

**Resol Tipi Fenolik Reçinelerin Sentezi ve Karakterizasyonu**Ferda MİNDİVAN<sup>1\*</sup>, Ahmet GÜRSES<sup>2</sup><sup>1</sup> Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü, Bilecik.<sup>2</sup> Atatürk Üniversitesi, Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi, OFME Bölümü, Erzurum.Sorumlu yazar\* e-posta: ferda.mindivan@bilecik.edu.tr ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-6046-2456  
agurses@atauni.edu.tr ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-9800-0399

Geliş Tarihi: 20.11.2019

Kabul Tarihi: 23.05.2020

**Öz****Anahtar kelimeler**

Resol fenolik reçine; Ön polimerizasyon sıcaklığı; Formaldehit/fenol oranı; Termal analiz; Mikro sertlik; Yapısal konformasyon

Farklı ön polimerizasyon sıcaklıkları ve çeşitli formaldehit / fenol (F: P) oranları, resol fenolik reçinenin sentezinde kritik bir öneme sahiptir. Polimerizasyon reaksiyonlarında reaksiyon parametrelerinin anlaşılması, fenolik reçine bazlı kompozit malzemelerin üretimi için ön şarttır. Farklı ön polimerizasyon sıcaklıkları ve çeşitli F:P oranlarının etkisini gözlemlemek için, X-ışını difraksiyonu (XRD), Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve mikro sertlik analizleri yapılmıştır. XRD ve FTIR analizlerinin sonuçları, sentezlenmiş reçinelerin yapısal konformasyonunun anlaşılmasını sağlamıştır. DSC ve mikro sertlik analiz sonuçlarıyla, ön-polimerizasyon sıcaklığı 50 °C ve F:P oranı 1,3 iken sentezlenen reçinenin (PFR250) artan eter köprülerine paralel olarak kristalleşme eğiliminin arttığı tespit edilmiştir.

**Synthesis and Characterization of Resol Type Phenolic Resins****Abstract****Keywords**

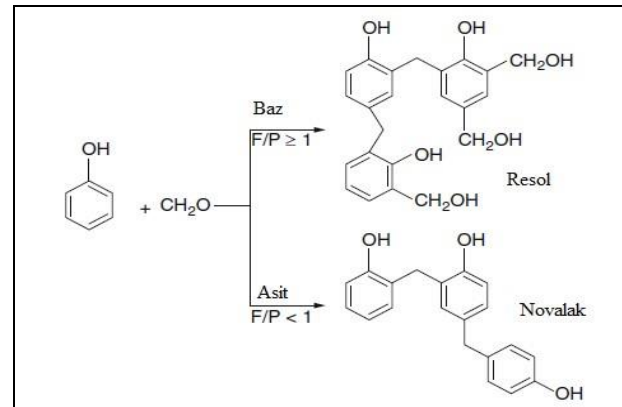
Resol phenolic resin; Pre-polymerization temperature; Formaldehyde / phenol ratio; Thermal analysis; Micro hardness; Structural conformation

The different pre-polymerization temperatures and various formaldehyde/phenol (F:P) ratios have a critical importance in the synthesis of resol phenolic resin. Understanding the reaction parameters in polymerization reactions is a prerequisite for the production of phenolic resin-based composite materials. X-Ray diffraction analysis (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Differential scanning calorimetry (DSC) and microhardness analysis were performed to observe the effect of different pre-polymerization temperatures and various F: P ratios. The results of XRD and FTIR analysis provided an understanding of the structural conformation of synthesized resins. It was also found by the DSC and microhardness analysis that the tendency of crystallization increased for the synthesized resin (PFR250) when the pre-polymerization temperature was 50 °C and the F:P ratio was 1,3, especially in parallel with increasing ether bridges.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

**1. Giriş**

Fenolik reçineler, formaldehit ile birlikte fenol türevleri arasında gerçekleşen reaksiyon ürünlerinin oluşturduğu yapıları kapsayan termoset polimerlerin büyük bir ailesidir (Choi *et al.* 2002). Bu polimerler kondenzasyon tepkimeleri ile bazik katalizör kullanılırsa resol, asidik katalizör kullanılırsa novolak fenolik reçineler elde edilmektedir (Cardona *et al.* 2010). Şekil 1' de resol ve novolak reçinelerinin yapıları gösterilmiştir.



Şekil 1. Resol ve Novolak reçinelerinin yapıları (Pilato 2010).

Suya ve birçok kimyasal maddeye karşı dayanıklı oldukları bilinen fenolik reçineler, bugün çok geniş bir uygulama alanına sahiptir ve ürün geliştirme çalışmaları hala sürmektedir. Ayrıca fenolik reçineler yüksek ısı direnci ve gelişmiş hibrit teknolojisi ile de anılmaktadırlar. Termal yalıtım malzemesi olarak da sayısız ev aletlerinde, iş ekipmanlarında ve kablolarda kullanılmaktadırlar (Huang *et al.* 2005, Zhou *et al.* 2008). Metal yerine kullanımları da fenolik reçinelerin dikkat çeken diğer bir yönüdür. Daha hafif ve düşük maliyetli olmalarından dolayı, elektronik, enstrüman muhafazaları, pompa ve motor parçaları gibi malzemelerdeki kullanım alanları her yıl artmaktadır. Ayrıca fenolik reçineler bağlayıcı olarak da uzun yıllardır kullanılmaktadırlar (Wang *et al.* 2005). Özellikle otomobil parçalarında fenolik reçinelerin kullanımına dayalı mevcut ürünler oldukça fazladır (Poljansek and Krajnc 2005). Fren balataları, disk balataları ve debriyaj gibi sürtünmenin olduğu yerlerde kullanılmaktadırlar. Önceleri bu amaçla kullanılan asbest gelişmiş ülkeler tarafından çevreye ve insanlara verdiği zararlardan dolayı yasaklanmış yerine yüksek mekanik dayanım, ısıya karşı direnç, yüksek esneklik, titreşim sönümlenme ve su itme gibi özellikleriyle sürtünmeye karşı da dayanıklı bir malzeme olan, son yıllarda geliştirilmiş özel modifiye edilmiş silikon- fenolik reçineler, kauçuk modifiyeli fenolik reçineler ve aromatik-modifiyeli fenolik reçineler kullanılmaya başlanmıştır. Otomobil parçaları için daha ileri özelliklere sahip malzemelere ihtiyaç duyuldukça uzun lifli malzeme teknolojisi, kompozit döküm teknolojisi (Choi *et al.* 2002), ısıl teknoloji gibi ilave yenilikler ortaya çıkmıştır. Yüksek basınç, pompa, yakıt enjektör, EGR (EGR: Egzoz Gazı Devridaim Sistemi) ve yağ pompası parçalarında kullanılan, yarı kompozit, yüksek mukavemetli, yüksek ısıya dayanıklı malzemeler ve plastikler üzerine yapılan çalışmaların sayısı her geçen gün artmaktadır. Ancak reçinenin doğal yapısındaki katılık ve rijitlikten dolayı düşük şok direncine sebep olması otomobil parçalarında fenolik reçinelerin kullanımını sınırlamaktadır. Lifli yapının uzatılması ile şok direncini artırmak için yeni bir yöntem (üç boyutlu kalıplama) geliştirilmiş ve bu uzun fiber

kompozitlerin mekanik özelliklerinde ki iyileştirmelere dayalı olarak otomobil parçaları, uçak parçaları ve endüstriyel makine parçalarında da kullanımı artmıştır (Aierbe *et al.* 2000). Karbon fiber takviyeli fenolik reçineler de son zamanlar da yüksek dayanım, aşınma direnci, ısıl direnç ve sürünme direnci gibi özelliklerinden dolayı daha fazla ilgi çekmektedirler (Hirano and Asami 2012).

Ayrıca fenolik reçinelerin termoset doğasından dolayı karşılaşılan sorunların (gevreklik) yanında sentezleme, karakterizasyon, üretim, ürün geliştirme ve kalite kontrol gibi aşamalarda da çeşitli problemlerle karşılaşmaktadır. Fenolik reçinelere istenilen özellikleri kazandırmak için: fenol ile formaldehit arasında gerçekleşen reaksiyonlarda, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve pH koşulları, fenol ve formaldehitin ilave şekli ve bu maddelerin başlangıç molar oranlarının değişmesi, katalizörün miktarı ve doğası (asit veya baz), reaksiyon esnasında veya sonra modifiye edicilerin kullanılması gibi değişkenlerin kontrol edilmesi gerekmektedir (Aierbe *et al.* 2000, Poljansek and Krajnc 2005). Örneğin Poljansek ve Krajnc (2005) 'ın yaptıkları çalışmada, farklı fenol formaldehit oranlarında sentezledikleri resol reçinelerin yalnızca yapısal analizi ATR-FTIR spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır. Reçinelerin kimyasal yapısının F/P' nin farklı başlangıç molar oranına, sıcaklığa ve pH değerlerine bağlı olduğunu rapor etmişlerdir. Aierbe *et al.* (2000) resol esaslı fenolik reçinenin sentez kinetiği üzerine F/P başlangıç oranının etkisini incelemişlerdir. F/P oranı 1,0 ila 2,6 aralığında olacak şekilde hazırlanan karışımlara bazik bir katalizör olan trietilen amin kullanılmıştır. Reaktantların dönüşümü ve ilk oluşan yan ürünler HPLC kromatografisi, son oluşanlar ise <sup>13</sup>C NMR spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Nihai formaldehit ve fenol konsantrasyonu hem başlangıç F/P oranına hem de eklenen trietilenamin miktarına bağlı olduğu belirlenmiştir. Manfredi *et al.* (1999) resol reçinelerin yapısal ve viskoelastik özellikleri arasındaki ilişkileri incelemişlerdir. Fenol ve formaldehitin farklı molar konsantrasyon oranlarında (F/P) resol reçineler sentezlenmiş (1,2; 1,3; 1,4; 1,6; 2,0 ve 2,5) ve bu resoller katalizörsüz ısıl işleme tabi tutulmuştur. Sonuç olarak F/P molar oranı 1,3 ve 1,4 arasında olan resolün, en yüksek

toplam metilen köprü konsantrasyonu ve en yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduğu belirtilmiştir. Kaledkowski ve Hetper (2000), fenol formaldehit resol reçinesini tetra alkil amonyum hidroksit katalizörlüğünde sentezleyip, bu katalizörün aktivitesini başka bir katalizör olan sodyum hidroksit' in aktivitesi ile karşılaştırmışlardır. Bu çalışmada, gaz kromatografisi, ince tabaka kromatografisi, <sup>13</sup>C NMR spektroskopisi, potansiyometrik titrasyon ve birkaç basit fizikokimyasal metotla reçine içeriğinin kompozisyonu ve özellikleri belirlenmiştir. Sonuçta tetra alkil amonyum hidroksit' in aktif bir katalizör olduğu ve reçine içeriğinin bu katalizör varlığında geleneksel katalizörlere göre daha uzun jelleşme süresi sergilediği, ısı işleminden sonra bu katalizörün bağlanma kabiliyetinin daha iyi olduğu ancak sodyum hidroksit'e göre aktivitesinin çok daha düşük olduğu belirlenmiştir. Tüm bu çalışmalar ışığında farklı ön polimerizasyon sıcaklıklarının, farklı F:P oranlarının ve kullanılan katalizörün sentezlenen reçinenin kimyasal yapısı üzerinde oldukça etkili olduğunu kanıtlamıştır. Ancak farklı sıcaklıkların ve farklı oranların bir arada kullanılarak sentezlenecek reçineler ve bu reçinelerin yapısal, termal ve mekanik analizlerinin birlikte yapıldığı ayrıntılı bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu amaçla, farklı ön polimerizasyon sıcaklıklarında ve farklı F:P oranlarında NaOH katalizörlüğünde fenolik reçinelerin sentez ve ayrıntılı karakterizasyonu amaçlanmıştır. Sentezlenen reçinelerin yapısal, termal ve mekanik karakterizasyonu için yapılan analiz sonuçlarına dayalı olarak, 50°C ön polimerizasyon sıcaklığında, 1,3 F:P oranında sentezlenen reçinenin (PFR250) reçine kompozitlerinin hazırlanması için uygun bir matris olduğu belirlenmiştir. Günümüzde yapılan kompozit çalışmalarında hazır reçineler kullanılmaktadır ancak bu çalışmada reçine sentezinin yapılarak ve en iyi yapısal, termal ve mekanik özelliklere sahip reçinenin in-situ polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilen kompozit üretimi için gerekli olduğundan bu çalışma gerçekleştirilmiştir (Mindivan ve Gürses 2018).

## 2. Materyal ve Metot

Fenol Formaldehit reçinelerinin sentezi için; 5,95 mL %37' lik formaldehit (F) ve 2,0 g fenol (P), (F/P=1,2), 50, 60, 70, 80, 90 ve 100 °C' deki su banyosu ve yağ banyosunda termometre takılmış üç boyunlu cam balona konulduktan hemen sonra pH=9 oluncaya kadar %40'lık NaOH ilave edilip, geri soğutucu altında 2 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ön polimerizasyondan elde edilen bu reçineler 2 cm çapında dairesel metal kalıplara alınarak vakum altında sırasıyla 40, 70 ve 120°C'de 30'ar dakika ve daha sonra 70°C'de 10 saat süreyle kurutulmuştur (Mindivan 2013).

Farklı ön polimerizasyon sıcaklıklarından elde edilen reçinelerin termal ve mekanik analiz sonuçlarına dayalı olarak; F:P oranının (1,2, 1,3, 1,4 ve 1,6) reçinelerin yapısal, termal ve mekanik özellikleri üzerine etkisini incelemek amacıyla 50 ve 90°C'deki iki farklı ön polimerizasyon sıcaklığında yeni reçine örnekleri sentezlenmiştir. Bu oranlar resol reçine ve resol reçine kompozit çalışmalarında literatürde en sık kullanılan oranlar olduğu için seçilmiştir. 1,2, 1,3, 1,4 ve 1,6 F:P oranları için sırasıyla 0,080, 0,087, 0,093, 0,110 mol F, her reçine için 0,02 mol P kullanılmıştır. Farklı ön polimerizasyon sıcaklıklarında ve iki farklı sıcaklık, dört farklı F:P oranlarında sentezlenmiş resol tipi fenolik reçinelerin sentez şartları ve kodları Çizelge 1'de verilmiştir. XRD difraktogramları Cu K $\alpha$  ( $\lambda$ :1,5404) radyasyon kaynaklı Rigaku marka SmartLab model cihaz kullanılarak alınmıştır. Difraktogramlar  $2\theta=5-40^\circ$  tarama alanında ve  $2^\circ/\text{dakika}$ 'lık tarama hızında toz halindeki örneklerden elde edilmiştir. Örneklerin sinyalleri yumuşatılarak verilmiştir. FTIR spektrumları, ağırlıkça %1'lik KBr peletleri hazırlanarak, 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında Pelkin-Elmer SpectrumOne cihazı ile alınmıştır. Termogramlar DSC7020, Nanotechnology Inc. marka cihaz kullanılarak alınmıştır. 0,7 mg ağırlığındaki örnekler alimünyum numune kabı (pan) içerisine yerleştirilip ve oda sıcaklığından 350°C'ye, dakikada 20°C arttırılarak ısıtılmıştır. Referans olarak boş bir numune kabı (pan) kullanılmıştır. Metolografik örnekler üzerinde, Vickers batıcı uç ile mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır. Mikrosertlik ölçümleri, Wolpert Vickers mikrosertlik cihazında 10 g. (~0,1 N) yük altında yapılmıştır. Sertlik değerleri, en az 10

ölçümün ortalaması alınarak tespit edilmiştir ve standart sapmalar hesaplanmıştır.

**Çizelge 1.** Fenolik reçinelerin sentez şartları ve kodları.

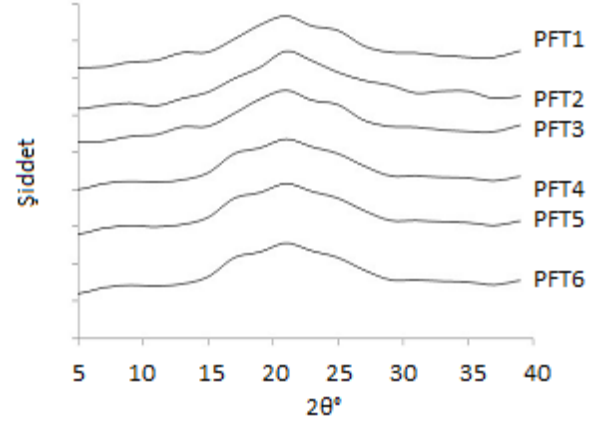
Örnekler	F/P	T(°C)
PFT1	1,2	50
PFT2	1,2	60
PFT3	1,2	70
PFT4	1,2	80
PFT5	1,2	90
PFT6	1,2	100
PFR150	1,2	50
PFR250	1,3	50
PFR350	1,4	50
PFR450	1,6	50
PFR190	1,2	90
PFR290	1,3	90
PFR390	1,4	90
PFR490	1,6	90

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. XRD Analizi

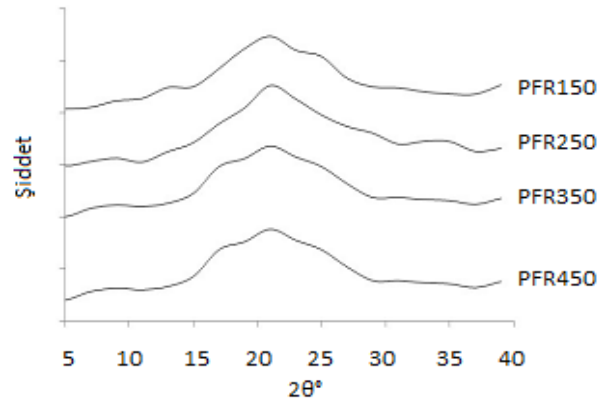
Sentezlenen reçinelerin amorf yapılarını temsil eden XRD analizi ile 1,2 F:P oranında, altı farklı ön polimerizasyon sıcaklıklarında (50, 60, 70, 80, 90, ve 100°C) sentezlenen reçinelerin (PFT1, PFT2, PFT3, PFT4, PFT5 ve PFT6) XRD difraktogramları Şekil 2' de verilmiştir. Şekil 2' den görüldüğü gibi tüm ön polimerizasyon sıcaklıklarında elde edilen reçinelerin XRD difraktogramı, fenolik reçinenin amorf yapısını yansıtan oldukça geniş pikler vermiştir. Tasan ve Kaynak (2004) fenolik reçine tabakalı silikat nanokompozitlerinin üretimi çalışmalarında, saf fenolik reçinenin karakteristiğini yansıtan geniş bir pik verdiğini XRD difraktogramıyla gözlemlenmiştir. Zhang vd. (2008) novolak fenolik reçine/kil nanokompozitlerinin morfolojisi ve termal kararlılığını incelediği çalışmalarında novolak fenolik reçinenin amorf yapıyı termoset bir reçine

olmasından dolayı herhangi bir difraksiyon pikinin görülmediğini rapor etmişlerdir.

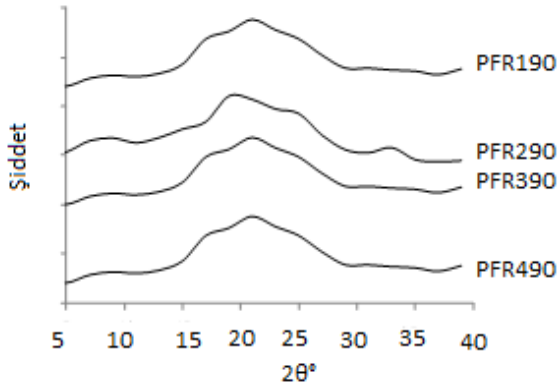


**Şekil 2.** Farklı ön polimerizasyon sıcaklıklarında sentezlenen fenolik reçinelere ait XRD difraktogramları (F:P=1,2).

Dört farklı F:P oranlarında (1,2, 1,3, 1,4 ve 1,6) ve 50°C sıcaklıkta sentezlenen fenolik reçinelerin (PFR150, PFR250, PFR350 ve PFR450) XRD difraktogramları ve 90°C sıcaklıkta, dört farklı F:P oranlarında (1,2, 1,3, 1,4 ve 1,6) sentezlenen fenolik reçinelerin (PFR190, PFR290, PFR390 ve PFR490) XRD difraktogramları sırasıyla Şekil 3 ve Şekil 4'de verilmiştir. Şekil 3 ve Şekil 4'de görüldüğü gibi 50°C ve 90°C'de farklı F:P oranlarında sentezlenen fenolik reçinelerin amorf yapılarına ait karakteristik geniş pikler her iki şekildeki difraktogramlarda görülmektedir. Şekil 4'de ise tüm F:P oranlarında  $2\theta=18^\circ$  civarında bir artış görülmesi, sıcaklığın artması ile zincirler arası bölgeye ilave formaldehitlerin difüzyonunun kolaylaşmasına atfedilmektedir (Hong *et al.* 2007).



**Şekil 3.** 50°C'de, dört farklı F/P oranlarında sentezlenen fenolik reçinelere ait XRD difraktogramları.

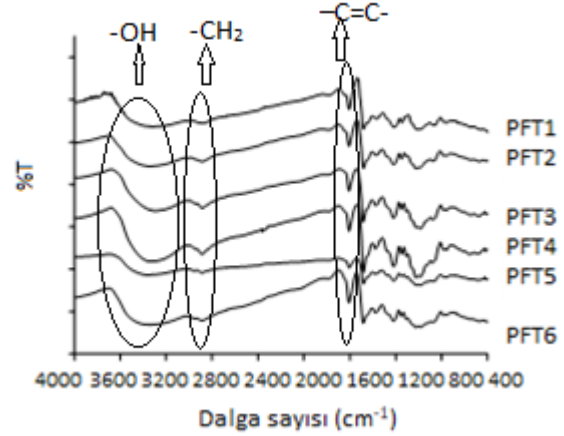


**Şekil 4.** 90°C'de, dört farklı F/P oranlarında sentezlenen fenolik reçinelere ait XRD difraktogramları.

### 3.2. FTIR Analizi

Altı farklı ön polimerizasyon sıcaklıklarında (50, 60, 70, 80, 90 ve 100°C) ve 1,2 F:P oranında sentezlenen reçinelerin (PFT1, PFT2, PFT3, PFT4, PFT5 ve PFT6) FTIR spektrumları Şekil 5'de verilmiştir. Şekil 5'den görüldüğü gibi -OH grubunun gerilme titreşimi 3300–3400  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında izlenmektedir. Yine aynı şekilden, sıcaklık arttıkça özellikle 90°C ön polimerizasyon sıcaklığında elde edilen reçinenin (PFT5) -OH grubunun pik genişliğinde görülen ciddi azalmanın bu sıcaklıkta çapraz bağlanmaların yoğunluk kazanmasına bağlanmıştır. Choi vd. (2000) fenolik reçine-tabakalı silikat nanokompozitlerin morfolojisini ve ısı işlem davranışını inceledikleri çalışmalarında; çapraz bağlanmaların başlaması nedeniyle mono ve disubstitue fenolik halkaların azalmasının -OH grubuna ait bant yoğunluğunda ki azalma ile gözlemlendiği rapor edilmiştir. Ayrıca PFT5 örneğinin -OH pikinin diğer reçinelere göre en yüksek dalga sayısında ortaya çıktığı yine Şekil 5'den görülmektedir. Bu durum F:P oranının 1,2 olduğu durumda muhtemel çapraz bağlı blokların birbirine kısmen yaklaşmasının -OH'ın gerilme titreşimini azalttığını göstermektedir.  $\text{CH}_2$  grubunun faz içi ve faz dışı gerilme titreşim piklerinin 2900 ve 2800  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında sırasıyla artan sıcaklıkla genişlemekte, 90°C ve 100°C'de bu genişleme daha da açık bir şekilde görülmektedir. Gözlenen bu değişim 100°C'de çapraz bağlı blokların uç zincirlerinin sterik engelleri yenecek kadar serbest bir hareketlilik kazanmasından kaynaklanmaktadır. 1607–1610

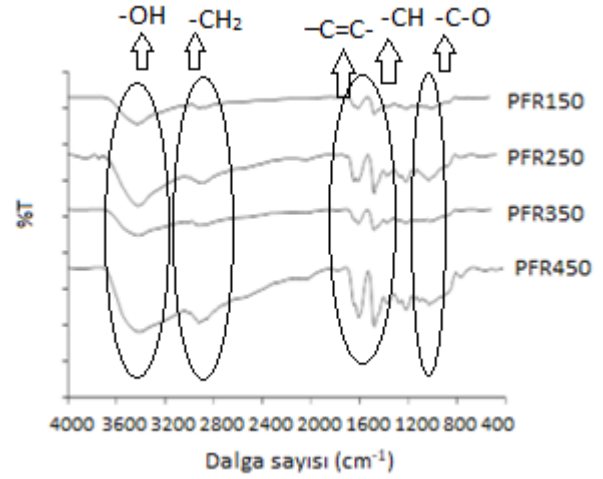
$\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında ortaya çıkan pik, benzen halkasının -C=C- gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Bu titreşim piki, Şekil 5'den görüldüğü gibi 90°C'de önemli ölçüde şiddet kaybına uğramaktadır. 90°C'de çapraz bağlı blokların birbirine yaklaşması, fenolik grupların stabilite kaybına uğramadan polimer yapısına katılmaları bu piklerdeki şiddet kaybını açıklamaktadır.



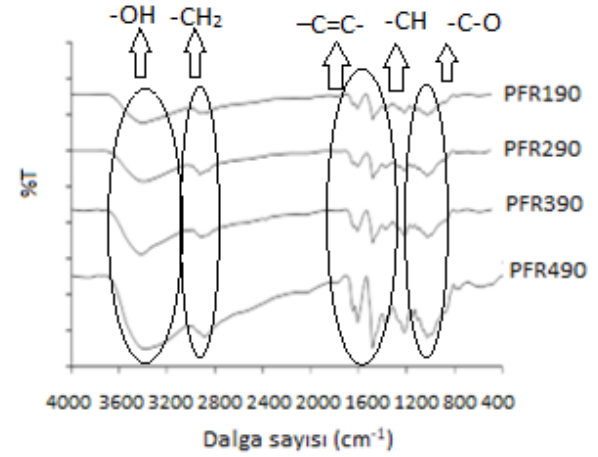
**Şekil 5.** Farklı ön polimerizasyon sıcaklıklarında sentezlenen fenolik reçinelere ait FTIR spektrumları (F:P=1,2).

Dört farklı F:P oranlarında (1,2, 1,3, 1,4 ve 1,6) ve 50°C sıcaklıkta sentezlenmiş fenolik reçinelerin (PFR150, PFR250, PFR350 ve PFR450) FTIR spektrumları Şekil 6'da, 90°C sıcaklıkta, dört farklı F:P oranlarında (1,2, 1,3, 1,4 ve 1,6) sentezlenmiş fenolik reçinelerin (PFR190, PFR290, PFR390 ve PFR490) FTIR spektrumları ise Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 6 ve Şekil 7'de F:P oranı arttıkça -OH grubuna ait piklerinin genişlediği açıkça görülmektedir. Artan formaldehit oranıyla ortamda bulunan -mono-, -di-, -tri metilol türevlerinin miktarlarının ve etkileşimlerinin artmasıyla daha geniş ve daha düşük dalga sayısında piklerin ortaya çıkması beklenen bir sonuç olmuştur. 2900 ve 2800  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında görülen sırasıyla - $\text{CH}_2$  grubunun faz içi ve faz dışı gerilme titreşim pikleri F:P oranı arttıkça keskinleşmektedir. Bu durum artan formaldehit miktarıyla dolayısıyla ortamda bulunan metilol türevlerinin artmasıyla  $\text{CH}_2$  gruplarının miktarının artması ile açıklanmaktadır. Ayrıca şekillerden görüldüğü gibi 50°C ve 90°C'de farklı oranlarda üretilen fenolik reçinelerin yapısal

konformasyonları üzerine sıcaklığın etkisi yüksek formaldehit oranında daha fazla belirginleşmektedir çünkü zincirler arası bölgeye metilol türevlerinin difüzyonunun yüksek sıcaklıkla kolaylaştığı bilinmektedir (Hong *et al.* 2007). 1607–1610  $\text{cm}^{-1}$  de benzen halkasının  $-\text{C}=\text{C}-$  gerilme titreşimine karşılık gelen piklerin şiddeti artan F:P oranı ile artmaktadır. Bu durum, artan formaldehit miktarının yine beklenen bir sonucudur. Ayrıca bu F:P (1,2) oranında çapraz bağlanmaların etkin olduğu ve kompakt bir yapının olduğu her iki sıcaklıkta benzer spektrumların elde edilmesinden anlaşılmaktadır (Şekil 6 ve Şekil 7). Farklı ön polimerizasyon sıcaklıklarında ve çeşitli F:P oranlarında elde edilen fenolik reçinelerin 1480  $\text{cm}^{-1}$  de metilen köprüsüne ait  $-\text{CH}$  bükülme piklerinin şiddetleri özellikle yüksek sıcaklıklar ve düşük F:P oranlarında azalmaktadır. (Şekil 5, 6 ve 7) Bu durum artan formaldehit oranı ile metil köprülerine karşılık gelen pik şiddetinin artması ilave formaldehitte polimerin doğrusal omurgasına yatay veya dikey olarak monomer veya polimer parçalarının bağlanmasını ve bu bağlantıların önemli bir kısmında etkin kondenzasyona bağlı olarak su içeriğinin bölgesel olarak artması ve bazik olan pH'nın nötral pH' ya yaklaşması ile bağlanmaların çoğunun metilen köprüleri üzerinden gerçekleşmesinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır (Cai *et al.* 2010). Ayrıca fenol miktarı sabit kalıp formaldehit miktarı arttığından, metilol türevlerinin kendi aralarında metil köprüleri oluşturma ihtimali de artmaktadır. Ya da metilol türevleri fenolle eter köprüleri oluşturmaktadır (Hong *et al.* 2007). 1020  $\text{cm}^{-1}$  – 1030  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında görülen C-O gerilme titreşimi yani eter köprülerine ait bu pik formaldehit miktarının artması ile daha belirginleşmektedir (Şekil 6 ve Şekil 7). Bunun sebebi bazik ortamda artan formaldehitin, mono, di, tri metilol türevlerini artırarak eter köprülerinin oluşumunu artırmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 5, 6 ve 7'den, 752–778  $\text{cm}^{-1}$  'de gözlenen faz dışı  $-\text{CH}$  bükülme titreşim piki (*orto*) ve 873-881  $\text{cm}^{-1}$  de ise faz dışı  $-\text{CH}$  bükülme titreşim piki (*para*), her sıcaklıkta ve her oranda bu tarz bağlanmanın gerçekleştiğini işaret etmektedir (Manfredi *et al.* 1999).



Şekil 6. 50°C'de, dört farklı F:P oranlarında sentezlenmiş fenolik reçinelere ait FTIR spektrumları.

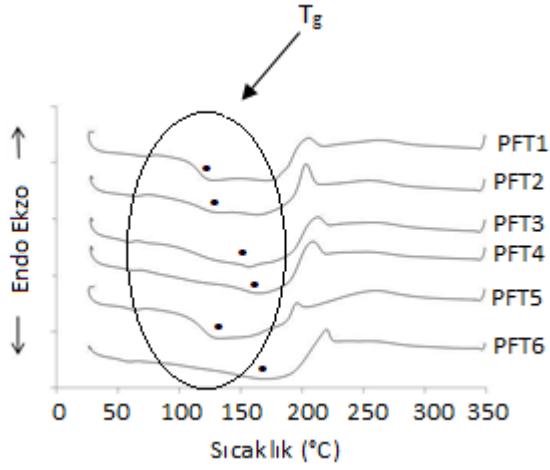


Şekil 7. 90°C'de, dört farklı F:P oranlarında sentezlenmiş fenolik reçinelere ait FTIR spektrumları.

### 3.3. DSC Analizi

Altı farklı ön polimerizasyon sıcaklıklarında (50, 60, 70, 80, 90 ve 100°C) ve 1,2 F:P oranında ve üretilen reçinelerin (PFT1, PFT2, PFT3, PFT4, PFT5 ve PFT6) DSC termogramları Şekil 8'de verilmiştir. Şekil 8'den görüldüğü gibi farklı ön polimerizasyon sıcaklıklarında üretilen resol fenolik reçinelerin camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) 54°C-168°C aralığında değişmektedir. Ancak yine bu şekilden ön polimerizasyon sıcaklığının artmasıyla  $T_g$  değerlerinin arttığı görülmekte olup, bu durum artan sıcaklıkla çapraz bağlanmaların yoğunluk kazanmasına paralel olarak zincirlerin hareket edebildikleri serbest hacimlerinin azalmasına bağlıdır (Saçak 2008).

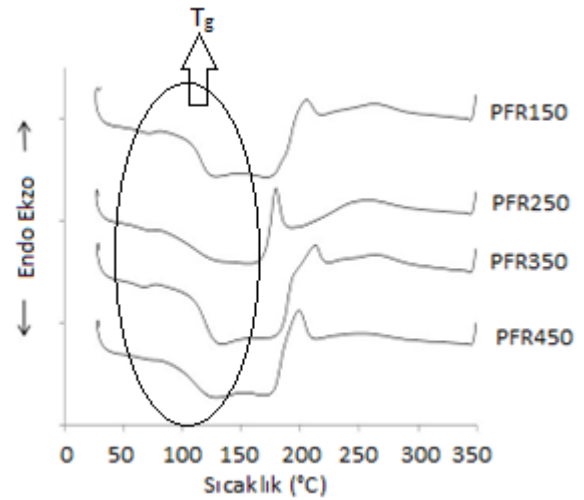




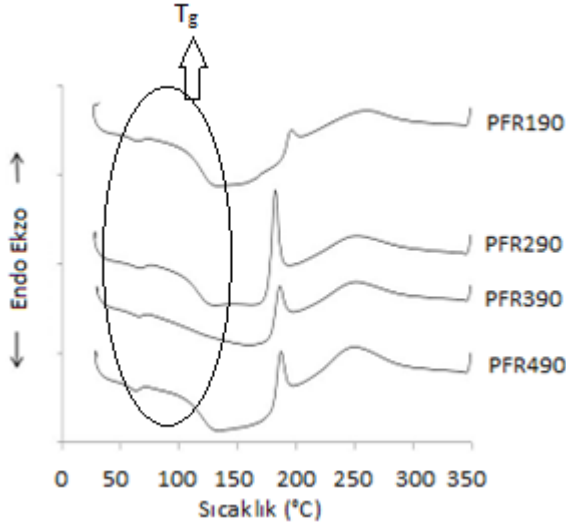
**Şekil 8.** Farklı ön polimerizasyon sıcaklıklarında üretilen fenolik reçineler için DSC termogramları (F:P=1,2).

Dört farklı F:P oranlarında (1,2, 1,3, 1,4 ve 1,6) ve 50°C'de sentezlenmiş fenolik reçinelerin (PFR150, PFR250, PFR350 ve PFR450) DSC termogramları Şekil 9'da, 90°C sıcaklıkta ve dört farklı F:P oranlarında (1,2, 1,3, 1,4 ve 1,6) sentezlenmiş fenolik reçinelerin (PFR190, PFR290, PFR390 ve PFR490) DSC termogramları ise Şekil 10'da verilmiştir. 60°C'de 1,2 F:P oranında sentezlenen (PFT2) reçineye ait termogram (Şekil 8) 50°C'de 1,3 F:P oranında sentezlenen (PFR250) reçinene ait termograma (Şekil 9) önemli ölçüde benzediği görülmektedir. PFR250 kodlu örneğin kristalizasyon ekzotermi 180°C'ye karşılık gelirken PFT2 kodlu örnekte bu değer 210°C'de görülmüştür. Artan sıcaklıkla monomer veya polimer zincir parçalarının termal hareketliliği ve hidrojen bağlarının gerçekleşme ihtimalini arttırmaktadır. Başka bir ifadeyle 60°C'de 1,2 F:P oranında sentezlenen reçinede daha yüksek sıcaklıkta çapraz bağlı blokların birbirine yaklaşmasıyla hidrojen bağlarının yoğunluğu artmaktadır. Sıcaklık artışına bağlı olarak ortaya çıkan bu durum birbirinden kısmen uzakta olan çapraz bağlı blokların birbirine yakınlaşacak kadar hareketlilik kazanabilmeleri için ilave enerjiye ihtiyaç duymalarından kaynaklanmaktadır. 70°C ve 80°C'de 1,2 F:P oranında sentezlenen (PFT3 ve PFT4) reçinelerin termogramları da birbirine benzer özellikte olup her ikisinde de kristalizasyon piklerinin şiddeti azalmıştır. 220°C civarında ortaya çıkmış olan bu kristal piklerinin, çapraz bağlı blokların birbirine yaklaşmasının bir sonucu olarak değil, çapraz bağlı bloklar dışındaki zincirlerin

çapraz bağlı bloklara yaklaşmasıyla, hidrojen bağlanması etkileşimlerinin sterik olarak engellenmesine rağmen, mikro kristalin bir yapının ortaya çıkmasının muhtemel bir sonucu olduğu anlaşılmaktadır. Bu reçinelerin FTIR spektrumlarında -OH gruplarına karşılık gelen pik şiddetlerindeki azalma da bu çıkarılamayı desteklemektedir (Şekil 5). Ayrıca 60°C ve 70°C sıcaklıklarda 1,2 F:P oranında sentezlenen reçineler için termogramlarda ortaya çıkan ekzoterm, 50°C ve 90°C'de ve F:P oranı 1,4 olan reçinelerin DSC termogramlarına benzemektedir. Şekil 9 ve Şekil 10'dan görüldüğü gibi 50°C ve 90°C'de, dört farklı F:P oranında sentezlenmiş resol reçinelerin camı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) yaklaşık 69°C ile 126°C aralığında değişmektedir. Ayrıca Şekil 10'dan görüldüğü gibi farklı F:P oranlarında sentezlenmiş reçinelerden PFR190-PFR490 kodlu reçinelerin  $T_g$  değerlerinde belirgin bir değişim yokken, PFR150-PFR450 kodlu reçinelerden; PFR350 ve PFR450'nin  $T_g$  değerlerinin, PFR150 ve PFR250'nin  $T_g$  değerlerine göre daha yüksek sıcaklıklara kaydığı Şekil 9'dan açıkça görülmektedir. Mol kütlelerinin artırılması, zincir uçlarının sayısının azalması dolayısıyla serbest hacmin azalması  $T_g$  değerini artırmaktadır. Mol kütleleri belirli bir değere ulaştıktan sonra polimerlerin diğer çoğu fiziksel özelliği gibi camı geçiş sıcaklığının fazlaca değişmediği de bilinmektedir (Pethrick 2004). Bu sonuç, PFR350'nin mol kütlelerinin  $T_g$  için sınır bir değer olduğunu göstermektedir.

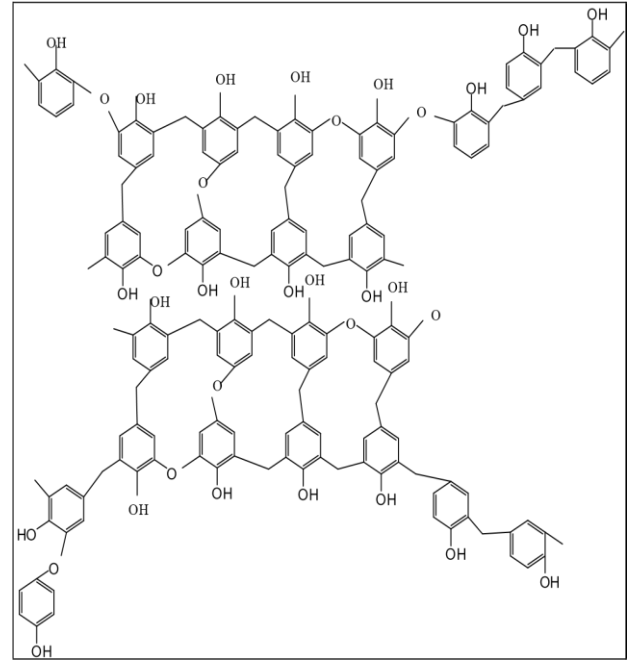


**Şekil 9.** 50°C'de, dört farklı F:P oranlarında sentezlenmiş fenolik reçineler için DSC termogramları.



**Şekil 10.** 90°C’de, dört farklı F:P oranlarında sentezlenmiş fenolik reçinelere ait DSC termogramları.

Sonuç olarak 50°C ön polimerizasyon sıcaklığında, 1,3 F:P oranında sentezlenen reçinenin (PFR250) özellikle zincir parçaları arasında artan eter köprülerine paralel olarak kristal yapılanma eğilimi arttığı Şekil 11’ de 50°C’de 1,3 F:P oranında olduğu düşünülen yapının şematik gösterimi verilmiştir. 1,3 F/P oranında özellikle zincir parçaları arasında artan eter köprülerine paralel olarak kristal yapılanma eğilimi artmaktadır. Bu eter köprülerinin bir kısmı alkali şartların bir miktar değişmesi ile metil köprülerine dönüşebilmektedirler (Cai *et al.* 2010). Manfredi *et al.* (1999) farklı F/P oranlarında sentezlenmiş resol reçinelerin yapı-özellik ilişkilerini incelediği çalışmasında 1,2 F/P oranında yüksek oranda çapraz bağlanmaların olmadığını, toplam metilen köprüsü konsantrasyonunun ve çapraz bağ yoğunluğunun en yüksek 1,3 ile 1,4 F/P oranının arasında olduğunu belirtmiştir.



**Şekil 11.** 50°C’ de, 1,3 F:P oranında olduğu düşünülen yapının şematik gösterimi.

### 3.4. Mikrosertlik Analizi

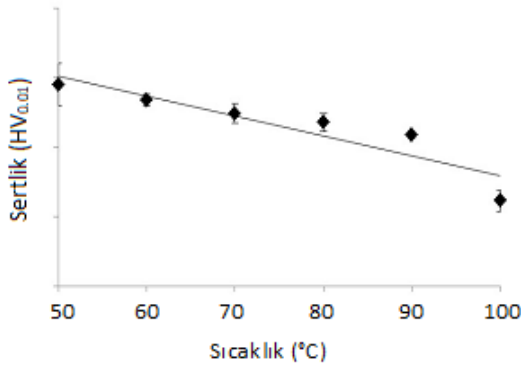
Altı farklı ön polimerizasyon sıcaklığında (50, 60, 70, 80, 90 ve 100°C) ve 1,2 F:P oranında sentezlenen fenolik reçinelerin (PFT1, PFT2, PFT3, PFT4, PFT5 ve PFT6) mikrosertlik değerleri sırasıyla Çizelge 2 ve Şekil 12’ de verilmiştir. Çizelge 2 ve Şekil 12’ den görüldüğü gibi ön polimerizasyon sıcaklığı arttıkça sertlik değerleri düşmektedir.

90°C’den daha düşük sıcaklıklarda, çapraz bağlı blokların uç kısımlarına bağlı zincirlerin çapraz bağlı bloklara daha fazla yaklaşmaları ile belli oranda mikro kristal bölgelerin oluşma ihtimalinin sertlik değerlerindeki kısmi artışa yol açtığı söylenebilir. 90°C ve 100°C’de artan sıcaklığa bağlı olarak termal hareketliliğin artması ile çapraz bağlı blokların uçlarına bağlı zincirlerin sterik engelini giderek etkinliğini kaybetmesi, sertlik değerlerinde azalmaya yol açacak şekilde bu kristalin bölgelerin oluşma ihtimalini azaltmakta ve boşluk oranının kısmen artmasına sebep olmaktadır.



**Çizelge 2.** Farklı ön polimerizasyon sıcaklıklarında üretilen fenolik reçinelerin sertlik değerleri.

Örnek	Sertlik (HV <sub>0,1</sub> )
PFT1	14.49
PFT2	13.37
PFT3	12.42
PFT4	11.76
PFT5	10.86
PFT6	6.13



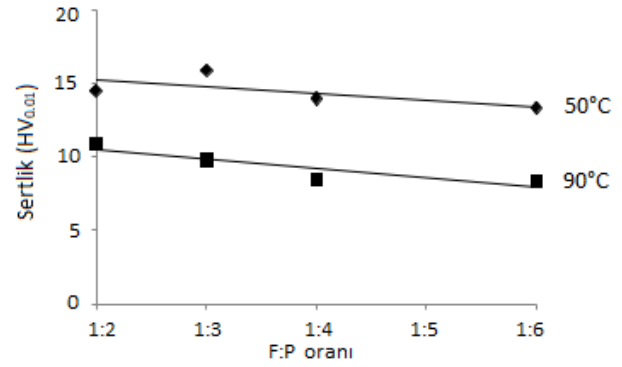
**Şekil 12.** Fenolik reçinelerin mikrosertlik değerlerinin ön polimerizasyon sıcaklıklarıyla değişimi.

Dört farklı F:P oranlarında (1,2, 1,3, 1,4 ve 1,6) ve 50°C ve 90°C sıcaklıklarda, sentezlenen fenolik reçinelerin (PFR150, PFR250, PFR350, PFR450, PFR190, PFR290, PFR390 ve PFR490) mikrosertlik değerleri Çizelge 3 ve Şekil 13’de verilmiştir. Şekil 13 ve Çizelge 3’den artan F:P oranı ile sertlik değerlerinin azaldığı görülmektedir. Formaldehit oranının artmasıyla metilol türevlerinin (o,odimetilol fenol, o,p-dimetilol fenol ve trimetilol fenoller) oranının artması, lineer polimer zincirlerinin kurulan eter veya metil köprüleriyle kafes şeklinde bir yapıya dönüşmelerine yol açmaktadır. Sertlik değerlerinin artan F:P oranı ve artan sıcaklıkla azalması, polimer matrisindeki bu yapısal değişim ve polimer zincir ve/veya zincir bloklarının polimerleşme esnasındaki hareket serbestilerinin değişimi ile açıklanabilir. Bu örneklerin DSC analiz sonuçları da (Şekil 9 ve 10) düşük oranlardaki reçinelerin çapraz bağlanmaya

dayalı yapısal düzenlemelerin varlığını ortaya koymaktadır.

**Çizelge 3.** 50°C ve 90°C’de, dört farklı F/P oranlarında üretilen fenolik reçinelerin mikrosertlik değerleri.

Örnek	Sertlik (HV <sub>0,01</sub> )
PFR150	14.49
PFR250	15.86
PFR350	13.94
PFR450	13.32
PFR190	10.86
PFR290	9.76
PFR390	8.45
PFR490	8.32



**Şekil 13.** 50°C ve 90°C sıcaklıklarda, dört farklı F:P oranlarında sentezlenmiş fenolik reçinelerin sertlik değerlerinin F:P oranlarıyla değişimi.

#### 4. Sonuçlar

Sonuç olarak sıcaklık ve formaldehit miktarının polimer matrisinin oluşumunda etkili iki temel faktör olduğu belirlenmiştir. Formaldehit oranının artması ile ortaya çıkan konformasyon değişikliği ve buna bağlı olarak kristal yapının şekli daha düşük formaldehit oranında daha yüksek ön polimerizasyon sıcaklığında ortaya çıkmıştır. Sıcaklığın artışının özellikle hidrojen bağlanması etkileşimleri üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda alınmış FTIR spektrumlarında -OH piklerine ait bantlarda gözlenen değişimler yanında, özellikle çapraz bağlanmadan sorumlu olan metil köprülerinin karşılık geldiği piklerde ki

şiddet ve konum değişikliğinin de sıcaklık artışının bir sonucu olduğu belirlenmiştir. En yüksek sertlik değerine ve en iyi termal özelliğe sahip olan reçinenin 50°C ön polimerizasyon sıcaklığında, 1,3 F:P oranında sentezlenen reçine (PFR250) olduğu belirlenmiştir.

### Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK Yurt İçi Doktora Burs Programıyla yürütülmüştür.

### 5. Kaynaklar

Aierbe, A., Echeverrı, J.M., Martin, M.D., Etxeberria, A.M., Mondragon I., 2000. Influence of the initial formaldehyde to phenol molar ratio (F/P) on the formation of a phenolic resol resin catalyzed with amine. *Polymer*, **41**, 6797– 6802.

Cai, X., Riedl, B., Wan, H., Zhang, S.Y., Wang X. M., 2010. A study on the curing and viscoelastic characteristics of melamine–urea–formaldehyde resin in the presence of aluminium silicate nanoclays. *Composites: Part A*, **41**, 604–611.

Cardona, F., Aravinthan, T., Moscou, C., 2010. Modified PF Resins for Composite Structures with Improved Mechanical Properties. *Polymers & Polymer Composites*, **18**, 6, 297-306.

Choi, M. H., Chung, I. J., Lee, J. D., 2000. Morphology and curing behaviors of phenolic resin-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation. *Chemistry of Materials*, **12**, 2977-2983.

Choi, M. H., Byun, H. Y., Chung I. J., 2002. The effect of chain length of flexible diacid on morphology and mechanical property of modified phenolic resin. *Polymer*, **43**, 4437-4444.

Hirano, K., Asami, M., 2012. Phenolic resins—100 years of progress and their future. *Reactive & Functional Polymers*, **73**, 2, 256-269.

Huang, J., Xu, M., Ge, Q., Lin, M., Lin, Q., Chen, Y., Chu, J., Dai, L., Zou, Y., 2005. Controlled Synthesis of High-Ortho-Substitution Phenol–Formaldehyde Resins. *Journal of Applied Polymer Science*, **97**, 652–658.

Hong, Z., Guangsu, H., Pin, G., Chengqun, L., 2007. Preparation of porous/hollow particles of phenolic

resin. *Polymers for Advanced Technologies*, **18**, 582–585.

Kaledkowsk, B., Hetper, C., 2000. Synthesis of Phenol-Formaldehyde Resole Resins in the Presence of Tetraalkylammonium Hydroxides as Catalysts. *Polymer*, **41**, 1679-1684.

Manfredi, L. B., De La Osa, O., Fernandez, N., Vazquez, A., 1999. Structure-properties relationship for resols with different formaldehyde/phenol molar ratio. *Polymer*, **40**, 3867-3875.

Mindivan, F., Gürses, A. 2018. Microhardness and Surface Charge Correlation in Resol Phenolic Resin/Organoclay Composites. *International Journal of Engineering Innovation & Research*, **7**, 3, 187-191.

Mindivan, F., 2013. Fenolik reçine ve modifiye edilmiş kil/reçine kompozitlerinin hazırlanması ve yapısal, termal ve mekanik özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 178.

Pethrick, R. A., 2004. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Characterization of Polymer, Vol.9, John Wiley and Sons, Inc., 170-171.

Pilato, L., 2010. Phenolic Resins: A Century of Progress, Springer, 43.

Polijansek, I. Krajnc M., 2005. Characterization of Phenol Formaldehyde Prepolymer Resins by In FT-IR Spectroscopy. *Acta Chimica Slovenica*, **52**, 238-244.

Saçak, M., 2008. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 98.

Tasan, C., Kaynak, C. 2004. Production of Phenolic Resin/Layered Silicate Nanocomposites. International Symposium of Research Students on Material Science and Engineering, India.

Wang, J., Laborie, M.P.G., Wolcott, M. P., 2005. Comparison of model-free kinetic methods for modeling the cure kinetics of commercial phenol–formaldehyde resins. *Thermochimica Acta*, **439**, 68–73.

Zhang, X., Shen, L., Xia, X., Wang, H., Du, Q., 2008. Study on the interface of phenolic resin/expanded graphite

composites prepared via in situ polymerization.  
*Materials Chemistry and Physics*, **111**, 368–374.

Zhou, G., Movva, S., Lee, L. J., 2008. Nanoclay and Long-Fiber-Reinforced Composites Based on Epoxy and Phenolic Resins. *Journal of Applied Polymer Science*, **108**, 3720–3726.