T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA BİLİM DALI

DOĞAL FENOLİK MADDELER KATILARAK ESTERLER İLE KÜRLEŞEN ALKALİ FENOLİK REÇİNELERİN SENTEZLERİ

Alper Emre GÜVENDİK

Danışman
Doç. Dr. Kadir AY

MANİSA–2021

Alper Emre GÜVENDİK	**DOĞAL FENOLİK MADDELER KATILARAK ESTERLER İLE KÜRLEŞEN ALKALİ FENOLİK REÇİNELERİN SENTEZLERİ**	**2021**

TEZ ONAYI

Alper Emre GÜVENDİK tarafından hazırlanan **"Doğal Fenolik Maddeler Katılarak Esterler ile Kürleşen Alkali Fenolik Reçinelerin Sentezleri"**adlı tez çalışması 26/08/2021 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman	**Doç. Dr. Kadir AY** Manisa Celal Bayar Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	**Prof. Dr. Tamer KARAYILDIRIM** Ege Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi	**Prof. Dr. Mehmet Sabih ÖZER** Manisa Celal Bayar Üniversitesi	.....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Alper Emre GÜVENDİK

İçindekiler

Sayfa No

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ III
ŞEKİLLER DİZİNİ IV
TABLO DİZİNİ VII
TEŞEKKÜR VIII
ÖZET IX
1 GİRİŞ 1
2 GENEL BİLGİLER 5
2.1 Kum Kalıp ile Döküm 5
2.1.1 Organik Döküm Reçineleri 6
2.2 Fenolik Reçineler 8
2.2.1 Fenol Formaldehit Reçinesi 8
2.2.2 Örnek Fenolik Reçine Çalışmaları 11
2.3 Maça 28
2.3.1 Maça Kumu 29
2.3.2 Maça Üretim Şekilleri 35
2.3.3 Maça Üretim Yöntemleri 37
2.3.4 Maçalara Uygulanan Mekanik Testler 39
2.4 Uygulama Testi ve Döküm Hataları 40
2.5 Tezin Amacı 41
3 DENEYSEL KISIM (MATERYAL VE YÖNTEMLER) 42
3.1 Materyal 42
3.2 Yöntem 42
3.2.1 Reçinelerin Karakterizasyonu 44
3.2.2 Kum Maça Dayanım Testleri 49
4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 50
4.1 Fenolik modifikasyonlar 50
4.2 Kimyasal Analiz ve Kum Testi Dayanım Sonuçları 61
4.3 TGA-DSC Sonuçları ve Döküm Denemesi Öncesi İncelemeler 65
5 Tablo 4.7. TGA ölçüm sonuçlarına ait veriler yer almaktadır 67
5.1 FT-IR sonuçları 72
5.2 Döküm Denemesi Bulguları 75

5.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri 81
5.4 Maliyet Analizi Çalışmaları 86
5.5 Hızlandırılmış stok takibi 90
6 SONUÇ VE ÖNERİLER 91
7 KAYNAKLAR 93
8 EKLER 100

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

APFR	Alkali Fenol Formaldehit Reçinesi
ASTM	Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
CLS	Kalsium lignosülfonat
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
FRMA	Formalin çözeltisi
FORM	Formaldehit
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Kızılötesi Spektroskopisi
LİG	Lignin
N/cm^2	Santimetre kare başına Newton, Basınç
NLS	Sodyum lignosülfonat
PFR	Fenol Formaldehit Reçinesi
SEM	Scanning Electron Microscope
STD	Standart
TAN	Tannik Asit
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
TEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)
FTAN	Formaldehit modifiye tannik asit
PTAN	Fenol modifiye tannik asit
NaOH	Sodyum Hidroksit
KOH	Potasyum Hidroksit
PFRM	Paraformaldehit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Mol oranı $n_{Formaldehit}/n_{Fenol} < 1$ ve asit katalizörü eşliğinde novolak sentezi, $n_{Formaldehit}/n_{Fenol} > 1$ ve bazik katalizör eşliğinde resol sentezi 1
Şekil 2.1. Glenn McKechnie tarafından Nisan 2005 tarihinde çekilmiş kum kalıp ve maça 5
Şekil 2.2. Fenol formaldehitin asidik ortamdaki tepkimesi 9
Şekil 2.3. Fenol formaldehit reçinesi örnek üretim diyagramı. 10
Şekil 2.4. Fenol formaldehitin bazik ortamdaki tepkimesi 10
Şekil 2.5. Fosil kaynaktan kümen yöntemi ile fenol sentez mekanizması 11
Şekil 2.6. Fosil kaynaktan kümen yöntemi ile fenol sentez mekanizması[30] 12
Şekil 2.7. Triasetin olarak adlandırılan üç ester grubu içeren bir ester; % 20 kullanımında 10-20 dk arasında standart Alfanoller ile kürleşmektedir. 13
Şekil 2.8. Dibasik esterler, iki ester grubuna sahip esterler ve karışımlarına verilen isimdir, % 20 kullanımı ile 40-60 dk arasında kürleşme sağlamaktadır. 13
Şekil 2.9. Propilen karbonat ve diğer laktonlar ile Alfanol reçineler 2-10 dk arasında kürleşebilmektedirler. 14
Şekil 2.10. Pizzinin çalışmasında öne sürdüğü propilen karbonat ile olası çapraz bağ oluşumu gösterimi [34]. 14
Şekil 2.11. Propilen karbonat aracılığı ile başlatılmanın öne sürüldüğü bir mekanizma [35] 15
Şekil 2.12. Diğer esterlerin aracılığı ile başlatıldığının öne sürüldüğü bir mekanizma [35] 15
Şekil 2.13. Polimerleşmeye esterin de katıldığı bir alternatif yapı örneği [35] 15
Şekil 2.14. Örnek bir resorsinol-formaldehit polimer zinciri 16
Şekil 2.15. Ham lignin kimyasal yapısına bir örnek 17
Şekil 2.16. Ham ligninin işlenmesiyle oluşan Kraft lignin (**A**), pirolitik lignin (**B**), lignosülfonat lignin (**C**), organo-solv lignin (**D**) [32] 19
Şekil 2.17. Maçanın maça sandığı içinde konumlandırılması [40] 21
Şekil 2.18. Farklı şekillerde kürleştirmelere maruz bırakılmış ligninler ile elde edilen kompozit malzemelere ait SEM görüntüleri [41] 22
Şekil 2.19. Tezde fenole alternatif olarak değerlendirilen resorsinol molekülü 23
Şekil 2.20. Kum Kalıbın / Maçanın Alfanol bir reçine ile hazırlanışı 29
Şekil 2.21. Silis, olivin, kromit ve zirkon kumunun optik mikroskop görüntüleri [52]. 34
Şekil 2.22. Kalıbın içerisine el ile doldurulan kum reçine karışımı bir süre sonra sertleşerek döküm için kullanıma uygun bir maçaya dönüşecektir. 35
Şekil 2.23. Üflemeli maça makinesi ve ekstrüzyon maça yapım makinesi [47] 36
Şekil 2.24. Kullanılan organik ve inorganik bağlayıcılara göre maça üretim yöntemlerinin sınıflandırılması [51] 38
Şekil 2.25. Farklı testler için özel olarak hazırlanmış maça örnekleri 40
Şekil 3.1. Reçine sentezi için 2 L lik deney düzeneği 44
Şekil 4.1. Farklı reaksiyon şartlarında fenol formaldehit polimerleşme reaksiyonun zamana bağlı formaldehit miktarı değişimi 52
Şekil 4.2. Aynı miktar fenol ve formaldehit ile 2.0 mol oranında başlayan resol tepkimenin ideal şartlarda iki ayrı yapıya sahip polimere dönüşümü 54
Şekil 4.3. Tez çalışmasında kullanmış olduğumuz kısaltma 55

Şekil 4.4. Farklı içeriklere sahip alfanol reçineleri ile yapılan numune maçalar..... 58
Şekil 4.5. Sol baştan sırasıyla; 3-aminopropiltrietoksisilan, 3-aminopropil-metil-dietoksisilan ve 3-glisidoksipropiltrimetoksisilan 61
Şekil 4.6. Numune 1 olarak kodlanmış standart A 38 reçinesinin sıcaklık ile kürleştirildikten sonra toz hale getirildiği yapıya ait TGA grafiği..... 66
Şekil 4.7. Numune 2 olarak kodlanmış standart A 38 reçinesinin triasetin ile kürleştirildikten sonra toz hale getirildiği yapıya ait TGA grafiği..... 68
Şekil 4.8. Numune 3 olarak kodlanmış standart A 38 reçinesinin dibasic esterler ile kürleştirildikten sonra toz hale getirildiği yapıya ait TGA grafiği..... 68
Şekil 4.9. Numune 4 olarak kodlanmış standart 15LİG2STDB reçinesinin sıcaklık ile kürleştirildikten sonra toz hale getirildiği yapıya ait TGA grafiği..... 69
Şekil 4.10. Numune 6 olarak kodlanmış standart 15LİG2STDB reçinesinin dibasic esterler ile kürleştirildikten sonra toz hale getirildiği yapıya ait TGA grafiği..... 69
Şekil 4.11. Numune 7 olarak kodlanmış standart 15RESSTDS reçinesinin sıcaklık ile kürleştirildikten sonra toz hale getirildiği yapıya ait TGA grafiği..... 70
Şekil 4.12. Numune 8 olarak kodlanmış standart 15RESSTDS reçinesinin triasetin ile kürleştirildikten sonra toz hale getirildiği yapıya ait TGA grafiği..... 70
Şekil 4.13. Numune 9 olarak kodlanmış standart 15RESSTDS reçinesinin dibasic esterler ile kürleştirildikten sonra toz hale getirildiği yapıya ait TGA grafiği..... 71
Şekil 4.14 FTIR spektrumları bir birinden ayrık olarak verilen farklı reçinelere ait spektroskopi sonuçları. En alt (pembe): Muadil reçine, aşağıdan yukarı 2.(yeşil): ÇKE A72 S (A 38 STD), aşağıdan yukarı 3.(kırmızı): %15 kalsiyum lignosülfonat modifiye reçine, aşağıdan yukarı 4.(mavi): %10 resorsinol modifiye, aşağıdan yukarı 5.(siyah): %15 lignin %10 resorsinol modifiye edilmiş reçine..... 73
Şekil 4.15. FTIR spektrumları çakıştırılarak verilen farklı reçinelere ait spektroskopi sonuçları. Pembe: Muadil Reçine, Yeşil: ÇKE A72 S, Kırmızı: %15 kalsiyum lignosülfonat modifiye reçine, Mavi: %10 resorsinol modifiye, Siyah: %15 lignin %10 resorsinol modifiye edilmiş reçine..... 74
Şekil 4.16. Kalıp içerisine yerleştirilen model etrafına modelin şeklini çıkarmak için döküm kumu kaplanma işlemi 76
Şekil 4.17. Montajları tamamlanmış maçalar ile kalıbın üst kısmının tamamı döküm öncesi hazır hale getirilmiştir..... 77
Şekil 4.18. Döküm sonrası elde edilen işlem görmemiş parça. İki küp, yollukta kalan metal yüzünden bir arada durmaktadır. Küplerin üzerindeki silindir yapılar besleyici gömleğe aittir. 78
Şekil 4.19. Bombardıman kabini. 79
Şekil 4.20. Döküm sonrası temizlikleri gerçekleşmiş 4 farklı reçine numunesi ile hazırlanan maçaların boşluklarını içeren döküm parçaları. 1: 15LİG2B Ü, 2: 15LİG2B10RES S(K), 3: A 38 STD (Alfanol A 72 S), 4: Diğer bir Firmanın Reçinesi..... 80
Şekil 4.21. Sıcaklık ile kürleştirilmiş reçinelerin 100 mikrondan alınan görüntüleri, sırasıyla soldan sağa; Standart Alfanol, Lignin modifiye ve Resorsinol Modifiye Reçine reçinelerinin SEM görüntüleri 82
Şekil 4.22. DBE ile kürleşmiş reçinelerin sırasıyla soldan sağa, 100 mikron Standart Alfanol, 100 mikron Lignin modifiye ve 40 mikron Resorsinol Modifiye reçinelerinin SEM görüntüleri..... 82
Şekil 4.23. Triasetin ile kürleşmiş reçinelerin 100 mikron ölçeğindeki sırasıyla soldan sağa, Standart Alfanol, Lignin modifiye ve Resorsinol Modifiye Reçinelerinin SEM görüntüleri..... 82

Şekil 4.24. DBE ile kürleşmiş resorsinol modifiye reçinelerin 40 mikron ölçeğindeki sırasıyla soldan sağa 1 mikron ölçeğine kadar alınan SEM görüntüleri 83
Şekil 4.25. DBE ile kürleşen reçine yapısının 1 mikro metre ölçeğinde elde edilen görüntüsündeki fraksiyonların boyut ölçümleri ile verilen detaylı SEM görüntüsü.. 83
Şekil 4.26. DBE ile kürleşmiş lignin modifiye reçineye ait SEM-EDX görüntüsü ve element gruplarının dağılımları..... 85
Şekil 4.27. Üç farklı reçineye ait, Alfanol (S), Lignin Modifiye (L), Resorsinol Modifiye (R) sıcaklıkla (STD), dibazik esterler ile (DBE), triasetin ile (TRİ) kürleşen yapıların mikron ölçeğindeki SEM görüntüleri kodlanarak gösterilmektedir. 86
Şekil 4.28. Standart ürüne ait maliyetin yüzde maliyet üzerinden toplam maliyet ağırlığındaki paylarının gösterim grafiği 87
Şekil 4.29. Sadece rezorsinol modifiye edilmiş ürünün toplam birim (Euro) fiyat üzerinden hammadde maliyet payları 88
Şekil 4.30. Sadece lignin modifiye edilmiş ürünün toplam birim fiyat üzerinden hammadde maliyet payları 88
Şekil 4.31. Resorsinol ve lignin modifikasyonu gerçekleştirilen ürüne ait maliyet grafiği 89
Şekil 4.32. Zamana bağlı viskozite (sn) değişimi, sol eksen standart (mavi) grafiğe, sağ eksen ise yeni geliştirilen reçineye (kırmızı) aittir..... 90
Şekil 5.1. Final ürün ve standart ticari ürünün genel özellik kıyaslaması 92

TABLO DİZİNİ

Tablo 1.1. Farklı tip döküm reçinelerinin ilk kullanım yılları ve özellikleri [4] 2
Tablo 2.1. Organik ve inorganik bağlayıcı çeşitleri 6
Tablo 2.2. Kondensasyon reçinelerinde serbest formaldehit seviyesi (ISO 11402).. 27
Tablo 2.3. Maça üretim yöntemlerinde kullanılan bağlayıcı ve katalizör çeşitlerinin gösterilmesi [52]..... 37
Tablo 4.1. Resol reçinelerde Eklenme ve Yoğunlaşma tepkimeleri basamakları 51
Tablo 4.2. Reçine Sentez Tablosu 55
Tablo 4.3. Sorunsuz bir şekilde hedeflenen sentez işlemi gerçekleşen reçineler ile yapılan basma dayanımı ölçümleri..... 61
Tablo 4.4. Dayanım değerleri ve sıyrılma süreleri iyileştirilmek üzere geliştirilen reçineler ait kum maça bükme mukavemet ölçüm testleri..... 63
Tablo 4.5. En yüksek modifikasyon değerlerine sahip olan ve optimize edilmiş modifiye reçinelere ait tekrarlı kum testleri 64
Tablo 4.6. Sentez sonucu elde edilmiş ve farklı içeriklerdeki reçinelere ait ölçüm değerleri..... 64
Tablo 4.7. TGA ölçüm sonuçlarına ait veriler yer almaktadır 67

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca bana daima destek olan danışman hocam Doç. Dr. Kadir AY başta olmak üzere tüm Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine teşekkürlerimi sunuyorum. Tez çalışmalarımın üniversite dışında da devam etmesine imkân tanıyan, her türlü hammadde ve laboratuvar ekipmanını kullanmama izin veren, yapılan analizler için maddi olarak destek olan Çukurova Kimya Endüstirisi A.Ş.'ne, tüm ÇKE Yönetim Kurulu Üyeleri başta olmak üzere, idarecilerim Gnl. Müd. Haydar ÇETİN ve Ar-Ge ve Kalite Kontrol Müd. Dr. Özge AKSIN ARTOK saygılarımı ve şükranlarımı sunuyorum.

ÇKE Ar-Ge ekibindeki, analizlerde ve sentezlerde fiilen ve manen yardımcı olan çalışma arkadaşlarım; Sn. Mahmut AKAR, Sn. Özgür DERELİ, Sn. Soner MERMERLİ, Sn. Hande ÖZSOYDAN ÖZCAN, Sn. Ekrem ÖZER, Sn. Nur SARAKURT ve Dr. Haydar KAHRAMAN ile daha nice bilimsel çalışmalara imza atmayı temenni ediyor ve her birine ayrı ayrı saygılarımı sunuyorum.

Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne, Prof. Dr. Süleyman KOÇAK ve Prof. Dr. Mustafa ESKİCİ hocalarıma çalışmada yardımcı oldukları tüm enstrümantel analizler ve teknik altyapı imkânları için ayrıca çok teşekkür ediyorum.

Bu çalışma 2020-032 nolu "*Esterler ile Kürleşen Kalsiyum Lignosülfonat-Resorsinol İçeren Alkali Fenolik Reçinelerin Sentezleri ve Performanslarının Değerlendirilmesi*" başlıklı BAP projesi kapsamında Manisa Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Sunulan desteklerden ötürü tüm birime şükranlarımı sunuyorum.

Beni gerçekliği keşfetmeye ve bilime yönlendiren, her ne olursa olsun tüm imkânlarını eğitimim için seferber eden biricik aileme, diğer başarılarım gibi bu başarımı da armağan ediyor ve sevgilerimi sunuyorum.

Alper Emre GÜVENDİK
Manisa, 2021

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DOĞAL FENOLİK MADDELER KATILARAK ESTERLER İLE KÜRLEŞEN ALKALİ FENOLİK REÇİNELERİN SENTEZLERİ

Alper Emre GÜVENDİK

Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Kadir AY

Fenol-formaldehit reçineleri bağlayıcı olarak döküm sektöründe kum tanelerini bir arada tutmak ve yüksek sıcaklıkta ergimiş metalin dökümünün yapılacağı dayanıklı kalıpları ve maçaları oluşturmak için kullanılmaktadır. Üretimi fosil kaynaklara dayanan fenol yerine sürdürülebilir hammaddelerin değerlendirilmesini amaçlayan bu tez çalışmasında sentezlenen reçine, esterler ile istenilen zaman sonrasında sertleşebilen alkali özelliklerdedir. Döküm sektöründe yüksek hacimde kullanılmakta olan Çukurova Kimya End. A.Ş. ürünü olan Alfanol A 38 reçinesinin farklı sentez basamaklarında, fenol yerine doğal polifenolik yapılar, sodyum lignosülfonat, kalsiyum lignosülfonat, tannik asit, modifiye tannik asitler ve resorsinol, ayrı ayrı ve beraber toplamda ağırlıkça %5, %10 ve %20 oranında katılmıştır. Doğal malzemeleri reaksiyona daha uygun hale getirmek için farklı tiplerde modifikasyonlar denenmiş ve modifikasyonun etkisi tartışılmıştır. Sentez işlemlerinin sonunda elde edilen reçinelerin karakterizasyonu için ise pH, viskozite, serbest formaldehit, katı madde miktarı tayini ve FTIR ve SEM analizleri yapılmıştır. Demo çelik döküm tasarlanarak, ÇKE Alfanol A 38 ve muadil rakip ürün ile sentezlenen fiyat performans oranı ideal olan iki yeni reçine ile yapılan dört maça döküme alınmış ve direkt uygulama performansları değerlendirilmiştir.

İki farklı kısımda incelenen alfanol reçine sentezinde; ilk kısımda reaksiyona fenol yerine katılan %15 lignosülfonatlar ile A 38 reçinesi gibi 12-18 dk sertleşebilen, 1 saat sonunda ortalama 20 N/cm^2 dayanım performansı, 24 saatin sonunda 40 N/cm^2 basma mukavemetine ulaşmış ve standart üründen %3 ila 5 oranında daha düşük hammadde maliyetine sahip reçine elde edilmiştir. Resorsinol 2. kısımda girilmiş ve asidik karakterini dengelemek için daha yüksek KOH ilavesi yapılmıştır. Elde edilen ürün ile istenilen jel zamanı değerleri aralığına (9-16 dakika) girilmiş ve ortalama performansta artışa sebep olduğu belirlenmiştir. Döküm işlemi gerçekleştirildikten sonra elde edilen dört farklı reçineye ait maçalara ait metal/maça ara yüzeyleri karşılaştırılmış ve yüksek sıcaklık altındaki performansları uygulamalı olarak test edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alfanol, Döküm, Fenolik Reçine, Sürdürülebilir Fenolikler

2021, 121 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

SYNTHESIS OF ALKALIC PHENOLIC RESINS CURED WITH ESTERS BY ATTACHING NATURAL PHENOLIC SUBSTANCES

Alper Emre GÜVENDİK

Manisa Celal Bayar University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Kadir AY

Phenol-formaldehyde resins are used as binders to hold sand grains together in the casting industry and to form durable molds and cores for casting molten metal at high temperature. This thesis, which aims to evaluate sustainable raw materials instead of phenol based on fossil sources to synthesize phenolic resin which have alkali properties that can harden after adding esters at desired time. In different synthesis steps of the currently and highly using Alfanol A38 coded foundry resin that belongs to Çukurova Kimya Inc. Co. , instead of phenol, calcium lignosulfonate and resorcinol were included separately and together in condensation polymerization in the range of weight 5%, 10% and 20%. Different types of modifications have been tried to make natural materials more suitable for the reaction and the effect of the modification has been discussed. For the characterization of the resins obtained at the end of the synthesis processes, pH, viscosity, free formaldehyde, solid matter amount determination and FT-IR and SEM analyzes were performed. By designing demo steel casting, ÇKE Alfanol A 38 and synthesized two new resins with ideal price performance ratio and compatable product were cast into four cores and their direct application performances were evaluated.

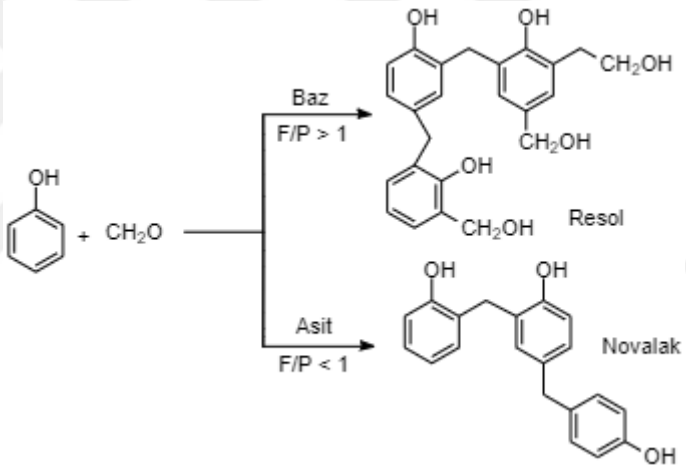
In the alfanol resin synthesis which is examined as two steps, 15% lignosulphonate was substituted for phenol in the first step, and this resin can be cured in 12-18 min. gives an average strength performance of 20 N/cm^2 at the end of 1 hour, reaching 40 N/cm^2 compression strength at the end of 24 hours as A 38. 5% lower raw material cost was obtained in lignosulphonated resin. Resorcinol was added in Part 2 and a higher addition of KOH was made to balance its acidic character. The desired gel time values were achived in resorcinol modified resin and it was determined that modification caused an increase in average performance. The metal / core interfaces of the cores of the four different resins obtained after casting were compared and their performances under high temperature were tested at the application.

Keywords: Alfanol, Phenolic Resin, Sustainable Phenolics, Casting

2020, 121 pages

1 GİRİŞ

Fenolik reçineler 20.yy'ın başlarından beri endüstriyel anlamda kullanılmaya başlanan ve birçok sektörde vazgeçilmeze dönüşmüş bağlayıcı polimer/oligomer gruplarıdır. Fenolik reçineler, ilk olarak Baeyer tarafından 1872 yılında asit katalizörü eşliğinde fenol ve asetaldehitin kondenzasyonu sonucu keşfedilmiştir. Doğada polifenolik yapılar halinde bitkilerin yapısında ligninler ve tanninler halinde bulunmaktadır. 1891 yılında Kleeberg tarafından fenol ve formaldehitin asit eşliğinde tepkimeye sokulması ile geliştirilen bu reçine grubu tam olarak endüstriyel anlamda kullanılmaya Beakeland'ın bu reçinelerin kullanım patentini baz katalizörü eşliğinde resol ve asit katalizörü eşliğinde novolak (**Şekil 1.1.**) isimleri ile alması ile başlamıştır [1].



Şekil 1.1. Mol oranı $n_{Formaldehit}/n_{Fenol} < 1$ ve asit katalizörü eşliğinde novolak sentezi, $n_{Formaldehit}/n_{Fenol} > 1$ ve bazik katalizör eşliğinde resol sentezi

Fenolik reçineler, tam olarak endüstride kullanımı başarıya ulaşmış sentezlenen ilk polimerler olup, bu reçinelerin döküm sektöründe kullanımı 20 yüzyılın ilk yarısında "*shell sand*" (kaplanmış kum) tekniğinde novalağın bağlayıcı olarak işlev görmesiyle olmuştur [2]. Demir ve benzeri metallerin, demir dışı metallerin ve alaşımlarının ergitilerek sıvı hale getirilebilmesi ve bu sıcaklıklarda şekil verilmiş kalıplara dökülmesi için ideal ortamı sağlayan yüksek termal ve boyutsal kararlılığa sahip fenolik reçineler, zaman içersinde daha hızlı ve pratik kullanım tekniklerine entegre olacak şekilde modifiye edilmiş [1,3] ve farklı isimlerde yeni polimerik

reçinelerin doğmasına sebep olmuştur. Bu reçineler 21.yy'a kadar (**Tablo 1.1.**) döküm tiplerine ve dökümcünün ihtiyacı doğrultusunda şekillenmiş ve günümüzde de gelişimini sürdürmeye devam etmiştir.

Tablo 1.1. Farklı tip döküm reçinelerinin ilk kullanım yılları ve özellikleri [4]

Reçine	**Proses**	**Kullanım Yılı**
Fenolik novolak	Kaplanmış kum	1950
Furan reçineleri	No-bake	1958
Üre, furan ve fenolik reçineler	Sıcak kutu	1962
Alkid kuruyan yağlar	Alkid yağ üretan	1965
Fenolik resoller	Fenolik sıcak kutu	1965
Orto-kondanse resoller	PU soğuk kutu	1968
Kondanse furan reçineleri	Furan SO_2	1971
Modifiye furan reçineleri	Ilık kutu	1978
Furan ya da fenolik reçineler	Vakumlu ılık kutu	1981
Alkali fenolik reçineler	Ester ile kürleşen no-bake	1982
Alkali fenolik reçineler	Metil formiat soğuk kutu	1983
Orto-kondanse resoller	Soğuk kutu plus	1983
Akrilik ve epoksi reçineler	Akrilik-epoksi SO_2	1984
Modifiye fenol reçinesi	Sıcak kutu plus	1987
Resorsinol reçinesi	Asetal	1988
Bor modifiye alkali resoller	CO_2 koğuk kutu	1990
Metil ester çözgenli orto-kondanse resol	Biodiesel-UCB	1995
Tetraetil silikat çözgenli orto-kondanse resol	TEOS-UCB	2001

Farklı kullanım imkânlarına ve özelliklere sahip resol tipte döküm reçineleri genel olarak ikiye ayrılır. Bu sınıflandırma ergitilmiş olan metalin şeklini alacağı kum kalıbında kullanılan reçineler ve metalin etrafını saracağı daha küçük hacme sahip maçada kullanılacak reçinelerin türlerine göre yapılabilir [5]. Bu noktada gerekli olan kalıbı yapmak için çoğunlukla kullanılan reçineler, hacim olarak çok daha büyük bir kumu bağlaması gereken ve bu yüzden daha çok tüketilen, esterler ile kürleşen alkali fenolik reçineler ve asitler ile sertleşen fenolik ve furanik reçinelerdir.

Çalışmada ele alınan esterler ile kürleşen alkali fenolik reçineler ülkemizde sıkça tercih edilmekte olup döküm sektöründe yaygın olarak kullanılmakta olan

esterler ile havada kürleşen fenolik reçineler yüksek alkali ortamdaki fenol-formaldehit polimerinden oluşmaktadır. Bu reçineler kum ile karıştırıldığında ve çeşitli esterler içeren sertleştiricisi eklendiğinde kum taneciklerini birbirine bağlayarak yüksek dayanımlı dökümün yapılacağı değişik şekillerdeki maça oluşturma imkânı sağlamaktadırlar. Döküm sektörünün bağlayıcı olarak kullanması gereken bu tarz reçineler döküm gerçekleşene kadar kumu bağlar ve döküm sonrası yüksek ısı sonucu yanarak parçalanır. Bu zaruri ancak geçici bağlayıcılık için sentezlenen polimerin en önemli yapı taşları fenol başta olmak üzere hidroksibenzen yapıların türevleri ve formaldehit başta olmak üzere aldehit türevleridir [1]. Fenol ve formaldehit elde etmek için büyük bir oranda fosil kaynaklar kullanılır ve bu kaynaklar tükenme tehlikesiyle karşı karşıyadır. Çevreye vereceği zararları da düşünüldüğünde bu hammaddelerin yerini tutacak doğal bir kaynaktan edilen alternatif hammaddelerin değerlendirilmesi ekonomik ve ekolojik yararlar sağlayacaktır [6]. Tez çalışmasında ele alınan bu konu hakkında pek çok araştırma ve bildiri bulunmaktadır [7-12]. İlave olarak bu tezin asıl amacı belirli bir üründe bu eksikliği gidermek ve döküm sektöründe bu akımı fenolün yerine değerlendirilebilecek uygun doğal fenolik hammaddeyi ve sentez yöntemini belirleyerek göz önüne sermektir.

Rakip ürün olarak seçilen Çukurova Kimya'nın Alfanol A 38 ve bir diğer firmanın aynı tipteki Num1 kodu verilmiş reçinesi ile sektörün ihtiyaç duyduğu özellikleri göz önüne serecek, serbest formaldehit, viskozite, katı madde, % KOH, kum basma dayanımı perforamansı, sıyrılma süresi gibi testler ile mukayese edilmiş olan yeni reçineler belirli oranlarda lignin, tannik asit ve resorsinol kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen yeterli özellikteki reçinelerin termal karakterleri TGA kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Sıcaklıkla ve farklı iki sertleştirici DBE ve triasetin ile kürlenmiş yapıların yüzey analizleri SEM kullanılarak yapılmıştır.

Sentez aşamalarına göre değerlendirildiğinde resorsinol hammaddesinin literatürde de bahsedildiği üzere formaldehit ile olan reaksiyonunun daha hızlı olduğu görülmüştür [7]. Reaksiyon ortamına fenolden önce ya da birlikte eklenen resorsinol fenolden daha hızlı davranarak formaldehit ile polimerleşmiş ve akışkan reçine yapısının içerisinde jel yapılara sebep olmuştur. Bu yüzden resorsinol polimerleşmenin son basamağında eklenerek Alfanol numunesi hazırlanmıştır.

Tannik asit ile olan denemelerde, ham tannik asit, formaldehit modifiye tannik asit ve fenol modifiye tannik asit kullanılmış ve reaksiyon sonunda eklenen tannik asitin kümelenmelere ve topaklanmalara sebep olduğu gözlenmiştir. Reaksiyon başında kullanılan tannik asitin reçinenin esterler ile kürleşme için gerekli olan pH değerini düşürdüğü görülmüştür. Bunun önüne geçmek için reaksiyon sırasında daha fazla sodyum/potasyum ilavesi yapılmıştır ancak denemeler sonunda istenilen performans yakalanamamıştır.

Reçineye kuvvetli bazik özellik veren potasyum ve sodyum esterlerin kürleşme mekanizmasına katılmasını sağlamaktadır. Bu etken çeşitli lignin numuneleri ile denenmiş olan reçine sentezlerinde de gözlenmiştir. Reaksiyon başında yapılan sodyum lignosülfonat ilavesi ile en başarı sonuçlar elde edilirken, kalsiyum ve amonyum lignosülfonatın reçinenin bağlayıcılık performansına olumsuz etkide bulunduğu tespit edilmiştir. Reçine içerisine reaksiyonun son basamağında eklenen lignin türevi materyallerin kalıp sıyrılma sırasında yüzeye yapışma ya da pürüzlülük gibi olumsuzlukları engellediği, hemen dayanımı yükselttiği ama ilerleyen saatlerdeki dayanım üzerinde olumsuz yönde etkisi olduğu gözlenmiştir. Reçineye herhangi bir modifikasyona gerek duymadan fenolün % 10-15'i yerine katılan sodyum lignosülfonat polimer yapıyı bozmadan ya da ester ile kürleşme süresine etki etmeden olumlu sonuçlar vermiştir.

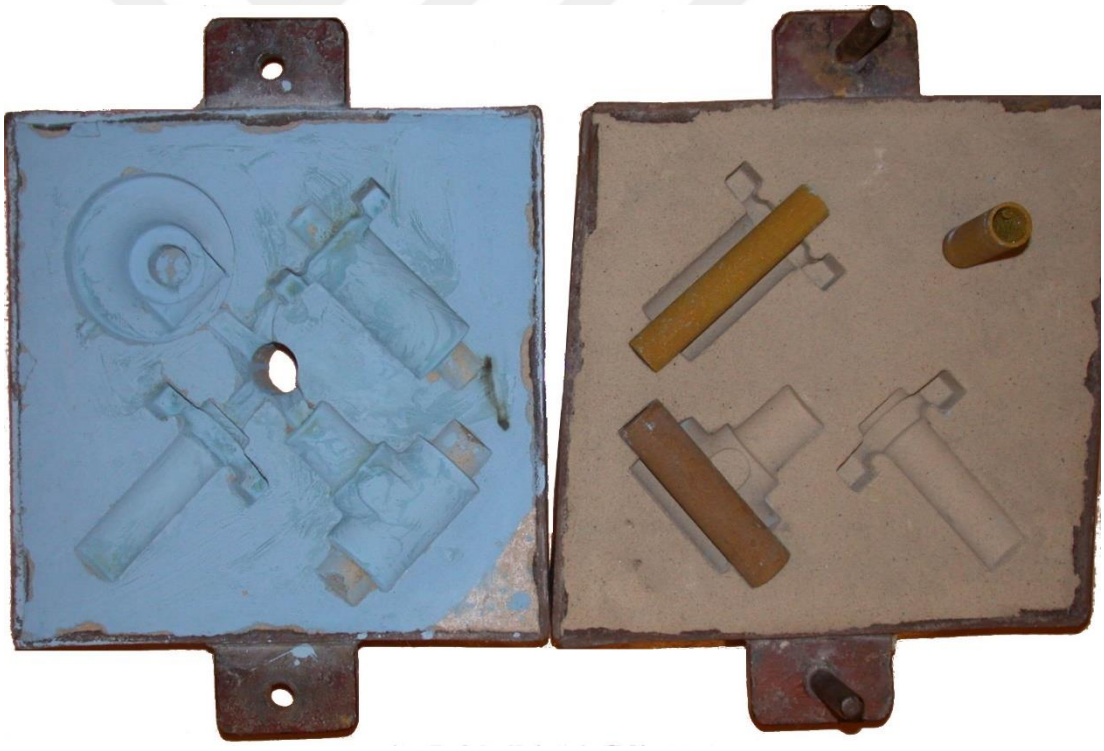
Tez çalışmasında modifiye reçine olarak elde edilen, standart olarak belirlenen ÇKE Alfanol A 38 reçinesinden aşağıda bir maliyete sahip olan % 10 lignin modifikasyonuna sahip reçine ve yüksek performansa sahip % 10 lignin ve % 10 resorsinol içeriğine sahip reçine ile standart iki farklı firmaya ait reçine % 2 oranında kuma eklenmiş ve reçinenin %20'si kadar serter ilave edilerek ile GOST standartları ölçülerinde eğme testine uygun maçalar elde edilmiştir. Elde edilen maçalar ile demo çelik döküm yapılmıştır. Demo döküm standart bir dökümü bire bir simüle edecek şekilde Manisa Döküm A.Ş. firmasında gerçekleştirilmiştir. Döküm sırasında mağruz kaldığı çeliğe karşı dayanımı, maçanın şeklini koruması ve döküm sonrası elde edilen yüzey özelliklerine göre değerlendirilen dört parça reçinelerin piyasada kullanılabilir olduğunu gözler önüne sermiştir.

2 GENEL BİLGİLER

2.1 Kum Kalıp ile Döküm

Metal parça üretimi için ergitilmiş olan metalin kumdan hazırlanmış kalıplara ve maçalara dökülerek soğumasını esas alan döküm çeşitidir. Dünya üzerindeki metal dökümün yaklaşık % 60'ı bu şekilde yapılmaktadır [13].

İnorganik ve organik bağlayıcıların kullanıldığı kuma döküm tekniğinde bağlayıcının türüne ve kullanılan kumun cinsine bağlı olarak, kalite ve dökümü gerçekleştirilecek metalin cinsini değişmektedir. Kum kalıp örneği bulunan **Şekil 2.1.** de dökümün yapılacağı kum bağlayıcı ile şekil verilmiş ve oluşturulan boşlukların içerisine dökümün ile ergimiş metalin etrafını saracağı yine kumdan yapılmış maça görülmektedir.



Şekil 2.1. Glenn McKechnie tarafından Nisan 2005 tarihinde çekilmiş kum kalıp ve maça

Mavi renk refrakterlik özelliğini arttırmak üzere yüzeye uygulanmış bir boya/kaplamadan kaynaklanmaktadır. Sağ kısımdaki silindir biçimindeki parçalar maça olarak kalıp içerisinde organik ve inorganik bağlayıcı kullanımı ile birbirine bağlanan kum tanelerinin bir bütün olarak sunduğu dayanım kullanılan bağlayıcının

cinsine ve miktarına göre değişiklik göstermektedir. Yüksek dayanım ve performans için genellikle güçlü kimyasal bağlayıcılara ihtiyaç duyulmaktadır. Dökümün cinsine ve buna bağlı olarak döküm sıcaklığına bağlı olarak termal karakteri birbirinden farklı reçineler kullanılmakta ve döküm kalıbının genişliği ayarlanmaktadır [14]. İnorganik ve organik bağlayıcıların doğal ve sentetik olarak guruplandırılmış olarak aşağıdaki **Tablo 2.1.**'de gösterilmektedir. Kimyasal bir sentez sonrası elde edilen sentetik organik bağlayıcılar ile aynı gurupta yer alan fenolik reçineler kendi içinde de çok fazla çeşitliliğe sahip olup bu çeşitlerden esterler ile havada kürleşebilen alkali fenolik reçineler araştırmalarımızın odağında bulunmaktadır.

Tablo 2.1. Organik ve inorganik bağlayıcı çeşitleri

	Doğal	Sentetik
İnorganik	• Kil • Bentonit (Kil+Su)	• Sodyum Silikat • Çimento • Alçı • Fosfat Bağlayıcılar • Sülfit Bağlayıcılar
Organik	• Yağ bağlayıcılar • Maça yağları • Şeker	• Amino Reçineleri • Fenolik Reçineleri • Furan Reçinesi • Epoksi Reçineler • Poliester Reçineler • Poliüretan Reçineleri

Bağlayıcı, kum ve tanecik boyutu seçimi kum kalıba döküm tekniğinde çok büyük öneme sahiptir. Dökümde kalıp kaynaklı hatalar genelde bu seçim sırasında yapılan hatalardan kaynaklanmaktadır. Gaz hataları ve yüzeydeki bozulmalar başlıca hatalar arasında sayılabilir [15-17].

2.1.1 Organik Döküm Reçineleri

Kum kalıba döküm yapan dökümhanelerde kumu bir arada tutmak için kullanılan organik polimerik yapılar içeren bağlayıcılardır [1]. Polimeri oluşturan monomerleri fenol ve türevleri, formaldehit başta olmak üzere diğer aldehitleri, furfuril alkol, furfural, üre, melamin ve diğer reaktif hammaddeleri içerebilmektedir. Genel ifade ile

uygun koşullarda ve katalizör eşliğinde bir araya getirilmiş monomerler polimer ağırlığı hakkında bilgi veren viskozite, kırılma indisi, serbest monomer miktarı ve reaktivite gibi özellikleri takip edilerek polimer yapılara dönüştürülür. Sonrasında uygun katkıların ve solventlerin ilavesi ile döküm reçinesi elde edilmiş olur ve yöntemde ve girdilerde yapılan değişimler sektördeki yenilikçi ürünler olarak patentlenerek piyasadaki yerlerini alır [18-25].

Kullanım alanındaki sertleştirme işleminin türüne göre sınıflandırılacak olursa, reçineler üçe ayrılır;

- Soğuk Sertleştirilen (No-Bake) Reçineler
- Sıcak Sertleştirilen (Hot Box) Reçineler
- Gaz ile Sertleştirilen (Cold Box) Reçineler [26]

2.1.1.1 Gaz ile Sertleştirilen Reçine Sistemleri (Soğuk Kutu Yöntemi)

Oda sıcaklığındaki reçine-kum karışımına verilen katalitik etkilere sahip gaz ile kürleşmenin sağlandığı sistemlere soğuk kutu (Cold Box) sertleştirme sistemleri adı verilir. Hızlı ve pratik üretim avantajı sunar. Bu sistemde kullanılan bağlayıcılara ve sertleştiricilere göre, farklılık gösteren beş farklı şekilde yer almaktadır. Bunlar, amin gazı ile fenolik üretanlar, SO_2 gazlama, serbest radikal ile kürleştirme, fenolik ester soğuk kutu yöntemi ve sodyum silikat (su camı) yöntemidir [26].

2.1.1.2 Sıcak Sertleştirilen Reçine Sistemleri

Sıcak sertleştirme yönteminde sertleştirme işlemi, kum, reçine ve sertleştirici karışımının ısıtılması ile gerçekleşmektedir. Kullanılan asit ya da asit tuzu sertleştiriciler ve sıvı reçineler ile hemen sertleşebilen kararlı kum karışımları oluşturulduktan sonra karışım 180-260 ^{o}C arasındaki sıcaklıkta bekletilmektedir. Bu sayede, maçanın ekstraksiyonuna izin verilmektedir. Daha sonra maça içinde kalan ısı ile kürleşme işlemi devam etmektedir [14].

Isıyla kürleşen sistemler ılık kutu yöntemi, sıcak kutu yöntemi, kabuk işlemi ve maça yağı bağlayıcıları olmak üzere dört şekilde sınıflandırılmakta ve fenol formaldehit, üre formaldehit ve furfuril alkol reçineleri kullanılmaktadır. Furan

reçinesi, fenolik reçinelere kıyasla daha hızlı bir kürleşme sağlar ve maça sandığından daha hızlı bir şekilde uzaklaştırılabilir ve kalıp bozma işlemini kolaylaştırır [26].

2.1.1.3 Havada Sertleştirilen Reçine Sistemleri

Karıştırıldıktan sonra reaksiyon veren iki veya daha fazla kısımdan oluşan ekstra bir sıcaklığa ya da gazlamaya ihtiyaç duymadan verdikleri reaksiyon sonucu çapraz bağlar oluşturarak sertleşebilen reçine sistemleridir. Bu sistemlerde kullanılan reçine bileşenleri belirli oranlarda kum ile birlikte karıştırıldıktan sonra belirli zaman aralığında çalışma süresi sunar, çalışma süresi boyunca istenilen şekillerde kum döküm kalıplarının şekillendirilmesine ve sonrasında tamamen sertleşerek döküme elverişli kalıpların elde edilmesine imkân tanır. Bu tip sistemlere dahail olan pek çok reçine ve sertleştirici takımları bulunmaktadır. İnorganik ya da organik hammaddeler içerebilen bu sistemler aşağıda verilmiştir [1,12,26].

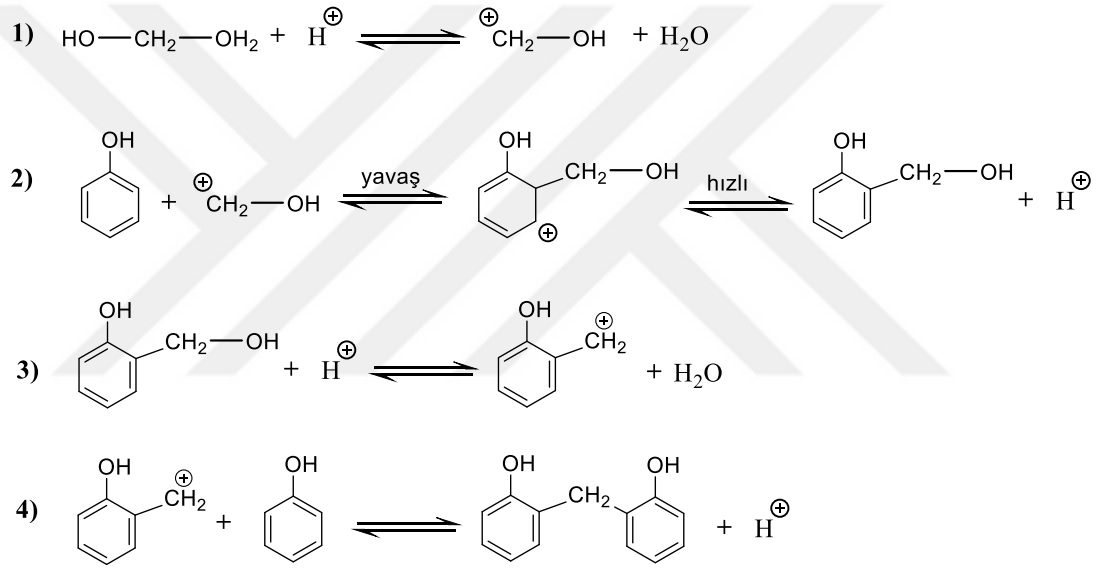
- Furan asit katalizörlü,
- Fenolik asit katalizörlü,
- Silikat katalizörlü,
- Yağ üretan fırınsız reçineler,
- Fenolik üretan fırınsız (PUN),
- Poliizosiyanat sistemi,
- Alümina fosfat
- Esterler ile kürleşen alkali fenolik;

2.2 Fenolik Reçineler

2.2.1 Fenol Formaldehit Reçinesi

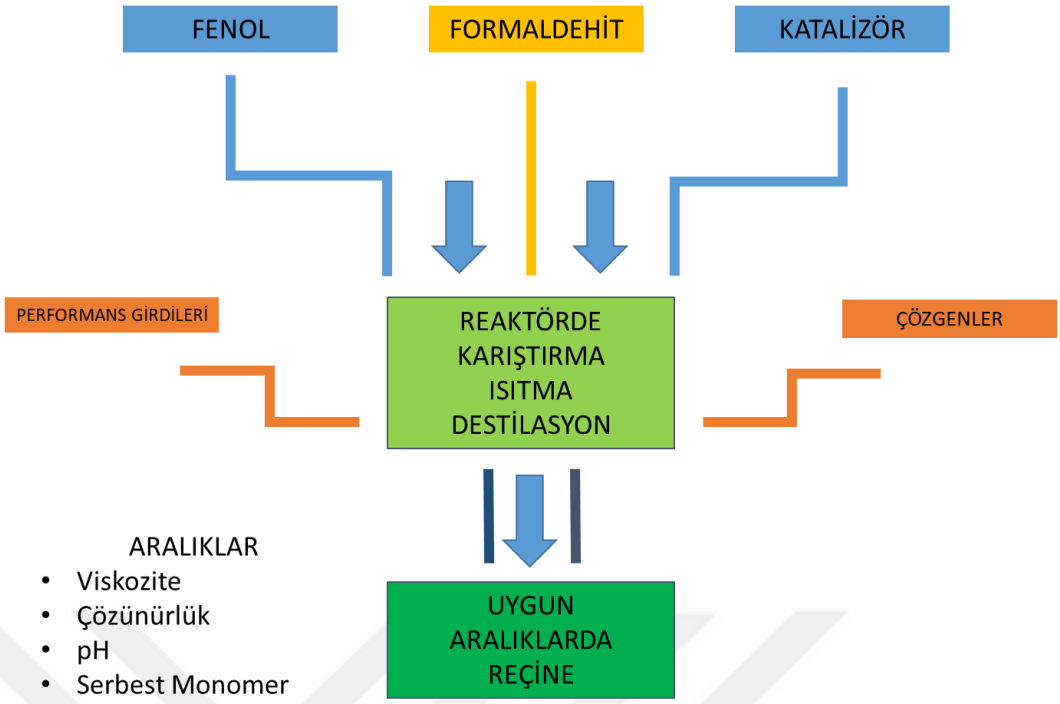
Fenolik reçine ya da fenol formaldehit (PF) reçinesi, düşük molekül ağırlığına sahip bir bileşikten üretilen polimer malzemelerdir. Asit veya baz katalizör yardımıyla fenol ve formaldehitin basamaklı polimerizasyonu ile elde edilen, suya ve birçok kimyasal maddeye karşı dayanıklı organik reçinelerdir. Genellikle PF reçineleri, kullanılan katalizörün çeşidi ve tepkimeye giren maddelerin mol oranlarına göre "**resol**" ve "**novolak**" adı verilen iki grupta toplanmaktadır. Fenolik reçine üretiminde

kullanılan fenol mol oranı formaldehit mol oranından daha yüksek ise ve asit katalizör kullanılıyor ise oluşan reçine novolak olarak adlandırılmaktadır. Novalak oluşumu için fenol ve formaldehitin asidik ortamdaki tepkimesine örnek olarak verilen mekanizma **Şekil 2.2.**'de gösterilmektedir. Novolak, termoplastik bir reçine olup hekzametilentetraemin (HMTA) ile kürleştirildiğinde çapraz bağlı yapılar elde edilmektedir. Kullanılan formaldehit mol oranı fenol mol oranından daha fazla ve baz katalizör kullanılıyorsa oluşan reçine resol olarak adlandırılmaktadır. Resol için gerekli olan fenol-formaldehit tepkimesine örnek olarak **Şekil 2.4.**'deki mekanizma verilmiştir. Resol, katalizör veya asit katalizörü olmadan sıcaklık ile kürleştirilebilen çok fonksiyonlu reaktif bir bileşiktir [1,12].



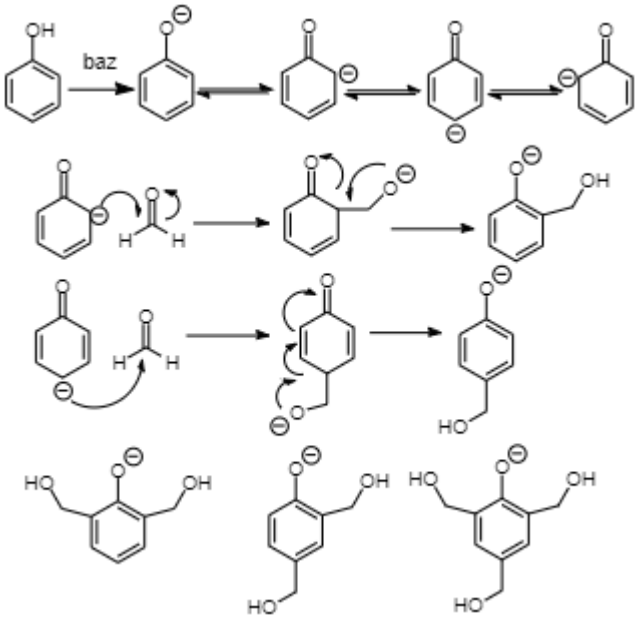
Şekil 2.2. Fenol formaldehitin asidik ortamdaki tepkimesi

Genel olarak fenol-formaldehit reçinelerinin üretim şeması **Şekil 2.3.**'de gösterilmektedir. Başlangıçta kullanılan katalizöre ve reaksiyona uygun şekilde eklenen katkılarla elde edilen, kullanılacağı sektöre ve ürüne bağlı olarak farklı özelliklerde reçineler için genel bir diagramıdır.



Şekil 2.3. Fenol formaldehit reçinesi örnek üretim diyagramı.

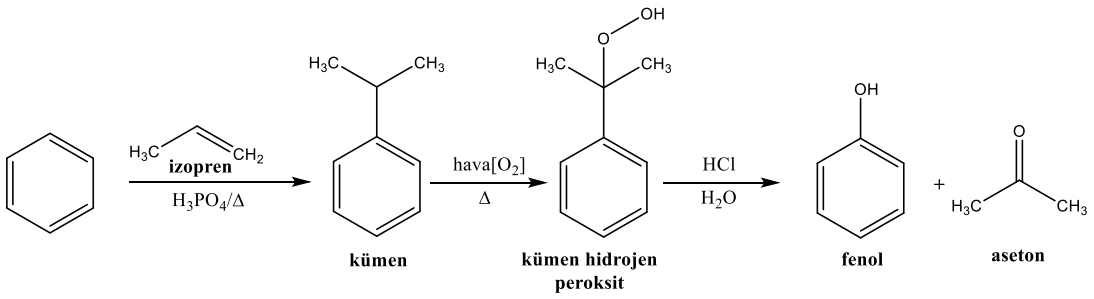
Fenolik reçineler uzun süreli termal ve mekanik kararlılığa, yüksek mukavemete ve iyi bir ısı yalıtım kapasitesine sahiptir. İçerdiği aromatik yapılardan dolayı alev ve dumana karşı dayanıklılık göstermektedir. Yaygın olarak kalıplama bileşikleri olarak kullanılmaktadır [1,12].



Şekil 2.4. Fenol formaldehitin bazik ortamdaki tepkimesi

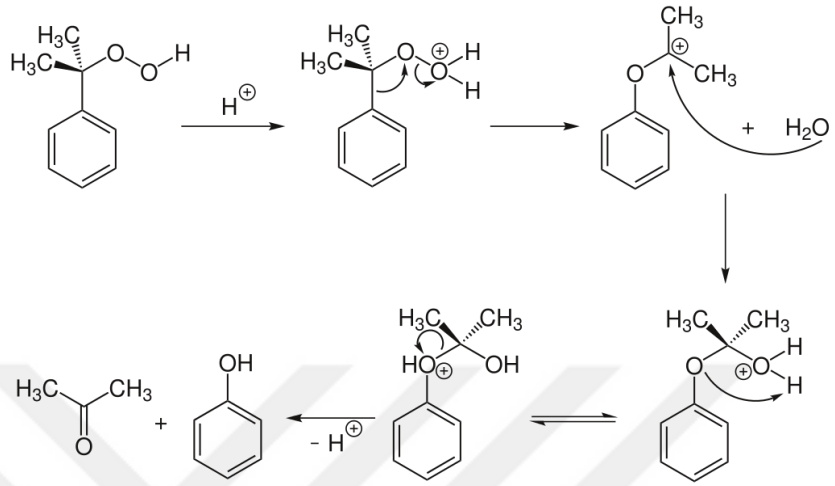
2.2.2 Örnek Fenolik Reçine Çalışmaları

Fenol ve formaldehitin hammadde olarak kullanıldığı fenol formaldehit reçineleri hammadde kaynaklı bazı dezavantajları da beraberinde getirmektedir. Bu dezavantajları azaltmak veya gidermek için pek çok çalışma yapılmaktadır ve bu tezin de asıl amacı bu çalışmalara katkı sağlayabilmektir. Reçineyi oluşturan fenol ve formaldehitin insan ve çevre sağlığı için büyük riskler teşkil etmektedir [27-29]. Formaldehit ya da fenol emisyonu, çalışan ve kullanıcı sağlığı açısından risk teşkil ettiği ve bu yüzden belirli bir değerin altında tutulmaya çalışıldığı bilinmektedir ve insan sağlığı açısından bu iki madde ile ilgili kısıtlamaların önümüzdeki yıllarda ülkemize de geleceği aşikârdır. Bir diğer büyük dezavantaj ise, fenol ve formaldehitin fosil kaynaklardan elde edilmesidir. **Şekil 2.5**'de fosil bir hammadde olan kümen ve hava ile oksidasyonu ve devamında **Şekil 2.6** ile daha detaylı bir şekilde fenol ve asetonun oluşum mekanizması gösterilmektedir. Fosil kaynakların günden güne azalmasına bağlı olarak fenol ve formaldehitin fiyatları her geçen gün artmaktadır ve bu artış reçine fiyatlarına da doğrudan yansımaktadır [30]. Bu dezavantajlar ancak fenol ve formaldehite alternatifler yaratarak azaltılabilinir.



Şekil 2.5. Fosil kaynaktan kümen yöntemi ile fenol sentez mekanizması

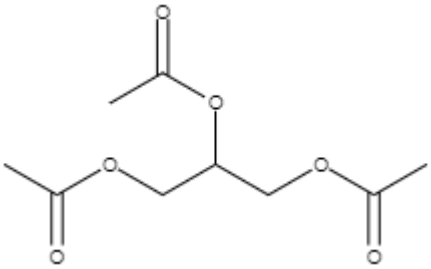
Yukarıdaki reaksiyona altarnatif reaksiyonlar da mevcuttur ancak genel fosil kaynak olarak benzen fenole ve asetona dönüştürülmektedir. Yan ürün olarak çıkan asetonun talebi fenolden daha düşük olduğu için bazı çevresel ve ekonomik sorunlar ortaya çıkmaktadır [12].



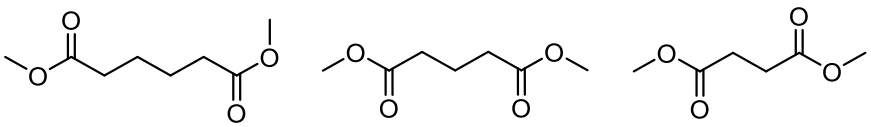
Şekil 2.6. Fosil kaynaktan kümen yöntemi ile fenol sentez mekanizması [30]

Tez çalışmasında, fenolün yerine doğadan elde edilebilinecek fenoliklerin uygun yöntemler ile polimer zincirine katılması ve fenol kullanımını uygulamada herhangi bir performans kaybı yaşamadan fenol kullanım miktarını azaltmak araştırılmıştır. Organik kaynaklardan lignin ve tannik asit türevleri ve resorsinol hammaddeleri değerlendirilmiştir. Benzer amaçlar ile yapılmış olan çalışmalar literatürde mevcuttur ancak bu çalışmalar odak nokta olarak esterler ile kürleşen alkali fenolik reçineleri almamıştır. Fosil kaynak kullanımı dışında, henüz endüstriyel boyutlarda elde edilmesi mümkün olmayan ham fenolün tüketimi yıldan yıla artarken [33], doğal kaynaklardan elde edilebilen türevleri ile ilgili olan araştırmalar ve patantler de her geçen gün artmaktadır [7-10,34-35]. Bu araştırmalarda dikkate en çok çarpan hammaddeler resorsinol, tannik asit ve lignin türevleridir. Bunun en önemli sebebi malzemelerin doğal kaynaklardan elde edilebilir olup aldehitlerle reaksiyona uygun yapılarıdır. Lignini hammadde olarak kullanabilmenin üretim yöntemine ve elde edlilen yapıya göre farklı şekilleri vardır ve bunlardan örnekler ile aşağıda bahsedilmiştir.

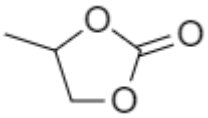
Fenolik resol reçineler termoset özellikte polimerlerden oluşmaktadır [12]. Bu polimerler sıcaklık yardımı ile kendi aralarında çapraz bağlar oluşturarak katı hale geçerler ve genel tabiri ile bu olaya **kürleşme/kürlenme** denilir. Kürleşme sonrasında katılaşan ve bulunduğu yüzeye tutunan fenolik polimer zincirleri yüzeyleri birbirine bağlar ve bir köprü gibi bir arada tutar. Döküm sektöründe kürleşme için sıcaklık dışında farklı etkenler de kullanılmaktadır. Bu etkenler sayesinde sıcaklık farkı gözetmeksizin belirli bir süre sonunda etkene bağlı olarak kürleşme gerçekleşmektedir. Esterler ile kürleşen fenolik reçineler de bu şekilde kürleşmektedir. Esterler ile uygun zamanda ve kuvvette kürleşmek için yüksek alkalilikte, belirli bir polimer uzunluğunda ve mol oranında sentezlenmiş olan fenol formaldehit polimerlerine ihtiyaç vardır [12]. Esterlerin kimyasal yapılarına göre farklı sürelerin sonunda kürleşebilen bu polimerler, farklı esterlerin kombine edilmesi ile 8 dakikadan 24 saate kadar ve çok dar zaman aralıklarındaki sürelerde kürleşebilmektedir. Bu kombinasyonda genel olarak aşağıda **Şekil 2.7**, **Şekil 2.8** ve Şekil 2.9'da yer alan farklı esterler bir araya getirilmektedir. Bu durum dökümhanedeki kullanıcılar için avantaj sağlamakta, kumdan yapmış oldukları kalıpların ne zaman sertleşeceğini öngörebilmelerini sağlamaktadır.



Şekil 2.7. Triasetin olarak adlandırılan üç ester grubu içeren bir ester; % 20 kullanımında 10-20 dk arasında standart Alfanoller ile kürleşmektedir.

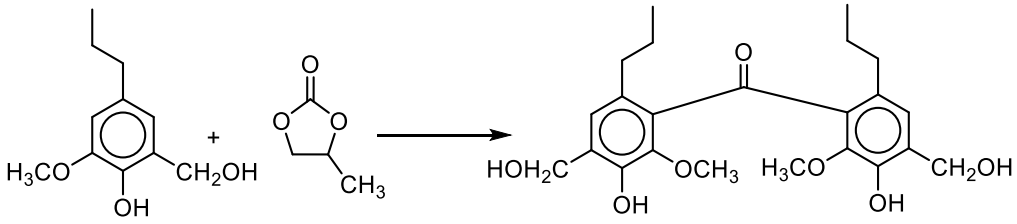


Şekil 2.8. Dibasik esterler, iki ester grubuna sahip esterler ve karışımlarına verilen isimdir, % 20 kullanımı ile 40-60 dk arasında kürleşme sağlamaktadır.



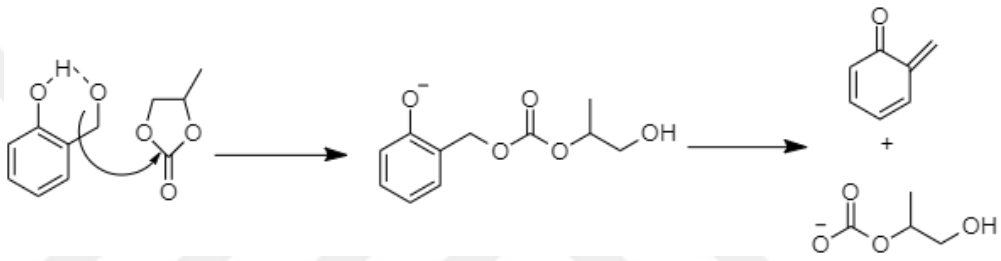
Şekil 2.9. Propilen karbonat ve diğer laktonlar ile Alfanol reçineler 2-10 dk arasında kürleşebilmektedirler.

Tez çalışmamızda da, benzeri esas alınan alkali reçineler ve lignin ve diğer hammaddelerin modifikasyonunu ele alan çalışmalar üzerinde büyük bir üne sahip olan A.Pizzi ve arkadaşları birçok akademik çalışmaya sahiptir. Bu çalışmaların seçilen konuya en yakın olanlarından bir tanesinde Pizzi 1993 yılında yüksek alkali değere sahip reçineyi farklı şekillerde ve oranlarda lignin ve monomerik izosiyanat (MDI) ile modifiye etmiş ve ester olarak seçtiği yukarıda **Şekil 2.7**'de yer alan triasetini ve **Şekil 2.9**'de yer alan propilen karbonatın kürleşmeye etkisini incelemiştir [34]. Çalışmalarında lignin türevi olan bir yapının propilen karbonat ile tepkimesini öne sürmüşlerdir. Çalışmada esterlerin sıcaklık ile kürleşmeyi hızlandırdığını tespit etmiş ve farklı kombinasyonlardaki modifikasyonların lignin içerdiği takdirde de iyi sonuçlar verdiğini öne sürmüştür [34]. Bu çalışmalar ağaç endüstrisine yönelik olarak gerçekleştirilmiş ve tek başına sıcaklık olmadan esterler ile kürleşmeyi incelememiştir. Çalışmamızda döküm endüstrisinde No-Bake yönteminde kullanılan üründe daha kapsamlı doğal fenolik hammaddeler özellikle **Şekil 2.7** ve **2.8** ile modifikasyonlar denenmiş ve esterler ile kürleştirilerek bu alanda daha çevreci bir ürün elde etmek hedeflenmiştir.

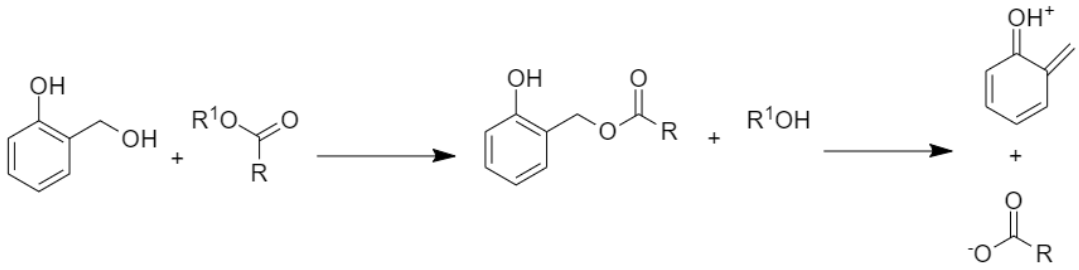


Şekil 2.10. Pizzinin çalışmasında öne sürdüğü propilen karbonat ile olası çapraz bağ oluşumu gösterimi [34].

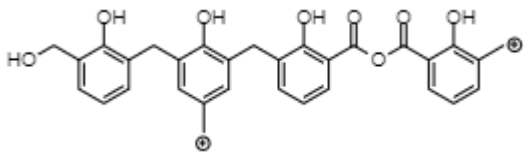
Esterler ile kürleşme mekanizmalarını en detaylı şekilde araştıran da yine Pizzi ve arkadaşları olmuş ve çalışmalarında olası esterler ile kürleşme mekanizmalarını aydınlatma girişiminde bulunmuşlardır [35]. Bu araştırmada kullandıkları yöntemlerin başında nükleer magnetik rezonans (NMR) cihazı, Maldi-TOF ve GPC gibi enstrümantal analizler gelmektedir. Örnek bir ürün yapısı olarak yukarıda **Şekil 2.10**'da verilen kimyasal yapı gösterilmiştir. Çalışmada esterler ile kürleşmenin olası mekanizması aşağıda **Şekil 2.11** ve **2.12**'de gösterilmektedir. Bu çalışmaların devamını da sağlayacak ve ester ile kürleşmiş yapıların morfolojik özelliklerini de aydınlatmaya yarayacağı umut edilen SEM araştırmaları tezin bulgular ve tartışma kısmında yer almaktadır.



Şekil 2.11. Propilen karbonat aracılığı ile başlatılmanın öne sürüldüğü bir mekanizma [35]

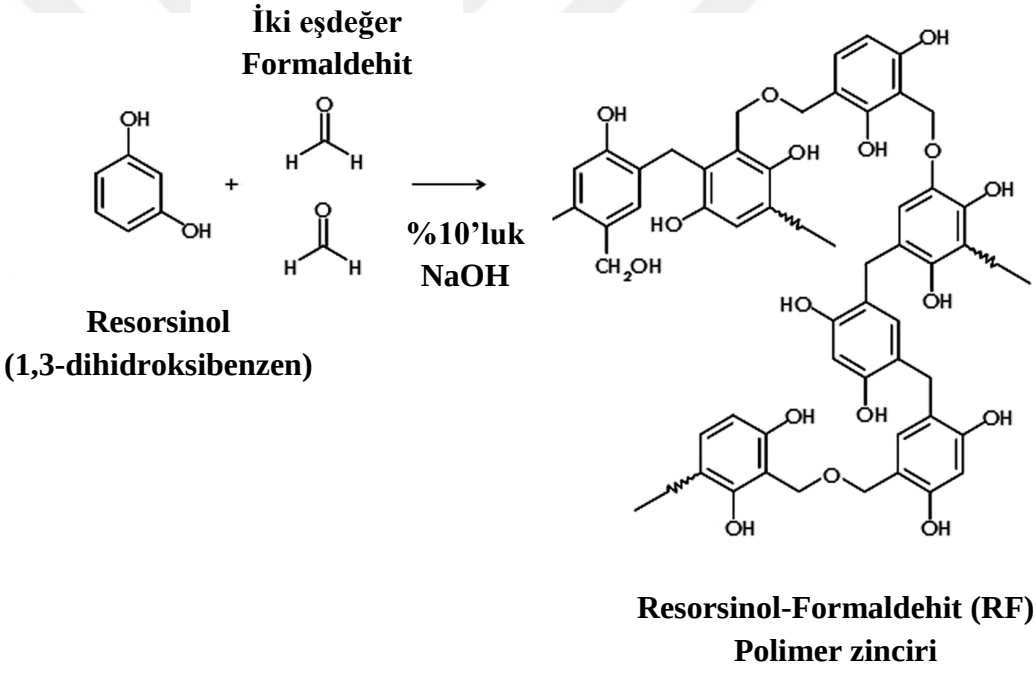


Şekil 2.12. Diğer esterlerin aracılığı ile başlatıldığının öne sürüldüğü bir mekanizma [35]



Şekil 2.13. Polimerleşmeye esterin de katıldığı bir alternatif yapı örneği [35]

Su bazlı bir reçine olan mevcut alfanol reçinelerinde alkali yapısıyla ve kolay/ucuza bulunabilmesi gibi özellikleri sebebiyle lignosülfonatlar tez çalışmasında tercih edilmiştir. Özellikle resorsinol, fenole göre çok daha yüksek bir orto yönlendirmesine sahip olup bu sebepten ötürü daha hızlı ve düşük sıcaklıklarda polimerleşme vermesinden dolayı çok başarılı ürünlere sebep vermektedir. Tannik asitler ise her iki hammadde grubu gibi doğal fenolik olması ve hali hazırda yerli sanayide üretilip kullanılması ile ilgimizi çekmiştir. Her üçü de fenole göre çok daha az zararlı olup doğaya da daha az zarar vermektedir [7-10]. Bu alternetif kaynaklardan resorsinolün resol polimerizasyonuna örnek aşağıdaki gibidir (**Şekil 2.14**). Resorsinol pek çok türde reçinenin (örneğin, galbanum, asafoetida, vb.) herhangi birinin potasyum hidroksit ile eritilmesi veya Brazilwood ekstraktının damıtılması ile üretilir [7].

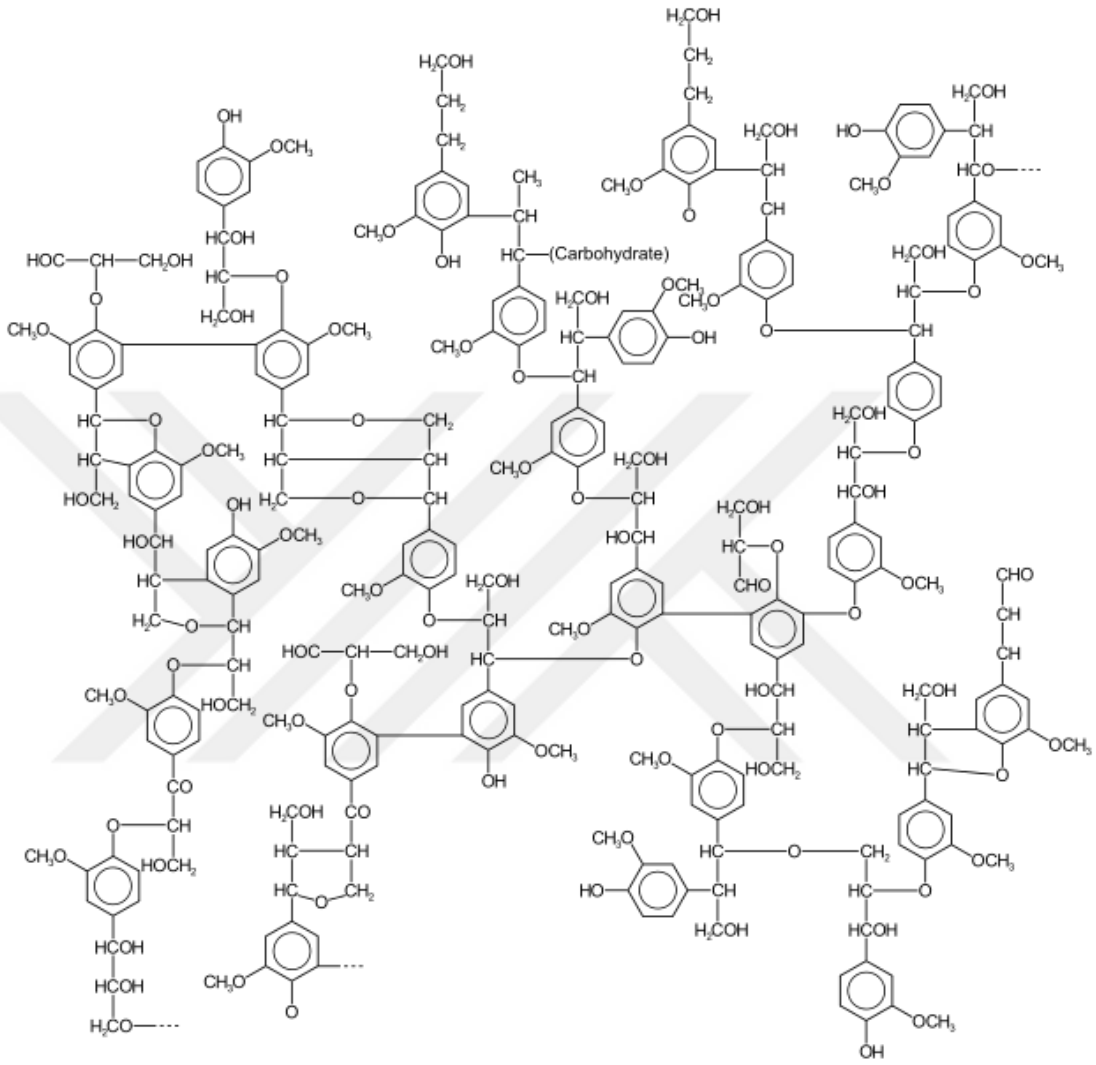


Şekil 2.14. Örnek bir resorsinol-formaldehit polimer zinciri

2.2.2.1 Lignin

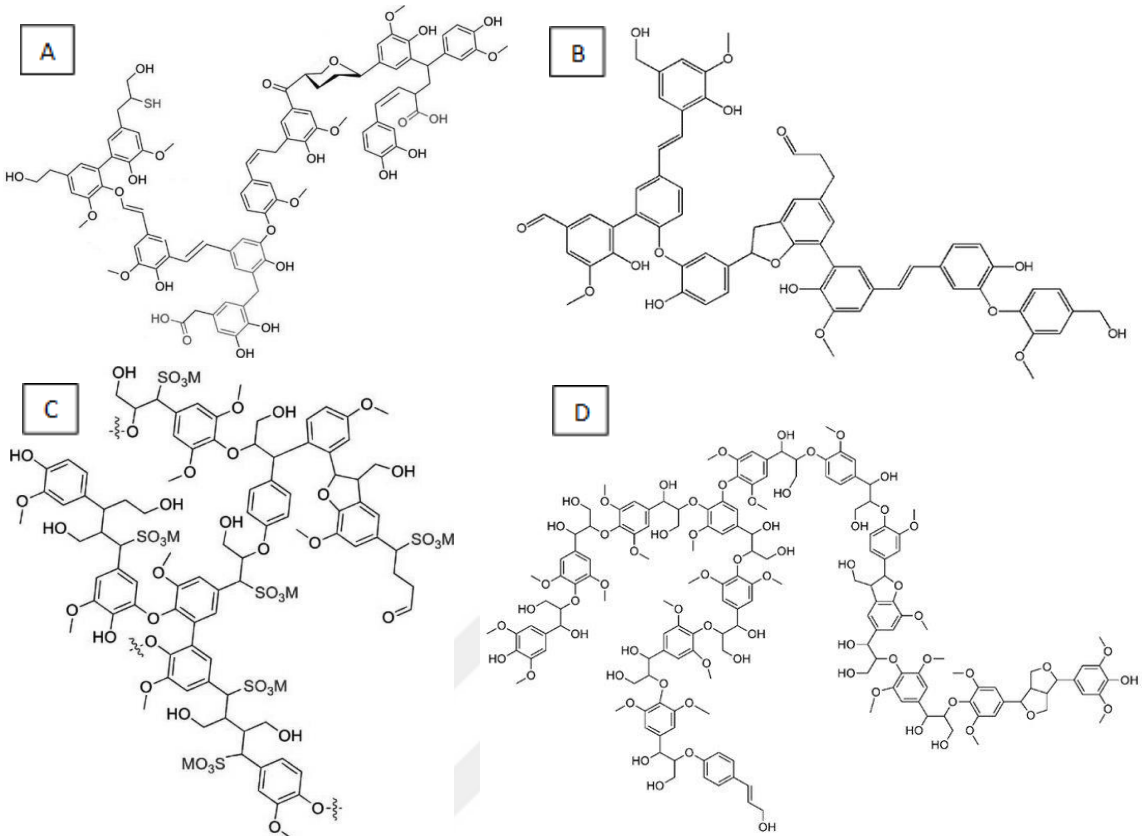
Lignin, doğada özellikle odunsu bitkilerin yapısında bulunan doğal polifenolik bir polimerdir [31]. Bu polimer yapılar farklı yollarla yapısında bulunduğu doğal hammaddeden ayrılır ve bu yöntemlerin sonucunda **Şekil 2.15**'de önerilen genel yapı **Şekil 2.16**'da göstetrilmekte olan yapılara dönüştürülerek elde edilir, Kraft lignin (**A**),

pirolitik lignin (**B**), lignosülfonat lignin (**C**), organo-solv lignin [32]. Elde edilme yöntemlerine göre çeşitlenen bu doğal polifenolik yapılar bağlayıcı reçinelerin yapımında da kullanılmaktadır [36,37,39].



Şekil 2.15. Ham lignin kimyasal yapısına bir örnek [31]

Şekil 2.15'te ham lignin için önerilen en olası kimyasal yapı gösterimlerinden biri verilmektedir. Burada gösterilen kısımda ("Karbohidrat" olarak adlandırılan yan zinciri saymaz), 28 monomere (çoğunlukla koniferil alkolü), 278 karbon atomuna, 407 hidrojen atomuna ve 94 oksijen atomuna (% 64 karbon, % 8 hidrojen ve % 29 oksijen ağırlık olarak) ki bu hidrojen bakımından çok yüksek görünmektedir [31]. **Şekil 2.16**'da farklı şekillerde elde edilmiş farklı yapılardaki ligninin işlenmiş halleri açıklamaları ile gösterilmektedir. Ligninin işlenmesi ve bağlayıcı olarak kullanılmasının belki de en popüler olduğu ülkelerden biri olan Rusya'da yapılan araştırmada, hem bu doğal lignin yapısının değerlendirilmesinde lignosülfonat olarak kullanımın önemine hem de daha etkin kullanımına örnekler verilmektedir [36]. Tez çalışmamızda fenol yerine hammadde olarak kullanıma olanak tanırken maliyet açısından da avantaj sunan lignosülfonat bu çalışmaları doğrular niteliktedir. 2019-2020 yılları arasında nano-kompozit yapımında kullanılan lignin türevi bağlayıcıları konu alan bir tez çalışması İtalya'da yürütülmüş ve bu çalışmada ana odak lignin hammaddesinin gelecekte kullanımı için epoksileme dâhil pek yöntem tartışılmıştır [37].



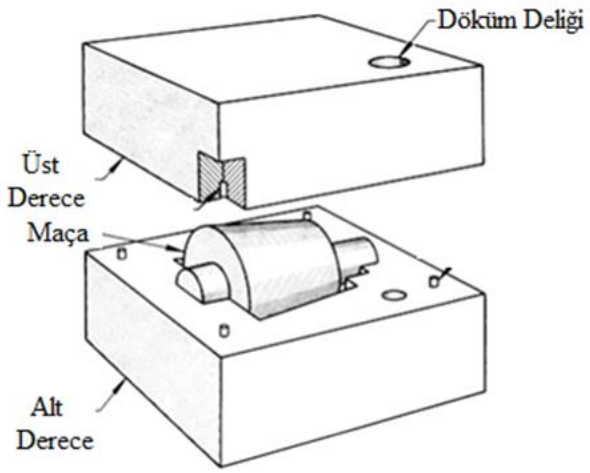
Şekil 2.16. Ham ligninin işlenmesiyle oluşan Kraft lignin (**A**), pirolitik lignin (**B**), lignosülfonat lignin (**C**), organo-solv lignin (**D**) [32]

Tez çalışmamız için ilham olan bu hammadde, yerel üreticilerde genellikle sülfonatlanmış kalsiyum tuzları şeklinde bulunmaktadır. Kalsiyumun ve kükürtün dökümdeki olumsuz etkilerinden korkulduğu için tez araştırması boyunca döküm hataları üzerine yoğunlaşılmış ancak korkulduğu gibi bir durum ile karşılaşılmamıştır. Döküm sonrası bekletilen, standart reçine Alfanol A 38 ve diğer reçineler ile yapılan maçaların temas ettiği parçalar gözlem altına alınmış ancak herhangi bir olumsuzluk ile karşılaşılmamıştır. Kalsiyum ya da sodyum lignosülfonatların kullanımını asıl sınırlandıran etken, maçaların fiziksel performansına %15 kullanım oranı üzerinde yapmış olduğu olumsuz etki olmuştur. Bu durumun daha uygun bir lignin çeşidi ile iyileştirilebileceği öngörülmektedir.

2.2.2.2 Kum Kalıba Döküm

Türkiye döküm sektörü her geçen yıl büyüyen bir sektör olup dünyada 11. ve Avrupa'da 3. sırada yer almaktadır [38]. 2018 yılında 2,25 milyon ton dökümün gerçekleştiği Türkiye'de, kum kalıba döküm yüksek bir oranda tercih edilmekte olup bu alanda oluşan atıkların geri dönüşümü ve kumun yeniden kullanımı ile çevreye minimum zarar verilmesi hedeflenmektedir [39]. Çukurova Kimya Endüstrisi AŞ. (ÇKE) Türk Döküm sektöründe en büyük yardımcı kimyasal tedarikçisi ve üreticisi firma konumunda olup bu tez çalışmasına desteklerini sunmuştur. Büyüyen döküm ekonomik ve ekolojik sorunların azaltılması adına verilen bu çabaya fosil kaynak kullanımının azaltıldığı kum kalıp reçinesi sentezlenerek destek verilmesi planlanmaktadır.

Maça, dökümü yapılan parçada boşluklar ve iç oyuklar oluşturmak için kalıba yerleştirilen refrakter malzemeden yapılmış parçadır [40]. Maçaların bütün çevresi ergimiş metalle temas halinde olduğundan, kalıplardan daha fazla şiddetli termal ve mekanik etkiye maruz kalmaktadır. Kum maçalar yüksek refrakterlik, iyi geçirgenlik ve döküm sonrası dağılma kabiliyetine sahip olmalıdır. Maçalar kaldırma esnasında eğme kuvvetine ve elde taşımaya yetecek mukavemete sahip olmalıdır. Maçaların mukavemeti kullanılan kum ve bağlayıcının cinsine de bağlı olmaktadır. Geçirgenlik ise maça kum karışımındaki tane boyutu ve tane dağılımına aynı zamanda da bağlayıcı miktarına ve çeşidine de bağlı olmaktır. Ergimiş metal katılaştıktan sonra maça kolayca dağılabilmelidir. Aksi takdirde metal katılaşırken çatlak oluşumu gözlenebilmektedir [40]. **Şekil 2.17**'de örnek olarak bir döküm kalıbı ve maçası gösterilmektedir. Alt ve üst dereceler kalıp kumu reçinesi ve kumun karışımı ile şekillendirilir. Maça denilen ve kalıbın içinde bırakılmış boşluk ile kendi yüzeyi üzerinde döküm yapılmasına olanak tanılan maça reçinesi ve kumu ile hazırlanmış parça iki derecenin ortasında bulunur. İki derece ortasında maça kalacak şekilde kapatıldıktan sonra döküm deliğinden ergimiş metal dökülür ve bu delikten maça ile kalıp arasındaki boşluğa doğru ergimiş sıvı metal dolar ve soğuyarak donar.



Şekil 2.17. Maçanın maça sandığı içinde konumlandırılması [40]

Kum maçalarda olması gereken temel özellikler;

•Taşıma ve ambalajlama için yeterli dayanıma sahip,

•Maçalar depolama sırasında neme karşı yüksek dirençli,

•İyi bir döküm yüzeyi oluşturmak için, maçalar döküm metali ile kimyasal etkileşime girmeyen, yüksek erozyon ve penetrasyon direncine sahip,

•Döküm hatalarından kaçınmak için düşük gaz salınımı ve yüksek gaz geçirgenliğine sahip,

•Döküm koşullarında eğme, kum maçalar için en kritik yükleme tipi olduğundan yüksek eğme mukavemetine sahip,

•Kumsuz döküm parçaları elde edebilmek için dökümden sonra kolayca silkelenebilir,

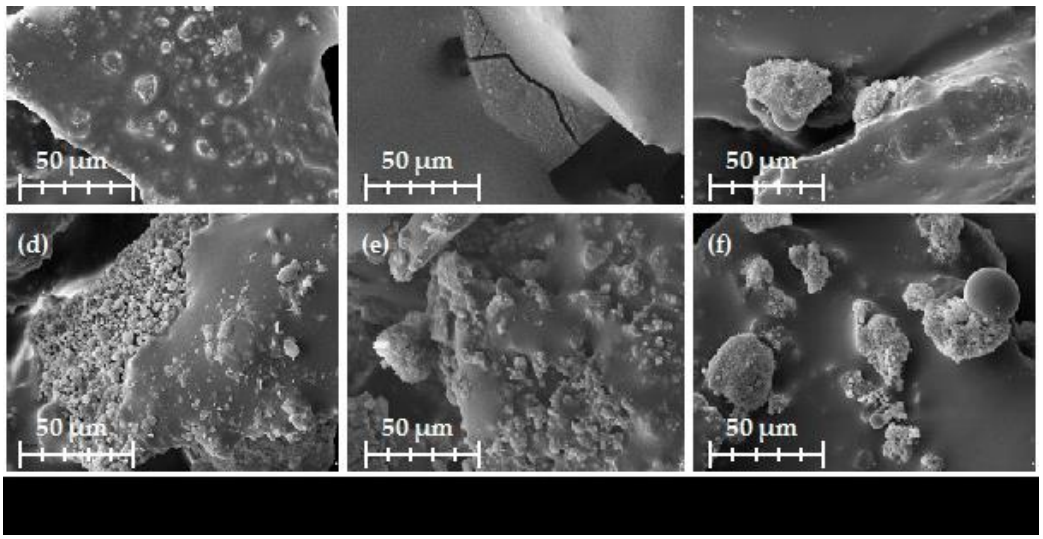
•Kullanılan döküm kumunun iyi geri dönüştürülebilir,

•Çevre dostu maça sistemleri az kokulu olmalıdır.

2.2.2.3 Doğal Hammadeleri ile Yapılan Örnek Çalışmalar

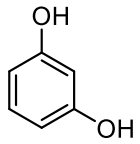
Lignin ve resorsinol modifikasyonu ile yapılan çalışmalara bakıldığında fenolik reçine grubunda pek çok üründe değerlendirildiğini ancak döküm sektöründe esterler ile havada belli bir süre sonra kürleşen reçinelerde kullanımının yaygın olmadığı görülmektedir. Döküm sektörünü kapsamayan ancak örnek olarak gösterilebilecek çalışmalardan bazı örnekler aşağıda yer almaktadır.

Çalışmada kullanılan fenol alternatifi hammaddenin kullanıldığı araştırmaların bir bölümünde novolak tipte olan yani sıcaklık ile termoplastik özellik gösteren reçinelerde kullanılmakta olduğu görülmektedir. Novolak % 25-45 oranında fenol yerine reçinede kullanımı sonrası reçinenin akışkanlığını değiştiren ve olumlu sonuçlar elde edilen çalışma da sülfone edilmiş Kraft lignin (**Şekil 2.16. A**) Tajedo ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır [41]. Bu çalışmada elde edilen fenolik yapıların taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmesi çalışmamızda da bu tarz bir yöntemi kullanmamız için ilham vermiştir. Aşağıda bahsi geçen çalışmada paylaşılan bir SEM görüntüsü serisi **Şekil 2.18**'de verilmiştir.



Şekil 2.18. Farklı şekillerde kürleştirmelere maruz bırakılmış ligninler ile elde edilen kompozit malzemelere ait SEM görüntüleri [41]

Sanjay ve arkadaşlarının tez çalışmasında ele alınan resol tipli reçine sentezlerinde ise ligninin kullanıldığı pek çok çalışmanın içerisinde örnek olarak gösterilebilecek olan bir tanesinde, alkali ortamda lignin fenol yerine % 20 ile % 50 arasında reçineye modifiye edilmiş ve kereste yapıştırıcısı olarak sentezlenerek test edilmiştir [42]. Bu çalışmada yapılan modifikasyon sonrası termal özelliklerin artığı ancak bağlayıcılığın düştüğü tespit edilmiştir. Sentezlenen reçinenin termal özellikleri TGA-DSC ile kontrol edilmiş ve ASTM standartlarına göre bir dizi teste tabi tutulmuştur [42]. Termal analiz ve dayanım testlerinin yapıldığı çalışmamızda sentezlenen reçinenin dâhil olduğu esterler ile kürleşebilen reçineler çok daha yüksek alkali özellikte olup esterler ile farklı bir sabunlaşma tepkimesi göstererek sertleşmektedir. Uygulama yeri olarak dökümde kullanılacak reçinenin termal özellikleri diğer çalışmalarda olduğundan daha önemlidir çünkü ergimiş metal ile temas edecek olan maça ya da kalıbı oluşturan kum tanelerini bağlayacaktır. Esterli ya da estersiz olarak sertleşmiş reçine arasındaki farkın SEM ile gözlenmesinin de litaratüre katkı olacağı düşünülmektedir. Tez çalışmasında yalnızca lignin değil **Şekil 2.19**'da yer alan resorsinol ve tannik asit türevlerinin modifikasyonlarda hammadde olarak denenmiştir.



Şekil 2.19. Tezde fenole alternatif olarak değerlendirilen resorsinol molekülü

Pizzi ve arkadaşlarının 2019 yılı ve sonrasında yaptığı araştırmalar genel olarak doğal hammaddelerin kullanımı ile çevreci seçeneklerin geliştirilmesi üzerine olmuştur. Pizzi fenolik reçineler başta olmak üzere birçok farklı tipte endüstriyel boyutlarda kullanılan reçinenin geliştirilmesi için hayatını adamış bir araştırmacıdır ve benzer polimer malzemeler üzerine çalışan yeni nesil araştırmacılar için büyük bir bilgi kaynağıdır. Arkadaşları ile yapmış olduğu güncel araştırmaları bir bütün olarak aldığı derlemesinde; özellikle ağaç ürünlerinin kompozit yapılarda kullanımı üzerinde durmuştur [43]. Bu kompozit yapılarda kullanmış olduğu alternatif hammaddeleri ve kullanım şekillerini, özellikle Alfaset jargonu ile tabir edilen bizim de üzerimizde

durduğumuz esterler ile sertleşen alkali fenolik reçinelerin anlatıldığı bölüm tez çalışmamız için önemli bir kaynak olmuştur. 2020 yılına kadar üzerinde çalışılan alanlardan bahsedilen bölümde mekanizma açıklamaları dışında özellikle 2006 yılından sonra belirgin bir "***yeşil kimya***" yöneliminin döküm için kullanılan esterler ile kürleşen polimerler için olmadığı saptanmıştır.

2.2.2.4 Alkali Fenolik Reçine ve Döküm Alanındaki Örnek Çalışmalar

Özellikle döküm sektörü açısından çok değerli araştırmalara sahip olan ve bu alandaki bilgilerini bir kitap [44] haline getirmiş Holtzer ve arkadaşları 2016 yılında ele aldıkları çalışmada, esterler ile kürleşen alkali reçinelerin 700-900-1100 ^{o}C sıcaklıklardaki prolizinden çıkan yan ürünleri GC/MS ile saptamış ve bu yan ürünlere etki eden parametreleri araştırmıştır. Genel olarak dökümde kullanım ve dikkat edilen hususlarla ilgili önemli bilgilerin paylaşıldığı bu araştırma da çevre sağlığına etki edebilecek bir dizi zararlı gazın döküm sırasında oluşumu incelenmiştir [45]. Döküm sırasında düşük emisyon özelliği sunan su bazlı alkali Alfanol reçineleri dengeli serter ve reçine kullanım oranında kum ile karıştırılarak demir ve demir dışı pek çok dökümde kalıp oluşturmak için kullanılabilmektedir. Dipak K. Ghosh'un 2019 yılında yapmış olduğu iki farklı havada kürleşen reçine sistemi, esterler ile kürleşen Alfaset (Alfanol) reçineler ile asitler ile kürleşen Furan reçinelerinin karşılıklı olarak özelliklerini detaylı bir şekilde ortaya koymaktadır [46]. Uzun yıllardır kullanılmakta olan reçinelerin gözle görülmeyen farklarını bilimsel bakış açısıyla ve teknolojinin yardımıyla net bir şekilde kullanıcıya sunan araştırmada dayanım değerleri ölçümlerinin yanı sıra kum kaynaklı parametrelerin de etkileri değerlendirmeye alınmıştır. Döküm reçinelerinin performansını belirleyen bir diğer uluslararası alanda göze çarpan menşei Rusya olan çalışmada, tez çalışmamızda da kullanılan Alfanol (Alphaset) cinste olan reçine ile farklı içerikte kum kullanılarak bir dizi dayanım performansı ölçümü GOST 2138-91 standartlarında gerçekleştirilmiştir [47]. Bu çalışma reçine dayanım testleri hakkında önemli bilgiler sunarken bir yandan da metal dökümde kumun kil miktarından tanecik şekline kadar pek çok parametresi ile ne kadar önemli etkilere sahip olduğunu ortaya sermektedir.

Güncel başlık olarak, ekonomik ve ekolojik endişelerin birlikte tartışıldığı döküm reçineleri için çalışmamızda her iki noktada da iyileştirmeler yapılması hedef alınmıştır.

2.2.2.5 Reçinelerin Karakterizasyonu

2.2.2.5.1 Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), termoset reçinelerin morfolojik yapısını (mikroyapı ve nanoyapı) incelemek amacıyla kullanılan yaygın bir yöntemdir. SEM'den elde edilen görüntüler oldukça yüksek çözünürlükte ve üç boyutlu bir görünüme sahip olduğundan yüzey yapısını ve kırılma şeklini incelemek için kullanılmaktadır. Analizi yapılacak numuneler iletken bir altın veya karbon ile kaplanmaktadır. SEM analizi, kaynaktan gelen birincil elektronların yüzeye çarparak esnek olmayan bir şekilde saçılmasında dayanmaktadır. Saçılan elektronlar ile görüntü oluşturulmaktadır. Bunun yanında elektronların numune ile etkileşimi sonucu X ışınları da oluşmaktadır. X ışınları spektroskopisi ile metalik elementler tespit edilmektedir. SEM, 1 nm boyutuna kadar çözünürlük sağlamakta olup nano boyutta termoset reçinelerin ve nanokompozitlerin karakterizasyonunda kullanılmaktadır [41].

2.2.2.6 Reçinelere Uygulanan Termal Analizler

2.2.2.6.1 Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik analiz (TGA) yönteminde numunenin sıcaklığa ve zamana göre ağırlığında meydana gelen değişim, ısıtılarak incelenmektedir. Bu analiz yöntemi kantitatif olup numuneyi ısıtırken meydana gelen sertleşme reaksiyonları bu yöntem incelenmektedir. Bir malzemenin termal kararlılığı, inert veya oksidatif bir atmosferde incelenmektedir. TGA eğrileri, bozunma mekanizması hakkında bilgi vermektedir. Bu eğrileri etkileyen ısıtma oranı ve numune büyüklüğü gibi birçok parametre bulunmaktadır. Isıtma oranı ve numune boyutu arttıkça, numunenin bozunma sıcaklığı da artar. İki malzemenin termal dengesi karşılaştırılırsa, bu değişkenlere göre aynı koşul sağlanmalıdır [41].

2.2.2.7 Reçinelere Uygulanan Kimyasal Analizler

2.2.2.7.1 pH Değerinin Belirlenmesi

pH ölçümü reçinelerin asit veya baz olup olmadığını belirlemek için yapılmaktadır. Düşük pH değeri reçinelerin depolama ömrünü olumsuz etkilemektedir. Reçinelerin yüksek su toleransına sahip olabilmesi için pH değeri bazik olmalıdır. Hidrojen iyonu aktivitesinin pH ölçümü için oldukça önemlidir. Cam bir elektrot yardımıyla belirlenen pH değeri, ISO 8975 standardına göre gerçekleştirilmektedir [12,42].

2.2.2.7.2 Serbest Formaldehitin Belirlenmesi

Serbest formaldehit miktarı belirlenirken genellikle ISO 11402 standardı kullanılmaktadır. Kullanılan standartlara ait tablo aşağıda yer almaktadır (**Tablo 2.2**). Formaldehit ile üretilen kondensasyon reçinelerinin, insan sağlığına zararlı olması nedeniyle serbest formaldehit seviyesinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu işlemin sonucunda reçinedeki fenol ile reaksiyona girmemiş kalan formaldehit miktarı ölçülmektedir [12].

Serbest formaldehitin belirlenmesi, kullanılan reçine cinsinde göre üç farklı şekilde gerçekleştirilmektedir [12].

1. Hidroksilamin titrasyon yönteminde modifiye edilmemiş fenolik ve furan reçinelerde aynı zamanda bunların karışımlarında, hidroksilamin hidroklorürün formaldehit ile reaksiyonu ISO 9397 standardına göre belirlenmektedir [12].

$$CH_2O+NH_2OH.HCl \rightarrow H_2O+CH_2NOH+HCl \quad (1)$$

2. Sülfit yönteminde, serbest formaldehit ve formaldehit hemiasetaller, 0 °C'de fazla sodyum sülfat ile hidroksimetan sülfonat haline dönüştürülür. Fazla sodyum sülfit, iyot çözeltisi ile titre edilir ve elde edilen hidroksimetan sülfonat, sodyum karbonat çözeltisi ile ayrıştırılmaktadır. Sodyum sülfit, iyot çözeltisi ile titre edilen reaksiyonda serbest bırakılmaktadır [12].

$$HOCH_2\text{-}SO_2Na + NaCO_3 \rightarrow CH_2 + Na_2SO_3 + NaHCO_3 \quad (2)$$

$$Na_2SO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 2HI \quad (3)$$

3. Fenolik amino reçine ko-kondansatlarındaki serbest formaldehit esas olarak KCN metodu ile belirlenmektedir. Bu yöntemde, serbest formaldehit fazla miktarda potasyum siyanür ile reaksiyona girmektedir [12].

$$CH_2O + (Fazla)KCN \rightarrow NC\text{-}CH_2\text{-}OK \quad (4)$$

$$2KCN + Hg(NO_3)_2 \rightarrow 2KNO_3 + Hg(CN)_2 \quad (5)$$

Tablo 2.2. Kondensasyon reçinelerinde serbest formaldehit seviyesi (ISO 11402)

Yöntem	Kullanılan Reçine
Hidroksilamin hidroklorür	Fenolik reçine, Furan reçinesi*
Sülfit	Üre reçinesi, Melamin reçinesi, Furan reçinesi, Üre-Melamin reçinesi, Üre-Furan reçinesi
KCN	Melamin-Fenolik reçine, Üre-Fenolik reçine, Üre-Melamin-Fenolik reçine

*Üre ya da melamin reçine ile modifiye edilmemiş

2.2.2.7.3 Katı Madde Testi

Katı madde içeriği, test süresi boyunca test sıcaklığında buharlaşabilen fenolik reçine konsantrasyonunu ölçen bir yöntem olup ISO 8618 standardına göre gerçekleştirilmektedir. Fenolik reçine bir alüminyum çanak içine yerleştirilerek ve 2 saat boyunca 150 °C sıcaklığındaki bir fırında bekletilmektedir [12,42].

2.2.2.7.4 Viskozite Testi

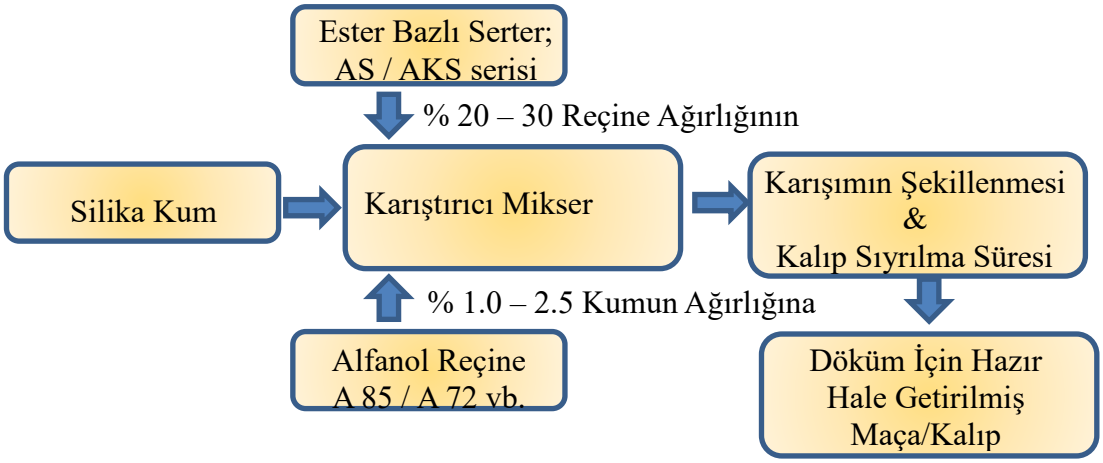
Viskozite üç farklı yöntem ile belirlenmektedir. Bu yöntemler levha-koni viskozimetresi, Brookfield viskozimetre ve Höppler düşen top viskometresi olarak adlandırılmakta olup, sırasıyla DIN 53211 standartlarına göre gerçekleştirilmektedir. Levha-koni viskozimetresi, üretim tesisindeki yüksek sıcaklıklarda çözelti viskozitelerinin ve ergiyik viskozitelerinin hızlı bir şekilde belirlenmesi için ideal bir

yöntemdir. Brookfield viskozimetre ya da Höppler düşen top viskometresi ile elde edilen sonuçlar, karşılaştırmalı ölçüm prosedürleri olarak kullanılmaktadır. Brookfield döner viskozimetre, tanımlanan bir milin sıvıdaki dönüş hızını ölçerken Höppler düşen top viskozimetresinde, bir topun sıvı test reçinesi içerisindeki düşme hızı belirlenmektedir [12].

2.3 Maça

Maça, dökümü yapılan parçada boşluklar ve iç oyuklar oluşturmak için kalıba yerleştirilen refrakter malzemeden yapılmış parçadır [40]. Döküm için kullanıma uygun maça ve kalıp üretimi hakkında detaylı bilgiler Holtzer ve arkadaşlarının eseri olan "Mold and Core Sands in Metalcasting: Chemistry and Ecology" isimli kitapta detaylı bir şekilde yer almaktadır [44]. Döküm kumu, kullanılan bağlayıcılar ve bu bağlayıcılar ile maça ve kalıp yapımına olanak tanıyan yöntemler sırasıyla verilmiştir.

Maçaların bütün çevresi ergimiş metalle temas halinde olduğundan, kalıplardan daha fazla şiddetli termal ve mekanik etkiye maruz kalmaktadır. Kum maçalar yüksek refrakterlik, iyi geçirgenlik ve döküm sonrası dağılma kabiliyetine sahip olmalıdır. Maçalar kaldırma esnasında eğme kuvvetine ve elde taşımaya yetecek mukavemete sahip olmalıdır. Maçaların mukavemeti kullanılan kum ve bağlayıcının cinsine de bağlı olmaktadır. Geçirgenlik ise maça kum karışımındaki tane boyutu ve tane dağılımına aynı zamanda da bağlayıcı miktarına ve çeşidine de bağlı olmaktır. Ergimiş metal katılaştıktan sonra maça kolayca dağılabilmelidir. Aksi takdirde metal katılaşırken çatlak oluşumu gözlenebilmektedir [40]. **Şekil 2.20.**'de kum kalıp ya da çeşitli testlerde kullanılan üretim şeması gösterilmektedir.



Şekil 2.20. Kum Kalıbın / Maçanın Alfanol bir reçine ile hazırlanışı

Kum maçalarda olması gereken temel özellikler;

- Taşıma ve ambalajlama esnasında parçalanmamalı.
- Neme karşı dirençli olup stoklama sonrası nem kaynaklı bozulma yaşamamalı.
- Döküm yapılacak metal ile reaksiyona girmemeli, aşınmaya ve erezyona karşı dirençli olmalı.
- Minimum gaz hatası için döküm sırasında çok gaz çıkarmamalı, gaz geçirgenliği yüksek olmalı.
- Döküm koşullarına uygun dayanımda, özellikle eğme mukavvameti yeterli olmalı.
- Döküm sonrası maça bozma işlemini kolaylaştıracak özellikte olmalı.
- Döküm kumunun yeniden kullanımına uygun olmalı yani rejenere kum ile yeniden maça yapımına olanak tanımalı.
- Çevre ve insan sağlığı için düşük emisyon değerlerine sahip olmalı [50].

2.3.1 Maça Kumu

Tane çapları 0,05 mm ile 2,0 mm arasında değişen, kaya ve minerallerin dağılması veya kırılması ile oluşan küçük taneli parçacıklar kum olarak adlandırılmaktadır. Döküm teknolojisinde kalıp ve maçalarda düşük genleşme, yüksek kararlılık gibi istenilen özelliklere sahip çeşitli kumlar kullanılmaktadır [51].

2.3.1.1 Maça Kumunu Etkileyen Faktörler

2.3.1.1.1 Tane Şekli

Kum taneleri köşeli ya da yuvarlak olarak değişebilmektedir. Kumun tane şekli, taneler arası temas yüzey alanını değiştirdiği için kullanılması gereken bağlayıcı miktarını da değiştirebilmektedir. Yuvarlak şekilli kumların taneler arası temas yüzeyi daha az olacağından bağlayıcının yayılma özellikleri iyi olacaktır. Bu nedenle daha oval kum kullanmak, makine ile maça üretiminde avantaj sağlamaktadır. Köşeli yapıya sahip kumların temas yüzeyleri daha fazla olduğundan daha az boşlukluk ile bir ara gelmektedir ve daha yüksek dayanıma ulaşabilmektedir [51].

Köşeli şekle sahip taneler daha fazla gaz geçirgenliğine olanak sağlamaktadır. Bunun yanında boşluk çok fazla olursa mukavemet düşecektir. Yuvarlak tanelerin sıkı bir şekilde bir araya gelmesi ile gaz geçirgenliği azalmaktadır [51].

2.3.1.1.2 Tane Büyüklüğü ve Tane Dağılımı

Tane büyüklüğü ve dağılımı elek analizi ile belirlenmektedir. Kum tanelerinin büyüklüğü ve dağılımı geçirgenlik, yüzey kalitesi, genleşme, dayanım, akıcılık gibi birçok özelliğin belirlenmesinde etkili olmaktadır. Bağlayıcı içermeyen kumun geçirgenliği “temel geçirgenlik” olarak adlandırılmaktadır. Ortalama tane boyutu küçük olduğunda, taneler arası boşluklar da düşük olacağından kalıp malzemesinin geçirgenliği de düşük olacaktır [44]. Gaz geçirgenliği döküm sırasında oluşabilecek gazların dışa atımını etkilediği için daha yüksek gaz geçirgenliğine sahip kum kalıplar daha az yüzey gaz hatası oluşumunu sağlayacaktır.

2.3.1.1.3 Refrakterlik

Refrakter malzemeler yüksek sıcaklıklarda kullanım imkanı sunabilen malzemelerdir. Dökümde, kumun temas edeceği ergimiş metaldin sıcaklığının etkisiyle çatlamadan ya da tanelerin birbiri ile etkileşime girmeden dayanabileceği sıcaklık değeri refrakterlik olarak ifade edilmektedir. Metal oksit gibi refrakterliği olumsuz etkileyecek malzemelerin kumun bünyesinde bulunmaması gerekmektedir

[44]. Seramik kumun refrakterliği silika kumdan, silika kumun refrakterliği ise olivin kumdan daha yüksektir. Bir sonraki bölümde maça yapımında kullanılan kum çeşitleri ile ilgili daha detaylı bilgiler verilecektir.

2.3.1.2 Maça Yapımında Kullanılan Kum Çeşitleri

2.3.1.2.1 Silis Kumu

Dünya çapında kullanılabilirliği, uygun parçacık boyutu ve dağılımı, yüksek ergime noktasına sahip olması nedeniyle silis kumu, kullanılan en yaygın maça kumudur. Refrakter özellikli bu kum doğada; nehir, göl ve diğer sular ile eskiden yeraltı sularının bulunduğu bölgelerde bulunmaktadır [51,52].

Silis tozunun solunması, tedavi edilemez silikozis tehlikesine yol açmakta ve ölümcül olabilmektedir. Bunun yanında yaklaşık 530 ^{o}C'de alfa kuvarsın beta kuvarsa dönüşümü, yaklaşık % 1,5 oranında kalıbın genişlemesine, % 2,5 oranında da toplam hacim genişlemesine sebep olmaktadır. Hacimde meydana gelen bu ciddi değişim, kalıp hatasına ve döküm hassasiyetinin doğru kontrol edilememesine yol açmaktadır. Ancak silis kumunun geri dönüşümü bu problemi azaltabilmektedir. Çünkü kumun daha yüksek sıcaklıklara ısıtılması kristobalit gibi kararlı silis formlarının artmasına neden olmaktadır. Hafif alaşımlı dökümler yapan dökümhanelerde kumun, bu yüksek sıcaklıklara ısıtılması mümkün değildir. Ancak termal kumu yeniden kazanma yöntemini kullanan hafif metal dökümü yapan dökümhaneler bunu yapabilir. Termal şok, silisin kristal formunun bozulmasına ve kum tanelerinin kırılmasına neden olmaktadır. Bu durum kaliteli ve yuvarlak şekle sahip tanelerin daha köşeli hale gelmesine, dökümlerin yüzey kalitesi bozulmasına neden olmaktadır. Ancak zirkon, kromit ve olivin gibi bu problemlere sahip olmayan maça kumları da bulunmaktadır. Bu üç kum, silis kumuna kıyasla daha düşük ve doğrusal termal genleşme katsayılarına sahiptir. Yapılarında az miktarda silis içerebileceği gibi hiç silis bulunmayabilir. Döküm üretim süreçlerinde döküm kumlarının termal olarak genleşmesi önemli bir husustur ve silis kumu diğer maça kumu çeşitlerine kıyasla daha yüksek termal genleşmeye sahiptir. Bazı silis kumları, silis genişlemesinin zararlı etkilerini azaltan miktarda feldspat içermektedir. Feldspatlar, daha düşük ve doğrusal genleşmeye sahip

olmaları ve silisten daha düşük sıcaklıklarda eriyik yapmaları sebebiyle maça veya kalıbın genleşmesini engellemektedir [51,52].

2.3.1.2.2 Kromit Kumu

Kromit, düşük ısıl genleşmeye ve iyi soğutma kabiliyetine sahip olan ve özellikle çelik dökümlerinde kullanılan bir kumdur. Genel olarak silis kalıplarının astarlanmasında kullanılan çelik dökümlerinde kromit ile ilgili sorun yaşanmaktadır. Silis ile kromit arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu fayalit meydana getirmektedir. Fayalit, döküm yüzeyinde kromit tabakasının oluşmasına neden olmaktadır. Bunun tabakanın çıkarılması zordur ve kötü bir döküm elde edilmektedir. Oluşan fayalit manyetik değildir ve manyetik olarak kumdan ayrışamamaktadır. Kumun geri dönüşümü ile ergime noktası düşer ve kalıp kumlarının refrakterliği azalmaktadır. Bunun yanında grunerit'in ($FeSiO_3$) erime noktası yaklaşık 1150 ^oC olup manyetik özellik göstermemektedir ve demir döküm parçalarında döküm kumunun dağılmasına yardım etmektedir. Kromit ile ilgili diğer bir sorun ise çelik döküm sıcaklıklarında kararlı olmamasından kaynaklanmaktadır [53].

Kromit kumu, oksidasyon esnasında Fe_2O_3 ve Cr_2O_3'e yavaş yavaş oksitlenmektedir. Ancak bağlayıcılardan gelen karbon varlığında demir oksit bileşeni sıvı demire dönüşebilmektedir. Sıvı demir damlaları kum tanelerinin yüzeyinde mikroskobik boncuklar oluşturarak kumun manyetik hale gelmesine sebep olmaktadır. Karbon içermeyen inorganik bağlayıcıların kullanılmasıyla indirgeyici koşullar önlenebilmektedir. Zayıflamış taneler daha sonra parçalara ayrılmaktadır [53].

Birçok kromit kumu, kırılmış cevherden elde edilmekte olup daha köşelidir ve taşıma sırasında toz oluşturmaktadır. Bu durum silis kumu ile reaksiyon riskini arttırmaktadır. Kumun yeniden kullanıldığı her durumda % 20-30 oranında kromit kumu kaybedilmektedir [53].

2.3.1.2.3 Zirkon Kumu

Maça hazırlamada kullanılan zirkon kumu, yüksek refrakter özellik, yüksek iletkenlik, yüksek yoğunluk ve düşük genleşme özellikleri göstermektedir. İnce ve yuvarlak şekilli tanelere sahip olup açık renklidir. Oldukça düşük ve doğrusal genleşme katsayısına sahip olduğundan son derece hassas maçaların ve tüm kalıp çeşitlerinin üretiminde kullanılmaktadır [51-53].

Zirkon kumlarının termal iletkenliği ve yoğunluğu silis kumunun iki katıdır, bu da zirkon kumlarının silis kumuna nazaran iki kat daha fazla ısıyı, iki kat daha hızlı soğurabileceği anlamına gelmektedir. Bu sayede, katılaşma daha iyi kontrol edilmektedir. Termal iletkenliğin fazla olması, dökümde gelişmiş özellikler göstermesine rağmen ince cidarlı kısımlar daha zor elde edilmektedir. Yoğunluğun daha fazla olması ise dökümhanelerde önemli ölçüde mekanik taşıma zorluklarına sebep olmaktadır. Bu nedenle otomasyon sisteminin kaldırması gereken zirkon kalıpları çok ağır olacağından kum silolarının güçlendirilmesi gerekecektir. Titreşimli donanım ve pnömatik taşıma sistemleri iki kat daha fazla enerjiye ihtiyaç duyacaktır [51-53].

Zirkon kumunun sert ve yüksek yoğunluğa sahip olması kalıp sistemine karşı aşındırıcı özellik göstermektedir. Bu nedenle maça sandığını doldurmak için maça üfleme makinasında daha yüksek basınç kullanılması gerekmektedir. Kırılan zirkon tanelerinin yüzdesi, geri dönüşüm ile artmakta olup, maça sandıklarında ve diğer pahalı kalıp sistemlerinde aşınmaya sebep olmaktadır. Zirkon hem maliyetli bir kumdur hem de kalıp sistemini bozmasından dolayı ek maliyetler de gerektirmektedir [51-53].

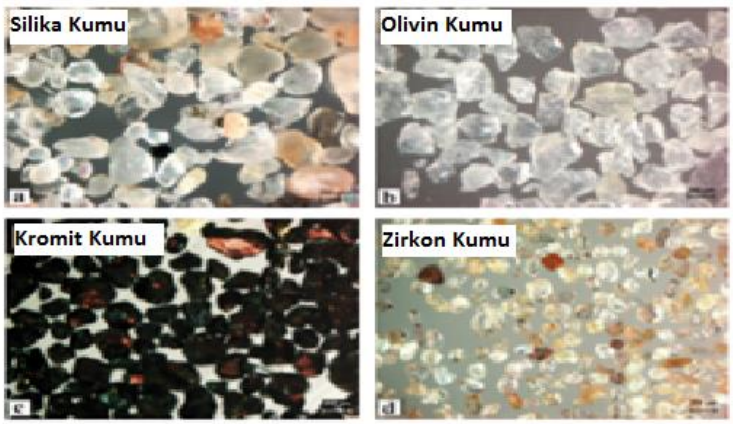
2.3.1.2.4 Olivin Kumu

Çelik dökümlerin üretiminde kromit ve olivin kumları, yüksek erime noktasına ve silis kumuna göre daha yüksek soğutma kapasitesine sahip olduğundan tercih edilmektedir. Olivin kumu bazı durumlarda, yüksek alaşımlı çelik üreten dökümhaneler tarafından silis kumu yerine kullanılmaktadır. Olivin, silis ile karşılaştırıldığında çeşitli avantajlara sahiptir. Bunların en önemlisi, manganez

çelikleri gibi zor alaşımlara karşı daha düşük ve daha doğrusal termal genleşmeye sahip olması gerekmektedir. Olivin kumu, silis gibi kromit ile reaksiyona girmemektedir ve düşük miktarda serpantin içerdiğinden sağlığa zararlı değildir. Bağlayıcılar ile reaksiyona girmemektedir [51-53].

Olivin kumu, ortak bağlayıcı sistemi olan soğuk furan ile uyumsuz olması ve soğuk fenol üretan bağlayıcılarını gerektirmesi sebebiyle yaygın olarak kullanılmamaktadır. Bu durum, olivinin büyük bir oranda alkalin bağlayıcılar ile kullanıldığını göstermektedir. Olivin kumunun diğer bir dezavantajı ise, kromit gibi kırılmış kayadan yapılması ve tozlanmaya sebep olan köşeli tane şekline sahip olmasıdır. Olivin kumunun refrakterliği çelik dökümler için % 8'den fazla olmamalıdır [51-53].

Maça kumlarının optik mikroskop ile incelenmesi sonucunda, zirkon kumunun küresel tane şekli ve küçük tane boyutu nedeniyle yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Bu nedenle zirkon kumu ile yapılan maçalar çok düşük geçirgenliğe sahiptir ve genellikle silis kumu ile karıştırılmaktadır. Kromit kumu ise daha büyük tane boyutuna sahip olduğundan yüzey alanı daha düşük olmaktadır. Olivin ve silis kumu arasında önemli bir fark olmayıp, silis kumu daha ince taneli ve şekil olarak daha yuvarlaktır [52]. **Şekil 2.21**'de kum tanelerine ait görüntüler gösterilemektedir.



Şekil 2.21. Silis, olivin, kromit ve zirkon kumunun optik mikroskop görüntüleri [52].

2.3.2 Maça Üretim Şekilleri

Maçaların üretimi için kullanılan çeşitli yöntemler, maçanın şekline ve boyutuna, kullanılan bağlayıcının cinsine ve maçaya sertlik kazandıran tekniklere bağlı olmaktadır. Maçalar elle veya makine yardımıyla üretilmektedir [53].

2.3.2.1 Elle Maça Yapımı

El ile maça yapımı oldukça basit ve etkili olduğundan dolayı yaygın olarak kullanılan bir metottur. Aşağıdaki **Şekil 2.22** el ile üretilmekte olan bir döküm maçasına aittir. Küçük döküm parçalarının üretimi için kullanışlıdır.
Elle maça yapımı aşağıdaki işlem sırasını izlemektedir:

- Yaş maça kalıplaması
- Pişirme ya da kürleşme
- Bitirme
- Kaplama [53]

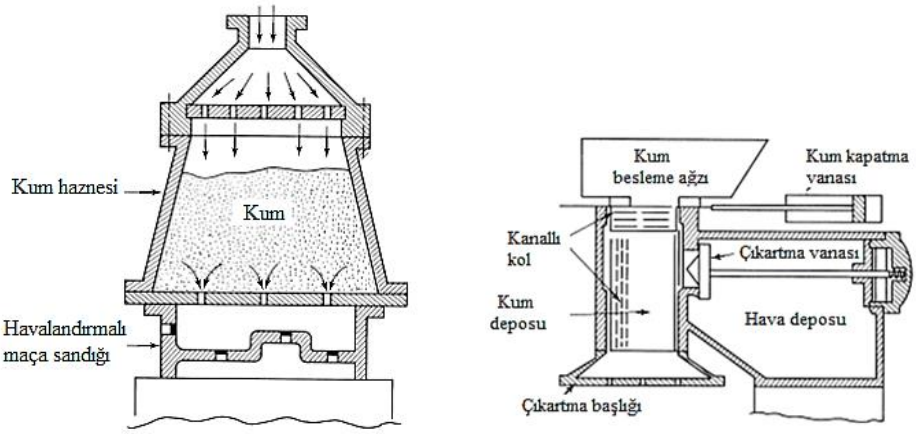


Şekil 2.22. Kalıbın içerisine el ile doldurulan kum reçine karışımı bir süre sonra sertleşerek döküm için kullanıma uygun bir maçaya dönüşecektir.

2.3.2.2 Makine ile Maça Yapımı

Seri ve büyük çaplı dökümlerde maçalar, makineler yardımı ile üretilmektedir. Bu makineler sayesinde verimlilikte artış gözlenir, hata payı en aza indirgenir ve maçaların yaş mukavemeti büyük ölçüde azalmaktadır. Dökümhanelerde üflemeli maça yapımı, sarsma, sıkıştırma, püskürterek, ekstrüzyon gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır [53].

Maça üfleyiciler küçük ve orta boy maça üretiminde kullanılan en yaygın makinalardır. Bu makinaların çalışma prensibi, maça kumunun bir hava akımı içinde maça sandığına taşınmasıdır. Böylece maça sandığının doldurulması ve sıkıştırılması sağlanmaktadır. Maça makinasında üflenecek olan kum karışımının bulunduğu kum bir kum haznesi ve hazne ile maça arasında çelikten yapılmış bir üfleme plakası bulunur. Plaka üstündeki delikler (**Şekil 2.23.**), maçanın biçimine uygun olarak düzenlenmektedir. Hava basıncının uygulanmasıyla kum karışımı, deliklerden üflenerek maça sandığını doldurmaktadır. Üfleme işlemi çok kısa sürede gerçekleşmektedir. Üfleme plakasının boyutları, bağlanabilecek en büyük maça sandığını belirlemektedir [53].



Şekil 2.23. Üflemeli maça makinesi ve ekstrüzyon maça yapım makinesi [47]

Sabit kesitli maçaların, basit biçimli olanları ekstrüzyon yöntemiyle kolaylıkla ve ekonomik olarak üretilebilmektedir. Ekstrüzyon yönteminde (**Şekil 2.23.**) maçanın

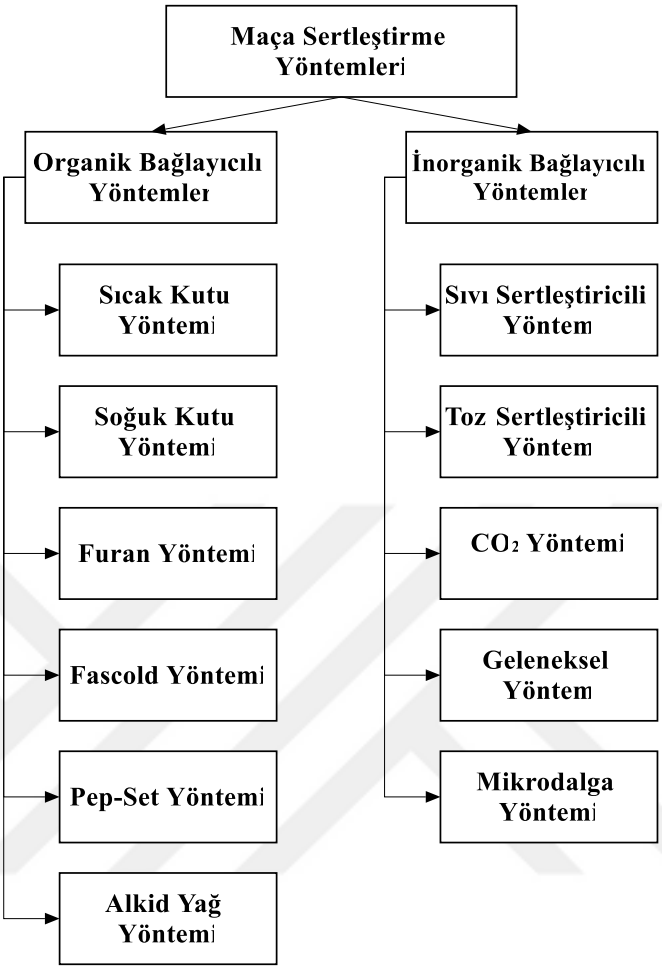
ortasında bir havalandırma kanalının elde edilmesi mümkündür. Bu yöntemle kesiti çeşitli parçalar üretilebilmektedir [53].

2.3.3 Maça Üretim Yöntemleri

Maça üretimi kullanılan bağlayıcı ile katalizör cinsine, sertleşme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak birçok farklı yöntem ile gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemler, kullanılan reçinelerin sertleşme mekanizmasına göre sınıflandırılmaktadır. Sıcak kutu, ılık kutu ve kabuk yöntemi ısı ile sertleşen sistemlerdir.

Tablo 2.3. Maça üretim yöntemlerinde kullanılan bağlayıcı ve katalizör çeşitlerinin gösterilmesi [52]

Maça Üretim Yöntemleri	**Bağlayıcı**	**Katalizör / Sertleştirici**	**Sertleşme Sıcaklığı (ºC)**	**Sertleşme Süresi (s)**
Sıcak Kutu	Furan	Sıvı Asit Klorür ve Nitrür	160-280	10-30
Ilık Kutu	Furan	Latent Asit	65>	10-30
Soğuk Kutu	Fenolik Reçine - Polimerik İzosiyanat	Gaz katalizör	25 (Oda sıcaklığı)	2-30
Pep-Set	Fenolik Reçine - Polimerik İzosiyanat	Sıvı fenolik üretan	25 (Oda sıcaklığı)	2-30
Kabuk	Novalak Reçine	Heksametilen tetramin	160-280	10-30
Fascold	İzosiyanat	Sıvı katalizör	-	-
Alkid Yağ	Yağ bağlayıcılar	MDI	-	-
Furan	Furfuril asit - Üre Formaldehit - Fenol formaldehit	Asit	-	-



Şekil 2.24. Kullanılan organik ve inorganik bağlayıcılara göre maça üretim yöntemlerinin sınıflandırılması [51]

2.3.4 Maçalara Uygulanan Mekanik Testler

2.3.4.1 Eğme Mukavemeti Testi

Eğme mukavemeti ölçüm deneyi malzemelerin mukavemeti hakkında bilgileri belirlemek için ve malzemelerin özelliklerine göre sınıflandırılmasını sağlamak amacıyla yaygın bir şekilde kullanılan testtir.

Kum ile birlikte kullanılan döküm reçinesinin sertleşmesinden sonra kum tanelerini bağlaması ile yapıya kattığı bükme dayanımının belirlenmesi için yapılmaktadır. Döküm öncesi bağlayıcının yeterliliği hakkında bilgi verdiği için hem güvenlik açısından hem de yeni ve daha gelişmiş reçine araştırmaları için büyük önem teşkil etmektedir.

2.3.4.2 Basma Mukavemeti Testi

Eğme mukavemeti testi gibi bu test ile de reçinenin dayanım performansı test edilmektedir. Test için hazırlanan maça numuneleri genelde iki taraflı basınca maruz bırakılır ve belirli bir basıç sonrasında kırılarak maça basma dayanımı hakkında bilgi verir. Genelde kalıp kumları için kullanılan bu performans belirleme yöntemi ile bir nevi döküm esnasındaki metalin yaşatacağı basınç farklılıklarına olan dayanım önceden testlenmiş olur. Aşağıdaki **Şekil 2.25**'te farklı tip testler için ASTM standartlarına uygun şekillerde hazırlanmış maçalar yer almaktadır.



Şekil 2.25. Farklı testler için özel olarak hazırlanmış maça örnekleri

2.4 Uygulama Testi ve Döküm Hataları

Çalışmanın son basamağında uygulama denemesi yapılmıştır. Döküm öncesinde ve sonrasındaki performansına göre değerlendirilecek olan aşamada döküm hatasının oluşmaması hedeflenmiştir. Döküm hataları, döküm parçalarının performansını, görüntüsünü, ölçüsünü etkileyen, kabul edilemez eksiklikler veya süreksizlikler hata olarak adlandırılmaktadır. Döküm parçalarında hasara sebep olan süreksizlikler genel olarak gözenekler, gaz boşlukları, mikro çekintiler, çekinti boşlukları, segregasyon, döküm süreksizlikleri ve inklüzyonlar olarak sınıflandırılmaktadır [55].

Döküm parçalarında meydana gelen bu hatalar;

- Döküm parçalarının yanlış tasarlanmasından,
- Yolluk sistemi, besleyici, soğutucu, çıkıcı uygulamalarının hatalı olmasından,
- Kalıp ve maça kumu uygun olmamasından,
- Kalıplama ve maça yapımı tekniğinin hatalı olmasından,
- Sıvı metalin bileşimi uygun olmamasından,
- Ergitme ve döküm tekniğinin hatalı olmasından kaynaklanmaktadır.

Sıkışmış veya katılaşma sırasında çözünmüş gazların neden olduğu boşluklar gaz boşluklarını oluşturmaktadır. İnklüzyonlar katı metalik matriks içinde yer alan ve

metal olmayan malzemelerdir. İnklüzyonlar genellikle refrakter, cüruf, deoksidasyon ürünleri veya döküm metalinin oksitlerini içermektedir [55].

Geliştirilen tez fikrinin temelleri yapılan araştırmalar sonucu güçlenmiştir. Fenol, tedariki bugün kolay olan, yüksek saflıkta ve endüstriyel ölçülerde üretilebilen bir madde olduğu için reçine sentezinde rahatlıkla kullanılabilmektedir. Ancak, fosil kaynakların her geçen gün azaldığı dünyamızda, karşılığı döviz olan bu hammadde ekonomik ve ekolojik kazanımlarımız açısından engel teşkil etmektedir. Asıl istenen tamamen doğal ve sürdürülebilir kaynaklar ile döküm sektöründe kullanılabilir reçine sentezlemek olsa da bu hammaddelerin kullanım oranları kademeli olarak yükseltilecek ve ürün kalitesini düşürmeden/maliyetini afaki değerlere çıkarmadan ideal ürün elde edilmeye çalışılacaktır. Bunun için seçilen alkali suda çözünebilir lignin ve ham resorsinol büyük ümit vadetmektedir.

2.5 Tezin Amacı

Havada sertleşen döküm reçinelerinden olan, esterler ile kürleşen alkali fenolik reçinelerinin sentezi ele alınarak, reçinelerin sentezinde kullanılan fosil kaynaklı hammadde olan fenolün, alternatifi olan doğal bileşikler kullanılarak tasarrufu ve daha çevreci ve sürdürülebilir muadilinin geliştirilmesi ve değerlendirilmesi tez çalışmamızın ana amacı olarak belirlenmiştir. Bu amacın sağlanıp sağlanamadığı laboratuvar koşullarında gerçekleşecek bir dizi kimyasal ve fiziksel analiz yönteminin yanı sıra gerçek döküm uygulaması sonucu kontrol edilmiş ve sonuçlar maliyet analizi ile birlikte değerlendirilecektir. Piyasadaki iki farklı reçine ve bu reçinelere muadil olarak belirlenen yeni reçineler birlikte enstrümantal cihazlar ile analiz edilecektir. Elde edilecek analiz sonuçlarından farklı esterlerin ve yeni reçinelerde kullanılan farklı doğal fenolik girdilerin, termal ve morfolojik özellikleri hangi oranda değiştirdiği tespit edilmeye çalışılacaktır.

3 DENEYSEL KISIM (MATERYAL VE YÖNTEMLER)

3.1 Materyal

Araştırma çalışmamızda kullanılan malzemeler, endüstriyel boyutta üretilerek fabrikalarda kullanıma uygun olan hammaddeleri; fenol (%91), formalin (%37), kalsiyum lignosülfonat, tannik asit, üre, resorsinol, potasyum hidroksit, tannik asit, modifiye tannik asitler ve amino-silanlar, reçine sentezi için 2 litre hacmindeki cam reaksiyon balonu, elektronik karıştırıcı, ceket ısıtıcı, geri soğutucu, termometre, ağırlık ve zaman ölçüm ekipmanları ve diğer tüm yardımcı laboratuvar ekipmanları, pilot üretim için 50 litre hacminde buhar ısıtıcılı reaktör ve diğer yardımcı ekipmanlar, test ekipmanları döküm sektöründe ve reçine üreticisi ÇKE tarafından kullanımı yaygın olan Simpson Dayanım Ölçüm cihazı, pH ölçüm cihazı, fortcup 4 huni viskozite ölçüm aleti, titrasyon için ekipmanlar, enstrümantel ölçümler için DEFAM bünyesinde bulunan TG-DCA, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve ÇKE bünyesinde bulunan Perkin Elmer markalarında Spectrum One model FT-IR cihazı ve STA 800 model TGA cihazı kullanılmıştır. Manisa Döküm firmasına ait dökümhane kullanılarak çelik döküm uygulaması yapılmıştır.

3.2 Yöntem

Esterler ile kürleşebilen alkali reçinelerin sentezi için literatür araştırmaları da incelendikten sonra ÇKE'nın sahip olduğu üretim yöntemi üzerinden gidilerek farklı tipte modifikasyonlara sahip reçineler sentezlenmiştir. Resol reçine üretimi için mol oranı formaldehit/fenol > 1 ve sabit olacak şekilde katalizör olarak potasyum hidroksit kullanılarak bazik ortamda pH 8-10 arasında reaksiyona dört boyunlu cam balonda başlanmış ve belirli bir süre 60-70 ^{o}C sıcaklıkta 1. kısım reaksiyona devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda pH > 10 üzerine KOH ile ayarlanarak çıkılmış ve 80-90 ^{o}C sıcaklığa çıkılarak 2.kısım reaksiyona çıkılmıştır. Bu sıcaklıkta % 20 triasetin esteri ilavesi ile 20 ^{o}C 11-18 dakikada jelleşme özelliği gösterene kadar bekleme yapılmıştır. Bekleme süresi ve pH ile jelleşme zamanı düşmektedir. Uygun jelleşme zamanı elde edildikten sonra sıcaklık düşülerek performans artıcı girdiler ilave edilmiş ve reçine uygun filtreden geçirilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Standart olarak üretilen Alfanol A 38 reçinesinin yanında reaksiyonun 1. ve 2. kısmında yapılacak modifikasyonun miktarına ve saflığına bağlı olarak başlangıç fenol miktarı kısılarak alternatif reçineler üretilmiştir. Üretilebilen tüm reçineler yeterlilik testlerinden geçirilmiş ve maksimum modifikasyon ve fiyat/performansa sahip yeni reçineler, standart ÇKE Alfanol A 38 reçinesi ve baika bir firmaya ait reçine ile kum maçası yapılarak gerçek demir dökümde testlenmiştir.

Kuru halde ya da bazik hale getirilmeden çözelti halinde eklenen hammaddeler reçine içerisine dağılmadan çökelekler oluşturmuştur bunu engellemek için reçineye ilaveye uygun hale getirilmiş çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerin daha yüksek konsantrasyonlada hazırlanmaları akışkanlığı bozmakta ve reçine içerisine ilave işlemini olumsuz yönde etkilemektedir. Elde edilen çözeltilerdeki KOH miktarı yüzde olarak reçinenin içerdiği miktara benzer yüzdede olmuştur. Resorsinol çözeltisi bazik hale getirilmeden eklendiğinde jel zamanını istenmeyen düzeyde arttırmıştır ancak ilave işleminden sonra yüksek pH a sahip resorsinol jel zamanını aşırı yükseltmediği için standart reçine ile ortalama aynı reaksiyon süresinde bitmiştir.

Tannik Asit Çözeltisi (% 27-28);

60 g toz Tannik asit (% 70-72) 60 g saf suyun içerisinde çözülür, yoğun karışım ısıtılarak daha akışkan hale getirilir, % 50'lik KOH çözeltisinden 33,8 g yavaş yavaş ilave edilerek karıştırılır. 89 g Alfanol A 38 reçinesine hazırlanan çözeltidenin 11 g reaksiyonun sonunda eklenerek % 10 azaltılan fenolün yerine fenolik yapı katılmış karışım elde edilmiş olur.

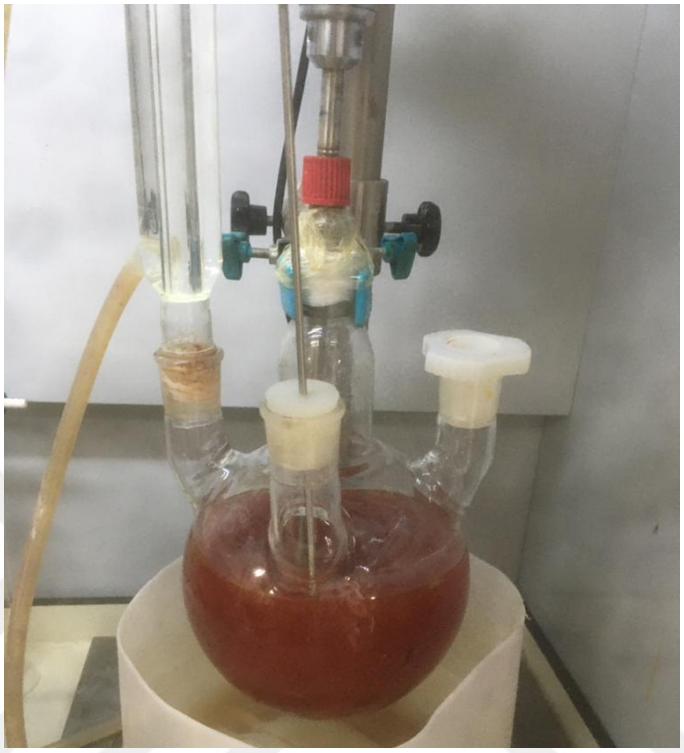
Formaldehit Mod. Tannik (Colatan CF2) Asit Çözeltisi (% 37-38);

50 g Toz Colatan CF2 50 g su içerisinde çözündükten sonra 28,37 g % 50'lik KOH çözeltisi azar azar eklenmiştir. Elde edilen çözeltiden 8,1 g, 91,9 g reçine içerisine reaksiyon sonunda eklenmiştir.

Bazik Resorsinol Çözeltisi (% 48-50);

50 g resorsinol kristalleri 37 g su içerisinde çözülmüş ve üzerine 13 g 85'lik KOH eklenerek reçineye katılmak üzere hazırlanmıştır. Elde edilen karışımdan 6 g ve 9 g sırasıyla 94 ve 91 g reçineye eklenerek % 10 ve % 15'lik olmak üzere iki farklı modifiye reçine elde edilmiştir.

Sentez yönteminin belirlenmesi ve elde edilen farklı modifikasyonlara ait detaylı sonuç bilgileri Araştırma Bulguları ve Tartışma kısmının Fenolik Modifikasyonlar alt başlığında verilmektedir.



Şekil 3.1. Reçine sentezi için 2 L lik deney düzeneği

Alkali reçinelerin esterler ile kürleşme morfolojilerini aydınlatmak ve gelecek araştırmalara ışık tutması için lignin ve resorsinol ile modifiye edilen reçineler ve standart reçine sıcaklıkla, üç fonksiyonlu triasetin ve iki fonksiyonlu dibazik ester karışımı sertleştirici ile kürleştirilmiştir. Kürleşme sonrası elde edilen 9 numune 72 saat oda sıcaklığında, 1 gün 100 °C etüvde kurumaya alınmış, dövülerek küçük parçalar haline getirilmiş ve taramalı elektron mikroskobunda yüzey incelemeleri yapılmıştır.

3.2.1 Reçinelerin Karakterizasyonu

Sentezlenen reçinelerin kullanıma uygunluğunun ve sentez işlemi sırasında yapılan değişikliklerin reçine yapısına ve performansına olan etkisinin net bir şekilde

anlaşılması için çeşitli kimyasal ve fiziksel testler belirlenmiş ve usulüne uygun bir şekilde uygulanmıştır.

3.2.1.1 Reçinelere Uygulanan Kimyasal Analizler

3.2.1.1.1 pH Değerinin Belirlenmesi

pH ölçümleri oda şartlarında pH Metre olarak Mettler Toledo Seven Compact pH-İyon Metre S 220 dijital ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3.2.1.1.2 Serbest Formaldehitin Belirlenmesi

Serbest formaldehit miktarı belirlenirken genellikle ISO 11402/2004 standardı kullanılmaktadır.

1-10 g arasında (20 - 100 mg formaldehit içerecek kadar) reçine 1 mg hassasiyette 250 mL lik behere tartılır (A). Üzerine 75 mL İPA ile 25 mL saf su eklenir. Manyetik karıştırıcı üzerindeki beherin içerisine manyetik balık konulur ve pH metre elektrodu daldırılır. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak reçinenin tamamen çözünmesi sağlanır. Karıştırma devam ederken pH 3,5 olana kadar damla damla 1,0 N veya 0,1 N lik HCl asit ilave edilir. pH değeri 3,5 olduğunda, pH metre elektrodu beherin içinden çıkarılır ve 25 mL % 10'luk hidroksilamin hidroklorür çözeltisi ilave edilerek 10 dakika boyunda karıştırılır. Süre bitiminde, pH metre elektrodu beherin içine daldırılır. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılma esnasında, çözelti 1 N NaOH ile pH 3,5 olana kadar geri titre edilir. NaOH sarfiyatı tespit edilir (S1).

Şahit Numune İşleminde ise reçinesiz olarak aynı işlem tekrarlanır. NaOH sarfiyatı tespit edilir (S2).

Hesaplama

$$Serbest\ Formaldehit\ Miktarı, \% = \frac{(S1 - S2) \times N\ NaOH\ \times 3}{A}$$

A : Numune miktarı, g

S1 : Numune için NaOH sarfiyatı, mL

S2 : Şahit numune için NaOH sarfiyatı, mL

N NaOH : Sodyum Hidroksit Çözeltisinin Normalitesi

3.2.1.1.3 Katı Madde Testi

Katı madde içeriği, test süresi boyunca test sıcaklığında buharlaşabilen fenolik reçine konsantrasyonunu ölçen bir yöntem olup ISO 8618 standardına göre gerçekleştirilmektedir.

Kuru ve temiz çelik kap boş olarak tartılır (W1). 3 ± 0,5 g reçine, çelik kap içine tartılır (W2). Reçine kabın tabanına iyice yaydırıldıktan sonra belirtilen sıcaklık ve sürede etüvde bekletilir. Etüvden çıkarılan kap oda sıcaklığına kadar soğutulur ve tekrar tartılır (W3).

Hesaplama

$$Katı\ madde\ Miktarı, \% = \frac{W3 - W1}{W2 - W1} \times 100$$

W1: Alüminyum kabın boş olarak ağırlığı, g

W2: Kap ve reçine, g

W3: Etüvden çıkarıldıktan sonra kap ve reçine ağırlığı, g

$$Uçucu\ Madde\ Miktarı, \% = \frac{(W2 - W1) - (W3 - W1)}{W2 - W1}$$

3.2.1.1.4 Viskozite Testi

Viskozite üç farklı yöntem ile belirlenmektedir. Bu yöntemler levha-koni viskozimetresi, Brookfield viskozimetre ve Höppler düşen top viskometresi olarak adlandırılmakta olup, sırasıyla ASTM D 1200/DIN 53211 standartlarına göre gerçekleştirilmektedir.

- Ford Cup 4 (4.12 mm delik çaplı) (FC4)

Sıvı numune, su banyosunda belirtilen sıcaklığa getirilir. Ölçüm yapılması istenilen viskozite kabının akış deliği parmakla kapatılır. Sıcaklığı ayarlanan numune ile viskozite kabının tamamı doldurulur. Yüzeyi düzgün cam aparat ile viskozite kabı sıyrılır. Bu aşamada, cam ile sıvı arasında hava boşluğu kalmaması gereklidir. Akış deliği açılır ve kronometre başlatılır. Akışın ilk kesildiği an kronometre durdurulur. Kronometrede görünen değer saniye cinsinden, sıcaklık ve kap cinsi ile birlikte kaydedilir.

3.2.1.1.5 Jel Zamanı Belirlenmesi

Jel zamanı alkali reçineler için ayırt edici bir özelliktir ve reçinenin reaktivitesi hakkında bilgi verir.

Darası alınmış polistiren kap içine 50 gram reçine, terazide tartılır. Reçine bulunan kap, 20 ^{o}C deki su banyosunda bulunan sabitleyiciye yerleştirilir. Reçine sıcaklığı, 20 ^{o}C de sabitlendiğinde üzerine 7.5 gram triasetinilave edilerek kronometre çalıştırılır. Reçine ve triasetin cam baget yardımı ile 2 dakika sürekli karıştırılır. Bu süre sonunda 30 saniye aralıklar ile 5 sn reçine - triasetin karışımı karıştırılır. Belli bir süre sonra karıştırma zorlaşır ve sürekli karışım ile lastiğimsi bir hal alır. Sonunda baget ile 1 cm kadar yukarı çekildiğinde uzama olmaz kopma olur. Kopma ile birlikte kronometre durdurulur. Geçen süre, dakika cinsinden jel zamanı olarak kaydedilir.

3.2.1.1.6 Alkali Miktarı Ölçümü

Yaklaşık 1,0 g potasyum hidroksit (KOH) veya sodyum hidroksit (NaOH) içeren alkali reçine, 250 mL lik behere terazide tartılır(A). Üzerine 75 mL saf su ve 75 mL İPA ilave edilir. Manyetik balık behere konulur. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak reçine çözülünceye kadar karıştırılır. pH metrenin elektrodu behere daldırılır. Manyetik karıştırıcının devri yaklaşık 1,5 olmalıdır. pH değeri 6 olana kadar 1,0 N Sülfürik Asit H_2SO_4 ile titre edilir(S). Manyetik karıştırıcı durdurulur.

Hesaplama

$$\text{NaOH Miktarı}, \% = \frac{\text{S} \times 4 \times \text{N } \text{H}_2\text{SO}_4}{\text{A}} \times 100$$

$$KOH\ Miktarı, \% = \frac{S \times 5{,}6 \times N\ \text{H}_2\text{SO}_4}{A} \times 100$$

S : Sülfürik Asit (H_2SO_4) Sarfiyatı, mL

N H_2SO_4 : Sülfürik Asidin (H_2SO_4) Normalitesi

A : Alınan reçine miktarı, g

3.2.1.1.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu SEM, termoset reçinelerin morfolojik yapısını (mikroyapı ve nanoyapı) incelemek amacıyla kullanılan yaygın bir yöntemdir. TEM'den elde edilen görüntüler oldukça yüksek çözünürlükte ve üç boyutlu bir görünüme sahip olduğundan yüzey yapısını ve kırılma şeklini incelemek için kullanılmaktadır. Analizi yapılacak numuneler iletken bir altın veya karbon ile kaplanmaktadır. SEM analizi, kaynaktan gelen birincil elektronların yüzeye çarparak esnek olmayan bir şekilde saçılmasında dayanmaktadır. Saçılan elektronlar ile görüntü oluşturulmaktadır. Bunun yanında elektronların numune ile etkileşimi sonucu X ışınları da oluşmaktadır. X ışınları spektroskopisi ile metalik elementler tespit edilmektedir. SEM, 1 nm boyutuna kadar çözünürlük sağlamakta olup nano boyutta termoset reçinelerin ve nanokompozitlerin karakterizasyonunda kullanılmaktadır [48]. Çalışmada yapılan SEM analizleri için numuneler ayrıca kurularak parçalanmış ve ince tanelerin üzeri iletken Au-Pt ile kaplanarak gözlenmeye uygun hale getirilmiş. Yalıtkan malzemelerde ortaya çıkan elektron kümelenmeleri yüzünden meydana gelen görüntüleme bozuklukları bu şekilde en aza indirilmiştir.

3.2.1.2 Reçinelere Uygulanan Termal Analizler

3.2.1.2.1 Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik analiz (TGA) yönteminde numunenin sıcaklığa ve zamana göre ağırlığında meydana gelen değişim, ısıtılarak incelenmektedir. Bu analiz yöntemi kantitatif olup numuneyi ısıtırken meydana gelen sertleşme reaksiyonları bu yöntem incelenmektedir. Bir malzemenin termal kararlılığı, inert veya oksidatif bir atmosferde incelenmektedir. TGA eğrileri, bozunma mekanizması hakkında bilgi vermektedir. Bu eğrileri etkileyen ısıtma oranı ve numune büyüklüğü gibi birçok parametre bulunmaktadır. Isıtma oranı ve numune boyutu arttıkça, numunenin bozunma sıcaklığı da artar. İki malzemenin termal dengesi karşılaştırılırsa, bu değişkenlere göre aynı koşul sağlanmalıdır [48].

3.2.2 Kum Maça Dayanım Testleri

3.2.2.1 Maça Dayanım Testi

Elde edilen reçineler 45-50 AFS tanecik boyu dağılımına sahip silis kum ile % 2,5 oranında reçine ve reçinenin % 20'si serter birer dakika karıştırılır ve sonrasında kalıp sıyrılma süresi için bir kısım kum alüminyum bir kap içerisinde köşeye ayrılır. Geri kalan kısım numune kalıplarına yerleştirilerek kum tokmağı (sand rammer) ile test için uygun şekillerde sıkıştırılır. Ayrılan kumun alüminyum kaptan sıyrılmaya müsaade edebilecek sertliğe geldiği süre sıyrılma süresi olarak not edilir. Bu süre kullanıcı için çok önemlidir. Döküm için kalıp model ve maça şekillendirme işlemleri için bu sürenin bilinmesi gerekmektedir. Kalıptan sıyrılacak olan kum karışımı bu süre içerisinde hem sertleşmiştir hem de bu süreden sonra kalıbın sıyrılmasına izin verecek esnekliği bir süre daha sağlayacak fiziksel özelliklerdedir. Kalıp ayrılma süresine ilave 10 dak. sonrasında kalıplara basılmış olan numuneler özenle çıkarılır ve dayanım testi için numaralandırılıarak teste hazır hale getirilir. Tüm bu prosesin ayrıntılı bir şekilde anlatıldığı "*Dökümhane Akademi*" tarafından hazırlanan videoda [49] da testin son kısmında hazırlanan numuneler uygun dayanım ölçüm cihazında ölçümlenir ve elde edilen sonuçlar kıyaslanmak üzere not edilir. Ortam sıcaklığı ve bağıl nem oranın normal şartlarda olması ideal olandır ve test sonuçlarını bu koşullar etkileyebilmektedir.

Hazırlanan maçaların sıyrılma sonrasındaki ilk saatindeki dayanımı, döküm öncesi maça ve kalıp hazırlama işlemlerinde mağruz kalacağı etkilere karşı bütünlüğünü koruyabilmesi için önemli bir ön bilgi vermektedir. Sonraki saatlere ait dayanım verileri ise maçanın döküme alındığında yüksek yoğunluğa sahip ergimiş metalin döküldüğü bölgenin bu şiddetli etkileşime karşı dayanıp dayanamıyacağı hakkında bilgi vermektedir. Kalıp bu noktada bozulur ise çıkacak olan parçanın şekli istenildiği gibi olmaz ve döküm için yapılan onca hazırlık ve metalin hammadde maliyeti dışındaki tüm maliyet boşa gitmiş olur. Kıyaslı olarak bakıldığında yıllar içerisinde belirli bir dayanım performansı alt sınırı oluşmuş ve ÇKE olarak bu sınırın altında kalan ürünün müşteriye satılmayacağı bir kalite kontrol kuralı haline gelmiştir.

4 ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Fenolik modifikasyonlar

Tez çalışmasında kullanılan ligno sülfonatlar, modifiye edilmiş ve edilmemiş tannik asit numunleri ve resolsinol fenol yerine ağırlıkça % 10, 15 ve 20 olarak kullanılmıştır. Reaksiyonun başında ve sonunda olmak üzere iki farklı şekilde alternatif malzemeler polimer sentezine dâhil edilmeye çalışılmıştır. Çalışmanın sonucunda farklı özelliklere sahip malzemeler elde edilmiştir.

Polimerleşme reaksiyonuna bakıldığında standart bir resol sentezi için gerekli şartların sağlandığı yani ortamın bazik ve (formaldehit mol miktarı)/(fenol mol miktarı) oranının ki tez içerisinde üreticisi olarak kısaca başlangıç mol oranı ya da n_f/n_p olarak ifade edilmektedir, birden büyük olduğu görülmektedir. Resol tipte fenolik reçineler termoset yani polimerlerin sıcaklık ile kendi aralarında çapraz bağ yapan özelliktedirler. Bu özellik polimerin fonksiyonel metilol kısımlarına sahip olması ile açıklanmaktadır [1].

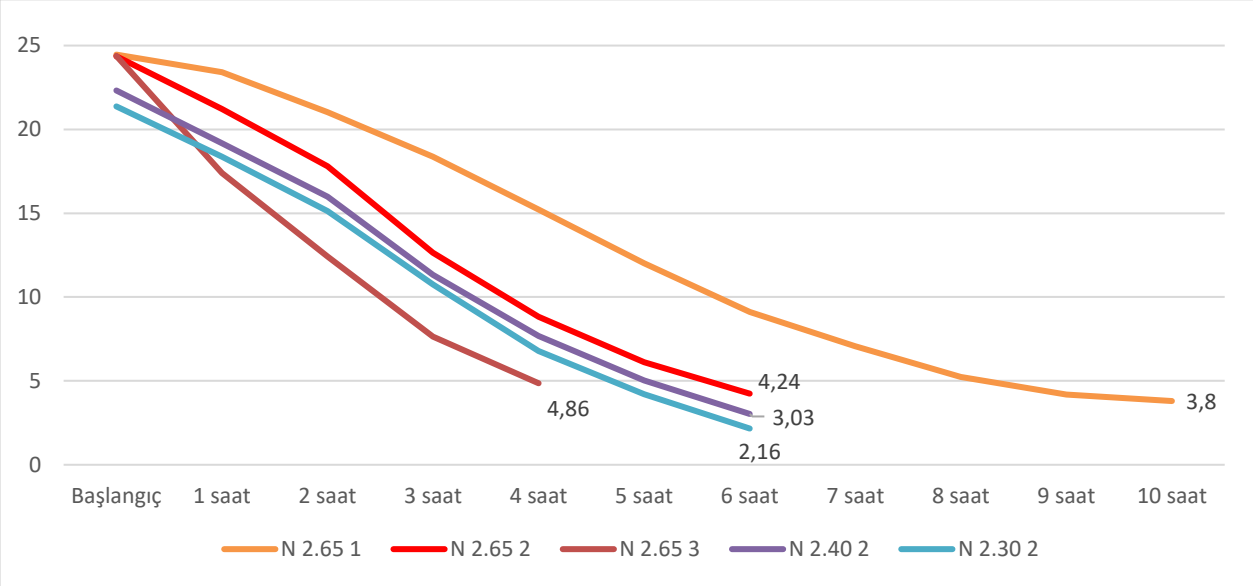
Reçinenin kullanım alanına bakıldığında sıcaklık etkisinin yanı sıra ester içerikli 2. parti serter diye isimlendirilen kısmın katılması ile polimerik moleküllerin çapraz bağlar kurması beklenmektedir. Elde edilen resol tipi fenolik polimer bu amaç ile KOH ile tepkimeye sokulmakta ve ileriyen paragraflarda bahsedilecek olan diğer modifikasyonlar ile esterler ile reaksiyon verebilecek duruma getirilmektedir. Tezde seçilen üretim yöntemi, reaksiyonların oluşma şartlarına göre incelendiğinde, literatürdekine benzer şekilde resol tepkimesinin genel olarak iki farklı parçaya ayrıldığı görülmektedir. Bu iki parçadan ilki 60 ^oC altında ve 8-9 pH ‘de fenole formaldehitlerin eklenmesi yani eklenme reaksiyonu, 60 ^oC üstü sıcaklıklarda ve 9-11 pH ortamında metilollenmiş yapılara fenolün ve diğer metilollenmiş moleküllerin birleşmesi yani kondenzasyon ya da yoğunlaşma reaksiyonu olarak ayrıldığı görülmektedir. Bu durum hakkında geniş bilgi fenolik reçinelerin etraflıca bahsedildiği L.Pilato ve arkadaşlarının 2010 yılında yazmış oldukları kitapta [1] yer almaktadır. Kitapta yer verilen bilgi **Tablo 4.1.**’de yer almaktadır.

Tablo 4.1. Resol reçinelerde Eklenme ve Yoğunlaşma tepkimeleri basamakları

	Eklenme	**Yoğunlaşma**
Sıcaklık, ºC	<60	>60
ΔH_f, kJ/mol	-20	-99
pH	8-9	9-11
Tepkime süresi, saat	2-4	2-4 4-8 (pH 8-9)
Su toleransı	∞	Düşük
Katı Madde Miktarı, %	50	80
Viskozite (mPa.s)	50-100	~5000

Genel olarak ayrılmış bu iki parça aslında bir biri içerisine geçmiş tepe noktaları farklı sıcaklıklarda olan iki gausyan eğrisi olarak düşünülebilir. Diğer şartlar aynı olmak üzere farklı sıcaklıklarda ya da farklı pH'a sahip ortamlarda gerçekleşen polimerleşme reaksiyonlarının sonucunda elde edilecek olan polimerlerin boyut dağılımı yönlenme sayıları ve polimerleşme dereceleri de farklılıklar göstercektir [57-60]. Literatürde üzerine pek çok çalışma yapılan bu özellikten yararlanarak, farklı tipte modifikasyonlar için uygun olan modifikasyon basamağı seçilmiştir. Tez boyunca sadece esterler ile kürleşen fenolik reçineler ile ilgi değil ayrıca diğer fenolik reçineler hakkında da gözlemler yapılmıştır. Yüksek alkali özelliğin fenolik reçinenin tepkime süresinden bağımsız bir şekilde kürleşme olmadığı takdirde yapıya sonsuz su toleransına sahip olma özelliği de getirdiği tespit edilmiştir. Standart esterler ile kürleşen fenolik polimer elde etmek için gereken yüksek alkali özelliğin yapıya henüz formaldehit molekülleri fenol molekülleri ile tam katılmadan katılması ve sıcaklığın 80 ºC'den büyük olması hem fenolün sahip olduğu 2 adet orto, 1 adet para konumu formaldehit doldurulmadan yapının hızlıca kondenzasyona geçerek polimer yapının erkenden büyümesine ve dolayısı ile viskozitenin hızlı bir şekilde artışına neden olacak hem de açıkta bulunan yüksek konsantrasyondaki formaldehitin alkali metal hidroksit katalizör ile tepkime vererek metanol gibi indirgenmiş yapılara geçmesine sebep olarak toplam verimi düşürecektir. pH 8-9 aralığında bekleme boyunca serbest formaldehit miktarının düştüğü ve bu düşüş sırasında sıcaklığa bağlı olarak farklı formaldehit tüketim hızlarının ve aynı tüketim oranlarındaki viskozite değerlerinin farklı olduğu saptanmıştır. Örnek ön çalışma olarak, % 91'lik fenol ve % 37'lik

formalin kullanılarak farklı mol oranında ağırlıkça % 1 NaOH katalizörü eşliğinde kurulan farklı sıcaklıkta devam eden reaksiyona ait çalışmaların serbest formaldehit değerleri 25 °C'de viskozite 400-600 cP aralığına ulaştığında aşağıdaki **şekil 4.1.**'de gösterildiği gibi bekleme sıcaklığına ve mol oranına bağlı olarak farklı sonuçlar vermiştir.



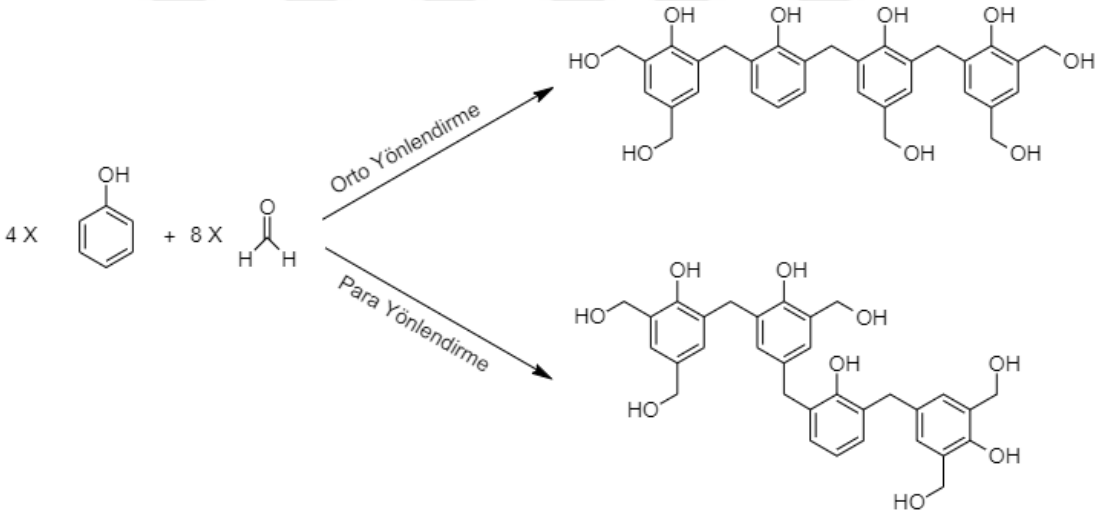
Şekil 4.1. Farklı reaksiyon şartlarında fenol formaldehit polimerleşme reaksiyonun zamana bağlı formaldehit miktarı değişimi

Şekil 4.1.' de gösterilen grafiğe ait eğriler N 2.65 1, 2.65 mol oranına ait reaksiyonun sıcaklığının kademeli olarak 40 ºC 'den 80 ºC' ye saat başı 10 ºC artırılmasıyla elde edilmiştir ve reçinenin 400-600 cP viskoziteye ulaştığında % 3,8 serbest formaldehit değerine sahip olduğunu göstermektedir. N 2.65. 2 aynı mol oranı ile reaksiyon sıcaklığının 60 ºC'de 2 saat tutulmasının ardından dakikada 2 ºC hızla 80 ºC'ye çıkıldıktan sonra bu sıcaklıkta istenilen viskoziteye ulaşılması ile elde edilen eğri olup aynı işlem N 2.40 2 ve N 2.30 2 denemelerinde de gerçekletirilmiştir. Farklı olarak sırsıyla N 2.40 2 ve N 2.30, mol oranı olarak 2,40 ve 2,30 değerleri ile başlatılmıştır. N 2.65 3 ise reaksiyonun başından sonuna kadar 80 ºC' de devam etmesiyle elde edilmiştir. Benzer bir çalışmayı temel alarak Monni ve arkadaşları[50] 2007 yılında yayınlamışlardır. Bu çalışmada 2,0–2,3 mol oranında fenol formaldehit tepkimeye sokulmuş ve % 2,4-3,0 arasında bir alkalineteye sahip reaksiyon koşulu belirlenmiştir. 2 basamaklı tepkimenin ilk kısmı yani görece daha düşük sıcaklık ve

pH‘ın seçildiği reaksiyon şartlarında sıcaklık ve alkalinite yükseldikçe viskozitenin daha çok yükseldiği tespit edilmiş. NMR ve DSC ile incelenmiştir. ΔH (J/g) değerlerinin litaratür ile tutarlı olduğu [51] ve metilol sayıları belirlenen malzemeler için alkaliliği yüksek olan çalışmanın 2.basamak reaksiyona geçildiğinde 90 ºC’de 35 dakika tutulduğunda daha düşük serbest monomer miktarına ve daha yüksek viskoziteye sahip olduğu görülmüştür. pH ve alkalinitesi sabit ortamda başlattığımız **Şekil 4.1.**’de sonuçları gösterilen ön deneyde başlangıç mol oranının artması ile final ürünün serbest formaldehit miktarının artığını ancak başlangıç serbest monomer miktarı farkının bir miktar kapandığını saptandı. Bekleme koşulu olarak ise aynı mol oranına sahip N 2.65 1, N 2.65 2, N 2.65 3 deneylerde reaksiyonun ilk basamağının uzaması ile final ürünün sahip olacağı serbest formaldehit miktarının azalacağı tespit edilmiştir. Bu noktada ilk kısmın da literatürde bahsedildiği üzere daha reakstif olduğuve bu reaktivitenin ilk kısmı uzatarak ya da pH’ı ayarlarak kontrol altına alınabileceği doğrulanmıştır. N 2.65 3’de çok hızlı bir şekilde başlatılan reaksiyonda tepkime sıcaklığı zor kontrol edilmiş ve ürünün harcanmasına da bakılacak olursa reaksiyon çok yüksek hızda ve verimsiz bir biçimde gerçekleşmiştir. Bu tip bilgiler tonajlı üretimlerde reaksiyonun run-away reaksiyonu durumuna geçmesini engellemektedir. Runaway (kontrolsüz) reaksiyonları, reaksiyonda üretilen ısının soğutma kapasitesini aştığı için ivmelenerek hızlanan kimyasal reaksiyonlara verilen isimdir [59]. Hızlanan reaksiyon ve yükselen ısı artışı reaktörün basınç durumuna geçmesine ve kimi zaman reaktörün büyük bir şiddet ile patlayarak can ve mal kaybına sebep olması ile sonlanmaktadır. İngiltere’de 1962-1987 yılları arasında 189 adet runaway reaksiyonunun 64 tanesi polimerleşme reaksiyonu, polimerleşmelerin ise 13 tanesi fenol-formaldehit reaksiyonuna ait olduğu Barton ve Nolan tarafından raporlanmıştır [60]. 1997’de British Plastic Fedaration fenol-formaldehit reaksiyonlarında bu tip kazaların engellenmesine yardımcı bir çalışma yayınlamıştır [61].

Bilinen tehlike önlem alındığı takdirde tehlike olmaktan çıkmaktadır. Tez boyunca yapılan deneyler bu durum gözetilerek, güvenlik kurallarına uyularak gerçekleştirilmiştir. Ölçek büyütme (scale-up) çalışmalarında her zaman güvenlik payı bırakılmış ve tepkime düşük sıcaklıkta bir süre beklendikten sonra yüksek sıcaklığa geçilerek tamamlanmıştır.

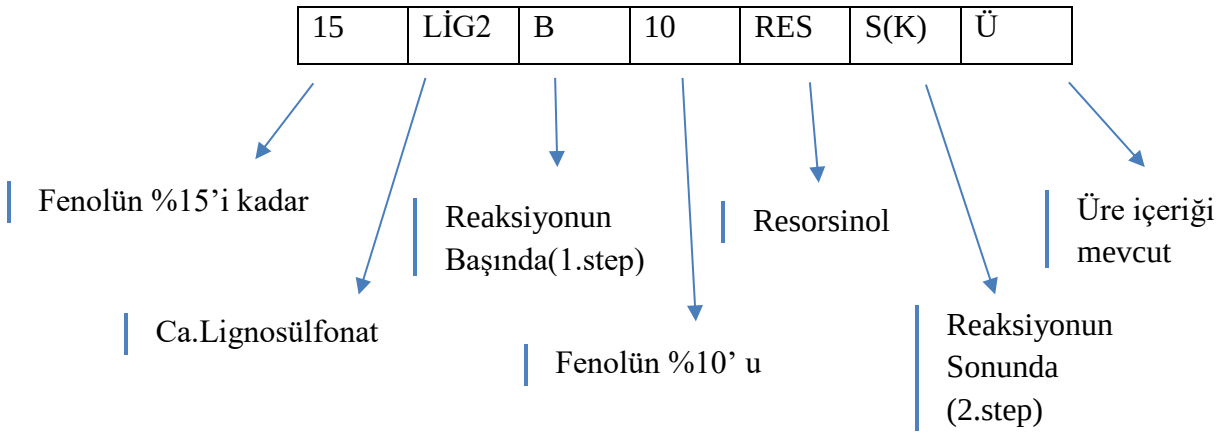
Çukurova Kimya'nın uzun yıllardır üretmekte olduğu Alfanol A 38 reçinesinde katalizör olarak potasyum hidroksit kullanılmaktadır. pH'ı ve sonucunda polimer yapıyı etkileyen alkali katalizörler ele alındığında litaratürde [1,62,53] NaOH, $Ba(OH)_2$, LiOH KOH gibi alkali metal hidroksitleri ve trietilamin, amonyak gibi amin katalizörleri ile orto ya da para yönlendirme oranları farklı olan polimerler elde edilmiştir. Tüm çalışmalarda katalizör olarak KOH kullanılmıştır. Ayrıca Alfanol muadili olarak görülen bazı reçinelerde NaOH da katalizör olarak kullanılabilmektedir. Orto yönlendirmesi yüksek olan katalizörler ile elde edilen fenolik polimer yapılar daha doğrusal olmaktadır ve genellikle amin grubu katalizörler bunu sağlamaktadır. NaOH ve KOH ile daha yüksek para yönledirmesi elde elde edilmektedir ve bu daha karmaşık polimer yapıya sahip olmasına sebep olmaktadır. Ayrıca yapılan çalışmalarda [1] iyon çapı ile formaldehit miktarının azalma hızında bir koralasyon saptandığı belirtilmektedir. Aşağıdaki **Şekil 4.2.'**de orto ve para yönlendirmeli olarak gerçekleşebilecek iki farklı izomer polimer örnek olarak verilmektedir.



Şekil 4.2. Aynı miktar fenol ve formaldehit ile 2.0 mol oranında başlayan resol tepkimenin ideal şartlarda iki ayrı yapıya sahip polimere dönüşümü

Orto yönlendirmesi daha yüksek olan katalizör ile oluşan üstteki ilk yapıda tek farka sebep olan 2. ve 3. fenollerin ortodan bağlanması yapıya daha linear bir özellik katmıştır.

Tekniğe uygun olarak seçilen Alfanol reçine üretime yöntemi ile yukarıda belirtiği üzere daha çok **Şekil 4.1'**de gösterilen para yönlendirmeler ile karmaşıklaşan yapılara benzer polimerler sentezlenmektedir. Reaksiyonun ilk aşamasında formaldehitin önemli bir bölümü fenol ile tepkime verirken bu aşamada eklenecek olan lignin ve tannik asit türevi yapıların metilollenmesinin gerçekleşebileceği düşünülmüştür. Bu durumun performansa olan etkisinin göz önüne serilmesi için tüm modifikasyonlar bu iki ayrı basamakta çeşitli oranlarda denenmiştir. Bu çalışmalara ait içerik bilgisi ve içeriklere ait kısaltmaların bulunduğu **Tablo 4.2**'de deverilmiştir. Tezin bel kemiğini oluşturan çalışmalara ait olan bu tabloda ÇKE Alfanol A 38 reçinesine ait olan formül bilgisi ticari sır olduğu için açıkça verilmemiştir ancak çalışmanın anlaşılması için fenol miktarına kıyasla yapılan modifikasyonlara orantısal olarak yer verilmiştir. Kodlamalara ait tanımlamalar reçine sentez tablosunun (**Tablo 4.2**) aşağısında verilmiştir. Kodlamalarda orijinal ÇKE Alfanol A 38, A 38 STD olarak göstermekte olup her bir ilave işlemi yeni bir harf ya da harf dizini ile ifade etmektedir. Genelde yapılan işlemin anahtar kelimesinin baş harfi ya da benzer harflerini içeren kodlamalarda, önce yapılan modifikasyonun fenole göre yüzde kaçı olduğu sonra ise modifikasyonun cinsi ve sonrasında da modifikasyonun yapılış biçimi hakkında kısaltmalara yer verilmiştir. Örneğin orijinal üründeki fenol miktarının % 15'i yerine kalsiyum lignosülfonat reaksiyonun başlangıcında yanı 1. basamakta girildi ise bu 15LİG2 B simgeleri ile ifade edilmiştir. Std ifadesi diğer ilave işlemlerinin standart ürün Alfanol A 38 ile aynı olduğunu göstermektedir. 15LİG2 B 10RES S(k) Ü kod örneği aşağıdaki **Şekil 4.3**'te gösterilmektedir.



Şekil 4.3. Tez çalışmasında kullanmış olduğumuz kısaltma

Tablo 4.2. Reçine Sentez Tablosu

Formül Kodu	Fenol, %	FORMF	Modifikasyon	KOH (%85)	Su	Üre	Silan
A 38 SİLANSIZ	F	✓	0	✓	✓	0	0
A 38 STD[1]	**F**	✓	**0**	✓	✓	**0**	✓
A 38 STD Ü[a]	**F**	✓	**0**	✓	✓	✓	✓
A 38 DİE[2]	F	✓	0	✓	✓	0	✓
A 38 EPX[3]	F	✓	0	✓	✓	0	✓
10LİG1[4] STD B[b]	**90 F**	✓	**%14.3 F**	✓	✓	**0**	✓
15LİG1 STD B Ü	85 F	✓	%21.4 F	✓	✓	✓	✓
20LİG1 STD B	80 F	✓	%28.6 F	✓	✓	0	✓
10LİG2[5] STD B	90 F	✓	**%14.3 F**	✓	✓	0	✓
10LİG1 STD S[C]	90 F	✓	**%14.3 F**	✓	✓	0	✓
10LİG2 STD S	90 F	✓	**%14.3 F**	✓	✓	0	✓
10LİG1 STD B Ü	**90 F**	✓	**%14.3 F**	✓	✓	✓	✓
10LİG1 STD+[6] B Ü	**90 F**	✓	**%14.3 F**	✓	✓	✓	✓
10RES[7] STD B	90 F	✓	% 9.2 F	✓	✓	0	✓
10RES STD S	**90 F**	✓	% 9.2 F	✓	✓	**0**	✓
10RES STD S(k)	**90 F**	✓	% 9.2 F	✓ (+İlave)	✓	**0**	✓
15RES STD S(k)	**85 F**	✓	**%13.8 F**	✓ (+İlave)	✓	**0**	✓
15RES STD S(k) Ü	**85 F**	✓	**%13.8 F**	✓ (+İlave)	✓	✓	✓
20RES STD S	80 F	✓	%18.4 F	✓	✓	0	✓
10TAN1[8] STD B	90 F	✓	%14.3 F	✓	✓	0	✓
10TAN2[9] STD B	90 F	✓	%10.1 F	✓	✓	0	✓
10TAN3[10] STD B	90 F	✓	%10.1 F	✓	✓	0	✓
10TAN1 STD S	90 F	✓	%14.3 F	✓	✓	0	✓
10TAN3 STD S	90 F	✓	%10.1 F	✓	✓	0	✓
10FİN[11] STD B	90 F	✓	%9.5 F	✓	✓	0	✓
15LİG2 B 10RES S(k)	**75 F**	✓	**%21.4 + %9.2 F**	✓ (+İlave)	✓	**0**	✓
15LİG2 B 10RES S(k) Ü	**75 F**	✓	**%21.4 + %9.2 F**	✓ (+İlave)	✓	✓	✓

*1: 3-Aminopropiltrietoksisilan, *2: 3-Aminopropil-metil-dietoksisilan, *3: 3-Glisidoksipropiltrimetoksisilan, *4: Sodyum lignosülfonat, *5: Kalsiyum lignosülfonat, *6: Ekstra silan, *7: Resorsinol, *8: Doğal tannik asit *9: Fenol modifiye tannik asit Colatan GT10, 10*: Formaldehit modifiye tannik asit Colatan CF2, 11: Fintan 737

*a: Üre modifiye, *b: Fenolik modifiye formaldehit ilavesi öncesi yapılmıştır, *c: Reaksiyonun son basamağında fenolik modifikasyon yapılmıştır.

Koyu siyah: Yeterli performans **Kırmızı**: Ürün jel zamanı tutmadan sıcaklıkla reaksiyon sırasında jelleşmiştir.

Fenolik modifikasyon işlemi için seçilen literatürde de ayrılmış 2 ana kısmın önemi özellikle fenole göre reaktivitesi farklı olan fenolik malzemelerde daha çok ortaya çıkmıştır. Tepkimeye girme eğliminin fenolün 12 katı olduğu Pizzi ve arkadaşları tarafından 1979'lu yıllarda raporlanmış [64] olan resorsinolün reaktifliği sentez işlemlerimiz sırasında 1. basamakta kullanıldığında problem yaratmış ve reçinenin erken jelleşmesine ve denemenin iptal edilmesine sebep olmuştur. % 10 resorsinolün başta katıldığı 10RES STD B kodlu çalışma ilk basamağın sıcaklığı 60 ^{o}C'ye yükseltme işlemi sırasında 40 ile 50 ^{o}C arasında yoğun bir kıvam almış ve 60 ^{o}C'de bekleme işleminin ilk yarım saatinde jelleşmiştir. Bu durum resorsinolün reaktifliğinin formaldehit ile bağlandıktan sonra da fenolden ve diğer fenol-formaldehit bileşiği yapılardan daha fazla olmasıyla açıklanabilir. Daha yüksek kullanım yüzdeleri içeren ürünler yine jelleşeceği için denemeye alınamamış ve daha düşük yüzdeler resorsinolün % 10 ve üzeri yüzdelerde tepkimeye sonradan yani 2. basamakta katılmasının olumlu sonuçlar yarattığının görülmesi üzerine denenmemiştir. Reaksiyona sonradan katılan resorsinol ortamda yeterince formaldehit artk bulunmadığı için muhtemelen fenol-formaldehit polimer zincirinin metilol fonksiyonel grupları ile reaksiyon verebilmiştir. Jele gitmeyerek performans üzerinde olumlu etki veren bu durum resorsinolün reçine sistemine uygun bir şekilde dâhil olduğunu göstermektedir. Fenol yerine alternatif bir fenolik kaynağın kullanıldığı döküm sektöründe kullanım alanında başarılı olacak bir reçine sentezlemek ve ürün performansını tespit etmek için matematiksel olarak yüzlerce kombinasyonda modifiye edilmiş reçine belirlenip bunların üzerinden tek tek "kör" denemeler yapılabilirdi ancak tezimizde en iyi sonucu kısıtlı zamanda bulmamız gerektiği için başarısız olacağı diğer denemelerin sonucunda öngörülen pek çok çalışma iş planına dâhil edilmemiştir. Her ne kadar kimya istisnaların çokça karşılaşıldığı bir anabilim dallarından biri olsa da tez araştırmamız boyunca daha deterministik bir yaklaşımla denemeler gerçekleşmiş ve başarıyı vadeden yollardan ilerlenmiştir. Modifikasyon işlemlerinin başarısı sadece reaksiyonun sorunsuz bitmesi ile değerlendirilmemiştir. Başarı için aynı zamanda, mevcut ürününün sunduğu performans temel alınmıştır. Sentez işlemi sonrası kimyasal ve fiziksel testler ile sınanan reçinelerde olumlu ya da gelecek çalışmalar için bilimsel değeri yüksek olduğu düşünülen bilgiler yeniden değerlendirilerek, küçük değişiklikler ve ilaveler ile yeniden reçine sentezlenmiş ve bu değişikliklerin etkisi araştırılmıştır.

Resorsinol ve formaldehit alkali ortamda karakteristik bir kırmızı rengin oluşmasına sebep olan diş hekimleri tarafından da “Russian Red” olarak anılan bir polimerdir [65,66]. Bu karakteristik resorsinol ile sentezlenen reçinede net olarak görülmese de maçalarda bir miktar anlaşılabilmektedir. **Şekil 4.4**. resorsinol içeriğine sahip olmayan 1 numaralı standart A 38 ile yapılan kesme ve basma maçalarına, 2 numaralı resorsinol ve ligninin birlikte bulunduğu kesme maçasına ve R olarak işaretlenmiş sadece resorsinol içeren maçaya aittir. Renk farkı resorsinol içeriğine bağlı olarak oluşmuştur. İlginç bir bulgu ligninli maçada bir miktar beyaz küf benzeri oluşumun görülmesi olmuştur. Bu da akıllara lignini sindiren bir küf türünün yapıdaki lignin yüzünden maçayı sarmış olabileceğini getirmiştir.



Şekil 4.4. Farklı içeriklere sahip alfanol reçineleri ile yapılan numune maçalar

Lignin ve türevleri PF polimer yapısına benzer bir yapıya sahip olup uzun yıllardır yenilenebilir kaynak olarak değerlendirilmek üzere çalışmalarda odak noktası olmuştur [36,37,67]. Resorsinolün aksine fenole göre daha az reaktif [68] olan lignin türevi suda çözünebilen kalsiyum ve sodyum lignosülfonat polimerleşme reaksiyonunun ilk basamağında ortama dâhil edildiğinde daha yüksek dayanım değerleri elde edilmiştir. Bu durum karmaşık lignin yapısının sterik olarak engellenmiş fenolleri içermesi ile Kuo ve arkadaşları tarafından açıklanmış [69] ve en kolay alkali

formaldehit ile hidroksimetilleme ile aşılmaya çalışılmıştır [70,71]. Tezde hedeflenen esterler ile kürleşebilen alkali reçinenin dayanım değerlerini artıran alkali ortama formaldehit ve fenol ile birlikte katılma durumu literatür çalışmaları ile örtüşmüştür.

Sodyum ve kalsiyum lignosülfonat arasında büyük bir fark tespit edilememiş ancak ÇKE'nin kalsiyum lignosülfonatı başka ürünlerde ajan olarak kullanıldığı için ulaşımı ve yüksek miktarlardaki üretimlerde kullanımı daha rahat olmuştur.

Özellikle dericilerin ve şarap üreticilerinin kullanmakta oldukları tannik asit [72] adı verilen polifenolik madde ile çeşitli modifikasyon çalışmaları denenmiş ancak malzemenin reaksiyonun başındaki katalizörün işleyişini azalttığı gerekli olan alkaliliği azaltığı ve reçine kullanım performansını aşırı derece düşürmüştür. Standart üretim yöntemine bağlı kalındığında sentez işlemi sona ermeden ürün jelleşmiştir. Standart yöntem tannik asit için özel olarak modifiye edilerek gerekli alkalilik neredeyese normalin 2 katı katalizör konularak sağlandığında ise reçine jel testi spesifikasyon aralığına hızlı bir şekilde girmiş ve bu evreden sonra devam edildiği takdirde yine jelleştiği gözlenmiştir.

Tannik asit kullanımı ile gerçekleştirilen bir fenolik reçine sentezini ve sonrasında yapılan biyokompozit malzemenin incelendiği çalışmada [9] fenol yerine kütlece % 40 tannik asit kullanılmış ve başarılı sonuçlar alındığı belirtilmektedir. Ancak makalede ele alınan orijinal reçinenin mol oranı hesaplandığında yaklaşık f/p mol oranı 1,7 olduğu ve ön reçine hazırlık aşamasında tez çalışmasında esterle kürleşebilen reçine elde etmek için beklenmesi gerekenden çok daha az sürede düşük sıcaklıklarda reaksiyonun kesildiği görülmektedir. Bu çalışmadaki modifiye ön reçinenin başarılı olmasında, düşük mol oranı ve daha yumuşak reaksiyon şartlarının tercih edilmesi etkili olmuştur ancak bu şartlar sağlanarak ester ile kürleşebilen bir döküm reçinesi yapabilmek mümkün gözükmemektedir. Tannik asitin genel olarak fenol formaldehit reaksiyonuna dâhil olduğu ancak ihtiyaç duyulan alana göre performansa etkisinin farklılık gösterdiği düşünülmektedir. Reçine yapısını aşırı yoğunlaştıran fenol modifiye tannik asit ile modifiye edilen reçinenin kum ve serter ile karıştıktan sonra çok hızlı kuruduğu saptanmıştır. Bu noktada fenol ile modifiye edilen tannik asit, reaktifliği göz önüne alındığında tepkimenin ilk basamağı için uygun ancak final ürünün performansı için uyumsuz bulunmuştur. Alternatif yöntem

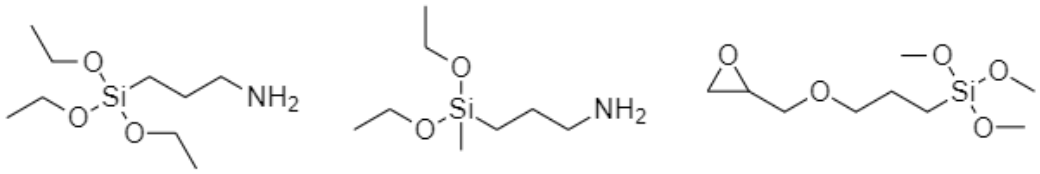
olarak, tannik asit ve türevleri, reaksiyona yöntem kısmında anlatıldığı şekilde alkali ve suda çözünmüş hale getirildikten sonra resol tepkimesinin 2. basamağında yani son kısımda girilmiş ve yine reaksiyonun erkenden esterler ile sertleşme testinde belirlenen aralığa girmesine sebep olmuş ancak bu şekilde performans kaybının bir miktar önüne geçilmiştir. Aynı şekilde diğer polifenolik hammaddeler de reçine modifikasyonu sırasında değerlendirilmeye çalışılmış ve elde edilebilen reçineler ile bir sonraki aşama olan kimyasal analiz ve kum testi dayanım aşamasına geçilmiştir.

Çözücüsüz ve su bazlı olan tezde ele alınan Alfanol üretimi esnasında içeriğin su miktarını dengelemek ve yapılacak olan modifikasyonlar için suda çözünmüş hammadde ihtiyacı için standart olarak su ilavesi gerçekleştirilmiş ve malzemelerden gelen su/nem de bu miktar sayesinde tamponlanmıştır. Sentez işlemleri bir yılı aşkın bir zaman aldığı için kullanılan endüstriyel hammaddelerin saflığında veya konsantrasyonunda ufak sapmaların olabilme ihtimaline karşı bu şekilde su parametresi sabitlenmiş olmuştur.

Fenol-formaldehit reçinelerinde üre, performans miktarını etkilemeden serbest formaldehit emisyonunu azaltmaya yardımcı olan bir yardımcı katkı olarak kullanılmaktadır. Üretimi ve pazarı çok olan bir hammadde olan ürenin kullanımı mali açıdan da avantaj yaratmaktadır. Ürenin varlığı döküm sırasında ortama bir miktar metal ile etkileşebilecek azot sunduğu için döküm yüzeyinde "**pin hole**" denilen bir hataya sebep olabilmektedir. Bu yüzden sektöre reçineler farklı seçenekleri ile birlikte sunulmaktadır. Ürün çeşitliliğini sağlamak ve bu ürünlerin performansını gözlemlemek için modifikasyon tablosuna üreli ve üresiz olarak farklı bir parametre daha etkilenmiş ve etkileri gözlenmiştir. Genel olarak dayanım üzerinde pek bir etkisi olmasa da jel zamanını yükselttiği gözlenmiştir. Genelde 1 saat ve 2 saatlik dayanımları geç kürlenme kaynaklı olarak kimi zaman az bir miktar düşürse de gün aşırı dayanımlarda kimi zaman artışa sebep olmuştur.

Çalışmada performans üzerinde çok önemli bir etkisi olduğu için silan modifikasyonunun da etkileri araştırılmıştır. Döküm reçinelerinde kullanılan silanlardan **(Şekil 4.5)** bu alanda yayımlanan neredeyse her patentte söz edilmektedir ve kullanımının tercihi durumunda dayanım değerlerinde artış geleceği bildirilmektedir. Bu durum çalışmamızda da bariz bir şekilde gözler önüne serilmiş ve

aşağıdaki şekilde gösterilen dökümde inorganik silika kum ile organik bağlayıcı malzemeyi bir araya getirici bir nevi arayüzey etkileşimini artırıcı etkileri olan silan tablosundan 3-aminoproiltrietoksisilan en olumlu etkiye sahip olduğu sonucuna erişilmiştir. Maliyetle ilgili bölümde de bahsedileceği üzere silan kullanımı maliyeti büyük oranda artırmaktadır ancak mekanik performansı % 100'ün üzerinde artırmaktadır.



Şekil 4.5. Sol baştan sırasıyla; 3-aminopropiltrietoksisilan, 3-aminopropil-metil-dietoksisilan ve 3-glisidoksipropiltrimetoksisilan

4.2 Kimyasal Analiz ve Kum Testi Dayanım Sonuçları

Sentez işleminde başarılı olan reçinelere yöntemde bahsedilen kimyasal analizler ve geniş çaplı kum testi uygulanmıştır. Bu aşamada amaç mevcut ürünün üretimi için kıstas olarak belirlenmiş dökümhanede kullanıma uygunluğun göstergesi olan limitlerin dışında olmayan reçineleri belirlemek ve bu reçinelerin enstrümantel analizleri ile bilgi toplamaya devam etmektir. Sadece bu aşamada bile modifikasyonların sağladığı bazı karakteristik özellikler tespit edilmiştir.

Tablo 4.3. Sorunsuz bir şekilde hedeflenen sentez işlemi gerçekleşen reçineler ile yapılan basma dayanımı ölçümleri

	Sıyrılma Süresi, dk	**1 Saat**	**2 Saat**	**3 Saat**	**24 Saat**
A 38 SİLANSIZ	14	8	10	14	15
A 38 STD	13	23	30	35	48
A 38 STD Ü	13	22	31	34	45

A 38 DİE	14	12	16	20	20
A 38 EPX	13	9	14	20	20
10LİG1 STD B	16	22	25	32	43
20LİG1 STD B	15	15	19	20	32
10LİG2 STD B	16	18	20	23	36
10LİG1 STD S	12	20	25	30	40
10LİG2 STD S	14	18	23	25	35
20LİG2 STD S	15	14	20	23	28
10LİG1 STD B Ü	15	20	25	34	40
10LİG1 STD+ B Ü	15	23	30	35	45
10RES STD S	25	20	34	35	55
20TAN2 STD B	16	6	8	8	10
Spesifikasyon Değerleri	9 - 16	17	20	24	35

Test şartları: 2 kg Kum (45-50 AFS) ile % 2 Reçine (Kum ağırlığına göre) ve % 20 (%75 Triasetin + %25 Propilen karbonat - Reçine ağırlığına göre)
Ortam Sıcaklığı: 25 °C Karışım Sıcaklığı: 25 °C

Yapılan testler sıcaklığin ve nemin kontrol altında olduğu laboratuvar şartlarında gerçekleşmiştir. Reçine değişimi dışında minimum parametre arası sapma % 10'dan yüksek ise test tekrarına devam edilmiştir. Genellikle bu sapma payını aşan çok az deney gerçekleşmiştir. Uygulamada kullanılan yöntem geçerliliği çok yüksek olan bir Rus standartı olan GOST talimatlarına uygundur [74]. Tüm sonuçların ortalama değeri alınarak karşılaştırılma tablosuna kaydedilmiştir. Standartların dışında olan sonuçlara sebep olan denemeler elenirken spesifikasyon değerlerinin içerisinde olan ya da yakın performans gösteren modifiye edilmiş reçineler yeniden ele alınmış ve daha uygun şekillerde ve daha çok fenolden tasarruf etmesi sağlanmıştır. Örneğin lignin için litaratürde kullanımı için uygun olduğu kaynaklarda belirtilen bilgilerden yola çıkılarak % 20'lik bir fenol yerine kullanım denemeleri ile başlanılmış ancak bu oranlarda gerçekleşen sentez başarılı bir şekilde sona erse bile uygun performansı gösteremediği için oran kademeli olarak düşürülmüş ve farklı modifikasyon

yöntemleri üzerinde durulmuştur. Lignin ve türevlerinin kullanımını ele alan çalışmalarda elde edilen yüksek kullanım oranlarına bu çalışmada tek başına lignin ile her ne kadar ulaşılamamış olsa da ligninin belirli limitler içerisinde reçinenin performansını bozmadan kullanılabilir olduğu sonucuna da varılmıştır. Bu limitin diğer fenolik alternatif hammadde olan resorsinol ile artırılması ve kümülatif olarak fenolün % 25'ine kadar tasaruf yapılması da ulaşılan bir diğer önemli nokta olmuştur. Dayanım performansı için alt limitler % 2 reçine ve yeterli miktardaki sertleştiricisi AS 8 serteri kullanımı ile kalıp oluşturmadan sonraki 1/2/3/24 saatler için sırasıyla 17/20/24/35 N/cm^2 olarak dökümhane ihtiyaçları doğrultusunda belirlenmiştir. Sıyrılma süresi ise kullanıcının seçeceği serterin sunduğu sertleşme süresi aralığına uygun olarak AS 8 serterinin reçinenin %20'si kadar kullanılması ile 9-16 dakika olarak belirlenmiştir. Bu süre reçineye bağlı olup sıcaklığın etkisi ile değişebilmektedir ancak çok kısa ya da çok uzun olması dökümhane planlamasını ve iş akışını bozma riski doğurmaktadır.

Tablo 4.4. Dayanım değerleri ve sıyrılma süreleri iyileştirilmek üzere geliştirilen reçineler ait kum maça bükme mukavemet ölçüm testleri

	Sıyrılma Süresi, dak.	**1 Saat**	**2 Saat**	**3 Saat**	**24 Saat**
10RES STD S(k)	18	22,5	37,5	45	60
15RES STD S(k)	30	12,5	20	31	73
10TAN1 STD S	11	15	15	15	20
10TAN3 STD S	6	15	12,5	17,5	20
10LİGB10RES S	20	20	29	36	56
7,5RES/2,5TAN1 S	12	15	15	15	15
7,5RES/2,5TAN3 S	10	19	15	15	15

Resorsinolün sıyrılma zamanını ve dayanımları artırdığı formaldehit modifiye tannik asitin daha fazla olmak üzere tannik asitin jel zamanını ve dayanımları düşürdüğü gözlemlenmiştir.

Tablo 4.5. En yüksek modifikasyon değerlerine sahip olan ve optimize edilmiş modifiye reçinelere ait tekrarlı kum testleri

	Sıyrılma Süresi, dak.	**1 Saat**	**2 Saat**	**3 Saat**	**24 Saat**
15LİG2 STD B	18	18/20/18/22/20	22/24/20/28/24	26/28/28/32/32	40/38/36/44/40
10RES STD S(k)	27	13/16/15/18/16	36/34/32/36/28	36/38/36/40/36	52/48/48/42/44
15LİG2B10RES S(k)	20	20/22/24/22/22	32/34/32/28/32	34/34/38/32/35	50/55/58/48/48
15LİG2B10RES S(k) U.Reaksiyon	16	20/20/22/18/18	28/28/25/30/28	38/33/33/35/33	45/45/48/50/50
A 38 STD Ü	13	18/20/22/20/22	30/32/28/25/30	35/33/30/30/38	45/48/40/40/45
Spesifikasyon Değerleri	9-16	17	20	24	35

Tablo 4.6. Sentez sonucu elde edilmiş ve farklı içeriklerdeki reçinelere ait ölçüm değerleri

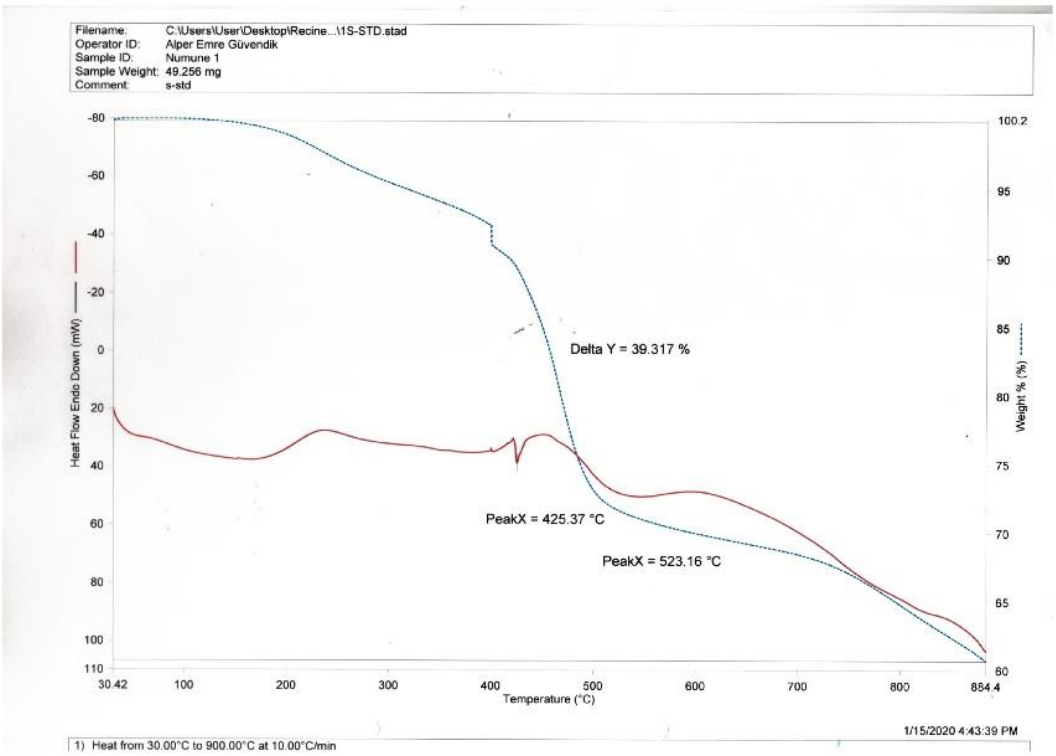
	Jel Zamanı, dak.	**Viskozite, FC4, sn**	**Katı Madde Miktarı,%**	**Serbest Formaldehit,%**	**pH**	**KOH, %**
A 38 STD	13	23	52,01	0,1	13	12
A 38 Silansız	13	22	51,88	0,1	13	12
10LİG1 STD B	16	26	53,56	0	12,9	11,2
15LİG2 STD B	14	38	54,91	0	12,66	10,6
20LİG1 STD B	15	35	54,09	0	12,8	10,8
10LİG1 STD B Ü	15	28	53,88	0	12,8	11,1
10LİG1 STD+ B Ü	15	33	54,24	0	12,7	11,3
10RES STD S	25	25	52,86	0	12,4	11,3
20TAN2 STD B	16	25	52,24	0,1	12,6	12,2

10RES STD S(k)	18	24	52,61	0	12,9	11,6
15RES STD S(k)	29	25	52,42	0	12,6	11,3
10TAN1 STD S	11	23	51,42	0	12,8	11,9
10TAN3 STD S	6	24	52,21	0	12,9	11,8
10LİG2B10RES S	17	27	53,23	0,1	12,7	10,8
15LİG2B10RES S	33	52	55,58	0	12,03	10,5
15LİG2B10RES S(K)	18	60	55,38	0	12,27	10,6
15LİG2B5RESİ	23	48	55,68	0	12,28	10,7
Spesifikasyon Değerleri	14-18	20-30	50-54	1	12,0-13,2	11,0-13,2

Yukarıdaki tablodaki sayı değerleri, Jel zamanının dakika, viskozitenin Ford Cup No 4 (FC4) kullanılarak saniye, katı madde belirlemek için kurutulan malzemenin katı madde değerinin ağırlıkça yüzde, serbest formaldehit içeriğinin ağırlıkça yüzde, pH, alkali miktarı belirlemek için tespit edilen KOH ağırlıkça % cinsinden yer almaktadır.

4.3 TGA-DSC Sonuçları ve Döküm Denemesi Öncesi İncelemeler

Döküm için uygun bulunan, lignin ve resorsinol içeriklerine ayrı ayrı sahip olan reçinelerin termal karakterizasyonu sağlamak ve bu modifikasyonları daha iyi anlamak üzere termal gravimetrik analiz cihazı kullanılmıştır. TGA ölçümleri malzemenin termal karakteri hakkında en kolay fikir verilmesini sağlayan yöntemlerden biridir. Tez boyunca asıl amaç başta daha çevreci ve sürdürülebilir ve mümkünse piyasaya ayak uydurabilecek maliyette bir reçine sentezi olsa da araştırma boyunca farklı esterlerin de kürleşmiş yapıda sebep olduğu morfolojik, kimyasal ve termal etkiler de incelenmeye çalışılmıştır. Bu yüzden triasetin ve dibazik ester ile ayrı ayrı kürleşmiş yapılar, kontrol grubu olarak sadece ısı ile kürleşmiş alkali reçine ile kıyaslanmıştır. Araştırmalar için Çukurova Kimya End. Ar-Ge merkezinde kullanılan TGA enstrümanına ait bir fotoğraf ekler kısmında yer almaktadır.



Şekil 4.6. Numune 1 olarak kodlanmış standart A 38 reçinesinin sıcaklık ile kürleştirildikten sonra toz hale getirildiği yapıya ait TGA grafiği

Grafikler orijinal halleri ile **Şekil 4. 6-13** arasında verilmiştir. Reçinenin içerisinde büyük oranda bulunan su ısı ile kürleşme sonrası her ne kadar atılmakta olsa da esterler ile kürleşme sonrası yapının içinde kalmaktadır. Bu nem ester ile kürleşme sonrası gün aşırı öğütülen numunelerin vakumlu etüvde 50 °C 5 saat kurutularak atılması sonucu ortamdan tamamen uzaklaştırılmıştır. Bu işlemin yapılmasının amacı esterler ile kürleşmiş yapıların sonradan ısı ile kürleşip kürleşmeyeceğini de gözlemlemektir. Çünkü bilinmektedir ki; fenolik reçineler sıcaklık ile kürleşirken metilol uçların birleşmesi sonucu su açığa çıkarmaktadır. J. Bouajila ve arkadaşların 2002 yılında yapmış olduğu detaylı araştırma'da [74] belirlenen aralıklara bakıldığında 30-120 ^{o}C aralığında çözgen ve kondensasyon sonrası çıkan su buharları TGA analizi sırasında kullanılan ikincil enstrümanlar ile tespit edilmiştir.

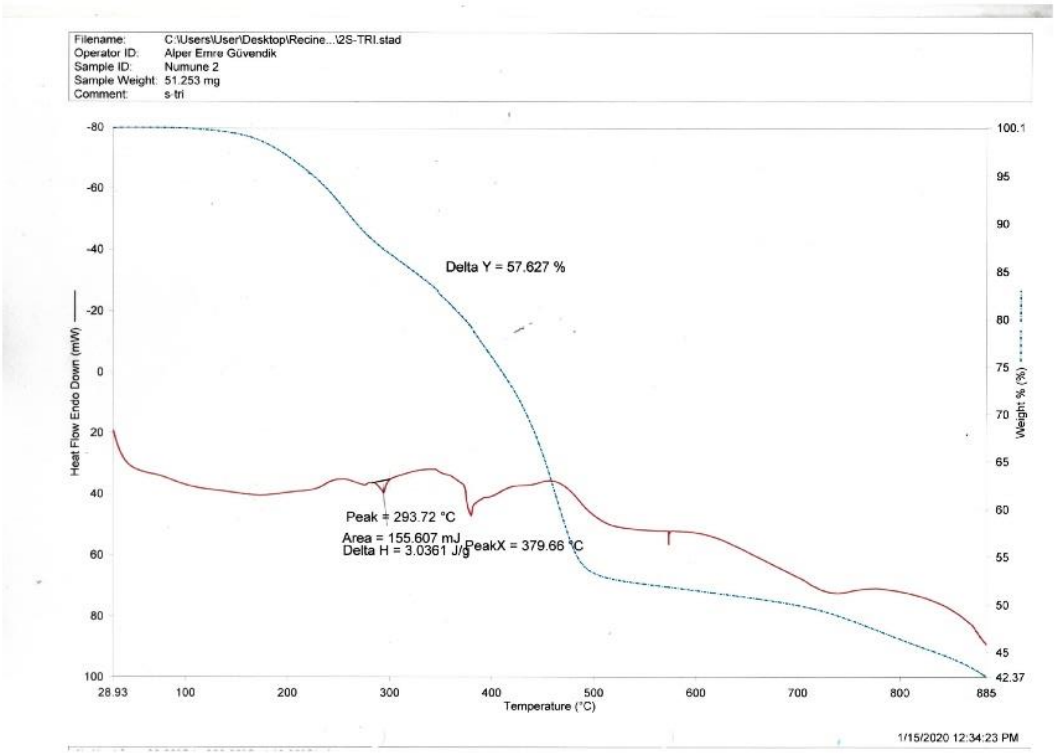
Numuneler reçine grupları içinde kürleşme farkları göz önüne alınarak değerlendirildiğinde esterler ile kürleşen yapıların sıcaklıkla sadece 100 ^{o}C'de bekletilerek sıcaklık ile kürleşmiş olan yapılardan farklı bir su açığa çıkararak kürleşme oluşturmadığı aksine DBE ile kürleşen yapıların literatürde de bahsedilen

fenol-formaldehit polimerleri arasında oluşan eterik bağların metilen köprüsüne 150 ^{o}C üzeri sıcaklıklarda dönüşümünü daha geç gösterdiği saptanmıştır. Diğer kıyaslamaların da daha rahat yapılabilmesi için TGA sonuçlarının önemli noktalarının derlendiği tablo aşağıda yer almaktadır (**Tablo 4.7**).

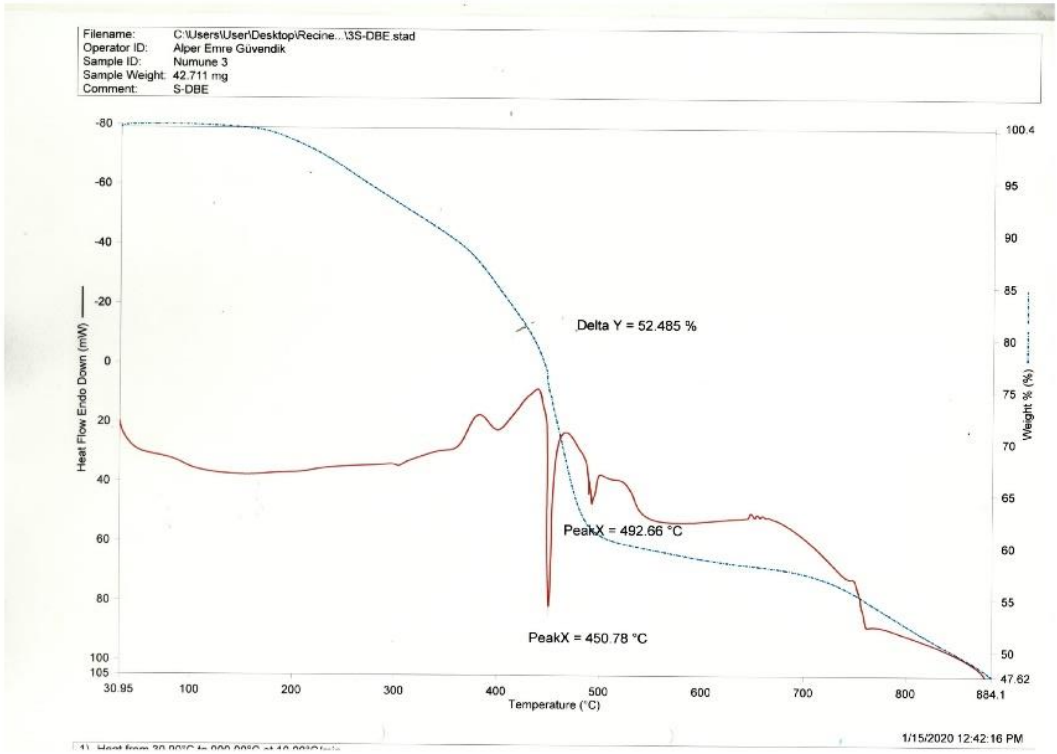
5 Tablo 5.1. TGA ölçüm sonuçlarına ait veriler yer almaktadır

Numune Numarası	Reçine Kodu	Kür Yöntemi	Yanma Kaybı %	Peak 1	Peak 2
1	A 38 STD	Isıtma	39,31	425,37	523,16
2	A 38 STD	Triasetin	57,63	293,72	379,66
3	A 38 STD	DBE	52,49	450,78	492,66
4	15LİG2STDB	Isıtma	41,00	356,99 / 394,5	519,47
5	15LİG2STDB	Triasetin	57.9	321.21	383.34
6	15LİG2STDB	DBE	55,81	463,82	-
7	15RESSTDS	Isıtma	36,47	452,50	522,78
8	15RESSTDS	Triasetin	56,95	443,49	496,06
9	15RESSTDS	DBE	52,76	439,35	-

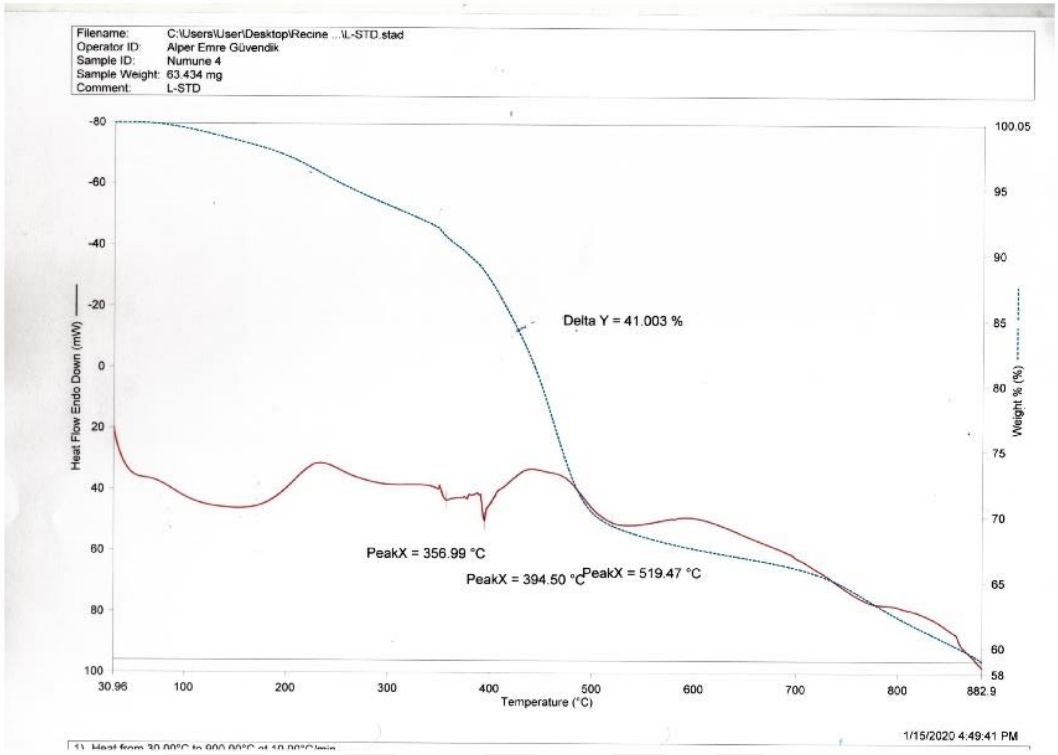
Tüm sonuçlar değerlendiğinde en önemli fark ester katılmadan sadece sıcaklık ile sertleşen reçinenin 900 ^{o}C'de % 60'dan fazla olan kısmın yanmadan kalması olmuştur. Bu alkali reçinenin hem içerisinde bulunan KOH değerinden, yaklaşık % 13, hem de fenolik yapının yüksek karbon verimi sunmasından kaynaklanmaktadır. Kabaca hesap yapılacak olursa, katı madde miktarı önceki bölümde **Tablo 4.6**'da ortalama % 52 olarak ele alınır ve % KOH miktarı ortalam % 12 olarak kabul edilse TGA sonucu yanma sonucu gazlaşamayacak inorganik malzeme sadece ısıyla kürleşmiş yapıda ortalama % 23 olması beklenmektedir ancak toplam korunan kütlenin bunun çok daha üstünde olduğu görülmektedir. İnert ortamda gerçekleşen TGA testi sonucunda sıcaklığın etkisi ile dekompoze olmadan yapıda kalan madde miktarı kül veriminin fenolik reçinelerde ne denli yüksek olduğunu göstermektedir. Numune 5 olarak testlenen 15LİG2STDB kodlu çalışmanın triasetin ile kürleşen yapısının ölçümüne ait sonuç ekler kısmında verilmektedir.



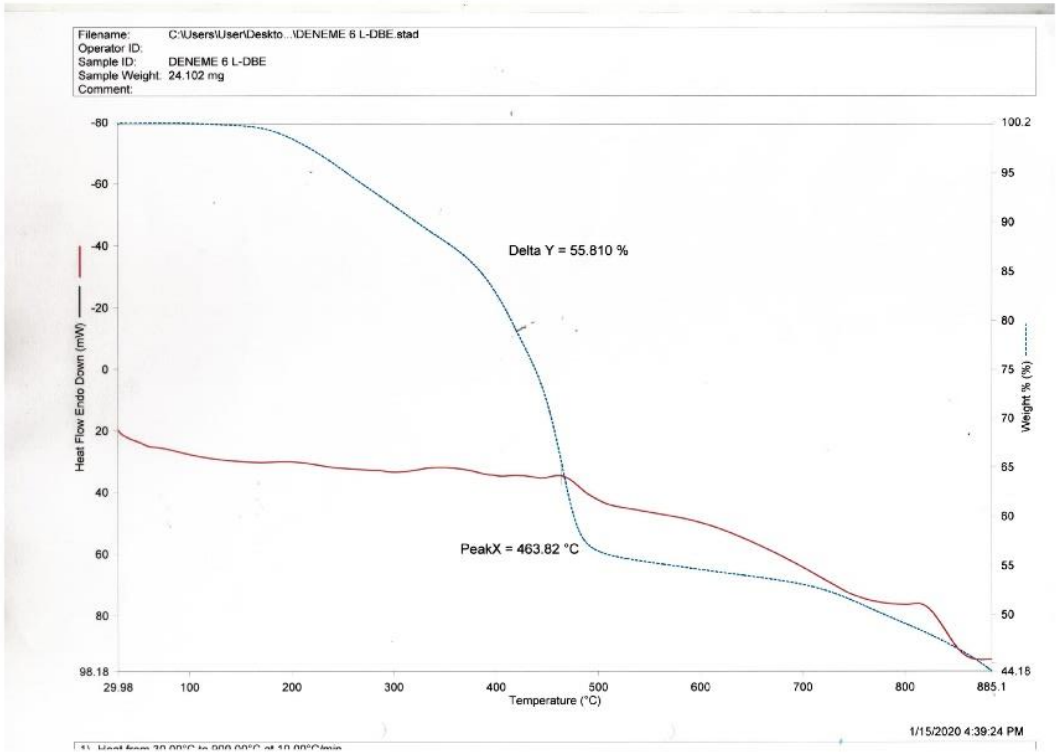
Şekil 5.1. Numune 2 olarak kodlanmış standart A 38 reçinesinin triasetin ile kürleştirildikten sonra toz hale getirildiği yapıya ait TGA grafiği



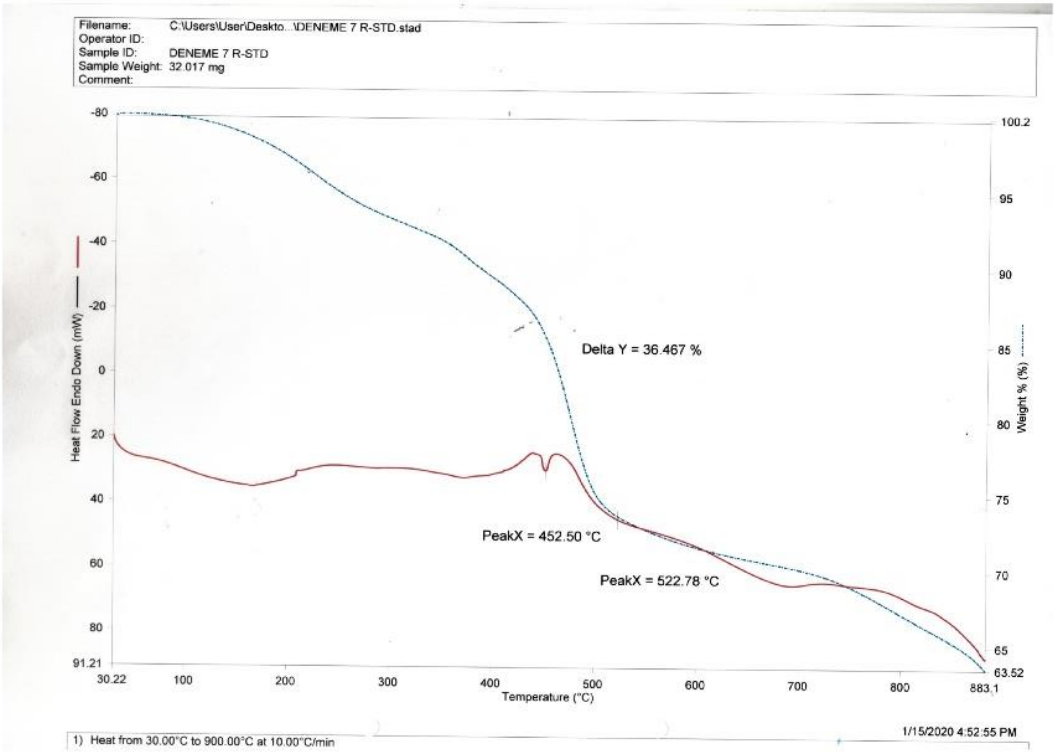
Şekil 5.2. Numune 3 olarak kodlanmış standart A 38 reçinesinin dibasic esterler ile kürleştirildikten sonra toz hale getirildiği yapıya ait TGA grafiği



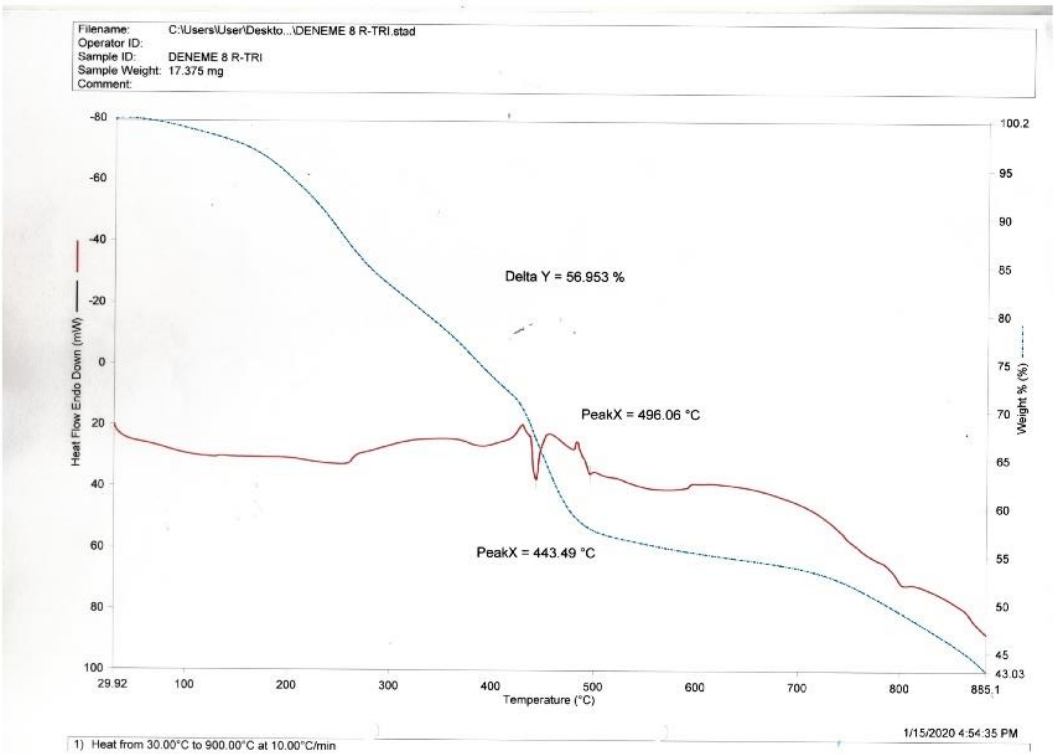
Şekil 5.3. Numune 4 olarak kodlanmış standart 15LİG2STDB reçinesinin sıcaklık ile kürleştirildikten sonra toz hale getirildiği yapıya ait TGA grafiği



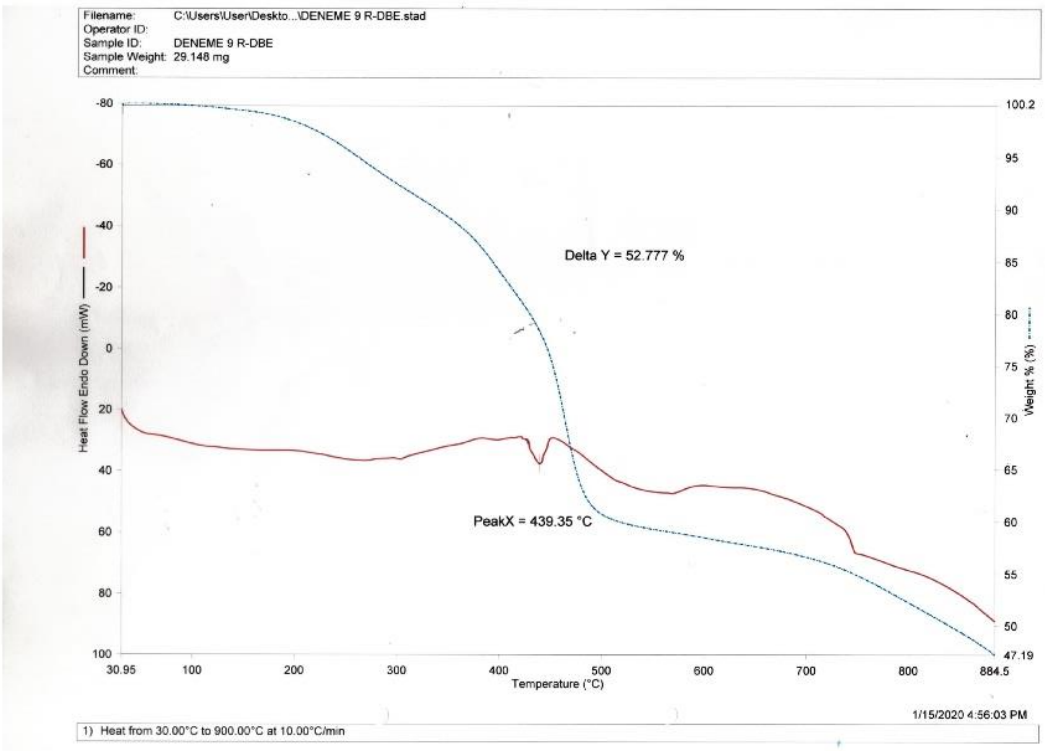
Şekil 5.4. Numune 6 olarak kodlanmış standart 15LİG2STDB reçinesinin dibasic esterler ile kürleştirildikten sonra toz hale getirildiği yapıya ait TGA grafiği



Şekil 5.5. Numune 7 olarak kodlanmış standart 15RESSTDS reçinesinin sıcaklık ile kürleştirildikten sonra toz hale getirildiği yapıya ait TGA grafiği



Şekil 5.6. Numune 8 olarak kodlanmış standart 15RESSTDS reçinesinin triasetin ile kürleştirildikten sonra toz hale getirildiği yapıya ait TGA grafiği



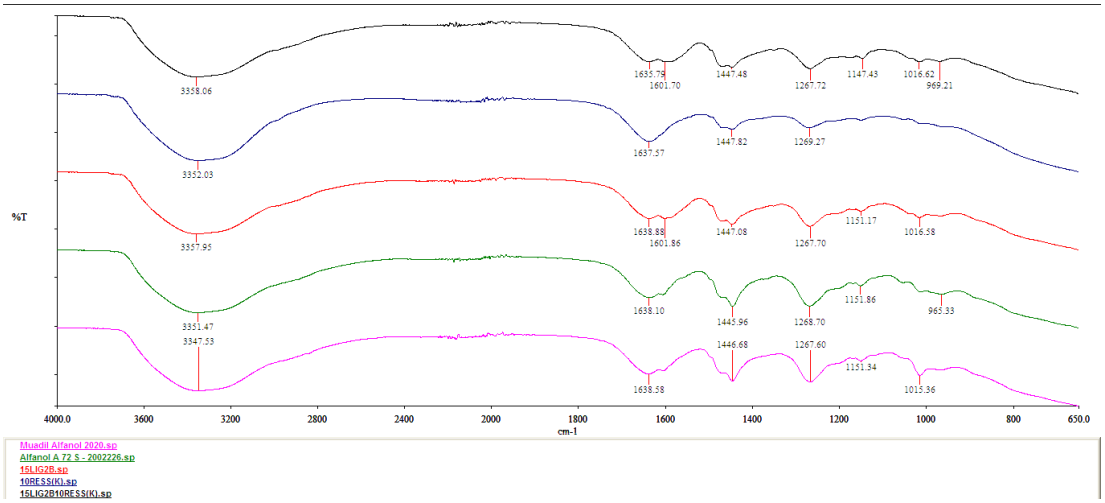
Şekil 5.7. Numune 9 olarak kodlanmış standart 15RESSTDS reçinesinin dibasic esterler ile kürleştirildikten sonra toz hale getirildiği yapıya ait TGA grafiği

J. Bouajila ve arkadaşlarının çalışmasında da bahsedildiği üzere maksimum yanma kaybı 300-500 ^{o}C aralığında gözlemlenmiş ancak bu aralıkta gerçekleşen piklerin konumları yapılan modifikasyona ve kürleşme türüne göre farklılık göstermiştir. Esterler ile kürleşme sırasında yapıya katılabilen organik malzemeler yanma kaybını artırmıştır. İnert ortamda triasetin ile kürleşen yapıların genel olarak daha çok yanma kaybı vermesinin sebebi dibazik esterlere nazaran triasetinin yüzdece yapısında daha fazla oksijen taşıması olarak düşünülebilir. Eşit oranlarda fenolden kısılarak yapılan modifikasyonların sonucunda elde edilen iki farklı reçinenin termal karakterlerinin de kürleşme türleri aynı olarak göz önüne alındığında farklılıklar göstermiştir. Bunun sebebinin kalsiyum lignosülfonatın resorsinole göre daha fazla safsızlığı beraberinde yapıya getirmiş olması ve bu safsızlıklarında genellikle şeker ve hemiselüloz benzeri bol oksijen içeren yapılardan oluşuyor olması olarak düşünülmüştür. Yanma kaybını azaltan resorsinol modifikasyonun döküm sırasında yüzey hatalarını daha az oluşturması beklenmekte olup kalsiyum lignosülfonat modifiye edilmiş reçinenin bir takım ekstra yüzey kusurları yaratmasından endişe edilmiştir. Döküm denemeleri ile ilgili kısımda bu beklentilere karşılık gelen deneyimler detaylıca verilecektir.

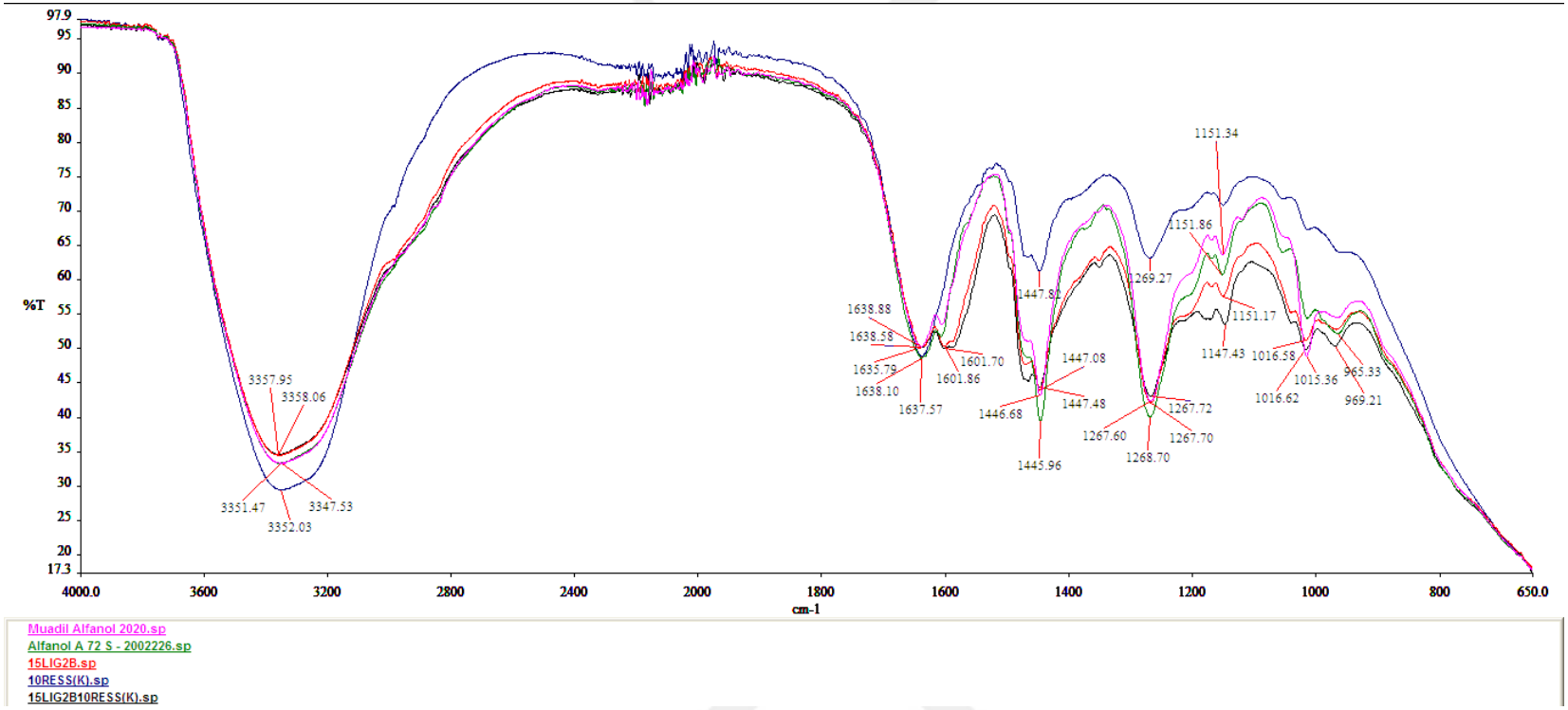
5.1 FT-IR sonuçları

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) kızılötesi ışının maddenin katı, sıvı veya gaz halleri ile etkileşimi sonucu elde edilen (absorpsiyon) ve emisyon spektrumunun yorumlanmasını esas alan bir enstrümantel analiz tekniğidir. Malzemenin sahip olduğu moleküllerdeki fonksiyonel gurupları yorumlamak için idealdir ve bu teknik ile karakterizasyon işlemleri uzun yıllardır yapılabilmektedir. Fenolik reçineler için kullanımı da oldukça yaygındır. Fenolik reçineler sahip oldukları aromatik zincirler ve hidroksi grupları ile belirli dalga boylarında karakteristik pikler vermektedir. Bu piklerin araştırmalarda yorumlanması ile bilimsel değere sahip bilgilere erişilebilmektedir.

Tez araştırması sırasında elde edilen reçineler FTIR tekniği ile analiz edilmiş ve aşağıdaki kıyaslamalı spektrumlar elde edilmiştir. **Şekil 4.14**'te pembe renkli en alt spektrum kıyaslamak için yabancı bir kuruluşa ait muadil bir reçineye ve üstünde bulunan yeşil spektrum ÇKE Alfanol A 72 S (ÇK A 38 STD) reçinelerine aittir. Parmak izi bölgesinde performans girdilerinin farklı olmasından kaynaklı olduğu düşünülen 1000 cm^{-1} dalga boyunda oluşan farklar dışında fenolik ve alkali yapı kaynaklı yapılara ait bölge pikleri bir biriyle neredeyse aynıdır [68]. Doğal fenolik yapılar kullanılarak modifiye edilen reçineler mevcut Alfanol reçinesi ile kıyaslandığında polimer yapının sırtını oluşturan aromatik fenollik yapılardan kaynaklı piklerde büyük farklar gözlenmemiş ancak FTIR analizi için sıvı olarak kullanılan numunelerin konsantrasyonunda oluşan farklılıkların yarattığı pik şiddetlerinde değişim olduğu gözlenmiştir. Bu durum özellikle resorsinolün sonradan KOH ve su içeriği ile desteklenerek sentez ortamına katılmasından kaynaklanan genel reçine yoğunluğunun bir miktar azalmasına bağlı bulunmuştur.



Şekil 5.8 FTIR spektrumları birbirinden ayrık olarak verilen farklı reçinelere ait spektroskopi sonuçları. En alt (pembe): Muadil reçine, aşağıdan yukarı 2.(yeşil): ÇKE A72 S (A 38 STD), aşağıdan yukarı 3.(kırmızı): %15 kalsiyum lignosülfonat modifiye reçine, aşağıdan yukarı 4.(mavi): %10 resorsinol modifiye, aşağıdan yukarı 5.(siyah): %15 lignin %10 resorsinol modifiye edilmiş reçine.



Şekil 5.9. FTIR spektrumları çakıştırılarak verilen farklı reçinelere ait spektroskopi sonuçları. Pembe: Muadil Reçine, Yeşil: ÇKE A72 S, Kırmızı: %15 kalsiyum lignosülfonat modifiye reçine, Mavi: %10 resorsinol modifiye, Siyah: %15 lignin %10 resorsinol modifiye edilmiş reçine.

5.2 Döküm Denemesi Bulguları

Tez araştırmasının en önemli bölümlerinden biri olan uygulamalı denemenin yapıldığı döküm sırasında pek çok bilgi toplanmış ve önceden elde edilen bulgular ile birlikte değerlendirilmiştir. Döküm için piyasada bulunan ÇKE Alfanol 72 M reçinesi yani çalışmada A 38 STD olarak kodlanan reçine ve muadil olarak gösterilen başka bir firmaya ait reçine ile birlikte final olarak lignin ve resorsinol modifiye reçine ve sadece yüksek oranda lignin modifiye reçine toplam dört reçine aynı oranlarda aynı sertleştirici ile birlikte kullanılmıştır.

Döküm için ince uzun maçalar farklı reçinelerin % 2 kullanımı ile ayrı ayrı bir gün önceden hazırlanmış ve bu maçaların döküm sırasında ergimiş metalle karşı gerçekleştireceği performansı incelemek amaçlanılmıştır.

Döküm için gerekli koşullar Manisa Döküm tarafından yerine getirilmiştir ve dökümhanede tecrübeli kişilerin fikir ve önerileri doğrultusunda, teorik bilgilerin ışığında [40,44] hareket edilmiştir. **Şekil 4.16**'da döküm için hazırlanan kalıbın oluşturulması yer almakta olup dökümün yapılacağı şekli çevreleyen kum kalıp hazırlanmış ve üzerine de iç iç kısmı oluşturacak olan şekil ve ergimiş metalin takip edeceği yol oluşturulmaktadır. Alfanol reçinesi, kum ve serter karışımı otomatik bir şekilde karıştırılarak kalıba boşaldıktan sonra sıkıştırılan kum ortalama 20 dakikada sertleşmiştir.



Şekil 5.10. Kalıp içerisine yerleştirilen model etrafına modelin şeklini çıkarmak için döküm kumu kaplanma işlemleri ve yoluk açılması

Sertleşen kalıp kumu içine yerleştirilen şeklin çıkarılmasına müsaade edecek kadar esnektir. Kalıpta kullanılan Alfanol bağlayıcısından gelen bu esnek yapı döküm sırasında ergimiş metal ile olan temas sırasında da işe yarayarak döküm yüzeyinde çatlakların oluşmasını engeller.

Döküm demosu için hazırlanan ince uzun dört çeşit reçine ile ayrı ayrı yapılan maçalar kalıplarda oluşturulan boşlukların içine dikkatli bir şekilde monte edildi. Bu montaj işlemi sırasında ergimiş metalin geçmesi için yolluklar oluşturuldu. **Şekil 4.16**'de en sağda görünen işlem yapılırken ki görüntü gösterilmektedir. Yolluk tasarımı ergimiş metalin davranışını ve yoğunluğunu düşünerek yapılmaktadır. İşlemi gerçekleştiren usta, döküm sırasında ergimiş metalin öz kütlesinin yerleştirilen maçanın özkütlesinden çok daha fazla olacağı için büyük bir ters basınç yarattığını dile getirmiş ve bu tip bir gerilimin dayanımı düşük olan maçaları ikiye kırabilceği konusunda uyarmıştır. Ergimiş metalin yolluktan hızla maçaların yan duvarına temas etmesi de diğer bir önemli dayanım hatası potansiyelini oluşturmaktadır. Her iki dayanım hatasının oluşturacağı şekil bozuluğu reçineler hakkında bilgi verecektir.

Düz bir taban üzerine yerleştirilmek üzere hazırlanmış ergimiş metalin ilerleyeceği bir yol ve bu yolların bağlandığı iki boşluğun bulunduğu üst kalıp maçaların da yerleştirilmesi ile hazır hale getirilmiştir. Maçaların bulundukları konumlar not alınarak alt ve üst kalıplar bir araya getirilerek sıkıca kapanmıştır.



Şekil 5.11. Montajları tamamlanmış maçalar ile kalıbın üst kısmının tamamı döküm öncesi hazır hale getirilmiştir

Manisa Döküm tarafından özel olarak usulüne uygun formüle edilen metal alaşımı Çelik GS 60, yüksek dayanım ve aşınma direnci sunar. Sahip olduğu özellikler sayesinde en zorlu alanlarda kullanım imkânı bulmaktadır ve dökümü için yerine getirilmesi gereken standartlar mevcuttur [76,77]. Tüm bu standartlar karşılandığı takdirde döküm işlemi başarılı olması beklenen demo dökümde, ergimiş metal 1665 ^{o}C sıcaklıkta ocaktan çıkmış ve yaklaşık 1550 ^{o}C'de kalıpları doldurmuştur. Kalıpların içerisine ergimiş metalin ulaşması halinde sıcaklığı yükselterek bir dizi termik reaksiyona sebep olacak dökümde olmazsa olmaz haline gelimiş bir besleyici gömlek olan Çukurova Kimya besleyici gömlekleri kullanılmıştır. Dökümden bir gün sonra soğumuş olan kalıp bozulduğunda sertleşmiş metal bir bütün halinde elde edilmiştir. **Şekil 4.18**'de gösterilen döküm sonrası ilk görüntülerde küp şeklinde kısımların üst tarafında besleyici gömlekler görülmektedir ve incelendiği zaman soğuma sırasında metalin büzüşmesi sonucu oluşan çekinti alanları besleyicilerin içerisinde oluşmuştur. Besleyici gömleklerin tam aksi tarafta numune maçalar sayesinde oluşmuş olan yüzey

döküm sonrası elde edilen parçanın yüzey bombardımanı sonrası görünür hale gelmiş ve yüzeydeki diğer çapaklar ile birlikte bir nevi zımparalanmıştır.



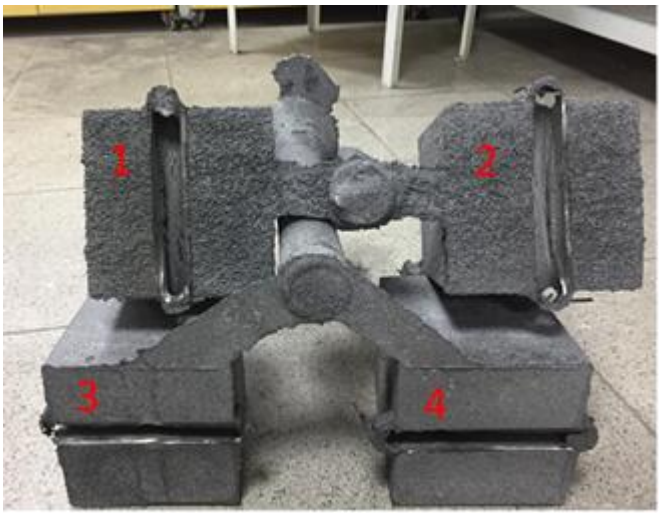
Şekil 5.12. Döküm sonrası elde edilen işlem görmemiş parça. İki küp, yollukta kalan metal yüzünden bir arada durmaktadır. Küplerin üzerindeki silindir yapılar besleyici gömleğe aittir.

Döküm sonrası metal yüzeyi düzeltmek başlı başına büyük bir iş yükü oluşturmaktadır ve bu iş yükünü hafifletmek için farklı teknikler kullanılmaktadır. Döküm yüzeyinde meydana gelen bazı hataların sebebi olarak silika kumun sıcaklık farklarına bağlı olarak değiştirdiği fazları örnek olarak gösterilebilir [44]. Döküm öncesi dökümün gerçekleşecceği yüzeyi döküm boyası ile boyamak bu tekniklerden en etkilisi olsa da maçaların farklılıklarından oluşabilecek hataların görülmesine engel olabileceği için tercih edilmemiştir. Metal bilyalar ile bombardımana tutma tekniği ise döküm sonrasında kum kalıbın tamamen temizlenmesi ve çapakların giderilmesi için uygun bulunmuştur. Bu tekniğin uygulandığı yüksek güvenlikli kabin **Şekil 4.19.**'da gösterilmektedir. Saniyede binlerce mini bilyenin yüzeye hızla gönderilmesi sonucu büyük bir iş yükü olan kalıp bozmanın son aşaması olan ince işçiliği yerine getiren bu kabini Manisa Döküm çalışanları büyük bir hassasiyet ile kullanmıştır.



Şekil 5.13. Bombardıman kabini.

Döküm öncesi kesin yerleri belirlenen maçalardan ÇKE Alfanol A 38 standart reçinesi ve mualdil bir piyasa reçinesi yollukları çapraz olarak bağlı olan küplerde yer almaktadır. Yollukların dik olarak bağlandığı grupta ise modifiye olarak geliştirilen çalışma olan reçinelerden 15LİG2B10RES S(K) ve 15LİG2B Ü reçinesi yer almaktadır. Bu reçinelerden 15LİG2B10RES S(K), dayanım testlerinde daha yüksek dayanımlar vermiş ancak maliyet olarak standart ve 15 LİG2 B Ü reçinelerinden daha pahalıdır. Alternatif ve rekabet oluşturmak için her iki başarılı mod reçine de döküme alınmış ve mukavemet ve modifikasyon çeşidinin döküm üzerindeki etkisi direkt olarak gözlenmiştir. **Şekil 4.20'**de 4 farklı parçanın yüzeyleri bir arada verilmiş ve 1,2,3,4 olarak reçine çeşitlerine göre ayrı ayrı parçalar numaralandırılmıştır.



Şekil 5.14. Döküm sonrası temizlikleri gerçekleşmiş 4 farklı reçine numunesi ile hazırlanan maçaların boşluklarını içeren döküm parçaları. 1: 15LİG2B Ü, 2: 15LİG2B10RES S(K), 3: A 38 STD (Alfanol A 72 S), 4: Diğer bir Firmanın Reçinesi.

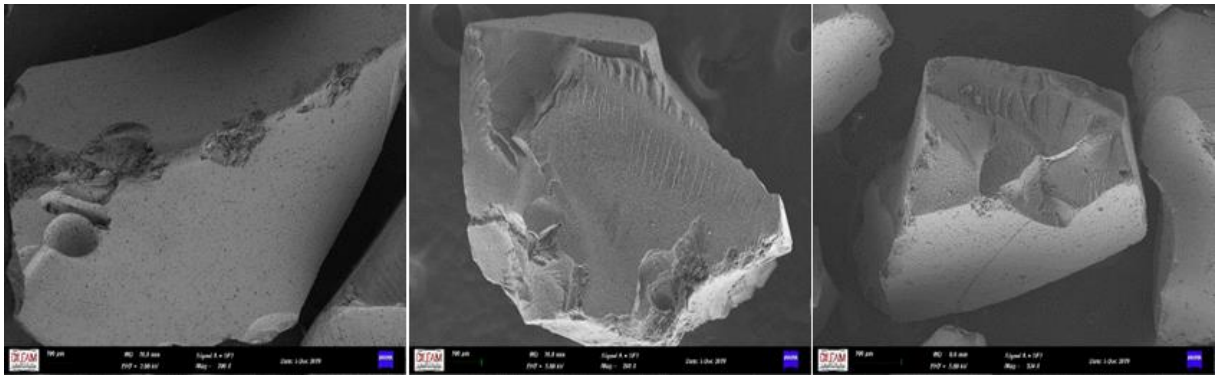
Yukarıdaki **Şekil 4.20.**'de yer alan parçalar hiçbir fiziksel ve ya termal performans yetersizliğine bağlı döküm hatası meydana getirmemiş ve uzun 3 boyutlu maçanın şeklini tam döküm yüzeyine yansıtmıştır. Daha yakından incelendiğinde ise tüm parçalarda hafif çapaklanmaların oluştuğu tespit edilmiştir. Bu çapaklanmalar döküm boyası uygulanmamasından kaynaklanmaktadır ve bombardıman sırasında iç kısımda kaldığı için giderilememiştir. Ancak bu çapakları sayıca ve kapladıkları alan olarak mukayese ettiğimizde de kesin olarak en iyi yüzeyin hangisi olduğu konusunda fikir ayrılığı yaşandı ve tüm parçaların birbiri ile benzer olduğu sonucuna varıldı. Daha çok kumdaki silikonun metal ile tepkime varmesine dayalı bu yüzey bozuklukları döküm boyasının refrakter özelliği sayesinde sıfıra inebilirdi. Yüzeylerde kükürte bağlı bir hata oluşmamıştır. Kükürt hatası yüzeyde korozyona sebep olmakta ve bu noktadan başlayarak sonraki zamanlarda daha yoğun küflenmenin gerçekleşmesine sebep olmaktadır. Döküm parçaları 6 ay boyunca nemli ortamda bırakılmış ancak yüzeylerinde bu şekilde bir hatanın oluşmadığı tespit edilmiştir. Modifiye edilen reçineler standart ve muadil reçineler ile reakbet edebilecek bir döküm performansı sağlamıştır.

5.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri

Uzun zamandır kullanılmakta olan esterler ile kürleştirme tekniği diğer pek çok fenolik polimerler üzerinde araştırma yapan araştırmacılar gibi bizim de merakımızın bir parçası olmuş ve alkali reçinenin esterler ile verdikleri tepkimenin mekanizması hakkında tümden gelim yöntemi izlerek bir sonuca varılmaya çalışılmıştır. Literatürde yer alan araştırmalar da göz önünde bulundurulduğunda esterlerin alkali hale getirilmiş polimer yapıların arasında bir nevi köprüler oluşturduğu düşünülmekteydi [12,34,35]. Bu köprülerin oluşumu sonucu elde edilecek olan yapıların farklılıklar taşıyacağını düşünülmüş ve modifikasyonun morfolojik yapıya nasıl bir etkisi olacağını merak ederek SEM görüntüleri elde edebilmek üzerine yoğunlaşılmıştır.

Taramalı elektron mikroskobu ile görüntü alabilmenin birinci şartı malzemenin yüzeyinden elektronlar ile görüntü alınabilecek kadar kararlı ve iletken olması gerekliliği termoset özellik gösteren ve kürleşirken su açığa çıkaran yalıtkanlığı ile ünlü polimer bir yapı için en zor gereklilikler olmuştur. Bu gereklilikler polimer malzemenin ester ile tam olarak kürleştikten sonra uzun süre kurutulması ve toz hale getirildikten sonra yüzey kaplaması yapılması ile yerine getirilmiştir. Malzemenin hazırlanışı önceki bölümlerde detaylı bir şekilde yer almaktadır. Görüntülerin boyutlarına ve elde edildikleri numunenin cinsi ve kürleşme şekline göre sınıflandırılmış halleri aşağıda sırasıyla verilmektedir. Modifiye edilmiş yeni reçinelerin görüntüleri standart reçine ile aynı kürleşme etkeni altında kıyaslandığında morfolojik olarak bir farklılık ile karşılaşılmamaktadır. **Şekil 4.21** de sıcaklık etkisi ile kürleşerek sertleşen yapıların görüntüleri yer almaktadır. **Şekil 4.22** ve **4.23**'te ise DBE ve triasetin ester ile kürleştikten sonra oluşan yapılar gösterilmektedir.

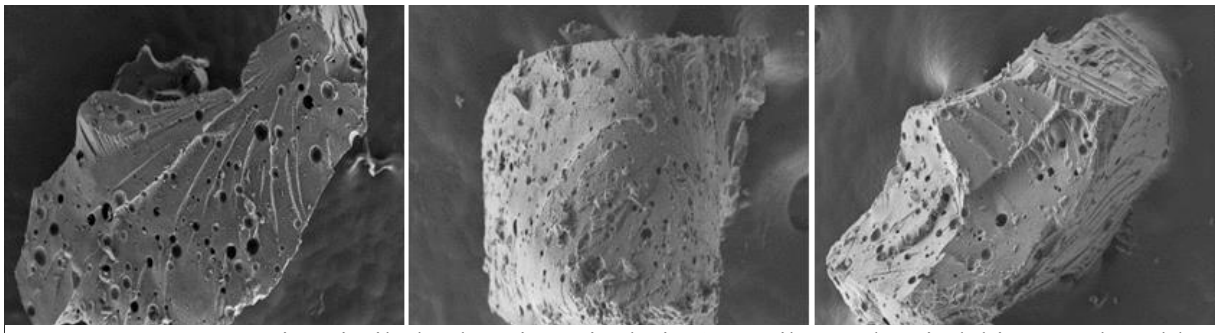
- 20 mikron üstü görüntüler



Şekil 5.15. Sıcaklık ile kürleştirilmiş reçinelerin 100 mikrondan alınan görüntüleri, sırasıyla soldan sağa; Standart Alfanol, Lignin modifiye ve Resorsinol Modifiye Reçine reçinelerinin SEM görüntüleri



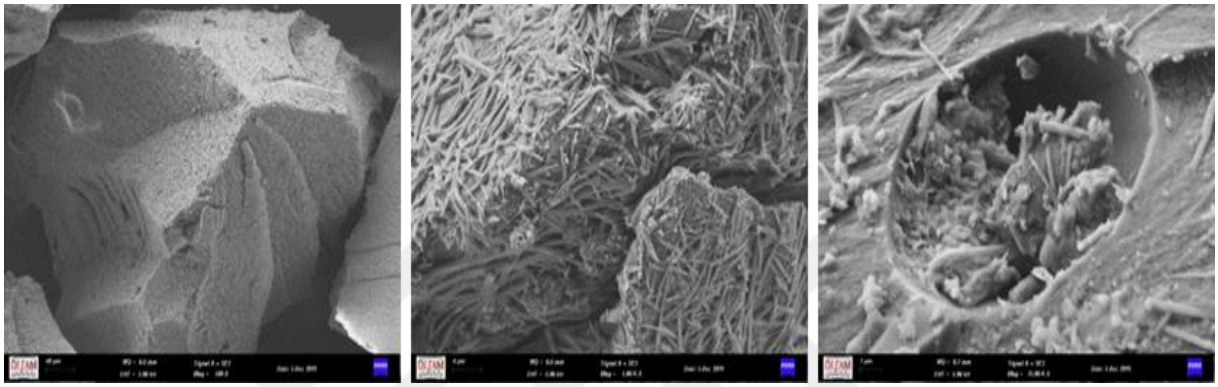
Şekil 5.16. DBE ile kürleşmiş reçinelerin sırasıyla soldan sağa, 100 mikron Standart Alfanol, 100 mikron Lignin modifiye ve 40 mikron Resorsinol Modifiye reçinelerinin SEM görüntüleri



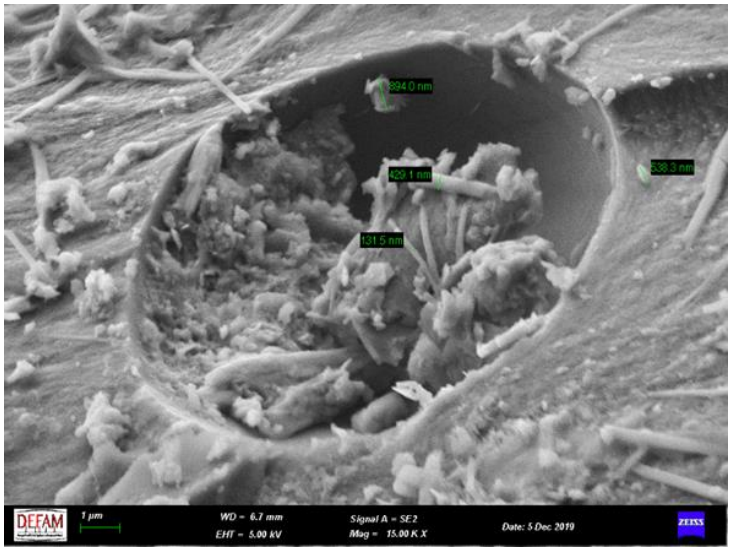
Şekil 5.17. Triasetin ile kürleşmiş reçinelerin 100 mikron ölçeğindeki sırasıyla soldan sağa, Standart Alfanol, Lignin modifiye ve Resorsinol Modifiye Reçinelerinin SEM görüntüleri

- 20 Mikron altı görüntüler

Aynı kürleşmiş yapıya yakınlaştırılarak alınan görüntülerde, oluşan yapıların nano boyutlarda meydana geldiği tespit edildi. Bu yapılardan DBE etkeni ile kürleşen resorsinol modifiye alkali fenolik reçinelere ait görüntüler **şekil 4.24.**'de yer almaktadır. **Şekil 4.25.**'da ise 1 mikron ölçeğindeki SEM görüntüsünde meydana gelen nano yapıların boyutları detaylı bir şekilde verilmektedir.

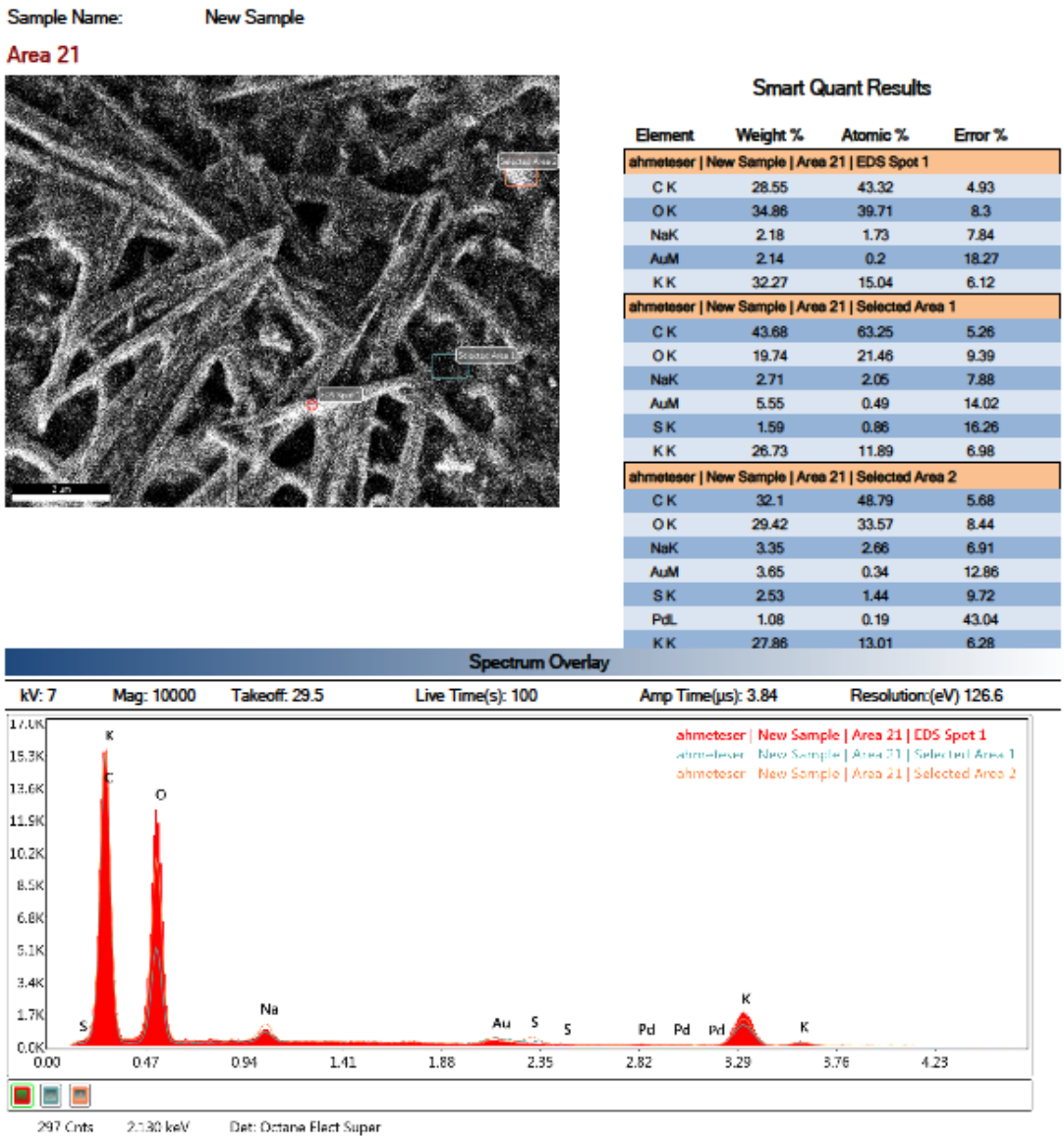


Şekil 5.18. DBE ile kürleşmiş resorsinol modifiye reçinelerin 40 mikron ölçeğindeki sırasıyla soldan sağa 1 mikron ölçeğine kadar alınan SEM görüntüleri

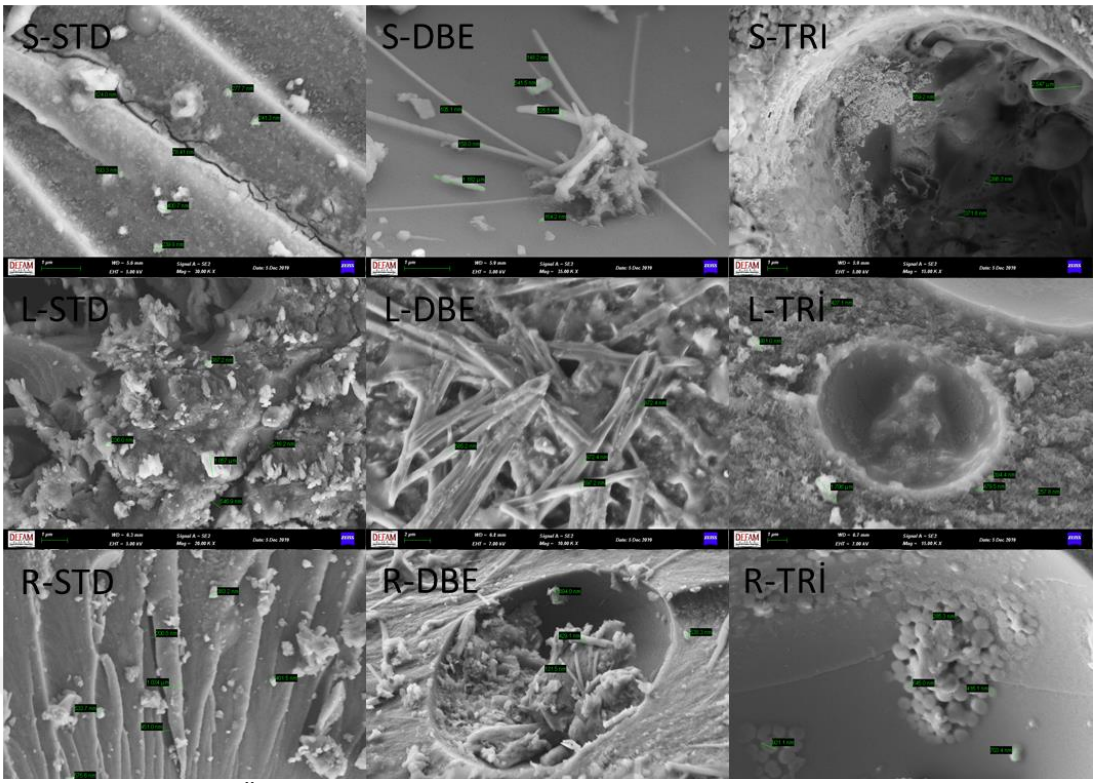


Şekil 5.19. DBE ile kürleşen reçine yapısının 1 mikro metre ölçeğinde elde edilen görüntüsündeki fraksiyonların boyut ölçümleri ile verilen detaylı SEM görüntüsü

Bu iğneye benzeyen yapılar SEM-EDX ile detaylı bir şekilde incelendiğinde elde edilen görüntü ve elementel dağılım aşağıdaki **Şekil 4.26**'da birlikte verilmiştir. Yüzeydeki malzemenin reçine içeriğiyle ve yüzey kaplamasıyla örtüşen bir kombinasyonda elementlere sahip olduğu görüldü. Kraft lignosülfonat ile modifiye edilmiş reçineye ait yapıda kükürt, sodyum, potasyum gibi elementlerin yanı sıra fenolik yapılardan ve kürleştirme ajanı dibazik esterlerden kaynaklı olan yüksek miktarda karbon ve oksijene rastlandı. İğneye benzeyen yapılarda kükürdün bulunması bu yapıların sadece ester ve alkali malzemenin tepkimesi sonucu oluşan bileşiklerin kristallerinden değil polimer yapının sebep olduğu fiber benzeri yapılara ait olduğu düşüncemizi sağlamlaştırdı. Diğer farklı yapılara ait analiz sonuçları ekler kısmında yer almaktadır.



Şekil 5.20. DBE ile kürleşmiş lignin modifiye reçineye ait SEM-EDX görüntüsü ve element gruplarının dağılımları



Şekil 5.21. Üç farklı reçineye ait, Alfanol (S), Lignin Modifiye (L), Resorsinol Modifiye (R) sıcaklıkla (STD), dibazik esterler ile (DBE), triasetin ile (TRİ) kürleşen yapıların mikron ölçeğindeki SEM görüntüleri kodlanarak gösterilmektedir.

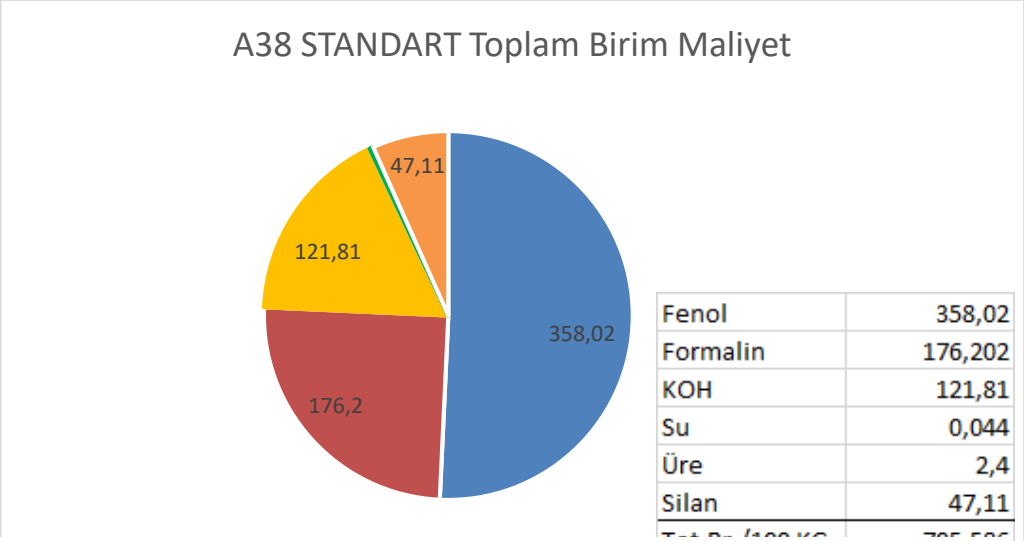
Nano boyutların gözlenebildiği ölçeklerde diğer tüm kürleşmiş yapılar bir biri ile kıyaslandığında ise morfolojik yapının birincil olarak kürleştirici etkisi ile şekillendiği daha rahat anlaşılmaktadır. Bu görüntüler **Şekil 4.27**'de birlikte verilmektedir. Mikron ölçeğinde reçineler arasında da morfolojik yapıda farklılaşmalar olduğu görüldü.

5.4 Maliyet Analizi Çalışmaları

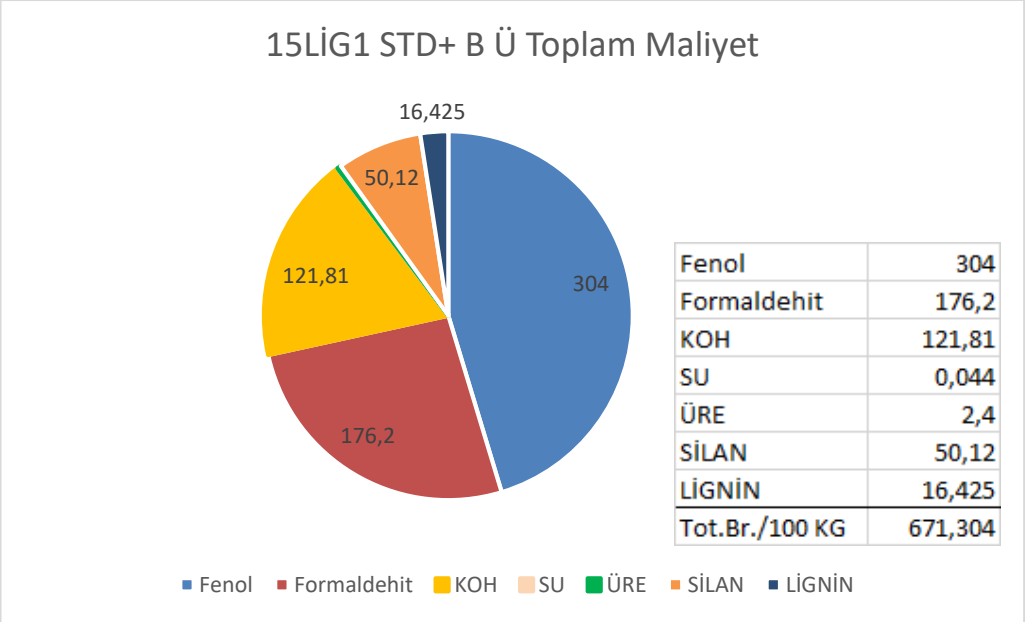
Döküm sonucu olumlu olan iki formül ile pilot üretim cam balon deneme formüllerine bağlı kalınarak gerçekleştirildi. Yüzdelik girdi miktarlarını değiştirmeye gerek kalmadan güvenli bir şekilde pilot üretim gerçekleştirildi. Çukurova Kimya End. A.Ş. Reçine Araştırma Laboratuvarları'nda gerçekleşen üretimde, 100 litre hacmindeki yağ ısıtmalı, su soğutmalı reaktör reçine üretimi için gerekli olan reflüks, destilasyon, vakum gibi işlemleri gerçekleştirmek için yeterli olup üretimde konuşlandırılmış en büyüğü 25 m^3 hacme sahip reaktörlerde ürelerdeki üretimin bire bir benzetimini gerçekleştirme şansı vermektedir. 100 litrelik reaktörde 100 kg ürün çıkarmak üzere kurulan deneme sonunda % 99,6'lık verimle reçine elde edildi, eksilen

miktar, 400 g reçine kontroller sırasında kullanılan ve boşaltım sonrası reaktörde kalan miktardır. Pilot reaktöre ait fotoğraf ekler kısmında yer almaktadır.

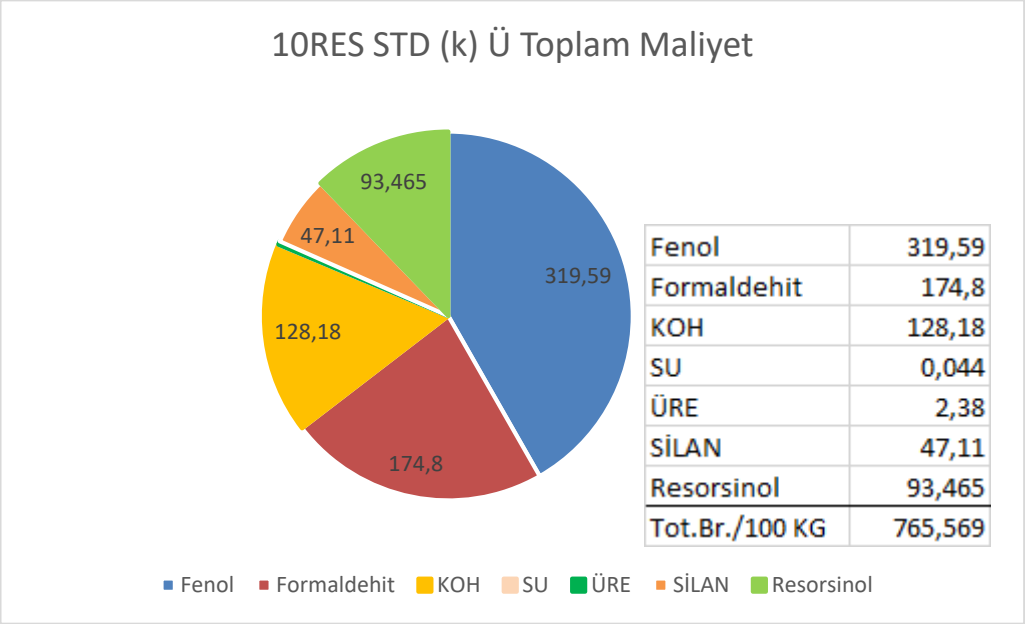
Hammadde maliyet fiyatları ve girdi miktarları ticari sır sayılabileceği için, ortalama birim para birimi üzerinden ağırlıkça paydalanmış maliyet esas alınarak yapılan hesaplar sonucu elde dilen maliyet analiz grafikleri aşağıdaki **Şekil 4.28**'den **Şekil 4.31**'e yer alan grafiklerdeki gibidir. Resorsinolün yarattığı maliyet artışı lignin ile dengelenmiş ancak daha ucuz bir ürün ile gerekli performansı sağlayan bir ürün isteyebilecek dökümhaneciler için sadece fenol yerine lignin kullanılmış daha çevreci bir ürün elde edilmiştir.



Şekil 5.22. Standart ürüne ait maliyetin yüzde maliyet üzerinden toplam maliyet ağırlığındaki paylarının gösterim grafiği



Şekil 5.24. Sadece lignin modifiye edilmiş ürünün toplam birim fiyat üzerinden hammadde maliyet payları

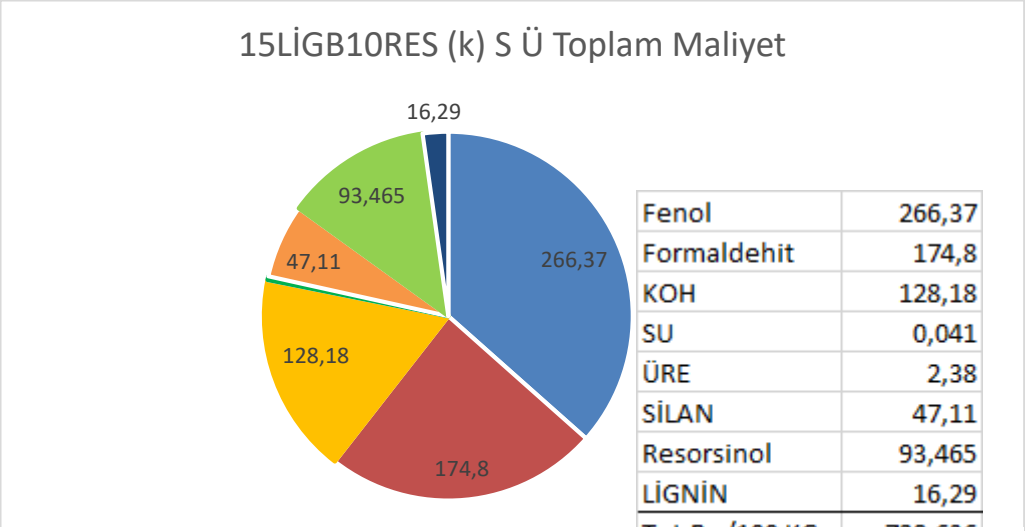


Şekil 5.23. Sadece rezorsinol modifiye edilmiş ürünün toplam birim (Euro) fiyat üzerinden hammadde maliyet payları

Sadece resorsinol ile modifiye edilmiş ürün için yapılan maliyet hesabında resorsinol birim fiyatı çevrimiçi olarak öğrenildi. Bu tip fiyat bilgileri genellikle anlaşmalı fiyatlardan daha yüksek olsa da resorsinolün fenolden daha yüksek bir maliyete sahip olacağı da tahmin edilmektedir. Bunun sonucu olarak fenol yerine

resorsinol kullanımının maliyetleri alınan ortalama fiyatlar sonunda % 8,5 artacağı saptandı.

Resorsinolün hammadde maliyetini dengelemek ve bağlayıcı performansını

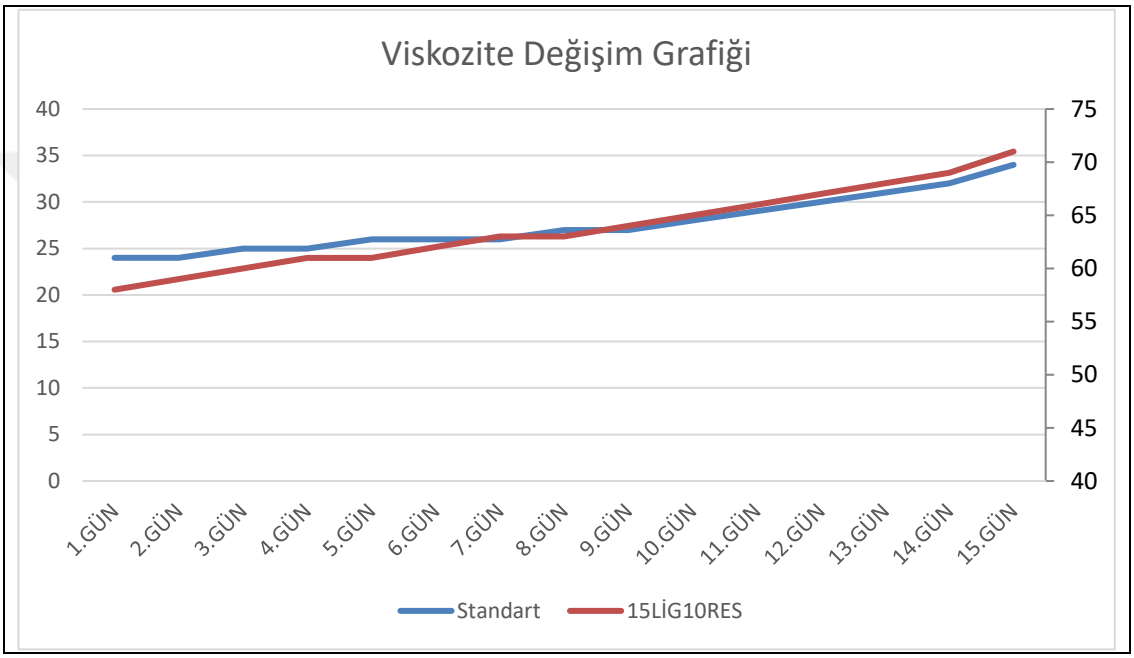


Şekil 5.25. Resorsinol ve lignin modifikasyonu gerçekleştirilen ürüne ait maliyet grafiği

koruyarak fenol kullanımını minimuma indirmek için yapılan formül çalışmasına ait maliyet grafiği **Şekil 4.31**'de verilmektedir. Endüstriyel ölçekte kullanımı ile % 3,25 lik hammadde maliyet rezorsinolün daha ucuza temin edilmesiyle azalacağı hatta yerli kaynaklar ile üretimin sağlanması durumunda toplam maliyetlerin düşeceği öngörülmektedir. Tez için başlatılan ön araştırma zamanı hammadde maliyetleri Euro para birimine çevrilerek sabitlenmiş ve birim fiyat tabiri kullanılmıştır.

5.5 Hızlandırılmış stok takibi

Elde edilen üründeki viskozite ilerlemesini muadil ürün ile mukayese ederek raf ömrü belirlemeye yönelik yapılan araştırma sonucu elde edilen zamana bağlı viskozite artışı grafiği **şekil 4.32.**'de verilmektedir. 15 gün süren bu viskozite takibi reçinenin normal saklama koşulu olan 20 ^{o}C'nin 20 ^{o}C üzereinde etüvde gerçekleştirilmiş viskozite ölçümü için reçine 25 ^{o}C'ye soğutulmuş ve Fordcup 4 ile saniye cinsinden ölçüm yapıldı.



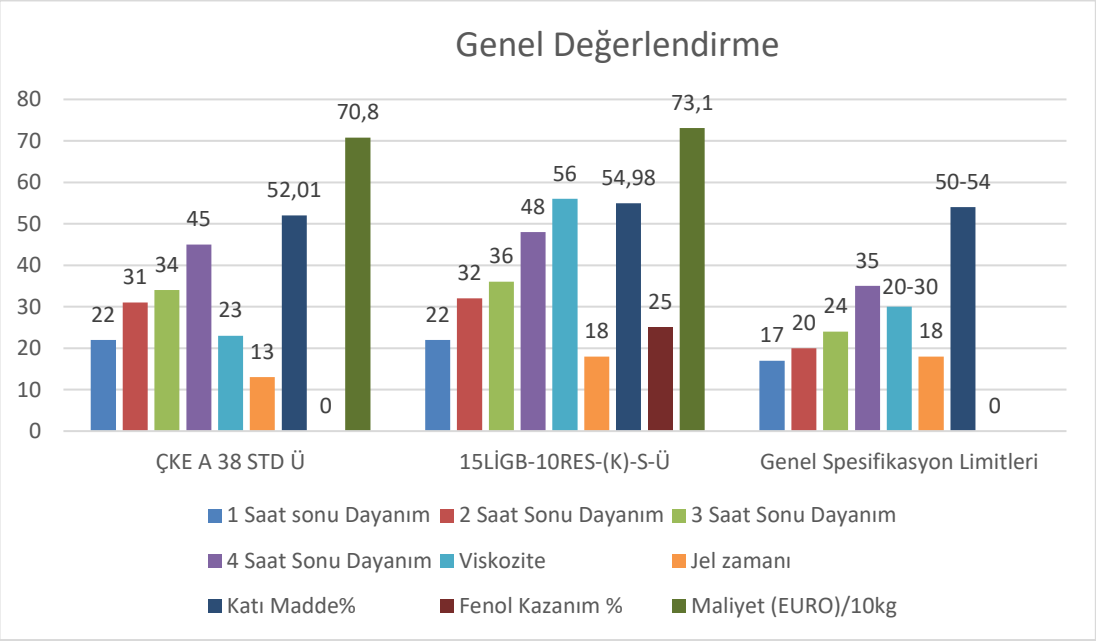
Şekil 5.26. Zamana bağlı viskozite (sn) değişimi, sol eksen standart (mavi) grafiğe, sağ eksen ise yeni geliştirilen reçineye (kırmızı) aittir.

6 SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez araştırmaları boyunca odaklanılan ekolojik ve ekonomik kazanımların bir zorunluluğu olan performans ölçümleri eldeki imkanlar ile objektif olarak gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar arasında en büyük iyileştirme ihtiyacı kum testleri boyunca oluşan iklime göre dayanımdaki değişmelerden dolayı kum dayanım testlerinin gerçekleştirileceği iklimlendirilmesi tam olarak kontrol edilebilen bir kabin konusunda olmaktadır. Bir diğer ileride yapılacak araştırmalarda dikkat edilmesi gereken husus Kraft ligninin içeriğindeki safsızlıkdır. Ligninin beraberinde bulunan hemiselülozik safsızlıklar viskoziteyi beklenenden çok daha yükseklere taşımaktadır ve bu durum muhtemelen dayanımlara da olumsuz etki etmektedir. Tez araştırması süresince alternatif lignin kaynakları araştırıldı ancak endüstriyel anlamda erişilebilir ve yerli üretim olan kalsiyum lignosülfonat olarak görüldü. Avrupa Birliği biyoçözümler için büyük yatırımlar yapmaya gün geçtikçe daha çok hız vermektedir ve bu noktada pek çok yayın da kaleme alınmaktadır. Bu yayınlardan bir tanesi olan Bologna ve Fraunhofer Üniversitesi tarafından yazılan "Top 20 innovative bio-based products" isimli raporda da biyo kökenli hammaddelerin kullanımı ile üretilen resçineler ve polimerler ile ilgili detaylı bilgiler verilmekte ve özellikle tez araştırmamızda verilen lignin hakkında da önemli bir kısıma yer verilmektedir [78]. Araştırmada Avrupada yer alan büyük fenolik reçine üreticilerinden bazılarının lignini hammadde olarak kullandığı ürünlerini örneklemekte ve araştırmamız ile de bu trendi yakaladığımız düşünülmektedir. Tez araştırması boyunca geçen süre zarfında fenolik reçineler üzerinde gerçekleşen modifikasyon çalışmaları hiçbir hız kaybetmeden devam etmiştir [79] ve doğa dostu çözümlerin daha uzun yıllar kimya alanında irdelenerek sürdürülebilir ekonominin önünü açacağı görülmüştür.

Sonuç olarak elde yapılan çalışmada pilot üretimi gerçekleştirilen ürün ve piyasada bulunan eş zamanlı üretilen reçineler muadil performans sergileyerek piyasa için uygun bulundu. İhracat edebilmenin en önemli kriterlerinden biri olan raf ömrüdür. Ayrıca yurtiçi piyasada kullanıcı için de raf ömrünün hızlandırılarak ölçümü gerçekleştirildi. Etüvde 40 ^{o}C'de 15 gün boyunca bekletilmiş ve bu süre boyunca viskozite değerleri kontrol edildi. Raf ömrünün piyasadaki reçine ile denk olduğu sonucuna varıldı ve Alfanol ürünleri için belirlenmiş olan[41] 6 ay boyunca kullanımının uygun olduğu sonucuna varıldı. Farklı formülasyonlara ait ürün maliyet

mukayese çalışması Çukurova Kimya Satın Alma ekibi ile birlikte gerçekleştirildi ve lignosülfonat kullanımının performans kaybı yaşanmadan % 5-10 oranında düşürebildiği ancak ithal resorsinolün maliyeti % 15 oranına kadar artırdığı tespit edildi. Genel özellikleri bakımından muadil final ürünün ve standart ürün ile kıyaslaması aşağıdaki **Şekil 5.1**'deki grafikte yer almaktadır. Grafikte 10 kilogramlık ürün için hammadde maliyeti % 99,6'lık verimin etkisi ile birlikte verilmiştir. Dayanım performansı (N/cm^2) bakımından standart reçine ile çok yakın ancak uzun süreli dayanımda daha iyi özellikler sunan yeni reçinenin viskozitesi lignin modifikasyonu sırasında ortama dâhil olarak katı madde yüzdesini artıran safsızlıklardan dolayı genel Alfanol reçineleri için belirlenen değer aralıkları dışında bir değerde geldi. Bu durum döküm demosu sırasında herhangi bir olumsuzluk yaratmamıştır. Her iki hammaddenin birlikte kullanıldığı % 25 fenol tasarruflu yeni ürününün hammadde maliyetleri dengelenerek piyasadaki ürünler ile denk hale geldiği görüldü. Final hammadde maliyettindeki % 3'lük artışının piyasada büyük bir dezavantaj yaratmıyacağı düşünülmektedir. Maliyet artışının ana kaynağı olan resorsinol maliyetinin yüksek olması bu hammaddenin zamanla yerli ve daha uygun fiyatta alternatifinin bulunmasıyla durumu yeni ürünün lehine çevirebilir. Performans ve sağladığı avantajlar bakımından 15LİGB-10RES-(K)-Ü-S üretimi ile fenol tasarrufunun doğal hammaddeler ile gerçekleşebileceği aydınlatılmış oldu.



Şekil 6.1. Final ürün ve standart ticari ürünün genel özellik kıyaslaması

7 KAYNAKLAR

[1] Pilato, L. Phenolic Resins: A Century of Progress. Springer Verlag, Berlin, Almanya, 2010, 545.

[2] Allen, D.J., Ishida, H. Thermosets: Phenolics, Novolacs, and Benzoxazine. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001, 9226-9229.

[3] Bindernagel, E., "Molding sands and molding processes in foundry engineering" [German], Giesserei-Verlag, D€usseldorf, 1983, 2.

[4] Bakelite, AG., Rutaphen phenolic resins guide, product range, applications, Bakelite AG, Gennaer Strasse 2-4, Iserlohn, Almanya, 1993, 65.

[5] Dalquist, Gutowski, Life Cycle Analysis of Conventional Manufacturing Techniques: Sand Casting. ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition IMECE 2004-62599, 2004, 1-11.

[6] Singh, B.R., Singh, O., Fossil Fuel and the Environment (Global Trends of Fossil Fuel Reservesand Climate Change in the 21st Century). InTech, Hindistan, 2012, 978-953-51-0277-9.

[7] Dressler H. Resorcinol/Formaldehyde Resins—Adhesives for Wood, and other Nonrubber Applications. In: Resorcinol. Topics in Applied Chemistry. Springer, Boston, MA, 1994, 978-1-4899-0999-2_5

[8] Danielson, B., Rune Simonson, R. Kraft lignin in phenol formaldehyde resin. Part 1-2. Evaluation of an industrial trial, Journal of Adhesion Science and Technology, 1998, 12:9, 941-946

[9] Ramires, E.C., Frollini, E. Tannin–phenolic resins: Synthesis, characterization, and application as matrix in biobased composites reinforced with sisal fibers. Composites: Part B, 2012, 43, 2851–2860.

[10] Sellers, T., Miller, Jr.,G.D. Laboratory manufacture of high moisture southern pine strandboard bonded with three tannin adhesive types. Forest Products Journal, 2004, Vol. 54, No. 12, 296-301.

[11] Ammar M., Khiari, R. Gelation and isoconversional kinetic analysis of synthesis of lignin-resorcinol-glyoxal resin curing. Iran Polym J, 2015, DOI 10.1007/s13726-015-0380-x.

[12] Knop, A., Pilato, L. A. Phenolic Resins-Chemistry, Applications and Performance, XV. Springer-Verlag, Berlin, 1985, 3-540-15039-0.

[13] Rao, T. V., Metal Casting: Principles and Practice, New Age International, 2003.

[14] Gorny, M., Danko, R., Holtzer, M. The effect of metal temperature and wall thickness on flake graphite layer in ductile iron. Metalurgija,2015, 54, 11.

[15] Scott, W.D., Bates, C.E. Decomposition of resin binders and the relationship between the gases formed and casting surface quality. AFS Transactions, 1975, Vol. 83, 519.

[16] Scott, W.D., Bates, C.E. Decomposition of resin binders and the relationship between the gases formed and casting surface quality. AFS Transactions, 1975, Vol. 84, 793.

[17] Scott, W.D., Bates, C.E. Decomposition of resin binders and the relationship between the gases formed and casting surface quality. AFS Transactions, 1975, Vol. 85, 209.

[18] Chen at al., Ashland Inc., US Patent No. 5,688,857, Ohio, United States Patent, 1997

[19] Kwok-tuen Tse, HA-International, LLC, US 2005/0250874A1. , Illinois, United States Patent Application Publication, 2005

[20] Wang et al, ASK Chemicals LLC , Pub . No . : US 2018 / 0065170 A1,Ohio, United States Patent Application Publication, 2018

[21] Iyer et al., Acme Resin Corporation, US Patent No. 4,988,745, Illinois, United States Patent

[22] Finetti, Claudia et al., Cavenaghi SPA, EP Patent No. 085 724 A1, Italya, European Patent Application

[23] Arnold A. Alek, International Harvester Company, US Patent No. 3,247,49, New Jersey, United States Patent Office, 1966.

[24] Bangcuyo et al., Ashland Lcensıng And Intellectual Property, LLC, US Pub. No.: 2010/0252226A1, Ohio, United States Patent Application Publication

[25] Armbruster et al., Borden Inc., US Patent No 5,089,540, Ohio, United States Patent, 1992

[26] Stefanescu,D. M., ASM Handbook, Vol 15 Casting, 9th ed., US: ASM International, 2000

[27] Kerns,W.D., Pavkov, K.L., Donofrio, D.J., Carcinogenicity of Formaldehyde in Rats and Mice after Long-Term Inhalation Exposure. Cancer Research, 1983, 43, 4382-4392,

[28] Mäkinen, M., Kalliokoski P., Kangas J. Assessment of total exposure to phenol-formaldehyde resin glue in plywood manufacturing. Int Arch Occup Environ Health, 1999, 72(5), 309-14.

[29] Nordman, M.D., Keskinen, M.D., Tuppurainen, M.D., Formaldeyhde Asthma-Rare or Overlooked?, J Allergy Clin. Immunol., 1985, 75,9I-9.

[30] By Cumene-process-phenyl-migration-2D-skeletal.png: Benjah-bmm27Cumene-process-final-steps-2D-skeletal.png: Benjah-bmm27derivative work: Bjö Kra (talk) - Cumene-process-phenyl-migration-2D-skeletal.pngCumene-process-final-steps-2D-skeletal.png, Public Domain, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=16374841

[31] Glazer, A. W., and Nikaido, H. Microbial Biotechnology: fundamentals of applied microbiology. San Francisco: W. H. Freeman, 1995, p. 340. ISBN 0-71672608-4

[32] Cesari, L. Extraction de composés phénoliques à partir d'une bio-huile de lignine. Génie desprocédés. Université de Lorraine,. Français, 2017

[33] Hock, H., Lang, S. Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, IX. Mitteil.: Über Peroxyde von Benzol-Derivaten. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), 1944, 77: 257–264

[34] Stephanou, A., Pizzi, A. Rapid-Curing Lignin-Based Exterior Wood Adhesives; Part II: Esters Acceleration Mechanism and Application to Panel Products. Holzforschung, 1993, Vol. 47, No. 6, 501-506

[35] Hong Lei, Pizzi, A., Despres, A., Pasch, H. Guanben Du, Ester Acceleration Mechanisms in Phenol–Formaldehyde Resin Adhesives. Journal of Applied Polymer Science, 2005, Vol. 100, 3075–3093

[36] Yu A Svinoroev et al, Biopolymer bindings for casting manufacturing processes on the technological lignin basis, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.,2020, 889 012012

[37] Federico Carosio, Lignin-based nanocomposites with fire-retardancy properties: analysis and implementation of an innovative material, Politecnico Di Torino, İtalya, 2019-2020, Tez[38] Türkdöküm, Sayı 53 Ekim-Kasım-Aralık 2019 Türkiye Döküm Sanayicileri Derneği, sayfa 26

[39] Döküm Sektörü Rehber Döküman, Türkiyede Sanayiden Kaynaklanan Tehlikeli Atıkların Yönetiminin İyileştirilmesi, Çevre Yönetimi Genel Genel Müdürlüğü, T.C. Çevre Ve Şehircilik Bakanlığı, https://webdosya.csb.gov.tr/db/destek/icerikler/07_dokum_sektoru-20191127111640.pdf

[40] Kuhn ,H., ASM Handbook, (Vol 8 Mechanical Testing and Evalution),(9th ed.),US: ASM International. 2000,

[41] Tejado, A., Kortaberria, G., Pen˜ a, C., Labidi, J., Lignins for Phenol Replacement in Novolac-Type Phenolic Formulations, Part I: Lignophenolic Resins Synthesis and Characterization. Journal of Applied Polymer Science, 2007, Vol. 106, 2313–2319[42] Sanjay Sarkar, Basudam Adhikari, Lignin-modified phenolic resin:synthesis optimization, adhesive strength, and thermal stability. Journal of Adhesion Science and Technology, 2000, 14:9, 1179-1193,

DOI: 10.1163/156856100743167

[43] Antonio Pizzi , Antonios N. Papadopoulos, Franco Policardi, Review; Wood Composites and Their Polymer Binders. Polymers, 2020, 12, 1115; doi:10.3390/polym12051115

[44] Mariusz Holtzer, Angelika Kmita, Mold and Core Sands in Metalcasting: Chemistry and Ecology, Springer Nature Switzerland AG

[45] Kmıta, A., Rocznıak, A., Holtzer, M., The Identıfıcatıon Of Pyrolysıs Products Of The Alphaset Bınder Wıth Gas Chromatography/Mass Spectrometry. Metalurgıja 56, 2017, 1-2, 21-24

[46] Dipak K. Ghosh, Comparison of Molding Sand Technology Between Alphaset (APNB) and Furan (FNB). Archives of Foundry Engineering Volume 19 Issue 4/2019, 11 – 20, ISSN (1897-3310)

[47] V.A. Kukartsev et.al., AlpHaset Process and Molding Sands in Russia, Materials Science Forum Vol. 992, 2019, 534-539

[48] Ratna, D., Handbook of Thermoset Resins, United Kingdom, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire. 2009.

[49] Fink, K.J. Reactive Polymers Fundamentals and Applications. Austria: Montanuniversität Leoben Leoben, 2005.

[50] Stauder ,J.B., Foundry sand core property assessment by 3-point bending test evaluation. Journal of Materials Processing Technology, 2016, 237,188-196.

[51] Kadıoğlu, S., Döküm Endüstrisinde Sodyum Silikat Bağlı Kalıp / Maça Özelliklerinin Mikrodalga Yöntemiyle Geliştirilmesi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü,Yüksek Lisans Tezi , 2014, 61 sayfa, İstanbul.

[52] Svidro, J. T., The influence of thermal expansion of unbounded foundry sands on the deformation of resin bonded cores, Archives of. Metallurgy and Materials, 2017, 62,795-798.

[53] Campbell, J., Complete Casting Handbook(2nd ed.), Oxford: The Boulevard. Langford Lane, Kidlington, 2015.

[54] Sharma, P.,C., A Textbook Of Production Technology. New Delhi :Ram Nagar, 2008.

[55] Shipley, J.R., ASM Handbook (Vol 11 Failure Analysis and Prevention), US: ASM Internationa, 2002.

[56] Güvendik, A.E. Döküm Prosesinde Alkali Fenolik ve Furan Reçine Sistemleri. Dökümhane Akademi, [online], https://www.youtube.com/watch?v=i_NiEO1-URk&t=35s , 2019,

[57] Monni J et al. Novel two-stage phenol formaldehyde resol resin synthesis. 2007, ibid 103: 371–379

[58] Luo K-M, Lin SH et al. J Loss Prevent Proc 13:91, as quoted in reference 9, 2000.

[59] Marshall V, Ruhemann S. Fundamentals of process safety. Institute of Chemical Engineers, UK, 2001.

[60] Barton J.A., Nolan P.F. Incidents in the chemical industry due to thermal-runaway chemical reactions. IChemE symposium series 1989, no 115, pp 3–17

[61] British Plastics Federation. Thermosetting Materials Group Thermosetting materials group, guidelines for the safe production of phenolic resins. British Plastics Federation, London, 1979

[62] Li P et al. Fractionation and characterization of phenolic resins by high-performance liquid chromatography and gel-permeation chromatography combined with ultraviolet, refractive index, mass spectrometry and light-scattering detection. J. Chromatog A, 2001, 914:147–159

[63] Gabilondo N., Larranaga M., Pena C., Corcuera M.A., Echeverria J.M., Mondragon I. Polymerization of resole resins with several formaldehyde/phenol molar ratios: amine catalysts against sodium hydroxide catalysts. J Appl Poly Sci 2006, 102: 2623–2631

[64] A. Pizzi, R. M. Horak, D. Ferreira, and R. D. Roux, Cellul. Chem. Techno/, 1979, (13),753.

[65] Schwandt, Nathan & Gound, Tom. Resorcinol-Formaldehyde Resin "Russian Red" Endodontic Therapy. Journal of endodontics. 2003, 29. 435-7.

[66] Matthews JD Jr. Pink teeth resulting from russian endodontic therapy. J Am Dent Assoc 2000;131:1598-9.

[67] Fross, K.G., Fuhrmann. Finnish plywood, partially cleboard, and fiberboard made with a lignin-base adhesive, Forest Prod.J., 1979, 29, 39-43.

[68] Falkehag, S.I., Lignin in materials, Applied Pol. Symp., 1975, 28, 247-257

[69] Kuo, M., Hse, C.Y. & Huang, D.H. Alkali treated kraft lignin as a component in flakeboard resins. Holzforschung, 1991, 45, 47-54.

[70] Rubio, María. Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo "resol" con sustitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificados. 2004.

[71] Elena Ungureanu et al., Chemical modification and characterization of straw lignin, Cellulose Chem. Technol., 2009, 43 (7-8), 263-269.

[72] The Merck Index. 9th ed. Rahway, New Jersey: Merck & Co., Inc., 1976, p. 1173

[73] Moulding sands, moulding and core sand mixtures. Methods for determination of compressive, tensile, bending and shearing strength, Rus Standartları, GOST 23409.7-78

[74] J. Bouajila, G. Raffin, S. Alamercery, H. Waton, C. Sanglar and M. F. Grenier-Loustalot, Phenolic resins (IV). Thermal Degradation of Crosslinked Resins in Controlled Atmospheres, Polymers & Polymer Composites, Vol. 11, No. 5, 2003.

[75] El Mansouri et al. Alkaline Lignins for Resins. Bioresources, 2011, 6, 3, 2642-2662.

[76] TSE Çelik Dökümler, Genel Amaçlar Ġçin Genel Esaslar, Birinci Baskı, 1984

[77] ARAN Ahmet, Metal Döküm Teknolojisi, Birsen Yayınevi, 1993

[78] Bologna ve Fraunhofer Üniversitesi. Top 20 innovative bio-based products. Bologna, EU, 2018

[79] Tang, K. Et al. Research progress on modification of phenolic resin. Materials Today Communications, 2020, 101879.

8 EKLER

- Alfanol A 38 Triasetin ile Kürleşmiş SEM-EDX analizi

EDAX APEX

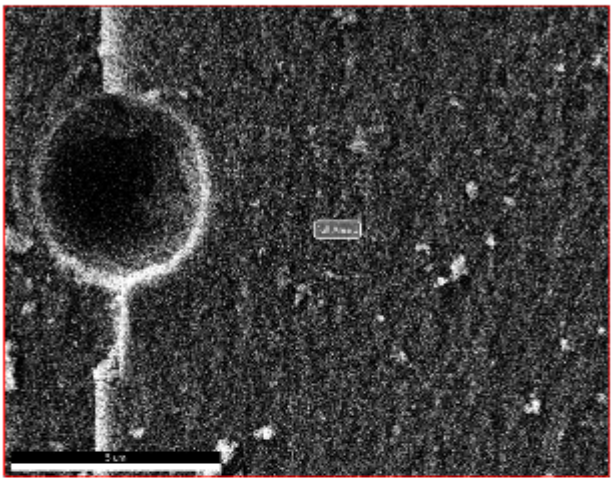
ahmeteser

Author: Apex User

Creation: 12/5/2019 2:34:11 PM

Sample Name: New Sample

Area 23

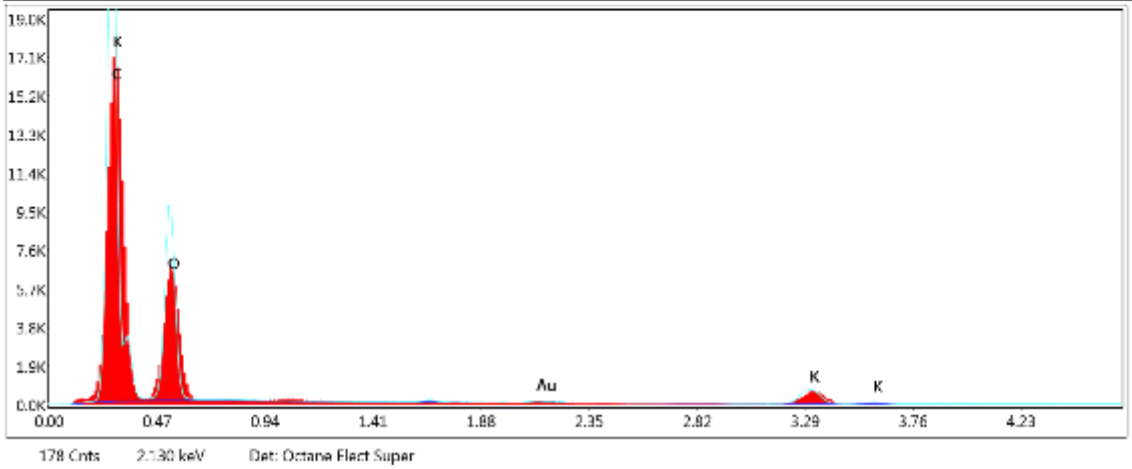


Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Error %
C K	51.68	65.05	4.22
O K	30	28.35	8.4
AuM	1.56	0.12	22.53
K K	16.76	6.48	6.98

Full Area 1

kV: 7 Mag: 7793 Takeoff: 29.5 Live Time(s): 100 Amp Time(µs): 3.84 Resolution:(eV) 126.6



178 Cnts 2.130 keV Det: Octane Elect Super

- Resorsinol Mod.Reçinenin Triasetin ile Kürleşmiş SEM-EDX analizi

EDAX APEX

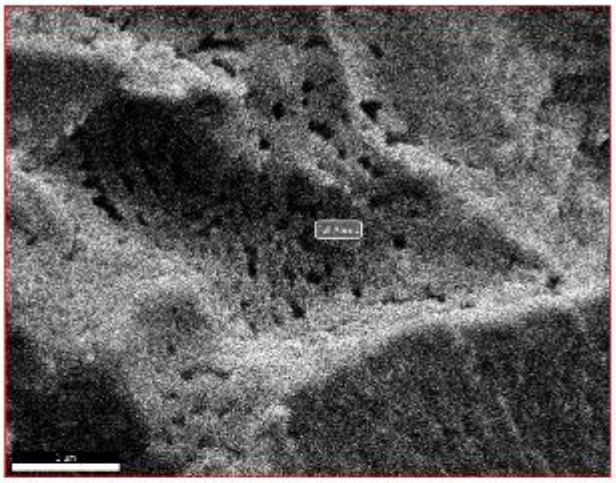
ahmeteser

Author: Apex User

Creation: 12/5/2019 2:13:04 PM

Sample Name: New Sample

Area 22

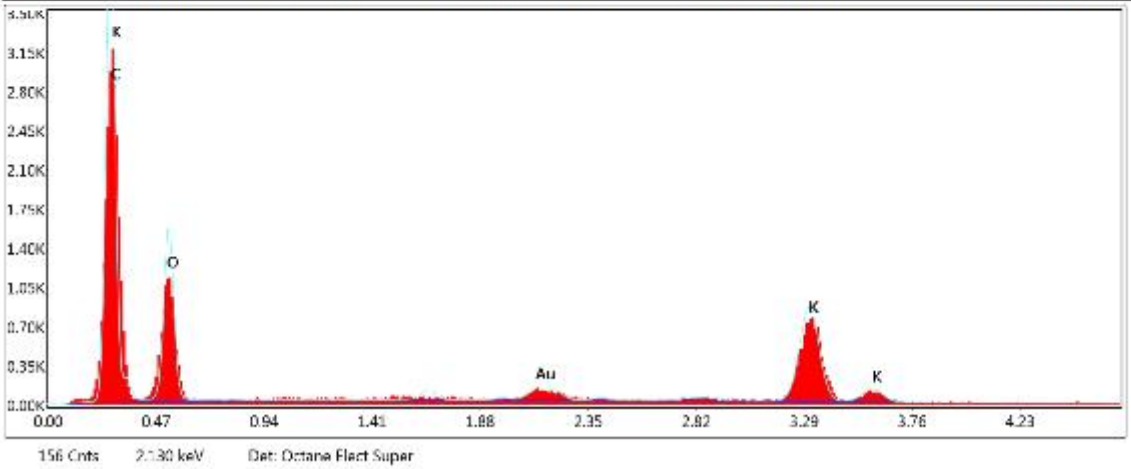


Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Error %
ahmeteser | New Sample | Area 22 | Full Area 1			
C K	19.95	38.92	5.39
O K	17.74	25.98	10.52
AuM	4.61	0.55	14.61
K K	57.69	34.56	6.54

Spectrum Overlay

kV: 7 Mag: 20000 Takeoff: 29.5 Live Time(s): 100 Amp Time(µs): 3.84 Resolution:(eV) 126.6



156 Cnts 2.130 keV Det: Octane Elect Super

- Resorsinol Mod. Reçinenin Triasetin ile Kürleşmiş SEM-EDX analizi

EDAX APEX

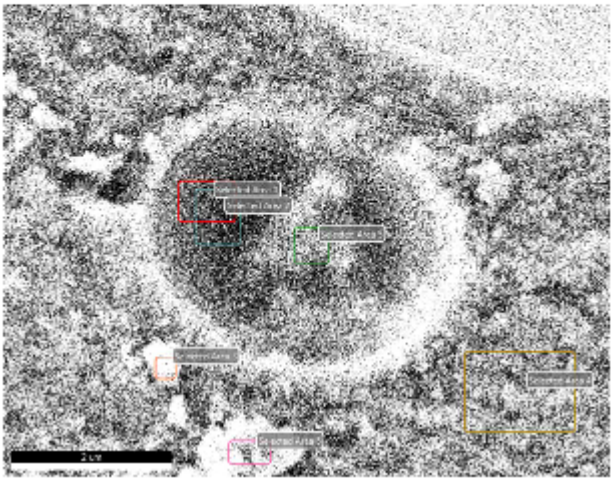
ahmeteser

Author: Apex User

Creation: 12/5/2019 1:06:40 PM

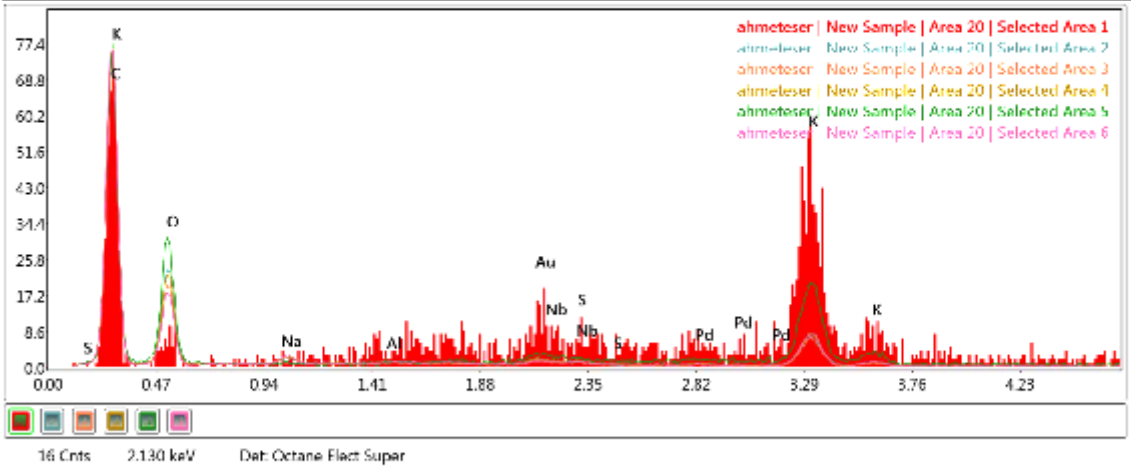
Sample Name: New Sample

Area 20



Spectrum Overlay

kV: 7 Mag: 15000 Takeoff: 29.5 Live Time(s): 20.5 Amp Time(µs): 3.84 Resolution:(eV) 126.6



16 Cnts 2.130 keV Det: Octane Elect Super

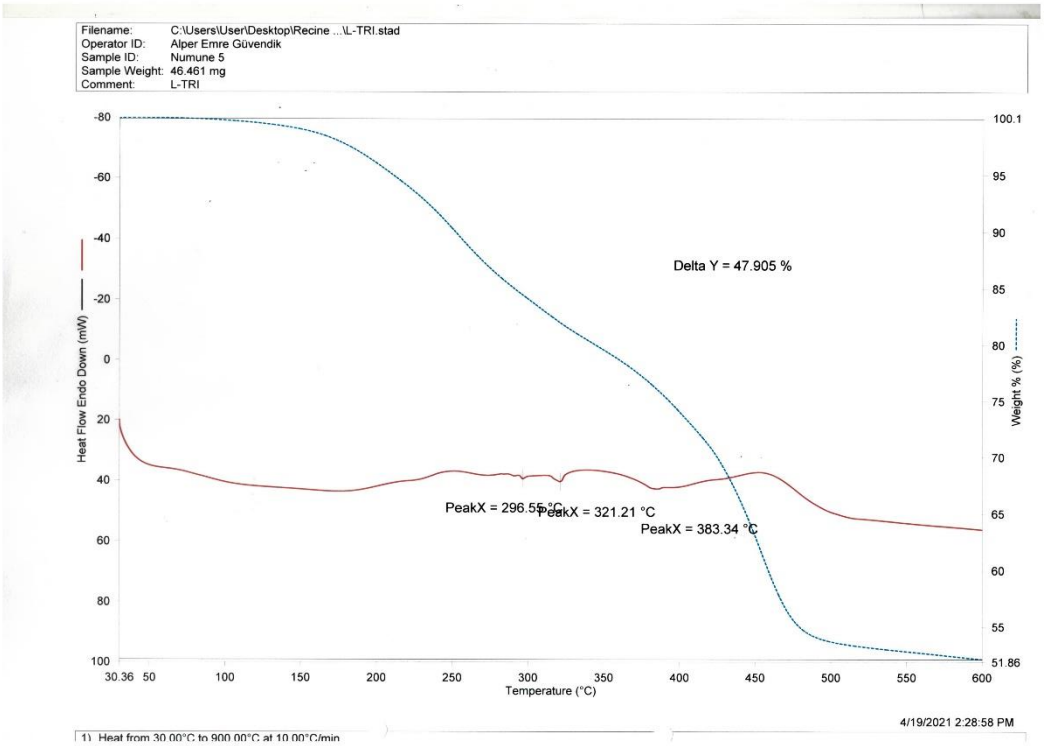
Element	Weight %	Atomic %	Error %
ahmeteser | New Sample | Area ea 1			
C K	10.9	28.91	12.25
O K	3.23	6.44	27.66
NbL	11.25	3.86	25.76
K K	74.62	60.79	11.49
ahmeteser | New Sample | Area 20 | Selected			
C K	38.97	59.38	5.28
O K	18.94	21.67	10.07
NaK	1.53	1.22	11.63
AuM	3.65	0.34	20.03
S K	1.16	0.66	26.59
K K	35.74	16.73	7.24
ahmeteser | New Sample | Area 20 | Selected			
C K	39.61	61.49	5.48
O K	16.35	19.06	10.35
NaK	1.87	1.52	10.09
AuM	4.27	0.4	16.47
S K	1.79	1.04	17.64
PdL	2.39	0.42	42.84
K K	33.71	16.07	7.54
ahmeteser | New Sample | Area 20 | Selected			
C K	38.45	59.46	5.46
O K	17.65	20.49	10.09
NaK	1.65	1.33	10.17
AlK	0.72	0.5	18.15
AuM	4.32	0.41	18.12
S K	1.32	0.76	25.33
K K	35.89	17.05	7.17
ahmeteser | New Sample | Area 20 | Selected			
C K	19.36	38.33	6.51
O K	16.41	24.4	11.63
NaK	0.31	0.32	46.56
AuM	4.24	0.51	21.7
S K	1.01	0.75	42.33
K K	58.68	35.69	7.63
ahmeteser | New Sample | Area 20 | Selected			
C K	40.52	62.21	5.27
O K	14.9	17.18	10.68
NaK	1.96	1.57	10.01
AuM	3.15	0.3	21.99
S K	1.3	0.75	25.02
K K	38.16	17.99	7.22

- TGA cihaz



- TGA Numune 5

15LİG2STDB Triasetin ile kürleşen Yapısı



- Pilot Üretim Reaktörü

