



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POLİSİYANÜRAT ESASLI YÜZEY ÖRTÜ
MALZEMELERİNİN HAZIRLANMASI VE
KULLANIMLARININ İNCELENMESİ**

Sibel Gürşen

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

Danışman

Doç.Dr. Hüseyin Deligöz

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POLİSİYANÜRAT ESASLI YÜZEY ÖRTÜ
MALZEMELERİNİN HAZIRLANMASI VE
KULLANIMLARININ İNCELENMESİ**

Sibel Gürşen

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Programı

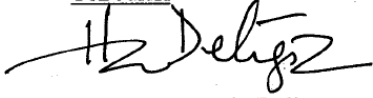
Danışman

Doç.Dr. Hüseyin Deligöz

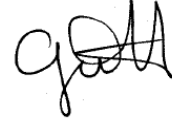
İSTANBUL

Bu çalışma 11/07/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Doç. Dr. Hüseyin Deligöz
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



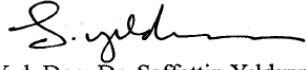
Prof. Dr. Gülten Gürdağ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Gamze Güçlü
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Tülin Banu İyim
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Yrd. Doç. Dr. Saffettin Yıldırım
İstanbul Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 13011 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca bana yol gösteren, her türlü konuda yardımcı olan çok değerli danışmanım Sayın Doç.Dr. Hüseyin Deligöz' e teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Gamze Güçlü, Ar. Gör. Serkan Emik ve Ar. Gör. Gülşen Albayrak' a, özellikle dielektrik ölçümleri konusunda çok yardımcı olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Saffettin Yıldırım' a, dielektrik dayanımı testlerini gerçekleştiren Siemens A.Ş.' den Fizik Müh. Sayın Serhat Ergüven' e teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezini hazırladığım süre zarfında bana manevî destek olan Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı laboratuvarında çalışan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım boyunca yakın ilgi ve özveri gösteren, maddi ve manevî destek sağlayan aileme ve Mümin Evren' e de burada teşekkür edebilmekten mutluluk duyarım.

Temmuz, 2011

Sibel GÜRŞEN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vii
DENKLEM LİSTESİ	viii
SİMGE LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI	3
2.2. TERMOSET REÇİNELER	4
2.2.1. Bazı Önemli Termoset Reçineler	7
2.2.1.1. Epoksi Reçineler.....	7
2.2.1.2. Doymamış Poliester Reçineleri.....	7
2.2.1.3. Poliimidler.....	8
2.2.1.4. Bismaleimid Reçineleri.....	8
2.3. SİYANAT ESTER REÇİNELERİ	8
2.3.1 Siyanat Ester Reçinelerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	9
2.3.1.1 Çözünürlük.....	10
2.3.1.2 Depolama.....	10
2.3.1.3 Saflık.....	10
2.3.1.4 Erime Noktası.....	10
2.3.1.5 Polimerizasyon Entalpisi.....	10
2.3.1.6 Toksikite ve Alınacak Önlemler.....	11

2.3.1.7 Hidroliz.....	11
2.3.2. Siyanat Ester Sentezi	11
2.4. POLİSİYANÜRAT OLUŞUM REAKSİYONLARI	12
2.5. POLİSİYANÜRATLARIN KARAKTERİZASYONU.....	14
2.5.1. Infrared Spektroskopisi.....	14
2.5.2. Termogravimetrik Analiz.....	16
2.5.3. DSC.....	17
2.5.4. Nem Absorbsiyonu	17
2.5.5. Polisiyanüratın Isıl Bozunması	21
2.5.6. Oksidatif Bozunma	21
2.5.7. Dielektrik Özellik	22
2.6. POLİSİYANÜRATLARIN KULLANIM ALANLARI.....	23
2.7. SİYANAT REÇİNE HARMANLARI.....	24
2.8. BİSFENOL E DİSİYANAT ESTER	26
3. MALZEME VE YÖNTEM	28
3.1. KİMYASAL MALZEMELER	28
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR VE ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	29
3.2.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR).....	29
3.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA) Cihazı	29
3.2.3. Sertlik Tayini	30
3.2.4. Adezyon (Yapışma) Testi.....	30
3.2.5. Yüzey Temas Açısı	31
3.2.6. Dielektrik Ölçümler	32
3.2.7. Fenton Testi	33
3.2.8. Çözücü Dayanım Denemeleri.....	33
3.3. ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI	34
3.3.1. Katalizörsüz Polimerleşme	34
3.3.2. FeCl ₃ Katalizörü İle Polimerleşme	35
3.3.3. Fenol Katalizörü İle Polimerleşme	37
3.3.4. ZnCl ₂ Katalizörü İle Polimerleşme	38
3.3.5. Al(OH) ₃ Katalizörü İle Polimerleşme	38
4. BULGULAR	39

4.1. FTIR ANALİZLERİ.....	39
4.2. ISIL KARARLILIK.....	42
4.3. DİELEKTRİK ÖZELLİK.....	47
4.4. YÜZEY TEMAS AÇILARI	51
4.5. SERTLİK VE YAPIŞMA ÖZELLİKLERİ.....	53
4.6. KİMYASAL KARARLILIK.....	55
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	57
5.1. FTIR ANALİZLERİ.....	58
5.2. ISIL KARARLILIK.....	59
5.3. DİELEKTRİK ÖZELLİK.....	61
5.4. YÜZEY TEMAS AÇILARI	63
5.5. SERTLİK VE YAPIŞMA ÖZELLİKLERİ.....	64
5.6. KİMYASAL KARARLILIK.....	64
5.7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	65
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	72

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Polimerlerin fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılması.....	3
Şekil 2.2	: Siyanat ester eldesi.....	12
Şekil 2.3	: Katalizörsüz siklotrimerizasyon reaksiyonu ile polisiyanürat oluşumu..	12
Şekil 2.4	: Siyanat ester monomerinin polimerizasyonunun geçiş metali ile katalizlenmesi	13
Şekil 2.5	: Siyanat ester monomerinin $TiCl_4$ katalizörü ile siklotrimerizasyon mekanizması.....	14
Şekil 2.6	: B-10 siyanat esterinin farklı sıcaklıklarda oluşumunun FTIR ile incelenmesi.	15
Şekil 2.7	: Siyanat esterinin su ile reaksiyonu.....	18
Şekil 2.8	: Karbamat oluşumunun siklotrimerizasyon reaksiyonunun ilerlemediğinin şematik olarak gösterimi.....	19
Şekil 2.9	: Oluşum süresince nem içeren polisiyanürat reçinenin kayıp modül profilinin gösteren DMA eğrileri.....	19
Şekil 2.10	: Suyun etkisinin TGA/FTIR yöntemleri ile incelenmesi.....	20
Şekil 2.11	: Proses süresince neme maruz kalan örnek ile nem bulunmayan ortamda polimerleştirilen polisiyanüratların ağırlık kayıpları.....	20
Şekil 2.12	: Kürleşmiş siyanat reçinelerin ısıl bozunmasının gösterilmesi.....	21
Şekil 2.13	: (a) 250 °C/1saat kürlenmiş, (b) 250 °C/19saat kürlenmiş siyanat ester örneklerinin DSC siyanürat reçinenin kayıp modül profilinin gösteren DMA eğrileri.....	22
Şekil 2.14	: Bisfenol E disiyanat	26
Şekil 3.1	: Perkin Elmer Spectrum One cihazı.....	29
Şekil 3.2	: TG/DTA 6300 SII EXSTAR 6000.....	29
Şekil 3.3	: Koenig sarkacı	30
Şekil 3.4	: Adezyon testi için kullanılan kesim aleti.....	31
Şekil 3.5	: Temas açısının ölçülmesi için deney düzeneği.....	31
Şekil 3.6	: Temas açısının (θ_c) bulunması	32
Şekil 4.1	: Monomere ait FTIR spektra	39
Şekil 4.2	: Katalizörsüz kütle ve film formundaki polisiyanürat örneklerinin FTIR spektrası.....	40
Şekil 4.3	: $FeCl_3$ katalizörlü kütle ve film formundaki polisiyanürat örneklerinin FTIR spektrası.....	40
Şekil 4.4	: Fenol katalizörlü kütle ve film formundaki polisiyanürat örneklerinin FTIR spektrası.....	41
Şekil 4.5	: $ZnCl_2$ ve $Al(OH)_3$ katalizörleri ile hazırlanan kütle ve film formundaki örneklerinin FTIR spektrası.....	41
Şekil 4.6	: Katalizörsüz örneklerin TG grafiği.....	43
Şekil 4.7	: 100–150–200 °C 2' şer saat ısıl işleme tabii tutulan $FeCl_3$ katalizörlü kütle formlarının TG grafiği.....	44
Şekil 4.8	: 100–150–200 °C 2' şer saat ısıl işleme tabii tutulan $FeCl_3$ katalizörlü film formlarının TG grafiği.....	45

Şekil 4.9	: 100—150—200 °C 2' şer ve 1' er saat ısıtılma tabii tutulan Fenol katalizörlü kütle formlarının TG grafiği.....	46
Şekil 4.10	: 100-150-200 °C 2' şer ve 1' er saat ısıtılma tabii tutulan Fenol katalizörlü film formlarının TG grafiği.....	46
Şekil 4.11	: 100-150-200 °C 1' er saat ısıtılma tabii tutulan ZnCl ₂ ve Al(OH) ₃ katalizörlü film ve kütle formlarının TG grafiği.....	47
Şekil 4.12	: Bazı örneklerin yüzey temas açısı fotoğrafları.....	53

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Bazı ticarî termosetlerin maksimum kullanım sıcaklıkları ile asitler ve bazlara dayanımlar.....	6
Tablo 2.2	: 3 farklı disiyanat ester monomerinin toksisite profili.....	11
Tablo 2.3	: Farklı polisiyanüratların ısıl kararlılıkları.....	17
Tablo 2.4	: Kürleme sıcaklığının bisfenol E disiyanat ester dönüşümü üzerine etkisi.....	26
Tablo 2.5	: Bisfenol E disiyanat ester üzerine metal katalizörlerin etkisi	27
Tablo 3.1	: Deneyleerde kullanılan malzemeler.....	28
Tablo 3.2	: Katalizörsüz örneklerin hazırlanması.....	34
Tablo 3.3	: Kurutulmadan kullanılan FeCl ₃ ile hazırlanan kütle forumlu örnekler.....	35
Tablo 3.4	: Kurutularak kullanılan FeCl ₃ ile hazırlanan kütle forumlu örnekler.....	35
Tablo 3.5	: Kurutularak kullanılan FeCl ₃ ile hazırlanan film formundaki örnekler.....	36
Tablo 3.6	: Kurutularak kullanılan FeCl ₃ ile 1' er saatlik periyotlarda hazırlanan film formundaki örnekler	36
Tablo 3.7	: Kristalin fenol ile hazırlanan kütle ve film formundaki örnekler.....	37
Tablo 3.8	: ZnCl ₂ ile hazırlanan kütle ve film formundaki örnekler	38
Tablo 3.9	: Al(OH) ₃ ile hazırlanan kütle ve film formundaki örnekler	38
Tablo 4.1	: Isıl işlem sonucu oluşan örneklerin dönüşüm yüzdeleri	42
Tablo 4.2	: Polisiyanürat filmlerin 10 MHz' deki dielektrik sabitleri	48
Tablo 4.3	: Isıl işlem ile elde edilen polisiyanürat filmlerin dielektrik dayanımları.....	50
Tablo 4.4	: Polisiyanürat filmlerin yüzey temas açıları.....	52
Tablo 4.5	: Isıl işlem sonucu oluşan örneklerin cam yüzeye yapışma oranları ile sertlik özellikleri.....	54
Tablo 4.6	: Kimyasal kararlılık denemeleri	55
Tablo 5.1	: Belirli frekanslarda film formundaki örneklerin dielektrik sabitleri	61
Tablo 5.2	: Tüm analizlere göre elde edilen en iyi sonuçlar.....	65

DENKLEM LİSTESİ

Denklem 2.1 : Fraksiyonel dönüşüm oranı	16
Denklem 3.1 : Dielektrik sabitinin hesaplanmasına ait denklem.....	32
Denklem 3.2 : Fenton prosesinde meydana gelen reaksiyonlar	32

SEMBOL LİSTESİ

Tg	: camı geçiş sıcaklığı
MEK	: etil metil keton
OCN	: siyanat grubu
BEDCy	: bisfenol E disiyanat ester
BADCy	: bisfenol A disiyanat ester
BCDCy	: bisfenol C disiyanat ester
AroCy F-10	: hekzafloro bisfenol A disiyanat ester
AroCy L-10	: bisfenol E disiyanat ester
AroCy M-10	: tetrametil bisfenol F disiyanat ester
ppm	: milyonda bir birim (parts per million)
AcAc	: asetilasetonat

ÖZET

POLİSİYANÜRAT ESASLI YÜZEY ÖRTÜ MALZEMELERİNİN HAZIRLANMASI VE KULLANIMLARININ İNCELENMESİ

Fonksiyonel yüzey örtü malzemeleri, yüzeyi çevre koşullarına karşı korumak ve hoş görünüm sağlamanın yanı sıra yüzeye üstün özellikler kazandırdığından elektronik, havacılık ve savunma sanayii gibi alanlarda kullanılmaktadır. Son yıllarda yüzey örtü malzemelerinin yüzey özelliklerini iyileştirirken aynı zamanda teknolojik uygulamalar için üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri yüzeye kazandırması da beklenmektedir. Bu çalışmada, ısıl ve mekanik dayanımı yüksek, dielektrik özelliğe sahip polisiyanürat filmlerin farklı koşullarda hazırlanması ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmalarında bisfenol E disiyanat bileşiğinden siklotrimerizasyon reaksiyonu ile $Al(OH)_3$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, katı fenol gibi farklı katalizörler varlığında veya katalizörsüz olarak ısıl işleme tabii tutarak polisiyanüratların hazırlanması ve fiziksel/kimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan kütle ve film forumundaki termoset polisiyanürat ürünlerin FTIR analizi ile kimyasal yapıları aydınlatılarak bu analizde elde edilen grafiklerden fraksiyonel dönüşüm yüzdeleri hesaplanmıştır. Takiben elde edilen polisiyanürat filmlerin ısıl dayanımları, dielektriksel özellikleri, yüzey temas açıları, sertlik ve yapışma gibi fiziksel özellikleri ile farklı çözücülerdeki kimyasal kararlılıkları incelenmiştir.

Termoset polisiyanürat film örneklerin katalizörsüz olarak gerçekleştirilen siklotrimerizasyon reaksiyonlarında maksimum % 60 fraksiyonel dönüşüm sağlanırken, katalizörlü denemelerde bu oran % 87' ye yükselmiştir. Hazırlanan filmlerin ısıl özellikleri katalizör kullanılması durumunda katalizörsüz örneklere nazaran daha düşük olup, artan katalizör miktarına bağlı olarak azalmaktadır. Hazırlanan polisiyanürat filmlerin dielektrik sabitleri geniş bir frekans aralığında 2,7–5,41 olarak değişmektedir. Yine hazırlanan filmlerin dielektrik dayanımlarının da kullanılan katalizör tipinden bağımsız olarak pek çok örnek için 100 kV/mm değerinin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Dielektrik sabiti ve dielektrik dayanımına ait bu değerler hazırlanan polisiyanürat esaslı filmlerin yüzey örtü maddesi olarak mikro elektronik endüstrisinde kullanılabileceğini göstermektedir. Ek olarak hazırlanan polisiyanürat filmlerin yüzey temas açıları kütle şeklindeki polisiyanürat örnekler için 85-95° aralığında iken, bu değer film şeklindeki ürünler için 70° civarına kadar düştüğü tespit edilmiştir. Öte yandan hazırlanan filmlerin sertliği, referans olarak seçilen camdan daha düşük olup 160-170 salınım civarında olduğu ve tüm örneklerin yüzeye üstün yapışma özelliği gösterdiği belirlenmiştir.

SUMMARY

PREPARATION OF POLYCYANURATE BASED SURFACE COATING MATERIALS AND INVESTIGATION OF THEIR USES

Functional surface coating materials provide not only well appearance but also protect against environmental conditions. Since they also offer superior properties to the surface, the functional surface coating materials are used in electronic, aviation and defence industry etc. In the recent years it is expected that the surface coating materials should provide superior physical and chemical properties for technological applications as well as improving the surface properties. In this study, the preparation and characterization of polycyanurate films which were prepared at different conditions with high thermal and mechanical stability and dielectrical properties were carried out.

In thesis studies, the preparation and physical/chemical characterization of polycyanurates were synthesized from bisphenol E dicyanate ester by cyclotrimerization reaction in the presence of catalysts such as $\text{Al}(\text{OH})_3$, ZnCl_2 , FeCl_3 , phenol or free catalyst followed by thermal curing. The chemical structures of both bulk and film form of thermoset polycyanurate products were analysed by FTIR and the fractional conversions were calculated from the FTIR graphs. Furthermore, thermal stability, dielectrical properties, surface contact angle and physical properties such as hardness and adhesion and chemical stabilities in different solvents of the obtained polycyanurate films were investigated.

The fractional conversion value of products prepared in the presence of catalyst reached to 87 % while the conversion value of free catalyst polycyanurate films was 60 %. In the case of catalyst using, the prepared films have lower thermal stabilities than that of the products without catalyst. Also the thermal stabilities of the samples decrease with increasing amount of catalyst. The dielectric constants of the functional polycyanurate films were found to be at around 2,7–5,41 in a wide frequency range. Moreover, it is found that the dielectrical breakdown strength of most of the prepared films were more than 100 kV/mm independent of catalyst type used. These dielectrical characterizational results showed that the prepared polycyanurated based films can be used in microelectronic industry as a surface coating material. In addition, it is observed that the surface contact angle of polycyanurate of the films decreased to 70° while this value was $85\text{-}95^\circ$ for the bulk form of polycyanurate product. On the other hand, the hardnesses of prepared films were found to be at a round 160-170 rocker, lower than that of reference glass, and all films had superior adhesion properties to the surface

1. GİRİŞ

Polimerler hayatımızı kolaylaştıran, güvenli kılan, temiz tutan, ve eğlenceli hale getiren ürünlerin temel taşı olarak her an karşımızdadırlar. Yüksek teknolojik malzemelerin çevre koşullarına karşı istenilen performansı göstermesi beklenmektedir. Artan bu gereksinim ile bu malzemelerin, özelliklerinden farklı özelliklere sahip olmaları istenmektedir. Bu durum değişik amaçlar için kullanılan polimerlerin özelliklerini bilmek, üretim ve kullanım aşamalarında testlerinin yapılarak polimerin en iyi şekilde kullanılması ihtiyacını doğurmuştur.

Polimerler, küçük moleküllerin devamlı olarak birbirini takip etmesi sonucu oluşan makro bileşikler olarak kabaca tanımlanabilir. Vücudumuzda bulunan polimerler, protein ya da enzimler gibi biyolojik kimyasallar iken bitkilerdeki polimerler ise selüloz ya da nişasta gibi moleküllerdir. Ancak hepimizin gündelik hayatta en çok duyduğu ya da bildiği polimerler plastikler ve kauçuklardır.

Polimer kompozitler uçaklardan bisiklet tekerleklerine, cep telefonundan üzerimizdeki kıyafetlere, istenen güçte ve hafiflikte malzemelere kadar çok geniş alanlarda kullanılmaktadır. Özellikle havacılık sanayiinde kullanılan birincil ve ikincil yapı haline gelmişlerdir. [1-4]. Polimerlerin bu kadar kullanılmasının başlıca nedenleri ise çok yönlü kullanıma yatkın, hafif, dayanıklı ve maliyetlerinin düşük olmasıdır.

Yüzey kaplama, bir yüzeye uygulandığı ve kurutulduğu ya da kürleştirildiği zaman ince film oluşturan çeşitli amaçlar için (özellikle dekoratif amaçlı) kullanılan, pigment, çözücü ve diğer katkı maddelerinin ilave edildiği koruyucu film olarak ifade edilmektedir. Yüzey örtü malzemesinde kullanılan polimerler oluşan filme esneklik, kimyasal dayanım ve yüzeye yapışma yeteneği sağlamaktadır.

Yüzey örtü maddeleri olarak tanımlanan filmlerin yüzey koruma özellikleri dışında fonksiyonel polimerlerden hazırlanması durumunda yüzeye birçok üstün özelliği kazandırdığı bilinmektedir. Örneğin yüksek yalıtkanlık özelliğine sahip polimerik ince filmlerin özellikle mikro elektronik endüstrisinde ara tabaka yalıtkanı olarak bilgisayar hafıza birimlerinde kullanılması son yıllarda önem kazanmıştır. Bu amaçla mikro elektronik ve havacılık gibi birçok teknolojik uygulamada üstün ısıl ve elektriksel özelliklere sahip fonksiyonel yüzey örtü malzemelerinin geliştirilmesi gerekmektedir [5–6].

Literatürde özellikle termoset özellik gösteren ve ısıl kürleşmeye tabii tutulan bazı polimer esaslı yüzey örtü maddesi bulunmaktadır [7–8]. Bu çalışmalarda özellikle termoset yapıların üstün mekanik ve yüksek yalıtım özellikleri nedeniyle birçok endüstriyel uygulamada koruyucu tabaka olarak kullanılabilmesi rapor edilmiştir. Polisiyanürat ince filmlerin hazırlanmasına ait çok az sayıda çalışma bulunmakla birlikte elektronik alanda uygulamasına ait önemli bir çalışma bulunmamaktadır.

Projede hazırlanması planlanan polisiyanürat bileşikler termostet polimerler ailesinin bir üyesi olup [9], son 10 yılda üretimdeki yüksek performans, elyafla güçlendirilmiş yapı özelliklerinden dolayı epoksilerden daha çok tercih edilir hale gelmişlerdir. Özellikle de uzay uygulamaları için kullanılan yapı kompozitlerinde matrix materyal olarak kullanılmaktadır. Bu üstün özelliklerine ek olarak epoksilere kıyasla (% 2 üzerinde), nem absorpsiyonu % 0,6 veya daha azdır [10]. Ayrıca yandıkları zaman oluşan duman yoğunluğu miktarı fazladır [8].

Bu çalışmada, bisfenol E disiyanat ester monomerinden farklı ısıl çalışma programları ile polisiyanürat reçineler hazırlanarak fiziksel ve kimyasal özellikleri arasındaki farklılaşmalar incelenmiş ve hangi ısıl çalışma programının daha iyi sonuç verdiği araştırılmıştır. Bu reaksiyonda disiyanat grubu açılarak bunların yerine triazin zincirlerinin oluşması ile siklotrimerizasyon polimerizasyonu oluşmaktadır. Elde edilen polisiyanüratın öncelikle FTIR sonuçları incelenmiş buna göre oluşumun yüksek olduğu örnekler tespit edilmiştir. Buradan hareketle seçilen örneklerin dielektrik ile yapışma özellikleri, sertlikleri, farklı çözücülerdeki dayanımları ve TG analizleri incelenmiş, bismaleimid termoset reçine ailesinden olan Kerimid ile karşılaştırılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

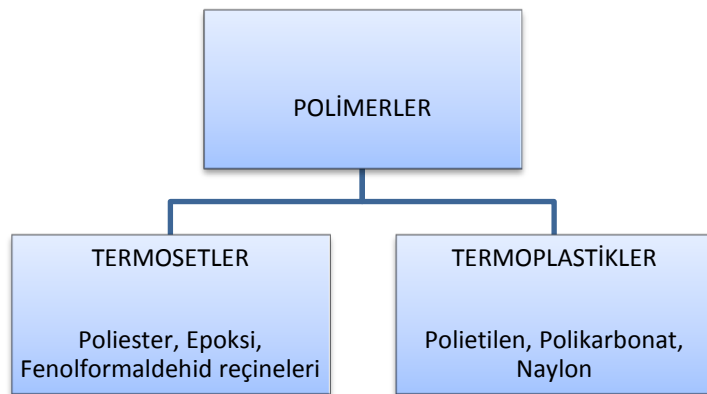
2.1 POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI

Polimerlerin farklı özelliklerine bağlı olarak farklı sınıflandırmalar mevcuttur [11,12].

Bunlardan bazıları:

1. Monomer Çeşidine Göre Polimerler: Homopolimer, Kopolimer ve Terpolimer
2. Fiziksel Durumlarına Göre Polimerler: Amorf, Kristalin ve Yarı Kristalin
3. Sentez Yöntemine Göre Polimerler: Katılma ve Kondenzasyon
4. Kaynağına Göre Polimerler: Sentetik ve Doğal
5. Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler: Organik ve İnorganik
6. Zincir Şekillerine Göre Polimerler: Düz Zincirli, Dallanmış ve Çapraz Bağlı

Genel olarak polimerleri sınıflandırmada kullanılan en basit sistem, fiziksel özelliklerine göre sınıflandırma sistemidir. Bu sistemde polimer 2 ana sınıfa ayrılır: Termosetler ve Termoplastikler.



Şekil 2.1: Polimerlerin fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılması

Termoplastik, ısı etkisi ile eritilerek yeniden şekillendirilebilen polimerler için kullanılan genel bir tanım olup ısıtıldıkları zaman yumuşar ve akar, soğutulunca sertleşir. Bu olay termoplastikler için tekrar edilebilir bir özelliktir. Bu şekillendirme

esnasında hiçbir kimyasal değişime uğramazlar [13]. Termoplastik polimerler yüksek camsı geçiş sıcaklıklarına sahip olsalar da aşınma ve çözücü dayanımları oldukça zayıftır [14]. Polietilen, polistiren, PET bunlardan bazılarıdır. Termoplastik polimerlerin zincirleri doğrusal veya dallanmış yapıda olabilir, ancak zincirler arası çapraz bağ gözlenmez. Polimer zincirlerini küçük moleküllerde de gözlenen London kuvvetleri (0-1,5 kcal/mol), polar etkileşimler (1,5-3 kcal/mol) ve hidrojen bağları (3-7 kcal/mol) gibi ikincil etkileşimler bir arada tutar [11].

2.2 TERMOSET REÇİNELER

Termoset malzemeler, kimyasal reaksiyon ve çapraz bağ sonucu ısı ve basınç ile şekillendirilebilen ancak basınç ya da ısı ile bozunmayan polimerik ürünler olarak tanımlanırlar (Goodman ve Schwartz). Başka bir ifade ile termosetler; fonksiyonel gruplara sahip oligomerler ya da düşük molekül ağırlıklı monomerlerin [15] zincirleri arasında yoğun çapraz bağlanma sonucu oluşan polimerlerdir [11]. Bu tip bağlanma eğme ve dönme hareketlerini engeller. Daha sert ve aynı zamanda kırılğandır [13]. Genelde polikondenzasyon yöntemi ile üretilirler. Isıtma esnasında kovalent çapraz bağlanma oluşmuştur [13]. Termosetlerin polimerizasyonu (kür reaksiyonu) 2 şekilde olmaktadır [15]:

- Katılma Polimerizasyonu: reaksiyon sırasında uçucu madde çıkışı olmaz. Epoksiler, doymamış poliesterler ve katılma poliimidleri katılma polimerizasyonu ile elde edilirler.
- Kondenzasyon Polimerizasyonu: birçok organik çözücüde çözünen yoğun çapraz bağlı yapı oluşturan bir yöntemdir. Fenolik reçineler bu şekilde üretilir.

Reçine kaplama sırasında çapraz bağlı yapıya dönüştürülerek sertleştirilir ve sertleştirilme aşamalarının tamamına *pişirme (kürleşme, sertleştirme)* adı verilir [11].

Termoset reçinelerin günümüze uzanan tarihi kısaca şu şekilde verilmektedir [16];

- 1839 Goodyear kauçuğun vulkanizasyonu
- 1909 Baekeland fenolik reçineler için “Isı ve Basınç” patenti
- 1926 Alkidler tanımlandı. Amerika’da anilin-formaldehit reçinesi
- 1928 Ticarî üre-formaldehit reçinesi
- 1933 Ellis doymamış poliester reçinesi
- 1935 Henkel melamin-formaldehit reçinesi
- 1937 İlk poliüretanlar ürünler
- 1938 Melamin ticarî olarak tanımlandı
- 1939 Epoksi reçinelerin patentlenmesi
- 1942 Dow tarafından endüstriyel silikon üretimi
- 1946 Poliüretan elastomer malzemeler
- 1947 Epoksiler ticarî olarak tanımlandı
- 1964 Ticarî poliimid ürünler

Termoset reçinelerin 3 çeşit tipi vardır [15]. Bunlar; tepkimeye girmeyen reçineler A tipi reçinelerdir. Bir kısım reaksiyona giren reçineler B, tamamen kürleşen reçineler ise C tipi reçineler olarak tanımlanır.

Goodman, H. ise termosetlerin termoplastikler gibi 3 alt gruba ayrıldığını vurgulamıştır [16]. Bu alt gruplar şu şekilde ifade edilmektedir:

- Genel amaçlı termosetler; ortalama mekanik özellik, ısıya karşı düşük dayanım, yüksek genleşme katsayısı ve düşük fiyatlıdır; fenolik, amino, poliester reçinesi gibi.
- Mühendislik termosetleri; yüksek mekanik özelliklerine ve ısı dayanımına sahiptirler. Oldukça pahalıdır; epoksi, poliüretan reçinesi gibi.
- Özel termosetler ise diğer sınıflardaki polimerlerden daha üstün özellikte oldukları için daha da kullanışlıdır. Genel olarak pahalıdır ve küçük miktarlarda elde edilirler; silikon, allil, yüksek sıcaklık termosetleri, çapraz bağlı termoplastikler [16]

Tablo 2.1 Bazı ticarî termosetlerin maksimum kullanım sıcaklıkları ile asitler ve bazlara dayanımları

Termoset	Maksimum kullanım sıcaklığı (°C)	Asit ve bazlara dayanım (oda sıcaklığında)
Poliester	150	Kuvvetli asitler, bazlar ve yükseltgenlerden etkilenir. Bazı zayıf asitlere dirençli.
Alkit	150	Zayıf baz ve asitlerden az etkilenir, kuvvetli asit ve bazlarda bozunur.
epoksi	150	Zayıf asitlere, çoğu zayıf baza dirençli; kuvvetli bazlardan az etkilenir, kuvvetli asitlerden etkilenir.

Termoset reçineler omurga yapılarına bağlı olarak düşük ya da yüksek viskozlu sıvı ya da katı olabilirler. Düşük viskoziteli reçineler, basınç uygulamaya ya da yüksek sıcaklık kullanmaya gerek kalmadan çok iyi ıslatma özelliklerine sahiptirler. Yüksek viskoziteli ürünlerde ise bu olay ancak ısı ya da basınç ile sağlanır. Katı reçinelerde, erime viskozitesi ya da düşük kaynama noktalı organik çözücüdeki çözünürlük özellikleri proselendirme için önemlidir [15]. Termoset reçineler çapraz bağlı olmaları nedeniyle ısı ile eritilemezler ve yeterince yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldıklarında bozunurlar. Ayrıca çözücülerden etkilenmezler ve bu sıvılar içerisinde şişme göstermezler [11].

Termoset polimerlerden elde edilen malzemelerin genel özellikleri şu şekildedir;

- Üstün elektrik ve ses yalıtımı
- Yüksek sertlik
- Alevlenmeye dayanım
- Yüksek ısı absorpsiyonu
- İyi boyutsal kararlılık
- Kimyasallara direnç
- Yanmada düşük duman
- Yüzey parlaklığı ve estetik görünüm

Birçok termoset reçine savunma sanayii, havacılık ve uzay uygulamaları ile elektronik endüstri alanlarında kullanılmak üzere sentezlenmektedir. Çünkü bazı özel termoset

reçineler 400 °C üzerindeki sıcaklıklarda bile özelliklerini koruyabilmektedirler. Bir termosette aranan özellikler; yüksek camı geçiş sıcaklığı (T_g), yüksek ısıl bozunma sıcaklığı, ısıl ve oksidatif kararlılık, yüksek gerilme dayanımı, düşük kopma uzaması, sertlik gibi iyi mekanik özellikler, düşük su absorpsiyonu ve aleve karşı direnç olarak sıralanabilirler.

Alev mukavemeti havacılık ve elektronik endüstri için gerekli olan en önemli fiziksel özelliktir. Sözü edilen özelliği geliştirmek için, yapıdaki aromatikliği arttırmak gerekir ve yine yapıda halojen ve fosfor gibi elementlerin bulunması gerekir (Pearce ve diğ., 1986; Weil ve Varma,1999). Tutuşabilirlik, kül kalıntısı arttıkça azalır. Yapıdaki aromatiklik arttıkça kül kalıntısı artar [15].

Termosetlerin en büyük sorunu rijit moleküler yapı ve yüksek çapraz bağ yoğunluğu nedeniyle kırılğan olmalarıdır. Bu nedenle çatlakların oluşarak büyüme ihtimali vardır. Reaktif sıvı kauçuk ya da termoplastikler ile termosetlerin harmanları hazırlanarak ısıl ve mekanik özelliklerinde değişme olmadan sağlamlıkları geliştirilmiştir.

2.2.1. Bazı Önemli Termoset Reçineler

2.2.1.1. Epoksi Reçineler

Düşük molekül ağırlıklı ön polimerlerdir. Yapılarında 2 ya da daha fazla oksiran halkası ya da epoksi grubu içermektedirler. Doymamış poliester reçinelere göre avantajları; kısmen kürlendirilebilir olmaları ve kür boyunca düşük çekme göstermeleri olup viskoziteleri yüksek olduğu için poliester reçinelere göre pahalıdırlar. Kürlenen reçineler ise kimyasallara ve korozyona karşı son derece dayanıklı, mekanik ve ısıl özellikleri gelişmiş, çeşitli yüzeye yapışabilen ve elektriksel yalıtım özellikleri iyi malzemelerdir [15]. Kullanımlarını limitleyen parametre ise yüksek kür zamanları ile dielektrik kayıplarının çok yükselmesi ve su absorpsiyonları zayıf olmasıdır [17]. Kullanım alanlarının % 45' ini laminatlar ve döküm gibi koruyucu amaçlı kaplamalar oluşturur [18].

2.2.1.2 Doymamış Poliester Reçineleri

1940' larda üretilen bu reçine, ikinci sentetik termoset olarak literatüre girmiştir [18], 1941' de ticarî uygulamalara başlanmıştır [15]. Kolay proseslendirilmeyi sağlayan düşük viskoziteye, ucuz fiyatlara ve hızlı kür programlarına sahip olmaları dünya çapında geniş alanlarda kullanılmalarına imkân sunmaktadır [15]. Yine askerî alanda

hafif ağırlıktaki malzemelerin ihtiyacı doğrultusunda geliştirilmişlerdir [18]. Tank, boru, düğme, kapı, bıçak ve şemsiye kollarında [18] yapımında kullanılmaktadır.

2.2.1.3 Poliimidler

Yüksek molekül ağırlıklı poliimidler kondenzasyon ya da termoplastik poliimidleri olarak bilinir. Tg değerleri ve ısı kararlılığı yüksek, dayanıklı malzemelerdir. Erime sıcaklıkları yüksek oldukları için proseslendirilmeleri oldukça zordur. Bu ürünler roketlerin huni şeklindeki ön kısımlarının, sıvı kristal göstergeli panellerinde , kablo izolasyonu, yakıt hücresi, membran ve lens yapımlarında kullanılmaktadır [12].

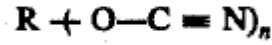
2.2.1.4 Bismaleimid Reçineleri

Geniş endüstriyel uygulamalara sahip poliimidler ile epoksiler arasında kalan yeni bir sınıftır [19]. Bismaleimid reçinelerin ısı kararlılıkları poliimidlerden düşük epoksilerden daha yüksektir [18]. Ancak kürlenmiş bismaleimidin ısı kararlılık özelliği çok iyi olup, yüzeye yapışkanlığı oldukça zayıftır [20]. 180 °C' ye kadar kür sıcaklıklarına dayanabilirler ve sentezlerinde uçucu madde açığa çıkmaz. Genelde ısı kararlılıklarını daha da geliştirmek için diğer reçinelerle harmanları hazırlanmaktadır. Süpersonik uçakların kanatlarında [19], yüksek sıcaklıklara dayanabildikleri için jet ve araba motorlarında, fren sistemlerinde, baskılı devre kartlarında kullanılırlar. Kerimid gibi bismaleimid reçinelerin kullanım alanları içerisinde çok tabakalı baskılı devre kartları gibi elektronik uygulamalar da bulunmaktadır [15].

2.3 SİYANAT ESTER REÇİNELERİ

Siyanat ester ailesi de son birkaç yılda termoset polimerlerin yeni bir alt sınıfı olarak daha çok araştırma ve geliştirme çalışmalarına girmektedir. Alkil siyanat esterler ilk kez 1857 tarihinde Cloez tarafından sentezlenmiş [21], aril siyanat esterler ise 1960' ta Bayer AG tarafından siyanojen halojenürler ile fenolik bileşiklerin reaksiyonu ile geliştirilmiştir [22]. 1970' in sonlarından bu yana, siyanat ester reçineleri cam veya aramit lifi (aromatik poliamid lif ailesine verilen genel ad) ile yüksek hızlı çok tabakalı devre kartlarında kullanılmaktadır ve siyanat ester reçinelerinin birincil uygulama alanını oluşturmaktadır [23]. Bu uygulamada, onları bu kadar önemli yapan ise dielektrik özelliklerinin son derece iyi olmasıdır.

Siyanat ester reçineleri ticarî olarak ilk defa 1980' lerin ortasında üretilmeye başlanmış [18] ve 1990' ların başında, yüksek teknolojik ürünlerin artması ile birlikte bu ester reçinelere olan ilgi de artmıştır. Polifonksiyonel siyanat monomerleri en az 2 siyanat grubu içeren organik bileşiklerdir. En uygun siyanat monomeri genel formülü aşağıdaki gibidir [19]:



- n, en az 2 en fazla 5 olup, R ya alkil grubu ya da 6-16 C atomu içeren en az 2 adet benzen, piren, antrasen veya naftalen gibi aromatik organik bileşik olabilir,

Siyanat ester reçinelerinin yüksek ısıl kararlılık, düşük nem absorpsiyonu ve radyasyon direnci [24] gibi özellikleri nedeniyle diğer reçinelere göre pek çok avantajı vardır. Dolayısıyla hava-uzay sanayiindeki kullanımlarında önemli artış gözlenmektedir. Özellikle 1970'lerden bu yana uzay endüstrisi uygulamalarında epoksilerle yer değiştirmişlerdir [25].

2.3.1 Siyanat Ester Reçinelerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Esnek eter bağlarının varlığı sayesinde siyanat ester reçineleri modifiye edilmemiş epoksi ve bismalemidlerden daha esnek yapıya sahiptirler. Simetrik siklik yapı ve polar gruplarının azlığı nedeniyle su tutma oranı ve dielektrik sabiti düşüktür [18]. Özellikle fenol kaynaklı siyanat esterlerden elde edilen polisianüratların ısıl bozunma sıcaklıklarına yakın camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) vardır ve bu değerler 350 °C' den daha yüksektir [26–27].

Hazırlanan harmanlar ile siyanat esterlerin özellikleri daha üstün hale getirilebilir. Örneğin, Kim ve diğ. % 28,6 oranında epoksi ilavesi ile termoset reçinenin camsı geçiş sıcaklık (T_g) değeri 40 °C arttırarak ısıl özelliklerini geliştirmişlerdir [28]. Siyanüratların yapısal değişiklikleri reçinenin fiziksel ve mekanik performansını doğrudan etkilemektedir. Siyanat bağının kompozisyonu ya da zincir uzunluğunun değişmesi ile sistemlerin özellikleri değişir. Bu monomerlerin bazılarında esnekliği arttırmak için yararlanılırken, bazılarında ise çok düşük dielektrik özellikli reçineler üretilmektedir [29]. Siyanat ester reçineler sıvı, yarı-kristal ya da düşük erime noktasına sahip katı formlarında bulunabilirler[12]. Sıvı reçineler düşük sıcaklıklarda

proseslendirilebilirler. Yüksek erime noktalı (87 °C) [12], $-\text{CF}_3$ grubu içeren reçinelerin dielektrik sabiti düşük, ısıl kararlılıkları oldukça yüksektir [30–31].

2.3.1.1 Çözünürlük

Siyanat ester monomerleri ve önpolimerler genel olarak aseton ve metil etil keton (MEK) gibi ketonlarda kolay çözünürler. Sülfür bağlı siyanatlar ya da bismaleimid ile siyanatların harmanlarını çözmek için dimetilformamid ya da siklik ketonlar gibi daha kuvvetli çözücüler gerekebilir [23]. Ancak kürleşme işleminin ardından herhangi bir çözünme olmaz.

2.3.1.2 Depolama

Katalizörsüz siyanat ester monomerleri ve önpolimerlerinin oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda saklanması tavsiye edilmektedir [23]. Disiyanat esterlerini daha kararlı hale getirmek için ağırlıkça % 0,1–0,01 oranında pH değeri 2' nin altında olan p-toluen sülfonik asit (pTSA) gibi asitlerden kullanılabilir. Siyanat-epoksi harmanlarının raf ömrü 50 °C' de en çok birkaç gündür.

2.3.1.3 Saflık

Monomerin saf olması önemlidir. Çünkü bazı safsızlıklar polimerizasyonu hızlandırabilir ve karbamat gibi yeni ürünler oluşmasına neden olabilir [23]. Bu sebeple kullanılacak monomerin kesinlikle yüksek saflıkta olması gerekmektedir.

2.3.1.4 Erime Noktası

Proseslendirilebilme için monomerlerin düşük erime sıcaklığına sahip olması gerekmektedir. Bu durum kullanılacak monomerin simetrisine önemli oranda bağlıdır. Örneğin; bisfenol A disiyanat esterinin 2 metil grubundan birinin yerine H gelirse, erime noktası 82°C' den 29°C' ye düşer [23].

2.3.1.5 Polimerizasyon Entalpi

Siyanat esterlerin kürleştirilmesi sırasında DSC termogramlarında 200-300 °C arasında kuvvetli trimerizasyon ekzotermi görülmektedir. Ancak katalizörsüz bir polimerizasyonda safsızlıklar (genellikle siyanatlanmamış fenol) katalizör olarak rol oynar ve yüksek sıcaklık yerine daha düşük sıcaklıklarda polimer oluşur.

2.3.1.6 Toksikite ve Alınacak Önlemler

Genellikle siyanatlar 2 ya da daha fazla benzen halkası içerirler ve her bir halka başına birden fazla OCN grubu düşmez, böylece toksisite profilleri oldukça düşüktür. Tablo 2.2' de böyle monomerlerin toksikliğinin yapıdaki fenolik içeriklerinden fazla olmadığını belirtilmektedir [32]. Oral, dermal ve mutajenik testlere tabii tutulan bu 3 ticarî monomerin toksik değerinin oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 2.2 3 farklı siyanat ester monomerin toksisite profili*

	Denek Tipi	BADCy	BEDCy	BCDCy
Akut Oral	Fare, g/kg	> 2.5	0.5 – 1.0	> 5.0
Akut Dermal	Tavşan, g/kg	> 2.5	> 5	> 2.0
Dermal İritasyon	Tavşan	irrite edici değil	irrite edici değil	irrite edici değil
Göz İritasyon	Tavşan	test edilmemiş	hafif, geçici	hafif, geçici
İnhalasyon	mg/m ³	>440	>2000	test edilmemiş

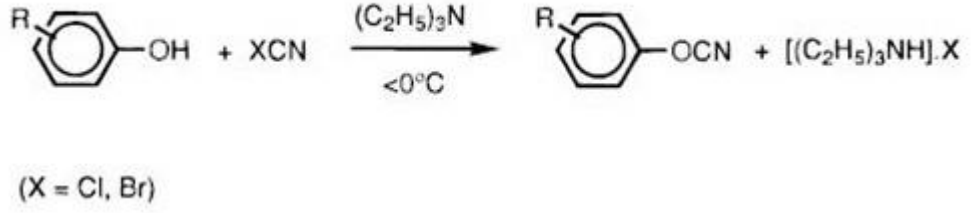
*Ciba-Geigy firmasından alınmıştır

2.3.1.7 Hidroliz

İzosiyanatların aksine aril siyanatlar, katalizör bulunmayan ortamlarda oda sıcaklığında neme karşı duyarlıdır. Siyanat eğer hidroliz olursa karbamat üretebilir. Oluşan karbamat da uçucu ürünler meydana getirebilmektedir. Bu nedenle karbamat çıkışını engellemek amacı ile reçinenin kapsüllemesi gerekmektedir. Örneğin, 6 aydan sonra bisfenol A disiyanat ester, 16 saat sonunda da florosiyanatların % 5'i hidrolize uğramaktadır [23].

2.3.2 Siyanat Ester Sentezi

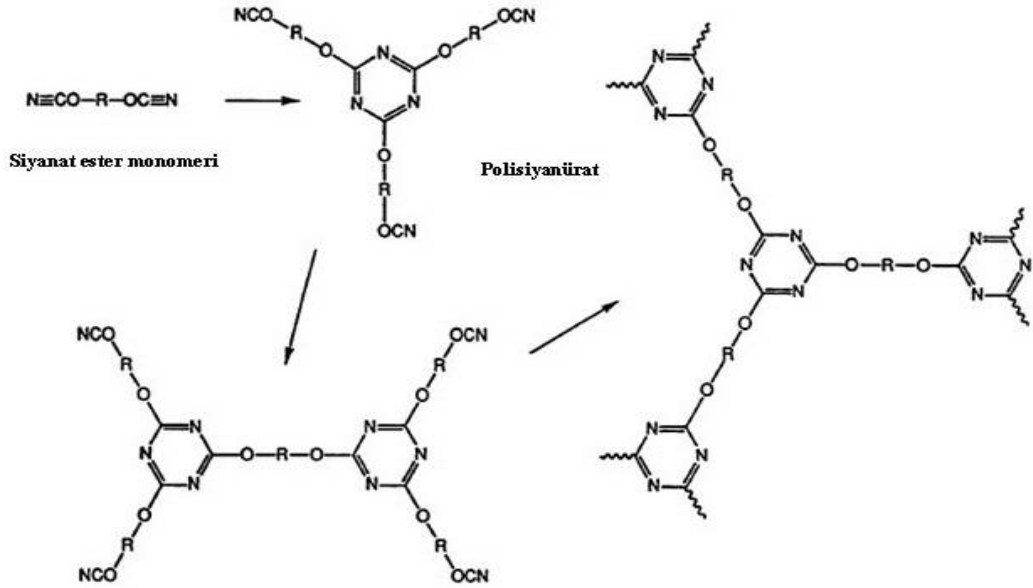
Siyanat ester monomerleri tersiyer amin varlığında fenol ya da alkol ve siyanojen klorürün reaksiyonu ile hazırlanırlar [23, 32]. Siyanojen bromür katı iken; siyanojen klorür gaz olduğu için tercih edilir [18]. Cloez [22, 32], yaklaşık 100 yıl önce alkoksitler ile siyanojen klorürü reaksiyona sokarak siyanat esterini elde etmiştir. Ortamda bulunan reaksiyona girmeden kalmış hidroksil grupları siyanat esterinin trimerizasyonunda katalizör görevi üstlenebilir. Bu yüzden uzun raf ömrüne sahip siyanat esterinin hazırlanmasında ortamdaki alkol ya da fenolün tamamen tüketilmesi veya uzaklaştırılması gerekmektedir [34–35]. Reçinedeki fenol varlığı kür reaksiyonuna neden olarak reçinenin raf ömrünü kısaltmaktadır. Şekil 2.2' de siyanat ester eldesine ait gösterim sunulmuştur:



Şekil 2.2 Siyanat ester eldesi

2.4 POLİSİYANÜRAT OLUŞUM REAKSIYONLARI

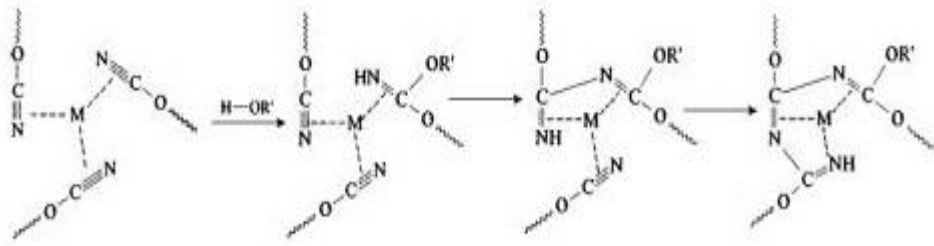
Siyanat ester monomerleri Şekil 2.3’ de gösterildiği gibi **siklotrimerizasyon** reaksiyonu ile polimerize olarak triazin bağlarının bulunduğu polimer yapısını alır [18, 23]. Polisiyanürat olarak da adlandırılan bu yapı katılma polimerizasyonu ile meydana gelir. Ortamda bulunan 3 fonksiyonel siyanat (OCN) grubu bulunan siyanat monomeri veya ön polimeri ısı varlığında siklotrimerize olarak triazin halkası meydana getirirler.



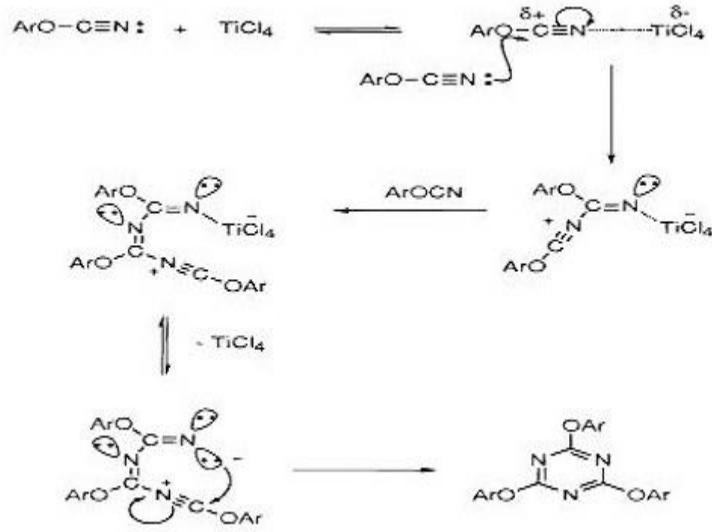
Şekil 2.3 Katalizörsüz siklotrimerizasyon reaksiyonu ile polisiyanürat oluşumu

Polisiyanürat oluşum reaksiyonları katalizörlü ya da katalizörsüz ortamda yapılabilir. Katalizörsüz yapılan denemelerde sıcaklık oldukça yüksek, ısı işlem (kürleşme) süresi de uzundur. Monomere ağırlıkça maksimum % 5 katalizör ilavesi ile hem düşük sıcaklıkta hem de kısa zamanda kürleşme gerçekleşmektedir [20]. Endüstriyel

uygulamalarda yüksek miktarda dönüşümlere ulaşmak için yüksek ısı işlem sıcaklıklarını düşürmek amacı ile katalizör kullanılmaktadır [36]. Lewis asitleri ve bazları, tuzlar, proton asitleri ve metal tuzları katalizör olarak kullanılabilir [10]. Bu katalizörlerden bazıları $AlCl_3$, BF_3 , $FeCl_3$, $TiCl_4$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$ gibi Lewis asitleri, HCl , H_3PO_4 , fenol gibi Bronsted asitleri, geçiş metal şelatları ile $NaOH$, sodyum metoksit, trietilamin, trimetilamin gibi bileşiklerdir [37]. Özellikle metalik ya da amin katalizörler ile dönüşüm % 98' den fazla olabilmektedir [10,29,38]. En çok kullanılan geçiş metali ise çinkodur; çünkü çinkonun hem koordinasyon sayısı küçüktür hem de ısı işlem boyunca ligant kararlılığı yüksektir. Pratikte siyanat ester reçineleri geçiş metal karboksilat ya da şelat katalizörleri ile nonilfenol gibi aktif hidrojen ko-katalizörü varlığında kürlenmektedirler [29]. Genel olarak kullanılan katalizör hem ısı işlem süresini hem de ısı işlem sıcaklığını düşürmektedir. Şekil 2.4' te geçiş metali katalizörleri ile gerçekleşen oluşum reaksiyonu şematik olarak anlatılmaktadır.



Şekil 2.4 Siyanat ester monomerinin polimerizasyonunun geçiş metali ile katalizlenmesi
Siklotrimerizasyon reaksiyonunun $TiCl_4$ katalizörü varlığındaki oluşum mekanizması aşağıdaki gibidir [29].



Şekil 2.5 Siyanat ester monomerinin TiCl_4 katalizörü ile siklotrimerizasyon mekanizması

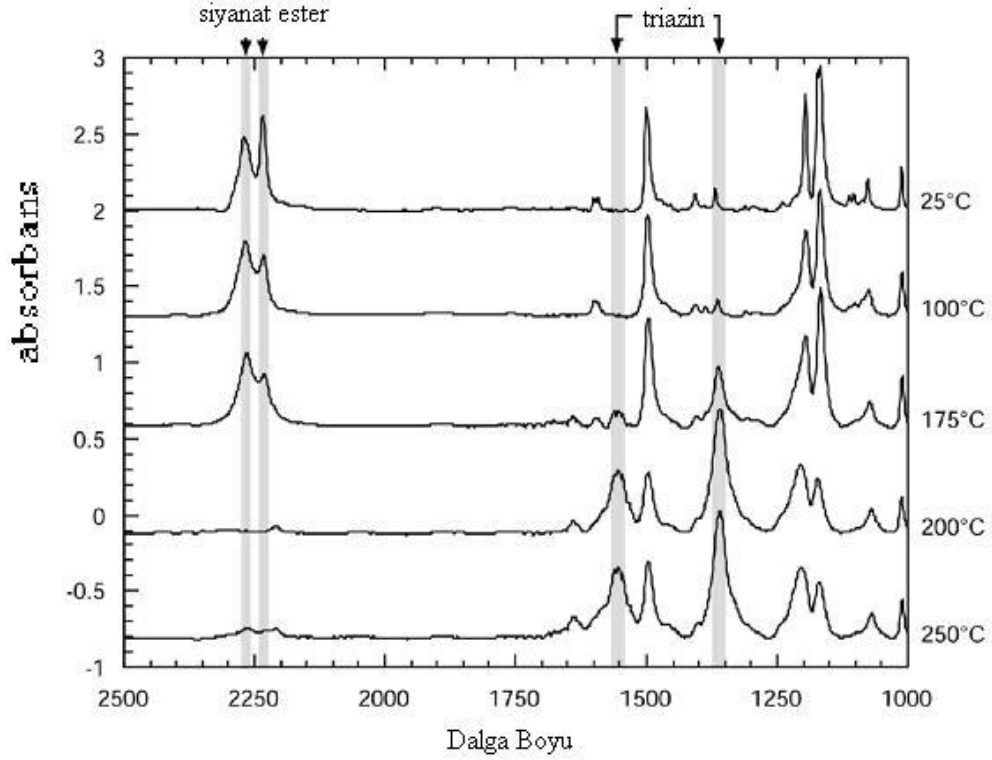
Ayrıca epoksi reçineler de katalizör olarak kullanılabilir [23]. Yüksek saflıktaki ticari epoksiler haricinde tümünde hidroksil gruplarının varlığı katalitik etki sağlamaktadırlar. Jelleşme, siyanat ester monomeri/epoksi harmanlarında oldukça yavaş olsa da monomer yerine prepolimer kullanımında hızlı olmaktadır [23]. Yine üre bileşikleri de katalizör olarak kullanılabilirler. Bunun için N-substitüe üre bileşikleri ($\text{RR}^1\text{-N-CO-N-R}^2\text{R}^3$) kullanılabilir. Bu durumda oda sıcaklığında uzun raf ömrüne sahip ve yüksek sıcaklıklarda yüksek dönüşümlerde kürlenmiş formülasyonlar hazırlanabilmektedir.

2.5 POLİSİYANÜRATLARIN KARAKTERİZASYONU

2.5.1 Infrared Spektroskopisi

Polisiyanürat oluşumunu takip edebilmek için çoğunlukla IR sonuçları takip edilmektedir. IR grafiklerinde oluşan ve kaybolan fonksiyonel gruplar tayin edilir. $\text{O-C}\equiv\text{N}$ grupları IR grafiklerinde $2200\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ de pik verir. Ramirez ve diğ. OCN gruplu piklerin 2' ye ya da 3' e ayrılarak duplet veya triplet oluştuğunu belirterek absorpsiyonun duplet olarak belirmesi durumunda piklerin birbirinden yaklaşık 38 cm^{-1} ayrılacağını ifade etmiştir [39]. Triazin piki 1370 ve 1505 cm^{-1} de belirmekte olup [40] eğer siyanat ester kütle halinde polimerleştirilirse, polisiyanüratın triazin grupları IR'de 20 cm^{-1} kaydığı ve 1565 cm^{-1} de pik verdiğı belirtilmiştir [41]. M. Ramirez ve diğ. bisfenol A disiyanat esterine farklı sıcaklıklarda kürlenme işlemi uygulayarak FTIR

yardımı ile siklotrimerizasyonun 100-200 °C arasında başladığını belirlemişlerdir [42]. Şekil 2.6' dan görüleceği üzere sıcaklık arttıkça siyanat ester bandı kaybolurken, triazin bandının absorpsiyon şiddeti artmaktadır.



Şekil 2.6 BADCy siyanat esterinin farklı sıcaklıklardaki oluşumunun FTIR ile incelenmesi

Lin, n-nonilfenol katalizörü kullanarak yaptığı çalışmada 25–250 °C aralığında polimerleştirdiği aromatik disiyanat esterinin sıcaklık arttıkça, 2200-2300 cm^{-1} aralığındaki siyanat bandının kaybolarak 1366 ve 1565 cm^{-1} ' de triazin ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$) piklerinin oluştuğunu belirtmiştir [17]. 1751 cm^{-1} 'deki absorpsiyon pikinin kaybolması da aromatik disiyanatın küreleşmesini gösteren bir başka kanıt olarak değerlendirilemiştir [17].

FTIR yönteminde referans olacak bir pik seçilerek bunu oluşturan ya da kaybolan ana pik ile karşılaştırarak dönüşüm hesaplanabilir. Disiyanat esterinin dönüşüm oranı Li, Chen ve Kasehagen [43–45]' in belirttiği gibi şu şekilde hesaplanabilir:

$$\alpha(t) = 1 - \frac{A(t)_{2270}/A(0)_{2270}}{A(t)_{2950}/A(0)_{2950}}$$

Denklem 2.1

Burada;

$\alpha(t)$ → dönüşüm oranı

$A(t)_{2270}$ → t anındaki 2270 cm⁻¹'deki O-C≡N grubu piki

$A(0)_{2270}$ → t=0 anındaki (katalizörün ilave edildiği an) 2270 cm⁻¹'deki O-C≡N grubunun piki

$A(t)_{2950}$ → t anındaki 2950 cm⁻¹'deki C-H esneme piki

$A(0)_{2950}$ → 0 anındaki (katalizörün ilave edildiği an) 2950 cm⁻¹'deki C-H esneme piki

Li ve diğ. [43] oluşum süresini değiştirmeden sıcaklığı arttırarak dönüşümün de arttığını kanıtlarken; Harismendy ve diğ. [46] sıcaklığı arttırıp oluşum süresini azaltarak da dönüşümün yükseldiğini tespit etmişlerdir.

2.5.2 Termogravimetrik Analiz

Polimerleri ve uygulama alanlarını araştırırken ısıl kullanım ve bozunma sıcaklıklarını bilmek son derece önemlidir. TGA, maddenin kütledeki değişimin sıcaklığın değişimi ile bulunmasını sağlayan önemli test metodudur. Bu analiz özellikle ısıtma ve soğutma ile kütledeki kayıp hakkında bilgi verirken DTA (diferansiyel termal analiz) ile sıcaklıkla meydana gelen değişimlerin endotermik/ekzotermik olması hakkında bilgi elde edilir.

Sheng ve diğ. [47] bisfenol E disiyanat esterden elde ettikleri polimerin 800 °C'de azot ortamında yaptıkları çalışmada maddenin % 50' si bozunmadan kalırken hava ortamında madde kalmadığını ifade etmişlerdir. Bunun sonucunu da hava atmosferinde oksidasyon olması nedeniyle maddenin yanarak kül olmasına bağlamışlardır. Diğer taraftan aynı monomer ile çalışan Henry ve diğ [48] dialil bisfenol A katalizörü kullanarak elde ettikleri polimerin 900 °C' de % 53–58 bozunmadan kaldığını belirtmişlerdir. Zacharia ve diğ. [49] ise kullanılan metal kompleks katalizörünün

etkisini incelemiştir. Bakır asetilasetonatın miktarını % 0,16' dan % 0,32' ye çıkarılması ile ısı kararlılığın azaldığını tespit etmiştir.

2.5.3 DSC

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) yöntemi malzemelerin ısı analizi için kullanılan termoanalitik yöntemlerden birisidir. Bu teknikte, referans ile örnekten gelen ya da uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. Polimerin sıcaklığı camı geçiş sıcaklığının (T_g) altına düşerse kırılma davranış gösterirken, sıcaklık T_g ' den yüksek ise malzeme kauçuğumsu hâl almaktadır. Sheng ve diğ. [47], bisfenol E disiyanat esterinin 180 °C' de 10 dakika ısı işlemi ile polimerin camı geçiş sıcaklığını 200 °C civarında; 50 dakikalık ısı işlemi sonucu ise 247 °C olarak tespit ederek, T_g değerinin ısı işlem süresi ile orantılı olarak yükseldiğini belirtmiştir.

Ramirez ve diğ. [39] farklı siyanurat esterlerini katalizörsüz polimerleştirilerek bunların ısı özelliklerini incelemiştir ve Tablo 2.3' te sunulan sonuçları elde etmiştir.

Tablo 2.3 Farklı polisianuratların ısı özellikleri

Örnek	Camsı Geçiş Sıcaklığı	%5 Kaybın Meydana Geldiği Sıcaklık	900°C' de kalan madde (%)
BADCy	257	443	39
AroCy M 10	252	443	41
BEDCy	258	455	47
AroCy F 10	270	453	49

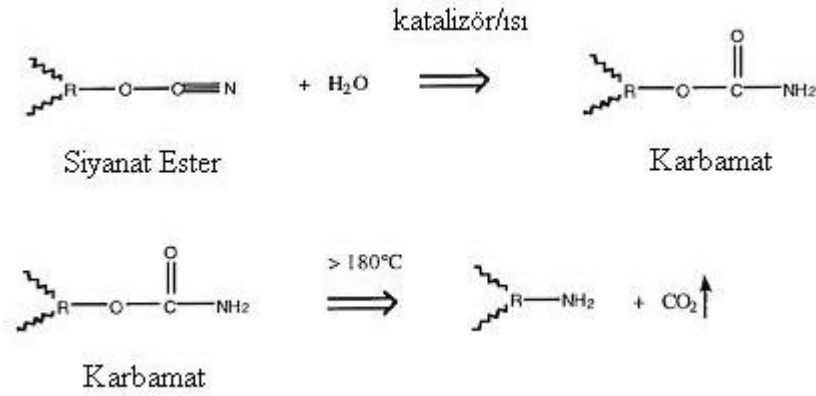
Georjon ve diğ. [50] B10 ile çalışarak hem katalizörsüz hem de nonilfenol/bakır asetilasetonatlı polimerin ısı özelliklerini incelemiştir. Buna göre katalizörlü sistemde % 100 dönüşümün sağlandığı 4 saat sonunda elde ettiği T_g değeri 275 °C iken katalizörsüz sistemde 6 saatte tamamlanan % 100 dönüşüm sonucunda elde ettiği T_g değeri 290 °C' dir.

2.5.4 Nem Absorbsiyonu

Siyanat ester reçinelerin ısı işlemi sonunda polisianuratların hazırlanması reaksiyonu neme duyarlıdır. Siyanat grupları özellikle polimerizasyonun ilk basamaklarında ortamdaki nem ile reaksiyona girerek Şekil 2.7' de belirtildiği gibi karbamatları

oluşturabilirler [36]. Bu durum da malzemenin mekanik ve ısıl özelliklerinde önemli değişiklikler meydana getirerek polisiyanürat oluşum mekanizmasını doğrudan etkilemektedir. Karbamat kararsız bir yapı olup amin ve karbondioksit ayrışır. Tabakanın dış yüzeyinde meydana gelen gözenekler ve mikro çatlaklar, monomerin proses süresince suya maruz kaldığının bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir.

Shimp ve diğ. bu kimyasal reaksiyonu şöyle açıklamıştır: siyanat ester monomerinin hidrolizinde ilk olarak imidokarbonik asit oluşmakta, daha sonra bu yapı kendi arasında düzenlenerek daha kararlı karbamat yapısına dönüşmektedir [42]. Bu yapı da siklotrimerizasyon reaksiyonunu engelleyerek siklotrimerize halkaların miktarını polimer şebeke içerisinde azaltmaktadır. Bu sebeple oluşan yapı daha çok lineer zincirlere sahip olup çapraz bağ oluşumu daha azdır.

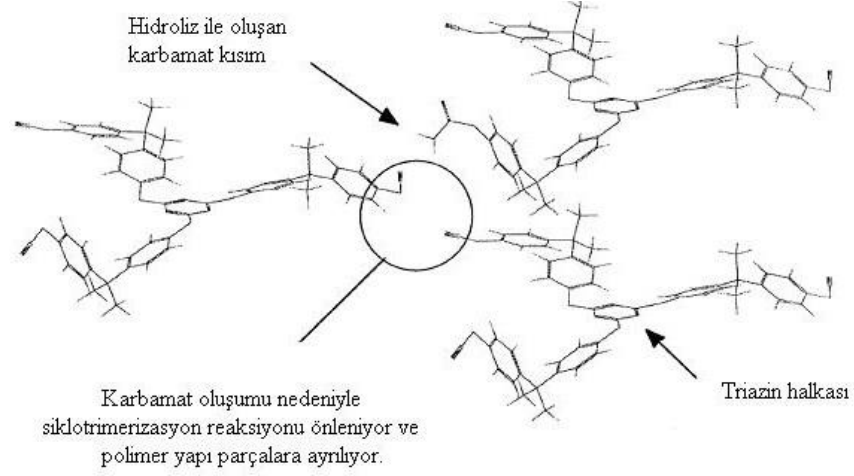


Şekil 2.7 Siyanat esterinin su ile reaksiyonu

Georjon ve diğ. [50] % 85 oranında ısıl işlem gören örneği 80 °C’ de 2 gün boyunca suya bırakıldığında sonuç olarak IR sonuçlarından maddenin nem absorblayıp absorblamadığını araştırmışlardır. Sonuç olarak 2240-2270 cm⁻¹’ deki siyanat gruplarında azalma görünürken yapıda triazin gruplarında değişimin olmadığını ancak 1750 cm⁻¹’ de —C=O ve 3400 cm⁻¹ N-H piklerinin belirlediğini tespit etmişlerdir.

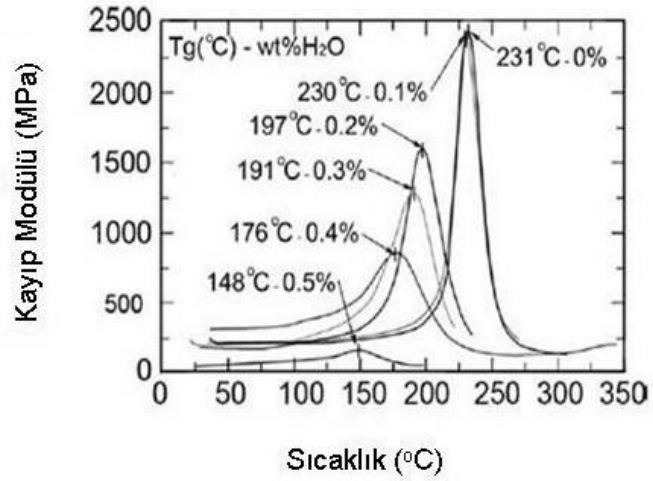
Siyanat esterler biraz yüksek sıcaklıklarda neme maruz kalmadıklarında Şekil 2.7’ de gösterildiği gibi siyanat monomeri hidroliz olur ve karbamat oluşturabilir. Bu hidroliz ilk olarak imidokarbonik asidi oluşturur sonra ara yapı formundan karbamat meydana

gelir. Karbamat oluşursa, siklotrimerizasyon reaksiyonu ilerlemez ve mükemmel özelliklerdeki reçine sistemi oluşamaz [10].



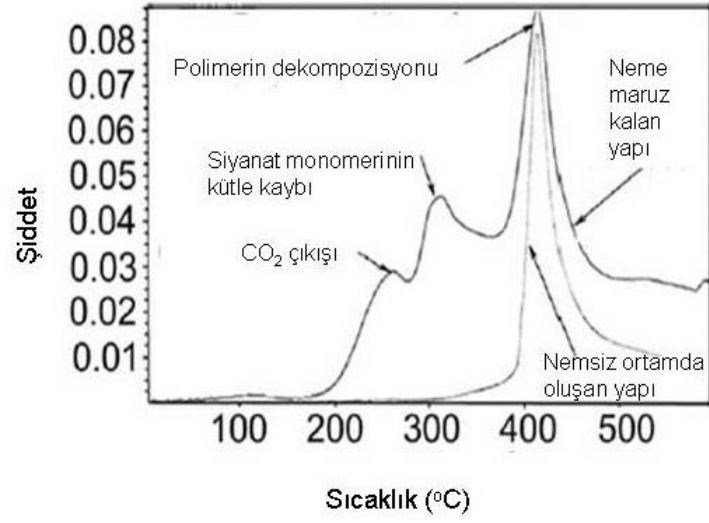
Şekil 2.8 Karbamat oluşumunun siklotrimerizasyon reaksiyonunu ilerlemediğinin şematik olarak gösterimi

Zaldivar ve diğ. [51] artan su miktarı ile polisiyanürat ürünün camsı geçiş sıcaklığının (Tg) azaldığını DMA ölçümleri ile Şekil 2.9’ da görüldüğü gibi ispatlamışlardır. Buna göre % 0,5 oranında su bulunması durumunda Tg değerlerinin 231 °C’ den 148 °C’ ye düştüğü görülmektedir.



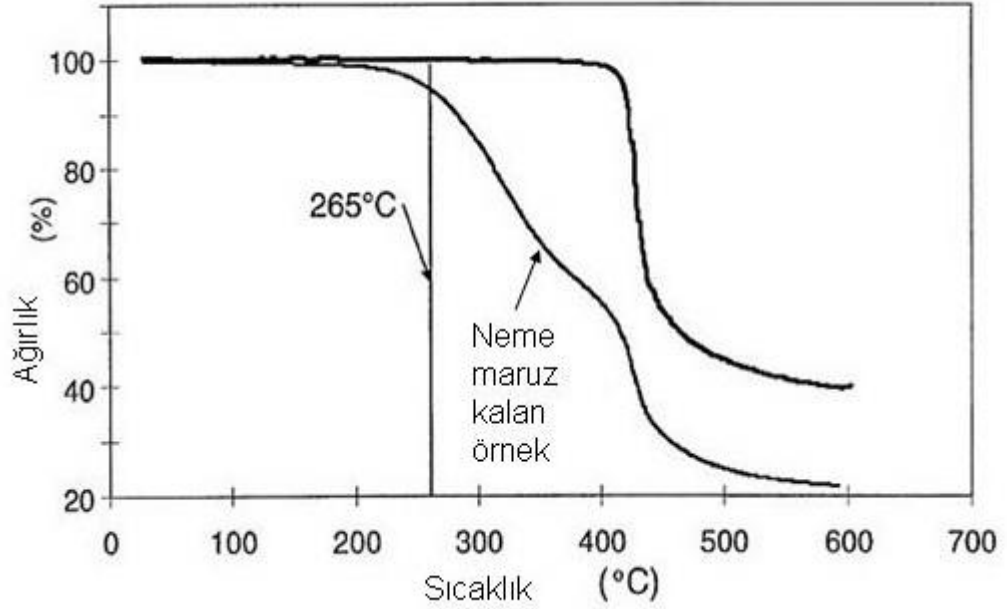
Şekil 2.9 Oluşum süresince nem içeren polisiyanürat reçinenin kayıp modül profilini gösteren (E'') DMA eğrileri

Suyun yapıda meydana getirdiği değişikliği TGA-FTIR yöntemi ile de Şekil 2.10’ daki gibi tanımlayabiliriz:



Şekil 2.10 Suyun etkisinin TGA-FTIR yöntemleri ile incelenmesi

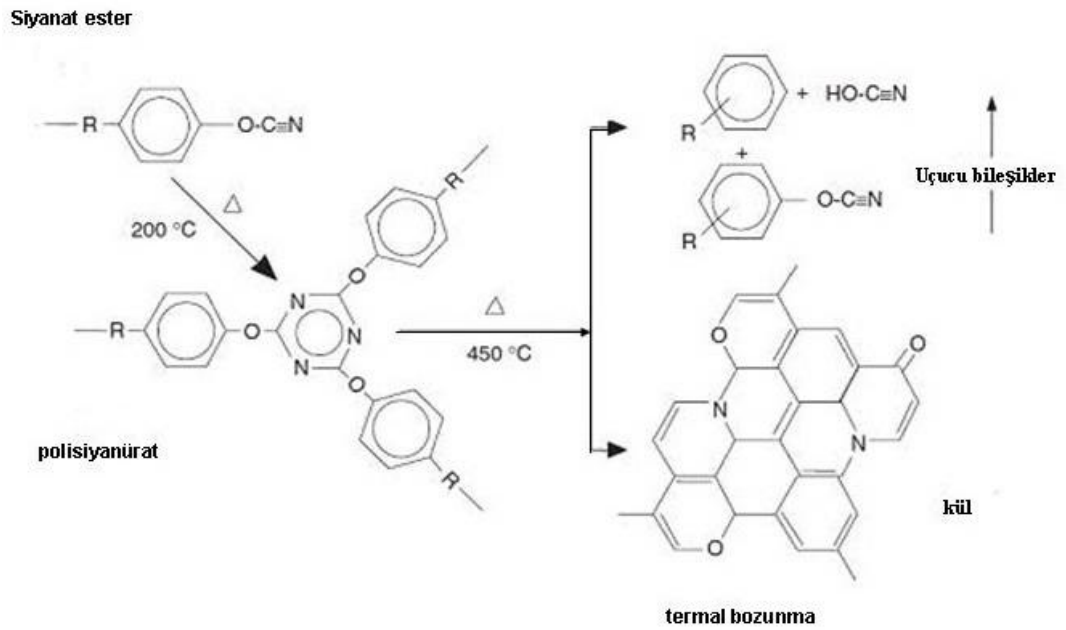
Neme uzun süre maruz bırakılan örnek ile (Şekil 2.11) karşılaştırma yapılırsa inert atmosfer ortamında neme maruz kalmayan numune 418 °C' ye kadar kararlı ve 600 °C' de kütesinin % 40' lık kısmının bozunmadan kaldığı gözlemlenmektedir [10]. Nem ortamında kürlenen diğer örnekte ise kütle kaybı 180–200 °C arasında başlamaktadır.



Şekil 2.11 Proses süresince neme maruz kalan örnek ile nem bulunmayan ortamda polimerleştirilen polisiyanüratların ağırlık kayıpları

2.5.5 Polisiyanüratın Isıl Bozunması

Isıl işlem süresince monomere verilen sıcaklık eğer çok yüksekse termoset reçine bozunabilir. Hava ortamında yapılan termogravimetrik çalışmalar 350–420 °C’ de nem bulunan ortamda fenil ve triazin halkaları arasındaki oksijen bağlarının hızlı bir biçimde hidrolizi ile bozunmanın geliştiğini göstermiştir [39]. Siyanat ester reçinelerin bozunma reaksiyonu aşağıdaki gibidir [18]. M. Ramirez ve diğ. 400 °C’ ye kadar yapılan kürlemede hiçbir değişiklik olmadığını, ancak bu sıcaklığın üzerinde 1570 cm⁻¹’ deki triazin bandının hızlı bir şekilde azalarak, 2280’ de izosiyanatın oluştuğunu belirtmişlerdir [42]. Polisiyanüratın bozunmaksızın dayandığı maksimum sıcaklık 475 °C [52–53] civarında olduğu için, triazin halkasının bozunmaya uğradığı sıcaklık 450-500 °C aralığında değerlendirilebilir.



Şekil 2.12 Kürleşmiş siyanürat reçinelerin ısıl bozunmasının gösterimi

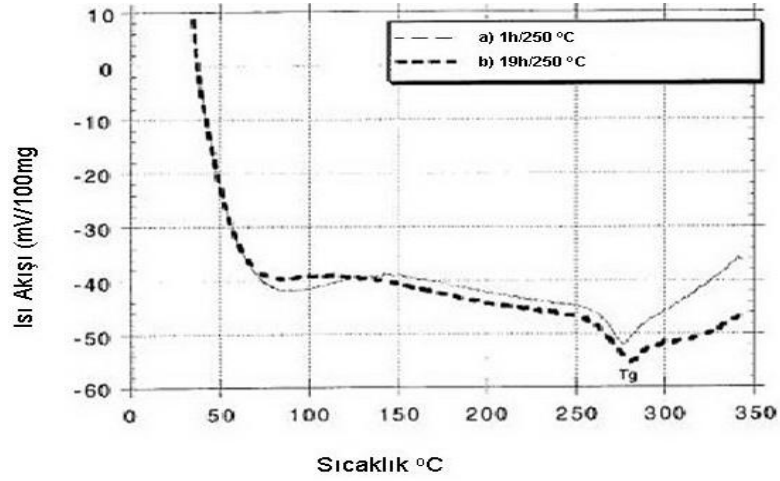
Bu nedenle ısıl işlem birkaç basamakta yapılmalıdır. 2 ya da daha fazla ısıl işleminden sonra yapılan post-kürleme, polimerizasyonun kontrollü yapılmasını sağlar. Rosata ve diğ. nin [17] belirttiği gibi ilk basamak 80-120 °C aralığında, ikinci basamak 120-180 °C ve post-kürleme 250-300 °C şeklinde uygulanabilir.

2.5.6 Oksidatif Bozunma

Polisiyanürat reçinelerin son ısıl işlem basamağı için yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Tipik bir son ısıl işlem basamağı için 250 °C’ de 4 saatlik uygulama yeterli olmaktadır.

Zacharia ve Simon [54] bazı siyanat reçinelerine hem inert ortamda hem hava ortamında ısıl olgunlaştırma işlemi yaparak hazırlanan polisianürat ürünlerin T_g değişimlerini incelemişlerdir. Bakır katalizörünün konsantrasyonu arttıkça bozunma belirgin bir biçimde görülürken, katalizörsüz sistemde ise bozunmaya rastlamamışlardır.

Zaldivar ve diğ. [10] yaptıkları denemelerle 40 ppm konsantrasyonlu nikel katalizörü ile polimerleştirilen siyanat esteri 24 saat 250 °C’ de kürlemişlerdir ve T_g degradasyonu Şekil 2.13’ te olduğu gibi gözlemlenmiştir. Bozunma sadece proses süresince neme maruz bırakılan örneklerde görülmüştür.



Şekil 2.13 a) 250 °C/1 saat kürlenen, b) 250 °C/19 saat kürlenen siyanat ester örneklerinin DSC analizleri

2.5.7 Dielektrik Özellik

Bir malzemede, polarizasyon olayının derecesini, ϵ (dielektrik sabiti) göstermektedir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve dış elektrik alanın etkisi ile yönlendirilen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır. Dielektrik sabiti, frekans yükseldikçe azalmakta ve yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır. Epoksilerin dielektrik sabitleri 3,8–4,5 ve bismaleimidlerinki 3,3–3,7 arasında iken siyanat esterlerin dielektrik sabitleri 2,5–3,0 arasındadır. Schulze ve diğ. [55] Florometilen siyanat esterini (AroCy F 10), monosianat ve trisianat ile harmanlayarak dielektrik sabitleri karşılaştırılmıştır. Belirtilen değerlere göre AroCy F 10 disianat esterinin dielektrik sabiti 2,91 iken monofonksiyonel siyanat bileşiğinin ilavesi ile bu sabit daha da azalmıştır (F 10:MF siyanat-1:1 \rightarrow 2,88; 1:2 \rightarrow 2,54). Trifonksiyonel siyanat ilavesinde ise tam tersi

gözlemlenmiş, trifonksiyonel siyanatın harmandaki oranı arttıkça dielektrik sabiti yükselmiştir.

2.6 POLİSİYANÜRATLARIN KULLANIM ALANLARI

Polisiyanüratların kullanım alanları pahalı olmalarından dolayı hava-uzay ve savunma sanayii ile sınırlıdır. Ağırlığı azaltmak için metal ve seramik malzemeler yerine kullanılmaktadırlar [18]. Polisiyanürat esaslı reçineler nem absorpsiyon özelliğinin zayıf, radyasyon dayanımının ve yüksek esnekliğinin iyi olması nedeniyle epoksi ve bismalemidlerin hava-uzay sanayiindeki yerini almışlardır. Bu ürünler baskılı kablo devresi [56], ince kart ve çip yapımı gibi elektronik alanda geniş bir uygulama alanına sahip olmasının nedeni dielektrik sabitlerinin diğer termosetlere göre daha düşük olmasıdır. Bu özellikler de hava-uzay sanayii için aranan özelliklerdir çünkü düşük dielektrik sabiti sinyal hızını arttırmaktadır [18].

Siyanat ester ile güçlendirilmiş karbon elyaf malzemelerden yapılan eklem ve kalça protezleri döküm metal alaşımlarına kıyasla yüksek esneme ve yorulma dayanımı göstermektedirler [57]. Bu siyanat ester parçalarının klinik testleri kemiklerle iyi uyum göstermiş ve metal, seramik gibi implantlara göre sürtünme oranının düşük olduğu tespit edilmiştir. Disiyanat ve difenolün ekimolar karışımı ile elde edilen poliimidokarbonatın (PIC) [58] doku uyumu mükemmel olup kontrollü ilaç salımında da kullanılmaktadır [59–60]. Diğer taraftan siyanat ester reçinelerinin şeffaflık ve ısı kararlılık özellikleri onları fotonik uygulamalar için ideal kılmaktadır. Optik ayarlayıcı ya da frekans sabitleyici gibi pasif optik frekans veya aktif elektrooptik araçları elde etmede kullanılmaktadırlar [32].

Siyanat prepolimerleri daha kullanışlı materyalleri sağlamak amacı ile harmanlanabilirler. Siyanat ester polimerlerinin yüksek camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve mekanik dayanım gibi özellikleri, diğer kaplama formülasyonlarına göre üstün özellikli son kat kaplama sağlamaktadır. Temiz ve gaz çıkışı olmayan siklotrimerizasyon reaksiyonu, siyanat ester reçinelerini yüksek sıcaklıkta yoğunlaşmayı önleyerek oluşturulan kondenzasyon tipli kaplamadan farklı yapmaktadır. Yüksek sıcaklıktaki bu davranış bazı elektronik parçalar ile uyumsuz olabilir. Yüksek T_g, düşük dielektrik sabiti

ve düşük miktarda su tutma gibi özellikler, siyanat ester reçinelerini dielektrik kaplama uygulamaları için uygun kılmaktadır [32]. Farklı bir uygulama alanı olarak polisiyanurat ürünler iletişim uydularında da kullanılabilir. İletişim uydularında kullanılmasının nedeni:

- 1.düşük gaz çıkışı,
- 2.düşük dielektrik kaybı; bu özellik uydu antenleri için yüksek sinyal akışı sağlıyor olması,
- 3.termoplastik, polisiloksan ile mikroçatlamaya karşı dayanımı

1992'de McConnell tarafından siyanat esterlerin yapısal kompozitlerdeki kullanımları askerî uçaklar, iletişim uyduları, radomlar (radarların koruyucu kaplamaları), yansıtıcı gibi diğer uzay aygıtlarının hava-uzay nitelikleri ve performans denemeleri rapor edilmiştir. Yüksek performanslı otomobil piyasasında ise özellikle Formula 1 ve Indianapolis araba yarışlarında kullanılan araçların monokok dış kaplama (kabuk), fren soğutucu kanal ve hidrolik yağ deposu gibi bölümlerinde bu tür kompozit malzemeler kullanılmaktadır.

Siyanat esterler bu alanlar dışında fren balatası, zımpara taşı ve yüksek performanslı yapıştırıcı ve kaplamalarda kendine kullanım alanı bulmuştur [61]. Siyanat esterlerin bazı özelliklerini geliştirmek için yapılan harmanlar ile ürünlerin hem kullanım alanları genişlemiş olmakta hem de siyanat esterlerin fiyat sorunları çözülmektedir [18, 56].

2.7 SİYANAT REÇİNE HARMANLARI

Termosetler, çapraz bağlı yapıları nedeniyle yüksek dayanım, farklı sıcaklıklarda boyutsal kararlılık, düşük akma, çözücü ve su direni gibi özellikleri nedenleriyle tercih edilmektedirler. İstenen termomekanik özellikleri elde etmek için termoset reçinelerde yüksek çapraz bağ yoğunluğunun sağlanması gerekir. Yoğun çapraz bağ nedeniyle malzemelerde çatlama görülür. Çatlamaya karşı dayanım düşük olduğu için proselendirilmeleri zordur [40]. Bu nedenle 1960' larda termosetleri sağlamlaştırmak amacıyla çalışmalara başlanmıştır [62–64]. Plastikleştiriciler, kırılğan termosetlerin

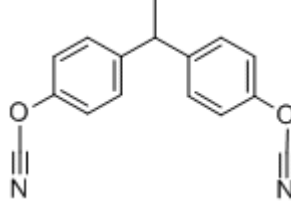
sünelikliğini geliştirmede başarılı bir yol olsa da, termoset reçineler için bu yöntem kullanılamamaktadır [18]. Termoplastikler ile yapılan denemelerde amaç hem termoplastiğin hem de polisiyanüratın istenilen özelliklerde harmanlarının hazırlanabilmesidir [14]. Böylece yüksek verimli ve darbe dayanımlı, yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip, çözücülere karşı dayanımı iyi olan kompozisyonlar oluşturulur.

Kauçuğun siyanat ester gibi yüksek sıcaklık reçinelerine ilave edilmesi ısıl kararlılığı azalttığı için uygun değildir [18]. Böyle reçinelerin sertleştirilmesi için diğer termoset reçineler ya da mühendislik termoplastikleri ile harmanlar oluşturularak kimyasal yapının değiştirilmesi gerekir. Örneğin epoksilerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' dir ve bu özellikleri onların kullanım alanlarını kısıtlar. Oysaki siyanat ester reçinelerinin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) en çok $350\text{-}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye ulaşmaktadır. Epoksi-siyanat harmanları en çok kullanılan sistemlerdir [29]. Epoksi ile oluşturulan harmanlar sağlamlığı arttırmanın yanı sıra proseslendirilmeyi kolaylaştırır [56, 65]. Mathew ve diğ. [52]. DSC ölçümü ile (bisfenol A disiyanat esterinin T_g değeri $280\text{ }^{\circ}\text{C}$) 1:1 oranında hazırlanan epoksi-bisfenol A disiyanat ester harmanının T_g ' sini $248\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak bulmuşlardır. Bunun yanı sıra TG analizleri ile de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de bozunmadan kalan madde miktarının epoksi artışı ile arttığını belirtmişlerdir. Li ve diğ. [66] bisfenol A disiyanat estere farklı miktarlarda epoksi ilave ederek oluşan örneklerin dielektrik sabitlerinin yapıdaki epoksi grubunun artması ile arttığını belirtmişlerdir.

Bismaleimidler de başarılı modifiye ediciler olarak polisiyanürat harmanlarında kullanılmaktadırlar. Reguhadhan ve diğ. [67] bismaleimidin bisfenol A disiyanat ester ile yaptıkları harmanda, elde ettikleri harmanın hem bozunma sıcaklığının $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ hem de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de bozunmadan kalan madde miktarının bisfenol A disiyanat ester polimerine göre % 10 daha fazla olduğunu keşfetmişlerdir. Bu harmanlar kimyasallara dayanıklı, boyutları kararlı ve dielektrik sabitleri düşük oldukları için yine devre kartlarında ve yarı iletken kapsüllemelerde kullanılırlar [40]. Bunun dışında bu harmanlanmış ürünler elektrik motor bobin materyali, hava taşıtı ve güçlendirilmiş materyallerinde mühendislik polimerleri olarak kullanılırlar [68–69].

2.8 BİSFENOL E DİSİYANAT ESTER

Oda sıcaklığında oldukça düşük viskoziteye (0,09-0,12 Pa s) sahip bisfenol E disiyanat ester [23] yüksek camsı geçiş sıcaklığına ve iyi termal özelliklere sahip termoset reçinelere polimerize olur. Kürlenmiş bisfenol E disiyanat esterinin T_g değeri 274 °C, en yüksek dekompozisyonun olduğu sıcaklık ise 46 °C' dir [47].



Şekil 2.14 Bisfenol E Disiyanat

Katalizör ile farklı sıcaklıklarda kürlenmiş bisfenol E disiyanat esterinin belirli zamanlardaki dönüşüm miktarları [23] Tablo 2.4' te verilmektedir.

Tablo 2.4 Kürlenme sıcaklığının BEDCy dönüşümü üzerine etkisi

Kür Sıcaklığı (°C)	% 85 dönüşüme ulaşma süresi (dk)	% 95 dönüşüme ulaşma süresi (dk)
177 °C	180	Mümkün değil
200 °C	30	150
225 °C	6	30

Tablo 2.5' de ise farklı katalizörlerin bisfenol E disiyanat ester üzerine etkisi görülmektedir. En yüksek aktivite çinko ve bakır karboksilat (naftanat) ve şelatlarında (asetonat) görülmektedir. Reçine/katalizör sisteminin raf ömrü oda sıcaklığında 1 gün ile 1 ay ya da daha fazla süreli olabilmektedir. Jelleşme aralığı ise 150 °C' de 45 dakika, 177 °C' de 20 saniyedir. Yüksek dereceli dönüşüm ise metal iyon konsantrasyonu ve katalizörün doğasına bağlıdır. 177 °C' de kobalt asetilasetonat katalizörü ile oluşan polimerin fevkalade raf ömrüne sahiptir. Farklı metal katalizörlerin etkinlikleri şu şekilde sıralanmaktadır; $Co^{3+} > Co^{2+} = Zn^{2+} > Cu^{2+}$ [17].

Aktif hidrojen kaynağı olarak alkil fenol kullanımı, hem katalizörün reçine ile mükemmel karışımını sağlar hem de ürünün özelliklerine katkısı olur. Nonilfenolün

optimum konsantrasyonu ile hiçbir şekilde elde edilemeyen dönüşüm sağlanmaktadır. Kür oranı, ortamdaki aktif hidrojen türlerinin konsantrasyonuna ve bunların hareketliliğine bağlıdır. Örneğin bisfenol E disiyanat esterinin 177 °C’ de 2—6 phr arasındaki nonilfenol varlığındaki dönüşümü son ısıl işlem olmadan da % 92’ ye kadar ulaşmaktadır [23].

Tablo 2.5 Bisfenol E disiyanat ester üzerine metal katalizörlerinin etkisi

Katalizör	Zn Naftanat			Zn AcAc	Cu Naftanat	Cu AcAc			Co AcAc
Metal Kons.(ppm)	60	120	150	160	200	100	300	500	170
Kullanma Süresi (25 °C,h)	70	30	20	32	15	68	30	21	300
Jelleşme Süresi (dk)									
150 °C	25	3	0,5	2	7	45	15	7	14
177 °C	0,6	0,3	0,2	0,3	2	15	4	1,5	0,3

Bisfenol E disiyanat ester solunum yollarının tahrişine neden olabilir [70]. Uzun süreli maruz kalma daha önceden beri var olan gözde, deride ve solunum yollarında daha da kötüleşmelere neden olabilir. Bisfenol E disiyanat ester; IARC(uluslararası kanser araştırma kuruluşu), NTP (ulusal toksikoloji programı) veya OSHA (iş güvenliği ve sağlığı idaresi) tarafından kanserojen maddeler sınıfına alınmamıştır. Bisfenol E disiyanat ester uçucu olmayıp, fark edilir bir kokusu yoktur. Kür reaksiyonu hem otokatalitik hem de çok ekzotermiktir. Yüksek sıcaklıklarda kütleme, üniform olmayan ısıtma ya da yüksek miktardaki katalizör kontrol edilemeyen ekzotermik reaksiyonlara neden olmaktadır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MALZEMELER

Tablo 3.1 Deneylerde kullanılan malzemeler

Bisfenol E Disiyanat Ester	Huntsman
Polimerik ve Oligomerik <i>Kerimid</i>	Huntsman
Likit Fenol (%90)	Atabay Kimya Sanayii
Kristal Fenol (%99,8)	AppliChem
FeCl ₃	Fluka
NMP (N Metil Prolidon)	Merck
Diklorometan	Merck
Toluen	Sigma-Aldrich
FeSO ₄ .7H ₂ O	Balmumcu
H ₂ O ₂ %30 (w/v)	Riedel-de Haen
Al(OH) ₃	Riedel-de Haen

Deneylerde monomer olarak kullanılan *bisfenol E disiyanat ester*, polimerik ve oligomerik *Kerimid* Huntsman' dan, Likit Fenol (%90) Atabay Kimya Sanayii' nden, Kristal Fenol (%99,8) AppliChem' den, FeCl₃ Fluka' dan, NMP (N Metil Prolidon) ve Diklorometan Merck' ten, Toluen Sigma-Aldrich' ten, FeSO₄.7H₂O Balmumcu' dan, %30 (w/v) H₂O₂ Riedel-de Haen' den temin edilmiştir.. Cam yüzeylerin temizliği için destile su ve teknik etanol ile teknik aseton kullanılmıştır.

3.2. KULLANILAN CİHAZLAR VE ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.2.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Polisiyanürat film ve toz ürünlerin kimyasal yapıları Şekil 3.1' deki Perkin Elmer Spectrum One cihazı ile $600-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında doğrudan analiz edilmiştir. Denklem 2.1' e göre ilgili pik alanları kullanılarak hazırlanan örneklerin triazin gruplarına dönüşümleri % cinsinden hesaplanmıştır.



Şekil 3.1 Perkin Elmer Spectrum One cihazı

3.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA) Cihazı

Örneklerin ağırlık kayıpları azot atmosferi altında Şekil 3.2' deki TG/DTA 6300 SII EXSTAR 6000 cihazı ile $10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile $40-700\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında ısıtılarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.2 TG/DTA 6300 SII EXSTAR 6000 cihazı

3.2.3. Sertlik Tayini

Hazırlanan filmlerin sertliklerinin tayininde REF.707 Pendulum Hardness Rocker Operating Manual köniğ sarkacı kullanılmıştır [71]. Film üzerine küresel ayakla oturan sarkaç belirli mesafeden salınma bırakılır ve 6° den 3° ye kadar düşmesi için geçen süre(s), Konig Albert Sarkaç sertliği olarak verilir. Burada ölçümler DIN 53157 ve EN ISO 1522' ye göre alınmış olup 6° den 3° ye kadar olan 172-185 arası salınım 250 ±10 saniyeye tekabül etmektedir.



Şekil 3.3 Köniğ sarkacı

3.2.4. Adezyon (Yapışma) Testi

Adezyon testi, Erichsen GS 10 tipi şebeke kesicisi kullanılarak ASTM D3359-76'ya (cross-cut testi) uygun olarak yapılmıştır. Bu çapraz kesim testinde çok ağızlı kesim aleti kullanılmıştır. Hazırlanan polisiyanürat film üzerinde yapılan ilk kesimin üzerine 90° lik açı ile ikinci kesim uygulanır. Oluşan kafes fırça ile fırçalanır. Kalan karelere göre sonuçlar % yapışma olarak hesaplanır.

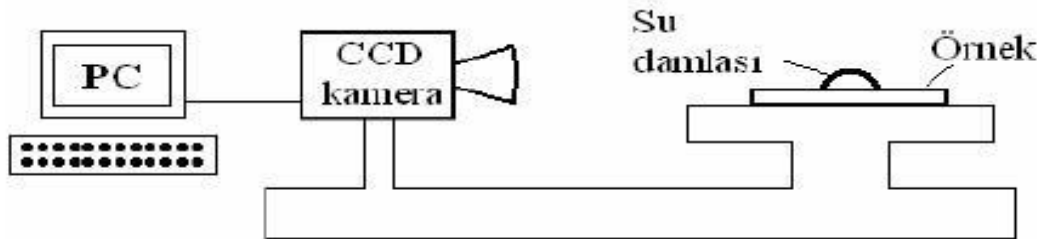


Şekil 3.4 Adezyon testi için kullanılan kesim aleti

3.2.5. Yüzey Temas Açısı

Yüzey temas açısı (θ) ölçümü, KSV ATTENSION cihazında oda sıcaklığında katı yüzeye damlatılan sıvının tanjantının statik olarak tespiti ile belirlenmiştir. Hem kütle hem de film formundaki örneklerin θ açılarının tespitinde 3 farklı noktadan ölçümler alınarak ortalamaları şeklinde sonuçlar değerlendirilmiştir. Aşağıda statik yüzey temas açısı ölçümlerinde kullanılan ekipmana ait fotoğraf sunulmuştur.

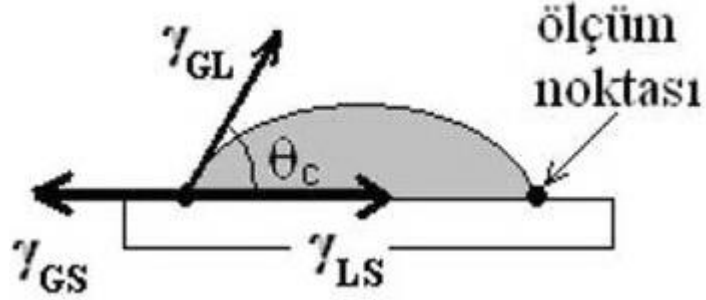
Temas açısı farklı 2 yüzey arasındaki yüzey gerilimi nedeniyle meydana gelmekte olup [70], genel olarak temas açısı 90° den küçük ise sıvının kabı ıslatabileceği bu değerden daha büyük ise ıslatamayacağı şeklinde yorumlanır. Diğer bir ifade ile kesinleşmiş bir skalası olmamakla birlikte temas açısının 180° ye yaklaşması durumunda yüzey hidrofobitesinin arttığı temas açısının 0° ye yaklaşması durumunda ise yüzey hidrofilitesinin arttığı sonucuna varılmaktadır [72, 73].



Şekil 3.5 Temas açısının ölçülmesi için deney düzeneği

Temas açılarının ölçülmesi için kullanılan test düzeneği Şekil 3.5' te verilmiştir. Deiyonize su damlatılan polimer yüzeyinin fotoğrafı CCD kamera kullanılarak çekilmiştir. Kamera çıkışı temas açısının ölçümü için bilgisayara bağlanmıştır. Alınan

görüntü üzerinden Şekil 3.6’ da görüldüğü gibi sağından ve solundan damlanın yüzeyle yaptığı temas açısı ölçülmüş ve ortalaması alınmıştır. Burada θ_c temas açısı, γ_{GS} gaz-sıvı arasındaki yüzey gerilimi, γ_{LS} sıvı-katı yüzey gerilimi ve γ_{GL} gaz-sıvı yüzey gerilimidir [73].



Şekil 3.6 Temas açısının (θ_c) bulunması

3.3.6. Dielektrik Ölçümler

Elde edilen siklotrimerize polisiyanürat filmlerin dielektrik sabit ölçümleri Alpha-A High Performance Frequency Analyzer cihazı ile 0,1 Hz–10 MHz aralığında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerin alınmasında alt ve üst elektrot olarak altın kaplamalı 2 mm kalınlığında 2 cm çapında pirinçten yapılmış malzeme kullanılmıştır. Hazırlanan ürünlerin dielektrik sabitleri ölçüm alınan örneğin kapasite değeri, kalınlığı ve elektrodun alanı kullanılarak aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır.

$$C = \kappa \epsilon_0 A / d$$

Dielektrik 3.1

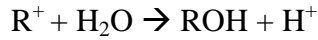
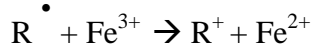
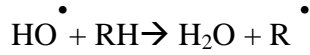
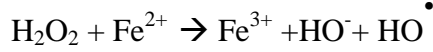
Burada;

- C: kapasite
- ϵ_0 : boşluğun permitivite değeri
- κ : dielektrik sabiti
- A: elektrodun yüzey alanı
- D: film kalınlığı

Hazırlanan polisiyanürat esaslı filmlerin dielektrik dayanımları Electrotechn. Laboratorium D-7015 “Insulation Breakdown Tester” UH 270 isimli cihazda gerçekleştirilmiştir. Çözünürlük değerleri 2,5 V için 50 V ve 5 KV için 100 V’ tur.

3.2.7. Fenton Testi

Fenton prosesi 1894 yılında Henry John Horstman Fenton tarafından bulunmuştur. Kullanılan Fenton reaktifi, OH radikalleri üreten H₂O₂ ve Fe²⁺ karışımıdır [69]. Bu metod, toksisitenin azaltılmasında, koku ve renk giderimi gibi alanlarda kullanılmaktadır [75]. Ayrıca, H₂O₂'in Fe²⁺ tarafından katalizlenerek dekompozisyon sonucu meydana gelen hidroksil ve hidroperoksi radikallerinin bulunduğu bir çözeltiye konulan membranlardaki değişiklik gözlemlenmiştir [76, 77]. H₂O₂ ve Fe²⁺ iyonları kuvvetli asidik ortamda daha kararlıdır ve organik madde içeren sisteme eklenirse redoks reaksiyonları oluştururlar [78]. Walling ve Kato'ya (1970) göre redoks reaksiyonları şöyledir [79];



Denklem 3.2

Oksidasyon stabilitesi testlerinde kullanılan Fenton çözeltisi Zhihong Chang ve arkadaşlarının çalışmasına [80] göre hazırlanmıştır. Bunun için 68 °C ta 20 ppm Fe²⁺ (FeSO₄.7H₂O) içeren H₂O₂ (30% w/v) çözeltisi içerisinde numuneler bekletilmiş ve ağırlık kayıpları kaydedilmiştir. Oksidatif ortamda yapılan bu denemede Fenton çözeltisi aynı prosedürle hazırlanmış ancak 80 °C' de çalışılmıştır. Bunun için PSNK-Fe1-2 ve PSNK-Fe3-2 numunelerinden örnekler alınmış, bu örneklerin Fenton çözeltisi içerisindeki durumları belirli zaman dilimlerinde kontrol edilmiştir.

3.2.8.Çözücü Dayanım Denemeleri

Elde edilen ürünlerin çözücü dayanımlarını karşılaştırmak amacı ile hazırlanan polisiyanürat filmler diklorometan, N-Metil Prolidon (NMP), %99 saflıkta toluen ve dimetilasetamid çözücülerinde oda sıcaklığında 1 hafta bekletilmişlerdir. Denemelerde kullanılan filmler PSNF-Fe1-2 (% 1 FeCl₃), PSNF-Fe3-2 (% 3 FeCl₃), PSNF-Fe5-2 (% 5 FeCl₃) ve C1 (kerimid) örnekleridir.

3.3 ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI

3.3.1. Katalizörsüz Polimerleşme

Bisfenol E disiyanat ester, katalizör kullanılmadan kütle halinde ve film olarak ısıtılma işlemine tabii tutularak sertleştirilmiştir. Isıl işlem ilk olarak kontrollü sıcaklık ile 150-200 ve 250 °C' de 5'er saat programı kullanılmıştır. Daha sonra karşılaştırma yapmak amacıyla ile sırasıyla 100-150 ve 200 °C' de 3'er saat, 100-150-200 °C 2' şer saat programı ve 100-150-200 °C 1'er saatlik ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Katalizörsüz hazırlanan polisiyanürat ürünlerin hazırlama koşulları Tablo 3.2' de sunulmuştur.

Tablo 3.2 Katalizörsüz Örneklerin Hazırlanması

PSN	Çalışılan Sıcaklık (°C)	Isıl İşlem Süresi (sa)	Monomer Miktarı (g)	Görünüş
PSNK/150-5	150-200-250	5s*3	5	Kütle
PSNK/150-5	150-200	5s*2	5	Kütle
PSNK/100-3	100-150-200	3s*3	5	Kütle
PSNK/25	100-150-200	1s*3	5	Film
PSNF/100-3	100-150-200	3s*3	5	Film
PSNK/100-2	100-150-200	2s*3	5	Kütle
PSNF/100-2	100-150-200	2s*3	5	Film
PSNF/150-5	150-200-250	5s*3	5	Film

3.3.2. FeCl₃ Katalizörü İle Polimerleşme

Katalizörün trimerizasyon ile polisiyanürat oluşum reaksiyonu üzerindeki etkisini bulabilmek için belirli oranlarda FeCl₃ ilavesi ile yukarıdaki ısıl işlem programları tekrar edilmiştir. Katalizörün kürleşmeye etkisini incelemek amacı ile (ağırlıkça) % 1, % 3 ve % 5' lik FeCl₃' lü örnekler hazırlandı. 100–150–200 °C' de 2' şer saatlik ısıl işlemi üzerinden devam edilmiştir.

Tablo 3.3 Kurutulmadan kullanılan FeCl₃ ile hazırlanan kütle formundaki örnekler

PSN	Çalışılan Sıcaklık (°C)	Küring süresi (sa)	Monomer Miktarı (g)	Katalizör miktarı	Görünüş
PSNK-Fe1-2	100-150-200	2s*3	4	0,04 g FeCl ₃ %1 (ağırlıkça)	Kütle
PSNK-Fe3-2	100-150-200	2s*3	4	0,12 g FeCl ₃ %3 (ağırlıkça)	Kütle
PSNK-Fe5-2	100-150-200	2s*3	4	0,20 g FeCl ₃ %5 (ağırlıkça)	Kütle

Katalizör olarak kullanılan FeCl₃' ün higroskopik özelliği olduğu için karşılaştırma amacı ile FeCl₃ kurutulmuş olarak birkaç deneme yapılmıştır.

Tablo 3.4 Kurutularak Kullanılan FeCl₃ ile Hazırlanan Örnekler

PSN	Çalışılan Sıcaklık (°C)	Küring süresi (sa)	Monomer Miktarı (g)	Katalizör miktarı	Görünüş
PSNK-Fe1-2- kuru	100-150-200	2s*3	4	0,04 g FeCl ₃ %1 (ağırlıkça)	Kütle
PSNK-Fe3-2- kuru	100-150-200	2s*3	4	0,12 g FeCl ₃ %3 (ağırlıkça)	Kütle
PSNK-Fe5-2- kuru	100-150-200	2s*3	4	0,20 g FeCl ₃ %5 (ağırlıkça)	Kütle

Kütle ile film arasındaki farklılığı kıyaslayabilmek için aynı numunelerin filmleri kurutulmuş FeCl₃ ile hazırlandı.

Tablo 3.5 Kurutularak kullanılan FeCl₃ ile hazırlanan film formundaki örnekler

PSN	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Isıl İşlem süresi (sa)	Monomer Miktarı (g)	Katalizör miktarı	Görünüş
PSNF-Fe1-2	100-150-200	2s*3	4	0,04 g FeCl ₃ %1 (ağırlıkça)	Film
PSNF-Fe3-2	100-150-200	2s*3	4	0,12 g FeCl ₃ %3 (ağırlıkça)	Film
PSNF-Fe5-2	100-150-200	2s*3	4	0,20 g FeCl ₃ %5 (ağırlıkça)	Film

Proseslendirmede zamanın etkisini görebilmek için bir deneme de şu şekilde çalışıldı:

Tablo 3.6 Kurutularak Kullanılan FeCl₃ ile 1'er Saatlik Periyotlarda Hazırlanan Numuneler

PSN	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Isıl İşlem süresi (sa)	Monomer Miktarı (g)	Katalizör miktarı	Görünüş
PSNF-Fe1-1	100-150-200	1s*3	4	0,04 g %1 FeCl ₃ (ağırlıkça)	Film
PSNF-Fe3-1	100-150-200	1s*3	4	0,12 g %3 FeCl ₃ (ağırlıkça)	Film

3.3.3. Fenol Katalizörü İle Polimerizasyon

Kristalin fenol ile yapılan bu denemelerde de aynı oranlarda katalizör kullanılmış ve aynı kürleşme programı uygulanmıştır.

Tablo 3.7 Kristalin fenol ile hazırlanan kütle ve film formundaki örnekler

PSN	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Isıl İşlem süresi (sa)	Monomer Miktarı (g)	Katalizör miktarı	Görünüş
PSNK-Ph1-2	100-150-200	2s*3	4	0,04 g fenol % 1 (ağırlıkça)	Kütle
PSNK-Ph3-2	100-150-200	2s*3	4	0,12 g Fenol % 3 (ağırlıkça)	Kütle
PSNK-Ph5-2	100-150-200	2s*3	4	0,2 gFenol % 5 (ağırlıkça)	Kütle
PSNF-Ph1-2	100-150-200	2s*3	4	0,04 g Fenol % 1 (w/w)	Film
PSNF-Ph3-2	100-150-200	2s*3	4	0,12 g Fenol %3 (ağırlıkça)	Film
PSNF-Ph5-2	100-150-200	2s*3	4	0,2 gFenol %5 (ağırlıkça)	Film
PSNK-Ph1-1	100-150-200	1s*3	4	0,04 g Fenol % 1 (ağırlıkça)	Kütle
PSNK-Ph3-1	100-150-200	1s*3	4	0,12 g Fenol %3 (ağırlıkça)	Kütle
PSNK-Ph5-1	100-150-200	1s*3	4	0,2 g Fenol % 5 (w/w)	Kütle
PSNF-Ph1-1	100-150-200	1s*3	4	0,04 g Fenol % 1 (ağırlıkça)	Film
PSNF-Ph3-1	100-150-200	1s*3	4	0,12 g Fenol %3 (ağırlıkça)	Film
PSNF-Ph5-1	100-150-200	1s*3	4	0,2 gFenol %5 (ağırlıkça)	Film

3.3.4. $ZnCl_2$ Katalizörü İle Polimerizasyon

Bu seride ise kürleşme programı olarak 100–150–200 °C’de 1’ er saatlik işlem uygulanmıştır. Ayrıca $ZnCl_2$ kolay çözünmediği için sadece %1’ lik denemeler yapılmıştır. Post-kürlemenin etkisini görmek amacı ile PSNF-Zn1-1/2 denemesi yapılmış ve PSNF-Zn1-1 üzerinden 250 °C 2 saatlik bir post-kürleme yapılarak hazırlanmıştır.

Tablo 3.8 $ZnCl_2$ ile hazırlanan kütle ve film formundaki örnekler

PSN	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Isıl İşlem süresi (saat)	Monomer Miktarı (g)	Katalizör miktarı	Görünüş
PSNK-Zn1-1	100-150-200	1s*3	4	0,04 g $ZnCl_2$ %1 (ağırlıkça)	Kütle
PSNF-Zn1-1	100-150-200	1s*3	4	0,04 g $ZnCl_2$ %1 (ağırlıkça)	Film
PSNF-Zn1-1/2	100-150-200	1s*3+2s 250 °C	4	0,04 g $ZnCl_2$ %1 (ağırlıkça)	Film

3.3.5. $Al(OH)_3$ Katalizörü İle Polimerizasyon

Diğer bir katalizör olarak da $Al(OH)_3$ kullanılmıştır. Yine yukarıda olduğu gibi $Al(OH)_3$ çözünmediği için sadece % 1’ lik miktar kullanılmıştır ve 100–150–200 °C’de 1’ er saatlik ısıl işlem rejim programı uygulanmıştır.

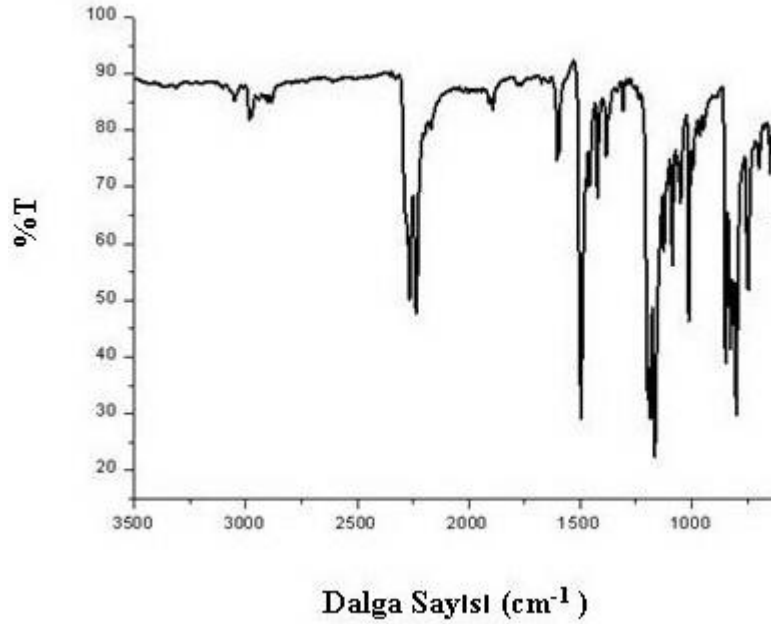
Tablo 3.9 $Al(OH)_3$ ile hazırlanan kütle ve film formundaki örnekler

PSN	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Isıl İşlem Süresi (saat)	Monomer Miktarı (g)	Katalizör Miktarı (g)	Görünüş
PSNF-A11-1	100-150-200	1s*3	4	0,04 g $Al(OH)_3$ %1 (ağırlıkça)	Film
PSNK-A11-1	100-150-200	1s*3	4	0,04 g $Al(OH)_3$ %1 (ağırlıkça)	Kütle

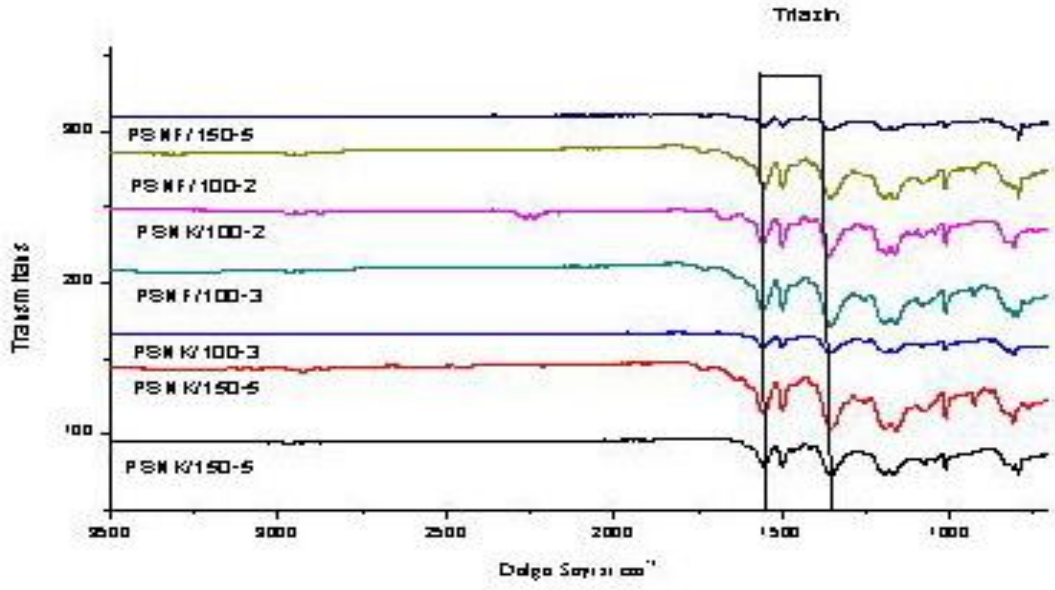
4. BULGULAR

4.1. FTIR ANALİZLERİ

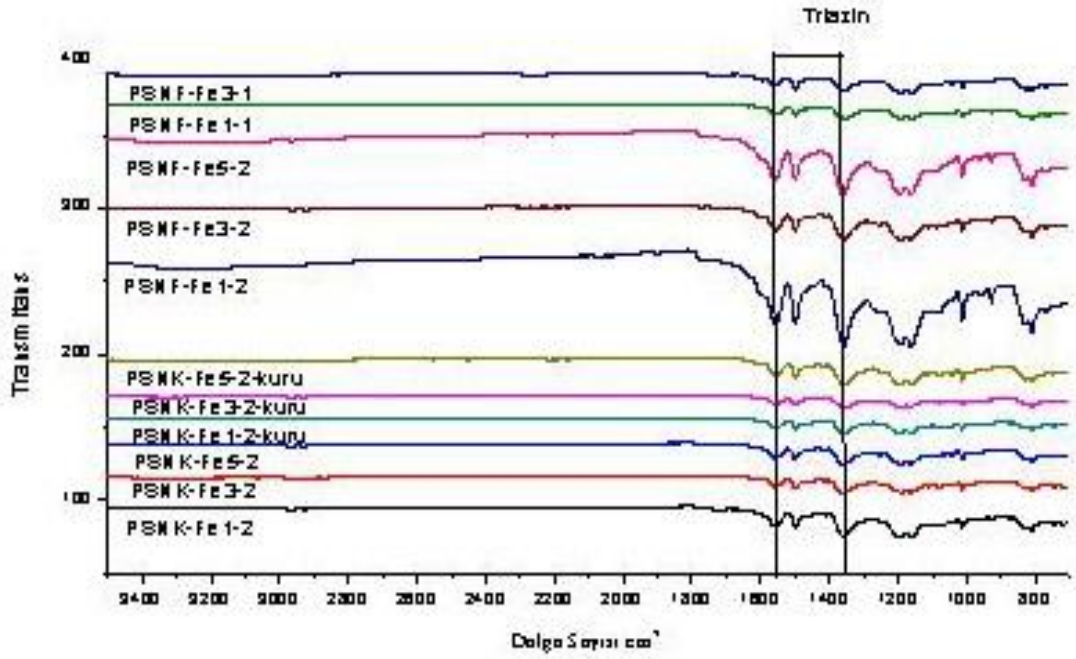
Bütün örneklerin IR spektrumları incelenmiş ve polisiyanürata ait karakteristik bantların oluşumları gözlemlenmiştir. Monomerdeki O—C≡N grubu Şekil 4.1’ de gösterildiği gibi 2200-2300 cm^{-1} ’de duplet pik verirken, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’ te görüleceği üzere polimerizasyon sonucu oluşan triazin 1370 ve 1505 cm^{-1} civarlarındaki şiddetli pikler meydana getirmektedir. Hem monomer hem de polimerde görülen 2950-2960 cm^{-1} civarında oluşan pik ise C—H esneme pikini göstermektedir. Bunların yanısıra 3300-3400 cm^{-1} civarında N—H piki belirmesi ise reaksiyonun, ortamdaki nemden etkilenmesi sonucu yapıda karbamat oluştuğunun bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir.



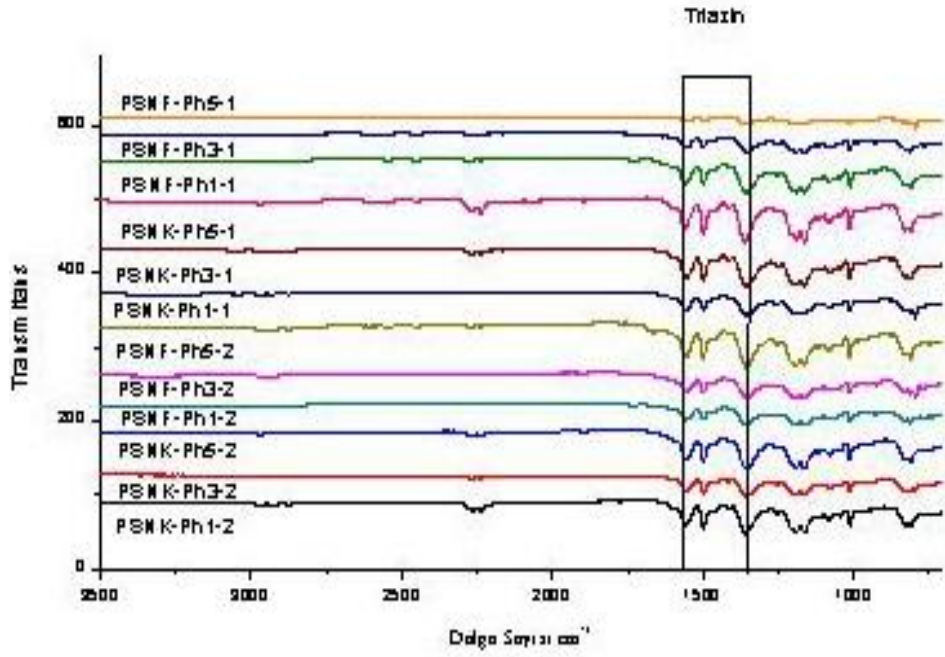
Şekil 4.1 Monomere ait FTIR spektrum



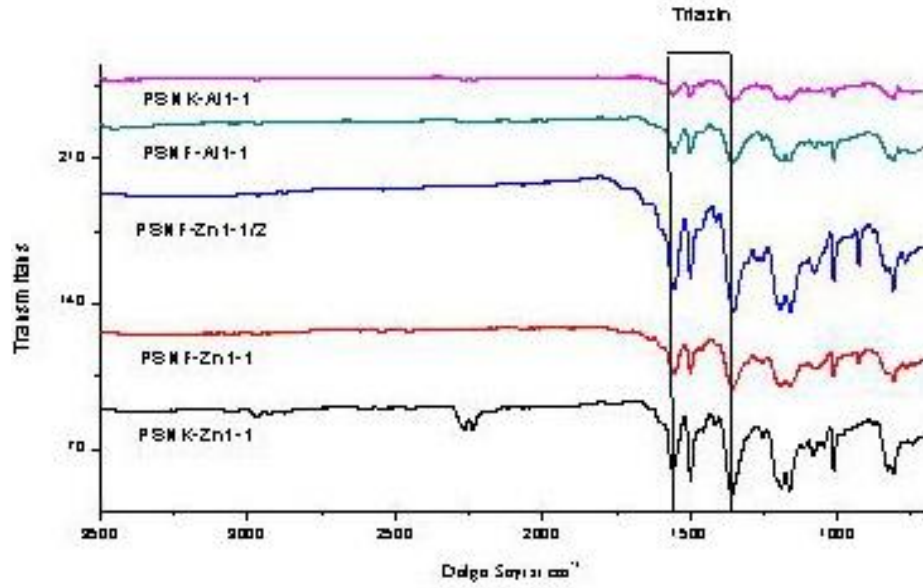
Şekil 4.2 Katalizörsüz kütle ve film formundaki polisiyanürat örneklerin FTIR spektrası



Şekil 4.3 FeCl₃ katalizörlü kütle ve film formundaki polisiyanürat örneklerin FTIR spektrası



Şekil 4.4 Fenol katalizörlü kütle ve film formdaki polisiyanürat örneklerin FTIR spektrası



Şekil 4.5 $ZnCl_2$ ve $Al(OH)_3$ katalizörleri ile hazırlanan kütle ve film formundaki örneklerin FTIR spektrası

IR analizlerinden yola çıkılarak C—H esneme piki ve O—C≡N grubu piklerinin pik alanlarından faydalanıp sadece filmlerin fraksiyonel dönüşümleri Bölüm 2.5.1’ de gösterilen Denklem 1 yardımı ile hesaplanmıştır. Buna göre ortaya çıkan sonuçlar Tablo 4.1’ de sunulmaktadır.

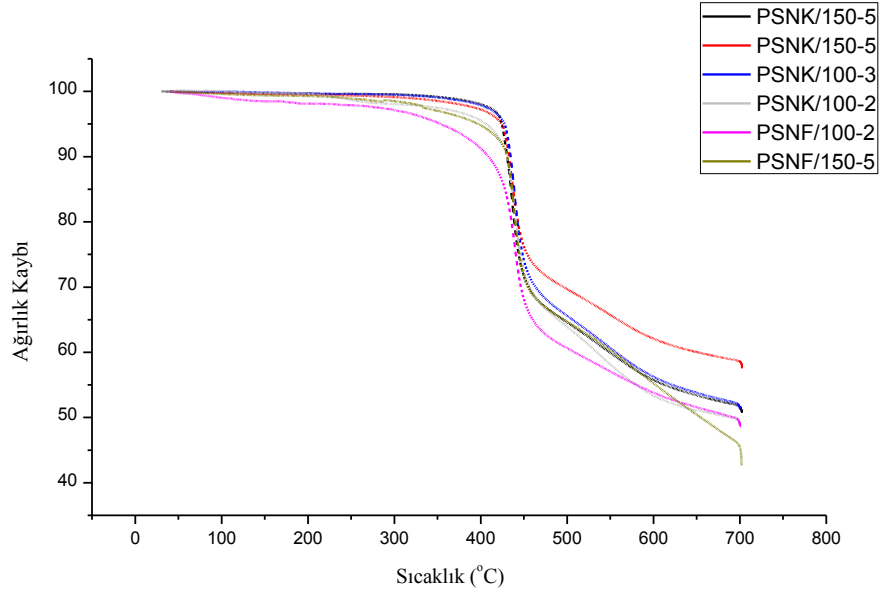
Tablo 4.1 Isıl işlem sonucu oluşan örneklerin dönüşüm yüzdeleri

Isıl İşlem Sonucu Oluşan Polimerler	Dönüşüm $\alpha(t)$
PSNF/100-2	48,4
PSNF/100-3	49,4
PSNF/150-5	55,5
PSNF-Fe1-2	75,1
PSNF-Fe3-2	77,4
PSNF-Fe5-2	78,4
PSNF-Fe1-1	55,2
PSNF-Fe3-1	58,3
PSNF-Ph1-2	82,1
PSNF-Ph3-2	84,8
PSNF-Ph5-2	85
PSNF-Ph1-1	59,1
PSNF-Ph3-1	64,8
PSNF-Ph5-1	64,9
PSNF-Zn1-1	68
PSNF-Zn1-1/2	74
PSNF-A11-1	55,1

PSNK/25 örneği, yaklaşık 2 aydır oda sıcaklığında bekletilmiş herhangi bir sertleşme görülmemiştir ancak viskozluğunda artış söz konusudur.

4.2 ISIL KARARLILIK

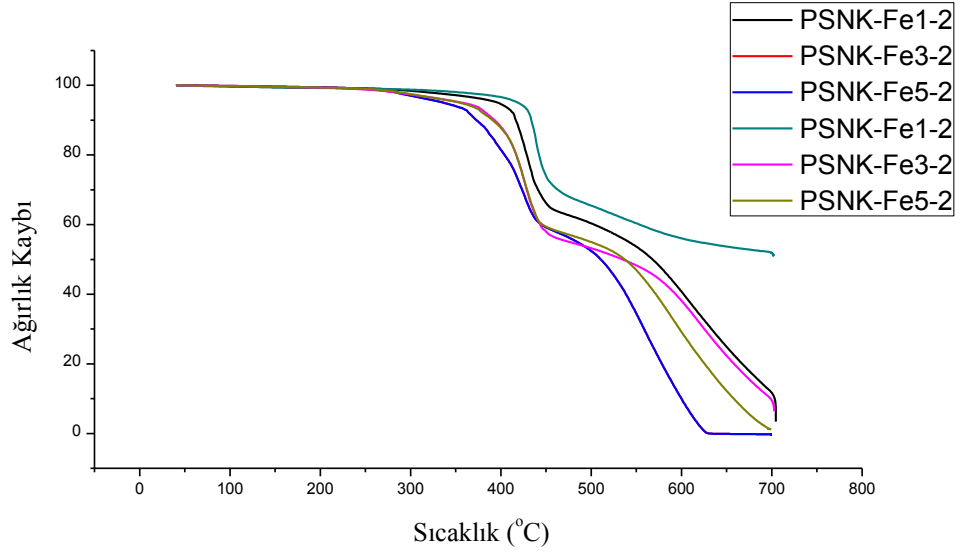
Katalizörsüz olarak değişik sıcaklık rejimlerinde ısıl işleme tabii tutularak triazin grubu içeren polisiyanürlara dönüştürülen 150–200–250 °C’ de 5 saat boyunca, 3 saat boyunca ve 100–150–200 °C’ de 2 saat boyunca ısıl işleme tabii tutulan kütle ve film halindeki polisiyanürlat örneklerin TG grafiği Şekil 4.6’ da görülmektedir.



Şekil 4.6 Katalizörsüz örneklerin TG grafikleri

Buna göre katalizörsüz olarak siyanürat yapısına çevrilen tüm örneklerin ısıl bozunma sıcaklıklarının 400 °C civarında olduğu tespit edilmiştir. Yukarıda da ifade edildiği üzere dönüşüm miktarları verilen kütle halindeki siyanürat örneklerin dönüşüm miktarının artmasına bağlı olarak ısıl bozunma başlangıç sıcaklığının çok az miktarda geliştiği ve yaklaşık 412 °C civarına yükseldiği tespit edilmiştir (PSNK/150-5). Bu örneklerin azot akımı altında yapılan TG analizleri sonucunda yaklaşık % 50 veya daha üzerinde bakiye bıraktıkları da tespit edilmiştir. Aynı şekilde katalizörsüz olarak polisiyanüratlaştırılan film halindeki örneklere gerçekleştirilen TG testlerinde ısıl bozunma sıcaklıklarının 100–150–200 °C 2’ şer saat ve 150–200–250 °C’ de 5’ er saat ısıl işlem altında hazırlanan kütle yapıdaki polisiyanürat ürünlere göre belirgin şekilde daha düşük olduğu ve 290–365 °C aralığında bozunmaya başladıkları gözlemlenmiştir.

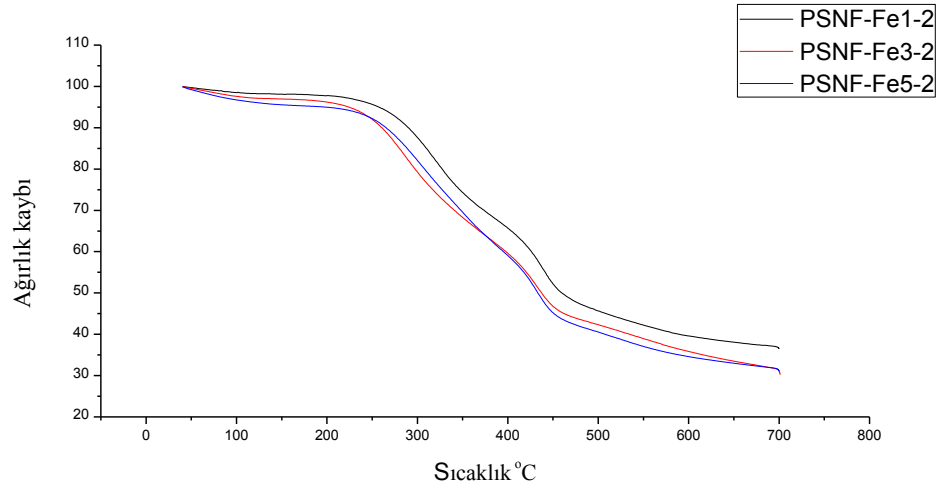
Daha kısa sürede ve daha ılımlı şartlarda triazin grupları oluşarak polisiyanürat yapısındaki ürünlerin hazırlanabilmesi için katalizör kullanılarak çeşitli denemeler gerçekleştirilmiştir. Buna göre gerçekleştirilen ilk denemelerde katı haldeki susuz FeCl₃ %1, 3 ve 5 oranda kullanılmış ve katalizlenmiş polisiyanürat kütle halindeki ürünlerin ısıl bozunma eğrileri Şekil 4.7’ de sunulmuştur.



Şekil 4.7 100–150–200 °C 2’ şer saat ısıtılma tabii tutulan FeCl₃ katalizörlü kütle formların TG grafikleri

Bu ürünler FeCl₃’ ün farklı oranlarda kullanımı ile hazırlanarak 100–150–200 °C’ de 2’ şer saatlik ısıtılma işlemi sonucunda son halini almıştır. Bu ürünlerin TG grafikleri 2 aşamalı bir bozunmaya işaret etmektedir. Bunun nedeni olarak kullanılan FeCl₃’ ün ilk denemelerde herhangi bir ön kurutma işlemine tabii tutulmaksızın kullanılması ve bu FeCl₃’ ün son derece higroskopik (nem çekici) özelliği nedeni ile beraberinde belli oranda nem bulundurması ve bu nemin siyanüratlaşma reaksiyonu sırasında daha düşük ısıtılma kararlılığına sahip karbamat grupları meydana getirmesi ile açıklanabilir.

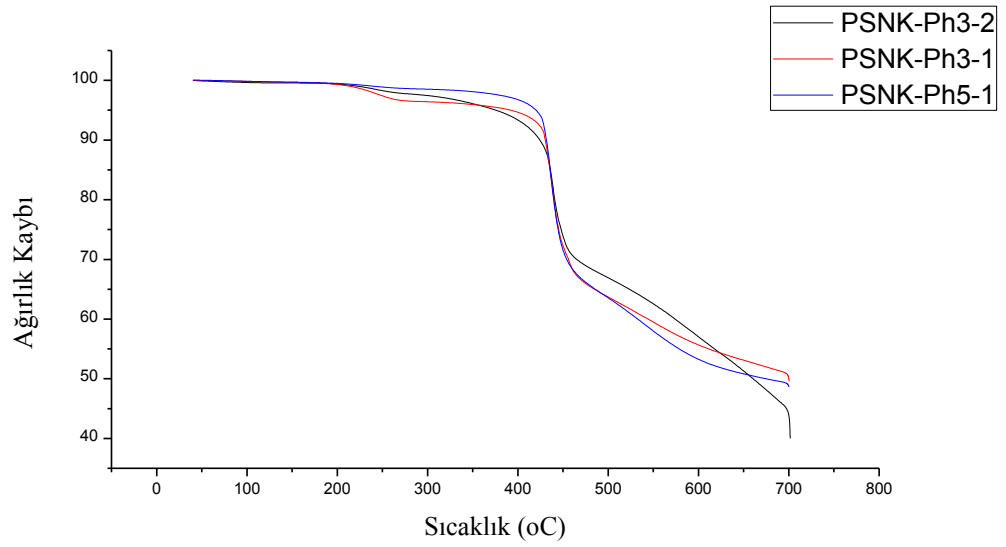
Aynı ısıtılma prosedürü kullanılarak 100–150–200 °C’ de 2’ şer ve 1’ er saatlik işlem sonucunda polisianürat yapısına dönüştürülen ürünler film şeklinde hazırlanabilmektedir. Bu ürünlere ait TG grafikleri ise Şekil 4.8’ de verilmiştir.



Şekil 4.8 100–150–200 °C 2’ şer saat ısıtma işlemine tabii tutulan FeCl₃ katalizörlü film formların TG grafikleri

Katalizörsüz olarak hazırlanan film şeklindeki polisiyanürat filmlerde olduğu gibi ısıtma başlangıç bozunma sıcaklıkları aynı ürünlerin kütle halindeki formlarına göre daha düşük kalmaktadır. PSNF-Fe1-2, PSNF-Fe3-2 ve PSNF-Fe5-2 örneklerinde kullanılan FeCl₃ miktarının etkisi belirgin şekilde gözlemlenmektedir. Buna göre % 1 oranında FeCl₃’ ün kullanıldığı PSNF-Fe1-2 örneği 266 °C’ ye kadar ısıtma kararlılığını korurken, PSNF-Fe5-2 ürünü 218 °C civarında bozunmaya başlamaktadır. Bu durum yukarıda da ifade edildiği üzere kullanılan FeCl₃’ ün kurutulmuş olmasına rağmen içermiş olduğu veya higroskopik özelliği nedeniyle çekeceği nemin polisiyanürat oluşumu sırasında karbamat yapısında grupların meydana getirmesi ve bu grupların göreceli olarak daha düşük ısıtma dayanımlarına sahip olması şeklinde açıklanabilir.

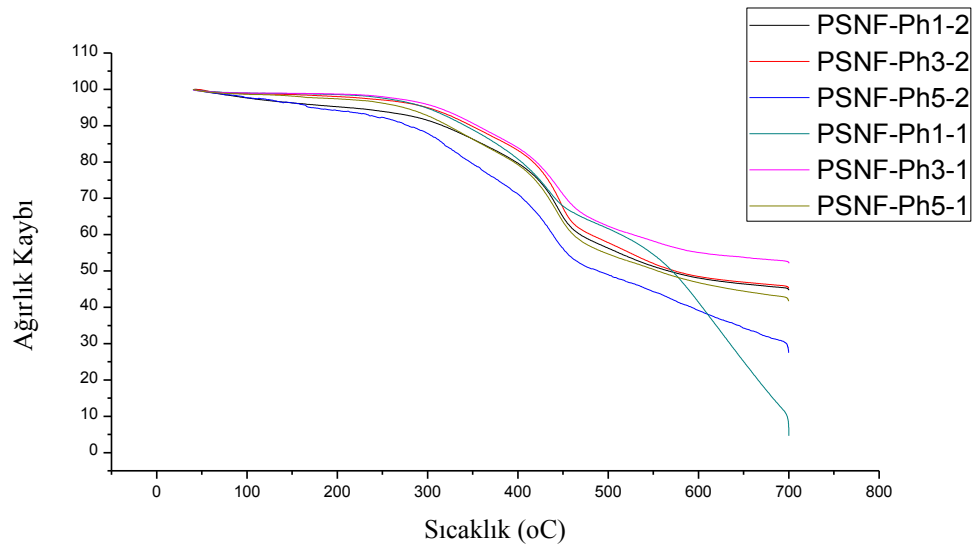
Şekil 4.9’ da 100–150–200 °C’ de 2’ şer ve 1’ er saatlik ısıtma işlemleriyle tekrarlanan % 1–5 katı fenol içeren polisiyanürat ürünlerin TG eğrileri verilmektedir.



Şekil 4.9 100–150–200 °C 2' şer ve 1' er saat ısıl işleme tabii tutulan Fenol katalizörlü kütle formların TG grafikleri

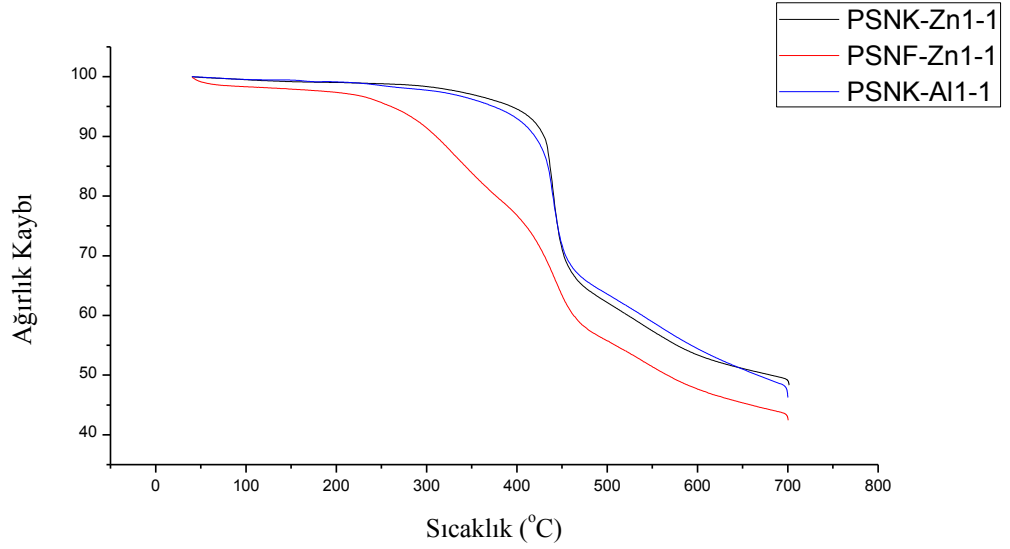
Kütle halindeki bu ürünlerin ısıl grafikleri incelendiğinde yaklaşık 375-420 °C aralığında ilk bozunma sıcaklığına ulaştıkları gözlemlenmektedir. Bu durumun siyanüratlaşma oranının yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Benzer şekilde farklı oranlarda fenol katalizörlüğünde hazırlanan siyanürat filmlerin TG eğrileri Şekil 4.10' da gösterilmektedir.



Şekil 4.10 100–150–200 °C 2' şer ve 1' er saat ısıl işleme tabii tutulan Fenol katalizörlü film formların TG grafikleri

Şekil 4.10’ dan da görüleceği üzere hazırlanan filmlerin ilk bozunma sıcaklığı 230—310 °C aralığında değişmektedir. Katalizör olarak fenol içeren termoset yapı polisiyanüratlarda % 3 fenol ilavesi durumunda ısıl bozunmaya başlama sıcaklıkları % 1 ve % 5 fenol katkı ürünlerden daha yüksektir. Bu örneklerin 700 °C de kalan bakiyeleri ise % 27—52 arasında değişmektedir.



Şekil 4.11 100—150—200 °C 1’ er saat ısıl işleme tabii tutulan ZnCl₂ ve Al(OH)₃ katalizörlü film ve kütle formların TG grafiği

Farklı katalizörler olarak ZnCl₂ ve Al(OH)₃ de % 1 oranında denenmiş ve 100—150—200 °C 1’ er saatlik adımlarla ısıl işleme tabii tutulmuşlardır. % 1 oranında Al(OH)₃ ve ZnCl₂ içeren kütle formundaki ürünün ısıl bozunması Şekil 4.11’ de gösterildiği üzere 380-390 °C aralığında tek kademedeyme meydana gelmektedir. % 1 ZnCl₂ katalizöründen hazırlanan film formundaki ürünün başlangıç ısıl bozunma sıcaklığı 260 °C civarında olan tüm katalizörlü örneklerde olduğu gibi ölçüm yapılan örneğin formuna bağlı olarak belirgin şekilde değişmektedir.

4.3 DİELEKTRİK ÖZELLİK

Tez projesi çalışmalarında polisiyanürat esaslı yüzey örtü maddelerinin farklı uygulama alanları için dielektrik testleri gerçekleştirilmiştir. Polisiyanürat esaslı 3 boyutlu şebeke yapı filmlerin elektriksel yalıtkan oldukları bilindiğinden hazırlanan filmlerin özellikle

dielektrik spektroskopisi çalışmaları oda sıcaklığında vakum altında gerçekleştirilerek dielektrik sabitleri 0,1 Hz–10 MHz frekans aralığında tespit edilmiştir. Tablo 4.2’ den hazırlanan siyanürat esaslı filmlerin dielektrik sabitlerinin oda sıcaklığında frekansa bağlı olarak değişimleri gözlemlenmektedir.

Tablo 4.2 Polisiyanürat filmlerin 1 MHz’ deki dielektrik sabitleri

Isıl İşlem Sonucu Oluşan Polimerler	Dielektrik katsayısı
PSNF/150-5	5,8
PSNF-Fe1-1	3,28
PSNF-Fe3-1	3,88
PSNF-Ph1-2	3,1
PSNF-Ph3-2	3,35
PSNF-Ph5-2	5,41
PSNF-Ph1-1	2,7
PSNF-Ph3-1	2,9
PSNF-Ph5-1	3
PSNF-Zn1-1	5
PSNF-Al1-1	3,98

Buna göre 150–200–250 °C’ de 5’ er saat sürelerle ısıl işleme tabii tutularak polisiyanürat yapısına çevrilen ürünün dielektrik katsayısı 5,8 olarak bulunmuştur.

Katalizör olarak % 1 oranında FeCl₃ içeren ve 100–150–200 °C’ lerde 1’ er saat boyunca ısıl işleme tabii tutulan örneğin dielektrik sabiti 3,28 civarında iken % 3 oranında FeCl₃ içermesi durumunda dielektrik sabitinin 3,88 değerine ulaştığı görülmektedir. Bu durum, her iki örneğin de siyanat fraksiyonel dönüşüm miktarlarının % 55–59 aralığında olduğu göz önünde bulundurularak –hemen hemen aynı dönüşüm-dielektrik sabitinde gözlenen bu artışı yapıdaki FeCl₃’ ün higroskopik özelliği nedeniyle yüzeyde nem tutmasına veya nem absorblamasına bağlı olarak direncin düşmesine, dolayısıyla dielektrik sabitinin yükselmesine neden olması şeklinde açıklanmaktadır. FeCl₃ kullanılarak hazırlanan polisiyanürat örneklerin katalizörsüz hazırlanan örneklerin dielektrik sabitine göre daha düşük olması ise yapının rijitesinin yanı sıra hazırlanan film kalınlığının daha ince olmasından da kaynaklanabilir.

Fenol katalizör kullanılması durumunda oda sıcaklığında geniş frekans aralığında elde edilen değerler diğer katalizörlü ve katalizörsüz filmlere kıyasla düşük olup, 2,7-5,41 arasında değişmektedir. Katalizör olarak $FeCl_3$ ' ün kullanıldığı polisiyanürat örneklerin dielektrik sabit değişim davranışı ile aynı olarak, artan fenol miktarı ile dielektrik sabitinin daha da yükseldiği ve 5,41 civarına yaklaştığı görülmektedir. Fenol katalizörü ile hazırlanan PSNF-Ph-3-1 ve PSNF-Ph-1-1 örneklerinin $FeCl_3$ katalizör varlığında hazırlanan analoglarına göre dielektrik sabitleri daha düşüktür. Bu durumun aynı ısıl koşullarda işlem görmelerine rağmen fenol katalizörlü polisiyanürat örneklerin $FeCl_3$ katalizörlü örneklere oranla daha yüksek dönüşüme sahip olmaları diğer bir ifade ile yapıdaki triazin gruplarının artması nedeniyle çok daha rijit bir yapı meydana gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Fenol katalizörlüğünde hazırlanan örneklerde diğer bir sonuç artan katalizör miktarına bağlı olarak dielektrik sabitinin belirgin şekilde artmasıdır. Örneğin, PSNF-Ph1-1 ve PSNF-Ph5-1 in dielektrik sabitleri sırasıyla 2,7 ve 3 olarak hesaplanmıştır. Bu durum yukarıda açıklandığı gibi katalizör olarak ortamda bulunan $FeCl_3$ ün varlığının veya higroskopik özelliği nedeniyle yüzeyinde adsorbe olması sonucunda dielektrik sabitinin artması şeklinde yorumlanabilir. İlginç diğer bir sonuç daha uzun süreli ısıl işlem ile hazırlanan siklotrimerize örneklerde daha düşük dielektrik sabiti beklenmesine rağmen dielektrik sabitlerinin belirgin şekilde arttığı tespit edilmiştir. Film kalınlıklarının hemen hemen birbirine denk olduğu kabul edilirse (20-33 μm) dielektrik sabitinde gözlenen bu belirgin artış polisiyanürat örneğin yapısıyla açıklanabilir. PSNF-Zn1-1 örneğinin dielektrik sabiti 5,02 iken PSNF-A11-1 örneğinin dielektrik sabiti 3,98 olarak tespit edilmiştir. PSNF-Zn1-1 örneğinin triazin gruplarına dönüşüm miktarı % 68 olarak $Al(OH)_3$ katalizörlü örnekten belirgin şekilde daha yüksekken (%55,1) daha yüksek dielektrik sabitine sahip olması çinkonun klorür tuzu şeklinde kullanılması ve beraberinde daha higroskopik özellik göstermesi ile açıklanabilir. Tüm örneklerde gözlenen diğer önemli bir davranış ise geniş bir frekans aralığında yüksek frekanslara gidildikçe dielektrik sabitinin hemen hemen sabit kalması ya da çok az miktarda azalmasıdır. Bu durum elektronik polarizasyona bir kanıt olarak gösterilebilir ve artan frekansa bağlı olarak yapıdaki dipol grupların hareket esnasında elektrik alanı takip edememesinden dolayı hareketsiz kalması ve dielektrik sabitinin değişmemesi şeklinde açıklanmaktadır [80].

Karşılaştırma amacı ile kullanılan ticarî Kerimid 701 A N70 US örneğinden hazırlanan filmin dielektrik sabiti ise Ciba verilerine göre 4,5 olarak rapor edilmiştir. Görüleceği üzere tez çalışmalarında katalizörlü veya katalizörsüz olarak hazırlanan polisiyanürat yapısındaki ürünler yine termoset yapısındaki kerimide göre belirgin şekilde düşük dielektrik sabitine sahiptir. Bu durum kerimidin yapısındaki dipolar grupların triazin gruplara göre çok daha fazla dipolar hareketlenmeye neden olması ve bu nedenle daha yüksek dielektrik sabitine sahip olması şeklinde açıklanabilir.

Hazırlanan polisiyanürat yapısındaki ürünlerin daha ziyade film olarak mikro elektronik endüstrisinde kullanılması esas alınarak dielektrik malzemenin elektriksel boşalmaya karşı dayanım gücünü tespit edebilmek amacıyla dielektrik dayanımları test edilmiş ve ilgili sonuçlar Tablo 4.3' te sunulmuştur.

Tablo 4.3 Isıl işlem ile elde edilen polisiyanürat filmlerin dielektrik dayanımları

Isıl İşlem Sonucu Oluşan Polimerler	Dielektrik Dayanım (kV/mm)	Kalınlık (µm)
PSNF-Fe1-1	105	38
PSNF-Ph1-2	106	33
PSNF-Ph3-2	166	15
PSNF-Ph5-2	82	51
PSNF-Ph1-1	194	18
PSNF-Ph3-1	156	20
PSNF-Ph5-1	145	16
PSNF-Zn1-1	48	105
PSNF-A11-1	52	29
PSNF-A13-1	45	49

Tablodan görüleceği üzere % 1 FeCl₃ içeren 100-150-200 °C de 1' er saat ısıtma işlemi tabii tutularak hazırlanan ürünün dielektrik dayanımı 105 kV/mm olarak tespit edilmiştir. Detaylı karşılaştırma için çalışmalar sırasında en iyi dielektrik sonuçlarının elde edildiği katı fenol katkılı polisiyanürat örneklerin dielektrik dayanımları örneğin kalınlığına ve FTIR analizlerinden elde edilen % dönüşümlerine bağlı olarak incelenmiştir. Buna göre 2 saatlik süreler boyunca 100-150-200 °C' lik ısıtma rejiminde

tutulan örneklerden % 85 oranında dönüşüme sahip % 1 fenol katkılı ürünün dielektrik dayanımı 106 kV/mm iken % 82 olarak fraksiyonel dönüşümü tespit edilen % 3 fenol katkılı ürünün dielektrik dayanımı 166 kV/mm olarak saptanmıştır. Benzer şekilde aynı seri örnekler içerisinde yer alan % 87 fraksiyonel dönüşüme sahip % 5 fenol katkılı örneğin dielektrik dayanımı 82 kV/mm olarak tespit edilmiştir. Görüleceği üzere dönüşüm miktarları birbirine son derece yakın olmasına rağmen dielektrik dayanım değerlerinin birbirlerinden oldukça farklı olduğu görülmektedir. Bu duruma neden olarak hazırlanan filmlerin kalınlığının son derece önemli olması gösterilebilir. Şöyle ki filmler içinde 15 µm en ince film olan PSNF-Ph3-2 % 3 fenol katkılı polisiyanürat ürün sırasıyla 33 ve 50 µm kalınlıklara sahip % 1 ve % 5 fenol katkılı ürünlerden daha yüksek dielektrik dayanımına sahiptir. Bu durum filmlerin kalınlıklarının azaldıkça yapıdaki pin-hole (iğne boşluğu) oluşumu ihtimalinin yükselmesi tezine karşın daha sıkı ve gözeneksiz bir yapının meydana gelmesi ile açıklanabilir. Benzer şekilde 15-20 µm aralığında örnekler hazırlanarak % 1, 3 ve 5 fenol katkılı ancak 100-150 ve 200 °C’ de 1 saat boyunca işleme tabii tutulan örneklerin dielektrik dayanımları da şu şekilde tespit edilmiştir. 15-20 µm aralığında değişen bu örneklerde dielektrik dayanımları 145-194 kV/mm arasında değişmekte olup en yüksek dayanımı % 1 katı fenolün ilave edildiği örnekte ulaşılmıştır (194). Diğer örneklere göre daha düşük dielektrik dayanım sergileyen numunelerin sonuçlarının yapının gözenekliliği ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Ancak sonuç olarak film kalınlığının ve film yüzeyi kalitesinin dielektrik dayanım özelliğini ciddi anlamda etkilediği anlaşılmakla birlikte elde edilen 100 kV/mm üzerindeki tüm değerlerin mikro elektronik uygulamalarında film olarak kullanılan birçok yüzey örtü maddesi için son derece yeterli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

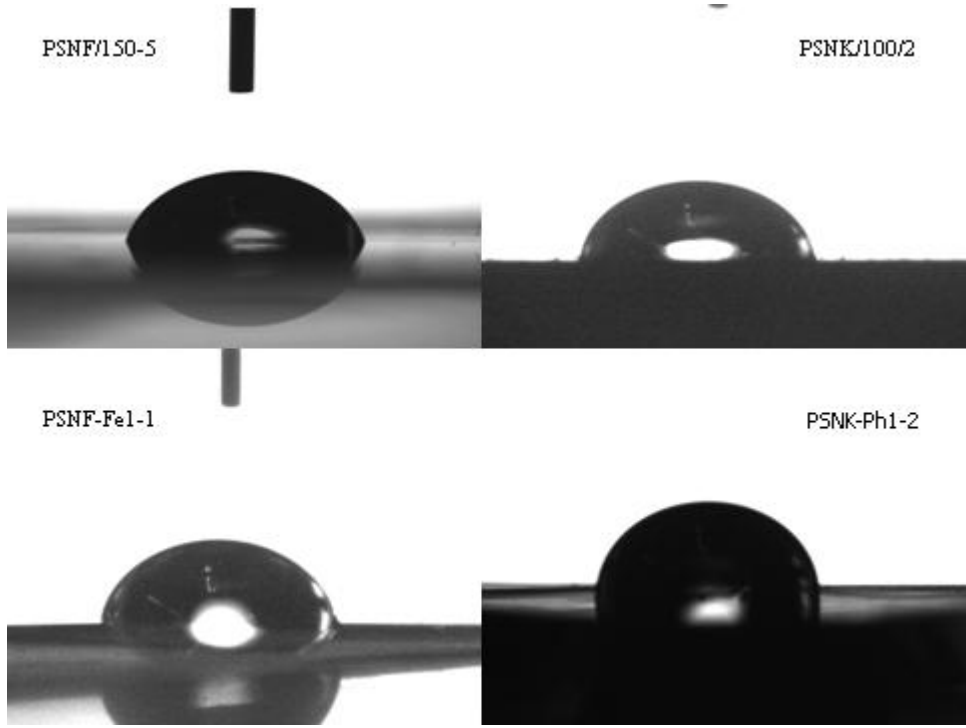
4.4 YÜZEY TEMAS AÇILARI

Son yıllarda membran ve film uygulamalarında uygulama alanına yönelik olarak hazırlanan ürünlerin karakterizasyonunda temas açısı ölçümleri yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu sebeple, tez çalışmaları kapsamında hazırlanan filmlerin temas açısı ölçümleri öncelikli olmak üzere bazı kütleli formdaki ürünlerin de temas açıları ölçümleri alınmış ve Tablo 4.4’ te karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.4 Polisiyanürat filmlerin yüzey temas açıları

PSN	θ left	θ right	θ ortalama
PSNF-Fe1-1	84,25	84,73	84,49
PSNF-Fe5-2	81,8	81,81	81,8
PSNK/100-2	85,2	86,62	85,91
PSNK-Ph1-2	92,32	92,75	92,54
PSNF-Ph3-2	74,72	72,6	73,66
PSNF/150-5	77,93	77,51	77,72
PSNF/100-2	76,74	77,74	77,24
PSNF-Ph3-1	79,16	77,97	78,57
PSNF-Ph5-1	88,9	89	89
PSNF-A11-1	61,76	61,75	61,76
KRMD-3	55,91	56,02	55,97

Tablodan görüleceği üzere katalizör içermeyen ve farklı süre ve ısıl rejimlerde siyanüratlaştırılan örneklerin ortalama temas açıları $85-95^\circ$ aralığında değişmektedir. Bu aralık literatürden bilindiği ve genel kabul gördüğü şekliyle yüzeyin hidrofobik (su sevmeyen) karakterde olduğunu göstermektedir. İlginç olarak, polisiyanürat örneklerin daha kısa sürede ve daha ılımlı ısıl işlemlerle hazırlanması için farklı metal tuzlarının veya fenolün kullanılması ile hazırlanan film şeklindeki örneklerin temas açıları ortalama olarak $73-82^\circ$ aralığında değişmektedir. Görüleceği üzere saptanan bu temas açısı değerleri, kütle şeklindeki polisiyanürat yapıları üründen yaklaşık $8-13^\circ$ arasında daha düşüktür. Bu durum, katalizör olarak ilave edilen belirli oranda katkı maddelerinin nem çekici yapısının polimer matris içinde kendini göstermesinden kaynaklanmaktadır ki bu durum daha önceki bölümde açıklanmış olduğundan dielektrik sabitinin kullanılan tuz miktarı ve varlığına bağlı olarak artışı tezimizi doğrulamaktadır. Diğer bir açıklama da yüzey temas açıları en büyük ölçüm problemine neden olan, mikro gözeneklerin polimerik filmin bünyesinde bulunması olabilir ki bu durum film boyunca 3 farklı noktadan alınan ölçümlerde de benzer sonuçlar elde edilmesi nedeniyle düşük bir olasılık olarak gösterilmektedir. Şekil 4.12’ de bazı örneklerin yüzey temas açısı fotoğrafları verilmektedir.



Şekil 4.12 Bazı örneklerin yüzey temas açısı fotoğrafı

4.5 SERTLİK VE YAPIŞMA ÖZELLİKLERİ

Tez çalışmaları kapsamında hazırlanan katalizör içeren ve içermeyen tüm triazin grubuna sahip ürünlerin yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilirlikleri için önemli olan fiziksel özellik testleri Bölüm 3.2.4' te anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Tablo 4.5' te sunulmuştur.

Tablo 4.5 Isıl işlem sonucu oluşan örneklerin cam yüzeye yapışma oranı ve sertlik özellikleri

Isıl İşlem Sonucu Oluşan Polimerler	Yapışma % (Adezyon)	Sertlik
PSNF/100-3	100%	145±3
PSNF/100-2	100%	155±4
PSNF/150-5	100%	158±1
PSNF-Fe1-2	100%	169±2
PSNF-Fe3-2	100%	171±1
PSNF-Fe5-2	100%	172±
PSNF-Fe1-1	100%	170±2
PSNF-Fe3-1	100%	172±4
KRMD-3	40%	172±1
PSNF-Ph1-2	100%	151±1
PSNF-Ph3-2	100%	160±2
PSNF-Ph5-2	100%	161±2
PSNF-Ph1-1	100%	157±4
PSNF-Ph3-1	100%	170±2
PSNF-Ph5-1	100%	174±3
PSNF-Zn1-1	100%	130,6±
PSNF-Zn1-1/2	100%	142±
PSNF-A11-1	100%	159±

Tablodan görüleceği üzere elde edilen filmlerin yapışma analizlerinde tüm örneklerin % 100 yapışmaya sahip olduğu tespit edilmiştir. İlginç olan karşılaştırma amacı ile kullanılan kerimidin yapışma değeri tez sırasında kazınma sonrasında yüzeyden tüm parçacıkların kolayca kaldırılabilirdiği tespit edilmiş ve yapışmasının % 35-40 aralığında olduğuna karar verilmiştir.

Yine yüzey örtü maddeleri için önemli mekanik özelliklerden diyebileceğimiz Sertlik testi de Bölüm 3.2.3' te anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiş ve hazırlanan örneklerin 130-174 salınımına sahip olduğu tespit edilmiştir. Referans olarak kullanılan camın sertliğinin 194 olduğu dikkate alınırsa hazırlanan polisianürat filmlerinin sert olduğu söylenebilir. Özellikle katı fenol ve $FeCl_3$ ' ten hazırlanan ürünlerin sertliklerinin daha yüksek olduğu Tablo 4.6' dan görülmektedir. Katalizörle hazırlanan örneklerin

içerisinde sertlik değeri en düşük olan 130 salınım ile % 1 ZnCl₂ içeren polisiyanürat film sergilemiştir.

4.6 KİMYASAL KARARLILIK

Farklı polariteye veya apolariteye sahip diklorometan, NMP ve toluen çözücüleri ile Bölüm 3.2.8' de anlatıldığı üzere ağırlıkça % 1 kadar polisiyanürat içeren örneklerle yapılan denemeler Tablo 4.6' da gösterilmektedir. Kimyasal kararlılık için yapılan ilk denemelerde diklorometan çözücüsü, ikinci denemelerde toluen çözücüsü ve üçüncü denemelerde de NMP çözücüsü kullanılmış ve filmler bir hafta boyunca bu çözücülerde bekletilmişlerdir.

Tablo 4.6 Kimyasal kararlılık denemeleri

	Kullanılan Örnek	Polimer (mg)	Çözücü (mg)
1.1	PSNF-Fe1-2	12	1188
1.2	PSNF-Fe3-2	13,2	1297
1.3	PSNF-Fe5-2	46,1	4564
1.4	KRMD-3	20,3	2010
1.5	PSNF-Fe5-2	10,89	1078,11
2.1	PSNF-Fe1-2	34,3	3395,7
2.2	PSNF-Fe3-2	35,7	3534,3
2.3	PSNF-Fe5-2	55,9	5534,1
2.4	KRMD-3	28,2	2791,8
3.1	PSNF-Fe1-2	31,2	3088,8
3.2	PSNF-Fe3-2	27,1	2683,9
3.3	PSNF-Fe5-2	72,3	7157,7
3.4	KRMD-3	29,5	2920,5

Sonuç olarak filmler çıkarıldıklarında yumuşak iken daha sonraları sertleşmeye başlamışlar ancak ilk durumlarına göre Őiřmiřlerdir.

Bunun zerine bir deneme de 1.5 örneğini diklorometanda kaynama noktası civarında (39,6 C) 1 gün etüvde bekletilerek yapılmıştır. Yine, madde çözücüden çıkarıldığında yumuşak iken; 1 saat kadar bekletildikten sonra sertleşmiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yüzey örtü maddeleri, genel anlamıyla bir yüzeyi dış etkilerden koruyarak şekilsel özellikleri iyileştirmek amacıyla kullanılan malzemeler olarak tanımlanabilir. Günümüzde fonksiyonel yüzey örtü malzemelerinin geliştirilmesine olan ihtiyaç artmaktadır. Örneğin kendi kendini temizleyen boyalar, elektronik uygulamalardaki mikro elektronik parçaların üzerindeki polimerik kaplamalar, elektrikle renk değiştiren kaplamalar bir çeşit fonksiyonel yüzey örtü maddesi olarak değerlendirilebilirler. Özellikle son yıllarda uzay, askerî ve teknolojik uygulamalarda kullanılan elektronik parçaların kaplanması fiziksel/kimyasal özellikleri geliştirilmiş fonksiyonel yüzey örtü maddelerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Tez çalışmalarında özellikle mikro elektronik sanayiinde ara tabaka yalıtkanı veya bütünleştirilmiş devre elemanlarının kaplamasında kullanılabilecek polisiyanürat ince filmlerin hazırlanmasına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yine tez çalışmalarında katalizör ilavesi, ısıl işlem koşulları, katalizör tipi ve miktarı gibi şartların ısıl siklotrimerizasyon reaksiyonu üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla, katalizörsüz siyanüratlaşma reaksiyonları 150–200–250 °C sıcaklıkta 5' er saat ve 100–150–200 °C sıcaklıkta 2' şer ve 3' er saatlik, katalizörlü siyanüratlaşma reaksiyonları 100–150–200 °C sıcaklıkta 2' şer ve 1' er saatlik ısıl işlem koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak 4 farklı katalizör 3 farklı oranda denenmiştir. Bu katalizörler $Al(OH)_3$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, katı fenol olup ilave oranları da % 1, 3 ve 5' tir.

Ürünleri ilk etapta kütle şeklinde hazırlayarak trimerizasyon reaksiyonunun oluşumu net bir biçimde gözlemlenmiş, ardından fonksiyonel yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilecek olan ürünler film şeklinde hazırlanmıştır. Uygulama alanına bağlı olarak film şeklinde hazırlanan ürünlerin ısıl, elektriksel, mekanik ve çözücü dayanımları detaylı olarak incelenerek kullanılan katalizör tipine, miktarına ve ısıl işlem rejimine bağlı olarak meydana gelen ürün üzerindeki etkileri incelenmiştir.

5.1 FTIR ANALİZLERİ

Kütle veya film şeklinde hazırlanan ürünlerin FTIR analizi ile siyanat bileşiğinin siyanürat gruplarına dönüşüm oranı tespit edilmiştir. Bunun için öncelikle siyanat bileşiği olarak kullanılan bisfenol E disiyanattaki $2200-2300\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen ve monomerdeki $\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarına atfedilen pikin absorpsiyon alanları ölçülmüştür. Takiben farklı sıcaklık koşullarında ısıtılarak tabii tutularak siyanürat yapısına dönüştürülen ürünlerdeki $\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ piklerine atfedilen 2270 cm^{-1} 'deki ve alifetik $\text{C}-\text{H}$ piklerine atfedilen 2960 cm^{-1} 'deki piklerin absorpsiyon alanları tespit edilerek Bölüm 2.5.1'deki denklem kullanılarak hesaplama gerçekleştirilmiştir. Buna göre, katalizörsüz olarak siklotrimerizasyon işlemi sonucunda elde edilen polisyanürat örneklerinin yapısal karakterizasyonunda $2200-2300\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen siyanat pikinin tamamen ortadan kalktığı, yerine 1505 ve 1370 cm^{-1} 'deki $\text{C}-\text{N}$ bağına atfedilen absorpsiyon piklerinin şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum katalizörsüz olarak hazırlanan ve $150-200-250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de farklı sürelerde ısıtılarak tabii tutulan örneklerin trimerizasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak kütle yapısındaki ürünlerin fraksiyonel dönüşüm miktarlarının hesaplanmasına ürünün son derece kalın olması ve AKR tekniği ile tekrarlanabilir sonuçların alınmaması nedeniyle dönüşüm miktarları kütle şeklindeki ürünler için verilmemiştir. Ancak FTIR grafiklerinden açıkça triazin yapısındaki ürünlere katalizörsüz olarak da hazırlanabildiği tespit edilmiştir.

Tez çalışmaları konusunu oluşturan yüzey örtü uygulamalarına yönelik film eldesinde yine öncelikle katalizörsüz siklotrimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirilerek polisyanürat yapısında filmler elde edilmiş ve % dönüşüm miktarları % 50–60 aralığında tespit edilmiştir. Bunun üzerine katalizör varlığında trimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirilerek daha düşük ısıtma rejimlerinde daha yüksek trimerizasyon veya siyanüratlaşma birimleri sağlamak üzere katalizör eklenmiştir. Bu amaçla ilk olarak susuz FeCl_3 katalizörü kullanılmış ve $100-150-200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2'şer saat boyunca ısıtılarak tabii tutulmuştur. Takiben elde edilen ürünün FTIR grafiğinde (Şekil 4.3) benzer şekilde $\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ gruplarının tamamen ortadan kaybolduğu ve triazin halkasındaki $\text{C}-\text{N}$ gruplarına atfedilen piklerin absorpsiyon şiddetlerinde artış olduğu tespit edilmiştir. Yukarıda bahsedildiği şekilde gerçekleştirilen fraksiyonel dönüşüm hesaplamalarında % 75–78 aralığında dönüşümler hesaplanmıştır. Benzer şekilde $100-150-200\text{ }^\circ\text{C}$ 'lerde daha düşük sürelerde siklotrimerizasyon reaksiyonunu

gerçekleştirilmek üzere çalışmalar yapılmış ve bu sıcaklıklarda 1'er saatlik ısıtım işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda elde edilen triazin grubuna sahip ürünlerin yüzde dönüşüm miktarları da % 1 ve % 3 susuz FeCl₃ ilave edilen örneklerde sırasıyla % 55 ve % 59 şeklindedir. Bu durum yüzde trimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan katalizör miktarının düşük etkisinin olmakla birlikte ısıtım sıcaklığının dönüşüm üzerinde daha etkili olduğunu ortaya koymaktadır.

Benzer şekilde, 100–150–200 °C' lerde % 1, 3 ve 5 katı fenol katalizör katkılı ürünler bu sıcaklıklarda 1' er saat veya 2' şer saat ısıtım işlemine tabii tutularak hazırlanmışlardır. Katı fenol katkılı triazin grubuna sahip ürünlerde de FeCl₃ katalizörlüğünde hazırlanan örneklerle benzer şekilde dönüşüm miktarının ısıtım süresine son derece bağlı olduğu görülmektedir. Şöyle ki 100–150–200 °C' lerde 2'şer saat bekleyen % 5 fenol katkılı ürünün yüzde dönüşüm miktarı % 87 civarında iken yine % 5 kurutulmuş kuru fenol katkılı 100–150–200 °C' de 1' er saat ısıtım işlemine tabii tutulan termoset ürünün dönüşüm miktarı % 64 civarındadır.

Son olarak farklı katalizör etkisini görmek üzere % 1 ZnCl₂ ve % 1 Al(OH)₃ içeren termoset ürünlerde de benzer pik değişimleri ve dönüşüm miktarları tespit edilmiştir (sırasıyla % 67 ve %75).

5.2 ISIL KARARLILIK

Hazırlanan polisiyanürat örneklerin yüzey örtü maddesi olarak kullanım sıcaklıklarının tespiti amacı ile ısıtım kararlılıkları TG analizi ile incelenmiştir. Buna göre katalizörsüz olarak yüksek sıcaklıklarda ve daha uzun süreli ısıtım işlemine tabii tutularak hazırlanan polisiyanürat örneklerin ısıtım bozunmaları bir kademede meydana gelmektedir. Takip edilen ısıtım işlem sıcaklığı ve sürelerine bağlı olarak hazırlanan siklotrimerize edilmiş ürünlerin ısıtım bozunma karakteristikleri birbirine benzemekle birlikte 330-400 °C aralığında başlangıç bozunma sıcaklıkları tespit edilmiştir. Kütle ve film formundaki örneklerin TG grafikleri incelendiğinde kütle formundaki ürünlerin belli oranda daha yüksek ısıtım dayanıma sahip olduğu tespit edilmiştir. Hem kütle formundaki hem de film formundaki polisiyanürat örneklerin 700 °C' de N₂ akımı altında gerçekleştirilen ısıtım kararlılık testleri sonucunda % 42-50 arasında bakiye kalmaktadır.

Daha kısa sürede ve ılımlı şartlarda siklotrimerizasyon reaksiyonları tamamlanarak polisiyanürat yapısındaki ürünlerin hazırlanması için farklı miktarlarda farklı katalizörler kullanılarak çeşitli denemeler gerçekleştirilmiştir. Buna göre, FeCl_3 ve katı fenol gibi higroskopik özelliğe sahip katalizör içeren katalizörlerin kullanımı ile hazırlanan polisiyanürat örneklerin 2 aşamalı ısıl bir bozunmaya sahip oldukları saptanmıştır. Bunun nedeni olarak kullanılan FeCl_3 veya fenolün kurutulmalarına rağmen belli oranda beraberinde nem bulundurması ve bu nemin trisiyanüratlaşma reaksiyonu sırasında daha düşük ısıl kararlılığa sahip karbamat gruplarını meydana getirmesi ile açıklanabilir. Bu durumda öncelikle karbamat grupları ardından da triazin gruplarının ısıl bozunması meydana gelmektedir. Katalizör miktarına bağlı olarak FeCl_3 'ün % 1, 3 ve 5 ağırlıklarında ilavesi ile hazırlanan PSNK-Fe1-2, PSNK-Fe3-2 ve PSNK-Fe5-2 polisiyanürat ürünlerinin ısıl kararlılıklarının artan katalizör miktarına bağlı olarak düştüğü saptanmıştır. Örneğin % 1 oranında FeCl_3 içeren PSNF-Fe1-2 260 °C'ye kadar ısıl kararlılığını korurken, PSNF-Fe5-1 ürünü 218 °C civarında bozunmaya başlamaktadır. Bu durum FeCl_3 miktarının artmasına bağlı olarak FeCl_3 tarafından absorbe edilecek nem miktarının artması ve bunun da yukarıda belirtildiği şekilde polisiyanürat oluşumu sırasında karbamat yapısındaki grupların daha fazla miktarda meydana gelmesiyle açıklanabilir.

Benzer şekilde farklı oranlarda katı fenol katalizörü ile hazırlanan siklotrimerize polisiyanürat filmlerin ilk ısıl bozunma sıcaklığı 230-310 °C arasında değişmektedir ve artan katalizör miktarına bağlı olarak belli miktarda ısıl bozunma başlangıç sıcaklığı düşmektedir.

Farklı katalizörler olarak % 1 ZnCl_2 ve Al(OH)_3 kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiş ve katalizörsüz olarak hazırlanan polisiyanürat ürünlerde olduğu gibi ürünün kütle formunda olması durumunda ısıl bozunmanın 380-390 °C aralığında meydana gelirken film formunda 2 kademeli bozunma ile birlikte bu başlangıç bozunma sıcaklığı 260 °C civarına düşmektedir.

5.3 DİELEKTRİK ÖZELLİK

Tez projesinin asıl amacı olan polisiyanürat esaslı yüzey örtü maddelerinin mikro elektronik uygulamaları için kullanılabilirliklerinin tespitinde dielektrik özellik testlerinin gerçekleştirilmesi önemli bir yer tutmaktadır. Bu amaçla gerçekleştirilen testlerde elde edilen dielektrik sabitleri 0,1 Hz-10 MHz gibi geniş frekans aralığında ve oda sıcaklığında tespit edilmiştir. Daha önceki bölümde Tablo 4.2' de sunulan dielektrik sabitlerinin polisiyanürat film hazırlama koşullarını ve uygulanan frekansa bağlı olarak aşağıdaki genel sonuçlar tespit edilmiştir.

Tablo 5.1 Belirli frekanslarda film formundaki örneklerin dielektrik sabitleri

Polisiyanürat Film	1 Hz	10 ² Hz	10 KHz	10 ² KHz	1 MHz
PSNF/150-5	7,03	6,8	6,42	6,21	5,8
PSNF-Fe1-1	3,59	3,52	3,47	3,41	3,28
PSNF-Fe3-1	4,2	4,12	4,08	4,01	3,88
PSNF-Ph1-2	3,3	3,25	3,2	3,18	3,1
PSNF-Ph3-2	3,7	3,65	3,58	3,5	3,35
PSNF-Ph5-2	5,96	5,87	5,79	5,69	5,41
PSNF-Ph1-1	2,95	2,9	2,88	2,81	2,7
PSNF-Ph3-1	3,12	3,12	3,11	3,1	2,9
PSNF-Ph5-1	3,21	3,19	3,15	3,12	3
PSNF-Zn1-1	5,3	5,28	5,2	5,16	5,02
PSNF-Al1-1	4,25	4,21	4,15	4,09	3,98

Katalizörsüz olarak 100–150–200 °C' lerde 5' er saat boyunca ısı işleme tabii tutulan örneğin dielektrik sabiti 1 MHz' te 5,8 olarak hesap edilmiştir. Daha önce de belirtildiği şekilde ısı siklotrimerizasyon işleminin daha düşük sıcaklıklarda ve kısa sürelerde gerçekleştirilmesi amacıyla katalizör kullanımının dielektrik özellik üzerinde etkileri incelenmiştir. Katalizör olarak % 1 ve % 3 oranında susuz FeCl₃ varlığında hazırlanan polisiyanürat ürününün dielektrik sabiti 1 MHz' te 3,28 ve 3,88 şeklindedir. Görüleceği üzere aynı koşullarda ısı işleme tabii tutulan bu örneklerde, FeCl₃ miktarının % 1 yerine % 3 ilavesi durumunda dielektrik sabitinin 3,88 değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Bu durum, her iki örneğin de fraksiyonel dönüşüm oranlarının hemen hemen benzer olması (% 55-59 aralığında) göz önünde bulundurularak dielektrik katsayısındaki bu artışın hem katalizör olarak kullanılan FeCl₃ miktarının artması hem

de buna bağlı olarak higroskopik özelliğin artması nedeniyle yüzeyde nem tutma olasılığının artmasına bağlı olarak geręekleştii düşünölmektedir.

Buna karşın katalizör olarak % 1, 3 ve 5 oranında katı fenol kullanılan 100—150—200 °C’ lerde 2’ şer saat süreyle ısıı işleme tabii tutulan polisiyanürat örneklerin dielektrik sabitlerinin 3,1-5,41 aralığında olduğu tespit edilmiştir. FeCl₃ kullanılarak hazırlanan polisiyanürat örneklerin dielektrik sabitlerinde aynı şekilde artan fenol katalizörü miktarı ile dielektrik sabitinin arttığı ve 5,41 civarına ulaştığı görölmektedir. Fenol katalizörü ile hazırlanan PSNF-Ph-3-1 ve PSNF-Ph-1-1 örneklerinin FeCl₃ katalizör varlığında hazırlanan analoglarına göre dielektrik sabitleri daha düşüktür. Bu durumun aynı ısıı koşullarda işlem görmelerine rağmen fenol katalizörlü polisiyanürat örneklerin FeCl₃ katalizörlü örneklere oranla daha yüksek dönüşüme sahip olmaları diğer bir ifade ile yapıdaki triazin gruplarının artması nedeniyle daha rijit bir yapının meydana gelmesinden kaynaklandığı düşünölmektedir. Fenol katalizörlüğünde hazırlanan örneklerde gözlenen diğer bir sonuç artan katalizör miktarına bağlı olarak dielektrik sabitinin belirgin şekilde artmasıdır. Örneğin, PSNF-Ph1-1 ve PSNF-Ph5-1 in dielektrik sabitleri sırasıyla 2,7 ve 3 olarak hesaplanmıştır. Bu durum katalizör olarak ortamda bulunan FeCl₃ miktarının artması ve buna bağlı olarak higroskopik özellik nedeniyle suyun örneğin yüzeyinde daha fazla adsorbe olması sonucunda dielektrik sabitinin yükselmesi şeklinde yorumlanabilir. PSNF-Zn1-1 örneğinin dielektrik sabiti 5,02 iken PSNF-Al1-1 örneğinin dielektrik sabiti 3,98 olarak tespit edilmiştir. PSNF-Zn1-1 örneğinin triazin gruplarına dönüşüm miktarı % 68 olarak Al(OH)₃ katalizörlü örnekten belirgin şekilde daha yüksekken (%55,1) daha yüksek dielektrik sabitine sahip olması çinkonun klorür tuzu şeklinde kullanılması ve beraberinde daha higroskopik özellik göstermesi ile açıklanabilir. Tüm örneklerde gözlenen diğer önemli bir davranış ise geniş bir frekans aralığında yüksek frekanslara gidildikçe dielektrik sabitinin hemen hemen sabit kalması ya da çok az miktarda azalmasıdır. Bu durum elektronik polarizasyona bir kanıt olarak gösterilebilir ve artan frekansa bağlı olarak yapıdaki dipol grupların hareket esnasında elektrik alanı takip edememesinden dolayı hareketsiz kalması ve dielektrik sabitinin değişmemesi şeklinde açıklanmaktadır. REF GİR

Karşılaştırma amacı ile ticarî Kerimid 701 A N70 US termoset ürününden filmler hazırlanarak dielektrik sabitleri incelenmiştir. Tercih edilmesinin sebebi poliimid esaslı

bu ürünün mikro elektronik endüstrisinde kullanılmasıdır. Ayrıca Kerimidin geniş frekans aralığındaki dielektrik sabitinin Ciba verilerine göre 4,5 olduğu tespit edilmiştir.

Bu sonuçlar bize, katalizörlü veya katalizörsüz hazırlanan polisiyanürat örneklerin dielektrik sabitlerinin hem düşük olması hem de geniş bir frekans aralığında kararlı davranması nedeniyle mikro elektronik endüstrisi için son derece uygun ve yeterli olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan hazırlanan polisiyanürat örneklerinin dielektrik dayanımları da tespit edilmiş ve elektrik boşalmasına karşın kullanılabilirlik limitleri araştırılmıştır. Buna göre FeCl_3 ve katı fenol içeren ürünlerin dielektrik dayanımlarının 100 kV/mm üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Hatta katı fenol içeren ve oldukça ince (18-20 μm) filmlerin dielektrik sabitlerinin 145-194 kV/mm olduğu hesaplanmıştır. Bu sonuç, literatürden de bilindiği üzere dielektrik dayanımında polimerin yapısının yanı sıra hazırlanan filmin kalınlığının da son derece önemli olduğunu ortaya koymaktadır. İlginç olarak film kalınlığının incelmeye karşın dielektrik dayanımının artmasıdır. Genel olarak film kalınlıkları azaldıkça film yapısındaki pin-hole oluşum beklentisinin yükselmesine karşın daha sıkı ve gözeneksiz bir yapının meydana gelmesi ile açıklanabilir. Sonuç olarak film kalınlığının ve film yüzeyinin, ürünün dielektrik dayanımı özelliği üzerine ciddi anlamda etkili olduğu anlaşılacakla birlikte örneklerin çoğu için elde edilen 100 kV/mm üzerindeki dielektrik dayanım değerlerinin mikro elektronik uygulamalarında kullanılacak birçok yüzey örtü maddesi için son derece yeterli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

5.4 YÜZEY TEMAS AÇILARI

Hazırlanan polisiyanürat yapısındaki filmlerin yüzey karakterizasyonları için temas açısı ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. Bölüm 4.4' te verilen temas açıları ölçümleri sonucunda kütle halinde elde edilen ürünlerin temas açıları 85-95° aralığında değişmektedir. Aynı ısı işlemler ile film formunda hazırlanan örneklerin ise temas açılarının bir miktar daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, kütle ve film formundaki ürünlerin başlıca yüzey özelliklerinin değişmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 85—95° civarında gözlenen ortalama temas açıları genel kabul gördüğü şekliyle yüzeyin hidrofobik karakterde olduğunu göstermektedir. Polisiyanürat

örneklerin daha kısa süreli ve daha düşük sıcaklıklarda hazırlanabilmesi için katalizör kullanılması durumunda elde edilen örneklerin temas açısı değerlerinin daha da düşerek ortalama 70-85 o aralığında düşmüştür. Bu durum katalizör olarak ilave edilen belirli oranlardaki maddelerin higroskopik özelliği nedeniyle belli oranda nem çekmesi ve bu şekilde yüzey temas açısını düşürmesi şeklinde açıklanmaktadır. Kullanılan katalizör miktarına bağlı olarak yüzey temas açıları çok küçük miktarda düşmekle birlikte bir genellemede bulunmak çok zordur. Bu durum yüzey özelliklerine son derece bağlı olan yüzey gözenegi, yüzeyde safsızlık gibi yüzey özelliklerini etkileyen önemli parametrelerden de kaynaklanabilir.

5.5 SERTLİK VE YAPIŞMA ÖZELLİKLERİ

İyi bir yüzey örtü maddesinin sahip olması gereken özelliklerin başında yüzeye iyi yapışma ve belli oranda sertlik özelliğini taşıması gelmektedir. Bu amaçla tez çalışmaları kapsamında hazırlanan polisiyanürat örneklerin sertlik ve yapışma testleri gerçekleştirilerek hazırlanan filmlerin 130—174 salınım sertliğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Referans olarak kullanılan camın sertliğinin 194 olduğu düşünülürse polisiyanürat filmlerin yüzeyi koruyabilecek ölçüde sert olduğu söylenebilir. Katı fenol ve $FeCl_3$ katalizörleriyle hazırlanan siklotrimerize örneklerde, ürünlerin göreceli olarak daha sert olduğu (160—174) olduğu tespit edilmiştir.

Hazırlanan filmlerin adezyon testlerinde de % 100 yapışma sağlandığı ve yapışma özelliğinin ısı işlem sıcaklıkları, süresi ve kullanılan katalizör tiplerine bağlı olmaksızın aynı kaldığı tespit edilmiştir.

5.6 KİMYASAL KARARLILIK

$FeCl_3$ katalizörü ile polisiyanüratlaştırılan örneklerin kimyasal kararlılık denemelerinde ilk olarak filmlerin farklı polar ve apolar çözücülerdeki dayanıklılıklarını test etmek amacıyla NMP, Diklorometan ve Toluende oda sıcaklığında 1 hafta bekletilmiştir. Bu süre zarfında filmlerin çözünmedikleri gözlemlenmiştir. Yine diklorometanı kaynama noktası civarında ısıtarak 1 gün bekletilen polisiyanürat filmlerde de bir değişiklik söz konusu olmamıştır.

Siklotrimerizasyon ile hazırlanan örneklerin oksidatif dayanıklılıklarını test etmek için fenton prosesine 3 gün boyunca tabii tutulan rastgele seçilen kütle halindeki örneklerde de çözünme, ağırlık kaybı veya yüzeyde çatlama gibi herhangi bir fiziksel özelliğe değişiklik görülmemiştir.

5.7 SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışmalarında literatürde verilenlere göre daha düşük dielektrik sabitine ve yüksek dielektrik dayanım kuvvetine sahip polisiyanürat filmlerin düşük miktarda katalizör kullanımı ile daha düşük süreli ısı işlem sonucunda hazırlanması başarılmıştır. Tez çalışmalarından elde edilen en somut kazanım, polisiyanürat esaslı yüzey örtü maddelerinin hazırlanmasında çözülmesi gereken önemli bir problemlerden biri olan uzun süreli ısı işlem sorununu ticarî olarak kolay bulunabilir katalizörlerin (fenol ve $FeCl_3$ gibi) % 1 miktarda kullanımı ile kısa süreli ve göreceli olarak düşük sıcaklıklarda hazırlanabilmesidir. Yine bu çalışmalar yapılırken dielektrik özelliklerinde gelişme göstermesi daha uygun koşullarda hazırlanabilecek polisiyanürat yüzey örtü maddelerinin özellikle uzay ve askerî amaçlı mikro elektronik uygulamalarda kullanılabileceğini göstermektedir.

Tez çalışmalarının devamında katalizör miktarının daha da düşürülmesi ve farklı katalizör tiplerinin de denenmesi önerilmektedir. Buna ek olarak, siyanat ester reçinelerinin özelliklerinin daha da geliştirilmesi amacıyla harmanlanması tavsiye edilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] LI, H.C.H., CALLUS, P.J., HERSZBERG, I., 2006, Through-thickness Reinforcement Repair of Delaminated Carbon-epoxy Panels, *Composite Structures*, Vol.75, 539-544.
- [2] AKTAS, M., KARAKUZU, R., ARMAN, Y., 2009, Compression-after Impact Behavior of Laminated Composite Plates Subjected to Low Velocity Impact in High Temperatures, *Composite Structures*, Vol.89, 77-82.
- [3] DEHM, S., WURZEL., D., 1989, Fast, In-situ Repair of Aircraft Panel Components, *Journal of Aircraft*, Vol.26, 476-481.
- [4] SHERWIN, G.R., 1999, Non-autoclave Processing of Advanced Composite Repairs, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, Vol.19.2, 155-159.
- [5] GEORJONA, O., GALY, J., 1998, Effects Of Crosslink Density On The Volumetric Properties Of High Tg Polycyanurate Networks. Consequences On Moisture Absorption, *Polymer*, Vol.39.2, 339—345.
- [6] DREYER, C., SCHNEIDER, J., GÖCKS, K., BEUSTER, B., BAUER, M., KEIL, N., YAP, H., ZAWADZKI, C., 2003, New Reactive Polymeric Systems For Use As Waveguide Materials In Integrated Optics, *Macromol. Symp.*, Vol. 199, 307-319.
- [7] LYON, R.E., WALTER, R., GANDHI, S., 2006, Combustibility Of Cyanate Ester Resins, *Fire Mater.*, Vol.30, 80-106.
- [8] BAUER, M., WURZEL, R., UHLIG, C., BAUER, J., 2008, *Flame-Resistant, Low-Temperature Curing Cyanate-Based Resins with Improved Properties*, Patent Application Publication, Patent no: 2008/0119630 A1, United States.
- [9] GRANDE, D., GRIGORYEVAB, O., FAINLEIBB, A., GUSAKOVAB, K., LORTHIOIRA, C., 2008, Porous Thermosets Via Hydrolytic Degradation of Poly(ϵ -caprolactone) Fragments in Cyanurate-Based Hybrid Networks, *European Polymer Journal*, Vol.44.11, 2588-2598.
- [10] ZALDIVAR, R.J., 2002, *Lessons Learned in The Processing of Polycyanurate Resin Composites*, Prepared for Space and Missile Systems Center Air Force Space Command.
- [11] Prof. Dr. SAÇAK, M., Eylül 2002, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, 975-889-82-6, 1.baskı
- [12] BAYSAL, B., 1994, *Polimer Kimyası*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, ODTÜ, ANKARA, Genişletilmiş 2. Baskı.

- [13] Prof. Dr. AY, İ., 2008, *Plastik Malzemeler* [online], Balıkesir, Balıkesir Üniversitesi, <http://w3.balikesir.edu.tr/~ay/lectures/pm/plastik.malzemeye.giris.pdf> [Ziyaret Tarihi: 3 Nisan 2011]
- [14] PREVORSEK, D.C., DANIEL, C., 1979, *Thermoformable Compositions Comprising A Crosslinked Polycyanurate Polymer And A Thermoplastic Polymer*, US PATENT NO: 4,157,360.
- [15] VARMA, I.K., GUPTA, V.B., 2000, *Thermosetting Resin Properties*, IIT, Delhi, India, 0-080437206.
- [16] GOODMAN, S.H., 1998, *Handbook of Thermoset Plastics*, Noyes Publications, USA, 0-8155-1421-2.
- [17] LIN, R.H., 2000, *In situ FTIR and DSC Investigation on Cure Reaction of Liquid Aromatic Dicyanate Ester with Different Types of Epoxy Resin*, *Journal of Polymer Science: PartA: Polymer Chemistry*, Vol. 38, 2934–2944.
- [18] RATNA, D., 2009, *Handbook of Thermoset Resins*, Smithers Rapra Technology, İngiltere, 978-1-84735-410-5
- [19] LIN, C.C., HSIEH, K.H., 1977, The Kinetics of Polyesterification. I. Adipic Acid and Ethylen Glycol, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol.21, 2711–2719.
- [20] MORIO, G., KAZUHIRO, S., KAZUYUKI, N., 1978, Curable resin compositions of cyanate esters, *United States Patent*, Patent NO:4110364.
- [21] CLOEZ, S., 1857, *C.R. Acad. Sci.*, 44, 482.
- [22] GRIGAT, E., PÜTTER, R., 1967, Synthesis and Reactions of Cyanic Esters, *Angrew. Chem. Int. Edit.*, Vol.6.3, 206-218.
- [23] HAMERTON, I., 1994, *Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins*, Blackie Academic & Professional, Glasgow, Scotland, 978-0751400441.
- [24] FRAME, B.J., 1999, *Characterization and Process Development of Cyanate Ester Resin Composites*, Oak Ridge National Laboratory, Report NO: ORNL-6938, Oak Ridge, Tennessee.
- [25] SHIMP, D.A., CHRISTENSON, J.R., ISING, S.J., 1989, Cyanate Esters. An Emerging Family of Versatile Composite Resins, *34th Int. SAMPE Symp.*, Vol.34, 222–233
- [26] DAS, S., 1992, Phenolic-Triazine (PT) Resin: A New Family Of High Performance Thermosets, *Polymeric Materials Science and Engineering, Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials Science and Engineering*, Vol.66, 506-507.

- [27] DAS, S., PREVORSEK, D.C., DeBONA, B.T., 1990, Phenolic-Triazine Resins Yield High-Performance Thermoset Composites, *21st Int, SAMPE Tech. Conf.*, vol. 21 (1989), pp. 972–983.
- [28] KIM, B.S., 1997, Effect of Cyanate Ester on The Cure Behavior and Thermal Stability of Epoxy Resin, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.65, 85–90.
- [29] HAMERTON, I., HAY, J.N., 1998, Recent Developments in The Chemistry of Cyanate Esters, *Polymer International*, Vol.47, 465-473.
- [30] SNOW, A.W., BUCKLEY, L.J., 1997, Fluoromethylene Cyanate Ester Resins: Synthesis, Characterization, and Fluoromethylene Chain Length Effects, *Macromolecules*, Vol.30, 394–405.
- [31] DELUCCHI, M., TURI, S., BARBUCCI, A., BASSI, M., NOVELLI, S., CERISOLA, G., 2002, Fluoropolyether coatings: Relationships of electrochemical impedance spectroscopy measurements, barrier properties, and polymer structure, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics Edition*, Vol.40, 52–64.
- [32] FANG, T., SHIMP, D., 1995, Polycyanurate Esters: Science and Applications, *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 20, 61-118.
- [33] SHIMP, D.A., 1994, *Polymeric Materials: Science and Engineering*, Vol.70, 561.
- [34] ABED, J.C., MERCIER, R., McGRATH, J.E., 1997, Synthesis and Characterization of New Phosphorus and Other Heteroatom Containing Aryl Cyanate Ester Monomers and Networks, *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, Vol.35, Issue.6, 977-987.
- [35] SHIMP, D.A., CRISTENSON, J.R., ISING, S.J., 1991, *Cyanate Ester Resins - Chemistry, Properties and Applications*, Technical Bulletin, Ciba, Ardsley, NY, USA.
- [36] McCORMICK, F.B., BROWN-WENSLEY K.A., DeVOE R.J., 1993, Energy-Curable Cyanate Compositions, *United States Patent Number 5*, 215, 860.
- [37] SHIMP, D.A., 1986, Proc. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Mat. Sci. Eng., Vol.54: 107.
- [38] RAMIREZA, M.L., WALTERSB, R., LYONC, R.E., SAVITSKID, E.P., 2002, Thermal decomposition of cyanate ester resins, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.78, 73–82.
- [39] NAIR, C.P.R., FRANCIS, T, 1999, Blends of Bisphenol A-Based Cyanate Ester and Bismaleimide: Cure and Thermal Characteristics, *Journal of Applied Polymer Sci.*, Vol.74, 3365-3375.
- [40] SHIMP, D.A., 1987, *SAMPE Quat.*, Vol.19, 41.

- [41] SHIMP, D.A., CRAIG, W., 1989, Proceedings of the 34th Annual International SAMPE Symposium, Reno, NV, 1336 (1989).
- [42] LI, W., LIANG, G., XIN, W., 2004, Triazine Reaction Of Cyanate Ester Resin Systems Catalyzed By Organic Tin Compound: Kinetics And Mechanism, *Polym Int.*, Vol.53, 869–876.
- [43] CHEN, Y., MACOSKO, C.W., 1996, Kinetics and Rheology Characterization During Curing of Dicyanates, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 62, 567-576.
- [44] KASEHAGEN, L.J., MASOCKO, C.W., 1997, Structure Development in Cyanate Ester Polymerization, *Polymer International*, Vol. 44, 237–247.
- [45] HARISMENDY, I., GOMEZ, S.M., RIO, M.D., MONDRAGON, I., 2000, Cure Monitoring of Catalysed Cyanate Ester, *Polymer Int.*, Vol.49, 735–742.
- [46] SHENG, X., AKINC, M., KESSLER, M. R., 2008, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 93, 77–85.
- [47] KOH, H.C.Y., DAI, J. , TAN, E., LIANG, W., 2006, Catalytic Effect of 2,2'-Diallyl Bisphenol A on Thermal Curing of Cyanate Esters, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 101, 1775–1786.
- [48] ZACHARIA, R.E., SIMON, S.L., 1997, Thermogravimetric Analysis Of A Polycyanurate Thermosetting Materials, *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 49, 311-315
- [49] GEORJONAL, O., GALYAJ, J., 1998, Effects of Crosslink Density on The Volumetric Properties of High T_g Polycyanurate Networks Consequences on Moisture Absorption, *Polymer*, Vol.39, 339-345.
- [50] ZALDIVAR, R.J., NOKES, J.P., 2011, Identification and Evaluation of Progressive Thermal Degradation Caused by Carbamate Formation in Cyanate Ester Resin-Based Composites, *Polymer Engineering & Science*, Vol.51, 158–169.
- [51] Shimp D. A. Private Communication, 26 August, 1996.
- [52] Shimp D. A. Private Communication, 21 February, 2002.
- [53] ZACHARIA, R., SIMON, S.L., 1994, Proc. ASC Polymers Div., Vol.35, 209-210
- [54] SCHULZE, K., SCHULDT, U., KAHLE, O., SCHULZ, S.E., UHLIG, M., UHLIG, C., DREYER, C., BAUER, M., GESSNER, T., 2005 , Novel low-k Polycyanurates For Integrated Circuit (IC) Metallization, *Microelectronic Engineering*, Vol. 82, 356–361

- [55] SEKHAR R.K., KISHORE S.S., 2008, Cure Behavior of Epoxy-Cyanate Ester Blend in Composite Systems: Evaluation Studies in Neat Resin Cast by Thermal and FTIR Techniques, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 109, 2023–2028.
- [56] ESPER, F.J., HARMS, J., MITTLEMEIR, H., GOHL, W., 1986, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 203.
- [57] LI, C., KOHN, J., 1989, *Macromolekules*, Vol.22, 2029.
- [58] KOHN, J., LANGER, R.S., 1989, U.S. Pat. NO:4,806,621.
- [59] KOHN, J., NIEMI, S.M., ALBERT, E.C., MURPHY, J.C., LANGER, R., FOX, J.G., 1986, Single-Step Immunization Using A Controlled Release, Biodegradable Polymer With Sustained Adjuvant Activity, *J. Immunol. Methods* Vol.95, 31–38.
- [60] SRINIVASAN, S.A., ABED, J.C., McCRATH, J.E., 1994, *Polymer Preprints*, Vol.359, 537.
- [61] KINLOCH, A.J., YOUNG, R.J., 1983, *Fracture Behaviour of Polymers*, Applied Science Publishers, London, UK, ISBN 0853341869.
- [62] RATNA, D., 2005, *Epoxy Composites: Impact Resistance and Flame Retardancy*, Smithers Rapra Press, Shawbury, UK, 1847350658.
- [63] TONG, S.N., CHEN, D.S., KWEL, T.K., 1985, Unsaturated Polyester Based on Poly(ethylene glycol), *Polymer Engineering and Science*, Vol.25, 54-56.
- [64] LIANG, G.Z., ZHANG, M.X., 2002, Enhancement of Processability of Cyanate Ester Resin via Copolymerization with Epoxy Resin, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.85, 2377-2381.
- [65] YUAN, L., LIANG, G., GU, A., 2011, The thermal and dielectric properties of high performance cyanate ester resins/microcapsules composites, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 96, 84–90.
- [66] REGHUHADHAN NAIR, C.P., FRANCIS, T., 1999, Blends of Bisphenol A-Based Cyanate Ester and Bismaleimide: Cure and Thermal Characteristics, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 74, 3365-3375.
- [67] PENCZEK, P., KAMINSKA, W., 1990, Polyfunctional Cyanate Monomers As Components of Polymer Systems, *Adv. In Polym. Sci*, Vol: 97, 41-60.
- [68] OWUSU, A.O., MARTIN, G.C., GOTRO, G.T., 1991, Analysis Of The Curing Behaviour Of Cyanate–Ester–Resin Systems, *Polym. Eng. Sci.*, Vol.31, 1604-1612.
- [69] MSDS, “EX-1510 Liquid Resin”, Tencate Ltd.

- [70] KWOK D.Y., NEUMANN A.W.,1999, Contact Angle Measurement and Contact Angle Interpretation, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 81, 167-249.
- [71] SWARD, G.G, 1972, Paint Testing Manuel, ASTM Special Technical Publication 500, 319.
- [72] WALLING C., KATO S., 1971, The Oxidation Of Alcohols By Fenton's Reagent: The Effect Of Copper Ion, *J. American Chem. Soc.*, Vol. 93, 4275-4281.
- [73] MÜLAZIMOĞLU, E.İ., 2008, *Camsı Karbon Elektrot Yüzeyine Çeşitli Flavonoid Türevlerinin Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi FBE Kimya Anabilim Dalı
- [74] ERSOY, A., KUNTMAN, A., 2008, “Polimerik Yalıtkanlarda Yüzey Özelliklerinin Temas Açısı ile İncelenmesi”, Elektrik–Elektronik–Bilgisayar Muhendisliği Sempozyumu (ELECO2008), Bursa, 107-111.
- [75] BORUP, R., MEYERS, J., PIVOVAR B., KIM, Y.S., MUKUNDAN, R., GARLAND, N., 2007, Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation, *Chem. Rev.*, Vol.107, 3904–3951.
- [76] KUNDU, S., SIMON, L.C., FOWLER, M.W., 2008, Comparison of Two Accelerated Nafion Degradation Experiments, *Polym Degrad Stab.*, Vol. 93, Issue 1, 214–224.
- [77] SPETCH, O., WURDACK, I., WABNER, D., 1996, Fenton’s Reagent in der Abwasserreinigung, *Entsorga-Magazin Endsorgungswirtschaft*, Technische Universitaet Münchene 11/96.
- [78] BISHOP, D.F., 1968, Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation of Refractory Organics in Municipal Wastewaters, *Ind. Eng. Chem., Process Design & Development*, Vol. 7, 1110-1170.
- [79] KÜLÜNK, A., 2000, *Tekstil Endüstrisinde Asit Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi İle Giderilmesi*, Yüksek lisans tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [80] DEGER, D., ULUTAS, H.K., 2004, Conduction and Dielectric polarization in Se Thin Films, *Vacuum*, Vol.72, 307- 312.

ÖZGEÇMİŞ

02.02.1984 İstanbul doğumluyum. İlköğrenimimi Hacı Numam İlköğretim Okulu' nda (1995) , orta öğrenimimi Gölcük İlköğretim Okulu' nda (1998) ve Lise öğrenimimi Çorlu Ticaret Borsası Lisesi' nde (2002) tamamladım. 2003 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Lisans Bölümü' nü kazandım ve 2008 yılında bu bölümden mezun oldum. 2009 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programı' nda yüksek lisans eğitimime başladım.