



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



BİYO-ESASLI EPOKSİ-NANOKOMPOZİT KAPLAMALAR

SEMİHA ERAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilimi ve Teknolojisi
Anabilim Dalı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN

EŞ-DANIŞMAN

Dr. Cemil DIZMAN

İSTANBUL, 2022



MARMARA UNIVERSITY
INSTITUTE FOR GRADUATE STUDIES
IN PURE AND APPLIED SCIENCES



BIO - BASED EPOXY - NANO COMPOSITE COATINGS

SEMİHA ERAL

MASTER THESIS

Department of Polymer Science and Technology

Thesis Supervisor

Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN

Thesis CO-Supervisor

Dr. Cemil DIZMAN

ISTANBUL, 2022

TEŞEKKÜR

Bu yüksek tezi Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans programında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans öğrenimim ve tez çalışmam boyunca her türlü konuda bana yardımcı olan, engin bilgi ve tecrübesi ile çalışmama ışık tutup, fikirleri ile beni yönlendiren çok saygı değer ve kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN'a, teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam boyunca desteklerini esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerini paylaşan değerli hocam ikinci tez danışmanım Sayın Dr. Cemil DIZMAN'a çok teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Burcu OKTAY'a teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmam boyunca kimya bilgisini sonuna kadar benim ile paylaşan ve birçok konuda bana yardımcı olan ve tezime güzel dokunuşlar bırakan sevgili çalışma arkadaşım Yüksek Kimyager Serap SAĞLAM'a ve tez çalışmalarına imkan ve ortam sağladığı için İZEL KİMYA'ya tüm içtenliğim ile teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
SEMBOLLER	vi
KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
TABLO LİSTESİ	x
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Epoksi Reçine.....	2
2.1.1. Epoksi Reçinelerin Temel Özellikleri.....	5
2.2. Kardanol.....	6
2.2.1. Kardanol bazlı kimyasallar ve fonksiyonel moleküller.....	8
2.2.1.1. Plastikleştiriciler ve reaktif seyrelticiler.....	8
2.2.1.2. Yüzey Aktif Maddeler.....	9
2.2.1.3. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler.....	10
2.2.1.4. İyonik Olmayan Yüzey Aktif Maddeler.....	10
2.2.1.5. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler.....	10
2.2.1.6. Kürleşme Ajanları	11
2.2.1.7. Antioksidan	11
2.2.2. Kardanol bazlı polimerler.....	12
2.2.2.1. Kardanol bazlı fenolik reçine	12
2.2.2.2. Kardanol bazlı poliüretan reçine	13
2.2.2.3. Kardanol bazlı epoksi reçine	13
2.3. Nano-kompozit.....	15
2.4. Sol-Jel Yöntemi.....	15
2.4.1. Sol- jel prosesinde kullanılan bileşenler.....	16
2.4.1.1. Ön Başlatıcılar.....	16
2.4.1.2. Metal Alkoksitler	16
2.4.1.3. Metal Tuzları	16
2.4.1.5. Katalizörler.....	16

3.MATERYAL ve METOD.....	18
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	18
3.2. Kullanılan Cihaz ve Aletler.....	23
3.3.Yöntem	25
3.3.1. Epokside Soya Yağının (ESO) Sentezi	25
3.3.2. Epokside Edilmiş Kardanol (Epicard).....	26
3.3.3. Sol Öncül Hazırlanılması	27
3.3.4. Serbest Filmlerin Hazırlanması.....	27
4.BULGULAR ve TARTIŞMA.....	29
4.1. Karakterizasyon ve Sonuçlar.....	29
4.1.1. Epokside edilmiş soya yağının sentezi ve karakterizasyonu.....	29
4.1.2. Epokside edinilmiş kardanolün sentezi ve karakterizasyonu.....	31
4.1.3. Serbest Filmlerin Karakterizasyonu ve Sonuçları.....	33
4.1.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC)	34
4.1.5. Hazırlanan Serbest Filmlerin Mekanik Özellikleri	37
4.1.5.1. Germe Gerilme Test Analizi	37
4.1.5.2. Çapraz Kesme Test (Cross-Cut) Analizi.....	38
4.1.5.3. Sertlik Testi Analizi (TQC Sheen).....	39
4.1.6. Temas açıları	40
4.1.7. POSS içeren kaplamaların morfolojisinin incelenmesi.....	41
5.SONUÇLAR	46
KAYNAKLAR.....	48
ÖZGEÇMİŞ.....	51

ÖZET

BİYO-BAZLI EPOKSİ NANOKOMPOZİT KAPLAMALAR

Günümüzde polimerik malzemeler çoğunlukla petrol türevli kaynaklardan üretilmektedir. Ancak, petrol ve petrol türevi kaynakların yenilenebilir olmaması, çevreye verdiği zarardan ve kısıtlı olmasından dolayı yenilenebilir doğal kaynaklardan polimer malzeme üretimine son dönemlerde ilgi artmıştır. Epoksi reçine, termoset grubunda bulunan çok yüksek yapıştırma etkisi ile bilinen plastik bir malzemedir. Epoksi reçine yapımında sıklıkla Bisfenol A diglisidil eter (BADGE) kullanılır. BADGE'nin aromatik halkası, epoksi reçinelerde iyi bir termal direnç sağladığı için önemlidir. Fakat BADGE, östrojenik özellik göstermesinden dolayı endokrin bozucu kimyasal (EDC) olarak bilinmektedir. BADGE'nin plastik endüstrisinde yaygın kullanımı, çevreye dağılımına ve ciddi derecede çevre ve insan sağlığına zarar vermektedir. Bu nedenle alternatif epoksi reçinelerin geliştirilmesi büyük bir öneme sahiptir. Endüstride yeni bir ürün olan kaju fıstığı kabuğu sıvısından (CNSL) ekstrakte edilen kardanol ve kardanol türevleri bol miktarda üretilmeleri, çevreye ve insan sağlığına zararsız olmaları nedeniyle özellikle kaplama sektöründe kullanılmaya başlanmıştır. Kardanol'ün kimyasal yapısındaki fenol grupları kimyasal ve fiziksel dayanımı artırırken ayrıca amin epoksi reaksiyonlarında katalizör görevinde bulunur. Kardanol üzerindeki alifatik zincir ise apolar özelliğinden dolayı su itici özellik göstererek beton ve metal yüzeylerde anti korozif özellik sağlar.

Tez çalışmasında, kardanol yapısı üzerinde bulunan fenolik hidroksil grubu epiklorohidrin ile reaksiyona sokularak tek fonksiyonlu epoksi-kardanol sentezlenmiştir. Daha sonra epoksi-kardanol üzerinde bulunan çift bağlar formik asit ve hidrojen peroksit varlığında epoksidedilerek çok fonksiyonlu epoksitlenmiş kardanol elde edilmiştir. Aynı işlem soya yağının epoksidasyonunda da kullanılmıştır. Daha sonra kıyaslama amacıyla öncelikle BADGE ile amin sertleştirici reaksiyona sokularak metal yüzeyler üzerinde çapraz bağlı klasik kaplama malzemeleri elde edilmiştir. Ardından BADGE oranı düşürülerek içerisine biyo esaslı tek fonksiyonlu kardanol epoksi ve epoksitlenmiş kardanol eklenerek ve epoksided kardanol yapılarının ve epoksitlenmiş soya yağının çapraz bağlı polimer kaplama özelliklerine etkileri incelenmiştir.

Ocak, 2022

Semiha ERAL

ABSTRACT

BIO-BASED EPOXY NANO COMPOSITE COATINGS

Nowadays, polymeric materials are mostly produced from petroleum-derived sources. However, the production of polymer materials from renewable natural resources has increased in recent years due to the lack of renewable petroleum and petroleum-derived resources since their environmental damage and its limited nature. Epoxy resins are a plastic material known to have a very high bonding effect in the thermoset group. Bisphenol A diglycidyl ether (BADGE) is used as an additive in epoxy resin production. The aromatic ring of BADGE is important because it provides good thermal resistance in epoxy resins. However, BADGE is known as an endocrine disrupting chemical (EDC) due to its estrogenic properties. The widespread use of BADGE in the plastics industry causes serious damage to the environment and human health. The development of alternative epoxy resins is therefore of great importance. Cardanol and cardanol derivatives extracted from cashew nut shell (CNSL), a new by-product in the industry, are being used in the coating industry especially because they are produced in abundance and are harmless to the environment and human health. Phenol groups in the chemical structure of cardanol increase chemical and physical resistance and also act as catalyst in amine epoxy reactions. The aliphatic chain on cardanol, on the other hand, provides anti-corrosive properties on concrete and metal surfaces by showing water repellent properties due to its apolar feature.

In the thesis, the phenolic hydroxyl group on the cardanol structure was reacted with epichlorohydrin to obtain a single functional epoxy-cardanol. Then the double bonds present on the epoxy-cardanol was epoxidized in the presence of formic acid and hydrogen peroxide. The same process was used in the epoxidation of soybean oil. The amine hardener was then reacted with BADGE to provide cross-linked coating materials on metal surfaces. Bio-based cardanol epoxy and epoxidized cardanol was replaced by BADGE in the formulation to investigate the effects of epoxidized cardanol structures and epoxidized soybean oil on crosslinked polymer structures.

January, 2022

Semiha ERAL

SEMBOLLER

μm	:	Mikrometre
nm	:	Nanometre
T	:	Sıcaklık (°C)
%	:	Yüzde
g	:	Gram
ml	:	Mililitre
°C	:	Derece Celsius (selsiyus)
rpm	:	Dakikadaki devir sayısı
MPa	:	Megapaskal

KISALTMALAR/ABBREVIATIONS

BADGE	: Bisfenol A diglisidil eter
CNSL	: Kaju fıstığı kabuğu
EDC	: Endokrin bozucu kimyasal
GPTMS	: 3-Glisidiloksipropil)trimetoksisilan
POSS	: Epokside polihidral oligomerik silseskioksan
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
SEM-EDX	: Taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termal gravimetrik analiz
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızıl ötesi
LOİ	: Limit oksijen değeri
TETA	: Trietilen tetra amin
BPA	: Bisfenol A
DGEBH	: Bisfenol –H diglisidileter
DGEBS	: Bisfenol –S diglisidileter
TGMDA	: Tetraglisidil metilen dianilin
TGPAP	: Triglisidil p- amino-fenol
UV	: Ultraviyole
SC	: Sülfonat kardanol
DDBS	: Dodesilbenzen sülfonat
PU	: Poliüretan
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
ESO	: Epokside edilmiş soya yağı
EPİCARD	: Epokside edilmiş kardanol
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
PU	: Poliüretan

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1.	Bisfenol A ve Epiklorohidrinden Epoksi Reçine Sentezi	3
Şekil 2.2.	Bisfenol A (BPA)	4
Şekil 2.3.	Kaju fıstığının yapısı	7
Şekil 2.4.	Kardanolun kimyasal yapısı	7
Şekil 2.5.	Polimer matrisin şematik gösterimi a) plastikleştirici içermeyen ve b) plastikleştirici varlığında	8
Şekil 2.6.	Çeşitli yüzey aktif madde türlerinin şematik gösterimi a) katyonik, b) anyonik, c) iyonik olmayan ve d) zwitteriyonik.....	9
Şekil 2.7.	Kardanol sülfonat yüzey aktif maddelerin sentezi	10
Şekil 2.8.	Kardanol kuaterner amonyum tuzu yüzey aktif maddelerin kimyasal yapısı	11
Şekil 2.9.	Kardanol fenalkamin kurlenme sentezi	11
Şekil 2.10.	Kardanol bazlı antioksidanların kimyasal yapıları	12
Şekil 2.11.	Kardanol ile furfural ve para- hidroksiasetonfenon reaksiyonu	13
Şekil 2.12.	Poliüretan sentezi	13
Şekil 2.13.	Cardolite Corporation'dan ticari olarak temin edilebilen NC514 kardanolün diglisidil eterinin kimyasal yapısı.....	14
Şekil 2.14.	Kardanol ve karboksil sonlu polibütadien epoksi grupları arasında önerilen reaksiyon	14
Şekil 2.15.	Sol-jel yönteminde kullanılan bazı katalizörler.....	17
Şekil 3.1.	Epoksidedilmiş soya yağı	25
Şekil 3.2.	Epoksidedilmiş soya yağının reaksiyon düzeneği	26
Şekil 3.3.	Epoksidedilmiş kardanol (Epicard)	27
Şekil 3.4.	Serbest film kaplamalarının kimyasal yapısı.....	28
Şekil 4.1.	Soya yağı ve Epoksidedilmiş Soya yağının FT-IR spektrumu	29
Şekil 4.2.	Epoksidedilmiş Soya yağının H-NMR spektrumu	30
Şekil 4.3.	Cardolite NX 2026 ve Epoksidedilmiş kardanolün FT-IR spektrumu	31
Şekil 4.4.	Cardolite NX 2026 ve Epoksidedilmiş kardanolün H-NMR spektrumu.....	32
Şekil 4.5.	a) SE-0 b) SE-1 c) SE-3 d) SE-4 serbest film çalışmalarının ATR-FTIR spektrumları.....	33
Şekil 4.6.	SE-0 kodlu epoksi filmin DSC termogramı	34
Şekil 4.7.	SE-1 serbest film kaplaması DSC analiz sonucu	35
Şekil 4.8.	SE-2 serbest film kaplaması DSC analiz sonucu	35
Şekil 4.9.	SE-3 serbest film kaplaması DSC analiz sonucu	36
Şekil 4.10.	SE-4 kodlu epoksi filmin DSC termogramı	36
Şekil 4.11.	Epoksi kaplamaların yapışma test görüntüleri a) SE-1 b) SE-2 c) SE-3 d) SE-4.....	38
Şekil 4.12.	Çapraz kesim test sonuçlarının puanlanması.....	39
Şekil 4.13.	a) SE-0, b) SE-1, c) SE-2, d) SE-4 temas açısı görüntüleri.....	40
Şekil 4.14.	a) SE-1 serbest filmin SEM görüntüleri	42
Şekil 4.15.	SE-2 serbest filmin SEM görüntüleri	43
Şekil 4.16.	SE-3 serbest filmin SEM görüntüleri	43
Şekil 4.17.	SE-3 epoksi kompozit filmin SEM mikrogramı x50000 ve EDS grafiği ve EDS elementel kompozisyonu	44
Şekil 4.18.	SE-4 serbest filmin SEM görüntüleri	45

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1.	Epokside soya yağının sentezinde kullanılan hammaddeler.....	25
Tablo 3.2.	Epokside edilmiş kardanolün sentezinde kullanılan hammaddeler	27
Tablo 3.3.	Serbest film çalışmalarının formülasyonları.....	28
Tablo 4.1.	Kaplama çalışmalarının DSC sonuçları.....	36
Tablo 4.2.	Serbest filmlerin mekanik özellikleri.....	37
Tablo 4.3.	Sertlik testi test sonuçları.....	39
Tablo 4.4.	Kaplama çalışmalarının temas açısı sonuçları.....	40



1. GİRİŞ

Petrokimya hammaddesinin sürekli tükenmesi ve yükselen fiyatları ile kimya endüstrisi şimdi alternatif yenilenebilir ve sürdürülebilir malzemeler aramaktadır. Bu tür malzemeler, plastikler, kaplamalar, ilaç ve gıda uygulamaları gibi bir dizi uygulama için yüksek performanslı fonksiyonel malzemeler üretmek üzere çeşitli kimyalarla işlenebilir olmalıdır. Kaju fıstığı kabuğu sıvısından elde edilen kardanol, polimer ve kaplama uygulamaları için yeni fonksiyonel malzemeler üretmek için kullanılabilecek reaktif bir fenolik gruba ve alifatik çift bağa sahiptir. Daha önce fenolik, epoksi ve fenalkamin sertleştiricilerin hazırlanmasında kullanılmıştır [1-8]. Bu tez çalışmasında, biyo-esaslı kardanol epoksi ve epoksitlenmiş kardanol sentezlenerek epoksida kardanol yapılarının ve epoksitlenmiş soya yağının çapraz bağlı polimer yapılarına yaptıkları etkiler incelenmiştir. Elde edilen polimerik ağların fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca sol öncül metoduyla, 3-Glisidiloksipropil (trimetoksisilan) (GPTMS) ile epoksida kardanol ve epoksida soya yağı ile nanokompozit kaplamaların polimerik ağ yapısına yaptıkları etkiler tespit edilmiştir. Epoksida Polihidral oligomerik silseskioksan (POSS) yapılarının kardanol epoksilerle belirli oranlarda karışımlarının değişik aminlerle reaksiyonu ile hazırlanmış polimerik ince kaplamaların fiziksel ve kimyasal özellikleri tespit edilmiştir. Bu kapsamda diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), taramalı elektron mikroskobu (SEM), termal gravimetrik analiz (TGA) ve fourier dönüşümlü kızıl ötesi (FTIR) kullanılarak kimyasal yapı özellikleri tespit edilirken, limit oksijen değeri (LOI), parlaklık ve yapışma gibi fiziksel özelliklerin tespiti yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Epoksi Reçine

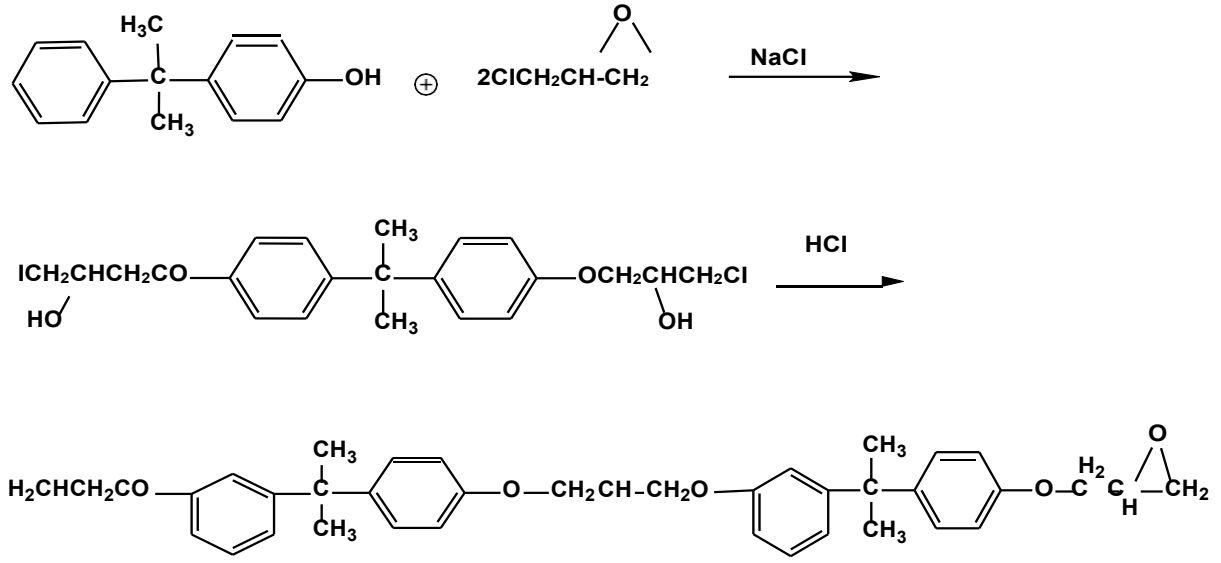
Epoksi reçine, bir tür reaktif prepolimer ve epoksit grupları içeren polimer anlamına gelir. Bu reçineler ya katalizörlerin mevcudiyetinde kendileriyle ya da aminler, fenoller, tiyoller vb. gibi birçok yardımcı reaktan ile reaksiyona girerler. Epoksi reçineler, farklı reçine türlerine göre termal ve kimyasal direncin yanı sıra yüksek mekanik özelliklere sahiptirler.

Epoksi reçineler genellikle gemi gövdeleri, uçak bileşenleri, güverteler, üst yapı ve tanklar, petrol kuleleri ve farklı açık deniz kurulumları, gıda, kimyasallar ve su için depolama tankları, boru kaplamaları ve beton ve çimento boya gibi denizcilik uygulamalarında kullanılır. Epoksi reçinenin diğer kullanım alanları teneke kutu astarları veya iç cilalar, otomotiv astarları ve toz boyalardır.

Epoksi reçine kaplamalar, çok iyi yapışma, kimyasal direnç ve şiddetli aşındırıcı ortamlara karşı olağanüstü koruma sağlayan fiziksel özellikler sağlar. Bu kaplamalar sadece kabın metalini korozyondan korumak için değil, ayrıca metalle doğrudan temastan etkilenebilecek içeriğin lezzetini korumak için de kullanılır [1].

Epoksi reçine, kürlenme sırasında düşük büzülme ve mükemmel nem ve kimyasal dirence sahip olduğu için diğer reçine türlerinden üstündür. Darbelere karşı dayanıklıdır, iyi elektriksel ve yalıtım özelliklerine sahiptir ve uzun bir raf ömrüne sahiptir. Epoksi reçinelerin ve takviyelerin çeşitli kombinasyonları, kalıplanmış parçalarda elde edilebilen daha geniş bir özellik yelpazesi sunar.

En yaygın olarak kullanılan epoksi reçine monomeri olan bisfenol A'nın (BADGE) diglisidil eterinin sentezi şu şekildedir;



Şekil 2.1. Bisfenol A ve Epiklorohidrinden Epoksi Reçine Sentezi

Epoksi reçine, kürlenme açısından polyester reçinelerden farklıdır. Katalizör yerine "sertleştirici" adı verilen bir kürleme maddesi ile kürlenir. Bir epoksi monomerin oksiran grubu, alifatik aminler, aromatik aminler, fenoller, tiyoller, poliamidler, amidoaminler, anhidritler, tiyoller, asitler ve diğer uygun halka açıcı bileşikler gibi farklı sertleştirme ajanları ile reaksiyona girer; sert termoset ürünler oluşturur. Kürlenmiş epoksiler, yüksek derecede çapraz bağlanma nedeniyle doğaları gereği kırılmandır ve epoksi darbe dayanımının ve diğer ilgili özelliklerin zayıflamasına katkıda bulunurlar.

Bu nedenle, epoksi reçinesinin modifikasyonu termal özelliklerin yanı sıra esnekliklerini ve tokluklarını iyileştirmek için gereklidir.

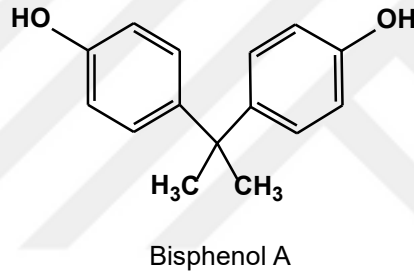
Kompozit uygulamalarda kullanılan üç ana epoksi sınıfı şunlardır:

- Fenolik glisidil eterler
- Aromatik glisidil aminler
- Sikloalifatikler

a) Fenolik Glisidil Eterler

Epiklorohidrin ve bir fenol grubu arasındaki kondensasyon reaksiyonu ile oluşurlar. Fenol içeren molekülün yapısı, fenol halkalarının sayısı farklı epoksi reçine türlerini ayırt eder.

Üretim sırasında epiklorohidrinin BPA'ya oranının değiştirilmesi ile yüksek molekül ağırlıklı reçine üretebilir. Bu yüksek molekül ağırlığı viskoziteyi artırır ve bu nedenle bu reçineler oda sıcaklığında katıdır. Bu sınıftaki diğer varyasyonlar arasında hidrojene bisfenol-A epoksi reçineleri, tetrabromo bisfenol-A'dan üretilen bromlu reçineler, bisfenol-F'nin diglisidil eteri, bisfenol-H'nin diglisidil eteri (DGEBH), bisfenol-S'nin diglisidil eteri (DGEBS) vb. bulunmaktadır. Bromlu reçineler alev geciktiricidir ve çoğunlukla elektrik uygulamalarında kullanılır. Ayrıca, DGEBH umut verici hava koşullarına dayanıklılık gösterir ve DGEBS, termal olarak kararlı epoksi reçinesi elde etmek için kullanılır.



Şekil 2.2. Bisfenol A (BPA)

Fenol ve kresol novolaklar, diğer iki tür aromatik glisidil eterdir. Fenol veya kresolün formaldehit ile birleştirilmesiyle üretilirler üretirler. Bu polifenol, daha sonra, yüksek işlevsellik ve yüksek kürlenmiş Tg'ye sahip epoksi reçinesini oluşturmak için epiklorohidrin ile reaksiyona girer.

b) Aromatik Glisidil Aminler

Epiklorohidrinin bir aminle, aromatik aminlerle, yüksek sıcaklık uygulamasına uygun reaksiyonu ile oluşturulurlar. Bu sınıftaki en önemli reçine tetraglisidil metilen dianilindir (TGMDA). TGMDA reçineleri, mükemmel mekanik özellikler ve yüksek cam geçiş sıcaklıkları sunar ve havacılık uygulamaları için gelişmiş kompozitler için uygundur. Triglisidil p-amino-fenol (TGPAP), başka bir glisidil amin türüdür. Oda sıcaklığında düşük viskozite sergiler ve bu nedenle Tg kaybı olmadan formülasyonun akışını veya yapışkanlığını

değiştirmek için yaygın olarak diğerk epoksilerle karışırılır. Diğerk ticari glisidil aminler arasında diglisidil anilin, tetraglisidil meta-ksilen diamin bulunur. Bu sınıfın birincil dezavantajı, Bis-A reçinelerine kıyasla daha yüksek olabilen maliyettir.

c) Sikloalifatik

Sikloalifatik epoksi reçineler, yüksek sıcaklık direnci, iyi elektriksel yalıtım performansı ve ultraviyole (UV) direnci gerektiren uygulamalar için tasarlanmıştır. Halka yapısına dahil olan bir epoksi halka içerirler. Sikloalifatik epoksi reçine formülasyonları, birçok elyaf takviyeli yapısal bileşeni imal etmek için kullanılır. Bu reçineleri içeren formülasyonlar, 200 °C aralığında yüksek camsı geçiş sıcaklıkları sergileyebilirler. Önemli ve yaygın olarak kullanılan bir sikloalifatik epoksi reçinesi, heksahidroftalik asit ve 3,4-Epoksisikloheksilmetil-3',4'-epoksisikloheksanın diglisidil eteridir.

2.1.1. Epoksi Reçinelerin Temel Özellikleri

Epoksi Reçinelerin temel özellikler aşağıdaki gibidir:

- Yüksek güç
- Düşük büzülme
- Çeşitli yüzeylere mükemmel yapışma
- Etkili elektrik yalıtımı
- Kimyasal ve çözücü direnci ve
- Düşük maliyet ve düşük toksisite

Epoksiler kolayca kürlenir ve ayrıca çoğu alt tabaka ile uyumludur. Yüzeyleri kolayca ıslatma eğilimi gösterirler, bu da onları özellikle kompozit uygulamalar için uygun hale getirir. Epoksi reçine ayrıca poliüretan gibi çeşitli polimerleri modifiye etmek veya fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmek için doymamış polyesterler için kullanılır.

Termoset epoksiler için:

- Çekme dayanımı 90 ila 120 MPa aralığında

- 3100 ila 3800 MPa arasında değişen bir çekme modülü
- 150 ila 220 °C arasında değişen cam geçiş sıcaklıkları (T_g) gibi özellikler istenmektedir.

Epoksi reçinelerin yukarıda bahsedilen özelliklerinin yanı sıra kırılgenlıkları ve neme karşı duyarlılıkları olmak üzere iki ana dezavantajı vardır.

Biyo-bazlı yağlar; Epoksi, yapıştırıcılar, kaplamalar ve kompozitlerde kullanılan termoset reçinelerdir. Epoksi reçinelerin üretiminde yüzdesel olarak bisfenol-A ve epiklorohidrin çok kullanılır. Biyo-bazlı epoksi üretiminde; Hint, soya ve keten tohumu yağları gibi çift bağlı biyo bazlı yağların epoksitlendirilmeleri mümkündür.

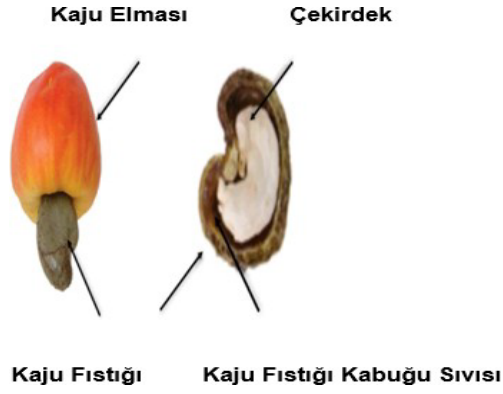
Soya yağının en büyük avantajı ucuz olmasıdır. Reçinelerin istenilen niteliklere sahip olması için, epoksi gruplarına genellikle maleik ve akrilat grupları eklenir.

Kardanol yağı, doğal fenol grupları içerdii için epoksi reçineler için ‘çapraz bağlayıcılar’ sentezinde kullanılır. Kardanolün bir diğer avantajı ise çok fazla bulunması ve ucuz olmasıdır.

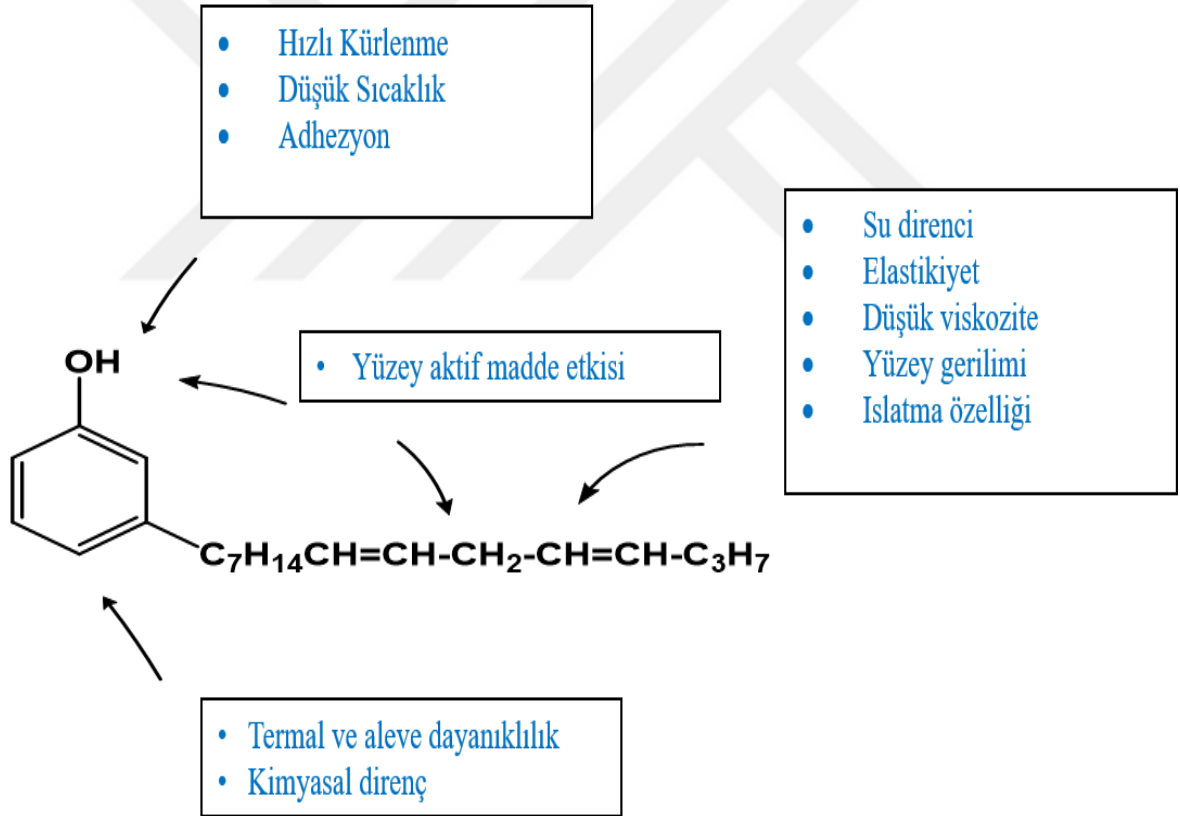
2.2. Kardanol

Kardanol, kaju fıstığı sıvısının ana bileşeni olan kaju fıstığı işlemesinin bir yan ürünü olan anakardik asitten elde edilen fenolik bir lipittir. Kaju fıstığı (Cashew nut) (CNSL) %25 oranında sıvı içermekte olup bu sıvı Kardanol, Kardol, anakardik asit ve 6-metil kardol içermektedir.

Kardanol, kimya endüstrisinde su bazlı mürekkepler için pigment dağıtıcılar olarak kullanılan reçineler, kaplamalar, sürtünme malzemeleri ve yüzey aktif maddelerde kullanım alanı bulur [2]. CNSL, bitkilerde en bilinen fenolik lipid kaynağıdır. Yağ esas olarak dört fenolik bileşenden oluşur - hidroksialk(en)ilbenzen homologları, yani anakardik asit, kardanol, kardol ve 2-metil kardol - meta konumunda doymamış bir C15 alkil zinciri ile ikame edilir. Örneğin tahıllarda bulunan diğer fenolik lipidlerden farklı olarak, bu bileşenlerin zincir uzunluğu değişmez. Bununla birlikte, her biri doymamışlık dereceleri ile doymuştan tetraenoik olana kadar farklılık gösteren dört bileşenin bir karışımından oluşur [3].



Şekil 2.3. Kaju fıstığının yapısı



Şekil 2.4. Kardanolün kimyasal yapısı

Bunlardan kardanol kimyasal yapısı nedeniyle üstün özellikler göstermektedir. Üzerindeki fenol grupları epoksi kürlemelerde katalizör olarak görev yaparken ayrıca uygulandığı yüzeylere yapışmayı kolaylaştırmaktadır.

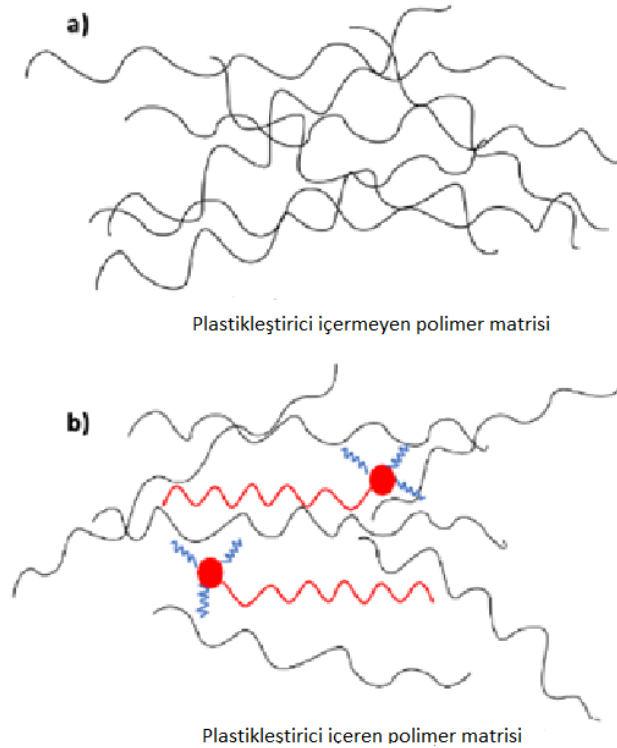
Uzun alifatik zincir ise apolar yapısı ile su itici özellik gösterip anti korozyon özellik sağlayarak metal veya beton yüzeylerin korunmasını sağlamaktadır [4].

2.2.1. Kardanol bazlı kimyasallar ve fonksiyonel moleküller

Literatürde bildirilen kardanolardan elde edilen saf kimyasallar ve fonksiyonel moleküller arasında plastikleştiriciler, yüzey aktif maddeler, sertleştirici maddeler veya antioksidanlar bulunmaktadır.

2.2.1.1. Plastikleştiriciler ve reaktif seyrelticiler

Bir polimerik malzeme içinde bir plastikleştirici molekülün dahil edilmesi, esnekliğini ve işlenebilirliğini artırır. Bir plastikleştirici bileşik, genellikle hem uygun polar hem de polar olmayan varlıklara sahip düşük moleküler ağırlıklı bir moleküldür. Aslında bir plastikleştirici molekül, hidrofobik uyumluluk yoluyla bir polimerik matris içine nüfuz edebilir ve polimerik matris zincirleriyle polar çekici kuvvetler oluşturabilir ve böylece polimer zincirleri arasındaki kohezyon kuvvetlerini azaltır.

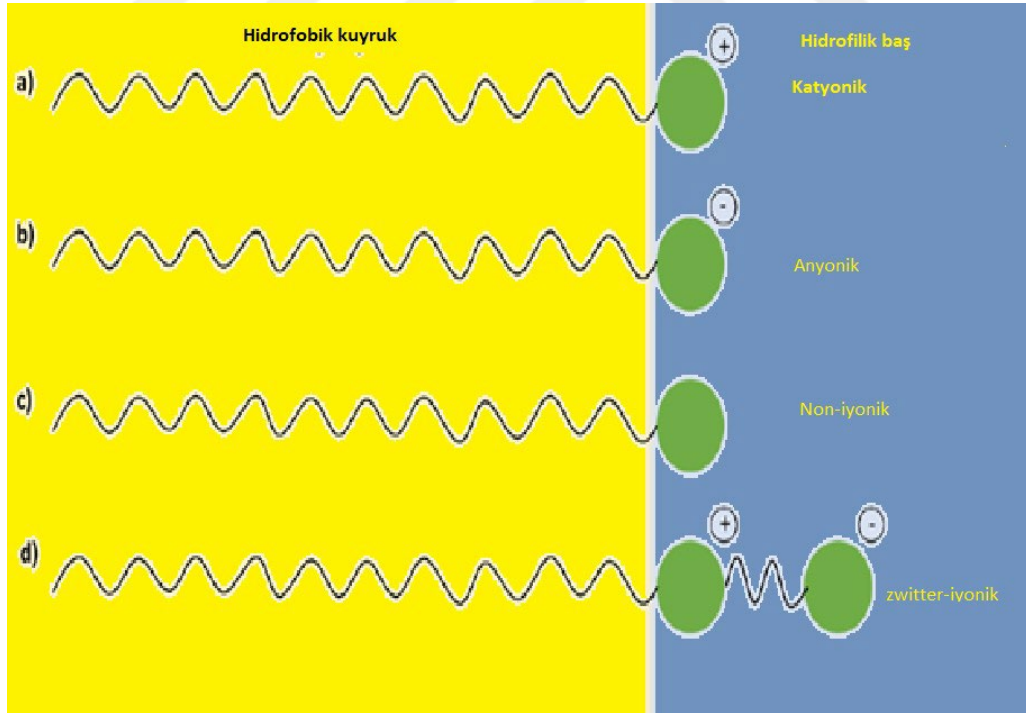


Şekil 2.5. Polimer matrisin şematik gösterimi a) plastikleştirici içermeyen ve b) plastikleştirici varlığında

Kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle kardanol, gelecek vaat eden bir biyo-bazlı plastikleştiricidir. C15 alkil zinciri, kardanolün hidrofobik varlığını temsil ederken, hidroksil grubu, moleküle plastikleştirici özellikler kazandıran bir hidrofilik gruba kimyasal olarak modifiye edilebilir. Bu nedenle, toksik salınım nedeniyle yaygın olarak kullanılan ftalat bazlı plastikleştiricilerin yerini alma endişesiyle, hem ham hem de kimyasal olarak modifiye edilmiş kardanol bileşikler yoğun bir şekilde plastikleştirici olarak kullanılmaktadır [5].

2.2.1.2 Yüzey Aktif Maddeler

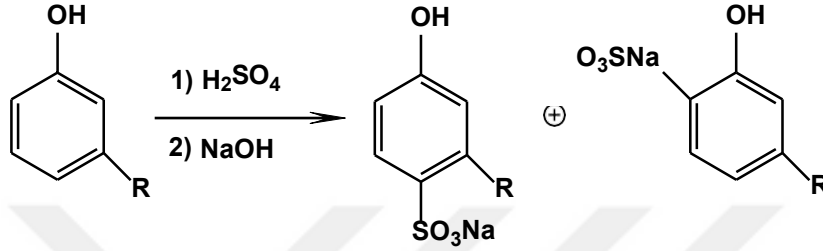
Yüzey aktif maddeler, hidrofobik bir kısım (kuyruk) ve bir hidrofilik gruptan (baş) oluşan amfifilik moleküllerdir. Bir sıvının, iki sıvı arasında veya bir sıvı ile bir katı arasındaki yüzey gerilimini düşürme yeteneklerinden dolayı, büyük ölçüde deterjanlar, ıslatıcı ve/veya köpürtücü maddeler, emülgatörler veya dağıtıcılar olarak kullanılırlar. Yüzey aktif maddeler hidrofilik grubun yapısına göre katyonik, anyonik, non-iyonik ve zwitter iyonik olmak üzere dört sınıfa ayrılır [6].



Şekil 2.6. Çeşitli yüzey aktif madde türlerinin şematik gösterimi a) katyonik, b) anyonik, c) iyonik olmayan ve d) zwitteriyonik

2.2.1.3. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler

Anyonik yüzey aktif maddeler negatif yüklüdür ve belirgin bir hidrofilik karaktere sahiptir. Genellikle çeşitli endüstrilerde ısıtıcı veya köpürtücü ajanlar olarak kullanılırlar. Anyonik yüzey aktif maddeler, kardanol bazlı yüzey aktif maddelerin en gelişmiş türüdür. Kardanol bazlı sülfonat yüzey aktif cisimleri, farklı sentez yollarından sentezlenir [7].



Şekil 2.7. Kardanol sülfonat yüzey aktif maddelerin sentezi

Kardanol sülfonasyonu, örneğin dumanlı sülfürik asit ile reaksiyona sokularak gerçekleştirilebilir. Sülfonat kardanol yüzey aktif cisminin (SC), geleneksel dodesilbenzen sülfonat (DDBS) yüzey aktif cismiyle karşılaştırılabilir deterjan özelliklerine sahip olduğu bulundu ve bu nedenle iyi bir alternatif olarak kabul edilebilir [8].

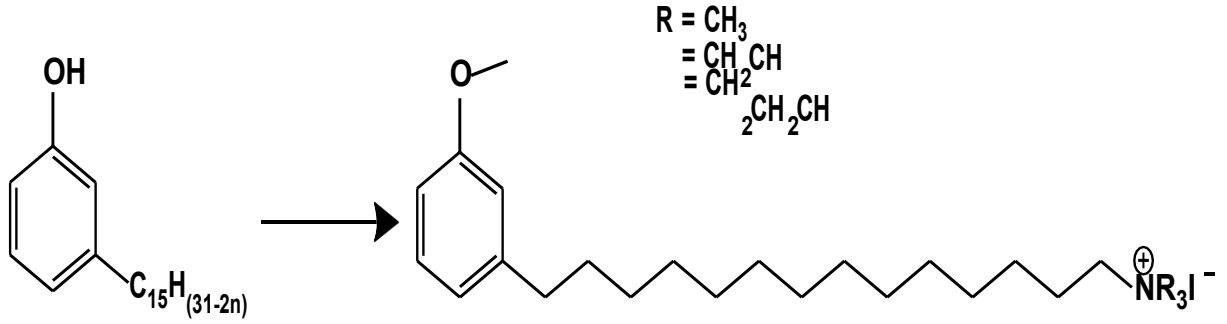
2.2.1.4. İyonik Olmayan Yüzey Aktif Maddeler

İyonik olmayan yüzey aktif maddeler ayrıca kardanolden, özellikle yaygın olarak yağlı alkollere veya alkilfenollere dayanan polietoksilatlardan sentezlenebilir [9].

Özellikleri, polietoksilatların seyreltik çözeltileri (%1) ile suyun yüzey gerilimindeki azalmalarının ölçülmesiyle karakterize edilir ve optimum etoksilat zincir uzunluğunu belirler. C8 etoksilat zincir uzunluğuna sahip kardanol polietoksilatın, geleneksel t-nonilfenol polietoksilattan benzer yüzey aktif madde özellikleri gösterdiği bulunmuştur [10].

2.2.1.5. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler

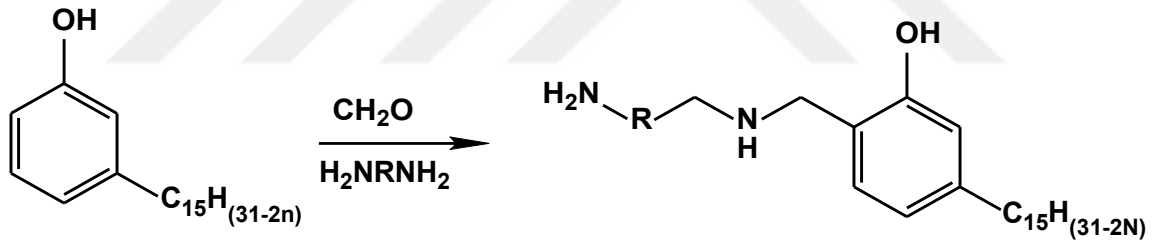
Katyonik yüzey aktif maddeler ayrıca kardanolden sentezlenebilir. Bununla birlikte literatürde sadece iki çalışma bildirilmiştir. Kardanolden bir kuaterner amonyum tuzunun sentezi tarif edilmiştir. Bu bileşiğin ayırt edici özelliği, sürfaktanın lipofilik karakterini arttırmayı amaçlayan kardanolün alifatik zincirinin sonunda bulunan kuaterner amonyumdur [11].



Şekil 2.8. Kardanol kuaterner amonyum tuzu yüzey aktif maddelerin kimyasal yapısı

2.2.1.6. Kürleşme Ajanları

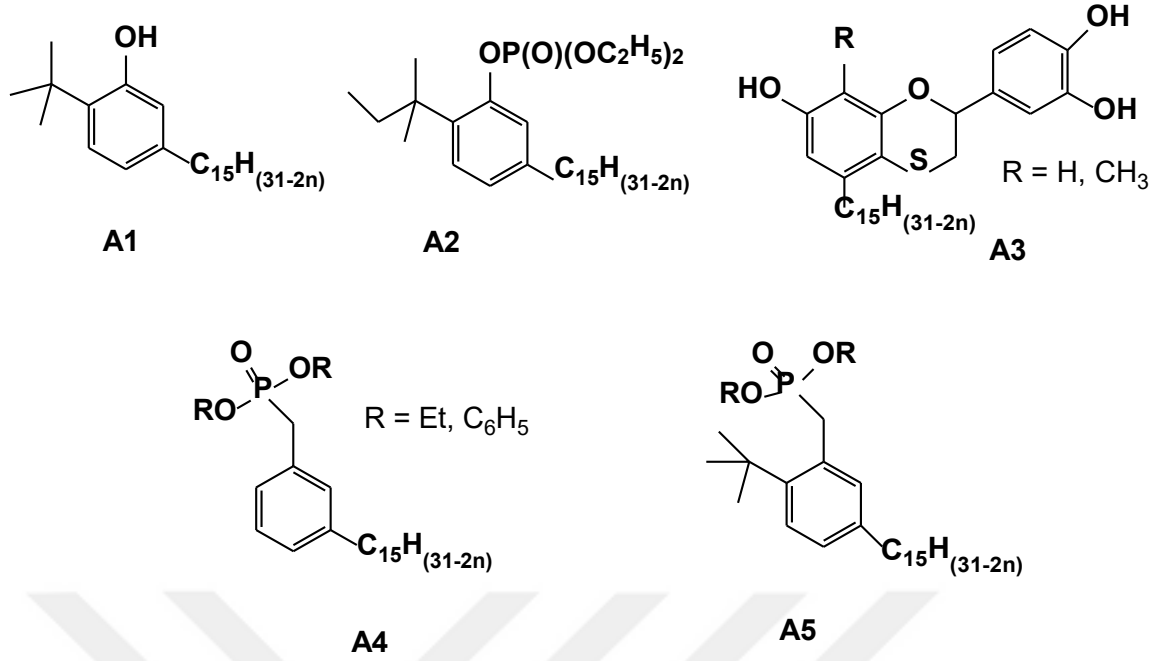
Plastiklerin karbon ayak izini azaltma eğilimiyle, biyo-bazlı kürleme ajanlarının epoksi bazlı termosetlerin hazırlanması için özellikle uygun olduğu bulunmuştur. Daha özel olarak, fenalkamin, kardanolden en yaygın olarak geliştirilen sertleştirme maddesidir. Fenalkaminler, kardanol, formaldehit ve diaminler arasındaki Mannich reaksiyonu ile sentezlenir [12].



Şekil 2.9. Kardanol fenalkamin kürleme sentezi

2.2.1.7. Antioksidan

Antioksidanlar, çeşitli polimer esaslı malzemelerde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Gerçekten de, onların varlığı, malzemenin ömrünü uzatan atmosferik koşullar altında oksidasyon yoluyla organik malzemenin bozulmasını engeller. En güncel ve etkili katkı maddeleri orto ve/veya para ikameli fenolik bileşiklerdir. Anti-oksidan etki, ikame edicilerin elektronik etkilerine ve onların sterik engellemelerine bağlıdır [13].



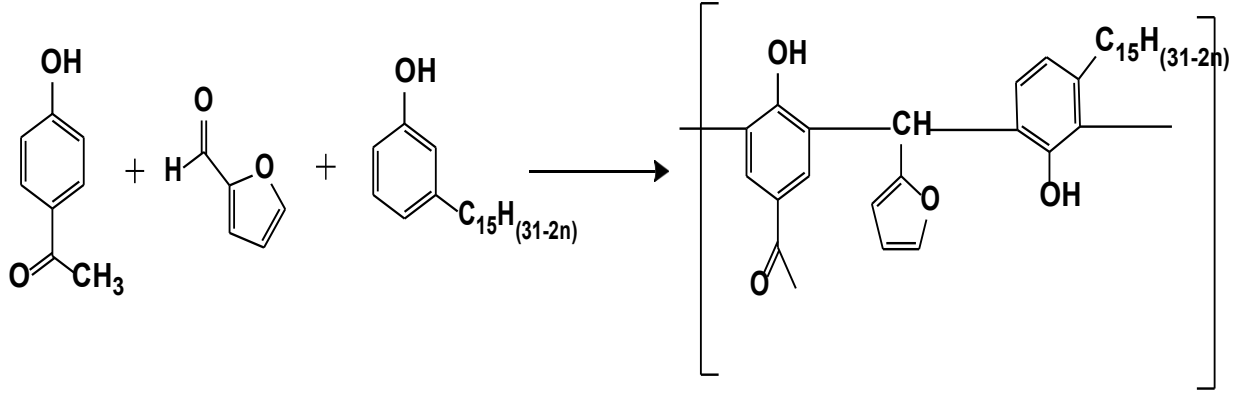
Şekil 2.10. Kardanol bazlı antioksidanların kimyasal yapıları

2.2.2. Kardanol bazlı polimerler

Özel kimyasal yapısı nedeniyle kardanol, fenolik veya epoksi reçineler gibi birçok farklı polimer malzemenin yanı sıra polibenzoksazinler veya poliüretan termosetlerin sentezi için bir yapı taşı olarak kullanılır. Kardanol üzerindeki mevcut üç reaktif bölge, çok sayıda kardanol bazlı polimerin sentezini sağlar. Ayrıca, C15 alkil zincirinin varlığı, malzemeye hidrofobik özelliklerin yanı sıra dahili plastikleşme nedeniyle esneklik sağlar.

2.2.2.1 Kardanol Bazlı Fenolik reçine

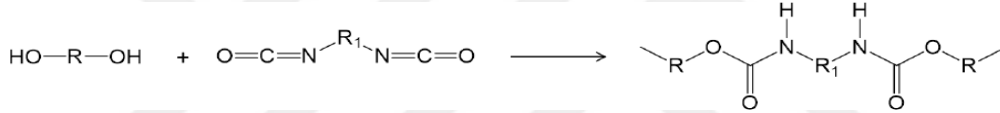
Kardanol genellikle fenolik reçinelerin üretimi için kullanılmaktadır. Kardanol bazlı fenolik reçineler, formaldehit, furfuraldehit veya benzaldehit gibi elektro-filik bileşiklerle polikondenzasyon reaksiyonu yoluyla düzenli olarak sentezlenir. Kardanol bazlı fenolik reçine ayrıca formaldehitin (F) kardanol (C) ile reaksiyonu ile hazırlanabilir ve F:C molar oranına ve katalizör tipine bağlı olarak reaksiyon, bir rezol veya bir novolak tipi fenolik reçineye yol açabilir [14].



Şekil 2.11. Kardanol ile furfural ve para- hidroksiasetonfenon reaksiyonu [14].

2.2.2.2. Kardanol Bazlı Poliüretan Reçine

Poliüretanlar (PU) esas olarak kaplamalar, yapıştırıcılar ve esnek veya sert köpükler olarak kullanılır. Bir poliolün bir di- veya poliizosiyanat ile reaksiyonu ile elde edilirler.



Şekil 2.12. Poliüretan sentezi

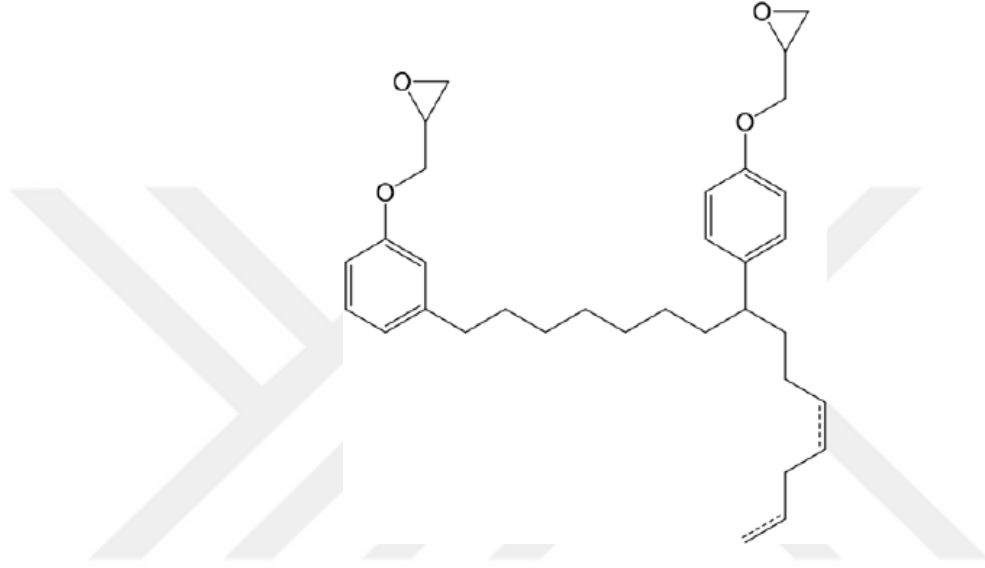
Kardanol, poliol bileşiğine kolay dönüşümü göz önüne alındığında, poliüretan reçinelerin sentezi için iyi bir öncüdür. Kardanolden polioller elde etmek için en güncel modifikasyon, kardanol hidroksil grubunun reaksiyonuna veya fenolik halka üzerinde yoğunlaşma ile yapılır. Ayrıca, önceki araştırmacılar, gelişmiş termal ve mekanik özelliklere sahip PU malzemelerin işlenmesi için kardanol türevlerinin kullanıldığını bildirmiştir [15]. İyi termal ve mekanik özellikler sergileyen PU reçineleri, örneğin önceden sentezlenmiş kardanol-formaldehit reçinelerinden veya kardanol-furfural reçinelerinden elde edilmiştir. Bununla birlikte, kardanol bazlı PU malzemelerin geliştirilmesi için kardanol bazlı diollerin veya poliollerin doğrudan sentezi de düşünülmüştür [16].

2.2.2.3. Kardanol Bazlı Epoksi Reçine

Epoksi reçineler, iyi termo-mekanik, kimyasal ve elektriksel özelliklerinden dolayı kaplamalar, yapıştırıcılar, kompozit matris vb. gibi çok sayıda uygulamada kullanılan iyi bilinen yüksek performanslı termosetlerdir. Petrol bazlı fenolik bileşiklerin kimyasal uygulamalar için

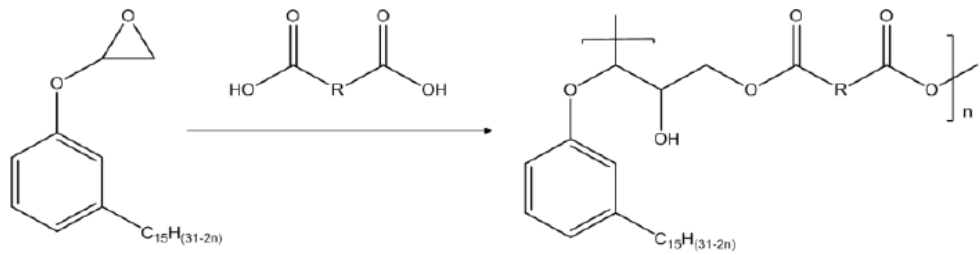
kullanımına ilişkin gerçek endişe, araştırmacıları sürdürülebilir alternatifler geliştirmeye teşvik etti, bunların arasında çeşitli modifikasyonlar ve kardanolün epoksi ön polimer olarak kullanımı literatürde rapor edilmiştir [17].

Kardanolden di- veya poli-epoksi monomerleri ticari olarak temin edilebilir (Cardolite – NC-514) ve başlangıç reaktifi olarak kardanol ile iki aşamalı bir reaksiyon yoluyla sentezlenir (Şekil 2.13.) [18].



Şekil 2.13. Cardolite Corporation'dan ticari olarak temin edilebilen NC514 kardanolün diglisidil eterinin kimyasal yapısı

Çoğu zaman kardanol epoksidasyonu, kardanol-formaldehit fenolik reçinelerin özelliklerini geliştirmek için kullanılır [19]. Gerçekten de özellikleri, epoksi gruplarının ilave polimerizasyonu ile geliştirilebilir. Ayrıca, epoksi grubunun karboksil sonlu polibütadien gibi çeşitli bileşiklerle reaksiyonu, reçinenin darbe direncinin artırılmasına izin verir.



Şekil 2.14. Kardanol ve karboksil sonlu polibütadien epoksi grupları arasında önerilen reaksiyon

2.3. Nano-kompozit

Nanokompozitler, yumuşak nanomalzeme ve bir sert nanomateriyal, iki nanomalzeme veya iki sert nanomalzemenin bir kombinasyonunu içerebilen bir yığın materyalde bulunan birkaç çoklu nanomateriyalden oluşur. Nanokompozitler, seramik, metalik veya polimer malzemeye nanometrik boyutta veya daha fazla fazın gömülü olduğu bir nanomalzeme sınıfıdır. Bunlar, yeni özellikler elde etmek için moleküler düzeyde inorganik veya organik bileşenler tarafından yapılabilir. İki malzeme, zayıf elektrostatik etkileşimler bağları veya kovalent bağlar, bir van der Waals gibi zayıf etkileşimler yoluyla bir nanomalzeme üretmek için kullanılabilir [20].

Bireysel boyut şemasında yapısal birimler kullanıldığında nanokompozit terimi kullanılır. Nanopartiküller, nanoçubuklar, nanolifler ve karbon nanotüpler ayrı inorganik malzeme birimlerinin örnekleridir. Bir nanokompozit, tek tek bileşende bulunmayan sinerjik bir özellik sergileyebilir. Nanomalzemenin tek bir bileşeninin özelliği, bir nanomalzeme bileşeninin başka bir veya daha fazla bileşeninin eklenmesiyle olabilir. Nanokompozitler, yüksek oran, yüksek mekanik mukavemet, yüksek elektriksel iletkenlik, redoks reaktivitesi ve enzimler gibi biyomoleküllerin yüklenmesi için katalitik aktivite gibi çok işlevli özellikler sergiler [21].

2.4. Sol-Jel Yöntemi

Malzeme biliminde sol-jel işlemi, küçük moleküllerden katı malzemeler üretme yöntemidir. İşlem, monomerlerin, ayrı partiküllerin veya ağ polimerlerinin entegre bir ağı (veya jeli) için öncü görevi gören koloidal bir çözeltiye (sol) dönüştürülmesini içerir. Metal alkoksitin eşzamanlı hidroliz ve kondensasyon reaksiyonunu içerir [22]. Bununla birlikte, etanol içinde tetraetilortosilikattan (TEOS) hazırlanan nano boyutlu küresel koloidal silikanın fiziksel özelliklerinin yeniden üretilmesi zordur, çünkü bunlar genellikle ürünün izolasyon yöntemine bağlıdır [23]. Kolbe 1956'da alkali solüsyondaki TEOS'un belirli bazların varlığında su ile reaksiyona girmesiyle silika partiküllerinin oluşumunu gözlemledi.

1968'de Stöber ve Fink, küresel silika parçacıklarının büyümesini kontrol eden bir kimyasal reaksiyon sistemi geliştirdi. Tek dağılımlı nanometre boyutlu parçacıkların önemi ve avantajları sadece bilimsel olarak değil, aynı zamanda çeşitli endüstriyel uygulamalarda da gösterilmiştir, örn. katalizörler, pigmentler veya farmasötikler olarak [24]. Bu partiküllerden SiO₂ nano partikülleri, elektronik substratlar, ince film substratlar, elektrik yalıtkanları, termal yalıtkanlar

ve nem sensörleri yapmak için kullanılır.

Sol-jel tekniğinin iki genel varyasyonu vardır. Biri kolloidal yöntem, diğeri ise polimerik (veya alkoksit) yol olarak adlandırılır. İkisi arasındaki farklar, kullanılan başlangıç materyallerinin türlerinden kaynaklanmaktadır.

2.4.1. Sol- jel prosesinde kullanılan bileşenler

Sol-jel prosesi sıvı bir “sol” fazdan katı bir “jel” faza sol bileşiminin geçişini içerir [25].

2.4.1.1. Ön Başlatıcılar

Çözünebilen tüm ön başlatıcılar, sol işleminde kullanılabilirler. İkiye ayrılırlar: Metal tuzları ve metal alkoksitler [26].

2.4.1.2. Metal Alkoksitler

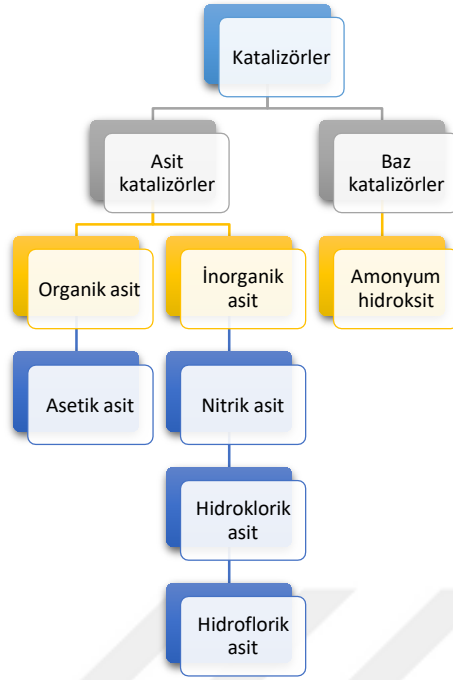
Metal Alkoksitler, $M(OR)_n$ genel formülü ile gösterirler. Alkoksitlere, alüminyum etoksit ($Al(OC_2H_5)_3$ örnek olarak verilebilir [27]. Metal alkoksitlerin içeriğinde yüksek elektronegatif OR grubu nedeniyle aktif olarak reaksiyonlara katılırlar. Metal alkoksitler ısı, ışık ya da nem ortamlarında reaktiftirler.

2.4.1.3. Metal Tuzları

Genel formülü M_mX_n şeklindedir metal tuzlarının. Burada M metal, X bir anyonik grup, m ve n de stokiyometrik sabitlerdir. Metal tuzlarına örnek olarak $AlCl_3$ verilebilir [29].

2.4.1.5. Katalizörler

Sol-jel yönteminde kullanılan katalizörler asit ve baz olmak üzere ikiye ayrılırlar. Yaygın olarak kullanılan bazı katalizörler Şekil 2.15’de sunulmaktadır [30].

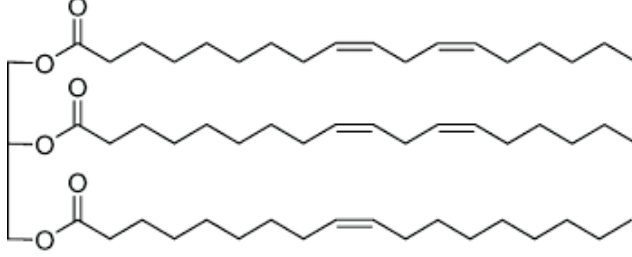


Şekil 2.15. Sol-jel yönteminde kullanılan bazı katalizörler [31].

3. MATERYAL ve METOD

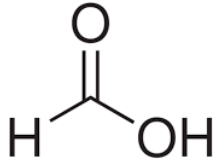
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

a) Soya Yağı



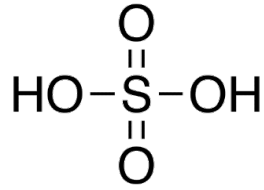
Tedarikçi	:Sigma Aldrich
Asit Sayısı	205
İyot Sayısı	120
Sabunlaşma Sayısı	200

b) Formik Asit



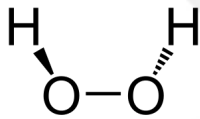
Tedarikçi	:Sigma Aldrich
Kapalı Formülü	:CH ₂ O ₂
Kaynama noktası	:100,8 °C
Yoğunluk	:1,22 g/cm ³
Molar kütle	:46,03 g/mol

c) Sulfürik Asit



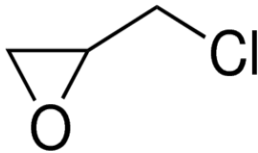
Tedarikçi	:Sigma Aldrich
Kapalı Formülü	:H ₂ SO ₄
Kaynama noktası	:337 °C
Yoğunluk	:1,83 g/cm ³
Molar kütle	:98,079 g/mol

d) Hidrojen Peroksit



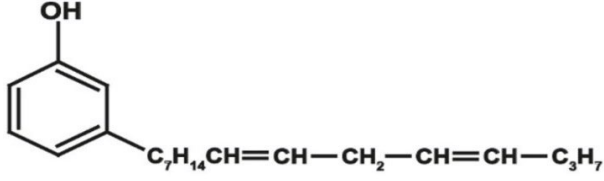
Tedarikçi	:Sigma Aldrich
Kapalı Formülü	:H ₂ O ₂
Kaynama noktası	:150,2 °C
Yoğunluk	:1,45 g/cm ³
Molar kütle	:34,015 g/mol

e) Epiklohidrin



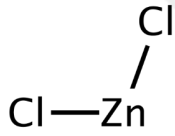
Tedarikçi	:Sigma Aldrich
Kapalı Formülü	:C ₃ H ₅ ClO
Kaynama noktası	:117,9 °C
Yoğunluk	:1,18 g/cm ³
Molar kütle	:92,52 g/mol

f) Kardanol



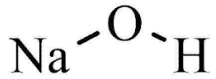
Tedarikçi	:Cardolite
Renk	:<2
Viskozite	:<60
Yoğunluk	:0.92-0.94

g) Çinko Klorür



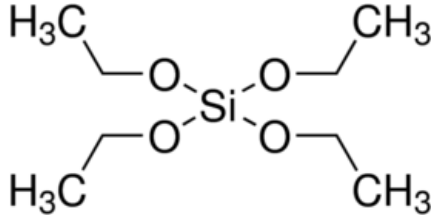
Tedarikçi	:Sigma Aldrich
Kapalı Formülü	:ZnCl ₂
Kaynama noktası	:732 °C
Yoğunluk	:2,91 g/cm ³
Molar kütle	:36,29 g/mol
Erime noktası	:290 °C

h) Sodyum Hidroksit



Tedarikçi	:Sigma Aldrich
Kapalı Formülü	:NaOH
Kaynama noktası	:1.388 °C
Yoğunluk	:2,13 g/cm ³
Molar kütle	:39,997 g/mol

i) Tetraetil ortasilikat (TEOS)



Tedarikçi :Sigma Aldrich

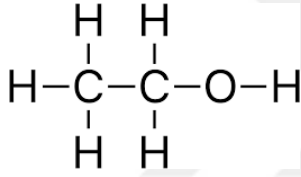
Kapalı Formülü :SiC₈H₂₀O₄

Kaynama noktası :168°C

Yoğunluk :940 kg/m³

Molar kütle :208,33 g/mol

j) Etanol



Tedarikçi :Sigma Aldrich

Kapalı Formülü :C₂H₅OH

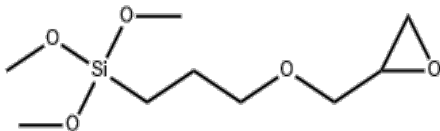
Kaynama noktası :78,37 °C

Yoğunluk :789 kg/m³

Molar kütle :46,07 g/mol

Erime noktası : -114,1 °C

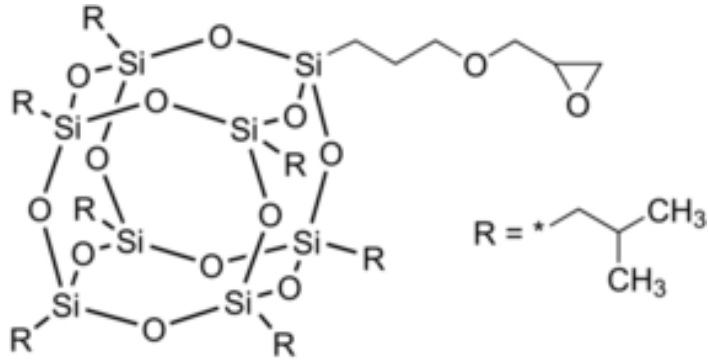
k) 3-(Glisidiloksipropil)trimetoksisilan (GPTMS)



Tedarikçi :Sigma Aldrich

Molar Kütle :236,34 g/mol

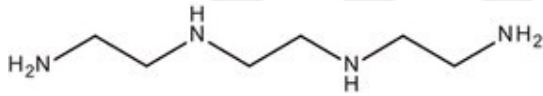
l) Epokside polihidral Oligomerik silseskioksan (POSS)



Tedarikçi :Sigma Aldrich

Molar Kütle :931,63 g/mol

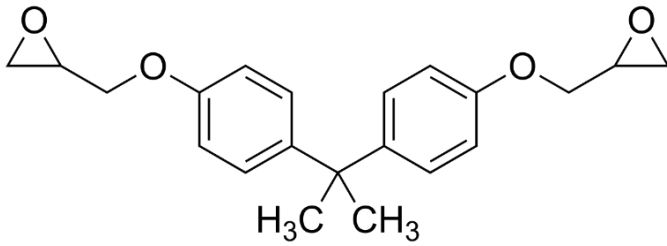
m) Trietilentetraamin



Tedarikçi : Sigma aldrich

Molar Kütle :146,23 g/mol

n) Bisfenol A diglisidil eter



Tedarikçi :Hexion

Epoksi grubu içeriği :5260-5420 mmol/kg

3.2. Kullanılan Cihaz ve Aletler

FTIR Spektroskopi

Yapı analizlerinde FTIR spektroskopi cihazı kullanılmıştır. (JASCO FT/IR-4200 JASCO Corp. Tokyo, Japan).

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Serbest filmlerin yüzey özellikleri Phillips XL 30 ESEM-FEG cihazı kullanılarak belirlendi.

Nükleer Manyetik Rezonans Görüntüleme Cihazı (NMR)

Sentezlenen Epikard ve epoksilenmiş soya yağının molekül yapısının aydınlatılması için VarianMercury-VX 400 MHz BB marka NMR cihazı kullanılmıştır. (Boğaziçi Üniversitesi).

Germe-Gerilme Testi

Polimerik filmlerin mekanik mukavemetini ölçmek amacı ile zwick-roell BDO-FB0.5TH marka cihaz kullanıldı. Test %100 deformasyon ile ön yükü 5 N ve test hızı 10 mm/dk olarak uygulandı.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

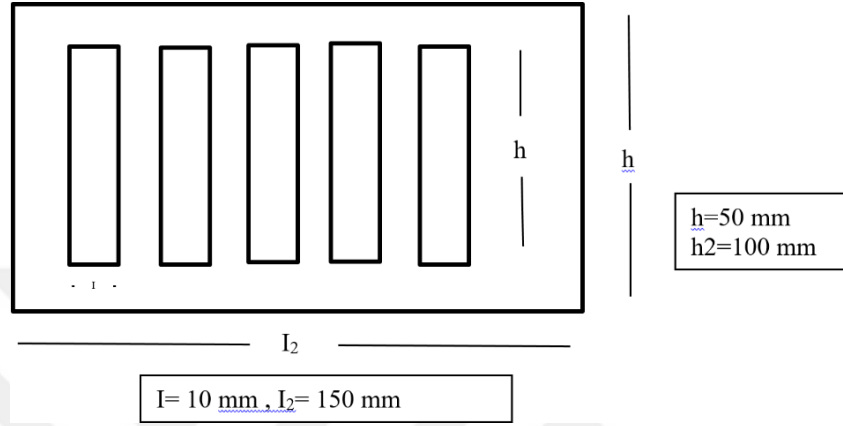
Hazırlanan serbest filmlerin T_g değerlerini tespit etmek için PerkinElmer marka Diamond modelli DSC cihazı kullanılmıştır. Hazırlanan serbest filmlerin her birinden 5-10 mg arasında numuneler alınıp, -50 °C'den 150 °C'ye kadar 10 °C/dk hızı ile ısıtılıp, 150 °C'de 1 dk boyunca tutulmuş, bu sıcaklıktan -50 °C'ye kadar 100 °C/dk hız ile soğutulmuş, -50 °C'de 1 dk boyunca tutulmuş ve tekrar -50°C'den 150°C' ye kadar 10 °C/dk hız ile ısıtılmıştır. Deney sırasında ortama 20 mg/dk hız ile azot gazı verilmiştir.

Temas Açısı Test Cihazı (Contact Angle Tester)

Hazırlanan serbest filmlerin su ile ıslanabilirlik özelliklerini incelemek amacıyla, Krüss DSA 10 cihazı kullanılarak filmlerin su damlası ile yaptığı temas açıları ölçülmüştür.

Teflon Kalıp

Şekil 11'de görülen 100 mm x 100 mm x 5 mm ebatlarındaki teflon kalıp üzerinde 50 mm x 10 mm x 1 mm ebatlarında bölmeler yapılmıştır. Bu kalıp, kaplama formülasyonlarının bölmelere dökülerek serbest film hazırlanması amacıyla tasarlanmıştır.



Ultrasonik Homojenleştirici Sonikatör

Bandelin Sonopuls Ultrasonik homojenizatör HD 3100 marka cihazı kullanılarak hazırlanan karışımlar bu cihaz ile homojenize hale getirilmiştir.

3.3. Yöntem

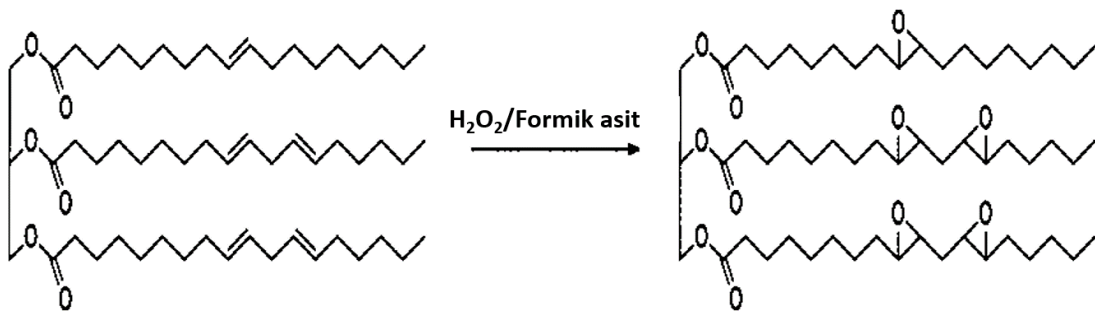
3.3.1. Epokside Soya Yağının (ESO) Sentezi

Soya yağı (100 g) ve formik asit (16,43 ml) çözeltisi cam reaktöre alınır 45-55 °C dereceye ısıtılır, 200 rpm’de karıştırılır. Sülfürik asit (0,5 ml) eklenir. H₂O₂ (70,19g) 2,5 saat’de dozajlanır. Toplam reaksiyon 7 saat sürdürülür. Daha sonra ürün filtreden süzülür. Süzülen ürün ayırma hunisine alınıp eşit miktarda su eklenir. pH= 7 olunca sodyum sülfat ile filtre edilir. pH=7 olduktan sonra su fazı alınır. 100 ml etil asetat verilir ve çalkalanır. Daha sonra 100 ml su eklenir. Döner buharlaştırıcıda, 50°C 300 mbar da etil asetat çıkışı gözlenir [32]. Reaksiyon verimi %85’dir.

Tablo 3.1. Epokside soya yağının sentezinde kullanılan hammaddeler

Kullanılan Hammaddeler	Miktar
Soya yağı	100
Formik Asit	16,43
Sülfürik Asit	0,5
H ₂ O ₂ (%50)	70,19

Deney Ekipmanları: 250 ml’lik 4 boyunlu yuvarlak dipli cam balon, geri soğutucu, pipet, balık, ayırma hunisi, mezür, azot gazı ve ısıtıcı. Nemi önlemek amacıyla tüm cam malzemeler deneyden önce kurutuldu.



Şekil 3.1. Epokside edilmiş soya yağı



Şekil 3.2. Epokside edilmiş soya yağının reaksiyon düzeneği

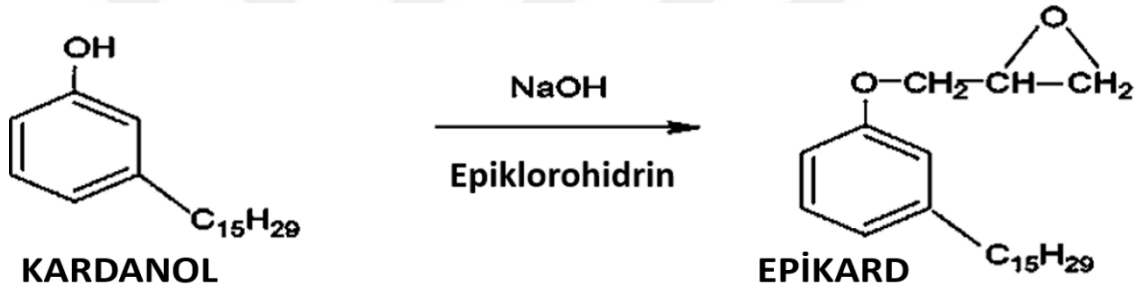
3.3.2. Epokside Edilmiş Kardanol (Epikard)

Kardanol 4 boyunlu cam balona konur. 400 rpm’de karıştırılır, sıcaklık 90 °C’ye çıkarıldıktan sonra 0,06 gram $ZnCl_2$ eklenir. 18,65 gram epiklorohidrin sıcaklık artışı olmamasına dikkat edilerek yavaş yavaş verilir. Epiklorohidrinin dozajlaması bitirildikten sonra 3 saat boyunca 400 rpm’de 90 °C derecede reaksiyon devam edilir. 3 saat sonrasında 9,65 g NaOH 50ml suda çözülerek damla damla verilmeye başlanır. Dozlama bittikten sonra sıcaklık 100°C çıkarılır. 3 saat reaksiyon bu şekilde devam eder ve kapatılır. Daha sonra saf su ile 5 kere yıkanır. Döner buharlaştırıcı ile su ayrılır [33]. Reaksiyon verimi %77’dir.

Tablo 3.2. Epokside edilmiş kardanolün sentezinde kullanılan hammaddeler

Kullanılan Hammaddeler	Miktar (gram)
ECH	18,65
Kardanol	59,7
ZnCl ₂	0,06
Sodyum Hidroksit %48	9,65g/50ml

Deney Ekipmanlar: 250 ml’lik 4 boyunlu yuvarlak dipli cam balon, geri soğutucu, pipet, balık, ayırma hunisi, mezür, azot gazı ve ısıtıcı. Nemi önlemek amacıyla tüm cam malzemeler deneyden önce kurutuldu.



Şekil 3.3. Epokside edilmiş kardanol (Epikard)

3.3.3. Sol Öncül Hazırlanılması

Tetraetil ortosilikat (2,799 g , 0,0134 mol) etanol (1,579 g, 0.034 mol) ve su (1 g, 0,056 mol) bir kavanoza alınır. 24 saat boyunca 300 rmp’de karıştırılır. Kararlı bir sol öncül hazırlanır.

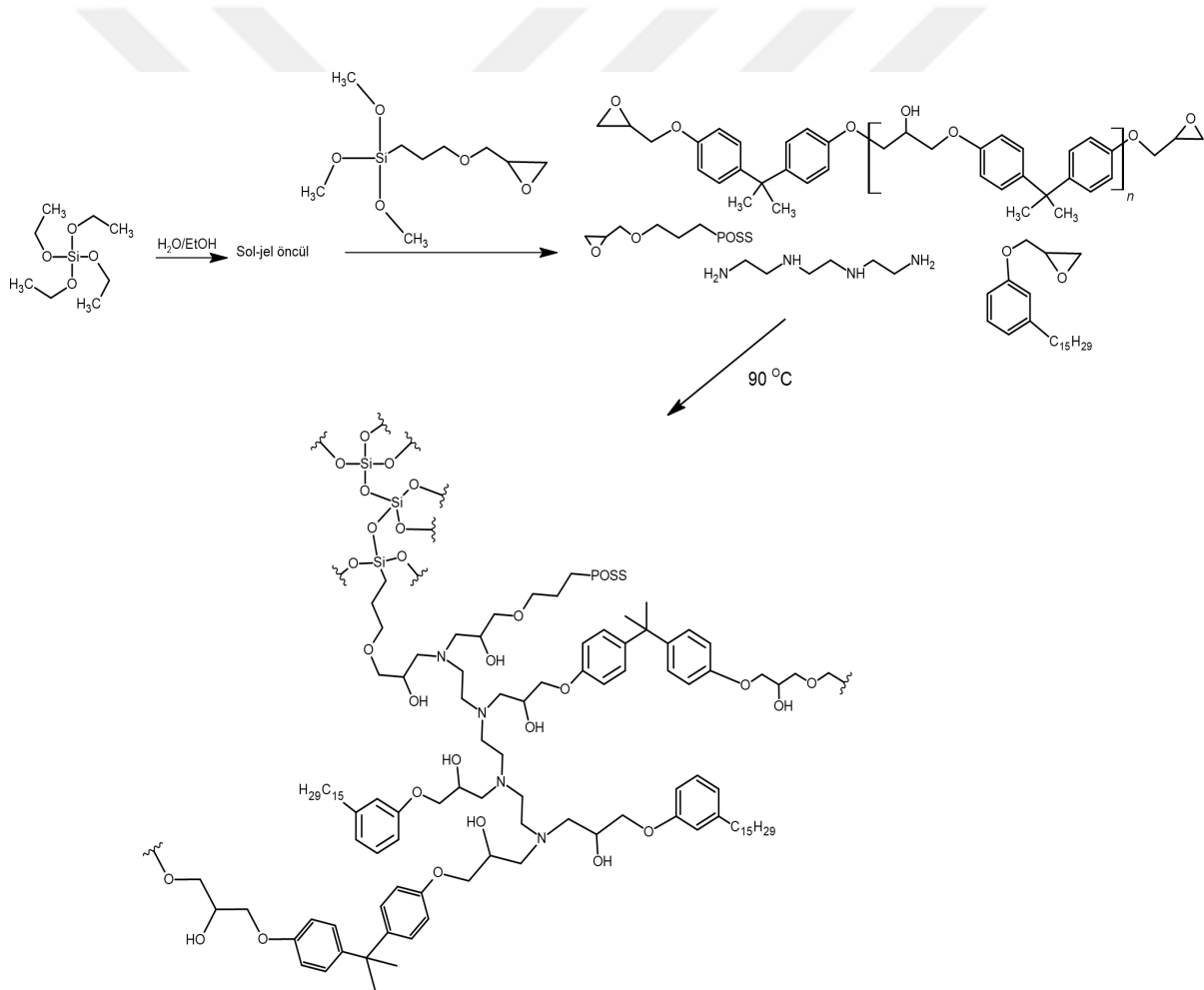
3.3.4. Serbest Filmlerin Hazırlanması

Epikard, BADGE, ESO, toplam 10 gr olacak şekilde tartıldı. Epoksi içeriğine göre kürlleme ajanı TETA hesaplanıp ilave edildi. Sol Öncül, GPTMS ve POSS aşağıdaki oranlarda kaplama formülasyonuna katılıp homojen bir karışım elde edilene kadar ultrasonik sonikatör ile karıştırıldı.

Tablo 3.3. Serbest film çalışmalarının formülasyonları

DENEY NO	EPİCARD (g)	BADGE (g)	ESO (g)	TETA (g)	Sol Öncül (ml)	POSS (g)
SE-0	5	5	-	1.52	-	-
SE-1	5	5	-	1.52	2	0.0025
SE-2	5	5	-	1.52	2	0.005
SE-3	5	5	-	1.52	2	0.0010
SE-4	5	3	2	1.43	2	0.0025

Tüm formülasyonlar ile Teflon® kalıpta serbest filmler hazırlandı ve eloksalanmış alüminyum yüzeyler formülasyonlar ile kaplandı. Epoksi kaplama formülasyonları 90 °C’de etüvde 1 saat kürlendi. Epoksidede soya yağı içeren formülasyonda kürlenme hızı daha yavaş olduğu için 90 °C’de 8 saat kaldıktan sonra 120 °C’de 6 saat sonra kürlenme gerçekleşti.



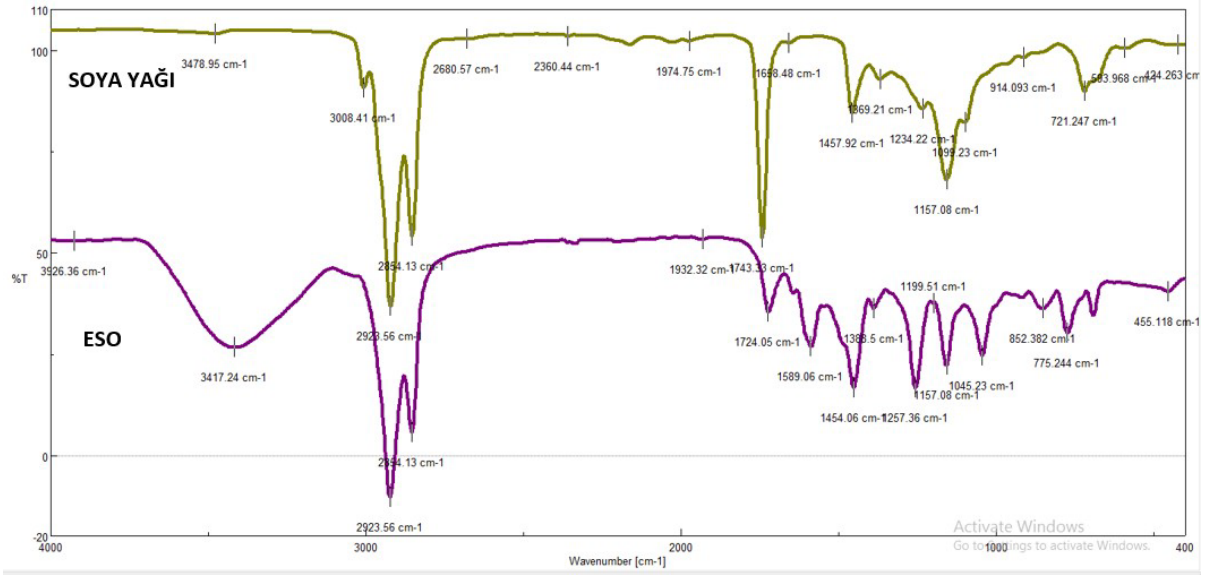
Şekil 3.4. Serbest film kaplamalarının kimyasal yapısı

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Karakterizasyon ve Sonuçlar

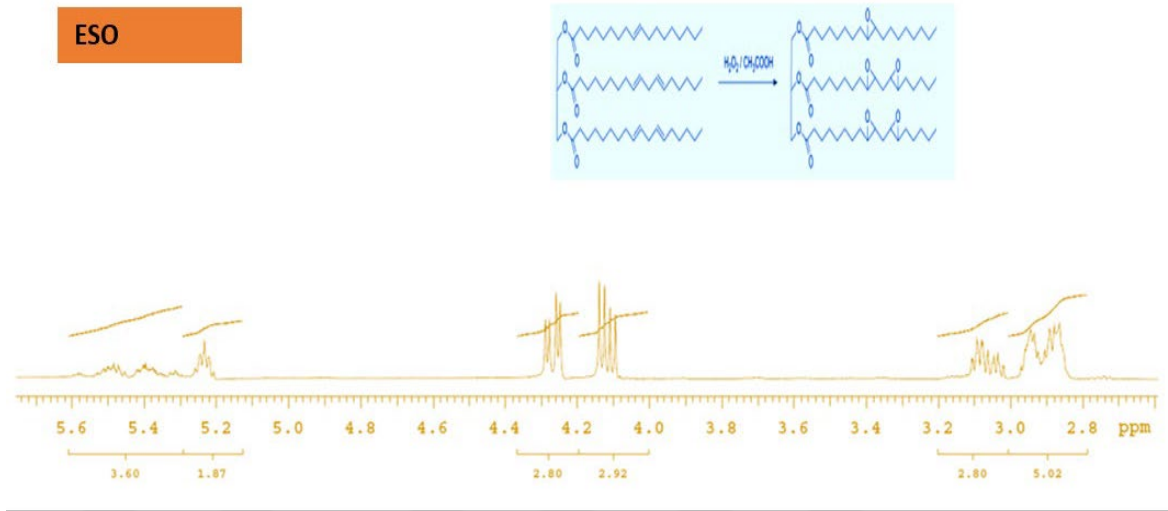
4.1.1. Epokside edilmiş soya yağıının sentezi ve karakterizasyonu

Bölüm 3.3.1 de anlatıldığı şekilde sentezlenen ESO'nun yapı aydınlatması ^1H -NMR ve ATR-FT-IR spektroskopisi ile yapıldı.



Şekil 4.1. Soya yağı ve Epokside edilmiş Soya yağıının FT-IR spektrumu

Soya yağının epoksilenmesi yağ asitlerinin çift bağları üzerinden yürümektedir. Ham soya yağı (SO) ve epoksilenmiş yağın (ESO) elde edilen ATR-FT-IR spektrumu Şekil 4.1.'de verilmiştir. İki spektrum incelendiğinde SO'nun yağ asitlerinde bulunan olefin hidrojeni $-\text{CH}=\text{CH}-$ gerilme piki 3008.41 cm^{-1} de gözlenmiştir ve epoksidasyon reaksiyonu sonrası kaybolmuştur. ESO örneğin epoksi halka oksijeni eğilmesini veren pik 1045 ve 852.382 cm^{-1} de görülmüştür. Spektrumlarda gözlenen diğer pikler 2920 cm^{-1} asimetric CH_2 gerilmesini, 2854.13 cm^{-1} simetric CH_2 gerilmesini, 1454.06 cm^{-1} asimetric CH_3 eğilmesini ya da simetric CH_2 eğilmesini, 1388.5 cm^{-1} simetric CH_3 eğilmesini, 1724.05 cm^{-1} ester karbonil grubu gerilmesini göstermektedir. 1257.36 cm^{-1} , 1157.08 cm^{-1} ve 1045.23 cm^{-1} ise eter gerilmelerini 775.24 cm^{-1} ise CH_2 zincir grubunun eğilmesini vermektedir.

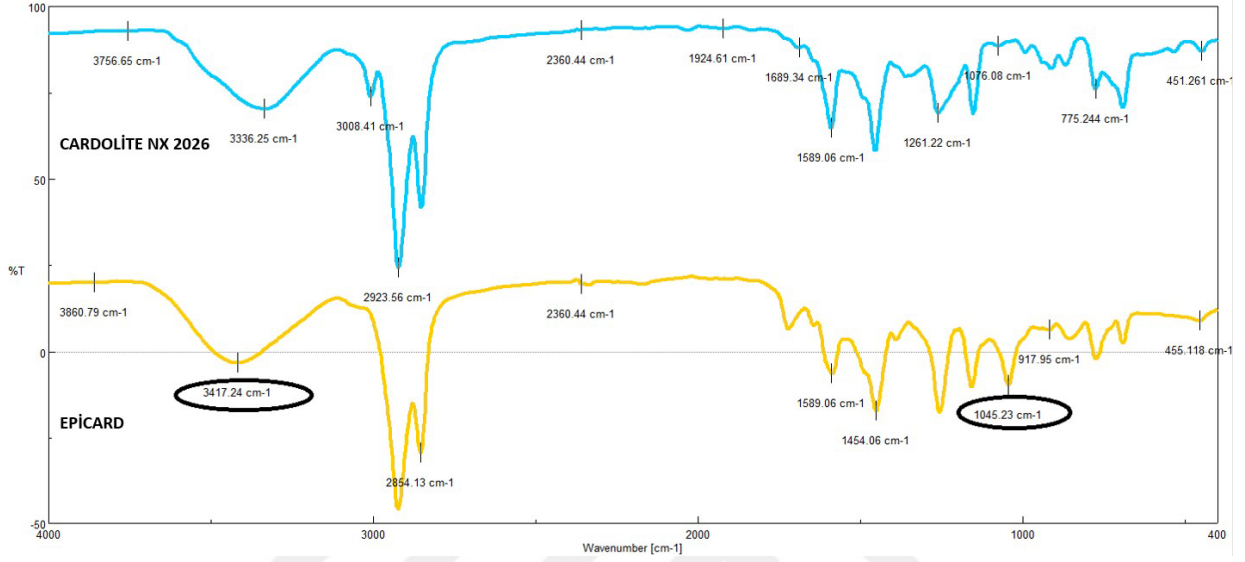


Şekil 4.2. Epoksidedilmiş Soya yağının ^1H -NMR spektrumu

SO'nun ^1H -NMR spektrumu şekil 4.2.'de görünmektedir. Bu görüntüden yola çıkılarak 5,2 kimyasal kayma değeri gözlemlenen $-CH=CH-$ piki epoksilenmenin gerçekleşme sonrasında kaybolmuştur. Bundan dolayı epoksilenmiş yağın spektrumunda 3,0 ve 3,2 ppm bölgelerinde epoksi grubuna ait olduğu bilinen $-CH-CH-$ proton piki oluşmuştur. Gliserol'e ait protonlar 5,2 ve 5,3 pikleri verirken $(-CH_2-CH-CH_2-)$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$ protonları 4,0 ve 4,2 ppm kayma değerlerinde pik vermiştir. Epoksi grubuna komşu olan metilen protonları ise 2,8 ve 3,0 ppm değerlerinde görülmüştür. Karbonile karşı α konumunda bulunan CH_2 protonu 2,2 ve 2,3 ppm'de görülmüştür. Epoksi grubuna ait α konumunda bulunan $-CH_2-$ protonları ise 1,6 ve 1,8 ppm'de pik vermiştir. Karboksil grubuna β CH_2 protonu 1,5 ve 1,6 değerinde pik vermiştir. Epoksi grubuna β CH_2 protonları ise 1,3-1,5 ppm değerinde, doymuş metilen protonları 1,1-1,3 ppm değerinde, terminal CH_3 protonları ise 0,7-0,8 ppm değerinde pikler verdiği görülmüştür. Bu sonuçlar literatür değerleri ile uyumlu çıkmıştır.

4.1.2. Epokside edinilmiş kardanolün sentezi ve karakterizasyonu

Bölüm 3.3.2.'de anlatıldığı şekilde hazırlanan EPİKARD'ın yapı aydınlatması ^1H -NMR ve ATR-FT-IR spektroskopisi ile yapıldı.

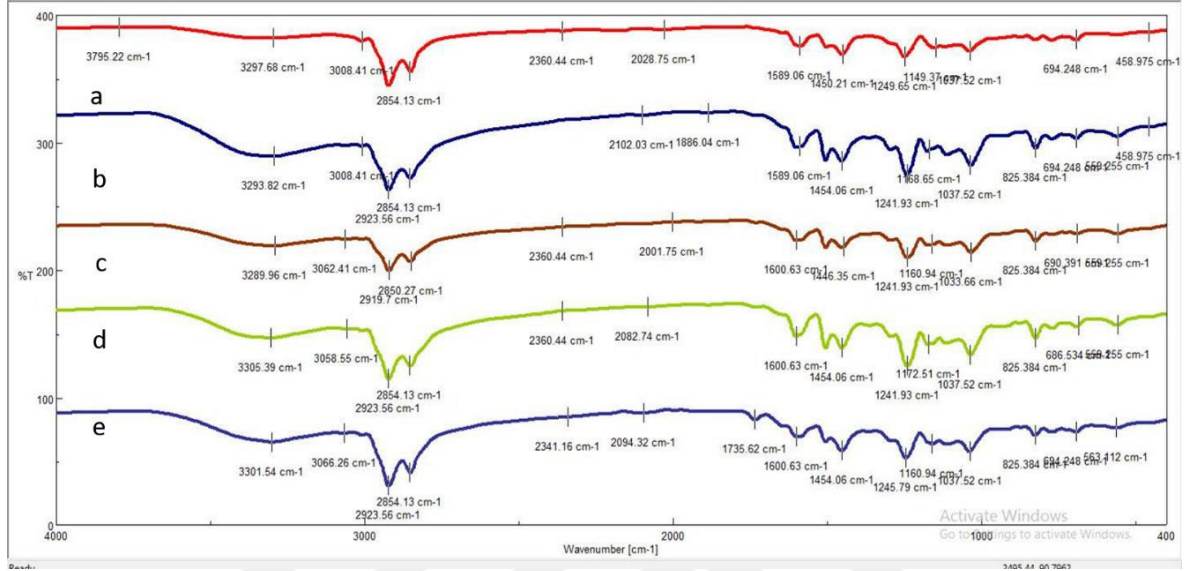


Şekil 4.3. Cardolite NX 2026 ve Epokside edilmiş kardanolün ATR-FT-IR spektrumu

Şekil 4.3.'de Kardanol ve epoksi kardanolün FTIR spektrumları görünmektedir. Simetrik C-O gerilmesi 1261.22 cm^{-1} 'de gözlenir ve bu oksiran halkasının özelliğidir. 1045 cm^{-1} 'deki ve 775.244 cm^{-1} C-O ve C-C halka gerilme titreşimlerine ait olup epoksi grubu için karakteristiktir. 2854.13 cm^{-1} 'deki band, epoksitin C-H aromatik bölge gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Fenolik hidroksi grubuna bağlı olarak 3336.25 cm^{-1} 'deki geniş bandın yoğunluğu bu grubun epoksidasyona dahil olduğunu gösterecek şekilde azalmıştır [34].

4.1.3. Serbest Filmlerin Karakterizasyonu ve Sonuçları

Bölüm 3.3.5.'de anlatıldığı gibi serbest filmlerin sentezi yapıldı. Yapının aydınlatılması için ATR-FT-IR spektroskopisi yapıldı.



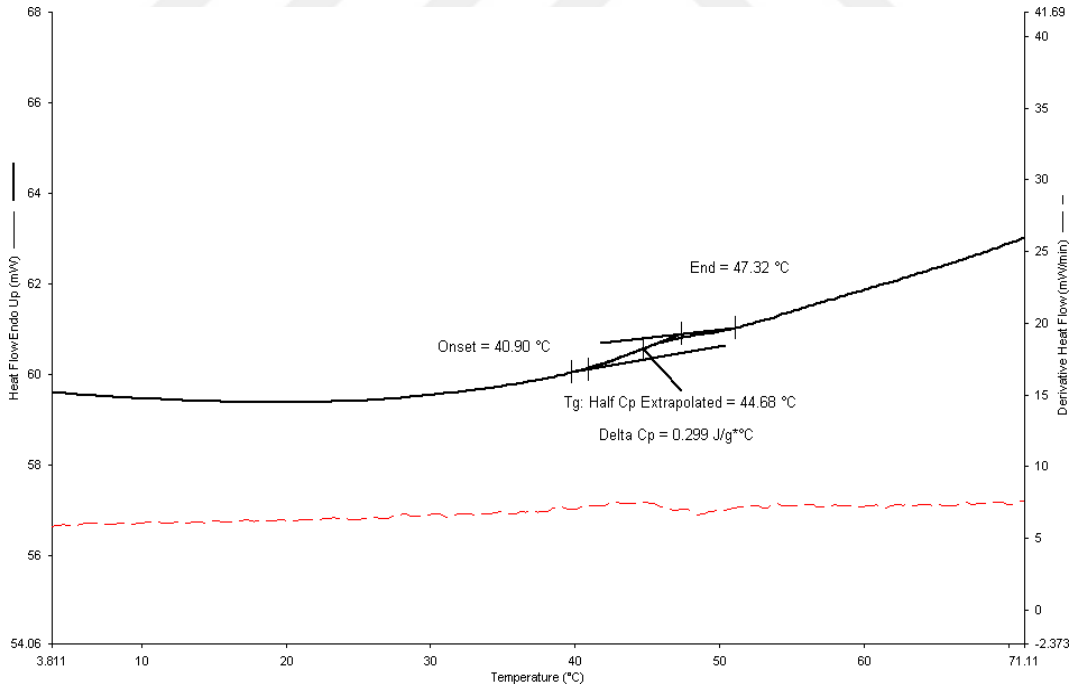
Şekil 4.5. a) SE-0 b) SE-1 c) SE-3 d) SE-4 serbest film çalışmalarının ATR-FTIR spektrumları

Şekil 4.5.'de a), b), c), d), e) olarak gösterilen ATR-FTIR spektrumlarında 3100-3700 cm⁻¹ aralığındaki bandları, a'daki -OH bağlarının germe titreşimine karşılık gelir. 2800-2925 cm⁻¹'deki band aralıkları a'daki metil ve metilen gruplarındaki C-H germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır ve bu bandların absorpsiyon yoğunluğu, POSS'ta ki alkil zincirlerinin varlığından dolayı önemli ölçüde artar. 1100-1240 cm⁻¹'deki bandlar C-O germe titreşimlerinin varlığını kanıtlamaktadır. 1045 ve 850 cm⁻¹'deki epoksi halkasına ait piklerin kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca, POSS'un Si-O-Si germe titreşiminin örtüşmesi nedeniyle bu tepenin yoğunluğu çarpıcı biçimde artar. 1037-825 cm⁻¹'deki bandlar Si-O-Si titreşimlerinin varlığını göstermektedir. Yukarıdaki sonuçlar POSS ve sol jel içeren epoksi kaplamaların başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.

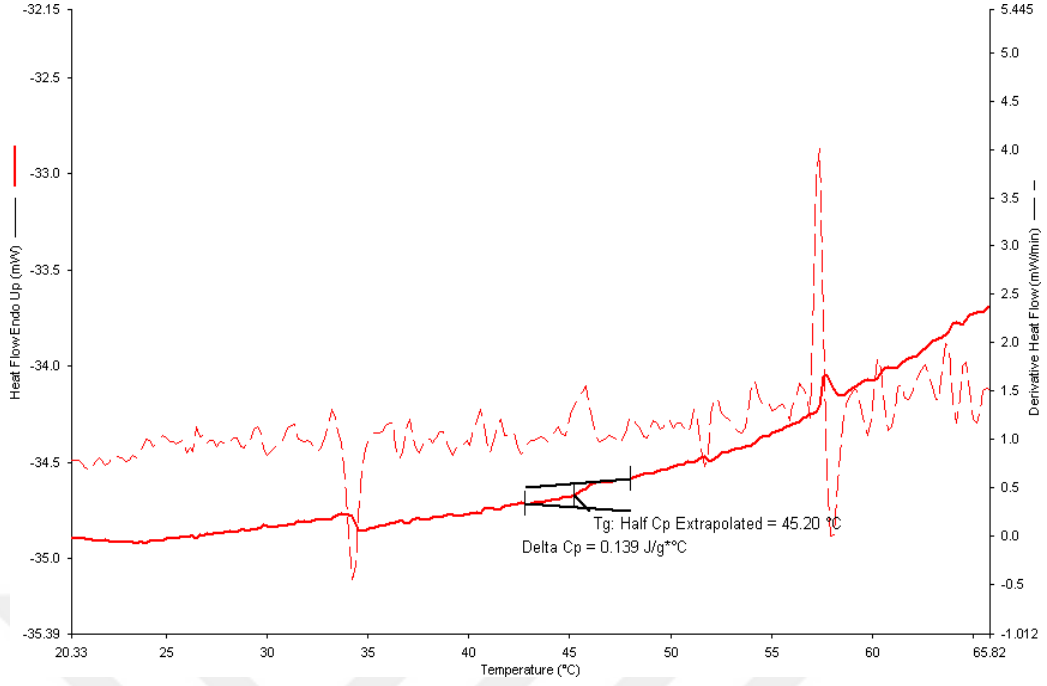
4.1.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC)

DSC cihazı tekniği kullanılarak, filmlerin Tg değerleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre filmlerin POSS oranının artması ile Tg değerlerinde artışların gözlemlendiği görülmüştür. POSS ve sol öncül içermeyen SE-0 formülasyonunda Tg değeri 44 °C iken, en yüksek POSS ve sol öncül oranına sahip SE-3’de ise 98,12 °C olduğu belirlenmiştir.

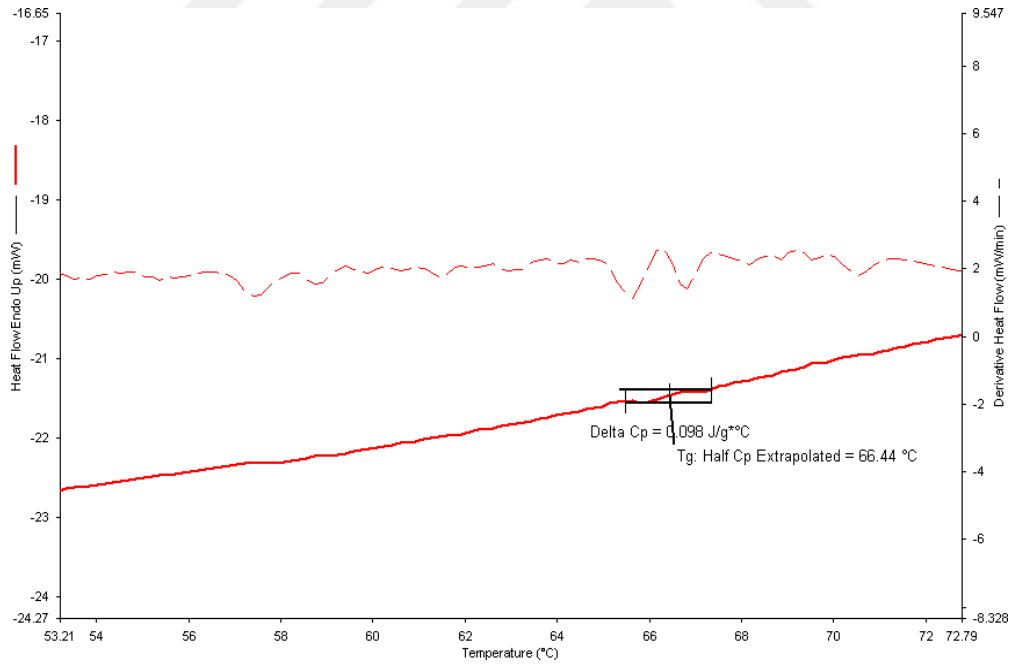
Literatürde BAGDE ve fenalkaminlerle yapılan bir kürleme çalışmasında epoksi kürlenme sonrası Tg değerinin 56 °C olduğu rapor edilmiştir [35]. Bu tez çalışmasında ise BADGE ve Epoksidede kardanölün eşit orandaki karışımı TETA kullanılarak kürlenmiştir. Camsı geçiş sıcaklıkları hazırlanan filmlerin ve kaplamanın oda sıcaklığında camsı karakterde olduğunu göstermektedir. POSS ile modifiye edilmiş epoksi serbest filmlerde gözlenen daha yüksek Tg değeri network yapısında POSS kümelerinin yapıya kovalent olarak bağlanması ve zincir hareketlerini kısıtlaması ile ilişkilendirilebilir [36]. Tablo 4.1.’de filmlerin Tg değerleri görülmektedir.



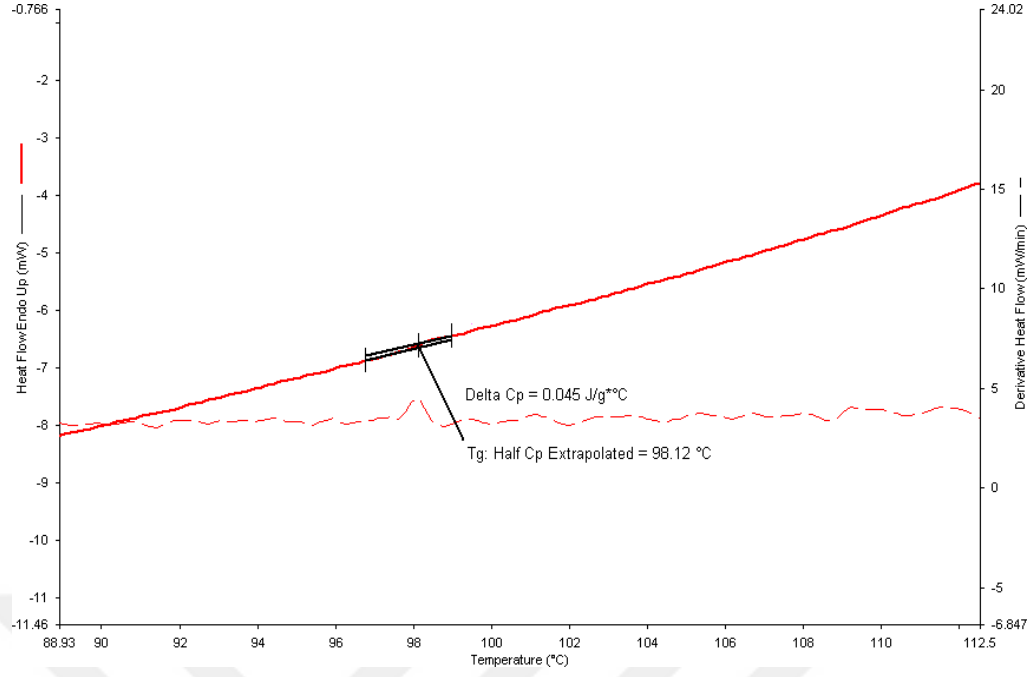
Şekil 4.6. SE-0 kodlu epoksi filmin DSC termogramı



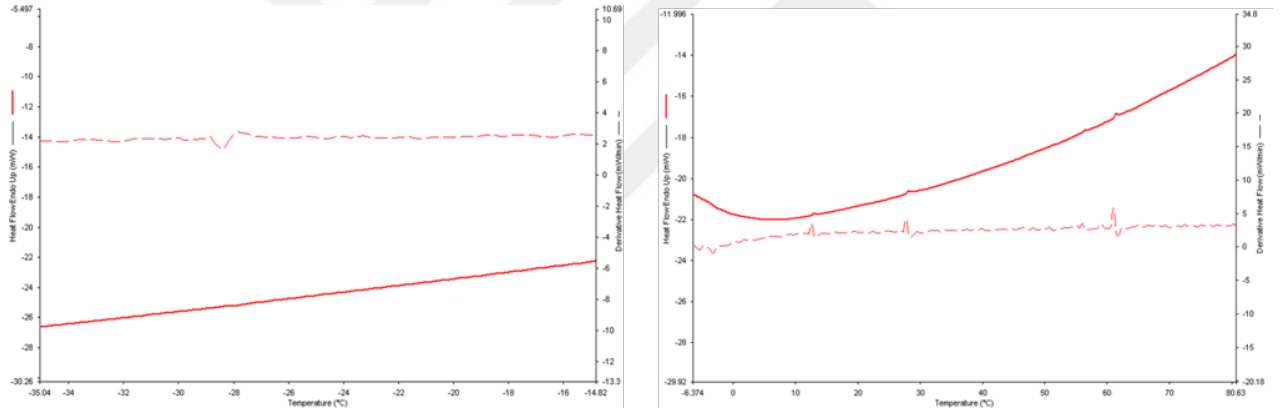
Şekil 4.7. SE-1 serbest film kaplaması DSC analiz sonucu



Şekil 4.8. SE-2 serbest film kaplaması DSC analiz sonucu



Şekil 4.9. SE-3 serbest film kaplaması DSC analiz sonucu



Şekil 4.10. SE-4 kodlu epoksi filmin DSC termogramı

Tablo 4.1. Kaplama çalışmalarının DSC sonuçları

Çalışma No	Tg (°C)	Cp(J/g°C)
SE-0	44	0,299
SE-1	45,20	0,139
SE-2	66	0,098
SE-3	98	0,045
SE-4	-	-

4.1.5. Hazırlanan Serbest Filmlerin Mekanik ve Fiziksel Özellikleri

4.1.5.1. Germe Gerilme Test Analizi

Tensilon ile yapılan germe gerilme (stres-strain) testi ile hazırlanan filmlerin mekanik özellikleri tespit edilmiştir. Serbest filmler Teflon® kalıpta hazırlanmıştır (5cm x1 cm). Her test dört kez tekrarlanmış ve ortalamaya en yakın test sonucu alınmıştır. Serbest filmlerin germe gerilme testi sonuçları tablo 4.2’de detaylı olarak verilmiştir. E-Modül, kopma mukavemeti ve kopma uzaması sonuçları değerlendirilmiştir.

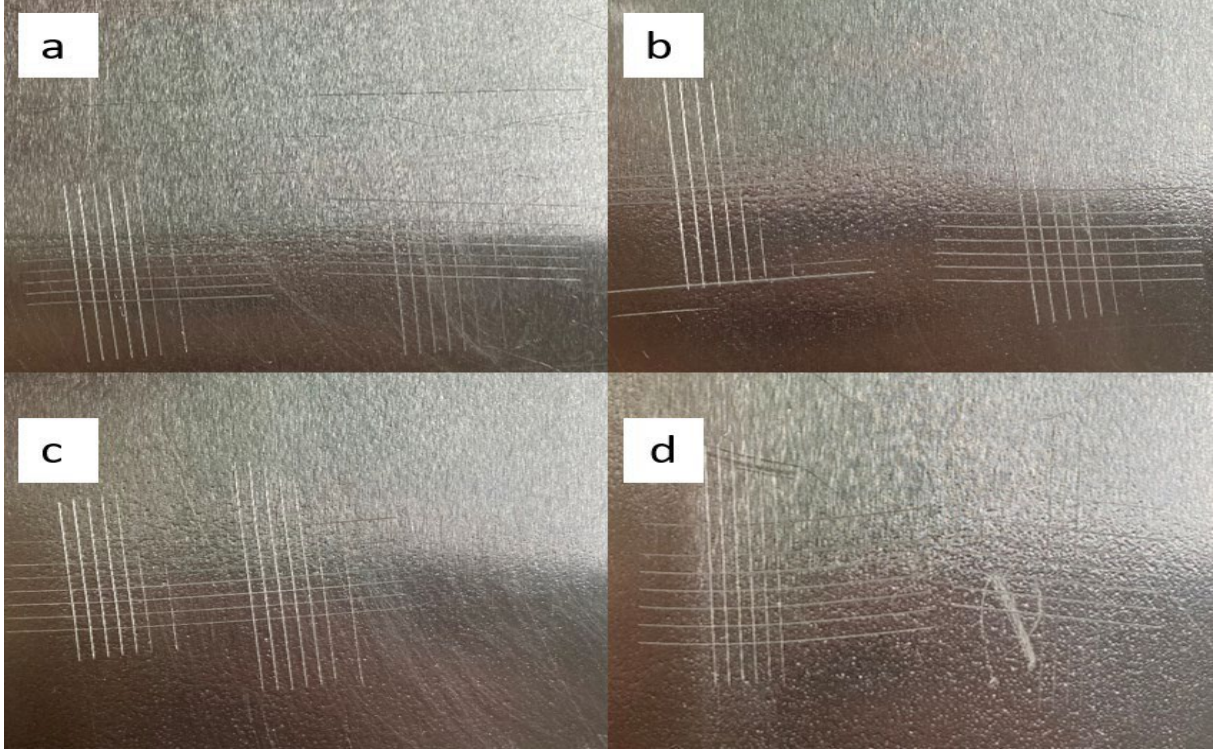
Serbest filmlerde sabit sol jel oranı kullanılmış ve POSS oranı artırılmıştır. SE-0 örneğinde sol-jel ve POSS bulunmamaktadır. SE-1- SE-3 örneklerinde formülasyona sol-jel ilavesi ve POSS oranındaki artış ile modülün 5N/mm² den 88 N/mm²’ye arttığı, POSS oranındaki artışın kopma mukavemetinde de sol-jel ve POSS içermeyen SE-0 örneğine göre bir artış sergilediği görülmüştür. Kaplama formülasyonuna çok yüksek oranda POSS katılmamasının nedeni monofonksiyonel POSS partiküllerinin epoksi network içerisine tek noktadan kovalent bağlanması ve asılı zincir olarak yapı içerisinde kalması ve yüksek POSS oranında kümeleşmelere neden olarak mekanik özelliklerde zayıflamaya sebep olmasıdır [37]. Çalışmamızda en düşük POSS oranında filmlerin uzaması %39 iken POSS oranı arttıkça uzama %27 ye düşmüştür. İnorganik partiküllerin eklenmesi filmlerin uzama değerini düşürmüştür. Öte yandan, SE-4 örneğinde epoksi reçinesi olarak epoksida soya yağının formülasyona eklenmesiyle filmlerin modül, kopma mukavemeti belirgin şekilde azalmış ve kopma uzaması artmıştır.

Tablo 4.2. Serbest filmlerin mekanik özellikleri

Deney No	E-Modülü(N/mm ²)	Kopma Mukavemeti(kg/cm ²)	Kopma Uzaması(%)
SE-0	4,91	15	20,33
SE-1	66	28	39
SE-2	69	30	35
SE-3	88	32	27
SE-4	0,9	2,94	81

4.1.5.2. Çapraz Kesme Test (Cross-Cut) Analizi

TQC CC3000 Cross Cut Yapışma Test Kiti ile eloksalanmış alüminyum yüzeyde yapılan serbest film kaplamalarının üzerinde bir seri kesik oluşturarak adhezyon gücünün test edilmesi incelenmiştir. Şekil 4.11.'da çapraz kesme test analizlerinin görüntülerinde ISO standartlarına göre Skor 0'dır. Yapışma dirençleri çok kuvvetlidir.



Şekil 4.11. Epoksi kaplamaların yapışma test görüntüleri a) SE-1 b) SE-2 c) SE-3 d) SE-4

Score	Appearance of surface of cross-cut area from which flaking has occurred
0	
1	
2	
3	
4	
5	—

Şekil 4.12. Çapraz kesim test sonuçlarının puanlanması [38].

4.1.5.3. Sertlik Testi Analizi (TQC Sheen)

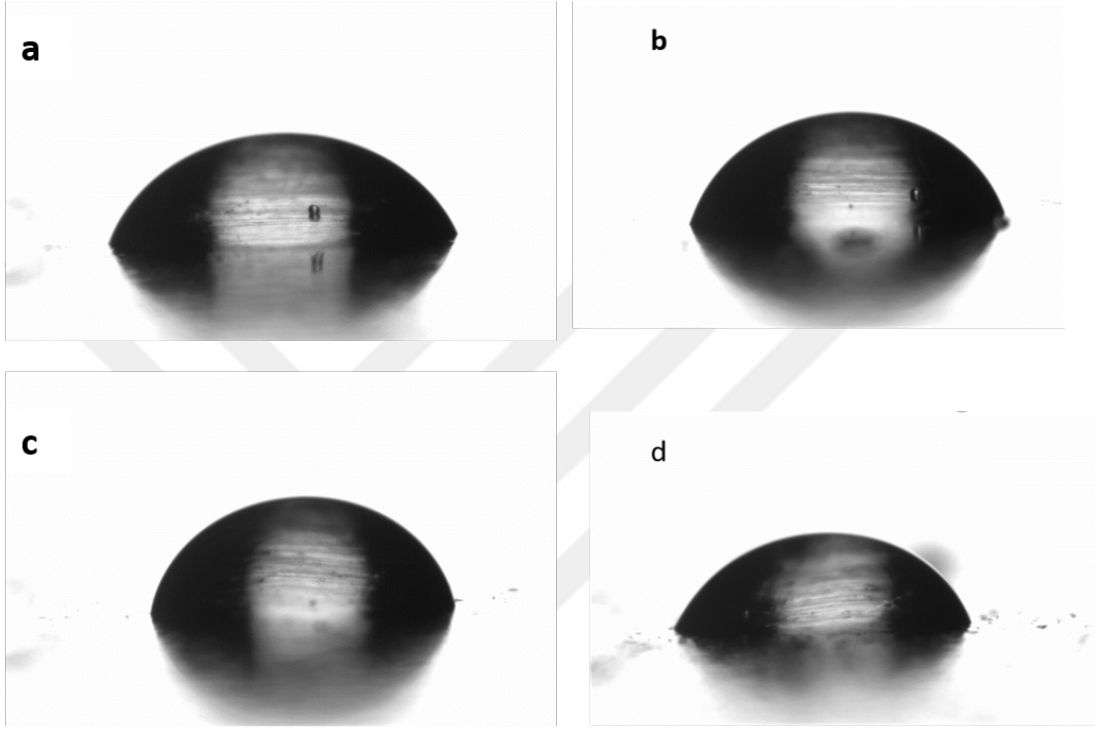
TQC Sheen marka cihaz ile eloksalanmış alüminyum yüzeylere yapılan kaplamalara sertlik analizi yapılmıştır. SE-0 örneğine göre sol jel ilavesi ve POSS ilavesi ile sertlik 176 ya çıkmıştır. Monofonksiyonel POSS oranının kaplama formülasyonunda artması çapraz bağlı ağ yapıya katılmadan asılı kalan POSS'un plastifiyan gibi davranarak zincirler arasında mesafeyi arttırmış ve böylece yüzey sertliğinde düşüş gözlenmiştir.

Tablo 4.3. Sertlik testi test sonuçları

Deney No	Sertlik (s)
SE-0	85
SE-1	176
SE-2	137
SE-3	120
SE-4	53

4.1.6. Temas Açıları

Eloksalanmış alüminyum yüzeye yapılan kaplama çalışmalarının yüzey ıslanabilirliğinin incelenmesi temas açısı ölçümleri ile yapıldı. SE-0 örneğinde temas açısı ortalama 60 °C'dir. SE-1 ve SE-2 de POSS oranı artmasıyla temas açılarının ortalama 75 °C'ye yükseldiği görülmüştür [39].



Şekil 4.13. SE-0, b) SE-1, c) SE-2, d) SE-4 temas açısı görüntüleri

Tablo 4.4. Kaplama çalışmalarının temas açısı sonuçları

Çalışma No	CA sol	CA sağ
SE-0	60,57	59,82
SE-1	75,71	75,51
SE-2	74,36	74,79
SE-4	67,71	68,87

SE-4'de SE-1 örneğindeki kompozisyona BADGE belli oranda ESO ile yer değiştirdiği için ağ yapıdaki aromatik yapı azalmış ve soya yağından gelen alifatik yapı artmıştır. Bu durumdan dolayı temas açısı 76 °C'den 68 °C'ye düşmekle birlikte içerdiği inorganik ağ yapı ve POSS içeriği ile SE-0 örneğine göre daha hidrofobik bir yüzeye sahiptir.

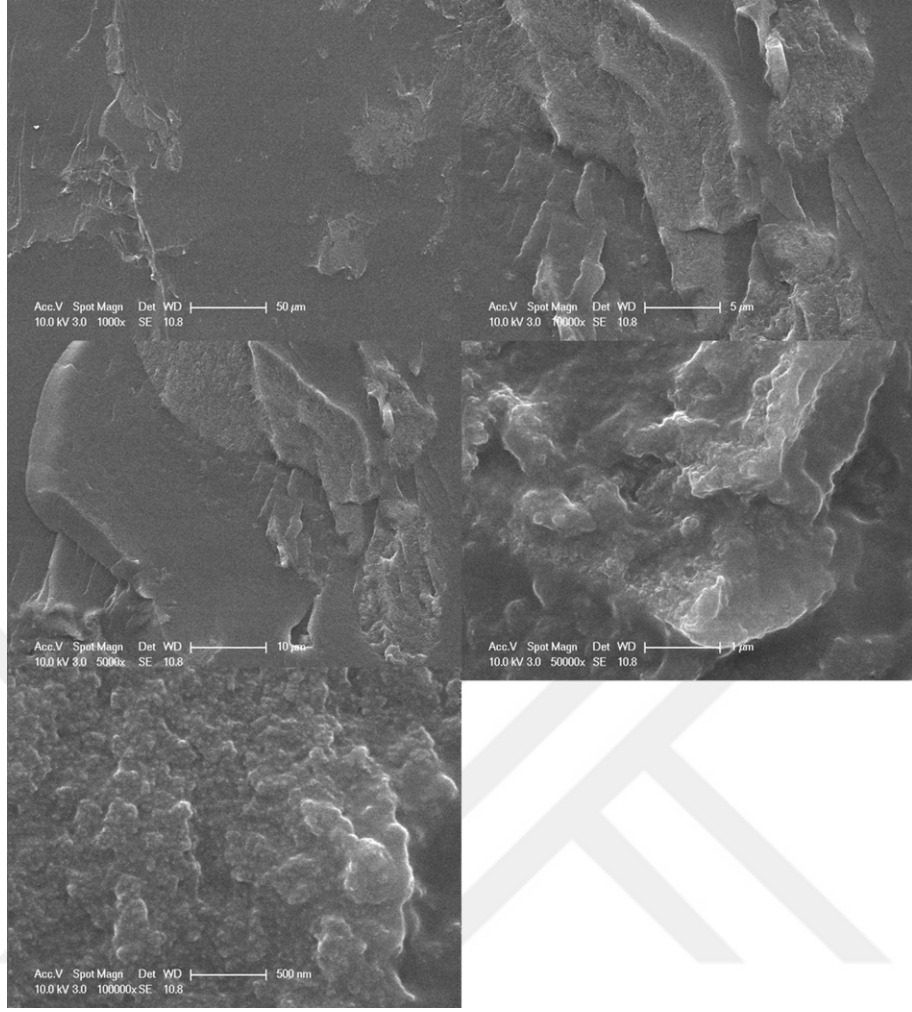
4.1.7. POSS içeren kaplamaların morfolojisinin incelenmesi

Epoksi kompozit kaplamaların morfolojik yapıları SEM analizi ile incelenmiştir. SE-1 Serbest Filmin Sem Analizi; Şekil 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da sırasıyla SE-0, SE-1, SE-2, SE-3 ve SE-4 örneklerinin SEM migrografları farklı büyütmelemlerde verilmiştir.

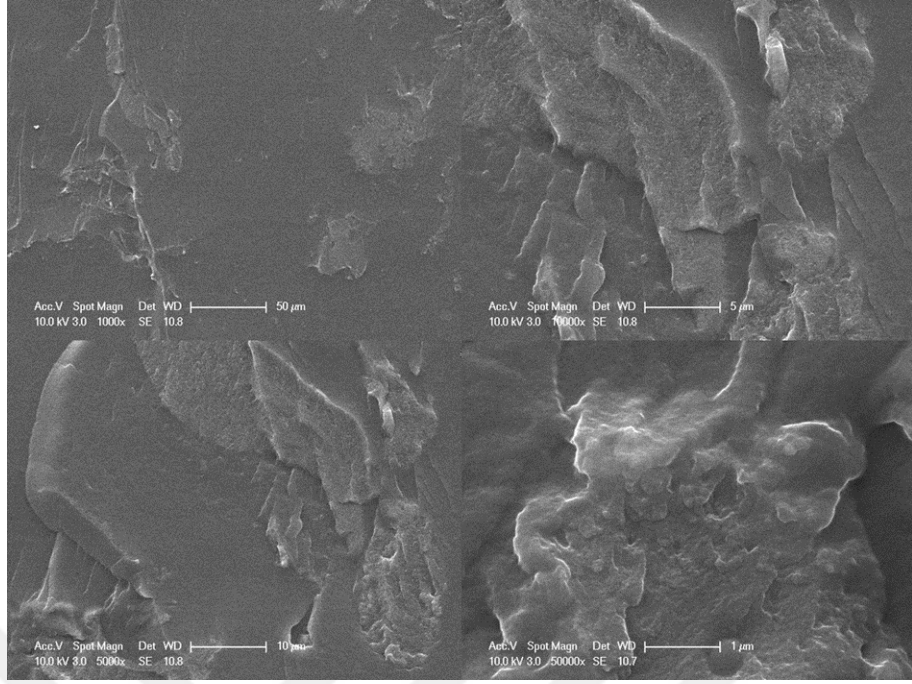
SE-0 örneğinde BADGE ve Epicard’ın homojen olarak karıştığı ve tez fazlı bir kırık yüzey morfolojisi oluşturduğu görülmüştür. Sol jel ilavesi ve artan POSS oranı ile kaplamaların kırık yüzey analizinde mikro ve nano boyutlu parçacıklarının dağılımı görülmektedir. SE-1, SE-2 ve SE-3 de 10000x-50000x ve 100000x büyütmelemlerde kaplamalarda değişik boyutlarda partiküller bulunduğu görülmektedir [40].

Genel olarak 1000x büyütmede kaplama içerisinde POSS’un oldukça homojen olarak dağıldığı yine de kümeleşmelerin görüldüğü açıktır. Bu kümeleşmelere yapılan büyütmelemlerde yaklaşık 2-3 µm altında POSS’a ait partiküllerin olduğu görülmektedir. 50000x ve 100000x büyütmelemlerde sol-jelden gelen Si-O-Si inorganik ağ yapıya ait 500 nm altında homojen dağılmış nanopartiküller görülmektedir. POSS’un mikron seviyesinde dağılması yüzey pürüzlülüğüne neden olmakta ve hidrofobik özelliği arttırmaktadır. Bu sonuç temas açısı sonucuyla uyumludur.

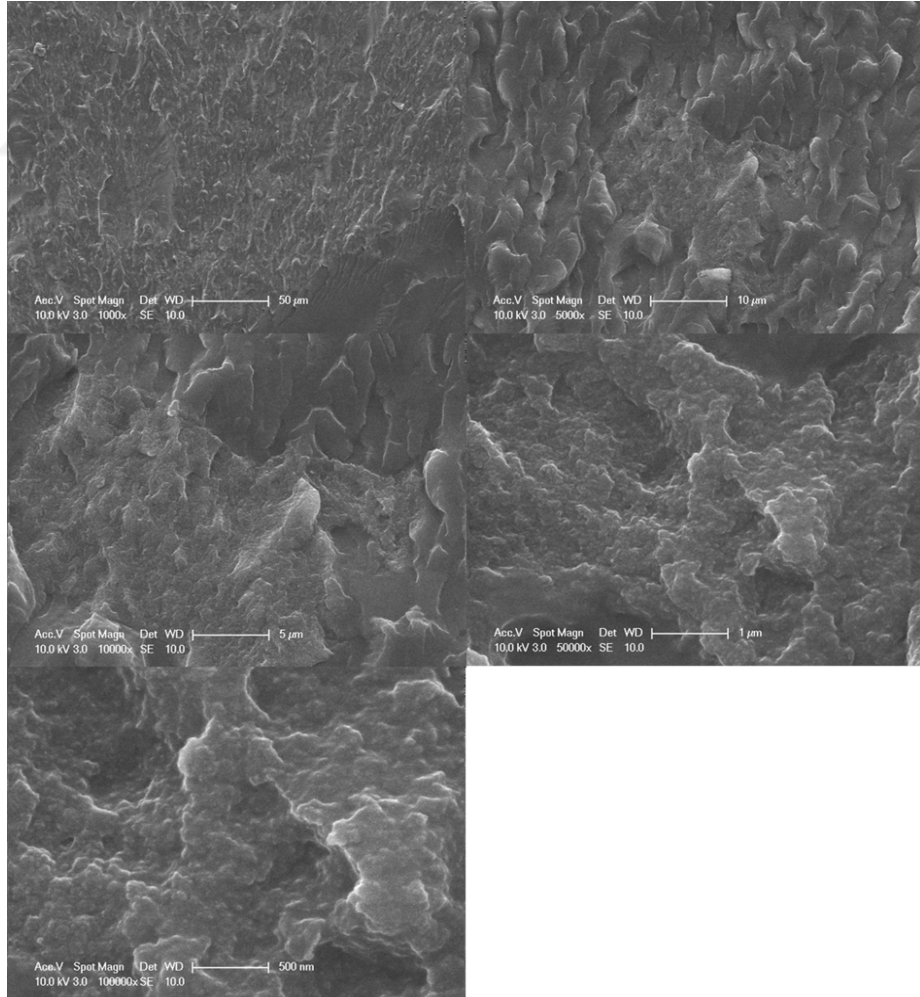
SE-4 örneğinde Epokside soya yağı kaplama formülasyona katılmış ve 5000x büyütmede oldukça homojen dağılımlı POSS partikülleri yaklaşık 2 µm boyutlarında izlenmektedir. Yüksek büyütmelemlerde homojen dağılmış nanometre boyutundaki inorganik ağ yapı görülmektedir.



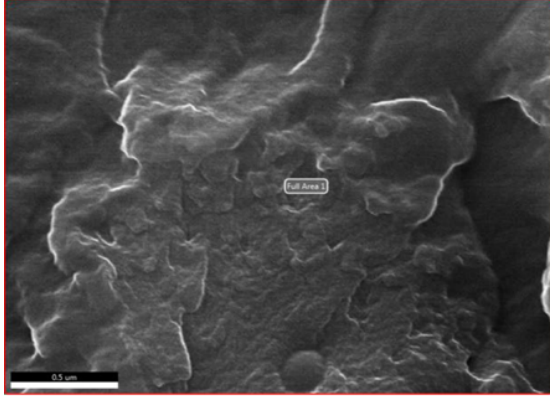
Şekil 4.14. SE-1 serbest filmin SEM görüntüleri



Şekil 4.15. SE-2 serbest filmin SEM görüntüleri

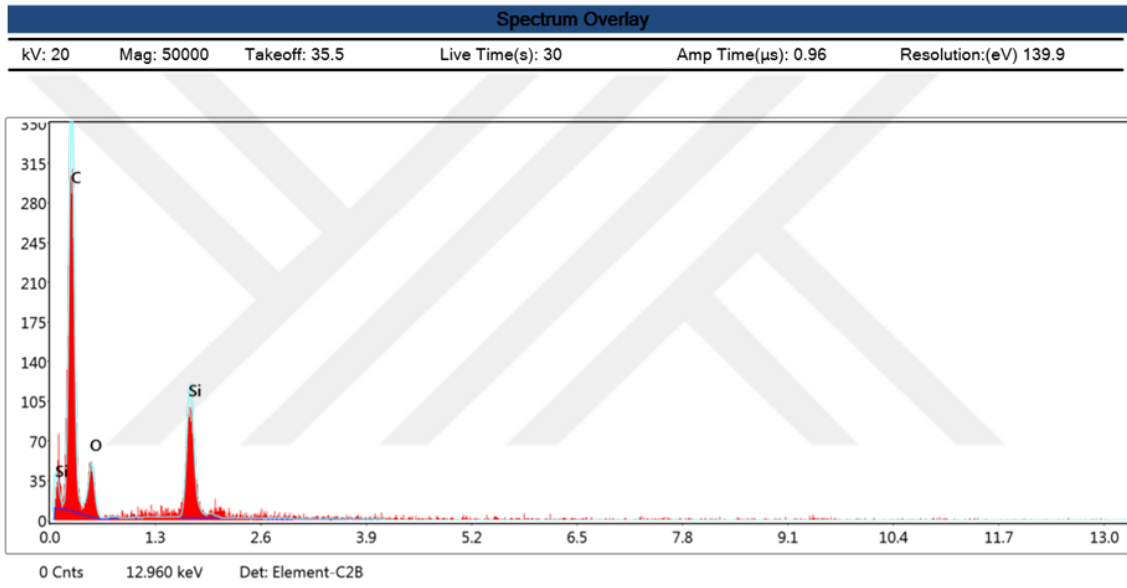


Şekil 4.16. SE-3 serbest filmin SEM görüntüleri



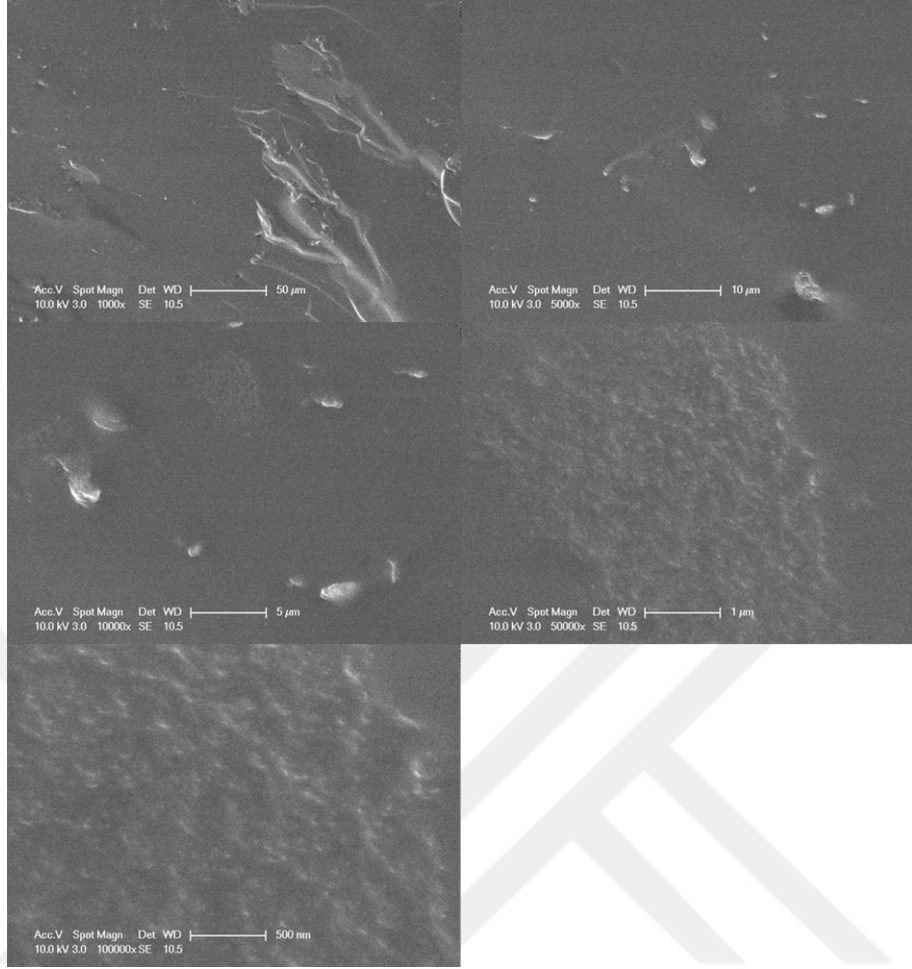
Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Error %
New Project New Sample IzelKimya1poss15 Full Area 1			
C K	77.09	83.85	8.78
O K	15.64	12.77	27.28
Si K	7.28	3.39	5.77



Şekil 4.17. SE-3 epoksi kompozit filmin SEM mikrogramı x50000 ve EDS grafiği ve EDS elementel kompozisyonu

SE-3 epoksi nanokompozit kaplama örneğinde EDS (enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi) analizi yapılmıştır. EDS analizi kompozit filmlerde C, O ve Si elementlerinin varlığı ispatlanmıştır.



Şekil 4.18. SE-4 serbest filmin SEM görüntüleri

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, biyo-esaslı kardanol epoksi ve epoksitlenmiş soya yağının sentezi çalışılmış ve klasik BADGE esaslı epoksi kaplamalara biyoesaslı bileşen olarak katılarak etkisi incelenmiştir. Ayrıca kaplamalara monofonksiyonel epoksi POSS ve GPTMS içeren sol-jel katılarak kovalent bağlarla çapraz bağlanmış organik-inorganik hibrit kaplamalar hazırlanmıştır.

Çalışmanın birinci bölümünde, soyanın epoksilenmesi sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapılar ^1H -NMR ve ATR-FT-IR ile karakterizasyonu ile aydınlatılmıştır. Epokside edilmiş soya yağının, ATR-FT-IR spektrumunda epoksi halka oksijeni eğilmesini veren pik 852.382 cm^{-1} 'de görülmüştür. Soya yağının ^1H -NMR spektrumunda 5,2 kimyasal kayma değerinde görülen $-\text{CH}=\text{CH}-$ piki epoksileme sonucu kaybolmuştur ve bundan dolayı ESO'un spektrumunda 3,0 ve 3,2 ppm bölgesinde epoksi grubuna ait $-\text{CH}-\text{CH}-$ proton piki oluşmuştur. Epoksi grubuna α konumundaki $-\text{CH}_2-$ protonları 1,6 ve 1,8 ppm değerinde, karboksil grubuna β CH_2 protonu 1,5-1,6 değerinde, epoksi grubuna β CH_2 protonları 1,3-1,5 ppm değerinde, doymuş metilen protonları 1,1-1,3 ppm değerinde, terminal CH_3 protonları ise 0,7-0,8 ppm değerinde pikler vermektedirler. Bu sonuçlar epokside soya reçinesinin başarı ile sentezlendiğini kanıtlamaktadır.

Çalışmanın ikinci bölümünde, kardanol'un epoksilenmesi sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapısal analizi ^1H -NMR ve ATR-FT-IR ile karakterize edilmiştir. 1045 cm^{-1} 'deki band ve 775.244 cm^{-1} C-O bağının kasılması sırasında C-C'nun gerildiği asimetrik halka gerilmesi epoksi grubu için tipiktir. Kardanol epoksitin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H -NMR spektrumunda 7 ppm civarında rezonans olan pikler aromatik halkadaki $=\text{C}-\text{H}$ piklerine aittir. 3 ppm civarında yer alan pik epoksitin $-\text{CH}$ karbonunun protonudur. 2.0-2.2 ve tam 2.6 ppm üzerinde gelen pikler karmaşık piklerdir. Hem uzun zincire ait protonları içerir hem de epoksitte yer alan CH_2 karbonuna ait protonlardır.

Çalışmanın üçüncü bölümünde, sentezi yapılan biyoesaslı epoksi reçineler kullanılarak ve GPTMS sol-jel ve monofonksiyonel epokside POSS eklenerek organik-inorganik hibrit formülasyonlar ile serbest filmler kürlenerek sentezlenmiştir. Yapıların aydınlatılması için ATR-FT-IR spektroskopisi yapıldı. ATR-FTIR spektrumlarında serbest filmlerde epoksi piklerinin tamamen açılarak kürlendiği 1045 cm^{-1} ve 850 cm^{-1} deki piklerin kaybolmasıyla anlaşılmıştır.

1037-825 cm⁻¹ deki bandlar Si-O-Si titreşimlerinin varlığını göstermektedir. Bu sonuçlar POSS ve sol jel içeren epoksi kaplamaların başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.

Epoksi nanokompozit serbest filmlere DSC analizi yapılarak Tg değerleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre filmlerin POSS oranının artması ile Tg değerlerinde de artış olmuştur. Hazırlanan serbest filmlerin mekanik ve fiziksel özellikleri, germe-gerilme, çapraz kesme testi, temas açısı testleriyle tespit edilmiştir. Nanokompozit filmlerin modüllerinin POSS oranıyla arttığı, kaplandıkları yüzeylere çok iyi yapıştıkları, POSS oranındaki artışın yüzey su ıslanabilirliğini düşürdüğü tespit edildi. Serbest filmlerin morfolojik yapısı ise SEM analizi ile aydınlatıldı. Biyoesaslı epoksi nanokompozitlerin kırık yüzeyde yapılan SEM analizinde POSS mikropartiküllerin ve sol-jel silika nano parçacıklarının homojen olarak dağıldığı ve kümeleşmenin sınırlı olduğu görüldü. 500 nm'nin altındaki silika küresel parçacıklar epoksi kaplama içerisinde homojen olarak dağıldı. Epoksi nanokompozitlerde %POSS oranı arttırıldıkça POSS partiküllerin arttığı belirgin bir şekilde görüldü. Yapılan EDS analizinde de biyoesaslı epoksi nanokompozit elementel incelemesinde Si elementinin varlığı kanıtlandı.

Bu tez çalışmasının tez sonuçları değerlendirildiğinde, GPTMS sol-jel ve monofonksiyonel epoksi POSS kullanılarak biyoesaslı kardanol epoksit ve epoksidedilmiş soya yağı birlikte kürlenmiş ve birbirine kovalent bağlarla bağlanmış gerçek organik –inorganik hibrit bir malzeme sentezlenmiş ve termal, mekanik ve fiziksel özellikleri gelişmiş kaplamalar ve serbest filmleri başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Bu yolla BADGE gibi tamamen petrol kaynaklı bir reçine yerine biyoesaslı epoksi reçinelerle de benzer performansta kaplamalar geliştirilebileceği görüldü.

KAYNAKLAR

- [1] Bray, P.G., (1999) Epoxy Resins. Europe PMC, 14, 743-758.
- [2] Kathalewar, M., and Sabnis, A., (2014) Epoxy resin from cardanol as partial replacement of bisphenol-A based Epoxy for coating application. Journal of Coatings Technology and Research, 11, 601-618.
- [3] Wazarkar, K., and Sabnis, A., (2018) Cardanol based anhydride curing agent for Epoxy coatings. Progress in Organic Coatings, 118, 9-21.
- [4] Huo, S., Ma, H., Liu, G., Jin, C., Chen, J., Wu, G., and Kong, Z., (2018) Synthesis and Properties of Organosilicon-Grafted Cardanol Novolac Epoxy Resin as a Novel Biobased Reactive Diluent and Toughening Agent. ACS Omega, 3, 16403-16408.
- [5] Praphakaran, K., Narayanan, A., and Pavithran, C., (2001) Cardanol as a Dispersant Plasticizer for an Alumina/Toluene Tape Casting Slip. Journal of the European Ceramic Society, 21, 2873-2878.
- [6] Puchot, L., (2016) Cardanol; a Bio based Building Block For New Sustainable and Functional Materials. Doctoral Thesis, Luxembourg institute of Science and Technology, France, 1-10.
- [7] Peungjitton, P., Sangvanich, P., Pornpakakul, S., Petsom A., and Roengsumran, S., (2009) Sodium Cardanol Sulfonate Surfactant from Cashew Nut Shell Liquid. Journal of Surfactants and Detergents, 12, 85-89.
- [8] Wang, J., Wang, Y. W., Li C. Q., and Li, J., (2011) Synthesis and Surface Activity of Biomass Cardanol Sulfonate Surfactant. Advanced Materials Research, 183-185.
- [9] Tyman, J. H., and Bruce, I. E., (2003) Synthesis and Characterization of Polyethoxylate Surfactants Derived from Phenolic Lipids. Journal of Surfactants and Detergents, 6, 291-297.
- [10] Tyman, J. H., and Bruce, I. E., (2004) Preparation of Anionic Surfactants from Phenolic Lipids Obtainable from Cashew Nut-shell Liquid. Journal of Surfactants and Detergents, 7, 163-179.
- [11] Avellar, I. G., Godoy, K., and Magalhães, G. C. De., (2000) New Quaternary Ammonium Salts Derived from Cardanol and their Use as Phase Transfer Catalyst., Journal of the Brazilian Chemical Society, 11, 22-26.
- [12] Dai, Z., Constantinescu, A., Dalal, A., and Ford, C., (1994) Phenalkamine multipurpose epoxy resin curing agents. Cardolite Corporation, 5-10.
- [13] Matsuura, T., and Ohkatsu, Y., (2000) Polymer Degradation and Stability, 70, 59-63.
- [14] Rahmawati, P., (2019) Synthesis of Cardanol-Based Novolac Resin from Cashew Nut Shell Liquid. Journal of Engineering Science, Vol. 15, 23–33.
- [15] Mythili, C. V., Retna, A. M., and Gopalakrishnan, S., (2004) Synthesis, mechanical, thermal and chemical properties of polyurethanes based on cardanol. Bulletin of Materials Science, 27, 235-241.
- [16] Mythili, C. V., Retna, A. M., and Gopalakrishnan, S., (2005) Synthesis, mechanical, thermal and chemical properties of polyurethanes based on cardanol. Journal of Applied Polymer Science, 98, 284-288.
- [17] Pascault, J.-P., Williams, R. J., (2009) Epoxy Polymers: New Materials and Innovations. John Wiley & Sons.
- [18] Devi, A., and Srivastava, D., (2007) Studies on the blends of cardanol-based epoxidized novolac resin and CTPB. European Polymer Journal, 43, 2422-2432.
- [19] Yadav, R., and Srivastava, D., (2009) Synthesis and properties of cardanol-based epoxidized novolac resins modified with carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile

- copolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 1670-1681.
- [20] Mikličanin, E. O., Badnjević, A., Kazlagić, A., (2019) Nanocomposites: a brief review. *Health and Technology*, 10, 51–59.
 - [21] Kumar, S. K., Krishnamoorti, R., (2010) Nanocomposites: Structure, Phase Behavior, and Properties. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 1, 37-58.
 - [22] Hench, L. L., and West, J. K., (1991) The Sol-Gel Process. *Chemical Reviews*. *Chemistry Reviews*, 90, 33-72.
 - [23] Kolbe, (1956) *Das Komplexchemische Verhalten der Kieselsäure*. Dissertation, Friedrich- Schiller University Jena.
 - [24] Stober, W., and Fink, A., (1968) Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal Colloid and Interface Science*, 26-62.
 - [25] Chaudhury, N. K., Gupta, R., and Gulia, S., (2007) Sol-Gel Technology for Sensor Applications. *Defence Science Journal*, vol 57, No. 3, 241-253.
 - [26] Pierre, A. C., (1998) *Introduction to Sol-Gel Processing*. Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London.
 - [27] Livage, J., Ganguli, D., (2001) Sol-gel electro chromic coatings and devices: A review. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 68, 365-381.
 - [28] Pierre, A. C., (1998) *Introduction to Sol-Gel Processing*, Kluwer Academic Publishers. Boston, Dordrecht, London.
 - [29] Gash, A.E., Tillotson, T.M., Satcher, J.H., Hrubesh, L.W., Simpson, R.L., (2011) New sol–gel synthetic route to transition and main-group metal oxide aerogels using inorganic salt precursor. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285, 22-28.
 - [30] Brinker, C.J., Scherer, G.W., (1989) *Sol- gel science- the physics and chemistry of solgelprocessing*. Academic, New York.
 - [31] Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y., (2013) General principles of sol – gel. *Journal of Engineering and Natural Sciences Sigma*, 31, 456-476.
 - [32] Saremi, K., Tabarsab, T., SHakeric, A., and Babanalbandi, A., (2012) Epoxidation of Soybean Oil. *Annals of Biological Research*, 3(9), 4254-4258.
 - [33] Suresh, K. I., and Kishanprasad, V. S., (2005) Synthesis, Structure, and Properties of Novel Polyols from Cardanol and Developed Polyurethanes. *Organic Coatings & Polymers Division, Indian Institute of Chemical Technology*, 44, 4504-4512.
 - [34] Xiong, Z., Dai, X., Zhang, R., Tang, Z., Na, H., and Zhu, J., (2014) Preparation of Biobased Monofunctional Compatibilizer from Cardanol To Fabricate Polylactide/Starch Blends with Superior Tensile Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(26), 10653–10659.
 - [35] Viretto, A., and Galy, J., (2018) Macromol Development of Biobased Epoxy Matrices for the Preparation of Green Composite. *Materials for Civil Engineering Applications, Mater. Eng.*, 303, 1700521.
 - [36] Abad, M.J., Barral L., Fasce D.P., (2003) Williams RJJ. Epoxy networks containing large mass fractions of a monofunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). *Macromolecules*, 36, 3128–35.
 - [37] Lin, P., Khare, R., (2010) Glass transition and structural properties of glycidylxypropyl-heptaphenyl polyhedral oligomeric silsesquioxane-epoxy nanocomposites A molecular simulation study. *J Therm Anal Calorim*, 102, 461–467.
 - [38] Murdan, S., Kerai, L., Hossin, B., (2015) To what extent do in vitro tests correctly predict the in vivo residence of nail lacquers on the nail plate?. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 25, 23-28.
 - [39] Ayman M., Hamad, A., Reda, S., Hameed, A., Ezzat, A., O., (2017) Preparation of green cardanol-based epoxy and hardener as primer coatings for petroleum and gas steel in marine environment. *Progress in Organic Coatings*, 111, 283–293.

- [40] Fang, Y., Wang, P., Sun, J. and Wang, S., (2021) Hydrophobic Epoxy Caged Silsesquioxane Film (EP-POSS): Synthesis and Performance Characterization. *Nanomaterials*, 11, 472.



ÖZGEÇMİŞ

Semiha ERAL. İlk, orta ve lise eğitimini Gebze’de tamamladı. 2017 yılında Yalova Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 2018 yılında İZEL KİMYA şirketinde AR-GE Uzmanı olarak çalışmaya başladı. 2019 yılında Marmara Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojisi Bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı.

Katılan Kongreler

1. 33.Ulusal Kimya Kongresi, Biyo-Esaslı Epoksilerin Sentezi ve Kaplama Uygulamaları, Poster sunumu, 2021.
2. 33.Ulusal Kimya Kongresi, Biyo Esaslı Kardanol İçeren Polimerleri ve Uygulamaları, Sunum, 2021.
3. IMASCON Fen Bilimleri Kongresi, Biyo Bazlı Epoksi ve Bisfenol A Epoksi Kaplamaların Karşılaştırılması, Poster sunumu, 2021.