

**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SIVI KRİSTAL ESASLI TERMOSETLERİN HAZIRLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**Özlem ÖZDENER**

**Polimer Mühendisliği Ana Bilim Dalı**  
**Polimer Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU**

**HAZİRAN 2012**



**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SIVI KRİSTAL ESASLI TERMOSETLERİN HAZIRLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Özlem ÖZDENER  
(105101002)**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU**

**HAZİRAN 2012**



YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 105101002 numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi **Özlem ÖZDENER**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SIVI KRİSTAL ESASLI TERMOSETLERİN HAZIRLANMASI ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** Yrd. Doç. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU  
Yalova Üniversitesi



**Jüri Üyeleri :** Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM  
Yalova Üniversitesi



**Doç. Dr. Jülide HIZAL YÜCESOY**  
Yalova Üniversitesi



**Teslim Tarihi :** 18 Mayıs 2012  
**Savunma Tarihi :** 19 Haziran 2012



*Kıymetli Aileme ,*





## ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Polimer Mühendisliği Programında TÜBİTAK'ın 111T012 numaralı projesinin desteği ile gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmam süresince bilgi birikimlerini ve deneyimlerini aktaran, gerek tez gerek tez dışı konularda destek gösteren tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Gülay Bayramoğlu'na,

Yüksek lisans çalışmam süresince sağladıkları burs ile çalışmalarımı daha rahat gerçekleştirmemi sağlayan TÜBİTAK TBAG Başkanlığı'na,

Her zaman moral kaynağım olan yegane dostlarım Demet Karadeniz ve Samet Deger'e

Tüm eğitim, mesleki ve özel yaşantım boyunca bana maddi ve manevi büyük desteklerinden dolayı biricik annem, babam ve kardeşlerime İçtenlikle teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Mayıs 2012

Özlem ÖZDENER



# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
TABLO LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY .....	xix
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Tezin Amacı .....	1
1.2 Literatür Özeti .....	1
1.3 Hipotez .....	3
<b>2. GENEL BİLGİLER.....</b>	<b>5</b>
2.1 Sıvı Kristaller .....	5
2.1.1 Sıvı kristal nedir? .....	5
2.1.2 Sıvı Kristallerin Çeşitleri .....	6
2.1.2.1 Liyotropik sıvı kristaller .....	6
2.1.3 Sıvı Kristalleri İnceleme Metodları.....	8
2.1.3.1 Polarize optik mikroskop .....	8
2.1.3.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) .....	9
2.1.3.3 X-Işını kırınım cihazı (XRD) .....	10
2.2 Epoksi Reçineler .....	10
2.2.1 Epoksi Reçine Nedir?.....	10
2.2.2 Epoksi Reçinelerinin Özellikleri.....	11
2.2.3 Epoksi Reçinelerin Çeşitleri.....	12
2.2.3.1 Di- ve polifenol bazlı epoksi reçineler .....	12
2.2.3.2 Alifatik bis- ve polialkol bazlı epoksi reçineler .....	12
2.2.3.3 Doymamış alifatik ve siklo alifatik epoksi reçineler .....	13
2.3 Sıvı Esaslı Kristal Epoksiler.....	13
2.4 Siyanat Esterleri .....	19
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>21</b>
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	21
3.2 Kullanılan Cihazlar.....	27
3.2.1 FT-IR Spektrometre .....	27
3.2.2 H-NMR Spektrometre.....	27
3.2.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	27
3.2.4 Polerize Optik Mikroskop (POM).....	27
3.2.5 Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Cihazı.....	27
3.2 Epoksi Tayin Yöntemi .....	28
3.3.1. Kullanılan Çözeltiler .....	28
3.3.2. Yöntem.....	28

3.4 Epoksi Uç Gruplu Sıvı Kristalin Reçinelerin Sentezi .....	28
3.4.1 Trifenil Fosfin Oksit (TPPO) Sentezi.....	28
3.4.2 Bis (3- Nitrofenil) Fenil Fosfin Oksidin (BNPPO) Sentezi .....	29
3.4.3 Bis (3- Aminofenil) Fenil Fosfin Oksidin (BAPPO) Sentezi.....	30
3.4.4 Mezojenik Diol (1) N,N'-bis(4-Hidroksibenziliden) Amino Fenil Fosfin Oksit Sentezi .....	30
3.4.5 Mezojenik Diol (2) N,N'-bis(4-Hidroksibenziliden)-o-tolidin Sentezi ....	31
3.4.6 Epoksidasyon .....	32
3.5 Siyanat Esterlerinin Sentezi.....	32
3.5.1 Bis (4-florofenil)fenil fosfin oksit sentezi (BFPPO).....	32
3.5.2 Bis(4-hidroksi fenil) fenil fosfin oksit sentezi (BHPPO).....	33
3.5.3 Bis(4-siyanato fenil) fenil fosfin oksit sentezi (BCPPO).....	34
3.5.4 4,4'-Sülfonildisiyanat Sentezi (SDC) .....	34
3.6 Sıvı Kristalin Epoksi Monomerlerinin Sertleştirilmesive Termosetlerin Hazırlanması.....	35
<b>4. SONUÇLAR .....</b>	<b>37</b>
4.1 Reçinelerin karakterizasyonu .....	37
4.1.1 Epoksi Uç Gruplu Sıvı Kristalin Reçinelerin Karakterizasyonu.....	37
4.1.1.1 BNPPO' e ait FTIR ve 1H-NMR Spektrumu	37
4.1.1.2 BAPPO FTIR ve <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu	38
4.1.1.3 Mezojenik Diol (1) : N,N'-bis(4-Hidroksibenziliden) Amino Fenil Fosfin Oksit'e ait FTIR Spektrumu	39
4.1.1.4 Mezojenik Diol (2) : N,N'-Bis(4-Hidroksibenziliden)- O-Tolidin'e Ait FTIR Spektrumu	40
4.1.1.5 Epoksidize Mezojenik Diol (1)'e ait FTIR ve 1H-NMR Spektrumu	40
4.1.1.6 Epoksidize Mezojenik Diol (2)'e ait FTIR ve 1H-NMR Spektrumu	42
4.1.2 Siyanat Esterlerinin Karakterizasyonu .....	43
4.1.2.1 BFPPO FTIR Spektrumu	43
4.1.2.2 BHPPO FTIR Spektrumu	43
4.1.2.3 BCPPO FTIR Spektrumu	44
4.1.2.4 SDC FTIR Spektrumu	45
4.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile yapılan ölçümler .....	45
4.2.1 Mezojenik Diol (1)'e ait DSC Sonuçları .....	45
Şekil 4. 15 : Mezojenik Diol (1) yapısına ait DSC Termogramı.....	46
4.2.2 Mezojenik Diol (2)'e ait DSC Sonuçları	46
4.2.3 Epoksidize Mezojenik Diol (1)'e ait DSC Sonuçları.....	47
4.2.4 Epoksidize Mezojenik Diol (2)'e ait DSC Sonuçları.....	47
4.2.5 Sıvı Kristal Epoksi Monomerler ile BCPPO' nun Sertleştirilmesi .....	48
4.3 Polarize Işık Mikroskobu Görüntüleri.....	50
4.4 Termal Gravimetrik Analiz Sonuçları .....	52
<b>5. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME.....</b>	<b>55</b>
<b>6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>57</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>59</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>65</b>

## **KISALTMALAR**

<b>BAPPO</b>	: Bis(3-Amino Fenil) Fenil Fosfin Oksit
<b>BCPPO</b>	: Bis(4-Siyanato Fenil) Fenil Fosfin Oksit
<b>BFPPO</b>	: Bis(4-Floro Fenil) Fenil Fosfin Oksit
<b>BHPOD</b>	: 2,5-Bis(4-Hidroksi Fenil)-1,3,4-Oksadiazol
<b>BNPPO</b>	: Bis(3-Nitro Fenil) Fenil Fosfin Oksit
<b>CE</b>	: Siyanat esteri
<b>LQE</b>	: Likit Kristal Epoksi
<b>POM</b>	: Polarize Optic Mikroskop
<b>PPCy</b>	: Fosfo Fosfo Siyanat
<b>PSCy</b>	: Fosfo Sülfo Siyanat
<b>SDC</b>	: 4,4-Sülfonildisiyanat
<b>TPCy</b>	: Tolidin Fosfo Siyanat
<b>TPP</b>	: Tri Fenil Fosfin
<b>TPPO</b>	: Tri Fenil Fosfin Oksit
<b>TSCy</b>	: Tolidin Sülfo Siyanat



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2. 1 : Farklı Fazlarda Moleküllerin Konumları.....	6
Şekil 2. 2 : Sıvı kristal çeşitleri .....	6
Şekil 2. 3 : Bir DSC' nin Çalışma Prensibi.....	9
Şekil 2. 4 : Epoksi Fonksiyonel Grubu .....	11
Şekil 2. 6 : Bis Fenol-A esaslı epoksi reçine yapısı.....	12
Şekil 2. 7 : (a) Mezojenik epoksi monomerin yapısı (b) ikiz sıvı kristal molekülünün yapısı .....	14
Şekil 3. 1 : TPPO Sentez Reaksiyonu.....	29
Şekil 3. 2 : BNPPPO' in sentezi reaksiyonu. ....	30
Şekil 3. 3 : BAPPO' in sentez reaksiyonu. ....	30
Şekil 3. 4 : Mezojenik Diol (1)' in Sentez Reaksiyonu. ....	31
Şekil 3. 5 : Mezojenik Diol (2)'in Sentez Reaksiyonu. ....	32
Şekil 3. 6 : BFPPO in sentez reaksiyonu. ....	33
Şekil 3. 7: BHPPPO'in sentez reaksiyonu. ....	34
Şekil 3. 8 : BCPPO' in Sentez Reaksiyonu. ....	34
Şekil 3. 9 : SDC' nin sentez reaksiyonu. ....	35
Şekil 3. 10 : Epoksi grupları ile siyanat grupları arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonunun ilerlerleyişi.....	36
Şekil 4. 1 : BNPPPO'in FTIR Spektrumu.....	37
Şekil 4. 2 : BNPPPO 'in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	38
Şekil 4. 3 : BAPPO 'e ait FTIR Spektrumu .....	38
Şekil 4. 4 : BAPPO 'e ait <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	39
Şekil 4. 5 : Mezojenik Diol (I) e ait FTIR Spektrumu.....	39
Şekil 4. 6 : Mezojenik Diol (2)' ye Ait FTIR Spektrumu .....	40
Şekil 4. 7 : Epokside Mezojenik Diol(1)' ye ait FTIR Spekturumu .....	41
Şekil 4. 8 : Epokside Mezojenik Diol(1)' e ait <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	41
Şekil 4. 9 : Epokside Mezojenik Diol(2)' e ait FTIR Spektrumu.....	42
Şekil 4. 10 : Epokside Mezojenik Diol(2)' e ait <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	42
Şekil 4. 11 : BFPPO yapısına ait FTIR Spektrumu. ....	43
Şekil 4. 12 : BHPPPO yapısına ait FTIR Spektrumu.....	44
Şekil 4. 13 : BCPPO yapısına ait FTIR Spektrumu.....	44
Şekil 4. 14 : SDC yapısına ait FTIR Spektrumu.....	45
Şekil 4. 15 : Mezojenik Diol (1) yapısına ait DSC Termogramı .....	46

<b>Şekil 4. 16</b> : Mezojenik Diol (2) yapısına ait DSC Termogramı .....	46
<b>Şekil 4. 17</b> : Epoksidize Mezojenik Diol (1)'e ait DSC Termogramı .....	47
<b>Şekil 4. 18</b> : Epoksidize Mezojenik Diol (2)'ye ait DSC Termogramı .....	48
<b>Şekil 4. 19</b> : Epoksidize mezojenik diol (1)/BCPPO nun sertleşme reaksiyonuna ait DSC termogramı .....	48
<b>Şekil 4. 20</b> : PPCy'ye ait DSC termogramı .....	49
<b>Şekil 4. 21</b> : Epoksidize mezojenik diol (2)/BCPPO nun sertleşme reaksiyonuna ait DSC termogramı .....	49
<b>Şekil 4. 22</b> : TPCy'ye ait DSC termogramı .....	50
<b>Şekil 4. 23</b> : Epoksidize Mezojenik Diol(1)' e ait POM görüntüleri <b>a)</b> 100°C de bent core nematik yapı <b>b)</b> soğutmada 250°C kristallenme <b>c)</b> ısıtmada 250°C deki erime <b>d)</b> 300°C de izotropik yapıya geçiş .....	51
<b>Şekil 4. 24</b> : Epoksidize Mezojenik Diol(2)' e ait POM görüntüleri <b>a)</b> ısıtmada 130°C' de nematik yapı <b>b)</b> ısıtmada 140°C kristallenme <b>c)</b> ısıtmada 205°C' deki erime <b>d)</b> 210°C de izotropik yapıya geçiş .....	51
<b>Şekil 4. 25</b> : PPCy ye ait POM görüntüleri <b>a)</b> 175°C de ve <b>b)</b> 200°C ısıtmada .....	52
<b>Şekil 4. 26</b> : PPCy 'ye ait TGA termogramı .....	53
<b>Şekil 4. 27</b> : PSCy 'ye ait TGA termogramı .....	53
<b>Şekil 4. 28</b> : TPCy 'ye ait TGA termogramı .....	54
<b>Şekil 4. 29</b> : TSCy 'ye ait TGA termogramı .....	54



## **TABLO LiSTESi**

<b>Tablo 1:</b> Çeşitli Mezojenik Gruplar.....	15
<b>Tablo 2:</b> Termal gravimetrik Analiz Sonuçları .....	52



## SIVI KRİSTAL ESASLI TERMOSETLERİN HAZIRLANMASI

### ÖZET

Uzay/uçak endüstrisi, devre elemanları, elektrik yalıtım malzemeleri, yapıştırıcılar, kaplamalar ve mikroelektronik endüstrisi gibi yüksek performans gerektiren uygulamalarda kullanılan termoset polimerlerin özelliklerinin iyileştirilme çalışmaları giderek artmaktadır. Özellikle epoksi reçineler ve siyanat esterleri üzerlerinde en çok çalışılan polimerler olarak göze çarpmaktadır. Tüm üstün özelliklerine rağmen bu iki malzeme de kırılğan olduğundan dolayı kullanım alanları kısıtlıdır. Bu nedenle yapısal olarak modifiye edilmeleri ya da farklı termoset reçineler ile karıştırılarak alaşım halinde kullanılmaları gerekmektedir. Bu amaçla yapılan çalışmalarda ticari epoksi reçineler çeşitli siyanat monomerleri ile kürleştirilerek epoksi/siyanat alaşımları hazırlanmıştır. Ancak bu çalışmalarda ticari epoksilerin kullanılması ile elde edilen alaşımların özelliklerinde bazı kısıtlamalar ortaya çıkmıştır.

Bu çalışmanın amacı, ticari epoksi reçinelerin yerine kullanılacak daha üstün özelliklere sahip sıvı kristalin epoksi reçinelerin (LCE) ve farklı özelliklerdeki siyanat esterlerinin sentezlenmesi, sentezlenen reçinelerin birbirleri ile belirli oranlarda karıştırılarak kürleştirilmesidir. Bunların literatürde yer alan benzer ürünlerden daha kolay uygulanabilir, mekanik performansları daha iyi ve geliştirilmiş ürünler olması tasarlanmaktadır.



## **PREPARATION OF LIQUID CRYSTAL BASED THERMOSETS**

### **SUMMARY**

Improvement studies about the characteristics of the thermoset polymers, which are used for applications that require high performance, such as aerospace/ aircraft industry, electronic components, adhesives, coatings and microelectronic industries are progressing rapidly. Especially epoxy resins and cyanate esters are attracting attention as being the most studied polymers. In spite of all the outstanding features of these materials, their widespread use is unfortunately limited in many applications by their inherent brittle behavior. For this reason, they have to be modified structurally or used as a blend by mixing with different type of thermoset resins. For this purpose, epoxy/cyanate blends were prepared by curing the commercial epoxy resins with cyanate monomers. But in these studies, some limitations on the properties of the blends obtained by the use of commercial epoxies have emerged.

The aim of this study is the synthesis of more superior liquid crystalline epoxy resins (LCE) which are going to be used in stead of commercial epoxy resins, synthesis of different types of cyanate esters and curing these resins by mixing each other with different amounts.

The materials which are going to be obtained are designed to be easy to apply, have better mechanical performance and significantly improved than similar products in literature.









# 1. GİRİŞ

## 1.1 Tezin Amacı

Bu tezin amacı, farklı sıvı kristalin epoksi reçineler (LCE) ve disiyanat reçineleri sentezleyerek, sentezlenen siyanat esterlerinin LCE lerin kürleşme prosesi, morfolojisi, işleme özellikleri, sağlamlaştırılması ve termal özelliklerine etkisinin incelenmesidir. Ayrıca tez kapsamında kimyasal yapı ve reçinelerin molekül ağırlıkları arasındaki ilişkiler üzerinde çalışmalar yapılarak, hazırlanan polimerik alaşımların malzeme performansını etkileyen parametrelerin belirlenmesidir.

## 1.2 Literatür Özeti

Aromatik siyanat esterleri çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Epoksiler ile kıyaslandıklarında daha sağlam olmakla birlikte daha iyi elektriksel özelliklere ve daha düşük nem çekme özelliklerine sahiptirler[1,2]. Özellikle hava, uzay, kompozit ve elektronik endüstrilerinde kullanılmaktadırlar. Fiziksel ve kimyasal özellikleri kürleşmiş siyanat ağ yapılarının moleküler yapısına dayanarak açıklanmaktadır[3]. Siyanat reçinelerinin kürleşmesinin ilk safhasında bir büzülme gerçekleşir. Ancak epoksilerden farklı olarak, siyanat esterleri termal kararlılığı yüksek triazin halkalarını oluşturan ter-moleküler reaksiyonu ile kürleşir[4]. Bu trimerizasyon reaksiyonu ve oluşan ağ yapının sonucunda geniş miktarda serbest hacim meydana gelir. Bu sayede kürleşme ile 1% den daha düşük büzülme gerçekleşirken artık stres seviyesi de düşmektedir[5]. Siyanat esterleri için karakteristik olan sağlamlık moleküler seviyede var olan bu geniş serbest hacimden kaynaklanmaktadır[6]. Bu gelişmiş sağlamlık özelliği, ısıl işleme maruz kalındığında mikro çatlak oluşturma eğilimini azaltır. Kürleşmiş ağ yapının moleküler yapısının bir diğer karakteristik özelliği, oluşan triazin halkalarının

simetrisinden kaynaklanan son derece düşük polaritedir. Epoksilerle kıyaslandıklarında siyanatlar çok daha hidrofobiktir ve k rleŒmiŒ saf reçineler 0.5%-2.5% gibi son derece d Œ k nem tutma özelliği gösterirler[7]. Siyanat esterlerinin d Œ k gaz salınımı k rleŒme sırasında uçucu maddelerin açığa çıkmaması ve doğal hidrofobik yapıya bağlıdır[8]. Tüm bu özelliklerinin yanı sıra siyanat esterleri çapraz bağlı siyanurat ağ yağısında polaritenin olmamasına bağlı olarak son derece d Œ k dielektrik sabitleri ve dağılım faktörlerine sahiptir[6]. Tüm bu dikkat çekici özelliklerine rağmen kırılma dayanıklılığını arttırıcı bir takım modifikasyonlara gereksinim vardır. Siyanat esterleri polisülfon, poli(eters lfon), poli(eter-imid) gibi termoplastikler ile modifiye edilerek saĐlamlaştırılmıŒtır[9,10,11]. Ancak bu termoplastikler baŒlagı  malzemesinde çok zor dağılmakta ve viskoziteyi çok hızlı biçimde d Œ rmektedirler. Siyanat esterleri ile epoksi reçinelerin karıŒtırılması ile daha sağlam ve ucuz malzemeler elde edilmiŒtir.

Epoksi reçineler, metal yüzeylerine iyi yapıŒabilen, sertleŒme iŒleminden sonra hacminde belirgin bir deĐiŒim göstermeyen, boyutları bozulmayan, malzeme yorulmasına ve kimyasal malzemelere karŒı dayanımı yüksek, termal, ısıl, elektrik ve mekanik özellikleri son derece kuvvetli malzemelerdir[12]. Ancak yüksek çapraz bağ yoğunlukları nedeniyle genellikle kırılgan yapıdadırlar[13]. Epoksi reçinelerin sahip olduğu bu dezavantajı ortadan kaldırmak için kullanılan en yaygın iki yöntem reçine içerisine fonksiyonlandırılmıŒ reaktif kauçuk ya da termoplastiklerin katılmasıdır. Ancak yapılan  alıŒmalarda elde edilen blendlerin camsı ge iŒ sıcaklığı ve mekanik dayanımı çoğu kez d Œt Đu g zlenmiŒtir[14,15]. Özellikle termoplastikler ve epoksi reçinelerin karıŒtırılması sırasında yüksek viskozite farkı nedeniyle iŒleme problemlerinin doğması da baŒlı baŒına bir sorundur. Tüm bu nedenlerle araŒtırmalar yeni bir tür malzeme olan sıvı kristalin epoksi reçineler üzerinde yoĐunlaŒmaktadır. Sıvı kristalin epoksi reçineler, termoset ve sıvı kristal oluŒturma yeteneğinin birleŒiminden dolayı çok deĐiŒik özellikler sergilerler[16]. Epoksi reçinelere kıyasla çapraz bağlı sıvı kristalin epoksiler d zenlenmiŒ yapılarına bağlı olarak anizotropik yönlenme, yüksek modül

ve gerilme kuvveti, düşük termal genleşme katsayıları sertleşme sırasında düşük büzülme ve düşük dielektrik sabiti gibi özelliklere sahiptir[17,18].

Birçok araştırma grubu sıvı kristalin termosetlerin sentezi, sertleşme davranışları ve mekanik özelliklerini incelemektedir. Bu bağlamda farklı mezojenik birimlere ve reaktif uç gruplara sahip birçok sıvı kristalin termoset hazırlanmıştır. Farklı aromatik yapıya sahip epoksi reçineler birçok araştırma grubu tarafından incelenmiştir. Mallon ve arkadaşları ana zincirleri üzerinde aromatik ester birimlerine sahip sıvı kristalin epoksi reçineler (LCE) sentezlemişlerdir[19]. Bifenol, azin ve binaftil epoksi reçinelerle kıyaslandığında LCE'ler kontrol edilebilir sertleşme oranına, yüksek termal ve kimyasal dayanıma ve üstün mekanik özelliklere sahip malzemelerdir[20]. LC kristalin epoksi reçineler yüksek mezomorfik özelliklere sahip olmalarının yanında basit prosesler kullanarak yüksek verimde elde edilebilmektedir. Tüm bu özellikleri nedeniyle LCE lerin siyanat esterler ile modifikasyonu sonucu üstün özellikli malzemeler hazırlanabilir.

### **1.3 Hipotez**

Dünyada uzay/uçak, kompozit ve elektronik endüstrilerinde kullanılan yüksek performanslı malzemelerin başında, düşük nem absorpsiyonuna, mükemmel elektrik özelliklerine, iyi alev alma karakteristiğine, üstün mekanik ve ısıl oksitlenme özelliklerine, yüksek dayanım/düşük maliyet oranına sahip polimerler gelmektedir. Bu projenin konusu epoksi uç gruplarına sahip sıvı kristalin reçineler(LCE) ile çeşitli aromatik siyanat esterlerinin sentezlenmesi, sentezlenen siyanat esterleri ile LCE'leri kürleştirme işleminden sonra elde edilen malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerinin incelenerek optimum özellikleri sağlayan polimer alaşımının bulunmasıdır.

Elde edilecek polimer alaşımlarının termal, fiziksel ve mekanik özellikleri, monomerlerin kimyasal kompozisyonlarında gerçekleştirilebilen çeşitlilikler ile kolayca ayarlanabilir olması nedeniyle uzay/uçak, kompozit ve elektronik endüstrilerinde kullanılacak en uygun malzemeler olarak ön plana çıkmaktadır.

Yüksek performanslı malzemeler geliştirilirken bazı parametreler dikkatle planlanmalıdır.

Bu parametreler;

- nem absorpsiyonu,
- elektrik özellikler,
- yanma geciktirici karakter,
- mekanik özellikler,
- ısıl oksitlenme özellikleri olarak sıralanabilir. Bu parametreler dikkate alınarak bu projede yüksek performanslı epoksi/siyanat ester alaşımlar hazırlanacaktır. Kullanılacak başlangıç malzemeleri özellikle yangın geciktirici özelliği olan fosfor grupları içeren ve bu bağlamda tercih edilen malzemelerdir.

Ayrıca dizayn edilecek LCE ve siyanat esterleri ile uygun formülasyonlar hazırlanarak kürleştirilecek ve hazırlanacak alaşımların karakterizasyonları yapılacaktır. Mezojenik LEC'lerin kürleşme prosesi, morfoloji, şekillendirilebilme özellikleri, termal ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisi incelenecektir.

## 2. GENEL BİLGİLER

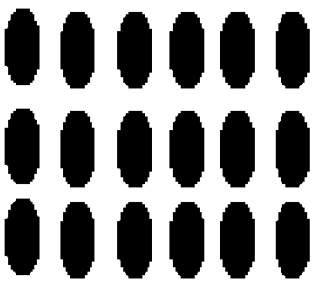

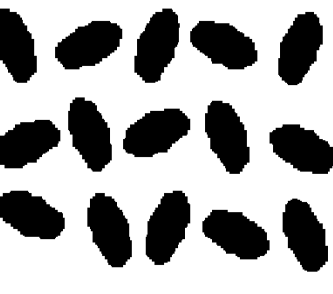
### 2.1 Sıvı Kristaller

#### 2.1.1 Sıvı kristal nedir?

Maddelerin nerdeyse tamamı molekül yapılarına göre farklılıklar göstermekte ve molekül yapısındaki bu farklılıklar maddeye özgü hal değişimleri sunmaktadır. Örneğin su molekülleri 100°C’de kaynar ve buharlaşıp gaz halini alırken, 0°C’de de donarak katı hal alır. Bazı maddeler de ise katı, sıvı ve gaz hali dışında daha farklı haller sergilerler. Bu istisnai davranışta malzeme ne katı ne de sıvı halde olmayıp bu iki halin arasında bir durum sergiler. Kristal örgüye sahip katılarda molekül içi titreşimler çok azdır. Buna karşın sıvılarda, moleküllerin sabit bir düzenleri yoktur. Moleküllerin ne düzenli bir şekilleri ne de belli bir moleküler eksenleri vardır. Gelişi güzel sıralanmışlardır ve sürekli hareket halindedirler. Yapılan araştırmalar sonucu ise bazı maddelerin sıvılardan daha fazla moleküler düzenlenmeye sahip oldukları bunun yanı sıra kristallerin genel özelliklerini taşıdıkları saptanmıştır. Hem sıvı hem de katı maddelerin özelliklerini taşıyan bu tür malzemeler sıvı kristal olarak tanımlanmıştır.

Bu malzemelerin varlığı 1888’de Avusturyalı bitki bilimci Friedrich Reinitzer tarafından keşfedilmiştir. Bu malzemeler manyetik, elektrik ya da mekanik alanlarda makroskobik olarak hizalanmış olduklarında anizotropik özellik gösterirler.

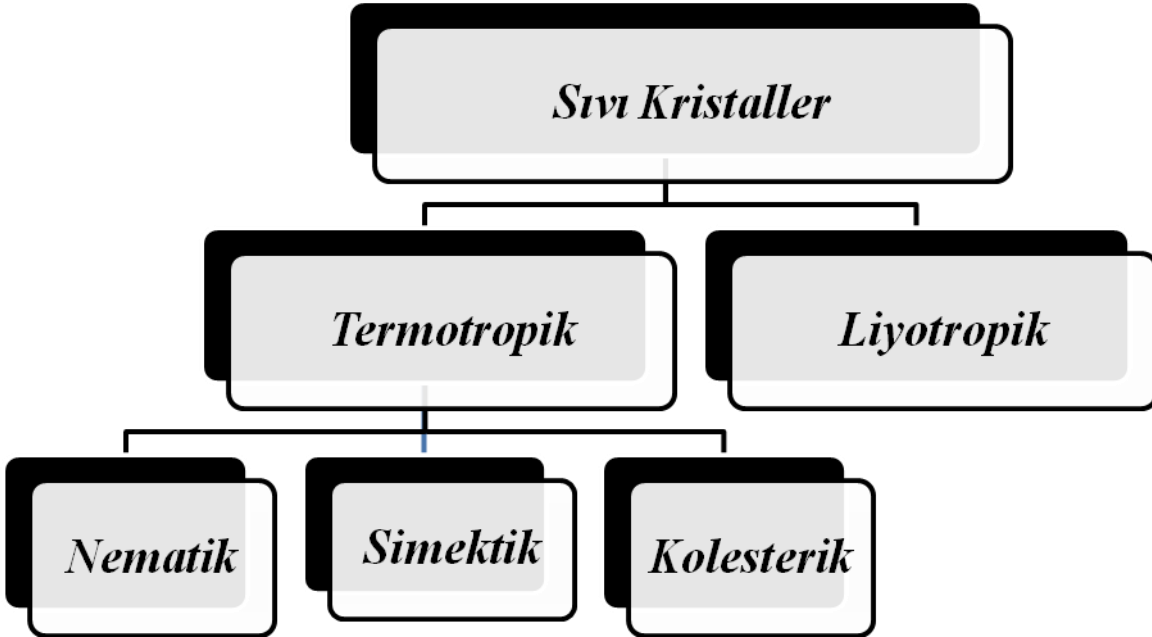
Anizotropik olduğu belirlenen bu malzemelerin sıcaklığı arttıkça katı yapıda ki üç boyutlu kristal örgü yapısının 2 boyuta indirgendiği ve sıcaklığın bir miktar daha artırılması ile örgü yapısına ait bağların koparak kaybolduğu ve izotropik sıvı hale geçtiği tespit edilmiştir.

		
<b>KATI</b>	<b>SIVI KRİSTAL</b>	<b>SIVI</b>

Şekil 2. 1 : Farklı Fazlarda Moleküllerin Konumları

### 2.1.2 Sıvı Kristallerin Çeşitleri

Sıvı kristaller oluşum sebeplerine bağlı olarak termotropik ve liyotropik olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar.



Şekil 2. 2 : Sıvı kristal çeşitleri

#### 2.1.2.1 Liyotropik sıvı kristaller

Bu grupta faz değişiminin temel etkeni konsantrasyondur. Liyotropik sıvı kristal yapılar iki veya çok bileşenli sistemlerden meydana gelirler. Belirli konsantrasyon ve sıcaklık aralıklarında izotropik ve anizotropik fazların türlerini gösterirler.

### **2.1.2.2 Termotropik sıvı kristaller**

Termotropik sıvı kristallerde fazların değişimi sıcaklığa bağlıdır. Kristal yapı ısıtıldığında izotropik sıvıya doğru olan geçişte tek basamaklı bir geçiş yerine birkaç ara faz oluşturur. Sıvı kristaller termotropik özelliklerine göre smektik, nematik ve kolestrik olmak üzere üçe ayrılırlar;

#### **Simektik sıvı kristaller**

Simektik yapıda moleküllerin katmanlı bir konum sergiledikleri bilinmektedir. Simektik fazdaki moleküller de yönelim düzeni yanına ek olarak konumsal düzen de söz konusudur. Bu sebeple moleküllerin kendi etraflarında dönmeleri serbest olmakla birlikte tabakalar arasındaki geçişleri yoktur. Yani smektik türde hem doğrultu hem de yatay düzlemde düzen söz konusudur. Bu fazda tabaka düzlemlerinin birbiri üzerinden serbestçe hareket edebildikleri varsayılmaktadır[21-22].

Simektik yapılar farklı türleriyle sınıflandırılırlar A,B,C vb. ile simgelenen dokuz farklı tipte simektik alt sınıf kategorize edilmiştir. Bu sınıflandırmalar X-ışını kırınım deneyleri (XRD) ve polarize ışık mikroskopu (POM) ile saptanmıştır. Simektik A fazında moleküller tabaka düzlemine dik olacak şekilde yönelirken, Simektik C fazında moleküllerin yönelimi tabaka düzlemiyle açı yapmaktadır. Simektik B fazı ise hegzogonal bir paketleme düzeni göstermektedir ve bu fazın bazı özellikleri sıvı kristalden çok katı kristale benzemektedir.

#### **Nematik sıvı kristaller**

Yataydaki tabakaların bozulup sadece doğrultuda yönelim düzeninin var olduğu yapılardır. Yapıdaki moleküller üç yönde hareketlidir ve bir eksen etrafında dönebilirler. Nematik yapı diğer sıvı kristal türleri içerisinde en düzensiz yapıdır.

#### **Kolesterik sıvı kristaller**

Kolesterik sıvı kristaller, bir ortamda moleküllerin doğrultu boyunca yönelimleri söz konusu olmakla beraber doğrultu, ortam içerisinde sabit kalmayarak *helisel* bir dönüş sergilemektedir.

Her bir tabakada farklı yatay dizilim fakat aynı doğrultu söz konusudur. Buradaki her bir tabaka nematik benzeri bir yapı sergiler. Moleküllerin tabakalar arası geçişi mümkündür ve moleküllerdeki yönelim değişimi madde boyunca helisel burulma göstermektedir. Aynı yönelim turunu tamamlayan tabakalar arasındaki mesafe, helis adımı olarak adlandırılır. *Helis adımı* görünür bölgedeki ışığın dalga boyu ile karşılaştırılabilir büyüklüktedir[22].

### 2.1.3 Sıvı Kristalleri İnceleme Metodları

- Polarize Optik Mikroskop (POM)
- Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)
- X-Işını Kırınım Cihazı (XRD)

#### 2.1.3.1 Polarize optik mikroskop

Polarize Optik Mikroskop (POM), Otto Lehmann tarafından 1877 yılında sıvı kristallerin faz geçişlerini araştırmak için icat edilmiştir.

Polarize optik mikroskobu, yeni sentezlenmiş mezojenik materyallerin karakterizasyonunun yapılabilmesi için kullanılan temel araçlardan biridir. POM ile kombinasyon şeklinde kullanılan diferansiyel tarama kalorimetri cihazı (DSC) ve X-ışın cihazları bulunmaktadır.

POM tekstür çalışmaları için kullanılır. *Tekstür*, polarize mikroskobu ile yapılan incelemelerde özgün sıvı kristal motifleridir. POM'da bir ışık kaynağı vardır. Bu karakteristik bir dalga boyunda çoğularak beyaz ışık yayan halojen lambadır. Aynalar aracılığı ile bu ışığın lensten artarak geçmesi sağlanır. Işık polarizöre gelerek 360° döner. Ayrıca dalga boyu seçiciliğini sağlayan filtre vardır. Bu şekilde bant genişliğinin azalması sağlanır[23].

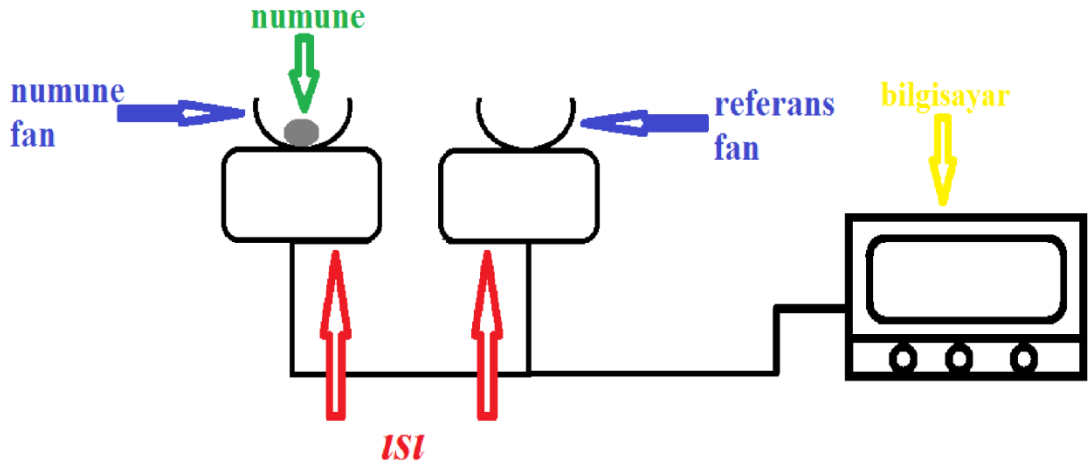
Daha sonra ışık kondensatörden geçer. Kondensatör, tüm ışığı üzerinde toplayarak ışığın devamlı aydınlık kalmasını sağlar. Bu nedenle ışığın geçtiği delik en doğru genişlikte olmalıdır. Çünkü eğer olması gerekenden daha küçükse sonuçlarda görüntü bozukluğu olur. Ayırma gücü düşer ve görüntü çok karanlık olur. Ancak çok geniş olursa, ışık sapar ve görüntü bulanıklaşır, lekelenir ve ayırma gücü düşer. Bu sebeple cihazın ayarları iyi yapılmalıdır. Daha sonra ışık dönebilen yüzeyden geçerek örneğin bulunduğu kısma gelir. Burada örnek istenilen sıcaklığa ayarlanabilir. Örnekten gelen ışın objektiften geçer. Bu kısım mikroskobun bir başka önemli kısmıdır. Örneğin tanınmasında objektiften gelen görüntünün önemi çok büyüktür ve



bu nedenle bir mikroskop alırken dikkat edilmesi gereken en önemli yerdir. Objektiften geçen ışın analizöre gelir. ikinci polarizör genellikle onu 360° daha döndürür. Ama bazen bu gerekmez. Analizör polarizöre göre yönlendirilir. Merceğe gelen görüntü merceğ tarafından genellikle 10 katı kadar büyütülür. Görüntünün anlaşılır olması sağlanır[24].

### 2.1.3.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

DSC termoanalitik teknik ile çalışan bir cihazdır. E.S. Watson ve M.J. O'Neill tarafından 1960'da geliştirilmiştir. Bu cihazla 1963'de Pittsburgh konferansından sonra analitik ve spektroskopik çalışmalara başlanmıştır. Diferansiyel Tarama Kalorimetri Cihazı, numune ve referansın ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu halinde inceleyen termal bir yöntem olarak tanımlanır[24,25]. Şekil 2.3'te diferansiyel taramalı kalorimetrelerin çalışma prensibi gösterilmiştir.



Şekil 2.3 : Bir DSC' nin Çalışma Prensibi.

DSC ölçümleri, hem maddenin termodinamik özelliklerinin, faz değişim sıcaklıklarının, entalpilerinin ve spesifik ısılarının ölçülmesine hem de saflık testine olanak sağlar.

DSC'nin en iyi çalışmaları faz geçiş sıcaklıklarının saptanmasında yapılır. Örneğin, erime noktasının, camsı geçiş sıcaklığının veya ekzotermik bozulmaların tayininde kullanılır. DSC cihazı sıvı kristallerin karakterizasyonunda da kullanılır. DSC kullanımı ile küçük bir enerji değişimi sağlayarak sıvı fazdan sıvı kristal faza geçiş ve sıvı kristalden katı faza geçişin sıcaklık değişiminden faydalanılır.

### **2.1.3.3 X-Işını kırınım cihazı (XRD)**

X-Işını Kırınım Cihazı maddeleri yakmadan veya parçalama olmaksızın analiz edebilen bir cihazdır. Bu yöntemle maddenin geometrisi ve şekli ortaya çıkar. Örneğe gönderdiği yüksek enerjili X ışını sayesinde madde üzerinde kırınım uğramasıyla örneğin kristal hücrelerinin şeklini net bir şekilde gösterir. Bu şekilde kristal maddelerin yapıları ortaya çıkar.

XRD' yi çok kullanışlı yapan, kristal yapılarında parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasıdır.

### **2.1.4 Sıvı Kristallerin Kullanım Alanları**

1970 ve 1980' ler de sıvı kristal çalışmalarında patlama yaşanmış ve sıvı kristallerin teknoloji alanına geçmesiyle televizyon ve bilgisayar ekranlarında kullanılmaya başlanmıştır.

Günümüzde sıvı kristaller, düşük enerji harcama özelliği ve az alan kaplamaları sebebiyle diğer teknolojik materyallere alternatif olarak görölmektedir. Son zamanlarda, sıvı kristaller LCD (Liquid Crystal Displays) olarak bilinen, yüksek içerikli, düşük güçle çalışan, dayanıklı, düz panel göstergelerde bulunan yüksek teknolojiye sahip materyaller olarak kullanılmaktadır[24].

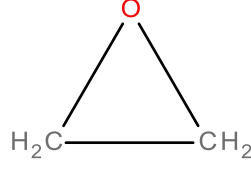
## **2.2 Epoksi Reçineler**

### **2.2.1 Epoksi Reçine Nedir?**

Epoksi reçineler üstün yapışma krozyon direnci ve diğer termosetler gibi fiziksel ve mekanik özellikleri nedeniyle ticari açıdan önemli bir mühendislik malzemesidirler.

Epoksi reçinesi ilk 1930'lu yılların sonunda Amerika ve İsveçli bilim adamları tarafından sentezlenmiştir. Hakkında verilen ilk bilgi 1943'te patent literatüründe yayınlanmış ve 1953'te sanayi üretimi başlamıştır. Son yıllarda epoksi reçinelerin çeşit ve üretim miktarları çok fazla artmıştır.

Epoksi reçineleri adını yapısında bulunan epoksi fonksiyonel gruplarından almıştır.



Şekil 2. 4 : Epoksi Fonksiyonel Grubu

Epoksi grubu, epoksi reçinenenin bir molekülünde bir veya birden fazla bulunur. Epoksi reçineler şekilde görüldüğü gibi eteri andıran oksijen bağlarına sahiptirler.

### 2.2.2 Epoksi Reçinelerinin Özellikleri

Epoksi diğer polimer matrislere göre pahalı olmasına rağmen, kompozitler için en çok tercih edilen polimer matristir. Epoksilerin en çok kullanılan polimer matris olmasının başlıca sebepleri;

- Üstün yapışma kabiliyetleri
- Aşınma direnci
- Yüksek sıcaklıkta iyi mekanik ve fiziksel performans
- Çekme ve darbe dayanımları yüksek olması
- Oda sıcaklığında katılaşabilmeleri
- Düşük viskozite
- Kürleşme süresince uçuculuğunun düşük olması
- Yüksek kimyasal ve elektriksel direnç

Epoksiler çapraz bağlanırken uçucu madde oluşmaz, çapraz bağlanma sonrası büzülme oranları da (%1-5) düşüktür. Ancak fiyatları yüksektir ve pişirme süreleri uzundur. Pişirme süresini kısaltmak için hızlandırıcılar kullanılarak çapraz bağlanma tepkimeleri hızlandırılır. Kullanım sıcaklık aralıkları polimer yapısına bağlı olarak 150°C' ye kadar çıkabilmektedir[26-27].

En çok kullanılan epoksi reçineleri alkali katalizör eşliğinde epiklorohidrin ile bisfenol-A'nın reaksiyonu ile elde edilir.

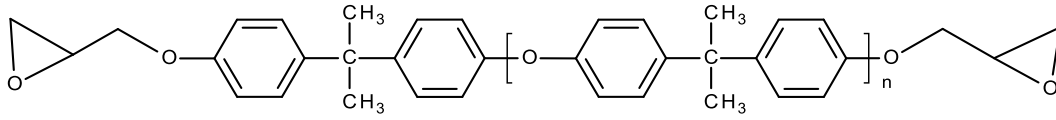
## 2.2.3 Epoksi Reçinelerin Çeşitleri

### 2.2.3.1 Di- ve polifenol bazlı epoksi reçineler

Bunlara bisfenollerin ve polifenollerin glisidil eterleri de denir. Bu tür epoksi reçineler başlıca *p,p*-dihidroksidifenilmetan, *p,p*-dihidroksidifenilsulfon, *p,p*-dihidroksifenilpropan, fenol-formaldehit veya polifenollerden üretilerek kullanılır.

Epoksi reçinelerinin arasında en çok üretilen ve tüketilen epoksi reçinesi bisfenol-A maddesinden yola çıkılarak yapılır. Üretim kapasitesi toplam epoksi reçine üretiminin %75' i kadardır.

Bisfenol A (BisA) esaslı epoksi reçine üretiminde alkali tuz haline getirilmiş BisA, epiklorhidrin ile tepkimeye sokularak bir halohidrin türevi oluşturulur. Elde edilen halohidrin türevi, stokiyometrik oranda NaOH ile tepkimeye sokularak epoksi reçine elde edilir. BisA esaslı epoksi reçine sentezinde zincir uzunluğu arttıkça epoksi içeriği yani son üründe çapraz bağ yoğunluğu düşer. Tepkime sırasında zincir uzamasını engellemek için kullanılacak epiklorhidrin miktarı stokiyometrik orandan en az %50 daha fazla olacak şekilde kullanılmalıdır. Tepkime sonrasında epiklorhidrinin fazlası ortamdaki uzaklaştırılır.



Şekil 2. 5 : Bis Fenol-A esaslı epoksi reçine yapısı

Epoksi reçinelerinin olağanüstü özellikleri bisfenol-A dan kaynaklanır. Değişik türde fenoller kullanarak çok daha farklı özelliklere sahip epoksi reçineler elde edilir. Teorik olarak bir epoksi reçinenin her iki ucunda da epoksi grubu olduğu kabul edilir. Fakat bunu sağlamak pek mümkün değildir. Molekülün bir ucunda daha önce fenolün sodyumla tepkimeye girmemiş hidroksil grubu, tepkimeye girmemiş klorohidrin molekülü, veya epoksi grubunun kırılmasından kaynaklanan glikol grupları bulunabilir.

### 2.2.3.2 Alifatik bis- ve polialkol bazlı epoksi reçineler

Alifatik alkollerden etilen glikol, gliserin vb.'den uygun epoksi bileşikleri yardımıyla glisidil eterleri elde edilir.

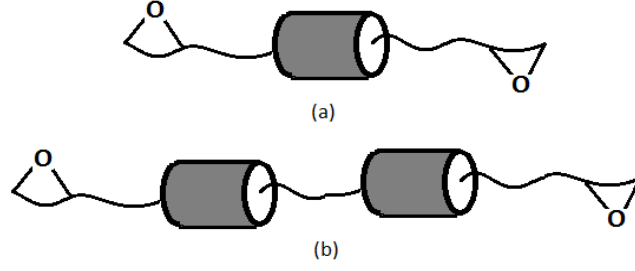
### **2.2.3.3 Doymamış alifatik ve siklo alifatik epoksi reçineler**

Bu sınıftaki epoksi reçineler lake ve emaye üretiminde önemlidirler. Bu bileşikler alken ve sikloalkenlerin peroksikarboksilik asitlerle tepkimeleri sonucu elde edilirler. Örneğin oligobütadien %40 peroksikarboksilik asitle kloroform ortamda 50 – 55 °C de oksitlenerek uygun epoksi reçineye dönüşür. Bu proses iki basamakta yürütülür. Önce peroksikarboksilik sentezlenir, ikinci basamakta epoksi bileşikler elde edilir. Ancak tek basamaklı yöntem de mevcuttur. Bu yöntemde %30 – 50 hidrojen peroksitin asetik asitle karışımı kullanılarak doymamış grup içeren bileşik yükseltgenir. Başka bir yöntemde alken ve sikloalkenler havanın oksijeni, aldehytler ve belli katalizörlerin varlığında oksitlenerek epoksi yapısına çevrilebilir[28].

## **2.3 Sıvı Esaslı Kristal Epoksiler**

Epoksi esaslı başlangıç maddelerinin çapraz bağlanması ile elde edilen anizotropik polimer ağ yapıları üzerlerinde en çok çalışılan malzeme sınıfını oluşturmaktadır. 1980 li yıllardan itibaren bu tür malzemelerin sentezi çapraz bağlanmaları hakkında birçok patent alınmıştır[29,30]. Tüm bu malzemeler epoksi uç gruplarına sahip mesojenik monomerler olup 4-hidroksi benzoat, 4-hidroksifenil, bifenil-4,4'-diol ve 4,4'-dihidroksi- $\alpha$ -metilstilben' nin diglisidil eterleri en dikkat çeken türleridir. Bu malzemelerin kürleştirilmesi ile elde edilen ağ yapıların, monomerler tarafından sağlanan sıvı kristal özelliğini mesojenik olmayan kürleştirme ajanlarına rağmen sürdürdükleri gözlenmiştir. Şimdiye kadar birçok saklı mesojen grubu içeren epoksi monomer/oligomerleri sentezlenmiş, kürleşme reaksiyonları incelenmiş ve anizotropik yapıların oluşumu analiz edilmiştir[31-35].

Sıvı kristal esaslı polimerik sistemlerde kullanılan epoksi monomerler çoğunlukla düşük molekül ağırlıklı sıvı kristallerdir. Mezojenler çoğunlukla çubuk şeklindeki aromatik gruplardan oluşmakta, esnek yan zincirler ise epoksi uç grupları ile sağlanmaktadır. İkiz sıvı kristal molekül olarak adlandırılan bir başka monomer türünde ise iki mezojenik grup esnek bir zincirle ayrılmakta ve epoksi uç grupları ile sonlanmaktadır[8-10].



**Şekil 2. 6 :** (a) Mezojenik epoksi monomerin yapısı (b) ikiz sıvı kristal molekülünün yapısı

Sıvı kristalin diepoksi monomerlerde bulunan en yaygın mezojen gruplar Tablo 1 'de verilmiştir.

Başlangıç maddelerinin sentezi Bisfenol-A esaslı epoksi reçinelerde olduğu gibi mezojenik diollerin çoğunlukla epiklorohidrin olmak üzere epoksi bileşikleri ile reaksiyonuna dayanır[31,34,38,39-48]. Yapılan bazı çalışmalarda ise mezojenik dikarboksilik asit ya da asit klorürleri glisidol ile reaksiyona sokularak sıvı kristal epoksiler sentezlenmiştir[35]. Ancak bu reaksiyonlarda istenen yapınının yanı sıra oligomerik yapılarda oluşmaktadır[40,49]. Epoksi halkasının mezojenik yapılara katılması için kullanılan bir başka yöntem ise mezojenik diolefinlerin oksidasyonudur[50-55]. Sıvı kristalin özellikler mezojen ve epoksi gruplarını birbirine bağlayan ayırıcı kısmın uzunluğu ve esnekliğine bağlıdır. Ayırıcı grubun uzunluğu oluşacak polimerik ağ yapının da özelliklerini etkilemektedir. Epiklorohidrin kullanarak gerçekleştirilen polikondenzasyon tepkimelerinde esnek ayırıcı grubun uzunluğu sabitken, çift bağların oksidasyonu ile gerçekleştirilen tepkimelerde ayırıcı grup daha esnekken gelişigüzel bir uzunluğa sahiptir. Esnek zincirlerin uzunluğu moleküllerin oryantasyonunu kolaylaştırırken faz geçiş sıcaklığını, çapraz bağ yoğunluğunu ve ağ yapının rijitliğini düşürürler. Genel olarak 5 karbon atomundan daha uzun alifatik zincirlerden ya da oksoetilen kısımlardan oluşan ağ yapılar yarı rijit olarak adlandırılmaktadır[56]. Sistemin elastikliği mezojenik grupların boyut ve rijitliğine, çapraz bağlanma reaksiyonunun türüne, kürleştirme ajanının cinsine ve çapraz bağ yoğunluğuna da bağlı olduğundan yapılan bu sınıflandırma kesin değildir. Tüm bu saydığımız etmenler ağ yapı içindeki mezojenik grupların konsantrasyonunu etkilemektedir. Bilinen mezojenik epoksi monomerlerin büyük çoğunluğu nematik faz geçişi sergilerler ve bu düzenlenme kürleşme sırasında da korunur.

Tablo 1: Çeşitli Mezojenik Gruplar

ÇEŞİTLİ MEZOJENİK GRUPLAR	
	 R= H, Cl, CH <sub>3</sub>
	 R= H, CH <sub>3</sub>
	 R=H or CH <sub>3</sub>
	 R= -O(CH <sub>2</sub> ) <sub>n-1</sub> CH <sub>3</sub> ; n=6-9
	 R= -COOC <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> ; n=4,6,8,10,12
	R:
	R= H, CH <sub>3</sub>

Nematik yapıların yanı sıra bazı monomerlerin simektik yapı oluşturdukları da gözlenmiştir[36,37,40,51,57]. Monomerlerin yapısı dışında ürünün düzenlenme türünü etkileyen başka faktörler de mevcuttur. Bu faktörler;

- proses sıcaklığı (bazı reaksiyonlar ekzotermiktir)
- kürleştirme reaksiyonunun türü
- dış yönlendirici alanların varlığı (elektrik ve manyetik alanlar)
- kullanılan kalıbın yüzey özellikleri olarak sıralanabilirler.

Mezojenik sistemlerin çapraz bağlanma reaksiyonları yaygın olarak kullanılan ticari epoksi reçinelere benzer şekilde ilerler. Klasik türdeki epoksi reçinelerin çapraz bağlanma reaksiyonlarında epoksi ve sekonder hidroksil grupları olmak üzere iki tür fonksiyonel grup etkir. Kürleme reaksiyonu, kürleme ajanının (sertleştirici) polikatılma reaksiyonları vasıtasıyla ağ yapıya katılması ile gerçekleşir. Tercihen primer, sekonder ve aromatik aminler ile dikarboksilik veya multikarboksilik asitlerin sertleştirici olarak kullanılmasının yanında difenoller, polifenoller ve polimerkaptanlar da kullanılmaktadır[58]. Sertleştiricinin fonksiyonallitesi ağ yapıdaki çapraz bağ yoğunluğunu doğrudan etkilemektedir. Bazı durumlarda Lewis asitleri (bor triflorür vs ) ya da Lewis bazları (tersiyer aminler vs.) gibi aktif hidrojen atomu içermeyen bileşikler de sertleştirici olarak kullanılmaktadır. Bu bileşikler sırası ile katyonik ve anyonik polimerizasyonların başlatıcıları gibi davranırlar ancak ağ yapı içerisinde kalmazlar. Asit anhidritler hidroksil grupları ile reaksiyona girerek çapraz bağ yoğunluğunu arttıırırlar[58]. Benzer yöntemler sıvı kristallerin özel yapılarını korumak kaydıyla sıvı kristal epoksilerin kürleştirme reaksiyonlarında da gerçekleşmektedir. Bir sertleştirici seçerken unutulmaması gereken noktalardan biri de sertleştiricinin ağ yapının parçası olduğu an ağ yapıyı seyreletecek ve böylece ağ yapının camsı geçiş sıcaklığının (Tg) düşmesine neden olacak olmasıdır. Bu nedenle aromatik sertleştiriciler tercih edilmektedir. Mezojenik epoksi monomerlerinin bir çoğu uygun sertleştiricinin seçimini belirleyen yüksek faz geçiş sıcaklığına sahiptir. Sertleştiricilerin ortalama bir reaktivitesi olmalıdır. Bunun nedeni, sistem sıcaklığının kürleştirme sıcaklığına çıkarıldığında dönüşüm derecesinin, monomer moleküllerinin eş zamanlı ya da dış alan kaynaklı olarak düzenlenmelerini sağlayacak kadar düşük tutmaktır. Genellikle ekzotermik olan kürleme reaksiyonlarında sistem sıcaklığı asla izotroplaşma ya da parçalanma sıcaklığına kadar yükseltilmemelidir. Çapraz bağlı polimerler, başlatıcı olarak kullanılan dimetilbenzil amonyum klorür varlığında



anyonik polimerizasyonla, ya da yüksek sıcaklıklarda termal polimerizasyonla da elde edilmektedirler[35]. Literatürde bu yöntemle kürlenmiş sıvı kristal epoksi esaslı ağ yapıların sadece uzun alifatik ayırıcı gruplar içerdiği durumlarda anizotropik özellikler sergilediği gözlenmiştir[59,60]. Epoksi gruplarının kationik polimerizasyonu hakkında da bir çok çalışma yapılmıştır[50,54]. Bu yöntemde mezojenlerin zorunlu yönelimleri kolaylaşırken (moleküller polimerizasyondan önce yönlendirilir) prosesin de daha iyi kontrol edilmesi sağlanır. İyonik polimerizasyonlarda mezofazların oluşumunu etkilemeyecek şekilde düşük miktarlarda başlatıcı kullanılmaktadır. Yapılan birçok çalışmada alifatik aminlere göre daha düşük reaktiviteye sahip primer aromatik aminlerin kullanıldığı görülmektedir[31,33,34,39-43,49,53,]. Ağ yapısını oluşturmak için kullanılacak aminler epoksi gruplarına stokiyometrik oranda kullanılmalıdır. Aminler belirgin bir biçimde kütleyle etkileyerek sıvı kristalin düzeni bozabilirler. Genellikle bir monomer ve bir aminden oluşan bir sistem ısıtma boyunca sıvı kristal haline erişemez ancak reaksiyon polarize optik mikroskopla gözlendiğinde mezofazların karakteristik tekstürleri görülebilir. Tetra fonksiyonel aminler genellikle iki ekivalent primer amino grubu ile birlikte kullanılırlar. Farklı reaktiviteye sahip iki amin grubu içeren aminlerin uygulamaları düzende bir değişimi tercih eder (örneğin nematik bir monomer smektik bir düzene sahip ağ yapı oluşturabilir)[61]. Dikarboksilik asit anhidritleri ve siyanat esterleri ise daha az kullanılmaktadır. Kürleme koşullarını değiştirerek, ağ yapı ve alanların büyüklüğü kontrol edilebilir. Genellikle bir sıvı kristalin sistemin kürleştirme işlemi mezofazların geçiş sıcaklığı aralığındadır. Yani sıcaklık mezofazların geçiş aralığının üzerine çıktığında moleküler düzenin azaldığı görülmektedir. Birçok durumda prosesin başlarında sıvı kristalin faz gözlenmeyebilir. Bu durum stokiyometrik oranda sertleştirici kullanıldığında gözlenmektedir. Ancak reaksiyon sırasında sıvı kristalin yapılar tekrar ortaya çıkar. Bazı durumlarda çapraz bağlı yapıların oluşumunun; lineer zincirlerin çoğalması, dallanmış yapıların oluşması ve ağ yapının oluşması (jelleşme) olarak üç basamağı kapsadığı düşünülmektedir. Isıtmaya bağlı olarak, bu proses kompleks bir dinamik sistem olup erimeden sonra başlar ve ayrıca örneğin homojenliğine ve bileşenlerin bireysel özelliklerine bağlıdır. Fonksiyonel grupların dönüşümünün artması ve istenen çapraz bağ yoğunluğuna ulaşılabilmesi için örneğin yüksek sıcaklıklarda post-cure işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Bu durum tüm epoksi reçine çeşitleri için geçerlidir. Fotokimyasal olarak başlatılan bir çapraz bağlanma

prosesinde, proses sıcaklığı mezofazların var oldukları aralıkta değiştirilebilir. Sıcaklık fotobaşlatıcının termal kararlılığı ile sınırlıdır. Bir kuvvet alanı olmadan sertleştirilen örnekler çoğunlukla polidomain sıvı kristalin yapı içeren sistemler oluştururlar[44]. Mezojenik grupların varlığıyla oluşan anizotropi kaynaklı özelliklerin avantajlarından yararlanmak için sertleştirme işlemi tercihen manyetik veya elektrik alanında ya da özel olarak hazırlanmış bir yüzeyde gerçekleştirilmelidir. Böylece sertleşme işlemi ve rijit katı yapının oluşumu düzeni korumuş olur. Özel hücrelerde gerçekleştirilen ovma işlemi sayesinde sağlanan mekanik yönelme de yönlendirilmiş malzemelerin elde edilmesini sağlar ancak bu durum düşük kalınlığa sahip malzemeler için geçerlidir[62]. Düzenlenme derecesi harici bir elektrik alan uygulayarak daha da arttırılabilir[63]. Manyetik alan altında da sertleştirme işlemleri incelenmiştir. Bu çalışmalarda güç alanları 1.45 ile 13.5 T arasında değişmektedir[35,57,64-67]. Manyetik alan tüm malzeme içindeki mesojenlerin yönelmesini sistemin 0.8-0.9 aralığında düzenlenme derecesine erişmesini sağlar. Manyetik alan altında sertleştirilen sistem, uygulanan alan boyunca düzenlenmiş monodomain bir yapıdadır[65]. Bu sistemler diğer polimerlerle kıyaslandığında mükemmel termal iletkenlik gösterirler. Polidomain bir sistemin kopma dayanımı izotropik bir sistemden daha yüksektir[44]. Bir başka deyişle domain boyutu ve düzenlenme derecesi arttıkça kopma dayanımı artmaktadır. Diğer taraftan mezojenlere bağlı yan grupların çekme mukavemeti, Young modülü ve kopma anındaki uzama gibi bazı mekanik özellikleri düşürdüğü de literatürde belirtilmiştir[45].

Sıvı kristalin diepoksi monomerleri bazı özel dolgu malzemeleri birlikte gelişmiş kompozitlerin hazırlanmasında da kullanılabilir. Yapılan birçok çalışmada sıvı kristal esaslı epoksi reçineler ve difenil alüminyum fosfat nanoçubuklar, polihedral oligomerik silseskioksanlar, karbon fiberler, nanotüpler, organo killer ve polianilin nanoçubuklar gibi özel dolgu malzemeleri ile hazırlanan malzemelerin sentezi ve özellikleri incelenmiştir[68-72]. Özellikle polianilin nano çubuklarının sertleştirme ajanı olarak davrandığı gözlenmiştir. Bu tip nano dolguların hazırlanan kompozitlerin termal kararlılığını ve elektrik iletkenliğini geliştirdiği belirlenmiştir. Sıvı kristal esaslı epoksiler anizotropik dolgular ile harmanlandıklarında dolgu tanecikleri bir ön düzenlenmeye zorlanmakta ve böylece son ürün eşsiz fiziksel (optik, elektrik...) özelliklere kavuşmaktadır.

## 2.4 Siyanat Esterleri

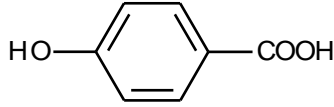
Düşük su absorpsiyonu, dielektirik sabiti ve ısı salınım hızı; cam, metal ve elyaf gibi yüzeylere mükemmel yapışması; çevre koşullarına karşı üstün dayanımı ve sertleşme sırasında kimyasal salınımı yapmama gibi eşsiz özellikleri nedeniyle siyanat esterleri araştırmacıların ilgisini çekmektedir [73,74]. Sahip oldukları bu özellikler nedeniyle yapıştırıcı ve kompozit matrisi olarak elektronik, uzay-havacılık gibi sektörlerde sıklıkla kullanılmaktadırlar. Özellikle aril siyanat bileşikleri (Ar-O-CN) fenolik yapıların da yardımıyla termal siklotrimerizasyona uğrayarak siyanuratları oluştururlar. Siklotrimerizasyon reaksiyonu üç boyutlu ağ yapıya sahip ve yüksek oranda çapraz bağlanmış aril siyanuratların oluşmasına neden olur. Sertleştirilmiş siyanat esterlerinin fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri kullanılan fenol ve siyanat monomerlerinin özelliklerine bağlıdır[75]. Tüm üstün özelliklerine rağmen bir çok termoset reçine gibi kırılgan bir yapıya sahiptirler. Siyanat esterlerinin dayanımlarını arttırmak için diğer polimerlerle alaşımlarını hazırlamak, dolgu malzemeleri ile takviye etmek ya da kimyasal olarak modifiye etmek gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Alaşım hazırlarken en çok kullanılan polimerler polisülfon, poli(eter imid), poliarilat ve poli(eter keton) gibi mühendislik termoplastikleridir[76,77,78]. Epoksi ve bismaleimid gibi termosetler ile hazırlanan alaşımların da siyanat esterlerin dayanımını arttırdığı gözlenmiştir[79,80,81,82].



### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

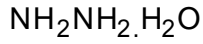
##### ❖P-Hidroksi Benzoik Asit (%99)



Alfa Aesar firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 138,12g/mol

##### ❖Hidrazin Hidrat (%80)

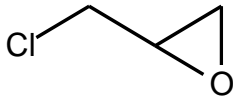


Merck firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 50 g/mol

Yoğunluk : 1,028 g/mL

##### ❖Epiklorohidrin (%99)



Alfa Aesar firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 92,53

Yoğunluk: 1,182g/mL

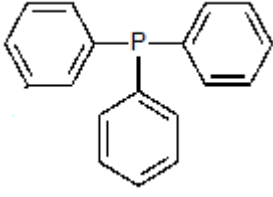
##### ❖Sodyum Hidroksit



GPR Rectapur firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 40,0 g/mol

❖ **Tri Fenil Fosfin (%97)**



Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 247 g/mol

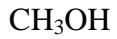
❖ **Hidrojen Peroksit (%36)**



Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 34 g/mol

❖ **Metanol**



Hipersolv Chromanorm firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 32,04 g/mol

Yoğunluk : 0,79 g/ mL

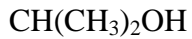
❖ **Etanol (%95)**



Tekel firmasından temin edildi. Kullanımdan önce susuz CaO ile 6 saat reflüks edildikten sonra destile edilerek kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 46 g/mol

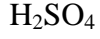
❖ **İzopropil Alkol**



Telkim firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 60 g/mol

❖ **Sülfürik Asit**



Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 98 g/mol

Yoğunluk : 1,84 g/ mL

❖ **Nitrik Asit (%65)**

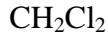


Carlo firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 65 g/mol

Yoğunluk : 1,4 g/ mL

❖ **Dikloro Metan**



Zag firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 84,93 g/mol

Yoğunluk : 1,33 g/mL

❖ **Potasyum Karbonat**



Zag firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

❖ **Sodyum Bikarbonat**



Zag firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

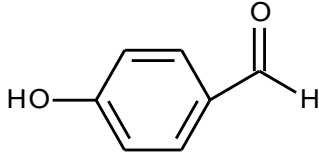
Molekül Ağırlığı : 84,01 g/mol

Yoğunluk : 2,22 g/cm<sup>3</sup>

❖ **Pd/Char Coal (katalizör)**

Alfa Aesar firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

❖ ***p*-Hidroksi Benzaldehit (%98)**

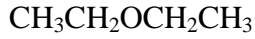


Alfa-Aesar firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 122,12 g/mol

Yoğunluk : 1,129 g/cm<sup>3</sup>

❖ **Dietil Eter**

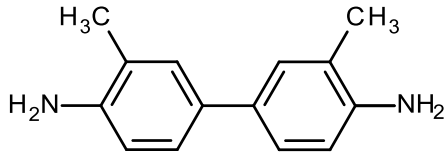


Tekkim firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 74 g/mol

Yoğunluk : 0,71 g/ mL

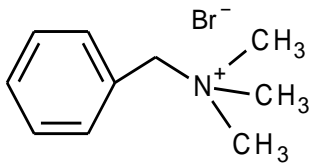
❖ **Tolidin (%98)**



Alfa Aesar firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 21,30 g/mol

❖ **Benzil Trimetil Amonyum Bromür**



Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

❖ **Magnezyum Turnings**



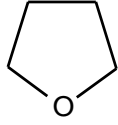
Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 24,31g/mol

Yoğunluk : 24,31g/cm<sup>3</sup>



❖ **Tetra Hidrofurana**

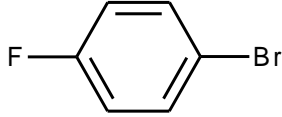


Carlo Erba firmasından temin edildi. Kullanılmadan önce benzofenon varlığında sodyum metali üzerinden destile edilerek kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 72,11g/mol

Yoğunluk : 0,885-0,893g/ mL

❖ **p-Bromo Floro Benzen (%99)**

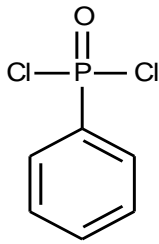


Alfa Aesar firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 175,01 g/mol

Yoğunluk : 1,604 g/cm<sup>3</sup>

❖ **Dikloro Fenil Fosfin Oksit (%97)**



Fluka firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 194,3g/mol

Yoğunluk : 1,393 g/cm<sup>3</sup>

❖ **Sodyum Bikarbonat**

NaHCO<sub>3</sub>

Zag firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 122, 12 g/mol

Yoğunluk : 2,22g/cm<sup>3</sup>

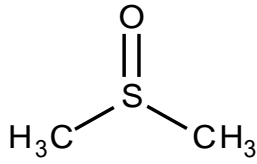
❖ **Hegzan**



Tekkim firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 86g/mol

❖ **DMSO (dimetilsülfoksit)**



Analytical Reagent firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 78,13g/mol

Yoğunluk : 1,10g/mL

❖ **Potasyum Hidroksit**



Zag firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 36 g/mol

❖ **Hidro Klorik Asit (%37)**

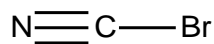


Merck firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 36,5g/mol

Yoğunluk : 1,19g/mL

❖ **Siyanojen Bromür**



Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 107,9 g/mol

### ❖ Trietil Amin

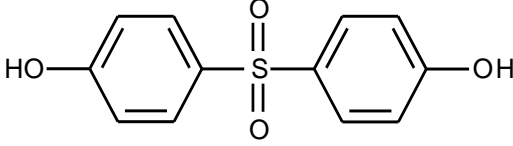
$N(CH_3CH_2)_3$

Merck firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı: 101,19 g/mol

Yoğunluk: 0,730 g/mL

### ❖ 4,4-Sülfonil Difenol



Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Hiç bir işlem uygulanmadan kullanıldı.

Molekül Ağırlığı : 250g/mol

## 3.2 Kullanılan Cihazlar

### 3.2.1 FT-IR Spektrometre

Perkin Elmer marka FT-IR spektrometresi kullanılmıştır.

### 3.2.2 H-NMR Spektrometre

Varian mercury-VX 400 MHz NMR spektrometresi kullanılmıştır.

### 3.2.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Seiko SII marka diferansiyel taramalı kalorimetre kullanılmıştır.

### 3.2.4 Polerize Optik Mikroskop (POM)

Eurekam 3.0 kamera ile donatılmış Bell marka MPL-1 model polerize ışık mikroskobu kullanılmıştır.

### 3.2.5 Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Cihazı

Seiko SII marka TGA kullanılmıştır.

## 3.2 Epoksi Tayin Yöntemi

### 3.3.1. Kullanılan Çözeltiler

0,1 N HClO<sub>4</sub> çözeltisi: 250 ml buzlu (glasiyel) asetik asit ve 9,69 ml % 65'lik perklorik asit 1 l'lik balonjojeye alınarak karıştırıldı. 50 ml asetik anhidrit ilave edildikten sonra çözelti buzlu asetik asit ile 1 l'ye tamamlandı. Et<sub>3</sub>N<sup>+</sup> Br<sup>-</sup> çözeltisi: 25 g Et<sub>3</sub>N<sup>+</sup> Br<sup>-</sup> 100 ml glasiyel asetik asit içerisinde çözüldü.

### 3.3.2. Yöntem

250 ml' lik bir erlen içerisine 0,50 g numune alındı. Üzerine 10–15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eklenerek numunenin çözünmesi sağlandı. Bu çözelti üzerine 10 ml Et<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> çözeltisi ve çok çok az miktarda kristal viyole indikatörü ilave edildi. Oluşan mavi renkli çözelti 0,1 N HClO<sub>4</sub> çözeltisiyle mavi renk yeşil renge dönüşene dek titre edildi. Titrasyonda 26,2 ml HClO<sub>4</sub> çözeltisi harcandı. Aynı işlemler numune kullanılmadan tekrar edildi. Aşağıdaki eşitliklerden yararlanılarak istenen değerler hesaplandı.

$$E = 4,3 \times V \times N / W \text{ (%Ağırlıkça epoksi içeriği)}$$

$$WEE = 43 \times 100 / E \text{ (Epoksi ekivalent)}$$

$$O = 16 / 43 \times E \text{ (% O)}$$

Sonuçlar;

$$E = 4,3 \times 16 \times 0,1 / 0,5 = 13,76 \text{ (%Ağırlıkça epoksi içeriği)}$$

$$WEE = 43 \times 100 / 13,76 = 312,5 \text{ (Epoksi ekivalent)}$$

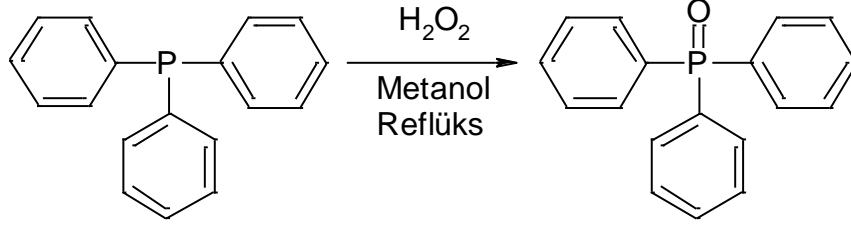
olarak bulundu.

## 3.4 Epoksi Uç Gruplu Sıvı Kristalin Reçinelerin Sentezi

### 3.4.1 Trifenil Fosfin Oksit (TPPO) Sentezi

2 litrelik balon içerisine 200 g (0.763 mol) trifenil fosfin (TPP), 325 ml hidrojen peroksit (%35) ve 400 ml metanol konuldu. Manyetik karıştırıcı ile yaklaşık 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen berrak çözelti 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sonra çözelti soğumaya bırakıldı ve yaklaşık 12 saat sonra beyaz kristallerin oluştuğu görüldü. Elde edilen kristaller süzülerek ayrıldı ve etüvde 100<sup>0</sup>C'de kurutuldu. Trifenil fosfin ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nin oluşturduğu kompleksi bozmak için etüvde 140<sup>0</sup>C de 48 saat daha bekletildi. Kompleks tamamen bozulduktan sonra

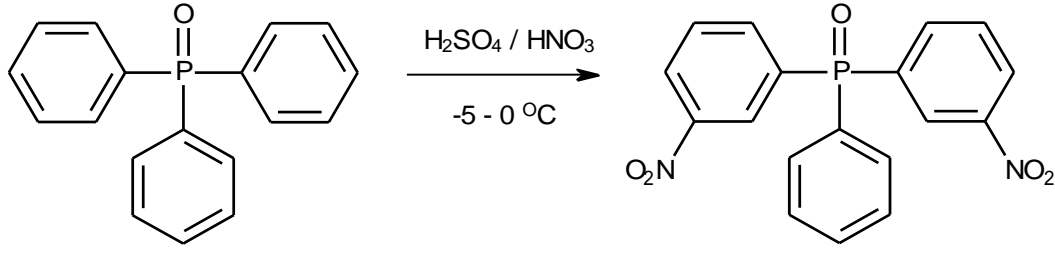
trifenil fosfin oksit etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Maddenin saflığı erime noktasına bakılarak belirlendi. (verim %83, En:155-158<sup>0</sup>C). Reaksiyonun ilerleyişi Şekil 3.1 'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 1 : TPPO Sentez Reaksiyonu.

### 3.4.2 Bis (3- Nitrofenil) Fenil Fosfin Oksidin (BNPPO) Sentezi

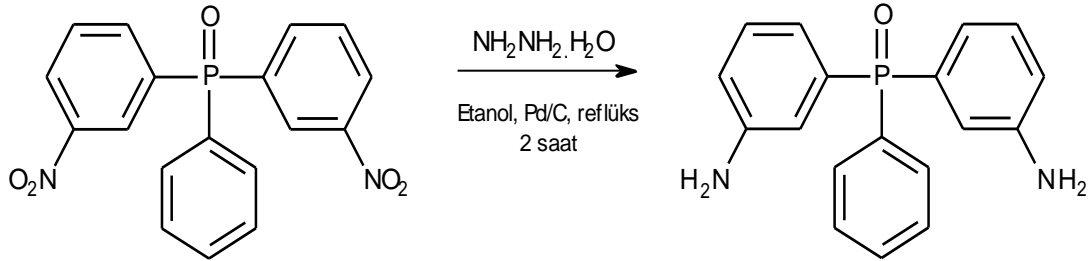
Reaksiyon sıcaklığı, izopropil alkol ve kuru buz karışımından elde edilen banyo ile maksimum -5 <sup>0</sup>C olacak şekilde ayarlandı. Azot girişi, damlatma hunisi ve mekanik karıştırıcı ile donatılmış üç boyunlu iki litrelik balon izopropil alkol ve kuru buz karışımının bulunduğu banyo içine yerleştirildi. Balon içerisine ilk önce 150 g (0.539 mol) TPPO konuldu, üzerine derişik sülfürik asit (350 ml) dikkatli bir şekilde ilave edildi. TPPO tamamen çözünene kadar karıştırıldı. Banyo içerisine yerleştirilmiş ayrı bir kaptaki 97.03 g (1.078 mol ) nitrik asit (%70) ve 195 ml sülfürik asit karıştırılarak soğutuldu. Bu karışım damlatma hunisi içerisine konuldu çok yavaş olarak damla damla balona ilave edildi. İlave işleminden sonra reaksiyon 3 saat daha -5 <sup>0</sup>C nin altında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan ürün buz-su karışımı üzerine dökülerek çöktürüldü. Buz eridiğinde dibe çöken sakızımsı kütle üzerindeki su dekante edilerek ayrıldı. Ayrılan katı madde dikloro metanda çözöldü (pH: 1-2). Dikloro metan çözeltisi sırasıyla 3 kez destile su, 3 kez %3 lük K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi ile yıkandı (pH: 9-10) ve tekrar 3 kez destile su ile pH : 6,5 oluncaya kadar yıkandı. Açık sarı renkli CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fazı sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) üzerinde kurutuldu. Evaporatörde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> düşük vakumda çekilerek uzaklaştırıldı. Elde edilen katı madde etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Saflaştırmada maddenin etanoldeki çözünürlüğü mononitro > dinitro > trinitro şeklindedir. Saflaştırılacak ürüne etanol eklenerek kaynama sıcaklığında 3 saat kaynatıldı, yaklaşık 50 <sup>0</sup>C ye soğutulduğunda çözünmeyen kısım (trinitro) süzülerek ayrıldı. Geride kalan etanol çözeltisi tekrar soğutulduğunda elde edilen kristaller 3 kez daha kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen açık sarı renkli kristaller (dinitro) vakum etüvünde 80 <sup>0</sup>C de 12 saat kurutuldu (verim %78, En:133<sup>0</sup>C). Reaksiyonun ilerleyişi Şekil 3.2 'te gösterilmiştir.



Şekil 3. 2 : BNPPPO' in sentezi reaksiyonu.

### 3.4.3 Bis (3- Aminofenil) Fenil Fosfin Oksidin (BAPPO) Sentezi

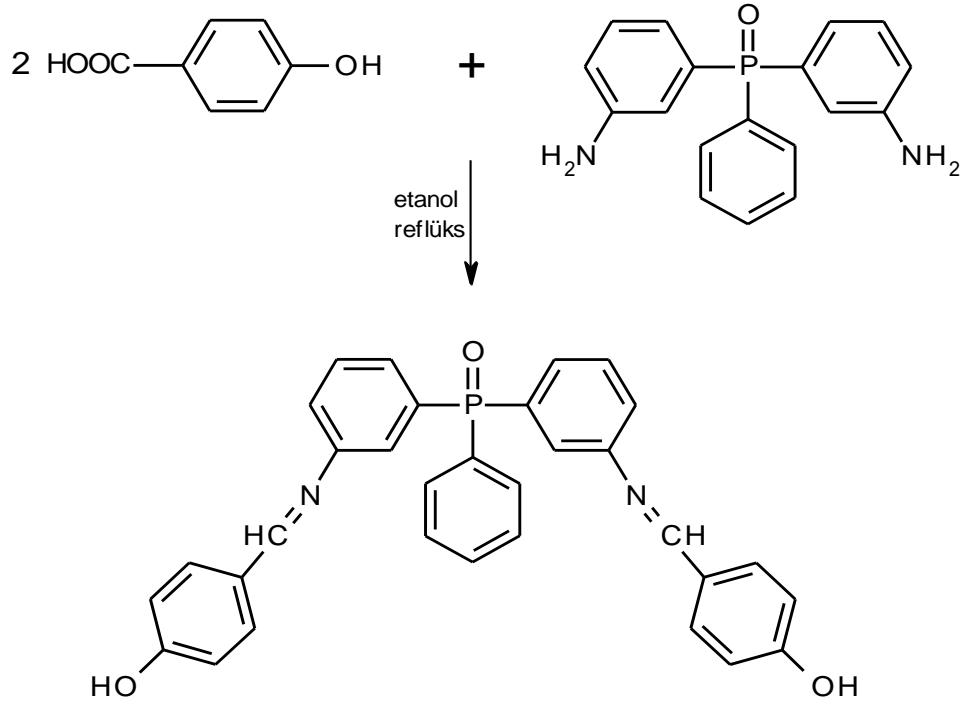
Damlatma hunisi ve manyetik karıştırıcı ile donatılmış iki boyunlu 500 ml lik balon 80 °C lik yağ banyosu içine yerleştirildi. Balon içerisine 50 g BNPPPO ve 100 ml metanol konularak BNPPPO çözünene dek karıştırıldı. Daha sonra Hidrazin hidrat çözeltisi reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. 1 saat sonunda Pd/char coal katalizi eklenerek reaksiyona devam edildi. 24 saat sonra çözelti süzülde, metanol döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Elde edilen madde etanolde çözülerek kristallendirildi. Reaksiyonun ilerleyişi Şekil 3.3 'te gösterilmiştir.



Şekil 3. 3 : BAPPO' in sentez reaksiyonu.

### 3.4.4 Mezojenik Diol (1) N,N'-bis(4-Hidroksibenziliden) Amino Fenil Fosfin Oksit Sentezi

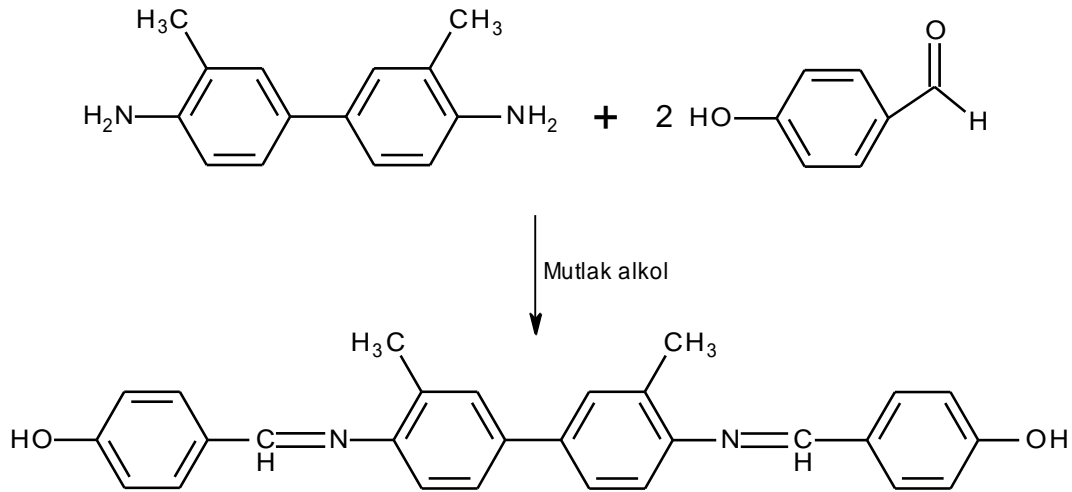
Damlatma hunisi ve manyetik karıştırıcı ile donatılmış iki boyunlu 500 ml lik balon 80 °C lik yağ banyosu içine yerleştirildi. Balon içerisine BAPPO (0,05 mol) ve 100 ml mutlak etanol konularak karıştırıldı. p-hidroksibenzaldehit (0,1 mol) reaksiyon ortamına yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon karışımı 6 saat reflüks edildi. Reaksiyon sonunda ürün süzülde, dietileter ile birkaç kez yıkandı ve 70 °C de vakum altında kurutuldu.



Şekil 3. 4 : Mezojenik Diol (1)' in Sentez Reaksiyonu.

### 3.4.5 Mezojenik Diol (2) N,N'-bis(4-Hidroksibenziliden)-o-tolidin Sentezi

Damlatma hunisi ve manyetik karıştırıcı ile donatılmış iki boyunlu 500 ml lik balon 80 °C lik yağ banyosu içine yerleştirildi. Balon içerisine tolidin (0,05 mol) ve 100 ml mutlak etanol konularak karıştırıldı. p-hidroksibenzaldehit (0,1 mol) reaksiyon ortamına yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon karışımı 6 saat reflüks edildi. Reaksiyon sonunda ürün süzüldü, dietileter ile birkaç kez yıkandı ve 70 °C de vakum altında kurutuldu(verim %74).



Şekil 3. 5 : Mezojenik Diol (2)'in Sentez Reaksiyonu.

### 3.4.6 Epoksidasyon

Epoksidasyon işlemi 1 mol mezojenik diol, 10 mol epiklorhidrin ve 0,1 mol benziltrimetilamonyumbromür oranları kullanılarak elde edilen her iki diol için de aynı prosedür kullanarak gerçekleştirilmiştir.

Damlatma hunisi, geri soğutucu, manyetik karıştırıcı ile donatılmış iki boyunlu balon içerisine diol, epiklorhidrin ve benziltrimetilamonyumbromür konularak 40 dk reflüks edildi. Daha sonra ortama 15% lik NaOH çözeltisi damla damla ilave edildikten sonra 45 dk daha reflüks edildi. Reaksiyon karışımı 2 saat daha 80<sup>0</sup>C de karıştırıldıktan sonra süzüldü. Süzüntüdeki fazla epiklorhidrin vakum kullanılarak uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün İzopropil alkol ile kristallendirilerek saflaştırıldı.

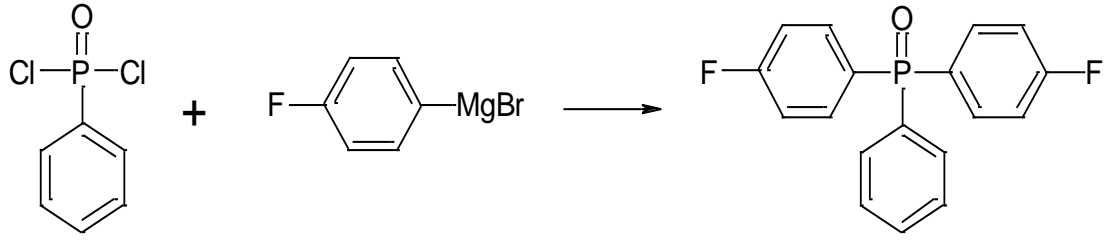
## 3.5 Siyanat Esterlerinin Sentezi

### 3.5.1 Bis (4-florofenil)fenil fosfin oksit sentezi (BFPPO)

Azot girişi, mekanik karıştırıcı, geri soğutucu ve damlatma hunisiyle donatılmış üç boyunlu 2000 ml bir cam balon içerisine; 32,7g (1,345mol) rendelenmiş magnezyum metali ve 1,5 Lt kurutulmuş ve destillenmiş THF eklendi. Daha sonra 238,95g (1,365mol,150ml) parabromo floro benzen damlatma hunisinden yavaş yavaş reaksiyon balonuna damlatıldı. Yaklaşık 2 saatlik damlatma işlemi boyunca sistemden azot gazı sürekli geçirilerek karıştırıldı. Zaman zaman parabromo florobenzen ilavesi bittikten sonra 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan Grignard reaktifi üzerine damlatma hunisinden 97 ml (132,77g,0,68 mol)



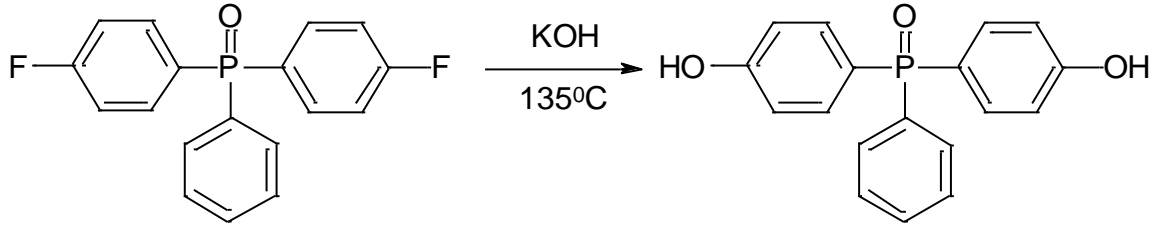
diklorofenil fosfinoksit yaklaşık 2 saat boyunca damla damla ilave edildi. İlavenin ardından bir gece boyunca azot altında karışmaya bırakıldı. Reaksiyon sonucu oluşan sarı renkli çözeltinin üzerine %10 'luk H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi asidik olana kadar yavaş yavaş ilave edildi. Bu ilave sırasında reaksiyona girmemiş Mg'ların asitle reaksiyona girerek çöktüğü gözlemlendi. Daha sonra saf su ilave edilerek çöken tuzun suda çözünmesi sağlandı. Elde edilen karışım eter ile 3 kez ekstrakte edildi ve bütün eterli fazlar toplandı. Eterli faz %10'luk NaHCO<sub>3</sub> çözeltisiyle ekstraksiyon yapılarak nötrleştirildi. Bu işlemin ardından yine birkez daha suyla yıkandı. Eter fazı susuz sodyum sülfat ilave edilerek kurutuldu ve eter evaporatörde uzaklaştırıldı. Geriye kalan kahverengimsi katı kısım hacimce (30/70) oranında THF ve hekzan ile kristalizasyon işlemine tabi tutuldu. Daha sonra bu kristaller vakum etüvünde düşük sıcaklıkta kurutuldu. (verim %60, En:127-128<sup>0</sup>C). Reaksiyonun ilerleyişi Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3. 6 : BFPPPO in sentez reaksiyonu.

### 3.5.2 Bis(4-hidroksi fenil) fenil fosfin oksit sentezi (BHPPPO)

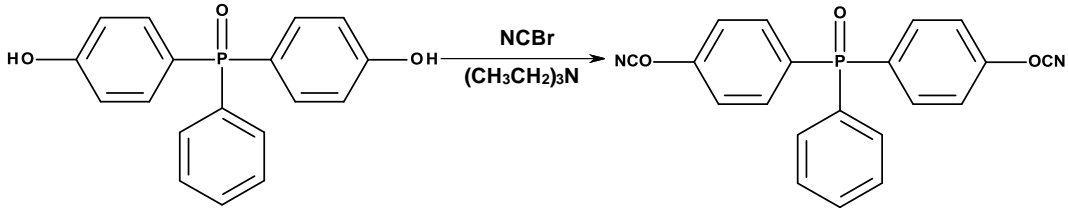
Azot girişi, manyetik karıştırıcı, geri soğutucu ve termometre ile donatılmış üç boyunlu 2 litrelik cam balona; 31,97g (0,102 mol) bis (4-floro fenil)fenil fosfin oksit (BFPPPO) ve 127,88ml DMSO eklenir. 28,65g(0,5mol) potasyum hidroksitin 34,05ml 'lik çözeltisi (15N), destile su ile hazırlanarak karışıma ilave edildi ve 135 <sup>0</sup>C 'de 8 saat refluks edildi. Açık sarı renkli çözelti %10'luk HCl ilavesiyle beyaz bir çözelti haline dönüştü. DMSO evaporatörde uzaklaştırıldı. Tuzu uzaklaştırmak amacıyla su ilave edildi ve karışım mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Hacimce (1/5) oranında metanol/su karışımından kristallendirildi. (verim %65, En:236<sup>0</sup>C). Reaksiyonun ilerleyişi Şekil 3.7 'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 7: BHPPO'in sentez reaksiyonu.

### 3.5.3 Bis(4-siyano fenil) fenil fosfin oksit sentezi (BCPPO)

500 ml lik üç boyunlu balon, geri soğutucu, damlatma hunisi, manyetik karıştırıcıdan oluşan reaksiyon düzeneği kuruldu. Balon içerisine azot atmosferi altında daha önceden sentezlediğimiz BHPPO (0.1 mol) ve 100 ml kuru THF yüklendi. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak BHPPO nun homojen bir biçimde tamamen çözünmesi sağlandı. BHPPO nun çözünmesinden sonra (0.2 mol ) CNBr ilave edildi. Sistem bir buz banyosu yardımıyla  $-20^{\circ}\text{C}$  ye soğutularak çözeltiye damlatma hunisi yardımıyla, 10.119 g (0.1 mol) trietilamin damla damla ilave edildi. Damlatma yaklaşık 30 dk devam etti ve ilave işleminden ardından sistem buz banyosundan uzaklaştırılarak reaksiyona 4 saat devam edildi. 4 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon tamamlandığında sistemin oda sıcaklığına gelmesiyle birlikte; çöken tuz kısmı mavi bantlı süzgeç kâğıdıyla süzülerek ayrıldı ve süzüntü  $50^{\circ}\text{C}$  deki dönerli buharlaştırıcıda bir süre bekletilerek çözücünün uzaklaşması sağlandı. % 85 verimle sarı renkli ürün elde edildi. Reaksiyonun ilerleyişi Şekil 3.8 'de gösterilmiştir.

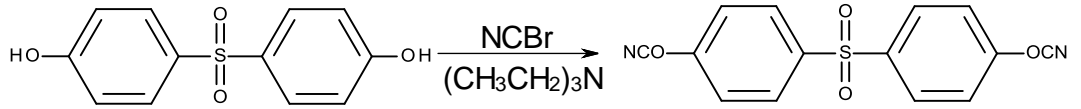


Şekil 3. 8 : BCPPO' in Sentez Reaksiyonu.

### 3.5.4 4,4'-Sülfonildisiyanat Sentezi (SDC)

500 ml lik üç boyunlu balon, geri soğutucu, damlatma hunisi, manyetik karıştırıcıdan oluşan reaksiyon düzeneği kuruldu. Balon içerisine azot atmosferi altında 4,4'-sülfonildifenol (0.1 mol) ve 100 ml kuru THF yüklendi. Manyetik karıştırıcı çalıştırılarak 4,4'-sülfonildifenol nun homojen bir biçimde tamamen çözünmesi sağlandı. 4,4'-sülfonildifenol nun çözünmesinden sonra (0.2 mol ) CNBr ilave edildi. Sistem bir buz banyosu yardımıyla  $-20^{\circ}\text{C}$  ye soğutularak çözeltiye damlatma hunisi

yardımıyla, 10.119 g (0.1 mol) trietilamin damla damla ilave edildi. Damlatma yaklaşık 30 dk devam etti ve ilave işleminden ardından sistem buz banyosundan uzaklaştırılarak reaksiyona 4 saat devam edildi. 4 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon tamamlandığında sistemin oda sıcaklığına gelmesiyle birlikte; çöken tuz kısmı mavi bantlı süzgeç kâğıdıyla süzülerek ayrıldı ve süzüntü 50°C deki dönerli buharlaştırıcıda bir süre bekletilerek çözücünün uzaklaşması sağlandı. % 85 verimle sarı renkli ürün elde edildi. Reaksiyonun ilerleyişi Şekil 3.9 'da gösterilmiştir.

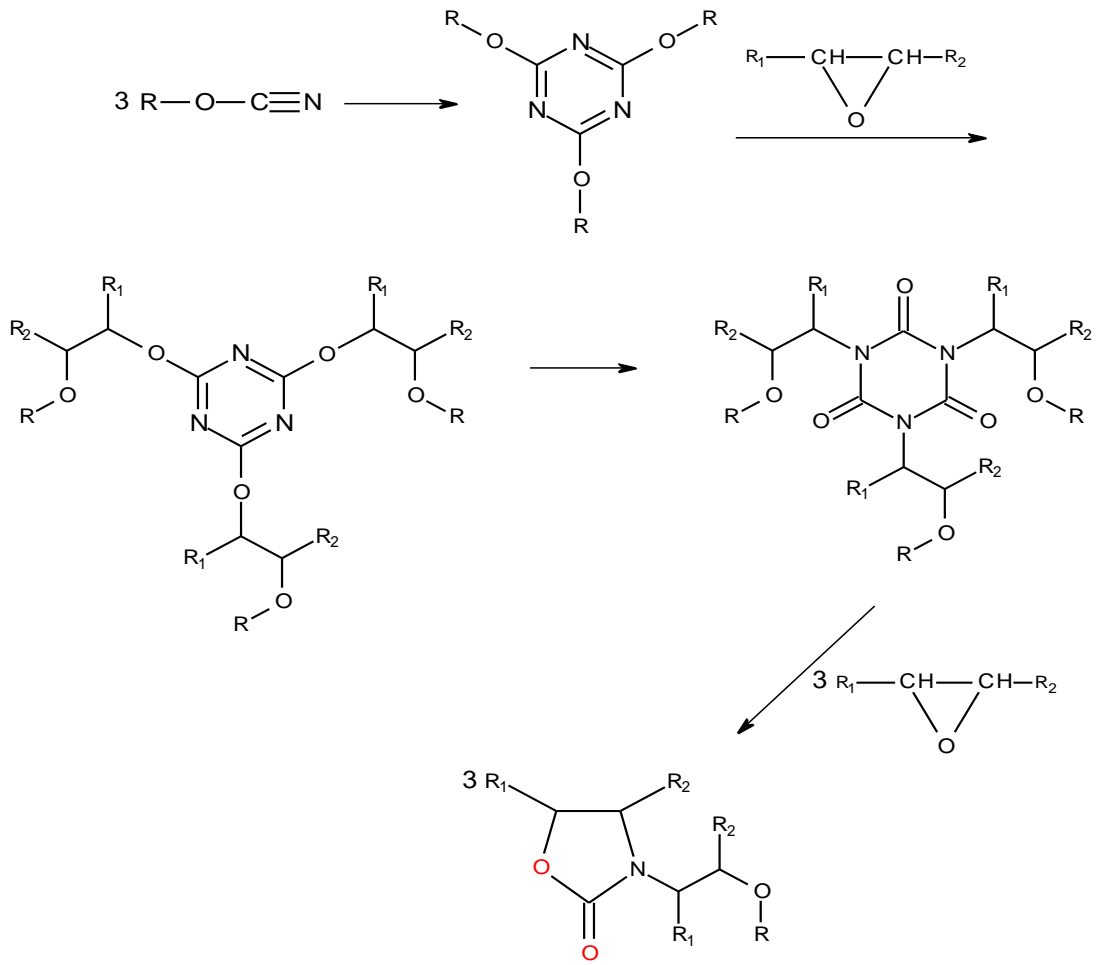


Şekil 3. 9 : SDC' nin sentez reaksiyonu.

### 3.6 Sıvı Kristalin Epoksi Monomerlerinin Sertleştirilmesive Termosetlerin Hazırlanması

Sentezlenen sıvı kristalin epoksi monomerler (LCE) disiyanat esterleri (CE) kullanılarak sertleştirildiler. Kullanılan LCE ve CE'lerin stokiometrik oranı 1:1 olacak şekilde tartılmış ve dimetilformamid içerisinde çözülerek homojen hale getirildikten sonra kalıplara dökülmüş ya da alüminyum plakalara uygulanmış sonrasında da 100 ve 150 sıcaklıklarda (LC halde) 30 'ar dakika bekletilerek hem çözücü yavaşça uçurulmuş hem de sertleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sertleştirme sıcaklığı 200 °C ye çıkarılarak 1 saat bu sıcaklıkta işleme devam edilmiştir.

Epoksi grupları ile siyanat grupları arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonunun Şekil 3.10' daki gibi ilerlediği düşünülmektedir.



**Şekil 3. 10 :** Epoksi grupları ile siyanat grupları arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonunun ilerlerleyişi.

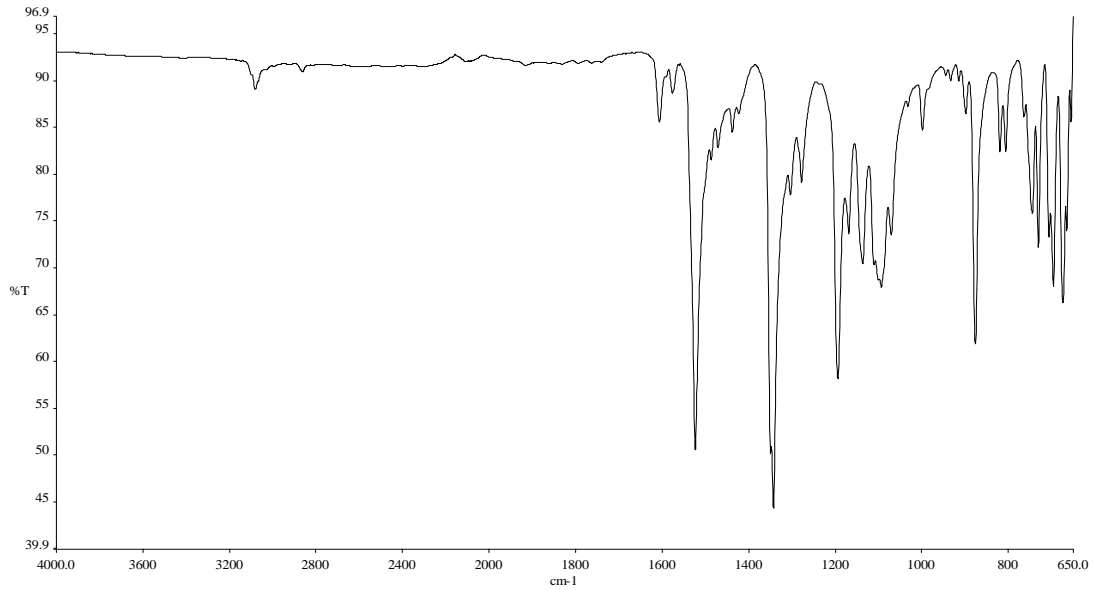
## 4. SONUÇLAR

### 4.1 Reçinelerin karakterizasyonu

#### 4.1.1 Epoksi Uç Gruplu Sıvı Kristalin Reçinelerin Karakterizasyonu

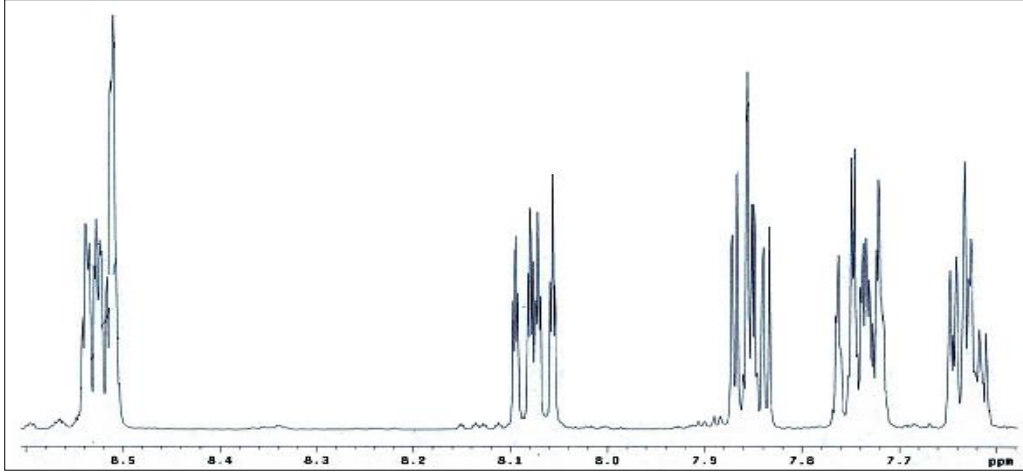
##### 4.1.1.1 BNPPO' e ait FTIR ve <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

Şekil 4.1' de BNPPO için verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3080 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H gerilme bandı; 1610 cm<sup>-1</sup> ve 1575 cm<sup>-1</sup> 'de aromatik C=C gerilme bantları; 1525 cm<sup>-1</sup> 'de asimetrik -N=O gerilme ve 1350 cm<sup>-1</sup> simetrik -N=O gerilme bantları; 1440 cm<sup>-1</sup> aromatik C-P bandı ve 1274 cm<sup>-1</sup> ' de -P=O gerilme bandı gözlenmiştir.



Şekil 4. 1 : BNPPO'in FTIR Spektrumu.

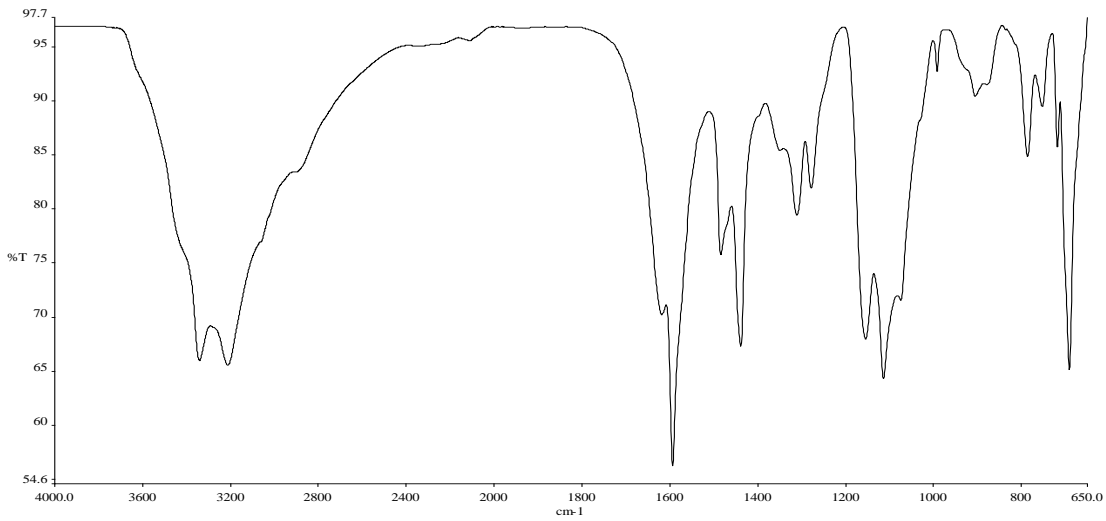
Şekil 4.2'de verilen BNPPO'e ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde 8,50-8,55 ppm de nitro grubuna göre orto pozisyonundaki aromatik protonlara ait pikler görülmektedir. Fosfin oksit grubuna göre orto ve meta pozisyonlarda olan aromatik protonlara ait pikler ise 8,0-8,10 ppm de bulunmaktadır. Bu pikler dışında süstitüye olmamış aromatik halkaya ait protonlar ise 7,60-7,90 ppm de görülmektedir.



Şekil 4. 2 : BNPPPO 'in  $^1\text{H}$ -NMR Spektumu.

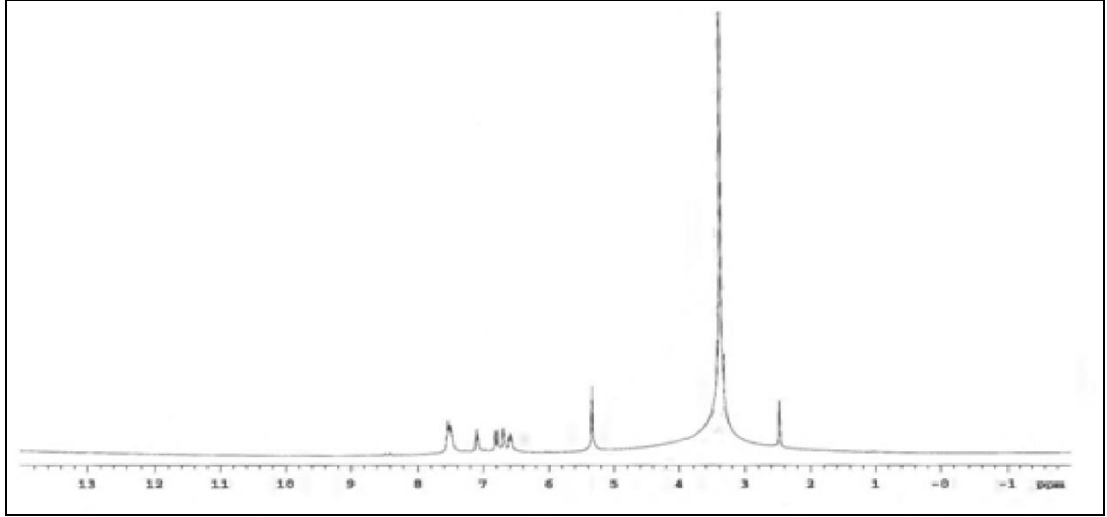
#### 4.1.1.2 BAPPO FTIR ve $^1\text{H}$ -NMR Spektumu

Şekil 4.3' de BAPPO için verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde;  $3080\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilme bandı;  $1610\text{ cm}^{-1}$  ve  $1575\text{ cm}^{-1}$  'de aromatik C=C gerilmebantları;  $3200\text{ cm}^{-1}$  'de asimetrik  $-\text{NH}_2$  gerilme bandı;  $1440\text{ cm}^{-1}$  aromatik C-P bandı ve  $1274\text{ cm}^{-1}$  'de  $-\text{P}=\text{O}$  gerilme bandı gözlenmiştir.



Şekil 4. 3 : BAPPO 'e ait FTIR Spektumu

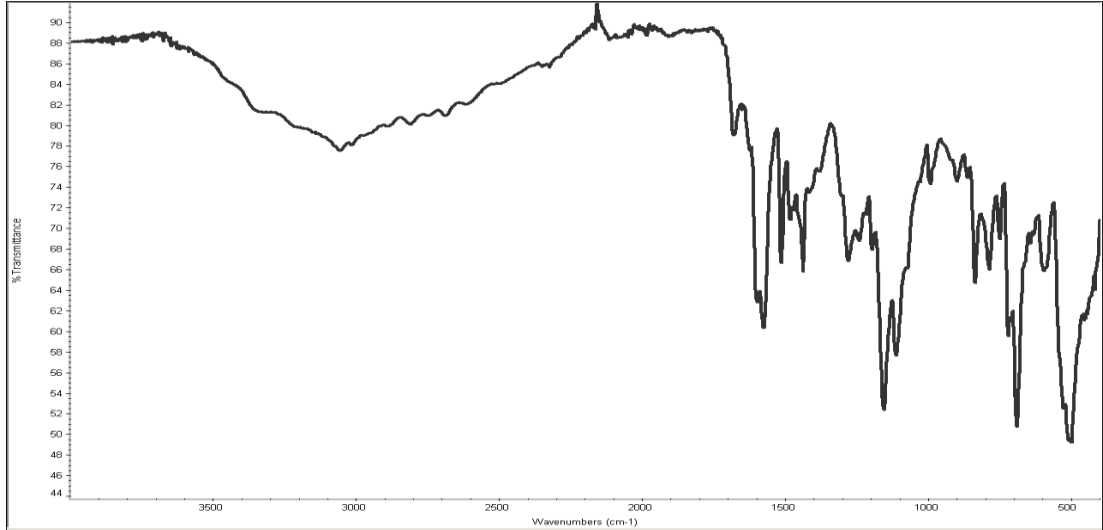
Şekil 4.4'de verilen BAPPO'e ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde 6,6-6,7 ppm de amin grubuna göre orto pozisyonundaki aromatik protonlara ait pikler görülmektedir. Fosfin oksit grubuna göre orto ve meta pozisyonlarda olan aromatik protonlara ait pikler ise 6,5-6,8 ppm de bulunmaktadır. Bu pikler dışında sübstitüye olmamış aromatik halkaya ait protonlar ise 7,48-7,56 ppm de görülmektedir.



Şekil 4. 4 : .BAPPO 'e ait <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu.

#### 4.1.1.3 Mezojenik Diol (I) : N,N'-bis(4-Hidroksibenziliden) Amino Fenil Fosfin Oksit'e ait FTIR Spektrumu

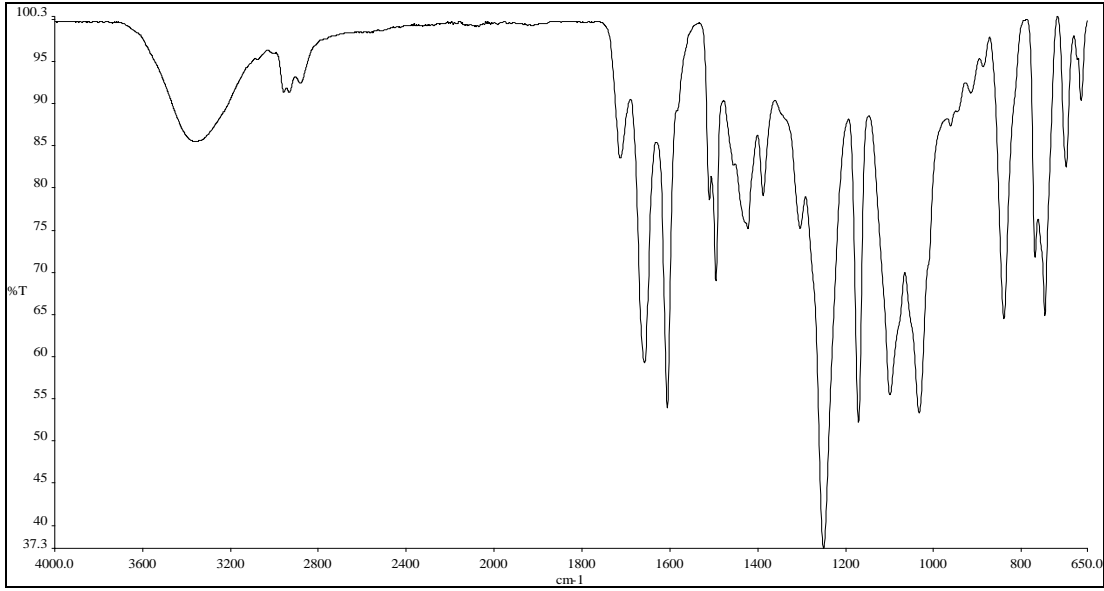
Şekil 4.5' te mezojenik diol (I) ' e ait FT-IR spekturumu verilmiştir. Spektrumda görüldüğü gibi, 1770 cm<sup>-1</sup> 'de -P=O grubuna gerilme bandı,1606 cm<sup>-1</sup> 'de azomethine gruplarına ait gerilme bandı, 3400 cm<sup>-1</sup> 'de -OH gruplarına ait geniş bant sentezlenen yapının doğruluğunu göstermektedir



Şekil 4. 5 : Mezojenik Diol (I) e ait FTIR Spektrumu.

#### 4.1.1.4 Mezojenik Diol (2) : N,N'-Bis(4-Hidroksibenziliden)- O-Tolidin'e Ait FTIR Spektrumu

Şekil 4.6' da Mezojenik Diol (2) 'e ait FT-IR spekturumu verilmiştir. Spektrumda görüldüğü gibi,  $1606\text{ cm}^{-1}$  'de azomethine gruplarına ait gerilme bandı,  $3400\text{ cm}^{-1}$  'de -OH gruplarına ait geniş bant sentezlenen yapının doğruluğunu göstermektedir.

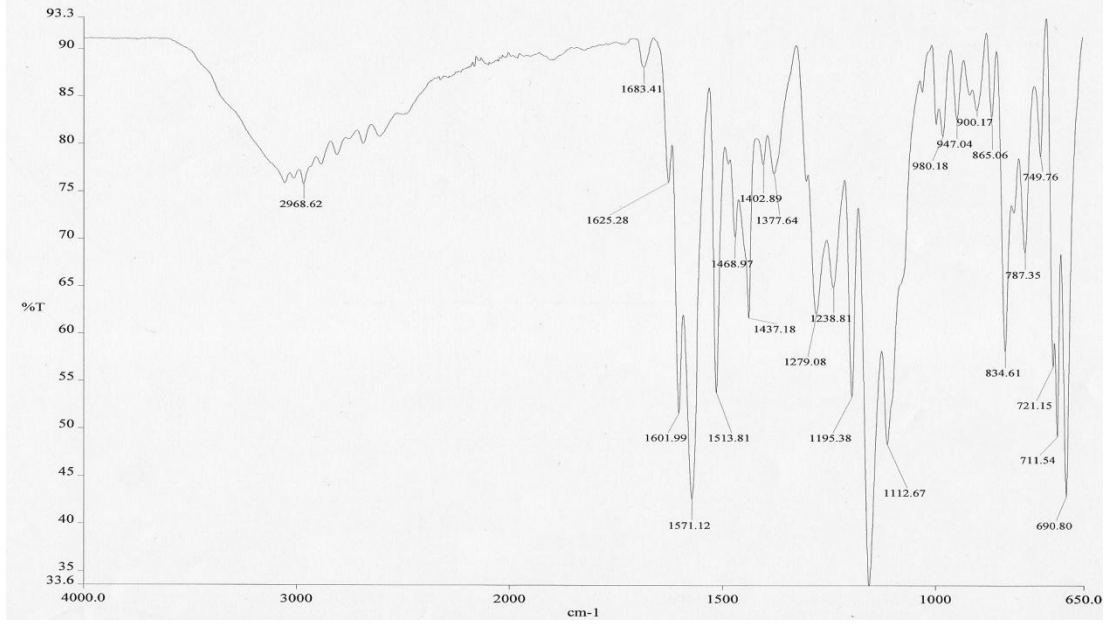


Şekil 4. 6 : Mezojenik Diol (2)' ye Ait FTIR Spektrumu

#### 4.1.1.5 Epoksidize Mezojenik Diol (1)'e ait FTIR ve 1H-NMR Spektrumu

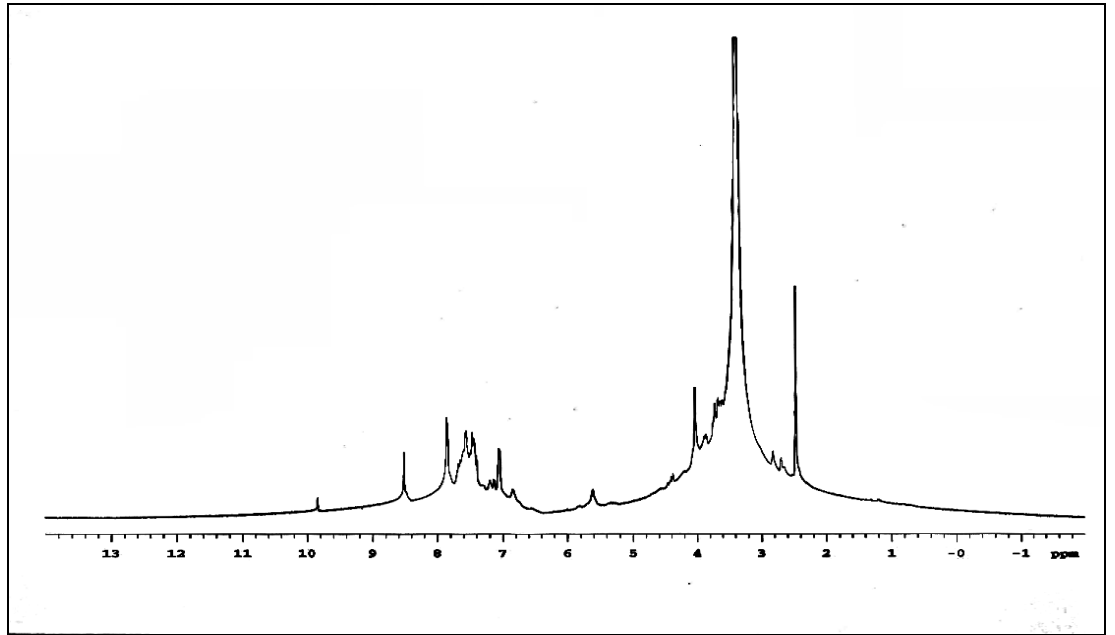
Şekil 4.7' de Epoksidize Mezojenik Diol (1)' e ait FT-IR spekturumu verilmiştir. Spektrumda görüldüğü gibi,  $1606\text{ cm}^{-1}$  'de azomethine gruplarına ait gerilme bandı,  $850\text{ cm}^{-1}$  'de epoksi gerilme bantlarının varlığı, sentezlenen yapının doğruluğunu göstermektedir.





Şekil 4.7 : Epokside Mezojenik Diol(1)' ye ait FTIR Spekturumu

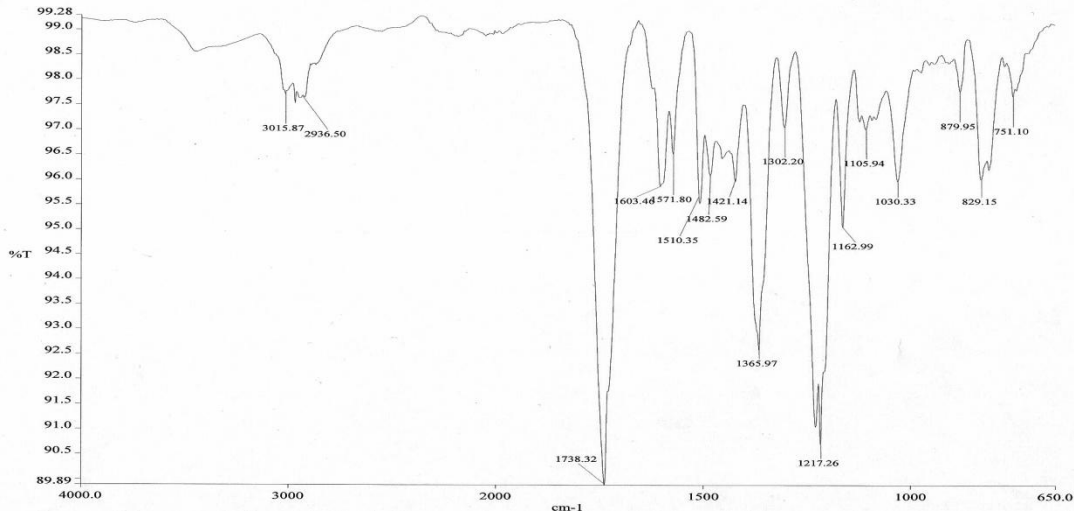
Şekil 4.8' de verilen Epokside Mezojenik Diol (1)'e ait  $^1\text{H-NMR}$  Spektumu incelendiğinde 8.46 ppm de azometin grubundaki protona ait karakteristik pikin ve 2,7-4,3 ppm arasında da glisidil grubuna ait 5 adet eşdeğer olmayan protona ait karakteristik piklerin varlığı epoksidasyon işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir.



Şekil 4.8 : Epokside Mezojenik Diol(1)' e ait  $^1\text{H-NMR}$  Spektumu

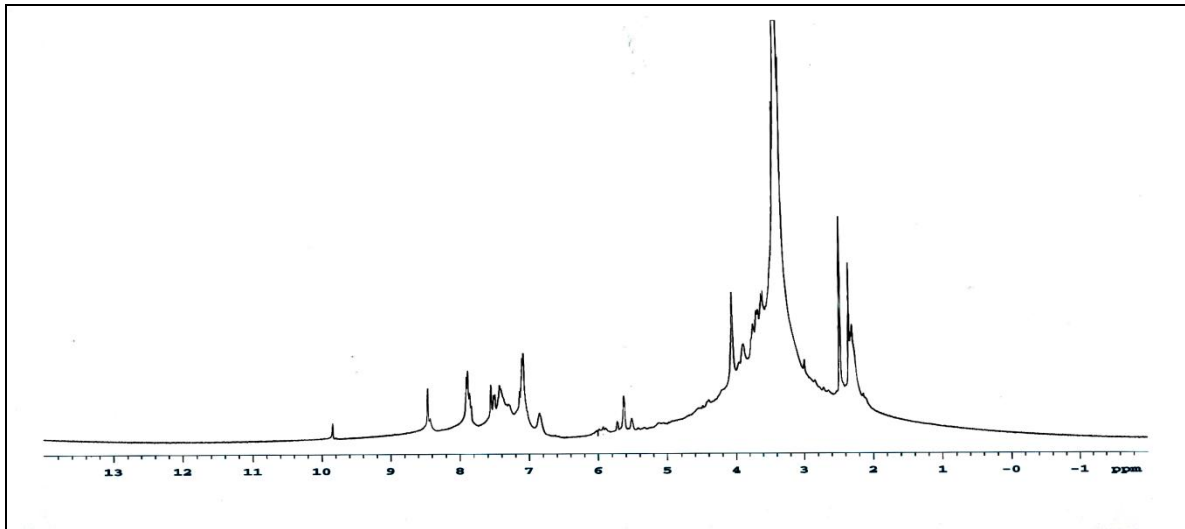
#### 4.1.1.6 Epoksidize Mezojenik Diol (2)'e ait FTIR ve <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

Şekil 4.9' da Epoksidize Mezojenik Diol (2)' e ait FT-IR spekturumu verilmiştir. Spektrumda görüldüğü gibi, 1603 cm<sup>-1</sup> 'de azomethine gruplarına ait gerilme bandı, 880 cm<sup>-1</sup> 'de epoksi gerilme bantlarının varlığı, sentezlenen yapının doğruluğunu göstermektedir.



Şekil 4. 9 : Epokside Mezojenik Diol(2)' e ait FTIR Spektumu.

Şekil 4.10' da verilen Epoksidize Mezojenik Diol (2)' e ait <sup>1</sup>H-NMR Spektumu incelendiğinde 8.46 ppm de azometin grubundaki protona ait karakteristik piklerin varlığı epoksidasyon işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir.

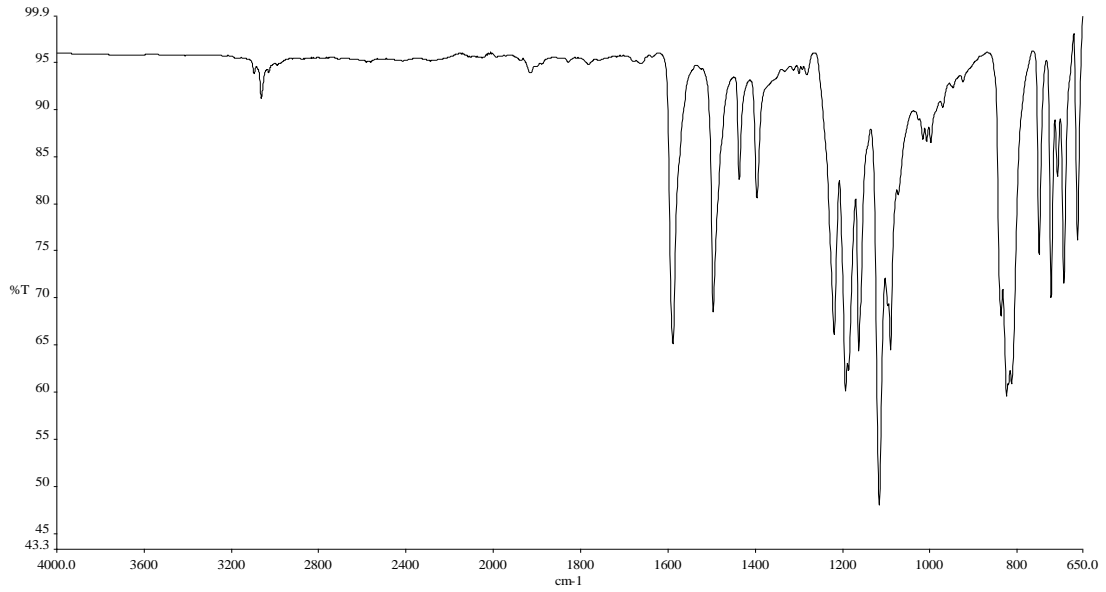


Şekil 4. 10 : Epokside Mezojenik Diol(2)' e ait <sup>1</sup>H-NMR Spektumu

## 4.1.2 Siyanat Esterlerinin Karakterizasyonu

### 4.1.2.1 BFPPPO FTIR Spektrumu

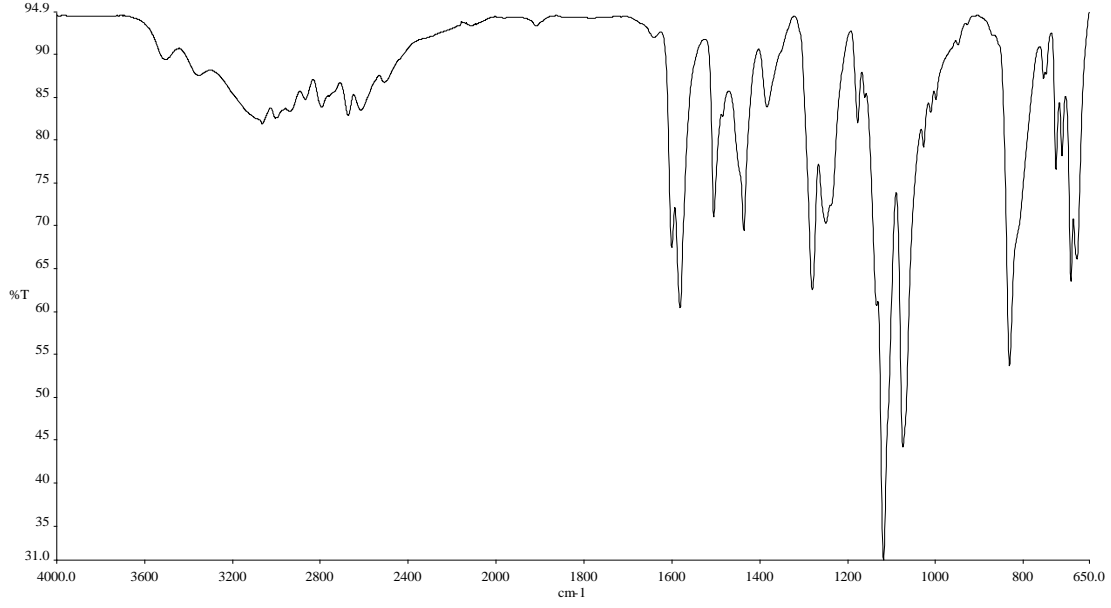
Şekil 4.11' de BFPPPO yapısına ait FT-IR spektrumu verilmiştir. Spektrumda görüldüğü gibi, 1394  $\text{cm}^{-1}$  'de (P=O), 1221' de (C-F), 3057  $\text{cm}^{-1}$ ' de aromatik (-CH) ve 1434-1589  $\text{cm}^{-1}$  civarında aromatik (C=C) gerilme bantlarının varlığı, sentezlenen yapının doğruluğunu göstermektedir.



Şekil 4. 11 : BFPPPO yapısına ait FTIR Spektrumu.

### 4.1.2.2 BHPPO FTIR Spektrumu

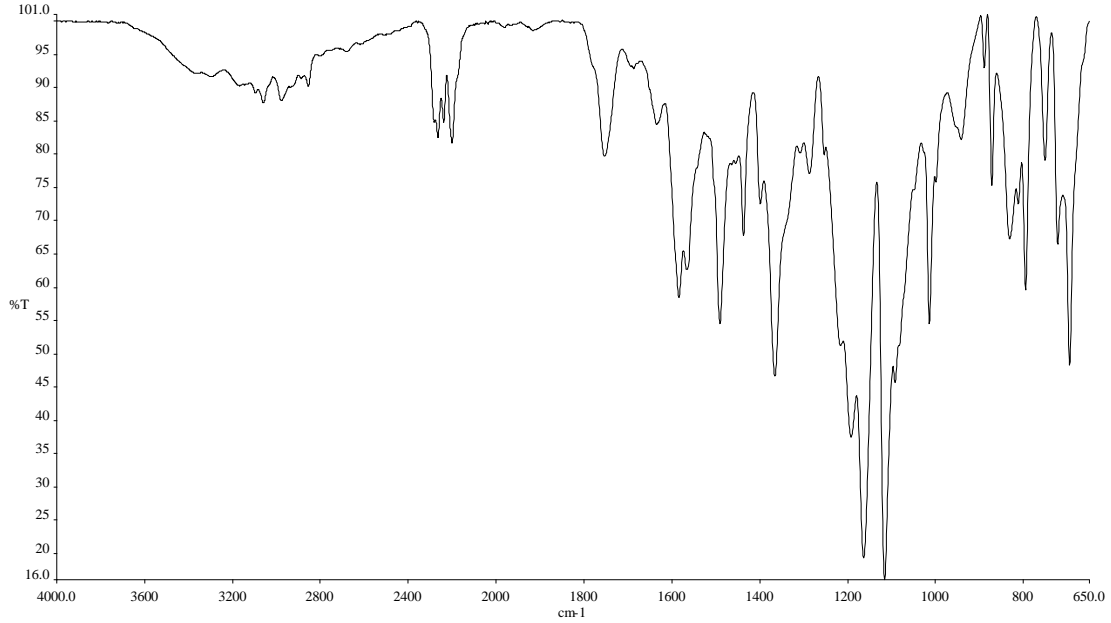
Şekil 4.12' de verilen BHPPO yapısına ait FTIR spektrumu incelendiğinde, 3100  $\text{cm}^{-1}$  ' de BFPPPO nun hidrolizi sonucu oluşan karakteristik (Ar-OH) bandı görülmektedir. Diğer bantlar ise 1280  $\text{cm}^{-1}$  (P=O), 1118  $\text{cm}^{-1}$  de (C-O), 2800  $\text{cm}^{-1}$  de aromatik (-CH) ve 1580-1600  $\text{cm}^{-1}$  civarında aromatik (C=C) gerilme bantlarıdır.



Şekil 4. 12 : BHPPO yapısına ait FTIR Spektrumu.

#### 4.1.2.3 BCPPO FTIR Spektrumu

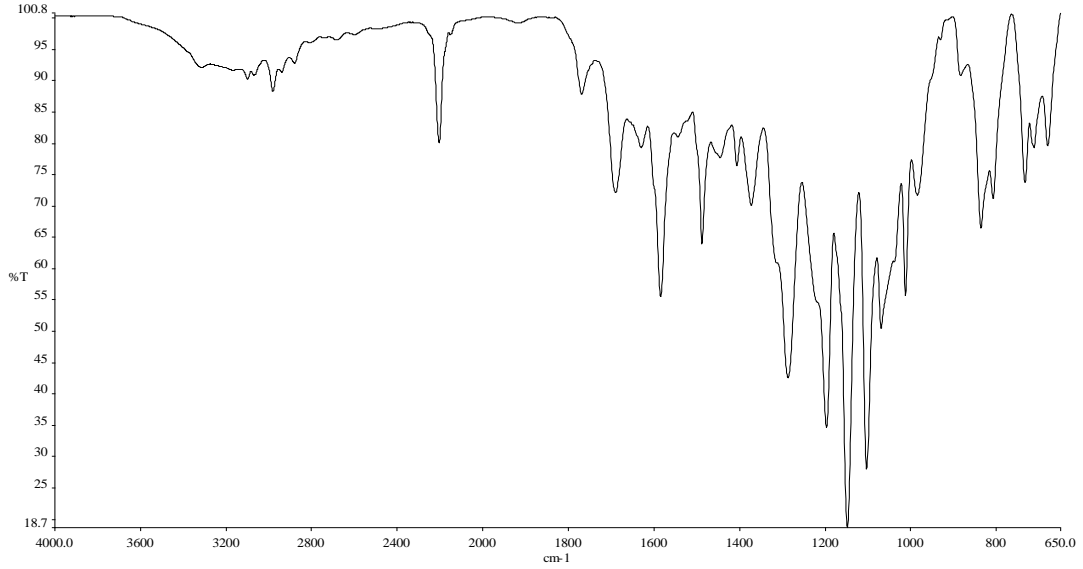
Şekil 4.13' de verilen BCPPO yapısına ait FTIR spekturumunda  $3500\text{ cm}^{-1}$  de fenolik -OH gruplarına ait bandın yok olduğu,  $2235$  ve  $2275\text{ cm}^{-1}$  de siyanat gruplarına ait karakteristik bandın oluştuğu sentezlenen yapının doğruluğunu göstermektedir.



Şekil 4. 13 : BCPPO yapısına ait FTIR Spektrumu.

#### 4.1.2.4 SDC FTIR Spektrumu

Şekil 14' de verilen SDC yapısına ait FTIR spekturumunda  $3500\text{ cm}^{-1}$  de fenolik -OH gruplarına ait bandın yok olduğu,  $2275\text{ cm}^{-1}$  de siyanat gruplarına ait karakteristik bandın oluştuğu sentezlenen yapının doğruluğunu göstermektedir.



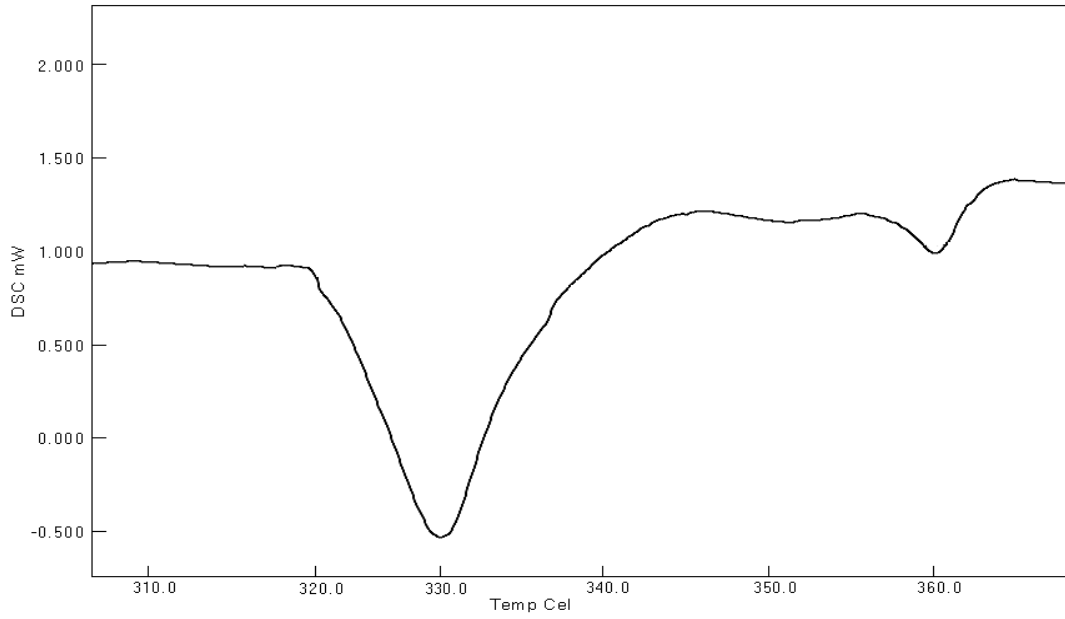
Şekil 4. 14 : SDC yapısına ait FTIR Spektrumu.

## 4.2 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile yapılan ölçümler

Sentezlenen sıvı kristal esaslı malzemelerin diferansiyel taramalı kalorimetre ölçümleri Seiko SII DSC kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler alüminyum kaplara tartılarak yerleştirildikten sonra preslenerek kapatıldıktan sonra azot atmosferi altında  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızıyla ölçümler gerçekleştirilmiştir.

### 4.2.1 Mezojenik Diol (1)'e ait DSC Sonuçları

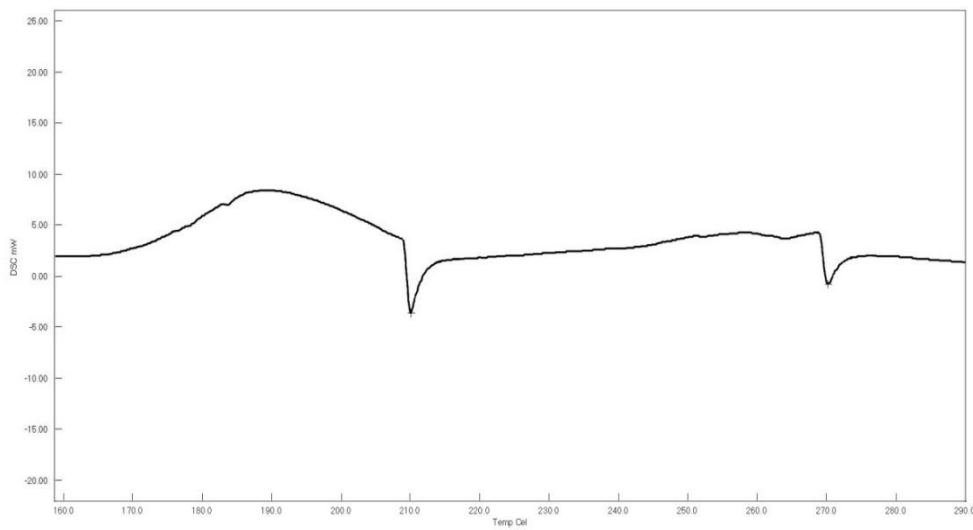
Fosfin oksit ve fenolik esaslı aromatik grupları birbirine bağlayan azometin ( $\text{CH}=\text{N}$ ) bağlayıcı grubu, kademeli bir merkez grup oluştururken yüksek kararlılık ve mezofaz oluşumuna olanak sağlamaktadır. Mezojenik Diol (1)'e ait DSC termogramı incelendiğinde  $330$  ve  $361\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de iki endoterm görülmektedir.  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de görülen keskin pik erime sıcaklığına ( $T_m$ ),  $361\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de görülen küçük pik ise izotropik geçiş sıcaklığına ( $T_i$ ) ait piklerdir.  $T_m$  ve  $T_i$  sıcaklıklarının yüksek olması yapının fosfin oksit esaslı olmasına bağlanmaktadır.



Şekil 4. 15 : Mezojenik Diol (1) yapısına ait DSC Termogramı

#### 4.4.2 Mezojenik Diol (2)'e ait DSC Sonuçları

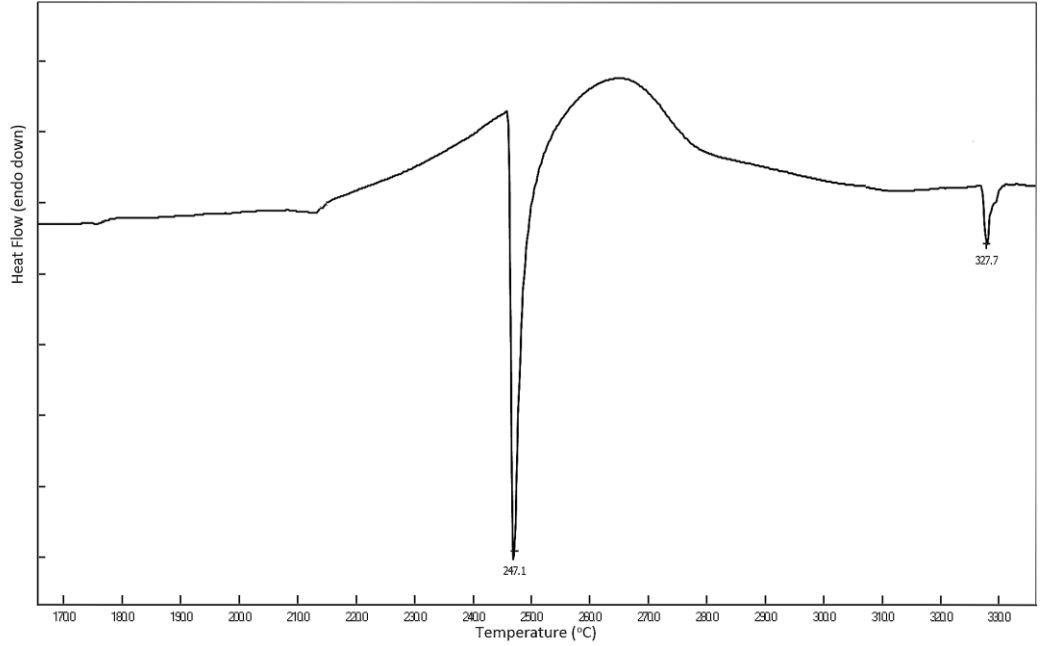
İki merkez grubu birbirine bağlayan azometin (CH=N) bağlayıcı grubu kademeli bir merkez grup oluştururken moleküllerin lineer yapısı sürdürmekte, yüksek kararlılık ve mezofaz oluşumuna olanak sağlamaktadır. Mezojenik Diol (2)'e ait DSC termogramı incelendiğinde 210 ve 270 °C' de iki endoterm görülmektedir. 210 °C' de görülen ilk pik erime sıcaklığına (T<sub>m</sub>), 270 °C' de görülen küçük pik ise izotropik geçiş sıcaklığına (T<sub>i</sub>) ait piklerdir.



Şekil 4. 16 : Mezojenik Diol (2) yapısına ait DSC Termogramı.

### 4.2.3 Epoksidize Mezojenik Diol (1)'e ait DSC Sonuçları

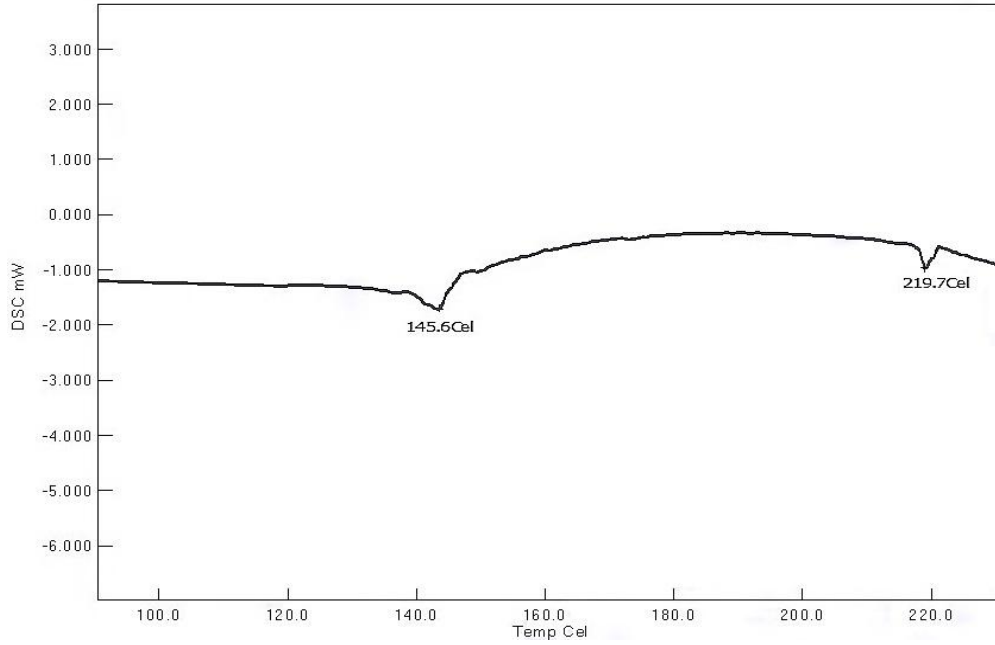
Şekil 4.17' de verilen Epoksidize Mezojenik Diol (1)'e ait DSC termogramı incelendiğinde 247 ve 328 °C' de iki endoterm görülmektedir. 247 °C' de görülen keskin pik erime sıcaklığına (T<sub>m</sub>), 328 °C' de görülen küçük pik ise izotropik geçiş sıcaklığına (T<sub>i</sub>) ait piklerdir. T<sub>m</sub> ve T<sub>i</sub> sıcaklıkları arasındaki yüksek fark epoksi grupları ile fosfin oksit esaslı ana yapı arasındaki termal kararlılığa bağlanabilir. Aromatik halka yoğunluğundan kaynaklı yüksek termal geçiş sıcaklıkları, yapıya esneklik kazandıran epoksi gruplarının katılması ile düşmüştür.



Şekil 4. 17 : Epoksidize Mezojenik Diol (1)'e ait DSC Termogramı

### 4.2.4 Epoksidize Mezojenik Diol (2)'e ait DSC Sonuçları

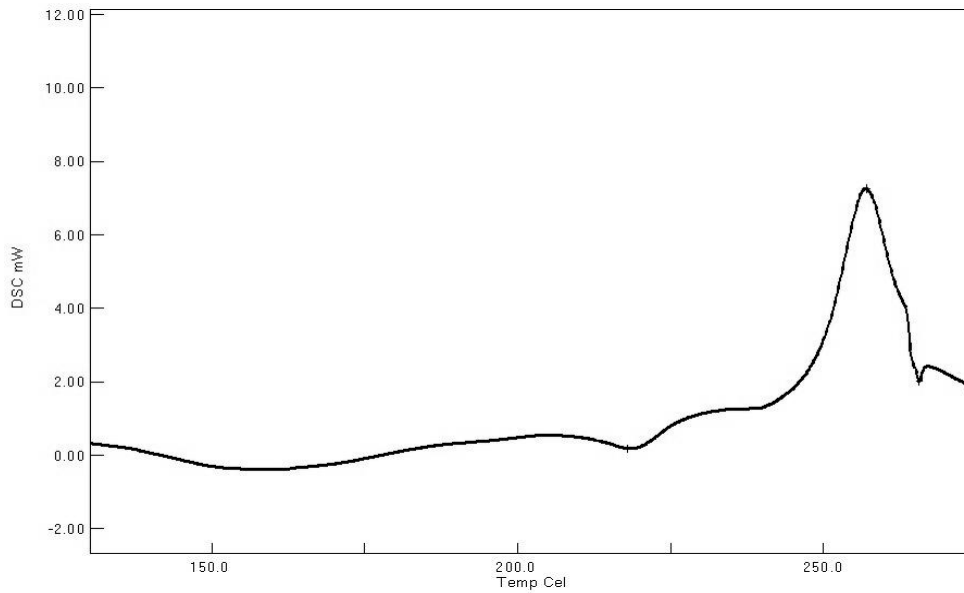
Şekil 4.18' de verilen Epoksidize Mezojenik Diol (2)'e ait DSC termogramı incelendiğinde 146 ve 220 °C' de iki endoterm görülmektedir. 146 °C' de görülen keskin pik erime sıcaklığına (T<sub>m</sub>), 220 °C' de görülen küçük pik ise izotropik geçiş sıcaklığına (T<sub>i</sub>) ait piklerdir. Aromatik halka yoğunluğundan kaynaklı yüksek termal geçiş sıcaklıkları, yapıya esneklik kazandıran epoksi gruplarının katılması ile düşmüştür.



Şekil 4. 18 : Epoksidize Mezojenik Diol (2)'ye ait DSC Termogramı

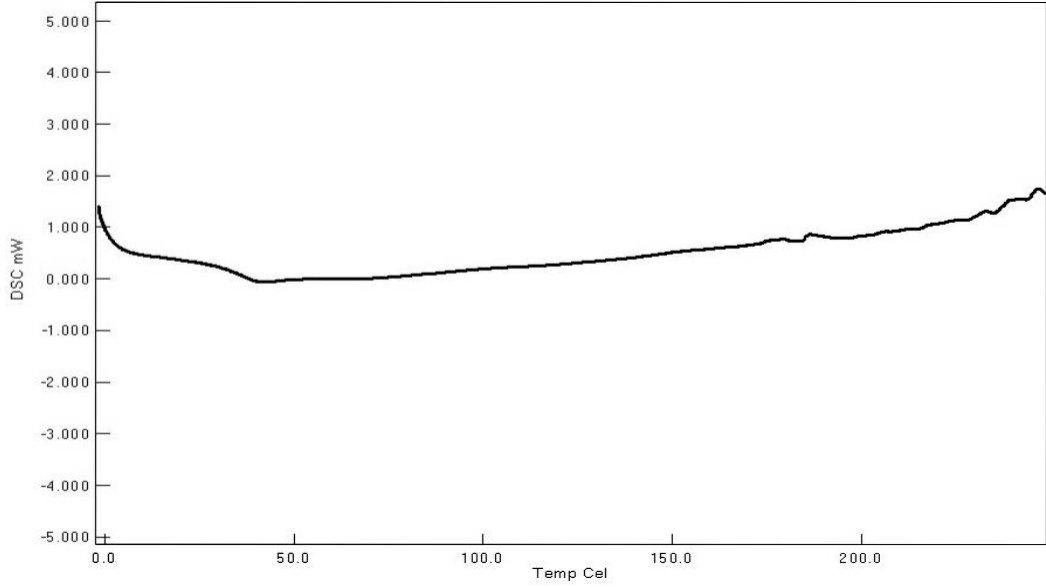
#### 4.2.5 Sıvı Kristal Epoksi Monomerler ile BCPPO' nun Sertleştirilmesi

Epoksidize mezojenik diol (1) ile BCPPO nun sertleşme reaksiyonunun (PPCy termosetinin eldesi) DSC ile takip edilmiştir. Toz haline getirilen eş molar miktardaki monomerler tartılarak alüminyum kaplar içerisine sıkıştırılmış 10 °C/dk ısıtma hızıyla ölçüm yapılmıştır. Şekil 4.19' da verilen DSC termogramında, 210-225 °C arasında de küçük bir endotermik bölge ve 257 °C de ise keskin bir ekzotermik pik görülmektedir.



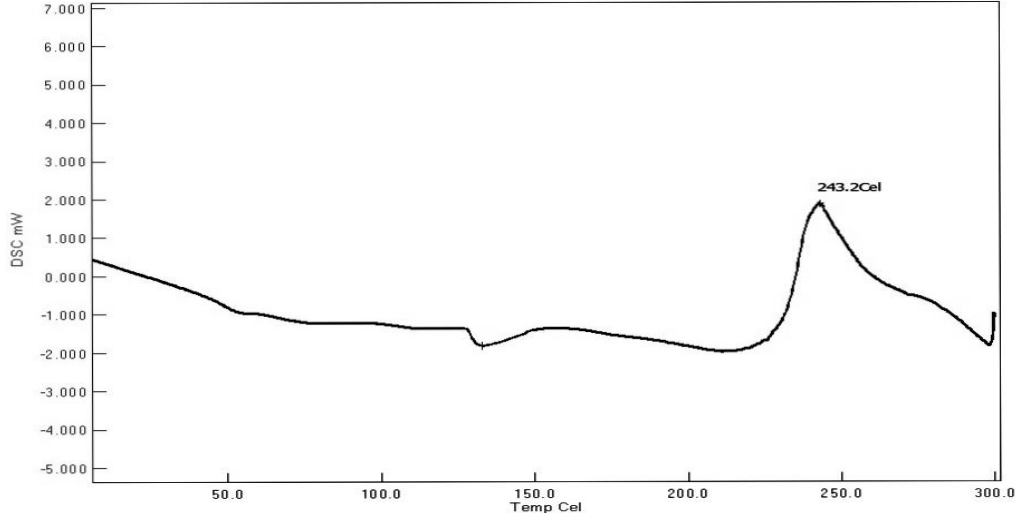
Şekil 4. 19 : Epoksidize mezojenik diol (1)/BCPPO nun sertleşme reaksiyonuna ait DSC termogramı





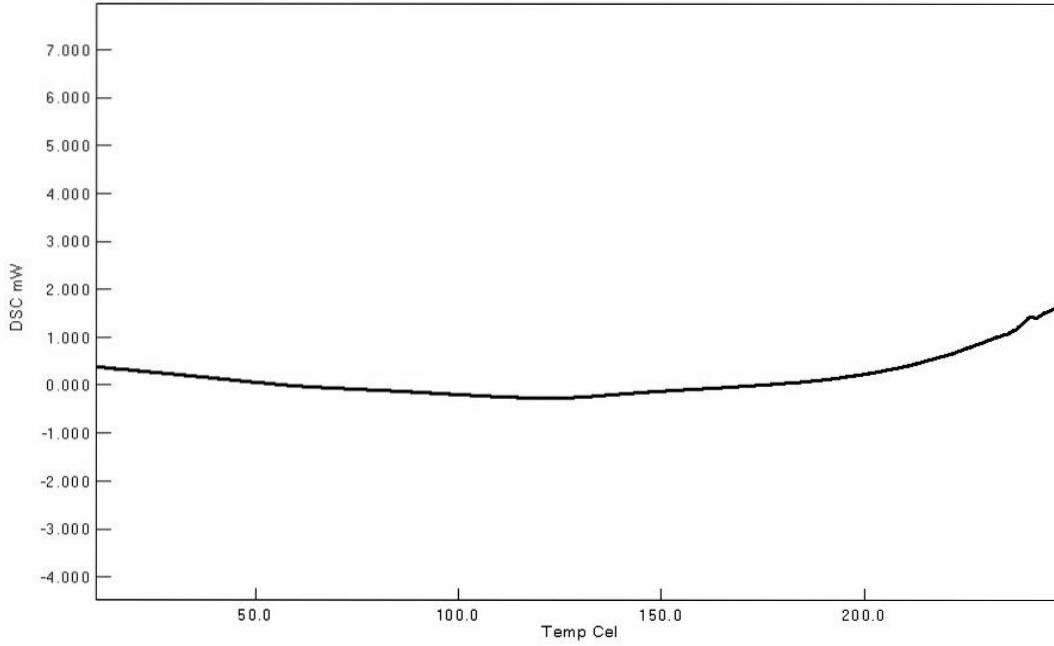
**Şekil 4. 20** : PPCy'ye ait DSC termogramı

Epoksidize mezojenik diol (1) ile BCPPO dan elde edilen termosetin (PPCy) DSC termogramı incelendiğinde 196 °C de bir Tg görülmektedir. Buna karşın ekzotermik bir pikin gözlenmemesi sertleşme işleminin başarıyla tamamlanmış olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4. 21** : Epoksidize mezojenik diol (2)/BCPPO nun sertleşme reaksiyonuna ait DSC termogramı

Epoksidize mezojenik diol (2) ile BCPPO nun sertleşme reaksiyonuna (TPCy termosetinin eldesi) ait Şekil 21' de verilen DSC termogramında, 142 °C de küçük bir endotermik pik ve 243 °C de ise keskin bir ekzotermik pik görülmektedir.

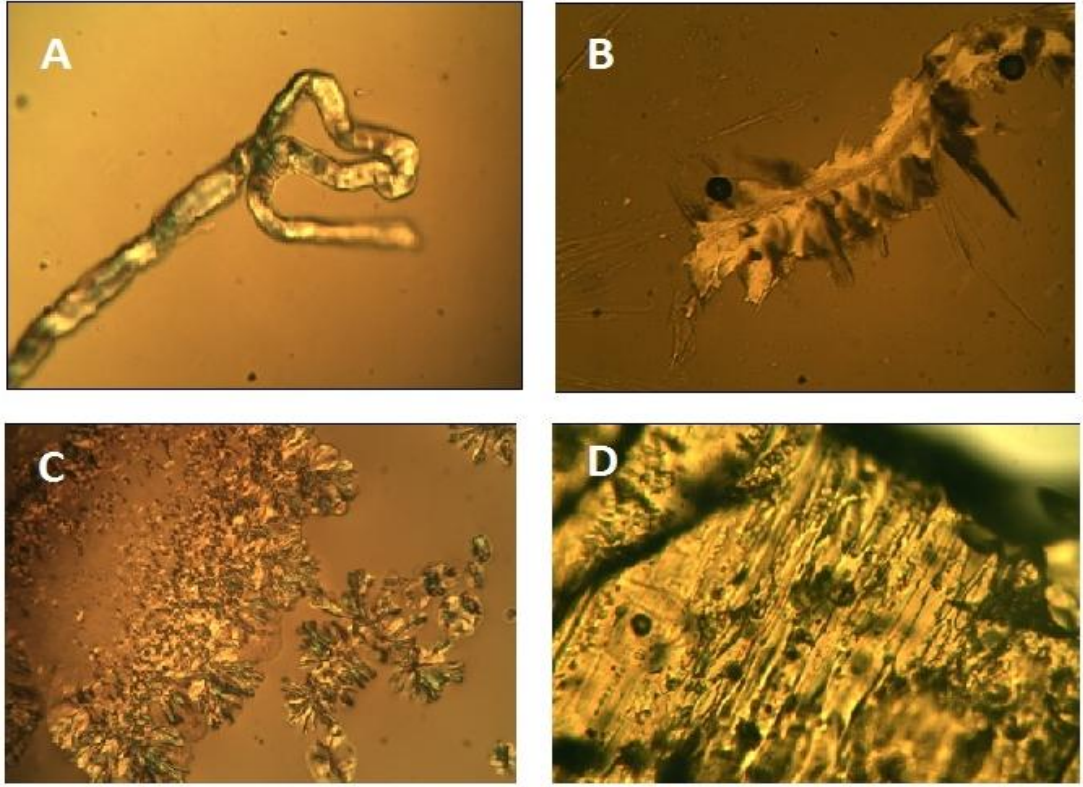


Şekil 4. 22 : TPCy'ye ait DSC termogramı

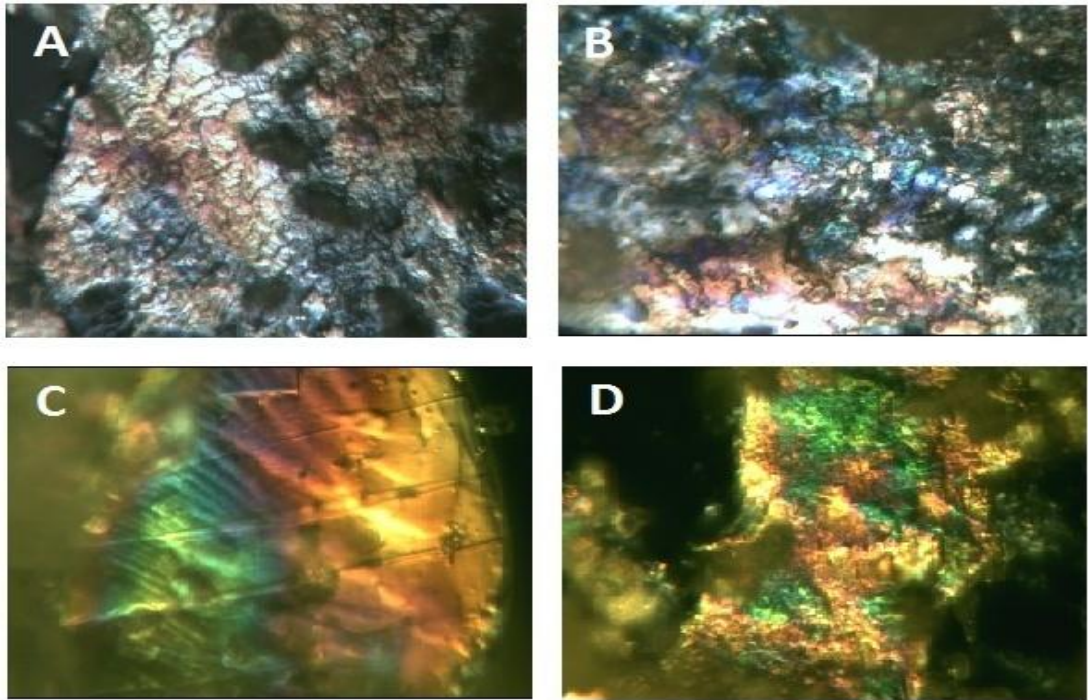
Epoksidize mezojenik diol (2) ile BCPPO dan elde edilen termosetin (TPCy) DSC termogramı incelendiğinde herhangi bir ısıl geçiş görülmemektedir. Ekzotermik bir pikin gözlenmemesi sertleşme işleminin başarıyla tamamlanmış olduğunu göstermektedir.

### 4.3 Polarize Işık Mikroskobu Görüntüleri

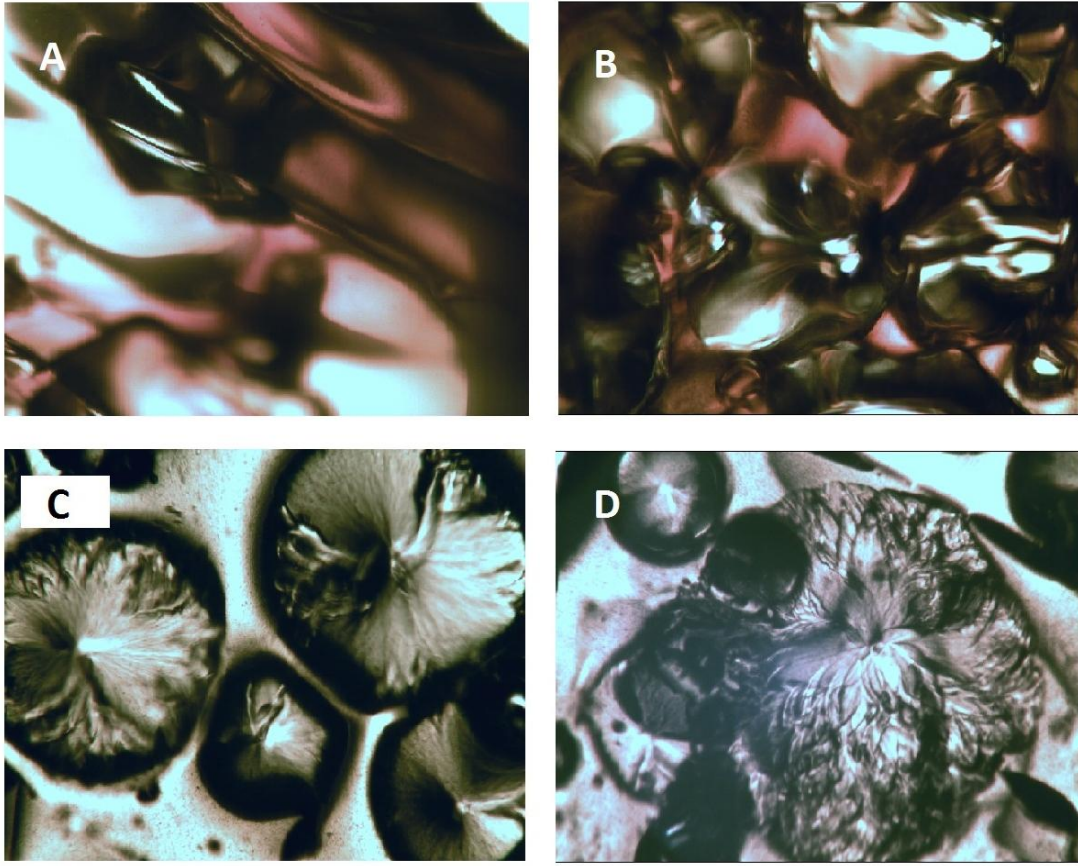
Epoksidize olmuş mezojenik diollerin termotropik sıvı kristalin davranışları polarize ışık mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. DSC ile erime ve izotropik hale geçiş sıcaklıkları daha önceden belirlenen sıvı kristalin epoksi monomerlerin mezofaz geçiş sıcaklıkları polarize ışık mikroskobu ile desteklenmiştir



**Şekil 4. 23 :** Epoksidize Mezojenik Diol(1)' e ait POM görüntüleri **a)** 100°C de bent core nematik yapı **b)** soğutmada 250°C kristallenme **c)** ısıtmada 250°C deki erime **d)** 300°C de izotropik yapıya geçiş



**Şekil 4. 24 :** Epoksidize Mezojenik Diol(2)' e ait POM görüntüleri **a)** ısıtmada 130°C' de nematik yapı **b)** ısıtmada 140°C kristallenme **c)** ısıtmada 205°C' deki erime **d)** 210°C de izotropik yapıya geçiş



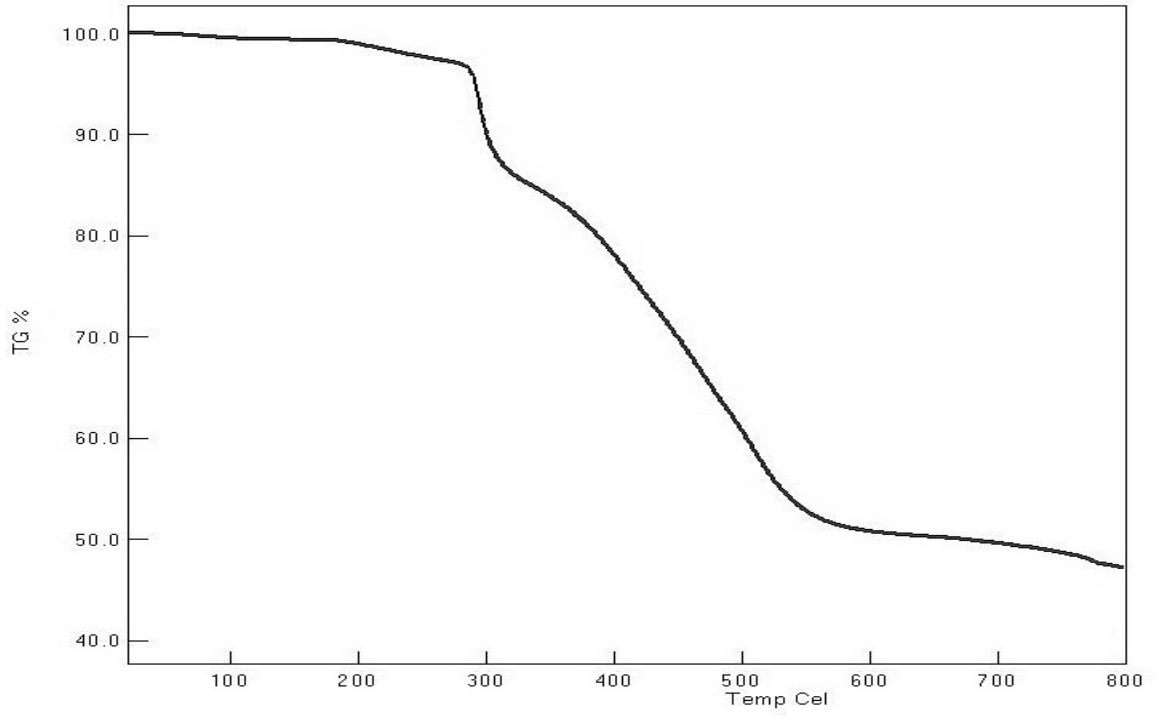
Şekil 4. 25 : PPCy ye ait POM görüntüleri a) 175°C de ve b) 200°C ısıtmada  
TPCy ye ait POM görüntüleri c) ısıtmada 175°C de d) soğutmada 155°C 'de

#### 4.4 Termal Gravimetrik Analiz Sonuçları

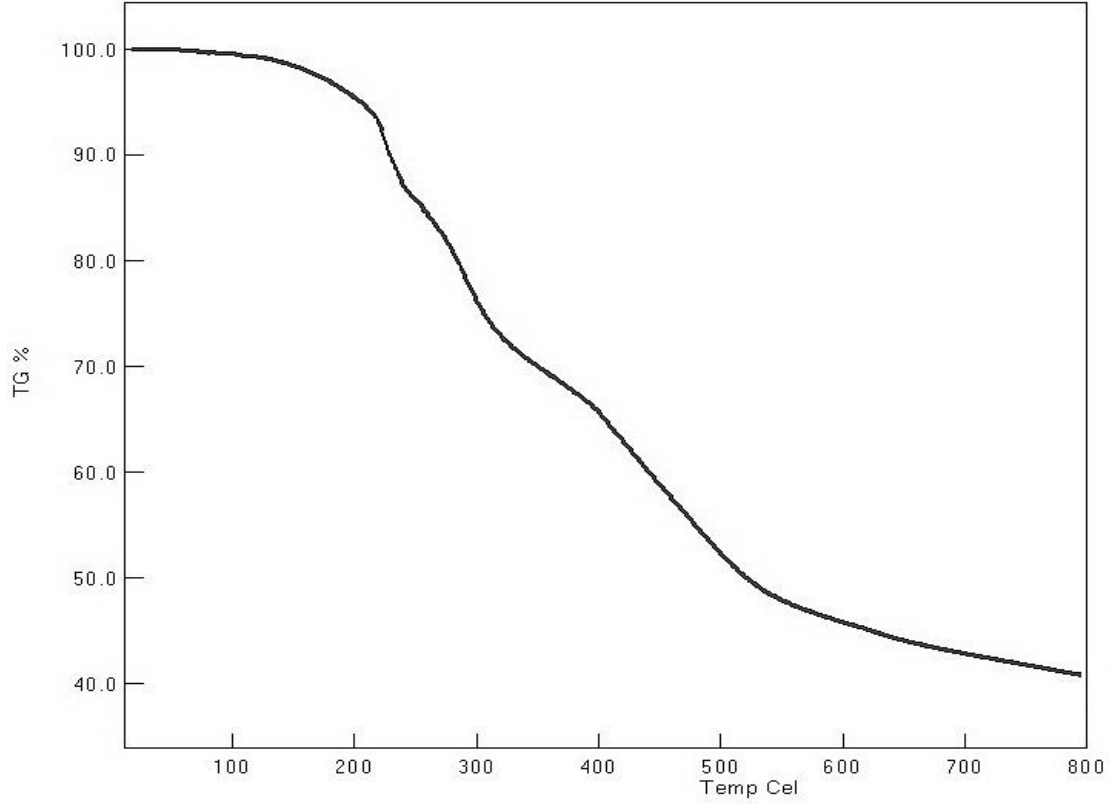
Sentezlenen sıvı kristal esaslı malzemelerin termal gravimetrik analizleri Seiko SII TG/DTA cihazında ortalama 4-5mg numune kullanılarak, azot atmosferi altında ve 20 °C/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan termosetlere ait termogravimetrik analiz sonuçları Şekil 4.19-4.22' de görülmektedir. Termogramlardan elde edilen sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2: Termal gravimetrik Analiz Sonuçları

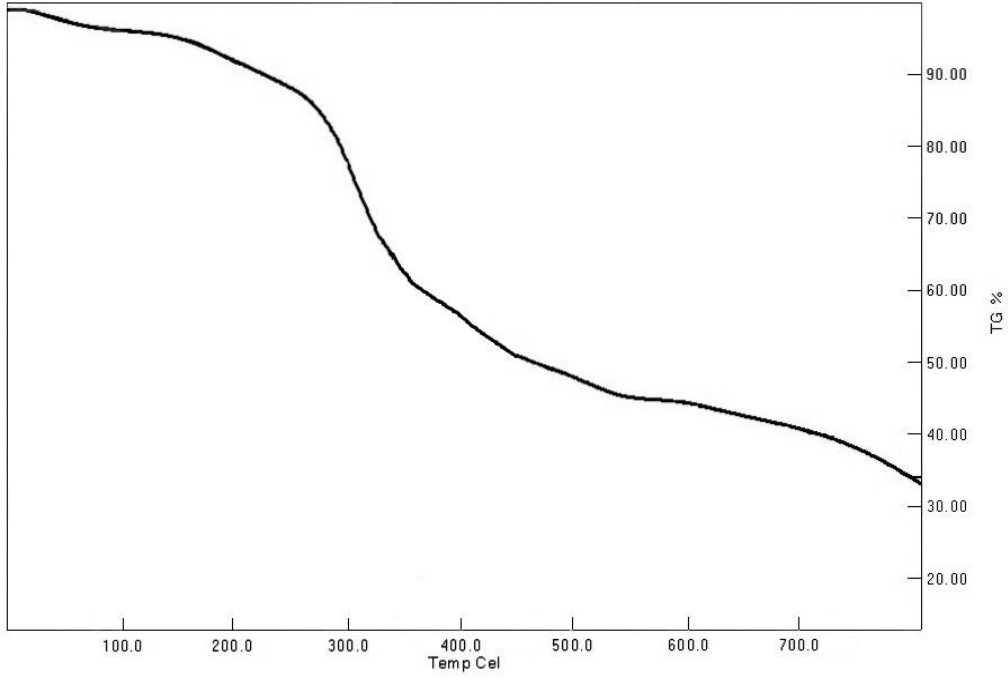
Örnek	%5 Kütle kaybı (°C)	Max. Kütle kaybı (°C)	Kül miktarı (%)
PPCy	305	467	46
PSCy	219	438	41
TPCy	206	326	32
TSCy	141	278	14



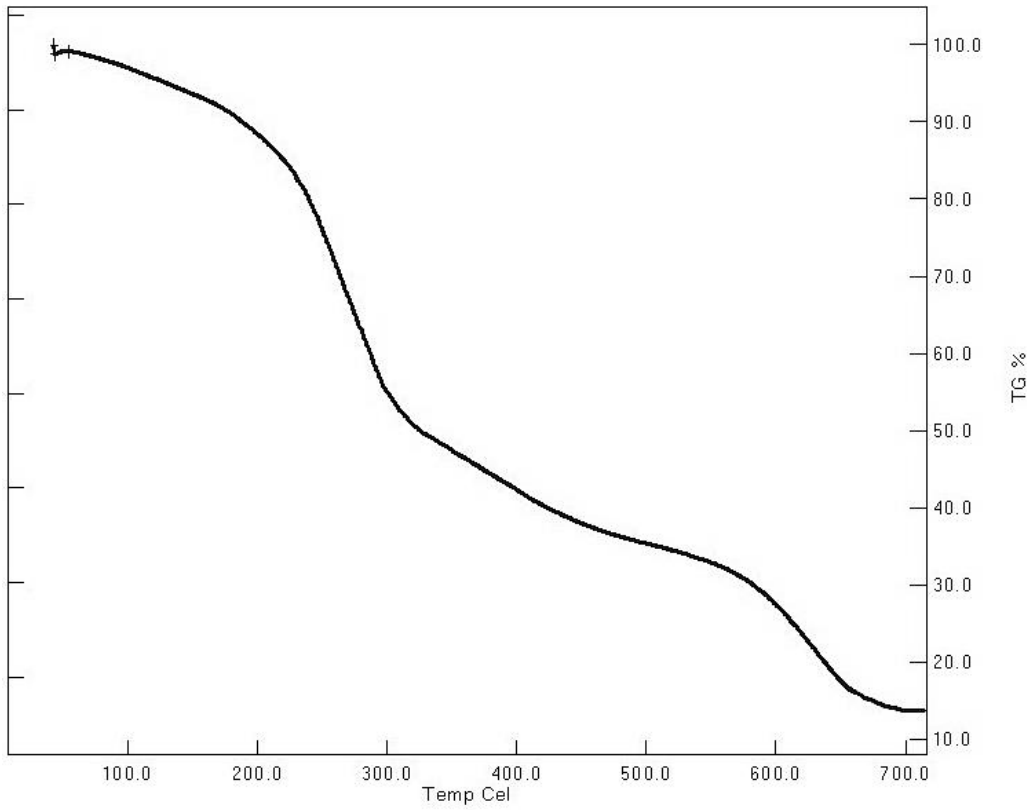
Şekil 4. 26 : PPCy 'ye ait TGA termogramı



Şekil 4. 27 : PSCy 'ye ait TGA termogramı



Şekil 4. 28 : TPCy 'ye ait TGA termogramı



Şekil 4. 29 : TSCy 'ye ait TGA termogramı

## 5. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada sıvı kristal epoksi monomerler ile disiyanat esterleri sentezlendikten sonra sertleştirilerek sıvı kristal esaslı termosetler hazırlanmıştır.

Bu amaçla ilk olarak, aromatik diamin monomeri sentezlenmiştir. Bunun için; trifenil fosfinoksin (TPPO)  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  karışımı ile nitrolanmasından Bis(3-nitro fenil) fenil fosfinoksit (BNPPO) elde edilmiştir. Bileşiğinin yapısı FT-IR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Elde edilen BNPPO bileşiği hidrazin ile Pd/C katalizörlüğünde reflüks edilerek indirgenmiş ve bir diamin bileşiği olan Bis(3-aminofenil) fenil fosfinoksit (BAPPO) elde edilerek, yapısı  $^1\text{H-NMR}$  ve FT-IR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Elde edilen diamin (BAPPO) bileşiği ve *p*-hidroksi benzaldehit mutlak alkol içinde reflüks edilip “mezojenik diol 1” olarak adlandırdığımız fenolik bir Schiff bazı sentezlenmiş ve yapısı FT-IR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Aynı şekilde tolidin ve *p*-hidroksi benzaldehit kullanılarak “mezojenik diol 2” olarak adlandırdığımız başka bir fenolik Schiff bazı sentezlenmiş ve yapısı FT-IR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Daha sonra mezojenik diol 1 ve mezojenik diol 2 bileşikleri ve epiklorohidrin kullanılarak diglisidil eter (epoksi) bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen epoksi monomerlerinin yapısı  $^1\text{H-NMR}$  ve FT-IR spektroskopisi ile aydınlatılmış epoksi içerikleri ise ASTM 1652-11 metoduna uygun olarak belirlenmiştir.

Mezojenik diol ve epoksi bileşiklerinin termotropik sıvı kristalin özellikleri DSC ve POM kullanılarak incelenmiştir. DSC termogramlarında erime ( $T_m$ ) ve izotropik geçiş sıcaklıklarına ( $T_i$ ) ait pikler gözlenmiştir.

Sentezlenen diglisidil eterler ve siyanat esterleri 1:1 mol oranında olacak şekilde kullanılarak termosetler hazırlanmıştır. Hazırlanan termosetlerin termal kararlılıkları TGA, sıvı kristalin özellikleri ise DSC ve POM kullanılarak incelenmiştir.

Hazırlanan termosetlerin TGA termogramlarında birden fazla bozunma noktası tespit edilmiştir.  $160^\circ\text{C}$  civarındaki minimal kütle kaybı termosetleri hazırlarken kullanılan ve sertleşme sırasında yapı içinde hapsolmuş çözücünden kaynaklanmaktadır.

Termosetler için 5% lik kütle kaybı yaklaşık 250-305 °C aralığında gözlenmiştir. 350-550°C aralığında termoset maksimum kütle kaybına uğramışsa da 800°C de kütleinin %40 kadar bir miktarı kül olarak kalmaktadır. Bu termogramlardan elde edilen verilerden, hazırlanan sıvı kristal esaslı termosetlerin yüksek termal kararlılığa sahip olduğu ve özellikle fosfin oksit grubunun polimere yanma geciktirici özellik kazandırdığı tespit edilmiştir.

Hazırlanan termosetlerin DSC termogramlarında camsı geçiş sıcaklığına (T<sub>g</sub>) rastlanmıştır ancak erime (T<sub>m</sub>) ve izotropik geçiş sıcaklıklarına (T<sub>i</sub>) ait pikler gözlenmemiştir. Kısacası hazırlanan termoset malzemeler, monomerlerinin sahip olduğu sıvı kristal özellikleri kaybetmektedir. Bu durum siyanat ester ve epoksi grupları arasında gerçekleşen reaksiyonda lineer yapının bozularak yüksek oranda çapraz bağlı yapıların oluşmasına bağlanabilir. POM ile yapılan incelemelerde de termosetlerin herhangi bir faz ayrımı oluşturmadığı, buna bağlı olarak kristalin bölgeler içermediği ve sadece T<sub>g</sub> noktasında hareketlendiği gözlenmiştir.



## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada çeşitli sıvı kristalin epoksi monomerler ve siyanat esterleri sentezlenmiştir. Sentezlenen monomerler karakterize edilerek yapıları doğrulanmış ve siyanat esterleri kullanarak sertleştirme işlemi gerçekleştirilmiş ve böylece çeşitli termosetler elde edilmiştir. Siyanat esterleri ile sertleştirilmeye bağlı olarak elde edilen termosetlerin çapraz bağ yoğunluğu yüksek olmuştur. Yüksek çapraz bağ yoğunluğu monomerlerin mezojen gruplarına bağlı esnek yan zincirlerin hareketliliğini engellemiş böylece termosetler monomerlerin sahip olduğu sıvı kristalin özellikleri sergilememişlerdir. Termal kararlılıklara incelendiğinde gerek yapıya katılan fosfin oksit ve sülfonik grupların gerek siyanat esterlerin karakterinin termosetlerin termal kararlılığını arttırdığı gözlenmiştir.

Elde edilen veriler göz önünde bulundurulduğunda daha ileriki çalışmalarda hazırlanacak termosetlerin de sıvı kristal özellikleri taşıması sağlanabileceği görülmektedir. Sertleştirme ajanını ya da mezojenik diol yapısında değişikliklere gidilerek daha üstün özellikli malzemeler hazırlanabilir.



## KAYNAKLAR

- [1] **Zeng M, Lu C, Wang B, Qi C.**, Free Volume Hole Size Of Cyanate Ester Resin/Epoxy Resin Interpenetrating Networks And Its Correlations With Physical Properties, *Radiation Physics And Chemistry*, 79, 966-975, (2010).
- [2] **Snow A. W., Buckley L. J.**, Cyanate Ester Resins With Low Dielectric Properties And Applications, *Handbook Of Low And High Dielectric Constant Materials And Their Applications*, (1999) P:189-212
- [3] **Tao Q., Wang M., Gan W., Yu Y., Tang X., Li S., Zhuang J.**, Studies On The Phase Separation Of Poly(Ether Imide)-Modified Cyanate Ester Resin, *Journal Of Macromolecular Science, Part A: Pure And Applied Chemistry*, 40, 1199-1211, (2003).
- [4] **Laskoski M., Dominguez D.D., Keller T.M.**, Synthesis And Properties Of A Liquid Oligomeric Cyanate Ester Resin Polymer, 47, 3727-3733, (2006).
- [5] **Georjon O., Galy J.**, Effects Of Crosslink Density On The Volumetric Properties Of High Tg Polycyanurate Networks. Consequences On Moisture Absorption Polymer, 9, 339-345, (1998).
- [6] **Myslinski P.J.**, Analysis Of Cyanate Ester Resins And Graphite Fabric For Use In Resin Film Infusion Processing, (M.Sc) Virginia Polytechnic Institute And State University Master Of Science In Materials Science And Engineering, (1997).
- [7] **Almen G. R., P. D. Mackenzie, V. Malhotra, R. K. Maskell.**, 954: A Family Of Toughened Cyanate Ester Resins, 23<sup>rd</sup> International Sampe Technical Conference, (1991). 947-958.
- [8] **Osei-Owusu, A., G. C. Martin, J. T. Gotro**, Analysis Of The Curing Behavior Of Cyanate Ester Resin Systems, *Polymer Engineering And Science*, 31, 1604,(1991).
- [9] **Chang J. Y., Hong, J. L.**, Morphology And Fracture Toughness Of Poly(Ether Sulfone) Blended Polycyanurates, *Polymer*, 41:12 ,4513-4521, (2000).
- [10] **Mondragón I., Solar L., Nohales A., Vallo C.I. , Gómez C.M.**, Properties And Structure Of Cyanate Ester/Polysulfone/Organoclay Nanocomposites, *Polymer*, 47, 3401-3409, (2006).
- [11] **Harismendy I., Rio M. D., Marieta C., Gavalda J., Gomez C. M., Mondragon I.** Dicyanate Ester-Polyetherimide Semi-Interpenetrating Polymer Networks. Ii. Effects Of Morphology On The Fracture Toughness And Mechanical Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80:14, 2759-2767, (2001)
- [12] **Chiu Y.C., Chou I.C., Tsengw.C., Ma C.C.M.**, Preparation And Thermal Properties Of Diglycidylether Sulfone Epoxy, *Polymer Degradation And Stability*, 93, 668-676, (2008).
- [13] **Bayramoğlu G., Kahraman M.V., Kayaman-Apohan N., Güngör A.**, Synthesis And Characterization Of Uv-Curable Dual Hybrid Oligomers Based On Epoxy Acrylate Containing Pendant Alkoxysilane Groups, *Progress In Organic Coatings*, 57, 50-55,(2006).

- [14] **Gao J., Hou G., Wang Y., Li H., Liu Y.**, Curing And Thermal Properties Of Pepeb Liquid Crystalline Diepoxide/Aromatic Diamine, *Polymer-Plastics Technology And Engineering*, 45, 947-952, (2006).
- [15] **Sun X., Zeng M., Lu C., Yan F., Qi C.**, Modification Of Epoxy Resin By Cyanate Ester Resin And Liquid Butadiene-Acrylonitrile Rubbers, *Polymer-Plastics Technology And Engineering*, 49, 772-778, (2010).
- [16] **Lee J.Y., Jang J.**, The Effect Of Mesogenic Length On The Curing Behavior And Properties Of Liquid Crystalline Epoxy Resins, *Polymer*, 47, 3036-3042, (2006).
- [17] **Gao J., Hou G., Wang Y., Li H., Liu G.**, Curing And Morphology Of Bpa Epoxy Resin/Lc Epoxy Resin Pepeb Composites, *Polymer-Plastics Technology And Engineering*, 46, 489-493, (2007).
- [18] **Balamurugan B., Kannan P.**, Synthesis And Properties Of A Liquid Crystalline Thermoset Epoxy Resin Containing 1,3,4-Oxadiazole Groups, *High Performance Polymers*, 21, 251-264, (2009)
- [19] **Mallon J.J., Adams P.M.**, Synthesis And Characterization Of Novel Epoxy Monomers And Liquid Crystal Thermosets, *J. Polym Sci, Part A: Polym Chem* 31,2249-2260,(1993).
- [20] **Zongyong Gao, Yingfeng Yu, Yuanze Xu, Shanjun Li.** Synthesis And Characterization Of A Liquid Crystalline Epoxy Containing Azomethine Mesogen For Modification Of Epoxy Resin, *Journal Of Applied Polymer Science*, Vol.105,1861-1868, (2007).
- [21] **O. Lehmann**, Uber Fliessende Krystalle, *Zeitchriff Für Physikalische Chemie*, 4, 1889, 462.
- [22] **Coşkun, B.**, (2007), Sıvı Kristallerin Elektro-Optik Ve Faz Geçiş Özellikleri, Bitirme Tezi, Fırat Üniversitesi, Fizik Bölümü, Elazığ
- [23]- **Karaağaç, B.**, (2005), (S)-5-(10-Undekeniloksi)-2-[[[4-(2-Metilbutoksi)Fenil] Ğmino]Metil]Fenol Sıvı Kristalinin Faz Geçiş Sıcaklıklarının Ve Termodinamik Parametrelerinin Belirlenmesi, Bitirme Tezi, Ytü Kimya Bölümü, istanbul
- [24] **Sesigür, F.**, (2011), Mezomorfik Özelliklerin Ters Gaz Kromatografisi İle İncelenmesi, Bitirme Tezi, Ytü, Kimya Bölümü, İstanbul
- [25]- **Holler, S.**, (1998). Nieman, Principles Of Instrumental Analysis, Harcourt Brace & Company, 5th Edition, United States Of America.
- [26] **Velde, B.**, “Introduction To Clay Minerals, Chemistry, Origins, Uses And Environmental Significane”, 1 Th Edition , *Chapman & Hall Inc.*, London, Great Britain,10-15 (1992).
- [27]-**Bağcı, İ.**,(2006),Epoksi Reçinesi İle Nanokompozit Sentez, Bitirme Tezi, Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara
- [28] **Shaw S.J.**, (1984), “Epoxy Resin Adhesives” Chemistry And Technogy Of Epoxy Resins.,Ellis B., Pp.206-2055 Blackie Academic&Professional,New York
- [29] European Patent Ep0379057 (1990) (**Earls, J.D., Hefner, R.E. Jr.** And Puckett, P.M.; Dow Chemical Co).
- [30] **Kirchmeyer, S., Müller, H.P. And Karbach A.; Bayer Ag.**, European Patent Ep0445401 (1990)
- [31] **Espinosa, M. A., Cádiz,V. And Galiá, M.** (2001), *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 39, 2847.
- [32] **Ribera, D., Giamberini, M., Serra, A. And Mantecón, A.**, (2006), *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 44, 6270.
- [33] **Mormann, W., Kuckertz, C. And Bröcher, M.** (2010), *Macromol. Symp.*, 290, 70.

- [34] Giamberini M., Amendola, E. And Carfagna, C. (1995), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 266, 9.
- [35] Rozenberg, B.A. And Gur'eva, L.L. (1996), In *Liquid-Crystalline Polymer Systems, Technological Advances*; Isayev, A.I, Kyu, T. And Cheng, S.Z.D. (Ed.), Acs, Washington, Dc, 372.
- [36] Shiota, A. And Ober, C.K. (1997), *Prog. Polym. Sci.*, 22, 975.
- [37] Lee, J. Y. And Jang, J. (2007), *Polym. Bull.*, 9, 261.
- [38] Ochi, M., Hori, D., Watanabe, Y., Takashima, H. And Harada, M. (2004), *J. Appl. Polym. Sci.*, 92, 3721.
- [39] Carfagna, C., Amendola, E. And Giamberini, M. (1993), *Liq. Cryst.*, 13, 571.
- [40] Barclay, G.G., Ober, C.K., Papatomas, K.I. And Wang, D.W. (1992), *J. Polym.Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 30, 1831.
- [41] Choi, E.J., Ahn, H.K., Lee, J.K. And Jin, J.I. (2000), *Polymer*, 41, 7617.
- [42] Choi, E.J., Seo, J.C., Bae, H. And Lee, J.K., (2004), *Europ. Polym. J.*, 40, 259.
- [43] Cai, Z.Q., Sun, J., Zhou, Q. And Xu, J. (2007), *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 45, 727.
- [44] Harada, M., Sumitomo, K., Nishimoto, Y. And Ochi, M. (2009), *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 47, 156.
- [45] Zheng, Y., Lu, M., Ren, S., Liang, L. And Lan, Y. (2007), *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 45, 2835.
- [46] Balamurugan, R. And Kannan, P. (2010), *J. Mater. Sci.*, 45, 1321.
- [47] Ribera, D., Mantecón, Aand , Serra, A. (2001), *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 1658.
- [48] Cho, S. And Douglas, E.P. (2002), *Macromolecules*, 35, 4550.
- [49] Su, W-F.A. (1993), *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 31, 3251.
- [50] Jahromi, S., Lub, J. And Mol, G.N. (1994), *Polymer*, 35, 622.
- [51] Mallon, J.J. And Adams, P.M. (1993), *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 31, 2249.
- [52] Lee, J.Y., Jang, J., Hwang, S.S., Hong, S.M. And Kim, K.U. (1998), *Polymer*, 39, 6121.
- [53] Lee, J.Y., Jang, J., Hong, S.M., Hwang, S.S. And Kim, K.U. (1999), *Polymer*, 40, 3197.
- [54] Wöhrle, D., Hartwig, A., Schnurpfeil, G., Harder, A. And Schröder, H. 2000, *Polym. Adv. Technol.*, 11, 739.
- [55] Włodarska, M., Mossety-Leszczak, B., Galina, H., Bąk, G.W. And Pakuła, T. (2004), *Liq. Cryst.*, 31, 525.
- [56] Chung, T.S. (Ed.) (2001), *Thermotropic Liquid Crystal Polymers: Thin-Film Polymerization, Characterization, Blends, And Applications*, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, Pa.
- [57] Benicewicz, B.C., Smith, M.E., Earls, J.D., Priester, R.D. Jr., Setz, S.M., Duran, R.S. And Douglas E.P. (1998), *Macromolecules*, 31, 4730.
- [58] Ellis, B. (Ed.) (1993), *Chemistry And Technology Of Epoxy Resins*, Chapman & Hall, London.
- [59] Castell, P., Serra, A. And Galiá, M. (2003), *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 41, 1536.
- [60] Castell, P., Serra, A. And Galiá, M. (2004), *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 42, 3631.
- [61] Lee, J. Y. (2006), *Polym. Bull.*, 57, 983.

- [62] Broer, D.J., Lub, J. And Mol, G.N. (1993), *Macromolecules*, 26, 1244.
- [63] Amendola, E., Carfagna, C., Giamberini, M. And Komitov, L. (1996), *Liq. Cryst.*, 21, 317.
- [64] Tan, Ch., Sun, H., Fung, B. And Grady, B.P. (2000), *Macromolecules*, 33, 6249.
- [65] Harada, M., Ochi, M., Tobita, M., Kimura, T., Ishigaki, T., Shimoyama, N. And Aoki, H. (2004), *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 42, 758.
- [66] Mossety-Leszczak, B., Włodarska, M., Galina, H., Bąk, G.W. And Pakuła, T. 2005, *Macromol. Symp.*, 227, 149.
- [67] Barclay, G.G., Mcnamee, S.G., Ober, C.K., Papathomas, K.I. And Wang, D.W. (1992), *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 30, 1845.
- [68] Mossety-Leszczak, B., Galina, H., Włodarska, M., Kowalik, M., Łokaj, K. And Florjańczyk, Z. (2009), *Polimery* (In Polish), 54, 719.
- [69] Mossety-Leszczak, B., Galina, H., Włodarska, M., Szeluga, U. And Maciejewski, H. (2010), *Macromol. Symp.*, 291/292, 127.
- [70] Carfagna, C., Acierno, D., Di Palma, V., Amendola, E. And Giamberini M. (2000), *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 2639.
- [71] Shen, M.M., Lu, M.G., Chen, Y.L. And Ha, C.Y. (2005), *Polym. Int.*, 54, 1163.
- [72] Jang, J., Bae, J. And Lee, K. (2005), *Polymer*, 46, 3677.
- [73] L. Yuan, G. Liang, G. Aijuan, (2011) Polymer Degradation And Stability. 96 84-90
- [74] J.H. Wang, G.Z. Liang, H.X. Yan, S.B. He, Express Polymer Letters. 2 (2008) 118–12
- [75] C.P. Reghunadhan Nair, D. Mathew, K.N. Ninan, Advances In Polymer Science. 155 (2001) 1-99
- [76] Mondrago'n I, Solar L, Nohales A, Vallo Ci, Go'mez Cm (2006) Properties And Structure Of Cyanate Ester/Polysulfone/Organoclay Nanocomposites. Polymer 47:3401
- [77] Kim Ys, Min Hs, Choi Wj (2000) Dynamic Mechanical Modeling Of Pei/Dicyanate Semi-Ipns. Polym Eng Sci 40(3):665
- [78] Iijima T, Kunimi T, Oyama T, Tomoi M (2003) Modification Of Cyanate Ester Resin By Soluble Polyarylates. Polym Int 52:773
- [79] Iijima T, Katsurayama S, Tomoi M (2000) Modification Of Cyanate Ester Resin By Poly(Phthaloyl Diphenyl Ether) And Related Copolymers. J Network Polym Jpn 21:172
- [80] Mathew D, Nair Cpr, Ninan Kn (1999) Bisphenol A Dicyanate-Novolac Epoxy Blend: Cure Characteristics, Physical And Mechanical Properties, And Application In Composites. J Appl Polym Sci 74:1675
- [81] Ren Pg, Liang Gz, Zhang Zp (2006) Epoxy-Modified Cyanate Ester Resin And Its High-Modulus Carbon-Fiber Composites. Polym Comp 27:402
- [82] Wang Jl, Liang Gz, Zhao W, Zhang Zp (2006) Viscoelastic, Thermal And Mechanical Properties Of Dicyclopentadiene Bisphenol Diyanate Ester/Epoxy Copolymers. Polym Bull 57:945
- [83] Liang Gz, Zhang Mx (2002) Enhancement Of Processability Of Cyanate Ester Resin Via Copolymerization With Epoxy Resin. J Appl Polym Sci 85:2377







## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Özlem Özdener

**Doğum Yeri ve Tarihi:** 10.02.1988 Mardin

**Adres:** Rahmi Üstel Cad. Kıyı Sok. No: 7/2 Merkez/ YALOVA

**E-Posta:** [ozlem-ozdener@hotmail.com](mailto:ozlem-ozdener@hotmail.com)

**Lisans:** Muğla Üniversitesi (2006-2010)

**Yüksek Lisans:** Yalova Üniversitesi (2010-2012)

