



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİBENZOKSAZOL TÜRÜ POLİMERLERLE MODİFİKASYONUN EPOKSİ REÇİNE ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Leyla ÖZER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2015

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Leyla ÖZER

…/…/2015

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİBENZOKSAZOL TÜRÜ POLİMERLERLE MODİFİKASYONUN EPOKSİ REÇİNE ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Leyla ÖZER

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ
Yrd.Doç. Dr. İlkay ÖZAYTEKİN

2015, 69 Sayfa

Jüri
Danışmanın Unvanı Adı SOYADI
Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI
Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI

Bu çalışmada, farklı kimyasal yapıya sahip polibenzoksazol türü polimerler (poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzoksazol) - EOK ve poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzoksazol) – TFAOK) sentezlenerek ticari epoksi reçinede ilk kez modifikatör olarak kullanıldı. Polimerlerin kimyasal yapıları FTIR ile aydınlatıldı. Sentezlenen polimerler farklı kütle oranlarında (% 2,5, % 5 ve % 7,5) epoksi reçineye katılarak mekanik, termal, su sorpsiyonu ve elektriksel iletkenlik özelliklerine etkisi incelendi. Modifiye epoksi numunelerin morfolojisi SEM ve XRD ile karakterize edildi. Tüm numunelerin çekme direnci ve sertliği saf epoksiye göre çok daha yüksek bulundu. Genelde tüm numunelerde modifikatör oranı arttıkça % uzamanın azaldığıı, en fazla % uzamanın ise (% 0,721 olarak) TFAOK'la modifiye epoksi ile tespit edildi. TGA analizi, modifikasyonun termal dayanıklılığı fazla etkilemediği gösterdi. Su sorpsiyonunda ise en iyi sonuç yine TFAOK'la modifiye epoksi ile elde edildi. Modifiye epoksi numunelerin yarıiletken özellik sergilediği belirlendi.

Anahtar Kelimeler: epoksi reçine, modifikasyon

ABSTRACT

MS THESIS

THE EFFECT OF MODIFICATION WITH POLYBENZOXAZOL TYPE POLYMERS ON THE EPOXY RESIN PROPERTIES

Leyla OZER

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Assoc.Prof.Dr. Gulnare AHMETLI
Asst.Prof.Dr. Ilkay OZAYTEKIN

2015, 69 Pages

Jury
Advisor Danışmanın Unvanı Adı SOYADI
Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI
Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI

In this study, the new polybenzoxazol type polymers which have different chemical structure (poly[2,2'-(p,p'-diphenylether)-5,5'-bis(benzoxazol)-EOK ve poly[2,2'-(p-phenylene)-5,5'-bis(benzoxazol) – TFAOK) were synthesized and was first used as a modifier in commercial epoxy resin. The chemical structures of synthesized polymers were clarified by FTIR method. Effects on mechanical, thermal, water sorption and electrical conductivity properties of epoxy resin were examined by adding synthesized polymers to epoxy resin in different mass ratios (2.5 %, 5 % and 7.5 %) The morphology of modified epoxy specimens were characterized by SEM and XRD. Tensile strength and hardness of all samples were found higher compared to pure epoxy. It was detected that % elongation was decreasing while modificator amount was increasing and the maximum elongation percentage (as % 0.721) was found with the TFAOK modified epoxy. TGA analysis indicated that modification with polymers did not affect thermal resistance so much. It was determined that modified epoxy samples exhibits semiconductor properties. Also, in water sorption the best result was obtained with TFAOK modified epoxy.

Keywords: epoxy, modification

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarım süresince danışmalığımı yapan, yüksek lisans tez çalışmalarım kapsamında beni yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek bilimsel katkılarının yetişme ve gelişmeme de katkıda bulunan danışman hocalarım Sayın Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ ve Yrd. Doç. Dr. İlkay ÖZAYTEKİN' e en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Yine çalışmalarım süresince her zaman yanımda olan ve her türlü desteği ve yardımı büyük bir öz veri ile bana sunan, Hamza TÜREDİ'ye teşekkür ederim.

Leyla ÖZER
KONYA-2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

TABLO LİSTESİ ..... **ix**

ŞEKİL LİSTESİ ..... **x**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xi**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Epoksi Reçineler 1
1.1.1. Epikloronhidrin 2
1.1.2. Bisfenol-A 2
1.1.3. Digliserid eter bisfenol-A (DGEBA) 3
1.2. Oksazol ve İmidazoller 3
1.2.1. Oksazol ve imidazollerin genel özellikleri 4
1.2.1.1. İmidazol 4
1.2.1.2. Oksazol 7
1.3. Poliazoller 8
1.3.1. Genel özellikleri 8
1.3.2. Poliazollerin sentezi 8
1.4. Polibezazoller 11
1.4.1. Polibezazollerin sentezi ve genel özellikleri 11

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **16**

2.1. Polibenzazollerle Yapılan Çalışmalar 16
2.2. Epoksi Reçinenin Modifikasyonu Konusunda Yapılan Çalışmalar 17

3. MATERYAL VE YÖNTEM **223**

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 23
3.1.1. Ticari NPEK 114 epoksi reçinesi (ER) 23
3.1.2. Epoksi sertleştiricisi 24
3.2. Polibenzoksazollerin Sentezi 24
3.2.1. Poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzoksazol)] 24
3.2.2. Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzoksazol)] 25
3.3. Modifiye Epoksi Numunelerini Hazırlama Yöntemi 25
3.4. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Aletler 26
3.5. Yapılan Analizler ve Testler 27

3.5.1. FTIR analizi 27
3.5.2. FTIR spektrumundan kürlenme derecesinin hesaplanması 27
3.5.3. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) 27
3.5.4. X-Işını Difraksiyonu (XRD) 27
3.5.5. Mekanik karakterizasyon 28
3.5.5.1. Çekme testi 28
3.5.5.2. Sertlik testi 29
3.5.6. TGA 29
3.5.7. Elektriksel iletkenlik ölçümü 30
3.5.8. Su tutma tayini 30

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 31

4.1. Sentezlenen Polimerlerin FTIR Analizi 31
4.2. Saf Epoksi ve Modifiye Epoksi Numunelerinin Kürlenme Derecesi 33
4.3. Modifiye Epoksi Numunelerinim Karakterizasyonu 36
4.3.1. Saf epoksi ve modifiye epoksi numunelerinin SEM analizi 36
4.3.2. Saf epoksi ve modifiye epoksi numunelerinin XRD analizi 37
4.3.3. Mekanik özellikler 38
4.3.3.1. Modifiye epoksi numunelerinin çekme testi sonuçları 38
4.3.3.2. Modifiye epoksi numunelerinin sertlik testi sonuçları 41
4.3.4. Termal özellikler 42
4.3.5. Elektrik iletkenlik özellikleri 43
4.3.6. Su tutma özellikleri 44

5. SONUÇLAR 46

KAYNAKLAR 47

EKLER 53

EK 1. Saf ER'nin TGA eğrisi 53
EK 2. ER/EOK (% 2,5) numunesinin TGA eğrisi 53
EK 3. ER/EOK (% 5) numunesinin TGA eğrisi 54
EK 4. ER/EOK (% 7,5) numunesinin TGA eğrisi 54
EK 5. ER/TFAOK (% 2,5) numunesinin TGA eğrisi 55
EK 6. ER/TFAOK (% 5) numunesinin TGA eğrisi 55
EK 7. ER/TFAOK (% 7,5) numunesinin TGA eğrisi 56

ÖZGEÇMİŞ 57

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1. Bazı azotlu heterosiklik bileşiklerin K.n., pKa ve pKb değerleri……...…**5**
Tablo 3.1. NPEK 114 epoksi reçinesinin karakteristik özellikleri……..….**24**
Tablo 3.2. Modifiye numunelerde kullanılan oranlar…….**26**
Tablo 4.1. Saf epoksi ve modifiye epoksi numunelerinin kürlenme dereceleri……..**36**
Tablo 4.2. Modifikatör miktarının epoksi reçinenin mekanik özelliklerine etkisi……..**39**
Tablo 4.3. Modifikatör türü ve miktarının ER'nin sertlik özelliğine etkisi……**42**
Tablo 4.4. Modifikatör türü ve miktarının ER'nin sertlik özelliğine etkisi…...…….**43**
Tablo 4.5. Saf epoksi ve modifiye epoksi numunelerinin elektriksel iletkenlik değerleri
…….**44**

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Epoksi fonksiyonel grubu……....**1**
Şekil 1.2. Epiklorohidrinin kimyasal yapısı…….….**2**
Şekil 1.3. Bisfenol-A molekülünün ideal kimyasal yapısı…….…...**2**
Şekil 1.4. Bisfenol-A'nın olusum reaksiyonu……...**3**
Şekil 1.5. Digliserid eter bisfenol-a (DGEBA) ' nın kimyasal yapısı……..….**4**
Şekil 1.6. Iwakura polibenzoksazol reaksiyonu……..**13**
Şekil 3.1. Digliserid eter bisfenol-A (DGEBA)'nın kimyasal yapısı……..**23**
Şekil 3.2. Kalıplanmış epoksi numunesinin boyutları……**26**
Şekil 3.3. Kullanılan çekme testi cihazı……..**28**
Şekil 3.4. İletkenlik ölçümleri için hazırlanmış numuneler……**29**
Şekil. 4.1. Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzoksazol))'ün FTIR spektrumu…….**31**
Şekil. 4.2. Poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzoksazol)]'ün FTIR spektrumu……..**32**
Şekil 4.3. Kürlenmemiş saf epoksi reçinenin FTIR spektrumu……..**33**
Şekil 4.4. Kürlenmiş saf epoksi reçinenin FTIR spektrumu……...**34**
Şekil 4.5. Kürlenmiş modifiye epoksi numunelerinin FTIR spektrumları……..**35**
Şekil 4.6. Saf epoksi reçinesinin SEM görüntüsü……..**36**
Şekil 4.7. Modifiye epoksi numunelerinin SEM görüntüleri: 1) % 2,5 EOK'la; 2) % 5 EOK'la; 3) % 7,5 EOK'la; 4) % 2,5 TFAOK'la; 5) % 5 TFAOK'la; 6) % 7,5 TFAOK'la ……**37**
Şekil 4.8. Saf ER ve modifiye epoksi numunelerinin XRD grafikleri……**38**
Şekil 4.9. Saf ER ve modifiye ER numunelerinin gerinim-gerilim grafiği…….……**40**
Şekil 4.10. Saf ER ve modifiye numunelerin su sorpsiyonu grafikleri……...**45**

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

ºC: Santigrat derece

g/ep: Epoksit ekivalent kütlesi

σ : Çekme gerilim direnci

Tg: Camsı geçiş sıcaklığı

Kısaltmalar

ER (NPEK 114): Epoksi reçine

XRD: X-ışını kırınımı

TFAOK: Poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzoksazol)]

EOK: Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzoksazol)]

SEM: Taramalı elektron mikroskobu

TGA: Termogravimetrik analiz

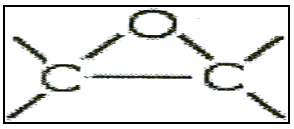
FTIR: İnfrared spektrometre

EPAMINE PC17: Sikloalifatik poliamin

1.GİRİŞ

1.1. Epoksi Reçineler

Epoksi reçineleri adını yapısında bulunan epoksi fonksiyonel gruplarından almıştır (Sekil 1.1). Epoksi reçinelerinin her bir molekülünde bir veya daha fazla epoksi grubu vardır. Epoksi reçineleri Şekil 1.1.'de görüldüğü gibi oksijen bağlarına sahip eteri yapısında bulundurur. Ticari epoksi reçineleri alifatik, sikloalifatik veya aromatik arka bağlar içerir (Salamone, 1996).



Şekil 1.1. Epoksi fonksiyonel grubu

Epoksi reçinesi ilk olarak 1930 yılının sonunda S.O. (Amerika) ve Pierre Greenlee (İsviçre) bilim adamları tarafından sentezlenmiş ve birçok endüstriyel uygulamalar için kullanılmıstır. Bu uygulama alanları; yapı malzemeleri, kaplamalar, kompozit malzemeler, havacılık, laminantlar, yapıştırıcılardır (Salamone, 1996).

Epoksi diğer polimer matrislere göre pahalı olmasına rağmen, kompozitler için en çok tercih edilen polimer matristir. Epoksilerin en çok kullanılan polimer matris olmasının baslıca sebepleri, Çekme ve darbe dayanımları oldukça yüksektir.

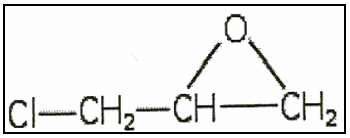
• Aşınmaya karsı çok dayanıklıdır.
•Yüksek sıcaklıkta iyi mekanik ve fiziksel performans.
• Hangi düzgünlük ve dokuda olursa olsun, herhangi bir yüzey yapıştırabilir.
• Oda sıcaklığında katılaşabilirler.
• Düşük viskozite ve düşük akış hızı.
• Kürleşme süresince uçucunun düşük olmasıdır.
•Yüksek elektriksel direnç.
• Yüksek kimyasal direnç (Kaw, 1997).

Epoksilerin çapraz bağlanma sırasında uçucu madde oluşmaz, çapraz bağlanma sonrası büzülme oranları da (%1-5) düşüktür. Ancak fiyatları yüksektir ve pişirme zamanları uzundur. Pişirme zamanını azaltmak amacıyla hızlandırıcılar kullanılarak çapraz bağlanma tepkimeleri hızlandırılır. Kullanım sıcaklıkları polimer özelliklerine bağlı olarak 150ºC ye çıkar (Velde, 1992).

Epoksiler, epoksi gruplarının kendi aralarında homopolimerizasyonu veya anhidrid, amin, novalak gibi maddelerle reaksiyona girmesiyle elde edilirler. En yaygın olarak kullanılan epoksi reçineleri alkali katalizör esliğinde epikloroanhidrin ile bisfenol-A'nın reaksiyonu ile elde edilir.

1.1.1. Epiklorhidrin

Epiklorhidrin, propilenden sentezlenir ve sentetik gliserin prosesinin ara ürünüdür. Epiklorhidrin renksiz bir sıvıdır. Yapısında kloroform gibi çözücüleri içerir. Kimyasal yapısı Şekil 1.2'de gösterilmiştir.

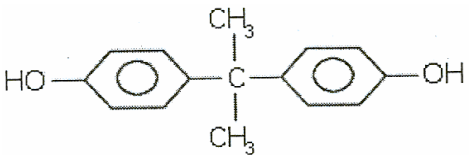


Şekil 1.2. Epiklorhidrinin kimyasal yapısı

Epiklorhidrinin, propilenin klorlanması sonucu elde edilen maddenin hipoklorüz asit ile reaksiyona girer ve bu reaksiyon sonucu oluşan diklorhidrin yüksek sıcaklıklarda NaOH ile reaksiyona girerek hidrojen ve klor atomu açığa çıkartır (Ellis, 1993).

1.1.2. Bisfenol-A

Bisfenol-A epoksi üretiminde en sık kullanılan dihidrit fenoldür. Çok yaygın kullanılmayan bir maddedir ve genellikle petrol endüstrisinde aseton ve fenolün kondenzasyonu ile oluşur. Kimyasal yapısı şekil 1.3'te gösterilmiştir.



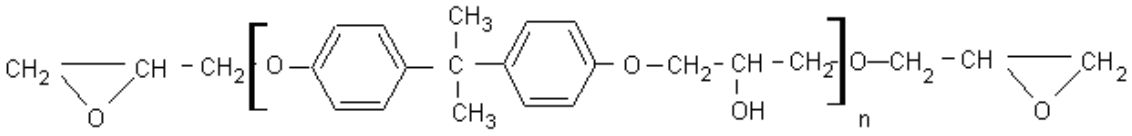
Şekil 1.3. Bisfenol-A molekülünün ideal kimyasal yapısı



Şekil 1.4. Bisfenol-A'nın olusum reaksiyonu

1.1.3. Digliserid eter bisfenol-A (DGEBA)

En sık kullanılan epoksi reçinesi digliserid eter bisfenol-A (DGEBA)'dır. DGEBA epoksi reçineleri alkali katalizör esliğinde epiklorhidrin ile bisfenol-A'nın iki basamaklı reaksiyonu sonucunda sentezlenir.

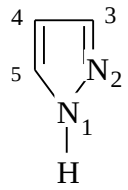


Şekil 1.5. Digliserid eter bisfenol-A (DGEBA)' nın kimyasal yapısı

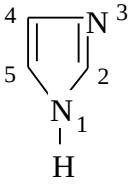
Reçinelerin üstün performans karakterterlerinin bir kısmı bisfenol ile (dayanıklılık, sertlik ve yükseltilmiş ısıl performans), eter bağları ile (kimyasal dayanım), hidroksil ve epoksi grupları ile (yapışkan özellikler ve serbestlik değerleri ya da çok değişik kimyasal sertleştirici ile tepkimeye girebilme) devir edilir (Ellis, 1993).

1.2. Oksazol ve İmidazoller

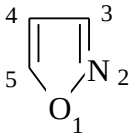
Oksazol ve imidazoller, beş halkalı ve iki heteroatomlu ve aromatik yapıya sahip bileşiklerdir. Bunlar bir azot veya oksijen atomunun bir metan (=CH) grubu ile yer değiştirmesi ile tiyofen, furan veya pirol bileşikleri olarak isimlendirilebilirler. İki metan (-CH=CH-) grubunun ile iki imino (-NH) veya bir imino (-NH) bir oksijen atomu ile yer değiştirmesi ile sırasıyla piridin ve izooksazol halkalı sistemleri oluşmaktadır.



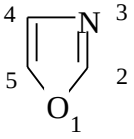
Pirazol



İmidazol

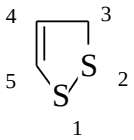


İzoksazol

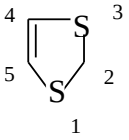


Oksazol

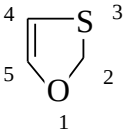
Basit halkalı sistemler sistematik olarak adlandırılabilirler. Heteroatomların pozisyonları genellikle verilir ve sonuna da –ole veya –olene eklenir. Bu ekler sırasıyla doymamış veya doymuş halkalılar olarak verilmektedir.



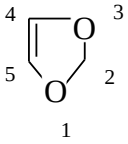
1,2-Ditiyol



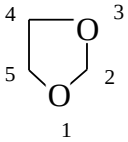
1,3-Ditiyol



1,3-Oksatiyol



1,3-dioksol



1,3-dioksolan

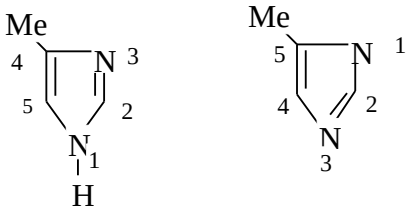
İki heteroatom içeren halkaların numaralandırılması kurallara göre olmaktadır. En düşük numaralandırma muhtemel olarak oksijen, kükürt, azot öncelik sırasına göre olmaktadır. Kesin farklılıklar olabilir. Bununla birlikte pirazol ve imidazollerin isimlendirilmesinde bu farklılıklar artmaktadır (Acheson, 1976).

1.2.1. Oksazol ve imidazollerin genel özellikleri

1.2.1.1. İmidazol

İmidazol ilk olarak 1858 yılında Debus tarafından glioksal ve amonyaktan hazırlanmış ve gliokzalin olarak isimlendirilmiştir. Bu isim kullanılmamakla birlikte daha çok imidazol ve iminazol kullanılmaktadır. Pirazolerin aksine imidazoller sıklıkla doğal olarak meydana gelmektedir.

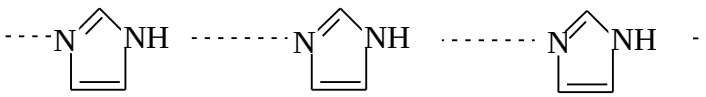
Erime noktası 90˚C olan imidazol kristalleri suda kolaylıkla çözünebildikleri halde petrol eterinde hiçbir şekilde çözünmezler. Tautomerik yapı göstermekle birlikte her bir halkada herhangi bir azot atomu üzerinde H atomu taşıyabilir. Örneğin 5-metilimidazol için birincisi 4-metil imidazol ikincisi ise 5-metil imidazol yazılabilir. Karışımları birbirinden ayırmak oldukça güçtür ve 4-(5)-metil imidazol olarak isimlendirilir.



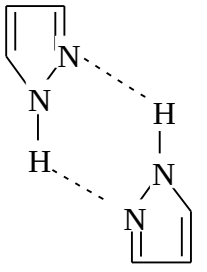
Tablo 1.1. Bazı azotlu heterosiklik bileşiklerin K.n., pKa ve pKb değerleri

Bileşik	Kaynama ˚C (760 mm Hg)	pKa	pKb
Pridin	115	5,6	
Pirol	130-131	3,8	17,5
1-metilpirazol	127	2,1	
Pirazol	187	2,5	14
1-metilimidizaol	199	7,4	
İmidazol	256	7,2	14,5

Tablo 1.1'deki kaynama noktalarındaki artış, hidrojen bağından kaynaklanmaktadır. Piridinde hidrojen bağı görülmemekle birlikte çok küçük oranda pirolde mevcuttur. 1-metilpirozol ve 1-metilimidazolde kaynama noktası aynı gruptaki türev bileşiklerininkinden oldukça düşüktür. Bu durum hidrojen atomunun 1 pozisyonunun önemini göstermektedir. Pirazol ve imidazol çözeltide bileşikleri halindedir.



Poliimidazol molekülleri arasındaki hidrojen bağı

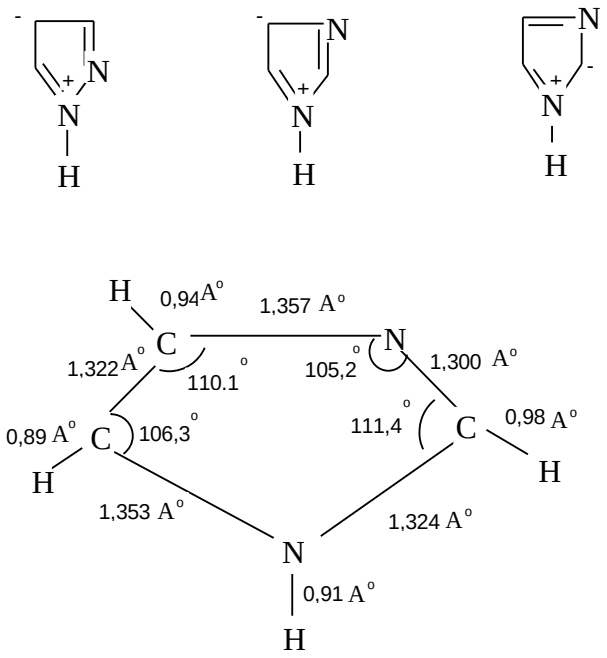


Bimoleküler imidazol yapısı

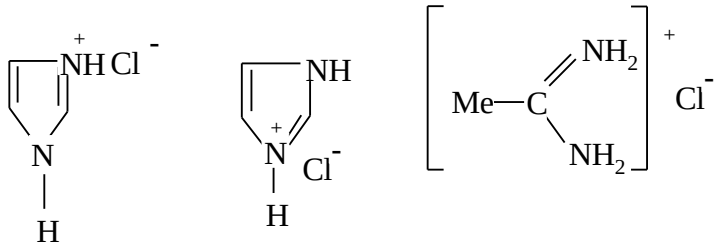
İmidazol ve bazı türevlerinin donma noktası beklenilenden %5 daha az olabilmektedir. Bu da 20 molekülün düzenli bir kümesinin oluştuğunu bize göstermektedir. Bu sonuçlar yukarıdaki şekil incelendiğinde, imidazolün polimoleküler

olarak birleşmesi varsayımı üzerine en iyi hesaplamalardan yola çıkılarak verilmiştir. Aynı zamanda pirazol oluşurken büyük ölçüde bimoleküler kompleks oluşmaktadır (Xi ve ark., 2008).

İmidazolün ortalama moleküler boyutları kendi molekülü üzerinden belirlenmemiştir. Fakat 5,5'-dietilbarbütirik asit ile imidazol halkasının yapmış olduğu kompleksden bu boyutlar bulunmuştur ve aşağıda gösterilmiştir (Zhao ve ark., 2012).



Pirazol ve imidazolün tahmin edilen iki kimyasal özelliği piridin ve pirolün bir bileşimi olmasıdır. İmidazol çoğunlukla kararlı kristal tuzları halindedir ve piridinden daha kuvvetli bazik özellik taşımaktadır. Amit yapısındaki rezonans molekülde anlatılmaktadır.



Asetamit hidroklorür

Benzer yapılar pirazolden türetilen katyonlar içinde yazılabilir. Fakat aksine bu bileşik piridinden daha zayıf bazdır.

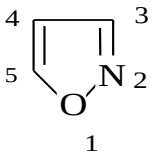
1.2.1.2. Oksazol

Oksazol bileşikleri kaynama noktası açısından piridin ve furan arasında bir değere sahiptir ve çok zayıf bazik özellik göstermektedirler. İzooksazol ve oksazolün pKa sabitleri sırası ile -2,03 ve +0,8 dir. Ayrıca oksijen atomunun elektronegatif etkisi sebebiyle piridine göre çok daha zayıf bazik karaktere sahiptir.



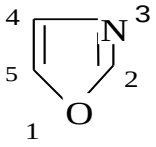
Furan

Kn: 31˚C



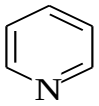
İzooksazol

Kn: 95˚C



Oksazol

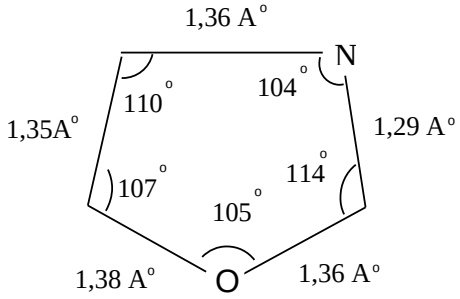
Kn: 69˚C



Piridin

Kn: 115˚C

Oksazol ve izooksazol piridine benzer bir kokuya sahiptir. Bu tip heterosiklik yapıların rezonans enerjileri ölçülememekle birlikte, sadece oksazolün bir kompleks türevinde halkaya ait boyutlar mevcuttur (Acheson, 1976).



Hem izooksazol hem de oksazol, orta sıcaklıklarda derişik asitlere karşı kararlı olan furanın aksine, çok zayıf bazik özellik göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda bazen oksazol halkası net olarak açılmaktadır. Kuaterner tuzları halkalı sistemlerle alkilleme maddelerinin reaksiyonları sonucu elde edilmektedir. Oksazollere karşın alkillenmiş oksazoller oldukça kararlıdır. İzooksazol halkası ise şartlara bağlı olarak açılabilmektedir (Acheson, 1976).

1.3. Poliazoller

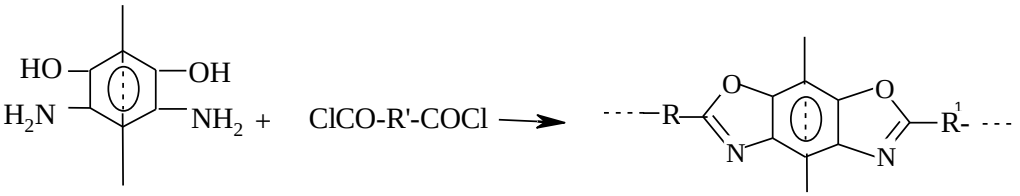
1.3.1. Genel özellikleri

Poliazol polimerleri bir siklik azol ve m- veya p- fenilen veya diğer siklik arilen grubunu içeren yapılardır. Aromatik poliazoller genellikle organik çözücülerde çok az veya hiç çözünmezler ve bu durum bu bileşiklerin sanayideki uygulama alanlarında bir dezavantajdır. Ancak kimyasal modifikasyonlar ile organik çözücülerdeki çözünmeyi ve fizikokimyasal özelliklerinin artması sağlanabilmektedir. Modifikasyon sonucunda bu bileşiklerin termal kararlılıklarında bir düşüş olmamaktadır (Korshak ve Rusanov, 1984)

Amorf yapıya sahip poliazoller düşük termal kararlılığına ve tetrakloretan-fenol karışımında çözünme özelliğine sahiptir (Hong, 2006). Poliazollerin mekanik özellikleri makromoleküler yapılarına bağlıdır. Bu özellikler yapışkanlık, lif yapısı, yüzey kaplama, plastiğin camsılaştırılması gibi özelliklerdir. Bununla birlikte sürtünmeye karşı dayanıklılık göstermesi bakımından da uygulama alanına sahiptir. Ayrıca spesifik özellikleri olarak yarı iletken (Korshak ve Rusanov, 1984), sintilatör (Fink, 2014), ultraviyole absorblayıcısı (Korshak ve Rusanov 1984) ve kimyasal katalizör (Pekel ve ark. 2001, Anderson and Long, 2010) olarak kullanım alanına sahiptir.

1.3.2. Poliazollerin sentezi

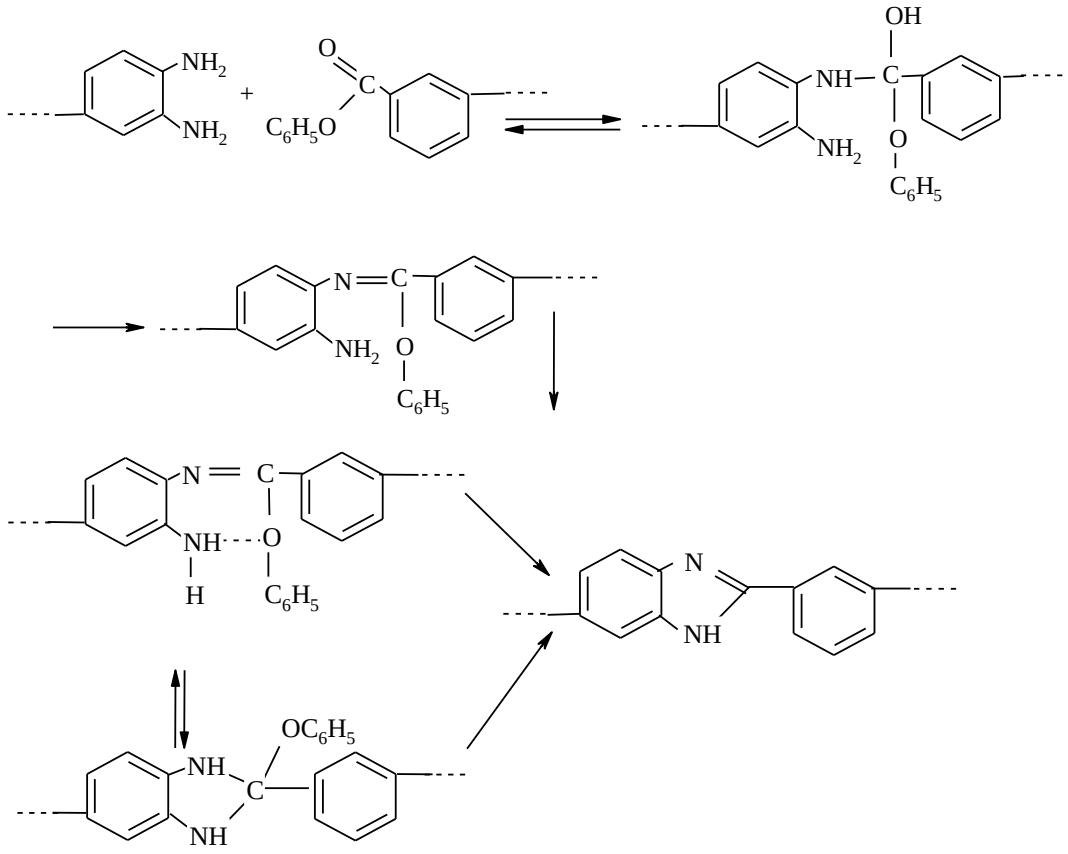
Poliazoller üzerine ilk bilgi 1941'de Prichard tarafından alifatik dikarboksilik asitler ile dihidrazinlerin etkileşimi ile oluşan poliaminotriazol sentezi ile olmuştur (Korshak ve Rusanov, 1984). Bununla birlikte dihidrazinlerin, asitklorürler, anhidritler ve izosiyanatların kullanılması ile de yüksek molekül kütlesine sahip poliazol polimerleri de sentezlenebilir (Critchley, 2003; Plackett ve ark., 2011; Ma ve ark., 2010).Yine polikondenzasyon reaksiyonu ile polibenzoksazoller ve polibenztiyazoller sentezlenebilir. Burada aromatik o-substitüentli nükleofiller (bis-o-aminofenoller ve onların klorohidratları) ile dikarboksilikasit diklorürlerin etkileşimi gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon bir polikondenzasyon olup aşağıda reksiyon gösterilmiştir (Wang ve ark., 2013)



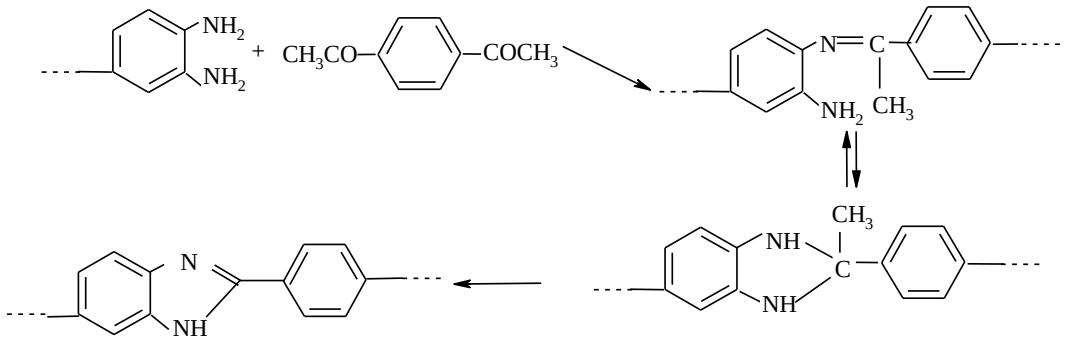
(-OH yerine -SH veya NH_2 getirilebilir.)

Çözelti ortamında diimidatların kullanılması ile polibenzimidazol, polibenztiyazol ve polibenzoksazollerin sentezi yapılmıştır. Bu reaksiyonda sentezin 100˚C'dan daha yüksek sıcaklıkta olması ve devamında da fark edilir ölçüde polisiklozasyon meydana gelmesi söz konusudur (Korshak ve Rusanov, 1984).

Katı fazda sadece sıcaklığın değiştirilmesi ile poliazole sentezi gerçekleşmektedir. Bu çalışma da çok başarılı olarak uygulanmış, dikarboksilik asitlerin difenil esterleri ile monomer olarak tetraaminler kullanılarak polibenzimidazoller sentezlenmiştir (Critchley, 2003; Korshak ve Rusanov, 1984). Syn-formunda molekül içi H-bağı oluşumu olmaktadır. Bu durumda çapraz bağlı veya dallanmış yapıların oluşumu engellenmektedir. Bu reaksiyonda difenil esterleri yerine diketonlar kullanılabilir (Dawkins ve ark., 2014).



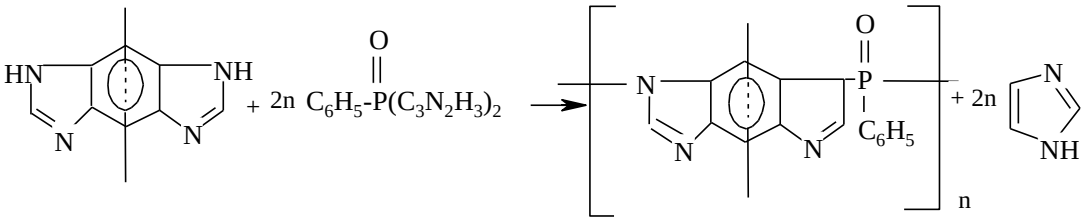
Dikarboksilik asitlerin difenil esterlerinin polikondenzasyonu



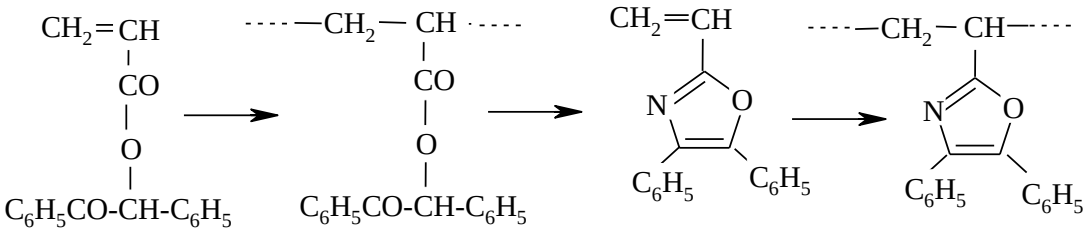
Diketonların polimerleşme reaksiyonu

Dikarboksilik asitlerin difenil esterleri de polibenzoksazol sentezinde monomer olarak kullanılabilmektedir. Alifatik polioksazollerde bu şekilde katı fazda sentezlenebilmektedir (Sheng ve ark., 2004; Critchley, 2003).

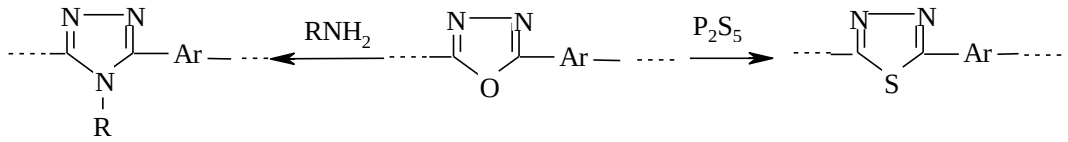
Azol halkası içeren monomerlerden poliazollerin sentezi de mümkündür. Reaksiyon sonunda oluşan polibenzimidazolün yapısında fosfor grubu da bulunmaktadır (Korshak ve Rusanov, 1984).



Poliazoller, vinil veya alkenil azollerden de sentezlenmiştir. Aşağıda bu senteze ait reaksiyon verilmiştir (Korshak ve Rusanov, 1984).



Polimer analoglarının konversiyonu ile de bir poliazolün diğer bir poliazol polimerine dönüşümü de söz konusudur. Poliazollerin sentezi üzerine bu reaksiyon ilk defa Krongauz ve çalışma arkadaşları tarafından 1971'de ortaya atılmıştır. Polioksadiazollerin PPA içerisinde, amin veya P_2O_5 ile reaksiyonu sonucu çeşitli substitüe politriazoller ve politiyodiazoller sentezlenmiştir. Anilin ile substitüyasyon 227˚C'de ve 34-36 saatte başarılı olarak gerçekleşmektedir. Aşağıda reaksiyon verilmiştir.



1.4. Polibenzazoller

1.4.1. Polibenzazollerin sentezi ve genel özellikleri

Polibenzazollerinin sentezine ait reaksiyonları dört grup altında toplayabiliriz.

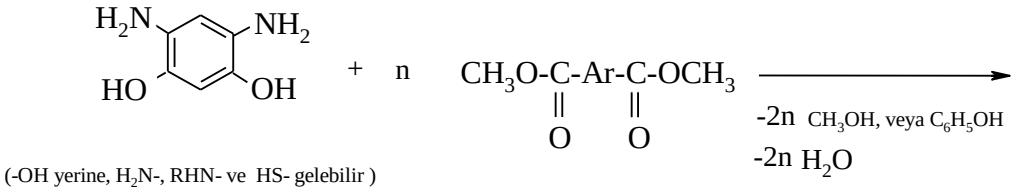
a) Marvel Reaksiyonu

b) Yüksek sıcaklıklarda organik çözücülerde polikondenzasyon

c) Iwakura reaksiyonu

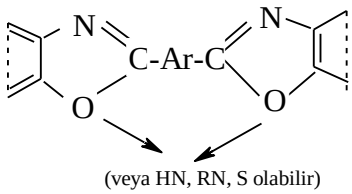
d) Polikondenzasyon

a) Marvel Reaksiyonu: Polibenzazollerin sentezi o,o'-disubstitüe aromatik diaminler ile aromatik dikarboksilik asitlerin türevlerinin reaksiyonunu içeren ve diğer proseslere göre daha büyük bir öneme sahiptir. Bu reaksiyon katı fazda, inert gaz veya vakum ortamında olmaktadır. Aromatik dikarboksilik asit türevleri olarak genellikle dimetil veya difenil esterleri kullanılmaktadır (Sheng ve ark., 20014; Korshak ve Kazakova, 1989).



(-OH yerine, H_2N-, RHN- ve HS- gelebilir)

(-OCH_3 yerine C_6H_5-O- gelebilir



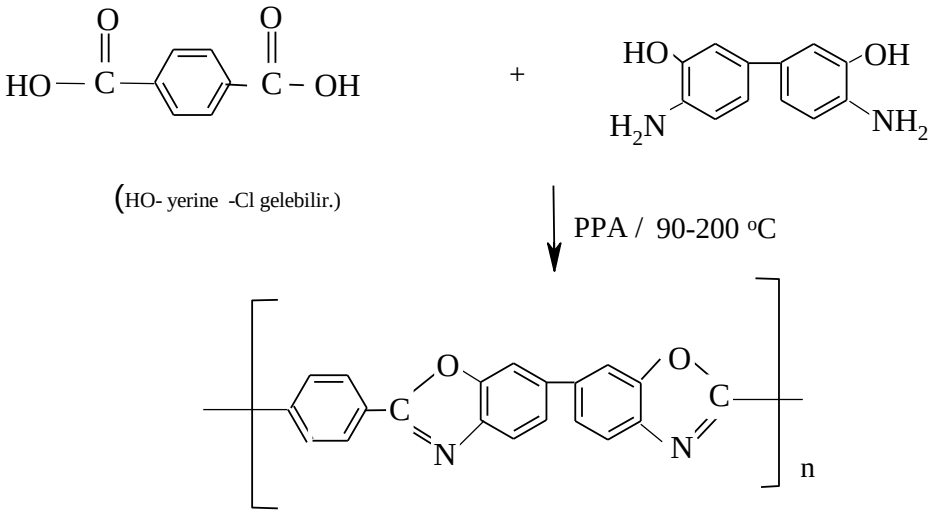
Polibenzimidazollerin oluşum mekanizmasınına ait bilgiler çoğu literatürde bulunmaktadır (Crithley, 2003; Korshak ve Rusanov, 1984). Alternatif mekanizmalar, diğer polibenzazol sınıflarının sentez prosesleri ile ilgili mevcuttur. Marvel reaksiyonunda aynı zamanda aromatik karboksilik asitlerin difenil esterinin kullanılması ile başarılı olarak substitüe olmamış polibenzimidazol (Moyer ve ark., 2003; Critchley, 2003), polialkilbenzimidazol (Korshak ve Rusanov, 1984), poli-N-arilbenzimidazol (Critchley, 2013; Korshak 1989), poli-1,2-arilenbenzimidazol (Korshak, 1989) bileşikleri sentezlenmektedir.

b)Yüksek Sıcaklıkta Organik Çözücülerde Polikondenzasyon: Fenol ve izomerik krezol içerisindeki polibenzazollerin sentezi, polibenzoksazoller (Korshak ve Kazakova, 1989) ve substitüe olmamış polibenzimidazollerin (Fink, 2014; Korshak ve Kazakova, 1989; Shen ve Hsu, 2013) sentezi açısından önemlidir.

Genellikle homojen olarak meydana gelen fenolik çözücülerdeki polibenzazollerin sentezi tamamen teknolojik bir sentezdir. Bu proses için Marvel reaksiyonunun şartları altında polibenzazollerin sentezindeki gibi serbest o,o'- disubstitüe aromatik diaminler, tamamen toksik fenolik çözücüler gerekmektedir. 473 K proses sıcaklığı bazen yüksek

molekül kütlesi ve polibenzazollerin siklik yapısının derecesi bakımından yeterli olmamaktadır. Ama yine de fenolik çözücülerde polibenzazollerin sentezi fenolün ve onun homologları içerisinde katalitik polikondenzasyonun bir çeşididir. Bununla birlikte fenol ve homologları hem katalizör hem de çözücü rolünü üslenmektedir (Korshak ve Kazakova, 1989).

c) Iwakura Reaksiyonu: Çözücü ortamında polibenzazollerin üretimi ile ilgili bir diğer proses polifosforik asit (PPA) içerisinde polibenzazollerin polikondenzasyon metodu ile ilgili sentezidir. Bu reaksiyonun diğer bir adı da Iwakura reaksiyonudur (Korshak ve Kazakova, 1989). Polibenzazollerin Iwakura reaksiyonu ile sentezi aşağıda genel şekli ile verilmiştir.



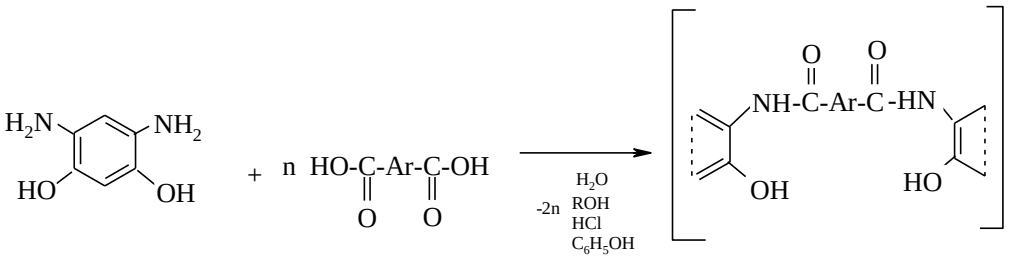
Şekil 1.6. Iwakura polibenzoksazol reaksiyonu

Burada bilinen şey PPA'nın aynı zamanda kuvvetli bir protonik asit ve bir Lewis asidi olarak rol oynamasıdır. Sonuç olarak ta karbonildeki karbon atomunun pozitif yükü artar ve bu suretle elektrofilik reaktivitesi de artar.

PPA'da polibenzazollerin sentezi 423-473 K arasında ve homojen şartlarda meydana gelmektedir ve yüksek molekül kütlesine sahip polibenzazoller sentezlenmektedir. Bu proses substitüe olmamış polibenzimidazol, polibenzoksazol ve polibenztiyazollerin eldesi açısından başarılı olmaktadır. Termodinamik olarak PPA'da polibenzazollerin sentezinin istemli olarak devam etmesi aromatik heterosiklik yapıların oluşumu yönündedir (Sillion, 1989; Rusanov ve Komarova,2012; Plackett ve ark., 2011; Korshak ve ark., 1974).

Bir PPA ortamında polibenzazol sentezi bazı dezavantajlara da sahiptir. PPA'nın yüksek korozif aktivitesi, PPA'nın ticari üretiminin olmaması ve bundan dolayı poliheteroarilenlerin sentezinden önce hazırlanması gerekmektedir. Aynı zamanda PPA'nın polibenzazolleri fosforlayıcı bir etkisi de vardır ve bu yüzden de termal karakterinde de bazı düşüşler olmaktadır.

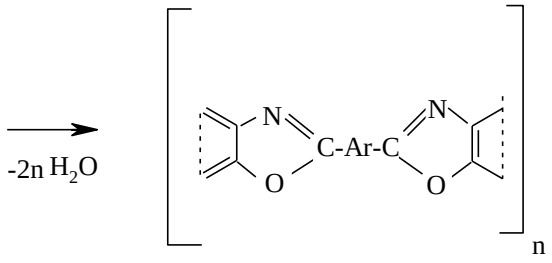
d) Polikondenzasyon: Bu reaksiyonda başlangıçta sıcaklık 300 K'nin üzerinde olmamak şartı ile amit çözücüsü ortamında aromatik dikarboksilik asitlerin dikloroanhidritleri ile o,o'-disubsute aromatik diaminlerin etkileşmesi sonucunda meydana gelmektedir. Ürünler reaksiyon çözücüsünden uzaklaştıktan sonra, katı faz ısıtılarak polisiklodehidratasyonla dönüşüm gerçekleşir (Korshak ve Kazakova, 1989).



(HO- yerine -NHR olabilir.)

(HO- yerine -NHR olabilir)

(-OH yerine -OR, -Cl, -OC_6H_5 olabilir.)

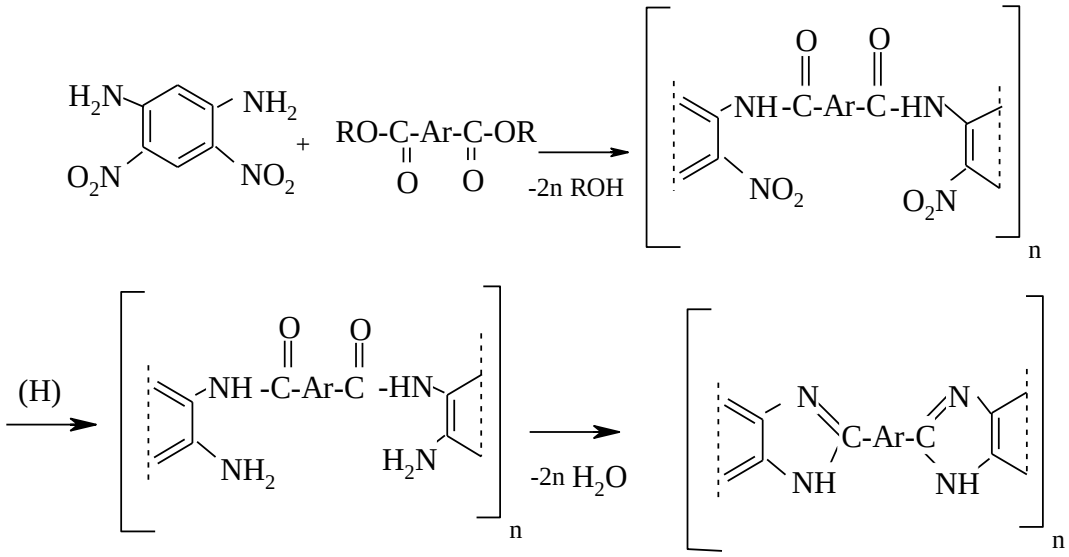


(-O- yerine -NR- olabilir.)

Aromatik poliheterosiklik polimerler, (örneğin; polibenzimidazol, polibenzoksazol ve poliimitler) performans özelliklerinin (camsılaşma sıcaklığı, erime noktası ve termooksidadif kararlılık) yüksek olması sebebiyle hem yüksek rezistant fiberleri, hem de güçlendirici fiber kompozitleri için matriks madde olarak uzun zamandır dikkati çeken ve üzerinde çalışılan maddelerdendir.

Bazı araştırmacılar polibenzoksazol ve poli-N- fenilenbenzimidazolün sentezi için çeşitli organik veya anorganik katalizlerin mevcudiyetinde polisiklodehidratasyon

prosesi yürütülmesini çalışmışlardır. polibenzazollerin sentez metotlarını temel olarak geliştirmek için kalkışılan, indirgeyici poliheterosiklozasyon çalışmalarının bir kısmı Korshak ve Rusanov (1989) tarafından yapılmıştır. Bu metotla polibenzazollerin sentezi nitro gruplarının amino gruplarına dönüşmesinin sonucunda oluşan indirgenmiş polimerin siklozasyonunu içermektedir.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Polibenzazollerle Yapılan Çalışmalar

Korshak ve Kazakova (1989) yaptıkları çalışmada polibenzazolleri (polibenzoksazol, polibenimidazol ve polibenztiyazol) asit katalizörlü ortamda sentezlemişler ve polimerlerin yapı aydınlatmasına ait dataları vermişlerdir.

Sakaguchi ve Kato (1993) yaptıkları çalışmada 3,3'-dihidroksi-4,4'-diamino bifenil, iki mol 4-aminobenzoik asiti bir süre sonrada 3,3',4,4'-bifeniltetrakarboksilikdianhidriti PPA'lı ortamda reaksiyona sokmuşlar ve birbirini takip eden imit ve oksazol halkası içeren kopolimer sentezlemişlerdir. Sentezlenen polimerlerin logaritmik viskozite sayısı derişik sülfürik asitte 0,90 dL/g olarak bulunmuştur. Poly(imit-benzoksazol) polimeri için hava ve azot atmosferinde bozunmaları ilk % 5'lik kayıp ile sırası ile 478 ˚C ve 559 ˚C'da olmuştur.

Johnson ve Mathias (1995) yaptıkları çalışmada tiyoeter ve tiyoantrasen içeren polibenzoksazolleri sentezlemişler ve sentezi 90-200 ˚C'da polifosforik asitli ortamda yapmışlardır. Polimerlerin yapısını TGA-DTG. ^{1}H-NMR ve IR teknikleri ile aydınlatmışlardır.

Kim ve Lee (2001) yaptıkları çalışmalarında polibenzoksazol sentezlemişler ve bu sentezde termal siklozasyon reaksiyonları ile oluşan polimerlerin özellikleri, FTIR, DSC-TG analizleri ile aydınlatılmıştır.

Asensio ve ark. (2002) sülfolanmış polibenzimidazoller sentezlemişler, iletkenlikleri incelenmiş doping edilmiş ve doping edilmemiş polimerlerin iletkenlikleri ölçülmüş, FTIR ve TG analizleri yapılarak iletkenlikleri aydınlatılmıştır. Doplama için polifosforik asit kullanılmış iletkenlik doplandıktan sonra 10^{-11} S/cm'den 10^{-4} S/cm'ye yükselmiştir.

Gajiwala ve Zand (2000) yaptıkları çalışmada polibenzimidazol sentezi için tetraaminofenazin ve tereftaldehitin dimetilasetamitdeki kondenzasyon reaksiyonundan yararlanmışlardır. Elde edilen polimerin metansülfonik asitteki logaritmik viskozite sayısı 0,94 dL/g bulunmuş ve TGA'da 470˚C'ye kadar dayanıklılık göstermiştir.

Korshak ve Kazakova, 1989'da yaptıkları çalışmada polibenzazolleri (polibenzoksazol, polibenimidazol ve polibenztiyazol) asit katalizörlü ortamda sentezlemişler ve polimerlerin yapı aydınlatmasına ait verileri vermişlerdir.

Sakaguchi ve Kato (1993) yaptıkları çalışmada 3,3'-dihidroksi-4,4'-diamino bifenil, iki mol 4-aminobenzoik asitle bir süre sonrada 3,3',4,4' bifeniltetrakarboksilikdianhidriti PPA'lı ortamda reaksiyona sokmuşlar ve birbirini takip eden imit ve oksazol halkası içeren kopolimer sentezlemişlerdir. Sentezlenen polimerlerin logaritmik viskozite sayısı, derişik sülfürik asitte 0,90 dL/g olarak bulunmuştur. poly(imit-benzoksazol) polimeri için hava ve azot atmosferinde bozunmaları ilk % 5'lik kayıp ile sırası ile 478 ve 559 ˚C'da olmuştur.

Johnson ve Mathias (1995) yaptıkları çalışmada tiyoeter ve tiyoantrasen içeren polibenzoksazolleri sentezlemişler ve sentezi 90-200˚C'da polifosforik asitli ortamda yapmışlardır. Polimerlerin yapısını TGA-DTG, ^{1}H-NMR ve IR teknikleri ile aydınlatmışlardır.

Kim ve Lee (2001) yaptıkları çalışmalarında polibenzoksazol sentezlemişler ve bu sentezde termal siklozasyon reaksiyonları ile oluşan polimerlerin özellikleri, FT-IR, DSC-TG analizleri ile aydınlatılmıştır.

Asensio ve ark. (2002) sülfolanmış polibenzimidazoller sentezlemişler, iletkenlikleri incelenmiş doping edilmiş ve doping edilmemiş polimerlerin iletkenlikleri ölçülmüş, FT-IR ve TG analizleri yapılarak iletkenlikleri aydınlatılmıştır. Doplama için polifosforik asit kullanılmış iletkenlik doplandıktan sonra 10^{-11} S/cm'den 10^{-4} S/cm'ye yükselmiştir.

Gajiwala ve Zand (2000) yaptıkları çalışmada polibenzimidazol sentezi için tetraaminofenazin ve tereftaldehitin dimetilasetamitdeki kondenzasyon reaksiyonundan yararlanmışlardır. Elde edilen polimerin metansülfonik asitteki logaritmik viskozite sayısı 0,94 dL/g bulunmuş ve TGA'da 470˚C'ye kadar dayanıklılık göstermiştir.

2.2. Epoksi Reçinenin Modifikasyonu Konusunda Yapılan Çalışmalar

Sanayide büyük ölçekte üretilen polimerler arasında epoksi reçineler önemli yer tutmaktadırlar. Bu reçinelerin üretimi için gerekli hammaddeler sanayi üretimi olup maliyeti düşüktür. Aynı zamanda üretim teknolojisi de kolay olup az maliyet gerektirmektedir. Özellikle son yıllarda bu reçinelerin özellikleri bazı uygulama alanlarında gerekli talepleri karşılayamadığından, onlara çeşitli maddeler (modifikatörler) katılarak özellikleri istenilen yönlerde iyileştirile bilmektedir (Kurbanlı, 1988).

Bisfenol-A epoksi reçinesinin modifikasyonunda epoksi toluen oligomeri (ETO) ilk kez Ahmetli ve ark. (2012a, 2012b) tarafından kullanılmıştır. Modifiye epoksinin

mekanik ve termal özellikleri incelenmiş, bu özelliklerde önemli derecede iyileşme görülmüştür. ETO ile modifikasyon, saf epoksinin çekmede uzamasını %0,372'den %25,073'e yükseltmiştir. Epoksi reçinede kütlece %50 oranında kullanılan ETO'nun, saf reçinenin termal dayanıklılığını da 270ºC'a kadar arttırdığı tespit edilmiştir. ETO, saf epoksiye esneklik kazandırarak Young modülü ve Poisson oranı değerlerini de yükseltmiştir.

Ahmetli ve ark. (2012) epoksi reçineyi farklı stiren- ve biyobazlı polimerlerle de modifiye ederek, polimerlerin yapı ve miktarının reçinenin termal ve mekanik özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. Sentezlenen polimerlerin yapısı FTIR ile aydınlatılmıştır. Çalışmada biyobazlı polimerler, fatty asit atığından sentezlenmiştir. Stiren bazlı polimerler olarak da poli(stiren-ko-itakonik asit) ve stiren-itakonik asit kopolimerinin glisidil esteri kullanılmıştır. Mekanik test sonuçlarına göre, modifiye reçinenin yüzey sertliği, çekmede uzaması ve çekme dayanımı saf epoksiye göre daha yüksek bulunmuştur. Çekmede uzama değerinin modifikasyonla artması, sentezlenen tüm polimerlerin polar yan gruplara sahip olmaları ile açıklanmış, en iyi sonuçların biyobazlı polimerlerle elde edildiği belirtilmiştir. Bunun aksine, Young modülü değerleri ise en yüksek stiren bazlı polimerlerle görülmüştür.

Brostow ve ark. (2009) DGEBA tipi epoksi reçinenin mekanik özelliklerini iyileştirmek için floroepoksi oligomerle (DGTFA) modifiye etmişlerdir. Serleştirici larak alifatik poliamin kullanılmıştır. Termogravimetrik analiz sonuçları, DTGFA oranı arttıkça termal dayanıklılığın azaldığını göstermiştir. DGTFA ilavesi epoksiye yüksek aşınma direnci ve düşük dinamik sürtünme özelliği kazandırmıştır.

Evseeve ve Tanaeva (1998) yaptıkları çalışmada epoksi reçineyi antrakinonla modifiye ederek termal özellikleri incelemişlerdir. Saf ve antrakinonla modifiye reçinenin ısı iletkenliği 4,2-400 K aralığında ölçülmüş, modifikasyonun ısı iletkenliğini %60 arttırdığı belirlenmiştir.

Kandola ve ark. (2010) polieter sülfon ve farklı alev geciktiricilerle triglisidil-p-aminofenol epoksi reçinesini çeşitli oranlarda karıştırarak, sertleşme, termal bozunurluk ve char oksidasyonu üzerine etkisini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, polieter sülfon epoksi reçinenin sertleşme sıcaklığını 20ºC kadar arttırmış, fakat bozunma sıcaklığına minimal etki etmiştir. Alev geciktiricilerin de sertleşme sıcaklığına aynı etkisi görülmüştür, fakat bozunma sıcaklığını düşürmüşlerdir. Fosforlu ve azotlu alev geciktiricilerin char oksidasyonunu azaltarak daha fazla char oluşturdukları tespit edilmiştir. Buna karşın, halojenli alev geciktiriciler bu aşamada daha az etki göstermişlerdir.

Ticari epoksi reçinenin çeşitli silan monomerleri ile modifikasyonu Ji ve ark. (2007) tarafından yapılmıştır. Saf ve kimyasal olarak modifiye edilmiş epoksi reçine yapısı, FTIR spektrumları ile aydınlatılmıştır. Modifiye reçinenin adhezyon ve korozyon özelliklerinin incelenmesi için Machu testi uygulanmıştır. EIS ölçümleri, modifikasyonun epoksi reçine korozyon özelliklerini iyileştirdiğini göstermiştir. En iyi sonuçlar, 3-glisidoksipropiltrimetoksisilanla gözlemlenmiştir.

Epoksi reçinenin düşük moleküllü sıvı kauçuklarla modifikasyonu, epoksi reçinenin birçok alanda ticari olarak uygulanmasını sağlamıştır. Thomas ve ark.(2007) DGEBA tip epoksi reçine modifikasyonu için bütadien-akrilonitril sıvı kauçuğunu kullanmışlardır. Çalışmada %5-20 oranında katılmış kauçuğun ve sıcaklığın epoksi sertleşmesine etkisi incelenmiştir. Modifiye epoksinin camsı geçiş sıcaklığının kürleşme sıcaklığı arttıkça azaldığı tespit edilmiştir. Camsı geçiş sıcaklığının, kauçuk miktarı arttıkça da azalmakta olduğu ve bunun çapraz bağlanma oranının azalmasına bağlı olduğu belirlenmiştir.

Cao ve ark. (2001) epoksi modifikasyonu için polyester kullanarak mekanik özelliklere etkisini araştırmışlardır. Polyester, 4-24 phr oranında ilave edilmiştir. Sertleşme işlemi 180ºC'da 4 saat sürede yapılmıştır. Reçinenin kayma modülü dinamik mekanik analizle test edilmiştir. Maleik anhidritle sertleştirilmiş reçinenin morfolojisi SEM analizi ile aydınlatılmıştır. SEM görüntüsünden, polyesterin epoksi içinde top-kristalin dağılmış faz oluşturduğu görülmüştür ki, bu da modifiye epoksinin yüksek kayma modülüne sahip olduğunu ortaya koymuştur. Sonuçlar, 16 phr polyester ilavesi ile reçinenin minimum iç gerilimine sahip olduğunu, mekanik ve ısı direncinde hiçbir değişiklik olmadığını göstermiştir.

Epoksi reçineler kriyojenik mühendislik alanlarında gittikçe daha sık kullanılmaktadırlar. Bu nedenle bisfenol-F epoksi reçinesinin kriyojenik kuvvetinin arttırılması için Chen ve ark. (2009) n-butil glisidil eterle (BGE) modifiye etmişlerdir. BGE miktarı epoksi reçineye göre 0-60 phr aralığında değişmiştir. BGE epoksi reçinede 40ºC'da mekanik karıştırma ile çözünerek dietiltoluen daiminle sertleştirilmiştir. Modifiye reçine önce 80ºC'da 8 saat, daha sonra 130ºC'da 10 saat kürleştirilmiştir. ASTM D 638-96 standardına uygun elde edilen numunelerin çekme testleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, modifiye epoksinin darbe dayanımı, yumuşaklık ve kriyojenik kuvvetinin arttığını göstermiştir. DSC analizi ile ise n-butil glisidil eter miktarı arttıkça epoksi reçinenin camsı geçiş sıcaklığının azaldığı belirlenmiştir. Sertleştirilmiş modifiye reçinenin morfolojisi SEM ile incelenmiştir. Sertleşmeden önce BGE/epoksi sistemi homojen ve şeffaf olup, sertleştirildikten sonra ise opak görünüm almıştır ki, bu da

ayrılmış faz oluşumuna işaret etmektedir. SEM görüntülerinden, ayrılmış faz boyutunun BGE oranı arttıkça büyüdüğü görülmüştür.

Ochi ve ark. (1998) silikonla modifiye epoksiye aramit-silikon blok kopolimerini ilave ederek faz yapısına etkisini araştırmışlardır. Önce bisfenol-A reçinesinin silikonla 70ºC'da 30 saat sürede kimyasal modifikasyonu yapılmıştır. Daha sonra artan epoksi reçine, aramit-silikon blok kopolimeri ile 80ºC'da 24 saat sürede reaksiyona sokulmuştur. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kürleştirme işlemi 180ºC'da 5 saat sürede 4,4-diaminodifenilmetanla yapılmıştır. Sertleştirilmiş modifiye epoksinin morfolojisi SEM ile incelenmiştir. SEM görüntülerinden, kopolimerde silikon miktarı arttıkça silikonlu faz çapının da büyüdüğü görülmüştür. Bu sonuç, blok kopolimerdeki silikon miktarının düşük olmasının epoksi ile daha iyi uyum sağladığını göstermektedir.

Sertleştirilmiş epoksi sisteminin adezyon özelliklerini iyileştirmek için Okamatsu ve Ochi (2002) bisfenol-A epoksi reçinesini üretanla modifiye etmişleridr. Modifiye epoksinin morfolojisini incelemek için SEM kullanmışlardır. Sertleşmiş modifiye epoksinin adezyon özelliğinin kürleşme sıcaklığına bağlı olmadığı belirlenmiştir.

DGEBA tipi epoksi reçinenin poli(vinil asetat)la karışabilirliği ve kürleşmesi Lapprand ve ark (2003) tarafından araştırılmıştır. Kürleştirici olarak 4,4-diaminodifenilsülfon kullanılmıştır. Serleştirme işlemi 2 farklı sıcaklık: 140 ve 180ºC'da yapılmıştır. Sıcaklık etkisini incelemek için DSC analizi kullanılmıştır. Saf reçinenin DSC eğrilerinden, T_g piki tek olup kürleşme sıcaklığı arttıkça T_g pikinin de küçüldüğü görülmektedir. Saf epoksi için nihai T_g sıcaklığı 184ºC olup, 210ºC'da 1 saat sürede post-kürleşme ile ulaşılmıştır. Poli(vinil asetat)la modifiye reçine için ise iki T_g piki tespit edilmiştir ki, bu da kürleşmede faz ayrışma prosesinin olduğunu kanıtlamaktadır. Modifiye epoksinin 180ºC'da kürleştirilmesinde T_g değerine zaman etkisi de araştırılmış, kürleşme süresi arttıkça T_g değerinin de yükseldiği ve 3 saat sürede yaklaşık 180ºC'a ulaştığı, ve bundan sonra sabit kaldığı tespit edilmiştir.

Yang ve ark. (2007) DGEBA tipi epoksi reçineyi 2 farklı daiminle modifiye ederek mekanik özelliklere etkisini incelemişlerdir. Çekme testi için numuneler ASTM D 638-96 standardına göre hazırlanmıştır. Sonuçlar, daiminle modifikasyonun epoksi reçinenin çekmede uzamasını ve darbe dayanımını arttırdığını göstermiştir. Numunelerin kırılma yüzeyleri SEM ile incelenmiştir. Modifiye epoksinin çekme dayanımı da daimin miktarına bağlı olarak yükselmiştir. Fakat çekme dayanımındaki azalma daimin miktarı arttıkça kürleşmiş reçinedeki çapraz bağlanma yoğunluğunun azalmasına bağlı olarak açıklanmıştır. DSC analizi ise camsı geçiş sıcaklığının daimin

miktarına bağlı olarak azaldığını göstermiştir. DSC eğrilerinde tek T_g pikinin olması, daiminle modifiye epoksinin homojen faz yapısına sahip olduğunu göstermektedir.

Bisfenol-A epoksi reçinesinin poli(eter eter keton)la modifikasyonu Francis ve ark. (2006) tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kürleşme kinetiği incelenmiş, modifiye epoksinin morfolojisi ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Sertleşme işlemi için 3 farklı sıcaklık: 150, 165 ve 180ºC denenmiştir. Numunelerin morfoloji ve DSC analizleri yapılmıştır. Numuneler fazlarına ayrılmış bir morfoloji sergilemişlerdir. Saf epoksinin camsı geçiş sıcaklığının kürleşme sıcaklığına bağlı olarak arttığı görülmüştür. Bu sonuç, sıcaklık arttıkça epoksi reçinede çapraz bağ yoğunluğunun artması ile açıklanmıştır. Modifiye epoksi numunelerinin DSC eğrilerinde ise 2 pik görülmüştür. Bunlardan yüksek sıcaklıkta görülen pik epoksi ile zengin faza, diğeri ise termoplastikle zengin faza işaret etmektedir. Bu sonuçlar SEM görüntülerindeki 2 fazlı morfoloji yapı ile de desteklenmektedir.

Epoksillenmiş poli(stiren-bütadien) blok kopolimerini Serrano ve ark. (2009) epoksi reçine modifikasyonunda kullanmış, dielektrik analizlerini yapmışlardır.

Ramos ve ark. (2005) epoksi reçinenin karboksille sonlandırılmış bütadien-akriloniril kopolimeri ve hidroksille sonlandırılmış polibütadienle modifiye etmişlerdir. Çalışmada kimyasal modifikasyonun gerçekleştiği FTIR ile aydınlatılmıştır. Kimyasal bağlanma ajanı olarak tolulen diizosiyonat kullanılmıştır. Numunelerin kürleşmesi 120ºC'da ve 16 saat sürede yapılmıştır. Modifikasyon sonucunda saf epoksinin darbe dayanımı artmıştır. SEM analizi, iki fazlı morfoloji oluştuğunu, fakat elastomer parçacıklarınınepoksi matriks içinde iyi bir şekilde dağıldığını göstermiştir.

Epoksi reçinenin amin, epoksi ve karboksil gibi organofonksiyonel gruplu siloksan oligomerleri ile modifiye edilmesi, reçinenin su sorpsiyonu ve yüzey özelliklerini iyileştirmektedir. Bu amaçla Yılgör ve Yılgör (1998) bisfenol-A epoksi reçinesinin modifikasyonunda 1,3-bis(γ-aminopropil)tetrametildisiloksanı kullanmışlardır. Modifikatör, reçineye %0-24,5 oranında katılmıştır. Sertleştirilmiş reçinenin karakterizasyonunda DSC, TGA ve çekme testi uygulanmıştır. DSC analizi, modifikasyonun saf epoksinin camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğünü göstermiştir. Siloksanların, hidrokarbonlara göre termal olarak daha kararlı oldukları bilinmektedir. Siloksanların molekül kütlesi arttıkça, modifiye reçinenin termal kararlılığı da artmaktadır. Bu nedenle, epoksinin 1,3-bis(γ-aminopropil)tetrametildisiloksanla modifiye edilmesi, reçinenin termal kararlılığını ve char yüzdesini arttırmıştır. Kopmada nihai gerilim, %10 modifikatör miktarına kadar artmış, daha sonra azalma göstermiştir. Çekmede uzama yüzdesinin ise siloksan miktarına bağlı olarak artması, siloksanın

elastomer özellikli olması ile açıklanmıştır.

Park ve ark.(2004) tetrafonksiyonel epoksi reçine modifikasyonunda %0-20 oranında biyobazlı epoksillenmiş soya yağını (ESO) kullanmış, saf ve modifiye reçinenin termal ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. ESO, soya yağının asetik asit ve hidrojen peroksitle reaksiyonundan sentezlenmiş, yapısı FTIR, ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR ile aydınlatılmıştır. Reçinede ESO miktarı arttıkça termal kararlılığın ve camsı geçiş sıcaklığının azaldığı tespit edilmiştir. Modifiye reçinenin eğilme kuvveti sadece %10 ESO miktarına kadar artmıştır. Saf ve modifiye epoksinin SEM görüntüleri alınmıştır. SEM görüntülerinden, saf reçinenin tek fazlı olduğu halde, modifiye reçinenin iki fazlı olduğu ve ESO'nun reçinede delikler şeklinde dağılımı gözlemlenmektedir.

Dinakaran ve ark. (2003) epoksi reçine modifikasyonunda siyanat esteri (CE) ve bismaleimitle (BMI) çalışma yapmışlardır. Modifiye reçinenin DSC ve TGA analizleri yapılmış, mekanik özellikleri incelenmiştir. Saf reçineye %4-12 oranında CE ilave edilmesi, gerilme direncini %7-22 oranında azaltmıştır. Aynı oranda BMI ilavesi ise aksine, gerilme direncini %7-37 oranında arttırmıştır. Camsı geçiş sıcaklıklarında ve su sorpsiyonunda da aynı olay gözlemlenmiştir. CE camsı geçiş sıcaklığının azalmasına, BMI ise artmasına neden olmuştur. Modifiye epoksinin elektrik özellikleri de incelenmiş, CE'nin dielektrik dayanımını ve ark direncini arttırdığı belirlenmiştir. Modifiye epoksinin SEM görüntüleri, CE ve BMI'nin epoksi ile homojen karışım oluşturduklarını sergilemiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

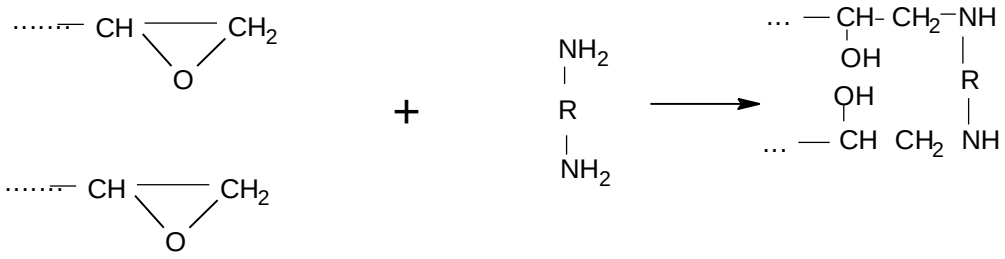
Bu bölümde epoksi reçinede modifikatör olarak kullanılan çeşitli epoksit gruplu bileşiklerin sentezi, kullanılan kimyasal maddeler, modifiye epoksi numunelerinin karakterizasyonunda uygulanan testler ve analizler anlatılmıştır.

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışmasında kullanılan epoksi reçine (NPEK 114) ve epoksi sertleştirici (EPAMINE PC17) Konuray firmasından temin edilmiştir. Tereftaldehit, hidroklorik asit, hidroksilamin hidroklorür, sodyum hidroksit, potasyum karbonat kullanılmıştır.

3.1.1. Ticari NPEK 114 epoksi reçinesi (ER)

NPEK 114, C_{12}-C_{14} alifatik glisidil eterle seyreltilmiş bisfenol-A tipi epoksi reçinedir. Genelde de en yaygın olarak kullanılan epoksi reçineleri alkali katalizör eşliğinde epiklorohidrin ile bisfenol-A'nın reaksiyonundan elde edilir. Epoksi reçineler sıcak veya soğuk olarak poliamin, poliamid veya onların türevleri ile kürleştirilebilir (Şekil 3.1). Anhidrit türü kürleştirici kullanıldığında ise yüksek sıcaklık gerekmektedir. NPEK 114 epoksi reçinesinin özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Epoksi reçinenin diaminle termoset polimere dönüştürülmesi

Tablo 3.1. NPEK 114 epoksi reçinesinin karakteristik özellikleri

Özellikler	Değer
Epoksit ekivalent kütlesi (g/eq)	190-210
Viskozitesi (cps/25ºC)	600-1200
Rengi	1.0 max.

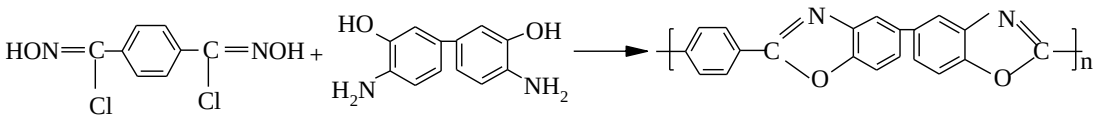
3.1.2. Epoksi sertleştiricisi

EPAMINE PC17 sikloalifatik poliamin olup epoksi reçinelerde sertleştirici olarak kullanılmaktadır. Aminle kürleştirilmiş epoksi kaplamalar yüksek kimyasal ve mekanik özelliklere, UV ışınlarına ve suya karşı dirence sahip olmaktadırlar.

3.2. Polibenzoksazollerin Sentezi

Polimerlerlerin sentezi için literatür bilgilerine göre (Özaytekin, 2007) sentezlenen gerekli kimyasallar hazır temin edilmiştir.

3.2.1. Poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzoksazol)]

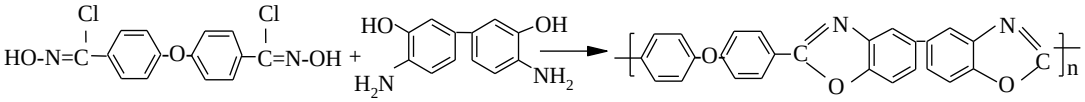


(TFAOK)

0,14 g (0,65 mmol) dihidroksibenzidinin kuru DMF'deki çözeltisi yaklaşık 15 dk kadar azot atmosferinde karıştırıldı. Daha sonra 0,1473 g (0,63 mmol) tereftalohidroksamoil klorürün alkoldeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 6 saat karıştırıldı 150°C de azot atmosferinde geri soğutucuda karıştırıldı. Oluşan koyu kahverengi-siyah katı polimerler süzüldü. Polimerler sırasıyla saf su, alkol ve kloroform ile yıkandı. Literarüre uygun olarak DMF ile küçük molekül kütleli oligomerlerinden uzaklaştırıldı. Bu işlem için Sokslet (Soxhlet) cihazı kullanıldı. Böylece küçük molekül yapısına sahip polimerler kartuştan uzaklaştırıldı. Kartuşta kalan daha yüksek molekül kütleli polimerler, vakumlu etüv kullanılarak kurutuldu.

E.n: >300˚C, Verim: % 60 (Özaytekin, 2007).

3.2.2. Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzoksazol)]



(EOK)

Dihidroksibenzidinin (0,12 g, 0,55 mmol) kuru DMF'deki çözeltisi yaklaşık 15 dk kadar azot atmosferinde karıştırıldı. Daha sonra 0,16 g (0,50 mmol) 4,4'-bis(fenilhidroksamoilklorür) eterin alkoldeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 6 saat karıştırıldı 150^{o}C de azot atmosferinde geri soğutucuda karıştırıldı. Oluşan koyu kahverengi katı polimerler süzüldü. Polimerler sırasıyla saf su, alkol ve kloroform ile yıkandı. Literarüre uygun olarak DMF ile küçük molekül kütleli oligomerlerinden uzaklaştırıldı. Bu işlem için Sokslet (Soxhlet) cihazı kullanıldı. Böylece küçük molekül yapısına sahip polimerler kartuştan uzaklaştırıldı. Kartuşta kalan daha yüksek molekül kütleli polimerler, vakumlu etüv kullanılarak kurutuldu.

E.n: >300˚C, Verim: % 52 (Özaytekin, 2007).

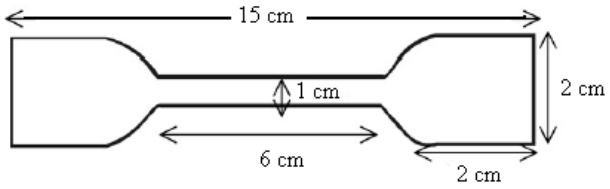
3.3 Modifiye Epoksi Numunelerini Hazırlama Yöntemi

1. Önce modifikatör madde belli bir oranda epoksi reçineye katıldı.
2. Daha sonra, kütlece % 30 epoksi sertleştirici ve % 1 epoksi hızlandırıcı eklendi, kalıp içine aktarıldı ve oda sıcaklığında 60 dakika hava kabarcıkları giderilene kadar bekletildi.
3. Kompozit örnekleri, ASTM D 638 standartlarına göre paslanmaz-çelik kalıp içinde hazırlandı. Kürleşme prosedürü 24 saatte 40 °C'da ve kürlenme sonrası 60-120 °C'da 48 saatte meydana gerçekleştirildi. Aynı işlemler saf ER matrisi ile yapıldı.
4. Modifiye epoksi numunelerinin hazırlanmasında kullanılan oranlar Tablo 3.4'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Modifiye numunelerde kullanılan oranlar

Numune No	Modifikatör (matrise göre kütlece %)	Sertleştirici (matrise göre kütlece %)	Hızlandırıcı (matrise göre kütlece %)
0	-	30	1
1	2,5	30	1
2	5	30	1
3	7,5	30	1

Epoksi numunelerinin boyutları Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Kalıplanmış epoksi numunesinin boyutları

3.4. Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Aletler

Bruker-Platinum ATR-vertex 70 marka FTIR spektrofotometresi (Selçuk Üniversitesi, İleri Teknoloji Araştırma Merkezi / KONYA)

Shore Durometer TH 210 marka sertlik tayin cihazı (Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü / KONYA)

TST-Mares/TS-mxe marka çekme-basma cihazı (Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü / KONYA)

Philips XL30 SFEG marka Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) cihazı

Bruker D8 İleri Toz difraktometre X-Işını Kırınım (XRD)

İletkenlik ölçüm cihazı (4 nokta prob)

3.5. Yapılan Analizler ve Testler

3.5.1. FTIR analizi

Saf ER ve modifiye ER numunelerinin FTIR spektrumları Bruker-Platinum ATR-Vertex 70 spektrometresi ile 3500–500 cm^{-1} bant aralığında ve 2 cm^{-1} çözünürlüğünde yapıldı. FTIR spektrumlarında karakterize bantların yerleri saptanarak, her bir banda karşılık gelen fonksiyonel gruplar belirlendi.

3.5.2. FTIR spektrumundan kürlenme derecesinin hesaplanması

Kürlenmemiş saf epoksi ve kürlenmiş modifiye epoksi numunelerinin FTIR spektrumlarından kürlenme derecesi aşağıdaki formülle hesaplanabilir (Wang ve ark., 2011).

$$\alpha = \frac{A^{1616}_{\text{kürlenmiş}} A^{913}_{\text{kürlenmemiş}} - A^{913}_{\text{kürlenmiş}} A^{1616}_{\text{kürlenmemiş}}}{A^{1616}_{\text{kürlenmiş}} A^{913}_{\text{kürlenmemiş}}}$$

$A_{kürlenmemiş}$ – kürlenmemiş saf epoksinin 1600-1616 cm^{-1} ve 913 cm^{-1} bölgelerindeki bantlarının absorbans değerleri;
$A_{kürlenmiş}$ – kürlenmiş modifiye epoksinin 1600-1616 cm^{-1} ve 913 cm^{-1} bölgelerindeki bantlarının absorbans değerleri

3.5.3. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Philips XL30 SFEG marka Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) cihazı ile takviye ve dolgu maddesinin polimerik matristeki dağılımı incelendi.

3.5.4. X-Işını Difraksiyonu (XRD)

Cu-K α radyasyonu (λ = 1,5406 A, w = 40 kW) ile Bruker D8 ileri toz difraktometre kullanılarak toz numuneler X-Işını Kırınım (XRD) analizleri yapıldı. Analizler oda sıcaklığında 0º'den 80º'ye tarama aralığında gerçekleştirildi.

Kompozitlerin kristallenme büyüklüğü I_{max} yarım-yükseklik genişliği kullanılarak ölçülmüş ve kristallenme indisi (CrI) hesaplanmıştır. Bunun için aşağıdaki formül kullanılmıştır (Alamri ve Low, 2012).

3.5.5. Mekanik karakterizasyon

Malzemeye uygulanan mekanik testler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir ve her deney seti için bütün numuneler test edilmiştir. Mekanik testler örneğin sabit oranda gerilme, çarpma, sıkışma veya kopmaya maruz kaldığında kuvvetin tepkisini ölçmek için kullanılır. Mekanik testler polimerlerin mekanik özelliklerinin karakterizasyonunun tespitinde çok önemlidir (Austin, 2004).

3.5.5.1. Çekme testi

Çekme testi polimerlerde mekanik özelliklerinin belirlenmesinde en sık kullanılan test yöntemi olup, standartlara göre hazırlanmış numunenin tek eksende, belirli bir hızla ve sabit sıcaklıkta koparılıncaya kadar çekilmesidir (Şekil 3.3).

Bu metotta kullanılan numune biçimi Şekil 3.2'den görüldüğü gibi kaşık numunesi şeklindedir. Deney sırasında, standart numuneye devamlı olarak artan bir çekme kuvveti uygulanır, aynı esnada da numunenin uzaması kaydedilir. Birim alana herhangi bir anda düsen yük miktarı ve gerilim olarak tanımlanır. Endüstriyel polimerlerin hemen hemen tümünün karakter çizelgesinde yer alan gerilim direnci ve uzama sonuçları, kopmada erişilen gerilim direnci ve uzamadır (Işık, 2005).

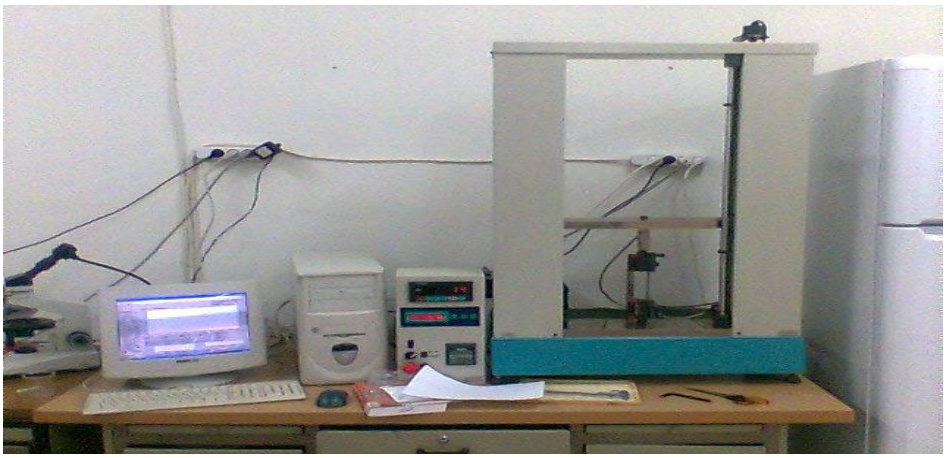
Çekme Dayanımı: Çekme dayanımı numunenin kopmadan önceki dayanabildiği maksimum gerilimdir. Gerilim numunenin ilk kesitindeki birim alanına herhangi bir anda düsen yük miktarı olarak da tanımlanır. Çekme dayanımı değerleri gerileme karşı uzama grafiklerinden bulunur (Işık, 2005).

$$F / A = \text{Gerilim}$$

Burada, F - kuvvet; A - alan

$$\sigma = \varepsilon * E$$

Burada, σ - çekme gerilim direnci; ε – uzama; E – elastisite modülü



Şekil 3.3. Kullanılan çekme testi cihazı

Çekme Modülü (elastisite modülü veya Young modülü): Çekme modülü, bir malzemenin orantısal limitinin altında kalan gerilim/dayanım oranıdır. Malzemenin deformasyona ne kadar iyi dayandığını gösterir. Çekme modülü, belli bir oranda çekme geriliminin uzama değerine bölünmesi ile elde edilen değerdir.

Kompozit numunelerinin çekme testi ASTM standardına uygun D 638-01 Plastiklerin çekme özelliklerinin test metoduna göre 5 mm/dk hızla yapıldı.

3.5.5.2. Sertlik testi

Sertliği ölçülecek numuneler Shore Durometer TH 210 sertlik tayini cihazına yerleştirildi ve en az 3 kez numunelere kuvvet uygulandı ve bu 3 değerin ortalaması hesaplanarak maddenin sertliği Shore-D değeri olarak alındı.

3.5.6. TGA

Numuneler önce toz haline getirildi sonra SETARAM ve NETZCH-Geratebau GmbH model termogravimetrik analiz cihazında 10°C/dak sıcaklık artışıyla 50°C'dan 700°C'a kadar ısıtıldı ve meydana gelen kütle kayıpları grafiksel olarak elde edildi.

3.5.7. Elektriksel iletkenlik ölçümü

Kompozitlerin iletkenlik ölçümleri 1-10 V aralığın da 4 nokta prob tekniği ile çalışan elektrometre ile gerçekleştirildi. Bütün ölçümler oda sıcaklığında yapıldı ve her bir örnek (Şekil 3.4) için altı ölçümün ortalaması alındı. Ayrıca 5 ºC'dan 80 ºC'a sıcaklık artırılarak sıcaklığın iletkenliğe etkisi incelendi.



Şekil 3.4. İletkenlik ölçümleri için hazırlanmış numuneler

3.5.8. Su tutma tayini

Gravimetrik yöntem ile su tutma özelliğini değerlendirmek için numuneler belli bir süre boyunca oda sıcaklığında deiyonize su içinde muhafaza edildi. Numuneler belli sürelerde sudan çıkarıldı ve yüzeyi kuruduktan sonra tartıldı. Aynı işlem 45ºC ve 65ºC'da da yapılarak su tutma özelliğine sıcaklık etkisi incelendi. Numunenin su sorpsiyonu aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı:

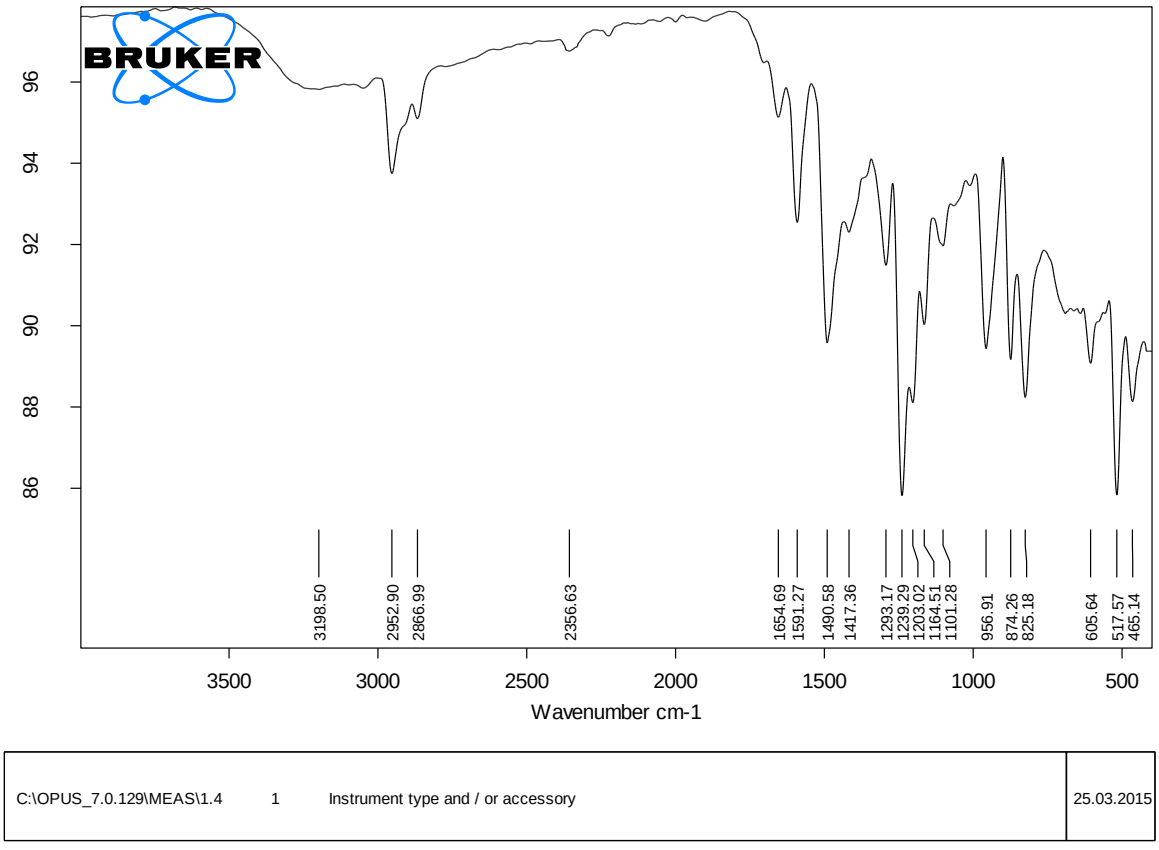
$$\text{Su tutma \%} = (W_t - W_0) \times 100 / W_0$$

Wt – belli bir zaman suda bulunan numunenin kütlesi, Wo-kuru numune kütlesi.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

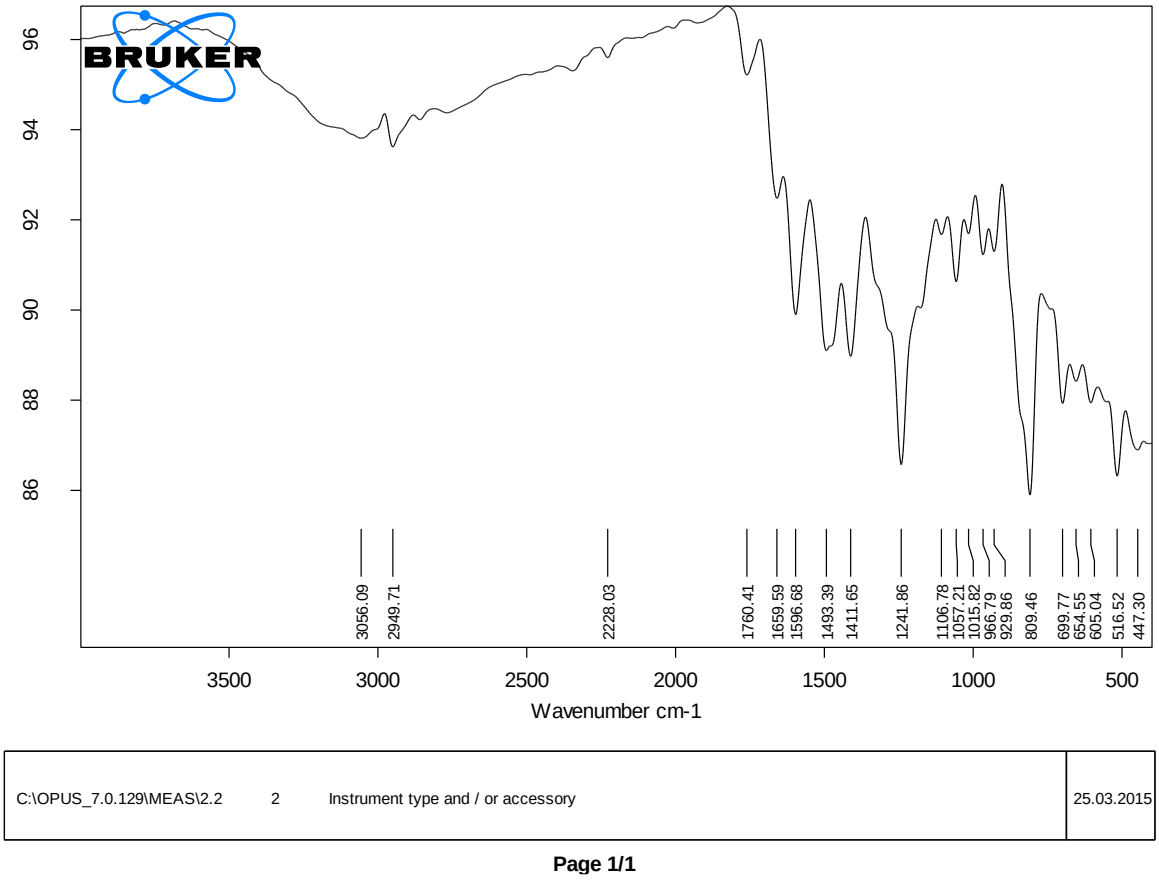
4.1. Sentezlenen Polimerlerin FTIR Analizi

Sentezlenen polibenzoksazol türü polimerlerin FTIR spektrumları Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir.



Şekil. 4.1. Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzoksazol))'ün FTIR spektrumu

EOK(PBO2)



Şekil. 4.2. Poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzoksazol)]'ün FTIR spektrumu

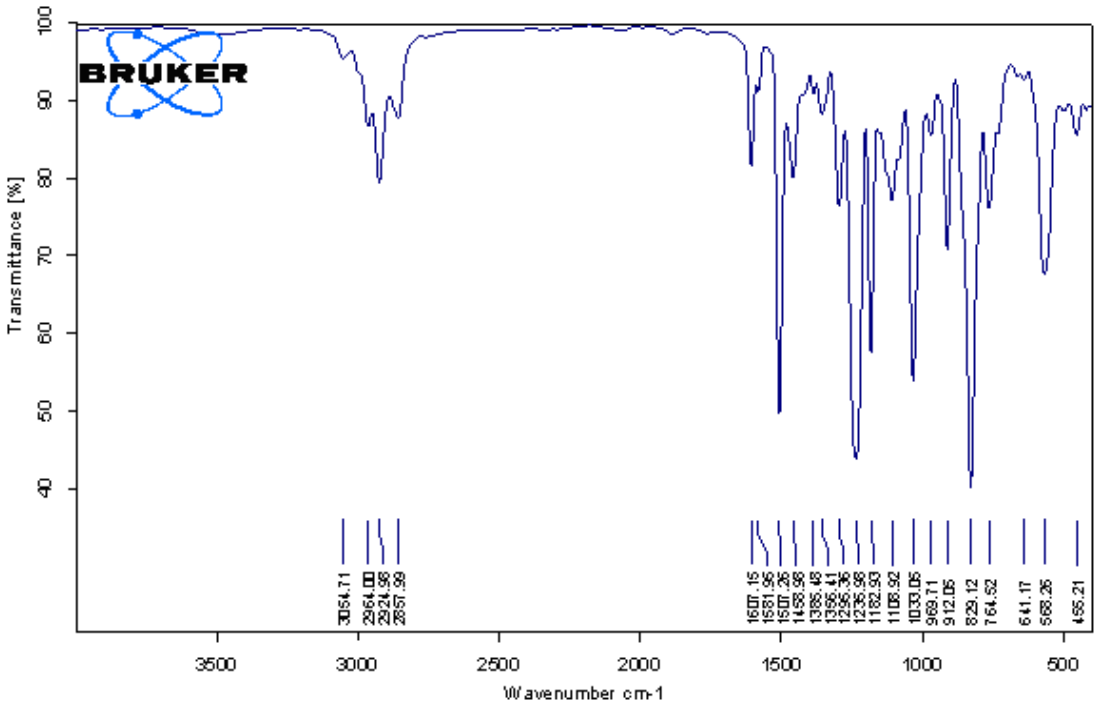
TFAOK (PBO1)

PBO 1 ve 2 polimerlerinin her ikisinde de 1654 cm^{-1} ve 1659 cm^{-1} da görülen pik polibenzoksazol halkasına ait karakteristik υ(C=Noksazol) gerilme titreşim pikidir. P-disubstitue benzene ait υ (C-H) eğilme titreşim piki polimerlerin oluşumu ile birlikte 825 cm^{-1} ve 809cm^{-1} de gözlenmektedir. 956 da görülen pik ise polimer sentezinde kullanılan monomerlerden dolayı polimer uç grubunda kalması muhtemel oksim grubunun υ (N-O) cm^{-1}düşük alana kaymış pikidir. 3196-3066 cm^{-1} da gözlenen geniş pik aromatik halkaya ait υ(C-H) gerilme titreşim pikleridir. Genelleme yapılırsa hem 1650 cm^{-1} hem de 2500-3500 cm^{-1} aralığındaki adsorbsiyon bantları polibenzoksazol oluşumunu yani siklooksazol oluşumunun gerçekleştiğini gösteren piklerdir (Liou ve Hsiao, 2000).

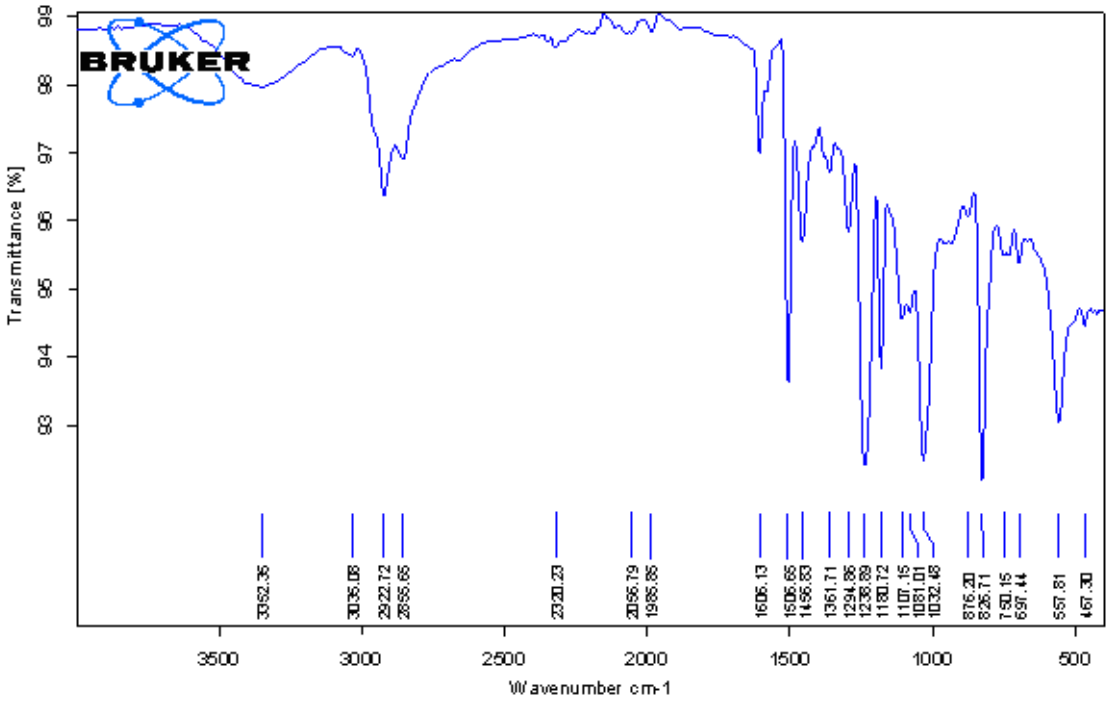
4.2. Saf Epoksi ve Modifiye Epoksi Numunelerinin Kürlenme Derecesi

Yüksek molekül kütleli epoksi bazlı termoplastiklerin aksine, hemen-hemen tüm epoksi reçineler çapraz bağlayıcı ajanlar (sertleştiriciler) kullanılarak katı, çözünmeyen üç boyutlu termosetlere dönüştürülmektedirler. Optimum performans özellikleri, epoksi reçinenin uygun sertleştirici ile çapraz bağlanmasından (kürlenme) elde edilir. Hem kürlenme derecesi, hem de çapeaz bağlanmada oluşan bağlar sertleştiriciye bağlı olmaktadır ki, bu da sonuç olarak kürlenmiş epoksi reçinenin kimyasal ve termal direncini, elektrik ve mekanik özelliklerini etkiler (Pham ve Marks, 2003).

Saf epoksi ve modifiye epoksi numunelerinin kürlenme dereceleri FTIR spektrumlarına göre tayin edilmiştir. Şekil 4.3'de kürlenmemiş epoksinin, Şekil 4.4'de ise kürlenmiş epoksinin FTIR spektrumları verilmiştir.



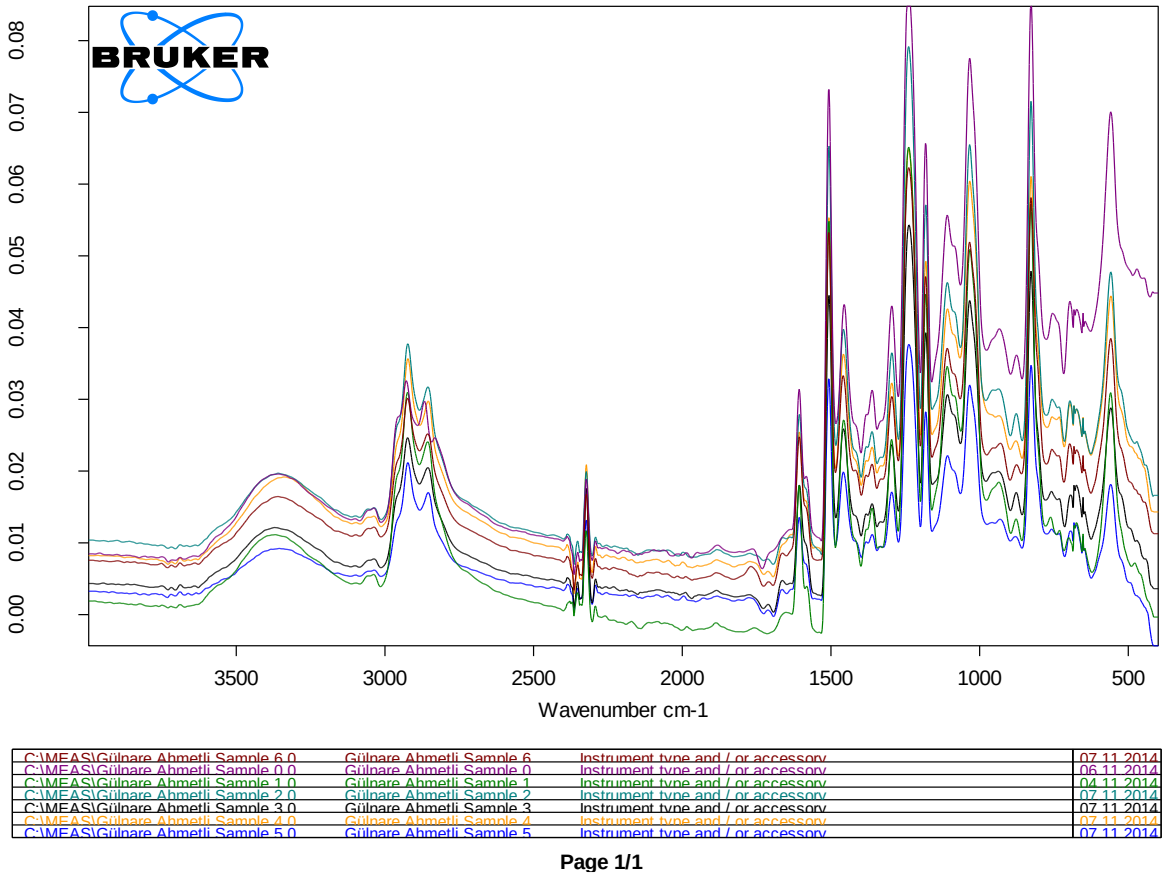
Şekil 4.3. Kürlenmemiş saf epoksi reçinenin FTIR spektrumu



Şekil 4.4. Kürlenmiş saf epoksi reçinenin FTIR spektrumu

Epoksi grubunun 830, 913 cm^{-1} ve 1250 bölgelerinde karakteristik bantlar verdiği bilinmektedir (Abdalla ve ark., 2008). Fakat 830 cm^{-1} bölgesindeki bant, benzen halkasının 2 bitişik hidrojen atomlarının titreşimi ile çakışabilir. Ancak 913 cm^{-1} bölgesindeki bant girişim sergilemiyor (Lau ve ark., 2005; Shen, 1982). Bu nedenle kürlenme derecesi arttıkça 913 cm^{-1} bölgesindeki bandın şiddeti azalmaktadır ki, bu da 913 cm^{-1}'deki bandın epoksi grup değişikliğine hassas olduğu ve Beer-Lambert yasasına uyduğu anlamına gelmektedir (Jana ve Zhong, 2007; Fraga ve ark., 2008). Şekil 4.3 ve 4.4'den da görüldüğü gibi, kürlenmemiş epoksinin FTIR spektrumundaki 912 cm^{-1}'deki bant, kürlenmiş epoksinin FTIR spektrumunda çıkmamıştır ki, bu da saf epoksinin iyi derecede kürlendiğini kanıtlar.

Kürlenmiş modifiye epoksi numunelerinin birlikte FTIR spektrumları Şekil 4.5'de verilmiştir. Ayrı-ayrılıkta her bir numunenin FTIR spektrumu EK'te verilmiştir.



Şekil 4.5. Kürlenmiş modifiye epoksi numunelerinin FTIR spektrumları

Şekil 4.5'den görüldüğü gibi, modifiye epoksi numunelerinin FTIR spektrumlarında da 912 cm^{-1}'deki bant kaybolmuştur ki, bu da modifiye epoksi numunelerinin de iyi derecede kürlendiğinin göstergesidir.

Saf epoksi ve modifiye epoksi numunelerinin (kütlece % 30 modifikatör içeren) hesaplanmış kürlenme dereceleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

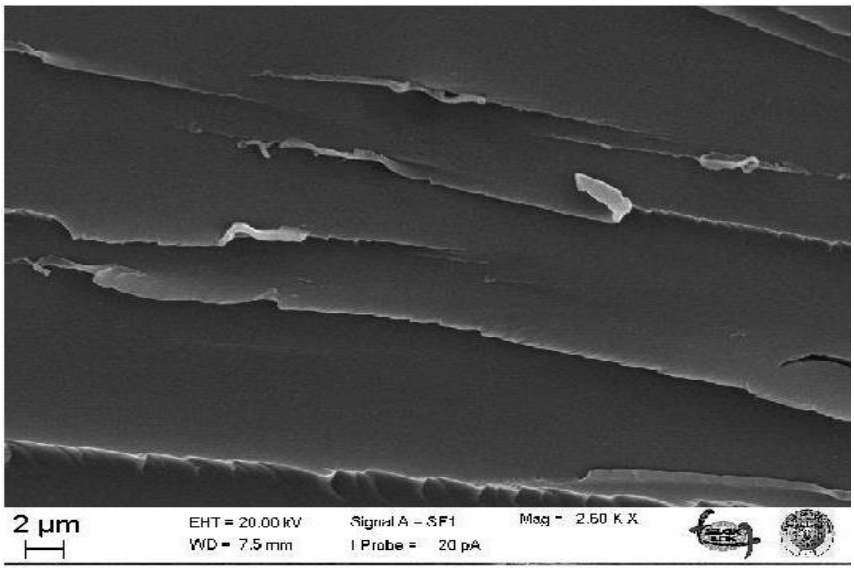
Tablo 4.1. Saf epoksi ve modifiye epoksi numunelerinin kürlenme dereceleri

Modifikatör (kütlece %)	Kürlenme derecesi (%)
Saf ER	
-	99
EOK'la modifiye ER numuneleri	
2.5	96
5	96
7.5	97
TFAOK'la modifiye ER numuneleri	
2.5	98
5	98
7.5	97

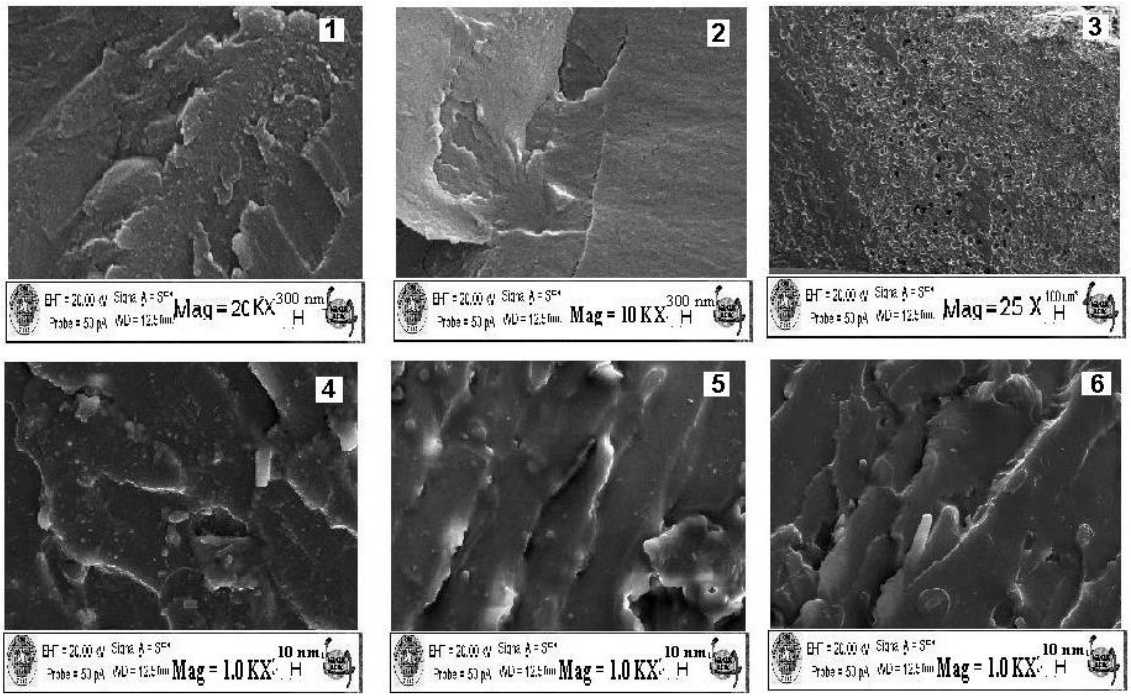
4.3. Modifiye Epoksi Numunelerinin Karakterizasyonu

4.3.1. Saf Epoksi ve Modifiye Epoksi Numunelerinin SEM Analizi

Polimerlerin modifiye numunelerdeki dağılımı (kütlece % 2,5, % 5 ve % 7,5) SEM ile incelenmiştir. Saf ER'nin yüzey morfolojisi Şekil 4.6'da modifiye ER numunelerinin yüzey morfolojisi ise Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.6. Saf epoksi reçinesinin SEM görüntüsü



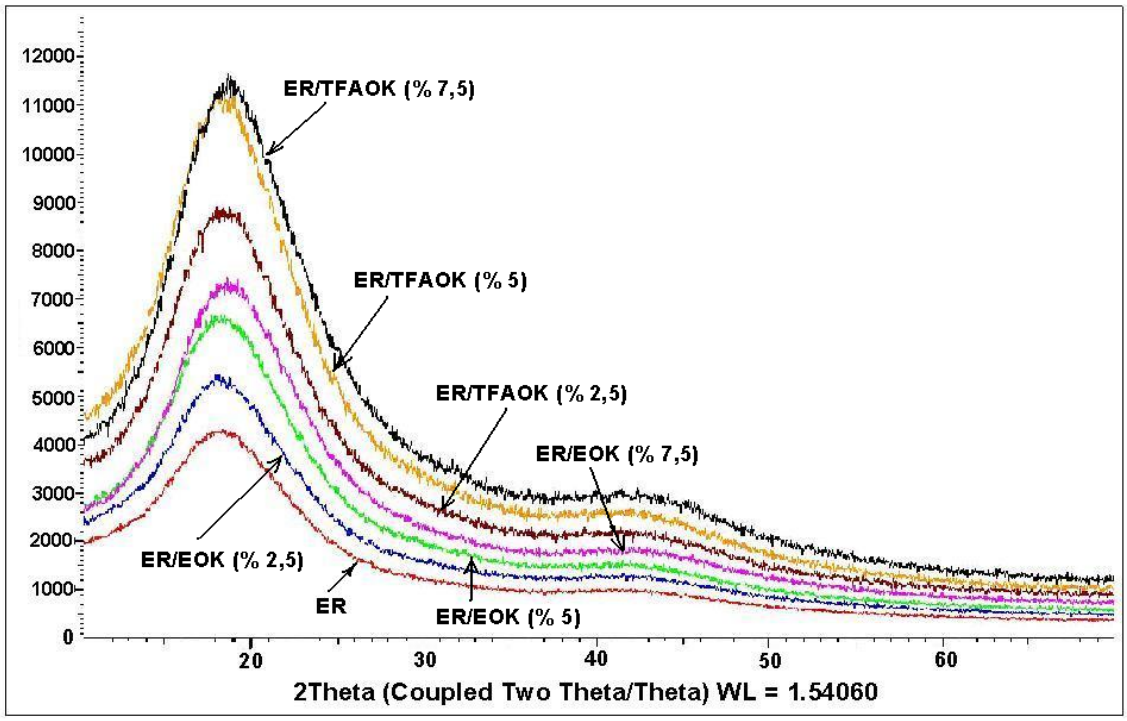
Şekil 4.7. Modifiye epoksi numunelerinin SEM görüntüleri: 1) % 2,5 EOK'la; 2) % 5 EOK'la; 3) % 7,5 EOK'la; 4) % 2,5 TFAOK'la; 5) % 5 TFAOK'la; 6) % 7,5 TFAOK'la

Saf ER'nin SEM görüntüsü (Şekil 4.6), modifiye numunelerin SEM görüntüleri (Şekil 4.7) ile karşılaştırıldığında, TFAOK'lu numunelerin epoksi ile daha keletlenmiş bir yapı oluşturduğu görülmektedir.

4.3.2. Saf Epoksi ve Modifiye Epoksi Numunelerinin XRD Analizi

Yapısal analiz, kırınım açısı 2θ 0°'den 80°'ye kadar değişen bir X-ışını difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Saf ER ve modifiye numunelerin X-ışını kırımın grafikleri Şekil 4.8'de gösterilmiştir.

Şekil 4.8'den görüldüğü gibi, saf epoksi ve modifiye numunelerin XRD eğrileri, polimerlerin epoksi sistem içinde iyi dağıldığını gösteren benzer homoloji tümseklere sahiptirler (Tsai ve ark., 2008).



Şekil 4.8. Saf ER ve modifiye epoksi numunelerinin XRD grafikleri

4.3.3. Mekanik özellikler

Kompozitlerin mekanik özellikleri kesinlikle mikroyapıya ve takviye ile matris arasındaki arayüzeyin performansına dayanmaktadır. Reçine ve takviye arasındaki birleşme kuvveti sadece reçine sisteminin adezyon özelliklerine bağlı değildir, aynı zamanda takviye malzemesi üzerindeki yüzey kaplamadan etkilenir. Polyester veya vinil ester reçinelerine kıyasla epoksi sistemleri, kimyasal bileşimi (polar hidroksil grupları ve diğer gruplar) nedeniyle en iyi performansı sunuyor.

4.3.3.1. Modifiye epoksi numunelerinin çekme testi sonuçları

Mekanik özellikleri (örn., çekme dayanımı, kopma uzaması) incelemek için kompozit numunelere çekme testi uygulanmıştır. Çekme testinden elde edilen sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir. Saf epoksi ve modifiye epoksi sistemlerinin gerinim-gerilim eğrileri ise Şekil 4.9'da gösterilmiştir.

Polimerlerin mekaniksel özellikleri molekül kütlesine, çapraz bağlanmaya, dallanmaya, segmentsel hareketlere, morfolojiye ve sıcaklık, basınç, yükleme oranı, çevresel koşullar gibi dış faktörlere bağlıdır (Saçak, 2005; Krause ve ark., 1983; Crompton, 1984; Brown, 1979; Ghosh, 1982). Polimerin yan zincirindeki yer

değiştirenler polimerin fonksiyonelliği açısından temel bir faktördür. Yan zincirdeki yer değiştirenin tipi mekaniksel özellikleri de etkiler. Polar ve iyonik yan zincirlerin artışı gerilme mukavemetinde artışa neden olur (James ve ark., 2008). Organik grupların polaritelerine göre sıralaması: amit > asit > alkol > keton ~ aldehit > amin > ester > eter > alken > alkan şeklindedir. Aromatik bileşiklerin ve konjuge polienlerin polaritesi alkan ve alkenlere göre daha yüksektir (Anonymius 1).

Tablo 4.2. Modifikatör miktarının epoksi reçinenin mekanik özelliklerine etkisi

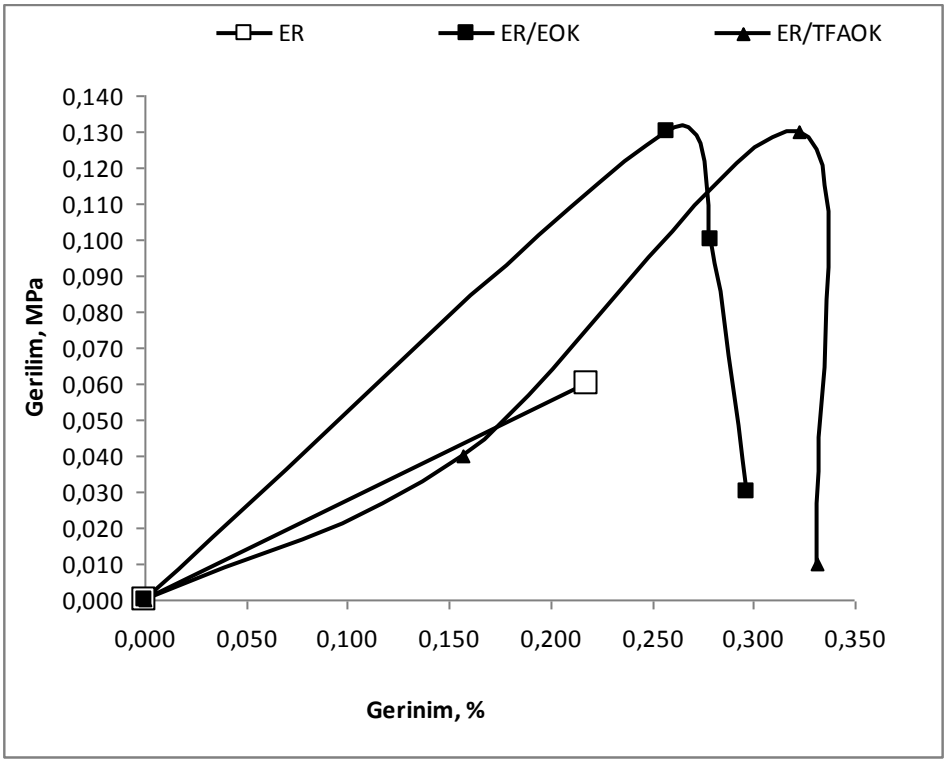
Modifikatör (kütlece %)	Çekme uzaması (%)	Çekme direnci (MPa)	E-modul (GPa)	Sertlik (Shore D)
Saf ER				
-	0.487	41.75	5.59	75.5
EOK'la modifiye ER				
2.5	0.638	72	3.70	82
5	0.486	90.70	3.60	82
7.5	0.341	94.50	3.00	84.5
TFAOK'la modifiye ER				
2.5	0.721	98	6.60	82.5
5	0.522	125	3.70	82
7.5	0.351	129.60	3.00	85

Bu çalışmada saf ER için elde edilen çekme testi sonuçları: kopma uzaması oranı % 0,487 ve çekme direnci 41,75 MPa'dır. Çekme testi sonuçlara göre en fazla % uzama (% 0,721 olarak) ve en yüksek çekme direnci (129,6 Mpa olarak) kimyasal yapıda daha az aromatik halka içeren TFAOK'la modifye epoksi ile tespit edilmiştir. Bu sonuç literatürdeden elde edilen bilgilerle de uyumludur. Örn., Yılmaz (2014) yaptığı tez çalışmasında epoksi reçinenin modifikasyonunda farklı kimyasal yapılı epoksit bileşikleri kullanmış ve en düşük elde edilen % uzama oranının aromatik yapılı 1-Fenil-2,3-epoksipropan'la modifikasyonda tespit etmiştir. Çekme direncinde de yine aromatik yapılı modifikatörle daha düşük sonuç elde etmiştir. Sethuraman ve ark.'nın (2010) yaptıkları çalışma göstermiştir ki, polimere bağlanan yan grupların yapısı ve miktarı polimerin mekaniksel özellikleri üzerinde ciddi bir etkiye sahiptir. Alifatik alaninin yan grup olarak bağlandığı polimerin mukavemeti aromatik alaninin bağlandığı polimere göre çok daha yüksektir. Cerit (2012) yaptığı çalışmada en yüksek uzama değerini alifatik aldehitlerle kondenzasyon ürünü modifiye polistirenlerden (MPS) krotonaldehitle MPS'de % 2,91; aromatik ve halka yapılı aldehitlerle kondenzasyon ürünü MPS'lerden ise sinnamaldehitle MPS'de %1,86 olarak bulmuştur. Yine krotonaldehit ile modifiye edilen doymamış çift bağ içeren ve karbon sayısı daha fazla

olan (-CO-CH=CH-CH=CH-CH_3) içerikli MPS'le diğer MPS'lere göre daha yüksek gerilme mukavemeti ve uzama değerleri elde etmiştir. Sonuçlar kendi arasında değerlendirildiğinde ise alifatik keton gruplu MPS'ler, aromatik ve halka yapıya sahip keton gruplu MPS'lere göre daha yüksek mekaniksel sonuçlar vermiştir.

Malzemelerin kırılma tokluğu değeri, çatlak oluşumuna ve ilerlemesine karşı direncin bir göstergesidir. % uzama değeri fazla olan, yani plastik deformasyon kabiliyeti fazla olan malzemelerin kırılma tokluğu değeri de yüksektir. Genelde tüm numunelerde modifikatör oranı arttıkça % uzamanın azaldığı, çekme direncinin ise arttığı görülmüştür. % uzama değerleri saf epoksi ile karşılaştırıldığında, modifikatör oranının her iki polimerde de % 5 oranına kadar daha etkili olmuştur.

Tüm modifiye ER numunelerinin çekme direnci saf ER'ye göre önemli derecede yüksek olup 72-129,6 MPa aralığında değerler almıştır. Fakat modifikasyonun saf ER'nin elastisite (Young) modülü değerini düşürdüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4.9. Saf ER ve modifiye ER numunelerinin gerinim-gerilim grafiği

Birçok malzemede uygulanan gerilimle ortaya çıkan gerinim belli bir sınıra kadar doğru orantılıdır ve bu iki değer grafikte düz bir çizgiyi temsil etmektedir. Doğrusal-elastik bölge, ya verim noktasının altında, ya da gerilme-deformasyon eğrisi üzerinde verim noktası kolayca tespit edilemiyorsa % 0-0,2 gerinim arasında olan ve

hiçbir kalıcı deformasyonun meydana gelmediği şekil değiştirme bölgesi olarak tanımlanmaktadır (Beer ve ark., 2009).

Şekil 4.9'da saf ER eğrisi ile karşılaştırıldığında, açıkça modifye ER numunelerinin gerilim-gerinim eğrilerinin iki kısma: elastik ve plastik bölgelere ayrıldığı görülmektedir. Elastik bölgede gerilimle gerinim orantılı olarak artış göstermiştir. Gerinimdeki sonraki artış ise gerilimde küçük bir artışı meydana getirmiştir. Daha sonra, gerinimle gerilim artışının, kompozitlerin kırılmasına kadar yükselmeye devam ettiği belirlenmiştir. Modifye ER numuneleri saf ER'ye göre daha geniş gernim-sertleşme bölgeleri sergilemişler ki bu da modifikatör ilavesinin plastisiteyi arttırdığı anlamına gelmektedir. En geniş gerinim bölgesi TFAOK'la modifiye ER'nin grafiğinde görülmektedir ki, çekme testi sonuçlarında da en yüksek uzama değeri bu modifikatörle elde edilmiştir.

4.3.3.2. Modifiye epoksi numunelerinin sertlik testi sonuçları

Modifiye epoksi numunelerinin sertlik tayini yapılarak elde edilen sonuçlar Tablo 4.3'te verilmiştir. Metallerin aksine elastomerlerin sertlik ve gerilme mukavemeti değerleri arasında bir korelasyon yoktur. Bir elastomerin bileşenlerinin yapısına bağlı olarak sertlik değeri artarken gerilme mukavemeti artabilir veya azalabilir (Gunasekaran ve ark., 2007). Fakat mekanik özellikler bakımından sertlik ve çekme direnci arasında orantılı bağlantı olduğu için sertlik ölçümleri çekme testleriyle benzer sonuçları göstermiştir (Ahmetli ve ark., 2012).

Tablo 4.3. Modifikatör türü ve miktarının ER'nin sertlik özelliğine etkisi

Modifikatör (kütlece %)	**Sertlik (Shore D)**
Saf ER	
-	75,50
EOK'la modifiye ER	
2.5	82,00
5	80,88
7.5	84,55
TFAOK'la modifiye ER	
2,5	82,2
5	81,8
7,5	84,4

Tablo 4.3'ten görüldüğü gibi tüm numunelerin sertlikleri, modifikatör oranının çok yüksek olmamasına rağmen saf epoksiden daha yüksek bulunmuştur.

4.3.4. Termal özellikler

Kütle kaybı çalışmaları, polimerlerin ve kompozitlerinin termal kararlılığının incelenmesinde kullanılan en yaygın ve kolay bir yoldur. Erickson (2007) saf epoksinin 340 °C'da termal bozunmasını araştırmıştır. Bozunma ürünleri arasında fenol, 4-izopropilfenol, bisfenol A ve 4-t-butil-o-krezolün bulunması, epoksinin bisfenol A birimindeki bağ kırılmasının en önemli bozunma mekanizması olduğunu göstermiştir. Bisfenol-A ve epiklorohidrinden sentezlenen epoksinin termal bozunma ürünleri ve termal özellikleri Grassie ve ark. (1986) tarafından da incelenmiştir. Çapraz bağlı reçine 340 °C'ın üzerinde bozunmaya başlamış ve fenolik bileşikler oluşmuştur.

EK'lerde (EK 1-EK 7) saf ER ve modifiye ER numunelerinin TGA eğrileri verilmiştir. Termogramlar sıcaklığa bağlı kütle kayıplarını belirlemek için incelenmiş ve TGA analiz sonuçları Tablo 4.4'de açıklanmıştır. Tablo 4.4'ten modifiye edici polimerlerin saf ER'nin termal özelliklerini etkilemediği görülmektedir. Saf epoksi ve tüm modifiye epoksi numuneleri iki bozunma süreci göstermeleriyle dikkat çekiyor. Saf epoksi reçinenin ilk termal bozunma aşaması 80 °C'da tespit edilmiştir. Bu aşamadaki bozunma, poliaminle kürlenmiş epoksi reçinenin son hidroksil grubunun bozunması ve

olefin oluşumuna bağlı olabilir. 250 °C'da gözlenen ikinci bozunma aşamasında ise bisfenol-A grubunun bozunma gösterdiği tahmin ediliyor.

Tablo 4.4. Modifikatör türü ve miktarının ER'nin sertlik özelliğine etkisi

Modifikatör, %	BBS*	I. Aşama % 50 bozunma	I. Aşama %50 bozunma sıcaklığı	İBS**	II. Aşama % 50 bozunma	II. Aşama %50 bozunma sıcaklığı	Kalıntı, %
Saf ER							
	80	4,7	152,5	256,9	84,66	385	9,98
ER/EOK							
2,5	82	4,59	154,1	259,4	83,97	386,9	9,1
5	78	4,54	143	253,6	82,52	387	12
7,5	89	4,29	154,2	237,7	82,69	387	6,26
ER/TFAOK							
2,5	92	3,97	155,4	234	85,56	387	7,21
5	74	4,93	143,56	235	82,29	387,8	4,25
7,5	73	4,55	147	243,5	84,89	388,6	4,18

BBS* - birinci bozunma sıcaklığı
İBS** - ikinci bozunma sıcaklığı

4.3.5. Elektrik iletkenlik özellikleri

İletken polimer kompozitlerin metalik iletkenlere göre birçok avantajı vardır. Bunlar düşük bir maliyet ile kolayca şekillendirilebilirler. Bunlar hafiftirler, korozyon dirençleri yüksektir ve geniş bir yelpazede elektriksel iletkenlik sunarlar (Tsotra ve Friedrich, 2003). Birkaç araştırmacı epoksi kompozitlerin elektriksel iletkenliklerinde nanokarbon takviyesi ile iyileşme olduğunu bildirmişlerdir (Haque ve ark., 2012; Athanasopoulos ve ark., 2012; Paglicawan ve ark., 2010).

Epoksi reçinede iletken polimerlerin kullanımı ile ilgili de literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Soydal (2014) yaptığı tez çalışmasında epoksi reçineye iletkenlik kazandırmak için farklı yarıiletken takviye maddeleri ile iletken polimer olan polianilin (PANİ) kullanmış ve yarıiletken özellikli kompozitler elde etmiştir. Epoksi reçineye hem elektriksel iletkenlik kazandırmak, hem de en yüksek elastisite modülü ve çekme dayanımına sahip olması açısından en uygun PANİ oranını % 5 olarak belirlemiştir. Balci ve ark. (1995) tarafından yapılan çalışmada bisfenol-A bazlı epoksi reçinesi ile poliakrilik asit kullanılarak polipirol (PPy) iletken polimer kompozitleri hazırlanmıştır. Elde edilen kompozitlerin iletkenliği % 15 PPy ile 4×10^{-3} S cm^{-1}, %30 PPy ilavesi ile 3×10^{-2} S cm^{-1} olarak bulunmuştur. Diğer bir çalışmada emeraldin baz

(EB) içinde oligometrik polianilin (o-PANİ) ile epoksi reçinesi kompozit filmleri haline getirilmiş ve kompozitlerin elektriksel iletkenlik eşik konsantrasyonunun çok düşük olduğu görülmüştür (Yang ve ark., 2006).

Yaptığımız tez çalışmasında da bu yol izlenerek epoksi reçine yarıiletken özellikli polibenzoksazollerle modifiye edilerek elektrik iletkenlik özellikleri incelenmiştir. 4 nokta tekniği ile yapılan ölçümlerin sonuçları Tablo 4.5'de verilmiştir. Tablo 4.5'de verilen değerlere göre, modifiye ER numuneleri yarıiletken olup perkolasyon eşiği değeri kullanılan her iki polimer için % 5 olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.5. Saf epoksi ve modifiye epoksi numunelerinin elektriksel iletkenlik değerleri

Modifikatör (kütlece %)	**Elektriksel iletkenlik (S/cm)**
EOK	
100	$4{,}28\times 10^{-6}$
TFAOK	
100	$5{,}17\times 10^{-6}$
Saf ER	
-	10^{-14}
EOK'la modifiye ER numuneleri	
2.5	$7.36\text{x}10^{-9}$
5	$1.16\text{x}10^{-7}$
7.5	$3.46\text{x}10^{-7}$
TFAOK'la modifiye ER numuneleri	
2.5	$1.95\text{x}10^{-9}$
5	$2.49\text{x}10^{-7}$
7.5	$4.93\text{x}10^{-7}$

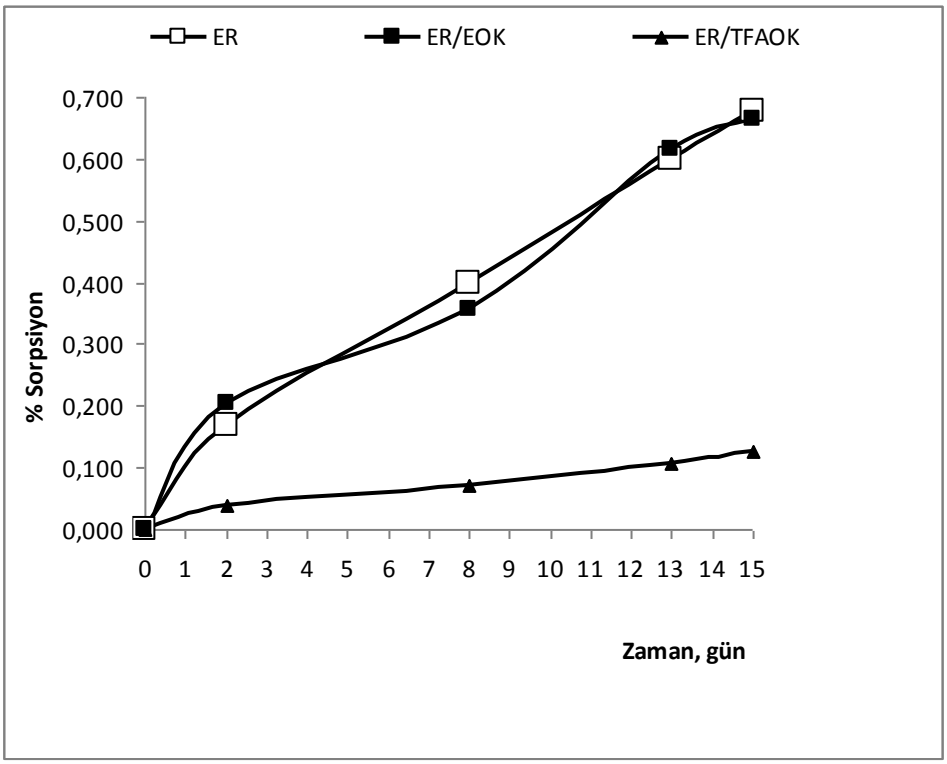
4.3.6. Su tutma özellikleri

Sıvı sorpsiyonu kürlenmiş epokside kimyasal değişimler gibi mekaniksel değişimlere de yol açabilir. Epoksi reçinelerin tamamı için genellikle sıvı sorpsiyonu, şişme, e-modülde azalma, direnç kaybı, stres çatlama, kütle artımı, parlaklık kaybı ve sertlik kaybı gibi hatalara yol açar. Absorbe edilen su sadece mekanik ve termal özelliklerde bozulmalara neden olmayıp aynı zamanda metal yüzeyinde korozyonu başlatır, kaplamanın incelmesine neden olur, bağlayıcı ve malzeme arasındaki adezyona zarar verir (Zhang ve ark., 2002). Formülasyonda (dolgu maddesi türü, dolgu miktarı,

çapraz bağlanma derecesi ve molekülün polaritesi) meydana gelen hafif değişiklikler su absorpsiyonunda önemli farklar yaratabilir. Ayrıca yüzey pürüzlülüğünün artması hidrofobik karakterin artmasına sebebiyet vermektedir (Özgür, 2007).

Çeşitli saf epoksiler için su sorpsiyon yüzdesi reçine türüne ve formülasyonuna bağlı olarak 24 saat daldırma için % 0,5-1 aralığında değişir (Licari, 2003). Epoksi yan grubuna sahip bir polimer zinciri, suyun etkilerine karşı diğer pek çok reçine sistemlerinden önemli ölçüde daha iyidir.

Çalışma boyunca, saf ER ve modifikatör oranı kütlece % 7,5 olan modifiye ER numunelerinin su tutma özelliği oda sıcaklığında 15 gün sürede deiyonize su içerisinde test edilmiştir. Şekil 4.10 gravimetrik yöntemle tayin edilen su sorpsiyonun süreye bağlı değişimini göstermektedir.



Şekil 4.10. Saf ER ve modifiye numunelerin su sorpsiyonu grafikleri

15 günlük daldırma için saf ER'nin denge su sorpsiyonu % 0,677 olarak belirlenmiş ve bunun literatür ile karşılaştırıldığında iyi bir sonuç olduğu görülmektedşr. Saf ER'nin nem difüzyonu TFAOK'la takviye edilmesinin sonucu olarak başlangıç değerinin 5,3 kat altına düşmüştür. ER/EOK (% 7,5) numunesi ise % 0,665 su sorpsiyonu ile saf ER ile aynı dayanıklılığı göstermiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Kimyasal yöntemle sentezlenen farklı yapılı epoksit bileşikleri epoksi reçine modifikasyonunda % 2,5, % 5 ve % 7,5 kütle oranlarında kullanıldı. Sentezlenen bileşiklerin yapısı FTIR spektrumu ile aydınlatıldı.

Epoksi reçinenin (ER) kürlenme derecesine modifikatör etkisi FTIR spektrumlarına göre tayin edildi. FTIR spektrumlarında 912 cm^{-1}'deki bandın kaybolması modifiye epoksi numunelerinin de iyi derecede kürlendiğinin gösterdi. Modifiye ER numunelerinin kürlenme dereceleri saf ER'ye yakın bulundu.

Modifiye epoksi numunelerinin mekanik özellikleri incelendi. Çekme testi sonuçlara göre en fazla % uzama (% 0,721 olarak) kimyasal yapıda daha az aromatik halka içeren TFAOK'la modifye epoksi ile tespit edildi. Genelde tüm numunelerde modifikatör oranı arttıkça % uzamanın da azaldığı görüldü. En düşük elde edilen % uzama oranı ise EOK'la modifikasyonda tespit edildi. Tüm numunelerin çekme direnci genelde saf epoksiye göre daha yüksek bulundu. % 2,5 oranında modifikatör içeren numunelerin çekme direnci sıralaması: TFAOK'la (98 MPa) > EOK'la (72 MPa) şeklinde belirlendi. Modifikatör oranının her iki polimerde de % 5 oranına kadar daha etkili olduğu görüldü.

Bu oranlarda modifiye epoksi reçineyi modifikatörün yapısına göre mekaniksel özellikler bakımından (çekme direnci ve elastisite modülü) sıralarsak: TFAOK > EOK olduğu görüldü. Tüm numunelerin sertlikleri genelde çekme direncinde olduğu gibi saf epoksiden yüksek değerde oldu.

Epoksi reçinenin termal özelliğine modifikatör etkisi araştırıldı ve termal dayanıklılık özelliği bakımından sıralamasının EOK > TFAOK olduğu görüldü.

Saf ER ve belirli modifiye ER numunelerinin su tutma özelliği oda sıcaklığında 15 gün sürede deiyonize su içerisinde dengeye ulaşana kadar test edildi. Modifiye epoksi reçineyi modifikatörün yapısına göre su tutma %'sine göre sıralarsak: EOK > TFAOK oldu.

KAYNAKLAR

Abdalla, M., Dean, D., Robinson, P. and Nyairo, E., 2008, Cure behavior of epoxy/MWCNT nanocomposites: the effect of nanotube surface modification, *Polymer*, 49, 3310-3317.

Acheson, R. M. 1976, An ıntroduction to the chemistry of heterocyclic compounds, 3nd ed. *Parkinsons Postfree-By-Airmail Worldwide*, United Kingdom.

Ahmetli, G., Deveci, H., Soydal, U., Seker, A. and Kurbanli, R., 2012a, Coating, mechanical and thermal properties of epoxy toluene oligomer modified epoxy resin/sepiolite composites, *Progress in Organic Coatings*, 75, 97–105.

Ahmetli, G., Kocak, N., Dag, M. and Kurbanli, R., 2012b, Mechanical and thermal studies on epoxy toluene oligomer-modified epoxy resin/marble waste composites, *Polymer Composites*, 33 (8), 1455-1463.

Ahmetli, G., Deveci, H., Soydal, U., Pistil Gurler, S. and Altun, A., 2012c, Epoxy resin/polymer blends: Improvement of thermal and mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 38-45.

Anderson, E.B. and Long, T.E., 2010, Imidazole- and imidazolium-containing polymers for biology and material science applications, *Polymer*, 51, 2447-2454.

Asensio, J. A., Borros, S. and Romero, P. G., 2002, Proton conducting polymers based on benzimidazoles and sulfonated benzimidazoles, *Journal of Polymer Science*, 40, 3703-3710.

Athanasopoulos, N., Baltopoulos, A., Matzakou, M., Vavouliotis, A. and Kostopoulos,V., 2012, Electrical conductivity of polyurethane/MWCNT nanocomposite foams, *Polymer Composite*, 33 (8), 1302-1312.

Austin, R. J., 2004, Synthesis and characterization of polyolefin elastomer andpolypropylene based nanocomposites and their blends, Doctoral Dissertation,*Institute of Science to Queen's University,* Canada, 7- 22.

Beer, F. P., Johnston, E. R., DeWolf, J. T. and Mazurek, D., 2009, Mechanics of materials, 5th Ed., *McGraw Hill*, New-York.

Brostow, W., Chonkaew, W., Menard, K.P. and Scharf, T.W., 2009, Modification of an epoxy resin with a fluoroepoxy oligomer for improved mechanical and tribological properties, *Materials Science and Engineering A*, 507, 241–251.

Brown, R.P., 1979, Physical Testing of Rubbers, *Applied Science*, London, 31-41.

Cao, Y., Yu, D., Chen, L. and Sun, J., 2001, Internal stress of modified epoxy resins with polyester, *Polymer Testing*, 20, 685–691.

Cerit, A., 2012, Vinilketon gruplu modifiye polistirenlerin sentezi ve ışınlamanın fiziko-

mekanik özelliklerine etkisi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya.

Chen, Z.-K., Yang, G., Yang, J.-P., Fu, Sh.-Y., Ye, L. and Huang, Y.G., 2009, Simultaneously increasing cryogenic strength, ductility and impact resistance of epoxy resins modified by n-butyl glycidyl ether, *Polymer*, 50, 1316–1323.

Critchley, J.P., 2003, Polymers, thermally stable, encyclopedia of physical science and technology (3d Ed), Elsevier Science Ltd.

Crompton, T.R., 1984, The Analysis of Plastics, *Pergamon Press*, Oxford, 75-83.

Dawkins, B.G., Qin, F., Gruender, M. and Copeland, G.S., 2014, 7 Polybenzimidazole (PBI) high temperature polymers and blends, *High Temperature Polymer Blends*, 2014, 174–212.

Dinakaran, K., Alagar, M. and Kumar, R.S., 2003, Preparation and characterization of bismaleimide/1,3-dicyanatobenzene modified epoxy intercrosslinked matrices, *European Polymer Journal*, 39, 2225–2233.

Ellis, B., 1993, Chemistry and technology of epoxy resins, *Blackie Academic and Professional*, UK, 332.

Erickson, K. L., 2007, Thermal decomposition mechanisms common to polyurethane,epoxy, poly(diallyl phthalate), polycarbonate and poly(phenylene sulfide), *Journal* of Thermal Analysis and Calorimetry, 89 (2), 427-440.

Evseeva, L.E. and Tanaeva S.A., 1998, Influence of antraquinone inclusions on the thermal properties of epoxy resins at low temperatures, *Cryogenics,* 38, 2, 253–255.

Fink, J.K., 2014, High Performance Polymers (2nd Ed.), Chapter 16 - Poly(benzimidazole)s, Elsevier Inc.

Fraga, F., Vazquez, E.C., Rodriguez-Nunez, E. and Martinez-Ageitos, J.M., 2008, Curing kinetics of the epoxy system diglycidyl etherof bisphenol a/isophoronediamine by fourier transform infrared spectroscopy, *Polymers for Advanced Technologies*, 19, 1623-1628.

Francis, B., Rao, V.L., Poel, G.V., Posada, F., Groeninckx, G., Ramaswamy, R. and Thomas, S., 2006, Cure kinetics, morphological and dynamic mechanical analysis of diglycidyl ether of bisphenol-A epoxy resin modified with hydroxyl terminated poly(ether ether ketone) containing pendent tertiary butyl groups, *Polymer*, 47, 5411–5419.

Gajiwala, H. M. and Zand, R., 2000, Synthesis and characterization of thermally stable polymers containing phenazine, *Polymer*, 41, 2009-2015.

Ghosh, P., 1982, Polymer science and technology of plastics and rubbers, *Tata McGraw-Hill*, New Delhi, 151-169.

Grassie, N., Guy M. I. and Tennent N. H., 1986, Degradation of epoxy polymers: part4-thermal degradation of bisphenol-A diglycidyl ether cured with ethylene diamine, *Polymer Degradation and Stability*, 14 (2), 125-134.

Gunasekaran, S., Natarajan, R.K. and Kala, 2007, FT-IR spectra and mechanicalstrength analysis of some selected rubber derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 68 (2), 323-330.

Haque, A., Mina, F., A. Moshiul, K.M., Rahman, J., Bhuiyan, A. H. and Asano, T.,2012, Multiwalled carbon nanotubes-reinforced isotactic polypropylene nanocomposites: Enhancement of crystallization and mechanical, thermal, and electrical properties, *Polymer Composites*, 33, 1094-1104.

Işık, F., 2005, Nanocomposites based on blends of polyethylene, Doktora Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Ankara, 7-41.

James, E., Brady, J.E., Dürig, T. and Shang, S.S., 2008, In theories and techniques in the characterization of drug substances and excipients, Chapter 9, *Y.Qui Ed.; Academic Press*, USA.

Jana, S. and Zhong, W.H., 2007, FTIR study of ageing epoxy resin reinforced by reactive graphitic nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 3555-3563.

Ji, W.-G., Hu, J.-M., Liu, L., Zhang, J.-Q. and Cao, Ch.-N., 2007, Improving the corrosion performance of epoxycoatings by chemical modification with silane monomers, *Surface and Coatings Technology*, 201, 4789–4795.

Johnson, R. A. and Mathias, L. J., 1995, Synthesis and characterization of thianthrene-containing poly(benzoxazole)s, *Journal of Polymer Science Part:A Polymer Chemistry*, 33, 1901-1906.

Kandola, B.K., Biswas, B., Price, D. and Horrocks, A.R., 2010, Studies on the effect of different levels of toughener and flame retardants on thermal stability of epoxy resin, *Polymer Degradation and Stability*, 95, 144-152.

Kaw A., 1997, Mechanics of Composite Materials, *CRC Pres Inc*., USA, 4-17.

Kim, J. H. and Lee, J. K., 2001, Hydroxy-subsutituted polyenaminonitrile as a soluble precursor for rigid-rod polybenzoxazole, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 22 (9), 999-1004.

Korshak, V.V. and Rusanov, A.L., 1984, Some trends in the development of the chemistry of polyheteroarylenes. Review, *Polymer Science U.S.S.R.*, 26, 1–16.

Korshak, V. V. and Kazakova, G. V., 1989, Catalytic methods of synthesizing polybenzazoles review, *Polymer Science* U.S.S.R., 1, 4-21.

Krause, A., Lange, A. and Ezrin, M., 1983, Plastics Analysis Guide, Chemical and Instrumental Methods, *Harver*, New York.

Kurbanlı, S., 1988, Doymamış epoksi ketonların epoksi reçinede modifikatör olarak kullanımı, *Plastmassy*, 47.

Lapprand, A., Arribas, C., Salom, C., Masegosa, R.M., Prolongo, M.G., 2003, Epoxy resins modified with poly(vinyl acetate), *Journal of Materials Processing Technology*, *143*–144, 827–831.

Lau, K.T., Lu, M., Lam, C.K., Cheung, H.Y., Sheng, F.L., Li, H.L., 2005, Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotube bandle-reinforced epoxy nanocomposites: the role of solvent for nan otube dispersion, *Composite Science and Technology*, 65, 719-725.

Licari, J. J., 2003, Coating materials for electronic applications, *Noyes Publications* USA.

Liou, S-G. and Hsiao, H-S., 2000, Preparation and characterization of aromatic polybenzoxazoles bearing ether and 1,4-naphthalene or 2,6-naphthalene units in the main chain, *Macromol. Chem. Phys*., 201, 42–48.

Ma, T., Zhang, Sh., Li, Y., Yang, F., Gong, Ch. and Zhao, J., 2010, Synthesis and characterization of novel polyimides derived from 4-phenyl-2, 6-bis [3-(4-aminophenoxy)-phenyl]-pyridine diamine and aromatic dianhydrides, *Polymer Degradation and Stability,* 95, 7, 1244–1250.

Ochi, M., Takemiya, K., Kiyohara, O. and Nakanishi, T., 1998, Effect of addition of aramide-silicone block copolymeron phase structure and toughness of cured epoxy resins modifed with silicone, *Polymer*, 39 (39),725-731.

Okamatsu, T. and Ochi, M., 2002, Effect on the toughnessand adhesion properties of epoxy resin modified with silyl-crosslinked urethane microsphere, *Polymer*, 43, 721-730.

Özaytekin, İ., 2007, Poli(benzazol) türevlerinin sentezi ve bazı fizikomekanik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Özgür, E., Gemici, Z. and Bayındır, M., 2007, Akıllı nano yüzeyler, *Bilim Teknik Dergisi, Nisan*, 52-54.

Paglicawan, M. A., Kim, J. K. and Bang, D.-S., 2010, Dispersion of multiwalled carbon nanotubes in thermoplastic elastomer gels: Morphological, rheological, and electrical properties, *Polymer Composite*, 31 (2), 210-217.

Park, S.-J., Jin, F.-L. and Lee, J.-R., 2004, Thermal and mechanical properties of tetrafunctional epoxy resin toughened with epoxidized soybean oil, *Materials Science and Engineering A*, 374, 109–114.

Pekel, N., Şahiner, N., Güven, O . and Rzayev, Z.M.O., 2001, Synthesis and characterization of N-vinylimidazole-ethyl methacrylate copolymers and determination of monomer reactivity ratios, *European Polymer Journal*, 37, 2443-2451.

Pham, H.A., Marks, M.J., Epoxy resins, v.9 in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, *John Wiley & Sons*, New York, 2003.

Plackett D., Siua, A., Li, Q., Pan, Ch., Jensen, J.O., Nielsen, S.F., Permyakova, A.A. and Bjerrum, N.J., 2011, High-temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazole and clay composites for fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 383, 78– 87.

Ramos, V.D., Costa, H.M., Soares, V.L.P. and Nascimento, R.S.V., 2005, Modification of epoxy resin: A comparison of different types of elastomer, *Polymer Testing*, 24, 387–394.

Rusanov, A.L. and Komarova, L.G., 2012, High-Performance Heterocyclic Polymers, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 5, 537–596.

Saçak, M., 2005, Polimer teknolojisi, *Gazi Kitabevi*, Ankara.

Sakaguchi, Y. and Kato, Y., 1993, Synthesis of polyimide and poly (imide-benzoxazole) in polyphosphoric acid, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31(4), 1029-1033.

Salamone, J.C., 1996, Polymeric Materials Encylopedia, *CRC Press Inc*., USA, 3-7.

Serrano, E., Kortaberria, G., Arruti, P., Tercjak, A. and Mondragon, I., 2009, Molecular dynamics of an epoxy resin modified with an epoxidized poly(styrene–butadiene) linear block copolymer during cure and microphase separation processes, *European Polymer Journal*, 45, 1046–1057.

Sethuraman, S., Nair, L.S., El-Amin, S., Nguyen, M.T.; Singh, A., Krogman, N.,Greish, Y.E., Allcock, H.R., Brown, P.W. and Laurencin, C.T., 2010, Mechanical properties and osteocompatibility of novel biodegradable alanine based polyphosphazenes: Side group effects, *Acta Biomaterials*, 6, 1931-1937.

Shen, D.Y., 1982, The application of the fourier transform infrared spectroscopy in polymer study, *Academic Press*, Beijing.

Shen, Ch.-H. and Hsu, Lien-Cung S., 2013, Synthesis of novel cross-linked polybenzimidazole membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 443, 138–143.

Sheng-Huei Hsiao, Sh.-H. and Huang, Y.-H., 2004, A new class of aromatic polybenzoxazoles containing ortho-phenylenedioxy groups, *European Polymer Journa*l, 40, 1127–1135

Sillion, B., 1989**,** Polyimides and other heteroaromatic polymers, *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, 5, 499–532.

Soydal, Ü., 2014, İletken polimer kompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Thomas, R., Durix, S., Sinturel, Ch., Omonov, T., Goossens, S., Groeninckx, G., Moldenaers, P. and Thomas, S., 2007, Cure kinetics, morphology and miscibility of modified DGEBA-based epoxy resin-Effects of a liquid rubber inclusion, *Polymer*, 48, 1695-1710.

Tsai, T. Y., Wu, Y. J. and Hsu, F J., 2008, Synthesis and properties of epoxy/layered zirconium phosphonate (Zr-P) nanocomposites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69 (5-6), 1379-1382.

Tsotra, P. and Friedrich, K., 2003, Electrical and mechanical properties of functionally graded epoxy-resin/carbon fibre composites, *Composite Part A*, 34 (1), 75-82.

Velde B., 1992, "Introduction to Clay Minerals, Chemistry, Origins, Uses and Environmental Significane", 1 th Edition , *Chapman & Hall Inc.,* London, Great Britain, 10-15.

Wang, Z., Yang, X., Wang, Q., Thomas Halm, H., Lee, S., Lee, K.-H. and Guo, Z., 2011, Epoxy resin nanocomposites reinforced with ionized liquid stabilized carbon nanotubes, *International Journal of Smart and Nano Materials*, 2 (3), 176-193.

Wang, G., Yefeng Yao, Y., Guyu Xiao, G and Yan, D., 2013, Novel sulfonated polybenzothiazoles with outstanding dimensional stability for proton exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 425-426, 200–207.

Xi, N., Huang, Q. and Liu, L., 2008, Imidazoles, *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, from Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, 4, 143-364.

Yang, G., Fu, Sh.-Y. and Yang, J.-P., 2007, Preparation and mechanical properties of modified epoxy resins with flexible diamines, *Polymer*, 48, 302-310.

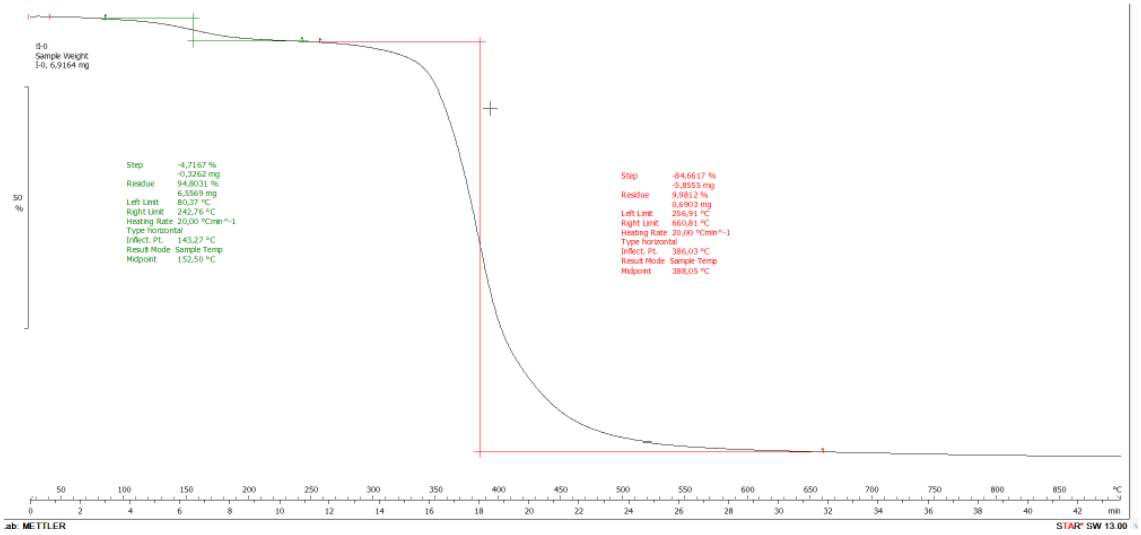
Yılgör, E. and Yılgör, I., 1998, 1,3-bis-(γ-aminopropyl)tetramethyldisiloxane modified epoxy resins: curing and characterization, *Polymer*, 39 (8-9), 1691-1695.

Zhang, S.-Y., Ding, Y. F., Li S. Y., Luo, X. W. and Zhou, W. F., 2002, Effect of polymeric structure on the corrosion protection of epoxy coatings, *Corrosion Science*, 44 (4), 861-869.

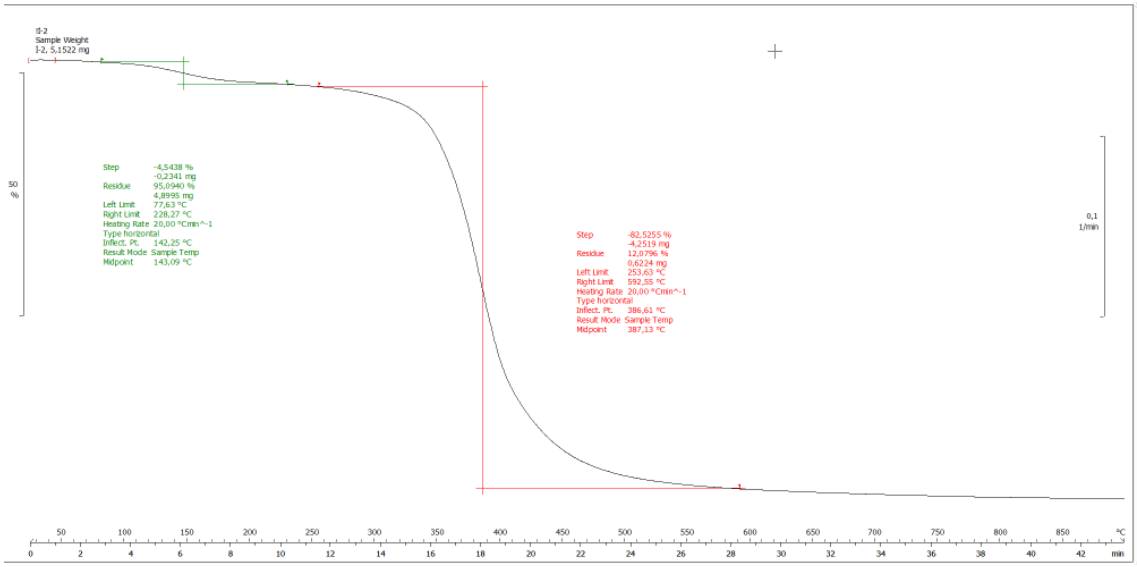
Zhao, F.-H., Che, Y.-X. and Zheng, J.-M., 2012, Three 3D complexes constructed from azelaic aci and rigid bis(imidazole) ligand: Syntheses, structures, thermal and photo luminescent properties, *Inorganic Chemistry Communications*, 24, 200–204.

EKLER

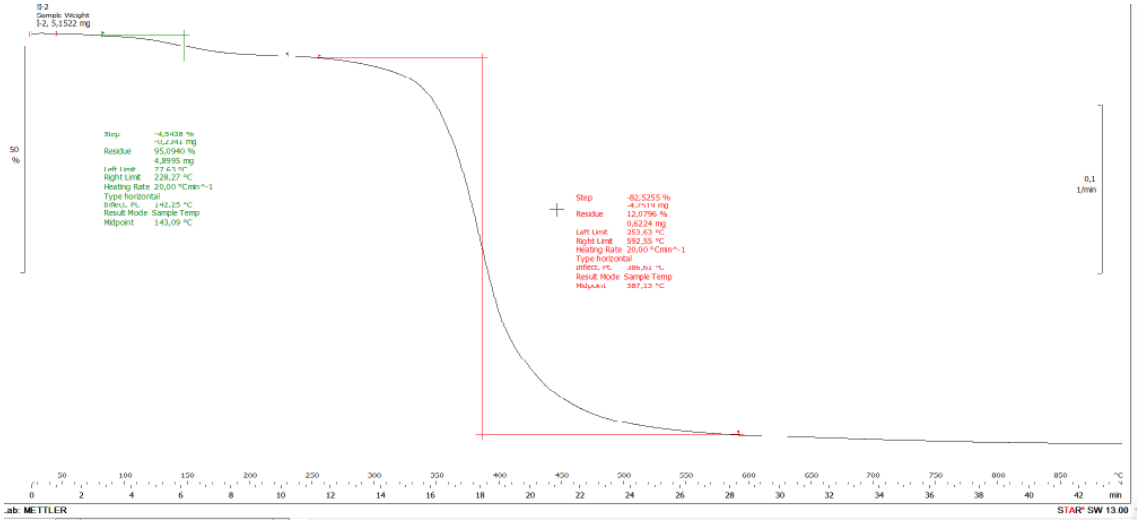
EK 1. Saf ER'nin TGA eğrisi



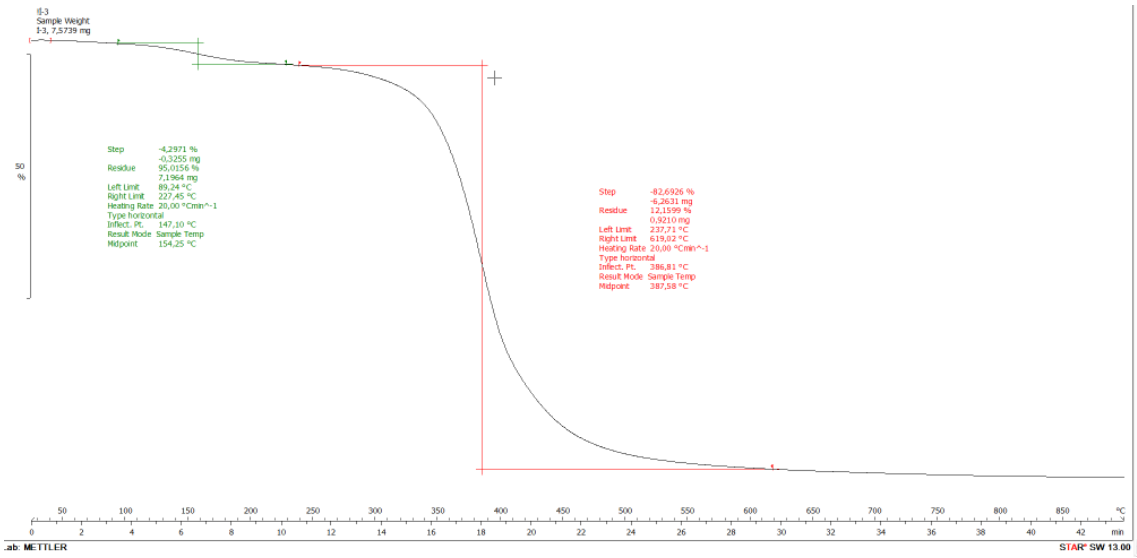
EK 2. ER/EOK (% 2,5) numunesinin TGA eğrisi



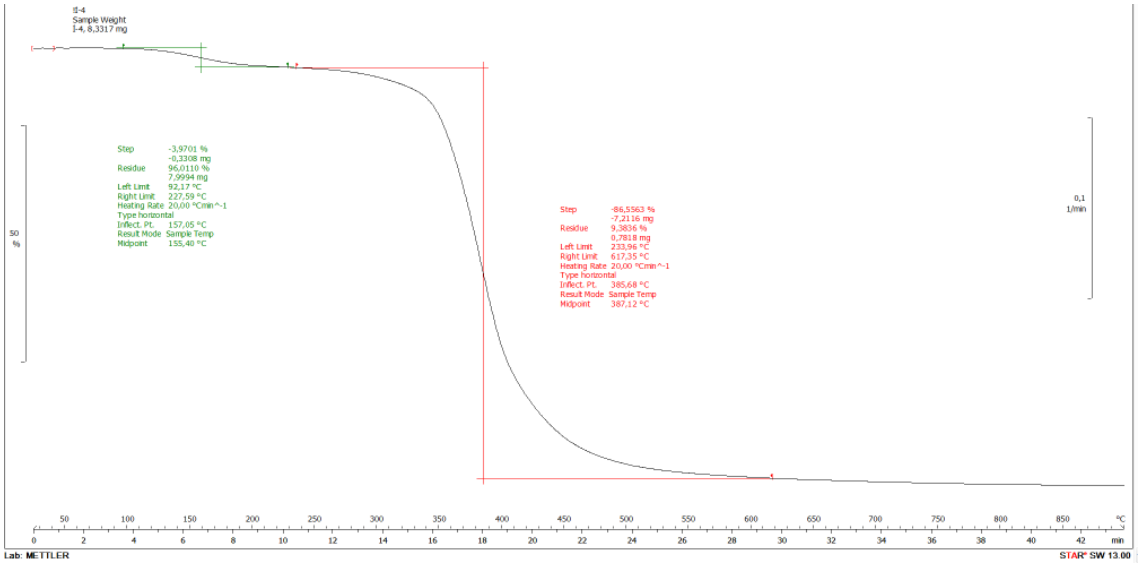
EK 3. ER/EOK (% 5) numunesinin TGA eğrisi



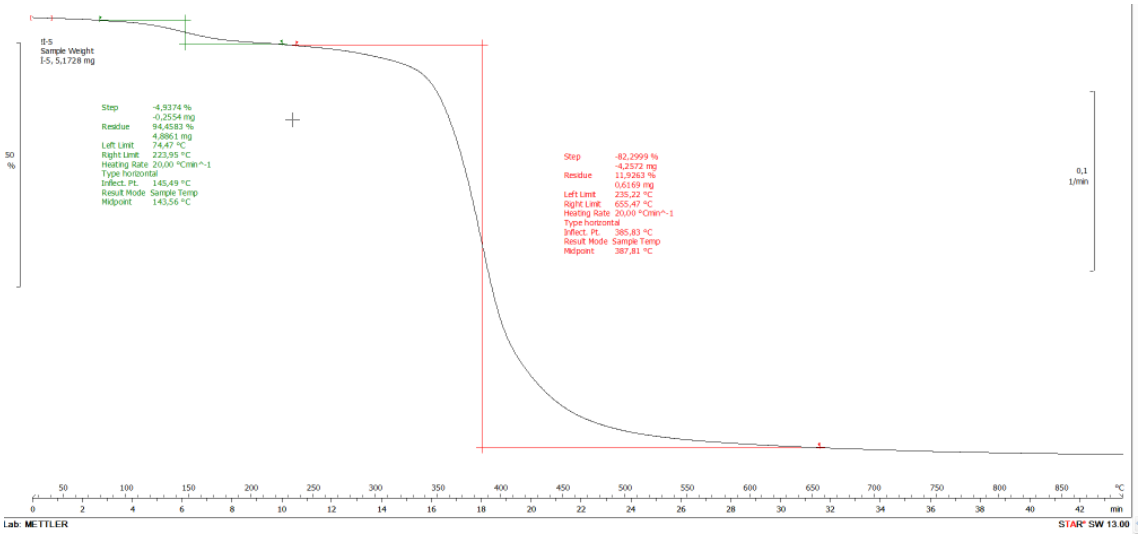
EK 4. ER/EOK (% 7,5) numunesinin TGA eğrisi



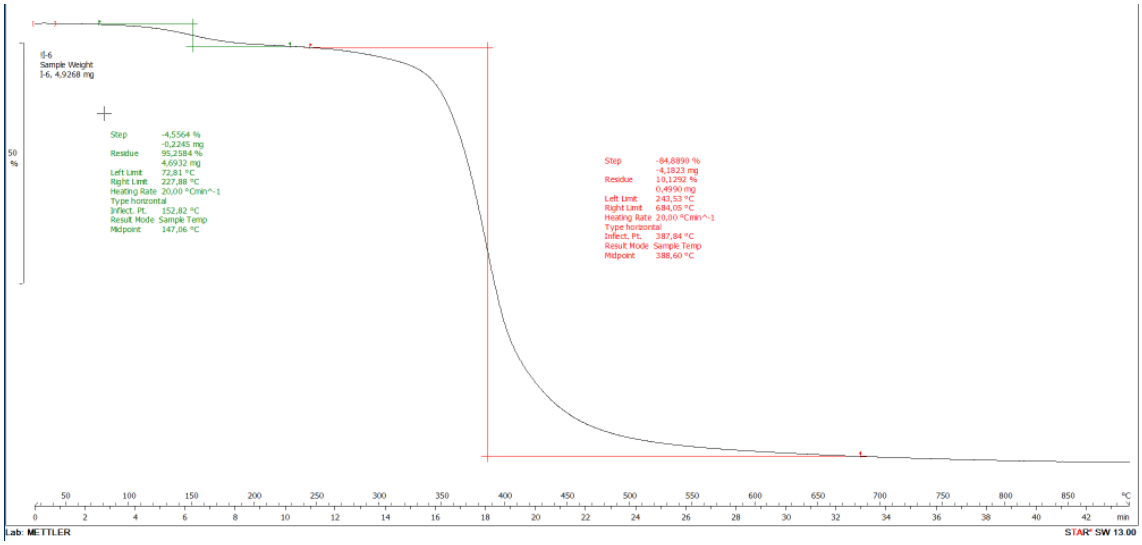
EK 5. ER/TFAOK (% 2,5) numunesinin TGA eğrisi



EK 6. ER/TFAOK (% 5) numunesinin TGA eğrisi



EK 7. ER/TFAOK (% 7,5) numunesinin TGA eğrisi



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Leyla ÖZER
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Haymana/ANKARA
Telefon : 05544031357
Faks : -
e-mail : leyla--ozer@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise :	Polatlı Lisesi, Polatlı, Ankara	2005
Üniversite :	Selçuk Üniversitesi , Selçuklu, Konya	2012
Yüksek Lisans :	Selçuk Üniversitesi , Selçuklu, Konya	2015
Doktora :		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2012 -2014	Kapol yapı ve kimyaslları	Kalite Kontrol Mühendisi

UZMANLIK ALANI: Kimyasal Teknolojiler, Polimer Kompozitler

YABANCI DİLLER: İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR:

1. Ahmetli, G., Ozaytekin, I.,Ozer, L., "Effect of Polybenzoxazol Type Polymers on Modified Epoxy Resin Properties", *1st International Conference on Sustainable Composite Technologies"*, Poster presentation, 3-5 November, Isparta, 2014. (YL Tezinden Üretilmiştir).