



**T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**2-ETİLHEKZİL ESTERLERİNİN YENİ GELİŞTİRİLEN
YÖNTEMLE SENTEZİ, YAPISAL KARAKTERİZASYONU,
YAĞLAYICILIK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

EMİNE DEMİR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. HAYDAR GÖKSU**

DÜZCE, 2021

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2-ETİLHEKZİL ESTERLERİNİN YENİ GELİŞTİRİLEN
YÖNTEMLE SENTEZİ, YAPISAL KARAKTERİZASYONU,
YAĞLAYICILIK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Emine Demir tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Haydar GÖKSU
Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Haydar GÖKSU
Düzce Üniversitesi

Doç. Dr. Ersin ORHAN
Düzce Üniversitesi

Doç. Dr. Bilal NİŞANCI
Atatürk Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 26/03/2021

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

26 Mart 2021

Emine Demir



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimimde ve bu tezin hazırlanmasında gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı değerli hocam Doç. Dr. Haydar Göksu'ya en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca değerli katkılarını esirgemeyen 3 S Mühendislik ve Müşavirlik firmasına ve çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen sevgili Güneş ve Demir ailelerine çok teşekkür ederim.

Hayatımın ve çalışmalarımın her aşamasında bana destek olan ve bana güvenen sevgili eşim Bayram Demir'e ve biricik oğlum Berat Asaf Demir'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi BAP-2020.26.04.1085 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir

26 Mart 2021

Emine Demir

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMALAR.....	ix
SİMGELER	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. METAL İŞLEM ÇEŞİTLERİ	4
1.2. METAL İŞLEME SIVISININ TEMEL İŞLEVLERİ	7
1.2.1. pH Düzenleyiciler.....	8
1.2.2. Emülgatörler	8
1.2.3. Korozyon İnhibitörleri	9
1.2.4. Biyosit.....	9
1.2.5. Köpük Kesiciler	9
1.2.6. Aşırı Basınç Katkıları.....	9
1.2.7. Yağlayıcılar	10
1.3. ESTERLER.....	12
1.3.1. Ester Sentez Yöntemleri.....	13
1.4. KATALİZÖRLER.....	15
1.4.1. Homojen Katalizörler	16
1.4.2. Heterojen Katalizörler	16
2. MATERYAL VE YÖNTEM	17
2.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	17
2.2. KULLANILAN CİHAZ VE ALETLER.....	17
2.3. KARAKTERİZASYON METOTLARI	17
2.3.1. FT-IR, ¹ H NMR ve ¹³ C NMR Spektrometrik Analizleri.....	17
2.3.2. Asit Numarası Tayini	17
2.3.3. Sabunlaşma Sayısı Tayini	18
2.3.4. Viskozite Testi	18
2.3.5. Yağlama Performansı Testi	18
2.4. ESTERLERİN SENTEZİ	19
2.4.1. 4-(Dimetilamino)benzoik Asit (3)'ten 2-Etilhekzil 4(dimetilamino)benzoat (4) Sentezi.....	19
2.4.2. Salisilik Asit (5)'ten 2-Etilhekzil salisilat (6) Sentezi	21
2.4.3. 2- metoksi sinnemik asit (7)'den 2-Etilhekzil 4-metoksi sinnemat (8) Sentezi	23
2.4.4. Benzoik Asit (9)'dan 2-etilhekzil benzoat (10) Sentezi	25
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	28
3.1. ASİT NUMARASI TAYİNİ.....	30

3.2. SABUNLAŞMA SAYISI TAYİNİ.....	31
3.3. VİSKOZİTE TAYİNİ.....	33
3.4. YAĞLAMA PERFORMANSI TESTİ	35
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	42
5. KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ.....	51



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Takım tezgahında metalin işlenmesi.	1
Şekil 1.2. İşleme sıvısının metal işleme tezgâhında kullanımı.	3
Şekil 1.3. Metal işlem çeşitleri.....	4
Şekil 1.4. Metal işlem sıvı çeşitleri.....	5
Şekil 1.5. Emülsiyon görüntüleri.	6
Şekil 1.6. Misel görünümü.....	7
Şekil 1.7. Metal İşlem sıvısının katkı maddeleri.	8
Şekil 1.8. Ester molekülünün genel formülü.	12
Şekil 1.9. Ester sentez yöntemleri.....	13
Şekil 1.10. Ester oluşum mekanizması.	14
Şekil 1.11. Ester oluşumu.	15
Şekil 1.12. 2-etilhekzil asetat reaksiyon şeması.	15
Şekil 2.1. Viskozite test cihazı.....	18
Şekil 2.2. Reichert test cihazı.....	18
Şekil 2.3. 2-Etilhekzil 4-(dimetilamino) benzoat (4) sentezi.....	19
Şekil 2.4. 2-Etilhekzil 4-(dimetilamino) benzoat (4)'ün a) ¹ H-NMR (400 MHz) b) ¹³ C-NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.	20
Şekil 2.5. 2-Etilhekzil salisilat (6) sentezi.	21
Şekil 2.6. 2-Etilhekzil salisilat (6)'nın a) ¹ H-NMR (400 MHz) b) ¹³ C-NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.....	22
Şekil 2.7. 2-Etilhekzil 4-metoksi sinnemat (8) sentezi.	23
Şekil 2.8. 2-Etilhekzil 4-metoksi sinnemat (8)'in a) ¹ H-NMR (400 MHz) b) ¹³ C-NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.....	24
Şekil 2.9. 2-Etilhekzil benzoat (10) sentezi.	25
Şekil 2.10. 2-Etilhekzil benzoat (10)'un a) ¹ H-NMR (400 MHz) b) ¹³ C-NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.....	26
Şekil 3.1. 2-Etilhekzilester türevlerinin sentez şeması.	28
Şekil 3.2. Asit numarası sonuç grafiği.	30
Şekil 3.3. Sabunlaşma sayısı sonuç grafiği.....	32
Şekil 3.4. Viskozite testi sonuç grafiği.	35
Şekil 3.5. Reichert test cihazı çalışma prensibi	36
Şekil 3.6. 2-Etilhekzil 4-(dimetilamino) benzoat (4)'ün reichert test sonuç grafiği 37	37
Şekil 3.7. 2-Etilhekzil 4-(dimetilamino) benzoat (4)'ün A) ester içermeyen, B) %2,0 C) %4,0 D) %6,0 ester içeren reichert testinden çıkan bilye sonucu.	37
Şekil 3.8. 2-Etilhekzil salisilat (6)'nın, reichert test sonuç grafiği.	38
Şekil 3.9. 2-Etilhekzil salisilat (6)'nın A) ester içermeyen, B) %2,0 C) %4,0 D) %6,0 ester içeren reichert testinden çıkan bilye sonucu.	38
Şekil 3.10. 2- Etilhekzil 4-metoksi sinnemat (8)'in, reichert test sonuç grafiği.	39
Şekil 3.11. 2-Etilhekzil 4-metoksi sinnemat (8)'in A) ester içermeyen, B) %2,0 C) %4,0 D) %6,0 ester içeren reichert testinden çıkan bilye sonucu.....	40
Şekil 3.12. 2- Etilhekzil benzoat (10)'un, reichert test sonuç grafiği.	41
Şekil 3.13. 2-Etilhekzil benzoat (10)'un A) ester içermeyen, B) %2,0 C) %4,0 D) %6,0 ester içeren reichert testinden çıkan bilye sonucu.	41

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 3.1. 2-Etilhekzilester türevlerinin sentezi.	29
Çizelge 3.2. Sentezlenen esterlerin asit numarası sonuçları.	30
Çizelge 3.3. Sentezlenen esterlerin sabunlaşma sayısı sonuçları.....	31
Çizelge 3.4. Sentezlenen esterlerin kullandığı metal işlem sıvısı formülasyonları.	33
Çizelge 3.5. Sentezlenen esterler ile geliştirilen metal işlem sıvısının viskozite testi sonuçları.	34
Çizelge 3.6. 2-Etilhekzil 4-(dimetilamino) benzoat (4) reichert test sonucu.....	37
Çizelge 3.7. 2-etilhekzil salisilat (6)'nın, reichert test sonucu.....	38
Çizelge 3.8. 2- Etilhekzil 4-metoksi sinnemat (8), reichert test sonucu.	39
Çizelge 3.9. 2-Etilhekzil benzoat (10)'un reichert test sonucu.	40

KISALTMALAR

2EH	2-Etilhekzil
ASTM	Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
CDCl ₃	Dötero kloroform
DNA	Deoksiribo Nükleik Asit
DIN	Alman Standartlar Enstitüsü
EN	Avrupa Normu
g	Gram
h/h	Hacim/hacim
Hz	Hertz
IR	Infrared spektroskopisi
ISO	Uluslararası Standartlar Teşkilatı
İTK	İnce Tabaka Kromatografisi
m	Multiplet
MHz	Megahertz
mL	Mililitre
mmol	Milimol
mm	Milimetre
Nm	Nanometre
Nmr	Nükleer manyetik rezonans
p-tsa	Para Toluen Sülfonik Asit
PVC	Polivinilklorür
R	Alkil Grubu
s	Saat
TS	Türk Standartları

SİMGELER

°C	Santigrat derece
%	Yüzde işareti
cm ⁻¹	Dalga sayısı
<	Küçüktür
>	Büyüktür
T	Geçirgenlik
δ	Kimyasal kayma



ÖZET

2-ETİLHEKZİL ESTERLERİNİN YENİ GELİŞTİRİLEN YÖNTEMLE SENTEZİ, YAPISAL KARAKTERİZASYONU, YAĞLAYICILIK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Emine DEMİR

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Haydar GÖKSU

Mart 2021, 50 sayfa

Metal işleme sırasında gerçekleşen olumsuzlukları ortadan kaldırmak için kullanılan metal işlem sıvıları oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Metal işlem sıvıları, içerisinde bulunan çeşitli katkı maddeleri sayesinde metal işlemede kolaylık sağlamaktadır. Sektörün gelişmesi ve çevreci yaklaşımın artması ile metal işlem sıvılarının içerikleri her geçen gün değişmekte ve gelişmektedir. Metal işlem sıvısından beklenen en önemli özellik aşınmayı, korozyonu, bakteri ve mantar oluşumunu engellemesidir. Bunun yanında çevreye duyarlı ekolojik kesme sıvılarının üretilmesi önem kazanmıştır. Metal işlem sıvılarında su-yağ karışımı ürünler kullanılmaktadır. Su, soğutma görevini sağlarken; yağ ise yağlama, aşınma, korozyondan koruma gibi fonksiyonları yerine getirmektedir. Yapılan bu çalışmada 2-etilhekzil alkol ve bazı karboksilik asit türevlerinin alüminyum hidroksit matrisine hapsolmuş paladyum nanopartiküllerinin (PdAlO(OH) NPs) etkisinde ve ısı şartlarında 2-etilhekzil 4-(dimetilamino)benzoat, 2-etilhekzil salisilat, 2-etilhekzil benzoat, 2-etilhekzil 4-metoksi sinamat gibi ester türevleri elde edilmiştir. Sentezlenen 2-etilhekzil ester türevleri $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR ve IR analizleri ile karakterize edilerek elde edilen her bir ürünün asit numarası ve sabunlaşma sayısı testleri yapılmıştır. Sentezlenen her bir esterle farklı konsantrasyonlarda (%2, %4 ve %6) hazırlanan formülasyonlar için viskozite testi ve yağlayıcılık testi yapılmıştır. Oluşturulan formülasyonlar ile endüstriyel olarak kullanılacak metal işlem sıvıları elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: 2-Etilhekzil ester, Metal işlem sıvıları, PdAlO(OH) NPs, Yağlayıcılık.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF 2-ETHYLHEXYL ESTERS AND INVESTIGATION OF THEIR LUBRICATING PROPERTIES

Emine DEMİR

Düzce University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry

Master's Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Haydar GÖKSU

March 2021, 50 pages

The metal working fluids are widely used to eliminate the negativities that occur during metal processing. The metal working fluids provide convenience during metal processing with various additives in their content. With the development of the sector and the increase in environmental approach, the contents of metal processing fluids are changing and developing day by day. The most important feature expected from metal working fluid is that it prevents corrosion, bacteria and fungus formation. In addition, it has become important to produce environmentally friendly ecological cutting fluids. Water-oil mixture products are used in metal processing fluids. While providing water cooling duty, it performs functions such as oil lubrication, wear and corrosion protection. In this study, ester derivatives such as 2-ethylhexyl 4- (dimethylamino) benzoate, 2-ethylhexyl salicylate, 2-ethylhexyl benzoate, 2-ethylhexyl 4-methoxy cinnamate in the presence of palladium nanoparticles entrapped in aluminum hydroxide matrix (PdAlO (OH) NPs) and under the heat conditions using 2-ethylhexyl alcohol and some carboxylic acid derivatives were obtained. The synthesized 2-ethylhexyl ester derivatives were characterized by $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR and IR analysis, and the acid number and saponification number tests of each product were performed. The viscosity test and lubricity test were performed for formulations prepared at different concentrations (2%, 4% and 6%) with each synthesized ester. The metal working fluids that can be used industrially were obtained with the formulations.

Keywords: 2-Ethylhexyl ester, Lubricity, Metalworking fluids, PdAlO (OH) NPs.

1. GİRİŞ

Metal kesiminde kolaylık olması amacı ile endüstride sıklıkla sıvı materyaller kullanılmıştır ve bu sebeple metal işleminde kullanılan ilk sıvı sudur. Ardından hayvansal yağlar, bitkisel yağlar, mineral yağlar, su içinde yağ emülsiyonları ve son yıllarda berrak sentetik kimyasal çözeltiler kullanılmıştır. Bugün, metal işleme için geniş bir soğutma sıvısı ve yağlayıcı yelpazesi, dünya çapında üretim sürecinin temel bileşenleri olmaya devam etmektedir [1].



Şekil 1.1. Takım tezgahında metalin işlenmesi.

Metal işleme, dökme metalin bir bileşene veya bir parçaya dönüştürüldüğü bir işlemdir (Şekil 1.1) [2]. Metal işleme prosesleri için metal döküntü üretme ve metal döküntüsü içermeyen operasyonlar olmak üzere iki operasyon metodu tanımlanmıştır. İlki bir malzeme kaldırma işlemidir, ikincisi, metal şekillendirme işlemi olarak bilinir [3], [4]. Metal işleme prosesleri yüksek sıcaklıklar (375-750 °C), yüksek basınç (1379 bar'a kadar), kayda değer sürtünme ve takım aşınması içerir [5]. Bu nedenle, metal işleme yağlayıcıları, verimliliği ve üretkenliği artırmak için yağlama, soğutma ve korozyona karşı koruma yoluyla bu parametreleri kontrol etme sürecinde önemli bir rol oynar [2]. Kesme işlemi sırasında, kesme kenarının ön tarafında metal yüzey deforme olur. Bu konumda, kesici takım kenarındaki, talaştaki ve iş parçasındaki tahmini sıcaklık sırasıyla 900 °C, 500 °C ve 200 °C'dir. Üretilen ısının yaklaşık %25'i talaş ve takım yüzü arasındaki

sürtünmeden kaynaklanmaktadır; Kalan ısının %75'i metalin deformasyonu nedeniyle oluşur. Yüksek sıcaklık [3] nedeniyle kesme bölgesinde yaygın takım aşınması ve iş parçasında kaba yüzey işlemi gözlemlenir. Yağlayıcı sıvılar uygulanarak yüksek sıcaklık sorunu çözülebilir. Metal işleme operasyonlarında uygulanan yağlayıcılar, metal işleme sıvıları olarak bilinir.

Metal işlem sıvılarının yaygın kullanımı, 18. yüzyılın sonlarındaki sanayi devrimine bağlanır. 1868 yılında metal işlem sıvıları olarak yağların kullanımının kesme hızlarını ve takım ömrünü önemli ölçüde iyileştirdiği bildirilmiştir. Ayrıca zorlu işlemlerde performansı yüksek metal işlem sıvılarının kullanımı ile güç tüketimi azalmış ve daha düzgün kesimler sağlanmıştır. Birçok alanda olduğu gibi, kullanılan sıvıların sınırlamaları, örneğin yüksek hızlı kesici takımların geliştirilmesi gibi ekipmanlar geliştikçe kendini göstermektedir [6].

Termofiziksel özelliklere göre, kullanım yöntemi ve yağ içeriğine göre dört temel metal işlem sıvısı vardır. Saf yağlar, çözünür yağlar, yarı sentetik ve sentetik sıvılar.

Saf yağlar suda çözünmezler ve esas olarak yağlama gerektiren operasyonlar için kullanılır. Saf yağların çoğu, ham petrolden ve hayvansal yağlardan veya bitkisel yağlardan yapılan yüksek derecede rafine edilmiş ürünlerdir. En popüler olanı bir grup madeni yağ ve yağ bazlı ürünlerdir. Günümüzde madeni yağ olarak SN-100 (Spindle Oil), SN-150 (Light Neutral), SN-350 (Heavy Neutral) ve SN-500 (Bright Stock) kullanılmaktadır. Bu yağlar polisiklik aromatik hidrokarbon seviyelerini düşürmek için genellikle çözücülerle rafine edilir. Saf yağlar klorlu parafinler, kükürt içeren bileşikler, trikresilfosfatlar dahil olmak üzere çeşitli bileşenler içerirler [7]. Seyreltilmeden kullanılırlar ve en iyi yağlama özelliklerine, antikorozyon etkiye ve biyolojik bozunmaya karşı dirence sahiptirler. Ancak soğutma yetenekleri diğer metal işlem sıvı türlerine kıyasla en zayıf olanıdır [8]. Menşei ne olursa olsun, genellikle su ile seyreltilmeden çeşitli katkı maddeleri ile formüle edilirler [6].

Çözünür yağlar; emülsifiye edici maddeler ve katkı maddeleri ile birlikte petrol veya mineral yağlardan oluşur. Emülsiyonlar veya emülsifiye edilebilir yağlar şeklinde hareket ederler. Saf yağlara benzer şekilde, iyi yağlama (sürtünmenin azaltılması) ve iyi soğutma sağlarlar, ancak yarı sentetik veya sentetik sıvılardaki kadar güçlü değildirler. Diğer yandan çözünür yağlar, su içindeki yağ emülsiyonları olarak tanımlanmaktadır. Bu sıvılardaki yağ / su oranı 1/5'tir [6].

Yarı sentetik sıvılar; tatmin edici performans ve yağlama özellikleri, iyi biyolojik bozunma direnci ve güçlü soğutma kapasitesi gibi özelliklere sahip olup çözünür yağlar ile sentetik sıvılar arasında bir ürün grubudur [9].

Sentetik sıvılar mineral yağ içermezler. Organik maddeler ve katkı maddelerinin bir karışımıdır ve su içeriği hacimsel olarak %70-95 aralığındadır. Sentetik yağların saflık derecesi yüksektir. Ayrıca yağlama ve antikorozyon etkileri bakımından oldukça iyi durumdadırlar. Karıştırıldıktan sonra şeffaftırlar. Bu nedenle metal işleme süreçlerinde iyi görünürlük sağlarlar [10]. Buna karşılık, sentetik yağlayıcılar, petrol yağı içermeyen ve suyla karıştırıldığında gerçek çözeltiler oluşturan kimyasal çözeltilerdir. Bununla birlikte, sentetik metal işleme sıvıları; sentetik yağlar olarak kabul edilebilecek çeşitli esterler ve poliolefin bileşikler içerirler [6].

Metal işleme sıvıları, cihazda kullanılan metal parçadaki sürtünmeyi azaltmak ve metal parçanın sıcaklığını kontrol etmek için yağlama sağlarlar (Şekil 1.2) [10], [11]. Ayrıca korozyondan koruma, mikroorganizmaların kontrolü ve temizlik gibi ikincil işlevleri de yerine getirirler.

Su ile karışabilen metal işlem sıvılarının ham yağlara göre; daha düşük maliyet, daha yüksek soğutma kabiliyeti, daha yüksek işleme hızları, düşük yangın riski, düşük yağ buharı gibi birçok avantajı bulunmaktadır. Ayrıca su ile karışabilen metal işlem sıvıları, işleme sırasında oluşan metal talaşların ortamdaki uzaklaştırılması için de ciddi bir avantaj sağlamaktadır [12].



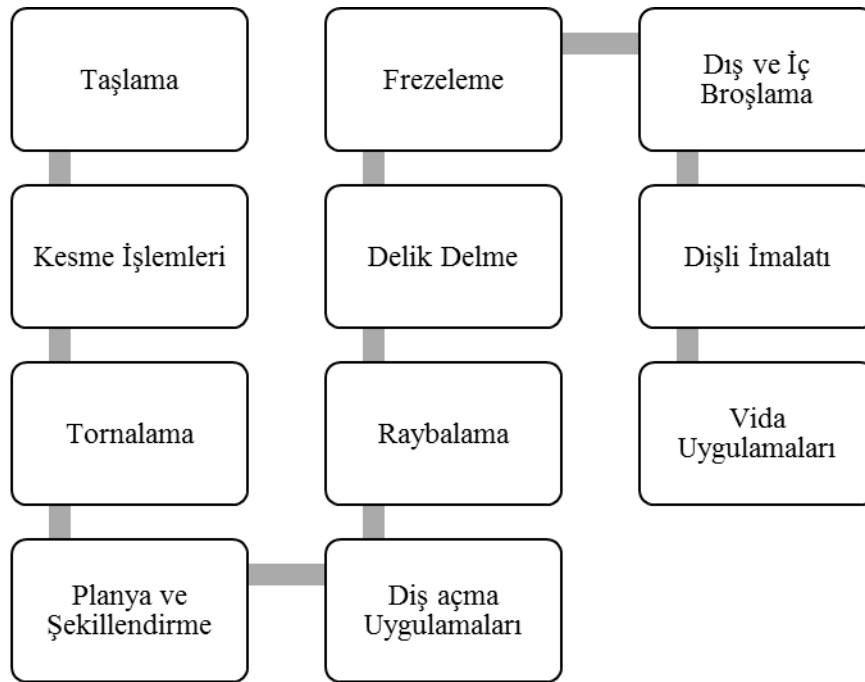
Şekil 1.2. İşleme sıvısının metal işleme tezgâhında kullanımı.

Metal işleme sıvılarının soğutma özellikleri talaşların sıcaklığını düşürür, talaşlar ile takım arasındaki sürtünme kuvvetini etkiler, işlenmiş malzemeyi ortam sıcaklığında tutar ve boyut genişlemesi riskini azaltır. Soğutma özelliklerinin öneminin ana nedeni, yüksek yüzey oranlarının ve serbest yüzey aşınmasının geciktirilmesi ve keskin sıcaklık artışının kontrol altına alınmasıdır.

Metal işlem sıvılarının yağlama özellikleri, metal hareket halindeyken yüzeyler arasındaki sürtünmeyi azaltır. Yeterli yağlama mevcutsa, dağıtılacak çok az sürtünme olduğundan, kesme ara yüzünde üretilen ısıyı emmek için daha az soğutucu ve daha az kesme enerjisi gerekir. Bu da güç tüketimini azaltır, dolayısıyla üretkenliği artırır. Kesici takımın aşınmasında bir azalma yaşanır ve bu da takım değiştirme masraflarının azalmasını sağlar. Ayrıca, yüzeysel olarak ta ürüne bir kalite kazandırır [13].

1.1. METAL İŞLEM ÇEŞİTLERİ

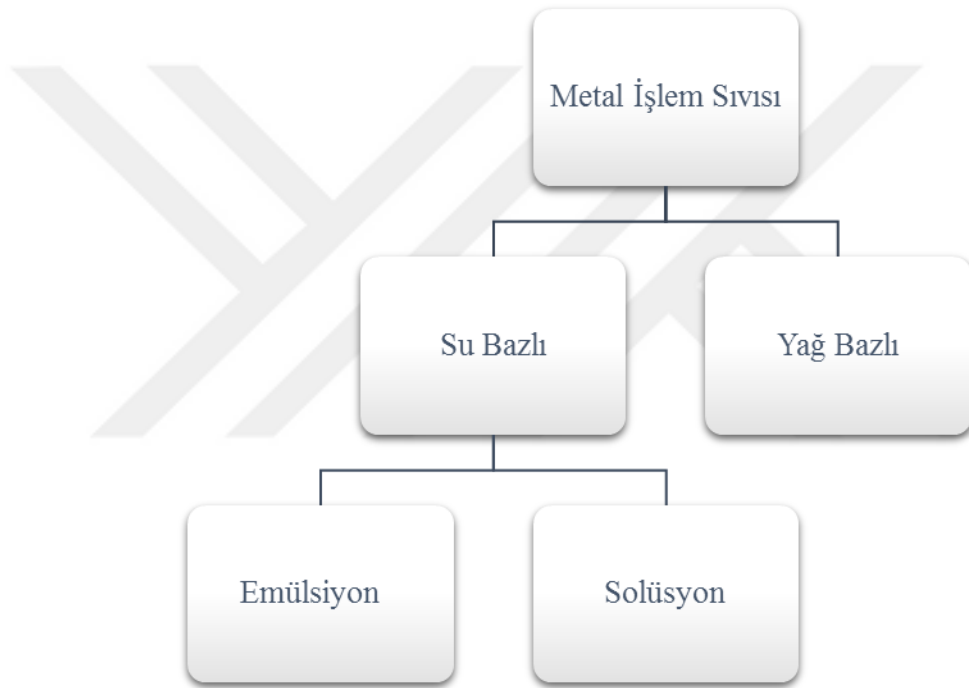
Operasyon tipine, özelliğine ve zorluğuna göre metal işlem sıvısının türü ve miktarının seçimi önemlidir. Metal işleme sıvılarının seçimi; iyi bir takım ömrü, daha az kesme kuvveti oluşumu, daha az enerji tüketimi, yüksek işleme hassasiyeti ve yüzey bütünlüğünün korunması için çok önemlidir (Şekil 1.3) [14], [15].



Şekil 1.3. Metal işlem çeşitleri.

Metal işleme sıvısı olarak kullanılacak yağın seçiminde etkili olan parametreler sırasıyla; viskozite, yoğunluk, pH, oksidasyon, termal stabilite, aşınma, bakteri-küf oluşumu, köpürme, korozyon önleme, parlama noktası, yüzey gerilimi, yağlayıcılık, donma noktasının düşüklüğü olarak sıralanabilir [16].

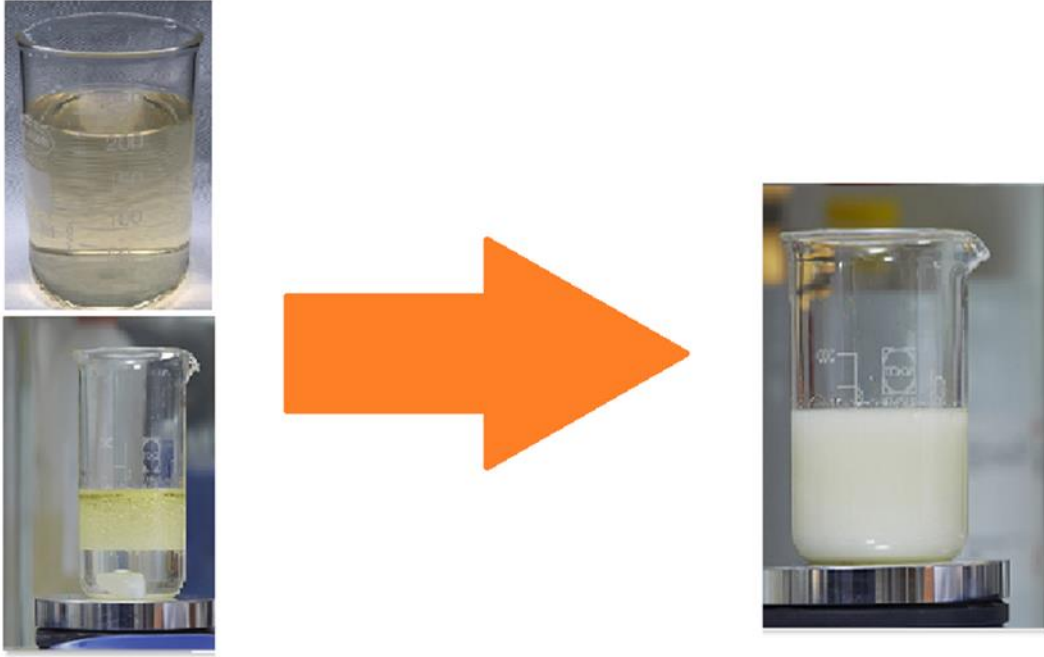
Alman Standartlar Enstitüsü (DIN) 51385'e göre metal işlem sıvıları, bileşimlerine göre yağ bazlı veya su bazlı metal işlem sıvıları olarak sınıflandırılır (Şekil 1.4). Metal işlem sıvıları formülasyona bağlı olarak yağ bazlı, su bazlı olarak sınıflandırılırken, üretim sürecine göre kesme sıvısı, öğütme yağı, şekillendirme yağı gibi kriterlere ayrılmaktadır [17]. Kimyasal maddeler (katkı maddeleri) eklenerek belirli özellikler elde edilir.



Şekil 1.4. Metal işlem sıvı çeşitleri.

20. yüzyılın ortalarında, su bazlı metal işlem sıvılarının kullanımı giderek önem kazanmıştır. Sulu yağ emülsiyonları, yağlama maddeleri içeren organik bir kısımdan ve sudan oluşur. Bu nedenle, emülsiyonlar, soğutma ve yağlamayı bir metal işlem sıvısı içinde birleştirmek için emülsiyon edici ajanlar olan emülgatörler kullanılmıştır. Hidrofilik ve lipofilik maddelerin bir sıvı fazda kombinasyonu, stabilize edici maddelerin uygulanmasını gerektirir [18]. Yağ bazlı metal işlem sıvılarının performansı, kükürt, fosfor, klor veya bor içeren başka katkı maddeleri eklenerek geliştirilmiştir. Bu maddelerin yüksek basınç altında yağlama kabiliyetini arttırmaya ve ayrıca korozyonu önlemeye uygun olduğu tespit edilmiştir [19], [20].

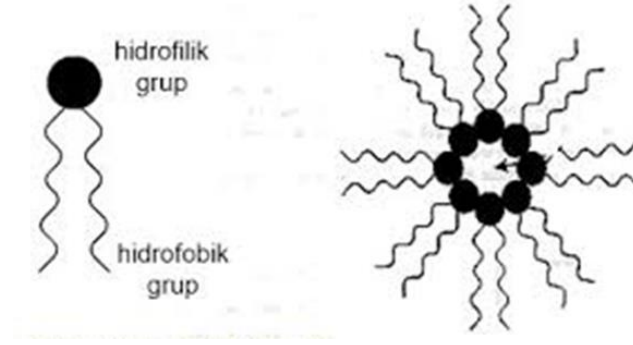
Su bazlı metal işlem sıvıları, su ile seyreltilerek emülsiyon halini alır ve takım tezgahlarında emülsiyon olarak kullanılır (Şekil 1.5) [21].



Şekil 1.5. Emülsiyon görüntüleri.

Yarı sentetik metal işlem sıvılarının formülasyonları su, baz yağ, yüzey aktif maddeler ve özel katkı maddelerinden oluşur [22]. Genel olarak, yarı sentetik metal işlem sıvıları %10-30 petrol yağı ile konsantre olarak satılmaktadır. Bu konsantreler, metal işleme sıvısı olarak kullanılmadan önce su ile 10-20 kat seyreltilir. Seyreltik sıvılar stabildir, yarı saydamdır ve genellikle "mikro emülsiyonlar" olarak adlandırılır. Emülsiyonlaştırılmış yağ damlacığı boyutları 100 nanometre (nm) 'den küçüktür. Yağı ve diğer hidrofobik katkı maddelerini suda çözmek için yüzey aktif maddelerin seçimi, kararlı bir mikroemülsiyon üretmek için önemlidir [23].

Emülgatörler tarafından oluşturulan miseller Şekil 1.6'da görülmektedir. Misellerin içindeki yağlı faz, tüm lipofilik katkı maddelerini içerir [24].



Şekil 1.6. Misel görünümü [25].

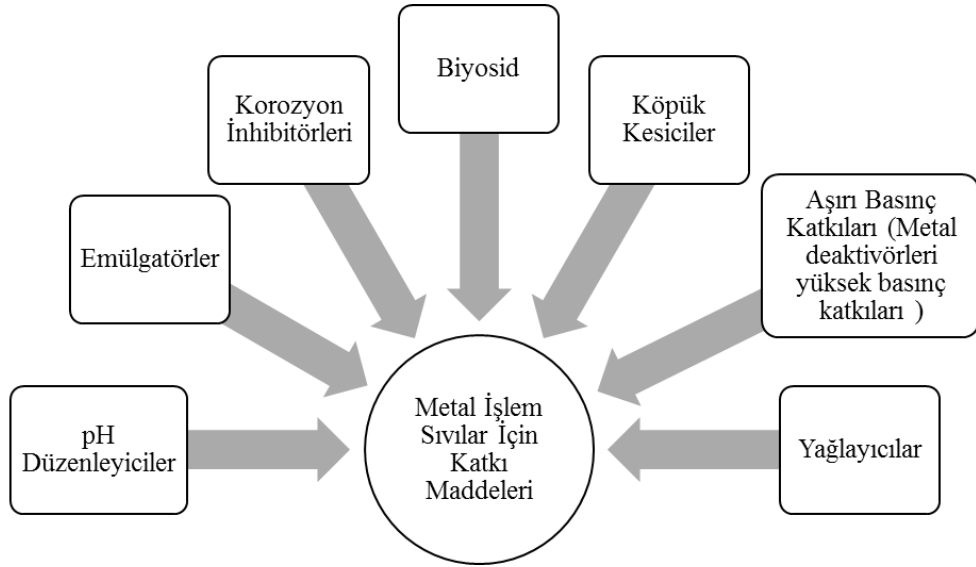
Alkil/aril sülfonik asit tuzlarının karışımı, kompleks fosfat yüzey aktif maddeler, fosfat esterleri ve sülfür bileşikleri, disodyum monokuprik sitrat, çinko fosfat, sülfürlenmiş molibden bileşikleri, modifiye edilmiş trigliseritler su bazlı metal işlem sıvılarına; klorlu hidrokarbonlar, organik hidroperoksitler ve kükürt içeren yağlar ise yağ bazlı metal işlem sıvılarına örnek olarak verilebilir [26], [27].

İçeriğinde yağ olmayan tam sentetik metal işlem sıvıları su ile seyreltilerek solüsyon haline getirilir ve takım tezgahlarında kullanılır.

1.2. METAL İŞLEME SIVISININ TEMEL İŞLEVLERİ

Metal işleme sıvıları; pH düzenleyiciler, aşınma önleyici katkı maddeleri, aşırı basınç katkı maddeleri, pas önleyiciler, metal pasifleştiriciler, metal kenetleme maddeleri ve köpük önleyiciler bor bileşikleri, emülgatörler, iyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddeler ve korozyon inhibitörleri içerebilir [28], [29]. Deterjanlar, kokular ve buğu önleyici maddeler, mikroorganizma büyümesini sınırlayan aşındırıcılar ve biyositler dahil birçok katkı maddesi ile donatılmıştır [30].

Günümüzde üretim süreçlerinin belirli taleplerini karşılamak için çok çeşitli metal işleme sıvıları geliştirilmiştir. Örneğin verimli bir ısı dağılımı elde etmek için su kullanılır ve iş parçalarını, takım tezgahını korumak için korozyon inhibitörlerine ihtiyaç kaçınılmazdır. Su ve korozyon inhibitörlerinin olduğu bir ortamda, mikrobiyal bir büyüme olasıdır, bu nedenle biyositlerin eklenmesi gerekir. Yağlamayı iyileştirmek için lipidlerin eklenmesiyle emülgatörler eklenir. Özellikle emülgatörler, bir imalat işlemi sırasında köpük oluşumuna neden olabileceğinden, köpük önleyici katkı maddeleri gerekli hale gelir. Bu nedenle su bazlı bir metal işlem sıvısının geliştirilmesi için Şekil 1.7'deki gibi katkı maddelerine ihtiyaç duyulmuştur [31].



Şekil 1.7. Metal işlem sıvısının katkı maddeleri.

1.2.1. pH Düzenleyiciler

Metal işlem sıvılarında pH dengesini sağlamak amacı ile pH düzenleyiciler kullanılmaktadır. Daha iyi performans için kesme sıvılarının pH değeri yaklaşık 8.80-9.20 aralığında olmalıdır. Metal işleme sıvısı için ilgili pH aralığının avantajı, daha yavaş bakteri büyümesi ve çelik alaşımlarının korozyonunun azaltılmasıdır. pH, 9.20 'nin üzerinde ise, cilt rahatsızlıkları olan operatörler için rahatsız edici olmakta ve ayrıca işleme faaliyetlerini yaparken oluşan sis nedeniyle göz, burun veya boğaz rahatsızlıkları olmaktadır [32]. pH tamponlama ajanı, emülsiyonun pH seviyesinin 8.5'in üzerinde tutulmasında özellikle faydalıdır. Etanolaminler, dietanolaminler, trietanolaminler ve boratlı aminler gibi pek çok pH düzenleyici maddeleri ticari olarak temin etmek mümkündür. Formülasyonlarda, pH tamponlama maddesi ağırlıkça %1-15 arası kullanılmaktadır [27].

1.2.2. Emülgatörler

Metal işlem sıvılarında emülgatör kullanımının amacı ise yağ ve suyun iyi bir şekilde birbirine karışmasını sağlamaktır. Geleneksel olarak, madeni yağlar ve petrol sülfonatlar (yağ-su emülgatörleri olarak) metal işleme sıvısı formülasyonlarının temel kaynağı olmuştur [33]. Metal işleme sıvısının performansını artırmak için çözünür yağlara çeşitli katkı maddeleri eklenir. Bununla birlikte, petrol bazlı çözünür yağlar genellikle çevre için toksiktir [34]. Petrol sülfonatlar da benzer dezavantajlar sergilemektedir. Yağ bazlı metal işlem sıvılarının lipofilik kısmı doğal, sentetik ve / veya mineral yağdan oluşur [35], [36].

Metal işlem sıvılarında emülsiyonlar, emülsiyonlaştırıcı sistem (genellikle yüzey aktif olarak adlandırılır) ve su ile yağ emülsiyonuna dönüştürülür. Emülgatör molekülleri, bir hidrofilik ve bir lipofilik bölüme sahiptir. Kararsız moleküller yağ damlalarını çevreler ve emülgatörün hidrofilik ucu su fazıyla etkileşime girer [37].

1.2.3. Korozyon İnhibitörleri

Korozyon inhibitörleri, korozyonu önleyen veya azaltan organik ya da inorganik kimyasal maddelerdir. İnhibitörler korozyona maruz kalan metal ve alaşımlarının çevre ile metal ara yüzünde gerçekleşen reaksiyonları azaltmaktadır [38]. Bu sebeple metal işlem sıvılarında korozyon inhibitörleri kullanılmaktadır.

1.2.4. Biyosit

Metal işleme sıvıları içerisinde bakteri ve mantar gibi mikroorganizmaların büyüme ve çoğalmasını engelleyen katkı maddeleridir. Kullanılmış kesme sıvılarında, bilhassa organik kesme sıvılarının ve içerisindeki katkıların zamanla, çeşitli dış faktörlerin tesiriyle bozulması sonucu bakteriler oluşur. Oluşan bu bakteriler kesme sıvılarının bozulmasını hızlandırmanın yanında, koku oluşumuna, korozyona ve cilt enfeksiyonlarına da sebep olmaktadır. Ayrıca bakteri oluşumunu engellemek için kesme sıvısına bakterileri öldürme amacıyla biyosit ilave edilmektedir [39], [40].

1.2.5. Köpük Kesiciler

Metal işlem sıvı formülasyonlarında çok fazla yüzey aktif madde kullanılması, emülsiyon haline getirilmiş karışımın, hemen karıştırıldığında veya kullanım sırasında köpürmesine neden olabilir. Köpük oluşumunu engellemek amacı ile metal işlem sıvı formülasyonlarına silikon veya yağ bazlı köpük kesiciler dahil edilir. Böylece, sağlamlığı azaltılmış köpük ile kararlı emülsiyonlar sağlanır [41].

1.2.6. Aşırı Basınç Katkıları

Metal işleme operasyonlarında hidrodinamik ve sınır (veya aşırı basınç) yağlama koşulları mevcut olabilir. Hidrodinamik yağlamada, hareketli yüzeyleri daima bir akışkan ya da yağlayıcı filmi ayırır. Sınır yağlama koşullarında, iki yüzey birbirine sürtünür ve yıpranır.

Çok şiddetli aşınma koşullarında, olgunlaşmamış metal yüzeyler üretilebilir. Kesme sıvılarındaki aşırı basınç katkı maddeleri, fosfor, klor, kükürt veya bakır içeren organik veya inorganik bileşiklerdir. Bu katkı maddeleri metal yüzeylerle reaksiyona girerek sürtünmeyi ve aşınmayı etkileyen tribofilm oluşturur [42], [43].

1.2.7. Yağlayıcılar

Metal işleme operasyonları, örneğin haddeleme, dövme, sıcak presleme, kesme, bükme, damgalama, çekme işlemlerini içerir. Kesme, delme, döndürme gibi işlemlerde genellikle bir yağlayıcı kullanılır. Yağlayıcılar genellikle bu işlemlerde etkileşen metal yüzeyler arasında kontrollü sürtünmeyi veya kayma filmleri oluşumunu sağlamaktadır. Metal işlem sıvılarında kullanılan yağlayıcıların avantajları arasında; enerji tasarrufu sağlaması, kesici uçların yapışmasını önlemesi ve aşınmasını azaltması sayılabilir. Yağlayıcı olarak genellikle ester bileşikleri kullanılmaktadır [44], [45].

Yağlayıcının soğutmadaki amacı; işleme esnasında oluşan ısıyı çevreye ileterek, ısı miktarını azaltmaktır. Daha uzun bir takım ömrü ve boyutsal hassasiyet açısından, sıcaklığın etkilerini azaltmak son derece önemlidir. Metal işlem sıvılarında yağlayıcıların amacı; takım-talaş ve takımla işlenen yüzey arasına etki ederek sürtünmeyi azaltmak ve takım aşınmasını önlemektir. Ayrıca yağlamanın etkisiyle alüminyum gibi metallerde daha az talaş yığılması oluşur [46]. Metal işleme sıvısının soğutma ve yağlama özelliğine rağmen iş parçası, kesici takım ve talaş teması sınırlı bölgelerde, ortaya çıkan ısıyla kesici takıma kaynamasına neden olabilmektedir. Bu olayı önlemek için kükürt ve halojen atomu içeren bileşikler işleme sıvılarına ilave edilir [47]. İşleme sırasında oluşan ısı, talaşa geçerek talaşla birlikte ortamdan uzaklaştırılır. Talaşın hızlı bir şekilde uzaklaştırılması, yüzey kalitesi, ölçü tamlığı ve takım aşınması açısından önemlidir [46].

Ham petrolden türetilen hidrokarbonlar veya mineral yağlar, geleneksel olarak kullanılan yağlayıcılardır [48]. Mineral yağ fraksiyonlarının temel özelliği düşük maliyetleridir [49]. Mineral yağlar, ham yağlardan elde edilir. Mineral yağların maliyeti düşüktür ve aşınmaya dirençli polimerler, sentetik yağlar ve katı yağlayıcılardaki önemli gelişmelere rağmen, madeni yağların kullanımı hala çok yaygındır [49]. Mineral yağ yapısı çok karmaşıktır ve büyük bir kısmı her molekülde yaklaşık 30 karbon atomlu hidrokarbon bileşikleri içerir. Her molekül yapısı alifatik ve siklik karbon zincirinden oluşur. Dahası, mineral yağlar saf değildir ve bu da bir dizi zararlı ve faydalı özellik ile sonuçlanır. Ham petrol içerisinde yüzlerce hidrokarbon yapısı mevcuttur [50].

Bu nedenle madeni yağların içerik analizini vermek mümkün değildir. Sonuç olarak, mineral yağların kalitesi büyük ölçüde ham petrolün kaynağına ve maruz kaldıkları arıtma işlemine bağlıdır. Mineral yağlarının temel farklılıkları kimyasal formlara, kükürt içeriğine ve viskoziteye bağlıdır. Kimyasal formlara göre mineral yağlar; parafinik, naftenik veya aromatik olarak sınıflandırılabilir [50]. Bununla birlikte, kimyasal form temelinde sınıflandırma oldukça belirsizdir, çünkü mineral yağlar baz stoku yapısal bileşime göre değil viskoziteye göre üretilir. Bunun bir sonucu, tamamen parafinik, naftenik veya aromatik olan bir baz stokunun olmamasıdır. Mineral yağlar, üç tipin [3] bir karışımı olarak mevcuttur. Sonuç olarak, kimyasal forma dayalı sınıflandırma, hangi kimyasal türün yağlayıcının ana oranını oluşturduğunu gösterir.

Mineral yağlar nispeten ucuz ve bol olmalarına rağmen, oksidasyon performansına, yüksek sıcaklıkta viskozite kaybına, patlamaya veya güçlü oksitleyici ajanların neden olduğu yanmaya ve düşük sıcaklıkta katılaşmaya bağlı birçok dezavantaja sahiptirler [49]. Mineral yağ kullanımının uygun olmadığı özel uygulamalar alanında sentetik yağlayıcıların kullanımı artmıştır [50]. Sentetik sıvıların mineral yağlara göre daha iyi kimyasal ve termooksidatif kararlılığa sahip olduğu bulunmuştur [3], [50].

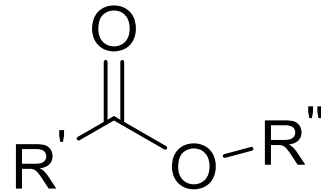
Saf kesme sıvılarında yağlayıcılık özelliği oluşturmak için mineral ya da sentetik yağlar kullanılır. Saf kesme sıvılarının formülasyonlarında bio bazlı yağlayıcıların kullanılması durumunda doğal veya sentetik esterler kullanılmaktadır [51]. Geleneksel uygulamada, önceki tekniğe ait esterler, kayganlık ve aşınma önleyici özellikler sağlamak için çeşitli yağlayıcı ve/veya metal işleme sıvılarında katkı maddeleri olarak kullanılmış ve böylece sıvının performansını arttırmıştır. Örneğin, metal oluşturma sıvısında kayganlaştırıcı olarak ester türevlerinin kullanıldığı bilinmektedir. Benzer şekilde, suda çözünür veya kolayca emülsifiye edilebilen poliester molekülü, su bazlı yağlayıcıların hazırlanmasında kayganlaştırıcı olarak kullanılmıştır [52]. Yağlayıcı tipik olarak bir baz yağ (>% 85) ve katkı maddelerinden oluşur. Yağlayıcı katkı maddeleri, baz yağın doğal özelliklerini geliştirmek ve ayrıca performanslarını iyileştirmek için önemli bileşenlerdir. Katkı maddelerinin kullanımının başlıca hedefleri arasında aşınmanın azaltılması, tahrip edici metalin metale temasının önlenmesi, oksidatif veya termal bozulmanın azaltılması, pas ve korozyonun önlenmesi ve yağlanmış parçalar üzerinde zararlı tortuların birikmesinin azaltılması bulunmaktadır [53], [54].

Literatürdeki pek çok çalışmada çeşitli ester moleküllerinin yağlayıcı olarak kullanıldığı görülmektedir. Bu amaçla esterler moleküllerinin sahip olduğu bazı avantajlar kullanıldığı formülasyonlara da kazandırılmaktadır. Bu kazandırılan özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir [55]:

- Yağlayıcılık,
- Akışkanlık,
- Kararlılık,
- Ekonomik,
- Kolay çözünürlük, [56].

1.3. ESTERLER

Genellikle esterler, bir karboksilik asit ve bir alkolün ikame reaksiyonundan üretilir [57]. Gliserolün yağ asidi esterleri olan gliseridler, temel lipit sınıflarından biri olan hayvansal ve bitkisel yağların büyük kısmını oluşturan önemli esterlerdir. Düşük moleküler ağırlıklı esterler genellikle esans olarak uçucu yağlarda ve feromonlarda bulunur. Fosfoesterler, Deoksiribo nükleik asit (DNA) moleküllerinin omurgasını oluşturur. Nitrogliserin gibi nitrat esterleri patlayıcı özellikleriyle bilinirken; poliestерler, ester bileşiklerinin oluşturduğu önemli plastiklerdir (Şekil 1.8) [58], [59]. Aynı zamanda ticari pazardaki en büyük sentetik yağ sınıflarından biridir.

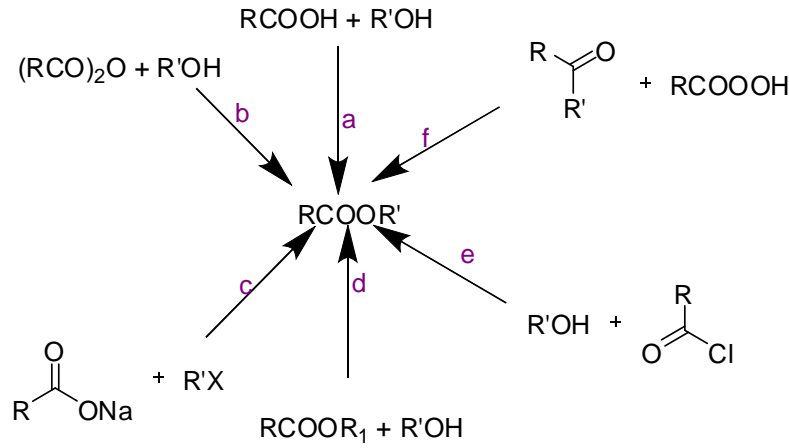


Şekil 1.8. Ester molekülünün genel formülü.

Esterler, hidrojen bağlarına hidrojen bağı alıcısı olarak katılırlar, ancak ana alkollerinin aksine hidrojen bağı vericileri olarak hareket edemezler. Hidrojen bağına katılma yeteneği, bir miktar suda çözünürlük sağlar. Ancak kendi içlerinde hidrojen bağı yapamazlar. Bu nedenle, benzer moleküler ağırlıktaki karboksilik asitlerden daha uçucudur [59]. Esterifikasyon, karboksilik asit türevlerinin çeşitli alkol türevleri ile reaksiyona girmesi sonucu ester bileşiklerinin oluşturulması olarak tanımlanmaktadır.

1.3.1. Ester Sentez Yöntemleri

Esterler, karboksilik asit ve alkolün asit katalizli ortamda kondenzasyon reaksiyonu sonucunda meydana gelmektedir. Esterifikasyon genellikle asit katalizli şartlarda yürütülen denge tepkimeleridir. Pek çok karboksilik asit esterifikasyon reaksiyonu için uygundur, ancak alkol genellikle birincil veya ikincil alkol olmalıdır [60], [61]. Bir Fischer esterleşmesi için yaygın olarak kullanılan katalizörler arasında sülfürik asit, p-toluensülfonik asit ve skandiyum (III) triflat gibi Lewis asitleri bulunur. Daha değerli substratlar için (örneğin biyomalzemeler) Steglich esterifikasyonu gibi prosedürler kullanılır. Reaksiyon, Dean-Stark yöntemini kolaylaştırmak için genellikle bir çözücü olmadan veya toluen gibi apolar bir çözücü içinde gerçekleştirilmektedir [62]. Tipik reaksiyon süreleri, 60-110 °C sıcaklıklarda 1-10 saat (s) arasında değişmektedir (a).



Şekil 1.9. Ester sentez yöntemleri.

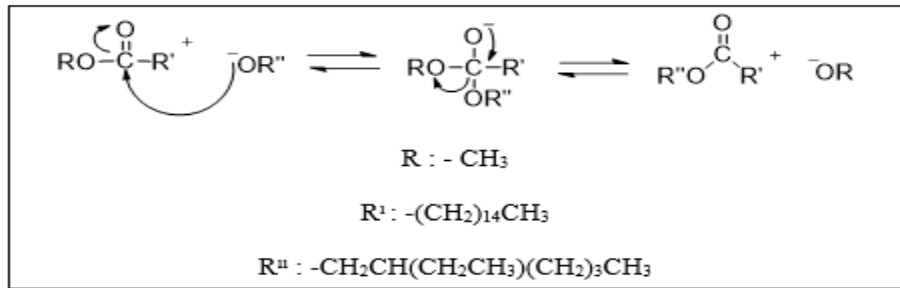
Shiina esterifikasyonu, dehidrasyon yoğunlaştırma ajanları olarak aromatik karboksilik asit anhidritleri kullanarak neredeyse eşit miktarda karboksilik asit ve alkollerden karboksilik esterleri sentezleyen bir reaksiyondur. Katalizör olarak genellikle sülfürik asit, çinko klorür, sodyum asetat ve borik asit kullanılmaktadır (b). Karboksilik asit tuzları ile alkil halojenürlerin nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile ester oluşmaktadır (c). Bir esterden başka bir ester elde etmeyi amaçlayan transesterifikasyon reaksiyonu ester sentezinde yaygın olarak uygulanmaktadır. Transesterifikasyonda bir karboksilik asitle bir alkolün asidik ya da bazik şartlardaki reaksiyonu esastır [63]. Transesterifikasyonun en büyük ölçekli uygulaması polyesterlerin sentezidir [64]. Bu uygulamada diesterler, makromoleküller oluşturmak için diollerle transesterifikasyona uğrar (dimetil tereftalat ve etilen glikolün reaksiyonu) (d). Schotten-Baumann reaksiyonu aynı zamanda asit klorürün esterlere dönüştürülmesini ifade eder. Reaksiyon ilk olarak 1883'te Alman

kimyagerler Carl Schotten ve Eugen Baumann tarafından tanımlanmıştır (e) [65], [66]. Karbonil bileşiklerinin peroksit ile yükseltgenmesi sonucu ester oluşur (f) [67].

Bu çalışmada PdAl(OH) NPs varlığında bazı karboksilik asitlerin (4-(dimetilamino)benzoik asit, salisilik asit, 4-metoksisinnemik asit ve benzoik asit) 2-etilhekzilalkol ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmada sözü edilen 2-etilhekzil esterleri daha önce literatürde olan moleküllerdir. Ancak hem sentez yöntemi hem de kullanım alanı olarak literatüre ilk kez kazandırılmış olan moleküllerdir.

Literatürde 2-etilhekzilalkol ile ester sentezleri gerçekleştirilmiş ve bu sentezlerde farklı karboksilik asitler ve katalizörler kullanılmıştır. Kullanılan katalizörün ve karboksilik asitin yapısına bağlı olarak farklı süre ve verimlerde ürünler elde edilmiştir.

Yapılan çalışmada hurma yağ bazlı 2-etilheksil ester türevi sentezlenmiştir. Hurma yağı metil esterinin 2-etilheksanol (2EH) ile transesterifikasyon reaksiyon sonucunda %98 verim ile ürün elde edilmiştir. Reaksiyon mekanizması Şekil 1.10'da gösterilmiştir [68].



Şekil 1.10. Ester oluşum mekanizması.

Yapılan çalışmada perklorik asit katalizörü varlığında yağ asitlerinin 2-etilhekzil alkol ile reaksiyonu 45-55 °C'de 24 saat içinde tamamlanmıştır. Sentezlenen tüm doymuş estolid esterleri düşük sıcaklıkta iyi performans göstermiştir [69].

Yapılan çalışmada benzoik asit ile 2-etilheksanolün esterleştirme çalışmalarında, homojen katalizör olarak sülfirik asit ve para tolüen sülfonik asit kullanılmıştır. Heterojen katalizör olarak Cs_{2.5}H_{0.5}-PW₁₂O₄₀, sülfatlanmış ZrO₂, Fe₂(SO₄)₃ ve montmorillonite KSF kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda en etkili katalizörün Fe₂(SO₄)₃ olduğu saptanmıştır [70].

Yapılan çalışmada oleik asit ve 2-etilhekzanol ile sentez çalışmaları yapılmıştır. Katalizör olarak para-toluen sülfonik asit (p-TSA) kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 140-170 °C olarak belirlenmiştir [71].

enerji bariyerini düşürerek reaksiyon verimini arttıran materyal olarak katalizörler kullanılmaktadır. Katalizörün yapısı reaksiyonun gidişatı için önemlidir. Ayrıca, katalizör hem ürünün verimini hem de reaksiyonun süresini etkilemektedir [76].

1.4.1. Homojen Katalizörler

Homojen katalizörler, çözücü ortamında çözünebilir ve homojen ortamda reaksiyonun gerçekleştirilmesini sağlar. Başka bir ifade ile katalizör ve reaksiyona giren materyaller aynı fazdadır [76].

1.4.2. Heterojen Katalizörler

Heterojen katalizörler, reaktanlardan farklı bir fazda hareket ederler. Heterojen katalizörlerin çoğu, sıvı veya gaz halindeki bir reaksiyon karışımında alt tabakalar üzerinde etkili olan katılardır [77]. Heterojen bir katalizör, reaksiyonun fiilen meydana geldiği atomlar veya kristal yüzler olan aktif bölgelere sahiptir. Mekanizmaya bağlı olarak, aktif bölge ya düzlemsel olarak açığa çıkmış bir metal yüzey, kusurlu metal valansa sahip bir kristal kenar veya ikisinin karmaşık bir kombinasyonu olabilir. Bu nedenle, heterojen bir katalizörün yalnızca hacminin çoğu değil, aynı zamanda yüzeyinin çoğu da katalitik olarak inaktif olabilir. Aktif bölgeleri yakalamak zordur. Bu nedenle, katalizör için yeni metal kombinasyonlarını bulmak için deneysel araştırmalar devam etmektedir [78].

Ester sentez çalışmalarında literatürde $ZnCl_2$ [72], MgO [79], PbO [80], CaO [81], ZnO [82] gibi bazı heterojen katalizörler kullanılmıştır.

Bu çalışmada, 2-etilhekzil alkol ve bazı karboksilik asit türevleri kullanılarak $PdAlO(OH)$ NPs (1) etkisinde ve ısı şartlarında 2-etilhekzil 4-(dimetilamino) benzoat (4), 2-etilhekzil salisilat (6), 2-etilhekzil 4-metoksi sinamat (8), 2-etilhekzil benzoat (10) gibi ester türevleri sentezlenmiştir. Yöntemde kullanılan katalizör heterojen bir katalizördür ve ticari olarak temin edilmiştir. Bu amaçla sentez yöntemi kullanılan katalizör dikkate alındığında literatürde ilktir. Ayrıca elde edilen ester türevlerinin yağlayıcılık özelliklerinin araştırılması da literatüre önemli bir katkı sağlamıştı.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Sentez esnasında kullanılan karboksilik asit türevleri, Pd/AlO(OH) NPs (1) ve 2-etilhekzil alkol (2) Sigma-Aldrich'ten tedarik edilmiş ve saflaştırılmadan kullanılmıştır. KOH, HCl, izopropil alkol, ksilen ve toluen çözeltisi Merck'den tedarik edilmiştir.

2.2. KULLANILAN CİHAZ VE ALETLER

Elektronik Terazı: KERN ALJ 310-4N, tartım kapasitesi 310 gram (g), hassasiyet 0.0001 g, standart sapma ≤ 0.1 mg.

Analitik TLC: Sigma Aldrich (SiO₂, Merck 60 F₂₅₄) kaplanmış alüminyum plakalar.

Kolon: ISO LAB

NMR Spektrometresi: Bruker Biospin Avance III 400 MHz

FT-Infrared Spektrofotometresi: PerkinElmer Spectrum Two 4000-400 cm⁻¹ ATR

Evaporatör: Heidolph standart, 20 °C-210 °C, 1300 W

2.3. KARAKTERİZASYON METOTLARI

2.3.1. FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR Spektrometrik Analizleri

Sentezlenen esterler için ¹H/¹³C-NMR spektrumları BRUKER BIOSPIN Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrometresi AVANCE III 400MHz cihazı ile karakterize edilmiştir. Infrared spektroskopisi (IR) spektrumları için PerkinElmer Spectrum Two 4000-400 cm⁻¹ ATR cihazı kullanılmıştır.

2.3.2. Asit Numarası Tayini

Sentezlenen esterlerin asit numarası Türk Standartları (TS) 9178 Uluslararası Standartlar Teşkilatı (ISO) 6618/ Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu (ASTM) D 974'e göre yapılmıştır [83].

2.3.3. Sabunlaşma Sayısı Tayini

Sentezlenen esterlerin sabunlaşma sayıları TS 4730 ISO 6293-1/ASTM D 94'e göre yapılmıştır [84].

2.3.4. Viskozite Testi

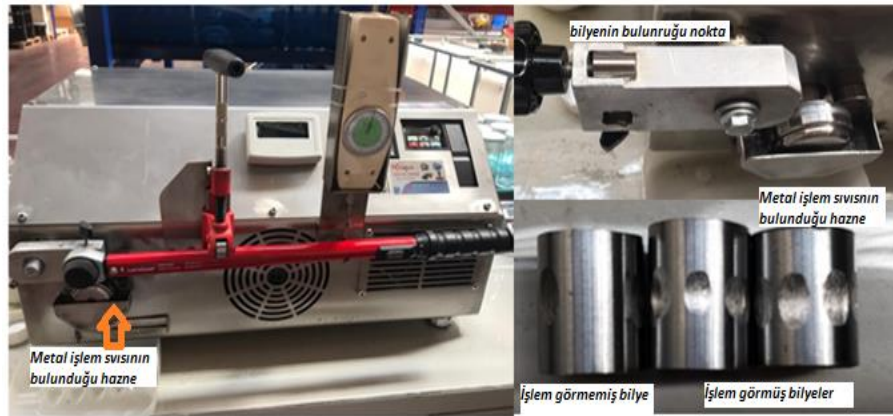
Metal işlem sıvılarının viskozite testleri Kinematik Viskozite cihazında Şekil 2.1 40 °C'de TS 1451 Avrupa Normu (EN) ISO 3104/ ASTM D 445'e göre yapılmıştır [85].



Şekil 2.1. Viskozite test cihazı.

2.3.5. Yağlama Performansı Testi

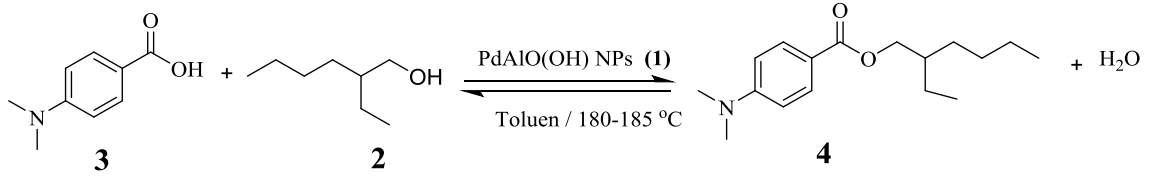
Metal işlem sıvılarının yağlama performansı testleri Reichert Test cihazında Şekil 2.2 TS EN ISO 20623'e göre yapılmıştır [86].



Şekil 2.2. Reichert test cihazı.

2.4. ESTERLERİN SENTEZİ

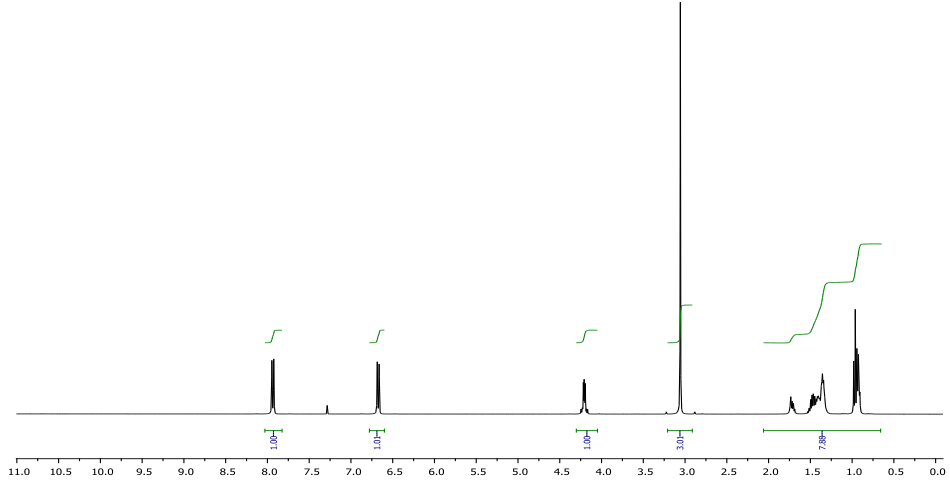
2.4.1. 4-(Dimetilamino)benzoik Asit (3)'ten 2-Etilhekzil 4-(dimetilamino)benzoat (4) Sentezi



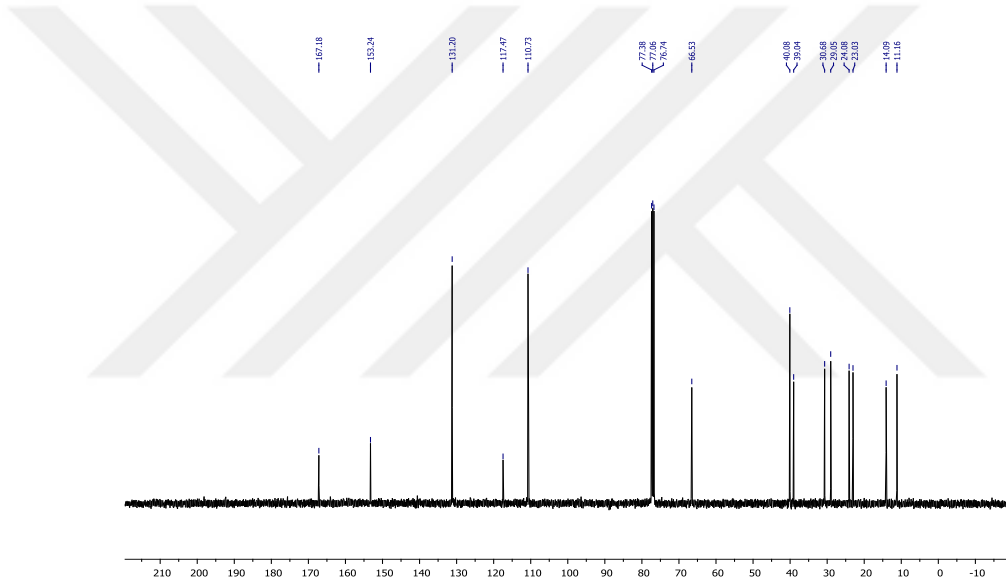
Şekil 2.3. 2-Etilhekzil 4-(dimetilamino)benzoat (4) sentezi.

4-(dimetilamino) benzoik asit (3) (0.060 mol, 9.91 g) ve 2-etilhekzil alkol (2) (0.060 mol, 9.38 mililitre (mL)) 250 mL'lik 3 boyunlu balona ilave edildi. Daha sonra PdAlO(OH) NPs (1) (0.0014 milimol (mmol) Pd, kütlece % 0.5 Pd) ilave edildikten sonra 50 mL toluen eklendi. Reaksiyon kabı 180-185 °C sıcaklık aralığında tutularak Dean Stark eşliğinde 10 saat süreyle reaksiyon devam ettirildi. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra toluen evaporatör ile uzaklaştırıldı. Kalıntı etilasetat eşliğinde ayırma hunisine alınarak Na₂CO₃ ile work up tekniği uygulandı. Organik fazlar birleştirilerek Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu ve çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Nihai ürün %20 etilasetat-hekzan çözücü karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %55 verimle 9.15 g 2-etilhekzil 4-(dimetilamino)benzoat (4) elde edildi. Ürün ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve FTIR ile karakterize edildi.

2-Etilhekzil 4-(dimetilamino)benzoat (4): ¹H NMR 400 Megahertz (MHz), Dötero kloroform (CDCl₃) δ 8.13 – 7.75 (multiplet (m), 2H), 6.67 (d, J = 9.0 Hertz (Hz) , 2H), 4.35 – 4.00 (m, 2H), 3.06 (s, 6H), 1.79 – 1.64 (m, 1H), 1.55 – 1.25 (m, 8H), 0.98-0.87 (m, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 167.18, 153.24, 131.20, 117.47, 110.73, 66.53, 40.08, 39.04, 30.68, 29.05, 24.08, 23.03, 14.09, 11.16. IR (cm⁻¹) 2957.56, 2928.2, 2859.8, 1699.1, 1605.8, 1271.7, 1180.1.

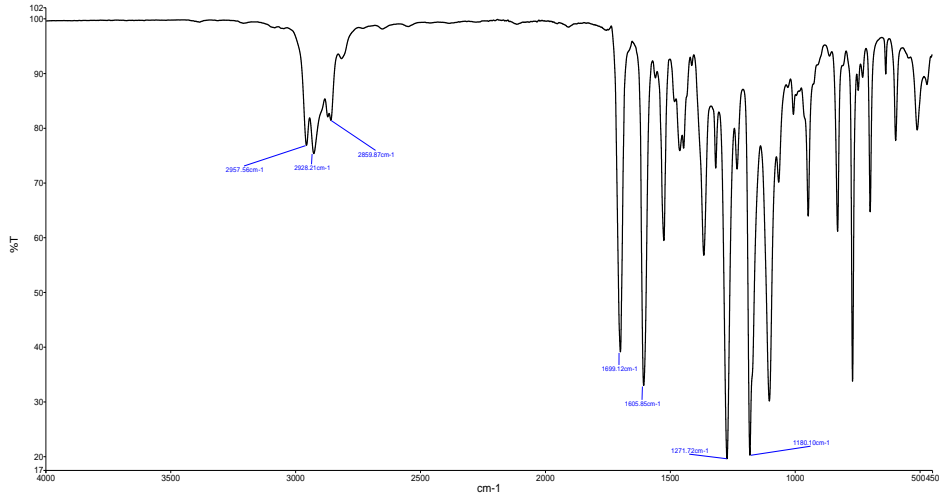


a)



b)

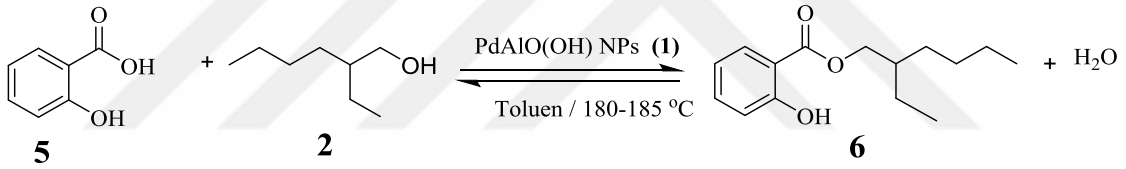
Şekil 2.4. 2-Etilhekzil 4-(dimetilamino)benzoat (4)'ün a) ^1H -NMR (400 MHz) b) ^{13}C -NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.



c)

Şekil 2.4. (devam) 2-Etilhekzil 4-(dimetilamino)benzoat (4)'ün a) $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) b) $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

2.4.2. Salisilik Asit (5)'ten 2-Etilhekzil salisilat (6) Sentezi

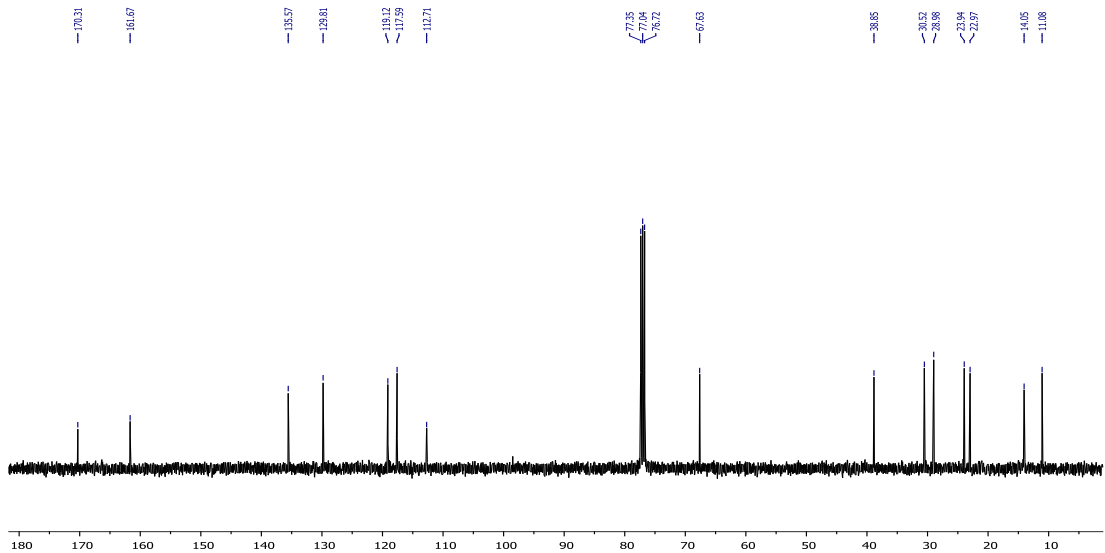
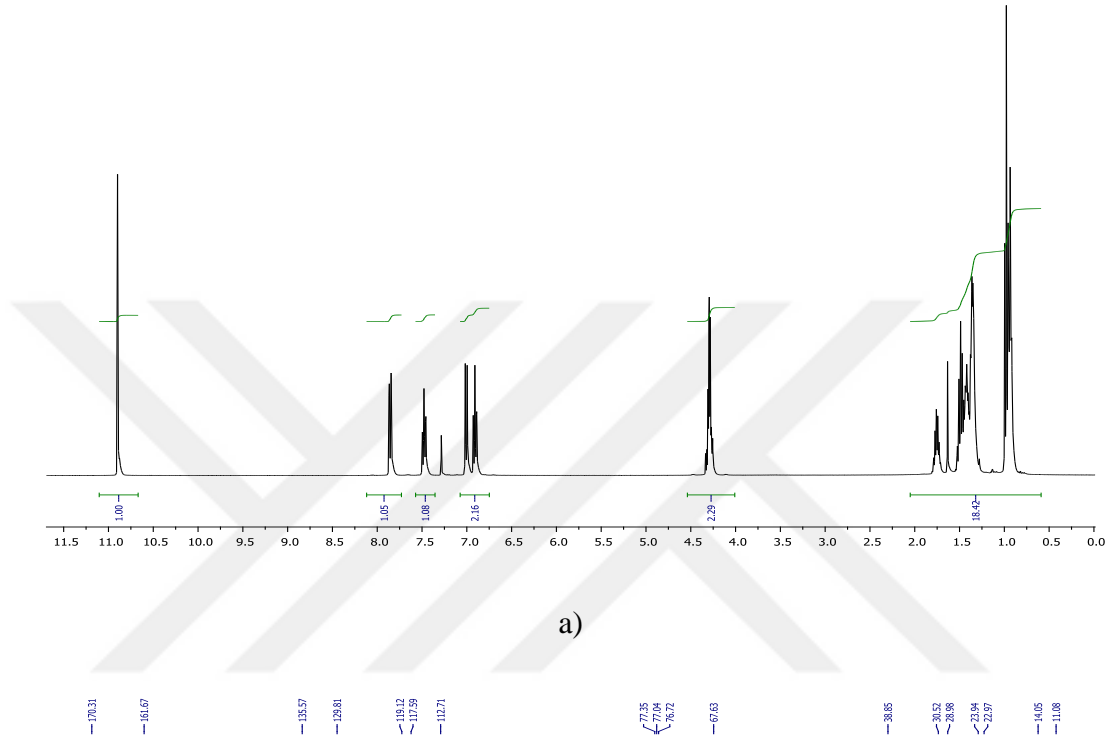


Şekil 2.5. 2-Etilhekzil salisilat (6) sentezi.

Salisilik asit (5) (0.072 mol, 9.94 g) ve 2-etilhekzil alkol (2) (0.072 mol 11.25 mL) 250 mL'lik 3 boyunlu balona ilave edildi. Daha sonra PdAlO(OH) NPs (1) (0.0014 mmol Pd, kütlece %0.5 Pd) ilave edildikten sonra 50 mL toluen eklendi. Reaksiyon kabı 180-185 °C sıcaklık aralığında tutularak Dean Stark eşliğinde 10 saat süreyle reaksiyon devam ettirildi. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı İTK ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra toluen evaporatör eşliğinde uzaklaştırıldı. Kalıntı etilasetat eşliğinde ayırma hunisine alınarak Na_2CO_3 ile work up tekniği uygulandı. Organik fazlar birleştirilerek Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu ve çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Nihai ürün %20 etilasetat-hekzan çözücü karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %60 verimle 10.81 g 2-etilhekzil salisilat (6) elde edildi. Ürün $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve FTIR ile karakterize edildi.

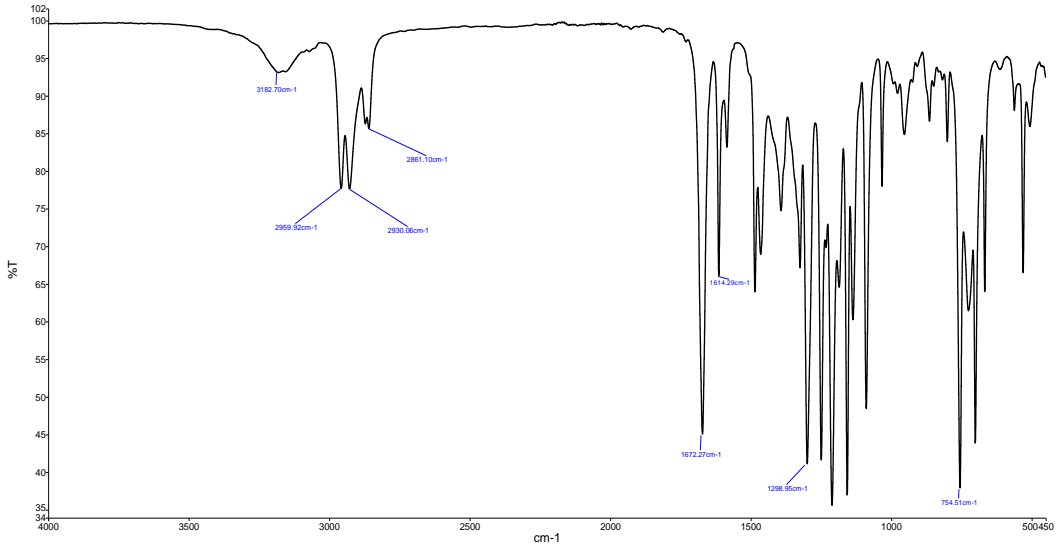
2-Etilhekzil salisilat (6) : $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 10.89 (bs, 1H), 7.86 (dd, $J = 8.0$,

1.6 Hz, 1H), 7.61 – 7.40 (m, 1H), 7.01 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 6.96 – 6.83 (m, 1H), 4.42 – 4.10 (m, 2H), 1.82-1.68 (m, 1H), 1.55-1.25 (m, 8H), 1.02-0.85 (m, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 170.31, 161.67, 135.57, 129.81, 119.12, 117.59, 112.71, 67.63, 38.85, 30.52, 28.98, 23.94, 22.97, 14.05, 11.08. c) IR (cm^{-1}) 3182.7, 2959.9, 2930.6, 2861.1, 1672.2, 1614.2, 1298.9, 754.5.



b)

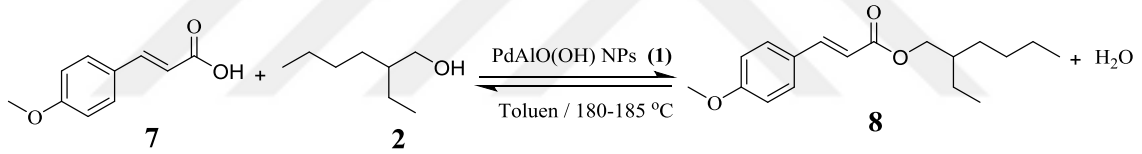
Şekil 2.6. 2-Etilheksil salisilat (6)'nın a) ^1H -NMR (400 MHz) b) ^{13}C -NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.



c)

Şekil 2.6. (devam) 2-Etilhekzil salisilat (6)'nın a) $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) b) $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

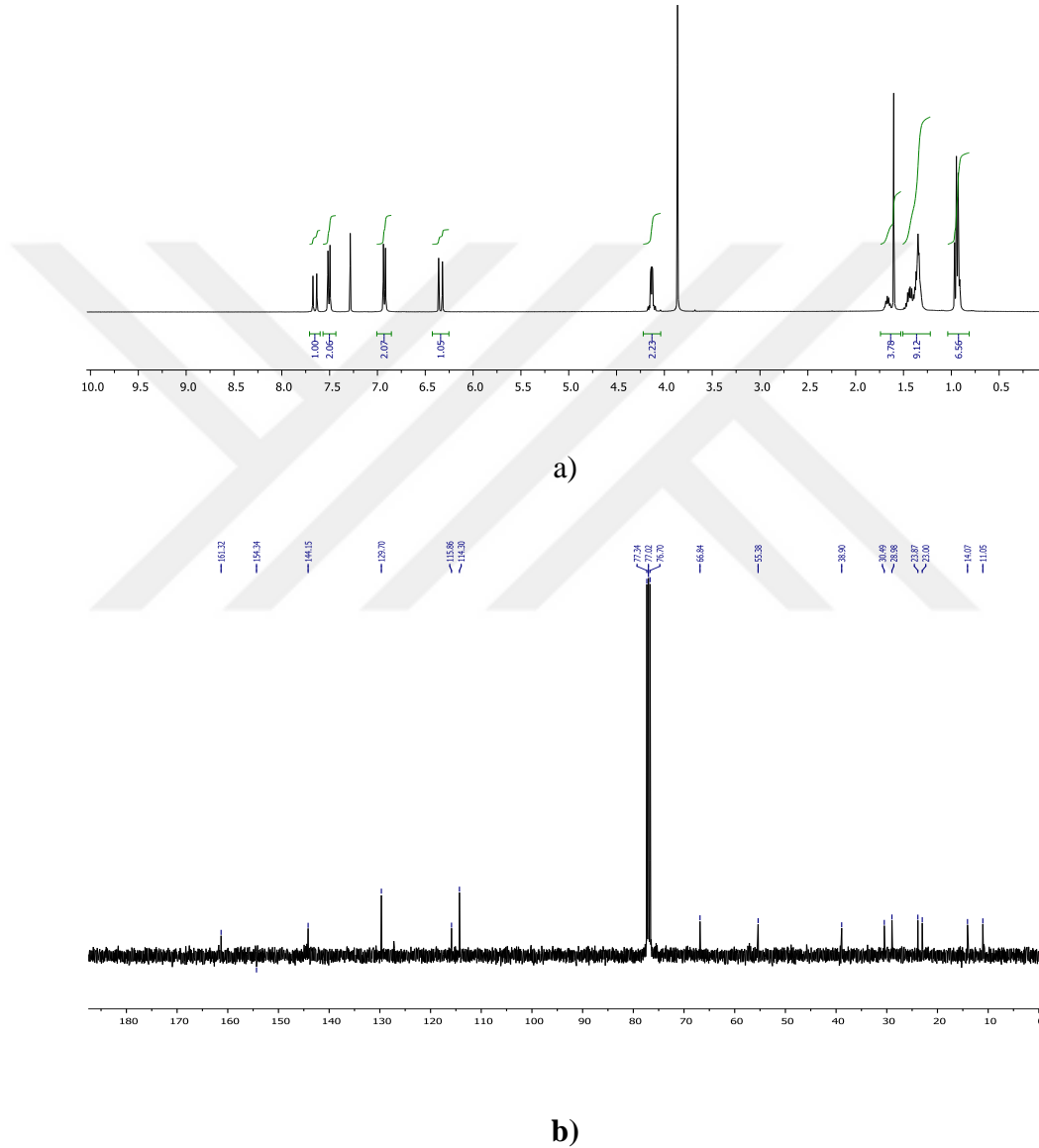
2.4.3. 2- metoksi sinnemik asit (7)'den 2-Etilhekzil 4-metoksi sinnemat (8) Sentezi



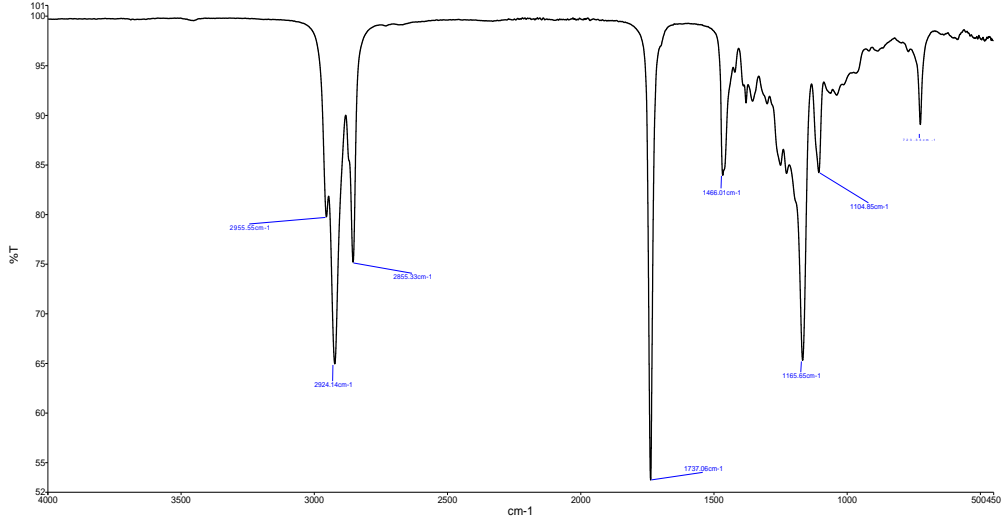
Şekil 2.7. 2-Etilhekzil 4-metoksi sinnemat (8) sentezi.

2-metoksi sinnemik asit (7) (0.056 mol, 9.98 g) ve 2-etilhekzil alkol (2) (0.056 mol, 8.75 mL) 250 mL'lik 3 boyunlu balona ilave edildi. Daha sonra PdAlO (OH) NPs (1) (0,0014 mmol Pd, kütlece %0.5 Pd) ilave edildikten sonra 50 mL toluen eklendi. Reaksiyon kabı 180-185 °C sıcaklık aralığında tutularak Dean Stark eşliğinde 8 saat süreyle reaksiyon devam ettirildi. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı İTK ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra toluen evaporatör eşliğinde uzaklaştırıldı. Kalıntı etilasetat eşliğinde ayırma hunisine alınarak Na_2CO_3 ile work up tekniği uygulandı. Organik fazlar birleştirilerek Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu ve çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Nihai ürün %20 etilasetat-hekzan çözücü karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %50 verimle 8.13 g 2-etilhekzil 4-metoksi sinnemat (8) elde edildi. Ürün $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve FTIR ile karakterize edildi.

2-Etilhekzil 4-metoksi sinnemat (8): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.65 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H), 7.51 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.93 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.34 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H), 4.40 – 4.03 (m, 2H), 3.86 (s, 3H), 1.72-1.62 (m, 1H), 1.49 – 1.26 (m, 8H), 0.98-0.86 (m, 6H). ^{13}C NMR (100 Hz, CDCl_3) δ 161.32, 154.34, 144.15, 129.70, 115.86, 114.30, 66.84, 55.38, 38.90, 30.49, 28.98, 23.87, 23.00, 14.07, 11.05. IR (cm^{-1}) 2955.6, 2924.1, 2855.3, 1737.0, 1466.0, 1165.8, 1104.8.



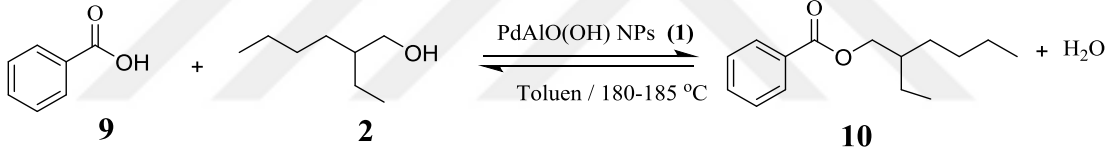
Şekil 2.8. 2-Etilhekzil 4-metoksi sinnemat (8)'in a) ^1H -NMR (400 MHz) b) ^{13}C -NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.



c)

Şekil 2.8. (devam) 2-Etilhekzil 4-metoksi sinnemat (8)'in a) $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) b) $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

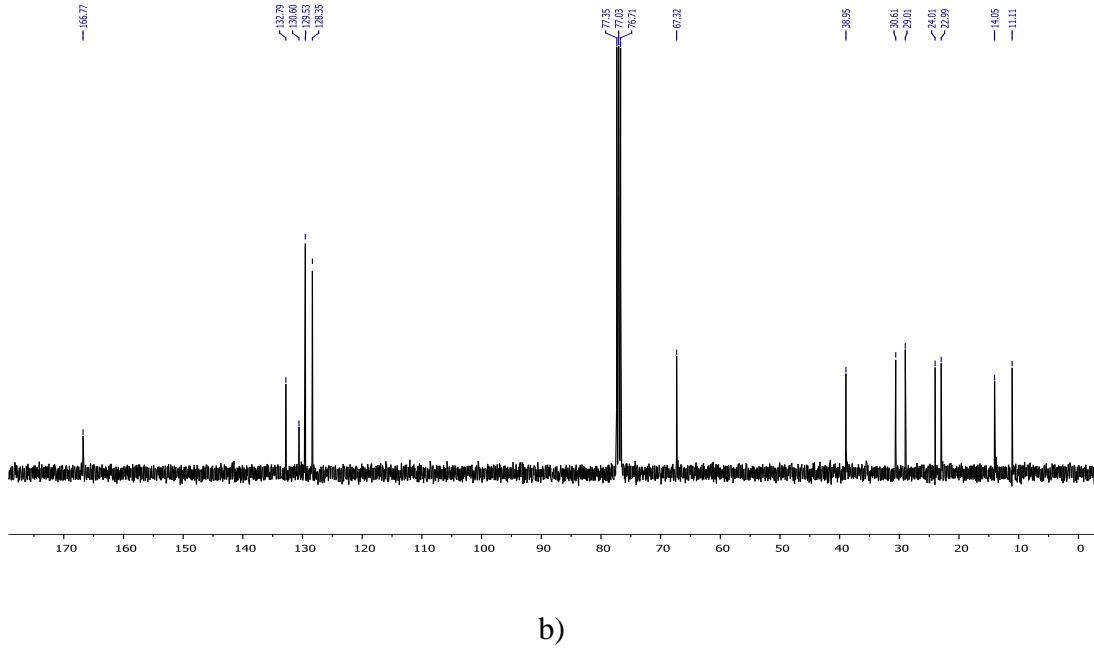
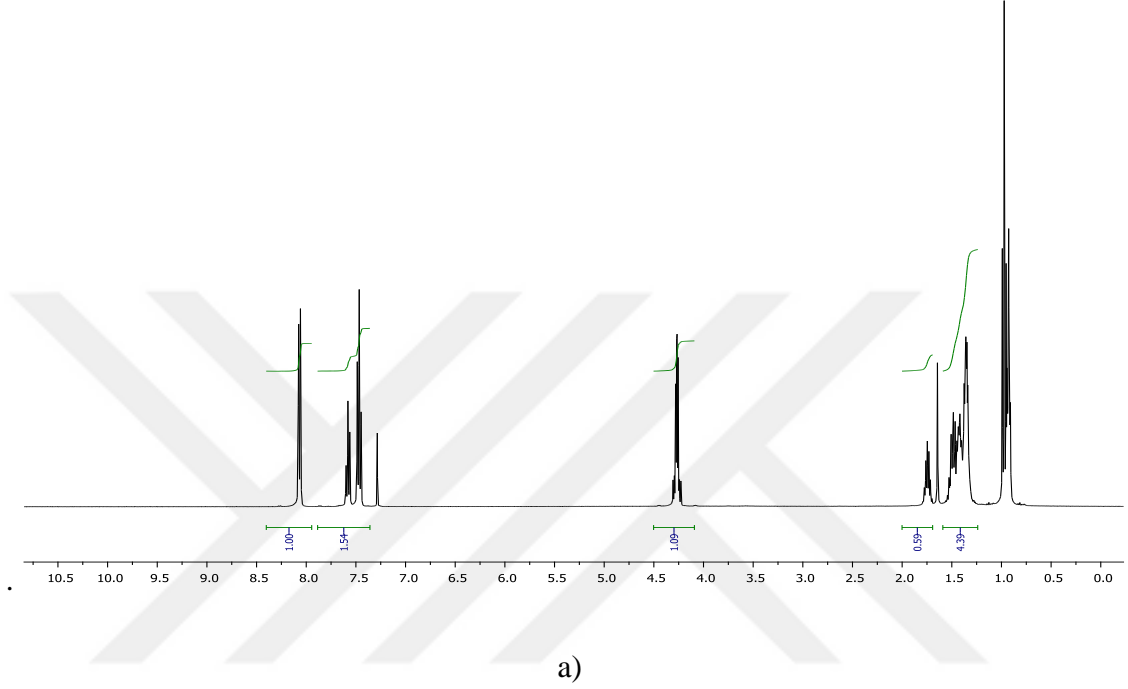
2.4.4. Benzoik Asit (9)'dan 2-etilhekzil benzoat (10) Sentezi



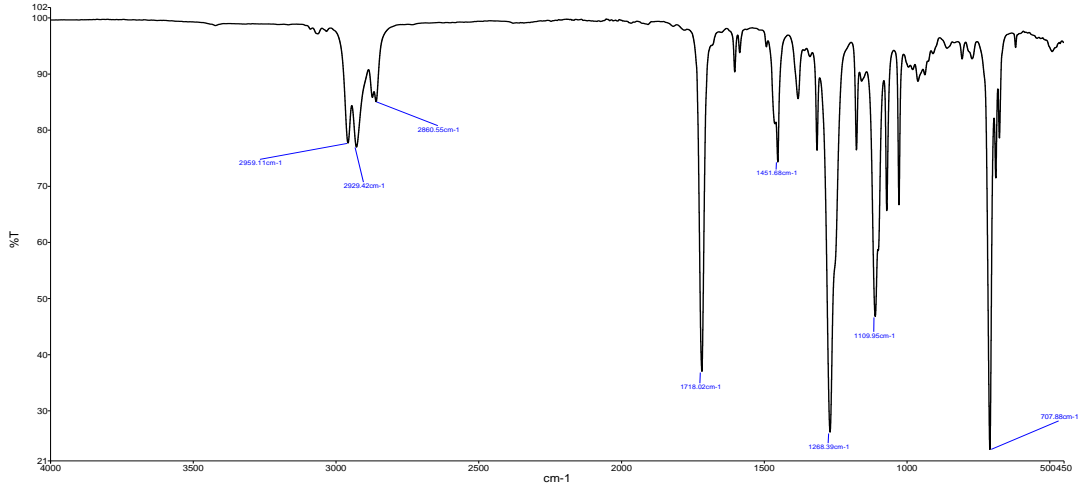
Şekil 2.9. 2-Etilhekzil benzoat (10) sentezi.

Benzoik asit (9) (0.082 mol, 10.02 g) ve 2-etilhekzil alkol (2) (0.082 mol, 12.82 mL) 250 mL'lik 3 boyunlu balona ilave edildi. Daha sonra PdAlO(OH) NPs (1) (0.0014 mmol Pd, kütlece %0.5 Pd) ilave edildikten sonra 50 mL toluen eklendi. Reaksiyon kabı 180-185 °C sıcaklık aralığında tutularak Dean Stark eşliğinde 8 saat süreyle reaksiyon devam ettirildi. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı İTK ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra toluen evaporatör eşliğinde uzaklaştırıldı. Kalıntı etilasetat eşliğinde ayırma hunisine alınarak Na_2CO_3 ile work up tekniği uygulandı. Organik fazlar birleştirilerek Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu ve çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Nihai ürün %20 etilasetat-hekzan çözücü karışımında kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. %65 verimle 12.49 g 2-etilhekzil benzoat (10) elde edildi. Ürün $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve FTIR ile karakterize edildi.

2-Etilhekzil benzoat (10): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.40 – 7.99 (m, 2H), 7.89 – 7.37 (m, 3H), 4.58 – 3.83 (m, 2H), 2.05 – 1.66 (m, 1H), 1.63 – 1.18 (m, 8H), 1.02-0.85 (m, 6H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 166.77, 132.79, 130.60, 129.53, 128.35, 67.32, 38.95, 30.61, 29.01, 24.01, 22.99, 14.05, 11.11. IR (cm^{-1}) 2959.1, 2929.4, 2860.5, 1718.0, 1451.6, 1268.3, 1109.9, 707.8.



Şekil 2.10. 2-Etilhekzil benzoat (10)'un a) ^1H -NMR (400 MHz) b) ^{13}C -NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.



c)

Şekil 2.10. (devam) 2-Etilhekzil benzoat (10)'un a) ^1H -NMR (400 MHz) b) ^{13}C -NMR (100 MHz) spektrumları c) IR spektrumu.

Çizelge 3.1. 2-Etilhekzilester türevlerinin sentezi.

Giriş	Substrat	Ürün	Süre, sa	Verim ^a , %
1			10	55
2			10	60
3			8	50
4			8	65

^aNMR analizi ile tanımlandı.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde aromatik halkaya sahip bileşiklerin kararlı ve stabil olmalarından dolayı ester sentezlerinde büyük oranda tercih edildiği görülmüştür. Bu sebeple metal işlem sıvılarında aromatik halkaya sahip ester türevlerinin potansiyelinin daha yüksek olabileceği öngörülmektedir. Ayrıca aromatik bileşiklerde reaksiyon takibi de daha kolay gerçekleştirilmektedir. Tüm bu nedenlerden dolayı esterifikasyon reaksiyonlarında çıkış bileşiği olarak aromatik bileşikler tercih edilmiştir.

2-etilhekzil 4-(dimetilamino) benzoat (4), 4-(dimetilamino) benzoik asit (3) ve 2-etilhekzil alkol (2) varlığında 10 saat süreyle %55 verimle sentezlendi. 2-etilhekzil salisilat (6) sentezi, salisilik asit (5) ve 2-etilhekzil alkol (2) varlığında 10 saat süreyle %60 verimle gerçekleşti. 2-etilhekzil 4-metoksi sinnemat sentezi (8), 4-metoksi sinnemik asit (7) ve 2-etilhekzil alkol (2) varlığında 8 saat süreyle %50 verimle gerçekleşti. 2-etilhekzil benzoat (10) sentezi, benzoik asit (9) ve 2-etilhekzil alkol (2) varlığında 8 saat süreyle %65 verimle gerçekleşti.

3.1. ASİT NUMARASI TAYİNİ

Sentezlenen üründen 2 g numune (m) tartımı yapıldıktan sonra numunenin üzerine ksilen ve izopropil alkol karışımı 80 mL (hacim/hacim (h/h) =1/1) mL ilave edilip 3 damla fenol ftalein indikatörü damlatıldı ve renk değişimi olana kadar 0,5 N KOH ($M_A=56,11$ g/mol) ile titre edildi. Harcanan KOH'ın sarfiyatı (mL) (V_1) üzerinden Eşitlik 1'e göre işlemler yapılarak asit numarası hesaplandı. Sentezlenen esterlerin asit numarası sonuçları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

$$\text{Asit Numarası } \left(\frac{\text{mgKOH}}{\text{g}} \right) = \frac{V_1 \text{ (mL)} \times 56,11 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times 0,5N}{m \text{ (g)}} \quad (1)$$

V_1 : Numunenin titrasyonunda harcanan 0,5 N KOH çözeltisi (mL)

M_A : Titrasyonda kullanılan KOH'molekül ağırlığı 56,11 g/mol

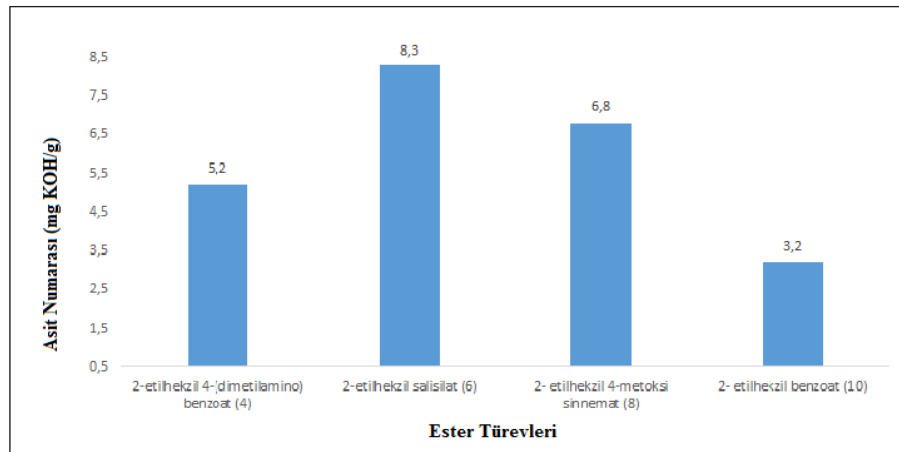
m: Alınan numune miktarı (g)

Çizelge 3.2. Sentezlenen esterlerin asit numarası sonuçları.

Ürün	Sarfiyat (mL)	Asit Numarası (mg KOH/ g)
2-etilhekzil 4-(dimetilamino) benzoat (4)	0,37	5,2
2-etilhekzil salisilat (6)	0,59	8,3
2- etilhekzil 4-metoksi sinnemat (8)	0,48	6,8
2- etilhekzil benzoat (10)	0,22	3,2

Reaksiyon Şartları: Numune miktarı (2,0 g), 0,5 N KOH, ksilen: izopropil alkol (h/h= 1/1, 80 mL)

Şekil 3.2'de verilen grafik üzerinden incelediğimizde sentez sonucunda elde edilen 2-etilhekzil esterlerinin asit numaraları görülmektedir.



Şekil 3.2. Asit numarası sonuç grafiği.

Asit numarası, yağdaki serbest yağ asidi içeriğini tanımlamakta ve esterin bozulmaya karşı duyarlılığını göstermektedir. Ester sentezi reaksiyonlarında sentezi takiben asit numarası bakılır ve asit numarasının düşük olması beklenir. Sonuçlara göre en kararlı ester 2-etilhekzilbenzoat (10) olarak görülmektedir.

3.2. SABUNLAŞMA SAYISI TAYİNİ

Sentezlenen üründen cam balona 2 g numune (m) tartımı yapıldıktan sonra numunenin üzerine 0,5 N 25 mL KOH ($M_A = 56,11$ g/mol) ilave edildi ve kaynama taşı konularak geri soğutucu altında 90 °C’de 1 saat süren bir reaksiyon başlatıldı. Aynı şekilde bir cam balona da 0,5 N 25 mL KOH ilave edilip kaynama taşı konularak geri soğutucu altında 90 °C’de 1 saat süren bir reaksiyon başlatıldı (Kör deneme). 1 saat sonunda her iki sisteme 25 mL %99 saflıkta izopropil alkol ilave edilerek soğumaya bırakıldı. Numuneler soğuduktan sonra üzerine 3 damla fenol ftalein damlatıldı ve oluşan mor renk kaybolana kadar 0,5 N HCl ile titre edildi. Kör numune için harcanan HCl sarfiyatı (V2), sentezlenen ürün için harcanan HCl sarfiyatı (V1) üzerinden Eşitlik 2’ye göre işlemler yapılarak sabunlaşma sayısı hesaplandı. Sabunlaşma sayısı sonuçları Çizelge 3.3’de verilmiştir.

$$\text{Sabunlaşma Sayısı } \left(\frac{\text{mgKOH}}{\text{g}} \right) = \frac{V_2 - V_1 \text{ (mL)} \times 56,11 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times 0,5N}{m \text{ (g)}} \quad (2)$$

V2: Blank denemenin titrasyonunda harcanan 0,5 N HCl çözeltisi (mL)

V1: Numunenin titrasyonunda harcanan 0,5 N HCl çözeltisi (mL)

MA : Titrasyonda kullanılan KOH’ molekül ağırlığı 56,11 g/mol

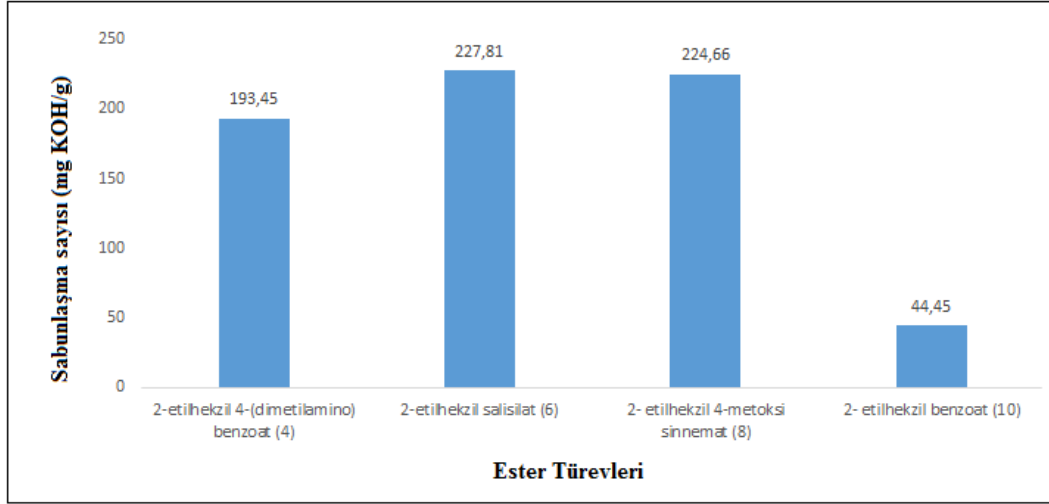
m: Alınan numune miktarı (g)

Çizelge 3.3. Sentezlenen esterlerin sabunlaşma sayısı sonuçları.

Ürün	Sarfiyat (mL)	Sabunlaşma Sayısı (mg KOH/ g)
2-etilhekzil 4-(dimetilamino) benzoat (4)	10,22	193,45
2-etilhekzil salisilat (6)	7,77	227,81
2- etilhekzil 4-metoksi sinnemat (8)	8,00	224,66
2- etilhekzil benzoat (10)	20,95	44,45

Reaksiyon Şartları: Numune miktarı (2,0 g), V2 Blank = (24,02 mL) ,5 N KOH, izopropil alkol (25 mL), 0,5 N HCl

Şekil 3.3’de verilen grafik üzerinden incelediğimizde sentez sonucunda elde edilen 2-etilhekzil esterlerinin sabunlaşma sayısı sonuçları görülmektedir.



Şekil 3.3. Sabunlaşma sayısı sonuç grafiği.

Sabunlaşma sayısı esterın sabun oluşturma eğilimini anlatır. Bu sebeple sentezlenen esterlere sabunlaşma sayısı ve asit numarası testleri yapıldı [90].

Normalde Sabunlaşma sayısı testi 1 saat sürmektedir. Bu sebeple test sentezlenen 4 ester içinde 1 saat olarak gerçekleştirildi. Bu süre zarfında 2-etilhekzilbenzoat (10) esteri kararlı olmasından dolayı hidrolizi tam anlamıyla gerçekleşemediğinden sabunlaşma sayısı düşük ölçüldü.

Sentezlenen esterler ile yeni metal işlem sıvıları geliştirildi (Çizelge 3.4). Bu formülasyonlarda %2, %4 ve %6 oranında ester kullanıldı.

Çizelge 3.4. Sentezlenen esterlerin kullanıldığı metal işlem sıvısı formülasyonları.

Hammadde	Kullanılan Miktar, %	Kullanılan Miktar, %	Kullanılan Miktar, %
Amin Borat	23,0	23,0	23,0
Sodyum Petrolyüm Sülfonat	6,0	6,0	6,0
<i>2-etilhekzil Esterleri</i>	2,0	4,0	6,0
Su	22,97	20,97	18,97
pH Düzenleyici	7,0	7,0	7,0
Yağ Asidi	9,0	9,0	9,0
Mineral Yağ	23,0	23,0	23,0
Biyosid	2,0	2,0	2,0
Köpük Kesici	0,03	0,03	0,03
Emülgatör	5,0	5,0	5,0

Metal işlem sıvılarını formüle etmek için kullanılan kimyasal katkı maddeleri, emülsifikasyon yeteneği, metale korozyon direnci, sürtünme aşınmasını en aza indirmek için yağlama etkisi, depolama sırasında mikrobiyal kontrol, aşınma önleme ve aşırı koşullarda işlenebilirlik gibi ek işlevler sağlamaya yardımcı olur. Metal işlem sıvılarının formülasyonlarında kullanılan katkı maddelerinin bir kısmı yağ asitlerinden elde edilirken, diğerleri kimyasal olarak sentezlenmiş organik maddelerdir [91]. Geliştirilen formülasyonlara Viskozite tayini ve Reichert testi materyal metotda verilen standarda göre yapıldı.

3.3. VİSKOZİTE TAYİNİ

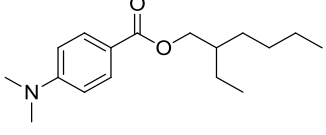
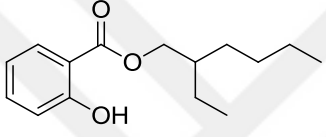
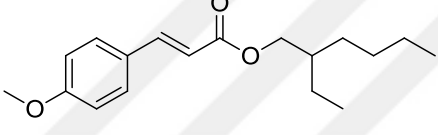
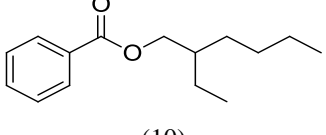
30 mL'lik deney tüpüne 20 mL numune konularak 40 °C' deki su içerisine deney tüpü dik bir şekilde yerleştirildi. Deney tüpünün belirlenmiş aralığından geçen numunenin geçtiği süre kaydedildi. Geçen süre saniye cinsinden tespit edildi. Süre ile tüpün katsayısı çarpılarak ürünün 40 °C'deki viskozitesi Eşitlik 3'e göre hesaplandı. Yapılan deneyler sırasında kullanılan tüpün katsayısı 0,3209'dir.

$$Viskozite Testi (V40) cSt = Tk \times Süre (s) \quad (3)$$

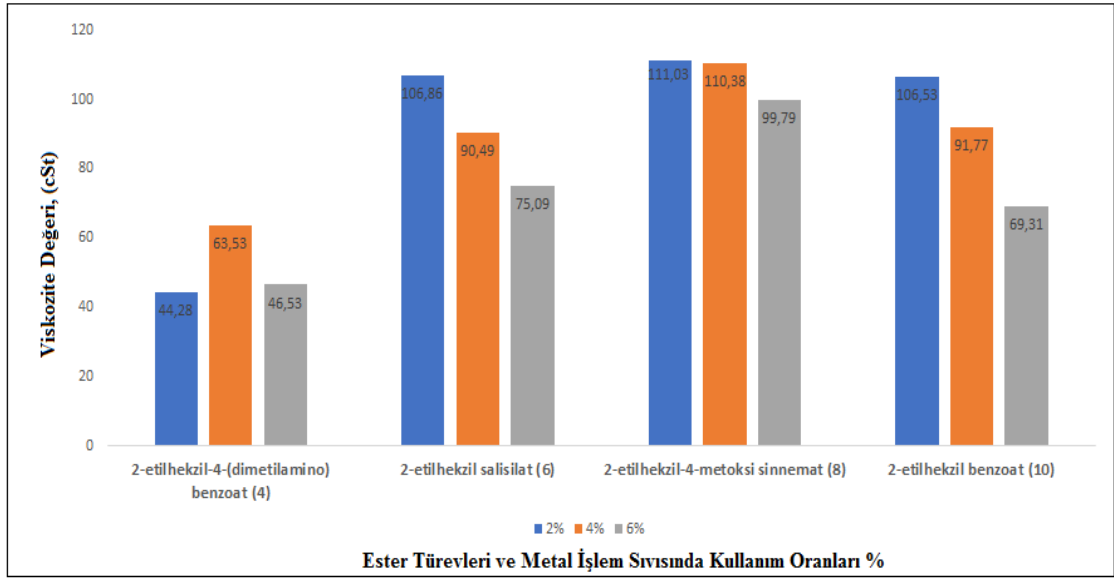
Tk= Tüpün Katsayısı (0,3209)

Sentezlenen esterler metal işlem sıvılarında %2, %4 ve %6 oranında kullanıldı ve ürünlerin 40 °C’de viskozite değerlerine bakıldı (Çizelge 3.5).

Çizelge 3.5. Sentezlenen esterler ile geliştirilen metal işlem sıvısının viskozite testi sonuçları.

Ester	Kullanılan Miktar, %	Viskozite Değeri, (cSt)
-	0	120,98
 (4)	2	44,28
	4	63,53
	6	46,53
 (6)	2	106,86
	4	90,49
	6	75,09
 (8)	2	111,03
	4	110,38
	6	99,79
 (10)	2	106,53
	4	91,77
	6	69,31

Ester içermeyen metal işlem sıvısının viskozitesi 120,98 cSt’dir. Sentez sonucunda elde edilen ester türevlerinin %2, %4 ve %6 oranında metal işlem sıvısında kullanımına ilişkin oluşturulan ürünlerin viskozite değeri Şekil 3.4’de verilmektedir.



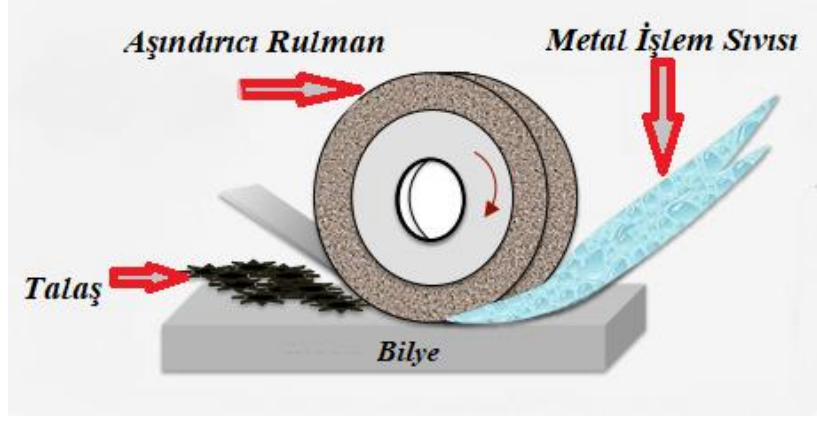
Şekil 3.4. Viskozite testi sonuç grafiği.

Metal işlem sıvılarının iyi bir yağlama filmi oluşturması viskozitesine (yağın akma kabiliyetine) bağlıdır. Formülasyon içerisindeki katkı madde miktarının değişimi formülasyonun viskozitesini etkilemektedir [92]. Sıvının viskozitesi, metal parçaların yağlanmasında önemli bir rol oynar [91].

Metal işlem sıvıları, imalat sırasında ısı olumsuzlukları ortadan kaldırmak için de önemli rol oynar. Metal işlem sıvısının viskozite değeri ise, sıvının yağlama özelliklerini ve ısı transfer kapasitesini etkiler [93]. Isı transferi, yüksek hızlı prosesler için özel bir öneme sahiptir. Çünkü kesme sıvısının, takımı ve iş parçasını yağlamak için çok az zamanı vardır. Bu durumlarda, iş parçasını ve aleti korumanın ana mekanizması ısıyı konveksiyon yoluyla uzaklaştırmaktır [94]. Düşük viskoziteye sahip metal işlem sıvıları ısı transferini daha iyi gerçekleştirmektedir. Bu da işlem sırasında oluşan ısının hızlı bertaraf edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu nedenle düşük viskoziteli ürünler tercih edilmektedir. Sentezlenen esterler ile geliştirilen metal işlem sıvılarında düşük viskoziteye sahip ürün 2-etilhekzil 4-(dimetilamino) benzoat (4)'ün %2'lik konsantrasyonu olarak ölçülmüştür.

3.4. YAĞLAMA PERFORMANSI TESTİ

Reichert sürtünme ve aşınma test cihazında (Şekil 3.5) dönen bir rulman çelik, indüksiyonlu bir bilyeye temas etmektedir. Temastan doğacak aşınmayı en aza indirmek için metal işlem sıvısı kullanılmaktadır.



Şekil 3.5. Reichert test cihazı çalışma prensibi [95].

Burada metal-metal sürtünmenin azalması için metal işlem sıvısı kullanılır. Metal işlem sıvısının iki metal arasında oluşturacağı yağlı bir film tabakasına bağlı olarak bilye aşınmaya başlar. Burada uygulanan kuvvet her numune için eşit olmalıdır. 200 Newton'luk bir kuvvetle yürütülen test için; ağırlığın uygulanmasının sebebi metal işlem sıvısının direncini ve performansını ölçmektir.

Sentezlenen 2-etilhekzil esterlerinin metal işlem sıvılarında yağlama performansına etkisi ve işlenen metal yüzeyinde kaliteyi arttırıcı etkisinin ölçülmesi için Reichert Test cihazı kullanılmıştır. Reichert testinde 30 ml metal işlem sıvısı hazneye konuldu ve içerisine dönen rulman yarı konumlu yerleştirildi. İşlem görmemiş bilye, oyuğuna yerleştirildi. Yara izini oluşturmak için 200 Newton'luk basınçla test başlatıldı. Test süresince dönen metal rulman, metal işlem sıvısı ile muamele edilir ve bilyeyle arasında metal işlem sıvısı kalması sağlandı. Test sırasında kullanılan bilye metal işlem sıvısı tarafından ne kadar korunursa bilye üzerinde yara izi o kadar az oluşur. Test sonucunda bilye bulunduğu konumdan çıkarıldı ve yara izinin en boy ölçümü (milimetre (mm) cinsinden) yapılarak Eşitlik 4'e göre hesaplandı.

$$Ortalama Alan = \frac{Boy (mm) \times en (mm) \times 3,14}{4} \quad (4)$$

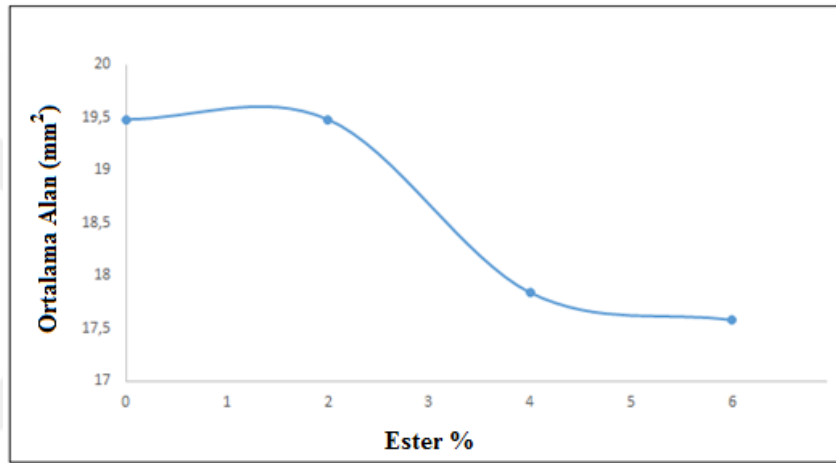
Metal metal sürtünmesinden oluşan yara izlerinin az olması ortalama alanın az olmasını sağlamaktadır. Bu sebeple sentezlenen 2-etilhekzil esterleri metal işlem sıvısında farklı oranlarda kullanıldı ve reichert testi gerçekleştirildi.

Sentezlenen 2-etilhekzil 4-(dimetilamino) benzoat (4), metal işlem sıvısı içerisinde %2, %4 ve %6 oranında kullanılmıştır. Reichert test cihazında metal metal sürtünmesinden oluşan yara izi en boy ölçüleri Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. 2-Etilhekzil 4-(dimetilamino) benzoat (4) reichert test sonucu.

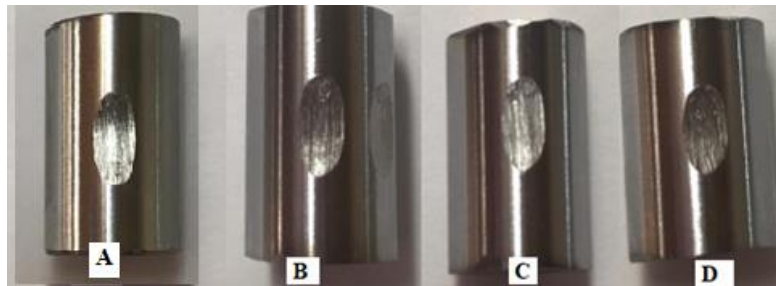
Ürün, %	Yara izi		Ortalama Alan (mm ²)
	boy (mm)	en (mm)	
0	7,3	3,4	19,48
2	7,3	3,4	19,48
4	7,1	3,2	17,84
6	7,0	3,2	17,58

Şekil 3.6'da 2-etilhekzil 4-(dimetilamino) benzoat (4)'ün reichert test sonucunun grafiksel gösterimi verilmektedir.



Şekil 3.6. 2-Etilhekzil 4-(dimetilamino) benzoat (4)'ün reichert test sonuç grafiği.

Reichert test cihazında işlem gören bilyelere ait görüntüler Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7. 2-etilhekzil 4-(dimetilamino) benzoat (4)'ün A) ester içermeyen, B) %2,0 C) %4,0 D) %6,0 ester içeren reichert testinden çıkan bilye sonucu.

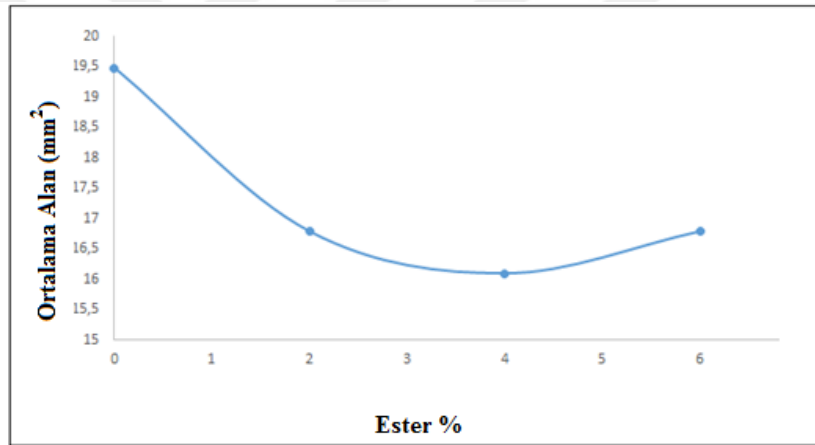
Reichert test sonuçlarına istinaden sentezlenen 2-etilhekzil 4-(dimetilamino)benzoat (4)'ün grafikten de görüleceği üzere geliştirilen metal işlem sıvısında en iyi kullanım oranı %6 olarak görülmektedir.

Sentezlenen 2-etilhekzil salisilat (6), metal işlem sıvısı içerisinde %2, %4 ve %6 oranında kullanılmıştır. Yapılan reichert test sonuçları Çizelge 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.7. 2-etilhekzil salisilat (6)’nın, reichert test sonucu.

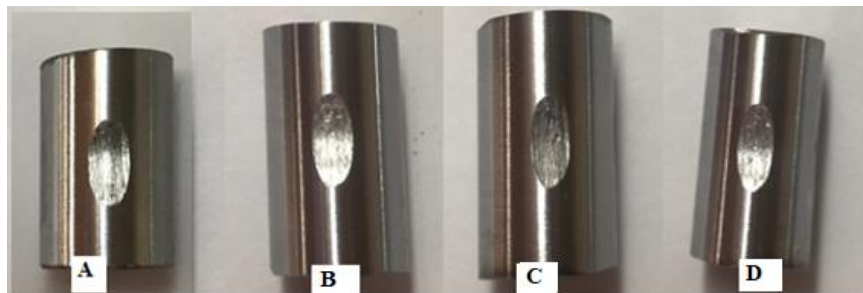
Ürün, %	Yara izi		Ortalama Alan (mm ²)
	boy (mm)	en (mm)	
0	7,3	3,4	19,48
2	6,9	3,1	16,79
4	6,8	3,0	16,01
6	6,9	3,1	16,79

Şekil 3.8’de 2-etilhekzil salisilat (6), reichert test sonucunun grafiksel gösterimi verilmektedir.



Şekil 3.8. 2-etilhekzil salisilat (6)’nın, reichert test sonuç grafiği.

Reichert test cihazında işlem gören bilyelere ait görüntüler Şekil 3.9’de verilmiştir.



Şekil 3.9. 2-etilhekzil salisilat (6)’nın A) ester içermeyen, B) %2,0 C) %4,0 D) %6,0 ester içeren reichert testinden çıkan bilye sonucu.

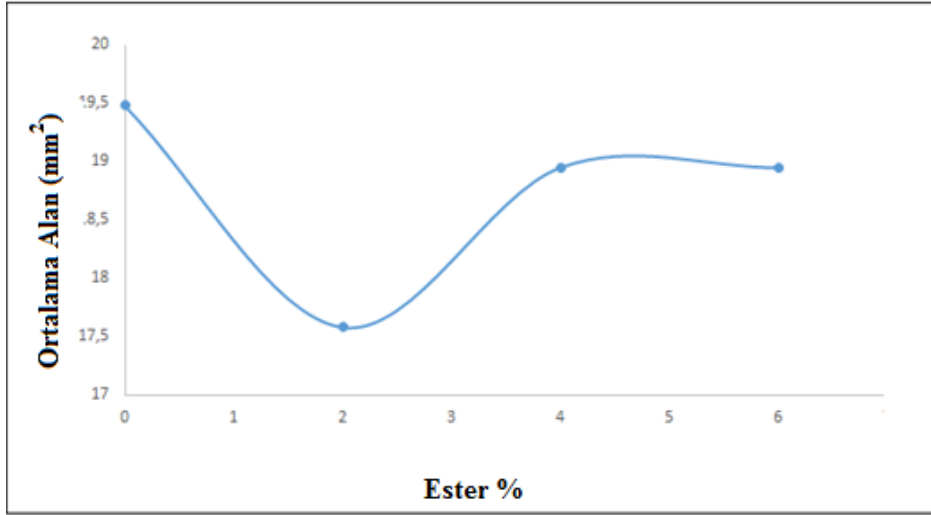
Bu sonuçlara istinaden sentezlenen 2-etilhekzil salisilat (6)'nın grafikten de görüleceği üzere geliştirilen metal işlem sıvısında en iyi kullanım oranı %4 olarak saptanmıştır.

Sentezlenen 2- etilhekzil 4-metoksi sinnemat (8), metal işlem sıvısı içerisinde %2, %4 ve %6 oranında kullanılmıştır. Yapılan reichert test sonuçları Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.8. 2- Etilhekzil 4-metoksi sinnemat (8), reichert test sonucu.

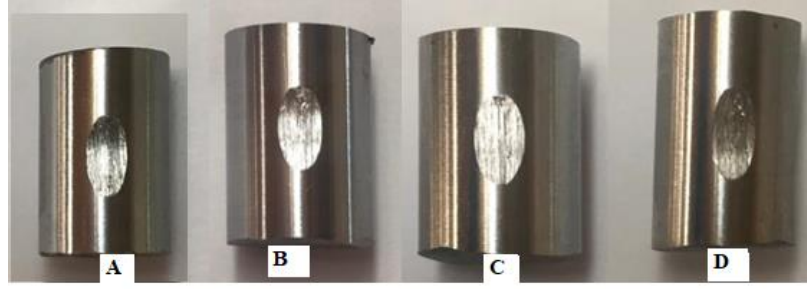
Ürün, %	Yara izi		Ortalama Alan (mm ²)
	boy (mm)	en (mm)	
0	7,3	3,4	19,48
2	7,0	3,2	17,58
4	7,1	3,4	18,95
6	7,1	3,4	18,95

Şekil 3.10'da 2- etilhekzil 4-metoksi sinnemat (8), reichert test sonucunun grafiksel gösterimi verilmektedir.



Şekil 3.10. 2- Etilhekzil 4-metoksi sinnemat (8)'in, reichert test sonuç grafiği.

Reichert test cihazında işlem gören bilyelere ait görüntüler Şekil 3.11’de verilmiştir.



Şekil 3.11. 2-Etilhekzil 4-metoksi sinnemat (8)’in A) ester içermeyen, B) %2,0 C) %4,0 D) %6,0 ester içeren reichert testinden çıkan bilye sonucu.

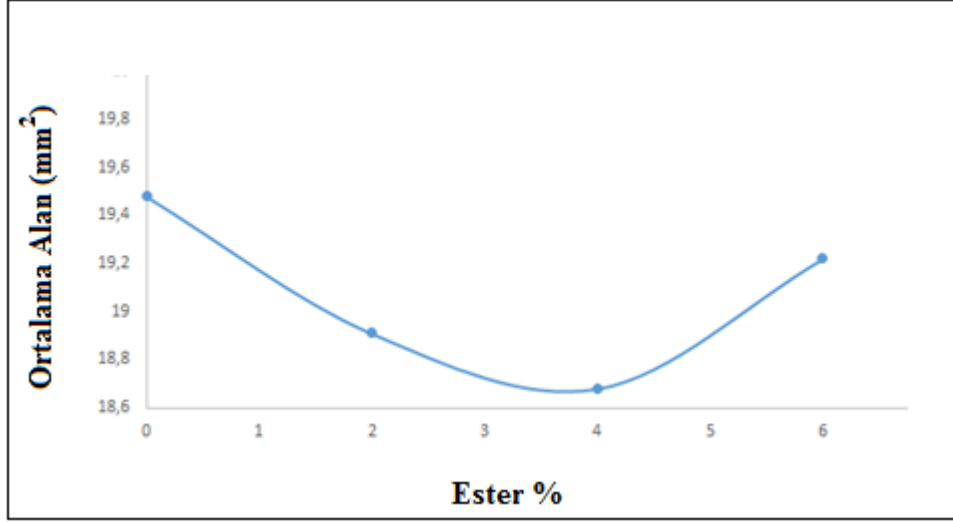
Yapılan reichert test sonucunda ester miktarı %2 olan metal işlem sıvısı metal-metal sürtünmesinden dolayı oluşan yara izini diğer oranlara göre az seviyede tutmaktadır. Bu sonuçlara istinaden sentezlenen 2-etilhekzil 4-metoksi sinnemat (8) grafikten de görüleceği üzere geliştirilen metal işlem sıvısında en iyi kullanım oranı %2 olarak saptanmıştır.

Sentezlenen 2- etilhekzil benzoat (10), metal işlem sıvısı içerisinde %2, %4 ve %6 oranında kullanılmıştır. Yapılan reichert test sonuçları Çizelge 3.9’de verilmiştir.

Çizelge 3.9. 2-Etilhekzil benzoat (10)’un reichert test sonucu.

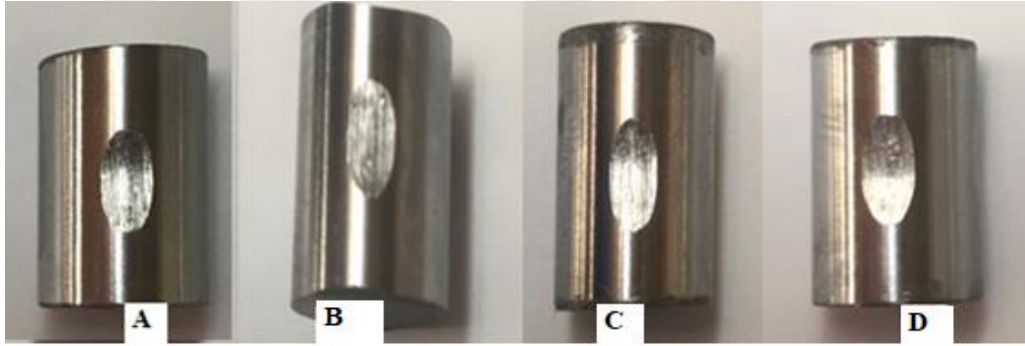
Ürün, %	Yara izi		Ortalama Alan (mm ²)
	boy (mm)	en (mm)	
0	7,3	3,4	19,48
2	7,3	3,3	18,91
4	7,0	3,4	18,68
6	7,2	3,4	19,22

Şekil 3.12’da 2- etilhekzil benzoat (10), reichert test sonucunun grafiksel gösterimi verilmektedir.



Şekil 3.12. 2- Etilhekzil benzoat (10)'un, reichert test sonuç grafiği.

Reichert test cihazında işlem gören bilyelere ait görüntüler Şekil 3.13'de verilmiştir.



Şekil 3.13. 2-etilhekzil benzoat (10)'un A) ester içermeyen, B) %2,0 C) %4,0 D) %6,0 ester içeren reichert testinden çıkan bilye sonucu.

Yapılan reichert test sonucunda ester miktarı artarken metal-metal sürtünmesinden dolayı oluşan yara izinin oluşturduğu alanda farklılıklar gözükmemektedir. Bu sonuçlara istinaden sentezlenen 2-etilhekzil benzoat (10)'un grafikten de görüleceği üzere geliştirilen metal işlem sıvısında en iyi kullanım oranı %4 olarak saptanmıştır.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışmamızda 2-etilhekzil esterlerinin sentezi yeni metotla gerçekleştirilmiştir. Ester sentezinde karboksilik asit olarak 4-(dimetilamino)benzoik asit, salisilik asit, 4-metoksisinnemik asit ve benzoik asit kullanılmıştır. Başlangıç materyali olarak aromatik bileşiklerin kullanılmasının nedeni reaksiyon takibinin kolay yapılabilmesi, ürün kararlılığı ve yağlayıcılık potansiyelleridir. Benzer çalışmalar alifatik karboksilik asit türevleri üzerinde de gerçekleştirilebilir.

Ester sentezinde, alkol olarak 2-etilhekzil alkol kullanılmıştır. Heterojen katalizör olarak ticari olarak satın alınan PdAlO(OH) NPs (1) kullanılmıştır. PdAlO(OH) NPs (1), literatürde daha önce ester sentezinde kullanılmamış olması, reaksiyon ortamından kolayca uzaklaştırılması ve tekrar kullanılabilmesi nedeni ile tercih edilmiştir. Ester sentez çalışmalarında heterojen katalizörler gibi homojen katalizörler de kullanılabilir.

2-etilhekzil 4-(dimetilamino) benzoat (4), 4-(dimetilamino) benzoik asit (3) ve 2-etilhekzil alkol (2) varlığında 10 saat süreyle %55 verimle sentezlendi. 2-etilhekzil salisilat (6) sentezi, salisilik asit (5) ve 2-etilhekzil alkol (2) varlığında 10 saat süreyle %60 verimle gerçekleşti. 2-etilhekzil 4-metoksi sinnemat sentezi (8), 4-metoksi sinnemik asit (7) ve 2-etilhekzil alkol (2) varlığında 8 saat süreyle %50 verimle gerçekleşti. 2-etilhekzil benzoat (10) sentezi, benzoik asit (9) ve 2-etilhekzil alkol (2) varlığında 8 saat süreyle %65 verimle gerçekleşti (Çizelge 3.1). Yapılan bu çalışmada yüksek verimler elde edilemedi. Reaksiyon şartları üzerinde yapılacak değişmelerle ürünlerin verimi artırılabilir.

Sentezlenen esterlerin her birine asit numarası ve sabunlaşma sayısı testleri yapıldı. Sonuçlar değerlendirildiğinde asit numarası en düşük ürün 2-etilhekzil benzoat (10) olarak görüldü. Asit numarasının düşük olması ürünün kararlı olduğunu göstermektedir (Çizelge 3.2).

Sabunlaşma sayısı testinde de en kararlı bileşik 2-etilhekzil benzoat (10) olduğu tespit edilmiştir. Standart hidroliz çalışmalarında 1 saat yeterli olmaktadır. Ancak görülmektedir ki 2-etilhekzil benzoat (10) bileşiğinin bu süre içinde hidrolizi zordur (Çizelge 3.3).

Sentezlenen esterler %2, %4, ve %6 oranında kullanılarak metal işlem sıvıları geliştirildi (Çizelge 3.4). Geliştirilen metal işlem sıvılarına Viskosite ve Reichert testleri yapıldı. Metal metal sürtünmesinden dolayı oluşacak ısıyı uzaklaştırması için oluşturulan metal işlem sıvısının düşük viskoziteli olması önemliydi. Yapılan çalışmada en düşük viskoziteye sahip ürün 2-etilhekzil 4-(dimetilamino) benzoat (4)'ün %2'lik konsantrasyonudur. Bu sebeple bu ürünün metal işlem sıvılarında istenen özellikleri karşılayacağı öngörülmektedir.

Yapılan Reichert testinde metal metal sürtünmesinin en aza indirgenmesi için metal işlem sıvıları kullanılmıştır. Test sonucunda bilye üzerinde oluşan yara izinin ve ortalama alanın en düşük olmasından dolayı en iyi performansın 2-etilhekzil salisilatın (6)'nın %4 oranında kullanıldığı metal işlem sıvısı olduğu saptanmıştır (Çizelge 3.7).

Daha düşük viskoziteye sahip 2-etilhekzil 4-(dimetilamino) benzoat (4)'ün %2'lik konsantrasyonu ile hazırlanan metal işlem sıvısının reichert testinde daha iyi sonuç vermesi beklenirken 2-etilhekzil salisilatın (6)'nın %4 oranında kullanıldığı metal işlem sıvısı daha iyi sonuç vermiştir. Bunun sebebinin 2-etilhekzil salisilatın (6)'nın metal işlem sıvısında daha uyumlu ve pozitif etkiye sahip olduğu düşünülmektedir. Metal işlem sıvısında esterlerin kullanım amacı ürünün yağlayıcılık özelliğini geliştirmek olduğu için Reichert testinde daha iyi sonuç veren 2-etilhekzil salisilatın (6)'nın bu çalışmada daha başarılı olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışma kapsamında sentezlenen 2-etilhekzil ester türevleri ile geliştirilen metal işlem sıvılarının endüstriyel olarak kullanılabilirliği ön görülmektedir.

5. KAYNAKLAR

- [1] I. D. Marinescu ve G. Boothroyd, *Manufacturing Engineering and Materials Processing*, 1. baskı, Ohio, USA: CRC Press, 2017, böl. 1, ss. 8-25.
- [2] M. Osama, A. Singh, R. Walvekar, M. Khalid, T. C. S. M. Gupta, ve W. W. Yin, "Recent developments and performance review of metal working fluids," *Tribology International*, c. 114, ss. 389-401, 2017.
- [3] *Comprehensive review of lubricant chemistry, technology, selection, and design*, ASTM International, 2009.
- [4] M. P. Groover, *Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Systems*, 4. baskı, Inc., USA: John Wiley & Sons, 2010, böl. 2, ss. 85-96.
- [5] K. Ralph ve F. Gregory, *Cutting Fluids*, 1. baskı, USA: CRC Handbook Of Lubrication, CRC Press, 1988, böl. 2, ss. 357-369.
- [6] G. B. Richard ve L. B. William, *Metalworking Fluids in Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants*, 2. baskı, USA: CRC Press, 2005, böl. 1, ss. 369-388.
- [7] R. Glaser, R. Kurimo, ve S. Shulman, "Performance testing of NIOSH Method 5524/ASTM Method D-7049-04, for determination of metalworking fluids," *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, c. 4, ss. 583-595, 2007.
- [8] D. Park, "The occupational exposure limit for fluid aerosol generated in metalworking operations: limitations and recommendations donguk park," *Saf Health Work*, c. 3, ss. 1-10, 2012.
- [9] J. D. Silliman, *Cutting and Grinding Fluids: Selection and Application*, 2. baskı, Michigan, USA: Society of Manufacturing Engineers, 1992, böl. 2, ss. 18-45.
- [10] M. Schwarz, M. Dado, R. Hnilica, ve D. Veverková, "Environmental and health aspects of metalworking fluid use," *Polish Journal of Environmental Studies*, c. 24, ss. 1-19, 2015.
- [11] K. M. Doll ve B. K. Sharma, "Emulsification of chemically modified vegetable oils for lubricant use," *Journal of Surfactants and Detergents*, c. 14, ss. 131-138, 2011.
- [12] B. Moser, R. Sharma, K. M. Doll, ve S. Z. Erhan, "Diesters From Oleic Acid: Synthesis, Low Temperature Properties, And Oxidation Stability," *Journal of The American Oil Chemists Society*, c. 84, ss. 675-680, 2007.
- [13] H. S. Abdalla ve S. Patel, "The performance and oxidation stability of sustainable metalworking fluid derived from vegetable extracts," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, c. 220, ss. 2027-2040, 2006.
- [14] K. Weinert, I. Inasaki, J. W. Sutherland, ve T. Wakabayashi, "Dry machining and minimum quantity lubrication," *Annals - Manufacturing Technology*, c. 532, ss. 511-537, 2004.

- [15] M. A. El Baradie, "Cutting Fluids, Part I: Characterisation," *Journal of Materials Processing Technology*, c. 56, ss. 786-797, 1996.
- [16] E. Şık, "Bitkisel tabanlı yağlardan metal kesme sıvısı eldesi ve karakterizasyonu," Yüksek lisans tezi, Kimya, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze Teknik Üniversitesi, Gebze-Türkiye, 2009.
- [17] Lubricants - Processing fluids for forming and machining of materials - Terms, Alman Standartları, DIN 51385, 2013.
- [18] I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part 1. Solids," *Journal of the American Chemical Society*, c. 38, ss. 2221-2295, 1916.
- [19] J. Schulz ve W. Holweger, "Wechselwirkung von additiven mit metalloberflächen," *Expert-Verlag*, c. 3, ss. 1-96, 2010.
- [20] H. A. Spikes, "The history and mechanisms of ZDDP," *Tribological Letters*, c. 17, ss. 469-489, 2004.
- [21] E. Brinksmeier, M. Garbrecht, C. Heinzl, T. Koch, ve J. Eckebracht, "Current approaches in design and supply of metalworking fluids," *Tribology Transactions*, c. 52, ss. 591-601, 2009.
- [22] J. C. Childers, "The chemistry of metalworking fluids," *Manufacturing Engineering and Materials Processing*, c. 41, ss. 165-165, 1994.
- [23] F. Zhao, A. Clarens, A. Murphree, K. Hayes, ve S. J. Skerlos, "Structural aspects of surfactant selection for the design of vegetable oil semi-synthetic metalworking fluids," *Environmental Science and Technology*, c. 40, ss. 7930-7937, 2006.
- [24] K. Shinoda ve B. Lindman, "Organized surfactant systems: Microemulsions," *Langmuir*, c. 3, ss. 135-149, 1987.
- [25] B. Beşerligil, (2021,03 Şubat). "Misel, Ters Misel, Kritik Misel Konsantrasyonu," [Online]. Erişim:<http://www.bilsenbesergil.blogspot.com/p/misel-micelle-ters-misel-inverse.html>.
- [26] S. Plaza, L. Margielewski, G. Celichowski, R. W. Wesolowski, ve R. Stanecka, "Tribological performance of some polyoxyethylene dithiophosphate derivatives water solutions," *Wear*, c. 249, ss. 1077-1089, 2001.
- [27] C. K. Cox, "Metalworking fluid," USA, Patent No. 4882077, 03 Eylül, 1989.
- [28] S. B. Kim, C. S. Yoon, ve D. Park, "Vaporization and conversion of ethanolamines used in metalworking operations," *Safety and Health at Work*, c. 1, ss. 175-182, 2010.
- [29] M. Schwarz, M. Dado, R. Hnilica, ve D. Veverková, "Environmental and health aspects of metalworking fluid use," *Polish Journal of Environmental Studies*, c. 24, ss. 37-45, 2015.
- [30] W. Waskitoaji, E. Triwulandari, ve A. Haryono, "Synthesis of plasticizers derived from palm oil and their application in polyvinyl chloride," *Procedia Chemistry*, c. 4, ss. 313-321, 2012.
- [31] H. A. Spikes, "Additive-additive interaction and additive-surface interaction in lubrication," *Lubrication Science*, c. 2, ss. 3-23, 1989.

- [32] K. C. Wickramasinghe, G. I. P. Perera, ve H. M. C. M. Herath, "Formulation and performance evaluation of a novel coconut oil-based metalworking fluid," *Materials And Manufacturing Processes*, c. 32, ss. 1026-1033, 2017.
- [33] W. J. Olds, *Lubricants, cutting fluids, and Coolants*, 1. baskı, USA: Cahnerns Books, 1973, böl. 2, ss. 77-186.
- [34] T. D. Howes, H. K. Toenshoff, W. Heuer, ve T. Howes, "Environmental aspects of grinding fluids," *Annals - Manufacturing Technology*, c. 40, ss. 623-630, 1991.
- [35] W. J. Bartz, *Einführung in Die Tribologie Und Schmierungstechnik: Tribologie, Schmierstoffe, Anwendungen*. 1. baskı, Tabellen: Expert Verlag, 2010, böl. 1, ss. 1-372.
- [36] T. C. Maßmann, *Wirkmechanismen Additiverter Schmierstoffe in Der Kaltumformung*, 1. baskı, RWTH Aachen: Shaker Verlag, 2007, böl. 2, ss. 5-46.
- [37] E. Brinksmeier, D. Meyer, A. G. Huesmann-Cordes, ve C. Herrmann, "Metalworking fluids—mechanisms and performance," *Annals - Manufacturing Technology*, c. 642, ss. 605-628, 2015.
- [38] H. Gerengi, K. Darowicki, G. Bereket, ve P. Slepski, "Evaluation of corrosion inhibition of brass-118 in artificial seawater by benzotriazole using Dynamic EIS," *Corrosion Science*, c. 5111, ss. 2573-2579, 2009.
- [39] H. Demir, H. B. Ulaş, ve M. Zeyveli, "Talaşlı üretimde kullanılan kesme sıvılarından istenen özellikler," 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu sunuldu, Karabük, 2009.
- [40] A. Çakır, N. Kavak, ve U. Şeker, "Sürdürülebilir üretim için talaşlı imalatta kullanılan kesme sıvılarının geri dönüşümü," *Mühendis ve Makina*, c. 58, ss. 15-30, 2017.
- [41] W. J. Wojtowicz, "Metalworking lubrication," USA, Patent No: US4374168A, 11 Haziran, 1981.
- [42] C. Kajdas, "Industrial lubricants," *Chemistry and Technology of Lubricants*, c. 8, ss. 228-263, 1989.
- [43] L. R. Rudnick ve R. L. Shubkin, *Synthetic lubricants and high-performance functional fluids*, 2. baskı, New York: Marcel Dekker; 1999, böl. 27, ss. 365-398.
- [44] C. G. Ollinger, D. T. Phillips, F. L. Kroto, ve S. N. Kalhan, "Polymeric polyol esters used in metalworking fluids," USA, Patent No: 7662758, 13 Haziran, 2006.
- [45] T. Trzepieciński, "Tribological performance of environmentally friendly biodegradable lubricants based on a combination of boric acid and bio-based oils," *Materials*, c. 13, ss. 3892-3911, 2020.
- [46] O. Çakır, A. Yardımeden, T. Özben, ve E. Kilickap, "Selection of cutting fluids in machining processes," *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, c. 25, ss. 99-102, 2007.
- [47] M. Osama, A. Singh, R. Walvekar, M. Khalid, T. C. S. M. Gupta, ve W. W. Yin, "Recent developments and performance review of metal working fluids," *Tribology International*, c. 114, ss. 389-401, 2017.

- [48] V. Stepina ve V. Vesely, "Chapter one the definition and classification of lubricants" in lubricants and special fluids," *Tribology Series*, c. 23, ss. 1-8, 1992.
- [49] G. W. Stachowiak, A. W. Batchelor, ve G. B. Stachowiak, "Lubricant or Process Fluid Analysis," *Tribology Series*, c. 44, ss. 221-252, 2004.
- [50] H. Fujita ve H. Spikes, "The influence of soot on lubricating films," *Tribology Series*, c. 43, ss. 37-43, 2003.
- [51] Y. Han, D. Qiao, S. Zhang, ve D. Fang, "Influence of phosphate and phosphonate ionic liquid structures on lubrication for different alloys (Mg, Al, Cu)," *Tribology International*, c. 114, ss. 469-477, 2017.
- [52] R. Burgo ve P. Kennedy, "Alpha branched esters for use in metalworking fluids and metalworking fluids containing such esters," USA. Patent No: US7008909B2, 11 Ekim, 2002.
- [53] R. K. Singh, O. P. Sharma, ve A. K. Singh, "Evaluation of cellulose laurate esters for application as green biolubricant additives," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, c. 53, ss. 10276-10284, 2014.
- [54] W. D. Phillips ve L. R. Rudnick, "Ashless phosphorous-containing lubricating oil additives," *Lubricant Additives-Chemistry and Applications Chemical Industries*, c. 124, ss. 63-121, 2009.
- [55] F. Zhao, A. Clarens, A. Murphree, K. Hayes, ve S. J. Skerlos, "Structural aspects of surfactant selection for the design of vegetable oil semi-synthetic metalworking fluids," *Environmental Science and Technology*, c. 40, ss. 7930-7937, 2006.
- [56] H. S. Ergür, "Hidrolik sistemlerde kullanılan bitki esaslı hidrolik sıvılar," VI. Ulusal İdrolük Pnömatik Kongresi'nde sunuldu , İzmir, 2011.
- [57] S. A. Sani, J. Emsley, ve T. J. Khoo, "The evaluation and validation of usage of malaysian local plant as the potential inhibitor for cholesteryl ester transfer protein (CETP)," *Atherosclerosis*, c. 315, ss. 235-238, 2020.
- [58] S. A. Lawal, I. A. Choudhury, ve Y. Nukman, "Evaluation of vegetable and mineral oil-in-water emulsion cutting fluids in turning AISI 4340 steel with coated carbide tools," *Journal of Cleaner Production*, c. 66, ss. 610-618, 2014.
- [59] P. Teesdale-Spittle, "Advanced organic chemistry: Reactions, mechanisms and structure," *Applied Organometallic Chemistry*, c. 7, ss. 293-293, 1993.
- [60] R. D. Offenbauer, "The direct esterification of phenols," *Journal of Chemical Education*, c. 41, ss. 38-39, 1964.
- [61] M. B. Hocking, "Phenyl acetate preparation from phenol and acetic acid: Reassessment of a common textbook misconception," *Journal of Chemical Education*, c. 57, ss. 527-528, 1980.
- [62] F. Brian, H. Antony, S. Peter, ve T. Austin, *Practical Organic Chemistry*, 5. baskı, Essex, England: Longman Scientific Technical, 1989, böl. 2, ss. 695-697.
- [63] J. Otera, "Transesterification," *Chemical Reviews*, c. 93, ss. 1449-1470, 1993.
- [64] C. Brecher, C. Löpenhaus, ve R. Greschert, "Influence of the metalworking fluid on the micropitting wear of gears," *Wear*, c. 434, ss. 1-5, 2019.

- [65] S. Pervaiz, S. Kannan, ve H. A. Kishawy, "An extensive review of the water consumption and cutting fluid based sustainability concerns in the metal cutting sector," *Journal of Cleaner Production*, c. 197, ss. 134-153, 2018.
- [66] A. T. Simpson, J. A. Groves, J. Unwin, ve M. Piney, "Mineral oil metal working fluids (MWFs)—development of practical criteria for mist sampling," *The Annals of Occupational Hygiene*, c. 44, ss. 165-172, 2000.
- [67] C. Tüzün, *Organik Kimya*, 7. baskı, Ankara, Türkiye: Palme Yayıncılık, 1996, böl. 2, ss. 210-218.
- [68] N. S. H. A. Habib, R. Yunus, U. Rashid, Y. H. Taufiq-Yap, Z. Z. Abidin, ve A. M. Syam, "Synthesis of palm-based ethylhexyl ester as a synthetic base oil for drilling fluids using chemical transesterification," *Grasasy Aceites*, c. 65, ss. 005. 2014.
- [69] S. C. Cermak ve T. A. Isbell, "Physical properties of saturated estolides and their 2-ethylhexyl esters," *Industrial Crops and Products*, c. 16, ss. 119-127, 2002.
- [70] G. Pipus, I. Plazl, ve T. Koloini, "Esterification of benzoic acid with 2-ethylhexanol in a microwave stirred-tank reactor," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, c. 41, ss. 1129-1134, 2002.
- [71] C. Lacaze-Dufaure ve Z. Mouloungui, "Catalysed or uncatalysed esterification reaction of oleic acid with 2-ethyl hexanol," *Applied Catalysis A: General*, c. 204, ss. 223-227. 2000.
- [72] E. J. M. Paiva, M. L. Corazza, M. R. Sierakowski, J. Wärnä, D. Y. Murzin, F. Wypych, ve T. Salmi, "Influence of two different alcohols in the esterification of fatty acids over layered zinc stearate/ palmitate," *Bioresource Technology*, c. 193, ss. 337-344, 2015.
- [73] R. C. Narayan ve G. Madras, "Kinetics of non-catalytic synthesis of bis (2-ethylhexyl) sebacate at high pressures," *Reaction Chemistry and Engineering*, c. 2, ss. 27-35, 2017.
- [74] L. Jassim, R. Yunus, U. Rashid, S. A. Rashid, M. A. Salleh, S. Irawan, ve F. Ghaemi, "Synthesis and optimization of 2-ethylhexyl ester as base oil for drilling fluid formulation," *Chemical Engineering Communications*, c. 203, ss. 463-470, 2016.
- [75] P. Patidar ve S. Mahajani, "Entrainer-based reactive distillation for the synthesis of 2-ethylhexyl acetate," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, c. 51, ss. 8748-8759, 2012.
- [76] V. K. Jain ve D. S. Shukla, "The role of fatty materials and water soluble inorganic solids in synthetic metal working fluid," *Wear*, c. 208, ss. 11-16, 1997.
- [77] A. R. Nath, W. A. Yehye, N. W. M. Zulkifli, ve M. R. Johan, "Ester of thiolated butylated hydroxytoluene: Potential antioxidant for synthetic lubricant oil," *Thermochimica Acta*, c. 670, ss. 7-12, 2018.
- [78] I. Luz, F. X. L. Xamena, ve A. Corma, "Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis with MOFs: Cu-MOFs as solid catalysts for three-component coupling and cyclization reactions for the synthesis of propargylamines, indoles and imidazopyridines," *Journal of Catalysis*, c. 285, ss. 285-291, 2012.

- [79] S. Gryglewicz, "Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts," *Bioresource Technology*, c. 70, ss. 249-253, 1999.
- [80] D.Singh, R. Bhoi, A. Ganesh, ve S. Mahajani, "Synthesis of biodiesel from vegetable oil using supported metal oxide catalysts," *Energy and Fuels*, c. 28,ss. 2743-2753, 2014.
- [81] S. Gryglewicz, "Alkaline-earth metal compounds as alcoholysis catalysts for ester oils synthesis," *Applied Catalysis A: General*, c. 192, ss. 23-28, 2000.
- [82] R. Dalebout, N. L. Visser, C. E. Lisette, K. P. Jong, ve P. E. Jongh, "Interplay between carbon dioxide enrichment and zinc oxide promotion of copper catalysts in methanol synthesis," *Journal of Catalysis*, c. 392, ss. 150-158, 2020.
- [83] Petrol ürünleri ve yağlayıcılar- Asit veya baz sayısı tayini- Renk belirteç titrasyon metodu, Türk Standartlar Enstitüsü TS 9178 ISO 6618, 1991.
- [84] Petrol ürünlerinde sabunlaşma sayısı tayini, Türk Standartlar Enstitüsü TS 4730, 1998.
- [85] Petrol ürünleri-Saydam ve opak sıvılar-Kinematik viskozite tayini ve dinamik viskozitenin hesaplanması, Türk Standartlar Enstitüsü TS 1451 EN ISO 3104, 2005.
- [86] Petrol ve ilgili ürünler - Akışkanların aşırı basıncı ve aşınmayı önleme özelliklerinin tayini - Dört bilye yöntemi (avrupa koşulları), Türk Standartlar Enstitüsü TS EN ISO 20623, 2018.
- [87] H. Göksu, N. Zengin, A. Karaosman, ve F. Şen "Highly active and reusable Pd/AlO (Oh) nanoparticles for the suzuki cross-coupling reaction," *Current Organocatalysis*, c. 5, ss. 34-41, 2018.
- [88] H. Göksu, "Recyclable aluminium oxy-hydroxide supported Pd nanoparticles for selective hydrogenation of nitro compounds via sodium borohydride hydrolysis," *New Journal of Chemistry*, c. 39, ss. 8498-8504, 2015.
- [89] B. Y. Kara, M .Yazici, B. Kilbas, ve H. Göksu, "A practical and highly efficient reductive dehalogenation of aryl halides using heterogeneous Pd/AlO(OH) nanoparticles and sodium borohydride," *Tetrahedron*, c. 72, ss. 5898-5902, 2016.
- [90] V. Padmanaban, S. P. Anbuudayasankar, A. Ashokkumar, ve A. Sharan, "Development of bio based semi-synthetic metal working fluid from industrial waste water," *Procedia Engineering*, c. 64, ss. 1436-1444, 2013.
- [91] M. M. R. Nune ve P. K. Chaganti, "Development, characterization, and evaluation of novel eco-friendly metal working fluid," *Measurement*, c. 137, ss. 401-416, 2019.
- [92] E. Brinksmeier, D. Meyer, A. G. Huesmann-Cordes, ve C. Herrmann, "Metalworking fluids mechanisms and performance," *Annals - Manufacturing Technology*, c. 64, ss. 605-628, 2015.
- [93] J. Santos, I. Santos, M. Conceição, S. Porto, M. F. S. A. Trindade, A. Souza, ve A. Araújo, "Thermoanalytical, kinetic and rheological parameters of commercial edible vegetable oils," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, c. 75, ss. 419-42, 2004.

- [94] N. A. Santos, R. Rosenhaim, M. B. Dantas, T. C. Bicudo, E. H. S. Cavalcanti, A. K. Barro, ve A. G. Souza, "Rheology and MT-DSC studies of the flow properties of ethyl and methyl babassu biodiesel and blends," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, c. 106, ss. 501-506, 2011.
- [95] N. H. A. Ameen ve E. Durak, "Study of the tribological properties the mixture of soybean oil and used (waste) frying oil fatty acid methyl ester under boundary lubrication conditions," *Renewable Energy*, c. 145, ss. 1730-1747, 2020.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : EMİNE DEMİR

Yabancı Dili : İNGİLİZCE

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Düzce Üniversitesi	2021
Lisans	Kimya	Karadeniz Teknik Üniversitesi	2015
Lise	Sayısal	Gebze Lisesi	2010

YAYINLAR

- [1] H. Göksu, E. Demir, N. Zengin, Synthesis of N-Arylimidazole Derivatives From Imidazole and Arylhalides in the Presence of Recoverable Pd/AIO(OH) NPs, Biomed J Sci & Tech Res, 2020, 27(4), 20948.
- [2] E. Demir, H. Göksu, (2020 Ocak). 2-Etilhekzil esterlerinin sentezi ve yağlayıcılık özelliklerinin incelenmesi, Sözel Sunum, EurasianSciEnTech 2020, Gaziantep.
- [3] E. Demir, M. Özdiñer, E. Kaya, H. Göksu, (2020 Haziran). 2-Etilhekzil esterinin sentezi, yapısal karakterizasyonu ve yağlayıcılığı, Sözel Sunum, Uluslararası Marmara Fen Bilimleri Kongresi (İmascon 2020), Kocaeli.

PROJELER

2-Etilhekzil Esterlerinin Yeni Geliştirilen Yöntemle Sentezi, Yapısal Karakterizasyonu, Yağlayıcılık Özelliklerinin İncelenmesi, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, (Proje Yöneticisi: Haydar GÖKSU, Araştırmacı: Emine DEMİR) (08.05.2020-devam ediyor), (Proje No: 2020.26.04.1085) (Tez Projesi).

“Geri Kazanılabılır Pd/AIO(OH) Nanopartikülleri Etkisinde İmidazol ve Arilhalojenürlerden N-Arilimidazol Türevlerinin Sentezi” Düzce Üniversitesi Araştırma Fon Saymanlığı (Proje Yöneticisi: Haydar GÖKSU, Araştırmacı: Nursefa ZENGİN, Araştırmacı: Emine DEMİR) (28.06.2019-28.06.2020), (Proje No : 2019.26.04.979) (Araştırma Projesi).