T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# FOSFAZEN ESASLI EPOKSİ BAĞLAYICILARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

CENGİZ AYAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2020

**T.C.**
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# FOSFAZEN ESASLI EPOKSİ BAĞLAYICILARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

**CENGİZ AYAR**
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**
**KİMYA ANABİLİM DALI**

DANIŞMANI
PROF. DR. FERDA HACIVELİOĞLU

**GEBZE**
**2020**

**T.R.**

**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**

**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PHOSPHAZENE BASED EPOXY BINDERS

**CENGİZ AYAR**

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF**

**MASTER OF SCIENCE**

**DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. FERDA HACIVELİOĞLU

**GEBZE**

**2020**

| | |
|---|---|
| GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ | **YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU** |

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29/01/2020 tarih ve 2020/07 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 14/02/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Cengiz AYAR'ın tez çalışması KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

| | |
|---|---|
| ÜYE (TEZ DANIŞMANI) | : Prof. Dr. Ferda HACIVELİOĞLU |
| ÜYE | : Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ |
| ÜYE | : Doç.Dr. Ümit KADİROĞLU |

**ONAY**

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

# ÖZET

Bu çalışmada, inorganik alev geciktirici özellik gösteren hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) bileşiğine organik gruplar bağlanarak elde edilen hibrit bileşikler, epoksi bağlayıcının içerisine belli oranlarda katılarak reçinenin özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla trimer bileşiğinin ilk olarak glisidol (G) bileşiğiyle reaksiyona girmesi sağlanarak sodyum hidrür varlığında kuru tetrahidrofuran içinde argon gazı verilerek inert bir ortamda nükleofilik sübstitüsyonu ile hekzaglisidilsiklotrifosfazen (HGCP) (1) hibrit bileşiği sentezlendi.

İkinci hibrit bileşik olan hekza(4-glisidilbisfenol-A)siklotrifosfazen (t6BPA-EPOX) (4), kademeli olarak 3 basamakta sentezlendi, birinci basamakta bisfenol-A bileşiğinin, potasyum karbonat varlığında aseton içerisinde allil bromür ile reaksiyonundan bisfenol-A monoallil eter (BPA-1) sentezlendi.

İkinci basamakta elde edilen bisfenol-A monoallil eter (BPA-1) (2) bileşiği sodyum elementi ile metilalkol ortamında tuzu oluşturuldu daha sonra dietilen glikol dimetil eter içerisinde 165 $^{o}$C sıcaklıkta trimer ile nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonundan hekza(4-aliloksi bisfenol-A)siklotrifosfazen (t6BPA) (3) bileşiği elde edildi.

Üçüncü basamakta sentezlenen hekza(4-aliloksibisfenol-A)siklotrifosfazen (t6BPA) bileşiğinin yapısındaki vinil grupları, diklorometan ortamında meta-Kloroperoksibenzoik asit (mCPBA) ile reaksiyonundan yapısında epoksi grupları içeren hekza(4-glisidilbisfenol-A)siklotrifosfazen (t6BPA-EPOX) (4) hibrit bileşiği sentezlendi.

Elde edilen bileşiklerin yapıları $^{31}$P NMR, $^{1}$H NMR, $^{13}$C NMR, FT-IR ve MALDI teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Sentezlenen (1) ve (4) hibrit bileşikler katı epoksi reçine-sertleştirici (R-S) karışımı içerisine belli oranlarda (%10, %20, %30 a/a) katılarak karışımların camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve termal dayanım gibi özellikleri DSC ve TGA yöntemleriyle incelendi.

**Anahtar Kelimeler: Epoksi reçine, Fosfazen, Glisidol, Hekzaglisidil siklotrifosfazen, Bisfenol-A.**

# SUMMARY

In this study, the hybrid compounds obtained by attaching organic groups to the hexachlorocyclotriphosphazene (trimer) compound, which exhibits inorganic flame retardant properties, were added into the epoxy binder in different ratios and the properties of the resin were investigated. For this purpose firstly, trimer compound was reacted with glycydol in the presence of sodium hydride and the hekzaglycidyl cyclotriphosphazene (HGCP) (1) hybrid compound was synthesized by nucleophilic substitution reaction in dry tetrahydrofuran under argon gas.

The second hybrid compound, hexa(4-glycidylbisphenol-A)cyclotriphosphazene (t6BPA-EPOX), was synthesized gradually in 3 steps. In the first step, bisphenol-A monoalyl ether (BPA-1) (2) was synthesized from the reaction of bisphenol-A compound with allyl bromide and potassium carbonate in acetone.

In the second step, the salt of bisphenol-A monoalyl ether (BPA-1) compound with sodium element was formed in ethyl alcohol medium. Then, hexa(4-allyloxybisphenol-A)cyclotriphosphazene (t6BPA) (3) compound was obtained from nucleophilic substitution reaction with trimer at 165 $^{o}$C in diethylene glycol dimethyl ether.

In the third step, vinyl groups of hexa(4-allyloxybisphenol-A)cyclotriphosphazene (t6BPA) were reacted with meta-chloroperoxybenzoic acid (mCPBA) in dichloromethane and epoxy containing hexa(4-glycidylbisphenol-A)cyclotriphosphazene (t6BPA-EPOX) (4) hybrid compound was synthesized.

The structures of the synthesized compounds were analyzed by $^{31}$P NMR, $^{1}$H NMR, $^{13}$C NMR, FT-IR and MALDI techniques. The hybrid (1) and (4) compounds were added to the solid epoxy resin-hardener mixture in certain ratios (10%, 20%, 30% w / w) and the properties of the mixtures such as glass transition temperature (Tg) and thermal resistance were determined by DSC and TGA methods.

**Keywords: Epoxy resin, Phosphazene, Glycidol, Hexaglycidyl cyclotriphosphazene, Bisphenol A.**

# TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana her konuda destek olan, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan değerli danışmanım Prof. Dr. Ferda Hacıvelioğlu'na, teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yardımları ve katkılarıyla beni yönlendiren değerli arkadaşım Halil Duyar'a ve laboratuvar çalışmalarımda bana destek olan Elif Büşra Çelebi'ye, Erdem Kumaş, Gül Tuğba Kumaş, Rümeysa Baran laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Manevi kardeşliği ile her zor zamanımda bana varlığını hissettiren Hasan Atalı' ya, dostluğu ile beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan değerli arkadaşım Dr. Manolya Yücel Dağ'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana maddi manevi desteği olan değerli iş arkadaşım Dilek Oğuz'a ve bu süreçte çalışmalarımı sürdürmemde bana olanak sağlayan Pulver Kimya San. Tic. A.Ş., Elastron Kimya A.Ş.'ye teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımda yardım ve tavsiyelerini her zaman benimle paylaşan Göknil Süsler, Ayşenur Özdemir ve Zeynep Cebesoy'a teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitimime başlamamda katkı sağlayan kuzenim Ümit Sezgin'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen ve bugünlere gelmemde büyük emeği olan canım annem Hatice Ayar ve canım babam Lütfi Ayar olmak üzere tüm kardeşlerim ve tüm aileme çok teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER


| | Sayfa |
|---|---|
| ÖZET | v |
| SUMMARY | vi |
| TEŞEKKÜR | vii |
| İÇİNDEKİLER | viii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ | x |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xi |
| TABLOLAR DİZİNİ | xiv |
| | |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER | 3 |
| 2.1. Epoksi Reçineler | 3 |
| 2.2. Epoksi Reçinelerin Kulanım Alanları | 4 |
| 2.3. Epoksi Reçinelerin Sentezi | 5 |
| 2.3.1. Bisfenol-A Epoksi Reçineleri | 5 |
| 2.3.2. Sikloalifatik Epoksi Reçineleri | 6 |
| 2.3.3. Üç Fonksiyonlu Epoksi Reçineleri | 8 |
| 2.3.4. Dört Fonksiyonlu Epoksi Reçineleri | 8 |
| 2.3.5. Novolak Epoksi Reçineleri | 9 |
| 2.3.6. Biyo bazlı Epoksi Reçineleri | 10 |
| 2.3.7. Flor İçeren Epoksi Reçineler | 11 |
| 2.3.8. Fosfor İçeren Epoksi Reçineler | 13 |
| 2.3.9. Silikon İçeren Epoksi Reçineler | 14 |
| 2.4. Epoksi Sertleştirici Ajanları | 16 |
| 2.4.1. Amin Tipi Sertleştiriciler | 16 |
| 2.4.2. Alkali Sertleştiriciler | 18 |
| 2.4.3. Anhidrit Sertleştiriciler | 19 |
| 2.4.4. Katalitik Sertleştiriciler | 19 |
| 2.5. Fosfazenler | 20 |
| 2.5.1. Düz Zincirli Fosfazenler | 21 |
| 2.5.2. Polimerik Fosfazenler | 21 |
| 2.5.3. Halkalı Fosfazenler | 22 |

2.6. Fosfazenlerin Alkoller ile Reaksiyonu 23
2.7. Halkalı Fosfazenlerin Epoksi Reçine Sistemlerinde Kullanımı 24
3. MALZEME ve YÖNTEM 25
3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler 25
3.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Araçlar 26
3.3. Reçine-Sertleştirici Karışımlarının Hazırlanması 26
4. DENEYSEL SONUÇLAR 28
4.1. Genel İşlemler 28
4.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)'in Saflaştırılması 28
4.1.2. Kuru THF Hazırlanması 28
4.1.3. Kuru Aseton Hazırlanması 28
4.2. Sentez Çalışmaları 29
4.2.1. Hekzaglisidilsiklotrifosfazen (HGCP) (1) Sentezi 29
4.2.2. Bisfenol-A monoallil eter (BPA-1) (2) Sentezi 30
4.2.3. Hekza(4-aliloksibisfenol-A)siklotrifosfazen (t6BPA) (3) Sentezi 31
4.2.4. Hekza(4-glisidilbisfenol-A)siklotrifosfazen (t6BPA-EPOX) (4) Sentezi 32
4.3. Yapısal Özellikleri Belirleme Çalışmaları 33
4.3.1. Hekzaglisidilsiklotrifosfazen (HGCP) (1) Bileşiğinin Yapı Analizi 33
4.3.2. Bisfenol-A monoallil eter (BPA-1) (2) Bileşiğinin Yapı Analizi 36
4.3.3. Hekza(4-aliloksibisfenol-A)siklotrifosfazen (t6BPA) (3) Bileşiğinin Yapı Analizi 39
4.3.4. Hekza(4-glisidilbisfenol-A)siklotrifosfazen (t6BPA-EPOX) (4) Bileşiğinin Yapı Analizi 44
4.3.5. Referans Reçine-Sertleştirici ve Hibrit Bileşik Karışımları 47
5. SONUÇLAR 52
5.1. Referans R-S Karışımı ve Hibrit Bileşik Karışımlarının DSC Grafiklerinin Karşılaştırılması 52
5.2. Referans R-S Karışımı ve Hibrit Bileşik Karışımların TGA Grafiklerinin Karşılaştırılması 53

KAYNAKLAR 56
ÖZGEÇMİŞ 60

# SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| **Simgeler ve Kısaltmalar** | | **Açıklamalar** |
|---|---|---|
| $^{1}H$ | : | Hidrojen Atomunun 1 Kütle Numaralı İzotopu |
| $^{31}P$ | : | Fosfor Atomunun 31 Kütle Numaralı İzotopu |
| $^{13}C$ | : | Karbon Atomunun Kütle Numarası 13 Olan İzotopu |
| $\delta$ | : | Kayıp faktör |
| BPA | : | Bisfenol-A |
| °C | : | Celcius Cinsinden Sıcaklık Birimi |
| DCM | : | Diklorometan |
| DGEBA | : | Diglisidil eter bisfenol-A |
| DSC | : | Diferansiyel Taramalı Kalorimetre |
| FTIR | : | Fouirer Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi |
| G | : | Glisidol |
| HCCP | : | Hekza kloro siklotrifosfazen |
| HGCP | : | Hekza glisidil siklotrifosfazen |
| mCBPA | : | Meta-Kloroperoksibenzoik asit |
| MALDI | : | Matrix Assisted Lazer Ionization |
| NMR | : | Nükleer Manyetik Rezonans |
| FTIR | : | Fouirer Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi |
| G | : | Glisidol |
| G' | : | Depolama (Elastik) modül |
| G" | : | Kayıp (Viskoz) modül |
| Tg | : | Camsı geçiş sıcaklığı |
| TGA | : | Termal Gravimetrik Analiz |
| THF | : | Tetra hidrofuran |
| R | : | Epoksi Reçine |
| S | : | Sertleştirici |
| a/a | : | Ağırlık/ağırlık |

# ŞEKİLLER DİZİNİ


| Şekil No: | | Sayfa |
|---|---|---|
| 2.1: | Epoksi veya oksiran grubu. | 3 |
| 2.2: | DGEBA 'nın kimyasal yapısı. | 5 |
| 2.3: | Düşük viskoziteli epoksi reçinenin zamana bağlı sertleşme derecesi. | 6 |
| 2.4: | Sikloalifatik epoksi reçinesinin kimyasal yapısı. | 7 |
| 2.5: | BISE epoksi reçinesinin kimyasal yapısı. | 7 |
| 2.6: | Trimetilol propan-N-triglisidil eterin kimyasal yapısı. | 8 |
| 2.7: | Dört fonksiyonlu epoksi reçinelerin kimyasal yapıları. | 9 |
| 2.8: | Novolak epoksi reçinelerinin kimyasal yapısı. | 9 |
| 2.9: | Epoksitlenmiş soya fasulyesi yağı (ESY) reçinesi kimyasal yapısı. | 10 |
| 2.10: | Epoksitlenmiş hint yağı (EHY) reçinesi kimyasal yapısı. | 11 |
| 2.11: | CF3 grubu içeren DGEBA epoksi reçinesinin kimyasal yapısı. | 11 |
| 2.12: | Frekansın bir fonksiyonu olarak DGEBA-F / DDM (a) ve DGEBA / DDM (b) sistemlerinin dielektrik sabiti. | 12 |
| 2.13: | BGTF'nin kimyasal yapısı. | 12 |
| 2.14: | Fosfor içeren epoksi reçinelerin kimyasal yapıları. | 13 |
| 2.15: | Silikon içeren epoksi reçinelerin kimyasal yapıları. | 14 |
| 2.16: | Silikon içeren sikloalifatik epoksi reçinelerin kimyasal yapıları. | 15 |
| 2.17: | Epoksi reçinelerin kürlenmsinde sık kullanılan sertleştiricilerin kimyasal yapıları. | 17 |
| 2.18: | Epoksi ve aminlerin kürlenme reaksiyon mekanizması. | 18 |
| 2.19: | Epoksi reçineleri ile imidazol reaksiyonu. | 18 |
| 2.20: | PA ve HHPA bileşiklerinin kimyasal yapıları. | 19 |
| 2.21: | Bazı katyonik sertleştiricilerin BPH ve BQH' nın kimyasal yapıları. | 20 |
| 2.22: | Hekzaklorosiklotrifosfazen sentez reaksiyonu. | 21 |
| 2.23: | P-trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazen'in kimyasal yapısı. | 21 |
| 2.24: | Poli (organo fosfazenler). | 22 |
| 2.25: | Poli (organofosfazenler) için genel sentez yolu. | 22 |
| 2.26: | Halkalı fosfazenlerin yapısı a: trimer, b: tetramer. | 23 |
| 2.27: | Trimer'in rezonans yapıları. | 23 |
| 4.1: | 1 Bileşiğinin Sentezi. | 29 |
| 4.2: | 2 Bileşiğinin Sentezi. | 30 |

4.3: 3 Bileşiğinin Sentezi. 31
4.4: 4 Bileşiğinin Sentezi. 32
4.5: 1 Bileşiğinin Kütle Spektrumu. 33
4.6: 1 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu. 34
4.7: 1 Bileşiğinin $^{31}$P NMR Spektrumu. 34
4.8: 1 Bileşiğinin $^{1}$H NMR Spektrumu. 35
4.9: 1 Bileşiğinin $^{13}$C NMR Spektrumu. 36
4.10: 2 Bileşiğinin Kütle Spektrumu. 37
4.11: 2 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu. 37
4.12: 2 Bileşiğinin $^{1}$H NMR Spektrumu. 38
4.13: 2 Bileşiğinin $^{13}$C NMR Spektrumu. 39
4.14: 3 Bileşiğinin Kütle Spektrumu. 40
4.15: 3 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu. 41
4.16: 3 Bileşiğinin $^{31}$P NMR Spektrumu. 41
4.17: 3 Bileşiğinin $^{1}$H NMR Spektrumu. 42
4.18: 3 Bileşiğinin $^{13}$C NMR Spektrumu. 43
4.19: 3 Bileşiğinin TGA grafiği. 43
4.20: 4 Bileşiğinin Kütle Spektrumu. 44
4.21: 4 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu. 45
4.22: 4 Bileşiğinin $^{31}$P NMR Spektrumu. 45
4.23: 4 Bileşiğinin $^{1}$H NMR Spektrumu. 46
4.24: 4 Bileşiğinin TGA grafiği. 47
4.25: Referans reçine-sertleştirici (R-S) karışımının reoloji grafiği. 48
4.26: %10 HGCP içeren R-S karışımının TGA grafiği. 48
4.27: %20 HGCP içeren R-S karışımının TGA grafiği. 49
4.28: %30 HGCP içeren R-S karışımının TGA grafiği. 49
4.29: %10 t6BPA-EPOX içeren R-S karışımının TGA grafiği. 50
4.30: %20 t6BPA-EPOX içeren R-S karışımının TGA grafiği. 50
4.31: %30 t6BPA-EPOX içeren R-S karışımının TGA grafiği. 51
5.1: Referans R-S karışımı ve %10, %20, %30 HGCP içeren karışımların DSC karşılatırma grafiği. 52
5.2: Referans R-S karışımı ve %10, %20, %30 t6BPA-EPOX içeren karışımların DSC karşılatırma grafiği. 53

5.3: Referans R-S karışımı ve %10, %20, %30 HGCP içeren karışımların TGA karşılatırma grafiği. 54
5.4: Referans R-S karışımı ve %10, %20, %30 t6BPA-EPOX içeren karışımların TGA karşılatırma grafiği. 55

# TABLOLAR DİZİNİ


| Tablo No: | | Sayfa |
|---|---|---|
| 2.1: | Epoksi Reçinelerin Bazı Yaygın Kullanım Alanları. | 4 |
| 2.2: | Kürlenmiş Epoksi Reçinelerin Termal özellikleri. | 7 |
| 2.3: | Çeşitli kürleme ajanları* ile kürlenmiş Fosfazen Bazlı Epoksi Reçinelerin (FN-EP) alev geciktirici özellikleri. | 14 |
| 2.4: | DGEBA / DDM ve DGEBA-Si / DDM sistemlerinin mekanik özellikleri | 15 |
| 3.1: | Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler. | 25 |
| 3.2: | Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar. | 26 |
| 3.3: | Reçine-Sertleştirci Örnek Karışımların Miktarları. | 27 |

# 1. GİRİŞ

Epoksi reçineler, termoset grubunda yer alan yapışma gücü yüksek olan kimyasal reçinelerdir. Epoksi esaslı maddelerin kullanım alanları bir hayli geniş olmakla birlikte, kaplamalar, boya, yapıştırıcı, otomotiv endüstrisi gibi çeşitli alanları içine alan geniş bir kullanım alanına sahip reçine sınıfını oluşturmaktadır [1].

Bisfenol-A'nın diglisidil eter bazlı epoksi reçineleri (DGEBA), çeşitli endüstriyel uygulamalarda en yaygın olarak kullanılan epoksi reçine türüdür. Bu epoksi reçinenin sahip olduğu matrisin çok yönlülüğü, yüksek çevresel direnç, iyi elektriksel ve mekanik özellikler, çeşitli yüzeylere üstün yapışma özelliği ve farklı koşullar altında işlenebilme özelliğine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Epoksi reçinelerin sınırlı bir özelliği ise zayıf termal direnç göstermesidir [2].

Epoksi reçineler, epoksi halka-açılma mekanizması yoluyla bir sertleştirici ajan varlığında kalıcı olarak yüksek oranda çapraz bağlanmış bir makromoleküle dönüştürülerek geniş kullanım alanına sahip olmuştur. Bilinen ve yaygın olarak kullanılan serleştirici ajanları arasında, amin bazlı olanlar birincil öneme sahiptir. Özellikle, alifatik aminler yüksek reaktivite, düşük viskozite, düşük erime sıcaklıkları ve oda sıcaklığında kürlenebilme özelliği ile kaplamalarda ve yapıştırıcılarda geniş bir kullanım alanına sahiptir [3].

Diğer termoset reçineler gibi epoksiler, yüksek sıcaklıklara (300 - 400 °C) maruz kaldıklarında, kürlenmiş epoksi tabakasının organik matrisinden duman, ısı, toksik uçucu maddeler ve kurum(is) açığa çıkarır. Epoksi reçinelerin bu zayıf yönlerini iyileştirmek için çeşitli modifikatörler kullanılarak bu alanda iyi yönde ilerleme kaydedilmiştir [4].

Epoksi reçinelerin termal direnç özelliklerini artırmak için halojen atomları (örneğin, brom veya klor) içeren katkılar, en yaygın şekilde uygulanan alev geciktirici malzemelerin bir kısmını oluşturur. Özellikle kompozit organik matrislerde veya elektronik ekipmanlarda kullanılan polimerler için bunların bazı dezavantajları vardır. Bu tür alev geciktirici malzemeler metal bileşenleri korozyona uğratır ve yanma sırasında oluşan hidrojen halojenürler toksik etki gösterdikleri için zehirlenmelere neden olurlar. Ayrıca, yüksek (yaklaşık % 30 a/a) klor içeriği bulunduran epoksi reçinelerin, özellikle amin kürleme ajanları ile kullanıldığında daha düşük termal stabiliteye sahip olabileceği bildirilmiştir [5].

Son yıllarda, çevresel problemler de göz önüne alındığında, epoksi reçinelerde halojen içermeyen alev geciktiricilerin kullanılmasına yönelik bir eğilim vardır [6].

Siklotrifosfazen bileşikleri, yapılarında fosfor atomlarına bağlı iki yan grup sübstitüent ile halkada fosfor ve azot atomları içeren inorganik maddelerdir. Bu bileşikler, alev geciktirici ve kendi kendine sönme kabiliyeti gibi olağandışı termal özellikler gösterirler [7].

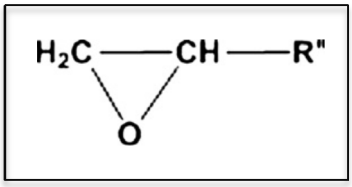
Epoksi reçinelerin siklotrifosfazen bazlı yapılarla hazırlanmış bileşikleri ve uygulama çalışmaları ise literatürde yok denecek kadar azdır. Fosfazen epoksi bazlı materyallerin iyi fiziksel ve kimyasal özellikler göstermesi ve bazı araştırmalarda siklotrifosfazen içeren epoksi termoset reçinelerin alev geciktirici özellikleri ve termal kararlılığının yüksek olması nedeniyle bu bileşikler ilgi çekici hale gelmiştir [6].

Bu çalışmada, inorganik temelli termal kararlılığı yüksek hekza kloro siklotrifosfazen bileşiklerine organik gruplar bağlanarak hibrit bileşikler elde edilerek, bu bileşikler yaygın olarak kullanılan bisfenol-A içeren (DGEBA) diglisidil eter bazlı epoksi reçinelerine belli oranda katkılanarak, yapıları $^{31}P$, $^{1}H$, $^{12}C$ NMR, MALDI ve FT-IR, kütle teknikleri ile aydınlatıldı, camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) ve termal dayanımları DSC ve TGA yöntemleriyle incelendi.

# 2. KURAMSAL TEMELLER

## 2.1. Epoksi Reçineler

Epoksi veya epoksit; bir oksiran veya epoksi halkasının Şekil 2.1' de gösterildiği gibi iki karbon atomuyla bağlanmış bir oksijen atomu içeren üç üyeli bir halkanın varlığı ile karakterize edilen bileşikleri belirtir [8].




Şekil 2.1: Epoksi veya oksiran grubu.

Epoksi reçineler ise yapısında bir veya birden fazla epoksit (oksiran) grubunu içeren düşük moleküler ağırlıklı ön polimerler olarak tanımlanır. "Epoksi reçinesi" terimi, hem ön-polimer hem de kürlenmiş reçine - sertleştirici sistemini belirtir.

Epoksi reçineleri, oda sıcaklığında veya yüksek sıcaklıklarda bir sertleştiriciyle polimerizasyon reaksiyonu ile çapraz bağlanabilir. Oda sıcaklığında kürlenebilmesi için kullanılan sertleştirme ajanları genellikle alifatik aminlerdir, yüksek sıcaklık için ise aromatik aminler ve asit anhidritleri tercih edilir.

Polifonksiyonel aminler, polibazik karboksilik asitler, merkaptanlar ve inorganik sertleştiriciler özel kürleme ajanları olarak da kullanılır. Genel olarak, yüksek sıcaklıkta kürlenmiş reçine sistemleri, oda sıcaklığında kürlenenlere kıyasla daha yüksek camsı geçiş sıcaklığına, dayanıklılık ve sertlik gibi gelişmiş özelliklere sahiptir [9].

Epoksi reçineler, benzersiz bir özellik kombinasyonu sergileyen yüksek performanslı termoset reçinelerdir. Neredeyse yarım yüzyıldır ticari olarak temin edilmektedir. Epoksi reçineler endüstride çeşitli alanlarda kullanılan çok yönlü polimerlerden biridir.

Epoksi reçinelerin sergilediği olağanüstü fiziksel özellikler şunları içerir:

• Düşük sıcaklıklarda kürlenme yeteneği.

• Kürlenme sırasında uçucu madde oluşmaması.
• Çok sayıda malzemeyle uyumluluk.
• Mekanik mukavemet ve dayanıklılık.
• İyi yapışma özelliği.
• Korozyona ve kimyasala karşı iyi dayanım.
• Elektrik yalıtım özelliği.

Epoksi reçineler bu özelliklerinden dolayı endüstride bir çok alanda kullanım olanağı bulmuştur. Gelecekte epoksi reçinelerinin belirginliğini sağlayacak birçok yeni uygulama geliştirilmektedir [10].

## 2.2. Epoksi Reçinelerin Kulanım Alanları

Epoksi reçineler, mükemmel yapışma, mekanik dayanım ve yalıtım, yüksek sertlik, kimyasala ve çevreye karşı dirençli, çok yönlü işlenebilirlik ve uygun performans-maliyet (P/M) oranı gibi özellikleri nedeniyle yüzey koruyucu kaplamalar, boya, yapıştırıcılar, havacılık ve uzay sanayi, yapı malzemeleri, elektronik ambalaj malzemeleri ve dekorasyon malzemeleri gibi birçok alanda yüksek performanslı kompozitler üretmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [3].

Tablo 2.1: Epoksi Reçinelerin Bazı Yaygın Kullanım Alanları.

| | |
|---|---|
| **Uçak ve havacılık:**<br>Uçakların yapısal parçaları, uzay aracı, ve uydular<br>Yapıştırıcılar<br>Uçak boyaları ve kaplamaları<br><br>**Otomobil:**<br>Otomotiv astarları ve astar yüzeyleri<br>Epoksi astar<br>Yapısal bileşenler<br>Yarış arabaların parçaları<br>Ateşleme bobini emprenye cihazları | **Elektrik:**<br>Trafo yapımı ve izolasyonu<br>Türbin alternatör yalıtımı<br>Elektrikli motor yalıtımı<br>Kablo birleşim noktaları<br>Elektrikli ev aletleri kaplamaları<br><br>**Elektronik:**<br>Baskılı devre kartı<br>Aktif ve pasif bileşenlerin ambalajlanması<br>Elektronik modüllerin kapsüllenmesi |

Tablo 2.1: Devam.

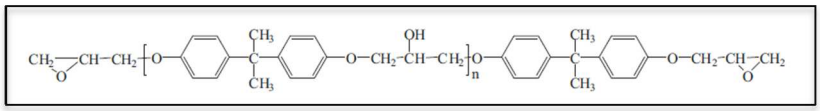
| **İnşaat:** | **Yiyecek ve içecek:** |
|---|---|
| Endüstriyel döşeme | Teneke kutu ve davul kaplamalar |
| Yollar ve köprüler için harç malzemesi | Esnek tüpler için kaplamalar |
| Mastikler | |
| Borular | **Serbest zaman aktivitesi:** |
| Bakım boyaları | Oltalar |
| Bobin kaplı çelik (örn. çatı kaplama) | Tenis raketleri |
| | Bisiklet çerçeveleri |
| **Kimyasal:** | Müzik Enstrümanları |
| Depolama tankları için astarlar | |
| Kaplamaları içeren kimyasal tesis | **Tekstil:** |
| Borular ve boru balataları | Ekipman parçaları |
| Filtreler | Cam ve karbon fiber boyutlandırma ajanları |

Epoksi reçineleri ticari olarak ya sıvı ya da katı olarak temin edilebilir. Sıvı epoksi reçineler; solvent içermeyen reçineler, su bazlı emülsiyonlar ve solvent bazlı çözeltilerdir [10].

## 2.3. Epoksi Reçinelerin Sentezi

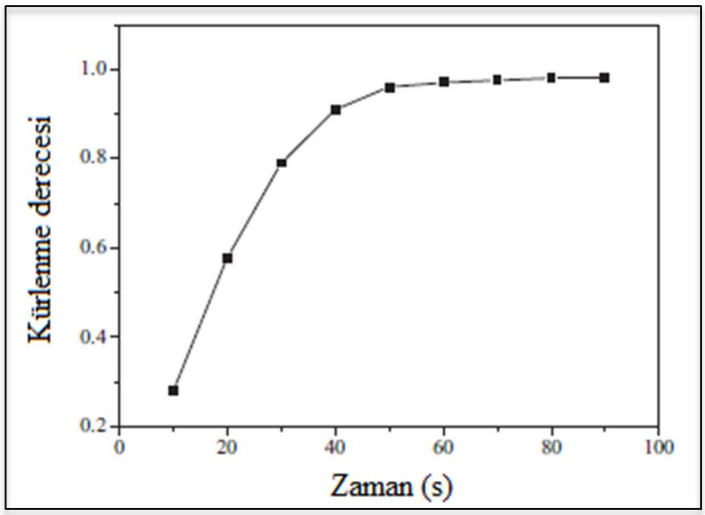
### 2.3.1. Bisfenol-A Epoksi Reçineleri

Ticari olarak en yaygın kullanılan epoksi reçine türüdür. Bisfenol-A'nın (DGEBA) diglisidil eteri, bazik bir katalizör varlığında fazla miktarda epiklorohidrinin bisfenol-A ile reaksiyona girmesi üretilir. Şekil 2.2'de DGEBA 'nın kimyasal yapısı gösterilmektedir. Bisfenol-A epoksi reçinesinin özellikleri, yapısında tekrar eden birimlerin sayısına bağlıdır. Düşük molekül ağırlıklı moleküller sıvı olma eğiliminde iken yüksek molekül ağırlıklı moleküller daha viskoz sıvılar veya katı maddeler olma eğilimindedir [8].



Şekil 2.2: DGEBA'nın kimyasal yapısı.

Yang ve ark. (2012) polietilen glikol ve DGEBA epoksi reçinesinin reaksiyonuyla düşük viskoziteli bir epoksi reçinesini sentezlemişlerdir. Epoksi reçinesini, UV ışığı altında bir katyonik foto başlatıcı kullanarak sertleştirdiler ve epoksi reçinenin sertleşme derecesi, Şekil 2.3' de gösterildiği gibi 40 saniye içinde % 90'ın üzerinde olduğu görülmüştür [11].




Şekil 2.3: Düşük viskoziteli epoksi reçinenin zamana bağlı sertleşme derecesi.

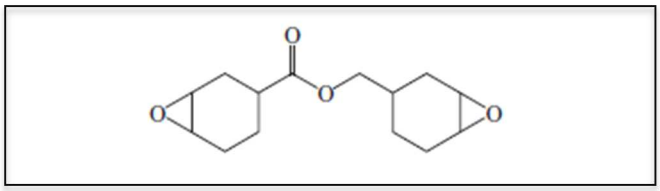
Czub (2009), modifiye edilmiş doğal yağlardan, bisfenol A ve bisfenol A bazlı epoksi reçinelerinden yüksek moleküler ağırlıklı epoksi reçineler sentezlediler. Elde edilen epoksi reçinelerin oldukça viskoz sıvılar oluğu görülmüştür [12].

Wu ve ark. (2010) iki aşamalı bir işlemde, sıvılaştırılmış bambu-bisfenol-A kopolimer epoksi reçinelerini sentezlediler. Kopolimer epoksi reçinesi sertleştirme işlemi, oda sıcaklığında, trietilen tetramin ilave edildikten sonra oluştuğu görülmüştür, bu reaksiyon ekzotermik bir reaksiyondur [13].

### 2.3.2. Sikloalifatik Epoksi Reçineler

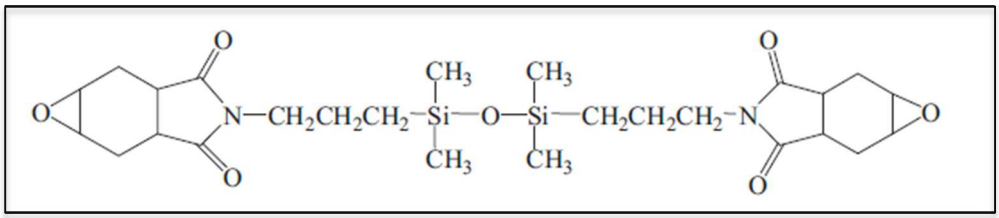
Sikloalifatik epoksi reçineleri, çok çeşitli elektriksel, elektronik ve yapısal uygulamalar için tercih edilen bir malzeme sınıfıdır. Tamamen doymuş moleküler yapılara sahip olduklarından bozulmasına ve elektrik direnci gerektiren uygulamalarda kullanım için idealdirler. 3,4-Epoksisiklohekzilmetil-3',4'-epoksisiklohekzan

karboksilat, endüstriyel uygulamalarda kullanılan sikloalifatik epoksi reçinesidir. Bu reçine 3'-siklohekzenilmetil 3-siklohekzenkarboksilatın perasetik asit ile reaksiyona girmesiyle sentezlenir. Şekil 2.4 sikloalifatik bir epoksi reçinesinin kimyasal yapısını gösterir. Mükemmel UV stabilitesine, iyi hava koşullarına, iyi termal stabiliteye ve mükemmel elektriksel özelliklere sahip olan reçinenin bu özellikleri yüksek sıcaklık ortamlarında uygulama gerektiren yapısal bileşenleri üretmek için kullanılan reçineler için çok önemlidir [14]. Bu özellikler, yüksek sıcaklık ortamlarında uygulama gerektiren yapısal bileşenleri üretmek için kullanılan reçinelerde kullanılmaktadır.



Şekil 2.4: Sikloalifatik epoksi reçinesinin kimyasal yapısı.

Tao ve ark. (2007) iki aşamalı bir prosedürle imid halkası ve siloksan içeren CAE, 1,3-bis [3- (4,5-epoksi-1,2,3,6-tetrahidroftalimido) propil] tetrametildisiloksan (BISE) sentezlediler. Şekil 2.5'de BISE'nin kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.5: BISE epoksi reçinesinin kimyasal yapısı.

Tamamen kürlenmiş BISE epoksi reçinesi, Tablo 2.2' de gösterildiği gibi ticari olarak temin edilebilir. Sikloalifatik epoksi ile karşılaştırıldığında iyi bir termal stabiliteye ve nispeten düşük bir camsı geçiş sıcaklığına (Tg) sahip olduğu görülmüştür [15].

Tablo 2.2: Kürlenmiş Epoksi Reçinelerin Termal özellikleri.

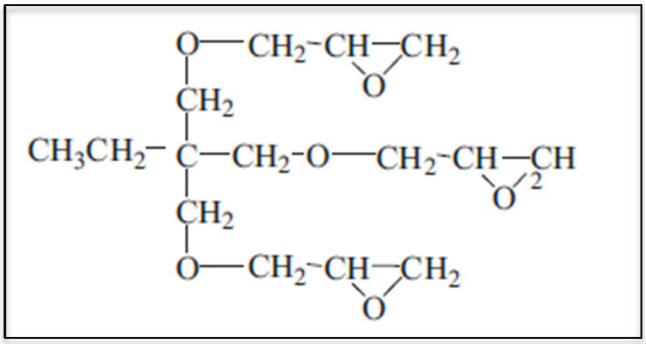
| **Örnek** | **T5 (°C)** | **T10 (°C)** | **Tg (°C)** |
|---|---|---|---|
| BISE/HHPA | 348 | 365 | 127 |
| CAE/HHPA | 343 | 357 | 246 |

T5: ağırlık kaybının % 5' indeki bozunma sıcaklığı; T10: ağırlık kaybının %10' undaki bozunma sıcaklığı; HHPA: hekzahidroftalik anhidrit.

Gao ve ark. (2013) ayrıca, optoelektronik cihazların paketlemesinde kullanılmak üzere iki aşamalı bir reaksiyon yoluyla şeffaf sikloalifatik epoksi-silikon reçineleri sentezlediler. CAE'ye kıyasla, kürlenmiş sikloalifatik epoksi-silikon reçinelerin daha iyi termal stabilite, daha düşük su emme ve daha yüksek UV / termal direnç sergilediği gözlemlenmiştir [16].

### 2.3.3. Üç Fonksiyonlu Epoksi Reçineleri

Üç fonksiyonlu bir epoksi reçine, trimetilol propan-N-triglisidil eter, Şekil 2.6-da gösterildiği gibi trimetilol propan ve epiklorohidrin reaksiyonuyla hazırlanabilir.

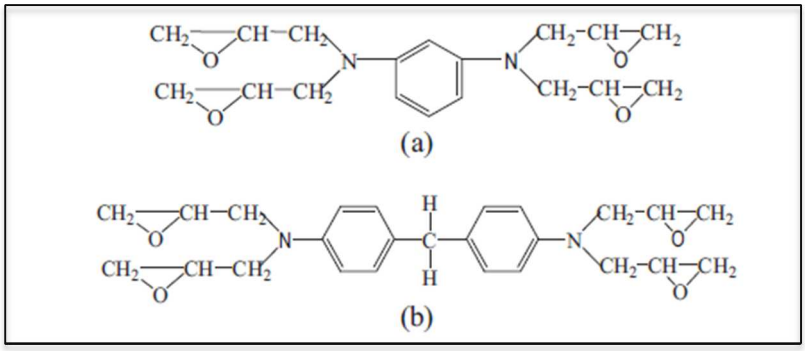


Şekil 2.6: Trimetilol propan-N-triglisidil eterin kimyasal yapısı.

Bu epoksi reçine, düşük sıcaklıklarda sertleştirilebilen düşük viskoziteli, kristalimsi olmayan bir plastik malzemedir [17].

### 2.3.4. Dört Fonksiyonlu Epoksi Reçineleri

Dört fonksiyonlu epoksi reçineleri, 1,3-diaminobenzenin (a) veya 4,40-aminodifenil metan (b)'ın , epiklorohidrin ile reaksiyona girmesiyle sentezlenirler. Şekil- 2.7 bu epoksi reçinelerin kimyasal yapılarını göstermektedir.



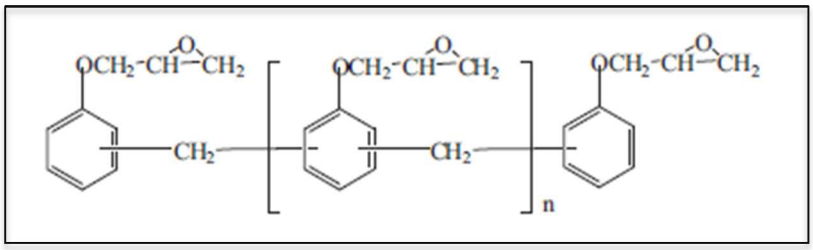

Şekil 2.7: Dört fonksiyonlu epoksi reçinelerin kimyasal yapıları.

Bu epoksi reçineler yüksek epoksi işlevselliğine ve yüksek çapraz bağlanma yoğunluklarına sahiptir bu nedenle yüksek sıcaklık direncinin gerekli olduğu uygulamalarda kullanılırlar. Kürlenmiş epoksi reçineleri mükemmel kimyasal direnç, yüksek modül, iyi UV engelleme etkisi ve iyi termal stabilite gösterirler [18].

Aouf ve ark. (2012) çok fonksiyonlu bir epoksi reçinesini sentezlediler. Sertleşmiş epoksi reçinesi, aynı koşullar altında kürlenmiş DGEBA'dan daha yüksek bir çapraz bağlanma yoğunluğu ve daha yüksek bir kömür verimi gösterdiği görülmüştür [19].

### 2.3.5. Novolak Epoksi Reçineleri

Novolak epoksi reçineleri, fenolik novolak reçinenin epiklorohidrin ile reaksiyona girmesiyle sentezlenen fenolik novolak reçinelerinin glisidil eterleridir. Şekil 2.8 novolak epoksi reçinesinin kimyasal yapısını gösterir.



Şekil 2.8: Novolak epoksi reçinelerinin kimyasal yapısı.

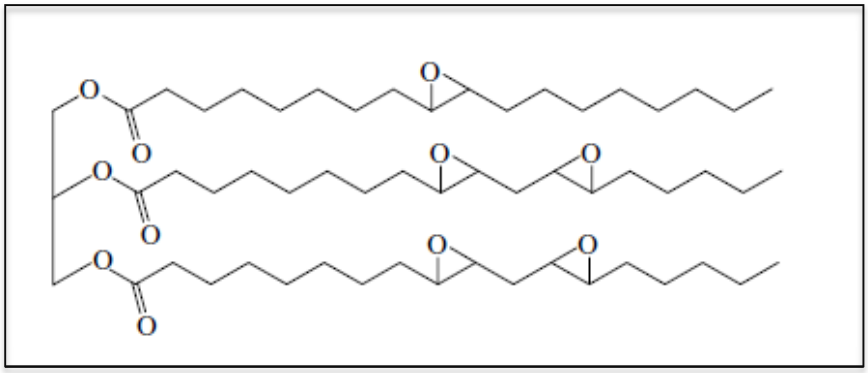
Novolak epoksi reçinelerindeki çoklu epoksit grupları, mükemmel termal, kimyasal ve solvent direnç özellikleri ile sonuçlanan yüksek çapraz bağlanma yoğunluklarına katkıda bulunurlar [20].

Lin ve ark. (2012) çok fonksiyonlu fosfor içeren epoksi reçinelerini, 9,10-dihidro-9-oksa-10-fosfafenantren 10-oksit ve novolak epoksi reçinesinin ilave reaksiyonundan sentezlediler. Bu kürlenmiş epoksi reçinenin yüksek Tg ve termal stabilite sergilediği yanıcılık testi ile gözlemlenmiştir [21].

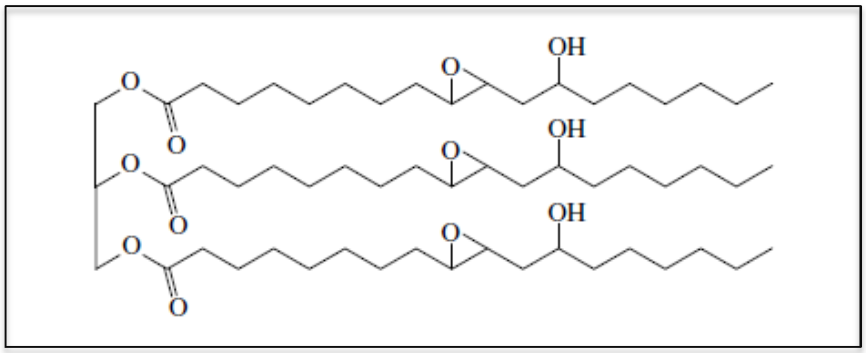
### 2.3.6. Biyo Bazlı Epoksi Reçineleri

Karbonhidratlar, nişasta, proteinler, katı yağlar ve sıvı yağlar gibi yenilenebilir doğal kaynaklardan elde edilen polimerler, düşük maliyetleri ve biyolojik bozunmaları nedeniyle artan bir ilgi görmüştür. Bitkisel yağlar, farklı triasilgliserollerin kompleks çok bileşenli karışımlarıdır, yani gliserol ve yağ asitlerinin esterleridir. Bir çok çeşitli doymamış yapılar içeren trigliseritler, organik perasitler, $H_2O_2$ veya epoksitlenmiş bitkisel yağlarla kolayca epoksitleştirilebilir. Bunlar endüstriyel uygulamalar için ucuz, yenilenebilir malzemeler olarak mükemmel potansiyel özellik gösterdiği bilinmektedir [22].

Park (2008), Thulasiraman ve ark. (2009) soya fasulyesi yağı veya hint yağı, asetik asit / $H_2O_2$ ile reaksiyon vererek Şekil 2.9 ve Şekil 2.10'da kimyasal yapıları görülen epoksitlenmiş soya fasulyesi yağı (ESY) ve epoksitlenmiş hint yağını (EHY) sentezlediler [23,24].



Şekil 2.9: Epoksitlenmiş soya fasulyesi yağı (ESY) reçinesi kimyasal yapısı.

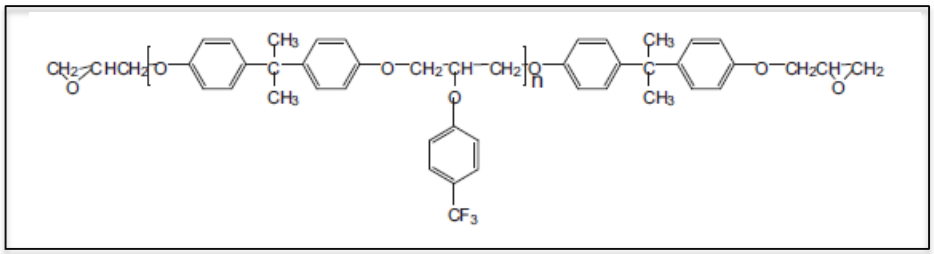



Şekil 2.10: Epoksitlenmiş hint yağı (EHY) reçinesi kimyasal yapısı.

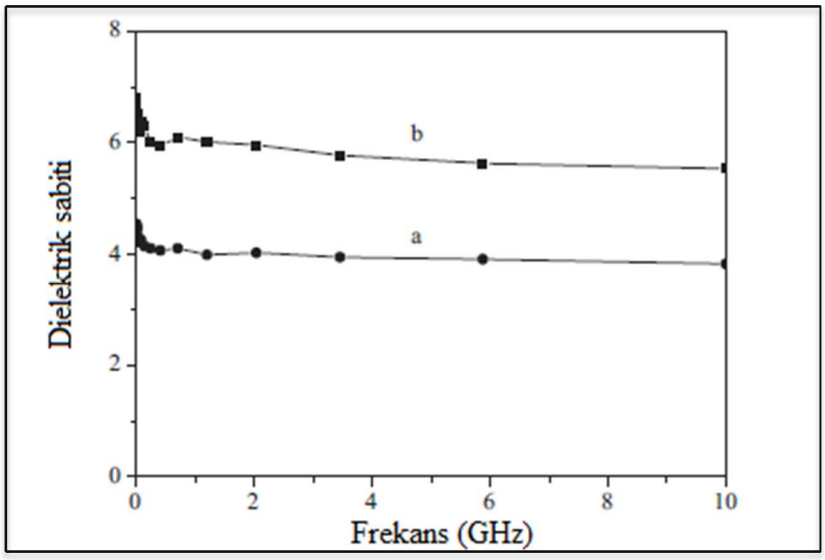
## 2.3.7. Flor İçeren Epoksi Reçineleri

Epoksi reçinelerini modifiye etmek için florlu monomerler ve oligomerlerin kullanılması ilgi çekicidir, çünkü florin varlığı olağanüstü kimyasal direnç, düşük sürtünme katsayısı, düşük dielektrik sabiti, düşük su emilimi ve geniş kullanım sıcaklık aralığı gibi benzersiz özellikler sağlar. Tüm ürünleri özel polimerlerden imal etmek mümkündür, ticari kullanım için çekiciliğini artıran flor içeren polimerler buna örnektir [25].

Park ve ark. (2005) yapısında CF3 grubu içeren bir DGEBA epoksi reçinesini sentezlediler. Şekil 2.11'de florlu epoksi reçinesinin kimyasal yapısı gösterilmiştir.




Şekil 2.11: $CF_3$ grubu içeren DGEBA epoksi reçinesinin kimyasal yapısı.

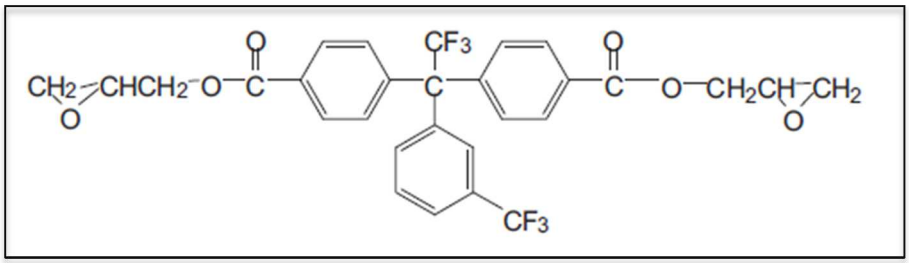



Şekil 2.12: Frekansın bir fonksiyonu olarak DGEBA-F / DDM (a) ve DGEBA / DDM (b) sistemlerinin dielektrik sabiti.

Şekil 2.12‘de normal DGEBA'ya kıyasla sertleşmiş bu epoksi reçinesi daha düşük bir dielektrik sabiti ve üstün mekanik özellikler gösterdiği görülmektedir [26].

Tao ve ark. (2007) dört aşamalı bir prosedürle florlu bir epoksi reçinesi, 1,1-bis(4-glisidilesterfenil)-1-(30-trifloromet ilfenil)-2,2,2-trifloroetan (BGTF) sentez-lediler. Şekil 2.13‘de BGTF'nin kimyasal yapısını gösteren reçinenin tamamen kürlenmiş epoksi reçinesi, 170–175 °C arasındaki Tg ile iyi bir termal stabiliteye sahip olduğu bulunmuştur.

Ayrıca BGTF epoksi reçinesi, DGEBA epoksi reçinesi ile karşılaştırıldığında gelişmiş dielektrik özellikler sergilediği gözlemlenmiştir [27].

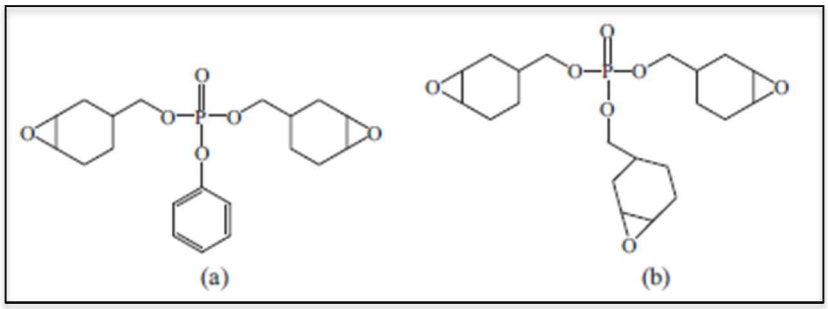



Şekil 2.13: BGTF'nin kimyasal yapısı.

## 2.3.8. Fosfor İçeren Epoksi Reçineler

Fosforlu bileşikler, gaz fazındaki alevi inhibe etmesi ve yoğunlaştırılmış fazdaki kömürleşmeyi artırma yoluyla epoksi reçinelerinde yüksek alev geciktirici karakter sergilerler. Ayrıca halojen içeren bileşiklere göre yanma esnasında daha az toksik gaz ve duman ürettikleri bilinmektedir. Kovalent olarak bağlanmış fosforun epoksi reçinelerine dahil edilmesi, fosfor içeren oksiran bileşikleri kullanılarak elde edilebilmektedir [28].

Liu ve ark. (2010), Şekil 2.14'te gösterildiği gibi tekrar tekar kullanılabilir çevre dostu elektronik ambalaj malzemeleri üretmek için fosfor içeren epoksi reçineleri sentezlediler. Sertleşmiş bu epoksi reçinelerin saydamlığa, yüksek Tg 227 °C değerine ve yüksek mekanik modülüteye sahip olduğunu gözlemlediler [29].




Şekil 2.14: Fosfor içeren epoksi reçinelerin kimyasal yapıları.

Wang ve ark. (2004), alev geciktirici malzemeler olarak kullanılmak üzere fosfor içeren epoksi reçineleri sentezlediler. Deneysel sonuçlar, fosfor içeren epoksi reçinesi ve azot içeren kürleme ajanının birleştirilmesinden kaynaklanan sinerjik etkilerin alev geciktirici davranışında büyük bir iyileşme ile sonuçlandığını göstermiştir [30].

Liu ve ark. (2009), hekzakis (4-hidroksifenoksi) - siklo trifosfazen sentezlediler daha sonra yeni bir fosfazen bazlı epoksi reçinesi (FN-EP) oluşturmak için DGEBA ile reaksiyona girmesini sağladılar. Tablo 2.3' teki gibi sertleşmiş epoksi reçinesinin yüksek Tg, yüksek ayrışma sıcaklıklarına ve mükemmel alev geciktiriciliğe sahip olduğu görülmektedir [31].

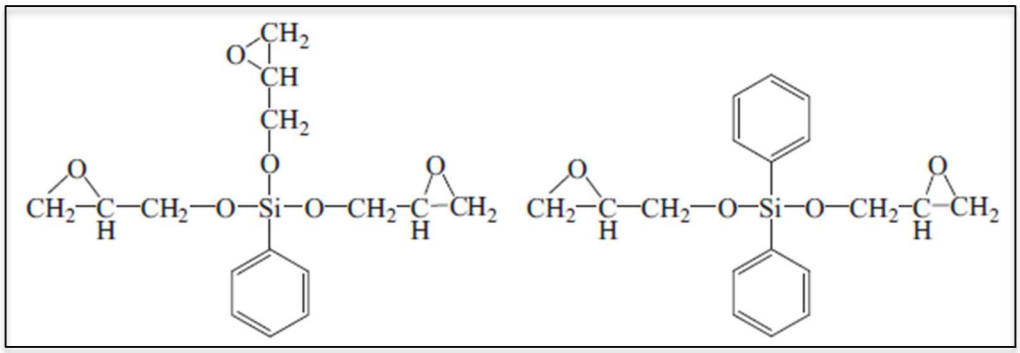
Tablo 2.3: Çeşitli kürleme ajanları* ile kürlenmiş Fosfazen Bazlı Epoksi Reçinelerin (FN-EP) alev geciktirici özellikleri.

| **Örnek** | **UV94 sınıfı** | **LOI değeri (%)** |
|---|---|---|
| FN-EP/DDM | V-1 | 28.5 |
| FN-EP/DICY | V-0 | 31.2 |
| FN-EP/Novalak | V-0 | 33.5 |
| FN-EP/PMDA | V-0 | 32.9 |
| *:DDM: 4,4'-diaminodifenilmetan; PMDA: Piromelitikdianhidrit; DICY: disiyandiamittir. | | |

## 2.3.9. Silikon İçeren Epoksi Reçineler

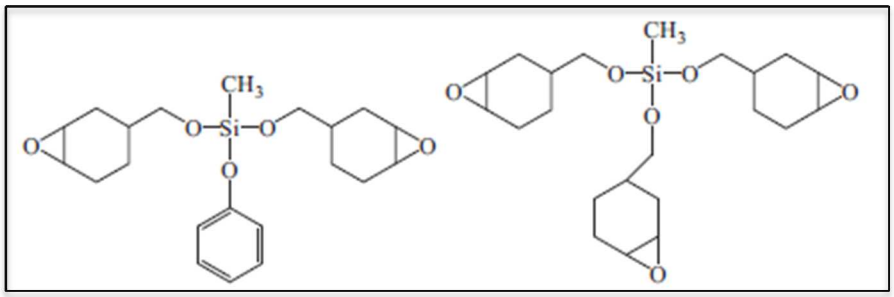
Silikon çevre dostu bir alev geciktirici olarak kabul edilir, çünkü mevcut malzemelere göre çevre üzerinde daha az zararlı bir etkiye sahiptir. Silikon içeren epoksi reçineleri aşağıdaki iki yaklaşımla sentezlenebilir. Birinci yöntem, hidrosilasyon reaksiyonları kullanarak siloksanları epoksi bileşiklerinin içerisine yerleştirmektir. Diğer bir yöntem ise, alkoksil silan ve glisidol arasındaki trans eterifikasyonu veya hidroksil uçlu siloksanların epoksi reçineler veya epiklorohidrin ile yoğunlaştırılmasıdır. Bu epoksi reçineler hem epoksi reçinelerin hem de silikon reçinelerin avantajlarını sergilerler.

Mercado ve ark. (2012), sentezlendiği silikon içeren epoksi reçineleri ve kimyasal yapıları Şekil 2.15'te gösterilmektedir. Sertleşmiş epoksi reçineleri orta derecede bir Tg' ye ve yüksek sınırlı oksijen indeksi (LOI) değerine sahip olduğu bilinmektedir [32].



Şekil 2.15: Silikon içeren epoksi reçinelerin kimyasal yapıları.

Liu ve ark. (2012), iki yeni silikon içeren elektronik paketleme uygulamaları için sikloalifatik epoksi reçinelerini sentezlediler. Şekil 2.16' da epoksi reçinelerin kimyasal yapıları gösterilmektedir. Sertleşmiş sikloalifatik epoksi reçineleri yüksek Tg' ye, iyi termal stabiliteye ve iyi mekanik özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir [33].




Şekil 2.16: Silikon içeren sikloalifatik epoksi reçinelerin kimyasal yapıları.

Park ve ark. (2005), katalizör olarak trifenilfosfin kullanılarak diklorodifenil silan ile DGEBA ilavesiyle silikon içeren epoksi reçineleri (DGEBA-Si) sentezlediler. Sertleşmiş epoksi reçinesi, saf DGEBA epoksi reçinesinden daha düşük bir Tg' ye ve geliştirilmiş mekanik özelliklere sahip olduğu belirtilmiştir [34].

Tablo 2.4 : DGEBA / DDM ve DGEBA-Si / DDM sistemlerinin mekanik özellikleri.

| **Örnek** | **Kırılma sertliği (MPa m1/2)** | **Bükülme mukavemeti ( kPa)** | **Elastik modül (GPa)** |
|---|---|---|---|
| DGEBA/DDM | 3.53 ± 0.11 | 118 ± 2.4 | 2.9± 0.22 |
| DGEBA-Si/DDM | 4.48 ± 0.1 | 151 ± 2.7 | 4.1± 0.25 |

Wang ve Ark. (2012), epoksiyle sonlandırılmış siloksan içeren reçineler sentezlediler, sertleşmiş bu epoksi reçine iyi bir termal stabiliteye, yüksek gerilme mukavemetine sahip olduğu görülmüştür [35].

## 2.4. Epoksi Sertleştirici Ajanları

Epoksi sertleştirici ajanları, epoksi reçine içerisine uygun miktarlarda eklenerek kürlenme reaksiyonunu başlatır ve kontrol ederler. Sertleşme işlemi sırasında epoksi reçinesinde geri dönüşümsüz değişiklikler meydana gelir. Epoksi reçinelerin Tg'si ve kürlenme kinetiği, sertleştirci ajanlarının moleküler yapısına bağlıdır. Sertleştirme maddeleri, kimyasal bileşimlerine göre amin tipi sertleştirme maddelerine, alkali sertleştirme maddelerine, anhidritlere ve katalitik sertleştirme maddelerine ayrılabilir [36].

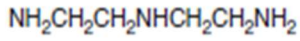
### 2.4.1. Amin Tipi Sertleştiriciler

Molekül içindeki amin gruplarının sayısına bağlı olarak, bir amin mono-, di-, tri- veya poliamin olabilir. Alifatik aminler ayrıca moleküler yapılarına göre doğrusal, dallanmış, alifatik veya aromatik gruplar olarak sınıflandırılabilir. Bir aminin işlevselliği, molekül üzerinde bulunan reaktif hidrojenlerin sayısı ile belirlenir. Aminler tipik olarak, çapraz bağlanmış epoksi yapısının oluşumunu kolaylaştıran molekül başına üç reaktif bölgeye sahiptir. Birincil, ikincil ve üçüncül aminler arasındaki fark, her azot atomuna bağlı olan hidrojenlerin sayısı ile açıklanır :

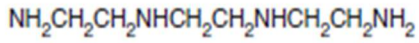
- Birincil amin: Her bir azot atomuna iki hidrojen bağlanır.
- İkincil amin: Her bir azot atomuna bir hidrojen bağlanır.
- Üçüncül amin: Her bir azot atomuna hiçbir hidrojen bağlı değildir (bir epoksi grubu ile kolayca reaksiyona girmez, ancak epoksi reaksiyonlarını hızlandırmak için bir katalizör görevi görür) [10].

Amin tipi sertleştirici maddeleri, epoksi reçineleri için temel kürleme maddelerinden biridir ve üç ana kategoride sınıflandırılabilir. Bunlar alifatik, aromatik veya sikloalifatik aminlerdir. Amin tipi sertleştirme ajanları, epoksit halkaları ile nükleofilik katılma yoluyla reaksiyona girerler. Şekil 2.17'de epoksi reçinelerin sertleştirilmesinde sık olarak kullanılan aminlerin yapıları verilmiş [8].

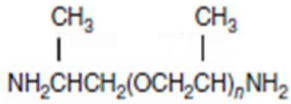
**Alifatik aminler**



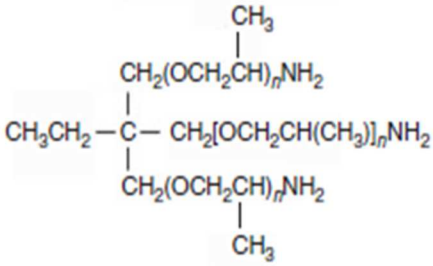

Dietilentriamin (DETA)



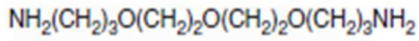

Trietilentetramin (TETA)




Poli (oksipropilen diamin)

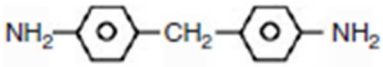



Poli (oksipropilen triamin)

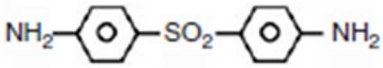



Poli (glikol amin)

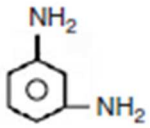
**Aromatik aminler**




4,4'-diaminodifenil metan (MDA)

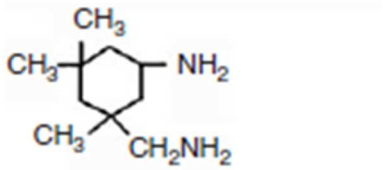



4,4'-diaminodifenil sülfon (DDS)

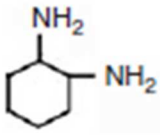



m-fenilendiamin

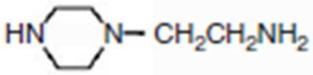
**Sikloalifatik aminler**




İzoforon diamin (IPD)

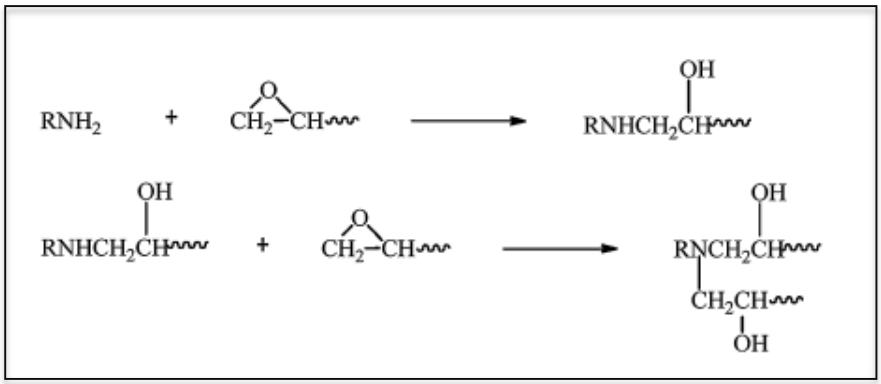



1,2-diaminosiklohekzan (DAC)




n-aminoetilpiperazin (AEP)

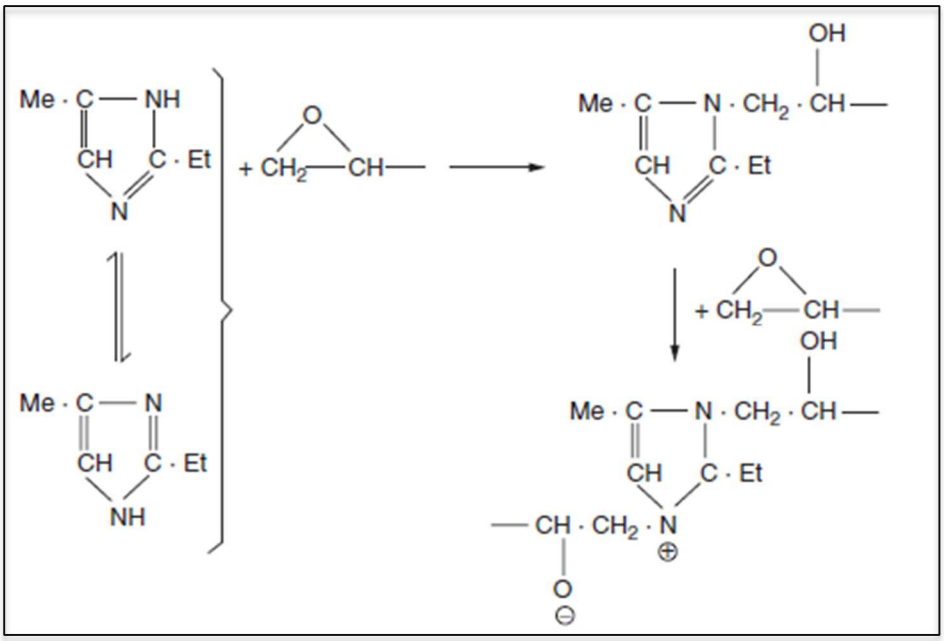
Şekil 2.17: Epoksi reçinelerin kürlenmesinde sık kullanılan sertleştiricilerin kimyasal yapıları.




Şekil 2.18: Epoksi ve aminlerin kürlenme reaksiyon mekanizması.

### 2.4.2. Alkali Sertleştiriciler

Alkali kürleme maddeleri imidazoller ve tersiyer aminler olarak ikiye ayrılabilir. İmidazoller, esas olarak epoksi reçineleri ve diğer sertleştirme ajanları arasındaki reaksiyonlarda hızlandırıcılar olarak kullanılır. Ayrıca tek başına kürleme ajanı olarak da kullanılabilirler [37]. İmidazolün epoksi kürleme reaksiyonunda polimer zincirine kalıcı olarak bağlı olduğu kabul edilmiştir. Şekil 2.19'de epoksi reçinelerle olan reaksiyon dizisi gösterilmektedir. Böylece imidazol, hem sekonder hem de tersiyer aminler vasıtasıyla çalışan etkili bir çapraz bağlama maddesidir.

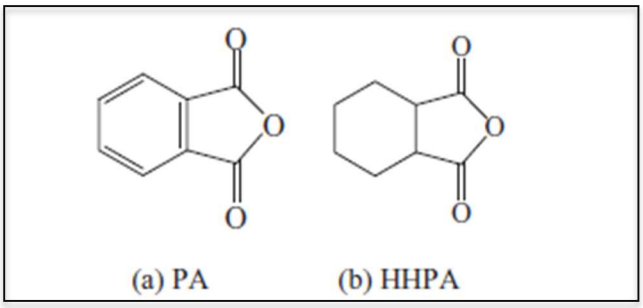



Şekil 2.19: Epoksi reçineleri ile imidazol reaksiyonu.

Tersiyer aminler bir çeşit Lewis baz katalizörüdür. En yaygın kullanılan tersiyer aminlerden ikisi DMP-10: tris- (dimetilaminometil) fenol ve DMP-30: orto-(dimetilaminometil) fenol bileşikleridir [10]. Tersiyer aminler ayrıca başka epoksi reçine sertleştirme ajanları için hızlandırıcılar olarak kullanılırlar. Epoksi sertleştirici reaksiyonunu hızlandırmak için tipik olarak aminler, poliamitler, amidoaminler, merkaptanlar, polisülfitler ve anhidritlerle birlikte kullanılırlar. Aynı zamanda oda sıcaklığında uygulama imkanı sunarlar [38].

### 2.4.3. Anhidrit Sertleştiriciler

Anhidrit sertleştirme ajanları mükemmel elektriksel özelliklere, iyi kimyasal direnc ve iyi fiziksel özelliklere sahiptir. Bu kürleme ajanları çok uzun uygulama ömrüne sahiptir. Anhidrit kürleme maddesi ile kürlenme, genellikle amin ile katalize edilir. Daha yaygın anhidritler, ftalik anhidrit (PA), 3,4,5,6-tetra hidro ftalik anhidrit (3,4,5,6-THPA), metil tetra hidroftalik anhidrit (MTHPA), hekza hidro ftalik anhidrit (HHPA), metil hekza hidro ftalik anhidrit (MHHPA) vs. içerir. Şekil 2.20'de bazı anhidritlerin yapıları gösterilmiştir [8].

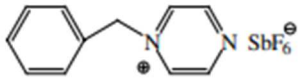



Şekil 2.20: PA ve HHPA bileşiklerinin kimyasal yapıları.

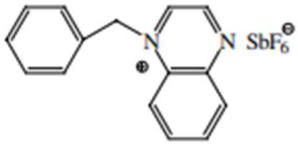
### 2.4.4. Katalitik Sertleştiriciler

Katalitik kürleme maddeleri, ortam sıcaklığı ve iç mekan aydınlatması gibi normal şartlar altında etkisizdir, ancak ısıtma veya foto ışınlama gibi dış uyarma ile aktivite gösterirler. Sertleşme işlemi, katalitik sertleştirme maddesi tarafından başlatılan katyonik polimerizasyon ile ilerler. Katalitik kürleme maddelerinin kullanımı, epoksi reçinelerinin taşınma ve depolama stabilitesini arttırır. Katalitik

kürleme maddeleri, benzilsülfonyum, benzilpiridinyum, benzilamonyum ve fosfonyum tuzlarına ayrılabilir. Reaksiyonlarda kullanılan bazı katalitik sertleştiricilerin kimyasal yapıları Şekil 2.21'de gösterilmiştir [39].




N-benzilpirazinyum hekzafloroantimonat (BPH)




N-benzilkuinoksalinyum hekzafloroantimonat (BQH)

Şekil 2.21: Bazı katyonik sertleştiricilerin BPH ve BQH' nın kimyasal yapıları.

## 2.5. Fosfazenler

Yapılarında çift bağlı fosfor-azot atomu içeren ve her fosfor atomuna bağlı iki yan grup bulunduran fosfazenler, temel ve uygulamalı bilimde önemli bir inorganik hetero-zincir bileşik sınıfındadır. Siklik ve yüksek polimerik fosfazenlerin en ilgi çekici özellikleri, inorganik halkanın veya zincirin oksidasyon ve indirgeme kararlılığı, fotokimyasal veya termal bağ bölünmesine uygun yan grup seçimi ile sağlanır. Bu özellikler ve sentetik çok yönlülük, bataryalar, boyaya duyarlı güneş pilleri, sensörler ve elektrokromik cihazlar gibi teknolojik uygulamaların geniş bir bölümünde kullanılması için fosfazenleri cazip hale getirmiştir [40].

Fosfazenler yapılarında bulunan fosfor içerikleri sayesinde temel özelliklerini korurken, fosfor atomuna bağlanan farklı gruplara bağlı olarak bileşiğin etkinliği artırılmaktadır [41].

Amonyumklorür ile fosforpentaklorürün reaksiyonuyla ilk olarak 19. yüzyılda sentezlendiği bilinen beyaz renkli katı kristal yapıdaki hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) bileşiği en eski halkalı fosfazen bileşiğidir [42].

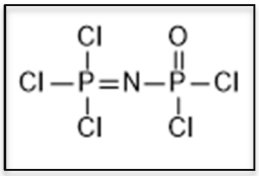
$$nPCl_5 + nNH_4Cl \xrightarrow[120\text{-}150\ ^\circ C]{C_6H_5Cl} (NPCl_2)n + 4nHCl$$

Şekil 2.22: Hekzaklorosiklotrifosfazen sentez reaksiyonu.

Fosfzenler düz zincirli, polimerik ve halkalı olmak üzere üç sınıfta kategorize edilirler.

### 2.5.1. Düz Zincirli Fosfazenler

Yapılarında ard arda dizilmiş –P=N- gurubu bulunduran düşük molekül ağırlıklı fosfazen bileşikleridir. $(R)HN=PX_3$ veya $X_2P(Y)-N=PX_3$ (R:alkil; X:halojen, alkil, aril, alkoksi, amino; Y=O, S) genel formülüyle gösterilen düz zincirli fosfazenlerin en bilinen örneği P-trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazendir [43].



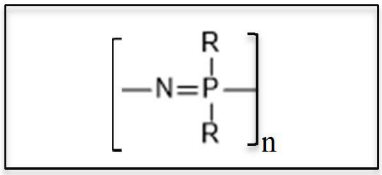

Şekil 2.23: P-trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazen'in kimyasal yapısı.

### 2.5.2. Polimerik Fosfazenler

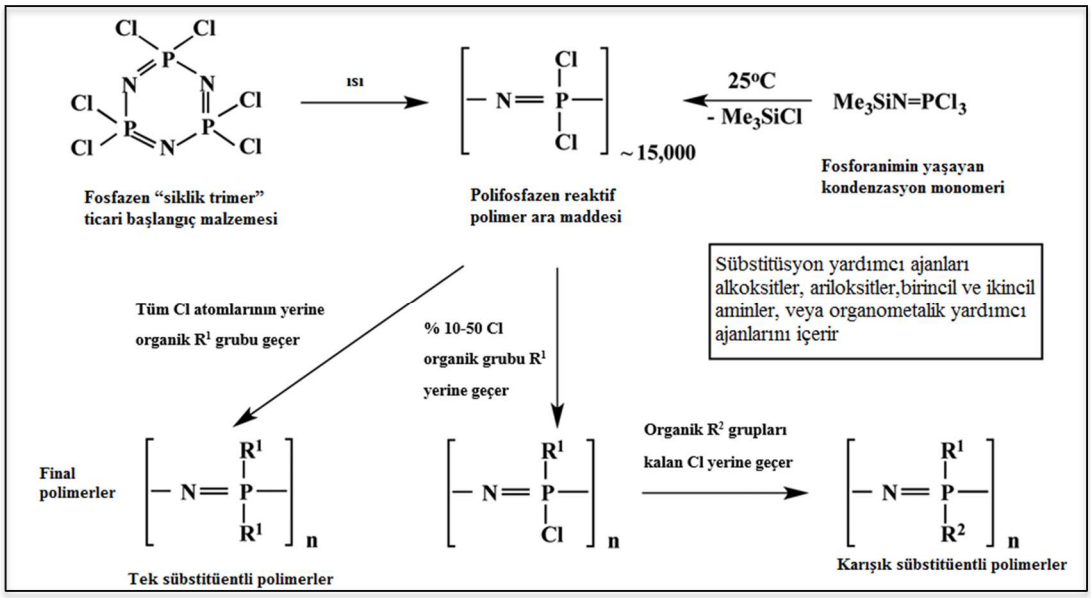
Poli (organofosfazen) sentezinde kullanılan en popüler yöntem fosfor pentaklorür ve amonyum klorürden hazırlanan ticari olarakta temin edilebilen siklik trimer hekzaklorosiklotrifosfazen ile başlayan iki aşamalı reaksiyon işlemidir.

İlk adım, poli (diklorofosfazen) 'in vakum altında 250 ° C'de halkalı trimerin halka açılma polimerizasyonu sonucu sentezi ile başlar. İkinci adım, makromolekül

üzerindeki klor atomlarının arzu edilen bir nükleofil veya bir nükleofil kombinasyonu ile yer değiştirilmesi ile gerçekleştirir [44].



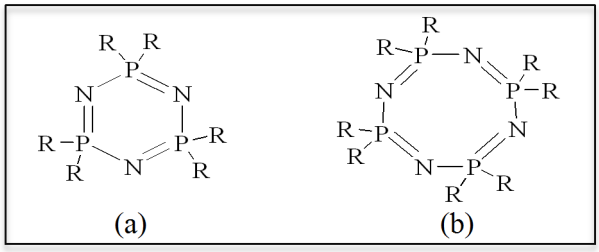
Şekil 2.24: Poli (organo fosfazenler).




Şekil 2.25: Poli (organofosfazenler) için genel sentez yöntemleri.

## 2.5.3. Halkalı Fosfazenler

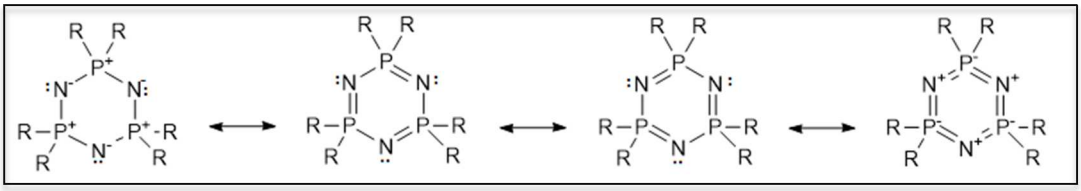
Siklofosfazenler, çeşitli malzeme özellikleri nedeniyle akademik ve ticari alanda ilgi görmeye devam etmektedir [45]. Yapısında bulunan -P=N- grubunun sayısına bağlı olarak en çok bilinen halkalı fosfazen yapıları hekzaklorsiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$, trimer) ve oktaklorsiklotetrafosfazen ($N_4P_4Cl_8$, tetramer) bileşikleridir.




Şekil 2.26: Halkalı fosfazenlerin yapısı a: trimer, b: tetramer.

Bu fosfazenler ticari olarakta en yaygın kulanılan halkalı fosfazenlerdir. Yapılarında bulunan sırasıyla 6 ve 8'li yan yangruplar nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu vermeye yatkın olduklarından farklı modifiye bileşiklere dönüştürülebilirler.

Halkalı fosfazenler ayrıca sahip oldukları özellikleri sayesinde benzen yapısına benzemektedir. Şekil 2.27'de trimerin rezonans yapıları gösterilmektedir.



Şekil 2.27: Trimer'in rezonans yapıları.

## 2.6. Fosfazenlerin Alkoller ile Reaksiyonu

Hekzahalojenosiklotrifosfazenin alkoller ile reaksiyonu, nükleofilin serbest elektronunu, elektrofilik fosfor atomlarına karşı saldırmaya geçirebileceği bir nükleofilik sübstitüsyon rekasiyonudur. Aminler, alkolatlar, alkoller veya tioller, nükleofilik sübstitüsyonda kullanılan en yaygın bileşikler arasındadır [7]. Fazla miktarda alkolün varlığında bazik ortamda gerçekleşen reaksiyonda 6'lı siklofosfazen yapıları ve tuz oluştururlar. Halofosfazenlerin alkoksi ve ariloksi reaksiyonlarından aşağıdaki genel formülü verilen organosübstitüe fosfazenler oluşmaktadır.

$$2nROH + (NPX_2)n \longrightarrow [NP(OR)_2]n + 2nHX \qquad (2.1)$$

Isıya dayanıklı özelliklerinden dolayı alkoksi fosfazenler yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadırlar [46].

## 2.7. Halkalı Fosfazenlerin Epoksi Reçine Sistemlerinde Kullanımı

Hekzaklorosiklotrifosfazen, fosfazen esaslı polimerlerin sentezi için çok yönlü bir başlangıç oligomeridir. Fosfor atomlarına bağlı klor grupları, reaktif siklotrifosfazenler oluşturmak üzere çeşitli nükleofiller ile kolayca reaksiyona girerek hibrit yapılar oluşturulabilirler. Fosfor ve azot atomlarından oluşan bir halkalı bileşik olan siklotrifosfazen bileşiği, alev geciktirici ve kendi kendine sönebilirlik gibi olağandışı termal özellikler sergilerler [47].

El Gouri ve ark. (2009)'ın HGCP reçinesinin yapısının etkilerini değerlendirmek için MDA sertleştiricisi ile sıvı DGEBA reçinesi içerisinde karıştırılmış ve termal davranışlarını incelemişlerdir. HGCP'nin %20 (m/m) oranında kullanıldığı formülasyonda HGCP'nin fosfor içeriği ve DGEBA'daki organik içerik nedeniyle daha yavaş bir kütle kaybı oranı ve en yüksek kömür verimi sunduğu görülmektedir [47].

# 3. MALZEME VE YÖNTEM

Tez çalışmasında ilk olarak hekzaglisidolsiklotrifosfazen (HGCP) bileşiği sentezlendi. İkinci bileşik sentezinde kademeli bir reaksiyon izlenerek BPA-1, t6BPA ve t6BPA-EPOX bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen hibrit bileşikler referans epoksi reçine-serteştirici (R-S) sistemi içerisine belli oranlarda eklenerek örnek karışımlar oluşturuldu. Elde edilen hibrit bileşiklerin karakterizasyonu nükleer manyetik rezonans (NMR), kızılötesi spektroskopisi (FTIR), kütle spektrometrisi (MALDI) yöntemleri ile gerçekleştirildi. Referans ve örnek karışımlarının kürlenme sonrası termal dayanım ve camsı geçiş sıcaklığı (Tg) gibi özellikleri DSC ve TGA yöntemleriyle belirlendi. Deneysel çalışmaların detayları aşağıda verildi.

## 3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler

Tablo 3.1: Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.

| **Adı** | **Üretici Firma** | **Katalog No** | **Özelliği** |
|---|---|---|---|
| Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) | S. Aldrich | 230286 | Sentez için, ≥ 98.0 % |
| Bisfenol A | Alfa Aesar | A10324 | Sentez için, > 97.0 % |
| Glisidol | S. Aldrich | G5809 | Sentez için, ≥ 96.0 % |
| Allil bromür | S. Aldrich | A29585 | Sentez için, ≥ 96.0 % |
| Tetrahidrofuran (THF) | Merck | 107025 | Sentez için, > 99.0 % |
| Aseton | Merck | 100014 | Sentez için, ≥ 99.0 % |
| n-Hekzan | Merck | 104368 | Sentez için, > 99.0 % |
| Potasyum Karbonat | Tekkim | TK.150430.01002 | Sentez için, > 99.0 % |
| Sodyum Hidrür | S. Aldrich | 223441 | Sentez için, 60 % |
| Sodyum bikarbonat | Tekkim | TK170531.01002 | Sentez için, > 99.0 % |
| Diglyme | Fluka | 32220 | Sentez için, > 99.0 % |
| Metanol | Merck | 106009 | Sentez için, > 99.0 % |
| 3-Chloroperbenzoic acid (mCPBA) | S. Aldrich | 273031 | Sentez için, ≤77 % |
| $CDCl_3$ | Merck | 103420 | NMR Analizi için, 99.0 % |

## 3.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Araçlar

Tablo 3.2: Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.

| **Adı** | **Modeli** | **Bulunduğu Yer** |
|---|---|---|
| NMR Spektrometresi | Varian 500 MHz | GTÜ |
| FT-IR | Bio-Rad FTS 175C | GTÜ |
| MALDI/MS | Bruker Microfleks LT | GTÜ |
| Reometre | Anton Paar MCR302 | Pulver Kimya A.Ş. |
| DSC | Mettler Toledo DSC822 | Pulver Kimya A.Ş. |
| TG/DTA | Mettler Toledo TGA851 | Elastron Kimya A.Ş. |

## 3.3. Reçine-Sertleştirici Karışımlarının Hazırlanması

Bu çalışmada, öncelikle epoksi yapıları içeren hibrit 1 ve 4 numaralı bileşikler sentezlendi. Daha sonra toz boya endüstrisinde kullanılan reçine-sertleştirici karışımları hazırlandı, reçine olarak katı DGEBA epoksi reçinesi, sertleştirici olarak epoksi sistemler için kullanılan S (Benzen-1,2,4,5-tetrakarboksilik asit, 4,5-dihidro-2-fenil-1H-imidazol ile bileşik (1: 1)) bileşiği kullanıldı. Sentezlenen bileşikler 0,001 gr hassasiyetli terazi ile farklı oranlarda tartılarak (%10, %20 ve %30 a/a) aşağıdaki tabloda verilen miktarlarda karışıma ilave edildi. Homojen karışım sağlanıncaya kadar karıştırılan numuneler 150°C'de 30 dakika boyunca alüminyum kaplarda kürlenme işlemleri gerçekleştirildi. Elde edilen karışımların miktarları Tablo 3.3' te verildi.

Tablo 3.3: Reçine-Sertleştirici Örnek Karışımların Miktarları.

| | **Epoksi Reçine (gr)** | **Sertleştirici (gr)** | |
|---|---|---|---|
| **REFERANS % (a/a)** | 2 | 0,2347 | |
| | **Epoksi Reçine (gr)** | **Sertleştirici (gr)** | **HGCP (gr)** |
| **R-S-10% HGCP** | 2 | 0,4687 | 0,2235 |
| **R-S-20% HGCP** | 2 | 0,7026 | 0,4469 |
| **R-S-30% HGCP** | 2 | 0,9366 | 0,6704 |
| | **Epoksi Reçine (gr)** | **Sertleştirici (gr)** | **t6BPA-EPOX (gr)** |
| **R-S-10% t6BPA-EPOX** | 2 | 0,3077 | 0,2235 |
| **R-S-20% t6BPA-EPOX** | 2 | 0,3808 | 0,4469 |
| **R-S-30% t6BPA-EPOX** | 2 | 0,4539 | 0,6704 |

# 4. DENEYSEL SONUÇLAR

## 4.1. Genel İşlemler

Bütün hibrit trimer bileşiklerin reaksiyonları kuru inert(argon) ortamında havanın neminden etkilenmeyecek şekilde sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin reaksiyon takibi FTIR, ince tabaka kromotografisi ile yapıldı ve ekstraksiyon gibi işlemler ile saflaştırıldı.

Bileşiklerin $^{31}P$, $^{13}C$ ve $^{1}H$ NMR ölçümlerinde çözücü olarak $CDCl_3$ (dış standart olarak $H_3PO_4$, iç standart olarak TMS), kullanıldı.

Sentezlenen bileşikler DGEBA reçine-sertleştirici içerisinde farklı oranlarda karıştırılarak DSC, TGA analizleri gerçekleştirildi.

### 4.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)'in Saflaştırılması

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien, vakum süblimasyonu yöntemi ile kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra reaksiyonlarda kullanıldı. Saflaştırılan trimer kristalleri havası alınmış bir desikatör ortamında muhafaza edildi.

### 4.1.2. Kuru THF Hazırlanması

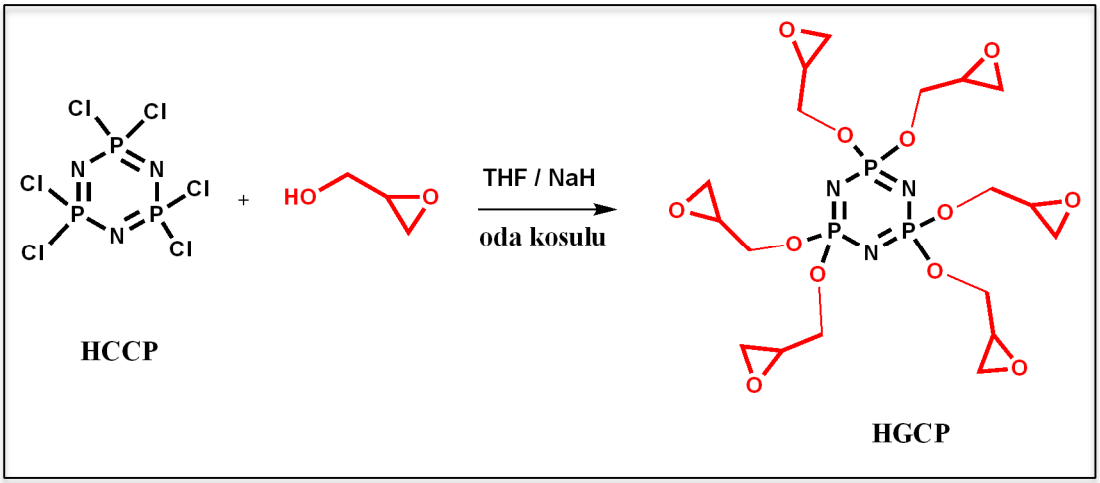
Sentez sırasında çöcüzü olarak kulanılan THF, vakum altında ve argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

### 4.1.3.Kuru Aseton Hazırlanması

Sentez sırasında çözücü olarak kulanılan aseton, vakum altında ve argon atmosferinde distilenerek kullanıldı.

## 4.2. Sentez Çalışmaları

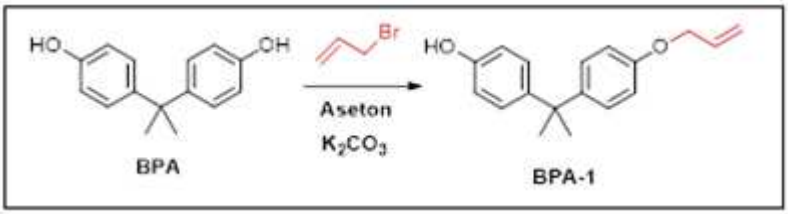
### 4.2.1. Hekzaglisidilsiklotrifosfazen (HGCP) (1) Sentezi




Şekil 4.1: 1 Bileşiğinin Sentezi.

100 mL'lik yuvarlak dipli iki boyunlu reaksiyon balonuna argon ortamında 0 ºC' de 20 mL kuru THF içerisinde çözünmüş NaH (1,1 mg, 46 mmol) eklenip karıştırıldı. Daha sonra 10 mL THF içinde çözülen glisidol (3,09 mL, 46 mmol ) damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon ortamına argon atmosferi altında eklenip 1 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımına 0 ºC'de argon ortamında 20 mL THF içerisinde çözünmüş trimer (2 mg, 5,7 mmol) damlatma hunisi ile damla damla yavaşça eklendi ve 24 saat boyunca argon atmosferi altında oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı 2 saat THF 'in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra balon oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı, G4 filtreden süzüldü ve THF ile yıkandı. Çözücü döner buharlaştırıcı ile vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra renksiz viskoz bir sıvı elde edildi.(1,4 g, %43 verim)

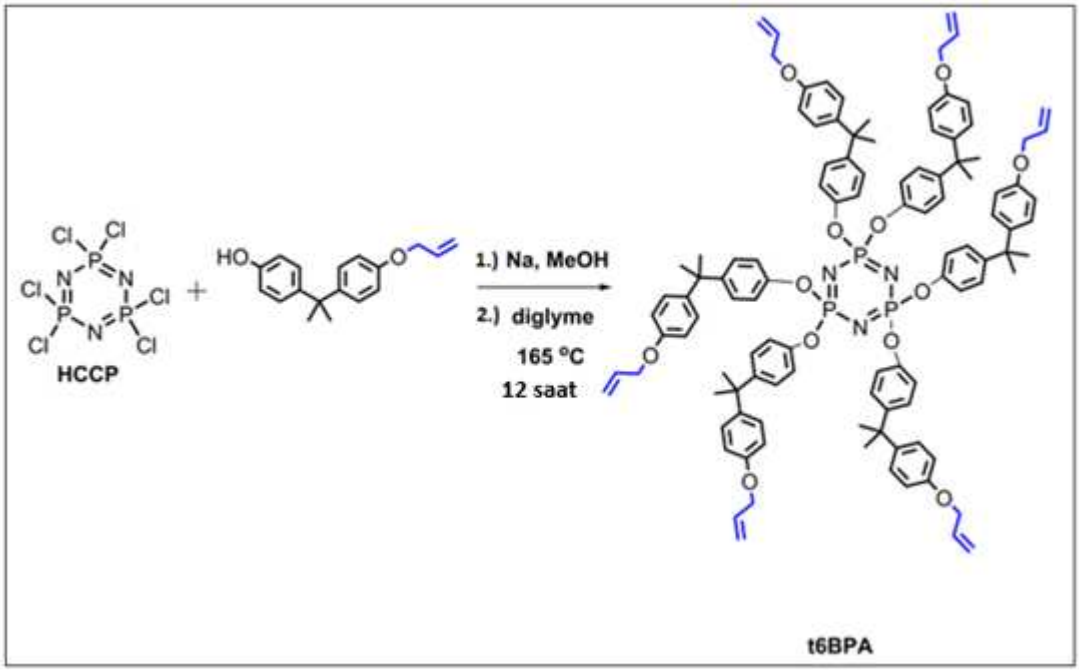
### 4.2.2. Bisfenol-A monoallil eter (BPA-1) (2) Sentezi




Şekil 4.2: 2 Bileşiğinin Sentezi.

500 mL'lik iki boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna bisfenol-A (7,06 mg, 30 mmol), potasyum karbonat (4,27 mg, 30 mmol ) alındı ve 75 mL kuru aseton içerisinde manyetik karıştırıcıda oda şartlarında reaksiyon karışımı 10 dakika karıştırıldı. 50 mL aseton içinde çözünmüş allil bromür çözeltisi (2,67 mL, 30 mmol), 30 dakika boyunca 0 ºC'de damla damla reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 8 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. TLC ile reaksiyon takibi yapıldı daha sonra oda sıcaklığına getirildi ve oluşan tuz G4 filtreden geçirilerek uzaklaştırıldı. Çözücü aseton döner buharlaştırıcı ile vakum altında uzaklaştırıldı ve elde edilen reaksiyon karışımı etil asetat (75 mL) ile seyreltildi. Doymuş tuz çözeltisi (75 mL), sodyum bikarbonat çözeltisi (75 mL) ve saf su (50 mL) ile ekstraksiyon işlemi gerçekleştirildi. Etil asetat çözeltisi, sodyum sülfat üzerinde kurutuldu, süzüldü ve vakum altında buharlaştırıldı. Reaksiyondan oluşan yan ürünler silika dolgulu 1:8 etil asetat/ hekzan sistemli kolon kromotografisi yardımı ile ana üründen ayrıldı. Koyu sarı bir sıvı olan BPA-1 bileşiği elde edildi. (3,5 g, %42 verim)

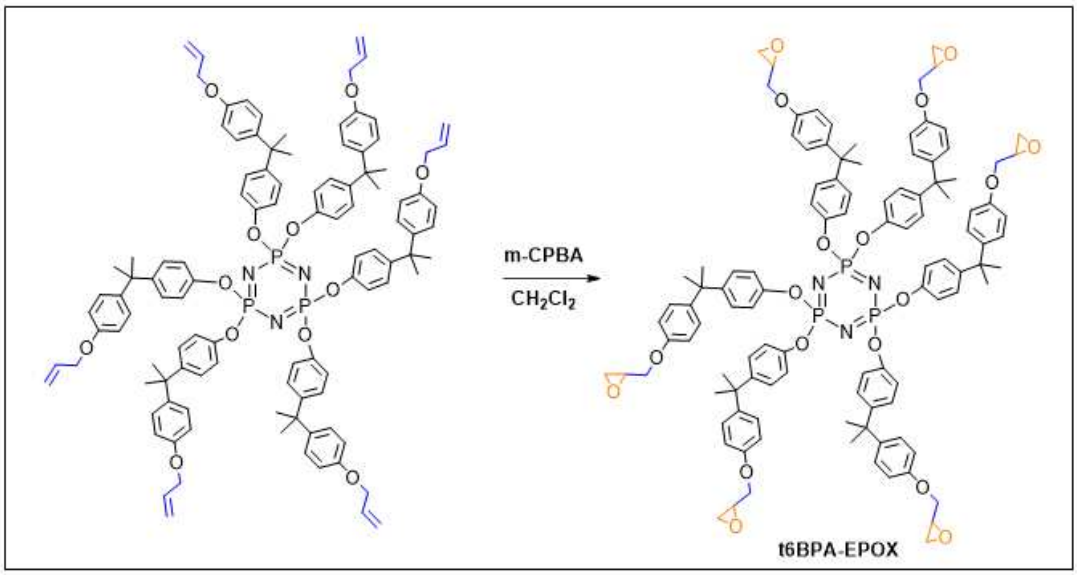
### 4.2.3. Hekza(4-aliloksi bisfenol-A)siklotrifosfazen (t6BPA) (3) Sentezi




Şekil 4.3: 3 Bileşiğinin Sentezi.

100 mL'lik yuvarlak dipli iki boyunlu reaksiyon balonuna argon ortamında BPA-1(3,5 mg, 13 mmol) alındı, 20 mL metanol içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla çözüldü. Daha sonra metalik sodyum (0,312 mg, 13 mmol) bir beher içerisindeki 20 mL metanol içerisinde dikkatlice çözüldü ve reaksiyon ortamına yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon argon atmosferi altında 30 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Çüzücü döner buharlaştırıcı ile vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra karışım üzerine 20 mL dietilen glikol dimetil eter içerisinde çözülmüş trimer(0,54 mg, 1,5 mmol) damla damla eklendi. Reaksiyon 12 saat boyunca kaynatıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra balon oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı, santrifüjlendi ve çözeltisi 80 mL etanol içerisine döküldü, çözücü dekante edildi. Oluşan sarı çökelti filtre edildi ve vakumlu bir fırında 90 °C'de 6 saat kurutuldu. Beyaz renkli viskoz bir sıvı elde edildi. (1,3 g, %42 verim)

### 4.2.4. Hekza(4-glisidilbisfenol-A)siklotrifosfazen (t6BPA-EPOX) (4) Sentezi




Şekil 4.4: 4 Bileşiğinin Sentezi.

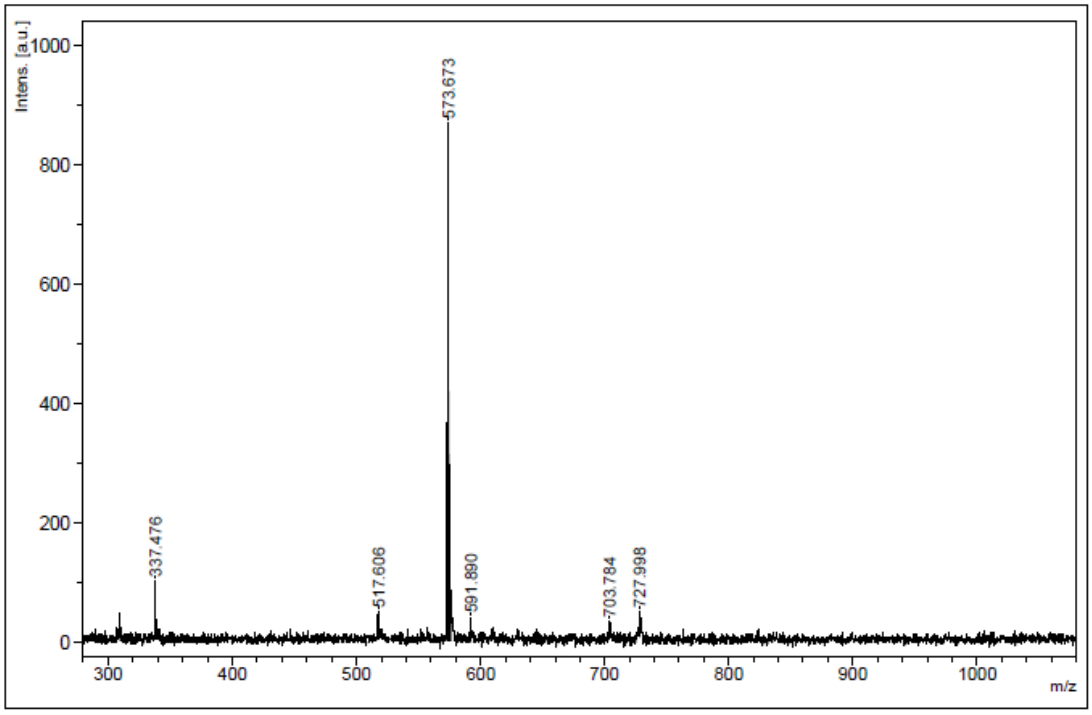
100 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu balon içerisine t6BPA bileşiği (1,3 mg, 0,74 mmol) konuldu 10 mL diklorometan içerisinde çözüldü. 3-Kloroperbenzoik asit (1.03 g, 5,99 mmol) bir beher içerisindeki 10 mL diklorometan içerisinde çözüldü ve reaksiyon ortamına yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 72 saat boyunca oda koşulunda döndürüldü. Çöken 3-kloroperbenzoik asit kristalleri süzüldü. Elde edilen karışım $Na_2S0_3$ (20 mL, 0.1 M) ve NaOH (30 mL, 0.1M) çözeltileri ile yıkandı. Reaksiyon karışımı Ph nötr olana kadar su ile ekstraksiyon yapıldı. Ayrılan organik faz $Na_2SO_4$ ile kurutuldu. Çüzücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra katı kalıntı vakum altında kurutuldu. Koyu sarı bir katı olan t6BPA-EPOX bileşiği elde edildi.(1,09 g, %80 verim, e.n. 158 °C)

## 4.3. Yapısal Özellikleri Belirleme Çalışmaları

### 4.3.1. Hekzaglisidilsiklotrifosfazen (HGCP) (1) Bileşiğinin Yapı Analizi

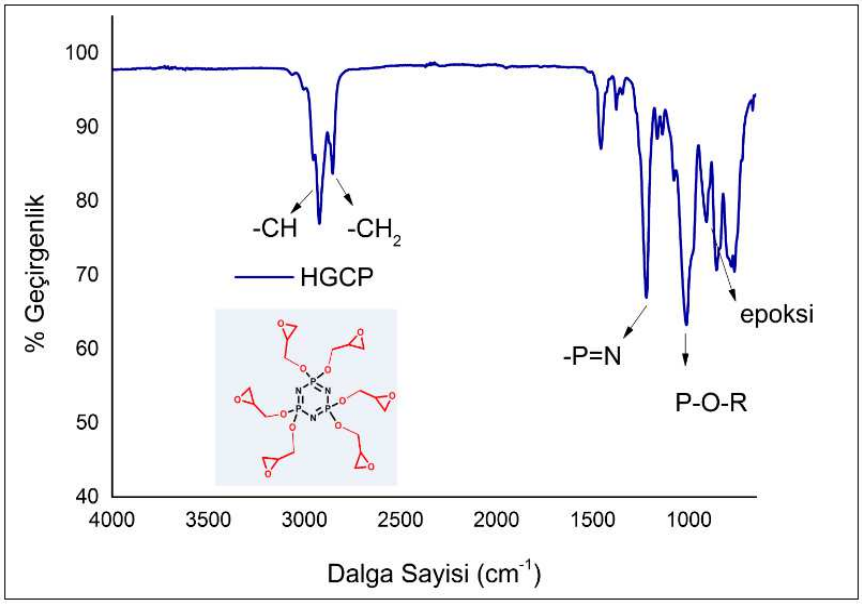
Hekzaglisidilsiklotrifosfazen (1) bileşiğinin yapısı $^{31}P$, $^{1}H$, NMR, FT-IR ve kütle spektroskopisi yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı.

Şekil 4.5'de verilen MALDI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[(M+H)^+]$ 573.673 m/z beklenen (573.37) değer ile uyum içerisindedir.



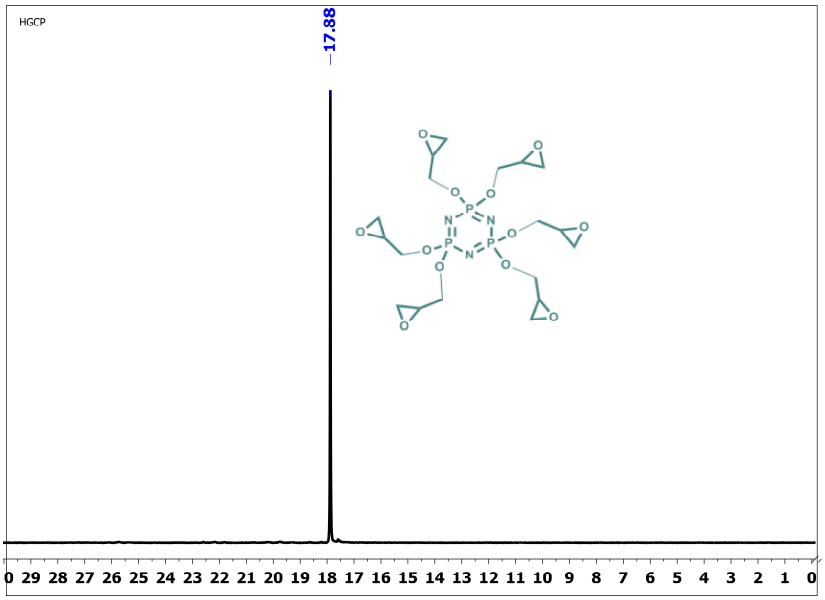

Şekil 4.5: 1 Bileşiğinin Kütle Spektrumu.

Şekil 4.6'te verilen **1** bileşiğinin FT-IR (ATR, υ, $cm^{-1}$) spektrumu incelendiğinde; 2963 $cm^{-1}$ C-H titreşimlerine, 2856 $cm^{-1}$ alifatik $CH_2$ titreşimlerine, 1215 $cm^{-1}$ aromatik P=N titreşimlerine, 1012 $cm^{-1}$ P-O-R titreşimlerine, 905 $cm^{-1}$ (C-O-C) epoksi bağ titreşimine ait olup, yapıyı destekler niteliktedir.




Şekil 4.6: 1 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

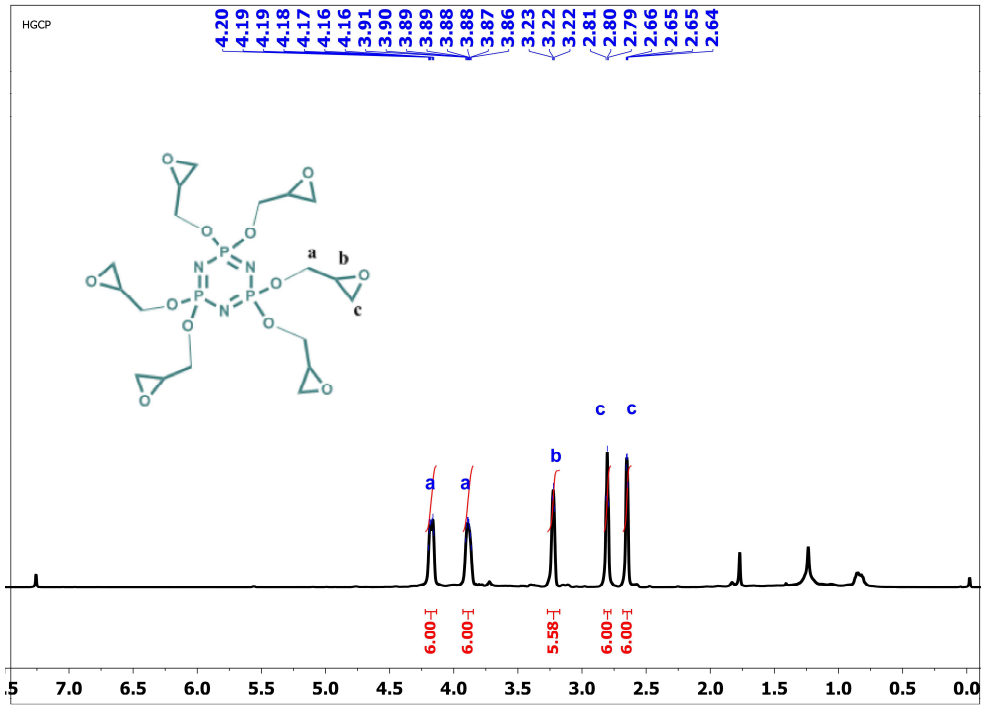
Şekil 4.7'da $CDCl_3$ içerisinde alınan **1** bileşiğinin $^{31}P$ NMR spektrumu incelendiğinde δ=17,88 ppm'de fosfazen halkasına ait olan P atomları tek pik olarak rezonansa gelmiş olup, yapıyı desteklemektedir.




Şekil 4.7: 1 Bileşiğinin $^{31}P$ NMR Spektrumu.

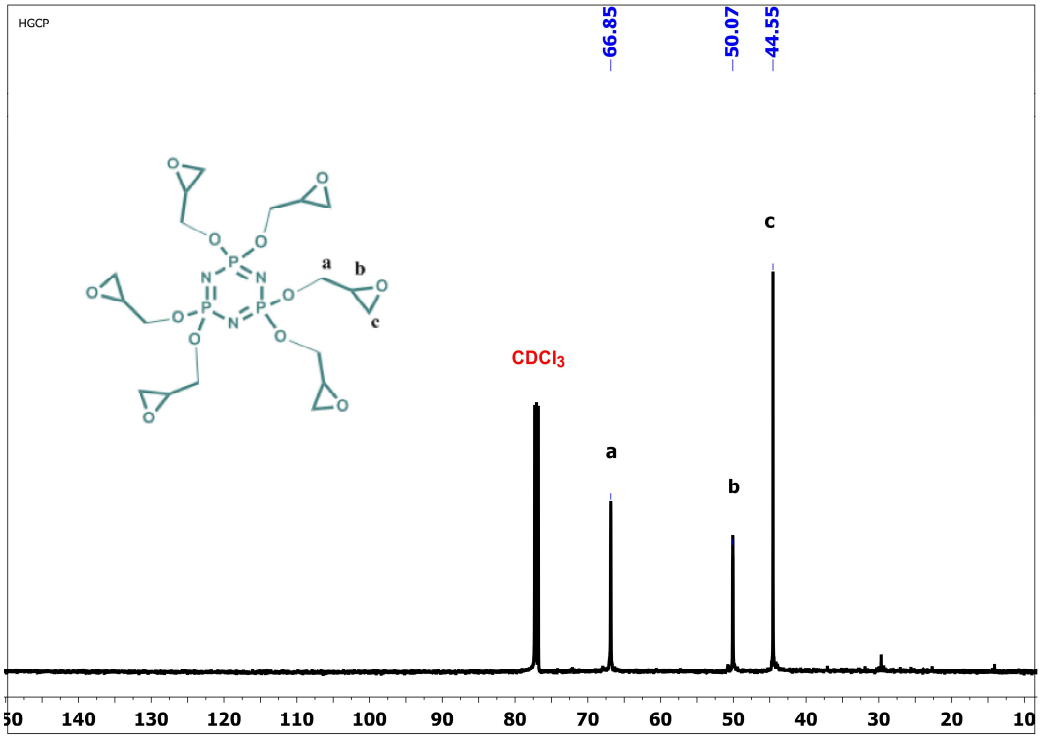
Şekil 4.8'de verilen **1** bileşiğinin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde alınan $^{1}H$ NMR spektrumu incelendiğinde; (PO-C<u>H2</u>-CH) gruplarına ait protonlar δ= 3.86-4.20

ppm aralığında gözlenmektedir. (PO-$CH_2$-C<u>H</u>(O)) grubuna ait protonların piki δ= 3.22 ppm'de gözlenmektedir. ($CH_2$-CH(O)-C<u>$H_2$</u>) gruplarına ait protonlar ise δ= 2.64-2.81 ppm aralığında gözlenmektedir.




Şekil 4.8: 1 Bileşiğinin $^{1}H$ NMR Spektrumu.

Şekil 4.9'da verilen **1** Bileşiğinin $^{13}C$ NMR (125 MHz, $CDCl_3$) spektrumunda δ=66.85 ppm'deki pik (PO-<u>C</u>$H_2$-CH) grubundaki karbon atomuna aittir. δ=50.07 ppm'deki pik (PO-CH2-<u>C</u>H(O)) grubundaki karbon atomuna aittir. δ =44.55 ppm'deki pik ($CH_2$-CH(O)-<u>C</u>$H_2$) karbon atomuna aittir.

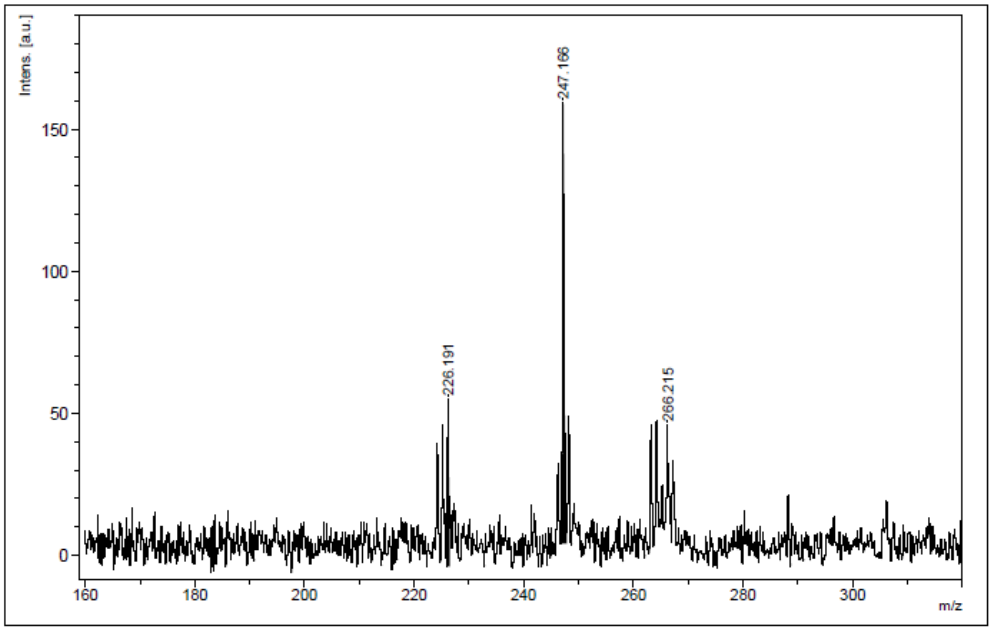



Şekil 4.9: 1 Bileşiğinin $^{13}C$ NMR Spektrumu.

### 4.3.2. Bisfenol-A monoallil eter (BPA-1) (2) Bileşiğinin Yapı Analizi

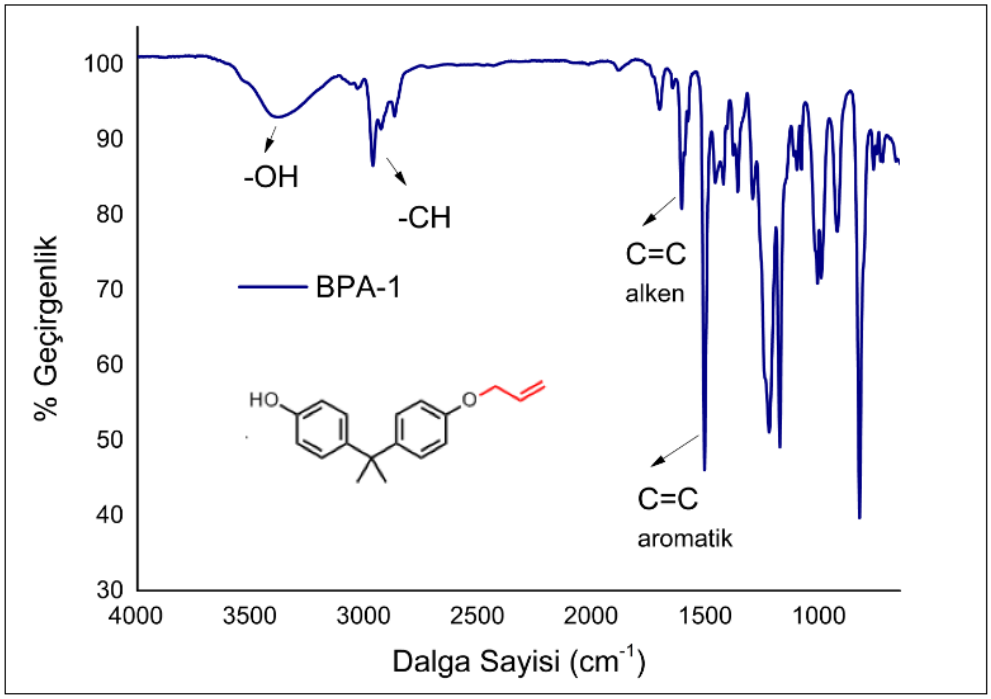
BPA-1 (2) bileşiğinin yapısı $^{13}C$, $^{1}H$, NMR, FT-IR ve kütle spektroskopisi yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Şekil 4.10'de verilen MALDI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki [$(M+H)^+$] 266.215 m/z beklenen (268.36) değer ile uyum içerisindedir.



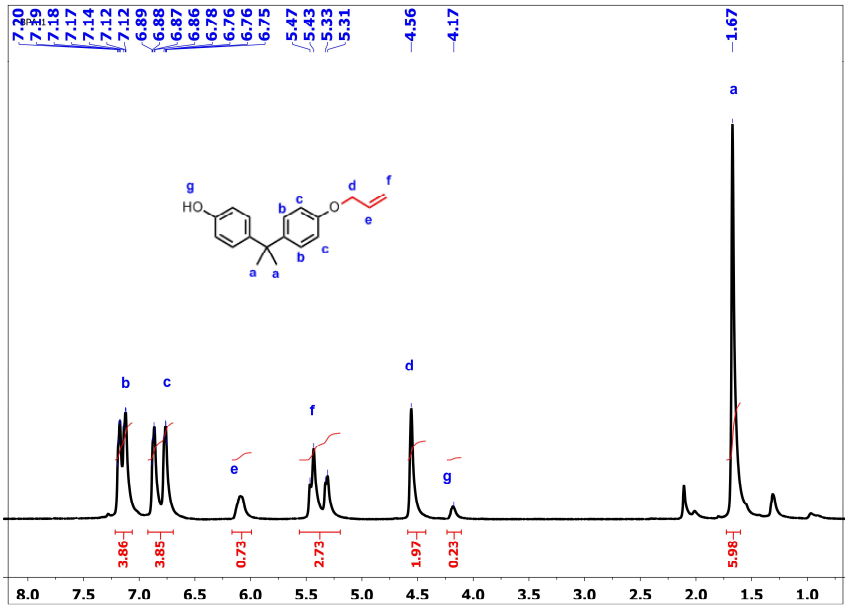

Şekil 4.10: 2 Bileşiğinin Kütle Spektrumu.

Şekil 4.11'te verilen **2** bileşiğinin FT-IR (ATR, υ, $cm^{-1}$) spektrumu incelendiğinde; 3390 $cm^{-1}$ -OH titreşimlerine, 2975 $cm^{-1}$ aromatik C-H titreşimlerine, 1607 $cm^{-1}$ alken C=C titreşimlerine, 1505 $cm^{-1}$ aromatik C=C titreşimlerine, ait olup yapıyı destekler niteliktedir.



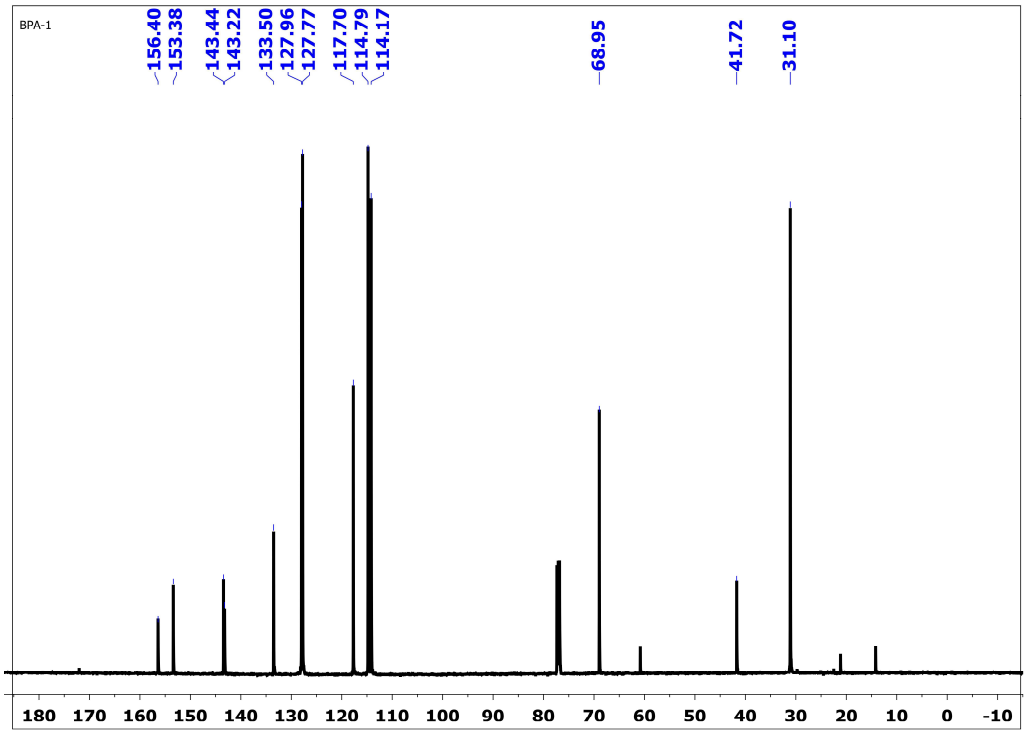

Şekil 4.11: 2 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

Şekil 4.12'de verilen **2** bileşiğinin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde alınan $^1H$ NMR spektrumu incelendiğinde; (C-(C<u>H</u>$_3$)$_2$)) gruplarına ait metil protonu δ=1.67 ppm'de keskin pik olarak gözlenmektedir. (Ar-H) grubuna ait aromatik protonların piki δ=6.88-7.20 ppm aralığında gözlenmektedir. (O-C<u>H</u>$_2$-CH) grubuna ait proton piki δ=4.56 ppm'de gözlenmektedir. (O-CH$_2$-C<u>H</u>) grubuna ait proton piki δ= 6.75-678 ppm aralığında, (CH=C<u>H</u>$_2$) vinil grubuna ait proton piki δ= 5.31-5.47 ppm aralığında gözlenmektedir. (O-<u>H</u>) hidroksil grubuna ait proton piki ise δ= 4.17 ppm'de tek pik olarak gözlenmektedir.




Şekil 4.12: 2 Bileşiğinin $^1H$ NMR Spektrumu.

Şekil 4.13'da verilen **2** Bileşiğinin $^{13}C$ NMR (125 MHz, $CDCl_3$) spektrumunda δ=31.10 ppm'deki pik (<u>C</u>H$_3$) metil grubundaki karbon atomuna aittir. δ=41.72 ppm'deki pik (CH$_3$(<u>C</u>)CH$_3$) grubundaki karbon atomuna aittir. δ = 68.95 ppm'deki pik (<u>C</u>H$_2$-O-C) grubundaki karbon atomuna aittir. δ=114.17-127.96 ppm aralığındaki pik (Ar-<u>C</u>H) gruptaki karbon atomlarına aittir. δ=133.50 ppm'deki pik (CH$_2$<u>C</u>HCH$_2$) grubundaki karbon atomuna aittir. δ=143.22-156.40 ppm aralığındaki pik (Ar-<u>C</u>) grubundaki karbon atomuna aittir. δ=117.70 ppm'deki pik (CH$_2$CH<u>C</u>H$_2$) grubundaki karbon atomuna aittir.

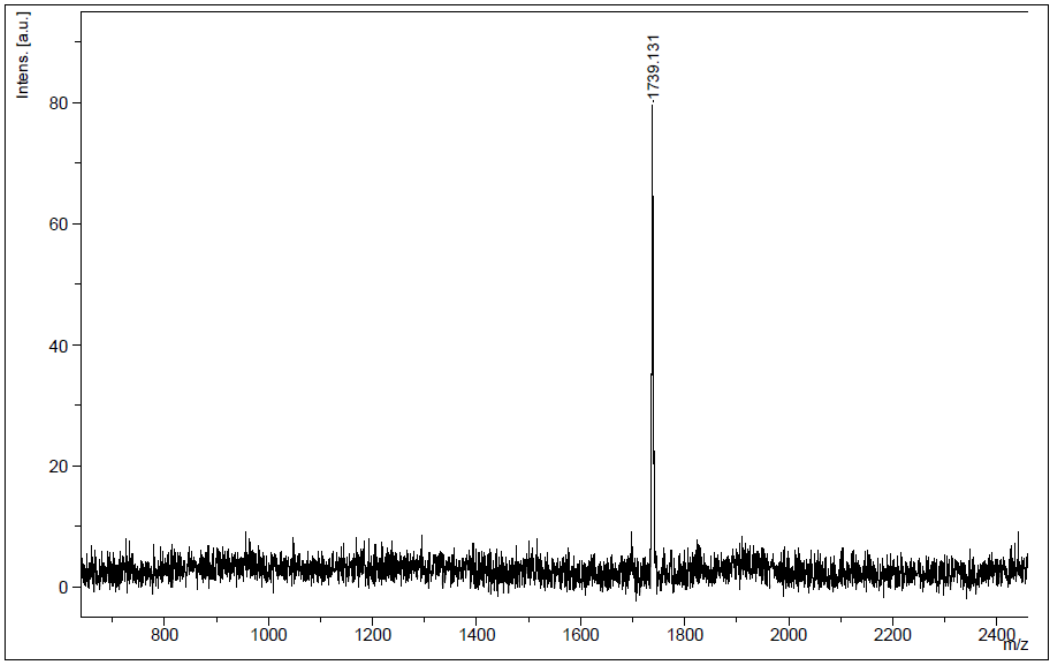



Şekil 4.13: 2 Bileşiğinin $^{13}C$ NMR Spektrumu.

### 4.3.3. Hekza(4-aliloksibisfenol-A)siklotrifosfazen (t6BPA) (3) Bileşiğinin Yapı Analizi

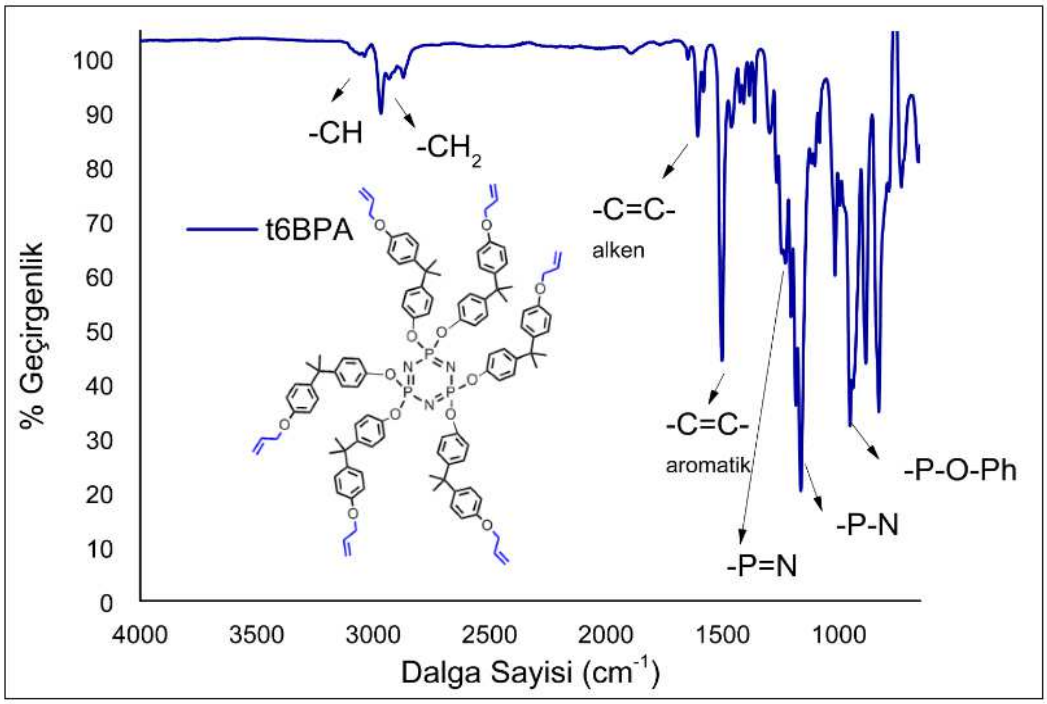
T6BPA (3) bileşiğinin yapısı $^{31}P$, $^{1}H$, NMR, FT-IR ve kütle spektroskopisi yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Şekil 4.14'de verilen MALDI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki $[(M+H)^{+}]$ 1739.131 m/z beklenen (1739.03) değer ile uyum içerisindedir.



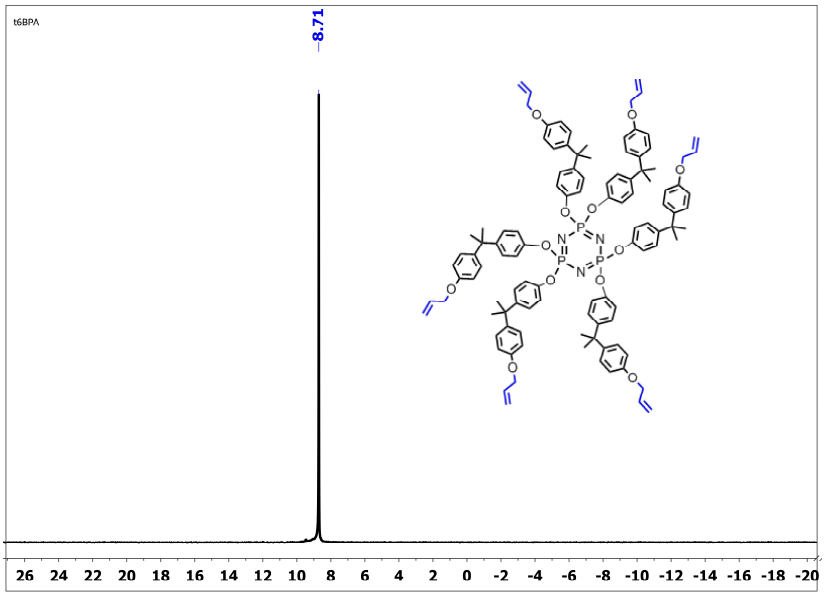

Şekil 4.14: 3 Bileşiğinin Kütle Spektrumu.

Şekil 4.15'te verilen **3** bileşiğinin FT-IR (ATR, υ, $cm^{-1}$) spektrumu incelendiğinde; 3058 $cm^{-1}$ aromatik C-H titreşimlerine, 2969 $cm^{-1}$ alifatik H-C-H titreşimlerine, 1607 $cm^{-1}$ alken C=C titreşimlerine, 1505 $cm^{-1}$ aromatik C=C titreşimlerine, 1215 $cm^{-1}$ aromatik P=N titreşimlerine, 1160 $cm^{-1}$ aromatik P-N titreşimlerine, 950 $cm^{-1}$ P-O-Ph titreşimlerine ait olup, yapıyı destekler niteliktedir.



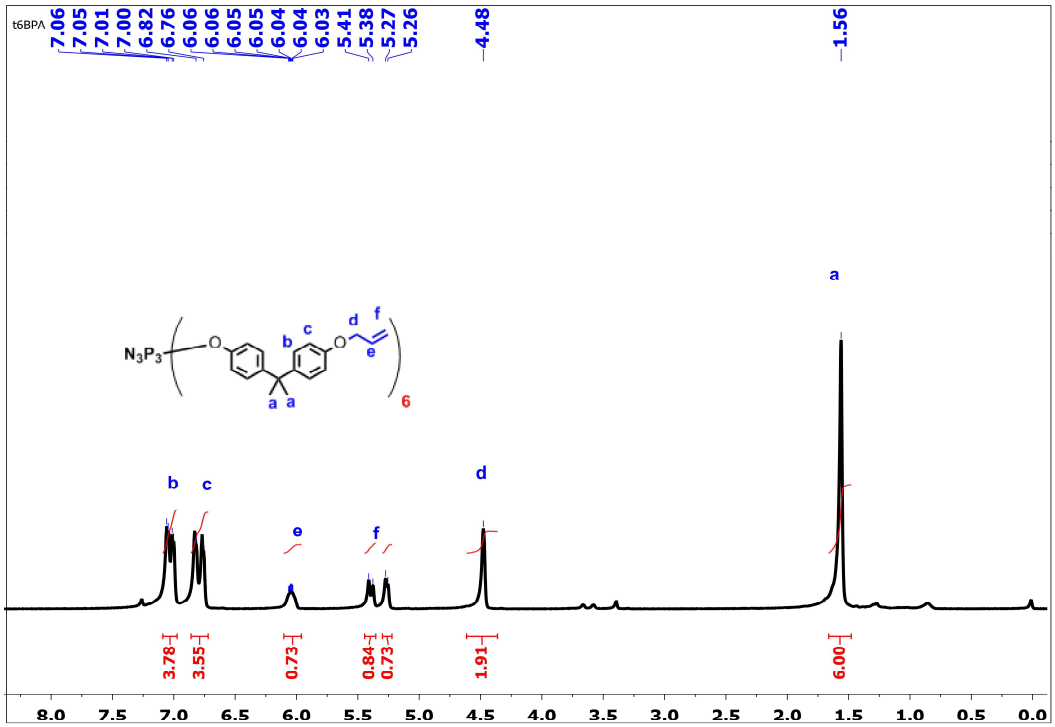

Şekil 4.15: 3 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

Şekil 4.16'da $CDCl_3$ içerisinde alınan **3** bileşiğinin $^{31}P$ NMR spektrumu incelendiğinde δ=8,71 ppm'de fosfazen halkasına ait olan P atomları tek pik olarak rezonansa gelmiş olup, yapıyı desteklemektedir.



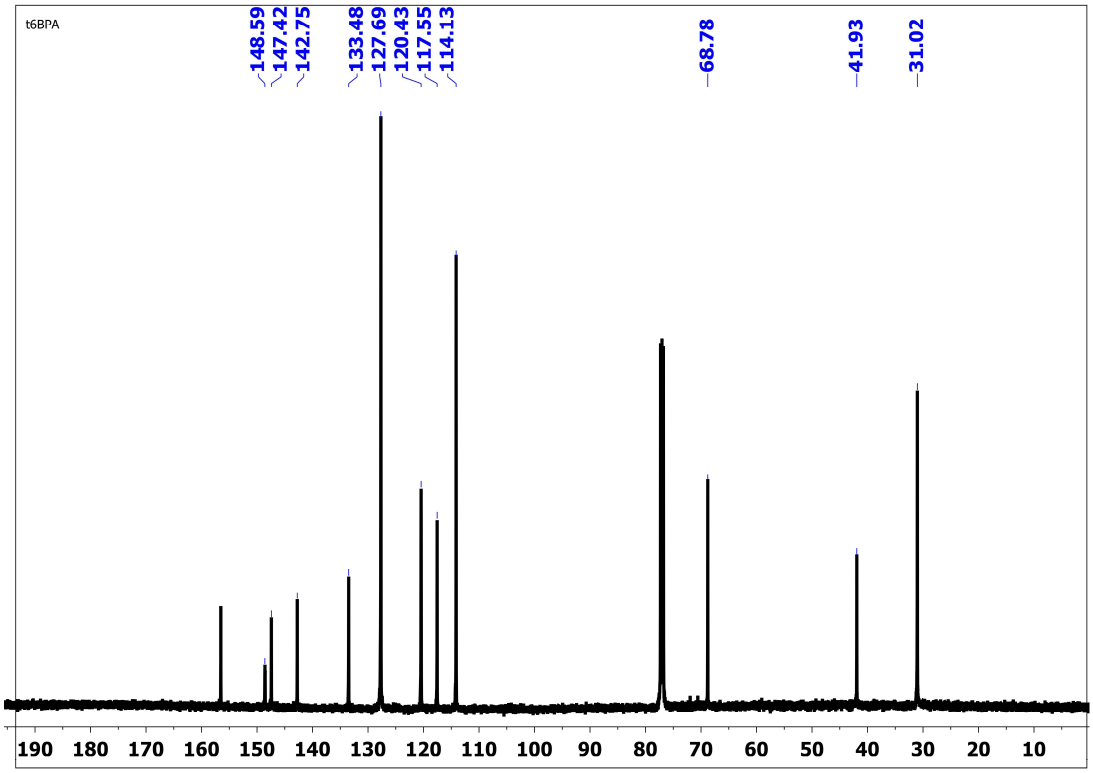

Şekil 4.16: 3 Bileşiğinin $^{31}P$ NMR Spektrumu.

Şekil 4.17'de verilen **3** bileşiğinin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde alınan $^1H$ NMR spektrumu incelendiğinde; (C-(C<u>H</u>$_3$)$_2$)) gruplarına ait metil protonu δ=1.56 ppm'de keskin pik olarak gözlenmektedir. (Ar-H) grubuna ait aromatik protonların piki δ=6.76-7.06 ppm aralığında gözlenmektedir. (O-C<u>H</u>$_2$-CH) grubuna ait proton piki δ= 4.48 ppm'de gözlenmektedir. (O-CH$_2$-C<u>H</u>) grubuna ait proton piki δ=6.03-6.06 ppm aralığında, (CH=CH$_2$) vinil grubuna ait protonu δ=5.26-5.41 ppm aralığında gözlenmektedir.



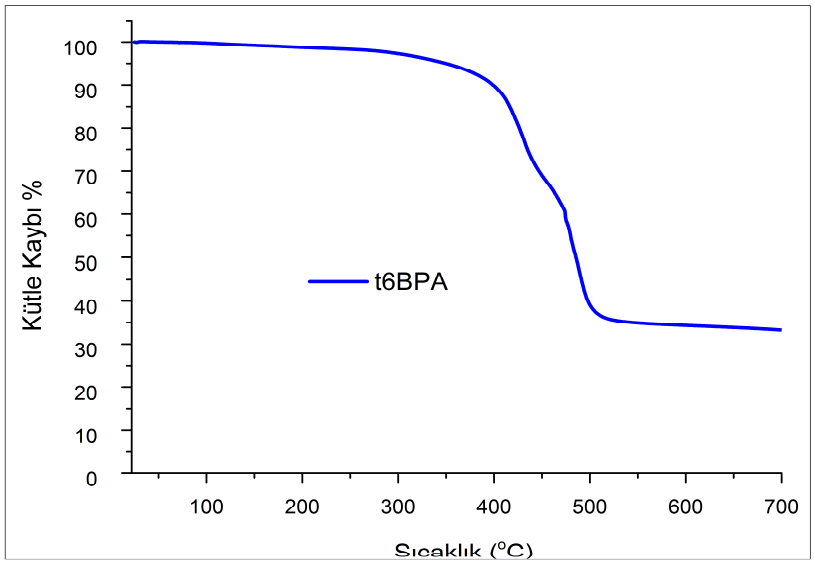

Şekil 4.17: 3 Bileşiğinin $^1H$ NMR Spektrumu.

Şekil 4.18'da verilen **3** Bileşiğinin $^{13}C$ NMR (125 MHz, $CDCl_3$) spektrumunda δ=31.02 ppm'deki pik (<u>C</u>H$_3$) metil grubundaki karbon atomuna aittir. δ=41.93 ppm'deki pik (CH$_3$(<u>C</u>)CH$_3$) grubundaki karbon atomuna aittir. δ =68.78 ppm'deki pik (<u>C</u>H$_2$-O-C) grubundaki karbon atomuna aittir. δ = 114.13-127.68 ppm aralığındaki pik (Ar-<u>C</u>H) gruptaki karbon atomlarına aittir. δ = 133.48 ppm'deki pik (CH$_2$<u>C</u>HCH$_2$) grubundaki karbon atomuna aittir. δ = 142.75-148.59 ppm aralığındaki pik (Ar-<u>C</u>) grubundaki karbon atomuna aittir. δ = 117.55 ppm'deki pik (CH$_2$CH<u>C</u>H$_2$) grubundaki karbon atomuna aittir.




Şekil 4.18: 3 Bileşiğinin $^{13}C$ NMR Spektrumu.

Şekil 4.19'da verilen 3 bileşiğinin TGA grafiğinde bileşiğin ilk bozunma başlangıç sıcaklığının (Td) 310 °C olduğu ve 700 °C'de bozunmadan %33'ünün kaldığı tespit edildi.

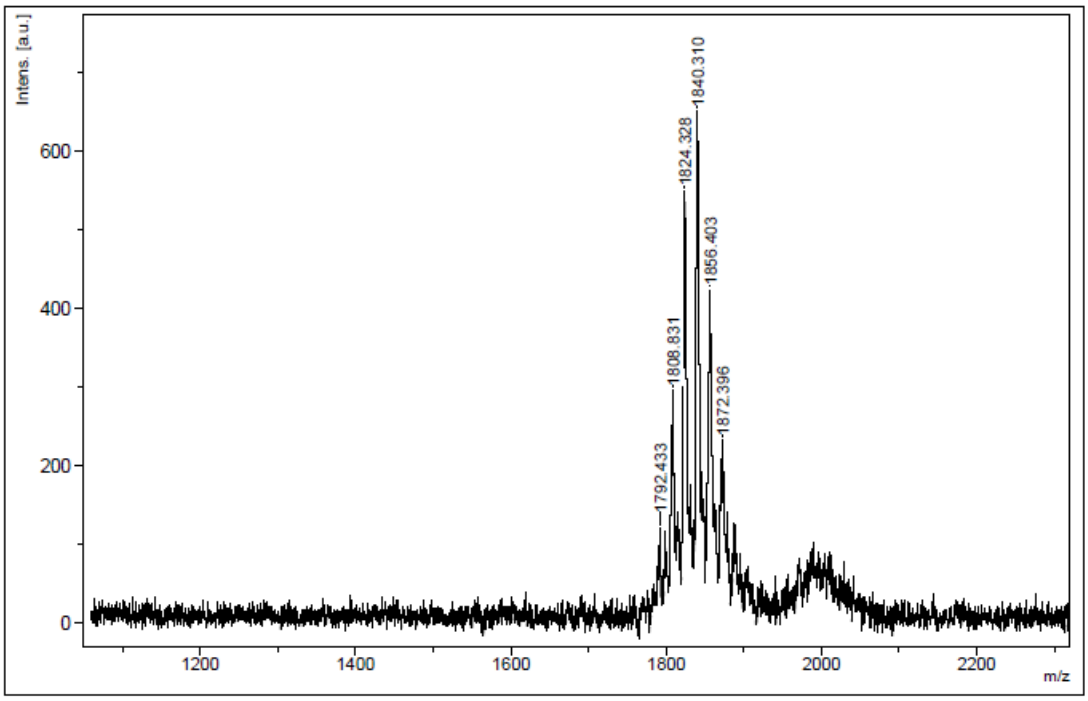



Şekil 4.19: 3 Bileşiğinin TGA grafiği.

### 4.3.4. Hekza(4-glisidilbisfenol-A)siklotrifosfazen (t6BPA-EPOX) (4) bileşiğinin Yapı Analizi

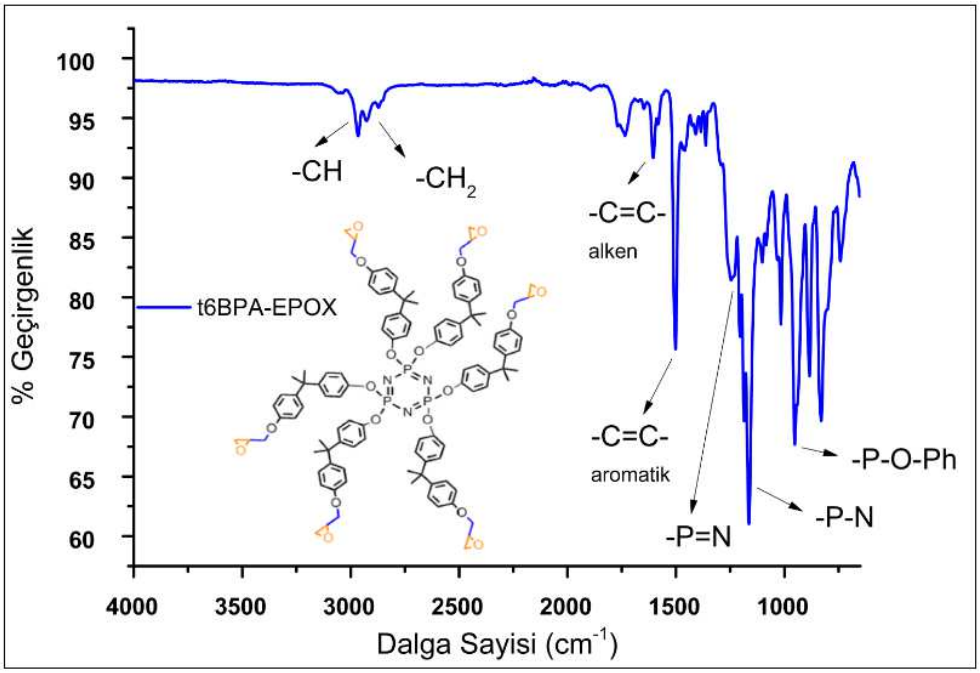
t6BPA-EPOX (4) bileşiğinin yapısı $^{31}P$, $^{1}H$, NMR, FT-IR ve kütle spektroskopisi yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Şekil 4.20'de verilen MALDI yöntemi ile pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda, moleküler iyon piki [$(M+H)^+$] 1840.310 m/z beklenen (1835,02) değer ile uyum içerisindedir.



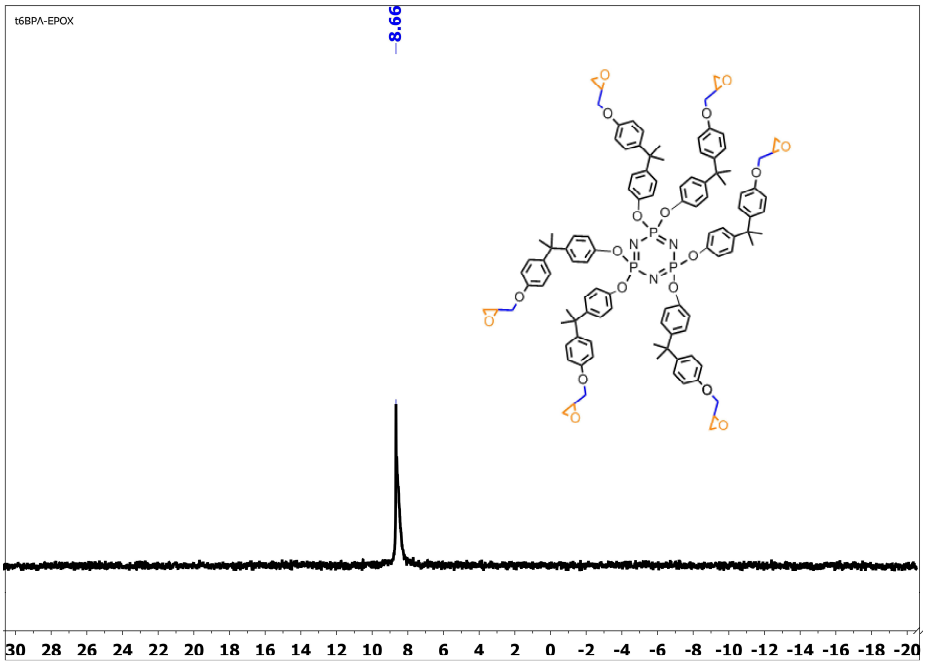

Şekil 4.20: 4 Bileşiğinin Kütle Spektrumu.

Şekil 4.21'te verilen **4** bileşiğinin FT-IR (ATR, υ, $cm^{-1}$) spektrumu incelendiğinde; 3058 $cm^{-1}$ aromatik C-H titreşimlerine, 2969 $cm^{-1}$ alifatik $CH_2$ titreşimlerine, 1607 $cm^{-1}$ alken C=C titreşimlerine, 1505 $cm^{-1}$ aromatik C=C titreşimlerine, 1160 $cm^{-1}$ aromatik P-N titreşimlerine, 1215 $cm^{-1}$ aromatik P=N titreşimlerine, 950 $cm^{-1}$ P-O-Ph titreşimlerine ait olup, yapıyı destekler niteliktedir. 905 $cm^{-1}$ (C-O-C) epoksi bağ titreşimine ait olup, yapıyı destekler niteliktedir.



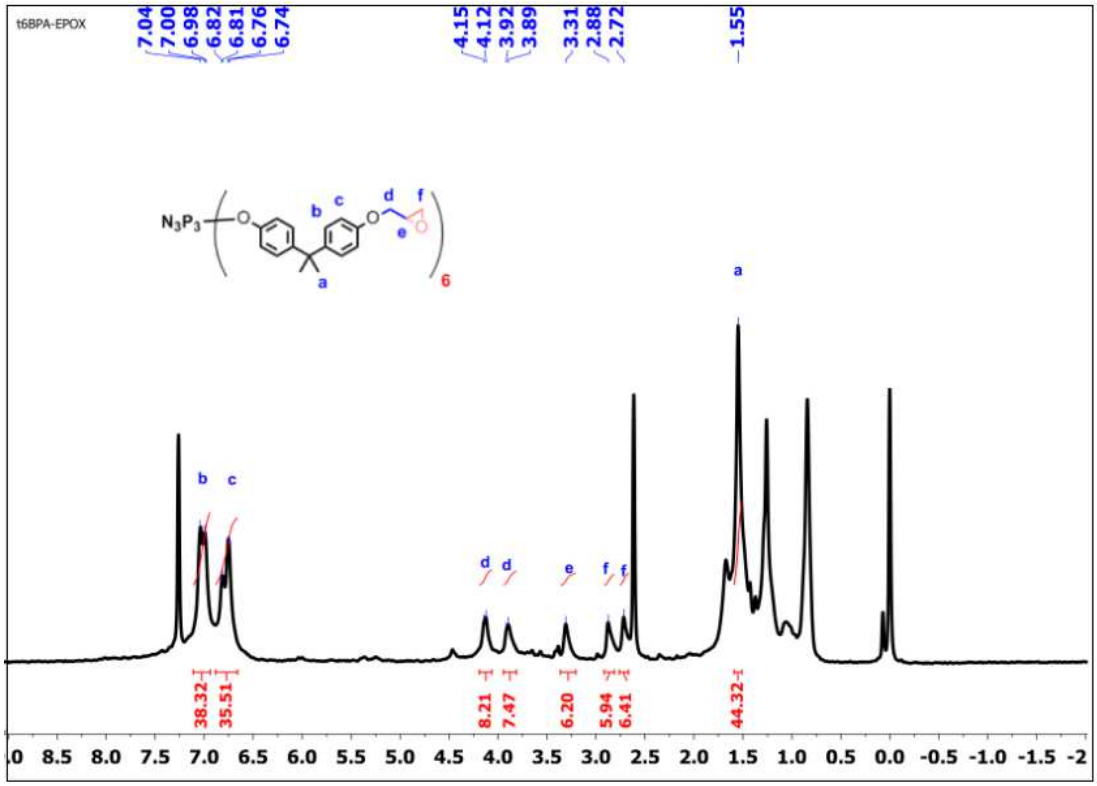

Şekil 4.21: 4 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

Şekil 4.22'de verilen ve $CDCl_3$ içerisinde alınmış olan dış referans olarak $H_3PO_4$'ün kullanıldığı protonlar ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu incelendiğinde yapıda bulunan [Ar-<u>P</u>$(OEt)_2$] fosfor atomuna ait pik δ=8,66 ppm'de tekli pik olarak gözlenmekte olup yapıyı desteklemektedir.



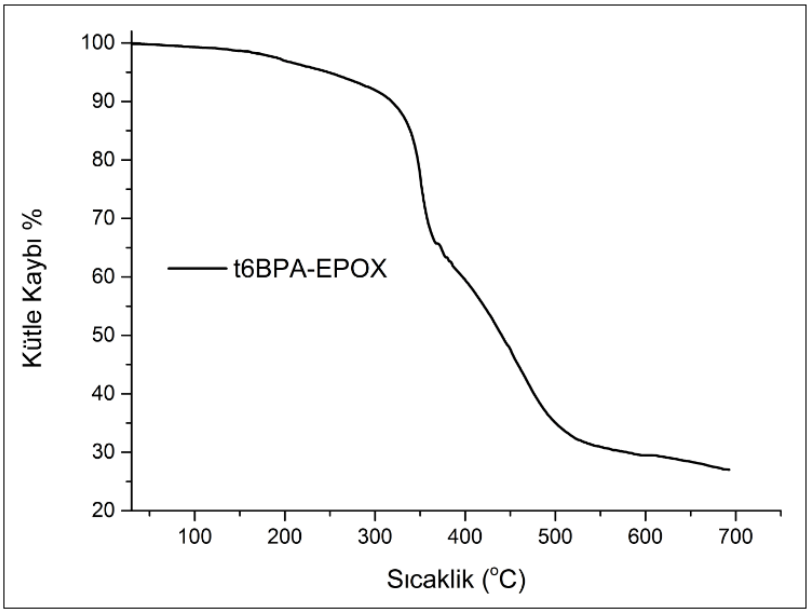

Şekil 4.22: 4 Bileşiğinin $^{31}P$ NMR Spektrumu.

Şekil 4.23'de verilen **4** bileşiğinin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde alınan $^1H$ NMR spektrumu incelendiğinde; (C-(C<u>H</u>$_3$)$_2$)) gruplarına ait metil protonu δ=1.55 ppm'de keskin pik olarak gözlenmektedir. (Ar-H) grubuna ait aromatik protonların piki δ=6.74-7.04 ppm aralığında gözlenmektedir. (O-C<u>H</u>$_2$-CH) grubuna ait proton piki δ= 3.89-4.15 ppm'de gözlenmektedir. (O-CH$_2$-C<u>H</u>) grubuna ait proton piki δ= 3.31 ppm aralığında, (CH-O-C<u>H</u>$_2$) epoksi grubuna ait protonu δ= 2.72-2.88 ppm aralığında gözlenmektedir.




Şekil 4.23: 4 Bileşiğinin $^1H$ NMR Spektrumu.

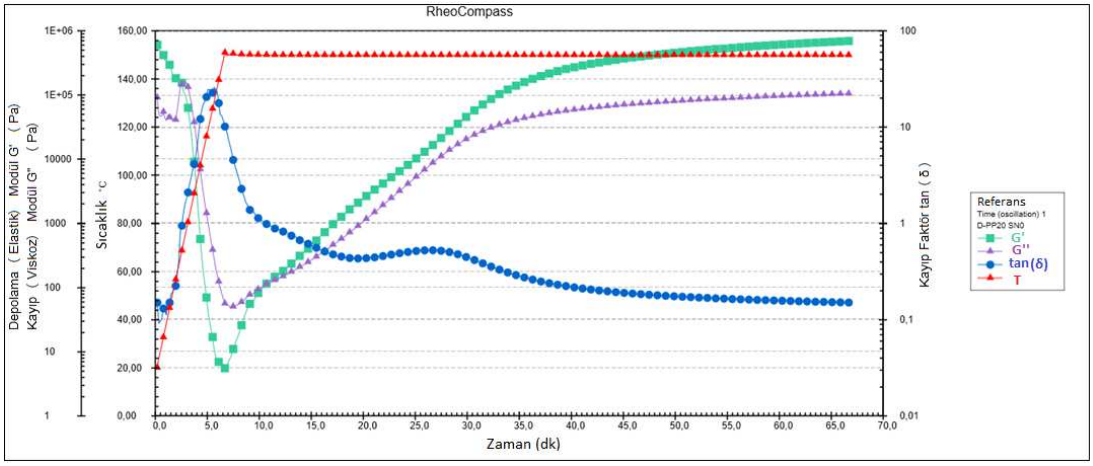
Şekil 4.24'te verilen **4** bileşiğinin TGA grafiğinde bileşiğin ilk bozunma başlangıç sıcaklığının (Td) 350 °C olduğu ve 700 °C'de %27'sinin bozunmadan kaldığı tespit edildi.




Şekil 4.24: 4 Bileşiğinin TGA grafiği.

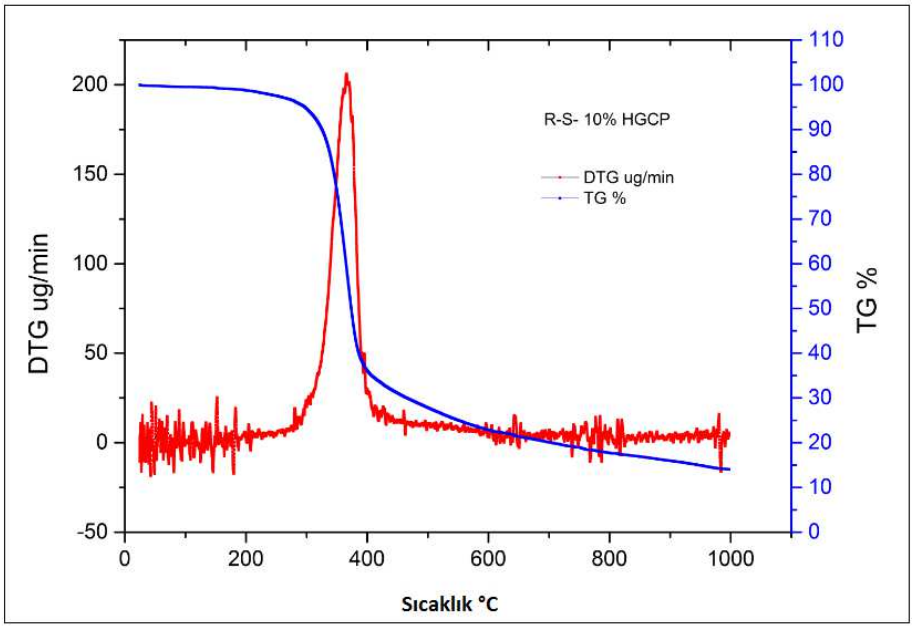
### 4.3.5. Referans Reçine-Sertleştirici (R-S) ve Hibrit Bileşik Karışımları

Şekil 4.25'te verilen referans karışımın reoloji verilerine göre sıcaklığın 150 °C'de sabit kalması kürleme sıcaklığını belirlemede etkili bir faktör olmuştur. G' elastik modül reçinedeki katı fazı, G" viskoz modül ise karışımdaki sıvı fazın sıcaklıkla değişimini ifade etmektedir. İlk olarak 150 °C'de 7.dakikada kürlenmeye başlayan karışım, 10.dakikada jel fazına geçmektedir. G' - G" modülütelerin birlikte artışı kürlenmenin devam ettiğini göstermektedir. 30.dakikadan sonra bu iki modülün sabit bir hal alması karışımdaki çapraz bağlanmanın tamamlandığını ve katı-sıvı fazın sabit bir denge haline gelmeye başladığını ifade etmektedir. Bu da referans karışımın 150 °C'de 30 dk'da kürlendiğini gösterir niteliktedir.



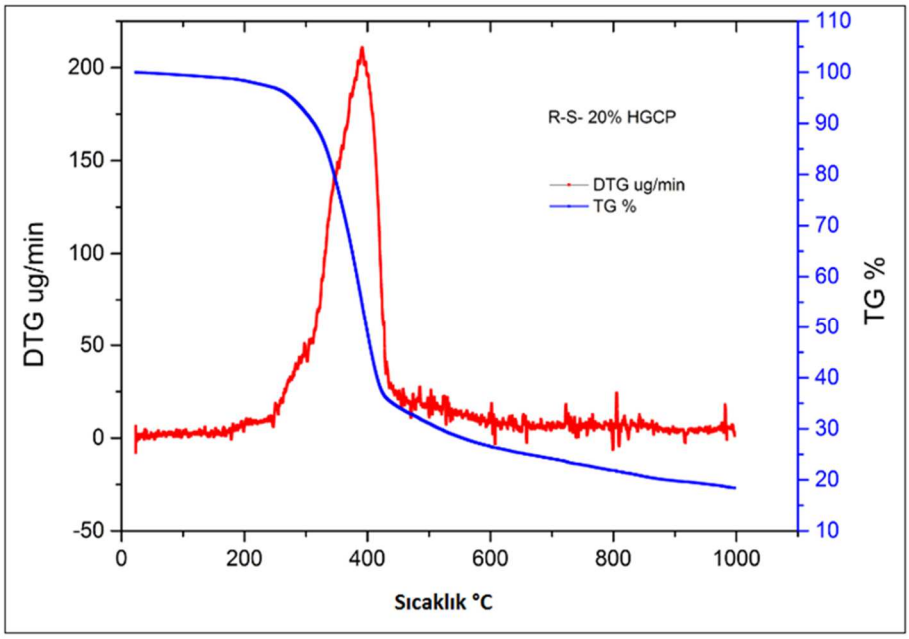

Şekil 4.25: Referans reçine-sertleştirici (R-S) karışımının reoloji grafiği.

Şekil 4.26'te verilen %10 HGCP içeren R-S karışımının TGA grafiğinde ise karışımın ilk bozunma başlangıç sıcaklığının (Td) 265 °C olduğu ve 1000 °C de bozunmadan %14' ünün kaldığı tespit edildi.



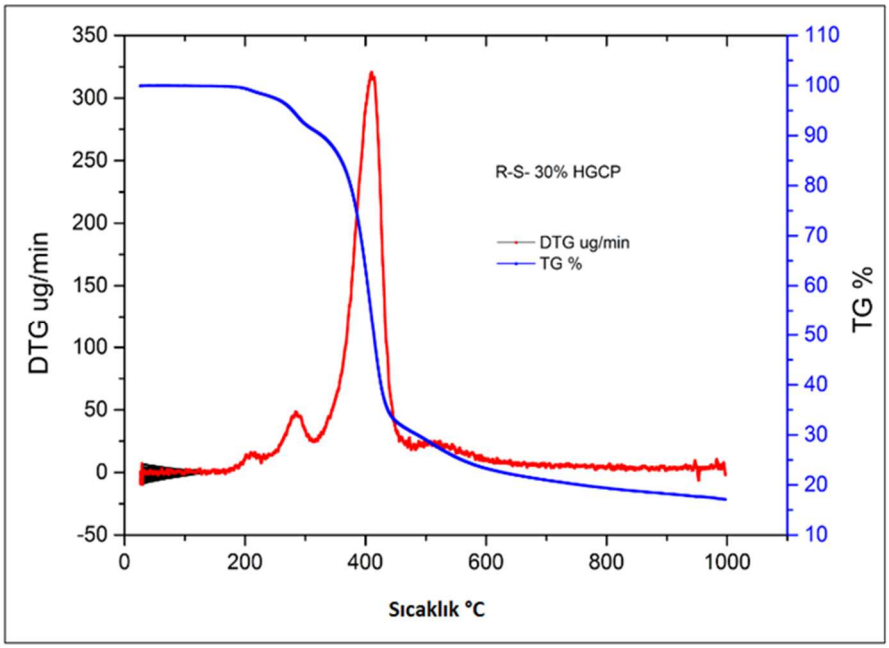

Şekil 4.26: %10 HGCP içeren R-S karışımının TGA grafiği.

Şekil 4.27'de verilen %20 HGCP içeren R-S karışımının TGA grafiğinde ise karışımın ilk bozunma başlangıç sıcaklığının (Td) 272 °C olduğu ve 1000°C'de bozunmadan %18'inin kaldığı tespit edildi.



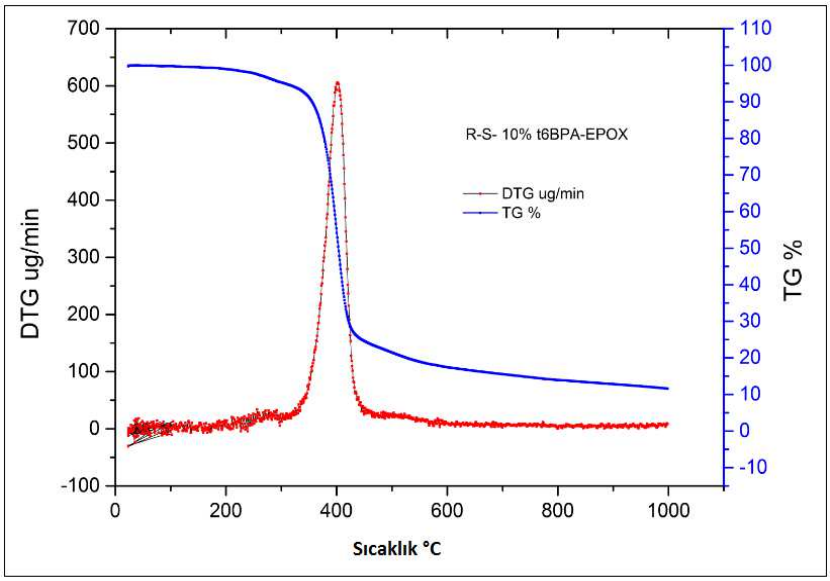

Şekil 4.27: %20 HGCP içeren R-S karışımının TGA grafiği.

Şekil 4.28'de verilen %30 HGCP içeren R-S karışımının TGA grafiğinde ise karışımın ilk bozunma başlangıç sıcaklığının (Td) 278 °C olduğu ve 1000°C'de bozunmadan %17'inin kaldığı tespit edildi.



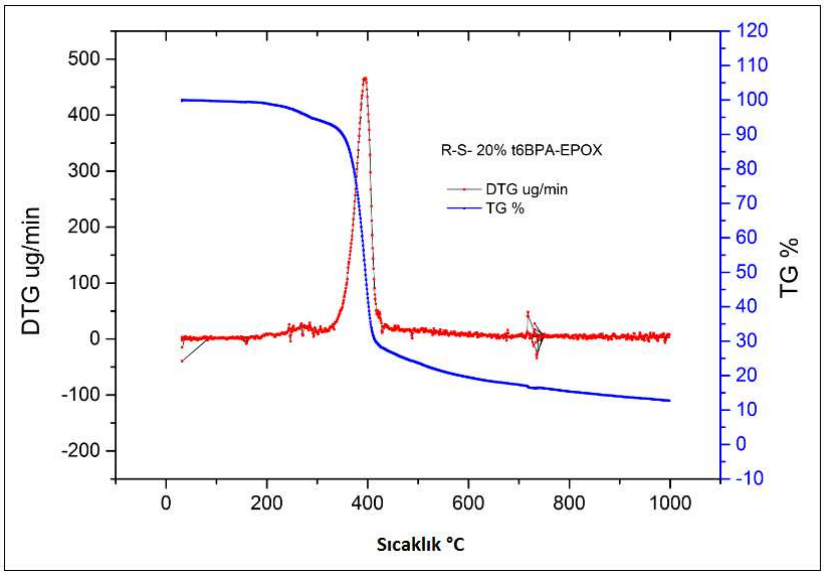

Şekil 4.28: %30 HGCP içeren R-S karışımının TGA grafiği.

Şekil 4.29'de verilen %10 t6BPA-EPOX içeren R-S karışımının TGA grafiğinde ise karışımın ilk bozunma başlangıç sıcaklığının (Td) 345 °C olduğu ve 1000°C'de bozunmadan %12'sinin kaldığı tespit edildi.



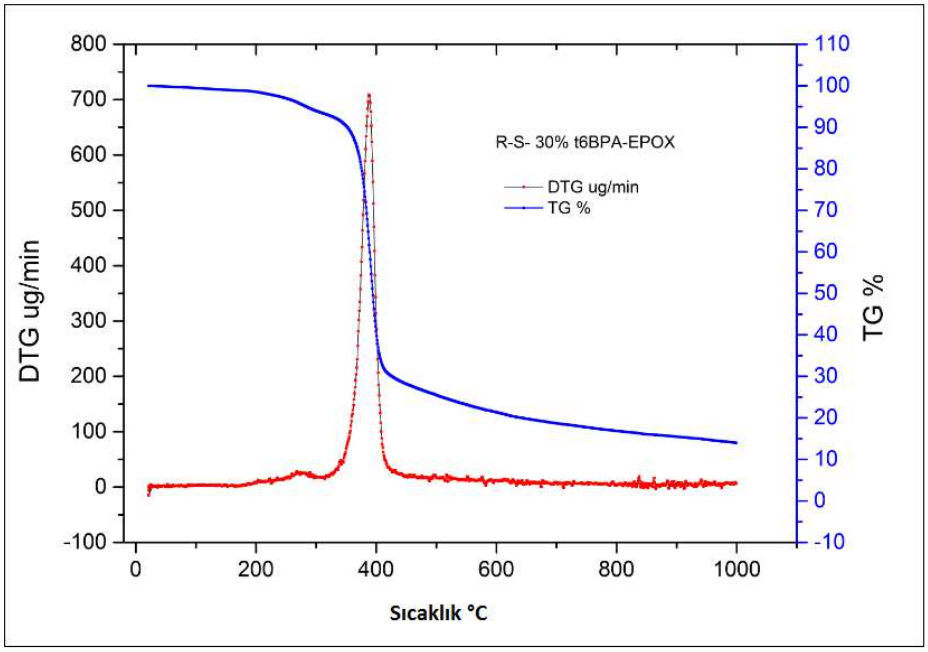

Şekil 4.29: %10 t6BPA-EPOX içeren R-S karışımının TGA grafiği.

Şekil 4.30'de verilen %20 t6BPA-EPOX içeren R-S karışımının TGA grafiğinde ise karışımın ilk bozunma başlangıç sıcaklığının (Td) 350 °C olduğu ve 1000°C'de bozunmadan %13'inin kaldığı tespit edildi.




Şekil 4.30: %20 t6BPA-EPOX içeren R-S karışımının TGA grafiği.

Şekil 4.31'de verilen %30 t6BPA-EPOX içeren R-S karışımının TGA grafiğinde ise karışımın ilk bozunma başlangıç sıcaklığının (Td) 355 °C olduğu ve 1000°C'de bozunmadan %14'ünün kaldığı tespit edildi.



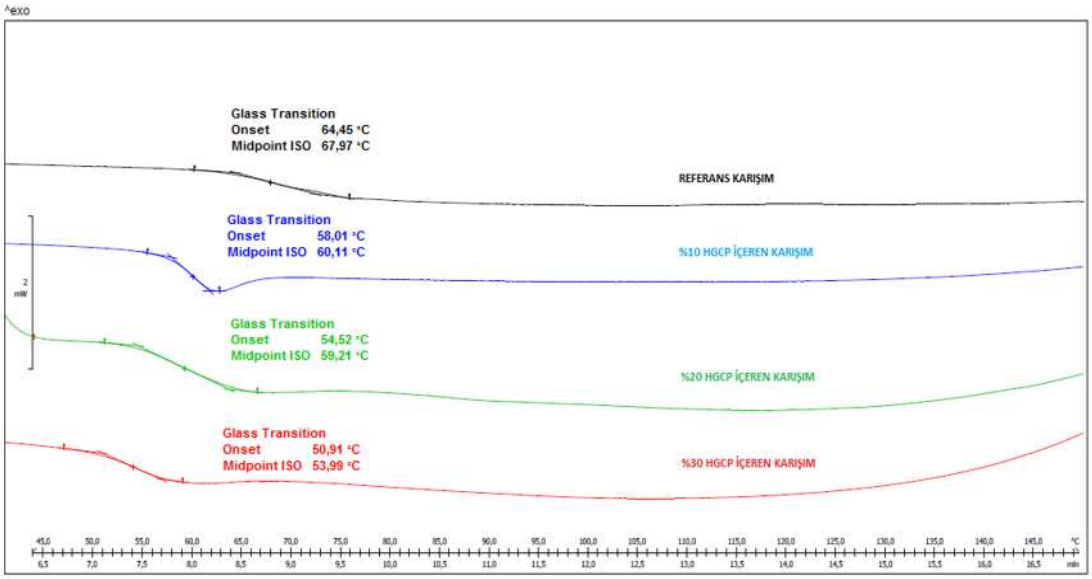

Şekil 4.31: %30 t6BPA-EPOX içeren R-S karışımının TGA grafiği.

# 5. SONUÇLAR

## 5.1. Referans R-S Karışımı ve Hibrit Bileşik Karışımlarının DSC Grafiklerinin Karşılaştırılması

Yapılan çalışmalarda referans karışım (R-S) ile (1) ve (4) hibrit bileşiklerini %10, %20 ve %30 oranlarında içeren reçine-sertleştirici karışımlarının 150°C/30 dakika kürlenme sonrası alınan DSC grafiklerinde Şekil 5.1'teki (1) maddesinin trimere bağlanan epoksi gruplarının düz zincirli bir yapıyla bağlı olması karışım içerisinde hibrit bileşiğin hareket kabiliyetini artırmasına ve Tg sıcaklığının düşmesine neden olmaktadır. Kürlenme sırasında epoksi gruplarının direk olarak reçine-sertleştirici ile temas halinde olması kürlenmenin daha hızlı olmasını sağladığı tahmin edilmektedir.

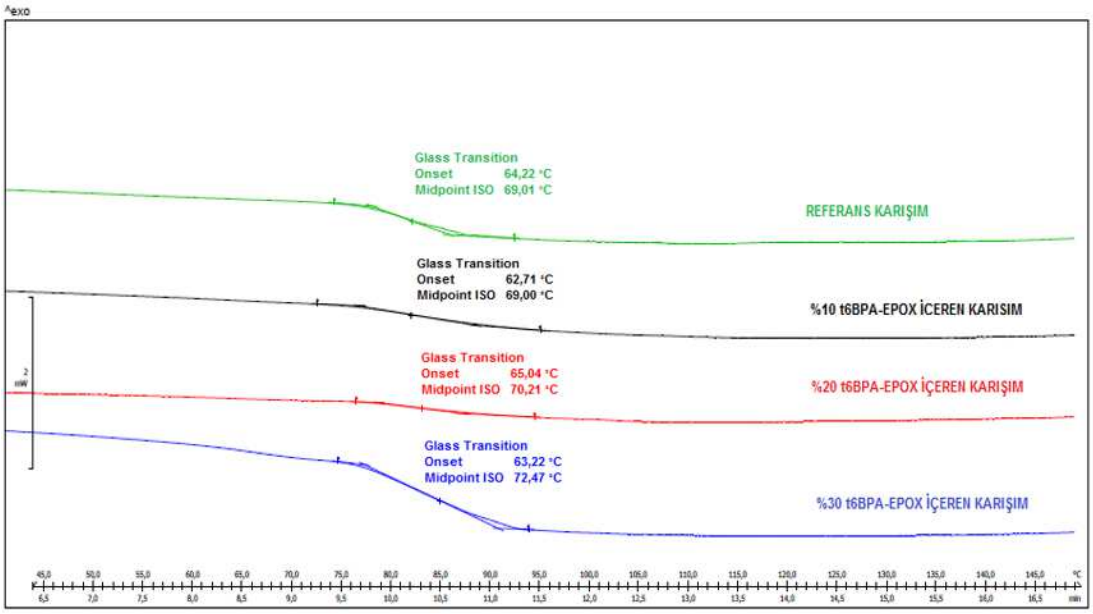
Fazla miktarda eklenen hibrit bileşikler plastikleştirici etki gösterebilir. Bu nedenle belli bir miktarın üzerinde özellikle %20'den sonra karışımın Tg'sinde düşmeye neden olmaktadır.




Şekil 5.1: Referans R-S karışımı ve %10, %20, %30 HGCP içeren karışımların DSC karşılatırma grafiği.

Katı haldeki (4) bileşiği yapısında bisfenol-A bulundurduğu için yapıya sertlik katarak reçine sertleştirici karışımı içerisinde bileşiğin hareket yeteneğini azaltmaktadır. Benzen bileşiğinin yapısında π-π bağlarının istiflenmesine, ikincil

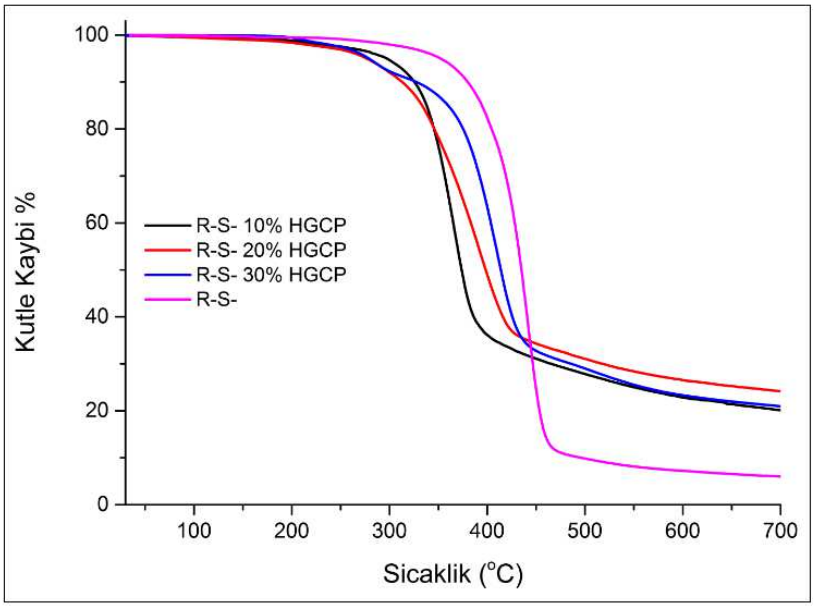
etkileşimler sayesinde molekülün paket halinde olmasına ve yapıya rijitlik katmasına neden olmuştur. DSC termografında (4) hibrit bileşiğini bulunduran karışımların Tg sıcaklıkları, (1) hibrit bileşiğinin olduğu karışımlara oranla tam tersi bir rezonans sergilemektedir. Az miktarda eklenen yapılarda bu artış fazla gözlenmezken, fazla miktarda eklenen özellikle %30'luk miktarın karışımın Tg'sinde belirgin derecede artmaya neden olduğu gözlemlenmiştir.




Şekil 5.2: Referans R-S karışımı ve %10, %20, %30 t6BPA-EPOX içeren karışımların DSC karşılatırma grafiği.

## 5.2. Referans R-S Karışımı ve Hibrit Bileşik Karışımların TGA Grafiklerinin Karşılaştırılması

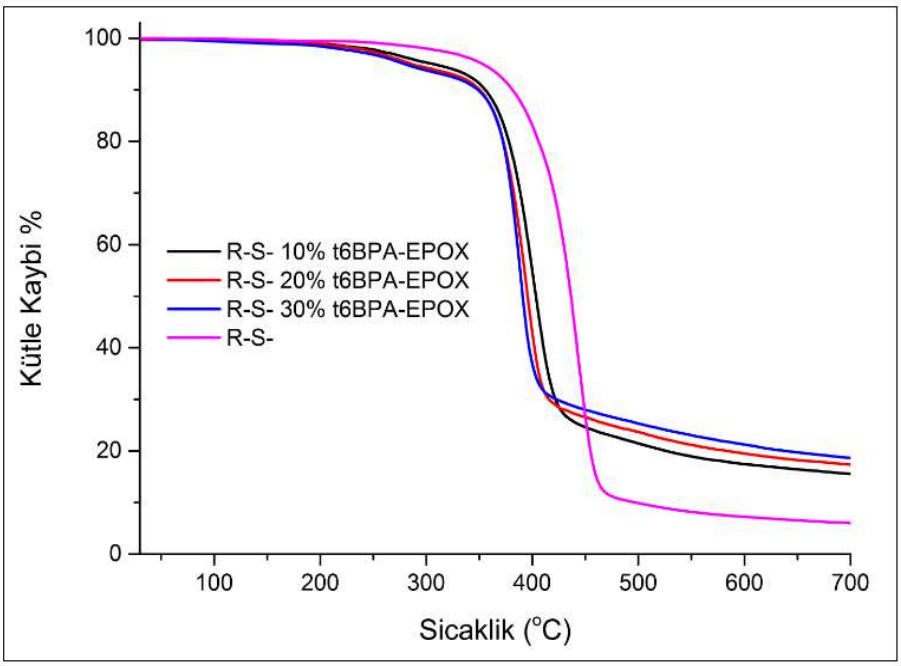
Şekil 5.3'teki referans R-S karışımı ve %10, %20, %30 HGCP içeren karışımların ilk bozunma sıcaklığının 265-280 $^{o}$C aralığında olduğu, referans karışımda bu değerin 345$^{o}$C olduğu gözlemlenmiştir. Karışıma eklenen hibrit HGCP bileşiklerinin, kütle kaybını önlediği görülmüştür. Fakat termal bozunma sıcaklığı ile ilgili bir genelleme yapılamamakla birlikte, %30 HGCP içeren karışımın referansa göre en yakın sonucu verdiği görülmüştür.




Şekil 5.3: Referans R-S karışımı ve %10, %20, %30 HGCP içeren karışımların TGA karşılaştırma grafiği.

Şekil 5.4'teki referans R-S karışımı ve %10, %20, %30 t6BPA-EPOX içeren karışımların TGA grafiklerinde, ilk bozunma sıcaklığının 345 ºC'de başladığı, bu değerin referansa yakın bir değer olduğu görülmektedir. Karışıma eklenen hibrit t6BPA-EPOX bileşiklerinin karışımın termal kararlılığını artırdığı, özellike %30 t6BPA-EPOX miktarın kütle kaybını, referansa göre dikkate değer derecede azalttığı görülmüştür.

Ayrıca sıvı epoksi reçine uygulamalarında kullanılabilecek HGCP hibrit bileşiğin formu viskoz sıvı yapıda bulunduğundan, katı epoksi reçine uygulamaları gerektiren çalışmalarda t6BPA-EPOX hibrit bileşiği alternatif reçine olma özelliği göstermektedir.




Şekil 5.4: Referans R-S karışımı ve %10, %20, %30 t6BPA-EPOX içeren karışımların TGA karşılatırma grafiği.

# KAYNAKLAR


[1] Xu G. R., Xu M. J., Li B., (2014), "Synthesis and characterization of a novel epoxy resin based on cyclotriphosphazene and its thermal degradation and flammability performance", Polymer Degradation and Stability, 109, 240-248.

[2] Cheng J., Chen J., Yang W. T., Cochran J. K., (2007), "Synthesis and characterization of novel multifunctional epoxy resin", Chinese Chemical Letters, 18, 469-472.

[3] Wan J., Li C., Bu Z. Y., Xu C. J., Li B. G., Fan H., (2012), "A comparative study of epoxy resin cured with a linear diamine and a branched polyamine", Chemical Engineering Journal, 188, 160-172.

[4] Saba N., Jawaid M., Alothman O. Y., Paridah MT., Hassan A., (2016), "Recent advances in epoxy resin, natural fiber-reinforced epoxy composites and their applications", Journal of Reinforced Plastics and Composites, 35(6) 447-470.

[5] Lu S. Y., Hamerton I., (2002), "Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers", Progress in Polymer Science., 27, 1661-1712.

[6] Sun J., Wang X., Wu D., (2012), "Novel Spirocyclic Phosphazene-Based Epoxy Resin for Halogen-Free Fire Resistance: Synthesis, Curing Behaviors, and Flammability Characteristics", ACS Applied Materials & Interfaces", 4(8), 4047-61.

[7] Zarybnicka L., Bacovska R., Vecera M., Snuparek J., Alberti M., Rychly J., Kalenda P., (2015), "Synthesis of curing agent for epoxy resin based on halogenophosphazene", Journal of Applied Polymer Science, 42917-42917.

[8] Jin F. L., Li X ., Park S. J., (2015), "Synthesis and application of epoxy resins: A review", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 29, 1–11.

[9] Azeez A. A., Rhee K. Y., Park S. J., Hui D., (2012), "Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review", Composites Part B: Engineering, Elsevier, 45(1), 308–320.

[10] Petrie E. M., (2006), "Epoxy Adhesive Formulations", McGraw-Hill.

[11] Yang C., Yang Z. G., (2012), "Synthesis of Low Viscosity, Fast UV Curing Solder Resist Based on Epoxy Resin for Ink-Jet Printing", Journal of Applied Polymer Science, 1, 187-192.

[12] Czub P., (2008), "Synthesis of high-molecular-weight epoxy resins from modified natural oils and Bisphenol A or Bisphenol A-based epoxy resins", Polymers for Advanced Technologies, 20, 194-208.

[13] Wu C. C., Lee W. J., (2008), "Synthesis and Properties of Copolymer Epoxy Resins Prepared from Copolymerization of Bisphenol A, Epichlorohydrin, and Liquefied Dendrocalamus latiflorus", Journal of Applied Polymer Science, 116, 2065-2073.

[14] Kultzow R., Foxhill S., (2007), "Cycloaliphatic Epoxy Resins", Presented at a meeting of the Thermoset Resin Formulators Association at the Hyatt Regency Savannah in Savannah, Georgia, 10-11 September.

[15] Tao Z., Yang S., Chen J., Fan L., (2007), "Synthesis and characterization of imide ring andsiloxane-containing cycloaliphatic epoxy resins", European Polymer Journal 43, 1470-1479.

[16] Gao N., Liu W., Yan Z., Wang Z., (2013), "Synthesis and properties of transparent cycloaliphatic epoxy–silicone resins for opto-electronic devices packaging", Optical Materials, 35, 567-575.

[17] Park S. J., Kim T. J., Lee J. R., (2000), "Cure Behavior of Diglycidylether of Bisphenol A/Trimethylolpropane Triglycidylether Epoxy Blends Initiated by Thermal Latent Catalyst", Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 38, 2114-2123.

[18] Park S. J., Jin F. L., Lee J. R., (2004), "Thermal and mechanical properties of tetrafunctional epoxy resin toughened with epoxidized soybean oil", Materials Science and Engineering A, Elsevier, 374, 109-114.

[19] Aouf C., Nouailhas H., Fache M., Caillol S., Boutevin B., Fulcrand H., (2013), "Multi-functionalization of gallic acid. Synthesis of a novel bio-based epoxy resin", European Polymer Journal, Elsevier, 49, 1185-1195.

[20] Park S. J., Seo M. K., Lee J. R., (2000), "Isothermal Cure Kinetics of Epoxy/Phenol-Novolac Resin Blend System Initiated by Cationic Latent Thermal Catalyst", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 38(16), 2945-2956.

[21] Lin C. H., Wang C. S., (2001), " Novel phosphorus-containing epoxy resins Part I. Synthesis and properties", Polymer, Elsevier, 42, 1869-1878.

[22] Stemmelen M., Pessel F., Lapinte V., Caillol S., Habas J. P., Robin J .J., (2013), "A Fully Biobased Epoxy Resin from Vegetable Oils: From the Synthesis of the Precursors by Thiol-ene Reaction to the Study of the Final Material" Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 49, 2434-2444.

[23] Jin F. L., Park S. J., (2008), "Thermomechanical behavior of epoxy resins modified with epoxidized vegetable oils", Polymer International, 57(4), 577-583.

[24] Thulasiraman V., Rakesh S., Sarojadevi M., (2008). "Synthesis and Characterization of Chlorinated Soy Oil Based Epoxy Resin/Glass Fiber Composites", Polymer Composites, 30(1), 49-58.

[25] Lee J. R., Jin F.L., Park S. J., Park J.M., (2004), "Study of new fluorine-containing epoxy resin for low dielectric constant.", Surface and Coatings Technology, Elsevier, 180–181, 650-654.

[26] Park S. J., Jin F.L., Shin J. S., (2005), "Physicochemical and mechanical interfacial properties of trifluorometryl groups containing epoxy resin cured with amine", Materials Science and Engineering A, Elsevier, 390, 240-245.

[27] Tao Z., Yang S., Ge Z., Chen J., Fan L., (2007), "Synthesis and properties of novel fluorinated epoxy resins based on 1,1-bis(4-glycidylesterphenyl)-1-(30-trifluoromethylphenyl)-2,2,2-trifluoroethane", European Polymer Journal, Elsevier, 43, 550-560.

[28] Zhang W., Li X., Yang R., (2011), "Pyrolysis and fire behaviour of epoxy resin composites based on aphosphorus-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (DOPO-POSS)", Polymer Degradation and Stability, Elsevier, 96, 1821-1832.

[29] Liu W., Wang Z., Xiong L., Zhao L., (2011), "Phosphorus-containing liquid cycloaliphatic epoxy resins for reworkable environment-friendly electronic packaging materials", Polymer, Elsevier, 51, 4776-4783.

[30] Wang X., Zhang Q., (2004), "Synthesis, characterization, and cure properties of phosphorus-containing epoxy resins for flame retardance", European Polymer Journal, Elsevier, 40, 385-395.

[31] Liu R., Wang X., (2009), "Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin", Polymer Degradation and Stability, Elsevier, 94, 617-624.

[32] Mercado L. A., Galia M., Reina J. A., (2006), "Silicon-containing flame retardant epoxy resins: Synthesis, characterization and properties", Polymer Degradation and Stability, Elsevier, 91, 2588-2594.

[33] Liu W., Wang Z., Chen Z., Li J., Zhao L., (2012), "Synthesis and properties of two novel silicon-containing cycloaliphatic epoxy resins for electronic packaging application", Polymers for Advanced Technologies, 23(3), 367-374.

[34] Park S. J., Jin F. L., Lee J. R., (2005), "Synthesis and Characterization of a Novel Silicon-Containing Epoxy Resin", Macromolecular Research, 13, 8-13.

[35] Wang Z., Jiang J., Zhang D., Cheng R., (2012), "Synthesis and Characterization of High-Performance Epoxy Resin Based on Disiloxane and 4,4'-Oxybis(benzoic acid) Ester", Journal of Applied Polymer Science, 123, 2485-2491.

[36] Xu H. J., Jin F.L., Park S. J., (2009), "Synthesis of a Novel Phosphorus-containing Flame Retardant for Epoxy Resins", Bulletin of the Korean Chemical Society, 30, 2643-2646.

[37] Hsu Y. G., Lin K. H., Lin T. Y., Fang Y. L., Chen S. C., Sung Y. C., (2012), "Properties of epoxy-amine networks containing nanostructured ether-crosslinked domains", Materials Chemistry and Physics, Elsevier, 132, 688-702.

[38] Parıldar R. A., Ibik A. A. B., (2013), "Characterization of tertiary amine and epoxy functional all-acrylic coating system", Progress in Organic Coatings, Elsevier, 76, 955-958.

[39] Park S. J., Jin F.L., Lee J. R., Shin J. S., (2005), "Cationic polymerization and physicochemical properties of a biobased epoxy resin initiated by thermally latent catalysts", European Polymer Journal, Elsevier, 41, 231-237.

[40] Çelebi E. B., Hacıvelioğlu F., (2017), "Preparation of sulfonic acid functional proton conducting phosphazenes by covalent protection", Polymer Chemistry,8 , 3022-3033.

[41] Dumanogulları F. M., (2006), "Bis(fenoksi) Fosfazen Türevlerinin Sentezi Ve Yapıları", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.

[42] Sayan İ., (2019), "Fosfazen Esaslı Polimer Plastikleştiricilerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.

[43] Akbaş H., (2011), "Mono- ve bis-spiro halkalı fosfazen türevlerinin sentezi, spektroskopik ve stereojenik özelliklerinin incelenmesi, moleküler ve kristal yapılarının belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.

[44] Ogueri K. S., Allcock H. R., Laurencin C. T. , (2019), "Polyphosphazene Polymer". Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 1-23.

[45] Allen D. W., Tebby J. C., Loakes D., (2011), "Organophosphorus Chemistry", 40, The Royal Society of Chemistry, 1-51.

[46] Özen F., Koran K., Aslan F., Arslan M., (2014), "Hekza-(2-Formil–5-Metoksifenoksi)Siklotrifosfazen'in Schiff Bazı Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu", European Journal of Science and Technology, 1,69-75,

[47] Gouri M. E., Bachiri A. E., Hegazi S. E., Rafik M., Harfi A. E., (2009), "Thermal degradation of a reactive flame retardant based on cyclotriphosphazene and its blend with DGEBA epoxy resin", Polymer Degradation and Stability, Elsevier, 94, 2101-2106.

# ÖZGEÇMİŞ

Cengiz AYAR 1986 yılında İstanbul/Kadıköy'de doğdu. 2005 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2010 yılında tamamlamasının ardından 2013 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.