

**MİKRODALGA İLE KÜR EDİLMİŞ SİLİKON
İÇEREN EPOKSİ REÇİNELER**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Murat KARADAYI
509931011**

101337

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11 Haziran 2001

Tezin Savunulduğu Tarih : 28 Haziran 2001

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Nurseli UYANIK
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Candan ERBİL
Prof.Dr. Tuncer ERCİYES

N. Uyanık
ERBİL
ERCİYES

HAZİRAN 2001

ÖNSÖZ

Hayatım boyu yapmak isteyip de şartların beni engellemeleri geç de olsa nihai amacımdan uzaklaştırmadığı için çok mutluyum. Bu çalışmayı yaparken umarım meslektaşlarıma az da olsa katkıda bulunabileceğimi düşünüyorum.

Öncelikle bana bütün üniversite hayatımda yardımını esirgemeyen, insanlığı ile örnek aldığım değerli hocam Prof. Dr. Nurseli Uyanık'a tüm kalbimle kendisine minnettar olduğumu belirtmek ister ayrıca şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımda yine benden yardımlarını esirgemeyen Zwick Türkiye mümessili Sn. Makine Müh. Alptekin Kutlu, Emin Kılıç, Heybül Gümrük ve diğer tüm çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Termal gravimetrik analizleri yapmamda yardımcı olan Doç.Dr. Ahmet Sirkecioğlu'na çok teşekkür ederim.

Ayrıca bana üniversite hayatımdan itibaren daima en iyi arkadaşım olmuş sevgili Dr. Mustafa Özcan'a teşekkür eder dostluğumuzun hayatım boyunca devam etmesini dilerim.

Her zaman bana manevi destek vererek çalışmalarımı bitirmemde son derece yardımcı olan sevgili eşim Mutlu ve biricik kızım Deniz'e bu çalışmamı ithaf ediyorum.

Haziran 2001

Murat KARADAYI

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. MİKRODALGA İLE KÜR EDİLMİŞ EPOKSİ REÇİNELER	3
2.1. Epoksi Reçinelerin Genel Özellikleri	3
2.1.1. Epoksi Reçinenin Sentezi ve Üretimi	4
2.1.2. Epoksi Reçinelerin Sertleşmesi	6
2.1.2.1. Asit Anhidrit (Ftalik Anhidrit) ile Reaksiyon	7
2.1.2.2. Metilol ve Metilol Eter Grupları ile Reaksiyon	7
2.1.2.3. Primer ve Sekonder Aminler ile Reaksiyon	7
2.1.3. Epoksi Reçine Sertleştirme Sistemleri	9
2.1.3.1. Oda Sıcaklığında Sertleşme	9
2.1.3.2. Isı ile Sertleşme	10
2.1.3.3. UV Işıması	11
2.1.3.4. Gama Işını	11
2.1.3.5. Elektron Tanecik Işıması	11
2.1.3.6. Elektro Manyetik Isıma	11
2.2. Epoksi Reçinelerle Son Yıllarda Yapılan Çalışmalar	12
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	15
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	15
3.1.1. Epoksi Monomeri	15
3.1.2. Epoksi Sertleştiricisi	15
3.1.3. Poli Dimetil Siloksan Prepolimeri (PDMS V-21)	17
3.1.4. Poli Dimetil Siloksan Prepolimeri (PDMS V-22)	17
3.2. Kullanılan Aletler	18
3.2.1. Üniversal Çekme Cihazı	18
3.2.2. Mikrodalga Fırın	18
3.2.3. Hassas Terazî	18
3.2.4. Sertlik Ölçme Cihazı	18
3.2.5. Termal Gravimetrik Analiz Cihazı	18
3.3. Deneysel Yöntem	19

3.3.1 . Epoksi Reçinenin Sentezi	19
3.3.2. Ürünlerin Mekanik Karakterizasyonu	19
3.3.2.1. Çekme Deneyi	19
3.3.2.2. Sertlik Tayini	21
3.3.3. Ürünlerin Termal Karakterizasyonu	21
4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	23
4.1. Epoksi Filmlerin Sentezi	23
4.2. Epoksi Filmlerin Mekanik Karakterizasyonu	24
4.2.1. Epoksi Filmlerin Çekme Deneyleri	24
4.2.2. Epoksi Filmlerin Sertlik Deneyi	25
4.3. Epoksi Filmlerin Termal Karakterizasyonu	25
5. KAYNAKLAR	27
EK A. DENEY SONUÇLARIYLA İLGİLİ TABLO VE ŞEKİLLER	29
ÖZGEÇMİŞ	46

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo A.1. Epoksi reçinelerin sentez koşulları	29
Tablo A.2. Saf epoksi filmlerin çekme deneyi sonuçları	30
Tablo A.3. % 5.8 PDMS V-21 içeren epoksi filmlerin çekme deneyi sonuçları	31
Tablo A.4. % 8.0 PDMS V-21 içeren epoksi filmlerin çekme deneyi sonuçları	32
Tablo A.5. % 10.0 PDMS V-21 içeren epoksi filmlerin çekme deneyi sonuçları	33
Tablo A.6. % 12.0 PDMS V-21 içeren epoksi filmlerin çekme deneyi sonuçları	34
Tablo A.7. % 17.0 PDMS V-21 içeren epoksi filmlerin çekme deneyi sonuçları	35
Tablo A.8. % 24.7 PDMS V-21 içeren epoksi filmlerin çekme deneyi sonuçları	36
Tablo A.9. % 5.8 PDMS V-22 içeren epoksi filmlerin çekme deneyi sonuçları	37
Tablo A.10. % 10.0 PDMS V-22 içeren epoksi filmlerin çekme deneyi sonuçları	38
Tablo A.11. % 17.0 PDMS V-22 içeren epoksi filmlerin çekme deneyi sonuçları	39
Tablo A.12. % 24.7 PDMS V-22 içeren epoksi filmlerin çekme deneyi sonuçları	40
Tablo A.13. PDMS V-21 içeren epoksi filmlerin genel ortalaması	41
Tablo A.14. PDMS V-22 içeren epoksi filmlerin genel ortalaması	42
Tablo A.15. Shore D değerleri	43

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil A.1 : PDMS V-21 İçeren örneklerin TGA termogramları	44
Şekil A.2 : PDMS V-22 İçeren örneklerin TGA termogramları	45



MİKRODALGA İLE KÜR EDİLMİŞ SİLİKON İÇEREN EPOKSİ REÇİNELER

ÖZET

Epoksi reçineler termoset polimerlerin en önemlilerinden biridir. Genellikle yüzey kaplamalarda, yapıştırıcı sektöründe, elektrik-elektronik sanayinde yaygın olarak kullanılır. Su, ısı ve kimyasallara karşı mükemmel dayanıklı olması nedeniyle kalıp sanayinde ve elektronikte kaplama malzemesi olarak kullanılır. Ancak yüksek çapraz bağ içermesinden ötürü oldukça kırılgandırlar. Bu nedenle kauçuk veya termoplastik gibi ikinci bir bileşenle modifiye edilirler. İlk çalışmalarda epoksileri toklaştırmak için karboksi veya aminle sonlandırılmış akrilo nitril, bütadien kauçuklar, fonksiyonel olarak sonlandırılmış akrilatlar, poli fenil oksit ve alkilen oksit kullanılmıştır. Son zamanlarda epoksileri modifiye etmek için silikon reçineler yaygın olarak kullanılmaktadır.

Epoksi reçineler kullanılan sertleştirici cinsine bağlı olarak oda sıcaklığında , ısı ile, UV ışınması, gama ışını, elektron tanecik ışınması, elektro manyetik ışıma (mikrodalga yayınımları) prosesleri ile sertleştirilebilir.

Bu çalışmada bisfenol A bazlı, düşük viskoziteli epoksi monomer ile düşük viskoziteli, solvent içermeyen poliamino sertleştirici kullanıldı. % 5.8 - % 24.7 arasındaki oranlarda yaklaşık 1300 (PDMS V-21)ve 2000 (PDMS V-22) molekül ağırlıklı silikon akrilat ile modifiye edilerek mikrodalga prosesi ile kür edilen epoksi reçinenin üniversal çekme cihazında Young modülü, çekme ve kopma mukavemetleri, maksimum gerilimde ve kopma anında tokluk, maksimum kuvvette uzama ve kopma anındaki uzama değerleri ölçülerek Shore D aleti ile sertlik değerleri belirlenerek mekanik karakterizasyon yapıldı.

TABLO A.1. Epoksi Reçinelerin Sentez Koşulları (980 MHz, 20 dak., T=18 ° C)

Örnek No	Bis fenol A Reçine Miktarı, gr	Sertleştirici Miktarı, gr	PDMS V-21 Miktarı, gr	PDMS V-22 Miktarı, gr	FilmdeSilikon Akrilat Yüzdesi, %
1	6.66	3.33	0.00	0.00	0.00
2	6.28	3.14	0.58	0.00	5.80
3	6.13	3.07	0.80	0.00	8.00
4	6.00	3.00	1.00	0.00	10.00
5	5.87	2.93	1.20	0.00	12.00
6	5.53	2.77	1.70	0.00	17.00
7	5.02	2.51	2.47	0.00	24.70
8	6.66	3.33	0.00	0.58	5.80
9	6.00	3.00	0.00	1.00	10.00
10	5.53	2.77	0.00	1.70	17.00
11	5.02	2.51	0.00	2.47	24.70

TABLO A.2. PDMS V-21 İçeren Filmlerin Genel Ortalaması

	ÖRNEK 1	ÖRNEK 2	ÖRNEK 3	ÖRNEK 4	ÖRNEK 5	ÖRNEK 6	ÖRNEK 7
E-Modülü	1392.3	987.1	783.9	644.4	474.9	345.9	99.5
Rm (N/mm ²) (Çekme Mukavemeti)	33.0	23.1	16.0	16.0	14.4	10.4	5.7
RB (N/mm ²) (KopmaMukavemeti)	22.5	17.9	12.1	15.6	14.3	9.4	4.7
F Maks.'da (N/mm) Tokluk	298.3	112.5	112.6	1513.5	1422.1	559.0	202.2
Kopmadaki (N/mm) Tokluk	596.0	577.0	369.4	1520.4	1431.7	591.1	211.2
F maks.'da (%) Uzama	6.2	6.1	8.8	88.5	107.3	45.7	54.8
Kopmada (%) Uzama	11.4	30.9	25.4	88.8	107.9	48.1	56.4

TABLO A.3. PDMS V-22 İçeren Filmlerin Genel Ortalaması

	ÖRNEK 1	ÖRNEK 8	ÖRNEK 9	ÖRNEK 10	ÖRNEK 11
E-Modülü	1392.3	1022.0	928.1	774.2	200.3
Rm (N/mm ²) (Çekme Mukavemeti)	33.0	23.6	21.0	15.8	5.9
RB (N/mm ²) (Kopma Mukavemeti)	22.5	16.7	12.9	10.0	2.5
F Maks.'da (N/mm) Tokluk	298.3	90.3	90.9	53.7	89.9
Kopmadaki (N/mm) Tokluk	596.0	392.6	358.2	223.8	142.5
F maks.'da (%) Uzama	6.2	5.1	5.2	5.6	19.2
Kopmada (%) Uzama	11.4	19.3	18.0	20.1	28.9

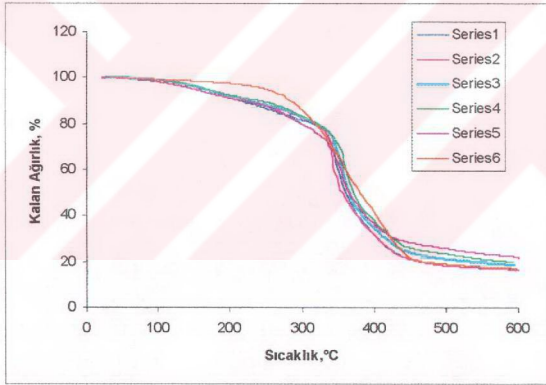
TABLO A.4. Shore D Sertlik Değerleri

Örnek No:	FİLM-KALIP YÜZEYİ	FİLM-HAVA YÜZEYİ
1	74.0	74.0
2	67.0	66.0
3	66.0	65.0
4	65.0	63.0
5	64.0	62.0
6	60.0	57.0
7	58.0	56.0
8	70.0	69.0
9	66.0	64.0
10	63.0	62.0
11	55.0	52.0

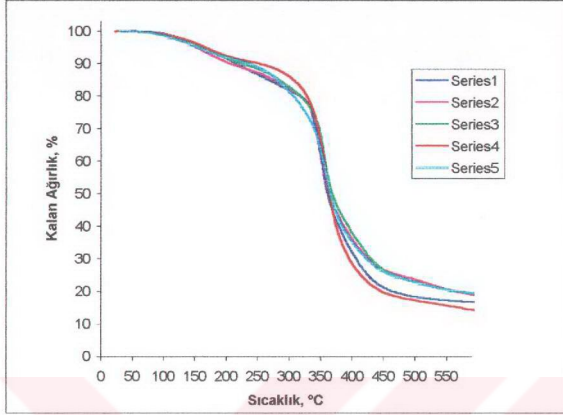
Termal karakterizasyon ise TGA aletinde yapılarak maksimum ağırlık kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar belirlendi.

Bu karakterizasyonlarla silikonun epoksi reçine üzerinde yapmış olduğu değişimler izlendi. 1300 molekül ağırlıklı silikon akrilat katılan örnek serisinde epoksi reçine içerisindeki yüzde silikon miktarı arttıkça Young modülünün ve shore D değerlerinin düştüğü, maksimum kopma gerilmesi, tokluk ve yüzde uzama değerlerinin belli bir oranda (% 10-12) maksimum gösterdikten sonra tekrar azaldığı gözlemlendi. 2000 molekül ağırlıklı silikon akrilat katılan seride ise bu maksimum gözlenmemiştir. Bu seride silikon oranı arttıkça Young modülünün, shore D değerlerinin, maksimum gerilim ve kopma geriliminin azaldığı, maksimum kuvvette uzama ve kopma anındaki uzama değerlerinin arttığı belirlenmiştir.

Termal karakterizasyon sonuçlarında ise silikon miktarı % 24.7 olan örneklerde (Örnek No: 7 ve 11) diğer örneklerle nazaran termal kararlılığın arttığı grafiklerden görülmektedir. Ayrıca % 24.7 silikon içeren örnekler dışındaki diğer örneklerde iki kademeli geçişin gözlemlendiği ve en hızlı ağırlık kaybının ise PDMS V-21 içerenlerde 320-400 °C, PDMS V-22 içerenlerde ise 330-430 °C arasında olduğu grafiklerden görülmektedir.



ŞEKİL A.1. PDMS V-21 İçeren Örneklerin TGA Termogramları: Seri 1= Örnek No: 1, Seri 2= Örnek No: 2, Seri 3=Örnek No:3, Seri 4=Örnek No: 4, Seri 5=Örnek No:5 ve Seri 6=Örnek No 7.



ŞEKİL A.2. PDMS V-22 İçeren Örneklerin TGA Termogramları Seri 1= Örnek No: 1, Seri 2= Örnek No: 8, Seri 3=Örnek No: 9, Seri 4=Örnek No: 10 ve Seri 5=Örnek No:11.

MICROWAVE CURING OF SILOXANE CONTAINING EPOXY RESINS

SUMMARY

Epoxy resins constitute an important class of thermoset polymers. Epoxy resins are widely used in applications such as surface coatings, adhesives, and electric-electronic industries. Since their resistance to water, heat and chemicals are high; they are used in moulding industry and as coating material in electronics.

Since they are highly crosslinked materials, they are brittle. So using a second component such as rubbers and thermoplastics modifies these resins. In the early works epoxy resins were toughened by using carboxy or amino-ended acrylonitrile, butadiene rubber, functional group ended acrylates, poly phenyl oxide and alkylene oxide. Last works are based on the modification of epoxies by using siloxane resins.

Epoxy resins can be cured by using different techniques depending on the curing agents: curing at room temperature, curing by heat, by UV radiation, by Gamma rays, by electro magnetic (microwave) radiation. In this work, low viscosity epoxy monomer based on bisphenol A and low viscosity poly amino curing agent (without solvent) is used. This epoxy resin is modified by using approximately 1300 (PDMS V-21) and 2000 (PDMS V-22) molecular weighted silicone acrylates in the ratios of 5.8-24.7 % with the application of microwave curing. The mechanical characterization (the Young modulus, strength at break F_{max} and at break, toughness at F_{max} and at break, percent elongation at F_{max} and at break) of these samples was done on universal tensile machine and their hardness on shore D durometer.

TABLE A.1. Preparation Conditions of Epoxy Resins (980 MHz, 20 Min, T=18 °C)

Sample Nr.	Bis phenol A Resins Content, g	Hardener Content, g	PDMS V-21 Content, g	PDMS V-22 Content, g	Silicone Acrylate Percent in films. %
1	6.66	3.33	0.00	0.00	0.00
2	6.28	3.14	0.58	0.00	5.80
3	6.13	3.07	0.80	0.00	8.00
4	6.00	3.00	1.00	0.00	10.00
5	5.87	2.93	1.20	0.00	12.00
6	5.53	2.77	1.70	0.00	17.00
7	5.02	2.51	2.47	0.00	24.70
8	6.66	3.33	0.00	0.58	5.80
9	6.00	3.00	0.00	1.00	10.00
10	5.53	2.77	0.00	1.70	17.00
11	5.02	2.51	0.00	2.47	24.70

TABLE A.2. Average Results of the Film Samples Containing PDMS V-21

SAMPLE NUMBER	1	2	3	4	5	6	7
E-Modulus	1392.3	987.1	783.9	644.4	474.9	345.9	99.5
Rm (N/mm ²) (Max Strength)	33.0	23.1	16.0	16.0	14.4	10.4	5.7
RB (N/mm ²) (Strength at break)	22.5	17.9	12.1	15.6	14.3	9.4	4.7
Toughness (N/mm) at F max.	298.3	112.5	112.6	1513.5	1422.1	559.0	202.2
Toughness (N/mm) at break	596.0	577.0	369.4	1520.4	1431.7	591.1	211.2
Elongation (%) at F max.	6.2	6.1	8.8	88.5	107.3	45.7	54.8
Elongation (%) at break	11.4	30.9	25.4	88.8	107.9	48.1	56.4

TABLE A.3. Average Results of the Film Samples Containing PDMS V-22

SAMPLE NUMBER	1	8	9	10	11
E-Modulus	1392.3	1022.0	928.1	774.2	200.3
Rm (N/mm ²) (Max Strength)	33.0	23.6	21.0	15.8	5.9
RB (N/mm ²) (Strength at break)	22.5	16.7	12.9	10.0	2.5
Toughness (N/mm) at F max.	298.3	90.3	90.9	53.7	89.9
Toughness (N/mm) at break	596.0	392.6	358.2	223.8	142.5
Elongation (%) at F max.	6.2	5.1	5.2	5.6	19.2
Elongation (%) at break	11.4	19.3	18.0	20.1	28.9

TABLO A.4. Shore D Hardness Results of the Samples

SAMPLE NUMBER	FILM-MOULD SURFACE	FILM-AIR SURFACE
1	74.0	74.0
2	67.0	66.0
3	66.0	65.0
4	65.0	63.0
5	64.0	62.0
6	60.0	57.0
7	58.0	56.0
8	70.0	69.0
9	66.0	64.0
10	63.0	62.0
11	55.0	52.0

Thermal characterizations of the samples were determined with a thermogravimetric analyser (TGA) to obtain the temperature range indicating to the maximum weight loss.

The effects of siloxane to the epoxy resins are investigated by using these characterizations. In the sample series containing 1300 MW siloxane acrylate, when the siloxane content in the resin increases, Young modulus, shore D hardness are decreasing while strength at F_{max} , toughness and percent elongation shows a

maximum at 10-12 % siloxane contents and then decrease. There is no such maximum on these properties in the 2000 MW siloxane containing series but the siloxane percent increases with decreasing Young modulus, Shore D Hardness, strength at F_{max} and at break while increasing percent elongation at F_{max} and at break.

From the results of thermal analyses the 24.7 % siloxane containing samples (Sample Nr. 7 and 11) have higher thermal stability than the other samples, which can be seen in the figures. On the other hand it is shown from the figures that all the samples except 24.7 % siloxane containing samples have two stages decomposition. The maximum weight loss rates were obtained between 320-400 °C and between 330-430 °C in PDMS V-21 and PDMS V-22 containing samples respectively.

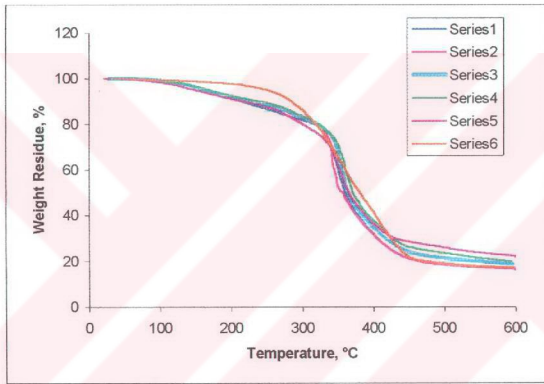


FIGURE A.1. TGA thermograms of PDMS V-21 containing samples; Series 1=Sample Nr: 1, Series 2=Sample Nr: 2, Series 3=Sample Nr:3, Series 4=Sample Nr: 4, Series 5=Sample Nr: 5, and Series 6=Sample Nr: 7.

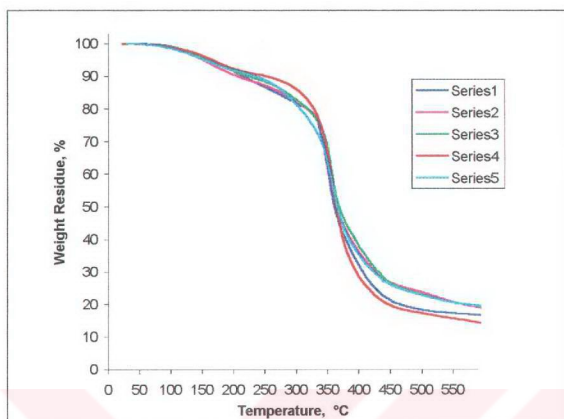


FIGURE A.2. TGA thermograms of PDMS V-22 containing samples Series 1=Sample Nr: 1, Series 2=Sample Nr: 8, Series 3=Sample Nr:9, Series 4=Sample Nr: 10, and Series 5=Sample Nr: 11

1. GİRİŞ

Epoksi reçineler, 50 yıldır ticari ürün olarak bilinmektedirler. Temel endüstri uygulamaları olan epoksi reçineler yüksek mukavemetleri, iyi ısı kararlılıkları, pürüzsüz bir yüzey oluşturmaları ve mükemmel yapışma kabiliyetinden dolayı birçok alanda kullanılmaktadırlar. Yüksek kırılgenlılıklarının giderilmesi için termoplastik ve kauçuklarla modifiye edilirler[1].

İstenilen niteliğe göre reolojik yapısını birçok alternatif reçine ve sertleştirici grupları arasından seçmek mümkündür. Mekanik ve elektriksel özellikleri diğer reçinelere göre mükemmeldir ve ayrıca kimyasallara karşı da iyi direnç gösterirler.

Epoksi reçinelerin endüstrideki kullanılma alanları:

- İnşaat sektöründe korozyona karşı
- Polimerik harç ve beton yapımında
- Elektronik sanayinde kaplama malzemesi olarak
- Ağır makinaların yerleştirilmeden önce zeminlerinin hazırlanmasında
- Yapıştırıcı sektöründe
- Zemin kaplamasında
- Boya sektöründe
- Elektrik sektöründe
- Yüzey kaplamalarda

Günümüzde uzay ve mikroelektronik sanayinde artan uygulama alanları nedeniyle epoksi gibi yüksek performansa sahip yapıştırıcıların kullanımında hızlı kürleşmeye ihtiyaç duyulmaktadır. Özellikle mikroelektronik sanayinin zamana karşı yarışmasında, hızlı kürleşme büyük önem arz etmektedir. Alternatif hızlandırılmış kürleşme sistemlerinin (ultraviyole, gama ışınları ve elektron bombardımanı) kullanımını sınırlayan dezavantajları vardır.

Günümüzde mikrodalga ile kürleşme alternatif olarak uygulanabilir bir yöntemdir. Epoksi reçinelerde mikrodalga ile kürleşmenin yapıya, dielektriksel özelliklere, bazı malzemelerle modifikasyonunun tokluğa, kürleşme oranına, camsı geçiş sıcaklığına etkisi birçok bilim adamı tarafından incelenmiştir[2-6].

Epoksi reçinelerin modifikasyonunda çok çeşitli katkı maddeleri kullanılmış olmakla beraber en çok silikon ile modifikasyon yapılmıştır[7]. Epoksi reçinelerin silikonla modifiye edilmelerinden sonra daha esnek, düşük termal genleşmeli ve termal kararlılıkta olduğu yapılan çalışmalarda belirlenmiştir. Endüstride ise silikon içeren epoksilerin işlenmesinde, termal ve boyutsal kararlılık göstermeleri özellikle elektronik ve bilişim sektöründe geniş kullanım alanı yaratmıştır[8].

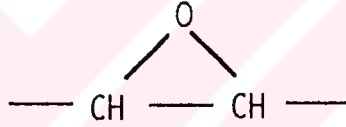
Bilindiği gibi polisiloksanlar pekçok polimerik malzemenin sahip olmadığı özellikleri birarada bulunduran ilginç malzemelerdir[9]. Çok düşük camlaşma geçiş sıcaklığı (-123 °C), yüksek zincir esnekliği, oksidasyon, ısı ve UV'ye oldukça iyi dayanım, hidrofobluk, fizyolojik inertlik, yüksek gaz geçirgenliği, düşük yüzey enerjisi ve atomik oksijene iyi direnç göstermeleri poli dimetil siloksanların karakteristik özelliklerindendir. Ancak bunlar düşük çözünürlük parametrelili ($\delta = 7.5 \text{ cal.cm}^{-3})^{1/2}$ olduklarından, termodinamik açıdan diğer organik polimerik sistemlerle uyuşamazlar ve karışımlarda yüzeye çıkarak ayrı bir faz oluştururlar. Bu nedenle homo polisiloksanların karışımlarda kullanılması yerine siloksanlı blok kopolimerin kullanılması, uyuşabilirliği sağlamak amacıyla daha çok tercih edilen bir yöntemdir.

Bu çalışmada, bisfenol A bazlı epoksi reçine ve poli amino bazlı sertleştirici reçine kullanılarak, iki farklı molekül ağırlığında akrilat tipi silikon malzemenin % 5.8 - %24.7'lik oranlarda reçineye karıştırılması ve mikrodalgada kür edilmesi suretiyle malzeme özelliklerindeki değişimler incelendi.

2. MİKRODALGA İLE KÜR EDİLMİŞ SİLİKON İÇEREN EPOKSI REÇİNELER

2.1. Epoksi Reçinelerin Genel Özellikleri

Epoksi reçinesi, yapısında epoksit gruplarını içeren çapraz bağlı polimere verilen addır[1]. Epoksi reçineler kür edilmiş prepolimer reçinelerdir. Prepolimer olarak reaktif epoksi gruplar aşağıdaki formülle gösterilir.



Reçinenin kür olması, bütün reaktif grupların reaksiyona girmesiyle olur. Epoksi reçineleri, diğer reçine türleri ile karşılaştırıldığında fiyat olarak pahalıdır. Ancak epoksi reçineler teknik özelliklerinden dolayı pek çok sektörde yaygın olarak kullanılırlar.

Epoksi reçineleri, aşağıda belirtilen beş adet mükemmel özelliğe sahiptir:

- Kimyasallara ve çözücülere dayanımı mükemmeldir. Özellikle alkali ortamlara dayanıklılığı fazladır.
- Her türlü yüzeye çok iyi yapışma performansına sahiptir.
- Mükemmel kopmazlık, sertlik ve esneklik özelliği gösterirler.
- Çok iyi su rezistansına sahiptir.
- Kat üstüne kat uygulama kolaylığı sağlar.

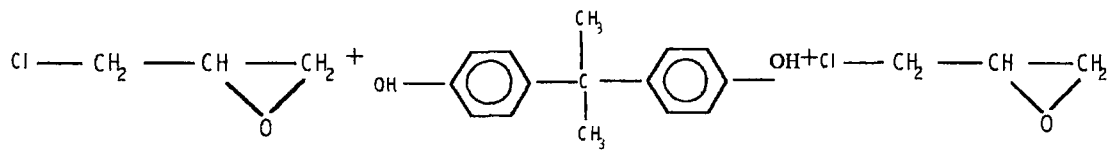
Epoksi reçine monomerleri orta seviyeli reaktif malzemelerdir. Çapraz bağ reaksiyonu, reçinenin hidroksil ve epoksit grupları arasında meydana gelir. Uygun bir katalizör eşliğinde, epoksi reçineler yüksek molekül ağırlıklı ürünler oluştururlar. Epoksi reçinenin, epoksit grupları ve hidroksil grupları, başka bir reçinenin reaktif grupları ile reaksiyon vererek, boya ve vernik imalatında kullanılan değişik performanslara sahip ürünler meydana getirirler[10].

Yüzey koruma sistemlerinde kullanılan en önemli epoksi reçineler;

- a) Epoksit eşdeğer ağırlığı 180-475 arasında olan epoksiler, iki komponentli düşük derecede sertleşen sistemler ile solventsiz epoksi boya hazırlanmasında kullanılır.
- b) Epoksit eşdeğer ağırlığı 700-1000 arasında olan epoksiler, epoksi-ester reçinelerinin imalatında kullanılır.
- c) Epoksit eşdeğer ağırlığı 1500-3200 arasında olan epoksiler, fırın boya üretiminde kullanılır.
- d) Epoksit eşdeğer ağırlığı 5000 ve daha yüksek molekül ağırlıklı epoksi reçineler termoplastik özellik gösterirler. Termoplastik filmleri oluşturmak için yeterli molekül büyüklüğüne sahiptirler. Termoplastik üretilen reçinelerde, çapraz bağ olmamasına rağmen oluşan film mükemmel yapışma performansına, kimyasal dayanıma ve esnek bir yapıya sahiptir.

2.1.1. Epoksi Reçinenin Sentezi ve Üretimi

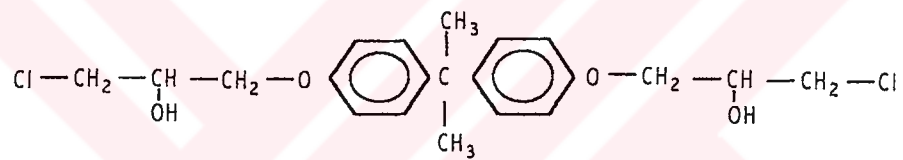
Epoksi reçine üretimi, polihidroksi bileşikler ile epiklorhidrinin reaksiyona girmesiyle yapılır. En çok kullanılan yöntemdir. Bununla beraber birçok yol da mevcuttur. Polihidroksi bileşiği olarak genellikle di fenil propan (bisfenol A) kullanılır. Bisfenol A'nın mol oranı epiklorhidrine göre yüksek tutulursa yüksek molekül ağırlıklı epoksi reçineler elde edilir. Epoksi reçinesindeki "epoksit" grubu lineer yapı özelliği gösterir. Hidroksil grupları (-OH) ise polimer içinde dallanma ve çapraz bağ yapma özelliğine sahiptir



Epiklorhidrin(E.C.H.)

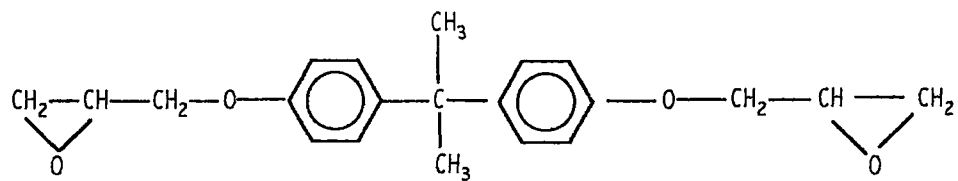
Bisfenol A(B.P.A.)

Epiklorhidrin(E.C.H.)



+ NaOH

- NaCl

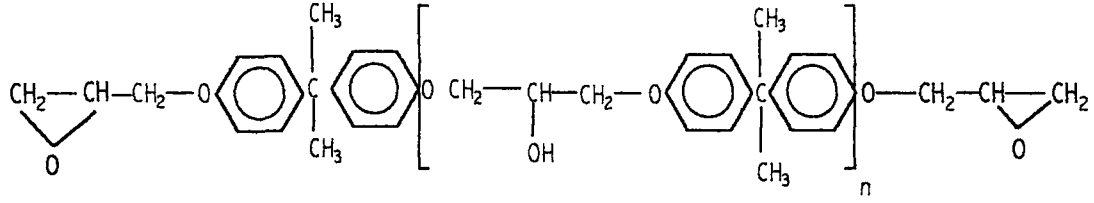


Bis Fenol A Diglisidil Eter



+ B.P.A.

+ E.C.H



Epoksi Reçinesi

Epoksi reçine üretiminde (0)'dan (30)' a kadar (n) değerine sahip epoksi reçine imalatı mümkündür. Yüzey koruma malzemelerinin hazırlanmasında (n) değeri 12'ye kadar olan reçineler kullanılır[11].

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

2.1.2. Epoksi Reçinelerin Sertleşmesi

Epoksi reçineleri, sertleşmeyi sağlayan ajanlarla birlikte mükemmel özellikler verirler. Sertleşme ajanları, epoksi reçinesinin hidroksil ve epoksit grupları ile reaksiyon verirler. Kararlı karbon-karbon, karbon-oksijen, karbon-azot bağlarını oluşturarak polimer zincirinin dayanıklılığını yükseltirler.

Bu kararlı bağlar, reçinenin mükemmel kimyasal ve çözücü dayanımı göstermesini sağlar. Aynı zamanda reçinenin diğer fiziksel özelliklerini artırarak geniş kullanım alanları da yaratırlar.

Çapraz bağ oluşmasını sağlayan ve epoksi reçinesi ile reaksiyona girecek olan aktif gruplu materyallerin doğru seçilmesi, reçine filminin özelliklerini ve performansını yükselterek çok çeşitli yerlerde kullanma imkanı verir[1].

2.1.2.1. Asit Anhidrit (Ftalik Anhidrit) ile Reaksiyon

Epoksi reçineleri sertleştirmek için asit anhidrit veya karboksil fonksiyonlu polimer sertleştiriciler kullanılır. Reaksiyon üç aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada asit anhidritin, anhidrit halkasını açmak için, anhidrit kökü ile epoksi reçinesindeki hidroksil grupları reaksiyona girerek mono esterleri oluştururlar. İkinci aşamada oluşan karboksil grupları, hidroksi di esterleri oluşturmak için epoksit grupları ile tekrar reaksiyon verir. Üçüncü aşamada oluşan hidroksil grubu, başka bir asit anhidrit grubu ile reaksiyon verir ve epoksinin kürleşmesi sağlanır. Epoksi esterleri ile asit anhidrit arasındaki reaksiyon, katalizör ilave edilmezse çok yavaş bir reaksiyondur[11].

2.1.2.2. Metilol ve Metilol Eter Grupları ile Reaksiyon

Metilol veya metilol eter gruplarını içeren reçineler, epoksi reçinelerin hidroksil ve epoksit grupları ile reaksiyon verirler. Bu nedenle epoksi reçineler, amino ve fenol formaldehit reçineler ile reaksiyona girerek performansları çok yüksek ürünler oluştururlar. Epoksi reçine ile amino veya fenol formaldehit reçine arasındaki reaksiyon asidik bir katalist eşliğinde gerçekleştirilir ya da 100 ° C'nin üstünde ısı verilerek reaksiyona girmeleri sağlanır. Amino ve fenol formaldehit reçineleri ısı ile kendiliğinden reaksiyon verirler. Epoksi reçine ile de oluşturdukları filmin çapraz bağ yoğunluğu çok fazla artar. Epoksi reçineler, amino ve fenolik reçineler ile oda sıcaklığında çok yavaş reaksiyon verirler ve genelde tek bileşenli epoksi sistemlerinde kullanılırlar[11].

2.1.2.3. Primer ve Sekonder Aminler ile Reaksiyon

Primer alifatik aminler, epoksi reçineler ile oda sıcaklığında reaksiyon verirler. Aminler epoksi reçine molekülündeki epoksit grupları arasında tersiyer amin bağlarını oluşturmak için iki epoksit grubu ile reaksiyon verirler. Bu reaksiyon

$$\begin{array}{c} \text{~~~~~} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array} + \text{H} \text{---} \text{N} \text{---} \text{H} \quad \begin{array}{c} \text{R} \\ | \end{array} \quad \text{(Primer Amin)}$$

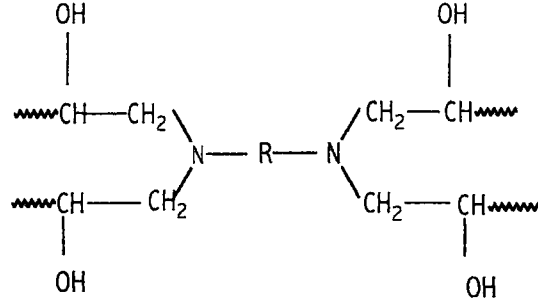
$$\downarrow$$

$$\begin{array}{c} \text{~~~~~} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{N} \text{---} \text{H} \\ | \quad \quad | \\ \text{OH} \quad \quad \text{R} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{~~~~~}$$

$$\begin{array}{c} \text{(sekonder amin)} \qquad \qquad \qquad \text{(epoksi reçine)} \\ \downarrow \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{~~~~~} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{N} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{~~~~~} \\ | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \\ \text{OH} \qquad \qquad \text{R} \qquad \qquad \text{OH} \end{array} \quad \text{(tersiyer amin)}$$

8



Pratikte, primer alifatik aminler sertleştirici olarak kullanıldığı zaman çok hızlı buharlaşma özelliklerinden dolayı, epoksi reçine içerisindeki görevini yapamadan ortamı terk ederler. Bu sebepten dolayı tercih edilmezler. Bunun yerine daha yüksek molekül ağırlıklı poli amin ve poli amid gibi sertleştiriciler kullanılır. Buharlaşma hızları düşük olması nedeniyle görevlerini tam olarak yaparlar. Bu nedenden oluşan filmin performansı da yükselir. Genel olarak iki komponentli sistemlerde, poli aminlerin dimer asit ile oluşturdukları ürünler sertleştirici olarak kullanılır.

Epoksi reçinelerinde sertleştirici ajan olarak poli amin, poli amino-amid, poli amid gibi alifatik bileşikler kullanılır.

Aromatik aminler, alifatik aminler kadar reaktif değildir. Genel olarak aromatik aminler epoksi reçinesi ile 200 °C 'de reaksiyona girerek sertleşirler. Bundan dolayı oda sıcaklığında epoksi reçine ile reaksiyona girmeyeceği için tek komponentli epoksi reçinelerin hazırlanmasında kullanılır[11].

2.1.3. Epoksi Reçine Sertleştirme Sistemleri

2.1.3.1. Oda Sıcaklığında Sertleşme

Epoksi reçinelerin sertleşmesinde alifatik aminler ile poli amidler, poli amino amidler kullanıldığı zaman oda sıcaklığındaki reaktivitelerinden dolayı performansları mükemmeldir. Aminler epoksi reçineye ilave edildiği zaman kullanma süreleri bir kaç saatten bir kaç güne kadar değişir. Karışımın kullanım süresi, epoksi reçinenin cinsine, sertleştirici olarak kullanılan çözücünün çeşidine ve

aynı zamanda depolama şartlarına bağılıdır. Karışımın kullanma süresi genelde 8-12 saat olarak düzenlenir.

Genel olarak sertleştirici olarak kullanılan alifatik aminler şunlardır.

1- Di- Aminler

- a) Etilen di amin
- b) Hekza metilen di amin
- c) Propilen di amin

2- Poli Fonksiyonel Aminler

- a) Di etilen tri amin
- b) Tri etilen tetra amin
- c) Tetra etilen penta amin
- d) Penta etilen hekza amin

Bu alifatik aminler epoksi reçine ile düşük ısılarda çok hızlı sertleşme yapar ve mükemmel dayanıklılık sağlarlar. Di aminler ve poli fonksiyonlu aminler poli amidlerden daha hızlı reaksiyon verirler. Daha fazla toksit özellik gösterirler. Karışımın kullanma süresi daha kısadır. Buharlaşma hızı daha fazladır.

Daha az toksit özelliğe sahip sertleştiriciler elde etmek için, poli aminlerin veya di aminlerin, dimer asit ile reaksiyonu sonucu elde edilen poli amid reçineleri kullanılır. Sertleşme süresi, modifikasyona tabi tutulmamış aminlerden daha yavaştır. Buna karşılık oluşan son film, kopmaz ve esnektir. Reaktif poli amid sertleştiriciler en iyi çevresel özelliğe sahiptir. Yapısından dolayı, epoksi reçine ile birlikte uygulandıkları yüzeyde, yapışma performansı, esnekliği, çarpma dayanımı alifatik aminlerden daha zayıftır. İki komponentli epoksi sistemlerde de sertleştirici olarak kullanılırlar. Poli aminler tek başına kullanılmazlar[1].

2.1.3.2. Isı ile Sertleşme

Isı ile sertleşme, epoksi reçinesinin epoksit ve hidroksil grupları ile reaktif gruplara sahip aromatik aminler, asit anhidritler, amino ve fenol formaldehitler arasında meydana gelir. Epoksi reçine ile aromatik sertleştiricili karışım oda sıcaklığında stabil olduğu için tek komponentli epoksi sistemlerinde kullanılır.

Genel olarak 4,4 metilen di amin veya meta fenilen di amin gibi aromatik sertleştiriciler kullanılır. Tamamen sertleşmeleri için 200 °C'nin üstünde ısıya ihtiyaç duyarlar. Sertleşen filmler mükemmel fiziksel ve kimyasal rezistansa sahiptirler. Ticari olarak satılan asit anhidrit sertleştiricileri; ftalik anhidrit, tri mellitik anhidrit ve hekza hidro ftalik anhidrittir. Amino ve fenol formaldehit reçineler, sertleştirici ajan olarak kullanıldığı zaman son derece sert, esnek olmayan, kimyasal ve çözücü dayanımı iyi olan, asidik ve bazik ortamlara mukavemeti mükemmel olan filmler oluştururlar.

Termal kürleşme yaygın olarak kullanılan güvenli bir yöntemdir. Ancak viskozitesi yüksek reçinelerde uzun kürleşme zamanına ve yüksek sertleşme ısılarına ihtiyaç duyulur. Fakat daha uzun raf ömrüne sahiptirler. Kimyasal dayanımları, poli amin, poli amid ve poli amino-amid sertleştiricili sistemlere göre daha zayıftır[6].

2.1.3.3. UV ışıması

UV ışınlarının düşük nüfuz etmeleri ve sınırlı doz hızlarından dolayı epoksi reçine kür sistemlerinde kullanımı kısıtlıdır[12].

2.1.3.4. Gama ışını

Cobalt 60 ile doğal kaynaktan üretilen gama ışıması çok fazla radyasyon tehlikesi ve çevresel problemlerden dolayı pek tercih edilmemektedir [12].

2.1.3.5. Elektron tanecik ışıması

Epoksi kür sistemlerinde hızlandırılmış ve etkili bir kürleşme metodu olan bu sistemin yatırım maliyeti çok aşırı yüksektir[12].

2.1.3.6. Elektro manyetik ısıma (mikro dalga yayını)

Elektro manyetik ışıma mikrodalga frekans aralığı, ısıyı doğrudan numunenin içerisinde oluşturmaktadır. Böylece kür edilme hızlanarak çapraz bağlı moleküler yapı oluşturarak düşük kür edilme ısına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu da bize yüksek

verimlilik, daha hızlı ürün elde etme, düşük maliyet, daha üniform yapıda kür ve geliştirilmiş fiziksel ve mekanik özellikler sağlamaktadır[6].

2.2. Epoksi reçinelerle son yıllarda yapılan çalışmalar

Epoksi reçinelerin kürleşme kinetiği ve formülasyonun sonuç malzemenin özellikleri üzerine etkileri üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Bunlardan Mijovic ve Wijaya'nın 1990 yılında yayınladığı bu çalışmada, mikrodalgaya karşı termal enerjinin epoksi formülasyonlarındaki kür edilme kinetiğinin araştırmaları yapılmış formülasyonda bisfenol A bazlı epoksi reçine (DGEBA) ve diamino difenil sülfon (DDS) sertleştirici kullanılmıştır. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak örneklerin kür olma derecesi ve Tg değerleri mikrodalga ve termal yöntemlerde karşılaştırılmıştır. Termal olarak 155 ° C– 195 ° C arasında kür olma çalışmalarının mikrodalgadakine göre çok az da olsa hızlı ilerlediği belirlenmiştir. Mikrodalga ile kür edilen örneklerde daha geniş camsı geçiş sıcaklığı olduğu görülmüştür. Termal ve mikrodalga ile kür olmada farklı kür mekanizmaları olduğu sonucuna varılmıştır[13].

Marand ve arkadaşlarının 1992 yılında yaptığı bir çalışmada, epoksi malzemelerin spektroskopik ve dielektrik özelliklerindeki değişiklikleri termal enerji ve mikrodalga ile kür edilen sistemlerin her ikisinde de gözlemleyebilmek için yeni metotlar geliştirilmiştir. 2.45 GHz'te kompleks dielektrik sabiti ölçümleri ile DGEBA/DDS sisteminin pek çok sıcaklıkta izotermal kür edilmesiyle infrared spektrumları elde edilmiştir. Sonuçlarda prosesin ilk evrelerinde mikrodalga ısıma ile kür edilmenin, reaksiyonu hızlandırmasına rağmen reaksiyona girmeyen fonksiyonel gruplar içeren hızlı bir çapraz bağ yapısı oluşumuna neden olan rijit bir yapıyı gösterdiği rapor edilmiştir. Mikrodalga ile kürleşmede kür edilen örneklerde çapraz bağlanmanın reaktivitesi primer amine benzer sekonder amin gruplarının hızlandırılmış reaksiyonundan olduğu da belirtilmiştir[6].

Wei, Hawley, Delong ve Demeuse tarafından 1993 yılında yapılan bir çalışmada ise epoksi reçinelerin termal ve mikrodalgada kür edilmeleri karşılaştırılmaktadır. Stokiometrik oranlarda diglisidil eter bisfenol A (DGEBA) ile diamino difenil sülfon

(DDS) ve DGEBA ile meta fenilen diamin (mPDA) izotermal olarak elektromagnetik ısıma ve klasik fırın kullanılarak kür edilmiştir. Örnekler ince filmler halinde oluşturulmuştur. FTIR ile kürleşme süreci izlenmiş, reaksiyon hızında belirgin bir farklılık olmamasına rağmen mikrodalgada kür edilen örneğin Tg değerinin daha yüksek olduğu ölçülmüştür. Mikrodalga ısımanın DGEBA/DDS sisteminde, DGEBA/mPDA sistemine göre daha etkin olduğu ifade edilmiştir[5].

Mikrodalganın kür hızına etkileri Boey, Yap ve Chia tarafından 1999 yılında yayınlanan bir çalışmada epoksi-amin sistemlerde incelenmiştir. Bu çalışmada farklı kürleştirme maddelerinin epoksi sistemleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bisfenol A bazlı reçine kullanılarak üç farklı sertleştirici (DDS, Diamino difenil metan (DDM) ve mPDA) mikrodalga ile kür işlemi yapılmıştır. Reçinenin kullanılan sertleştiriciye göre farklı performanslar gösterdiği görülmüştür. Mikrodalgada DDM ve mPDA'nın DDS'ye nazaran daha reaktif olduğu belirtilmiştir[12].

Silikonun epoksi reçinede etkileri üzerine son yıllarda yapılan çalışmalardan biri olan Ochi ve Shimaoka çalışmasında silikon graft kopolimeri ilave edilerek modifiye edilen epoksi reçinelerin faz yapısı ve tokluk değerlerindeki değişimler incelenmiştir. RTV (oda sıcaklığında vulkanize olan) silikon elastomerinde bisfenol A bazlı epoksi reçine içerisinde dağılmasını sağlamak için yapıya uyusabilirlik sağlayıcı silikon metil metakrilat graft kopolimeri eklenmiştir. Silikon fazının etrafındaki yüzey gerilim termal olarak graft kopolimerden meydana gelen ara fazın oluşmasıyla azalmıştır. Silikon fazını oluşturan taneciklerin çaplarının azalması yüzey gerilimindeki azalma ile birlikte gerçekleşmiştir. Modifiye edilmiş reçinenin kırılma tokluğunun silikon fazın çapı azaldıkça arttığı belirtilmiştir[14].

Wang ve arkadaşları tarafından 2000 yılında yayınlanan çalışmada ise yeni epoksi monomerlerden olan triglisidiloksi fenil silan (TGPS) sentez edilmiş ve bu silikon içeren monomerin diğer ticari monomerlerle her oranda karıştırılıp, termal olarak kür edilmesi sonucunda homojen ürünler elde edilmiştir. Camı geçiş sıcaklığının (Tg), TGPS miktarı arttıkça 140 °C' den 100 °C'ye düştüğü görülmüştür. Azot ortamında TGA kullanılarak yapılan termal karakterizasyon çalışmasında 330 °C ve 430 °C 'lerde olmak üzere iki aşamada bozunma olduğu görülmüştür. İlk aşamada

TGPS'deki silikon içeren grubun koptuğu, ikinci aşamada ise karbonizasyonun başladığı belirtilmiştir[15].

Sheng-Shu Hou ve arkadaşlarının 2000 yılında yaptığı bir çalışmada polisiloksan ana zincirine bağlanmış epoksit halkaları asılı bir yan zinciri olan ve poli metil hidroksi siloksanın alil glisid eter ile reaksiyonundan elde edilmiş bir siloksan tipli epoksi reçinesi (SG kopolimeri) kullanılmıştır. Polimerin yapısı ^1H NMR ile karakterize edilmiş ve ticari epoksi reçine olan diglisidil eter bisfenol A (DGEBA), sertleştirici olarak da (değişik oranlarda) disiyanamid (DICY) kullanılmak suretiyle DSC'de kürleşme davranışları incelenmiş ve epoksi reçineye SG kopolimerinin ilave edilmesiyle başlangıç kürleşme sıcaklığı (T_i) ve maksimum kürleşme sıcaklığı (T_p)'nin yükseldiği bulunmuştur. Örneklerin morfolojisi SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile mekanik özellikleri DMA (dinamik mekanik analiz cihazı) ile termal kararlılıkları TGA (termal gravimetrik analiz cihazı) ile belirlenmiştir. Sonuçlar SG kopolimerinin ilavesinin çapraz bağlı yapının hareket yeteneğini ve ısı kararlılığını arttırdığını göstermiştir[16].

Matejka, Dukh ve Kolarik' in 2000 yılında yaptığı bir çalışmada , diglisidil eter bisfenol A'nın polioksi propilen diamin bileşiği ile kür edilmesiyle hazırlanan kauçuksu çapraz bağlı epoksi tetra etoksi silan'ın "sol-jel" prosesi ile silika-silikon yapısının oluşturulması suretiyle kuvvetlendirildiği belirtilmiştir. Hacimsel olarak % 10 kadar düşük silika miktarlarında bile modül iki katı kadar artmıştır. Heterojen sistemin yapısı ve morfolojisi elektron mikroskobu ve dar açılı x-ışını saçılması yöntemi ile analiz edilmiştir. Kuvvetlendirmenin verimin, reaksiyon koşullarına bağlı olduğu ve ara faz oluşumunun belirgin bir etkisi olduğu gösterilmiştir[17].

Tai ve arkadaşları tarafından yapılan çok yeni bir çalışmada elektronik enkapsülasyonda kullanılan vinil siloksanla modifiye edilmiş krezol novalak epoksilerin sentezi ve özellikleri üzerine yapılan bir araştırma verilmiştir. Krezol novalak sertleştirici kullanılan bu çalışmada reaksiyon kinetiği incelenmiş, reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu gözlemlenmiştir. Camı geçiş sıcaklıkları ölçülerek camı geçiş noktaları ile çapraz bağ yoğunluğu arasındaki ilişki şişme deneyleri ile açıklanmıştır. Vinil siloksan ile modifiye edilmiş reçinenin modifiye

edilmemiş olanına göre düşük Young modülü ve yüksek kopma dayanımı olduğu belirtilmiştir[18].

Punchaipetch ve arkadaşlarının 2001 yılı başında yayınladıkları sıvı kristalli epoksi polimerlerle yapılan bu çalışmada ticari bir epoksi (DGEBP-F) ile sıvı kristal geçişi gösteren diglisid eterin 4,4' dihidroksi bifenol (DGE-DHBP)'nin kür edilmesi kürleşme tekniği açısından detaylı olarak incelenmiştir. Verilerin saf ve karışımın bileşenleri için oto katalitik kürleşme modeline uyduğu belirtilmiştir[19].

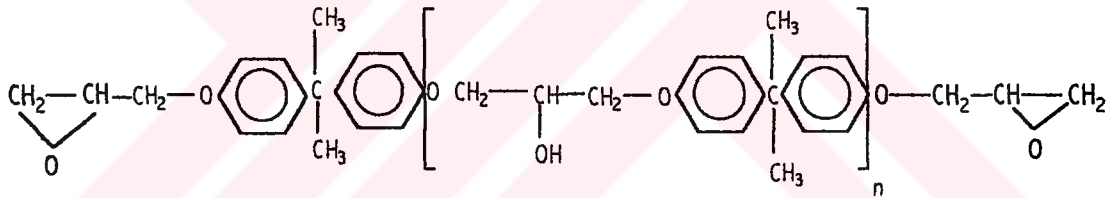


3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

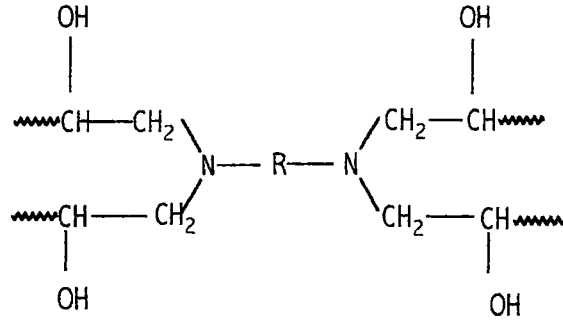
3.1.1. Epoksi Monomeri

Saydam, düşük viskoziteli, kristallenmeye dayanıklı, bisfenol A bazlı epoksi reçine Vantico firmasından temin edilmiş olup ürün kodu ARALDITE GY 253 BD' dir. Viskozitesi 25 °C 'de 1000-1300 mPa s, epoksi ekivalent ağırlığı (179-189) gr/eq, n değeri 1, oda sıcaklığında sıvı olup yoğunluğu 1.13 gr/cm³ olan az kokulu bir reçinedir. Herhangi bir ön işlem uygulanmadan kullanılmıştır.

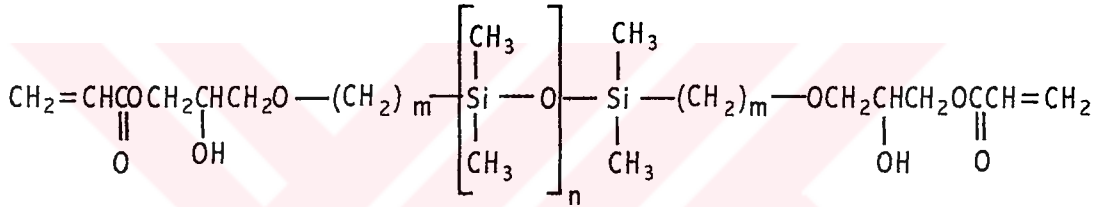


3.1.2. Epoksi Sertleştiricisi

Akışkanlığı yüksek olan, solventsiz, opak renkte alifatik poliamino sertleştirici olup Vantico'dan temin edilmiş olup ürün kodu ARADUR 2964 CH'dir. Düşük viskoziteli (25 °C 'de 40-60 mPa s) ve kür zamanı düşük olması nedeniyle yüzey kaplama uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Amin değeri 5.80-5.95 eq/kg, yoğunluğu 1.00 gr/cm³'tür. Raf ömrü uzundur. Uzun yıllar (2- 40) °C' de bozulmadan saklanabilir. Herhangi bir ön işlem uygulanmadan kullanılmıştır.



3.1.3. Poli Dimetil Siloksan Prepolimeri (PDMS V-21)



$$5 < m < 10 ; n = 10$$

Kullanılan α,ω -akrilo organo fonksiyonlu poli dimetil siloksan olup, (Tegomer, V-Si 21) Goldschmidt Chem Co. ürünüdür. Solvent içermeyen, renksiz, birçok organik çözücüde çözünebilen, akriloksi ve hidroksil olmak üzere iki fonksiyonlu grup içeren 1298 ± 70 g/ml molekül ağırlıklı bir üründür. Spesifik gravitesi 1.00 gr/cm^3 olup viskozitesi $240 \pm 30 \text{ cP}$ dır. Herhangi bir ön işlem uygulanmadan kullanılmıştır.

3.1.4. Poli Dimetil Siloksan Prepolimeri (PDMS V-22)

Kullanılan α,ω -akrilo organo fonksiyonlu poli dimetil siloksan olup, (Tegomer, V-Si 22) Goldschmidt Chem Co. ürünüdür. Solvent içermeyen, renksiz, birçok organik çözücüde çözünebilen akriloksi ve hidroksil olmak üzere iki fonksiyonlu grup içeren 2038 ± 70 g/ml molekül ağırlıklı bir üründür. ($5 < m < 10 ; n = 20$), spesifik gravitesi

1.00 gr/cm³ olup viskozitesi 700 +/- 70 cP dir. Herhangi bir ön işlem uygulanmadan kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Aletler

3.2.1. Üniversal Çekme Cihazı

Zwick marka, 20 kN model standart PC kontrollü olup bu test, örneğe sabit hızda (5 mm/dak.), tek eksenle ölçülen kuvvet üzerinden bir gerilme uygulanması ile yapılır. Deneme örnek kopuncaya kadar devam eder. Boyutdaki değişme bilgisayar kontrollü olarak izlenir. Örneğe uygulanan yük, belli bir hızda limit değerine ulaşınca kadar artırılır. Gerilme genel olarak başlangıç kesit alanına göre değişeceğinden gerilme hesaplarında kopmadaki kesit alanı kullanılır. Her bir numune için en az 4'er defa olmak üzere ölçüm yapılarak deneyler tamamlandı.

3.2.2. Mikrodalga Fırın

Vestel marka olup iç ölçüleri 295x187x314 (genişlik x yükseklik x derinlik) ölçülere sahip olup çıkış gücü 650 W ve mikrodalga salınımı 2.45 GHz' tir. Deneyler 20 dak.'lık periyotlarla 980 MHz'e karşılık gelen, 4. kademedeki yapılmıştır.

3.2.3. Hassas Terazî

Scaltec marka, Alman malı olan cihazda, yüzde miktarları önceden belirlenen karışımlar $\pm 0,01$ gram hassasiyetle tartılmıştır.

3.2.4. Sertlik Ölçme Cihazı

Zwick marka Shore D durometer ile sertlik ölçümü yapıldı. Ölçümler cihazın uygulanan örnek yüzeyine dik olarak uygulanmasından 3 saniye sonra okuduğumuz değerler olarak kaydedildi.

3.2.5. Termal Gravimetrik Analiz Cihazı

Shimadzu TGA-50 model termal gravimetrik analiz cihazı kullanıldı.

3.3. Deneysel Yöntem

3.3.1. Epoksi Reçinenin Sentezi

Bisfenol A bazlı epoksi reçine, poli amino sertleştirici ile ağırlıkça 2/1 oranında (epoksi reçine /sertleştirici) oda sıcaklığında karıştırılarak borcam yüzey üzerine önceden hazırladığımız izole bantlarla oluşturulan (10mm x 70 mm)'lik ebatlarındaki hücrelere hassas terazide ± 0.01 gr'lık hassasiyetle, $\cong 2$ gr'lık miktarlarda döküldü. Daha sonra mikrodalga fırında 980 MHz'te 20 dakika pişirildi. Bu şekilde minimum 4 adet örnek hazırlandı. Daha sonra Tegomer, V - 21 ve V - 22 kodlu silikon akrilat prepolimerleri ağırlıkça % 5.8 , % 10.0 , % 17.0 ve %24.7'lik oranlarda (epoksi reçine/sertleştirici) karışımına başlangıçta ilave edilerek bu işlemler tekrarlandı. Mikrodalgada kür edilerek hazırlanan örnekler daha sonra test edilmek üzere numuneler oda sıcaklığında saklandı. İlk yapılan çekme testlerinde elde edilen verilere göre V-21 ile ağırlıkça % 8.0 ve % 12.0 içeren örnekler de hazırlandı.

3.3.2. Ürünlerin Mekanik Karakterizasyon

3.3.2.1. Çekme Deneyi

Hazırlamış olduğumuz numunelerin PC kontrollü Zwick marka 20 kN'lık universal çekme cihazında çekme testi yapıldı. Çekme cihazında yapılan deneylerde ön yük olarak 0.5 N'luk ön yük, ön yük hızı olarak 5 mm/dak. ve test hızı 5 mm/dak. olarak uygulandı. Örneklerin her birinin mikrometre ile kalınlık ve genişlikleri ölçülerek deneye başlamadan önce bilgisayara girildi. Çeneler arası uzaklık 25 mm olarak her numunede aynı uygulandı. Deney, örnek kopuncaya kadar devam etti. Uygulanan gerilmeye, örneğin gösterdiği uzama bilgisayardan izlendi. Her bir karışım oranından en az 4 örnekle testler gerçekleştirildi. Örnekler için bu yöntemle elde edilen (uygulanan yüke karşılık, % uzamanın çizildiği) eğrilerden; kopma uzaması, maksimum kuvvette uzama, kopma anında ve kuvvetin maksimum olduğu andaki tokluk, kopma anındaki mukavemet, maksimum mukavemetler ile Young modülü değerleri hesaplandı. Grafiklerin değerlendirilmeleri aşağıda kısaca açıklanmaktadır.

$$\text{Kopma uzaması} = \frac{\text{Kopma uzunluğu} - \text{başlangıç uzunluğu}}{\text{Başlangıç uzunluğu}} \times 100 \quad (1)$$

veya

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \quad (2)$$

ε : Aletten doğrudan okunarak grafikte verildi.

L_0 : 25 mm başlangıç değeri alındı.

$$\text{Çekme mukavemeti} = \frac{\text{Maksimum kuvvet}}{\text{Başlangıç kesit alanı}} \quad (3)$$

Veya

$$\sigma_{\varphi} = \frac{f_{\varphi}}{A_0} \quad (4)$$

f_{φ} değeri, örneğin gösterdiği maksimum mukavemet olup cihazdan okundu.

$$\text{Kopma mukavemeti} = \frac{\text{Kopma anındaki kuvvet}}{\text{Başlangıç kesit alanı}} \quad (5)$$

veya

$$\sigma_k = \frac{f_k}{A_0} \quad (6)$$

f_k değeri, örneğin kopma anındaki yükü olup Newton (N) olarak bilgisayardan okundu.

$$\text{Young modülü} = \frac{\text{Birim alana uygulanan kuvvet}}{\text{Birim boydaki artış}} \quad (7)$$

veya

$$E = \frac{f / A_0}{\Delta l / L_0} \quad (8)$$

Buradaki f ve buna karşılık gelen Δl değeri, maddeye Hook kanunun uygulanabildiği elastik uzama bölgesinden seçilen değerlerdir. Grafiğin doğrusal olan bu bölgesinde f için okunan yüke karşılık ölçülen uzama değerinden yararlanarak Δl bulunur. Birimlerin A_0 ve L_0 ile tutarlılığına dikkat edilerek Young modülü hesaplanır.

Bu değerler Young modülü, maksimum kuvvet, kopma uzaması, kopma anında uygulanan yük, maksimumdaki tokluk ve kopma anındaki tokluk değerlerini cihazdan okuduk.

Tokluk değerleri, aletin örneğe uygulanan kuvvete karşılık, yüzde uzamayı çizdiği eğride kuvvet maksimumunda iken eğrinin altındaki alan maksimum kuvvete karşılık gelen tokluğu ve örneğin koptuğu andaki eğrinin alt kısmındaki alan kopmadaki kuvvete karşılık gelen tokluk değerlerini ifade eder. Bu sonuçlar aletten doğrudan elde ediliyor.

3.3.2.2. Sertlik Tayini

Deneyde Zwick marka Shore D sertlik ölçme aleti kullanıldı. Standartlara göre ölçüm en az üç noktadan alınmak üzere Shore D cihazının iğnesi uygulanan yüzeye dik olarak batırıldıktan sonra 3 sn. sonra okunan değerlerin ortalaması alındı. Bu işlem örneklerin arka yüzeyine de aynen uygulandı.

3.3.3. Ürünlerin Termal Karakterizasyonu

Örneklerin ölçümleri azot atmosferinde 10 °C/dak. hızda, 20-600 °C sıcaklık aralığında yapıldı. 12-30 mg. kadar tartılan örneklerden kalan ağırlık yüzdesinin sıcaklıkla değişim grafikleri elde edildi.



4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada bisfenol A bazlı epoksi monomer, alifatik poli amino bazlı sertleştirici ve değişik oranlarda iki çeşit silikon akrilat (PDMS V-21 ve PDMS V-22)'ın mikrodalgada kür edilmesi sonucunda elde edilen filmlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Önce epoksi reçinesi (EP) silikon akrilat katılmadan bölüm 3.3.1.'de verildiği şekilde sentez edilmiştir. Daha sonra, epoksi monomeri ve sertleştiriciye değişik oranlarda silikon akrilat katılarak 3.3.1.'deki şekilde filmler hazırlanmıştır. PDMS V-21 yüzdesi % 5.8, %8.0, %10.0, %12.0, %17.0, %24.7 olan 6 çeşit epoksi örnek ile PDMS V-22 yüzdesi % 5.8, %10.0, %17.0 ve %24.7 olan 4 çeşit epoksi örnek alındı. 0.50-0.65 mm kalınlığında filmler halinde sentezlenmiştir. Elde edilen örneklerin mekanik ve termal karakterizasyonu yapılmıştır.

4.1. Epoksi Filmlerin Sentezi

Bölüm 3.3.1'de belirtilen yöntemle hazırlanmış silikon akrilat içermeyen saf epoksi reçinesi ve iki çeşit silikon akrilat içeren toplam 11 çeşit epoksi reçine filmlerin sentez koşulları Tablo A.1'de verilmiştir. Her örnekten aynı koşullarda her bir çeşitten en az 4'er tane film hazırlanarak karakterizasyon bunlar üzerinde yapılmıştır.

Bis fenol A bazlı pek çok reçine denenmiş olmakla beraber seçilen "Araldite GY 253 BD", düşük viskoziteli ve uzun kürleşme süreçli bir reçinedir. Bu özelliklerinden düşük viskoziteli olması kolay tartım yapılmasına, iyi karışım elde edilmesine ve deneylerin tekrarlanabilirliğinin sağlanmasına yardımcı olmuştur. Uzun kürleşme süreçli olması ise epoksilerin kürleşmesinin mikrodalgaya konmadan başlamaması açısından uygun olmuştur. Bu özelliklerle epoksi reçineden mikrodalgada kürleşme ile homojen ve saydam 0.50-0.65 mm. kalınlığında filmler elde edilebilmiştir. Bu filmlerden PDMS V-21 içerenleri de aynı şekilde saydam elde edilmiş ve fakat

PDMS V-22 içeren filmlerin homojen olmakla beraber opak olmasının nedeni olarak PDMS V-22'nin PDMS V-21'den daha yüksek molekül ağırlıklı olması öngörülmüştür. Örneklerde silikon akrilat yüzdesi % 25.0'in üzerine çıktığında bölüm 3.3.1.'de verilen sentez koşullarında homojen filmler elde etmek mümkün olmamıştır.

4.2. Epoksi Filmlerin Mekanik Karakterizasyonu

4.2.1. Epoksi Filmlerin Çekme Deneyleri

Her bir örnek çeşidinden en az 4 adet film üzerinde universal çekme cihazı ile test yapıldı. Her biri test örneğinin kalınlık ve genişlik değerleri mikrometre ile tam olarak ölçülüp başlangıç kesit alanı (A_0) hesaplanarak cihaza veri olarak girilmiş, örneklerin boyu (aletin çeneler arasındaki uzaklığı) tüm ölçümlerde 25 mm. standart olarak alınmıştır. Deneyler bölüm 3.3.2.1.'de verildiği şekilde gerçekleştirilmiştir.

Aletten her bir örnek yüzdesinde yapılan ve 4-7 filmin her birini kapsayan tüm sonuçlar tablo A.2-A.12'de verilmiştir. Her bir çeşit örneğin ortalama sonuçları tablo A.13 ve A.14'te toplu olarak verilmiştir. Epoksi filmlerin kullanılan silikon akrilat çeşidi (V-21, V-22) yüzdesine göre farklı mekanik özellikler gösterdiği Tablo A.13 ve A.14'den görülmektedir.

Bunlardan PDMS V-21 içeren ve saydam olan örneklerde saf epoksi filme göre Young(E) modül ve çekme mukavemeti değerlerinin artan PDMS V-21 yüzdesi ile azaldığı, kopma mukavemeti değerinin % 8.0'lik örnekte bir azalma gösterip sonra tekrar artış gösterdiği tablodan görülmektedir. Diğer özelliklerden maksimum kuvvette ve kopmadaki tokluk değerleri % 10.0 PDMS V-21 içeren örnekte bir maksimum göstermiş, maksimum kuvvette ve kopmadaki uzama değerleri ise % 12'lik örnekte bir maksimum göstermiştir. Bu sonuç PDMS V-21 içeren örneklerin arasında gerek tokluk gerekse % uzama değerleri açısından % 10.0-12.0 yüzdesinin optimum bir yüzde değeri olduğunu göstermektedir. Buna karşılık daha yüksek molekül ağırlıklı silikon akrilat PDMS V-22 içeren opak örneklerde genel eğilim kopma uzaması hariç artan yüzde ile mekanik özelliklerde azalma şeklindedir. Yüzde uzama değerleri % 24.7 silikon içeren örneğe doğru belirgin bir artış göstermesi

silikonun verdiği esneklikten kaynaklanmaktadır. Ancak modül değerindeki yaklaşık % 85.0'lik düşüşten dolayı tokluk da yaklaşık % 75.0'lik bir düşüş göstermiştir. Ancak % 10.0-12.0'lik örnekler iki ayrı molekül ağırlığında silikon içerenlerden % 17.0'lik ve % 24.7'lik örnekler kendi içinde karşılaştırıldığında kopma mukavemetinin her iki çeşitte çok farketmediği, E-modül ve çekme mukavemetleri PDMS V-22'de PDMS V-21'den çok yüksek olduğu tablolardaki sonuçlardan görülmektedir. Ayrıca her iki tokluk ve her iki uzama değerinin PDMS V-21'de PDMS V-22'den her iki yüzde değeri için de belirgin olarak çok yüksek olduğu tesbit edilmiştir.

4.2.2. Epoksi Filmlerin Sertlik Deneyi

Tablo A-1'deki koşullarda sentezlenmiş filmlerin sertlik ölçümleri bölüm 3.3.2.2'de belirtildiği gibi yapılmıştır. Sonuçlar tablo A-15'de verilmiştir. Tablo A.15'de verilen sertlik ölçüm sonuçları filmlerin “film-kalıp” ve “film-hava” yüzeyleri açısından incelendiğinde silikonun yüzeye göç etmesinden ileri gelen film-hava yüzeyinde içeriye (film-kalıp yüzeyi) göre silikon yüzdesinin daha fazla olmasından dolayı sertlik değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Silikon yüzdesi arttıkça her iki seride de artan silikon yüzdesi ile sertlik değerlerinde düşüş görülmektedir. Ancak % 5.8, % 10.0 ve %17.0'lik örnekler gerek film-kalıp gerekse film-hava yüzeyleri açısından incelendiğinde, PDMS V-22 içeren örneklerin sertlik değerlerinin PDMS V-21 içeren örneklerden daha yüksek olduğu ancak % 24.7'lik örnekte bu oluşumun tersine bir durum olduğu tablo A.15'te görülmektedir.

4.3. Epoksi Filmlerin Termal Karakterizasyonu

Tablo A.1.'de sentez koşulları verilen örneklerin termal karakterizasyonu bölüm 3.3.3.'de verildiği şekilde yapılmış ve sonuçlar kalan ağırlık yüzdesinin sıcaklıkla değişim grafikleri ile gösterilmiştir. Sonuçlar Şekil A.1 ve A.2.'de verilmiştir. Bu sonuçlardan en hızlı ağırlık kaybının yaklaşık 300 °C ile 400 °C sıcaklık aralığında % 80.0 - % 30.0 kalan ağırlık yüzdesi arasında olduğu görülmektedir. Kullandığımız epoksi reçineye benzer GY 250 ve bir alifatik amino sertleştirici ile hazırlanan % 10 siloksan içeren örneğin ısı ile yumuşama sıcaklığı (HDT) 88 °C olarak

bulunmuştur[20]. Silikon içeren başka bir epoksi ile yapılan çalışmada ise ağırlık kaybının iki basamakta meydana geldiği ve silikonun etkin bir şekilde yüksek sıcaklıktaki alevlenmeyi geciktirdiği ileri sürülmüştür[15].

Hazırlanan örneklerden elde edilen termogramlara göre PDMS V-21 içeren örnekler, serinin kontrol edilmesi için silikon içermeyen epoksi (Örnek No:1) ile birlikte çizilmiştir. Bu grafiklerde % 24.7 silikon içeren örnek (Örnek No:7) hariç 1,2,3,4 ve 5 no'lu örneklerde iki basamaklı ağırlık kaybı görülmüştür. Yaklaşık 228 °C 'de % 11 ağırlık kaybına (% 89 kalan ağırlık yüzdesi) kadar birinci basamak, bundan yüksek sıcaklıklarda ise 320 °C'den sonra 400 °C'a kadar hızlı (ikinci) bir ağırlık kaybı görülmüştür. Örnek No:7 ise % 5'in üstündeki ağırlık kayıpları (% 95 kalan ağırlık yüzdesi) 250 ° C'dan sonra meydana gelmektedir ve bu örnek % 11 ağırlık kaybına (% 89 kalan ağırlık) 288 °C'da ulaşmaktadır. % 12 PDMS V-21 içeren örneğin (Örnek No:5), ağırlık kaybının % 70'lere (kalan ağırlık yüzdesi % 30) ulaştığı sıcaklıkta (424 °C) diğer örneklerin ağırlık kaybı %80'lere (kalan ağırlık yüzdesi % 20'lere) düşmektedir. Bu örneklerde genelde en hızlı ağırlık kaybının 320 °C ile 400°C arasında olduğu görülmüştür.

PDMS V-22 içeren örneklerde ise iki kademeli geçiş aynen korunmakta ve % 24.7 silikon içeren örneğin 300 °C üstünde % 86'lık kalan ağırlık yüzde değerine, diğer örnekler 275 ° C civarında ulaşmaktadır. % 80'lik ağırlık kaybı (% 20 kalan ağırlık yüzdesi) yüzdesi ve Örnek No:1, 450 °C'da, 11 nolu örnek 440 °C'da 8,9 ve 10 no'lu örnekler ise 550 °C civarında ulaşmaktadır. Bu grafikteki örneklerde en hızlı ağırlık kaybının ise 330 °C ve 430 ° C sıcaklıkları arasında olduğu görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Ellis B., 1993, "Chemistry and Technology of Epoxy Resins"
- [2] Thuillier FM, Julien H., Loustalot MFG, 1986, "The structure of microwave-cured epoxy resin studied by FT i.r. and ^{13}C n.m.r. CPMAS", *Polym. Commun.*, 27,206-8
- [3] Mijovic J., Wijaya J., 1990, "Review of Cure of Polymers and Composites by Microwave Energy", *Poly. Comp.*, 11(3), 184-191
- [4] Lewis DA, Hedrick JC, McGrath JE, Ward TC, 1987, "The accelerated curing of epoxy resins using microwave radiation", *Polym. Prepr.*, 28(2), 330-1
- [5] Wei JH, Hawley MC, Delong JD, Demeuse M., 1993, "Comparison of microwave and thermal cure of epoxy-resins", *Polymer Engineering and science*, Vol 33, Iss 17, pp 1132-1140
- [6] Marand E., Baker KR, and Graybeal JD, 1992, "Comparison of reaction mechanisms of epoxy resins undergoing thermal and microwave cure from in situ measurements of microwave dielectric properties and infrared spectroscopy", *Macromolecules*, 25, 2243-2252
- [7] Yorkgitis EM, Eiss Jr NS, Tran C., Wilkes GL, McGrath JE, 1985, *Adv. Polym. Sci.*, 72-79
- [8] Wang JY, Ploehn HJ, 1996, "Dynamic-Mechanical Analysis of the Effect of Water on glass Bead Epoxy Composites", *J Appl. Polym. Sci.*, 59, 345-357
- [9] Yılğör İ., McGrath JE, 1998, "Polysiloxane Containing Copolymers: A Survey of recent Developments", *Adv. Polym. Sci.*, Vol. 86, pp. 1-86
- [10] May CA, 1988, "Epoxy Resins Chemistry and Technology", New York: Marcel Dekkev Inc.
- [11] Lee H., Neville K., 1982, "Handbook of Epoxy Resins", New York: McGraw-Hill Book Company
- [12] Boey FYC, Yap BH, Chia L., 1999, "Microwave curing of epoxy-amine system-effect of curing agent on the rate enhancement", *Polymer Testing*, 18, 93-109

- [13] **Mijovic J. and Wijaya J.**, 1990, "Comparative Calorimetric Study of Epoxy Cure by Microwave vs Thermal Energy", *Macromolecules*, 23, 3671-3674
- [14] **Ochi M., Shimaoka S.**, 1999, "Phase structure and toughness of silicone-modified epoxy resins with added silicone graft copolymer", *Polymer* 40, 1305-1312
- [15] **Wang WJ, Hsiue LH, Chang FC**, 2000, "Characterization and properties of new silicone-containing epoxy resin", *Polymer* 41, 6113-6122
- [16] **Hou SS, Chung YP, Chan CK, Kuo PL**, 2000, "Function and performance of silicone copolymer. Part 4 . Curing behaviour and characterization of epoxy – siloxane copolymers blended with diglycidyl ether of bisphenol A", *Polymer* 41, 3263-3272
- [17] **Majetka L., Dukh O., Kalorik J.**, 2000, "Reinforcement of crosslinked rubbery epoxies by in-situ formed silica", *Polymer* 41, 1449-1459
- [18] **Horng-Jer T., Wang JB, Chen JH, Chou HL**, 2001, "Synthesis and properties of vinyl siloxane modified cresol novalac epoxy for electronic encapsulation", *Journal of Applied polymer science*, volume 79.Iss 4, 652-661
- [19] **Punchaipetch P., Ambrogi V., Giamberini M., Brostow W., Carfagna C., D'Souza NA**, 2001, "Epoxy + liquid crystalline epoxy coreacted networks: I. Synthesis and curing kinetics", *Polymer* 42, 2067-2075
- [20] **Alagar M., Kumar AA, Mahesh KPO, Dinakaran K**, 2000, "Studies on thermal and morphological characteristics of E-glass/Kevlar 49 reinforced siliconized epoxy composites", *European Polymer Journal*, 36, 2449-2254,

EK-A. DENEY SONUÇLARI İLE İLGİLİ TABLO VE ŞEKİLLER

TABLO A.1. Epoksi Reçinelerin Sentez Koşulları, (980 MHz, 20 dak., T=18 ° C)

Örnek No	Bis fenol A Reçine Miktarı, gr	Sertleştirici Miktarı, gr	PDMS V- 21 Miktarı, gr	PDMS V- 22 Miktarı, gr	Filmde Silikon Akrlat Yüzdesi, %
1	6.66	3.33	0.00	0.00	0.00
2	6.28	3.14	0.58	0.00	5.80
3	6.13	3.07	0.80	0.00	8.00
4	6.00	3.00	1.00	0.00	10.00
5	5.87	2.93	1.20	0.00	12.00
6	5.53	2.77	1.70	0.00	17.00
7	5.02	2.51	2.47	0.00	24.70
8	6.28	3.14	0.00	0.58	5.80
9	6.00	3.00	0.00	1.00	10.00
10	5.53	2.77	0.00	1.70	17.00
11	5.02	2.51	0.00	2.47	24.70

TABLO A.2 Saf Epoksi Filmlerin (Örnek No: 1) Çekme Deneyi Sonuçları

	FİLM 1	FİLM 2	FİLM 3	FİLM 4	FİLM 5
Ao (mm ²)	10.1	10.1	6.9	10.4	7.3
E-Modulus	1522.8	1202.4	1188.9	1659.9	1387.5
Rm (N) (Maks. Çekme Kuvveti)	332.0	312.3	277.6	281.0	245.6
Rm (N/mm ²) (Çekme Mukavemeti)	33.0	30.8	40.5	27.1	33.8
RB (N) (Kopma Kuvveti)	258.5	226.9	259.1	59.1	152.3
RB (N/mm ²) (Kopma Mukavemeti)	25.7	22.4	37.8	5.7	20.9
F Maks.'da (N/mm) Tokluk	349.3	447.3	261.5	251.3	182.3
Kopmadaki (N/mm) Tokluk	426.8	1063.9	326.5	550.1	612.4
F maks.'da (%) Uzama	6.7	8.8	5.7	5.3	4.6
Kopmada (%) Uzama	7.7	18.4	6.6	10.8	13.6

TABLO A.3. % 5.8 PDMS V-21 İçeren Epoksi Filmlerin (Örnek No: 2) Çekme Deneyi Sonuçları

	FİLM 1	FİLM 2	FİLM 3	FİLM 4	FİLM 5	FİLM 6	FİLM 7
Ao (mm ²)	5.8	3.1	5.5	4.4	4.7	4.6	4.3
E-Modulus	1157.7	1171.7	881.6	1162.9	921.5	883.0	731.4
Rm (N) (Maks. Çekme Kuvveti)	129.4	111.5	125.9	117.3	95.7	80.4	69.4
Rm (N/mm ²) (Çekme Mukavemeti)	22.4	35.5	23.0	26.5	20.5	17.6	16.3
RB (N) (Kopma Kuvveti)	98.7	86.7	95.6	74.7	64.9	77.5	66.1
RB (N/mm ²) (Kopma Mukavemeti)	17.1	27.6	17.5	16.9	13.9	17.0	15.5
F Maks.'da (N/mm) Tokluk	136.0	131.6	150.5	124.3	103.7	69.8	71.8
Kopmadaki (N/mm) Tokluk	214.9	210.9	544.9	240.4	349.7	1300.4	1177.6
F maks.'da (%) Uzama	6.0	7.0	6.8	6.2	6.1	5.0	5.9
Kopmada (%) Uzama	8.6	10.0	20.8	10.7	17.4	75.6	73.2

TABLO A.4 % 8.0 PDMS V-21 İçeren Epoksi Filmlerin (Örnek No: 3) Çekme Deneyi Sonuçları

	FİLM 1	FİLM 2	FİLM 3	FİLM 4
Ao (mm ²)	4.7	5.0	4.2	3.5
E-Modulus	755.4	587.2	849.5	943.5
Rm (N) (Maks. Çekme Kuvveti)	67.2	58.1	70.0	75.3
Rm (N/mm ²) (Çekme Mukavemeti)	14.4	11.6	16.7	21.4
RB (N) (Kopma Kuvveti)	54.2	53.0	49.0	50.9
RB (N/mm ²) (Kopma Mukavemeti)	11.6	10.6	11.7	14.5
F Maks.'da (N/mm) Tokluk	61.3	261.6	60.8	66.8
Kopmadaki (N/mm) Tokluk	591.4	313.5	332.7	240.1
F maks.'da (%) Uzama	5.1	19.8	5.0	5.2
Kopmada (%) Uzama	40.3	23.4	22.3	15.6

TABLO A.5. % 10.0 PDMS V-21 İçeren Epoksi Filmlerin (Örnek No: 4) Çekme Deneyi Sonuçları

	FİLM 1	FİLM 2	FİLM 3	FİLM 4	FİLM 5
Ao (mm ²)	5.4	5.1	4.6	5.1	5.0
E-Modulus	674.3	494.1	763.8	481.8	808.0
Rm (N) (Maks. Çekme Kuvveti)	90.4	72.0	75.2	75.9	87.4
Rm (N/mm ²) (Çekme Mukavemeti)	16.8	14.2	16.4	14.9	17.5
RB (N) (Kopma Kuvveti)	82.9	71.3	74.7	75.7	87.1
RB (N/mm ²) (Kopma Mukavemeti)	15.4	14.1	16.3	14.8	17.5
F Maks.'da (N/mm) Tokluk	1128.9	1115.2	1324.1	1455.4	2544.0
Kopmadaki (N/mm) Tokluk	1142.1	1116.7	1330.3	1462.5	2550.5
F maks.'da (%) Uzama	56.3	74.8	84.1	94.6	132.6
Kopmada (%) Uzama	56.9	74.9	84.4	95.0	132.9

TABLO A.6. % 12.0 PDMS V-21 İçeren Epoksi Filmlerin (Örnek No: 5) Çekme Deneyi Sonuçları

	FİLM 1	FİLM 2	FİLM 3	FİLM 4
Ao (mm ²)	5.3	3.9	4.0	5.0
E-Modulus	333.7	544.7	639.1	382.2
Rm (N) (Maks. Çekme Kuvveti)	66.6	60.9	66.6	63.6
Rm (N/mm ²) (Çekme Mukavemeti)	12.7	15.8	16.5	12.6
RB (N) (Kopma Kuvveti)	66.5	60.8	66.4	63.3
RB (N/mm ²) (Kopma Mukavemeti)	12.7	15.8	16.4	12.6
F Maks.'da Tokluk (N/mm)	1716.6	1452.2	1152.8	1366.8
Kopmadaki Tokluk (N/mm)	1719.4	1474.5	1157.0	1376.1
F maks.'da Uzama (%)	128.5	114.4	84.0	102.3
Kopmada Uzama (%)	128.7	115.9	84.2	102.9

TABLO A.7. % 17.0 PDMS V-21 İçeren Epoksi Filmlerin (Örnek No: 6) Çekme Deneyi Sonuçları

	FİLM 1	FİLM 2	FİLM 3	FİLM 4	FİLM 5
Ao (mm ²)	4.2	7.8	6.1	4.3	5.4
E-Modulus	468.2	236.9	214.2	448.9	361.1
Rm (N) (Maks. Çekme Kuvveti)	56.1	65.3	48.9	46.9	60.6
Rm (N/mm ²) (Çekme Mukavemeti)	13.5	8.4	8.0	10.9	11.2
RB (N) (Kopma Kuvveti)	55.3	64.2	41.4	35.5	56.6
RB (N/mm ²) (Kopma Mukavemeti)	13.3	8.2	6.7	8.2	10.5
F Maks.'da (N/mm) Tokluk	714.3	605.9	425.8	278.0	771.1
Kopmadaki (N/mm) Tokluk	722.8	624.2	480.6	319.4	808.6
F maks.'da (%) Uzama	57.9	43.9	41.2	26.0	59.3
Kopmada (%) Uzama	58.5	45.0	45.8	29.7	61.8

TABLO A.8. % 24.7 PDMS V-21 İçeren Epoksi Filmlerin (Örnek No: 7) Çekme Deneyi Sonuçları

	FİLM 1	FİLM 2	FİLM 3	FİLM 4	FİLM 5	FİLM 6
Ao (mm ²)	6.2	5.8	4.8	3.4	2.0	2.7
E-Modulus	215.9	155.6	75.0	43.8	67.7	39.0
Rm (N) (Maks. Çekme Kuvveti)	39.3	24.6	26.0	15.5	14.7	16.5
Rm (N/mm ²) (Çekme Mukavemeti)	6.4	4.3	5.5	4.5	7.3	6.1
RB (N) (Kopma Kuvveti)	28.7	15.6	19.4	13.9	14.5	15.1
RB (N/mm ²) (Kopma Mukavemeti)	4.7	2.7	4.1	4.1	7.2	5.6
F Maks.'da (N/mm) Tokluk	281.2	185.2	277.1	124.2	179.3	166.6
Kopmadaki (N/mm) Tokluk	297.7	199.3	284.7	132.2	182.5	170.9
F maks.'da (%) Uzama	42.6	41.7	57.5	48.1	75.4	63.5
Kopmada (%) Uzama	44.3	44.1	58.7	50.2	76.3	64.6

TABLO A.9. %5.8 PDMS V-22 İçeren Epoksi Filmlerin (Örnek No: 8) Çekme Deneyi Sonuçları

	FİLM 1	FİLM 2	FİLM 3	FİLM 4	FİLM 5
Ao (mm ²)	7.5	5.1	3.0	4.5	4.3
E-Modulus	473.0	1158.4	983.4	1234.6	1260.3
Rm (N) (Maks. Çekme Kuvveti)	98.5	121.9	97.7	104.7	109.2
Rm (N/mm ²) (Çekme Mukavemeti)	13.2	24.0	32.4	23.3	25.3
RB (N) (Kopma Kuvveti)	67.7	72.6	82.6	78.5	66.8
RB (N/mm ²) (Kopma Mukavemeti)	9.0	14.3	27.4	17.5	15.5
F Maks.'da (N/mm) Tokluk	83.8	104.6	109.1	69.1	84.7
Kopmadaki (N/mm) Tokluk	250.2	737.9	179.0	442.1	353.6
F maks.'da (%) Uzama	5.2	5.0	6.8	4.0	4.6
Kopmada (%) Uzama	13.6	34.0	9.8	22.0	17.1

TABLO A.10. %10.0 PDMS V-22 İçeren Epoksi Filmlerin (Örnek No: 9) Çekme Deneyi Sonuçları

	FİLM 1	FİLM 2	FİLM 3	FİLM 4	FİLM 5
Ao (mm ²)	5.5	4.6	5.2	4.8	3.7
E-Modulus	960.5	1000.4	801.2	929.7	948.6
Rm (N) (Maks. Çekme Kuvveti)	109.7	95.3	121.2	99.7	74.6
Rm (N/mm ²) (Çekme Mukavemeti)	20.0	20.9	23.2	20.6	20.4
RB (N) (Kopma Kuvveti)	80.6	29.4	83.9	61.0	54.2
RB (N/mm ²) (Kopma Mukavemeti)	14.7	6.4	16.1	12.6	14.8
F Maks.'da (N/mm) Tokluk	85.6	67.6	134.8	97.6	68.8
Kopmadaki (N/mm) Tokluk	442.9	187.9	363.5	458.1	338.7
F maks.'da (%) Uzama	4.5	4.3	6.4	5.6	5.3
Kopmada (%) Uzama	19.6	10.5	14.9	22.6	22.4

TABLO A.11. %17.0 PDMS V-22 İçeren Epoksi Filmlerin (Örnek No: 10) Çekme Deneyi Sonuçları

	FİLM 1	FİLM 2	FİLM 3	FİLM 4
Ao (mm ²)	3.8	2.9	3.9	3.1
E-Modulus	727.6	945.9	793.5	629.8
Rm (N) (Maks. Çekme Kuvveti)	52.8	62.7	58.5	38.6
Rm (N/mm ²) (Çekme Mukavemeti)	14.0	21.7	15.2	12.6
RB (N) (Kopma Kuvveti)	27.3	39.1	32.1	33.6
RB (N/mm ²) (Kopma Mukavemeti)	7.2	13.5	8.3	11.0
F Maks.'da Tokluk (N/mm)	48.8	66.7	53.2	45.9
Kopmadaki Tokluk (N/mm)	357.8	132.0	229.8	175.5
F maks.'da Uzama (%)	5.1	6.1	5.1	6.2
Kopmada Uzama (%)	31.8	10.6	18.3	19.9

TABLO A.12. %24.7 PDMS V-22 İçeren Epoksi Filmlerin (Örnek No: 11) ekme Deneyi Sonuçları

	FİLM 1	FİLM 2	FİLM 3	FİLM 4	FİLM 5
Ao (mm ²)	4.5	3.3	5.3	4.2	4.2
E-Modulus	119.0	358.4	102.0	134.4	287.6
Rm (N) (Maks. Çekme Kuvveti)	20.0	29.6	19.5	20.5	32.3
Rm (N/mm ²) (ekme Mukavemeti)	4.4	9.0	3.7	4.9	7.7
RB (N) (Kopma Kuvveti)	8.9	15.9	6.9	6.4	12.9
RB (N/mm ²) (Kopma Mukavemeti)	2.0	4.8	1.3	1.5	3.1
F Maks.'da (N/mm) Tokluk	132.0	50.5	66.7	117.1	82.9
Kopmadaki (N/mm) Tokluk	156.3	108.4	106.3	152.5	188.9
F maks.'da (%) Uzama	31.0	8.6	16.6	27.4	12.4
Kopmada (%) Uzama	36.6	17.1	27.0	36.7	27.0

TABLO A.13. PDMS V-21 İçeren Epoksi Filmlerin Genel Ortalaması

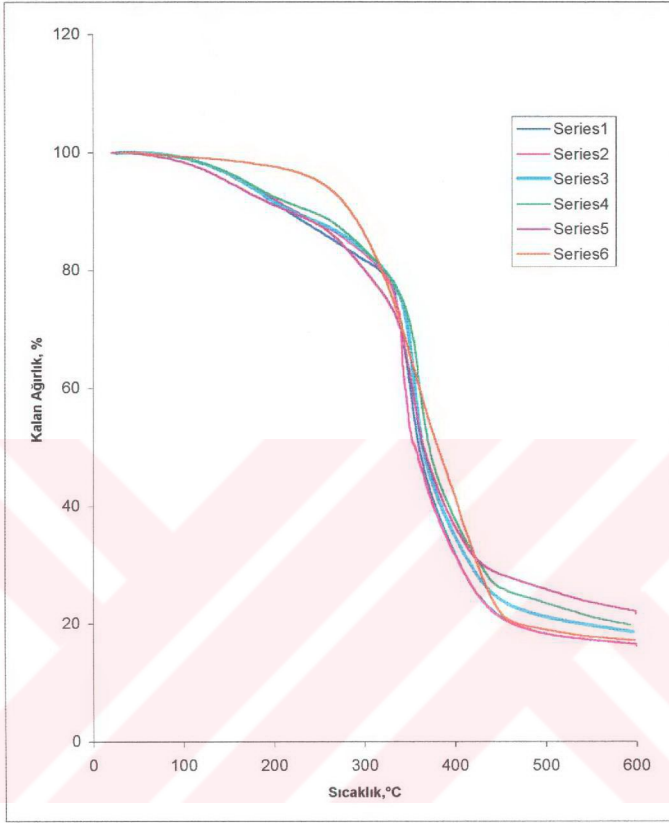
	ÖRNEK 1	ÖRNEK 2	ÖRNEK 3	ÖRNEK 4	ÖRNEK 5	ÖRNEK 6	ÖRNEK 7
E-Modulus	1392.3	987.1	783.9	644.4	474.9	345.9	99.5
Rm (N/mm ²) (Çekme Mukavemeti)	33.0	23.1	16.0	16.0	14.4	10.4	5.7
RB (N/mm ²) (Kopma Mukavemeti)	22.5	17.9	12.1	15.6	14.3	9.4	4.7
F Maks.'da (N/mm) Tokluk	298.3	112.5	112.6	1513.5	1422.1	559.0	202.2
Kopmadaki (N/mm) Tokluk	596.0	577.0	369.4	1520.4	1431.7	591.1	211.2
F maks.'da (%) Uzama	6.2	6.1	8.8	88.5	107.3	45.7	54.8
Kopmada (%) Uzama	11.4	30.9	25.4	88.8	107.9	48.1	56.4

TABLO A.14. PDMS V-22 İçeren Epoksi Filmlerin Genel Ortalaması

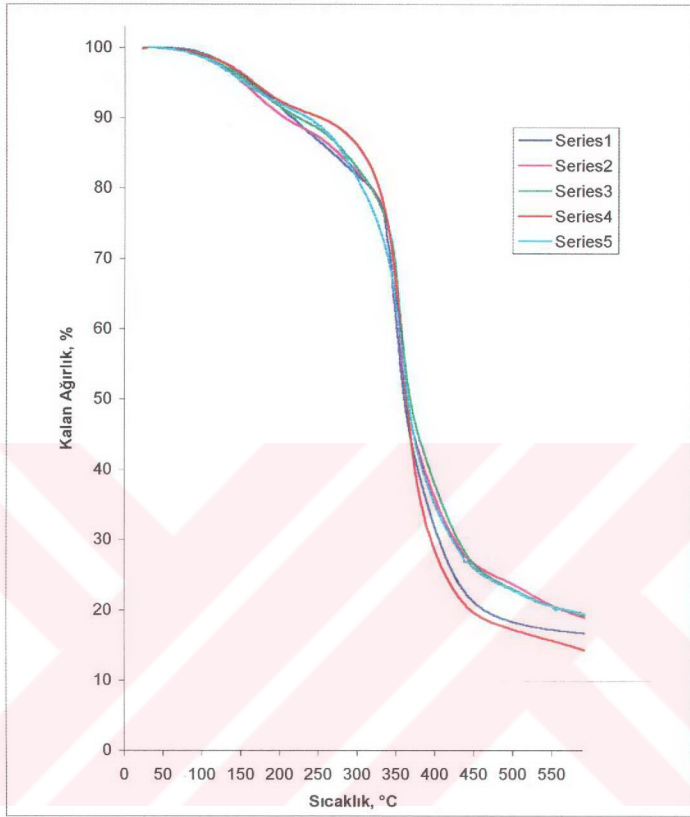
	ÖRNEK 1	ÖRNEK 8	ÖRNEK 9	ÖRNEK 10	ÖRNEK 11
E-Modulus	1392.3	1022.0	928.1	774.2	200.3
Rm (N/mm ²) (Çekme Mukavemeti)	33.0	23.6	21.0	15.8	5.9
RB (N/mm ²) (Kopma Mukavemeti)	22.5	16.7	12.9	10.0	2.5
F Maks.'da (N/mm) Tokluk	298.3	90.3	90.9	53.7	89.9
Kopmadaki (N/mm) Tokluk	596.0	392.6	358.2	223.8	142.5
F maks.'da (%) Uzama	6.2	5.1	5.2	5.6	19.2
Kopmada (%) Uzama	11.4	19.3	18.0	20.1	28.9

TABLO A.15. Shore D Değerleri

Örnek No	FİLM-KALIP YÜZEYİ	FİLM-HAVA YÜZEYİ
1	74.0	74.0
2	67.0	66.0
3	66.0	65.0
4	65.0	63.0
5	64.0	62.0
6	60.0	57.0
7	58.0	56.0
8	70.0	69.0
9	66.0	64.0
10	63.0	62.0
11	55.0	52.0



ŞEKİL A.1. PDMS V-21 İçeren Örneklerin TGA Termogramları:
Seri 1=Örnek No:1, Seri 2=Örnek No:2, Seri 3=Örnek No:3, Seri 4=Örnek No: 4,
Seri 5=Örnek No:5 ve Seri 6=Örnek No 7.



ŞEKİL A.2. PDMS V-21 PDMS V-22 İçeren Örneklerin TGA Termogramları:
Seri 1=Örnek No:1, Seri 2=Örnek No:8, Seri 3=Örnek No:9, Seri 4=Örnek No:10
ve Seri 5=Örnek No:11.

ÖZGEÇMİŞ

1970 yılında İstanbul'da doğdum. İlk ve orta okul öğretimimi İstanbul'da yaptım. 1987 yılında Yeşilköy 50. Yıl Lisesi'ni bitirdim. 1993 yılında İ.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü bitirdim. Aynı yıl yüksek lisans sınavlarında başarılı olarak bir yıl İngilizce hazırlık sınıfını başarıyla tamamlayıp 1994 yılında kayıt dondurarak yedek subay olarak askerlik hizmetimi yaptım. 1995 yılında şu anda halen çalışmakta olduğum Sel Dış Ticaret ve Pazarlama A.Ş. şirketine girdim. (Şirket izolasyon malzemesi olarak kullanılan silikon akrilik mastiklerle ilgili üretim yapmaktadır). Halen imalat sorumlusu olarak çalışmaktayım. 1998 yılında yüksek lisans derslerimi verdim. İş ve ailevi nedenlerden dolayı tez çalışmasına başlayamadım. 2000 yılında af çıkması ile müracaat ederek daha önce bitirme tezi çalışmasını bereber yaptığım Prof.Dr. Nurseli Uyanık'la tez çalışmamı tamamladım. Halen evliyim ve 3 yaşında Deniz isimli bir kızım var.

Haziran 2001

Murat KARADAYI