

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİBRİD POLİAMİD NANOKOMPOZİTLERİN POSS
TEMELLİ NANOMALZEMELER İLE HAZIRLANMASI
VE FİZİKOKİMYASAL TANIMLANMASI**

NİLÜFER KIVILCIM (KİĞİLİ)

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**MART 2008
MALATYA**

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum “Hibrit Poliamid Nanokompozitlerin POSS Temelli Nanomalzemelerden Hazırlanması ve Fizikokimyasal Tanımlanması” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir. Bunu onurumla doğrularım.

Nilüfer KIVILCIM (KİĞİLİ)

ÖZET

Doktora Tezi

HİBRİD POLİAMİD NANOKOMPOZİTLERİN POSS TEMELLİ NANOMALZEMELERDE HAZIRLANMASI VE FİZİKOKİMYASAL TANIMLANMASI

Nilüfer Kıvılcım (Kişli)

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

xiv+ 146 sayfa

2008

Danışman: Prof.Dr. Turgay SEÇKİN

Sol-jel işlemi, hibrit anorganik-organik ağ yapıların hazırlanmasında kullanılmıştır. Fonksiyonel alkoksi silan temelli *seramer* yapılar, uyumlu poliamitler ile ve sekiz fonksiyonlu polihedralsilseksioksan (POSS) ile hazırlanmıştır. Anorganik ve organik yapılar arasında kovalent bağ oluşmasına rağmen, sonuçta elde edilen malzemeler ağ yapılı olup seramik yapı ile güçlendirilmiş polimerik zincirlerden oluşmuştur. Malzemelerin bu özelliği dolgu maddesi içeren elastomerlere benzemektedir. Bu çalışma da ana kurgu anorganik katkı miktarı ile polimerin son özelliğinin değişimi üzerinedir. Sol-jel prosesi ile yeni poliamitler $Ti(OiPr)_4$ ve $Zr(OBu)_4$ kullanılarak hazırlanmıştır. Bu yöntemin dayandığı temel L-lysine ile işlevsellik kazanan alkoksi silanların çok yüksek yoğunluklu hibrit ağ yapısı hazırlanmasında kullanılmasıdır. Bir başka yaklaşımda ise, farklı killer kullanılarak poliamit-kil hibrit malzemeleri de hazırlanmıştır. Isıl kararlılık kil miktarının artması ile artmıştır, ayrıca, saf halde interkale olan yapılar elde edilememiş, onun yerine daha çok karışık yapılar elde edilmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise, krizotil yüzeyi γ -propiltrietoksisilan ile modifiye edilerek poliamid yüzeye kovalent bağlarla bağlanmıştır. Bu yeni sistemlerle hazırlanan poliamidlerin yapısal analizleri, diferansiyel ısı analiz (DTA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) , termogravimetrik analiz (TGA), electron mikroskopu (SEM, X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve diğer bilinen teknikler ile yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: POSS, Poliamid, Tabakalı killer, Yüzey modifikasyon, Sol-jel kimyası, Nanomalzemeler, Nanokompozitler

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

PREPARATION AND PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF HYBRID POLYAMIDE NANOCOMPOSITES FROM POSS NANOMATERIALS

Nilüfer Kivılcım (Kıgılı)

İnönü University

Graduate school of Natural and Applied Sciences

Chemistry Department

xiv + 146 pages

2008

Mentor: Prof.Dr. Turgay SEÇKİN

The sol-gel process has been employed to generate hybrid inorganic-organic network materials. Unique *ceramers* were prepared based on an alkoxysilane functionalized soft organic polyamides and octa functionalized polyhedralsilsesquiones (POSS). Despite the formation of covalent bonds between the inorganic and organic constituents, the resulting network materials composed of a silicate rich phase embedded in a matrix of the organic polyamide chains. The behavior of such materials was similar to elastomers containing reinforcing filler. The study focused on the influence of inorganic filler content on the final structure and thermal properties of polyamides. The sol-gel approach has also been exploited to generate novel polyamides in which $Ti(OiPr)_4$ and $Zr(Obu)_4$ were used to generate novel monomers. These systems were based on alkoxysilane functionalized L-Lysine, which generated hybrid, networks with very high crosslink densities. In another study, intercalated polymer-clay nanocomposites were prepared based on various polyamide networks and clay. This work explored the influence of incorporated clay on the thermal properties of polyamides. The thermal strength increased with increasing clay content. Also, the pure intercalated nanocomposite structure could not be generated. Instead, all nanocomposite systems possessed an either intercalated or delaminated. The final project involved the characterization of a series of chrysotile surface functionalized with γ -aminopropyltriethoxysilane (APS), and its surface polymerization with polyamides. Polyamides synthesized with such new systems are structurally elucidated with differential thermal analysis (DTA), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) as well other conventional techniques.

Keywords: POSS, Polyamide, Layered Silicates, Surface modification, Sol-Gel Chemistry, Nanomaterials, Nanocomposites

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanması ve yürütülmesinde her türlü konuda bana destek olan ve ilgisini esirgemeyen, beni eşsiz tecrübeleriyle yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Turgay SEÇKİN'e teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını benden esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Ahmet Gültek ve Doç. Dr. Bülent ALICI'ya,

Çalışmalarım boyunca bana destek olan laboratuvar arkadaşlarım Arş. Grv.Dr. Süleyman Köytepe'ye, Ayber Yıldırım, Sema Vural ve Tuncay Kan'a

Ayrıca sabırla beni destekleyen Eşim Okay KIVILCIM'a

Teşekkür ederim.

Bu çalışmanın yapılabilmesi için 2005/53 nolu “ Hibrit Plastik Nanokompozitlerin POSS Temelli Monomerlerden Sentezi ve Fizikokimyasal Tanımlanması ” başlıklı proje kapsamında destek olan İnönü Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ.....	İ
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Polimer nanokompozitler	1
1.2. Farklı Nanoparçacıklar	2
1.3. Polimer-Kil Nanokompozitler (Polymer-Clay Network, PCN)	3
1.4. Tabakalı silikatların yapısı	3
1.5. Nanokompozit tipleri	7
1.6. Nanokompozitlerin Yapısal Tanımlanması	9
1.7. Polihedral oligomerik silseskioksan (POSS).....	11
1.8. Hibrit Plastik.....	29
1.8.1. Nanosilika.....	30
1.8.2. Seramer (Ceramer).....	31
1.8.3. Sol-Jel Kimyası	31
1.8.4. Metal alkoksitlerin tepkinliği	34
1.8.5. Katalizör etkisi	36
1.8.6. Suyun etkisi.....	39
1.8.7. Çözücü Etkisi.....	40
1.8.8. Hibrit Sol-Jel Malzemeler	40
1.9. Polimer ve Nano parçacıkların Özelliklerinin Birleştirilmesi	44
1.9.1. Polimer Nano yapıli Malzemelerin Karakteristik Özellikleri.....	44
1.9.2. Polimer Matrisler.....	44
1.9.3. Termoplastik nanokompozitler.....	44
1.9.4. Termoset nanokompozitler.....	45
1.9.5. Elastomer temelli nano kompozitler.....	46
1.9.6. Nano Malzemelerin Sentez Metotları.....	47
1.10. Karakterizasyon Metotları.....	49
1.11. Poliamidler.....	52
1.12. Poliamidin Dünya Piyasalarındaki Endüstriyel Önemi.....	64
2. AMAÇ.....	66
3. MALZEME VE METOD.....	68
3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereç ve Kimyasal Maddeler.....	68
3.1.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	68
3.1.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereçler.....	71
3.2. Ön Çalışmalar.....	71
3.2.1. Organomodifiye Profillit Eldesi.....	71
3.2.2. Organomodifiye Krizotil Eldesi.....	72
3.2.3. Kil minerallerinin saflaştırılması.....	73
3.3. Polimerler İçin Diğer Testler.....	75
3.3.1. Polimerlerin çözünürlük testleri.....	75

3.3.2. Polimerlerin viskozluk ölçümü.....	76
3.3.3. Poliamidlerin GPC (molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi ölçümleri).....	78
3.4. T ₈ -POSS-(NH ₂) ₈ Sentezi.....	79
3.5. Poliamid Sentezi.....	80
3.5.1. Tereftalik Asitten Sentezlenen Poliamidler.....	80
3.5.2. Piridin Dikarboksilik Asitten Sentezlenen Poliamid.....	81
3.5.3. 4,4'-Bifenildikarboksilik Asitten Sentezlenen Poliamidler.....	81
3.6. POSS- Poliamid Sentezleri.....	82
3.7. Hibrit Plastik Sentezleri.....	83
3.7.1. Krizotil- Poliamid Sistemi.....	83
3.7.2. Pirofillit-Poliamid Sistemi.....	85
3.8. Poliamid-Titan Hibrit Nanokompozitlerin Sentezi.....	86
3.9. Poliamid-Zirkonyum Hibrit Nanokompozitlerin Sentezi.....	87
3.10. Ti ve Zr Temelli Poliamid Sentezi.....	87
4. SONUÇLAR.....	89
4.1. Poliamid Karakterizasyonu	89
4.2. POSS Karakterizasyonları.....	90
4.2.1. T ₈ - POSS-(NH ₂) ₈ Karakterizasyonu.....	90
4.3. POSS Sentezi İçin Kinetik Çalışma.....	92
4.4. POSS Poliamid Nanokompozitlerin Karakterizasyonu.....	98
4.5. Hibrit Malzemelerin Karakterizasyonu.....	105
4.5.1. Krizotil- Poliamid Sisteminin Karakterizasyonu.....	105
4.5.2. Pirofillit- Poliamid Sisteminin Karakterizasyonu.....	109
4.6. Poliamid-Titan Hibrit Nanokompozitlerin Sentezi ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi.....	112
4.7. Poliamid-Zirkonyum Hibrit Nanokompozitlerin Sentezi ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi.....	118
4.8. Modifiye Bentonit ile Polimerik Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	125
5. TARTIŞMA.....	132
6. SONSÖZ.....	137
7. KAYNAKÇA.....	138
ÖZGEÇMİŞ.....	146

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Sodyum montmorilonitin yapısı.....	6
Şekil 1.2.	(a)Alkilamonyum iyonlarının tabakalı yapılarda farklı tabaka yüklerine göre etkileşimleri, (b) yönelimleri.....	7
Şekil 1.3.	Termodinamiksel olarak olabilir polimer-tabakalı silikat nanokompozitlerin şematik gösterimi.....	8
Şekil 1.4.	Polimer-kil ağyapıların (PCN) şematik gösterimi (a) interkale, (b) eksfoliye, (c) Karışım, (d) İnterkale PS-hektorit, (e), eksfoliye Nylon-MMT, (f) Karışım epoksi-MMT (%10 kil).....	9
Şekil 1.5.	İç etkileşimli (interkale edilmiş) Polimer-Kil Nanokompozitlerin Hazırlanması.....	10
Şekil 1.6.	Üç tip kil-polimer nanokompozitin XRD difraksiyonu.....	10
Şekil 1.7.	Polihedralsilseskioksan (POSS) Molekülü.....	11
Şekil 1.8.	POSS Yapılar.....	12
Şekil 1.9.	POSS molekülünün çeşitli kafes yapıları.....	13
Şekil 1.10.	Tek işlevsel POSS moleküllerinin sentezi.....	15
Şekil 1.11.	Oktaallilsilseskioksan sentezi.....	16
Şekil 1.12.	Okta(etilsikloheksilepoksitdimetilsiloksi)silseskioksan sentezi.....	17
Şekil 1.13.	POSS topraklarının kovalent karakterde olmayan çapraz bağlayıcı gibi davranması.....	18
Şekil 1.14.	İşlevsel olmayan POSS: oktametil(T_8)POSS, okta-i-bütıl(T_8)POSS ve dodekafenil(T_{12})POSS.....	19
Şekil 1.15.	Stiril-POSS ve 4-metilstirenin Kopolimerizasyonu.....	20
Şekil 1.16.	Monofonksiyonel POSS Monomerleri.....	21
Şekil 1.17.	Vinil ester-POSS Nanokompozitinin Sentezlenmesi.....	22
Şekil 1.18.	Oktaglisidildimetilsiloksi-oktasilseskioksan Sentezi	23
Şekil 1.19.	Oktaglisidildimetoksisisiloksi-oktasilseskioksan (GO), diaminodifenil metan (DDM) ve glisidil eter bifenol A (DGEBA)	23
Şekil 1.20.	Oktanitrofenil (T_8)POSS (A) ve oktaaminofenil(T_8)POSS (B).....	24
Şekil 1.21.	Epoksi nanokompozitlerin sentezi okta (propilglisidileter) (T_8)POSS.....	25
Şekil 1.22.	Nano POSS yapısının gösterimi.....	26
Şekil 1.23.	POSS Molekülleri.....	27
Şekil 1.24.	Türevlendirilmiş POSS sentezleri.....	28
Şekil 1.25.	Fonksiyonel POSS sentezleri.....	28
Şekil 1.26.	Vinil POSS sentezi.....	29
Şekil 1.27.	Hibrit plastikler.....	29
Şekil 1.28.	Nanosilika üretim yolları.....	31
Şekil 1.29.	Sol-jel tepkimelerinde hidroliz basamağı.....	33
Şekil 1.30.	Sol-jel tepkimelerinde kondenzasyon basamağı.....	33
Şekil 1.31.	Sol-Jel kimyası ve parametreleri.....	34
Şekil 1.32.	Sübstitüye gruba bağlı olarak hidroliz hızının değişimi	35
Şekil 1.33.	Sol-Jel kimyası.....	36
Şekil 1.34.	Asit katalizörlü mekanizma.....	37

Şekil 1.35.	Baz katalizörlü mekanizma.....	37
Şekil 1.36.	Asit ve baz katalizörünün jel morfolojisi üzerine etkisi	38
Şekil 1.37.	Asit baz katalizörünün son morfoloji ve yoğunluk üzerine etkisi.....	38
Şekil 1.38.	Jelleşme süresince ve hidroliz tepkimelerinde TEOS/H ₂ O oranı ile son ürünlerdeki değişimler.....	39
Şekil 1.39	Tip I Hibrit sol-jel (ağ yapı iyileştiriciler).....	40
Şekil 1.40.	Tip I Hibrit sol-jel malzeme hazırlamada kullanılan işlevsel metal alkoksitler.....	41
Şekil 1.41.	Tip II Hibrit sol-jel (Ağ yapı oluşturucular).....	42
Şekil 1.42.	Tip I ve tip II hibrit sol-jel malzemelerin genel gösterimi.....	42
Şekil 1.43.	Tip II hibrit sol-jel malzeme hazırlamada kullanılan işlevsel silanlar.....	43
Şekil 1.44.	Nano killerin farklı yöntemlerle dağıtılmaları.....	47
Şekil 1.45.	Tabakalı silikat kullanılarak polimer-nano kompozit elde edilmesi	48
Şekil 1.46.	Tabakalı silikatların nanokompozit içerisinde dağıtılması için kullanılan yöntemler.....	49
Şekil.1.47.	Poliamid sentezi ve amid bağlarının suyun açığa çıkması ile oluşumu.....	53
Şekil 1.48.	Kevlar'ın yapısı.....	53
Şekil 1.49.	Nomex'in yapısal gösterimi.....	54
Şekil 1.50.	Poliamidlerde cis-trans konfigürasyonu.....	54
Şekil 1.51.	Trans Naylon 6,6.....	54
Şekil 1.52.	Naylon 6,6'nın cis konfigürasyonu.....	55
Şekil 1.53.	Kevlar'ın 1,4 fenilen daimin ve teraftaloil klorürden sentezi..	55
Şekil 1.54.	Cis-trans konfigürasyon oluşumu.....	56
Şekil1.55.	Cis yapı oluşumunun sterik engeli.....	57
Şekil 1.56.	Naylon monomerlerinin sentezi a. adipik asit b. 1,6-diaminohekzan.....	58
Şekil 1.57.	Naylon 6,6 sentezi.....	59
Şekil 1.58.	Naylon tipindeki poliamidlerin sentezlenmeleri.....	60
Şekil 1.59.	Poli(amid-açılhidrazin-amid) sentezi	61
Şekil 1.60.	Supramoleküler poliamid için önerilen yapı 2,6-Bis(amino)piridin ve benzoik arasında oluşan hidrojen bağının gösterimi.....	61
Şekil 1.61.	Liyotropik özellik gösteren bazı poliamidlerin yapısal gösterimleri.....	62
Şekil 1.62.	Dendritik yapıdaki poliamid ve birimlerinin şematik gösterilmesi.....	63
Şekil 1.63.	Poliamid:DNA komplekslerinin oluşumu.....	63
Şekil 1.64.	Furan içeren poliamidlerin sentezlenmesi.....	64
Şekil 1.65.	Poliamid Market Durum Değerlendirmesi.....	65
Şekil 1.66.	Poliamid Üretim Şeması.....	65
Şekil 2.1.	POSS gruplarının yapı içerisindeki dağılımı.....	66
Şekil 2.2.	Sol-Jel yöntemi ile malzemelerin hazırlanması.....	67
Şekil 3.1.	APS'nin krizotile kovalent bağ ile bağlanması.....	72
Şekil 3.2.	Kil Minerallinin Saflaştırılması.....	74
Şekil 3.3.	Viskozite terimleri.....	77
Şekil.3.4.	T ₈ - POSS-(NH ₂) ₈ Sentezi.....	80

Şekil.3.5.	Tereftalik asit temelli poliamidlerin sentezi.....	80
Şekil . 3.6.	Piridindikarboksilik asit temelli sentezlenen poliamid.....	81
Şekil 3.7.	4,4' Bifenil dikarboksilik asit temelli sentezlenen poliamidler	82
Şekil 3.8.	Tereftalik asit ile sentezlenen POSS polimer.....	83
Şekil 3.9.	Tereftalik asitten Krizotil-PA hibrit sentezi.....	84
Şekil 3.10.	Krizotil – poliamid sisteminin hazırlanması.....	84
Şekil 3.11.	Pirofillit- poliamid Nanokompozitlerin Hazırlanması.....	85
Şekil 3.12.	4,4' bifenil dikarboksilik asitten hazırlanan pirofillit PA hibrit sentezi.....	86
Şekil 3.13.	[Ti(OEt) ₃ (Lisinat)] ₂ Sentezi.....	86
Şekil 3.14.	Zr(OPr) ₃ (Lizinat) Sentezi.....	87
Şekil 3.15.	Titanyum temelli poliamid nanokompozitlerin genel gösterimi.....	88
Şekil 3.16.	Zirkonyum temelli poliamid nanokompzoitlerin genel gösterimi.....	88
Şekil 4.1.	Tereftalik asitten sentezlenen poliamidlerin FTIR spektrumları.....	89
Şekil 4.2.	Piridin dikarboksilik asitten sentezlenen poliamidin FTIR spektrumu.....	89
Şekil 4.3.	4,4' Bifenil dikarboksilik asit temelli sentezlenen poliamidlerin FTIR spektrumları.....	90
Şekil 4.4.	POSS-NH ₂ 'nin FTIR spektrumu.....	91
Şekil 4.5.	POSS-NH ₂ 'nin DTA ve TGA termogramları.....	92
Şekil 4.6.	POSS sentez şeması.....	93
Şekil 4.7.	0°C'de elde edilen POSS örneklerinin FTIR spektrumları....	94
Şekil 4.8.	20°C'de elde edilen POSS örneklerinin FTIR spektrumları...	94
Şekil 4.9.	POSS sentezi kinetik çalışması C ¹³ NMR spektrumları (a) 0°C ve (b) 20°C.....	95
Şekil 4.10.	POSS örgüsüne ait olan Si-O-Si asimetric titreşim gerilimlerinin zamana göre değişim kinetiği (0°C)	96
Şekil 4.11.	POSS örgüsüne ait olan Si-O-Si asimetric titreşim gerilmelerinin zamana göre değişim kinetiğinin 1. mertebe olduğunun gösterilmesi (0°C).....	96
Şekil 4.12.	POSS sentezine iat kinetik çalışmanın pseudo birinci mertebeden olduğunun gösterilmesi.....	97
Şekil 4.13.	Düşük Çapraz Bağ Yoğunluğuna Sahip POSS-Poliamid Nanokompozitinin Şematik Gösterimi.....	99
Şekil 4.14.	Yüksek Çapraz Bağ Yoğunluğuna Sahip POSS-Poliamid....	99
Şekil 4.15.	POSS Nanokompozitlerin şematik gösterimi.....	100
Şekil 4.16.	T ₈ -POSS-(NH ₂) ₈ .8HCl in SEM görüntüsü.....	100
Şekil 4.17.	POSS-Poliamid nanokompozitleri hazırlamada kullanılan poliamidler.....	101
Şekil 4.18.	POSS-PA nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları.....	102
Şekil 4.19.	POSS-PA2 A-(80/20), B-(85-15), C-(90-10) ve D-(95/5) Nanokompozitlerin SEM görüntüleri	104
Şekil 4.20.	Poliamid, Krizotil ve hibrit materyallere ait FTIR spektrumları.....	105
Şekil 4.21.	Poliamid, modifiye Krizotil ve modifiye krizotil-PA hibrit malzemelerine ait FTIR spektrumları.....	106
Şekil 4.22.	a) Ham krizotil, b) modifiye krizotil, c) %1 Krizotil-PA	

	d)%1 M-Krizotil-PA e) %3 Krizotil-PA f) %3M-Krizotil-PA Hibrit malzemelere ait SEM görüntüleri.....	107
Şekil 4.23.	Poliamid-krizotil ve hibrit malzemelere ait DTA ve TGA termogramları.....	108
Şekil 4.24.	Poliamid ve Hibrit malzemelere ait DSC termogramları.....	108
Şekil 4.25.	Poliamid ve Pirofillit-PA hibrit nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları.....	109
Şekil 4.26.	Pirofillit -PA hibrit nanokompozitlerine ait DTA ve TGA spektrumları.....	110
Şekil 4.27.	Pirofillit-PA hibrit nanokompozitlerine ait DSC spektrumları	110
Şekil 4.28.	Ham pirofillit, modifiye pirofillit, Hibrit materyallere ait SEM görüntüleri.....	111
Şekil 4.29.	Poliamid-Titan Nanokompozitlerin DTA termogramları.....	114
Şekil 4.30.	Poliamid-Titan Nanokompozitlerin TGA termogramları	114
Şekil 4.31.	Poliamid-Titan Nanokompozitlerin DSC termogramları.....	115
Şekil 4.32.	Poliamid-Titan Nanokompozitlerin Dielektrik Özellikleri....	115
Şekil 4.33.	Poliamid-Titan Nanokompozitlerin SEM görüntüleri Liz-PA-1 , Liz-PA-2 ve Liz-PA-5.....	117
Şekil 4.34.	Poliamidin SEM görüntüsü	117
Şekil 4.35.	PA-Zr nanokompzoitlerin FT-IR spektrumları.....	120
Şekil 4.36.	LizZrPA nanokompozitlerin DTA termogramı.....	121
Şekil 4.37.	LizZrPA nanokompozitlerin TGA termogramı.....	121
Şekil 4.38.	LizZrPA nanokompozitlerin DSC termogramı.....	122
Şekil 4.39.	LizPAZr nanokompozitinin SEM görüntüleri Liz-Zr-PA1 ve PA2 ve Zr dağılımı.....	122
Şekil 4.40.	LizPAZr nanokompozitlerinin Zr dağılımı.....	123
Şekil 4.41.	LizPAZr- nanokompozitlerin dielektrik sabitleri.....	124
Şekil 4.42.	LizZrPA-1 den LizZrPA-5 e kadar olan nanokompozitlerin kapasitans (C) değişimi.....	124
Şekil 4.43.	Tabakalı kilin APS ile Modifikasyonu.....	126
Şekil.4.44.	Organik olarak modifiye edilen kil mineralinde oluşan etkileşimlerin genel gösterimi.....	126
Şekil 4.45.	Kil ve poliamidin amino grubu arasında oluşabilecek olası etkileşimler (a) protonlanmamış amino ile değişebilir katyon arasındaki etkileşim (b) Protonlanmış amino ile kilin tabakası arasındaki olası etkileşim.....	127
Şekil 4.46.	Kil ve poliamidin karboksilik ucu arasındaki olası etkileşimler (a) –COOH hidrojeni ile dış düzlem tetrahedral tabaka oksijeni arasındaki etkileşim (b) –COOH karbonil grubu oksijeni ile değişebilir katyon arasında oluşabilecek etkileşim (c) –COO ⁻ karboksilat anyonu ile değişebilir katyolar arasındaki etkileşim.....	128
Şekil 4.47.	Kil galerileri içerisinde tek veya iki kuyruklu sürfaktan ve poliamid-silikat etkileşimlerinin şematik gösterimi.....	128
Şekil 4.48.	a) Saf ve b)Modifiye (MMT) Bentonitin SEM Görüntüleri..	129
Şekil 4.49.	PA-MMT nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları.....	130
Şekil 4.50.	PA-MMT nanokompozitlerin TGA termogramları.....	130
Şekil 4.51.	PA-MMT nanokompozitlerin SEM Görüntüleri a) PA, b) PA1/MMT 99/1 c) PA1/MMT 97/3 d) PA1/MMT 95/5 e)	

	PA1/MMT 90/10, f) PA1/MMT 85/15.....	131
Şekil 5.1.	Tez kapsamında kullanılan polimerik-nanomalzeme hazırlama yöntemi.....	132
Şekil 5.2.	(A) Krizotil, (B) Krizotil-PA nanokompozitine ait SEM görüntüleri.....	133
Şekil 5.3.	(A) Pirofillit, (B) Pirofillit-PA nanokompozitine ait SEM görüntüleri.....	133
Şekil 5.4.	(A) Poliamid, (B) PA-MMT nanokompozitlerine ait SEM görüntüleri.....	134
Şekil 5.5.	(A) POSS, (B) POSS-PA nanokompozitine ait SEM görüntüleri.....	135

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Polimerik nanokompozitlerin karakteristik özellikleri.	2
Çizelge 1.2.	Kil-polimer nanokompozitlerinde (PCN) kullanılan bazı polimerler.....	5
Çizelge 1.3.	Termoplastik ve termoset polimerlerin özelliklerinin karşılaştırılması.....	45
Çizelge 1.4.	Termoset temelli nanokompozit örnekleri.....	46
Çizelge 1.5.	Elastomer temelli nanokompozit örnekleri.....	46
Çizelge 3.1.	Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.....	68
Çizelge 3.2.	Viskozite ölçümünde kullanılan çözelti miktarları.....	77
Çizelge 3.3.	Tez kapsamında kullanılan GPC standartlarına ait molekül ağırlığı (Mn, Mw, Mz) alıkonulma hacmi (Vr), viskozite(η) ve heterojenlik indeksleri (PDI).....	79
Çizelge 4.1.	POSS-NH ₂ 'nin ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları....	91
Çizelge 4.2.	POSS-PA nanokompozitlerin genel özellikleri.....	103
Çizelge 4.3.	Poliamid-Titan nanokompozitlerinin FTIR spektrumları.....	112
Çizelge 4.4.	Liz-PA-Ti nanokompozitlerinin termal özellikleri.....	113
Çizelge 4.5.	PA-Ti nanokompozitlerin bileşim analizi.....	116
Çizelge 4.6.	PA-Zr nanokompozitlerinin bileşim analizi.....	118
Çizelge 4.7.	PA-Zr nanokompozitlerin termal özellikleri	119
Çizelge 4.8.	Poliamid-kil nanokompozitlerinin bileşim analizleri	125

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

PN	Polimer Nanokompozit
MMT	Montmorilonit
CNF	Karbon Nanofiber
PCN	Polimer Kil Nanokompozit
CEC	Katyon Değiştirme Kapasitesi
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskop
WAXD	Geniş Açılı X-Işınımı Kırınımı
XRD	X ışını Kırınımı
POSS	Poliheral Oligomerik Silseskioksan
EAcAc	Etil Asetoasetat
PDMS	Polidimetil Siloksan
TEOS	Tetraetoksi Orto Silikat
DMF	Dimetil Formamit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
SAXS	Küçük Açılı X-Işınları Saçılması
TGA	Termogravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DMTA	Dinamik Mekanik Termal Analiz
SPM	Taramalı Duyarga Mikroskop
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskop
STM	Taramalı tünel Mikroskop
TG	Termogravimetri
GPC	Jel Permeasyon Kromatografi
HPLC	Yüksek Basınç Sıvı Kromatografi
PA	Poliamid
T _g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
T _m	polimerin Erime Sıcaklığı
T _d	Termal Bozunma Sıcaklığı
NMP	N-Metil-2-Pirolidon
DMSO	Dimetil Sülfoksit
VE	Vinil Ester
DDM	Diaminodifenil metan
DGEBA	Glisidileterbifenol A
DMAC	N,N-Dimetil asetamit
THF	Tetrahidrofur
PAAM	Poliakrilamid
PAN	Poliakrilonitril
PI	Poliimid
PMMA	Polimetil metakrilat
PVP	Poli(vinil pirolidon)

i-PP	İzotaktik polipropilen
AIBN	Azoizobütiro nitril
n	Koordinasyon sayısı
z	Metal atomunun yükseltgenme basamağı
n-z	Metal atomunun doygunluk derecesi
h	Hidroliz oranı
PDMS	Poli(dimetil siloksan)
η_r	Bağıl viskozite
η_{sp}	Spesifik viskozite
c	Derişim
$[\eta]$	Limit viskozite
V_r	Alıkonma hacmi
PDI	Heterojenlik indeksi
TPP	Tri fenil fosfit
E_a	Aktivasyon enerjisi
B	Frekans faktörü
R	Gaz Sabiti
b	Isıtma hızı
ϵ	Dielektrik sabiti
BMI	Bismaleimid
APS	3-Amino propil trietoksi silan

1.GİRİŞ

Günümüzde gelişen teknolojinin artan ihtiyaçlarına cevap verebilecek daha üstün materyallerin arayışı sürekli olarak artmaktadır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda hibrit materyaller hem inorganik hem de organik materyallerin özelliklerini bir arada taşıdıkları için oldukça önemlidir. Hibrit materyallerde organik kısım olarak polimerlerin kullanılması ürüne esneklik, hafiflik ve kolay işlenebilirlik sağlamaktadır. Polimer olarak poliamitler gibi bir ileri teknoloji polimerinin kullanılması elde edilen üründe termal, mekanik ve kimyasal dayanım söz konusu olur. İnorganik matris olarak ise metaller ve seramikler kullanılabilir. Ancak seramik türevli materyallerin matris olarak kullanılması ürüne düşük termal iletkenlik, oksidasyona dayanım ve düşük yoğunluk gibi pek çok özelliğide beraberinde getirir.

1.1.Polimer Nanokompozitler

Polimer nanokompozitler (PN) polimerik malzeme (termoplastik, termoset veya elastomer) ve nano ölçekli pekiştiriden oluşur. Nanomalzemenin nanometrik boyutta ve en az bir boyutlu olması gereklidir. Polimer nanokompozitlerin mekanik, gaz geçirgenlik, termal kararlılık, alev geciktirme gibi özellikleri, kendilerine göre üstünlük gösterir. Polimer nanokompozitlerin özelliklerini etkileyen en önemli etkiler: [1-7]

- Sentez metodu : in-situ polimerizasyon, emülsiyon polimerizasyon, çözücü ile karıştırma, melt karıştırma v.b. teknikler
- Polimer nanokompozit morfolojisi
- Nanoparçacık türü ve yüzey özellikleri
- Polimer matrisinin özellikleri: molekül ağırlığı dağılımı, kristallliği, polimer kimyası (termoplastik veya termoset)

Polimer nanokompozitler için iyileştirilen özellikleri ve istenmeyen durumlar Çizelge 1.1 de verilmektedir.

Çizelge 1.1. Polimerik nanokompozitlerin Karakteristik Özellikleri

İyileştirilen Özellikler	İstenmeyenler
Mekanik Özellikler (gerilme, sertlik v.b)	Viskozite artışı (işlem zorluğu)
Gaz Geçirgenlik	Dağılma zorlukları
Alev Geciktiricilik	Optik özellikler
Boyut Kararlılığı	Çökelti
Isıl Genleşme	Siyah renklenme
Isıl İletkenlik	
Aşınma Direnci	
Kimyasal kararlılık	
Pekiştirme	

1.2.Farklı Nanoparçacıklar

Polimer matris ile etkileştirilecek ve ticari olarak üretilen polimerik nanoparçacıkların farklı türleri bulunmaktadır. Uygulama alanına göre, araştırmacılar hangi tür nano parçacığın istenilen özelliği göstereceğini bilmek durumundadır. Polimerik nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan nanoparçacıklar: [8-14]

- Kil (montmorilonit MMT kili)
- Karbon nanofiber (CNF)
- Karbon Nanotüpler (çok duvarlı MWNT, küçük yarıçaplı SDNM ve tek duvarlı SWNT)
- Nanosilika
- Nanoaluminyum oksit (Al_2O_3)
- Nanotitan oksit (TiO_2)
- Diğerleri

1.3. Polimer-Kil Nanokompozitler (Polymer-Clay Network, PCN)

Kilin tabakalı yapısı çok uzun yıllardır bilinmesine rağmen, polimer-kil nanokompozitlerin hazırlanması son yıllarda ivme kazanmıştır. Özellikle malzeme hazırlamada farklı killer nanokompozitler hazırlamak için denenmiştir. Toyota araştırma grubu naylon-6 –montmorilonit kil hibriti hazırlayarak, mekanik özelliklerini incelemiştir [15]. Bu malzemeler otomotiv sanayisinde kullanım alanı bulmuştur. Naylon-6-kil nanokompozit malzemelerin mekanik ve ısı özelliklerinin polimere göre iyileştirildiğini göstermişlerdir. Bu tür nanokompozitlerin, gerilme dayanımları yüksek, su adsorpsiyonu düşük, düşük gaz geçirgenliği ve düşük termal genleşme katsayıları vardır. Kil-polimer sistemlerinde kullanılan başlıca polimerler; polipropilen [16], poli(ε-kaprolaktam) [17], poli(etilenoksit) [18], poli(metilmetakrilat)[19], polistiren [20], poliimit [21], polilester [22], ve epoksi ağyapı [23] dır.

İn situ (eş zamanlı) polimerleşme, PCN hazırlamada kullanılan yöntemlerden biridir. Bu tepkimede, monomer organik olarak modifiye edilen tabakalı yapılar arasına interkale edildikten sonra uygun yöntemlerle polimerleştirilir.

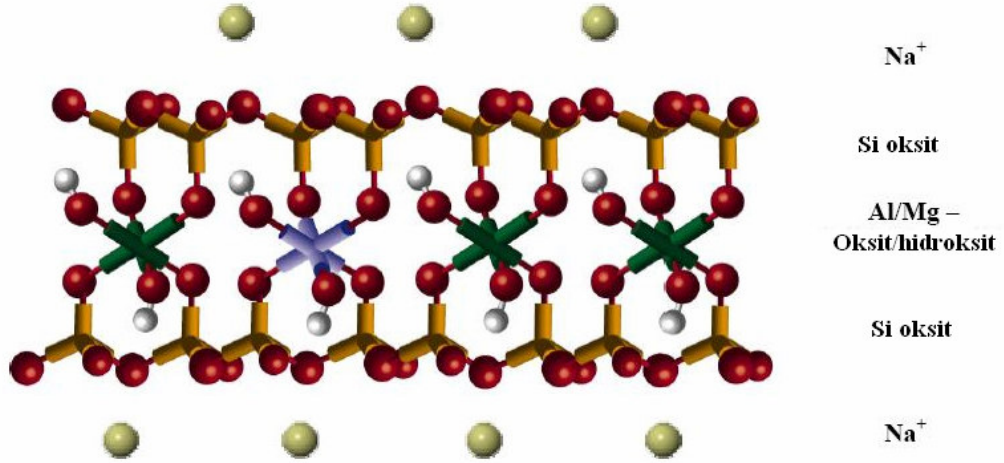
1.4.Tabakalı silikatların yapısı

Polimer-kil nanokompozitlerin hazırlanmasında yaygın olarak tabakalı silikatlar kullanılmaktadır. Tabakalı silikatlar 2:1 filosilikatlardır. Kristal yapıları Şekil 1.1 de verildiği gibi tabakalı olup iki tetrahedral yapının alüminyum veya magnezyum hidroksit içeren oktahedral tabaka ile yapılaşmasından oluşmuştur. Tabaka kalınlığı yaklaşık olarak 1nm olup, tabakalı silikatların cinsine bağlı olarak 30nm kadar olabilmektedir. Ara tabakalardaki iyonların farklılığı negatif yük oluşturmakta ve bu yüke eşdeğer yük alkali veya toprak alkali metallerle galeriler içerisinde sağlanmaktadır. Tabakalı silikatların bu nedenle özelliklerini belirleyen en önemli özellik katyon değiştirme kapasitesi (CEC) ile verilmektedir. CEC değeri farklı yöntemlerle belirlenmektedir ve meş-g/100g olarak verilmektedir. Bu yük tabakadan tabakaya değişkenlik gösterir ve tüm kristal içerisinde ortalama değer olarak verilir. Montmorilonit (MMT), hektorit, sepiyolit, ve saponit çoğunlukla kullanılan tabakalı yapılardır. Tabakalı yapılar iki tür yapılaşım gösterirler tetrahedral süstitüye ve oktahedral süstitüye. Tetrahedral süstitüye durumunda, negatif yük silikat tabakaların

yüzeyinde oluşmaktadır bu nedenle polimer matris bu yapılarla oktahedral yapılara göre daha fazla tepkir. Polimer ve tabakalı silikatlar fiziksel olarak karıştırıldığında nanokompozit oluşturmazlar. Bu oluşumda daha çok karışım (blend) oluşur ve kesin birbirinden ayrılan faz grupları meydana gelir. Birbiri içerisinde karışmayan sistemlerde, daha çok dolgulu polimerler çok zayıf fiziksel etkileşimlerin anorganik ve organik fazlar arasında oluşması ile meydana gelirler ve oluşan ürünün mekanik ve termal özellikleri zayıf olur. [24-28] Çizelge 1.2’de kil-polimer nanokompozitlerde kullanılan bazı polimerler verilmiştir.

Çizelge 1.2. Kil-Polimer Nanokompozitlerde (PCN) Kullanılan Bazı Polimerler

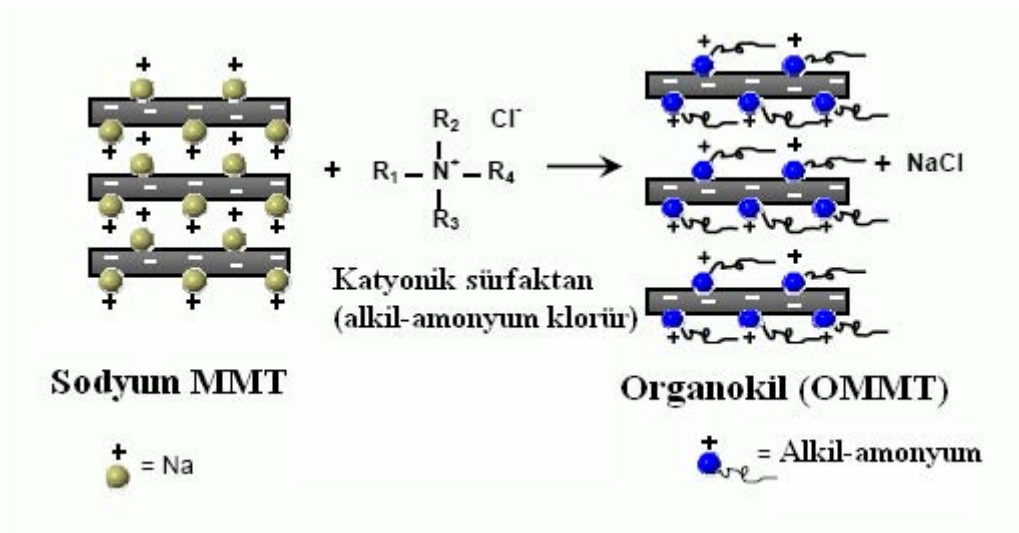
İsim	Tekrar eden ünite
Poliakrilamid (PAAM)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---C---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Poliakrilonitril (PAN, orlon, Creslan)	$\begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH---} \end{array}$
Poliamid (Nylon)	$\text{---C(=O)---R---C(=O)---NH---R'---NH---}$
Polianilin	$\text{---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---NH---}$
Poliimide (PI)	$\text{---N---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---N---Aryl---}$
Poli(metilmetakrilat) (PMMA)	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---C---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Polistiren	$\text{---CH}_2\text{---}\langle\text{C}_6\text{H}_5\rangle\text{---CH---}$
Poliüretan	$\text{---C(O)---O---R---O---C(O)---NH---R'---NH---}$
Poli(vinilpirolidon) (PVP)	$\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C=O} \end{array}$
Epoksi monomer (Epon-828)	$\text{CH}_2\text{---CHCH}_2\text{O} \left[\text{---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---C(CH}_3)_2\text{---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---OCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{O} \right]_n \text{---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---C(CH}_3)_2\text{---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---GCH}_2\text{CHCH}_2\text{---O}$



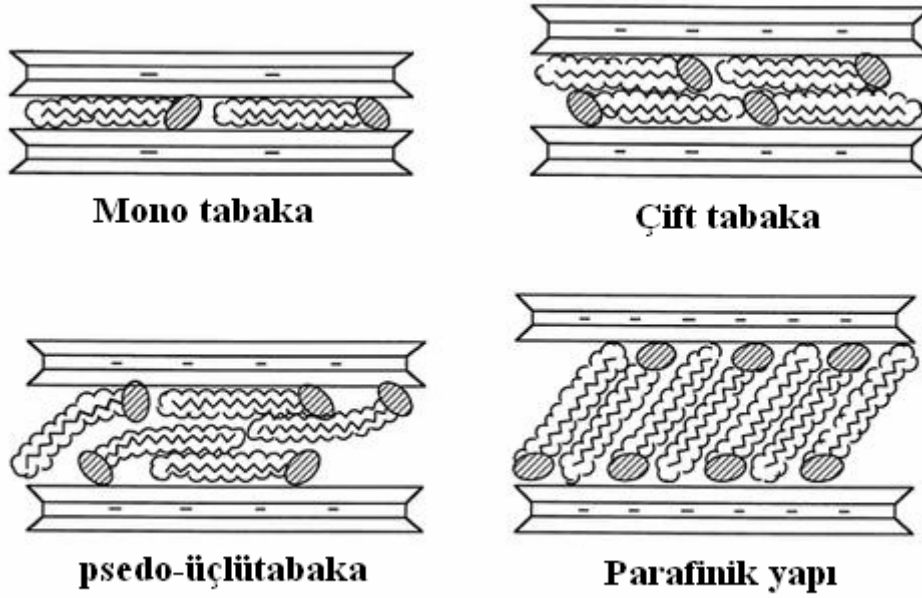
Şekil 1.1. Sodyum montmorilonitin yapısı

Polimer ve kil arasındaki kuvvetli etkileşimler tabakalı yapıların hidrofilik yapılması ile elde edilirler. Polimer matrisleri ile kil gruplarının karışabilmesi için galerilerde bulunan iyonların katyonik sürfaktanlar (primer, sekonder, tersiyer ve quaterner alkil amonyum veya alkilfosfonyum katyonları) ile değişimi gereklidir. Alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonları organosilikatlarda yüzey enerjisini azaltırlar ve polimer matrisin ıslatabilirliğini artırılar, bunun sonucunda daha büyük iç tabaka elde edilir. Buna ek olarak, alkilamonyum grupları polimer matris ile tepkiyecek işlevsel gruplar sağlarlar. Bazı durumlarda monomerler iç etkileşim ile yapıya girer ve daha sonra uygun yöntemlerle polimerleştirilerek nanokompozitler elde edilirler [29-32].

Alkil grupların tanımlanmasında kullanılan geleneksel teknik X-ışınları kırınım (XRD) tekniğidir. Paketlenme yoğunluğu, sıcaklık ve alkil zincirlerinin uzunluğu Şekil 1.2 de verildiği gibi silikat tabakasına göre paralel olarak mono, veya çift tabaka olabildiği gibi farklı yönelmeler şeklinde de olabilir.



(a)



(b)

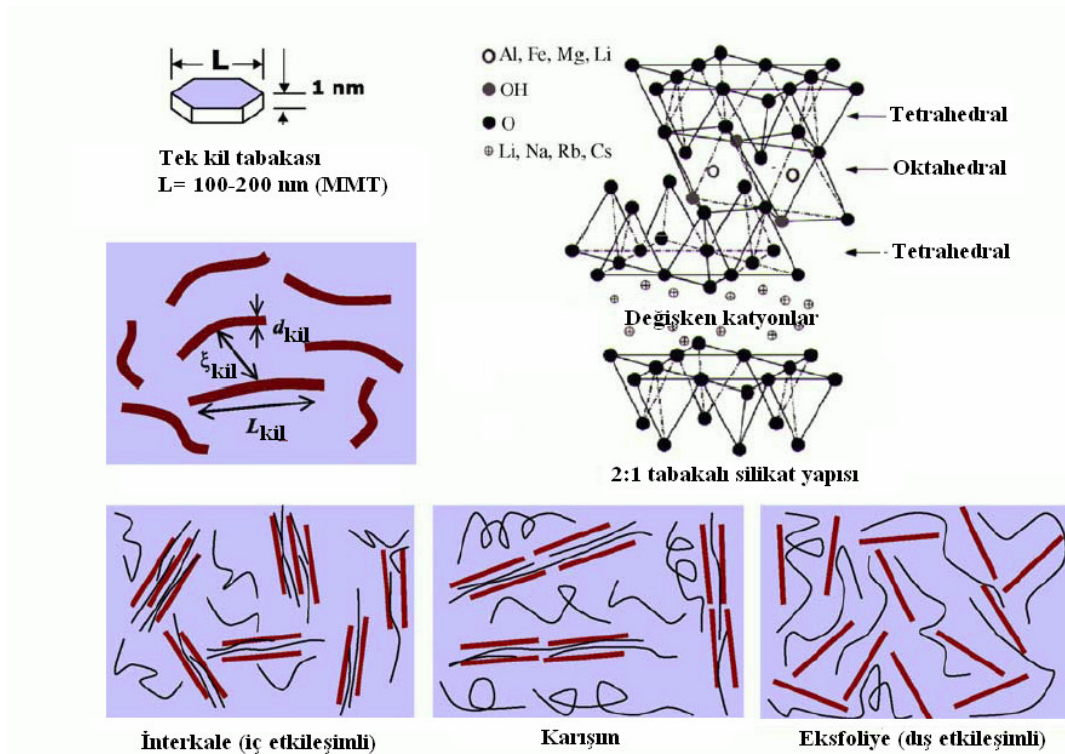
Şekil 1.2. (a) Alkilamonyum iyonlarının tabakalı yapılarda farklı tabaka yüklerine göre etkileşimleri, (b) yönelimleri [33].

1.5. Nanokompozit tipleri

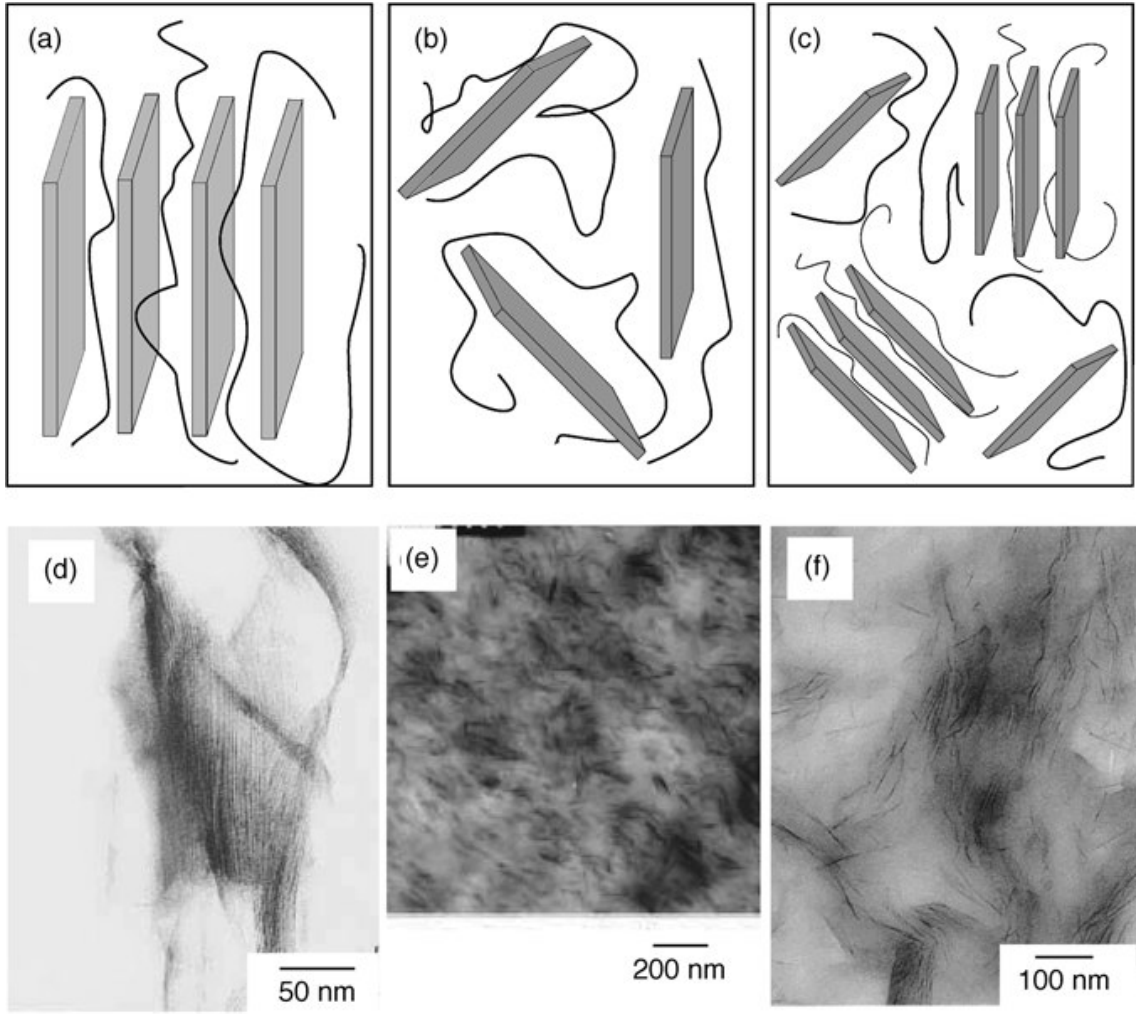
Genellikle tabakalı silikatlarda tabaka kalınlığı yaklaşık 1nm dir. Doğru şekilde polimer içerisinde dağıtılan tabakalı silikatlar yüksek yüzey alanına neden olduklarından

polimer-dolgu etkileşimini artırır. Bu etkileşimin kuvvetine bağlı olarak polimer matris ve tabakalı yapılar arasındaki etkileşim üç tür nanokompozit oluşumuna neden olurlar. (Şekil 1.3. ve 1.4) [34-38]

- İnterkale (iç etkileşimli) nanokompozitler: Bu tür yapılarda, polimer matrisin tabakalı yapıya girmesi kil:polimer oranından bağımsız gerçekleşir. İç etkileşimli nanokompozitlerde ara tabakalardaki polimer birkaç molekül tabakasını geçemez. Bu yapılar daha çok seramik malzemelere benzerler.
- Karışım nanokompozitler: Bu tür yapılarda interkale ve flokküle yapılar birlikte gözlenir. Uç grupların işlevselliği nedeniyle silikat tabakaları bazen flokküle olabilir.
- Eksfoliye (dış etkileşimli) nanokompozitler: Bu tür yapılarda, kil tabakaları polimer matrisi tarafından tamamen sarılmakta ve birbirinden ayrılmaktadır. Genellikle nanokompozitdeki kil miktarı, interkale yapıya göre daha azdır. (Şekil 1.5)



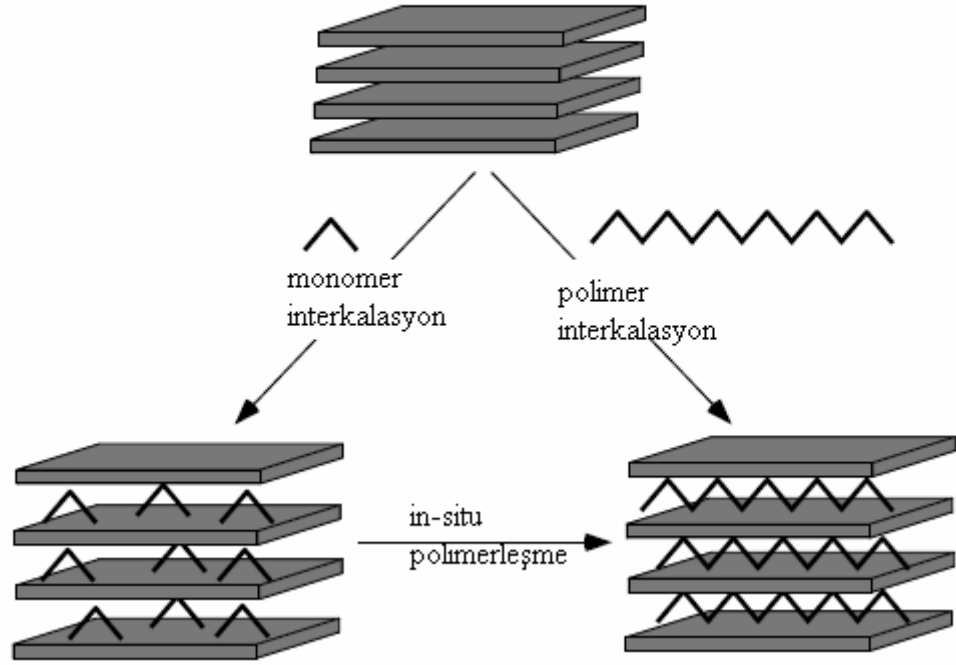
Şekil 1.3. Termodinamiksel olarak olabilir polimer-tabakalı silikat nanokompozitlerin şematik gösterimi [39]



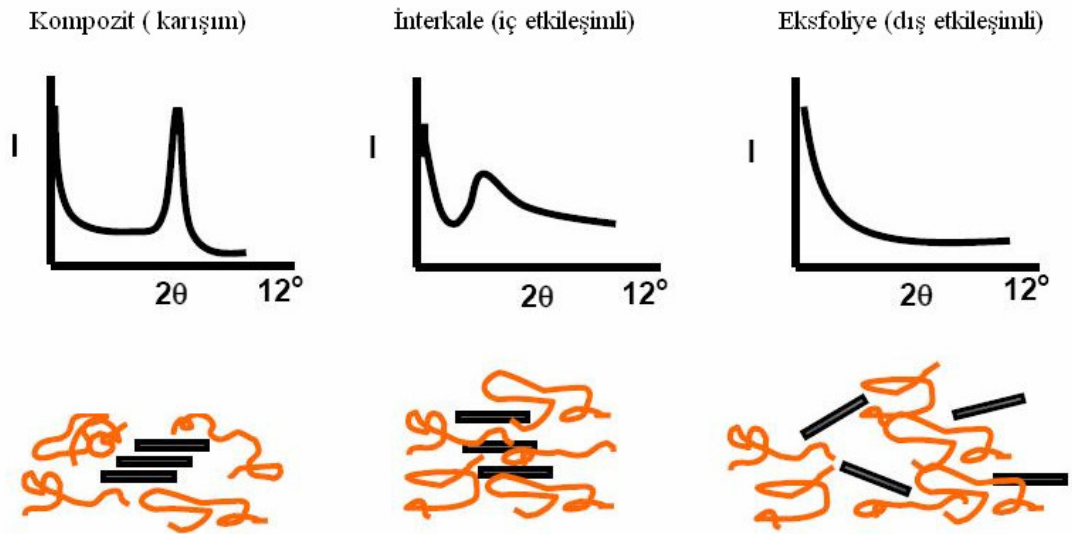
Şekil 1.4. Polimer-kil ağyapılarının (PCN) şematik gösterimi (a) interkale, (b) eksfoliye, (c) Karışım, (d) İnterkale PS-hektorit, (e), eksfoliye Nylon-MMT, (f) Karışım epoksi-MMT (%10 kil) [40-43]

1.6. Nanokompozitlerin Yapısal Tanımlanması

Nanokompozitlerin yapıları genellikle WAXD analiz, transmisyon elektron mikroskop (TEM), ile yapılmaktadır. Ancak, SEM ve XRD teknikleri de yaygın olarak kil-polimer nanokompozitlerin yapısal analizinde kullanılmaktadır. Şekil 1.6 da farklı yapılardaki kil-polimer nanokompozitlerin XRD kırınımları verilmektedir.



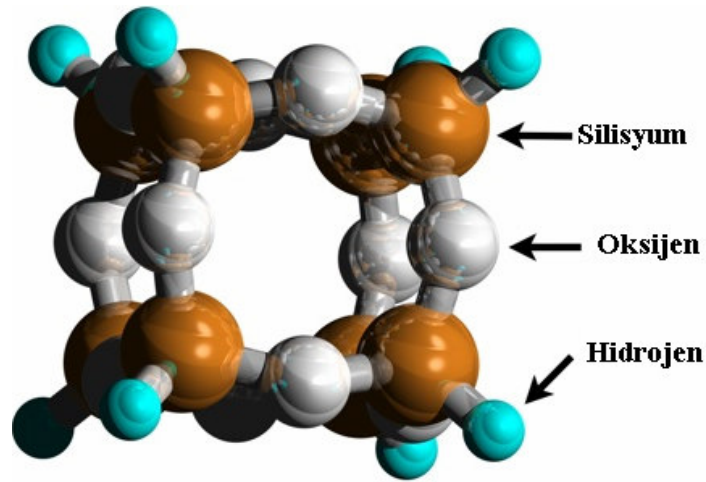
Şekil 1.5. İç etkileşimli (interkale edilmiş) Polimer-Kil Nanokompozitlerin Hazırlanması



Şekil 1.6. Üç tip kil-polimer nanokompozitin XRD difraksiyonu [39]

1.7. Polihedral oligomerik silseskioksan (POSS)

Polihedralsilseskioksan (POSS) (Şekil.1.7) nanometrik boyutta üç boyutlu nanofaz için verilebilecek en iyi örneklerdendir. Silseskioksan terimi bir buçuk anlamına gelen “*sesqui*” teriminden türetilmiştir. Genel formülü $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ olup her silikon için $\frac{1}{2}$ oksijen vardır. “*ane*” takısı hidrokarbon grubunu simgeler (R= alkil, alkilen, aril veya arilen grupları v.b.) . “*polyhedral*” terimi ise kafes veya polihedral yapıyı gösterir.

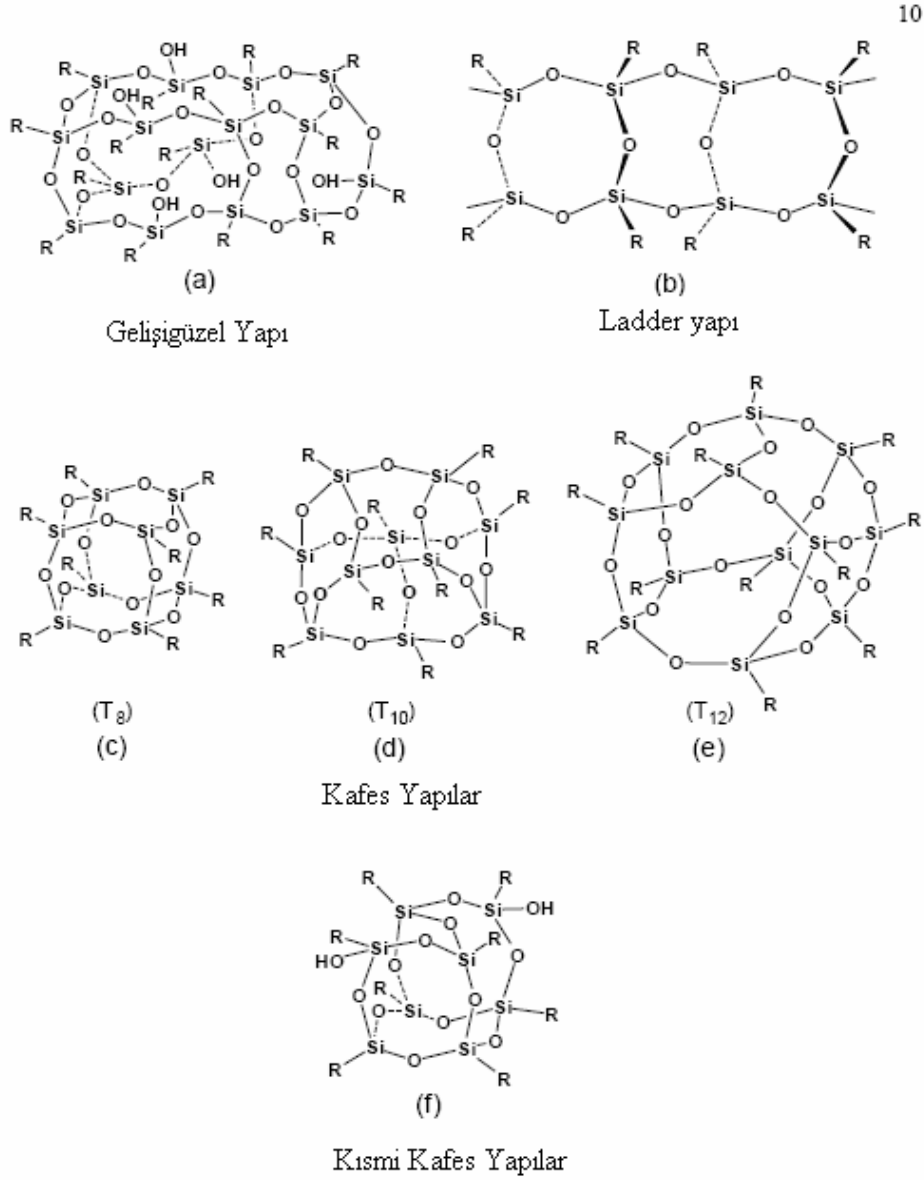


Şekil 1.7. Polihedralsilseskioksan (POSS) Molekülü

Silseskioksan farklı yapılarda olabilir [44] örneğin, ladder (basamaklı) yapılar, kafes yapı, kısmi kafes yapı [45-51]. Şekil 1.8. de bu yapılar verilmektedir. Bunlar arasında POSS yapısal olarak çok iyi tanımlanmış kafes yapıdır ve yapısında silisyum/oksijen kafes (anorganik kısım) ve işlevsel hidrokarbon grubu içerir (organik kısım) ve bu organik kısım köşelerden silisyum atomuna bağlanmıştır. Tam veya kısmen kondense POSS bileşikleri Şekil 1.7(c-f) hazırlanmıştır. İlk kapalı-kafes POSS bileşikleri, $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_n$, Scott [52] tarafından izole edilmiştir ve açık-kafes POSS “*triol*” Brown ve Vogt tarafından karakterize edilmiştir [53].

POSS nano fazlar hafif, yüksek başarımli hibrit nano kompozitlerin hazırlanması için tasarlanmıştır. POSS-güçlendirilmiş nanokompozitlerde başarım bölgesi, polimer ve seramik bölgenin arasındadır. POSS yapıların en önemli iki özelliğinden ilki, kimyasal

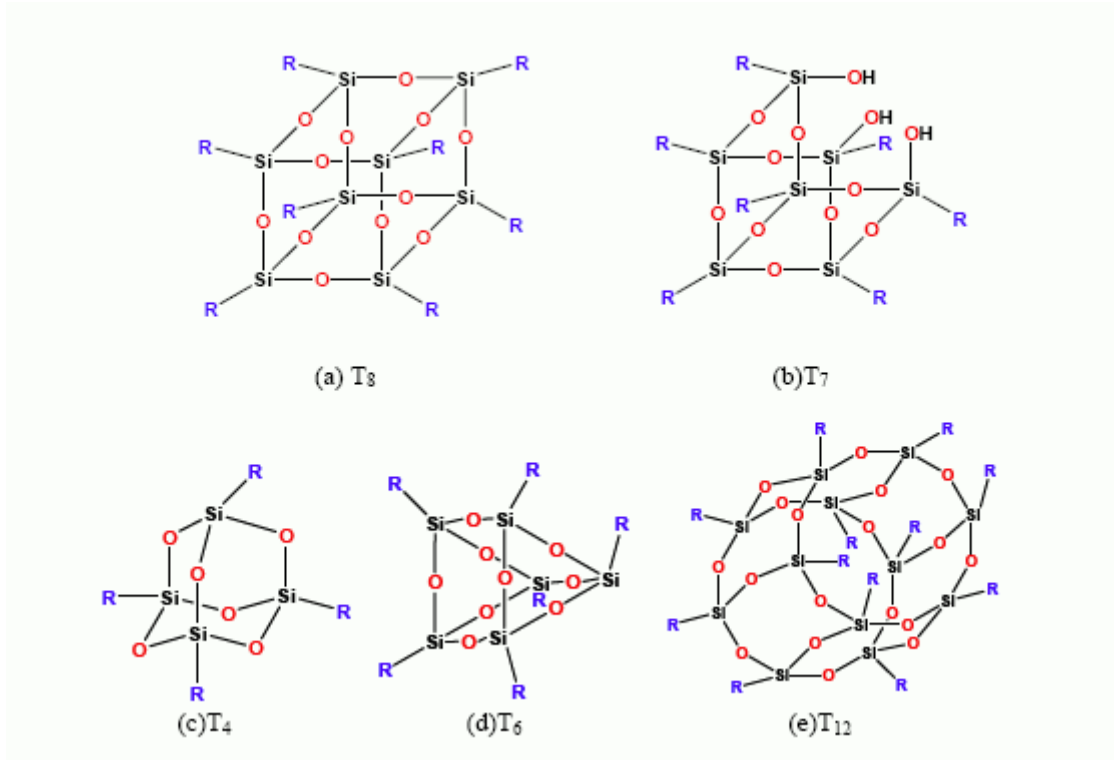
bileşiminin hibrit olması ve $(\text{RSiO}_{1.5})$ ile silika (SiO_2) ve silikon (R_2SiO) arasında özellik göstermesidir. İkincisi ise, POSS moleküllerinin yaklaşık 1-3 nm büyüklük aralığında olmasıdır. Bu büyüklükteki POSS molekülü moleküler boyutta tüm polimerik yapıların zincirlerinin arasına çok rahat girebilmekte ve polimer matrisi buna bağlı olarak güçlendirmektedir [54].



Şekil 1.8. POSS Yapılar

POSS molekülleri anorganik silisyum ve oksijen kafesten $(\text{SiO}_{1.5})_x$ ($x = 8, 10$ veya 12) den oluşur ve genellikle T_8 , T_{10} ve T_{12} kafesleri (Şekil1.9) olarak adlandırılırlar. Bu

moleküller aynı zamanda organik fonksiyonel grup da (fenil, izobütil, -OSiMe₂OPh vb.) içerirler. POSS molekülleri, silika parçacıklarının en küçük boyuttaki analogları gibi düşünülebilir. Ancak, POSS molekülleri silikat ve diğer silisyumlu bileşiklere göre ya tepkin olmayan bir organik fonksiyonel grup ya da tepkin organik fonksiyonel grup içerir. Bu gruplar POSS molekülünün çözünürlüğünü artırır ve işlevsel bu uç grupların polimerleştirilmesi veya aşılama da kullanılmasını sağlar. POSS moleküllerini önemli bir kısmı [55-59] Amerikan Hava Kuvvetleri Edwards laboratuvarında , diğer büyük bir kısmı da Hybrid Plastics Company [60] tarafından hazırlanmıştır.



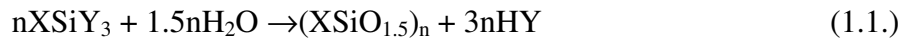
Şekil 1.9. POSS molekülünün çeşitli kafes yapıları

Farklı POSS kimyasalları hazırlanmıştır. POSS molekülü bir veya birkaç tepkin organik grup işlevselliği içerebilmektedir. Bu nedenle POSS molekülleri bilinen polimerlere kopolimerizasyon [61-67], aşılama [64-68], veya karıştırma [69] ile ilave edilebilmektedir. POSS güçlendirilmiş nanokompozitler ısı dayanımları nedeniyle yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir [70], oksidasyon kararlıdır [71], mekanik özellikleri yüksektir [72], alev alma özelliği azdır [73], açığa çıkan ısı miktarı azdır [74] ve işlem viskoziteleri düşüktür [75]. Metakrilat, stiren, norbornen, etilen, epoksit ve

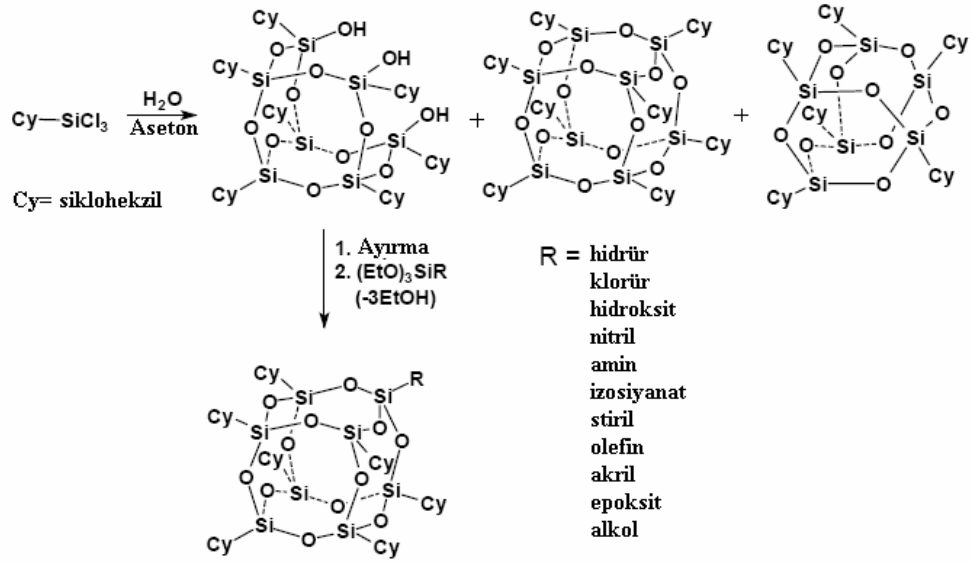
siloksanların termoplastik ve termoset özellikleri POSS molekülleri kullanılarak iyileştirilmiştir.

Kıl ve karbon nano fiberleri veya nanotüpleri çoğunlukla polimerik matris içerisinde dağıtılırlar. Ancak, POSS kimyasalları kimyasal olarak matrise bağlanabilirler. Bunun yanı sıra POSS monomerleri diğer monomerler içerisinde çözülerek daha sonra kopolimerleşmede kullanılırlar. POSS molekülleri kullanılarak polimer eldesinde POSS monomerleri kullanılabilir. Polimerleşme de karşım entropisi düşer ve POSS molekülleri faz ayırımına neden olabilir veya polimerik yapıya ulaşmadan faz olarak ayrılır. POSS molekülleri aynı zamanda polimerik zincirde faz ayırımına neden olabilir.

POSS bileşiklerinin sentez metotları Voronkov ve arkadaşları [76] tarafından geniş olarak incelenmiştir. Feher ise 2000 yılına kadar olan gelişmeleri yayınlamıştır [77]. Li ise mono işlevsel ve çoklu işlevsel POSS monomerlerini ve polimerlerini derlemiştir [78]. POSS ve türevlerinin sentezlenmesi için iki ana yol vardır. Birinci yolda, Si-O-Si bağları polihedral kafes çerçevesinde birleşir ve polihedralsilseksioksan $XSiY_3$ tipi ($X=CH_3$, fenil veya vinil v.d. ve $Y=Cl, OH$ veya OR) oluşur (Eşitlik 1.1.).

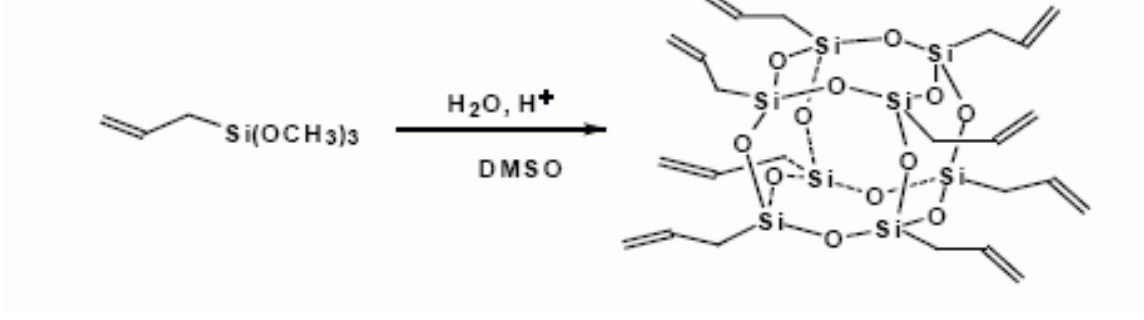


İkinci genel yolda ise, silisyum atomu üzerindeki süstitüentler manipüle edilir, yani silisyum atomuna yapıda köşeden bağlı olan organik işlevsel gruplar kullanılır. Bu tür organik işlevsel gruplar farlılık göstermektedir. Ancak bu süstitüentler genellikle alkol ve fenoller, alkoksi silanlar, klorosilanlar, epoksitler, esterler, fluroalkiller, halojenürler, izosiyanatlar, metakrilat ve akrilatlar, alkil ve sikloalkil grupları, nitriller, norborniller, olefinler, fosfinler, silanlar, silanoller ve stirenler olup kafes yapılı $[R(SiO_{1.5})_n]$ ($n=8,9$ veya 12) bileşiğe bağlıdırlar.



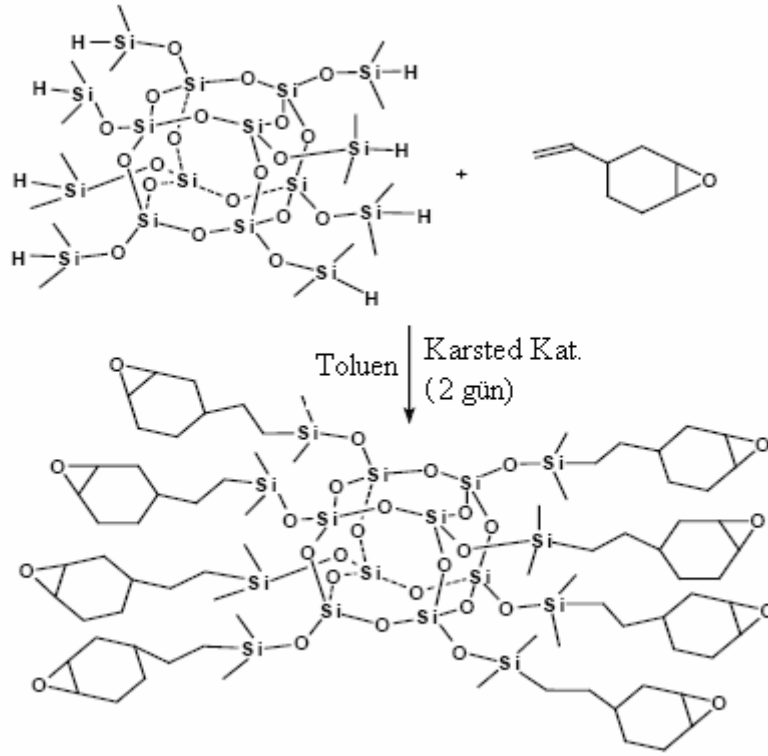
Şekil 1.10. Tek işlevsel POSS moleküllerinin sentezi

Tek işlevsel POSS türevleri , organoklorosilan bileşiklerinden hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri ile hazırlanırlar. Kısmen kondense silseskioksan hidroliz/kondenzasyon tepkimesini ana ürünüdür. Kısmen kondense silseskioksanın tepkin organosilan monomerleri ile kondense olması ile POSS türevleri elde edilebilmektedir [78]. Örneğin, sikloheksil-triklorosilan kontrollü olarak hidroliz/kondenzasyon tepkimesi Şekil 1.10 da verilmektedir. Bu tepkimede %45 heptamerik siloksan ve üç SiOH işlevsel grubu yanında %40 hekzamer ve %15 oktametik kapalı-küp silseskioksan elde edilmiştir. Kısmen kondense ürü diğerlerinden çözünürlük farkı nedeniyle kolaylıkla ayrılabilir, bu nedenle kolaylıkla ayrılan ürün içerisindeki üç kalan hidroksi grupları kullanılarak tam kondense POSS kafes, tepkin organosilikon monomerleri, örneğin trietoksisilan (TEOS) v.b. ile elde edilir. Özgün tepkin R işlevselliği hidrür, klorür, hidroksit, nitril, amin, izosiyanat, stiril ve olefin olabilir [79-85].



Şekil 1.11. Oktaallilsilseskioksan sentezi

Çok işlevsel POSS türevleri ya trialkoksisilanların ($R'Si(OR)_3$) veya triklorosilanların ($R'Cl_3$) hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri ile sentezlenir. “R” grubu işlevsel de olabilir. Bu tepkime ile okta-işlevsel POSS oluşturulur ($R'_8(SiO_{1.5})_8$ [72]). Örneğin, oktaallilsilseskioksan, alliltrimetoksisilan ($CH_2CHCH_2Si(OCH_3)_3$) kullanılarak Lee tarafından hidroliz ve kondenzasyon tepkimesi ile sentezlenmiştir [86] (Şekil 1.11). Diğer bir yaklaşımda, Pt ile katalizlenmiş alkenler veya alkinler ($HSiO_{1.5}$)₈ ve ($HMe_eSiOSiO_{1.5}$)₈ kafes yapılarının hidrosilasyon tepkimesi ile sentezlenirler [87-88] (Şekil 1.12). Bu durumda, ($HMe_2SiOSiO_{1.5}$)₈ verilen literatür yöntemine göre hazırlanmıştır [89-90].

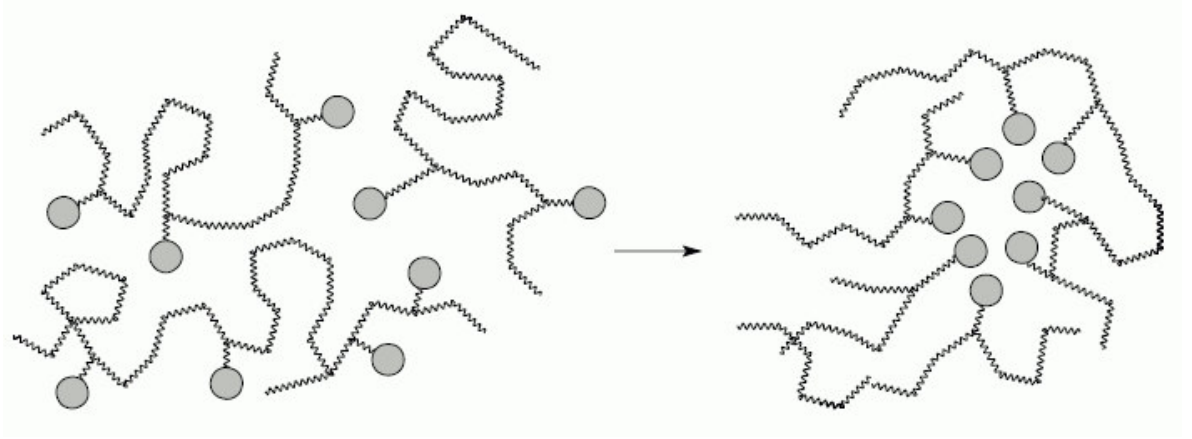


Şekil 1.12. Okta(etilsikloheksilepoksitdimetilsiloksi)silseskioksan sentezi

POSS modifiye nanokompozitler çok iyi mekanik ve ısı özelliklerinden dolayı son yıllarda oldukça ilgi çekmiştir [90-118]. Genelde, üç tip POSS-modifiye polimerler, polimerler içerisine dağıtılmış ve nanokompozitler elde edilmiştir. Tek ve çoklu işlevsel POSS-modifiye polimerler ve çok işlevsel POSS-modifiye polimerler içerisine dağıtılırlar. POSS molekülündeki işlevsel grubun tipi ve tepkinliğine bağlı kalarak, POSS kafes yapılar polimer matris içerisine kimyasal kopolimerizasyon ve fiziksel karıştırma ile yerleştirilirler.

POSS molekülleri fiziksel olarak polimer matris içerisine kovalent bağlanma olmaksızın fiziksel karıştırma ile dağıtılırlar. POSS-POSS etkileşimi POSS moleküllerini matris içerisindeki topaklaşmasını etkiler. Ancak, POSS molekülleri organik monomerlere kopolimerizasyon ile bağlanarak kovalent yapı oluştururlar. POSS-polimer etkileşimi POSS-POSS etkileşimi ile yarışmalı olarak davranır ve POSS molekülleri polimerik zincirde askıda olmalarına rağmen topaklaşabilir. Bunun sonucunda mikro faz ayrışmaları gözlenir. POSS-modifiye nanokompozitler POSS kafesteki organik işlevsel gruptan doğrudan etkilenmekte ve bu olgu POSS-polimer

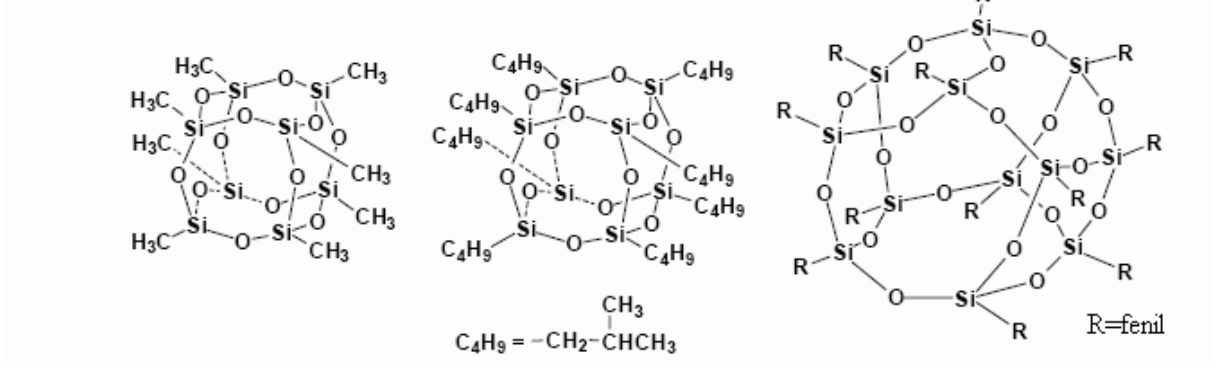
karışımını kontrol etmektedir. POSS kafes üzerindeki işlevsel grupların entalpik etkileşimlerinden, ve diğer monomer kalıntılarından etkilenir ve Tg değeri artar [59-62]. Bu etkileşim zayıf ise POSS molekülleri yapıda topaklaşır, buna rağmen Tg artar. Şekil 1.13 de verildiği gibi, POSS topakları kovalent karakterde olmayan çapraz bağlayıcılar gibi davranır. En iyileştirilmiş durum çok işlevsel gruplarla modifiye edilen polimerlerde gözlenir. Her POSS grubu birçok işlevsel grup içerdiğinden, bu işlevsel gruplarda matris içerisinde kovalent bağlanabilir.



Şekil 1.13. POSS topaklarının kovalent karakterde olmayan çapraz bağlayıcı gibi davranması

İşlevsel grup içermeyen POSS gruplarının fazlar arasında dağıtılması ile ilgili çok sayıda araştırma yapılmıştır. POSS molekülleri yapı içerisine eritilerek karıştırıldığından POSS topaklaşması daha çok karşılaşılan bir durum olarak görülmektedir. Fue [92] oktametil(T_8) POSS (Şekil 1.14) un izotaktik polipropilen (i-PP) içerisindeki kristalleşmesini incelemiş ve POSS moleküllerinin i-PP nin kristalleşme hızını artırdığını gözlemlemiştir. POSS miktarı % 30 olduğunda i-PP nin kristalleşme hızı azalmaktadır. Lee [119] vinil ester nanokompozitleri tepkin olmayan okta-i-bütil(T_8)POSS ve dodekafenil(T_{12}) POSS (Şekil 1.12) hazırlamıştır. Vinil ester içerisine POSS molekülleri yerleştirildiğinde Tg değeri değişmemiştir. Ancak,

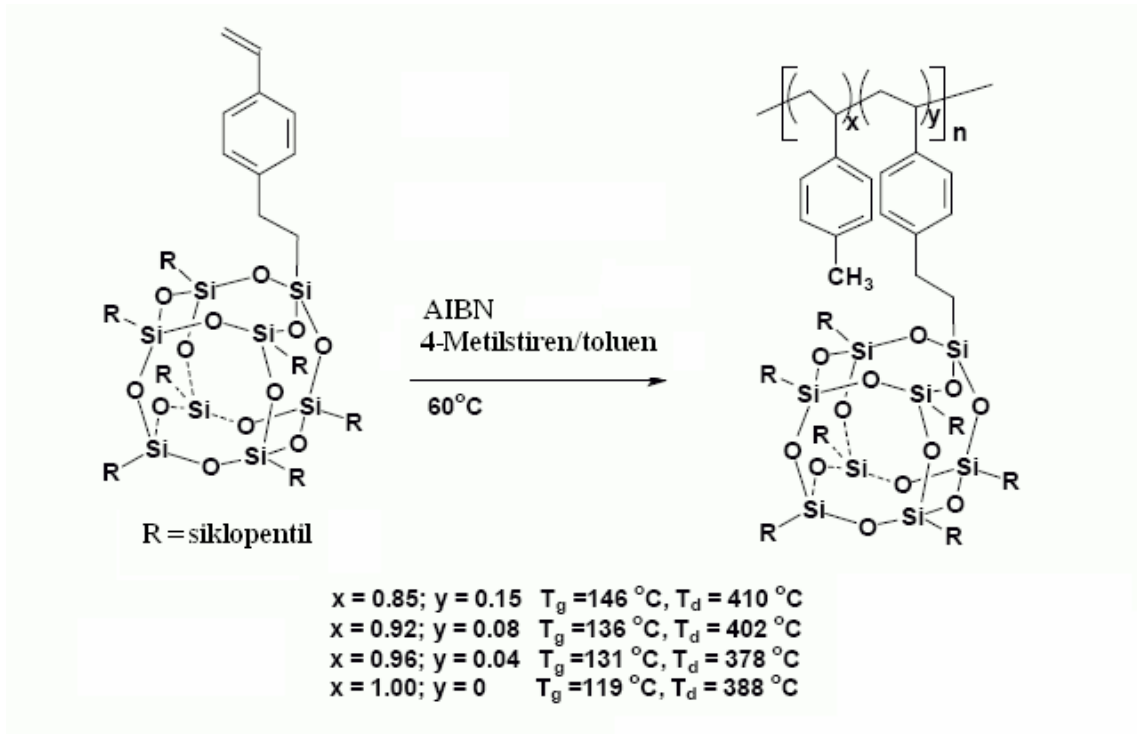
dodekafenil(T₁₂)POSS içerisindeki fenil gruplarının istenen etkileşimleri sonucu yüksek modüllü vinil ester nanokompozitleri hazırlanmıştır.



Şekil 1.14. İşlevsel olmayan POSS: oktametil(T₈)POSS, okta-i-bütıl(T₈)POSS ve dodekafenil(T₁₂)POSS

Tek işlevsel POSS molekülleri birçok kopolimer sisteminde ko-monomer olarak kullanılmıştır. Bu kopolimerlerin sentezi ve özellikleri literatürde verilmektedir. Stiril-POSS [120], metakrilat-POSS[121], norbornil-POSS [122], epoksi-POSS [123] ve siloksan-POSS kopolimerleri [124] çalışılmıştır.

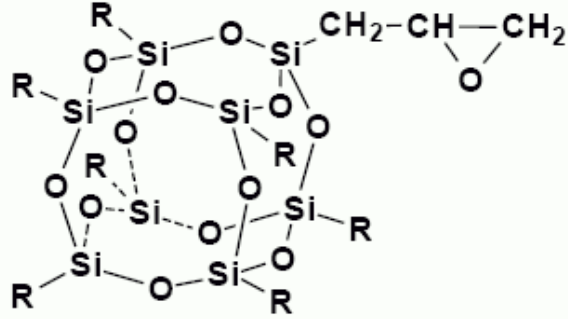
Haddad [80] ve arkadaşları mono stiril sübstitüye POSS bileşiğini, $\text{R}_7(\text{Si}_8\text{O}_{12})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ (R=siklopentil), sentezlemişlerdir. 4-metilstiren-ko-stiril POSS ve 4-metilstiren kopolimeri AIBN ile başlatılan serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlanmıştır (Şekil 1.15). Stiril-POSS monomerlerini polimetilstiren içerisine konulmasıyla camsı geçiş sıcaklığı “T_g “ve bozunma sıcaklığı “T_d “ artış göstermiştir. Örneğin, T_g ve T_d değerleri saf polimetilstirene (T_g=119°C ve T_d=388°C) göre yükselmiştir.



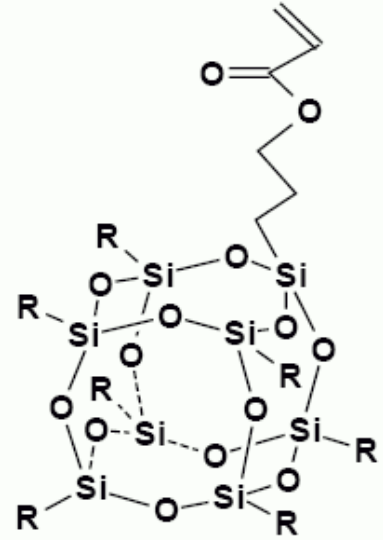
Şekil 1.15. Stiril-POSS ve 4-metilstirenin Kopolimerizasyonu

Lee ve arkadaşları [70] monofonksiyonel epoksi -POSS, $(\text{sC}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O})$ ile epoksi arasındaki etkileşimi termal özellikler açısından araştırmış ve ve %10 luk POSS katkısında Tg değerinde artış belirlenmiştir.

Zhang [94] metil metakrilat ile 3-metakrilopropil heptasiklopentil-POSS , $(\text{s-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{C}_2\text{H}_6\text{OCOCHCH}_2)$ (Şekil 1.16) arasındaki gelişüğüzel kopolimeri sentezlemiştir. Bu kopolimerler PS ve PMMA homopolimerleri ile karıştırılarak askıdaki POSS gruplarının faz ayrışması üzerine etkilerini incelenmiştir. İki homopolimer ve POSS kopolimeri arasındaki karışabilirliğin yarışmalı olduğu gözlenmiştir.



R = Siklohekzil

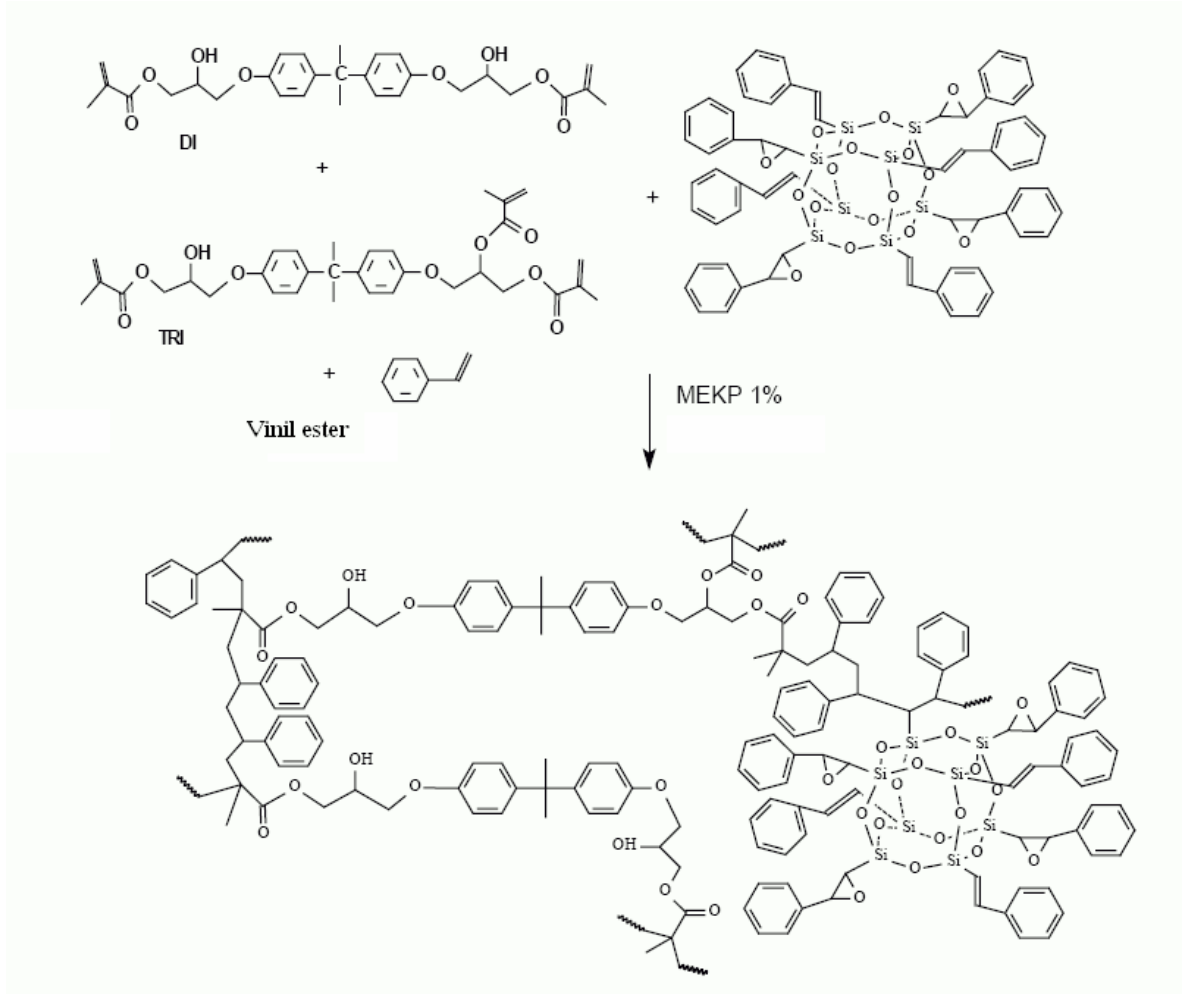


R = Siklopentil

Şekil 1.16. Monofonksiyonel POSS Monomerleri

Çoklu işlevsel POSS türevleri termoset sistemlerin iyileştirilmesinde kullanılmıştır. Çalışmaların büyük bir kısmını epoksi reçineleri içermektedir [96-100]. Subtle POSS moleküllerindeki işlevsel grubu değiştirmiş ve kompozitin özellikleri önemli oranda değişmiştir. Çoklu işlevsel kullanıldığı zaman 3-D çapraz bağlı ağ yapılar elde edilmiştir.

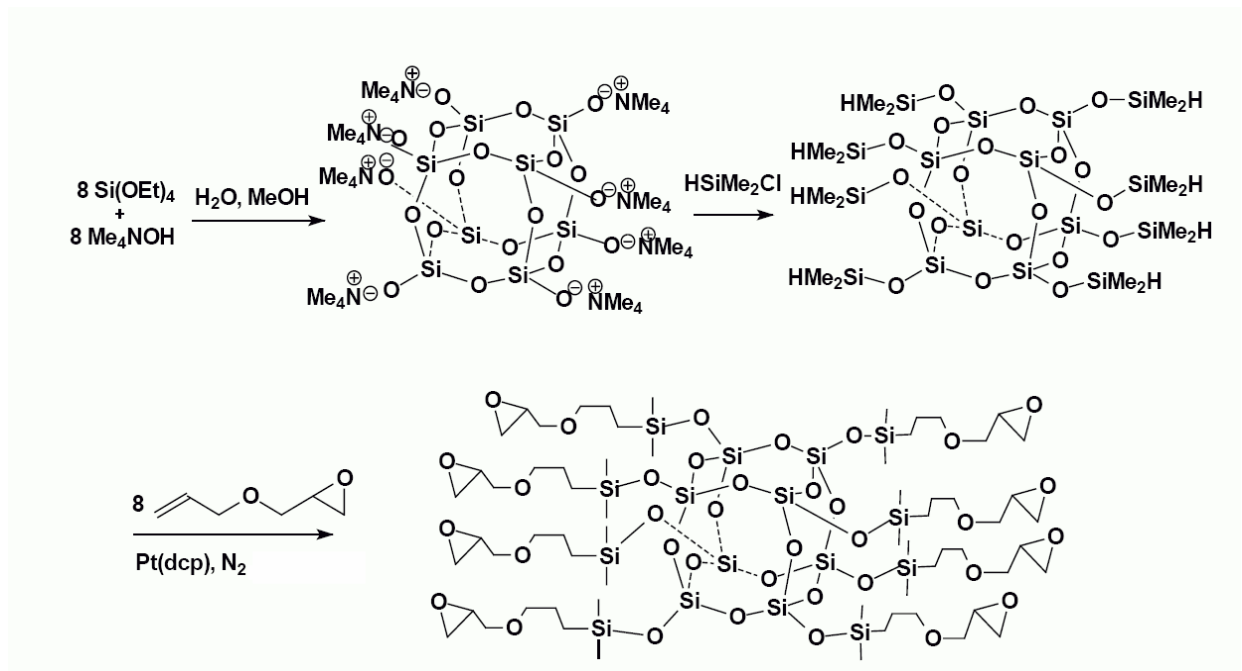
Li [93] vinil ester (VE) nanokompozitlerini çoklu işlevsel POSS monomerini , $[(C_6H_5CHCHO)_4(Si_8O_{12})(CH=CHC_6H_5)_4]$, VE/POSS sisteminde kullanmıştır (Şekil 1.17). Düşük POSS içeriklerinde (%5) boyut kararlılığının arttığını bulmuşlardır.



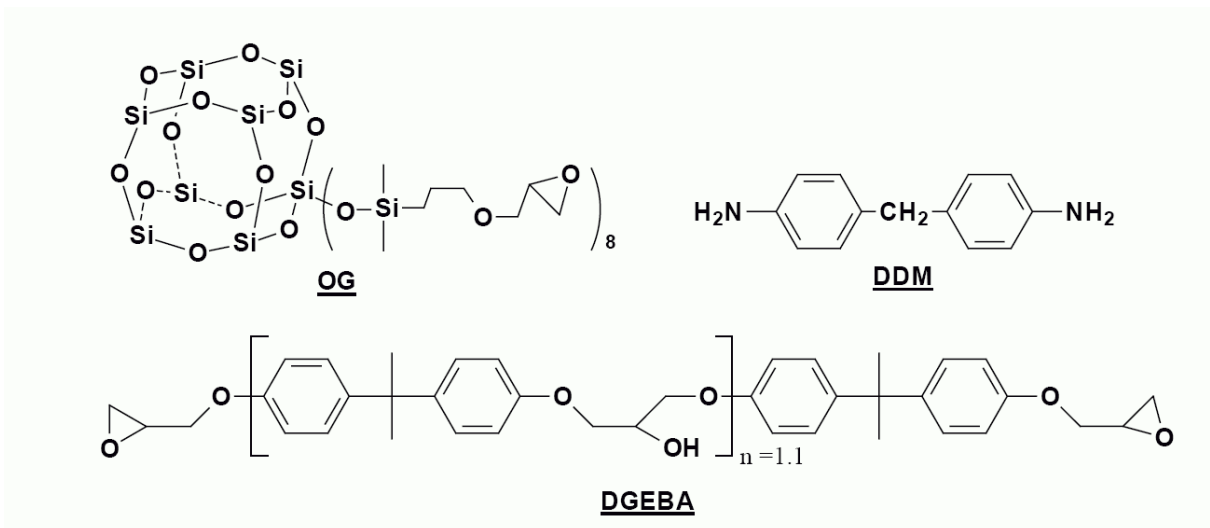
Şekil 1.17. Vinil ester-POSS Nanokompozitinin Sentezlenmesi

Li ve arkadaşları [96] çoklu işlevsel POSS , $[(C_6H_5CHCHO)_4(Si_8O_{12})(CH=CHC_6H_4)_4]$, molekülünü alifatik epoksi reçinesi içerisine karıştırmıştır (epoksi/POSS 95/5 ve 75/25) POSS birimlerinin epoksi ağ yapı içerisine dağıldığını ve Tg değerinin azaldığını ve epoksi iyileştirme sıcaklığının istenilen oranda azaldığını rapor etmişlerdir. POSS kafesi üzerindeki epoksi gruplarının düşük tepkinliği istenilen sonucu vermiştir.

Laine [97-98] okta aminofenil ve dimetilsiloksipropilglisidil eter işlevsel (T_8)POSS ($R_8Si_8O_{12}$) moleküllerini kullanarak güçlendirilmiş nanokompozitleri hazırlamıştır. Örneğin, oktaglisidildimetilsiloksi-oktahedralsilseskioksan, $[(glisidil-Me_2SiOSiO_{1.5})_8]$, epoksi nanokompozit sentezlenmiştir. (Şekil 1.18 ve 1.19)

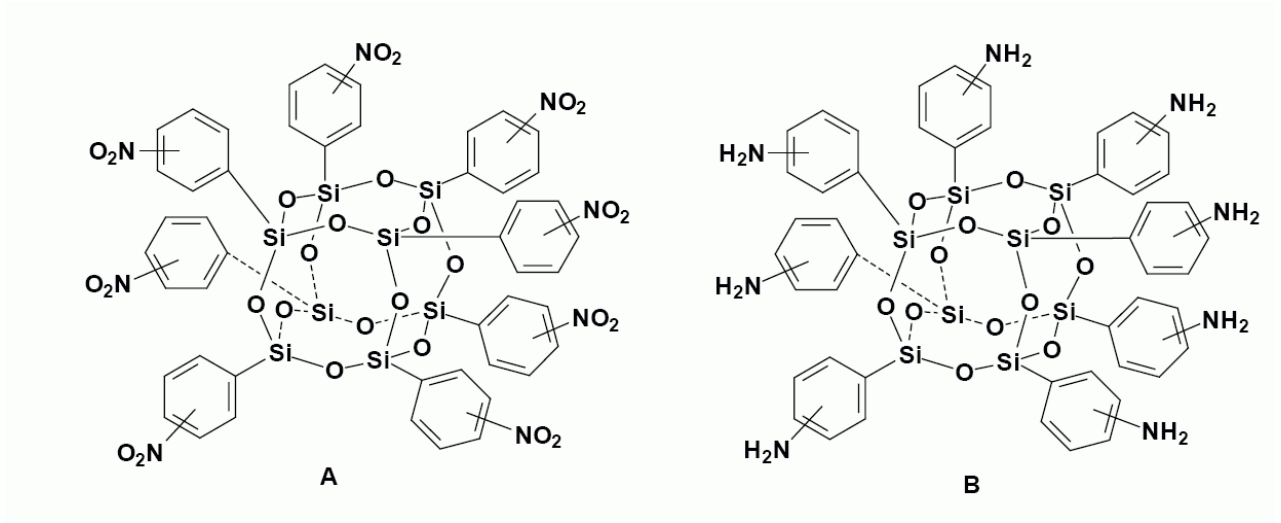


Şekil 1.18. Oktaglisidildimetilsiloksi-oktasilseskioksan Sentezi



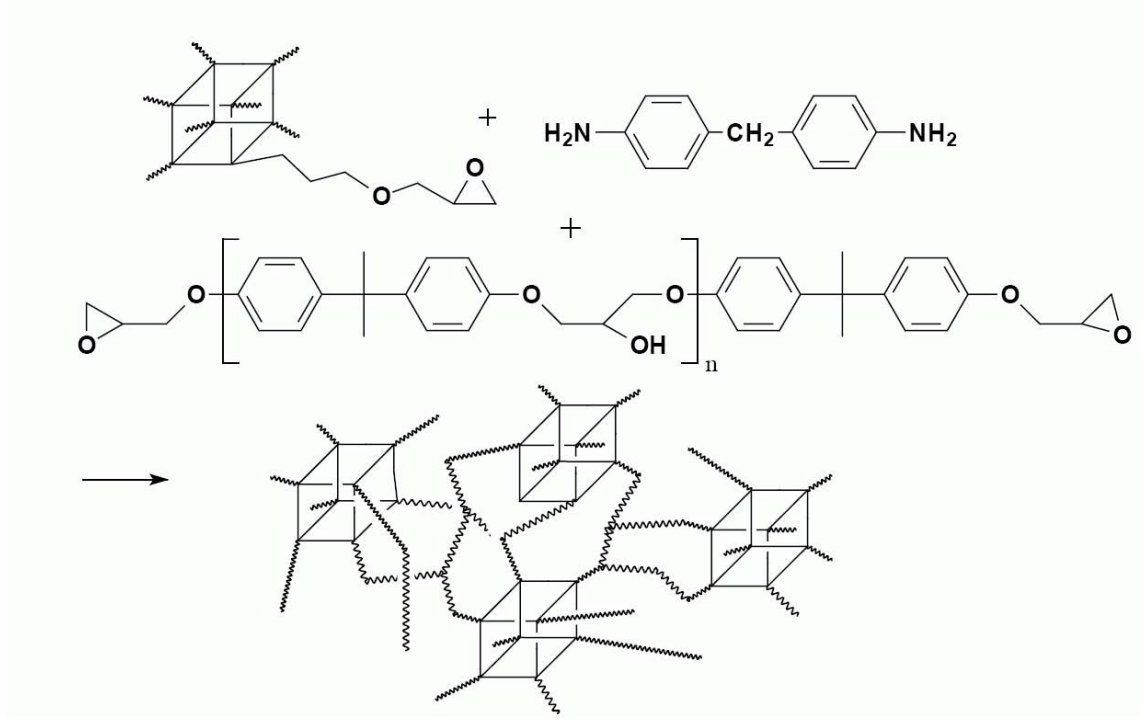
Şekil 1.19. Oktaglisidildimetoksisisiloksi-oktasilseskioksan (GO), diaminodifenil metan (DDM) ve glisidil eter bifenol A (DGEBA)

Ni ise oktanitrofenil(T_8)POSS , $[(C_6H_4NO_2)_8(SiO_{1.5})_8]$ ve oktaaminofenil(T_8)POSS, $[(C_6H_4NH_2)_8(SiO_{1.5})_8]$ (Şekil 1.20) ile DGEBA epoksiyi in-situ polimerizasyon yöntemi ve DDM li ortamda etkileştirmiş ve POSS yapının epoksi matris içerisinde tek tip dağıldığını bulmuştur[99]. Bu fazlar scanning electron microscopy (SEM) ile ölçülmüştür. Oktaaminofenil(T_8)POSS homojen morfoloji göstermiştir. POSS-modifiye epoksi kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları epoksi polimerine göre azalmıştır.



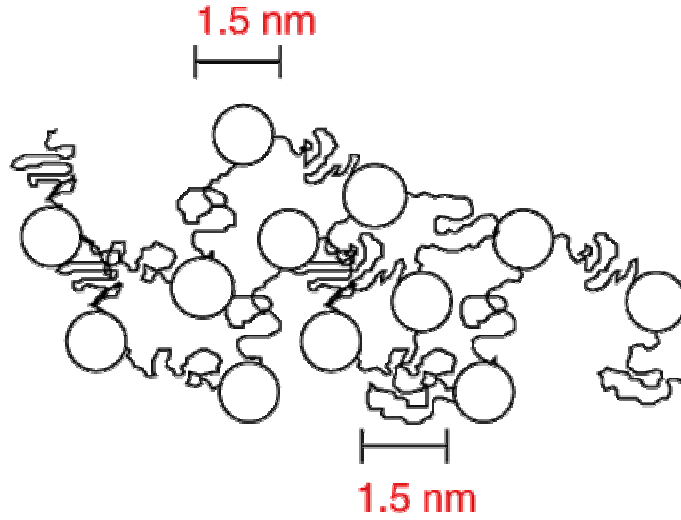
Şekil 1.20. Oktanitrofenil (T_8)POSS (A) ve oktaaminofenil(T_8)POSS (B)

Zheng ve arkadaşları [100] okta(propilglisidil eter)(T_8)POSS, $[glisidil-(C_3H_6SiO_{1.5})_8]$, den %40 oranında alarak epoksi polimeri ile karıştırmış ve homojen dağılımlı nanokompozitleri elde etmişlerdir. SEM , TEM ve AFM analizleri nano nanoyapının tanımlanmasında kullanılmıştır. (Şekil .1.21)



Şekil 1.21. Epoksi nanokompozitlerin sentezi , okta(propilglisidileter)(T₈)POSS

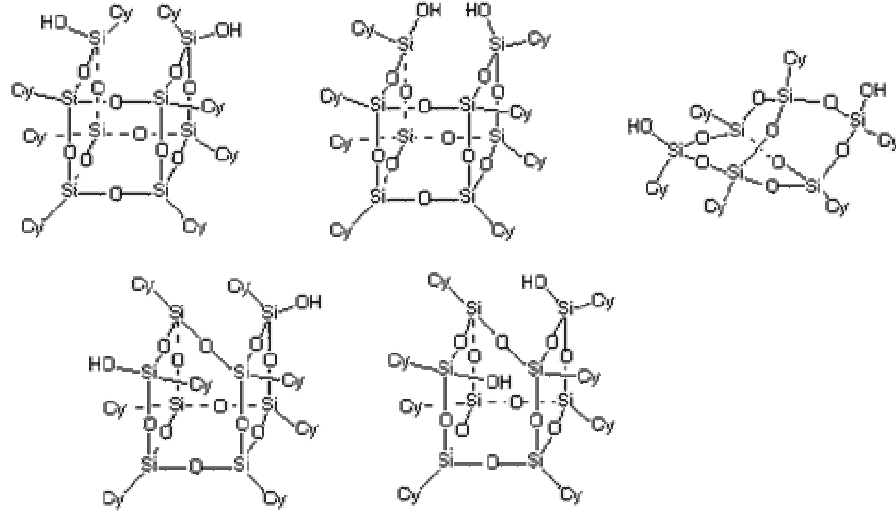
POSS teknolojisinin kimyasal çeşitliliği monomer olarak oldukça fazladır. POSS monomerleri camı, elastomerik, yarı kristalin ve kristalin polimerler içerisine ilave edilebilecek özelliklere sahip olduğundan sıvı veya çözelti olarak ilave edilebilir. POSS segmentlerinin polimerik yapı içerisinde fiziksel özellikleri değiştirmesi POSS moleküllerinin hareketliliği kontrol etmesi şeklinde olmakta aynı zamanda işlenebilirlik ve mekanik özellikler korunabilmektedir. Bu POSS ‘un nano boyut da olması ve polimerin büyüklüğü ile olan ilişkisinden kaynaklanmaktadır (Şekil 1.22).



Şekil 1.22. Nano POSS yapısının gösterimi

Ladder tipi bu tür polimerlerin termal ve oksidatif kararlılıkları 500°C'nin üzerindedir. Bu tür polimerik yapıların izolasyon özellikleri, gaz geçirgenlikleri bu tür yapıların kullanım alanlarını artırmaktadır, elektronik ve optik sistemler için foto-dirençli kaplamalar, yarı iletkenler için koruyucu kaplamalar likit kristal aygıtları manyetik kayıt ortamları, optik fiber kaplama, gaz ayırıcı membranlar seramik bağlayıcıları, ve karsinostatik ilaçlar. Bu özelliklerine rağmen silseskioksan'ların özel kafes yapıları daha çok incelenmiştir Bu tür polihedral silseskioksanlar POSS olarak kısaltılmaktadır. POSS hibrid (organik-inorganik) mimarisi silikon ve oksijen ($\text{SiO}_{1.5}$)_x ağ yapısını diğer organik gruplarla beraber içermektedir. Süstitüeyent olarak kullanılan gruplar, tamamı ile hidrokarbon olabilmektedir. POSS nano yapılar 1-3 nm çaplı olup en küçük silika parçacıkları olarak bilinmektedirler. Moleküler silika olarak da tanımlanmaları mümkün olmaktadır.

Ancak, silika, silikon ve dolgu maddelerinden farklı olarak her POSS molekülü yüzeyinde organik grup içermekte ve bu nedenle POSS nano yapısı polimer, biyolojik sistemler, veya yüzeylerle uyum içinde olmaktadır. Yüzey gruplarının fizikokimyası değiştirilebilmektedir. Nano yapıları farklı sayıda POSS kimyasalları hazırlanmıştır (Şekil 1.23) Diğer organik kimyasallardan farklı olarak POSS kimyasalları uçucu olmayıp kokusuz ve çevre dostu olma özelliklerine sahiptirler. Edwards Air Force Base, CA büyük miktarda POSS monomerini ve POSS reaktifinin sentezini başarmıştır

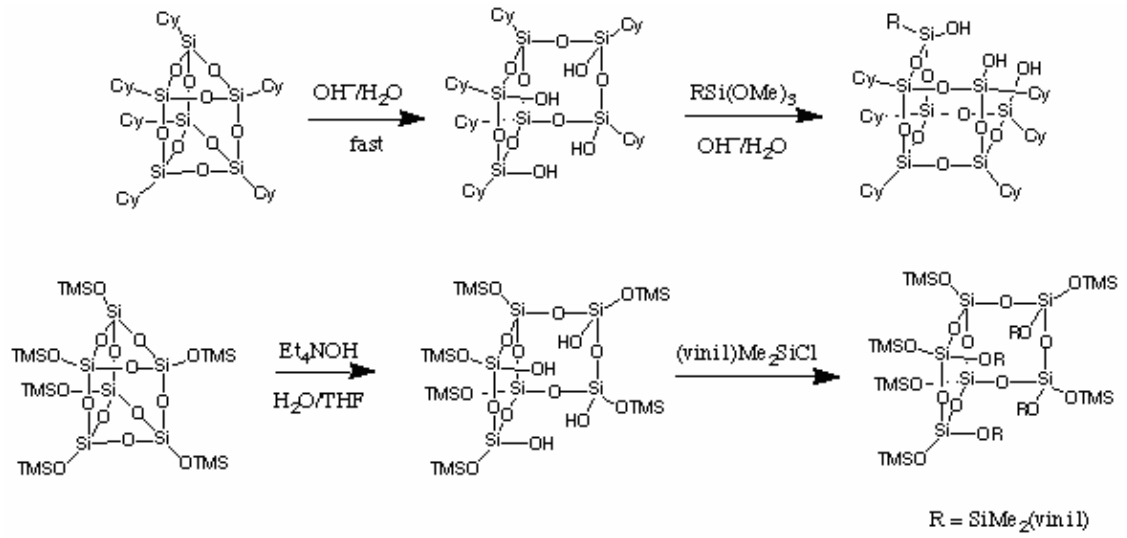


Şekil 1.23. POSS Molekülleri

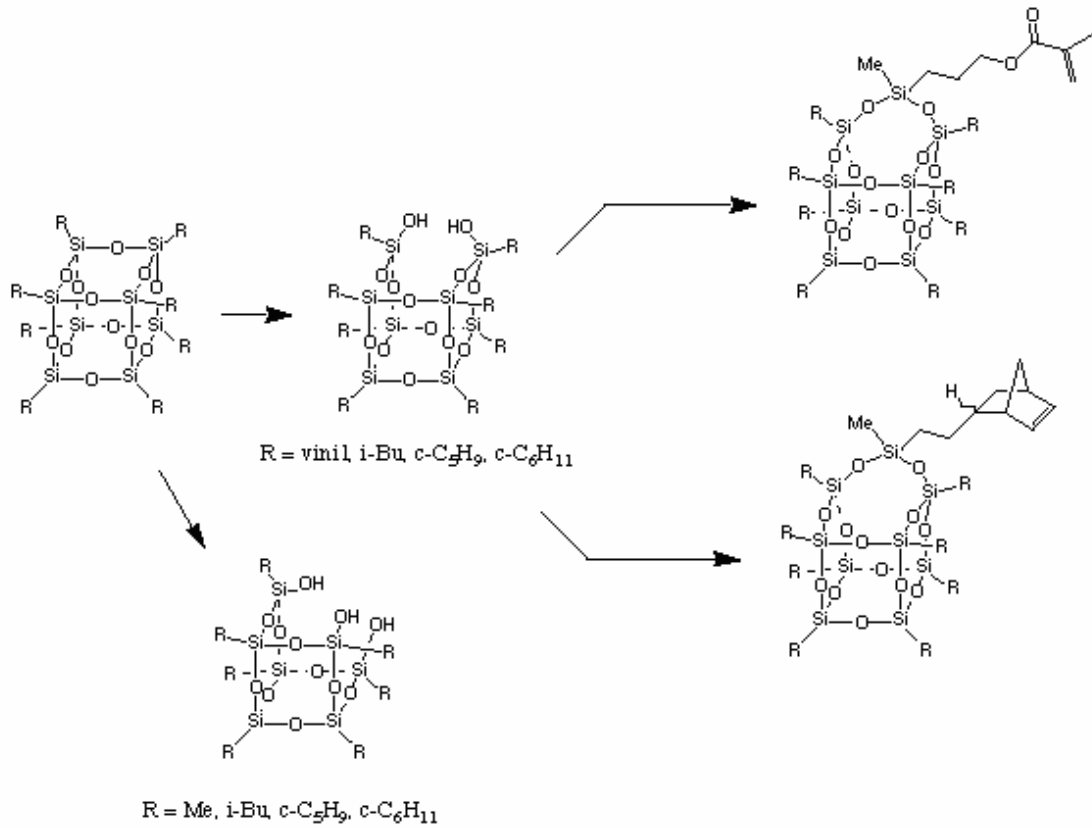
POSS nano-yapılı monomerler, ko-polimerizasyon, aşılama (grafting) veya karıştırma (blending) kolaylıkla bilinen polimerik ürünlere dönüştürülebilmektedirler. POSS özelliklerinin polimerik yapıya ilave edilmesinden yani hibrit malzeme özelliğinden ötürü, polimerik özelliklerde, örneğin yüksek sıcaklıkta kullanılabilirlik, oksidasyon direnci, ve mekanik özellikler, yanmazlık özelliğinin artırılması, ısı açığa çıkışı, ve viskozite gibi istenilen artışlar olmaktadır.

Si-O-Si bağları $R_8Si_8O_{12}$ ağ yapısı içerisinde güçlü asitlerle , HF_4/BF_3 veya TfOH (triflik asit) bölünebilmekte ve tam olmayan yoğun ağ yapılar hazırlanmaktadır. Birçok POSS bileşiği bu şekilde hazırlanabilmektedir. Hazırlanan bazı POSS yapılar Şekil 1.24 ve 1.25’de verilmektedir.

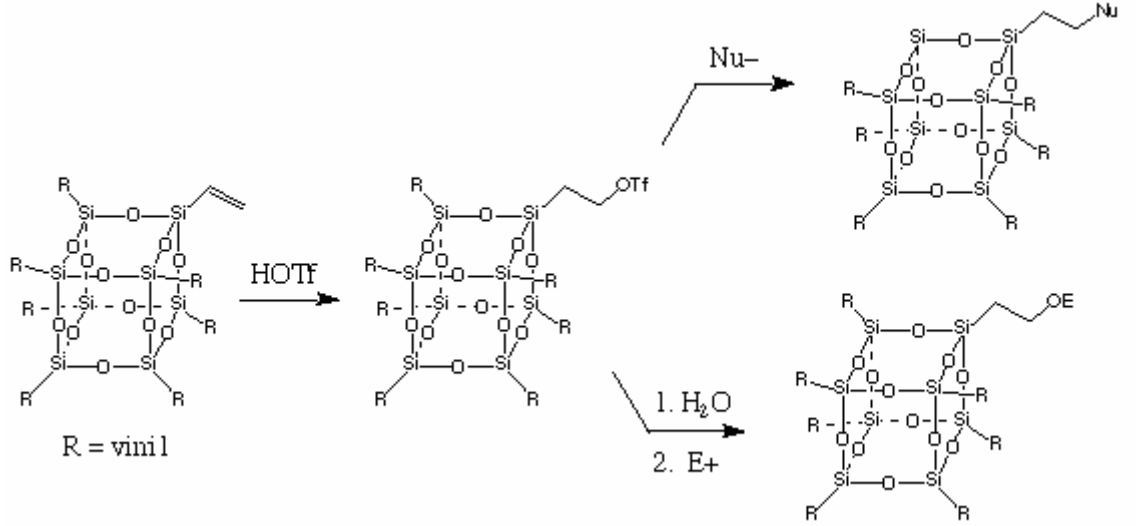
$(Vinil)_8Si_8O_{12}$ TfOH ile etkileştirildiğinde Si-O-Si bağının kırılması yerine TfOH , C=C çift bağına katılır. Katılma ürünü kübik oktamerik ağ yapıların hazırlanması için öncül madde olarak önemlidir.



Şekil 1.24. Türevlendirilmiş POSS sentezleri



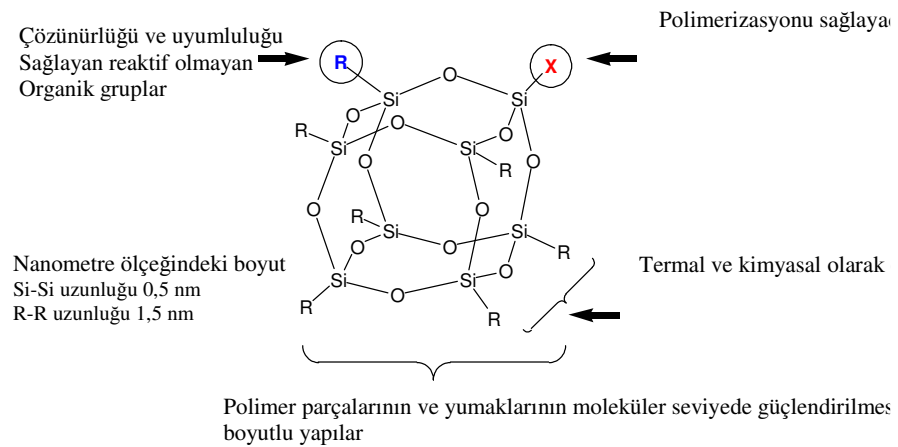
Şekil 1.25. Fonksiyonel POSS sentezleri



Şekil 1.26. Vinil POSS sentezi

1.8. Hibrit Plastik

Hibrit plastikler (Şekil 1.27), kolayca erimeyen ve yanmayan ve plastiklere göre kırılması daha zor olan yüksek performanslı plastiklerdir. Bu yeni plastikler ham petrolden çok kumdan elde edilen ve POSS (polihedral oligomerik silseskioksan) olarak adlandırılan kimyasallar içerir. Kum gibi POSS'da silisyum ve oksijenden oluşur. Aralarındaki fark moleküler yapıdan kaynaklanmaktadır. POSS'un yapısı köşesinde sekiz silisyum atomu içeren ve kenarlarında oniki tane oksijen atomunun bulunduğu küp şekline benzemektedir.



Şekil 1.27 Hibrit plastikler

Her bir silisyum atomuna bağı etil, metil, izobütil gibi çeşitli gruplar içerir. Silisyuma bağlanmış bu organik gruplara bağı olarak plastiklerin özellikleri çok farklı olarak değışir. Bazı gruplar sertliğı daha iyi geliştirdiğı gibi bazı gruplar ise termal kararlılığı artırır. Normal plastiklerde polimer zincirleri birbiri üzerinde serbestçe hareket ederler, düşük sıcaklıklarda erimelerinin sebebi budur. Ancak POSS moleküllerinin yapıya eklenmesi ile polimer zincirlerinin hareketi engellenir, bunun sonucu olarak da yapıyı bozmak zorlaşır ve erime sıcaklığı artar. Saf POSS'dan yapılan plastikler sıcaklığa en dayanıklı plastiklerdir.

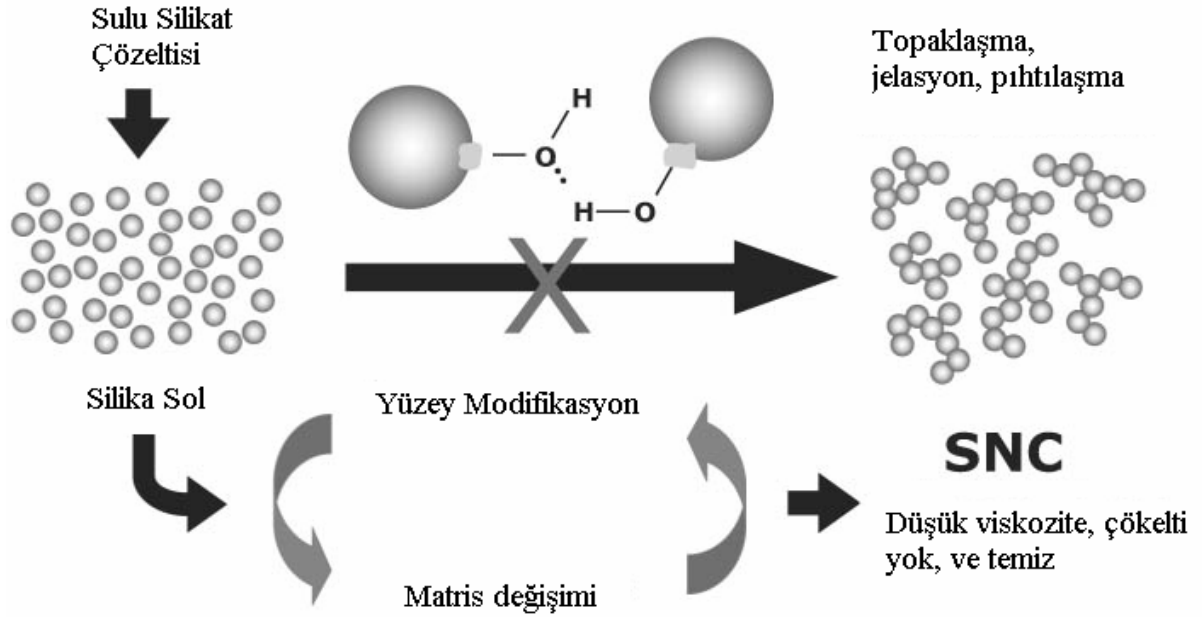
POSS yapıların polimerik yapıya kazandırılması ile ,

- Yüksek bozunma sıcaklığı
- Yükseltilebilir Tg
- Düşük yoğunluk
- Termal iletkenliğı azaltılması
- Oksidasyon kararlılığı
- Düşük viskozite değıeri
- Alevlenebilmenin düşük olması mümkün olmaktadır.

1.8.1.Nanosilika

Makro yüzey silika sol-jel yöntemi ile silikat çözeltisinden elde edilir. Şekil 1.28 de nano silika hazırlama yöntemi özetlenmektedir. Bu tür makro yüzey silikaların yüzeyleri polimerler ile karışabilmesi ve etkileşebilmesi için modifiye edilir. Silika fazları nano küre şeklinde olup 20 nm büyüklüktedir ve parçacık büyüklük dağılımı oldukça dar bir aralıktadır. Topaklanmanın önlenmesi nedeniyle topaklanma-serbest kolloid dağılımı elde edilir ve düşük yoğunluklu bu sol sistemden saydam SiO₂ kaplamaları elde edilebilir. [125-140]

Bu nano silika, kompozitler içersinde kolaylıkla dağıldığından pekiştirici olarak kullanılmaktadır. Akrilat polimerleri içersine eklenen bu parçacıklar ile alev-direnci yüksek epoksi polimer matrisler, yüksek Tg değıerine sahip polimerler elde edilirler.



Şekil 1.28. Nanosilika Üretim Yolları

1.8.2. Seramer (*Ceramer*)

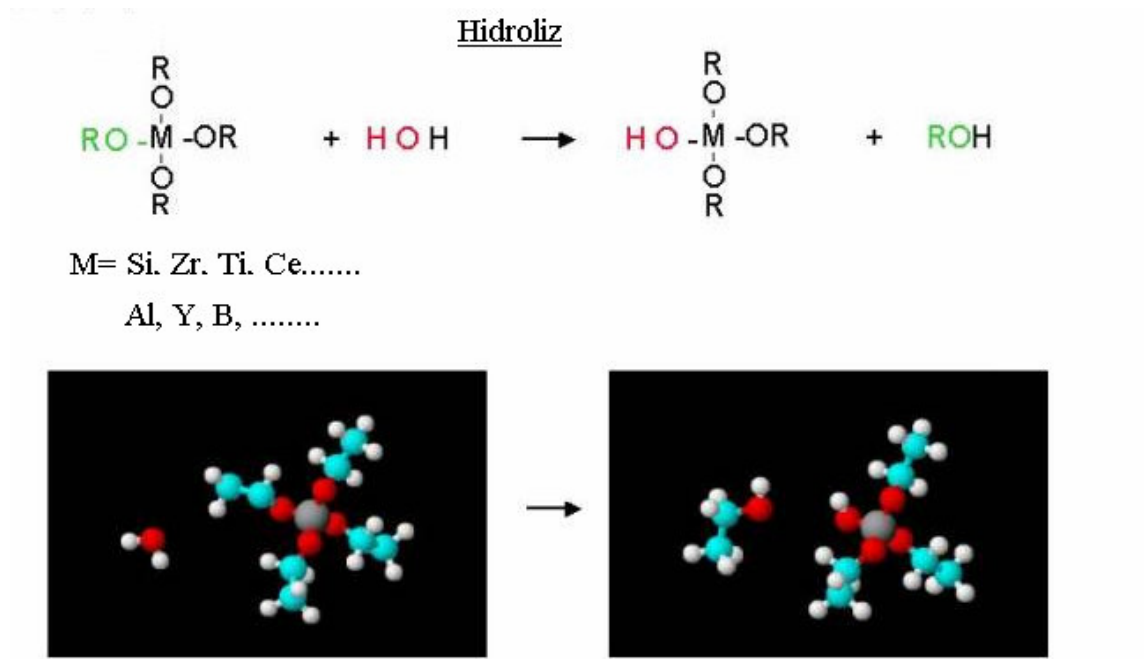
Seramer terimi “*ceramic*” ve “*polymer*” terimlerinden türetilmiştir. Aslında çıkış noktası sol-jel tepkimeleri olan bu tür malzemelerde hibrit ağ yapılı malzemeler metal alkoksitlerden ve işlevsel gruplar içeren polimerlerden elde edilmektedir. Son yıllarda ise, bu terminoloji daha çok sol-jel işlemlerinde metal alkoksitler ve işlevsel organik gruplar içeren maddeler arasındaki etkileşimleri izah etmek için kullanılmaktadır. Seramerlerin kullanım alanları, yüksek kırınımli camlar (*high refractive index glasses*), dayanıklı seramik malzemeler, ve kaplamalar v.b. gibi çok çeşitlidir [141].

1.8.3. Sol-Jel Kimyası

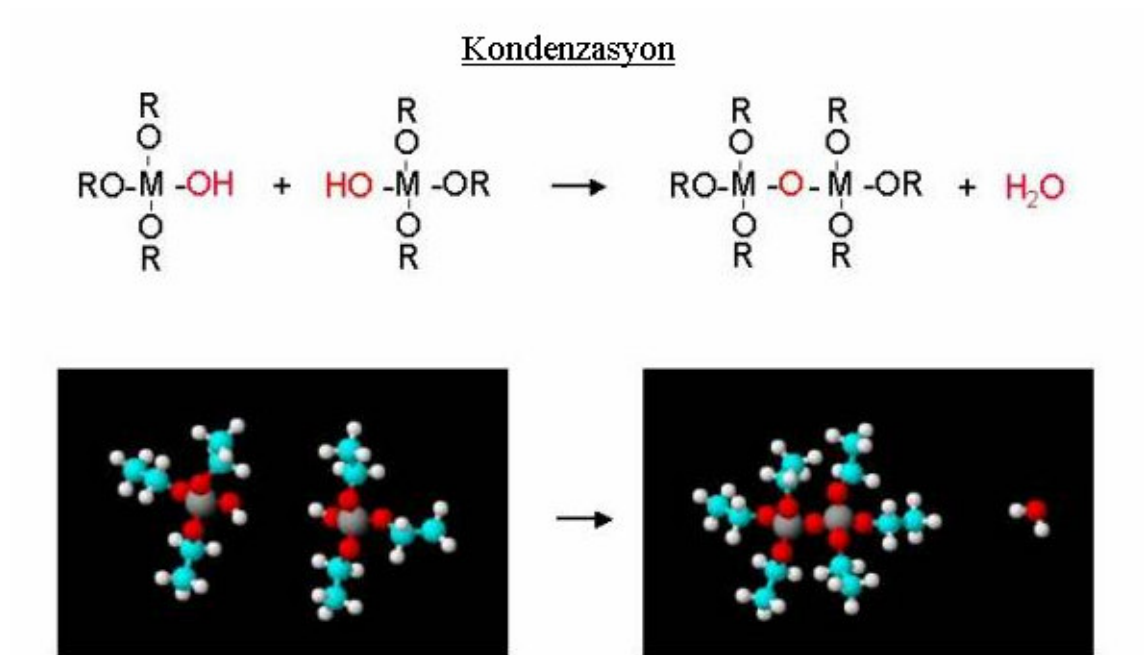
Terimsel anlam olarak bakıldığında “*sol*” çözünmeyen kesri, “*jel*” ise moleküler seviyede tepkimeye giren sistemin jel noktasını veya ağ halini simgeler. Jel noktası, makroskopik boyutta oluşan ağ yapısıdır. İleri tepkimeler jel noktasından sonra oluşur ve sol kesrindeki molekül, iyon ve metal v.b. gruplar bu noktadan sonra yapı içerisine karışırlar. Jel noktasının temel özelliği yapının çözünmez olması ve işlenebilirliğinin bu aşamadan sonra imkansız olmasıdır.

Birçok organik oksit camlar (soda camı, bor silikat camlar, quartz, v.b.) sonsuz ağ yapılarıdır. Sol-jel işlemi bulunmadan önce, bu tür malzemelerin hazırlanması karışımların yüksek sıcaklıklarda eritilmesi şeklindedir. Bu tür malzemelere katkı olarak kum, sodyum karbonat veya sülfat, kireç taşı katılır 1000°C nin üzerinde ısıtılarak eritilir, eriyikteki hava kabarcıkları uzaklaştırılır ve hızlı bir şekilde vitrifikasyon işlemine uğratarak istenilen malzeme elde edilirdi. Benzer şekilde ama daha saf camlar sol-jel işlemi ile metal alkoksitler, su ve katalizör ile elde edilmektedir. Polikondenzasyon tepkimesi ile ağ yapı oda koşullarındaki sıcaklıklarda daha kontrollü bir şekilde oluşmaktadır. Sol-jel işlemlerinin klasik yöntemlere karşı avantajları olmasına rağmen, bazı istenmeyen durumları, bu işlemin kullanımını kısıtlamaktadır. Bu kısıtlamaların en önemlisi yapıda meydana gelen çekmelerdir. Sol-jel işleminde kullanılan çözücülerin uzaklaştırılması sırasında yapıda kırılmalar, ve nihai üründe çekmeler meydana gelmektedir. Bu durum, tepkimelerin kontrolü ile ve yan ürünlerin uzaklaştırılması sırasında gerekli koşulların sağlanması ile giderilmektedir, ancak bu işlemler uzun zaman almaktadır bu zaman aralığı bazen haftalar bazen ise aylar olmaktadır. Sol-jel işleminin en önemli avantajı ise çok saf cam malzemelerin elde edilmesine imkan vermesidir. Sol-jel tepkimeleri oda koşullarında sıvı içerisinde gerçekleştiği için, bu tür malzemeler kolaylıkla saflaştırılmakta ve son ürün istenilen yüksek saflıkta elde edilebilmektedir. Ancak erime işlemlerinde var olan kirlilikler, saf ürün elde edilmesini imkansız hale getirebilmektedir.

Sol-jel tepkimeleri genellikle metal alkoksitlerin su ile tepkiyerek metal hidroksitleri oluşturması ve bu hidroksitlerin kondense olarak metal-oksijen-metal bağlarını su ve diğer alkollerle açığa çıkararak oluşturması şeklindedir. Metal olarak alüminyum, kalay, sezyum, titanyum ve zirkonyum gibi geçiş elementleri, itterbiyum, gadolinyum gibi lantanit grubu elementleri v.b. sol-jel tepkimelerinde kullanılırlar[142-145]. Silikon alkoksitlerin sol-jel kimyasında çok önemli bir yeri vardır, bunun nedeni bileşiğin kararlı olması ve tepkimelerde kontrolünün kolay olmasıdır. Sol-jel kimyası Şekil 1.29 da verildiği gibi birinci basamakta su ile hidroliz olmaktadır.

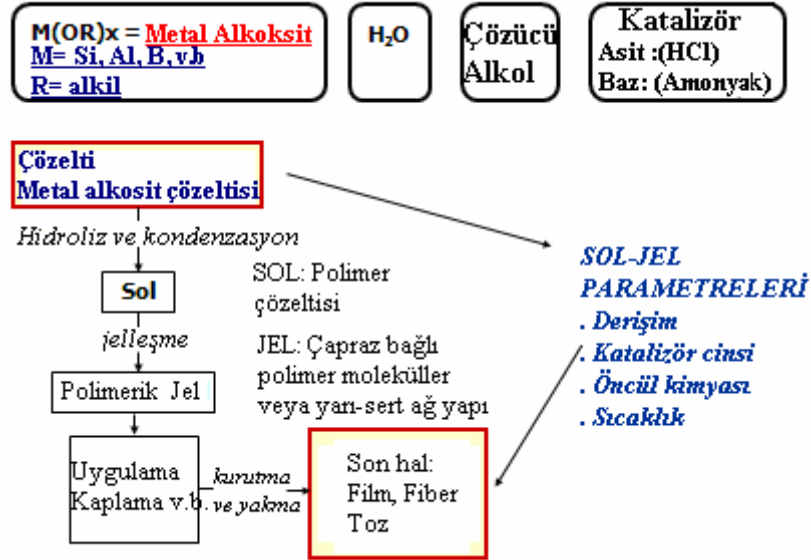


Şekil 1.29. Sol-jel tepkimelerinde hidroliz basamağı



Şekil 1.30. Sol-jel tepkimelerinde kondenzasyon basamağı

Hidroliz olan ürünler Şekil 1.30 de verildiği gibi ikinci basamakta su ve/veya alkol gibi yan ürünleri açığa çıkararak metal-oksit bağlarını oluştururlar. Çoğunlukla kabul edilmemesine rağmen, sol-jel tepkimelerinde her mol tetra işlevsel metal alkoksit için iki mol su gerektiği birçok bilim insanı tarafından kabul edilmektedir [146].



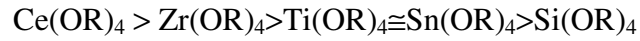
Şekil 1.31. Sol-Jel kimyası ve parametreleri

Sol-jel yöntemi ile elde edilen ürünün özellikleri derişim, katalizör cinsi, öncül kimyası ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir (Şekil 1.31).

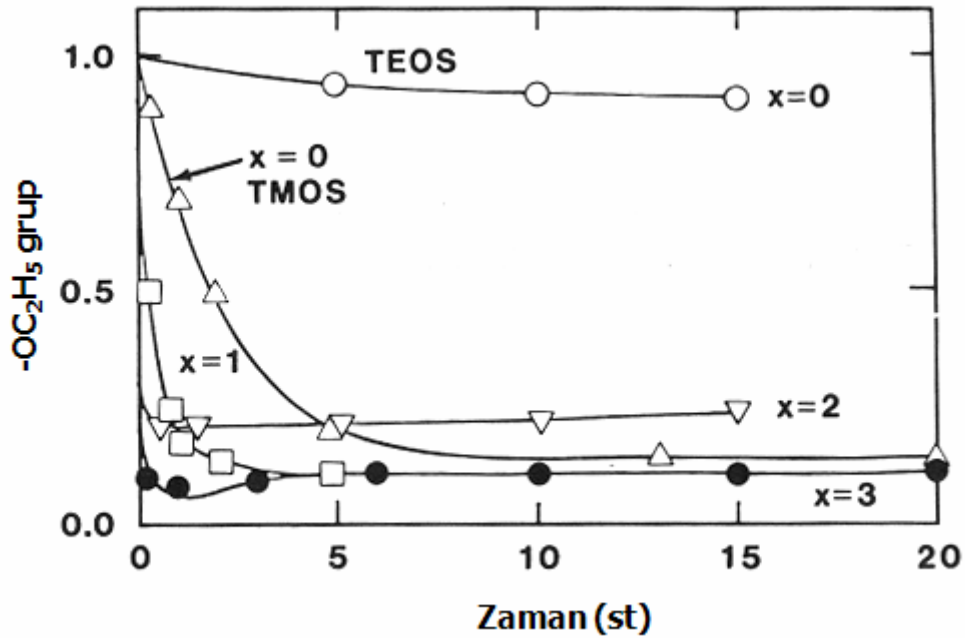
1.8.4. Metal alkoksitlerin tepkinliği

Şekil 1.32 de verilen tepkimelerde tetra işlevsel metal alkoksitleri örneklenmektedir. Sol-jel işlemlerinde silikon atomu penta-koordinasyon göstermektedir. Bunun nedeni, metal alkoksitlerin tepkinliğinin koordinasyon sayısı “n” ile doğrudan ilgili olacağı şeklindedir. Metal alkoksitler farklı tepkinlik gösterdiklerinden ağ yapı içerisinde koordinasyonlarında ve bağlanmalarında farklılık meydana gelebilmektedir. Alkoksit içerisindeki metal atomunun yükseltgenme basamağı “z” ise, metal atomunun doygunluk derecesi “n-z” olarak tanımlanabilir. “n-z” niceliğinin artması ile ağ yapı içerisinde metal alkoksitlerin koordinasyon sayısı “n” de artmaktadır. Örneğin, tetra

işlevsel Ti(IV)bütoksit ‘ in kondenzasyonu ile elde edilen TiO_2 içerisinde titanyum hekza-koordinelidir. Yani “ $n-z$ ” değeri “ $6-4=2$ dir” Metal alkoksitlerin tepkinliği aynı zamanda nükleofilin (su, silanol v.b.) kuvveti , ve metal atomunun elektronegativitesi ile ilgilidir. Elektronegativite kovalent bağdaki elektronların çekim kuvveti olarak tanımlandığından, ve her atom için değiştiğinden bu kural genel olmamak kuralı ile metal alkoksitlerde de kullanılabilir. Elektronegativite arttığı zaman, metal alkoksitlerde tepkinlik bu ölçüde azalmaktadır [147-150]. Aynı “R” grubuna sahip metal alkoksitler için tepkinlik sırası;



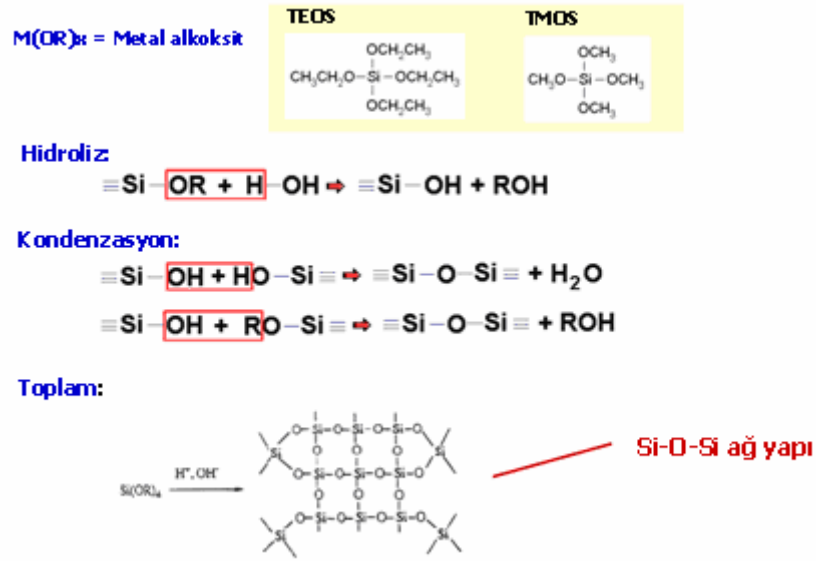
şeklindedir.



Şekil 1.32. Sübstitüye gruba bağlı olarak hidroliz hızının değişimi

Kalayın elektronegativitesi silisyumdan fazla olmasına rağmen tepkinliği silisyum alkoksitine göre daha fazladır. Bu da doygunluk derecesinin metal alkoksit tepkinliğinde önemini göstermektedir. Silikat olmayan metal oksitlerde sürükleyici kuvvetin nükleofilik kuvvet olduğu bilinmektedir [151]. Bu tür metal alkoksitler hızlı tepkidiklerinden dolayı, tepkimeyi yavaşlatarak kontrol altına alabilmek için tepkime

ortamına bazı kimyasallar katılır. Örneğin, inorganik asitler, β -diketonlar, karboksilik asitler, ve diğer ligandlar v.b. [152].



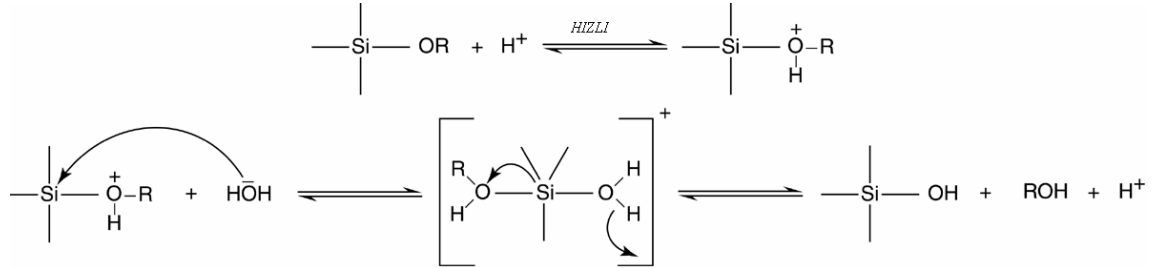
Şekil 1.33. Sol-Jel kimyası

Kompleksleştirici maddelerin kullanımı silikon dışındaki metal alkoksitler için genellikle başvurulan bir yöntemdir. Etilasetoasetat (EAcAc) örneğin, metal alkoksitler ile metal-AcAc bağı yapılarak kompleksleşir ve bu bileşiğin hidroliz hızı yavaşlar. Bu yavaşlatma etkisi, bu grupların sterik olarak etki etmesi ve metal-AcAc bağlarının kuvveti olarak düşünülebilir. Burada unutulmaması gereken olgu şudur, bu tür kompleksleştirici maddeler malzemenin nihai kullanımında önemli değişikliklere sebep olabilmektedir.(Şekil 1.33)

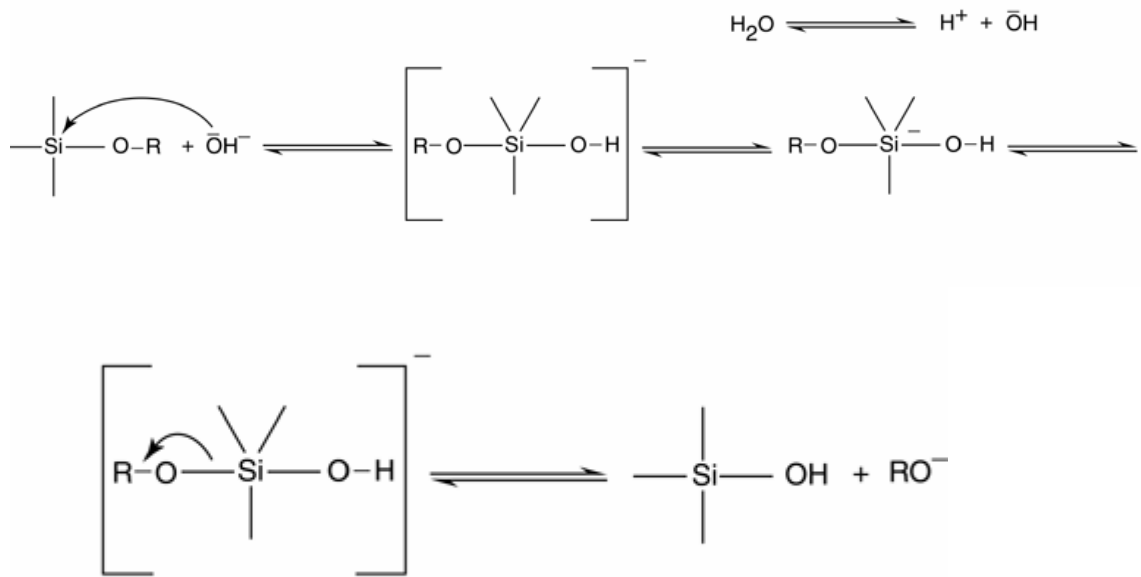
1.8.5. Katalizör etkisi

Sol-jel tepkimelerinde tepkime hızını artırmak için çoğunlukla katalizör kullanılır. Bu katalizör, asit ve baz olabildiği gibi farklı katalizörlerde bu amaç için kullanılmaktadır. Genellikle kullanılan asit veya baz katalizörü sol-jel tepkimesini farklı yönde etkilemektedir (Şekil 1.34 ve 1.35). Asitler, hidroliz basamağını hızlandırır ve alkoksi (OR) grubunun protonlanmasına neden olur ve polikondenzasyon basamağına pek etki etmez [153]. Diğer taraftan baz kullanımı ile, hem hidroliz tepkimesi hem de

polikondenzasyon tepkimeleri hızlanır [154]. Hidroksil gruplarının ortamda bulunması ile bu gruplar su ve silanol gruplarına göre daha iyi nükleofil olduklarından silikona hızla saldırır ve tepkimeyi hızlandırabilirler. Bu koşullar altında, hidroliz basamağını polikondenzasyon basamağı takip eder.



Şekil 1.34. Asit katalizörlü mekanizma



Şekil 1.35. Baz katalizörlü mekanizma

Sol-jel işlemi ile elde edilen son ürünün özellikleri kullanılan katalizör cinsine , öncül maddelere, derişime ve sıcaklığa bağlıdır.

Jel morfolisi üzerine katalizör etkisi

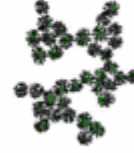
□ Asit-katalizlenmiş

- Doğrusal ve yüksek oranda
gözenekli dallanmış polimerler



□ Baz-katalizlenmiş

- Yüksek dallanmış
ayrışık yapılar



□ Yüksek pH

- Koloidal sülra
(Stober İşlemi)

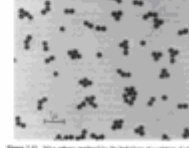
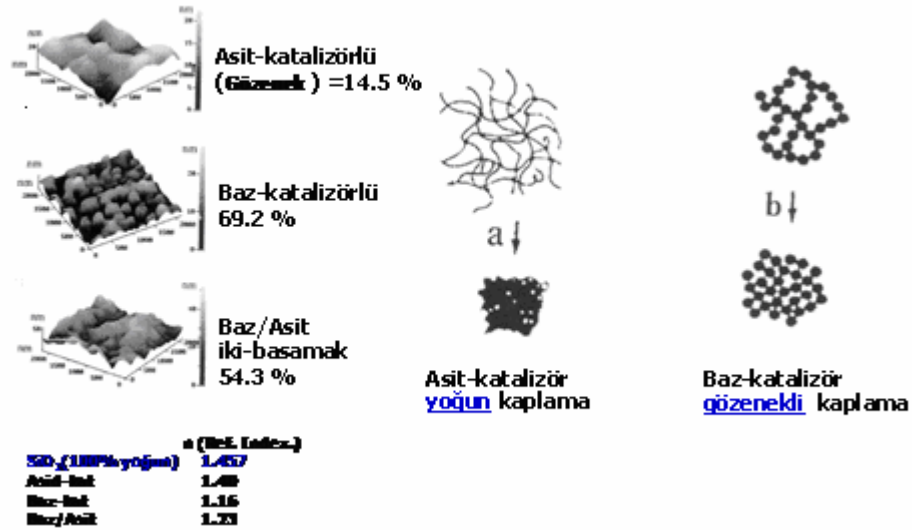


Figure 3.31. SEM images obtained for the fabrication of a network of silica nanoparticles in a network of silica (Stober process).

Şekil 1.36. Asit ve baz katalizörünün jel morfolojisi üzerine etkisi [141]



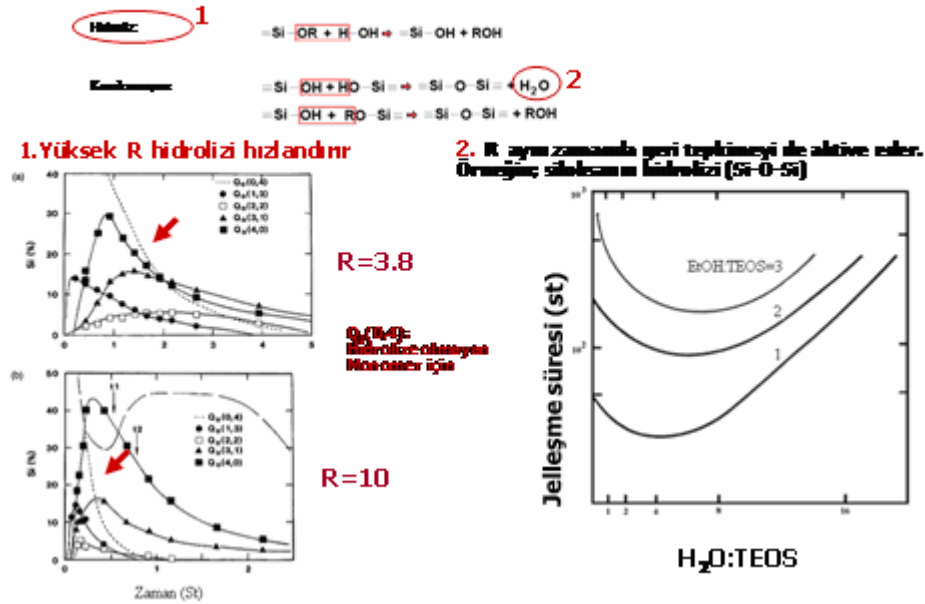
Şekil 1.37. Asit baz katalizörünün son morfoloji ve yoğunluk üzerine etkisi [141]

Asit ve baz katalizörü kullanıldığında elde edilen son ürünün yapısı baz katalizörü kullanılan işleme göre önemli oranda farklılık göstermektedir. Baz katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen tepkimelerde yüksek dallanmış, daha yoğun yapılar elde edilmektedir. Asit katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen tepkimelerde ise daha doğrusal yapılar elde edilmektedir (Şekil 1.36). Farklı asitler kullanıldığında, hidroliz ve kondenzasyon tepkime mekanizmaları değişmektedir. Bu, sadece hidrojen iyonu

derişiminin (pH) tepkime hızının etkilemediğini göstermektedir. Tetraetoksisilan (TEOS) için jelleşme süresi farklı asit katalizörleri kullanılarak incelendiğinde, aynı katalizör derişimlerinde (0.05 mol H⁺ /bir mol TEOS) farklılık göstermektedir. Asit katalizörlerin yapısı sol-jel mekanizmasını değiştirmekte ve daha kompleks tepkime mekanizmalar ortaya çıkmaktadır [155]. Şekil 1.37 de verildiği gibi asit ve baz katalizörünün son ürünün morfolojisi ve yoğunluğu değişmektedir. Sadece asit kullanıldığında daha yoğun kaplamalar elde edilirken, sadece baz kullanıldığında gözenekli kaplamalar elde edilmektedir. Baz ve asitin ardışık kullanıldığı sol-jel tepkimelerinde ise son polimerik ürünün kırılma indeksi diğer katalizörlere göre daha düşük olmaktadır.

1.8.6. Suyun etkisi

Su, sol-jel tepkimelerinde tepken olduğundan, son ürünün morfolojisi ve tepkime kinetiği üzerinde önemli rol oynar (Şekil 1.38). Suyun, hidroliz tepkimesine etkisi birinci derece kinetiğine uymaktadır. Su miktarının yeterli oranda katılması ile lineer yapılar elde edilirken, su miktarı artırılınca son ürün daha yoğun olmaktadır [156].



Şekil 1.38. Jelleşme süresince ve hidroliz tepkimelerinde TEOS/H₂O oranı ile son ürünlerdeki değişimler [141].

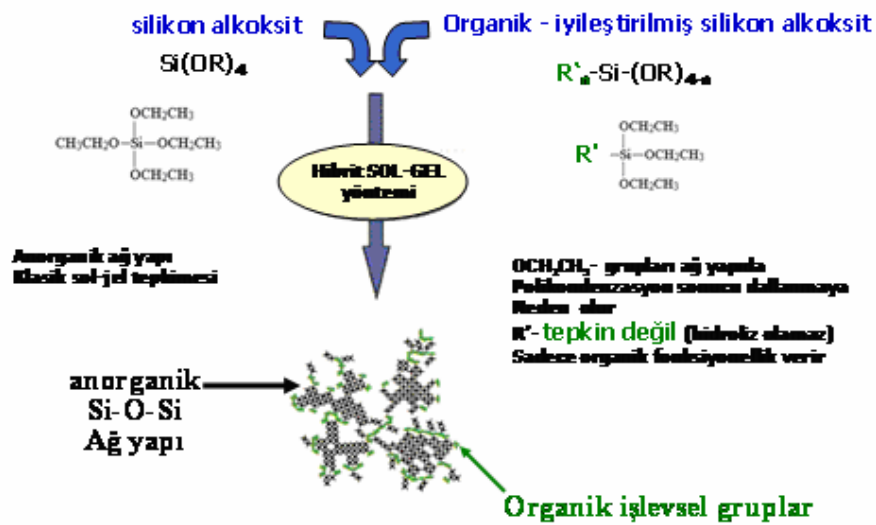
Sol-jel tepkimelerinde gereken su miktarı , hidroliz oranı “*h*” H₂O:metal alkoksit terimi ile verilmektedir. Eğer “*h*” ikiden küçükse alkol salan tepkimeler polikondenzasyonda etkindir, eğer “*h*” ikiden büyükse su oluşum kondenzasyon tepkimeleri etkinlik gösterirler.

1.8.7. Çözücü Etkisi

Sol-jel tepkimelerinde çözücünün değiştirilmesi etkileşim türünün değiştirmektedir. Bu olayın sonucunda, tepkime hızı değişmektedir. Polar olmayan çözücü (dioksan) kullanıldığında çok hızlı, polar aprotik çözücü kullanıldığında (dimetilformamit, DMF, asetonitril) orta hızlı, polar protik çözücüler kullanıldığında (metanol, formamit) yavaş tepkime hızları elde edilmiştir [132]. Polar protik çözümler kullanıldığında, çözücünün dipol moment kuvvetli olduğu için tepken-yük etkileşimi fazlalaşır ve metal alkoksitler solvalize olurlar ve tepkime hızı yavaşlar. Eğer, hidrojen bağı polar çözücü ile metal alkoksit arasında etki olursa sterik etkiden ötürü tepkime yavaşlar.

1.8.8. Hibrit Sol-Jel Malzemeler

Sol-jel tepkimeleri ile kristalin ve kristalin olmayan seramik oksitler elde edilmiştir. Bu tekniğin özellikleri düşünüldüğünde, organik gruplar çapraz bağlı sol-jel ağ yapısı içerisine konularak hibrit sol-jel malzemeler elde edilebilir. Bu tür malzemelerin elde edilmesi için birçok yöntem uygulanmaktadır [133]



Şekil 1.39 Tip I Hibrit sol-jel (ağ yapısı iyileştiriciler)

Oksit cam yapıların gözenekli özelliklerinden dolayı organik gruplar bu boşluklara sokularak hibrid malzeme oluşturulur (Şekil 1.39).

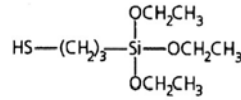
Bu yöntemde, seramik yapı ile organik yapı arasında kovalent bağ bulunmamaktadır. Pope ve Mackenzie [155] silika jelin poröz boşluklarına sıvı metilmetakrilat yerleştirmiş ve daha sonra polimerleşme yaparak geçirgen hibrid filmler elde etmişlerdir. Diğer bir yöntem ise, organik malzeme sol-jel tepkimelerinde jelleşmeden önce sıvı halde ilave edilir. Anorganik ağ yapının jelleşmesi ile organik grup bu ağ yapı içerisinde tuzakta kalır ve üç boyutlu ağ yapı oluşur. Bu yöntemle hazırlanan hibritlerde organik malzeme ile iki faz arasında kovalent bağ bulunmaz. Şekil 1.40 de bu tür malzemelerin hazırlanmasında kullanılan işlevsel grup içeren metal alkoksitler verilmektedir.



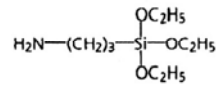
R': İşlevsel grup

Si-C bağlı ligandlar

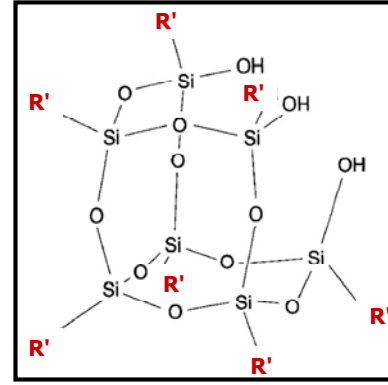
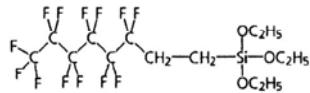
□ **MPTES-Merkaptopropil-trietoksisilan**



□ **APS-Aminopropil-trietoksisilan**

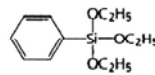


□ **Tridekaflo-ro-tetrahidrooktil-trietoksisilan**



R' grubu içeren silikon çatı,

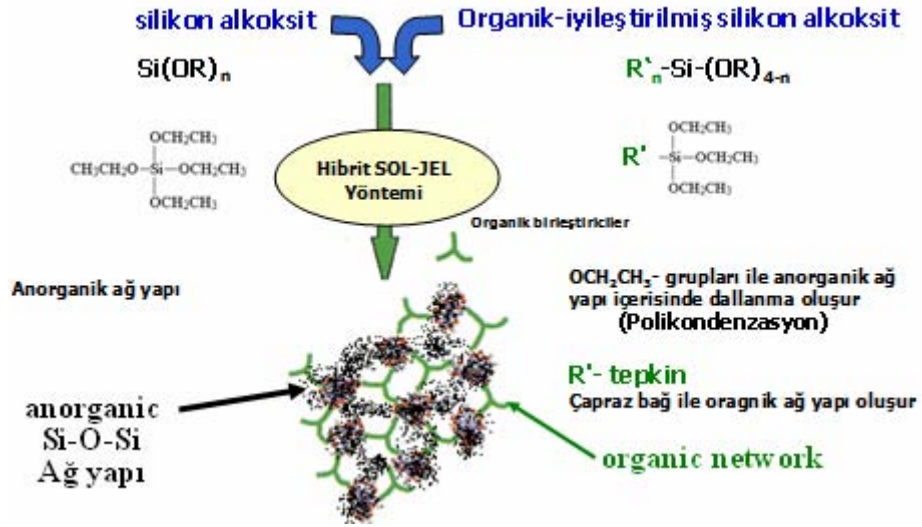
□ **PhTES (Fenil-trietoksisilan)**



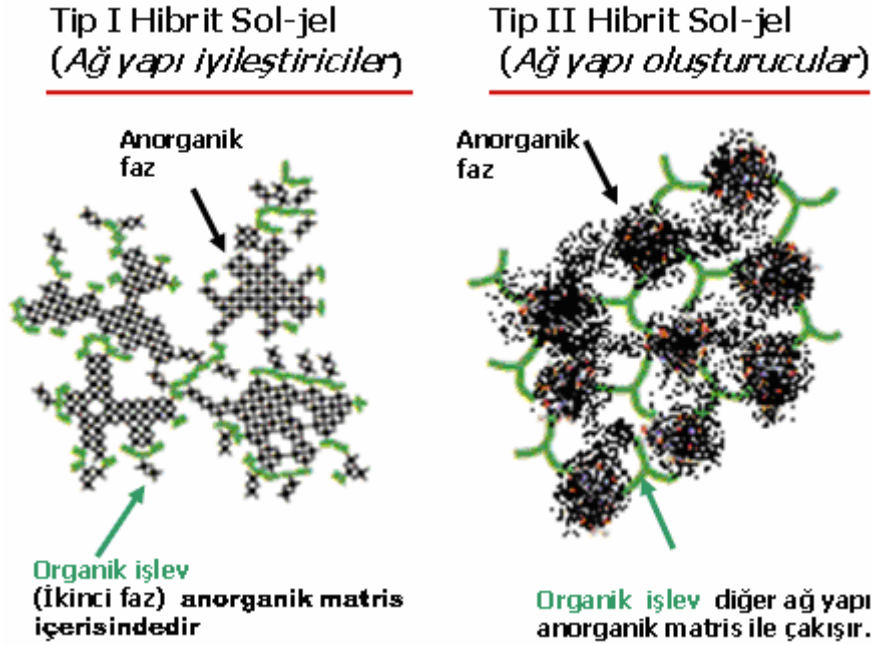
Şekil 1.40. Tip I Hibrit sol-jel malzeme hazırlamada kullanılan işlevsel metal alkoksitler

Oksit jeller içerisine pigmentler [136], polimetilmetakrilat [137], polikarbonat [138], poli(akrilonitril) [139], poli(vinilalkol) [140], ve poli(etilokzalin) [141]. Bu yöntemle yerleştirilmiştir. Üçüncü yöntemde ise, hibrit sol-jel malzemeler hazırlanırken işlevsel organik gruplar doğrudan anorganik ağ yapı içerisine katılırlar. Bu yöntemde, anorganik ve organik yapı arasında kovalent bağlanmalar oluşur. Bu teknikle elde edilen hibridler daha çok küçük molekül ağırlıklı organik grupları içerdiğinden “ormoser” veya “ormosil” olarak isimlendirilirler [142-143]. Benzer sol-jel yaklaşımı metal alkoksitler

ve işlevsel polimerler veya oligomerler için uygulanmış ve “seramer” yapılar elde edilmiştir [144]. Şekil 1.41 de sol-jel hibrid malzemelerin genel bileşenleri verilmektedir



Şekil 1.41. Tip II Hibrit sol-jel (Ağ yapı oluşturucular)



Şekil 1.42. Tip I ve tip II hibrit sol-jel malzemelerin genel gösterimi

1.9. Polimer ve Nano parçacıkların Özelliklerinin Birleştirilmesi

1.9.1. Polimer Nano yapılı Malzemelerin Karakteristik Özellikleri

Polimerik nano kompozitlerin hazırlanmasında, polimer matris ile etkileşebilecek nano parçacıkların seçimi ve uygun nano malzeme hazırlama tekniğinin belirlenmesi en önemli iki husustur.

Çoğunlukla, polimerik nano yapılı malzemeler çoklu işlevsel özellikler gösterirler. Bu işlevselliklerden bazıları;

- Termal: Termal direncin artırılması, yüksek camsı geçiş sıcaklığı (T_g), termal genleşmenin azalması
- Mekanik: Kuvvet, tokluk, çekme dayanımlarının artması
- Kimyasal: Çözücü dayanımını artması, nem direncinin artması
- Elektrik: termal iletimin artması, düşük direnç (nano parçacık bağımlıdır)
- Optik: temiz, ve geçirgen
- Diğer: sürtünme direnci, çekmenin azalması v.b.

1.9.2. Polimer Matrisler

Genellikle, polimerler üç temel bölüme ayrılırlar; termoplastikler, termosetler ve elastomerler. Çizelge 1.3 de termoset ve termoplastik polimerlerin bazı karakteristik özellikleri verilmektedir.

1.9.3. Termoplastik Nanokompozitler

Malzemeler çoğunlukla metaller, seramikler veya polimerler olarak sınıflandırılırlar. Polimerler diğer malzemelerden özellikleri ve hazırlanışı açısından önemli ayrıcalıklar gösterir. Polimerlerin yoğunlukları düşük olduklarından hafif malzemelerin gerektiği alanlarda tercih edilirler. Buna ilave olarak termal ve elektrik özelliklerine sahip nano parçacıkların ilavesi ile çok farklı karakterde malzeme polimer ve nano kompozitlerden hazırlanır. Termoplastikler, otomotiv endüstrisinde iç parçalar, üst koruyucu plakalar, ve tampon yapımında veya paketlemede yaygın olarak kullanılırlar

Çizelge 1.3. Termoplastik ve termoset polimerlerin özelliklerinin karşılaştırılması

Termoplastik Polimer	Termoset Polimer
• Yüksek MW ve katı • Kararlı malzeme • Tekrar işlenebilir, geri dönüşümlü • Lineer veya dallanmış polimer • Çözücü direnci • İşlem döngüsü kısa • %30 dolgu maddesi alabilir • Enjeksiyon, ekstrüzyon özellikleri • Otomotiv, ev gereçleri, oyuncak v.b. kullanım alanları	• Düşük MW sıvı veya katı • Düşük-orta viskozite • Çapraz bağlı ve işlenemez • Düşük MW oligomerler • Uzun işlem süresi • Uzun ve kısa lif pekiştirilmiş • Yapısal bileşen çokluğu • Lif + nano parçacık pekiştirilmiş • İleri yapı malzemeleri, deniz, hava ve uzay taşıtları

1.9.4. Termoset Nanokompozitler

Termoset polimerler katı, yarı-katı veya sıvı organik ara ürün malzemeler ile elde edilirler. Çizelge 1.4 de termoset polimer nanokompozitler verilmektedir. Birçok termoset malzemeler nano parçacıkların termosetler içerisine ilave edilmesi ile edilerek, lif pekiştirilmiş malzemeler elde edilir. Bu pekiştiriciler, cam, silika, kuartz, karbon/grafit, aramid, poli(p-fenilen-2,6-benzobisazol), polietilen, bor veya seramiktir. [157-160]

Çizelge 1.4. Termoset temelli nanokompozit örnekleri

Termoset	Termoplastik
• Aminler, üre ve melamin • Bismalemid (BMI) • Epoksi • Poliester • Vinil Ester • Poliimid • Poliüretan • Silikon • Triazine	• Selüloz • Poliamid, PA • Poliakrilonitril, PACN • Poliamid-imid • Poliarilat • Polikarbonat, PC • Poliimid, PI • Poli(metilmetakrilat), PMMA • Polistiren (PS)

1.9.5. Elastomer Temelli Nanokompozitler

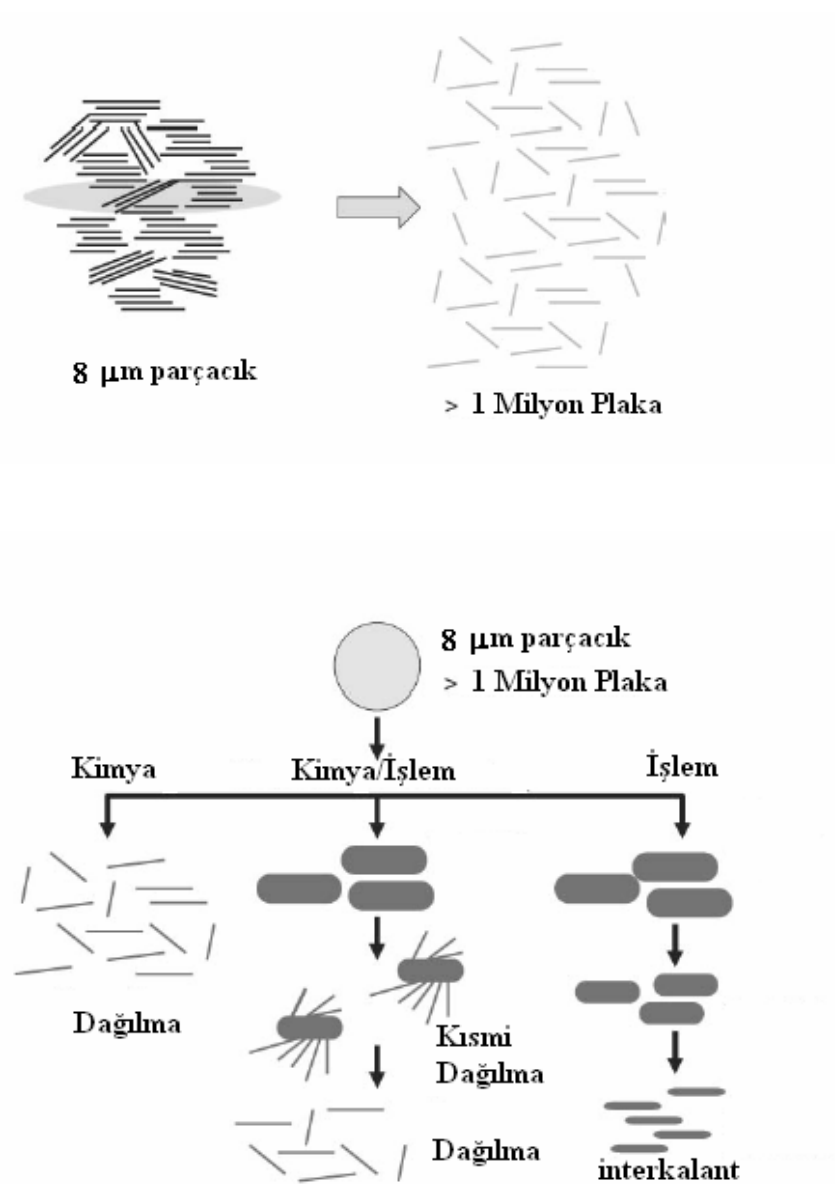
Polimerlerin diğer en önemli bir grubu elastomer olarak bilinir. Bu elastomerik malzemeler blok kopolimer veya çok fazlı düşük Tg değerli gruplardır. Termoplastik koşullar altında işlenirler. Çizelge 1.5 de bazı elastomerler verilmektedir.

Çizelge 1.5. Elastomer temelli Nanokompozit örnekleri

Elastomer tipi
• Sentetik kauçuk (SR) • Klorosülfon polietilen (CSM) • Epiklorhidrin (ECH) • Flor elastomer (FKM) • Poliakrilat akrilik Kauçuk (ACM) • Neopren (CR) • Doğal kauçuk (NR)

1.9.6. Nano Malzemelerin Sentez Metotları

Polimerik nano kompozit hazırlanırken ,uygun polimer matris seçildikten sonraki en önemli adım uygun nano parçacık seçimidir. Daha sonra ise uygun sentez metodunun seçilmesi gerekir. Şekil 1.44 de 8µm luk parçacıkların >1. milyon tabakaya dönüşüm işlemi verilmektedir.



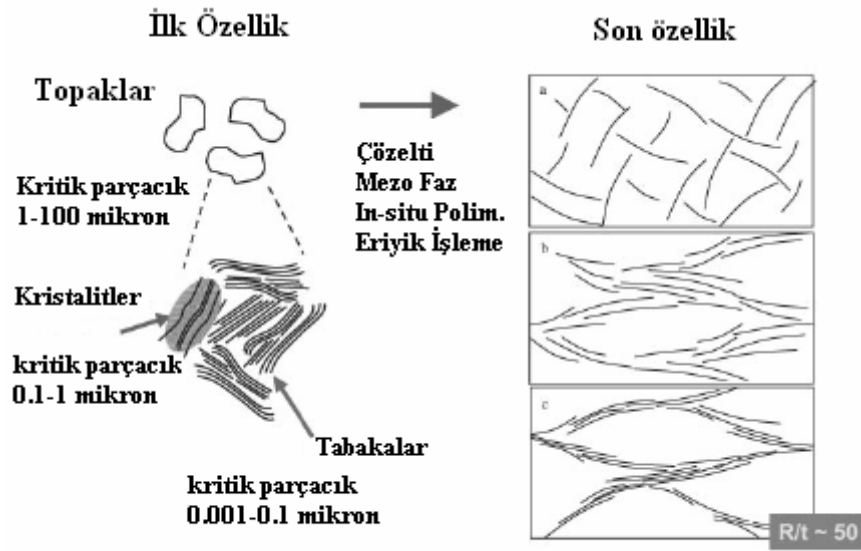
Şekil 1.44. Nano killerin farklı yöntemlerle dağıtılmaları

Genellikle, katı termoset tepkin öncül polimer veya termoplastik polimer ve katı nano parçacıklar aşağıdaki şekilde karıştırılırlar. [161-164]

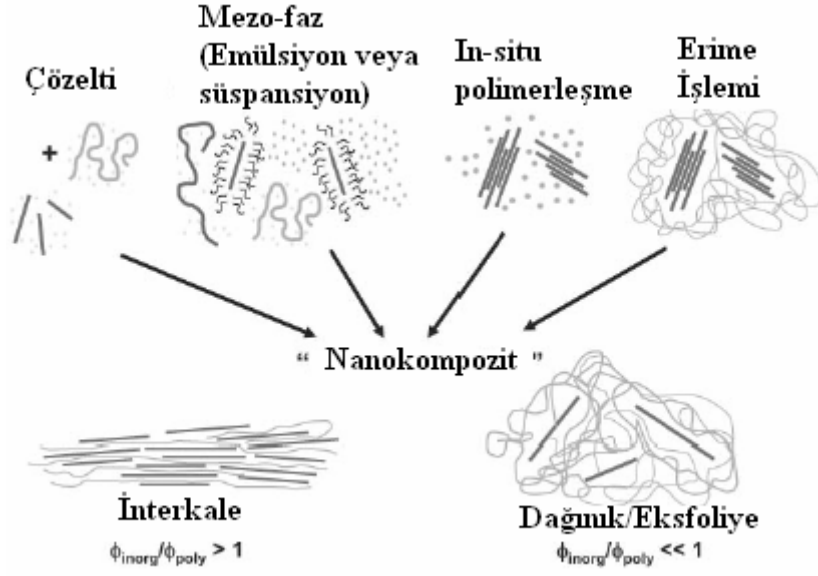
- Çözelti interkalasyonu
- Erime interkalasyonu
- Döngülü değirmen

Sıvı termoset tepkin prepolimerler veya termoplastik polimerler ve katı nano parçacıklar karıştırılırken aşağıdaki metotlar tercih edilir.

- İn-situ polimerizasyon
- Emülsiyon polimerizasyonu
- Yüksek-makaslamalı karıştırma



Şekil 1.45. Tabakalı silikat kullanılarak polimer-nano kompozit elde edilmesi



Şekil 1.46. Tabakalı silikatların nanokompozit içerisinde dağıtılması için kullanılan yöntemler

Şekil 1.45’ de tabakalı yapıların polimer içerisindeki dağılımları verilmektedir. Çözelti, mezo-faz (emülsiyon, süspansiyon), in-situ polimerizasyon ve eriyik işleme teknikleri disperse nano kompozitlerin hazırlanması için kullanılabilir. Bu işlemin sonucunda interkale veya eksfoliye haller ile karışık haller oluşabilir. Tabakalı yapıların topaklanmasının engellenmesi için gerekli ön tekniklerin kullanılması gereklidir (Şekil 1.46).

1.10 .Karakterizasyon Metotları

Polimerik nanokompozitlerin son ürün olarak kullanılması için bazı önemli basamaklardan geçmesi gereklidir. Bunlar;

- Malzeme hazırlanması
- Özelliklerin tanımlanması
- Malzeme özellikleri ve üretim

Bu basamaklar içerisinde en önemli adım, malzeme özelliklerini tanımlanmasıdır yani malzemenin tanımlanmasıdır. Bu tür nano malzemelerin tanımlanmasında bilinen tekniklerin yanın da diğer gelişmiş teknikler de kullanılır. Bu teknikler;

- Geniş açılı x-ışınları kırınımı (WAXD)
- Transmisyon elektron mikroskop (TEM)
- Taramalı elektron mikroskop (SEM)
- Küçük açılı x-ışınları saçılması (SAXS)
- Termogravimetrik analiz (TGA)
- Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)
- Diferansiyel termal analiz (DTA)
- Dinamik mekanik termal analiz (DMTA)
- Mekanik özellikler (çekme, germe, uzama v.b.)
- Tutuşabilirlik (Konik kalorimetre)

Diğer teknikler;

- Nükleer manyetik rezonans
- Taramalı duyarga mikroskop (SPM), atomik kuvvet mikroskop (AFM), taramalı tünel mikroskop (STM)
- Nötron saçılması

X-ışınları teknikleri ile polimerik nano kompozitler de aşağıdaki özellikler belirlenir.

- d- aralığının değişmemesi (karışmamış sistemler)
- Bozunma /iç etkileşimin bozulması (d-aralığı azalır)
- İç etkileşim (interkalasyon ile d- aralığının artması)
- Eksfoliasyon

Ancak, WAXD analizleri bazı parametrelerden önemli oranda etkilenmektedir;

- Örnekleme (toz ve katı örnekleme)
- Deneysel parametreler (slit kalınlığı, sayma zamanı, açısı , basamak hızı)
- Tabakalı silikat derecesi (düzenli olmayan veya amorf olanlar WAXD ile kırınım vermez)
- WAXD d-aralığını ölçer, kil dağılımını belirlemez

Termal analiz, bir örneğe ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü teknik yöntemleri ifade eder.

Maddeler ısıtıldıklarında veya soğutulduklarında yapılarında çeşitli fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelir. Bu değişimler;

- Maddenin fiziksel hal değişimleri
- Maddenin kimyasal formunun değişmesi
- Yapıdaki uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaşmasından dolayı ağırlık kayıpları
- Gazlar ile etkileşim tepkime vermeleri ve bu nedenle olan ağırlık artışları
- Absorpsiyon ve desorpsiyon
- Sıcaklıkla maddenin boyutlarındaki değişim (genişleme, büzülme, vb.)
- Sıcaklığa bağlı olarak maddenin elektriksel direncindeki değişimlerdir

Diferansiyel termal analizde (DTA), örnek ile termal olarak inert olan bir referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Termal eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilir. Örnek ile referans maddesi arasında sıcaklık farkı aşağıdaki durumlarda söz konusudur.

- Örnekte belirli sıcaklıkta bir kimyasal tepkime varsa.
- Bir faz değişimi söz konusu ise.
- Madde bozuluyorsa.
- Maddeden çözgen veya küçük bir molekül ısı ile uzaklaşıyorsa.

Bu gibi olaylarda ΔH pozitif ise endotermik tepkime, eğer ΔH negatif ise ekzotermik tepkime söz konusudur. Polamid analizlerinde özellikle termal bozulma sıcaklığı geniş bir ekzoterm olarak kaydedilir. Ayrıca DTA ile poliamidlerin bozulma piki ve bozulması için polimere verilmesi gereken enerji miktarı da belirlenebilir.

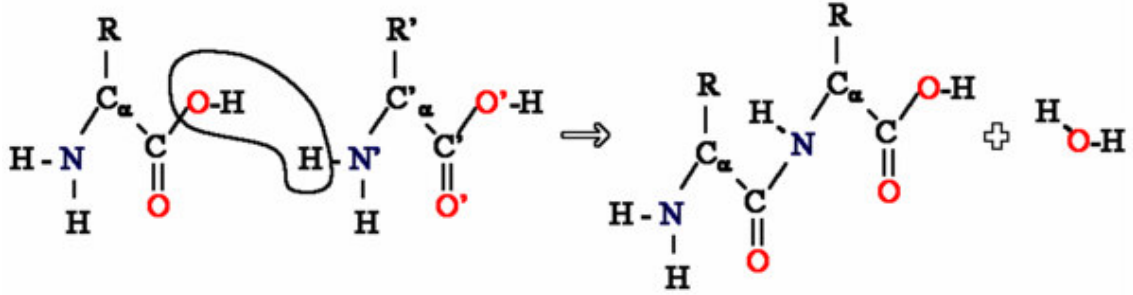
Termogravimetri (TG) yönteminde, sıcaklık artışına karşılık örmeğin kütlesindeki değişim ölçülür. Sonuçta bir sıcaklık-kütle eğrisi veya sıcaklık-% kütle kaybı eğrisi elde edilir. Poliamidlerin termal bozulma sıcaklıklarının belirlenmesinde termogravimetrik analiz, DTA kadar çok tercih edilir. Bu teknik ile poliamidlerin belirli sıcaklıklardaki bozulma miktarları, bozulma başlangıç miktarı, % 10' kütle kayıp sıcaklığı ve % kalıntı miktarı gibi önemli bilgiler elde edilir .

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yönteminde, örnek ile referans maddesinde aynı sıcaklık programı uygulanırken örnekte veya referansta bir değişiklik olması durumunda örneğe veya referansa dışarıdan sıcaklık eklenerek her iki maddenin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. DSC eğrileri bu eklenen ısıнын sıcaklığa karşı çizilmesi ile elde edilir. Bu eğride oluşan piklerin altında kalan alan, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısı ile doğru orantılıdır. Pik yüksekliği ise tepkime hızı ile doğru orantılıdır. DSC yalnız entalpi değişiminin olduğu olaylara karşı değil aynı zamanda örnek ile referansın ısı kapasiteleri arasındaki farka karşıda çok duyarlıdır. Bu nedenle polimerler için çok önemli olan polimerlerin camsı geçiş sıcaklığının (T_g) belirlenmesinde kullanılır. Ayrıca polimer hibrid malzemelerinin direkt olarak ısı kapasitelerinin ölçülmesinde kullanılırlar.

1.11.Poliamidler

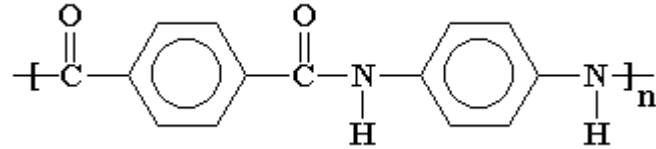
Tarihsel ve ticari olarak poliamidler sentetik polimerler arasında önemli bir yere sahiptir. Carothers'in 1930 yılında yapmış olduğu çalışmalar ile alifatik poliamidler ve özellikle naylon (Şekil 1.47), sentetik fiberler içerisinde yerini almıştır. Son yeni gelişmelerin çoğunda poliamidler tamamı aromatik gruplardan hazırlanmıştır. Aromatik poliamid (Aramid) yüksek sıcaklıklardaki kuvvet direnci, ve ısıl dayanımının yüksek olması ile tanınır [159] . Yüksek alev direncinin gerekli olduğu alanlarda, örneğin; itfaiyeci kıyafeti, kaynakçılar için koruyucu, perde ve koltuk kılıfları, ısıl dayanımının gerekli olduğu ütü masa örtüsü, elektrik motorlarının ve dönüştürücülerin izolasyonu, ve diğer hava sanayi askeri amaçlar için, boyut kararlılığından ötürü, yangın hortumları,

V-konveyör kayışlarında, veya yüksek gerilme özelliğinden dolayı , elektronik devre ekipmanları, kurşun geçirmez yelek, fiber optik , oto lastik kord bezi v.b. alanlarda kullanılmaktadır [165].



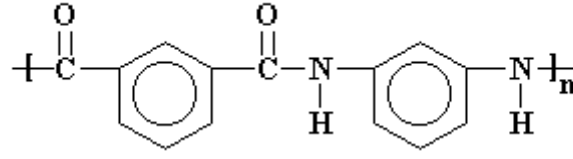
Şekil.1.47. Poliamid sentezi ve amid bağlarının suyun açığa çıkması ile oluşumu

Ticari olarak ilk aramid meta yönelim içeren monomerlerden 1961 yılında Nomex ticari adı ile üretilmiştir [163]. 1970 li yıllarda ise yüksek dayanımlı aramid fiberleri para yönelim içeren monomerlerden hazırlanmıştır. Kevlar [160] ticari adıyla bilinen bu polimer (Şekil 1.48) DuPont tarafından 1972 li yıllarda ticari olarak satılmaya başlanmıştır.



Şekil 1.48. Kevlar'ın yapısı

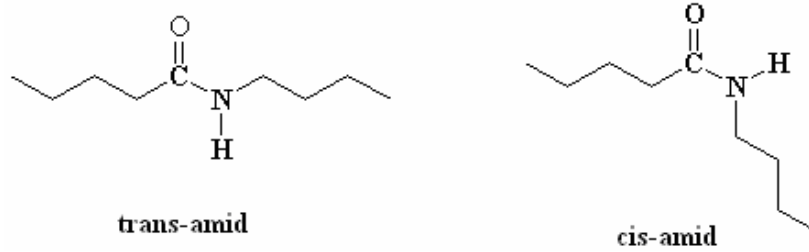
Kevlar poliamid (poliaramid) olup, amid grupları ana zincirde birbirlerinden para-fenilen grupları ile ayrılırlar. Nomex ticari adı ile bilinen aramidler (Şekil 1.49) ise meta konumunda asit ile amino grubunun peptit bağı oluşturması ile sentezlenirler. Nomex 1 ve 3 grubundaki işlevsel grupları içerdiğinden özellikleri açısından Kevlar dan önemli farklılık gösterir ve bu nedenle ayrı alanlarda kullanılırlar.



Şekil 1.49. Nomex'in yapısal gösterimi

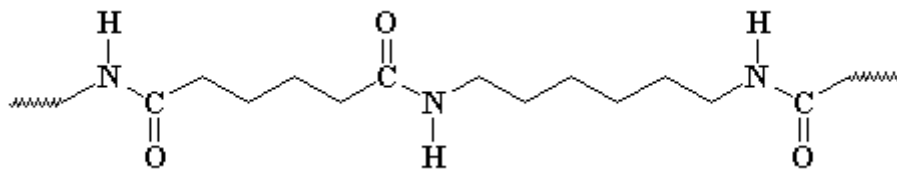
Kevlar kristalin polimerdir. Kevların kullanımını kısıtlayan en önemli husus çözünürlüğünün hidrojen bağları nedeniyle az olması ve işlenebilirliğinin bu nedenle kısıtlı olmasıdır. 500°C ye kadar erimediğinden ve hiçbir çözücünde çözünmediğinden başlangıçta kullanım alanı çok az olmuştur. Ancak, Kwolek mükemmel bir plan yapmış ve aramidler fiber olarak kullanılmıştır. Bu polimerle naylon 6,6 dan daha iyi fiber oluştururular.

Amidler yapısal olarak irdelendiğinde iki farklı konformasyon gösterirler (Şekil 1.50, 1.51, 1.52).

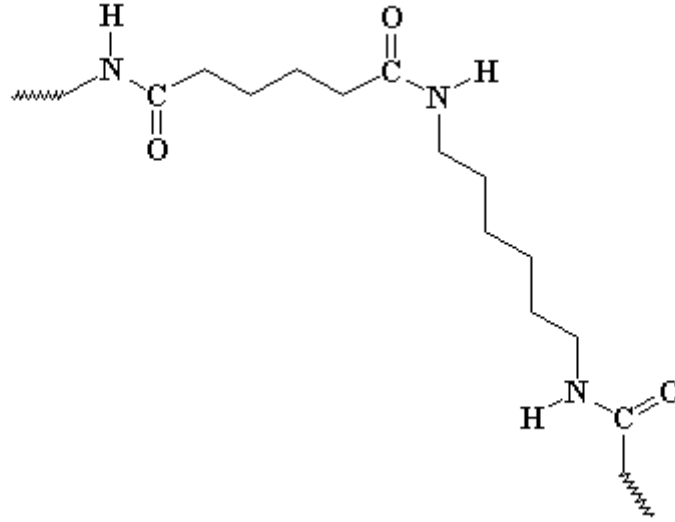


Şekil 1.50. Poliamidlerde cis-trans konfigürasyonu

Poliamidler de aynı tür konformasyon gösterirler. Trans yapıdaki polimer zincirleri Nylon 6,6 örneğinde olduğu gibi düzgün halde gerilim gösterirler , bu nedenle kristalin özellikleri yüksek olur ve fiber oluşumu için uygundurlar. Ancak, yapıda her zaman bir miktar cis- konformasyon da bulunacağından Nylon 6,6 tamamen kristalin özellik göstermez.



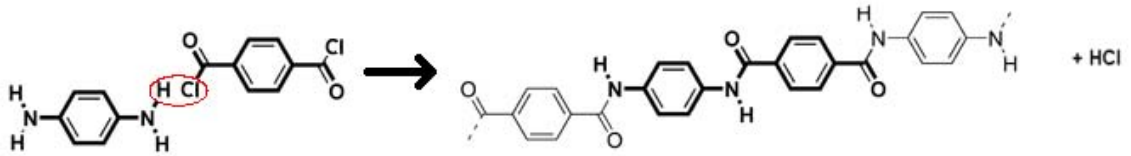
Şekil 1.51. Trans Nylon 6,6



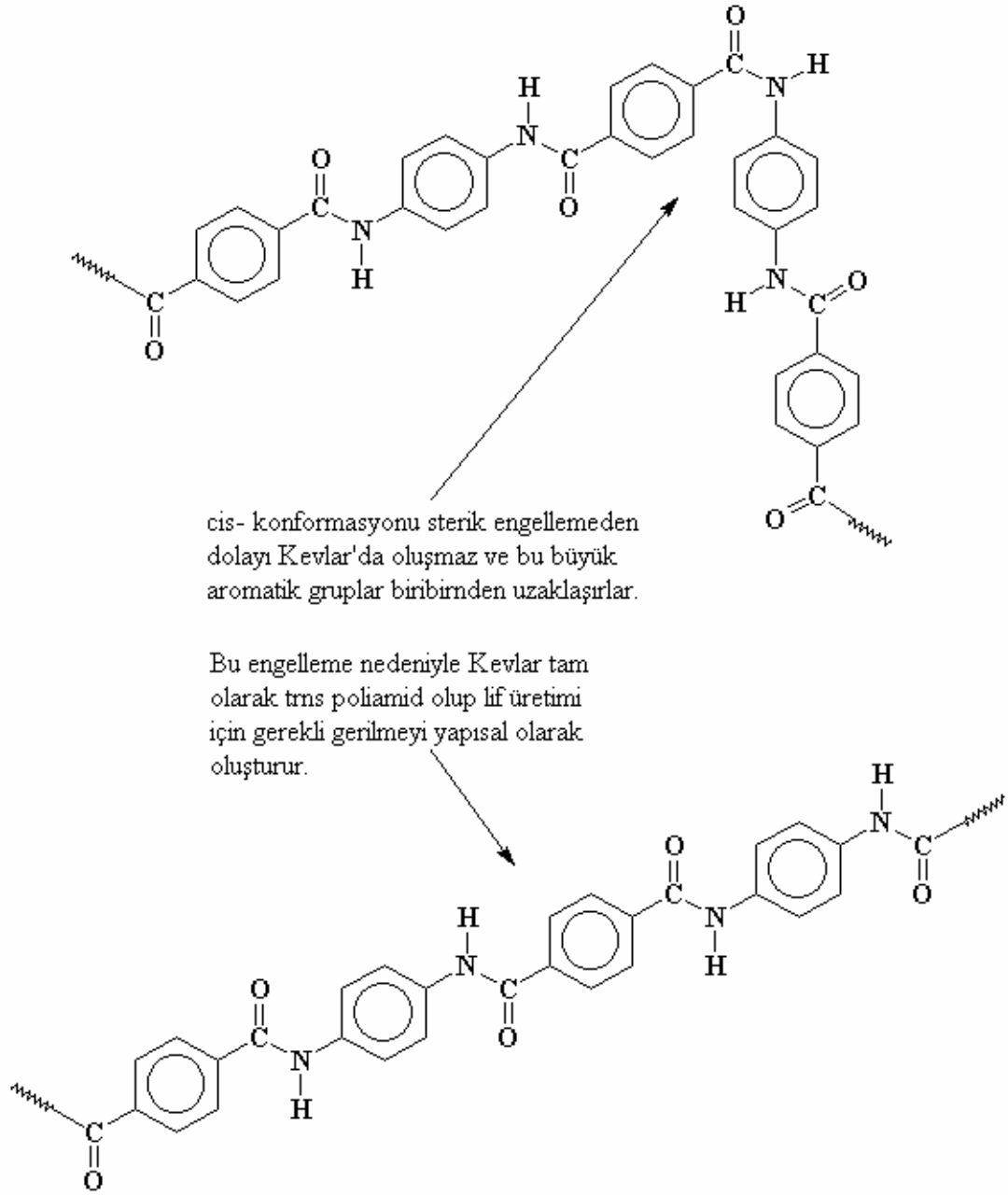
Cis-Naylon 6,6

Şekil 1.52. Naylon 6,6'nın cis konfigürasyonu

Ancak Kevlar farklıdır, aşağıda gösterildiği gibi cis- yapı konformasyonu aromatik gruplardaki hidrojene bağlıdır. Bu nedenle Kevlar (Şekil 1.53) tamamen trans- yapı gösterir.

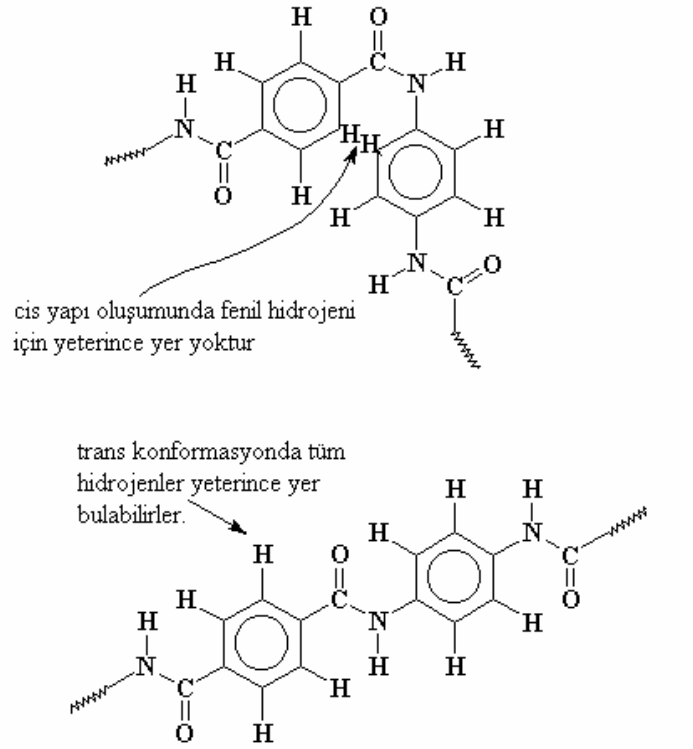


Şekil 1.53.Kevlar'ın 1,4 fenilen daimin ve teraftaloil klorürden sentezi



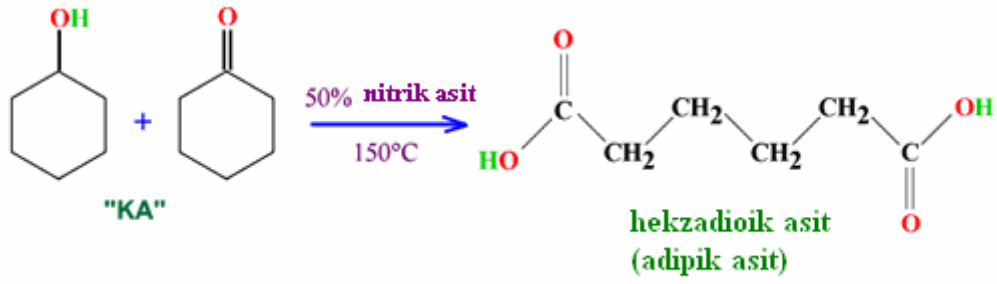
Şekil 1.54. Cis-trans konfigürasyon oluşumu

Aşağıdaki Kevlar yapısına bakıldığında, cis- yapının fenil hidrojenlerini yer bulamaması nedeni ile trans- yapıyı zorladığı net olarak anlaşılmaktadır (Şekil 1.54, 1.55).

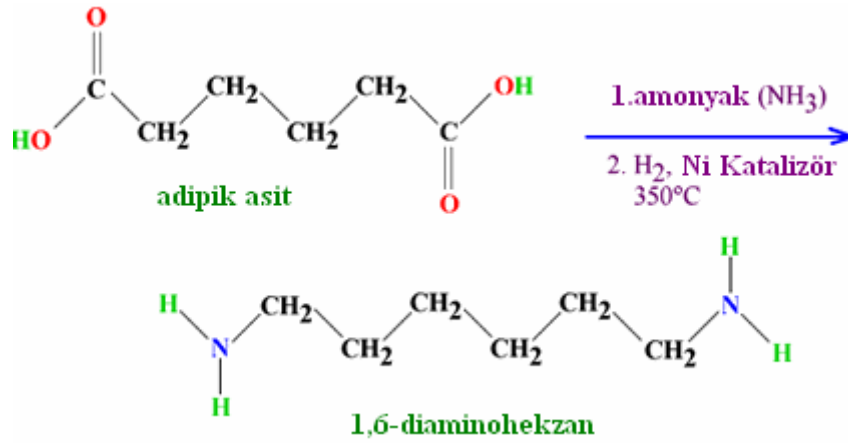


Şekil1.55. Cis yapı oluşumunun sterik engeli

Poliamidler içerisinde Nylon fiber olarak çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Ticari olarak milyarlarca dolarlık market payı olan bu malzemelerin ham maddelerin sentezlenmesi de oldukça önemlidir. Şekil 1.56’da nylon monomerlerinin sentezi verilmektedir.



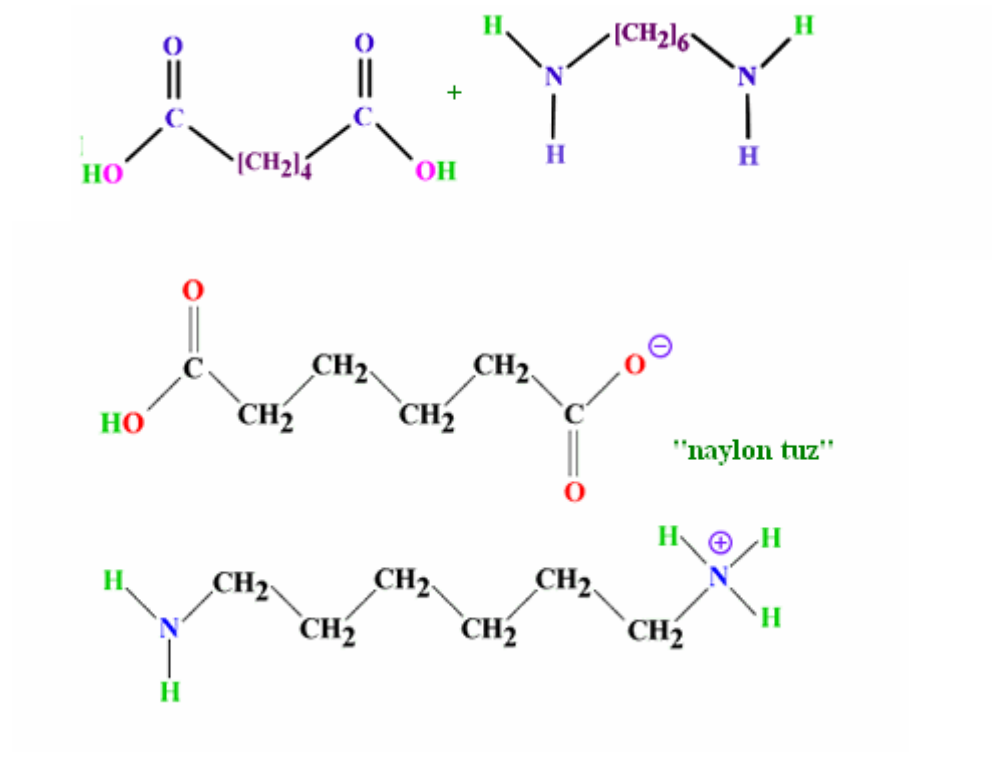
a. Adipik asit sentezi



b. 1,6-diaminohekzan sentezi

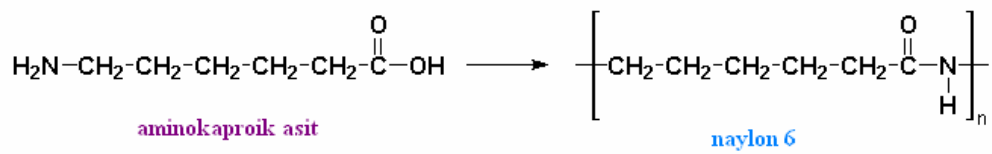
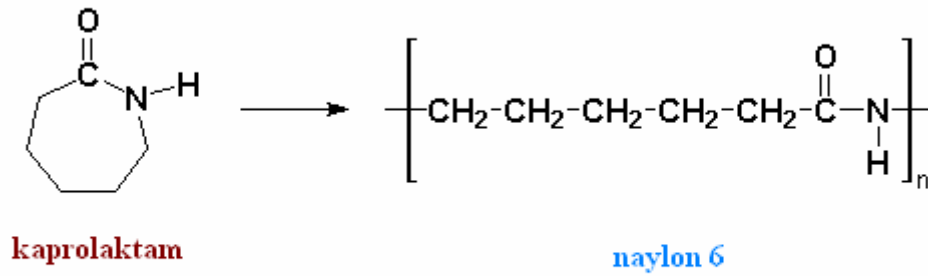
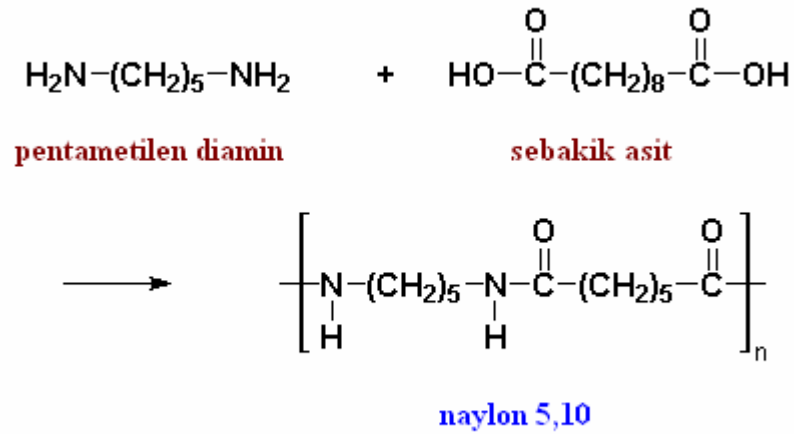
Şekil 1.56. Nylon monomerlerinin sentezi a. adipik asit b. 1,6-diaminohekzan

Nylon 6,6 ise adipik asit ve 1,6-diaminohekzan monomerlerinden uygun tekniklerle endüstriyel boyutlarda sentezlenmektedir. Poliamidler içerisinde en çok incelenen polimerlerdendir (Şekil 1.57).



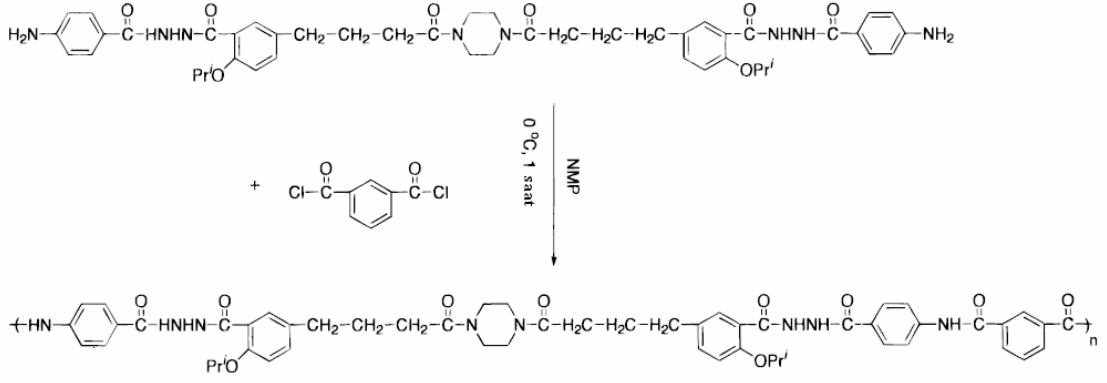
Şekil 1.57. Naylon 6,6 sentezi

Diğer poliamidler ise sırasıyla Şekil 1.58 de verilmektedir.

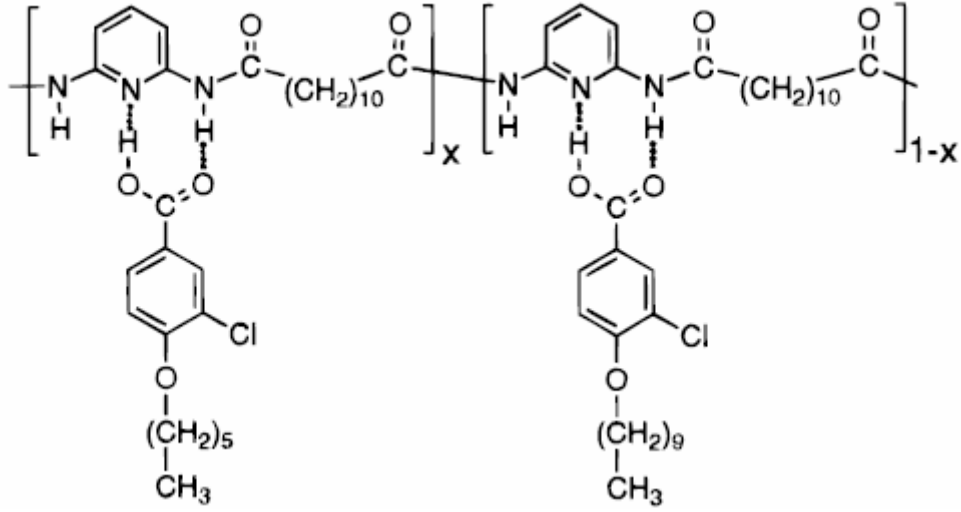


Şekil 1.58. Naylon tipindeki poliamidlerin sentezlenmeleri

Gerek endüstriyel gerekse bilimsel araştırmalar açısından önemli olan poliamidler yaygın olarak sentezlenen Naylon 6,6, , naylon 6, Kevlar, Nomex polimerlerin yanı sıra farklı özellikler gösteren poliamid yapıları da literatürde verilmiştir. Poli(amid-açıl hidrazin amid) Şekil 1.59 da verildiği gibi hazırlanmış ve özellikle işlenebilirliği artırılmış yapılar elde edilmiştir. [166]



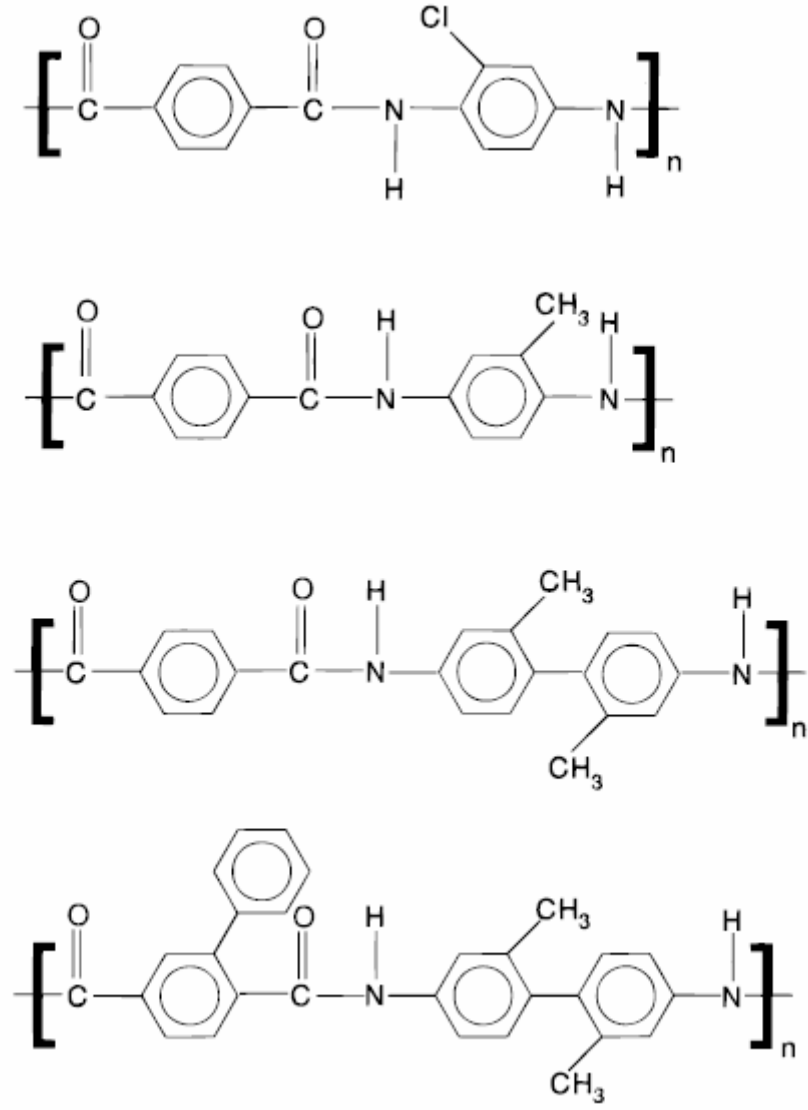
Şekil 1.59. Poli(amid-açilhidrazin-amid) sentezi



Şekil 1.60. Supramoleküler poliamid için önerilen yapı 2,6-Bis(amino)piridin ve benzoik arasında oluşan hidrojen bağının gösterimi

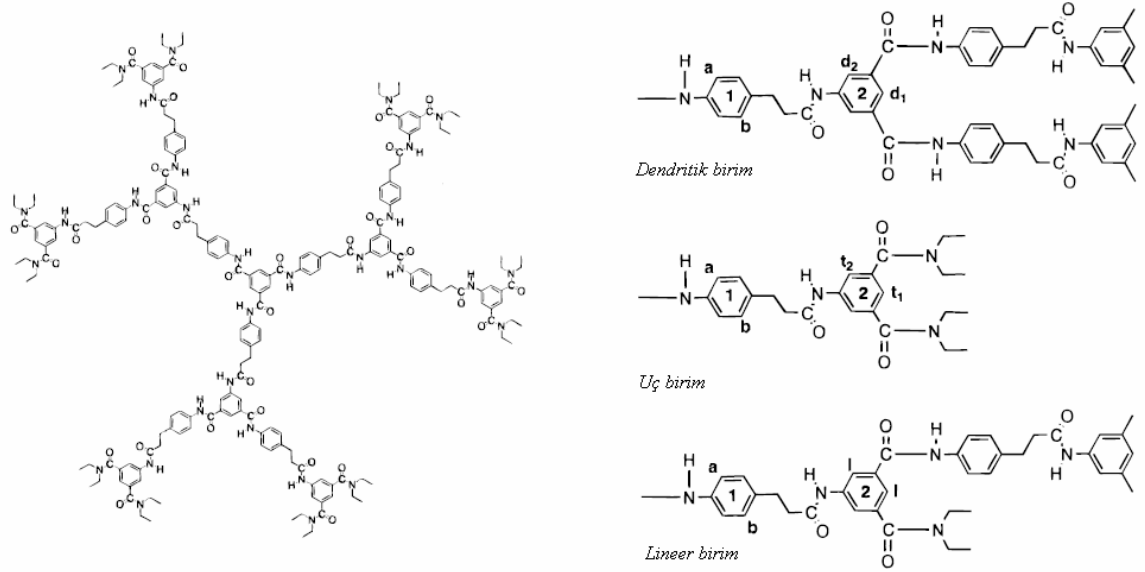
Supramoleküler yapıda poliamidlerde (Şekil 1.60) 2,6-bis(amino)piridin ve benzoik arasındaki tepkimeden elde edilmiştir [167].

Liyotropik poliamid çözerlilerinin faz dengeleri ve sıvı kristal uygulamaları Şekil 1.61’de verilen poliamidlerle Schmidt tarafından çalışılmış ve yapıda bulunabilecek farklı grupların son ürün üzerinde farklı etkileri verilmiştir [168]



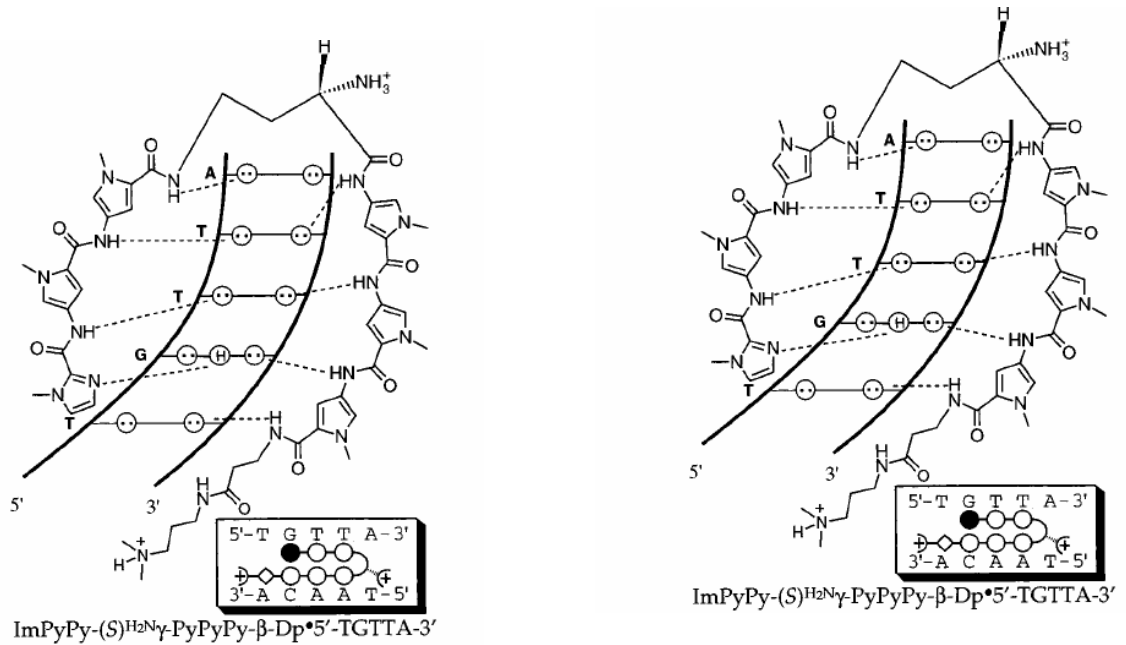
Şekil 1.61. Liyotropik özellik gösteren bazı poliamidlerin yapısal gösterimleri

Dendritik poliamidler üzerine yapılan çalışmalar içerisinde en ilginç olan çalışma Ueda tarafından yayınlanmıştır. Şekil 1.62’de verilen bu poliamidlerin heterojenlik indekslerinin düşük olduğu ve yüksek dallanma özelliği gösterdiği bulunmuştur.[169]



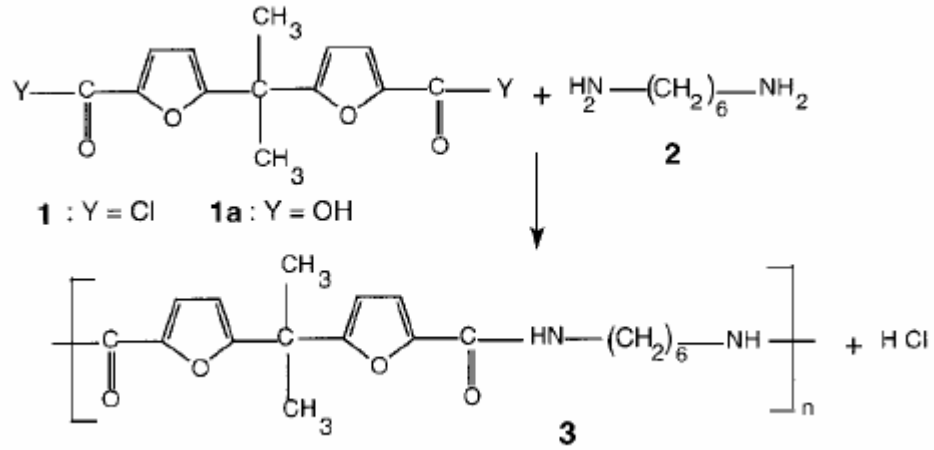
Şekil 1.62. Dendritik yapıdaki poliamid ve birimlerinin şematik gösterilmesi

N-metilpirol ve N-metil imidazol içeren poliamidler sentetik ligand olarak DNA üzerinde seçicilik gösterebilir. DNA proteinleri ile etkileşim gösterebilen bu tür poliamidler heliks yapı üzerinde etkin yapı göstererek DNA bağlanma afinitelerini kontrol edebilirler [170] (Şekil 1.63)



Şekil 1.63. Poliamid:DNA komplekslerinin oluşumu

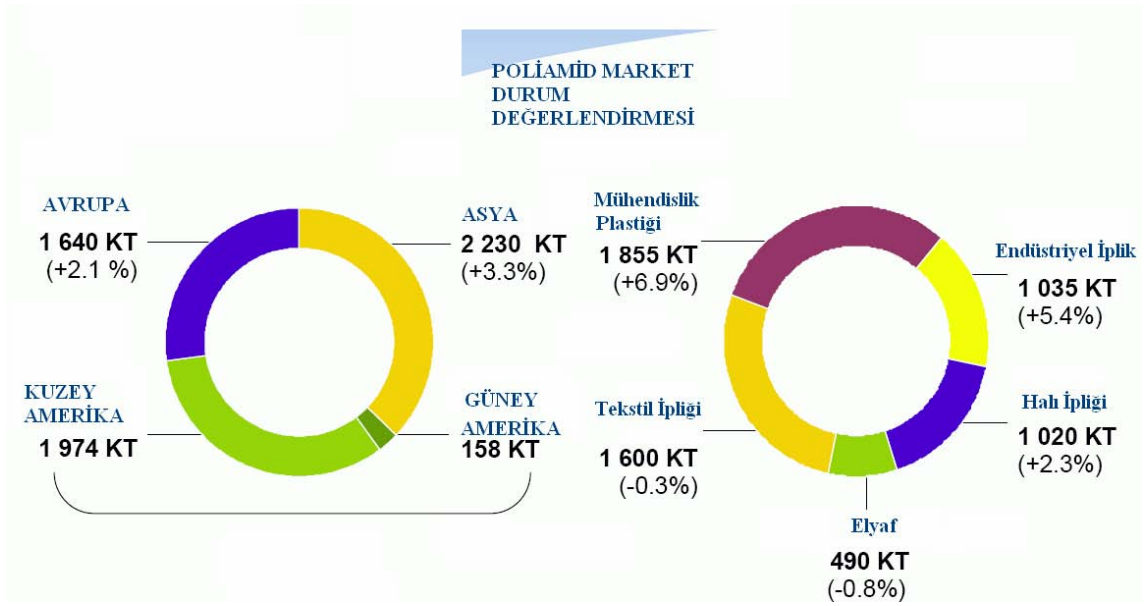
Heterosiklik grup içeren diğer bir tür poliamid ise 2,2'-bis(5-kloroformil-2-furil)propan ve hekzametilen diaminden hazırlanmıştır [171] Furan içeren poliamidler, furan grubunun heterosiklik karakterinden dolayı kimyasal ve fiziksel özellik olarak farklı malzeme özelliklerinin oluşmasında neden olurlar. Bu tür malzemelerin hazırlanmasında en önemli etken, furan kaynaklarının doğal bitkilerden elde edilebilme kolaylığıdır (Şekil 1.64).



Şekil 1.64. Furan içeren poliamidlerin sentezlenmesi

1.12. Poliamidin Dünya Piyasalarındaki Endüstriyel Önemi

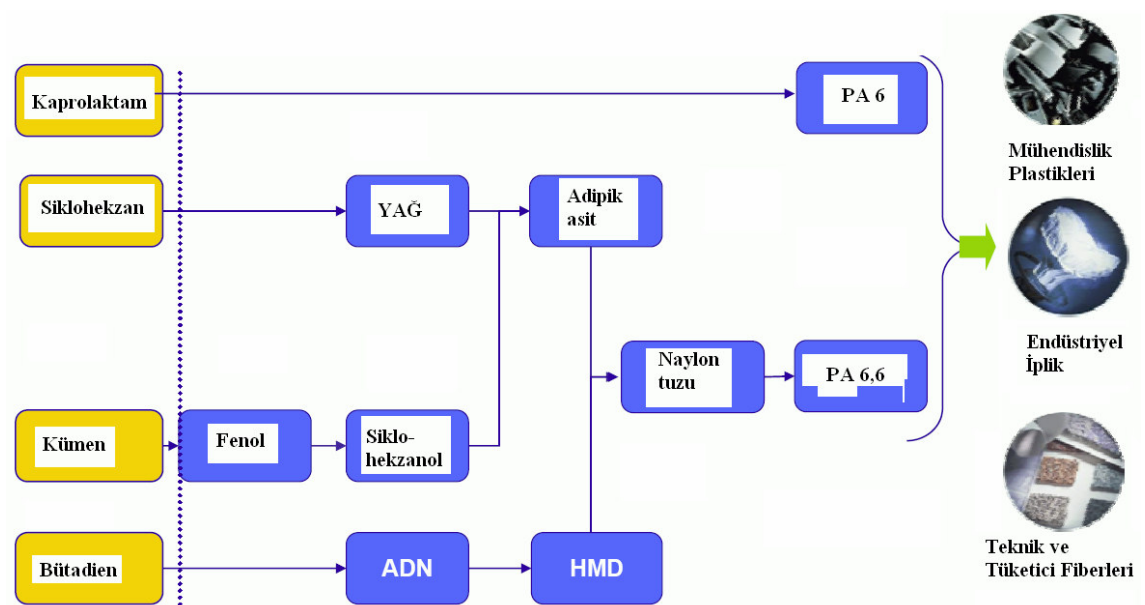
Poliamidler dünya piyasalarında 20 milyar dolarlık pay ile endüstriyel polimerler arasında çok önemli bir yer almaktadır. 2010 yılına kadar her yıl %4 oranında artacağı varsayılan polamitler Şekil 1.65 de verildiği gibi çok çeşitli alanlarda önemli bir ticari değer olarak yer almaktadır.



Şekil 1.65. Poliamid Market Durum Değerlendirmesi [160]

Dünya genelinde poliamid üreten 19 tesis bulunmaktadır, AR-GE çalışmalarına ayrılan tutar %1.7 dir ve 1662 milyon dolarlık satış rakamı ile önemli bir yer tutmaktadır.

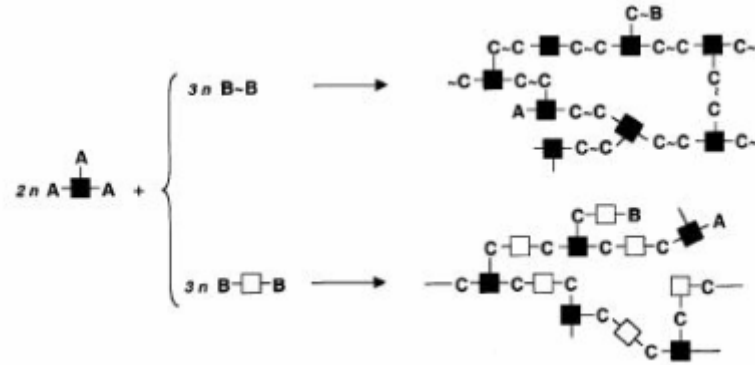
Naylon 6 ve naylon 6,6 üretim şeması Şekil 1.66' da verilmektedir.



Şekil 1.66. Poliamid Üretim Şeması

2.AMAÇ

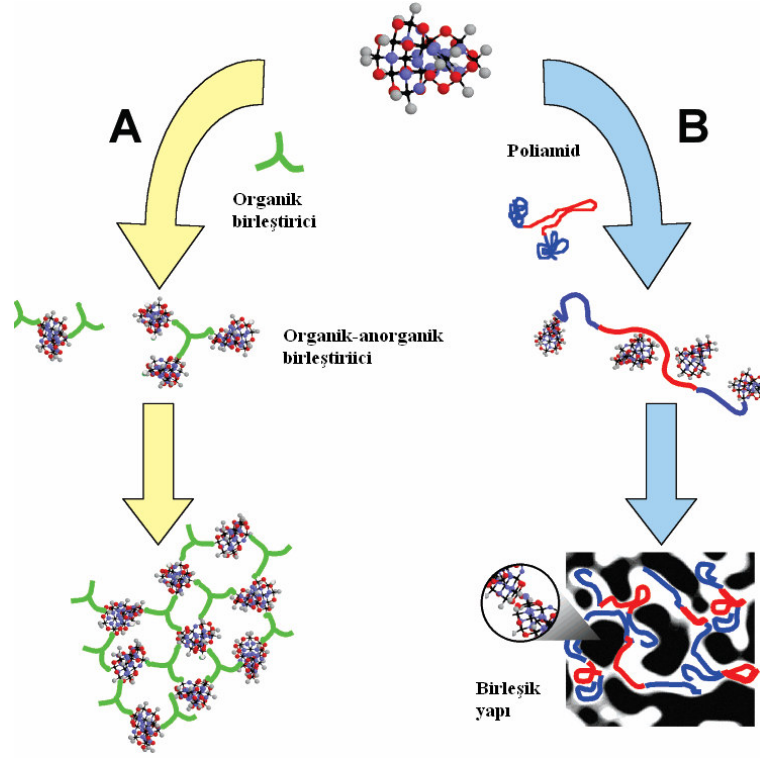
Hibrit polimer nanokompozitler hazırlamak için çok farklı polimerler kullanılmıştır. Ancak, poliamidlerin hibrit malzeme sentezinde POSS monomerleri kullanılarak hazırlanması, değişik tabakalı killerin sol-jel tepkimeleri ve organo-işlevsel silan, titan ve zirkonyum grupları ile modifiye edildiği çalışmalar yoktur. Poliamidlerin endüstriyel önemi düşünüldüğünde yeni tür ve yeni özellikli malzemelerin önemi ortaya çıkmaktadır. Polihedral silseskioksan (POSS) gruplarının okta işlevsel yapılarak poliamid sentezinde doğrudan kullanılmasıyla çok dallı poliamidler sentezlendiğinde elde edilen ürün POSS moleküllerini ağ yapı içerisinde aşağıda verildiği gibi karışım olmaksızın kovalent bağlanmış olarak içereceğinden, sıkça karşılaşılan problem olan karışmazlık ve POSS grupların yapı içerisindeki topaklaşması önlenecektir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. POSS gruplarının yapı içerisindeki dağılımı

POSS kimyasalları üzerine çok sayıda çalışma yapılmasına rağmen kondenzasyon polimerlerinde çok dallı yapıların hazırlanmasında doğrudan POSS üzerindeki işlevsel grupların kullanılarak hazırlandığı çalışmalara rastlanmamıştır. Bu tezin amaçlarından birincisi, POSS moleküllerinin işlevsel gruplar ile sentezlendikten sonra poliamid sentezinde kullanılmalarıdır. $(\text{H}_2\text{N})_8\text{-POSS-T}_8$ tipi monomer, 3-aminopropiltriethoksi silan kullanılarak daha önce hazırlanmış olmasına rağmen[103], çok dallı poliamid sentezlerinde bu çalışma da denenecektir. Polimerik nanokompozitlerin özelliklerinin pekiştirici grupların boyutu, şekli ve kimyasal ve fiziksel yapısı ile değişeceği bilindiğinden, poliamidlerin titan ve zirkonyum içeren gruplar kullanılarak hazırlanması da bu tezin diğer hedefidir.

Bunun yanı sıra, doğal kil kaynaklarının poliamid içerisine katılması ve son ürün özelliklerinin yapısal ve termal olarak incelenmesi de tezin hedefleri arasındadır. Sol-jel yöntemi bu malzemelerin hazırlanmasında kullanılacaktır ve yöntem Şekil 2.2’de şekilsel olarak özetlenmektedir.



Şekil 2.2. Sol-Jel yöntemi ile malzemelerin hazırlanması

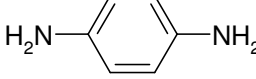
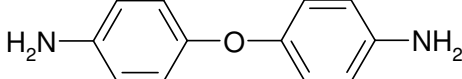
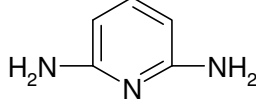
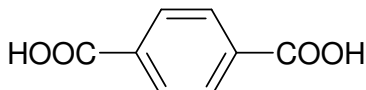
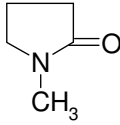
Bu tez kapsamında kullanılan yöntemler ve tanımlama teknikleri bir sonraki bölümde verilmektedir. Nanokompozitlerin poliamid üzerine etkileri ayrı başlıklar halinde ve en son kısımda ise termal analiz, FTIR, SEM v.b. tüm sonuçlar sırası ile verilmektedir.

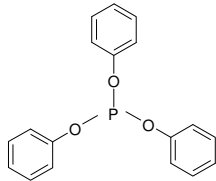
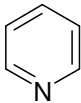
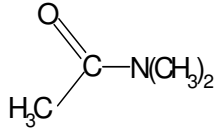
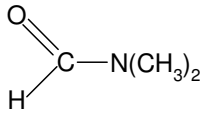
3. MALZEME VE METOD

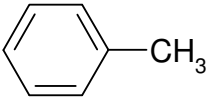
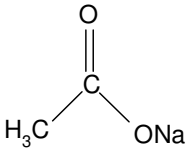
3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereç ve Kimyasal Maddeler

3.1.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

Adı	Formülü	Kullanım Amacı
Fenilendiamin %99, M _A : 108,14g/mol EN:140 ⁰ C		Monomer
4,4'Diaminodifenil eter %99, M _A : 200,24 g/mol EN: 190 ⁰ C		Monomer
2,6 diamino piridin %99, M _A : 109,18 g/mol EN: 115-118 ⁰ C		Monomer
Tereftalik asit %99, M _A : 166,13 g/mol EN: 300 ⁰ C		Monomer
1-metil 2 pirolidon (NMP) %99, d: 1,032 g/mL M _A : 99,13 g/mol, KN: 202 ⁰ C		Çözgen
Dimetil sülfoksit (DMSO) %99, d: 1,33 g/mL M _A : 126,13 g/mol, KN: 188 ⁰ C	(CH ₃) ₂ SO	Çözgen

Lityum klorür %99, M_A: 42,39 g/mol EN: 605⁰C	LiCl	Reaktif
Trifenil fosfit (TPP) %97, M_A: 310,28 g/mol d: 1,18 g/mL KN: 360⁰C		Bağlayıcı Ajan
Piridin %99,8 M_A: 79,10 g/mol d: 0,978 g/mL KN: 115⁰C		Bağlayıcı ajan
3-Aminopropil trietoksi silan (APS), %98, M_A: 221,37 g/mol d: 0,949 g/mL, KN: 213-216⁰C	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Reaktif
Dimetil Asetamid (DMAc) %99, M_A: 87,12 g/mol d: 0,942 g/mL		Çözgen
Dimetil Formamid (DMF) %98, M_A: 73,12 g/mol KN: 153⁰C		Çözgen

Toluen %99.8 M_A: 92,14 g/mol d: 0,865 g/mL KN: 110-111⁰C		Çözgen
Etil Alkol %99.8, M_A: 46,07g/mol d: 0,789g/mL, KN: 78⁰C	C_2H_5OH	Çözgen
Sodyum asetat %99, M_A: 82,03 g/mol EN: >300⁰C		Reaktif

3.1.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereçler

Sentezlenen saf poliamidlerin yapısal karakterizasyonu için Matson 1000 ve Perkin Elmer 283 model FTIR, Leco CHNS-932 Elementel Analiz kullanılmıştır. Hibrit malzemelerin karakterizasyonları için ise Perkin Elmer 283 model FTIR, Leco CHNS-932 model Elementel Analiz, yüzey özellikleri için Leo EV40 SEM kullanılmıştır. Çalışma kapsamında termal analizlere önem verilerek analizler Shimadzu 50 Diferansiyel Termal Analizör, Shimadzu 60 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Shimadzu 50 Termogravimetrik Analizör ile gerçekleştirildi. Bu analizler sırasında FTIR çekimleri $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ve KBr peletler ile gerçekleştirildi.

Termal analizler $10\text{ }^{\circ}\text{C/dak}$ ısıtma hızı ile hava atmosferinde gerçekleştirildi. Tüm numunelerde % 10'luk kütle kaybı değerleri ve 900°C ' de kalıntı değerleri TGA ile belirlendi. Ayrıca bozulma sıcaklıkları başlangıç değerleri ve termal bozulma sıcaklıkları DTA ile saptandı. Poliamidlere ait T_g değerleri DSC ile belirlendi. DSC analizleri diğer termal analizlerden farklı olarak $5\text{ }^{\circ}\text{C/dak}$ ısıtma hızında gerçekleştirildi. DSC kalibrasyonu indiyum ve çinko standartları ile yapıldı. DTA ve DSC analizlerinde referans olarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kullanıldı. Örnek miktarı olarak ise DTA ve TGA' da 10 mg alınırken DSC analizlerinde 5 mg olarak belirlendi.

3.2. Ön Çalışmalar

3.2.1. Organomodifiye Pirofillit Eldesi

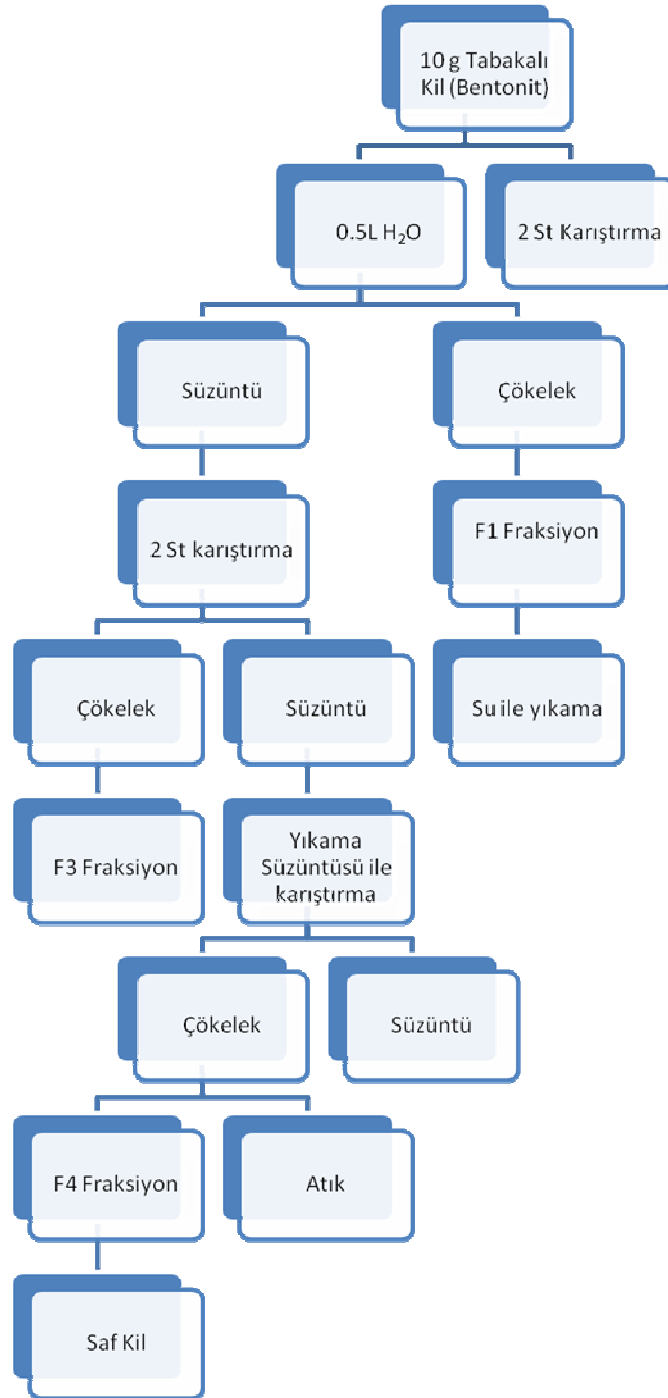
Çalışmada kullanılacak olan Pirofillit öncelikle sedimentasyon yöntemi ile saflaştırıldı. Daha sonra AgNO_3 ile klorür testi negatif sonuç verene kadar saf su ile yıkandı. Etil alkol ile yıkayıp 110°C ' de kurutuldu. Öğütülerek 200 mesh elekten elendi. Pirofillitin poliamid yapısına bir organo modifikasyon olmaksızın bağlanması zor olduğundan 3-aminopropiltriethoksisilan (APS) ile modifiye edildi ve pirofillit yüzeyinde amino fonksiyonel bir yüzey oluşturuldu.

APS'nin pirofillite kovalent bağ ile bağlanması sol-jel yöntemi kullanılarak alkoksisisilan bileşiklerinin pirofillitin yüzey hidroksilleri ile hidroliz özelliğinden yararlanıldı.

edildikten sonra vakum altında 120⁰ C de 24 saat kurutularak karakterizasyonu yapıldı. Elde edilen ürün süzöldü ve süzöntöde klor iyonu kalmayınca kadar yıkandı 110°C' de vakum etövinde kurutuldu ve öğötölerek kullanıldı.

3.2.3. Kil minerallerinin saflaştırılması

Çalışmada kullanılacak olan killer sedimentasyon yöntemi ile saflaştırıldı. Bu yöntemde, öncelikle 0,5 L saf su içerisinde 10 g ham kil örneğı ile bir süspansiyon hazırlandı. Bu süspansiyon iki saat boyunca sürekli yüksek karıştırma hızında karıştırıldı. Bu işlem tamamlanınca 15 dakika içinde çöken turuncu renkli kısmın (F1) üzerindeki koloidal çözelti başka bir kaba dekante edildi. F1 katısı tekrar su ile yıkandı ve buradan elde edilen çözelti dekante edilen çözeltiye eklendi. Dekantasyon çözeltisinin hacmi 0,5 L' ye tamamlandı ve 2 saat yüksek karıştırma hızında karıştırıldı. Bu çözelti üç gün boyunca bekletildi. Bu süre sonunda çöken beyaz renkli çökeleğın (F2) üzerindeki çözelti dekante edildi ve bir önceki basamakta olduğı gibi 0,5 L' ye tamamlanıp 2 saat kuvvetli karıştırma hızında karıştırıldı. 1 hafta beklenerek üçüncü kısım (F3) çöktüröldü. Daha sonra benzer işlemler bu üçüncü çökeleğın üzerindeki çözeltiye de yapıldı ve 2 saat hızlıca karıştırıldıktan sonra 1 ay beklendi. Bu süre sonunda elde edilen üst kısım ayrıldı ve buharlaştırma ile suyundan uzaklaştırıldı. Sonuç olarak sarı-yeşil renkte (F4) saf bentonit elde edildi. 105°C' de kurutuldu. Öğötölerek 200 mesh elekten elendi ve deneylerde kullanıldı. (Şekil 3.2)



Şekil 3.2. Kil Minerallinin Saflaştırılması

Saflaştırılan kil önce Na-montmorillonite dönüştürüldü sonra ise hidrofobik yapıldı. Na-montmorillonite dönüştürmek için % 1'lik NaCl çözeltisi ile muamele edilerek tabakaların arasına Na iyonunun girmesi sağlandı. Böylece montmorillonit şişebilen Na-montmorillonite dönüşür ve tabakalar açılarak kil daha aktif olur. Bu halde kilin pH' sı istenilen pH' ya ayarlandı. Daha sonra kil süzülerek ayrıldı. Etüvde kurutuldu ve toz halinde öğütülerek kullanıldı.

Çalışmanın amacına uygun olarak öncelikle doğal kil mineralleri dört basamaklı saflaştırma metodu ile saflaştırıldıktan sonra, Na⁺ iyonları ile etkileştirilerek aktifleştirildi ve daha sonra hidrofobik yapı oluşturabilmek için bazı organik quaterner amonyum bileşikler kullanıldı. Bunun için kil mineralleri önce belirli miktarlarda alınarak su içinde dağıtıldı. Daha sonra başka bir kapta hazırlanan sodyum dodesil sülfat, HCl ve su karışımına eklendi 2 saat sabit sıcaklıkta karıştırıldı. Elde edilen ürün süzüldü ve süzöntüde klor iyonu kalmayınca kadar yıkandı 110°C' de vakum etüvünde kurutuldu ve öğütülerek kullanıldı

3.3. Polimerler İçin Diğer Testler

Polimerler DTA, DSC, TGA, FTIR, X-ray ve GPC ölçümlerinden sonra diğer fizikokimyasal testler olan; yoğunluk, viskozite ve çözünürlük testleri yapıldı.

3.3.1. Polimerlerin çözünürlük testleri

Poliamidler, hidrojen bağlarının zincirler arasında etkileşiminin en kuvvetli olanlarına sahip oldukları için kimyasallara ve çözümlere karşı dayanıklıdır ve dipolar aprotik çözümler dışında kalan çözümlerde çözünmezler.

- 2-metilpirolidon (NMP)
- *N,N*-dimetilasetamid (DMAc)
- Dimetilsülfoksit (DMSO)
- *N,N*-Dimetilformamid (DMF)

- Tetrahidrofuran (THF)
- Sülfürik asit (H_2SO_4)

Bu çalışma sırasında çözen olarak, NMP, DMAc, DMSO, DMF, THF ve H_2SO_4 kullanıldı. Önce elde edilen poliamidten 0.2 g tartıldı ve 10 mL istenen çözücüde oda sıcaklığında çözünürlüğü kontrol edildi. Eğer çözünüyorsa (+) şeklinde işaretlendi. Çözünme yoksa (-) şeklinde işaretlendi. Çözünme olmadığı durumlarda sıcaklık artırılarak sıcakta çözünmenin olup olmadığı denendi. Eğer sıcakta çözünme varsa ($\pm$) şeklinde işaretlendi.

Sentezlenen poliamidlerden PA1 ve PA2 dışında kalanlar hiçbir çözücüde çözünmemiş olup bu polimerler ise sadece NMP içerisinde çözündü.

3.3.2. Polimerlerin viskozite ölçümü

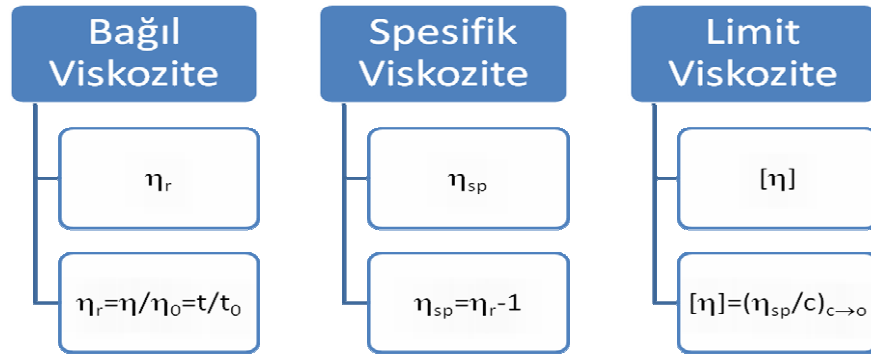
Elde edilen poliamidlerin viskozitesinin belirlenmesinde Ubbelohde viskozimetresi kullanıldı. Viskozite ölçümünden önce polimerlerin çözünürlük testleri yapıldı ve en iyi hangi çözücüde çözülüyorsa viskozite ölçümü için o çözücü kullanıldı. Viskozite ölçümü esnasında önce viskozimetre kromik asitle, sonra saf su ile yıkandı ve etüvde kurutuldu. Daha sonra her poliamidden 0,5g tartım alınarak 50 mL NMP içinde çözündü. Viskozimetre 25°C’de sabit tutulan su banyosuna yerleştirildi. 10 mL çözücü viskozimetreye doldurularak sıcaklık dengesinin kurulması için 5-10 dakika beklendi ve ölçümler yapıldı.

Yapılan viskozite ölçümleri sonucunda limit viskozite değeri, çözünen polimerlerden PA1 için 1.12dL/g ve PA2 için 0.98 dL/g olarak hesaplandı.

Çizelge 3.2. Viskozite ölçümünde kullanılan çözelti miktarları

Polimer çözeltisi Derişimi / g (100mL) ⁻¹	İlave edilen Çözücü miktarı / mL	Viskozimetre içindeki Çözelti miktarı / mL
1	8	8
0.8	2	10
0.6	3	13
0.5	3	16
0.4	4	20

Çözücünün akış süresi t_0 ve çözeltilerin akış süreleri t_1 , t_2 , t_3 , ve t_4 olarak belirlendi. Polimer çözeltileri viskoz ve yoğun oldukları için kolay kolay eklenen çözücü ile karışmazlar. İyi bir karışma için viskozimetrenin hava borusu kapatılarak puar yardımı ile hava verilerek karıştırma sağlanır. Deney tamamlandıktan sonra polimerin bağıl (η_r) ve spesifik (η_{sp}) viskoziteleri Şekil 2.3’de verilen ifadelerden hesap edilir. Bulunan η_{sp}/c değerlerine karşı c (derişim) grafiğı çizilir. Sıfır derişimine ekstrapole edilerek ordinattan $[\eta]$ değeri bulunur.



Şekil 3.3. Viskozite terimleri

3.3.3. Poliamidlerin GPC (molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi ölçümleri)

Çalışma kapsamında elde edilen poliamidlere ait molekül ağırlığı dağılımı ve heterojenlik indeksi değerlerinin okunması için jel geçirgenlik kromatografisinden yararlanıldı. Çalışma kapsamında sentezlenen polimerlerin molekül ağırlığı ya da zincir büyüklüğü analiz öncesi bilinmediği için geniş aralıklı standart ayarlama tekniği kullanıldı. Kolon olarak 7,5 mm ID kolon kullanıldı ve buna en uygun akış hızı olarak 1,0 mL/dakika belirlendi. Çalışma kapsamında çözügen ve taşıyıcı faz olarak HPLC saflıkta NMP kullanıldı. Ortalama, örnek miktarı her bir örnek için yapılacak analize ve örneğin molekül ağırlığına bağlı olarak ayrı ayrı belirlendi ancak genel olarak 10 mg/mL olarak tercih edildi. Analizlere başlamadan önce akış hızı istenilen değere 0,1-0,2-0,5 ve 1,0 mL/dk olarak kademeli bir şekilde çıkarıldı. Kolon gözeneklerinin tıkanmasını engellemek için her bir enjeksiyondan önce 0,5-0,2 µm' lik filtre ile örnek çözeltisi filtre edildi. Ayrıca örneğin viskozitesinin yüksek molekül ağırlığı olduğu durumlarda fazla olması nedeni ile kolon sıcaklığı 35°C olarak çalışıldı. Örnek viskozitesi düşürülerek kolon basıncındaki artış engellendi ve daha iyi bir akış sağlandı. GPC ölçümlerinde kullanılan standartlar ve bu standartlara ait spektrumlar ve ilgili molekül ağırlığı dağılımları ile heterojenlik indeksi değerleri Çizelge 3.4 de verilmiştir.

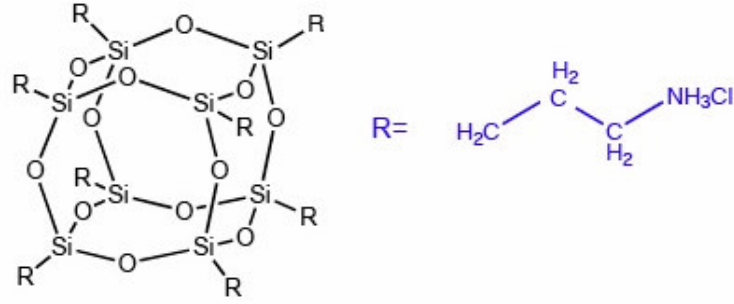
Yapılan GPC ölçümlerinden, PA1 için M_n 2.21×10^5 , M_w 4.76×10^5 ve PA2 için M_n 1.32×10^5 , M_w ise 2.51×10^5 olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.3. Tez kapsamında kullanılan GPC standartlarına ait molekül ağırlığı (M_n , M_w , M_z), alıkonulma hacmi (V_r), viskozite (η) ve heterojenlik indeksleri (PDI)

MA	V_r (mL)	M_n	M_w	M_v	η	PDI
5000	8,146	4840	4970	4950	0,0603	1,03
10050	7,954	9810	10030	10010	0,0881	1,02
28500	7,787	27800	28400	28300	0,1756	1,03
65500	7,374	62350	64200	65300	0,3146	1,03
185400	7,043	177600	182100	181600	0,6243	1,03
426000	6,361	406900	417500	428700	1,1967	1,04
1226000	6,058	1192000	1238000	1248000	2,5556	1,06
3390000	5,755	33290000	3502000	3534000	5,3516	1,16

3.4. T₈- POSS-(NH₂)₈ Sentezi

Azot atmosferi altında bir erlen içerisinde 100 mL kuru metanol içerisinde 15 mL amino propiltrioks silan ilave edilerek iyice çalkalandı. Üzerine 21 mL derişik HCl ilave edilip karıştırıldıktan sonra buzdolabına koyuldu. 1-2 hafta sonra dibe çöken beyaz kristaller süzülerek safsızlıkların uzaklaştırılması için metanol ile defalarca yıkandı. Yıkama işlemi bittikten sonra süzülerek ayrılan ürün vakumlu etüvde 50⁰C’de kurutuldu. Oktaamino POSS bileşikleri (Şekil 3.4) kararsız olduklarından tuz şeklinde saklanırlar ve deney esnasında Amberlite reçinesinden geçirilerek tuzundan arındırıldı ve saf halde kullanıldı.

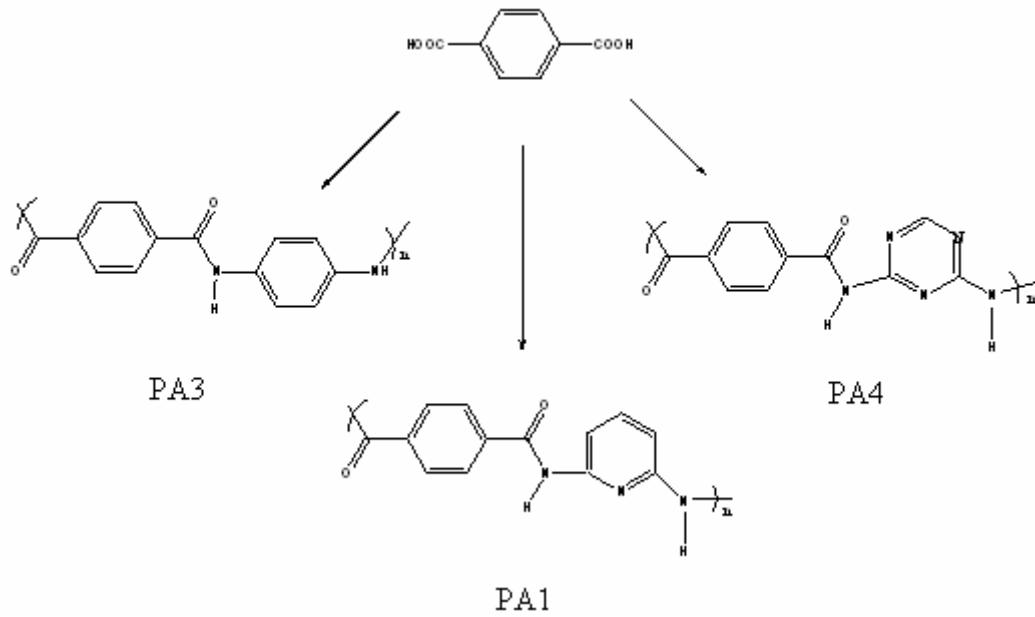


Şekil.3.4. T₈- POSS-(NH₂)₈ Sentezi

3.5. Poliamid Sentezi

3.5.1. Tereftalik Asitten Sentezlenen Poliamidler

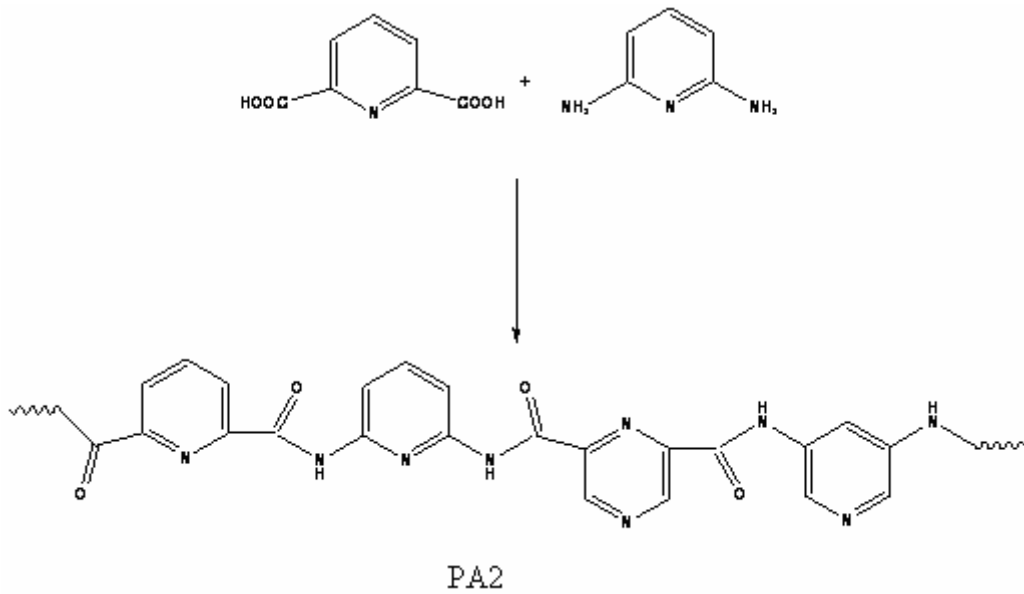
Poliamid sentezinde diasit olarak tereftalik asit kullanılarak farklı diaminlerle sentezler gerçekleştirildi. Azot atmosferi altında üç boyunlu bir balon içerisinde 2 mmol tereftalik asit ve 2 mmol diamin 16 mL NMP içerisinde çözüldükten sonra üzerine 1 g LiCl ve 1,23 g TPP ve 4 mL piridin eklenerek azot atmosferinde 115 °C’ de 5 saat refluks edilerek polimerleştirildi. Elde edilen polimer saf su ile çöktürülüp süzildükten sonra saf su ile yıkandı. Vakumlu etüvde 24 saat düşük sıcaklıkta kurutuldu (Şekil 3.5).



Şekil.3.5. Tereftalik asit temelli poliamidlerin sentezi

3.5.2. Piridin Dikarboksilik asitten Sentezlenen Poliamid

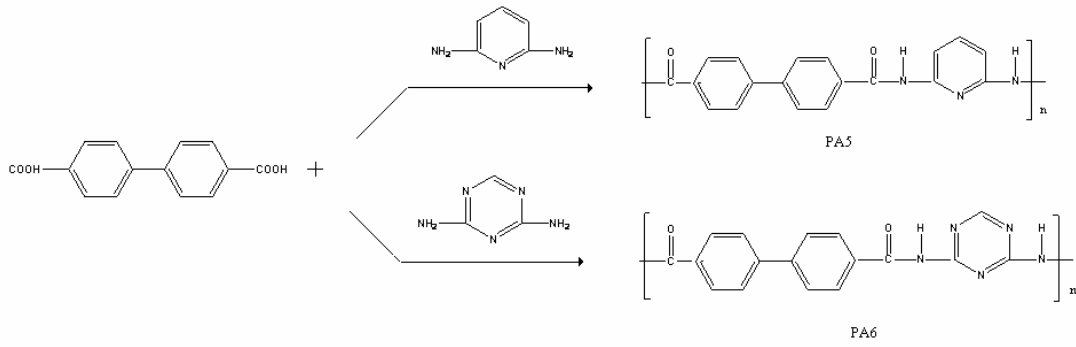
Üç boyunlu bir balon içerisinde 2 mmol 2,6 diamino piridin ve 2 mmol 2,6 pirindikarboksilik asit 16 mL NMP içerisinde çözüldükten sonra üzerine 1 g LiCl ve 1,23 g TPP ve 4 mL piridin eklenerek azot atmosferinde 115 °C’ de 5 saat refluks edilerek polimerleştirildi. Elde edilen polimer saf su ile çöktürülüp süzildükten sonra saf su ile yıkandı. Vakum etüvünde 24 saat düşük sıcaklıkta kurutuldu. %90 verimle açık kahverenginde polimer elde edildi(Şekil 3.6).



Şekil . 3.6. Pirindikarboksilik asit temelli sentezlenen poliamid

3.5.3. 4,4’-Bifenildikarboksilikasitten Sentezlenen Poliamidler

Üç boyunlu bir balon içerisinde 2 mmol 4,4’bifenil dikarboksilik asit ve 2 mmol diamin 16 mL NMP içerisinde çözüldükten sonra üzerine 1 gr LiCl ve 1,23 gr TPP ve 4 mL pridin eklenerek azot atmosferinde 115 °C’ de 5 saat refluks edilerek polimerleştirildi. Elde edilen polimer saf su ile çöktürülüp süzildükten sonra saf su ile yıkandı. Vakum etüvünde 24 saat düşük sıcaklıkta kurutuldu. Turuncu renkli polimerler elde edildi (Şekil 3.7).

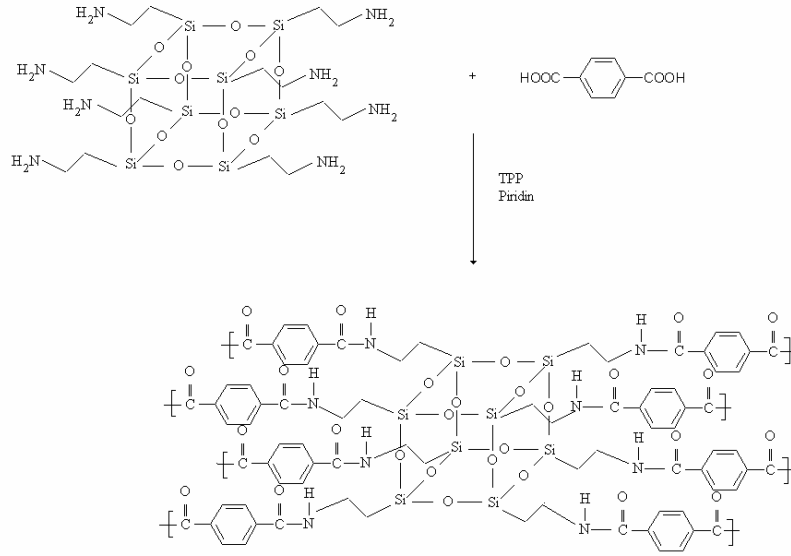


Şekil 3.7. 4,4' Bifenil dikarboksilik asit temelli sentezlenen poliamidler

3.6. POSS- Poliamid Sentezleri

POSS-Poliamid sentezlerini gerçekleştirmek amacıyla NH₂ uç grubuna sahip POSS molekülüne farklı oranlarda (1:4, 1:8 ve 1:16 oranında) dikarboksilik asit ilaveleri yapıldı ve elde edilen ürün karakterize edildi. Asit oranının artması ile yapıda meydana gelen değişiklikler incelendi.

POSS-poliamid sentezlerinde dikarboksilik asit olarak 2,6 piridin dikarboksilik asit ve 4,4'bifenil dikarboksilik asit kullanıldı. POSS-NH₂ DMSO' de çözöldüğü için sentez DMSO içerisinde yapıldı. 32 mL DMSO içerisinde çözöünen 0,5 mmol POSS-NH₂'nin üzerine 1/4, 1/8, 1/16 oranında dikarboksilik asitler ilave edildi. Polimerizasyonun başlaması için kondanse edici madde olarak 4 mL piridin, 1,5 mL TPP ilavesi yapıldı (Şekil 3.8). Tepkime 115⁰C'de 5 saatte tamamlandı. Tepkime sonunda elde edilen ürün saf su içinde çöktüröldü ve süzölerek ayrıldı. Ayrılan ürün saf su ile defalarca yıkanarak vakum etövinde kurutuldu.



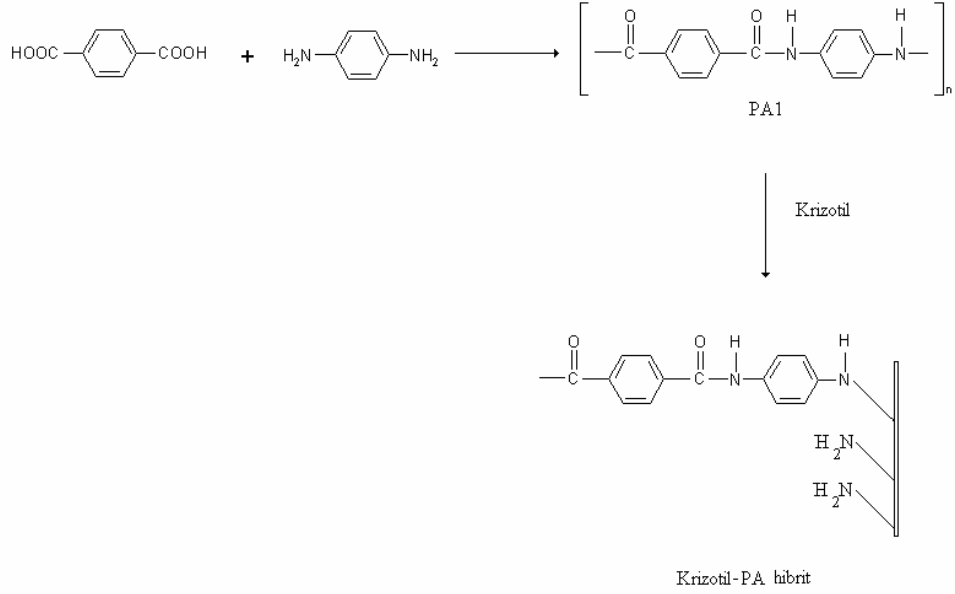
Şekil 3.8. Tereftalik asit ile sentezlenen POSS polimer

3.7. Hibrit Plastik Sentezleri

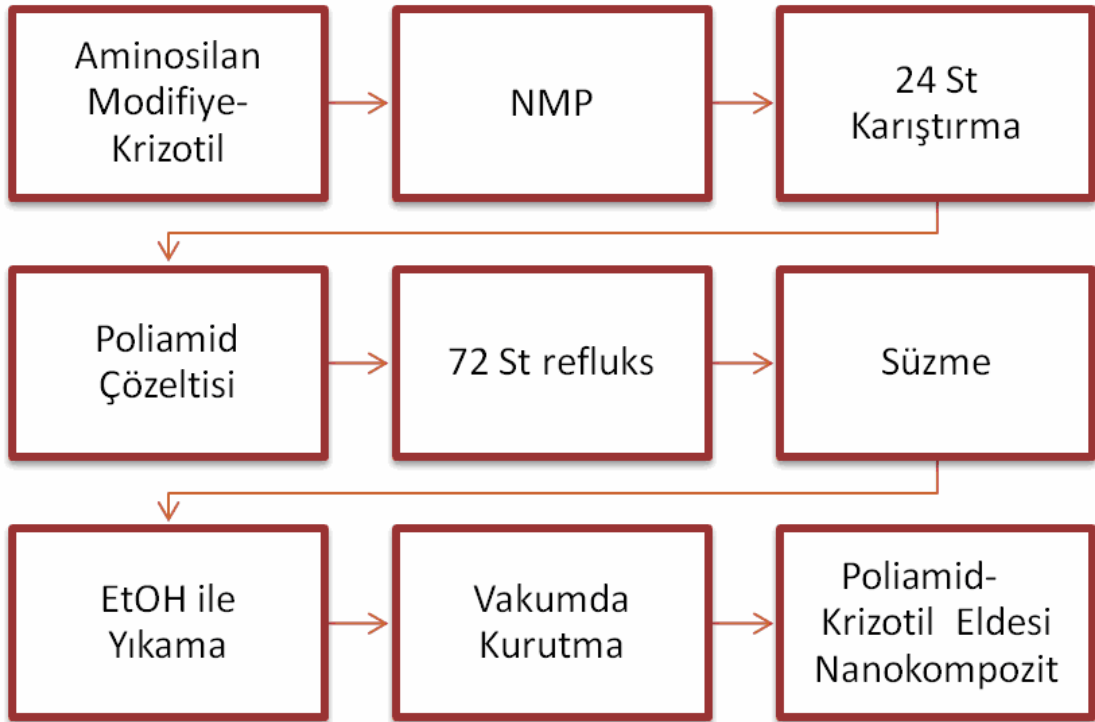
3.7.1. Krizotil- Poliamid Sistemi

Poliamid çok aktif bir maddedir, ve çok çabuk tepkime verebilir. Çünkü yapısında çok fazla miktarda karboksil grubu bulundurmaktadır. Bu gruplar sayesinde esterleşme, amidleşme imitleşme veya açillasyon tepkimelerini rahatlıkla verebilir. Çalışmanın ilk basamağında bölüm 3.5’de hazırlanan poliamidler (PA1, PA2) ile belirli bir miktar krizotil karıştırıldı. Bu aşamada kondenzasyon ile poliamid krizotile bağlandı(Şekil 3.9). Hibrit materyale geçmek için $\approx 200^{\circ}\text{C}$ ’de 72 saat karıştırıldı. Bu sıcaklık kullanılan monomere göre değişmektedir. Burada % 1, 3, 5 ve 10 oranlarında krizotil ile sentezler gerçekleştirildi ve sonuçta en uygun krizotil miktarı %5 olarak saptandı. Bir soğutucu ve termometre ile donatılmış üç ağızlı bir deney balonuna önceden aktifleştirilmiş olan krizotil’den farklı yüzdelerde alınarak çöktürülmemiş ve çözeltide bırakılmış olan poliamidler katıldı ve 3 gün refluks sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra karışımın sıcaklığı kademeli olarak oda sıcaklığından $180-190^{\circ}\text{C}$ ’ ye çıkarıldı ve ürün çökene kadar karıştırmaya devam edildi. Elde edilen ürün su ilavesi ile tam olarak çöktürüldü ve süzüldü. Çökelek monomer fazlası ve bağlanmayan polimerlerin uzaklaştırılması için

DMF ile yıkandı. Daha sonra vakum etüvünde 110°C’ de kurutuldu (Şekil 3.10). Yalnız oranlama çalışmaları oranlama esnasında sıcaklık ve ısıtıcı farklılığını ortadan kaldırılmak için aynı ısıtıcı üzerinde ve 50 mL’ lik erlenler ile reflux düzeneğinde gerçekleştirildi.



Şekil 3.9. Tereftalik asitten Krizotil-PA hibrit sentezi



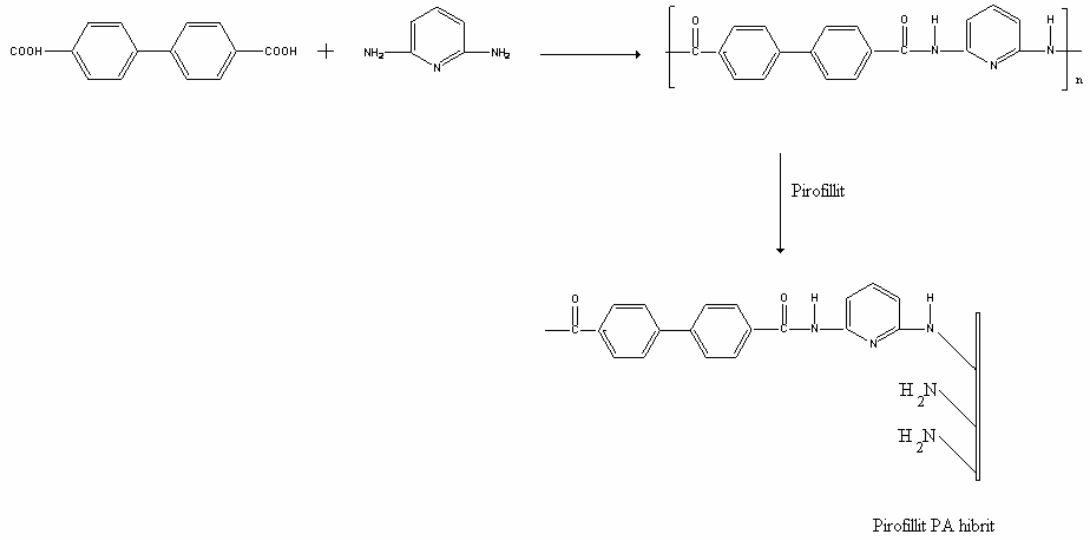
Şekil 3.10. Krizotil – poliamid sisteminin hazırlanması

3.7.2. Pirofillit-poliamid Sistemi

Çalışmanın ilk basamağında bölüm 3.5’de hazırlanan poliamidler (PA1, PA2) belirli bir miktar pirofillit ile karıştırıldı. Bu aşamada kondenzasyon ile poliamid pirofillite bağlandı(Şekil 3.12). Hibrit malzemeye geçmek için $\approx 200^{\circ}\text{C}$ ’de 18-20 saat karıştırıldı. Bu sıcaklık kullanılan monomere göre değişmektedir. Burada % 1, 3, 5 ve 10 oranlarında pirofillit ile sentezler gerçekleştirildi. Bir soğutucu ve termometre ile donatılmış üç ağızlı bir deney balonuna önceden organomodifiye edilmiş olan pirofillit’den farklı yüzdelerde alınarak, çöktürülmemiş ve çözeltide bırakılmış olan poliamid ile 3 gün refluks sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra sistem sıcaklığı kademeli olarak oda sıcaklığından $180-190^{\circ}\text{C}$ ’ ye çıkarıldı ve ürün çökene kadar karıştırmaya devam edildi. Elde edilen ürün su ilavesi ile tam olarak çöktürüldü ve süzüldü. Çökelek monomer fazlasını elde edilen üründen uzaklaştırılması için DMF ile yıkandı. Daha sonra vakum etüvünde 110°C ’ de kurutuldu (Şekil 3.11).



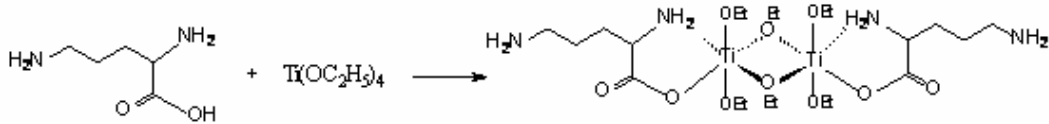
Şekil 3.11. Pirofillit- poliamid Nanokompozitlerin Hazırlanması



Şekil 3.12. 4,4' bifenil dikarboksilik asitten hazırlanan pirofillit PA hibrid sentezi

3.8. Poliamid-Titan Hibrit Nanokompozitlerin Sentezi

Sol-jel tepkimesi ile poliamid-titan nanokompozitleri poliamid ve L-lisin modifiye titan arasında hazırlandı. Lisin içeren organotitan monomerleri, $[(\text{EtO})_3\text{Ti}(\text{lisinat})]_2$ (Şekil 3.13), hazırlanarak diasitler ile N-metil-2-pirolidon (NMP) çözücüsü içerisinde bilinen poliamid tepkimesi ile hazırlandı. Elde edilen ürün yapısal olarak tanımlandıktan sonra, ısı ve dielektrik özellikleri açısından incelendi. Elde edilen nanokompozitlerin yapısındaki Ti-O-Ti grupları serbest hacmi artırdığından , nanokompozit içersindeki Ti-O-Ti grup miktarı değişik oranlarda çalışılarak, tepkime girdilerindeki Ti-O-Ti miktarı tetraetoksititan miktarının değiştirilmesi ile ayarlanmıştır.

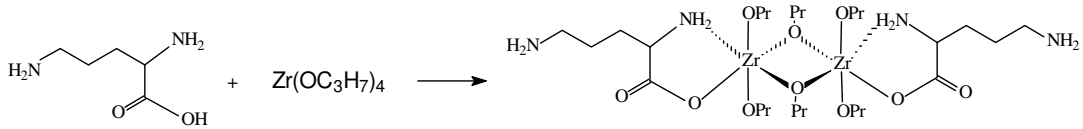


Şekil 3.13. $[\text{Ti}(\text{OEt})_3(\text{Lisinat})]_2$ Sentezi

1.46g, 10 mmol Lisin 50 mL etil alkol çözeltisindeki 2.28g, 10 mmol $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ çözeltisine yavaş yavaş ilave edilir. Oda sıcaklığında manyetik olarak lisin çözülene kadar karıştırılır. Tepkimeye 4 saat devam edilir ve sarımsı çökelti süzülüp ayrıldıktan sonra, eter ile yıkandı ve vakumlu etüvde 50°C de kurutuldu.

3.9.Poliamid-Zirkonyum Hibrit Nanokompozitlerin Sentezi

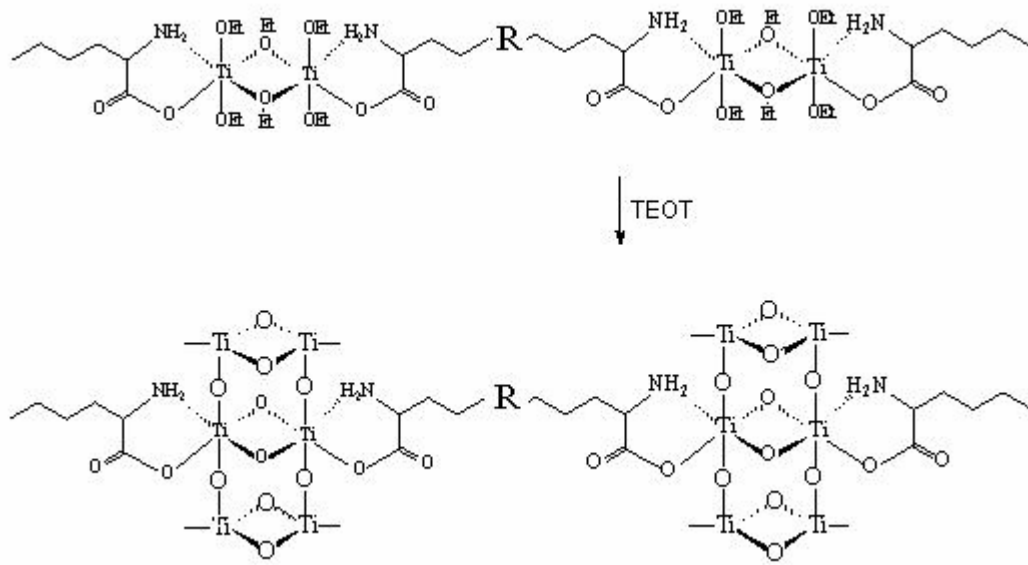
Sol-jel tepkimesi ile poliamid-zirkonyum nanokompozitleri poliamid ve L-lisin modifiye zirkonyum arasında hazırlanmıştır. Lisin içeren organotitan monomerleri ,[$(\text{EtO})_3\text{Zr}(\text{lizinat})_2$ (Şekil 3.14) , hazırlanarak diasitler ile N-metil-2-pirolidon (NMP) çözücüsü içerisinde bilinen poliamid tepkimesi ile hazırlanmıştır. Elde edilen ürün yapısal olarak tanımlandıktan sonra, ısı ve dielektrik özellikleri açısından incelendi. Elde edilen nanokompozitlerin yapısındaki Zr grupları serbest hacim üzerine etkileri ve dielektrik özelliklerinin değiştirmesi ile yapı ilişkilendirmesi için farklı oranlarda Zr alınmıştır. Bu nedenle, tepkime girdilerindeki n-propoksi zirkonyum miktarının değiştirilmesi ile ayarlandı.



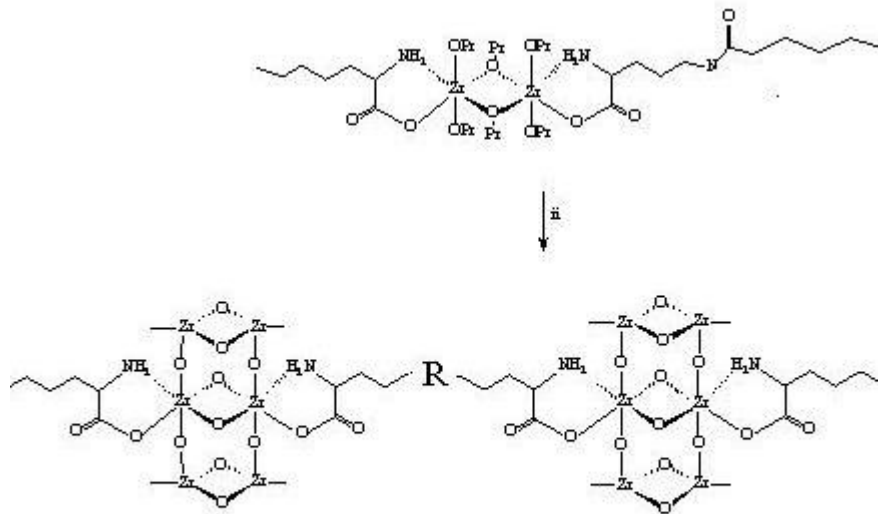
Şekil 3.14. $\text{Zr}(\text{OPr})_3(\text{Lizinat})$ Sentezi

3.10. Ti ve Zr Temelli Poliamid Sentezi

Üç boyunlu bir balon içerisinde 2 mmol Liz-Ti veya Liz-Zr ve 2 mmol 2,6 piridindikarboksilik asit ve 25 mL NMP içerisinde çözüldükten sonra üzerine 1 gr LiCl ve 1,23 gr TPP ve 4 mL piridin eklenerek azot atmosferinde 115°C de 5 saat refluks edilerek polimerleştirildi. Elde edilen polimer etil alkol ile çöktürülüp süzildükten sonra alkol ile yıkandı. Vakum etüvünde 24 saat düşük sıcaklıkta kurutuldu (Şekil 3.15, 3.16).



Şekil 3.15 Titanyum temelli poliamid nanokompozitlerin genel gösterimi

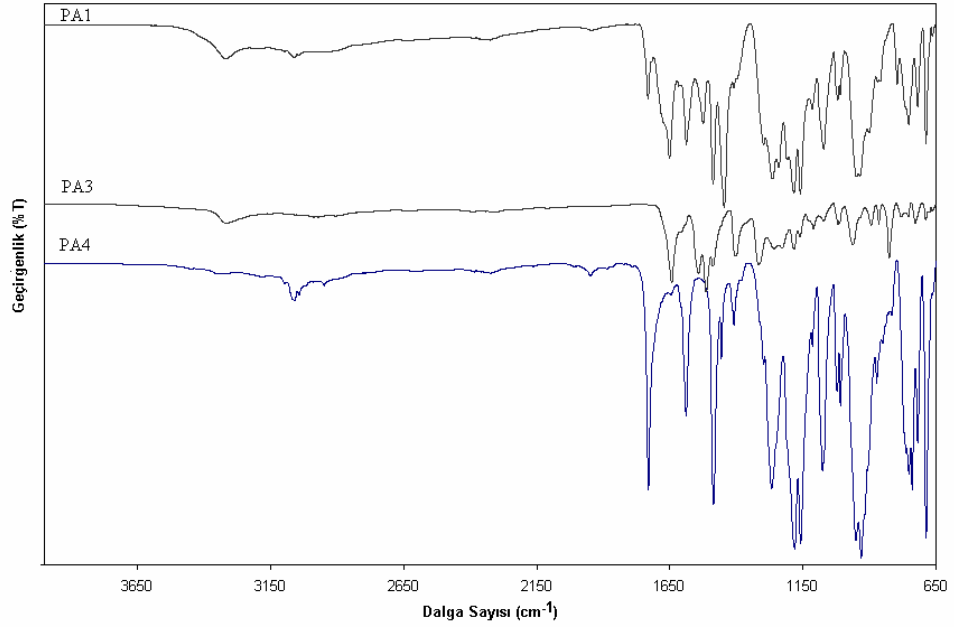


Şekil 3.16 Zirkonyum temelli poliamid nanokompzoitlerin genel gösterimi

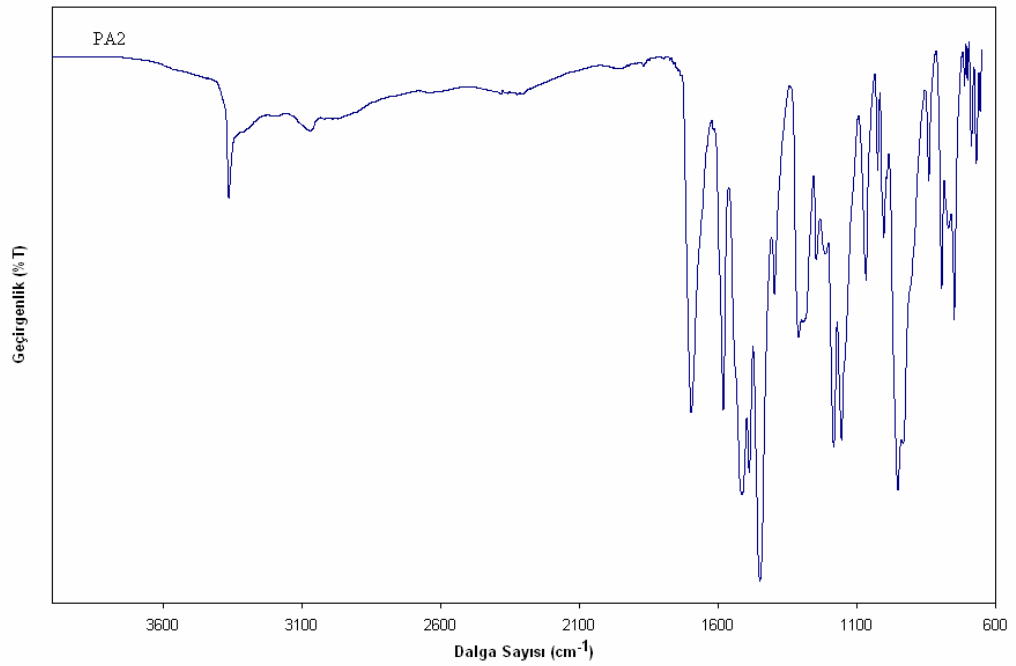
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Poliamid Karakterizasyonu

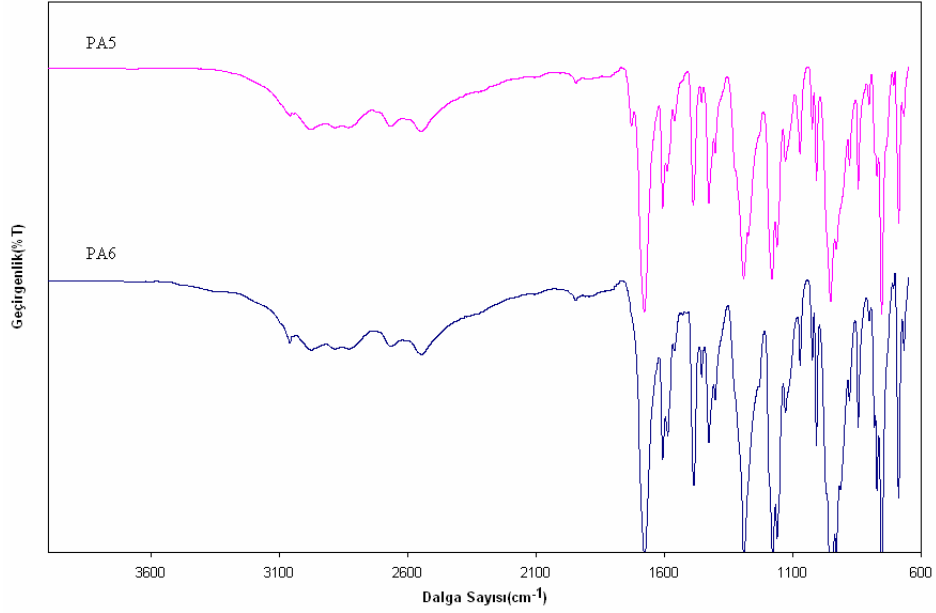
Sentezlenen poliamidler FTIR ile karakterize edilmiştir.



Şekil 4.1. Tereftalik asitten sentezlenen poliamidlerin FTIR spektrumları



Şekil 4.2. Piridin dikarboksilik asitten sentezlenen poliamidin FTIR spektrumu



Şekil 4.3. 4,4' Bifenil dikarboksilik asit temelli sentezlenen poliamidlerin FTIR spektrumları

FTIR spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.1, 4.2, 4.3) 1650 cm^{-1} 'de görülen keskin pik amid yapısında bulunan karbonil gerilme titreşimidir ve poliamid yapısının elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca 823 cm^{-1} 'de bulunan band polimer yapısındaki aromatik gruplara ait C-H gerilme titreşimlerini vermektedir.

Sentezlenen bu polimerlerden sadece PA1 ve PA2 çözünür formda olduğundan ileriki sentezlerde sadece bu iki polimer kullanıldı.

4.2. POSS Karakterizasyonları

4.2.1. T₈- POSS-(NH₂)₈ Karakterizasyonu

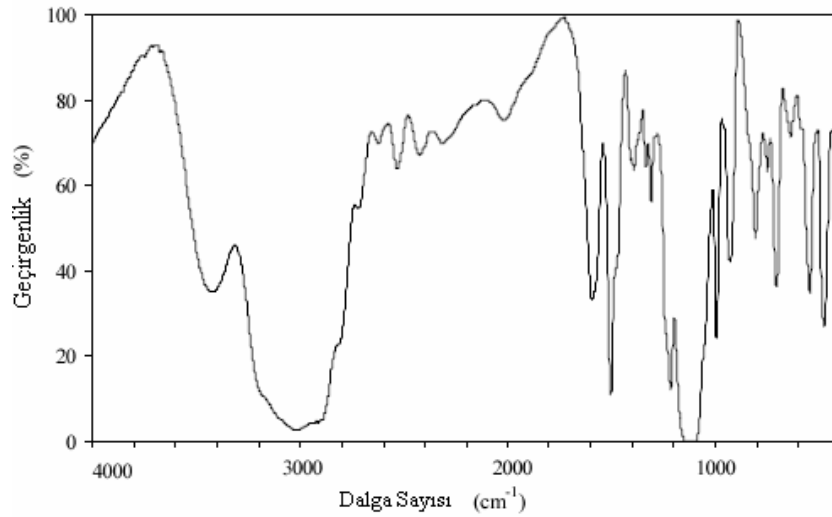
Sentezlenen POSS-NH₂'nin yapısal tanımlanması için ¹³C ve ¹H-NMR'ları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. POSS-NH₂'nin ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları

	¹ H NMR (δ^a ppm)	¹³ C-NMR (δ^a ppm)
POSS-NH ₂ .8HCl	8.28 (s, 24 H, NH ₂); 2.70 (t, CH ₂ N, 16H); 1.61 (m, SiCH ₃ CH ₃ ,16H); 0.61 (t, SiCH ₂ , 16H).	47.01 (s, CH ₂ N); 22.61 (s, SiCH ₂ CH ₂) 9.44 (s, SiCH ₂)
POSS- NH ₂	5.3 (s, NH ₂); 2.70 (t, CH ₂ N, 16H); 2.42 (m, SiCH ₃ CH ₃ ,16H); 0.74 (t, SiCH ₂ , 16H).	48.87 (s, CH ₂ N); 28.88 (s, SiCH ₂ CH ₂) 10.5 (s, SiCH ₂)

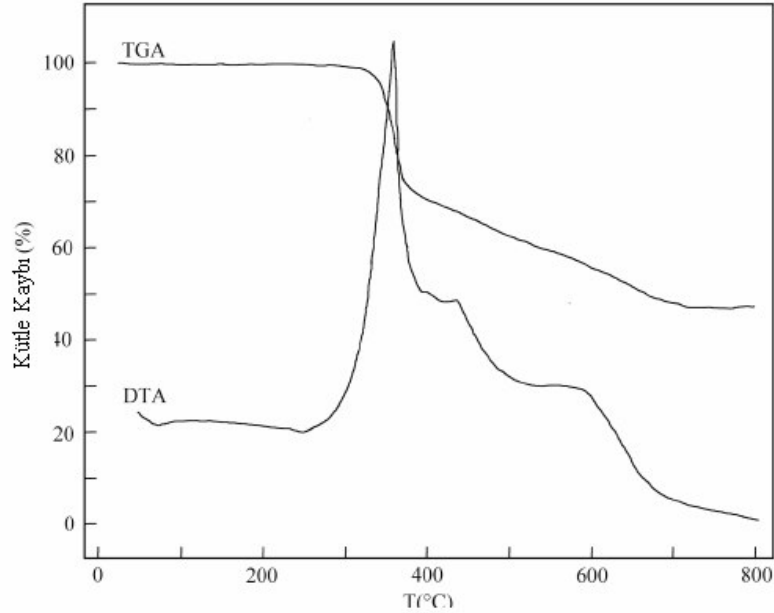
T₈- POSS-(NH₂)₈'in erime noktası 207-208⁰C olarak bulunmuştur. Ayrıca uç grup analizi yapılarak elde edilen bileşiğin sahip olduğu amino grubu 1.0 g POSS-NH₂ için % 15,2 olarak hesaplanmıştır.

POSS-NH₂'nin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.4) 1174cm⁻¹ (asimetrik) (Si-O-Si), 1060 cm⁻¹ de (Si-O-), 938 ve 785 cm⁻¹de (simetrik) (Si-O-Si), 620 ve 550 cm⁻¹ (Si-O-Si) titreşimleri bulunmaktadır.



Şekil 4.4. POSS-NH₂'nin FTIR spektrumu

T₈- POSS-(NH₂)₈ termal davranışları incelendiğinde 10⁰C/dak. ısıtma hızı ile çekilen TGA termogramından (Şekil 4.5) kütle kaybının 356⁰C’de başladığı görülmektedir. DTA termogramından 432 ve 564⁰C’deki ekzotermik pikler faz geçiş sıcaklıklarıdır.



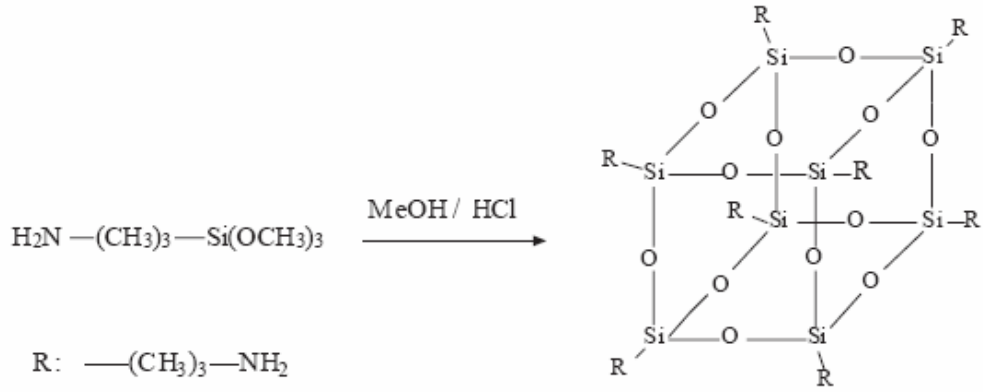
Şekil 4.5. POSS-NH₂’nin DTA ve TGA termogramları

4.3. POSS Sentezi İçin Kinetik Çalışma

Çalışma kapsamında öncelikle 3-aminopropiltrioksolan kullanılarak POSS elde edilmesine ait tepkime kinetiğinin belirlenmesi sağlandı. İlgili reaksiyonun kinetik takibi iki farklı sıcaklıkta gerçekleştirildi. En uygun sıcaklık olarak 0 ve 20°C seçildi. Bunun nedeni çok yüksek sıcaklıklarda hızlıca hidroliz olarak silika ağ yapısı oluşturulması ve tepkime kontrolünün zorluğudur.

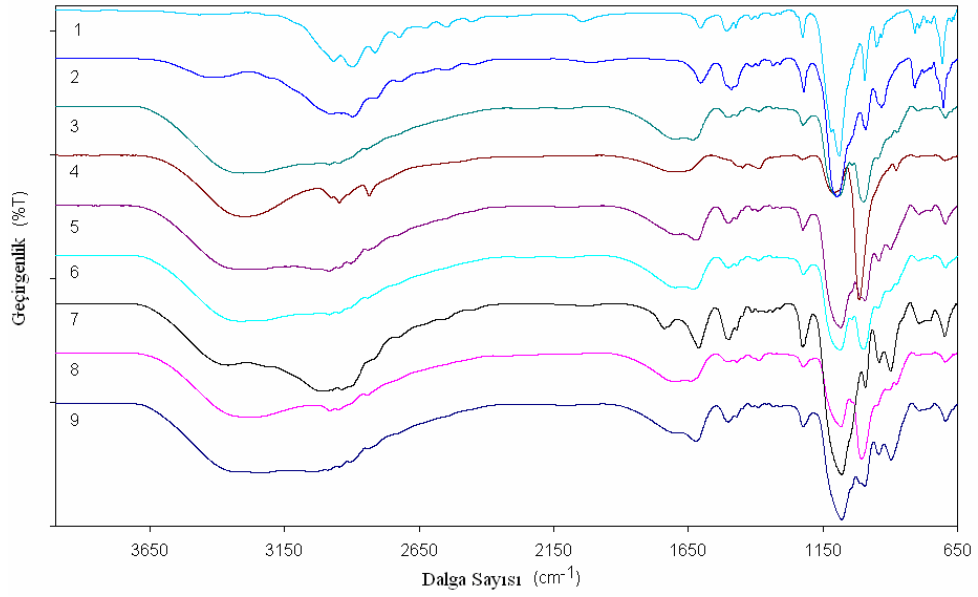
POSS sentezinde ticari olarak kolay bulunmasından ve fonksiyonel uç gruplara sahip olmasından dolayı γ -aminopropiltrimetoksilan kullanıldı. Deneysel olarak γ -aminopropiltrimetoksilan çözeltisi metanol içerisine konuldu. Reaksiyonu katalizlemek için derişik HCl eklendi. Karışım oda sıcaklığında zamana karşı incelendi ve belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak tepkime kinetiği FTIR ve NMR teknikleri ile takip edildi. Reaksiyonun takip edilmesi işlemi POSS kristalleri oluşana

kadar sürdürüldü. Kristaller süzülerek ayrıldıktan sonra metanol ile defalarca yıkanarak vakumda kurutuldu. Ürünün erime noktası 220⁰C ve amino içeriği %15,2 olarak bulundu. Elde edilen kristaller karakterize edildi. Daha sonra aynı işlemler 0 °C’ de tekrarlandı. Elde edilen sonuçlar kinetik açıdan ve ürünün kristal özellikleri açısından kıyaslandı.

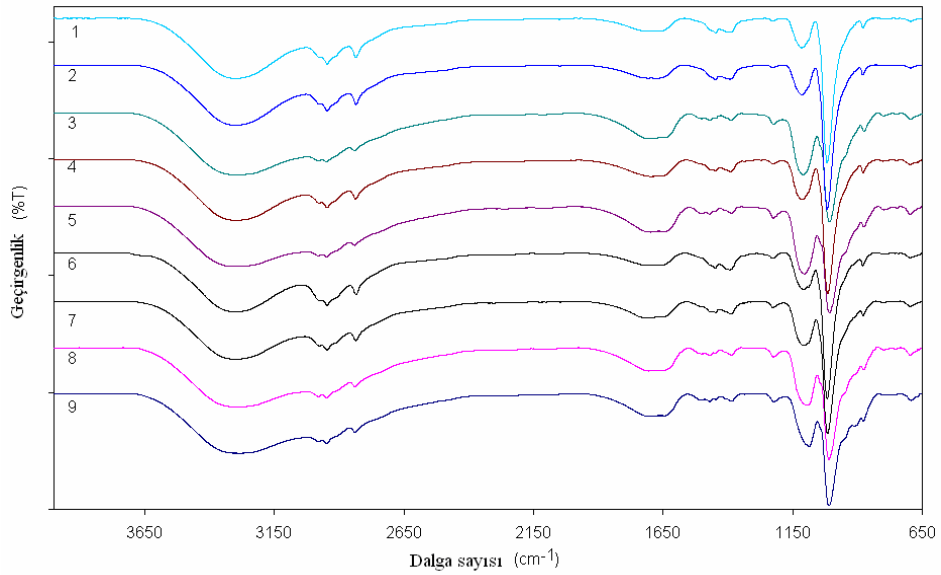


Şekil 4.6. POSS sentez şeması

POSS sentez reaksiyonları iki farklı sıcaklıkta elde edilen numuneler iki farklı teknik ile değerlendirildi. Bunlardan FTIR ölçümleri Şekil 4.7 ve 4.8’de verilmektedir. Şekil 4.4’de 0°C’ elde edilen ve şekil 4.5’ de 20°C’ de elde edilen FTIR sonuçları verilmiştir

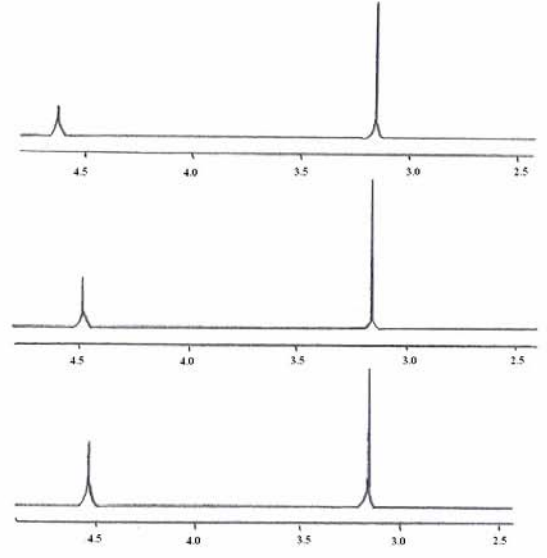
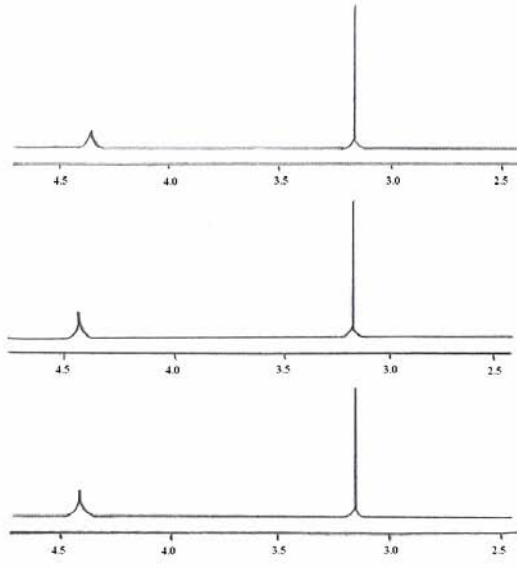


Şekil 4.7. 0⁰C’de elde edilen POSS örneklerinin FTIR spektrumları

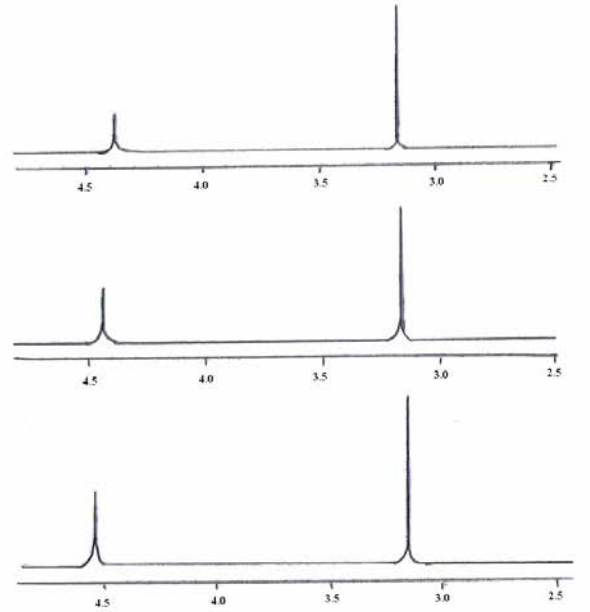
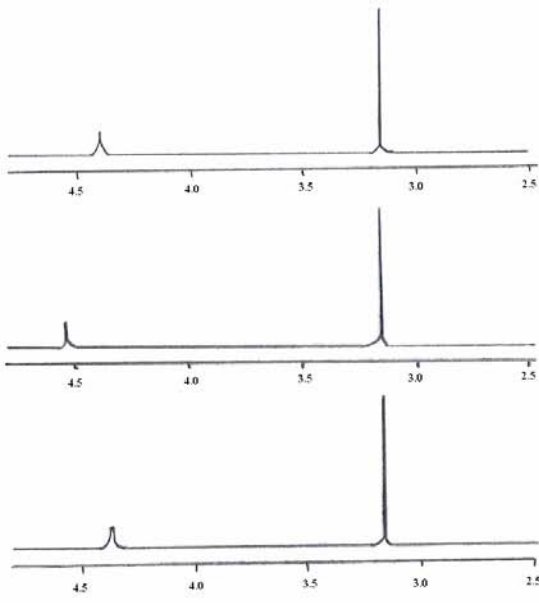


Şekil 4.8. 20⁰C’de elde edilen POSS örneklerinin FTIR spektrumları

FTIR spektrumlarında POSS örgüsüne ait ana yapıyı 1000- 1100 cm⁻¹ ‘de görülen Si-O-Si asimetrik gerilme titreşiminden görülebilir. Bu gruplara ait absorbands değeri oluşan POSS yapısı ile orantılıdır. Bu değerler üzerinden zamana bağlı olarak oluşan POSS yapısı belirlenebilir.

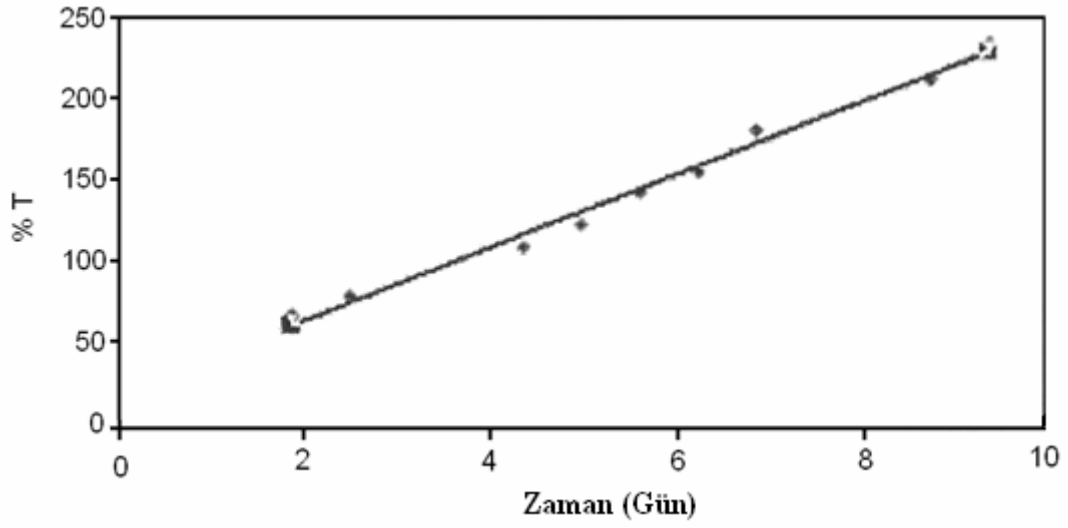


(a)

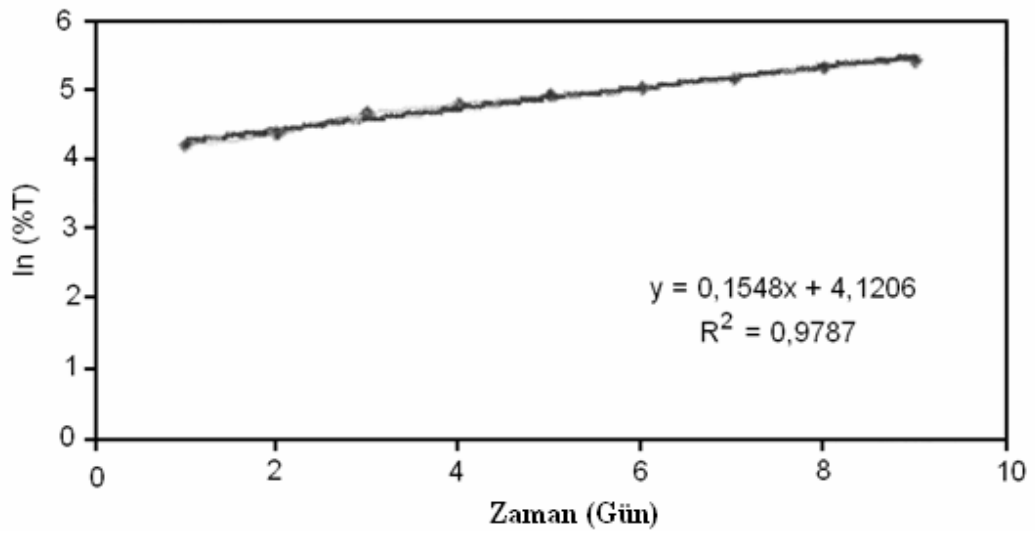


(b)

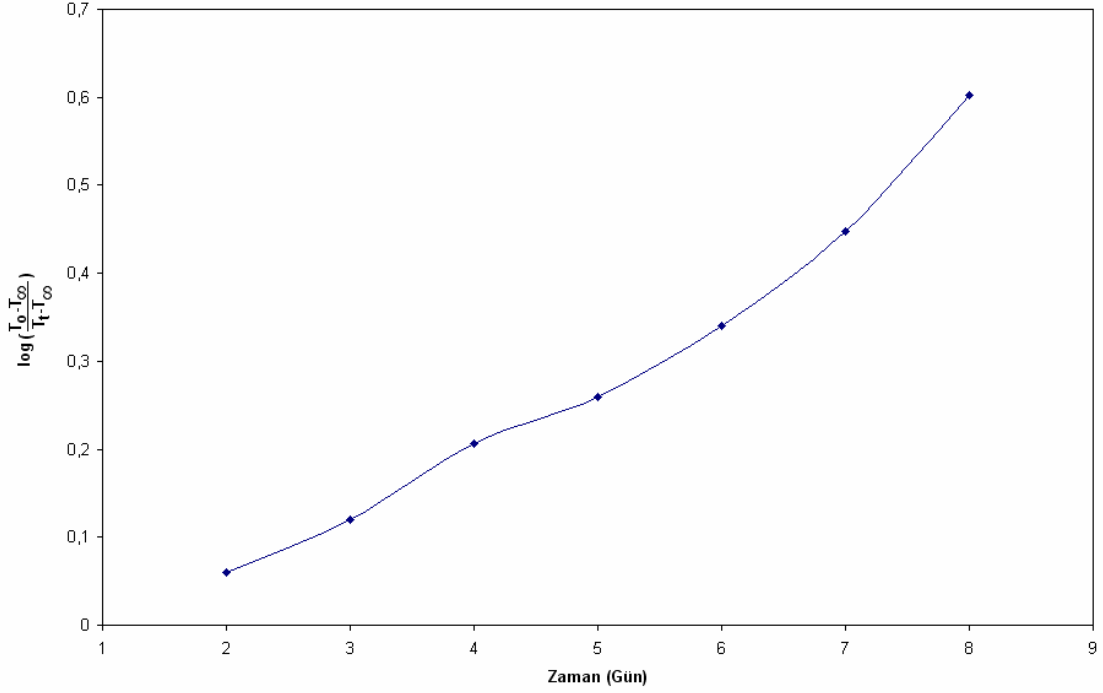
Şekil 4.9. POSS sentezi kinetik çalışması C^{13} NMR spektrumları (a) 0°C ve (b) 20°C



Şekil 4.10. POSS örgüsüne ait olan Si-O-Si asimetrik titreşim gerilimlerinin zamana göre değişim kinetiği (0°C)



Şekil 4.11. POSS örgüsüne ait olan Si-O-Si asimetrik titreşim gerilmelerinin zamana göre değişim kinetiğinin 1. mertebe olduğunun gösterilmesi (0°C)



Şekil 4.12. POSS sentezine ait kinetik çalışmanın pseudo mertebeden olduğunun gösterilmesi (0°C)

Pseudo birinci mertebe için $k_1' = 2,303/t \cdot \log[(T_0 - T_{\infty})/(T_t - T_{\infty})]$ olarak verilmektedir. Bu formülden yola çıkarak $\log[(T_0 - T_{\infty})/(T_t - T_{\infty})]$ 'ye karşı zaman grafiği çizilir. Çizilen grafikten (Şekil 4.12) POSS sentezinin pseudo birinci mertebe olduğu görülmektedir.

POSS sentezi sırasında hem 0°C hem de 20°C için %T-Zaman ve In%T-Zaman grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.10, 4.11). Bu grafikler incelendiğinde In%T-zaman grafiği incelendiğinde doğrusal bir artış görülmektedir. Bu POSS kübik yapısının oluşumunun birinci derece bir reaksiyon kinetiğine uyduğunu göstermektedir. Yani,

$$V = k_3 [\text{APS}][\text{CH}_3\text{OH}][\text{HCl}]$$

$$k_1' = k_3 [\text{CH}_3\text{OH}][\text{HCl}]$$

$$V = k_1' [\text{APS}]$$

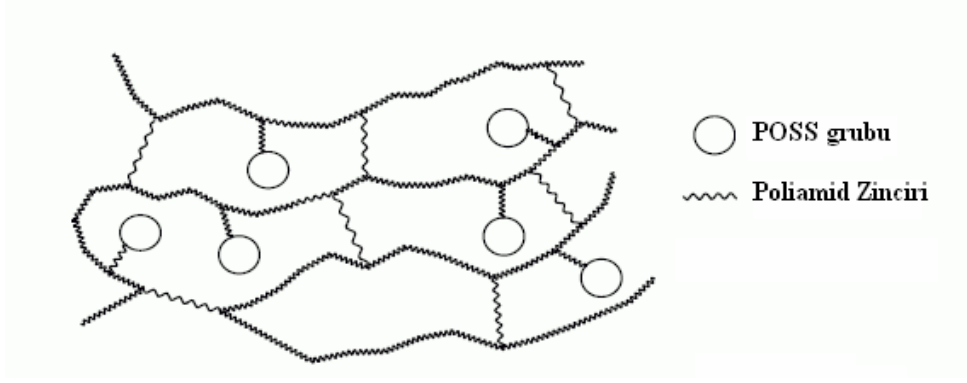
İncelenen kinetik çalışma sonucu hız denkleminin pseudo birinci mertebeye uyduğu (Şekil 4.12) görülmektedir. Söz konusu sentezde reaksiyon ortamındaki bileşenler hacimce APS %8.06, MeOH %80.64 HCl %11.29 bulunmaktadır. HCl katalizör olup reaksiyon ortamında değişmeden kalmaktadır. MeOH çözücü olup konsantrasyonu APS ye göre fazla olduğu için sabit alınabilir. Bu bağlamda reaksiyonun 1. mertebe dolayısıyla yalancı 1. mertebe olduğu aşıkardır.

POSS oluşumu incelendiğinde oluşumun direkt olarak APS derişimi ile orantılı olduğu görülür. Buna bağlı olarak yüksek derişimler de düzenli POSS yapısı yerine SiO₂ ağ yapısı da oluşmaktadır. Bu istenmeyen bir durumdur. Sonuç olarak çözünmez karakterde bir yapı teşkil etmektedir. Yapılan kinetik çalışmalar sırasında düzenli olarak örnekler alınarak NMR spektrumları elde edilmiş ve 4,0-4,5 ppm de gelen pikin zamana bağlı olarak arttığı görülür (Şekil 4.9).

4.4. POSS Poliamid Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

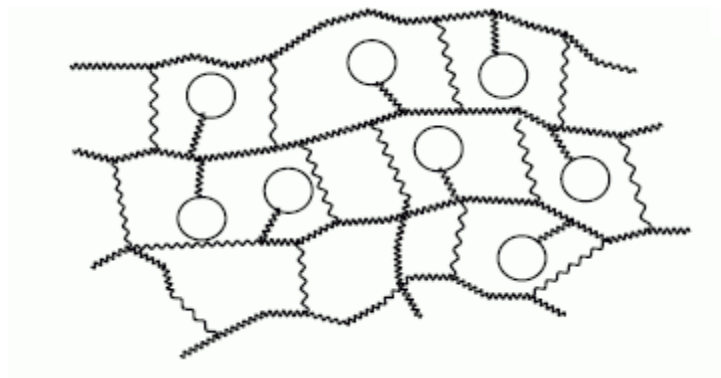
Çoklu işlevsel polihedral silseskioksan grupları poliamid hazırlamada pekiştirici olarak kullanılmışlardır. POSS molekülleri Şekil 4.15’de verildiği gibi polimere matris içersine dağıtılmış ve düzenli yapılar elde edilmiştir. İşlevsel POSS türevleri kullanılarak kopolimerler elde edilmiştir. Poliamidlerin özellikleri POSS ilavesi ile iyileştirilmiştir.

Okta-amino işlevsel grup içeren POSS monomeri, hazırlanan poliamidlere kovalent bağlarla bağlanmıştır. Bu nedenle POSS monomerinin çözülebildiği çözücülerde çözülen poliamidler işlevsel POSS monomerleri ile etkileştirilmiştir. POSS fazları 1nm büyüklüktedir ve kimyasal olarak poliamidlere bağlanabilir özelliklere sahiptir. Yapı içersindeki POSS dağılımın POSS-poliamid nanokompozit özelliklerini etkilemiş ve camsı geçiş sıcaklıklarındaki artış belirlenmiştir.

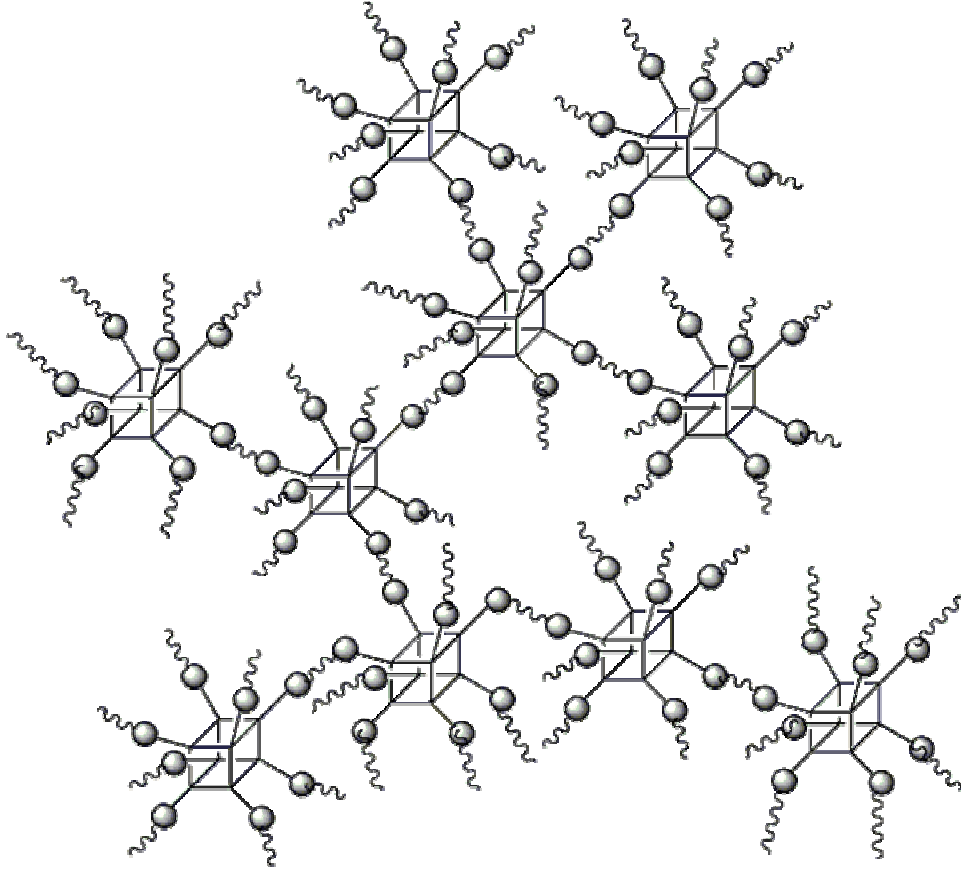


Şekil 4.13. Düşük Çapraz Bağ Yoğunluğuna Sahip POSS-Poliamid Nanokompozitinin Şematik Gösterimi

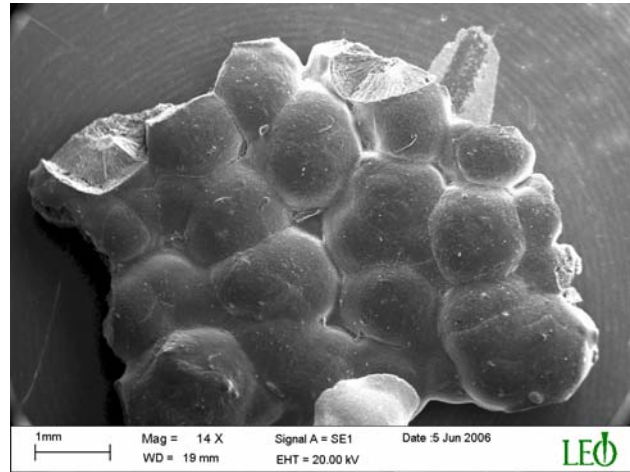
POSS moleküllerini yapı içerisine Şekil 4.13’de verildiği gibi dağıldığı ve çok yüksek POSS oranlarında dağılımdaki çapraz bağlanmaların Şekil 4.14’de verildiği gibi daha sıkı olduğu sonucuna varılmıştır. SEM ve termal analizler bu sonucu doğrulamaktadır. Yapı içerisindeki POSS moleküllerini düzenli dağılımı SEM mikroskop görüntüleri ile belirlenmiştir. Yüksek çapraz bağ yoğunluğu POSS-poliamid sisteminin hareketini engeller ve Tg değerinde artışa neden olur. Çok düşük POSS oranlarında dahi (% 1 veya 3) yüksek Tg değerine ulaşılmıştır.



Şekil 4.14. Yüksek Çapraz Bağ Yoğunluğuna Sahip POSS-Poliamid



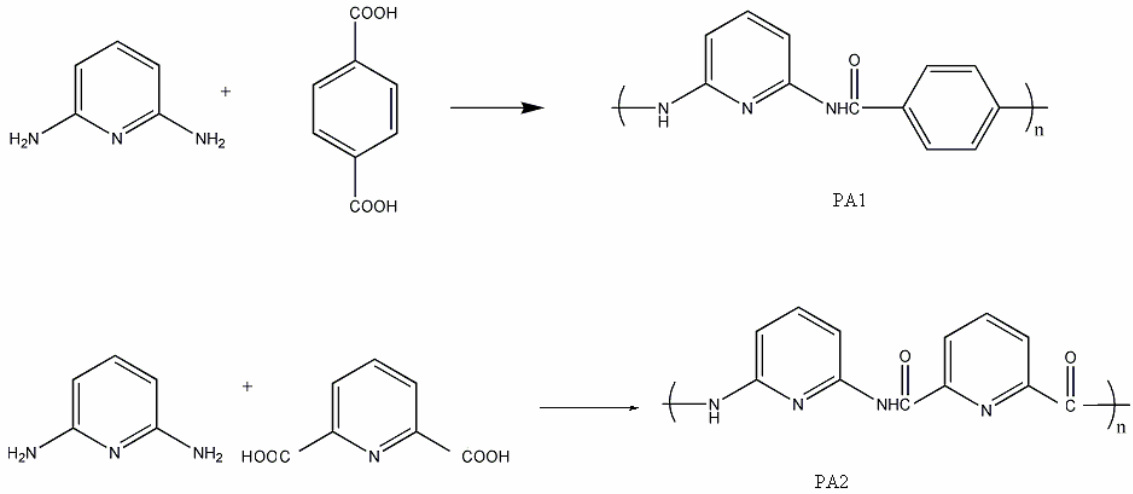
Şekil 4.15. POSS Nanokompozitlerin şematik gösterimi



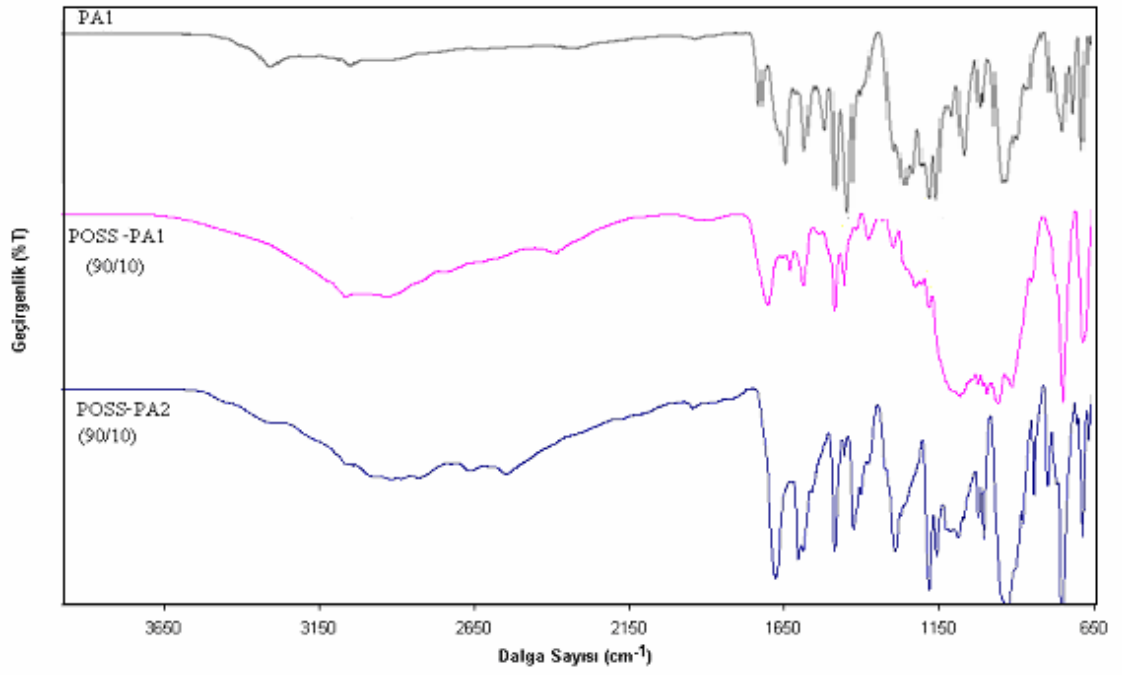
Şekil 4.16. T₈-POSS-(NH₂)₈.8HCl in SEM görüntüsü

Camsı geçiş sıcaklıkları incelendiğinde nanokompozitlerin Tg değerleri poliamide (Tg= 131.3 °C) farklılık göstermektedir PA1-POSS 99/1 (134 °C), 97/3 (134.5°C, 95/5 (136.7 °C), 90/10 (142.8°C), 85/15 (147.2) ve 80/20 (158.3). Tg değeri artan POSS değerine bağlı kalarak artış göstermiştir. POSS ilavesi ile yapının termal özellikleri iyileştirilmiştir.

Poliamid ve POSS-PA1 nanokompozitlerin yoğunlukları Çizelge 4.2 de verilmektedir. Yoğunluk değerlerinin artan POSS miktarına göre artış gösterdiği gözlenmiştir, ancak PA/POSS oranı 97/3, 95/5, 90/10, 85/15 ve 80/20 olduğunda yoğunluk değişmemektedir. Bunun nedeni, yapıdaki serbest hacmin POSS ilavesi ile artış göstermesindendir. Bu çalışmalarda kullanılan poliamidler Şekil 4.17’de verilmektedir.



Şekil 4.17. POSS-Poliamid nanokompozitleri hazırlamada kullanılan poliamidler

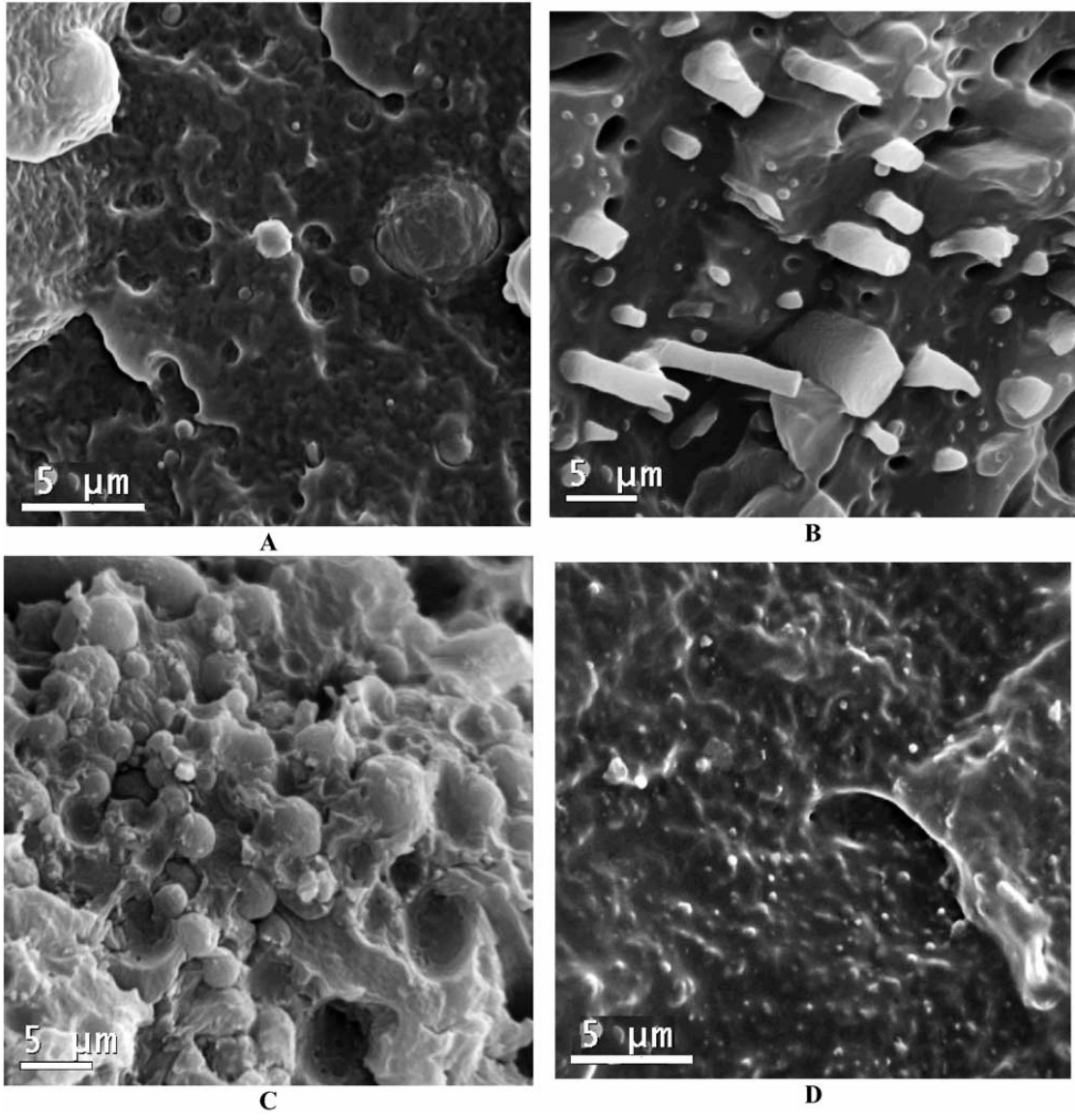


Şekil 4.18. POSS-PA nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları

Şekil 4.18’de POSS-PA nanokompozitlerin FTIR spektrumları verilmiştir. FTIR spektrumları incelendiğinde amidlere ait 1650 cm^{-1} de görülen karbonil gerilmesine ait keskin pik POSS molekülüne poliamidin bağlandığının kanıtıdır.

Çizelge 4.2. POSS-Poliamid Nanokompozitlerin Genel Özellikleri

Örnek	T _g (°C)	Yoğunluk(ρ) (g/cm ³)	%Kütle artışı
PA1	131.3	1.208	6.78
POSS-PA1 99/1	134.0	1.209	1.37
POSS-PA1 97/3	134.5	1.212	0.85
POSS-PA1 95/5	136.7	1.213	0.50
POSS-PA1 90/10	142.8	1.227	0
POSS-PA1 85/15	147.2	1.229	0
POSS-PA1 80/20	153.8	1.241	0
POSS-PA2 99/1	129.1	1.221	4.46
POSS-PA2 97/3	128.6	1.211	2.07
POSS-PA2 95/5	129.5	1.213	0.89
POSS-PA2 90/10	124.5	1.211	0.10
POSS-PA2 85/15	125.0	1.216	0
POSS-PA2 80/20	120.2	1.214	0

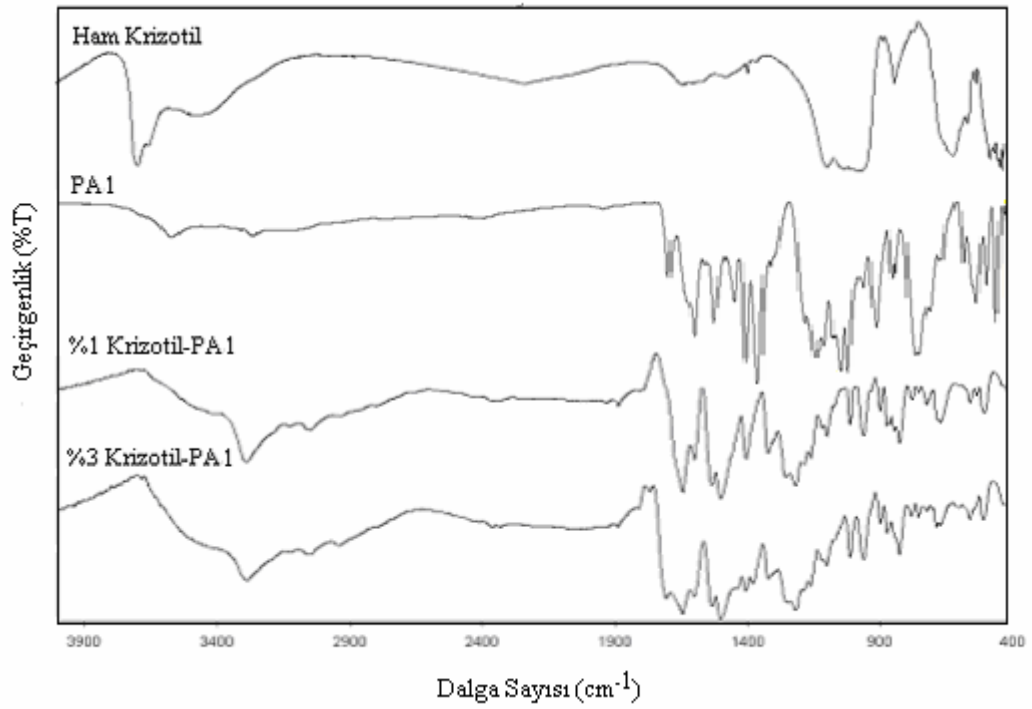


Şekil 4.19. POSS-PA2 A-(80/20), B-(85-15), C-(90-10) ve D-(95/5) Nanokompozitlerin SEM görüntüleri

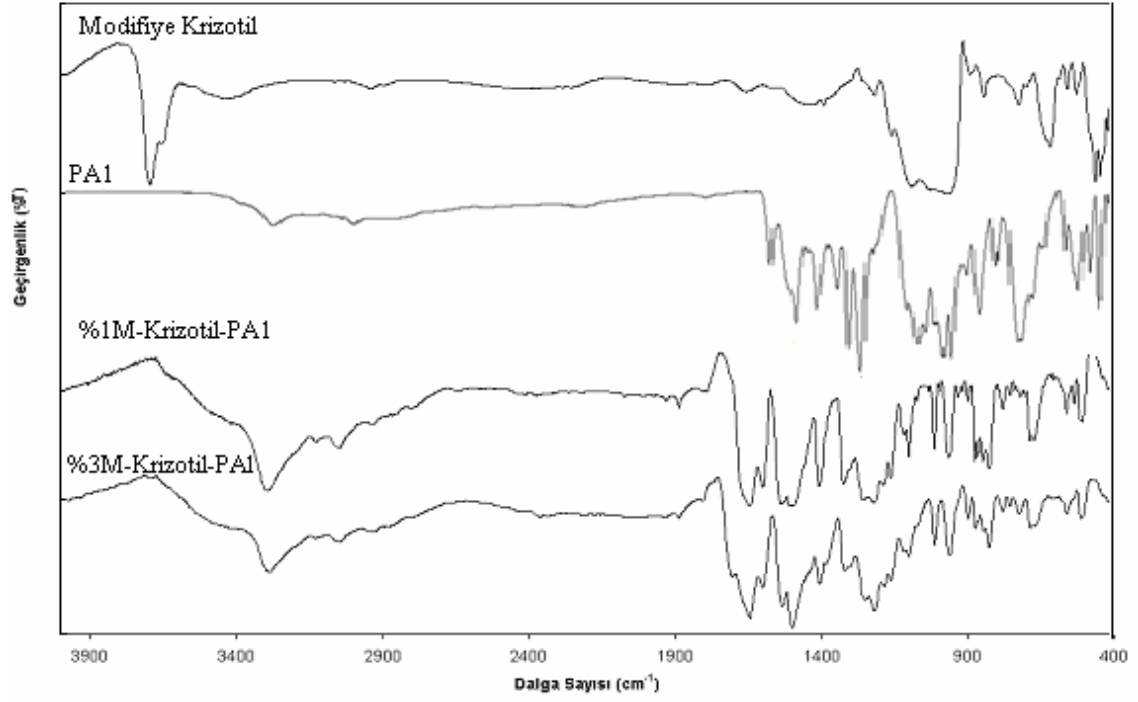
4.5. Hibrit Malzemelerin Karakterizasyonu

4.5.1. Krizotil- poliamid Sisteminin Karakterizasyonu

Sentezi gerçekleştirilen poliamidler de peptid bağının oluşumunu ispatlamak için FTIR analizlerinden yararlanıldı. Elde edilen hibrit materyallerde hem krizotile ait Si-O-Si bağları hem de poliamidlere ait olan 1650 cm^{-1} karbonil gerilme pikleri bulunmaktadır. Bu yapıda hem polimer hem de krizotil bulunduğunu ispatlamaktadır.

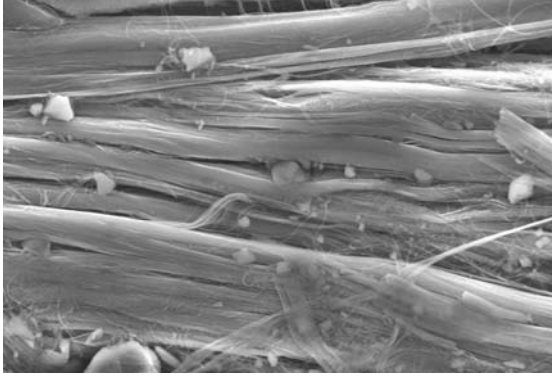


şekil 4.20. Poliamid, Krizotil ve hibrit materyallere ait FTIR spektrumları

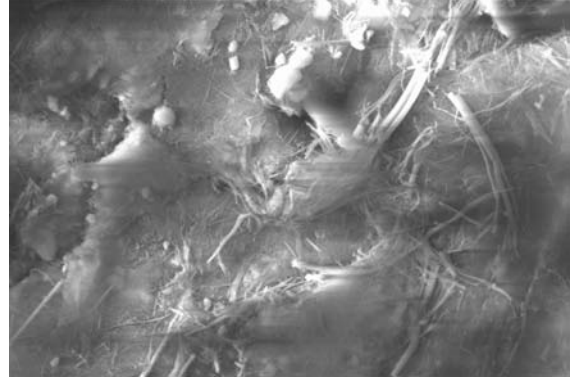


Şekil 4.21. Poliamid, modifiye krizotil ve modifiye krizotil-PA hibrit malzemelerine ait FTIR spektrumları

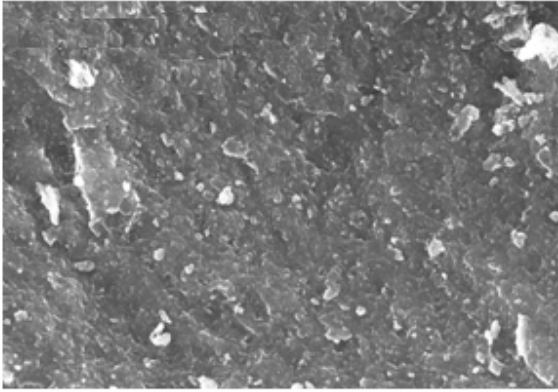
Ham modifiye ve hibrit bileşiklere ait SEM analizleri yapılarak yüzey incelemesi yapılmıştır (Şekil 4.22).



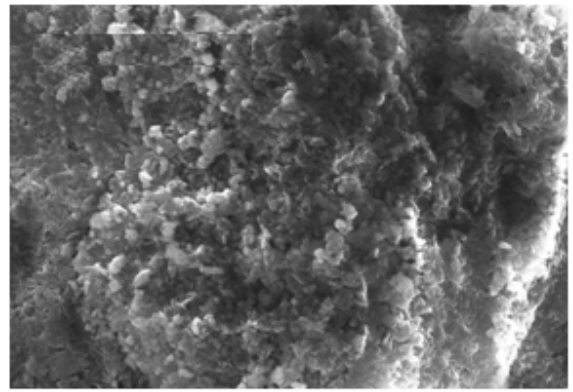
(a)



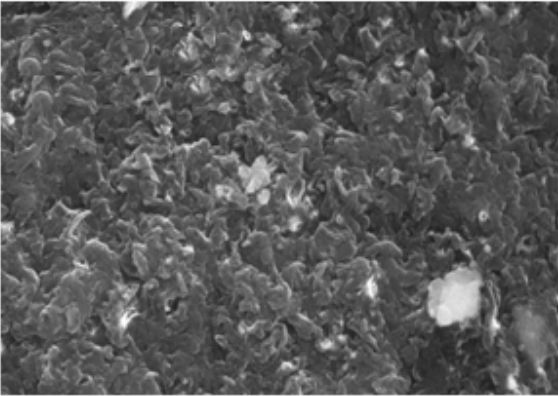
(b)



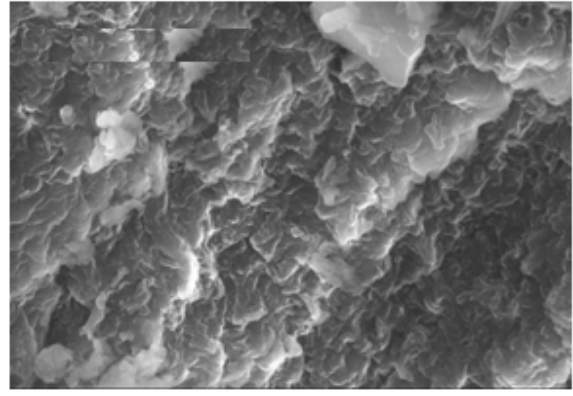
(c)



(d)

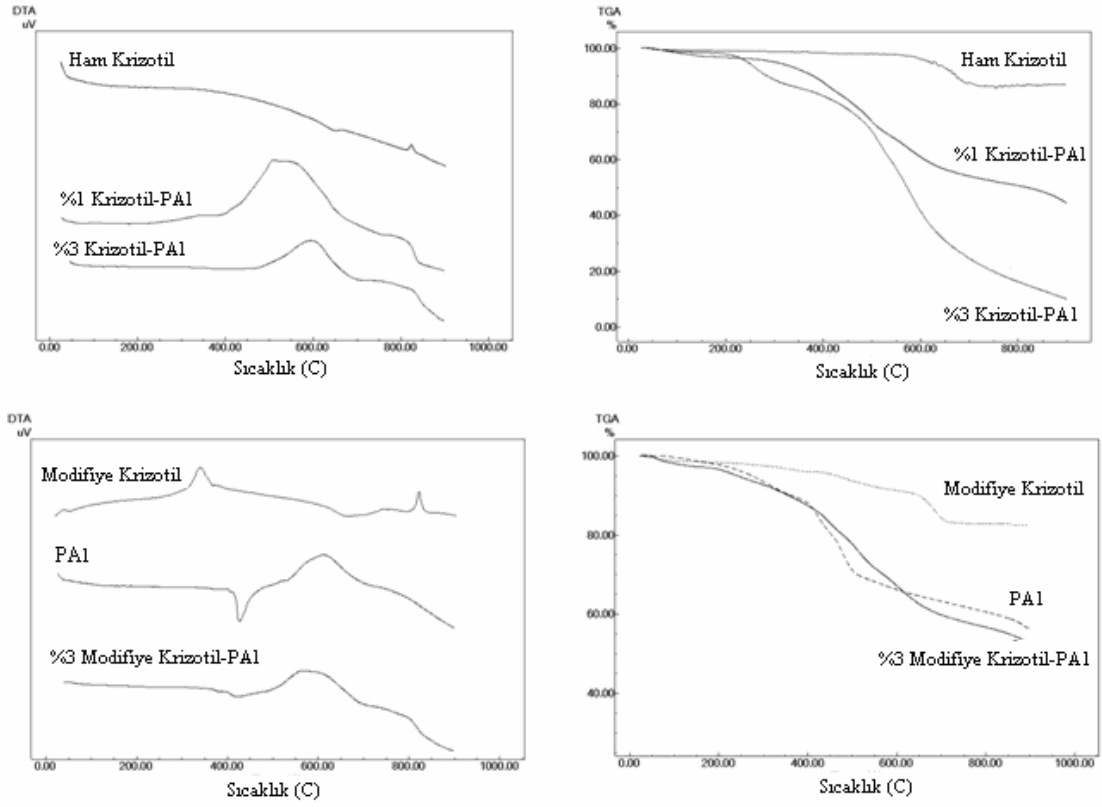


(e)

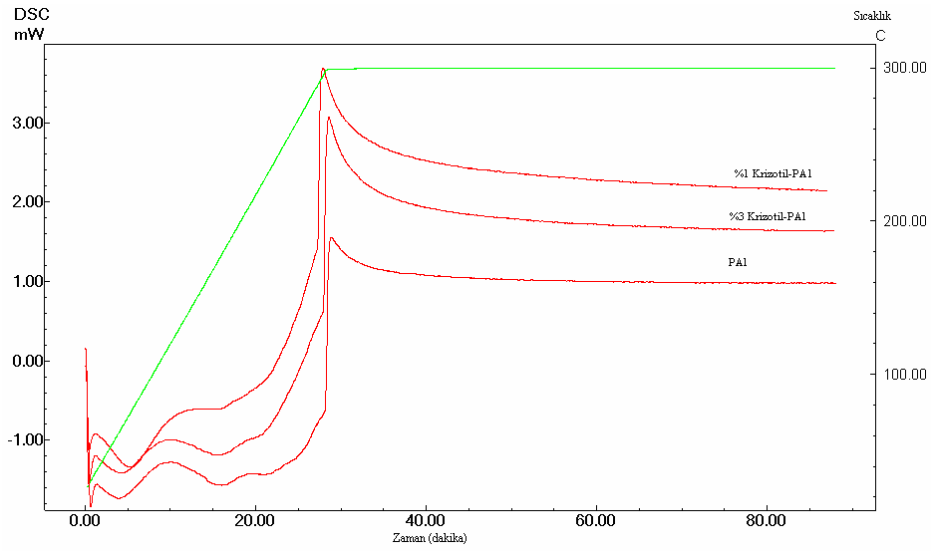


(f)

Şekil 4.22. a) Ham krizotil, b) modifiye krizotil, c) %1 Krizotil-PA d)%1 M-Krizotil-PA e) %3 Krizotil-PA f) %3M-Krizotil-PA Hibrit malzemelere ait SEM görüntüleri



Şekil 4.23. Poliamid, krizotil ve hibrit malzemelere ait DTA ve TGA termogramları

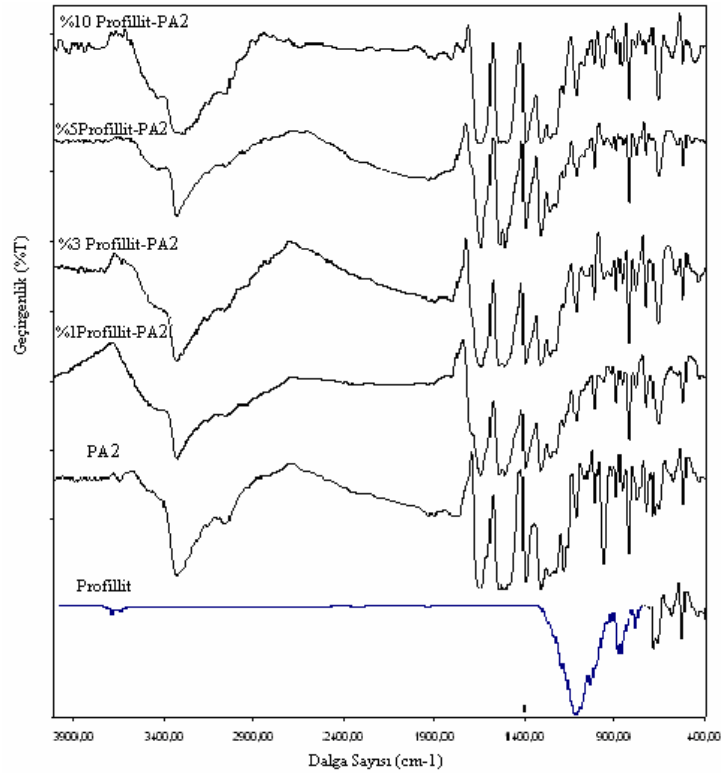


Şekil 4.24. Poliamid ve Hibrit malzemelere ait DSC termogramları

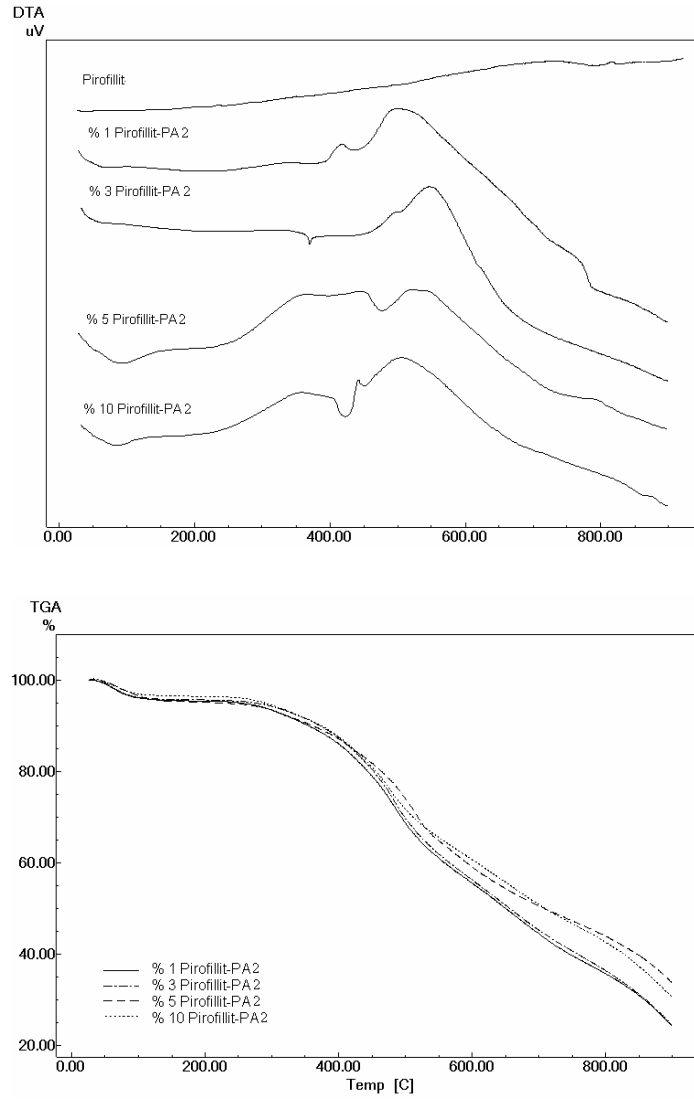
Sonuçlar incelendiğinde özellikle modifiye krizotilden hazırlanan yapıların daha yüksek termal dayanım gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca yüksek krizotil miktarlarına çıkıldıkça termal kararlılık artmakta fakat yüzey morfolojisi bozulmaktadır.

4.5.2. Pirofillit- Poliamid Sisteminin Karakterizasyonu

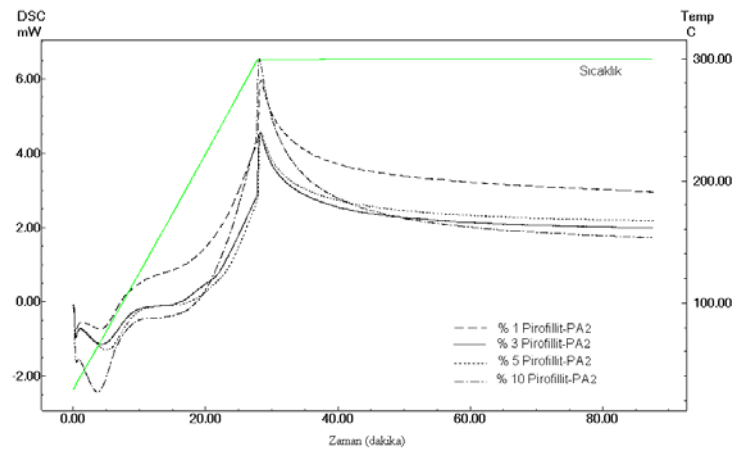
Sentezi gerçekleştirilen poliamidler de peptit bağının oluşumunu ispatlamak için FTIR analizlerinden yararlandı. Bu analizlerde 1650 cm^{-1} de görülen keskin pik amid yapısında bulunan karbonil gerilme titreşimidir ve poliamid yapısının elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca 823 cm^{-1} deki band polimer yapısındaki aromatik gruplara ait C-H gerilme titreşimleridir. Hibrit materyalde aynı piklerin bulunması PA-pirofillit hibrit nanokompozit yapısının olduğunu göstermektedir Hibrit materyallere ait termal analizler ise DTA, TGA ve DSC ile ölçüldü. Termal bozulma piklerinde pirofillit miktarına bağlı olarak bir artış belirlendi. Ayrıca poliamid için Tg değeri $10\text{-}25^\circ\text{C}$ kadar artmaktadır.



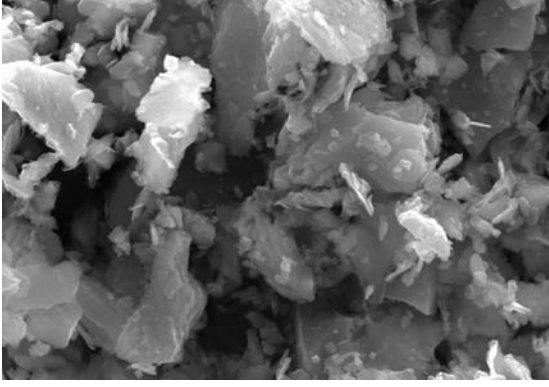
Şekil 4.25. Poliamid ve Pirofillit-PA hibrit nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları



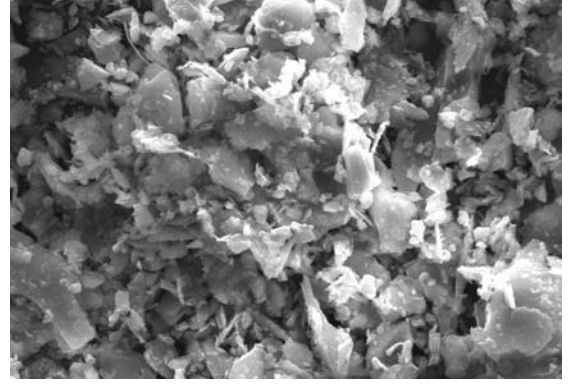
Şekil 4.26. Pirofillit -PA hibrit nanokompozitlerine ait DTA ve TGA spektrumları



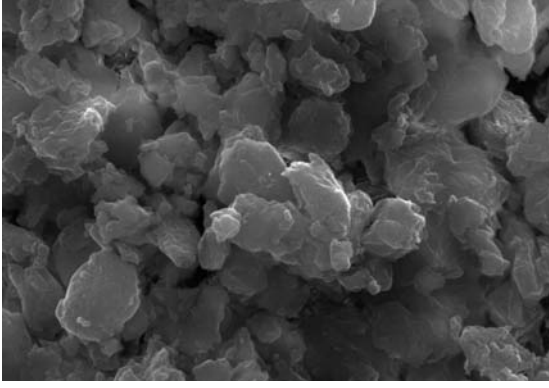
Şekil 4.27. Pirofillit-PA hibrit nanokompozitlerine ait DSC spektrumları



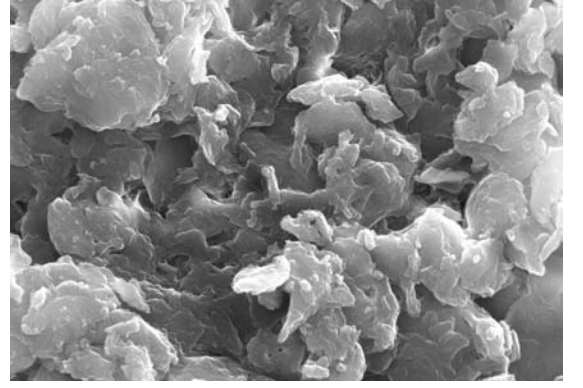
Pirofillit



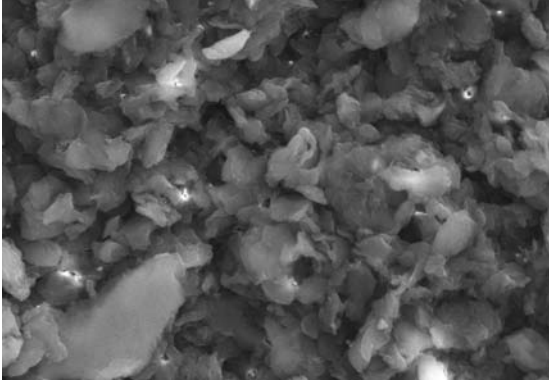
Modifiye Pirofillit



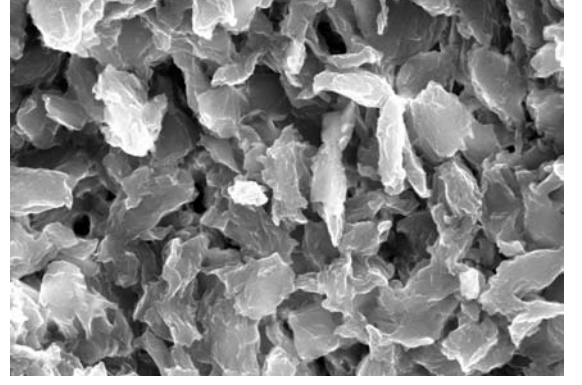
%1 Pirofillit



%3 Pirofillit



%5 Pirofillit



%10 Pirofillit

Şekil 4.28. Ham pirofillit, modifiye pirofillit, Hibrit materyallere ait SEM görüntüleri.

4.6. Poliamid-Titan Hibrit Nanokompozitlerin Sentezi ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen yeni bileşik ve polimerler NMR, FTIR, elementel analiz ile tanımlanmış ve önerilen yapı doğrulanmıştır. FTIR analizinde asit ve amino gruplarına ait pikler 3240 cm^{-1} ve 3320 cm^{-1} , karbonil grubuna ait pikler 1700 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} gözlenmiştir. Nanokompozit için FTIR pikleri kesin sonuç verici olup, Ti-O-Ti ağ yapı titreşim pikleri 800 cm^{-1} bölgesinde belirlenmiştir. Çizelge 4.3 de FTIR pik pozisyonları verilmektedir;

Çizelge 4.3. Poliamid-Titan Nanokompozitlerin FTIR Spektrumları

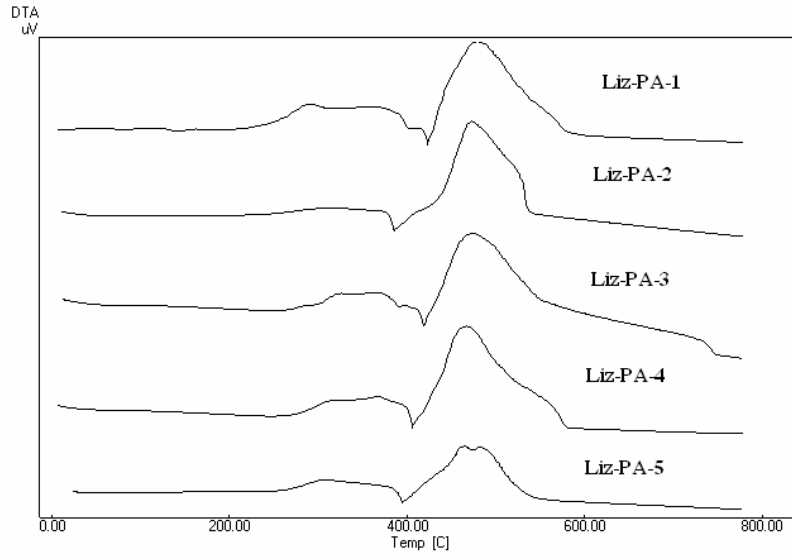
Pik Pozisyonu (cm^{-1})	Ait olduğu grup
3480(w)	$\nu(\text{OH})$, $\text{Ti}(\text{OH})_x$
1675(s)	$\nu(\text{C}=\text{O})$, amid
1625(s)	$\nu(\text{C}=\text{O})$, amid
1167(m)	$\nu(\text{C}_6\text{H}_4)$ veya $\nu(\text{C}_6\text{H}_2)$
800(m)	$\nu(\text{Ti-O-Ti})$
882(m)	$\nu(\text{C}_6\text{H}_2)$ veya $\nu(\text{Ti-OH})$
823(m)	$\nu(\text{C}_6\text{H}_4)$ veya $\nu(\text{Ti-O-Ti})$

Liz-PA-Ti nanokompozitleri hazırlanırken, nanokompozit içersindeki titan miktarı TEOT ilavesi ile sağlanmıştır. Liz-PA /Ti oranları 95/5, 90/10, 85/15, 80/20 75/25 oranlarında alınmış ve malzemeler sırasıyla Liz-PA-1 den Liz-PA-5 e kadar kodlanmıştır. Tg değerleri incelendiğinde artan TEOT miktarına bağlı olarak Tg değerinin arttığı gözlenmiştir.

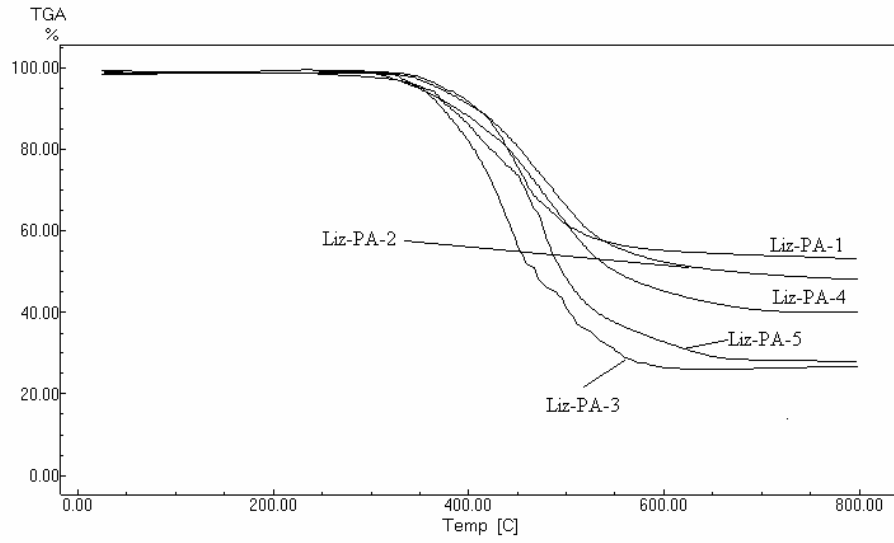
Çizelge 4.4. Liz-PA-Ti Nanokompozitlerin Termal Özellikleri

Polimer	Liz-PA-1	Liz-PA-2	Liz-PA-3	Liz-PA-4	Liz-PA-5
TGA Analysis					
İlk set	334	341	314	335	314
Son set	520	480	450	440	422
% 10 ^a	406	407	389	373	381
Kalan ^b	54	49	27	40	28
IDT ^c	332	338	300	323	305
DTA Analiz ^d					
TDP ^e	499	494	495	486	479
İlk set	443	449	441	429	4,15
Son set	604	558	568	546	567
Isı (kJ/g)	3,17	5,73	4,98	4,11	3,29
DSC Analiz					
İlk set	200	181	170	198	168
Son set	205	208	179	209	174
Geçiş(mW)	-0,23	-0,28	-0,41	-0,35	-0,31
Tg (°C) ^f	190	157	143	140	125

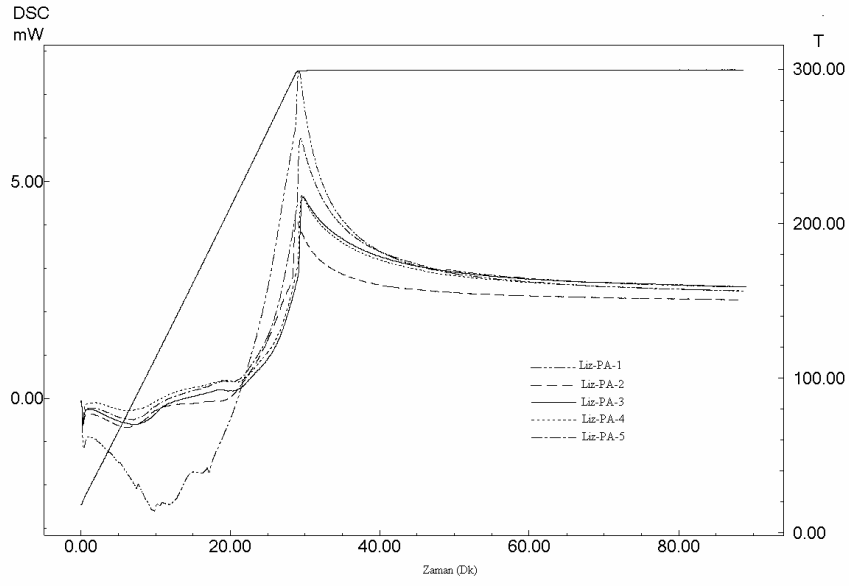
a.%10 kütle kaybı TGA ile belirlenmiştir 10°C/dk hava atmosferi; b. 800 °C da TGA ile belirlenmiştir.; c. IDT: başlangıç bozunma sıcaklığı; d. DTA termogram 10°C/dk hava atmosferi; e. TDP: termal bozunum piki; DSC 10°C/dk; f. TGA termogram 10⁰C/dk hava atmosferi



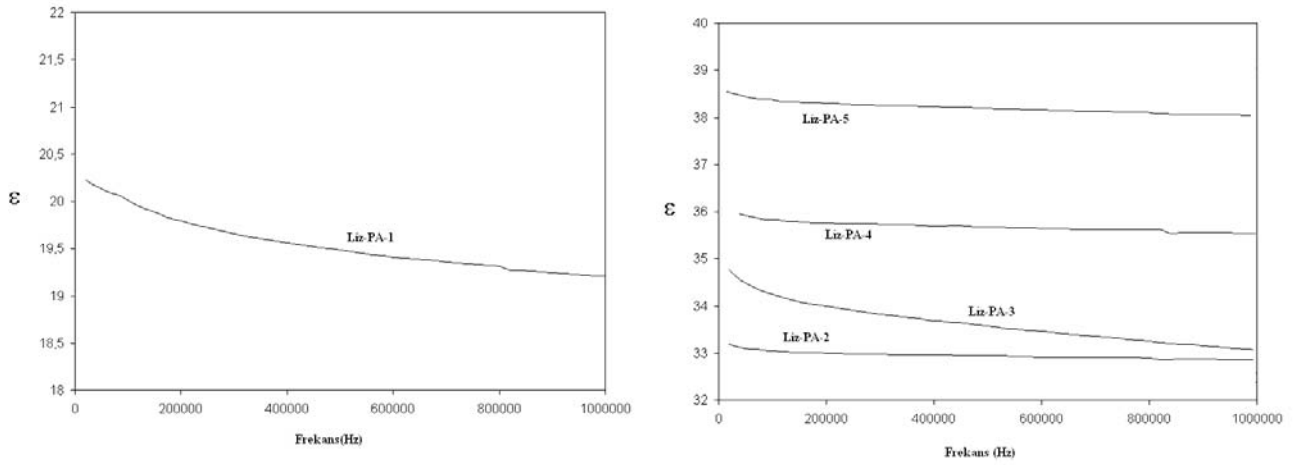
Şekil 4.29. Poliamid-Titan Nanokompozitlerin DTA termogramları



Şekil 4.30. Poliamid-Titan Nanokompozitlerin TGA termogramları



Şekil 4.31. Poliamid-Titan Nanokompozitlerin DSC termogramları



Şekil 4.32. Poliamid-Titan Nanokompozitlerin Dielektrik Özellikleri

Düşük dielektrik özelliğine sahip malzemeler için taleplerin yoğun olması ve yüksek sıcaklıklarda kullanılabilecek malzemelere olan istek, bu tür malzemelerin hazırlanmasını gerektirmektedir. Bu nedenle polimerik yapı içerisine ilave edilecek ve

boşluk yaratabilecek seramik gruplarla farklı PA-Ti nanokompozitler hazırlanmıştır. En düşük dielektrik özelliklerine Liz-PA-1 ile ulaşılmıştır. Bu düşüşün sebebi yapıdaki boşluklar olarak değerlendirilmektedir. Örneklerin dielektrik özellikleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\epsilon = \frac{C}{\epsilon_0} \frac{L}{A} \quad (4.1)$$

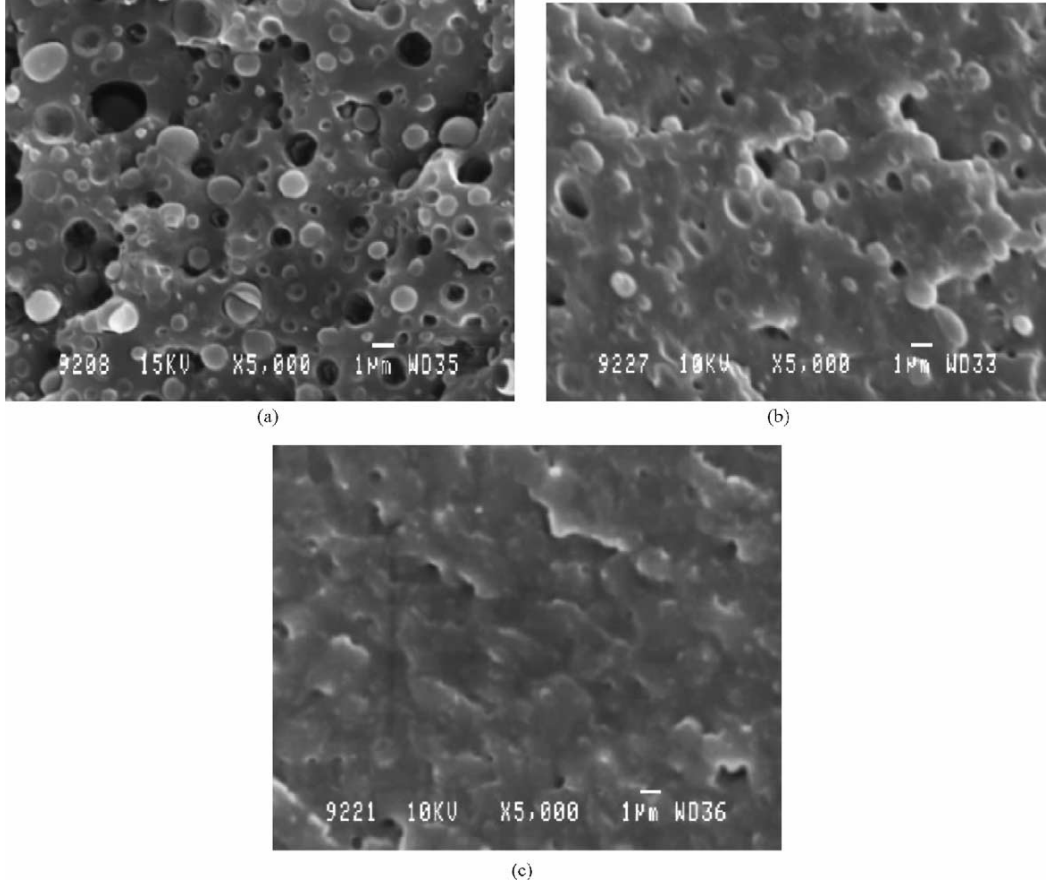
Burada ϵ , dielektrik sabiti, L, kalınlık, A, elektrot alanı C ise kapasitansı göstermektedir.

Yapı içerisindeki TiO_2 miktarı sol-jel tepkimesi ile tüm TEOT bileşiğinin hidroliz ve kondenzasyona uğrayacağı varsayılarak hesaplanmıştır. Tüm çözeltiler homojen özellikte olup, PA-Ti hybrid filmler 300°C de işlendikten sonra ölçümler yapılmıştır. TGA analizlerinden kalan TiO_2 miktarının tespitine çalışılmış olsa da yapının karmaşıklığı nedeniyle ileri denemeler yapılamamıştır (Çizelge 4.5)

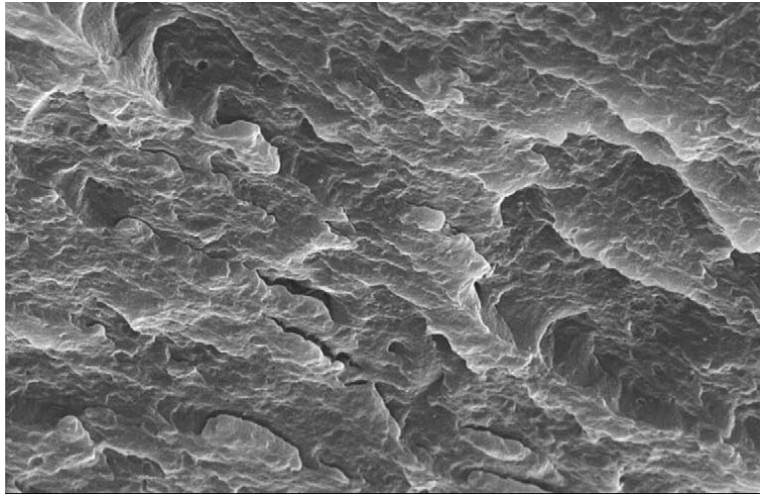
Çizelge 4.5. PA-Ti nanokompozitlerin Bileşim Analizleri

Kod	DMAc(g)	Ti ^a (%wt)	Kül ^b (%wt)	T _d ^c (°C)	PA-Ti(g)
1	4.12	0	-	506	11.76
Liz-PA-5	4.12	25	2.0	550	11.76
Liz-PA-4	4.12	20	5.4	544	11.76
Liz-PA-3	4.12	15	9.8	565	11.76
Liz-PA-2	4.12	10	14.5	562	11.76
Liz-PA-1	4.12	5	24.4	598	11.76

^a Hesaplanan Ti. ^b Kalan kül TGA sonuçları. ^c T_d: 5 wt % bozunma sıcaklığı.



Şekil 4.33. Poliamid-Titan Nanokompozitlerin SEM görüntüleri Liz-PA-1 , Liz-PA-2 ve Liz-PA-5



Şekil 4.34. Poliamidin SEM görüntüsü

4.7. Poliamid-Zirkonyum Hibrit Nanokompozitlerin Sentezi ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi

Düşük dielektrik özelliğine sahip malzemelerin tasarımı için bu bölümde zirkonyum denenmiştir. $Zr(iOPR)_4$ sol jel tepkimesine uğratılmadan önce L-Lizin molekülü ile kararlaştırılmış ve aynı zamanda uç diamino geruplarının yapıda oluşması sağlanmıştır. Uç gruplar kullanılarak elde edilen polaiamitler içersindeki Zr miktarı yine sol-jel tepkimesi kullanılarak yapıya kazandırılmıştır.

Yapı incelendiğinde lizin süstitüsüyonu tamamen gerçekleştirildikten sonra iki zirkonyum atomunun yapı içersinde çatı oluşturacak şekilde ve dimer olarak davrandığı gözlemlenmiştir. X-ışınları kırınımı ve NMR analizleri ile yapı doğrulanmış ve poliamid 2,6-piridindikarboksilik asit kullanılarak sentezlenmiştir. FTIR analizleri sonucu, 1700 cm^{-1} asimetrik C=O, 1720 cm^{-1} simetrik C=O, 3240 ve 3320 cm^{-1} ise asit grupları olarak belirlenmiştir. Nanomalzemelerin FTIR ları incelendiğinde, ($\nu_s(\text{COO}^-) = 1450\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{COO}^-) = 1540\text{ cm}^{-1}$, ve $\nu(\text{C-H}) = 2820\text{-}3020\text{ cm}^{-1}$), pikleri gözlenmiştir.

Çizelge 4.6. PA-Zr Nanokompozitlerin Bileşim Analizleri

Kod	DMAc(g)	Zr ^a (% wt)	Kül ^b (% wt)	T _d ^c (°C)	PA-Zr(g)
1	4.12	0	-	506	11.76
LizZrPA-5	4.12	25	2.0	550	11.76
LizZrPA-4	4.12	20	5.4	544	11.76
LizZrPA-3	4.12	15	9.8	565	11.76
LizZrPA-2	4.12	10	14.5	562	11.76
LizZrPA-1	4.12	5	24.4	598	11.76

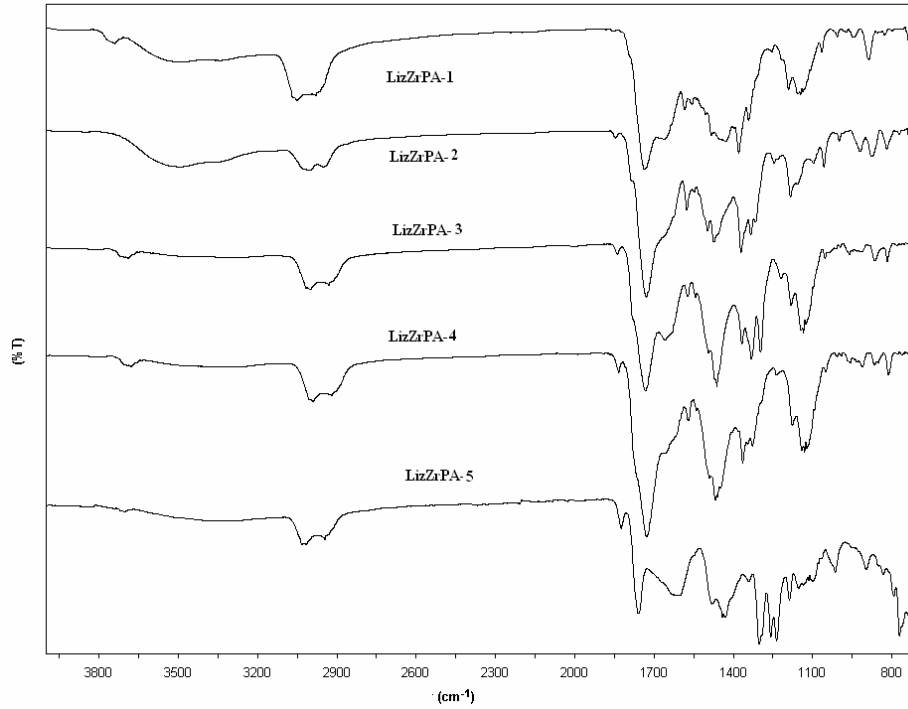
^a Hesaplanan Ti. ^b Kalan kül TGA sonuçları. ^c T_d: 5 wt % bozunma sıcaklığı.

Çizelge 4.7. PA-Zr Nankompozitlerin Termal Özellikleri

Polimer	LizZrPA-5	LizZrPA-4	LizZrPA-3	LizZrPA-2	LizZrPA-1
TGA Analiz					
İlk set	387	392	381	331	317
Son Set	632	625	618	591	588
% 10 ^a	419	423	411	405	415
Kalan ^b	50	49	53	52	31
IDT ^c	385	389	380	323	308
DTA Analiz ^d					
İlk set	343	346	347	329	371
Son set	458	482	466	461	447
Is ₁ (J/g)	461	716	287	165	183
TDP ^e	497	513	500	504	498
İlk Set	458	482	466	461	447
Son Set	623	635	600	596	573
Is ₁ (kJ/g)	0,90	1,14	1,46	1,57	1,46
DSC Analiz					
İlk Set	170	134	190	160	132
Son Set	188	139	195	187	168
Geçiş (mW)	-1,87	-0,45	-0,72	-0,61	-1,99
Tg (°C) ^f	182	137	193	181	150

a. %10 kütle kaybı TGA ile belirlenmiştir 10°C/dk hava atmosferi; b. 800 °C da TGA ile belirlenmiştir.; c. IDT: başlangıç bozunma sıcaklığı; d. DTA termogram 10°C/dk hava atmosferi; e. TDP: termal bozunum piki; DSC 10°C/dk; f. TGA termogram 10°C/dk hava atmosferi.

Kimyasal modifikasyon ile $Zr(iOPr)_4$ hidrolitik olarak kararlı hale getirilmiştir ve hidroliz ve kondenzasyon tepkimesi ile ZrO_2 öncüllerinin yapı içerisinde dağılımları sol-jel tepkimesi ile gerçekleştirilmiştir. Liz-Zr bileşiğinin NMP içerisinde çözülmesi ile poliamid 2,6-piridindikarboksilik asit kullanılarak çözelti polikondenzasyonu ile elde edilmiştir. Elde edilen LizZrPA nanokompozitleri sol –jel tepkimesi ile ileri tepkimeye tabi tutulmuş ve $Zr(iOPr)_4$ farklı oranlarda karıştırılarak istenen özelliklerde nano malzemeler sentezlenmiştir. Çözelti halinde tutulan bu karışım film oluşturmak için deriştirilmiş ve elde edilen filmler vakum etüvünde son işlemeye uğratılmıştır. Yapı içerisindeki ZrO_2 miktarı Şekil 4.40’da verildiği gibi hesaplanmış ve TGA analizleri ile doğrulaması yapılmıştır. Yapı içerisinde olabilecek monomerler ise son ürünün NMP ile yıkanması sonucu giderilmiştir.

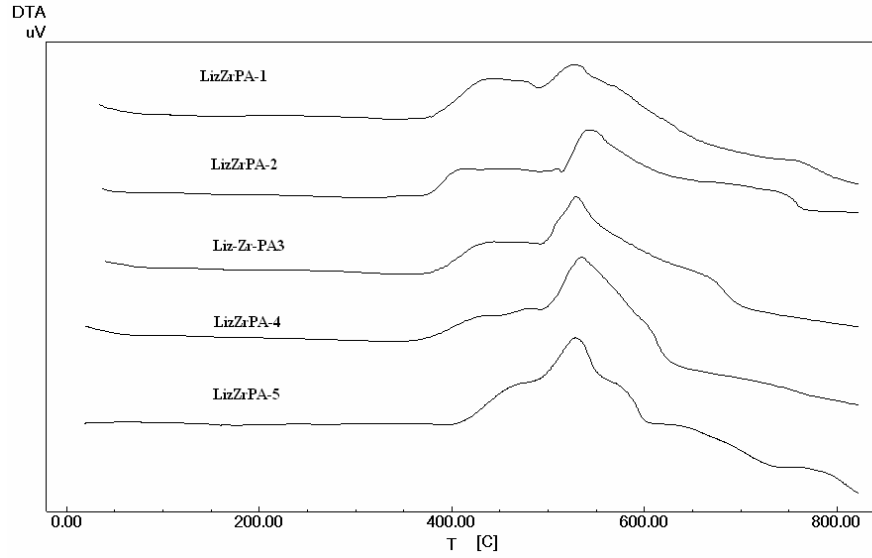


Şekil 4.35. PA-Zr nanokompzoitlerin FTIR spektrumları

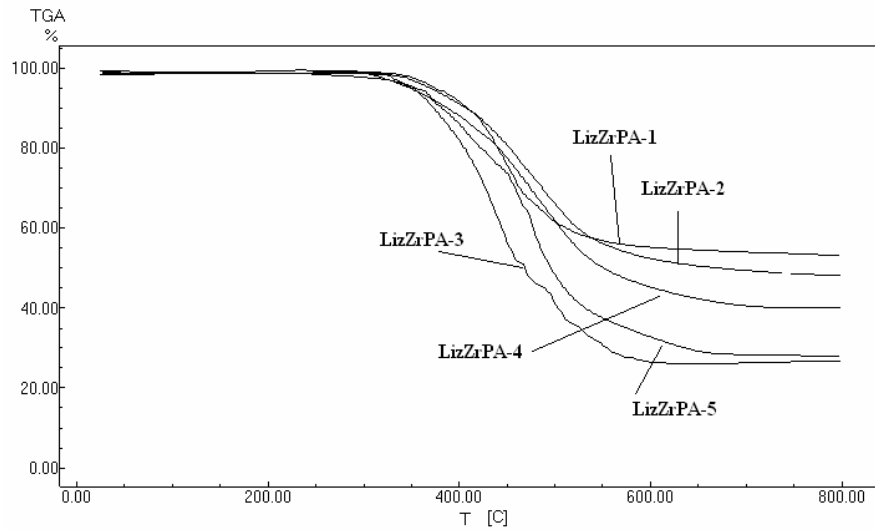
Nanokompozitlerin termal davranışları incelenmiş ve Tg değerleri ile olası yapı tahmin edilmeye çalışılmıştır. Tg değerleri karşılaştırıldığında beklenen olayın meydana geldiği, artan ZrO_2 miktarına göre Tg değerlerinde değişim gözlenmiştir. Nanokompozit malzemelerin DTA (Şekil 4.36) TGA (Şekil 4.37) DSC (Şekil 4.38) analizleri sonucu yapının ısı kararlılığında önemli artışlar olduğu da bulunmuştur.

Yapı içerisinde artan ZrO_2 miktarına göre Brownian hareketliliğin kısıtlandığı ve ZrO_2 miktarının poliamid üzerinde önemli etki yaptığı analizlerle gözlenmiştir.

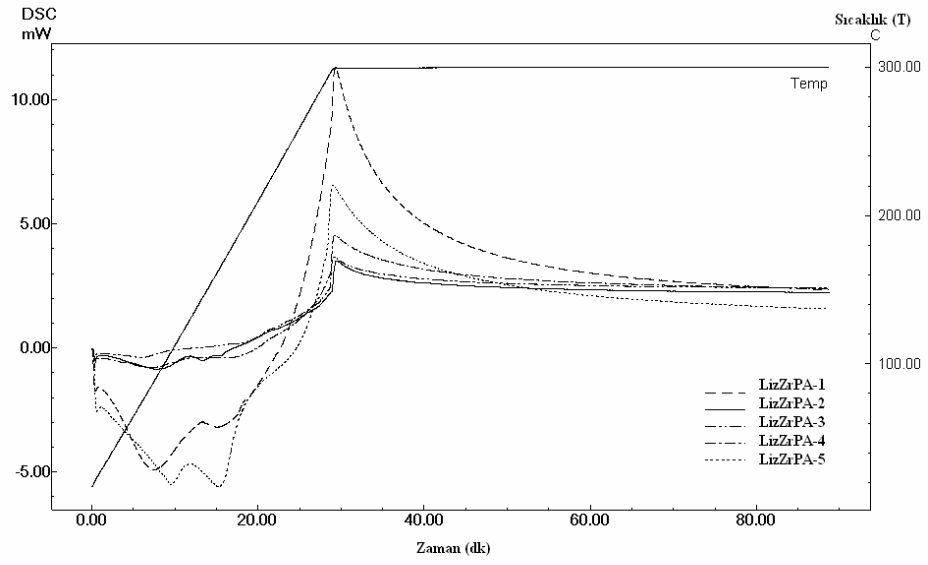
SEM-EDX morfolojik yapının belirlenmesi için kullanılmıştır. Yapı içerisinde dağıtılan ZrO_2 nin yaklaşık 200 nm olduğu ve homojen dağıldığı ve morfoloji üzerinde önemli etkileri olduğu bulunmuştur.



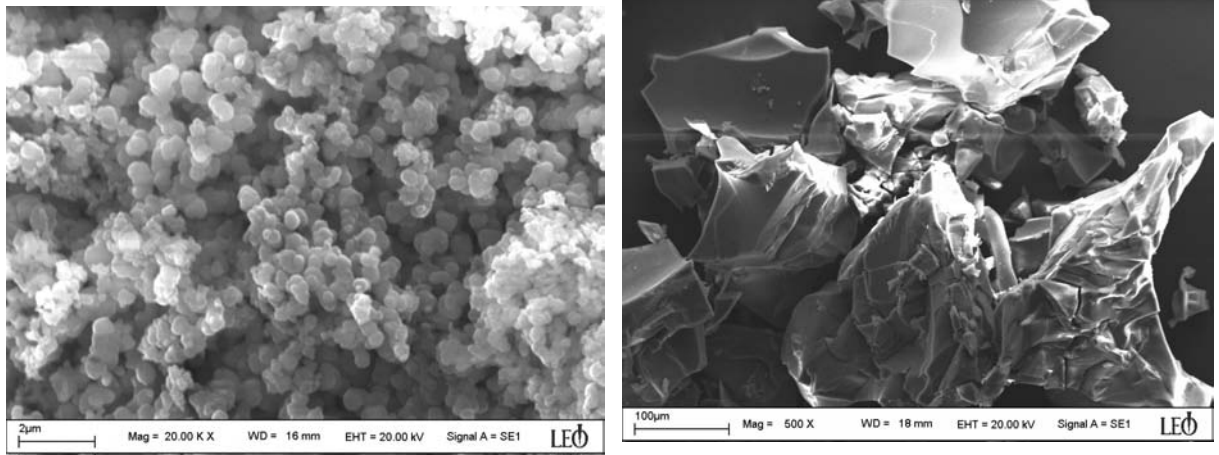
Şekil 4.36. LizZrPA nanokompozitlerin DTA termogramı



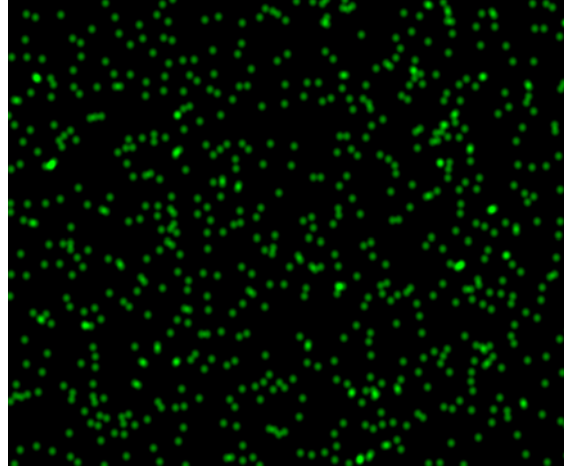
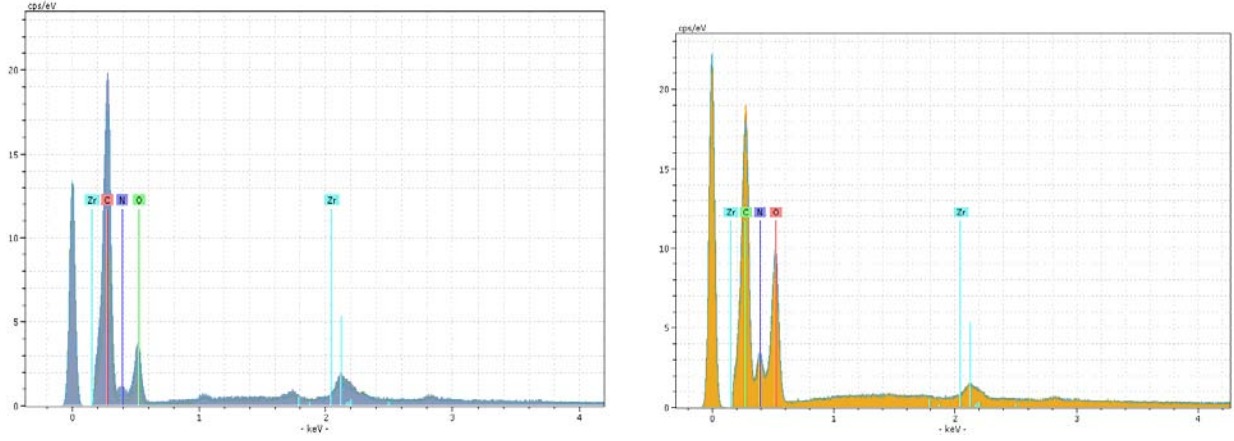
Şekil 4.37. LizZrPA nanokompozitlerin TGA termogramı



Şekil 4.38. LizZrPA nanokompozitlerin DSC termogramı

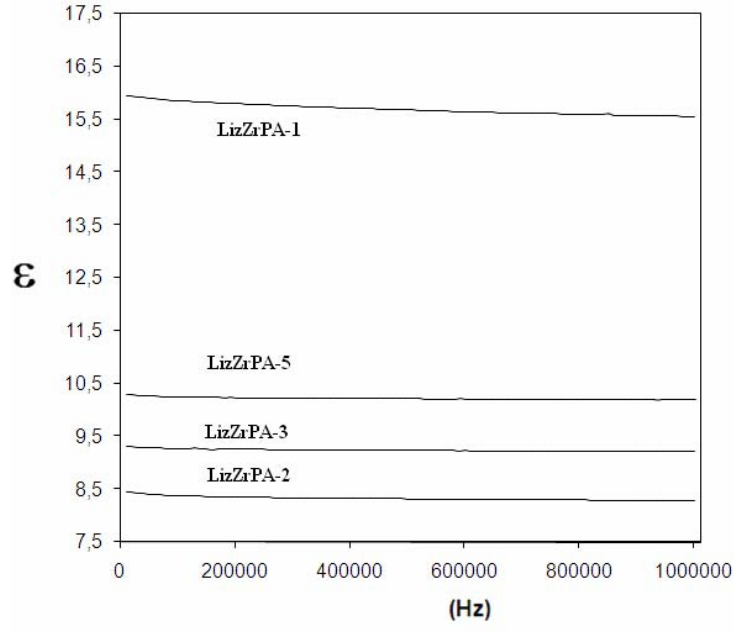


Şekil 4.39. LizZrPA nanokompozitlerin SEM görüntüleri LizZrPA-1 ve PA-2 ve Zr dağılımı

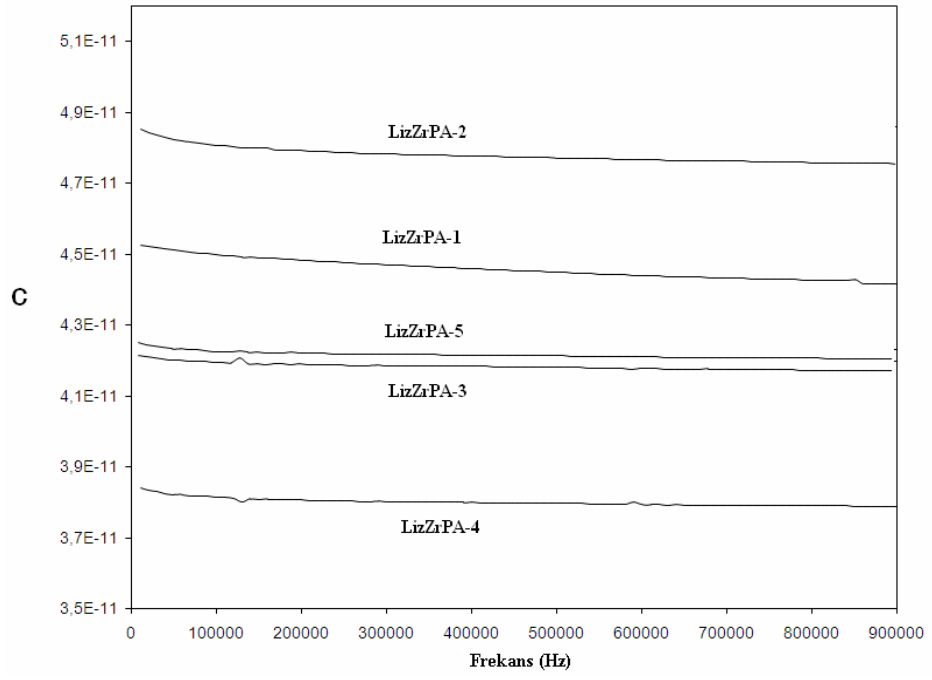


Şekil 4.40. LizPAZr- nanokompozitlerin Zr dağılımı

LizZrPA nanokompozitlerin dielektrik özellikleri (Şekil 4.41 ve 4.42) artan ZrO_2 miktarına göre değişmediği, yapıda meydana gelen olası hacim artışlarına göre değiştiği anlaşılmıştır.



Şekil 4.41. LizPAZr- nanokompozitlerin dielektrik sabitleri



Şekil 4.42. LizZrPA-1 den LizZrPA-5 e kadar olan nanokompozitlerin kapasitans (C) değişimi

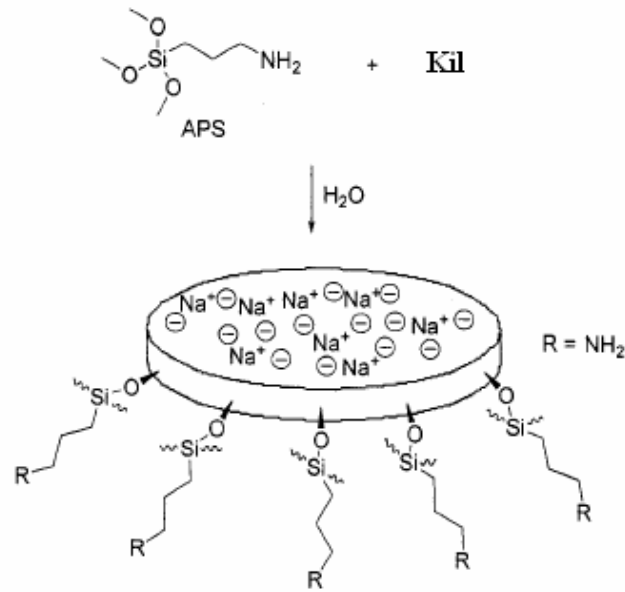
4.8. Modifiye Bentonit ile Polimerik Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

Polimerik nanokompozitlerin tabakalı kil kullanılarak hazırlanmasında, 2,6-piridindikarboksilik asit monomerlerinden oluşan poliamitlerde uç grup fazlalığı bırakılarak yüzeyi işlevsellik kazanmış (Şekil 4.43) kil ile etkileştirilmiştir. Hazırlanan örneklerdeki kil miktarları Çizelge 4.8 de verilmektedir.

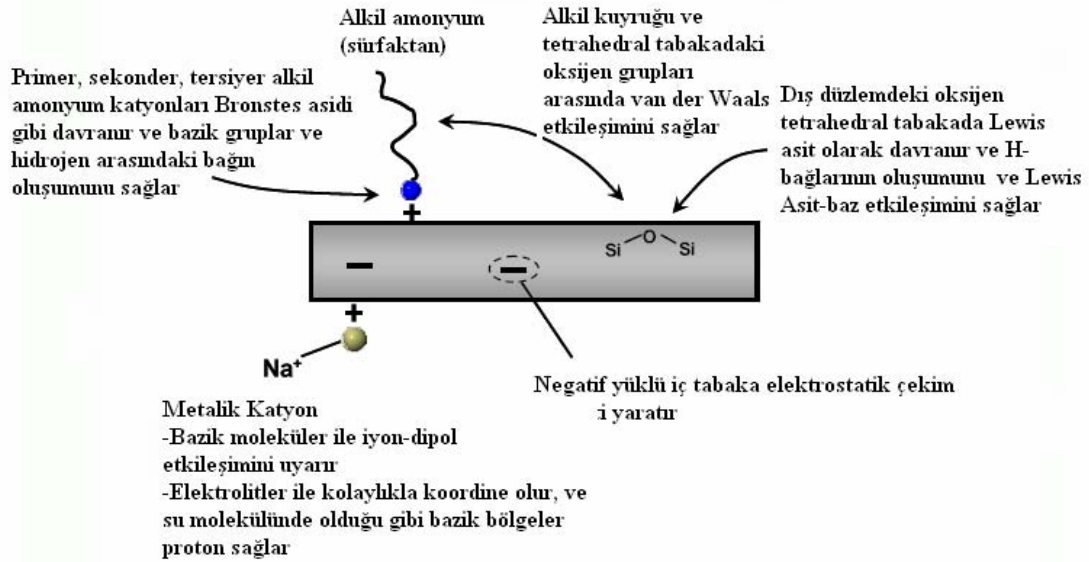
Çizelge 4.8. Poliamid-kil nanokompozitlerin Bileşim Analizleri

Örnek	Tg (°C)	Yoğunluk(ρ) (g/cm ³)	%Kütle artışı
PA1	131.3	1.21	6.78
PA1-MMT 99/1	144.0	1.22	2.07
PA1-MMT 97/3	147.0	1.22	1.25
PA1-MMT 95/5	166.5	1.22	1.28
PA1-MMT 90/10	172.0	1.23	0
PA1-MMT 85/15	175.5	1.24	0

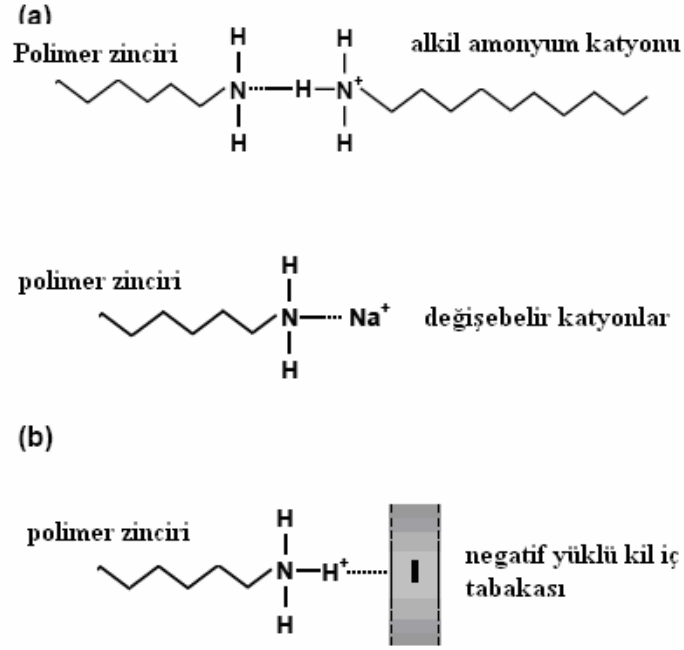
Killerin hidrofilik karakterleri nedeniyle polimerle karışımında karşılaşılan güçlüklerin azaltılması ve parçacık-polimer entalpik etkileşimini bir başka ifade ile van der Waals etkileşimlerine topaklanma olmaksızın istenilen düzeyde tutmak için kil önce organik olarak modifiye edilmiştir. Killerin modifikasyonunda ise Şekil 4.45 ve 4.46’da verilen etkileşimlerin olabileceği düşünülmüştür.



Şekil 4.43. Tabakalı kilin APS ile Modifikasyonu



Şekil.4.44. Organik olarak modifiye edilen kil mineralinde oluşan etkileşimlerin genel gösterimi

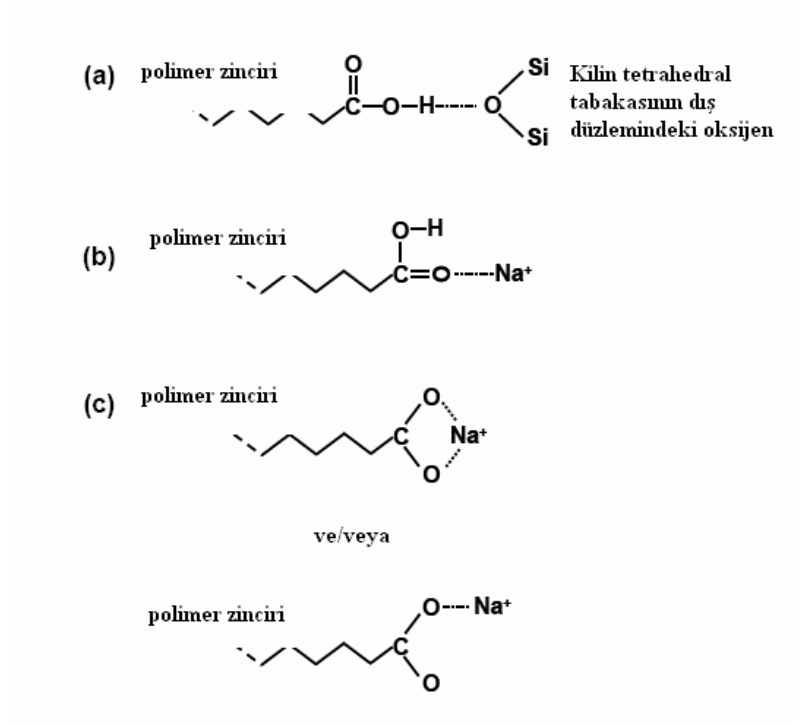


Şekil 4.45. Kil ve poliamidin amino grubu arasında oluşabilecek olası etkileşimler (a) protonlanmamış amino ile değişebilir katyon arasındaki etkileşim (b) Protonlanmış amino ile kilin tabakası arasındaki olası etkileşim

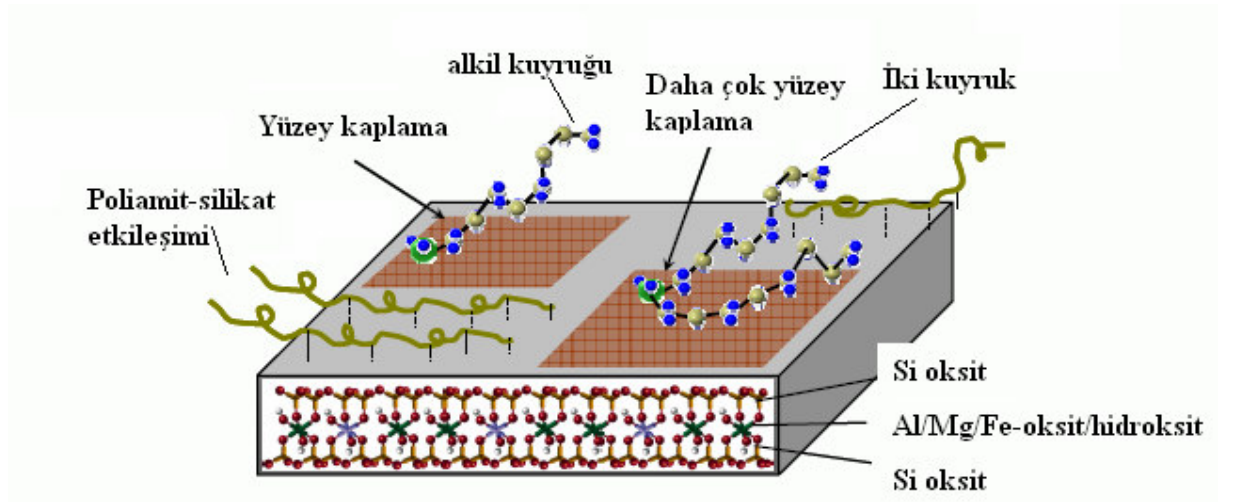
Organik olarak modifiye edilen kil ile poliamidler arasındaki etkileşimin hem işlevsel polimerik uç gruplardan hem de hidrojen bağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Asidik etkileşimlerle bu etkileşimin değiştiği ve polimerik nanokompozit özelliklerinin değişebileceği bilinmektedir.

Yüzey modifiye killer ile diğer gruplar arasındaki etkileşimler Şekil 4.47’de şematik olarak özetlenmektedir. Sürfaktanların alkil grupları ve diğer işlevsel grupların yapı üzerindeki etkileşimleri kuramsal olarak gösterilmektedir. Yani tahmini etkileşimler var olan bilgiler ve kuramlar ile birleştirilmiştir.

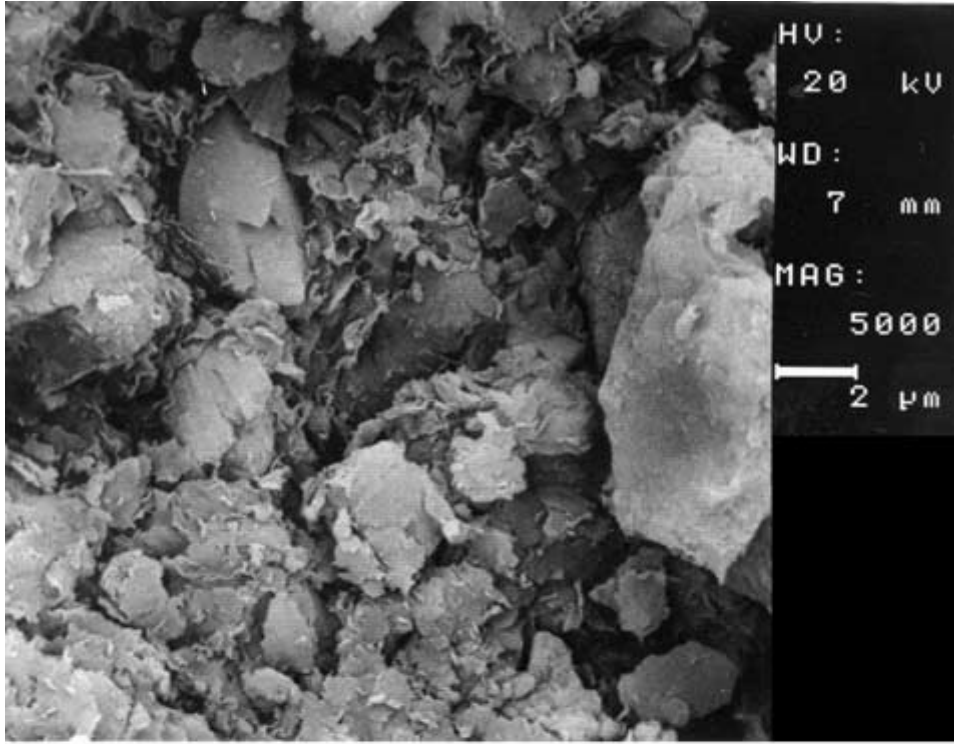
Sol-jel kimyasının bile daha birçok bilinmeyen yönünün olduğu günümüzde, bu tekniği daha karmaşık yapılar üzerindeki etkileşiminin kompleks olduğu düşünülmektedir.



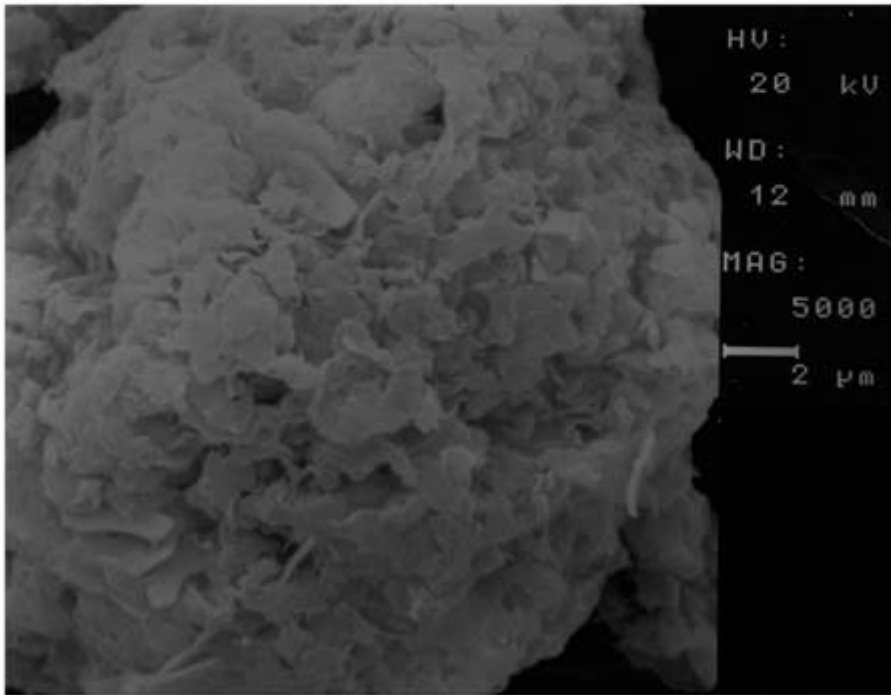
Şekil 4.46. Kıl ve poliamidin karboksilik ucu arasındaki olası etkileşimler (a) COOH hidrojeni ile dış düzlem tetrahedral tabaka oksijeni arasındaki etkileşim (b) COOH karbonil grubu oksijeni ile değişebilir katyon arasında oluşabilecek etkileşim (c) COO^- karboksilat anyonu ile değişebilir katyonlar arasındaki etkileşim



Şekil 4.47. Kıl galerileri içerisinde tek veya iki kuyruklu sürfaktan ve poliamid-silikat etkileşimlerinin şematik gösterimi

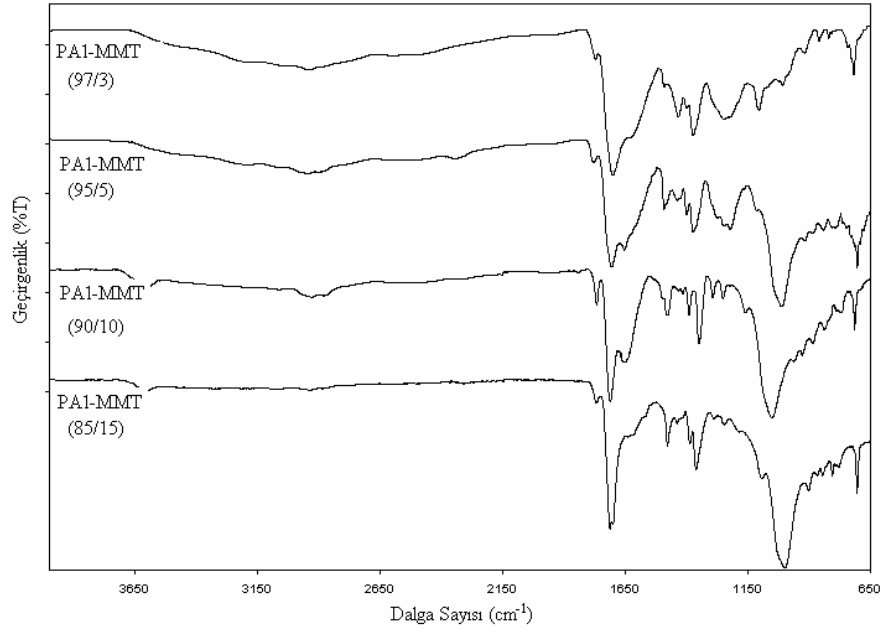


(a)

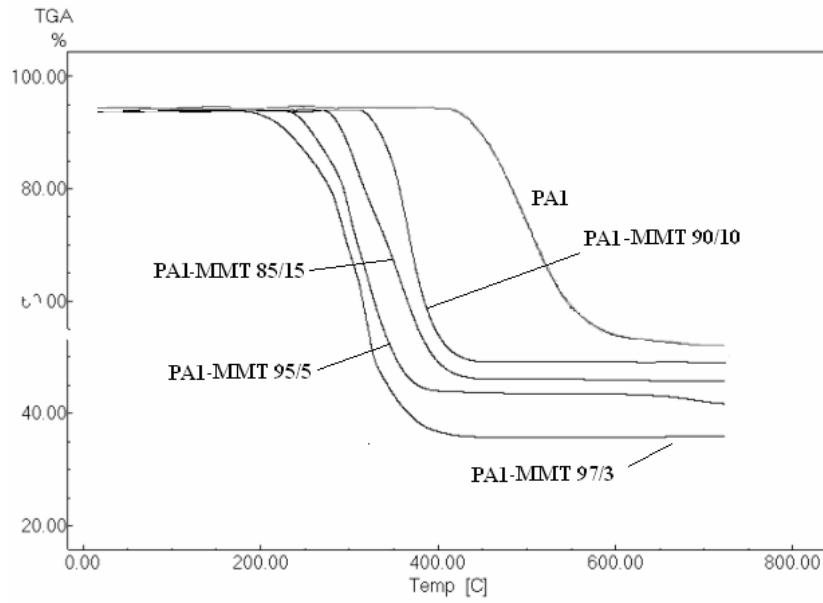


(b)

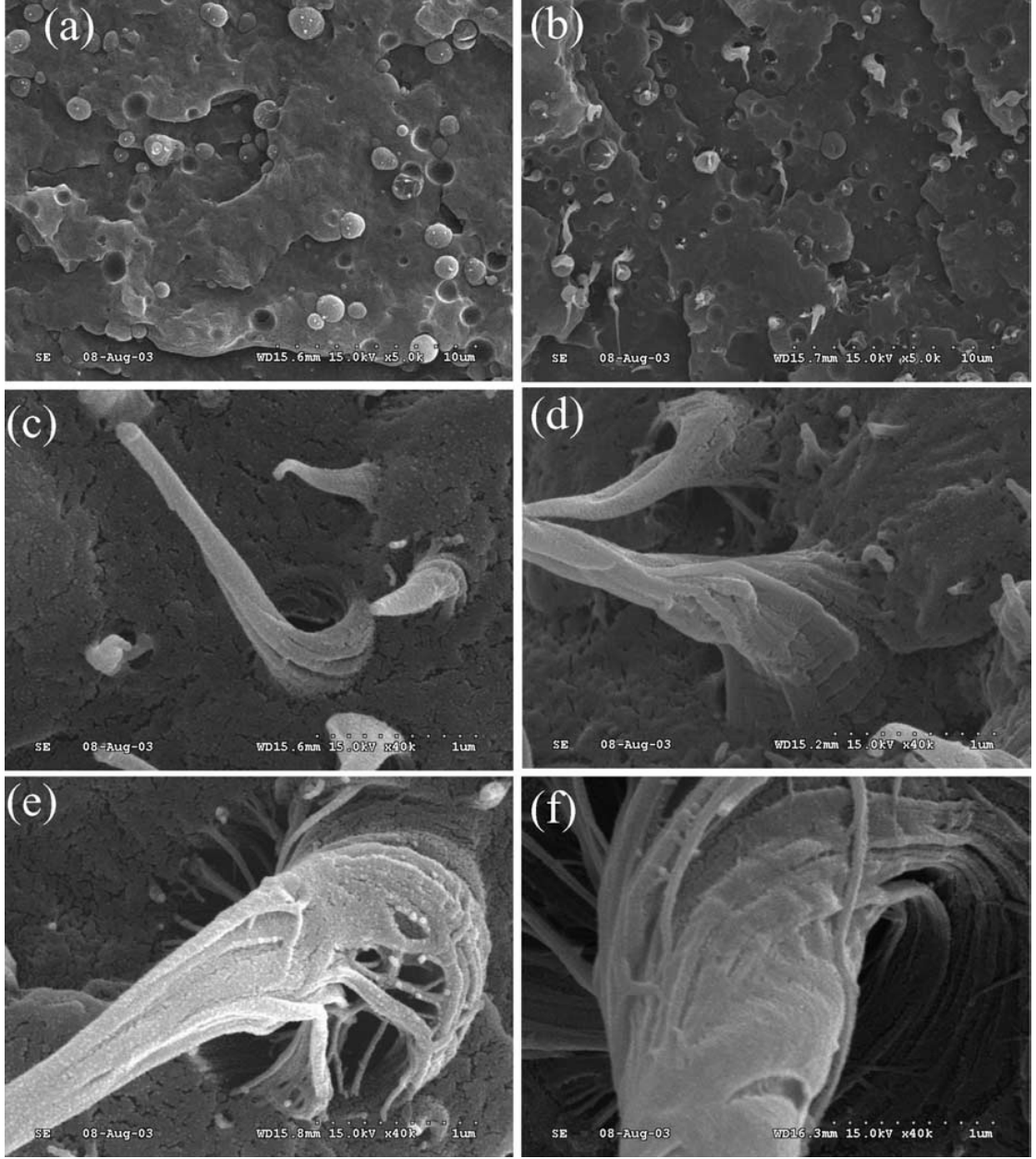
Şekil 4.48. a) Saf ve b)Modifiye (MMT) Bentonitin SEM Görüntüleri



Şekil4.49. PA-MMT nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları



Şekil 4.50. PA-MMT nanokompozitlerin TGA termogramları

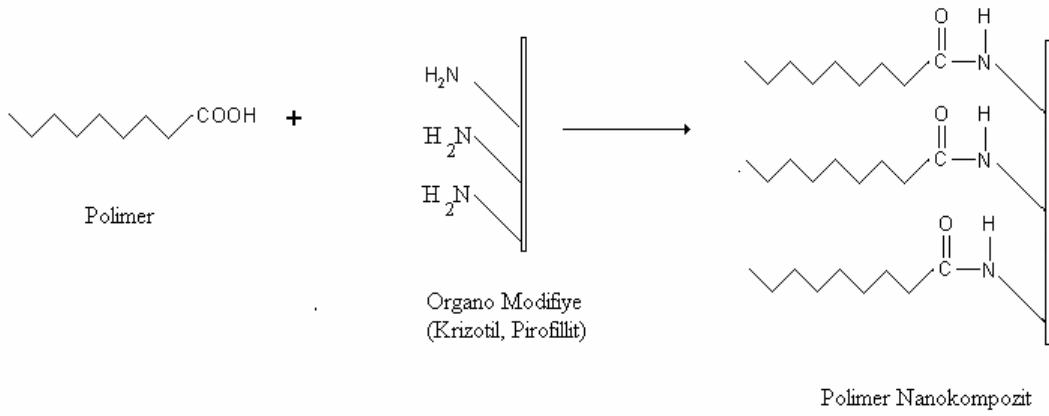


Şekil 4.51. PA-MMT nanokompozitlerin SEM Görüntüleri a) PA1, b) PA1-MMT 99/1 c) PA1-MMT 97/3 d) PA1-MMT 95/5 e) PA1-MMT 90/10, f) PA1-MMT 85/15

Polimerlere ve polimer nanokompozitlere ait TGA analizleri Şekil 4.50’de verilmektedir. TGA değeriindeki azalmanın yapıda meydana gelebilecek olası hacimsel boşluklardan kaynaklandığı ve kil ile doğrudan ilgisi olduğu sonucuna varılmıştır.

5. TARTIŞMA

Polimer-mineral, polimer-metal organik komplekslerin, ileri optik malzemelerden araba tamponlarına kadar çok sayıda uygulama alanları vardır. Polimerlerin mekanik ve termal özellikleri, ilave edilecek pekiştirici nano malzemenin özellikleri bilinirse son ürünün özellikleri kontrol edilebilir. Polimerik nanokompozitlerin özellikleri polimer ve dolgu olarak kullanılacak nano malzemeye doğrudan bağlıdır. Özellikle nano malzemedeki OH gurubu ile polimerik yapıdaki fonksiyonel grupların etkileşimi malzemenin son özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Tez kapsamında sentezlenen nano malzemeler şematik olarak Şekil 5.1’de özetlenmiştir.



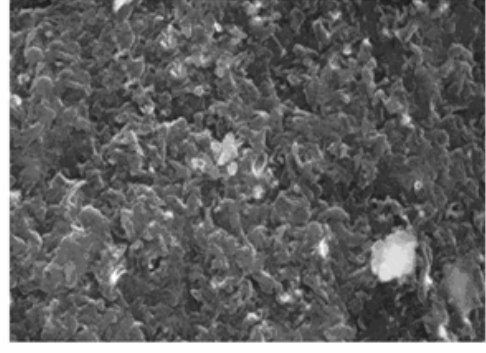
Şekil 5.1. Tez kapsamında kullanılan polimerik-nanomalzeme hazırlama yöntemi

Bu çalışmada polimer olarak poliamid tercih edilmiştir. Piridin 2,6-dikarboksilik asit kullanılarak veya 2,6-diamino piridin monomerleri kullanılarak hazırlanan çözünür poliamidin kendisi kullanılarak farklı nanometrik dolgu maddeleri ile malzemeler hazırlanmış ve özellikleri irdelenmiştir. Nano malzeme olarak POSS, tabakalı killer, yüzey modifiye killer, Ti ve Zr seçilmiş ve son ürün üzerindeki etkileşimleri incelenmiştir.

Hibrit malzemeler incelendiğinde, malzemenin morfolojik özellikleri yapısında bulunan dolgu maddelerine göre değişim göstermektedir.



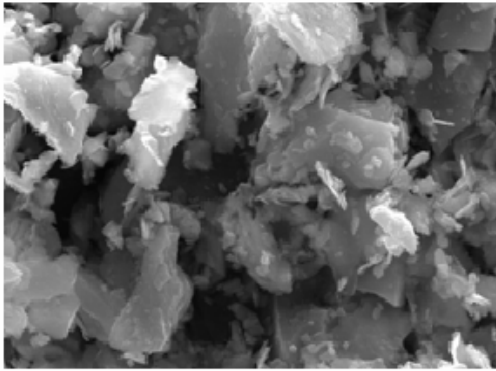
(A)



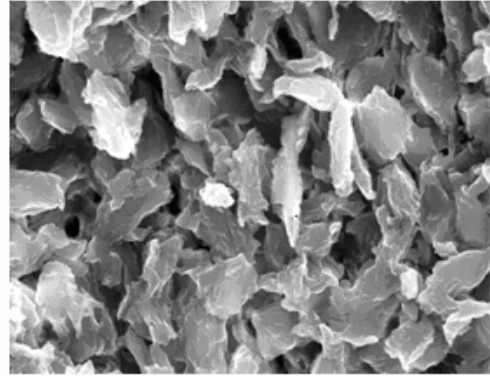
(B)

Şekil 5.2. (A) Kriyotil, (B) Kriyotil-PA nanokompozitine ait SEM görüntüleri

Şekil 5.2’de görüldüğü gibi kriyotilin fiber yapısı kriyotil-poliamid nanokompozitinde bariz bir şekilde değişmektedir. Şekil 4.15’de verilen FTIR spektrumlarından kriyotilin karakteristik 3689 cm^{-1} ’deki —OH pikinin hazırlanan nanokompozitlerde kaybolması kriyotilin poliamide bağlanmasının en büyük kanıtıdır. Önal ve arkadaşları [174] benzer bir çalışma ile kriyotil-silan hibrit malzemelerini sentezlemiş ve FTIR ile ıspatlamışlardır.



(A)

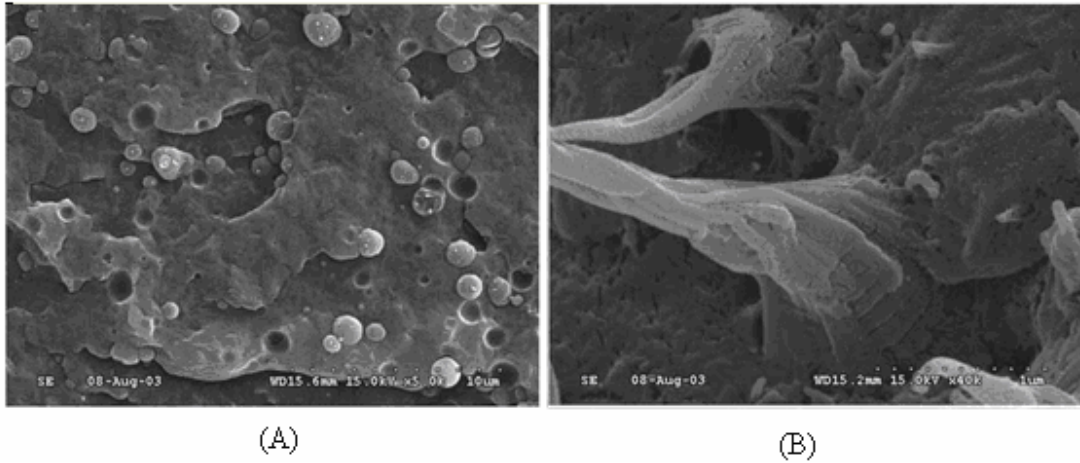


(B)

Şekil 5.3. (A) Pirofillit, (B) Pirofillit-PA nanokompozitine ait SEM görüntüleri

Şekil 5.3’de verilen SEM görüntülerinden pirofilite ait tabakalı yapının pirofillit-PA nanokompozitinde tamamen değiştiği görülmektedir. Bu da son ürünün özelliklerini tamamen değiştirmektedir. Termal analizler sonucunda artan pirofillit miktarı ile polimerik nanokompozitin Tg değerinin 10-25⁰C arttığı görülmektedir.

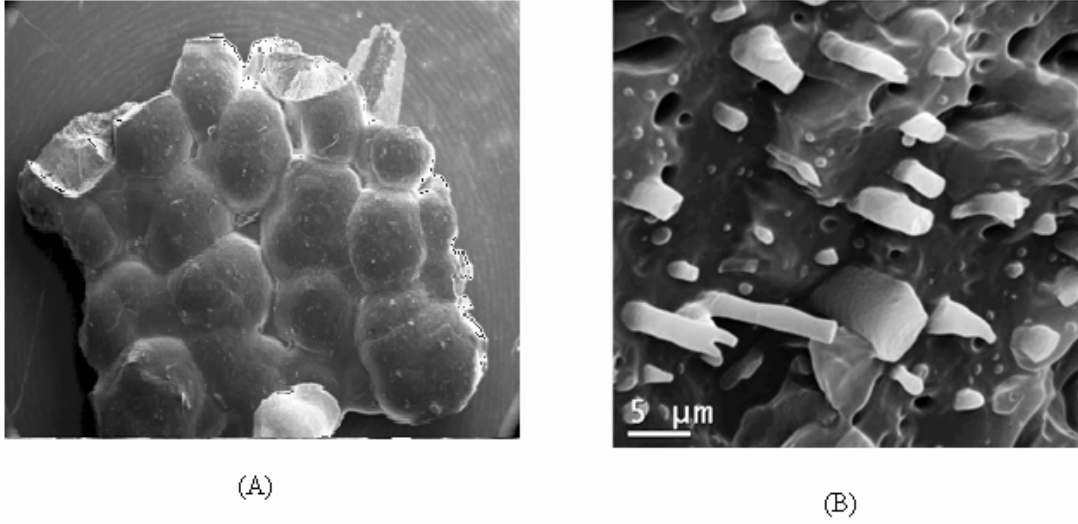
PA-MMT nanokompozitlerinde ise yapı değişmektedir(Şekil 5.4). Bu değişimi Fedullo ve arkadaşlarının [172] çalışmalarında da açıkça görmekteyiz. Polimere ve polimer nanokompozitlere ait TGA analizleri yapılmıştır. TGA değerindeki azalmanın yapıda meydana gelebilecek olası hacimsel boşluklardan kaynaklandığı ve kil ile doğrudan ilgisi olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.4. (A) Poliamid, (B) PA-MMT nanokompozitlerine ait SEM görüntüleri

Nano malzemenin şekil ve büyüklüğünün son ürünün özelliklerini önemli oranda etkilediği bulunmuştur. Nano malzemenin büyüklüğünün dolgu kimyasında en önemli unsur olduğu “the heart of the filler” ve nanometrik malzemenin şeklinin de son ürün özelliklerini etkilediği görülmüştür. Genel olarak polimer ve dolgu maddesi arasındaki hacimsel oran polimerik nanokompozitin Tg ve dielektrik özelliklerini etkilemektedir. Poliamid-Titan nanokompozitlerinin Tg değerleri incelendiğinde artan TEOT miktarına bağlı olarak Tg değerinin arttığı gözlenmiştir. TEOT miktarının artması ile yapıdaki hacimsel boşlukların arttığı sonucuna varılmıştır.

Çalışma kapsamında sol-jel yöntemi ile POSS-NH₂ sentezlenmiştir. Hazırlanan POSS-NH₂'nin FTIR spektrumu incelendiğinde 1174cm⁻¹ (asimetrik) (Si-O-Si), 1060 cm⁻¹ de (Si-O-), 938 ve 785 cm⁻¹de (simetrik) (Si-O-Si), 620 ve 550 cm⁻¹ (Si-O-Si) titreşimleri bulunmaktadır. POSS-NH₂'ye ait FTIR spektrumu Zhang ve arkadaşları [173] tarafından incelenmiş ve yapının bu şekilde olduğu ispatlanmıştır.



Şekil 5.5. (A) POSS, (B) POSS-PA nanokompozite ait SEM görüntüleri

POSS molekülüne poliamid eklenerek hazırlanan nanokompozitin yüzey morfolojisinin değiştiği Şekil 5.5'de görülmektedir. Yapılan termal analizler sonucunda POSS ilavesi ile T_g değerinin arttığı ve POSS ilavesi ile yapının termal özelliklerinin iyileştiği görülmektedir.

Nano malzemelerin kimyası da nanokompozitin birincil özelliklerini kontrol etmektedir. Nano dolgu malzemeleri polimer zincirlerinin entalpik etkileşimlerini artırır. Bu entalpik etkileşim nanomalzeme-polimer arasındaki baskı transferinde oldukça etkin rol oynar. Bu entalpik ilişkiler polimer zincirleri ile nano malzeme arasındaki van der Waals etkileşimleridir veya özel etkileşimlerdir veya kovalent bağlanmadır. Bu etkileşimin kuvveti ile polimer nanokompozitin morfolojisi değişir. Ve morfolojik bu değişim ise son üründe farklı özelliklerin oluşmasına neden olur. Bu etkileşimin kontrol edilmesi kolay değildir. Ancak, polimer karışım teorileri incelendiğinde bu parametrenin dolgu maddesinin büyüklüğü ve polimer ile ilişkili olduğu anlaşılmıştır.

Bu van der Waals etkileşimleri yakın parçacıklar arasında gerçekleştiğinden nano malzemenin kimyası ve parçacık büyüklüğü ile artar. Bu parçacıklar arasındaki ilişki nanokompozitde topaklanmalar oluşturarak yüksek hacimsel fraksiyonların oluşmasına neden olur. POSS-PA nanokompozitlerindeki hacimsel artış nedeniyle yoğunluğun yüksek oranda nano malzeme ilavesinde değişmeden kalmasının nedeni de budur. Eğer parçacıklar arasındaki etkileşim çok büyükse topaklanma kaçınılmaz olarak meydana gelmektedir. Bunun için nano malzeme yüzeyinin uygun malzemelerle kaplanması gerekir. POSS parçacıkların çoklu işlevsel yapılması, Ti ve Zr ile diğer killerin yüzeylerinin uygun şekilde kaplanmasının nedeni de budur. Bunun yanında polimer yapısı mümkün olduğu kadar aynı tutularak polimerik yapıdan ötürü meydana gelebilecek etkileşim değişiklikleri sabitlenmiştir.

Polimer-kil etkileşimlerinde ısı özelliklerinin yapı içerisindeki kil miktarına göre değişmesi bu tür etkileşimlerden dolayı oluşmaktadır.

6.SONSÖZ

Polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında çok değişik parametrelerin önemli olduğu bu tez ile gösterilmeye çalışılmış olmasına rağmen, kullanılan test metotlarının çok olması ve araştırma imkânlarının gelişen teknolojiye paralel değişmesi yeni test metotlarının bu tür maddelerin yapılarının daha detaylı aydınlatılmasında kullanılabilmesine imkân sağlamaktadır. Nano malzemenin hazırlanması, polimer içerisine karıştırılması ya fiziksel veya kimyasal yöntemlerle etkileştirilmesi çok çeşitlilik gösterebilmektedir. Polimerlerin polidispers olduğu ve hazırlanma yöntemine göre farklı geometri ve konformasyonlarda olabileceği, kristal bölge oranlarının monomer ve polimerik zincirler arasındaki etkileşmelere bağlı kalarak değişebileceği varsayılırsa, bu konuda yapılacak çalışmaların artacağı sonucunu göstermektedir.

Planlanan çalışma ile manyetik nano malzemelerin ve/veya silikat kaplı nano malzemelerin değişik özelliklerde hazırlanarak farklı morfolojilerdeki poliamidlerle denenmesi hipotezlerimiz arasında yer almaktadır. Bu tez çalışması sonucu elde edilen malzemeler çerçevesinde ileriki çalışmalara ışık tutacak önemli sonuçlar elde edilmiştir. Bunlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

1. Hazırlanmış olan kompozit malzemelerin kullanım alanları belirlenerek uygun kalıplama ile yeni malzemeler hazırlanabilir.
2. Hazırlanan bu malzemelerin mekanik dayanımlarına ilişkin karakterizasyonları (TMA vb) yapılabilir.
3. Kullanım alanına göre her türlü kimyasal dayanımları yapılarak özellikle poliaramid kompozitler için önemli kullanım alanları belirlenebilir.
4. Özellikle krizotil ile aramid dışında polimer kompozitler hazırlanarak endüstriyel yeni malzemeler üretimi söz konusu olabilir.

7. KAYNAKÇA

- [1]. Balazs, A. C.; Emrick, T.; Russell, T. P. *Science*, 314 (5802), 1107, (2006)
- [2] Mayes, A. M. *Nat. Mat.*, 4 (9), 651, (2005)
- [3] Ahmed, S.; Jones, F. R. *J.Mat.Sci.*, 25 (12), 4933, (1990)
- [4] Lee, J. Y.; Zhang, Q. L.; Emrick, T.; Crosby, A. J. , *Macromolecules*, 39 (21), 7392, (2006)
- [5] Shah, D.; Maiti, P.; Jiang, D. D.; Batt, C. A.; Giannelis, E. P., *Adv.Mat.*, 17 (5), 525, (2005)
- [6] Krikorian, V.; Pochan, D. J., *Macromolecules* 2004, 37 (17), 6480, (2004)
- [7] Bikiaris, D. N.; Papageorgiou, G. Z.; Pavlidou, E.; Vouroutzis, N.; Palatzoglou, P.; Karayannidis, G. P. *J.App.Poly.Sci.* 100 (4), 2684, (2006)
- [8] Sheng, N.; Boyce, M. C.; Parks, D. M.; Rutledge, G. C.; Abes, J. I.; Cohen, R. E. *Polymer*, 45 (2), 487, (2004)
- [9] Varlot, K.; Reynaud, E.; Kloppfer, M. H.; Vigier, G.; Varlet, J., *Poly.Sci.Poly.Phys.* 2001, 39 (12), 1360–1370, (2001)
- [10] Chen, T. K.; Tien, Y. I.; Wei, K. H., *J.Poly.Sci. Poly.Chem.* , 37 (13), 2225–2233 (1999)
- [11] Smith, K. A.; Tyagi, S.; Balazs, A. C., *Macromolecules*, 38 (24), 10138, (2005)
- [12] Tyagi, S.; Lee, J. Y.; Buxton, G. A.; Balazs, A. C., *Macromolecules*, 37 (24), (2004)
- [13] Fornes, T. D.; Yoon, P. J.; Paul, D. R., *Polymer*, 44 (24), 7545, (2003)
- [14] Ishida, H.; Campbell, S.; Blackwell, J., *Chem.Mat.*, 12 (5), 1260, (2000)
- [15] Kawana, S.; Jones, R. A. L. *Phys. Rev. E*, 6302, (2001)
- [16] Bansal, A.; Yang, H. C.; Li, C. Z.; Cho, K. W.; Benicewicz, B. C.; Kumar, S. K.; Schadler, L. S., *Nat. Mat.*, 4 (9), 693–698, (2005)
- [17] Ash, B. J.; Rogers, D. F.; Wiegand, C. J.; Schadler, L. S.; Siegel, R. W.; Benicewicz, B. C.; Apple, T. , *Poly. Comp.*, 23 (6), 1014, (2002)
- [18] Starr, F. W.; Schroder, T. B.; Glotzer, S. C., *Macromolecules*, 35 (11), 4481, (2002)
- [19] Si, L.; Massa, M. V.; Dalnoki-Veress, K.; Brown, H. R.; Jones, R. A. L., *Phy. Rev. Let.*, 94, (2005)
- [20] Jones, R. A. L. *Soft Condensed Matter*; Oxford University Press: New York, 2002.

- [21] Zhang, Q. L.; Gupta, S.; Emrick, T.; Russell, T. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (12), 3898, (2006)
- [22] Bockstaller, M. R.; Mickiewicz, R. A.; Thomas, E. L., *Adv. Mater.*, 17 (11), 1331, (2005)
- [23] Schultz, A. J.; Hall, C. K.; Genzer, J., *Macromolecules*, 38 (7), 3007, (2005)
- [24] Lin, Y.; Boker, A.; He, J. B.; Sill, K.; Xiang, H. Q.; Abetz, C.; Li, X. F.; Wang, J.; Emrick, T.; Long, S.; Wang, Q.; Balazs, A.; Russell, T. P., *Nature*, 434 (7029), 55, (2005)
- [25] Huh, J.; Ginzburg, V. V.; Balazs, A. C., *Macromolecules* 2000, 33 (21), 8085, (2000)
- [26] Gupta, S.; Zhang, Q. L.; Emrick, T.; Balazs, A. C.; Russell, T. P., *Nat. Mat.*, 5 (3), 229, (2006)
- [27] Stafford, C. M.; Harrison, C.; Beers, K. L.; Karim, A.; Amis, E. J.; Vanlandingham, M. R.; Kim, H. C.; Volksen, W.; Miller, R. D.; Simonyi, E. E., *Nat. Mat.*, 3 (8), 545–550, (2004)
- [28] Creton, C.; Kramer, E. J.; Hui, C. Y.; Brown, H. R., *Macromolecules*, 25 (12), 3075, (1992)
- [28] Swartz, M. M, *Composite Materials Hvebook*, McGraw-Hill Book Company, New York, (1987)
- [29] Richardson, T., *Composites: A Design Guide*, Industrial Press New York, Chapter 1, (1987)
- [30] Winder, E. J., Ellis, A. b., Lisensky, G. C., *J. Chem. Educ.* 73(10), 940, (1998)
- [31] Nawala, H. S., *Hvebook of Organic-Inorganic Hybrid Materials ve Nanocomposites*, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA. 2003
- [32] Gomez-Romero, P., Sanchez, C., *Functional Hybrid Materials*, Wiley-VCH, Wienheim, Germany, 2003.
- [33] Mark, J. E., Lee, C. C-Y., Bianconi, P. A., *Hybrid Organic-Inorganic Composites*, American Chemical Society, Mayıs 1995, Washington D.C.
- [34] Komareni, S., Roy, R., Selvaraj, U., Malla, P. B., *J. Mater. Res.*, 8, 3163 (1993)
- [35] Mark, W. E., Douglas, L. G., *Polym. News*, 24, 10, 331, (1999)
- [36] Matsumura, T., Ochi, M., Nakata, K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 90, 7, (2003)
- [37] Vaia, R. A., Giannelis, E. P., *MRS Bulletin*, 26, 5, 394, (2001)
- [38] Lawton, G., *Chemistry ve Industry*, 6, 174, (2001)

- [39] Cantor, B., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 586, 287, (2000)
- [40] Estroff, L. A., Hamiton, A. D., *Chem. Mater.*, 13, 3227, (2001)
- [41] Brown, J. M., Curliss, D. Vaia, R. A., *Chem. Mater.*, 12, 3376,(2000)
- [42] Thostenson, E. T., Li, C., Chou, T. W., *Compo. Sci. Technol.* 65, 491, (2005)
- [43] Breuer, O., Sundararaj, U., *Polym. Comps*, 25, 630, (2004)
- [44] Wang, Z., Pinnavaia, T. J., *Chem. Mater.*, 10, 1820,32 (1990)
- [45] Gimán, J. W., Jackson, C. L., Morgan, A. B., Harris, R. Jr., Manias, E., Giannelis, E. P., Wuthenow, M., Hilton, D., *Chem, Mater.*, 12, 1866, (2000)
- [46] Zhu, J., Wilkie, C. A., *Polym. Int.*, 49, 1158, (2001)
- [47] Osman, M. A., Ewing, G. E., *J. Phys. Chem. B.*, 105, 23, 5434, (2001)
- [48] Zanetti, M. Camino, G., Canavese, D., Morgan, A. B., Lamelas, F. J., Wilke, C. A., *Chem. Mater.* 14, 189, (2002)
- [49] Brvel, W., Marginean, G., Chirila, V., Warschewski, W., *Carbon*, 42, 5, (1994)
- [23] Tibbetts, G. C., Doll, D. W., Gorliewicz, J. J., Moleski, T. A. Perry, C. J. Dasch, C. J., Balogh, M. P., *Carbon*, 31, 1039, (1993)
- [50] Endo, M., Koyama, T., Hishiyama, Y. M., *Jap. J. Appl. Phys.*, 15, 2073, (1976)
- [51] Tibbettis, G. C., Beetz, Jr. C. P., *J. Physics D*, 20, 292, (1987)
- [52] Scott, D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 356, (1946)
- [53] Brown, J. F., Vogt, L. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4313, (1965)
- [54] Feher, F. J., Weller, K. J., *Inorg. Chem.*, 30, 880,(1999)
- [55] Haddad, T. S., Choe, E., Lichtenhan, J. D., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 435, 25,(1996)
- [56] Haddad, T. S., Stapleton, R., Jeon, H. G., Mather, P. T., Lichtenhan, J. D., Phillips, S. H., *Polym. Prepr.*, 40, 496,(1999)
- [57] Phillips, S. H., Blanski, R. L., Svejda, S. A., Haddad, T. S. Lee, A., Lichtenhan, J. D., Feher, F. J., Mather, P. T., Hsiao, B. S., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 628, CC4.6.1, (2000)
- [58] Blanski, R. L., Phillips, S. H., Chaffee, K., Lichtenhan, J. D., Lee, A., Geng, H. P., *Polym. Prepr.*, 41, 585, (2000)
- [59] Xu, H. Y., Kuo, S. W., Lee, J. Y., F. C. Chang, *Polymer*, 43, 5117, (2000)
- [60] <http://www.hybridplastics.com/posstech.html>
- [61] Pellice, S. A., Fasce, D. P., Williams, R. J., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 41, 1451, (2003)

- [62] Lee, A., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 576, 343, (1999)
- [63] Philips, S. H., Gonzalez, R. I., Chaffee, K. P., Haddad, T. S., Hoflund, G. B., Hsiao, B. S., Fu, B. X., *SAMPE* 45, (2000)
- [64] Huang, J. C., He, C. B., Xiao, Y., Mya, K. Y., Dai, J., Siow, Y. P., *Polymer*, 44, 4491, (2003)
- [65] Fu, B. X., Namani, M., Lee, A., *Polymer*, 44, 7739, (2003)
- [66] Lichtenhan, J. D., Otonari, Y. A., Carr, M. J., *Macromolecules*, 28, 8435, (1995)
- [67] Haddad, T. S., Lichtenhan, J. D., *Macromolecules*, 29, 7302, (1996)
- [68] Bharadwaj, R. K., Berry, R. J., Farmer, B. L., *Polymer*, 41, 7209, (2000)
- [69] Tsuchida, A., Bolln, C., Sernetz, F. G., Frey, H., Mulhaupt, R., *Macromolecules*, 30, 2818, (1997)
- [70] Lee, A., Lichtenhan, J. D., *Macromolecules*, 31, 4970, (1998)
- [71] Pan, G., Mark, J. E., Schaefer, D. W., *J. Appl. Polym. Sci. B*, 41, 3314, (2003)
- [72] Fesh, F. J., Newman, D. A., Walzer, J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 1741, (1989)
- [73] Frye, C. L., Collins, W. T., *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5586, (1970)
- [74] Sprung, M. M., Guenther, F. O., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3390, (1995)
- [75] Sprung, M. M., Guenther, F. O., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3396, (1995)
- [76] Voronkov, M. C., Lavrent'yev, V. I., *Topics Curr. Chem.*, 102, 199, (1995)
- [77] Feher, F. J., Terroba, R., Jin, R., Wyndham, K. O., Lucke, S., Brutchey, R., Nguyen, F., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 82, 301, (2002)
- [78] Li, G., Wang, L., Ni, H., Pittman, C. U., *J. Inorg. Organomet. Polym.* 11, (2001)
- [79] Lichtenhan, J. D., Vu, N. Q., Cater, J. A., Gillman, J. W., Feher, F. J., *Macromolecules*, 26, 2141, (1993)
- [80] Haddad, T. S., Oviatt, H. W., Schwab, J. J., Mather, P. T., Chaffee, K. p., Lichtenhan, J. D., *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 39, (1998)
- [81] Lichtenhan, J. D., Otonari, Y. A., Carr, M. J., *Macromolecules*, 28, 8435, (1995)
- [82] Schwab, J. J., Lichtenhan, J. D., *Appl. Organometal. Chem.*, 12, 707, (1998)
- [83] Xiao, J., Feher, F. J., *Polymeric Materials Science ve Engineering*, 86, (2002)
- [84] Gillman, j. W., Schlitzer, D. S., Lichtenhan, J. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, (1991)
- [85] Feher, J., Weller, K. J., *Organometallics*, 9, 2638, (1990)
- [86] Lee, L. H., Chen, W. C., *Polymer*, 46, 2163, (2005)
- [87] Sellinger, A., Laine, R. M., *Macromolecules*, 29, 2327, (2005)

- [88] Huang, J., He, C., Liu, X., Xu, J., Tay, C. S. S., Chow, S. Y., *Polymer*, 46,7018, (2005)
- [89] Hasegawa, I., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1, 57, (1993)
- [90] Hasegawa, I.,Motojima, D., *J. Organomet. Chem.*, 441, 373,(1992)
- [91] Matějka, L., Strachota, A., *Macromolecules*, 37, 9449,(2004)
- [92] Fu, B. X., Yang, L., Somani, R. H., Zong, S. X., Hsiao, B. S., Phillips, S., Blanski, R., Ruth, P., *J. Polm. Sci. Part. B: Polym. Phys.*, 39, 2727,(2001)
- [93] Li, G. Z., Wang, L., Toghiani, H., Dalton, T. L., Pittman, C. U. Jr., *Polymer*, 43, 4167,(2002)
- [94] Zhang, W., Fu, B. X., Seo, Y., Schrag, E., Hsiao, B., Mather, P. T., Yang, N., Xu, D., Ade, H., Rafailovich, M., Sokolov, J., *Macromolecules*, 35, 8029,(2000)
- [95] Lee, A., POSS Nanotechnology Conference, Sept, Huntington Beach, CA. 25,(2002)
- [96] Li, G. Z., Wang, L., Toghiani, H., Pittman, Jr. C.U., Daulton, T. L., Koyyama, K., *Macromolecules*, 34, 8686,(2001)
- [97] Choi, J., Harcup, J., Yee, A. F., Zhu, Q., Laine, R. M, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 11420,(2001)
- [98] Choi, J., Kim, S. G., Laine, R. M., *Macromolecules*, 37, 99 ,(2004)
- [99] Ni, Y., Zheng, S., Nie, K., *Polymer*, 45, 5557,(2004)
- [100] Liu, Y., Zheng, S., Nie, K., *Polymer*, 46, 12016, (2005)
- [101] Lichtenhan, J. D., Mantz, P., Jones, P., Gillman, G., Chaffee, K., Ismail, I., Bumiester, M., *Poly.Pre Pr.*, 36, 334,(1994)
- [102] Lichtenhan, J. D., Mantz, P., Jones, P., Gillman, G., Chaffee, K., Ismail, I., Bumiester, M., *Chem, Mater.*, 8, 1250, (1996)
- [103] Feher, F., Weller, K., *Chem. Mater.*, 06, (1994)
- [104] Lee, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 11819, (1994)
- [105] Kruschov M. M.. *Proc. Conf. Lubrication ve Wear*, 655, (1957).
- [106] Rabinowicz E., Dunn L. A., ve Russell P. G.. *Wear*, 4, 345, (1961).
- [107] Avient B. W. E., Goddard J., ve Wilman M.. *Proc. Roy. Soc.*, A258, 159, (1960).
- [108] Ballard D. G. H. ve Rideal G. R.. *J. Mater. Sci.*, 18, 545, (1983).
- [109]. Ballard D. G. H “History of Polyolefins”. Seymour R. B. ve Cheng T., eds., D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, Hollve. pp. 9. (1983).

- [110] Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., ve Kamigaito O.. *J. Mater. Res.*, 8, 1174, (1993).
- [111] Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., ve Kamigaito O.. *J. Mater. Res.*, 8(5), 1179, (1993).
- [112] Okada A. ve Usuki A.. *Mater. Sci. Eng.*, C3, 109, (1995).
- [113] Usuki A., Kato M., Okada A., ve Kurauchi T.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 137, (1997).
- [114] Hasegawa N., Kawasumi M., Kato M., Usuki A., ve Okada A.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 87, (1998).
- [115] Messersmith P. B. ve Giannelis E. P.. *Chem. Mater.*, 5, 1064, (1993).
- [116] Krishnamoorti R. ve Giannelis E. P. *Macromolecules*, 30(14), 4097, (1997).
- [117] Vaia R. A., Sauer B. B., Tse O. K., ve Giannelis E. P.. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 35, 59, (1997).
- [118] Arvea P., Galván, B. Casal, ve Ruiz-Hitzky E.. *Key Eng. Mat.*, 61, 469, (1991).
- [119] Lee D. C. ve Jang L. W.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 1117, (1996).
- [120] Vaia R. A., Ishii H., ve Giannelis E. P.. *Chem. Mater.*, 5, 1694, (1993).
- [121] Vaia R. A. ve Giannelis E. P.. *Macromolecules*, 30(25), 8000, (1997).
- [122] Vaia R. A., Jvet K. D., Kramer E. J., ve Giannelis E. P.. *Chem. Mater.*, 8(11), 2628, (1996).
- [123] Burnside S. D. ve Giannelis E. P.. *Chem. Mater.*, 7(9), 1597, (1995).
- [124] Lan T., Kaviratna P. D., ve Pinnavaia T. J.. *Chem. Mater.*, 6, 573, (1994).
- [125] Cheetham A. K., Brinker C. J., Mecartney M. L., ve Sanchez C., eds., Better Ceramics Through Chemistry VI. *Mater Res. Soc. Symp. Proc.*, 346, 81, (1994).
- [126] Kornmann X., Berglund L. A., Sterte J., ve Giannelis E. P.. *Polym. Eng. Sci.*, 38(8), 1351, (1998).
- [127] Lan T. ve Pinnavaia T. J. *Chem. Mater.*, 6(12), 2216, (1994).
- [128] Pinnavaia T. J., Lan T., Wang Z., Shi H., ve Kaviratna P. D.. Chapter 17 of *ACS Symp. Ser., Nanotechnology*, 662, 250, (1996).
- [129] Shi H., Lan T., ve Pinnavaia T.. *Chem. Mater.*, 8(8), 1584, (1996).
- [130] Lan T., Kaviratna P. D., ve Pinnavaia T. J.. *Chem. Mater.*, 7, 2144, (1995).
- [131] Messersmith P. B. ve Giannelis E. P.. *Chem. Mater.*, 6(10), 1719, (1994).
- [133] Rytwo G., Serban C., Nir S., ve Margulies L.. *Clays & Clay Minerals*, 39(5), 551, (1991).

- [134] Giannelis E. P., *JOM (J Min. Met ve Mater. Soc.)*, 44(3), 28,(1992).
- [136] Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., ve Kamigaito O. *J. Polym. Sci.: A. Polym. Chem.*, 31, 983, (1993).
- [137] Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., ve Kamigaito O.. *J. Polym. Sci. A., Polym Chem.*, 31, 1755, (1993).
- [138] Kojima Y., Matsuoka T., Takahashi H., ve Kurauchi T.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 51, 683, (1994).
- [139] Kojima Y., Matsuoka T., Takahashi H., Kurauchi T.. *J. Mater. Sci. Lett.*, 12(21), 1714, (1993).
- [140] Usuki A., Okada A., Kurauchi T., ve Kamigaito O.. *J. Polym. Sci.: A, Polym. Chem.*, 31, 2493, (1993).
- [141] Brinker and Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, p. 117 (1998)
- [142] Stober et al., *J. Colloid and Interf. Sci.* 26 (1968)
- [143] Wang et al. *J. Sol-Gel.Sci. Tech.* 18 (2000)
- [144] Mansur et. al. *J. Non-Crys. Solids*, 273 (2000)
- [145] Nassif et. Al. *Nature Materials*, 10, pp42, 2002
- [146] Wang M. S. ve Pinnavaia T. J.. *Chem. Mater.*, 6, 468, (1994).
- [147] Lawrence E. Nielsen. *Mechanical Properties of Polymers ve Composites Vol.2.* Marcel Decker, Inc., NY, 1974.
- [148] Schwarzl F. R., Bree H. W., Nederveen C. J., Schwippert G. A., Struik, L. C. E. ve Van der C. W. Wal. *Rheol. Acta*, 5, 270, (1966).
- [149] Lveel R. F. ve Smith T. L.. *ARS J. (Amer. Rocket Soc. J.)*, 31, 599,(1961).
- [150] Vaia R. A., Ishii H., ve Giannelis E. P.. *Chem. Mater.*, 5, 1694, (1993).
- [151] Zang Y. ve Carreau P. J.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 1965, (1991).
- [152] Graessley W. W. ve Edwards S. F.. *Polymer*, 22, 1329, (1981).
- [153] Porter R. S. ve Johnson J. F.. *Chem. Rev.*, 66, 1, (1966).
- [154] Vaia R. A., Jvet K. D., Kramer E. J., ve E. P. Giannelis. *Macromolecules*, 28(24), 8080, (1995).
- [155]. Pope E. J. A. ve Mackenzie J. D.. *J. Non-Cryst. Solids*, 87, 185, (1986).
- [156]. Krishnamoorti R., Vaia R. A., ve Giannelis E. P. *Chem. Mater.*, 8(8), 1728, (1996).
- [157] Lu¨derwald I., Merz F., Rothe M., *Angew. Makromol. Chem.* 67, 193 (1978)

- [158] Ohtani H., Nagaya T., Sugimura Y., Tsuge S., *J. Anal. Appl Pyrolysis* 4, 117 (1982)
- [159] Adams R. E., *Anal. Chem.* 55, 414 (1983)
- [160] Montaudo G., C. Puglisi, “*Developments in Polymer degradation*”, N. Grassie, Ed., Applied Science Publishers, London 1987, Vol. 7, p. 35
- [161] G H. H. Jellinek, Dunkle S. R. “*Degradation and Stabilization of Polymers*”, H. H. G. Jellinek, Ed., Elsevier Science, London 1983, Vol. 1, p. 79
- [162] Lüderwald I., Merz F., *Angew. Makromol. Chem.* 74, 165 (1978)
- [163] Bahr U., Lüderwald I., Müller R., Schulten H.-R, *Angew. Makromol. Chem.* 120,163 (1984)
- [164] Stivala S. S., Kimura J., Reich L.,” *Degradation and Stabilization of Polymers*”, H. H. G. Jellinek, Ed., Elsevier Science, London 1983, Vol. 1, p. 11
- [165] Hjertberg T., Sørvik E. M., “*Degradation and Stabilisation of PVC*”, E. D. Oven, Ed., Elsevier Science, London 1984, p.21
- [166] B. Iván, T. Kelen, F. Tüdös, in: *Degradation and Stabilization of Polymers*, H. H. G. Jellinek, Ed., Elsevier Science, Oxford 1989, Vol. 2, p. 483
- [167] Winters M., Pablo G., Condo P., Radosz M., *Macromolecules*, 29,4904,(1996)
- [168] Yamakawa Y., Ueda M., Takeuchi K., Asai M., *Macromolecules*, 32, 8363,(1999)
- [169] Herman D., Eldon E., Baird E., Dervan P., *J.Am.Chem.Soc.* 120, 1382, (1998)
- [170] Arles B., “Hybrid Organic Inorganic Polymers” Wiley New York (2000)
- [171] Son D.Y.,” Silicon Based Dendrimers “, Wiley and Sons, New York (2001)
- [172] Fedullo N., Sorliel E., Sclavons M., Bailly C., Devaux J. “*Progress In Coatings*”, (2006)
- [173] Zhang Z., Liang G., Lu T., “*Jornal of Applied Polymer Science*”, 103, 2608 (2006)
- [174] Önal Y., Yakıncı E., Seçkin T., İcduygu M.G., “*Colloid and Surface A: physicochem. Eng. Aspects*”, 255, 27-32 (2005)

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Malatya’da doğan Nilüfer KIVILCIM (KİĞİLİ), ilk ve orta öğrenimini Malatya’da tamamladıktan sonra 1992 yılında girdiği İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği bölümünden 1996 yılında mezun olmuştur. 1999 yılında Fen edebiyat Fakültesi kimya bölümüne Araştırma görevlisi olarak atanan Kıvılcım, 2000 yılında “Heteroatom Temelli Star Poliamidlerin Sentezi ve Fizikokimyasal Tanımlanması” başlıklı yüksek lisans tezini tamamlayarak Bilim Uzmanı ünvanını almıştır. 2000 yılında doktora eğitimine başlayan Kıvılcım evli ve bir çocuk annesidir.