

ALİFATİK VE AROMATİK ALDOKSİMLERİN SENTEZİ VE EPOKSİT REÇİNELERİNE MODİFİKATÖR (KATKI MADDESİ) OLARAK KULLANILMASI

Gülderen Uysal Akkuş^a, Sultan Kurbanlı^b ve Mehmet Sezgin^b

^aAfyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Ede. Fak. Kimya Böl., 03200 Afyonkarahisar

^bSelçuk Üniversitesi, Fen Fak. Kimya Böl., 42030 Konya

e-posta: guakkus@aku.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, çıkış maddesi olarak doymuş ve doymamış alifatik ve aromatik aldehitler (3-Hidroksibütanal, 2-Bütanal, 3-Fenil-3-Hidroksipropanal, 3-Fenil-2-Propenal) kullanıldı. Bunlar benzen veya dikloretan beraberinde hidroksilaminhidroklorür ile 75 - 80 °C'da üç saat süreyle karıştırılarak uygun oksimlerine dönüştürüldü. Elde edilen oksimlerin yapıları aydınlatıldıktan sonra sanayide oldukça yaygın olarak kullanılan epoksit reçinelerine değişik oranlarda katkı maddesi olarak ilave edilerek reçineler sertleştirildi. Böylece elde edilen çeşitli polimer numunelerinin fiziki - mekanik özellikleri tayin edildi. Daha sonra amacımıza uygun olarak modifiye edilmiş polimer kompozisyonunun kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı ve adezyon kabiliyeti araştırıldı. Analiz sonucunda, epoksit reçinesi zincirine oksim grubunun katılmasıyla adezyon kabiliyetinin % 95 - 100 oranında arttığı görüldü.

Anahtar Kelimeler: Alifatik ve aromatik oksialdehit; epoksit reçinesi (ED-20); Oksim; Spektroskopik Yapı Tayini

SYNTHESIS OF ALIPHATIC AND AROMATIC ALDOXIMES AND USED AS MODIFIERS IN EPOXIDE RESINS

Abstract

In this study, saturated and unsaturated aliphatic and aromatic aldehydes such as 3-Hydroxybutanal, 2-Buthanal, 3- Phenyl-3-Hydroxypropanal, 3- Phenil-2-Propenal were used as starting material. These substances were converted to proper oximes with hydroxylaminehydrochloride in presence of benzene or dicloretane by stirring about three hours at 75 - 80 °C. The structure of the synthesised oximes were determined then these oximes were anchored to the commercial epoxide resins which are widely used as a modifier in industry. The commercial epoxide resins are hardened by anchoring the obtained oximes. Furthermore, the physical and mechanical properties of the obtained polymeric samples were determined. In addition, the adhesion capability and the resistance to chemical substances of the modified polymers were also investigated. Consequently, the results of analysis show that the adhesion capability of these resins were increased to 95-100% in ratio by the anchoring of the oxime groups to the chain of the resin.

Key words: Aliphatic and aromatic oxyaldehyde; Epoxide resins; Oxime; Spectroscopic Methods.

1. Giriş

Organik kimyada önemli bir yeri bulunan α -epoksit bileşikler, dünyanın gelişmiş birçok ülkesi tarafından her yıl tonlarca üretilmektedir. Bileşiminde aktif epoksit grubu bulunduran böyle bileşikler (etilen, propilen, stiren, epoksitler ve glisit eterler) sanayide mono-, di-, trietilen, propilen glikoller ve amino bileşiklerinin sentezinde kullanılmaktadır (Hedrick, J.L.,1991; Qipeng, G., 1993; Kurbanlı, S., vd., 2004). Epoksit bileşiklerinin önemli özelliklerinden birisi, onların kolayca polimerleşerek polioksitleri (polietilen oksit, polipropilen oksit, polistiren oksit) verebilmesidir. Son yıllarda polikondansasyon metodu ile kolay ve ucuz yollarla elde edilen epoksit reçineleri ve onların kullanım alanları hızla artmaktadır (Güler, E., vd., 1998; Kameyama, A., Nishikubo, T.,1996; Rickborn, B., 1991). Şimdi sanayide kullanılan yüzlerce çeşit epoksit reçinesi mevcuttur. Fakat Epoksit reçinelerinin modifikasyona uğratılmadan kullanılma alanları çok sınırlıdır. Çünkü böyle polimerlerin ısıya dayanıklılığı, sertliği, elektrik iletkenliği, elastikliği, asitlere bazlara karşı dayanıklılığı az olduğundan sanayinin artan taleplerini karşılayamamaktadır (Deagostino, A., vd., 1996; Udagawa, A., Sasuga, T., 1991) . Bu yüzden epoksit bileşiklerinin dayanıklılığını artırmak amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Son yıllarda epoksit reçinelerinin sertleştirilmesi için bitkisel yağ esterleri ve polietilen poliamin karışımları kullanılmaktadır. Bu şekilde sertleştirilmiş polimerlerin zehirlenme özellikleri kaybolur ve aynı zamanda dayanıklı bir hale dönüşürler. Fakat elde edilen modifiye polimerler asit ve bazlara karşı dayanıksızdırlar (Anand, M., Srivastava, A.K., 1993; Lin, M-S., vd., 1994).

Son yıllarda bazı aldoksim ve ketoksim türevlerinin fizyolojik ve biyolojik aktifliğe sahip oldukları (Boucher, J-L., vd., 1994; Leclerc, G.

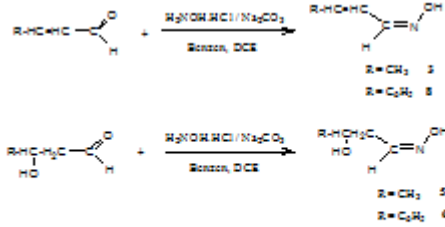
ve Andre, M., 1977), ayrıca motor yağlarının (Lawrance, F.K.,1976), boyaların, epoksit reçinelerinin (Karlos, D.D., David, A., 1972), ve lastiklerin bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Yapılan çalışmalarda oksimlerin polimer maddelerine katkı maddesi olarak kullanılmasıyla iyi sonuçlar elde edilmiştir. Amerikan kimyacıları bazı oksimleri, mesela benzaldoksım, N-bütiraldoksım, metil etil ketoksım, v.s bileşiklerini epoksit reçinesine katkı maddesi olarak ilave edip poliaminlerle sertleştirmişler sonuç olarak bu prosesde elde edilen polimerin pek çok özelliğinin iyileştiğini gözlemişlerdir (Karlos, D.D., David, A., 1972; Aglietto, M., vd., 1980).

Görüldüğü gibi oksimlerin kullanım sahaları çok geniştir. Yüksek adezyon ve fiziki-mekanik özelliklere sahip polimer materyallerinin sentezi ve kullanım alanlarının araştırılması polimer kimyasının aktüel konularından birisidir. Bunun için bu çalışmada sanayide yaygın olarak kullanılan poliaminle sertleştirilmiş epoksit reçinesinin (ED-20) sentezlediğimiz oksimlerle termik şartlarda kimyasal modifikasyonunun araştırılması amaçlandı. Elde edilen böyle modifiye edilmiş polimer ürünlerin metaller üzerinde adezyon kabiliyeti ve bazı asit, baz ve kimyasal çözücülere karşı dayanıklı olup olmadığı da amacımıza dahil edilmiş problemlerdendir.

2. Materyal ve yöntem

Erime noktası Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı ile yapıldı. IR spektrumları KBr diskleri halinde Perkin Elmer 1605 FTIR spektrofotometresinden alındı. Fiziki-Mekanik özellikler Azerbaycan Bilimler Akademisi Polimerler Kimyası Enstitüsü-Bakü'de yapıldı. Analitik TLC'ler silika jel tabakasıyla (SiO₂, Merck 60 F₂₅₄) kaplanmış alüminyum plakalar kullanarak yapıldı. Kolon Kromatografisi

çalışmalarında silika jel 60 (Merck, tanecik büyüklüğü 0.040-0.063mm, 230-240 mesh) kullanıldı.



Şekil 1. Aldoksimlerin sentezi

Benzen ve toluen (BDH) sodyum/benzofenon üzerinden reflux edilerek kurutulup daha sonra fraksiyonlu distilasyonla distillenip kullanıldı. CH_2Cl_2 , CaCl_2 'den ve MeOH, Mg üzerinden distillenip kullanıldı. Tüm sulu çözeltiler Millipore Milli-Q Plus su saflaştırma cihazıyla saflaştırılan su ile hazırlandı.

Çalışmada çıkış maddesi olarak kullanılan doymuş ve doymamış alifatik ve aromatik aldehytler ve onların oksimleri literatüre (Abboud, K.A., vd., 1995; Ösapay, G., vd., 1990; Hasebe, M. ve Tsuchiya, T., 1986; Tkachev, A.V., vd., 1995; Brown, D., vd., 1995) göre sentezlenmiştir.

2.1. Epoksit reçinesinin (ED-20) oksimlerle modifikasyonu

Modifikasyona uğratılmış reçine numunelerinin tablet (10 x 15 mm ölçüde) halinde hazırlanması aşağıdaki gibi iki metodla gerçekleştirildi.

a) Hacmi 25-50 ml olan porselen kaplara 4 g ağırlığı 420 ve epoksit sayısı 20 olan Epoksi Dian epoksit reçinesi (ED-20) alınarak üzerine teorik olarak hesaplanmış miktarda oksim (3, 5, 6, 8) ilave edilip karıştırıldı. (Oligomer olarak molekül (ED-2)) reçinesi kullanıldı. Daha sonra

bu karışım 45°C 'de ısıtılarak üzerine 10-15 dakikada %10-15 oranında sertleştirici polietilen poliamin (PEPA) ilave edildi. Hazırlanmış bu karışım standart ölçüdeki numune kalıbına dökülerek önce 0.5-1 saat oda sıcaklığında bekletildi. Daha sonra sıcaklığı $75-80^\circ\text{C}$ olan etüvde 5-6 saat bekletildi. Numuneler soğuduktan sonra kalıptan çıkarıldı. Bu deneylerde kullanılan maddelerin miktarları ve sıcaklıklar Çizelge 1'de verildi.

b) Ölçüsü 25 ml olan porselen bir beherde 4 g ED-20 reçinesi tartıldıktan sonra üzerine teorik olarak hesaplanmış miktarda (4 g ED-20 reçinesinin %10, 20, 30'u kadar) oksim bileşiği (3) ilave edildi. Karışım $75-80^\circ\text{C}$ ' de ısıtıldıktan sonra üzerine genel karışımın % 30'u kadar toz halinde maleik anhidrit (MA) ilave edildi ve 15 dakika iyice karıştırıldı. Daha sonra karışım numune kalıbına dökülerek $100-150^\circ\text{C}$ ' deki etüvde 4-8 saat bekletildi. Bu deneyde kullanılan maddelerin miktarları ve sıcaklıklar Çizelge 2'de verildi.

2.2. Oksimlerle Modifiye Edilmiş Epoksit Reçinelerinin Kimyasal Maddelere Karşı Dayanıklılığı

Polimer Kimyasında en önemli problemlerden biri sentezlenmiş yeni ürünlerin kimyasal maddelere karşı dayanıklılığını incelemektir. Çünkü sanayinin çeşitli sahalarında kullanılan polimerlerin bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Mesela, polimerlerin yağlara, petrol ürünlerine, çözücülere, asitlere, bazlara, tuzlara, suya, v.s karşı dayanıklılığı çok önemlidir. Bu söylenenlere dikkat edilerek bu çalışmamızda

Çizelge 1. Aldoksimlerin (3,5,6 ve 8) Epoksit Reçinesine Katkı Maddesi Olarak Kullanılması

Deney No	Oksim (%)	Epoksit Reçinesi (%)	Amin (%)	Isı (°C)
1	10	4	10	60
2	15	4	10	80
3	20	4	10	100

Çizelge 2. Kroton Aldoksimin (3) Epoksit Reçinesine Katkı Maddesi Olarak Kullanılması

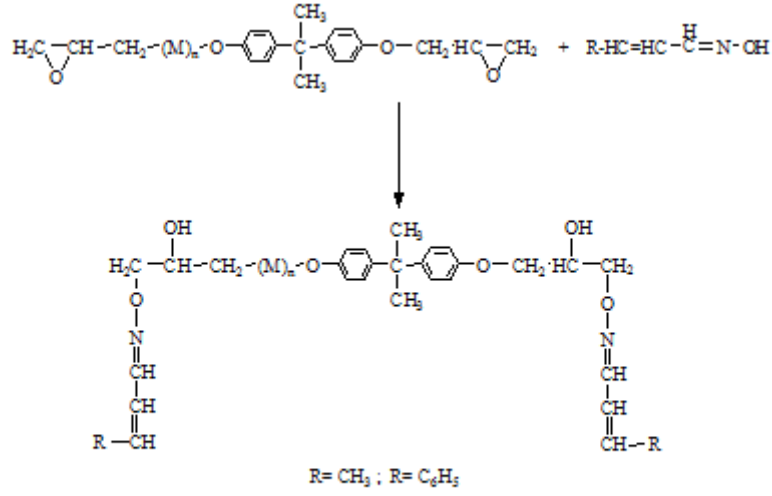
Deney No	Oksim (%)	Epoksit Reçinesi (%)	Maleik Anhidriti (%)	Isı (°C)
1	10	4	20	80
2	15	4	30	110
3	20	4	40	150

polimer ürünlerin hem fiziki - mekanik özelliklerini hem de kimyasal maddelere karşı dayanıklı olup olmadığını deneysel olarak inceledik. Modifiye edilmiş ve sertleştirilmiş epoksit reçinesinin hem organik çözücülere (kloroform, benzen, aseton) hem de inorganik asit ve bazlara (HCl, NaOH, NaCl, su) karşı dayanıklılığını inceledik. Deney aşağıda gösterildiği şekilde gerçekleştirildi. Öncelikle epoksit karışımından Çizelge 1 ve 2’de belirtilen oranlarda alınıp standart ölçüdeki demir levhaların üzerine aynı kalınlıkta sürülerek etüvde 50-60°C’de sertleştirildi. Bu işlem bir başka şekilde şöyle de gerçekleştirildi. Demir levhaları hazırlanmış epoksit karışımının içerisine daldırılıp kenara çekilerek levha üzerindeki reçinenin fazlasının akması sağlandı daha sonra etüvde kurutuldu. Üzeri epoksit reçinesi ile kaplanmış ve sertleştirilmiş levhalar daha sonra beherdeki HCl, NaOH, NaCl çözeltileri (%5-10) içerisine bırakıldı. 48-96 saat bu çözeltiler içerisinde bekletildi. Bu arada ara sıra çıkarılarak değişikliğe uğrayıp uğramadığı takip edildi.

3. Sonuç

Epoksit bileşikleri ve onların türevleri dünyanın bir çok ülkesinde çok miktarda üretilmektedir. Bu bileşiklerin yapısında üç halkalı aktif epoksit

grubunun bulunması dolayısıyla bunlar gerek polimerlerin, gerekse çeşitli organik maddelerin sentezinde kullanılabilir. Mesela, oksietler, mono-, di-, triglikoller, amino alkoller v.b gibi bileşikler sanayinin bir çok alanında kullanılmaktadır. Pek çok polimerde olduğu gibi (polietilen, polipropilen, polistiren, poli vinilklorür, v.b gibi) epoksit polimerlerinin de tek başına kullanılması halinde bazı zorluklarla karşılaşılabilir. Çünkü bu polimerlerin ısıya, darbeye, elektriğe karşı dayanıklılığı azdır. Bu yüzden böyle polimerlerin elastikliğini, asitlere, bazlara, çözücülere karşı dayanıklı olmasını sağlamak için bunlara çeşitli katkı maddeleri (modifikatörler) ilave edilmektedir. Böyle katkı maddelerine örnek olarak çeşitli doymuş ve doymamış alifatik, aromatik esterler (dibütilftalat v.b), epoksit monomerleri ve reçineleri v.b gibi gösterebiliriz. Bu modifikatörlerin polimere ilave edilmesi belirli bir amaca bağlıdır. Mesela eğer polimerin elektriği iletmesi istenirse esterler ilave edilir. Polimer işlenerek hazır malzeme haline getirildiğinde (polivinilklorürde v.b) eğer herhangi uçucu (HCl v.s) veya kokulu yan ürünler oluşursa böyle durumlarda uçucu veya kokulu yan ürünleri bertaraf etmek için epoksit bileşikleri veya epoksit oligomerleri (di-, tri-, tetra-merler) kullanılmaktadır. Sonuçta polimerden ayrılan HCl v.s epoksit halkası ile kolayca birleşerek etkisiz hale gelir.



Şekil 2. Oksimlerle epoksit reçinelerinin sertleştirilmesi

Çizelge 3. Oksimlerle (3,5,6 ve 8) Modifiye Edilmiş ve Polietilen Poliaminle Sertleştirilmiş ED-20 Reçinesinin Fiziki - Mekanik Özellikleri

ED-20, Modifikatör (3,8) ve Sertleştirici oranı (g)	Gerilmede Kırılmaya Karşı Dayanıklılık (kg/cm ²)			Nisbi Uzama (%)	Darbeye Karşı dayanıklılık (kg/cm ²)	Elektrik Direncine Karşı Dayanıklılık (kv/mm)	Isıya karşı dayanıklılık
	Uzamada	Eğilmelerde	Sıkılmada				
3 nolu bileşik							
100:10:15	475			2.0	10	23.5	130
100:15:15	570	1240	1360	3.2	12	24.8	156
100:20:15	504	1520	1785	3.5	10.5	22.6	134
		1430	1710				
5 nolu bileşik							
100:10:15	388			2.1	10.5	21.5	126
100:15:15	565	1245	1360	3.2	12	23.8	156
100:20:15	508	1515	1720	3.5	11	22.3	138
		1440	1710				
6 nolu bileşik							
100:10:15	460			3.1	14	26	148
100:15:15	680	1480	1560	4.3	17	33	203
100:15:15	570	1695	1875	5.4	16	29	168
		1575	1810				
8 nolu bileşik							
100:10:15	460			3.1	14	26	146
100:15:15	680	1490	1580	4.3	18	34	205
100:15:15	570	1700	1960	5.4	16	31	165
		1600	1820				
ED-20							
100:0:15	360			1.8	9	20	110
		1050	1300				

Çizelge 4. Oksimle (3) Modifiye Edilmiş ve Maleik Anhidritle Sertleştirilmiş Epoksit Reçinesinin (ED-20) Fiziki - Mekanik Özellikleri

ED-20, Modifikatör ve Sertleştirici oranı (g)	Gerilmeye Kırılmaya Karşı Dayanıklılık (kgc/cm ²)			Nisbi Uzama (%)	Darbeye Karşı dayanıklılık (kgc/cm ²)	Elektrik Direncine Karşı Dayanıklılık (kv/mm)	Isıya karşı dayanıklılık
	Uzamada	Eğilmeye	Sıkılmada				
6 nolu bileşik							
100:10:50	460	1310	1450	2.3	13	24	160
100:15:50	605	1605	1885	3.8	15	26	205
100:20:50	570	1507	1780	2.9	13	19.5	175
ED-20							
100:0:50	480	1110	1350	1.5	11	21	140

ve polimerin bozulması veya renginin kötüleşmesi önlenmiş olur. Aksi takdirde epoksit bileşiklerinden elde edilen polimerlerin ve çeşitli reçinelerin, katkı maddeleri kullanılmadan sanayide yaygın olarak kullanılması mümkün değildir. Böyle ürünlerin kalitesini artırmak ve sanayinin taleplerini karşılamak amacıyla bunlara yukarıda da belirtildiği gibi çeşitli bileşikler (yüksek moleküllü doymamış bitkisel yağların esterleri veya epoksit sayısı yüksek olan diğer epoksit bileşikleri veya düşük moleküllü oligomerleri) ilave edilmektedir. Epoksit reçinelerinin fiziki-mekanik özelliklerini iyileştirmek için son yıllarda bunlara modifikatör (katkı maddesi) olarak oksimlerin de kullanılması çok dikkat çekicidir. Yapısında hem çift (-C=N) hem de aktif hidroksil (OH) grubu bulunan oksimler epoksit halkası ile birleşerek sonuçta oluşan polimerlerin özelliklerinin iyileşmesine yardımcı olmaktadır.

Literatür araştırmalarından görüldüğü gibi (Nakama, K., vd., 200; DeMaster, E.G., vd., 1992) oksimlerin bu amaçla kullanılması hem teorik hem de pratik yönden çok enteresandır. Ama ne yazık ki bu gibi araştırmalar oldukça sınırlı olup elimizde fazla bir kaynak bulunmamaktadır. Buna göre bu gibi araştırmaların sınırlarını genişletmek amacıyla

dien grubu bulunduran bazı oksimlerin epoksit reçinesine modifikatör olarak kullanılmasını araştırmak esas amacımız olmuştur.

3.1. Doymamış Alifatik Oksimlerin Sentezi

Oksimlerin sentezi ve onların kullanılma alanları çok geniştir. Oksimler hem organik kimyada birçok fizyolojik ve ilaç maddelerinin sentezinde hem de polimerlere katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu konuda çok fazla sayıda çalışma (Palacios, F., vd., 1996; Tillyer, R.D., vd., 1995) yapılmasına rağmen, doymamış aldoksimlerin polimer maddelere modifikatör (katkı maddesi) olarak kullanılmasına ait literatür bilgilerine rastlanılmamıştır. Bu yüzden çalışmamızı bu konuda yoğunlaştırdık. Doymamış alifatik oksimlerden kroton aldoksimi aromatik aldoksimlerden ise tarçın aldoksimi tercih ettik. Çünkü bu oksimlerin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan aldehitler daha ekonomik olup reaksiyon daha kolay gerçekleşmektedir. Başlangıç maddesi olarak kullanılan kroton aldehit bildiğimiz metodlara uygun olarak yapılırken, tarçın aldehit literatürde bulduğumuz yeni metodlara göre inert gaz (N₂) ortamında ve çözücü olarak su kullanılarak aset aldehit ile benzaldehitin kondensasyonu yapıldı.

3.2. Oksimlerin Epoksit Reçinesinde (ED-20) Modifikatör (Katki Maddesi) Olarak Kullanılması

Epoksit reçinelerinin modifikasyona uğratılmadan kullanılma alanları çok sınırlıdır. Çünkü böyle polimerlerin ısıya dayanıklılığı, sertliği, elektrik iletkenliği, elastikliği, v.b düşük olduğundan sanayinin artan taleplerini karşılayamamaktadır. Bu nedenle yılda yüzbinlerce ton üretilen bu reçineleri istenilen özelliklere sahip polimerlere dönüştürmek amacıyla modifikatörler kullanılmaktadır. Son yıllarda böyle modifikatör ailesine oksimlerin de katıldığı bilinmektedir.

Biz de sentezlediğimiz oksimleri (3, 5, 6 ve 8) molekül ağırlığı 420 ve epoksit sayısı 22 olan ED-20 markalı epoksit reçinesine modifikatör olarak kullandık. Modifiye edilmiş reçineyi polietilen poliamin (PEPA) veya maleik anhidrit (MA) ile sertleştirdik. Her iki, metodla sertleştirilmiş çeşitli numunelerin (10x15 mm) fiziki-mekanik özellikleri tayin edildi.

Yapılan araştırmaların sonucundan belli olduğu gibi, modifikatör kullanılarak elde edilen polimerlerin fiziki - mekanik özellikleri modifiye edilmemiş polimerlerden daha üstündür. En iyi mekanik özelliklere sahip epoksit reçinesi elde etmek için aşağıdaki oranlar da ilaveler yapılmıştır. Epoksit reçinesi, modifikatör (katki maddesi) ve sertleştirici oranı = 100 : 20 : 15 (g olarak) olarak yapılmıştır. Ayrıca şunu da belirtmek gerekir ki, epoksit reçinesinin sertleşmesinde eğer PEPA yerine MA kullanılırsa elde edilen kompozisyonun fiziki - mekanik özellikleri daha da üstün olmaktadır.

Böylelikle Epoksi - Dian (ED-20) reçinesinin sentezlediğimiz oksimlerle modifiye edilmesi neticesinde elde edilen polimerlerin fiziki -

mekanik özellikleri önemli ölçü de iyileşmiş olup elde edilen sonuçlar Çizelge 3 ve 4'te verilmiştir.

3.3. Modifiye Edilmiş Epoksit Reçine Yüzeylerinin Kimyasal Maddelere Karşı Dayanıklılığının Tayini

Polimer ürünlerin aranan önemli özelliklerinden biri de onların kimyasal maddelere (organik, inorganik) karşı dayanıklı olmalarıdır. Sanayide kullanılan yüzlerce çeşit polimer malzemesi eğer çeşitli kimyasal maddelere ve çözücülere karşı dayanıklı olmazsa onların pratik yönden kullanılmaları mümkün değildir. Çünkü böyle polimerler kısa sürede bozunur, kalitesini kaybeder ve kullanılmaz hale gelebilir. Bu amaca bağlı olarak kimyacı bilim adamları yeni polimerlerin sentezi ve onların tatbik alanının araştırılmasında polimerlerin fiziki - mekanik özelliklerinin üstünlüğünün araştırılmasıyla beraber aynı zamanda onların birçok kimyasal ortama karşı dayanıklı olmalarına da dikkat etmektedirler. Bunun için en iyi çözüm yollarından biri polimerlerin sentezi sırasında katılacak diğer ilavelerdir. Bunlar polimerlere kimyasal ortama karşı dayanıklılık özelliği verirler. Diğer taraftan polimerlerin sertleşmesine ve fonksiyonel grupların birbirine katılmasına yardımcı olurlar ve böylelikle onları çözünmez hale dönüştürürler.

Bu çalışmada oksimlerle modifiye edilmiş ve sertleştirilmiş epoksit reçinelerinin kimyasal maddelere karşı dayanıklılığını araştırmak için literatürde bulunan metodlardan faydalandık. Buna göre, polimer numuneleri standart metal levha üzerine aynı kalınlıkta sürülerek önce % 5' lik HCl, NaOH, NaCl çözeltileri içerisine yerleştirildi. Daha sonra zaman zaman (her üç saatte bir) numuneleri çözeltilerden çıkararak değişikliğe uğrayıp uğramadığına bakıldı. 48 saat boyunca yapılan gözlemler bu numunelerin hiçbirinde az da olsa bir değişme olmadığını

gösterdi. Bundan sonra aynı numuneleri konsantrasyonu daha yüksek olan (%10) yukarıdaki çözeltiler içerisine yerleştirerek yaklaşık 96 saat boyunca bekledik. Sonuçta yalnız %10'luk NaCl çözeltisinde bulunan numunenin renginin biraz değişikliğe uğradığını (bozulmanın başladığını) gördük. Aynı araştırma bu sefer de suda yapıldı ve numunenin sudan etkilenmediği görüldü. Katkı maddesi kullanılmadan sertleştirilmiş epoksit reçinesi ise yukarıda bahsedilen çeşitli çözeltilerde 24 saat sonra bozulmaya başladı. Böylece, epoksit reçinesine modifikatör olarak ilave edilen oksimlerin polimere iyi özellikler kazandırdığı tespit edildi.

Polimerin istenen diğer bir özelliği ise, metallere üzerindeki adezyon kabiliyetinin yüksek olmasıdır. Bu özelliği anlamak için polimer metal levha üzerine ince bir film halinde sürülerek sertleştirildi. Daha sonra her biri 1 mm² alanlı olacak şekilde çerçevelere bölündü. Bu alanın üzerine bant yapıştırılarak kuvvetle çekildi. Yapılan bu deneyde bizim elde ettiğimiz polimerdeki çerçevelerden herhangi birinin metal üzerinden koptuğu görülmedi. Bu duruma göre polimerin adezyon kabiliyetinin çok yüksek (%100) olduğu belirlendi.

Kaynaklar

Abboud, K.A., Jircitano, A.J., Westcott, B.L., Sommerer, S.O., 1995, The synthesis and structure of two novel metal-di-2-pyridyl ketone oxime dimers, *Inorg. Chim. Acta*, 238, 1-2, 149-153.

Aglietto, M., Ruggeri, G., Tarquini, B., Ciardelli, F., Gianni, P., 1980, Synthesis and catalytic activity of optically active polymers containing oxime groups, *Polymer*, 21,5, 541-544.

Anand, M., Srivastava, A.K., 1993, Synthesis and characterization of epoxy resins containing transition metals, *Polymer*, 34, 13, 2860-2864.

Boucher, J-L., Delaforge, M., Mansuy, D., 1994, Dehydration of Alkyl- and Arylaldoximes as a New Cytochrome P450-Catalyzed Reaction: Mechanism and Stereochemical Characteristics, *Biochemistry*, 33, 25, 7811-7818.

Brown, D., Gallagher, P. T., Lightfoot, A. P., Moody, C.J., Slawin, A.M.Z., Swann, E., 1995, Chiral oximes in asymmetric synthesis. Addition of organometallic reagents to *o*-(1-phenylethyl) aldoximes, *Tetrahedron*, 51, 42, 11473-11488.

Deagostino, A., Prandi, C., Venturello, P., 1996, Reaction of α,β -unsaturated and α -phenyl acetals with epoxides, promoted by lithium. Potassium mixed base LICKOR: Synthesis of homoallyl alcohols, *Tetrahedron*, 52, 4, 1433-1442.

DeMaster, E.G., Shirota, F.N., Nagasawa, H.T., 1992, A Beckmann-type dehydration of *n*-butyraldoxime catalyzed by cytochrome P-450, *J. Org. Chem.*, 57, 19, 5074-5075.

Güler, E., Şen, N., Kurbanov, S., Mirzaoğlu, R., 1998, Investigation of the alkylation of aromatic and hydroaromatic aldoximes with halohydrins, *Org. Prep. and proced.*, 30, 2, 195-202.

Hasebe, M., Tsuchiya, T., 1986, Photochemical generation of aliphatic radicals from benzophenone oxime esters: simple synthesis of alkylbenzenes and alkylpyridines, *Tetrahedron Letters*, 27, 28, 3239-3242.

Hedrick, J.L., Yilgor, I., Jurek, M., Hedrick, J.C., Wilkes, G.L., McGrath, J.E., 1991, Chemical modification of matrix resin networks with engineering thermoplastics: 1. Synthesis, morphology, physical behaviour and toughening mechanisms of poly(arylene ether sulphone) modified epoxy networks, *Polymer*, 32, 11, 2020-2032.

- Kameyama, A., Nishikubo, T., 1996, A Novel Synthesis of Reactive Polyethers with Pendant Chloromethyl Group by Polyaddition of Bis(epoxide)s with Aromatic Dichlorides, *React. and Funct. Polym.*, 30, 1-3, 235-239.
- Karlos, D.D., David, A., 1972, Oximes as Accelerators for The Amino Curing of Epoxy Resins Amer. Pat. N. 3703497
- Kurbanlı, S., Şen, N., Güler, E., Koçak, A., 2004, The Investigation of the Alkylation Reactions of Hydroxy and En-Oximes with Some Halohydrins and Epoxides, *Preparative Organic Chemistry*, 34, 9, 1663-1675. ,
- Lawrance, F.K., 1976, Catalytic Processes, Amer. Pat.N.3965777
- Leclerc, G, Andre, M., 1977, Synthesis and β -Adrenergik Bloking Activity of A Novel Class Aromatic Oxime Ethers, *J. Med. Chem. N.* 12 1657 -1662
- Lin, M-S., Yang, T., Huang, K-Y., 1994, Kinetic studies of compatible simultaneous interpenetrating polymer networks based on poly(poly(ethylene glycol) maleate) and epoxy resin, 35, 3, 594-599.
- Nakama, K., Seki, S., Kanemasa, S., 2001, A new synthetic access to *N*-alkylated nitrones through Lewis acid-catalyzed conjugate additions of aldoximes, *Tetrahedron Letters*, 42,38, 6719-6722.
- Ösapay, G., Profit, A., Taylor, J. W., 1990, Synthesis of tyrocidine a: Use of oxime resin for peptide chain assembly and cyclization, 31, 43, 6121-6124.
- Palacios, F., Aparicio, D., Santos, J.M., Rodríguez, E., 1996, An improved and general method for the synthesis of α,β -unsaturated oximes from phosphine oxide allenes, *Tetrahedron Letters*,37, 8,19, 1289-1292.
- Qipeng, G., 1993, Phase behaviour in epoxy resin containing phenolphthalein poly (ether ether sulphone), *Polymer*, 34, 1, 70-76.
- Rickborn,B.,1991,Acid-catalyzed Rearrangements of Epoxides, *Comp. Org. Synt.*, 3,733-775.
- Tillyer, R.D., Boudreau, C., Tschaen, Dolling, U. H.,D., Reider, P. J.,1995, Asymmetric reduction of keto oxime ethers using oxazaborolidine reagents. The enantioselective synthesis of cyclic amino alcohols, *Tetrahedron Letters*, 36, 25, 4337-4340.
- Tkachev, A.V., Chibiryaev, A.M., Denisov, A.Y., Gatilov, Y.V., 1995, Reaction of certain α,β -unsaturated terpenic oximes with sodium nitrite in acetic acid: A facile synthesis of allylic nitro compounds, *Tetrahedron*, 51, 6, 1789-1808.
- Udagawa, A., Sasuga, T., 1991, Molecular motion of several epoxy resins and influence of electron irradiation, *Polymer*, 32, 3, 402-408.