

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZİ

AZOMETİN İÇEREN
EPOKSİ REÇİNELERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Murat GÜL

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 12/03/2010


Tez Danışmanı


Prof. Dr. İsmet KAYA

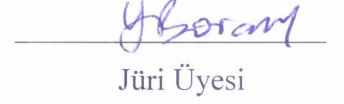
ÇANAKKALE


DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

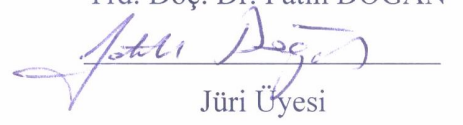
Murat GÜL tarafından Prof. Dr. İsmet KAYA yönetiminde hazırlanan “Azometin İçeren Epoksi Reçinelerin Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmet KAYA

Yönetici

Prof. Dr. Mahir ALKAN

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Yakup BARAN

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Cengiz CANER

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Fatih DOĞAN

Jüri Üyesi

Sıra No: 31

Tez Savunma Tarihi: 12 / 03 / 2010

Prof. Dr. Ahmet ERDEM

Fen Bilimleri Enstitüsü

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Murat GÜL

TEŞEKKÜR

Öğrencilik hayatım boyunca benden destek, ilgi ve hoşgörüsünü esirgemeyen, bu çalışmanın her safhasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. İsmet KAYA'ya hayat boyu saygı ve şükranlarımı sunarım.

Benim bu durumlara gelmemde büyük emeđi olan Annem ve Babama teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bana yardımcı olan Uzman Bayram KIZILKAYA'ya, Süleyman ÇULHAOĞLU'na, Dr. Ali BİLİCİ'ye, arkadaşlarım Uğur BOYACIOĐLU ve Şeküre BOYACIOĐLU'na, maddelerimin TG / DTA ve DSC ölçümlerini yapan Uzman Dilek ŐENOL'a teşekkür ederim.

Ayrıca okul hayatım boyunca benden manevi desteğini eksik etmeyen nişanlım Neşe KÖSEDAĐI'na teşekkür ederim.

Murat GÜL

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

TETA	Trietilen tetraamin
TEA	Trietilen amin
DETA	Dietilen triamin
DDS	Diaminodifenil sülfon
DMA	Dimetil anilin
BGE	n-Bütil glisidil eter
PGE	Fenil glisidil eter
TPA	Tereftalaldehit
PPDA	<i>p</i> -fenilen daimin
EPC	Epiklorhidrin
NaOH	Sodyum hidroksit
DMSO	Dimetil sülfoksit
DMF	N,N'-dimetil formamit
EtOH	Etanol
HCl	Hidroklorik Asit
THF	Tetrahidrofur
NMP	N-metil prolidon
FT-IR	Fourier transform infrared spektroskopisi
DTA	Diferansiyel termal analiz
TGA	Termogravimetrik analiz
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
NMR	Nükleer manyetik rezonans
APTPA	2,2'-{1,4-fenilenbis[metilidennitrilo]} difenol
MAPTPA	2,2'-{1,4-fenilenbis[metilidennitrilo]} bis(4-metilfenol)
BAPTPA	2,2'-{1,4-fenilenbis[metilidennitrilo]} bis(4- <i>tert</i> -bütilfenol)
NAPTPA	2,2'-{1,4-fenilenbis[metilidennitrilo]} bis(4-nitrofenol)
HBADPM	4,4'-{metilenbis[4,1-fenilennitrilometiliden]} difenol
VADPM	4,4'-{metilenbis[4,1-fenilennitrilometiliden]} bis(2-metoksifenol)
BVADPM	4,4'-{metilenbis[4,1-fenilennitrilometiliden]} bis(2-brom-6-metoksi fenol)
NVADPM	4,4'-{metilenbis[4,1-fenilennitrilometiliden]} bis(2-metoksi-6-nitro fenol)
EP1	APTPA Schiff bazı ile elde edilen epoksi reçinesi

EP2	MAPTPA Schiff bazı ile elde edilen epoksi reçinesi
EP3	BAPTPA Schiff bazı ile elde edilen epoksi reçinesi
EP4	NAPTPA Schiff bazı ile elde edilen epoksi reçinesi
EP5	HBADPM Schiff bazı ile elde edilen epoksi reçinesi
EP6	VADPM Schiff bazı ile elde edilen epoksi reçinesi
EP7	BVADPM Schiff bazı ile elde edilen epoksi reçinesi
EP8	NVADPM Schiff bazı ile elde edilen epoksi reçinesi
EP1-Curing	İyileştirilmiş EP1 reçinesi
EP2-Curing	İyileştirilmiş EP2 reçinesi
EP3-Curing	İyileştirilmiş EP3 reçinesi
EP4-Curing	İyileştirilmiş EP4 reçinesi
EP5-Curing	İyileştirilmiş EP5 reçinesi
EP6-Curing	İyileştirilmiş EP6 reçinesi
EP7-Curing	İyileştirilmiş EP7 reçinesi
EP8-Curing	İyileştirilmiş EP8 reçinesi

ÖZET

AZOMETİN İÇEREN EPOKSİ REÇİNELERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Murat GÜL

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

12/03/2010, 95

Yeni epoksi reçineleri, hidroksi grubu taşıyan Schiff bazı monomerlerinden iki basamakta hazırlandı. Birinci basamak hidroksi grubu taşıyan Schiff bazı bileşiklerinin kondenzasyonla sentezlenmesidir. İkinci basamak, epoksi reçinesi elde etmek için Schiff bazı monomerleri ile epiklorhidrinin (EPC) kondenzasyon reaksiyonunu içermektedir. Elde edilen ürünlerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı. Bileşiklerin termal analizleri için TG-DTA ve DSC ölçümleri yapıldı.

Termal analiz sonuçları incelendiğinde, aromatik aminle iyileştirilmiş epoksi reçinelerin termal kararlılıkları epoksi reçinelerinkinden daha yüksek olduğu gözlemlendi. Reçinelerin ve Schiff bazlarının TG analizlerine göre, reçinelerin 1000 °C'de Schiff bazlarından daha yüksek miktarda kalıntı bıraktığı bulundu. İyileştirilmiş EP3 ve EP6 reçineleri diğer reçinelerden daha yüksek termal kararlılık gösterdi. İyileştirilmiş EP3 ve EP6 reçinelerinin ilk bozunma sıcaklıkları sırasıyla 258 °C ve 269 °C, 1000 °C'deki kütle kayıpları % 66,43 ve % 66,56 olarak bulundu.

İyileştirilmiş epoksi-amin sistemlerinin kaplama uygulamaları için kimyasal dayanıklılıkları asidik, bazik ve organik çözücü ortamlarında belirlendi. Ayrıca korozyon testleri için HCl, NaOH, DMSO, DMF, N-metil prolidon, etanol, THF ve aseton kullanıldı. Kimyasal kararlılık verileri, reçinelerin asidik, alkali ve çeşitli organik çözücülere karşı yüksek kimyasal dayanıklılığa sahip olduklarını gösterdi.

Anahtar sözcükler: Schiff Bazı; Epoksi reçinesi; Termal bozunma; Kimyasal dayanıklılık

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF EPOXY RESIN CONTAINING AZOMETHINE

Murat GÜL

Çanakkale Onsekiz Mart University
Graduate School of Science and Engineering
Chair for Chemistry Thesis of Ph. D.
Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA
12/03/2010, 95

New epoxy resins were prepared from hydroxy substituted Schiff base monomers through two steps. The first step is synthesis of hydroxy substituted Schiff base compounds by condensation reaction. The second step includes the condensation reaction between Schiff base monomers with epichlorohydrine (EPC) to obtain epoxy resins. The structures of resulting compounds were confirmed by FT-IR, ^1H - and ^{13}C -NMR. TG-DTA and DSC measurements were made for thermal analysis of compounds.

When looked for thermal stability data, it was seen that cured epoxy resins with aromatic amine possess higher thermal stability than that epoxy resins. According to TG analysis of resins and Schiff bases, it was found that resins were formed higher carbines residue than Schiff bases at 1000 °C. Cured EP3 and EP6 resins demonstrated higher thermal stability according to other resins. The initial degradation temperatures and 66.43 %, 66.56 % weight loss of cured EP3 and EP6 resins were found to be 258 °C, 269 °C and 1000 °C, respectively.

Chemical resistance of the cured epoxy-amine systems in acidic, alkaline and organic solvents were determined for coating applications. HCl, NaOH, DMSO, DMF, N-methyl prolidone, ethanol, THF and acetone were also used for corrosion tests. Chemical resistance data show that synthesized resins have good chemical resistance against various acidic, alkaline and common organic solvents.

Keywords: Schiff Base; Epoxy resin; Thermal degradation; Chemical resistance

İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAV SONUÇ BELGESİ.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
BÖLÜM 1-GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 -ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	2
2.1. Epoksi Reçineleri Hakkında Genel Bilgiler.....	2
2.2. Epoksi Sistemlerinde Kullanılan Kimyasallar.....	8
2.2.1. İyileştirme Ajanı.....	8
2.2.2. Seyreltici ve Çözücüler.....	8
2.2.3. Dolgu Maddeleri	8
2.3. Endüstri.....	8
2.4. Epoksi Reçinelerinin Kullanıldığı Alanlar.....	9
2.4.1. Boya ve Kaplamalar.....	9
2.4.2. Yapıştırıcılar.....	9
2.4.3. Endüstriyel Araçlar ve Kompozitler.....	9
2.4.4. Elektrik Sistemleri ve Elektronik.....	10
2.4.5. Denizcilik Uygulamaları.....	11
2.4.6. Uzay Uygulamaları.....	11
2.5. Epoksi Reçinelerinin Sentezi.....	11
2.6. Epoksi Reçinelerinin İyileştirilmesi.....	13
2.7.Schiff Bazlarının Özellikleri ve Uygulama Alanları.....	15
2.7.1 Schiff Bazlarının Kararlılıkları.....	17
2.7.2. Schiff Bazlarının Epoksi Sistemlerde Kullanılması.....	20
2.8. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	21
2.8.1. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	21
2.8.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	22
2.8.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	22
BÖLÜM 3 - MATERYAL VE YÖNTEM.....	23

3.1. Materyal.....	23
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	23
3.1.2. Kullanılan Aletler.....	23
3.2. Yöntem.....	24
3.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi.....	24
3.2.1.1. 2,2'-{1,4-fenilenbis[metilidennitrilo]} difenol'ün (APTPA) Sentezi.....	24
3.2.1.2. 2,2'-{1,4-fenilenbis[metilidennitrilo]} bis(4-metilfenol) 'ün (MAPTPA) Sentezi.....	24
3.2.1.3. 2,2'-{1,4-fenilenbis[metilidennitrilo]} bis(4-<i>tert</i>-bütil fenol)'ün (BAPTPA) Sentezi.....	24
3.2.1.4. 2,2'-{1,4-fenilenbis[metilidennitrilo]} bis(4-nitrofenol)'ün (NAPTPA) Sentezi.....	25
3.2.1.5. 4,4'-{metilenbis[4,1-fenilennitrilometiliden]} difenol'ün (HBADPM) Sentezi.....	25
3.2.1.6. 4,4'-{metilenbis[4,1-fenilennitrilometiliden]} bis(2-metoksi fenol)'ün (VADPM) Sentezi.....	26
3.2.1.7. 4,4'-{metilenbis[4,1-fenilennitrilometiliden]} bis(2-brom-6-metoksi fenol)'ün (BVADPM) Sentezi.....	26
3.2.1.8. 4,4'-{metilenbis[4,1-fenilennitrilometiliden]} bis(2-metoksi-6-nitro fenol)'ün (NVADPM) Sentezi.....	27
3.2.2. Epoksi Reçinelerinin Sentezi.....	27
3.2.2.1. APTPA ile Epoksi Reçinesi (EP1) Sentezi.....	27
3.2.2.2. MAPTPA ile Epoksi Reçinesi (EP2) Sentezi.....	28
3.2.2.3. BAPTPA ile Epoksi Reçinesi (EP3) Sentezi.....	28
3.2.2.4. NAPTPA ile Epoksi Reçinesi (EP4) Sentezi.....	29
3.2.2.5. HBADPM ile Epoksi Reçinesi (EP5) Sentezi.....	29
3.2.2.6. VADPM ile Epoksi Reçinesi (EP6) Sentezi.....	30
3.2.2.7. BVADPM ile Epoksi Reçinesi (EP7) Sentezi.....	30
3.2.2.8. NVADPM ile Epoksi Reçinesi (EP8) Sentezi.....	31
3.2.3. Epoksi Reçinelerinin İyileştirilmesi.....	32
3.2.4. Epoksi Reçinelerinin Kimyasal Dayanım Testleri.....	32
BÖLÜM 4 - ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	33

4.1. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri.....	33
4.1.1. Sentezlenen Maddelerin UV-Vis Spektrumları.....	33
4.1.1.1. Dialdehit Serisi Schiff Bazlarının UV-Vis Spektrumları.....	33
4.1.1.2. Diamin Serisi Schiff Bazlarının UV-Vis Spektrumları.....	34
4.1.2. Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları.....	35
4.1.2.1. Schiff Bazlarının FT-IR Spektrumları.....	35
4.1.2.2. Sentezlenen Epoksi Reçinelerinin FT-IR Spektrumları.....	36
4.1.3. Sentezlenen Bileşiklerin ¹H-NMR Spektrumları.....	38
4.1.3.1. Dialdehit Serisi Schiff Bazlarının ¹H-NMR ve ¹³C NMR	
Spektrumları.....	38
4.1.3.2. Diamin Serisi Schiff Bazlarının ¹H-NMR ve ¹³C NMR	
Spektrumları.....	45
4.1.3.3. Dialdehit Serisi Epoksi Reçinelerinin ¹H-NMR	
Spektrumları.....	54
4.1.3.4. Diamin Serisi Epoksi Reçinelerinin ¹H-NMR	
Spektrumları.....	57
4.2. Sentezlenen Bileşiklerin TG, DTG, DTA ve DSC Analizleri.....	61
4.2.1. Dialdehit Serisi Schiff Bazlarının TG, DTG ve DTA Analizleri.....	61
4.2.2. Diamin Serisi Schiff Bazlarının TG, DTG ve DTA Analizleri.....	64
4.2.3. Dialdehit Serisi Epoksi Reçinelerinin TG, DTG ve DTA Analizleri	67
4.2.4. Diamin Serisi Epoksi Reçinelerinin TG, DTG ve DTA Analizleri...	70
4.2.5. İyileştirilmiş Dialdehit Serisi Epoksi Reçinelerinin TG, DTG,	
DTA ve DSC Analizleri.....	73
4.2.6. İyileştirilmiş Diamin Serisi Epoksi Reçinelerinin TG, DTG, DTA	
ve DSC Analizleri.....	79
4.3. Sentezlenen Epoksi Reçinelerinin Kimyasal Dayanım Testleri.....	84
BÖLÜM 5 - SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	86
KAYNAKLAR.....	88
Çizelgeler.....	I
Şekiller.....	II
Özgeçmiş.....	VII

BÖLÜM 1**GİRİŞ**

Epoksi veya poliepoksit, sertleştirici veya bir katalizleme ajanıyla karıştırıldığında polimerizasyon ve çapraz bağlanma işlemleri ile iyileştirilen termosetting epoksit polimerleridir. En çok bilinen epoksi reçinesi epiklorhidrin ve bisfenol-A ile elde edilen reçinedir. Epiklorhidrinden epoksi reçinesi elde etmek için ilk ticari girişim 1927 yılında Amerika'da yapılmıştır. Bisfenol-A tabanlı ilk epoksi reçine sentezi İsviçreli Dr. Pierre Castan ve Amerikalı Dr. S.O. Greenlee ortaklığında 1936 yılında Amerika'da yapılmıştır. Dr. Castan'ın çalışmalarının Ciba Ltd. şirketi tarafından ruhsatları alınmış ve Ciba bugün dünyanın en büyük epoksi reçinesi üreten üç büyük firması arasına girmiştir.

Epoksi ürünleri genel olarak boyalar, yüzey kaplama ürünlerinde, güçlendirilmiş plastik ürünlerde, yapıştırıcılar ve diş dolgularında kullanılır. En çok kullanıldıkları yerler ise kaplama veya yapıştırıcılara ihtiyaç duyulan yerlerdir. Epoksi sistemleri genel olarak iki kısımdan oluşur. Bunlardan biri epoksi reçinesi diğeri ise sertleştirici veya katalizör olarak kullanılan iyileştirme ajanıdır. Birçok epoksi ürünü ayrıca organik çözücü, pigment ve fiberglass veya kum gibi katkı maddeleri içerir.

Epoksi reçine sistemleri kullanılacağı zaman bir epoksi molekülü ile iyileştirme ajanı, uzun zincirli moleküller oluşturmak için karıştırılırlar. Karışımın iyileştirilmesiyle sert bir polimer oluşur. Bazı epoksiler oda sıcaklığında birkaç dakika içerisinde iyileşirler. Ancak bazıları içinse sürenin uzatılması veya sıcaklığın artırılması gerekmektedir. Sertleştirilmiş epoksi reçinesinin karakteristik özellikleri epoksi monomerine, iyileştirme ajanına, çözücüye dolgu ve katkı maddelerine bağlıdır.

Bu çalışmanın amacını;

I. Yapısında azometin grupları bulunduran epoksi reçinelerinin sentezleri ve yapısal özelliklerinin incelenmesi,

II. Sentezlenen epoksi reçinelerinin iyileştirilmesi ve termal kararlılıklarının incelenmesi,

III. Sentezlenen epoksi reçinelerinin çeşitli çözücülere karşı kimyasal dayanıklılıklarının incelenmesi olarak belirtebiliriz.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Epoksi Reçineleri Hakkında Genel Bilgiler

Epoksi reçineleri yüksek termo-mekanik ve işlenebilirlik özellikleri nedeniyle son zamanlarda oldukça üzerinde durulan konular arasındadır. Epoksi reçinelerinin kimyasal yapısı onların çeşitli korozif ajanlara karşı dayanıklılığı hakkında bilgi verir. Epoksi reçineleri kalıp ve laminasyon tekniklerinde daha yüksek mekanik dayanım ve elektrik izolasyonu sağlayan güçlendirilmiş fiberglass üretimlerinde kullanılabilir. Çeşitli polimer matriksleri arasında en çok kullanım yeri, yüksek performanslı materyallerin geliştirilmesidir (Lee ve Neville, 1967; Lubin, 1982; Kinjo ve ark, 1989; Wang ve Liao, 1991). Buna rağmen, kararlılık ve dizayn parametrelerindeki güçlü kısıtlamaların etkisiyle yetersiz yanma direnci ve katılaşmaları nedeniyle kullanımları sınırlanmaktadır. Bu sebepten dolayı epoksi reçineleri kullanımlarındaki özelliklerinin geliştirilmesi için karboksil uçlu bütadien nitril kauçuk, hidroksil uçlu bütadien nitril kauçuk, amin uçlu bütadien nitril kauçuk, poliüretan ve silikonlar gibi esnek polimerik materyallerle modifiye edilebilir (Sperling, 1981; Yee ve Pearson, 1986; Hsieh ve Han, 1990; Sung ve Lin, 1997). Bunlar arasında en çok bilinen silikon olan polidimetilsilikonlar, yüksek performans uygulamalarında epoksi reçinelerinin termal ve mekanik dayanımlarını en iyi geliştiren modifiye ajanları olarak sayılmaktadır (Noll, 1969; Xu, 1994).

Yapılan bir poliüretanla modifiye edilmiş epoksi reçinesi çalışmasında, poliüretan içeren epoksi reçinesinin termal kararlılığı, camsı geçiş sıcaklığı ve ısıyla bozunma sıcaklığının azaldığı bulunmuştur (Mahesh ve ark, 2003). Diğer bir yandan silikon içeren epoksi reçinesinin kendi yapısından kaynaklanan esneklik ve gerilim dağılma sabitinden dolayı darbe dayanımı, dielektrik sabitini, nem direnci ve korozyon direnci gibi özelliklerinin arttığı bulunmuştur (Ananda ve ark, 1999, 2001).

Epoksi reçinelerinin geliştirilmesi gereken diğer bir önemli özelliği yanma direncidir. Yanma direnci, materyaller ve insanlara karşı tehdit oluşturduğundan dolayı havacılık, motor ve araç yapımında kullanılan yapısal materyaller, elektrokimyasal, elektrik ve elektronik uygulamalar için başlıca gereksinimdir. Bu nedenle epoksi reçinelerinin yanma direnci çalışılan konular arasında oldukça önem kazanmıştır (Lewis ve ark., 1975; Mikroyannidis ve Kourtines, 1984, 1987).

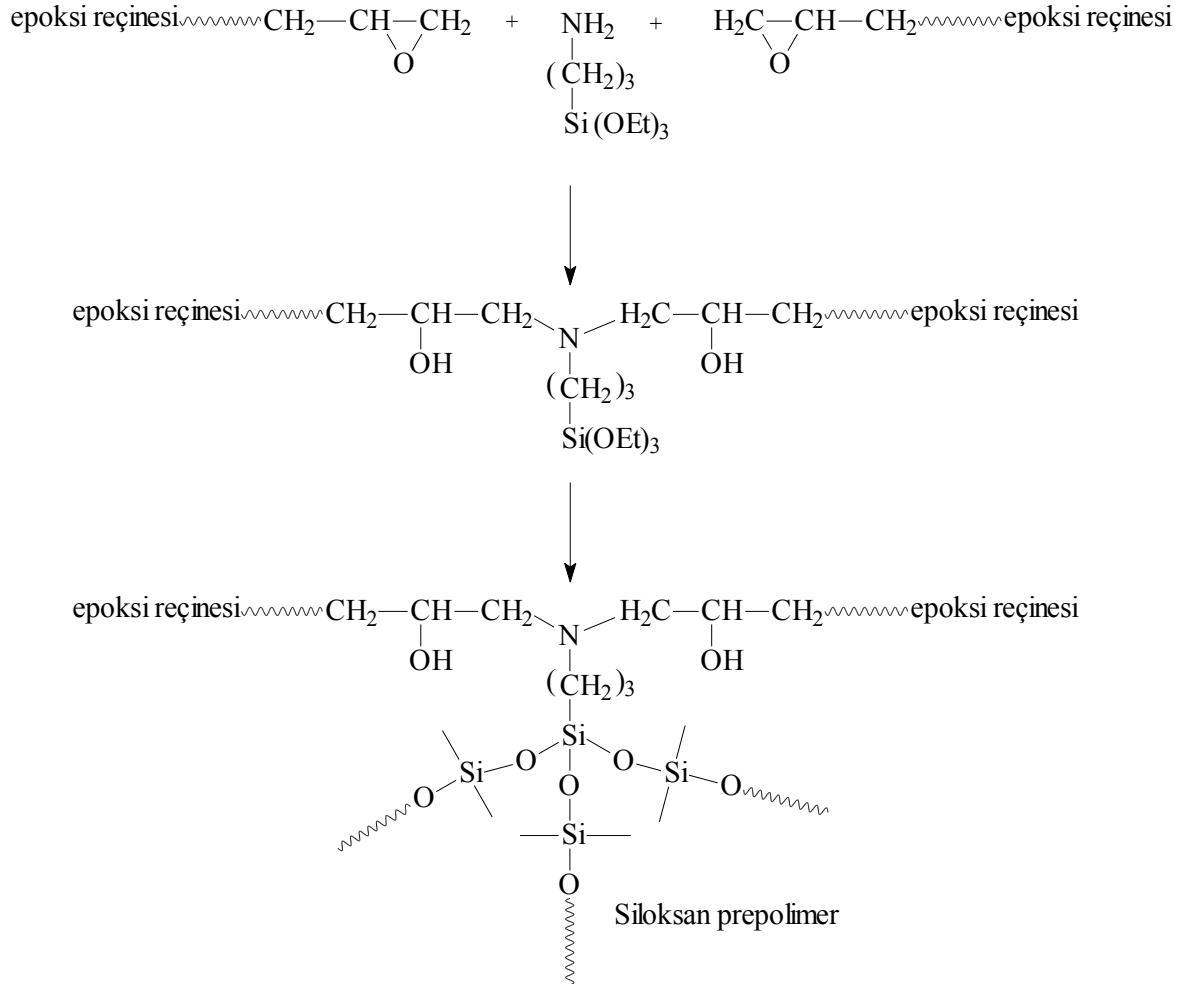
Epoksi reçinelerinin yanma dirençlerinin geliştirilmesi için çeşitli yaklaşımlar mevcuttur (Ichino ve Hasuda, 1987; Mantecon ve ark., 1987). Kullanılan çeşitli yanmayı geciktirici ajanlar arasında, fosfor içeren iyileştirme ajanlarının kullanımı ile epoksi reçinelerinin yanma direnci iyileştirilebilir (Chin ve ark.,1995).

Halojen içermeyen, maliyet etkileri azaltılmış, toksit olmayan ve çevreye zararsız yanmayı geciktirici ajan kullanımı, yeni yanmayı geciktiricilerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu aşamada epoksi reçinelerinin yanma direncinin geliştirilmesi için organo-fosforlu yanmayı geciktiriciler başı çekmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda fosforun, fosfor bileşiği oluşturulması için polimer sistemine ilave edilerek polimer zincirinin bileşimine veya yapısına girmesi sağlanmak suretiyle yanma direnci yüksek polimer elde edilmesi hakkında bilgiler bulunmaktadır (Maiti ve ark., 1993).

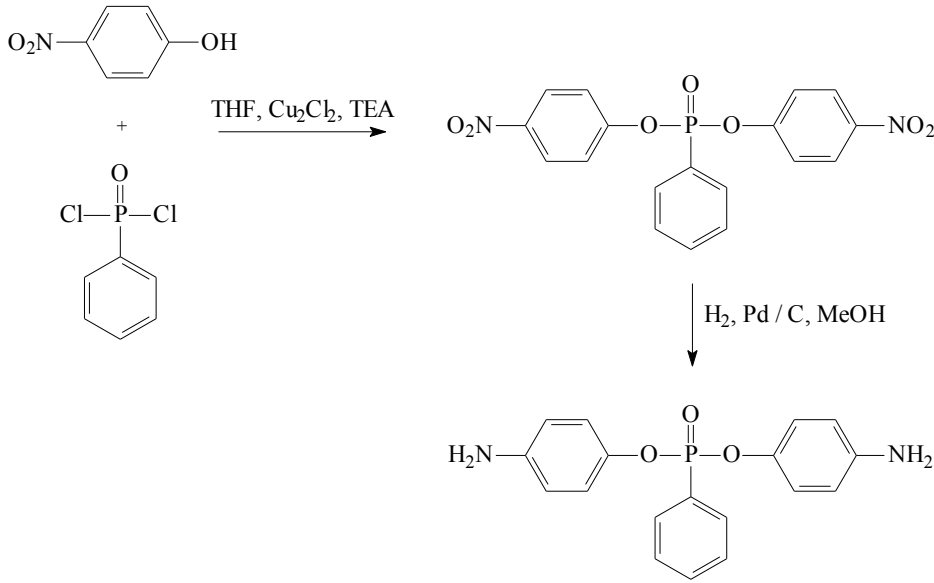
Yanmaya karşı dirençli polimer, geleneksel olarak polimerle yanmayı geciktiricinin fiziksel olarak karıştırılmasıyla, blend oluşturularak yapılmaktadır. Buna rağmen yanmayı geciktirici ilavesinin en büyük dezavantajı, polimerin işlenmesi ve kullanımı esnasında kaybolması nedeniyle yanmayı geciktirici ajanın miktarının arttırılmasıdır. Polimerin yanma direncinin geliştirilmesinin diğer bir yolu da yanmayı geciktirici ajanın polimer iskeletine kimyasal bağlarla bağlanmasıdır (Weil ve ark., 1999; Jeng ve ak., 2002; Mauerer, 2005; Toldy ve ark., 2006). Polimere, yanmayı geciktirici ajanın devamlı bağlı olmasının ekstra bir avantajı da blend halindeki ajandan daha yüksek direnç sağlamasıdır.

S. Ananda Kumar ve ark (2006)., Lui ve ark.(1997a, 1997b, 2001, 2005; Paul ve ark., 2005)' in daha önceki çalışmalarında raporladıkları, Şekil 2.1.1.' deki silikon içeren epoksi reçinesinin, yanmayı geciktirici ajan olan, Şekil 2.1.2.' deki fosfor içeren diamin bileşiği ile iyileştirilmesiyle elde edilen ürünün özelliklerini incelemişlerdir. İyileştirme ajanı olarak hekzametilen tetraamin kullanıldığı zaman polimerin T_g 'si 120 °C olarak bulunmuş ve Şekil 2.1.2.'deki fosfor içeren diamin bileşiği kullanıldığı zaman ise T_g değeri 160 °C olarak ölçülmüştür. Epoksi reçinesi içerisindeki silikon yüzdesi ve iyileştirme çeşidinin, termal bozunma sıcaklığında spesifik bir özellik gösterdiği gözlenmiştir. Örnek olarak epoksi reçinesi fosforlu diaminle iyileştirildiği zaman maksimum kütle kaybı sıcaklığı 361 °C ve ilk bozunma sıcaklığı ise 222 °C olarak gözlemiştir. Benzer olarak silikon içeren epoksi reçinesi fosforlu diaminle iyileştirildiği zaman termal kararlılığı yüksek olan siloksan bağlarından kaynaklanan termal bozunma sıcaklığında yükselme gözlenmektedir. İlk bozunma sıcaklığı 239 °C'ye yükselirken bunu takip eden maksimum bozunma sıcaklığı ise 378 °C'ye çıkmıştır. Termal bozunma sıcaklığının düşük olması, fosfat gruplarının düşük gerilmelerinden kaynaklanan, polimer zincirinden düşük sıcaklıklarda

ayrılmasıyla açıklanabilir (Nair ve ark., 1989; Liu ve ark., 1997; Wang ve ark., 2000). Buna rağmen fosforlu diaminle iyileştirilmiş epoksi reçinesi ve silikonlu epoksi reçinesi diğer sistemlerden daha yüksek termal kararlılık göstermektedir (Wang ve Lin, 1999).



Şekil 2.1.1. Silikon içeren epoksi reçinesinin eldesi.



Şekil 2.1.2. Fosfor içeren diamin bileşiğinin sentezi.

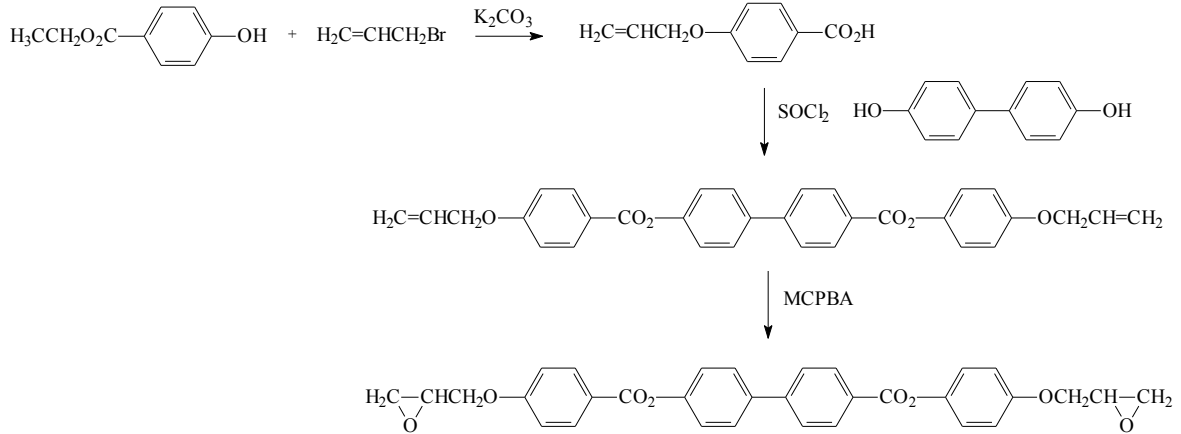
Epoksi reçineleri sıcaklık, çözücü, nem gibi kimyasal dirençleri, iyi mekanik ve elektriksel özellikleri ve birçok yüzeye iyi bir şekilde yapışmaları nedeniyle laminant, yüzey kaplama ve yarı iletken kapsül uygulamalarında oldukça yaygın olarak kullanılırlar. Bunun yanında, geleneksel epoksi reçinelerinin entegre devre paketleme ve yüksek termal dayanıklılık gerektiren gelişmiş materyal uygulamalarında kullanımı tercih edilmiştir (Ho ve Wang, 1999). Daha sonra bu uygulamalar için yüksek termal dayanıklılık ve düşük nem adsorbsiyonuna sahip epoksi reçine sistemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur.

İyileştirilmiş epoksi reçinesinin özelliklerini etkileyen, reçinenin başlangıç yapısındaki yapılan değişikliklerle reçinenin sıcaklık direncini arttırmak için birçok çalışma rapor edilmiştir. Epoksi iskeletine naftalin yapısının girmesi, termal kararlılığı ve camsı geçiş sıcaklığını arttırmaktadır (Duann ve ark., 2004).

Xu ve ark. (2004), naptalin ve sikloalifatik yan grublar içeren yeni bir epoksi reçinesi sentezlemiş ve bu reçinenin iyileştirilmiş halinin camsı geçiş sıcaklığının daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir.

Epoksi reçinelerinin mekanik ve termal özellikleri geliştirmek için sıvı kristal epoksi reçineleri (LCE) geliştirilmiştir. Lee ve ark. (1998, 2006) çeşitli sıvı kristal epoksi reçineleri ve iyileştirmede kimyasal yapının termal kararlılığa etkilerini rapor etmişlerdir. 1998'deki yaptıkları çalışmada sıvı kristal epoksi reçinesi sentezlenmiş, bu reçineyi diaminodifenilsülfon (DDS) ve diaminodifenilester (DDE) ile iyileştirmişlerdir. Çalışma sonucunda elde edilen iyileştirilmiş reçinelerin termal kararlılığının yüksek olduğunu rapor

etmişlerdir. Lee ve ark.'ın sentezlemiş olduğu sıvı kristal epoksi reçinesi Şekil 2.1.3.'te verilmiştir.



Şekil 2.1.3. Sıvı kristal epoksi reçinesi sentezi.

Yapıdaki çapraz bağlanmanın artmasıyla camsı geçiş sıcaklığında bir atış gözlenir (Ochi ve ark., 1997). Konu ile ilgili yapılan çalışmalarda naftalin tabanlı bir multi fonksiyonel epoksi reçinesinin camsı geçiş sıcaklığının naftalin tabanlı difonksiyonel epoksi reçinesininin camsı geçiş sıcaklığından daha yüksek olduğu bulunmuştur (Wang ve Lee, 1998, 1999, 2000; Ho, 2000).

Epoksi reçineleri yıllardır mühendislik bilimleri için oldukça önemlidir. Epoksi tabanlı bileşenler üstün mekanik, termal ve elektriksel özellikler sağlar (Zheng ve ark., 2003). Son yıllarda yapılan, güçlendirici dolgu maddeleri ile güçlendirilmiş polimer tabanlı kompozitler saf polimerin mekanik, termal ve bariyer özelliklerini oldukça arttırmıştır. Bunun yanında, bu gelişmeler matriksin olgunlaşma performansı, yoğunluk, oluşum ve işleme kolaylığı gibi olumsuz etkiler olmaksızın geleneksel konvansiyonel prosesler doğrultusunda sağlanabilir. Günümüzde bu kompozitler uzay, paketleme, otomotiv, kaplama, elektronik ve uzay endüstrisini içine alan geniş çaplı uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Hussain ve ark., 1996; Chisholm ve ark., 2005). Mikro ve nano ölçekte sentezlenen epoksi reçineli dolgu maddeleri geliştirilmiş özelliklere sahip yüksek performanslı kompozit yapılar üretimi için dolgu materyali olarak kullanılabilirler (Bagheri ve Pearson, 2001; Day ve ark., 2001; Kavaguchi ve Pearson, 2003; Mahfuz ve ark., 2004).

Epoksi reçineleri, çözücüler ve neme karşı yüksek dirençleri iyileştirildikten sonra düşük bükülme özellikleri, yüksek elektriksel ve mekanik özellikleri ve birçok materyale karşı yapışma özelliklerinin iyi olmasından (Wang ve Shieh, 1999) dolayı yapıştırıcılar,

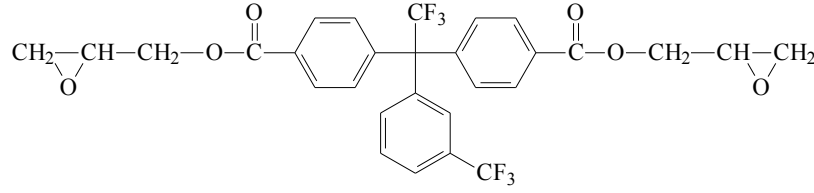
inşaat sektörü, kaplama sanayisi ve elektronik sanayisi gibi birçok endüstriyel alanda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Lee ve Neville, 1972; Lubin, 1982).

Geçtiğimiz yıllarda epoksi reçineleri epoksi kalıplı bileşikler, iletken gümüş pastalar, kalıp yapıştırıcılar gibi elektronik ambalaj sektöründe yaygın kullanım alanı bulmuştur (Shau ve Wang, 1996; Xie ve ark., 2001; Lin ve ark., 2002). İleri mikro elektronik paketleme teknolojisinin hızla gelişmesiyle, düşük modül ve yüksek mekanik dayanım, düşük iç gerilim ve düşük termal uzama katsayısı (CTE), düşük su adsorpsiyonu, düşük dielektrik sabiti ve yüksek termal dayanım gibi termal, mekanik ve fiziksel özelliklere sahip epoksi reçineleri geliştirilmiştir (Lin ve ark, 1997; Moon ve ark., 2000; Li ve ark, 2002; Lin ve ark., 2003). İleri elektronik paketleme teknolojisinin gereksinimlerini karşılamak için termal kararlılığı kadar elektriksel izole özelliği yüksek olan yeni epoksi reçinelerinin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır.

Polimerin izolasyon performansını geliştirmek için polimer zinciri içerisine florlu yan grupların eklenmesinin etkili bir yöntem olduğu iyi bir şekilde bilinmektedir. C-F bağındaki düşük polarizlenme ve küçük dipol etkileri yanı sıra büyük hacme sahip olmaları nedeniyle birleşik florlu gruplar polimerin dielektrik sabitini düşürürler (Krevelen, 1990). Buna ilaveten florlu yan grupların dielektrik sabitini düşürmesi yanı sıra florokarbon gruplarının apolar karakterleri nedeniyle nem adsorpsiyonunu düşürmesi gibi artı etkileri de vardır (Maier, 2001).

Son zamanlarda florlu epoksi reçineleri sentezlenmesi konusunda yoğunlaşmıştır. Sasaki ve Nakamura (1984) perflorobüteniloksifitalik anhidrit ve bisfenol-A tipi epoksi reçinenin su adsorpsiyonun % 75 seviyesinde azaldığını rapor etmişlerdir. Sasaki (1986) ayrıca perflorobüteniloksi grubu içeren iyileştirilmiş epoksi reçinesinin elektriksel özelliklerini incelemiş ve florlu epoksi reçinesinin dielektrik sabitinin 2,7-2,8 seviyesine düştüğünü bulmuştur. Maruno ve ark. (1996) yaptıkları çalışmada, düşük refraktif indeks ve yüksek optik geçirgenliğe sahip yeni bir florlu epoksi reçinesinin sentez ve karakterizasyonunu yapmışlardır.

Tao ve ark. (2007), epoksi reçinesinin neme karşı olan direncini ve dielektrik özelliklerini geliştirmek amacıyla yaptıkları çalışmada, Şekil 2.1.4'deki florlu epoksi bileşiği olan 1,1-bis(4-glisidilesterfenil)-1-(3'-triflorometilfenil)-2,2,2-trifloroetan (BGTF) bileşiğini sentezleyip karakterize etmişlerdir. Daha sonra bu reçineyi iyileştirip termal kararlılığını, mekanik özelliklerini ve nem adsorpsiyonunu incelemişlerdir.



Şekil 2.1.4. 1,1-bis(4-glisidilesterfenil)-1-(3'-triflorometilfenil)-2,2,2-trifloroetan (BGTF)

2.2. Epoksi sistemlerinde kullanılan kimyasallar

2.2.1. İyileştirme Ajanı

Epoksi reçinesi monomeri ile reaksiyona girerek epoksi ürününü oluşturur. Bunlar genellikle kötü kokulu sıvılar olup çeşitli gruplara ayrılırlar.

- 1) Alifatik Aminler: Trietilen tetraamin (TETA), dietilentriamin (DETA).
- 2) Aromatik Aminler: Diaminodifenil sülfon (DDS) ve dimetil anilin (DMA).
- 3) Anhidritler: Ftalik asit anhidriti.
- 4) Amin/fenol formaldehit: Formaldehit ve melamin formaldehit.

2.2.2. Seyreltici ve Çözücüler

Epoksi reçinesini inceltmek veya seyreltmek için kullanılırlar. Örneğin;

Glisidil Eterler: n-Bütül glisidil eter (BGE), fenil glisidil eter (PGE).

Organik Çözücüler: toluen, ksilen, aseton, metil etil keton.

2.2.3. Dolgu Maddeleri

Epoksi ürünlere eklenerek miktarı arttırmak ve şekil vermek için kullanılırlar. Bunlar genellikle toz halindedirler. Kum, kil, kalsiyum karbonat, silika gibi.

2.3. Endüstri

Günümüzde epoksi endüstrisi hacmi Kuzey Amerika'da 5 milyar dolar, dünya genelinde ise bu rakam 15 milyar dolar civarındadır. 50-100 arası orta çaplı epoksi reçinesi ve sertleştirici üretici ve üç tane büyük ölçekli üretici firma bulunmaktadır. Bunlar Hexion, The Dow Chemical Company ve Ciba Ltd. dir.

Epoksi temelli materyallerin uygulamaları oldukça geniştir ve kaplamalar, yapışkanlar, karbon fiber ve fiberglas dolgu maddeleri gibi kompozit materyalleri içerir. Epoksilerin kimyası ve ticari ölçekteki çeşitliliği çeşitli özelliğe sahip iyileştirilmiş polimerlerin üretilmesine olanak sağlar. Genel olarak epoksiler iyi bir yapıştırıcı, kimyasal ve termal dayanıklılık materyali, iyi mekanik özelliklere sahip ve elektrik yalıtım

malzemesi olarak bilinir. Ancak özellikleri değiştirilebilir. Örneğin epoksi ürünlerine gümüş takviyesi yapılarak elektrik yalıtım malzemesi olarak kullanılmasına rağmen iyi bir elektrik iletkenliği sağlanabilir.

2.4. Epoksi Reçinelerinin Kullanıldığı Alanlar

2.4.1. Boya ve Kaplamalar

Eritilerek yapıştırılan epoksi toz kaplama (FBE) yağ ve gaz endüstrisinde tesisatlarda ve çelik borularda korozyon önleyici olarak oldukça fazla kullanılır. Epoksi kaplamalar yaygın olarak otomobil sektöründe yapıştırıcıların geliştirilmesinde ve deniz araçlarının boyalarında özellikle metallerde korozyondan korunması gereken yerlerde primer olarak kullanılırlar. Metal kutular ve konteynırlar, domates gibi asidik gıda ürünleri için paslanmaya karşı epoksiler ile kaplanırlar. Epoksi reçineleri ayrıca terrazzo malzemeleri ve çipler gibi yüksek performanslı malzemelerde yaygın olarak kullanılırlar.

2.4.2. Yapıştırıcılar

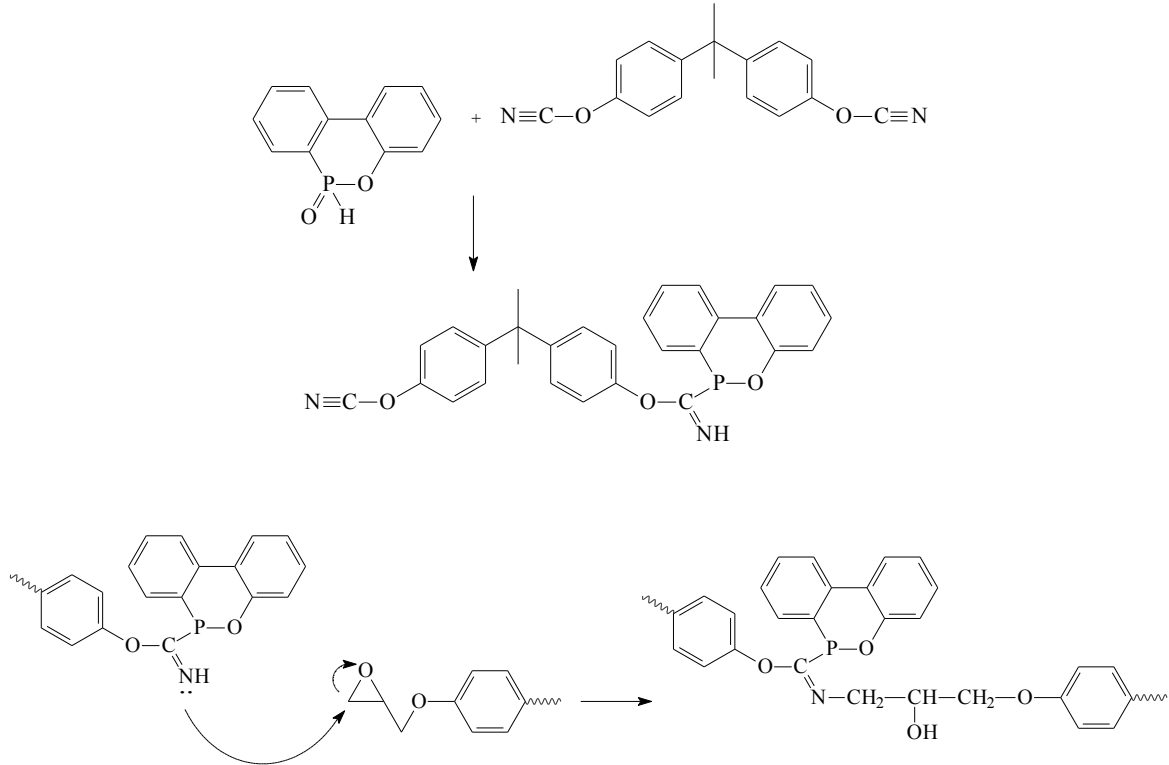
Epoksi yapıştırıcılar, mühendislik yapıştırıcıları veya yapısal yapıştırıcılar olarak adlandırılan yapıştırıcı sınıfının büyük parçasını oluştururlar. Bu yüksek performanslı yapıştırıcılar uçak yapımı, otomobiller, bisikletler, golf sopaları, snowboard ve yüksek dayanımın gerekli olduğu yerlerde kullanılırlar. Bunlar ağaçlar, metaller, camlar, taşlar ve bazı plastikler için tercih edilen yapıştırıcılardır. Esnek veya sert, şeffaf veya ışık geçirmeyen, hızlı veya yavaş şekilde elde edilebilirler. Epoksi yapıştırıcılar genellikle oda sıcaklığında serbest halde bulunurlar. Genel olarak epoksi yapıştırıcılar sıcaklık ile iyileştirilirler ve oda sıcaklığında iyileştirilenlerden daha yüksek termal ve kimyasal direnç gösterirler.

2.4.3. Endüstriyel Araçlar ve Kompozitler

Epoksi sistemler döküm malzemeleri, laminant ve endüstriyel ürün katkı maddeleri üretimi için endüstriyel araç uygulamalarında da kullanılır. Bu plastik araçlar metaller, ağaçlar ve diğer geleneksel materyaller ile yer değiştirerek etkilerini arttırmakta ve bir çok endüstriyel proses için teslimat süresini düşürmekte veya maliyeti azaltmaktadır. Epoksiler ayrıca güçlendirilmiş fiber ve kompozit ürünlerin üretiminde kullanılır. Bunlar, vinil ester reçineleri ve polyester reçinelerinden daha pahalı, daha zor üretilirler. Ama kompozit ürünlerden daha yüksek sıcaklık direnci gösterirler.

2.4.4. Elektrik Sistemleri ve Elektronik

Epoksi reçine ürünleri elektronik endüstrisinde önemli bir yere sahiptir. Motorlarda, jeneratörlerde, transformatörlerde, elektrik anahtarlarında, bobin yataklarında ve yalıtkan malzemelerde kullanılırlar. Epoksi reçineleri yalıtkan ve elektronik malzemelerde nemden tozdan ve kısa devreden koruyucu olarak oldukça çok kullanılırlar. Epoksi reçineleri elektronik endüstrisinde entegre devrelerde, transistörlerde, hibrid devrelerde ve anakart yapımında kullanılır.



Şekil 2.4.4.1. 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosforafenentren-10-oksit ve Bisfenol-A disiyanat bileşiklerinden sentezlenmiş epoksi reçinesi.

Taiwan’da Ching Hsuan Lin tarafından 2004 yılında yapılmış bir çalışmada, Şekil 2.4.4.1’de verilen 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosforafenentren-10-oksit ve Bisfenol-A disiyanat bileşiklerinden sentezlenmiş oldukları bileşiği epoksi reçinesinin iyileştirilmesi işleminde kullanmışlar ve fosfor içeren siyanat esterli, ısı dayanımı yüksek bir epoksi reçinesi elde etmişlerdir. Bu reçine üzerinde yapılan çeşitli analizlerden sonra elde edilen reçinenin, anakart ve elektronik devrelerdeki kapsüllerde kullanılan malzemelere yakın bir dielektrik sabitine sahip olduğunu saptamışlar ve bu alanlarda kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir.

2.4.5. Denizcilik Uygulamaları

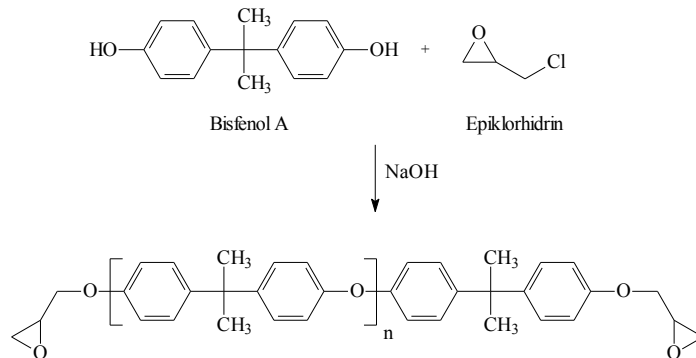
Epoksiler sert kaplarda ve genellikle iki bileşenli kitler halinde satılırlar. Ayrıca denizcilik uygulamalarında tamir reçinesi olarak bot dükkânlarında satılırlar.

2.4.6. Uzay Uygulamaları

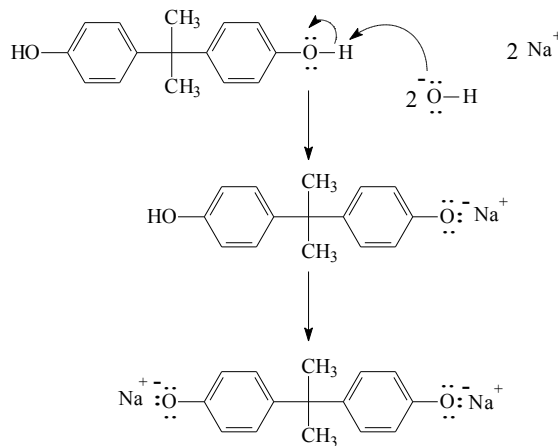
Epoksiler uzay endüstrisinde fiberlerle güçlendirildikten sonra yapısal matriks materyalleri olarak kullanılırlar. Tipik fiberler, camlar, karbon, kevlar (darbe dayanımı çok yüksek bir poliamit) ve bordur.

2.5. Epoksi Reçinelerinin Sentezi

En çok bilinen epoksi reçinesi bisfenol-A ile epiklorhidrinin reaksiyonundan elde edilen diglisidil eter bisfenol-A'dır. Diglisidil eter bisfenol-A'nın yapısı Şekil 2.5.1.'de verilmiştir. Buradaki n sayısı 0 ile 25 arasında değişir. n sayısı ne kadar küçükse oluşan epoksi reçinesi viskoz sıvı haldedir. Eğer n sayısı 25'e yaklaşırsa oluşan epoksi reçinesi katı formdadır.

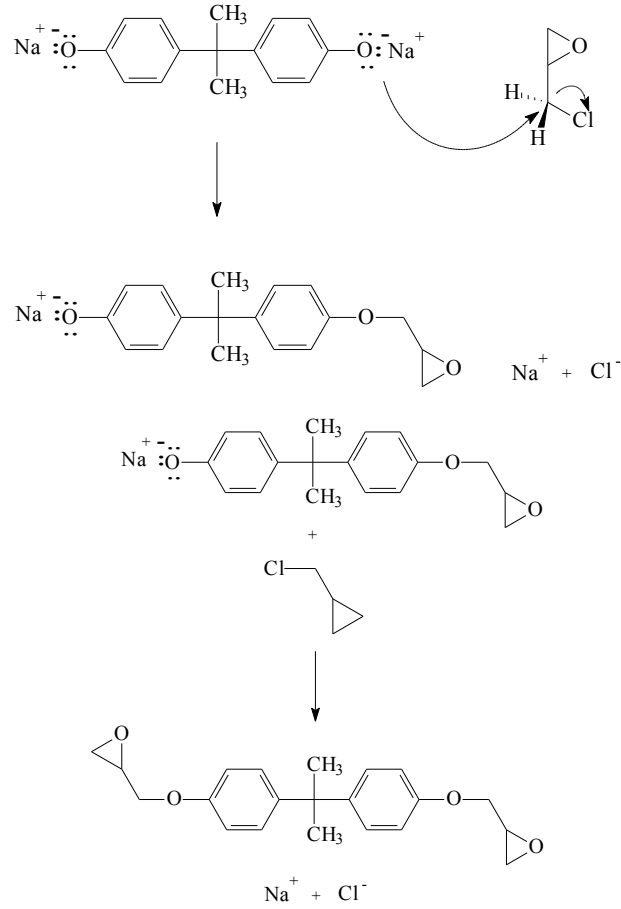


Şekil 2.5.1. Diglisidil eter bisfenol-A sentezi



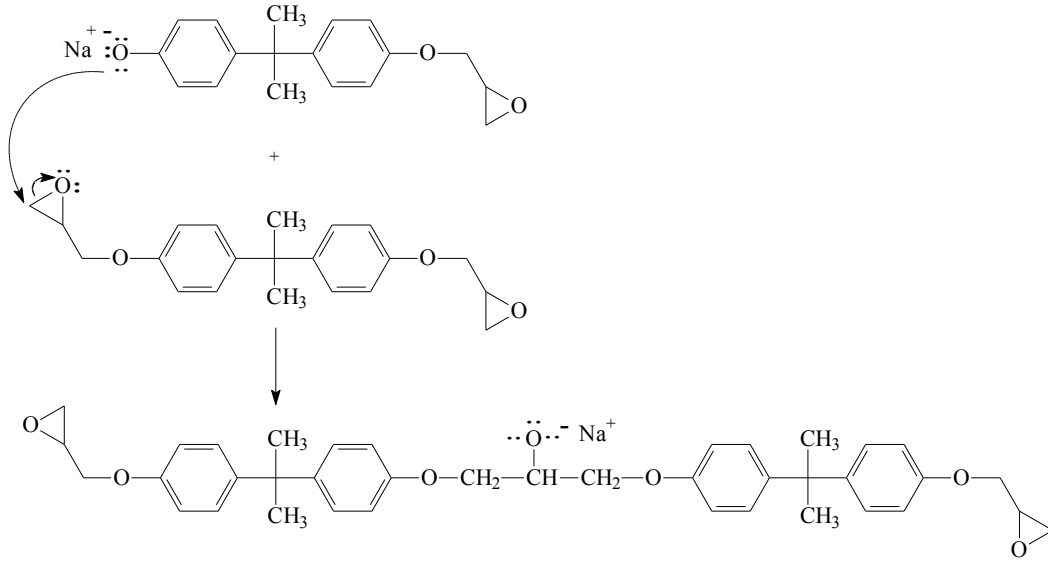
Şekil 2.5.2. Diglisidil eter bisfenol-A'nın sentezinde anyon oluşumu

Şekil 2.5.2.’deki reaksiyon ortamındaki NaOH’in bisfenol-A’nın -OH protonunu koparmasıyla başlar. Daha sonra oluşan anyon epiklorhidrinin -Cl atomunun bağlı olduğu karbon atomuna saldırmasıyla devam eder.



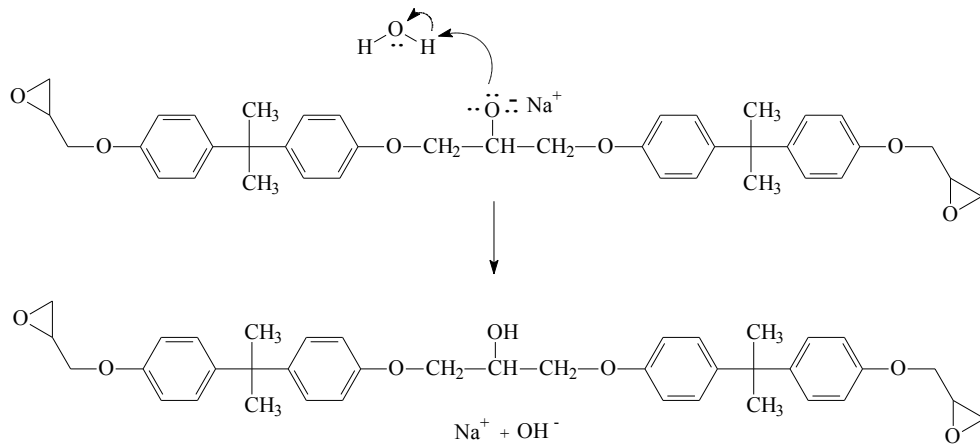
Şekil 2.5.3. Oluşan anyon ile epiklorhidrin arasındaki reaksiyon

Şekil 2.5.3.’teki reaksiyon şemasında da görüldüğü gibi her bir bisfenol-A molekülü için iki molekül epiklorhidrin gerekmektedir. Eğer ortamda yeteri kadar epiklorhidrin bulunmuyorsa reaksiyon Şekil 2.5.4.’teki gibi devam eder.



Şekil 2.5.4. Epoksi zincirinin büyümesi.

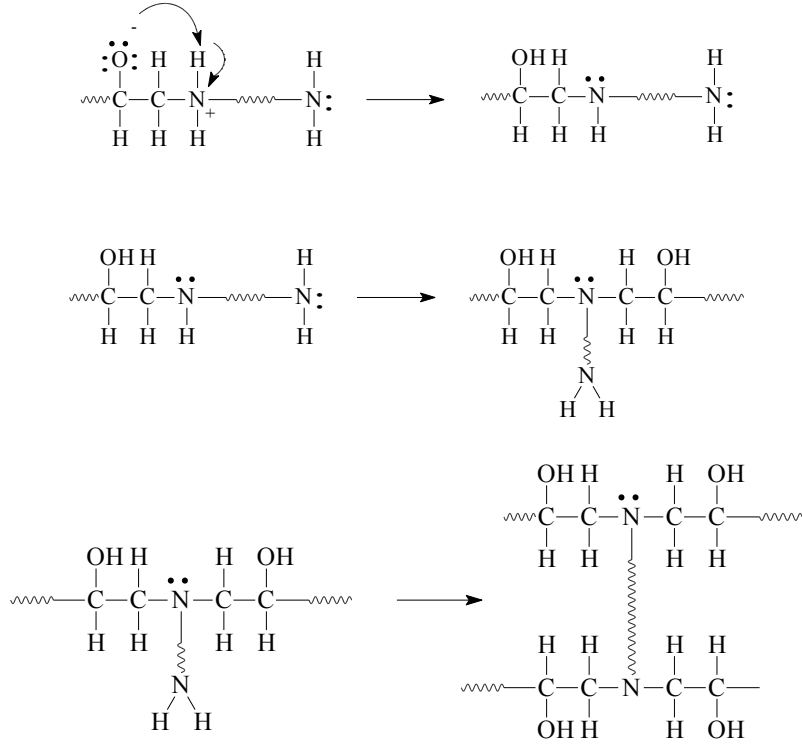
Oluşan oksijen anyonu Şekil 2.5.5'te gösterildiği gibi ortamdaki sudan protonunu alır ve reaksiyon sonunda NaOH tekrar açığa çıkar.



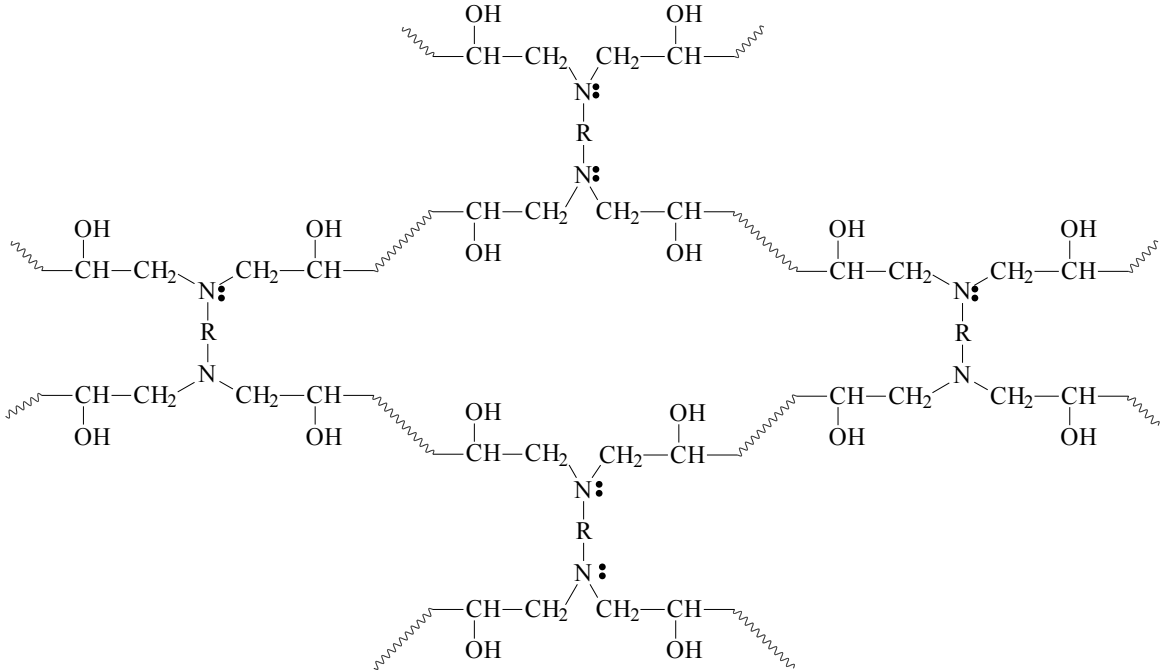
Şekil 2.5.5. Epoksi oluşum reaksiyonunun sonlanması.

2.6. Epoksi Reçinelerinin İyileştirilmesi

Epoksi reçinesi öncül polimer olarak sentezlendikten sonra yapılacak işlem iyileştirme işlemidir. İyileştirme işlemi de diamin bileşikleriyle yapılır. Diamin bileşikleriyle epoksi reçinesi arasındaki reaksiyonda Şekil 2.6.1'de gösterildiği gibi halkanın açılmasıyla oluşan oksijen anyonu azot üzerindeki bir protonu alır ve bir alkol bir de amin grubu oluşur. Bir başka epoksit grubu da aynı amin grubuna katılır. Daha sonra yapıya iki epoksit grubu daha katılır. İyileştirme işlemi tamamlanmış olur. Yani bir diamin molekülüne dört tane epoksit grubu bağlanmış olur.



Şekil 2.6.1. Epoksi reçinesi ve diamin bileşiği arasındaki reaksiyon.



Şekil 2.6.2. Epoksi reçinesi ile diamin bileşiği reaksiyonu sonucu oluşan çapraz bağlı molekül.

Reaksiyonun sonunda açık olarak bulunan diepoksit molekülleri diamin bileşikleriyle Şekil 2.6.2.'deki gibi çapraz bağlı büyük bir bir molekül oluştururlar. İyileştirme işleminin

yapılmasının nedeni ise elde edilen viskoz halde epoksi ürünlerinin katı forma dönüşmesini sağlayarak mekanik özelliklerinin geliştirilmesidir.

2.7. Schiff Bazlarının Özellikleri ve Uygulama Alanları

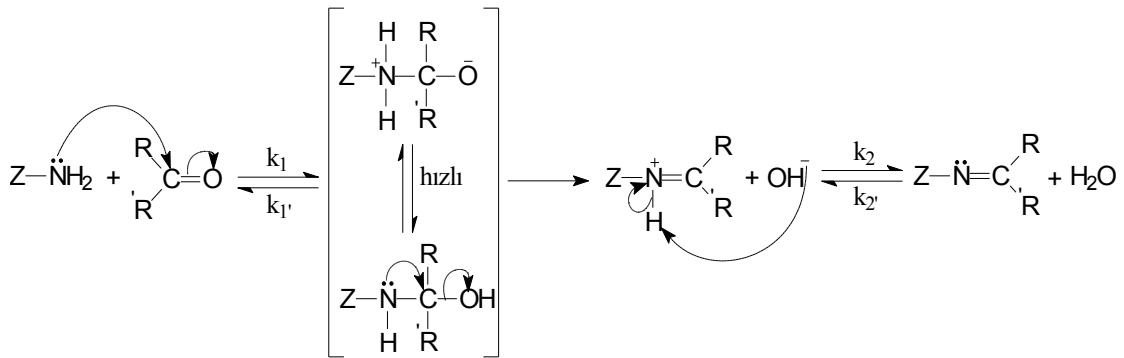
Primer aminlerle karbonil bileşiklerinin (aldehit ve ketonların) kondensasyonu ile ilk kez 1864'de Schiff tarafından elde edilen ve o zamandan beri "Schiff Bazları" adı ile bilinen azometin bileşiklerinin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri literatürde detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Nitekim salisil aldehitin stokiyo-metrik orandan biraz fazla alınan herhangi bir alifatik primer aminle alkollü veya sulu alkollü ortamda az miktardaki sodyum hidroksit veya sodyum asetat varlığında geçiş metal iyonlarıyla geri soğutucu altında ısıtılmasıyla N-Alkil salisil aldiminlerin metal kompleksleri yine ilk kez Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1869).

Daha sonra Holm ve ark. (1966) o zamana kadar bilinen çeşitli tipte Schiff bazlarının kompleks oluşturma özelliklerini ayrıntılı bir şekilde incelemişlerdir.

Schiff ve ark. (2002) macrosiklik ve makrobisiklik Schiff bazları sentezlemiş ve bu Schiff bazlarının yapılarını $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve $^{15}\text{N-NMR}$ spektroskopisi yöntemleri ile karakterize etmişlerdir.

Schiff bazlarının reaksiyonu başlıca iki kademede gerçekleşir. Birinci kademede, primer aminle karbonil grubunun kondensasyonu ile bir karbonilamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci kademede ise karbonilamin ara bileşiğinin dehidrasyonu sonucunda Schiff bazı oluşur. Schiff bazı oluşum mekanizması Şekil 2.7.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.7.1. Schiff bazı oluşum mekanizması.

Bu mekanizma, hidrazonların ($>\text{C}=\text{N-NH}_2$), semikarbazonların ($>\text{C}=\text{N-NH-CO-NH}_2$) ve oksimlerin ($>\text{C}=\text{N-OH}$) oluşum mekanizmalarının benzeridir. Ancak fark

oksimlerin, hidrazonların ve semikarbazonların aksine, Schiff bazlarının hidrolize yatkın olmaları; yani dehidrasyon kademesinin hız belirleyen adım olarak ortaya çıkmasıdır. Bu mekanizmaya göre reaksiyon kinetiğini şöyle ifade edebiliriz:

Karbinolamin ara ürününün konsantrasyonunun dengede kalacağı kabul edilerek, yani;

$$\frac{d[\text{karbinolamin}]^*}{dt} = 0 \text{ alınırsa,}$$

$$\frac{d[\text{karbinolamin}]^*}{dt} = k_1 [\text{Amin}][\text{karbonil}] - (k_1 + k_2)[\text{karbinolamin}]^* + k_2' [\text{Schiff bazı}] = 0$$

$$[\text{karbinolamin}]^* = \frac{k_1 [\text{Amin}] [\text{karbonil}] + k_2' [\text{Schiff bazı}]}{k_1 + k_2}$$

olur.

Diğer taraftan;

$$\frac{d[\text{Schiff bazı}]}{dt} = k_2 [\text{karbinolamin}]^* - k_2' [\text{Schiff bazı}]$$

olduğundan;

$$\frac{d[\text{Schiff bazı}]}{dt} = k_2 \frac{k_1 [\text{Amin}][\text{karbonil}] + k_2' [\text{Schiff bazı}]}{k_1 + k_2} - k_2' [\text{Schiff bazı}]$$

bulunur. Zayıf bazik bir ortamda $k_2' \ll 1$ alınabileceğinden,

$$\frac{d[\text{Schiff bazı}]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_1 + k_2} [\text{Amin}][\text{karbonil}]$$

elde edilir. Şu halde, zayıf bazik ortamda gözlenen hız sabiti;

$$K_a = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_1 + k_2}$$

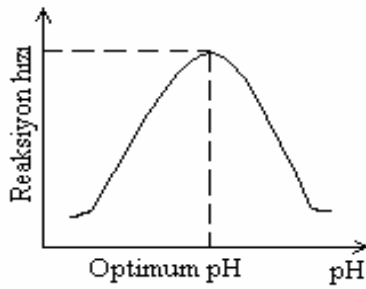
olmalıdır. Böylece denklem;

$$\frac{d[\text{Schiff bazı}]}{dt} = K_a [\text{Amin}][\text{karbonil}]$$

olur.

Reaksiyonun denge sabiti (K) incelendiği zaman, büyük değerler aldığı gözlenir. Bu da reaksiyonun ürünler yönünde ilerlediğini gösterir.

Bu tip kondensasyonlarda hızı pH'ın önemli etkileri olduğu gözlenmiştir. Reaksiyonda karbonil bileşiği elektrofil (karbokatyon), amonyak türevi ise nükleofildir. Reaksiyon hızı-pH grafiği çizildiğinde bir çan eğrisi elde edilir. Bu çan eğrisinde gözlenen maksimumun seçilen reaktife göre değiştiği görülür. Bu da her reaktif için belirli bir optimum pH değeri olduğunu gösterir. Örneğin, fenilhidrazin için optimum pH 4'tür. Reaksiyon hızı- pH grafiği Şekil 2.7.2'de verilmiştir.



Şekil 2.7.2. Reaksiyon hızı- pH grafiği

Reaksiyon hızını, asidik ve bazik ortamlar içinde incelersek; asidik ortamda proton, karbonil grubunun oksijenine bağlanarak elektrofilik etkinliğini artırır. Öte yandan reaktifin azotuna bağlanarak $H_3N^+—Z$ oluşturarak ortaklanmamış elektron çiftlerini bloke eder ve nükleofilik etkinliğini azaltır. Bazik ortamda ise OH^- karbonile katılarak elektrofilik gücün azalmasına sebep olur. Diğer taraftan nötral ortamda bile reaktifin azotuna bağlanabilen protonu tutarak nükleofilik gücün artmasına neden olur.

İşte reaksiyon üzerindeki asit ve bazların bu zıt etkileri nedeniyle konsantre asidik veya bazik ortamlarda reaksiyon yürümez ve optimum pH ortaya çıkar. Bu nedenle, karbonil kondensasyonları kullanılan reaktife göre belirlenen ve tamponlanan ortamlarda yapılır (Tüzün, 1999).

2.7.1. Schiff Bazlarının Kararlılıkları

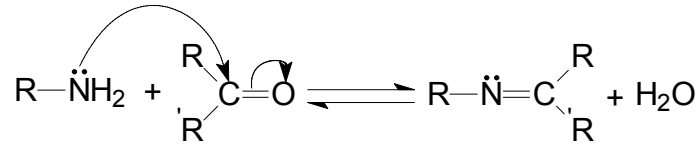
Yüklü ve yüksüz grupların meydana getirdiği ligandlar, merkez atomuna dönör atomlarla bağlanarak koordinasyon bileşiklerini meydana getirirler. Ligandlar, bir dönör atomu ile bağlanabildikleri gibi iki veya daha çok dönör atom ile de bağlanabilirler. Bu tür ligandlara, iki, üç, dört, dişli ligandlar denir. Koordinasyon kimyasında ligand olarak

azometin bağına komşu orto pozisyonunda -OH, -SH, -NH₂ gibi gruplar bulunduran Schiff bazları kullanılır.

Schiff bazları ilk defa 1930'lu yıllarda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmışlardır. Pfeiffer çalışmalarında çoğunlukla *o*-hidroksi aromatik aldehytlerle çeşitli primer aminleri alkol ortamında reaksiyona sokarak Schiff bazı ligandlarını elde etmiştir. Bu ligandları metal tuzları ile reaksiyona sokarak pek çok geçiş metali için Schiff bazı kompleksleri hazırlanmıştır (Salman ve ark., 1991).

Azot atomunda elektronegatif bir süstitüent bulunduğu takdirde, azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Örneğin; azot atomunda -OH taşıyan oksimler, -NH taşıyan fenil hidrazon ve semikarbazonlar, azot atomunda alkil veya aril süstitüenti taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize karşı daha çok dayanıklıdır.

Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondensasyonundan oluşan, N-alkil veya aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazları hidrolize karşı pek dayanıklı değildir. Özellikle düşük pH aralıklarında kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılırlar.



Şekil 2.7.1.1. Schiff bazı oluşum reaksiyonu

Şekil 2.7.1.1.'deki reaksiyon iki yönlüdür ve denge genel olarak hissedilir bir hızla gerçekleşir. Reaksiyon azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminlerle (örneğin hidroksilaminle, semikarbazidle veya hidrazinle) yapıldığı takdirde, tam olarak tamamlanır. Bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığından yüksek verimle izole edilebilir.

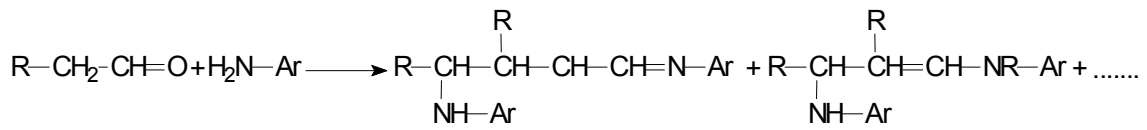
Hidrolize yatkın olmalarından dolayı, Schiff bazlarının elde edilmesinde susuz ortamda çalışılır ve reaksiyonda meydana gelen su, azeotrop karışım oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli olduğu halde, aldehytlerden ve dialkil ketonlardan Schiff bazı eldesinde gerekli değildir. Buradan diaril ve alkil-aril ketiminlerin hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha az dayanıklı oldukları sonucuna varılır.

Aromatik aldehytler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler.

Aromatik aldehytlerin aromatik aminlerle kondensasyonu, *para* pozisyonunda elektron çekici bir sübstitüentün aldehitte bulunması halinde reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise, reaksiyon hızının azaldığı anlaşılmıştır (Pratt ve Kamlet, 1961).

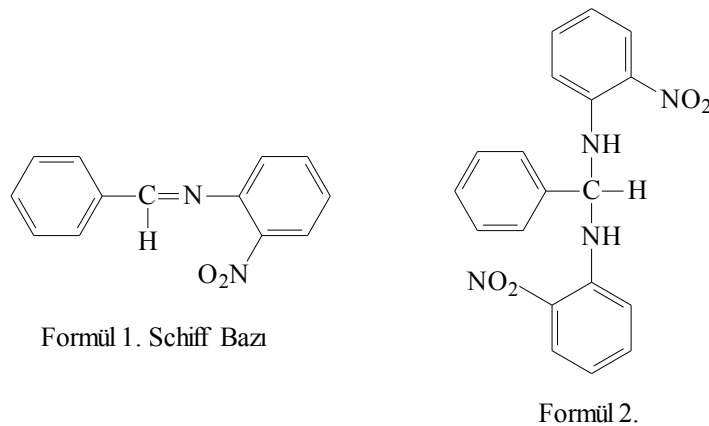
Ketonlardan, özellikle aromatik ketonlardan, Schiff bazı elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Ayrıca reaksiyon suyunun uzaklaştırılması ve uygun çözücü seçimi problemleri ortaya çıkar.

Primer aldehitlerden türeyen ve $-CH_2-CH=N-$ grubu taşıyan Schiff bazları kolaylıkla aldol tipi kondensasyon yaparlar ve reaksiyon ürünleri olarak polimerler oluşur. Reaksiyon dimer veya trimer basamağında durdurulabilir (Wagner, 1954).



Ultraviyole ışığın aldehitlerden Schiff bazı sentezinde katalizör görevi gördüğü anlaşılmıştır. Daha sonraki araştırmalarda ultraviyole ışığın, eser miktarda aldehiti karboksilik aside yükseltgediği ve bunun esas katalizör görevi gördüğü ortaya konulmuştur (Reeves, 1966).

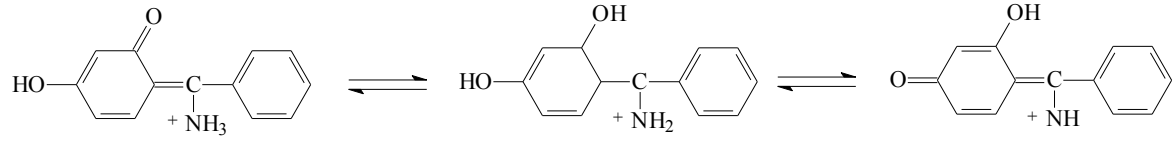
Stacy ve ark. (1964)'nın yaptığı çalışmada Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının olduğu kadar, kullanılan reaktif oranlarının da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin; *o*-nitroanilin aşırı benzaldehitte ısıtılırsa Schiff bazı meydana gelir (Formül 1). Aynı reaksiyon *o*-nitroanilin aşırısı ile yapıldığında Schiff bazı değil, formül 2'deki bileşik meydana gelmiştir. Oluşan ürünler Şekil 2.7.1.2'de verilmiştir.



Şekil 2.7.1.2. Kullanılan değişik reaktif oranları ile oluşan ürünler.

Ayrıca, azometin grubunun reaktivitesinin indüktif etki ile değiştiği de belirlenmiştir. *Orto* ve *para* sübstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı daha dayanıklıdırlar. Bunun

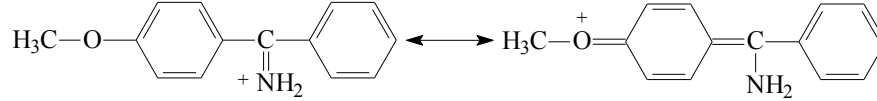
nedeninin fenol-imin, keto-amin tautomerizmi olduğu kabul edilir (Amaral ve ark., 1966). fenol-imin, keto-amin tautomerizmi Şekil 2.7.1.3' te verilmiştir.



Şekil 2.7.1.3. Fenol-imin, keto-amin tautomerizmi.

Keto-amin halindeki *orto* ve *para* süstitüe ketiminlerin hidrolizlerinin yavaş olması, keto halinin hidrolize dayanıklı olmasındandır.

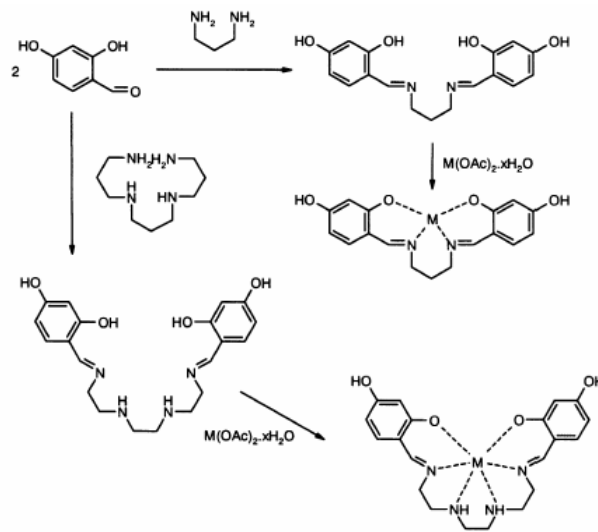
Orto ve *para* metoksi süstitüe diaril ketiminler de oldukça yavaş hidroliz olurlar. Bu bileşiklerin tautomerleşmesi olanaksızdır. Hidrolize karşı dayanıklı oluşlarının nedeni rezonans yapabilmeleridir. Rezonans yapıları Şekil 2.7.1.4'te verilmiştir.



Şekil 2.7.1.4. Rezonans yapıları.

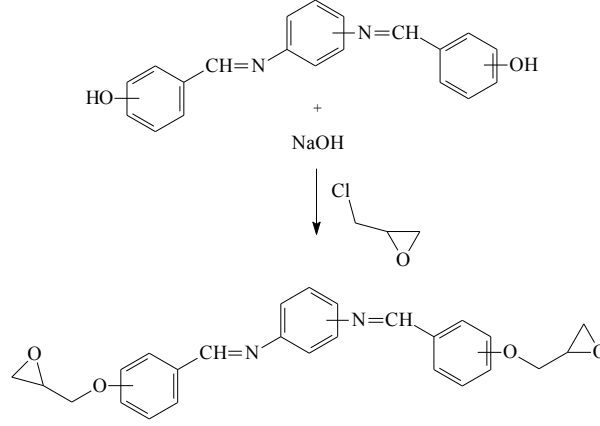
2.7.2. Schiff Bazlarının Epoksi Sistemlerde Kullanılması

Epoksi reçinelerinin iyileştirmesi sadece diamin bileşikleri ile olmamaktadır. Charantarasini (2001) tarafından yürütülen bir çalışmada Şekil 2.7.2.1'de verildiği gibi Schiff bazı metal kompleksleri sentezlenmiş ve elde edilen bu kompleksler epoksi reçinelerinde iyileştirme ajanı olarak kullanılmıştır.



Şekil 2.7.2.1. Tetradentat ($M = Cu^{+2}$, Co^{+2} ve Ni^{+2}) ve heksadentat ($M = Ni^{+2}$ ve Zn^{+2}) Schiff bazı metal komplekslerinin yapıları.

Yine Ayman ve ark. (2006) tarafından yürütülen bir çalışmada hidroksi benzaldehitler ve fenilen diaminlerden Schiff bazları sentezlenmiş ve bu Schiff bazlarından Şekil 2.7.2.2.'de verildiği gibi epoksi reçineleri sentezlenmiştir. Bu reçinelerin termal özelliklerini incelemiştir.



Şekil 2.7.2.2. Schiff bazı içeren epoksi reçinesi sentezi

2.8. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları, T_g ve erime sıcaklıkları, T_m bu maddelerin kullanılabilirliklerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem T_g hem de T_m 'in altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima T_g 'nin üzerinde T_m 'in altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı T_m 'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı T_g 'de ise katı halden elastik hale geçiş olur.

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Örneğin spesifik hacmin, kırma indisinin, dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi, camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler olarak ortaya çıkar ve böylece bu iki büyüklük bulunmuş olur. Ancak, gerek T_g gerekse T_m 'in belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan (ve ek birtakım bilgilerin edinildiği) termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Termal Gravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) en çok kullanılan tekniklerdir.

2.8.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir TGA eğrisinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik

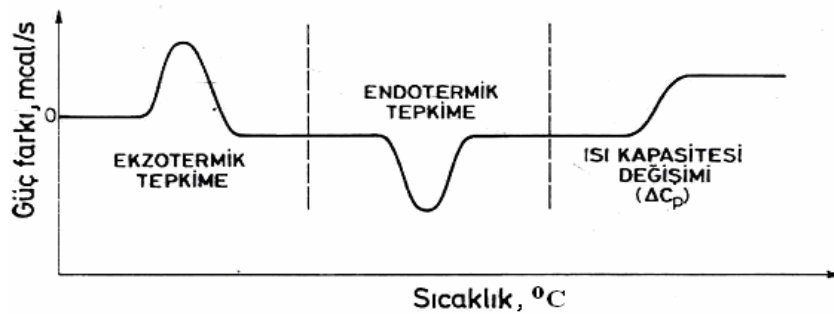
analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna dinamik termogravimetri; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna izotermal termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

2.8.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu metotta, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cerayan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. DTA ölçümlerinde katı ve sıvı örnekler kullanılabilir.

2.8.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri termal yöntemler içinde günümüzde en fazla kullanılanıdır. DSC, enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntemdir (Skoog ve Leary, 1991). DSC yönteminde, numune ve karşılaştırma maddesine aynı sıcaklık programı uygulanırken her ikisinin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. Numunede bir değişiklik olursa, numuneye veya karşılaştırma maddesine dışarıdan ısı eklenir (Yıldız, 1997). Bir DSC spektrumunda gözlenebilen üç olaya ait eğriler Şekil 2.8.3.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.8.3.1. Bir DSC termogramında gözlenebilen üç olaya ait eğriler.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tereftalaldehit (TPA), 4,4'-diaminodifenil metan, *p*-fenilendiamin (PPDA), 4-hidroksi benzaldehit, 3-metoksi-4-hidroksi benzaldehit, 3-metoksi-4-hidroksi-5-brom benzaldehit, 3-metoksi-4-hidroksi-5-nitro benzaldehit, 2-amino fenol, 2-amino-4-*t*-bütil fenol, 2-amino-4-metil fenol, 2-amino-4-nitro fenol, epiklorhidrin (EPC), sodyum hidroksit (NaOH), etanol, aseton, dimetilsülfoksit (DMSO), N,N'-dimetilformamit (DMF), hidroklorik asit (HCl), N-metilprolidon (NMP), tetrahidrofuran (THF) Fluka firmasından tedarik edildiği gibi kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan Aletler

İnfrared (FT-IR) Spektrometresi, Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Perkin Elmer, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Araştırma Laboratuvarı, ÇANAKKALE.

Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi, Bruker DPX FT-NMR, 400 MHz, TÜBİTAK Araştırma Merkezi, ANKARA.

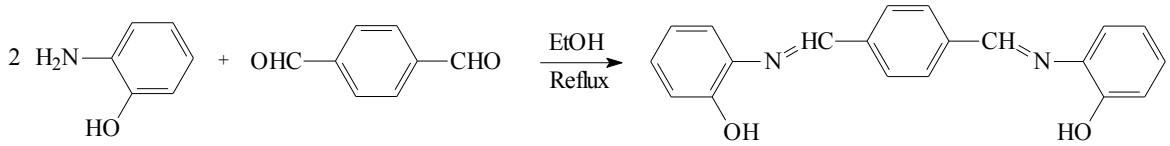
Kurutma işlemleri için Memmert marka etüv, karıştırma ve ısıtma işlemleri için Heidolp marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, tartımlar için And GF600 markalı elektronik terazi, deney düzenekleri ve cam malzemeler, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Araştırma Laboratuvarı, ÇANAKKALE.

3.2. Yöntem

3.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi

3.2.1.1. 2,2'-{1,4-fenilenbis[metilidennitrilo]}difenol'ün (APTPA) Sentezi

APTPA, tereftlaldehit (3 g, 22 mmol) ve 2-amino fenol'ün (4,88 g, 44 mmol) kondenzasyon reaksiyonundan elde edildi. Reaksiyon 100 mL'lik balonda 40 mL etanol içinde 3 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile ısıtılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda çöken madde süzülerek etanolde tekrar kristallendirildi (verim %96). APTPA sentezi Şekil 3.2.1.1.1.'de verildi.

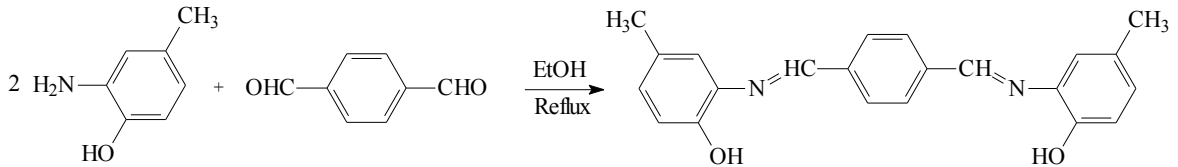


Şekil 3.2.1.1.1. 2,2'-{1,4-fenilenbis[metilidennitrilo]}difenol'ün (APTPA) Sentezi

3.2.1.2. 2,2'-{1,4-fenilenbis[metilidennitrilo]}bis(4-metilfenol) 'ün (MAPTPA)

Sentezi

MAPTPA, tereftlaldehit (3 g, 22 mmol) ve 2-amino-4-metil fenol'ün (5,55 g, 44 mmol) kondenzasyon reaksiyonundan elde edildi. Reaksiyon 100 mL'lik balonda 40 mL etanol içinde 3 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile ısıtılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda çöken madde süzülerek etanolde tekrar kristallendirildi (verim %93). MAPTPA sentezi Şekil 3.2.1.2.1.'de verildi.

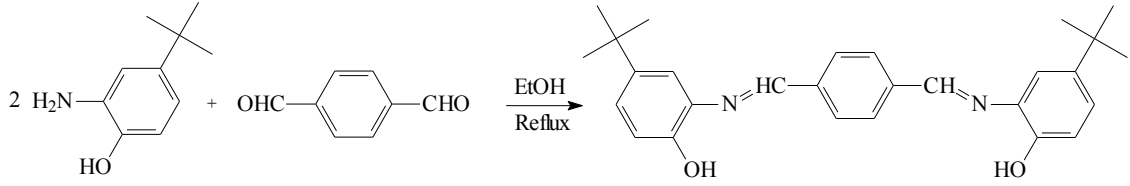


Şekil 3.2.1.2.1. 2,2'-{1,4-fenilenbis[metilidennitrilo]}bis(4-metilfenol)'ün (MAPTPA) sentezi

3.2.1.3. 2,2'-{1,4-fenilenbis[metilidennitrilo]}bis(4-tert-bütilfenol)'ün (BAPTPA)

Sentezi

BAPTPA, tereftlaldehit (2 g, 15 mmol) ve 2-amino-4-*t*-bütil fenol'ün (4,93 g, 30 mmol) kondenzasyon reaksiyonundan elde edildi. Reaksiyon 100 mL'lik balonda 40 mL etanol içinde 3 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile ısıtılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda çöken madde süzülerek etanolde tekrar kristallendirildi (verim %94). BAPTPA sentezi Şekil 3.2.1.3.1.'de verildi.

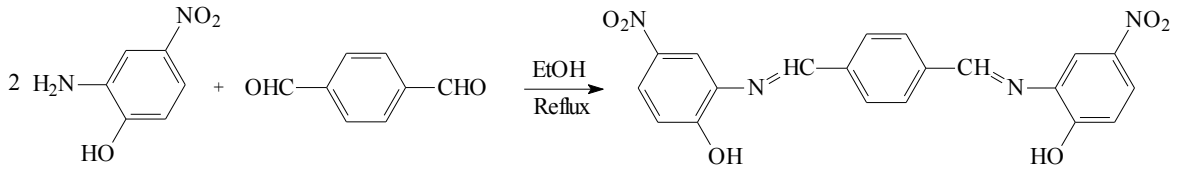


Şekil 3.2.1.3.1. 2,2'-{1,4-fenilenbis[metilidennitrilo]} bis(4-*tert*-bütilfenol)'ün (BAPTPA) sentezi

3.2.1.4. 2,2'-{1,4-fenilenbis[metilidennitrilo]} bis(4-nitrofenol)'ün (NAPTPA)

Sentezi

NAPTPA, tereftalaldehit (2 g, 15 mmol) ve 2-amino-4-nitro fenol'ün (4,6 g, 30 mmol) kondenzasyon reaksiyonundan elde edildi. Reaksiyon 100 mL'lik balonda 40 mL etanol içinde 3 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile ısıtılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda çöken madde süzülerek etanol de tekrar kristallendirildi (verim %90). NAPTPA sentezi Şekil 3.2.1.4.1.'de verildi.

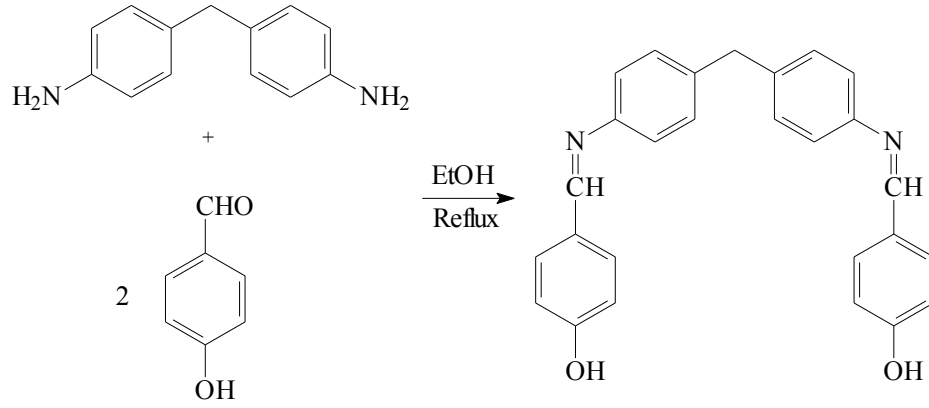


Şekil 3.2.1.4.1. 2,2'-{1,4-fenilenbis[metilidennitrilo]} bis(4-nitrofenol)'ün (NAPTPA) sentezi

3.2.1.5. 4,4'-{metilenbis[4,1-fenilennitrilometiliden]} difenol'ün (HBADPM)

Sentezi

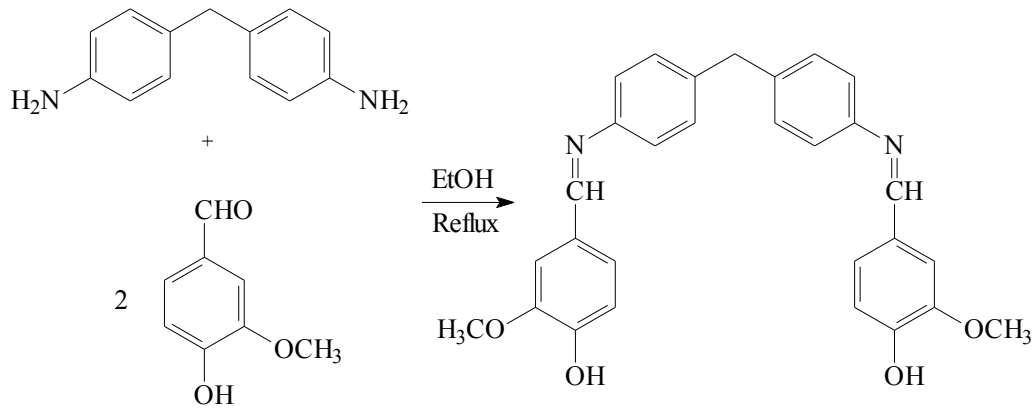
HBADPM, 4,4'-diaminodifenil metan (3 g, 15 mmol) ve 4-hidroksi benzaldehit'in (37 g, 30 mmol) kondenzasyon reaksiyonundan elde edildi. Reaksiyon 100 mL'lik balonda 40 mL etanol içinde 3 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile ısıtılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda çöken madde süzülerek etanolde tekrar kristallendirildi (verim %92). HBADPM sentezi Şekil 3.2.1.5.1.'de verildi.



Şekil 3.2.1.5.1. 4,4'-{metilenbis[4,1-fenilennitrilometiliden]}difenol'ün (HBDPM) sentezi

3.2.1.6. 4,4'-{metilenbis[4,1-fenilennitrilometiliden]}bis(2-metoksifenol)'ün (VADPM) Sentezi

VADPM, 4,4'-diaminodifenil metan (3 g, 15 mmol) ve 3-metoksi-4-hidroksi benzaldehit'in (4,7 g, 30 mmol) kondenzasyon reaksiyonundan elde edildi. Reaksiyon 100 mL'lik balonda 40 mL etanol içinde 3 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile ısıtılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda çöken madde süzülerek etanol de tekrar kristallendirildi (verim %95). VADPM sentezi Şekil 3.2.1.6.1.'te verildi.

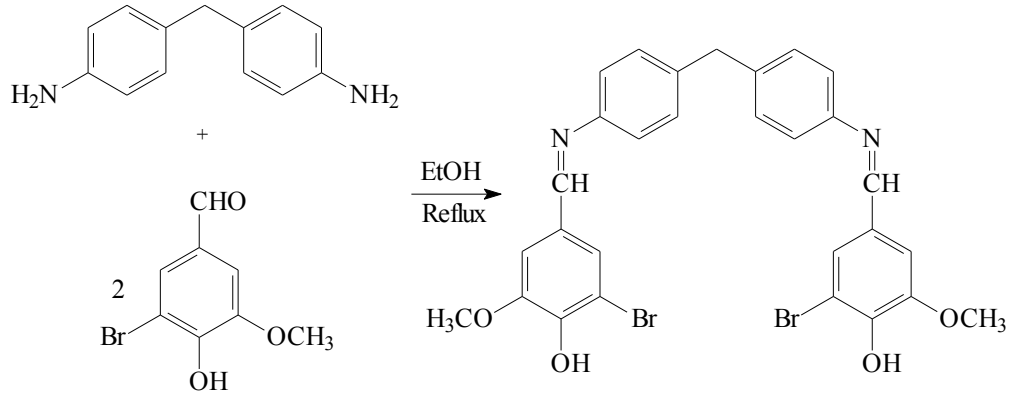


Şekil 3.2.1.6.1. 4,4'-{metilenbis[4,1-fenilennitrilometiliden]}bis(2-metoksifenol)'ün (VADPM) sentezi

3.2.1.7. 4,4'-{metilenbis[4,1-fenilennitrilometiliden]}bis(2-brom-6-metoksi fenol)'ün (BVADPM) Sentezi

BVADPM, 4,4'-diaminodifenil metan (2 g, 10 mmol) ve 3-metoksi-4-hidroksi-5-brom benzaldehit'in (4,7 g, 20 mmol) kondenzasyon reaksiyonundan elde edildi. Reaksiyon 100 mL'lik balonda 40 mL etanol içinde 3 saat geri soğutucu altında manyetik

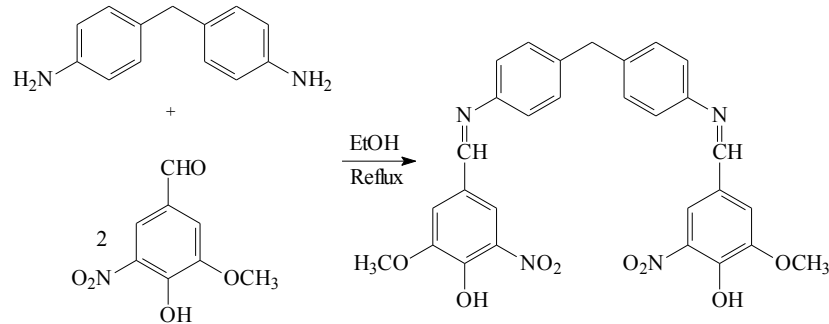
karıştırıcı ısıtıcı ile ısıtılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda çöken madde süzülerek etanol de tekrar kristallendirildi (verim %97). BVADPM sentezi Şekil 3.2.1.7.1.'de verildi.



Şekil 3.2.1.7.1. 4,4'-{metilenbis[4,1-fenilennitrilometiliden]}bis(2-brom-6-metoksi fenol)'ün (BVADPM) sentezi

3.2.1.8. 4,4'-{metilenbis[4,1-fenilennitrilometiliden]}bis(2-metoksi-6-nitro fenol)'ün (NVADPM) Sentezi

NVADPM, 4,4'-diaminodifenil metan (2 g, 10 mmol) ve 3-metoksi-4-hidroksi-5-nitro benzaldehit'in (4 g, 20 mmol) kondenzasyon reaksiyonundan elde edildi. Reaksiyon 100 mL'lik balonda 40 mL etanol içinde 3 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ısıtıcı ile ısıtılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda çöken madde süzülerek etanol de tekrar kristallendirildi (verim %90). NVADPM sentezi Şekil 3.2.1.8.1.'de verildi.



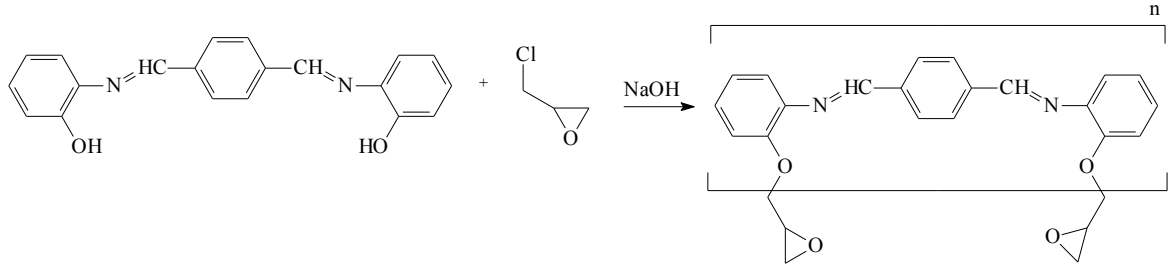
Şekil 3.2.1.8.1. 4,4'-{metilenbis[4,1-fenilennitrilometiliden]}bis(2-metoksi-6-nitro fenol)'ün (NVADPM) Sentezi

3.2.2. Epoksi Reçinelerinin Sentezi

3.2.2.1. APTPA ile Epoksi Reçinesi (EP1) Sentezi

100 mL'lik üç ağızlı bir balona APTPA (5 g, 16 mmol) ve EPC (15 g, 160 mol) eklendi ve 40 °C'de 1 saat karıştırıldı. Daha sonra sıcaklık yükseltip 90-100 °C'ye ulaştığında %50'lik NaOH (1,28 g, 32 mmol, 2,48 g. suda) çözeltisi damlatma hunisiyle

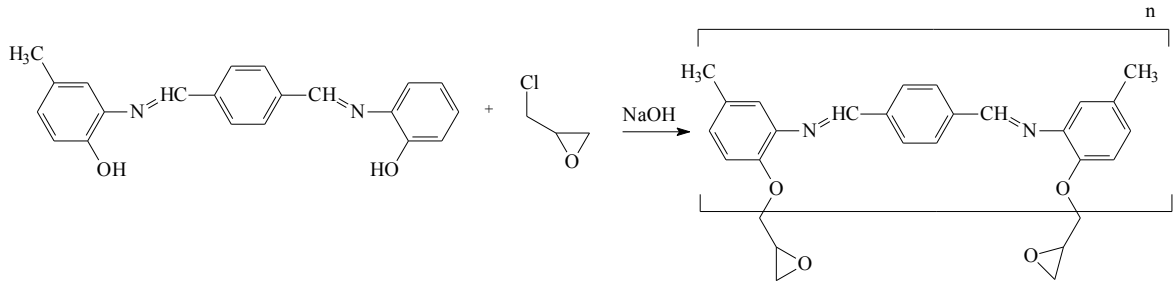
yavaş yavaş ortama ilave edildi. Sıcaklık tekrardan 90-100 °C'ye ulaştıktan sonra 3 saat kaynatıldı. Oluşan reçine döner buharlaştırıcıda kurutuldu. EP1 sentezi Şekil 3.2.2.1.1.'de verildi.



Şekil 3.2.2.1.1. APTPA ile epoksi reçinesi (EP1) sentezi

3.2.2.2. MAPTPA ile Epoksi Reçinesi (EP2) Sentezi

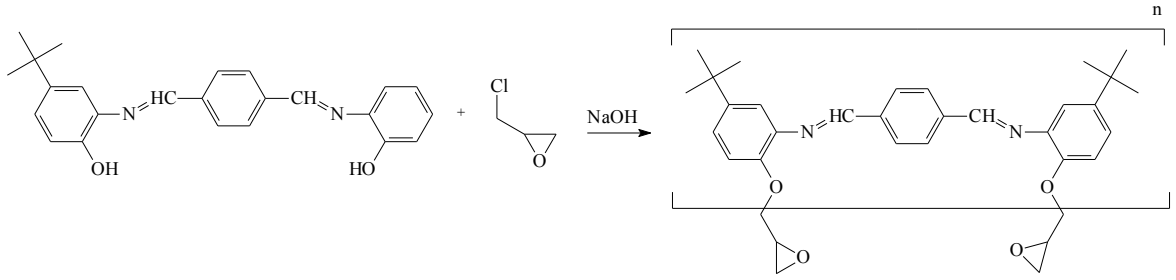
100 mL'lik üç ağızlı bir balona MAPTPA (5 g, 11 mmol) ve EPC (10,14 g, 110 mmol) eklendi ve 40 °C'de 1 saat karıştırıldı. Daha sonra sıcaklık yükseltip 90-100 °C'ye ulaştığında %50'lik NaOH (0,88 g, 22 mmol, 1,76 g. suda) çözeltisi damlatma hunisiyle yavaş yavaş ortama ilave edildi. Sıcaklık tekrardan 90-100 °C'ye ulaştıktan sonra 3 saat kaynatıldı. Oluşan reçine döner buharlaştırıcıda kurutuldu. EP2 sentezi Şekil 3.2.2.2.1.'de verildi.



Şekil 3.2.2.2.1. MAPTPA ile epoksi reçinesi (EP2) sentezi

3.2.2.3. BAPTPA ile Epoksi Reçinesi (EP3) Sentezi

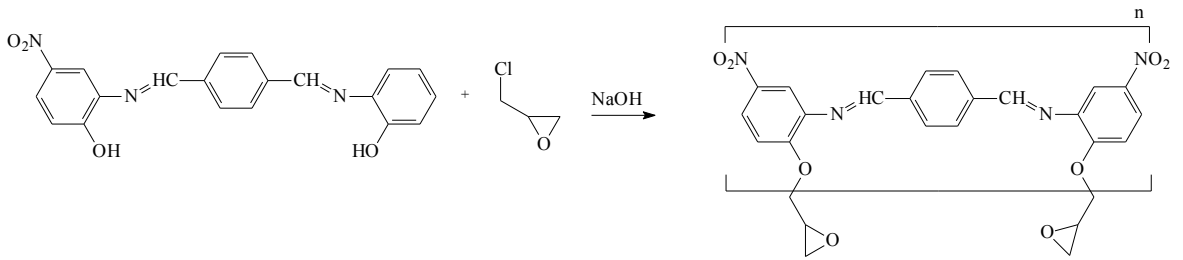
100 mL'lik üç ağızlı bir balona BAPTPA (5 g, 9,3 mmol) ve EPC (8,57 g, 93 mmol) eklendi ve 40 °C'de 1 saat karıştırıldı. Daha sonra sıcaklık yükseltip 90-100 °C'ye ulaştığında %50'lik NaOH (0,74 g, 18,5 mmol, 1,48 g. suda) çözeltisi damlatma hunisiyle yavaş yavaş ortama ilave edildi. Sıcaklık tekrardan 90-100 °C'ye ulaştıktan sonra 3 saat kaynatıldı. Oluşan reçine döner buharlaştırıcıda kurutuldu. EP3 sentezi Şekil 3.2.2.3.1.'de verildi.



Şekil 3.2.2.3.1. BAPTPA ile epoksi reçinesi (EP3) sentezi

3.2.2.4. NAPTPA ile Epoksi Reçinesi (EP4) Sentezi

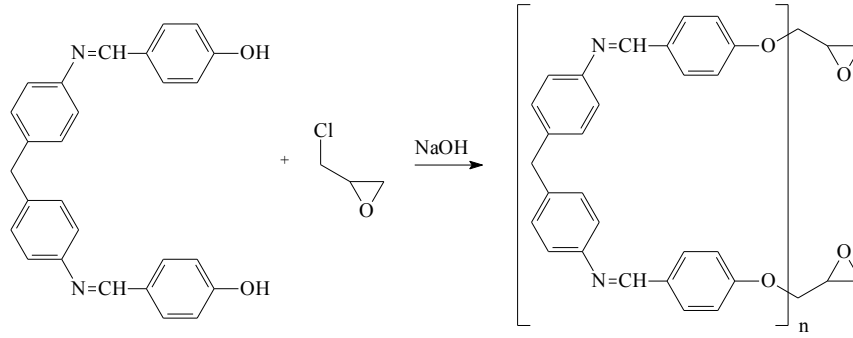
100 mL'lik üç ağızlı bir balona NAPTPA (5 g, 9,65 mmol) ve EPC (8,93 g, 96,5 mmol) eklendi ve 40 °C'de 1 saat karıştırıldı. Daha sonra sıcaklık yükseltip 90-100 °C'ye ulaştığında %50'lik NaOH (0,77g, 19,3 mmol, 1,54 g. suda) çözeltisi damlatma hunisiyle yavaş yavaş ortama ilave edildi. Sıcaklık tekrardan 90-100 °C'ye ulaştıktan sonra 3 saat kaynatıldı. Oluşan reçine döner buharlaştırıcıda kurutuldu. EP4 sentezi Şekil 3.2.2.4.1.'de verildi.



Şekil 3.2.2.4.1. NAPTPA ile epoksi reçinesi (EP4) sentezi

3.2.2.5. HBADPM ile Epoksi Reçinesi (EP5) Sentezi

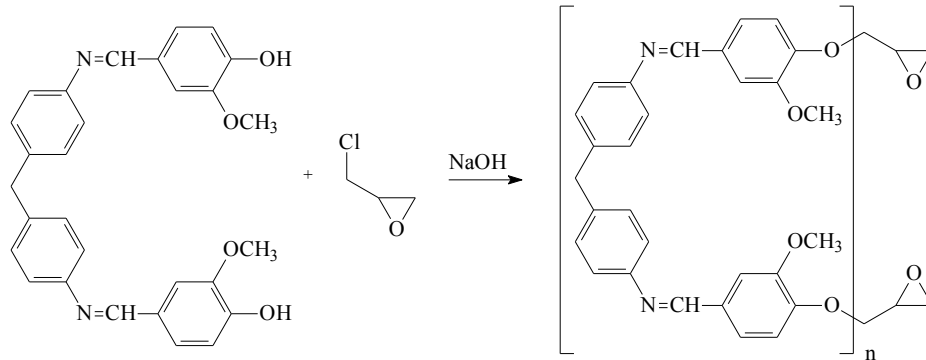
100 mL'lik üç ağızlı bir balona HBADPM (5 g, 12 mmol) ve EPC (11,4 g, 120 mmol) eklendi ve 40 °C'de 1 saat karıştırıldı. Daha sonra sıcaklık yükseltip 90-100 °C'ye ulaştığında %50'lik NaOH (1 g, 24 mmol, 2 g. suda) çözeltisi damlatma hunisiyle yavaş yavaş ortama ilave edildi. Sıcaklık tekrardan 90-100 °C'ye ulaştıktan sonra 3 saat kaynatıldı. Oluşan reçine döner buharlaştırıcıda kurutuldu. EP5 sentezi Şekil 3.2.2.5.1.'de verildi.



Şekil 3.2.2.5.1. HBADPM ile epoksi reçinesi (EP5) sentezi

3.2.2.6. VADPM ile Epoksi Reçinesi (EP6) Sentezi

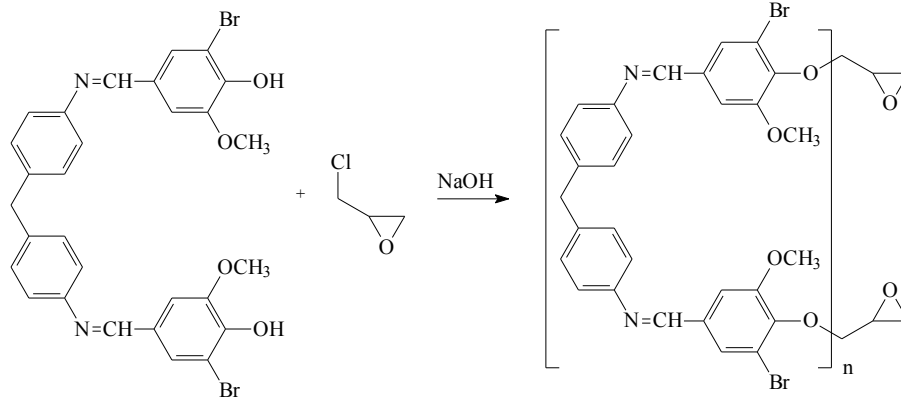
100 mL'lik üç ağızlı bir balona VADPM (5 g, 10,7 mmol) ve EPC (9,93 g, 107 mmol) eklendi ve 40 °C'de 1 saat karıştırıldı. Daha sonra sıcaklık yükseltip 90-100 °C'ye ulaştığında %50'lik NaOH (0,86 g, 21,4 mmol, 1,72 g. suda) çözeltisi damlatma hunisiyle yavaş yavaş ortama ilave edildi. Sıcaklık tekrardan 90-100 °C'ye ulaştıktan sonra 3 saat kaynatıldı. Oluşan reçine döner buharlaştırıcıda kurutuldu. EP6 sentezi Şekil 3.2.2.6.1.'de verildi.



Şekil 3.2.2.6.1. VADPM ile epoksi reçinesi (EP6) sentezi

3.2.2.7. BVADPM ile Epoksi Reçinesi (EP7) Sentezi

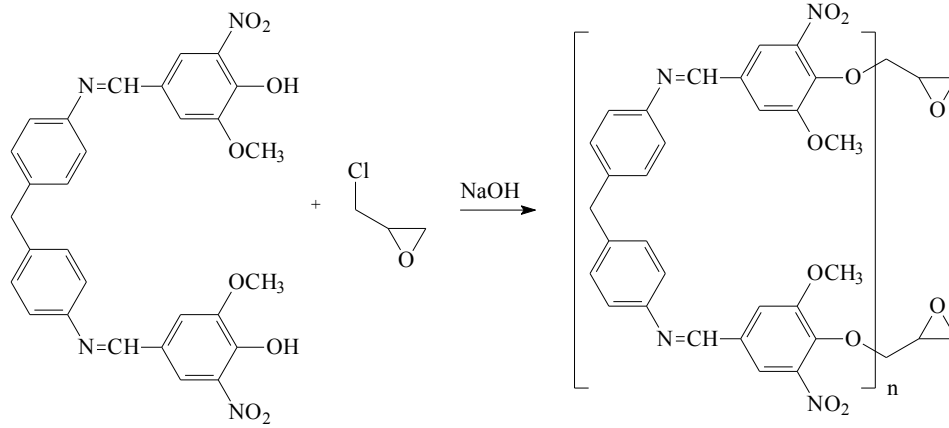
100 mL'lik üç ağızlı bir balona BVADPM (5 g, 8,01 mmol) ve EPC (7,41 g, 80,1 mmol) eklendi ve 40 °C'de 1 saat karıştırıldı. Daha sonra sıcaklık yükseltip 90-100 °C'ye ulaştığında %50'lik NaOH (0,64 g, 16,02 mmol, 1,28 g. suda) çözeltisi damlatma hunisiyle yavaş yavaş ortama ilave edildi. Sıcaklık tekrardan 90-100 °C'ye ulaştıktan sonra 3 saat kaynatıldı. Oluşan reçine döner buharlaştırıcıda kurutuldu. EP7 sentezi Şekil 3.2.2.7.1.'de verildi.



Şekil 3.2.2.7.1. BVADPM ile epoksi reçinesi (EP7) sentezi

3.2.2.8. NVADPM ile Epoksi Reçinesi (EP8) Sentezi

100 mL'lik üç ağızlı bir balona NVADPM (5 g, 9 mmol) ve EPC (8,32 g, 90 mmol) eklendi ve 40 °C'de 1 saat karıştırıldı. Daha sonra sıcaklık yükseltip 90-100 °C'ye ulaştığında %50'lik NaOH (0,72 g, 18 mmol, 1,44 g. suda) çözeltisi damlatma hunisiyle yavaş yavaş ortama ilave edildi. Sıcaklık tekrardan 90-100 °C'ye ulaştıktan sonra 3 saat kaynatıldı. Oluşan reçine döner buharlaştırıcıda kurutuldu. EP8 sentezi Şekil 3.2.2.8.1.'de verildi.



Şekil 3.2.2.8.1. NVADPM ile epoksi reçinesi (EP8) sentezi

3.2.3. Epoksi Reçinelerinin İyileştirilmesi

Sentezlenen epoksi reçinelerinden 2'şer gram alınıp aseton içerisinde dissolve edildi. Çözeltiler içerisinde 0,5'er gram *p*-fenilen diamin eklendi. Çözünme işlemi tamamlandıktan sonra çözücüler oda sıcaklığında uçuruldu. Çözücüler tamamen uçtuktan sonra karışım kül fırında 100 °C'de 1 saat, 250 °C'de 2 saat bekletildi.

3.2.4. Epoksi Reçinelerinin Kimyasal Dayanım Testleri

Sentezlenen epoksi reçinelerinden 1'er g tartılıp minimum ölçüde aseton içerisinde çözüldü. Daha sonra içerlerine 0,25'er g *p*-fenilen diamin ilave edildi. Karışım içerisinde cam çubuklar atıldı. Çözücünün oda sıcaklığında uçması beklendikten sonra 100 °C'de 1 saat 250 °C'de 2 saat iyileştirme işlemi yapılarak cam çubukların kaplanması sağlandı. Kaplanan cam çubukların tartımları alındı. Tartımları alınan cam çubuklar %10'luk NaOH, %10'luk HCl, DMF, DMSO, N-Metilprolidon, THF, etanol ve aseton içerisinde 15 gün bekletildi. Çözeltilerin içerisinde alınan cam çubukların ikinci tartımları alınarak aradaki farktan çözümler içerisinde beklerken kaplamanın herhangi bir kütle kaybına uğrayıp uğramadığı kontrol edildi. Yapılan testlerle ilgili veriler Çizelge 4.3.1.'de verildi.

BÖLÜM 4

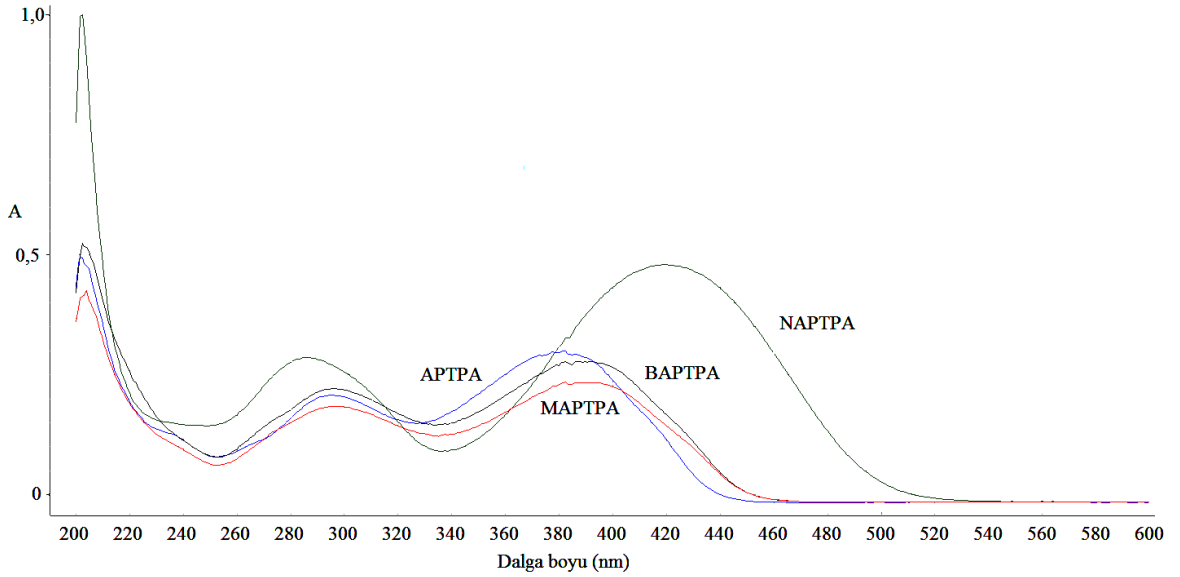
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri

4.1.1. Sentezlenen Maddelerin UV-Vis Spektrumları

4.1.1.1. Dialdehit Serisi Schiff Bazlarının UV-Vis Spektrumları

Dialdehit serisi Schiff bazlarının Şekil 4.1.1.1.1.'de verilen UV-Vis spektrumları incelendiğinde, APTPA Schiff bazına ait pikler 201, 294 ve 382 nm'de gözlemlendi. MAPTPA Schiff bazına ait pikler 204, 296 ve 382 nm'de gözlemlendi. BAPTPA Schiff bazına ait pikler 202, 295 ve 391 nm'de gözlemlendi. NAPTPA Schiff bazına ait pikler 202, 286 ve 419 nm'de gözlemlendi. Schiff bazlarına ait UV-Vis dataları Çizelge 4.1.1.1.1.'de ayrıntılı olarak verildi.



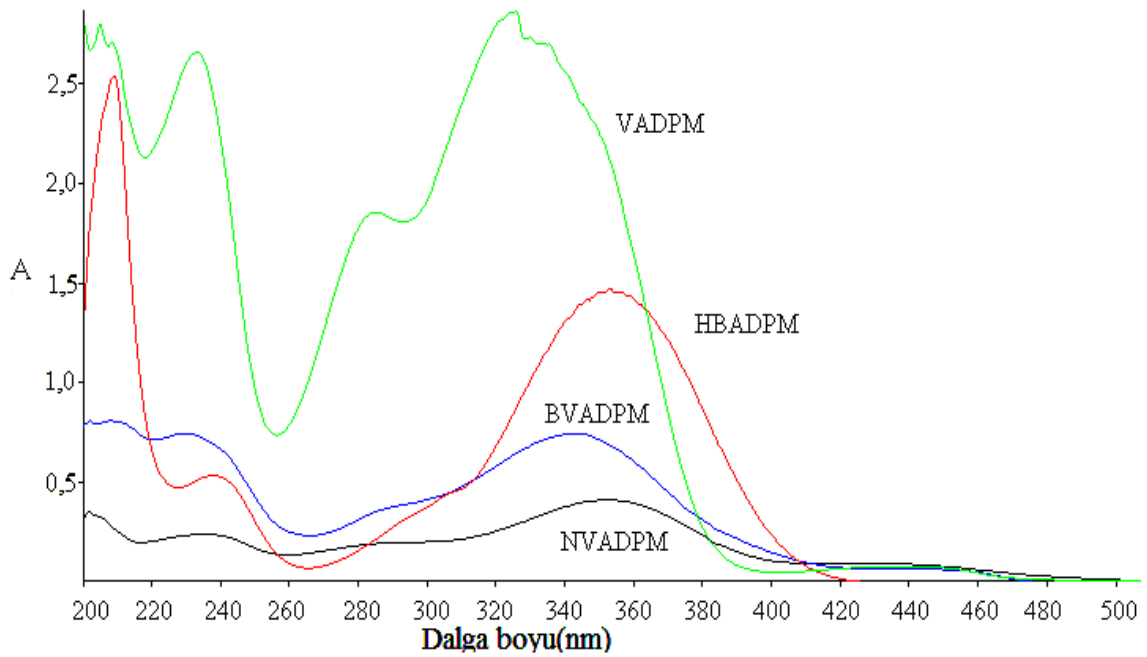
Şekil 4.1.1.1.1. Dialdehit serisi Schiff bazlarına ait UV-Vis spektrumları

Çizelge 4.1.1.1.1. Dialdehit serisi Schiff bazlarına ait UV-Vis verileri

BİLEŞİK	$n - \pi^*$ (nm)	$\pi - \pi^*$ (nm)
APTPA	294, 382	201
MAPTPA	296, 382	204
BAPTPA	295, 391	202
NAPTPA	286, 419	202

4.1.1.2. Diamin Serisi Schiff Bazlarının UV-Vis Spektrumları

Diamin serisi Schiff bazlarının Şekil 4.1.1.2.'deki UV-Vis spektrumları incelendiğinde, HBADPM Schiff bazına ait pikler 209, 238, 305 ve 353 nm'de gözlemlendi. VADPM Schiff bazına ait pikler 205, 209, 233, 284, 329 ve 432 nm'de gözlemlendi. BVADPM Schiff bazına ait pikler 202, 208, 230, 288, 348 ve 447 nm'de gözlemlendi. NVADPM Schiff bazına ait pikler 201, 235, 292, 352 ve 428 nm'de gözlemlendi. Schiff bazlarına ait UV-Vis dataları çizelge 4.1.1.2.1.'de ayrıntılı olarak verildi.



Şekil 4.1.1.2.1. Dialdehit serisi Schiff bazlarına ait UV-Vis spektrumları

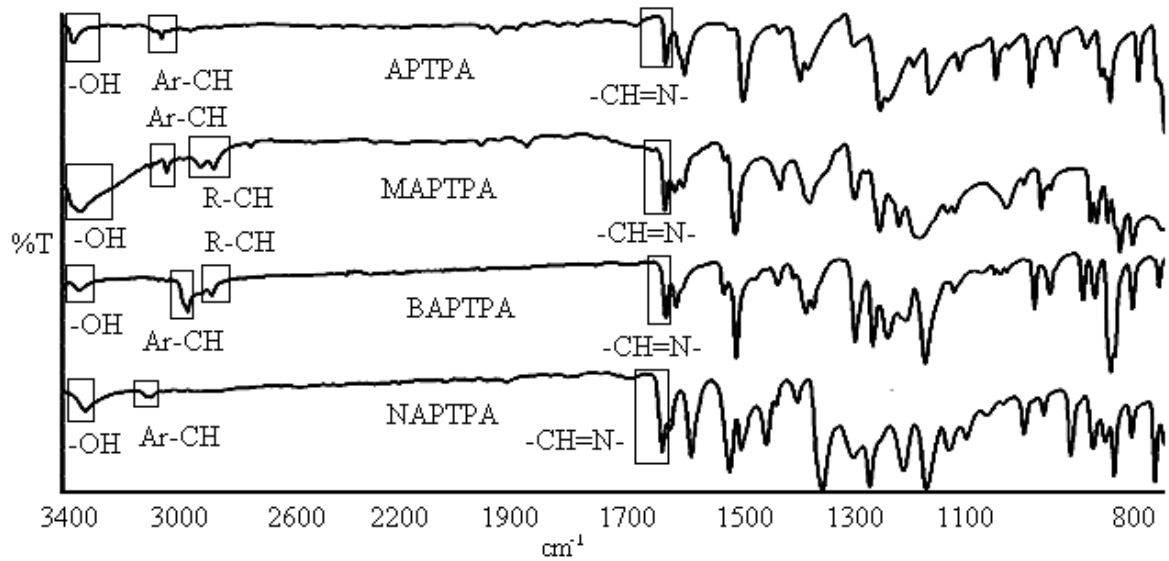
Çizelge 4.1.1.2.1. Diamin serisi Schiff bazlarına ait UV-Vis verileri

BİLEŞİK	$n - \pi^*$ (nm)	$\pi - \pi^*$ (nm)
HBADPM	238, 353, 305	209
VADPM	233, 284, 329, 432	205, 209
BVADPM	230, 288, 348, 447	202, 208
NVADPM	235, 292, 352, 428	201

4.1.2. Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları

4.1.2.1. Schiff Bazlarının FT-IR Spektrumları

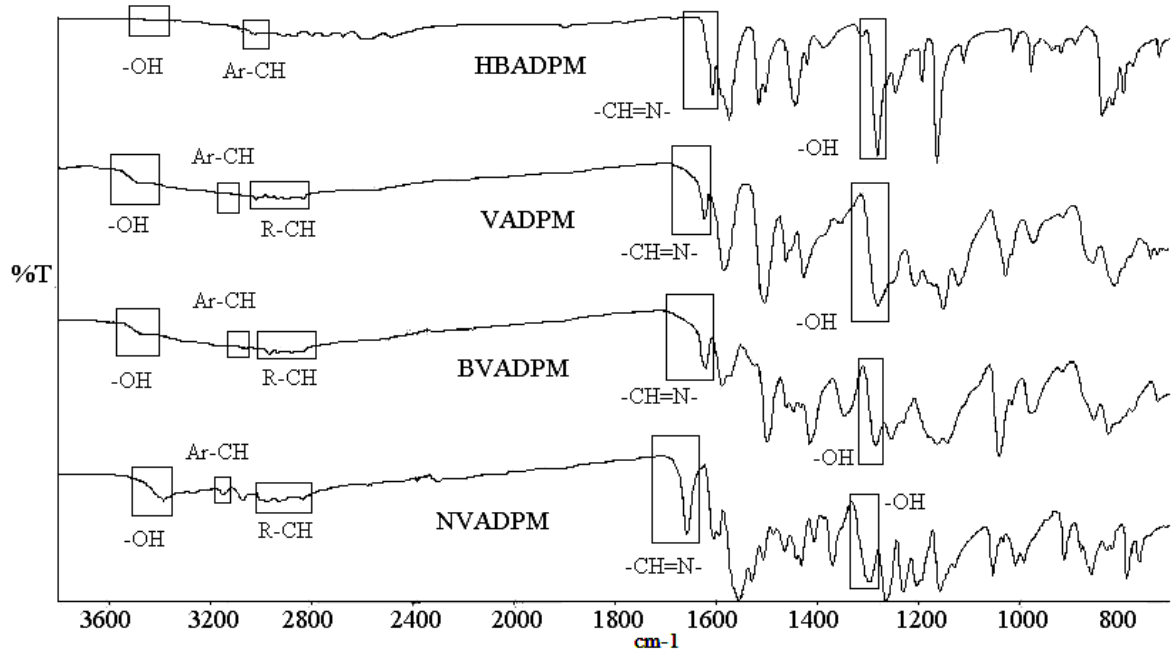
Sentezlenen dialdehit serisi Schiff bazlarının Şekil 4.1.2.1.1.'deki FT-IR spektrumları incelendiğinde -OH grubuna ait karakteristik titreşim pikler sırasıyla 3360, 3337, 3342 ve 3319 cm^{-1} de gözlemlendi. -HC=N- grubuna ait karakteristik pikler ise sırasıyla 1620, 1621, 1620 ve 1626 cm^{-1} de gözlemlendi. Bileşiklere ait FT-IR verileri Çizelge 4.1.2.1.1.' de verildi.



Şekil 4.1.2.1.1. Dialdehit serisi Schiff bazlarına ait FT-IR spektrumları

Çizelge 4.1.2.1.1. Dialdehit serisi Schiff bazlarının FT-IR verileri

Bileşik	-OH gerilme (cm^{-1})	-HC=N- (cm^{-1})	Ar-CH- (cm^{-1})	R-CH (cm^{-1})	-OH eğilme(cm^{-1})
APTPA	3360	1620	3045	-	1237
MAPTPA	3337	1621	3027	2906-2857	1238
BAPTPA	3342	1620	3027	2950-2867	1223
NAPTPA	3319	1626	3082	-	1255



Şekil 4.1.2.1.2. Diamin serisi Schiff bazlarına ait FT-IR spektrumları

Sentezlenen diamin serisi Schiff bazlarının Şekil 4.1.2.1.2.'deki FT-IR spektrumları incelendiğinde -OH grubuna ait karakteristik titreşim pikleri sırasıyla 3367, 3482, 3482 ve 3388 cm^{-1} de gözlemlendi. -HC=N- grubuna ait karakteristik pikler ise sırasıyla 1607, 1623, 1622 ve 1657 cm^{-1} de gözlemlendi. Bileşiklere ait FT-IR verileri Çizelge 4.1.2.1.2.' de verildi.

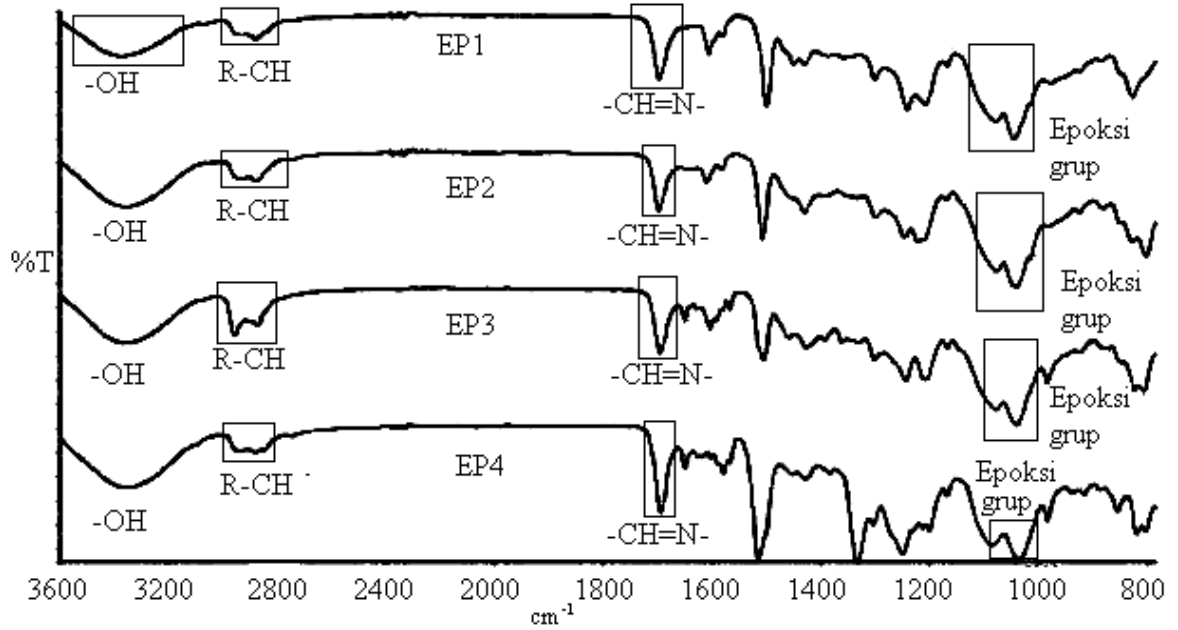
Çizelge 4.1.2.1.2. Diamin serisi Schiff bazlarının FT-IR verileri

Bileşik	-OH gerilme (cm^{-1})	-HC=N- (cm^{-1})	Ar-CH- (cm^{-1})	R-CH (cm^{-1})	-OH eğilme (cm^{-1})
HBADPM	3367	1607	3024	2912-2800	1280
VADPM	3482	1623	3074	2936-2835	1280
BVADPM	3482	1622	3073	2969-2839	1284
NVADPM	3388	1657	3076	2981-2839	1296

4.1.2.2. Sentezlenen Epoksi Reçinelerinin FT-IR Spektrumları

Sentezlenen dialdehit serisi epoksi reçinelerine ait FT-IR spektrumları incelendiğinde epoksi reçinelerine ait spektrumları pikler daha yaygın bir şekilde gözlemlendi. Bunun sebebi yapının polikonjugasyon hale dönüşmesi ile açıklanabilir. Epoksi gruplarına ait pikler sırasıyla 1045, 1041, 1040 ve 1036 cm^{-1} de gözlemlendi. -HC=N- grubuna ait pikler ise sırasıyla 1697, 1698, 1695 ve 1694 cm^{-1} de gözlemlendi. Dialdehit serisi epoksi reçinelerine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.1.2.2.1.'de verildi. Bu titreşim değerlerindeki kaymaların sebebi

yapının polikonjuge bağ düzenine geçmesi olarak yorumlanabilir. Fonksiyonel gruplara ait FT-IR verileri Çizelge 4.1.2.2.1.'de verildi.

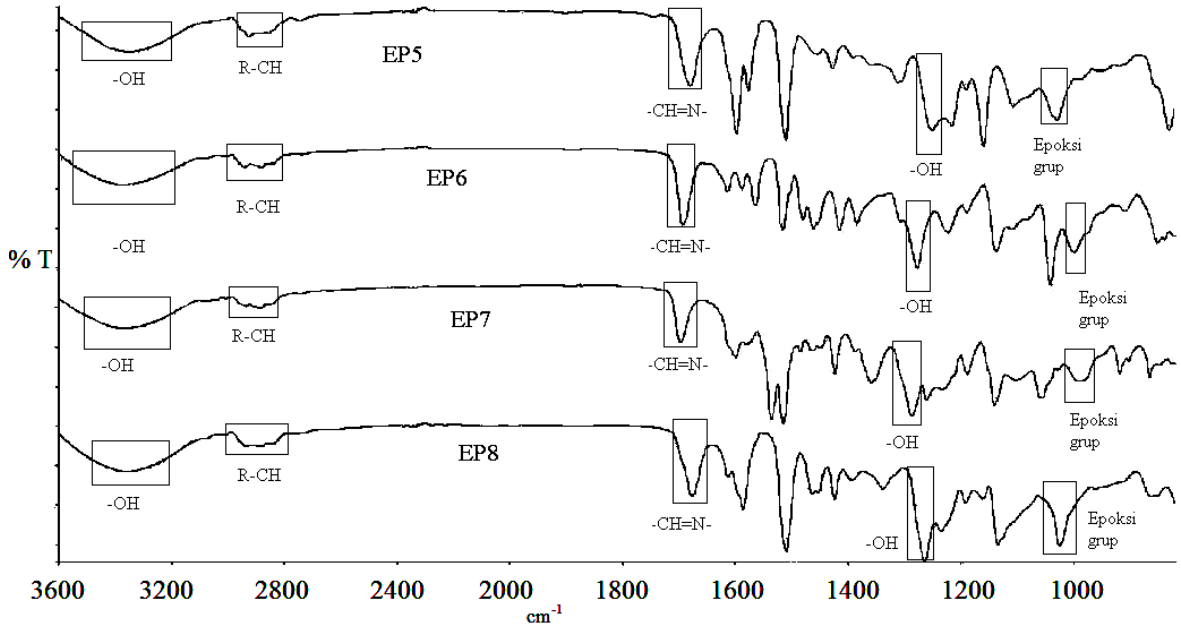


Şekil 4.1.2.2.1. Dialdehit serisi epoksi reçinelerine ait FT-IR spektrumları

Çizelge 4.1.2.2.1. Dialdehit serisi epoksi reçinelerine ait FT-IR verileri

Bileşik	-OH gerilme (cm^{-1})	-HC=N- (cm^{-1})	R-CH (cm^{-1})	-OH eğilme (cm^{-1})	Epoksi (cm^{-1})
EP1	3364	1697	2952-2878	1242	1045
EP2	3363	1698	2925-2879	1246	1041
EP3	3363	1695	2956-2872	1244	1040
EP4	3363	1694	2932-2880	1250	1036

Sentezlenen diamin serisi epoksi reçinelerine ait FT-IR spektrumları incelendiğinde epoksi reçinelerine ait spektrumlarda pikler daha yayvan bir şekilde gözlemlendi. Bunun sebebi yapının polikonjugasyon hale dönüşmesi ile açıklanabilir. Epoksi gruplarına ait pikler sırasıyla 1029, 1041, 1059 ve 1023 cm^{-1} de gözlemlendi. -HC=N- grubuna ait pikler ise sırasıyla 1680, 1692, 1698 ve 1676 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Diamin serisi epoksi reçinelerine ait FT-IR spektrumları Şekil 4.1.2.2.2.'de verildi. Bu titreşim değerlerindeki kaymaların sebebi yapının polikonjuge bağ düzenine geçmesi olarak yorumlanabilir. Fonksiyonel gruplara ait FT-IR verileri Çizelge 4.1.2.2.2.'de verildi.



Şekil 4.1.2.2.2. Diamin serisi epoksi reçinelerine ait FT-IR spektrumları

Çizelge 4.1.2.2.2. Diamin serisi epoksi reçinelerine ait FT-IR verileri

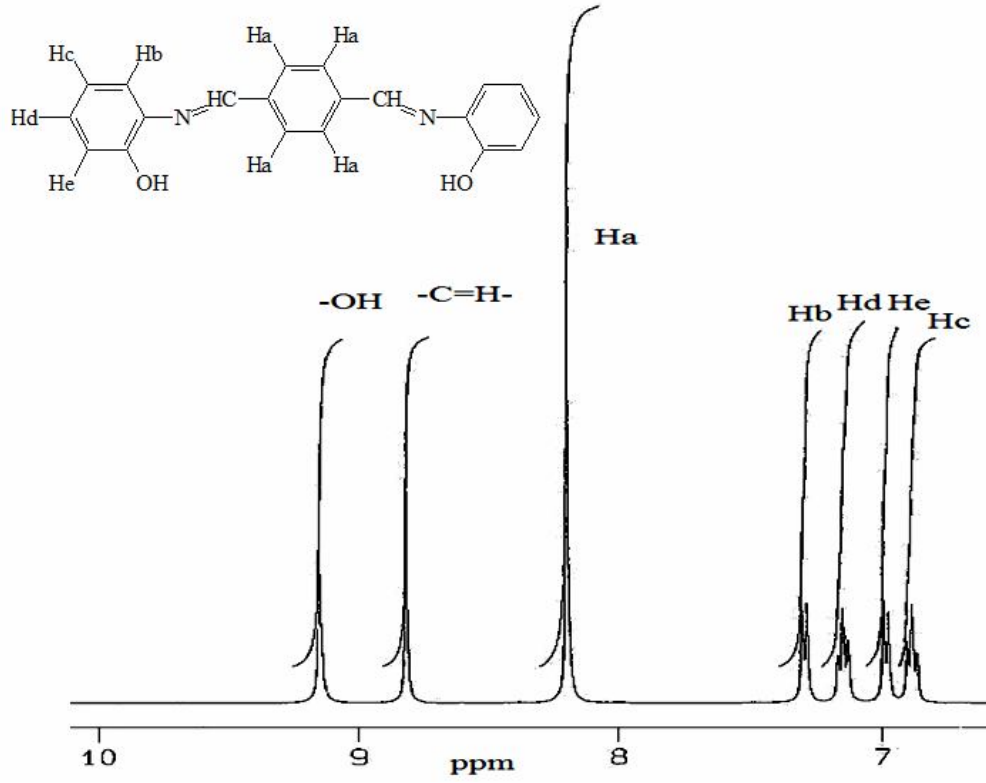
Bileşik	-OH gerilme (cm ⁻¹)	-HC=N- (cm ⁻¹)	R-CH (cm ⁻¹)	-OH eğilme (cm ⁻¹)	Epoksi (cm ⁻¹)
EP5	3353	1680	2926-2879	1251	1029
EP6	3367	1692	2940-2881	1277	1041
EP7	3364	1698	2945-2886	1286	1059
EP8	3358	1676	2932-2838	1264	1023

4.1.3. Sentezlenen Bileşiklerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları

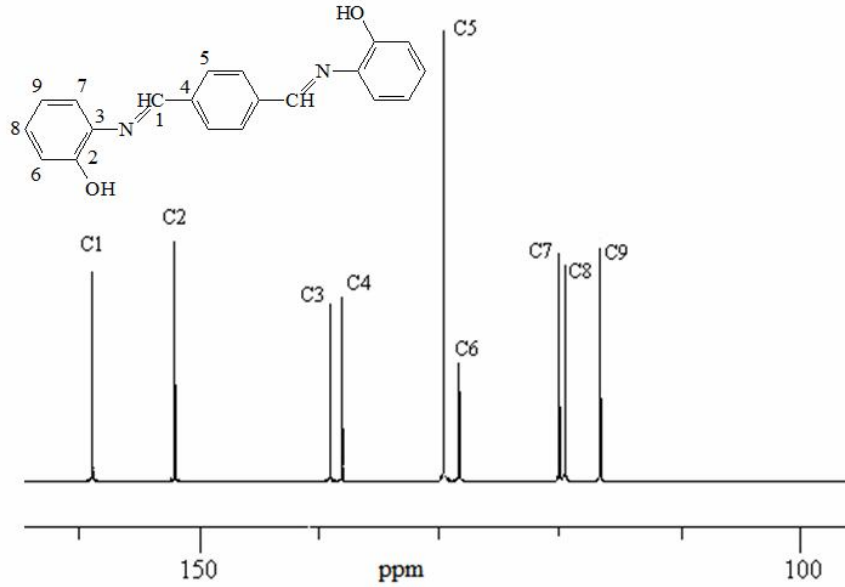
4.1.3.1. Dialdehit Serisi Schiff Bazlarının ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Spektrumları

Sentezlenen dialdehit serisi Schiff bazlarının ¹H-NMR spektrumları DMSO'da SiMe₄'in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz'lik cihazla kaydedildi.

APTPA'ya ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4.1.3.1.1 ve 4.1.3.1.2'de verildi. ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında, spektrumdan beklenen karakteristik -OH ve -HC=N- gruplarına ait protonlar gözlemlendi. ¹H-NMR spektrumunda gözlenen 9,14 ppm'deki -OH grubuna (1H, tekli) ait pik ve 8,81 ppm'deki (1H, tekli) -C=N- grubuna ait pik sentezlenen APTPA Schiff bazının oluştuğunu göstermektedir. ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde, 158,86 ppm'de -C=N- grubuna ait karbon piki, 152,00 ppm'de -OH grubunun bağlı bulunduğu C2 karbonuna ait pik gözlemlendi. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR'a ait veriler Çizelge 4.1.3.1.1.'de ayrıntılı bir şekilde verildi.

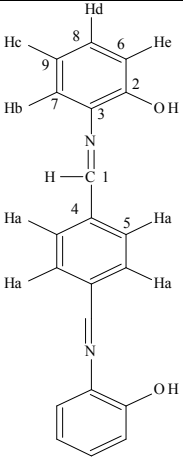


Şekil 4.1.3.1.1. APTPA Schiff bazına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

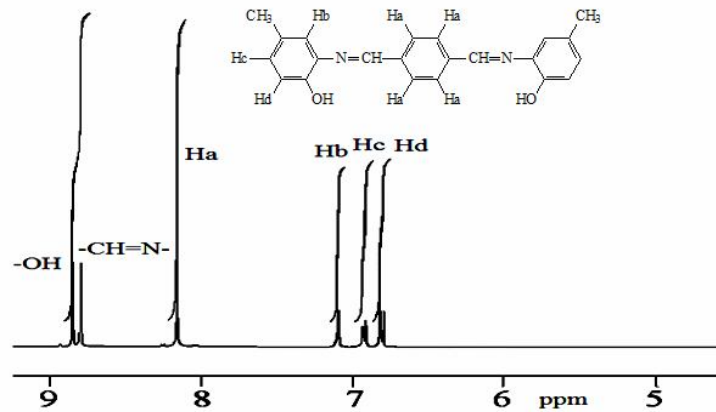


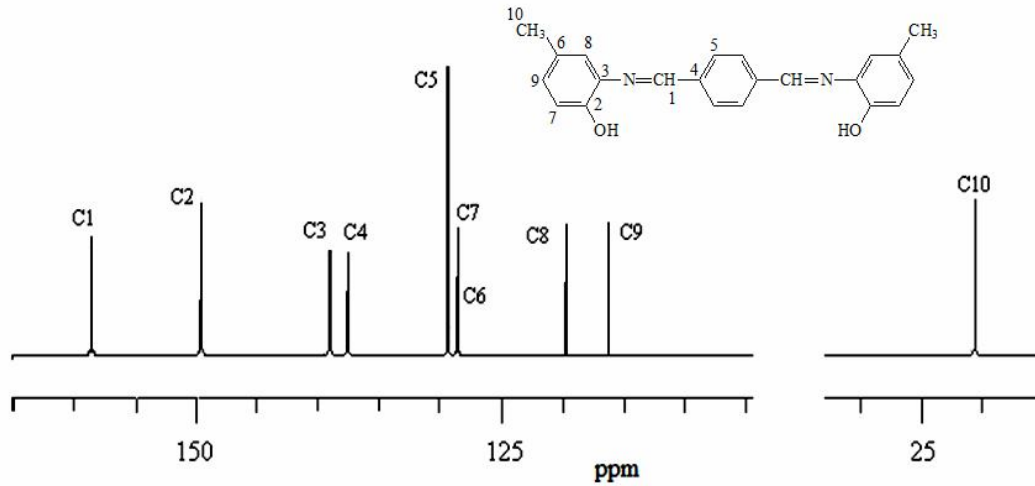
Şekil 4.1.3.1.2. APTPA Schiff bazına ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

Çizelge 4.1.3.1.1. APTPA Schiff bazına ait $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ verileri

Yapı birimi	Protonların kimyasal kayma değerleri, δ ppm								
	-OH	-HC=N-	Ha	Hb	Hd	He	Hc		
	9,14	8,81	8,19	7,28	7,14	6,97	6,87		
	1 H	1 H	2 H	1 H	1 H	1 H	1 H		
	Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm								
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
	158,86	152	139,1	138,05	129,57	128,33	120	119,5	116,65

MAPTPA'nın $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Şekil 4.1.3.1.3 ve 4.1.3.1.4'te verildi. $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında, spektrumdan beklenen karakteristik -OH ve -HC=N- gruplara ait protonlar gözlemlendi. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda gözlenen 8,85 ppm'deki -OH grubuna (1H, tekli) ait pik ve 8,79 ppm'deki -C=N- grubuna (1 H, tekli) ait pik MAPTPA Schiff bazının oluştuğunu göstermektedir. $^{13}\text{C-NMR}$ verileri incelendiğinde, datalar $^1\text{H-NMR}$ spektrumunu desteklemektedir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 158,59 ppm'de -HC=N- grubuna ait C1 karbon piki ve 149,70 ppm'de -OH grubunun bağlı bulunduğu C2 karbonuna ait pikler gözlemlendi. $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ 'a ait veriler Çizelge 4.1.3.1.2.'de ayrıntılı bir şekilde verildi.

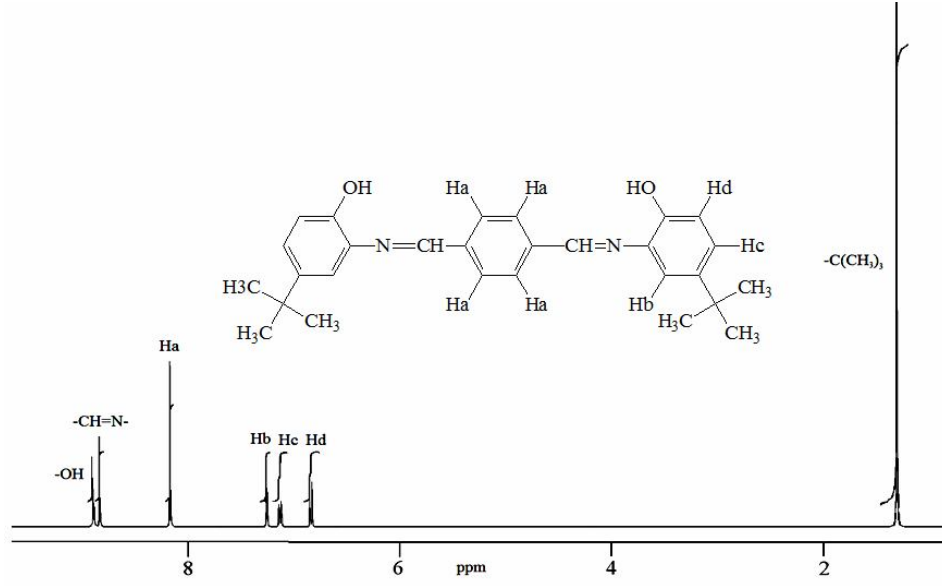
Şekil 4.1.3.1.3. MAPTPA Schiff bazına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 4.1.3.1.4. MAPTPA Schiff bazına ait ^{13}C -NMR spektrumuÇizelge 4.1.3.1.2. MAPTPA Schiff bazına ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri

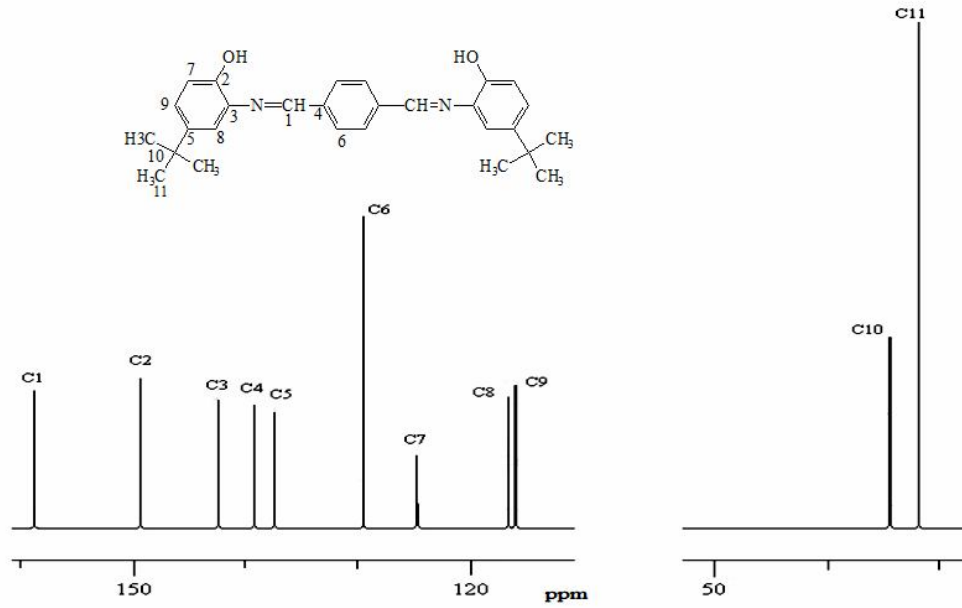
Yapı birimi	Protonların kimyasal kayma değerleri, δ ppm						
	-OH	-HC=N-	Ha	Hb	Hc	Hd	-CH ₃
	8,85	8,79	8,16	7,10	6,92	6,81	2,26
	1 H	1 H	2 H	1 H	1 H	1 H	3 H
	Tekli	Tekli	Tekli	Tekli	İkili	İkili	Tekli
	Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm						
	C1	C2	C3	C4	C5		
	158,59	149,70	139,09	137,62	129,48		
	C6	C7	C8	C9	C10		
	128,73	128,58	119,84	116,39	20,70		

BAPTPA'nın ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.1.3.1.5 ve 4.1.3.1.6'da verildi. ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında, spektrumdan beklenen karakteristik -OH ve -HC=N- gruplarına ait pikler sırasıyla 8,90 ppm' de (1H, tekli) ve 8,84 ppm' de (1H, tekli) gözlemlendi. ^1H -NMR spektrumunda gözlenen -OH grubuna ve -HC=N- grubuna ait pikler BAPTPA Schiff bazının oluştuğunu göstermektedir. ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, 158,76 ppm'de -HC=N- grubuna ait C1 karbon piki ve 149,44 ppm'de -OH grubunun bağlı

bulduğu C2 karbonuna ait pik gözlemlendi. $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ verileri Çizelge 4.1.3.1.3.'te ayrıntılı bir şekilde verildi.

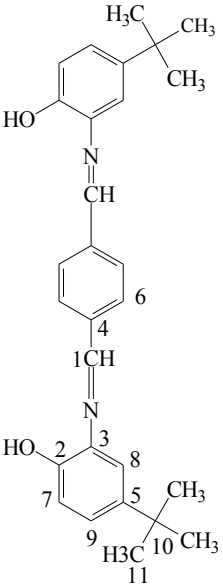


Şekil 4.1.3.1.5. BAPTPA Schiff bazına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

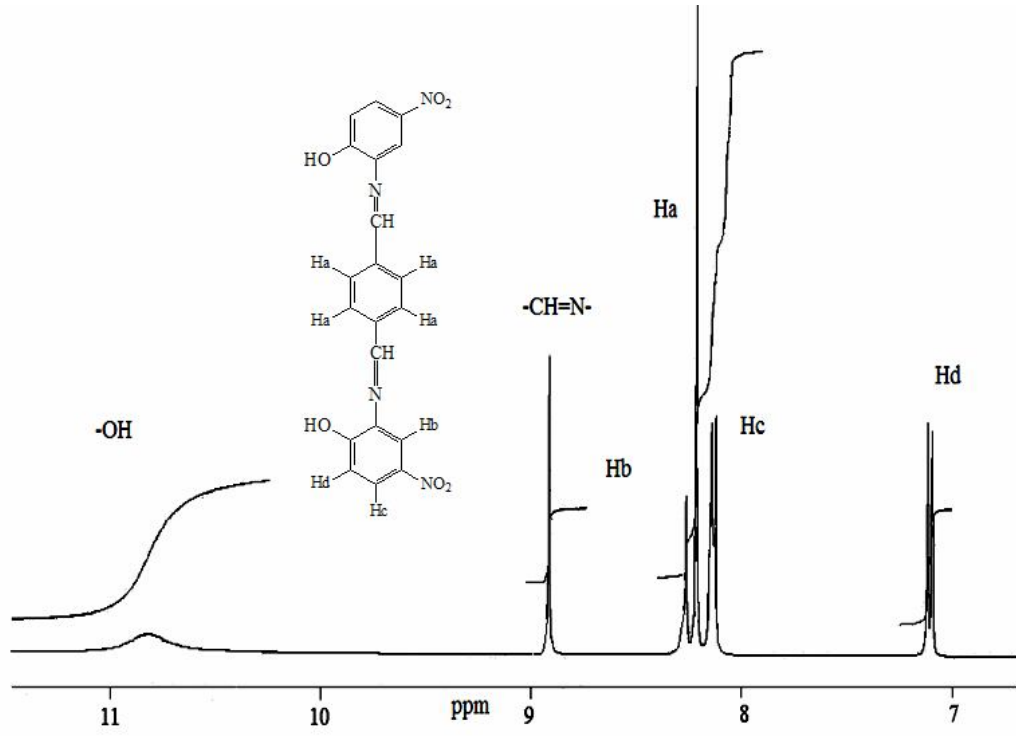
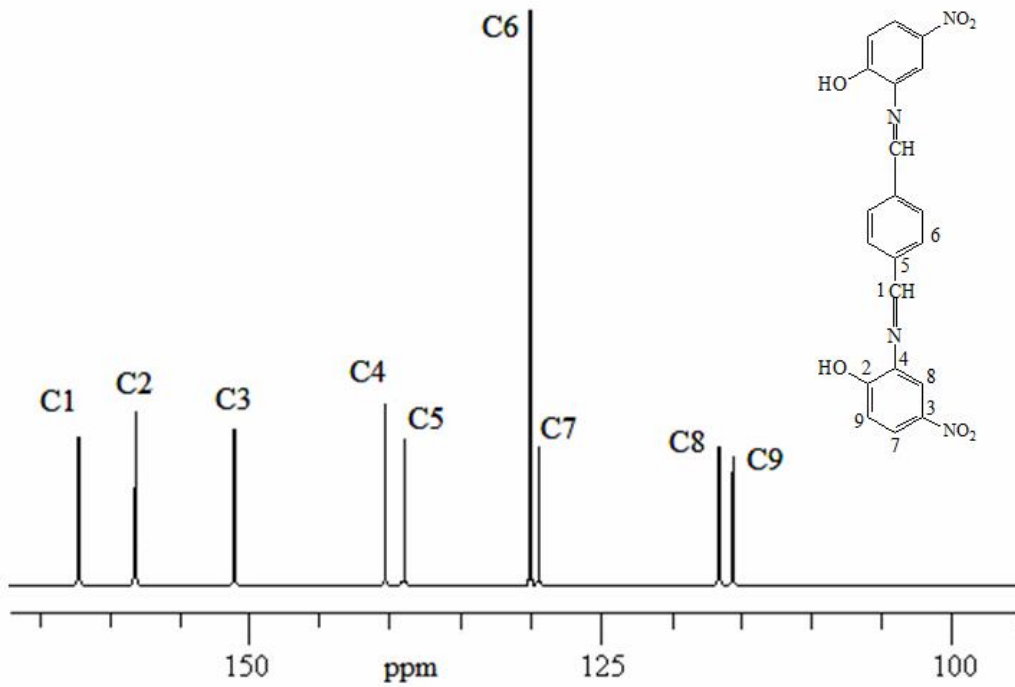


Şekil 4.1.3.1.6. BAPTPA Schiff bazına ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

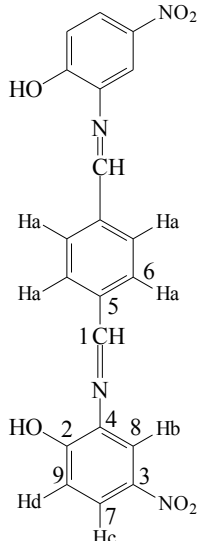
Çizelge 4.1.3.1.3. BAPTPA Schiff bazına ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri

Yapı birimi	Protonların kimyasal kayma değerleri, δ ppm						
	-OH	-HC=N-	Ha	Hb	Hc	Hd	-C(CH ₃) ₃
	8,90	8,84	8,17	7,26	7,13	6,85	1,30
	1 H	1 H	2 H	1 H	1 H	1 H	9 H
	Tekli	Tekli	Tekli	Tekli	İkili	İkili	Tekli
	Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm						
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	
	158,76	149,44	142,29	139,12	137,29	129,46	
	C7	C8	C9	C10	C11		
	124,87	116,65	116,05	34,41	31,88		

NAPTPA'nın ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.1.3.1.7 ve 4.1.3.1.8'de verildi. ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında, spektrumdan beklenen karakteristik -OH ve -HC=N- gruplarına ait protonlar gözlemlendi. ^1H -NMR spektrumunda gözlenen 10,95 ppm'deki -OH grubuna (1H, tekli) ait pik ve 8,93 ppm'deki -HC=N- grubuna (1H, tekli) ait pik NAPTPA Schiff bazının oluştuğunu göstermektedir. NAPTPA Schiff bazına ait ^{13}C -NMR verileri, ^1H -NMR datalarını desteklemektedir. ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, 162,49 ppm'de -HC=N- grubuna ait C1 karbon piki ve 158,23 ppm'de -OH grubunun bağlı bulunduğu C2 karbonuna ait pik gözlemlendi. NAPTPA Schiff bazının ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri Çizelge 4.1.3.1.4.'de ayrıntılı bir şekilde verildi.

Şekil 4.1.3.1.7. NAPTPA Schiff bazına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumuŞekil 4.1.3.1.8. NAPTPA Schiff bazına ait $^{13}\text{C NMR}$ spektrumu

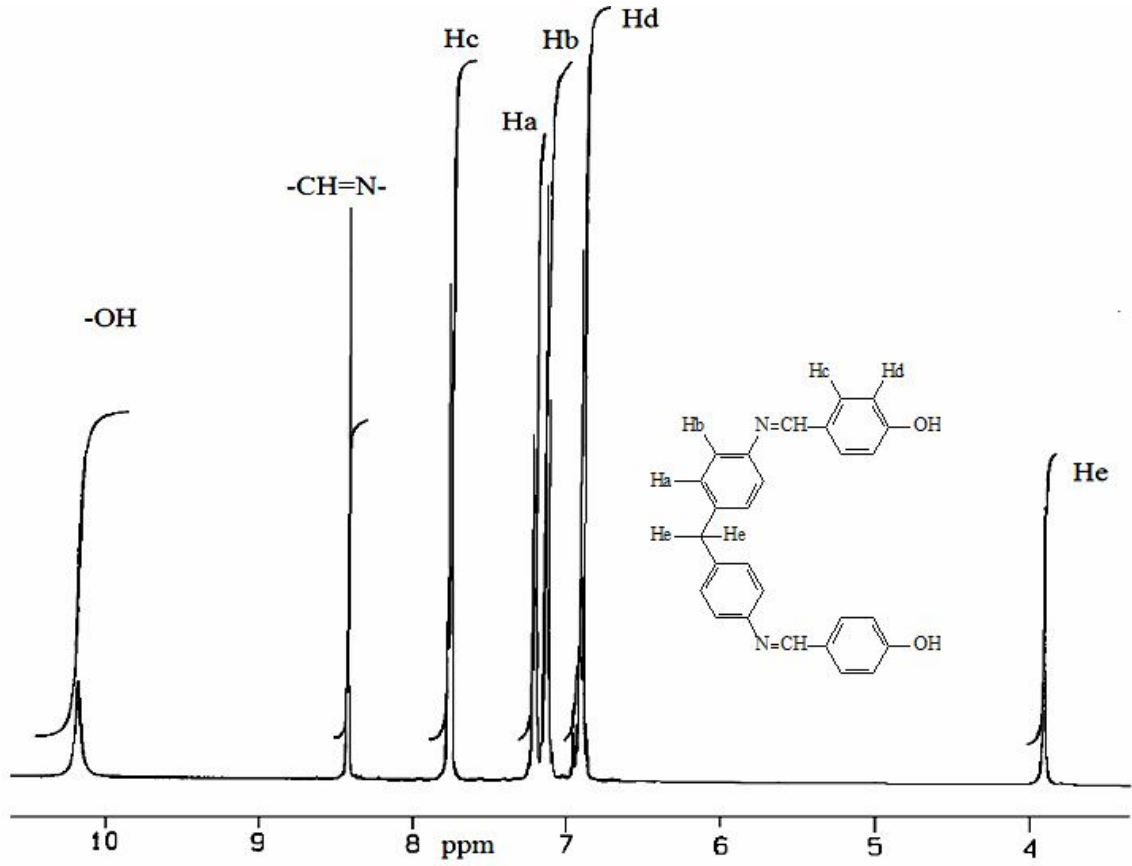
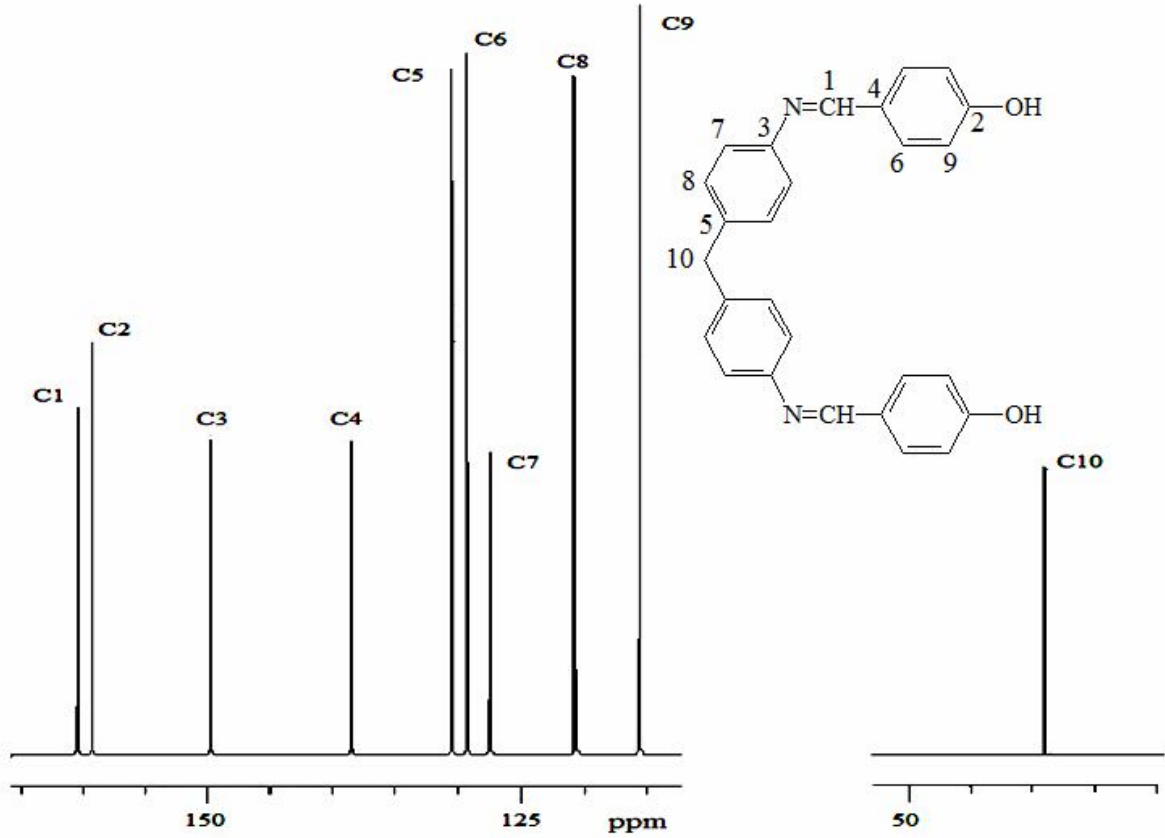
Çizelge 4.1.3.1.4. NAPTPA Schiff bazına ait $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ verileri.

Yapı birimi	Protonların kimyasal kayma değerleri, δ ppm					
	-OH	-HC=N-	Hb	Ha	Hc	Hd
	10,95	8,93	8,28	8,15	8,13	7,11
	1 H	1 H	1 H	2 H	1 H	1 H
	Tekli	Tekli	Tekli	Tekli	İkili	İkili
	Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm					
	C1	C2	C3	C4	C5	
	162,49	158,23	151,14	140,37	139,00	
	C6		C7	C8		C9
	130,48		129,96	116,77		115,78

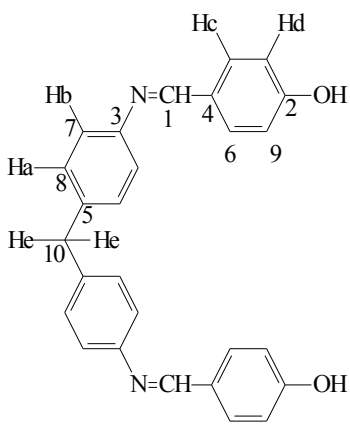
4.1.3.2. Diamin Serisi Schiff Bazlarının $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumları

Sentezlenen diamin serisi Schiff bazlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumları DMSO'da SiMe_4 'in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz'lik cihazla kaydedildi.

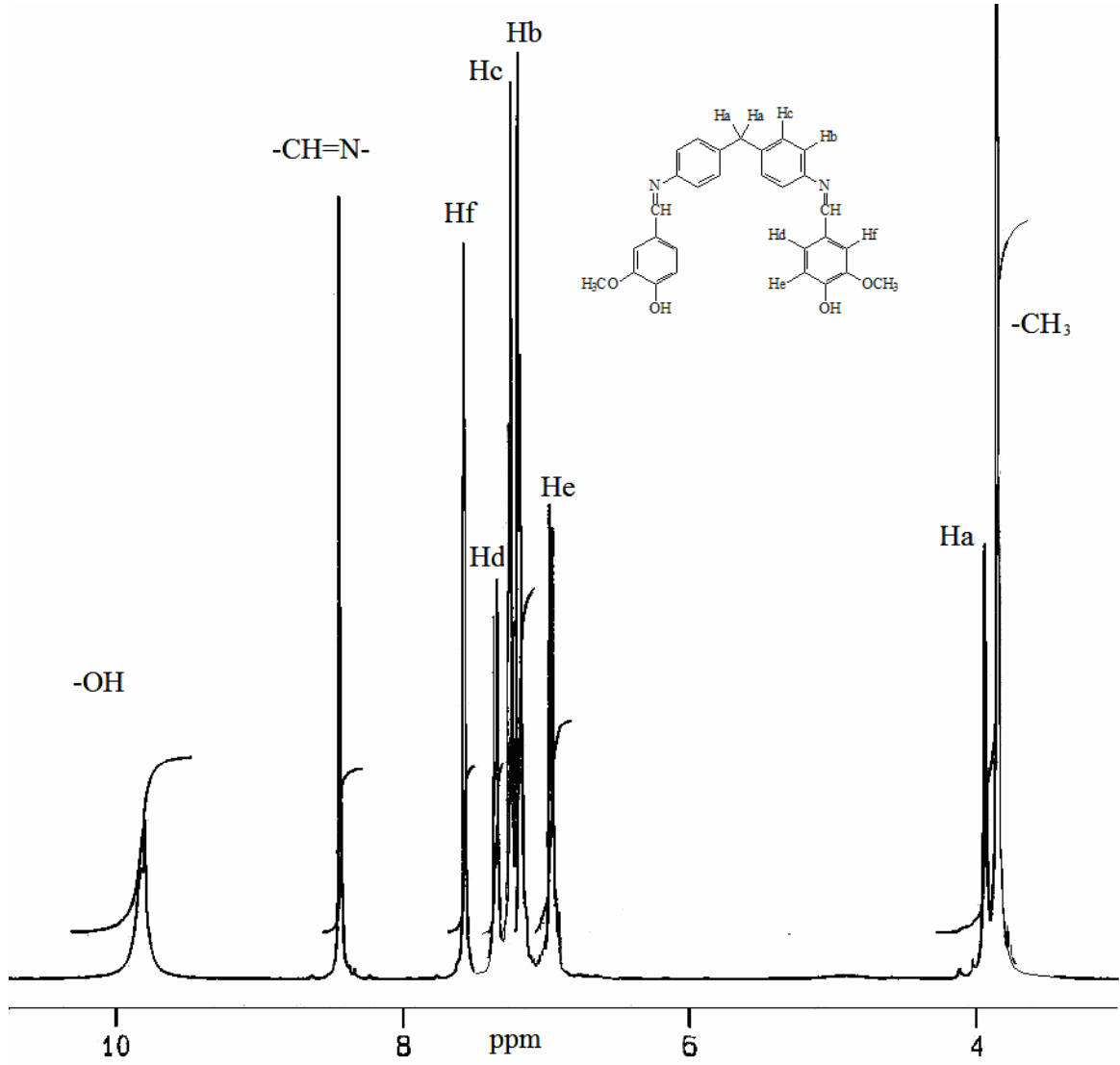
HBADPM'in $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Şekil 4.1.3.2.1 ve 4.1.3.2.2'de verildi. $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında, spektrumdan beklenen karakteristik -OH ve -HC=N- gruplarına ait pikler sırasıyla 10,20 ppm'de (tekli, 1H) ve 8,45 ppm'de (tekli, 1H) gözlemlendi. Spektrumda gözlenen -OH ve -HC=N- gruplarına ait pikler HBADPM Schiff bazının oluştuğunu göstermektedir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde veriler $^1\text{H-NMR}$ verileri ile birbirlerini desteklemektedirler. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 163,87 ppm'de -HC=N- grubuna ait C1 karbon piki ve 159,85 ppm'de -OH grubunun bağlı bulunduğu C2 karbonuna ait pik gözlemlendi. HBADPM Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ verileri Çizelge 4.1.3.2.1.'de ayrıntılı bir şekilde verildi.

Şekil 4.1.3.2.1. HBADPM Schiff bazına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumuŞekil 4.1.3.2.2 . HBADPM Schiff bazına ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

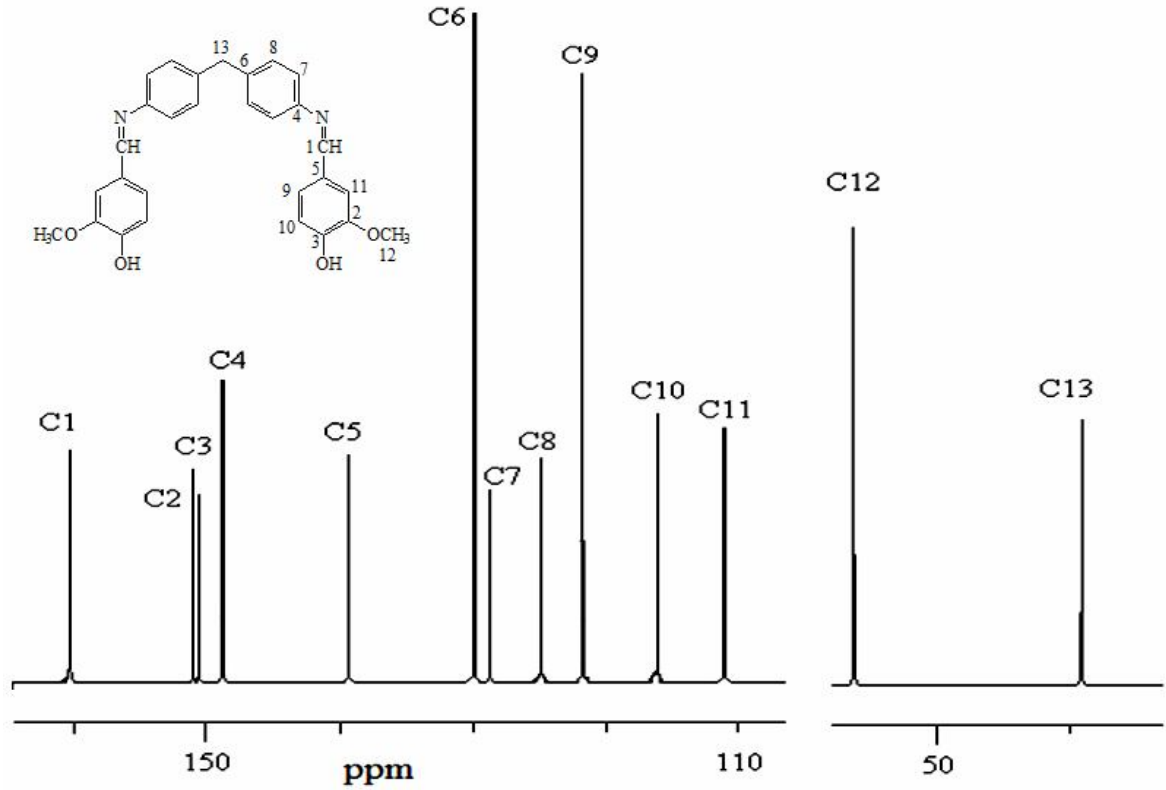
Çizelge 4.1.3.2.1. HBADPM Schiff bazına ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri

Yapı birimi	Protonların kimyasal kayma değerleri, δ ppm						
	-OH	-HC=N-	Hc	Ha	Hb	Hd	He
	10,20	8,45	7,79	7,24	7,16	6,93	3,93
	1 H	1 H	2 H	2 H	2 H	2H	1H
	Tekli	Tekli	İkili	İkili	İkili	İkili	Tekli
Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm							
	C1	C2	C3	C4	C5		
	163,87	159,85	150,39	139,06	132,61		
	C6	C7	C8	C9	C10		
	129,88	128,09	121,47	116,36	39,94		

VADPM'nin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.1.3.2.3 ve 4.1.3.2.4'te verildi. ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında, spektrumdan beklenen karakteristik -OH ve -HC=N- gruplarına ait protonlar gözlemlendi. Spektrumda, 9,81 ppm'de -OH grubuna (tekli, 1H) ait pik ve 8,44 ppm'de -HC=N- grubuna (tekli, 1H) ait pik gözlemlendi. Spektrumda gözlenen -OH ve -HC=N- gruplarına ait karakteristik pikler VADPM Schiff bazının oluştuğunu göstermektedir. ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde, 160,05 ppm'de -HC=N- grubuna ait C1 karbon piki, -OCH₃- grubunun bağlı bulunduğu C2 karbonuna ait piki ve 150,32 ppm'de -OH grubunun bağlı bulunduğu C3 karbonuna ait piki gözlemlendi. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri Çizelge 4.1.3.2.2.'de ayrıntılı bir şekilde verildi.

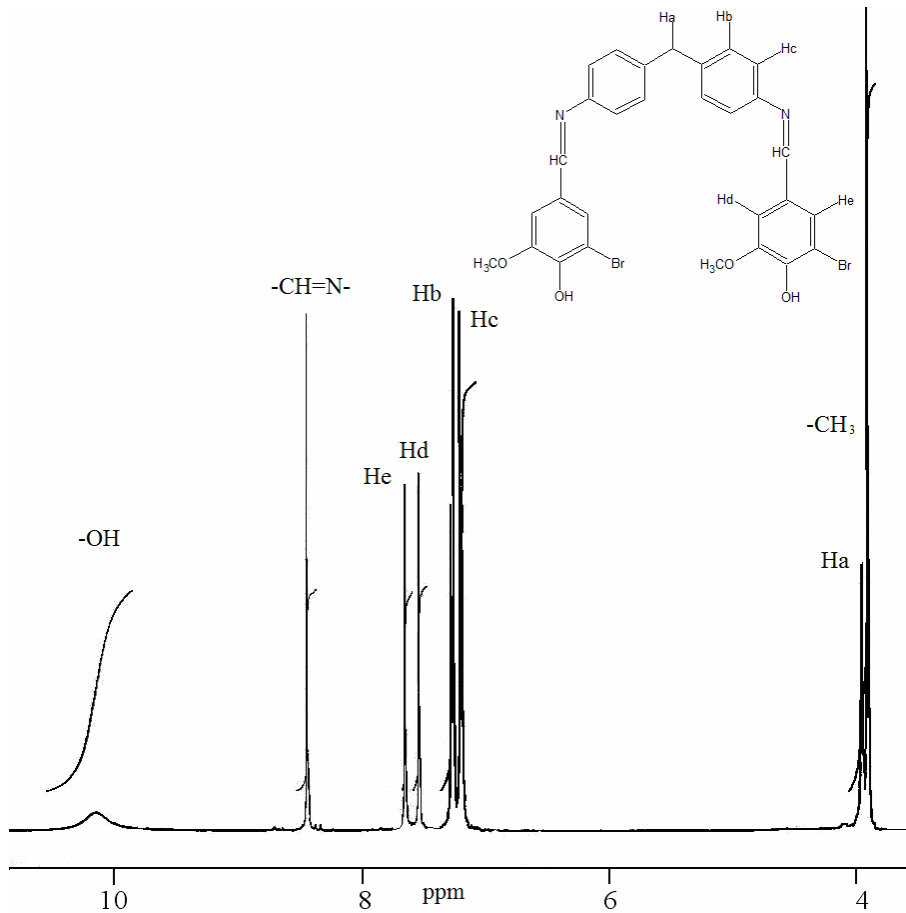


Şekil 4.1.3.2.3. VADPM Schiff bazına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

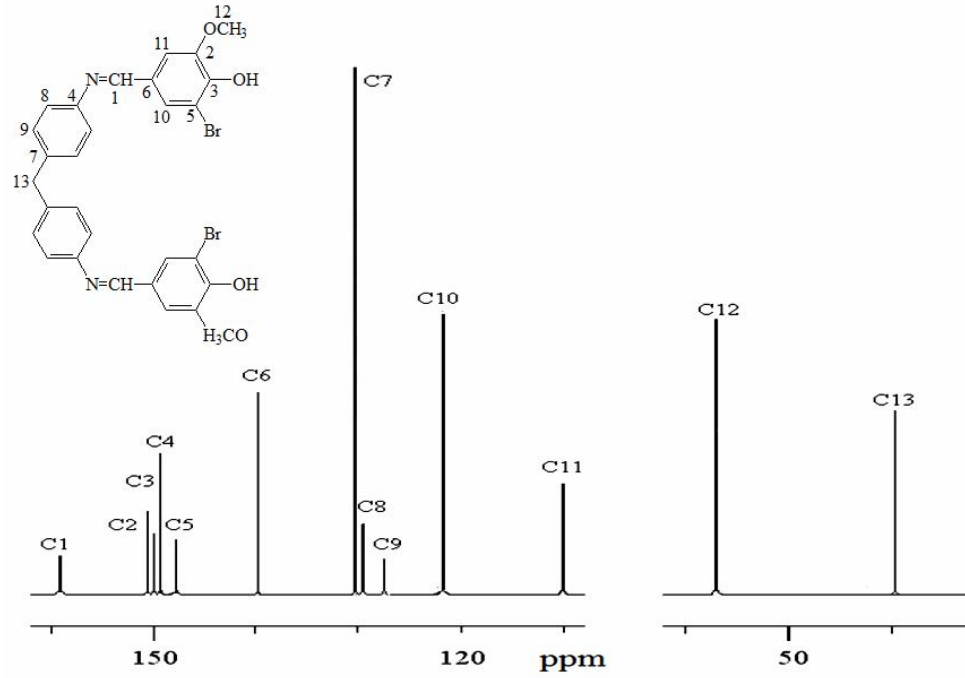
Şekil 4.1.3.2.4. VADPM Schiff bazına ait ^{13}C -NMR spektrumuÇizelge 4.1.3.2.2. VADPM Schiff bazına ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri

Yapı birimi	Protonların kimyasal kayma değerleri, δ ppm						
	-OH	-HC=N-	Hf	Hd	Hc		
	9,81	8,44	7,57	7,35	7,25		
	1 H	1 H	1 H	1 H	2 H		
	Tekli	Tekli	Tekli	İkili	İkili		
	Hb	He	Ha	-CH ₃			
	7,18	6,93	3,93	3,84			
	2H	1H	1H	3H			
	İkili	İkili	Tekli	Tekli			
	Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm						
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
	160,05	150,66	150,32	148,50	139,09	129,91	128,51
	C8	C9	C10	C11	C12	C13	
	124,64	121,49	115,86	110,70	55,94	39,68	

BVADPM'nin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Şekil 4.1.3.2.5. ve 4.1.3.2.6.'da verildi. $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında, spektrumdan beklenen karakteristik $-\text{OH}$ ve $-\text{HC}=\text{N}-$ gruplarına ait protonlar sırasıyla 10,20 ppm'de (tekli, 1H) ve 8,44 ppm'de (tekli, 1H) gözlemlendi. 10,20 ve 8,44 ppm'de gözlenen $-\text{OH}$ ve $-\text{HC}=\text{N}-$ gruplarına ait pikler BVADPM Schiff bazının oluştuğunu göstermektedir. $^{13}\text{C-NMR}$ ve $^1\text{H-NMR}$ verileri birbirlerini desteklemektedirler. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, 158,78 ppm'de $-\text{HC}=\text{N}-$ grubuna ait C1 karbon piki, 150,28 ppm'de $-\text{OCH}_3-$ grubunun bağlı bulunduğu C2 karbonuna ait piki ve 149,71 ppm'de $-\text{OH}$ grubunun bağlı bulunduğu C3 karbonuna ait pik gözlemlendi. BVADPM Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ verileri Çizelge 4.1.3.2.3.'te ayrıntılı bir şekilde verildi.

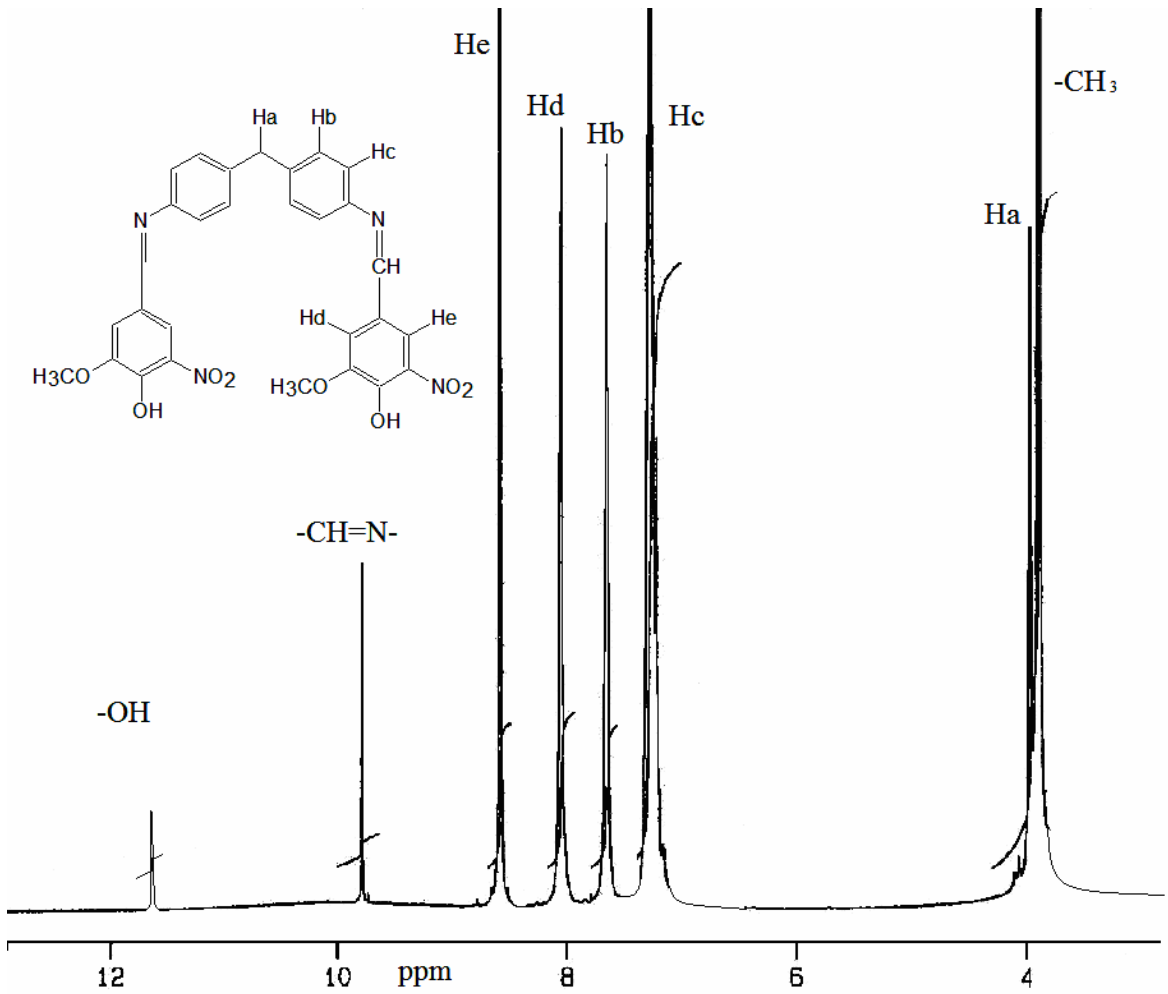


Şekil 4.1.3.2.5. BVADPM Schiff bazına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

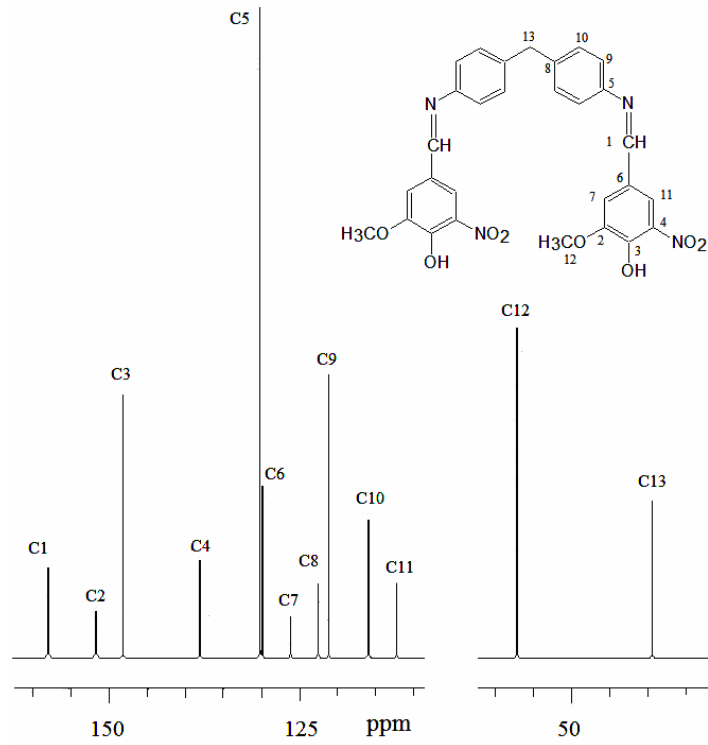
Şekil 4.1.3.2.6. BVADPM Schiff bazına ait ^{13}C -NMR spektrumuÇizelge 4.1.3.2.3. BVADPM Schiff bazına ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri

Yapı birimi	Protonların kimyasal kayma değerleri, δ ppm						
	-OH	-HC=N-	He	Hd			
	10,20	8,44	7,53	7,35			
	1 H	1 H	1 H	1 H			
	Tekli	Tekli	Tekli	Tekli			
	Hb	Hc	Ha	-CH ₃			
	7,25	7,19	3,95	3,91			
	2 H	2H	1H	3H			
	İkili	İkili	Tekli	Tekli			
	Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm						
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
	158,8	150,3	149,7	149,1	147,5	139,4	129,9
	C8	C9	C10	C11	C12	C13	
	129,4	127,2	121,5	110	56,6	39,9	

NVADPM'nin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Şekil 4.1.3.2.7 ve 4.1.3.2.8'de verildi. $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında, spektrumdan beklenen karakteristik $-\text{OH}$ ve $-\text{HC}=\text{N}-$ gruplarına ait protonlar gözlemlendi. Spektrumda gözlenen 11,60 ppm'deki $-\text{OH}$ grubuna (tekli, 1H) ait pik ve 8,62 ppm'deki $-\text{HC}=\text{N}-$ grubuna (tekli, 1H) ait pik NVADPM Schiff bazının oluşumu hakkında önemli bilgiler vermektedir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, 157,16 ppm'de $-\text{HC}=\text{N}-$ grubuna ait C1 karbon piki, 151,72 ppm'de $-\text{OCH}_3-$ grubunun bağlı bulunduğu C2 karbonuna ait pik ve 148,15 ppm'de $-\text{OH}$ grubunun bağlı bulunduğu C3 karbonuna ait pik gözlemlendi. $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ verileri Çizelge 4.1.3.2.4.'te ayrıntılı bir şekilde verildi.



Şekil 4.1.3.2.7. NVADPM Schiff bazına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Şekil 4.1.3.2.8. NVADPM Schiff bazına ait ^{13}C -NMR spektrumuÇizelge 4.1.3.2.4. NVADPM Schiff bazına ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR verileri

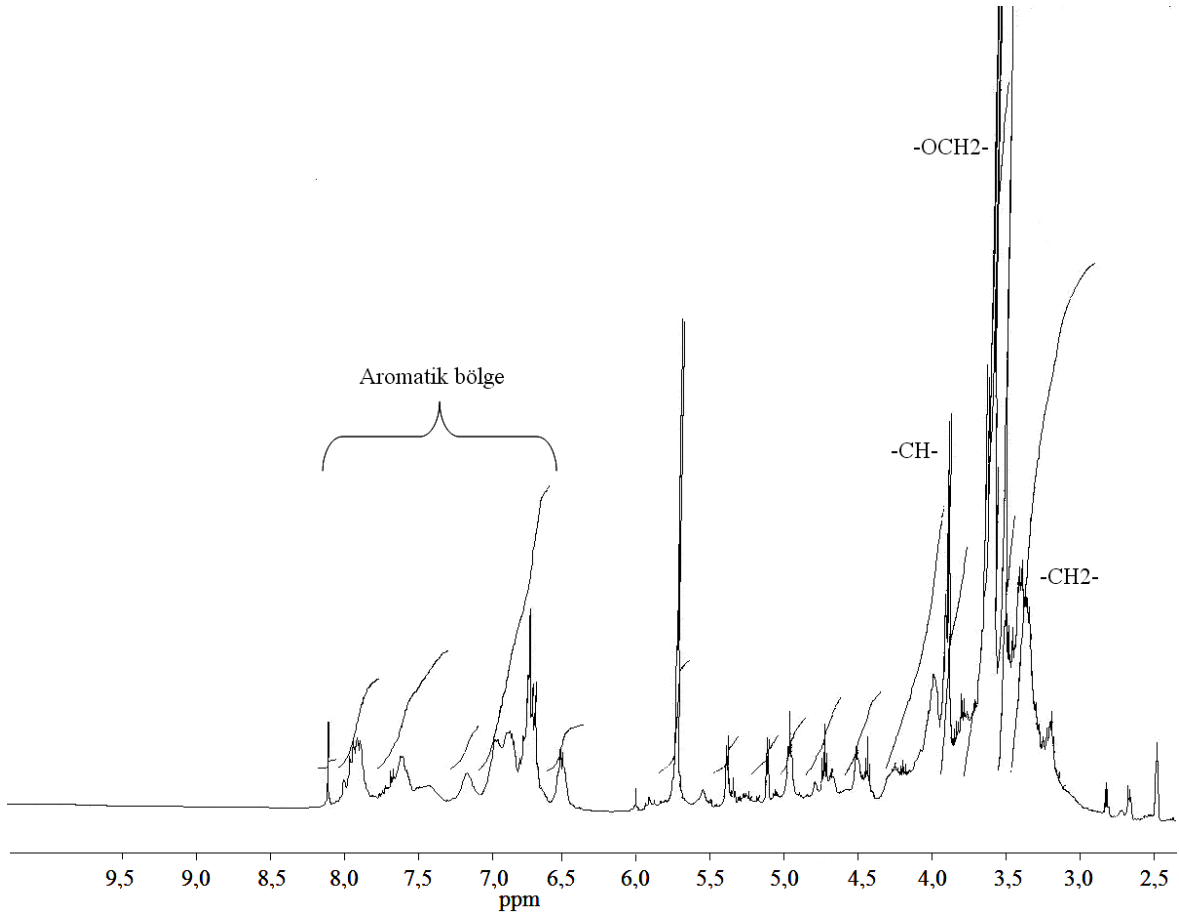
Yapı birimi	Protonların kimyasal kayma değerleri, δ ppm						
	-OH	-HC=N-	He	Hd			
	11,20	8,62	8,09	7,70			
	1 H	1 H	1 H	1 H			
	Tekli	Tekli	Tekli	Tekli			
	Hb	Hc	Ha	-CH ₃			
	7,32	7,30	4,00	3,92			
	2 H	2H	1H	3H			
	İkili	İkili	Tekli	Tekli			
	Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm						
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
	157,1	151,7	148,1	137,8	129,9	129,7	127,2
	C8	C9	C10	C11	C12	C13	
	122,2	121,1	115,7	112,1	56,8	39,9	

4.1.3.3. Dialdehit Serisi Epoksi Reçinelerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları

Sentezlenen dialdehit serisi epoksi reçinelerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları DMSO'da SiMe_4 'in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz'lik cihazla kaydedildi.

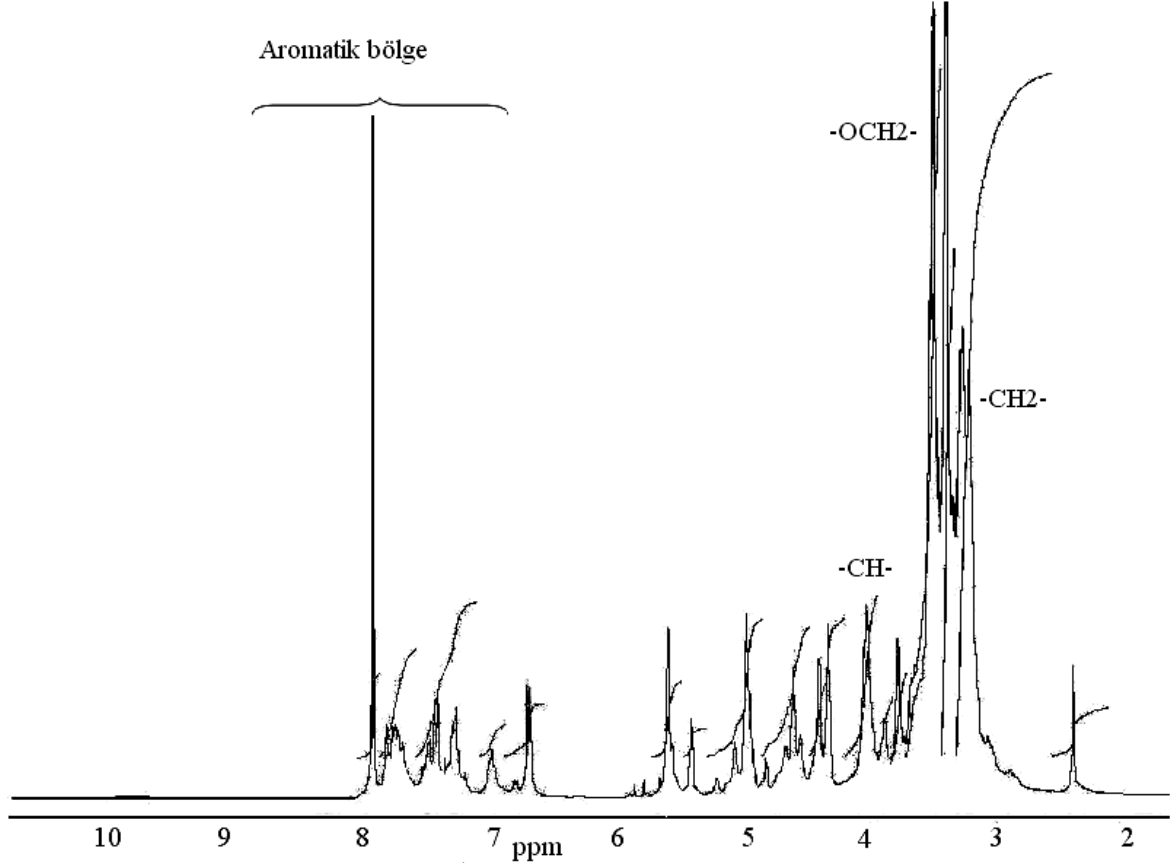
$^1\text{H-NMR}$ spektrumu karakteristik piklerin integrasyonlarından epoksi reçinelerinin fonksiyonelitesini belirlemede kullanılabilir. Bu prosedür graft veya blok kopolimerlerin kimyasal pozisyonlarını belirlemek için kullanılmıştır. Bu göre, aynı prosedür glisidil eterlerin epoksi fonksiyonelitesi belirlemek için kullanılabilir. Bu sebeple, analiz 4 ppm'de (oksiran halkasına ait -CH-) ve 10,6 ppm'de (reaksiyona girmeyen -OH) gözlenen iki proton sinyalinin integrasyonlarının oranına dayanmaktadır (Mustata ve Bicu, 2000).

EP1 reçinesinin Şekil 4.1.3.3.1.'deki $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında; 3,91 ppm'de oksiran halkasındaki -CH- grubuna ait proton, 3,66 ppm'de -OCH₂ grubuna ait protonlar ve 3,46 ppm'de -CH₂- grubuna ait protonlar gözlemlendi. Ayrıca hidroksi protonuna ait sinyalin spektrumdan kaybolması dönüşümün oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.



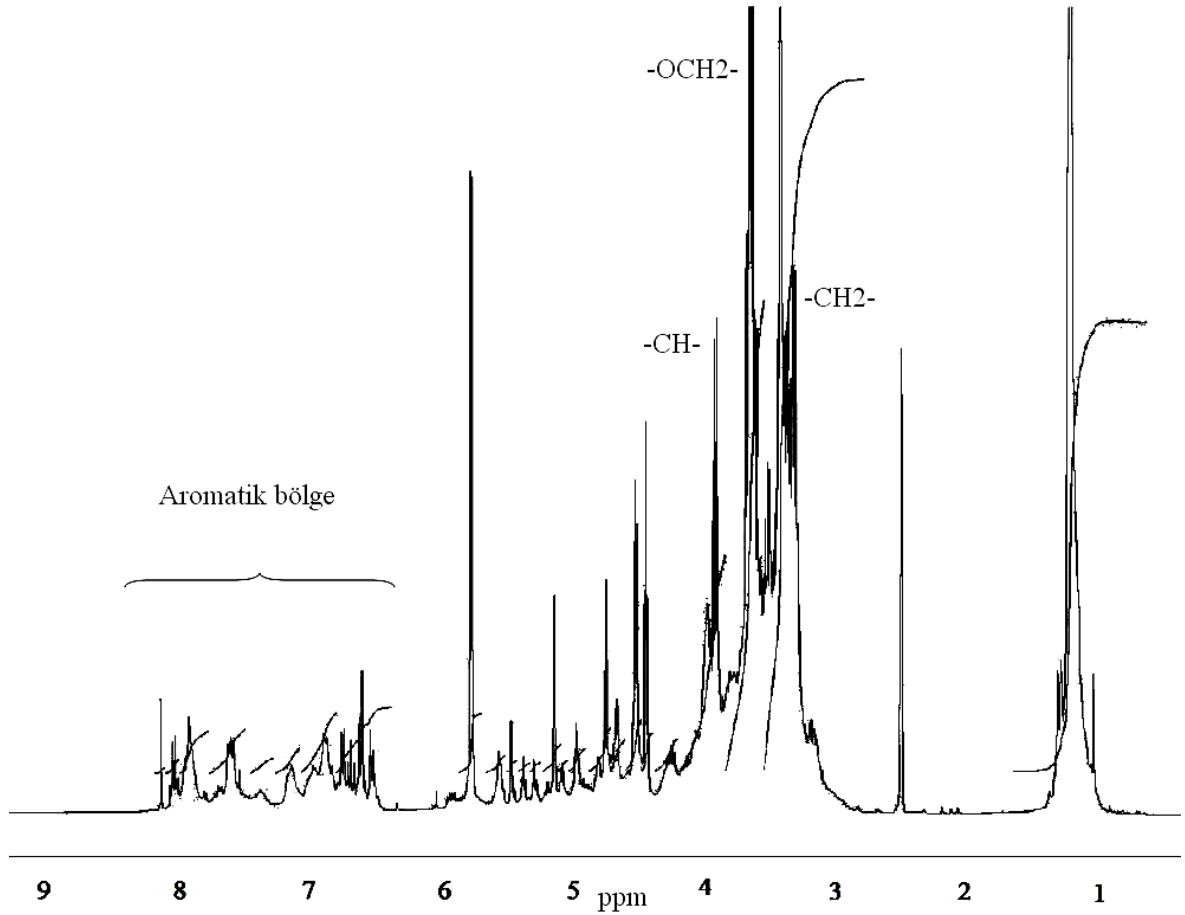
Şekil 4.1.3.3.1. EP1 reçinesine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

EP2 reçinesinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında, 3,93 ppm'de oksiran halkasındaki -CH- grubuna ait proton, 3,54 ppm'de -OCH₂ grubuna ait protonlar ve 3,43 ppm'de -CH₂- grubuna ait protonlar gözlemlendi. Ayrıca hidroksi protonuna ait sinyalin spektrumdan kaybolması dönüşümün oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. EP2'ye ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.1.3.3.2.'de verildi.



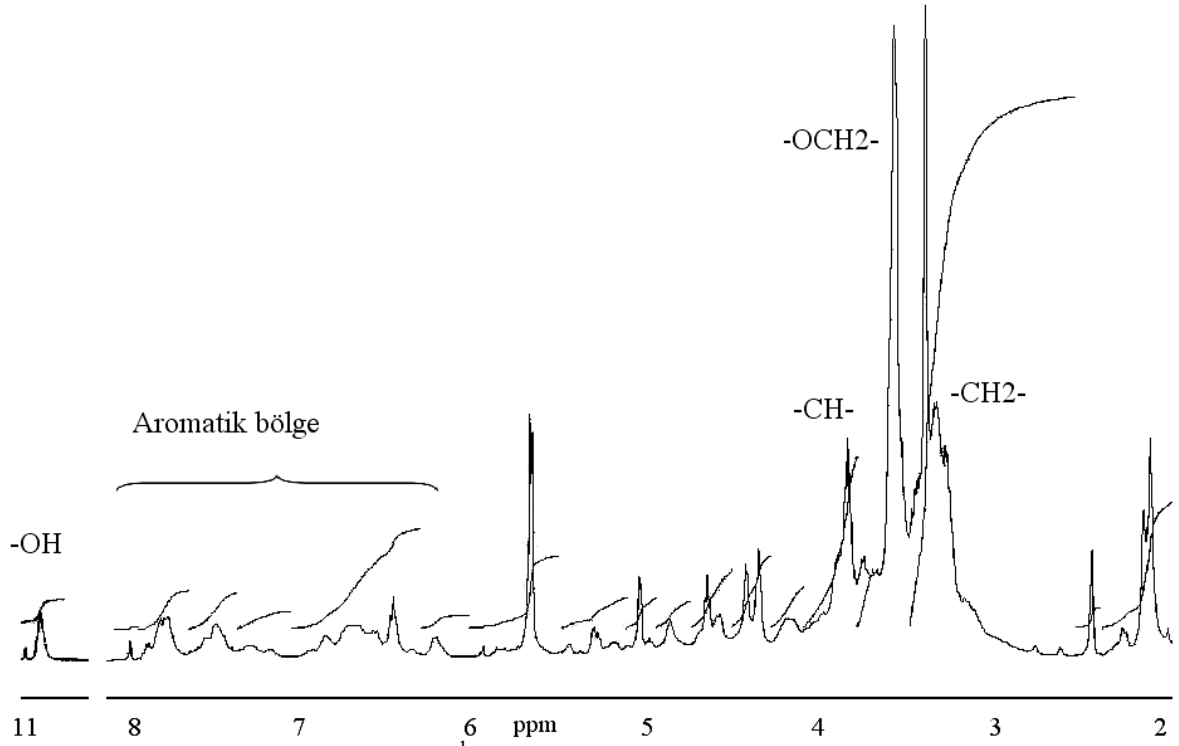
Şekil 4.1.3.3.2. EP2 reçinesine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

EP3 reçinesinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında, 3,92 ppm'de oksiran halkasındaki -CH- grubuna ait proton, 3,65 ppm'de -OCH₂ grubuna ait protonlar ve 3,43 ppm'de -CH₂- grubuna ait protonlar gözlemlendi. Ayrıca hidroksi protonuna ait sinyalin spektrumdan kaybolması dönüşümün oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. EP3'e ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.1.3.3.3.'te verildi.



Şekil 4.1.3.3.3. EP3 reçinesine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

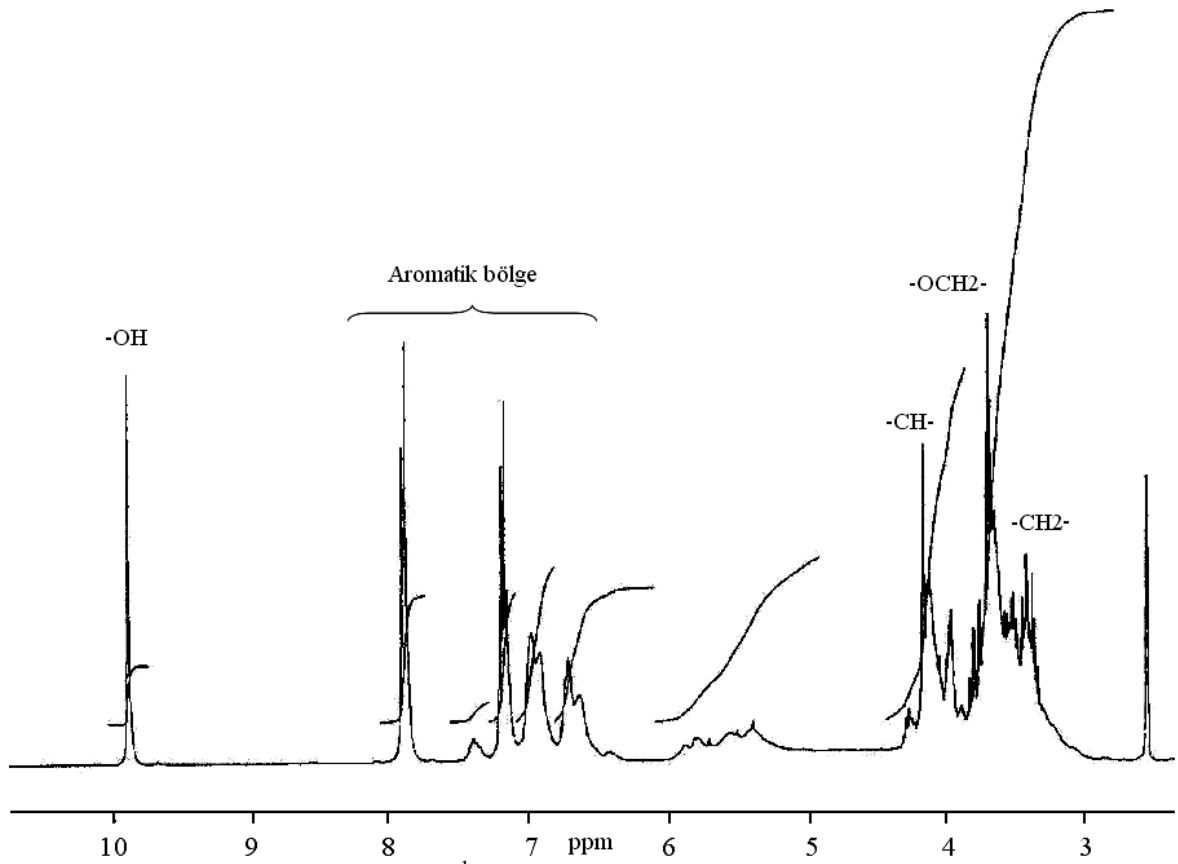
EP4 reçinesinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında, 3,92 ppm'de oksiran halkasındaki -CH- grubuna ait proton, 3,55 ppm'de -OCH₂ grubuna ait protonlar ve 3,36 ppm'de -CH₂- grubuna ait protonlar gözlemlendi. Ayrıca spektrumdan hidroksi protonun ve oksiran halkasındaki -CH- grubunun integrasyonları oranlandığında (16,03/147,80) dönüşüm yüzdesi % 89,17 olarak bulundu. EP4'e ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.1.3.3.4.'te verildi.



Şekil 4.1.3.3.4. EP4 reçinesine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

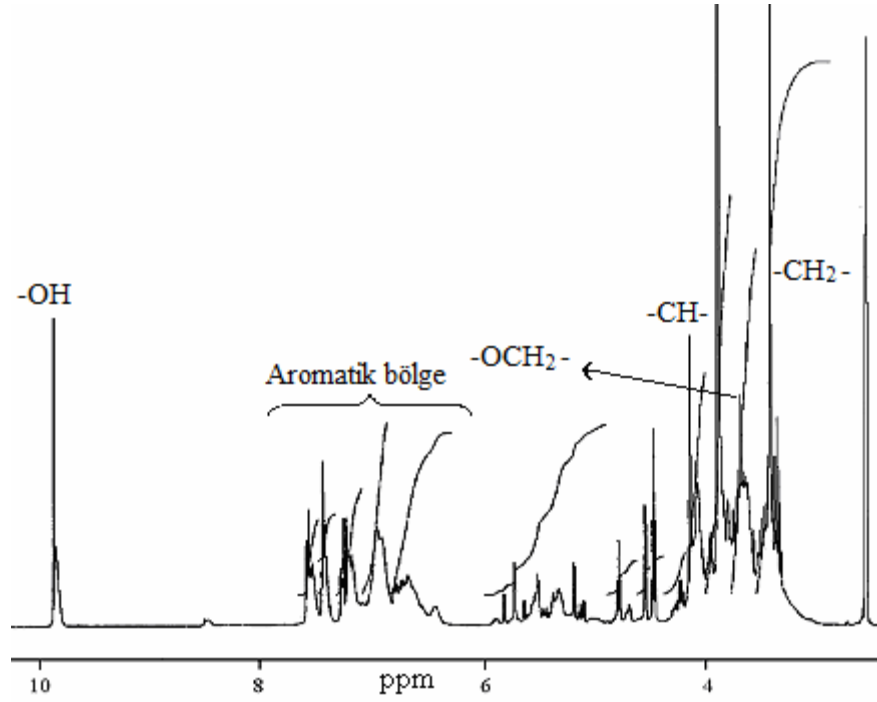
4.1.3.4. Diamin Serisi Epoksi Reçinelerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları

EP5 reçinesinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında, 4,12 ppm'de oksiran halkasındaki -CH- grubuna ait proton, 3,66 ppm'de -OCH₂ grubuna ait protonlar ve 3,38 ppm'de -CH₂- grubuna ait protonlar gözlemlendi. Ayrıca spektrumda gözlenen hidroksi protonun ve oksiran halkasının -CH- grubunun integrasyonları oranlandığında (0,4611/2,8084) dönüşüm yüzdesi % 83,60 olarak bulundu. EP5'e ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.1.3.4.1.'de verildi.



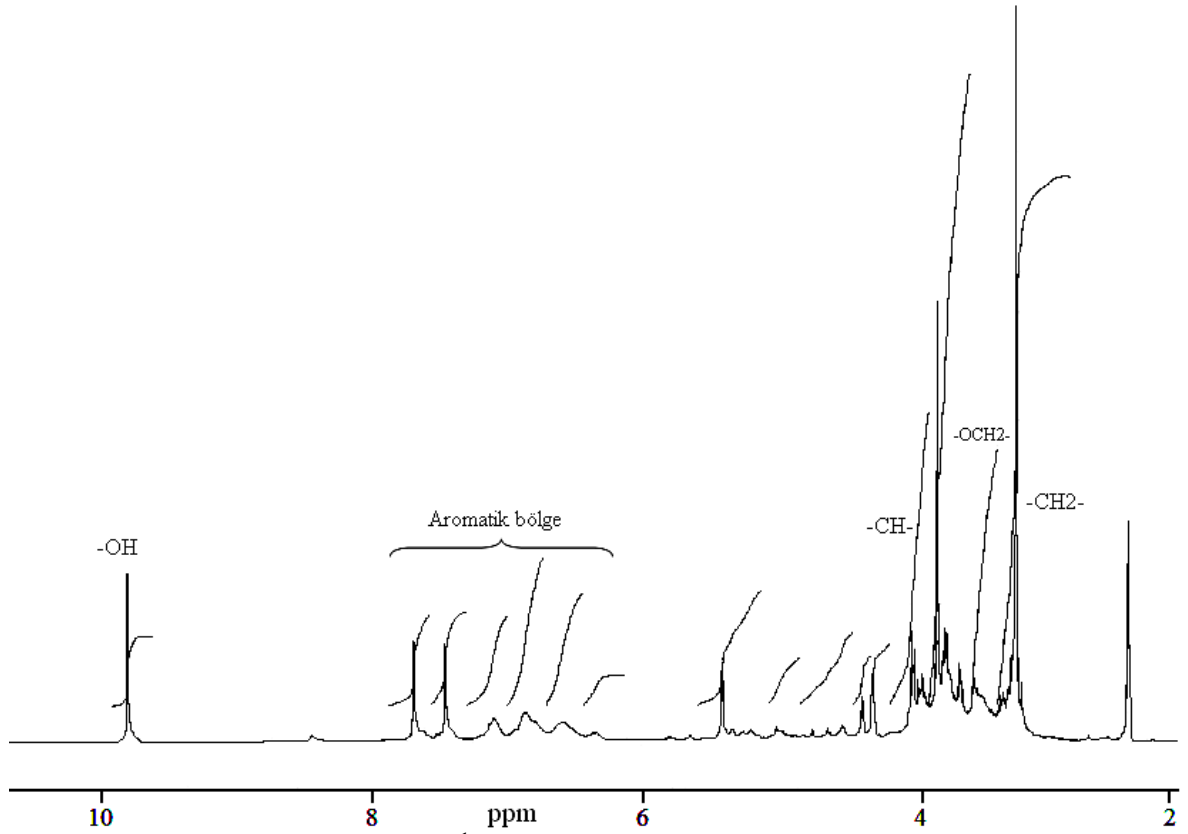
Şekil 4.1.3.4.1. EP5 reçinesine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

EP6 reçinesinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında, 4,10 ppm'de oksiran halkasındaki $-\text{CH}-$ grubuna ait proton, 3,64 ppm'de $-\text{OCH}_2$ grubuna ait protonlar ve 3,37 ppm'de $-\text{CH}_2-$ grubuna ait protonlar gözlemlendi. Ayrıca spektrumda gözlenen hidroksi protonun ve oksiran halkasının $-\text{CH}-$ grubunun integrasyonları oranlandığında (0,5086/2,9789) dönüşüm yüzdesi %83,83 olarak bulundu. EP6'ya ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.1.3.4.2.'de verildi.



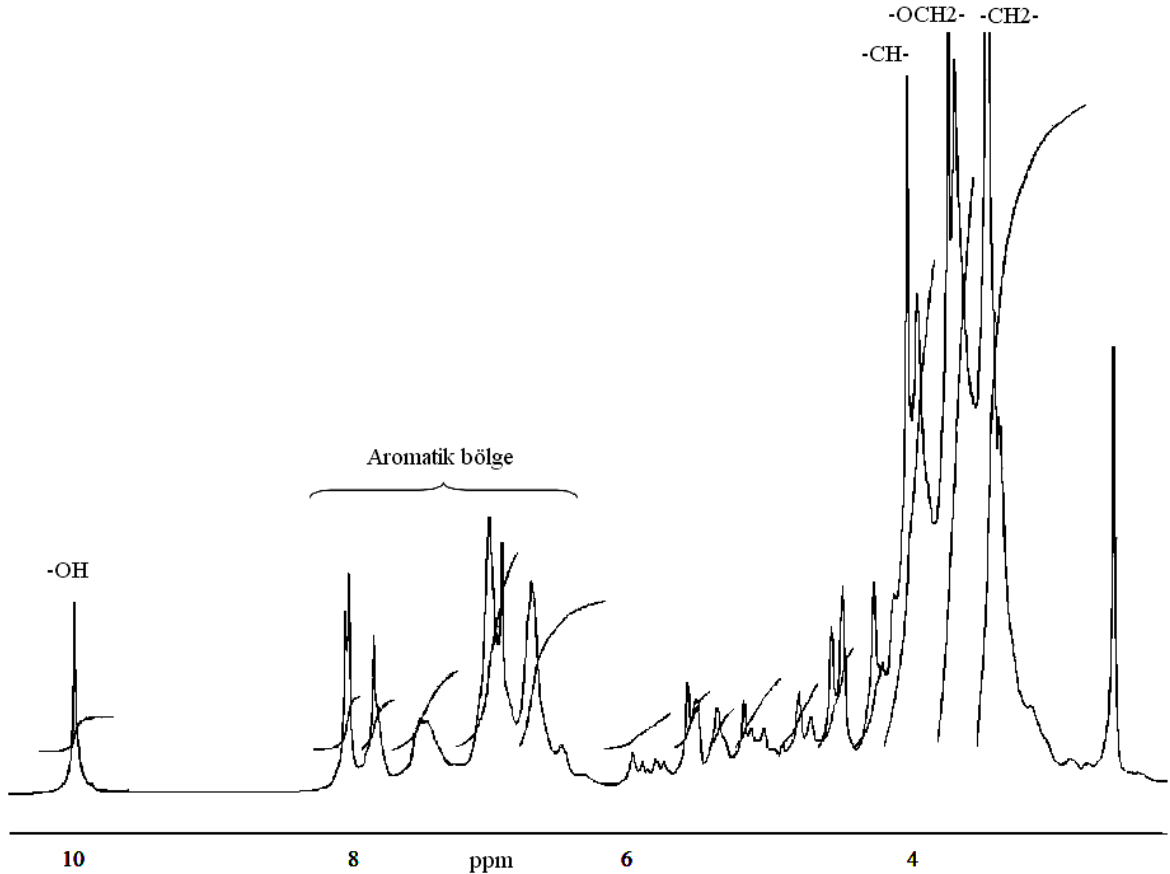
Şekil 4.1.3.4.2. EP6 reçinesine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

EP7 reçinesinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında, 4,01 ppm'de oksiran halkasındaki -CH- grubuna ait proton, 3,55 ppm'de -OCH₂ grubuna ait protonlar ve 3,24 ppm'de -CH₂- grubuna ait protonlar gözlemlendi. Ayrıca spektrumda gözlenen hidroksi protonun ve oksiran halkasının -CH- grubunun integrasyonları oranlandığında (0,7710/3,2524) dönüşüm yüzdesi %76,30 olarak bulundu. EP7'ye ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.1.3.4.3.'te verildi.



Şekil 4.1.3.4.3. EP7 reçinesine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

EP8 reçinesinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında, 4,00 ppm'de oksiran halkasındaki -CH- grubuna ait proton, 3,69 ppm'de -OCH₂ grubuna ait protonlar ve 3,41 ppm'de -CH₂- grubuna ait protonlar gözlenmiştir. Ayrıca spektrumda gözlenen hidroksi protonun ve oksiran halkasının -CH- grubunun integrasyonları oranlandığında (1,460/21,021) dönüşüm yüzdesi %93,05 olarak bulundu. EP8'e ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.1.3.4.4.'te verildi.



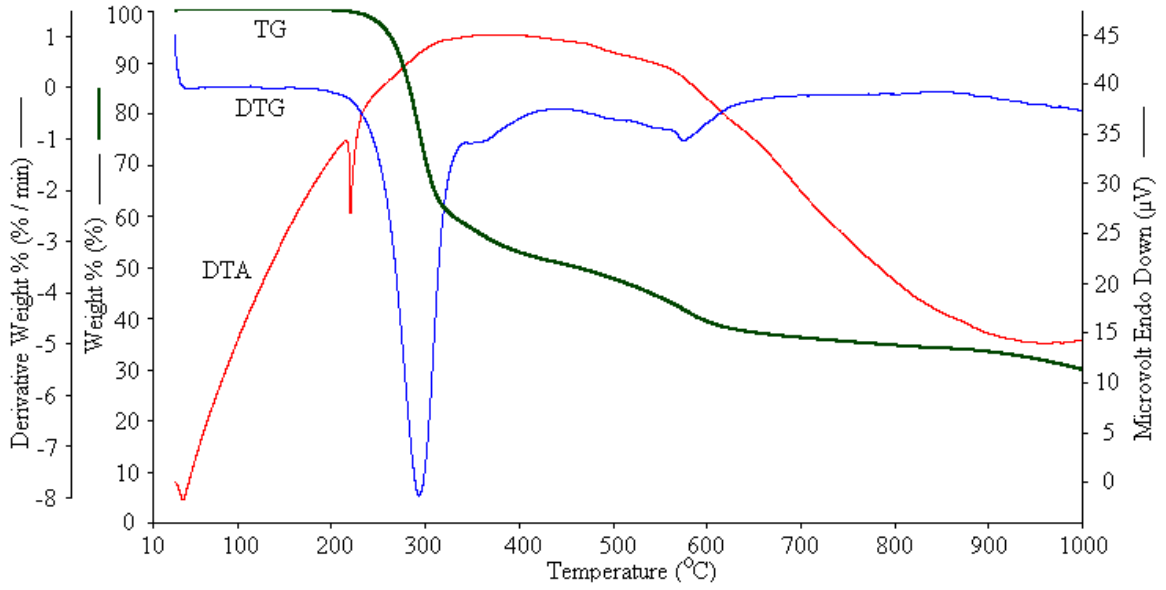
Şekil 4.1.3.4.4. EP8 reçinesine ait ^1H -NMR spektrumu

4.2. Sentezlenen Bileşiklerin TG, DTG, DTA ve DSC Analizleri

Sentezlenen bileşiklerin DTA, TG ve DTG analizleri azot atmosferi altında 1000 °C'ye kadar dakikada 10 °C artışla kaydedildi.

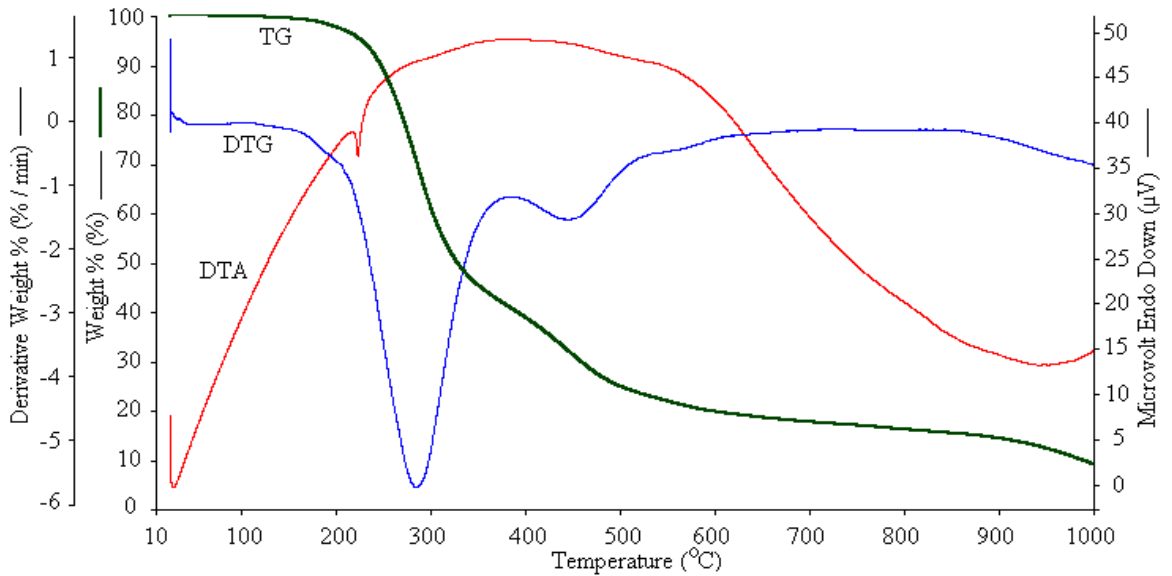
4.2.1. Dialdehit Serisi Schiff Bazlarının TG, DTG ve DTA Analizleri

APTPA Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.2.1.1.'de verildi. TG eğrisi incelendiği zaman APTPA Schiff bazının 262 °C'de bozunmaya başladığı, % 20 ve % 50 kütle kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 290 °C ve 461 °C olarak belirlendi. 1000 °C'de toplam kütle kaybının %70,08 yani maddenin % 29,92'sinin kalıntı olarak kaldığı gözlemlendi. DTG eğrisine göre bozunmanın iki adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık (T_{max}) değerlerinin 291 °C ve 575 °C olduğu gözlemlendi. Birinci basamakta bozunmanın çok hızlı olduğu maddenin kütlelerinin yaklaşık % 40'ını kaybettiği gözlemlendi. DTA eğrisine göre, APTPA Schiff bazının bozunması esnasında 219 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi. APTPA Schiff bazına ait termal analiz verileri Çizelge 4.2.1.1.'de verildi.



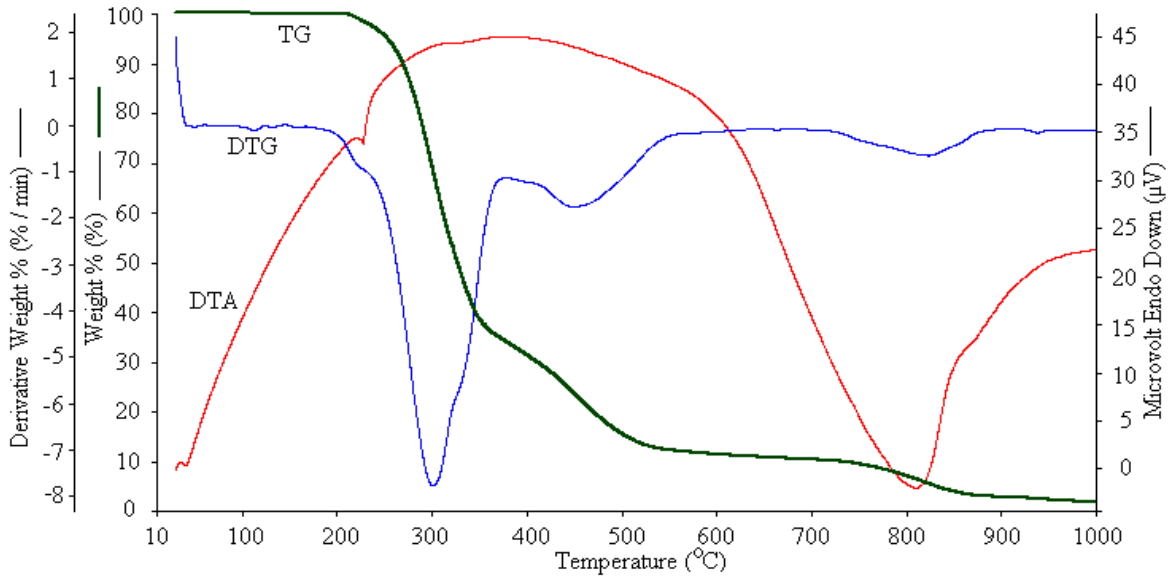
Şekil 4.2.1.1. APTPA Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri

MAPTPA Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.2.1.2.'de verildi. MAPTPA Schiff bazının TG eğrisi incelendiği zaman termal bozunmanın başladığı sıcaklık 235 °C, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 267 °C ve 328 °C olarak belirlendi. 1000 °C'deki kütle kaybının %90,82 olduğu yani %9,18'inin kalıntı olarak kaldığı gözleendi. DTG eğrisi incelendiği zaman bozunmanın iki adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık ($T_{max.}$) değerleri 283 °C ve 445 °C olarak belirlendi. DTA eğrisine göre, MAPTPA Schiff bazının bozunması esnasında 222 °C'de endotermik bir pik gözleendi. MAPTPA Schiff bazına ait termal analiz verileri Çizelge 4.2.1.1.'de verildi.



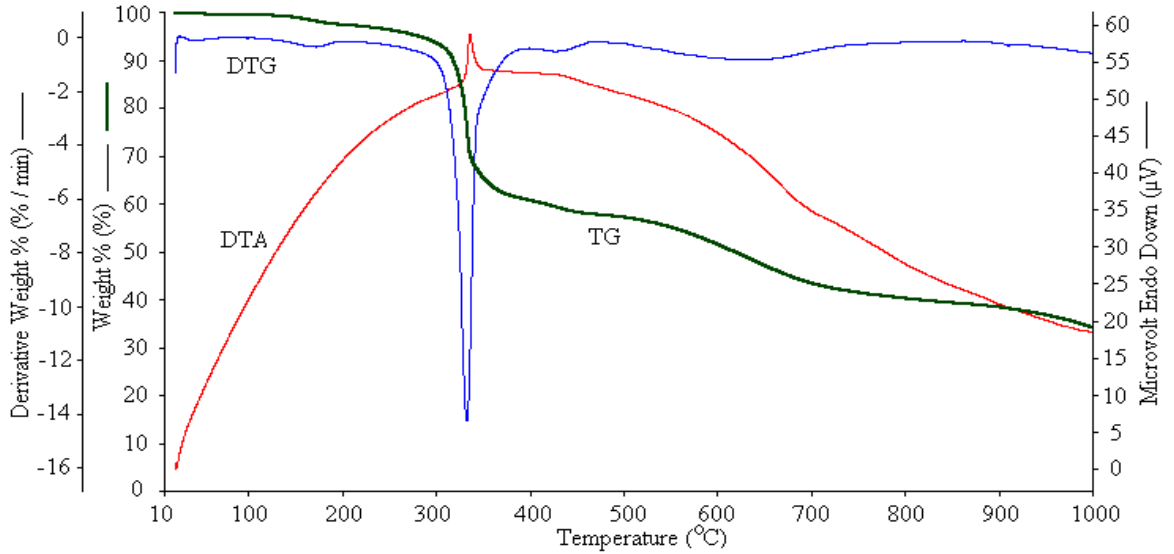
Şekil 4.2.1.2. MAPTPA Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri

BAPTPA Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.2.1.3'te verildi. BAPTPA Schiff bazına ait TG eğrileri incelendiği zaman termal bozunmanın başladığı sıcaklık 258 °C, %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 286 °C ve 325 °C olarak tesbit edildi. 1000 °C'de toplam kütle kaybı %98,26 olduğu yani %1,74'ünün kalıntı olarak kaldığı gözlemlendi. DTG eğrisine göre bozunmanın üç basamakta gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık (T_{max}) değerlerinin 300 °C, 452 °C ve 810 °C olduğu gözlemlendi. DTA eğrisine göre, BAPTPA Schiff bazının bozunması esnasında 228 °C ve 807 °C'de endotermik pikler gözlemlendi. BAPTPA Schiff bazına ait termal analiz verileri Çizelge 4.2.1.1.'de verildi.



Şekil 4.2.1.3. BAPTPA Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri

NAPTPA Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.2.1.4.'te verildi. TG eğrisi incelendiği zaman termal bozunmanın başladığı sıcaklık 314 °C, %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 330 °C ve 620 °C olarak belirlendi. 1000 °C'deki toplam kütle kaybının %65,82 olduğu yani %34,18'inin kalıntı olarak kaldığı gözlemlendi. DTG eğrisine göre bozunmanın üç basamakta gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık (T_{max}) değerinin 332 °C' de olduğu gözlemlendi. Ayrıca bozunmanın en hızlı gerçekleştiği yaklaşık 350 °C'ye kadar olan birinci basamakta maddenin kütlelerinin yaklaşık %40'ını kaybettiği, ikinci ve üçüncü basamaktaki bozunmanın daha yavaş gerçekleştiği gözlemlendi. DTA eğrisi incelendiği zaman NAPTPA Schiff bazının bozunması esnasında 335 °C'de ekzotermik bir pik gözlemlendi. NAPTPA Schiff bazına ait termal analiz verileri Çizelge 4.2.1.1.'de verildi.



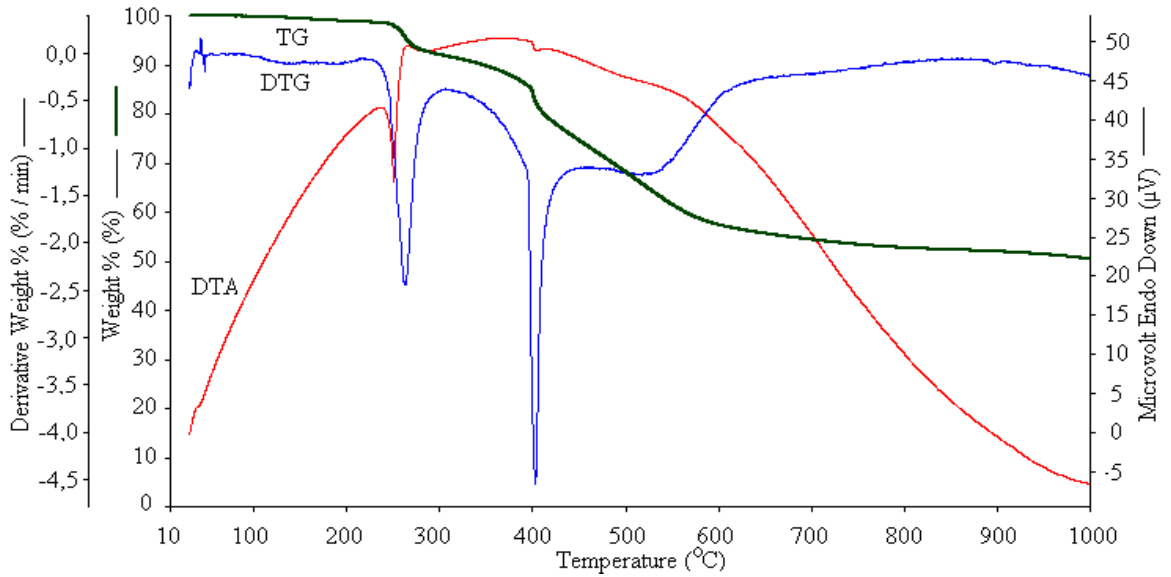
Şekil 4.2.1.4. NAPTPA Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri.

Çizelge 4.2.1.1. Dialdehit serisi Schiff bazlarına ait termal analiz verileri

Bileşik	Başlama Sıcaklığı (°C)	1000 °C	% 50	%20	Max.	Ekzo. Pik (°C)	Endo. Pik (°C)
		Kütle Kaybı (%)	Bozunma Sıcaklığı (°C)	Bozunma Sıcaklığı (°C)	Bozunma Sıcaklığı (°C)		
APTPA	262	70,08	461	290	291 , 575	-	219
MAPTPA	235	90,82	328	267	283 , 445	-	222
BAPTPA	258	98,26	325	286	300, 452, 810	-	228, 807
NAPTPA	314	65,82	620	330	332	335	-

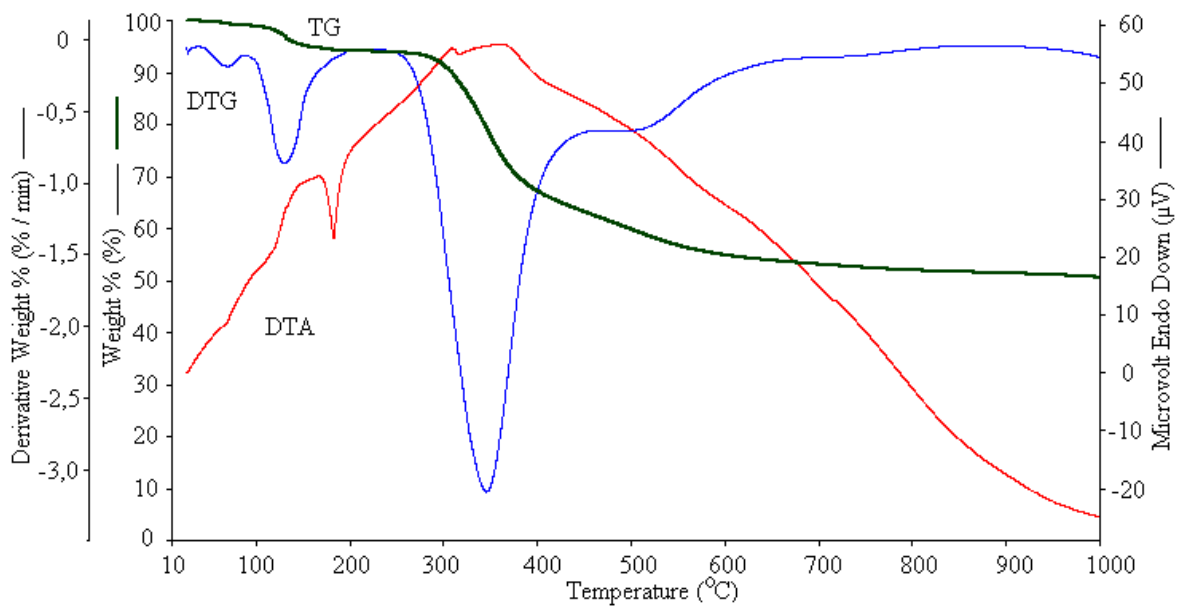
4.2.2. Diamin Serisi Schiff Bazlarının TG, DTG ve DTA Analizleri

HBADPM Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.2.2.1.'de verildi. TG eğrisi incelendiği zaman termal bozunmanın başladığı sıcaklık 281 °C, %20 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık değeri 415 °C olarak belirlendi. 1000 °C'deki toplam kütle kaybının %49,56 olduğu yani %50,44'ünün kalıntı olarak kaldığı gözlemlendi. DTG eğrisine göre bozunmanın iki basamakta gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık (T_{max}) değerlerinin 262 °C ve 401 °C olduğu gözlemlendi. Ayrıca bozunmanın ilk basamakta ikinci basamağa göre daha yavaş gerçekleştiği gözlemlendi. DTA eğrisi incelendiği zaman HBADPM Schiff bazının bozunması esnasında 250 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi. HBADPM Schiff bazına ait termal analiz verileri Çizelge 4.2.2.1.'de verildi.



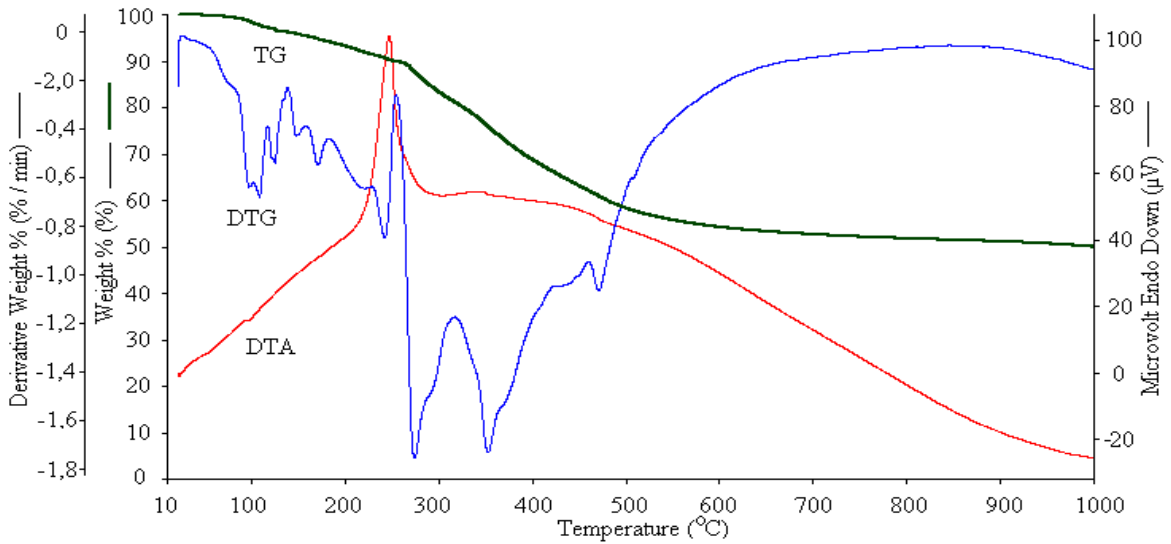
Şekil 4.2.2.1. HBADPM Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri

VADPM Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.2.2.2.'de verildi. TG eğrisi incelendiği zaman termal bozunmanın başladığı sıcaklık 294 °C, %20 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık değeri 347 °C olarak belirlendi. 1000 °C'deki toplam kütle kaybının %45,55 olduğu yani %54,45'inin kalıntı olarak kaldığı gözlemlendi. Spektrumdaki 30-135 °C arasındaki kütle kaybı su kaybindan kaynaklanmaktadır. DTG eğrisine göre bozunmanın tek basamakta gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık (T_{max}) değerinin 343 °C olduğu gözlemlendi. DTA eğrisi incelendiği zaman VADPM Schiff bazının bozunması esnasında 184 °C'de endotermik ve 358 °C'de ekzotermik bir pik gözlemlendi. VADPM Schiff bazına ait termal analiz verileri Çizelge 4.2.2.1.'de verildi.



Şekil 4.2.2.2. VADPM Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri

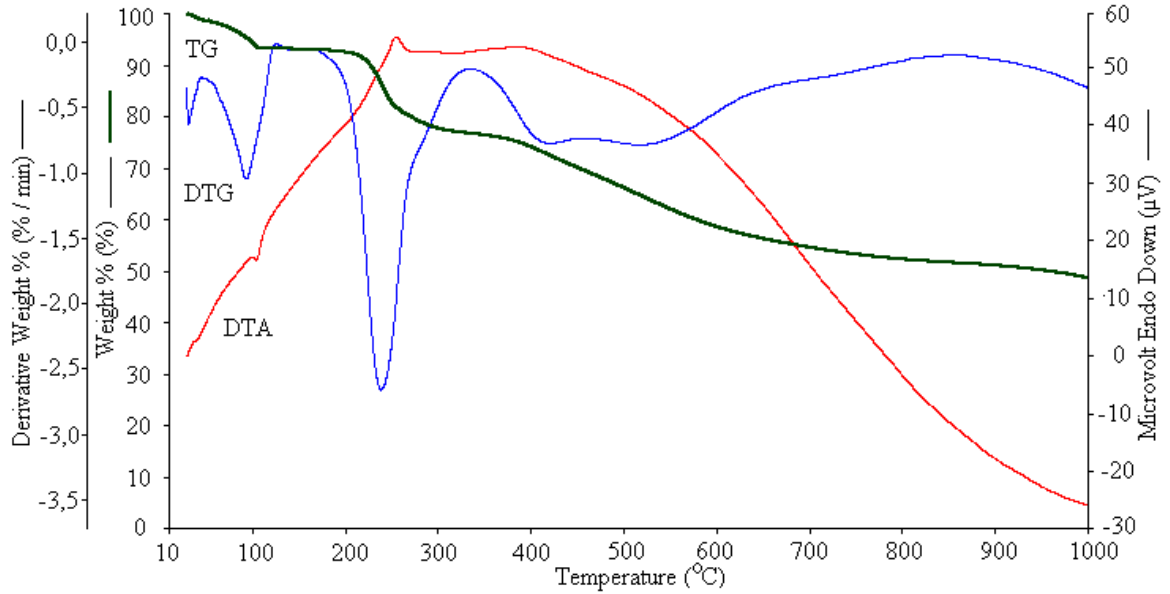
BVADPM Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.2.2.3.'te verildi. TG eğrisi incelendiği zaman termal bozunmanın başladığı sıcaklık 250 °C, %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık değerleri sırasıyla 324 °C ve 1000 °C olarak belirlendi. 1000 °C'deki toplam kütle kaybının %50 olduğu yani % 50'sinin kalıntı olarak kaldığı gözlemlendi. Spektrumdaki 30-115 °C arasındaki yaklaşık %5'lik kütle kaybı su kaybından kaynaklanmaktadır. DTG eğrisine göre bozunmanın üç basamakta gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık (T_{max.}) değerlerinin 225 °C, 282 °C ve 358 °C olduğu gözlemlendi. Ayrıca DTG eğrisinde ilk basamaktaki bozunmanın ikinci ve üçüncü basamaklardan daha yavaş gerçekleştiği gözlemlendi. DTA eğrisi incelendiği zaman BVADPM Schiff bazının bozunması esnasında 246 °C'de ekzotermik bir pik gözlemlendi. BVADPM Schiff bazına ait termal analiz verileri Çizelge 4.2.2.1.'de verildi.



Şekil 4.2.2.3. BVADPM Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri

NVADPM Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.2.2.4.'te verildi. TG eğrisi incelendiği zaman termal bozunmanın başladığı sıcaklık 219 °C, %20 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık değeri 416 °C olarak belirlendi. 1000 °C'deki toplam kütle kaybının %44,54 olduğu yani %55,46'sının kalıntı olarak kaldığı gözlemlendi. Spektrumdaki 30-105 °C arasındaki yaklaşık %8'lik kütle kaybı su kaybından kaynaklanmaktadır. DTG eğrisine göre bozunmanın iki basamakta gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık (T_{max.}) değerlerinin 236 °C ve 461°C olduğu gözlemlendi. Ayrıca DTG eğrisinde 220 °C ile 370 °C arasındaki ilk basamakta oluşan bozunmanın ikinci basamaktan daha hızlı gerçekleştiği ve bu basamakta maddenin kütlelerinin %15'ini kaybettiği gözlemlendi. DTA eğrisi incelendiği zaman NVADPM Schiff bazının bozunması esnasında 105 °C'de endotermik ve 253 °C'de

ekzotermik bir pik gözlemlendi. NVADPM Schiff bazına ait termal analiz verileri Çizelge 4.2.2.1.'de verildi.



Şekil 4.2.2.4. NVADPM Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri

Çizelge 4.2.2.1. Diamin serisi Schiff bazlarına ait termal analiz verileri

Bileşik	Başlama Sıcaklığı (°C)	1000 °C Kütle Kaybı (%)	% 50 Bozunma Sıcaklığı (°C)	%20 Bozunma Sıcaklığı (°C)	Max. Bozunma Sıcaklığı (°C)	Ekzo. Pik (°C)	Endo. Pik (°C)
HBADPM	281	49,56	-	415	262, 401	-	250
VADPM	294	45,55	-	347	343	358	184
BVADPM	250	50,00	1000	324	225, 282, 358	246	-
NVADPM	219	44,54	-	416	236, 461	253	105

4.2.3. Dialdehit Serisi Epoksi Reçinelerinin TG, DTG ve DTA Analizleri

Epoksi reçinelerine ait TG spektrumları incelendiğinde bozunmaların Schiff bazlarına göre daha düşük sıcaklıklarda başladığı gözlemlendi. Bu durum reçinelerin yapısında bulunan zayıf eter bağlarından kaynaklanmaktadır (Lukashenko ve ark., 1976; Kalinkevich ve ark, 1977; Cacaval ve ark, 1993).

Sentezlenen dialdehit serisi epoksi reçinelerine ait TG, DTG ve DTA eğrileri sırasıyla Şekil 4.2.3.1., 4.2.3.2. ve 4.2.3.3.'te verildi. EP1 reçinesinin TG eğrisi

incelendiğinde termal bozunmanın başladığı sıcaklık 75 °C, % 20 ve % 50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 195 °C ve 342 °C olarak belirlendi. 1000 °C'deki toplam kütle kaybının %71,87 olduğu yani %28,13'ünün kalıntı olarak kaldığı gözleendi. DTG eğrisine göre bozunmanın iki adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık (T_{max}) değerleri 208 °C ve 445 °C olarak gözleendi. Ayrıca birinci basamaktaki bozunmanın ikinci basamağa göre daha hızlı gerçekleştiği ve 180 °C ve 350 °C arasındaki birinci basamakta maddenin kütleinin yaklaşık % 45'ini kaybettiği gözleendi. DTA eğrisi incelendi zaman EP1 reçinesinin bozunması esnasında 267 °C'de ekzotermik, 476 °C'de endotermik bir pik gözleendi. EP1 reçinesine ait termal analiz verileri Çizelge 4.2.3.1.'de verildi.

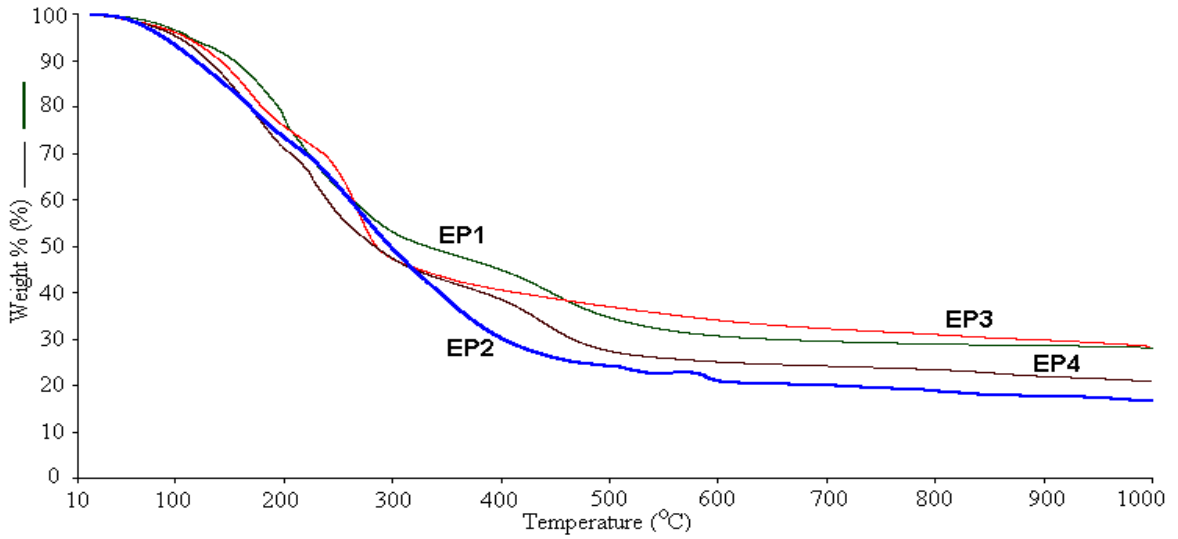
EP2 reçinesinin TG eğrisi incelendiğinde termal bozunmanın başladığı sıcaklık 70 °C, % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 171 °C ve 300 °C olarak belirlendi. 1000 °C'deki toplam kütle kaybının %83,42 olduğu yani %16,58'inin kalıntı olarak kaldığı gözleendi. DTG eğrisine göre bozunmanın üç basamakta gerçekleştiği ve en hızlı bozunmanın ikinci basamakta olduğu gözleendi. Ayrıca maksimum bozunma sıcaklık (T_{max}) değerleri 170 °C, 264 °C ve 589 °C olarak belirlendi. 70-200 °C arasında gerçekleşen birinci basamaktaki bozunmada maddenin kütleinin yaklaşık %25'ini kaybettiği gözleendi. En hızlı bozunmanın gerçekleştiği ikinci basamakta 230-500 °C arasında maddenin kütleinin yaklaşık %50'sini kaybettiği gözleendi. DTA eğrisine göre EP2 reçinesinin bozunması esnasında endotermik veya ekzotermik pikler gözlenmemiştir. EP2 reçinesine ait termal analiz verileri Çizelge 4.2.3.1.'de verildi.

EP3 reçinesinin TG eğrisi incelendiği zaman termal bozunmanın başladığı sıcaklık 97 °C, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 181 °C ve 276 °C olarak belirlendi. 1000 °C'deki toplam kütle kaybının %71,59 olduğu yani reçinenin kütleinin %28,41'inin kalıntı olarak kaldığı gözleendi. DTG eğrisi incelendiği zaman bozunmanın iki basamakta gerçekleştiği ve ikinci basamaktaki bozunmanın daha hızlı olduğu gözleendi. Birinci basamakta 100-230 °C arasında maddenin kütleinin yaklaşık %30'unu kaybettiği gözleendi. DTA eğrisine göre EP3 reçinesinin bozunması esnasında 275 °C'de ekzotermik bir pik gözleendi. EP3 reçinesine ait termal analiz verileri Çizelge 4.2.3.1.'de verildi.

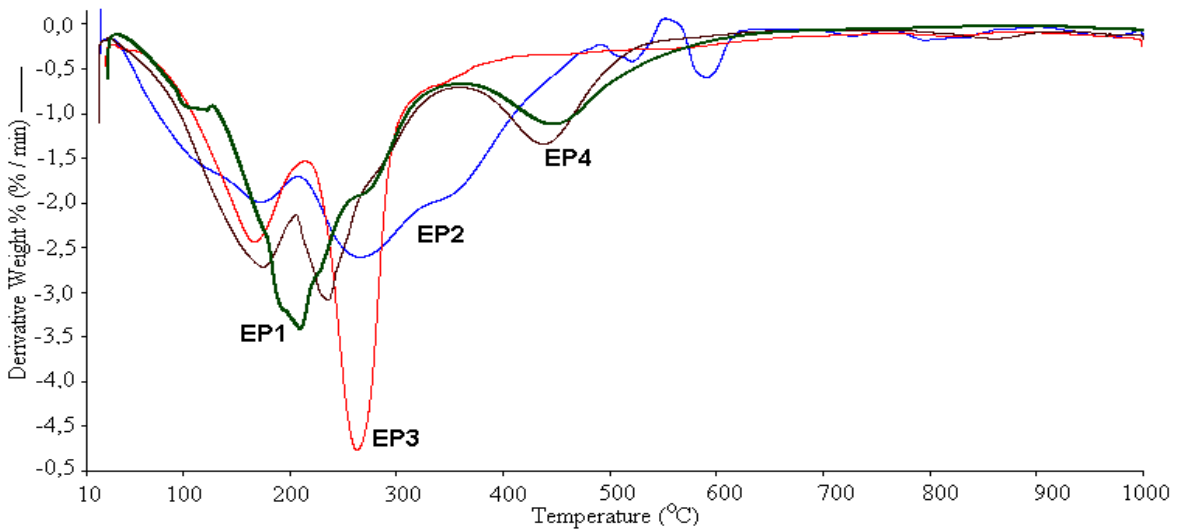
EP4 reçinesine ait TG eğrisine termal bozunmanın başladığı sıcaklık, %20 ve % 50 kütle kayıplarının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 97 °C, 170 °C ve 285 °C olarak belirlendi. EP4 reçinesinin 1000 °C' ye kadar ısıtıldığı zaman toplam kaybının %79,16 olduğu yani kütleinin %20,84'ünün kalıntı olarak kaldığı gözleendi. DTG eğrisi incelendiği zaman bozunmanın üç basamakta gerçekleştiği ve en hızlı bozunmanın ikinci basamak en yavaş

basamağın üçüncü basamak olduğu gözlemlendi. En hızlı bozunmanın gerçekleştiği ikinci bozunma basamağında 200-400 °C arasında kütesinin yaklaşık % 40'ını kaybettiği gözlemlendi. Ayrıca maksimum bozunma sıcaklık (T_{max}) değerleri 173 °C, 234 °C ve 436 °C olarak belirlendi. DTA eğrisi incelendiği zaman EP4 reçinesinin bozunması esnasında 227 °C'de ekzotermik bir pik ve 287 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi. EP4 reçinesine ait termal analiz verileri Çizelge 4.2.3.1.'de verildi.

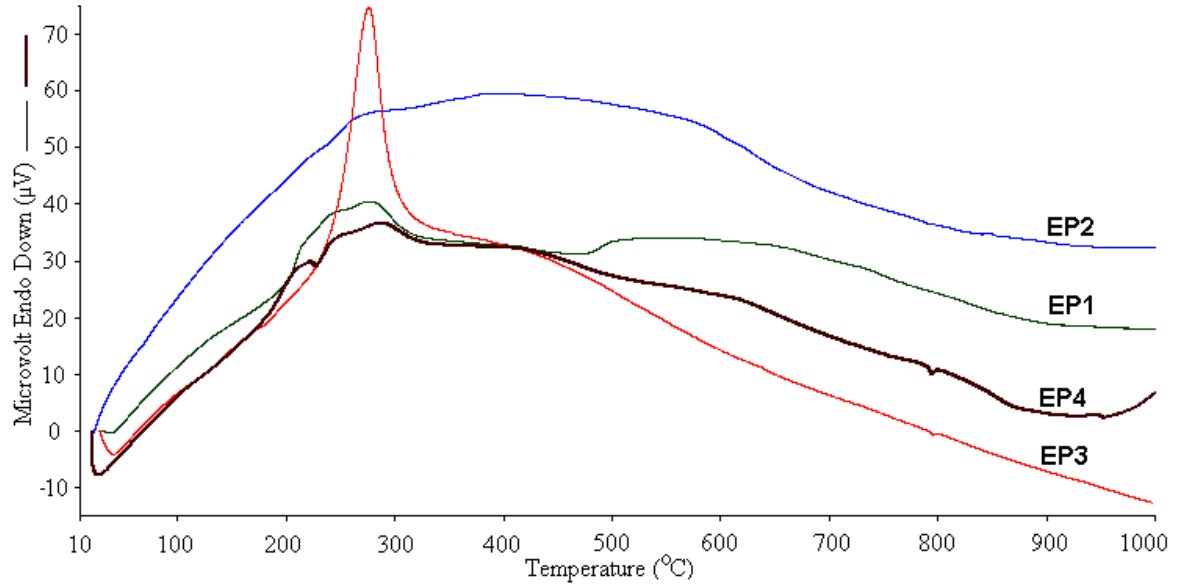
Dialdehit serisi reçinelerin termal bozunma verileri değerlendirildiğinde en yüksek termal kararlılığa sahip reçinenin EP3 olduğu belirlendi. EP3 reçinesinin termal kararlılığının en yüksek çıkması, yapısında bulunan elektron salıcı grupların halkaya elektron verme etkileri sonucunda termal kararlılığın yükselmesi şeklinde açıklanabilir (Dvornic ve ark., 2003; Zhang Y. ve Vyazovkin S, 2007).



Şekil 4.2.3.1. Dialdehit serisi epoksi reçinelerinin TG eğrileri



Şekil 4.2.3.2. Dialdehit serisi epoksi reçinelerinin DTG eğrileri



Şekil 4.2.3.3. Dialdehit serisi epoksi reçinelerinin DTA eğrileri

Çizelge 4.2.3.1. Dialdehit serisi epoksi reçinelerine ait termal analiz verileri

Bileşik	Başlama Sıcaklığı (°C)	1000 °C Kütle Kaybı (%)	% 50 Bozunma Sıcaklığı (°C)	%20 Bozunma Sıcaklığı (°C)	Max. Bozunma Sıcaklığı (°C)	Ekzo. Pik (°C)	Endo. Pik (°C)
EP1	75	71,87	342	195	208, 445	276	467
EP2	70	83,42	300	171	170,264, 589	-	-
EP3	97	71,59	276	181	165, 268	275	-
EP4	97	79,16	285	170	173, 234, 436	227	287

4.2.4. Diamin Serisi Epoksi Reçinelerinin TG, DTG ve DTA Analizleri

Diamin serisi epoksi reçinelerine ait TG, DTG ve DTA eğrileri sırasıyla Şekil 4.2.4.1., 4.2.4.2. ve 4.2.4.3.'te verildi. EP5 reçinesine ait TG eğrisi incelendiği zaman termal bozunmanın başladığı sıcaklık 148 °C, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklık değerleri sırasıyla 271 °C ve 491 °C olarak belirlendi. 1000 °C'deki toplam kütle kaybının %70,68 olduğu yani 1000 °C'ye çıkıldığı zaman EP5 reçinesinin kütle kalıntısının %29,32'sinin kalıntı olarak kaldığı gözlemlendi. DTG eğrisine göre EP5 reçinesinin bozunmasının dört basamakta gerçekleştiği ve birinci ve ikinci basamaktaki bozunmaların

diğer iki basamaktakilerden daha hızlı gerçekleştiği gözlemlendi. Ayrıca maksimum bozunma sıcaklık ($T_{max.}$) değerleri 186 °C, 276 °C, 397 °C ve 956 °C olarak belirlendi. DTA eğrisi incelendiği zaman EP5 reçinesinin bozunması esnasında 186 °C ve 282 °C’de ekzotermik pikler gözlemlendi. EP5 reçinesine ait termal analiz verileri Çizelge 4.2.4.1.’de verildi.

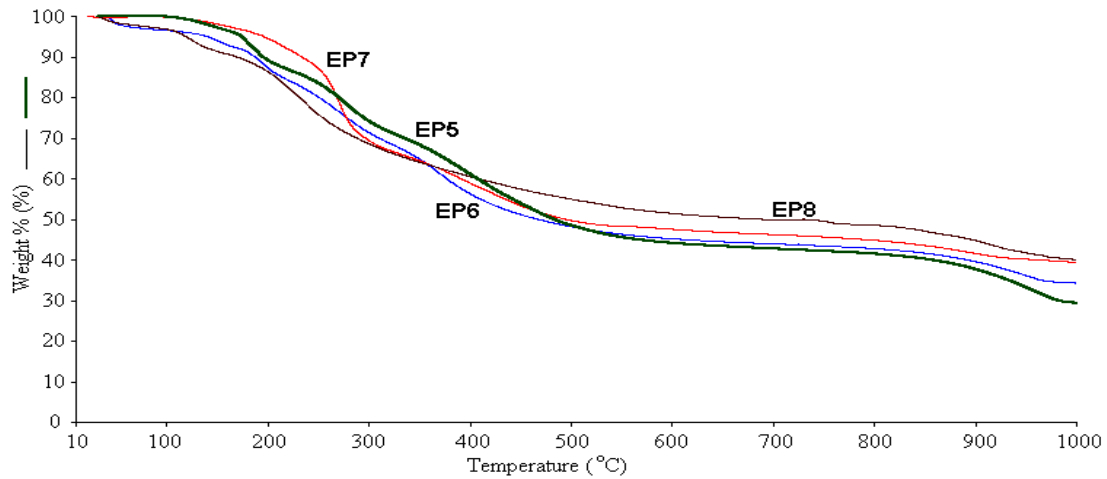
EP6 reçinesine ait TG eğrisi incelendiğinde termal bozunmanın başladığı sıcaklık 120 °C, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklık değerleri sırasıyla 252 °C ve 474 °C olarak belirlendi. 1000 °C’deki toplam kütle kaybının % 65,67 olduğu yani 1000 °C’ye çıkıldığı zaman EP6 reçinesinin kütlelerinin %34,33’ünün kalıntı olarak kaldığı gözlemlendi. DTG eğrisine göre EP6 reçinesinin bozunmasının dört basamakta gerçekleştiği ve birinci ikinci ve üçüncü basamaktaki bozunmaların dördüncü basamaktakinden daha hızlı gerçekleştiği gözlemlendi. Ayrıca maksimum bozunma sıcaklık ($T_{max.}$) değerleri 193 °C, 269 °C, 367 °C ve 942 °C olarak belirlendi. DTA eğrisi incelendiği zaman EP6 reçinesinin bozunması esnasında 194 °C ve 290 °C’de ekzotermik pikler gözlemlendi. EP6 reçinesine ait termal analiz verileri Çizelge 4.2.4.1.’de verildi.

EP7 reçinesine ait TG eğrisi incelendiğinde termal bozunmanın başladığı sıcaklık 203 °C, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklık değerleri sırasıyla 269 °C ve 496 °C olarak belirlendi. 1000 °C’deki toplam kütle kaybının %60,59 olduğu yani 1000 °C’ye çıkıldığı zaman EP7 reçinesinin kütlelerinin %39,41’inin kalıntı olarak kaldığı gözlemlendi. DTG eğrisine göre EP7 reçinesinin bozunmasının üç basamakta gerçekleştiği ve birinci basamaktaki bozunmanın diğer basamaklardan daha hızlı gerçekleştiği ve 200-300 °C arasındaki birinci bozunma basamağında EP7 reçinesinin kütlelerinin yaklaşık %30’unu kaybettiği gözlemlendi. Ayrıca maksimum bozunma sıcaklık ($T_{max.}$) değerleri 266 °C, 392 °C ve 897 °C olarak belirlendi. DTA eğrisi incelendiği zaman EP7 reçinesinin bozunması esnasında 276 °C’de ekzotermik bir pik gözlemlendi. EP7 reçinesine ait termal analiz verileri Çizelge 4.2.4.1.’de verildi.

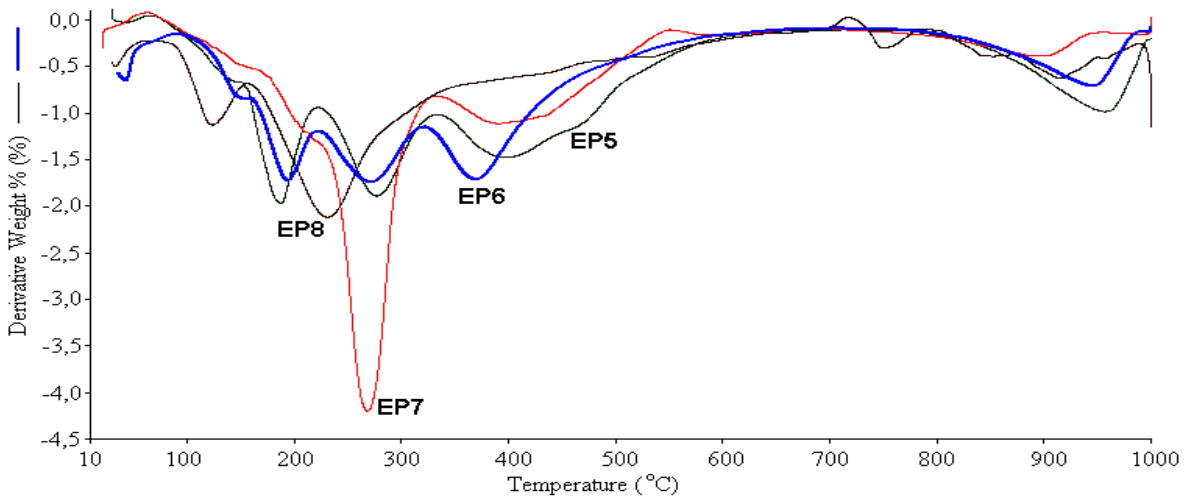
EP8 reçinesine ait TG eğrisi incelendiğinde termal bozunmanın başladığı sıcaklık 82 °C, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklık değerleri sırasıyla 232 °C ve 734 °C olarak belirlendi. 1000 °C’deki toplam kütle kaybının %59,95 olduğu yani 1000 °C’ye çıkıldığı zaman EP8 reçinesinin kütlelerinin %40,05’inin kalıntı olarak kaldığı gözlemlendi. DTG eğrisine göre EP8 reçinesinin bozunmasının üç basamakta gerçekleştiği ve ikinci basamaktaki bozunmanın diğer basamaklardan daha hızlı gerçekleştiği ve 200-800 °C arasındaki ikinci bozunma basamağında EP8 reçinesinin kütlelerinin yaklaşık %40’ını kaybettiği gözlemlendi. Ayrıca maksimum bozunma sıcaklık ($T_{max.}$) değerleri 121 °C, 230 °C ve 914 °C olarak belirlendi. DTA eğrisi incelendiği zaman EP8 reçinesinin bozunması

esnasında 244 °C’de ekzotermik bir pik, 122 °C’de endotermik bir pik gözlemlendi. EP8 reçinesine ait termal analiz verileri Çizelge 4.2.4.1.’de verildi.

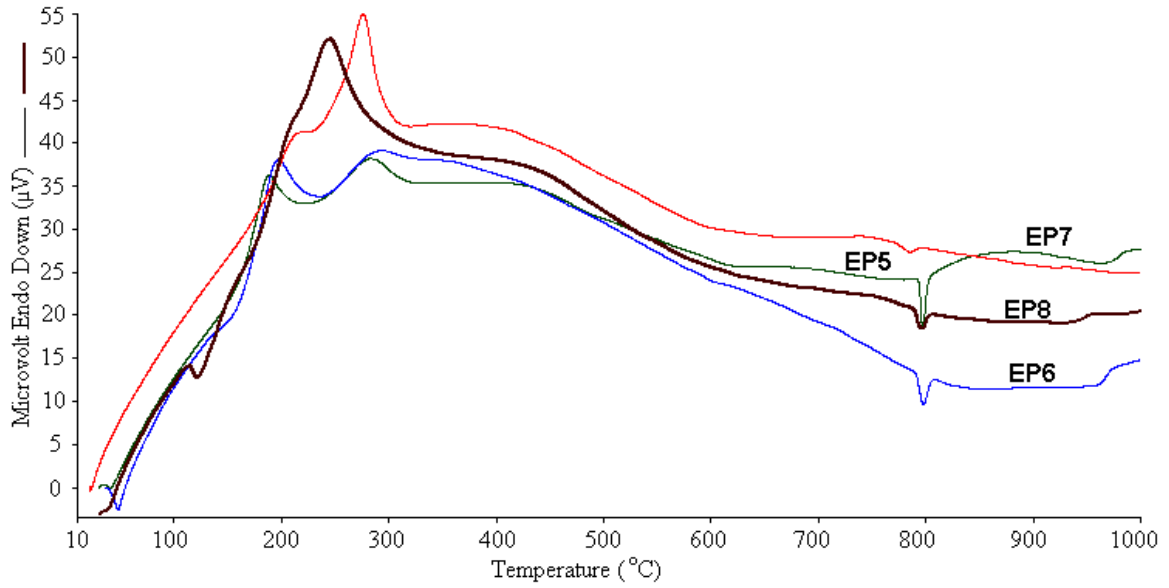
Diamin serisi epoksi reçinelerinin termal kararlılıkları karşılaştırıldığında termal kararlılığı en yüksek olan yani 1000 °C’ye çıkıldığı zaman en çok kalıntı bırakan reçine EP8 olarak tesbit edildi. Ancak EP8 reçinesi ile EP7 reçinesinin 1000 °C’deki kalıntı miktarlarının birbirine çok yakın olması ve EP8 reçinesinin bozunmaya başlama sıcaklığının çok düşük olması sebebi ile termal kararlılık değerlendirilmesinde, termal kararlılığı en yüksek olan diamin serisi epoksi reçinesi EP7 olarak belirlendi. EP8 reçinesinin termal bozunmaya başlama sıcaklığının EP7 reçinesininkine oranla oldukça düşük olması, EP7 reçinesinin yapısında bulunan brom atomunun elektron salıcı etkisi ile halkaya verdiği elektronlar sayesinde termal bozunma sıcaklığını arttırması ve EP8 reçinesinin yapısında bulunan -NO₂ grubunun elektron çekici özelliği ile halkadan elektron çekmesi sonucunda termal bozunmaya başlama sıcaklığını düşürmesi ile açıklanabilir (Tsai ve ark., 2005; Alam ve Nasrollahzadeh, 2009).



Şekil 4.2.4.1. Diamin serisi epoksi reçinelerinin TG eğrileri



Şekil 4.2.4.2. Diamin serisi epoksi reçinelerinin DTG eğrileri



Şekil 4.2.4.3. Diamin serisi epoksi reçinelerinin DTA eğrileri

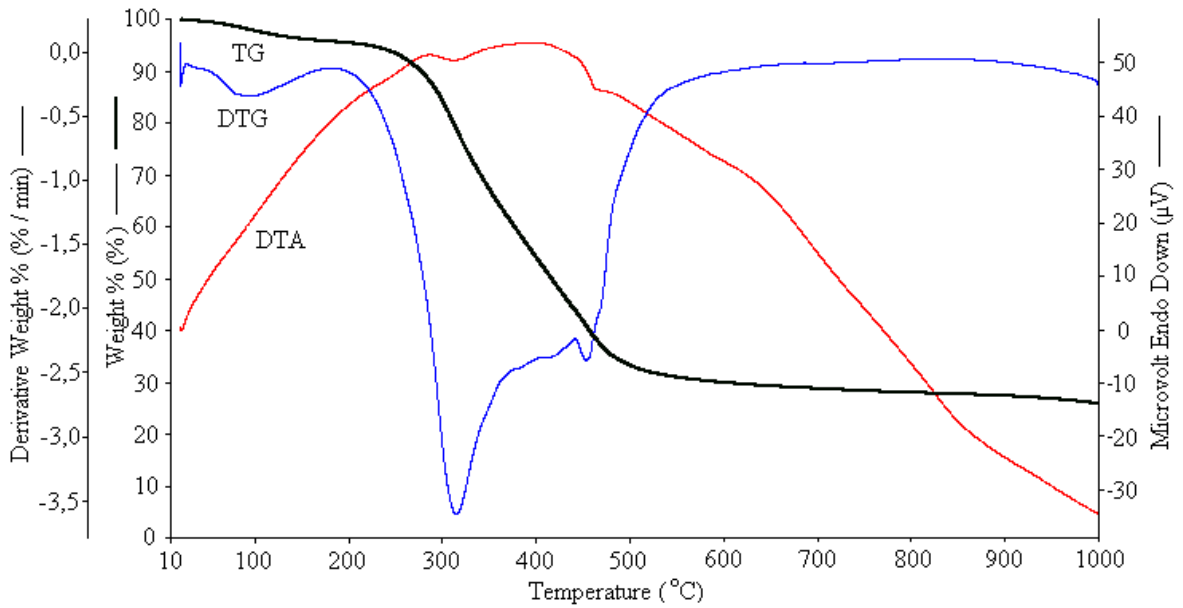
Çizelge 4.2.4.1. Diamin serisi epoksi reçinelerine ait termal analiz verileri

Bileşik	Başlama Sıcaklığı (°C)	1000 °C Kütle Kaybı (%)	% 50 Bozunma Sıcaklığı (°C)	%20 Bozunma Sıcaklığı (°C)	Max. Bozunma Sıcaklığı (°C)	Ekzo. Pik (°C)	Endo Pik (°C)
EP5	148	70,68	491	271	186, 276, 397, 956	186, 282	-
EP6	120	65,67	474	252	193, 269, 367, 942	194, 290	-
EP7	203	60,59	496	269	266, 392, 897	276	-
EP8	82	59,95	734	232	121, 230, 914	244	122

4.2.5. İyileştirilmiş Dialdehit Serisi Epoksi Reçinelerinin TG, DTG, DTA ve DSC Analizleri

İyileştirilmiş dialdehit serisi reçinelerine ait termal analiz spektrumları incelendiğinde bozunmaya başlama sıcaklıklarında önemli bir artış ve bozunmaların genelde bir yada iki basamakta gerçekleştiği gözlemlendi. Termal bozunmaya başlama sıcaklıklarındaki artışın ve 1000 °C'deki kalan kalıntı miktarlarındaki artışın sebebi iyileştirme işlemi sonucunda yapının, çapraz bağlı molekül haline dönüşmesi ile

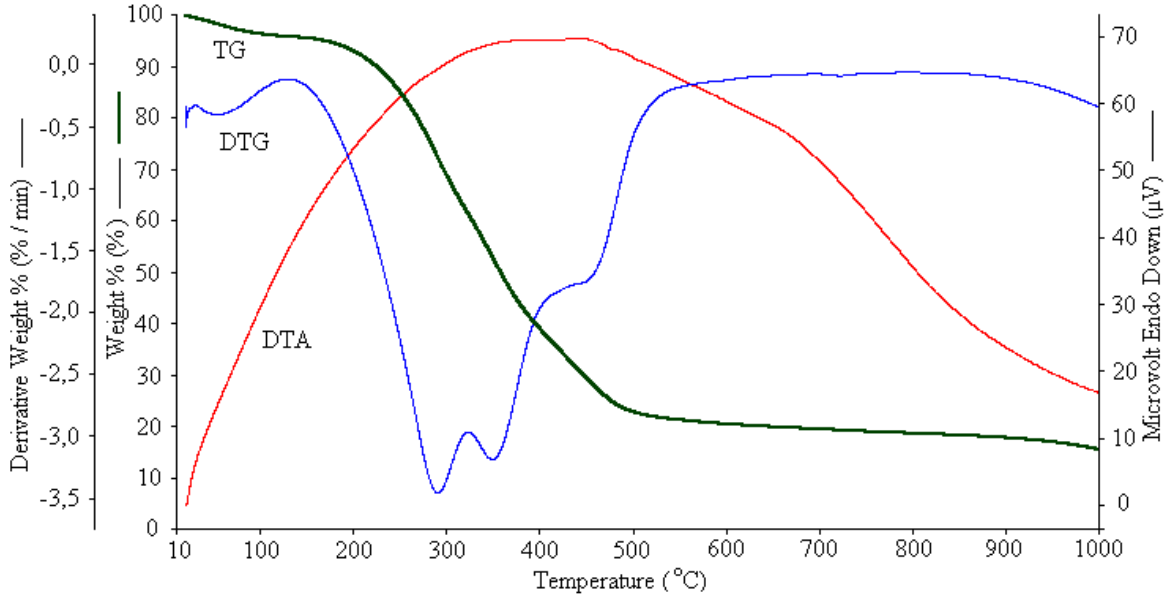
açıklanabilir. İyileştirilmiş EP1 reçinesinin TG eğrisi değerlendirildiğinde termal bozunmaya başladığı sıcaklık 264 °C, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklık değerleri sırasıyla 321 °C ve 430 °C olarak belirlendi. 1000 °C'deki kütle kaybı % 69,83 olarak yani 1000 °C'ye çıkıldığı zaman iyileştirilmiş EP1 reçinesinin kütlelerinin % 30,17'sinin kalıntı olarak kaldığı gözlemlendi. DTG eğrisine göre iyileştirilmiş EP1 reçinesinin bozunmasının tek basamakta gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık (Tmax.) değeri 313 °C olarak belirlendi. DTA eğrisine göre iyileştirilmiş EP1 reçinesinin bozunması esnasında 282 °C ve 391 °C'de ekzotermik pikler gözlemlendi. İyileştirilmiş EP1 reçinesine ait termal TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.2.5.1.'de, termal analiz verileri ise Çizelge 4.2.5.1.'de verildi.



Şekil 4.2.5.1. İyileştirilmiş EP1 reçinesine ait TG, DTG ve DTA eğrileri

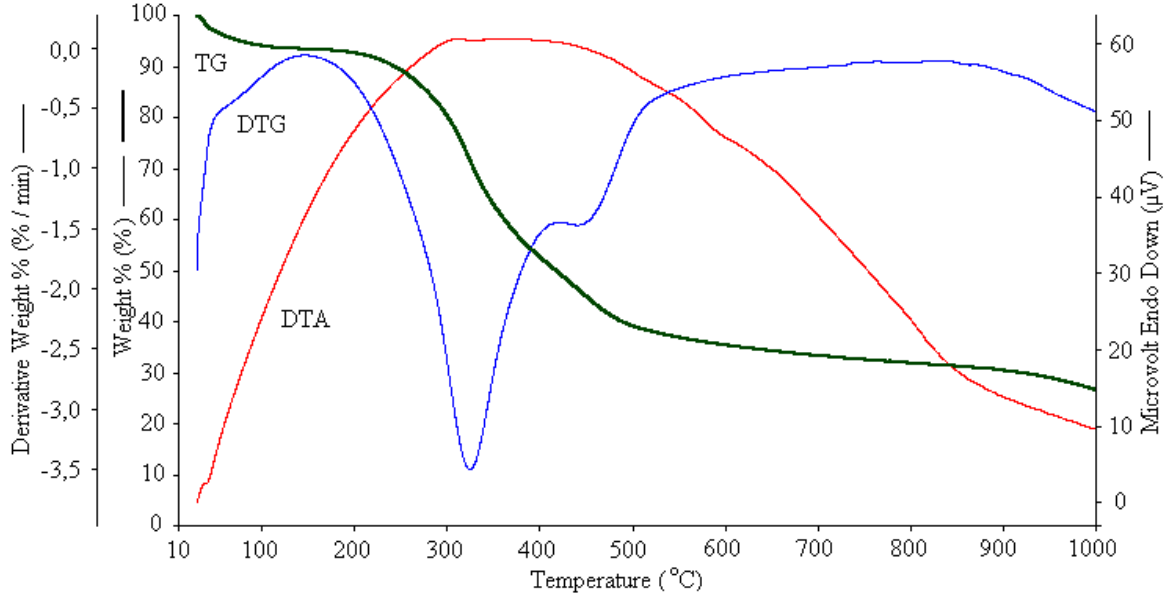
İyileştirilmiş EP2 reçinesinin TG eğrisi değerlendirildiğinde termal bozunmaya başladığı sıcaklık 219 °C, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklık değerleri sırasıyla 274 °C ve 370 °C olarak belirlendi. 1000 °C'deki kütle kaybı %80,29 olarak yani 1000 °C'ye çıkıldığı zaman iyileştirilmiş EP2 reçinesinin kütlelerinin % 19,71'inin kalıntı olarak kaldığı gözlemlendi. DTG eğrisine göre iyileştirilmiş EP2 reçinesinin bozunmasının iki basamakta gerçekleştiği gözlemlendi. Birinci basamaktaki bozunmanın ikinci basamaktakine oranla daha hızlı gerçekleştiği ve 220-330 °C arasındaki birinci basamakta reçinenin kütlelerinin yaklaşık %35'ini kaybettiği belirlendi. Ayrıca maksimum bozunma sıcaklık (Tmax.) değerleri 287 °C ve 349 °C olarak belirlendi. DTA eğrisine göre iyileştirilmiş EP2 reçinesinin bozunması esnasında endotermik ve ekzotermik pikler gözlemlenmedi.

İyileştirilmiş EP2 reçinesine ait termal TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.2.5.2.'de, termal analiz verileri ise Çizelge 4.2.5.1.'de verildi.



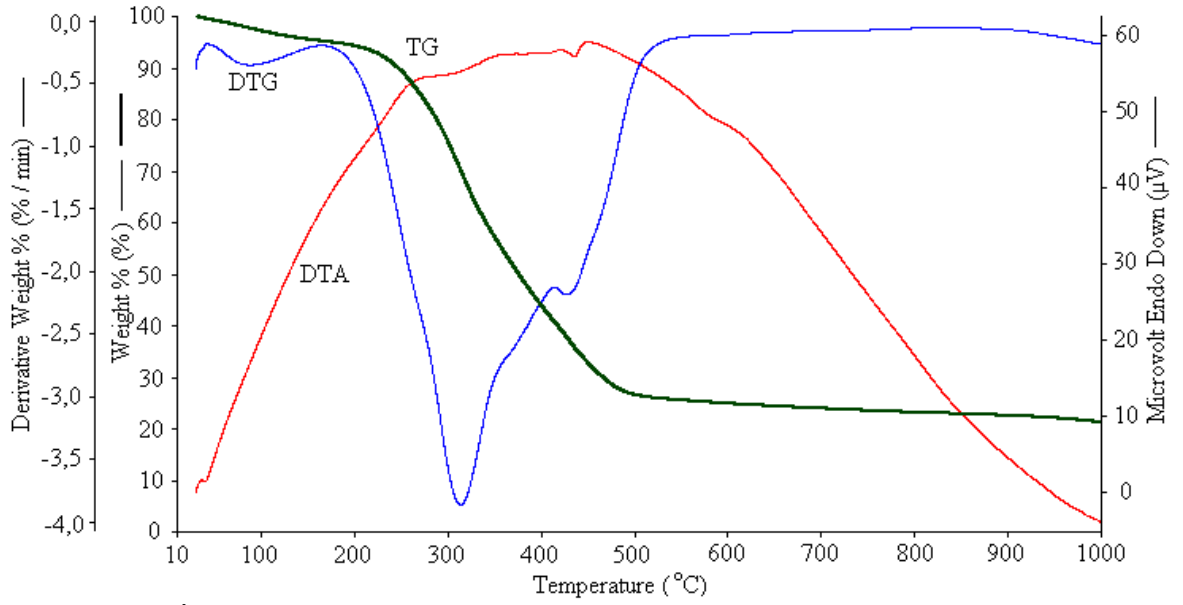
Şekil 4.2.5.2. İyileştirilmiş EP2 reçinesine ait TG, DTG ve DTA eğrileri

İyileştirilmiş EP3 reçinesinin TG eğrisi değerlendirildiğinde termal bozunmaya başladığı sıcaklık 258 °C, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklık değerleri sırasıyla 321 °C ve 462 °C olarak belirlendi. 1000 °C'deki kütle kaybı %66,43 olarak yani 1000 °C'ye çıkıldığı zaman iyileştirilmiş EP3 reçinesinin kütesinin %33,57'sinin kalıntı olarak kaldığı gözlemlendi. DTG eğrisine göre iyileştirilmiş EP2 reçinesinin bozunmasının iki basamakta gerçekleştiği gözlemlendi. Birinci basamaktaki bozunmanın ikinci basamaktakine oranla daha hızlı gerçekleştiği ve 250-400 °C arasındaki birinci basamakta reçinenin kütesinin yaklaşık %40'ını kaybettiği belirlendi. Ayrıca maksimum bozunma sıcaklık (T_{max}) değerleri 321 °C ve 462 °C olarak belirlendi. DTA eğrisine göre iyileştirilmiş EP3 reçinesinin bozunması esnasında endotermik ve ekzotermik pikler gözlemlenmedi. İyileştirilmiş EP2 reçinesine ait termal TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.2.5.3.'de, termal analiz verileri ise Çizelge 4.2.5.1.'de verildi.



Şekil 4.2.5.3. İyileştirilmiş EP3 reçinesine ait TG, DTG ve DTA eğrileri

İyileştirilmiş EP4 reçinesinin TG eğrisi değerlendirildiğinde termal bozunmaya başladığı sıcaklık 244 °C, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklık değerleri sırasıyla 299 °C ve 428 °C olarak belirlendi. 1000 °C'deki kütle kaybı %73,96 olarak yani 1000 °C'ye çıkıldığı zaman iyileştirilmiş EP4 reçinesinin kütesinin %26,04'ünün kalıntı olarak kaldığı gözlemlendi. DTG eğrisine göre iyileştirilmiş EP2 reçinesinin bozunmasının iki basamakta gerçekleştiği gözlemlendi. Birinci basamaktaki bozunmanın ikinci basamaktakine oranla daha hızlı gerçekleştiği ve 250-400 °C arasındaki birinci basamakta reçinenin kütesinin yaklaşık %50'sini kaybettiği belirlendi. Ayrıca maksimum bozunma sıcaklık (T_{max}) değerleri 312 °C ve 428 °C olarak belirlendi. DTA eğrisine göre iyileştirilmiş EP4 reçinesinin bozunması esnasında 435 °C'de endotermik bir pik ve 450 °C'de ekzotermik bir pik gözlemlendi. İyileştirilmiş EP2 reçinesine ait termal TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.2.5.4.'de, termal analiz verileri ise Çizelge 4.2.5.1.'de verildi.



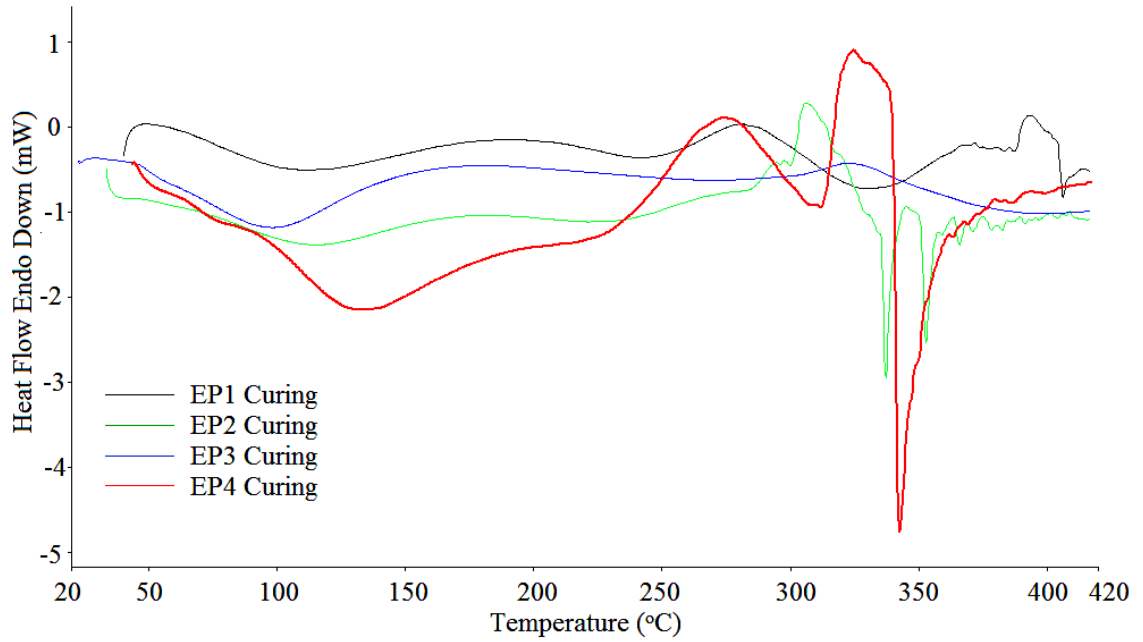
Şekil 4.2.5.4. İyileştirilmiş EP4 reçinesine ait TG, DTG ve DTA eğrileri

Çizelge 4.2.5.1. İyileştirilmiş dialdehit serisi epoksi reçinelerine ait termal analiz verileri

Bileşik	Başlama Sıcaklığı (°C)	1000 °C	% 50	%20	Max.	Ekzo. Pik (°C)	Endo. Pik (°C)
		Kütle Kaybı (%)	Bozunma Sıcaklığı (°C)	Bozunma Sıcaklığı (°C)	Bozunma Sıcaklığı (°C)		
EP1 Curing	264	69,83	430	321	313	282, 391	-
EP2 Curing	219	80,29	370	274	287,349	-	-
EP3 Curing	258	66,43	462	321	321,443	-	-
EP4 Curing	244	73,96	392	299	312,428	450	435

İyileştirilmiş dialdehit serisi epoksi reçinelerinin DSC spektrumları Şekil 4.2.5.5.'te verildi. İyileştirilmiş EP1 reçinesine ait DSC spektrumu incelendiğinde 50-110 °C arasında organik solvent kaybindan kaynaklanan endotermik pik gözlemlendi. Tg sıcaklığı 221 °C ve ΔC_p 0,033 J/g °C olarak tesbit edildi. Ayrıca spektrumda 280 ve 395 °C' de ekzotermik pik, 330 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi. İyileştirilmiş EP2 reçinesinin DSC spektrumu incelendiğinde 46-112 °C arasında organik solvent kaybindan kaynaklanan endotermik pik

gözlemlendi. T_g sıcaklığı, 202 °C ve ΔC_p 0,050 J/g °C olarak tesbit edildi. Ayrıca 309 °C’de ekzotermik, 345 ve 359 °C’ de endotermik pikler gözlemlendi. İyileştirilmiş EP3 reçinesinin DSC spektruma bakıldığında 36-100 °C organik solvent kaybindan kaynaklı endotermik pik gözlemlendi. T_g sıcaklığı 224 °C ve ΔC_p değeri ise 0,307 J /g°C olarak belirlendi. Ayrıca 322 °C ekzotermik bir pik gözlemlendi. İyileştirilmiş EP4 reçinesinin DSC spektrumu incelendiğinde 50-120 °C organik solvent kaybindan kaynaklı endotermik bir pik gözlemlendi. T_g sıcaklığı 248 °C ve ΔC_p değeri ise 0,472 J /g°C olarak belirlendi. 275 °C ve 324 °C’de ekzotermik, 310 ve 342 °C ise endotermik pikler gözlemlendi. İyileştirilmiş dialdehit serisi reçinelerine ait DSC verileri Çizelge 4.2.5.2.’de verildi.



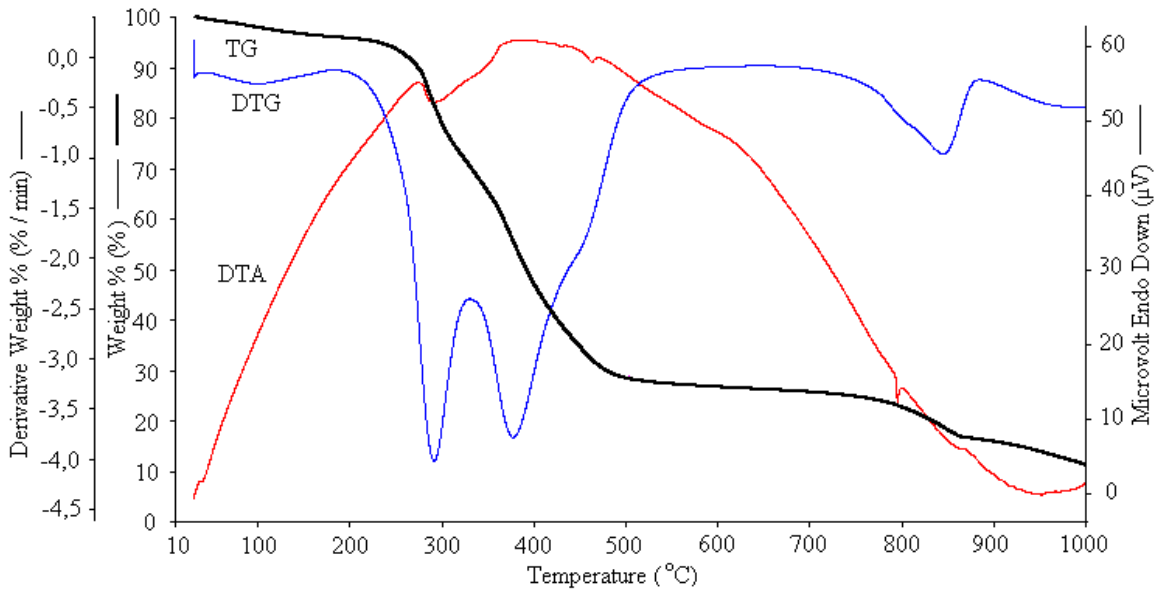
Şekil 4.2.5.5. İyileştirilmiş dialdehit serisi epoksi reçinelerine ait DSC eğrileri

Çizelge 4.2.5.2. İyileştirilmiş dialdehit serisi epoksi reçinelerine ait DSC verileri

Bileşik	T_g (°C)	ΔC_p (J/g °C)	Ekzotermik Pik (°C)	Endotermik Pik (°C)
EP1 Curing	221	0,033	280, 395	330
EP2 Curing	202	0,050	309	345, 359
EP3 Curing	224	0,307	322	396
EP4 Curing	248	0,472	275, 324	310, 342

4.2.6. İyileştirilmiş Diamin Serisi Epoksi Reçinelerinin TG, DTG, DTA ve DSC Analizleri

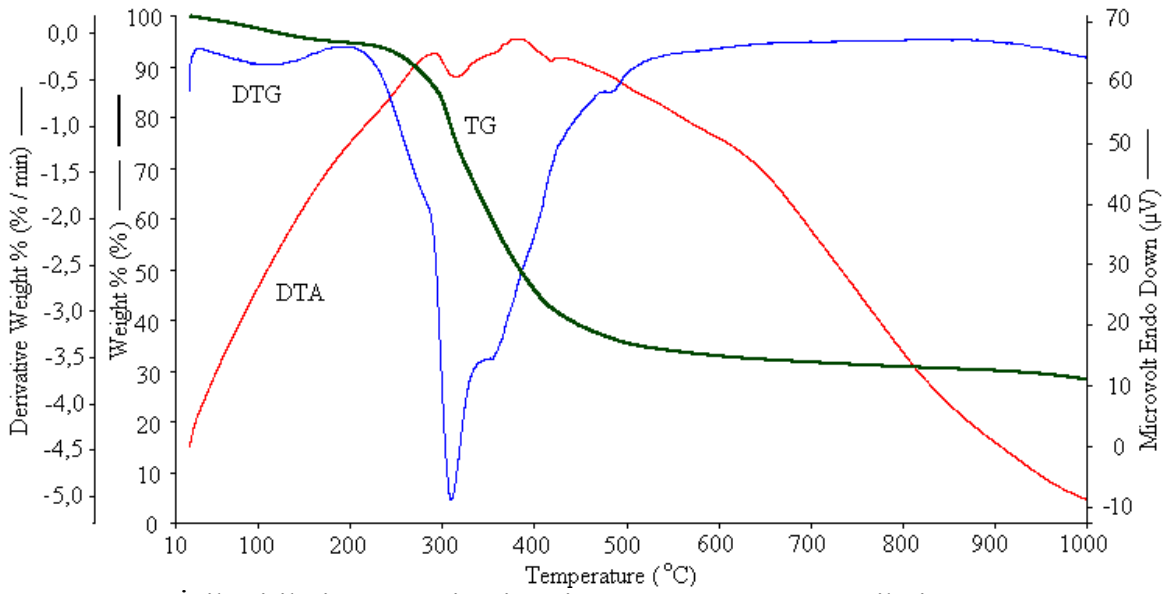
İyileştirilmiş diamin serisi reçinelerine ait TG spektrumları incelendiğinde bozunmaya başlama sıcaklıklarında önemli bir artış ve bozunmaların genelde üç basamakta gerçekleştiği gözlemlendi. İyileştirilmiş EP5 reçinesine ait TG eğrisi incelendiği zaman termal bozunmanın başladığı sıcaklık değeri 261 °C, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 309 °C ve 407 °C olarak belirlendi. 1000 °C'deki kütle kaybının %84,76 olduğu yani iyileştirilmiş EP5 reçinesinin 1000 °C'ye çıkıldığı zaman kütle kalıntısının %15,24'ünün kalıntı olarak kaldığı gözlemlendi. Bunun yanı sıra iyileştirilmiş EP5 reçinesinin spektrumundaki 30°C-180 °C arasındaki %4 kütle kaybı organik solvent kaybindan kaynaklanmaktadır. DTG eğrisine göre iyileştirilmiş EP5 reçinesinin bozunmasının üç basamakta gerçekleştiği ve ilk basamaktaki bozunmanın diğer basamaklara nazaran daha hızlı olduğu gözlemlendi. Ayrıca maksimum bozunma sıcaklık (T_{max}) değerleri 289 °C, 375 °C ve 461 °C olarak belirlendi. DTA eğrisi incelendiği zaman iyileştirilmiş EP5 reçinesinin bozunması esnasında 272 °C ve 390 °C'de ekzotermik pikler, 290 °C ve 461 °C'de endotermik pikler gözlemlendi. İyileştirilmiş EP5 reçinesine ait TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.2.6.1.'de, termal analiz verileri ise Çizelge 4.2.6.1.'de verildi.



Şekil 4.2.6.1. İyileştirilmiş EP5 reçinesine ait TG, DTG ve DTA eğrileri

İyileştirilmiş EP6 reçinesine ait TG eğrisi incelendiği zaman termal bozunmanın başladığı sıcaklık değeri 269 °C, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 316 °C ve 406 °C olarak belirlendi. 1000 °C'deki kütle kaybının % 66,56 olduğu yani iyileştirilmiş EP6 reçinesinin 1000 °C'ye çıkıldığı zaman kütle kalıntısının %33,44'ünün

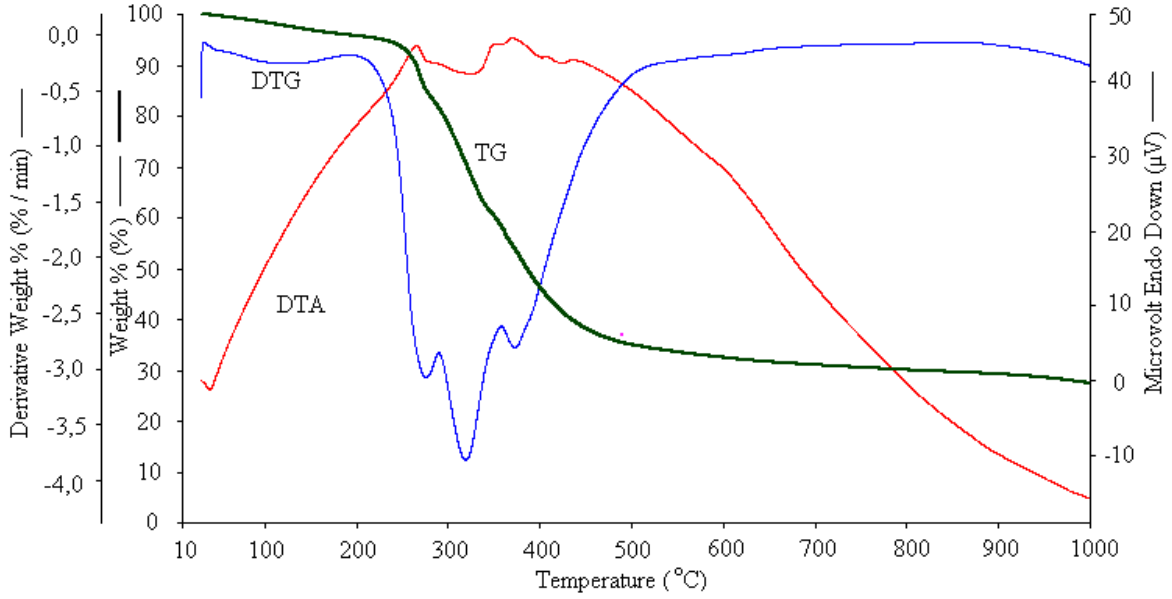
kalıntı olarak kaldığı gözlemlendi. Bunun yanı sıra iyileştirilmiş EP6 reçinesinin spektrumunda gözlenen 30°C-185 °C arasındaki % 5,2 kütle kaybı organik solvent kaybindan kaynaklanmaktadır. DTG eğrisine göre iyileştirilmiş EP6 reçinesinin bozunmasının tek basamakta gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık (T_{max.}) değeri 308 °C olarak belirlendi. DTA eğrisi incelendiği zaman iyileştirilmiş EP6 reçinesinin bozunması esnasında 289 °C ve 380 °C’de ekzotermik pikler, 313 °C ve 480 °C’de endotermik pikler gözlemlendi. İyileştirilmiş EP6 reçinesine ait TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.2.6.2.’de, termal analiz verileri ise Çizelge 4.2.6.1.’de verildi.



Şekil 4.2.6.2. İyileştirilmiş EP6 reçinesine ait TG, DTG ve DTA eğrileri

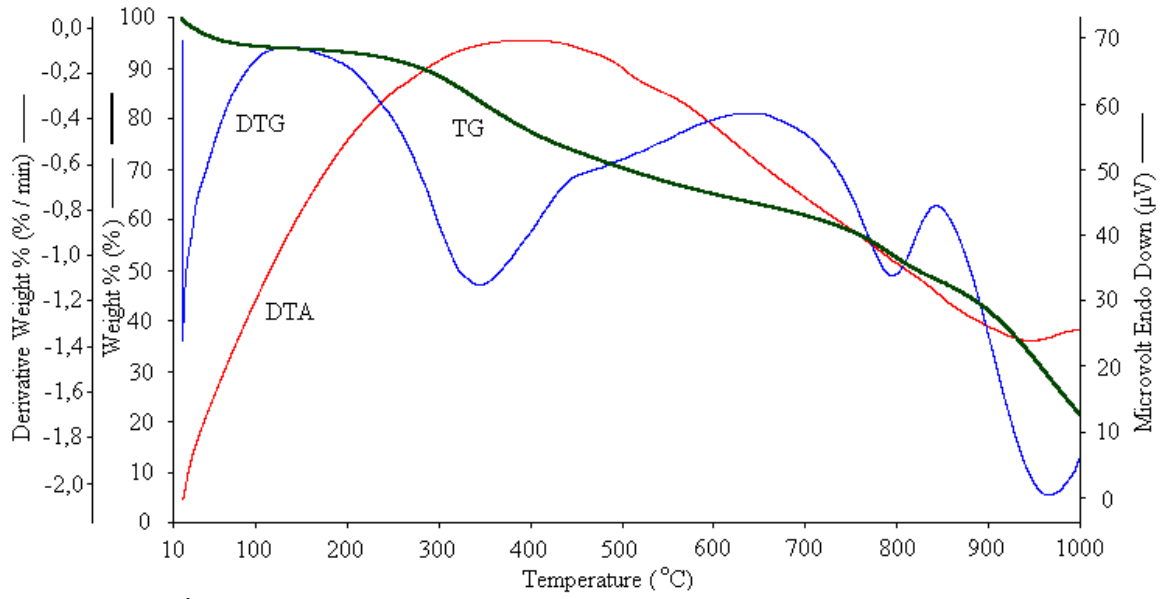
İyileştirilmiş EP7 reçinesine ait TG eğrisi incelendiği zaman termal bozunmanın başladığı sıcaklık değeri 248 °C, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 304 °C ve 406 °C olarak belirlendi. 1000 °C’deki kütle kaybının % 68,53 olduğu yani iyileştirilmiş EP7 reçinesinin 1000 °C’ye çıktığı zaman kütlelerinin %31,47’sinin kalıntı olarak kaldığı gözlemlendi. Bunun yanı sıra iyileştirilmiş EP7 reçinesinin spektrumunda gözlenen 30°C-190 °C arasındaki %4,1 kütle kaybı organik solvent kaybindan kaynaklanmaktadır. DTG eğrisine göre iyileştirilmiş EP7 reçinesinin bozunmasının üç basamakta gerçekleştiği ve ikinci basamaktaki bozunmanın diğer basamaklardan daha hızlı gerçekleştiği gözlemlendi. İkinci basamaktaki 250-320 °C arasındaki bozunma esnasında iyileştirilmiş EP7 reçinesinin kütlelerinin yaklaşık %20’sini kaybettiği belirlendi. Ayrıca maksimum bozunma sıcaklık (T_{max.}) değerleri 274 °C, 316 °C ve 370 °C olarak belirlendi. DTA eğrisi incelendiği zaman iyileştirilmiş EP7 reçinesinin bozunması esnasında 265 °C ve 370 °C’de ekzotermik pikler, 318 °C ve 421 °C’de endotermik pikler

gözlemlendi. İyileştirilmiş EP7 reçinesine ait TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.2.6.3.'te, termal analiz verileri ise Çizelge 4.2.6.1.'de verildi.



Şekil 4.2.6.3. İyileştirilmiş EP7 reçinesine ait TG, DTG ve DTA eğrileri

İyileştirilmiş EP8 reçinesine ait TG eğrisi incelendiği zaman termal bozunmanın başladığı sıcaklık değeri 254 °C, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 438 °C ve 880 °C olarak belirlendi. 1000 °C'deki kütle kaybının % 72,59 olduğu yani iyileştirilmiş EP8 reçinesinin 1000 °C'ye çıkıldığı zaman kütlelerinin %27,41'inin kalıntı olarak kaldığı gözlemlendi. Bunun yanı sıra iyileştirilmiş EP8 reçinesinin spektrumunda gözlenen 30°C-130 °C arasındaki %5,2 kütle kaybı organik solvent kaybindan kaynaklanmaktadır. DTG eğrisine göre iyileştirilmiş EP8 reçinesinin bozunmasının üç basamakta gerçekleştiği ve üçüncü basamaktaki bozunmanın diğer basamaklardan daha hızlı gerçekleştiği gözlemlendi. Ayrıca maksimum bozunma sıcaklık (T_{max}) değerleri 343 °C, 792 °C ve 964 °C olarak belirlendi. DTA eğrisi incelendiği zaman iyileştirilmiş EP8 reçinesinin bozunması esnasında ekzotermik ve endotermik pikler gözlemlenmedi. İyileştirilmiş EP8 reçinesine ait TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.2.6.4.'te, termal analiz verileri ise Çizelge 4.2.6.1.'de verildi.



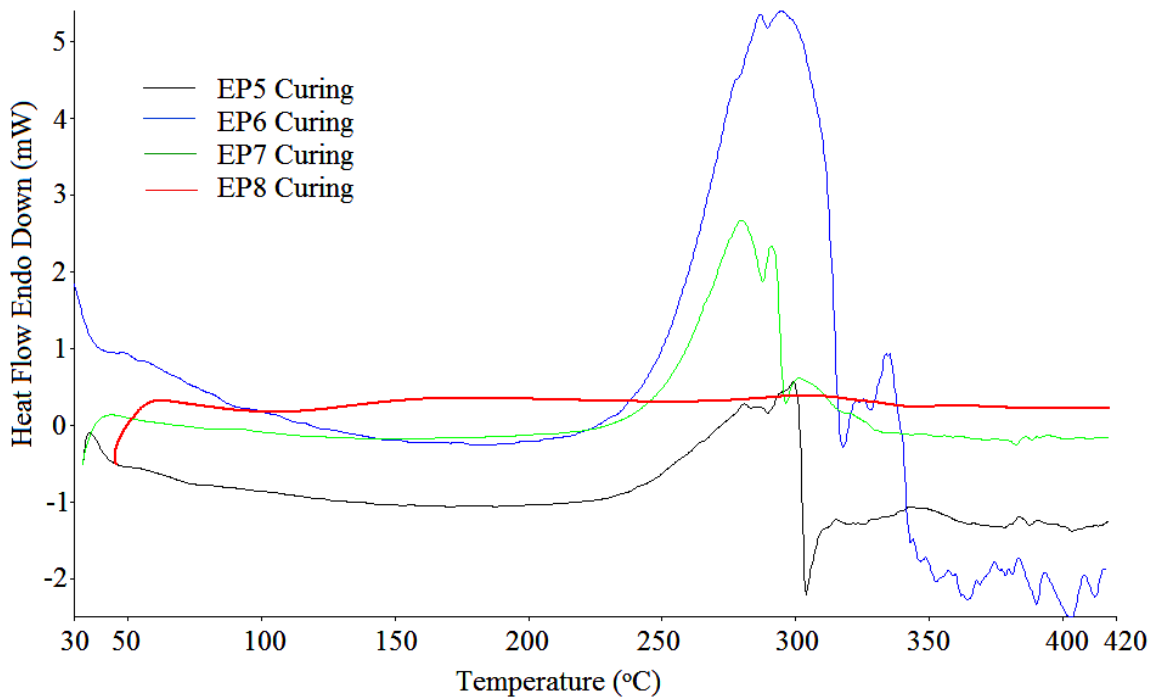
Şekil 4.2.6.4. İyileştirilmiş EP8 reçinesine ait TG, DTG ve DTA eğrileri

Çizelge 4.2.6.1. İyileştirilmiş diammin serisi epoksi reçinelerine ait termal analiz verileri

Bileşik	Başlama Sıcaklığı (°C)	1000 °C Kütle Kaybı (%)	% 50 Bozunma Sıcaklığı (°C)	%20 Bozunma Sıcaklığı (°C)	Max. Bozunma Sıcaklığı (°C)	Ekzo. Pik (°C)	Endo. Pik (°C)
EP5 Curing	261	84,76	407	309	289,375, 843	272, 390	290, 461
EP6 Curing	269	66,56	406	316	308	289, 380	313, 480
EP7 Curing	248	68,53	406	304	274,316, 370	265, 370	318, 421
EP8 Curing	254	72,39	880	438	343,792, 964	-	-

İyileştirilmiş diammin serisi epoksi reçinelerinin DSC spektrumları Şekil 4.2.6.5.' te verildi. İyileştirilmiş EP5 reçinesinin DSC spektrumu incelendiğinde 46-125 °C arasında organik solvent kaybından kaynaklanan endotermik bir pik gözlemlendi. Tg sıcaklığı 149 °C ve ΔC_p değeri 0,068 J/g°C olarak tesbit edildi. Ayrıca spektrumda 281 °C'de ekzotermik ve 304 °C'de endotermik pikler gözlemlendi. İyileştirilmiş EP6 reçinesinin DSC spektrumuna bakıldığında 30-95 °C arasında organik solvent kaybından kaynaklı endotermik bir pik

gözlemlendi. T_g sıcaklığı $133\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve ΔC_p değeri $0,08\text{ J/g}^{\circ}\text{C}$ olarak saptandı. Bunun yanısıra 286 ve $335\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ekzotermik pikler, $318\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de endotermik bir pik gözlemlendi. İyileştirilmiş EP7 reçinesinin DSC spektrumuna bakıldığında $44-91\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında organik solvent kaybindan kaynaklı endotermik pik gözlemlendi. T_g sıcaklığı $126\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve ΔC_p değeri ise $0,07\text{ J/g}^{\circ}\text{C}$ olarak saptandı. Ayrıca spektrumda 280 , 290 ve $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ekzotermik, $296\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de endotermik pikler gözlemlendi. İyileştirilmiş EP8 reçinesinin spektrumuna bakıldığında zaman $62-104\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında organik solvent kaybindan kaynaklı endotermik pik gözlemlendi. T_g sıcaklığı $192\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve ΔC_p değeri $0,021\text{ J/g}^{\circ}\text{C}$ olarak tesbit edildi. Ayrıca spektrumda $305\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ekzotermik, ve $346\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de endotermik pikler gözlemlendi. İyileştirilmiş diamine serisi epoksi reçinelerinin DSC verileri Çizelge 4.2.6.2.'de verildi.



Şekil 4.2.6.5. İyileştirilmiş diamine serisi epoksi reçinelerine ait DSC spektrumları

Çizelge 4.2.6.2. İyileştirilmiş diamine serisi epoksi reçinelerine ait DSC verileri

Bileşik	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	ΔC_p ($\text{J/g}^{\circ}\text{C}$)	Ekzotermik Pik ($^{\circ}\text{C}$)	EndotermikPik ($^{\circ}\text{C}$)
EP5 Curing	240	0,202	292,346,389	310, 370, 406
EP6 Curing	253	0,138	330, 379	324, 362, 402
EP7 Curing	252	0,285	280, 288, 302	295, 380
EP8 Curing	216	0,065	304, 359	345, 397

4.3. Sentezlenen Epoksi Reçinelerinin Kimyasal Dayanım Testleri

Epoksi reçinelerinin Çizelge 4.3.1.'de verilen kimyasal dayanım test sonuçlarından da aşılacağı gibi iyileştirilmiş epoksi reçineleriyle yapılan kaplamaların çeşitli çözücü koşullarında oldukça kararlı olduğu ve çözücülerden etkilenmedikleri belirlendi. EP1 reçinesine ait veriler incelendiğinde asidik ve alkali ortamlara karşı oldukça dirençli, çözücü ortamlarında ise N-Metil prolidon, THF ve etanol ortamında tamamen dayanıklı olduğu diğer çözücü ortamlarında ise eser miktarda çözünmeye maruz kaldığı gözlemlendi. EP2 reçinesinin maruz bırakılan bütün asidik, alkali ve çözücü ortamlarına karşı dayanıklı olduğu gözlemlendi. EP3 reçinesinin verilerine bakıldığında, reçinenin DMF hariç bütün asidik, alkali ve çözücü ortamlarında eser miktarda çözünmeye maruz kaldığı gözlemlendi. EP4 reçinesinin bütün asidik, alkali ve çözücü ortamlarına karşı dayanıklı olduğu tesbit edildi. EP5 reçinesine ait veriler incelendiğinde bu reçinenin asidik, alkali ve çözücü ortamlarına karşı dayanıklı olduğu sonucuna ulaşıldı. EP6 reçinesinin alkali ve etanol ortamında eser miktarda çözüldüğü diğer korozif ortamdan etkilenmediği tesbit edildi. EP7 reçinesinin verilerine bakıldığında asidik, DMF, DMSO, N-Metil prolidon ve THF ortamında eser miktarda çözüldüğü ve diğer ortamlara karşı dayanıklı olduğu sonucuna varıldı. EP8 reçinesi ait veriler incelendiğinde ise bu reçinenin kullanılan bütün asidik, alkali ve çözücü ortamlarına karşı dayanıklı olduğu sonucuna ulaşıldı.

Çizelge 4.3.1. Epoksi reçinelerinin kimyasal dayanım test verileri

	%10 KOH (15 gün)	%10 HCl (15 gün)	DMF (15 gün)	DMSO (15 gün)	NMP (15 gün)	THF (15 gün)	ETOH (15 gün)	ASETON (15 gün)
EP1	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>
	2,316 g	2,316 g	2,316 g	2,313 g	2,312 g	2,312 g	2,312 g	2,312 g
	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>
	2,316 g	2,316 g.	2,313 g	2,312 g	2,312 g	2,312 g	2,312 g	2,311 g
EP2	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>
	2,505 g	2,506 g	2,505 g	2,505 g	2,505 g	2,505 g	2,505 g	2,505 g
	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>
	2,505 g	2,505 g	2,505 g	2,505 g	2,505 g	2,505 g	2,505 g	2,505 g
EP3	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>
	2,232 g	2,232 g	2,232 g	2,232 g	2,232 g	2,232 g	2,232 g	2,232 g
	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>
	2,231 g	2,231 g	2,232 g	2,231 g	2,231 g	2,231 g	2,231 g	2,231 g
EP4	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>
	2,120 g	2,120 g	2,120 g	2,120 g	2,120 g	2,120 g	2,120 g	2,120 g
	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>
	2,120 g	2,120 g	2,120 g	2,120 g	2,120 g	2,120 g	2,120 g	2,120 g
EP5	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>
	1,537 g	1,537 g	1,537 g	1,537 g	1,538 g	1,537 g	1,537 g	1,537 g
	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>
	1,537 g	1,537 g	1,537 g	1,537 g	1,537 g	1,537 g	1,537 g	1,537 g
Ep6	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>
	1,598 g	1,597 g	1,597 g	1,597 g	1,597 g	1,599 g	1,599 g	1,598 g
	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>
	1,597 g	1,597 g	1,597 g	1,597 g	1,597 g	1,599 g	1,598 g	1,598 g
EP7	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>
	1,846 g	1,846 g	1,846 g	1,846 g	1,846 g	1,846 g	1,846 g	1,846 g
	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>
	1,846 g	1,845 g	1,845 g	1,845 g	1,845 g	1,845 g	1,846 g	1,846 g
EP8	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>	<u>1.Tartım</u>
	1,725 g	1,725 g	1,725 g	1,725 g	1,725 g	1,725 g	1,725 g	1,725 g
	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>	<u>2.Tartım</u>
	1,725 g	1,725 g	1,725 g	1,725 g	1,725 g	1,725 g	1,725 g	1,725 g

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sentezlenen Schiff bazları ve epoksi reçine türevlerinin yapıları, FT-IR, NMR, ve DTA-TG ve DSC verilerinden yararlanılarak aydınlatıldı.

Sentezlenen Schiff bazlarının bozunmaya başlama sıcaklıkları karşılaştırıldığında bozunmaya başlama sıcaklığı en yüksek olan Schiff bazı 314 °C ile dialdehit serisinden NAPTPA olarak belirlendi. Schiff bazlarından elde edilen epoksi reçinelerinin bozunmaya başlama sıcaklıkları incelendiğinde bozunmaya başlama sıcaklıklarının Schiff bazlarınınkinden oldukça düşük olduğu tesbit edildi. Bozunmaya başlama sıcaklıklarındaki bu düşüş epoksi reçinelerinin yapısında bulunan zayıf eter bağlarından kaynaklanmaktadır. Sentezlenen reçineler içerisinde ilk bozunma sıcaklığı en yüksek olan reçine 203 °C ile EP7 olarak belirlendi. Epoksi reçineleri ile yapılan iyileştirme işlemlerinden sonra ilk bozunma sıcaklıklarında artış gözlemlendi. İyileştirme işleminden sonra sentezlenen epoksi reçineleri arasında en yüksek ilk bozunma sıcaklığına sahip olan epoksi reçinesi 269 °C ile EP6 olarak belirlendi. İyileştirme işleminden sonra dialdehit serisi Schiff bazlarında elde edilen epoksi reçinelerinin ilk bozunma sıcaklıklarındaki artış miktarının diamin serisi Schiff bazlarından elde edilen epoksi reçinelerinkinden daha fazla olması ise dialdehit serisi Schiff bazlarından elde edilen reçinelerin epoksi dönüşümünün daha yüksek olması ile açıklanabilir. Dialdehit serisi epoksi reçineleri ve diamin serisi epoksi reçinelerinin bozunmaya başlama sıcaklıkları karşılaştırıldığında diamin serisi epoksi reçinelerinin termal bozunmaya başlama sıcaklıklarının daha yüksek olması yapılarında bulunan aromatik halka sayısının fazla olması ile açıklanabilir. Sentezlenen dialdehit serisi ve diamin serisi epoksi reçinelerinin termal bozunmaya karşı direçleri karşılaştırıldığında, EP3 ve EP6 reçinelerinin iyileştirme işleminden sonra sırasıyla 1000 °C’ deki kütle kayıpları % 66,43 ve % 66,56 olarak tesbit edildi.

Bisfenol-A tabanlı epoksi reçinesinin bozunmaya başlama sıcaklığı 150-180 °C arasında ve 1000 °C’deki kalıntı miktarı %8-12 arasında değişirken sentezlenen epoksi reçinelerinin bozunmaya başlama sıcaklıkları ve 1000 °C’deki kalıntı miktarlarının daha yüksek olması nedeniyle elde edilen reçinelerin bisfenol-A tabanlı reçinelerinin kullanıldığı ısı yalıtımı sistemlerinde kullanılabileceği önerilebilir.

Sentezlenen dialdehit serisi ve diamin serisi epoksi reçinelerinin termooksidatif bozunmaya karşı yüksek dayanıklılık gösterirken aynı zamanda asidik, alkali ve genel çözücü ortamlarına karşı dayanıklı oldukları tespit edildi. Termal kararlılığı en yüksek olan EP3 ve EP6 reçinelerinin asidik, alkali ve çözücü ortamlarına karşı dirençleri karşılaştırıldığında ise EP3 reçinesinin DMF hariç bütün korozif ortamlardan eser miktarda etkilendiği ve EP6 reçinesinin ise sadece etanol, aseton ve alkali ortamdan eser miktarda etkilendiği belirlendi.

Sentezlenen reçineler termal kararlılıklarının ve kimyasal dirençlerinin yüksek olması açısından değerlendirildiğinde kaplama sanayisinde ısıya karşı dayanıklılık gerektiren ve özellikle korozyon direnci gereksinimine ihtiyaç duyulan yerlerde kullanılabilecekleri önerilebilir. Ayrıca elde edilen epoksi reçinelerinin boyar madde özelliklerinden dolayı tekstil sektöründe kullanılabilecekleri önerilebilir.

KAYNAKLAR

- Alam A. R. M. ve Nasrollahzadeh M., 2009. Synthesis of 5-Arylamino-1H(2H) tetrazoles and 5-Amino-1-aryl-1H-tetrazoles from Secondary Arylcyanamides in Glacial Acetic Acid: A Simple and Efficient Method. *Turkish Journal of Chemistry*, 33 : 267.
- Amaral L. D., Sandstorm W. A., Cordes E. H., 1966. Some Aspects of Mechanism and Catalysis for Carbonyl Addition Reactions. *Journal of The American Chemical Society*, 88 : 2225.
- Ananda K. S., Alagar M., Mohan V., 1999. Corrosion resistance of siliconized-epoxy coatings. *European Coatings Journal*, 5 : 45.
- Ananda K. S., Alagar M., 2001. Siliconized epoxy coatings Physico-mechanical behaviour. *European Coatings Journal*, 4 : 52.
- Ananda K. S., Denchev Z., Alagar M., 2006. Synthesis and thermal characterization of phosphorus containing siliconized epoxy resins. *European Polymer Journal*, 42 : 2419.
- Atta A. M., Shaker N. O., Maysour N. E., 2006. Influence of the molecular structure on the chemical resistivity and thermal stability of cured Schiff base epoxy resins. *Progress in Organic Coatings*, 56 : 100.
- Bagheri R., Pearson R. A., 2000. Role of particle cavitation in rubber-toughened epoxies: II. Inter-particle distance. *Polymer*, 41 : 269.
- Cacaval C. N., Agherghinei I., Rou D., 1993. Thermal-behavior of some para nonylphenol formaldehyde resins. *Journal of Thermal Analysis*, 39 : 585.
- Charantarasiri N., Sutivisedsak N., Pouyuan C., 2001. Thermally stable metal-containing epoxy polymers from an epoxy resin-Schiff base metal complex-maleic anhydride system. *European Polymer Journal*, 37 : 2031.
- Chin W. K., Shau M. D., Tsai W. C., 1995. Synthesis, structure, and thermal properties of epoxy-imide resin cured by phosphorylated diamine. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 33 : 373.
- Chisholm N., Mahfuz H., Rangari V., Ashfaq A., Jeelani S., 2005. Fabrication and mechanical characterization of carbon/SiC-epoxy nanocomposites. *Composite Structures*, 67 : 115.

- Day R. J., Lovell P. A., Wazzan A. A., 2001. Toughened carbon/epoxy composites made by using core/shell particles. *Composites Science and Technology*, 61 : 41.
- Duann Y. F., Liu T. M., Cheng K. C., Su W. F., 2004. Thermal stability of some naphthalene- and phenyl-based epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability*, 84 : 305.
- Ho T. H., 2000. Synthesis of naphthalene containing aralkyl novolac epoxy resins for electronic application. *Macromolecular Materials and Engineering*, 283 : 57.
- Ho T. H., Wang C. S., 1999. Synthesis of aralkyl novolac epoxy resins and their modification with polysiloxane thermoplastic polyurethane for semiconductor encapsulation. *Journal of Applied Polymer Science*, 74 : 1905.
- Holm, R. H., Everet, G. W., Chakravorty A., 1966. *Progress in Inorganic Chemistry*, 7 : Newyork Interscience (Ed. Cotton, F. A.)
- Hsieh K. H., Han J. L., 1990. Graft interpenetrating polymer networks of polyurethane and epoxy. II. Toughening mechanism. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 28 : 783.
- Hussain M., Oku Y., Nakahira A., Niihara K., 1996. Effects of wet ball-milling on particle dispersion and mechanical properties of particulate epoxy composites. *Materials Letters*, 26: 177.
- Ichino T., Hasuda Y., 1987. New epoxy-imide resins cured with bis(hydroxyphthalimide). *Journal of Applied Polymer Science*, 34 : 1667.
- Jeng R. J., Shau S. M., Lin J. J., Su W. C., Chiu Y. S., 2002. Flame retardant epoxy polymers based on all phosphorus-containing components. *European Polymer Journal*, 38 : 683.
- Kalinkevich G. A., Lukashenko L. M., Khmelinskii R. A., Brodskii E. S., Kovaleva N. M., Batizat V. P., 1977. Identification of degradation products of high-molecular compounds by ass-spectrometry. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A*, 19 : 1646.
- Kawaguchi T., Pearson R. A., 2003. The effect of particle-matrix adhesion on the mechanical behavior of glass filled epoxies. Part 2. A study on fracture toughness. *Polymer*, 44 : 4239.

- Kinjo N., Ogata M, Nishi K., Kaneda A., 1989. Epoxy molding compounds as encapsulation materials for microelectronic devices. *Advances in Polymer Science*, 88 : 1.
- Lee H., Neville K., 1967. Hand book of epoxy resins. *New York: McGraw-Hill Book Company*.
- Lee J. Y., Jang J., 2006. The effect of mesogenic length on the curing behavior and properties of liquid crystalline epoxy resins. *Polymer*, 47 : 3036.
- Lee J. Y., Jang J., Hong S. M., Hwang S. S., Kim K. U., 1998. Synthesis and characterization of novel epoxy resin bearing naphthyl and limonene moieties, and its cured polymer. *Polymer*, 39 : 6121.
- Lewis M., Atlas S. M., Pearce E. H., 1975. Flame Retardant Polymeric Materials. *New York: Plenum Press*.
- Li H., Wang L., Jacob K., Wong C. P., 2002. Syntheses and characterizations of thermally degradable epoxy resins. III. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40 : 1796.
- Lin C. H., 2004. Synthesis of novel phosphorus-containing cyanate esters and their curing reaction with epoxy resin. *Polymer*, 45 : 7911.
- Lin C. H., Chiang J. C., Wang C. S., 2003. Low dielectric thermoset. I. Synthesis and properties of novel 2,6-dimethyl phenoldicyclo pentadiene epoxy. *Journal of Applied Polymer Science*, 88 : 2607.
- Lin C. H., Huang J. M., Wang C. S., 2002. Synthesis, characterization and properties of tetramethyl stilbene-based epoxy resins for electronic encapsulation. *Polymer*, 43 : 2959.
- Lin L. L., Ho T. H., Wang C. S., 1997. Synthesis of novel trifunctional epoxy resins and their modification with polydimethylsiloxane for electronic application. *Polymer*, 38 : 1997.
- Liu Y. L., 2001. Flame-retardant epoxy resins from novel phosphorus-containing novolac. *Polymer*, 42 : 3445.
- Liu Y. L., Chou C. I., 2005. The effect of silicon sources on the mechanism of phosphorus–silicon synergism of flame retardation of epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability*, 90 : 515.

- Liu Y. L., Hsiue G. H., Hsinchu Y. S., 1997. Synthesis, characterization, thermal, and flame retardant properties of phosphate-based epoxy resins. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 35 : 565.
- Liu Y. L., Hsiue G. H., Lan C. W., Chiu Y. S., 1997. Phosphorus-containing epoxy for flame retardance: IV. Kinetics and mechanism of thermal degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 56 : 291.
- Lubin G., 1982. Editor. Handbook of composite. *New York: Van Nostrand Reinhold*.
- Lukashenko L. M., Khmelinskii R. A., Brodskii E. S., Kalinkevich G. A., Kovaleva N. M., Batizat V.P., 1976. Application of pyrolytic mass-spectrometry to investigation of quid epoxy-resins. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A*. 18 : 1133.
- Mahesh K. P. O., Alagar M., Ananda Kumar S., 2003. Mechanical, thermal and morphological behavior of bismaleimide modified polyurethane-epoxy IPN matrices. *Polymers for Advanced Technologies*, 14 : 137.
- Mahfuz H., Adnan A., Rangari V. K., Jeelani S., Jang B. Z., 2004. Carbon nanoparticles /whiskers reinforced composites and their tensile response. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35 : 519.
- Maier G., 2001. Low dielectric constant polymers for microelectronics. *Progress in Polymer Science*, 26 : 3.
- Maiti S., Banerjee S., Palit S. K., 1993. Phosphorus-containing polymers. *Progress in Polymer Science*, 18 : 227.
- Mantecon A., Cadiz V., Serra A., Martinez PA., 1987. Curing of *N,N'*-diglycidylimides with polyfunctional compounds. *European Polymer Journal*, 23 : 481.
- Maruno T., Nakamura K., Murata N., 1996., Synthesis and properties of a novel fluorine-containing alicyclic diepoxide. *Macromolecules*, 29 : 2006.
- Mauerer O., 2005. New reactive, halogen-free flame retardant system for epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability*, 88 : 70.
- Mikroyannidis J. A., Kourtides D. A., 1984. Curing of epoxy resins with 1-[di(2-chloroethoxyphosphinyl)methyl]-2,4-and-2,6-diaminobenzene. *Journal of Applied Polymer Science*, 29 : 197.
- Mikroyannidis J. A., Kourtides D. A., 1984. Flame-Retardant Composition of Epoxy Resins with Phosphorus Compounds. *Advances in Chemistry*, 208 : 351.

- Moon K. S., Choi H. D., Lee A. K., Cho K. Y., Yoon H. G., Suh K. S., 2000. Dielectric properties of epoxy-dielectrics-carbon black composite for phantom materials at radio frequencies. *Journal of Applied Polymer Science*, 77 : 1294.
- Mustata F., Bicu I., 2000. Multifunctional formaldehyde resins as curing agent for epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 115 : 1787.
- Nair C. P. R, Clouet G., Guibert Y., 1989. Flame and thermal resistance of phosphorus functionalized poly(methyl methacrylate) and polystyrene. *Polymer Degradation and Stability*, 26 : 305.
- Noll W., 1969. Chemistry and technology of silicones. *New York: Academic Press*.
- Ochi M., Shimizu Y., Nakanishi Y., Murata Y., 1997. Effect of the network structure on thermal and mechanical properties of mesogenic epoxy resin cured with aromatic amine. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35 : 397.
- Paul M. H., Craig M. T., Joseph G. S., John W. C., JeVrey A. H., Richard E. L., 2005. Flame retardant aircraft epoxy resins containing phosphorus. *Polymer*, 46 : 5012.
- Dvornic P. R., Perpall H. J., Uden P. C. , Lenz R. W., 2003. Exactly alternating silarylene-siloxane polymers. VII. Thermal stability and degradation behavior of p-silphenylene-siloxane polymers with methyl, vinyl, hydrido, and / or fluoroalkyl side groups. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 27: (10), 3503.
- Pratt E. F., Kamlet, M. J., 1961. Reaction Rates by Distillation. IX. The Condensation of Anilines with Benzaldehydes. *Journal of Organic Chemistry*, 26 : 4029.
- Reeves, R. L., 1966. Chemistry of Carbonyl Group, 12: Bristol. Ed. Patai, S. *Interscience Publishers*.
- Salman, S. R., Farrant, R. D., Lindon, J. C., 1991. Studies of Tautomerism in 2-Hydroxynaphthaldehyde Schiff Bases by Multinuclear Magnetic Resonance. *Spectroscopy Letters*, 24 : 1071.
- Sasaki S. 1986. Dielectric properties of cured epoxy resins containing the perfluorobutenyloxy group. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, 24 : 249.
- Sasaki S., Nakamura K., 1984. Syntheses and properties of cured epoxy resins containing the perfluorobutenyloxy group. I. Epoxy resins cured with perfluorobutenyloxy

- phthalic anhydride. *Journal of Polymer Science - Polymer Chemistry Edition*, 22 : 831.
- Schiff H., 1869. *Annalen der Chemie*, 150 : 193.
- Schilf W., Kamienski B., Kolodziej B., Grech E., Rozwadowski Z., Dziembowska T., 2002. The NMR study of some macrocyclic and macrobicyclic Schiff bases in solution and solid state. *Journal of Molecular Structure*, 615 : 141.
- Shau M. D., Wang T. S., 1996. Syntheses, structure, reactivity, and thermal properties of new cyclic phosphine oxide epoxy resins cured by diamines. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 34 : 387.
- Skoog D. A., Leary J. J., 1991. Principles of Instrumental Analysis. *Saunders College Pub.*, (4th ed.) 568-577.
- Sperling L.H., 1981. Interpenetrating polymer networks and related materials. *New York: Plenum Press*.
- Stacy, G. W., Ettlign B., Papa A. J., 1964. Reactions of Benzaldehyde with o-Nitroaniline. *Journal of Organic Chemistry*, 29 : 1537.
- Sung H., Lin C. Y., 1997. Polysiloxane modified epoxy polymer Networks-I. Graft interpenetrating polymeric networks., *European Polymer Journal*, 33 : 903.
- 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-(3-trifluoromethyl phenyl)- 2,2,2-trifluoroethane, *European Polymer Journal*, 43 : 550.
- Toldy A., Toth N., Anna P., Marosi G., 2006. Synthesis of phosphorus-based flame retardant systems and their use in an epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*, 91 : 585.
- Tsai F. C., Chang C. C., Liu C. L., Chen W. C., Jenekhe S. A. 2005. New Thiophene-Linked Conjugated Poly(azomethine)s: Theoretical Electronic Structure, Synthesis, and Properties. *Macromolecules*, 38 : 1958.
- Tüzün C., 1999, Organik Kimya, *Ankara, Palme Yayın Dağıtım*, 181-185.
- Van Krevelen D. W., 1990. Properties of polymers. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier; p. 321.
- Wagner, E. C., 1954. A Rationalization of Acid-Induced Reactions of Methylene-Bis Amines, Methylene-Amines, and of Formaldehyde and Amines. *Journal of Organic Chemistry*, 19 : 1862.

- Wang C. S., Lee M. C., 1998. Synthesis and modification of a naphthalene-containing trifunctional epoxy resin for electronic applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 70 : 1907.
- Wang C. S., Lee M. C., 1999. Synthesis, characterization and properties of multifunctional naphthalene-containing epoxy resins cured with cyanate ester. *Journal of Applied Polymer Science*, 73 : 1611.
- Wang C. S., Lee M. C., 2000. Synthesis and properties of epoxy resins containing 2-(6-oxid-6H-dibenz(c,e)(1,2)oxaphosphorin-6-yl)1,4-benzenediol (II). *Polymer*, 41 : 3631.
- Wang C. S., Liao J. K., 1991. Synthesis of high purity o-cresol formaldehyde novolac epoxy resins. *Polymer Bulletin*, 25 : 559.
- Wang C. S., Lin C. H., 1999. Properties and curing kinetic of diglycidyl ether of bisphenol A cured with a phosphorus-containing diamine. *Journal of Applied Polymer Science*, 74 : 1635.
- Wang C. S., Shieh J. Y., 1999. Phosphorus-containing epoxy resin for an electronic application. *Journal of Applied Polymer Science*, 73 : 353.
- Wang W. J., Perng L. H., Hsiue G. H., Chang F. C., 2000. Characterization and properties of new silicone-containing epoxy resin. *Polymer*, 41 : 6113.
- Weil ED., Levchik SV., Ravey M., Zhu W., 1999. *Phosphorus Sulfur Silicon*, 17.
- Wu C. S., Liu Y. L., Chiu Y. S., 2002. Epoxy resins possessing flame retardant elements from silicon incorporated epoxy compounds cured with phosphorus or nitrogen containing curing agents. *Polymer*, 43 : 4277.
- Wu C. S., Liu Y. L., Chiu Y. S., 2002. Synthesis and characterization of new organosoluble polyaspartimides containing phosphorus. *Polymer*, 43 : 1773.
- Xie M. R., Wang Z. G., Zhao Y. F., 2001. Synthesis and properties of a novel, liquid, trifunctional, cycloaliphatic epoxide. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 39 : 2799.
- Xu G., Tian S. B., Pak Y. S., 1994. Polyimide-polysiloxane-segmented copolymers as high-temperature polymer electrolytes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 32 : 2019.

- Xu K., Chen M. C., Kui Z., Hu J. W., 2004. Synthesis and characterization of novel epoxy resin bearing naphthyl and limonene moieties, and its cured polymer. *Polymer*, 45 : 1133.
- Yıldız A., Genç O. ve Bektaş S., 1997. Enstrümantal Analiz Yöntemleri. *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, Ankara. 273-284.
- Yee A. F., Pearson R. A., 1986. Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. *Journal of Materials Science*, 21 : 2462.
- Zhang Y., Vyazovkin S, 2007. Effect of Substituents in Aromatic Amines on the activation Energy of Epoxy-Amine Reaction. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111 : 7098.
- Zheng Y. P., Zheng Y., Ning R. C., 2003. Effects of nanoparticles SiO₂ on the performance of nanocomposites. *Materials Letters*, 57 : 2940.

ÇİZELGELER LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 4.1.1.1.1.	Dialdehit serisi Schiff bazlarına ait UV-Vis verileri..... 33
Çizelge 4.1.1.2.1.	Diamin serisi Schiff bazlarına ait UV-Vis verileri..... 34
Çizelge 4.1.2.1.1.	Dialdehit serisi Schiff bazlarının FT-IR verileri..... 35
Çizelge 4.1.2.1.2.	Diamin serisi Schiff bazlarının FT-IR verileri..... 36
Çizelge 4.1.2.2.1.	Dialdehit serisi epoksi reçinelerine ait FT-IR verileri..... 37
Çizelge 4.1.2.2.2.	Diamin serisi epoksi reçinelerine ait FT-IR verileri..... 38
Çizelge 4.1.3.1.1.	APTPA Schiff bazına ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR verileri.. 40
Çizelge 4.1.3.1.2.	MAPTPA Schiff bazına ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR verileri 41
Çizelge 4.1.3.1.3.	BAPTPA Schiff bazına ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR verileri 43
Çizelge 4.1.3.1.4.	NAPTPA Schiff bazına ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR verileri 45
Çizelge 4.1.3.2.1.	HBADPM Schiff bazına ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR verileri 47
Çizelge 4.1.3.2.2.	VADPM Schiff bazına ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR verileri ... 49
Çizelge 4.1.3.2.3.	BVADPM Schiff bazına ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR verileri 51
Çizelge 4.1.3.2.4.	NVADPM Schiff bazına ait ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR verileri 53
Çizelge 4.2.1.1.	Dialdehit serisi Schiff bazlarına ait termal analiz verileri..... 64
Çizelge 4.2.2.1.	Diamin serisi Schiff bazlarına ait termal analiz verileri..... 67
Çizelge 4.2.3.1.	Dialdehit serisi epoksi reçinelerine ait termal analiz verileri. 70
Çizelge 4.2.4.1.	Diamin serisi epoksi reçinelerine ait termal analiz verileri ... 73
Çizelge 4.2.5.1.	İyileştirilmiş dialdehit serisi epoksi reçinelerine ait termal analiz verileri..... 77
Çizelge 4.2.5.2.	İyileştirilmiş dialdehit serisi epoksi reçinelerine ait DSC verileri..... 78
Çizelge 4.2.6.1.	İyileştirilmiş diamin serisi epoksi reçinelerine ait termal analiz verileri 82
Çizelge 4.2.6.2.	İyileştirilmiş diamin serisi epoksi reçinelerine ait DSC verileri..... 83
Çizelge 4.3.1.	Epoksi reçinelerinin kimyasal dayanım test verileri..... 85

ŞEKİLLER LİSTESİ

		Sayfa
Şekil 2.1.1.	Silikon içeren epoksi reçinesinin eldesi.....	4
Şekil 2.1.2.	Fosfor içeren daimin bileşiğinin sentezi.....	5
Şekil 2.1.3.	Sıvı kristal epoksi reçinesi sentezi.....	6
Şekil 2.1.4.	1,1-bis(4-glisidilesterfenil)-1-(3'-triflorometilfenil)-2,2,2-trifloro etan (BGTF).....	8
Şekil 2.4.4.1.	9,10-dihidro-9-oxa-10-fosforafenentren-10-oxide ve Bisfenol-A disiyanat bileşiklerinden sentezlenmiş epoksi reçinesi.....	10
Şekil 2.5.1.	Diglisidil eter bisfenol-A sentezi.....	11
Şekil 2.5.2.	Diglisidil eter bisfenol-A'nın sentezinde anyon oluşumu.....	11
Şekil 2.5.3.	Oluşan anyon ile epiklorhidrin arasındaki reaksiyon.....	12
Şekil 2.5.4.	Epoksi zincirinin büyümesi.....	13
Şekil 2.5.5.	Epoksi oluşum reaksiyonunun sonlanması.....	13
Şekil 2.6.1.	Epoksi reçinesi ve diamin bileşiği arasındaki reaksiyon.....	14
Şekil 2.6.2.	Epoksi reçinesi ile diamin bileşiği reaksiyonu sonucu oluşan çapraz bağlı molekül.....	14
Şekil 2.7.1.	Schiff bazı oluşum mekanizması.....	15
Şekil 2.7.2.	Reaksiyon hızı- pH grafiği.....	17
Şekil 2.7.1.1.	Schiff bazı oluşum reaksiyonu.....	18
Şekil 2.7.1.2.	Kullanılan değişik reaktif oranları ile oluşan ürünler.	19
Şekil 2.7.1.3.	Fenol-imin, keto-amin tautomerizmi.....	20
Şekil 2.7.1.4.	Rezonans yapıları.....	20
Şekil 2.7.2.1.	Tetradentat (M= Cu ⁺² , Co ⁺² ve Ni ⁺²) ve heksadentat (M= Ni ⁺² ve Zn ⁺²) Schiff bazı metal komplekslerinin yapıları.....	20

Şekil 2.7.2.2.	Schiff bazı içeren epoksi reçinesi sentezi.....	21
Şekil 2.8.3.1.	Bir DSC termogramında gözlenebilen üç olaya ait eğriler.....	22
Şekil 3.2.1.1.1.	2,2'-{1,4-fenilenbis[metilidennitrilo]} difenol'ün (APTPA) sentezi.....	24
Şekil 3.2.1.2.1.	2,2'-{1,4-fenilenbis[metilidennitrilo]} bis(4-metilfenol) 'ün (MAPTPA) sentezi.....	24
Şekil 3.2.1.3.1.	2,2'-{1,4-fenilenbis[metilidennitrilo]} bis(4- <i>tert</i> -bütilfenol)'ün (BAPTPA) sentezi.....	25
Şekil 3.2.1.4.1.	2,2'-{1,4-fenilenbis[metilidennitrilo]} bis(4-nitrofenol)'ün (NAPTPA) sentezi.....	25
Şekil 3.2.1.5.1.	4,4'-{metilenbis[4,1-fenilennitrilometiliden]} difenol'ün (HBDPM) sentezi.....	26
Şekil 3.2.1.6.1.	4,4'-{metilenbis[4,1-fenilennitrilometiliden]} bis(2-metoksi fenol)'ün (VADPM) sentezi.....	26
Şekil 3.2.1.7.1.	4,4'-{metilenbis[4,1-fenilennitrilometiliden]} bis(2-brom-6-metoksi fenol)'ün (BVADPM) sentezi.....	27
Şekil 3.2.1.8.1.	4,4'-{metilenbis[4,1-fenilennitrilometiliden]} bis(2-metoksi-6-nitro fenol)'ün (NVADPM) sentezi.....	27
Şekil 3.2.2.1.1.	APTPA ile epoksi reçinesi (EP1) sentezi.....	28
Şekil 3.2.2.2.1.	MAPTPA ile epoksi reçinesi (EP2) sentezi.....	28
Şekil 3.2.2.3.1.	BAPTPA ile epoksi reçinesi (EP3) sentezi.....	29
Şekil 3.2.2.4.1.	NAPTPA ile epoksi reçinesi (EP4) sentezi.....	29
Şekil 3.2.2.5.1.	HBADPM ile epoksi reçinesi (EP5) sentezi.....	30
Şekil 3.2.2.6.1.	VADPM ile epoksi reçinesi (EP6) sentezi.....	30
Şekil 3.2.2.7.1.	BVADPM ile epoksi reçinesi (EP7) sentezi.....	31
Şekil 3.2.2.8.1.	NVADPM ile epoksi reçinesi (EP8) sentezi.....	31
Şekil 4.1.1.1.1.	Dialdehit serisi Schiff bazlarına ait UV-Vis spektrumları.....	33

Şekil 4.1.1.2.1.	Dialdehit serisi Schiff bazlarına ait UV-Vis spektrumları.....	34
Şekil 4.1.2.1.1.	Dialdehit serisi Schiff bazlarına ait FT-IR spektrumları.....	35
Şekil 4.1.2.1.2.	Diamin serisi Schiff bazlarına ait FT-IR spektrumları.....	36
Şekil 4.1.2.2.1.	Dialdehit serisi epoksi reçinelerine ait FT-IR spektrumları.....	37
Şekil 4.1.2.2.2.	Diamin serisi epoksi reçinelerine ait FT-IR spektrumları.....	38
Şekil 4.1.3.1.1.	APTPA Schiff bazına ait ¹ H-NMR spektrumu.....	39
Şekil 4.1.3.1.2.	APTPA Schiff bazına ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	39
Şekil 4.1.3.1.3	MAPTPA Schiff bazına ait ¹ H-NMR spektrumu.....	40
Şekil 4.1.3.1.4.	MAPTPA Schiff bazına ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	41
Şekil 4.1.3.1.5.	BAPTPA Schiff bazına ait ¹ H-NMR spektrumu.....	42
Şekil 4.1.3.1.6.	BAPTPA Schiff bazına ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	42
Şekil 4.1.3.1.7.	NAPTPA Schiff Bazına Ait ¹ H-NMR spektrumu.....	44
Şekil 4.1.3.1.8.	NAPTPA Schiff bazına ait ¹³ C NMR spektrumu.....	44
Şekil 4.1.3.2.1.	HBADPM Schiff bazına ait ¹ H-NMR spektrumu.....	46
Şekil 4.1.3.2.2.	HBADPM Schiff bazına ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	46
Şekil 4.1.3.2.3.	VADPM Schiff bazına ait ¹ H-NMR spektrumu.....	48
Şekil 4.1.3.2.4.	VADPM Schiff bazına ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	49
Şekil 4.1.3.2.5.	BVADPM Schiff bazına ait ¹ H-NMR spektrumu.....	50
Şekil 4.1.3.2.6.	BVADPM Schiff bazına ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	51
Şekil 4.1.3.2.7.	NVADPM Schiff bazına ait ¹ H-NMR spektrumu.....	52
Şekil 4.1.3.2.8.	NVADPM Schiff bazına ait ¹³ C-NMR spektrumu.....	53
Şekil 4.1.3.3.1.	EP1 reçinesine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	54

Şekil 4.1.3.3.2.	EP2 reçinesine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	55
Şekil 4.1.3.3.3.	EP3 reçinesine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	56
Şekil 4.1.3.3.4.	EP4 reçinesine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 4.1.3.4.1.	EP5 reçinesine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	58
Şekil 4.1.3.4.2.	EP6 reçinesine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	59
Şekil 4.1.3.4.3.	EP7 reçinesine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	60
Şekil 4.1.3.4.4.	EP8 reçinesine ait ¹ H-NMR spektrumu.....	61
Şekil 4.2.1.1.	APTPA Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri.....	62
Şekil 4.2.1.2.	MAPTPA Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri.....	62
Şekil 4.2.1.3.	BAPTPA Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri.....	63
Şekil 4.2.1.4.	NAPTPA Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri.....	64
Şekil 4.2.2.1.	HBADPM Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri.....	65
Şekil 4.2.2.2.	VADPM Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri.....	65
Şekil 4.2.2.3.	BVADPM Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri.....	66
Şekil 4.2.2.4.	NVADPM Schiff bazına ait TG, DTG ve DTA eğrileri.....	67
Şekil 4.2.3.1.	Dialdehit serisi epoksi reçinelerinin TG eğrileri	69
Şekil 4.2.3.2.	Dialdehit serisi epoksi reçinelerinin DTG eğrileri	69
Şekil 4.2.3.3.	Dialdehit serisi epoksi reçinelerinin DTA eğrileri	70
Şekil 4.2.4.1.	Diamin serisi epoksi reçinelerinin TG eğrileri.....	72
Şekil 4.2.4.2.	Diamin serisi epoksi reçinelerinin DTG eğrileri.....	72
Şekil 4.2.4.3.	Diamin serisi epoksi reçinelerinin DTA eğrileri.....	73
Şekil 4.2.5.1.	İyileştirilmiş EP1 reçinesine ait TG, DTG ve DTA eğrileri	74

Şekil 4.2.5.2.	İyileştirilmiş EP2 reçinesine ait TG, DTG ve DTA eğrileri	75
Şekil 4.2.5.3.	İyileştirilmiş EP3 reçinesine ait TG, DTG ve DTA eğrileri	76
Şekil 4.2.5.4.	İyileştirilmiş EP4 reçinesine ait TG, DTG ve DTA eğrileri	77
Şekil 4.2.5.5.	İyileştirilmiş dialdehit serisi epoksi reçinelerine ait DSC eğrileri	78
Şekil 4.2.6.1.	İyileştirilmiş EP5 reçinesine ait TG, DTG ve DTA eğrileri	79
Şekil 4.2.6.2.	İyileştirilmiş EP6 reçinesine ait TG, DTG ve DTA eğrileri	80
Şekil 4.2.6.3.	İyileştirilmiş EP7 reçinesine ait TG, DTG ve DTA eğrileri	81
Şekil 4.2.6.4.	İyileştirilmiş EP8 reçinesine ait TG, DTG ve DTA eğrileri	82
Şekil 4.2.6.5.	İyileştirilmiş daimin serisi epoksi reçinelerine ait DSC eğrileri	83

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Murat GÜL

Doğum Yeri: İZMİR

Doğum Tarihi: 09/05/1982

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: 1999-2003, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat

Fakültesi, Kimya Bölümü, Çanakkale

Yüksek Lisans Öğrenimi: 2003-2005, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri

Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Çanakkale

BİLİMSEL FALİYETLER

a) Yayınlar-SCI-Diğer

Kaya İ., Gül M., 2004. Synthesis, characterization and thermal degradation of oligo-2-[(4-fluorophenyl)imino methylene]phenol and some of its oligomer-metal complexes. *European Polymer Journal*, 40: 2025-2032.

Kaya İ., Çulhaoğlu S., Gül M., 2006. Synthesis, characterization, conductivity and thermal degradation of oligo-2-[(4-morpholin-4-yl-phenyl)imino]methylphenol and its oligomer-metal complex compounds. *Synthetic Metals*, 156: 1123-1132.

Kaya İ., Gül M., 2008. Synthesis, Characterization and Thermal Degradation of Oligo-2-[(pyridin-4-yl-)methyleneamino]pyridine-3-ol and Oligomer-Metal Complexes. *Polymer (Korea)*, 32 (4): 295-304.

Kaya İ., Bilici A., Gül M., 2008. Schiff base substitute polyphenol and its metal complexes derived from o-vanillin with 2,3-diaminopyridine: synthesis, characterization, thermal, and conductivity properties. *Polymers For Advanced Technologies*, 19: 1154-1163.

b) Bildiriler-Uluslararası-Ulusal

XIX. Ulusal Kimya Kongresi ,30 Eylül-4 Ekim 2005, Kuşadası Bildiri No: FKP4

Bildiri Başlığı:

Oligo-2-[(pridin-4-il-metilen)-amino]-pridin-3-ol'ün Sentezi ve Karakterizasyonu

c) Katıldığı Projeler

Tübitak Projesi: Oligo-2-[(2-hidroksi-6-metoksi-benziliden)aminopridin-3-il-iminometil-3-metoksifenol] ve Oligo-4[(2-hidroksi-6-metoksifenilmetilen)amino feniliminometil-3-metoksifenol]'ün sentezi, karakterizasyonu, termal, antimikrobiyal, iletkenlik özellikleri ve gıdalara uygulanması. Proje No: TBAG-105T428, 2006, Yardımcı araştırmacı.

DPT Projesi: Oligo-4-[(pridin-2-il-imino)metil]fenol, oligo-4-[(pridin-3-il-imino)metil]fenol ve oligo-4-[(pridin-4-il-imino)metil]fenol'ün sentezi, karakterizasyonu ve bazı özellikleri. Proje No: DPT-O2002K120170-7, 2005, Yardımcı araştırmacı.

İLETİŞİM

E-posta: kimyamuratgul@yahoo.com