



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**YENİ SİLİKON MODİFİYE REÇİNELERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI**

Serkan EMİK

Danışman

Prof.Dr. Saadet Kevser PABUCCUOĞLU

İkinci Danışman

Doç. Dr. Tülin Banu İYİM

Ağustos 2009

İSTANBUL

Bu çalışma 15.09.2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Saadet Kevser PABUCCUOĞLU
(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi

Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen Fakültesi

Prof. Dr. Ş. İsmail KIRBAŞLAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Gülten GÜRDAĞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliđinin T-802 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren tez danışmanım sayın Prof. Dr. Saadet Pabuccuoğlu'na değerli katkılarından dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

Doktora ders ve tez aşamasında gösterdiği her türlü destek, ilgi ve yardımlardan dolayı ikinci tez danışmanım sayın Doç. Dr. Tülin Banu İyim'e en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez izleme komitesinde yer alan hocalarım, sayın Prof. Dr. Hüseyin Yıldırım ve sayın Doç. Dr. Gülten Gürdağ'a katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Doktora ders ve tez aşamasında gösterdikleri anlayış ve destek sebebiyle tüm Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Termogravimetri analizlerinin (TGA) gerçekleştirilmesindeki katkılarından dolayı, Yard. Doç. Dr. Gülin Selda Pozan Soylu'ya ayrıca teşekkür ederim.

Hayatım boyunca desteğini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ağustos, 2009

Serkan EMİK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ.....	V
TABLO LİSTESİ	VII
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. POLİSİLOKSANLAR.....	3
2.1.1. Zincirsel Polisiloksanların Eldesi.....	6
2.1.1.1. Polikondenzasyon Reaksiyonları.....	6
2.1.1.2. Siklik Siloksanların Halka Açılma Polimerizasyonları.....	7
2.2. FENOLİK REÇİNELER	10
2.2.1. Kalevi Katalizörle Hazırlanan Fenol-Formaldehit Reçineler.....	12
2.2.2. Asit Katalizörle Hazırlanan Fenol-Formaldehit Reçineler.....	14
2.2.3. Yüksek Orto Novolak Reçinelerinin Hazırlanması	15
2.2.4. Fenolik Reçinelerin Çapraz Bağlanması	15
2.2.4.1. Novolak reçinelerin çapraz bağlanması	15
2.2.4.2. Resol tipinde reçinelerin çapraz bağlanması.....	18
2.3. SİLİKON MODİFİYE POLİMERLER.....	20
3. MALZEME VE YÖNTEM	28
3.1. KİMYASAL MADDELER.....	28
3.2. REAKSİYON SİSTEMİ.....	29
3.3. ÜRÜNLERİN ELDE EDİLMESİNE AİT YÖNTEMLER VE DENEMELER	29
3.3.1. Fenolik Reçinelerin ve Metilol Gruplu Ön Bileşiğin Eldesi	35
3.3.1.1. Yüksek orto novolak reçinesinin eldesi (N).....	35
3.3.1.2. Resol reçinesinin eldesi (R).....	36
3.3.1.3. Tetra metilol bisfenol-A ön bileşiğinin eldesi (T).....	36

3.3.2 Modifikasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Si İçeren Bileşiklerin Eldesi.....	37
3.3.2.1. Difenilsilandirol eldesi (DFSD)	37
3.3.2.2. Siloksan oligomeri (oligosiloksan) eldesi (p).....	37
3.3.2.3. Silisyum içeren poliester yapıdaki ara ürün eldesi (PES).....	37
3.3.2.4. Silisyum içeren epoksi yapıdaki ara ürün eldesi (E).....	38
3.3.3. Yüksek Orto Novolak Reçinesine Uygulanan Modifikasyon Reaksiyonları	39
3.3.3.1. Silisyum ve vinil modifiye novolak ara ürününün eldesi (VSMN).....	39
3.3.3.2. VSMN ara ürününün akrilik monomer ile reaksiyonu (VSMN-A).....	39
3.3.3.3. Novolak reçinesinin E ara ürünü ile modifikasyonu (N-E ürünleri).....	40
3.3.4. Resol Reçinesine Uygulanan Modifikasyon Reaksiyonları	40
3.3.4.1. Silisyum ve vinil modifiye resol ara ürününün eldesi (VSMR).....	40
3.3.4.2. Resol reçinesinin DFSD ile modifikasyon reaksiyonları (R-D ürünleri)	41
3.3.4.3. Resol reçinesinin p ara ürünü ile modifikasyonları (R-p ürünleri).....	41
3.3.4.4. Resol reçinesinin E ara ürünü ile modifikasyon reaksiyonları (R-E ürünleri)	42
3.3.5. T Ön Bileşiği Kullanılarak Gerçekleştirilen Modifikasyon Reaksiyonları	43
3.3.5.1. Silisyum ve vinil modifiye T ara ürününü eldesi (VSMT).....	43
3.3.5.2. VSMT ürününün akrilik monomerler ile modifikasyon reaksiyonu (VSMT-A)	43
3.3.5.3. T ön bileşiğinin DFSD ile modifikasyon reaksiyonları (T-D ürünleri).....	44
3.3.5.4. T ön bileşiğinin p ara ürünü ile modifikasyon reaksiyonları (T-p ürünleri).....	45
3.3.5.5. T ön bileşiğinin E ara ürünü ile modifikasyon reaksiyonları (T-E ürünleri).....	45
3.3.5.6. T ön bileşiğinin PES ara ürünü ile modifikasyon reaksiyonları (T-PES ürünleri)	46
3.5.2. Filmlere Uygulanan Testler.....	48
3.5.2.1. Kuruma Derecesi	48
3.5.2.2. Sertlik.....	48
3.5.2.3. Yapışma (Adezyon).....	48
3.5.2.4. Parlaklık.....	48
3.5.2.5. Darbe Dayanımı Tayini	49
3.5.2.6. Su Dayanımı.....	49
3.5.2.7. Çözücü Dayanımı.....	49
3.5.2.8. Asit Dayanımı.....	49

4. BULGULAR..... 51

4.1. FENOLİK REÇİNELER VE MODİFİKASYON REAKSİYONLARINDA KULLANILAN ÖN BİLEŞİK VE ARA ÜRÜNLERE AİT BULGULAR.....	51
4.1.1. FTIR Analizleri Sonuçları	51
4.1.2. NMR Analizleri.....	55
4.1.3. Isıl Analizler.....	58
4.2. MODİFİYE NOVOLAK ÜRÜNLERİNE AİT BULGULAR	62

4.2.1. Modifiye Novolak Ürünlerine Uygulanan Yüzey Örtü Testleri Sonuçları	70
4.3. MODİFİYE RESOL ÜRÜNLERİNE AİT BULGULAR	72
4.3.1. Modifiye Resol Ürünlerine Uygulanan Yüzey Örtü Testleri Sonuçları	100
4.4. MODİFİYE TETRAMETİLOL BİSFENOL-A ÜRÜNLERİNE AİT BULGULAR ...	102
4.4.1. Modifiye Tetrametilol Bisfenol-A Ürünlerine Uygulanan Yüzey Örtü Testleri Sonuçları	131
5. TARTIŞMA SONUÇ	135
5.1. MODİFİYE EDİLEN BİLEŞİKLER	136
5.2. MODİFİKASYONDA KULLANILAN BİLEŞİKLER	136
5.3. N, R VE T BİLEŞİKLERİNE UYGULANAN MODİFİKASYON REAKSİYONLARI	138
5.3.1 N Reçinesine Uygulanan Modifikasyon Reaksiyonları	138
5.3.2. R Reçinesine Uygulanan Modifikasyon Reaksiyonları.....	140
5.3.3. T Ön Bileşiğine Uygulanan Modifikasyon Reaksiyonları	143
KAYNAKLAR	146
ÖZGEÇMİŞ.....	156

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Siloksan tekrarlanan birimi.....	3
Şekil 2.2. Doğrudan üretim yöntemi ile klorosilanların üretimine ait reaksiyon.....	4
Şekil 2.3. Fenol alkollerinin oluşum reaksiyonları.....	11
Şekil 2.4. Metilen köprüsü oluşum reaksiyonları.....	11
Şekil 2.5. Eter oluşum reaksiyonları.....	11
Şekil 2.6. pH>8 değerinde fenol ile formaldehit arasındaki olası reaksiyonlar.....	12
Şekil 2.7. Fenol alkollerinin metilen köprüleri oluşturma reaksiyonları.....	13
Şekil 2.8. Resol yapısı.....	13
Şekil 2.9. Asidik ortamda fenol-formaldehit arasındaki reaksiyon.....	14
Şekil 2.10. Novolak yapısı.....	15
Şekil 2.11. Epoksi grubu ve novolak arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonları.....	17
Şekil 2.12. Tersiyer amin katalizörlüğünde epoksi-fenol reaksiyonu mekanizması.....	18
Şekil 2.13. Resol yapısındaki fenolik reçinelerin ısı etkisiyle çapraz bağlanma reaksiyonları.....	19
Şekil 2.14. Resol yapısındaki fenolik reçinelerin epoksi bileşikleriyle çapraz bağlanma reaksiyonları.....	19
Şekil 3.1. Fenolik reçinelerin (N,R) ve metilol gruplu ön bileşiğin (T) eldesi.....	30
Şekil 3.2. Modifikasyonlarda kullanılan Si içeren bileşiklerin eldesi.....	31
Şekil 3.3. N reçinesine uygulanan modifikasyon reaksiyonları ve elde edilen ürünler.....	32
Şekil 3.4. R reçinesine uygulanan modifikasyon reaksiyonları ve elde edilen ürünler.....	33
Şekil 3.5. T ön bileşiğine uygulanan modifikasyon reaksiyonları ve elde edilen ürünler.....	34
Şekil 3.6. Serbest formaldehit miktarının reaksiyon süresince zamanla değişimi.....	36
Şekil 3.7. PES ürünü için AI'nin zamanla değişimi.....	38
Şekil 4.1. N ve R reçineleri ile T ön bileşiğine ait FTIR spektrumları.....	52
Şekil 4.2. DFSD ve p ürünlerine ait FTIR spektrumları.....	53
Şekil 4.3. E ve PES ürünlerine ait FTIR spektrumları.....	54
Şekil 4.4. DFSD'ye ait H-NMR spektrumu.....	55
Şekil 4.5. p ürününe ait H-NMR spektrumu.....	56
Şekil 4.6. E ürününe ait H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 4.7. PES ürününe ait H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 4.8. DFSD ve p ürünlerine ait DSC eğrileri.....	58
Şekil 4.9. DFSD ve p ürünlerine ait TGA eğrileri.....	59
Şekil 4.10. E ve PES ürünlerine ait DSC eğrileri.....	60
Şekil 4.11. E ve PES ürünlerine ait TGA ve DTG eğrileri.....	61
Şekil 4.12. N, VSMN ve VSMN-A ürünlerine ait FTIR spektrumları.....	62
Şekil 4.13. Silisyum ve vinil modifiye novolak reçine (VSMN) oluşumu.....	64
Şekil 4.14. N, VSMN ve VSMN-A ürünlerine ait TGA ve DTG eğrileri.....	65
Şekil 4.15. N, VSMN ve VSMN-A ürünlerine ait DSC eğrileri.....	67
Şekil 4.16. N-E ürünlerine ait FTIR spektrumları.....	68
Şekil 4.17. N-E ürünlerinin TGA ve DTG eğrileri.....	69
Şekil 4.18. R ve VSMR ürünlerine ait FTIR spektrumları.....	74
Şekil 4.19. VSMR ürününe ait olası ürün yapısı.....	75
Şekil 4.20. R-C ve VSMR-C ürünlerine ait TGA, DTG eğrileri.....	76
Şekil 4.21. VSMR, R-C ve VSMR-C ürünlerine ait DSC eğrileri.....	77

Şekil 4.22. R-D reçinelerine ait FTIR spektrumları.....	79
Şekil 4.23. R reçinesine ait H-NMR spektrumu.....	80
Şekil 4.24. 90R10D ürününe ait H-NMR spektrumu.....	81
Şekil 4.25. 75R25D ürününe ait H-NMR spektrumu.....	81
Şekil 4.26. 50R50D ürününe ait H-NMR spektrumu.....	82
Şekil 4.27. R-D polimerleri için olası ürün yapısı.....	82
Şekil 4.28. R-D polimerlerine ait TGA ve DTG eğrileri.....	83
Şekil 4.29. R-D polimerlerine ait DSC eğrileri.....	84
Şekil 4.30. R-D-C polimerlerine ait FTIR spektrumları.....	86
Şekil 4.31. 50R50D-145 ve 50R50D-300 ürünlerine ait FTIR spektrumları.....	87
Şekil 4.32. 50R50D-145 ve 50R50D-300 ürünlerine ait TGA ve DTG eğrileri.....	88
Şekil 4.33. R-p reçinelerine ait FTIR spektrumları.....	90
Şekil 4.34. 90R10p ürününe ait NMR spektrumu.....	91
Şekil 4.35. 75R25p ürününe ait NMR spektrumu.....	91
Şekil 4.36. 50R50p ürününe ait NMR spektrumu.....	92
Şekil 4.37. R-p reçinelerine ait olası ürün yapısı.....	92
Şekil 4.38. R-p ürünlerine ait TGA ve DTG eğrileri.....	94
Şekil 4.39. R-p ürünlerine ait DSC eğrileri.....	95
Şekil 4.40. R-E reçinelerine ait FTIR spektrumları.....	97
Şekil 4.41. R-E reçinelerine ait TGA-DTG eğrileri.....	98
Şekil 4.42. R-E ürünlerine ait DSC eğrileri.....	99
Şekil 4.43. T, VSMT ve VSMT-A reçinelerine ait FTIR spektrumları.....	103
Şekil 4.44. T ürününe ait H-NMR spektrumu.....	105
Şekil 4.45. VSMT ürününe ait H-NMR spektrumu.....	105
Şekil 4.46. VSMT-A ürününe ait H-NMR spektrumu.....	106
Şekil 4.47. VSMT ürününün olası yapısı.....	106
Şekil 4.48. VSMT ve VSMT-A reçinelerine ait TGA, DTG eğrileri.....	107
Şekil 4.49. T-D polimerlerine ait FTIR spektrumları.....	110
Şekil 4.50. 90T10D ürününe ait H-NMR spektrumu.....	111
Şekil 4.51. 75T25D ürününe ait H-NMR spektrumu.....	112
Şekil 4.52. 50T50D ürününe ait H-NMR spektrumu.....	112
Şekil 4.53. T-D reçinelerine ait olası ürün yapısı.....	113
Şekil 4.54. T-D polimerlerine ait TGA-DTG eğrileri.....	114
Şekil 4.55. T-D polimerlerine ait DSC eğrileri.....	116
Şekil 4.56. T-p polimerlerine ait FTIR spektrumları.....	117
Şekil 4.57. 90T10p reçinesine ait H-NMR spektrumu.....	118
Şekil 4.58. 75T25p reçinesine ait H-NMR spektrumu.....	119
Şekil 4.59. 50T50p reçinesine ait H-NMR spektrumu.....	119
Şekil 4.60. T-p reçinelerine ait olası ürün yapısı.....	120
Şekil 4.61. T-p polimerlerine ait TGA-DTG eğrileri.....	121
Şekil 4.62. T-p polimerlerine ait DSC eğrileri.....	122
Şekil 4.63. T-E polimerlerine ait FTIR spektrumları.....	124
Şekil 4.64. T-E reçinelerine ait TGA-DTG eğrileri.....	125
Şekil 4.65. T-E reçinelerine ait DSC eğrileri.....	126
Şekil 4.66. T-PES reçinelerine ait FTIR spektrumları.....	127
Şekil 4.67. T-PES reçinelerine ait olası ürün yapısı.....	128
Şekil 4.68. T-PES reçinelerine ait TGA-DTG eğrileri.....	129
Şekil 4.69. T-PES reçinelerine ait DSC eğrileri.....	131

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1. Denemelerde kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri.	28
Tablo 3.1. Denemelerde kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri.(devam)	29
Tablo 3.2. N-E ürünlerine ait besleme bileşimleri ve ürünler.....	40
Tablo 3.3. R-D ürünlerine ait besleme bileşimleri ve ürünler.....	41
Tablo 3.4. R-p ürünlerine ait besleme bileşimleri ve ürünler.	42
Tablo 3.5. R-E ürünlerine ait besleme bileşimleri ve ürünler.....	43
Tablo 3.6. T-D polimerlerine ait besleme bileşimleri ve ürünler.....	44
Tablo 3.7. T-p ürünlerine ait besleme bileşimleri ve ürünler.....	45
Tablo 3.8. T-E ürünlerine ait besleme bileşimleri ve ürünler.	46
Tablo 3.9. T-PES polimerlerine ait besleme bileşimleri ve ürünler.....	46
Tablo 4.1. N, VSMN ve VSMN-A ürünlerine ait TGA sonuçları	66
Tablo 4.2. N-E ürünlerine ait TGA sonuçları	70
Tablo 4.3. N esaslı reçinelerin yüzey örtü testleri sonuçları.....	71
Tablo 4.4. N esaslı reçinelerin çözücü dayanımı testleri sonuçları.....	72
Tablo 4.5 R-C ve VSMR-C ürünlerine ait TGA verileri.	77
Tablo 4.6. R-D polimerlerine ait TGA verileri.	84
Tablo 4.7. 50R50D-145 ve 50R50D-300 reçinesine ait TGA verileri.....	88
Tablo 4.8. R-p ürünlerine ait TGA verileri.	95
Tablo 4.9. R-E reçinelerine ait TGA verileri.	99
Tablo 4.10. R esaslı reçinelerin yüzey örtü testleri sonuçları	101
Tablo 4.11. R esaslı reçinelerin yüzey örtü testleri sonuçları	102
Tablo 4.12. VSMT ve VSMT-A reçinelerine ait TGA verileri.....	108
Tablo 4.13. T-D reçinelerine ait TGA sonuçları.....	115
Tablo 4.14. T-D reçinelerine ait TGA verileri	122
Tablo 4.15. T-E reçinelerine ait TGA verileri.....	126
Tablo 4.16. T-PES reçinelerine ait TGA verileri	130
Tablo 4.17. T esaslı reçinelerin yüzey örtü testleri sonuçları	132
Tablo 4. 17. T esaslı reçinelerin yüzey örtü testleri sonuçları (devam)	133
Tablo 4.18. T esaslı reçinelerin yüzey örtü testleri sonuçları	134

ÖZET

YENİ SİLİKON MODİFİYE REÇİNELERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

Bu tez çalışmasında, ilk defa yüksek ısı kararlılığına sahip yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilen yeni tip silikon modifiye fenolik reçinelerin sentezlenmesi, karakterizasyonu ve yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilirliği araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, fenolik reçine tipleri olarak fonksiyonel yüksek orto novolak reçinesi, resol reçinesi ve tetra metilol bisfenol-A ön bileşiği seçilmiştir. Modifikasyon reaksiyonlarında modifiye edici silikon bileşiği olarak bilinen difenilsilandiol ve ilk defa bu çalışmada sentezlenen siloksan oligomeri, silisyumlu poliester bileşiği ve silisyumlu epoksi bileşiği kullanılmıştır.

Tez çalışmasında deneyler modifiye edilen ürüne ve kullanılan modifiye edicilere göre başlıca üç ana grupta gerçekleştirilmiştir. Elde edilen modifikasyon ürünlerinin yapısal karakterizasyonları Fourier Transform Infrared (FTIR) (bazı gruplar için hem FTIR ve hem de H-NMR) analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Havadaki ısı kararlılıkları Termogravimetrik analiz (TGA) ve Diferansiyel Scanning Calorimetry (DSC) teknikleri ile incelenmiştir. Sentezlenen modifiye ürünlerden hazırlanan filmlere, standart yüzey örtü testleri (kuruma derecesi, sertlik, adezyon, parlaklık, darbe dayanımı, su, asit, alkali ve çözücü dayanımı) uygulanarak film özellikleri incelenmiştir. Modifiye ürünlerin tüm özellikleri kendi deney grupları içerisinde ve modifiye edilmemiş ürünler ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Modifikasyon reaksiyonları sonucu sentezlenen yeni tip silisyum modifiye fenolik reçinelerin yüksek ısı kararlılığına sahip olduğu ve modifiye edilmemiş reçinelere göre daha iyi film özellikleri gösterdiği belirlenmiştir.

SUMMARY

SYNTHESIS OF NOVEL SILICONE MODIFIED RESINS, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS

In this study it is aimed to synthesize and characterize novel silicone modified phenolic resins that can be used as high thermal stable surface coating material. For this purpose, as phenolic resin types, functional high-ortho novolac resin, resole resin and tetramethylol bisphenol-A compound were selected. In modification reactions, known diphenylsilanediol compound and novel siloxane oligomer, silicone containing polyester and epoxy compounds were used.

The modification reactions were carried out in mainly three groups according to modifier and modified compound used. Structural characterization of the resulting modified products was determined by Fourier Transform Infrared (FTIR) (for some groups and both H-NMR and FTIR) analysis. Thermal oxidative stabilities of the products were characterized by thermogravimetric analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) techniques. To investigate film properties, standard surface coating tests (drying degree, hardness, adhesion, gloss, impact resistance, resistance to water, acid, alkali and solvent) were applied to films prepared from modified products. All the features of the products were comparatively examined in their own experimental group.

It is concluded that novel silicone modified phenolic resins have higher thermal stability and show better film properties than those of unmodified ones.

1. GİRİŞ

Polimer esaslı malzemeler günümüzde her türlü alanda sıklıkla karşılaştığımız malzeme grubundandır. Bu nedenle bu malzemelerden çok daha fazla performans beklenmekte ve buna bağlı olarak da üstün fiziksel özellikler, yüksek ısıl ve oksidatif dayanım, yüksek UV kararlılık, geniş bir sıcaklık aralığında korunabilen fiziksel özellikler, iyi optik ve alev gecikme özellikleri göstermeleri istenmektedir. Bu özelliklerin hemen hemen hepsini bünyesinde bulunduran polimer malzemelerden biri de polisiloksanlardır. Ancak siloksan monomerlerinin ekonomik yönden önemli dezavantajlarının bulunması, bu tipteki polimerlerin homopolimerlerinin kullanımı kısıtlamaktadır. Bu nedenle siloksan modifiye veya diğer bir deyişle silikon modifiye polimerlerin sentezlenmesi önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir.

19.yy'ın başından beri bilinen en eski polimerler olan fenolik reçineler de ısıya, alevlenmeye ve kimyasallara üstün dayanım, iyi elektriksel özellikler, iyi nem ve oksijen dayanımı vb. özellikleri sebebiyle, türlerine bağlı olmak kaydıyla termoset döküm ve kalıplama tozu olarak, fren ve debriyaj balatalarında, dayanıklı levha imalatında yapıştırıcı olarak, yüzey örtü maddeleri ile vernik sanayiinde ve deri sanayiinde tanenleme maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Ancak, çapraz bağlı fenolik reçinelerin sertlikleri ve kırılganlıkları oldukça yüksek olduğundan düşük darbe dayanımı ve esneklik özellikleri sergilememektedirler. Dolayısıyla bu polimerlerin söz konusu dezavantajlar yüzünden bazı alanlarda doğrudan kullanımları kısıtlanmaktadır. Bu yüzden bu reçinelerin mükemmel olan ısı, alev, kimyasal dirençlerini ve benzeri özelliklerini etkilemeden daha esnek yapılar haline getirilebilmeleri için birçok çalışma yapılmaktadır.

Fenolik reçinelerin silikon monomer ve/veya polimerleri ile modifikasyonları ile ısıya, alevlenmeye ve kimyasallara üstün dayanımı olan, iyi elektriksel özelliklere, iyi nem ve oksijen dayanımına sahip yüksek UV kararlılık, geniş bir sıcaklık aralığında fiziksel özelliklerini koruyabilen yeni tip modifiye ürünler elde edilebileceğinden, günümüzde

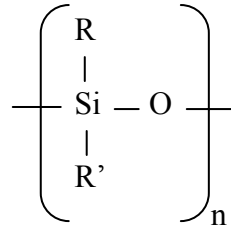
bu özelliklere sahip olabilecek yeni tip silikon modifiye fenolik polimerlerin sentezi önemli bir araştırma konusudur.

2. GENEL KISIMLAR

2.1.POLİSİLOKSANLAR

Polisiloksanlar, ana polimer zincirinde silikon-oksijen bağlarının (Si-O-) tekrarı ile oluşmuş makromoleküllerden olup, günümüzde kullanılan kendine has üstün özellikleri olan malzemeler grubundandır. Silikon polimerlerinin bir sınıfı olan polisiloksanlar geniş bir özellik yelpazesine sahiptirler; sıvılar gibi kaydırıcı olacak kadar viskoz olabildikleri gibi, elastomerik veya rijit formda katı olabilirler. Yüksek ısıl ve oksidatif dayanımları, yüksek UV kararlılıkları, düşük yüzey gerilim, dielektrik direnci ve camsı geçiş sıcaklığı (Tg), geniş bir sıcaklık aralığında sergiledikleri üstün fiziksel özellikleri, iyi optik ve mükemmel alevlenmeyi geciktirici özellikleri, polisiloksanları ilgi çekici kılmaktadır [1-5]. Siloksanlar zincirsel, dallanmış veya moleküllerindeki uç gruplara bağlı olarak çapraz bağlanmış halde olabilirler. Uç grupların istenilen özelliklere göre modifiye edilebilmeleri günümüzde kullanım alanlarının geniş olmasına neden olmuştur.

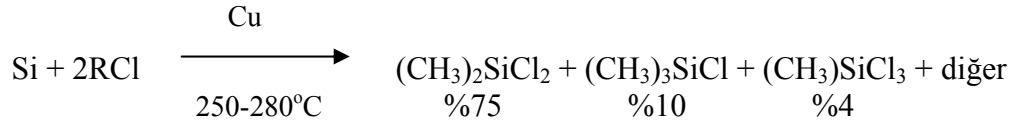
Polisiloksan yapısında genelde silikon atomu oktetini iki tane karbon kökenli pendant grup (R) ile tamamlar (Şekil 2.1). Endüstriyel kullanımda en önemli pendant grup metil grubudur. Büyük pendant gruplu monomerler ekonomikliğini yitirirken, termodinamik etkiler nedeniyle yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin oluşumu da zorlaşmaktadır. Bununla beraber trifloropropil, vinil ve fenil gruplular sıklıkla kullanılır.



Şekil 2.1. Siloksan tekrarlanan birimi

Si-O tekrarlanan birimleri içeren polimerlere her ne kadar bilimsel olarak polisiloksan adı verilse de ticari olarak ‘‘Silikon’’ terimi kullanılmaktadır [6]. Silikon terimi 1900’lerin başında Richard Kipping tarafından ketonların ($R_2C=O$) analogu olan disübstitüe silikon-oksijen çifte bağılı bileşikler için kullanılmıştır [7]. Kipping silikondiollerin ($R_2Si(OH)_2$) hidrokarbon dioller gibi dehidrate olabilecekleri fikrini ortaya atmış ancak dehidratasyon sonucu elde edilen bileşikler yüksek molekül ağırlıklı Si-O-Si bileşikleri olarak ortaya çıkmıştır ve bu yapıdaki moleküllerin genel adı silikon olarak kalmıştır [6].

Kipping’in küçük moleküller elde edip bunları karakterize etmeye çalışması ve endüstriyel ölçekte monomer üretiminin yapılamaması nedeniyle polisiloksanların endüstriyel gelişimleri 1930’lara kadar gecikmiştir [8,9]. Polisiloksan üretiminde monomer olarak kullanılacak organoklorosilanların endüstriyel ölçekte üretimine ait ilk patent 1939 yılında Andrinov tarafından alınmış [10], ancak altı ay sonra Rochow[11] ve hemen ardından Müller [12] tarafından çok daha kolay bir yöntem olan ‘‘doğrudan üretim’’ (Şekil 2.2) geliştirilmiştir.



Şekil 2.2. Doğrudan üretim yöntemi ile klorosilanların üretimine ait reaksiyon.

Polisiloksanların ticari gelişimleri II. Dünya Savaşı döneminde yeni tür malzeme ihtiyacına paralel olarak hızla artmış ve savaş sonrası dönemde sivil alanlarda kullanımları hızla gelişmiştir. Günümüzde siloksanlar kauçuk, vernik, boya, yapıştırıcı sanayiinde, su motorları, dahş ekipmanları üretiminde ve hatta yapay kalp kapakçıkları gibi medikal alanlarda kullanılmaktadırlar [13].

Kuvvetli Si-O bağları ısıl ve oksidatif kararlılığa sahip olduklarından, polisiloksanlar havada $200^\circ C$, inert atmosferde $400^\circ C$ ve üzeri sıcaklıklarda özelliklerini koruyabilmektedirler [14]. Si-O bağının bağ enerjisi (~ 107 kcal), C-C bağından (83 kcal) ve C-O bağından (85 kcal) 20 kcal kadar fazladır [15] ve bu yüzden nötral

ortamda polisiloksan ana zincirinin ısı olarak parçalanması için gereken enerji bir çok polimerinkinden daha büyüktür.

Si-O bağlarının dönme enerji bariyeri ($\sim 0,8$ kJ/mol), C-C (15,1 kJ/mol) ve C-O (11,3 kJ/mol) bağlarınınkinden oldukça düşüktür [16]. Bu durum Si-O bağlarının oldukça iyonik bir karakteri olmasından kaynaklanmaktadır (%40-50 iyonik) [17]. Yapının iyonik olması Si-O bağlarının C-C bağlarına göre daha yüksek dönme karakterine sahip olmasına da neden olmaktadır [16].

Si-O-Si, O-Si-O ve C-Si-C bağlarının bağ açılarının da geniş olması düşük dönme enerji bariyerlerine neden olur [17]. Zincir boyunca ve R-Si pendant grupları boyunca var olan düşük dönme bariyer enerjisi ile, siloksan zinciri kolayca esneyebilir ve segmentel hareket kolaylaşır. Bu durum düşük Tg değerlerinin gözlenmesine neden olur (polidimetilsiloksan için -123°C) [17,18]. Düşük bağ dönme enerjisi ve geniş bağ açıları, uzun zincirler arası mesafe, yüksek molar hacim ($75,5\text{cm}^3/\text{mol}$) [19] ve düşük moleküller arası kuvvetlere [20] neden olur. Bu da yapının geçirgenliğinin artmasında önemli rol oynar.

Günümüzde siloksan zinciri üzerine değişik tipte sübstitüentlerin takılması çokça incelenen bir konudur. Metil grubu dışında ana zincir üzerine alkil, fenil, florlu gruplar, siklik vb. yapılar (difenil, metil fenil, metil vinil, metil dihidrido, trifloropropil, siyanopropil) sübstitüe edilebilir. Ancak hala birçok siloksan monomeri her bir Si atomunda en az bir tane metil grubu içermektedir. Bu yapılar diğer monomerler ile düşük miktarlarda (%5-10 ağırlık) kopolimerize edilerek elde edilen yeni yapıların, Tg, ısı kararlılık vb. özellikleri iyileştirilmektedir.

Sübstitüentin alkil grubu olması durumunda; silikon atomuna eklenen alkil zincirinin uzunluğu arttıkça siloksan yapı giderek hidrokarbonlara benzer, apolar dış kabuk büyür ve geçirgenliği sağlayan boşluklar daralmaya başlar. Bu etkinin makroskobik görünümü çözünürlük artışı ve organik bileşikler ve polimerler ile daha kolay karışma olarak gözlenir. Ayrıca, alkil sübstitüe siloksan kopolimerinin Tg sıcaklığında düşüş görülür. Örneğin polidietilsiloksan homopolimerinin Tg değeri polidimetilsiloksan

homopolimerine göre 20°C daha düşüktür (-143°C) [21]. Ancak yapıda C-C bağının artışı ısı-oksidadif kararlılığı düşürür [22].

Sübstitüentin fenil grubu olması durumunda; fenil grubunun aromatik doğası sonucu bağ etkileşimleri azalır ve buna bağlı olarak ısı-oksidadif dayanım artar. Tg artar, ancak düşük sıcaklıkta esneklik yükselir [16].

2.1.1. Zincirsel Polisiloksanların Eldesi

Zincirsel polisiloksanlar, polikondenzasyon ve siklik siloksanların halka açılma polimerizasyonu olmak üzere başlıca 2 ana yöntemle sentezlenmektedir [17].

2.1.1.1. Polikondenzasyon Reaksiyonları

a. Klorosilanların Hidrolitik Polikondenzasyonu

Hidrolitik polikondenzasyon aşağıda verilen iki tersinir reaksiyon sisteminden oluşan bir set ile gerçekleşir.



$$K = K_1 * K_2 \quad (2.4)$$

b. Silanollerin homofonksiyonel polikondenzasyonu

Silanoller kendi aralarında ve/veya fonksiyonel diğer silanlar ile kolaylıkla kondenzasyon reaksiyonu verebildiklerinden, polisiloksan üretiminde sıklıkla kullanılırlar [18-20]. Silanollerin kimyasal davranışları ve fiziksel özellikleri yapılarına oldukça bağlıdır. Genelde Si atomuna bağlı olan hidroksil grubu sayısı arttıkça reaktivite de artmaktadır ($\text{R}_3\text{SiOH} < \text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2 < \text{RSi}(\text{OH})_3$) [21].

Silanoller homofonksiyonel polikondenzasyona uğradıklarında hem siklik hem de zincirsel polisiloksanlar oluştururlar. Siklik türlerin miktarının az olması ünimoleküler moleküller arası kondenzasyon hızının, bimoleküler molekül içi kondenzasyon

hızından yüksek olması ile sağlanabilir. Seyreltik bir ortamda gerçekleşen reaksiyonlarda siklizasyon önceliklidir [22,23]. Zincirsel polisiloksan oluşumu selektif katalizörlerin kullanımı ile sağlanabilir. Bu amaçla en çok katı asit katalizörler [24,25] ve fosfornitril klorürler [26-28] kullanılmaktadır.

b. Silanollerin heterofonksiyonel polikondenzasyonu

Heterofonksiyonel polikondenzasyon, polisiloksan yapıların ve siloksan kopolimerlerin üretiminde oldukça sık kullanılan bir yöntemdir. Silanol grupları, SiH, SiCl, SiOR, SiOC(R), SiNR₂, SiN(R)C(O)R, SiONR₂ ve SiON=CR₂ gibi bir çok grupla kolaylıkla reaksiyona girebilmektedir [19]. Zincirsel polisiloksanların üretiminde bu gruplar içinde en sık kullanılanlar SiCl ve SiOR gruplarıdır.

Bu üç ana grubun dışında silanol gruplarının reaksiyona girmediği polikondenzasyon reaksiyonları ile de zincirsel polisiloksanlar üretilebilmektedir. Bu tür reaksiyonlara örnek olarak klorsilanların oksijen kaynağı olarak dimetilsülfoksit (DMSO) kullanımı ile hidrolitik olmayan dönüşümleri [29], ve diorganodiklorsilanların ZnO gibi metal oksitler ile reaksiyonları [30] verilebilir.

2.1.1.2. Siklik Siloksanların Halka Açılma Polimerizasyonları

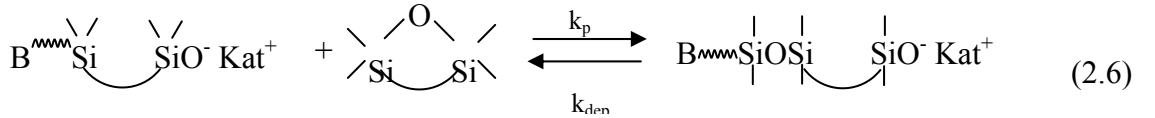
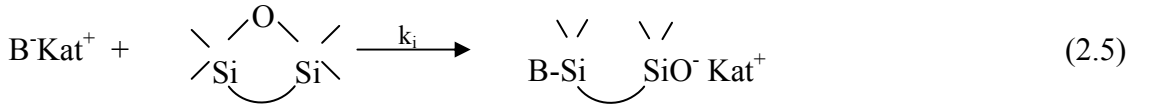
Siklosiloksanların halka açılma polimerizasyonu yüksek molekül ağırlıklı zincirsel polisiloksanların polikondenzasyon reaksiyonlarına göre çok daha kolay ve yüksek verimle elde edilmesine imkan tanımaktadır. Siklik türlerin kolay elde edilmesi ve yapılarının iyi bilinmesi bu yöntemin etkin bir şekilde kullanılıyor olmasına olanak sağlamıştır [18,20,31-40]. Çok sayıda siloksan monomeri olmasına rağmen en çok kullanılan siklik monomerler oktametilsiklotetrasiloksan (Me₂SiO)₄ (D4) ve heksametilsiklotrisiloksan (Me₂SiO)₃ (D3)'dür. Siloksan yapısı dışında yapılarında farklı gruplar bulunduran siklik türler de siloksan bağının kırılmasıyla polimerize edilebilmektedirler. Bu yapılara örnek olarak karbosilanlar, silazanlar, polisililenler ve arilensilanlar verilebilir.

Siklosiloksanların halka açılma polimerizasyonları başlıca iki ana yöntemle gerçekleştirilir. Bunlar, zincir büyümesinde aktif merkezin yapısına bağlı olarak anyonik veya katyonik polimerizasyondur. Bu polimerizasyonlar genelde "denge" ve

“yeniden dağılma” reaksiyonları olarak isimlendirilir. Denge sistemlerinde, sistem termodinamik olarak dengeye ulaşana kadar siklik ve zincirsel yapılarıdaki Si-O bağları sürekli olarak kırılıp tekrar oluşur. Dengeye ulaşıldığında ürün başlıca zincirsel türlerden oluşur ve ağ. %10-15 civarında siklik türler bulunur. Elde edilen ürünün dağılımı silikon atomuna bağlı türlerin doğasına, sıcaklığa ve sistemdeki siloksan türlerinin konsantrasyonuna bağlıdır. Dengeye siklik türlerin miktarı, silikon atomuna bağlı süstitüentlerin boyutu ve polaritesinin artmasıyla artış gösterir. Benzer etki sisteme toluen veya sikloheksan gibi inert bir çözücünün eklenmesi durumunda da gözlenir. [41-42]

a. Anyonik Halka Açılması Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon yönteminde başlatıcı olarak kuvvetli inorganik, organik ve organometalik bazlar kullanılmaktadır. Başlatıcının ortama girmesiyle aktif büyüme merkezi olarak görev alan silanolat anyonu oluşur ve siklik türlerin bu merkezle olan reaksiyonları sonucu yapı büyüyerek zincirsel polisiloksanların oluşu gerçekleşir. Reaksiyon mekanizması bir çok araştırmacı tarafından aşağıda verildiği gibi bildirilmiştir [18,19,31,33,43,44].

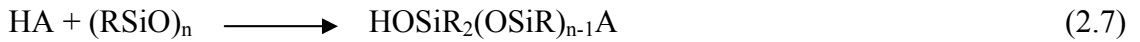


*B:OH⁻, Kat⁺: Katyon

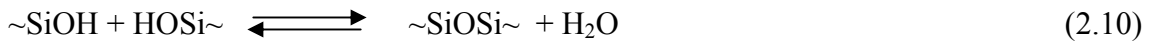
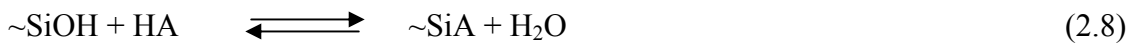
Büyüme adımı, aktif merkezin kendi bulunduğu zincir ile etkileşmesi sonucu geri reaksiyona dönüşerek monomer oluşturma olasılığı yüzünden tersinir bir reaksiyon basamağıdır. Silanolat aktif merkezinin başka bir büyüyen zincire atağı ile zincir transferi de olası bir reaksiyondur. Ortamda her hangi bir asidik türün bulunmaması durumunda reaksiyon sonlanmaz. Bu yüzden ortama silanolat merkezlerini yok edecek bir tür (örneğin Me₃SiCl) konularak reaksiyon sonlandırılır.

b. Katyonik Halka Açılması Polimerizasyonu

Siklik siloksanların zincirsel polimerlere dönüştürülmesinde Brönsted ve Lewis asit katalizörleri de sıklıkla kullanılır [18,20,31-37]. Katyonik polimerizasyon, oda sıcaklığında yapılabilir olması ve reaksiyon sonunda katalizörün reaksiyon ortamından kolaylıkla uzaklaştırılabilmesi yüzünden oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Ayrıca kuvvetli bazik ortamda kararsız olan SiH, SiCl, SiCH₂Cl, Si(CH₂)_nCOOH gibi substitüentler bulunduran siloksan polimer ve kopolimerlerinin üretimi için çok uygun bir yöntemdir [45-48]. Ancak reaksiyonun ilk aşamalarında bile belli bir oranda siklik oligomerlerin oluşuyor olması en önemli dezavantajdır [20]. Katalizör olarak H₂SO₄ gibi kuvvetli protonik asitler [49,50], sülfonik asitler (RSO₃H) [50-54], HClO₄ [55], FCl₃ [56], SnCl₄ [57,58] gibi değişik Lewis asitleri, sülfone polistiren gibi iyon değiştiriciler [59], asidik mineral ve asit aktive killer [60-62], fosfonitril halojenürler [62] kullanılır. Katyonik polimerizasyonun mekanizması hala tam olarak aydınlatılmamış olsa da en çok kabul edilen mekanizma aşağıdaki gibidir [63].



Siklik monomerdeki siloksan bağının asidolizi ile ön-başlama adımı gerçekleşir, takiben SiOH, SiA son gruplu türler ve katalizör arasında tersinir bir dizi reaksiyon gerçekleşir.



Her iki yöntemde de reaktif siloksan oligomerlerinin eldesinde katalizör dışında etkin bir rol oynayan diğer bir başlangıç maddesi de, zincir sonu bloke edici olarak adlandırılan α,ω -organofonksiyonel sonlu disiloksanlardır. Disiloksanlar, halka açılma polimerizasyonlarında oluşan zincirin son gruplarını oluşturma ve molekül ağırlığını kontrol etme üzere iki önemli role sahiptir.

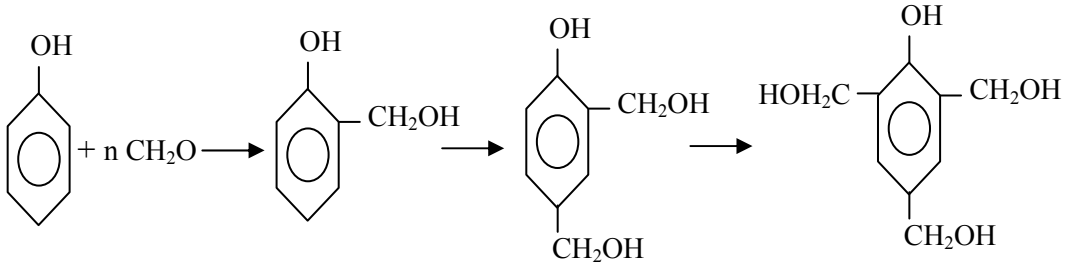
2.2. FENOLİK REÇİNELER

Fenolik reçineler, bir asit veya alkali katalizörün bulunduğu ortamda, fenoller ile aldehitlerin polikondenzasyon reaksiyonuna girmesiyle elde edilen polimerik şebekelerdir. Fenolik reçinelerin elde edilmesinde, fenol bileşiği olarak en çok fenol ve bunun dışında krezol, ksilen, resorsinol, p-tersiyer butil fenol ve p-fenil fenol gibi alkil süstitüe fenoller kullanılır. Aldehit olarak da en çok formaldehit ve bunun dışında asetaldehit, furfural, salisilaldehit kullanılmaktadır.

Fenolik reçineler, yaklaşık 19.yy'ın başından beri bilinen en eski polimerler olması nedeniyle birçok sanayi dalında geniş çapta kullanılmaktadır. Günümüzde fenol-formaldehit reçineleri, tiplerine bağlı olarak, termoset döküm ve kalıplama tozu olarak, fren ve debriyaj balatalarında, dayanıklı levha imalatında yapıştırıcı olarak, yüzey örtü maddeleri ve vernik sanayiinde, deri sanayiinde tanenleme maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

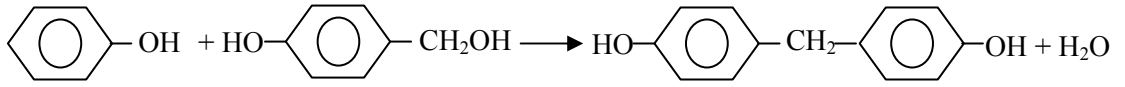
Fenol ile formaldehit arasındaki reaksiyonda fenol, hidroksil grubuna göre aktif haldeki bir para ve iki orto pozisyonu ile 3, formaldehit ise su ile meydana getirdiği metilen glikoldeki aktif hidroksil grupları ile 2 fonksiyonel gruba sahiptir. Fenol ve formaldehit, asidik veya bazik katalizörlerin bulunduğu ortamda, zincirsel veya üç boyutlu çapraz bağlanmış yapı meydana getirecek şekilde reaksiyona girerler. Fenolik reçinelerin kimyası, 1872 yılında Adolf Baeyer'in [64] ilk defa bir fenolik reçine sentezlemesi ve ardından Beakland ve Thurlow'un [65] novolak tipteki reçineyi sentezlemesinden sonra, 1956 yılında Martin tarafından [66] aydınlatılmıştır. Buna göre polimerizasyon esnasında fenol ile formaldehit arasında aşağıda belirtilen üç ana reaksiyon söz konusudur.

Hidroksimetilasyon: Fenol ile formaldehit arasında, metilol fenoller ya da fenol alkolleri adı verilen bileşiklerin oluştuğu reaksiyondur. Formaldehit miktarına bağlı olarak aşağıda belirtildiği gibi mono, di ve trimetilol fenoller meydana gelebilir.



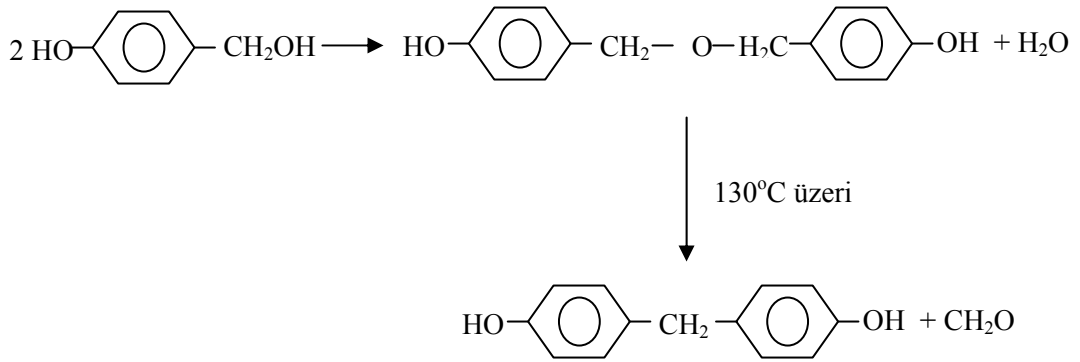
Şekil 2.3. Fenol alkollerini oluşum reaksiyonları.

Metilen Köprüsü Oluşumu: Ortamdaki fenol alkollerini ile fenolün reaksiyonundan, metilen grubu ile bağlı bileşiklerin oluştuğu reaksiyondur.



Şekil 2.4. Metilen köprüsü oluşum reaksiyonları.

Eter Oluşumu: Polimerin oluşumunda, eter yapısındaki bileşikler, ortamdaki hidroksimetilasyon reaksiyonu ürünlerinin, kendi aralarında kondenzasyona uğramalarından meydana gelir. Ancak eter bağları, dayanıklı bağlar olmadıklarından 130°C üzerindeki sıcaklıklarda formaldehit çıkışı ile metilen bağı haline döneşebilirler.

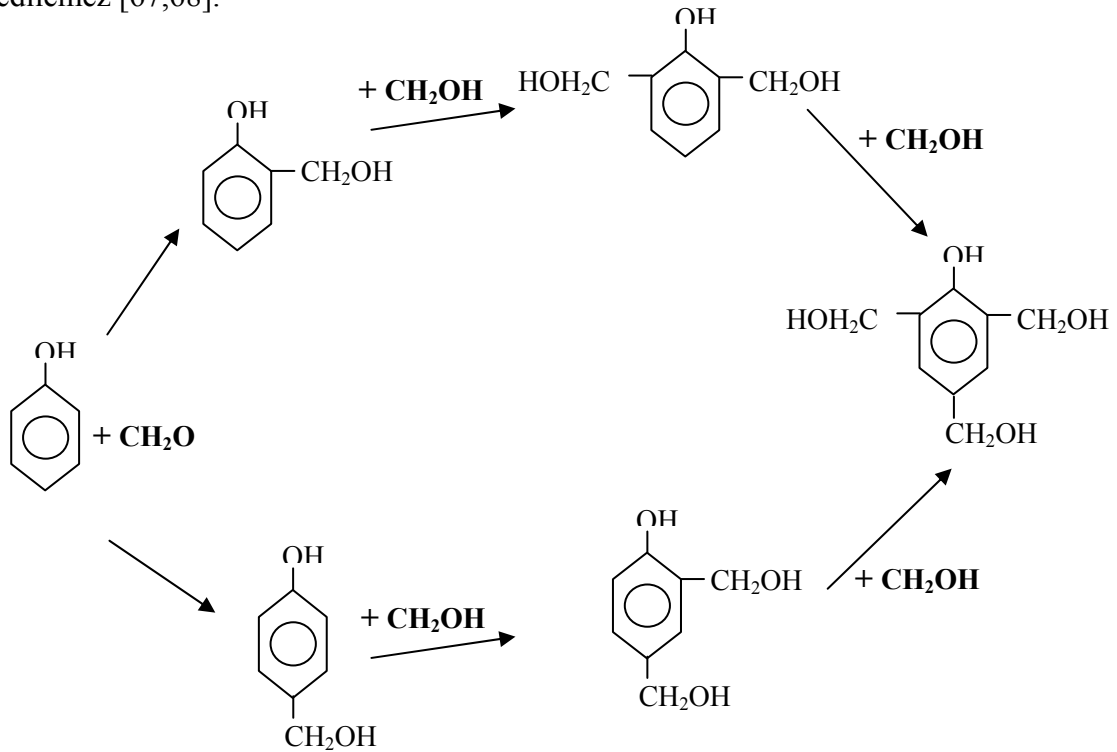


Şekil 2.5. Eter oluşum reaksiyonları.

2.2.1. Kalevi Katalizörle Hazırlanan Fenol-Formaldehit Reçineler

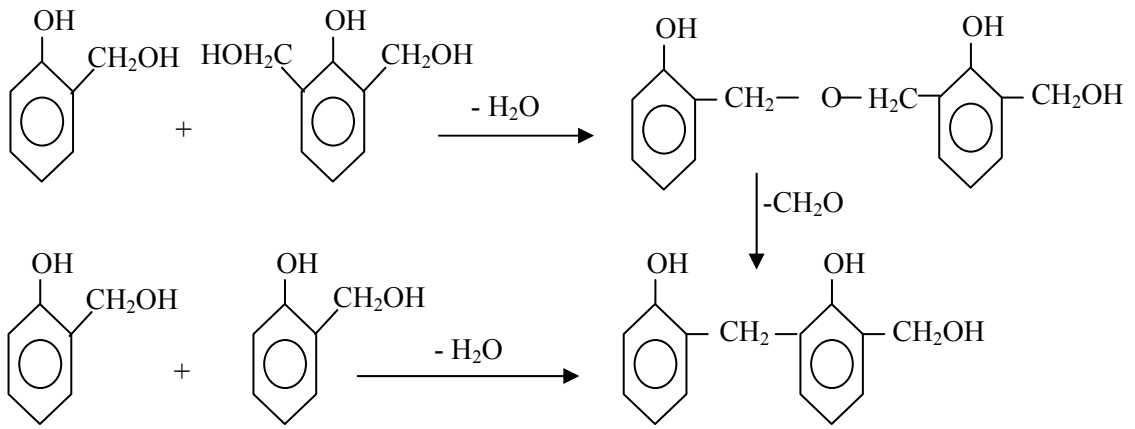
Fenol-formaldehit reçinelerinin hazırlanmasında iki alkali aralığı belirlenmiş olup, ilki orta pH aralığı olan 4-7, diğeri ise gerçek alkali pH aralığı olan 7-11'dir. Amonyak, sodyum hidroksit gibi alkaliler ile katalizlenmiş bir fenol-formaldehit karışımı 1 mol fenole, 1 mol ya da 1 molden fazla formaldehit içeriyorsa, termoset tipte bir reçine elde edilir.

Kontrol edilebilen bir termoset reaksiyon, başlıca üç basamak halinde ele alınabilir. Birinci basamak, düşük molekül ağırlıklı likit halde veya suyu uzaklaştırıldıktan sonra katı halde olan, basit organik çözücülerde çözünebilen, eritilebilen ve Resol adını alan ürünlerin oluştuğu A-basamak polimerizasyonu, ikinci basamak; katı halde çözünmeyen fakat çözücülerle şişebilen, erimeyen ancak ısıtma ile yumuşayan ürünlerin oluştuğu B-basamak polimerizasyonu, üçüncü basamak ise B-basamak polimerlerinin yüksek derecede çapraz bağlanmasını sağlamak üzere, daha ileri derecede reaksiyona girmesiyle eritilemeyen, çözünmeyen, ısı ile yumuşamayan ürünlerin oluştuğu C-basamak polimerizasyonudur. Eğer reaksiyon karışımı, 1 mol fenole, 1 molden daha az formaldehit içeriyorsa, reaksiyon gerçekleşir ancak termoset tipte bir reçine elde edilemez [67,68].



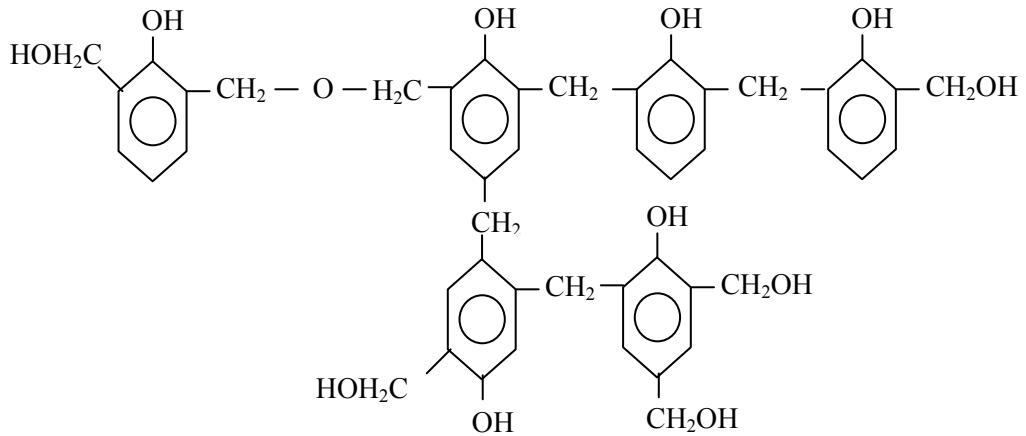
Şekil 2.6. pH>8 değerinde fenol ile formaldehit arasındaki olası reaksiyonlar.

pH 7-11 arasında fenol çekirdeğinin para pozisyonu, iki orto pozisyonu kadar aktif değildir [69]. Bu nedenle, başlangıçta orto metilol fenoller daha fazla oluşmaktadır. Ayrıca oluşan metilol fenoller, formaldehite karşı daha reaktif olduklarından o,o'-dimetilol fenol ve o,p-dimetilol fenoller daha kolay bir şekilde oluşurlar. Bu şekilde oluşan fenol alkolleri ısıtıldıklarında 130°C civarında bir kondenzasyon reaksiyonuyla metilen eter bağları oluşturmakta, daha yüksek sıcaklıklarda ise stabil olmayan bu bağlar bozunarak metilen köprülerine dönüşmektedirler.



Şekil 2.7. Fenol alkollerinin metilen köprüleri oluşturma reaksiyonları.

Fenol ile formaldehitin alkali ile katalizlenmiş reaksiyonundan oluşan resoller, ısıtma ile polimer molekülündeki serbest metilol gruplarının reaksiyona girmesiyle, hiçbir yardımcı kimyasal çapraz bağlama reaktifi ilave edilmeden kolaylıkla çapraz bağlanabilirler ve bu nedenle “tek adım” reçinesi olarak adlandırılırlar.

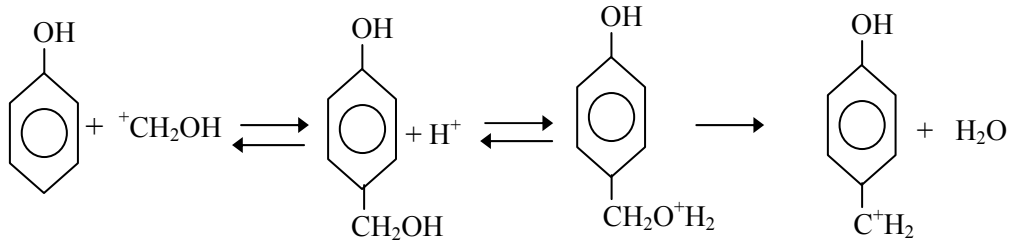


Şekil 2.8. Resol yapısı.

2.2.2. Asit Katalizörle Hazırlanan Fenol-Formaldehit Reçineler

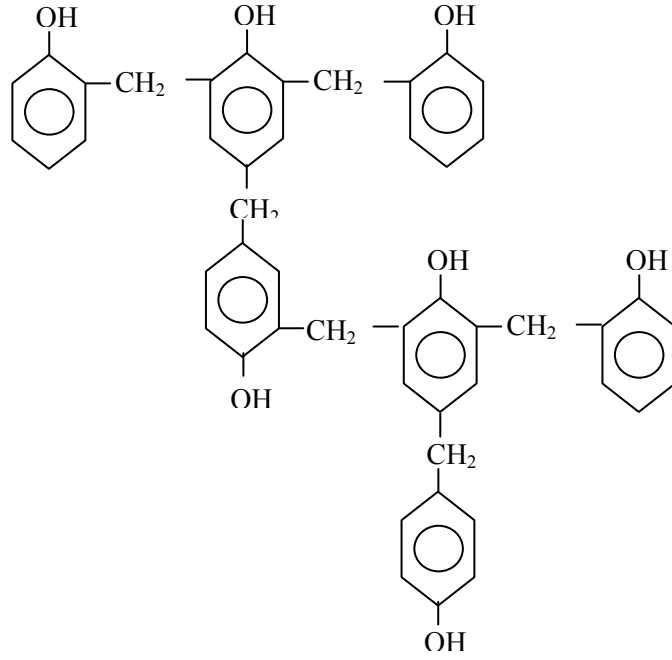
Fenolün formaldehite mol oranı 1'den büyük olacak şekilde alındığında ve sülfat asidi, oksalik asit gibi asit katalizörler kullanıldığında, Novolak tipte fenol-formaldehit reçinesi elde edilmektedir. Novolakların tek adım reçinesi olan Resollerden farkı, tamamlanmamış bir reaksiyonu temsil etmeleri ve tek adım reçinelerinde olduğu gibi sadece ısıtmayla karışıt bağlanmanın gerçekleşmemesidir. Bu tipte polimerlerde termoset polimer ancak ortama formaldehit eklenmesiyle veya heksametilentetramin (HMTA) gibi bir çapraz bağlayıcı madde yardımıyla elde edilir.

Novolak reçinelerin reaksiyon kinetiği üzerine yapılan çalışmalar [70] hidrojen iyonunun fenol ile formaldehit arasındaki reaksiyonun başlamasında etkin bir katalizör olduğunu göstermiştir. Fenolik hidroksil grubu o-, p- yönettici olduğu için formaldehit halkaya o- veya p- pozisyonunda bağlanır. Ancak ortam asidik olduğundan para pozisyonu daha aktiftir ve reaksiyon büyük oranda Şekil 2.9'da gösterildiği gibi yürür.



Şekil 2.9. Asidik ortamda fenol-formaldehit arasındaki reaksiyon.

Oluşan bu benzilik karbonyum iyonları, elektrofilik süstitüsyon reaksiyonuyla dihidroksi difenil metanları oluşturmak üzere diğer fenolik çekirdek ile hızla reaksiyona girerek polimeri oluştururlar. Asit katalizörle hazırlanmış olan novolak, metilen köprüleriyle bağlı fenolik ünitelerin tekrarından oluşan, zincirsel ve az dallanmış, düşük molekül ağırlıklı bir karışım olarak ya da metilen fenollerden oluşmuş termoplastik yapıda polimerler olarak tanımlanmakta ve “iki adım” reçinesi adını almaktadırlar. Şekil 2.10'da novolak reçineye ait kimyasal yapı görülmektedir.



Şekil 2.10. Novolak yapı.

2.2.3. Yüksek Orto Novolak Reçinelerinin Hazırlanması

Sanayide önemli bir yer taşıyan yüksek orto novolak reçinelerinin eldesi, 1 mol fenole 1 mol veya daha az miktarda formaldehit, katalizör olarak da Zn, Al, Mg gibi metallerin oksitlerini kullanarak pH=4-7 aralığında gerçekleştirilebilir [71]. Diğer bir yöntem ise pH=4-5 aralığında Cu, Cr, Mn, Ni, Co gibi transisyon metallerinin hidroksitlerinin katalizörlüğünde, sulu çözelti ortamında reaksiyon gerçekleştirmektir [72]. Benzer olarak K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg gibi alkali ve toprak alkali metallerin hidroksitleri de katalizör olarak kullanıldığında da süstitüsyonun büyük oranda orto pozisyonunda meydana geldiği dolayısıyla yüksek orto novolak polimerlerinin elde edilebileceği bilinmektedir [67,68].

2.2.4. Fenolik Reçinelerin Çapraz Bağlanması

2.2.4.1. Novolak reçinelerin çapraz bağlanması

Termoplastik malzeme olan novolak reçineleri, çözünmeyen, erimeyen ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı termoset yapılara dönüştürülebilmek için çeşitli bileşikler kullanılarak çapraz bağlanmalıdırlar. Bu amaçla en çok kullanılan bileşikler

heksametilentetramin (HMTA), epoksi bileşikleri, diizosiyanatlar, üre, melamin, üre-formaldehit reçineleri, melamin-formaldehit reçineleri ve imid ön bileşikleridir.

HMTA kullanılarak gerçekleştirilen çapraz bağlanma reaksiyonlarında öncelikle metilen köprüsü oluşumu ve muhtemelen sekonder ve tersiyer benzil amin oluşumu söz konusudur. Benzil amin 140°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda parçalanarak azometin bağlarının yanı sıra metilen köprülerine dönüşür. Bu reaksiyonlar esnasında son üründe boşluklar oluşumuna (void formation) da yol açabilen uçucu yan ürün (NH₃) oluşur. Novolak ön polimerleri ile HMTA arasındaki reaksiyonla, heksametilentetramindeki azot atomlarını birleştiren üç bağ açılarak bunların üç ayrı novolak zinciri gibi hareket etmesi söz konusudur. Ticari uygulamalarda novolak reçinelerin çapraz bağlanma reaksiyonlarında genellikle ağırlıkça %5 oranında HMTA kullanılmaktadır [73,74].

Novolak reçinelerin çapraz bağlanmasında kullanılan bir diğer bileşik grubu diizosiyanatlardır. İzosiyanat grubu ile fenol hidroksili arasında gerçekleşen oldukça hızlı reaksiyon sonucu poliüretan yapıda çapraz bağlı bileşikler oluşur [75]. Ancak 180°C'den daha yüksek sıcaklıklarda poliüretan yapının tekrar izosiyanat ve fenolik yapılara parçalanması söz konusudur [76-77].

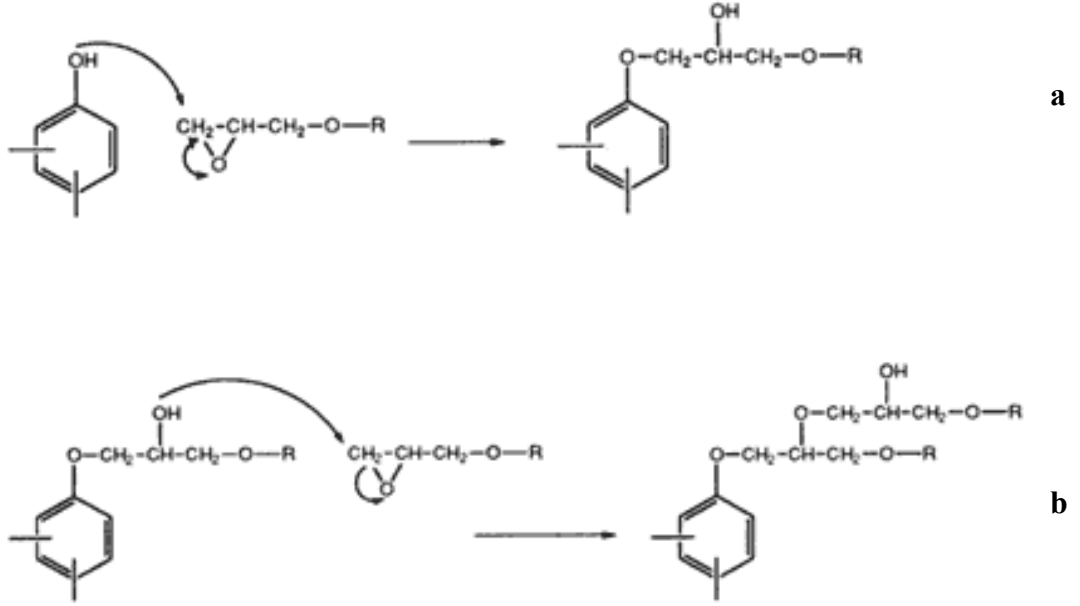
Üre ile gerçekleştirilen çapraz bağlanma reaksiyonları sonucunda alev almazlık özellikleri oldukça gelişmiş nihai ürünler elde edilebilmektedir. Çapraz bağlanma reaksiyonları metilol grupları ile amin grupları arasında gerçekleşir [78].

Melamin ve novolak arasındaki polikondenzasyon reaksiyonları sonucunda saf fenolik ve saf melamin reçinelerine göre çok daha yüksek ısı kararlılık, mekanik, elektriksel ve optik özellikler gösteren çapraz bağlı polimerler elde edilebilmektedir [79-81].

İmid ön bileşikleri kullanılarak da çapraz bağlanabilen novolak reçineler yüksek ısı dayanım gösteren, yarı iletken yapıda ürünler olarak elde edilebilirler [82-87].

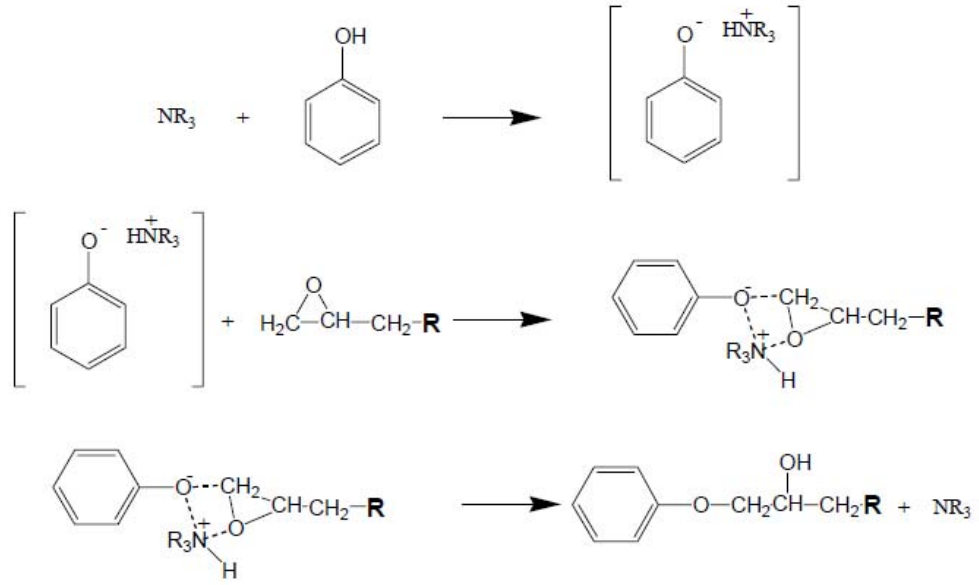
Novolak reçinelerin epoksi gruplu bileşikler ile çapraz bağlanma reaksiyonları elde edilen ürünün yüksek ısı kararlılığı ve boşluksuz (void free) bir yapıda olmasından dolayı oldukça önemlidir. Novolak reçinenin bir epoksi bileşiği ile reaksiyonunda iki ana reaksiyon söz konusudur. Birinci reaksiyon Şekil 2.11.a'da da gösterildiği gibi epoksi halkasının açılarak fenol hidroksili ile reaksiyona girmesidir. Bu reaksiyondan

sonra gerçekleşebilecek ikincil reaksiyon ise birinci reaksiyon sonucunda oluşan ikincil hidroksil grubunun epoksi grubu ile reaksiyona girerek zincirsel bir yapıya doğru ilerlemesidir (Şekil 2.11.b). Bu reaksiyonların oranı kullanılan katalizörün yapısına, konsantrasyonuna reaksiyon sıcaklığına ve stokiyometrik oranlara bağlıdır [88].



Şekil 2.11. Epoksi grubu ve novolak arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonları.

Novolak reçinelerin epoksi bileşikleriyle reaksiyonlarında çoğunlukla tersiyer aminler kullanılmaktadır. Katalizörün reaksiyona etkisi 1985 yılında Gagnebien ve ark tarafından Şekil 2.12’de gösterildiği gibi açıklanmıştır [89].

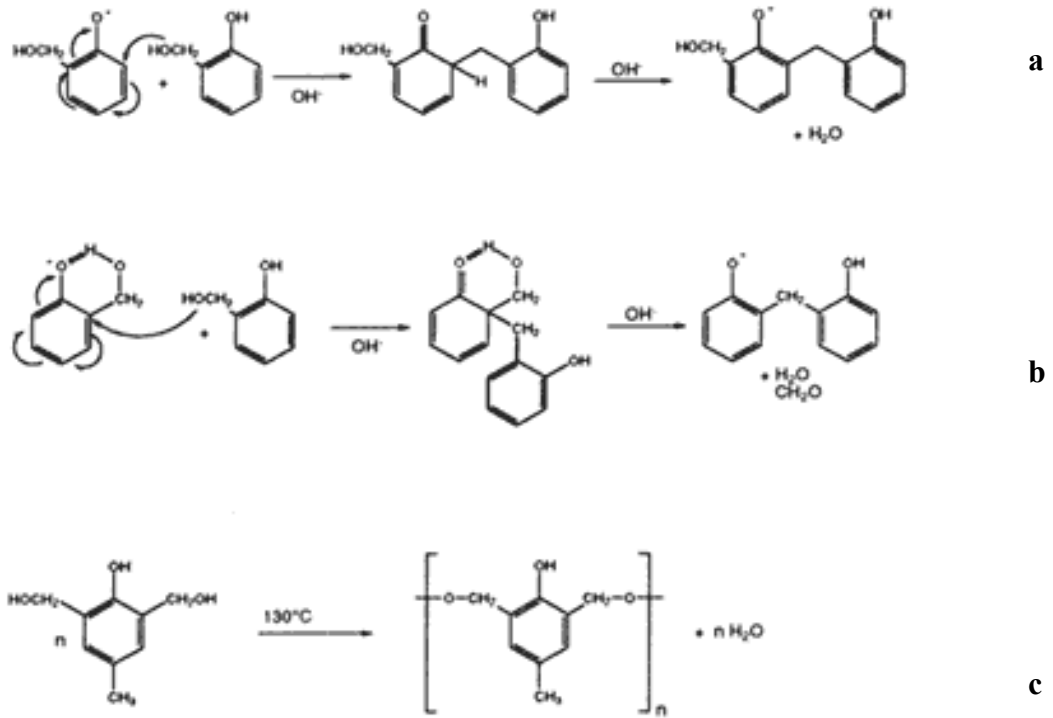


Şekil 2.12. Tersiyer amin katalizörlüğünde epoksi-fenol reaksiyonu mekanizması.

2.2.4.2. Resol tipinde reçinelerin çapraz bağlanması

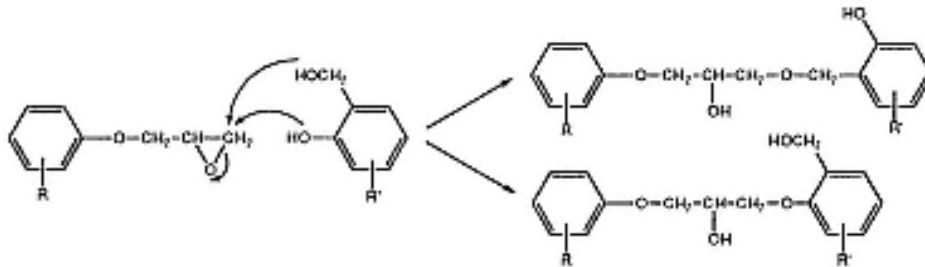
Resol yapıdaki fenolik reçineler metilen ve metoksi köprüleri, orto ve para pozisyonlarında serbest metilol grupları içerdiklerinden, ısı, asit, epoksi ve melamin varlığında kolaylıkla çapraz bağlanabilirler.

Resol reçinesinin sıcaklık etkisiyle çapraz bağlanması esnasında Şekil 2.13. a-c'de gösterilen üç reaksiyonda gerçekleşerek son üründe çok miktarda metilen köprüsü oluşumu ile çapraz bağlı ana polimer yapısı oluşur.



Şekil 2.13. Resol yapısındaki fenolik reçinelerin ısı etkisiyle çapraz bağlanma reaksiyonları.

Çapraz bağlama vasıtası olarak epoksi gruplu bileşikler kullanıldığında epoksi grubu novolak reçineler durumunda olduğu gibi fenol hidroksili ile reaksiyona girebildiği gibi, Resol yapısında bulunan serbest metilol grupları ile de reaksiyon verir (Şekil 2.14). Bu durum çok yüksek derecede çapraz bağlanmaya ve nihai ürünün yüksek kimyasal dayanım göstermesine neden olur [90,91].



Şekil 2.14. Resol yapısındaki fenolik reçinelerin epoksi bileşikleri ile çapraz bağlanma reaksiyonları.

2.3. SİLİKON MODİFİYE POLİMERLER

Günlük hayatın vazgeçilmezleri arasına giren polimer malzemelerden gün geçtikçe daha iyi performans beklenmektedir; üstün fiziksel özellikler, yüksek ısı ve oksidatif dayanım, yüksek UV kararlılıkları, geniş bir sıcaklık aralığında fiziksel özelliklerin korunabilmesi, iyi optik ve alev gecikme özellikleri bunlardan bazılarıdır. Bu özelliklerin hemen hemen hepsini bünyesinde bulunduran polisiloksanlar bu nedenle teknolojik ve ticari açıdan gün geçtikçe daha fazla öneme sahip olmaktadır. Ancak siloksan monomerlerinin ekonomik yönden dezavantajları vardır. Bu dezavantaj polisiloksan homopolimerleri kullanımı yerine siloksan modifiye veya diğer bir deyişle silikon modifiye polimerler sentezlenerek bertaraf edilmeye çalışılmaktadır [17].

Günümüzde sıklıkla uygulanan polimerlere silikon modifikasyonlarından biri, polisiloksanlar gibi yüksek kimyasal ve ısı dayanımları olan bunlara ek olarak yüksek adezyon ve mukavemet sergileyen ancak bazı uygulamalarda ısı kararlılıkları, nem ve kimyasal dayanımları, esneklikleri yeterli olmayan epoksi reçinelerinin [92-94] modifikasyonlarıdır [95,96]. Modifikasyonlar, epoksi monomerlerinin siloksanlar ile modifikasyonunu takiben kür işlemine geçmek veya kür işlemi sağlayacak maddeyi siloksanlar ile modifiye ederek reaksiyona devam etmek şeklinde yapılmaktadır [97].

Kumar ve arkadaşları [98] oktametilsiklotetrasiloksan'dan elde ettikleri hidroksil sonlu polidimetilsiloksan polimeri ile bis fenol-A kökenli bir epoksi reçinesini, γ -aminopropiltrietoksisilan çapraz bağlayıcısı ile dibutil kalay oksit katalizörlüğünde reaksiyona sokarak girişimli (interpenetrating) (IPN) yapıda ve yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilir bir silikon modifiye epoksi reçinesi elde etmişlerdir. Elde edilen polimerin ısı dayanımlarında artış gözlenirken, yapılan DSC analizlerinde tek bir Tg değerinin saptanması ürünün karışım halinde olamayıp moleküller arası çapraz bağlı ağ yapıda olduğunu göstermiştir. FT-IR analizleri ile de bu kanıtlanmıştır. Yapılan SEM analizlerinde ürünün IPN yapıda olduğu ancak silikon oranının %5'ten %15'e artışında daha heterojen bir yüzeyin oluştuğu gözlenmiştir.

Wu ve arkadaşları [99] kaprolakton di ve triolleri stokiometrik oranda tetraetilortosilikat ile reaksiyona sokarak kaprolaktan üzerindeki uç hidroksil gruplarını

siloksan gruplarıyla yer değiştirmiştir. Yapı üzerindeki OH gruplarının Si ile yer değiştirilmesi ile viskozite artışına neden olan H bağları oluşumu engellenmiştir. Bir sikloalifatik diepoksit olan UVR-6105 ile çeşitli oranlarda silikon modifiye kaprolakton, UV başlatıcı sistemi karıştırılmasıyla UV kür yüzey örtü maddesi karışımı hazırlanmıştır. Elde edilen yüzey örtü maddelerinin fiziksel özellikleri incelendiğinde, silikon modifiye reçinelerden elde edilen filmlerin, sertliğinin, kopma modülünün ve parlaklığının arttığı belirtilmiştir.

Geleneksel olarak polisiloksanlar, epoksi reçinelerinin ısı kararlılık ve alev dayanımını arttırmak için modifiye edici olarak kullanılırlar [100]. Bu sistemlerde yanmayla polimer yüzeyinde camsı bir tabaka şeklinde stabil silikon dioksit oluşumu ile polimerin havayla teması sınırlanır ve alev dayanımı artmış olur. Zehirli gazların oluşmaması halojenli sistemlere göre avantaj sağlarken, siloksan gruplarından gelen yüksek miktarda oksijen faz ayırımına ve düşük T_g değerlerine neden olmaktadır. Süstitüe siloksan grubunun değişimi yapıyla uyumluluğu ve T_g'yi etkiler [101,102]. Wang ve arkadaşları [97] fenil trimetoksisilan kullanarak, bis fenol-A tipi epoksi reçinelerinin alev gecikme performanslarını geliştiren bir alev geciktirici olan triglisidiloksifenilsilan üretmişlerdir. Yeni yapının epoksi reçinesi ile yapısal uyumluluğu DSC tekniği ve mikroskopik gözlemler ile incelenmiştir.

Liu ve ark. [103] 9,10 dihidro-9-oksa-10-fosfofenantren-10-oksit ve 3-glisidiloksipropiltrimetoksi silan bileşiklerinin reaksiyonu ile elde ettikleri fosfor içeren trimetoksisilan türevi ara ürün ile bisfenol-A (BFA) tipi bir epoksi ve 4-4' diaminodifenilmetanın eş anlı kür işlemi (in-situ curing) ile yeni bir epoksi yapısında ürün sentezlemişlerdir. Elde edilen ürün yapısının organik-inorganik hibrid epoksi yapısında olduğu ve yüksek T_g değerleri (167°C) sergilediği belirtilmiştir. Yüksek ısı dayanım ve alev almazlık özellikleri sergileyen ürünün, halojensiz alev almaz maddelerin üretimi için önemli bir örnek olduğu belirtilmiştir. Bu özelliğin yapıdaki fosfor ve silikon türlerinin sinerjik bir etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmüştür.

Prabu ve ark. [104] endüstriyel ve deniz yapılarında ısı bariyer özelliği gösteren yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilen silikon modifiye poliüretan-epoksi ve silikon modifiye poliüretan-doymamış poliester tipinde iki farklı reçine sentezlemişlerdir.

Reçinelerin içten çapraz bağlı ağ yapıda (intercross-linked network) (ICN) olduğu belirtilmiştir. Bu amaçla epoksi ve doymamış poliester yapısındaki reçineler poliüretan ön polimeri ve hidroksil son gruplu polidimetilsiloksan bileşikleri ile modifiye edilmiştir. Yapıya poliüretan girmesiyle ürünlerin modifiye edilmemiş epoksi ve poliester yapılara göre kırılma güçleri azaltılmış, ancak ısı kararlılıklarda düşüşler gerçekleşmiştir. Isıl kararlılıktaki düşüş yapıya silikon türevlerinin girmesiyle artırılarak, son ürünün görece yüksek ısı kararlılık göstermesi sağlanmıştır.

Hou ve ark. [105] poli(metilhidrosiloksan) ile alil glisidil eter arasında hidrosililasyon reaksiyonu ile polisiloksan polimer iskeletinde yandal olarak epoksi grubu içeren yeni bir tür siloksan tipi epoksi reçine sentezlemişlerdir. Elde edilen ürünün ticari bir epoksi reçine ile harmanlanıp kür edilmesiyle, yüksek ısı kararlılık gösteren, ticari epoksi reçineye göre daha esnek ürünlerin elde edildiği bildirilmiştir.

Mercado ve ark. [106] silikon modifiye epoksi monomerlerinin reaktivitelerini incelemek için glisidiloksidimetilfenil silan ile anilin arasındaki reaksiyonu yakın IR analizleri ile incelemişlerdir. Karşılaştırma amaçlı olarak fenilglisidileter ve anilin arasındaki reaksiyon da incelenmiştir. Glisidiloksidimetilfenil silan kullanıldığında, silikon atomunun varlığından dolayı elektronik etkilerin arttığı ve bu monomerin silisyum içermeyene göre çok daha reaktif bir monomer olduğu bildirilmiştir. Yapıda silisyum atomunun bulunması halka açılma reaksiyonunun çok daha hızlı gerçekleştirdiği bildirilmiştir.

Ahmad ve ark. [107] bisfenol-A diglisidil eter epoksi reçinesinin hidroksil son gruplu polidimetilsiloksan ile zincir açılma reaksiyonu yöntemiyle modifiye etmişlerdir. TiO_2 , Fe_2O_3 ve limon krom pigmentleri kullanarak bir boya formülasyonu geliştirilmiş ve elde edilen boyanın yüksek ısı kararlılık ve korozyon dayanımı gösterdiği belirtilmiştir. Toz tutmama (antidust) özelliği de kazanan boyanın, parlaklık ve renk değerlerinde zamanla azalma olmamış, asit, tuz, organik çözücü ve çevre şartlarına oldukça dayanıklı bir boya üretilmiştir.

Kumar ve ark. [108] diglisidileter son gruplu polidimetilsiloksan ve bismaleimid kullanarak yeni bir tip silikon modifiye epoksi reçinesi sentezleyerek, kür işlemi ile

oldukça iyi mekanik özelliklere sahip, yüksek ısı kararlılık sergileyen ürünler elde etmişlerdir. Çalışmada ticari bir epoksi reçinesi çeşitli oranlarda bismelamid ve silikon esaslı bileşik ile harmanlanıp takiben kür edilmiş ve nihai ürünün özellikleri modifiye edilmemiş reçine ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Modifiye ürünlerde mekanik özelliklerde iyileşme, ısı kararlılıkta ve su dayanımında artış sağlanmıştır. Modifiye ürünlerin uzay çalışmalarında ve gelişmiş kompozit malzeme üretiminde rahatlıkla kullanılabilceği belirtilmiştir.

Kumar ve ark.'nın diğer bir çalışmasında ise [109] ticari bir epoksi reçinesinin bir hidroksil son gruplu polidimetilsiloksan kullanarak γ -aminopropiltrioksolan silan çapraz bağlayıcısı varlığında modifikasyonu açıklanmıştır. Elde edilen ürünler her ne kadar heterojen bir morfoloji gösterebilir de ısı kararlılıklarında çok önemli artışlar gerçekleşmiştir. INC yapısında moleküler yapıların oluştuğu belirtilen ürünlerin rahatlıkla ısı bariyer özelliği gösteren yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilceği belirtilmiştir.

Akrilik reçineleri ısı, kimyasal, ortam şartlarına dayanımlarının artırılması için silikon modifiye monomerler ile kopolimerize edilmesi en sık rastlanan çalışma konusudur. Günümüzde ortam şartlarına karşı yüksek dayanıklılık gösteren yüzey örtü maddelerinin sentezi önemli bir konudur. 1980'lere kadar akrilik esaslı yüzey örtü maddelerini ortam şartlarına dayanıklılığının artırılması için kullanılan yol floroetilen-alkil vinil eter kopolimerinin kullanımı idi, çevresel kirlilik yaratan bu polimerler yerine günümüzde silikon modifiye akrilik reçineler kullanılmaktadır. [110]

Park ve arkadaşları [111], metil metakrilat, n-butil akrilat, n-butil metakrilat ve 3-metakriloksipropiltrimetoksisilan (MPTS) monomerlerinden hazırladıkları yüzey örtü maddesinin mükemmel ortam şartlarına dayanım özelliği (super weatherability) gösterdiğini belirtmişlerdir. %30 oranında MPTS içeren yüzey örtü maddesinin fiziksel özelliklerinin, ısı dayanımının diğerlerine göre çok daha iyi olduğu bildirilmiştir.

Mc Manus ve ark. [112] aminopropilpolidimetilsiloksan polimerine 140°C'de eriyikten harmanlama yöntemi ile etilen etil akrilat – maleik anhidrit kopolimerini graft etmişlerdir. Reaksiyonun maleik anhidrit yapılarındaki karboksil grupları ile

polisiloksan ana polimer zincirindeki amino grupları arasında amid oluşumu ve takiben imidizasyon şeklinde ilerlediği anlaşılmıştır. Elde edilen ürünlerin yüzey özellikleri iyileştirici ürünler olarak kullanılabilmesi belirtilmiştir.

Wu ve ark. [113] butil akrilat, stiren ve oktametilsiklotetra siloksan kullanarak silikon modifiye stiren-butil akrilat kopolimer lateksi sentezlemişlerdir. Akrilik türevine göre silikon modifiye lateksin daha yüksek toluen ve su dayanımı sergilediği, kağıt kaplaması olarak kullanıldığında da önemli parlaklık artışı gerçekleştiği bildirilmiştir.

Mamiya ve ark. [114] γ -metakriloksipropiltrimetoksisilanın stiren ve akrilik monomerler ile polimerizasyonu ile silikon modifiye suyun kullanılmadığı akrilik polimer dispersiyonları (non-aqueous dispersions) hazırlamışlardır. Havanın nemi ile kendi kendine hidroliz reaksiyonları sonucu çapraz bağlanabilen bu polimerlerden hazırlanan filmlerin yüksek mekanik özellikler ve çevre şartlarına dayanım sergilediği bildirilmiştir.

Fenolik reçineler çapraz bağlandıklarında mükemmel ısı, alev ve kimyasal dayanım, iyi elektriksel özellikler, iyi nem ve oksijen dayanımı, bir çok yüzeye uyumlu adezyon özellikleri sergilerken çok da ucuza üretiliyor olmaları nedeniyle polimer endüstrisinde çok önemli bir yere sahiptirler. Ancak yüksek çapraz bağlı yapılar olmalarından dolayı sertlikleri ve kırılabilirlikleri oldukça yüksektir ve dolayısıyla düşük darbe dayanımı ve esneklik özellikleri sergilerler. Özellikle yüzey örtü maddesi olarak kullanıldıklarında, kırılabilirliklerinden dolayı çatlayarak yüzeyden kopup ayrılmaları ve yüzeyin korumasız kalması söz konusudur. Bu yüzden bu reçinelerin mükemmel olan ısı, alev, kimyasal dirençlerini ve benzeri özelliklerini etkilemeden daha esnek yapılar haline getirilebilmeleri için birçok çalışma yapılmaktadır. Fenolik reçinelerin ısı dayanımları oldukça yüksek silikon monomer ve/veya polimerleri ile modifikasyonları da bu bağlamda önemlidir.

Kane ve ark. [115] difenilsilandiöl varlığında novolak yapıda reçine üretimi gerçekleştirmişlerdir. Difenilsilandiölün fenol ve formaldehit arasında kondenzasyon reaksiyonu esnasında oluşan metilol grupları ve fenol hidroksili ile reaksiyona girerek ana polimer yapısına girdiği ve böylelikle silikon modifiye novolak reçinelerin

sentezlendiği bildirilmiştir. Elde edilen ürünlerin kür işleminden sonra bilinen novolak reçineler göre diğer özelliklerde belirgin bir azalma olmadan çok daha yüksek esneklik özelliği gösterdiği açıklanmıştır.

Özgümüş ve ark. [116] Yüksek orto novolak reçinesini çeşitli tipte silikon bileşikleri ile (difenilsilandiol, Z6018, diklorofenilsilan) ve titanyum bileşikleri (titanyum tetraklorür, titanyum izopropiyonat) kullanarak yeni ana polimer yapısında Si ve Ti içeren yüksek sıcaklığa dayanıklı fenolik reçineleri sentezlemişlerdir.

Lee ve ark. [117] çeşitli dialdehitlerin önce fenol ile kondenzasyon reaksiyonu ve takiben epiklorohidrin ile epoksileştirme reaksiyonları sonucunda dört fonksiyonel epoksi-fenolik yapıda reçineler sentezlemişlerdir. Elde edilen ürünlerin elektronik enkapsülasyon uygulamalarında kullanılabilecek ürünler olduğu bildirilmiştir. Ayrıca yarı-yalıtkan malzeme üretimi için de uygun ürünler oldukları belirtilmiştir.

Nava ve ark. [118] novolak tipinde bir fenolik reçineyi önce abiyetik asit ile modifiye ederek modifiye aldehitik-fenolik reçine sentezlemişlerdir. Takiben silika solları kullanarak hibrid malzemeler sentezlemişlerdir. Silika fonksiyonel fenolik hibrid malzemelerde, silanol grupları ile karboksil hidroksili ve/veya fenolik hidroksil grupları arasındaki etkileşim ile kimyasal bağların oluştuğu açıklanmıştır. Silika fazının reçine içinde nano boyutta dağılmış olması ve kimyasal bir etkileşim içinde olması dolayısıyla elde edilen hibrid malzemenin mühendislik malzemelerinin geliştirilmesi açısından önemli bir rol oynayacağı bildirilmiştir.

Shu ve ark. [119] alev geciktirici, fonksiyonel modifiye edici ve ışık dayanımı yüksek ürünler olarak kullanılabilecek bir seri (N-maleimido fenoksi) silan monomerlerini sentezlemişlerdir. Bu monomerlerin AIBN varlığında radikal polimerizasyonu sonucu elde edilen ürünlerin çok yüksek ısı dayanım ve alev almazlık özelliği sergilediği belirtilmiştir.

Rutnakornpituk [120] epoksi yapısında polisianopropilmetilsiloksan-co-polidimetil siloksan polimerlerini sentezlemişlerdir. Bu amaçla öncelikle oktametilsiklotetra siloksan ve tetrametilsiklotetrasiloksan arasında halka açılması polimerizasyonu ile

polisiloksan ön polimerleri sentezlenmiş, takiben alilsiyamid ve allilglisidil eter ile hidrosililasyon reaksiyonları ile son ürünler elde edilmiştir. Elde edilen ürünlerin yapıları Si-NMR, C-NMR ve FTIR yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Ayrıca modifiye ürünlerin epoksi-novolak sistemlerinde kullanılabilirliği incelenmiş ve modifiye polisiloksan kullanımı ile son ürünün tokluk özelliklerini iyileştirdiği belirtilmiştir.

Aijuan Gu ve ark. [121] yüksek performans reçinelerinden biri olan, poliaraalkil-fenolik reçine tipindeki Xylok reçinesinin çok düşük olan reaktivitesi ve yüksek kırılma özelliğini gidermek için allilizasyon reaksiyonları gerçekleştirmişlerdir. Allilizasyon sonucu yapıya çifte bağ katılması ile bu makro yapı ısıtma ile kendi kendine polimerize edilebilecek duruma getirilmiştir. Ancak ısı kararlılık ve kırılma özelliklerinin geliştirilmesi için homopolimerizasyon yerine bismaleimid ile kopolimerizasyon gerçekleştirilerek mükemmel ısı dayanım ve iyi mekanik özellikler gösteren kopolimer yapısında ürünler elde edilmiştir.

Son 15 yılda yapılan kaynak araştırmasında yukarıda da bahsedildiği gibi fenolik reçinelerin modifikasyonu alanında yapılan çalışmaların genelde ısı kararlılıklarını arttırmak yönünde olduğu görülmüştür. Ancak ısı kararlılığının yanında daha esnek yapılar sağlamak ve yapılan modifikasyon reaksiyonlarının ürünlerinin yüzey örtü özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi konusunda çalışmalara rastlanmamıştır. Fenolik yapıda reçinelerin özellikle yüksek ısı kararlılıklarını daha da arttırmak, bu modifikasyonları gerçekleştirirken yüksek olan kırılma özelliklerinin de azaltılması önemli bir araştırma konusudur. Bu amaçla tez çalışmasında kaynaklarda rastlanmayan klasik modifikasyon bileşiklerinin dışında çalışmada sentezlenen yeni modifikasyon bileşiklerini kullanarak (difenilsilandiol, siloksan oligomeri, silisyumlu poliester bileşiği, silisyumlu epoksi bileşiği) ilk defa fenolik yapıdaki fonksiyonel yüksek orto novolak, resol reçineleri ve tetrametilol bisfenol-A ön bileşiği modifiye edilerek yüksek ısı kararlılık sergileyen yeni tip silisyum modifiye yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilir fenolik reçineler elde edilmiştir. Ürünlerin yapıları FT-IR ve H-NMR teknikleri ile aydınlatılmaya çalışılmış ve modifikasyon reaksiyonlarının ürünlerinin havadaki ısı kararlılıkları TGA ve DSC teknikleri ile incelenerek yüzey örtü maddesi özelliklerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen bulgulara göre tüm modifiye ürünlerin

yüksek ısı kararlılığına sahip, modifiye edilmemiş reçinelere göre daha esnek ve yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilir malzemeler olduğu belirlenmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri Tablo3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Denemelerde kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri.

Kimyasal Madde	Kısaltma	Safılık	Üretici
Fenol	FE	≥%99	Sigma-Aldrich
Formaldehit	FA	%37 çözelti	Merck
Bisfenol-A	BFA	≥%99	Sigma-Aldrich
Diklorodifenilsilan	DKDFS	%97	Sigma-Aldrich
p-toluensulfonik asit	p-TSA	≥%98.5	Sigma-Aldrich
Epiklorohidrin	EKH	≥%99	Sigma-Aldrich
Diklorometilvinilsilan	DKMVS	%97	Sigma-Aldrich
Klorotrimetilsilan	KTMS	≥%99	Sigma-Aldrich
Trimetoksivinilsilan	TMVS	%98	Sigma-Aldrich
Adipik asit	AA	≥99	Merck
α,α' -Azoisobutyronitrile	AIBN	≥%98	Merck
Benzoilperoksit	BPO	%75	Merck
Metil metakrilat	MMA	≥%99	Merck
Etil akrilat	EA	≥%99	Merck
Butil akrilat	BuA	≥%99	Merck
Toluen	toluen	≥%99.8	Sigma-Aldrich

Tablo 3.1. Denemelerde kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri.(devam)

Kimyasal Madde	Kısaltma	Safılık	Üretici
Aseton	aseton	≥%99.5	Merck
İso-propilalkol	i-Pr	≥%99.5	Merck
Sodyum hidroksit	NaOH	≥%99.99	Sigma-Aldrich
Kalsiyum hidroksit	Ca(OH) ₂	≥%99.99	Merck
Hidroksilaminhidroklorür	HAHK	≥%98	Merck
Etanol	etanol	≥%96	Merck
Bromofenol mavisini, fenolftalein, metil oranj			Merck
HCl, NH ₃ (pH ayarı)			Merck

Denemelerde kullanılan tüm çözücüler vakum altında taze destillenerek, moleküler elek ile kurutulmuştur. Akrilik esaslı monomerler vakum destilasyonu ile saflaştırılmış, diğer tüm kimyasal maddeler olduğu gibi kullanılmıştır. Tüm deneylerde kullanılan su destile sudur.

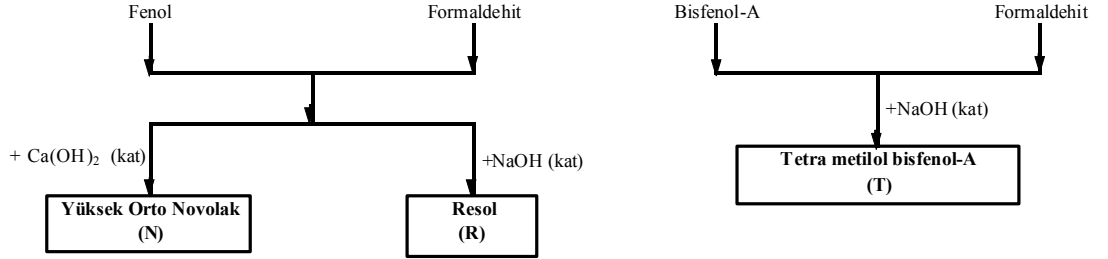
3.2. REAKSİYON SİSTEMİ

Tüm reaksiyonlarda mekanik karıştırıcı, sıcaklığın $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ hassasiyetle kontrol edildiği ısıtma sistemi veya soğutma banyosu, termometre, gaz giriş-çıkış sistemi, damlatma hunisi/borusu, geri soğutucu ve Dean-Stark parçası ekipmanlarını içeren 5 boyunlu şilifli cam reaktör sistemi (50, 100, 250, 500 ve 2000 ml'lik) kullanılmıştır. Sistem, reaksiyonların kütlede veya çözücülü ortamda yapılmasına göre gerekli ekipmanların sisteme takılması veya çıkarılması şeklinde modifiye edilerek kullanılmıştır.

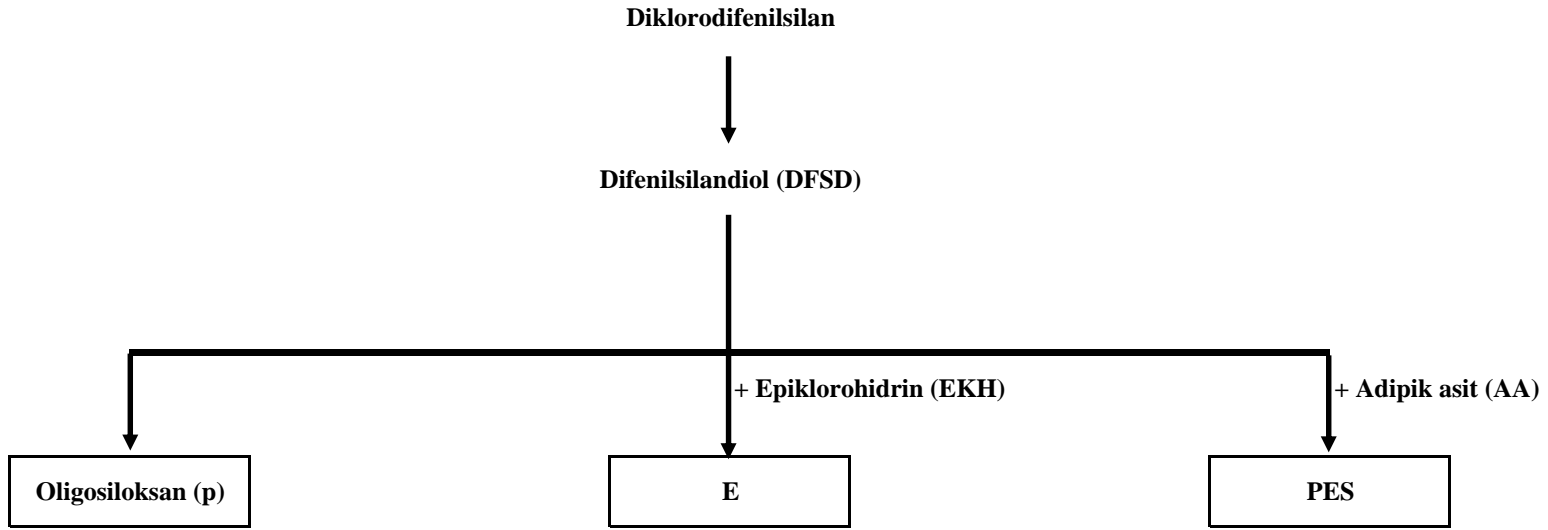
3.3. ÜRÜNLERİN ELDE EDİLMESİNE AİT YÖNTEMLER VE DENEMELER

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen denemelere ait akış diyagramları Şekil 3.1-3.5'te verilmiştir.

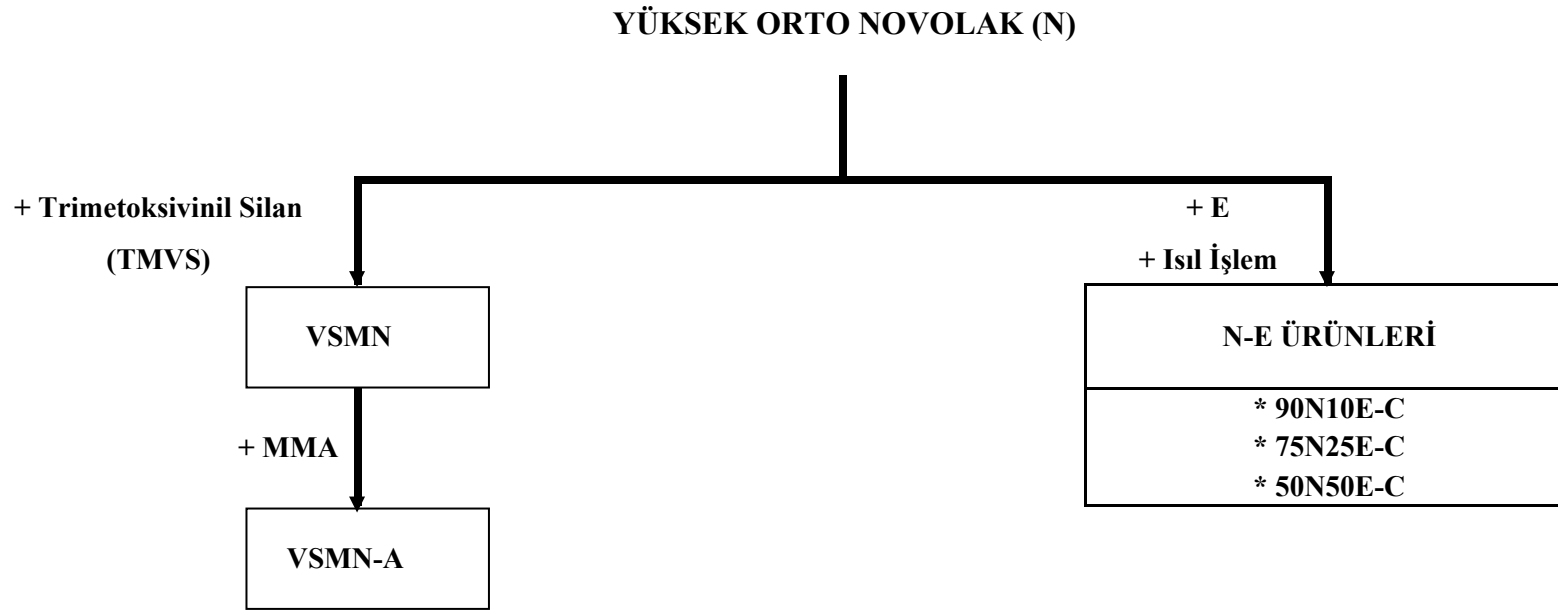
Denemelerin bir kısmı belirtilen kaynaklardaki gibi gerçekleştirilmiştir. Diğer denemeler ise, öncelikle ön denemeler yapılarak reaksiyon şartları optimize edildikten sonra, saptanan şartlarda ilk defa bu tez kapsamında gerçekleştirilmiştir.



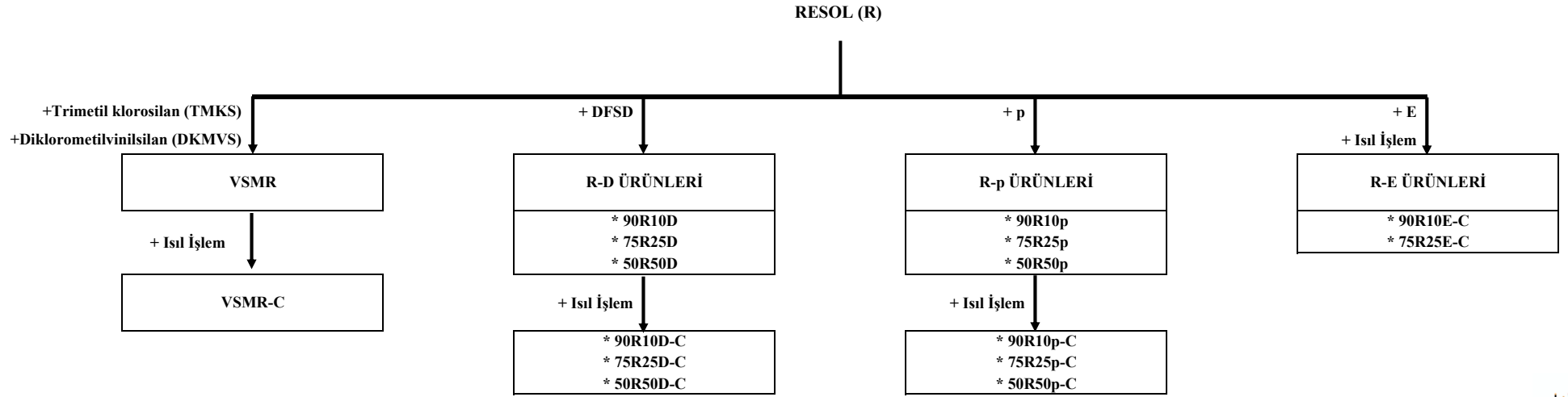
Şekil 3.1. Fenolik reçinelerin (N,R) ve metilol gruplu ön bileşiğin (T) eldesi.



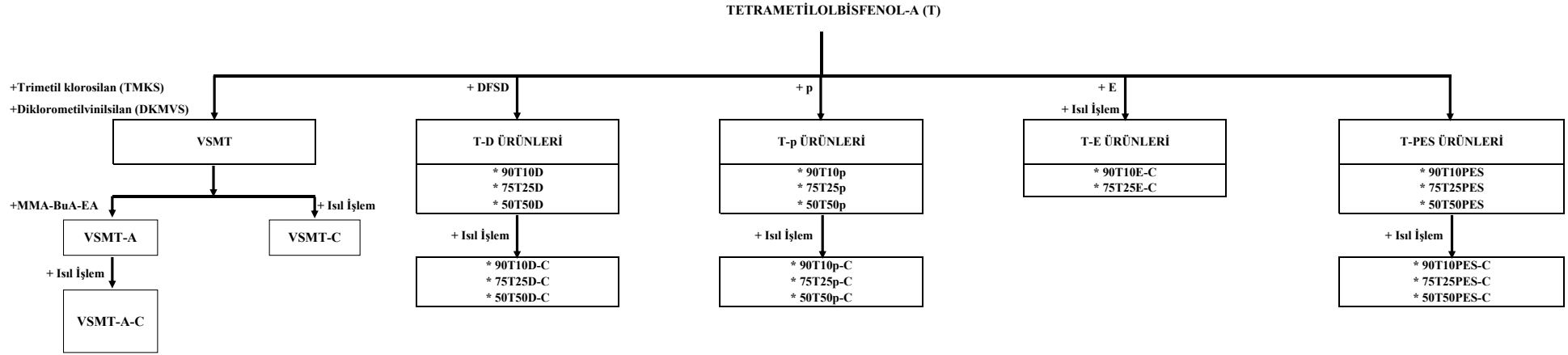
Şekil 3.2. Modifikasyonlarda kullanılan Si içeren bileşiklerin eldesi.



Şekil 3.3. N reçinesine uygulanan modifikasyon reaksiyonları ve elde edilen ürünler.



Şekil 3.4. R reçinesine uygulanan modifikasyon reaksiyonları ve elde edilen ürünler.



Şekil 3.5. T ön bileşiğine uygulanan modifikasyon reaksiyonları ve elde edilen ürünler.

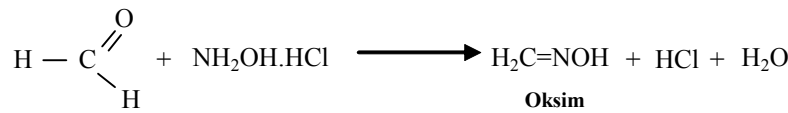
3.3.1. Fenolik Reçinelerin ve Metilol Gruplu Ön Bileşiğin Eldesi

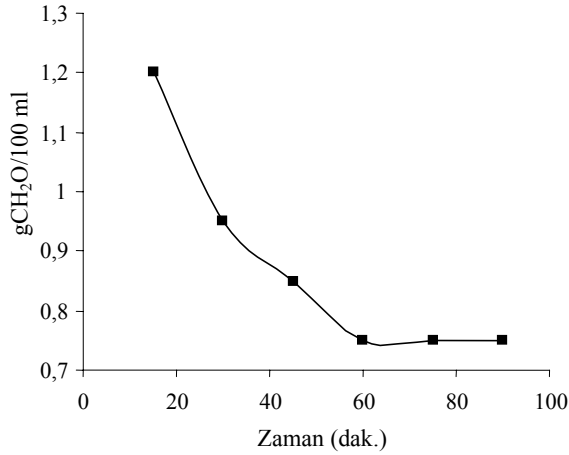
3.3.1.1. Yüksek orto novolak reçinesinin eldesi (N)

Reaktöre fenol/formaldehit mol oranı 1/0,188 olacak şekilde 500 g fenol (FE) ilave edilerek 80°C'ye ısıtılmış, takiben katalizör olarak 0.9 g Ca(OH)₂ in 25 ml su içerisindeki çözeltisi katılarak sıcaklık 130°C'ye yükseltilmiştir. Bu sıcaklıkta 85.63 g %35'lik formaldehit (FA), damlatma borusu yardımıyla reaksiyon ortamına 2 saatte ilave edilmiştir. Reaksiyon aşağıda belirtildiği şekilde hidroksilamin hidroklorür metoduyla serbest formaldehit miktarının belirlenmesiyle takip edilmiştir. Formaldehit ilavesinin tamamlanmasından 90 dak. sonra formaldehit miktarı sabit bir değere düştüğünde reaksiyon durdurulmuştur. Ürünü saflaştırmak için vakum destilasyon sistemi kullanılarak, 15mm-Hg basınçta 90°C'de reaksiyon esnasında oluşan su ve reaksiyona girmemiş fenol 2 saatte tamamen uzaklaştırılmıştır [116,122]. Serbest formaldehit yüzdesinin reaksiyon süresince değişimini veren grafik Şekil 3.6'da verilmiştir.

*Hidroksilamin Hidroklorür Metodu [123]:

1 ml örnek 15 ml etanolde çözülerek bromofenol mavisi indikatörü ilave edilir, indikatörün nötr rengi yeşil elde edilene kadar ortamın pH'ı seyreltik amonyak veya HCl ile ayarlanır. Daha sonra 10 ml %10'luk hidroksilamin hidroklorür (NH₂OH.HCl) çözeltisi ilave edilerek aşağıda verilen reaksiyonda da görüldüğü gibi ortamdaki serbest formaldehitin oksim oluşturması ve HCl çıkışı için 5 dak. beklenir. Bu sürenin sonunda örnek çözeltisi N/3 KOH ile titre edilir. Serbest formaldehit yüzdesi T=N.E.F.S/1000 formülü ile hesaplanır.





Şekil 3.6. Serbest formaldehit miktarının reaksiyon süresince zamanla değişimi.

Bu yöntemle elde edilen yüksek orto novolak reçinesi, bilinen novolaklara göre yüksek oranda o-o' yönlenmesi ile uç kısımlarında belli bir oranda reaktif serbest hidrosimetil (metilol) grupları ihtiva etmektedir. Bu grupların varlığı bu reçinenin kimyasal reaksiyonlara yatkınlığını sağlamaktadır.

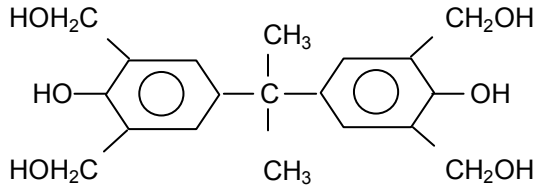
3.3.1.2. Resol reçinesinin eldesi (R)

Reaktöre FE/FA mol oranı 1/3 olacak şekilde 500 g FE, 479 g %37'lik FA ve katalizör olarak 4.9 g NaOH (toplam şarjın ağırlıkça %0.5'i) ilave edilmiş ve karışım 70°C'ye ısıtılmıştır. Reaksiyon hidrosilamin hidroklorür metoduyla serbest formaldehit miktarının belirlenmesiyle takip edilmiştir. Formaldehit miktarı sabit bir değere düştüğünde (%1.66) reaksiyon durdurulmuş ve seyreltik H₂SO₄ ile nötrleştirilen ürün vakum destilasyon sistemi kullanılarak saflaştırılmıştır [124].

3.3.1.3. Tetra metilol bisfenol-A ön bileşiğinin eldesi (T)

Reaktördeki 114 g bisfenol-A (BFA), 163 g %37'lik FA, 170 g su, 45°C'ye ısıtılırken, damlatma hunisi yardımıyla 40g NaOH / 80 gH₂O çözeltisi karışıma damla damla katılmıştır. Bu sıcaklıkta reaksiyona 2 saat devam edilmiştir. Takiben karışım 15°C'ye soğutulmuş ve 500 ml, 2 N HCl çözeltisi ile nötrleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda jöle kıvamındaki ürün sudan dekantasyon ile ayrılmış ve tekrar yıkanarak

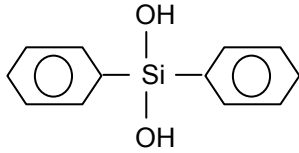
tetrametilolbisfenol-A (T) ön bileşiği elde edilmiştir [125]. T ön bileşiğine ait kimyasal yapı aşağıda verilmiştir.



3.3.2 Modifikasyon Reaksiyonlarında Kullanılan Si İçeren Bileşiklerin Eldesi

3.3.2.1. Difenilsilandirol eldesi (DFSD)

25°C'deki 77 ml toluen, 161 ml iso-amilalkol ve 666 ml su içeren karışıma, 200 g difenildiklorsilan (DFSD) ve 77 ml toluen içeren çözelti, bir damlatma hunisi yardımıyla, etkin bir karıştırma yapılarak 1.5 saatte damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyona aynı sıcaklıkta 10 dak. daha devam edilmiş ve takiben oluşan beyaz kristaller süzülerek ortamdaki ayrılmıştır. Saflaştırma işlemi için ılık etil-metil keton ve ardından kloroform kullanılarak tekrar kristallendirilmiştir [126]. Elde edilen DFSD'nin erime noktası DSC tekniği (10°C/Dak ısıtma hızı) ile 150°C olarak bulunmuştur. (Lit. 146-150°C). DFSD'ye ait FTIR spektrumu 2. Bulgular bölümünde Şekil 4.2'de verilmiştir. Aşağıda DFSD'nin kimyasal yapısı görülmektedir.



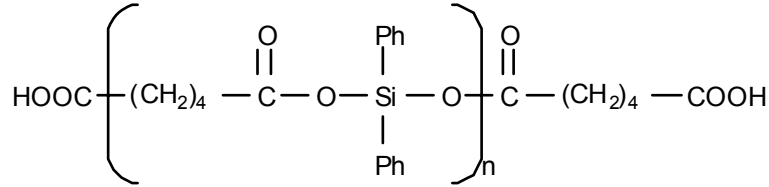
3.3.2.2. Siloksan oligomeri (oligosiloksan) eldesi (p)

Siloksan oligomeri (p), katalizör olarak toplam şarjın ağırlıkça %1'i olacak şekilde paratoluensülfonik asit (p-TSA) varlığında DFSD'nin 150°C'de 2 saat süresince azot atmosferi altında karıştırılması ile elde edilmiştir. Ürünün FTIR analizleri ile yapının siklik ve zincirsel yapıların karışımı olduğu görülmüştür. Modifikasyon reaksiyonlarında ürün, her iki fraksiyon ayrılmadan doğrudan kullanılmıştır.

3.3.2.3. Silisyum içeren poliester yapıdaki ara ürün eldesi (PES)

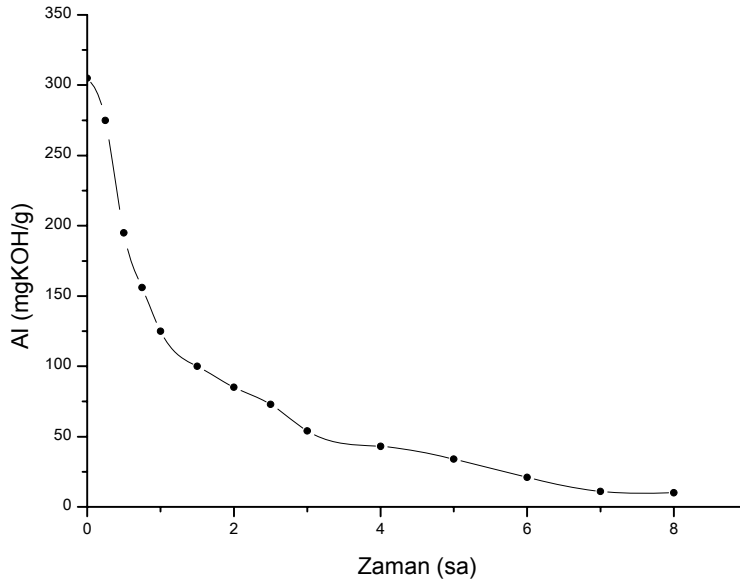
Monomer olarak DFSD ve adipik asit (AA) kullanılmıştır. Reaktöre DFSD/AA mol oranı 1/1.05 olacak şekilde monomer karışımı, katalizör olarak toplam ağırlığın %1'i

kadar Zn asetat ve çözücü olarak toplam monomer miktarına ağırlıkça eşit toluen ilave edilerek reaksiyona 110°C'de 8 saat devam edilmiştir. Reaksiyon asit indisi tayini, su çıkışı ve FTIR ile incelenmiştir. Elde edilen ara ürün ılık su ile yıkanarak saflaştırılmıştır. PES ara ürüne ait kimyasal yapı aşağıda verilmiştir.



**Asit İndisi (AI) Tayini Metodu [127]:*

~0,1 g örnek 10 ml toluende çözülerek fenolftalein ilave edilir, 0,1N metanollü KOH ile titre edilir. Asit indisi mg KOH/g cinsinden ($AI = N.F.S * 56,1 / \text{örnek miktarı}$) formülü ile hesaplanır. PES ürününe ait AI-zaman grafiği Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7. PES ürünü için AI'nin zamanla değişimi.

3.3.2.4. Silisyum içeren epoksi yapıdaki ara ürün eldesi (E)

Reaktöre monomer olarak DFSD, epiklorohidrin (EKH), çözücü olarak toluen, katalizör/nötralleştirici olarak NaOH ilave edilmiş ve reaksiyon 70°C'de 3 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Başlangıç maddeleri DFSD/EKH mol oranı 1/10 olacak şekilde alınmış ve reaksiyon süresince oluşan HCl miktarına ekivalen miktarda NaOH

kullanılmıştır. Toluen toplam monomer miktarının ağırlıkça $\frac{1}{2}$ 'si olarak kullanılmıştır. Reaksiyon sonrasında soğutulan karışım bekletildikten sonra, dekantasyon ile reaksiyon süresince oluşmuş tuz üründen ayrılmıştır. Takiben ürünü saflaştırmak için vakum altında detilasyon ile reaksiyona girmeyen EKH ve toluen ortamdan uzaklaştırılmıştır. Elde edilen ürün ılık suyla 3 kere yıkanarak içerisinde kalmış olabilecek tuz uzaklaştırılmıştır. Ürün vakum etüvünde 40°C'de sabit tartıma kadar kurutulmuştur.

3.3.3. Yüksek Orto Novolak Reçinesine Uygulanan Modifikasyon Reaksiyonları

Yüksek orto novolak reçinesinin (N) modifikasyonu için iki grup deneme gerçekleştirilmiştir. Birinci gruptaki denemelerde öncelikle bir vinil silan bileşiği olan trimetoksi vinilsilan (TMVS) ile N ürününden bir ara bileşik elde edilmiştir. Takiben bu ara bileşik akrilik monomer metil metakrilat (MMA) ile reaksiyona sokularak silikon akrilik modifiye novolak reçine elde edilmiştir. İkinci modifikasyon reaksiyonu için N reçinesi silikon epoksi yapısındaki E ürünü ile çözeltide harmanlanarak kür işlemi uygulanmıştır. Bu ürünlerin elde edilmesine ait yöntemler ve denemeler aşağıda verilmiştir.

3.3.3.1. Silisyum ve vinil modifiye novolak ara ürününün eldesi (VSMN)

TMVS bileşiği ile N reçinesinin reaksiyonu 80-90°C'de p-TSA katalizörlüğünde, reçine eriyiği içerisinde gerçekleştirilmiştir. Reaktör içerisindeki N reçinesi önce 80°C'ye ısıtılmıştır. Takiben toplam şarjda Si miktarı ağırlıkça %5.8 olacak şekilde TMVS ve toplam şarjın ağırlıkça %1'i olacak şekilde p-TSA ilave edilerek 80-90°C sıcaklıkta reaksiyona 3 saat devam edilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen ürün (VSMN) vakum altında 40°C'de sabit bir tartıma kadar kurutulmuştur.

3.3.3.2. VSMN ara ürününün akrilik monomer ile reaksiyonu (VSMN-A)

VSMN ara ürününün akrilik bir monomerle reaksiyonu ise metil metakrilat (MMA) ile gerçekleştirilmiştir. VSMN/MMA ağırlıkça oranı 1/2 olacak şekilde benzoil peroksit katalizörlüğünde (toplam şarjın ağırlıkça %1'i), kütle polimerizasyonu yöntemiyle serbest radikal katılma polimerizasyonuna tabi tutulmuştur. Reaksiyon 4 saat boyunca, 80°C'de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen reaksiyon ürünü vakum etüvünde 40°C'de sabit bir ağırlığa gelene kadar kurutulmuştur. Takiben reaksiyonda oluşabilecek MMA

homopolimerinin p(MMA) üründen ayrılması için dietil eter ile yıkanmıştır. Saflandırılmış olan silikon-akrilik modifiye N ürünü (VSMN-A) vakum altında 20°C'de kurutulmuştur.

3.3.3.3. Novolak reçinesinin E ara ürünü ile modifikasyonu (N-E ürünleri)

Epoksi yapısındaki E ara ürünü, toluen izopropil alkol (i-Pr) karışımının (hacimce 1:1 oranında) çözücü olarak kullanıldığı ortamda çeşitli miktarlarda N reçinesi ile harmanlanmış, katalizör olarak toplam ürün karışımının ağırlıkça %2'si oranında trietil amin kullanılmıştır. Bu karışım kullanılarak oda sıcaklığında cam ve metal plakalara 100µ'luk aplikatör ile filmler çekilmiştir. Bu plakalar önce 90°C'de 2 saat ve takiben 150°C'de 2 saat azot atmosferinde kür edilmiştir. Kür edilmiş film örneklerine standart yüzey örtü ve kimyasal dayanım testleri uygulanmış, ayrıca TGA, DSC ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Ürünlere ait besleme bileşimleri ve kısaltmalar Tablo 3.2'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. N-E ürünlerine ait besleme bileşimleri ve ürünler.

Ürün (Başlangıçta)	N (g)	E (g)	Toluen-iPr (ml)	Ürün (Kür edildikten sonra)
90N10E	4,50	0,50	10	90N10E-C
75N25E	3,75	1,25	10	75N25E-C
50N50E	2,50	2,50	10	50N50E-C

3.3.4. Resol Reçinesine Uygulanan Modifikasyon Reaksiyonları

3.3.4.1. Silisyum ve vinil modifiye resol ara ürününün eldesi (VSMR)

Bir buz banyosu içerisine daldırılmış reaktöre %50 katı madde içeren aseton içinde çözülmüş R reçinesi koyulmuştur. Bu karışım üzerine sürekli bir karıştırma ile R'ye göre ağırlıkça %5 klorotrimetilsilan (KTMS) ve %5 diklorometilvinilsilan (DKMVS) damlatma hunisi yardımıyla 2 saat boyunca damla damla eklenmiştir. Bu işlem tamamlandıktan sonra aynı sıcaklıkta 2 saat daha karıştırılmıştır. İlave ve sonraki karıştırma süresince reaksiyon ortamı sıcaklığı 10±1 °C'de sabit tutulmuştur. Reaksiyon

sonrası karışımdan ürününün saflandırılması vakum altında döner buharlaştırma sisteminde destilasyonla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen üründen %50 katı madde içeren asetonlu çözelti hazırlanarak cam ve metal plakalara 100 μ 'luk aplikatör ile filmler çekilmiştir. Filmlerin bir kısmı oda sıcaklığında 72 saat bekletilerek kurutulmuş, diğer bir kısmı ise 150°C'de 2 saat azot atmosferinde kür edilmiştir. Film örneklerine standart yüzey örtü ve kimyasal dayanım testleri uygulanmış, ayrıca TGA, DSC ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Kür edilmemiş örnekler için de FTIR ve NMR analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.4.2. Resol reçinesinin DFSD ile modifikasyon reaksiyonları (R-D ürünleri)

Reaktör içinde R, DFSD ve çözücü olarak asetonun oluşan karışma, toplam şarjın ağırlıkça %1'i olacak şekilde p-TSA katalizörü ilave edilerek ve 40°C de 24 saat karıştırma ile reaksiyona devam edilmiştir. Elde edilen ürünlerin besleme bileşimleri ve ürünlere ait kısaltmalar Tablo 3.3'de verilmiştir. Reaksiyon karışımından cam ve metal plakalara 100 μ 'luk aplikatör ile filmler çekilmiş ve bu plakalar 150°C'de 2 saat azot atmosferinde kür edilmiştir. Kür edilmiş film örneklerine standart yüzey örtü ve kimyasal dayanım testleri uygulanmış, ayrıca TGA, DSC ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Kür edilmemiş örnekler için de FTIR ve NMR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.3. R-D ürünlerine ait besleme bileşimleri ve ürünler.

Ürün (Başlangıçta)	R (g)	DFSD (g)	Aseton (ml)	Ürün (Kür edildikten sonra)
90R10D	4,50	0,50	10	90R10D-C
75R25D	3,75	1,25	10	75R25D-C
50R50D	2,50	2,50	10	50R50D-C

3.3.4.3. Resol reçinesinin p araürünü ile modifikasyonları (R-p ürünleri)

Reaktör içinde R, p ve çözücü olarak asetonun oluşan reaksiyon karışımına, toplam şarjın ağırlıkça %1'i olacak şekilde p-TSA katalizör olarak ilave edilmiş ve 40°C de 24

saat karıştırarak reaksiyonlara devam edilmiştir. Elde edilen ürünlerin besleme bileşimleri ve ürünlere ait kısaltmalar Tablo 3.4'te verilmiştir. Reaksiyon karışımından cam ve metal plakalara 100 μ 'luk aplikatör ile filmler çekilmiş ve bu plakalar 150°C'de 2 saat azot atmosferinde kür edilmiştir. Kür edilmiş film örneklerine standart yüzey örtü ve kimyasal dayanım testleri uygulanmış, ayrıca TGA, DSC ve FTIR gerçekleştirilmiştir. Kür edilmemiş örnekler için de FTIR ve NMR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.4. R-p ürünlerine ait besleme bileşimleri ve ürünler.

Ürün (Başlangıçta)	R (g)	p (g)	Aseton (ml)	Ürün (Kür edildikten sonra)
90R10p	4,50	0,50	10	90R10p-C
75R25p	3,75	1,25	10	75R25p-C
50R50p	2,50	2,50	10	50R50p-C

3.3.4.4. Resol reçinesinin E ara ürünü ile modifikasyon reaksiyonları (R-E ürünleri)

Epoksi yapısındaki E ara ürünü toluen, i-Pr karışımının (hacimce 1:1 oranında) çözücü olarak kullanıldığı ortamda çeşitli oranlarda R reçinesi ile harmanlanmış, katalizör olarak toplam ürün karışımının ağırlıkça %2'si oranında trietil amin kullanılmıştır. Bu karışım kullanılarak oda sıcaklığında cam ve metal plakalara 100 μ 'luk aplikatör ile filmler çekilmiş ve bu plakalar önce 90°C'de 2 saat ve ardından 150°C'de 2 saat azot atmosferinde kür edilmiştir. Kür edilmiş film örneklerine standart yüzey örtü ve kimyasal dayanım testleri uygulanmış, ayrıca TGA, DSC ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Ürünlere ait besleme bileşimleri ve kısaltmalar Tablo 3.5'te gösterilmiştir.

Tablo 3.5. R-E ürünlerine ait besleme bileşimleri ve ürünler.

Ürün (Başlangıçta)	R (g)	E (g)	Toluen-iPr (ml)	Ürün (Kür edildikten sonra)
90R10E	4,50	0,50	10	90R10E-C
75R25E	3,75	1,25	10	75R25E-C

3.3.5. T Ön Bileşiği Kullanılarak Gerçekleştirilen Modifikasyon Reaksiyonları

3.3.5.1. Silisyum ve vinil modifiye T ara ürününü eldesi (VSMT)

Bir buz banyosu içerisine daldırılmış reaktöre ağırlıkça %50 katı madde içeren aseton içinde çözülmüş T ön bileşiği koyulmuştur. Bu karışım üzerine T ürünü yapısında bulunan tüm metilol grupları ile teorik olarak reaksiyon girecek şekilde molce 1/1.75 mol KTMS ve 1/1 mol DKMVS sürekli karıştırılarak 2 saat boyunca damla damla ilave edilmiştir. Bu süreden sonra karıştırma işlemine 2 saat daha devam edilmiştir. İlave ve sonraki karıştırma süresince reaksiyon ortamı sıcaklığı 10 ± 1 °C’de sabit tutulmuştur. Reaksiyon sonrası karışımdan ürününün saflandırılması vakum altında döner buharlaştırma sisteminde destilasyonla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen üründen %50 katı madde içeren asetonlu çözelti hazırlanarak cam ve metal plakalara 100 μ ’luk aplikatör ile filmler çekilmiştir. Filmlerin bir kısmı oda sıcaklığında 72 saat bekletilerek kurutulmuş, diğer bir kısmı ise 150°C’de 2 saat azot atmosferinde kür edilmiştir. Film örneklerine standart yüzey örtü ve kimyasal dayanım testleri uygulanmış, ayrıca TGA, DSC ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Kür edilmemiş örnekler için de FTIR ve NMR analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.5.2. VSMT ürününün akrilik monomerler ile modifikasyon reaksiyonu (VSMT-A)

VSMT ürününün akrilik monomerlerle modifikasyon reaksiyonu için EA, BuA, MMA monomer karışımı kullanılmıştır. Reaktör içerisinde öncelikle toluen içinde VSMT ürünü çözülmüş, takiben ağırlıkça eşit olacak şekilde akrilik monomer karışımı ilave edilmiştir. Akrilik monomer karışımı ağırlıkça 1:1:1 oranında EA, MMA ve BuA monomerlerini içerecek şekilde hazırlanmıştır. Toluen miktarı toplam reaksiyon

şarjında katı madde miktarı %50 olacak şekilde kullanılmıştır. Reaksiyon karışımı 70°C'ye ısıtılarak toplam şarjın ağırlıkça %1'i oranında AIBN başlatıcı olarak ilave edilmiş ve bu sıcaklıkta reaksiyona 6 saat boyunca devam edilmiştir. Reaksiyon sonunda karışım soğuk metanolde çöktürülerek ürün saflaştırılmıştır. Ürünün özelliklerinin karşılaştırılabilmesi için sadece 1:1:1 oranında belirtilen akrilik monomerleri içeren bir terpolimer (KA) de hazırlanmıştır. Her iki üründen de %50 katı madde içeren toluenli çözelti hazırlanarak cam ve metal plakalara 100µ'luk aplikatör ile filmler çekilmiştir. Filmlerin bir kısmı oda sıcaklığında 72 saat bekletilerek kurutulmuş, diğer bir kısmı ise 150°C'de 2 saat azot atmosferinde kür edilmiştir. Film örneklerine standart yüzey örtü ve kimyasal dayanım testleri uygulanmış, ayrıca TGA, DSC ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Kür edilmemiş örnekler için de FTIR ve NMR analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.5.3. T ön bileşiğinin DFSD ile modifikasyon reaksiyonları (T-D ürünleri)

T, DFSD ve çözücü olarak aseton'dan oluşan reaksiyon karışımına, toplam şarjın ağırlıkça %1'i olacak şekilde p-TSA ilave edilerek karışım 40°C'ye ısıtılmış ve karıştırılarak 24 saat reaksiyonlara devam edilmiştir. Elde edilen ürünlerin besleme bileşimleri ve ürünlere ait kısaltmalar Tablo 3.6'da verilmiştir. Karışımlardan cam ve metal plakalara 100µ'luk aplikatör ile filmler çekilmiş ve bu plakalar 150°C'de 2 saat azot atmosferinde kür edilmiştir. Kür edilmiş film örneklerine standart yüzey örtü ve kimyasal dayanım testleri uygulanmış, ayrıca TGA, DSC ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Kür edilmemiş örnekler için de FTIR ve NMR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.6. T-D polimerlerine ait besleme bileşimleri ve ürünler.

Ürün (Başlangıçta)	T (g)	DFSD (g)	Aseton (ml)	Ürün (Kür edildikten sonra)
90T10D	4,50	0,50	10	90T10D-C
75T25D	3,75	1,25	10	75T25D-C
50T50D	2,50	2,50	10	50T50D-C

3.3.5.4. *T ön bileşiğinin p ara ürünü ile modifikasyon reaksiyonları (T-p ürünleri)*

Reaktör içinde T, p ve çözücü olarak asetondan oluşan reaksiyon karışımına, toplam şarjın ağırlıkça %1'i olacak şekilde p-TSA ilave edilerek karışım 40°C'ye ısıtılmış ve 24 saat karıştırarak reaksiyonlara devam edilmiştir. Elde edilen ürünlerin besleme bileşimleri ve ürünlere ait kısaltmalar Tablo 3.7'de verilmiştir. Karışımlardan cam ve metal plakalara 100µ'luk aplikatör ile filmler çekilmiş ve bu plakalar 150°C'de 2 saat azot atmosferinde kür edilmiştir. Kür edilmiş film örneklerine standart yüzey örtü ve kimyasal dayanım testleri uygulanmış, ayrıca TGA, DSC ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Kür edilmemiş örnekler için de FTIR ve NMR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.7. T-p ürünlerine ait besleme bileşimleri ve ürünler.

Ürün (Başlangıçta)	T (g)	p (g)	Aseton (ml)	Ürün (Kür edildikten sonra)
90T10p	4,50	0,50	10	90T10p-C
75T25p	3,75	1,25	10	75T25p-C
50T50p	2,50	2,50	10	50T50p-C

3.3.5.5. *T ön bileşiğinin E ara ürünü ile modifikasyon reaksiyonları (T-E ürünleri)*

Silikon epoksi yapısındaki E ara ürünü toluen-iPr karışımının (hacimce 1:1 oranında) çözücü olarak kullanıldığı ortamda çeşitli oranlarda T ürünü ile karıştırılmıştır. Katalizör olarak toplam şarjın ağırlıkça %2'si oranında trietil amin ilave edilerek, oda sıcaklığında cam ve metal plakalara 100µ'luk aplikatör ile filmler hazırlandıktan sonra bu plakalar önce 90°C'de 2 saat ve ardından 150°C'de 2 saat azot atmosferinde kür edilmiştir. Kür edilmiş film örneklerine standart yüzey örtü ve kimyasal dayanım testleri uygulanmış, ayrıca TGA, DSC ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Ürünlere ait besleme bileşimleri ve ürünlere ait kısaltmalar Tablo 3.8'de gösterilmiştir.

Tablo 3.8. T-E ürünlerine ait besleme bileşimleri ve ürünler.

Ürün (Başlangıçta)	T (g)	E (g)	Toluen-iPr (ml)	Ürün (Kür edildikten sonra)
90T10E	4,50	0,50	10	90T10E-C
75T25E	3,75	1,25	10	75T25E-C

3.3.5.6. *T ön bileşiğinin PES ara ürünü ile modifikasyon reaksiyonları (T-PES ürünleri)*
 Reaktör içinde T, PES ve çözücü olarak toluen/iPr (hacimce 1:1 oranında)'den oluşan reaksiyon karışımına, toplam şarjın ağırlıkça %1'i olacak şekilde p-TSA katalizör olarak ilave edilmiştir. Takiben karışım 40°C'e ısıtılarak karıştırmak suretiyle 24 saat reaksiyonlara devam edilmiştir. Elde edilen ürünlerin besleme bileşimleri ve ürünlere ait kısaltmalar Tablo 3.9'da verilmiştir. Elde edilen ürünlerden cam ve metal plakalara 100µ'luk aplikatör ile filmler çekilmiş ve bu plakalar 150°C'de 2 saat azot atmosferinde kür edilmiştir. Kür edilmiş film örneklerine standart yüzey örtü ve kimyasal dayanım testleri uygulanmış, ayrıca TGA, DSC ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Kür edilmemiş örnekler için de FTIR ve NMR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.9. T-PES polimerlerine ait besleme bileşimleri ve ürünler.

Ürünler (Başlangıçta)	T (g)	PES (g)	Toluen/iPr (ml)	Ürünler (Kür edildikten sonra)
90T10PES	4,50	0,50	10	90T10PES -C
75T25PES	3,75	1,25	10	75T25PES -C
50T50PES	2,50	2,50	10	50T50PES -C

3.4. KULLANILAN CİHAZLAR

3.4.1. Nükleer Magnetik Rezonans Spektrofotometresi(NMR)

Sentezlenen ürünlerin H-NMR analizleri Varian UNITY INOVA 500MHz NMR Spektrometresi cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak spektrumu alınacak örneğin çözünürlüğüne göre dötero aseton (aseton-d₆) ve dötero metanol (metanol-d₄) kullanılmıştır.

3.4.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Sentezlenen ürünlerin FTIR analizleri Digilab Excalibur-FTS 3000 MX model FT-IR cihazı ile 1:200 oranında KBr ile seyreltilip öğütülen toz örneklerden 100 mg olarak hazırlanan tabletler ile gerçekleştirilmiştir.

3.4.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimeter DSC)

Sentezlenen ürünlerin DSC analizleri SETARAM 131 markalı DSC cihazı ile 10°C/dak ısıtma hızı ile hava akımı altında gerçekleştirilmiştir. Örnek ağırlıkları 10 mg olarak sabit tutulmuştur.

3.4.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sistemi

Sentezlenen ürünlerin ısıl ve oksidatif bozunma davranışları Linseis L81 cihazında 10 °C/dak. ısıtma hızında, hava akımı altında incelenmiştir. TGA verileri kullanılarak tüm modifiye ürünler için ürünün sentezlenmesinde kullanılan bileşiklerin TGA analizi sonunda kalan bakiye miktarları (TB) belirlenerek, bu değerler pratikte bulunan değerler (PB) ile karşılaştırılmıştır.

3.5. ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.5.1. Filmlerin Hazırlanması

Elde edilen ürünlerden bazılarının (fenolik reçine esaslıların sentezlerinde de belirtildiği gibi) yüzey örtü maddesi özelliklerinin incelenmesi için boyutu 10x15 cm olan cam ve metal levhalar üzerine 100µ luk Erichsen marka aplikatör kullanılarak filmler hazırlanmış ve takiben 150°C'de 2 saat azot atmosferinde kür edilmiştir. Bazı ürünler

durumunda ise (VSMT-A, KA vb) levhalar oda sıcaklığında 72 saat bekletilerek kurumaları sağlanmıştır. Elde edilen filmlere Bölüm 3.5.2 de belirtilen standart testler uygulanmıştır.

3.5.2. Filmlere Uygulanan Testler

3.5.2.1. Kuruma Derecesi

DIN 53 150 standartlarına göre sonuç veren Erichsen 415/E kuruma derecesi sistemi kullanılarak tayin edilen kuruma derecesi testleri modifiye fenolik reçine esaslı ürünler durumunda fırınlama sonrası, fenolik-akrilik yapıdaki ürünler durumunda ise $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de ve % 60 ± 5 bağıl nem içeren ortamda 5., 10., 15., dakikalarda ve 15 dakikadan sonra her 15 dakikada bir yapılarak uygulanmıştır. Sonuçlar standarda göre 1-7 aralığında değişen kuruma derecesine karşılık gelen sayılar ile belirtilmiştir.

3.5.2.2. Sertlik

Sertlik, $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de ve % 60 ± 5 bağıl nem içeren ortamda DIN 53 157 standartlarına göre sonuç veren König Sarkacı kullanılarak tayin edilmiştir. Sarkacın, iki parlatılmış tungsten karbür bilyası film üzerinde 6° açı ile salınım bırakılıp, 3° lik açığı aşmadığı ana kadar geçen süre saniye olarak belirlenmiş ve sonuçlar König saniyesi cinsinden verilmiştir. Bu salınım süresi standart cam için 250 sn.

3.5.2.3. Yapışma (Adezyon)

Yapışma derecesi Erichsen GS 10 tipi şebeke kesicisi kullanılarak ASTM D3359-76 (cross-cut test) standartlarına göre gerçekleştirilmiştir.

3.5.2.4. Parlaklık

Filmlerin parlaklıkları TS 4318 EN ISO 2813 ve ASTM 523 standartlarına göre Dr. Lange parlaklık ölçme cihazları ile 45° 'lik geliş açıları kullanılarak tayin edilmiştir. Uygulanan standart test yöntemine göre; parlaklık değerleri; parlak yüzey örtü maddelerinde en az 80, yarı mat boyalarda en az 70, mat boyalarda en çok 10 olmalıdır.

3.5.2.5. Darbe Dayanımı Tayini

Filmlerin darbe dayanımı testleri FTMS 6226 Impact Flexibility sistemi kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntemde göre; bir tarafında % 0.5, 1, 2, 5 ve 10, diğer tarafında % 20, 40 ve 60 uzamaya karşılık gelen çentikler içeren bir ağırlık standart bir yükseklikten film çekilmiş metal plakaların üzerine düşürülür. Filmin çatladığı çentiğin % uzama değerinin bir alt değeri filmin % uzama değeri olarak belirlenir.

3.5.2.6. Su Dayanımı

Elde edilen ürünlerin su dayanımı özellikleri ASTM 1647-59 standardına göre tayin edilmiştir. Destile su içerisinde 18 saat bekletildikten sonra çıkarılan film kaplı teneke plakaların görünüşlerindeki değişiklikler, sudan çıkarıldıktan sonraki 20. dakika ve 1. saat sonunda şeffaf, beyaz, bulanık ve buruşma ifadeleri kullanılarak belirtilmiştir.

3.5.2.7. Çözücü Dayanımı

2cmx2cm boyutlarındaki gazlı bez parçaları çözücülerini (etanol, toluene, etil asetat, aseton) içeren beherlere batırıldıktan sonra film yüzeyine yerleştirilmiş ve üstleri kapatılarak $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de yarım saat bekletilmiştir. Takiben değişimler gözlenerek filmlerin çözücülere olan direnci etki yok, şişme ve büzülme şeklinde belirtilmiştir.

3.5.2.8. Asit Dayanımı

Asit dayanımı testi, ASTM D 1647'ye göre yapılmıştır. % 60 katı maddeye seyreltilmiş polimer çözeltilerine 2.5 cm çapında ve 15 cm boyunda tüpler üçte ikisine kadar daldırılarak, ters çevrilip dik açıda bir müddet kendi halinde akmaya bırakılmışlar ve 150°C 'de 2 saat azot atmosferinde kür edilmişlerdir. Asit dayanımı testinin uygulanmasında, % 3'lük H_2SO_4 çözeltisinden yararlanılmıştır. Örnekler asit çözeltisi içerisinde 15 dak., ½ saat, 1 saat, 1.5 saat, 2 saat, 3 saat, 5 saat, 8 saat, 16 saat ve 24 saat daldırıldıktan sonra, asitten çıkarılarak destile su ile yıkanmış ve 30 dakika havada kurutulmuştur. Bu sürenin sonunda, filmlerin görünüşleri ile ilgili gözlemler kaydedilmiştir. Asit çözeltisinin etkilerini tarif etmek için "Büzülme" ve "Kalkma" terimleri kullanılmıştır.

3.5.2.9. Alkali Dayanımı

Alkali dayanımı testi, ASTM D 1647'ye göre yapılmıştır. % 60 katı maddeye seyreltilmiş polimer çözeltilerine 2.5 cm çapında ve 15 cm boyunda tüpler üçte ikisine kadar daldırılarak, ters çevrilip dik açıda bir müddet kendi halinde akmaya bırakılmışlar ve 150 °C'de 2 saat azot atmosferinde kür edilmişlerdir. Alkali dayanımı testinin uygulanmasında, % 3'lük NaOH çözeltisinden yararlanılmıştır. Örnekler alkali çözeltisi içerisine 15 dak., ½ saat, 1 saat, 1.5 saat, 2 saat, 3 saat, 5 saat, 8 saat, 16 saat ve 24 saat daldırıldıktan sonra, alkaliden çıkarılarak destile su ile yıkanmış ve 30 dakika havada kurutulmuştur. Bu sürenin sonunda, filmlerin görünüşleri ile ilgili gözlemler kaydedilmiştir. Alkali çözeltisinin etkilerini tarif etmek için "Büzülme" ve "Kalkma" terimleri kullanılmıştır.

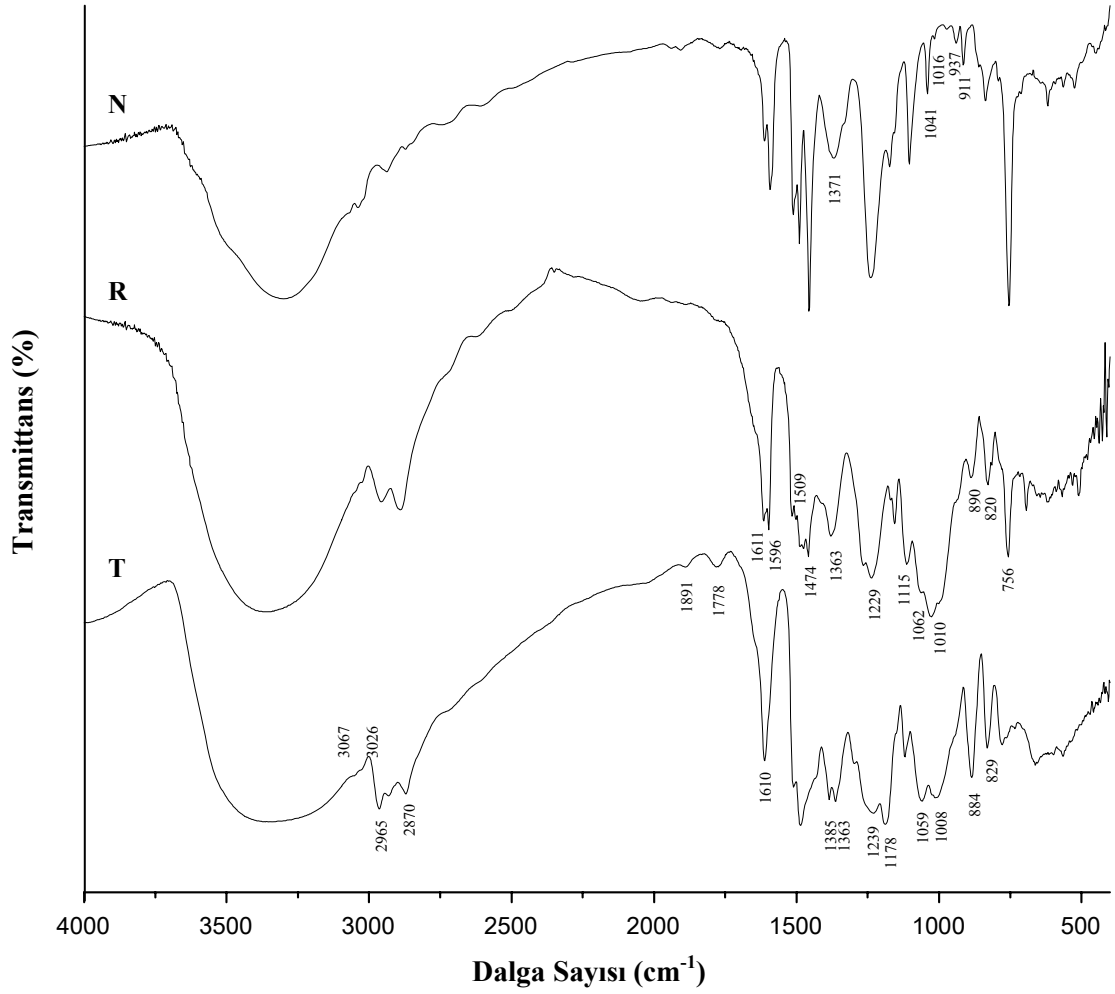
4. BULGULAR

4.1. FENOLİK REÇİNELER VE MODİFİKASYON REAKSİYONLARINDA KULLANILAN ÖN BİLEŞİK VE ARA ÜRÜNLERE AİT BULGULAR

4.1.1. FTIR Analizleri Sonuçları

Tez çalışmasında modifiye edilmek üzere sentezlenen fenolik reçine tiplerinden N ve R ile T ön bileşiğine ait FTIR spektrumları Şekil 4.1'de verilmiştir. Bölüm 3.3.1.1'de anlatılan yöntemle elde edilen yüksek orto novolak reçinesi, bilinen novolak reçinelere göre yüksek oranda o-o' yönlenmesi ile uç kısımlarında belli bir oranda reaktif serbest hidroksimetil (metilol) grupları ihtiva etmektedir. Bu grupların varlığı bu reçinenin kimyasal reaksiyonlara yatkınlığını sağlamaktadır. Şekil 4.1'de N'ye ait FTIR spektrumu incelendiğinde maksimumu 1371 cm^{-1} 'de bulunan geniş pik yüksek orto novolak reçinelerinde bulunan serbest metilol grubundaki hidroksil grubunun deformasyon titreşimine aittir. 1041 ve 1016 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler sırasıyla metilol ve fenolik hidroksil grubundaki C-O bağı titreşimlerine aittir. 937 ve 911 cm^{-1} 'deki pikler ise 1,2,6 pozisyonlarında sübtütüsyonunun hakim olduğunu göstermektedir [131-133].

R reçinesinin karakteristik IR bantları (cm^{-1}): 756 , 820 ve 890 (o- ve p- sübtütüe aromatik halka); 1006 - 1011 (metilol ve fenolik -CO); 1062 (CH_2OH grubundaki C-OH); 1115 (metilol grubu C-O); 1102 (fenolik -CO); 1229 (fenolik -CO ve dimetilen eter köprüleri); 1363 (metilol grubu -OH); 1474 (1,2,3 sübtütüe aromatik halka ve 1,2,3,5 sübtütüe aromatik halka); 1509 (o- ve p- sübtütüe fenolik halka); 1596 ve 1611 (aromatik C=C); 1437 (metilen köprüsü asimetrik titreşim) şeklinde görülmektedir [131-133].

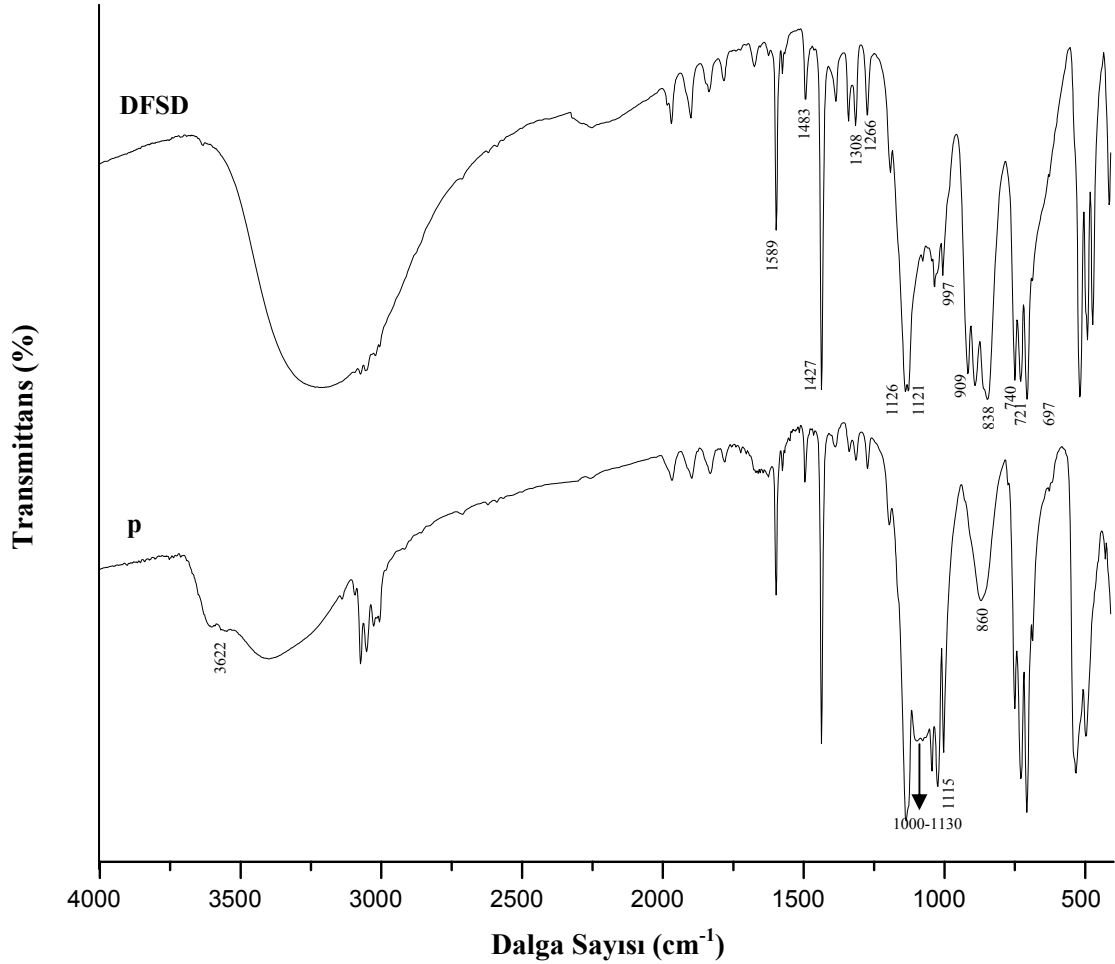


Şekil 4.1. N ve R reçineleri ile T ön bileşiğine ait FTIR spektrumları.

T ön bileşiği durumunda ise, IR bantları (cm^{-1}): 3067 ve 3026 (aromatik $=\text{C-H}$ gerilmesi); 1610,1596, 1509 (aromatik halka C-C gerilmeleri); 1178 (aromatik halkada C-H titreşimi); 1385 ve 1363 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ grubu için C-H düzlem içi); 2965 ve 2870 ($-\text{CH}_3$ grubu için C-H asimetric ve simetric gerilme); 1239 (fenol için C-O gerilmesi). 1891, 1778, 884 ve 829 (1,2,3,5- tetra süstitüe ve 1,2,4- trisüstitüe aromatik C-H düzlem içi eğilmesi); 1059 (metilol grubu C-O titreşimi) şeklinde izlenmektedir [131-133].

T ürününe ait FTIR spektrumunda trisüstitüe aromatik grubu işaret eden piklerin varlığı, elde edilen üründe az miktar da olsa (1 mol bisfenol-A başına 3.75-4 mol formaldehidin reaksiyona girmesinden dolayı) trimetilolbisfenol-A'nın varlığından kaynaklanmaktadır. [134]. Her ne kadar şekilde verilmemiş olsa da bisfenol-A'ya ait

FTIR spektrumunda bulunan 1385 ve 1363 cm^{-1} 'de maksimumu olan keskin pikler ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ grubu için C-H düzlem içi bükülme), T ürünü durumunda yaygın bir tepeye dönüşmektedir. Bu durum yine bu bölgedeki serbest metilol grubundaki hidroksil deformasyonuna ait titreşim pikleri ile girişim yapmalarından kaynaklanmaktadır.

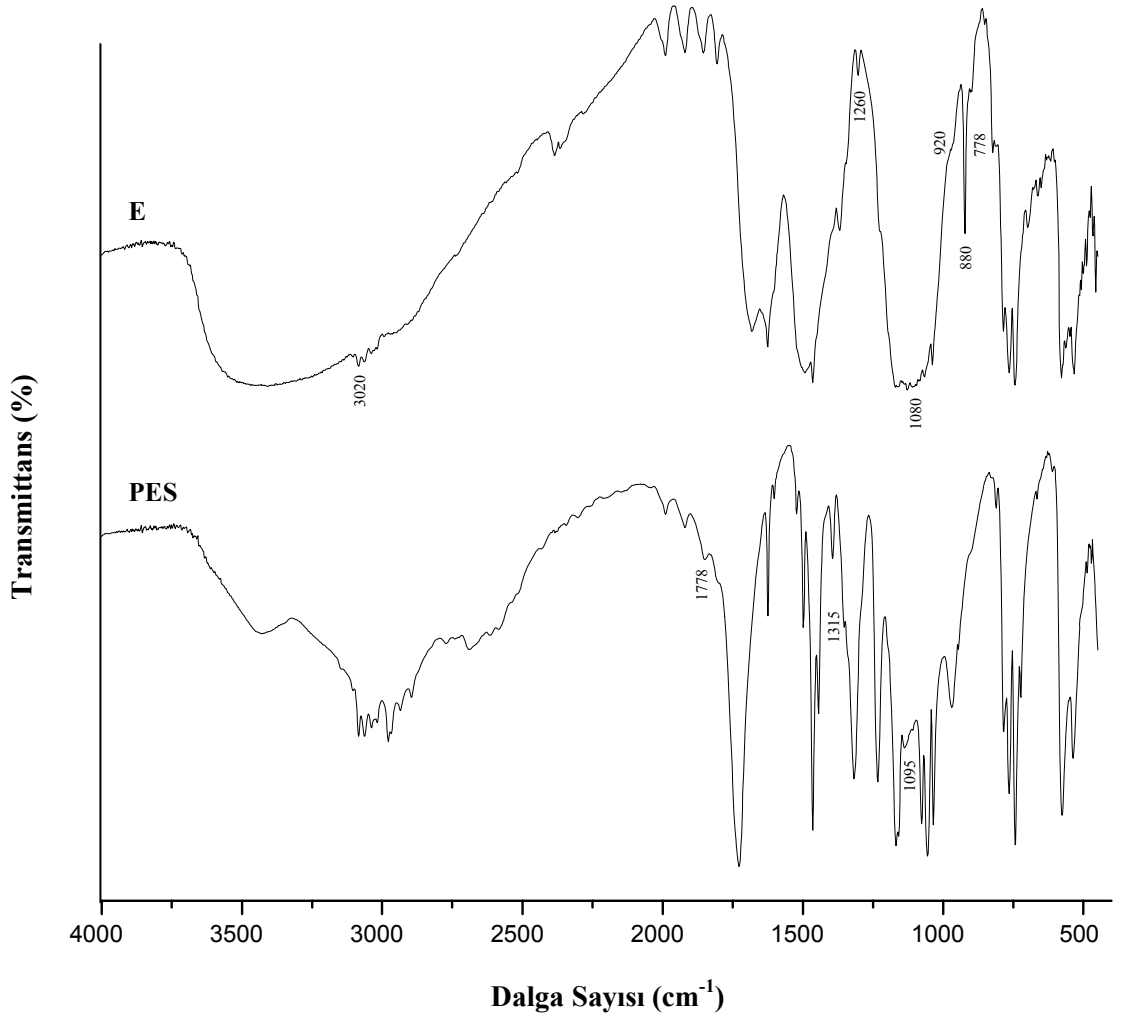


Şekil 4.2. DFSD ve p ürünlerine ait FTIR spektrumları.

Şekil 4.2 incelendiğinde; DFSD için FTIR bantları (cm^{-1}): 1427 ve 1126 (Si-Ph grubu titreşimleri); 697, 721 ve 740 (Si-Ph grubu için aromatik grup C-H düzlem dışı bükülme); 1589, 1483, 1308, 1266, 1121 ve 997 (Si-Ph grubu için, aromatik C-H ve C=C titreşimleri); 909 ve 838 (Si-O gerilmesi) şeklindedir [131-133, 135].

p durumunda 3622 ve 860 cm^{-1} 'de gözlenen pikler, karışım halindeki ürünün yapısının $-\text{OH}$ uç gruplu zincirsel yapıdaki oligosiloksan türlerinin çoğunlukta olduğu bir siloksan ön polimeri şeklinde olduğunu belirtmektedir. DFSD'ün polimerleşme reaksiyonunda elde edilen oligomer/polimer yapısının siklik veya lineer yapıda olmasını

aydınlatan en önemli IR bandı Si-O-Si titreşimlerine aittir [131,133,135]. Si-O-Si titreşimleri siklik trimer, tetramer, daha büyük zincirli siklik yapılar veya zincirsel formda farklı dalga sayılarında titreşim yapmaktadır. 1000-1130 cm^{-1} bölgesinde disiloksan ve siklik türler için tek bir titreşim bandı görülürken, yapı büyüdükçe ve zincirleştikçe yaygın bir bant izlenmektedir. Bu çalışmada sentezlenen p ürünün de bu bölgede yaygın bir titreşim bandı ve 1015 cm^{-1} 'de tek bir titreşim bandının yanyana görülmesi yapının siklik ve zincirsel yapıların bir karışımı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3. E ve PES ürünlerine ait FTIR spektrumları.

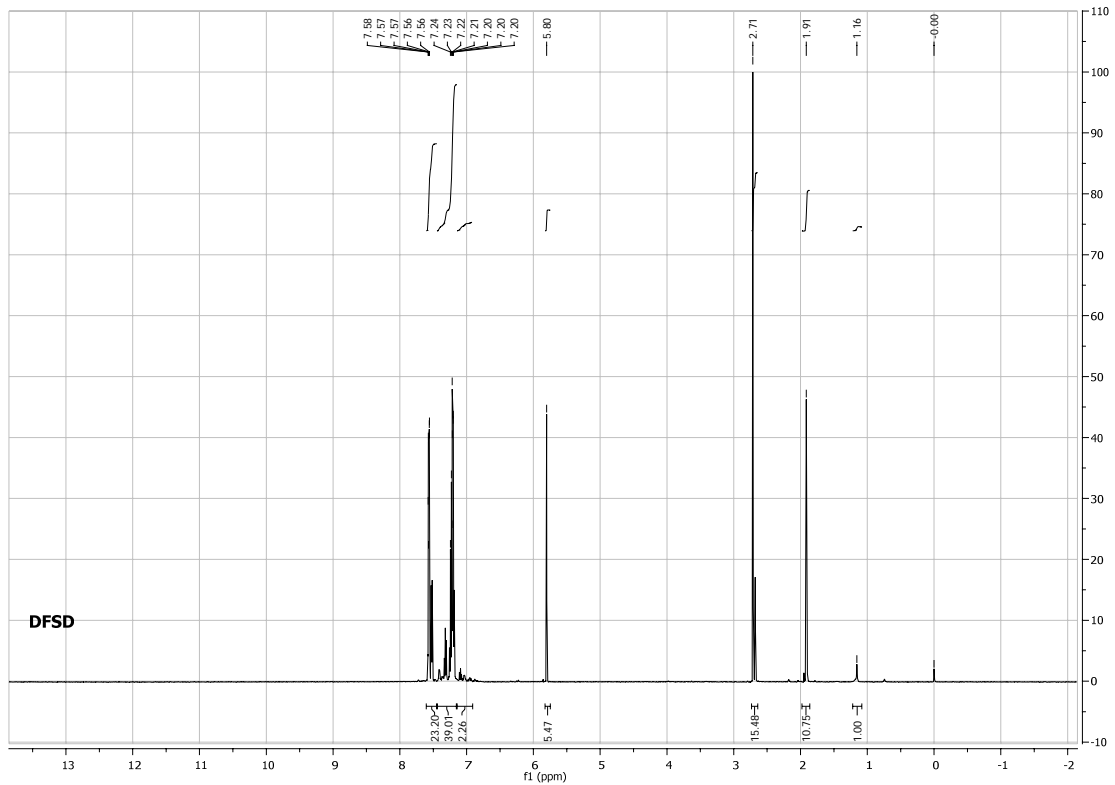
E ürününe ait FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.3) epoksi uç grubunun varlığını gösteren 3020 cm^{-1} 'de epoksi grubu C-H gerilmesi; 1260 cm^{-1} 'deki simetrik halka gerilmesi; 880 cm^{-1} 'de epoksi asimetrik halka bükülmesi; 778 cm^{-1} 'de epoksi C-H

bükülmesine ait titreşim bantları görülmektedir. 1080 cm^{-1} civarındaki pik ve 920 cm^{-1} 'deki omuz ise Si-O-CH_2 grubunun titreşimlerine ait absorpsiyon pikleridir.

PES ürünü durumunda ise AA'in $-\text{COOH}$ grubundan kaynaklanan 1315 cm^{-1} 'deki absorpsiyon pikinin şiddeti çok azalmıştır. Yeni oluşan ester yapısındaki (Si-O-C(O)-) gruplara ait absorpsiyon pikleri ise 1778 ve 1095 cm^{-1} 'de izlenmeye başlamıştır.

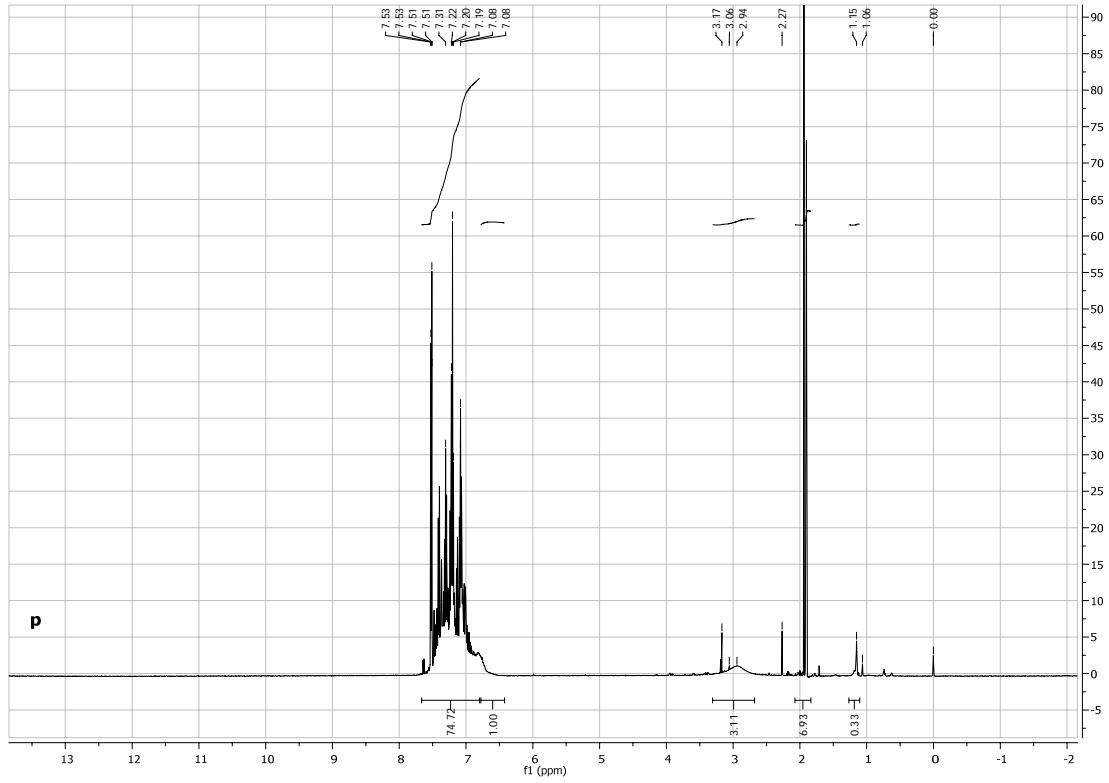
4.1.2. NMR Analizleri

Şekil 4.4 - 4.7'de sırasıyla DFSD, p, E ve PES ürünlerine ait H-NMR spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.4. DFSD'ye ait H-NMR spektrumu.

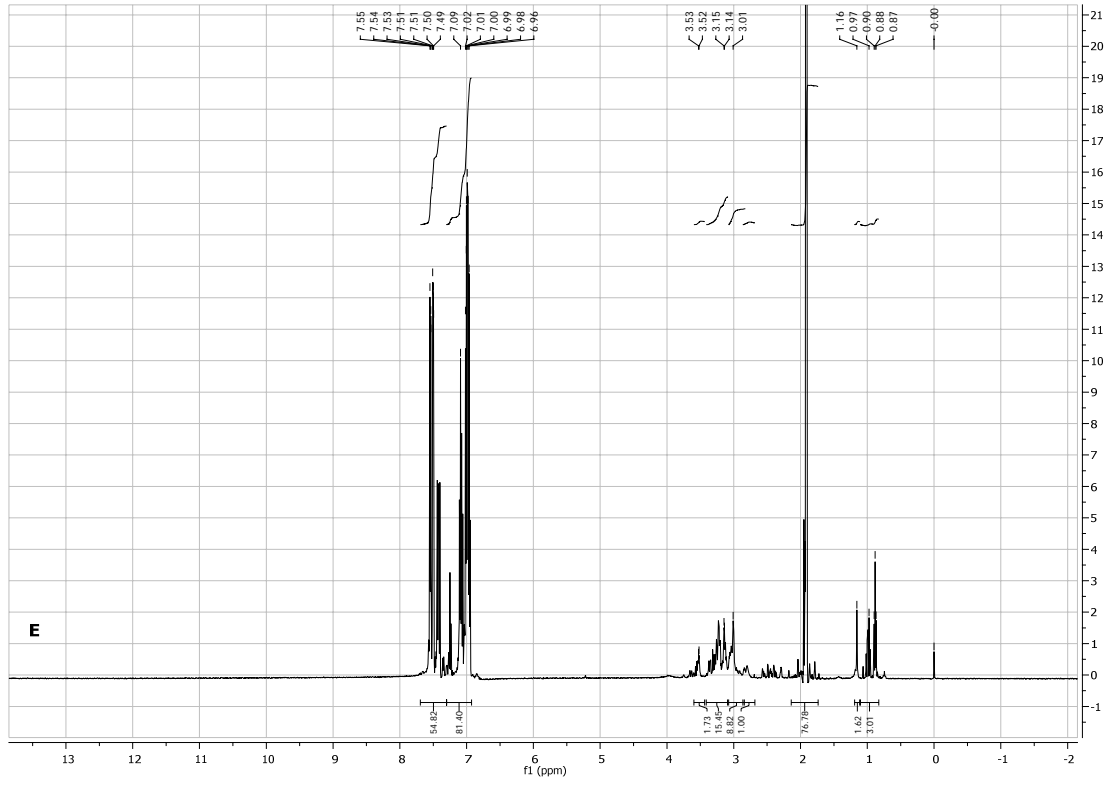
DFSD'nin karakteristik H-NMR (aseton- d_6) pikleri, δ (ppm): 6.8-7.5 bölgesinde çoklu pik (aromatik H); 5.80-5.85 (OH); 2.75-2.68 (hidrojen bağlı OH) [17,136-137] şeklinde izlenmektedir (Şekil 4.4). Silanol grubundaki H rezonansının 2 farklı bölgede görülmesinin nedeni ise bu grubun aseton ile kuvvetli hidrojen bağları yapmasından kaynaklanmaktadır [136,137]. p ürünü durumunda ise OH rezonansları 3.06-3.17 ppm bölgesine kaymaktadır (Şekil 4.5).



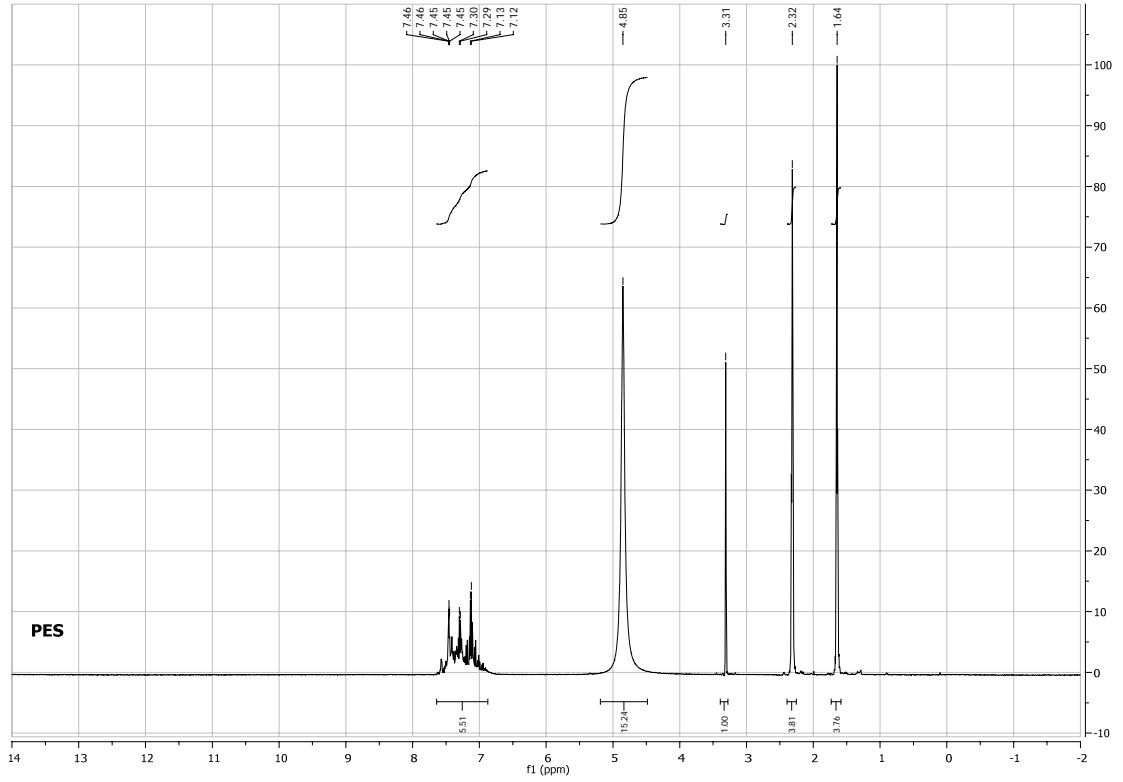
Şekil 4.5. p ürününe ait H-NMR spektrumu.

Şekil 4.6’da verilen E ürününe ait H-NMR (aseton-d₆) spektrumunda ise izlenen karakteristik pikler δ (ppm): 6.8-7.5 (aromatik H); 3.32-3.61 (Si-O-CH₂); 2.3-3.4 (epoksi grubu H); 3.4-3.3 (-CH, epoksi grubu); 2.3-2.7 (CH₂, epoksi grubu) şeklindedir [138-140].

Şekil 4.7’deki PES ürününe ait H-NMR (metanol-d₄) spektrumundaki karakteristik pikler δ (ppm): 6.8-7.5 (aromatik H); 2.29-2.33 (CH₂-(CH₂)₂-CH₂); 1.63-1.66 (-CH₂CH₂-); 4.85 (COOH) şeklinde izlenmektedir. Ürün yapısı içinde bulunan karboksil grubundaki protonun çözücü olan metanol-d₄ ile etkileşimi sonucu proton değişimi gerçekleşerek (proton exchange) (CD₃OD → CD₃OH) bu gruba ait proton rezonansı 4.85 ppm bölgesinde görülmektedir [141].

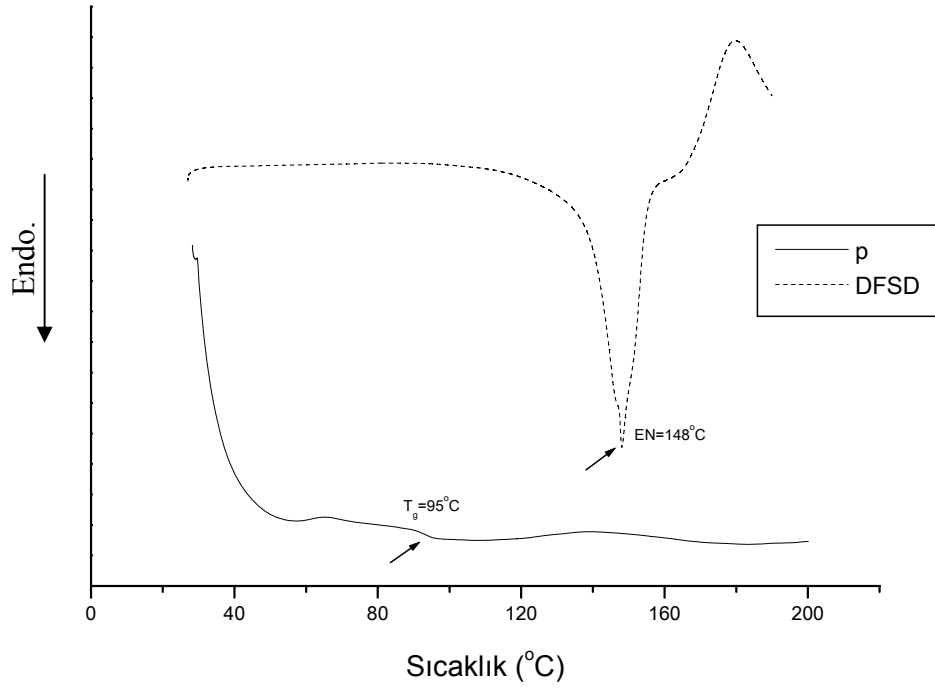


Şekil 4.6. E ürününe ait H-NMR spektrumu.



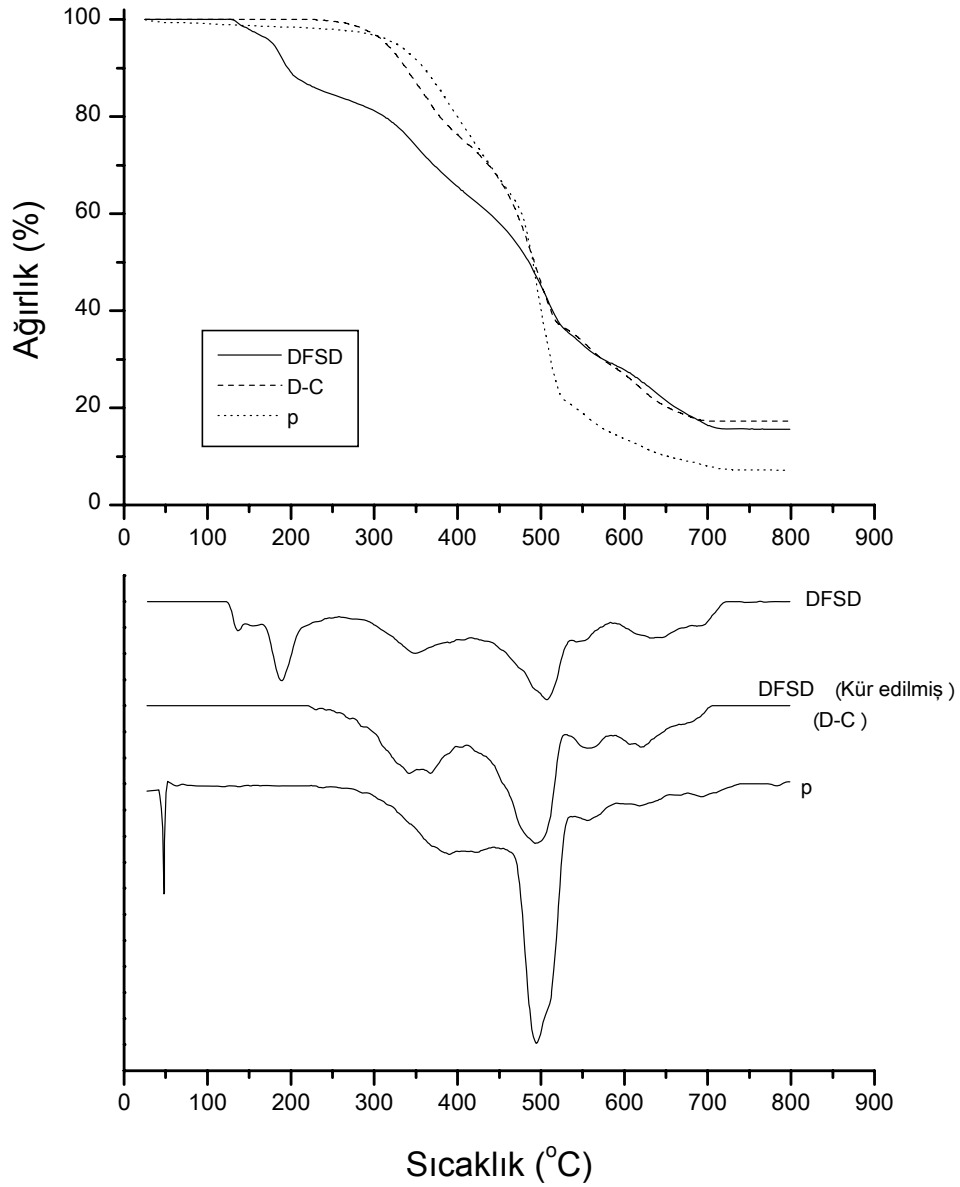
Şekil 4.7. PES ürününe ait H-NMR spektrumu.

4.1.3. Isıl Analizler



Şekil 4.8. DFSD ve p ürünlerine ait DSC eğrileri.

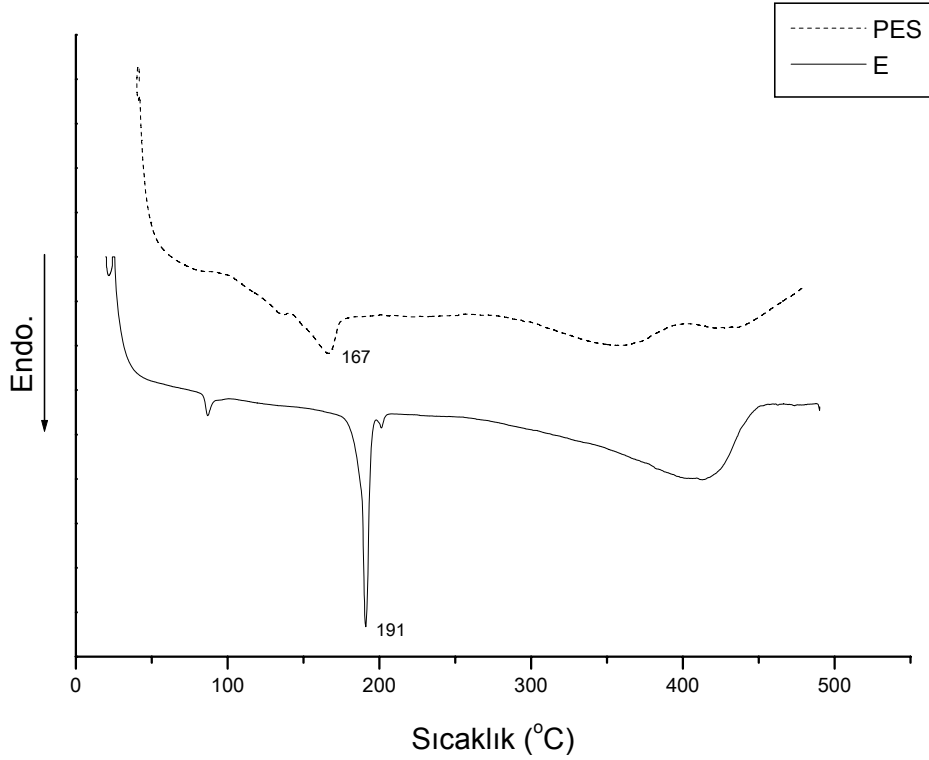
Şekil 4.8’de DFSD ve p ürünlerine ait DSC eğrileri verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi laboratuvar şartlarında sentezlenen DFSD’nin erime sıcaklığı literatürde verilen değerle aynı olarak 148°C olarak bulunmuştur. p’ye ait DSC eğrisi incelendiğinde ise bu ürünün 95°C civarında camsı geçiş sıcaklığı olduğu düşünülen bir endoterm gösterdiği izlenmektedir.



Şekil 4.9. DFSD ve p ürünlerine ait TGA eğrileri.

Şekil 4.9'daki DFSD ve p ürünlerine ait TGA eğrileri incelendiğinde p ve ısı işleme tabi tutulmuş DFSD (D-C) ürünlerinin önemli ağırlık kayıplarının $\sim 350^{\circ}\text{C}$ civarında başladığı izlenmektedir. DFSD bileşiğinin ise ısı davranışı diğerlerine göre farklılıklar göstermektedir. $150\text{-}220^{\circ}\text{C}$ 'de belirgin bir ağırlık kaybı DFSD'nin kendi arasında kondenzasyonu sonucu su çıkışından ileri gelmektedir. Diğer bölgeler D-C örneğine benzer davranışlar göstermektedir. Yapılan DSC analizlerinde p ürününün camsı geçiş sıcaklığı 95°C olarak belirlenmiştir (Şekil 4.8). p ürününün havadaki ısı kararlılığı

incelendiğinde ise (Şekil 4.9) çift kademeli bir bozulma davranışı gösterdiği, ilk bozulma adımının 350°C 'de başladığı ikinci bozulma kademesinin ise $\sim 475^{\circ}\text{C}$ civarında başladığı belirlenmiştir. p ara ürününün hava altındaki bu yüksek ısıl kararlılığı modifikasyon reaksiyonları sonucu elde edilen ürünlere yüksek ısıl kararlılıklar kazandırabileceği için önem kazanmış, R ve T ürünlerinin modifikasyon reaksiyonlarında kullanılmıştır.

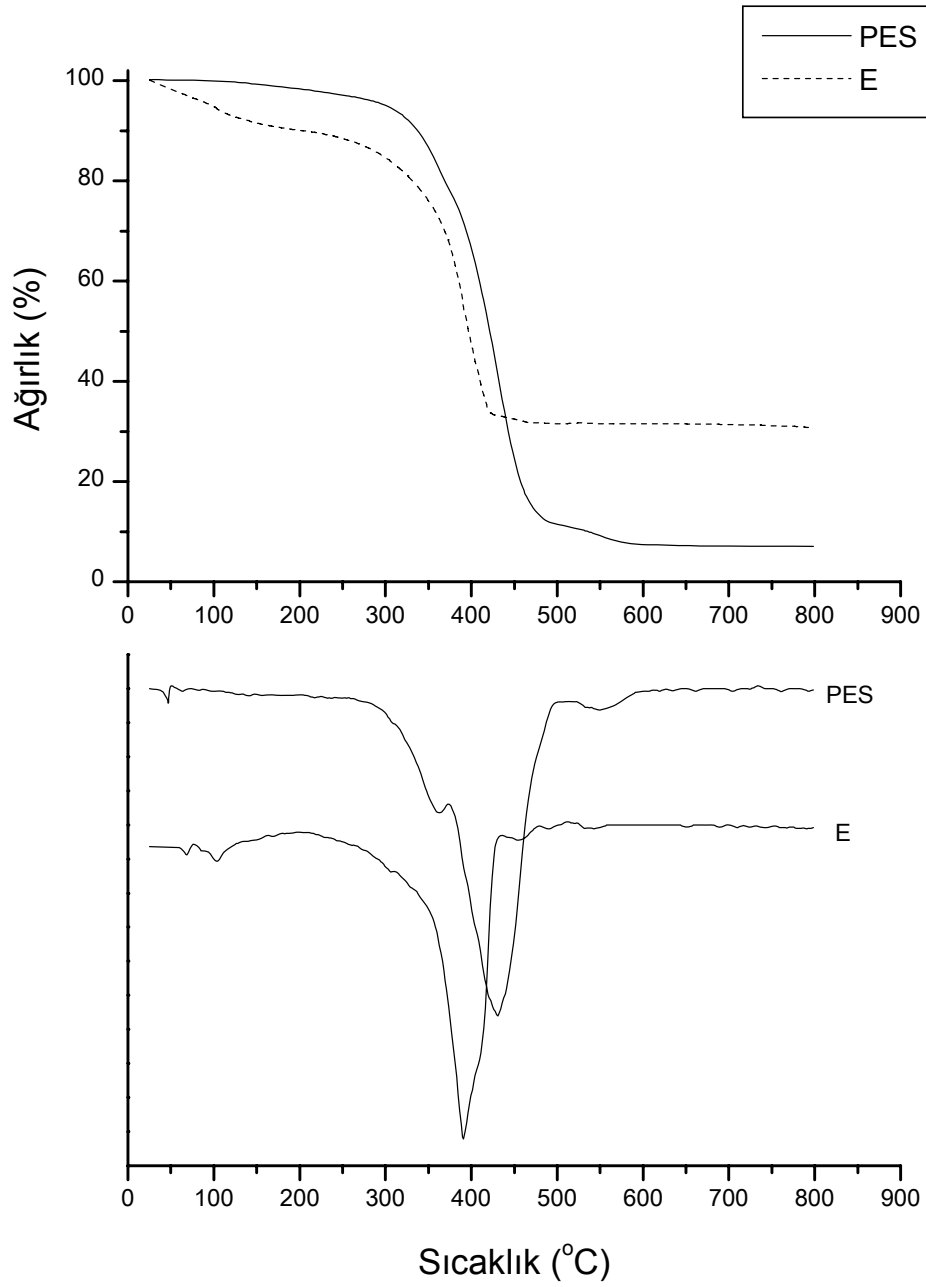


Şekil 4.10. E ve PES ürünlerine ait DSC eğrileri.

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi E ara ürününün erime noktası DFSD'ye göre bir hayli yüksek ve 191°C olarak bulunmuştur. FTIR ve NMR analizleri birlikte değerlendirildiğinde de elde edilen bileşiğin epoksi son gruplu Si içeren bir yapı olduğu görülmektedir.

PES ara ürününün DSC analizi sonucunda ise 150°C 'de ortamda reaksiyona girmeden kalmış olan AA ve/veya DFSD'nin erimesine işaret eden küçük bir omuz olarak bir

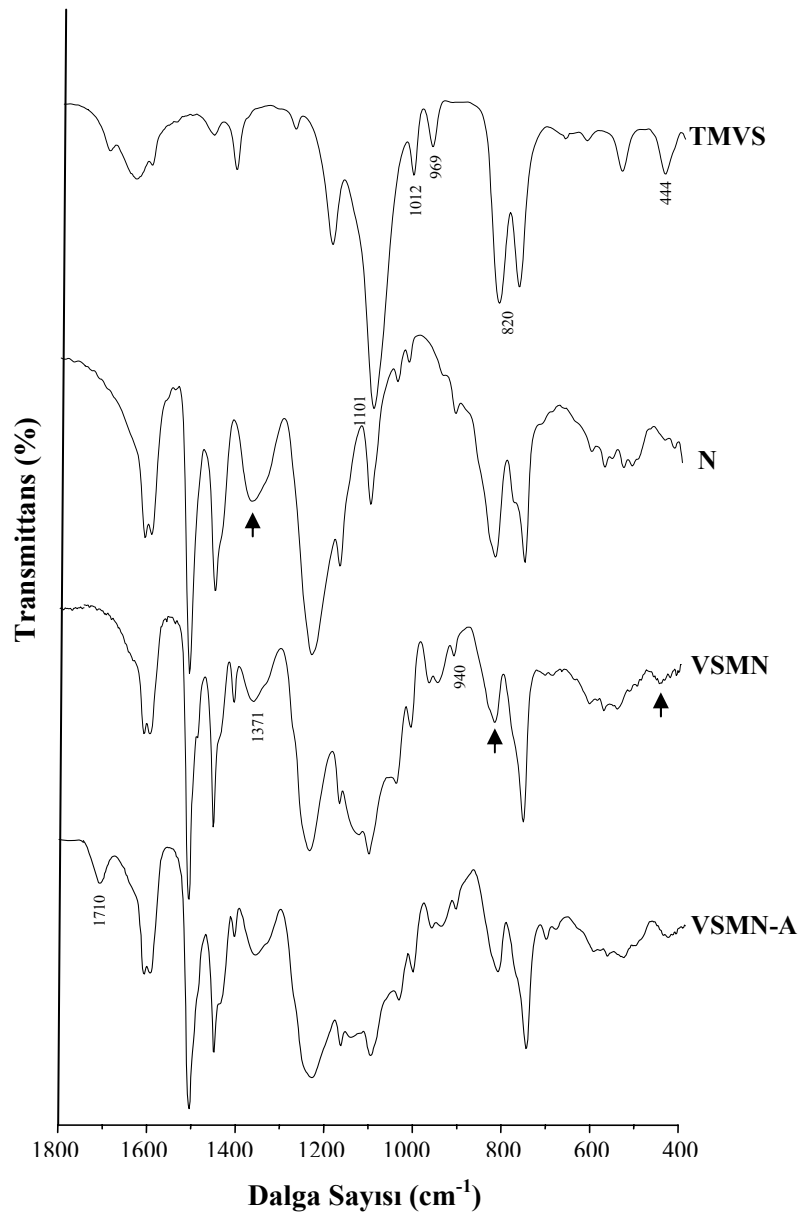
endoterm görülmektedir. Ancak yeni oluşan ester yapıdaki ara ürünün ise erime noktası 167°C 'dir. Serbest AA miktarının az olması ve bunun da fenolik reçinedeki metilol grupları ile reaksiyona girerek yeni ester bağlarının oluşumunu sağlaması nedeniyle, üründen saflaştırma ile ayrılmamıştır. Nitekim FTIR analizi ester bağlarının oluşumunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.11. E ve PES ürünlerine ait TGA ve DTG eğrileri.

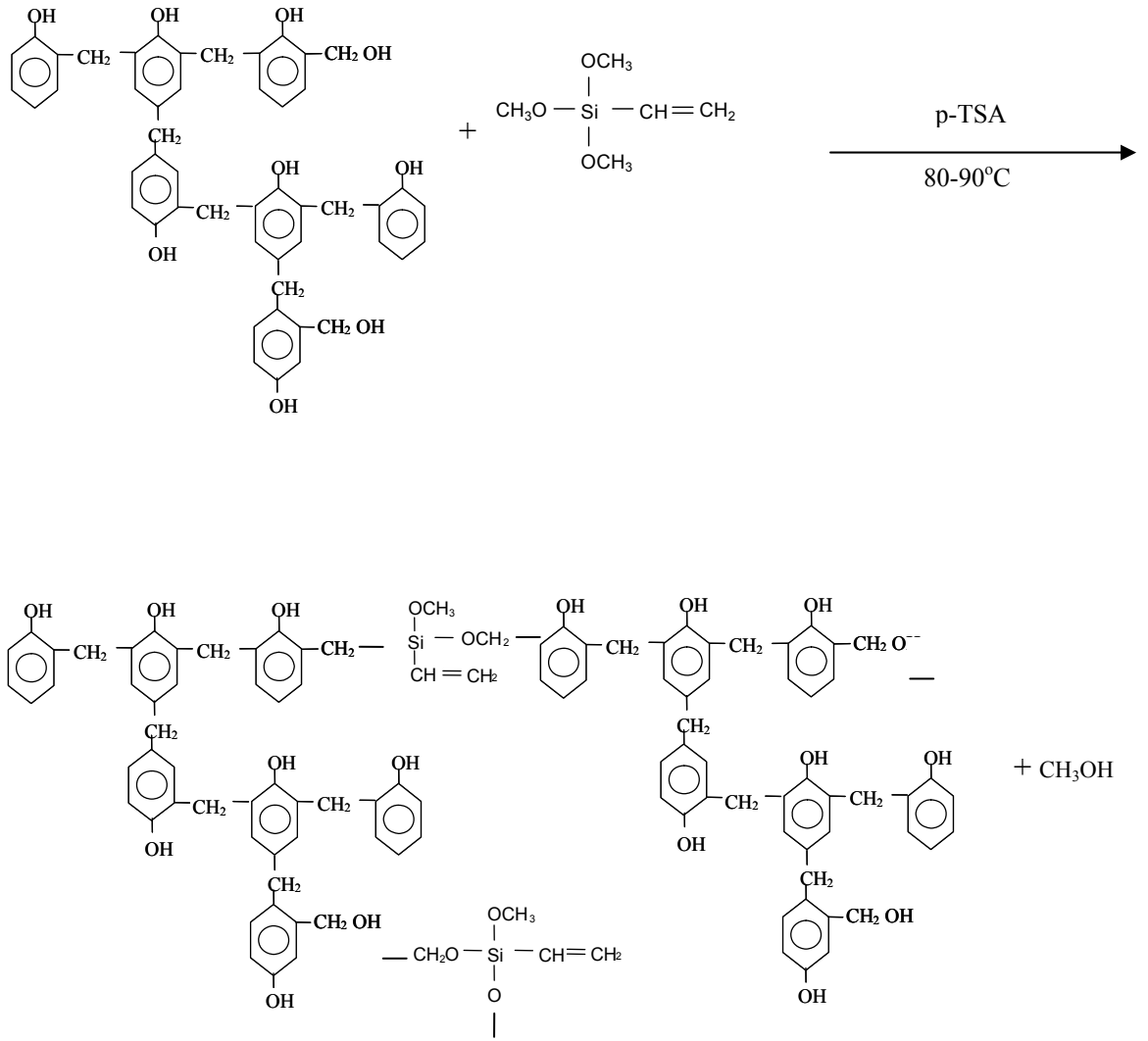
Şekil 4.11’de E ve PES ürünlerinin TGA verileri incelendiğinde, PES ürününün ısıl kararlılığının daha yüksek olduğu bariz bir şekilde görülmektedir. 350°C civarında henüz %10 ağırlık kaybı görülürken, E ürünü bu ağırlık kaybını 220°C’de göstermektedir. Yine benzer şekilde PES ürününün son bozulma sıcaklığı ~575°C iken, E ürünü için ~425°C olarak bulunmuştur.

4.2. MODİFİYE NOVOLAK ÜRÜNLERİNE AİT BULGULAR

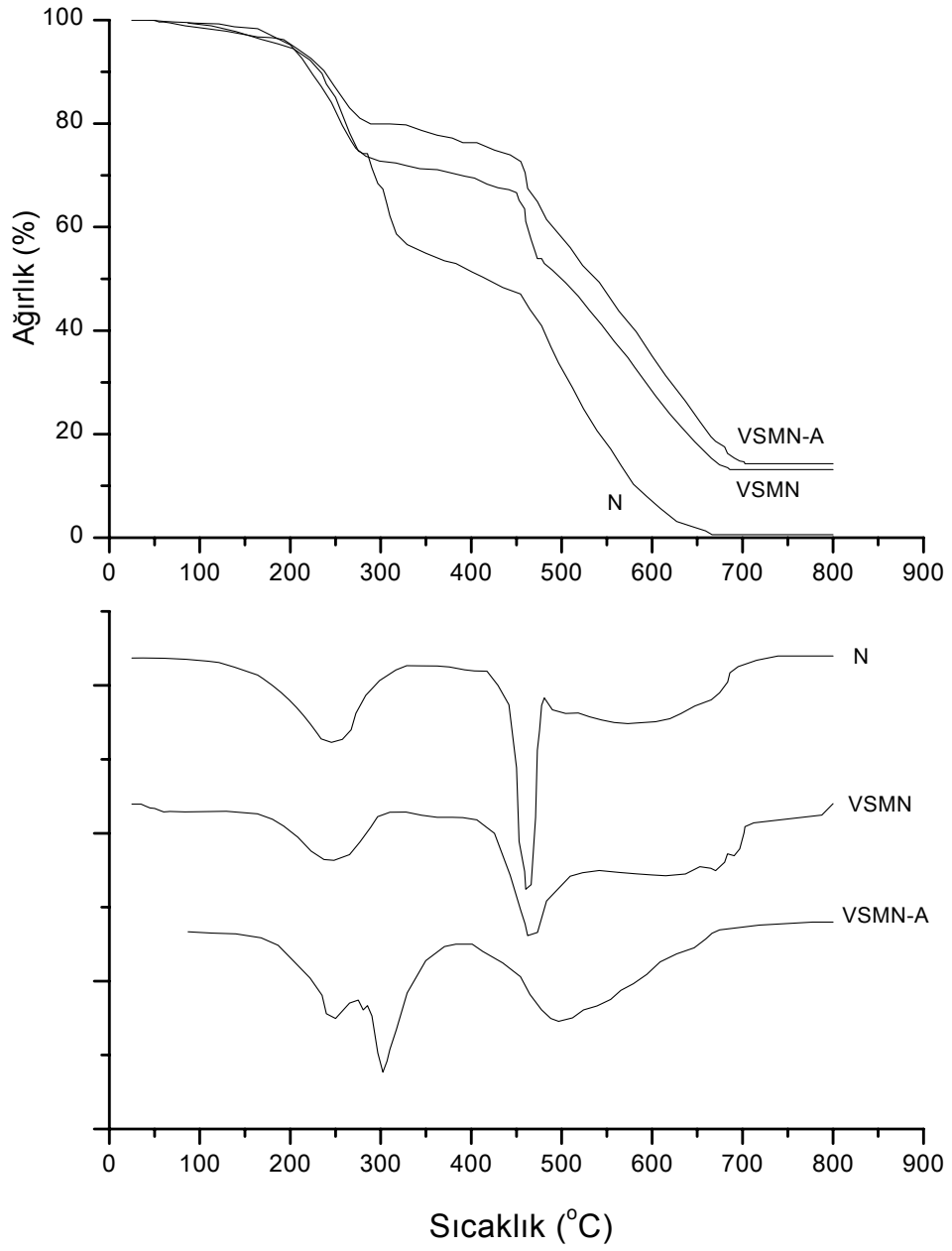


Şekil 4.12. N, VSMN ve VSMN-A ürünlerine ait FTIR spektrumları.

Şekil 4.12’de verilen FTIR spektrumları incelendiğinde; VSMN ürününde, TMVS monomerinde bulunan karakteristik bantların hepsi bulunmaktadır: (444: Si-O-(Me)₃ grubu için Si-O-C asimetrik deformasyon, 820: Si-O-C simetrik deformasyon titreşimi, 969: Si-O-alkil, 1012: Si-Vinil ve 1101: Si-O-CH₃) gruplarına ait absorpsiyon pikleri [131-133,135]. N ve TMVS arasındaki olası reaksiyonda Si-O-CH₂ grupları oluşmaktadır. Bu ise TMVS’nin spektrasında bulunan 444, 820 ve 969 cm⁻¹’deki piklerin şiddetlerinin ve bunların yanında N’nin spektrasında bulunan 1371 cm⁻¹’deki serbest metilol grubuna ait pikin şiddetinin bariz bir şekilde azalmış olmasına karşın, reaksiyon sonucunda oluşan yeni gruba ait VSMN’ye ait FTIR spektrumunda görülen 940cm⁻¹’deki pikin bulunmasından anlaşılmaktadır. Bu bulgulara bağlı olarak olası reaksiyon N yapısındaki metilol grupları ile TMVS monomeri yapısındaki metoksi gruplarının reaksiyonu sonucu metil alkol çıkışı ile açıklanabilir. Bu reaksiyon sonucu elde edilen silisyum modifiye novolak reçineye (VSMN) ait olası ürün yapısının Şekil 4.13’de gösterildiği gibi olduğu öngörülmektedir. Böyle bir reaksiyon ortamında karşılaşılabilecek en büyük problem TMSV’nin tri fonksiyonel olması yüzünden çapraz bağlanma olasılığıdır. Özellikle reaksiyon süresinin uzun tutulması bu olasılığı arttırmaktadır. Ancak reaksiyon sonucu elde edilen reçinenin etil alkol gibi genel çözücülerde çözünüyor olması çapraz bağlanmanın hiç olmadığını veya çok az olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.13. Silisyum ve vinil modifiye novolak reçine (VSMN) oluşumu.



Şekil 4.14. N, VSMN ve VSMN-A ürünlerine ait TGA ve DTG eğrileri.

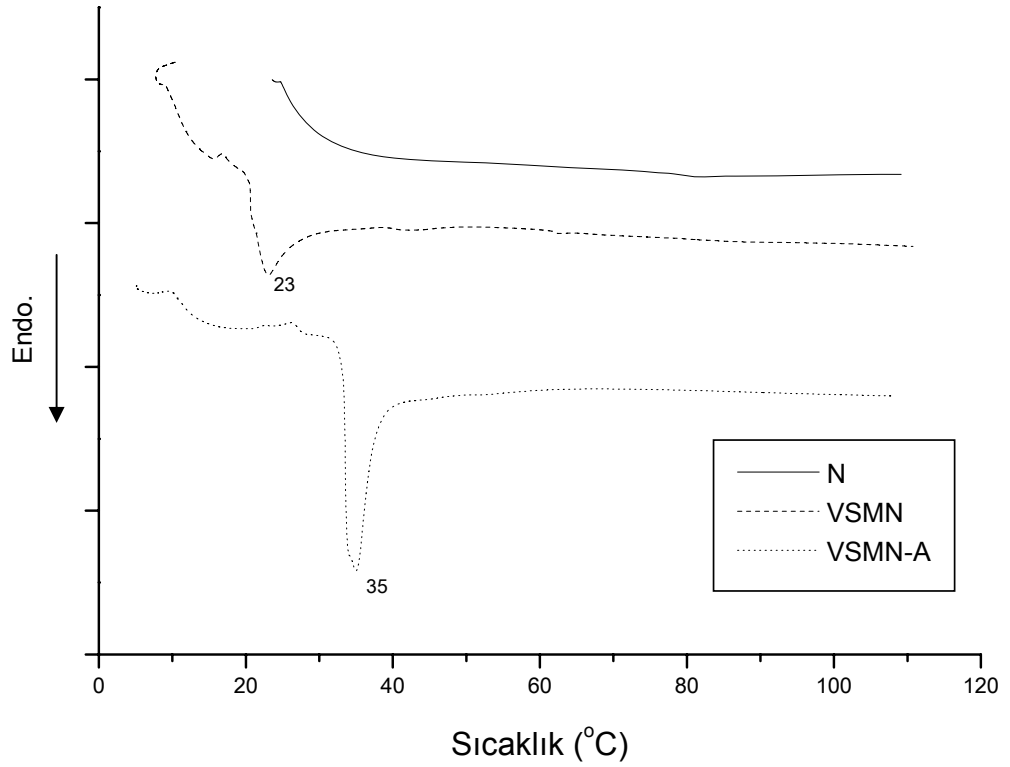
VSMN ara ürününün MMA monomeri ile reaksiyonu sonucu elde edilen VSMN-A polimerinin FTIR spektrumu incelendiğinde ise MMA monomerinin yapıya girdiği 1710 cm^{-1} 'de görülen C=O titreşimleri ile görülmektedir. Bunun yanında 1100 cm^{-1} 'de görülen vinil grubundan ileri gelen pik şiddeti önemli ölçüde azalmıştır.

Şekil 4.14 ve Tablo 4.1’de N ve modifiye N reçinelerine ait TGA sonuçları gösterilmiştir. Ürünlere ait TGA ve DTG grafikleri birlikte incelendiğinde, her üç ürünün de üç kademeli bir bozulma davranışı gösterdiği görülmektedir. Ancak N yapısına Si’nin girmesiyle beklenildiği gibi bozunmanın daha yavaş olduğu, 3. bozunma adımının N reçinesine göre daha yüksek sıcaklıklarda başladığı izlenmektedir. Tablo 4.1’de de görüldüğü gibi VSMN-A reçinesi durumunda ise havadaki ısı kararlılık bariz bir şekilde artış göstermektedir. Bu ise başlıca akrilik modifikasyonundan ileri gelmektedir.

Tablo 4.1. N, VSMN ve VSMN-A ürünlerine ait TGA sonuçları .

% Ağırlık Kaybı	Sıcaklık (°C)		
	N	VSMN	VSMN-A
5	192	201	203
10	233	223	238
25	275	274	425
50	416	500	538
75	524	618	640
(Bakiye)	666 (0)	695 (%13)	702 (%14)

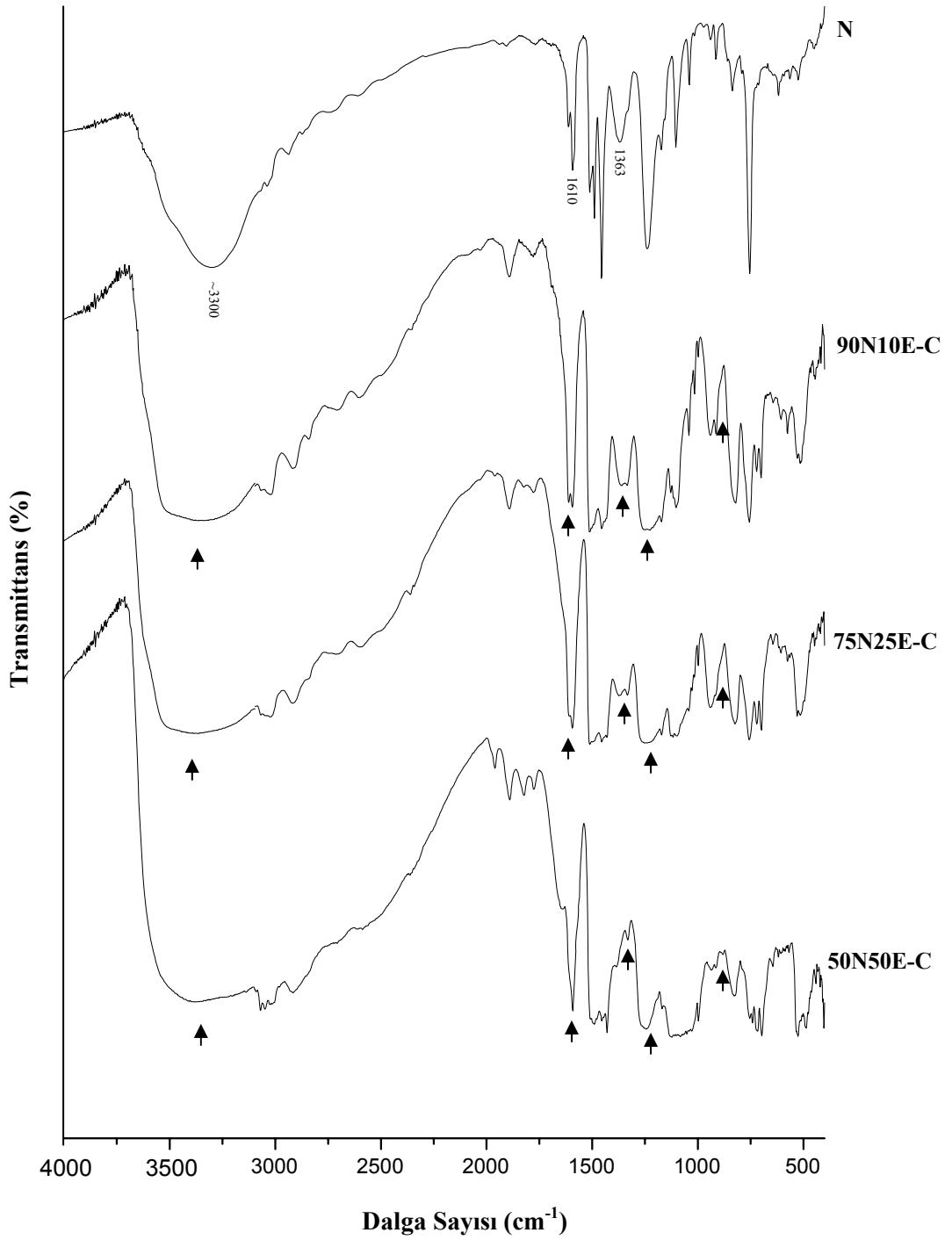
Şekil 4.15’de ürünlere ait DSC eğrileri incelendiğinde VSMN reçinesinin Tg’si 23°C’de görülmektedir. Bu reçinenin MMA ile modifikasyonu sonucu elde edilen VSMN-A reçinesinin Tg’si ise 35°C’ye kaymaktadır. MMA segmentlerinin ana polimer yapısına girmesiyle havadaki ısı kararlılığın artması ile birlikte Tg de daha yüksek sıcaklıklara kaymaktadır.



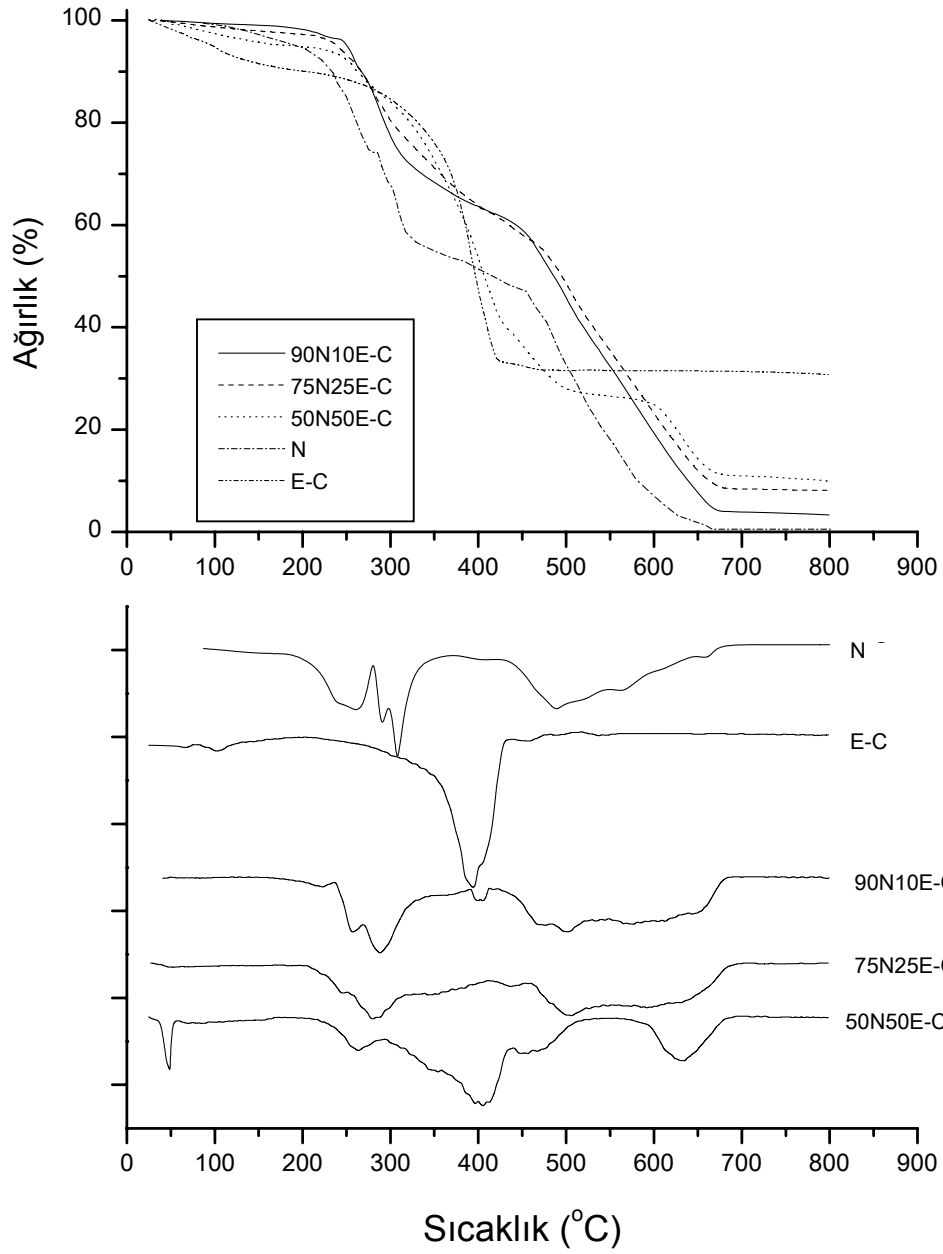
Şekil 4.15. N, VSMN ve VSMN-A ürünlerine ait DSC eğrileri.

Şekil 4.16'da ise N-E reçinelerine ait FTIR spektrumları görülmektedir. N ürünü ile E ürünü arasında beklenen reaksiyonlar başlıca N'deki metilol grupları ve fenol halkasındaki hidroksil grupları ile E ürünündeki epoksi gruplarının reaksiyonu ile çapraz bağlı bir yapının oluşumu şeklindedir. FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak incelendiğinde E ürünü ile modifikasyon ve kür işleminin bir sonucu olarak metilol gruplarından ileri gelen absorpsiyon bantlarının şiddetlerinin modifikasyonda kullanılan E ürününün miktarının artmasına paralel olarak çok azaldığı, bunun yanında fenoldeki OH grubuna ait absorpsiyon bantları ile girişimli olduğu bölgedeki bantların şiddetlerinde de bariz bir azalmanın olduğu, yine epoksi bileşiğinin karakteristik piklerinin (1265 , 880 ve 778 cm^{-1}) yok olduğu veya şiddetlerinin çok azaldığı görülmektedir. Oluşan yeni Ph-O-CH₂ yapılarına ait absorpsiyon pikleri (1190 - 1200 cm^{-1}) bu bölgedeki diğer pikler ile girişimli olduklarından net olarak ayırt edilememektedir. Bunların yanında maksimumu 1610 cm^{-1} 'de bulunan aromatik halkaya ait pikin şiddeti

halka üzerindeki reaksiyonlar dolayısıyla azalmış olarak görülmektedir. Dolayısıyla N ürünü ile E ürünü arasındaki reaksiyonlar beklenildiği şekilde meydana gelmiştir.



Şekil 4.16. N-E ürünlerine ait FTIR spektrumları.



Şekil 4.17. N-E ürünlerinin TGA ve DTG eğrileri.

N-E reçinelerine ait TGA verileri incelendiğinde (Şekil 4.17, Tablo 4.2), E ürünü ile modifikasyon sonucunda N reçinesinin havadaki ısıl kararlılığı belirgin bir şekilde iyileşmiştir. N reçinesinin havadaki ısıl kararlılığının artışı modifikasyonda kullanılan E ürünü miktarı ile orantılıdır. Keza aynı iyileşme son bozulma sıcaklığının yaklaşık 55-75°C daha yüksek sıcaklıklarda olması ile görülmektedir.

Tablo 4.2. N-E ürünlerine ait TGA sonuçları .

% Ağırlık kaybı	Sıcaklık (°C)				
	N	E	90N10E-C	75N25E-C	50N50E-C
5	192	98	250	245	196
10	233	204	267	267	262
25	275	352	307	327	341
50	416	397	485	494	406
75	524	---	578	591	598
(Bakiye)	666 (0)	442 (%32,7)	677 (%4)	685 (%8,5)	693 (%11)
TB			3,27	8,17	16,35

TB: Ürünü oluşturan her bir bileşiğin yüzde oranları kullanılarak hesaplanan teorik bakiye değeri.

PB: TGA analizi verilerine göre belirlenen bakiye değeri.

4.2.1. Modifiye Novolak Ürünlerine Uygulanan Yüzey Örtü Testleri Sonuçları

Modifiye N reçinelerinden Bölüm 3.5.1’de belirtildiği şekilde hazırlanan filmlere, Bölüm 3.5.2’de belirtildiği gibi uygulanan yüzey örtü testleri ve çözücü dayanımı testleri sonuçları Tablo 4.3 ve Tablo 4.4’te verilmiştir.

Tablo 4.3. N esaslı reçinelerin yüzey örtü testleri sonuçları.

Polimer	Sertlik (König sn)	Adhezyon (%)	Kuruma Derecesi	Parlaklık (45°)	Darbe Dayanımı (%)	Su Dayanımı (Etkilenme)	Alkali Dayanımı (Etkilenme)	Asit Dayanımı (Etkilenme)
N-C	230	35'den az	7	75	10	Bulanık 2 sa. Yarı şeffaf 24sa. Yarı şeffaf	12 saat sararma, dökülme	15 dakikada büzülme
VSMN-C	220	85	7	80	20	Şeffaf	12 saat sararma	12 saat buruşma
VSMN-A	185	100	7	85	60 üstü	Şeffaf	12 saat, hafif sararma	24 saat buruşma
90N 10E-C	225	35	7	75	20	Yarı şeffaf 1 sa. şeffaf	12 saat sararma	Yok
75N 25E-C	172	85	7	65	40	Yarı şeffaf 1 sa. şeffaf	Yok	Yok
50N 50E-C	121	100	7	9	60	Şeffaf	Yok	Yok

Tablo 4.4. N esaslı reçinelerin çözücü dayanımı testleri sonuçları.

Polimer	Etanol	Toluen	Etil asetat	Aseton
N-C	Büzülme	Etki yok	Etki yok	Büzülme
VSMN-C	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Buruşma
VSMN-A	Etki yok	Hafif buruşma	Etki yok	Etki yok
90N 10E-C	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
75N 25E-C	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
50N 50E-C	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok

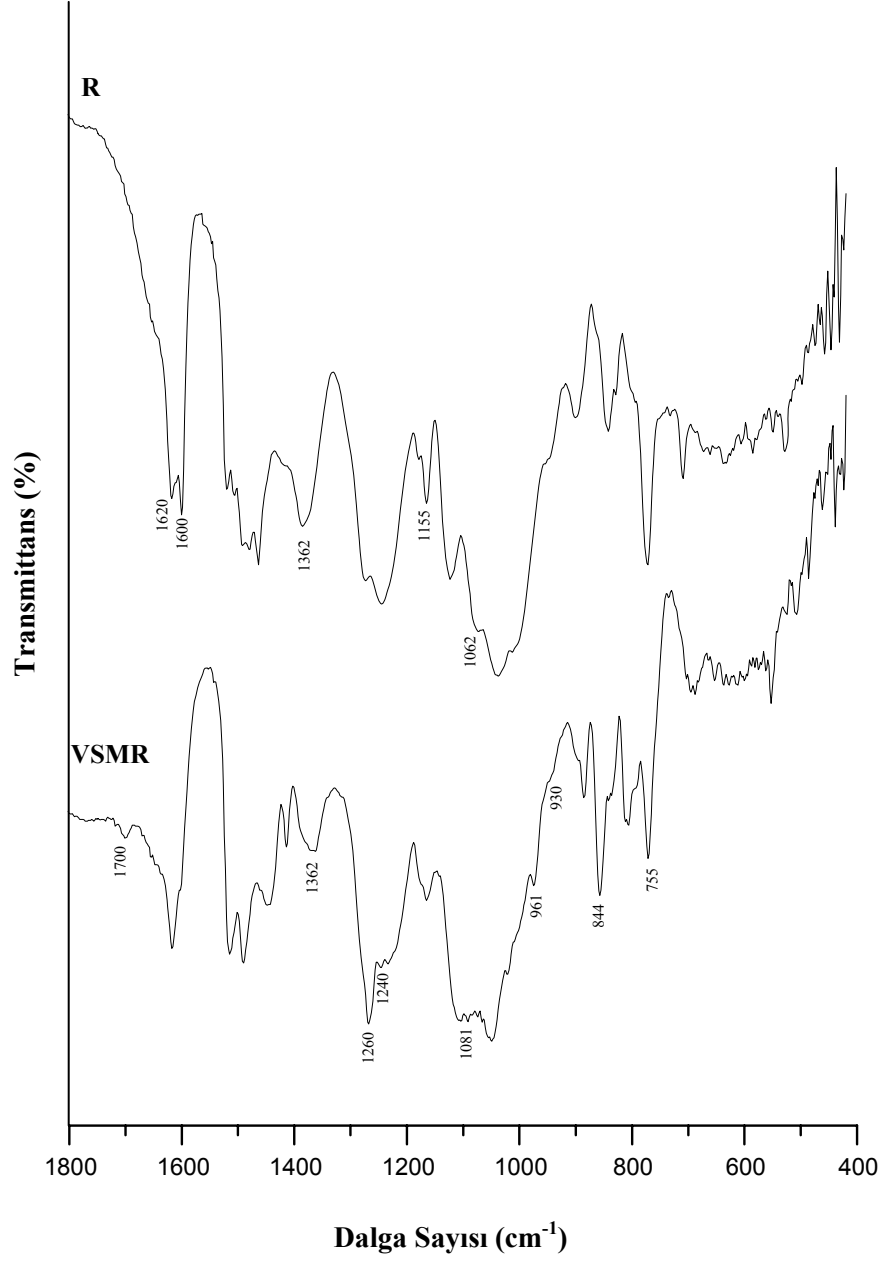
4.3. MODİFİYE RESOL ÜRÜNLERİNE AİT BULGULAR

Bu çalışmada resol reçinesi 4 farklı bileşik kullanılarak modifiye edilmiş, elde edilen ürünlerin kimyasal yapıları aydınlatılmaya çalışılarak, havadaki ısı kararlılıkları ve yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilirlikleri incelenmiştir. Modifikasyonlar Bölüm 3.2.4'te anlatıldığı gibi, vinil grubu ve silisyum içeren maddeler ile modifikasyon, (VSMR); DFSD ile modifikasyon (R-D reçineleri); p ile modifikasyon (R-p reçineleri) ve E ile modifikasyon (R-E reçineleri) şeklinde sınıflandırılmıştır.

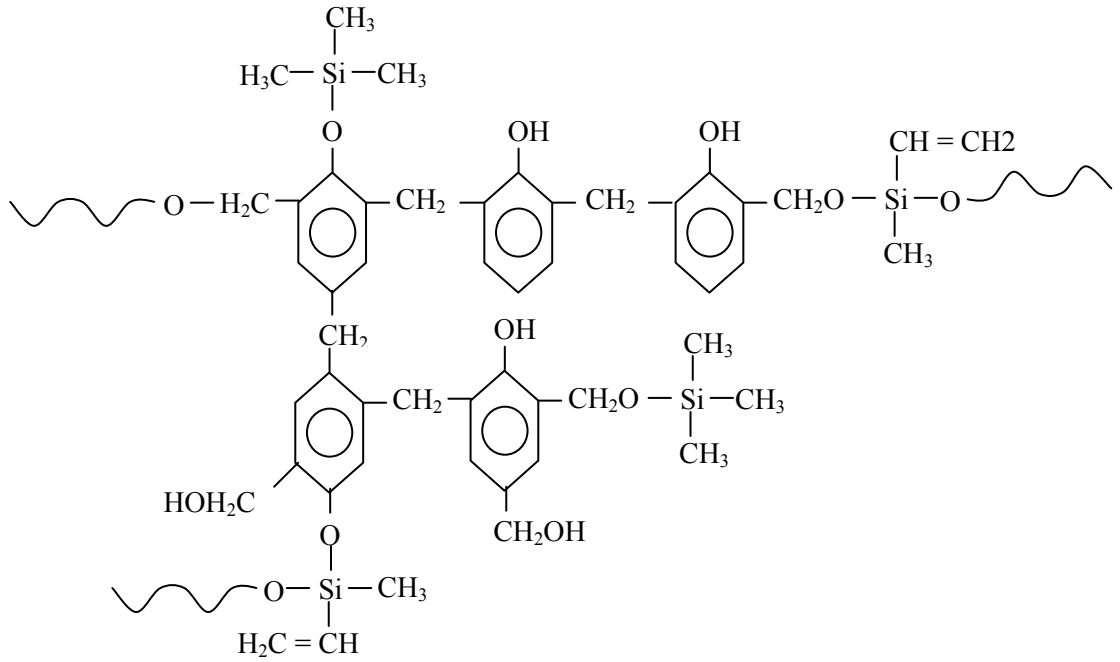
Şekil 4.18'de R ve VSMR reçinelerine ait FTIR spektrumları görülmektedir. R reçinesindeki belirtilen gruplara ait absorpsiyon bantları (cm^{-1}): 756, 820 ve 890 (o- ve p- süstitüe aromatik halka); 1006-1011 (metilol ve fenolik -CO); 1102 (fenolik -CO); 1229 (fenolik -CO ve dimetilen eter köprüleri); 1363 (metilol grubu -OH); 1474 (1,2,3 süstitüe aromatik halka ve 1,2,3,5 süstitüe aromatik halka); 1509 (o- ve p- süstitüe fenolik halka); 1596 ve 1611 (aromatik C=C); 1437 (metilen köprüsü); 1236 (fenoldeki C-OH); 1062 (metilol grubu C-OH); 1115 (metilol grubu C-O).

VSMR için IR bantları (cm^{-1}): 1408, 1010 ve 961 (Si-CH=CH₂) titreşimleri; 1260, 844 ve 755 ((CH₃)₃Si- titreşimleri) şeklindedir [131-133,135].

R reçinesindeki serbest metilol gruplarının maksimum 1362 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bantlarının şiddetinin azalması, yine metilol grubundan kaynaklanan 1062 cm^{-1} 'deki pikin kaybolması ve 1155 cm^{-1} 'deki pikin şiddetinin bir hayli azalması, klorlu silisyum bileşiklerinin bu gruplar ile reaksiyona girerek Si-O-CH₂ yapılarının oluştuğuna işaret etmektedir. Bu gruba ait titreşimler $\sim 930\text{ cm}^{-1}$ ve 1081 cm^{-1} 'de ufak omuzlar halinde görülmektedir. 1260 , 844 ve 755 cm^{-1} 'deki pikler (CH₃)₃-Si ve (CH₃)₂-Si gruplarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1700 cm^{-1} 'de yeni bir pikin oluşumu klorlu bileşiklerin bir miktarının fenol hidroksili ile reaksiyona girmiş olma ihtimalini işaret etmektedir, bu durum 1240 cm^{-1} 'de Si-O-Ph grubuna ait olan küçük bir pikin oluşumu ile de izlenmektedir. 1700 cm^{-1} bölgesinde de ufak bir pikin oluşması, 1600 cm^{-1} 'deki pikin kaybolması ve 1620 cm^{-1} 'dekinin şiddetinin artması aromatik halka yapısının içerdiği süstitüentler dolayısıyla deformasyonu ve halkaya ait titreşim bantlarının farklı bölgelere kaymasından ileri geldiği düşünülmektedir [131, 134]. Olası ürün yapısı Şekil 4.19'da gösterildiği gibidir.

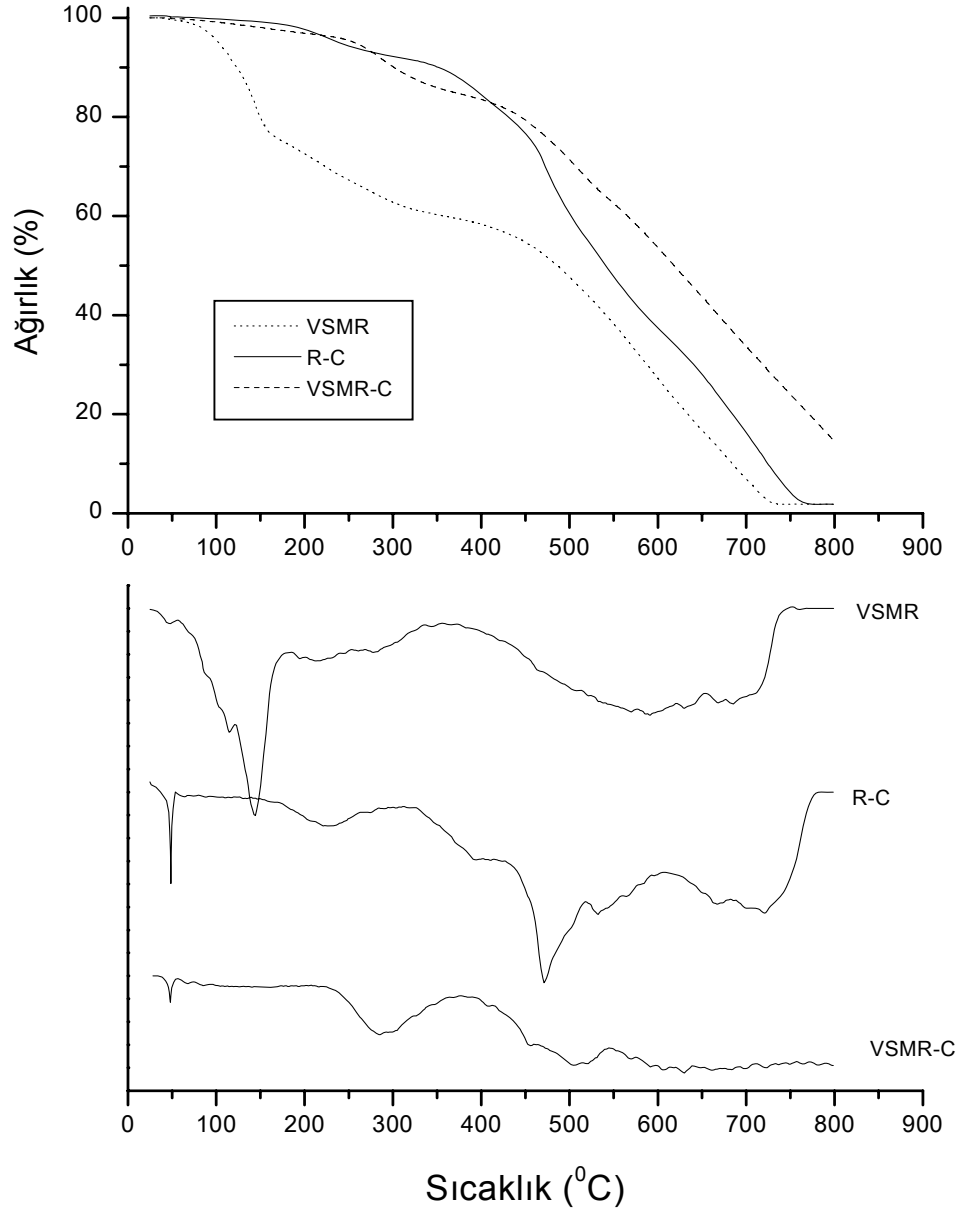


Şekil 4.18. R ve VSMR ürünlerine ait FTIR spektrumları.



Şekil 4.19. VSMR ürününe ait olası ürün yapısı.

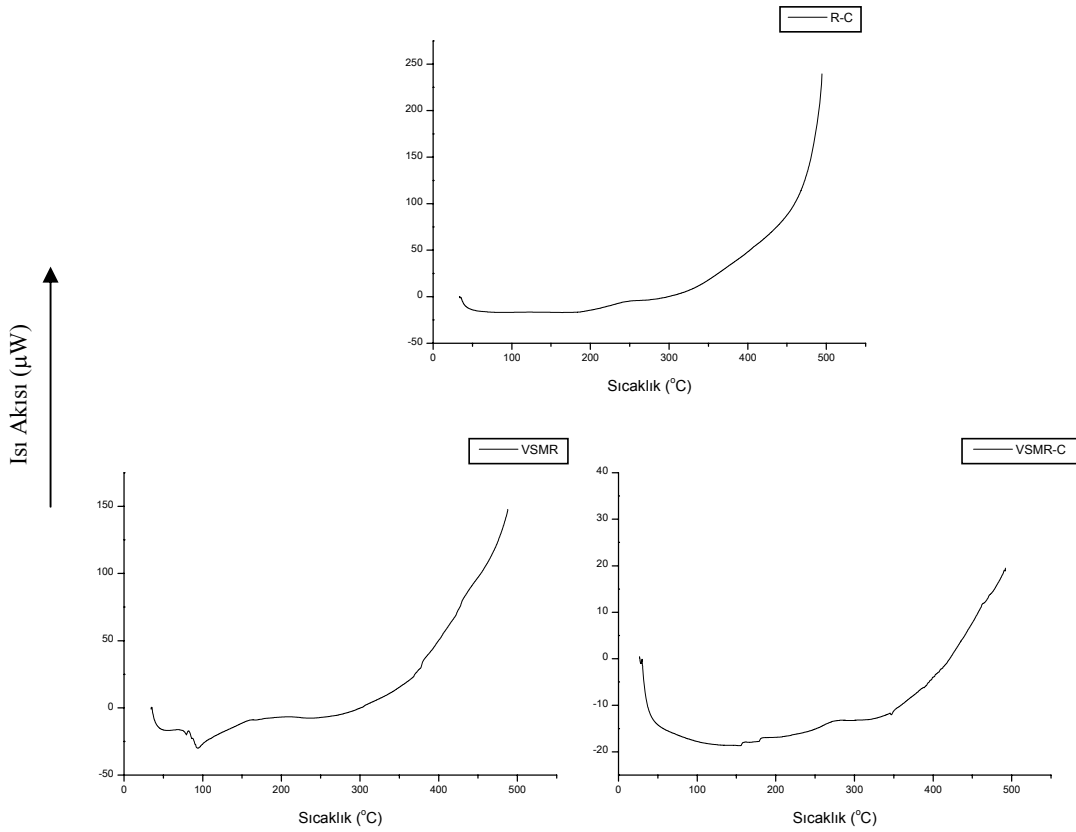
VSMR ürünü ile R reçinesinin TGA sonuçları karşılaştırılmalı incelendiğinde (Şekil 4.20 ve Tablo 4.5), kür işleminin ısıl kararlılığı belirgin bir şekilde arttırdığı, son bozulma sıcaklığında da modifiye ürün durumunda (VSMR ve VSMR-C için) 135°C gibi önemli bir artış sağladığı görülmektedir. Benzer durum yani kür işleminin ısıl kararlılığa olumlu etkisi VSMR ile R-C için elde edilen değerler karşılaştırıldığında da açık bir şekilde görülmektedir. Başka bir deyişle çalışmada hazırlanan R reçinesinin ısıl kararlılığı sadece kür işlemi arttırıldığı gibi, daha yüksek kararlılık Si bileşiği ile modifikasyondan sonra kür işleminin uygulanması ile sağlanabilmiştir. Bu durum Şekil 4.21'deki DSC grafiklerinde görülen yaklaşık 350°C civarından sonra eğrideki yükseliş ile de uyumludur.



Şekil 4.20. R-C ve VSMR-C ürünlerine ait TGA, DTG eğrileri.

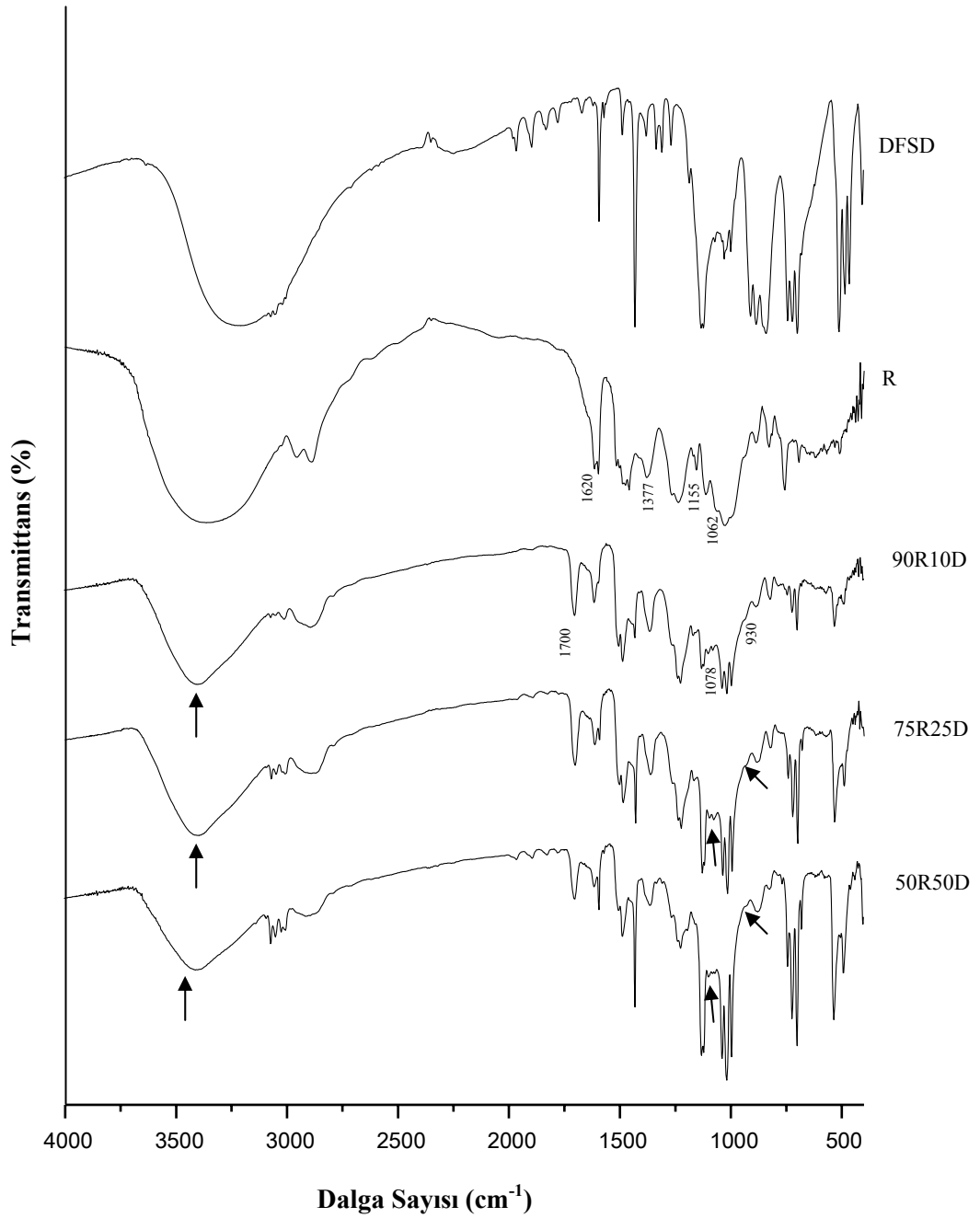
Tablo 4.5 R-C ve VSMR-C ürünlerine ait TGA verileri.

%	Sıcaklık (°C)		
	VSMR	R-C	VSMR-C
5	100	238	256
10	122	351	301
25	175	457	478
50	484	541	618
75	610	663	745
(Bakiye)	730 (%2)	768 (%2)	800 (%15)



Şekil 4.21. VSMR, R-C ve VSMR-C ürünlerine ait DSC eğrileri.

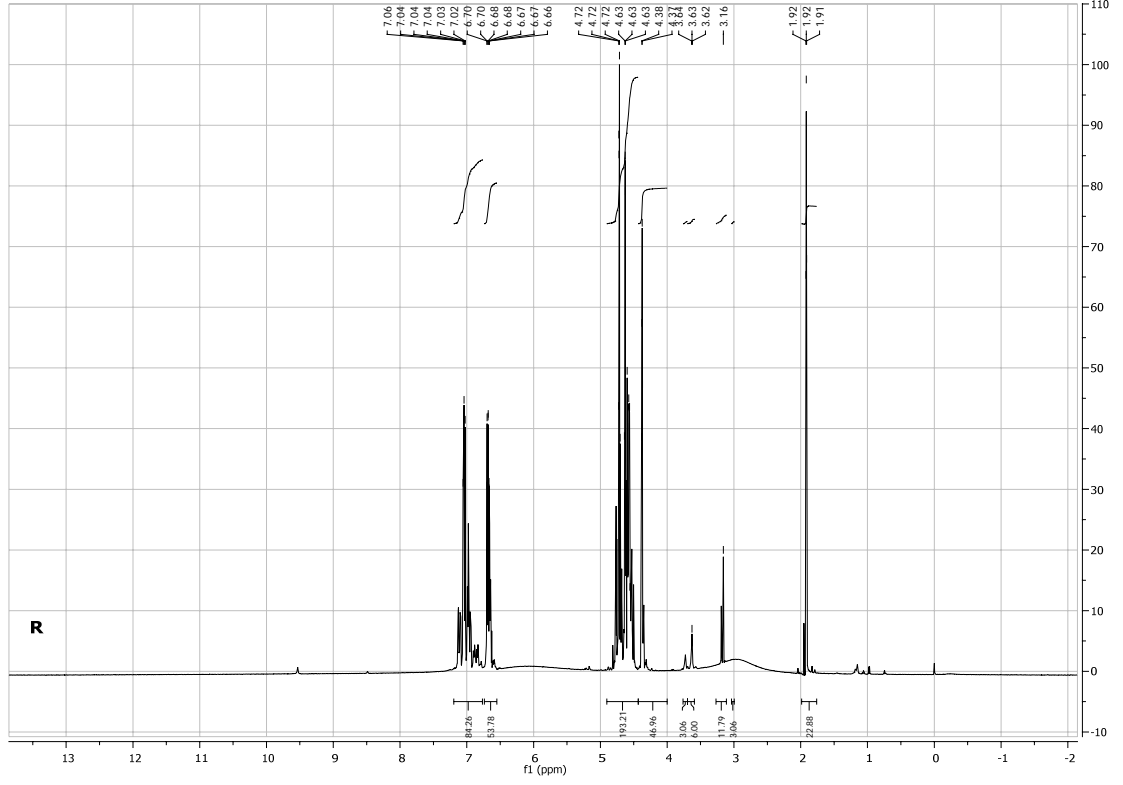
Şekil 4.22’de R-D reçinelerine ait FTIR spektrumları görülmektedir. DFSD bileşiğine ait karakteristik absorpsiyon bantları (cm^{-1}): 1427 ve 1126 (Si-Ph grubu titreşimleri); 697, 721 ve 740 (Si-Ph grubu için aromatik grup C-H düzlem dışı bükülme); 1589, 1483, 1308, 1266, 1121 ve 997 (Si-Ph grubu için, aromatik C-H ve C=C titreşimleri); 909 ve 838 (Si-O gerilmesi) şeklindedir [131-133,135]. R-D reçinelerine ait IR spektrumları incelendiğinde R reçinesine göre belirgin farklılıklar göze çarpmaktadır. R ve DFSD ürünleri arasındaki beklenen reaksiyonlardan biri R reçinesindeki metilol grupları ile DFSD ürünündeki –OH grupları arasındaki reaksiyondur. Dolayısıyla her iki bileşiğin FTIR spektrumlarındaki metilol ve OH gruplarına ait absorpsiyon bantlarının ($1062, 1115, 1362$ ve 3300 cm^{-1}) şiddetlerinin azalmasına karşın 930 ve 1078 cm^{-1} ’de Si-O-CH₂ gruplarına atfedilen yeni absorpsiyon piklerin oluşumu bu bölgedeki pikler ile girişimli olduğundan net olarak görülememekle birlikte bu reaksiyonun beklenildiği şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Bunların yanında DFSD bileşiği ile fenolün OH grubu arasında reaksiyon olasılığı da FTIR spektrası değerlendirilerek araştırılmıştır. Spektroda 1620 cm^{-1} ’deki fenole ait absorpsiyon bandının şiddetinin azaldığı ve 1700 cm^{-1} ’de yeni bir pikin oluşumu görülmektedir. Ayrıca 1015 cm^{-1} ’de yeni bir pikin oluşması da bir miktar da olsa DFSD’ün kendi arasında kondenzasyon ile sikik oligomerler oluşturduğuna işaret etmektedir.



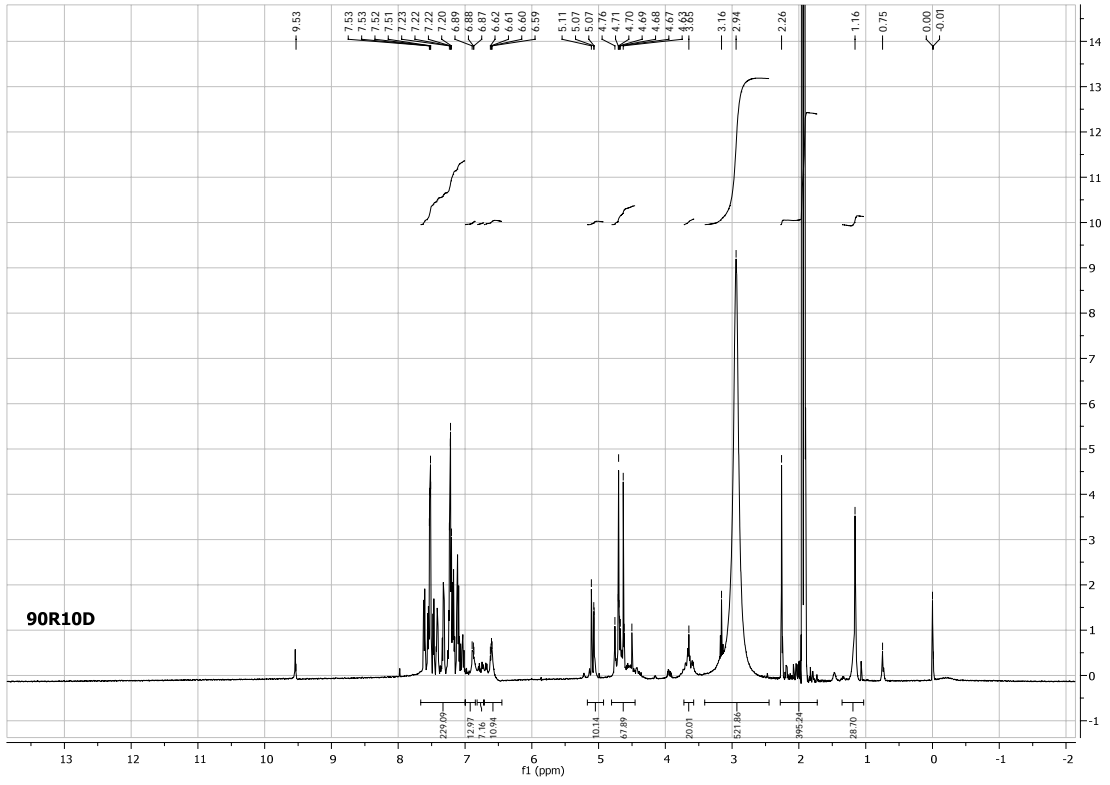
Şekil 4.22. R-D reçinelerine ait FTIR spektrumları.

Şekil 4.23-4.26'da R ve R-D ürünlerine ait H-NMR spektrumları görülmektedir. R ve R-D ürünleri için karakteristik H-NMR (aseton-d₆) pikleri, δ (ppm): 8.5 (Ar-OH); 6.68-7.2 bölgesinde çoklu pik (aromatik H); 5.1 (2-CH₂OH); 5.0 (2-CH₂OR); 4.8 (4-CH₂OH); 4.7 (4-CH₂OR); 4.2 (2-2'-CH₂); 4.1 (4-2'-CH₂); ~3.16 (OH); 3.0-3.6 bölgesi

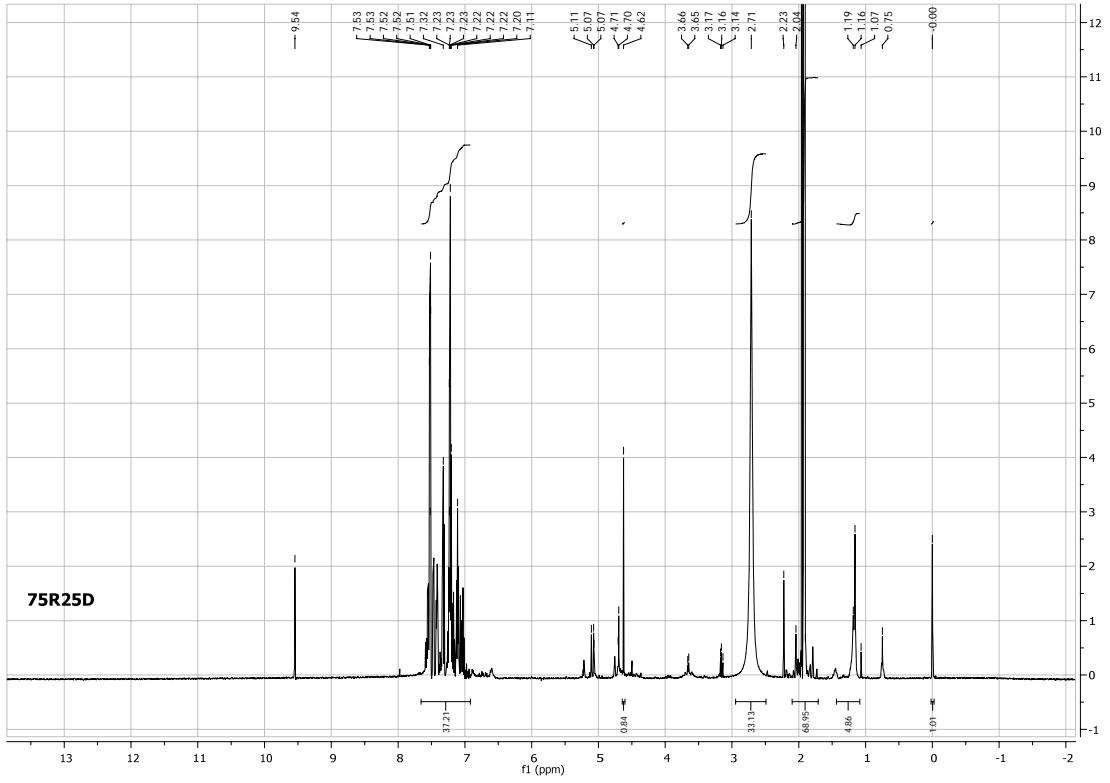
(-Si-O-CH₂). R reçinesi ile DFSD arasındaki olası reaksiyon sonucu oluşan Si-O-CH₂ bağına ait pikin tüm ürünlere ait spektrumlarında görünüyör olması ve R reçinesine ait metilol grubuna ait çoklu piklerin (4.4-4.8 ppm bölgesi) bir çoğunun yok olması beklenilen reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. [136,137,142-144].



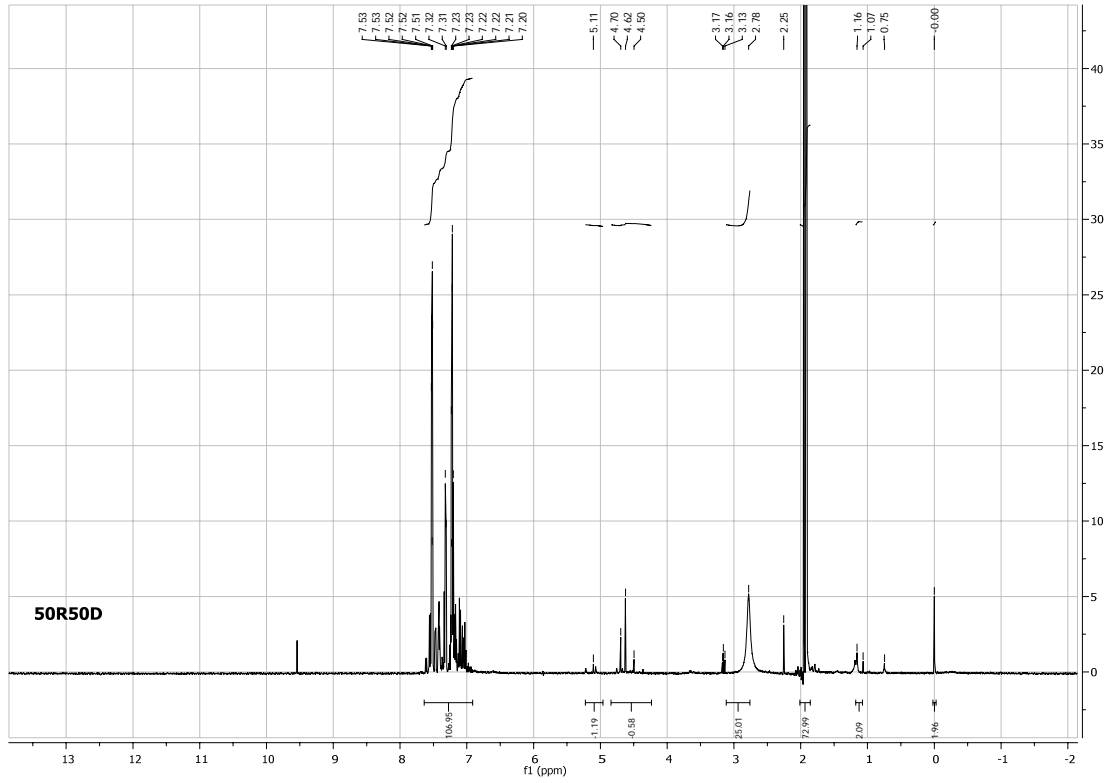
Şekil 4.23. R reçinesine ait H-NMR spektrumu.



Şekil 4.24. 90R10D ürününe ait H-NMR spektrumu.

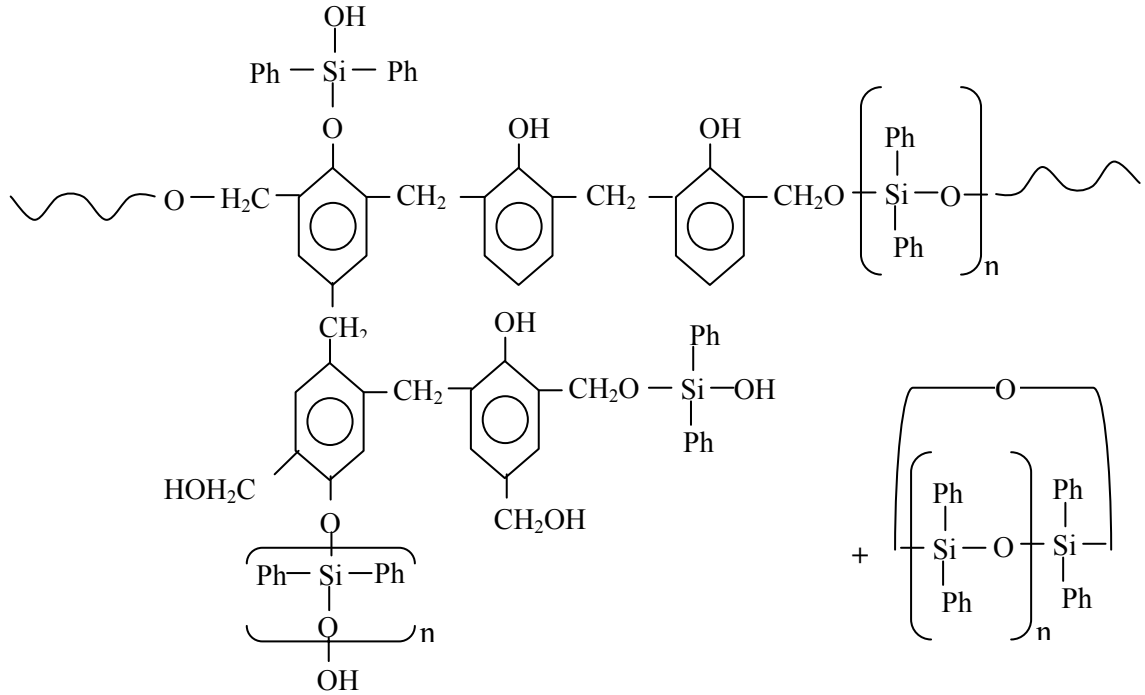


Şekil 4.25. 75R25D ürününe ait H-NMR spektrumu.

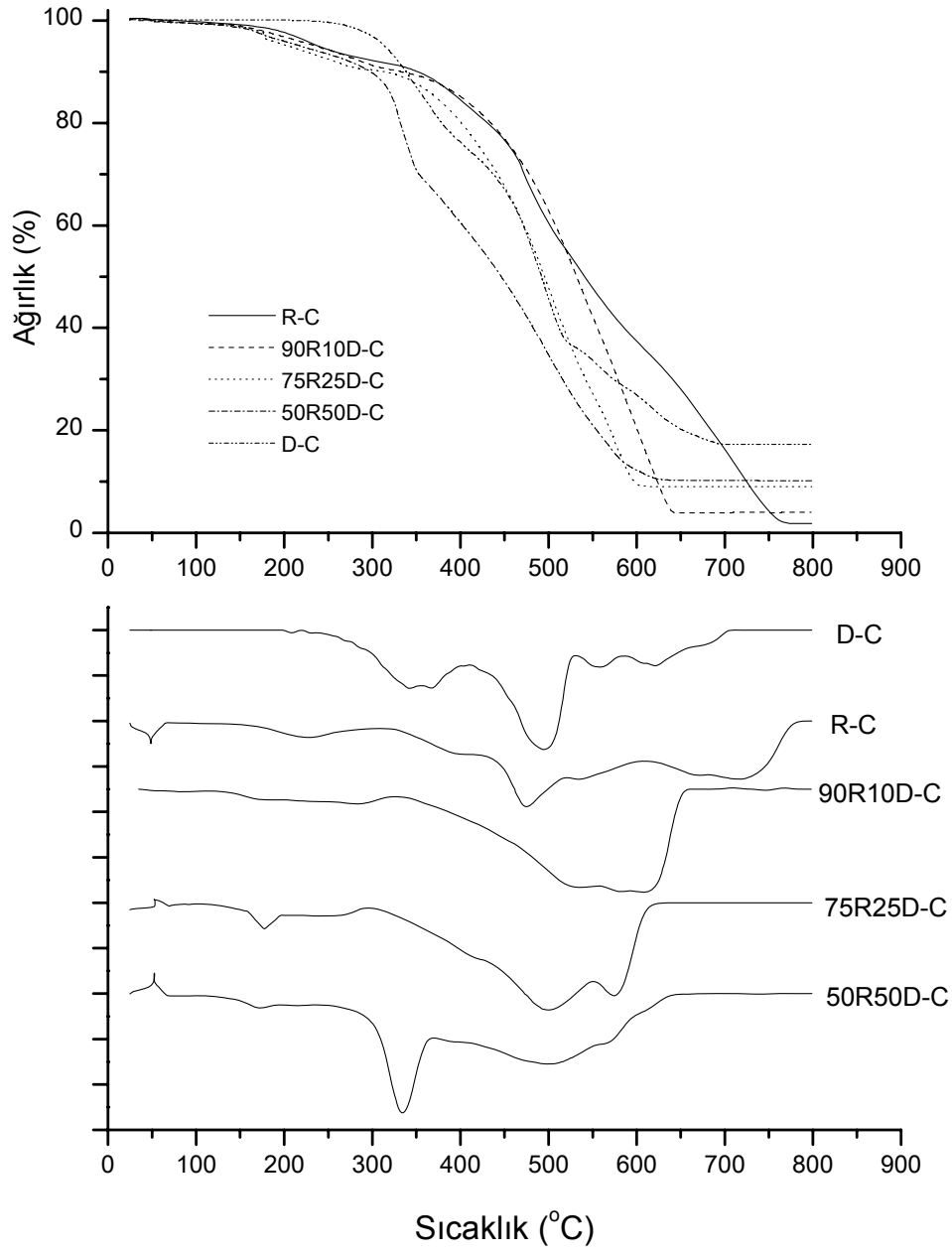


Şekil 4.26. 50R50D ürününe ait H-NMR spektrumu.

FTIR ve NMR sonuçlarına göre R ile DFSD arasındaki olası reaksiyonlar Şekil 4.27’de gösterilmiştir.



Şekil 4.27. R-D polimerleri için olası ürün yapısı.

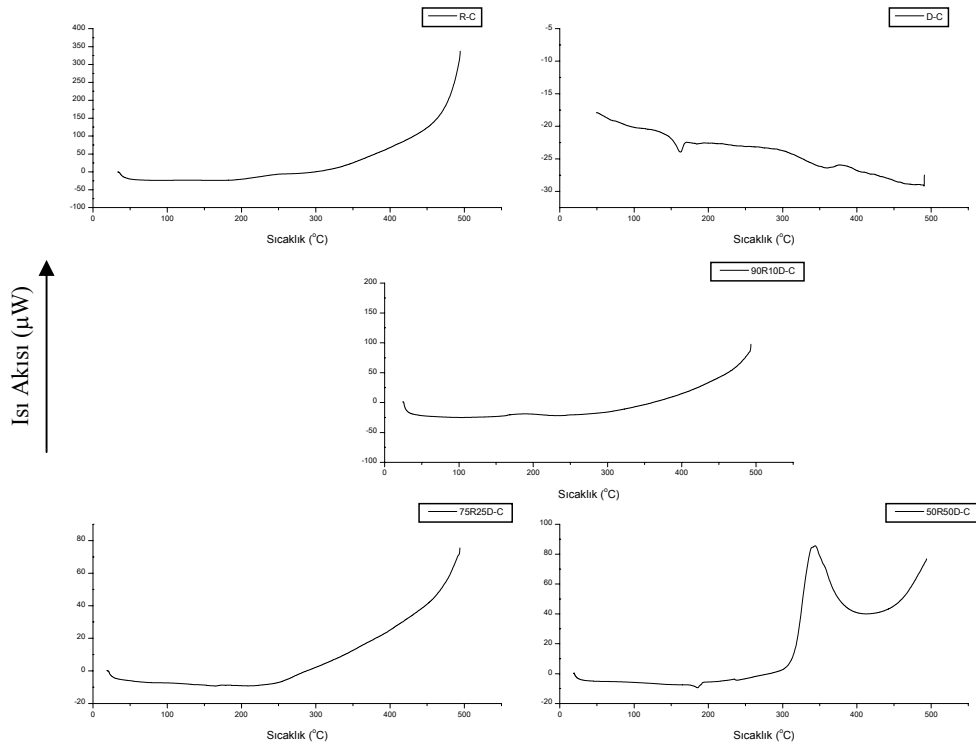


Şekil 4.28. R-D polimerlerine ait TGA ve DTG eğrileri.

Tablo 4.6. R-D polimerlerine ait TGA verileri.

% Ağırlık kaybı	Sıcaklık (°C)				
	R-C	D-C	90R-10DS-C	75R-25DS-C	50R-50DS-C
5	238	312	238	215	219
10	351	337	349	315	298
25	457	408	459	423	341
50	541	492	531	495	446
75	663	613	590	556	533
(Bakiye)	768 (%2)	687 (%17.4)	641 (4)	601 (%9,5)	627 (%11)
TB			3,54	5,85	9,70

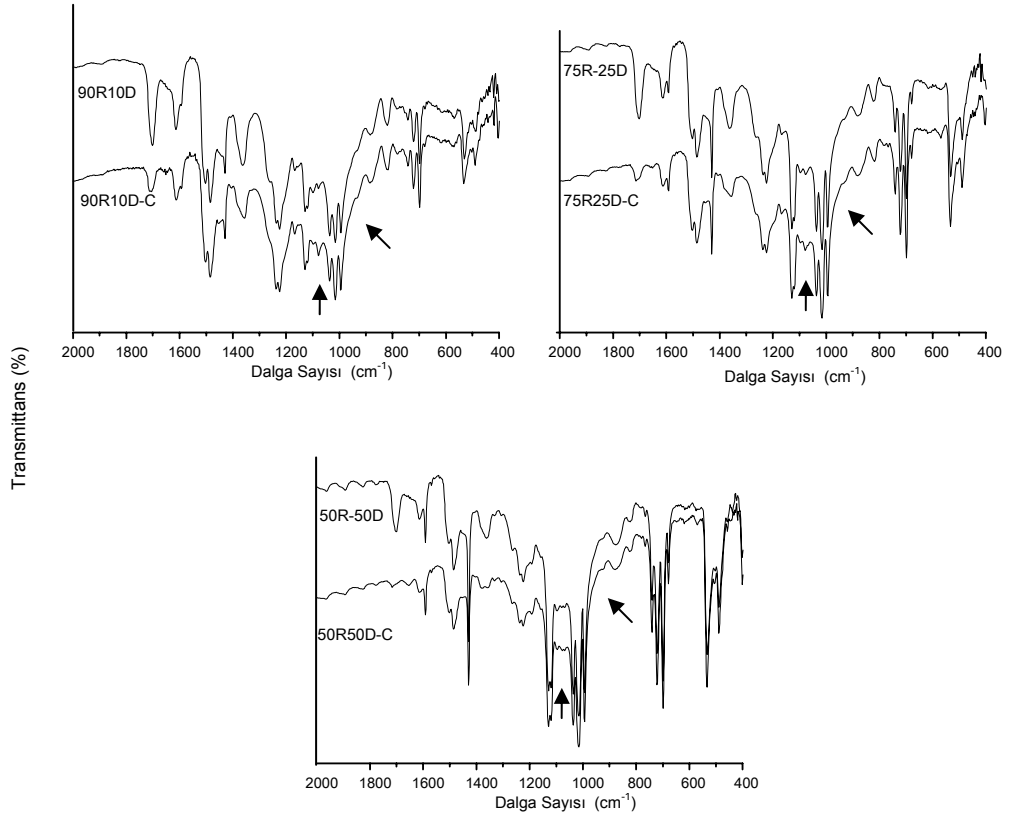
*: Tüm ürünlerin kür işlemi 145°C'de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.29. R-D polimerlerine ait DSC eğrileri.

Şekil 4.28-29 ve Tablo 4.6'dan da görüldüğü gibi ürünlere uygulanan yüksek sıcaklıktaki kür işlemi esnasında polimer yapılarında farklı oluşumlar ve kısmen de olsa bozunmalar meydana geldiğinden (300°C'deki kür işleminde rengin bozulup kararmaya başlaması ile görülmektedir) ısı kararlılığın yüksek olması istenilen durumlarda, ürünlerin kür işlemi uygulamadan veya daha düşük sıcaklıklarda uygulanarak kullanılması daha uygun olacaktır. Başka bir deyişle ürünlerin ısı kararlılığı belirgin bir şekilde arttırılamamıştır. Buna karşın pratikte bulunan bakiye (PB) değerleri teorik olarak hesaplanan değerlere (TB) göre artmaktadır. Nitekim özellikle 50R50D reçinesinin DTG eğrisinde ~330°C'de maksimum veren bir bölgenin olması ve bu reçineye ait DSC eğrisinde (Şekil 4.29) bu sıcaklıklarda şiddetli bir ekzoterm pikin başlaması, ısı dayanımı düşük yeni türlerin varlığını işaret etmektedir [145].

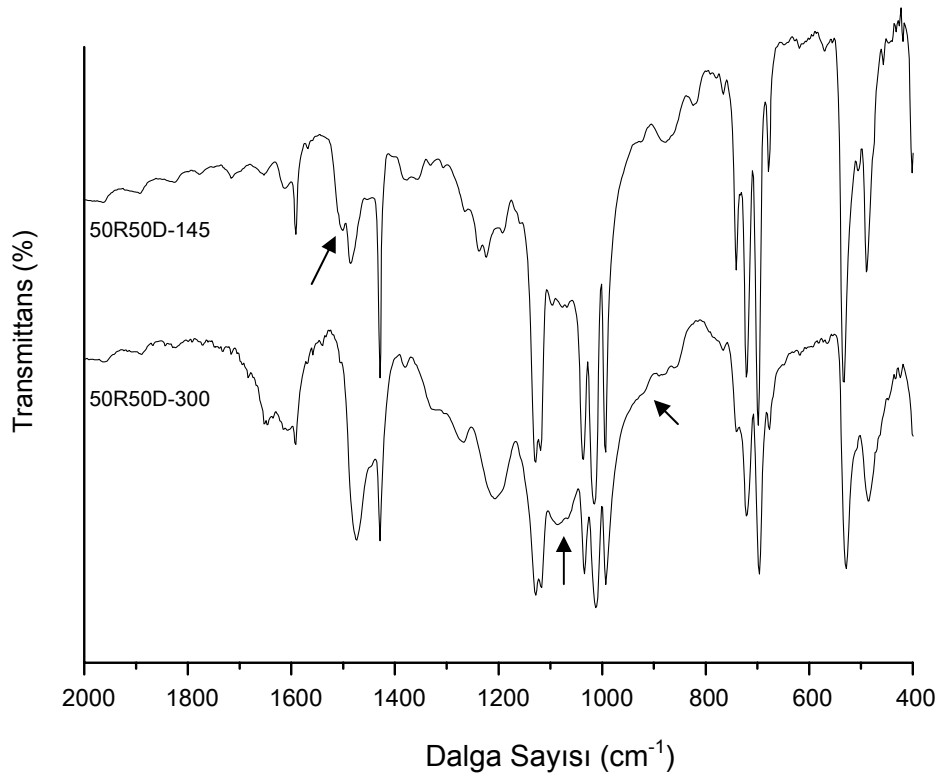
Kür edilmiş polimerlerin FTIR spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.30) Si-O-CH₂ bandına ait olan 926 ve 1078 cm⁻¹'deki bantların şiddetinde artış olmaktadır (926 cm⁻¹ piki için: 1,3-1,7 kat, 1078 cm⁻¹ piki için: 1,25-2,45 kat). Ayrıca reaksiyon sırasında yan reaksiyon sonucu oluşan siklik yapıdaki siloksan yapılarını işaret eden 1015 cm⁻¹'deki bandın şiddetinde düşüş olmaktadır (1,01-1,27 kat). Bu durum kür işleminin Si-O-CH₂ oluşumunu arttırdığı, yani yan reaksiyonlar sonucu oluşan siklik türlerin bir kısmının daha R yapısındaki metilol grupları ile reaksiyona girdiğini göstermektedir. Modifikasyon reaksiyonları sonucu R-D ürünlerinin FTIR spektralarında halkadaki süstitüsyonun değişmesine bağlı olarak ortaya çıkan 1700 cm⁻¹'deki absorpsiyon bantının şiddeti kür işlemi sonucu azalmış ve yine halkadaki süstitüsyonun farklanması sonucu 1648cm⁻¹'de yeni bir absorpsiyon pikinin oluşmasına neden olmuştur. Modifikasyonda kullanılan DFSD bileşiğinin miktarı arttıkça bu etki çok daha net bir şekilde izlenmektedir.



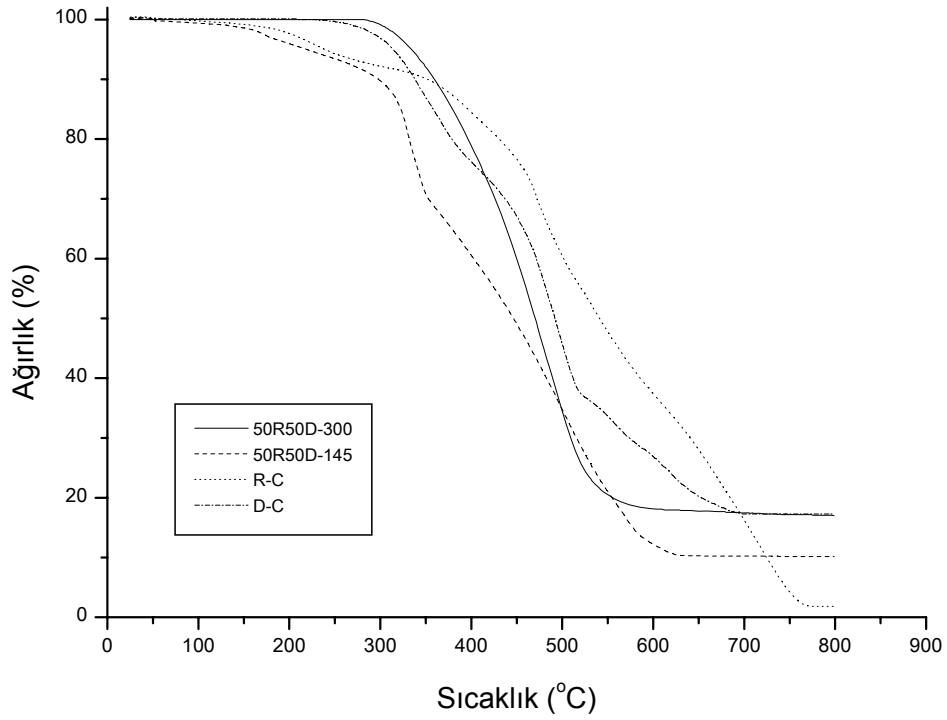
Şekil 4.30. R-D-C polimerlerine ait FTIR spektrumları.

Yukarıda belirtildiği gibi kür işlemi Si-O-CH₂ oluşumunu arttırmakta, yani yan reaksiyonlar sonucu oluşan siklik türlerin bir kısmının daha R yapısındaki metilol grupları ile reaksiyona girmesini sağlamaktadır. Ancak TGA ve DTA analizlerinin de gösterdiği gibi bu reaksiyonun tamamen gerçekleşmesi kür edilme sıcaklığı olan 145°C’de tamamen gerçekleşmediği ve kür edilen örneklerde bir miktar siklik türlerin var olduğu anlaşılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda (300°C) kür edilme ürün yapısı içindeki olası siklik ve oligomerik türlerin daha büyük yapılar oluşturmasına, ayrıca bu türlerin ana polimer zincirlerine Si-O-CH₂ şeklinde bağlanmasına neden olmaktadır. Bu durum 300°C’de kür edilen 50R50D-300 ve 145°C’de kür edilen 50R50D-145 reçinelerinin FTIR spektrumlarının karşılaştırıldığı Şekil 4.31’de Si-O-CH₂ ve siklik türleri işaret eden titreşimlerin sırasıyla şiddetlerinin artması ve azalmasından kolaylıkla izlenebilmektedir. Bu durumun doğal bir sonucu olarak TGA eğrilerinde değişiklikler ortaya çıkmıştır. 50R50D-145 reçinesi R’ye göre daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya

başlarken, 50R50D-300 reçinesinin ilk %10'luk bozulması R'ye göre daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir (Şekil 4.32 ve Tablo 4.7). Her ne kadar 300°C'deki kür işlemi 145°C'dekine göre ısıl kararlılığı daha fazla iyileştiriyor ise de reçineler 300°C'de kür edildiklerinde ciddi bir renk bozulması ve kararma yaşandığından, R-D reçinelerinin kür sıcaklığı 145°C olarak sabit tutulmuştur. Bu renk değişimi fenolik yapıda belirgin yapısal farklılıklardan kaynaklanmaktadır (147). Bu durum FTIR analizleri ile de (Şekil 4.31) izlenebilmektedir. 300°C'de kür işlemi uygulanması ile Si-O-CH₂ oluşumuna atfedilen 926 ve 1080 cm⁻¹ bölgesindeki absorpsiyon bantlarının şiddetinde belirgin bir artış izlenmekte ancak fenolik yapıda o ve p süstitüsyonunu belirten 1503 cm⁻¹'deki absorpsiyon bandının şiddeti çok düşmektedir. Bu durum 300°C'de yapılan kür işleminin fenolik yapıda bozulmalar meydana getirdiğini işaret etmektedir. Şekil 4.29'da R-D ürünlerine ait DSC eğrilerinde de ~300°C civarında endotermik bir bölgenin başlaması da (50R50D-C ürünü için çok belirgin) ana polimer yapısında bozulmaların başladığının diğer bir göstergesidir.



Şekil 4.31. 50R50D-145 ve 50R50D-300 ürünlerine ait FTIR spektrumları.



Şekil 4.32. 50R50D-145 ve 50R50D-300 ürünlerine ait TGA ve DTG eğrileri.

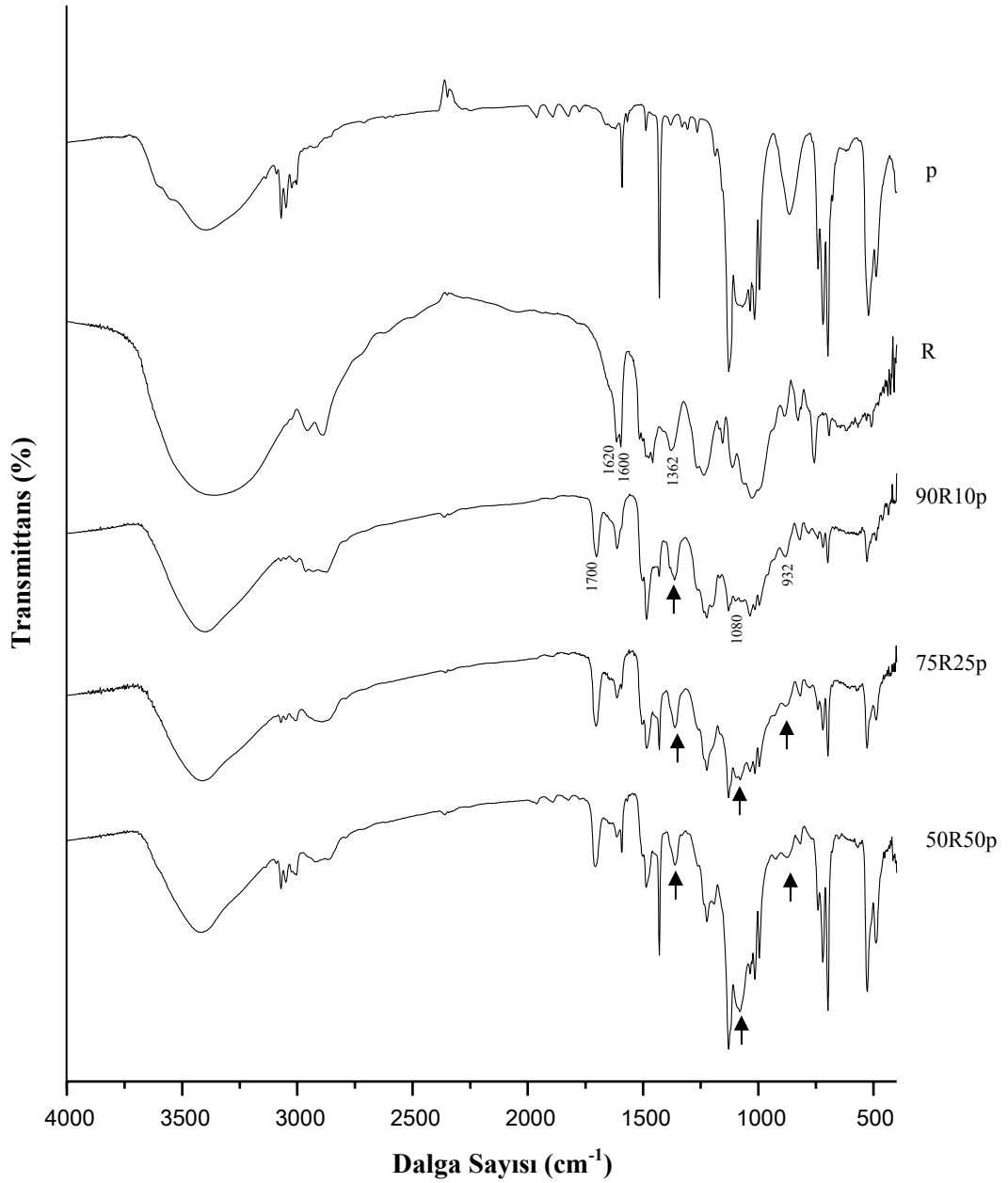
Tablo 4.7. 50R50D-145 ve 50R50D-300 reçinesine ait TGA verileri.

%	Sıcaklık (°C)			
	R-C	D-C	50R50D-145*	50R50D-300**
Ağırlık kaybı				
5	238	312	219	334
10	351	337	298	359
25	457	408	341	412
50	541	492	446	470
75	663	613	533	523
(Bakiye)	768 (%2)	687 (%17.4)	627 (%11)	590 (%17.9)
TB			9,70	9,70

*: Kür işlemi sıcaklığı 145°C

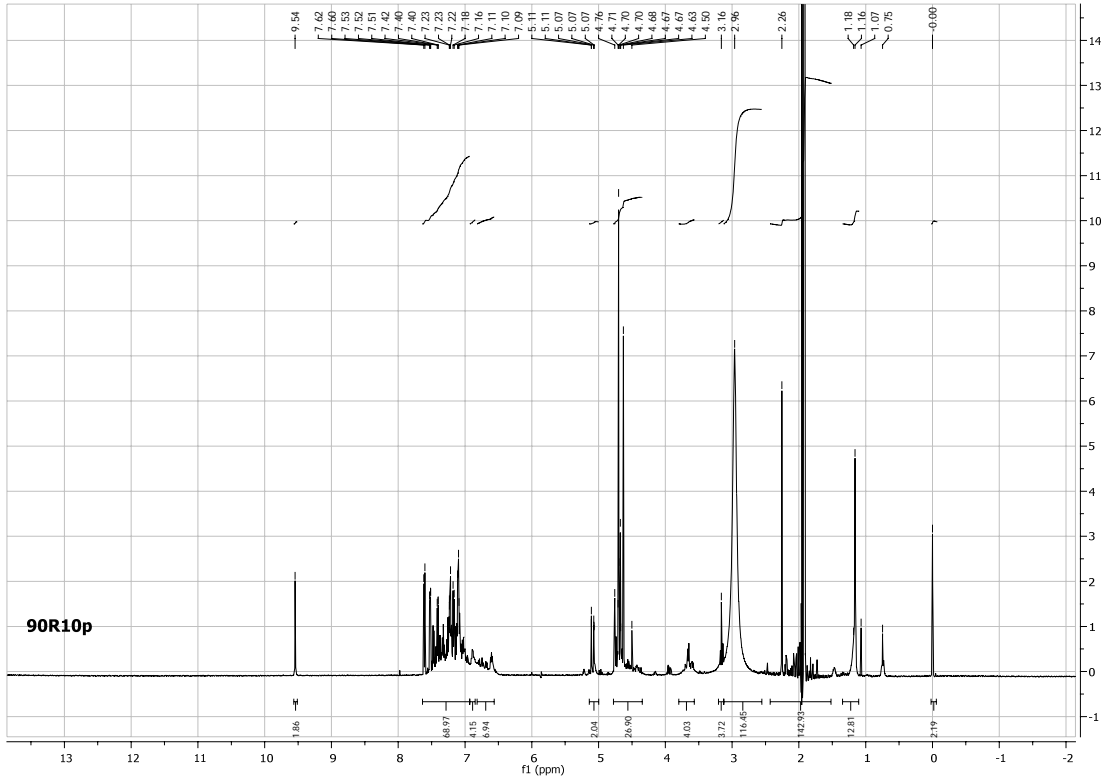
** : Kür işlemi sıcaklığı 300°C

Şekil 4.33'de R reçinesinin p ön polimeri ile modifikasyonu sonucu elde edilen R-p polimerlerine ait FTIR spektrumları verilmiştir. Spektrelerden R-D polimerlerine benzer olarak iki farklı reaksiyonun gerçekleştiği görülmektedir. İlk reaksiyon metilol grupları ile silanol grupları arasındaki reaksiyon sonucu modifikasyon bileşiğinin miktarına bağlı olarak farklı şiddetlerdeki Si-O-CH₂ oluşumunu işaret eden 932 ve 1079 cm⁻¹'de yeni piklerin oluşumudur. p yapısında bulunan ve Si-OH titreşimlerine ait olan yaygın 860 pikinin kaybolması ve R'ye ait 3250-3100 cm⁻¹ bölgesindeki yaygın pik ve 1362 cm⁻¹ pikinin şiddetinin azalması da, R yapısındaki metilol grupları ile p yapısındaki Si-OH gruplarının reaksiyona girdiğini işaret etmektedir. p'in FTIR spektrumunda görülen 1040-1100 cm⁻¹ aralığındaki yaygın tepe, modifikasyon sonucunda R-p polimerlerinde Si-O-CH₂ yapılarının oluşumu sonucunda 1079 cm⁻¹'de şiddet artışı anlamına da gelen pik yarılmaya uğramıştır. Diğer olası reaksiyon olan silanol ile fenol hidroksili arasındaki reaksiyon sonucunda 1700 cm⁻¹'de yeni bir pik oluşmaktadır. R-D polimerlerine benzer olarak p moleküllerinin de bir kısmının fenol hidroksiline yöneldiği 1700 cm⁻¹'de yeni bir pik oluşumu ve 1600 ve 1620 cm⁻¹'deki yarık pik şiddetinin önemli ölçüde azalması şeklinde izlenmektedir.

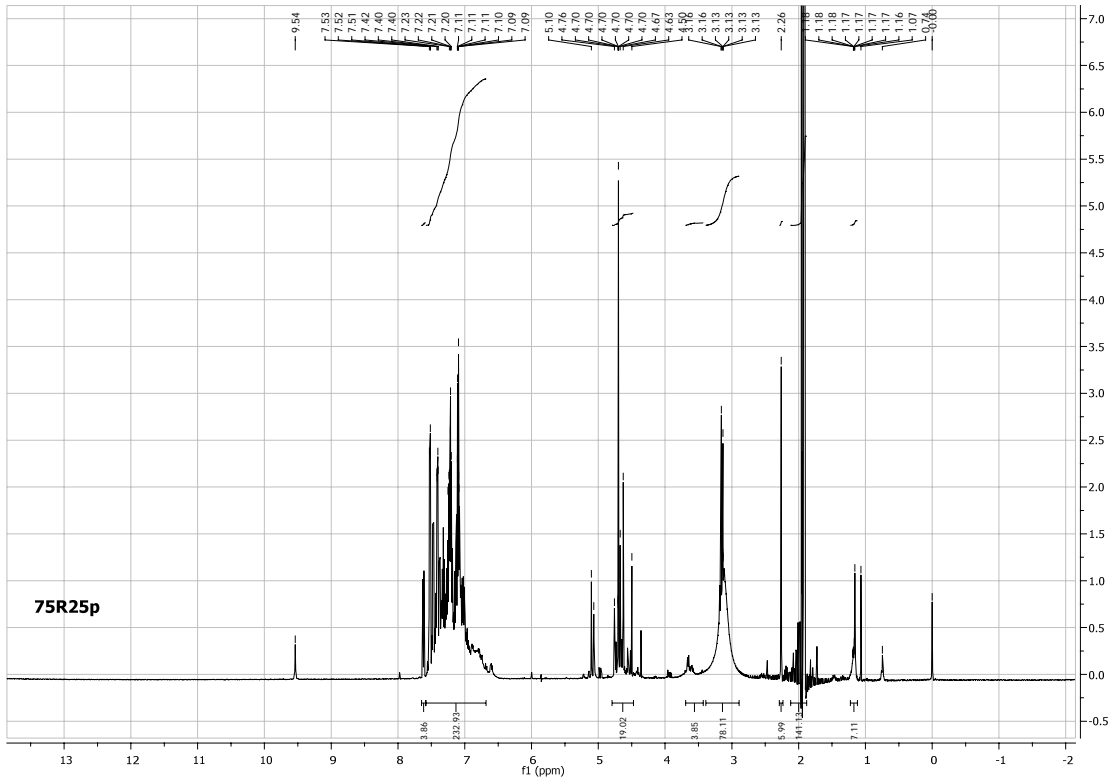


Şekil 4.33. R-p reçinelerine ait FTIR spektrumları.

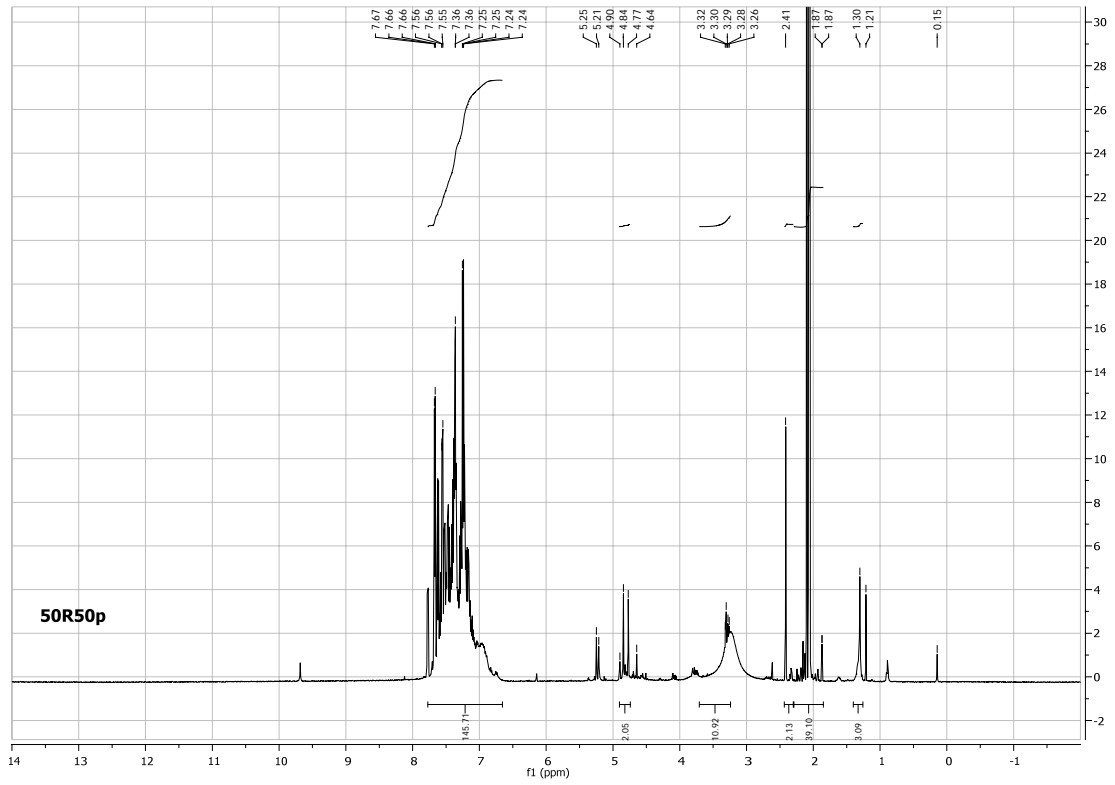
Şekil 4.34-4.36'da ise R-p reçinelerine ait NMR spektrumları görülmektedir. R-D ürünlerine benzer olarak R-p ürünlerinin H-NMR spektrumlarında da iki bileşik arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşan Si-O-CH₂ bağına ait pikin tüm ürünlere ait spektrumlarda görünüyör olması ve R reçinesine ait metilol grubuna ait çoklu piklerin (4.4-4.8 ppm bölgesi) bir çoğunun yok olması beklenilen reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.34. 90R10p ürününe ait NMR spektrumu.

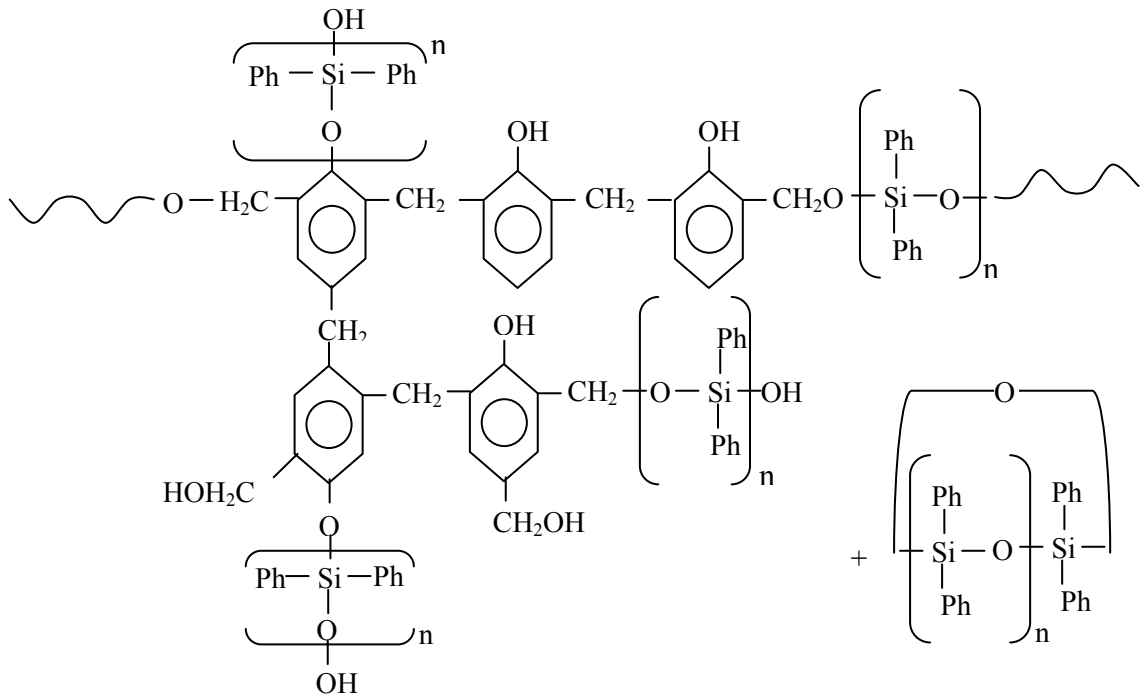


Şekil 4.35. 75R25p ürününe ait NMR spektrumu.



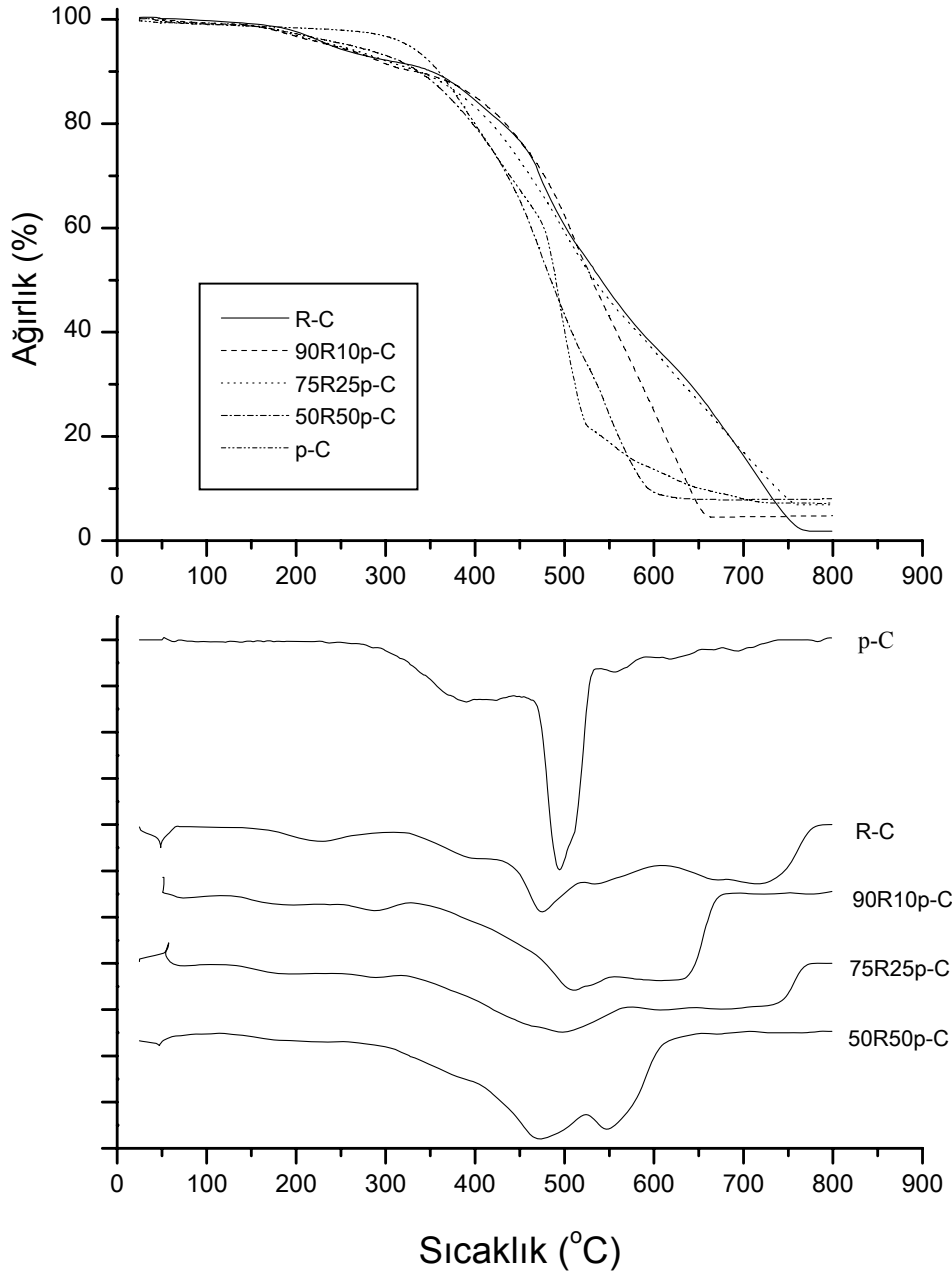
Şekil 4.36. 50R50p ürününe ait NMR spektrumu.

FTIR ve H-NMR analizleri değerlendirmelerine göre R-p ürünlerinin olası kimyasal yapısı Şekil 4.37’de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.37. R-p reçinelerine ait olası ürün yapısı.

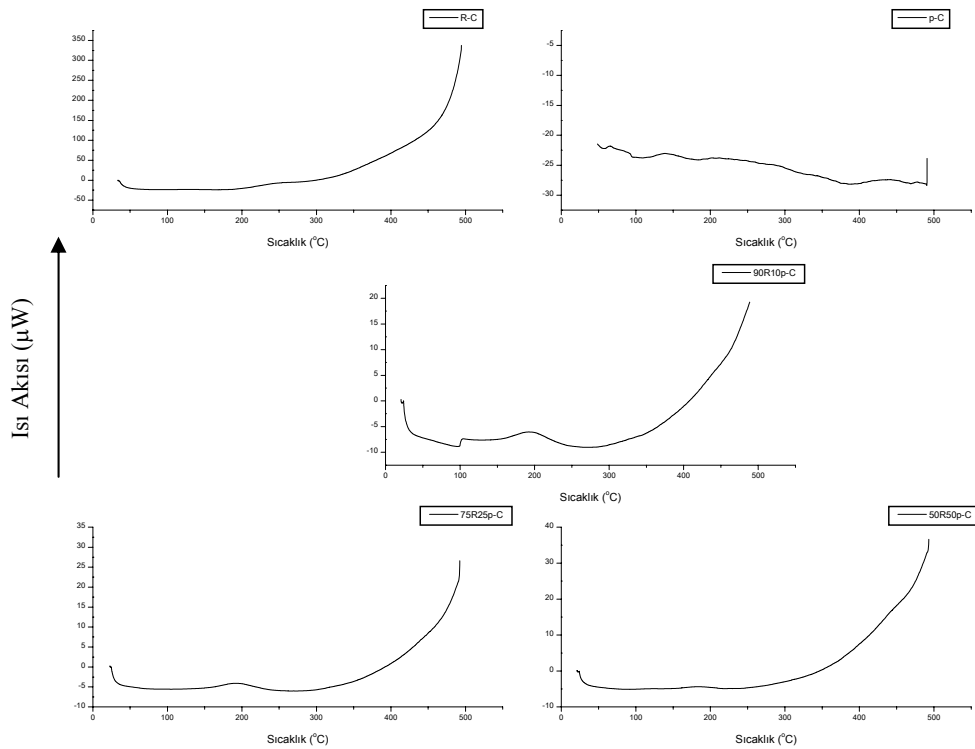
R-p polimerlerinin Şekil 4.38-39 ve Tablo 4.8'de verilen TGA ve DSC analizleri sonuçları incelendiğinde kür edilmiş R-D polimerlerine benzer şekilde kür işleminin uygulanması ısı kararlılıklarda belirgin bir artış sağlamamıştır. Burada da R-D polimerlerindeki duruma benzer olarak reaksiyona giremeyen yapıların yüksek sıcaklıklarda kendi aralarında birleşerek daha uzun zincirler oluşturması ve bu esnada ağırlık kaybetmeleri, yüksek sıcaklıklarda kür işleminin uygulanması ile polimer ürünlerin yapılarında reaksiyona girmemiş olan fonksiyonel grupların daha ileri derecede reaksiyonu ile farklı yapıların oluşumunun yanında kısmen de olsa bozulmalar meydana geldiği düşünülmektedir. Yine de modifiye ürünlerin PB değerlerinde artış yaşanmaktadır.



Şekil 4.38. R-p ürünlerine ait TGA ve DTG eğrileri.

Tablo 4.8. R-p ürünlerine ait TGA verileri.

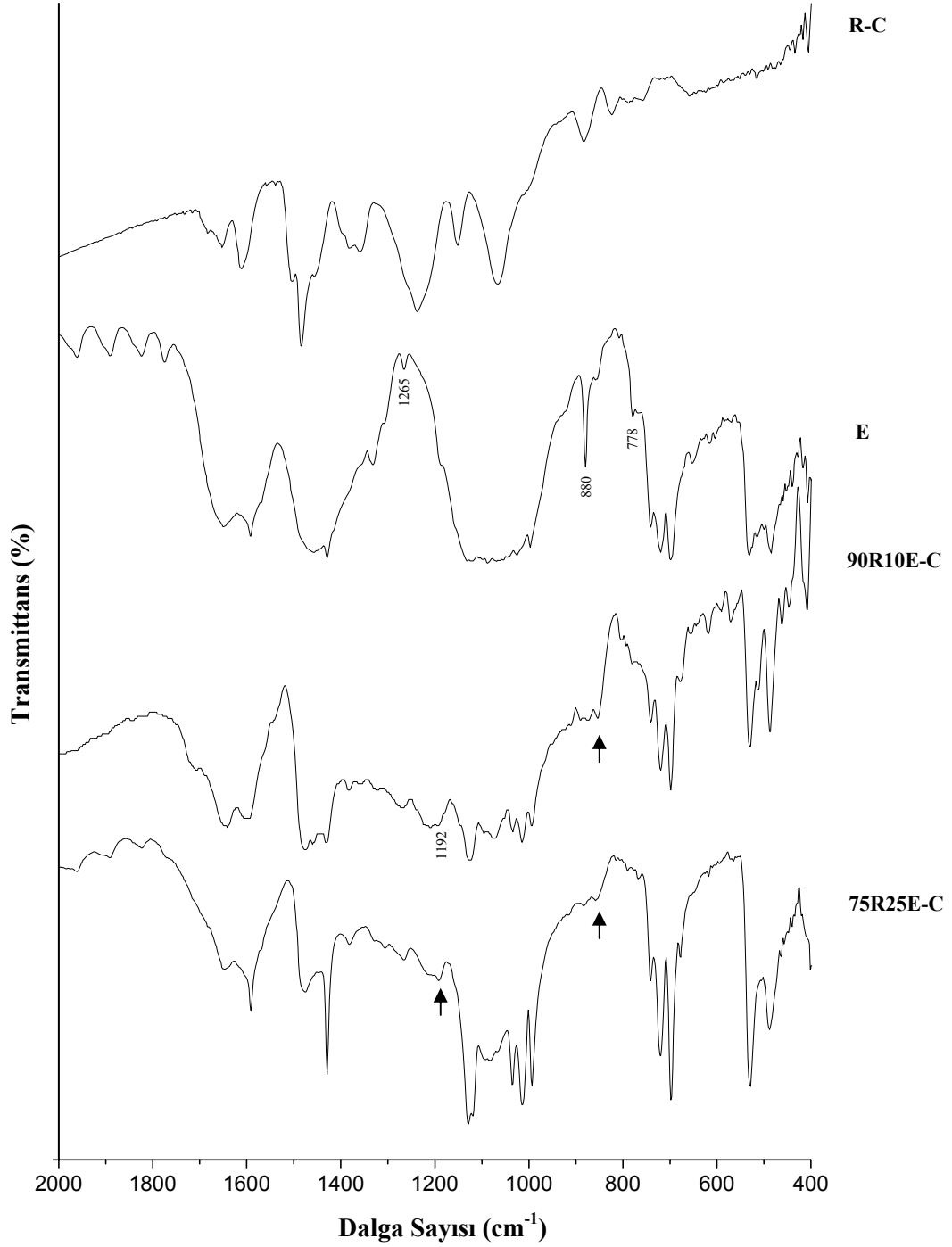
%	Sıcaklık (°C)				
	R-C	p-C	90R10p-C	75R25p-C	50R50p-C
5	238	326	240	244	263
10	351	359	333	334	337
25	457	419	458	442	419
50	541	490	530	533	485
75	663	519	600	659	548
(Bakiye)	768 (%2)	728 (%7,3)	660 (5)	759 (%7)	608 (%9)
TB			1,87	3,33	4,65



Şekil 4.39. R-p ürünlerine ait DSC eğrileri.

E modifiye R reçinelerinin sentezinde, R reçinesinin E ile harmanlanması ve ardından katalizörün eklenmesi esnasında ağırlıkça 50-50 oranında hazırlanmış örnekler, katalizör ilavesi ile hemen jellenmiştir. Jel süresinin çok kısa olmasından dolayı 50R50E reçinesi sentezlenememiştir. Ayrıca R ile E arasındaki reaksiyon kür işlemi

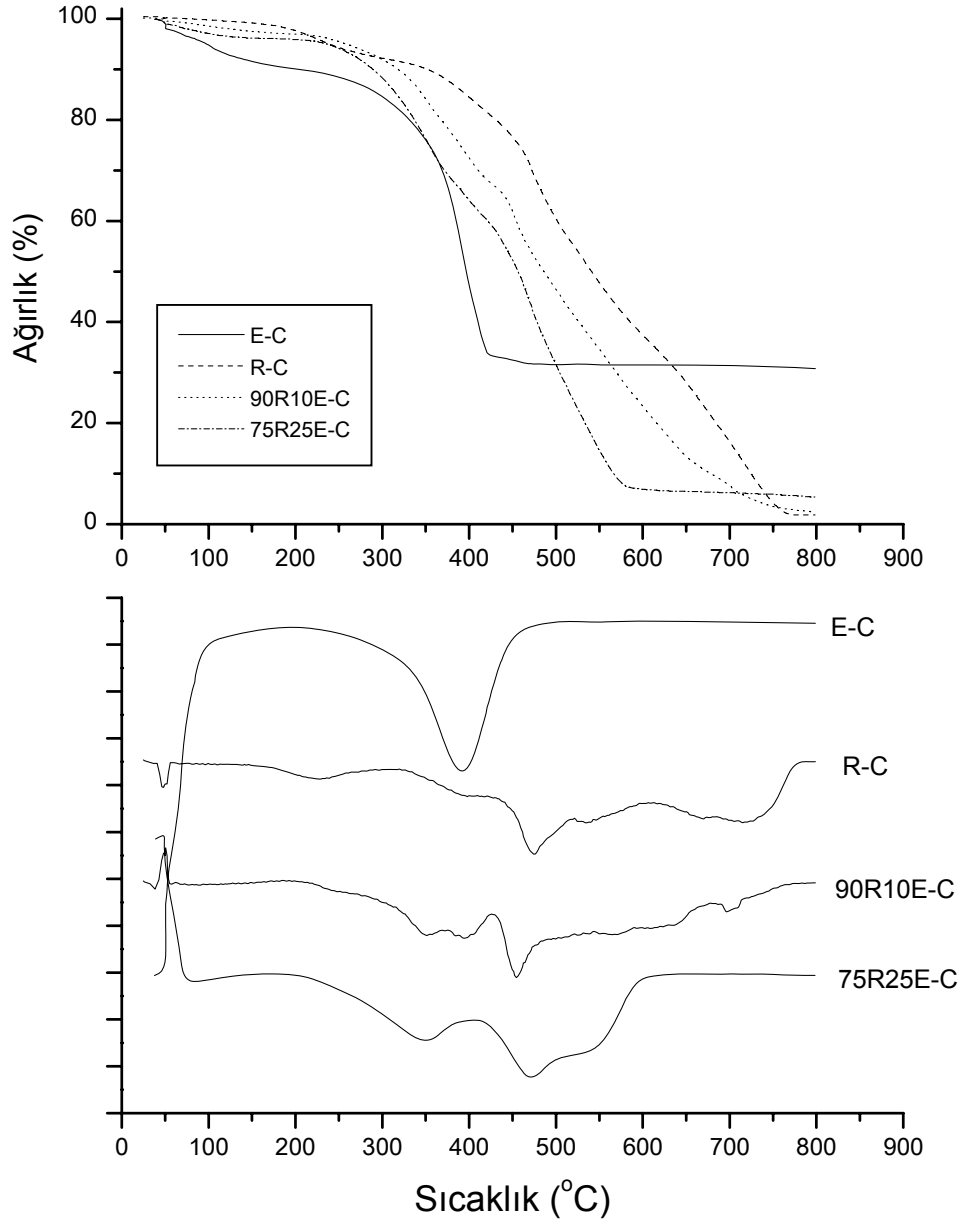
süresince gerçekleştiğinden, tüm analizler kür işlemi yapıldıktan sonra uygulanmıştır. R reçinesinin E ürünü ile modifikasyonu sonucunda elde edilen R-E polimerlerine ait FTIR spektrumları Şekil 4.40'da görülmektedir. Epoksi ile kür edilen fenolik reçinelerde çapraz bağlanma, epoksi grubunun fenol hidroksili ile reaksiyona girmesi ile gerçekleşmektedir. Dolayısıyla FTIR analizlerinde Ph-OH titreşimleri ve yeni oluşan Ph-O-CH₂ yapısı aranmıştır. Ayrıca epoksi grubuna ait olan 1265, 880 ve 778 cm⁻¹'deki pikler incelenmiştir. Şekil 4.40'da da görüleceği gibi R reçinesinin FTIR spektrumunda 1236 cm⁻¹ civarında bulunan Ph-OH grubuna ait absorpsiyon pikinin şiddeti E ürünü ile modifikasyon sonucu belirgin bir şekilde azalarak ufak bir omuz haline dönüşmüş ve yeni oluşan Ph-O-CH₂ pikleri 1192 cm⁻¹ civarında görülmeye başlanmıştır. Ayrıca E yapısında epoksi grubuna ait olan 880 cm⁻¹'deki absorpsiyon piki de tamamen kaybolarak ufak bir omuz haline dönüşmüştür. Bu durum E ürünü ile R reçinesinin beklenildiği şekilde reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 4.40. R-E reçinelerine ait FTIR spektrumları.

R-E polimerlerinin TGA ve DSC analizi sonuçları incelendiğinde (Şekil 4.41-42 ve Tablo 4.9) E ürününün yapıya girmesiyle R reçinesinin bozulma yapısını değiştirdiği rahatlıkla görülmektedir. %10 oranında E kullanıldığında elde edilen reçinenin ilk %5'lik bozulma miktarı 20°C civarında artmaktadır. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda R reçinesi R-E reçinelerine göre daha yüksek bir ısıl kararlılık göstermektedir. R

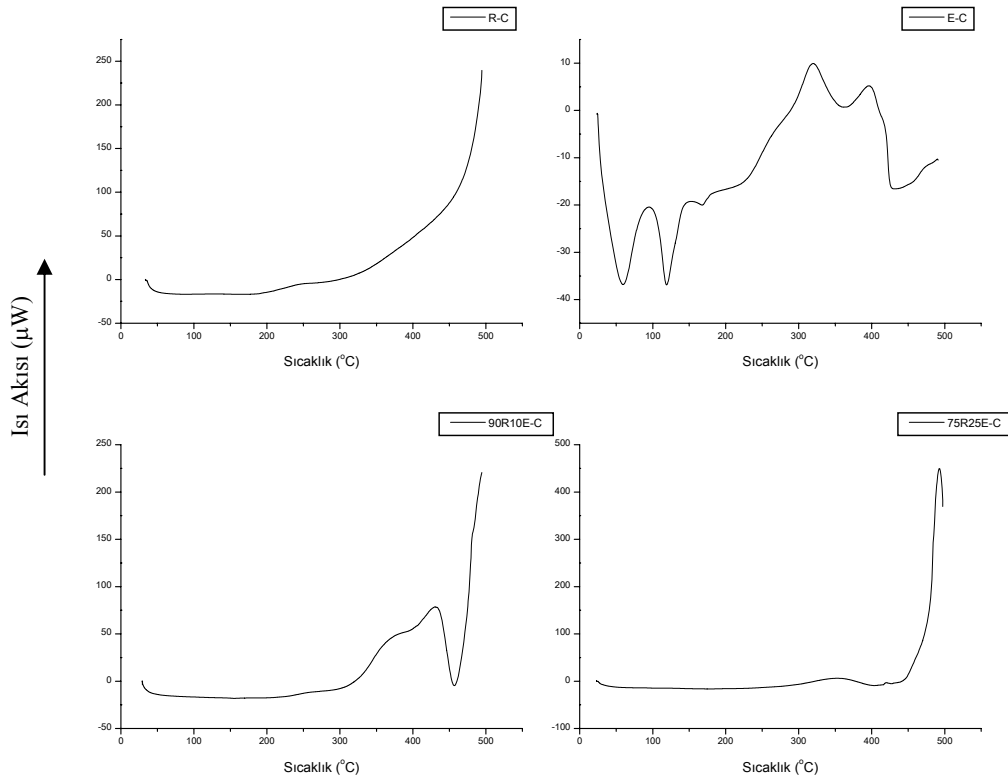
reçinesinin DFSD ve p bileşikleri ile modifikasyon ürünlerindeki benzer olarak yüksek sıcaklıklarda uygulanan kür işleminin ısıl kararlılığı olumlu yönde etkilemediği görülmektedir.



Şekil 4.41. R-E reçinelerine ait TGA-DTG eğrileri.

Tablo 4.9. R-E reçinelerine ait TGA verileri.

%	Sıcaklık (°C)			
	R-C	E	90R10E-C	75R25E-C
5	238	98	259	236
10	351	204	318	287
25	457	352	390	353
50	541	397	484	456
75	663	---	591	518
(Bakiye)	768 (%2)	442 (%32,75)	780 (%3)	600 (%7)
TB			5,07	9,68



Şekil 4.42. R-E ürünlerine ait DSC eğrileri.

4.3.1. Modifiye Resol Ürünlerine Uygulanan Yüzey Örtü Testleri Sonuçları

Modifiye R reçinelerinden Bölüm 3.5.1’de belirtildiği şekilde hazırlanan filmlere, Bölüm 3.5.2’de belirtildiği gibi uygulanan yüzey örtü testleri ve çözücü dayanımı testleri sonuçları Tablo 4.10 ve Tablo 4.11’de verilmiştir.

Tablo 4.10. R esaslı reçinelerin yüzey örtü testleri sonuçları

Polimer	Sertlik (sn)	Adhezyon (%)	Kuruma Derecesi	Parlaklık (45°)	Darbe Dayanımı (%)	Su Dayanımı (Etkilenme)	Alkali Dayanımı (Etkilenme)	Asit Dayanımı (Etkilenme)
R-C	243	100	7	100	1	Yok	12 sa. sararma dökülme	16sa. Büzülme, kalkma
VSMR	235	100	7	100	40	Yok	Etki yok	24 sa. buruşma
90R10D-C	230	100	7	100	2	Yok	24 sa. sararma	Yok
75R25D-C	180	100	7	100	5	Yok	24 sa. etkilenme yok	Yok
50R50D-C	176	100	7	81	5	Yok	24 sa. etkilenme yok	Yok
90R10p-C	146	100	7	71	10	Yok	24 sa. sararma	Yok
75R25p-C	137	100	7	63	20	Yok	24 sa. etkilenme yok	Yok
50R50p-C	124	100	7	55	40-60	Yok	24 sa. etkilenme yok	Yok
90R10E-C	140	100	7	60	20	Yok	24 sa. sararma	Yok
75R25E-C	124	100	7	40	40	Yok	24 sa. etki yok	Yok

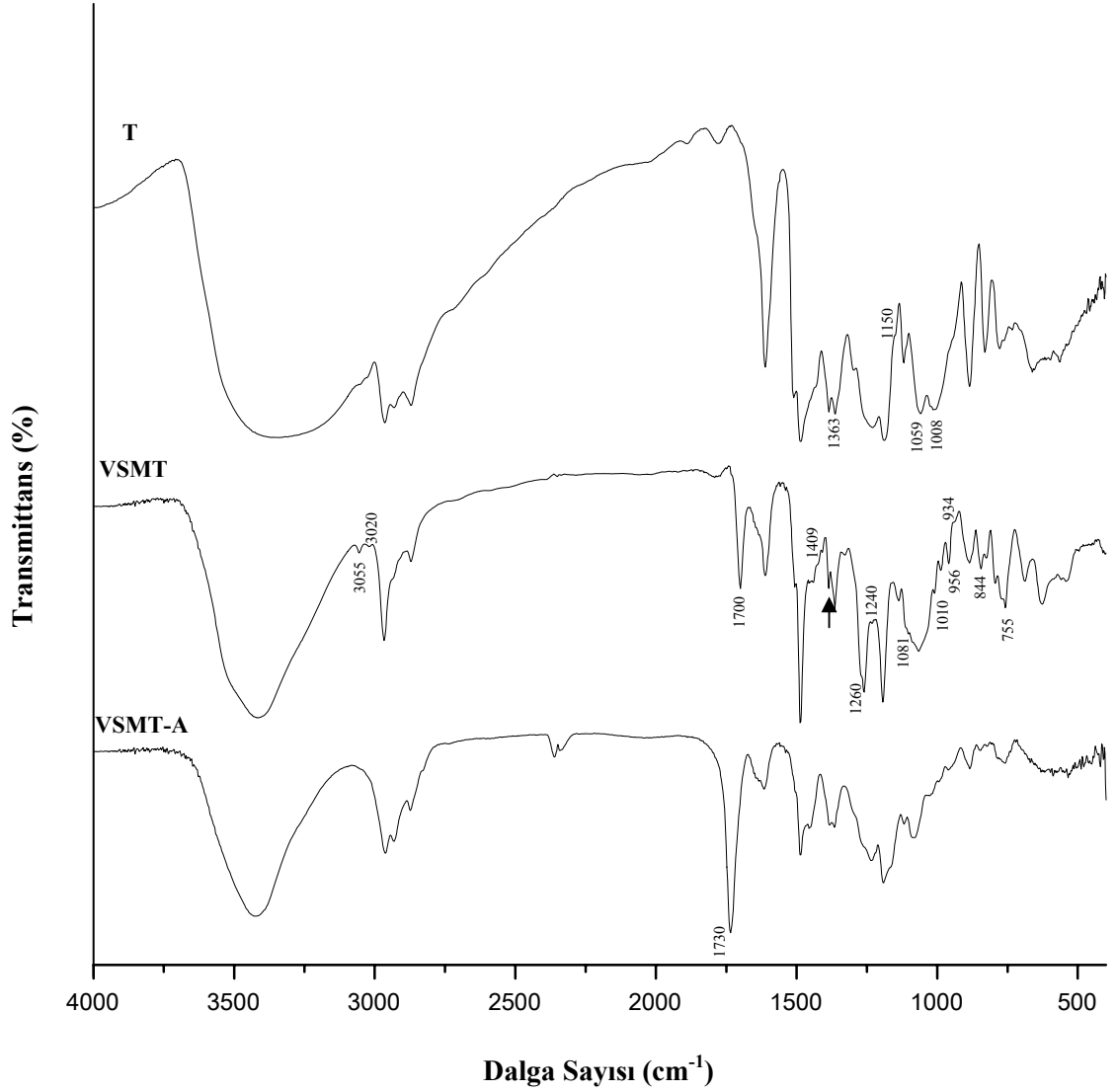
Tablo 4.11. R esaslı reçinelerin yüzey örtü testleri sonuçları

Polimer	Etanol	Toluen	Etil asetat	Aseton
R-C	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
VSMR-C	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
90R10D-C	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Hafif şişme, büzülme
75R25D-C	Etki yok	Etki yok	Hafif şişme, büzülme	Şişme, büzülme
50R50D-C	Etki yok	Etki yok	Şişme, büzülme	Şişme, büzülme
90R10p-C	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
75R25p-C	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Hafif şişme, büzülme
50R50p-C	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Şişme, büzülme
90R10E-C	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
75R25E-C	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok

4.4. MODİFİYE TETRAMETİLOL BİSFENOL-A ÜRÜNLERİNE AİT BULGULAR

Bu çalışmada T ön bileşiği 5 farklı bileşik kullanılarak modifiye edilmiş, elde edilen ürünlerin kimyasal yapıları aydınlatılmaya çalışılarak, havadaki ısı kararlılıkları ve yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilirlikleri incelenmiştir. Modifikasyonlar Bölüm 3.2.4'te anlatıldığı gibi, vinil ve silisyum içeren maddeler ile modifikasyon, (VSMT); DFSD ile modifikasyon (T-D reçineleri); p ile modifikasyon (T-p reçineleri), E ile modifikasyon (T-E reçineleri) ve PES ile modifikasyon (T-PES reçineleri) şeklinde sınıflandırılmıştır.

Şekil 4.43'de T, VSMT ve VSMT-A reçinelerine ait FTIR spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.43. T, VSMT ve VSMT-A reçinelerine ait FTIR spektrumları.

T reçinesine ait absorpsiyon bantları (cm^{-1}): 3300-3000 (serbest $-\text{OH}$ grubu); 3067 ve 3026 (aromatik $=\text{C}-\text{H}$ gerilmesi); 1610,1599, 1510 (aromatik halka $\text{C}-\text{C}$ gerilmeleri); 1178 (aromatik halkada $\text{C}-\text{H}$ titreşimi); 1385 ve 1363 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ grubu için $\text{C}-\text{H}$ düzlem içi); 2965 ve 2870 ($-\text{CH}_3$ grubu için $\text{C}-\text{H}$ asimetrik ve simetrik gerilme); 1891, 1778, 884 ve 829 (1,2,3,5- tetra sübstitüe ve 1,2,4- trisübstitüe aromatik $\text{C}-\text{H}$ düzlem içi eğilmesi); 1150 (metilol grubu $\text{C}-\text{O}$ titreşimi); 1059 (metilol grubu $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ titreşimi) 1008 (CH_2OH titreşimleri) şeklinde izlenmektedir [131-133,135].

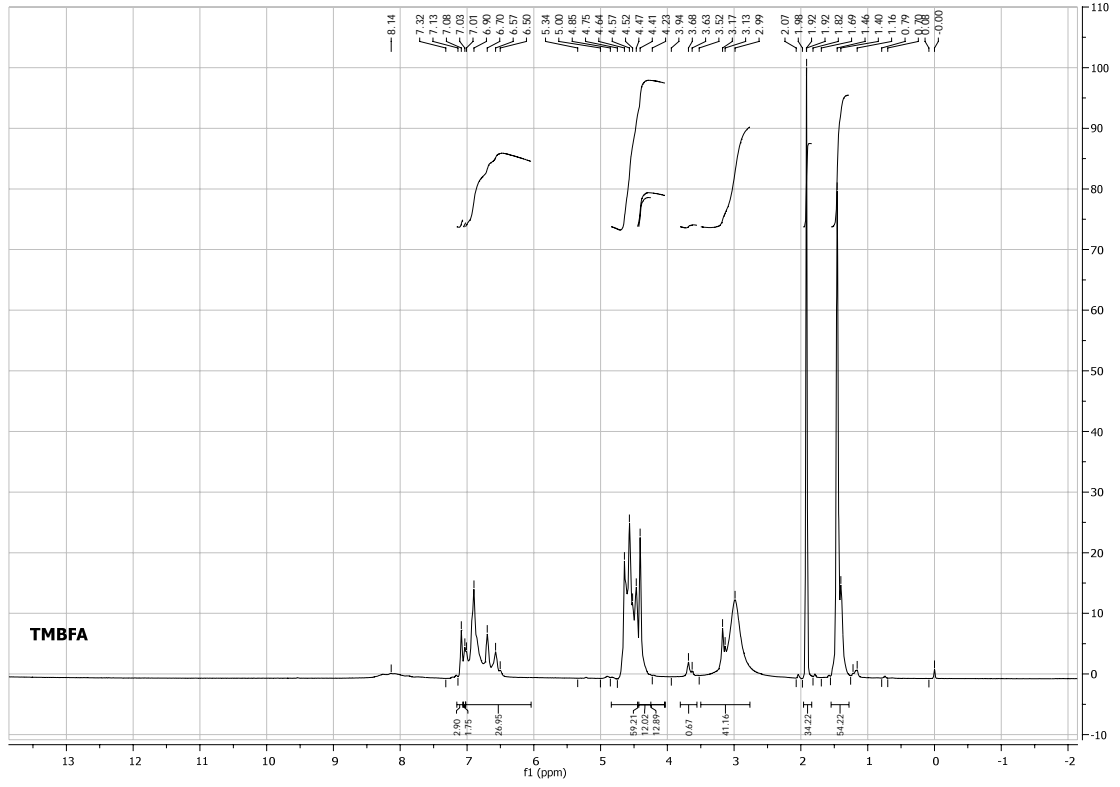
VSMT ürününe ait absorpsiyon bantları (cm^{-1}): 3055, 3020,1409, 1010 ve 956 ($\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$) titreşimleri; 1260, 844 ve 755 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$ titreşimleri) [131-133,135].

VSMT reçinesine ait FTIR spektrumu T ile karşılaştırmalı incelendiğinde; T ön bileşiğindeki serbest hidroksil gruplarının 3300-3000, 1062, 1150 ve 1008 cm^{-1} 'deki piklerinin şiddetinin çok azalması, klorlu silisyum bileşiklerinin bu gruplar ile reaksiyona girerek Si-O-CH₂ yapılarının oluşturduğunu işaret etmektedir. Bu gruba ait titreşimler ~930 cm^{-1} 'de bir omuz şeklinde ve 1081 cm^{-1} 'de bir pik olarak görülmektedir. 1700 cm^{-1} 'de yeni bir pikin oluşumu klorlu bileşiklerin bir miktarının fenol hidroksili ile reaksiyona girdiğini işaret etmektedir. Bu durum 1240 cm^{-1} 'de Si-O-Ph grubuna ait olan küçük bir pikin oluşumu ile de izlenmektedir. 1260, 844 ve 755 cm^{-1} 'deki pikler (CH₃)₃-Si ve (CH₃)₂-Si gruplarının titreşimlerinden kaynaklanmakta ve 3055, 3020, 1409, 1010 ve 956 cm^{-1} 'de Si atomuna bağlı vinil grubunun titreşimleri izlenmektedir.

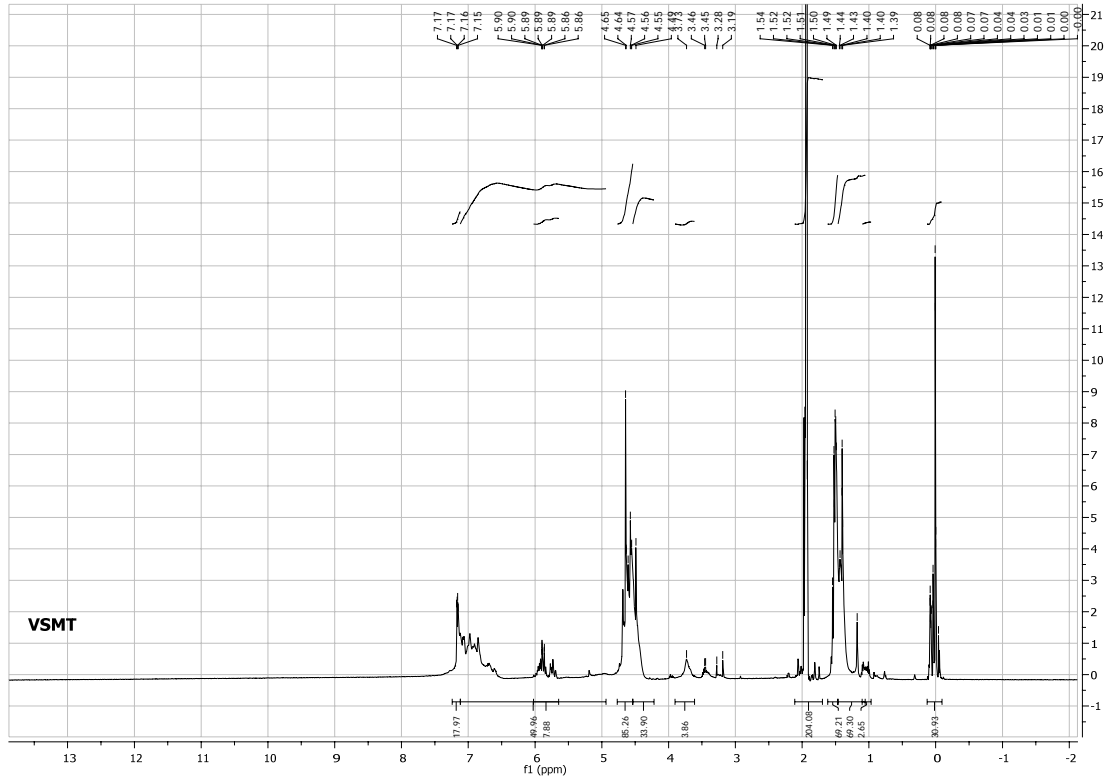
VSMT-A reçinesine ait FTIR spektrumu incelendiğinde ise vinil gruplarına ait absorpsiyon bantlarının kaybolması veya şiddetinin azalması ile yapıya giren akrilik yapıdaki bileşiklerin 1730 cm^{-1} bölgesindeki karakteristik piki ortaya çıkmıştır.

Şekil 4.44-4.46'da T, VSMT ve VSMT-A ürünlerine ait H-NMR spektrumları görülmektedir. Bu ürünler için karakteristik H-NMR (aseton-d₆) pikleri, δ (ppm): 9.19 (Ar-OH); 6.6-7.2 bölgesinde çoklu pik (aromatik H); 4.2-4.8 (CH₂OH) ; 3.0-3.17 (OH) 3.0-3.6 bölgesi (-Si-O-CH₂), Si-CH₃ (0-0.4); 5.19-5.90 (Si-Vinil). VSMT ürününe ait H-NMR spektrumunda Si-O-CH₂, Si-Vinil, Si-CH₃ gruplarına ait rezonans piklerinin tamamının görünüyör olması modifikasyon reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. VSMT-A ürünü durumunda ise akrilik esaslı bileşiklerin rezonans piklerinin spektrumda izlenmeye başlaması ve vinil gruplarına ait (hem VSMT hem de akrilik esaslı bileşikler) piklerin yok olması reaksiyonun gerçekleştiğini işaret etmektedir [141, 146].

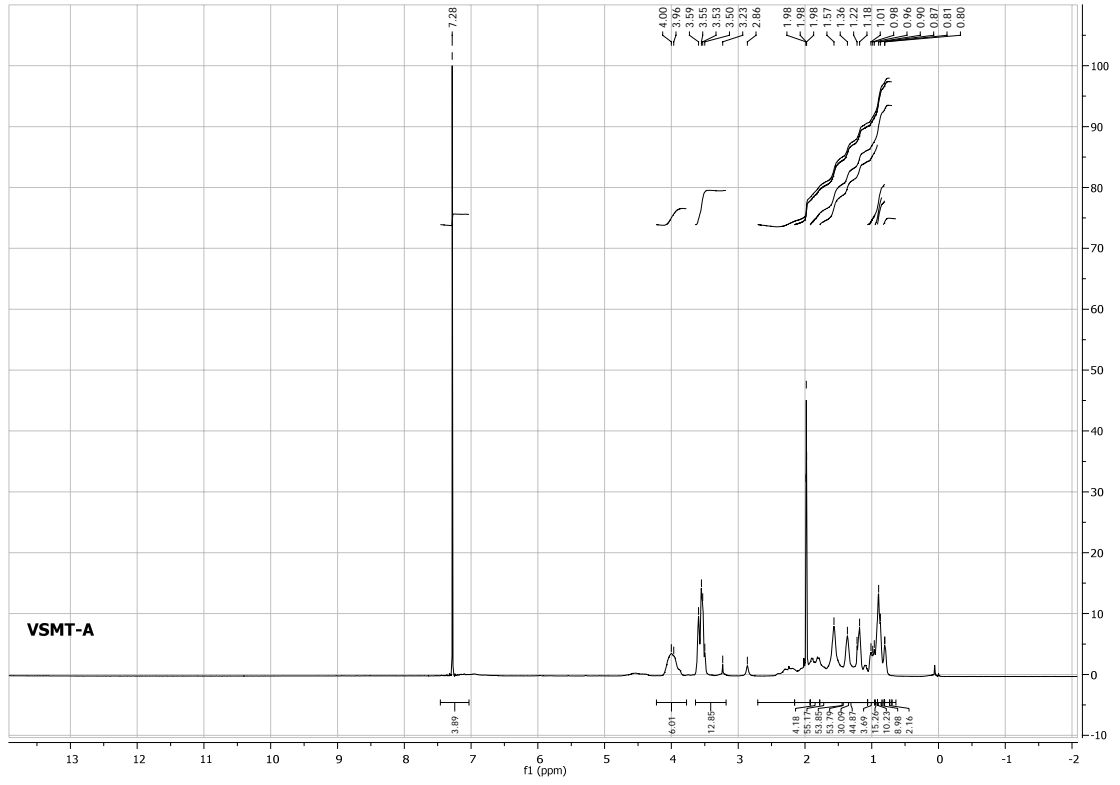
FTIR ve H-NMR sonuçlarına göre VSMT ürününün olası yapısı Şekil 4.47'de verilmiştir.



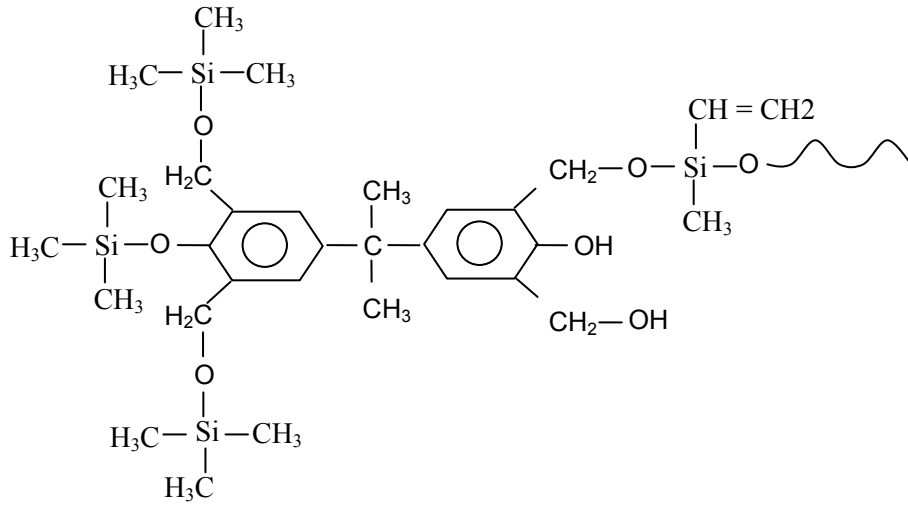
Şekil 4.44. T ürününe ait H-NMR spektrumu.



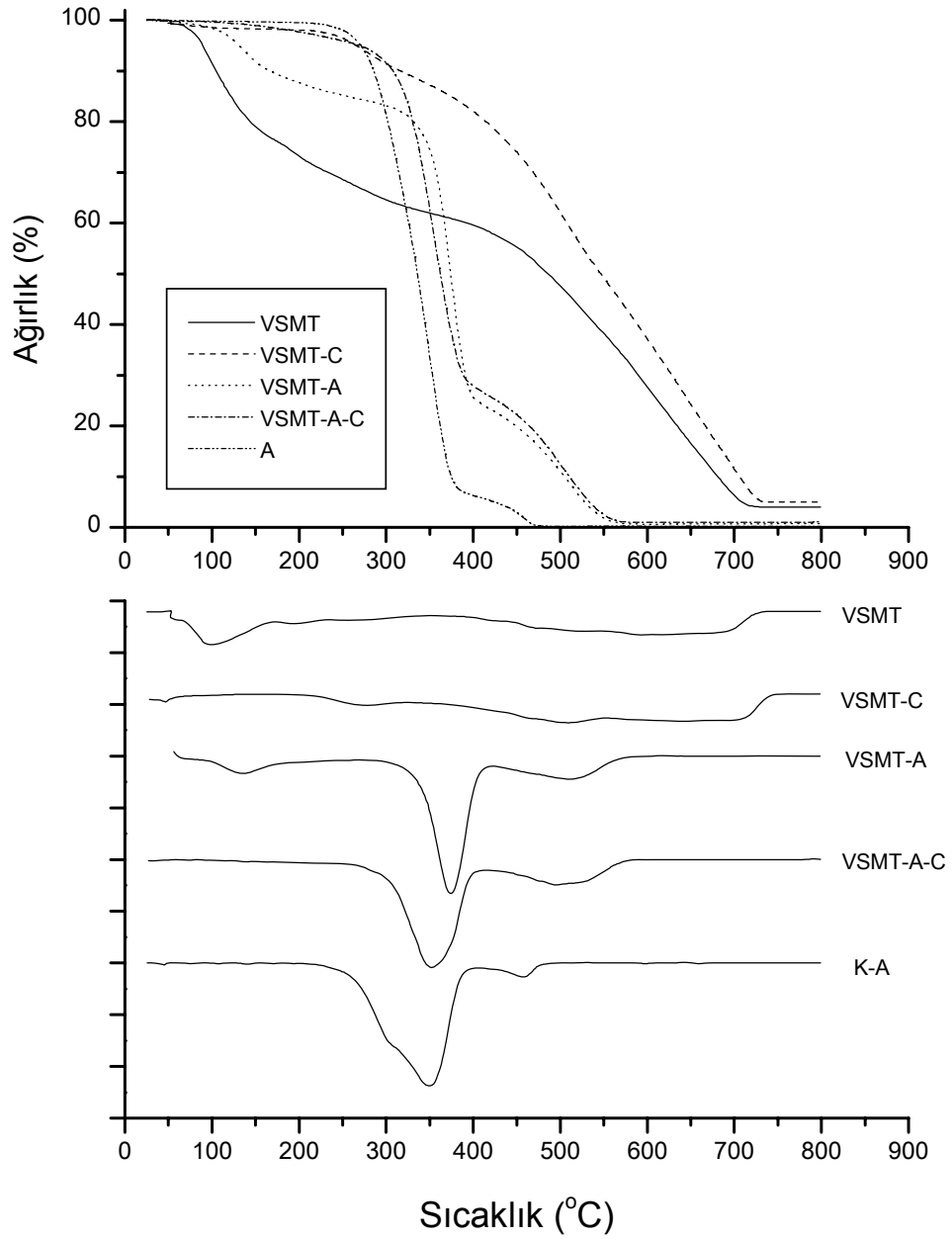
Şekil 4.45. VSMT ürününe ait H-NMR spektrumu.



Şekil 4.46. VSMT-A ürününe ait H-NMR spektrumu.



Şekil 4.47. VSMT ürününün olası yapısı.



Şekil 4.48. VSMT ve VSMT-A reçinelerine ait TGA, DTG eğrileri.

Şekil 4.48 ve Tablo 4.12 incelendiğinde; VSMT ürünü durumunda kür işlemi uygulanmasının ısıl kararlılığa olumlu etkisi olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Ancak bu ürüne akrilik bileşikle modifikasyon uygulandığında (VSMT-A) yapıda daha zayıf bağlar oluşturacak şekilde bir modifikasyon meydana geldiği için uygulanan kür işleminden sonra ısıl kararlılıkta bir iyileşme olmamış bilakis biraz düşme gözlenmiştir. Bu durum T-C ve K-A ürünlerinin havadaki ısıl kararlılıklarının sonuçları

karşılaştırıldığında da görülmektedir. PB değeri en yüksek ürün kür işlemi uygulanmış olan VSMT-C ürünüdür.

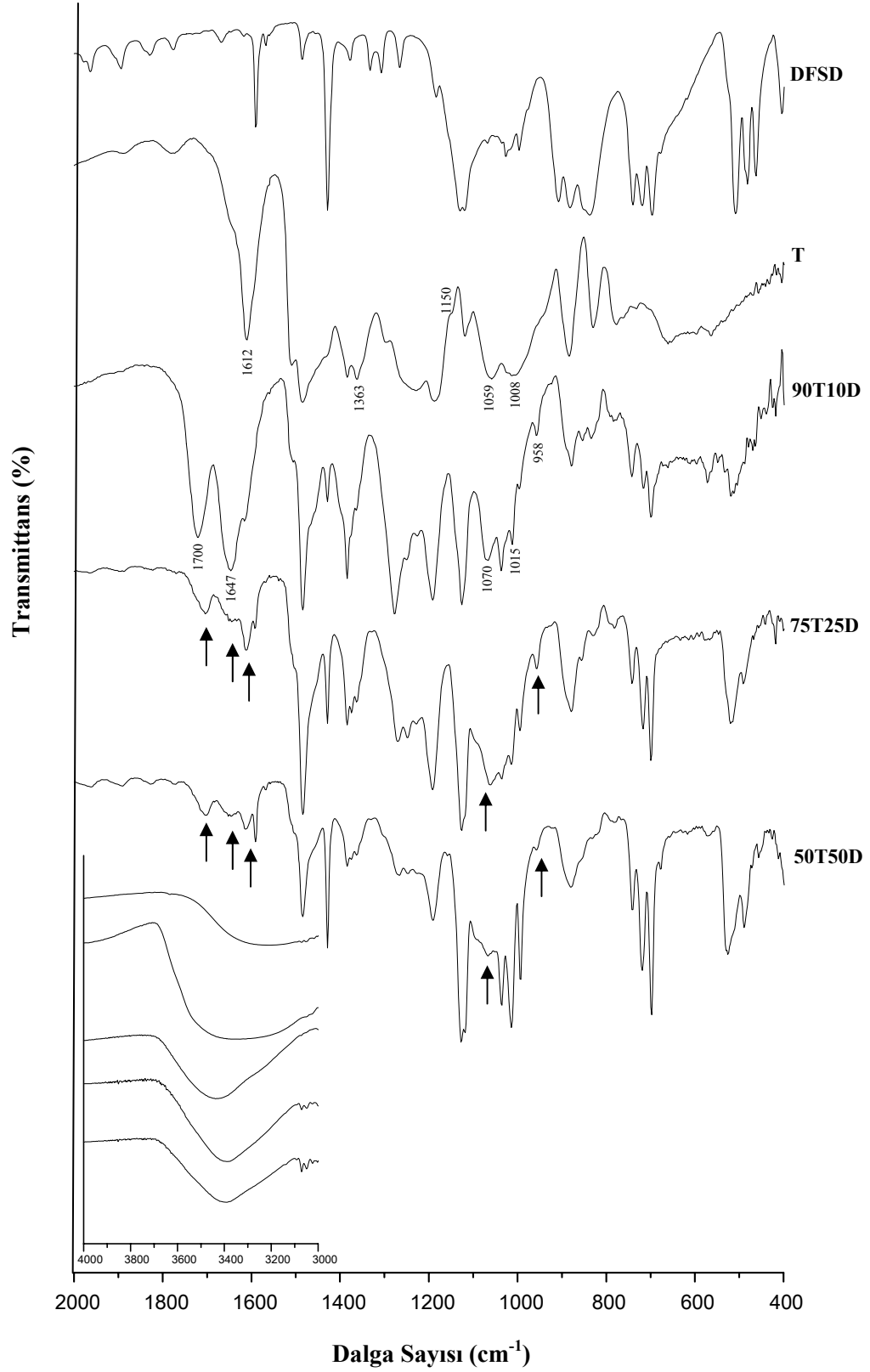
VSMT-C reçinesinin ilk %10'luk ağırlık kaybının olduğu sıcaklığa kadar bozunma davranışı T-C'ye göre biraz farklılık göstermektedir. İlk %10'luk bozulmalar karşılaştırıldığında VSMT'nin az da olsa daha düşük bir ısıl kararlılık sergilediği izlenmektedir. Ancak yaklaşık %25 ağırlık kaybından sonra bozunma hızının yavaş olması, bu ilk %10'luk bozulmanın post-cure reaksiyonlarından kaynaklandığını [147], yapıya Si türlerinin girmesiyle ısıl kararlılığın önemli bir şekilde arttığı söylenebilir. Yapıya Si türlerinin girmesi ~350°C'de başlayan ana bozulma adımının hızını oldukça düşürmekte, çok daha yavaş bir bozulma mekanizmasına çevirmektedir. Dolayısıyla çalışmada son bozunma sıcaklığı en yüksek ürün olarak VSMT-C elde edilmiştir.

Tablo 4.12. VSMT ve VSMT-A reçinelerine ait TGA verileri.

% Ağırlık kaybı	Sıcaklık (°C)					
	VSMT	T-C	VSMT-C	VSMT-A	VSMT- A-C	K-A
5	90	330	265	232	270	270
10	105	362	315	316	307	284
25	185	420	445	363	338	308
50	486	470	545	380	362	336
75	612	496	647	446	428	357
(Bakiye)	732 (%4)	567 (%2)	737(%4,9)	538 (%1)	595 (%1)	480 (%0,16)
TB				2,08	2,08	

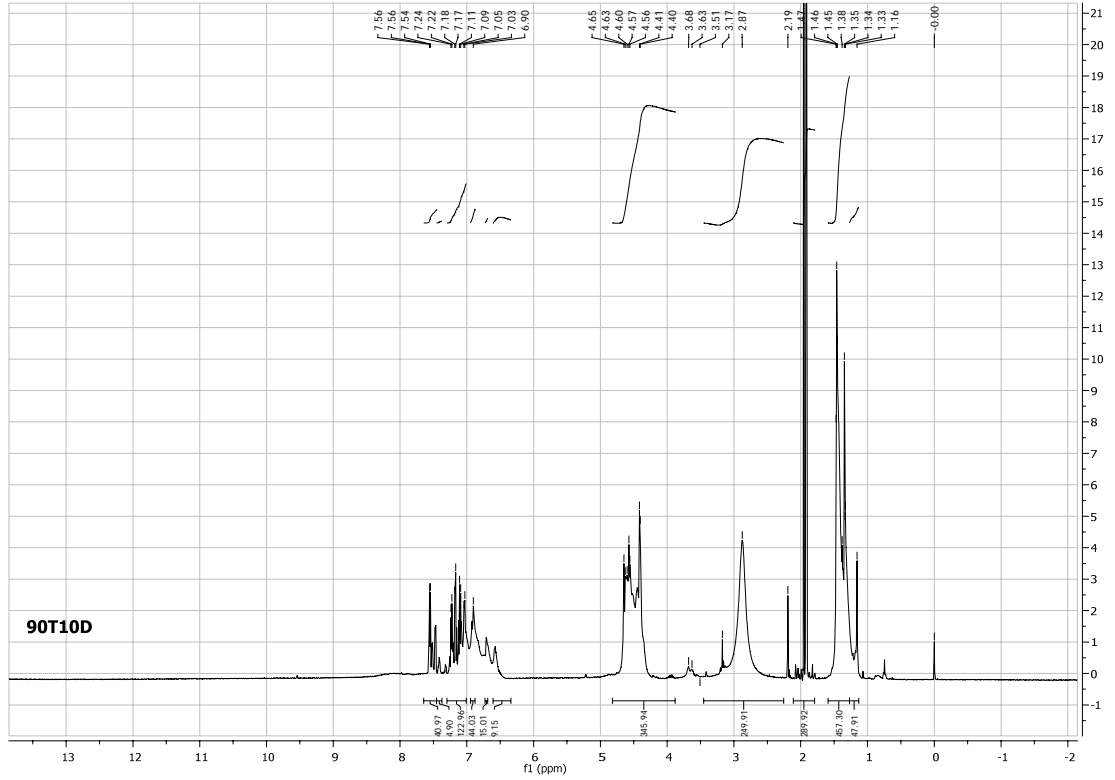
Şekil 4.49'da T-D reçinelerine ait FTIR spektrumları görülmektedir. T-D reçinelerine ait IR spektrumları incelendiğinde T reçinesine göre belirgin farklılıklar bulunmaktadır. T ve DFSD ürünleri arasında beklenen reaksiyonlardan biri T reçinesindeki metilol grupları ile DFSD ürünüdeki -OH grupları arasındaki reaksiyondur. T reçinesinde serbest metilol gruplarına ait maksimumları 1008, 1059 ve 1150 cm⁻¹'deki absorpsiyon piklerinin şiddetlerinin çok azalmış olması ve 1363 cm⁻¹'de metilol gruplarının ve

$C(CH_3)_2$ grubunun C-H düzlem içi ortak titreşim bölgesindeki absorpsiyon piklerinin şiddetlerinin de çok azalmış olması ve bunların yanında oluşan yeni Si-O-CH₂ gruplarına ait küçük absorpsiyon piklerinin 958 ve 1070 cm⁻¹'de gözlenmesi beklenen reaksiyonun gerçekleştiğine işaret etmektedir. 3300-3000 cm⁻¹ bölgesinde -OH gruplarından kaynaklanan geniş bandın da şiddetinin azalması ve pikin daralması DFSD'nin T yapısındaki metilol gruplarını tercih ettiğini göstermektedir. R-D polimerlerine benzer olarak T-D polimerlerinin FTIR spektrumlarında da 1700 cm⁻¹'de yeni bir pik oluşumu izlenmektedir ki bu oluşum DFSD'nin metilol grupları dışında fenol hidroksili ile de reaksiyona girdiğini işaret etmektedir. FTIR spektrumlarında 1015 cm⁻¹'de yeni bir pik oluşması da bir miktar DFSD'nin kendi arasında reaksiyona girerek siklik oligomerler oluşturduğunu işaret etmektedir. Her ne kadar FTIR spektrumları tez kapsamında verilmemiş olsa da R-D ürünlerine benzer olarak, T-D ürünleri durumunda da kür işleminden sonra FTIR spektralarında 958 ve 1070 cm⁻¹'deki pik şiddetlerinde artış yaşanmaktadır. Bu olay daha önceki kısımlarda anlatıldığı gibi sıcaklık etkisiyle T ve DFSD arasındaki reaksiyonların daha da ilerlemesinden kaynaklanmaktadır.

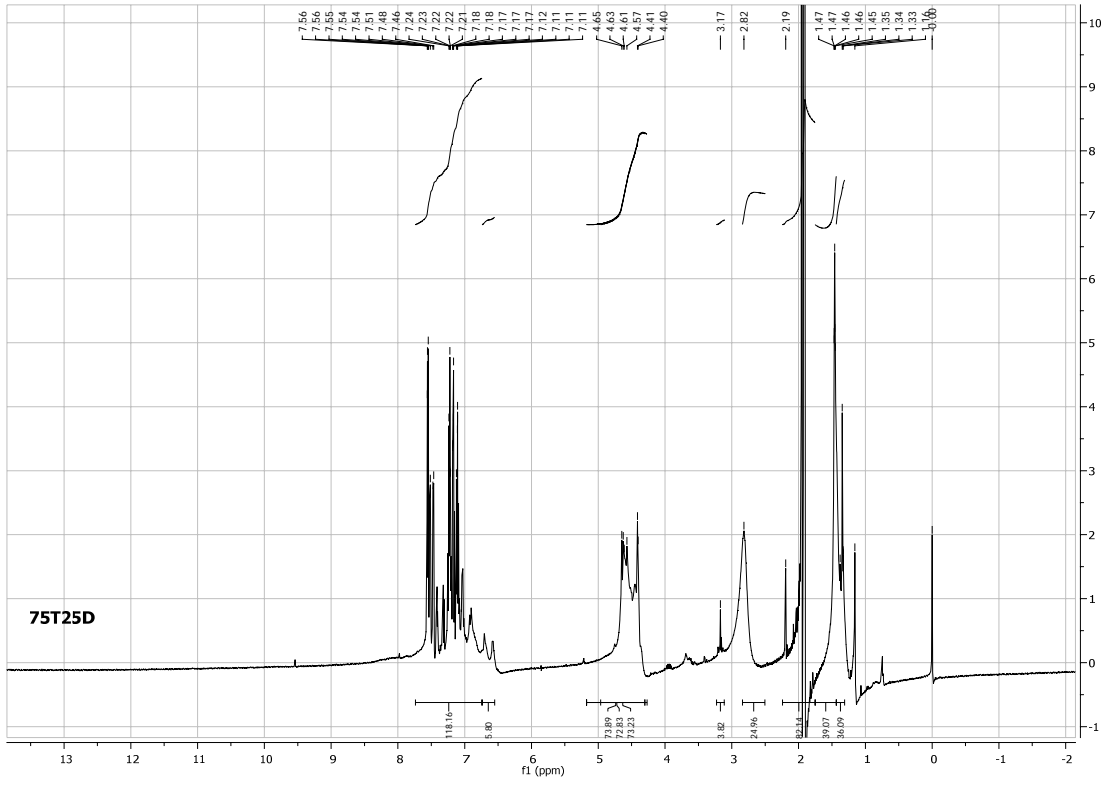


Şekil 4.49. T-D polimerlerine ait FTIR spektrumları.

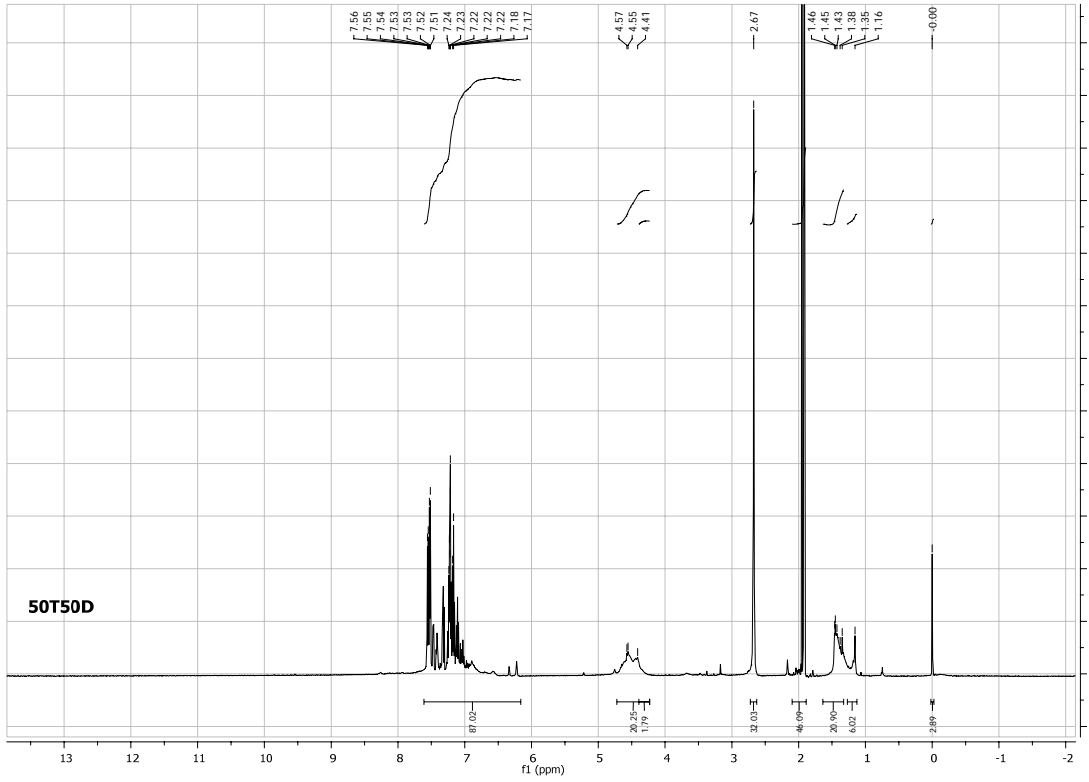
Şekil 4.50-4.52'de T-D reçinelerine ait H-NMR spektrumları verilmiştir. R-D polimerlerine benzer olarak T reçinesi ile DFSD arasındaki olası reaksiyon sonucu oluşan Si-O-CH₂ bağına ait pikin tüm ürünlere ait spektrumlarda görünüyorsa ve T reçinesine ait metilol grubuna ait çoklu piklerin (4.4-4.8 ppm bölgesi) bir çoğunun yok olması beklenen reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir [136,137,142-144].



Şekil 4.50. 90T10D ürününe ait H-NMR spektrumu.

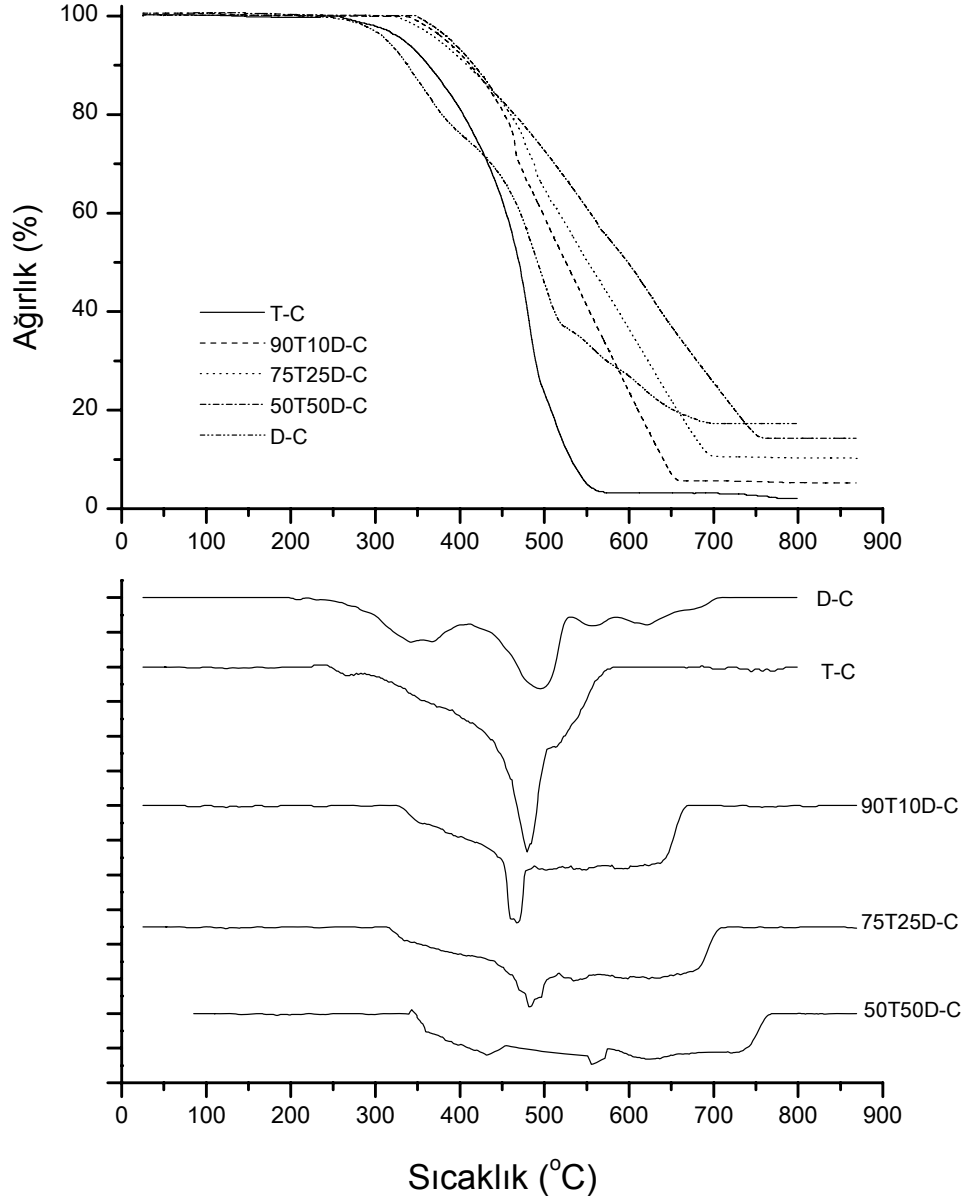


Şekil 4.51. 75T25D ürününe ait H-NMR spektrumu.



Şekil 4.52. 50T50D ürününe ait H-NMR spektrumu.

bozunması ile açıklanabilir. Nitekim %75'lik bozunmanın T-C polimerine göre $\sim 200^{\circ}\text{C}$ daha yüksek bir sıcaklıkta gerçekleşiyor olması bu durumu desteklemektedir. Diğer bir neden ise T-D reçinelerinin tüm fenolik reçinelerde gözlenen bir durum olan post-cure reaksiyonlarının gerçekleşmesi ve ağırlık kaybının yaşanmasıdır [147].

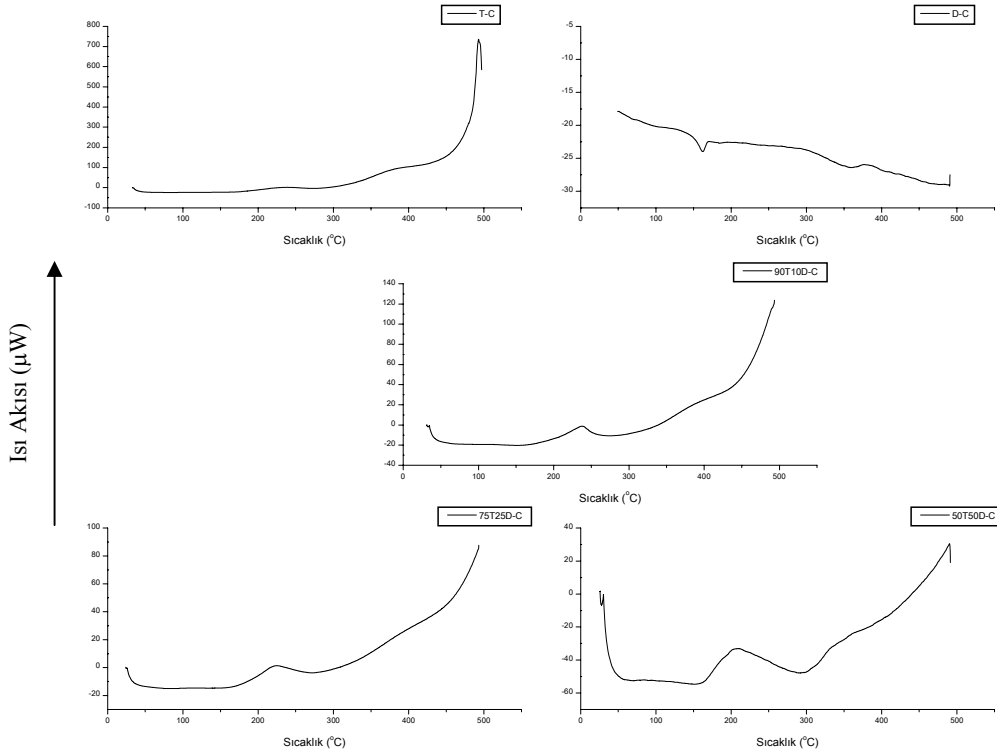


Şekil 4.54. T-D polimerlerine ait TGA-DTG eğrileri.

Şekil 4.55'deki DSC eğrileri incelendiğinde 200-300°C bölgesinde tüm ürünlerde belirgin bir ekzoterm görülmektedir. TGA eğrilerinde bu bölgede belirgin bir ağırlık kaybının olmayışı da göz önüne alındığında, bu sıcaklıklarda post-cure reaksiyonlarının gerçekleştiği ve yapı farklanmalarının olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.13. T-D reçinelerine ait TGA sonuçları.

%	Sıcaklık (°C)				
	T-C	D-C	90T10D-C	75T25D-C	50T50D-C
5	330	312	384	375	326
10	362	337	412	409	346
25	420	408	465	476	411
50	470	492	525	551	538
75	496	613	596	639	642
(Bakiye)	567 (%2)	687 (%17.4)	657 (%5,8)	699 (%10,5)	695 (%14,5)
TB			3,54	5,85	9,70

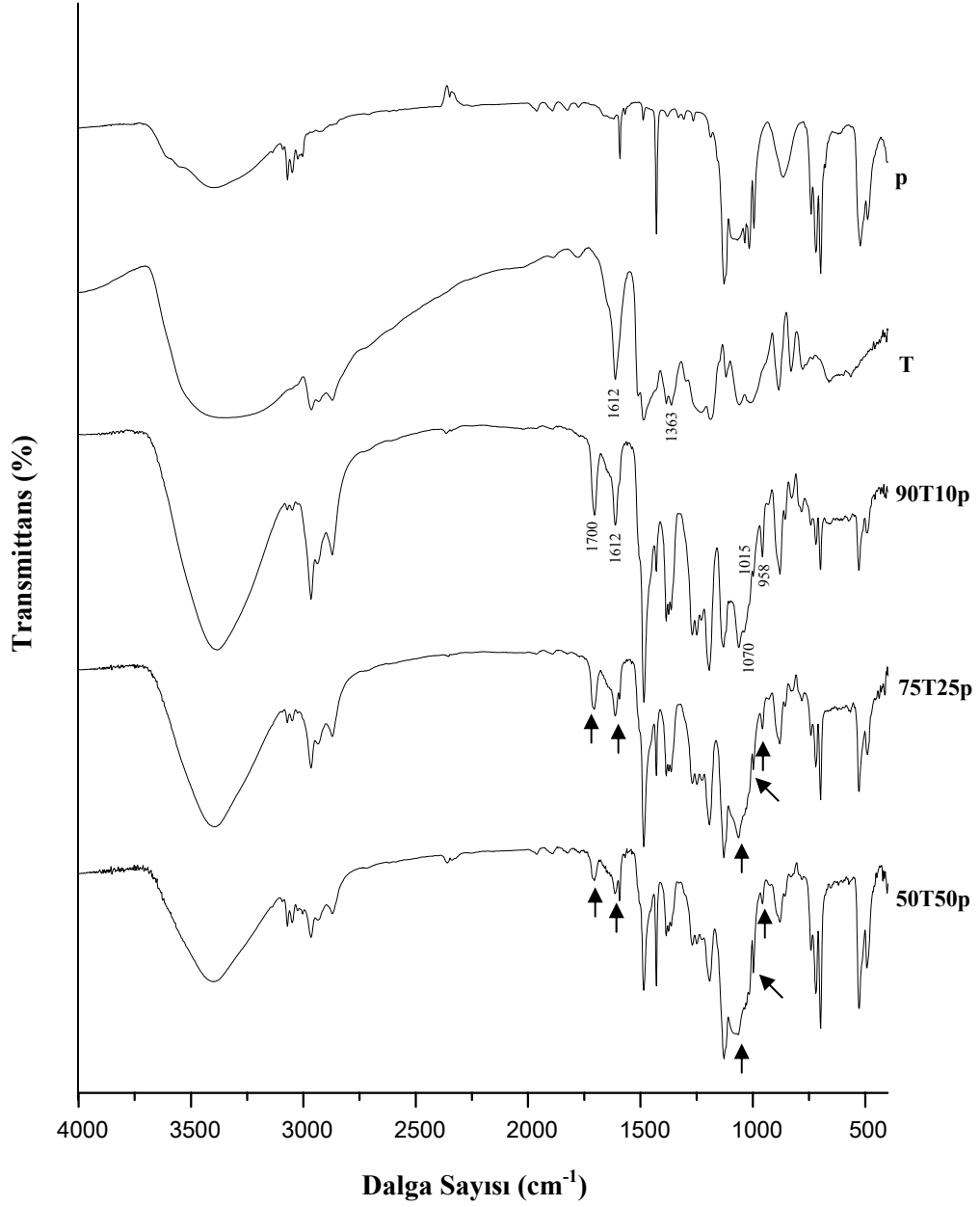


Şekil 4.55. T-D polimerlerine ait DSC eğrileri.

FTIR ve H-NMR analizleri toplu değerlendirildiğinde; DFSD bileşiği ile T ön bileşiği arasındaki muhtemel reaksiyonların ağırlıklı olarak hidroksil grupları (başlıca metilol grubu hidroksili ve az da olsa fenolik OH grupları) arasında olduğu, bunların yanında DFSD'nin kendi kendine kondenzasyonu ile de zincirsel ve/veya siklik yapıda siloksan bileşiğini de oluşturabileceği şeklinde olduğu sonucuna varılmıştır.

Şekil 4.56'da T reçinesinin p ön polimeri ile modifikasyonu sonucu elde edilen T-p polimerlerine ait FTIR spektrumları verilmiştir. T-D polimerlerine benzer olarak oluşan Si-O-CH₂ bağlarına ait titreşimler 958 ve 1070 cm⁻¹ bölgelerinde görülmektedir. p yapısında bulunan ve Si-OH titreşimlerine ait olan yaygın 860 cm⁻¹'deki pikin yok olması, T reçinesindeki metilol gruplarının titreşimi olan 1008 cm⁻¹'deki pikin ve 3300-3000 cm⁻¹ bölgesindeki yaygın pikin şiddetlerinin çok düşmesi ve 1059 pikinin yok olarak maksimumu 1070 olan geniş bir pikin oluşumu p yapısındaki -OH gruplarının T yapısındaki metilol grupları ile reaksiyona girdiğini göstermektedir. 1700 cm⁻¹'de yeni

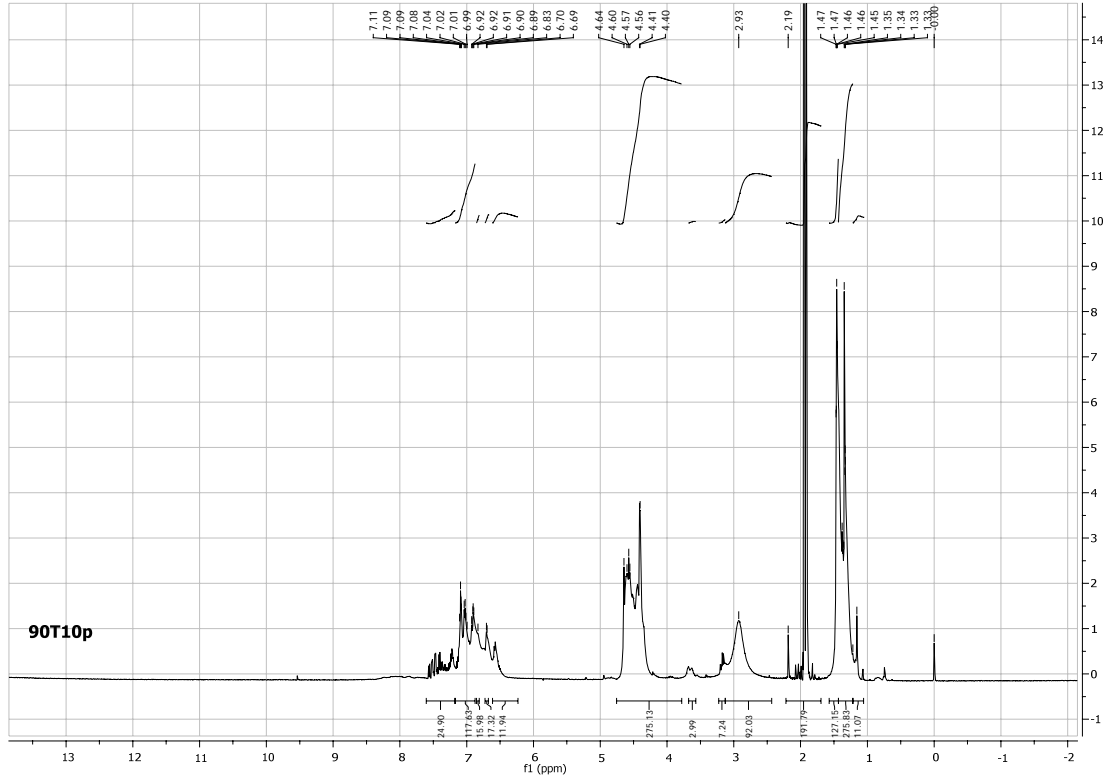
bir pikin oluşumu da silanol gruplarının fenol hidroksili ile reaksiyona girdiğini işaret etmektedir.



Şekil 4.56. T-p polimerlerine ait FTIR spektrumları.

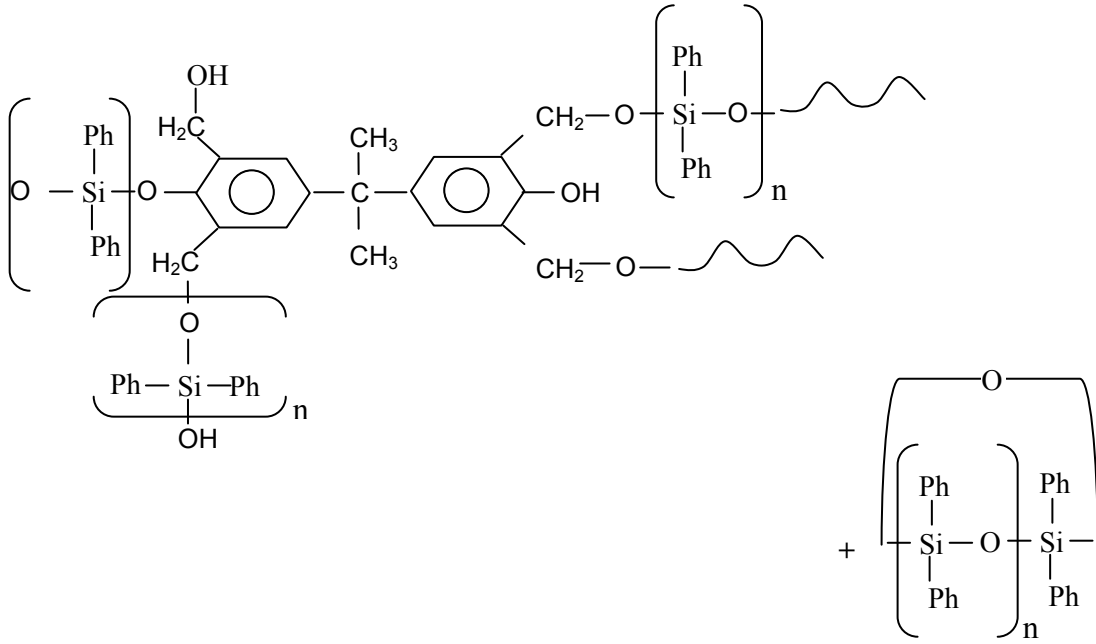
Şekil 4.57-4.59'da T-p reçinelerine ait H-NMR spektrumları görülmektedir. R-p ürünlerine benzer olarak ürünlere ait H-NMR spektrumlarında iki bileşik arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşan Si-O-CH₂ bağına ait pikin tüm spektrumlarda görünür olması ve T reçinesine ait metilol grubuna ait çoklu piklerin (4.4-4.8 ppm

bölgesi) bir çoğunun yok olması beklenilen reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir [136,137,142-144].



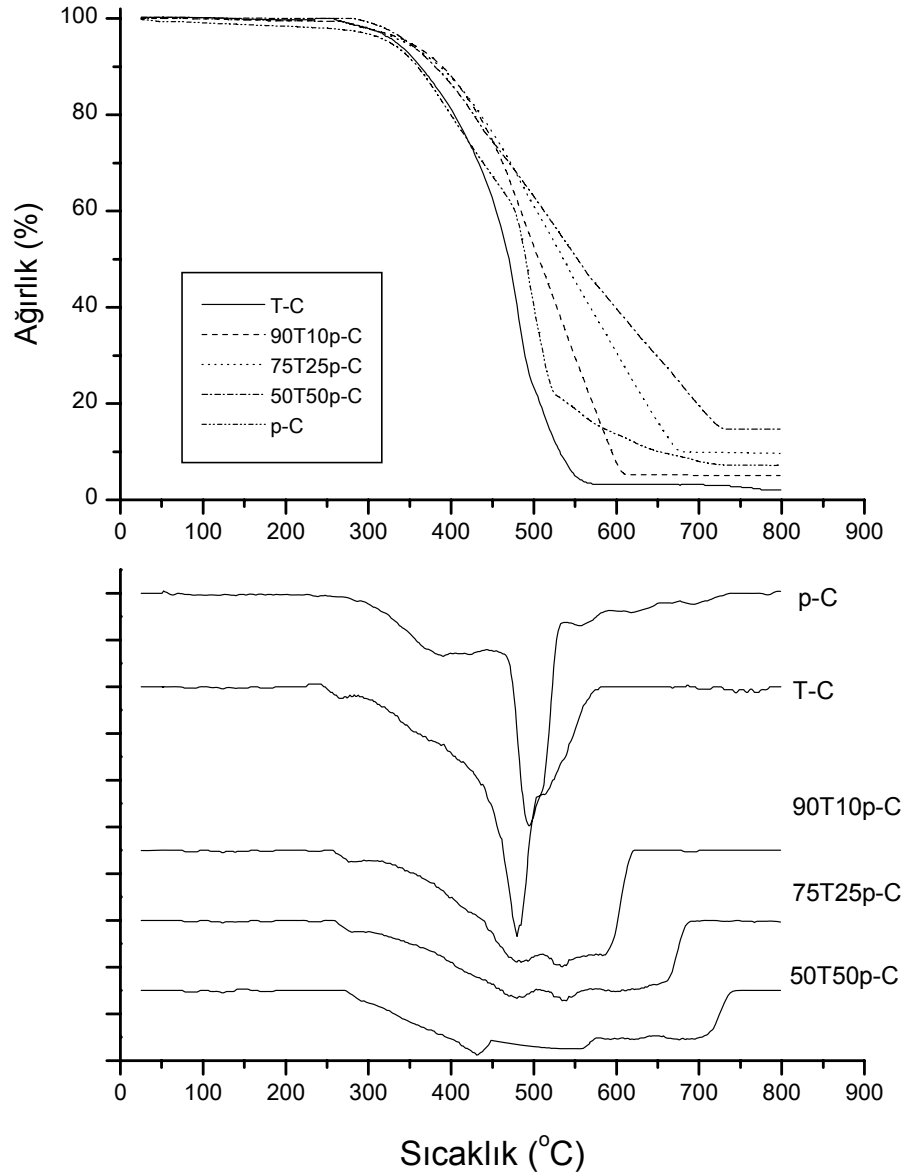
Şekil 4.57. 90T10p reçinesine ait H-NMR spektrumu.

FTIR ve H-NMR analizleri sonucunda T-p ürünlerinin olası yapısının Şekil 4.60'da verildiği gibi olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.60. T-p reçinelerine ait olası ürün yapısı.

T-p-C polimerlerine ait TGA sonuçları Şekil 4.61 ve Tablo 4.14'te görülmektedir. T ön bileşiğinin bir siloksan oligomeri olan p bileşiği ile modifikasyonu ve kür işleminin uygulanması, kullanılan p bileşiğinin miktarının artışı ile orantılı olarak genelde ısıl kararlılığı arttırmıştır. Modifikasyon T ön bileşiğinin bilhassa son bozulma sıcaklığını ~170°C daha yüksek sıcaklıklara ulaştırmıştır. Bunun başlıca nedeni p ürünündeki siklik oligomer yapılarının açılarak T ön bileşiği ile reaksiyona girmesiyle uzun zincirli ve daha kararlı bir yapının oluşmasından ileri gelmektedir. Nitekim en yüksek PB değeri de 50T50p-C ürününde elde edilmiştir.

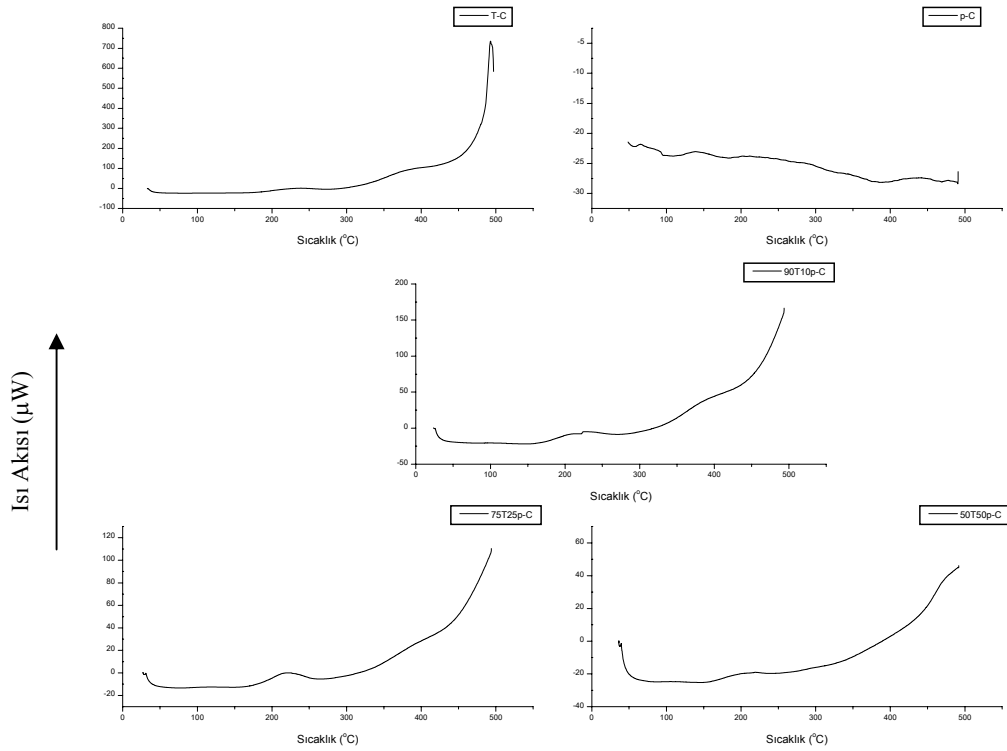


Şekil 4.61. T-p polimerlerine ait TGA-DTG eğrileri.

Şekil 4.62’de verilen T-p polimerlerine ait DSC eğrileri incelendiğinde ise T-D ürünlerine benzer olarak 200-300°C’deki yaygın ekzotermik tepelerin post-cure reaksiyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.14. T-D reçinelerine ait TGA verileri

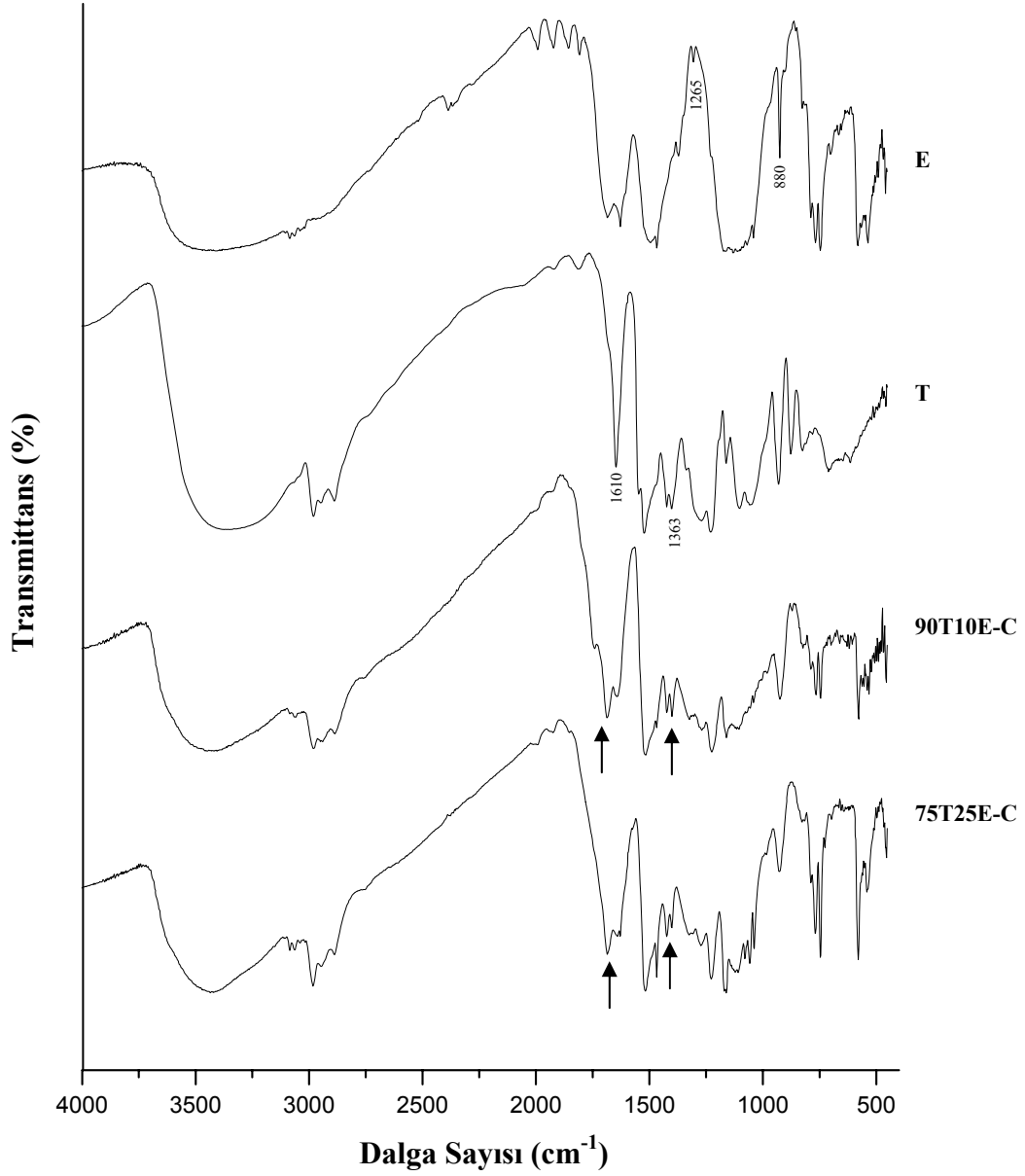
% Ağırlık kaybı	Sıcaklık (°C)				
	T-C	p-C	90T10p-C	75T25p-C	50T50p-C
5	330	326	349	345	348
10	362	359	390	388	381
25	420	419	450	455	445
50	470	490	506	536	547
75	496	519	560	619	673
(Bakiye)	567 (%2)	728 (%7,3)	612 (%6)	680 (%11)	728 (%15)
TB			2,53	3,32	4,65



Şekil 4.62. T-p polimerlerine ait DSC eğrileri.

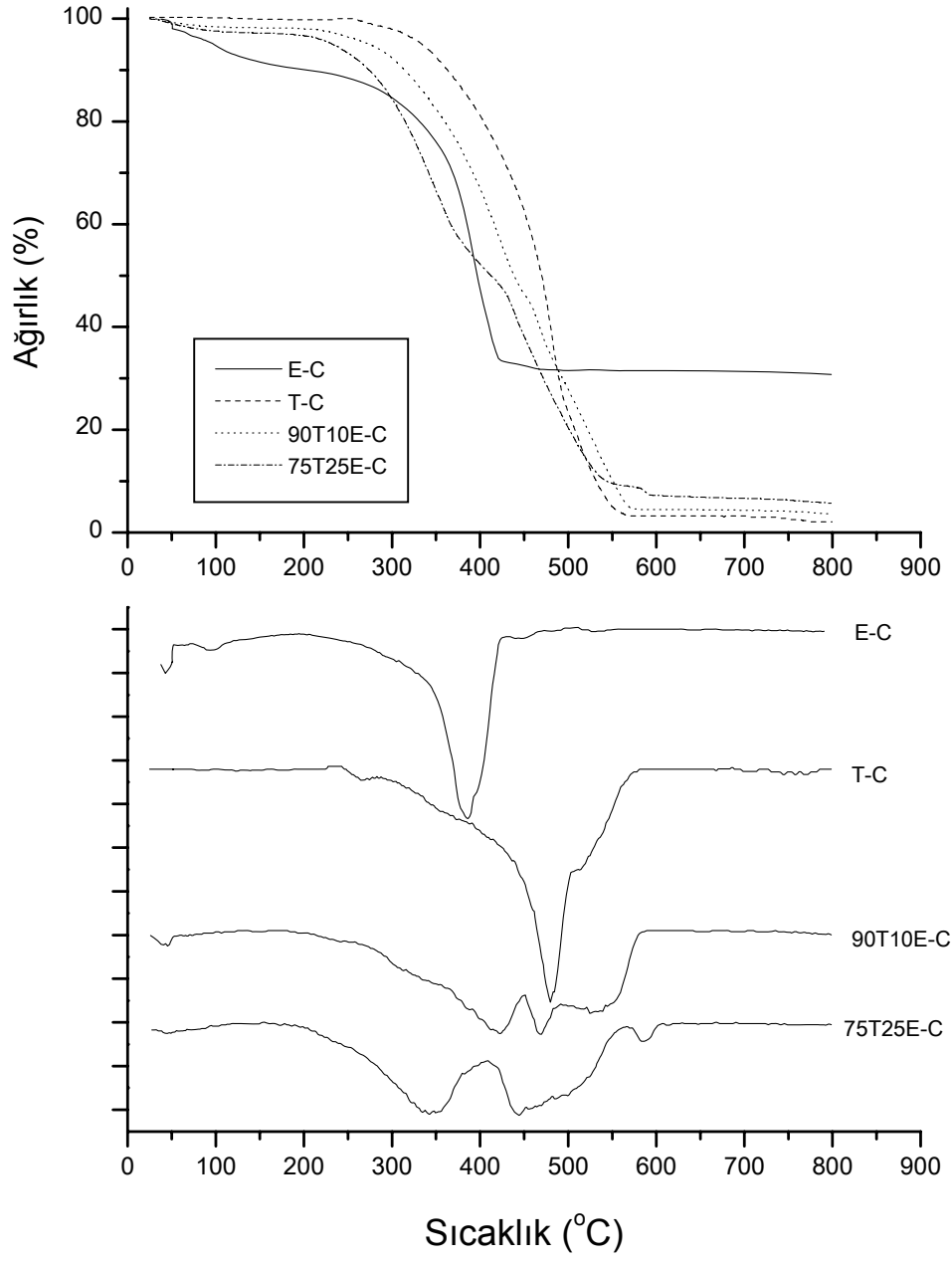
T ön bileşiğinin E ürünü ile harmanlanması ve ardından katalizörün eklenmesi esnasında ağırlıkça 50-50 oranında hazırlanmış örnekler, katalizör ilavesi ile anında jellenmiştir. Jel süresinin çok kısa olmasından dolayı 50T50E reçinesi sentezlenememiştir. Ayrıca T ile E arasındaki reaksiyon kür işlemi süresince

gerçekleştirdiğinden, tüm analizler kür işlemi ardından gerçekleştirilmiştir. T ön bileşiğinin E ürünü ile modifikasyonu sonucunda elde edilen T-E polimerlerine ait FTIR spektrumları Şekil 4.63’de görülmektedir. T ön bileşiği ile E ürünü arasında beklenen reaksiyonlar başlıca T’deki metilol grupları ve fenol halkasındaki hidroksil grupları ile E ürünündeki epoksi halkasının reaksiyonudur. Süstitüye aromatik yapılarıdaki süstitüsyonun tipine göre aromatik halkaya ait 2000-1660 cm^{-1} bölgesinde çeşitli şiddetlerde absorpsiyon bantları ortaya çıkmaktadır. Fenoldeki OH grubundan ileri gelen absorpsiyon bantları (cm^{-1}); 1280-1160, 1410-1310 ve 3500-3100 bölgelerinde, metilol grubundaki OH grubundan ileri gelenler ise (cm^{-1}); 1100-1000, 1350-1250, 1300-1400 ve 3500-3100 bölgesinde ortaya çıkmaktadır [131-133,135]. E ürününün karakteristik pikleri ise (cm^{-1}); maksimumları 1265, 880 ve 778’de olan absorpsiyon bantlarıdır. FTIR spektra karşılaştırmalı olarak incelendiğinde E ürünü ile modifikasyon ve kür işleminin bir sonucu olarak metilol gruplarından ileri gelen absorpsiyon bantlarının şiddetlerinin çok azaldığı, bunun yanında fenoldeki OH grubuna ait absorpsiyon bantları ile girişimli olduğu bölgedeki bantların şiddetlerinde de bariz bir azalmanın olduğu, yine epoksi bileşiğinin karakteristik piklerinin yok olduğu veya şiddetlerinin çok azaldığı görülmektedir. Oluşan yeni Ph-O-CH₂ yapılarına ait absorpsiyon pikleri (1190-1200 cm^{-1}) bu bölgedeki diğer pikler ile girişimli olduklarından net olarak ayırt edilememektedir. Bunların yanında maksimumu 1610 cm^{-1} ’de bulunan aromatik halkaya ait pikin şiddeti halka üzerindeki reaksiyonlar dolayısıyla azalmış olarak görülmektedir. Dolayısıyla T ara bileşiği ile E ürünü arasındaki reaksiyonlar beklenildiği şekilde meydana gelmiştir.



Şekil 4.63. T-E polimerlerine ait FTIR spektrumları.

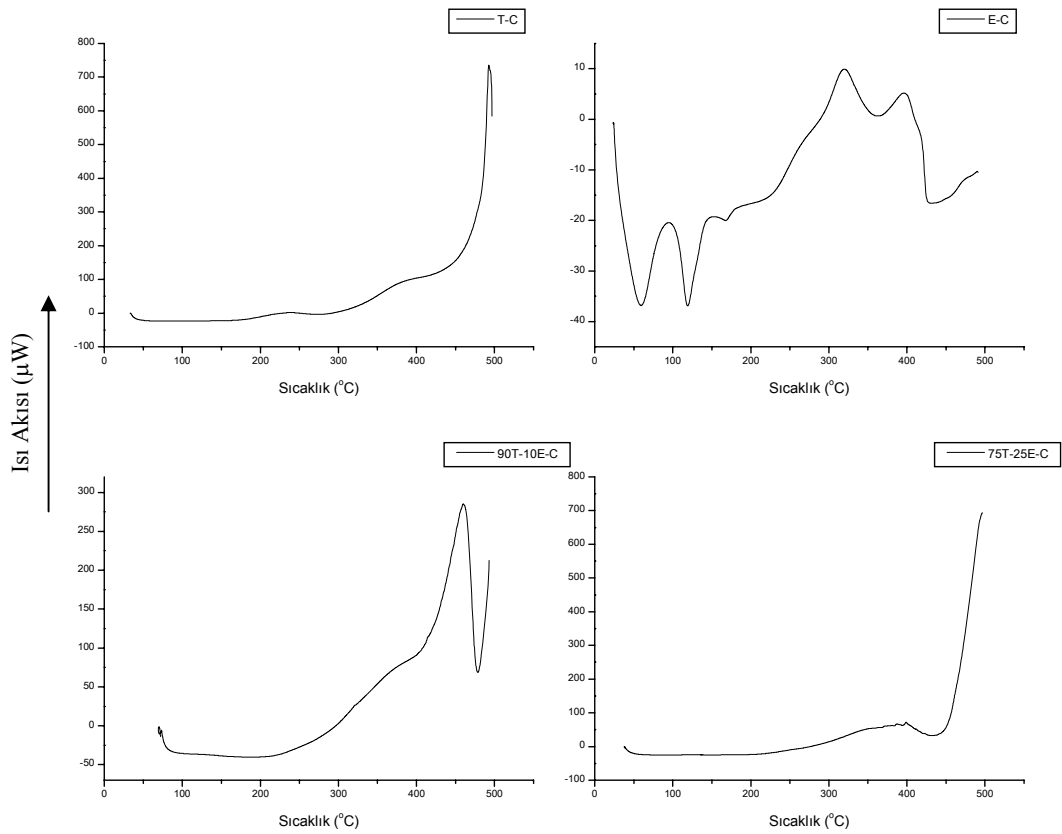
T-E polimerlerinin TGA ve DSC analizi sonuçları incelendiğinde (Şekil 4.64-4.65 ve Tablo 4.15) ısı kararlılığı düşük olan E ürününün modifikasyonda kullanılan miktarı arttıkça elde edilen ürünlerin ısı kararlılığında beklenildiği gibi azalmaya neden olmuştur. Ancak her iki modifiye reçinenin de kalıntı miktarı, T reçinesine göre daha yüksektir. Bu durum PB değeri daha yüksek reçineler elde edildiği anlamına gelmektedir.



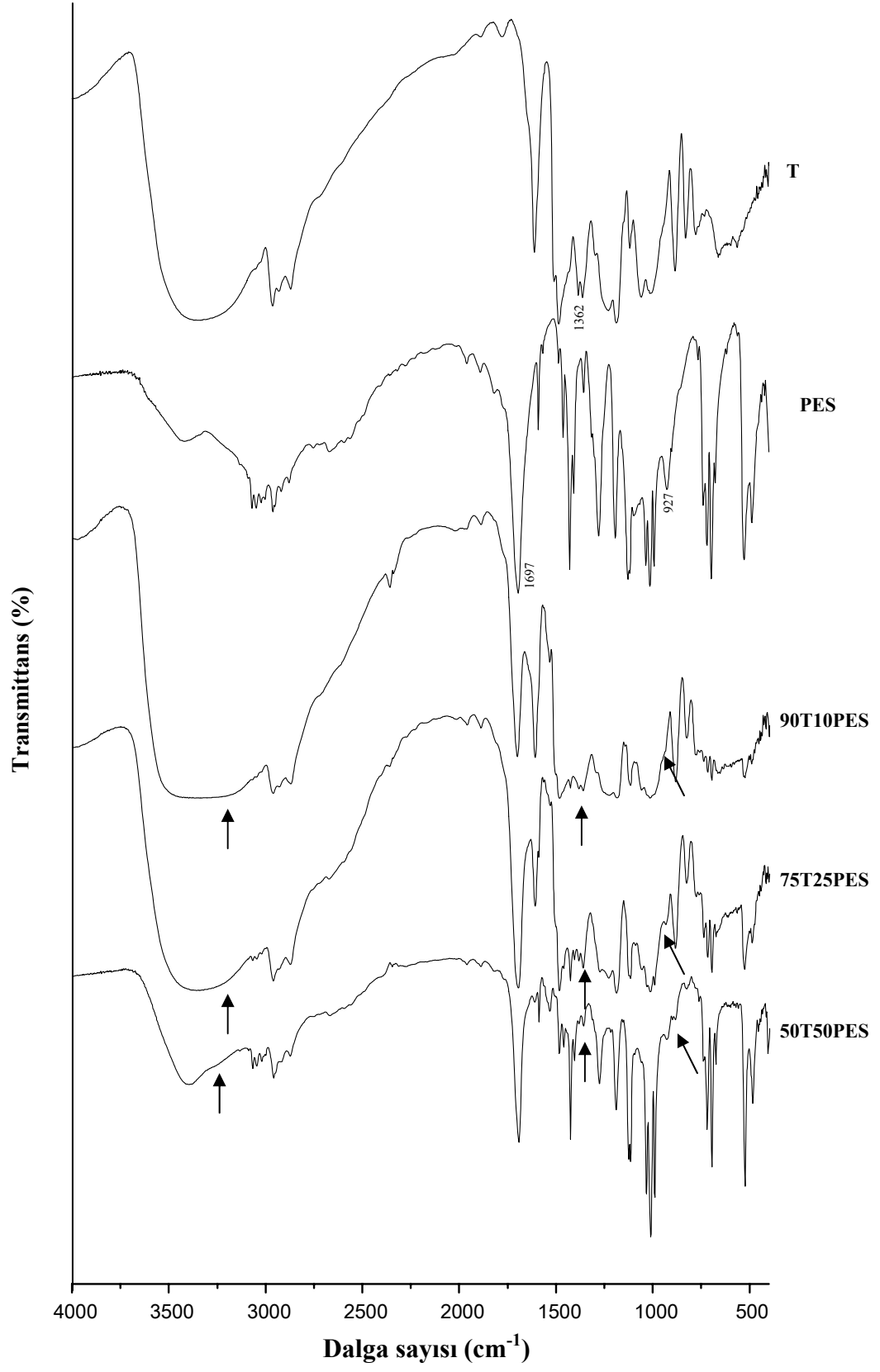
Şekil 4.64. T-E reçinelerine ait TGA-DTG eğrileri.

Tablo 4.15. T-E reçinelerine ait TGA verileri

%	Sıcaklık (°C)			
	T-C	E-C	90T10E-C	75T25E-C
5	330	98	275	233
10	362	204	313	274
25	420	352	376	328
50	470	397	438	412
75	496	---	505	485
(Bakiye)	567 (%2)	442 (%32,75)	590 (%4,5)	596 (%7,2)
TB			5,07	9,68

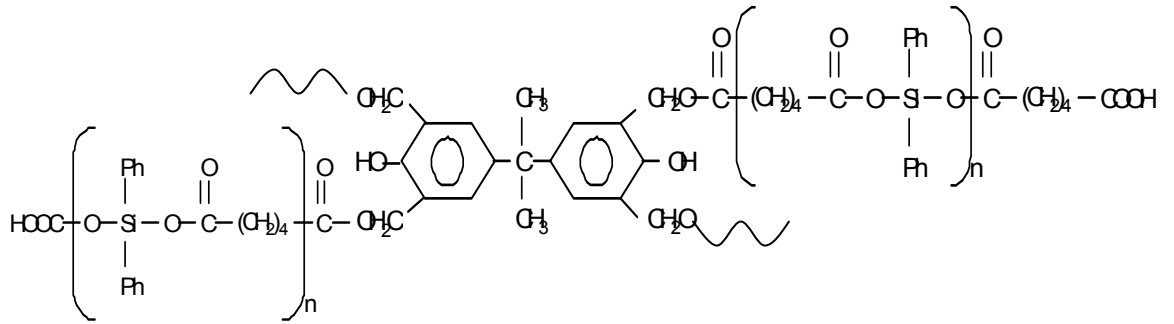


Şekil 4.65. T-E reçinelerine ait DSC eğrileri.

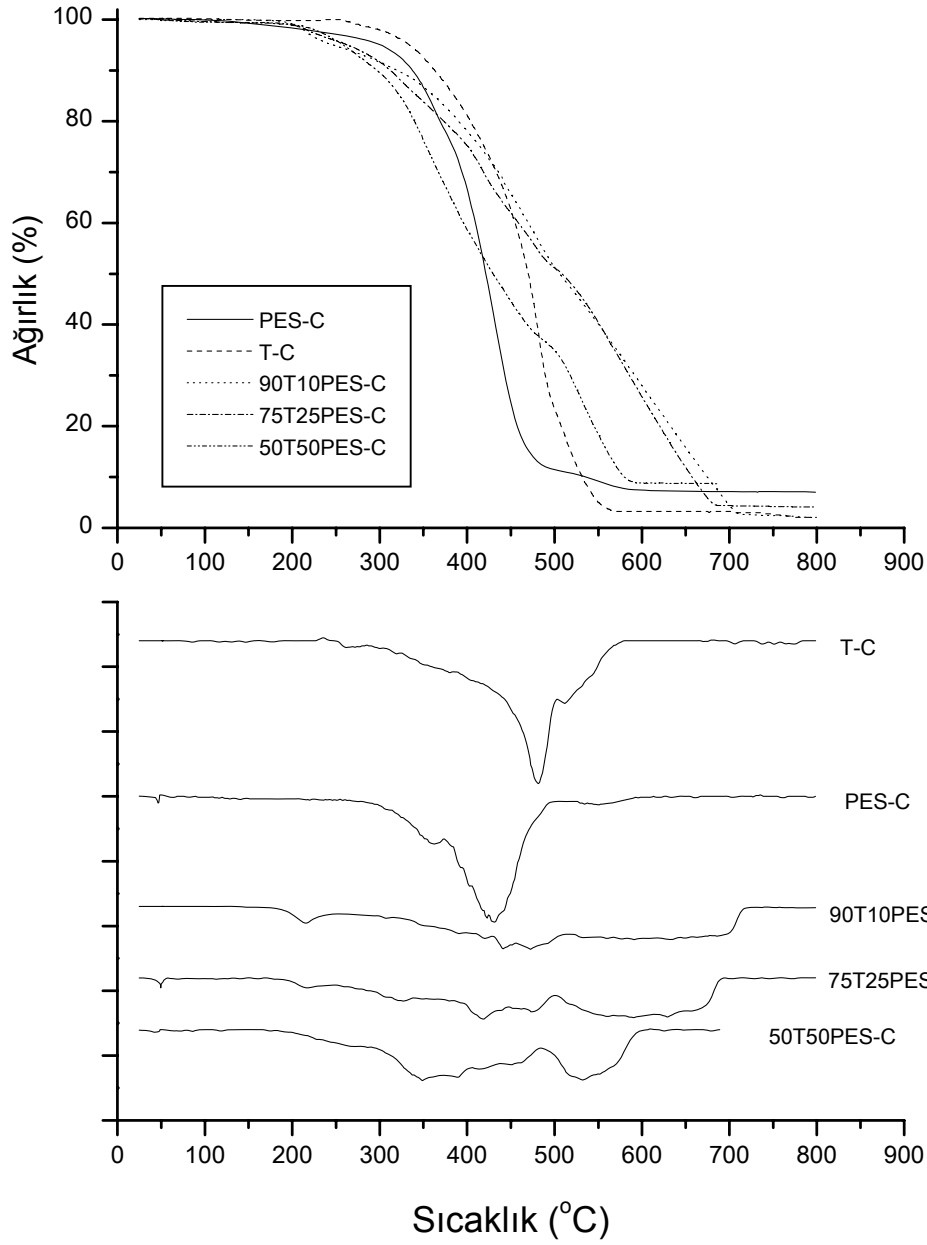


Şekil 4.66. T-PES reçinelerine ait FTIR spektrumları.

Şekil 4.66’da verilen T-PES ürünlerine ait FTIR spektrumları incelendiğinde T ürünün metilol gruplarına ait 1362 cm^{-1} ’deki titreşimlerin kullanılan PES miktarına da bağlı olarak çok azaldığı/yok olduğu görülmektedir. 3300 cm^{-1} ’deki metilol gruplarından kaynaklanan yaygın absorpsiyon bandının da şiddeti yine kullanılan PES miktarına bağlı olarak önemli ölçüde azalmıştır. 1697 cm^{-1} ’de görülen ve karboksil son gruplarının titreşimlerinden kaynaklanan absorpsiyon bandı ester yapılarının oluşumu ile az da olsa kaymıştır. Yine karboksil uç gruplarından kaynaklanan 927 cm^{-1} ’deki absorpsiyon bandı da T-PES ürünleri durumunda kaybolmaktadır. Ancak 50T50PES durumunda 930 cm^{-1} ’de bu pik tekrar görülmeye başlamaktadır. Bu durum fazla miktarda PES durumunda tamamının T ürünü ile reaksiyona girememesi ile açıklanabilir. Nitekim aşağıda TGA analizleri bölümünde de anlatıldığı ve Tablo 4.16’den da görüldüğü gibi 50T50PES ürünü durumunda ısıl kararlılıkta düşme görülmüştür ve bu durum reaksiyona girmeden kalmış PES ürününden kaynaklanmaktadır. FTIR analizlerine göre olası ürün yapısının Şekil 4.67’de gösterildiği gibi olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.67. T-PES reçinelerine ait olası ürün yapısı.



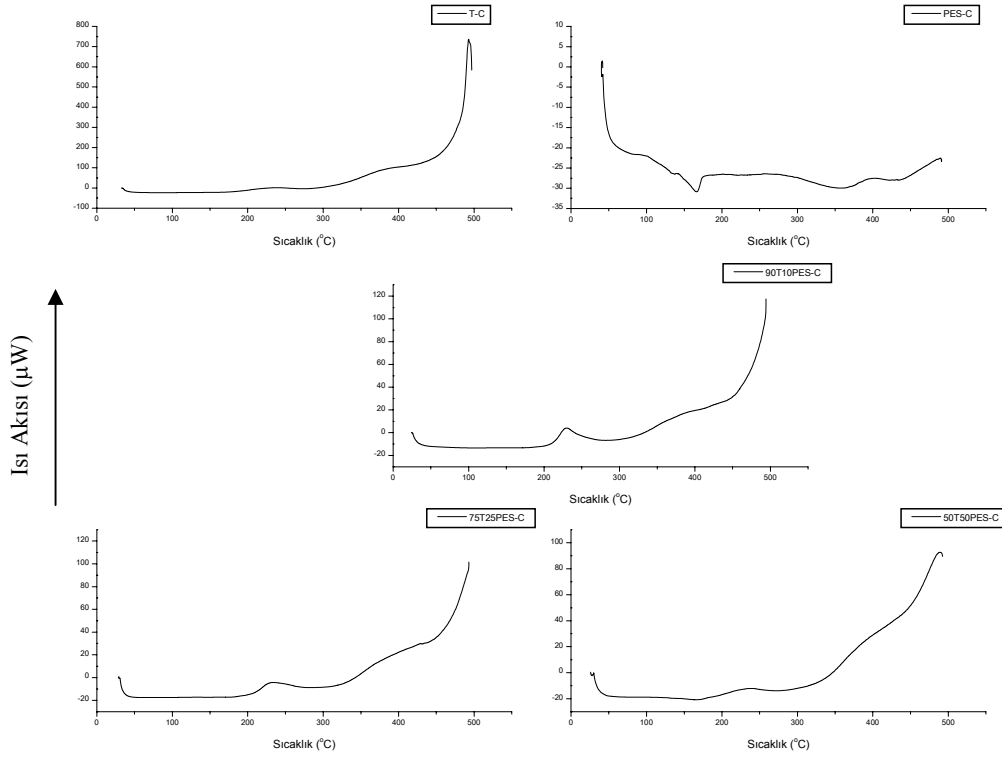
Şekil 4.68. T-PES reçinelerine ait TGA-DTG eğrileri.

Şekil 4.68, 4.69 ve Tablo 4.16'dan da görüldüğü gibi 90T10PES-C ve 75T25PES-C ürünleri birbirlerine çok benzer ısıl oksidatif bozulma özelliklerine sahiptirler. T ön bileşiği yapısı nedeniyle PES ürününe göre kür işlemi uygulanmasına rağmen ısıl kararlılığı daha yüksek bir bileşiktir. Ancak PES ürünü ile modifikasyonda kullanılan miktarına bağlı olarak ısıl kararlılıkta beklenildiği gibi düşme meydana gelmekle birlikte bilhassa %50 ağırlık kaybından sonra 90T10PES-C ve 75T25PES-C ürünlerinde

ısı kararlılıkta belirgin bir artış görülmektedir. Bunların yanında modifikasyon, T ön bileşiğinin son bozulma sıcaklığını PES miktarına göre ~35-115°C arasında olmak üzere daha yüksek değerlere ulaştırmıştır. Keza bu ürünlerde de diğer modifikasyon ürünlerinde olduğu gibi PB değeri en yüksek ürün, çalışmada en yüksek PES miktarının kullanıldığı modifiye üründe elde edilmiştir. Bu durumla uyumlu olarak T-PES-C ürünlerine ait DSC eğrilerinde 200-300°C aralığında yaygın ekzoterm pikler görülmektedir. (Şekil 4.69)

Tablo 4.16. T-PES reçinelerine ait TGA verileri

% Ağırlık Kaybı	Sıcaklık (°C)				
	T-C	PES-C	90T-10PES-C	75T-25PES-C	50T-50PES-C
5	330	301	250	260	259
10	362	336	320	313	297
25	420	384	414	401	353
50	470	421	506	508	430
75	496	450	611	603	532
(Bakiye)	567 (%2)	593 (%7,5)	715 (%3)	690 (%4,5)	590 (%9)
TB			2,55	3,38	4,75



Şekil 4.69. T-PES reçinelerine ait DSC eğrileri

4.4.1. Modifiye Tetrametilol Bisfenol-A Ürünlerine Uygulanan Yüzey Örtü Testleri Sonuçları

Modifiye T reçinelerinden Bölüm 3.5.1’de belirtildiği şekilde hazırlanan filmlere, Bölüm 3.5.2’de belirtildiği gibi uygulanan yüzey örtü testleri ve çözücü dayanımı testleri sonuçları Tablo 4.17 ve Tablo 4.18’de verilmiştir.

Tablo 4.17. T esaslı reçinelerin yüzey örtü testleri sonuçları

Polimer	Sertlik (sn)	Adhezyon (%)	Kuruma Derecesi	Parlaklık (45°)	Darbe Dayanımı (%)	Su Dayanımı (Etkilenme)	Alkali Dayanımı (Etkilenme)	Asit Dayanımı (Etkilenme)
T-C	235	100	7	100	2	Yok	12 sa. sararma dökülme	Yok
VSMT-C	215	100	7	100	40	Yok	Etki yok	Yok
VSMT-A	190	100	30 dak. 7	100	60 üstü	Yok	Etki yok	Yok
90T10D-C	185	100	7	94	5	Yok	24 sa. sararma	Yok
75T25D-C	158	100	7	91	10	Yok	24 sa. etkilenme yok	Yok
50T50D-C	150	100	7	92	20	Yok	24 sa. etkilenme yok	Yok
90T10p-C	170	100	7	96	10	Yok	24 sa. sararma	Yok
75T25p-C	114	100	7	65	20	Yok	24 sa. etkilenme yok	Yok
50T50p-C	100	100	7	60	60 üstü	Yok	24 sa. etkilenme yok	Yok
90T10E-C	180	100	7	81	20	Yok	24 sa. sararma	Yok
75T25E-C	150	100	7	65	40	Yok	24 sa. etki yok	Yok

Tablo 4. 17. T esaslı reçinelerin yüzey örtü testleri sonuçları (*devam*)

Polimer	Sertlik (sn)	Adhezyon (%)	Kuruma Derecesi	Parlaklık (45°)	Darbe Dayanımı (%)	Su Dayanımı (Etkilenme)	Alkali Dayanımı (Etkilenme)	Asit Dayanımı (Etkilenme)
T-C	235	100	7	100	2	Yok	12 sa. sararma dökülme	Yok
90T10PES-C	135	100	7	67	20	Yok	12 sa. sararma	Yok
75T25PES-C	121	100	7	42	40-60	Yok	12 sa. sararma	Yok
50T50PES-C	115	100	7	20	60 üstü	Yok	12 sa. sararma dökülme	Yok

Tablo 4.18. T esaslı reçinelerin yüzey örtü testleri sonuçları

Polimer	Etanol	Toluen	Etil asetat	Aseton
T-C	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
VSMT-C	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
VSMT-A	Etki yok	Hafif şişme	Etki yok	Etki yok
90T10D-C	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Büzülme
75T25D-C	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Büzülme
50T50D-C	Etki yok	Etki yok	Hafif şişme	Büzülme
90T10p-C	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Büzülme
75T25p-C	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Büzülme
50T50p-C	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Büzülme
90T10E-C	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
75T25E-C	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
90T10PES-C	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
75T25PES-C	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
50T50PES-C	Etki yok	Hafif şişme	Etki yok	Etki yok

5. TARTIŞMA SONUÇ

Bu tez çalışmasında yüksek sıcaklığa dayanıklı yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilen fenolik reçine esaslı yeni silikon modifiye reçinelerin sentezlenmesi, karakterizasyonu ve yüzey örtü özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla; fenolik reçine tiplerinden olan yüksek orto novolak (N), resol (R) reçineleri ve reaktif metilol gruplu bir ön bileşik olan tetrametilol bisfenol-A (T) bileşiğinin Si içeren çeşitli bileşikler ile modifiye edilerek elde edilen ürünlerin ısı dayanımı yüksek yüzey örtü maddesi olarak uygulanabilirlikleri araştırılmıştır. Tez çalışması modifiye edilen ürüne göre başlıca üç ana gruba ayrılmış ve her bir modifikasyon ürünü için yapısal karakterizasyonlar FTIR (bazı gruplar için de FTIR ve H-NMR) analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tüm modifiye ürünlerin havadaki ısı kararlılıkları TGA ve DSC teknikleri ile incelenmiştir. Son olarak da elde edilen modifiye ürünlerden hazırlanan filmlere standart yüzey örtü testleri (kuruma derecesi, sertlik, adezyon, parlaklık, darbe dayanımı, su, asit ve alkali dayanımı) uygulanarak özellikleri incelenmiştir.

Bilindiği gibi yüksek sıcaklığa dayanıklı polimerlerin sentezinde uygulanan yöntemlerden birisi, aromatik halka ve silisyum içeren monomerlerin kullanılmasıdır. Son 10 yılda yapılan kaynak araştırmasında yüksek sıcaklığa dayanıklı fenolik reçinelerin elde edilmelerine ait çalışmalar bulunmaktadır. Ancak yüksek sıcaklığa dayanıklı fenolik reçinelerin yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilmesi için çalışmamızda gerçekleştirilen modifikasyon reaksiyonlarına, ürünlerin karakterizasyonuna ve yüzey örtü özelliklerinin incelenmesine rastlanmamıştır. Bu nedenle, çalışmada amaçlanan ürünleri elde edebilmek için yukarıda da belirtildiği gibi modifikasyona uygun bileşikler olarak fonksiyonel gruplu klasik fenolik reçine tipleri ve tetrametilol bisfenol-A seçilmiştir.

Çalışmanın özgün yönü fonksiyonel gruplu fenolik reçine tipleri olan yüksek orto novolak reçinesine, resol reçinesine ve tetrametilol bisfenol-A ön bileşiğine kaynaklarda rastlanmayan modifikasyon bileşiklerini kullanarak (difenilsilandiol, siloksan oligomeri, silisyumlu poliester bileşiği, silisyumlu epoksi bileşiği) modifiye ürünlerin eldesi, karakterizasyonu ve yüzey örtü özelliklerinin incelenmesidir.

5.1. MODİFİYE EDİLEN BİLEŞİKLER

Çalışmanın amacı fenolik reçinelerin yükdek sıcaklığa dayanıklı yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilirliğini incelemek olduğundan, modifiye ürünlerin hazırlanmasında fenolik reçinelerin her iki tipi de kullanılmıştır.

Novolak reçine tiplerinden yüksek orto novolak reçinesinin seçilmesi, serbest fonksiyonel metilol grupları içermesi dolayısıyla bu tip reçinelerin modifikasyona yatkınlığı ve yüksek sıcaklığa dayanıklı fenolik reçine elde edilmesinde kullanılmasıdır. Diğer fenolik reçine tipi resol ise yapısı itibariyle çok sayıda serbest metilol grubu içermektedir.

Tetrametilol bisfenol-A ön bileşiği ise, fenolik reçinelere göre daha ufak moleküllü olmasının yanında hem aromatik gruplar, hem de çok sayıda serbest metilol grupları içeren modifikasyon için uygun bir ön bileşiktir.

Yüksek orto novolak, resol reçineleri ve tetrametilol bisfenol-A bileşiği kaynaklarda belirtildiği yöntemler kullanılarak sentezlenmişlerdir [122,124,125].

5.2. MODİFİKASYONDA KULLANILAN BİLEŞİKLER

Difenilsilandiol, bilindiği gibi silisyum içeren modifiye bileşiklerin hazırlanmasında kullanılan fonksiyonel bir silisyum bileşiğidir. Kaynaklarda fenolik reçinelerin ısı kararlılığını arttırmak amacıyla kullanıldığına ait çalışmalar bulunmaktadır. Bu nedenle çalışmada kaynaklarda belirtildiği şekilde saf bileşik olarak sentezlenerek (Bölüm

3.3.2.1) karakterize edilmiş ve gerek diğer modifikasyon bileşiklerinin (p, E ve PES) sentezlenmesinde ve gerekse de T ara ürününün ve R reçinesinin modifikasyon reaksiyonlarında kullanılmıştır.

Modifikasyon reaksiyonlarında kullanılan bileşiklerden biri olan p ürünü, Bölüm 4.1.1'de belirtildiği gibi siklik ve -OH uç gruplu zincirsel yapıdaki oligosiloksan türlerinin karışımından oluşan bir siloksan ön polimeri olarak ilk defa bu çalışmada sentezlemiştir. TGA sonuçları bu ürünün hava altında yüksek ısı kararlılığına sahip olduğunu gösterdiğinden R ve T ürünlerinin modifikasyon reaksiyonlarında kullanılmıştır.

İlk defa bu çalışmada elde edilen Si içeren karboksil uç gruplu, ester yapısındaki PES ara ürünü Bölüm 3.3.2.3'de belirtildiği gibi DFSD ve AA kullanılarak sentezlenmiştir. Erime sıcaklığı DSC tekniği ile 167°C olarak belirlenmiştir. Yapısı FTIR ve H-NMR teknikleri ile aydınlatılan bu ara ürünün havadaki ısı kararlılığı oldukça yüksektir (Şekil 4.11). Bu özelliğinin yanında, karboksil uç gruplu bileşiklerin fenolik yapıdaki reçinelerin kür işlemlerinde rahatlıkla kullanılabilmesi, elde edilen ürünlerin bilinen kür edilmiş reçinelere göre kırılma özelliklerinde iyileşmelere neden olması [148], PES ara ürününün fenolik yapıdaki N, R reçinelerinin ve T ara ürününün modifikasyonunda kullanılmasında önemli bir etken olmuştur.

Si içeren bir epoksi ara ürünü olan E ürünü Bölüm 3.3.2.4'de belirtildiği şekilde EKH ve DFSD kullanılarak ilk defa bu çalışmada sentezlenmiş ve erime noktası 191°C olarak belirlenmiştir. E ürününün havadaki ısı kararlılığı incelendiğinde ise bu ürünün diğer ara ürünlere göre düşük bir ısı kararlılık gösterdiği belirlenmiştir. Ancak epoksi yapısındaki bileşiklerin kullanımı ile fenolik yapıdaki reçinelerin, özellikle novolak reçinelerin, uçucu bileşenler oluşmaksızın kür edilebilmeleri önem taşıdığından, E ürünü N, R reçineleri ve T ara ürününün modifikasyonunda kullanılmıştır. E ürününün kullanımı ile özellikle modifiye N-E ürünlerinin ısı kararlılıklarında önemli artışlar sağlanmıştır.

5.3. N, R VE T BİLEŞİKLERİNE UYGULANAN MODİFİKASYON REAKSİYONLARI

Tez çalışmasındaki diğer bir özgün modifikasyon reaksiyonu ise N reçinesinin ve T ara ürününün vinil grubu içeren Si bileşikleri ile modifikasyonu (VSMN ve VSMT ürünleri) ve ardından akrilik monomerler ile reaksiyonlarıdır (VSMN-A ve VSMT-A). Bu modifikasyonlar ile ürünlerin ısıl kararlılıklarda belirgin artışlar sağlanmıştır. Vinil grubu içeren Si bileşikleri ile R reçinesi de modifiye edilmiş ancak ikinci modifikasyon olan akrilik reçineler ile olan reaksiyon gerçekleştirilememiştir. Bu durum daha sonraki bölümlerde detaylı olarak anlatılacaktır.

Tez çalışmasında elde edilen modifiye N, R ve T ürünlerine ait yapısal ve ısıl özellikler ile yüzey örtü maddesi özellikleri karşılaştırmalı olarak her bir grup için aşağıda sırasıyla ele alınmıştır.

5.3.1 N Reçinesine Uygulanan Modifikasyon Reaksiyonları

N reçinesi başlıca 2 farklı şekilde modifiye edilmiştir (Şekil 3.3). Birinci grupta Bölüm 3.2.4'te anlatıldığı gibi, öncelikle vinil silan bileşiği ile ardından akrilik monomer MMA ile reaksiyonla VSMN ve VSMN-A ürünleri elde edilmiştir. İkinci grupta ise modifikasyon E ürünü ile gerçekleştirilerek N-E reçineleri elde edilmiştir.

TMVS monomeri ve N reçinesi kullanılarak elde edilen VSMN ürününün FTIR analizleri sonucunda (Şekil 4.12) bu ürünün vinil grupları ihtiva eden, novolak yapıda bir ürün olduğu belirlenmiştir. N reçinesinde bulunan metilol grupları ile TMVS monomerindeki metoksi grupları arasında Şekil 4.13'de da gösterildiği gibi gerçekleşen reaksiyonlar sonucu N reçinesinin ana polimer yapısında vinil grupları içermesi sağlanmıştır. VSMN-A ürününün eldesinde akrilik monomer olarak, parlaklığı, dış etkilere karşı dayanımı ve bilhassa çözücülere karşı dayanımı, adhezyonu ve darbe dayanımı yüksek filmler sağlayan MMA monomeri kullanılmıştır.

N reçinesi ile E ürünü arasındaki modifikasyon reaksiyonları, E ürünü yapısındaki epoksi gruplarının, N yapısındaki metilol ve fenol hidroksili ile reaksiyona girerek çapraz bağlı yapıların oluşumu ile ilerlemektedir. Bu durum FTIR analizleri ile de desteklenmiştir (Şekil 4.16). Bu şekilde elde edilen N-E ürünlerinin havadaki ısı kararlılıkları incelendiğinde ağırlıkça %10 oranında E kullanıldığında elde edilen reçinenin ilk bozunma kademesinin 35°C civarında arttığı ve bozunma mekanizmasının N reçinesine göre farklı olduğu saptanmıştır. Bu grup için, sırasıyla ağırlıkça %25 ve 50 oranında E kullanılması durumunda ise modifiye ürünler N ve E ürünlerinin bozunma mekanizmalarının birleşmesi şeklinde farklı bir bozunma mekanizması göstermiştir. Örneğin 50N50E-C ürünüde 400°C civarında bir bozunma kademesi göstermektedir. Bu kademe E ürününe zengin polimer segmentlerinin bozunması olarak düşünülmektedir. 600°C civarındaki bozunma kademesi ise oluşmuş yeni yapının karakteristik bir bozunma kademesini göstermektedir.

Tüm modifiye N ürünlerinde modifikasyonda kullanılan ürünün miktarına bağlı olarak ısı analizler sonunda kalan bakiye miktarı artmaktadır. Alevlenme özelliğinin de bir göstergesi olan bu değerin artışı önemli bir sonuçtur. Ayrıca modifikasyonda kullanılan ürünlerin % oranları ile hesaplanan teorik bakiye değerleri (TB) ile pratikte bulunan bakiye değerleri (PB) değerleri arasında bir farklanma göze çarpmaktadır. Tüm modifiye N ürünleri için PB değerleri, TB değerlerinden yüksektir. Yapıya modifiye edicilerin girmesi sinerjik bir etki yaparak bakiye oluşumunu teorik olan değerlere göre arttırmaktadır. Yukarıda da bahsedildiği gibi bu durum ürünün alevlenme özellikleri açısından önemli bir etki olup pozitif yönde etkilemektedir.

Modifiye N ürünlerine ait yüzey örtü testleri sonuçları karşılaştırmalı olarak incelendiğinde ise (Tablo 4.3-4.4) tüm modifiye ürünlerin orijinal N ürününe göre genelde daha iyi film özellikleri sergilediği görülmektedir. Modifikasyonlar sonucu, filmlerin sertlikleri azalırken, başka bir deyişle daha esnek yapıda filmler elde edilirken, %35'ten az olan adezyon 90N10E-C filmi hariç %85-100 değerine ulaşmış, oldukça düşük olan su, alkali ve asit dayanımlarında belirgin/önemli iyileşmeler sağlanmıştır. VSMN ve VSMN-A ürünleri durumunda beklenildiği gibi parlaklık değerlerinde artış görülürken, E ürünü ile modifikasyonla daha mat filmler elde edilmiştir. Çözücü

dayanımları testleri sonuçlarına göre ise tüm modifiye ürünlerin genelde çözücü dayanımının yüksek olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak ilk defa bu çalışmada yüksek orto novolak reçinelerine uygulanan modifikasyonlar sonucunda ısı kararlılığı yüksek yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilen ürünlerin elde edilebileceği saptanmıştır.

5.3.2. R Reçinesine Uygulanan Modifikasyon Reaksiyonları

R reçinesi ilk defa bu çalışmada gerçekleştirilen reaksiyonlarla 4 farklı şekilde modifiye edilmiş, çeşitli özellikleri ve yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Modifikasyonlar Bölüm 3.3.4'te anlatıldığı gibi, vinil ve silisyum içeren maddeler ile modifikasyon, (VSMR); DFSD ile modifikasyon (R-D reçineleri); p ile modifikasyon (R-p reçineleri) ve E ile modifikasyon (R-E reçineleri) şeklinde sınıflandırılmıştır. (Şekil 3.4)

R reçinesinin KTMS ve DKMVS monomerleri ile modifikasyonu sonucu elde edilen VSMR ürünün FTIR analizleri sonucunda (Şekil 4.18) bu ürünün vinil grupları ihtiva eden, resol yapıda bir ürün olduğu belirlenmiştir. Çalışmanın başında VSMR reçinesinin akrilik monomerler ile de modifikasyonu planlanmış ancak bu çalışma gerçekleştirilememiştir. Bunun nedeni: VSMR ve akrilik monomerler arasında reaksiyon başladıktan çok kısa bir süre sonra jellenme gerçekleşmesi ve oluşan yapının hiçbir çözücüde çözünmüyor olması yüzey örtü maddesi özelliklerinin araştırılmasını olanaksız kılmıştır. VSMR reçinesi çözelti şeklinde çok uzun bir süre saklanabilirken, çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 1 gün içinde -16°C 'de dahi çapraz bağlanma ile kurumaktadır. VSMR ürününden hazırlanan filmlerin oda sıcaklığında dahi 1 saat içinde en yüksek kuruma derecesine ulaşması ve kür edildikten sonra ısı kararlılığının R'ye göre artması (Şekil 4.20 ve 4.21) , bu reçinenin sıcaklığa dayanıklı yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilmesini sağlamaktadır. Tez çalışmasından sonraki araştırmalar VSMR reçinesinin stabil tutulması ve farklı modifikasyonlarının gerçekleştirilmesi üzerinde gerçekleştirilecektir.

R ürününün DFSD ve p ürünleri ile modifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünler durumunda ise FTIR ve H-NMR analizleri sonucunda reaksiyonun R yapısında bulunan metilol grupları ve fenolik –OH grupları ile DFSD ve p ürünlerinin yapısında bulunan –OH grupları arasında gerçekleştiği belirlenmiştir (Şekil 4.22- 4.26). Modifiye R ürünlerinin havadaki ısı kararlılıkları ise R ürününe göre daha düşüktür. Bu olayın muhtemel nedeni Si içeren türlerin modifikasyon reaksiyonları ve kür işlemi sonucunda R ile tamamen reaksiyona girememesi ve ısı analizlerde yüksek sıcaklıklarda bu türlerin kolay bozulabilen zincirsel yapılara dönüşmesidir. Ayrıca Si bileşiklerinin fenol hidroksili ile reaksiyonu sonucu yapıda daha kolay parçalanabilen Si-O-C bağları oluşumu gerçekleşmektedir [116]. Bunların yanında kür işlemi ile de yapıdaki reaksiyona girmemiş fonksiyonel grupların daha ileri derecedeki reaksiyonu ile farklı yapıların oluşumu yanında kısmen de olsa bozunmaların meydana gelmesi de diğer olası nedenlerdendir [145]. Yüksek sıcaklıklardaki kür işleminin Si içeren bileşikler ile R arasındaki reaksiyonun tamamlanması açısından önemli bir rol oynayacağı düşünülerek 50R50D ürünü 300°C’de kür edilmiştir. Yapılan FTIR analizleri sonucunda R ve Si içeren ürünler arasındaki reaksiyonun bir göstergesi olan Si-O-CH₂ gruplarının 930 ve 1078 cm⁻¹ bölgesindeki absorpsiyon piklerinin şiddetlerinde 145°C’de kür edilen ürüne göre önemli bir artış sağlanmıştır (Şekil 4.31). Isıl analizler sonucunda da 50R50D-300 ürününün ilk %50’lik bozunmalar karşılaştırıldığında 50R50D-145 ürününe göre daha yüksek bir ısı kararlılık gösterdiği görülmüştür (Şekil 4.32). Ancak 300°C’deki kür işleminin elde edilen ürünün renginde sararma ve kararmalara neden olduğu görüldüğünden, yüksek sıcaklıklarda bozunmaların meydana geldiği belirlenmiştir. Bu nedenle kür işlemlerinin hepsi 145°C’de gerçekleştirilmiştir.

Modifiye R ürünlerinin bir diğer grubu olan R-E ürünleri durumunda ise yapılan FTIR analizleri sonucunda iki bileşik arasındaki reaksiyonun, E ürünü yapısındaki epoksi grupları ile R ürünü yapısındaki metilol ve fenol hidroksili üzerinden ilerlediği çapraz bağlı yapıların oluşumunun gerçekleştiği anlaşılmıştır (Şekil 4.40). Ancak bu modifikasyon türü de ısı kararlılıklar açısından bir iyileşme sağlayamamıştır (Şekil 4.41, 4.42).

R ürününün modifikasyon reaksiyonlarında sadece VSMR ürünü için bir ısı kararlılık artışı sağlanırken, diğer modifiye ürünlerde belirgin bir ısı kararlılık artışı sağlanamamış ancak modifikasyonda kullanılan ürünün miktarına bağlı olarak PB değerlerinde belirgin artışlar sağlanmıştır. R-E ürünleri hariç diğer tüm modifiye R ürünlerinin PB değerleri TB değerlerinden yüksektir. N grubu reçineler bölümünde bahsedildiği gibi, yapıya modifiye edicilerin girmesi sinerjik bir etkiye neden olarak bakiye oluşumunu teorik olan değerlere göre arttırmakta ve ürünün alevlenme özelliklerini pozitif yönde etkilemektedir.

Modifiye R ürünlerine ait yüzey örtü testleri sonuçları karşılaştırmalı olarak incelendiğinde ise (Tablo 4.10 ve Tablo 4.11) tüm modifiye ürünlerin orijinal R ürününe göre daha iyi film özellikleri sergilediği görülmektedir. Modifikasyonlar sonucunda, daha esnek yapıdaki filmlerin elde edilebileceği, bunun yanında alkali ve asit dayanımlarında önemli iyileşmeler sağlandığı görülmüştür. R-p ve R-E ürünleri durumunda mat filmler elde edilmektedir. Darbe dayanımı çok düşük olan R reçinesinden modifikasyonlar sonucu darbe dayanımları yüksek filmler elde edilebileceği, bir diğer deyişle oldukça kırılğan bir yapıya sahip olan R ürünü filmlerinin modifikasyonlar sonucunda daha elastik filmler haline geldiği belirlenmiştir. Çözücü dayanımları testleri sonuçlarına göre ise çözücü dayanımı oldukça yüksek olan R reçinesine göre özellikle R-D ve R-p ürünlerinin daha düşük bir dayanım sergilediği görülmüştür.

İlk defa bu çalışmada elde edilen modifiye R ürünleri için genel bir değerlendirme yapıldığında; R reçinesine uygulanan 4 farklı modifikasyon reaksiyonundan sadece vinil silisyum bileşikleri ile yapılan modifikasyon reaksiyonunun ısı kararlılığı önemli miktarda arttırdığı, diğer modifikasyon türlerinde ise ısı kararlılıkta belirgin bir iyileşme sağlanamadığı, yüzey örtü özelliklerinde genelde olumlu yönde iyileşmeler meydana geldiği belirlenmiştir. Isı kararlılıklardaki azalmanın önemli ölçüde olmayışı ve modifikasyonlar sonucu özellikle yüzey örtü özelliklerinde belirgin bir iyileşme sağlanması dolayısıyla, yapılan modifikasyonlar sonucu, yüksek ısı kararlılığına sahip, bilinen resol reçinelere göre daha iyi yüzey örtü maddesi özelliklerine sahip ürünler elde edilmiştir.

5.3.3. T Ön Bileşiğine Uygulanan Modifikasyon Reaksiyonları

Tez çalışmasında T ön bileşiği ilk defa uygulanan reaksiyonlarla 5 farklı şekilde modifiye edilerek, ürünlerin yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Modifikasyonlar Bölüm 3.3.5'te anlatıldığı gibi, vinil ve silisyum içeren maddeler ile modifikasyon, (VSMT); DFSD ile modifikasyon (T-D reçineleri); p ile modifikasyon (T-p reçineleri), E ile modifikasyon (T-E reçineleri) ve PES ile modifikasyon (T-PES reçineleri) şeklinde gerçekleştirilmiştir. (Şekil 3.5)

T ön bileşiğinin Bölüm 3.3.5.1.'de belirtildiği şekilde KTMS ve DKMVS monomerleri kullanılarak modifikasyonundan elde edilen VSMT ürününün FTIR ve NMR analizleri sonucunda (Şekil 4.43 ve 4.45) bu ürünün vinil grupları ihtiva eden fenolik reçine yapısına benzer bir yapıda olduğu belirlenmiştir. Daha sonra bu ürün akrilik monomer karışımı ile serbest radikal katılma polimerizasyonuna tabi tutularak VSMT-A ürünü elde edilmiştir. Kullanılan akrilik monomerlerin seçilmesinde son ürünün yüzey örtü özelliklerinin beklenen özelliklerde olması göz önünde bulundurulmuştur. Isıl kararlılık açısından T ara ürünü ile kıyaslandığında kür edilmiş VSMT ürününün T'ye göre daha yüksek bir ısıl kararlılık sergilediği görülmüştür (Şekil 4.48). Ancak bu ürüne akrilik bileşikle modifikasyon uygulandığında (VSMT-A) yapıya daha zayıf bağlar oluşturacak şekilde bir modifikasyon meydana geldiği için uygulanan kür işleminden sonra ısıl kararlılıkta bir iyileşme olmadığı hatta biraz düşmeye neden olduğu görülmüştür.

T ürününün DFSD ve p ürünleri ile modifikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünler durumunda ise FTIR ve H-NMR analizleri sonucunda reaksiyonun T yapısında bulunan metilol grupları ve fenolik -OH grupları ile DFSD ve p ürünlerinin yapısında bulunan -OH grupları arasında gerçekleştiği anlaşılmıştır (Şekil 4.49-4.52). Modifiye T-D ve T-p ürünlerinin havadaki ısıl kararlılıkları modifikasyonda kullanılan DFSD veya p miktarına bağlı olarak belirgin bir şekilde artış göstermiştir. Modifiye R-D ve R-p ürünlerinin aksine kullanılan DFSD ve p miktarına bağlı olarak ısıl kararlılıktaki bu artış T ara bileşiğinin R'ye göre çok daha fazla sayıda fonksiyonel grup içermesi

dolayısıyla çapraz bağlı yapının hakimiyeti ve ürün yapısında daha fazla aromatik grupların yer almasından ileri gelmiştir.

Modifiye T ürünlerinin bir diğer grubu olan T-E ürünleri durumunda ise yapılan FTIR analizleri sonucunda iki bileşik arasındaki reaksiyonun, E ürünü yapısındaki epoksi grupları ile T ürünü yapısındaki metilol ve fenol hidroksili üzerinden ilerlediği çapraz bağlı yapıların oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 4.63). Bu modifikasyon reaksiyonu ürünlerin ısıl kararlılıklarını biraz daha iyileştirmiştir. (Şekil 4.64, 4.65).

T-PES ürünleri durumunda ise ısıl kararlılığı daha yüksek ürünler elde edilebilmiştir. (Şekil 4.68 ve 4.69, Tablo 4.16) Ancak modifikasyonda kullanılan PES miktarına bağlı olarak ısıl kararlılıktaki artış yavaşlamaktadır.

T ürününün modifikasyon reaksiyonlarında tüm ürünlerde T'ye göre ısıl kararlılık artışı sağlanmıştır. Ayrıca modifikasyonda kullanılan ürünün miktarına bağlı olarak PB değerlerinde belirgin artışlar sağlanmıştır. T-E ürünleri hariç diğer tüm modifiye T ürünlerinin PB değerleri TB değerlerinden yüksektir. N grubu reçineler bölümünde bahsedildiği gibi, yapıya modifiye edicilerin girmesi sinerjik bir etkiye neden olarak bakiye oluşumunu teorik olan değerlere göre arttırmakta ve ürünün alevlenme özelliklerini pozitif yönde etkilemektedir.

Modifiye T ürünlerine ait yüzey örtü testleri sonuçları karşılaştırmalı olarak incelendiğinde ise (Tablo 4.17 ve 4.18) tüm modifiye ürünlerin orijinal T ürününe göre daha iyi film özelliklerine sahip olduğu görülmektedir. Modifikasyonlar sonucunda daha esnek filmlerin elde edilebildiği görülmüştür. Filmlerin alkali dayanımlarında ise (T-PES reçineleri dışında) belirgin iyileşmeler sağlanmıştır. T-C ürününden hazırlanan filmlerin modifikasyonlar sonucunda darbe dayanımlarının arttığı, bir diğer deyişle oldukça kırılğan bir yapıya sahip olan T-C ürünü filmlerinin modifikasyonlar sonucu elastiklik özelliklerinde belirgin iyileşmeler meydana geldiği saptanmıştır. Film özelliklerindeki iyileşmeler ve yüksek ısıl kararlılık, ana polimer yapısında uzun zincirli silikon grupları içeren başka bir deyişle ısıl kararlılığı yüksek segmentlerin yer almasından ileri gelmektedir.

Çözücü dayanımları testleri sonuçlarından T-D ve T-p ürünlerinin dayanımlarının düşük olduğu görülmüştür.

Modifiye T ürünleri için genel bir değerlendirme yapıldığında; T ön bileşiğine uygulanan 5 farklı modifikasyon reaksiyonunun tümü ürünlerin ısıl kararlılığını önemli ölçüde arttırmıştır. Ürünlerden hazırlanan filmlerin yüzey örtü özelliklerinde genelde iyileşmeler olduğu da görülmektedir. Isıl kararlılıklardaki önemli artışlar ve modifikasyonlar sonucu özellikle yüzey örtü özelliklerinde belirgin iyileşmeler sağlanması dolayısıyla, yapılan modifikasyonlar sonucu, yüksek ısıl kararlılığa ve beklenen yüzey örtü maddesi özelliklerine sahip yeni ürünler elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. DIVORNIC, PR.;LENZ RW., 1992, *Macromolecules*, 25, 3769.
2. YILGOR, I.; MCGRATH, J.E., 1988, *Adv. Polym. Sci*, Springer-Verlag; New York, Vol. 86, 1-86.
3. RIFFLE, JS; YILGOR, I; BANTHIA, AK; WILKES, GL; MCGRATH, JE., 1981, *Org. Coat. Appl. Polym. Sci Proc*, 46:397-400.
4. GARIN, S; LECAMP L; YOUSSEF, B; BUNEL C., 1999, *Eur. Polym. J.* 35; 473-82.
5. HOU, SS; CHUNG, YP; CHAN, CK; KUP, CP., 2000, *Polymer*, 41;3263-72.
6. HARDMAN, B; TORKEKELSON, A; 1991, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Vol. 15, New York,.
7. KIPPLING, FS; LOYD, LL., 1901, *J. Chem. Soc.* 79, 449.
8. MCGREGOR, RR. 1954, *Silicones*, McGraw Hill, New York,.
9. KIPPLING, FS. 1937, *Proc. Royal Soc. Ser. A.*; Vol:159, p.139, London, UK.
10. ANDRINOV, KA. 1939, *Russ. Patent* 55,889..
11. ROCHOW, EG. 1941, *US Patent* 2,380,995. General Electric Co.
12. MULLER, R. 1942, *East German Patent* 5,348.
13. ODIAN, G. 1991, *Principles of Polymerization*; 3rd ed.; Wiley Interscience: New York.
14. LIEBHASFESKY, HA. 1978, *Silicones under the Monogram*; John Wiley & Sons. Inc.: New York.
15. EABRON, C. 1960, *Organosilicon Compounds*; Butterworth Scientific Publications; London, UK.
16. STARK, FO; FALENDER, JR; WRIGHT AP. 1982, *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Vol. 2, Pragmon Press: New York,.
17. Silicon-Containing Polymers, Editor: Richard G. Jones, Kluwer Academic Press, ISBN: 0-412-83110-4, 2000, Norwell, USA.

18. W. Noll, *Chemistry and Technology of Silicones*, Academic Press, New York, 1968.
19. J. J. Lebrun and H. Porte, in *Comprehensive Polymer Science*, eds. G. Allen, J. C. Bevington, G. C. Eastmond, A. Ledwith and P. Sigwalt, Pergamon Press, Oxford, 1989, vol. 5, p. 593.
20. J. Chojnowski, in *Siloxane Polymers*, eds. S. J. Clarson and S. A. Semlyen, Ellis Horwood PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1993, p. 1..
21. P. Ugliengo, E. Garrone, V. R. Saunders and J. Sauer, *Chem. Rev.*, 1994, 94, 2095.
22. J. Chojnowski, S. Rubinsztajn and L. Wilczek, *Macromolecules*, 1987, 20, 2345.
23. J. A. Semlyen, in *Cyclic Polymers*, ed. J. A. Semlyen, Elsevier, London, 1986, p.1.
24. B. A. Ashby, General Electric, U.S. Pat., 3903047, 1975.
25. S. E. Hayes, General Electric, U.S. Pat., 4395563, 1983.
26. J. Burkhardt and K. Wegehaupt, Wacker, US Pat., 4203913, 1980.
27. J. Burkhardt, W. Streckel and A. Bbck, E.P. 0258640/1988, Wacker.
28. R. Hager and J. Weis, *Z. Naturforsch.*, 1994, 49, 1774.
29. (a) M. G. Voronkov and S. V. Basenko, *J. Organometal. Chem.*, 1995, 500, 325;
(b) C. Le Roux, H. Yang, S. Wenzel, S. Grigoras and M. A. Brook, *Organometallics*, 1998, 17, 556.
30. Q. Shen and L V Interrante, *Macromolecules*, 1997, 30, 5485.
31. M. G. Voronkov, V. P. Mileshkevich and Yu. A. Yuzhelevskii, *The Siloxane Bond*, Plenum Press, New York, 1978.
32. T. C. Kendrick, B. M. Parbhoo, and J. W. White, in *Comprehensive Polymer Science*, eds. G. Allen, J. C. Bevington, G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, S. and P. Sigwalt, Pergamon Press, Oxford, 1989, vol. 4, p. 459.
33. T. C. Kendrick, B. M. Parbhoo, and J. W. White, in *The Chemistry of organic Silicon Compounds*, Wiley-Interscience, New York, 1989, vol. 2, p. 1289.
34. J. C. Saam, in *Silicon Based Polymer Science*, eds. J. M. Ziegler and F. W. S. Fearon, American Chemical Society, Washington D.C. 1990, p, 71.

35. B. Hardman, and A. Torkelson, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd edn, eds. H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, Wiley-Interscience, New York, 1989, vol. 15, p. 212.
36. J. Chojnowski, and M. Cypryk, in *Encyclopedia of Polymeric Materials*, CRC Press, Boca Raton, 1996, p.1682.
37. R. Drake, I. MacKinnon and R. Taylor, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, eds. 2. Rappoport and Y. Apeloig, Wiley, New York, 1998, p, 2217.
38. O. K. Johansson and C.-L. Lee, *Cyclic Monomers*, ed. K.C. Frisch, Wiley-Interscience, New York, 1972.
39. P. V Wright, in *Ring Opening Polymerisation*, eds. K.J. Ivin and T. Saegusa, Elsevier, New York, 1984, vol. 2, p. 1055.
40. P. V. Wright and M. S. Beevers, in *Cyclic Polymers* (ed. J. A. Sernlyen) Elsevier, London-New York, 1986, p. 85.
41. Smith, S. D.; DeSimone, J. M.; Huang, H.; York, G.; Dwight, D.W.; Wilkes, G. L.; McGrath, J. E. *Macromolecules* 1992, 25, 2575.
42. Bostick, E. E. In *Ring-Opening Polymerization*; Frisch, K. C., Reegen, S. L., Eds.; Marcel-Dekker: New York, 1969.
43. D. T. Hurd, R. C. Osthoff and M. L. Corrin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 249.
44. W. T. Grubb and R. C. Osthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 1405.
45. T. Graczyk and Z. Lasocki, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.*, 1979, 27, 181,
46. S. P. Gupta, M. Moreau, 41. Masure and P. Sigwalt, *Eur. Polym. J.*, 1993, 29, 15.
47. T. N. Biggs and G. E. Le Grow, *Dow Corning, US Pat.*, 5516870, 1996.
48. I. V. Blagodatskikh, O. I. Shchegolikhina, T. A Larina, A. A. Zhdanov and V. G. Vasil'ev, *Vysokomol. Soed.*, 1996, 38, 1876.
49. W. Patnode and D. F. Wilcock, *J Am. Chem. Soc.*, 1946, 68, 358.
50. M. Ikeno and H. Inomata, *Shin-Etsu, US. Pat.*, 4722987, 1988.
51. J. Chojnowski and L. Wilczek, *Makromol. Chem.*, 1979, 180, 117.
52. G. Sauvet, J. J. Lebrun and P. Sigwalt, in *Cationic Polymerisation and Related Processes*, ed. E. Goethals, Academic Press, London, 1984, p. 237.
53. K. Kobayashi and Y. Yamamoto, *Dow Corning Toray, US. Pat.*, 5241032, 1993.

54. E. R. Evans, General Electric, U.S. Pat., 5514828, 1996.
55. K. A. Andrianov, M. I. Shkolnik, V. M. Kopylov and N. Bravina, *Vysokomol. Soed.*, 1974, B16, 893.
56. T. C. Kendrick, *J. Chem. Soc.*, 1965, 2027.
57. A. I. Chernyshev and V. V. Yastrebov, *Vysokomol. Soedin.*, 1969, All, 525.
58. J. Chojnowski, M. Fcibiorek and J. Kowalski, *Mukromol. Chem.*, 1977, 178, 1351.
59. S. Schindler and K. Ruhlmann, *Plaste Kuutsch.*, 1978, 25, 384.
60. I. Rashkov and I. Gitsov, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1986, 24, 155.
61. R. A. Elms. DowCorning, U.S. Pat., 4831174, 1989.
62. J. S. Razzano, P. P. Anderson and R. J. Perry, General Electric, U.S. Pat., 5670596, 1997.
63. G. A. Olah, X.-Y.L.i, Q.W ang, G. Rasul and G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. SOC.*, 1995, 117, 8962.
64. BAEYER, A. 1872, *Ber.* 5, 1095.
65. BAEKELAND, LH. 1909, *J. Ind. Eng. Chem.*, 1, 549-599.
66. MARTIN, RW. 1891, *The Chemistry of Phenolic Resins*, Wiley, New York.
67. ÖZGÜMÜŞ, S. 1983, *İ.Ü. Müh. Fak. Kimya Müh. Böl. Doktora Tezi*.
68. SEZGIN, TB. 1996, *İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*.
69. KLEEGERG, W. 1981, *Annalen*, 263, 283.
70. JONES, TT. 1946, *J. Soc. Chem. Ind.* 65, 264-275.
71. BENDER, HL. 1953, *Mod. Plastics*, 30, 136-220.
72. PEER, HG. 1959, *Rec. Trav. Chim.*, 78, 851.
73. Kopf, P. W.; Wagner, E. R. *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.* **1973**, 11, 939-960.
74. Hiltz, J. A.; Kuzak, S. G.; Waitkus, P. A. *J Appl Polym Sci* 2001, 79, 385.
75. Robins, J. U.S. Patent 3 409 579, 1968; *Chem. Abstr.* 1969, 70, 20756z.
76. Wicks, Z.W. *Prog. Organic Coatings* 1975, 3, 73-99.
77. Phai, L.T.; Viollaz, F.; Camberlin, Y.; Lam, T.M.; Pascault, J.-P. *Makromol. Chem.* 1984, 185, 281-295.
78. Tomita, B. *Polym. Prep.*, 1983, 24(2), 165-166.
79. Braun, D.; Krause, W. *Angew. Makromol. Chem.* 1982, 108, 141-159.

80. Braun, D.; Ritzert, H.-J. *Angew. Makromol. Chem.* 1984, 125, 9-26.
81. Braun, D.; Ritzert, H.-J. *Angew. Makromol. Chem.* 1984, 125, 27-36.
82. Adduci, J. *Polym. Prep.* 1981, 22(2), 109-110.
83. Hitachi Ltd, JP 58127726 *Chem. Abstr.* 1984, 100, 86683t.
84. Ishihara, H.; Yamaguchi, K.; Uragami, T.; Yamaguchi, T. JP Patent 0710970, 1995; *Chem. Abst.*, 1995, 123, 113948.
85. Noda, K.; Hara, K. JP Patent 6119633, 1986; *Chem. Abstr.* 1986, 105, 98183.
86. Kim, W.G.; Lee, B.W.; Lee, J.Y. U.S. Patent 5 254 605, 1993; *Chem. Abstr.* 1994, 120, 324941.
87. Saeki, Y.; Hirano, K. JP Patent 03275708, 1991; *Chem. Abstr.* 1992, 116, 130400.
88. R. W. Biernath, D. S. Soane, "Cure Kinetics of Epoxy Cresol Novolac Encapsulants for Microelectronics Packaging" *Contemporary Topics in Polymer Science*, J. C. Salamone and S. Riffle Eds., 7, 130-159 (1992).
89. D. Gagnebien, P. J. Madec, and E. Marechal, "Synthesis of Poly(Sulphone-b-Siloxane)s- I Model Study of the Epoxy-Phenol Reaction in the Melt" *Eur. Polym. J.*, **21(3)**, 273-287, 1985.
90. Knop, A.; Pilato, L.A. *Phenolic Resins*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1985.
91. W. A. Romanchick, J. E. Sohn, and J. F. Geibel, "Synthesis, Morphology, and Thermal Stability of Elastomer-Modified Epoxy Resins," In ACS Symposium Series 221 – Epoxy Resin Chemistry II, R. S. Bauer, Ed. American Chemical Society: Washington D. C., 85-118, 1982.
92. LEE, H.; NEVILLE, K. 1967, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw Hill, New York.
93. YEE, AF; PEARSON, RA. 1986, Toughening mechanism in elastomer-modified epoxies. I. Mechanical studies, *J. Mater. Sci.* 21, 2462-2474.
94. KINLOCH, AJ.; SHAW, SJ.; HUNSTON, DL. 1983, Deformation and mechanical behaviour of rubber toughened epoxy. 2. Failure criteria, *Polymer*, 32, 1341-1344.
95. NOLL, W. 1969, *Chemistry and Technology of Silicones*, Academic Press: New York.

96. LEYDEN, DE, 1986, *Silanes, Surfaces and Interfaces*, Gordon and Breach, New York.
97. WANG, WJ.; PERNG, LH.; HSIUE, GH.; CHANG, FC. 2000, Characterization and Properties of new silicone-containing epoxy resin, *Polymer*, 41, 6113-6122.
98. KUMAR, SA.; NARAYANAN, TSNS., 2002, Thermal properties of siliconized epoxy interpenetrating coatings, *Progress In Org. Coat.* 45, 323-330.
99. WU, S.; SEARS, MT.; SOUCEK, MD. 1999, Siloxane modified cycloaliphatic epoxide. *Progress in Org. Coat.*, 36, 89-101.
100. SMITH, SD.; MCGRATH, TE. 1994, *J. Appl. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 32, 1747.
101. GRASSIE, N.; MACFARLANE, IG.; FRANCEY, KF. 1979, *Eur. Poly. J.* 15:415.
102. GRASSIE, N.; FRANCEY, KF. 1980, *Polym. Degradation and Stability*, 2:53.
103. YING-LING LIU, CHUAN-SHAO WU, YIE-SHUN CHIU, WEN-HSUAN HO, "Preparation, Thermal Properties, and Flame Retardance of Epoxy-Silica Hybrid Resins", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 41, 2354-2367 (2003).
104. A. Anand Prabu, M. Alagar, "Mechanical and thermal studies of intercross-linked networks based on siliconized polyurethane-epoxy/unsaturated polyester coatings", *Progress in Organic Coatings* 49 (2004) 236-243.
105. Sheng-Shu Hou, Yen-Pin Chung, Cheng-Kuang Chan, Ping-Lin Kuo, "Function and performance of silicone copolymer. Part IV. Curing behavior and characterization of epoxy-siloxane copolymers blended with diglycidyl ether of bisphenol-A", *Polymer* 41 (2000) 3263-3272.
106. L.A. Mercado, M. Galia, J.A. Reina, "Silicon-containing flame retardant epoxy resins: Synthesis, characterization and properties", *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 2588-2594.
107. Sharif Ahmada, A.P. Gupta b, Eram Sharmin a, Manawwer Alama, S.K. Pandey, "Synthesis, characterization and development of high performance

- siloxane-modified epoxy paints”, *Progress in Organic Coatings* 54 (2005) 248–255.
108. R. Suresh Kumar, M. Alagar, “Studies on Mechanical, Thermal, and Morphology of Diglycidylether-Terminated Polydimethylsiloxane-Modified Epoxy–Bismaleimide Matrices”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 101, 668–674 (2006).
109. S. Ananda Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, “Thermal properties of siliconized epoxy interpenetrating coatings”, *Progress in Organic Coatings* 45 (2002) 323–330.
110. ENDO, T. 1990, *Development and Applications of New Reactive Monomers*; CMC: p.266, Tokyo.
111. PARK, HS.; YANG, IM.; WU, JP.; KIM, MS.; HAHM, HS.; KIM, SK.; RHEE, HW. 2001, Synthesis of silicone-acrylic resins and their applications to superweatherable coatings, *J. Appl. Polym. Sci.* 81; 1614-1623.
112. N. T. McManus, S.-H. Zhu, C. Tzoganakis, A. Penlidis, “Grafting of Ethylene–Ethyl Acrylate–Maleic Anhydride Terpolymer with Amino-Terminated Polydimethylsiloxane during Reactive Processing”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 101, 4230–4237 (2006).
113. Yumin Wu, Hongdong Duan, Yaoquin Yu, Changuang Zhang, “Preparation and Performance in Paper Coating of Silicone-Modified Styrene-Butyl Acrylate Copolymer Latex”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 79, 333-336 (2001).
114. T. Mamiya, T. Katsurahara, H. Oshikubo, “Film properties of silicone modified non-aqueous acrylic polymer dispersion”, *Progress in Organic Coatings* 45 (2002) 219–224.
115. John F. Kane, Nonnan R. Mowrer, United States Patent, 5,736,619, Apr. 7, 1998.
116. M.Tuğtepe, S.Özgümüş, Modified Phenol-Formaldehyde Novolac Resins : Synthesis and Thermal Oxidative Degradation, *Journal of Applied Polymer Science*, 39, 83, (1990).
117. MING-CHUN LEE, TSUNG-HAN HO, and CHUN-SHAN WANG, “Synthesis of Tetrafunctional Epoxy Resins and Their Modification with

- Polydimethylsiloxane for Electronic Application”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 62, 217-225 (1996).
118. G. HERNA´ NDEZ-PADRO´ N, R. M. LIMA, R. NAVA, M. V. GARCI´ A-GARDUN˜ O, “Preparation and Characterization of SiO₂-Functionalized Phenolic Resin Hybrid Materials” *Advances in Polymer Technology*, Vol. 21, No. 2, 116–124 (2002).
 119. Wei-Jye Shu, Jiau-Ching Ho, Li-Hsiang Perng, “Studies of silicon-containing maleimide polymers: 1. Synthesis and characteristics of model compounds”, *European Polymer Journal* 41 (2005) 149–156.
 120. Metha Rutnakornpituk “Modification of epoxy–novolac resins with polysiloxane containing nitrile functional groups: synthesis and Characterization”, *European Polymer Journal* 41 (2005) 1043–1052.
 121. Gu, A.; Liang, G.; Lan, L. *J Appl Polym Sci* 1996, 59, 975–979.
 122. Shepard, F.; Dannels, B. F. U.S. Pat. 3,398,122 (1968).
 123. Daellio, G. F. *Experimental Plastics and Synthetic Resins*; Wiley: New York, 1955.
 124. Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed.; Wiley: New York, 1982.
 125. Kobayashi, Satoshi “Method for forming resist pattern in reverse-tapered shape” United States Patent 7045471, 2006.
 126. BURKHARD, C.A., 1945, “*The Journal of Am. Chem. Soc.*”, 67, 2173-2174.
 127. Welcher, F. J. *Standard Methods of Chemical Analysis, Part B*; D. Van Nostrand Company, Inc.: Princeton, 1963; p 1653.
 128. Laishun Shi “Characterization of the Flame retardancy of EVA copolymer by plasma grafting of acrylic acid”, *European Polymer Journal* 36 (2000) 2611±2615.
 129. T. Jeevananda, Siddaramaiah “Thermal and morphological studies on ethylene-vinyl acetate copolymer–polyaniline blends” *Thermochimica Acta* 376 (2001) 51–61.

130. Howell, B. F. Modification of Epoxy Resins. In Polymer Modification. Principles, Techniques, and Applications, Meister, J. J. (Ed.): Marcel Dekker: New York: 1997.
131. BELLAMI, L.J., 1975, "Infra-Red Spectra of Complex Molecules", 3rd Edition, Chapman and Hall, London.
132. ERDİK, E., (1993) "Organik Kimyada Spektroskopoik Yontemler", Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
133. Strehmel V., Strehmel B. Modification of Phenol-Methanal Network Polymers. In Polymer Modification. Principles, Techniques, and Applications, Meister, J. J. (Ed.): Marcel Dekker: New York: 1997.
134. Harris, T.G., US Patent 4,357,457. 1982.
135. A. Lee Smith, Spectrochim. Acta, 16, 87, 1960.
136. Axel Kretschmer, J. Organometallic Chemistry 628 (2001) 233-240.
137. Jeong Hyun Kim, J. Organometallic Chemistry 690 (2005) 1372-1378.
138. Sharif Ahmad, J. Appl. Polym. Sci. Vol. 100, 4981-4991, 2006.
139. W.J. Wang, Polymer 41, 2000, 6113-6122.
140. Sheng Shu Hou, Macromol. Chem. Phys. 200, 2501-2507, 1999.
141. R.M. Silverstein & F.X. Webster, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 6th Ed., 1998, Chapter 4: Proton Magnetic Resonance Spectrometry , pp. 144-216.
142. Polymer Data Handbook, Oxford University, 1999.
143. Jianjun Hao, European Polym. J. 35, 1999, 1847-1854.
144. Jianjun Hao, Polym. Int. 48, 235-243, 1999.
145. Yanmig Han, Polymer Degradation and Stability, 93, 2008, 242-251.
146. J. Chojnowski, Macromolecules, 2003, 36(11), 3890-3897.
147. Samanta, S.K.; Ramaswamy, M.; Misra, B.M. Radiochimica Acta 1992, 57, 201-205.

148. Min Ho Choi, Ho Yun Byun, In Jae Chung, "The effect of chain length of flexible diacid on morphology and mechanical property of modified phenolic resin" *Polymer*, Volume 43, Issue 16, July 2002, Pages 4437-4444.

ÖZGEÇMİŞ

21.04.1977 yılında İstanbul'da doğdum. Lise öğrenimimi 1995 yılında Özel Mavi Haliç Lisesi'nde tamamladıktan sonra, aynı yıl İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde eğitimime devam ettim. 1999 yılında Yüksek Öğrenimimi bitirdikten sonra 1999-2000 yılları arasında Kobra Kauçuk A.Ş.'de Kalite Kontrol ve Araştırma Laboratuvarında çalıştım. 2000-Ocak döneminde İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans programına başladım. Temmuz 2000 - Aralık 2000 döneminde Selsan Ltd. Şti.'nde Satış Departmanında çalıştıktan sonra 22 Aralık 2000 tarihinde İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Araştırma Görevlisi olarak atandım. Haziran 2003 döneminde Yüksek Lisans Tez çalışmalarımı bitirerek İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Programında Doktora programına başladım. Halen Araştırma Görevlisi olarak Doktora tez çalışmalarına devam etmekteyim.