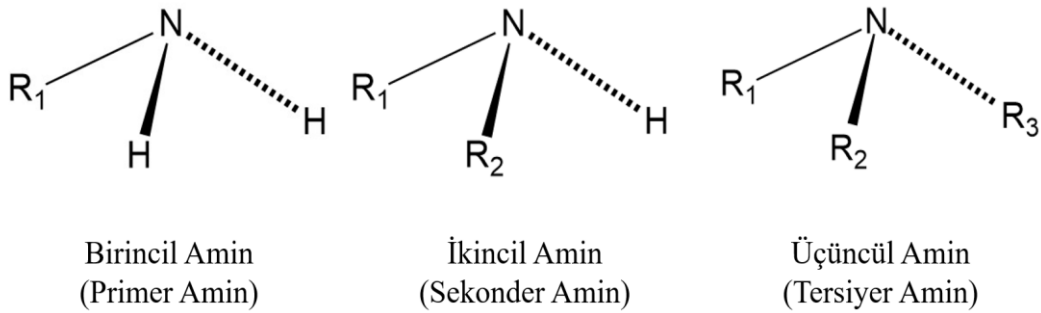
2.12.1. Amin

Aminler, yapısında organik gruplar ile bağ yapmış en az bir azot atomu barındıran kimyasal bileşiklerdir. Hidrokarbon türleri, alifatik, alisiklik, aromatik olup olmamalarına göre sınıflandırılabilen aminlerin tüm sınıflardan epoksi reçinenin kürleme reaktifi olabilecek örnekler bulunmaktadır ve hidrokarbon türleri esas alınarak sınıflandırılmaktadırlar. Alifatik, halka yapılı grup içermeyen, aminlerin kullanıldığı epoksi reçine sistemleri oda sıcaklığında kürlenebilir ve bu oldukça yaygındır. Amin kürleme ajanının ilk olarak epoksi halkasına saldırması ve halkanın açılması ile birlikte ikincil bir amin oluşur. Daha sonra bir diğer epoksi halkasını açan ikincil amin, üçüncül amine dönüşürken bu sırada iki epoksi ucunu birbirine bağlar. Epoksi reçinelerin kürlenmesi bu bakımdan iki basamaklı kabul edilir. İki polimer zincirini ya da monomerini bir araya getirebilmesi için kür reaktiflerinin her bir molekül için en az dört aktif halde hidrojen atomu ve iki adet amino grubu barındırması gereklidir.

Epoksi gruplarının mol miktarı kürleme reaktifindeki aktif hidrojenin mol miktarına eşit olduğunda reçinedeki sertleşme teorik olarak tam gerçekleşir ve tüm monomerlerin birbirleri ile birleşerek çapraz bağlardan oluşan bir ağ meydana getirmesi beklenir. Ancak polimer zincirlerinin büyüklükleri, tam kürlenmenin gerçekleşmesi ihtimalini düşüren sterik engelle yol açar. Kürleşme reaksiyonlarının hızı kullanılan amin türü, miktarı ve epoksi reçinesinin türü gibi değişkenlere bağlıdır. Endüstriyel olarak kullanılan en yaygın epoksi reçinelerden Bisfenol-A'nın Diglisidil Eteri, Bisfenol-A ile Epiklorohidrinin reaksiyonu sonucu meydana gelir ve genellikle oda sıcaklığında alifatik aminler ile kürlenir. Ancak, aromatik aminler ile kürleştirilmesinde sıklıkla ısıya başvurulur ve kürleşmenin alifatik aminlere göre yavaş olabilir.

Epoksi reçinesinin temelini oluşturan oksiran grupları ile reaksiyonu hızlı bir biçimde gerçekleşebildiğinden alifatik aminler, oda sıcaklığında kürleme proseslerinde sıkça tercih edilirler. Kürleme prosesi hızlı ve ekzotermik gerçekleşebildiği için kısa kap ömrü vardır ve kürleşme reaksiyonları ekzotermiktir.

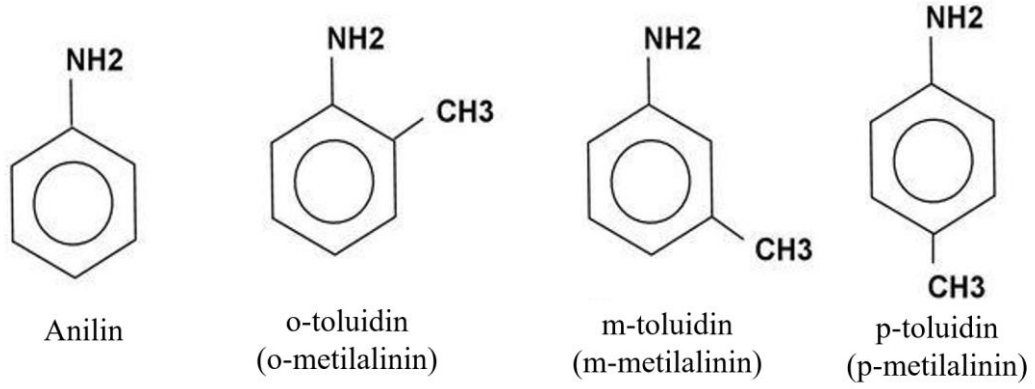
Epoksinin ile alifatik amin bileşikler ile kürleşme sonucu ele geçen termoset polimerik yapı alkalilere ve bazı inorganik asitlere karşı dirençlidirler. Suya karşı kimyasal dirençleri yüksek olmasına karşın organik çözücülere kimyasal dirençleri düşüktür.



Şekil 2.2. Alifatik amin çeşitlerine örnekler (Yaşaroğlu 2020)

Aromatik aminlerin bazikliği, alifatik aminlere göre daha düşüktür. Aromatik halkanın kimyasal yapısının neden olduğu sterik engelden dolayı epoksi reçine oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda görece yavaş kürlenir. Aromatik amin kullanımında reçinenin kürlenmesi genellikle iki sıcaklık basamağında gerçekleştirilir. Bu süreçlerden ilkinde genellikle ön kür denirken ikinci kürleme işlemi post-kür adıyla bilinir. İlk basamakta yaklaşık 70-90 °C aralığındaki sıcaklıklarda kürleme yapılırken kürlemenin ikinci basamağı 150 °C ve/veya 170 °C gibi daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir.

Aromatik aminlerin yapısından kaynaklanan mukavemet kürlenmiş epoksi sisteminin toplam mukavemetini genellikle artırır. Ayrıca kürleşmiş yapıdan iyi bir elektriksel yalıtkanlık ve kimyasal direnç beklenir (Yaşaroğlu 2020).

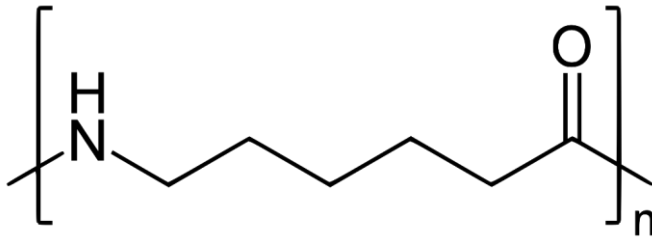


Şekil 2.3. Aromatik amin çeşitlerine örnekler

Tersiyer aminler polimerizasyonda katalizör özelliği gösterirler. Kütleme reaktifi olarak etkinliği düşük olmasına rağmen tersiyer aminler özellikle poliamidlerle birlikte kullanıldığında küreleştirici ve katalizör olarak göre yapar ve kütleme reaksiyonunun hızını artırırken kürlenme oranının artmasıyla son ürün özelliklerinin iyileştirilmesini sağlar.

2.12.2. Poliamid

Dimer asit ile poliamin bileşikleri arasındaki kondenzasyon tepkimesi sonucu meydana gelen poliamid, epoksi reçineleri için yaygın olarak küreleştirme reaktifi olarak kullanılırlar. Poliamid yapısında reaktif primer ve sekonder amin grupları barındırır. Örneğin bisfenol-A tipi epoksi reçine, oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda poliamid ile kürlenebilir. Kütleme hızı düşük olabilir ve nihai ürün çeki, bası ve eğilme yüklerine karşı oldukça mukavemetli bir yapıdadır (Ashcroft 1993).

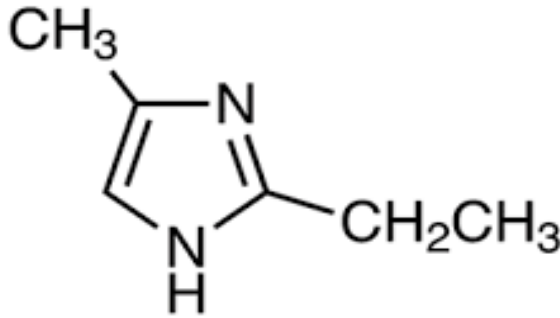


Şekil 2.4. Poliamid amin örneği (Polikaprolaktam)

2.12.3. İmidazol

Beş atomlu halka yapısında heterosiklik bir kimyasal olan imidazoller yapısında iki karbon ve üç azot atomu içerirler. Bu halkaya çeşitli kimyasal grupların bağlanmasıyla modifiye edilebilen imidazoller epoksi reçineler için anyonik bir kütleme reaktifidir. Tersiyer aminler gibi imidazoller de özellikle

organik asit anhidritleri, disiandiamit, polihidrik fenol ve aromatik aminlerle birlikte kullanıldığında kürlemenin yanı sıra reaksiyonu hızlandıran bir katalizör olarak görev yaparlar.



Şekil 2.5. İmidazol kimyasal yapısı (2-etil 4-metil imidazol)

2.12.4. Merkaptan

Merkaptan grubu bileşikler genellikle düz zincirlere sahip olduğundan epoksi ile merkaptan kür reaktifinden oluşan sistemlerde nihai ürün genellikle esneklik özelliği gösterir. Oda sıcaklığının altında 0 °C ila -20 °C arasında kürleme sağlayabildiği Yaşaroğlu (2002) tarafından raporlanmıştır. Bu durumda katalizör olarak tersiyer aminlerin kullanılmasını gerektirebilir.

2.12.5. Polisülfür

Polisülfürler, zincir uçlarında merkaptan grupları içermesine karşın sıvı durumdaki merkaptanın gösterdiği düşük sıcaklıkta kürleme performansını gösteremez. Genellikle nihai ürünün esnekliğini artırmak için sızdırmazlık elemanları, yapıştırıcılar ve döküm malzemeleri gibi alanlarda kullanılabilirler.

2.12.6. Anhidritler

Epoksi reçinelerinin kürlenmesinde tercih edilebilen bir diğer kimyasal grup anhidritlerdir. Anhidritler, genellikle karboksilik asitlerin kondensasyon reaksiyonlarıyla veya asitlerin asit anyonları ile tepkime vermesiyle oluşurlar. İki karboksilik asidin su molekülü kaybıyla birleşmesiyle anhidrit bağı oluşur. Kürleme reaktifi olarak kullanılmaları genellikle yüksek sıcaklık uygulaması gerektirir. Ortaya çıkan nihai üründe elektrik iletkenliğinin oldukça düşük olduğu bilindiğinden elektriksel izolatör parçalarında kullanımları yaygındır. Aromatik yapıdaki anhidritler sıklıkla katı formda olduklarından toz boyalar gibi alanlarda kullanılırken, alisiklik anhidritlerin epoksi reçineler için kürleme reaktifi olarak kullanımı yaygındır. Anhidrit kürleme reaktiflerine tetrahidroftalik anhidrid, metil nadik anhidrid, metilheksahidroftalik anhidrit örnek olarak gösterilebilirler. Alifatik biçimdeki anhidritlerin diğer anhidrit yapılarıyla karıştırılarak kullanıldığı bilinmektedir (Chiang ve ark. 2015; Yaşaroğlu 2020).

2.13. Kürlenme Şartları

2.13.1. Oda Sıcaklığında Kürleme

Epoksilerin kürlenmesinde alifatik aminlerden sentezlenen poliamidler veya poliamino-amidler kullanıldığında oda sıcaklığında kürleme başarısı yüksektir. Kürleme kolaylığı bu kürleme ajanlarının oda sıcaklığındaki reaktifliklerine atfedilir. Epoksi reçineler ile aminler karıştırıldıklarında kürleme işlemi başlar ancak reçinenin hala şekillendirilebildiği kullanım süresi birkaç dakikadan birkaç güne kadar değişebilmektedir. Epoksi kürleştirici ajan sisteminin kullanım süresi epoksi reçinenin cinsi, kürleştirici ajan türü, karışım oranı, karışım sıcaklığı gibi parametrelere bağlıdır.

Oda sıcaklığında kürlenen epoksi sistemlerinde kullanım süresi genellikle çok kısa olmayacak şekilde düzenlenir. Yarım gün veya daha kısa süreli kürleşme prosesleri mevcutken endüstriyel ihtiyaca göre bir günden uzun sürmesi de endüstriyel ihtiyaca göre mümkündür. Yaygın olarak kullanılan amin kürleştirici ajanlara, monomerinde iki amin grubu barındıran diaminler için, etilen diamin, hekzametilen diamin, propilen diamin örnek olarak verilebilirken çok fonksiyonlu aminler için dietilen triamin, trietilen tetraamin, tetraetilen pentaamin, pentaetilen hekzaamin gösterilebilir.

Epoksi sistemlerinde alifatik aminlerin, aromatik aminlere göre daha hızlı bir kürleme göstermesinin yanı sıra oda sıcaklığında kürleşmenin tamamlanabilme yeteneği ile iyi bir mukavemet özelliği de kazandırır. Diamin ve çok fonksiyonlu aminlerin genellikle poliamidlerden de hızlı bir kür davranışı göstermeleri beklenir. Dolayısıyla epoksi kürleştirici ajan sisteminin kürlemeden önceki kullanım süresi daha kısadır. Ancak poliamidlere göre daha çok toksisite sergilediklerinden, dimer asit kullanılarak çok fonksiyonlu amin veya diaminlerden sentezlenen poliamidler de tercih edilebilir. Çevre kirliliği ve sürdürülebilirlik açısından da poliamidler daha avantajlı durumdadırlar (Ellis 1993).

2.13.2. Isı ile Kürlenme

Isı ile kürleme işlemleri genellikle yüksek mekanik mukavemet, iyi kimyasal direnç ve termal dayanım gerekçeleri ile yüksek özellikli ürünler ortaya konması amacıyla hizmet ederler. Isı ile kürleşmede aromatik aminler, formaldehitler, asit anhidritler gibi kürleştirici ajanlar tercih edilir. Epoksi reçine ile karıştırılmış aromatik aminler oda sıcaklığı ve düşük sıcaklıklarda çok yavaş bir kürleşme davranışı gösterirler. Genel olarak 4,4-metilen diamin, diğer bilinen adı 4,4-diamino difenil metan, metafenilen diamin, diamino difenil sülfon gibi aromatik kürleştirici ajanlar çok sık kullanılırlar.

Kürleme işleminin tam olarak gerçekleşebilmesi için 200 °C gibi nispeten yüksek sıcaklıklarda çalışılabilmektedir. Kürleme prosesi sonucu elde edilen ürünler alifatik aminlerle kürlenmiş ürünlere göre yüksek mekanik, termal ve kimyasal dayanıma sahiptir. Düşük esneklik özelliği ile beraber hem asidik hem de bazik ortamlarda kimyasal ve yüksek çözücü dayanımı olan ürünler elde edilebilmektedir. Reçine ve kürleştirici karışımının viskozitesi yükseldikçe daha yüksek ısı ve kürleşme zamanına ihtiyaç duyulur. Oda sıcaklığındaki kararlılık nedeniyle çalışma süreleri uzatılabilmektedir. Kimyasal dayanıklılıkları, poliamid

ve poliamino-amid kür reaktiflerine nazaran düşüktür (Marand ve diğ. 1992; Erdem 2007).

2.13.3. Mikrodalga ile Kürleme

Epoksi reçinelerin kürlenmesi için gerekli enerji ısı olarak mikrodalga frekans aralığında elektromanyetik ışıma ile sağlanabilir. Mikrodalga ile kürleme yönteminde ısı enerjisi kürlenecek parça üzerinde oldukça eşit şekilde yayılabilir, çünkü ısı enerjisi epoksi reçine ve kürleştirici ajan moleküllerinin titreştirilmesi ile meydana gelir. Yalnızca kürlenecek parçanın ısıtılması ile termal olarak verimli, yapısal kürleme homojenliği yüksek, fiziksel ve kimyasal nitelikleri artırılmış ürünler elde edilebilir (Marand ve ark. 1992; Erdem 2007).

Mikrodalga frekans aralığında elektriksel ışıma ile kürleme literatürde birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Epoksi reçinelerde mikrodalga ile kürleşmenin yapıya, dielektrik özelliklere, bazı malzemelerle modifikasyonun tokluğa, kürleşme hızına ve camsı geçiş sıcaklığına etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Yvijaya ve Mijovic (1990), DGEBA epoksi reçinesi ile aromatik bir amin olan diamino difenil sülfon kürleştirici ajanı arasında meydana gelen kürlenmenin kinetiğini mikrodalga ve klasik ısıtma için incelemiş ve karşılaştırmıştır.

Klasik ısıtma incelemesini diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanarak incelemiştir. Bu çalışmada mikrodalga kürlenme oranının %70 dönüşüme kadar termal kürlenmeden daha yüksek olduğunu raporlamışlardır. Ayrıca düşük sıcaklıklarda mikrodalga ile kürleme hızı yüksekken kürleme işleminin tamamlanmasına yaklaştıkça ulaşılan daha yüksek sıcaklıklarda termal kürleme hızının da daha yüksek olduğunu ve kürleme kinetiğinde mikrodalga yönteminin yalnızca sıcaklık artışından daha kompleks bir etkiye sahip olduğunu göstermişlerdir (Erdem 2007; Johnson 2015).

DGEBA, bisfenol A bazlı reçinesinin yine DDS kürleyici ajanı kullanılarak oluşturulan epoksi sisteminin termal ve mikrodalga yöntemi ile kürlenmesini Marand ve ark. (2002) spektroskopik ve dielektrik özellikler bakımından karşılaştırılması için bir metot önermişlerdir. Dielektrik sabiti ölçümleri 2.45 GHz'te yapılmış olup, epoksi kürleme ajanı sisteminin birkaç sıcaklıkta izotermal olarak kürlenmesi infrared spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Yvijaya ve Mijovic tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde, mikrodalga ile kürleme yöntemi prosesin başlangıcında yüksek hızlı bir kürleme sağlarken, kürleme işleminin sonuna doğru termal yöntemden daha yavaş kaldığı ve son üründe kürlenmemiş epoksi grupları ihtiva ettiği gösterilmiştir. Başlangıçtaki hızlı reaksiyonun, kürlenmemiş epoksi gruplarının çapraz bağlı ağ içinde kürlenmeden kalmasına, sıkışmasına neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

Wei ve ark. (1993) ise DGEBA epoksi reçinesini hem DDS hem de metafenilen diamin (mPDA) ile kürlemiştir. Termal yöntem ile mikrodalga yönteminin karşılaştırıldığı çalışmada film biçiminde numuneler oluşturulmuştur. Kürleme derecesi FTIR ile incelenmiş olup mikrodalga yöntemi ile kürlemede daha yüksek camsı geçiş sıcaklığı (T_g) elde edildiği ve mikrodalga ile kürleme yöntemine DDS kürleyici ajanının mPDA 'ya göre daha uygun olduğu rapor edilmiştir.

Mikrodalga ile kürleme yönteminin reaksiyon hızını her zaman aynı etkilemediğini ve bu durumun kürleyici ajan türüne bağlı olarak da değiştiğini gösteren bir çalışma Boey ve ark. (1999) tarafından gerçekleştirilmiştir. DGEBA epoksi reçinesinin DDM, mPDA ve DDS ile kürlenmesi sonucu kürleştirici ajanlarının reaktivitelerinin karşılaştırılması yapılmıştır. mPDA ve DDM kür ajanlarının DDS'ten daha reaktif olduğu rapor edilmiştir.

2.13.4. UV ile Kürleme

Ultraviyole (UV) ışınları yardımı ile kürlenebilen epoksi reçine çeşitleri mevcuttur. Kürleme reaksiyonu için gerekli enerji ışığın UV dalga boyunda kürlenecek parçaya nakledilir.

UV ile kürlenebilen reçineler foto başlatıcı adı verilen kimyasal maddeler içerirler. Foto başlatıcılar, UV ışığına maruz kaldıklarında aktif serbest radikalleri üreterek kürleşme sürecini başlatırlar. UV ile kürleme yöntemi, hızlı ve etkili bir şekilde malzemelerin sertleşmesini sağlar. UV ışınları, yüksek enerjiye sahip olduğu için kürleme sürecini hızlandırır ve zaman kazandırır. Ayrıca, UV kürleme genellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği için, ısıya duyarlı malzemelerin kullanıldığı durumlarda tercih edilen bir yöntemdir.

2.14. Kür Karakterizasyon Metotları

Termoset esaslı epoksi sistemlerin kürleme kinetiğini karakterize etmek için kullanılan birçok teknik vardır. Bu tekniklere örnek olarak, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Dinamik Mekanik Analiz (DMA), Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Hibrit Reometri (HR), Termal Mekanik Analiz (TMA) ve Ultrasonografi gibi akustik yöntemler verilebilir.

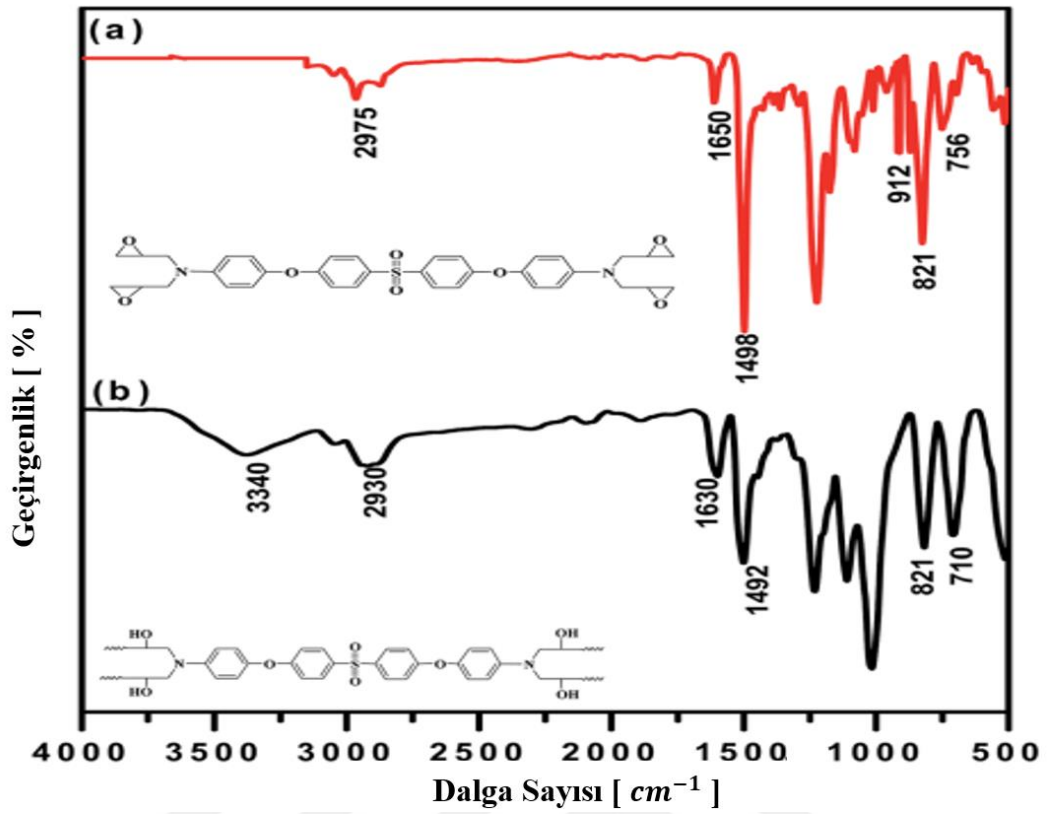
2.14.1. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisinde, IR radyasyonu, radyasyonun bir kısmının emileceği numuneden geçirilir. Dedektör tarafından toplanan sonuçtaki spektrum, atomlar ve bağlar arasındaki çeşitli titreşimlerden ve gerilmelerden oluşan numunenin temsili bir kimyasal parmak izidir. Kürleme süresi boyunca ürünlerin oluşumunu ve reaktanların tüketimini izlemek için çokça tercih edilen bir yöntemdir.

Pik yüksekliği, Denklem 2.3.1'de gösterilen Beer-Lambert Yasası vasıtasıyla bir kimyasal grubun konsantrasyonuyla doğrudan ilişkilendirilebilir. Burada A absorpsiyonu, ϵ molar absorpsiyon katsayısını, l optik yol uzunluğunu ve c absorpsiyon konsantrasyonunu temsil eder.

$$A = \epsilon lc \quad (2.3.1)$$

Absorbans, tepe yüksekliğinden elde edilir, yol uzunluğu deneyden önce ölçülebilir ve molar absorpsiyon, belirli bir fonksiyonel grup için ilk tepe yüksekliğinden hesaplanabilir. Molar absorptivite, kür döngüsü boyunca sabit olup zamanla bir kimyasal grubun konsantrasyonundaki değişimi sayısal olarak hesaplanabilmesine ve dolayısıyla kürleme prosesinin ne oranda gerçekleştiğini göstermesine imkân verir.

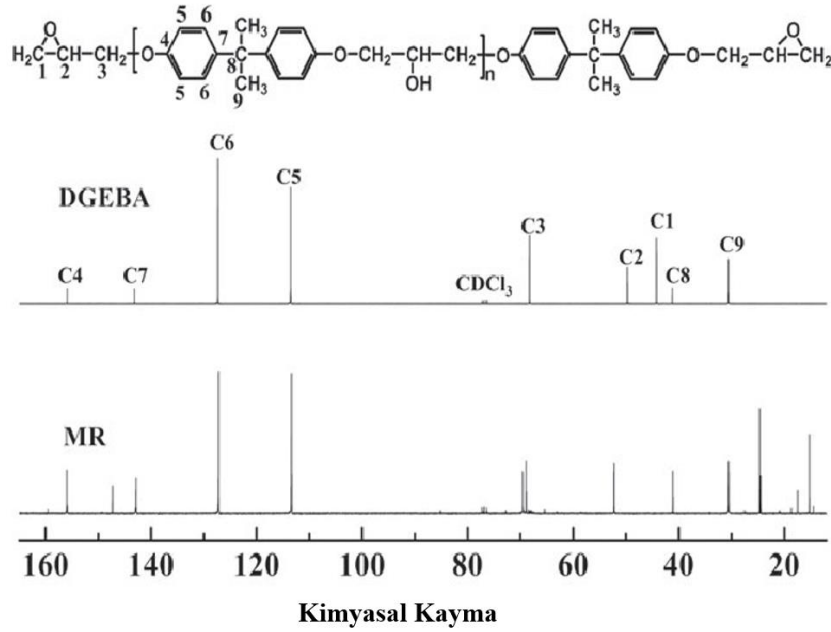


Şekil 2.6. Epoksi reçine için kürlenme öncesi ve sonrası ftr spektrumu (Dhanapal ve ark. 2014)

2.14.2. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)

Nükleer manyetik rezonans, atomların manyetik özelliklerinden yararlanarak atomun veya molekülün kimyasal yapısı hakkında bilgi veren spektroskopik bir analiz yöntemidir. Epoksi reçine ile kürleştirici ajan arasında meydana gelen reaksiyonlar sonucunda polimer moleküllerinin yapı değişimi bu metotla incelenebilmektedir.

NMR ile elde edilen veriler ile kürleşme reaksiyonun hızı, aktivasyon enerjisi gibi özellikleri ortaya konabilir. Bağ dönmesi, halka çevrilmesi ve proton tautomerisi şeklindeki kimyasal dinamik prosesler esnasında proton etrafındaki manyetik çevre değişmekte ve bu değişim NMR spektrumlarında kimyasal kayma veya etkileşme sabitinde gözlenen bir değişiklik olarak ortaya çıkmaktadır (Yılmaz 2013).



Şekil 2.7. DGEBA için NMR spektrumu (Huang 2016)

2.14.3. Dinamik Mekanik Analiz Yöntemi

Dinamik mekanik analiz (DMA) yöntemi, numuneye sinüzoidal biçimde bir yük veya gerinim uygular. Tanımlanan teste bağlı olarak ortaya çıkan gerinim veya yük izlenerek visko-elastik bilgi elde etmek için kullanılır. DMA, bir malzemenin sertliğini ölçer ve malzemenin depolama modülünü (faz deformasyonu içinde) ve kayıp modülünü (faz dışı deformasyonu) bildirir. Testler, statik bir sıcaklıkta, bir sıcaklık taramasında ve gerilim, sıkıştırma, burulma veya eğilme modlarında uygulanan salınımlı deformasyonlarda gerçekleştirilebilir.

Bulunan elastisite veya kesme modülü kalitatif ve analiz edilen numunenin anizotropisi ve DMA ekipmanının analiz özelliklerinden dolayı gerçek sonuçları yansıtmaz. DMA'daki T_g davranışı aşağıdaki gibi ölçülür. Kürlenmiş epoksi malzemelerin yumuşama davranışında, depolama modülü önemli ölçüde azalır ve kayıp modülünde hızlı bir artış olur ve bu faz kayması tan δ üzerinde incelenebilir ve T_g değeri yüksek hassasiyetle belirlenebilir. T_g davranışı da DSC tarafından incelenir. Ancak DMA'nın daha doğru sonuçlar verdiğine inanılmaktadır. Bunun nedeni, sertlik ve sönümleme özelliklerinin, ısı kapasitesi veya termal genişmeden daha çarpıcı biçimde meydana gelmesi ve daha kolay belirlenmesidir. Ek olarak, DMA moleküler jelleşme yerine makroskopik jelleşmeyi ölçer ve küçük DSC örnekleri daha hızlı ısınır, böylece DMA ile daha doğru sonuçlar elde edilebilir.

2.14.4. Akustik Yöntemler

Akustik Emisyon (AE), yerel bir kaynaktan gelen enerjinin bir sonucu olarak oluşan geçici elastik gerilme dalgaları olarak tanımlanır. Kürlenme sırasında malzemenin emisyon özelliği sürekli olarak değiştiğinden, kürlenecek numunenin hangi oranda kürlendiği bu yöntemle izlenebilir. Endüstriyel olarak özellikle kritik

öneme sahip kompozit parçaların kürleme proseslerinde ve proses sonrası kürlemenin tamamlanıp tamamlanmadığının kontrolü için kullanılmaktadır.

Kompozitlerin üretimi sırasında kullanılan ısıtma, basınçlandırma, soğutma gibi döngüler iç gerilmelere neden olabilir. Bu nedenler aşağıdakilerin bir sonucu olabilir:

- Takviye ve matris arasındaki termal genişlemedeki bir uyumsuzluk,
- Laminatı konsolide etmek için basınç uygulanması,
- Soğutma döngüsünün çok hızlı olması
- Bileşenin kalıptan çok erken çıkarılması.

Akustik emisyon (AE) aktivitesi, laminata basınç uygulandığında izlenebilir. Ayrıca, çevrimin soğutma fazında soğutma hızlarının değiştirilmesi AE aktivitesinin miktarını etkileyebilir. Bu esnada artık gerilmelerin sonucu olarak ortaya çıkan mikro çatlaklar izlenebilir. Yavaş bir soğutmada çok az stres giderme ve dolayısıyla az AE aktivitesi vardır. Yüksek düzeyde stres barındıran laminantlarda stresin son ürün oluşumundan önce giderilememesi boyutsal kararlılığın bozulmasında kritik bir neden olarak karşımıza çıkabilir.

İlk ısınma periyodu sırasında reçine erimeye ve akmaya başladıkça mekanik mukavemet ve stres dalgası faktörü düşmeye başlar. Daha sonra reçine çapraz bağlanmaya ve polimer genişletilmiş bir ağ oluşturmaya başladığında hem mekanik mukavemet hem de stres dalgası faktörü yükselmeye başlar.

2.14.5 Reometri

İdeal bir viskoz akışkanda, deformasyon enerjisi ısı şeklinde meydana gelirken, uygulanan kuvvetler serbest bırakıldığında geri kazanılmaz (Newton Yasası). İdeal elastik bir katıda ise katı, orijinal durumuna geri döner (Hooke Yasası). Uygulanan kuvvetler kaldırılır. Bununla birlikte, değişen uzunluklarda birbirine dolanmış zincirlere sahip polimerler, yumuşadıklarında veya eritildiklerinde viskoelastik bir malzeme gibi davranırlar. Yani kuvvet uygulandığında sıvının viskoz davranışı ile katının elastik davranışı arasında bir yerde davranırlar.

Reoloji, belirli bir frekans aralığında sürekli artan ve azalan bu kuvvetlerin bir malzemeye uygulanmasından kaynaklanan gerilmelerin etkisi altında malzemelerin deformasyonu ve akışı ile ilgilenir. Reoloji testlerinde uygulama iki şekilde yapılabilir. İlkinde tork (gerilme) komutu verilir ve açısal yer değiştirme (gerilme) sonucu elde edilir. İkincisinde açısal yer değiştirme (gerilme) komutu verilir ve tork (stres) ölçülür.

Reometre, kayma hızı ($\dot{\gamma}$) ve kayma gerilimi (τ) arasındaki faz farkını hesaplayarak malzemelerin reolojik davranışını ölçer. İdeal elastik davranışa sahip bir malzemede, gerilme ve gerinim doğru orantılıdır ve 0° 'de aynı fazdayken, ideal viskoz davranışa sahip bir malzeme, fazlar arasında 90° farkla farklı fazlar içindedir. Bu iki faz, viskoelastik malzeme olan polimerlerde görülür. Polimerin moleküler ağırlığı, dolaşık zincirler, bu zincirlerdeki dalların boyutu ve zincirler

arasındaki bağlar polimerlerdeki viskoziteyi etkiler. Bu nedenle polimerin moleküler ağırlığı arttıkça viskozite artar. Reometre, elastik gerilme-gerilme oranını, yani malzemenin enerjiyi elastik olarak depolama kapasitesini veren depolama modülünü (E') ve malzemenin enerji yayılım ölçüsü olan kayıp modülünü (E'') ölçer. Kompleks modül (E^*), malzemenin deformasyona karşı direncidir ve kısaca depolama ve kayıp modülü noktalarının enine kesitinde bulunabilir.

2.14.6 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), bir numunenin sıcaklığını artırmak için gerekli ısı akış hızı miktarındaki farkı ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bir referanslı ölçmek için kullanılan bir termal analiz tekniğidir. DSC, kür sürecini tam olarak anlamak için yaygın olarak kullanılan deneysel bir tekniktir. Bir numune ısıtıldığında, soğutulduğunda ve/veya izotermal olarak tutulduğunda, DSC numuneden gelen veya numuneye giren ısı akışını ölçer. Bu teknikteki temel nokta, kimyasal reaksiyonlar nedeniyle fiziksel bir değişime uğrayan numunenin sıcaklığının referansla aynı oranda artmasını sağlamak için az ya da çok ısı alacağıdır. Bu eğilim, sürecin ekzotermik mi yoksa endotermik mi olduğunu belirleyecektir.

Özellikle termosetler için DSC, camsı geçiş sıcaklığı, kürleşmenin başlangıcı, kürleşme ısısı, maksimum kürleşme hızı, kürleşmenin tamamlanması ve kürleşme derecesi hakkında nitelikli bilgiler sağlayabilir. İzotermal ölçümler ve dinamik ölçümler, bir reçinenin sertleşme kinetiğini incelemek için kullanılabilir. İki farklı yaklaşımdır. İzotermal ölçümler, numuneyi çeşitli zaman aralıkları için sabit bir sıcaklıkta tutmayı içerirken dinamik ölçümler, numuneyi istenen bir sıcaklık aralığında sabit oranda ısıtmayı içerir.

DSC ölçümlerinde, kür derecesi (α) 0 (tamamen kürlenmemiş) ile 1 (tam kürlenmiş) arasında değişir ve aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\alpha(f) = \frac{H(t)}{H_t} \quad (2.3.6.1)$$

Burada $H(t)$ reaksiyonun herhangi bir t zamanına kadar olan ısısıdır ve H_t reaksiyonun toplam ısısını ifade eder. Yaygın DSC ölçümleri, zamanın bir fonksiyonu olarak ısı akışı ölçümlerini içerir ve ısı akışının integrasyonu olan ekzotermik tepe alanı integre edilerek entalpi elde edilebilir.

Reçinenin sertleşme davranışı DSC ile incelendikten sonra, sertleşme davranışını tanımlayabilecek bir kinetik model bulmak önemlidir. Sertleşme hızı ve sertleşme derecesini ilişkilendirmek için çeşitli kinetik modeller geliştirilmiştir. Fenomenolojik reaksiyon modelleri, termoset kür reaksiyonlarını tanımlayan en yaygın modellerdir.

Kür reaksiyonunun kinetik parametreleri, DSC ölçümlerinden elde edilen verilerin fenomenolojik reaksiyon modellerine uydurulmasıyla elde edilebilir. DSC

ile yapılan kinetik analizde, reaksiyon hızının ısı üretim hızıyla orantılı olduğu varsayılır ve şu şekilde ifade edilebilir:

$$\frac{d(\alpha)}{dt} = \frac{1}{H_t} \frac{dH(t)}{dt} \quad (2.3.6.2)$$

Ayrıca reaksiyon hızının, $k(T)$ ve $f(\alpha)$ olmak üzere iki ayrılabilir fonksiyonla tanımlanabileceği varsayılır:

$$\frac{d(\alpha)}{dt} = K(T)f(\alpha) \quad (2.3.6.3)$$

Burada da/dt reaksiyon hızıdır, $K(T)$ sıcaklığa bağlı hız sabitidir ve $f(\alpha)$ reaksiyon modeline karşılık gelir.

Reaksiyon hızının sıcaklığa bağımlılığı genellikle bir Arrhenius ifadesi ile tanımlanır:

$$K(T) = A \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \quad (2.3.6.4)$$

Burada E aktivasyon enerjisini, R kısaltması evrensel gaz sabitini, T ise sıcaklığı, Kelvin cinsinden, ifade ederken A üstel öncesi faktördür.

Bu iki denklem birleştirilir ve ısıtma hızı olan $\beta = dT/dt$ olarak eklenirse, dinamik reaksiyon hızı denklemi elde edilir:

$$\frac{d(\alpha)}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) f(\alpha) \quad (2.3.6.5)$$

Bu nedenle, verileri tanımlayan reaksiyon modeli biliniyorsa, belirli bir sıcaklıkta veya ısıtma hızında elde edilen dönüşüm, yukarıdaki denklemler kullanılarak tahmin edilebilir. Termosetlerin sertleşme davranışını yeterince tanımlamak için daha önce birkaç kinetik modeli önerilmiştir.

Genel olarak, termosetlerin sertleşme davranışı Çizelge 2'de görülebilen n'inci derece veya otokatalitik modellerle tanımlanır.

Çizelge 2.1. Model, $F(\alpha)$ ve parametreler

Model	$F(\alpha)$	Parametreler
n. derece	$(1 - \alpha)^n$	A, E_a, n
n. derece otokatalitik	$(1 - \alpha)^n(1 + k_{kat}\alpha)$	A, E_a, n, k_{kat}
Prout-Tompkins otokatalitik	$(1 - \alpha)^n\alpha^m$	A, E_a, n, m

İzotermal kür kinetiği ölçümleri için, reaksiyon ilerledikçe kür derecesinin tahmin edilebilmesi önemlidir. Sertleşme derecesini hesaplamak için ilk formül şu şekilde değiştirilebilir:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t - \Delta H_R}{\Delta H_t} \quad (2.3.6.6)$$

2.15. Matematiksel Metotlar

Sabit ısıtma hızında gerçekleştirilen kinetik çalışmalarda, denklemlere uyan bir reaksiyonun aktivasyon enerjisini elde etmek için çok çeşitli yöntemler önerilmiştir. Aktivasyon enerjisi analizi yöntemleri, çeşitli ısıtma hızları için reaksiyonun eşdeğer bir aşamasının olduğu $T(\beta)$ sıcaklıklarının belirlenmesini gerektirir.

Eşdeğer aşama, sabit bir miktarın dönüştürüldüğü veya toplam miktarın sabit bir kısmının dönüştürüldüğü aşama olarak tanımlanabilir.

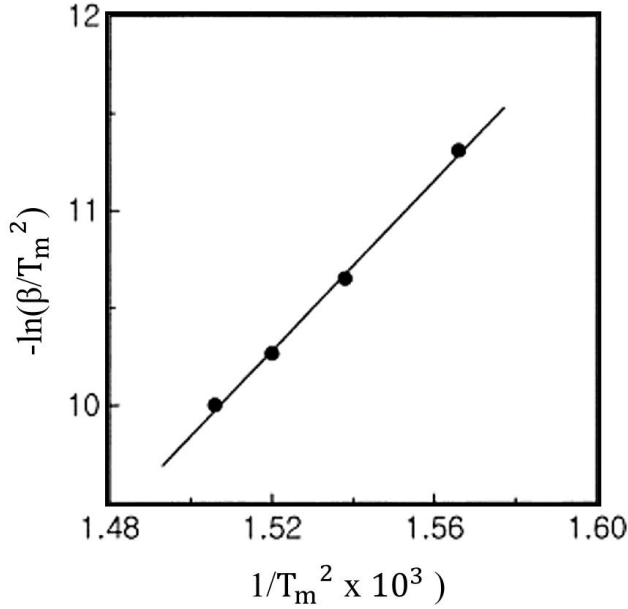
Bu yöntemler grubunun en yaygın olanları, Kissinger yöntemini, Kissinger–Akahira–Sunose yöntemi (genelleştirilmiş Kissinger yöntemi olarak da adlandırılır), Flynn–Wall–Ozawa yöntemi ve Starink tarafından önerilen kinetik yöntemidir.

2.15.1 Kissinger Metodu

İzotermal olmayan DSC ölçümleri kullanılarak, kinetik parametreler, Kissinger yöntemi ile tespit edilebilir. Bu yöntemde aktivasyon enerjisinin ve ön üslü faktörün sabit olduğu kabul edilmektedir. Kissinger yöntemi, her bir ısıtma hızı için reaksiyon entalpisinin pik noktaya ulaştığı sıcaklık olan yalnızca bir veri noktasına bakarak birinci dereceden bir denklemi varsayar:

$$\ln\left(\frac{\beta}{(T_p)^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{E_a}\right] - \left[\frac{E_a}{RT_p}\right] \quad (2.4.1)$$

Burada T_p en yüksek sıcaklıktır. $\ln(\beta/(T_p)^2)$ 'ye karşılık $1/T_p$ grafiği çizilerek, aktivasyon enerjisi ve ön-üstel faktörün değerleri, lineer uyumun eğimi ve y-kesişimi hesaplanarak tahmin edilebilir. Pik sıcaklıkta, maksimum reaksiyon hızının bu noktada meydana geldiği ve dolayısıyla da/dt değerinin sıfıra eşit olduğu varsayılabilir.



Şekil 2.8. Tipik bir Kissinger grafiği (Lee ve ark. 2001)

2.15.2 Flynn-Ozawa -Wall Metodu

Aktivasyon enerjisini ve ön-üstel faktörü hesaplamak için modelsiz eş-dönüşümlü yöntemler de dâhil olmak üzere birkaç başka yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler öncekinden farklıdır çünkü hem aktivasyon enerjisinin hem de üstel faktörün iyileşme derecesinin fonksiyonları olduğunu varsaymaktadırlar, bu da reaksiyon boyunca sabit olmadıkları anlamına gelir.

Modelsiz eş-dönüşüm yöntemlerinden biri olan Flynn-Ozawa -Wall (FWO) analizi, dönüşüme bağlı olarak aktivasyon enerjisi, ısıtma hızı ve eş-dönüşüm sıcaklığı arasında bir ilişki verir:

$$\log \beta = -\frac{0,4567E_a}{RT_i} + A' \quad (2.4.2)$$

Burada A' :

$$A' = \log \left[\frac{AE_a}{g(a)} \right] - 2,315 \quad (2.4.3)$$

olup, $g(\alpha)$ ise integral veri tipleri için reaksiyon modelidir. Kinetik parametrelerin hesap edilmesine yarayan denklemini ortaya çıkarmak için Doyle yaklaşımından faydalanır.

2.15.3 Kissinger-Ahakira-Sunose Metodu

Sabit ısıtma hızları kullanılarak yapılmış en az üç reaksiyon için modelden bağımsız bir metot da Kissinger, Akahira ve Sunose (KAS) tarafından önerilmiştir. Bu yöntem aynı zamanda aktivasyon enerjisini, dönüşüm derecesine bağlı olarak hesaplayan eş dönüşümlü bir kinetik analiz yöntemidir.

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \cdot dT \quad (2.4.4)$$

Denklem 2.4.4'te verilen kinetik denkleminin diferansiyelinin alınması ile elde edilir. KAS kinetik analiz metodunun ana denklemini Denklem 2.4.5'te gösterilmektedir.

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_\alpha^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E_\alpha g(\alpha)} \right) - \frac{E_\alpha}{RT} \quad (2.4.5)$$

Sabit ısıtma hızında aktivasyon enerjisi E_α , $\ln (\beta/T^2)$ ile $1/T$ grafiğinde eğime eşit olacaktır.

2.15.4 Starink Metodu

Yine Kissinger metodundan yola çıkılarak geliştirilmiş bir kinetik analiz metodudur. Veriler ile uyum sağlayabilmesi için yapılan deneyler sonucu elde edilen ampirik katkılardan dolayı yarı ampirik metotlardan birisidir. Sıcaklık parametresi üstel değerinin 2 yerine 1,92 olarak değiştirilmesi de kinetik veriler ile uyumluluğunda önemli bir rol oynamıştır. Aşağıda, ana eşitliğine yer verilmiş olup aktivasyon enerjisi ve üstel öncesi faktörün (A) hesaplanmasında sıkça yararlanılan metotlardandır.

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_\alpha^{1,92}} \right) = -1,0008 \frac{E_\alpha}{RT} \quad (2.4.6)$$

2.16. Literatür Çalışmaları

Epoksi reçinelerin diamin sistemleri ile kürleşme reaksiyonları literatürde sıkça çalışılmaktadır. Younes ve ark. 1994 yılında yaptıkları çalışmada DGEBA ve diglisidilanilin ile DDM arasındaki kürleşme reaksiyonunu Raman spektroskopisi ve reometre kullanarak incelemişlerdir. 70 °C sıcaklıkta kürlenen, molce 2:1 oranda karıştırılmış DGEBA ve DDM'nin kürleşme süresinin diglisidilanilin ile DDM arasındaki reaksiyondan daha hızlı gerçekleştiğini rapor etmişlerdir.

Shang ve ark. 2018 yılında yaptıkları çalışmada epoksi eşdeğer ağırlığı 189 g/ekivalent olan DGEBA ile DDM'yi molce 1:1 oranda karıştırmışlar ve non-izotermal sıcaklık şartında 3, 4, 6, 8 ve 10 °C/dk ısıtma hızlarında DSC kullanarak kür kinetiğini incelemişlerdir. Sonuç olarak DGEBA ile DDM arasında kürleşme kinetik enerjisini Kissinger metoduna göre 63,10 kJ/mol olarak belirlemişlerdir.

Hill ve ark. DGEBA ve DDM arasındaki kürleşmeyi termal yöntemle FTIR kullanarak ve mikrodalga yöntemiyle incelemiştir. Termal yöntemde reaksiyon ortalama aktivasyon enerjisi 69,0 kJ/mol ve mikrodalga yöntemi için 65,7 kJ/mol olarak rapor edilmiştir. Bu çalışmada DGEBA ile DDM stokiyometrik oranda (1:1) karıştırılmış ve sabit 100 °C sıcaklıkta yapılan kürleme işlemi 2, 10, 20, 30, 40 ve 50. dakikalarda FTIR alınarak takip edilmiştir.

Jagadeesh ve ark. 2005 yılında yaptıkları çalışmada TGDDM'yi DDM ve DDS ile kürlemişlerdir. DDM için reçine ile karışım sıcaklığını 100 °C ve DDS için 120 °C olarak belirlemişler ve DSC kullanarak 2, 5, 8 ve 10 °C/dk. hızlarında analiz etmişlerdir. TGDDM ile DDM'nin kürlenmesinde reaksiyonun iki basamakta gerçekleştiğini ve ikinci basamağın artan DDM oranı ile kaybolmaya başladığını rapor etmişlerdir. İki basamağa ayrılmanın bir nedeni olarak sitekiyometrik engeli göstermişlerdir. TGDDM ile DDM için aktivasyon enerjilerini Kissinger metoduna göre ilk basamakta 55,54 kJ/mol, ikinci basamakta 103,79 kJ/mol olarak rapor etmişlerdir. Aynı reaksiyon Ozawa yöntemine göre incelendiğinde ilk basamakta ortalama aktivasyon enerjisini 52,31 kJ/mol ve ikinci basamakta 107,5 kJ/mol olarak bildirmişlerdir.

3. MATEYAL VE METOT

Tez kapsamında kullanılacak epoksi reçineler, daha önce MA-2021-5872 kodlu BİGG projesinde sentezlenmiş olan difonksiyonel ve tetrafonksiyonel reçinelerdir. Kırleme prosesinin belirlenmesi için bu reçineler sürekli akışlı azot atmosferi altında prosedürlerine uygun olarak çoğaltılmışlardır. Reçineler, FTIR ve TGA (termogravimetrik analiz) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Sentezde kullanılan, Bisfenol A, Epiklorohidrin ve Diamino Difenil Metan Sigma Aldrich tarafından sağlanmış olup Bisfenol A ve Diaminodifenil Metan %97, Epiklorohidrin %99 saflıktadır. Tekkim tarafından sağlanan Tolüen %99,5 saflıktadır. Sodyum hidroksit ise %99 saflıkta Isolab tarafından sağlanmıştır.

3.1. Tetrafonksiyonel Reçine

Yüksek epoksi yoğunluğu sayesinde kürlendiğinde oluşturduğu ağ yapıda çapraz bağ sayısının ağırlık başına fazla oluşu nedeniyle üstün mekanik, termal ve kimyasal dirence sahiptir. Temel olarak diamino difenil metan ve epiklorohidrin bileşiklerinden, prosedürüne uygun olarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Karakterizasyonda FTIR ve TGA analiz teknikleri kullanılmıştır.

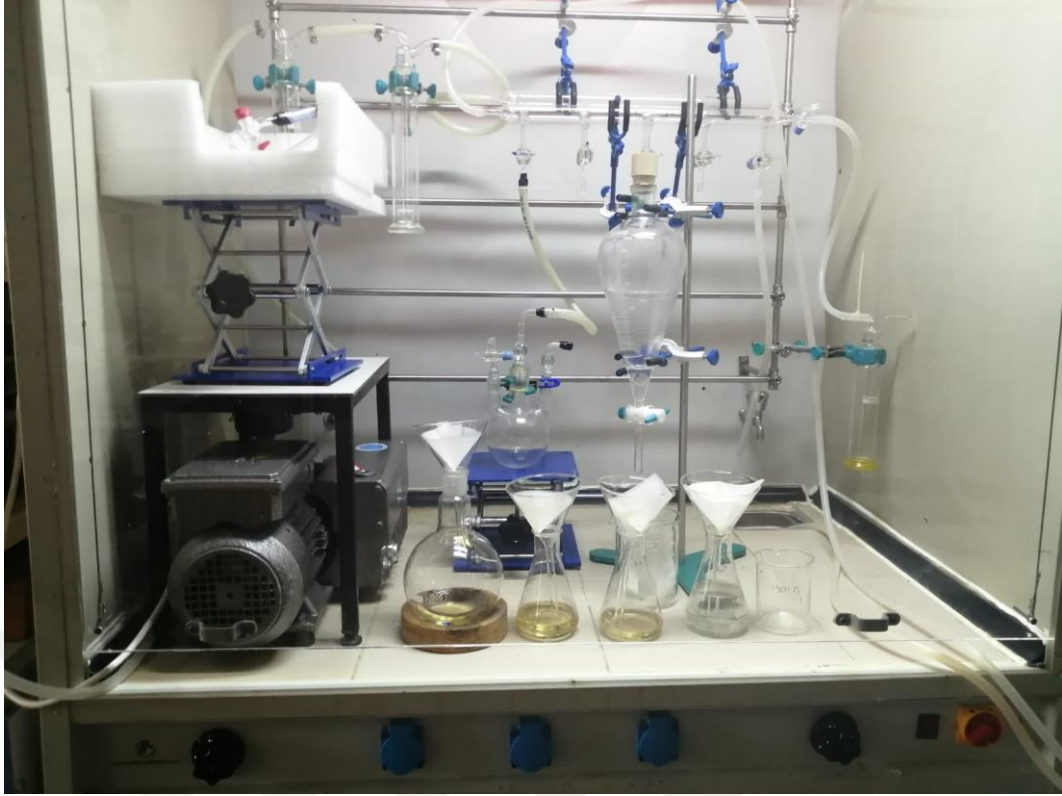
Diamino difenil metan ile epiklorohidrin bileşiklerinden yola çıkılarak tetrafonksiyonel reçine BİGG projesi kapsamında oluşturulan reçetesine göre çoğaltılmıştır. Reçeteye göre, epoksi reçine inert ortamda (%99,9 N₂) Schlenk düzeneğinde sentezlenmiştir.

Kullanılan kimyasalların gerektirdiği güvenlik önlemleri gereği çeker ocak içerisinde kesintisiz biçimde zorlanmış hava sirkülasyonu kullanılmıştır. IKA RCT Standart model manyetik karıştırıcı ısıtıcılar, sıcaklık için $\pm 0,5$ °C hassasiyet sağlayan pt1000 tipi sıcaklık algılayıcıları ile kullanılmış olup karıştırma hızı için hassasiyet ± 10 rpm olarak verilmiştir. Şekil 3.1’de kullanılan Schlenk düzeneği gösterilmektedir.



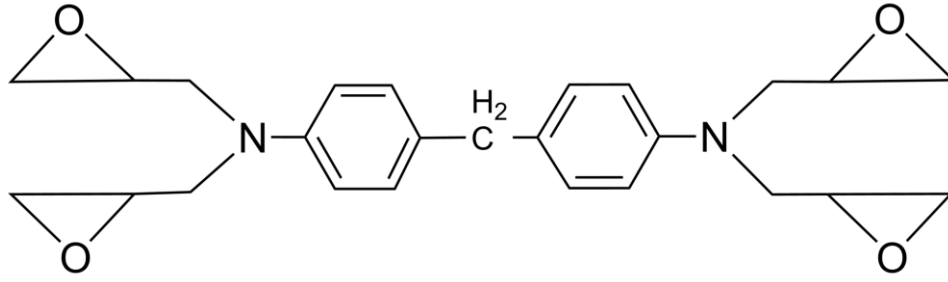
Şekil 3.1. Epoksi reçinelerin sentezlendiği schlenk düzeneği

Sentezlenen reçine, artık çözügen ve tuzlardan arındırılması için, sırasıyla 25 μm , 11 μm ve 8 μm gözenek boyutuna sahip, Whatman Company tarafından sağlanan α -selüloz bazlı 3 farklı külsüz filtre kağıdı kullanılarak beşer kez süzüldü. Ekstraksiyon ve süzme işlemlerinden oluşan bu adıma dair görsel Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Epoksi reçinelerin ekstraksiyon ve süzülme adımlarına dair görsel

Artık çözücülerden arındırılması için 30-70 kPa mutlak basınç aralığında evaporasyon işlemine tabi tutuldu. Evaporasyon süresi FTIR analizi aracılığıyla kontrol edildi. 4000-400 cm^{-1} aralığında Perkin Elmer markasının Spectrum Two modeli kullanılarak gerçekleştirilen analizde, fazla çözücülerden kaynaklanan 3000 cm^{-1} yakınındaki CH_3 pik değeri yüksekliği kontrol edilerek evaporasyon süresi optimize edildi.



TGDDM

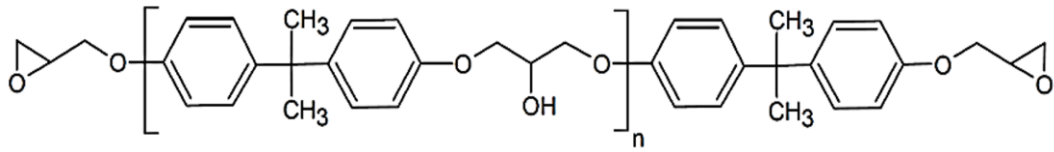
Şekil 3.3. Tetrafonksiyonel epoksi reçine

Tetrafonksiyonel reçine ve amin kürleştiriciden oluşan numunelerin hazırlanmasında öncelikle reçine 90 °C sıcaklığa çıkarılmış ve ardından granül formundaki DDM toz olarak öğütülerek sıcak reçine üzerine eklenmiştir. Bu yöntemle hem DDM'nin hızlıca erimesi sağlanarak kinetik ölçüm öncesi reaksiyon ilerlemesi azaltılmış hem de karışımın homojenliği artırılmıştır.

3 dakika karıştırılan numune kürleşme reaksiyonunun çok yavaş olduğu -20 °C'ye getirilerek bu sıcaklıkta muhafaza edilmiştir. Böylece kür davranışı incelenen tüm numunelerin aynı karışımdan alınmasıyla karışım homojenliği ve farkı ihtimali azaltılmıştır.

3.2. Difonksiyonel Reçine

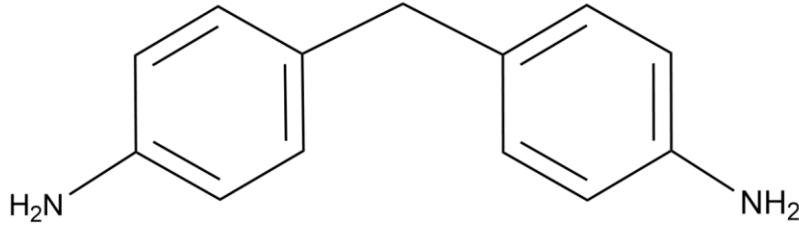
Bisfenol-A ve Epiklorohidrin bileşikleri temel alınarak hazırlanmış difonksiyonel reçine havacılık ve uzay teknolojilerinden denizcilığe kadar birçok alanda uygulama alanına sahip olup genellikle bisfenol A'nın diglisidil eteri (Diglycidyletherofbisphenol-A) (DGEBA) olarak bilinmektedir. Kimyasal yapısı Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



DGEBA

Şekil 3.4. Difonksiyonel reçinenin kimyasal yapısı

Yüksek mekanik ve termal dayanım sağladığı rapor edilen diamino difenil metan (DDM) ile kür edilmiştir (Varun, 2010).



DDM

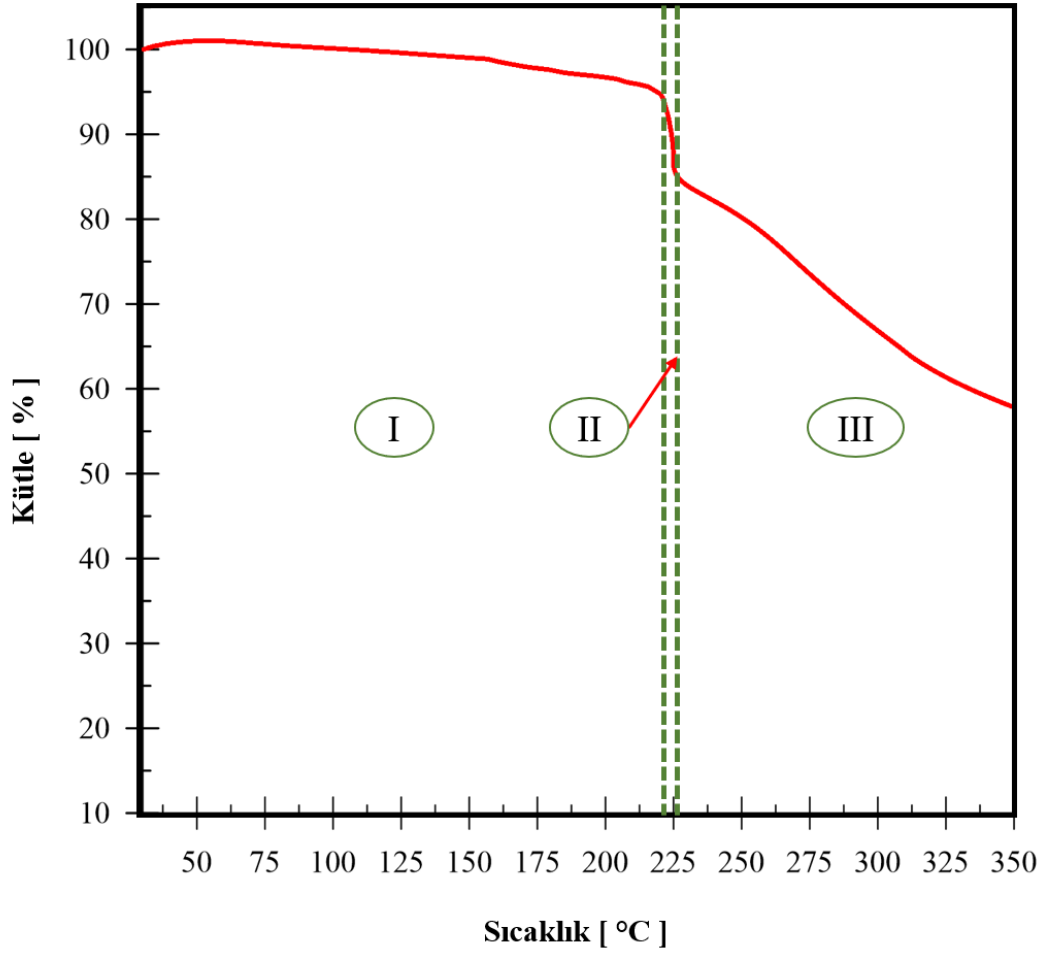
Şekil 3.5. Diamino difenil metan kimyasal yapısı

Epoksi eşdeğer ağırlıkları ASTM D1652 standardına dayanan titrasyon metoduyla ölçülmüştür. Hidrobromik asit kullanılarak yapılan ölçüm sonucu epoksi eşdeğer ağırlığı 271 g/eşdeğer olarak belirlenmiştir.

DDM 90 °C de eritilmiş ve üzerine önceden 90 °C'ye ısıtılmış difonksiyonel reçine eklenmiştir. Karışımın homojenliğini sağlamak için 5 dakika boyunca karıştırılmış ve hızlıca soğutularak sıcaklığı -20 °C'ye düşürülmüştür. Nemden korumak amacı ile cam beherde üzeri kapalı halde saklanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tetrafonksiyonel reçine, difonksiyonel ve kürleştirici ajanın termogravimetrik analizi, kimyasal karakterizasyonun yanı sıra kür kinetiği prosesi için ön bilgiler sağlamaktadır. Tetrafonksiyonel reçine için termogravimetrik analiz grafiği şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Tetrafonksiyonel epoksi reçine TGA grafiği

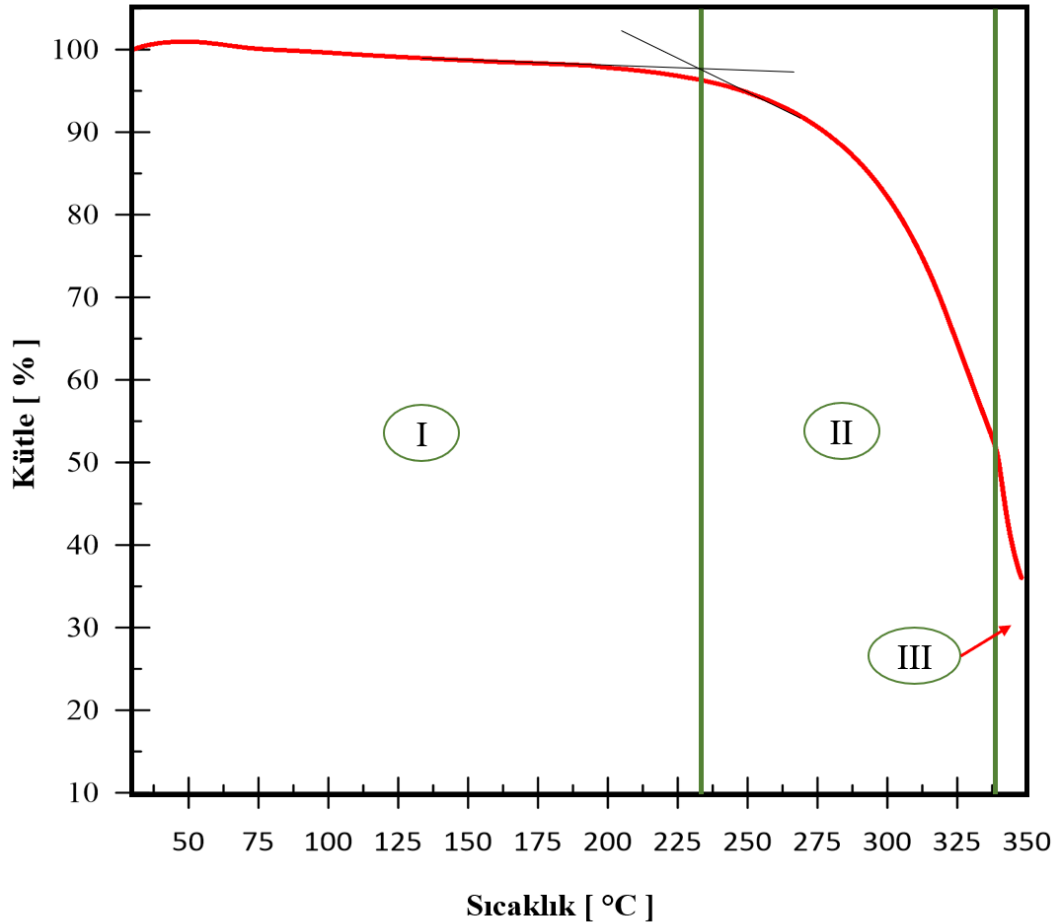
TGA grafiğinden tetrafonksiyonel reçine TGDDM için Şekil 4.1’de verilen termal bozunmanın 220 °C’den sonra gerçekleşmeye başladığı görülmektedir. Bu sıcaklık yalnız başına tetrafonksiyonel reçine için, oksitleyici olmayan ortamda ve atmosfer basıncında proses edilebilecek maksimum sıcaklığı nitelendirir. Kompozit malzemenin dayanımının kendisinden beklenen dayanım sınırları içinde olması ve istenmeyen iç boşlukları oluşmaması için, kürleme öncesi degaze edilmesi gibi ön işlemler yapılabilir. Bu ön işlemlerde termal limit olarak

bu sıcaklık kullanılabileceği gibi kürleşme işleminde de kritik bir ön bilgi sağlanmış durumdadır. TGDDM'nin termal analizi 10 °C/dakika ısıtma hızında dakikada 20 ml azot akışı altında elde edilmiştir.

Reçine sentez aşamasının son adımı olan saflaştırma kısmında çözügenlerin uzaklaştırılmasındaki başarı oranı, 221,4 °C olarak belirlenen bozunma sıcaklığına kadar gerçekleşen ağırlık kaybını azaltacaktır. Şekil 4.1'de bu ağırlık kaybı bölgesi birinci bölge olarak işaretlenmiştir. Daha sonra ilk bozunma reaksiyonunu kapsayan ikinci bölgeyi diğer reaksiyonları içeren üçüncü bölge takip etmektedir.

Mevcut analizde bozunma öncesi ağırlık kaybının %4 civarında olduğu görülmektedir. Ayrıca degaze etme işleminin de kürleşme ön işlemi sırasında ağırlık kaybına neden olan çözügen miktarını azaltması ve kürleşme sürecinde zaten epoksi reçinelerde karakteristik olarak düşük olan büzülme miktarını daha da azaltması kaçınılmazdır.

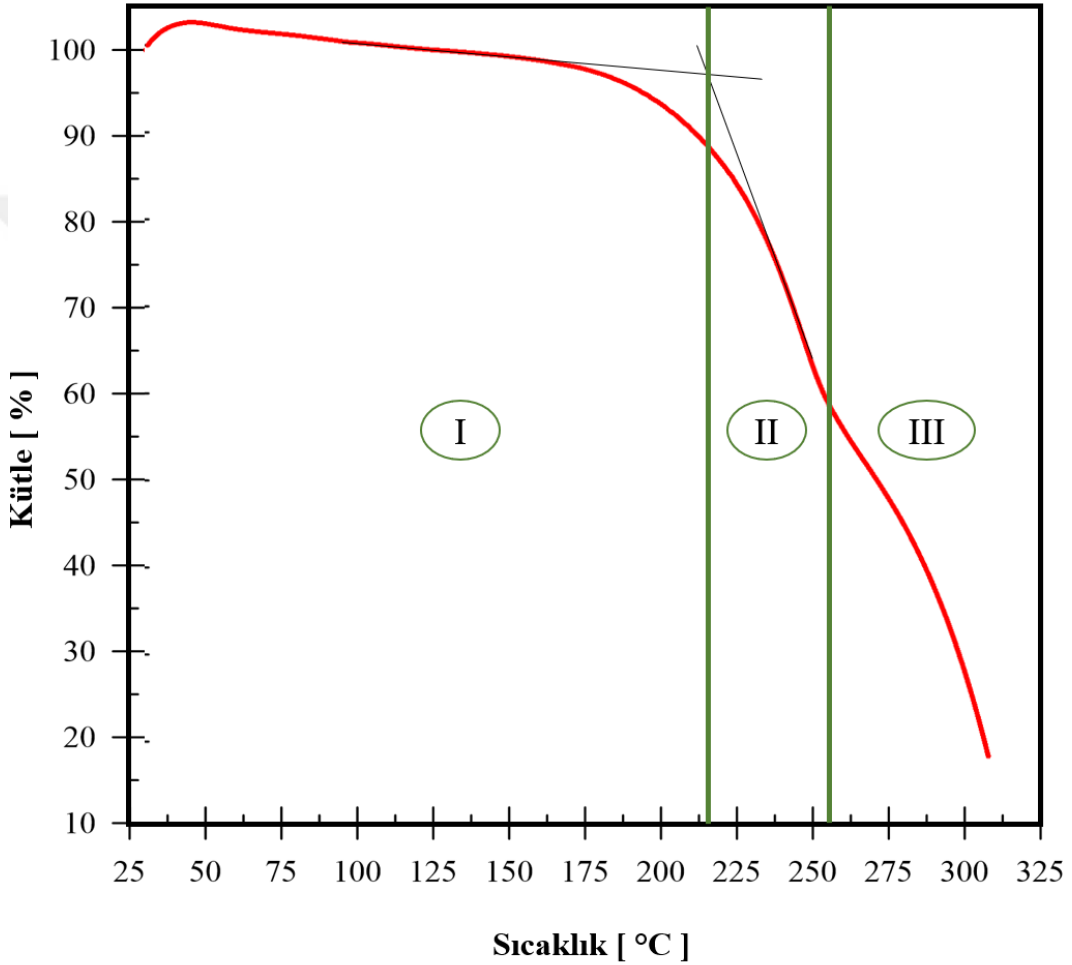
Şekil 4.2'de difonksiyonel reçine için termogravimetrik analiz sonucu verilmiştir.



Şekil 4.2. Difonksiyonel epoksi reçine TGA grafiği

Difonksiyonel reçine olan DGEBA için termal bozunma başlangıcı 235 °C’de gerçekleşmiştir (Şekil 4.2’de birinci bölge). Tetrafonksiyonel reçineye benzer şekilde bozunma reaksiyonu öncesi artık kimyasalların neden olduğu bu azalıştan sonra gelen asıl bozulmanın literatürle (Huang ve ark. 2016) uyumlu olduğu görülmüştür. Böylece reçineler için tam kürleşme öncesi proses sıcaklığının 220 °C ye kadar yapılabileceği öngörülmektedir.

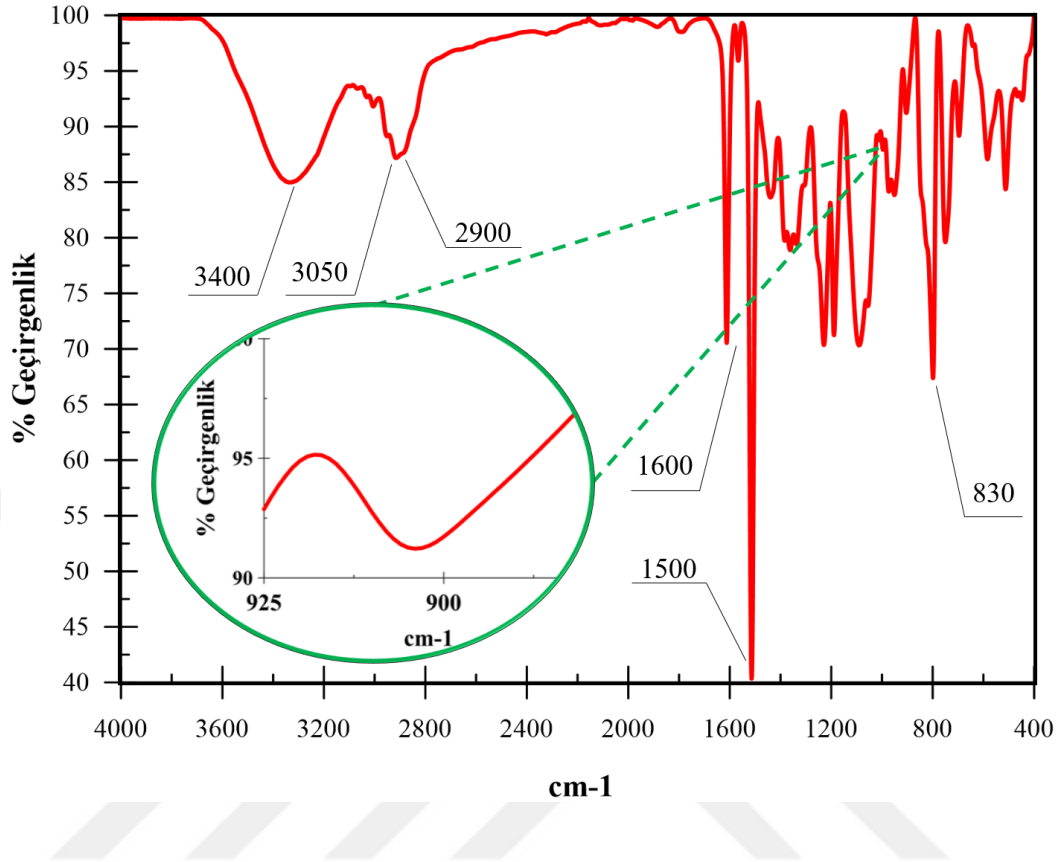
Kürleştirici ajan diamino difenil metan (DDM) için ise bozulma reaksiyonu başlangıcının 216 °C civarında olduğu Şekil 4.3’te verilen TGA sıcaklık-kütle azalışı grafiğinde görülmektedir.



Şekil 4.3. Diamino difenil metan için TGA grafiği

Şekil 4.1, şekil 4.2 ve şekil 4.3 incelendiğinde epoksi reçinelerle birlikte kürleştirici ajandan oluşan epoksi sisteminin sıcaklık bazında üst limiti 215 °C olarak belirlenmiştir.

Epoksi reçinelerin ve kürleştirici ajanın karakterizasyonu için FTIR spektrumları aşağıda verilmiştir. Şekil 4.4'te tetrafonksiyonel epoksi reçine için sonuç gösterilmektedir.

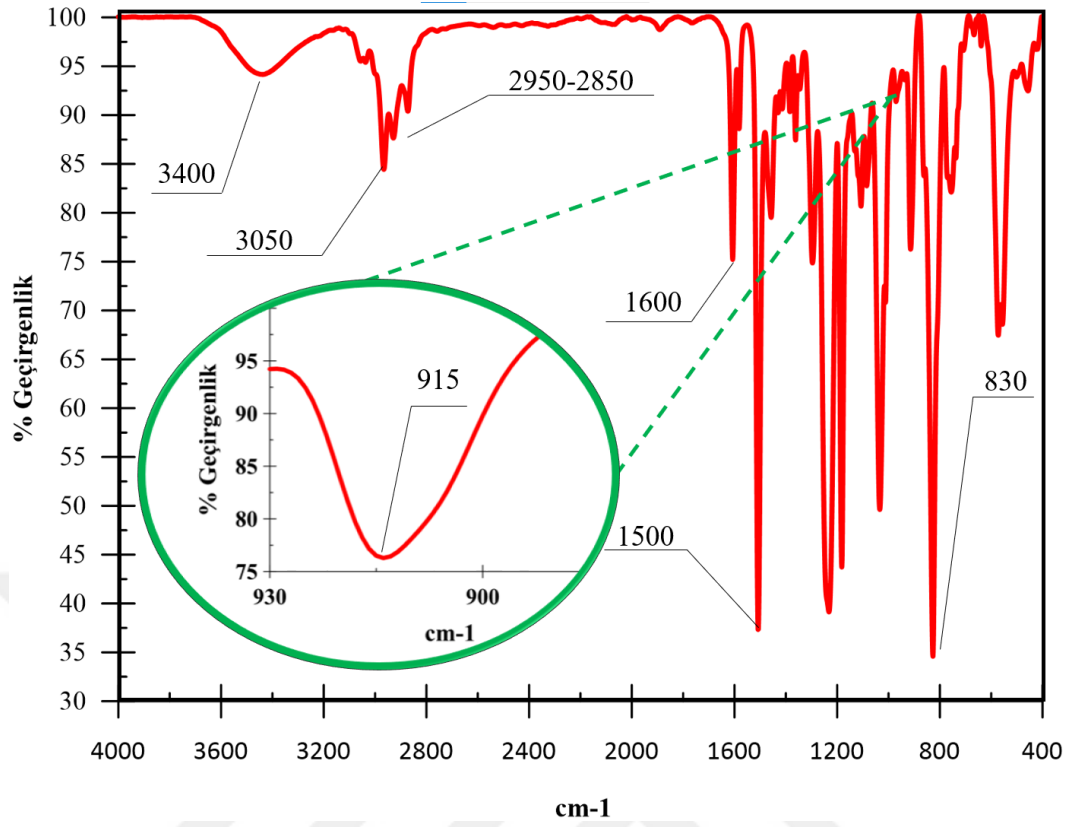


Şekil 4.4. Tetra fonksiyonel epoksi reçine için FTIR spektrumu

Tetrafonksiyonel reçineye ait yakın IR bölgesindeki FTIR sonucu incelendiğinde 905 cm^{-1} civarında görülen pik epoksi halkasına işaret etmektedir. 3400 cm^{-1} bölgesinde ise C-N bağına ait karakteristik pik görülmektedir. 3050-2900 cm^{-1} bölgesinde CH_2 gruplarına ait titreşim pikleri yer almaktadır. 1600 cm^{-1} civarında fenil halkasındaki C=C grubuna atfedilen pik yer almaktadır.

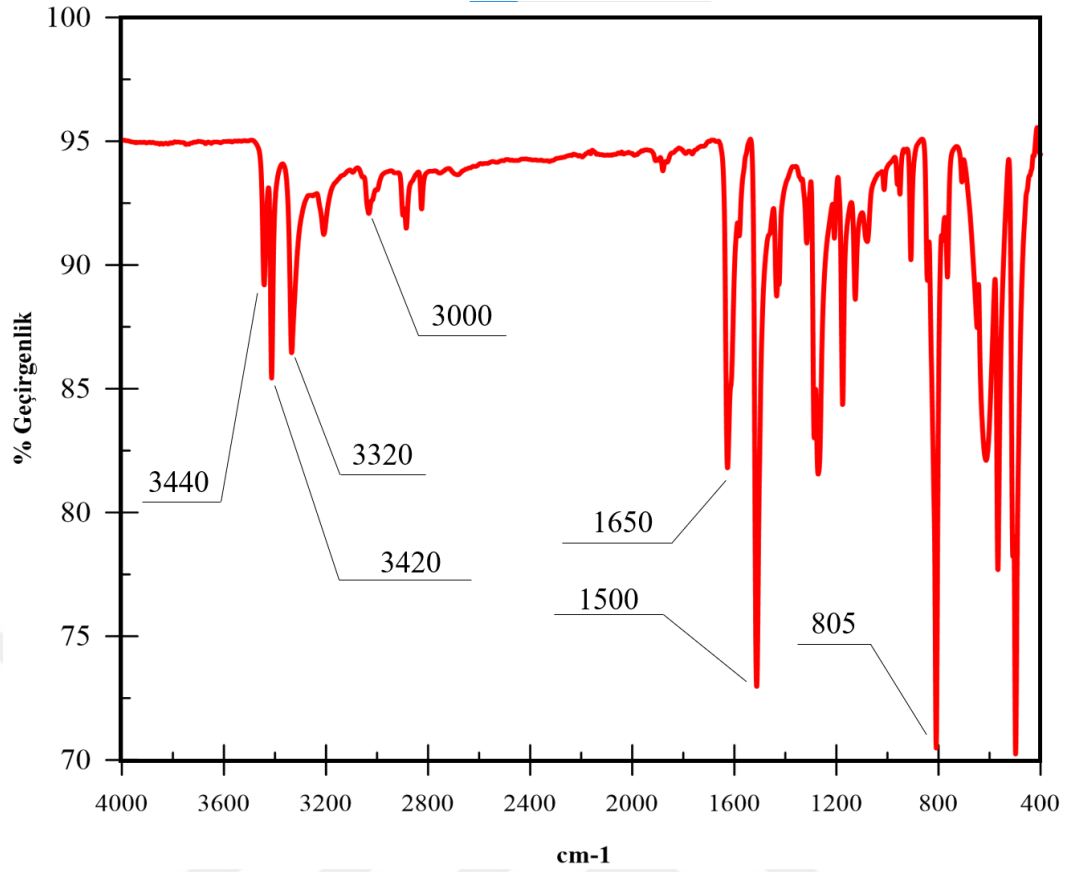
Tetrafonksiyonel reçine için pikin sağa kaymasının temel nedeni epoksi halkalarına yakın olarak bulunan fenil halkaları olarak düşünülmektedir. Epoksi reçine temel piki 903-906 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir. 830 cm^{-1} dalga boyunda bulunan pik ise epoksi halkasını oluşturan C-O-C atomlarının titreşimlerine atfedilmektedir.

Difonksiyonel reçine FTIR spektrumunda epoksi piki (Şekil 4.5'te) beklendiği gibi 915 cm^{-1} civarında görülmektedir. 3400 cm^{-1} 'de hidroksil grubuna atfedilen pik yer almaktadır. 3050 cm^{-1} civarında epoksi halkasındaki C-H ve aromatik halkalar arasında bulunan CH_3 gruplarına ait titreşimler görülmektedir. 2950 cm^{-1} ile 2850 cm^{-1} arasında CH_2 ve aromatik halka yapısında bulunan C-H gruplarına ait gerilim titreşimleri yer almaktadır. 1600 cm^{-1} civarında aromatik halkada bulunan C=C gerilimleri görülmektedir.



Ŗekil 4.5 Difonksiyonel epoksi reçine FTIR spektrumu

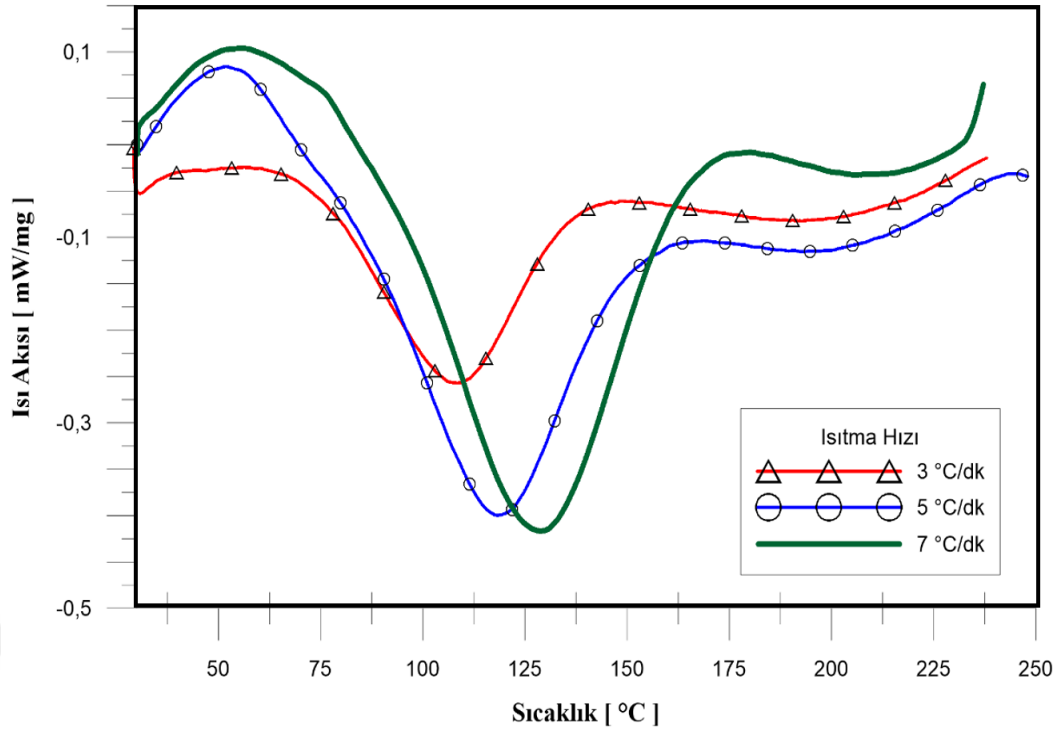
Ŗekil 4.6’da kürleştirici ajan diamino difenil metan için FTIR spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.6. Diamino difenil metan kürleştirici ajan FTIR sunumu

Şekil 4.6’da verilen FTIR spektroskopisi incelendiğinde 3450 cm^{-1} , 3420 cm^{-1} ve 3320 cm^{-1} bölgelerinde aromatik aminin N-H gerilme titreşimleri görülmektedir. 1650 ve 1500 cm^{-1} civarındaki pikler ise aromatik halkadaki C=C gerilim titreşimine atfedilir. 805 cm^{-1} bölgesinde ise N-H bağının düzlem dışı bükülme titreşim moduna ait pik yer almaktadır.

Tetra fonksiyonel reçine ile diamino difenil metan arasında meydana gelen kürleşmenin oda sıcaklığında düşük hızda gerçekleşmesine yönelik beklenti kürleştirici ajanlar bölümünde açıklanmıştı. Şekil 4.7’de tetrafonksiyonel reçine ile DDM arasındaki kürleşme reaksiyonları $3\text{ }^{\circ}\text{C}$, $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve 10 C/dk hızlarında incelenmiştir. Şekil 4.7’de farklı sıcaklık tarama hızlarındaki bu kürleme reaksiyonlarına ait DSC grafiği verilmiştir.



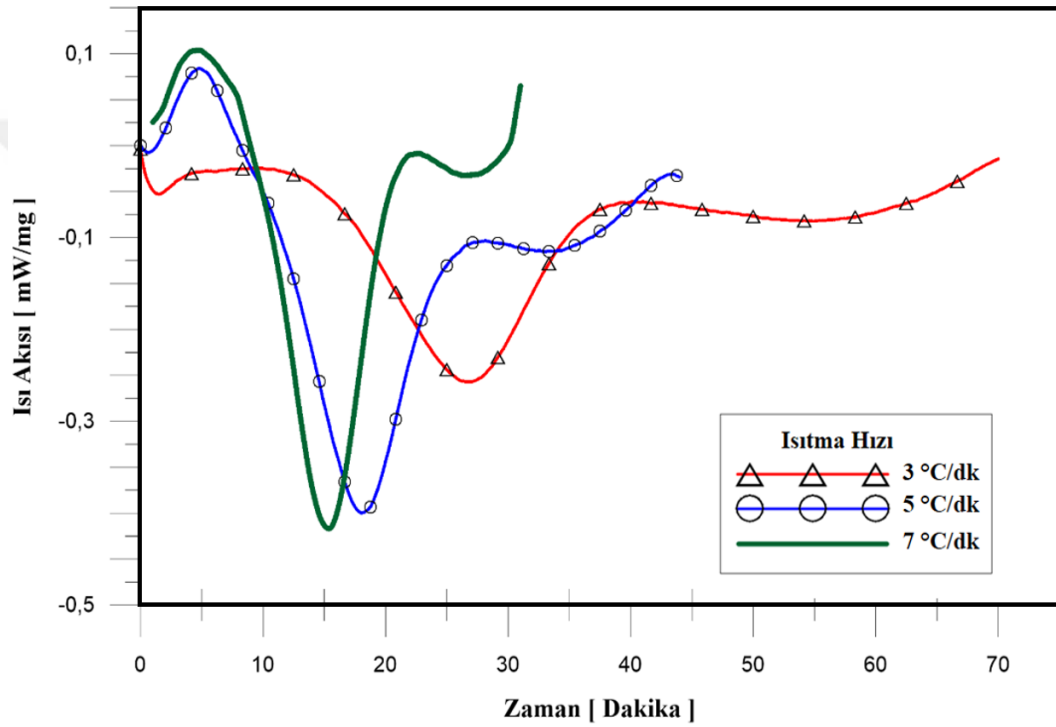
Şekil 4.7. Difonksiyonel epoksi reçine kürleşme ısı akısı-sıcaklık grafiği

DGEBA için 3 °C, 5 °C ve 7 °C hızlarında gerçekleştirilen tüm diferansiyel taramalı kalorimetri analizlerinde 15-20 mg numune kullanılmış olup analizler 20 ml/dakika azot akışı altında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kürleşme reaksiyonunun bittiğinden ancak termal bozunmanın başlamadığından emin olunan sıcaklıklarda 3'er saat bekletilen reçine-kürleştirici ajan karışımları daha sonra tekrar oda sıcaklığından başlatılarak 250 °C'ye kadar DSC analizine tabi tutulmuş ve elde edilen DSC eğrileri- bu eğrilerin genel olarak sıcaklığın bir fonksiyonu olan özgül ısı değişiminden kaynaklandığı düşünülmektedir- ilk kürleşme eğrileri için baz eğrisi olarak kullanılmıştır. Böylece kür sistemine ait kürleşme reaksiyonu dışı etkiler azaltılmıştır. Önemli bir nokta olarak, kürleşmekte olan sistem ile kürleşmiş sistemin termal davranışının aynı olmadığı bilinse de kürleşme dışı termal etkilerin azaltılması kür kinetiği denklem ve hesaplamalarında regresyon katsayısını artırmıştır.

Grafikten görüldüğü üzere ısıtma hızının artmasıyla birlikte kürleşme reaksiyonunun başladığı sıcaklık değerinde artış gözlemlenmektedir. Aynı durum reaksiyon hızının en üst noktaya ulaştığı pik sıcaklıklarında ve reaksiyonun sonlandığı sıcaklıklarda da görülmektedir. Sıcaklık hızındaki artışla birlikte reaksiyon sıcaklığının artış yönünde kayması ve reaksiyon pikinin derinleşmesi oldukça tipik bir özelliktir. Reaksiyon başlangıcından önceki pikler ise reçine sisteminin degaze olmasından kaynaklanmaktadır. Tüm reaksiyon pikleri incelendiğinde kürleşme reaksiyonu tamamlandıktan bir süre sonra termal bozunmanın başladığı anlaşılmaktadır.

Şekil 4.8'de verilen zamana bağlı DSC grafiğinde kürleşme eğrisi alanları incelendiğinde reaksiyon pikinin derinleşmesi daha anlamlı olarak görülmektedir. Her bir ısıtma hızı için reaksiyonun farklı bir kimyasal yoldan ilerlemesinin kaçınılmaz olmasının yanı sıra reçine-kürleştirici ajan sisteminin kürleşme

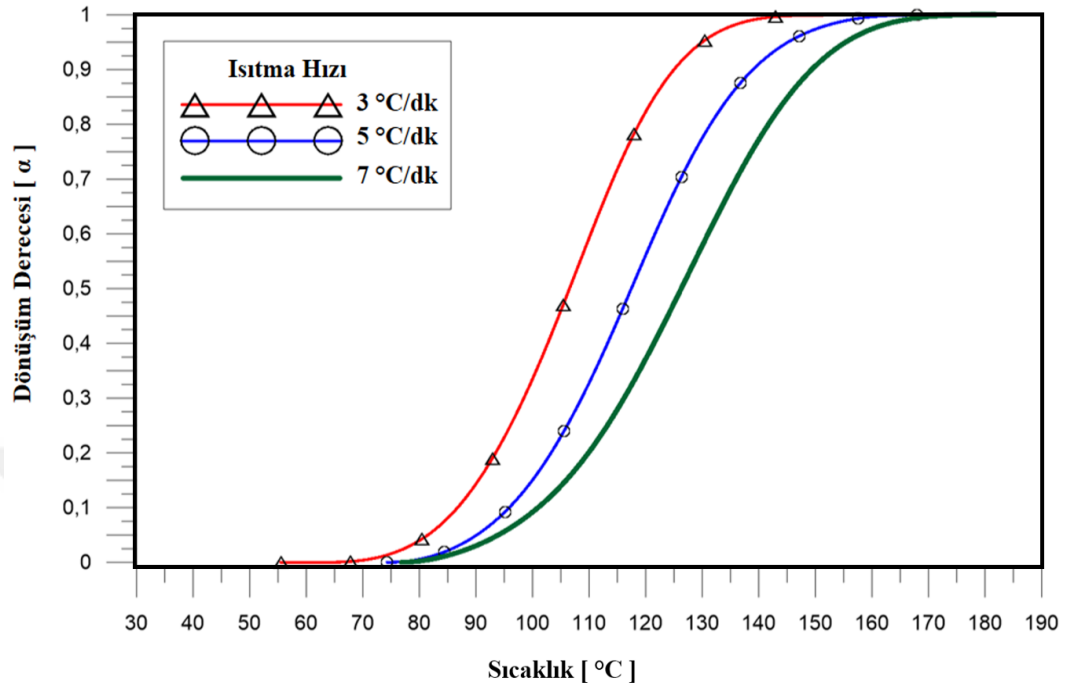
sırasında çevreye verilecek ısı miktarının birim zamanda gerçekleşen reaksiyon sayısının artmış olması neticesinde daha kısa bir zaman aralığına sıkıştığı ve daha yoğun bir ısı çıkışının olduğu anlaşılmaktadır. Kürlenecek epoksi sisteminin kütlesi artırıldıkça, özellikle yüksek hızlarda gerçekleştirilen ısıtmanın reçine sisteminin sıcaklığını sabit tutmayı zorlaştıracak ve reaksiyon verimini değiştirebileceği anlaşılmaktadır. Bu açıdan bakıldığında ortaya konan kür kinetiği incelemesi endüstriyel prosesin sınırlarını da göstermeye yaramaktadır. Örneğin 100 °C’de gerçekleştirilmesi planlanan kürleme işlemi için reçinenin oda sıcaklığından hızlı bir şekilde 100 °C’ye getirilmesi ısıtmanın durduğu andan itibaren bir salınım yapabilecektir. Bu salınım, reçine sisteminin işlenebilirliğini kürleşme oranı derecesinde değiştirebileceği gibi kimyasal bozunmanın ya da camsı geçişin gerçekleştiği sıcaklıklarda çok daha kritik bir rol oynayacağı düşünülmektedir.



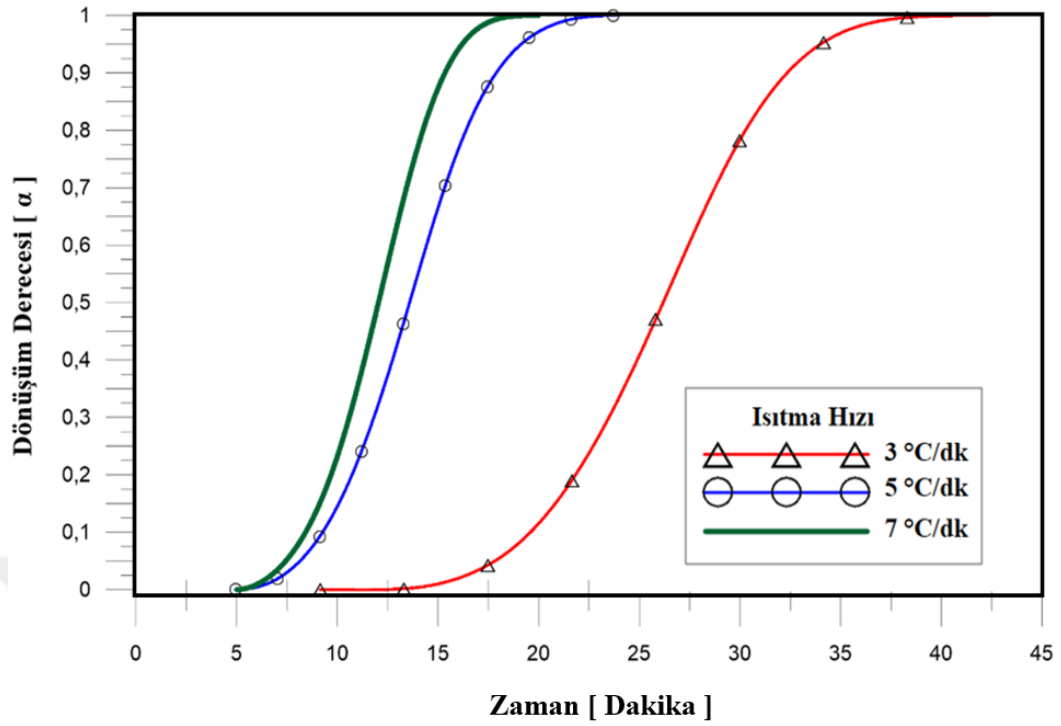
Şekil 4.8. Difonksiyonel epoksi reçine kürleşme ısı akısı-zaman grafiği

Şekil 4.9’da DGEBA ve DDM arasında gerçekleştirilen kürleşme reaksiyonunun dönüşüm oranının grafiği verilmektedir. Burada $\alpha=0$ durumu hiç kürlenmemiş karışımı, $\alpha=1$ durumu ise kürlenme reaksiyonunun sonunu ifade eder. Isıtma hızı 3 °C/dakika iken kürleşmenin düşük sıcaklıklarda bittiği ancak 7 °C/dakika ısıtma hızında kürleşmenin daha yüksek sıcaklıklarda sonlandığı görülmektedir. Reaksiyon başlangıç sıcaklığı 3 ve 5 °C/dakika ısıtma hızları arasında yaklaşık 20 °C değişirken, 5 ve 7 °C/dakika hızları arasında reaksiyon başlangıç sıcaklığı farkı birkaç dereceye düşmektedir. Isıtma hızının daha da artırılması ile reaksiyonun gerçekleşmesi için kür sistemine birim zamanda verilen ısı arttığı için reaksiyonun daha kısa sürelerde aktivasyon enerjisine kavuştuğu düşünülmektedir. Bu durumun temel kaynağı kür sisteminin oto katalitik

mekanizması olarak düşünülmektedir. Ancak artan ısıtma hızı ile reaksiyon başlangıcı sıcaklıkları arasında daralma meydana geldiği belirtilmişti. Ancak bu daralmanın tersine bir etki olarak sıcaklık artışıyla viskoz etkilerden ve sterik engellerden bahsedilebilir.



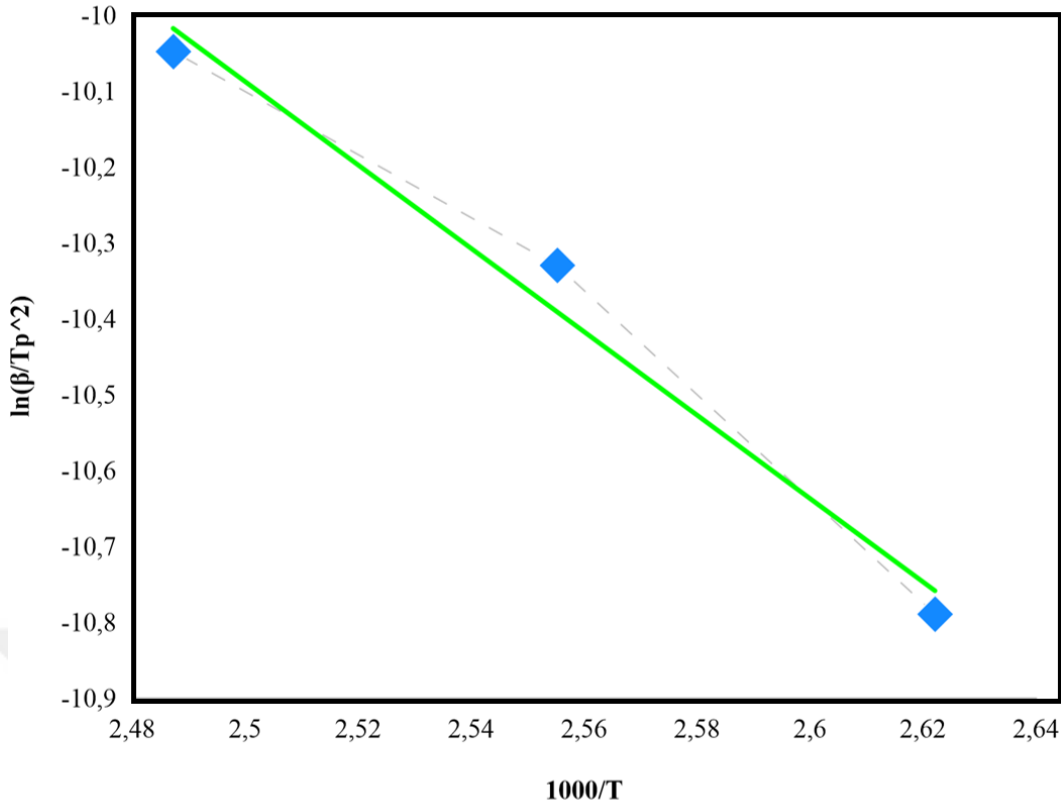
Şekil 4.9. Difonksiyonel epoksi reçine dönüşüm derecesi-sıcaklık grafiği



Şekil 4.10. Difonksiyonel epoksi reçine dönüşüm derecesi-zaman grafiği

Epoksi reçine ve kürleştirici ajandan oluşan kür sisteminin reaksiyon derecesinin zamana bağlı değişimi Şekil 4.10'da verilmektedir. 3 °C/dakika ısıtma hızında reaksiyonun tamamlanması 42,8 dakika sürerken, 5 °C/dakika ısıtma hızında 23,6 dakika sürmüştür. 7 °C/dakika ısıtma hızında reaksiyonun tamamlanması 20,2 dk sürmüştür ve daha önce bahsedildiği gibi kürleşme başlangıç sıcaklıklarındaki daralmanın kürleşme reaksiyonu sonunda da gerçekleştiği görülmektedir.

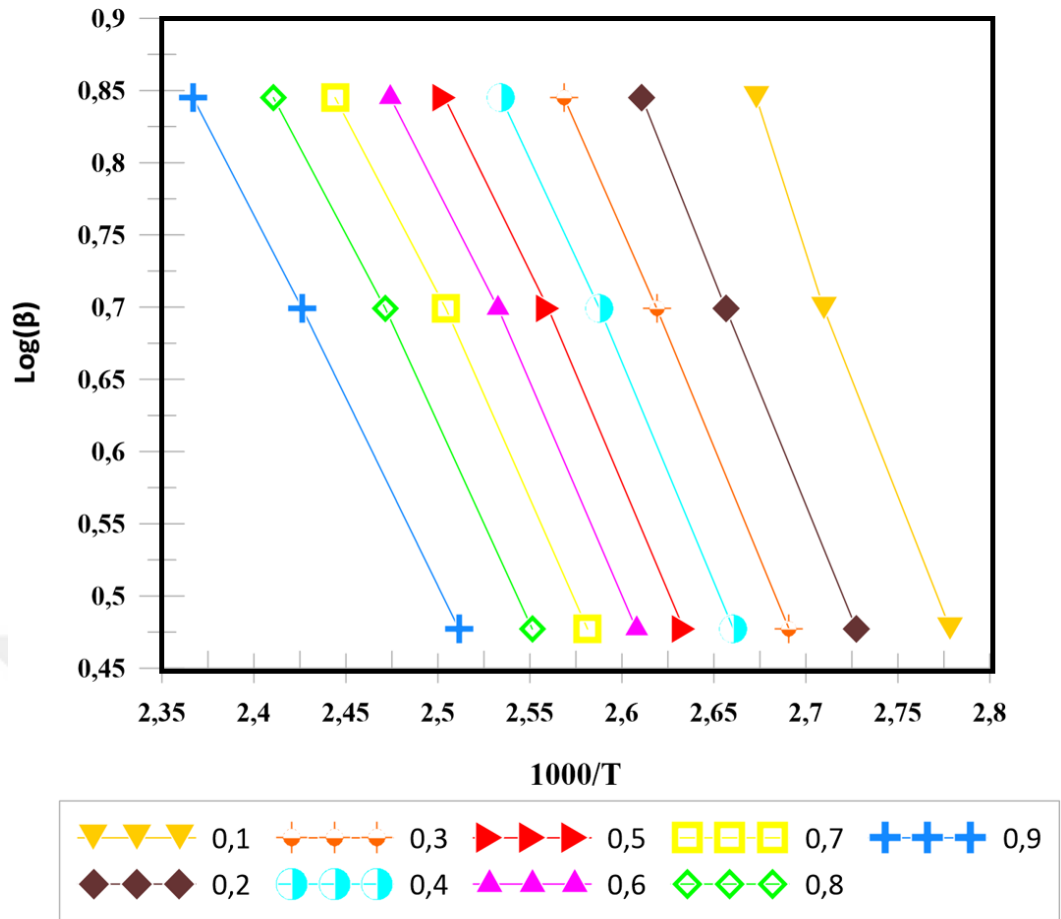
İlkel bir metot olmasına rağmen literatürde daha çok veri barındırması nedeniyle ilkel bir metot olmasına rağmen Kissinger metoduyla kür kinetiği analiz edilmiştir. Kissinger metodu ile her bir ısıtma hızı için kürleşme reaksiyonu pik sıcaklıkları dikkate alınarak hesaplanan kinetik çalışma Şekil 4.11'de gösterilmektedir.



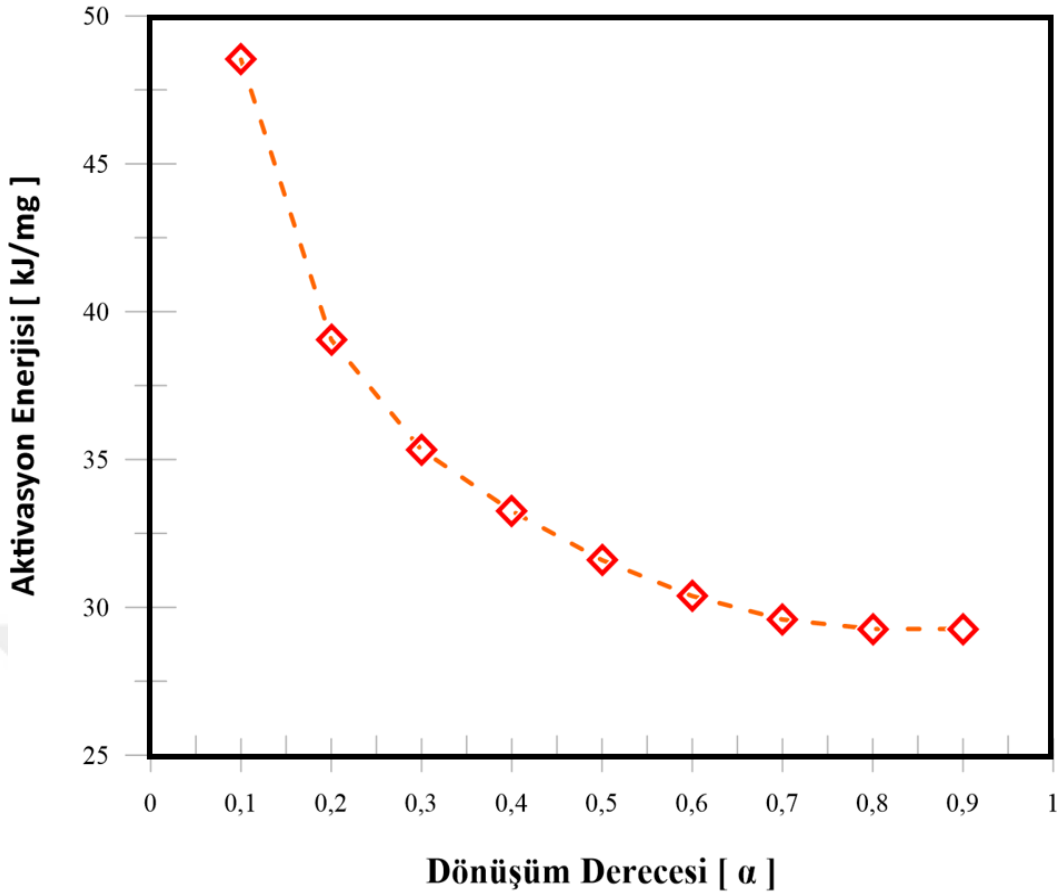
Şekil 4.11. Difonksiyonel epoksi reçine dönüşüm derecesi grafiği (Kissinger Metodu)

Aktivasyon enerjisi 58,7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer literatürde Kissinger metodu ile yapılan çalışmalara uyumlu bir sonuç göstermektedir (Qi 2019).

Daha doğru bir sonuç alınması üzerine FWO metodu ile kurlleşme reaksiyonu incelenmiştir. 0-1 aralığında dönüşüm derecesi için her %10 artış anında aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. FWO metoduna ait karakteristik grafik Şekil 4.12’de verilmiştir. Bu kısımda üç ısıtma hızı için yapılan hesaplamalarda regresyon oranı 0,998 ile 0,991 aralığında bulunmuştur. Şekil 4.13’te aktivasyon enerjisinin reaksiyon boyunca değişimi verilmiştir.



Şekil 4.12. Difonksiyonel epoksi reçine dönüşüm derecesi grafiği (FWO Metodu)



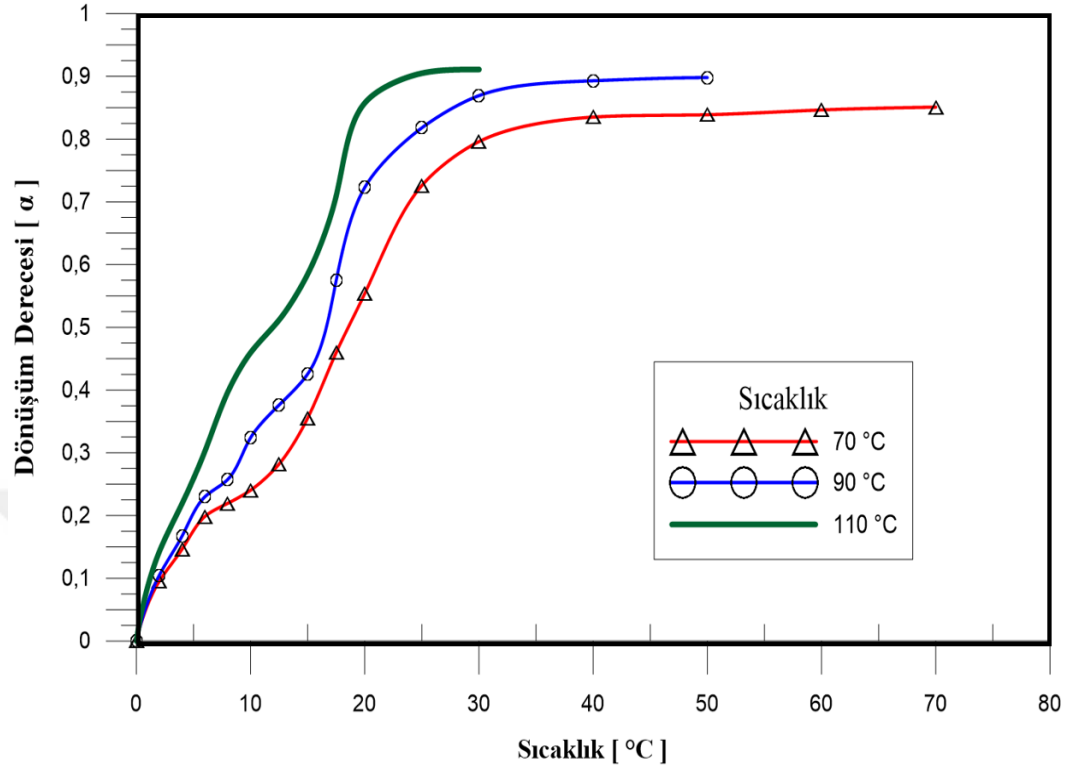
Şekil 4.13. Difonksiyonel epoksi reçine dönüşüm derecesine bağı aktivasyon enerjisi grafiğı (FWO Metodu)

Elde edilen eğrilerden hesaplanan aktivasyon enerjisinin reaksiyonun ilerlemesi ile birlikte giderek azaldığı görülmektedir. Isıtma hızının artmasıyla reaksiyonun başlangıç aşamalarında gerekli olan enerjiyi daha kısa sürede alabildiğı ve böyle reaksiyonun daha düşük hızlarda görülmeye başlandığı düşünülmektedir.

Dinamik sıcaklıklarda yapılan deneyler sonrasında kürleşme reaksiyonu izotermal sıcaklıklarda incelenmiştir. Bu inceleme için FTIR spektrumları kullanılmıştır. Reçine viskozitesindeki artış FTIR analizinde kullanılacak numune kalınlığını etkileyebileceğı için kürleşme reaksiyonları için viskozite artışının daha yavaş gerçekleşeceği sıcaklık bölgesinde kalınmıştır. Kürleşme reaksiyonunun başlangıç bölgesi olduğu için tercih edilen 70 °C sıcaklığının ardından sırasıyla 90 ve 110 °C’de reaksiyonun zamana bağı ilerlemesi ölçülmüştür. Ölçüm için epoksi pikin bulunduğu 915 cm⁻¹ bölgesi tercih edilmiştir. Epoksi pikinin son ölçümde bile dedekte edilebilir olması sayesinde bu metotta ölçülen son numunede dönüşüm derecesinin miktarı hassas bir şekilde tayin edilmiştir.

Dönüşüm derecesinin zamana bağı değişimi Şekil 4.14’te gösterilmektedir. Ölçüm yapılan sürelerin sonunda 110 °C’de bekletilen numunelerin son dönüşüm derecesi miktarı 0,91 iken bu değer 90 °C ortam şartında 0,88 ve 70 °C’de 0,86

mertebeinde kalmıştır. Reaksiyonun tamamlanması için daha yüksek sıcaklıklara ya da daha uzun sürelerle ihtiyaç olduğu yapılan dinamik sıcaklık çalışmalarında da görülmektedir.

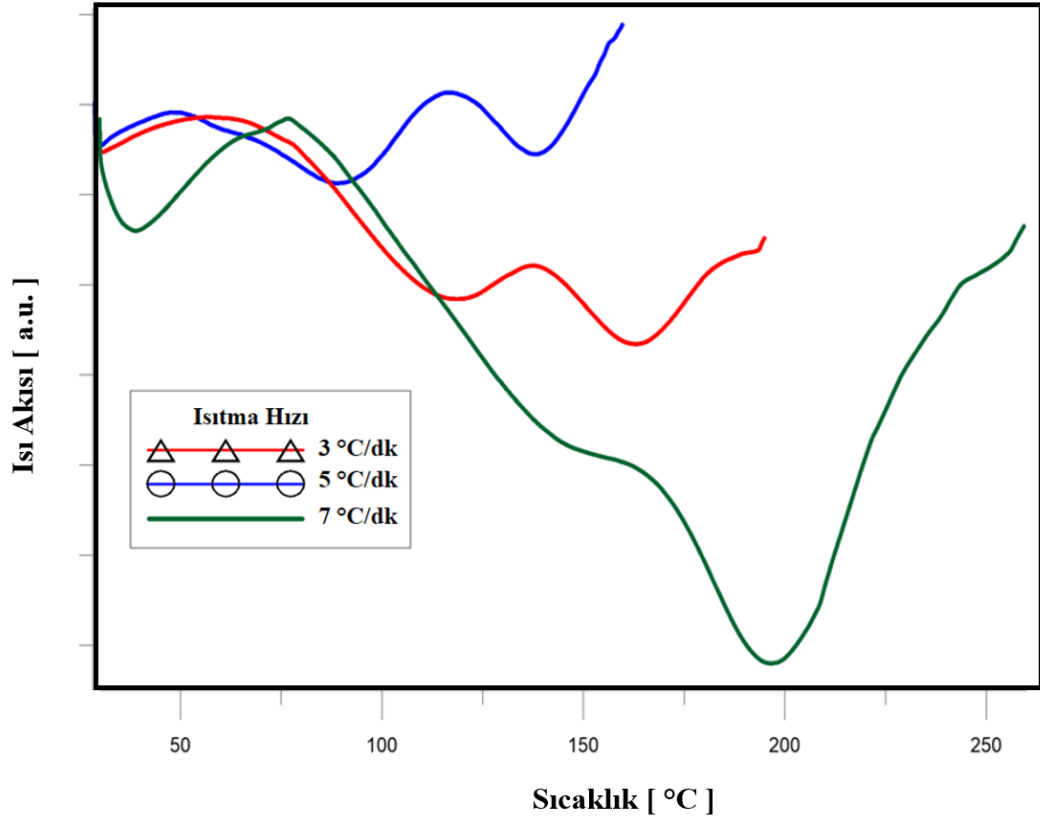


Şekil 4.14. Difonksiyonel epoksi reçine dinamik kütleme dönüşüm derecesi-zaman grafiği

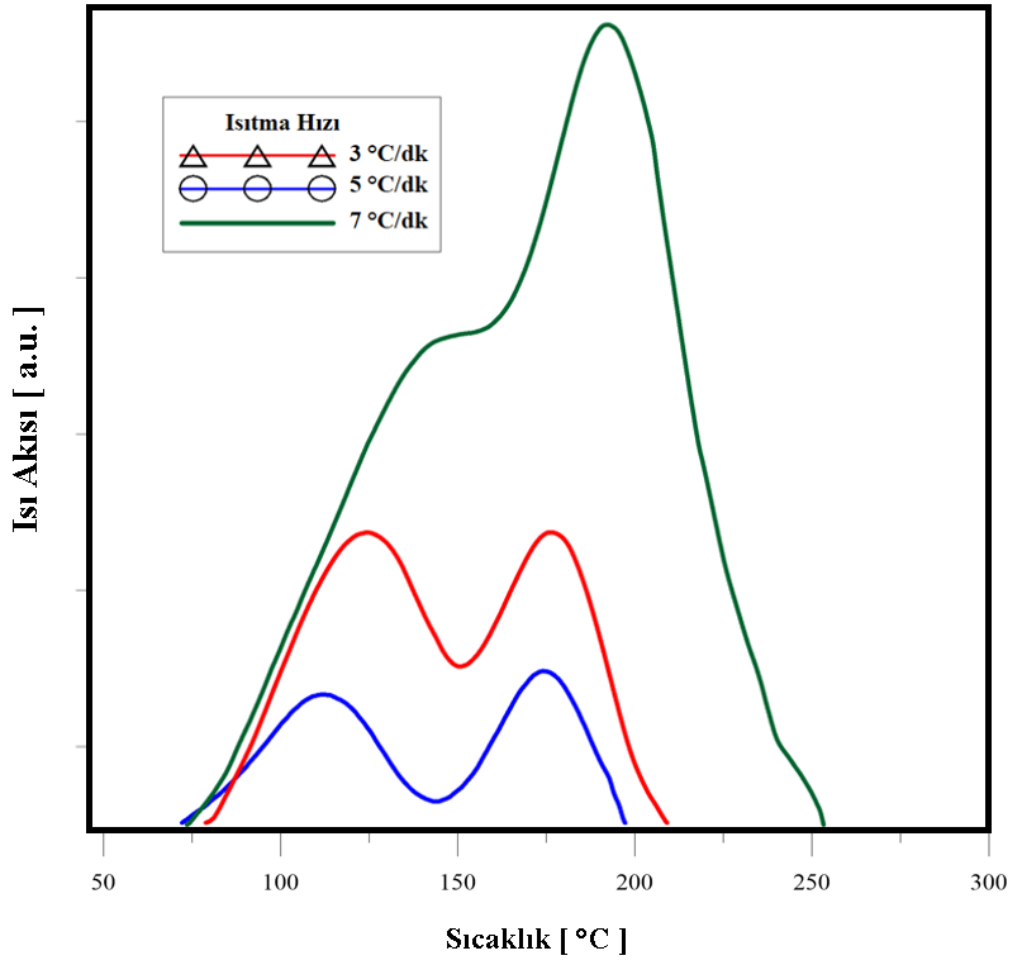
Tetrafonksiyonel reçine için kütleme reaksiyonu, difonksiyonel reçineye göre daha hızlı gerçekleşeceği literatürden ve yapısında daha fazla epoksi grubu barındırmasından öngörüldüğü için nispeten yüksek sıcaklıklar olan 5°C/dk, 10 °C/dk ve 15 °C/dk hızları tercih edilmiştir. Şekil 4.15'te tetrafonksiyonel reçine ile diamino difenil metan arasındaki küreleşme reaksiyonlarının sıcaklığa bağlı DSC grafiği verilmektedir. Şekil 4.16'da ise piklerin daha anlaşılır biçimde kıyaslanması için oluşturulmuş ve küreleşme reaksiyonu bölgeleri verilmiştir. Yalnızca reaksiyon piklerinin zamana karşı grafiği ise Şekil 4.17'de yer almaktadır.

Birincil ve ikincil amin reaksiyonlarının iki adımda gerçekleştiği reaksiyonda birinci ve ikinci reaksiyonun pik ve sonlanma sıcaklıklarının tümü ısıtma hızının artmasıyla birlikte daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymış ve pikler derinleşmiştir. Bu reaksiyonlar ekzotermik reaksiyonlar olup dikey ekseninde yukarı yönlü olarak verilmiştir. Önemli sonuçlardan bir tanesi de, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de yer alan DSC grafiklerinde görüldüğü gibi 15 °C/dakika ısıtma hızında küreleşme reaksiyonun ilk basamağının tam olarak tamamlanmasına vakit bulamadan ikinci basamağın gerçekleşmeye başlamasıdır. Bu durum, ikinci basamaktaki reaksiyon enerjisinin yükselmesine de yol açmış olmasına karşın

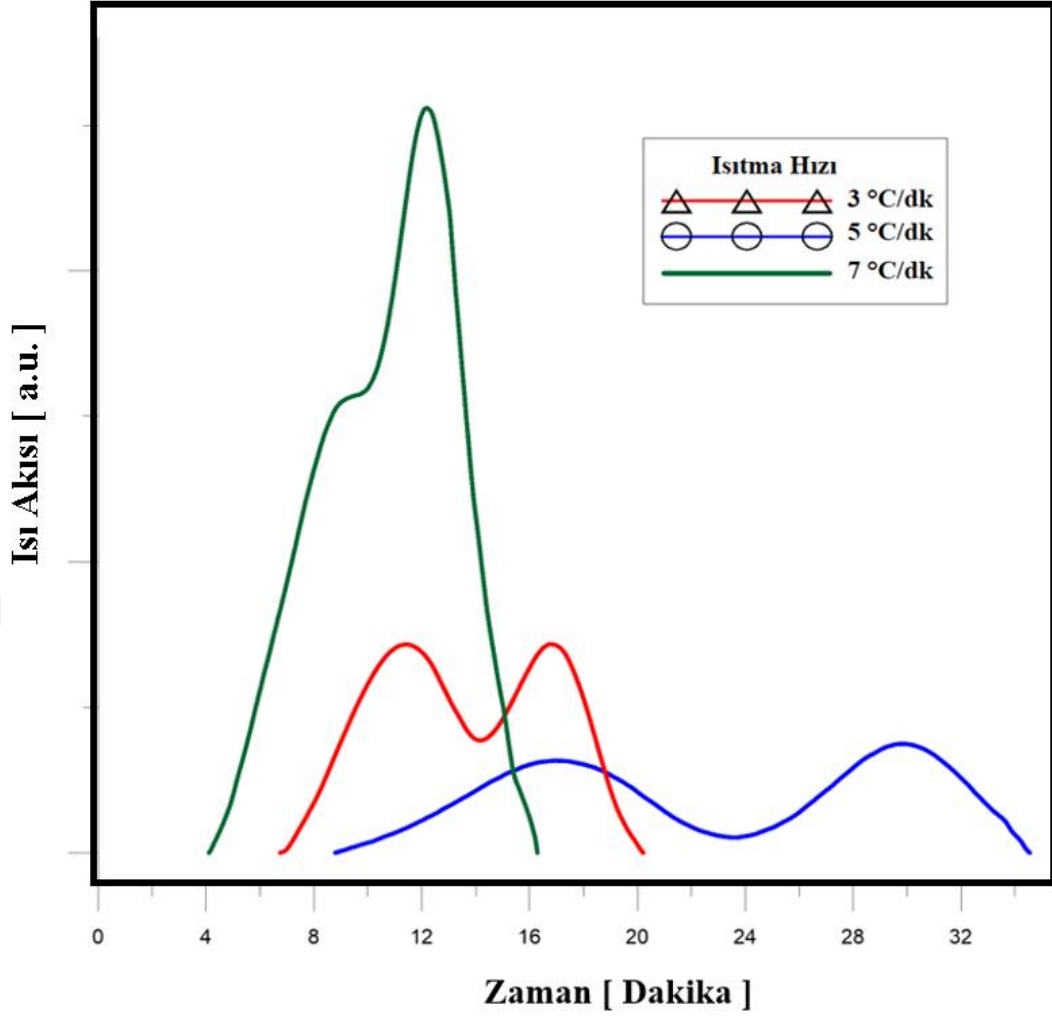
tetrafonksiyonel reçine ile DDM arasında gerçekleşen kürleme reaksiyonunun ısıtma hızındaki üst limiti ortaya çıkarmıştır. Dakikada 15 °C ve daha yüksek ısıtma hızları tetrafonksiyonel reçine ve DDM arasındaki kürleşme reaksiyonunda, ikinci reaksiyon adımının başladığı 140 °C civarından daha yüksek sıcaklıklarda risk teşkil edecektir. 140 °C'den daha yüksek ve özellikle 200 °C'ye yakın sıcaklıklarda kürleme işlemi yapılması söz konusu ise bu sıcaklığa tek adımda çıkılması yerine kontrollü bir hızda kademeli olarak ortam ısısının artırılması gerekmektedir. Aksi takdirde reaksiyonun egzotermik yapısı reçinenin daha fazla ısınmasına ve termal bozunmaya neden olabilir. Reaksiyonun yüksek hızda ilerlemesi, karışım içerisinde kürleşmenin homojen olarak gerçekleşmesini de engelleyebilir. Çünkü reaksiyonun başladığı ve hızla ilerlediği bir bölgede çok hızlı oluşan bağlanma, kür sisteminin sahip olduğu sterik engeli artıracak ve bazı monomerlerin, dimerlerin ya da daha büyük yapıların kür ajanıyla buluşma ihtimalini düşürecektir. Bu durum karışım içinde kürlenmemiş bölümlerin oluşmasına sebebiyet verebilir.



Şekil 4.15. Tetrafonksiyonel reçine ısı akısı-sıcaklık grafiği oda sıcaklığı ile kürleşme reaksiyonu sonu aralığı



Şekil 4.16. Tetrafonksiyonel reçine ısı akısı-sıcaklık grafiği

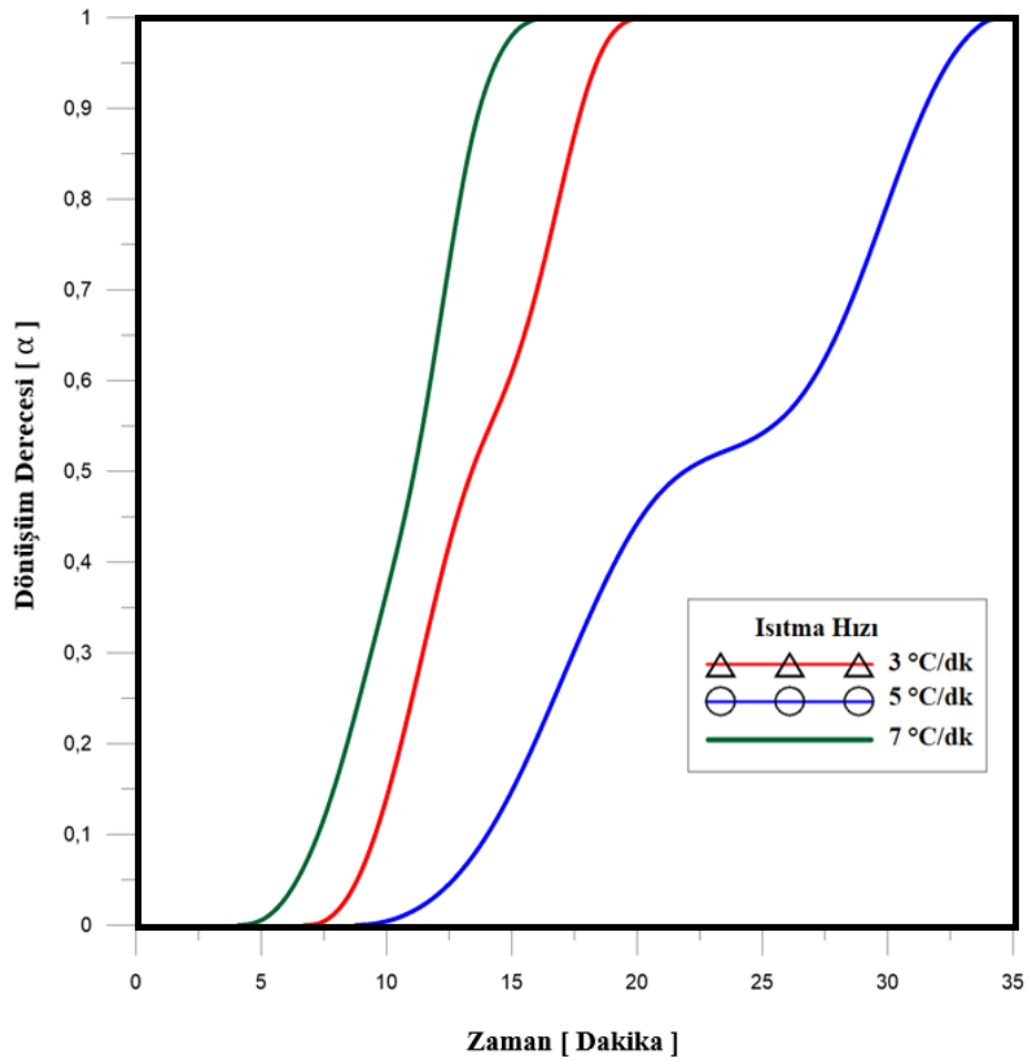


Şekil 4.17. Tetrafonksiyonel reçine ısı akısı-zaman grafiği

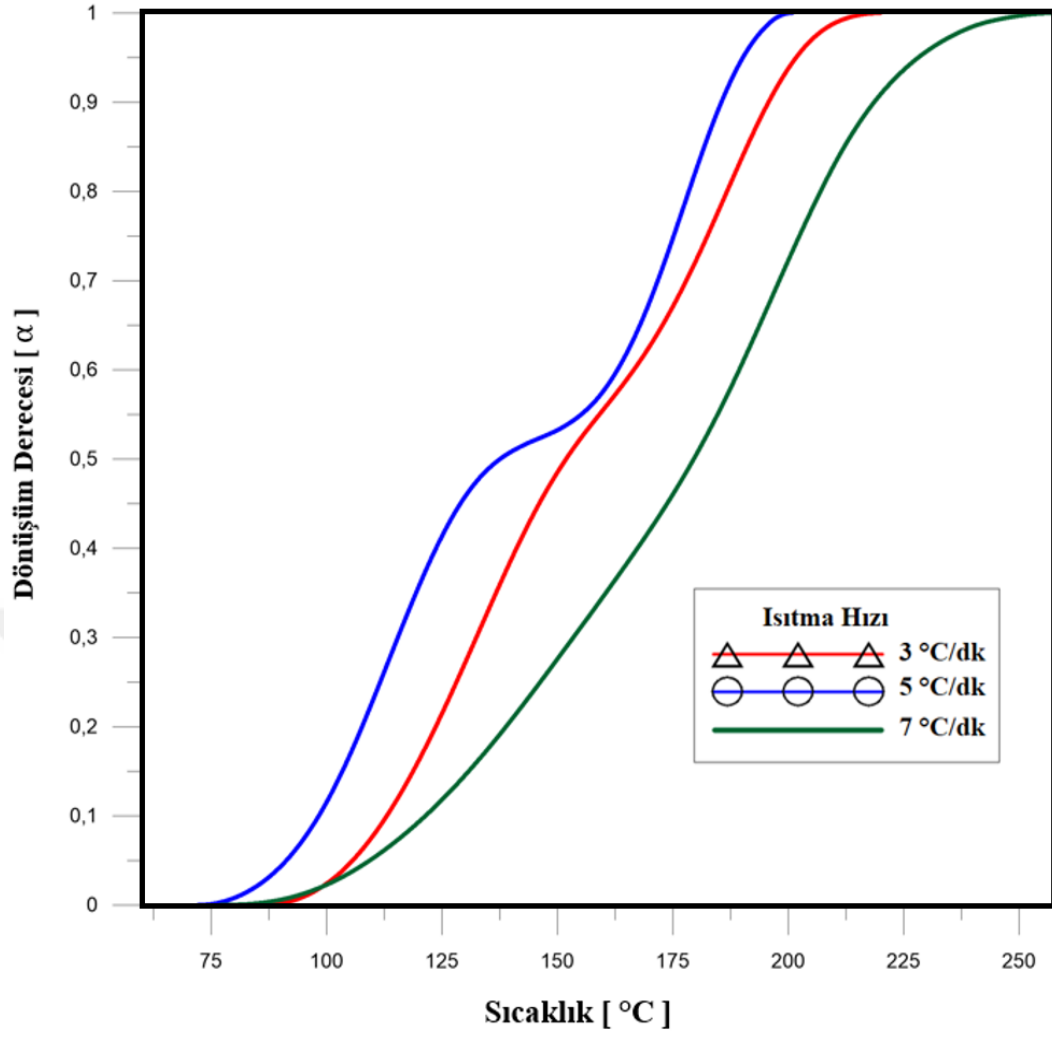
Isıtma hızına bağlı reaksiyon süresi ısıtma başlangıcından itibaren 5 °C/dakika ısıtma hızı için 34,50 dakika, 10 °C/dakika ısıtma hızı için 20,20 dakika ve 15 °C/dakika ısıtma hızı için 16,30 dakika olarak saptanmıştır. Bu sonuç şekil 4.17’de görülmektedir. Difonksiyonel reçine ile DDM arasında gerçekleşen reaksiyondaki gibi tetrafonksiyonel reçinede de artan ısıtma hızında reaksiyon başlangıç sıcaklığı orantılı olarak artmamıştır. Oto katalitik etki ve reaksiyonu başlatacak aktivasyon enerjisinin daha hızlı yakalanmasına neden olduğu için 15 °C/dakika ısıtma hızındaki reaksiyon 10 °C/dakika ısıtma hızındaki reaksiyondan daha düşük bir sıcaklıkta başlamıştır. Bu durum deneye has olmayıp literatürde de karşılaşılan olağan bir sonuçtur. Feng Wu ve ark. tarafından 2018’de yapılan çalışmada buna örnek bir durum söz konusudur.

Tetrafonksiyonel epoksi reçine için kürleşmenin dönüşüm derecesi, şekil 4.18’de zamana karşı ve şekil 4.19’da sıcaklığa karşı gösterilmektedir. 5 °C/dakika ısıtma hızında kürleşmenin her iki basamağı açıkça görülmekteyken ısıtma hızı yükseltildiğinde bu adımlar belirginliğini kaybetmektedir. Bu durum yukarıda bahsedilen, birinci ve ikinci adımların üst üste bindiği, birinin tamamlanmadan

diğerinin başladığı düşüncesini desteklemektedir. 15 °C/dakika hızında gerçekleştirilen deneyin son kısmında ise termal bozunmanın başladığı görülmektedir.

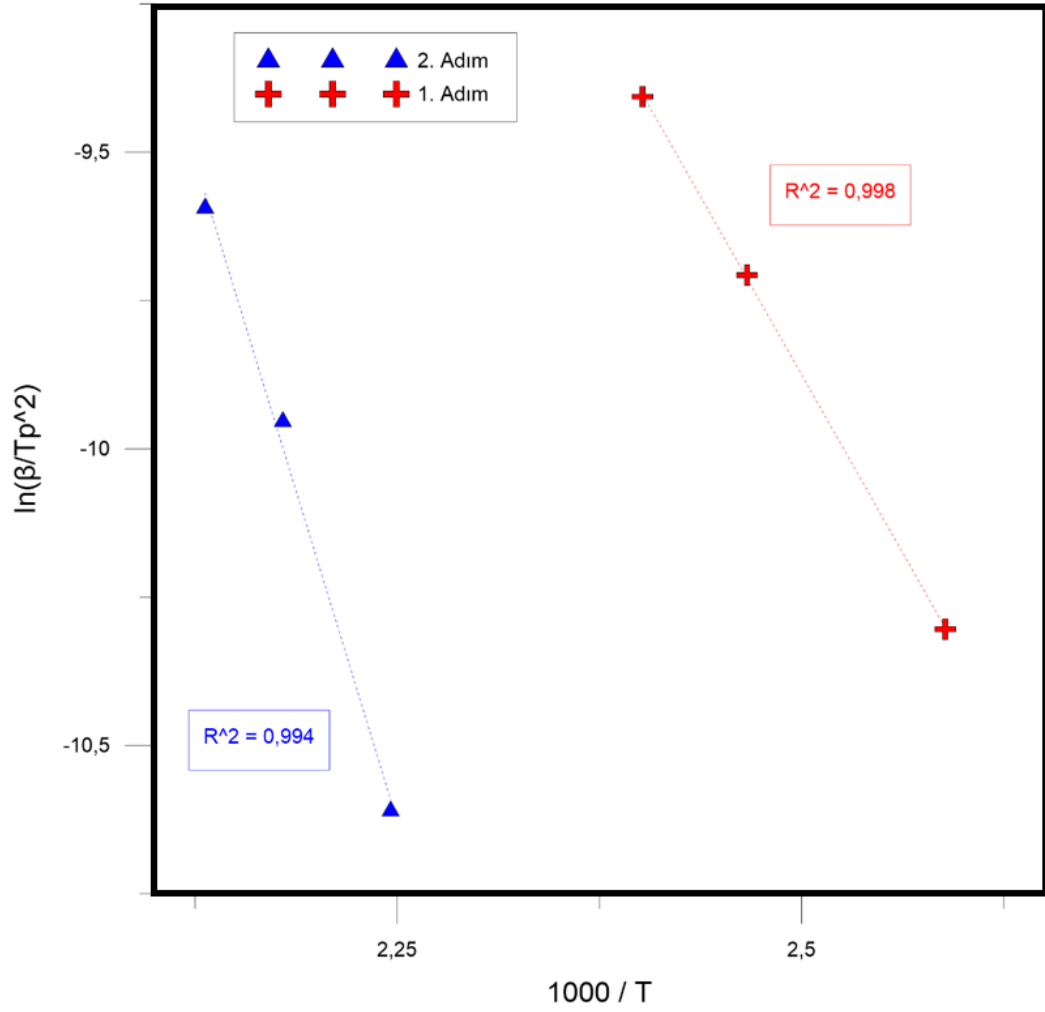


Şekil 4.18. Tetrafonksiyonel reçine dinamik sıcaklıklarda zamana bağlı dönüşüm derecesi grafiği



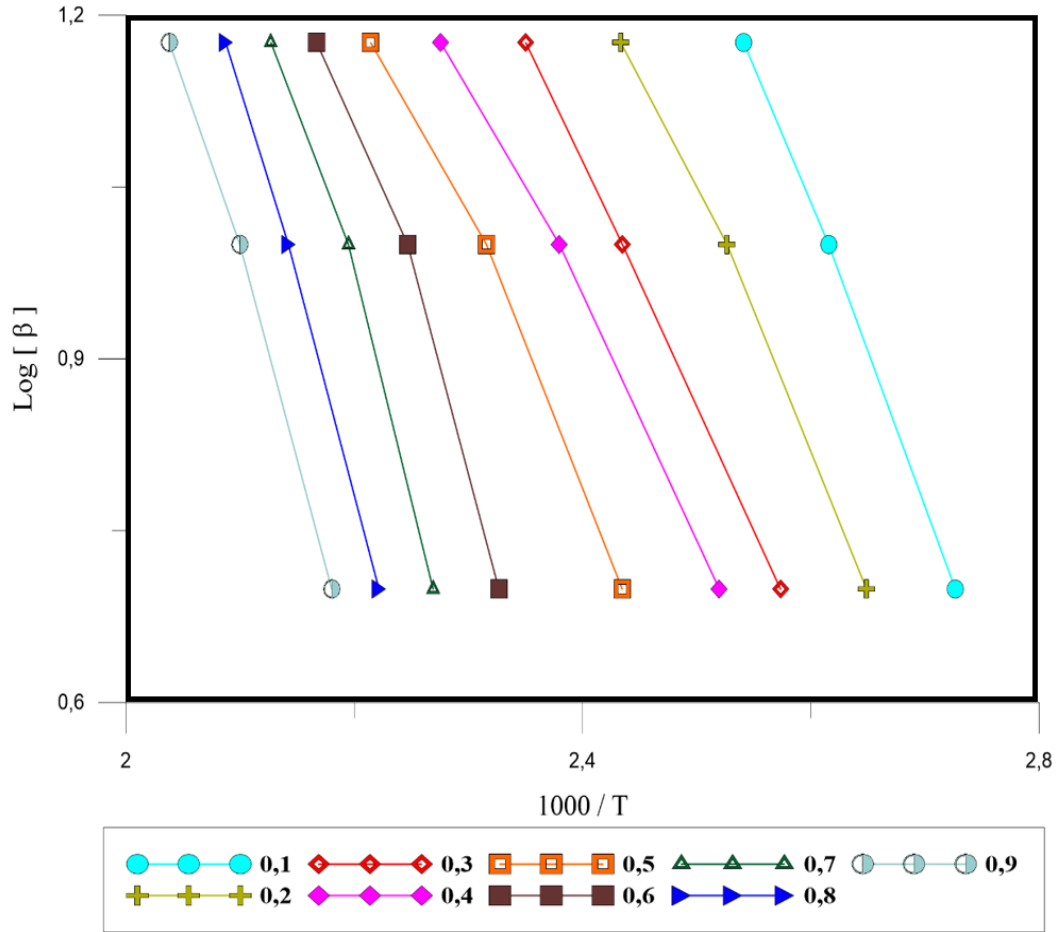
Ŗekil 4.19. Tetrafonksiyonel reçine dinamik sıcaklıklarda sıcaklığa bağı dönüşüm derecesi grafiğı

Ŗekil 4.20’de Kissinger metoduna ait karakteristik grafik görölmektedir. Birinci ve ikinci reaksiyon adımları ayrı ayrı incelenmiştir. Regresyon birinci adım için 0,998 ve ikinci adım için 0,994 olarak belirlenmiştir. Kissinger metodu ile birinci adım için aktivasyon enerjisi 53,7 kJ/mol ve ikinci adım için 91,8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



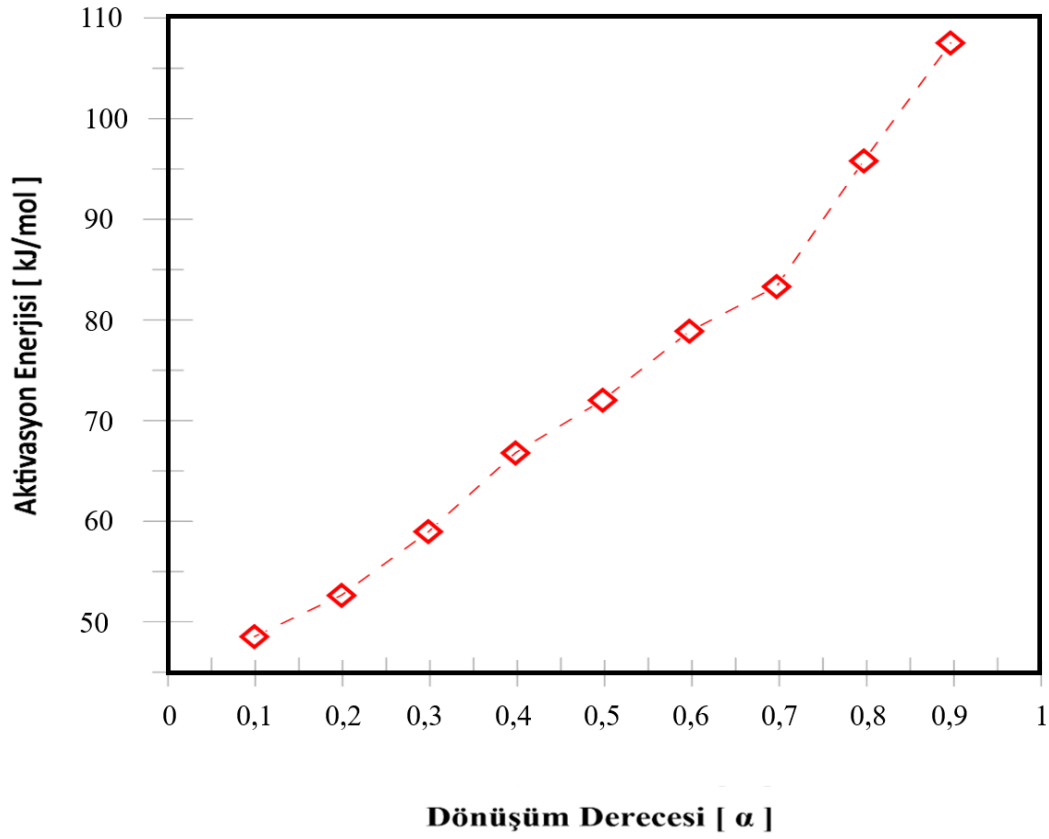
Şekil 4.20. Tetrafonksiyonel reçine dinamik sıcaklıklarda kütleme kinetiği (Kissinger metodu)

Daha sonra FWO metodu ile aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Şekil 4.21’de verilen grafik incelendiğinde dönüşüm derecesinin 0,5 değerini geçtiği durumdan sonra birinci ve ikinci reaksiyon basamaklarının iç içe geçmesi durumu özellikle 15 °C/dakika ısıtma hızından alınan verilerde kendini göstermektedir. Bu metotla elde edilen aktivasyon enerjisi, ilk basamak için 61,8 ve ikinci basamak için 84,2 olarak hesaplanmış ve tüm reaksiyon ortalamasında 70,4 kJ/mol olarak elde edilmiştir. Bu değer literatürle oldukça uyumlu olarak bulunmuştur.



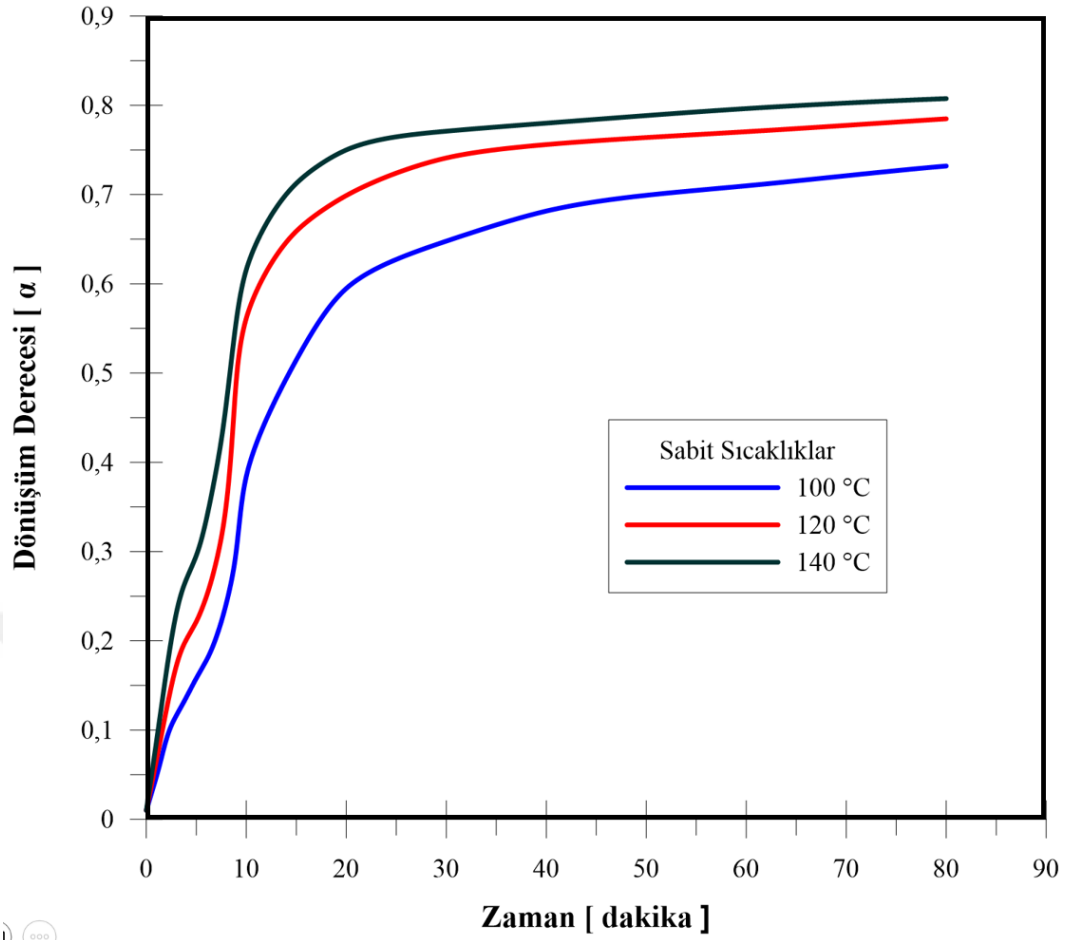
Şekil 4.21. Tetrafonksiyonel reçine dinamik sıcaklıklarda kürleme kinetiği (FWO metodu)

Tetrafonksiyonel reçine ile DDM arasındaki kürleşme reaksiyonlarının aktivasyon enerjisi, kürlenme derecesine bağlı olarak Şekil 4.22’de verilmiştir.



Şekil 4.22. Tetrafonksiyonel reçine dinamik sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi değişimi (FWO metodu)

Tetrafonksiyonel reçine DDM ile karıştırılıp aynı karışım içinden sabit sıcaklıklarda bekletilecek numunelere ayrılmıştır. Bu numuneler 100, 120 ve 140 °C sıcaklıklarda farklı sürelerde bekletilmiş ve -20 °C'ye soğutulmuştur. Böylece oluşturulan her numune için alınan FTIR grafiği şekil 4.23'te verilmiştir.



Şekil 4.23. Tetrafonksiyonel reçine sabit sıcaklıklarda dönüşüm derecesi grafiği

Tetrafonksiyonel reçine ile DDM'den oluşan kür sistemi difonksiyonel reçine ile oluşan reçineden daha hızlı reaksiyona başlamıştır ve reaksiyonun birinci adımı ile ikinci adımı her üç sıcaklıkta da görülmektedir. 100 °C'de bekletilen karışım son ölçüm anında %73,2 oranında dönüşümünü tamamlamışken, 120 °C'de bekletilen karışım %78,5 oranında kürlenmiş ve sonra olarak 140 °C'de bekletilen karışımın son ölçümde %80,05 oranında kürlendiği görülmüştür. Süre ilerledikçe kürlenme eğrisinin eğiminin azaldığı göz önünde bulundurulduğunda tam kürlenmenin gerçekleşmesi için bu sıcaklıklarda çok uzun süre beklenilmesi gerektiği görülmektedir. Ancak yapılan dinamik sıcaklık çalışmasından elde edilen verilere bakıldığında 175-200 °C'de aralığında bir post kürlenme işlemi yapılabileceği, elde edilen verilere göre öngörülmüştür.

5. SONUÇ

Bu tezde daha önce sentezlenmiş bir difonksiyonel reçine ile bir tetrafonksiyonel reçine ilk olarak reçetesine göre çoğaltılmış ve karakterize edilmiştir. Havacılık alanında organik takviyeli kompozitlerin matrisini oluşturması planlanan reçinelerde yüksek sıcaklıklarda termal ve mekanik dayanım önemsendiğinden, önceki bölümlerde açıklandığı üzere yüksek dayanıma atfedilen bir aromatik diamin sistemi olan DDM kürleştirici ajan olarak seçilmiştir. Literatür çalışmaları ve karakterizasyondan alınan bilgiler ile reçineler için kürleme ön sınırları belirlenmiştir. Difonksiyonel reçine ile DDM arasındaki reaksiyonun DDS gibi diğer kürleme ajanlarına göre daha hızlı biçimde gerçekleşeceği yapılan literatür çalışmasından bilindiği için DSC ile kür reaksiyonunun incelenmesinde görece düşük olan 3, 5 ve 7 °C/dk ısıtma hızları kullanılmıştır.

Artan ısıtma hızının reaksiyon pikini derinleştirdiği ve yüksek sıcaklığa kaymasına neden olduğu görülmüştür. Yine ısıtma hızı artırıldığında reaksiyonun başlama sıcaklığının önce arttığı ancak daha yüksek ısıtma hızlarında reaksiyonun ekzotermik doğasından kaynaklanan yoğun ısının reaksiyonu tetiklediği ve reaksiyon başlama sıcaklığını etkilediği görülmüştür. Özellikle kompozit üretimi esnasında reçinenin homojen biçimde soğutulamıyor oluşu sonucu lokal ısınmaların meydana gelebileceği ve reaksiyonun yüksek sıcaklıklı bölgelerde daha hızlı ilerleyebileceği anlaşılmaktadır.

Artan ısıtma hızı ile reaksiyon pikinin yüksek sıcaklıklara kayması ayrıca reçine sisteminin termal bozunmaya başladığı 200 °C üzeri sıcaklıklara yakın çalışılan durumlarda kritik bir rol oynayabilecek ve istenmeyen dayanım düşüşlere neden olabilecektir.

Sabit sıcaklıklarda yapılan ve FTIR ile incelenen kısımda ise reaksiyon hızının 70 °C’de %80 dönüşüm derecesinden sonra yavaşladığı ancak 90 °C ve 110 °C’lerde daha yüksek dönüşüm oranlarına daha kısa sürede ulaşılabilirdiği görülmüştür.

Difonksiyonel reçine ile DDM’nin stokiyometrik oranda karıştırılmasıyla gerçekleştirilen kürleşmenin ortalama aktivasyon enerjisi Kissinger metoduna göre 58,7 kJ/mol ve FWO metoduna göre 53,2 kJ/mol olarak bulunmuş olup bu değer literatürle uyum göstermiştir.

Tetrafonksiyonel epoksi reçinenin DDM ile kürlenmesinde ise literatürde sıkça 5-20 °C/dk arası ısıtma hızları görülse de reaksiyonun daha detaylı incelenmesi için 5, 10 ve 15 °C/dk ısıtma hızları tercih edilmiştir. Daha önce literatürde de belirtildiği gibi TGDDM ile DDM arasında kürleşme reaksiyonunun iki basamakta gerçekleştiği ve ısıtma hızının artırılması ile bu iki basamağın birbiri içine girdiği görülmüştür. Difonksiyonel reçineye benzer biçimde ısıtma hızının artırılması ile reaksiyon pikleri daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymış ve reaksiyon pik derinlikleri artmıştır.

Kürleşme reaksiyonun başlama sıcaklıkları için de difonksiyonel reçine ile uyumlu şekilde artan ısıtma hızıyla önce reaksiyon başlama sıcaklığının yükseldiği ve daha da artan ısıtma hızıyla başlangıç sıcaklıklarının düşmeye başladığı görülmüştür. 15 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilen kürleşme reaksiyonunda reaksiyonun tamamlanmasından hemen önce termal bozunma sınırına ulaşıldığı görülmüştür. Kompozit üretim prosesinde 15 °C/dk ve üzeri ısıtma hızlarının istenmeyen sonuçlara yol açabileceği ve genellikle 200 °C'ye yakın sıcaklıklarda yapılan post-kür işlemleri konusunda bir ısıtma limiti ortaya koyduğu görülmüştür.

Tetrafonksiyonel reçinenin DDM ile kürlenme reaksiyonu için birinci basamağın aktivasyon enerjisi Kissinger metodunda 53,7 kJ/mol FWO metodunda 61,7 kJ/mol olarak belirlenmiştir. İkinci basamağın ortalama aktivasyon enerjisi ise Kissinger metoduna göre 91,8 kJ/mol FWO metodunda 84,2 kJ/mol olarak bulunmuştur.



6. KAYNAKÇA

- Ali, M.S. 2013. Ultrasonic and thermo-kinetic characterization of curing epoxy resin. PhD Thesis, University of Nottingham, Nottingham, 405 p.
- Anadao, P. 2012. Polymer/ clay nanocomposites: concepts, researches, applications and trends for the future. *Nanocomposites-New Trends and Developments*, 126: 85-93.
- Anandvijay, K. 2012. Predicting the influence of weave architecture on the stress relaxation behavior of woven composite using finite element based micromechanics. M.Sc. Thesis. Anna University, Tamil Nadu, 186 p.
- Ashcroft, W. R. 1993. Curing agents for epoxy resins. In B. Ellis (Ed.), *Chemistry and Technology of Epoxy Resins* (pp. 37-71). Dordrecht: Springer Netherlands.
- Beşergil, B. 2008. *Polimer Kimyası* (2. baskı). Gazi Kitabevi, Ankara, 490 s.
- Bilmeyer, F. D. 1984. *Textbook of Polymer Science*. John Wiley & Sons Publication, New York. p 361-678
- Chiang, T.H., Liu, C.Y. 2015. The effect of an anhydride curing agent, an accelerant, and non-ionic surfactants on the electrical resistivity of graphene/epoxy composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(20), 41737.
- Davis, F.J. 2008. *Polymer Chemistry: A Practical Approach*. Oxford University Press, New York, 266 p.
- Dhanapal, D., Alagar, M., Srinivasan, A.K. 2014. Studies on mechanical, thermal and dynamic mechanical properties of functionalized nanoalumina reinforced sulphone ether linked tetraglycidyl epoxy nanocomposites. *RSC Advances*. 4:40132-40140
- Dixit, V., Arun, K.N., Singhal R. 2010. Synthesis and characterization of phenoxy modified epoxy blends. *Malaysian Polymer Journal*, 5(2): 69-83.
- Ebewele, O.R. 2000. *Polymer Science and Technology*. CRC Press LLC, New York, 544 p.
- Ellis, B. 1993. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. Springer-Science Business Media, 816 p.
- Erdem A.R. 2007. mikrodalga ile çapraz bağlanan epoksi nanokompozitlerin polidimetil siloksan ile iyileştirilmesi. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 134 s.
- Fahdil R.N. 2018. The effect of aluminum and copper powder on the physical properties of the epoxy composite, B. Sc. Thesis, University of Baghdad, Baghdad, 126 p.
- Hill D.J.T., George G.A., Rogers D.G. 2002. A systematic study of the microwave and thermal cure kinetics of the DGEBA/DDS and DGEBA/DDM epoxy-amine resin systems. *Polym. Adv. Technol.* 13: 353-362

- Huang, J., Nie, X. 2016. A simple and novel method to design flexible and transparent epoxy resin with tunable mechanical properties. *Polymer International*. 65: 835-840
- Jagadeesh, K.S., Prabhakara G. Siddaramaiah. 1996. Kinetics of curing epoxy formulations with diaminodiphenyl methane. *Polym. Int.*, 26: 129-132.
- Jagadeesh, K.S. Rao, J.G.. 2006. Effect of type of substitution in 4,4'-bis-(diaminodiphenyl) methane hardener on cure kinetics, mechanical, and flame retardant properties of tetrafunctional epoxy resins. *J. Appl. Polym. Sci.*, 101: 480-491
- Johnston, K., Pavuluri, S.K., Leonard, M.T., Desmulliez, M.P.Y., Arrighi. V. 2015. Microwave and thermal curing of an epoxy resin for microelectronic applications. *Thermochimica Acta*, 616: 100-109.
- Qi, Yu & Wang, Jinyan & Kou, Yan & Pang, Hongchang & Zhang, Shouhai & Li, Nan & Liu, Cheng & Weng, Zhihuan & Jian, Xigao. 2019. Synthesis of an aromatic N-heterocycle derived from biomass and its use as a polymer feedstock. *Nature Communications*. 10.
- Kokado, K. 2017. Network polymers derived from the integration of flexible organic polymers and rigid metal-organic frameworks. *Polymer Journal*, 49: 345-353.
- Lascano, D. et al. 2021. Kinetic analysis of the curing process of biobased epoxy resin from epoxidized linseed oil by dynamic differential scanning calorimetry. *Polymers*, 13(8), p. 1279.
- Lee, J.Y., Shim, M.J. Kim, S.W. 2001. Thermal decomposition kinetics of an epoxy resin with rubber-modified curing agent. *Applied Polymer Science*, 81: 479-485.
- Lodge, P. T., Hiemenz, P.C. 2020. *Polymer Chemistry*, CRC Press, New York, 676 p.
- Ma, H. et al. .2018. A study on curing kinetics of nano-phase modified epoxy resin. *Scientific Reports*, 8(1).
- Marand E., Baker K.R., Graybeal J.D. 1992. Comparison of reaction mechanisms of epoxy resins undergoing thermal and microvave cure from in situ measurements of microvave dielectric properties and infrared spectroscopy. *Polymer Engineering Science*, 36:2905-2920.
- May, C.A. 1988. *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*. New York, NY: Dekker. New York, 1288 p.
- Mazumdar, S.K. 2002. *Composites Manufacturing*. CRC Press, Florida, 416 p
- Menczel, J.D., Prime, R.B. 2009. *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals And Applications*. Wiley, 704 p.
- Miriam, A.O. 2010. Self assembly of star shaped amphiphiles – opportunities for drug delivery. M. Sc Thesis, University of London, London, 94 p.
- Morgan, K.M., Ellis, J. A., Lee, J., Fulton, A., Wilson, S.L., Dupart, P. S., Dastoori, R. Thermochemical studies of epoxides and related compounds. *J Org Chem*, 78(9): 4303-11

- Mustafaa, M.F., Cook, W.D., Schiller, T.L., Siddiqi, H.M. 2014. Curing behavior and thermal properties of TGDDM copolymerized with a new pyridine-containing diamine and with DDM or DDS. *Thermochimica Acta*, 575: 21-28
- Mülhaupt, R. 2004. Hermann Staudinger and the Origin of Macromolecular Chemistry *Angewandte Chemie International Edition*, 43:1033-1167
- Öztürk, H. 2018. N-alkilmetakrilamidin vinil monomerleriyle kopolimerizasyonu ve bu polimerlerin fizikomekanik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 62 s.
- Park, S.J., Jin, F.L., Shin, J. 2005. Physicochemical and mechanical interfacial properties of trifluoromethyl groups containing epoxy resin cured with amine. *Materials Science and Engineering*, 390: 240-245
- Parker, S.P. 1997. *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*. McGraw-Hill, New York, 375 p.
- Pascault, J.P., Sautereau, H., Verdu, J., Williams, R.J.J. 2002. *Thermosetting Polymers*. CRC Press, Boca Raton, 496 p.
- Pindinelli, C., Montagna, G., Luprano, M. 2002. Network development during epoxy curing: experimental ultrasonic data and theoretical predictions, *Macromolecular Symposia*, 180: 73-88.
- Rennie, A.R. 1999. *Mechanical Properties and Testing of Polymers*. Kluwer Academic Publishers, 316 p.
- Saçak, M. 1998. *Polimer Kimyasına Giriş*. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Ders Kitabı, Ankara, 164 s.
- Shang, L., Zhang, X., Zhang, M., Jin L., Liu L., Xiao L., Li M., Ao Y. 2018. A highly active bio-based epoxy resin with multi-functional group: synthesis, characterization, curing and properties. *J Mater Sci* 53, 5402–5417
- Sönmez, M. 2009. Polimer matrisli kompozitlerin endüstri ürünleri tasarımında önemi ve geleceği: Türkiye'den dört örnek firma üzerine bir inceleme. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 203 s.
- Strong, A.B. 2008. *Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods, and Applications*, Society of Manufacturing Engineers, 240 p.
- Syed, P.S. 2009. *Polymers. Engineering Chemistry for Textile And Fashion Technology*, 268: 217-238
- Tomuta.A.M. 2014. New and improved thermosets based on epoxy resins and dendritic polyesters. PhD Thesis, Universitat Rovira I Virgili, 190 p.
- Ün, C.İ. 2015. Epoksi matris e-camı dokuma fiber takviyeli termoset kompozitlerde üçüncü bileşen kalsit dolgunun özelliklere etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 140 s.
- Varma, I.K., Gupta, V.B. 2000. *Thermosetting Resin-Properties*. In: Kelly, A. and Zweben, C., Eds., *Comprehensive Composite Materials*, Pergamon, London, 1-56.

- Wood E.L. 2019. Phase separation in aerospace polymer blends, PhD Thesis. The University of Sheffield, Seffield, 227 p.
- Wu, F., Zhou, X., Yu, X. 2018. Reaction mechanism, cure behavior and properties of a multifunctional epoxy resin, tgddm, with latent curing agent dicyandiamide. RSC Advances, 8(15), pp. 8248–8258.
- Yaşaroğlu İ. 2020. Silika ve karbon nanotüp ile güçlendirilmiş epoksi nanokompozit sentezi, karakterizasyonu ve deney tasarım teknikleri ile incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Bursa Teknik Üniversitesi, Bursa, 103 s.
- Yıldırım, M. 2006. Düşük molekül ağırlıklı polistirenlerin modifikasyon kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 76 s.
- Yılmaz, E. 2013. Epoksi/kaolin kompozitlerinin hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 76 s.



ÖZGEÇMİŞ

MEVLÜT ŞAHİN

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans 2020-2023	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Antalya
Lisans 2014-2019	Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Erzurum