



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



UV VE TERMAL YOLLA SERTLEŞEBİLEN HİBRİT SİYANAT ESTERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

FERHAT ŞEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

İSTANBUL, 2013



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



UV VE TERMAL YOLLA SERTLEŞEBİLEN HİBRİT SİYANAT ESTERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

FERHAT ŞEN
(520811011)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN
Doç. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

İSTANBUL, 2013

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu çalışma FEN-C-YLP-130612-0229 numaralı proje kapsamında Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAPKO) tarafından desteklenmiştir.

Yüksek Lisans çalışmamın yönetimini kabul eden ve bu zaman içerisinde aktarmış olduğu derin bilgi ve birikimlerin yanı sıra, gerek tez çalışmam ile ilgili gerekse tez çalışmamın dışındaki konularda göstermiş olduğu yakın ilgi ve destekten dolayı tez danışmanım sayın Doç. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN' a,

Deneysel çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Emrah ÇAKMAKÇI, Burcu OKTAY, Elif Merve EMİNOĞLU ve polimer araştırma grubundaki diğer arkadaşlarıma,

Her zaman sevgi ve desteğini arkamda hissettiğim Emine ŞANARAL'a,

Tüm yaşantım boyunca bana maddi ve manevi büyük destek veren ve bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan sevgili annem Suna ŞEN, babam Kemal ŞEN, abim İlker ŞEN, kardeşim Serhat ŞEN ve yakın akrabalarıma,

En derin sevgi ve saygılarımla teşekkür ederim.

Haziran 2013

Ferhat ŞEN

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	iii
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
SEMBOLLER	xi
KISALTMALAR	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xv
TABLO LİSTESİ	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	1
1.2. Siyanat Esterler	2
1.2.1. Siyanat esterlerin tarihçesi	2
1.2.2. Siyanat ester monomerlerinin sentez yöntemi	4
1.2.3. Siyanat esterlerin polimerizasyonu	5
1.2.4. Siyanat esterlerin karakterizasyonları	9
1.2.4.1. İnfrared spektroskopileri	9
1.2.4.2. Nükleer manyetik rezonans spektroskopileri	11
1.2.5. Siyanat esterlerin reaksiyonları	12
1.2.6. Siyanat esterlerin yapısal özellikleri	14
1.2.7. Siyanat esterlerin ayırt edici özellikleri	15
1.2.8. Siyanat esterlerin uygulama alanları	17
1.3. Kompozit Malzemeler	18
1.3.1. Kompozit malzemelerin temel özellikleri	18
1.3.2. Kompozit malzemelerin avantajları	19
1.3.3. Kompozit malzemelerin dezavantajları	19
1.4. Nanokompozit Malzemeler	20
1.4.1. Polimerik Nanokompozitler	21
1.4.2. Polimerik nanokompozitlerin kullanım alanları	22
1.5. Tiyol-En Polimerizasyonu ve “Tiyol-En Click” Reaksiyonu	24
1.5.1. Tiyol-en polimerizasyonunun avantajları	26

1.6. Termal İletkenlik	26
2. MATERYAL VE YÖNTEM	29
2.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler	29
2.2. Deneysel Yöntemler	35
2.2.1. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmler	35
2.2.1.1. Bisfenol A disiyanat ester (BADCy) sentezi	35
2.2.1.2. Siyanat esterler için termal polimerizasyon programının belirlenmesi	37
2.2.1.3. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin hazırlanması	38
2.2.2. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmler	40
2.2.2.1. Bisfenol AF disiyanat ester (F-BADCy) sentezi	40
2.2.2.2. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin hazırlanması	41
2.2.3. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO ₄ kompozit filmler	44
2.2.3.1. 2,2'-Diallilbisfenol A disiyanat ester (DA-BADCy) sentezi	44
2.2.3.2. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO ₄ kompozit filmlerin hazırlanması	45
2.3. Hazırlanan Siyanat Esterler ve Kompozit Filmlere Uygulanan Test Yöntemleri	48
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	51
3.1. Siyanat Ester / Nano Elmas Kompozit Filmler	51
3.1.1. Bisfenol A disiyanat esterinin (BADCy) karakterizasyonu	51
3.1.1.1. FT-IR spektroskopisi	51
3.1.1.2. ¹³ C-NMR spektroskopisi	52
3.1.1.3. ¹ H-NMR spektroskopisi	52
3.1.2. Termal polimerizasyon programı belirleme çalışmasının değerlendirilmesi	53
3.1.3. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin karakterizasyonu	54
3.1.3.1. FT-IR spektroskopileri	54
3.1.3.2. Termal özellikleri	54

3.1.3.3.	Termal iletkenlikleri	56
3.1.3.4.	Mekanik özellikleri	57
3.1.3.5.	Temas açıları	58
3.1.3.6.	Morfolojileri	59
3.1.3.7.	% Jel içerikleri	60
3.1.3.8.	Su absorblama kapasiteleri	60
3.2.	Flor İçeren Siyanat Ester / Nano Elmas Kompozit Filmler	61
3.2.1.	Bisfenol AF disiyanat esterin (F-BADCy) karakterizasyonu	61
3.2.1.1.	FT-IR spektroskopisi	61
3.2.1.2.	¹³ C-NMR spektroskopisi	61
3.2.1.3.	¹ H-NMR spektroskopisi	62
3.2.2.	Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin karakterizasyonu	63
3.2.2.1.	FT-IR spektroskopileri	63
3.2.2.2.	Termal özellikleri	63
3.2.2.3.	Termal iletkenlikleri	65
3.2.2.4.	Mekanik özellikleri	66
3.2.2.5.	Temas açıları	66
3.2.2.6.	Morfolojileri	68
3.2.2.7.	% Jel içerikleri	70
3.2.2.8.	Su absorblama kapasiteleri	70
3.3.	Tiyol-En Esaslı Siyanat Ester / BPO ₄ Kompozit Filmler	71
3.3.1.	2,2'-Diallilbisfenol A disiyanat esterin (DA-BADCy) karakterizasyonu	71
3.3.1.1.	FT-IR spektroskopisi	71
3.3.1.2.	¹³ C-NMR spektroskopisi	72
3.3.1.3.	¹ H-NMR spektroskopisi	72
3.3.2.	Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO ₄ kompozit filmlerin karakterizasyonu	73
3.3.2.1.	FT-IR spektroskopileri	73
3.3.2.2.	Termal özellikleri	75
3.3.2.3.	Termal iletkenlikleri	76

3.3.2.4.	Mekanik özellikleri	76
3.3.2.5.	Temas açıları	78
3.3.2.6.	Morfolojileri	78
3.3.2.7.	% Jel içerikleri	82
3.3.2.8.	Su absorblama kapasiteleri	82
4.	SONUÇLAR/CONCLUSIONS	83
	KAYNAKLAR	87
	EKLER	95
	ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

UV VE TERMAL YOLLA SERTLEŞEBİLEN HİBRİT SİYANAT ESTERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yüksek performanslı termoset reçineler olan siyanat esterler yüksek termal kararlılık, mükemmel mekanik özellikler, iyi derecede radyasyon ve alev direnci, son derece düşük dielektrik sabiti, minimum gaz çıkışı ve minimum su absorblama kapasitesi gibi özellikleri nedeniyle yüksek performanslı elektronik ve havacılık uygulamalarında sıklıkla kullanılır. Epoksi, fenolik veya bismaleimid reçineler gibi büyük ticari ölçekli geleneksel reçineler ile karşılaştırıldığında, siyanat ester reçineler daha iyi entegre özelliklere sahiptir. Öte yandan, polifenilen oksit, polibensiklobüten veya poliimid reçineler gibi daha az ticari ölçekli reçineler ile karşılaştırıldığında, siyanat ester reçineler daha iyi işleme özelliğine, düşük maliyete ve böylece daha yüksek performans / maliyet oranına sahiptir.

Bu tezde, siyanat esterlerin özelliklerini geliştirebilecek çeşitli katkılarla, endüstrinin ihtiyaçlarını karşılayabilecek yüksek performanslı siyanat ester kompozit malzemelerin geliştirilmesi amaçlandı. Bu amaçla üç farklı çalışma yapıldı. İlk çalışmada, Bisfenol A disiyanat ester (BADCy) sentezlendi ve siyanat ester / nano elmas kompozit filmler hazırlandı. İkinci çalışmada; flor içeren siyanat ester olarak Bisfenol AF disiyanat ester (F-BADCy) sentezlendi ve flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmler hazırlandı. Üçüncü çalışmada ise, allil grubu içeren siyanat ester olarak 2,2'-Diallilbisfenol A disiyanat ester (DA-BADCy) sentezlendi ve literatürde ilk defa hem UV hem de termal polimerizasyon teknikleri aynı anda kullanılarak tiyol-en esaslı siyanat ester / boron fosfat (BPO₄) kompozit filmler hazırlandı.

Sentezlenen siyanat esterlerin kimyasal yapıları fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi ve nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi teknikleriyle incelendi. Hazırlanan kompozit filmlerin kimyasal yapıları FT-IR analizi ile incelendi. Termal özellikleri termal gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile incelendi. Termal iletkenlikleri ısı akış metre metoduyla incelendi. Hidrofobik özellikleri temas açısı ölçümleri ile belirlendi. Yüzey morfolojileri taramalı

elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ile incelendi. Ayrıca mekanik özellikleri, % jel içerikleri ve su absorblama kapasiteleri incelendi.

Elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde; sentezlenen siyanat esterlerin üstün özelliklere sahip olduğu, çeşitli katkılarla bu özelliklerinin geliştirildiği ve hazırlanan kompozit malzemelerin endüstride kullanılabileceği sonucuna varıldı.

Haziran 2013

Ferhat ŞEN

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF UV AND THERMAL DUAL CURABLE HYBRID CYANATE ESTERS

Cyanate esters, which are high-performance thermosetting, are frequently used in high performance electronic and aerospace applications due to their properties such as high thermal stability, excellent mechanical properties, radiation and flame resistance, extremely low dielectric constant, minimal out-gassing and minimal water absorption capacity. When it is compared to traditional resins with a large commercial scale such as epoxy, phenolic, or bismaleimide resins; cyanate ester resins have better integration properties. On the other hand, when we compare them with those less commercial scales such as polyimide, polyphenylene oxide, or polybencyclobutene resins, cyanate ester resins have better processing characteristics; lower price, and thus higher performance / price ratio.

In this thesis in order to provide the needs of the industry, we developed the high performance cyanate ester composite materials with various inorganic additives which could improve the properties of cyanate esters. For this purpose, three different studies were made. In the first study, Bisphenol A dicyanate ester (BADCy) was synthesized and cyanate ester / nano diamond composite films were prepared. In the second study, Bisphenol AF dicyanate ester (F-BADCy) which is the fluorine containing cyanate ester was synthesized and fluorine containing cyanate ester / nano diamond composite films were prepared. In the third study, 2,2'-Diallylbisphenol A dicyanate ester (DA-BADCy) which is the allyl group containing cyanate ester was synthesized and this is the first time in the literature to prepare thiol-ene based cyanate ester / boron phosphate (BPO₄) composite films, using UV and thermal polymerization techniques at the same time.

The chemical structures of the synthesized cyanate esters were investigated by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR and ¹³C-NMR) techniques. The chemical structures of the prepared composite films were investigated by FT-IR analysis. Their thermal properties were examined by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry

(DSC). Their thermal conductivities were analyzed by heat flow meter method. Their hydrophobicity properties were determined by contact angle measurements. Their surface morphologies were investigated by a scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). Moreover, their mechanical properties, % gel contents and water absorption capacities were viewed.

When all results were evaluated, It was concluded that synthesized cyanate esters have superb properties, and these properties were developed with the various additives and prepared composite materials may be used in industry.

June 2013

Ferhat ŞEN

SEMBOLLER

m_0	: Başlangıçta numunenin ağırlığı
m_1	: Ekstraksiyon sonrası numunenin ağırlığı / Su absorblamış filmin ağırlığı
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
$T_{5\%}$	: %5 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık

KISALTMALAR

AlN	: Alüminyum nitrür
BADCy	: Bisfenol A disiyanat ester
BrCN	: Siyanojen Bromür
BPO₄	: Boron fosfat
CQ	: Camphorquinone (2,3-Bornanedione)
DA-BADCy	: 2,2'-Diallilbisfenol A disiyanat ester
DNA	: Deoksiribonükleik asit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EDS	: Enerji Dağılım Spektroskopisi
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
F-BADCy	: Bisfenol AF disiyanat ester
GHz	: Gigahertz
Ir-184	: Irgacure 184 (1-Hidroksi-siklohekzil-fenil-keton)
MHz	: Megahertz
MPTMS	: (3-Merkaptopropil)trimetoksisilan
NMR	: Nükleer Manyetik Resonans Spektroskopisi
RNA	: Ribonükleik asit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
TMPMP	: Trimetilol Propan Tris (3-merkaptopropiyonat)
UV	: Ultraviyole
(C₂H₅)₃N	: Trietilamin

ŞEKİL LİSTESİ

	SAYFA
Şekil 1.1. Siyanat ester monomerlerinin genel yapısı	2
Şekil 1.2. Siyanik asitten siyanat ester sentezi girişimi	3
Şekil 1.3. Fenolün aşırısında imidokarbonatların oluşumu	3
Şekil 1.4. Siyanat ester monomerlerinin ticari üretimi	3
Şekil 1.5. 1,2,3,4-tiyotriazolezin termolizi	4
Şekil 1.6. Siyanat ester monomer sentezi	4
Şekil 1.7. Siklotrimerizasyon yoluyla polimerleşme	6
Şekil 1.8. Fenolün küçük bir miktarı ile siyanat ester polimerizasyonu	7
Şekil 1.9. Bisfenol A disiyanat esterinin izotermal polimerizasyonu	7
Şekil 1.10. Geçiş metali karboksilatlar tarafından trimerizasyon katalizi	8
Şekil 1.11. Trimerizasyon sürecinde adım büyüme mekanizması	9
Şekil 1.12. Siyanat esterlerin infrared spektroskopisi	10
Şekil 1.13. Siyanat ester polimerizasyonunun infrared spektroskopisi ile takibi	10
Şekil 1.14. Siyanat ester degradasyonunun infrared spektroskopisi ile takibi	11
Şekil 1.15. Siyanat esterlerin ¹³ C-NMR spektroskopisi	12
Şekil 1.16. Siyanat esterlerin ¹ H-NMR spektroskopisi	12
Şekil 1.17. Siyanat esterlerin fenoller ile reaksiyonu	13
Şekil 1.18. Siyanat esterlerin su ile reaksiyonu	13
Şekil 1.19. Siyanat esterlerin doğrudan halka kapanma reaksiyonu	14
Şekil 1.20. Farklı nanokompozit yapıları: a) Konvansiyonel faz-ayrılmış mikrokompzit, b) Sıralı şekilde araya eklenmiş kompozit, c) Pullar halinde dökülmüş nanokompzit	21
Şekil 1.21. Polimerik nanokompzitlelerin kullanım alanları	23
Şekil 1.22. Tiyol-en polimerizasyonunun temel mekanizması	24
Şekil 1.23. Tiyol-en polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılan –en monomerleri	25
Şekil 1.24. Tiyol-en polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılan tiyoller	25
Şekil 2.1. Kompzit film hazırlamak için kullanılan teflon kalıp	34
Şekil 2.2. Siyanat ester sentezlerinin reaksiyon düzeneği	36
Şekil 2.3. Bisfenol A disiyanat ester (BADCy) sentezi	37

Şekil 2.4. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmler	38
Şekil 2.5. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin hazırlanması	39
Şekil 2.6. Bisfenol AF disiyanat ester (F-BADCy) sentezi	41
Şekil 2.7. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmler	42
Şekil 2.8. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin hazırlanması	43
Şekil 2.9. 2,2'-Diallilbisfenol A disiyanat ester (DA-BADCy) sentezi	45
Şekil 2.10. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO ₄ kompozit filmler	46
Şekil 2.11. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO ₄ kompozit filmlerin hazırlanması	47
Şekil 3.1. BADCy'nin FT-IR spektrumu	51
Şekil 3.2. BADCy'nin ¹³ C-NMR spektrumu	52
Şekil 3.3. BADCy'nin ¹ H-NMR spektrumu	53
Şekil 3.4. BADCy'nin termal polimerizasyonunun FT-IR analizi ile reaksiyon kontrolü	54
Şekil 3.5. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin FT-IR spektrumları	55
Şekil 3.6. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin termogramları	56
Şekil 3.7. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin termal iletkenlikleri	57
Şekil 3.8. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin temas açıları	58
Şekil 3.9. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin temas açısı görüntüleri	58
Şekil 3.10. A1 ve A2 numunelerinin x15000 ve x50000 büyütmedeki SEM görüntüleri	60
Şekil 3.11. F-BADCy'nin FT-IR spektrumu	61
Şekil 3.12. F-BADCy'nin ¹³ C-NMR spektrumu	62
Şekil 3.13. F-BADCy'nin ¹ H-NMR spektrumu	62
Şekil 3.14. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin FT-IR spektrumları	63
Şekil 3.15. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin termogramları	64
Şekil 3.16. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin termal iletkenlikleri	65
Şekil 3.17. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin temas açıları	67
Şekil 3.18. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin temas açısı görüntüleri	67
Şekil 3.19. B4 numunesinin SEM-EDS analiz görüntüsü	68
Şekil 3.20. B3 (x10000), B4 (x5000), B5 (x15000) ve B6 (x15000) numunelerinin SEM görüntüleri	69
Şekil 3.21. DA-BADCy'nin FT-IR spektrumu	71

Şekil 3.22. DA-BADCy'nin ^{13}C -NMR spektrumu	72
Şekil 3.23. DA-BADCy'nin ^1H -NMR spektrumu	73
Şekil 3.24. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO_4 kompozit filmlerin FT-IR analizi ile UV polimerizasyon reaksiyonun kontrolü	74
Şekil 3.25. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO_4 kompozit filmlerin FT-IR spektrumları	74
Şekil 3.26. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO_4 kompozit filmlerin termogramları	75
Şekil 3.27. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO_4 kompozit filmlerin termal iletkenlikleri	77
Şekil 3.28. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO_4 kompozit filmlerin temas açıları	78
Şekil 3.29. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO_4 kompozit filmlerin temas açısı görüntüleri	79
Şekil 3.30. C1 (x2000 ve x10000), C3 (x10000 ve x50000) ve C4 (x10000 ve x20000) numunelerinin SEM görüntüleri	80
Şekil 3.31. C1, C2 ve C3 numunelerinin SEM-EDS analiz görüntüleri ve sonuçları	81

TABLO LİSTESİ

	SAYFA
Tablo 1.1. Bazı termal iletken katkı malzemelerinin termal iletkenliği	27
Tablo 1.2. Bazı polimerlerin termal iletkenlikleri	28
Tablo 2.1. Siyanat esterler için belirlenen termal polimerizasyon programı	37
Tablo 2.2. Siyanat ester / nano elmas formülasyonlarının içerikleri	38
Tablo 2.3. Flor içeren siyanat ester / nano elmas formülasyonlarının içerikleri	42
Tablo 2.4. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO ₄ formülasyonlarının içerikleri	46
Tablo 3.1. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin termal özellikleri	56
Tablo 3.2. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin mekanik özellikleri	57
Tablo 3.3. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin % jel içerikleri	59
Tablo 3.4. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin su absorblama kapasiteleri	59
Tablo 3.5. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin termal özellikleri	64
Tablo 3.6. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin mekanik özellikleri	66
Tablo 3.7. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin % jel içerikleri	70
Tablo 3.8. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin su absorblama kapasiteleri	70
Tablo 3.9. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO ₄ kompozit filmlerin termal özellikleri	76
Tablo 3.10. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO ₄ kompozit filmlerin mekanik özellikleri	77
Tablo 3.11. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO ₄ kompozit filmlerin % jel içerikleri	82
Tablo 3.12. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO ₄ kompozit filmlerin su absorblama kapasiteleri	82

1. GİRİŞ

Günümüzde sürekli olarak gelişme gösteren teknolojinin gereksinimlerini karşılayacak üstün performanslı yeni malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Özellikle havacılık, uzay, elektronik ve otomotiv sektörlerindeki hızlı gelişmelere bağlı olarak malzemelerin performans kriterleri ile ilgili standartlar giderek yükselmekte, buna bağlı olarak sürekli üstün performanslı malzemelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yoğunluk kazanmaktadır. Bu malzemelerin en önemlilerinden olan kompozit malzemeler yüksek mukavemet, termal kararlılık, sertlik, aşınmaya karşı dayanıklılık gibi özellikleriyle pek çok avantaj sunarlar. Ayrıca dayanıklılık ve sertlik yönünden metallerle yarışabilecek olmalarının yanı sıra, metallerden çok daha hafiftirler. Bu nedenle, son yıllarda kompozit malzemeler üzerine yapılan çalışmalar giderek hız kazanmaktadır.

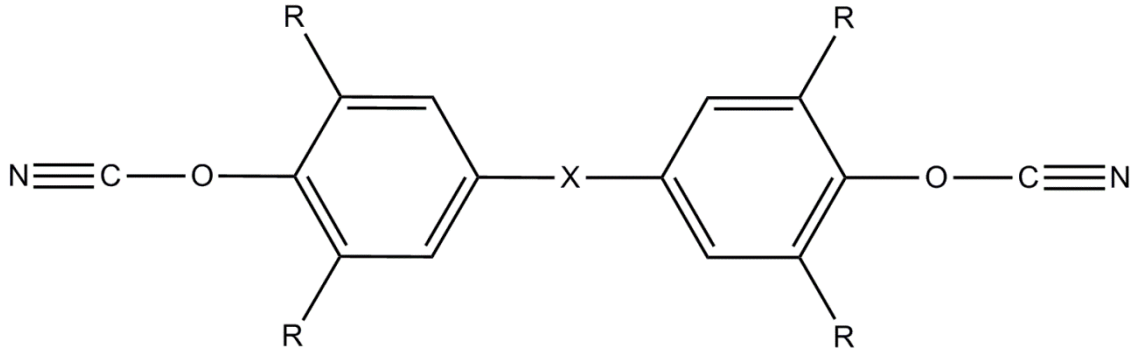
Yüksek performanslı termoset malzemelerin yeni üyelerinden olan siyanat esterler üstün özellikleriyle son yıllarda özellikle havacılık ve elektronik endüstrisinin ilgisini çekmektedir. Ancak gelişen teknolojinin gereksinimlerini karşılayabilmek için siyanat esterlerin özelliklerini geliştirebilecek çeşitli kompozit malzemeler hazırlanmalıdır. Fakat siyanat esterler ile yapılan kompozit çalışmaları oldukça sınırlı ve yetersizdir.

1.1. Tezin Amacı

Bu tezde, siyanat esterlerin özelliklerini geliştirebilecek çeşitli katkılarla, endüstrinin ihtiyaçlarını karşılayabilecek siyanat ester kompozit malzemelerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, yeni siyanat ester sentezleri ve karakterizasyonları yapılacak ve elde edilen siyanat esterlerin özelliklerini geliştirebilecek çeşitli katkılarla kompozit filmleri hazırlanacaktır. Ayrıca bu çalışmada, siyanat ester kompozitler literatürde ilk defa hem UV hem de termal polimerizasyon teknikleri aynı anda kullanılarak hazırlanacaktır. Hazırlanan kompozit filmler karakterize edilip, endüstride kullanılabilirliğini test etmek amacıyla termal özellikleri, termal iletkenlikleri, mekanik özellikleri, temas açıları, morfolojileri, % jel içerikleri, su absorblama kapasiteleri incelenecektir. Bununla birlikte geliştirilecek yeni malzemelerin bu özelliklerini korumaya ve geliştirmeye çalışırken, maliyetlerinin de mevcut malzemelere göre dikkate değer bir oranda artmaması da çalışmanın ticari boyutu açısından göz önünde bulundurulacaktır.

1.2. Siyanat Esterler

Siyanat ester terimi bir aromatik halka üzerinde bulunan reaktif siyanat gruplarının ($-O-C\equiv N$) oligomerlerini, monomerlerini ve bu monomerlerden oluşan polimerleşmiş reçine ağlarını tanımlamak için kullanılır. Siyanat esterler ayrıca siyanik esterler ve triazin reçineler olarak bilinir. Özellikle elektronik ve havacılık endüstrisinde yüksek performanslı uygulamalarda kullanılan siyanat esterler, en az iki siyanat fonksiyonel grubu içeren monomerlerin ısı ve kataliz etkisi altında homopolimerize olmasıyla oluşur. Oluşan bu termoset yapıya polisiyanürat denir. Genellikle siyanat esterler bisfenollerden ve polifenollerden elde edilir. Şekil 1.1.'de siyanat ester monomerlerinin genel yapısı gösterilmiştir. Burada; R: süstitüent, X: reçineye belli özellikler kazandırmak için değiştirilebilen bağlantıdır [1].

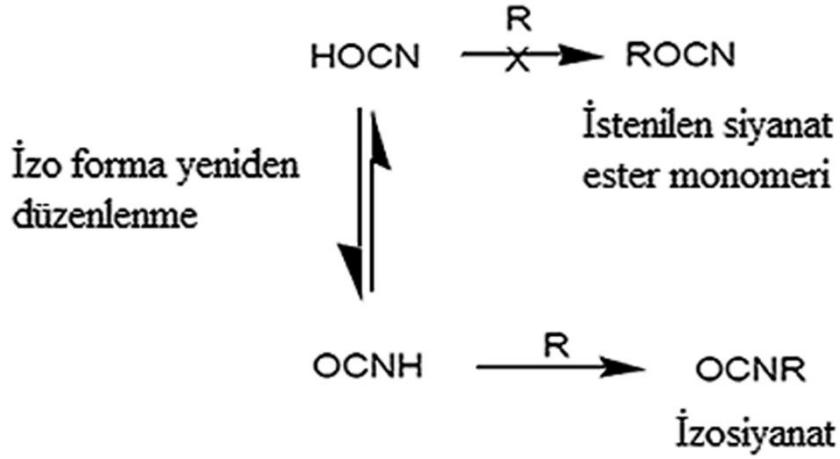


Şekil 1.1. Siyanat ester monomerlerinin genel yapısı

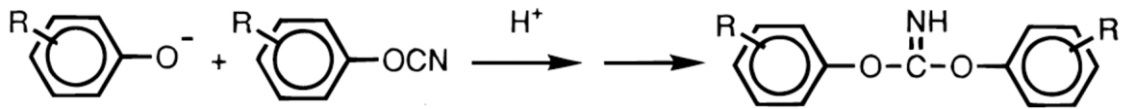
1.2.1. Siyanat esterlerin tarihçesi

Siyanat esterler ilk olarak siyanik asitten ($HOCN$) yola çıkarak sentezlenmek istenmişti. Ancak siyanik asitin baskın olarak izo formunda ($HNCO$) bulunmasından dolayı elde edilen ana ürün bir izosiyanattı [2]. Bu yüzden siyanik asit, siyanat ester sentezi için yetersizdi [3].

1857 yılında Cloez siyanojen klorit ile alkoksit türlerinin reaksiyonuyla gerçekleşen bir yöntem denemişti [4]. Ancak bu yöntem ve daha sonra ariloksitler ile yapılan girişimler de başarılı olmadı. Çünkü alkoksitlerin fazlasının kullanımı hem istenilen siyanat esterlerin hem de yan ürün olarak imidokarbonatların oluşumuna yol açtı [5].

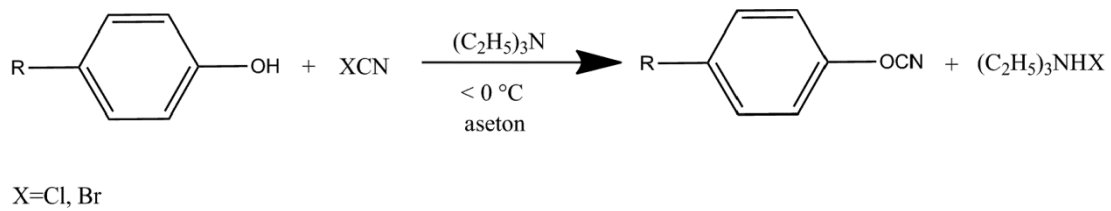


Şekil 1.2. Siyanik asitten siyanat ester sentezi girişimi



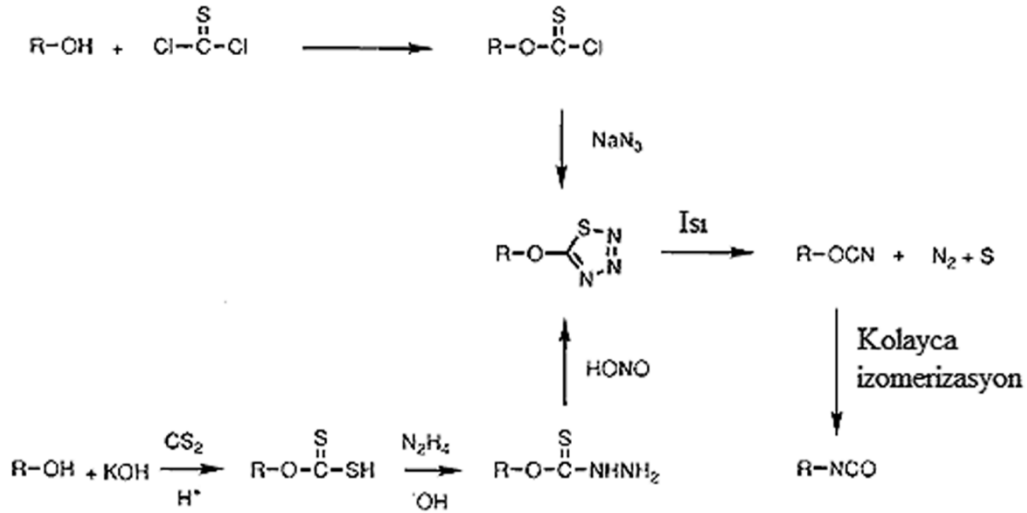
Şekil 1.3. Fenolün aşırısında imidokarbonatların oluşumu

1963 yılında Grigat ve Putter siyanojen halojenürlerin fenol ile reaksiyonu sonucu siyanat esterlerin basit bir sentezini ilk defa gerçekleştirdiler [6-13]. Bu yöntemin alifatik hidroksil bileşiklerinin yanı sıra mono ve poli fenolik bileşikler ile de başarılı olduğu bildirildi. Ayrıca bu yöntem ticari bir öneme de sahipti. Bu hazırlama yönteminin patenti 1963 yılında Farbenfabriken Bayer AG tarafından alındı [14,15].



Şekil 1.4. Siyanat ester monomerlerinin ticari üretimi

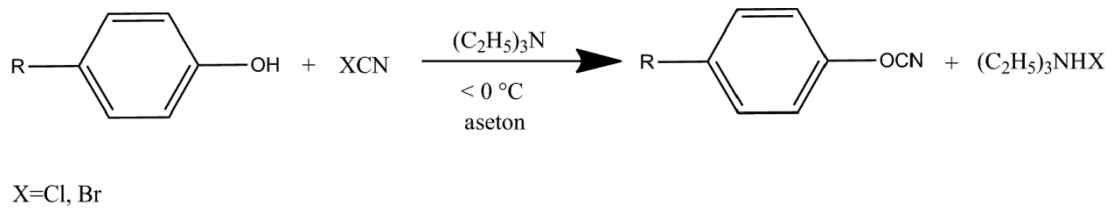
Grigat ve Putter'in yöntemi aril ve haloalkil siyanatların büyük kısmına uygulanabilir, ancak alkil siyanatlar için geçerli değildir. Jensen, Holm [16] ve Martin [17] tiyotriazol termolizini içeren bir metot ile alkil siyanat ester elde ettiler. Ancak bu yöntem basit değildi. Ayrıca son ürün kolayca izomerizasyona uğradığı için verimi de çok düşüktü [5].



Şekil 1.5. 1,2,3,4-tiyotriazolelin termolizi

1.2.2. Siyanat ester monomerlerinin sentez yöntemi

Siyanat esterler, siyanojen halojenürlerin mono veya poli fenoller ile reaksiyonu sonucu iyi bir verim ile elde edilir [6]. Reaksiyon genellikle çok düşük sıcaklıklarda, asit tutucu olarak bir tersiyer amin varlığında, çözücü içinde gerçekleşir [18].



Şekil 1.6. Siyanat ester monomer sentezi

Grigat ve Putter ilk defa siyanat ester sentezlediklerinde her ne kadar siyanojen klorit kullansa da [6-13], bunun yerine alternatif olarak bir katı olan, daha kolay ve güvenli bir şekilde kullanılabilen siyanojen bromür kullanımı daha uygundur [19,20]. 0 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda siyanojen bromür kullanıldığında, fenol dietilsiyanamit veya aşırısında imidokarbonat oluşumu gibi yan reaksiyonlar olabilir [1]. Bu yüzden reaksiyon sıcaklığı -5 °C ile -30 °C arasında olmalıdır.

Asit tutucu olarak genellikle; trietilamin veya pridin kullanılır [21,22]. Bunlar arasında daha ucuz ve daha az zararlı olan trietilamin en çok tercih edilen asit tutucudur. Ancak trietilaminin aşırı olarak kullanılması yan ürün olarak dialkil siyanamidlerin oluşumuna yol açar. Bu da verimin düşmesine neden olur. Bunların dışında reaksiyon verimi, reaktiflerin eklenme şekline ve reaksiyonun karışma hızına bağlıdır [23]. Yüksek verim için reaksiyon sırasında, trietilamin reaksiyon ortamına damla damla ilave edilmeli ve karıştırma çok iyi yapılmalıdır. Ayrıca siyanat esterler neme karşı çok duyarlı olduklarından, sentez inert bir atmosferde, nem içermeyen optimize edilmiş koşullar altında gerçekleştirilmelidir [18].

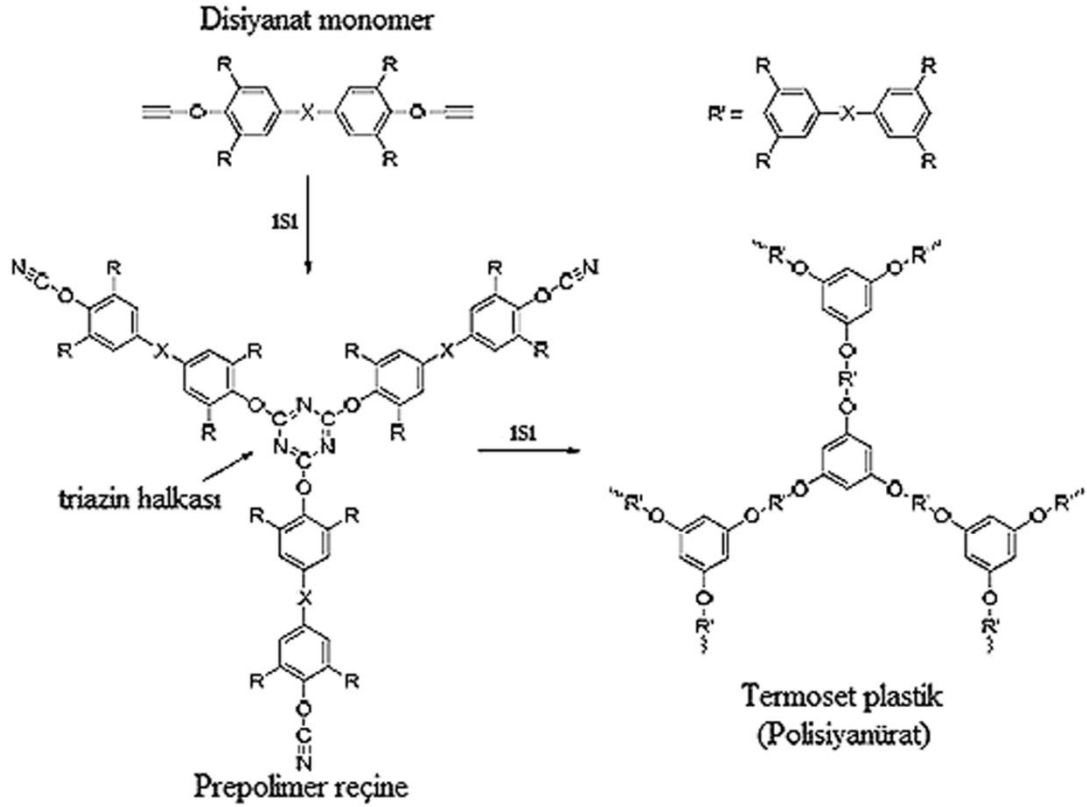
Siyanat esterlerin sentezinde çözücü olarak genellikle aseton [21], metil izobutil keton [24], diklorometan [22] kullanılmaktadır. Bunlar içinde mono ve poli fenolleri çok iyi çözdüğü ve reaksiyon sonrasında ortamdan kolay uzaklaştırılabildiği için en çok tercih edilen çözücü asetondur [18].

Siyanat esterlerin trimerleşme reaksiyonları safsızlıklar ile reaksiyona oldukça eğilimli olduğu için, siyanat ester sentezinin en zor yönü bunların titiz saflaştırılmasıdır. Düşük molekül ağırlıklı siyanat esterler destilasyon veya kristalizasyon yöntemleri ile saflaştırılırken, yüksek molekül ağırlıklı siyanat esterler su veya izopropanol içinde tekrar çöktürme ile saflaştırılır [25].

1.2.3. Siyanat esterlerin polimerizasyonu

Siyanat ester monomerlerin ısıtılması ile oligomerler, polimerler ve çapraz bağlanmış polimer ağları bir büyüme adımı sürecinde oluşur. Polimer yapısı siyanürat adı verilen bisfenol eterler ve oksijen bağlı triazin halkalarından oluşan bir ağıdır. Bu yapı $-O-C\equiv N$ grubunun işlevselliğinin siklotrimerizasyonu ile sonuçlanır. Tamamen polimerleşmiş siyanat esterler, çapraz bağlı poliarilat veya polisiyanürat olarak sınıflandırılır.

Siklotrimerizasyon süreci Şekil 1.7.'de gösterilmiştir. Kararlı oligomerler ve polimerler sıvı, yarı katı, sert reçine veya çözelti olarak düzenlenebilirler. Monomerlerin ısıtılmasıyla oluşan oligomerlerin, ısıtmaya devam edilmesiyle termoset plastikler elde edilir. Eğer sertleştiriciler veya katkı maddeleri kullanılacak ise çapraz bağlı yapı oluşmadan, yani sertleşme gerçekleşmeden önce monomerler ile karıştırılır [1].

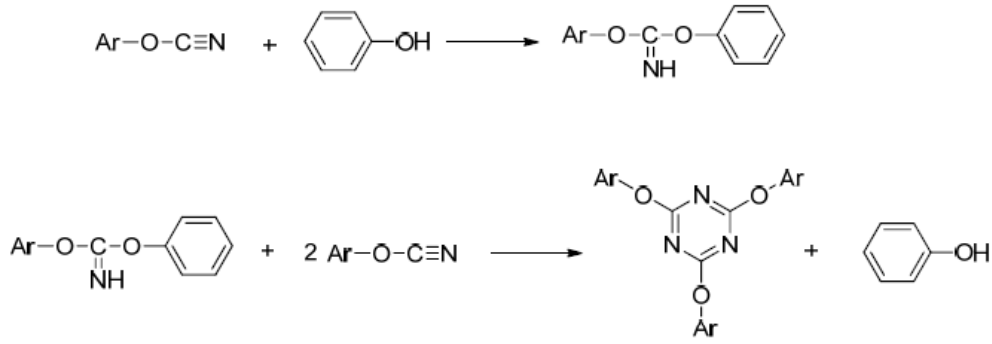


Şekil 1.7. Siklotrimerizasyon yoluyla polimerleşme

Bauer ve arkadaşları, siyanat ester polimerizasyonunun kinetiği üzerine çalıştılar. Polimerizasyon başlatıcı olarak aril disiyanatlar kullanıldığında, fenolik safsızlıklardan kaynaklanan otokatalitik bir sürecin gerçekleştiğini rapor ettiler. Onlar çok aşamalı bir işlem olarak polimerizasyonu açıkladılar [26].

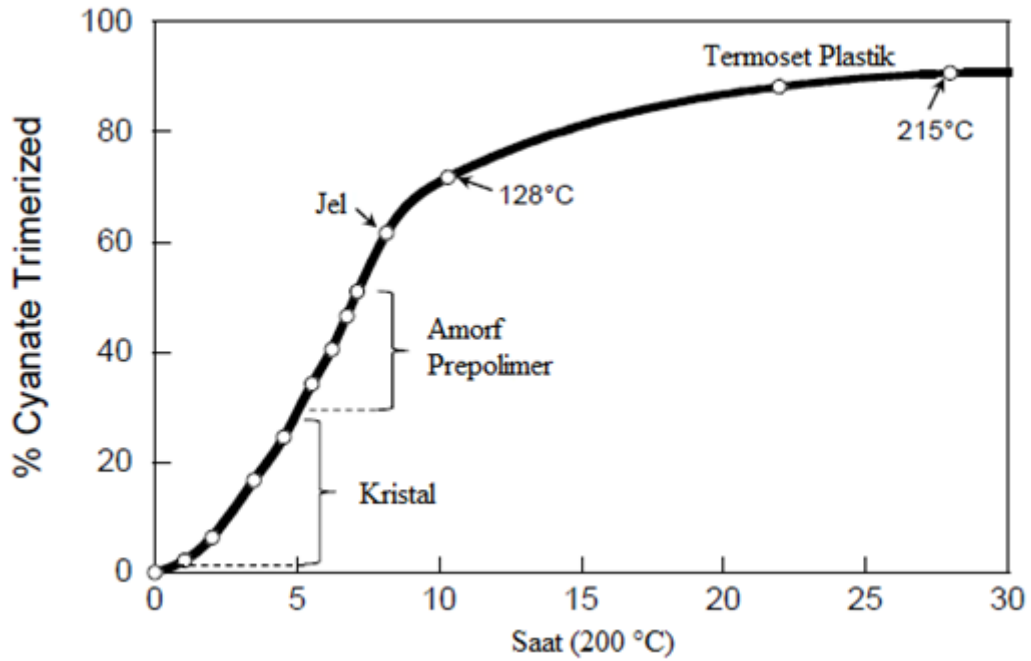
- İlk olarak ArOH safsızlıkları triazin halkalarının küçük bir miktarının oluşmasını katalizler.
- ArOCN karbonik ester imid yapıları oluşturmak için ArOH ile reaksiyona girer.

- Karbonik ester imidler diğer iki ArOCN grupları ile reaksiyona girerek triazin halkasını ve ArOH oluşturur.
- ArOCN gruplarının tamamı reaksiyona girene kadar ikinci adım tekrar eder ve siklotrimerizasyon çoğaltılmış olur.



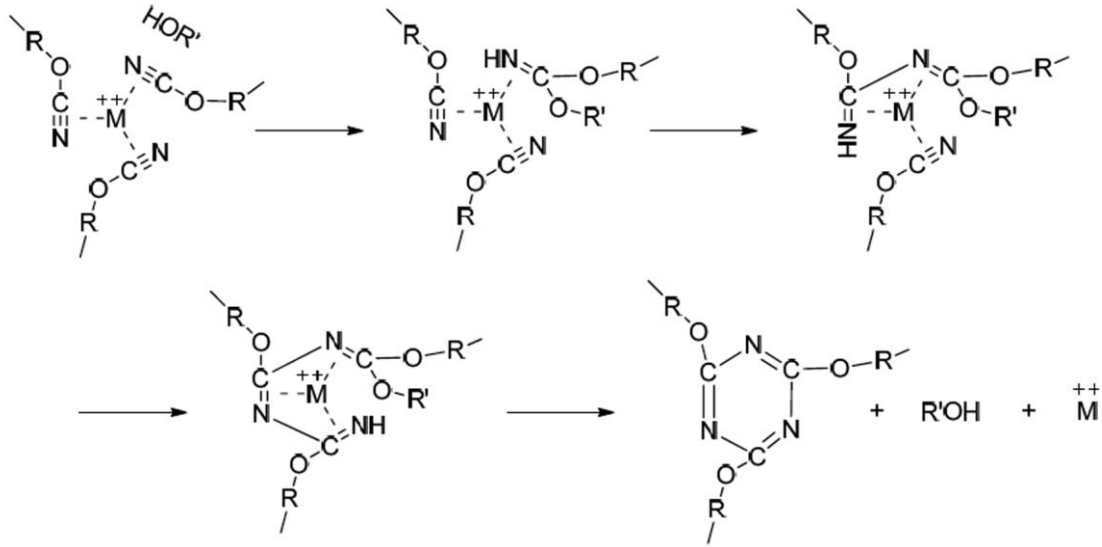
Şekil 1.8. Fenolün küçük bir miktarı ile siyanat ester polimerizasyonu

Shimp, triazin polimerlerin jelleşmeden önce hareketliliğini koruduğu süre boyunca bunların otokatalitik polimerizasyon etkisini inceledi. Elde ettiği sonuçlarda; -OCN gruplarının %100 tepkimeye girmesinin zor olduğunu, çünkü jelleşmeden sonra moleküllerin belirgin bir şekilde hareketlerinin kısıtlandığını belirtti [27].



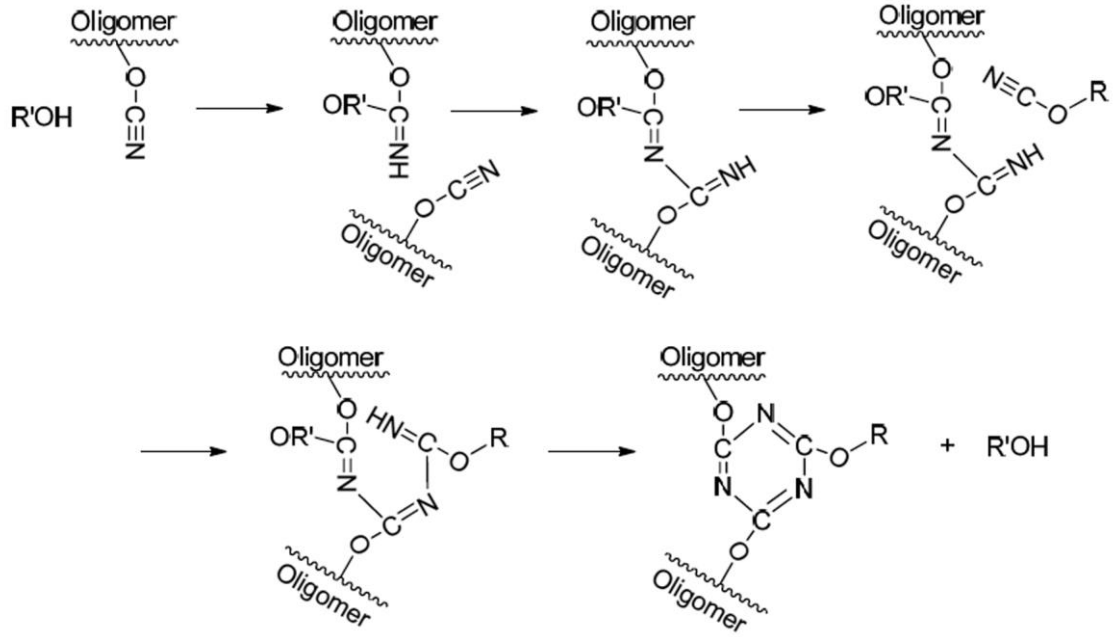
Şekil 1.9. Bisfenol A disiyanat esterinin izotermal polimerizasyonu

Siyanat esterlerin katalizörsüz polimerizasyonu 170-200 °C civarındaki sıcaklıklarda yavaş ilerleyen bir süreçtir. Ayrıca katalizörsüz sistemlerde polimerizasyon, belirli oranlarda sıcaklığın arttırılması ile monomer hareketliliğinden dolayı önemli ağırlık kaybına neden olabilir. Özel katalizör sistemlerinin eklenmesiyle daha iyi bir polimerleşme oranı elde edilebilir. Tipik olarak, ticari katalizör sistemler, karboksilat tuzları ve hidrojen verici alkil fenol gibi bir çözücünde çözünmüş bakır, çinko, manganez, kobalt, nikel gibi geçiş metallerinin şelatlarından oluşur. Shimp [27], bu geçiş metali karboksilatlar (aktif hidrojene sahip kataliz sistemler) için bir trimerizasyon mekanizması önermiştir. Şekil 1.10.'da gösterildiği gibi Shimp, aktif hidrojen kaynağı reaktif karbonik imidlerin işlevselliğini sağlarken, kümeleme ajanı olarak görev alan metaller üç -OCN grubunu bir araya getirmek için karmaşık bir yapı oluşturduğunu öne sürdü. Trimerizasyon, ağırlıklı olarak Şekil 1.11.'de gösterilen kademeli büyüme mekanizması ile hareket ettiğinde, koordinasyon metal katalizörü jelleşme sonrasında çok etkili değildir [1].



Şekil 1.10. Geçiş metali karboksilatlar tarafından trimerizasyon katalizi

Siyanat esterlerin ısıtılmasıyla oluşan reaksiyon epoksilere göre daha fazla enerji gerektirir. Yaklaşık olarak bu enerji değeri epoksilerde 50-58 kJ/mol iken, siyanat esterlerde 105 kJ/mol'dür [19]. Bu çok hızlı polimerleşme döngüleri ve kalın kompozit oluşumu gibi durumlarda aşırı ekzotermik reaksiyonlarda, kontrolsüz ısınmaya yol açabilir [1].



Şekil 1.11. Trimerizasyon sürecinde adım büyüme mekanizması

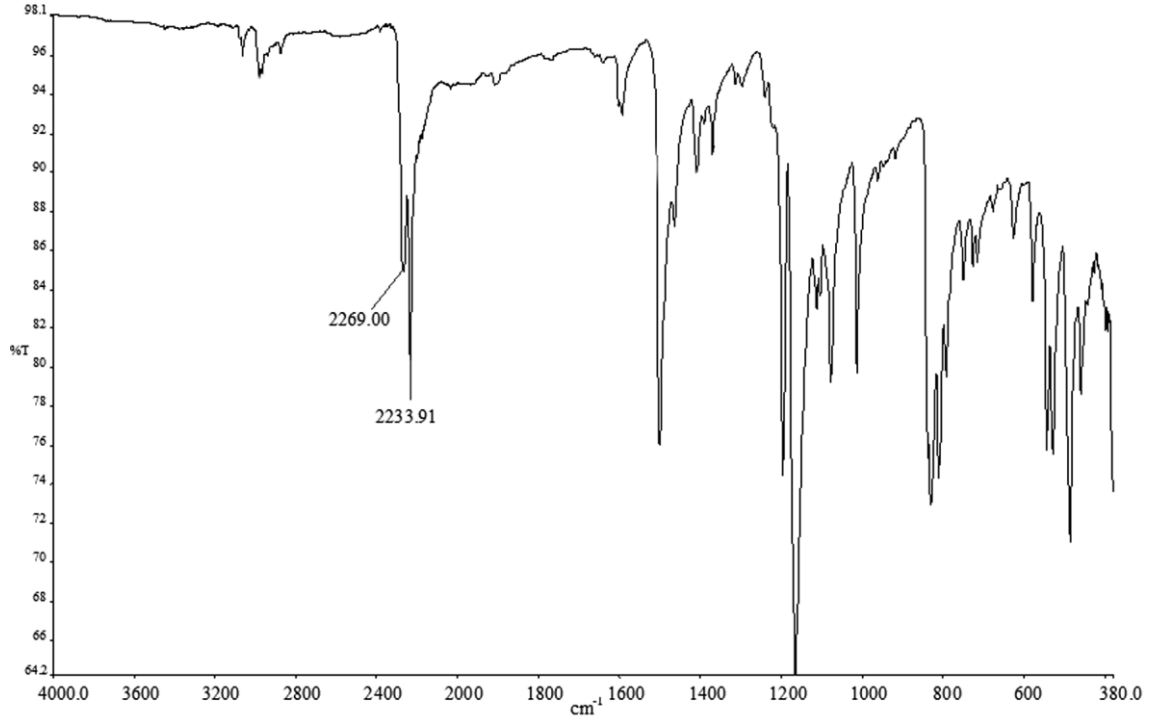
1.2.4. Siyanat esterlerin karakterizasyonları

Siyanat ester monomer ve polimerizasyon reaksiyonları spektrofotometrik metotlar ile karakterize edilir.

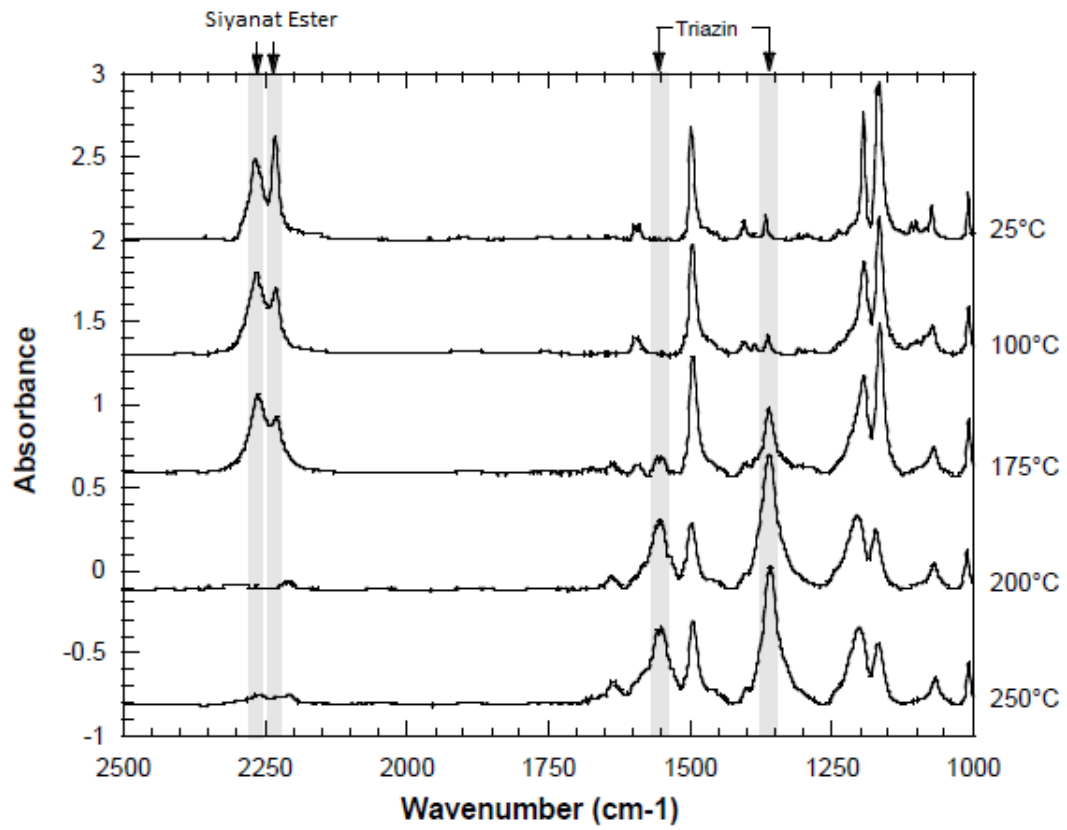
1.2.4.1. İnfrared spektroskopileri

İnfrared spektroskopisinde siyanat esterler -OCN grubunun 2230 cm^{-1} ve 2270 cm^{-1} 'de vermiş olduğu dublet titreşim bandından karakterize edilirler. Ayrıca herhangi bir siyanat ester monomer reaksiyonunda giriş maddesi olan difenol bileşiğindeki -OH grubunun $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ 'de vermiş olduğu yayvan bandın kaybolmasından reaksiyonun tamamlandığı anlaşılır [28].

Siyanat ester monomerlerin ısıtılması ile gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonu da infrared spektroskopisinde takip edilebilir. Polimerizasyonun gerçekleşmesi -OCN grubunun 2230 cm^{-1} ve 2270 cm^{-1} 'de vermiş olduğu dublet titreşim bandının kaybolması ve triazin halkasındaki N-C=N grubunun 1370 cm^{-1} 'de ve N-C-O grubunun 1565 cm^{-1} 'de vermiş olduğu gerilme bantlarının oluşmasından anlaşılır [29].

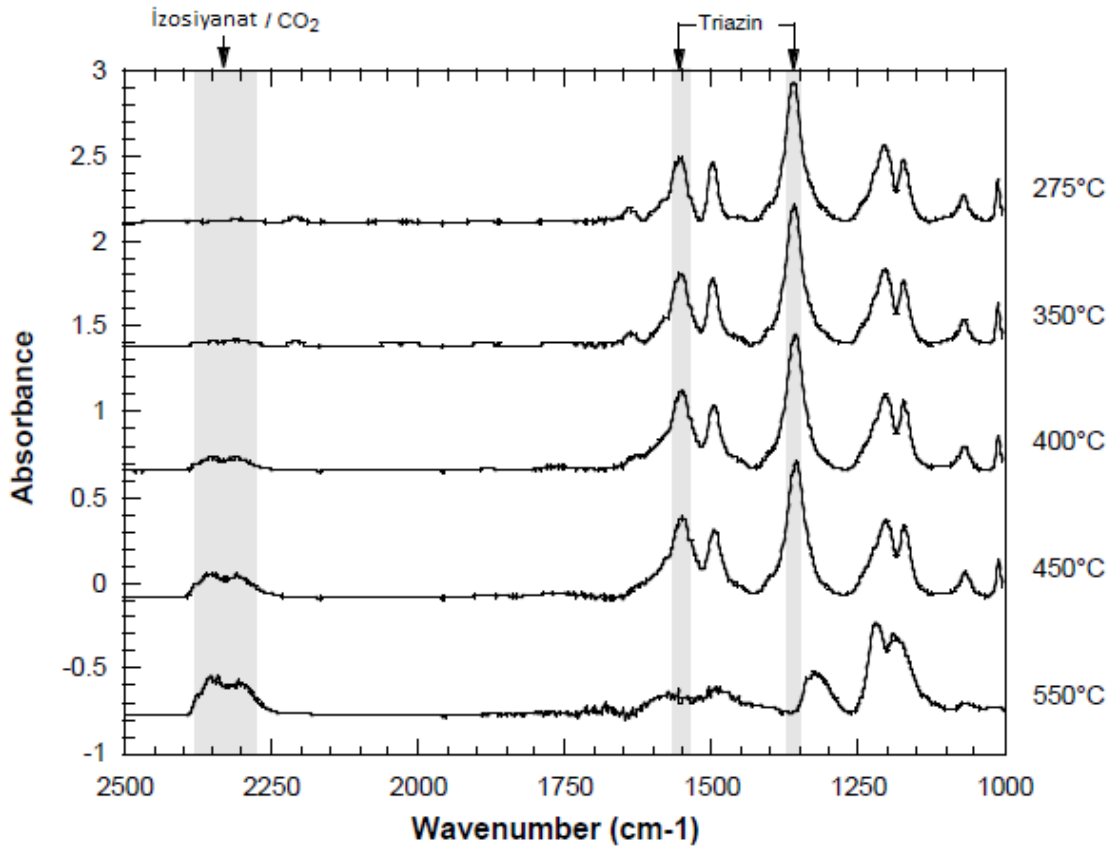


Şekil 1.12. Siyanat esterlerin infrared spektroskopisi



Şekil 1.13. Siyanat ester polimerizasyonunun infrared spektroskopisi ile takibi

Ayrıca infrared spektroskopisinde siyanat esterlerin termal degradasyonu da takip edilebilir. Siyanat esterler degradasyona uğradıklarında triazin halkası parçalanarak izosiyanatlar açığa çıkar. Dolayısıyla triazin halkasındaki N=C=N grubunun 1370 cm^{-1} 'de ve N-C-O grubunun 1565 cm^{-1} 'de vermiş olduğu gerilme bantlarının kaybolması, izosiyanat ve CO_2 'den kaynaklanan 2280 cm^{-1} 'de oluşan titreşim bandının oluşmasından termal bozunmanın gerçekleştiği anlaşılır [30].

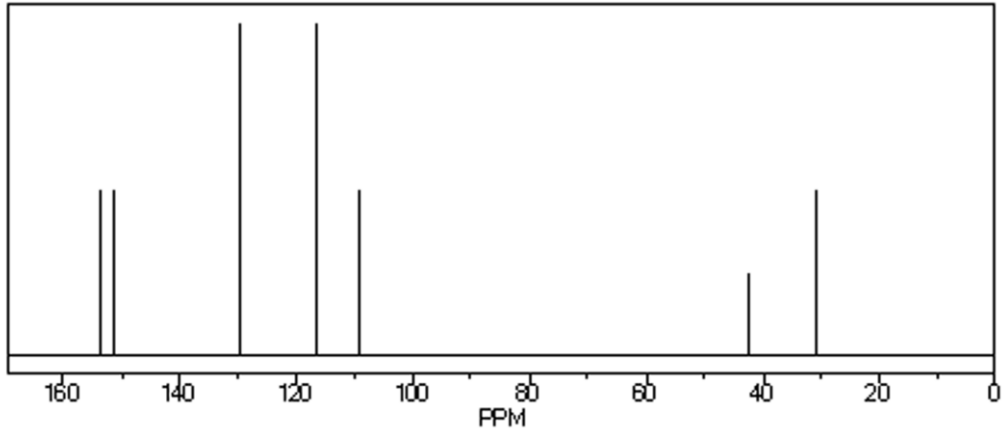


Şekil 1.14. Siyanat ester degradasyonunun infrared spektroskopisi ile takibi

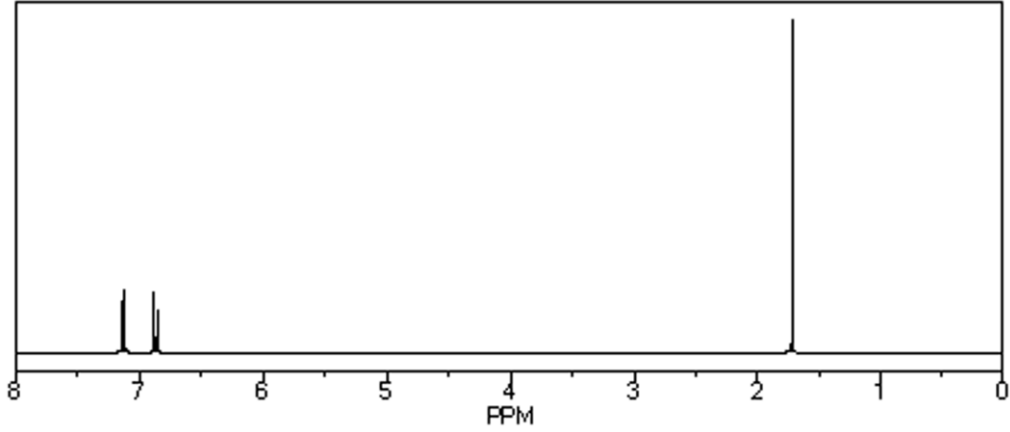
1.2.4.2. Nükleer manyetik rezonans spektroskopileri

^{13}C -NMR spektroskopisinde; siyanat ester monomerler, siyanat grubunda bulunan karbon atomuna ait 109.2 ppm 'de görülen pik ile karakterize edilir [31].

^1H -NMR spektroskopisinde ise; 5.35 ppm 'de görülen $-\text{OH}$ grubuna ait yayvan pikin kaybolması ile siyanat ester monomer sentezinin gerçekleştiği anlaşılır [32].



Şekil 1.15. Siyanat esterlerin ^{13}C -NMR spektroskopisi



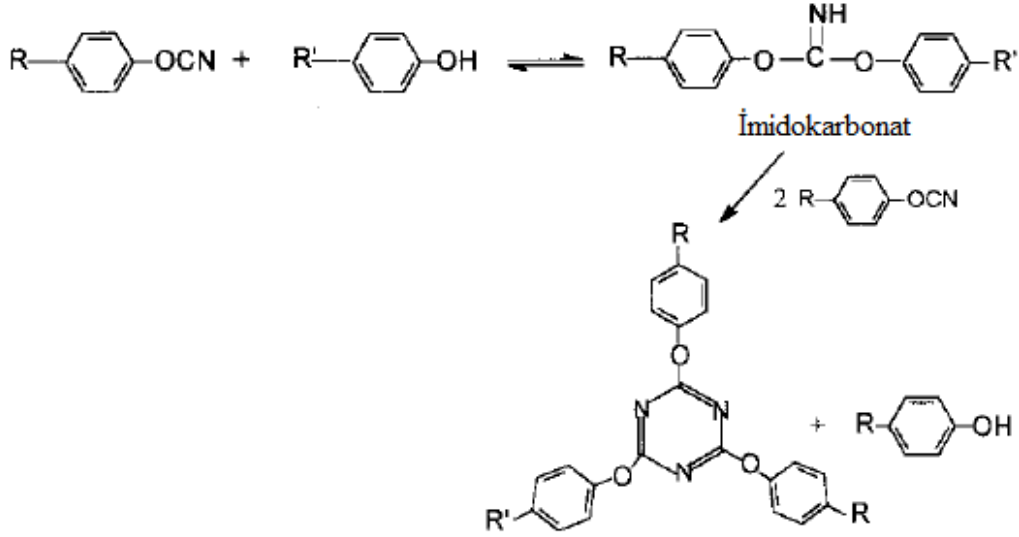
Şekil 1.16. Siyanat esterlerin ^1H -NMR spektroskopisi

1.2.5. Siyanat esterlerin reaksiyonları

Alifatik siyanat esterlerin aksine, aril siyanat esterler aril izosiyanat oluşturmak için yeniden düzenlenmezler. Ayrıca $-\text{OCN}$ grubunun karbon atomu elektronegatif O ve N komşuları nedeniyle güçlü elektrofildir. Sonuç olarak, nükleofilik reaktifler ile düşük koşullarda bile kolaylıkla reaksiyona girerler [33]. Aril siyanatların (Ar-OCN) $-\text{OCN}$ grubuna elektrofilik katılma reaksiyonu, aril nitrillere (Ar-CN) göre daha yavaş ilerler. Ayrıca aril siyanatların alkil halojenürler, sülfonatlar ve dialkilsülfatlar ile yapılan denemelerinde reaksiyon vermediği gözlemlenmiştir [6,34].

Siyanat esterlerin reaksiyon verdiği gruplar ana hatları ile aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir [33,35].

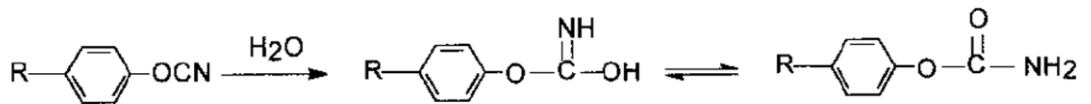
- O, S veya N atomu üzerindeki bir asidik H'e sahip nükleofiller (ArOH, RSH, R'RNH gibi...).



Şekil 1.17. Siyanat esterlerin fenoller ile reaksiyonu

Fenoller bir baz varlığında aromatik siyanatlar ile reaksiyona girdiğinde bisaril imidokarbonat yapısı oluştururlar. Siyanat ester ile birlikte bu ara maddenin reaksiyonu siyanürat (s-triazin) türevlerinin oluşumuna yol açar [18].

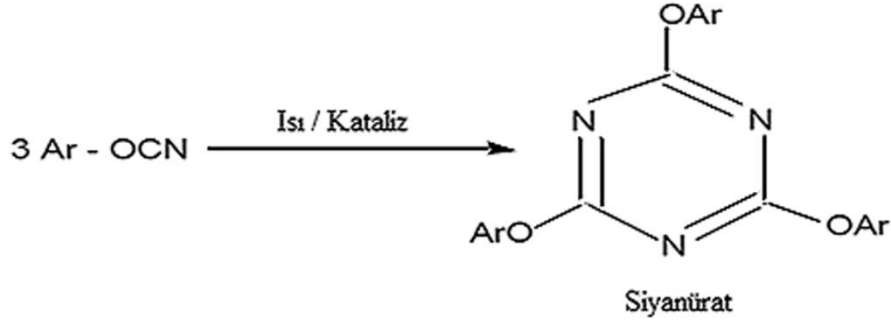
- Nükleofilik bir karbon atomuna sahip reaktifler, C* (C*H₂(CN)₂, C*H₃MgX, HC*N gibi...) [33].
- O, S veya N atomu üzerindeki toplam iki ya da daha fazla asidik hidrojene sahip nükleofiller (H₂O, H₂S, NH₃, RNH₂, NH₂OH gibi...)



Şekil 1.18. Siyanat esterlerin su ile reaksiyonu

Siyanat esterlerin su ile reaksiyonu sonucu karbamatlar oluşur [13].

- Doğrudan halka kapanması ile s-triazin yapısı oluştururlar [36,37].



Şekil 1.19. Siyanat esterlerin doğrudan halka kapanma reaksiyonu

- Aril siyanat esterler; amidler ($RCONH_2$), hidroksiamikasitler ($HON=C(OH)R$), ve karboksilik asitlerden ($RCOOH$) su çekici ajan olarak kullanılabilirler [33].
- Ditiyokarbonatlar ve tiyokarboksilik asitler gibi organik bileşiklerden H_2S 'i ayırmak için kullanılabilirler [33].

1.2.6. Siyanat esterlerin yapısal özellikleri

Siyanat esterler önemli yapısal özelliklere sahiptirler. Bunlar;

- Benzen ve triazin halkalarından kaynaklı yüksek aromatik yapısının bulunması
- Ağ yapısının simetrik düzenlenmesi
- Hidrojen bağlarının bulunmaması ve dengeli dipol kuvvetlerin olması
- Oksijen bağlarının bol bulunması
- Makul ölçüde çapraz bağ yoğunluğunun bulunması
- Daha uzun ve daha esnek moleküllere sahip olmasıdır.

Siyanat esterlerin sahip olduğu bu yapısal özellikler, onların ayırt edici özelliklerine katkıda bulunur [38].

1.2.7. Siyanat esterlerin ayırt edici özellikleri

Yüksek termal kararlılık

Termal kararlılık, elektronik devrelerin üretiminde ve havacılık sektöründeki organik kompozitlerin uygulanmasındaki en önemli özelliklerdendir. Termal kararlılık kimyasal bağların kuvvetlerine bağlı olarak değişiklik gösterir. Siyanat esterler yaklaşık 400 °C'ye kadar termal kararlılık gösterirler. Bunların yüksek termal kararlılıkları benzen ve triazin halkalarından gelen oldukça fazla aromatik yapıdan kaynaklanır [39-42].

Düşük Yanma Özelliği

Yanmazlık özelliği, termal ve termal oksidatif kararlılık ile yakından ilişkilidir. Siyanat esterlerin yanma özelliği havacılık sektöründeki kompozit materyaller için önemlidir. Aromatik polimerler karakter yapısı olarak doğal bir yapıya sahiptir ve genellikle düşük yanma özelliği gösterirler. Geçmiş çalışmalar siyanat esterlerin düşük yanma özelliğine sahip olduğu ve dışarıya alev çıkarmadan kendi kendine sönmeye eğiliminde olduğunu göstermiştir [43,44].

Düşük Dielektrik Sabiti ve Düşük Su Absorbsiyonu

Siyanat esterler, merkez bir elektropozitif karbon atomunun çevresinde elektronegatif oksijen ve azot atomlarının simetrik bir biçimde düzenlenmesi sonucu, güçlü dipollerin olmaması nedeniyle düşük dielektrik sabiti ve nem absorpsiyonuna sahiptir [45]. Bu özellikler elektronik ve havacılık uygulamalarında dizayn edilen matriks reçinelerde büyük öneme sahiptir [38].

Yüksek Camı Geçiş Sıcaklığı (T_g)

Halka formundaki siklotrimerizasyon polimerleşme reaksiyonu, karbon (çoğu bisfenol öncüleri) veya oksijen (siyanürat) atomlarının biri tarafından aromatik halkaya bağlanması ile yüksek bir konsantrasyon oluşturur. Böylece siyanat esterlerin camı geçiş sıcaklığı (T_g) lineer zincir yapılarının olmaması ve yüksek çarpaz bağ yoğunluğu nedeniyle 190-290 °C arasında bir değere sahiptir [46].

Kimyasallara Karşı Üstün Direnc

Polisiyanürat polimer yapısı çok esnektir ve bu yapılar çözücüler, yağlar ve elektronik devrelerin üretiminde kullanılan diğer kimyasallara karşı direncinin iyi olduğu Shimp tarafından bildirilmiştir [43-47].

Mükemmel Yapışma

Yüksek performans ve yüksek sıcaklıklarda yapışma çoğu uygulama için gereklidir. Siyanat esterler kuvvetli polar gruplarına sahip olmamasına rağmen metale, cama ve karbon fiberlere mükemmel bir yapışma özelliği gösterirler [46].

Çok Yönlü İşleme Özelliği

Çoğu kristalin siyanat ester monomerler 100 °C altında erirler ve hemen soğutma ile oda sıcaklığında viskoz sıvı olabilirler [48]. Daha viskoz sıvılar ile karıştırıldığında, %30 konsantrasyonlarda bu kristalin monomerler seyreltici olarak işlev görürler. Amorf siyanat ester monomerler molekül ağırlığına bağlı olarak oda sıcaklığında düşük viskoz sıvılardan yarı katıya kadar değişik fiziksel formlarda bulunabilirler [38].

Bu özelliklerin yanı sıra siyanat esterler;

- çeşitli katkı maddeleri ile iyi uyum gösterme
- yüksek mukavemet ve tokluk
- düşük gaz çıkışı
- düşük radyasyon geçirgenliği
- raf ömrünün uzun olması gibi avantajlara sahiptir.

Bu gibi üstün özelliklere sahip olmanın yanı sıra siyanat esterlerin;

- işleme sırasında neme karşı duyarlılık
- yüksek maliyetleri gibi dezavantajları da vardır.

1.2.8. Siyanat esterlerin uygulama alanları

Ticari siyanat esterler 1976'dan beri çok katmanlı elektronik devrelerde, cam veya aramid fiber ile kullanılmaktadır. Uygun camsı geçiş sıcaklığı, sinyal hızını arttıran düşük dielektrik sabiti, minyatür uygulamalara elverişli olması ve iyi kopma mukavemeti göstermesi siyanat esterleri bu alanda oldukça cazip kılmaktadır. Siyanat ester çok katmanlı elektronik devreler, ticari olarak yüksek hızlı anakartlara sahip süper bilgisayarlar için üretilmektedir. Siyanat esterlerden 600 MHz'dan 12 GHz'a kadar olan yüksek frekanslı devreler, kablosuz iletişim sistemleri için tasarlanmaktadır. Bunun sonucu olarak takip sistemlerinin kullanımı daha hızlı gelişme göstermektedir [46].

Siyanat esterlerin önemli özellikleri havacılık uygulamaları için de cazip hale gelmiştir [45,46,49]. Siyanat esterlerin uçucu yan ürünleri olmadığından düşük gaz çıkışı, düşük dielektrik sabiti, iyi termal kararlılık ve düşük yanma eğilimi gibi özellikleri havacılık uygulamaları için çok önemlidir. Siyanat esterler havacılıkta radar gibi yüksek frekanslı uygulamalarda ve ileri düzey askeri uçakların üretiminde kullanılmaktadır. Bu üstün özelliklerin yanı sıra siyanat esterler oldukça kırılgen yapıya sahip olduklarından dolayı, uçak gövdelerinde kullanılabilecek kadar dayanıklı değillerdir [38].

Siyanat esterler polar gruplara sahip olmamasına rağmen metal, cam ve karbon esaslı malzemelere mükemmel yapışma özelliği gösterirler [50-57]. Siyanat ester formülasyonları mikrodalga uygulamalarında yapısal filmleri birbirine yapıştırmada yaygın bir şekilde kullanılır [58].

Bu önemli üç uygulama alanının dışında siyanat esterler;

- floropolimerlerin yerine fotoğraf makinası lenslerinde
- kablosuz kumanda sistemlerinde
- üstün özellikli koruyucu pencerelerde
- anten olarak mikrodalga iletişim sistemlerinde kullanılır.

1.3. Kompozit Malzemeler

Kompozit malzemeler, birbirinden ayrı iki ya da daha fazla malzemenin makro seviyede bir araya gelmesiyle oluşturulan ve meydana geldiği malzemelerden farklı özellikler gösteren yeni tür malzemelere denir. Kompozitlerin, bileşiklerden ve alaşımlardan farkı, yapıyı oluşturan bileşenlerin birbirleri içerisinde çözünmemeleri, kimyasal reaksiyona girmemeleridir. Kompozit malzemeler genellikle taşıyıcı görev yapan “bağlı faz (takviye malzemesi - reinforcement)” ve bunların etrafını sarıp bir arada tutmaya ve desteklemeye yarayan “matris faz” olmak üzere iki grup maddeden oluşur ve matris ve takviye kısımlarının arasında bir ara faz (interphase) bulunur. Takviye kısmı süresiz, sert ve daha kuvvetli iken matris kısmı daha az sert, daha zayıf ve süreklidir. Bu iki malzeme grubundan, takviye malzemesi kompozit malzemenin mukavemet ve yük taşıma özelliğini, matris malzeme ise plastik deformasyona geçişte oluşabilecek çatlak ilerlemelerini önleyici rol oynamakta ve kompozit malzemenin kopmasını geciktirmektedir [59-62]. Kompozit malzemelerin oluşturulmasındaki amaç, kullanılan malzemelerin özelliklerinden faydalanarak kullanım amacına uygun farklı özelliklere sahip güçlü malzemeler elde etmektir. Bu malzemeler makro boyutta birleşerek oluştuklarından, mikroskobik boyutta heterojen ancak makroskobik boyutta homojen bir malzeme gibi davranmaktadır. Bu maddeler birbirlerinden farklı fiziksel özelliklere sahiptir ve bir araya getirilmeleri ile oluşan kompozit malzeme, her ikisinden farklı özelliklere sahiptir.

Kompozitlerde matris olarak kullanılan malzemeler:

- Polimerler (termosetler ve termoplastikler)
- Metaller
- Seramikler

1.3.1. Kompozit malzemelerin temel özellikleri

- Sağlamlık ve Hafiflik: Kompozit malzemelerde önemli olan, üstün sağlamlığa karşılık hafif bir ağırlık oranı olmasıdır. Polimer kompozitlerde yoğunluk genelde $1.5-2.0 \text{ gr/cm}^3$ arasında, metal kompozitlerde ise $2.5-4.5 \text{ gr/cm}^3$ olmakla beraber özellerde sıçrama görülebilir. Seramik kompozitler ise ikisinin arasındadır.

- Tasarım Esnekliği: Üretimde istenilen şeklin verilebilmesi.
- Rijitlik ve Boyut sabitliği: Üretim sonrası aldığı şekli koruması.
- Yüksek Mekanik Özellikler: Yüksek çekme, basma, darbe, yorulma dayanımları.
- Yüksek Kimyasal Direnç: Çeşitli kimyasal maddeler, asitler ve çevre etkilerine dayanıklı olması.
- Yüksek Isı Dayanımı.
- Elektriksel Özellik: Tamamen yalıtkan oldukları gibi iletken özellikte de üretilebilirler.
- Yüzey Uygulamaları: Üretim aşamasındaki katkılarla kendinden renkli halde üretilebilirler.
- Kesilip Delinebilme Özellikleri: Ahşap gibi rahatlıkla kesilebilir ve delinebilirler [60,61].

1.3.2. Kompozit malzemelerin avantajları

- Yüksek dayanıklılık / yoğunluk oranına sahiptirler.
- Yüksek modülüs / ağırlık oranına sahiptirler.
- Kimyasallara, korozyona ve hava şartlarına dayanıklıdır.
- Farklı mekanik özellikler elde etmek için farklı katmanlarda ve farklı kombinasyonlarda yeni bir malzeme inşa edilebilir.
- Karmaşık parçaların tek olarak üretilebilmesi sayesinde parça sayısı ve üretim süresi kısalmıştır.
- Uzun yorulma ömrüne sahiptirler.
- Düşük ısı genleşme katsayısına sahiptirler [62].

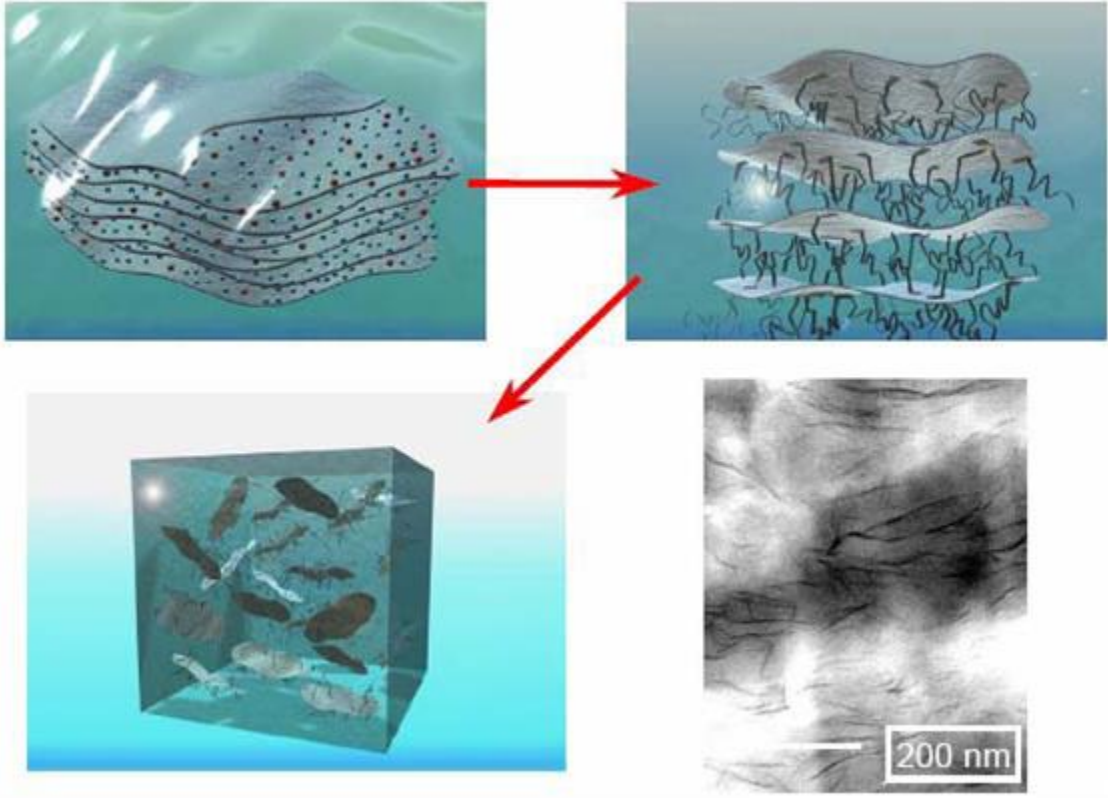
1.3.3. Kompozit malzemelerin dezavantajları

- Hammaddeleri pahalıdır.
- Raf ömürleri sınırlıdır. Bazı türlerin soğutulmuş olarak saklanması gerekir.
- Kırılgan (gevrek) malzeme olmalarından dolayı kolaylıkla zarar görebilirler.

- Malzemenin kalitesi üretim yöntemlerine bağlıdır. Standartlaşmış bir kalite yoktur.
- Değişik doğrultularda değişik özellikler gösterebilirler.
- Malzemelerin içindeki hava zerrecikleri, malzemenin yorulma özelliklerini olumsuz yönde etkiler.
- Çekme, basma, kesme türü operasyonları liflerde açılmaya neden olduğundan, bu tür malzemelerde hassas imalattan söz edilemez [62].

1.4. Nanokompozit Malzemeler

Nanokompozitler bir matris içerisinde nanometre (10^{-9} m) büyüklüğünde parçacıkların dağılması ile oluşan malzemelerdir [63]. Nano parçacıkların ilavesi ile ürünlerde ışığa ve aleve direnç, güçlü mekaniksel ve ısı performans ile gazlara karşı yüksek bariyer özellikleri sağlanmaktadır. Nano materyaller bir, iki veya üç boyutlu olabilmektedirler. Tek boyutlu nano materyaller, çok ince yüzey filmleri veya kaplamaları (2-3nm-<100nm arasında değişebilmektedir) alanında kullanılabilmektedir. İki boyutlu nano materyaller, nanolif veya karbon nanotüpleri kapsamaktadır. Havacılık, uzay gemileri, otomobil endüstrisi ve balistik tekstillerde kullanımı için son derece yüksek mukavemete sahip nanokompozit üretiminde kullanılmaktadır. Üç boyutlu yapıdaki nano materyaller (nanoslika ve nanoalümina gibi) yumuşatma, antimikrobiyal, yağ ve kir iticilik bitim işlemleri, güç tutuşurluk gibi çok geniş bir yelpazede kullanılmaktadır [64]. Titanyumdioksit, alüminyum oksit, çinko oksit ve magnezyum oksitin sentetik lifler içine ilave edilmesiyle fotokatalitik etki, UV absorblama, elektriksel iletkenlik ve fotooksidasyon etkilerine sahiptirler. Metal oksitlerin nano partiküllerine ilişkin yapılan yoğun çalışmalar askeri alanda ve insan sağlığı alanında kullanımları üzerinde yoğunlaşmıştır. Bunlar arasında antimikrobiyal özellik, kendi kendini temizleyebilme ve UV koruma sayılabilmektedir. Örneğin dolgu materyali olarak ZnO kullanılan naylon liflerinin etkili bir UV koruma yanında antistatik özellik de kazandığı ifade edilmektedir. Bu durum kir iticilik işlemlerinde de avantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. TiO_2/MgO nanopartikülleri ile üretilen kompozit lifler kendi kendini sterilize etme özeliğine sahiptir.



Şekil 1.20. Farklı nanokompozit yapıları: a) Konvansiyonel faz-ayrımli mikrokompazit, b) Sıralı şekilde araya eklenmiş kompozit, c) Pullar halinde dökülmüş nanokompazit [65]

1.4.1. Polimerik nanokompazitler

Kompazit malzemelerde polimer esaslı matrislerin yanı sıra metal, seramik türevi malzemeler de matris olarak kullanılmaktadır. Diğer matrislerin kullanılmasına rağmen kompozit malzemelerin % 90'ı polimer esaslı matrislerle üretilmektedir [63]. Polimerlerin kullanım alanlarının çeşitlenerek artması dolayısıyla kullanımlarının gerektirdiği mekanik, ısı ve elektriksel özellikleri sağlayan polimerlerin geliştirilmesi ya da mevcut polimerlerin katkı maddeleri ile istenilen özelliklere getirilmesi önem kazanmış ve bu yönde yapılan çalışmalar artmıştır [66,67]. Polimerler genel olarak fiberler ve tanecikler ile takviye edilmektedir. Fiber takviyeli polimerik kompozit yapılarda, polimer matrisler çeşitli şekillere sahip fiberler ile takviye edilebilmektedir. Fakat günümüzde polimer matrisler nano boyutlara sahip tanecikler ile de takviye edilmeye başlanmış ve elde edilen kompozit malzemeler polimerik nanokompazitler

olarak adlandırılmıştır. Dolgu parçacıklarının nanometrik boyutlarından dolayı nanokompozitler yüksek alan / hacim oranlarına sahiptir ve çok düşük kil yoğunluklarında bile fazlar arası etkileşim alanı çok geniş olduğundan fiziksel ve mekanik özelliklerinde çok önemli artışlar görülebilmektedir [64]. Endüstriyel termoplastik ve termoset polimerlerin nanokompozitlerinin geliştirilmesi için araştırma çalışmaları hızla artarak devam etmektedir. Özellikle poliolefinler (PE, PP) gibi apolar yapıları polimerlerin nanokompozitlerinin hazırlanmasında büyük zorluklar bulunmaktadır [68].

Polimer matrisli nanokompozit malzeme üretmek amacıyla çeşitli üretim yöntemleri üzerinde önemli çalışmalar sürdürülmektedir. Bunlar, eriyik harmanlama, yerinde polimerizasyon ve diğer tekniklerdir. Bu yöntemlerden her biri, amaçlanan kompozit özelliklerine ve üretim verimliliğine uygun olarak tercih edilir [69]. Birçok araştırmacı tarafından genellikle eriyik harmanlama, ekstruzyon ve basınçlı kalıplama yöntemlerinin birleşimi genel olarak tercih edilmektedir. İstenen özellikte polimer matrisli nanokompozit numune elde edebilmenin ön koşulu taneciklerin matris içerisinde düzenli dağılmış olmalarıdır [66].

1.4.2. Polimerik nanokompozitlerin kullanım alanları

Günümüzde kaynakları her geçen gün azalan doğal malzemelere alternatif olan polimerler, yaygın bir uygulama alanına sahiptirler. Polimerlerin işlenme kolaylığı, mekanik davranışları, esnek yapıları ve düşük yoğunluğa sahip olmaları önemli avantajlarıdır [70]. Polimerik nanokompozitlerin kullanıldığı çeşitli alanlar Şekil 1.21.'de gösterilmiştir.

Polimerik kompozitler daha çok elektronik endüstrisi, otomotiv sanayi, uçak sanayi alanlarında kullanılmaktadır. Örneğin, elektronik endüstrisinde kullanılan polimerlerin yüksek ısı iletkenliğe sahip olmaları istenmektedir, Bu yüzden ısı iletken olan polimerler üzerine çalışmalar yapılmaktadır [66]. İlk defa Toyota araştırma laboratuvarlarında polimerizasyon ile birleştirilen kil-polimer nanokompozit olan organik ve mineral malzemeler, saf polimerlere göre çok daha üstün mekanik ve termal özellikler göstermişlerdir [71].



Şekil 1.21. Polimerik nanokompozitlerin kullanım alanları

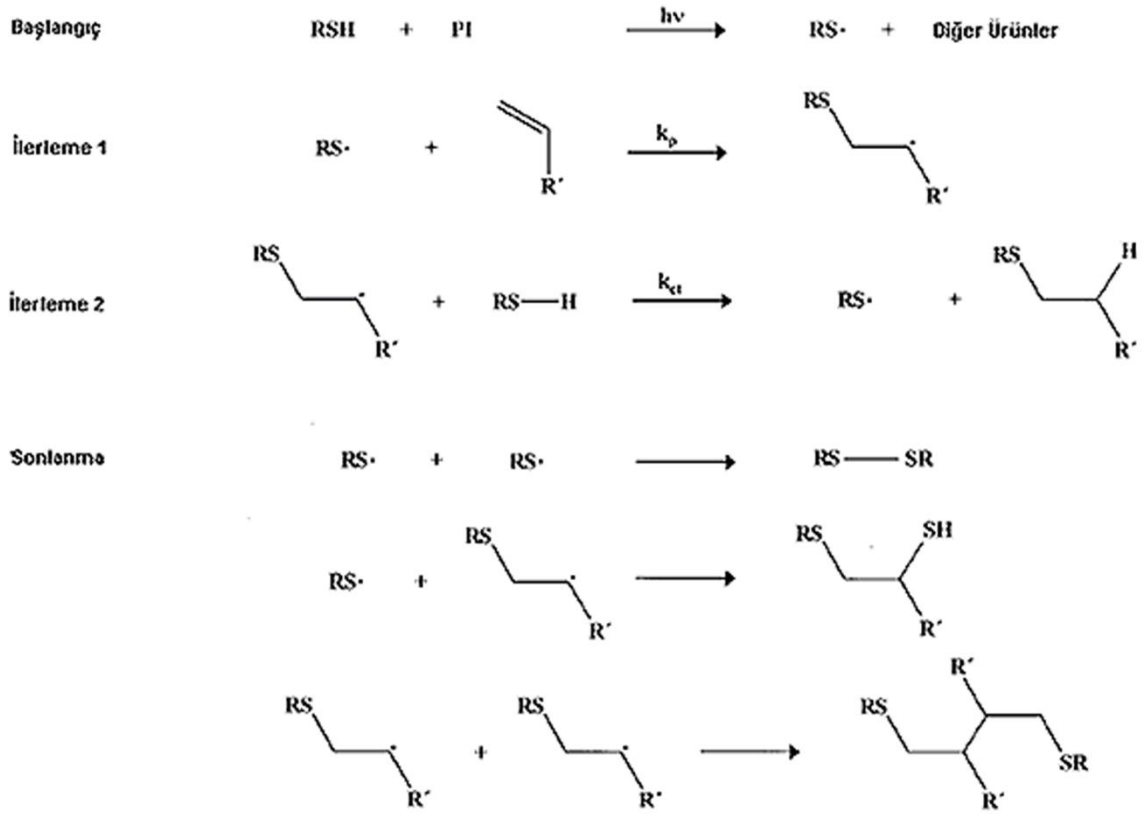
Yapılan birçok çalışma sonucunda, polimerik nanokompozitler günümüzde otomobillerde kullanılmaya başlanmıştır. Çok düşük dolgu maddesi içerikli malzemelerde, geleneksel talk dolgulu kompozitlere göre 10 kat daha hafif ve 10 kat daha mukavemetli durumdadır. Bu önemli özellik bu malzemeleri otomotiv için çok uygun kılmaktadır [64]. Polimerler yalıtkan malzemeler olmasına rağmen, son zamanlarda polimer matris içerisine iletken tanecikler katılarak elde edilen bazı iletken polimerik nanokompozitler geliştirilmiştir. iletken polimerlerin yaygın olarak kullanıldığı alanlar; şarj olabilen pil yapımı, elektronik alet (transistor, kapasitor, sensor) yapımı, iyon seçici elektrot yapımı, korozyon önleme, biyokimyasal analizler, foto elektrokimyasal hücreler ve elektoreolojik çalışmalardır [72].

Sağlık sektöründe de yoğun bir şekilde polimerik nanokompozit geliştirme ve kullanımı üzerine araştırmalar yapılmaktadır. N-İzopropil akril amid proteinler, DNA, RNA gibi biyomoleküllerin ayrılması ve saflaştırılması, çeşitli enzimlerin immobilizasyonu

amacıyla da kullanılmaktadır. Ülkemizde nanoteknoloji alanında en çok bu tür akıllı polimer olarak adlandırılabilen polimerleri geliştirme ve akıllı moleküllerle tepkime türünü kontrol altında tutma çalışmaları yapılmaktadır. Bazı araştırmacılar da nano tanecik şeklinde polimerleri hazırlayarak gen tedavisinde kullanılabilmesini hedeflemektedirler.

1.5. Tiyol-En Polimerizasyonu ve “Tiyol-En Click” Reaksiyonu

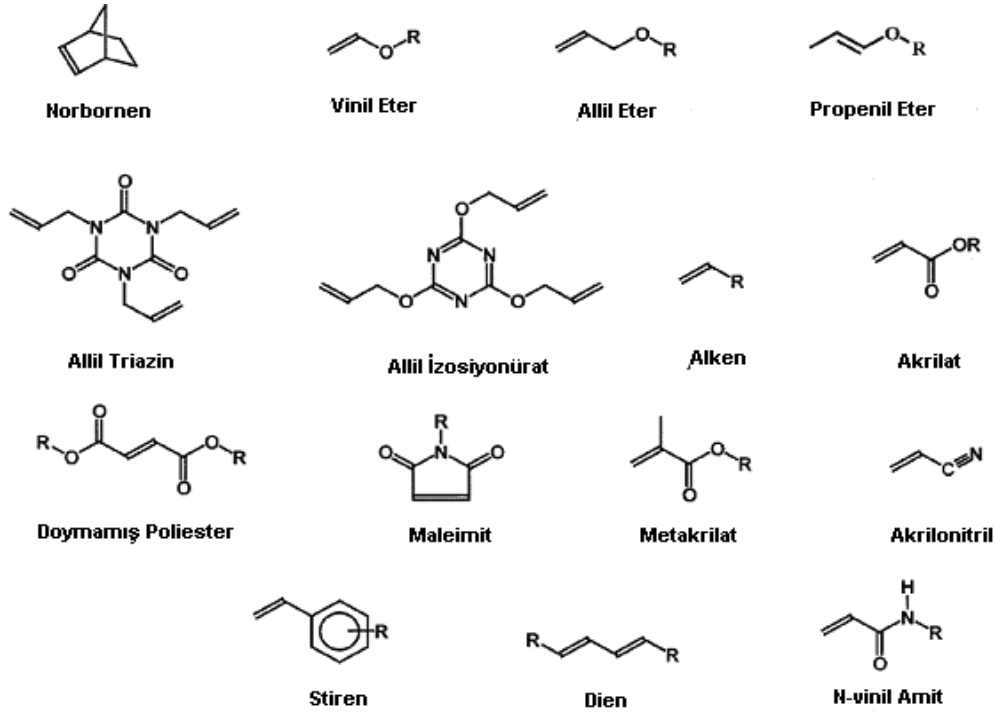
Tiyol-en polimerizasyonu ile ilgili yapılan ilk çalışmalar 1950’li yıllara dayanmaktadır. Tiyol-en polimerizasyonu serbest radikal mekanizması üzerinden ilerleyen basamaklı polimerizasyon sistemidir [73].



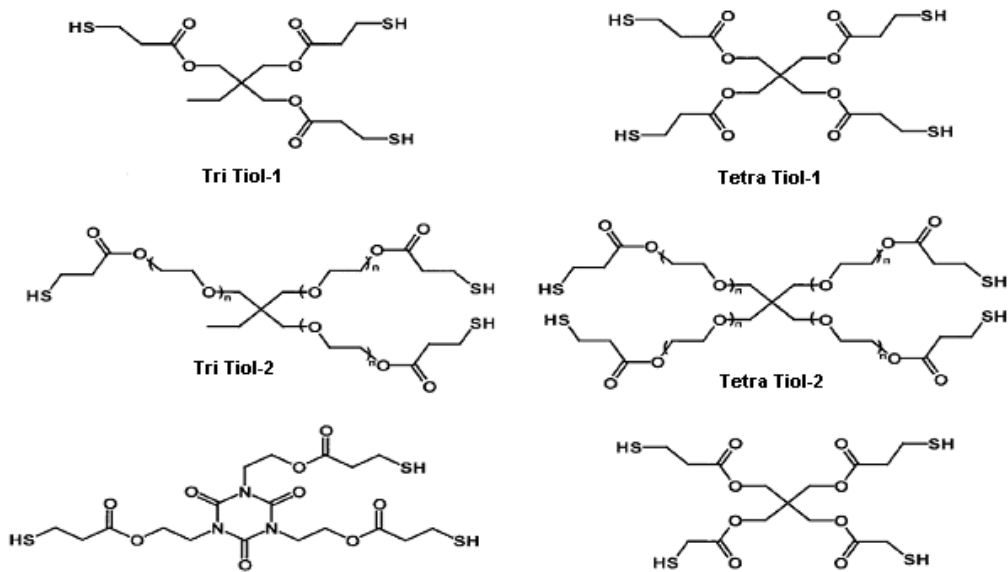
Şekil 1.22. Tiyol-en polimerizasyonunun temel mekanizması

Yukarıdaki mekanizmaya göre önce oluşan tiyol radikali –en grubunun çifte bağına katılır ve ardından çeşitli reaksiyonlar ile sonlanır. Dönüşüm –en grubunun elektron yoğunluğuna bağlıdır. Elektronca zengin –en grupları daha hızlı tükenirler. Tiyol-en sisteminin en önemli avantajı herhangi bir –en grubu ile reaksiyona girebilmesidir.

Polimerizasyon için genellikle iki ya da daha fazla fonksiyonelliğe sahip –en grubu ya da tiyol gereklidir. Sistemin bir diğer önemli avantajı ise oksijen inhibisyonunun son derece az olmasıdır [74].



Şekil 1.23. Tiyol-en polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılan –en monomerleri



Şekil 1.24. Tiyol-en polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılan tiyoller

1.5.1. Tiyol-en polimerizasyonunun avantajları

- Fotobaşlatıcısız sertleşebilme
- İyi yapışma
- Düşük büzülme
- Basamaklı polimerizasyon mekanizması nedeniyle viskozitenin ancak yüksek dönüşümlerde yüksek olması
- Herhangi bir –en molekülünün reaksiyona girebilmesi
- Sisteme esneklik sağlaması

Bu avantajlarının yanı sıra kullanılan tiyol bileşenlerinin kötü kokusu, hazırlanan malzemelerin düşük T_g ve düşük dayanıklılık göstermesi, sistemin dezavantajları olarak gösterilebilir [75].

Akrilat ve tiyol grupları üzerinden modifikasyonlar (“tiyol-en click reaksiyonu”) genellikle kısa sürede ve düşük sıcaklıklarda yapılabildiğinden molekülleri fonksiyonelleştirmede tercih edilen bir yöntemdir. “Tiyol-en click” reaksiyonunun tiyol-en polimerizasyonundan farkı; tek fonksiyonlu yapıya sahip olan tiyol veya en molekülleri kullanıldığı zaman “tiyol-en click” reaksiyonu gerçekleşir ve sonuç olarak molekül içinde polimerizasyon gerçekleşmeden sadece yapı istenilen fonksiyonel grup ile sonlandırılabilir.

1.6. Termal İletkenlik

Termal iletkenlik özellikle elektronik endüstrisinde oldukça önemlidir. Çünkü bir elektronik materyal ısındığında bünyesinde bulunan ısıyı derhal bertaraf etmek zorundadır. Aksi taktirde materyal ısınmaya devam edecek ve sonuçta termal degradasyona uğrayarak işlevini kaybedecektir [76].

Termal iletken polimerik malzemeler elektronik mühendisliği, soğutma sistemleri ve ısı ileticilerde kimyasal dayanım yönünden metallere kıyasla daha üstündür. Polimerlerin termal izolasyon özelliklerinden dolayı kullanılmaları sebebiyle bu teknolojiye önemli bir gelişmedir. Isı ileten polimer kompozitler, metallere göre indüklenmiş yoğunluk, arttırılmış korozyon, oksidasyon ve kimyasal dayanım, arttırılmış işlenebilirlik gibi yönleriyle avantajlara sahiptir. Ancak polimerlerin, sünme, ısıl dengesizlik ve kısıtlı işleme teknolojileri gibi bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Değişik türdeki

parçacıklarla dolgulandırılarak termal iletkenlikleri arttırılan polimerlerle ilgili birçok çalışma yayınlanmıştır. Aynı zamanda iki fazlı sistemleri tahmin edebilmek için birçok termal iletkenlik modeli öne sürülmüştür. Ancak bunların bir çoğunda kuvarz, Al_2O_3 , bakır, alüminyum nitrür (AlN) vb parçacıklarla dolgulandırılmış polimer kompozitlerin termal iletkenlik davranışları tartışılmıştır [77,78].

Metalik partiküllerin elektriksel iletkenliği daha iyidir. Bu nedenle metalik partiküllere örnek olan AlN, bor nitrür (BN), silikon karbit (Sic) ve berilyum oksit (BEO) gibi bazı seramik malzemeler, yüksek termal iletkenliği ve elektriksel dirençlerinden dolayı termal iletken dolgular olarak daha fazla önem kazanmıştır [79,80]. Seramik dolgulu kompozitlerin termal iletkenliği katkı malzemesinin yoğunluğundan [81], partikül boyutundan, boyut dağılımdan [82,83], yüzey işlemi ve karıştırma metotlarından [84] etkilenir [85].

Chang-Ming Ye ve çalışma arkadaşlarının yapmış oldukları araştırmada yüksek yoğunluklu polietilene (HDPE) hacimce %7 nanometre boyutunda grafit ilave edilmiş ve termal iletkenliği 1.59 W/mK olarak bulunmuştur. Ayrıca HDPE ile aynı hacimde mikrokompozitler hazırlanmış ve termal iletkenliği 0.78 W/mK olarak bulunmuştur [78,86,87].

Tablo 1.1. Bazı termal iletken katkı malzemelerinin termal iletkenliği

Malzemeler	Termal iletkenlik, 25 °C (W/mK)
Grafit	100~400 (on plane)
Karbon Siyahı	6~174
Karbon nanotüp	2000~6000
Elmas	2000
PAN bazlı Karbon Fiber	8~70 (along the axis)
Bakır	483
Gümüş	450
Altın	345
Aluminyum	204
Nikel	158
Boron Nitrit	250~300
Aluminyum Nitrit	200
Berilyum Oksit	260
Aluminyum Oksit	20~29

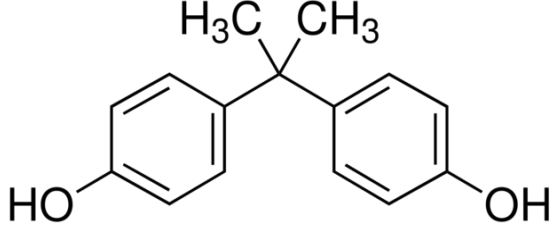
Tablo 1.2. Bazı polimerlerin termal iletkenlikleri

Malzemeler	Termal iletkenlik, 25 °C (W/mK)
Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE)	0.30
Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE)	0.44
Polipropilen (PP)	0.11
Polistiren (PS)	0.14
Polimetilmetakrilat (PMMA)	0.21
Naylon-6 (PA6)	0.25
Naylon-6.6 (PA66)	0.26
Polietilen terafitalat (PET)	0.15
Polibütillen terafitalat (PBT)	0.29
Polikarbonat (PC)	0.20
Poli (akrilonitril-bütadien-stiren) kopolimeri (ABS)	0.33
Polietereterketon (PEEK)	0.25
Polifenilen sülfid (PPS)	0.30
Polisülfon (PSU)	0.22
Polifenil sülfon (PPSU)	0.35
Polivinil klorid (PVC)	0.19
Poliviniliden difloride (PVDF)	0.19
Politetrafloroetilen (PTFE)	0.27
Polietilen vinil asetat (EVA)	0.34
Poliimid, Termoplastik (PI)	0.11
Polidimetil siloksan (PDMS)	0.25
Epoksi reçine	0.19

2. MATERİYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasallar ve Malzemeler

Bisfenol A



Üretici Firma: Sigma-Aldrich

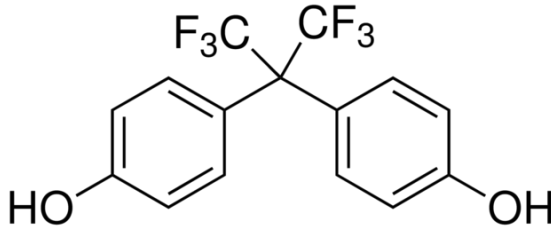
Molekül Formülü: $(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$

Molekül Ağırlığı: 228.29 g/mol

Kaynama Noktası: 220 °C

Saflığı: %97

Bisfenol AF (4,4'-(Hekzafloroizopropiliden) difenol)



Üretici Firma: Sigma-Aldrich

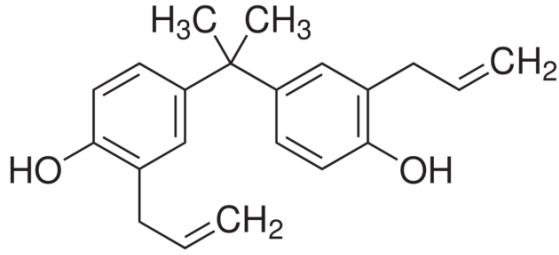
Molekül Formülü: $(CF_3)_2C(C_6H_4OH)_2$

Molekül Ağırlığı: 336.23 g/mol

Erime Noktası: 160-163 °C

Saflığı: %97

2,2'-Diallilbisfenol A



Üretici Firma: Sigma-Aldrich

Molekül Formülü: $(\text{CH}_3)_2\text{C}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{OH}]_2$

Molekül Ağırlığı: 308.41 g/mol

Yoğunluğu: 1.08 g/mL

Saflığı: %85

Siyanojen Bromür

Üretici Firma: Sigma-Aldrich

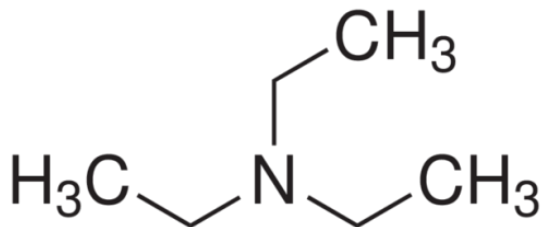
Molekül Formülü: BrCN

Molekül Ağırlığı: 105.92 g/mol

Kaynama Noktası: 61-62 °C

Saflığı: %97

Trietilamin



Üretici Firma: Sigma-Aldrich

Molekül Formülü: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$

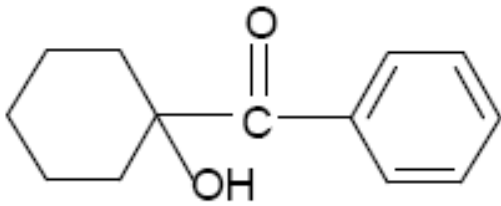
Siyah Nano Elmas Tozu

Partikül Boyutu:	4-6 nm
Yüzey Alanı:	315.58 m ² /gr
Özgül Ağırlığı:	3.14 gr/cm ³
Saflığı:	%50
Grafıt:	%46
Görünüm:	Opak Siyah
Morfoloji:	Küresel

Boron fosfat

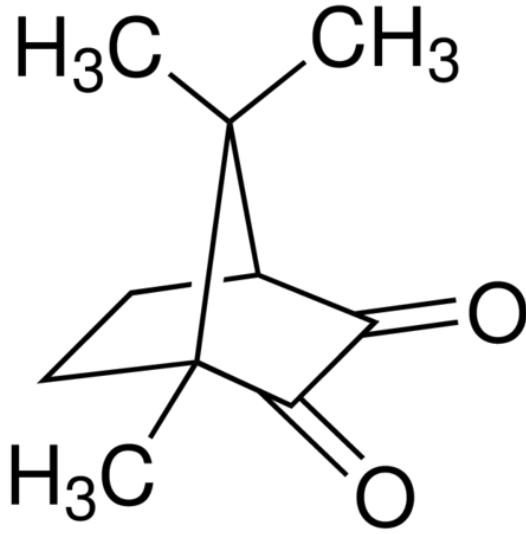
Üretici Firma:	Sigma-Aldrich
Molekül Formülü:	BPO ₄
Molekül Ağırlığı:	105.78 g/mol
Yoğunluğu:	2.52 g/mL
Saflığı:	%99.995

Irgacure 184 (1-Hidroksi-sikloheksil-fenil-keon) (Fotobaslatıcı)



Üretici Firma:	Ciba Specialty Chemicals
Molekül Formülü:	C ₁₃ H ₁₆ O ₂
Molekül Ağırlığı:	204 g/mol

Camphorquinone (2,3-Bornanedione) (Fotobaşlatıcı)



Üretici Firma: Sigma-Aldrich

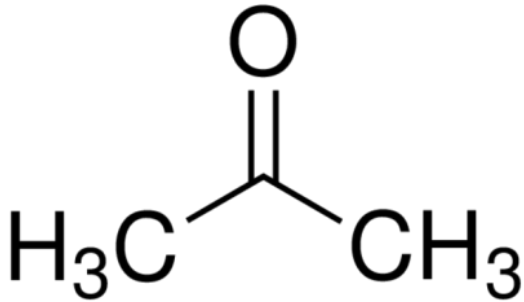
Molekül Formülü: $C_{10}H_{14}O_2$

Molekül Ağırlığı: 166.22 g/mol

Erime Noktası: 197-203 °C

Saflığı: %97

Aseton (Organik çözücü)



Üretici Firma: Sigma-Aldrich

Molekül Formülü: CH_3COCH_3

Molekül Ağırlığı: 58.08 g/mol

Kaynama Noktası: 56 °C

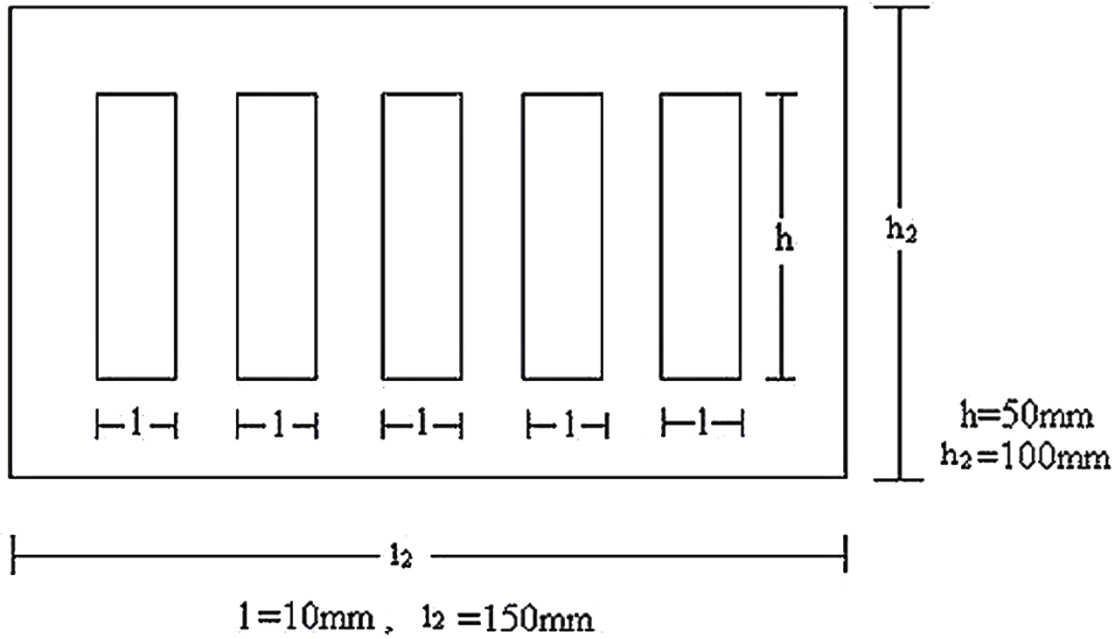
Saflığı: %99.9

BYK-UV 3500 (Köpük kesici)

Üretici Firma: BYK Chemie

Teflon Kalıp

Şekil 2.1.'de görülen 150 mm x 100 mm x 5 mm ebatlarındaki teflon kalıp üzerinde 50 mm x 10 mm x 1 mm ebatlarında bölmeler yapılmıştır. Bu kalıp hazırlanan formülasyonların bölmelere dökülerek kompozit film hazırlanması amacıyla tasarlanmıştır.



Şekil 2.1. Kompozit film hazırlamak için kullanılan teflon kalıp

UV Lambası

Kuvars camdan, yüksek basınçlı cıva ark tüpü ve tungsten filamentten yapılmış, Osram firmasına ait Ultrawit 300 markalı, 300 Watt gücünde UV lambası kullanılmıştır.

Kül Fırını

Hazırlanan kompozit film formülasyonlarının termal polimerizasyonu için Carbolite marka kül fırın kullanılmıştır.

2.2. Deneysel Yöntemler

Bu tezde, siyanat esterlerin özelliklerini geliştirebilecek çeşitli katkılarla, endüstrinin ihtiyaçlarını karşılayabilecek yüksek performanslı siyanat ester kompozit malzemelerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu tezin deneysel kısmı bu amaçla yapılan üç farklı çalışmayı içermektedir:

İlk çalışmada, Bisfenol A disiyanat ester (BADCy) sentezlendi ve siyanat ester / nano elmas kompozit filmler hazırlandı.

İkinci çalışmada; flor içeren siyanat ester olarak Bisfenol AF disiyanat ester (F-BADCy) sentezlendi ve flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmler hazırlandı.

Üçüncü çalışmada ise, allil grubu içeren siyanat ester olarak 2,2'-Diallilbisfenol A disiyanat ester (DA-BADCy) sentezlendi ve literatürde ilk defa hem UV hem de termal polimerizasyon teknikleri aynı anda kullanılarak tiyol-en esaslı siyanat ester / boron fosfat (BPO_4) kompozit filmler hazırlandı.

Sentezlenen tüm siyanat esterlerin karakterizasyonları ve hazırlanan tüm kompozit filmlerin performans testleri yapıldı.

2.2.1. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmler

Bu çalışmada siyanat ester ile farklı oranlarda nano elmas içeren kompozit filmler hazırlanarak özellikleri incelendi. Burada siyanat ester olarak Bisfenol A disiyanat ester (BADCy) seçildi. Bu yüzden çalışmanın ilk aşamasında Bisfenol A'dan yola çıkarak BADCy sentezi ve karakterizasyonu yapıldı. Daha sonra sentezlenen BADCy ile farklı oranlarda nano elmas içeren formülasyonlar hazırlanarak termal polimerizasyon ile kompozit filmler elde edildi. Elde edilen kompozit filmlerin performans testleri yapıldı.

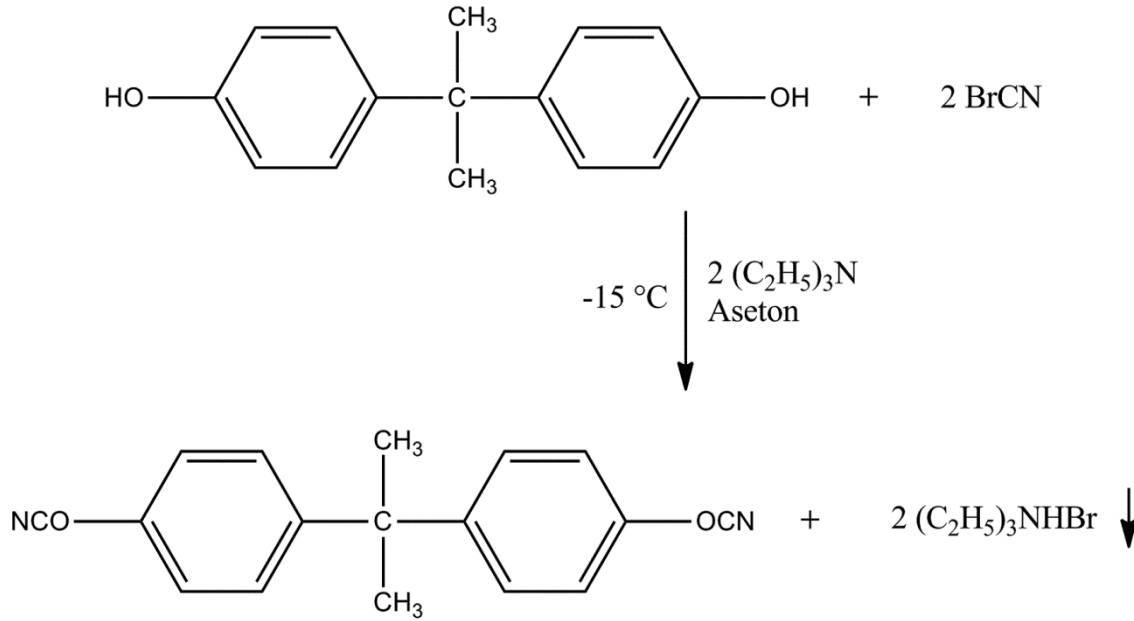
2.2.1.1. Bisfenol A disiyanat ester (BADCy) sentezi

250 mL'lik üç boyunlu balon, geri soğutucu, damlatma hunisi, manyetik karıştırıcı ve azot gazı girişinden oluşan reaksiyon düzeneği kuruldu. Reaksiyon düzeneğine ait fotoğraf Şekil 2.2.'de gösterilmiştir. Reaksiyon düzeneğinde kalabilecek herhangi bir nem ihtimaline karşılık bek aleviyle hızlı kurutma yapıldı. 10 g (0.0438 mol) Bisfenol A ve 50 mL aseton reaksiyon balonuna alındı. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak Bisfenol

A'nın aseton içerisinde tamamen çözünmesi sağlandı. Tuz-buz banyosu hazırlanarak reaksiyon ortamının $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye gelmesi beklendi. Reaksiyon ortamına 9.28 g (0.0876 mol) BrCN ilave edildi. Tamamen homojen bir çözelti oluştuktan sonra damlatma hunisi yardımıyla 12.14 mL (0.0876 mol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ damla damla reaksiyon balonuna eklendi. Damlatma işlemi yaklaşık 30 dakika sürdü. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyona 4 saat daha devam edildi. 4 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Sistemin oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Sistem oda sıcaklığına geldiğinde çöken beyaz renkli trietilaminbromür tuzu vakumda süzülde. Süzüntü, içerisinde soğuk su bulunan behere dökülerek siyanat esterlerin kristallenmesi sağlandı. Çöken BADCy vakumda süzülerek kurumaya bırakıldı. Reaksiyon sonunda %66 verimle 8.03 g $79\text{ }^{\circ}\text{C}$ erime noktasına sahip beyaz renkli katı BADCy kristalleri elde edildi. Sentez ile ilgili reaksiyon Şekil 2.3.'de gösterilmiştir. Elde edilen siyanat ester karakterizasyonu FT-IR, ^{13}C -NMR ve ^1H - NMR analiz yöntemleri kullanılarak yapıldı.



Şekil 2.2. Siyanat ester sentezlerinin reaksiyon düzeneği



Şekil 2.3. Bisfenol A disiyanat ester (BADCy) sentezi

2.2.1.2. Siyanat esterler için termal polimerizasyon programının belirlenmesi

Elde edilen siyanat esterin termal polimerizasyon programının belirlenmesi için bir dizi çalışma yapıldı. 0.5 g BADCy bir behere alınarak 100 °C’de kül fırınında tamamen sıvı oluncaya kadar bekletildi. Bu işlem yaklaşık 30 dakika sürdü. Daha sonra eriyik BADCy önceden ısıtılmış ve yapışmayı önlemek amacıyla kalıp ayırıcı sürülmüş teflon kalıba döküldü. Kül fırının sıcaklığı belli periyotlarla arttırıldı. Belirlenen sıcaklık ve sürelerde reaksiyon ortamından örnek alınarak, FT-IR analizi ile reaksiyon kontrolü yapıldı. Polimerizasyon reaksiyonu beklenen spesifik bantların kaybolması ve oluşmasıyla sonlandırıldı ve bundan sonra kullanılmak üzere uygun termal polimerizasyon programı belirlendi. Belirlenen program Tablo 2.1.’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Siyanat esterler için belirlenen termal polimerizasyon programı

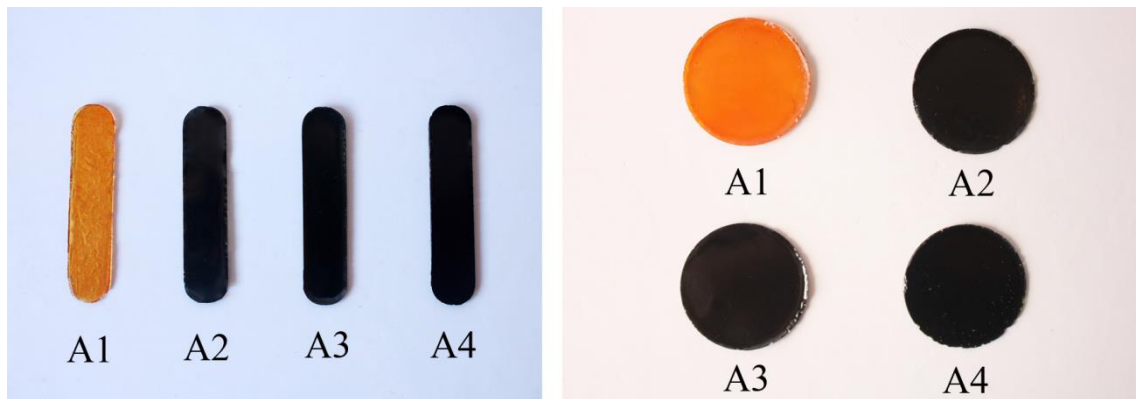
Sıcaklık (°C)	Uygulanan süre (saat)
120	1
150	1
180	1
210	2
240	3
250	2

2.2.1.3. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin hazırlanması

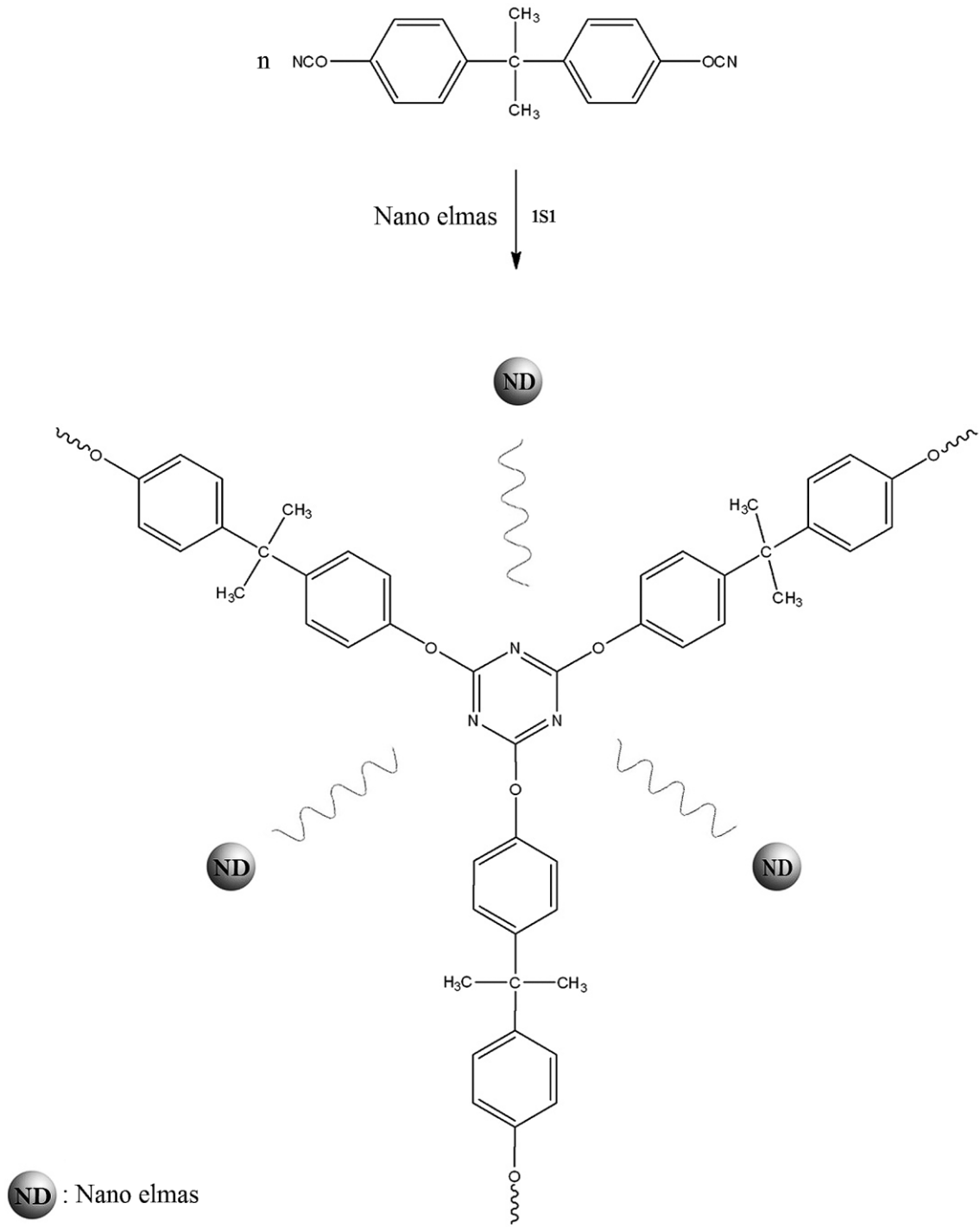
Bu aşamada sentezlenen BADCy ile çeşitli oranlarda nano elmas içeren kompozit filmler hazırlandı. Tablo 2.2.'de belirlenen oranlarda BADCy ve nano elmas tartılarak beherlere alındı. Beherler kül fırında 100 °C'de BADCy tamamen sıvı olana kadar bekletildi. Bu işlem yaklaşık 30 dakika sürdü. Beherler, nano elmasın BADCy içerisinde homojen bir şekilde dağılabilmesi için 85 °C'deki ultrasonik banyoda 30 dakika bekletildi. Kompozit filmlerde köpük oluşumunu engellemek amacıyla BYK-UV 3500 köpük kesici kullanıldı. Eriyik formülasyonlar daha önceden ısıtılmış ve silikon esaslı kalıp ayırıcı sürülmüş teflon kalıplara döküldü ve daha önceden tespit edilen Tablo 2.1.'deki termal polimerizasyon programı uygulandı. Program sonunda elde edilen kompozit filmler kalıp ayırıcı kalıntılarından temizlenerek testleri yapılmak üzere saklandı. Bu aşamada elde edilen kompozit filmlere ait fotoğraflar Şekil 2.4.'de, gerçekleşen reaksiyon ise Şekil 2.5.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Siyanat ester / nano elmas formülasyonlarının içerikleri

Numune	BADCy (g)	Nano elmas (g)
A1	2	-
A2	2	0.01
A3	2	0.02
A4	2	0.05



Şekil 2.4. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmler



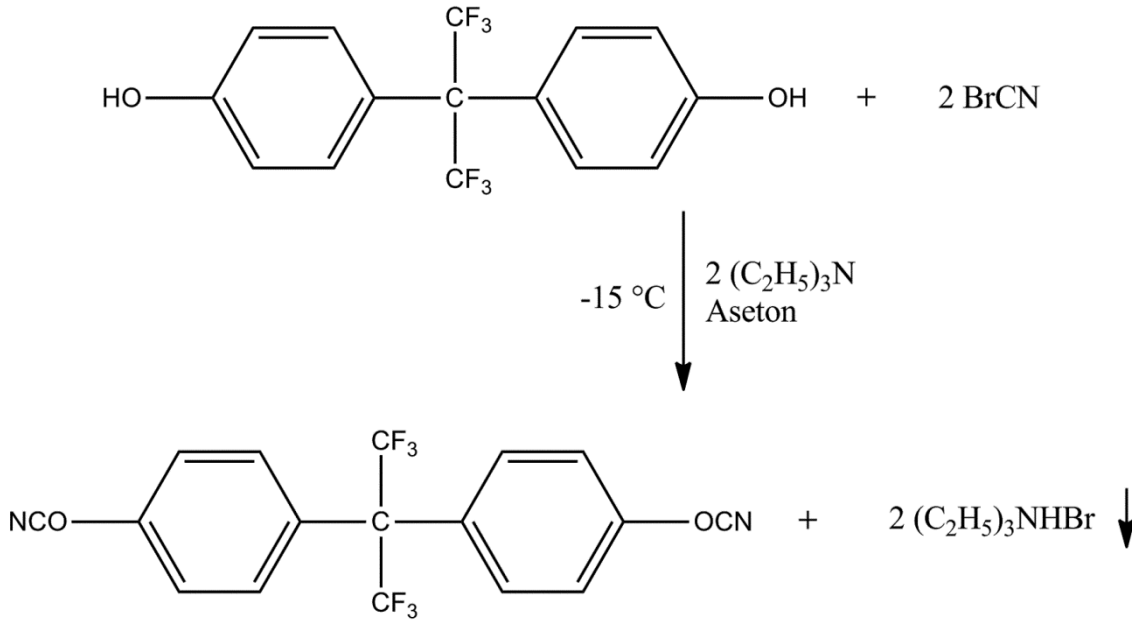
Şekil 2.5. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin hazırlanması

2.2.2. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmler

Bu çalışmada çeşitli oranlarda florlu siyanat ester ve nano elmas içeren kompozit filmler hazırlanarak özellikleri incelendi. Burada florlu siyanat ester olarak Bisfenol AF disiyanat ester (F-BADCy) seçildi. Bu yüzden çalışmanın ilk aşamasında Bisfenol AF'den yola çıkarak F-BADCy sentezi ve karakterizasyonu yapıldı. Daha önceden sentezlenen BADCy içerisine çeşitli oranlarda F-BADCy ve nano elmas katılarak termal polimerizasyon ile kompozit filmler elde edildi. Elde edilen kompozit filmlerin performans testleri yapıldı.

2.2.2.1. Bisfenol AF disiyanat ester (F-BADCy) sentezi

250 mL'lik üç boyunlu balon, geri soğutucu, damlatma hunisi, manyetik karıştırıcı ve azot gazı girişinden oluşan reaksiyon düzeneği kuruldu. Reaksiyon düzeneğinde kalabilecek herhangi bir nem ihtimaline karşılık bek aleviyle hızlı kurutma yapıldı. 10 g (0.0297 mol) Bisfenol AF ve 50 mL aseton reaksiyon balonuna alındı. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak Bisfenol AF'in aseton içerisinde tamamen çözünmesi sağlandı. Tuz-buz banyosu hazırlanarak reaksiyon ortamının -15 °C'ye gelmesi beklendi. Reaksiyon ortamına 6.29 g (0.0594 mol) BrCN ilave edildi. Tamamen homojen bir çözelti oluştuktan sonra damlatma hunisi yardımıyla 8.23 mL (0.0594 mol) (C₂H₅)₃N damla damla reaksiyon balonuna eklendi. Damlatma işlemi yaklaşık 20 dakika sürdü. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyona 4 saat daha devam edildi. 4 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Sistemin oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Sistem oda sıcaklığına geldiğinde çöken beyaz renkli trietilaminbromür tuzu vakumda süzülde. Süzüntü içerisinde soğuk su bulunan behere dökülerek siyanat esterlerin kristallenmesi sağlandı. Çöken F-BADCy vakumda süzülerek kurumaya bırakıldı. Reaksiyon sonunda %78 verimle 8.97 g 87 °C erime noktasına sahip açık sarı renkli katı F-BADCy kristalleri elde edildi. Sentez ile ilgili reaksiyon Şekil 2.6.'da gösterilmiştir. Elde edilen siyanat esterin karakterizasyonu FT-IR, ¹³C-NMR ve ¹H- NMR analiz yöntemleri kullanılarak yapıldı.



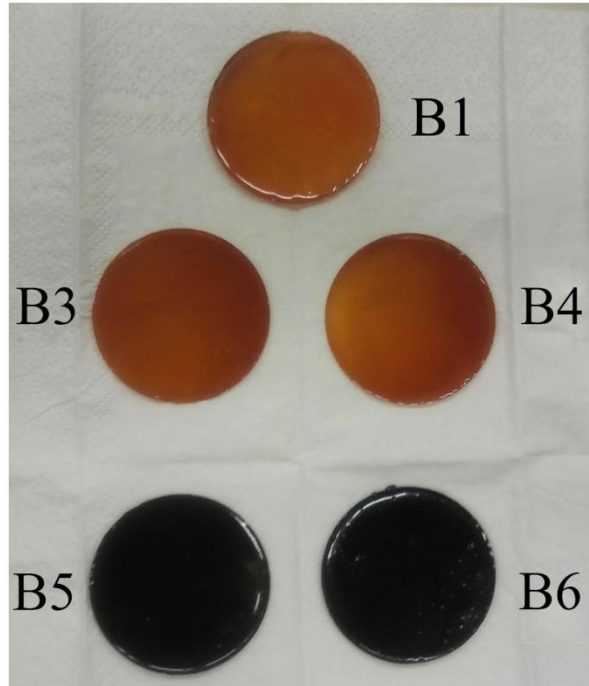
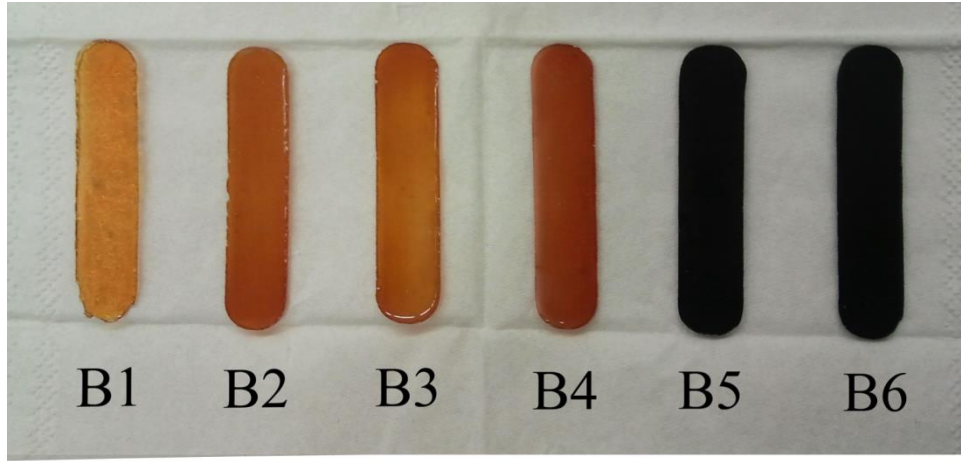
Şekil 2.6. Bisfenol AF disiyanat ester (F-BADCy) sentezi

2.2.2.2. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin hazırlanması

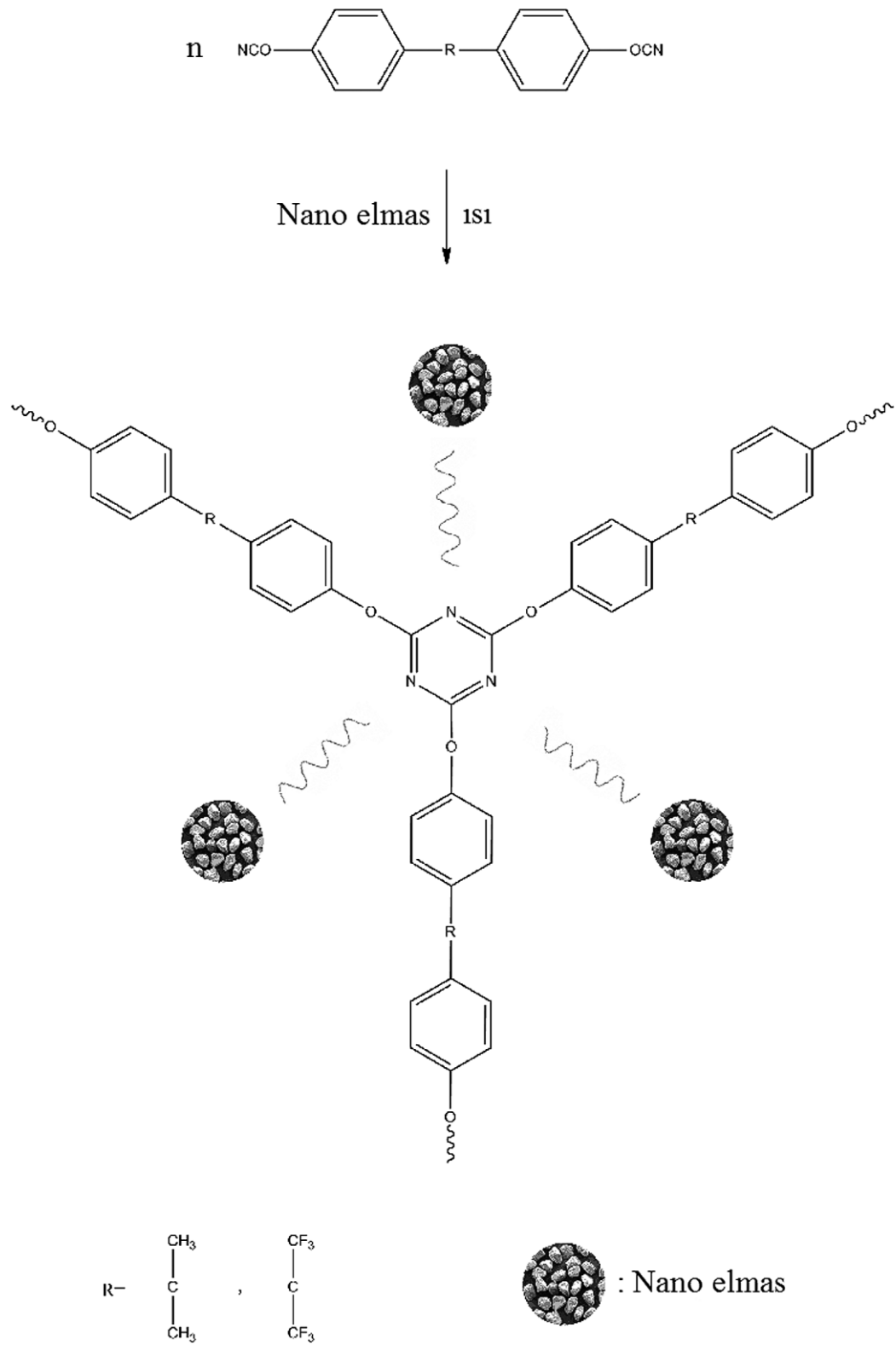
Bu aşamada daha önceden sentezlenen BADCy içerisine çeşitli oranlarda F-BADCy ve nano elmas katılarak termal polimerizasyon yöntemi ile kompozit filmler elde edildi. Tablo 2.3.'de belirlenen oranlarda BADCy, F-BADCy ve nano elmas tartılarak beherlere alındı. Beherler kül fırında 120 °C'de siyanat esterler tamamen sıvı olana kadar bekletildi. Bu işlem yaklaşık 30 dakika sürdü. Beherler, nano elmasın siyanat esterler içerisinde homojen bir şekilde dağılabilmesi için 85 °C'deki ultrasonik banyoda 30 dakika bekletildi. Kompozit filmlerde köpük oluşumunu engellemek amacıyla BYK-UV 3500 köpük kesici kullanıldı. Eriyik formülasyonlar daha önceden ısıtılmış ve silikon esaslı kalıp ayırıcı sürülmüş teflon kalıplara döküldü ve daha önceden tespit edilen Tablo 2.1.'deki termal polimerizasyon programı uygulandı. Program sonunda elde edilen kompozit filmler kalıp ayırıcı kalıntılarından temizlenerek testleri yapılmak üzere saklandı. Bu aşamada elde edilen kompozit filmlere ait fotoğraflar Şekil 2.7.'de, gerçekleşen reaksiyon ise Şekil 2.8.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.3. Flor içeren siyanat ester / nano elmas formülasyonlarının içerikleri

Numune	BADCy (g)	F-BADCy (g)	Nano elmas (g)
B1	2	-	-
B2	1.8	0.2	-
B3	1.6	0.4	-
B4	1.4	0.6	-
B5	1.4	0.6	0.02
B6	1.4	0.6	0.04



Şekil 2.7. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmler



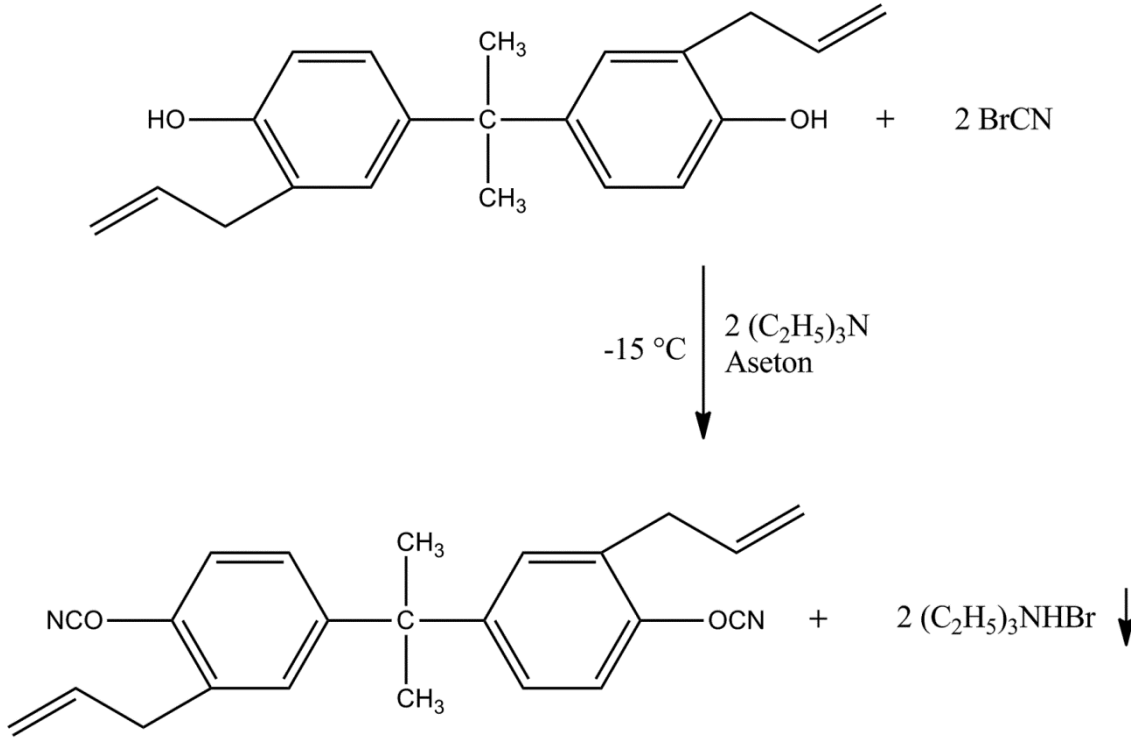
Şekil 2.8. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin hazırlanması

2.2.3. Tiyo-en esaslı siyanat ester / BPO₄ kompozit filmler

Bu çalışmada hem UV hem de termal polimerizasyonla siyanat ester / BPO₄ kompozit filmler hazırlanarak özellikleri incelendi. Burada allil grubu içeren siyanat ester olarak 2,2'-Diallilbisfenol A disiyanat ester (DA-BADCy) seçildi. Bu yüzden çalışmanın ilk aşamasında 2,2'-Diallilbisfenol A'dan yola çıkarak DA-BADCy sentezi ve karakterizasyonu yapıldı. Daha sonra sentezlenen DA-BADCy ile farklı oranlarda hazırlanan formülasyonların tiyo-en reaksiyon mekanizmasına göre UV polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Elde edilen filmlere termal polimerizasyon programı uygulanarak kompozit filmler elde edildi. Elde edilen kompozit filmlerin performans testleri yapıldı.

2.2.3.1. 2,2'-Diallilbisfenol A disiyanat ester (DA-BADCy) sentezi

250 mL'lik üç boyunlu balon, geri soğutucu, damlatma hunisi, manyetik karıştırıcı ve azot gazı girişinden oluşan reaksiyon düzeneği kuruldu. Reaksiyon düzeneğinde kalabilecek herhangi bir nem ihtimaline karşılık bek aleviyle hızlı kurutma yapıldı. Çevreden gelen ışınların etkisiyle başlayabilecek istenmeyen fotopolimerizasyonu önlemek amacıyla düzenek alüminyum varak ile sarıldı. 10 g (0.0324 mol) 2,2'-Diallilbisfenol A ve 50 mL aseton reaksiyon balonuna alındı. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak 2,2'-Diallilbisfenol A'nın aseton içerisinde tamamen çözünmesi sağlandı. Tuz-buz banyosu hazırlanarak reaksiyon ortamının -15 °C'ye gelmesi beklendi. Reaksiyon ortamına 6.86 g (0.0648 mol) BrCN ilave edildi. Tamamen homojen bir çözelti oluştuktan sonra damlatma hunisi yardımıyla 8.98 mL (0.0648 mol) (C₂H₅)₃N damla damla reaksiyon balonuna eklendi. Damlatma işlemi yaklaşık 20 dakika sürdü. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyona 4 saat daha devam edildi. 4 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Sistemin oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Sistem oda sıcaklığına geldiğinde çöken beyaz renkli trietilaminbromür tuzu vakumda süzöldü. Süzöntü 50 °C'deki dönerli buharlaştırıcıda bir süre bekletilerek çözücünün uzaklaşması sağlandı. Reaksiyon sonunda %78 verimle 9.07 g açık sarı renkli viskoz sıvı DA-BADCy elde edildi. Sentez ile ilgili reaksiyon Şekil 2.9.'de gösterilmiştir. Elde edilen siyanat esterin karakterizasyonu FT-IR, ¹³C-NMR ve ¹H- NMR analiz yöntemleri kullanılarak yapıldı.



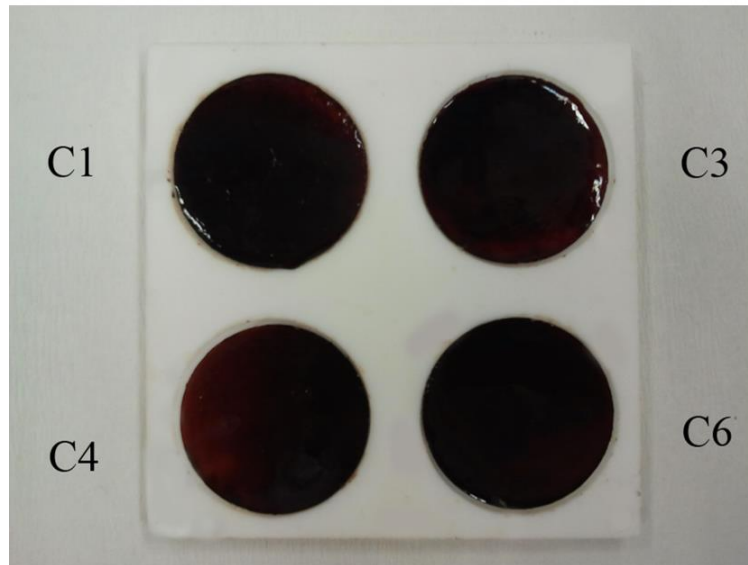
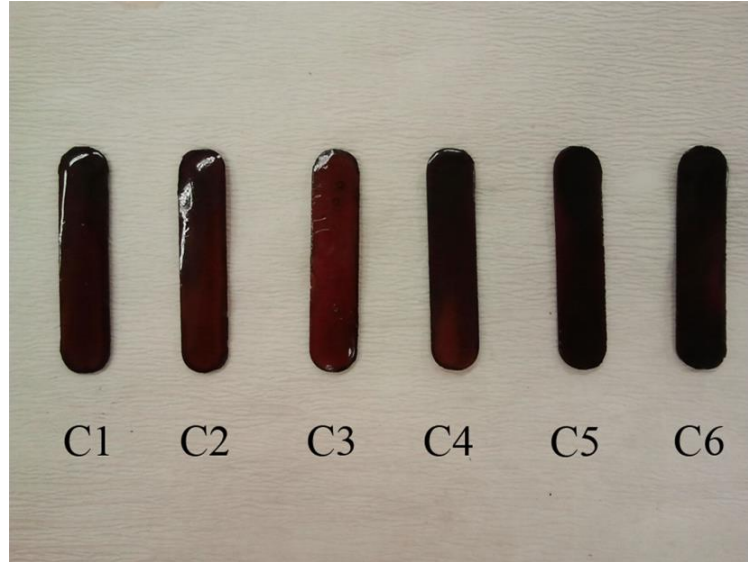
Şekil 2.9. 2,2'-Diallilbisfenol A disiyanat ester (DA-BADCy) sentezi

2.2.3.2. Tiyol-en esashı siyanat ester / BPO₄ kompozit filmlerin hazırlanması

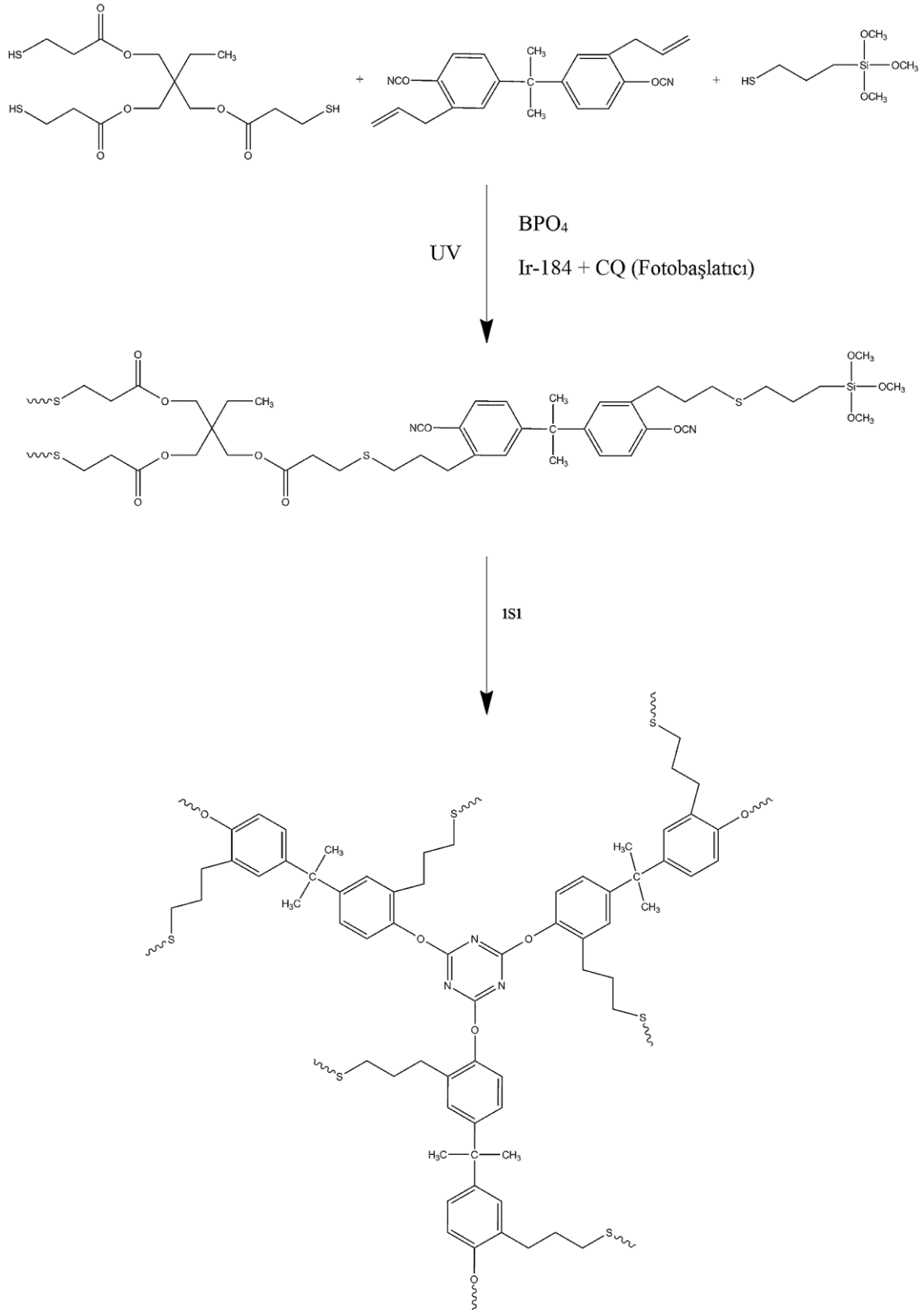
Bu aşamada sentezlenen DA-BADCy ile Trimetilol propan tris (3-Merkapto Propiyonat) (TMPMP), (3-Merkaptopropil)trimetoksisilan (MPTMS), Boron fosfat, fotobaşlatıcı olarak Irgacure 184 (1-Hidroksi-sikloheksil-fenil-ke-ton) (Ir-184) ve Camphorquinone (2,3-Bornanedione) (CQ) çeşitli oranlarda karıştırılarak formülasyonlar hazırlandı. Tablo 2.4.'de formülasyonların içerikleri gösterilmiştir. Köpük oluşumunu engellemek amacıyla BYK-UV 3500 köpük kesici kullanıldı. Beherler, boron fosfatın formülasyonlar içerisinde homojen bir şekilde dağılabilmesi için 85 °C'deki ultrasonik banyoda 30 dakika bekletildi. Daha sonra formülasyonlar teflon kalıplara dökülerek UV lamba altında 3 dakika bekletildi. UV ışınlarıyla polimerleşen filmler kül fırınına alınarak daha önceden tespit edilen ve Tablo 2.1.'de verilen termal polimerizasyon programı uygulandı. Program sonunda elde edilen kompozit filmler testleri yapılmak üzere saklandı. Bu aşamada elde edilen kompozit filmlere ait fotoğraflar Şekil 2.10.'da, gerçekleşen reaksiyon ise Şekil 2.11.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.4. Tiyo-en esaslı siyanat ester / BPO₄ formülasyonlarının içerikleri

Numune	DA-BADCy (g)	TMPMP (g)	MPTMS (g)	BPO ₄ (g)	Ir-184 (g)	CQ (g)
C1	1	0.741	-	-	0.017	0.017
C2	1	0.666	0.11	-	0.018	0.018
C3	1	0.594	0.22	-	0.018	0.018
C4	1	0.594	0.22	0.092	0.018	0.018
C5	1	0.594	0.22	0.184	0.018	0.018
C6	1	0.594	0.22	0.368	0.018	0.018



Şekil 2.10. Tiyo-en esaslı siyanat ester / BPO₄ kompozit filmler



Şekil 2.11. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO₄ kompozit filmlerin hazırlanması

2.3. Hazırlanan Siyanat Esterler ve Kompozit Filmlere Uygulanan Test Yöntemleri

Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi

Hazırlanan bileşiklerin ve kompozit filmlerin fonksiyonel grup analizi FT-IR spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirildi. Spektrumlar, ATR aparatı takılı olan Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR spektrofotometre cihazı ile $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında kaydedilmiştir.

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

CDCl_3 'de çözülen örneklerin proton (^1H) ve karbon (^{13}C) nükleer magnetik rezonans spektroskopisi çalışmaları Varian T-60 NMR spektrofotometre cihazı kullanılarak yapıldı (Boğaziçi Üniversitesi).

Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Hazırlanan kompozit filmlerin termo-oksidatif kararlılıklarını ölçmek amacıyla Perkin Elmer Pyris 1 model TGA cihazı kullanıldı. Ölçümler azot atmosferinde $10\text{ }^\circ\text{C/dak}$ ısıtma hızıyla $30\text{ }^\circ\text{C} - 750\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında yapılmıştır.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Hazırlanan kompozit filmlerden 8-10 mg arasında numuneler alınıp, $30\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ hızı ile ısıtılıp, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 dk boyunca tutulmuş ,bu sıcaklıktan $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar $50\text{ }^\circ\text{C/dk}$ hız ile soğutulmuş, $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 dk boyunca tutulmuş ve tekrar $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $300\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ hız ile ısıtılmıştır. Deney sırasında ortama 20 mg/dk hız ile azot gazı verilmiştir.

Termal İletkenlik Ölçümü

Hazırlanan polimerik kompozit malzemelerin termal iletkenliği ısı akış metre metodu kullanılarak ISO 8301 test standardına uygun bir şekilde FOX50 serisi mikroişlemci tabanlı cihaz ile $15\text{ }^\circ\text{C}$, $30\text{ }^\circ\text{C}$ ve $45\text{ }^\circ\text{C}$ olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta belirlendi. Cihaz; polimerler, kompozit malzemeler, düşük iletkenliğe sahip seramik ve camların aynı zamanda 0.1 W/mK ile 10 W/mK iletkenlik aralığında malzemelerin ısı iletkenlik

ölçümleri için tasarlanmıştır. Ölçüm için 30 mm çapında 10 mm kalınlığında örnekler hazırlandı (Kırıkkale Üniversitesi).

Gerilme - Şekil Değiştirme Testleri

Hazırlanan kompozit filmlerin gerilme modülü, gerilme mukavemeti, gerilme anındaki uzama, kopma mukavemeti ve kopma anındaki uzama değerlerini belirlemek amacıyla Zwick Z010 model Universal Tensile Tester tensilon cihazı kullanıldı. Deneylerde çekme hızı 5 mm/dak olarak ayarlandı.

Temas Açısı Ölçümleri

Hazırlanan kompozit filmlerin temas açılarının ölçümünde kamera ile donatılmış Krüss marka FM41 (Seri No: 20001606) model temas açısı ölçüm cihazı kullanıldı. Analizler oda sıcaklığında yapıldı. Her bir örnek için en az beş ölçüm alındı ve sonuçların ortalamaları kullanıldı. Sonuçlarla bağlantılı olarak kompozit filmlerin hidrofobik derecesi belirlendi.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS)

Hazırlanan kompozit filmlerin morfolojisi Philips marka XL30 ESEM-FEG/EDAX model cihaz ile incelenmiştir. Ayrıca enerji dağılım spektroskopisi için Oxford Instruments-INCA, Model No.7274, EDS cihazı kullanılmıştır (Boğaziçi Üniversitesi).

% Jel İçeriği

Hazırlanan kompozit filmlerden alınan test örnekleri, tartılarak soxhlet aparatında kartuşa yerleştirildi ve 6 saat aseton ile ekstraksiyon yapıldı. Çözünmeyen kısım vakum etüvünde (35 °C) 24 saat süresince kurutuldu ve bu sürenin sonunda örnekler tekrar tartıldı. % jel içerikleri aşağıda gösterilen formül kullanılarak hesaplandı.

$$\% \text{ Jel içeriği} = [(m_0 - m_1) / m_0] \times 100$$

Burada;

m_0 : Başlangıçta numunenin ağırlığı

m_1 : Ekstraksiyon sonrası numunenin ağırlığı

% Su Absorblama Kapasitesi

Farklı kompozisyonlardan hazırlanan kompozit filmler oda sıcaklığında tartıldı ve devamında 24 saat 25 mL'lik beherlerde su içerisinde bekletildi. Daha sonra su dolu beherlerden çıkarılan herbir kompozit film tekrardan tartılarak % su absorblama kapasiteleri aşağıda gösterilen formül kullanılarak hesaplandı.

$$\% \text{ Su absorblama kapasitesi} = [(m_1 - m_0)/m_0] \times 100$$

Burada;

m_0 : Kuru filmin ağırlığı

m_1 : Su absorblamış filmin ağırlığı

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

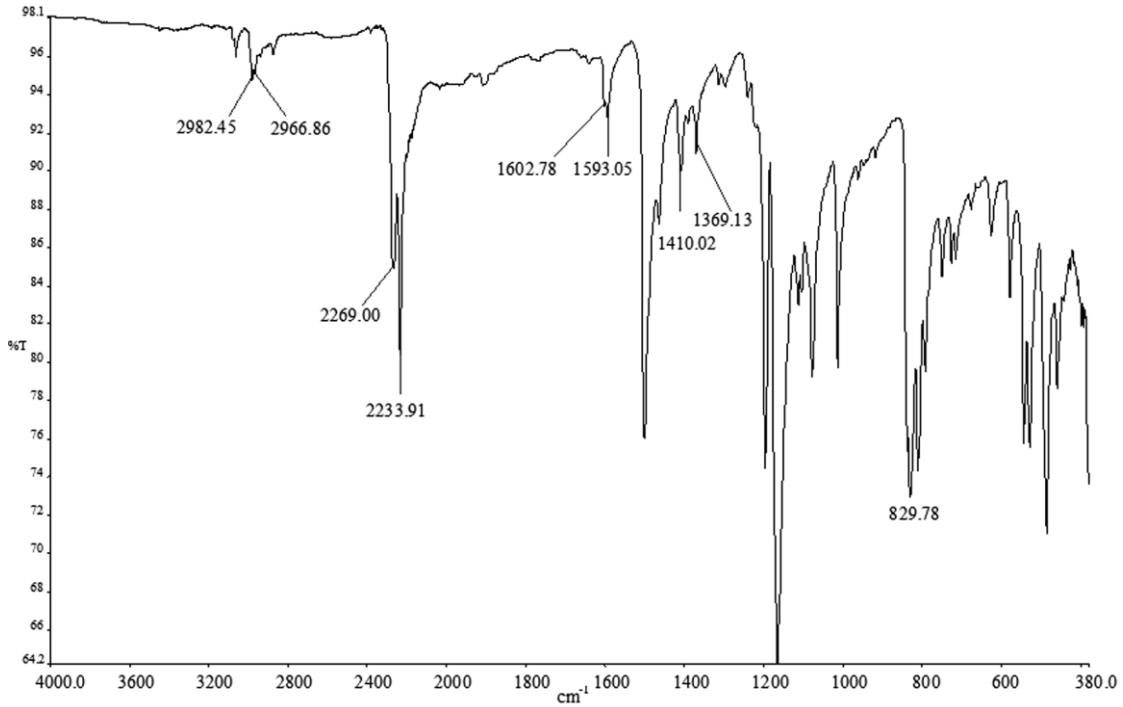
Bu bölümde, yapılan üç çalışmanın sonuçları sırası ile verilecektir. Her çalışmada ilk olarak o çalışmaya ait siyanat ester karakterizasyonu için yapılan analizlerin sonuçları ve tartışmaları, daha sonra o çalışmada elde edilen kompozit filmlere yapılan performans testlerinin sonuçları ve tartışmalarına yer verilecektir.

3.1. Siyanat Ester / Nano Elmas Kompozit Filmler

3.1.1. Bisfenol A disiyanat esterinin (BADCy) karakterizasyonu

3.1.1.1. FT-IR spektroskopisi

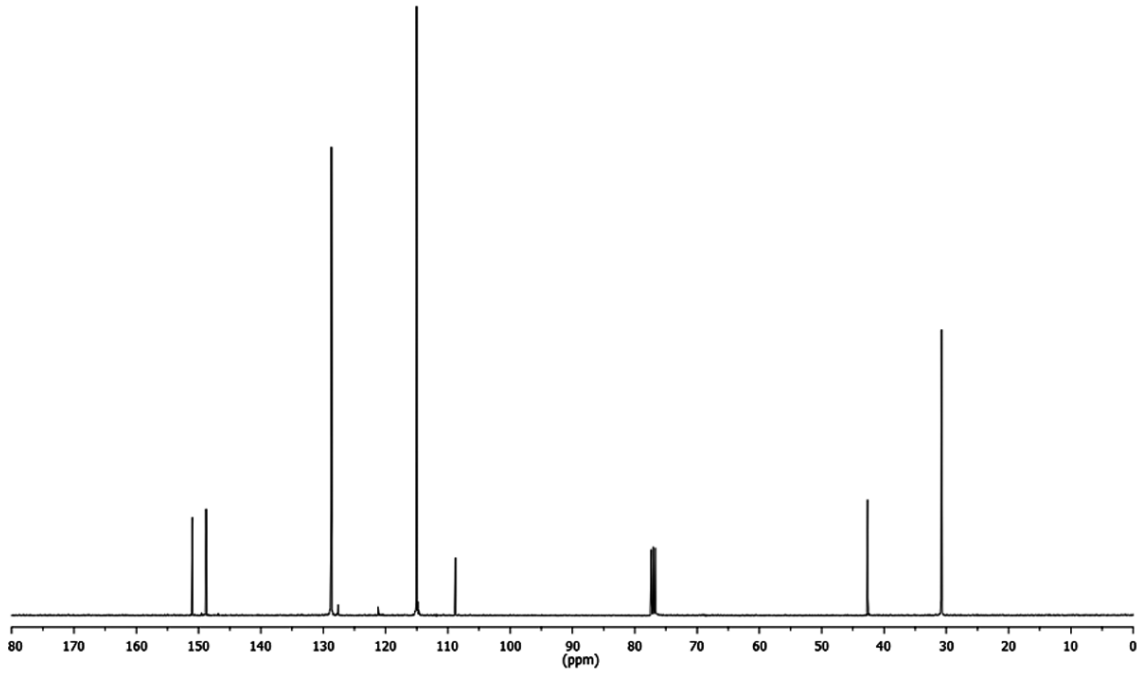
BADCy'nin FT-IR spektrumu Şekil 3.1.'de gösterilmiştir. Spektrumda $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ 'de --OH gruplarına ait yayvan bandın kaybolması ve --OCN gruplarının 2234 cm^{-1} ve 2269 cm^{-1} 'de verdiği spesifik titreşim bantlarının oluşması reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Yapıda bulunan izopropil grubunun titreşim bantları spektrumda 1369 cm^{-1} ve 1410 cm^{-1} 'de görülmektedir. 830 cm^{-1} 'de görülen bant aromatik halkanın 1,4-substitusyonuna aittir. Aromatik --CH gruplarının titreşim bantları $2967\text{--}2982\text{ cm}^{-1}$ 'de görülürken, aromatik --C=C-- gruplarının titreşim bantları $1593\text{--}1603\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir [88].



Şekil 3.1. BADCy'nin FT-IR spektrumu

3.1.1.2. ^{13}C -NMR spektroskopisi

BADCy'nin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.2.'de gösterilmiştir. $-\text{OCN}$ grubunda bulunan karbon atomuna ait spesifik pik 108.8 ppm de görülmektedir. Ayrıca aromatik karbon atomlarına ait pikler 114.8–151 ppm arasında görülürken, izopropil grubunda bulunan karbon atomlarına ait pikler 30.8–42.6 ppm arasında görülmektedir [89].

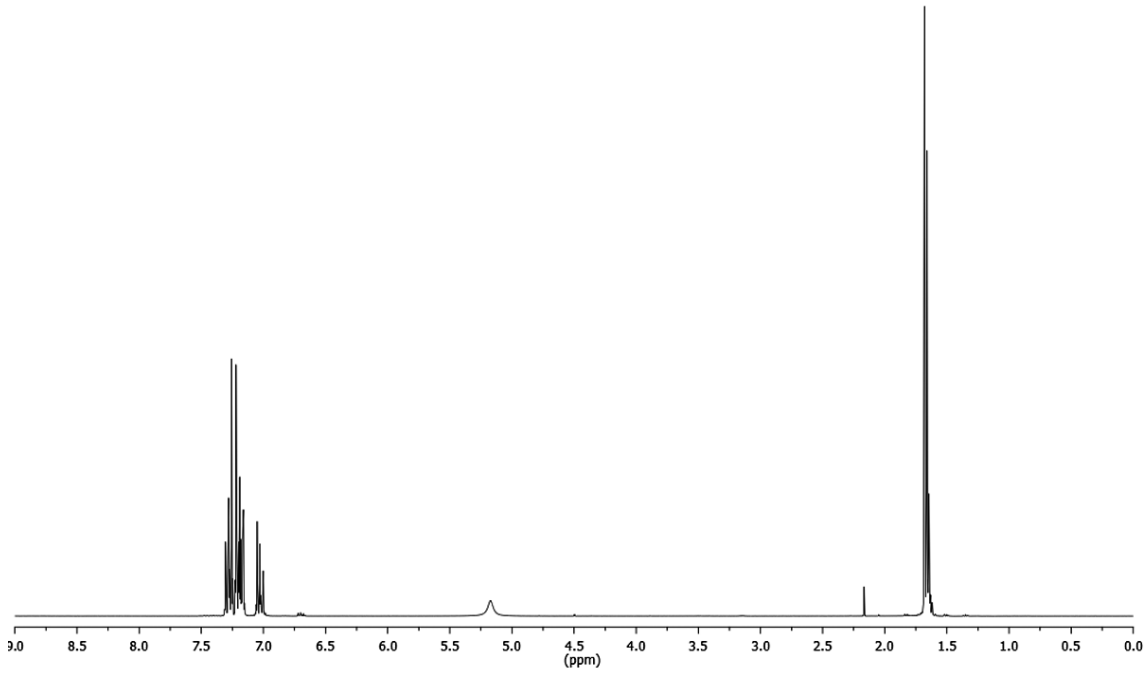


Şekil 3.2. BADCy'nin ^{13}C -NMR spektrumu

3.1.1.3. ^1H -NMR spektroskopisi

BADCy'nin ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.3.'de gösterilmiştir. Aromatik protonlara ait pikler 7–7.3 ppm arasında görülmektedir. Metil protonlarına ait pikler singlet olarak 1.7 ppm'de görülmektedir. Ayrıca 5.35 ppm'de hidroksil protonuna ait herhangi bir pikin görülmemesi ortamda reaksiyona girmemiş Bisfenol A'nın kalmadığını, bütün grupların BADCy'ye dönüştüğünü göstermektedir [90].

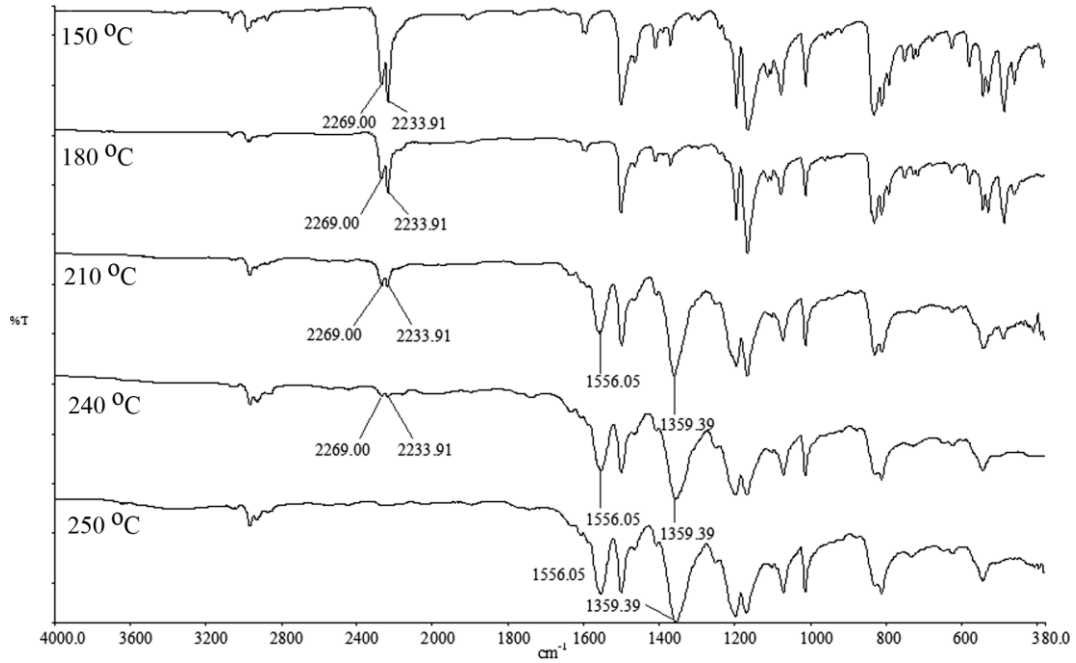
FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR analiz sonuçları BADCy'nin başarılı bir şekilde sentezlendiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 3.3. BADCy'nin ^1H -NMR spektrumu

3.1.2. Termal polimerizasyon programı belirleme çalışmasının değerlendirilmesi

Elde edilen siyanat esterin termal polimerizasyon programının belirlenmesi için yapılan çalışmanın FT-IR spektrumları Şekil 3.4.'de gösterilmiştir. Spektrumlarda 2269 cm^{-1} ve 2234 cm^{-1} 'de $-\text{OCN}$ gruplarına ait titreşim bantları görülürken, 1359 cm^{-1} 'de triazin halkasında bulunan $\text{N}-\text{C}=\text{N}$ grubuna ve 1556 cm^{-1} 'de $\text{N}-\text{C}-\text{O}$ grubuna ait gerilme bantları görülmektedir. $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat sonunda ve $180\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat sonunda alınan örneklerin FT-IR spektrumlarına baktığımızda, $-\text{OCN}$ gruplarında herhangi bir değişiklik görülmemiştir. $210\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat ve $240\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat sonunda alınan örneklerin FT-IR spektrumlarında $-\text{OCN}$ gruplarına ait bantlarda azalma gözlenirken, triazin halkasında bulunan gruplara ait bantların oluştuğu ve arttığı gözlenmektedir. $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat sonunda alınan örneğin FT-IR spektrumunda ise $-\text{OCN}$ grubuna ait bandın tamamen kaybolduğu görülmektedir. Bu sonuçlar ortamda triazin halkasına dönüşmemiş BADCy monomerinin kalmadığını ve polimerizasyonun tam olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Bu çalışma sonrasında kaydedilen veriler ile termal polimerizasyon programı belirlenmiş oldu. Belirlenen program Tablo 2.1.'de gösterilmiştir [91].



Şekil 3.4. BADCy'nin termal polimerizasyonunun FT-IR analizi ile reaksiyon kontrolü

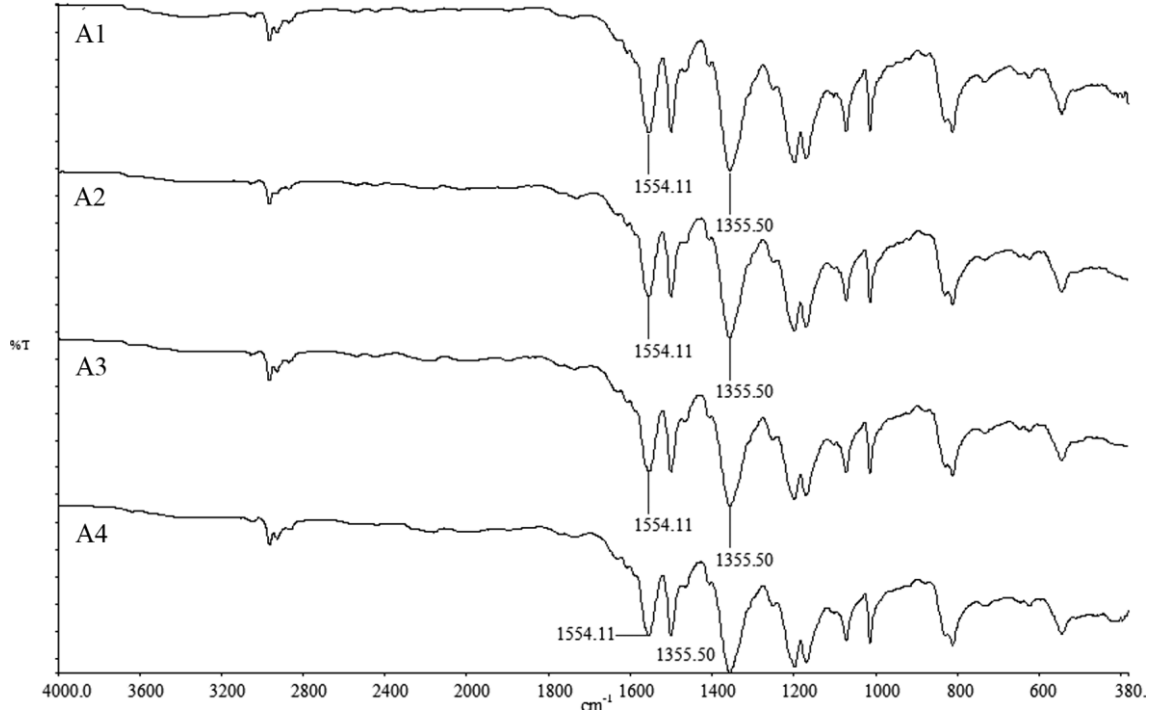
3.1.3. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin karakterizasyonu

3.1.3.1. FT-IR spektroskopileri

Elde edilen kompozit filmlerin tam olarak polimerizasyonun tamamlandığı ve ortamda reaksiyona girmemiş siyanat ester monomeri kalıp kalmadığını tespit etmek için kompozit filmlerin FT-IR analizi yapıldı. Kompozit filmlere ait FT-IR spektrumları Şekil 3.5.'de gösterilmiştir. Tüm FT-IR spektrumlarında --OCN grubuna ait 2269 cm^{-1} ve 2234 cm^{-1} 'deki spesifik bantların tamamen kaybolduğu, 1356 cm^{-1} 'de triazin halkasında bulunan N=C=N grubuna ve 1554 cm^{-1} 'de N-C-O grubuna ait gerilme bantlarının oluştuğu görülmektedir. Bu sonuçlar tüm siyanat ester gruplarının triazin halkasına dönüşerek polimerleştiğini kanıtlamaktadır [91].

3.1.3.2. Termal özellikleri

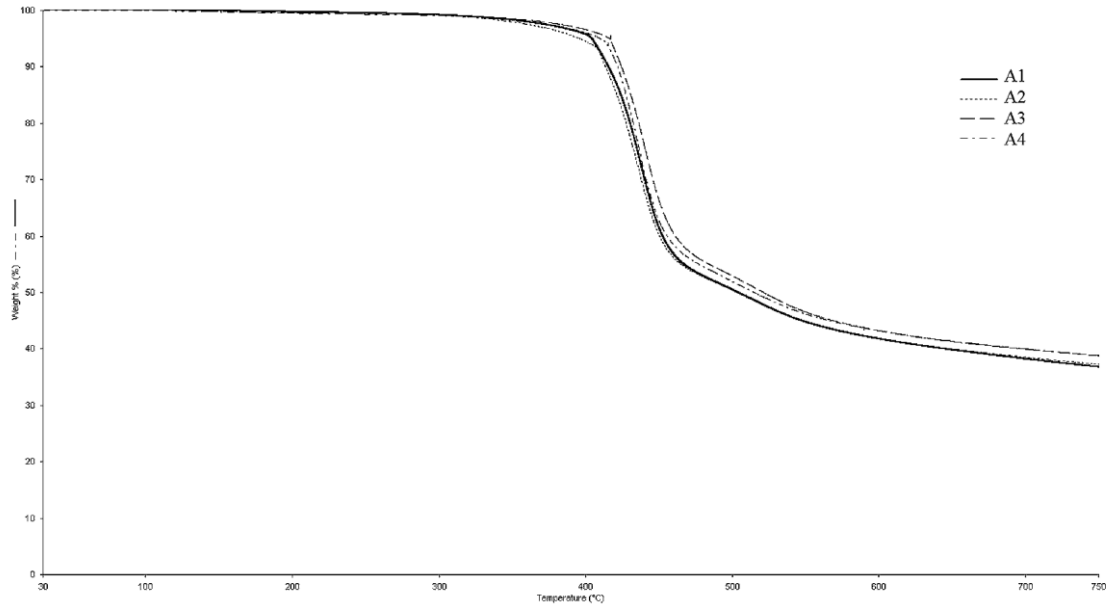
Kompozit filmlerin termal oksidatif kararlılıklarını belirlemek için TGA tekniği kullanıldı. Numuneler TGA cihazında 30 °C 'den 750 °C 'ye 10 °C/dakika hızla azot atmosferi altında ısıtılarak Şekil 3.6.'da verilen termogramlar elde edildi. Bu doğrultuda kompozit filmlerin termal kararlılıklarını değerlendirmek için %5 ve maksimum kütle kaybının meydana geldiği sıcaklıklar ile 750 °C 'de geriye kalan % kül miktarı dikkate alındı. Elde edilen veriler Tablo 3.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin FT-IR spektrumları

Elde edilen sonuçlar bütün kompozit filmlerin 400 °C'nin üzerinde ağırlık kaybetmeye başladığını göstermektedir. Tüm kompozit filmlerin %5'lik kütle kayıpları 410 °C civarında, maksimum kütle kayıpları ise 420 °C civarında olduğu görülmektedir. Diğer yandan kompozit filmlerin 750 °C'deki kül miktarları %36–39 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar kompozit filmlerin içerisindeki nano elmas içeriğinin artması ile kül miktarının kısmen arttığını göstermektedir. Kül oluşumu; alev direnci için çok önemli olup altında bulunan polimeri yalıtmakta, alevin beslenmesini ve içeriye hava girişini engellemektedir [92]. Sonuç olarak nano elmas katkısının ısıl parçalanma için gerekli aktivasyon enerji seviyesini yükselterek termal kararlılığı arttırdığı söylenebilir.

Kompozit filmlerin T_g değerlerini tespit etmek için DSC tekniği kullanıldı. Elde edilen sonuçlar nano elmas içeriğinin artması ile T_g değerlerinde bir artış olduğunu göstermektedir. BADCy'nin T_g değeri 229 °C iken, %2.5 nano elmas içeren kompozit filmin T_g değeri 250 °C'ye çıkmıştır. Bu durum kompozit filmin serbest hacmindeki azalma nedeniyle polimer zincirinin hareketliliğinin kısıtlanmasından kaynaklanmaktadır [93]. Kompozit filmlerin DSC grafikleri Ek I'de gösterilmiştir.



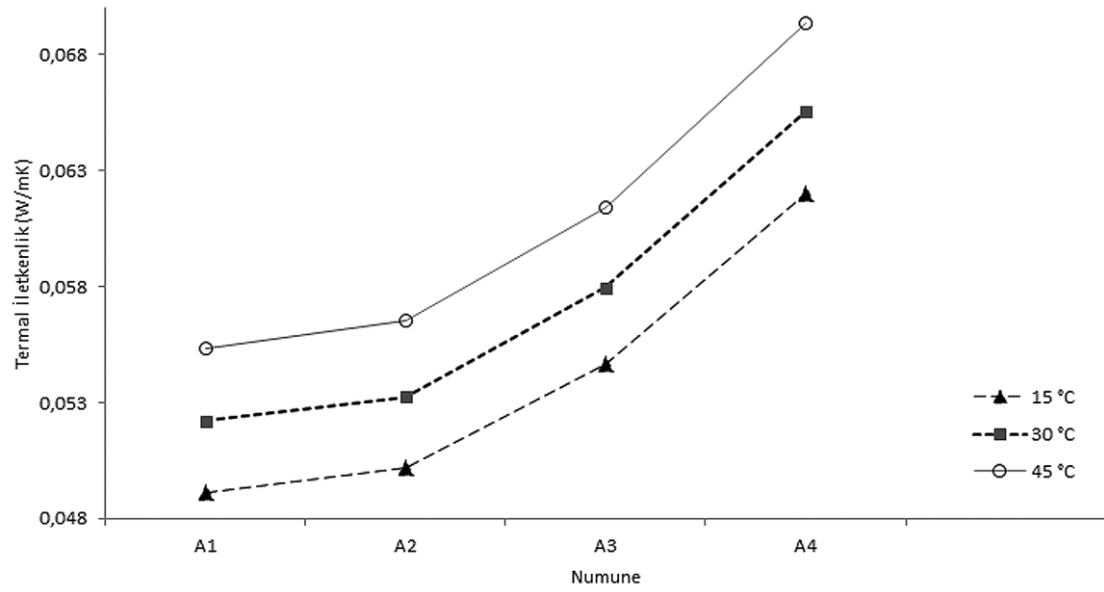
Şekil 3.6. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin termogramları

Tablo 3.1. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin termal özellikleri

Numune	T _{5%} (°C)	Max. kütle kaybı (°C)	Kül (%)	T _g (°C)
A1	405	408	36.64	229
A2	397	412	37.28	233
A3	416	421	38.81	242
A4	410	420	38.84	250

3.1.3.3. Termal iletkenlikleri

Kompozit filmlerin termal iletkenlik değerleri Şekil 3.7.'de gösterilmiştir. Her bir örneğin 15 °C, 30 °C ve 45 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta termal iletkenlik ölçümü yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar nano elmas içeriğinin artmasıyla kompozit filmlerin termal iletkenliklerinde bir artış olduğunu göstermektedir. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla da aynı trendin devam ettiği görülmektedir. Bu durum nano elmasın yüksek termal iletkenlik özelliğinden kaynaklanmaktadır [94]. Sonuç olarak nano elmasın yüksek termal iletkenlik özelliği kullanılarak BADCy'nin termal iletkenlik özelliği geliştirilmiştir.



Şekil 3.7. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin termal iletkenlikleri

3.1.3.4. Mekanik özellikleri

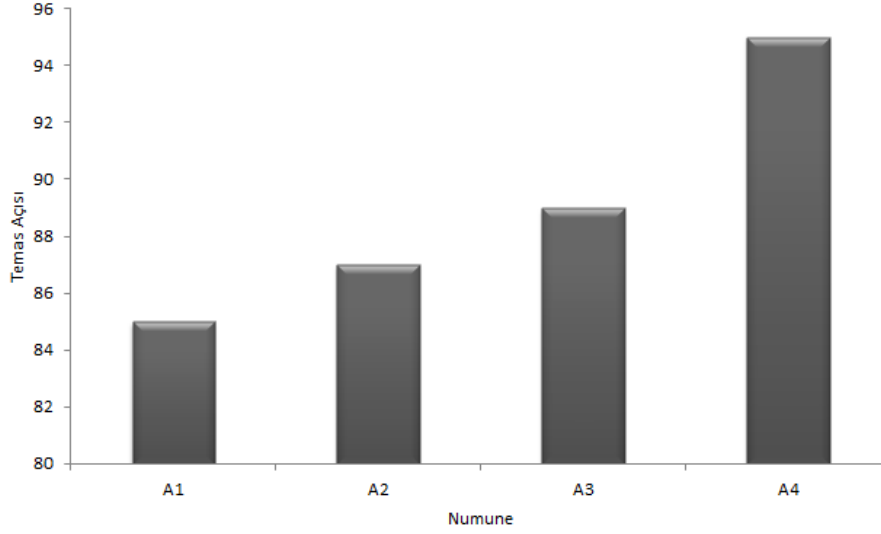
Kompozit filmlere yapılan çekme-kopma (stres-strain) ölçümleri sonunda gerilme modülü, gerilme mukavemeti, gerilme anındaki uzama, kopma mukavemeti ve kopma anındaki uzama değerlerine ilişkin veriler Tablo 3.2.'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlarda nano elmas ilavesiyle gerilme modülü, gerilme mukavemeti, gerilme anındaki uzama ve kopma mukavemetinde bir artış gözlenirken bunlara bağlı olarak kopma anındaki uzamada bir azalış görülmektedir. Bu durum nano elmas katkısının yapıya kazandırmış olduğu sertlikten kaynaklanmaktadır [95]. Sonuç olarak nano elmas katkısının BADCy'nin mekanik özelliklerini geliştirdiği söylenebilir. Kompozit filmlerin çekme-kopma grafikleri Ek II'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin mekanik özellikleri

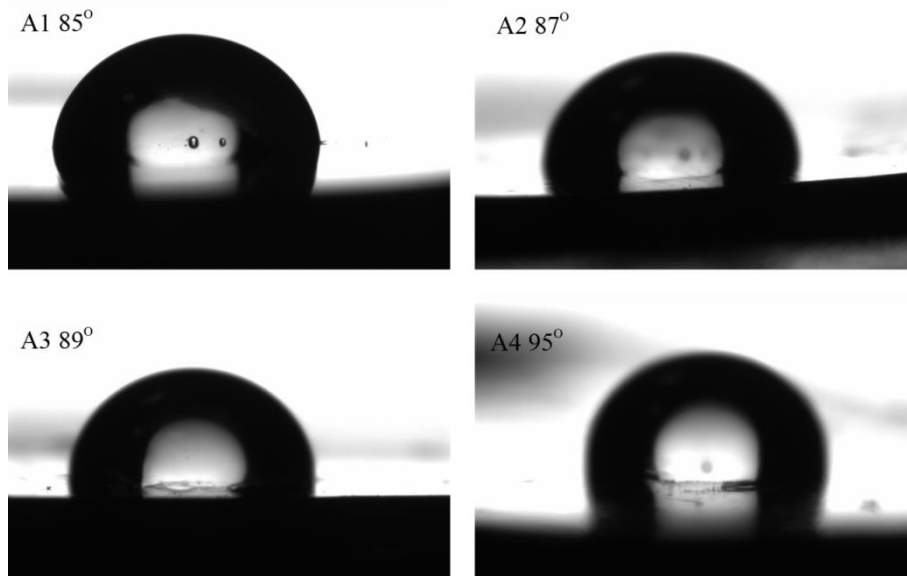
Numune	Gerilme modülü (MPa)	Gerilme mukavemeti (MPa)	Gerilme anındaki uzama (%)	Kopma mukavemeti (MPa)	Kopma anındaki uzama (%)
A1	530	251	9.2	192	72.6
A2	563	295	10.1	225	42.6
A3	564	317	13.7	242	32.2
A4	571	299	13.4	229	33.5

3.1.3.5. Temas açıları

Kompozit filmlerin hidrofilik veya hidrofobik özellikleri su ile yapmış olduğu temas açısı ölçümleri ile incelendi. Elde edilen sonuçlar nano elmas katkısının artmasıyla temas açılarında bir artış olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla nano elmas katkısı BADCy'nin hidrofobik özelliğini geliştirmiştir [96]. Kompozit filmlere ait temas açısı değerleri Şekil 3.8.'de, temas açılara ait görüntüler Şekil 3.9.'da gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin temas açıları



Şekil 3.9. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin temas açısı görüntüleri

3.1.3.6. Morfolojileri

Şekil 3.10’da A1 ve A2 numunelerinin x15000 ve x50000 büyütmedeki SEM görüntüleri görülmektedir. SEM görüntülerinden, hazırlanan kompozit filmlerde nano elmasın BADCy içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı ve yapının uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

3.1.3.7. % Jel içerikleri

Kompozit filmlere Soxhlet ekstraksiyonu yöntemi ile yapılan % jel içeriği testinin sonuçları Tablo 3.3.’de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlarda tüm kompozit filmlerin jel oranlarının çok yüksek olduğu görülmektedir. Jel oranının yüksek olması, yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip yapının başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.

Tablo 3.3. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin % jel içerikleri

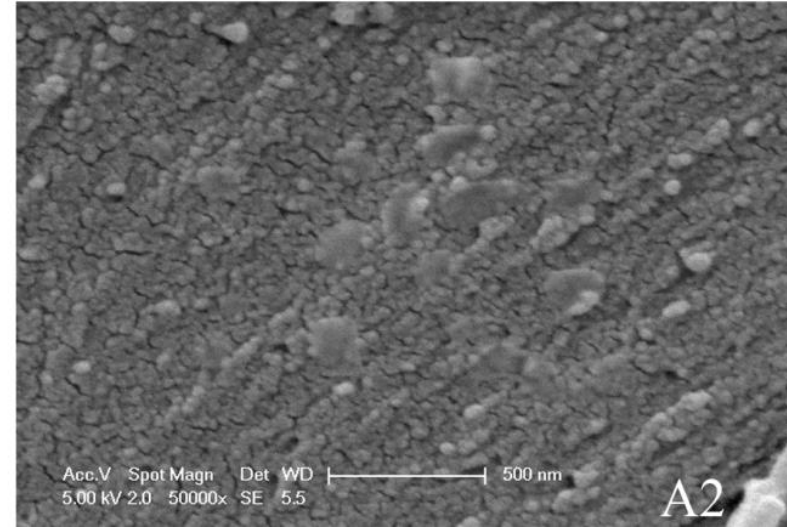
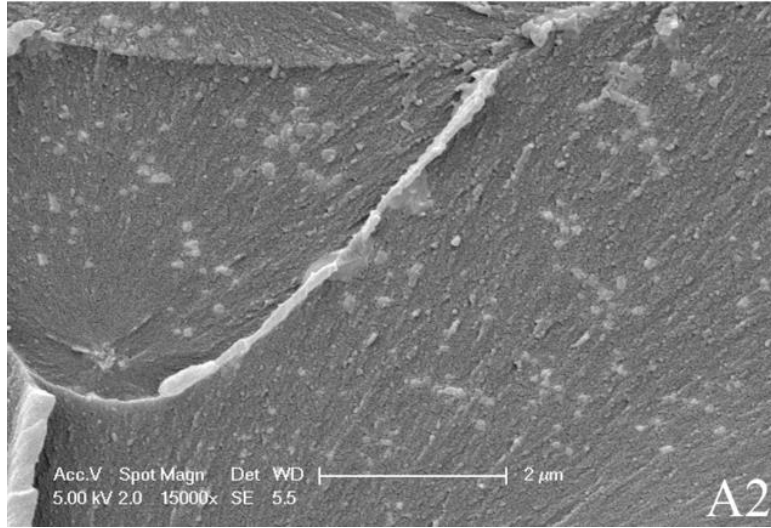
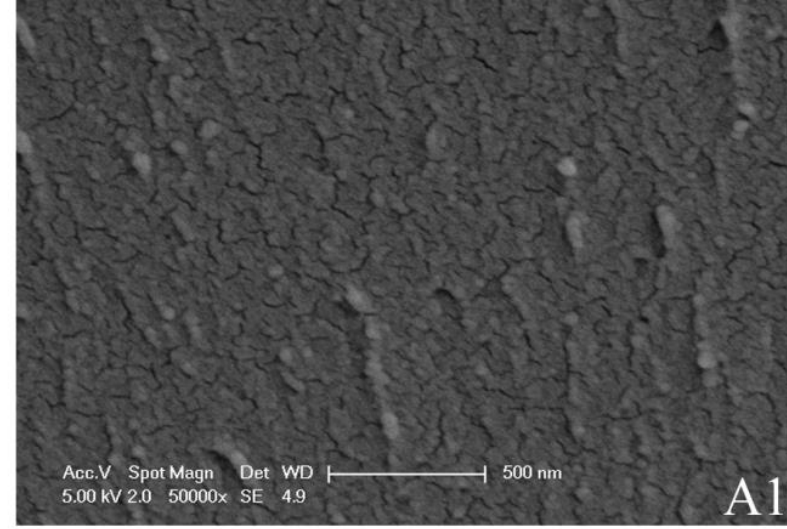
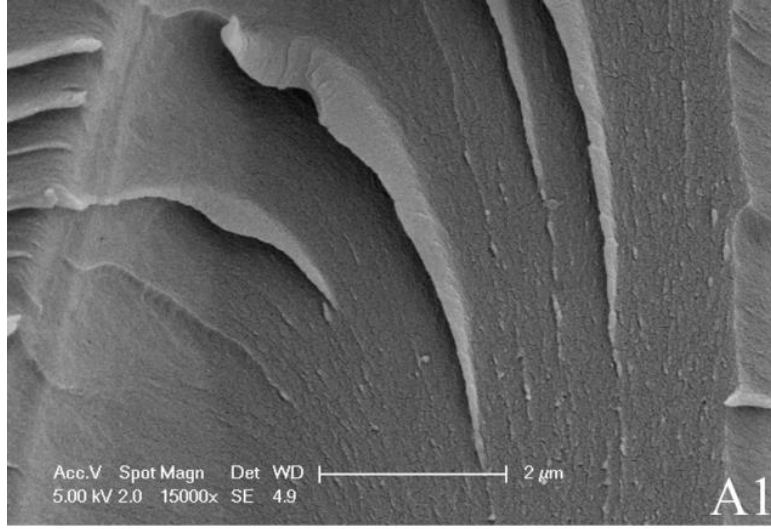
Numune	% Jel içeriği
A1	99.2
A2	98.9
A3	99.4
A4	99.5

3.1.3.8. Su absorblama kapasiteleri

Kompozit filmlere yapılan su absorblama kapasiteleri testinin sonuçları Tablo 3.4.’de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlarda tüm kompozit filmlerin su absorblama kapasitelerinin çok düşük olduğu görülmektedir. Su absorblama kapasitelerinin düşük olması aromatik esaslı yapı ve yüksek çapraz bağ yoğunluğundan kaynaklanmaktadır.

Tablo 3.4. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin su absorblama kapasiteleri

Numune	% Su absorblama kapasitesi
A1	0.36
A2	1.36
A3	1.17
A4	0.36



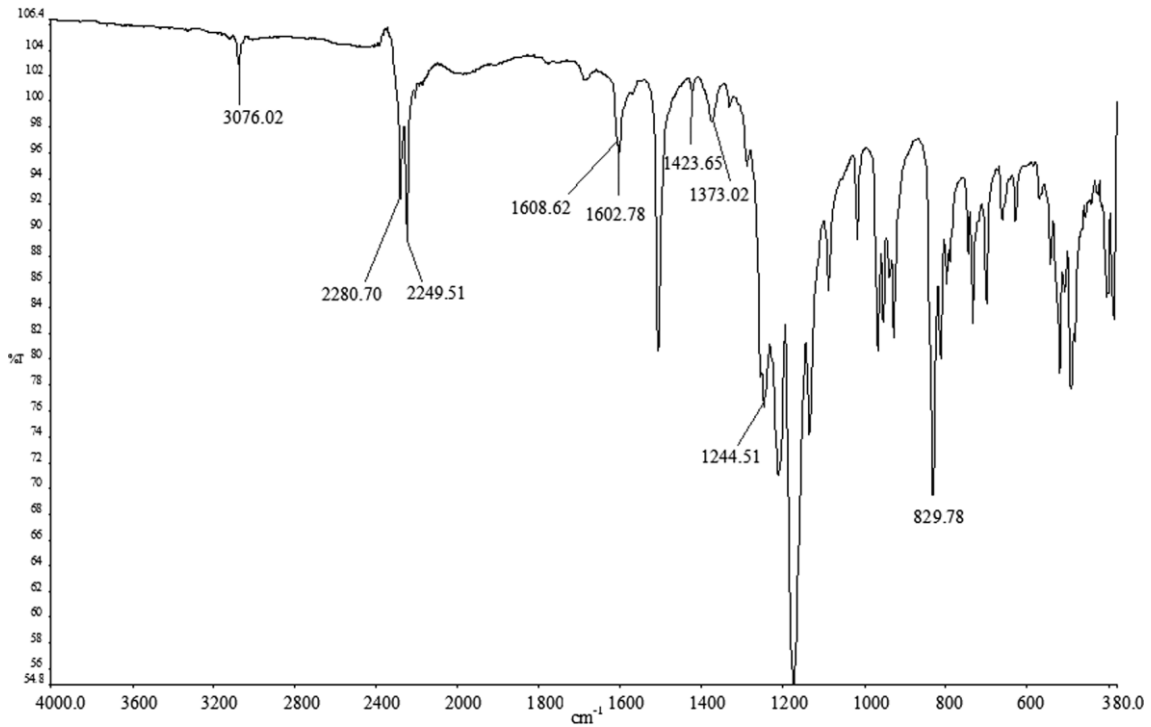
Şekil 3.10. A1 ve A2 numunelerinin x15000 ve x50000 büyütmedeki SEM görüntüler

3.2. Flor İçeren Siyanat Ester / Nano Elmas Kompozit Filmler

3.2.1. Bisfenol AF disiyanat esterin (F-BADCy) karakterizasyonu

3.2.1.1. FT-IR spektroskopisi

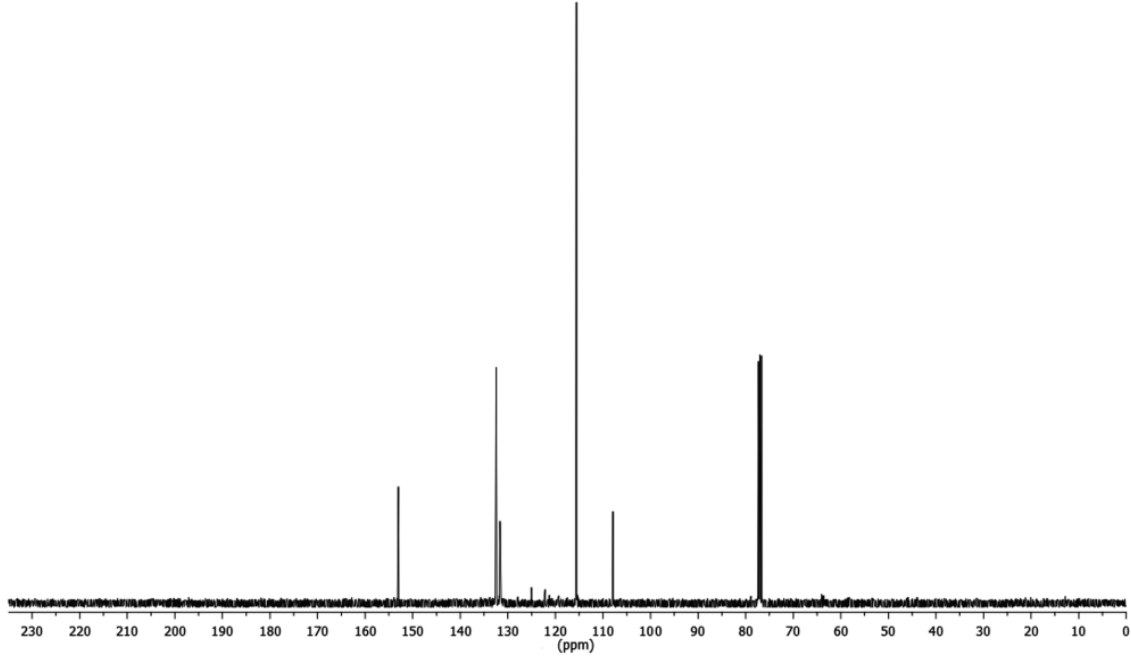
F-BADCy'nin FT-IR spektrumu Şekil 3.11.'de gösterilmiştir. Spektrumda 3400–3500 cm^{-1} 'de –OH gruplarına ait yayvan bandın kaybolması ve –OCN gruplarının 2250 cm^{-1} ve 2281 cm^{-1} 'de verdiği spesifik titreşim bantlarının oluşması reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Yapıda bulunan izopropil grubunun titreşim bantları spektrumda 1373 cm^{-1} ve 1424 cm^{-1} 'de görülmektedir. 830 cm^{-1} 'de görülen bant aromatik halkanın 1,4-substitusyonuna aittir. Aromatik –CH gruplarının titreşim bandı 3076 cm^{-1} 'de görülürken, aromatik –C=C- gruplarının titreşim bantları 1603–1609 cm^{-1} 'de görülmektedir. C–F bağına ait bant 1245 cm^{-1} 'de görülmektedir [88].



Şekil 3.11. F-BADCy'nin FT-IR spektrumu

3.2.1.2. ^{13}C -NMR spektroskopisi

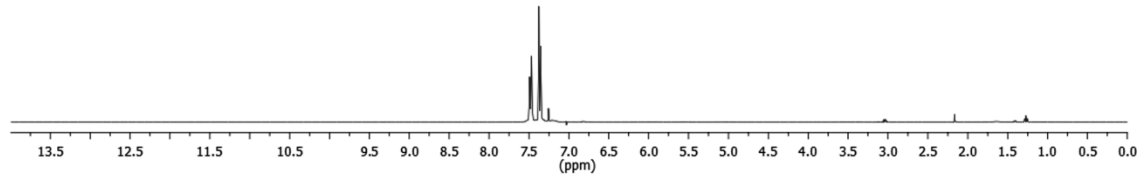
F-BADCy'nin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.12.'de gösterilmiştir. –OCN grubunda bulunan karbon atomuna ait spesifik pik 107.9 ppm'de görülmektedir. Ayrıca aromatik karbon atomlarına ait pikler 115.6–153 ppm arasında görülmektedir [89].



Şekil 3.12. F-BADCy'nin ^{13}C -NMR spektrumu

3.2.1.3. ^1H -NMR spektroskopisi

F-BADCy'nin ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.13.'de gösterilmiştir. Aromatik protonlara ait pikler 7.2–7.5 ppm arasında görülmektedir. Ayrıca 5.35 ppm'de hidroksil protonuna ait herhangi bir pikin görülmemesi ortamda reaksiyona girmemiş Bisfenol AF'in kalmadığını, bütün grupların F-BADCy'ye dönüştüğünü göstermektedir [90].



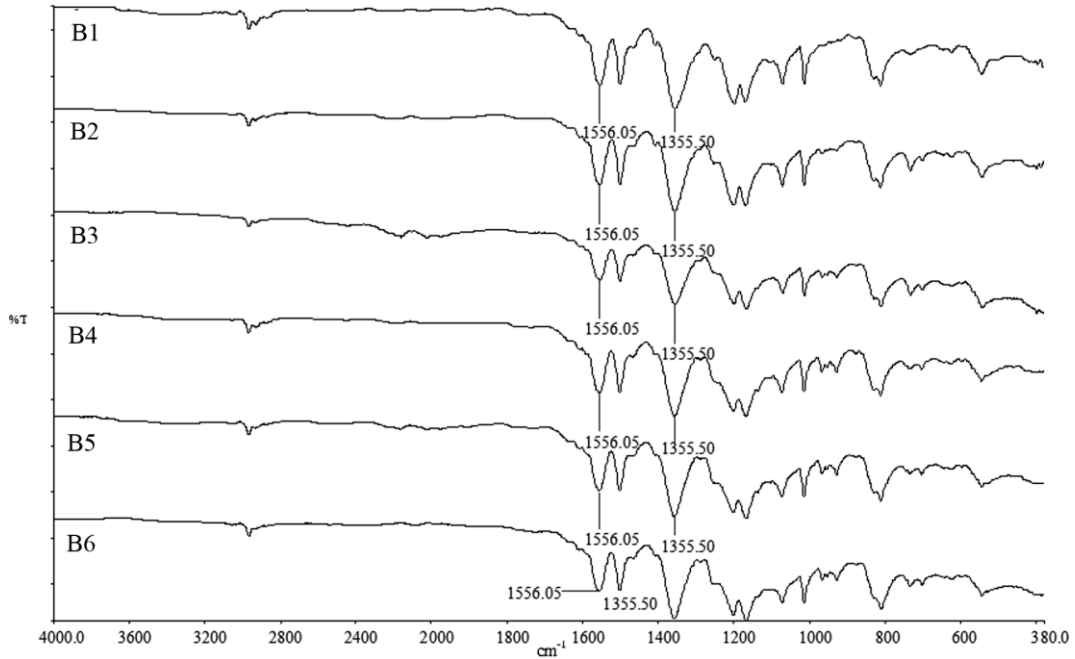
Şekil 3.13. F-BADCy'nin ^1H -NMR spektrumu

FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR analiz sonuçları F-BADCy'nin başarılı bir şekilde sentezlendiğini kanıtlamaktadır.

3.2.2. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin karakterizasyonu

3.2.2.1. FT-IR spektroskopileri

Elde edilen kompozit filmlerin tam olarak polimerizasyonun tamamlandığı ve ortamda reaksiyona girmemiş siyanat ester monomeri kalıp kalmadığını tespit etmek için kompozit filmlerin FT-IR analizi yapıldı. Kompozit filmlere ait FT-IR spektrumları Şekil 3.14.'de gösterilmiştir. Tüm FT-IR spektrumunda -OCN grubuna ait 2281 cm^{-1} ve 2250 cm^{-1} 'deki spesifik bantların tamamen kaybolduğu, 1356 cm^{-1} 'de triazin halkasında bulunan N-C=N grubuna ve 1556 cm^{-1} 'de N-C-O grubuna ait gerilme bantlarının oluştuğu görünmektedir. Bu sonuçlar tüm siyanat ester gruplarının triazin halkasına dönüşerek polimerleştiğini kanıtlamaktadır [91].

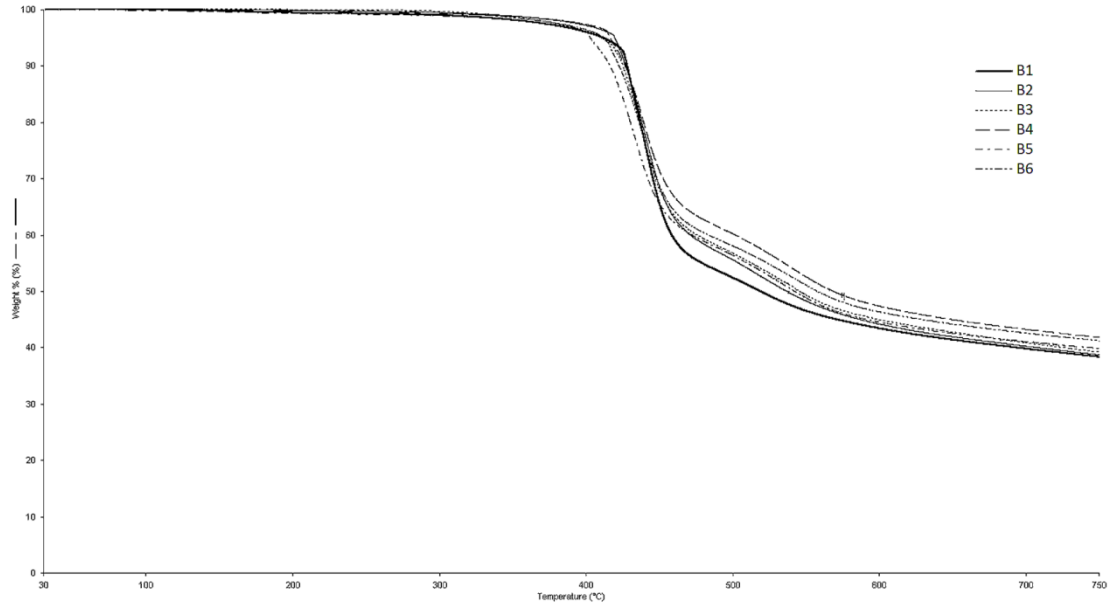


Şekil 3.14. Siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin FT-IR spektrumları

3.2.2.2. Termal özellikleri

Kompozit filmlerin termal oksidatif kararlılıklarını belirlemek için TGA tekniği kullanıldı. Numuneler TGA cihazında $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ hızla azot atmosferi altında ısıtılarak Şekil 3.15.'de verilen termogramlar elde edildi. Bu doğrultuda kompozit filmlerin termal kararlılıklarını değerlendirmek için %5 ve maksimum kütle kaybının meydana geldiği sıcaklıklar ile $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ de geriye kalan % kül miktarı dikkate alındı. Elde edilen veriler Tablo 3.5.'de gösterilmiştir.

Elde edilen sonuçlar bütün kompozit filmlerin 400 °C'nin üzerinde ağırlık kaybetmeye başladığını göstermektedir. Tüm kompozit filmlerin %5'lik kütle kayıpları 410 °C civarında, maksimum kütle kayıpları ise 420 °C civarında olduğu görülmektedir. Diğer yandan kompozit filmlerin 750 °C'deki kül miktarları %36–42 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar kompozit filmlerin içerisindeki flor ve nano elmas içeriğinin artması ile kül miktarının kısmen arttığını göstermektedir. Kül oluşumu; alev direnci için çok önemli olup altında bulunan polimeri yalıtmakta, alevin beslenmesini ve içeriye hava girişini engellemektedir [92]. Sonuç olarak flor içeriği ve nano elmas katkısının ısı parçalanma için gerekli aktivasyon enerji seviyesini yükselterek termal kararlılığı arttırdığı söylenebilir.



Şekil 3.15. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin termogramları

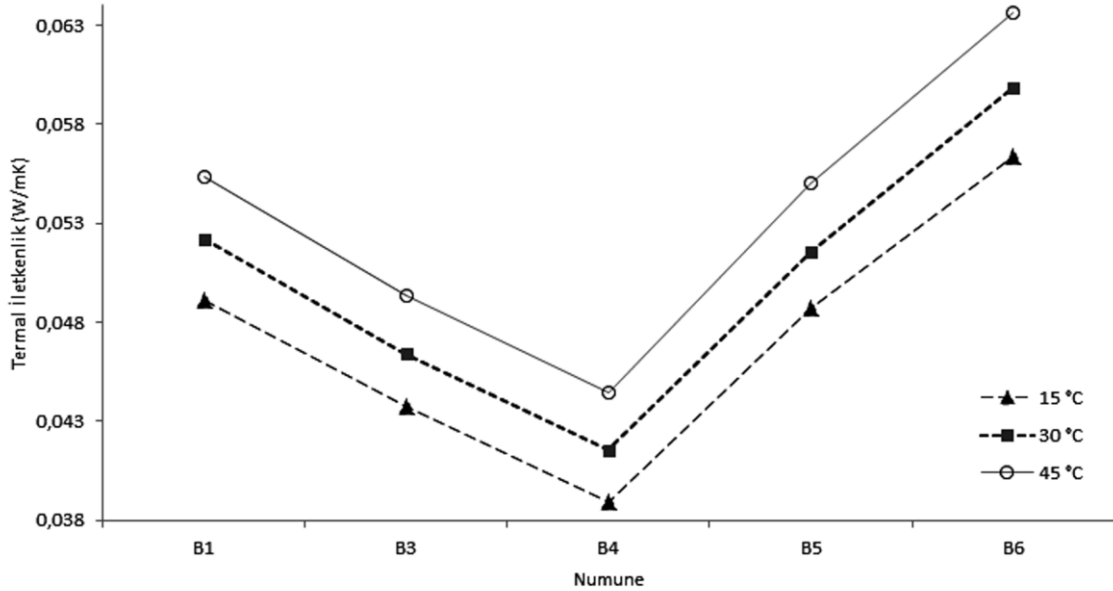
Tablo 3.5. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin termal özellikleri

Numune	T _{5%} (°C)	Max. kütle kaybı (°C)	Kül (%)	T _g (°C)
B1	405	408	36.64	229
B2	420	433	38.78	237
B3	412	422	39.27	247
B4	416	424	41.91	248
B5	404	418	39.94	250
B6	412	411	41.29	251

Kompozit filmlerin T_g değerlerini tespit etmek için DSC tekniği kullanıldı. Elde edilen sonuçlar flor ve nano elmas içeriğinin artması ile T_g değerlerinde bir artış olduğunu göstermektedir. BADCy'nin T_g değeri 229 °C iken, %30 F-BADCy içeren kompozit filmin T_g değeri 248 °C, %2.5 nano elmas içeren kompozit filmin T_g değeri 251 °C'ye çıkmıştır. Bu durum kompozit filmin serbest hacmindeki azalma nedeniyle polimer zincirinin hareketliliğinin kısıtlanmasından kaynaklanmaktadır [93]. Kompozit filmlerin DSC grafikleri Ek III'de gösterilmiştir.

3.2.2.3. Termal iletkenlikleri

Kompozit filmlerin termal iletkenlik değerleri Şekil 3.16.'da gösterilmiştir. Her bir örneğe 15 °C, 30 °C ve 45 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta termal iletkenlik ölçümü yapılmıştır. Elde edilen sonuçlarda; kompozit filmlerde flor içeriğinin artmasıyla termal iletkenlikte bir azalış, nano elmas içeriğinin artmasıyla bir artış gözlenmektedir. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla da aynı trendin devam ettiği görülmektedir. Buradaki artış nano elmasın yüksek termal iletkenlik özelliğinden kaynaklanmaktadır [94]. Sonuç olarak; flor içeriği BADCy'nin termal iletkenlik özelliğine negatif katkı sağlarken, nano elmas içeriği bu negatif katkıyı telafi edecek şekilde pozitif bir katkı sağlamıştır.



Şekil 3.16. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin termal iletkenlikleri

3.2.2.4. Mekanik özellikleri

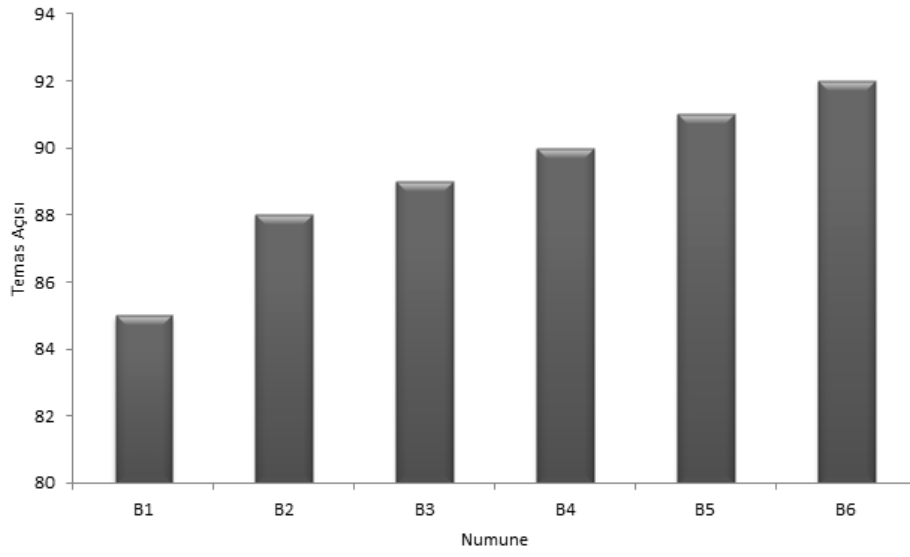
Kompozit filmlere yapılan çekme-kopma (stres-strain) ölçümleri sonunda gerilme modülü, gerilme mukavemeti, gerilme anındaki uzama, kopma mukavemeti ve kopma anındaki uzama değerlerine ilişkin veriler Tablo 3.6.'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlarda, formülasyonlarda flor içeriğinin artmasıyla gerilme modülü, gerilme mukavemeti, gerilme anındaki uzama ve kopma mukavemetinde bir artış gözlenirken bunlara bağlı olarak kopma anındaki uzamada bir azalış görülmektedir. Nano elmas katkısının ise flor içeriğinin aksine tüm mekanik özelliklerde bir azalışa neden olduğu görülmektedir [95]. Sonuç olarak, flor içeriği BADCy'nin mekanik özelliklerini geliştirirken, nano elmas katkısının mekanik özelliklerde bir azalışa neden olduğu söylenebilir. Kompozit filmlerin çekme-kopma grafikleri Ek IV'de gösterilmiştir.

Tablo 3.6. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin mekanik özellikleri

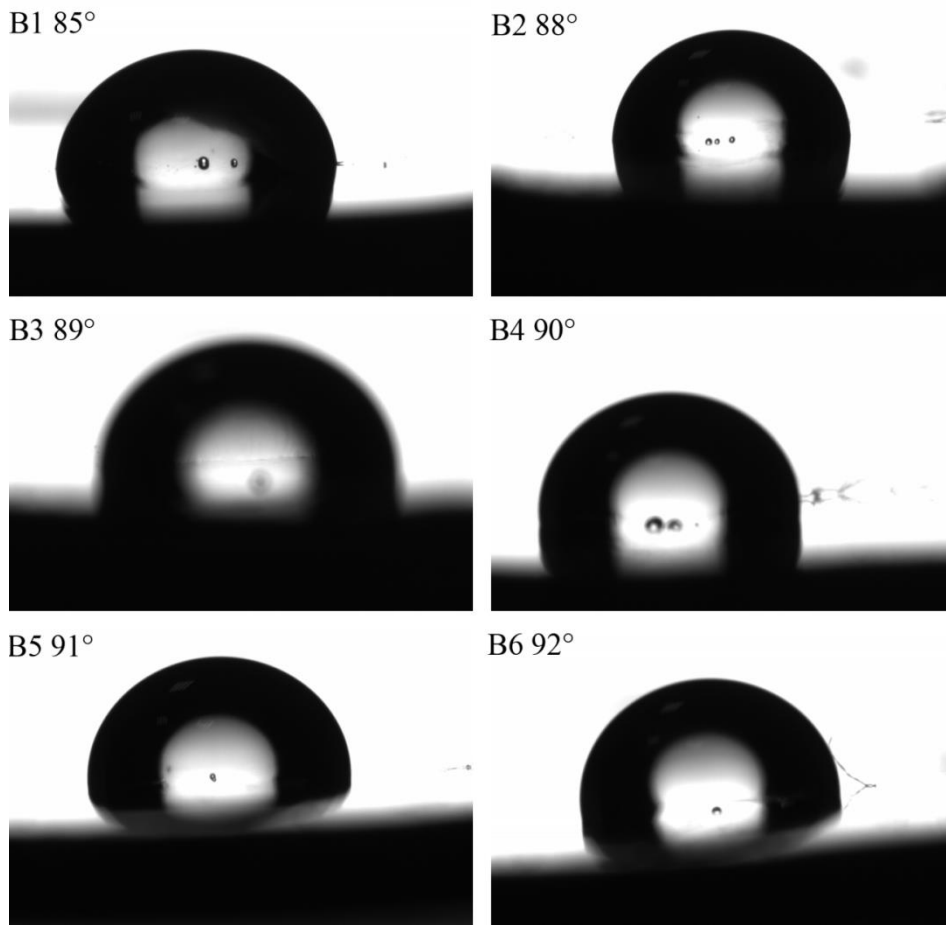
Numune	Gerilme modülü (MPa)	Gerilme mukavemeti (MPa)	Gerilme anındaki uzama (%)	Kopma mukavemeti (MPa)	Kopma anındaki uzama (%)
B1	530	251	9.2	192	72.6
B2	615	314	13.7	240	42.6
B3	647	382	14.9	292	32.1
B4	666	457	16.6	349	25.2
B5	468	340	13.7	312	24.5
B6	430	336	10.3	260	13.7

3.2.2.5. Temas açıları

Kompozit filmlerin hidrofilik veya hidrofobik özellikleri su ile yapmış olduğu temas açısı ölçümleri ile incelendi. Elde edilen sonuçlar temas açılarında bir artış olduğunu göstermektedir. Bu artışın en önemli nedeni, polimerik ağ yapı içerisinde bulunan $-CF_3$ gruplarının yüzeye göç ederek yüzey enerjisini düşürmesidir. Bu da hidrofobik karakterin artmasına sebebiyet vermektedir. Ayrıca nano elmas katkısının da temas açılarında bir artışa neden olduğu ve hidrofobik karakterin arttırmasına katkı sağladığı görülmektedir [96]. Bu sonuçlar flor içeriğinin ve nano elmas katkısının BADCy'nin hidrofobik özeliğini geliştirdiğini göstermektedir. Kompozit filmlere ait temas açısı değerleri Şekil 3.17.'de, temas açılara ait görüntüler Şekil 3.18.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.17. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin temas açıları

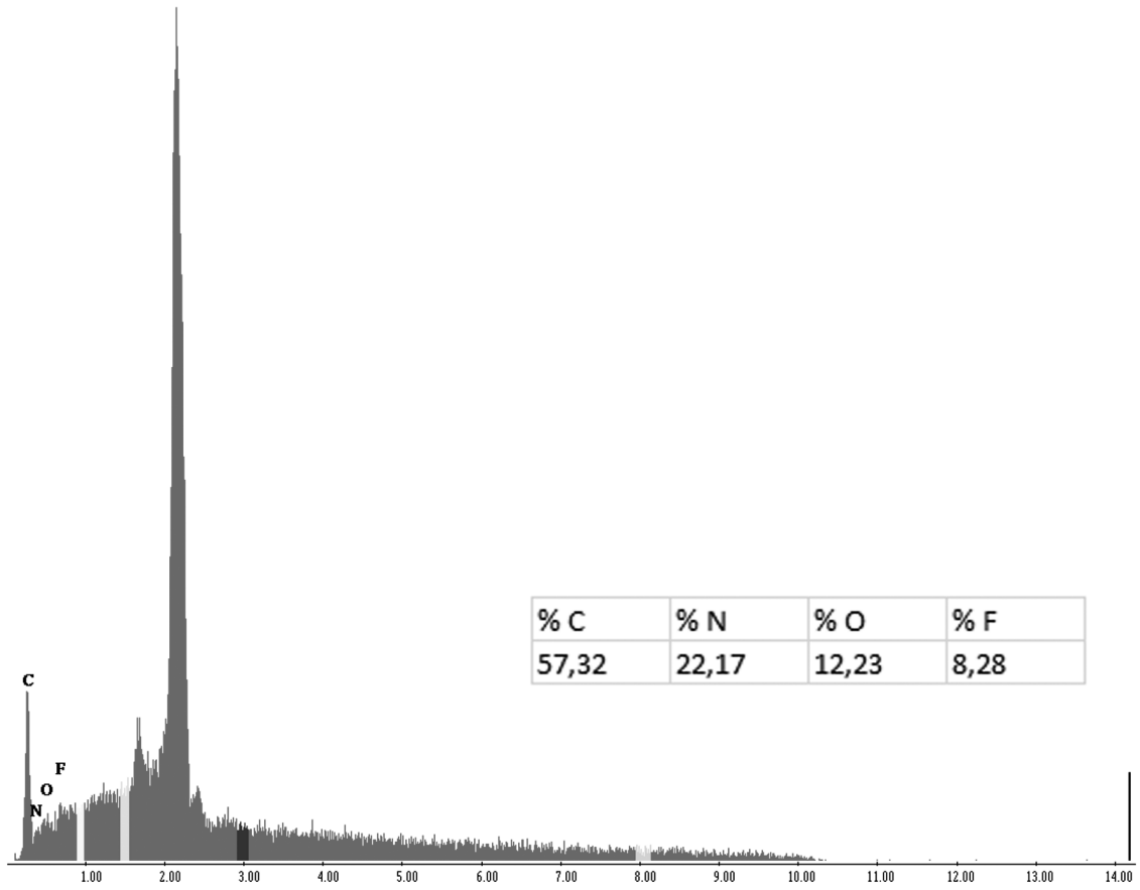


Şekil 3.18. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin temas açısı görüntüleri

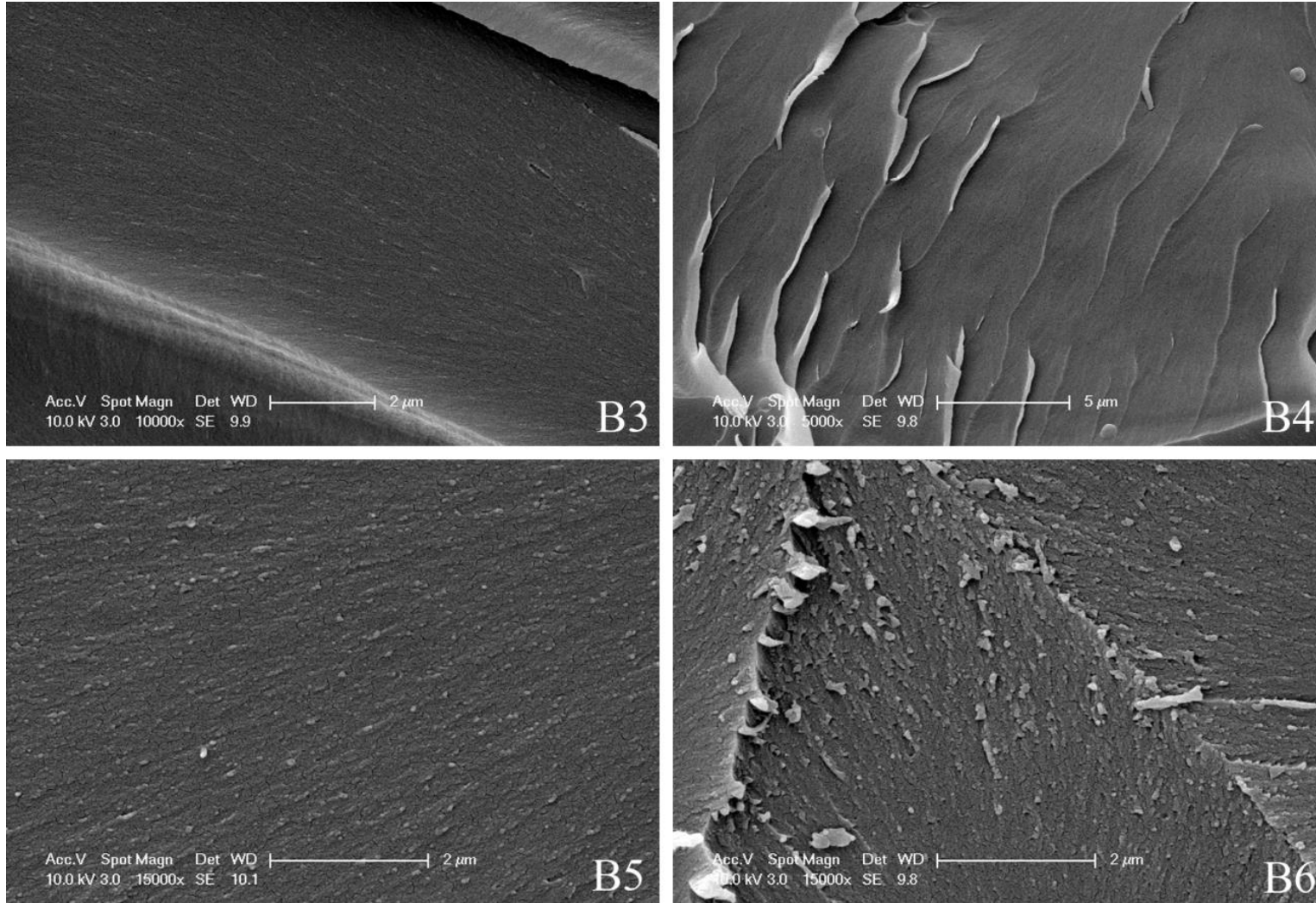
3.2.2.6. Morfolojileri

B4 görüntüsünün yüzeyindeki kimyasal bileşimi belirlemek için SEM-EDS analizi yapıldı. Elde edilen sonuçlarda yüzeyin kimyasal yapısında %58 C, %22 N, %12 O ve %8 F bulundu. Bu sonuçlar hazırlanan formülasyonun bileşimiyle uyum göstermektedir. SEM-EDS analiz görüntüsü Şekil 3.19’de gösterilmiştir.

Şekil 3.20’da B3 (x10000), B4 (x5000), B5 (x15000), B6 (x15000) numunelerinin SEM görüntüleri görülmektedir. SEM görüntülerinden, hazırlanan kompozit filmlerde nano elmasın siyanat esterler içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı ve yapının uyum içerisinde olduğu görülmektedir.



Şekil 3.19. B4 numunesinin SEM-EDS analiz görüntüsü



Şekil 3.20. B3 (x10000), B4 (x5000), B5 (x15000) ve B6 (x15000) numunelerinin SEM görüntüleri

3.2.2.7. % Jel içerikleri

Kompozit filmlere soxhlet ekstraksiyonu yöntemi ile yapılan % jel içeriği testinin sonuçları Tablo 3.7.'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlarda tüm kompozit filmlerin jel oranlarının çok yüksek olduğu görülmektedir. Jel oranının yüksek olması, yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip yapının başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.

Tablo 3.7. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin % jel içerikleri

Numune	% Jel içeriği
B1	99.2
B2	99.9
B3	99.7
B4	99.6
B5	99.8
B6	99.8

3.2.2.8. Su absorblama kapasiteleri

Kompozit filmlere yapılan su absorblama kapasiteleri testinin sonuçları Tablo 3.8.'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlarda tüm kompozit filmlerin su absorblama kapasitelerinin çok düşük olduğu görülmektedir. Su absorblama kapasitelerinin düşük olması aromatik esaslı yapı ve yüksek çapraz bağ yoğunluğundan kaynaklanmaktadır.

Tablo 3.8. Flor içeren siyanat ester / nano elmas kompozit filmlerin su absorblama kapasiteleri

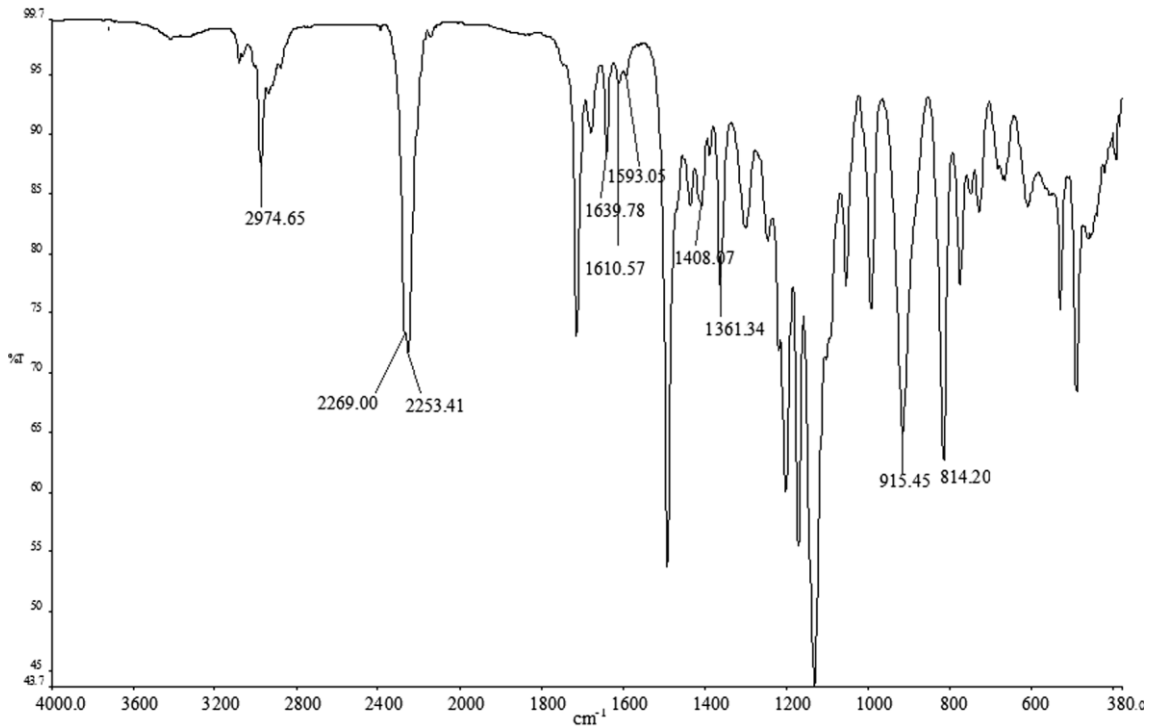
Numune	% Su absorblama kapasitesi
B1	0.36
B2	0.49
B3	0.63
B4	0.46
B5	0.42
B6	0.28

3.3. Tiyol-En Esaslı Siyanat Ester / BPO₄ Kompozit Filmler

3.3.1. 2,2'-Diallilbisfenol A disiyanat esterinin (DA-BADCy) karakterizasyonu

3.3.1.1. FT-IR spektroskopisi

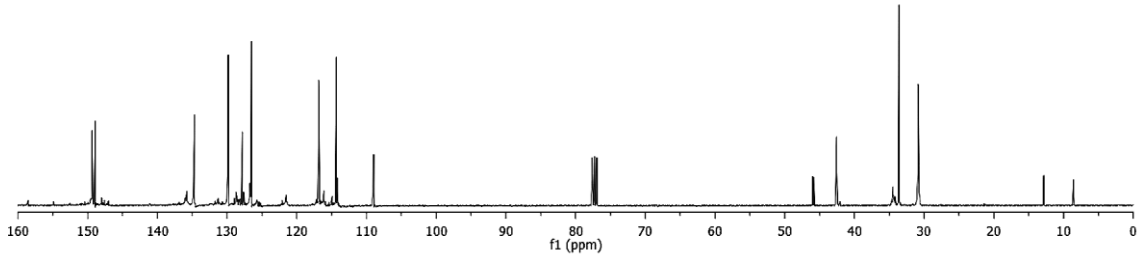
DA-BADCy'nin FT-IR spektrumu Şekil 3.21.'de gösterilmiştir. Spektrumda 3400–3500 cm⁻¹'de –OH gruplarına ait yayvan bandın kaybolması ve –OCN gruplarının 2253 cm⁻¹ ve 2269 cm⁻¹'de verdiği spesifik titreşim bantlarının oluşması reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Yapıda bulunan izopropil grubunun titreşim bantları spektrumda 1361 cm⁻¹ ve 1408 cm⁻¹'de görülmektedir. 814 cm⁻¹'de görülen bant aromatik halkanın 1,4-substitusyonuna aittir. Aromatik –CH gruplarının titreşim bandı 2975 cm⁻¹'de görülürken, aromatik –C=C- gruplarının titreşim bantları 1593–1611 cm⁻¹'de görülmektedir. Yapıda bulunan allil gruplarının gerilim bantları ise 1640 cm⁻¹ ve 915 cm⁻¹'de görülmektedir [88].



Şekil 3.21. DA-BADCy'nin FT-IR spektrumu

3.3.1.2. ^{13}C -NMR spektroskopisi

DA-BADCy'nin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.22.'de gösterilmiştir. $-\text{OCN}$ grubunda bulunan karbon atomuna ait spesifik pik 109 ppm'de görülmektedir. Aromatik karbon atomlarına ait pikler 114.4–149.2 ppm arasında görülürken, izopropil grubunda bulunan karbon atomlarına ait pikler 30.8 ppm ve 42.5 ppm'de görülmektedir. Aromatik halkalara bağlı alifatik $-\text{CH}_2-$ gruplarında bulunan karbon atomlarına ait pik 33.6 ppm'de görülürken, allil gruplarında bulunan karbon atomlarına ait pikler 116.8 ppm ve 134.7 ppm'de görülmektedir [89].

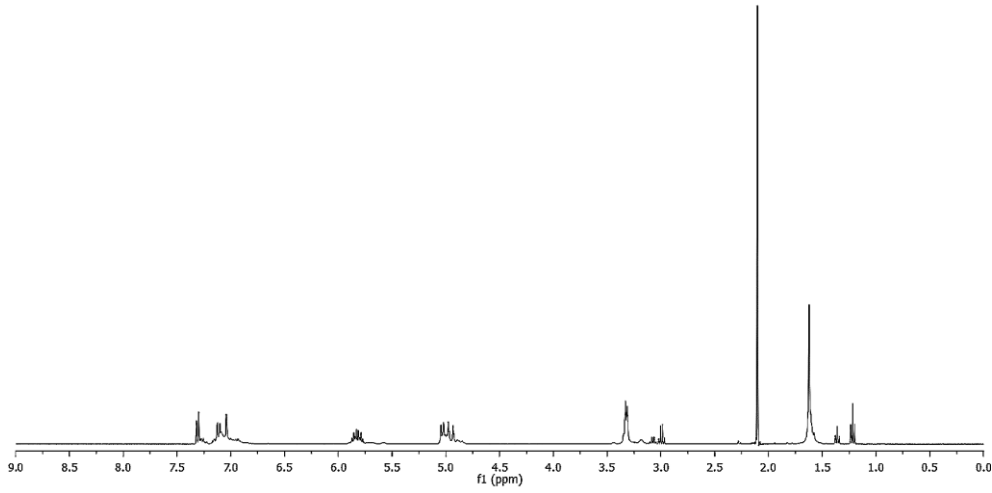


Şekil 3.22. DA-BADCy'nin ^{13}C -NMR spektrumu

3.3.1.3. ^1H -NMR spektroskopisi

DA-BADCy'nin ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.23.'de gösterilmiştir. Aromatik protonlara ait pikler 7–7.3 ppm arasında görülmektedir. İzopropil grubunda bulunan metil protonlarına ait pikler singlet olarak 1.6 ppm ve 2.1 ppm'de görülmektedir. Aromatik halkalara bağlı bulunan $-\text{CH}_2-$ gruplarındaki protonlara ait pik 3.3 ppm'de görülürken, allil gruplarında bulunan protonlara ait pikler 5 ppm ve 5.8 ppm'de görülmektedir. Ayrıca 5.35 ppm'de hidroksil protonuna ait herhangi bir pikin görülmemesi ortamda reaksiyona girmemiş 2,2'-Diallilbisfenol A'nın kalmadığını, bütün grupların DA-BADCy'ye dönüştüğünü göstermektedir [90].

FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR analiz sonuçları DA-BADCy'nin başarılı bir şekilde sentezlendiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 3.23. DA-BADCy'nin ^1H -NMR spektrumu

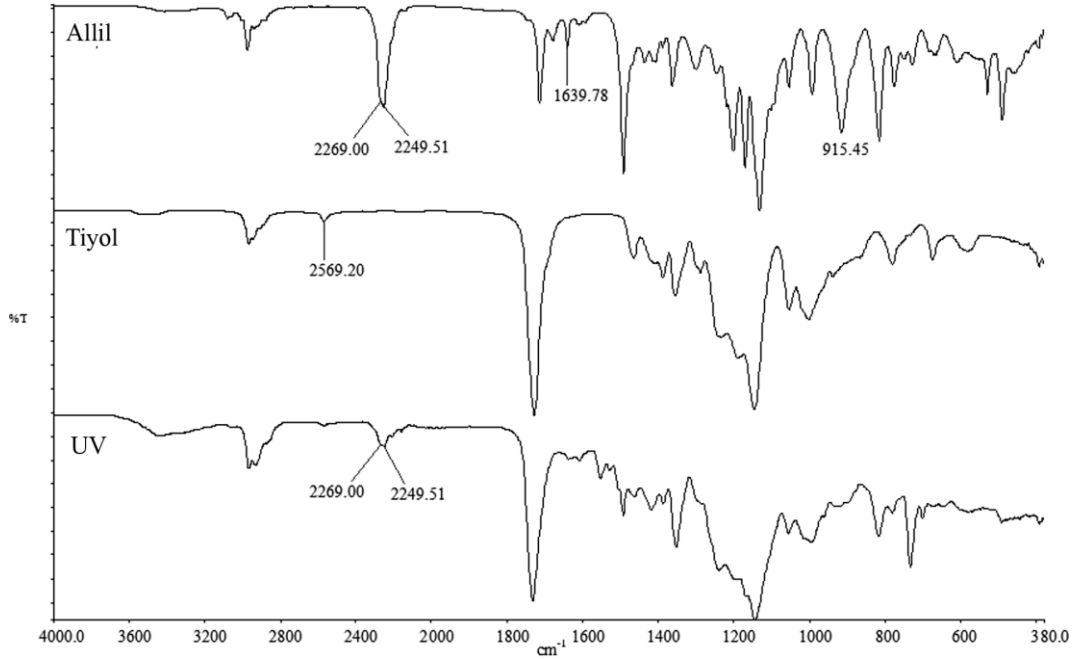
3.3.2. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO_4 kompozit filmlerin karakterizasyonu

3.3.2.1. FT-IR spektroskopileri

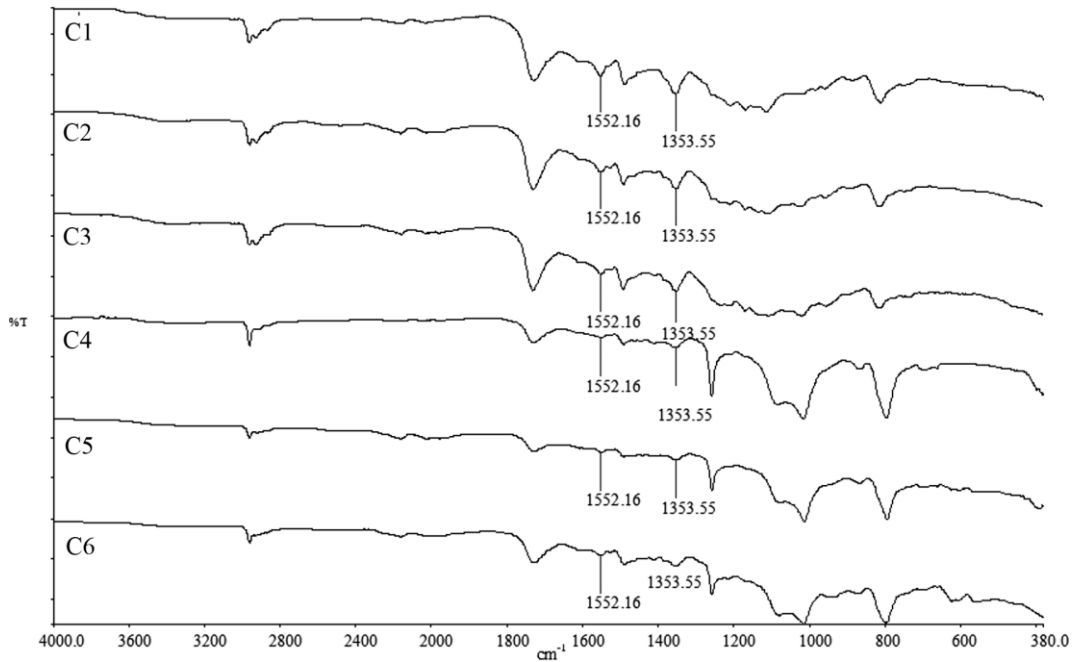
UV ışınları ile gerçekleşen tiyol-en reaksiyonunun kontrolü FT-IR analizi ile yapıldı. Şekil 3.24.'de sentezlenen diallil siyanat ester, kullanılan tiyol bileşiği ve UV ışınları ile polimerleşen filmin FT-IR analiz sonuçları gösterilmiştir. Diallil siyanat esterinin FT-IR analiz sonuçlarında $-\text{OCN}$ gruplarının 2250 cm^{-1} ve 2269 cm^{-1} 'de verdiği spesifik titreşim bantları ve allil gruplarının 1640 cm^{-1} ve 915 cm^{-1} 'de verdiği gerilim bantları görülmektedir. Tiyol bileşiğinin FT-IR analiz sonuçlarında 2569 cm^{-1} 'de spesifik $-\text{SH}$ grubuna ait titreşim bandı görülmektedir. UV ışınları ile diallil ve $-\text{SH}$ grupları klik reaksiyonu adı verilen kenetlenme ile bağlanmaktadır. FT-IR analiz sonuçlarında allil gruplarının 1640 cm^{-1} ve 915 cm^{-1} 'de verdiği gerilim bantları ve 2569 cm^{-1} 'de spesifik $-\text{SH}$ grubuna ait titreşim bandının kaybolduğu görülmektedir. Bu sonuçlar beklenen reaksiyonun tam olarak gerçekleştiğini kanıtlamaktadır [97].

UV ışınları ile polimerleşen kompozit filmlere termal polimerizasyon programı uygulandıktan sonra elde edilen kompozit filmlerin tam olarak polimerizasyonun tamamlandığı ve ortamda reaksiyona girmemiş siyanat ester monomeri kalıp kalmadığını tespit etmek için kompozit filmlerin FT-IR analizi yapıldı. Kompozit filmlere ait FT-IR spektrumları Şekil 3.25.'de gösterilmiştir. Tüm FT-IR spektrumunda $-\text{OCN}$ grubuna ait 2269 cm^{-1} ve 2253 cm^{-1} 'deki spesifik bantların tamamen

kaybolduğu, 1354 cm^{-1} 'de triazin halkasında bulunan $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ grubuna ve 1552 cm^{-1} 'de $\text{N}-\text{C}-\text{O}$ grubuna ait gerilme bantlarının oluştuğu görünmektedir. Bu bize tüm siyanat ester gruplarının triazin halkasına dönüşerek polimerleştiğini kanıtlamaktadır [91].



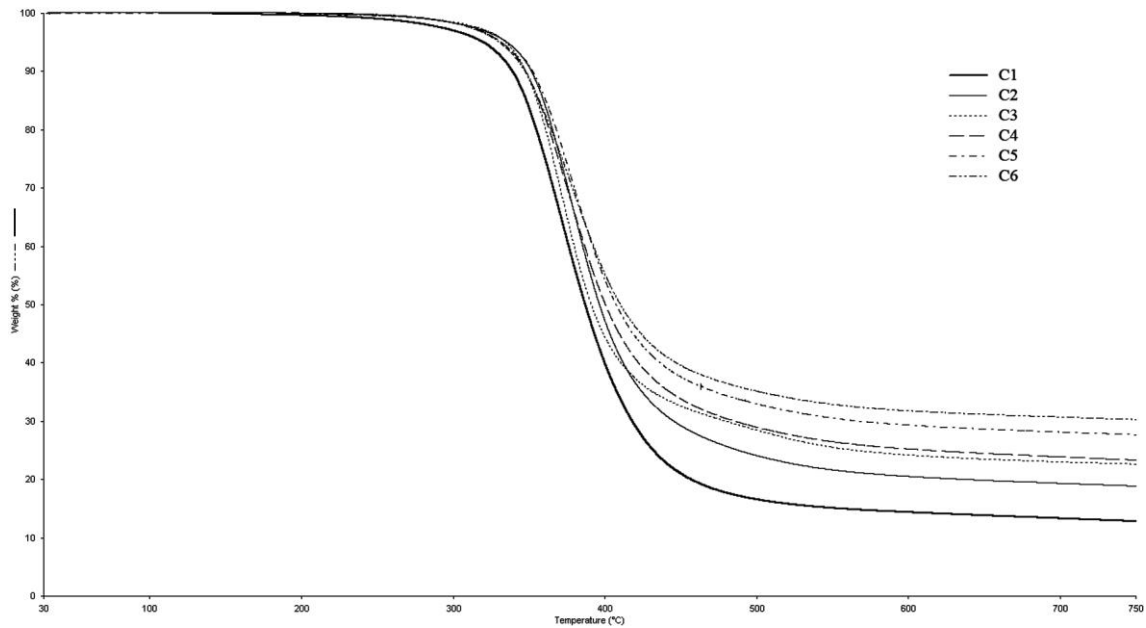
Şekil 3.24. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO_4 kompozit filmlerin FT-IR analizi ile UV polimerizasyon reaksiyonun kontrolü



Şekil 3.25. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO_4 kompozit filmlerin FT-IR spektrumları

3.3.2.2. Termal özellikleri

Kompozit filmlerin termal oksidatif kararlılıklarını belirlemek için TGA tekniği kullanıldı. Numuneler TGA cihazında 30 °C'den 750 °C'ye 10 °C/dakika hızla azot atmosferi altında ısıtılarak Şekil 3.26.'da verilen termogramlar elde edildi. Bu doğrultuda kompozit filmlerin termal kararlılıklarını değerlendirmek için %5 ve maksimum kütle kaybının meydana geldiği sıcaklıklar ile 750 °C'de geriye kalan % kül miktarı dikkate alındı. Elde edilen veriler Tablo 3.9.'da gösterilmiştir. Sonuçlar bütün kompozit filmlerin 300 °C'nin üzerinde ağırlık kaybetmeye başladığını göstermektedir. Tüm kompozit filmlerin %5'lik kütle kayıpları 330 °C civarında, maksimum kütle kayıpları ise 440 °C civarında olduğu görülmektedir. Kompozit filmlerin 750 °C'deki kül miktarları %12–31 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar kompozit filmlerin içerisindeki silisyum ve boron fosfor içeriğinin artması ile kül miktarının arttığını göstermektedir. Kül oluşumu; alev direnci için çok önemli olup altında bulunan polimeri yalıtmakta, alevin beslenmesini ve içeriye hava girişini engellemektedir [92]. Sonuç olarak tiyol-en reaksiyonu ile gelen esnek alifatik kükürt - karbon bağ yapısının siyanat esterlerin sahip olduğu yüksek termal kararlılığı kısmen azalttığı, ancak silisyum ve boron fosfor katkısının ısı parçalanma için gerekli aktivasyon enerji seviyesini yükselterek termal kararlılığı arttırdığı söylenebilir.



Şekil 3.26. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO₄ kompozit filmlerin termogramları

Kompozit filmlerin T_g değerlerini tespit etmek için DSC tekniği kullanıldı. Elde edilen sonuçlar silisyum ve boron fosfat içeriğinin artması ile T_g değerlerinde bir artış olduğunu göstermektedir. C1 numunesinin T_g değeri 202 °C iken, C6 numunesinde bu değer 223 °C'ye kadar çıkmıştır. Bu durum kompozit filmin serbest hacmindeki azalma nedeniyle polimer zincirinin hareketliliğinin kısıtlanmasından kaynaklanmaktadır [93]. Kompozit filmlerin DSC grafikleri Ek V'de gösterilmiştir.

Tablo 3.9. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO₄ kompozit filmlerin termal özellikleri

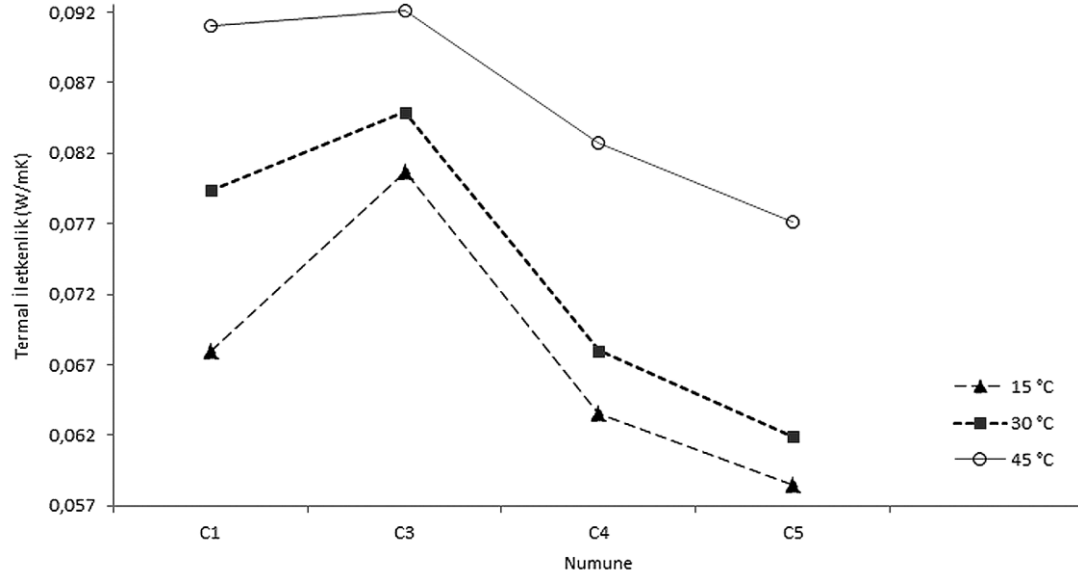
Numune	$T_{5\%}$ (°C)	Max. kütle kaybı (°C)	Kül (%)	T_g (°C)
C1	319	338	12.81	202
C2	333	346	18.90	209
C3	335	349	22.66	217
C4	332	343	23.36	218
C5	336	350	27.80	222
C6	330	342	30.31	223

3.3.2.3. Termal iletkenlikleri

Kompozit filmlerin termal iletkenlik değerleri Şekil 3.27.'da gösterilmiştir. Her bir örneğe 15 °C, 30 °C ve 45 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta termal iletkenlik ölçümü yapılmıştır. Elde edilen sonuçlarda; kompozit filmlerde silisyum gruplarının artmasıyla termal iletkenlikte bir artış, boron fosfat içeriğinin artmasıyla bir azalış gözlenmektedir. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla da aynı trendin devam ettiği görülmektedir. Sonuç olarak; silisyum grupları DA-BADCy'nin termal iletkenlik özelliğine pozitif katkı sağlarken, boron fosfat katkısı negatif bir katkı sağlamıştır [94].

3.3.2.4. Mekanik özellikleri

Kompozit filmlere yapılan çekme-kopma (stres-strain) ölçümleri sonunda gerilme modülü, gerilme mukavemeti, gerilme anındaki uzama, kopma mukavemeti ve kopma anındaki uzama değerlerine ilişkin veriler Tablo 3.10.'da gösterilmiştir.



Şekil 3.27. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO₄ kompozit filmlerin termal iletkenlikleri

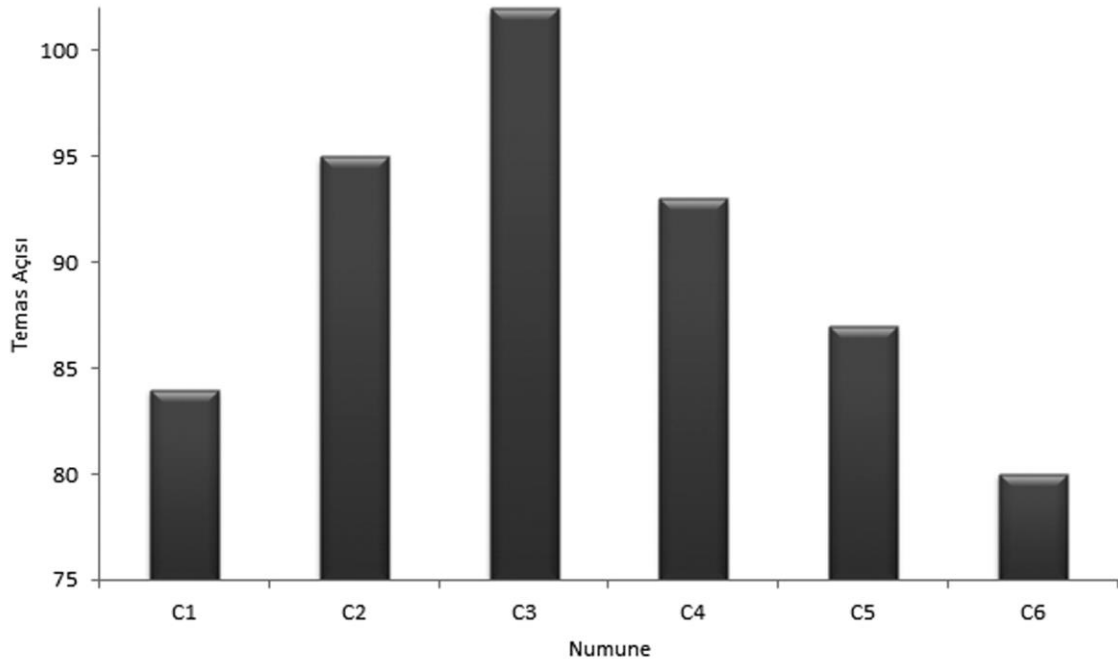
Elde edilen sonuçlarda, formülasyonlara silisyum gruplarının katılması ile daha kırılğan bir yapı oluşarak mekanik özelliklerin azaldığı [98,99], boron fosfat katkısının ise daha sert bir yapı oluşturarak mekanik özellikleri arttırdığı görülmektedir [100]. Kompozit filmlerin çekme-kopma grafikleri Ek VI'da gösterilmiştir.

Tablo 3.10. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO₄ kompozit filmlerin mekanik özellikleri

Numune	Gerilme modülü (MPa)	Gerilme mukavemeti (MPa)	Gerilme anındaki uzama (%)	Kopma mukavemeti (MPa)	Kopma anındaki uzama (%)
C1	713	270	8.2	206	47.0
C2	639	263	9.5	201	32.4
C3	466	170	9.4	130	24.5
C4	562	192	5.7	147	20.7
C5	595	262	5.7	205	15.4
C6	638	269	4.1	223	10.1

3.3.2.5. Temas açıları

Kompozit filmlerin hidrofilik veya hidrofobik özellikleri su ile yapmış olduğu temas açısı ölçümleri ile incelendi. Elde edilen sonuçlar silisyum konsantrasyonunun artmasının temas açılarında bir artışa neden olduğunu göstermektedir. Bu artış silisyumun hidrofobik yapısal karakterinden ileri gelmektedir [96]. Diğer taraftan boron fosfat içeriğinin temas açısını düşürdüğü görülmektedir. Bu sonuçlar, silisyum katkısının DA-BADCy'nin hidrofobik özeliğine olumlu etki yaptığını, boron fosfat katkısının ise olumsuz etki yaptığını göstermektedir. Kompozit filmlere ait temas açısı değerleri Şekil 3.28.'de, temas açılara ait görüntüler Şekil 3.29.'de gösterilmiştir.

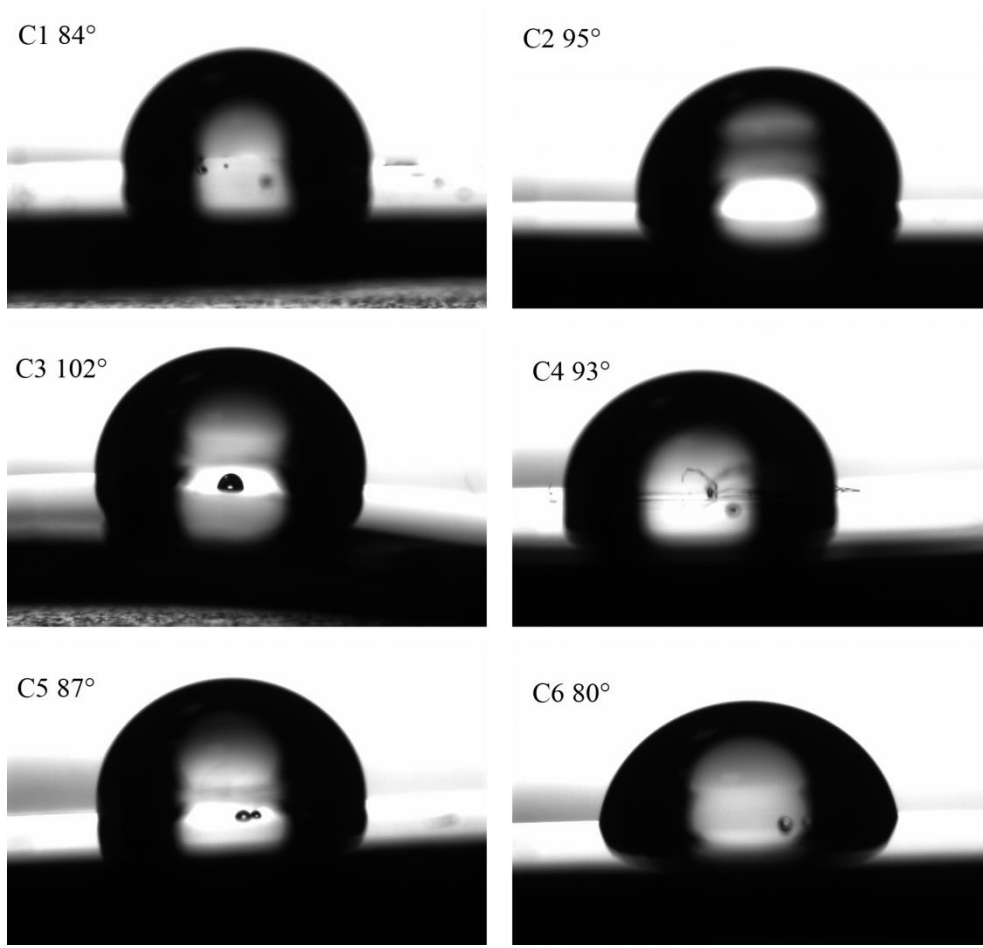


Şekil 3.28. Tiyo-en esaslı siyanat ester / BPO₄ kompozit filmlerin temas açıları

3.3.2.6. Morfolojileri

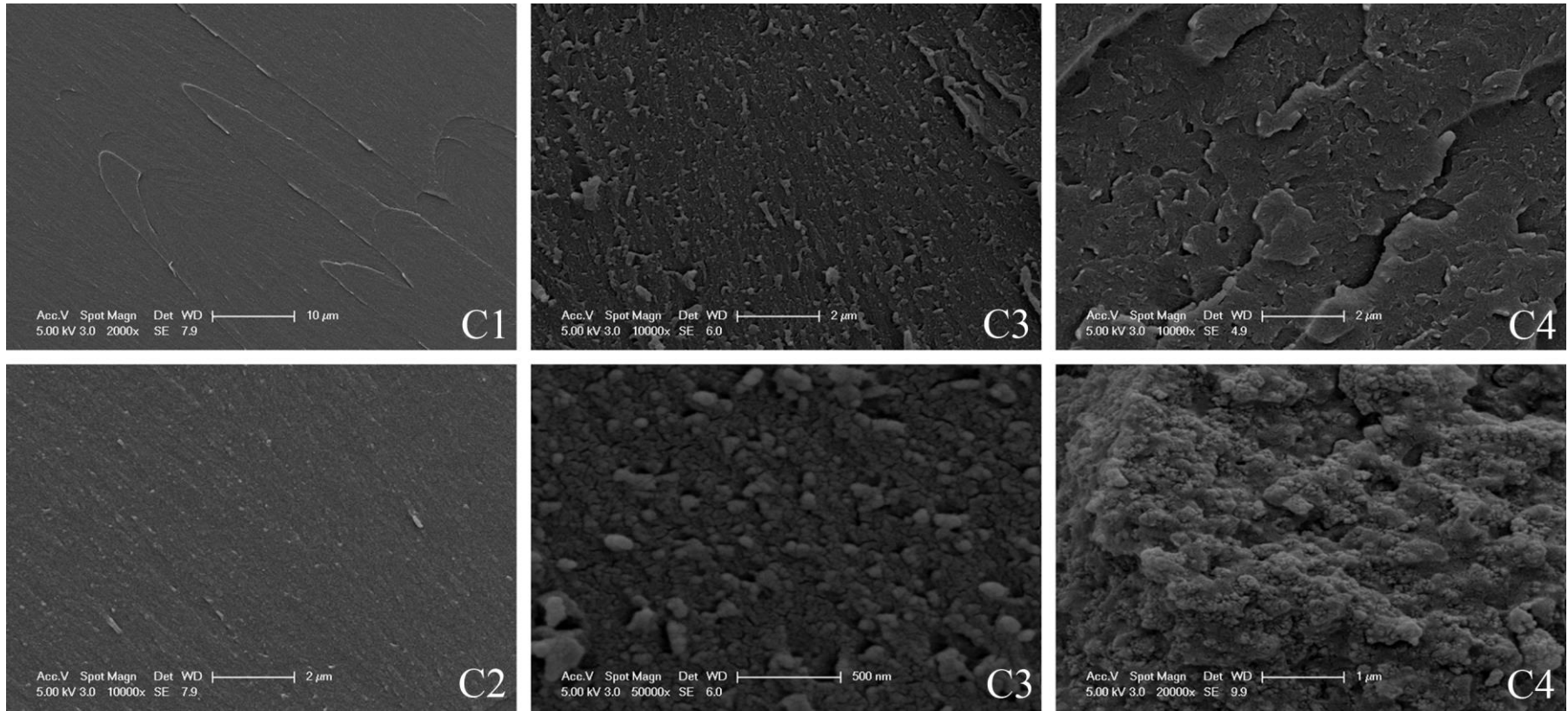
Şekil 3.30'da C1 (x2000 ve x10000), C3 (x10000 ve x50000) ve C4 (x10000 ve x20000) numunelerinin SEM görüntüleri görülmektedir. SEM görüntülerinden katkısız

tiyol-en esaslı siyanat ester kompozit filmin yüzeyinin düzgün bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca görüntülerden silisyum ve boron fosfat katkılarının kompozit film içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı ve yapının uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

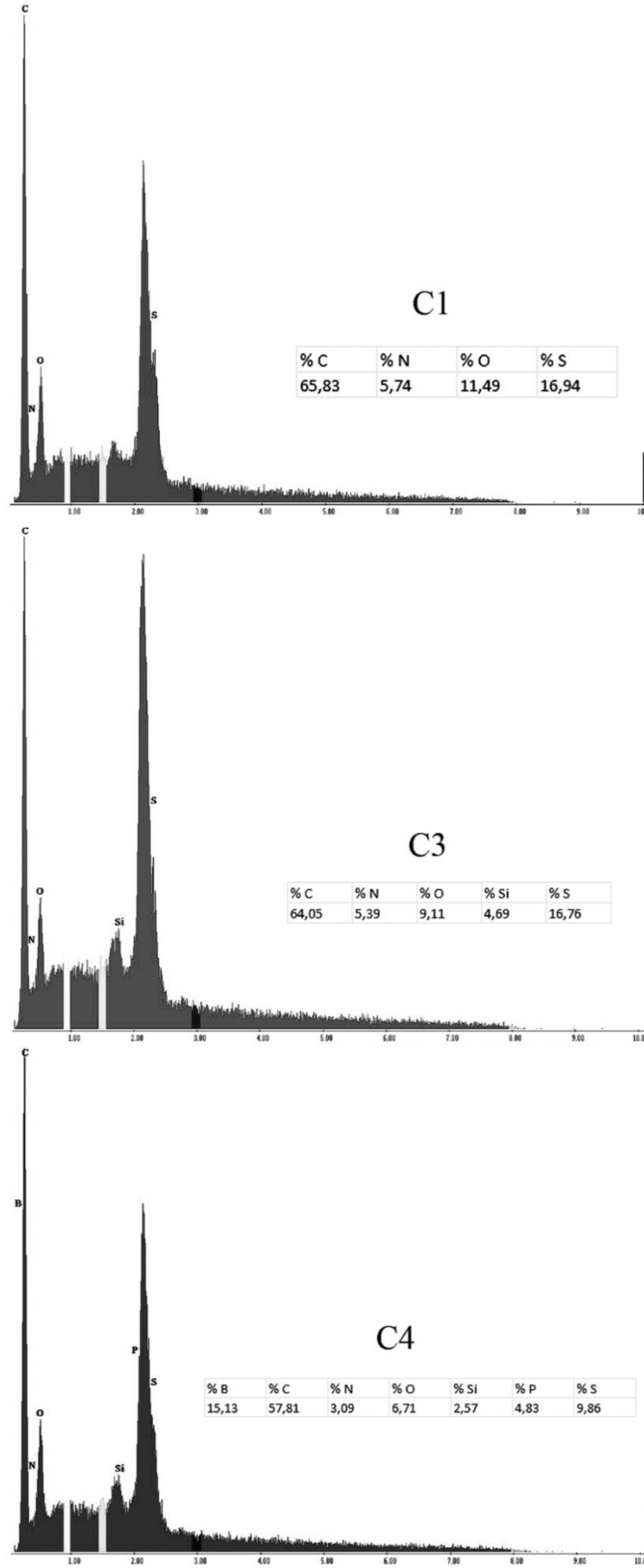


Şekil 3.29. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO₄ kompozit filmlerin temas açısı görüntüleri

Ayrıca C1, C2 ve C3 numunelerinin yüzeylerindeki kimyasal bileşimi belirlemek için SEM-EDS analizi yapıldı. SEM-EDS analiz görüntüleri ve sonuçları Şekil 3.31’de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar hazırlanan formülasyonların bileşimleriyle uyum göstermektedir.



Şekil 3.30. C1 (x2000 ve x10000), C3 (x10000 ve x50000) ve C4 (x10000 ve x20000) numunelerinin SEM görüntüleri



Şekil 3.31. C1, C2 ve C3 numunelerinin SEM-EDS analiz görüntüleri ve sonuçları

3.3.2.7. % Jel içerikleri

Kompozit filmlere soxhlet ekstraksiyonu yöntemi ile yapılan % jel içeriği testinin sonuçları Tablo 3.11.'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlarda tüm kompozit filmlerin jel oranlarının çok yüksek olduğu görülmektedir. Jel oranının yüksek olması, çapraz bağ yoğunluğunun gerek organik gerekse inorganik fazda başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.

Tablo 3.11. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO₄ kompozit filmlerin % jel içerikleri

Numune	% Jel içeriği
C1	99.9
C2	99.6
C3	99.5
C4	98.1
C5	99.9
C6	98.8

3.3.2.8. Su absorblama kapasiteleri

Kompozit filmlere yapılan su absorblama kapasiteleri testinin sonuçları Tablo 3.12.'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlarda tüm kompozit filmlerin su absorblama kapasitelerinin çok düşük olduğu görülmektedir. Su absorblama kapasitelerinin düşük olması aromatik esaslı yapı ve yüksek çapraz bağ yoğunluğundan kaynaklanmaktadır.

Tablo 3.12. Tiyol-en esaslı siyanat ester / BPO₄ kompozit filmlerin su absorblama kapasiteleri

Numune	% Su absorblama kapasitesi
C1	0.27
C2	0.36
C3	0.05
C4	0.27
C5	0.17
C6	0.22

4. SONUÇLAR

Siyanat ester / nano elmas kompozit film çalışmasından elde edilen sonuçlar:

Bu çalışmada ilk olarak Bisfenol A disiyanat ester (BADCy) sentezi yapıldı. Elde edilen siyanat esterin karakterizasyonu FT-IR, ^{13}C -NMR ve ^1H - NMR analiz yöntemleri kullanılarak yapıldı. Elde edilen analiz sonuçları BADCy'nin başarılı bir şekilde sentezlendiğini gösterdi.

Siyanat esterlerin termal polimerizasyon programlarının belirlenmesi için FT-IR analizi ile reaksiyon kontrolü yapıldı. Elde edilen sonuçlara göre siyanat esterlerin termal polimerizasyon programları belirlendi.

BADCy ile çeşitli oranlarda nano elmas içeren kompozit filmler hazırlandı. Elde edilen kompozit filmlerin özellikleri çeşitli analiz teknikleri ile incelendi.

- ✓ FT-IR analiz sonuçları; tüm siyanat ester gruplarının triazin halkasına dönüşerek polimerleştiğini gösterdi.
- ✓ TGA ve DSC analiz sonuçları; tüm kompozit filmlerin yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu ve nano elmas katkısının ısı parçalanma için gerekli aktivasyon enerji seviyesini yükselterek termal kararlılığı arttırdığını gösterdi.
- ✓ Termal iletkenlik analiz sonuçları; BADCy'nin göreceli olarak düşük termal iletkenliğe sahip olduğunu, ancak nano elmasın yüksek termal iletkenlik özelliği kullanılarak elde edilen kompozit filmlerde BADCy'nin termal iletkenlik özelliğinin geliştirildiğini gösterdi.
- ✓ Mekanik test sonuçları; BADCy'nin yüksek mekanik özelliklere sahip olduğunu ve nano elmas katkısının bu özellikleri yapıya kazandırmış olduğu sertlikle daha da geliştirdiğini gösterdi.
- ✓ Temas açısı ölçüm sonuçları; nano elmas katkısının BADCy'nin temas açılarını arttırdığını ve hidrofobik özelliğini geliştirdiğini gösterdi.
- ✓ SEM analiz sonuçları; nano elmasın BADCy içerisinde homojen bir şekilde dağıldığını ve yapının uyum içerisinde olduğunu gösterdi.
- ✓ % jel içeriği testinin sonuçları; tüm kompozit filmlerin jel oranlarının çok yüksek olduğunu ve yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip yapının başarıyla gerçekleştiğini gösterdi.

- ✓ Su absorblama kapasiteleri testinin sonuçları; tüm kompozit filmlerin su absorblama kapasitelerinin çok düşük olduğunu gösterdi.

Flor İçeren siyanat ester / nano elmas kompozit film çalışmasından elde edilen sonuçlar:

Bu çalışmada ilk olarak Bisfenol AF disiyanat ester (F-BADCy) sentezi yapıldı. Elde edilen siyanat esterin karakterizasyonu FT-IR, ^{13}C -NMR ve ^1H - NMR analiz yöntemleri kullanılarak yapıldı. Elde edilen analiz sonuçları F-BADCy'nin başarılı bir şekilde sentezlendiğini gösterdi.

Daha önceden sentezlenen BADCy içerisine çeşitli oranlarda F-BADCy ve nano elmas katılarak termal polimerizasyon ile kompozit filmler elde edildi. Elde edilen kompozit filmlerin özellikleri çeşitli analiz teknikleri ile incelendi.

- ✓ FT-IR analiz sonuçları; tüm siyanat ester gruplarının triazin halkasına dönüşerek polimerleştiğini gösterdi.
- ✓ TGA ve DSC analiz sonuçları; tüm kompozit filmlerin yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu, flor içeriğinin ve nano elmas katkısının ısıl parçalanma için gerekli aktivasyon enerji seviyesini yükselterek termal kararlılığı arttırdığını gösterdi.
- ✓ Termal iletkenlik analiz sonuçları; flor içeriğinin BADCy'nin termal iletkenlik özelliğine negatif katkı sağladığını, nano elmasın bu negatif katkıyı telafi edecek şekilde pozitif bir katkı sağladığını gösterdi.
- ✓ Mekanik test sonuçları; flor içeriğinin BADCy'nin mekanik özelliklerini geliştirdiğini, nano elmas katkısının ise mekanik özelliklerde bir azalışa neden olduğunu gösterdi.
- ✓ Temas açısı ölçüm sonuçları; polimerik ağ yapı içerisinde bulunan $-\text{CF}_3$ gruplarının yüzeye göç ederek yüzey enerjini düşürdüğünü ve hidrofobik karakterin artmasına sebebiyet verdiğini gösterdi. Ayrıca sonuçlar, nano elmas katkısının da temas açılarında bir artışa neden olduğunu ve hidrofobik karakterin arttırmasına katkı sağladığını gösterdi.
- ✓ SEM analiz sonuçları; nano elmasın BADCy ve F-BADCy içerisinde homojen bir şekilde dağıldığını ve yapının uyum içerisinde olduğunu gösterdi. Ayrıca

SEM-EDS analiz sonuçlarının hazırlanan formülasyon bileşimleriyle uyumlu olduğu görüldü.

- ✓ % jel içeriği testinin sonuçları; tüm kompozit filmlerin jel oranlarının çok yüksek olduğunu ve yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip yapının başarıyla gerçekleştiğini gösterdi.
- ✓ Su absorblama kapasiteleri testinin sonuçları; tüm kompozit filmlerin su absorblama kapasitelerinin çok düşük olduğunu gösterdi.

Tiyol-en esash siyanat ester / BPO₄ kompozit film çalışmasından elde edilen sonuçlar:

Bu çalışmada ilk olarak 2,2'-Diallilbisfenol A disiyanat ester (DA-BADCy) sentezi literatürde ilk defa yapıldı. Elde edilen siyanat ester karakterizasyonu FT-IR, ¹³C-NMR ve ¹H-NMR analiz yöntemleri kullanılarak yapıldı. Elde edilen analiz sonuçları DA-BADCy'nin başarılı bir şekilde sentezlendiğini gösterdi.

Sentezlenen DA-BADCy farklı oranlarda hazırlanan formülasyonlar ile tiyol-en reaksiyon mekanizmasına göre UV polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Elde edilen filmlere termal polimerizasyon programı uygulanarak kompozit filmler elde edildi. Böylelikle literatürde ilk defa hem UV hem termal polimerizasyon teknikleri aynı anda kullanılarak siyanat ester kompozit çalışması yapılmış oldu. Elde edilen kompozit filmlerin özellikleri çeşitli analiz teknikleri ile incelendi.

- ✓ FT-IR analiz sonuçları; UV polimerizasyon ile tiyol-en reaksiyonunun başarıyla gerçekleştiğini ve tüm siyanat ester gruplarının triazin halkasına dönüşerek polimerleştiğini gösterdi.
- ✓ TGA ve DSC analiz sonuçları; tüm kompozit filmlerin yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu, tiyol-en reaksiyonu ile gelen esnek alifatik kükürt - karbon bağ yapısının siyanat esterlerin sahip olduğu yüksek termal kararlılığı kısmen azalttığını, ancak silisyum ve boron fosfor katkısının ısı parçalanma için gerekli aktivasyon enerji seviyesini yükselterek termal kararlılığı arttırdığını gösterdi.
- ✓ Termal iletkenlik analiz sonuçları; silisyum gruplarının DA-BADCy'nin termal iletkenlik özelliğine pozitif katkı sağladığını, boron fosfatın ise negatif bir katkı sağladığını gösterdi.

- ✓ Mekanik test sonuçları; formülasyonlara silisyum gruplarının katılması ile daha kırılğan bir yapı oluşarak mekanik özelliklerin azaldığını, boron fosfat katkısının ise daha sert bir yapı oluşturarak mekanik özellikleri arttırdığını gösterdi.
- ✓ Temas açısı ölçüm sonuçları; silisyum katkısının hidrofobik yapısal karakterinden dolayı DA-BADCy'nin hidrofobik özeliğine olumlu etki yaptığını, boron fosfat katkısının ise olumsuz etki yaptığını gösterdi.
- ✓ SEM analiz sonuçları; katkısız tiyol-en esaslı siyanat ester kompozit filmin yüzeyinin düzgün bir yapıya sahip olduğunu, silisyum ve boron fosfat katkılarının kompozit film içerisinde homojen bir şekilde dağıldığını ve yapının uyum içerisinde olduğu gösterdi. Ayrıca SEM-EDS analiz sonuçlarının hazırlanan formülasyonların bileşimleriyle uyumlu olduğu görüldü.
- ✓ % jel içeriği testinin sonuçları; tüm kompozit filmlerin jel oranlarının çok yüksek olduğunu ve çapraz bağ yoğunluğunun gerek organik gerekse inorganik fazda başarıyla gerçekleştiğini gösterdi.
- ✓ Su absorblama kapasiteleri testinin sonuçları; tüm kompozit filmlerin su absorblama kapasitelerinin çok düşük olduğunu gösterdi.

Elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde; sentezlenen siyanat esterlerin üstün özelliklere sahip olduğu, yapılan çeşitli katkılarla bu özelliklerinin geliştirildiği ve hazırlanan kompozit malzemelerin endüstride kullanılabileceği sonucuna varıldı.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalardan SCI kapsamındaki uluslararası dergilerde yayınlanmak üzere 3 makale hazırlandı.

1. Thermal Conductivity and Properties of Cyanate Ester / Nano Diamond Composites. Ferhat ŞEN, Memet Vezir KAHRAMAN. Thermochimica Acta, TCA-D-13-00332 (Hakem aşamasında).
2. Preparation and Properties of Nano Diamond / 6F-Bisphenol A Based Cyanate Ester Composites. Ferhat ŞEN, Memet Vezir KAHRAMAN. Polymer Composites, PC-13-0615 (Hakem aşamasında).
3. Preparation and Properties of UV / Heat Dual Curable Cyanate Ester / Boron Phosphate Composites. Ferhat ŞEN, Memet Vezir KAHRAMAN. (Gönderim aşamasında).

KAYNAKLAR

- [1] Kessler, M.R. (2012) Cyanate Ester Resins, Iowa State University, Submission for the International Encyclopedia of Composites, second edition.
- [2] Houben, W. (1952) Methoden der Organischen Chemie, Thieme, Stuttgart.
- [3] Sandmeyer, T. (1886) Ber. DTSCH Chem. Ges.. 19, 862.
- [4] Cloez, S. (1857) Acad. Sci., 44, 482.
- [5] Hamerton, I., John, N.H. (1998) Recent Developments in the Chemistry of Cyanate Esters. Polymer International, 47, 465-473.
- [6] Grigat, E., Putter, R. (1967) Angew. Chem. Int. Ed., 6, 206.
- [7] Grigat, E., Putter, R. (1972) Angew. Chem. Int. Ed., 11, 949.
- [8] Jensen, K.A., Due, M., Holm, A., Wentrup, C. (1966) Acta Chem. Scand., 20, 2091.
- [9] Jensen, K., Holm, A. (1977) in The Chemistry of Cyanates and their Thio Derivatives. Part 1 ed. S. Patai, Wiley, New York.
- [10] Martin, D. (1967) Z. Chem., 7, 123.
- [11] Pankratov, V.A., Vinogradova, S.V., Korshak, V.V. (1977) Russ. Chem. Rev., 46, 278.
- [12] Snow, A.W. (1994) in Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins. ed. I. Hamerton, Blackie Academic and Professional, Glasgow.
- [13] Ahbab, İ. (2008) Maleimid içeren yüksek performanslı hibrit kaplamalar. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [14] Grigat, E., Putter, R. (1963) German Patent 1195764. Farben-fabriken, Bayer AG.
- [15] Grigat, E., Putter, R. (1963) German Patent 1201839. Farben-fabriken, Bayer AG.
- [16] Jensen, K.A., Holm, A. (1964) Acta Chem. Scand., 18, 826.
- [17] Martin, D. (1964) Angew. Chem., 76, 303.
- [18] Nair, C.P.R., Mathew, D., Ninan, K.N. (2001) Cyanate Ester Resins, Recent Developments. Advances in Polymer Science, 155, 1-99.
- [19] Robitaille, S., Miracle, D.B., Donaldson, S.L. (2001) ASM Handbook Volume 21: Composites, ASM International, Materials Park, OH, 126-131.

- [20] Snow, A.W., Hamerton, I. (1994) Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins, Glasgow: Blackie Academic and Professional, London, 7-57.
- [21] Abed, J., Mercier, R., McGrath, J.E. (1997) Synthesis and characterization of new phosphorus and other heteroatom containing aryl cyanate ester monomers and networks. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 35(6), 977.
- [22] Watabe, H., Shibata, M. (1996) *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP*, 92, 192.
- [23] Bao, J., Tang, B. (1998) *Reguxing Shuzhi*, 13, 18.
- [24] Watabe, H., Hayashi, T., Shibata, M. (1996) *Eur Pat Appl EP*, 739, 879.
- [25] Falchetto, A. (1998) *PCT Int. Appl WO*, 98, 23584.
- [26] Bauer, M., Bauer, J., Kuhn, G. (1986) Kinetics and modelling of thermal polycyclotrimerization of aromatic dicyanates. *Acta Polymerica*, 37, 715-719.
- [27] Shimp, D.A. (1986) *ACS PMSE Prepr.*, 54, 107.
- [28] Lakshmi, M.S., Reddy, B.S.R. (2002) Synthesis and characterization of new epoxy and cyanate ester resins. *Eur Polym J*, 38, 795-801.
- [29] Kimura, H., Ohtsuka, K., Matsumoto, A. (2012) New thermosetting resin from benzoxazine and cyanate ester resin. *Adv Polym Tech*, 1-9.
- [30] Michael, L.R., Walters, R., Edward, P.S., Richard, E.L. (2001) Thermal Decomposition of Cyanate Ester Resins. U.S. Department of Transportation Federal Aviation Administration.
- [31] Rakesh, S., Sarojadevi, M. (2008) Synthesis and characterization of cyanate ester and its blends with bisphenol dicyanate ester. *Chem & Techn*, 2, 239-247.
- [32] Anuradha, G., Rakesh, S., Sarojadevi, M. (2009) Synthesis and thermal properties of cyanate esters containing sulfoxide linkage. *Polym Eng Sci*, 49, 889-895.
- [33] Hahn, D.R. (1999) Examination of the Aging Properties of Novel Cyanate Ester Thermosets and the Subsequent Evaluation of the Material under Application Conditions. Blacksburg, Virginia.
- [34] Martin, D., Weise, A. (1965) *Chem. Ber.*, 99, 976.
- [35] Srinivasan, S.A. (1994) Ph.D. Dissertation, Virginia Tech.
- [36] Martin, D. (1964) *Agnew. Chem. internat. ed.*, 3, 311.

- [37] Grigat, E., Putter, R. (1963) German Patent 1183507, Farben-fabriken, Bayer AG.
- [38] Zhidong, F. (1997) Synthesis and Characterization of Novel Polysiloxanes. I. Telechelic Cyanate Esters. II. Hindered Alkyl Siloxanes. PhD, Howard University.
- [39] Pankratov, V.A., Vinogradova, S.V., Korshak, V.V. (1977) Russ. Cehm. Rev., 46, 278.
- [40] Korshak, V.V., Gribkova, P.N., Dmitrienko, A.V., Punchin, A.G., Pankratov, V.A., Vinogradova, S.V. (1974) Vysokomol. Soed., A16, 15.
- [41] Smolin, E.M., Rapoport, L., (1969) In Chemistry of Heterocyclic Compounds. 13.
- [42] Yasuo, U., Mitsuo, I., Saburo, N. J. (1971) The 3100 Å system of s-triazine and the geometry in the excited state. Journal of Molecular Spectroscopy, 39, 400-409.
- [43] Hamerton, I. (1994) In Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins; Blackie Academic and Professional: London, Chapter 7.
- [44] Gilman, J.W., Harris, Jr.R.H., Brown, E. (1997) Flammability Studies of New Cyanate Ester Resins. 42ed Int. SAMPLE Symp. And Exhib.
- [45] Shimp, D.A., Chiu, B. (1994) In Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins. Blackie Academic and Professional: London, Chapter 8.
- [46] Shimp, D.A. (1994) In Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins. Blackie Academic and Professional: London, Chapter 10.
- [47] Shimp, D.A., Christenson, J.R., Ising, S.J. (1989) 34th Int. SAMPE Symp. Exhib., 34, 222.
- [48] Hay, J.N. (1994) In Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins. Blackie Academic and Professional: London, Chapter 6.
- [49] Mackenzie, P.D., Malhotra, V. (1994) In Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins. Balckie Academic and Professional: London, Chapter 9.
- [50] Nguyen, N., Le, K.C., (1995) US Pat Appl, 430, 427.
- [51] Shimp, D.A. (1991) Adhesion Soc Meet, Clearwater, 16.
- [52] Possart, W., Dieckhoff, S., Fanter, D., Gesang, T., Hartwig, A., Hoper, R., Schlett, V., Hennemann, O.D. (1995) Proc 18th Annu Meet Adhes Soc, 15.

- [53] Takeda, H., Shiobara, T. (1997) Jpn Kokai Tokkyo Koho JP, 100, 349.
- [54] Nguyen, N. (1993) PCT Int Appl WO, 17, 59.
- [55] Nguyen, N. (1992) US Pat, 5, 155, 66.
- [56] Okada, Y., Nojiri, H., (1994) Jpn Kokai Tokkyo Koho JP, 256, 743.
- [57] Akahori, R., Nagano, K. (1998) Japan Kaokai Tokkyo koho JP, 147, 643.
- [58] Shimp, D.A., Chin, B. (1994) In: Hamerton I (ed) Chemistry and technology of cyanate ester resins. Blackie Academic and Professional, Glasgow, UK, chap 8, 230.
- [59] Callister, W.D. (2001) Fundamentals of Materials and Science & Engineering. John Willey & Sons, Inc., New York.
- [60] Mitchell, B.S. (2004) An Introduction To Materials Engineering and Science. John Willey & Sons, Inc., New Jersey, 100-107.
- [61] Wessel, J.K. (2004) Handbook of Advanced Materials, Enabling New Designs. John Willey & Sons, Inc., New Jersey, 5-10.
- [62] Morgan, P. (2005) Carbon Fiber and Their Composites. CRC Press, Boca Raton.
- [63] Bağcı, D. (2006) Epoksi recinesi ile nanokompozit sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [64] Bayhan, A.Y. (2006) Maleik anhidritle graftlanmış oligomerlerin ve i-pp/silikat nanokompozitlerin tepkimeli ekstruzyon yöntemiyle sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, 161.
- [65] Yavuz, H. (2007) Plazma Polimerizasyon Yöntemiyle Polimerik Malzemelere Yanmazlık Özelliğinin kazandırılması. Gazi Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü.
- [66] Tavman, İ.H., Turgut, A. (2006) Mikro ve nano boyutlu tanecik katkılı polimer kompozitlerin mekanik özellikleri. Proceedings of 11th International Materials Symposium, Denizli, Türkiye, Nisan.
- [67] Swoboda, B., Buonomo, S., Leroy¹, E., Lopez, C.J.M. (2008) Fire retardant poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate/triphenyl phosphite blends. Polymer Degradation and Stability, 93, 910-917.
- [68] Durmuş, A., Kaşgöz, A., Macosko, C.W. (2006) Eriyik Harmanlama İle Hazırlanmış Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen (LDPE)/Org-Kil Nanokompozitleri. Proceedings of 11th International Materials Symposium, Denizli, Türkiye, 295-300.

- [69] Park, C.I., Park, O.O., Lim, J.G., Kim H.J. (2001) The fabrication of Syndiotactic polystyrene/organophilic clay nanocomposites and their properties. *Polymer*, 42, 7465-7475.
- [70] Şahmetlioğlu, E., Toppare, L., Demir, İ. (2007) Metal İçerikli İletken Polimerlerin Sentez ve Karakterizasyonu adlı Tubitak projesi sonuç raporu, Proje No: 104M406, Niğde.
- [71] İşçi, S. (2007) Kil/PVA ve organokil/PVA nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [72] Yurdagül, T.Z. (2007) Poliinden/poli(oksümetilen) iletken karışımlarının hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [73] Morgan, C.R., Magnotta, F., Ketley, A.D. (1977) Thiol-ene Photocurable Polymers. *J. Polym. Sci.*, 15, 627-645.
- [74] Hoyle, C.E., Hensl, R.D., Grubb, M.B. (1984) Laser-initiated Polymerization of a Thiol-ene System. *Polymer Photochemistry*, 4, 69-80.
- [75] Cramer, N.B., Davies, T., Obrien, A.K., Bowman, C.N. (2003) Mechanism and Modeling of a Thiol-ene Photopolymerization. *Macromolecules*, 36, 4631-4636.
- [76] Lee, G.W., Park, M., Kim, J., Lee, J.L., Yoon, H.G. (2006) Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler. *Compos. Part A Appl. S*, 37, 727-734.
- [77] Weidenfeller, B., Höfer, M., Schilling, F. R. (2002) Thermal and electrical properties of magnetite filled polymers. *Composites : Part A, Applied science and manufacturing*, 33, 1041-1053.
- [78] Ye, C.M., Shentu, B.Q., Weng, Z.Q. (2006) Thermal Conductivity of High Density Polyethylene Filled with Graphite. *J.Appl. Poly. Sci.*, 101, 3806-3810.
- [79] Momentive Performance Materials. Boron nitride finds new applications in thermoplastic compounds. *Plast Addit Compound*, (2008) 26–31.
- [80] Ishida H., Rimdusit S. (1998) Very high thermal conductivity obtained by boron nitride-filled polybenzoxazine. *Thermochim Acta*, 320, 177–186.
- [81] Ohashi, M., Kawakami, S., Yokogawa, Y. (2005) Spherical aluminum nitride fillers for heat-conducting plastic packages. *J Am Ceram Soc*, 88.

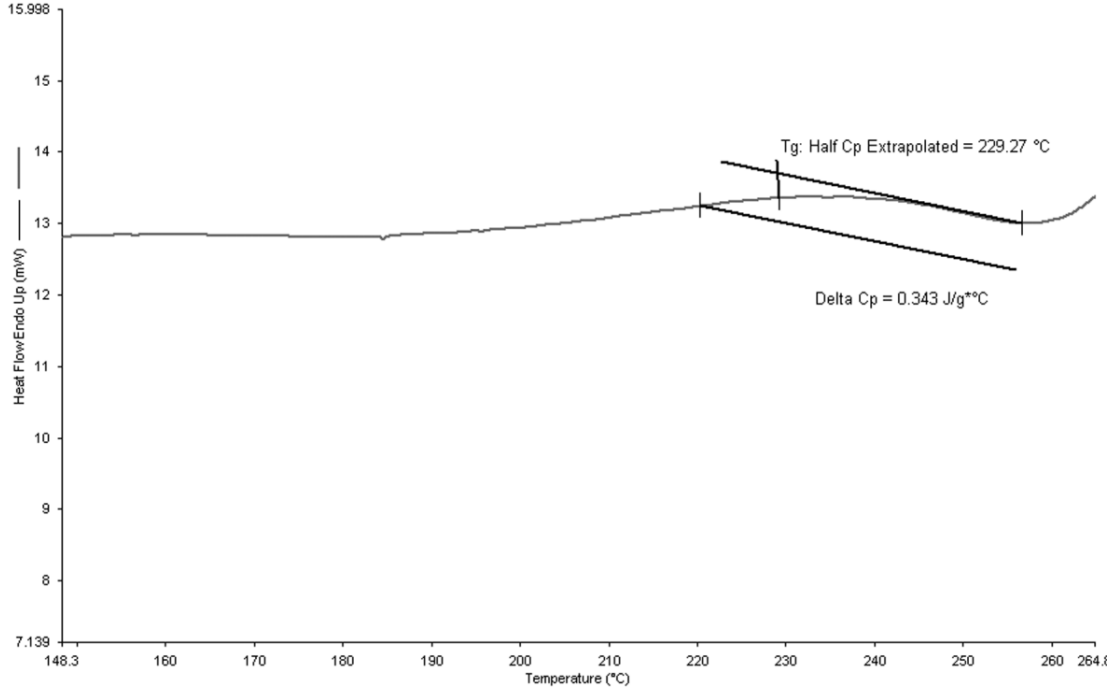
- [82] Yu, S., Hing, P., Hu, X. (2002) Thermal conductivity of polystyrene–aluminum nitride composite. *Composites A*, 33, 289.
- [83] Mu, Q., Feng, S., Diao, G. (2007) Thermal conductivity of silicone rubber filled with ZnO. *Polym Compos*, 28, 125–30.
- [84] Zhou, W., Qi, S., An, Q., Zhao, H., Liu, N. (2007) Thermal conductivity of boron nitride reinforced polyethylene composites. *Mater Res Bull*, 42, 1863.
- [85] Han, Z., Fina, A., (2011) Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. *Progress in Polymer Science*, 36, 914–944.
- [86] Altıntaş, Z. (2012) Termoplastik poliüretan sentezi ve kompozit hazırlama uygulamaları. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [87] Mülazım, Y. (2011) UV ışınlarıyla sertleşebilen hidrofobik ve oleofobik kaplamaların geliştirilmesi ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [88] Lakshmi, M.S., Reddy, B.S.R. (2002) Synthesis and characterization of new epoxy and cyanate ester resins. *Eur. Polym. J.*, 38, 795-801.
- [89] Rakesh, S., Sarojadevi, M. (2008) Synthesis and characterization of cyanate ester and its blends with bisphenol dicyanate ester. *Chem. & Techn.*, 2, 239-247.
- [90] Anuradha, G., Rakesh, S., Sarojadevi, M. (2009) Synthesis and thermal properties of cyanate esters containing sulfoxide linkage. *Polym. Eng. Sci.*, 49 889-895.
- [91] Kimura, H., Ohtsuka, K., Matsumoto, A. (2012) New thermosetting resin from benzoxazine and cyanate ester resin. *Adv. Polym. Tech.*, 1-9.
- [92] Madakbaş, S., Çakmakçı, E., Kahraman, M.V. (2013) Preparation and thermal properties of polyacrylonitrile/hexagonal boron nitride composites. *Thermochim. Acta*, 552, 1-4.
- [93] Vora, R.H. (2010) Designing of Molecular Architecture, Synthesis and Properties of the Next Generation of State-of-the-art High-Performance Thermoplastic Fluoro-poly(etheramide)s, (6F-PEA), Fluoro-poly(ether amide-imide)s (6FPEAI), and Their Co-Polymers. *Materials Science and Engineering B*, 168, 71–84.

- [94] Cho, H.B., Konno, A., Fujihara, T., Suzuki, T., Tanaka, S., Jiang, W., Suematsu, H., Niihara, K., Nakayama, T. (2011) Self-assemblies of linearly aligned diamond fillers in polysiloxane/diamond composite films with enhanced thermal conductivity. *Compos. Sci. Technol.*, 72, 112-118.
- [95] Kahraman, M.V., Kugu, M., Menciloglu, Y., Apohan, N.K., Gungor, A. (2006) The Novel Use Of Organo Alkoxy Silane For The Synthesis Of Organic–Inorganic Hybrid Coatings. *J. Non-Cryst. Solids*, 352, 2143-2151.
- [96] Cassie, A.B.D., Baxter, S. (1944) Wettability Of Porous Surfaces. *Trans Faraday Soc.*, 40, 546-551.
- [97] Lua, H., Cariosciaa, J.A., Stansburya, J.W., Bowmana, C.N. (2005) Investigations of Step-Growth Thiol-ene Polymerizations For Novel Dental Restoratives. *Dental Materials*, 21, 1129–1136.
- [98] Li, Q., Zhou, H., Hoyle, C.E. (2009) The Effect Of Thiol and Ene Structures on Thiol–ene Networks: Photopolymerization, Physical, Mechanical and Optical Properties. *Polymer*, 50, 2237-2245.
- [99] Nair, D.P., Cramer, N.B., Scott, T.F., Bowman, C.N., Shandas, R. (2010) Photopolymerized Thiol-Ene Systems as Shape Memory. *Polym. J.*, 51, 4383-4389.
- [100] Kahraman, M.V., Bayramoğlu, G., Boztoprak, Y., Güngör, A., Apohan, N.K. (2009) Synthesis Of Fluorinated/Methacrylated Epoxy Based Oligomers and Investigation Of Its Performance In The UV Curable Hybrid Coatings. *Prog. Org. Coat.*, 66, 52–58.

EKLER

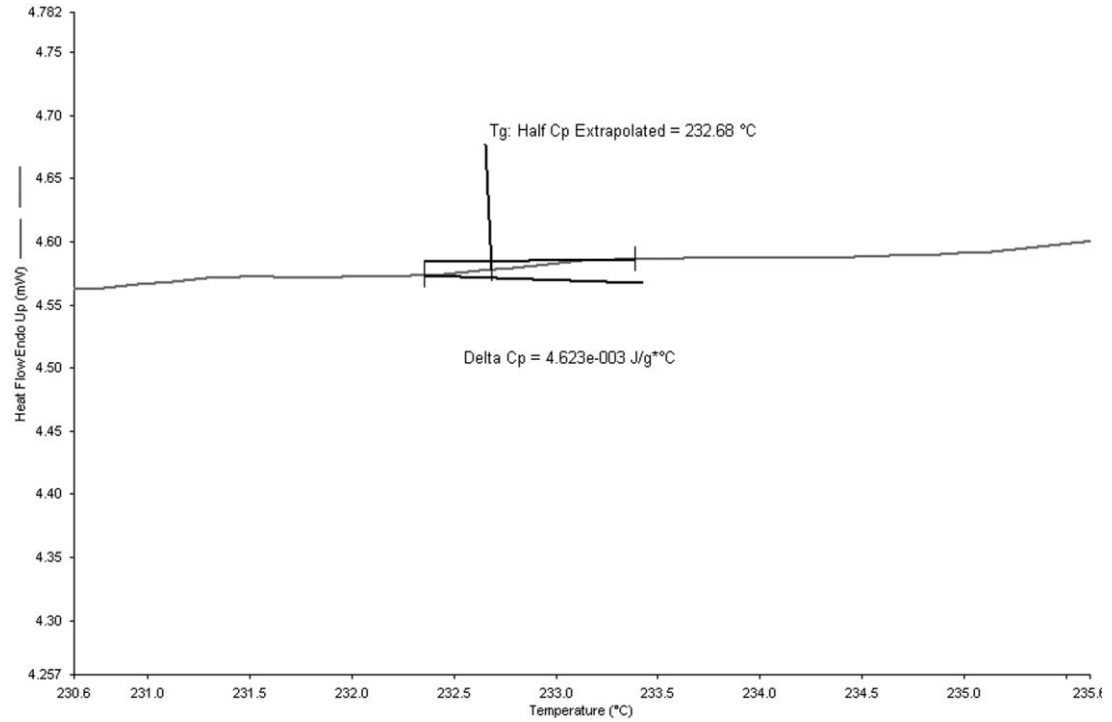
Ek I – Şekil 1

A1 numunesinin DSC grafiği



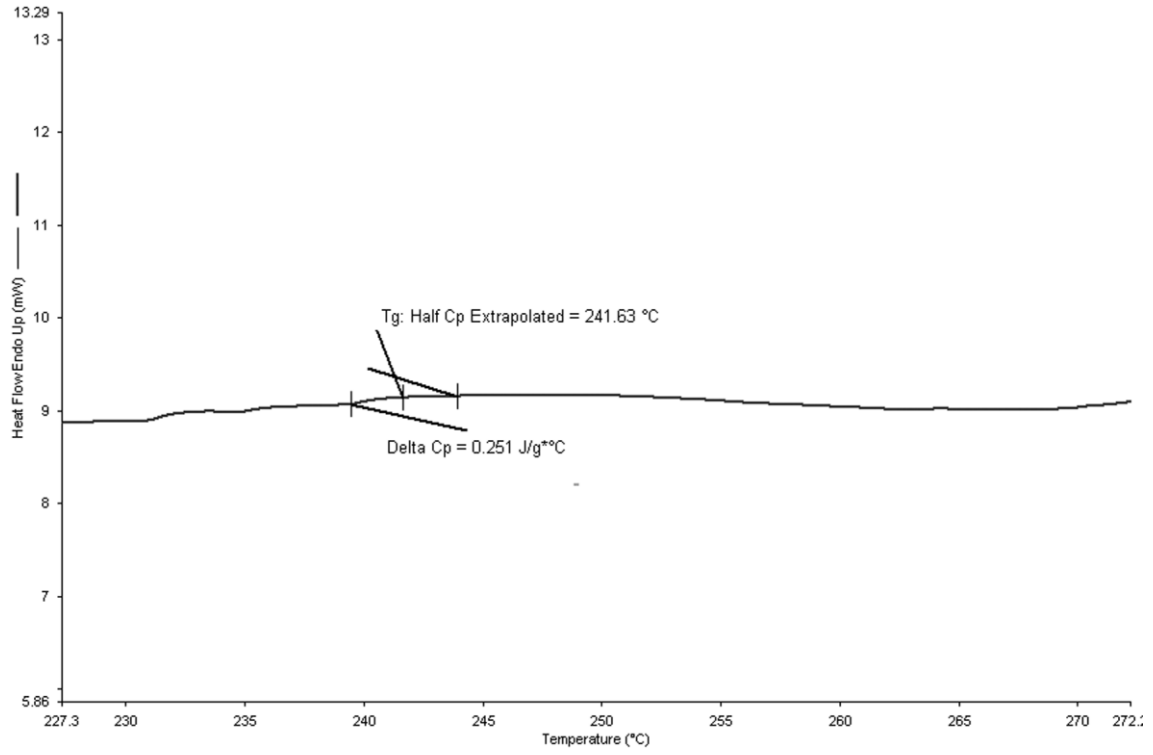
Ek I – Şekil 2

A2 numunesinin DSC grafiği



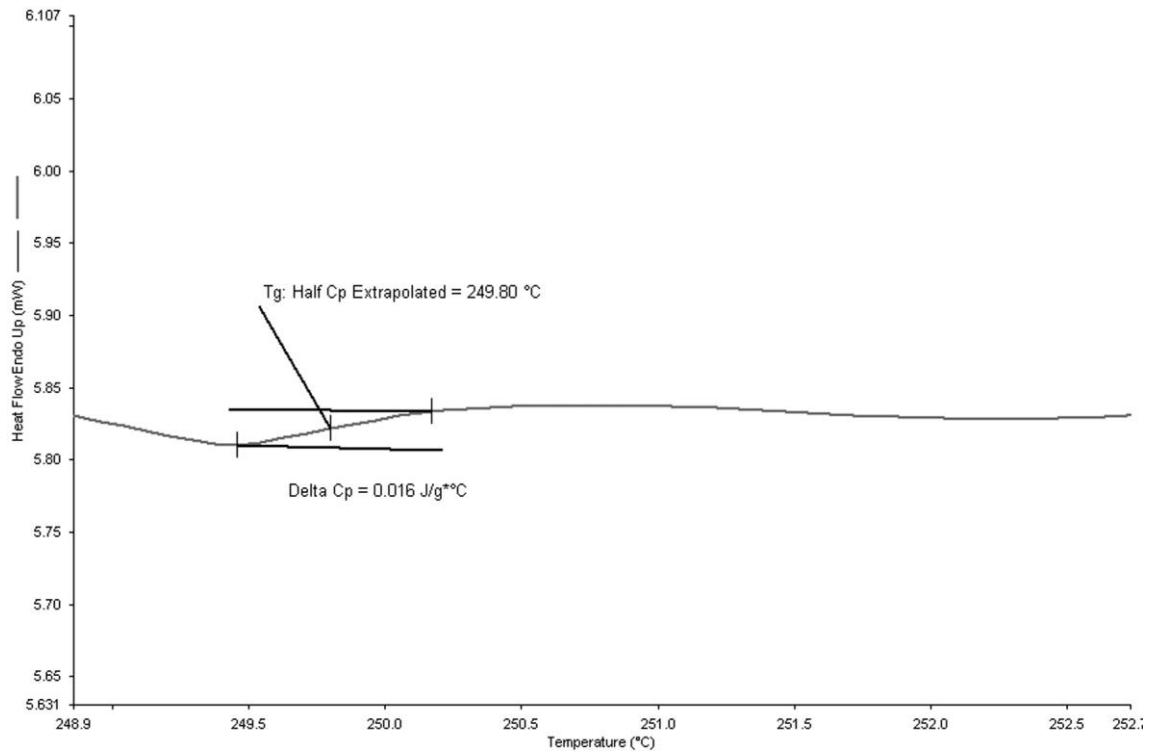
Ek I – Şekil 3

A3 numunesinin DSC grafiği



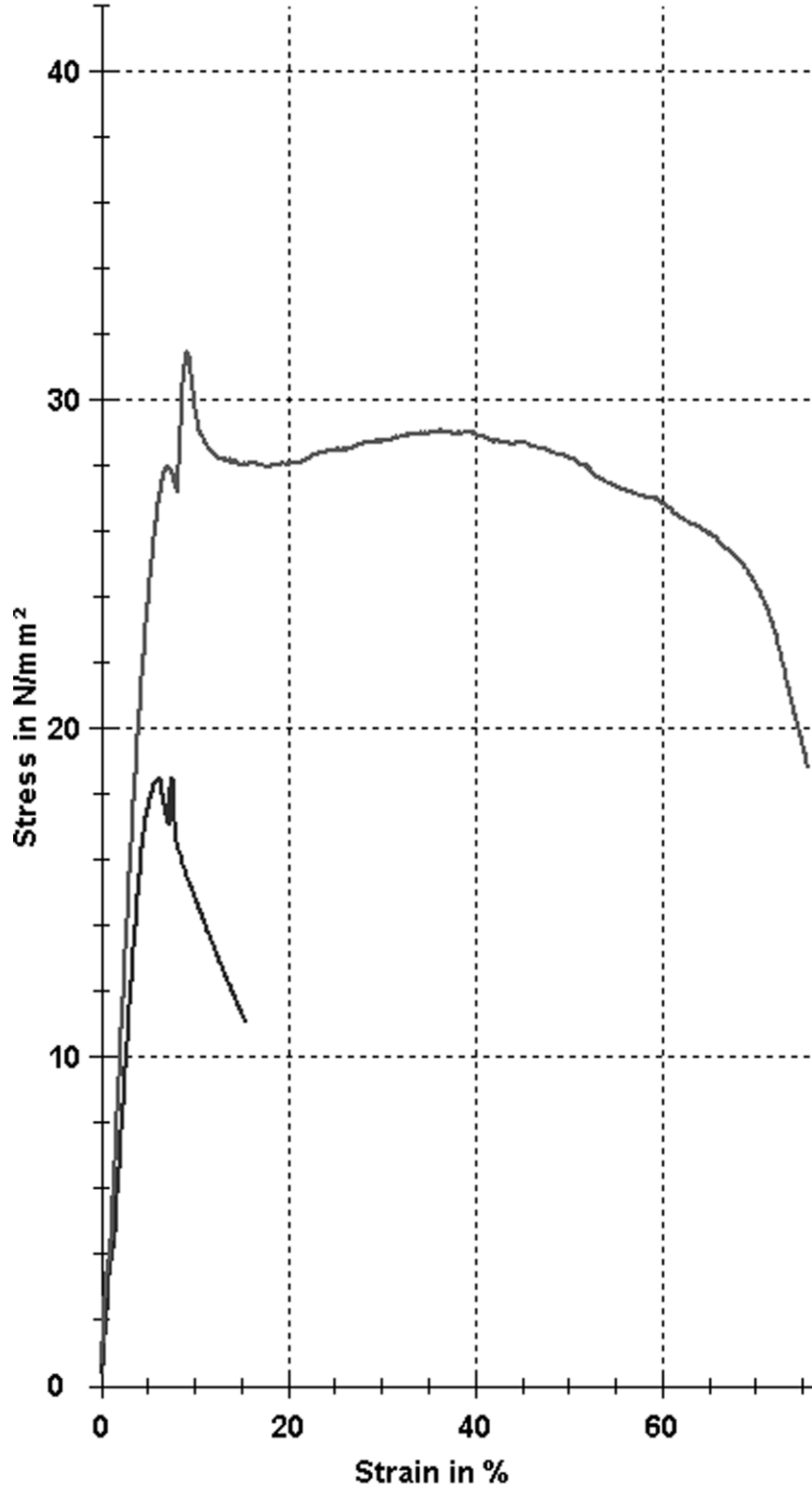
Ek I – Şekil 4

A4 numunesinin DSC grafiği



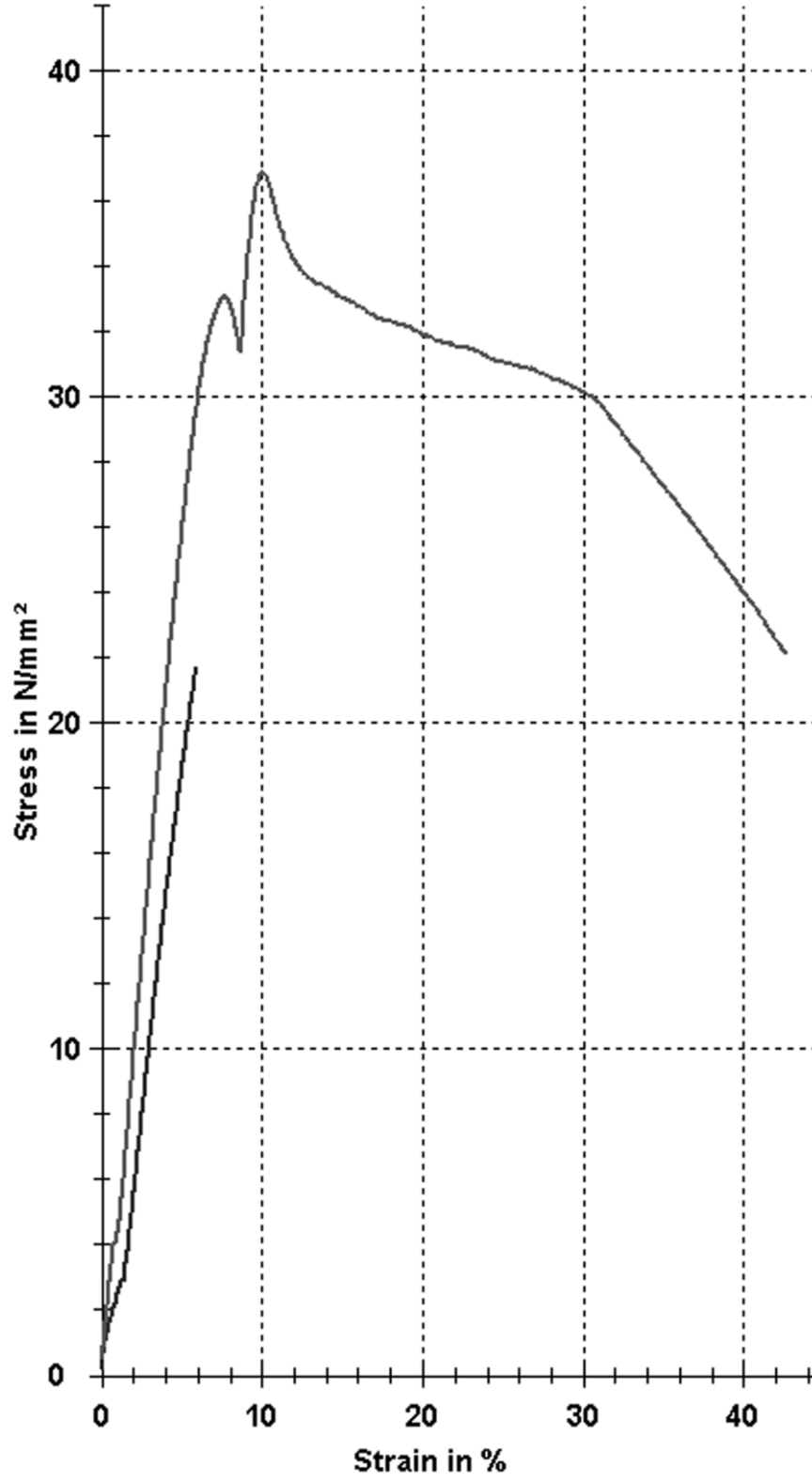
Ek II – Şekil 1

A1 numunesinin çekme-kopma grafiği



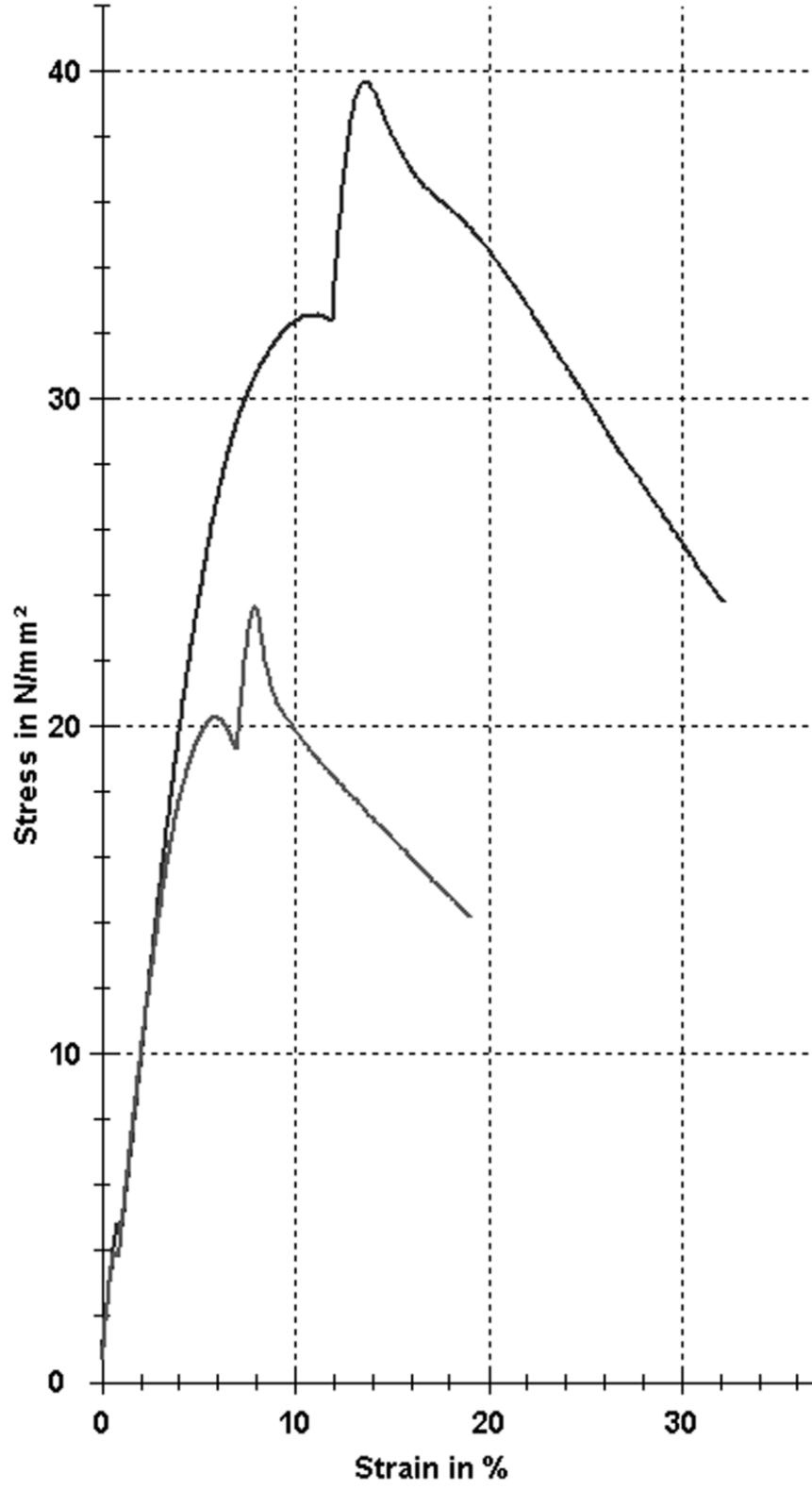
Ek II – Şekil 2

A2 numunesinin çekme-kopma grafiği



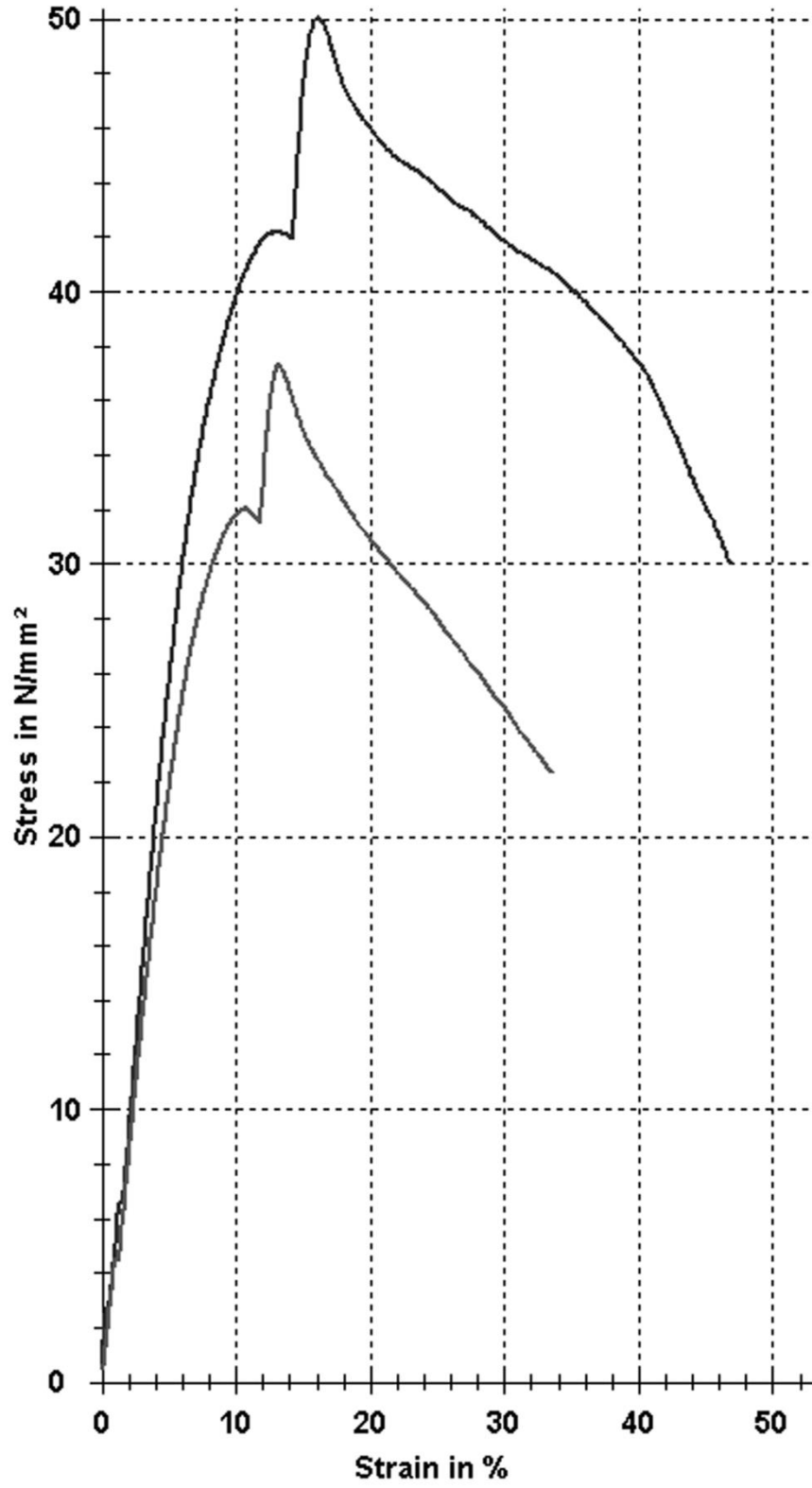
Ek II – Şekil 3

A3 numunesinin çekme-kopma grafiği



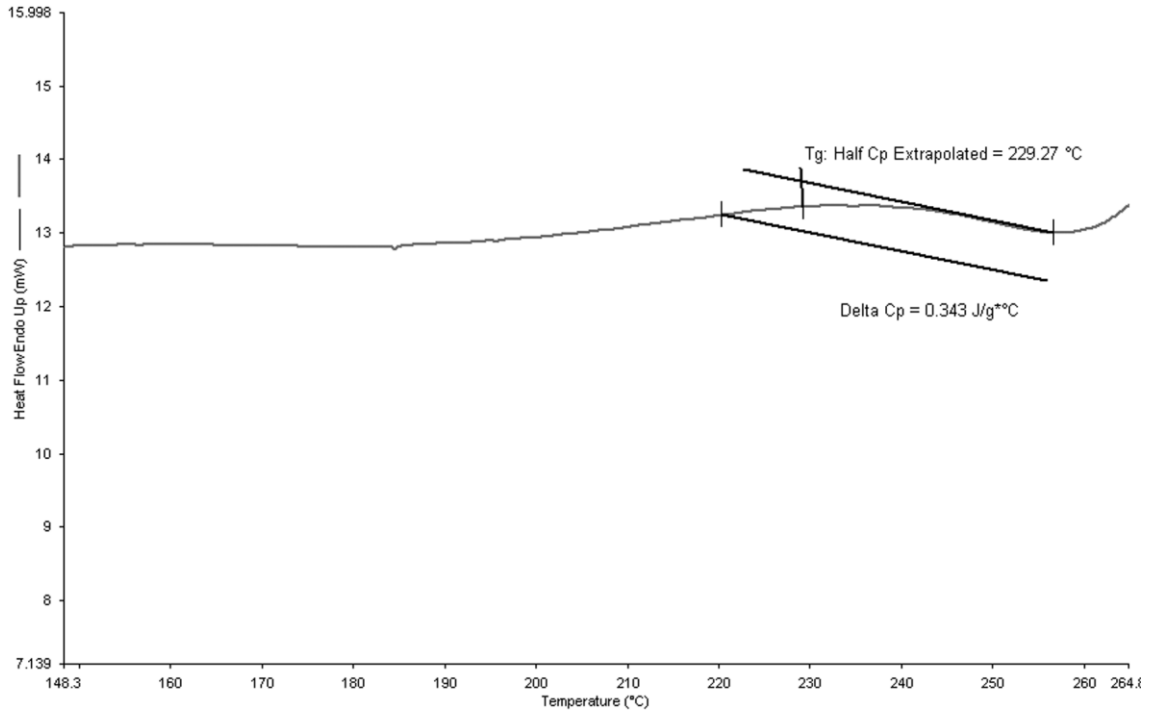
Ek II – Şekil 4

A4 numunesinin çekme-kopma grafiği



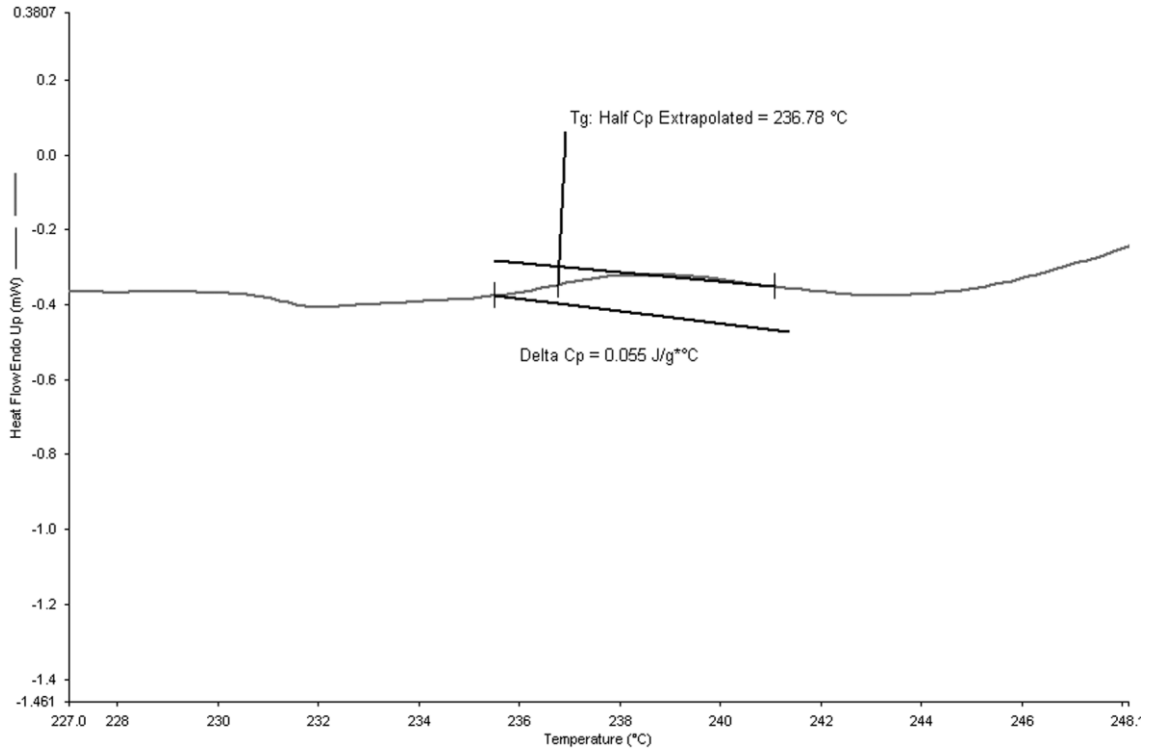
Ek III – Şekil 1

B1 numunesinin DSC grafiği



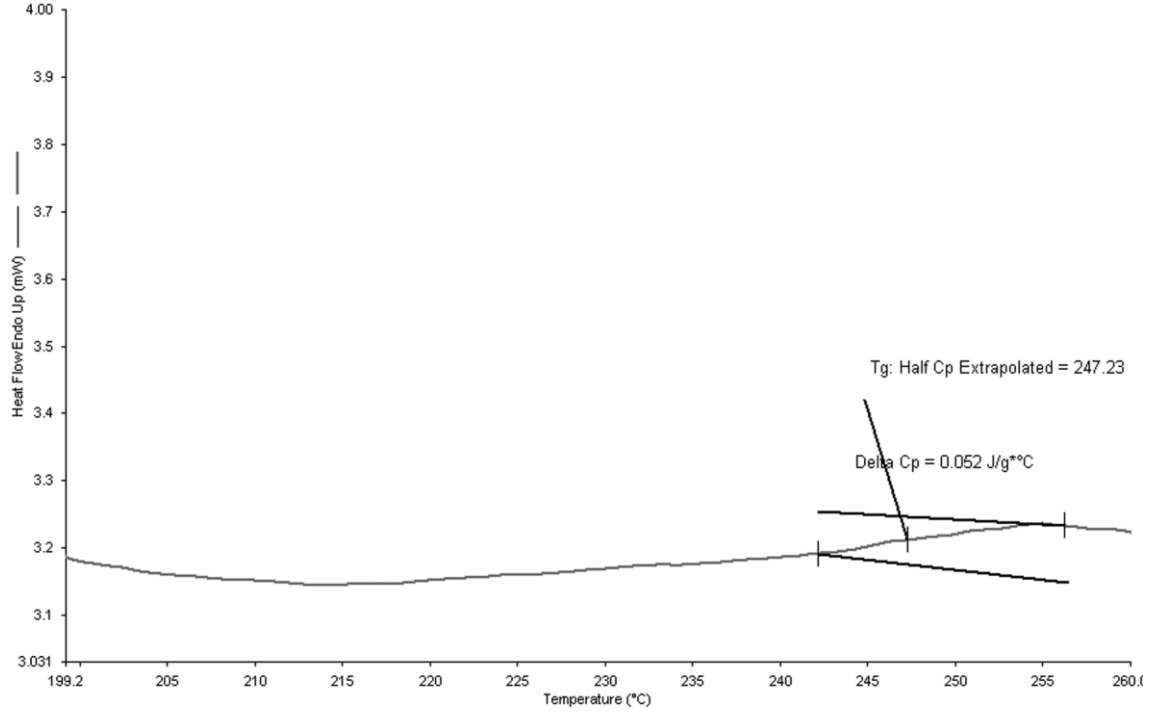
Ek III – Şekil 2

B2 numunesinin DSC grafiği



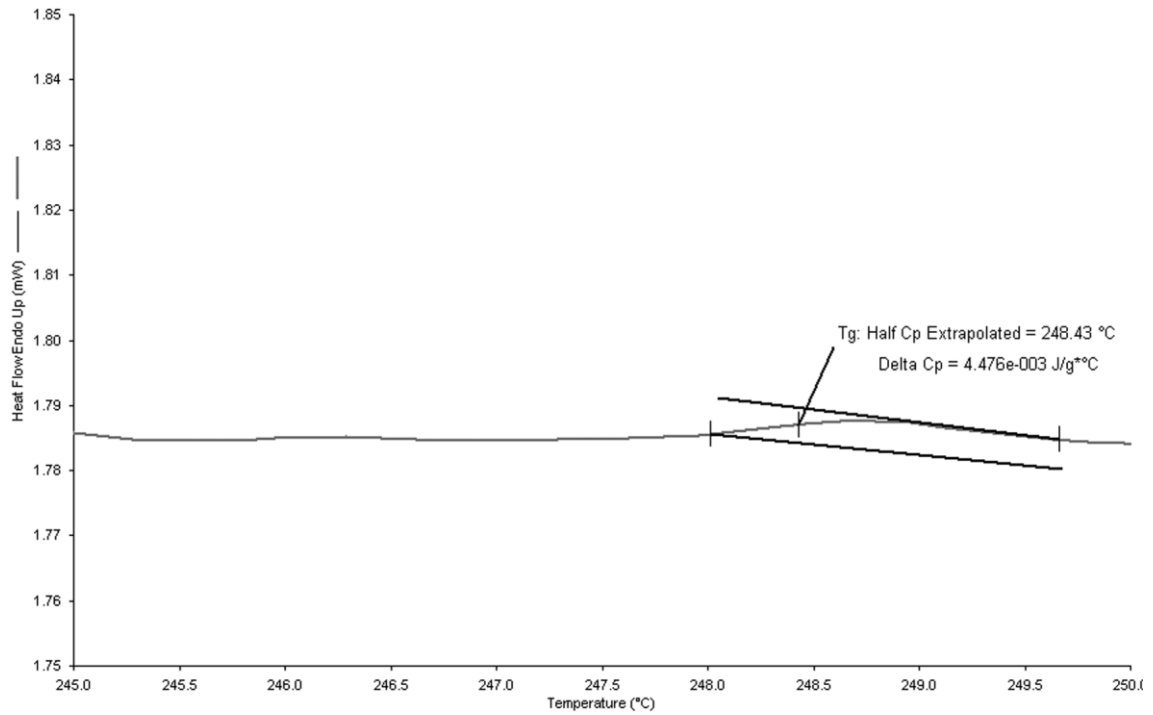
Ek III – Şekil 3

B3 numunesinin DSC grafiği



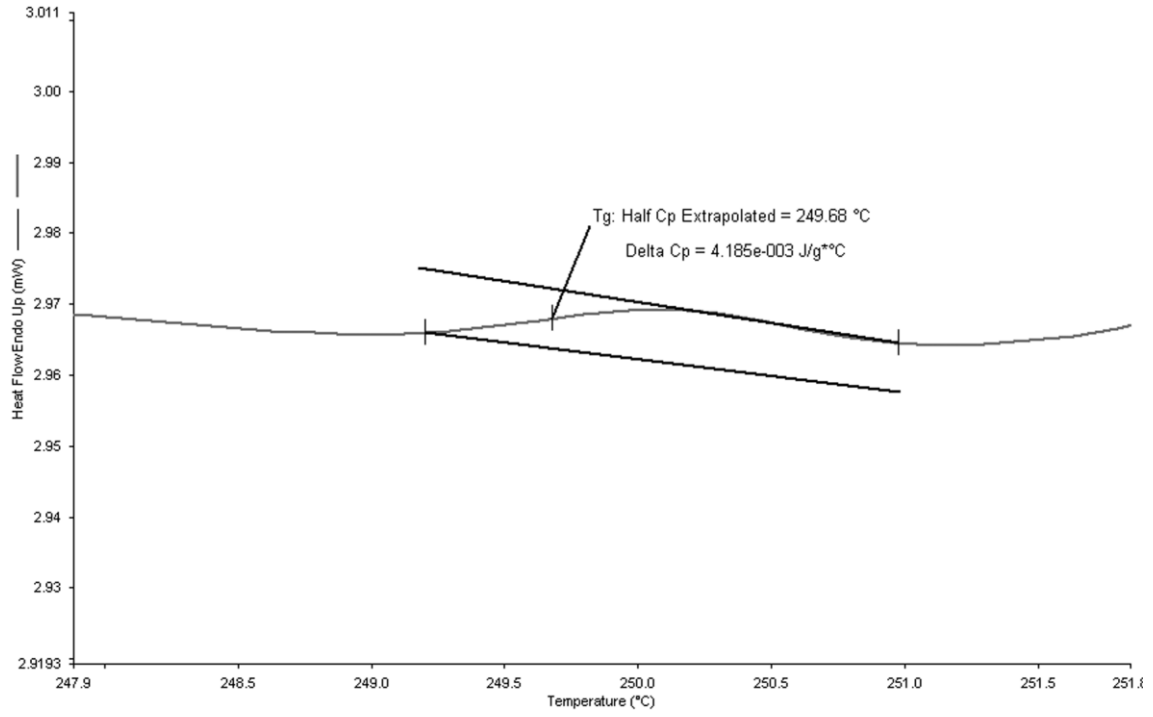
Ek III – Şekil 4

B4 numunesinin DSC grafiği



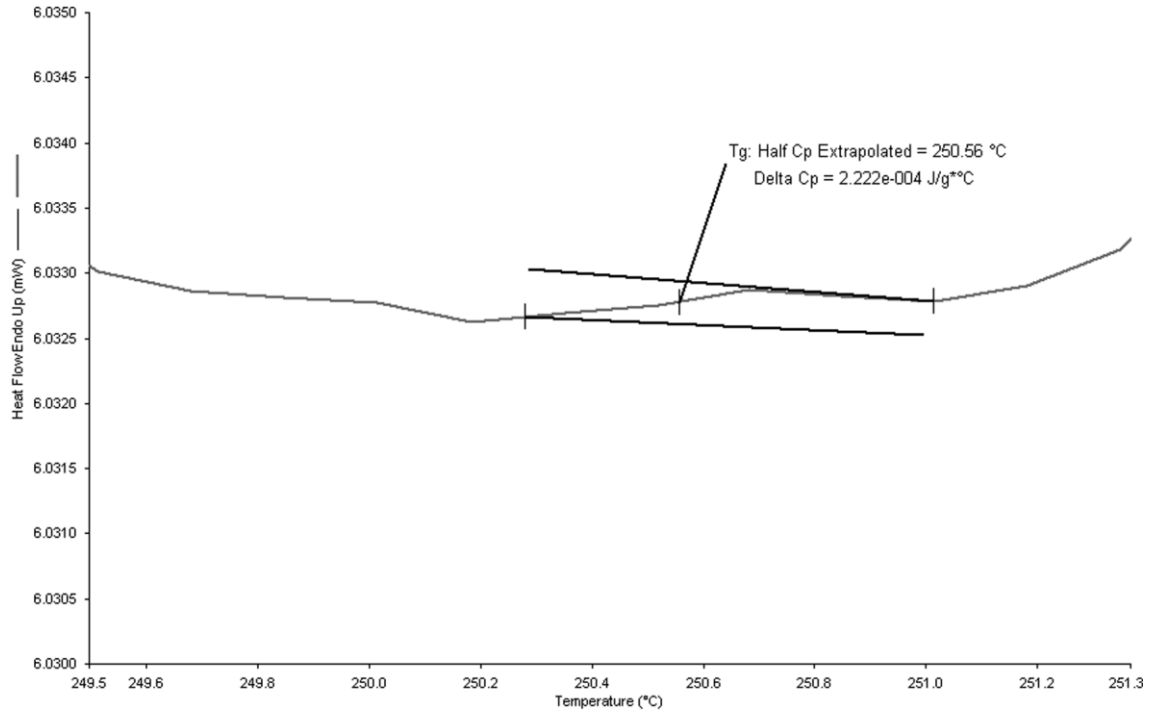
Ek III – Şekil 5

B5 numunesinin DSC grafiği



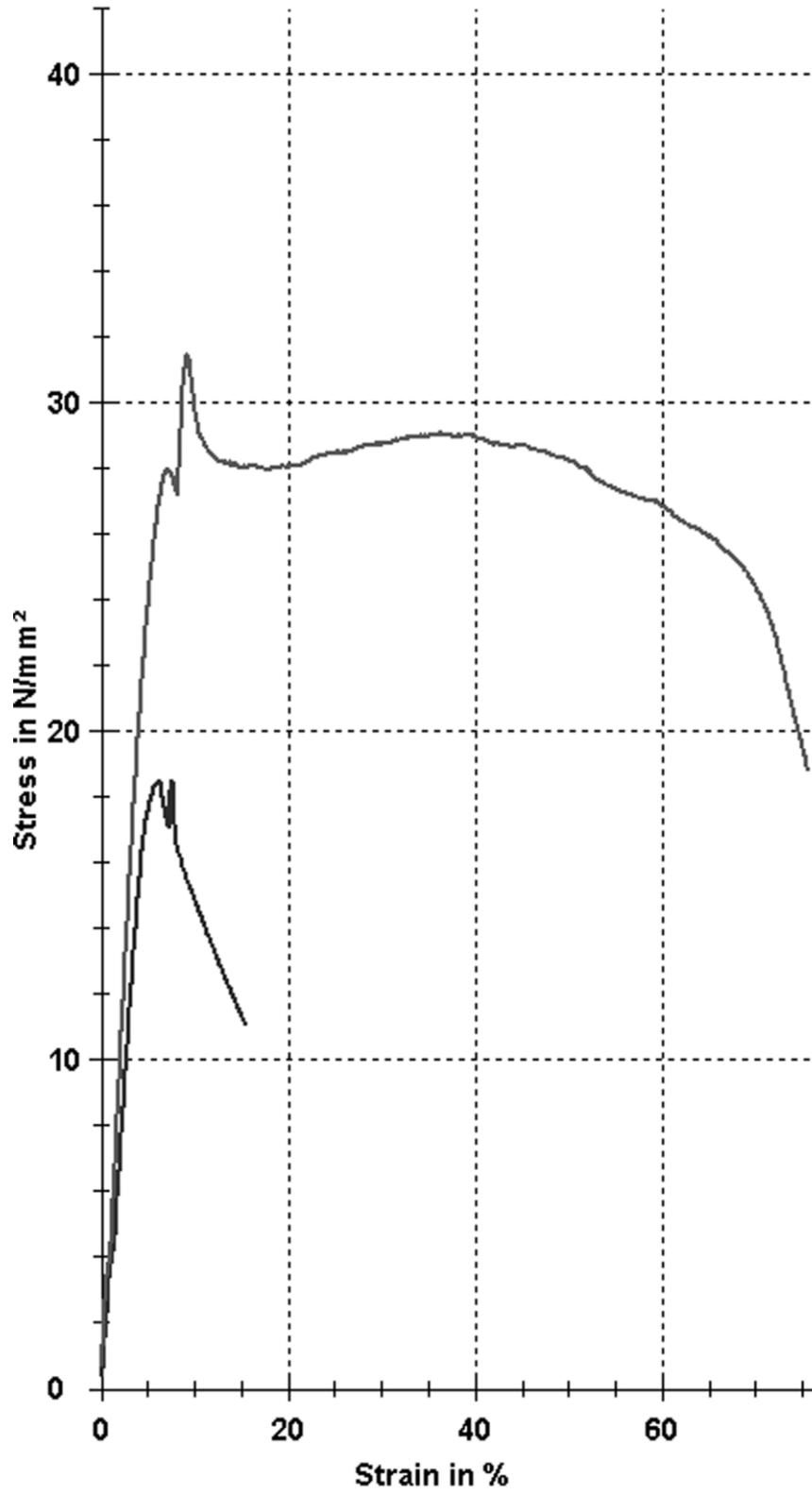
Ek III – Şekil 6

B6 numunesinin DSC grafiği



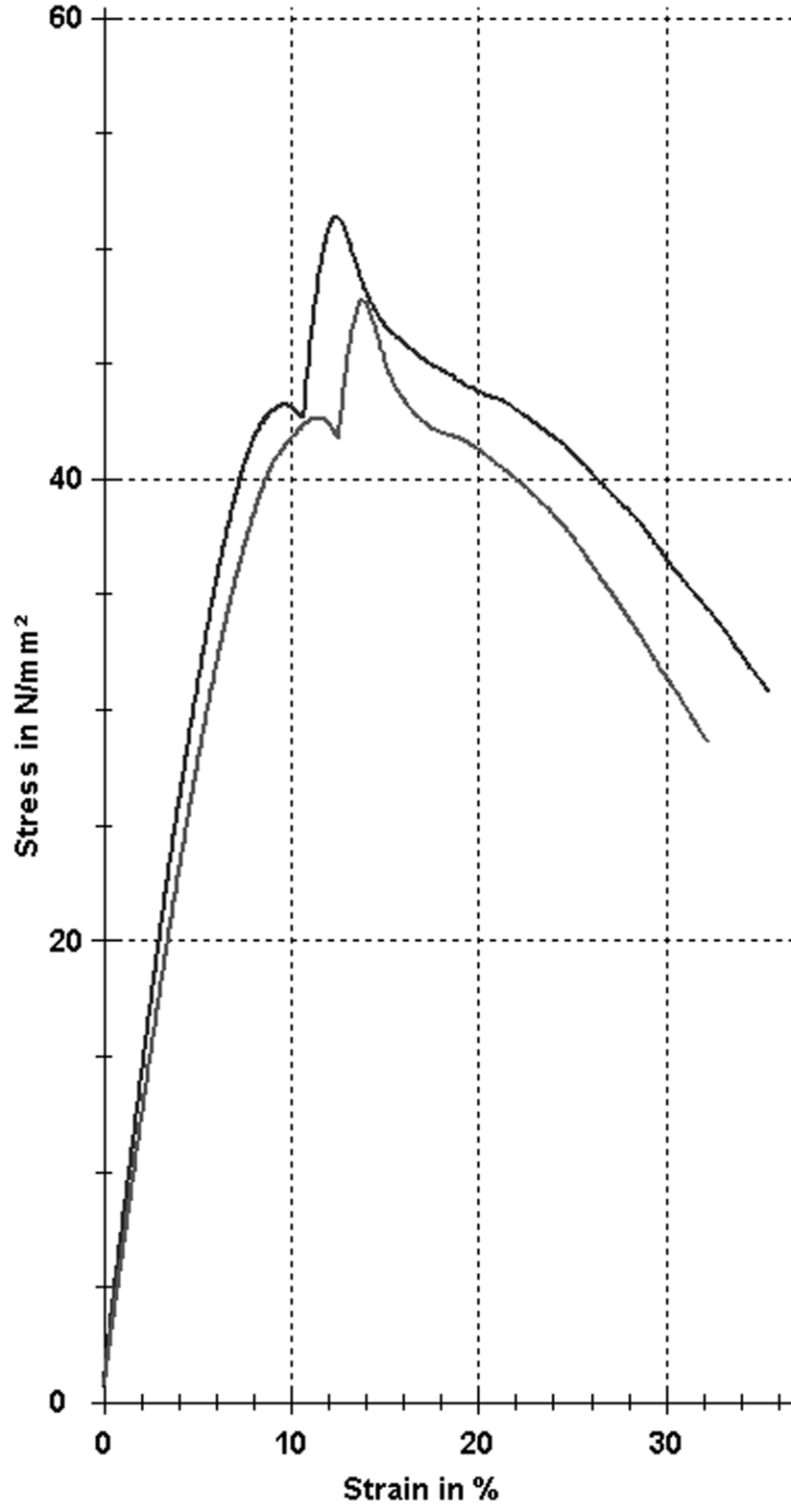
Ek IV– Şekil 1

B1 numunesinin çekme-kopma grafiği



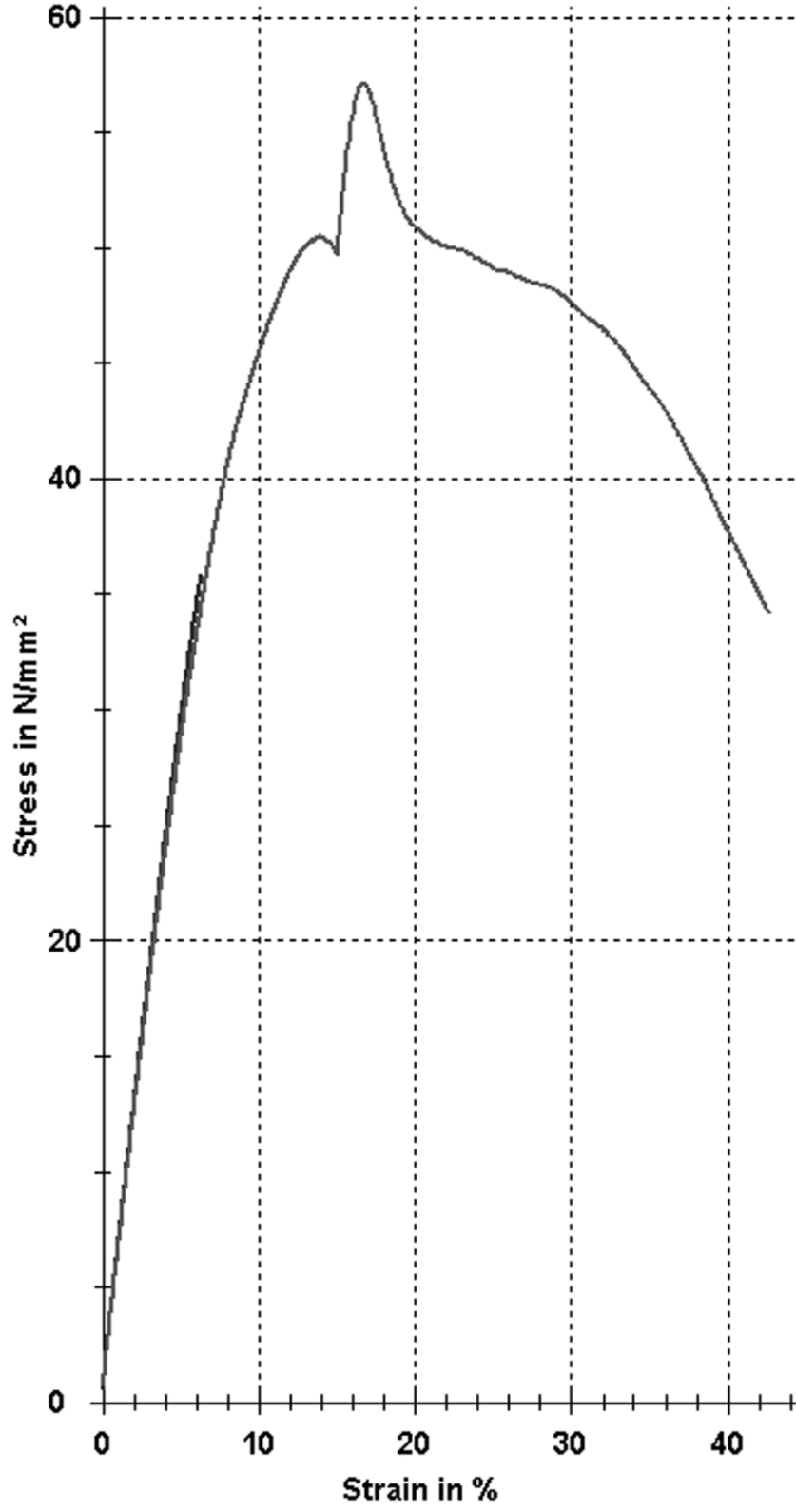
Ek IV – Şekil 2

B2 numunesinin çekme-kopma grafiği



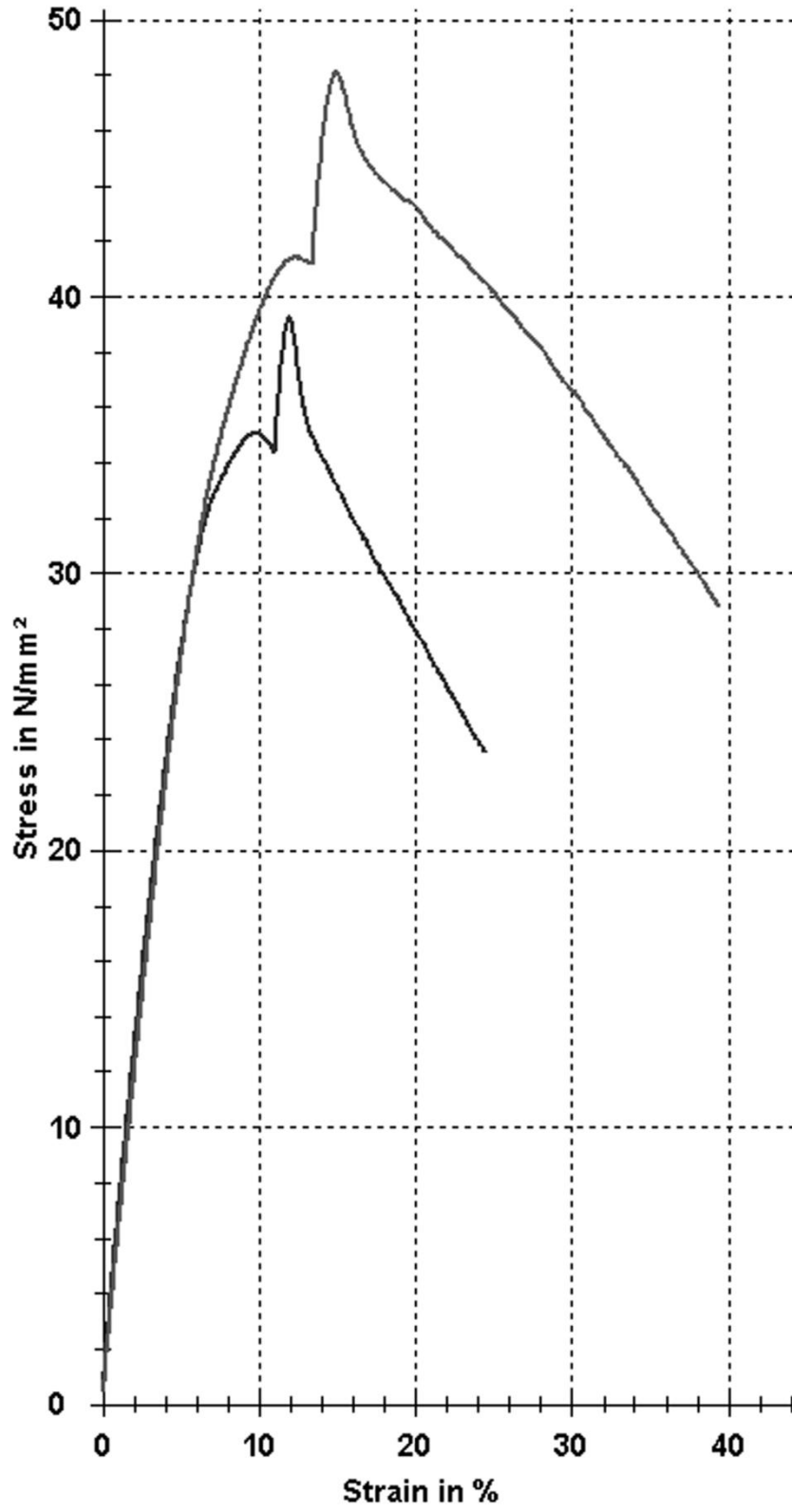
Ek IV – Şekil 3

B3 numunesinin çekme-kopma grafiği



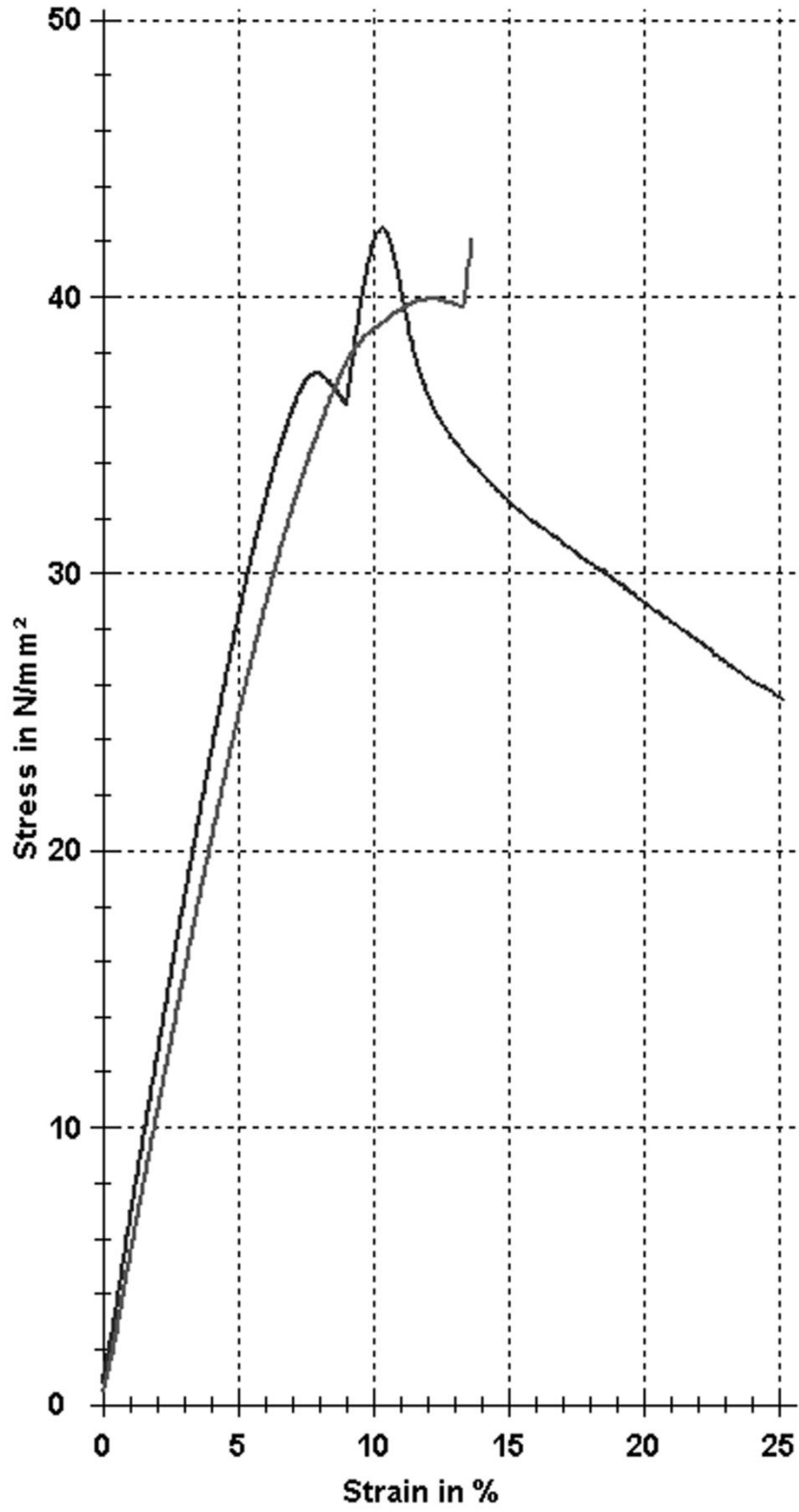
Ek IV – Şekil 4

B4 numunesinin çekme-kopma grafiği



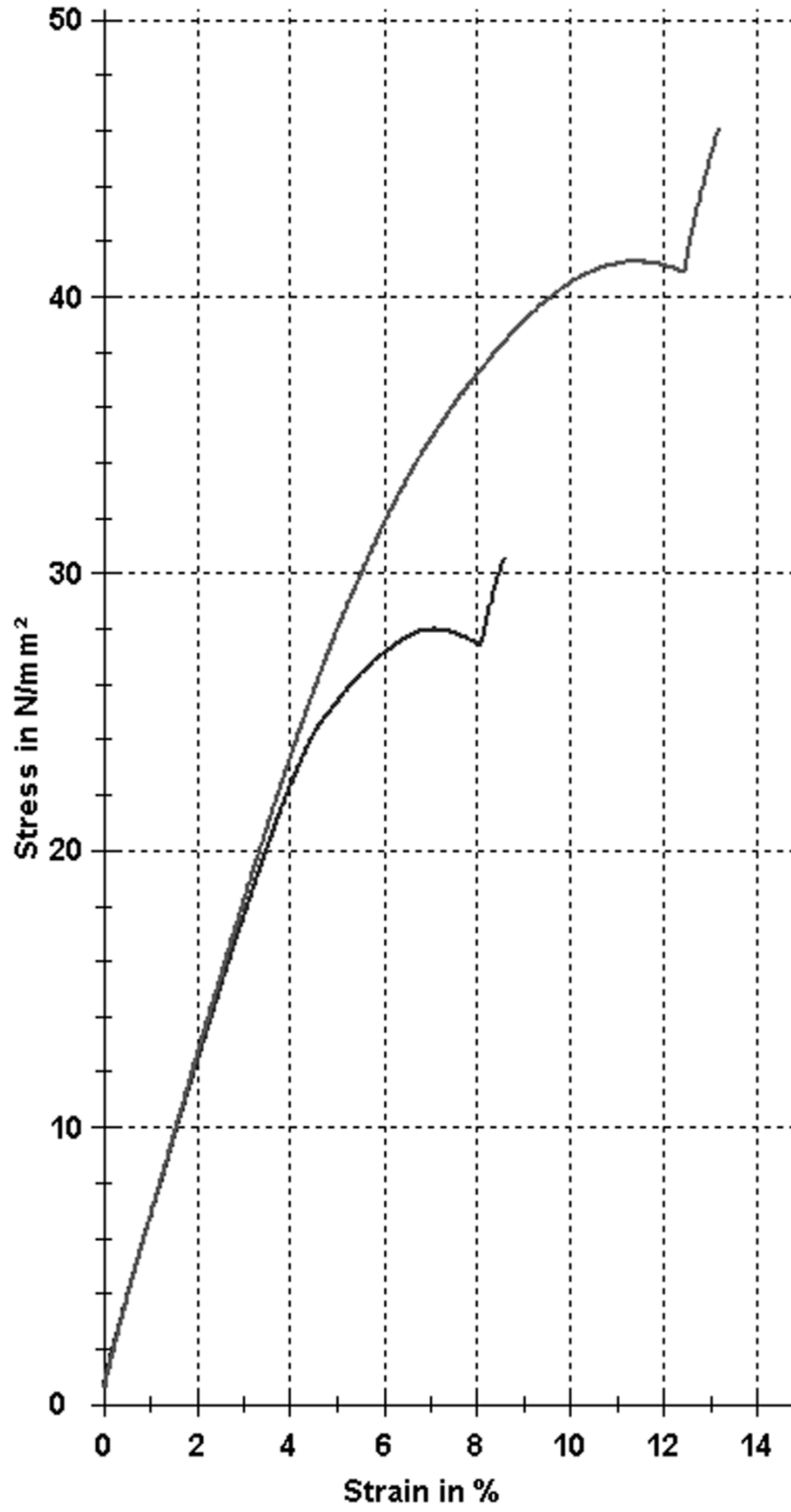
Ek IV – Şekil 5

B5 numunesinin çekme-kopma grafiği



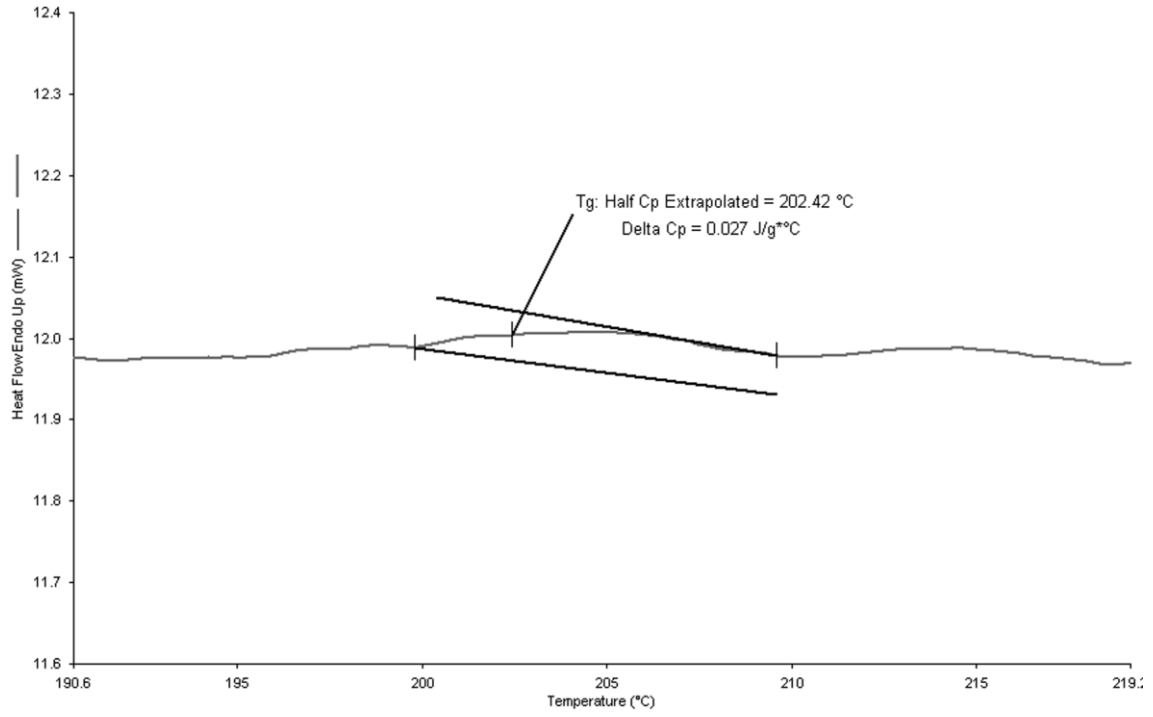
Ek IV – Şekil 6

B6 numunesinin çekme-kopma grafiği



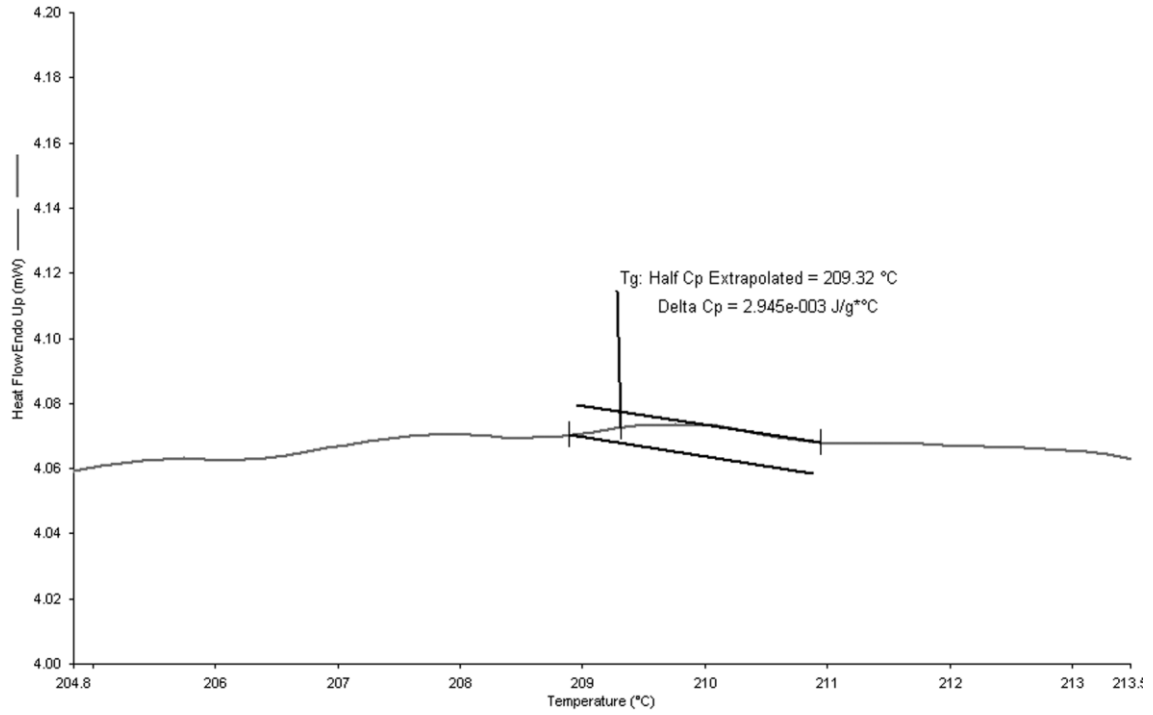
Ek V – Şekil 1

C1 numunesinin DSC grafiği



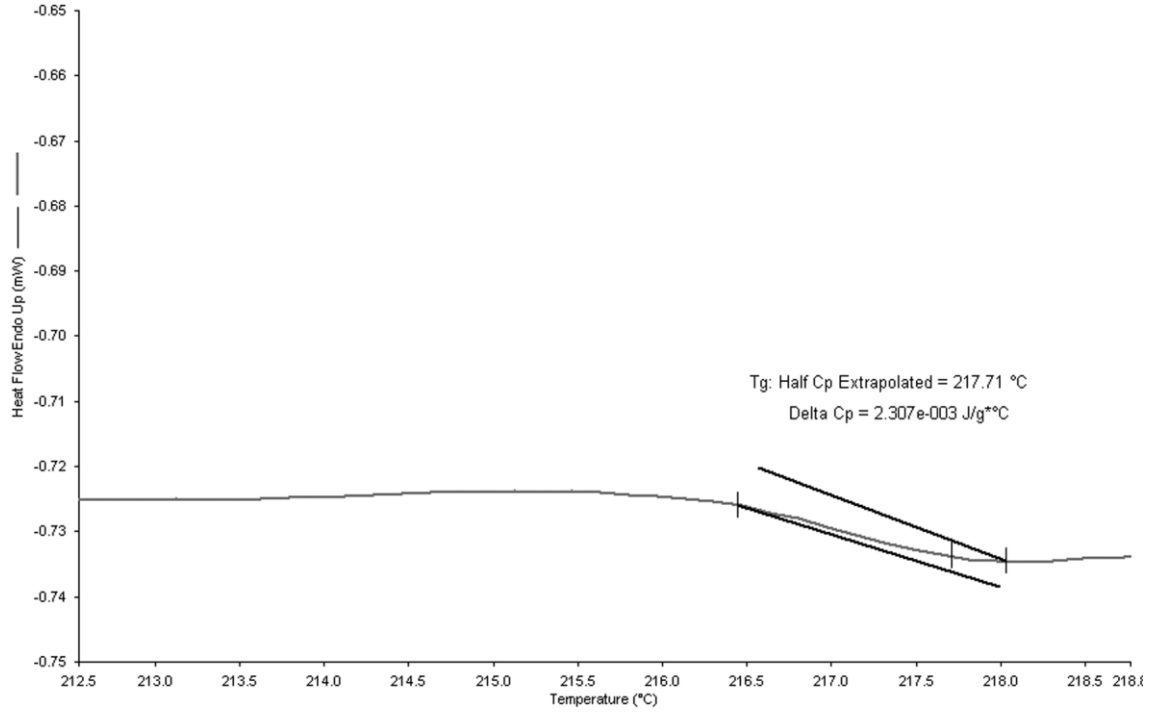
Ek V – Şekil 2

C2 numunesinin DSC grafiği



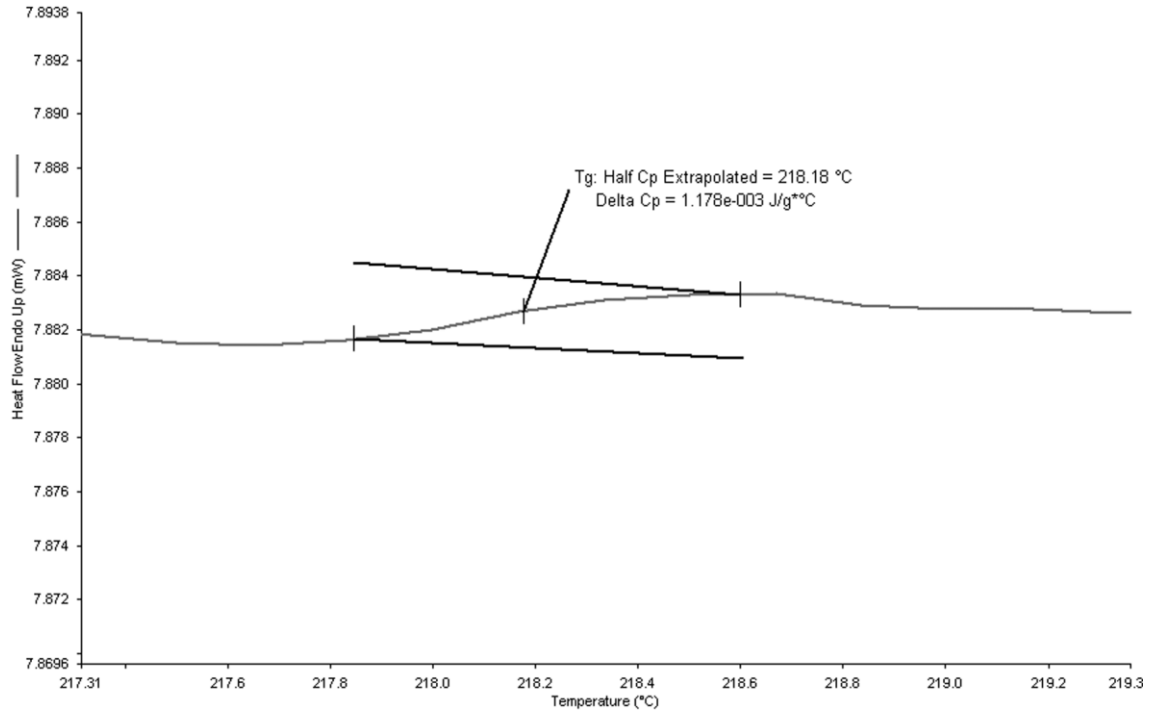
Ek V – Şekil 3

C3 numunesinin DSC grafiği



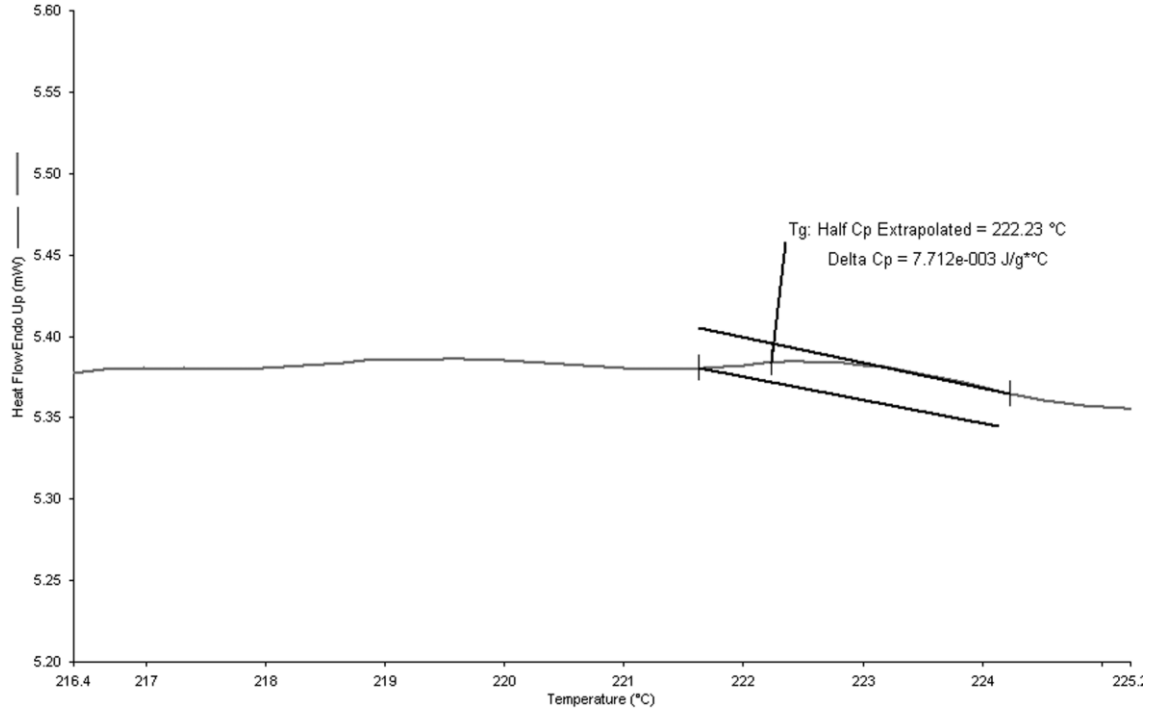
Ek V – Şekil 4

C4 numunesinin DSC grafiği



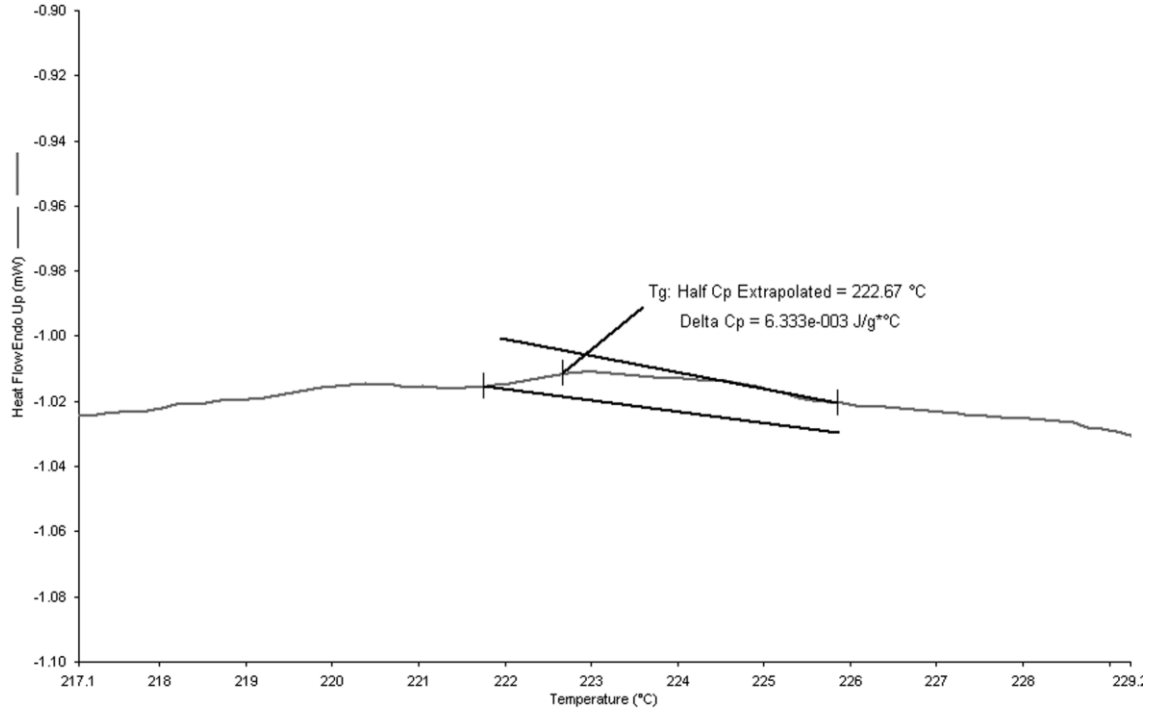
Ek V – Şekil 5

C5 numunesinin DSC grafiği



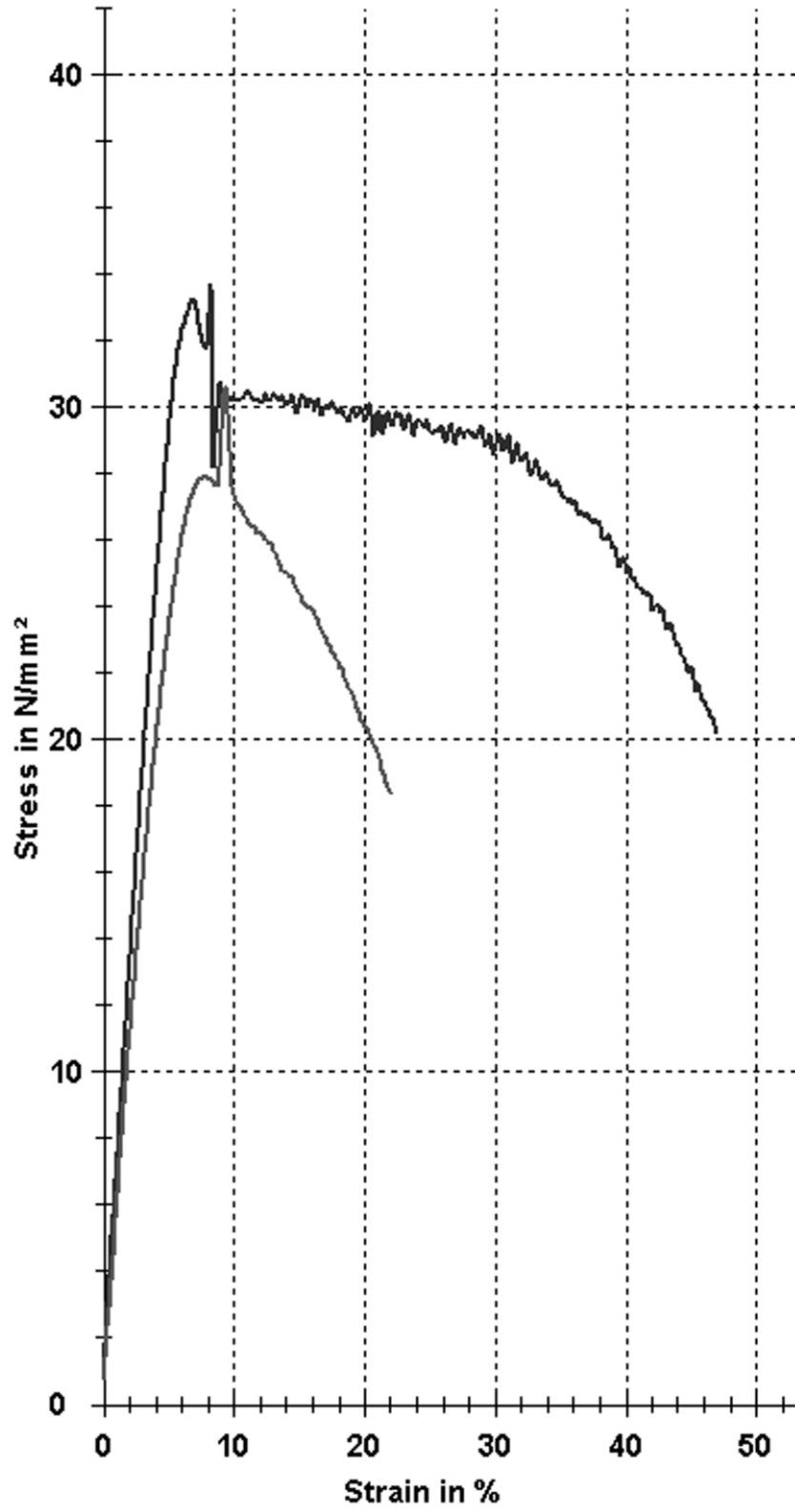
Ek V – Şekil 6

C6 numunesinin DSC grafiği



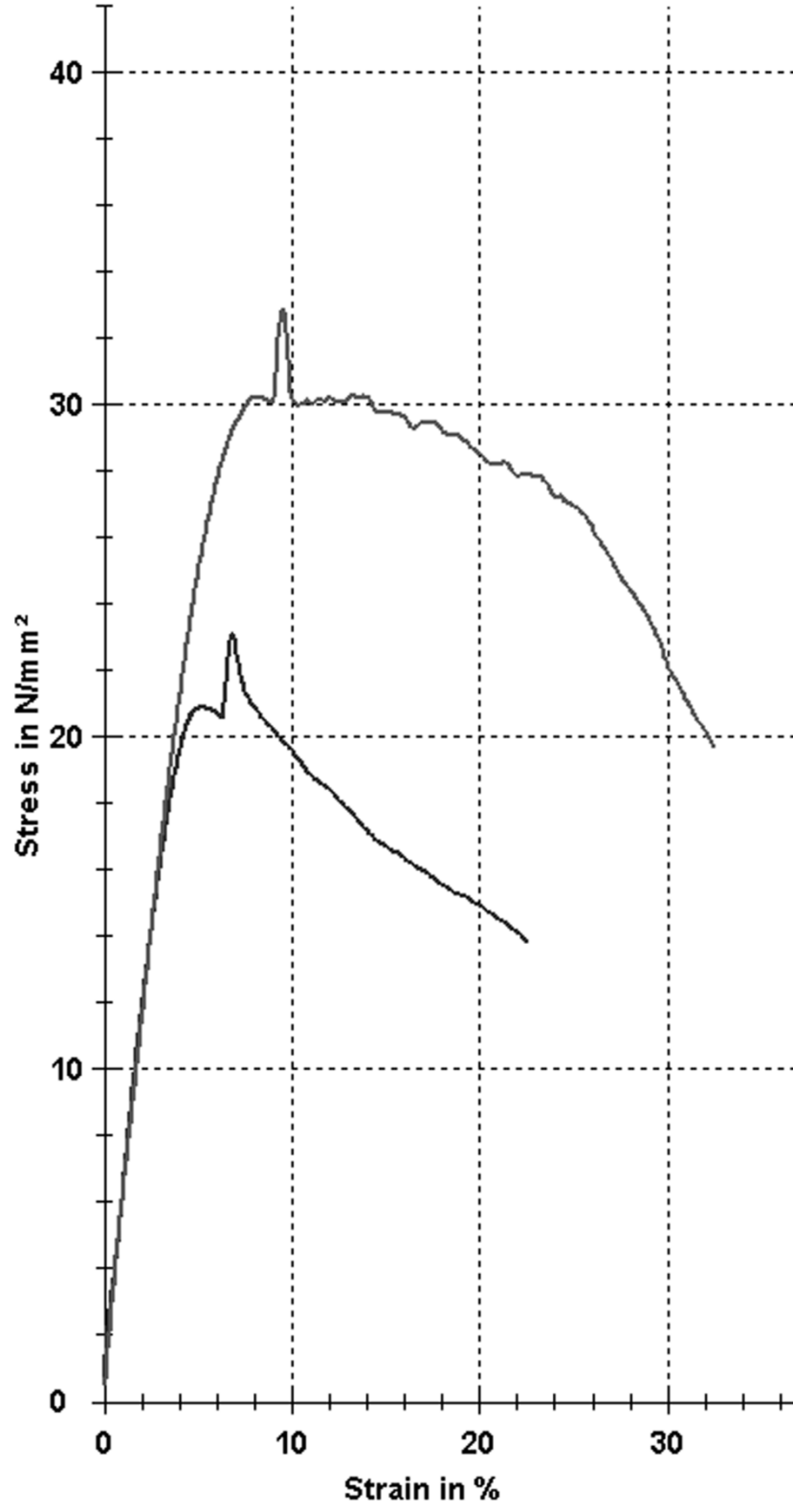
Ek VI- Şekil 1

C1 numunesinin çekme-kopma grafiği



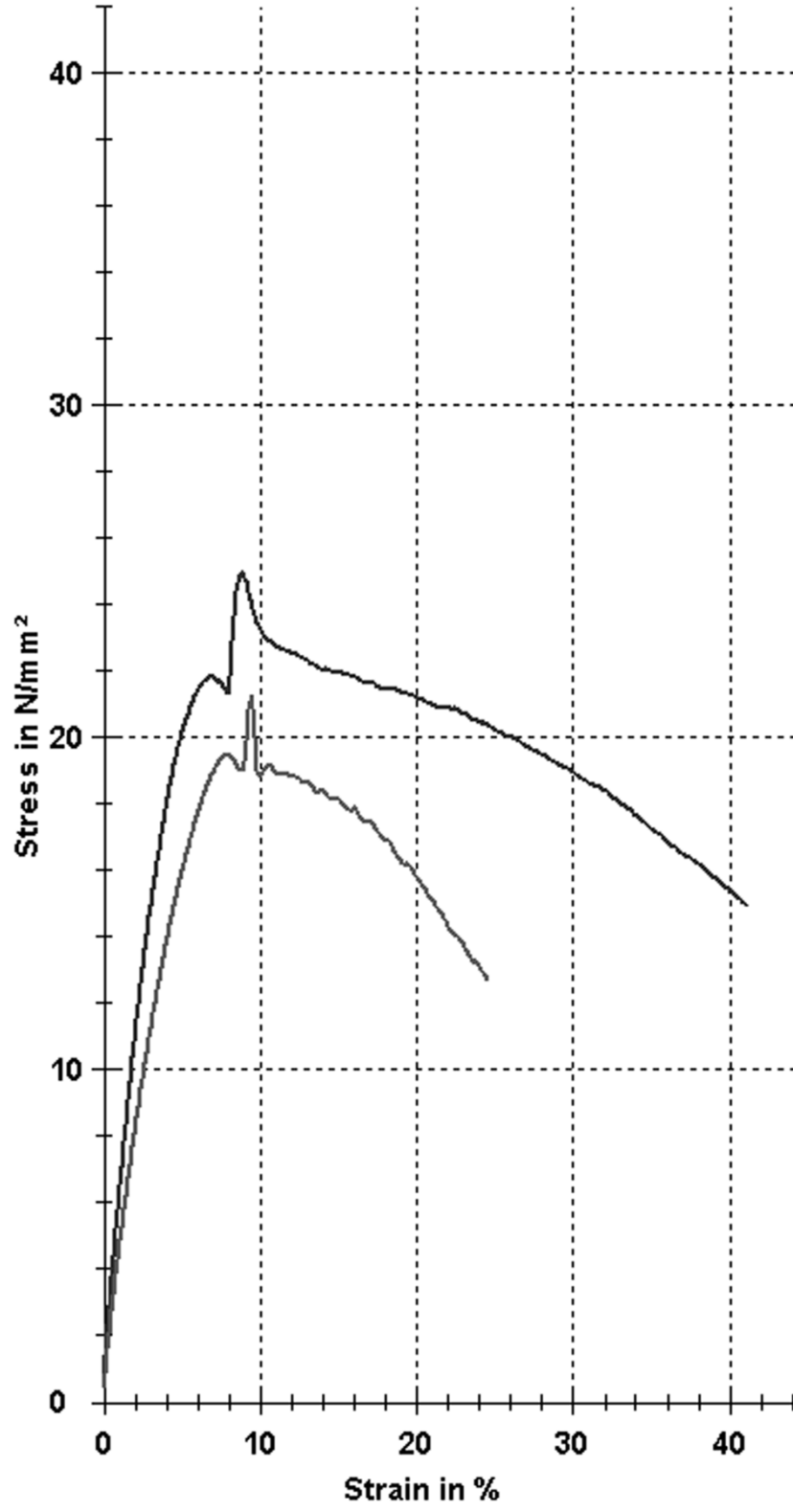
Ek VI – Şekil 2

C2 numunesinin çekme-kopma grafiği



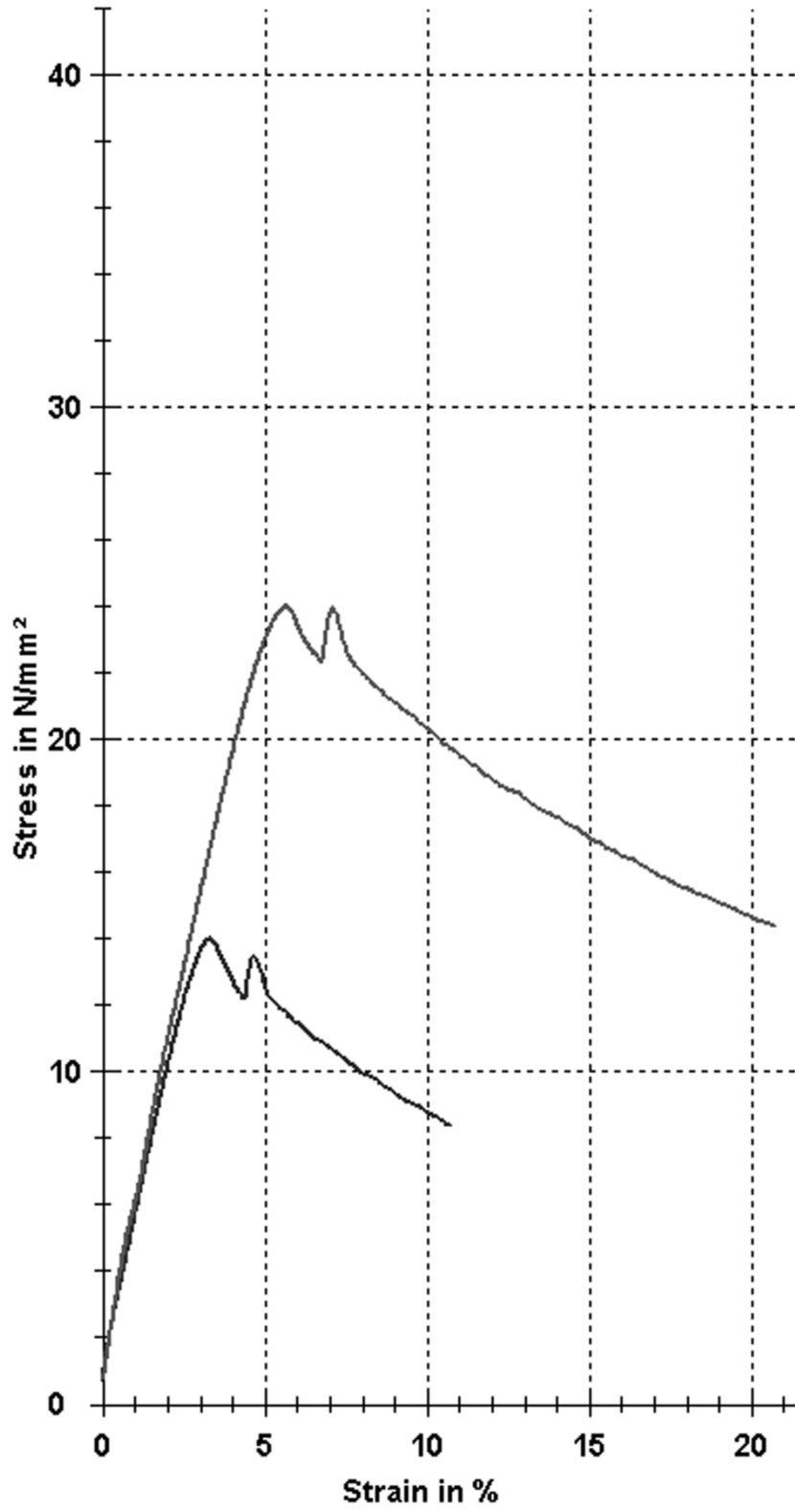
Ek VI – Şekil 3

C3 numunesinin çekme-kopma grafiği



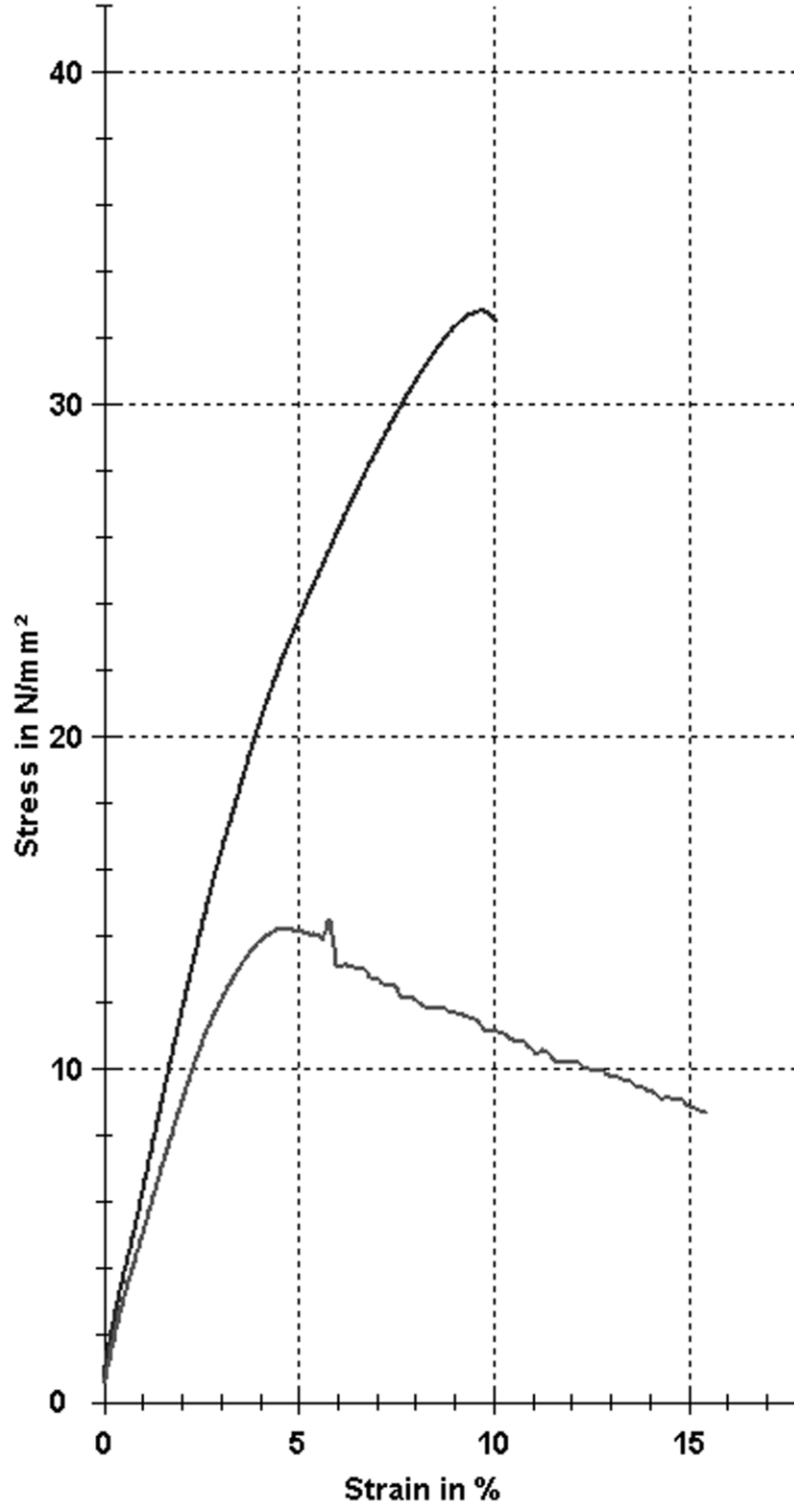
Ek VI – Şekil 4

C4 numunesinin çekme-kopma grafiği



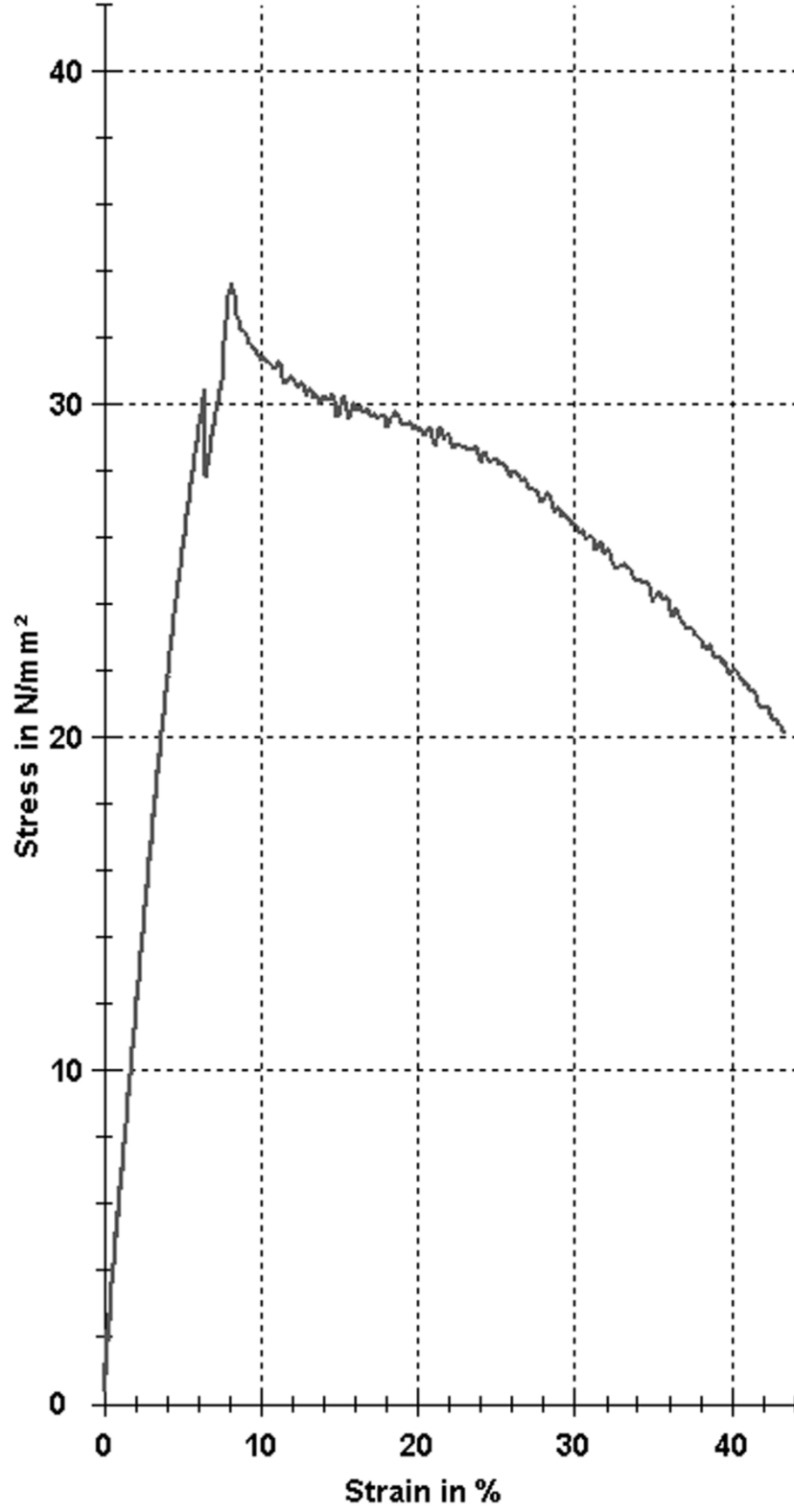
Ek VI – Şekil 5

C5 numunesinin çekme-kopma grafiği



Ek VI – Şekil 6

C6 numunesinin çekme-kopma grafiği



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ferhat ŞEN
Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul – 29.12.1987
Yabancı Dili : İngilizce
E-Posta : ferhatsenturkey@hotmail.com

Öğrenim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite/Lise	Mezuniyet Yılı
Ortaöğretim	Fen	Eyüp Lisesi	2004
Önlisans	Kimya	K. Sütçü İmam Üniversitesi	2008
Lisans	Kimya	İstanbul Üniversitesi	2011

İş Deneyimi

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010 - 2011	İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı	Asistan Öğrenci

Bilimsel Eserler:

SCI Kapsamındaki Uluslararası Dergilerde Yer Alan Araştırma Makaleleri

1. Thermal Conductivity and Properties of Cyanate Ester / Nano Diamond Composites. Ferhat ŞEN, Memet Vezir KAHRAMAN. Thermochimica Acta, TCA-D-13-00332 (Hakem aşamasında).
2. Preparation and Properties of Nano Diamond / 6F-Bisphenol A Based Cyanate Ester Composites. Ferhat ŞEN, Memet Vezir KAHRAMAN. Polymer Composites, PC-13-0615 (Hakem aşamasında).
3. Preparation and Properties of UV / Heat Dual Curable Cyanate Ester / Boron Phosphate Composites. Ferhat ŞEN, Memet Vezir KAHRAMAN. (Gönderim aşamasında).

Uluslararası Kongrelerde Sunulan Bildiriler

1. Structural and Thermal Properties of Polyacrilonitrile/Huntite Composites. Zeynep ÇELİK, Seyfullah MADAKBAŞ, M. Vezir KAHRAMAN, Ferhat ŞEN. 1st International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, 3-6 September 2013, Cesme, Izmir, TURKEY.
2. Polyaniline / Huntite Composites: Thermal and Electrical Properties. Nihat KANAR, Seyfullah MADAKBAŞ, Ferhat ŞEN, Memet Vezir KAHRAMAN. Advanced Materials World Congress 2013, 16-19 September 2013, Çeşme, İzmir, TURKEY.

Ulusal Kongrelerde Sunulan Bildiriler

1. Tiyo1-En Esaslı Polipirol İçeren Kompozitler. Seyfullah MADAKBAŞ, Elif Merve EMİNOĞLU, Ferhat ŞEN, Fatih DÜMLÜDAĞ, Memet Vezir KAHRAMAN. II. Ulusal Ege Kompozit Malzemeler Sempozyumu, 07-09 Kasım 2013, Kuşadası, Aydın.

Projelerde Yaptığı Görevler:

Araştırmacı Olarak Görev Aldığı Projeler

1. UV ve Termal Yolla Sertleşebilen Hibrit Siyanat Esterlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi C Tipi Projesi, FEN-C-YLP-130612-0229. 13.06.2012 - 13.06.2013 (Devam ediyor).
2. Medikal Uygulamalar İçin Radyasyondan Koruyucu Bor İçeren Teknik Tekstillerin Hazırlanması. TÜBİTAK 1505 - Üniversite-Sanayi İşbirliği Destek Programı Projesi, 5120004. 01.11.2012 - 01.05.2013 (Devam ediyor).