



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**YENİ POLİİMİD ESASLI NANOKOMPOZİT
YAPILARIN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU, TERMAL VE
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

HATİCE BİRTANE

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

EŞ-DANIŞMAN

Doç. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ

İSTANBUL, 2019



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YENİ POLİİMİD ESASLI NANOKOMPOZİT YAPILARIN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU, TERMAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

HATİCE BİRTANE

(720812001)

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

EŞ-DANIŞMAN

Doç. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ

İSTANBUL, 2019

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Öğrencisi Hatice BİRTANE'nin “Yeni Poliimid Esaslı Nanokompozit Yapıların Hazırlanması, Karakterizasyonu, Termal ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı tez çalışması, 30/10/2019 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

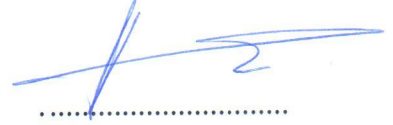
Prof.Dr. Memet Vezir KAHRAMAN
Marmara Üniversitesi

(Danışman)



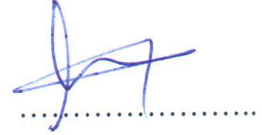
Prof.Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN
Marmara Üniversitesi

(Üye)



Dr.Öğr. Üyesi Aslı BEYLER ÇİĞİL
Amasya Üniversitesi

(Üye)



Doç.Dr. Emrah ÇAKMAKÇI
Marmara Üniversitesi

(Üye)



Dr.Öğr. Üyesi Ferhat ŞEN
Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

(Üye)



ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13.11.2019 tarih ve 2019/13-8 sayılı kararı ile Hatice BİRTANE'nin Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programında Doktora derecesi alması onanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Bülent EKİCİ

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Organik Kimya programında gerçekleştirilmiştir. Tez çalışması Marmara Üniversitesi BAPKO Proje No: FEN-C-DRP-121114-0361 proje kapsamında desteklenmiştir.

Çalışmalarımın her aşamasında gerekli desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerini her zaman fazlasıyla aktaran, gerek tez gerek tez dışı konularda göstermiş olduğu yakın ilgi ve destekten dolayı tez danışmanım Prof.Dr. Memet Vezir KAHRAMAN'a, eş danışmanım Doç.Dr. Seyfullah MADAKBAŞ'a

Değerli görüşleriyle tezimin ilerlemesine yön veren Prof.Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN'a,

Fizik bölümünde dielektrik ölçümlerini gerçekleştiren Prof. Dr. Kadir ESMER'e
İhtiyaç duyduğum her anda desteğini gördüğüm ve her zaman yanımda olup bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan Doç.Dr. Emrah ÇAKMAKÇI'ya,

Her zaman yanımda olup desteklerini hissettiren ve her daim yüzümü güldürmeyi başaran dostlarım Aslı BEYLER ÇİĞİL, Emine Arman KANDIRMAZ ve Oya AYDIN URUCU'ya

Bugünlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen anneme, babama ve kardeşlerime,

Hayat yolunda tüm sıkıntılarda ve sevinçlerde yanımda olan ve desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen eşim Hakan BİRTANE'ye

Ve tüm dünyamı güzelleştiren canım oğlum Mustafa Burak BİRTANE'ye

Teşekkürü bir borç bilirim.

Ekim 2019

Hatice BİRTANE



.....Emeđi hiçbir zaman ödenmez

Canım Anneme...

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
YENİLİK BEYANI	vii
SEMBOLLER.....	viii
KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
TABLO LİSTESİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	1
2.1. Nanokompozitler	1
2.2. Nano Boyutta Dolgu Malzemeleri	2
2.2.1. Silika	2
2.2.2. Manyetik Nanopartikül.....	3
2.2.3. Killer	4
2.2.4. Karbon nanotüp (CNT)	6
2.2.5. Polihedral oligomerik silseskioksan (POSS)	9
2.3. Yüksek Performanslı Polimerler ve Poliimidler.....	13
2.4. Poliimidlerin Tarihçesi.....	14
2.5. Poliimidlerin Sınıflandırılması	15
2.6. Poliimidlerin Sentez Yöntemleri	16
2.6.1. Klasik iki basamaklı poliimid sentez yöntemi.....	17
2.6.2. Poliamik asit oluşumu ve etkileyen faktörler.....	18
2.7. Poliimidlerin Uygulama Alanları.....	33
3. MATERYAL VE YÖNTEM	35
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasallar	35
3.4. İkinci çalışma	42
3.4.1. HIBP-SH molekülünün foto-graft metoduyla modifikasyonu	42
3.4.2. Poliamik asit sentezi	43
3.4.3. HIBP-SH / Poliimid Nanokompozitlerin Hazırlanması.....	46
4.1.4. Morfolojik özellikleri.....	51
4.2.1. ATR-FTIR spektrumu	55

4.2.2. TGA spektrumu	57
4.2.4. Morfolojik özellikler	60
4.2.5. Yüzey profilleri	61
5. SONUÇLAR.....	63
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ	72



ÖZET

YENİ POLİİMİD ESASLI NANOKOMPOZİT YAPILARIN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU, TERMAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Son yıllarda, malzeme biliminde, polimerlerin ve nano boyutlu maddelerin bir araya getirilmesini amaçlayan organik-inorganik nanokompozitlerin geliştirilmesi konusunda çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Nanokompozitlerde polihedral oligomerik silseskioksan (POSS) nanoparçacıkları sıklıkla tercih edilmektedir.

Bu tez çalışmasında, iki farklı POSS yapısı ve poliimid yapısı kullanılarak tamamen birbirinden farklı iki çalışma yapılmıştır. 1. Çalışmada amino-POSS yapısı poliimide kovalent olarak bağlanarak poliimid nanokompozitler hazırlanmıştır. 2. Çalışmada merkapt-POSS yapısı anhidrite bağlanmış ve sonrasında poliimid yapısına kovalent olarak bağlanması sağlanmıştır. Merkapt-POSS yapısının anhidrite bağlanması için foto-graft yöntemi kullanılmıştır. Hazırlanan POSS/Poliimid nanokompozitler ATR-FTIR ve SEM ile karakterize edilmiştir. Elde edilen nanokompozitlerin termal, optik, dielektrik özellikleride ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

ABSTRACT

PREPARATION, CHARACTERIZATION, THERMAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF NEW POLYIMIDE BASED NANOCOMPOSITE STRUCTURES

In recent years, there have been many studies in the field of materials science on the development of organic-inorganic nanocomposites aimed at bringing together polymers and nanoscale materials. Polyhedral oligomeric silsesquoxane (POSS) nanoparticles are often preferred in nanocomposites.

In this thesis, two different POSS structures and polyimide structures were used. In first study, polyimide nanocomposites were prepared by covalently binding amino-POSS structure to polyimide. In second study, the mercapto-POSS structure was bound to the anhydride and then covalently bound to the polyimide structure. Photo-graft method was used to bind the mercapto-POSS structure to anhydride. The prepared POSS / Polyimide nanocomposites were characterized by ATR-FTIR and SEM. Thermal, optical, dielectric and morphological properties of nanocomposites were investigated.

OCTOBER, 2019

Hatice BİRTANE

YENİLİK BEYANI

YENİ POLİİMİD ESASLI NANOKOMPOZİT YAPILARIN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU, TERMAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Literatürde organik-inorganik poliimid nanokompozitlerin hazırlanışı ve uygulama alanı ile ilgili oldukça fazla sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu yayınlanan çalışmalar incelendiğinde polihedral oligomerik silseskioksanların kullanıldığı nanokompozitlerin de hazırlandığı görülmektedir. Bu tez çalışması kapsamında hazırlanmış olan polihedral oligomerik silseskioksan modifiye edilerek kompozit sisteminde homojen dağılımı sağlanmış ve bu kapsamda literatüre bir yenilik getirilmiştir. Bu açıdan bakıldığında hazırlanan nanokompozitlerin orijinal oldukları görülmektedir.

Bu tez kapsamında hazırlanan POSS/poliimid nanokompozitlerin dielektrik özellikleri literatürde hazırlanan POSS/poliimid nanokompozitlerin dielektrik özelliklerine göre daha iyidir. Bu yüzden mikroelektronik uygulamalarda kullanılabilir.

Bu tez çalışmasının sonuçları, SCI indeks kapsamındaki dergilerde 1 makale olarak yayınlanmış olup, 2. çalışma olan merkaptto modifiye POSS/poliimid çalışması yayınlanma aşamasındadır.

- Structural and dielectric properties of POSS reinforced polyimide nanocomposites. Journal of Macromolecular Science, Part A. (2019) 56:3, 245-252, DOI: 10.1080/10601325.2019.1565546

Ekim, 2019

Prof.Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

Hatice BİRTANE

SEMBOLLER

T	: Sıcaklık (°C)
T₅	: % 5 kütle kaybının olduğu sıcaklık
T₁₀	: % 10 kütle kaybının olduğu sıcaklık
T_{max}	: Maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklık
T_g	: Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı
T_m	: Polimerlerin erime sıcaklığı
T_c	: Polimerlerin kristalizasyon sıcaklığı
C₀	: Vakum kapasitansı
C_p	: Kapasitans
Tanδ	: Kayıp faktörü

KISALTMALAR

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
ATR-FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
AHIP	: PSS-[3-(2-aminoetil)amino]-propil-heptaisobutilsüstitüe
BOETDA	: Bisiklo[2.2.2]okten 2,3,5,6 tetrakarboksilik dianhidrit
BPDA	: 3,3'-4,4'-Bifeniltetrakarboksilik dianhidrit
BTDA	: Benzofenon-3,3'-4,4'-tetrakarboksilik Dianhidrit
BTDA	: 3,3'-4,4'-Benzofenontetrakarboksilik Dianhidrit
CNT	: Karbon nanotüp
DAP	: 2,6-Diamino piridin
DMAc	: N-N-dimetilasetamid
DMF	: N-N-dimetilformamid
DMSO	: N-N-dimetilsülfoksid
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
HIBP-SH	: PSS-(3-Merkapto)propil-Heptaisobutil süstitüe
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
NDA	: 1,5-Diamino naftalen
NMP	: N-Metilpirolidon
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
ODA	: 4, 4'-diaminodifenil eter
SWNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
MWNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
PAEK	: Poliarilen eterketon
PAES	: Poliarileneter sülfon
PBI	: Polibenzimidazol
PDA	: Fenilen diamin
PEEK	: Polieter eterketon
PET	: Polietilen tereftalat

PMDA	: Piromellitik anhidrit
POSS	: Polihedral Oligomerik Silseskioksan
TEOS	: Tetraetil ortosilikat
TGA	: Termal Gravimetrik
THF	: Tetrahidrofuran



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Nanokompozitlerin kullanım alanları	1
Şekil 2.2. Nanoboyuttaki dolgu malzemelerin geometrik şekilleri a) nanopartikül b) nanoçubuk c) nanoplaka d-f) dolgu malzemelerinin agrege olmuş yapıları	2
Şekil 2.3. Stöber metodu ile farklı oranlarda TEOS ilavesiyle sentezlenen katı silika nano kürelerinin SEM görüntüleri	3
Şekil 2.4. Manyetik nanopartikülün kullanım alanları	4
Şekil 2.5. Silikatların sınıflandırılması	5
Şekil 2.6. Düzgün dörtyüzlü (T) ve düzgün sekiz yüzlü (O) katmanın grafiksel resmi...	6
Şekil 2.7. Tek duvarlı karbon nanotüp yapısı	7
Şekil 2.8. Tek duvarlı karbon nanotüpün literatürde görülen üç türü a) koltuk b) zikzak ve c) kiral.	8
Şekil 2.9. Çok duvarlı karbon nanotüpün görüntüsü	8
Şekil 2.10. Karbon nanotüpün başlıca kullanım alanları.....	9
Şekil 2.11. Polihedralsilseskioksan (POSS) Molekülü	10
Şekil 2.12. POSS kafes yapıları.....	11
Şekil 2.13. POSS molekülünün çeşitli kafes yapıları.....	12
Şekil 2.14. 4-aminofthalik asit ile poliimid sentezi	14
Şekil 2.15. Kapton	15
Şekil 2.16. Polieterimid.....	15
Şekil 2.17. Polimer zincirinde kullanılan monomerlerin yapısına göre sınıflandırma...	16
Şekil 2.18.Klasik poliimid sentezi.....	18
Şekil 2.19. Poliamik asit oluşum mekanizması	19
Şekil 2.20. Poliamik asit sentezi sırasında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar	20
Şekil 2.21. En çok kullanılan ticari diamin ve dianhidrit bileşikleri.....	22
Şekil 2.22. NMP ile bir diasidin kompleksleşmesi	23
Şekil 2.23. Poliimidlerin uygulama alanları	33
Şekil 3.1. PAA ve poliimid sentezi	41
Şekil 3.2. Poliimid ve POSS/poliimid nanokompozitlerin hazırlanması	42
Şekil 3.3. POSS'un fotografl yöntemiyle modifikasyonu	43
Şekil 3.4. PAA ve poliimid sentezi	45
Şekil 3.5. POSS/Poliimid nanokompozitlerin Hazırlanması.....	47

Şekil 4.1. Poliimid ve poliimid nanokompozitlerin ATR-FTIR spektrumları a) PAA ..	48
b) PI0 c) PI1 d)PI3 e) PI5	48
Şekil 4.2. Azot atmosferinde poliimid/POSS nanokompozitlerin TGA ve DTG	
spektrumları.....	49
Şekil 4.3. Hava atmosferinde poliimid/POSS nanokompozitlerin TGA ve DTG	
spektrumları.....	50
Şekil 4.4. Poliimid/AHIP nanokompozitlerin su ile ölçülen temas açısı resimleri	51
Şekil 4.5. Nanokompozitlere ait SEM fotoğrafları a) PI0x5000 b) PI1x20000 c)	
PI3x20000 d) PI5x20000.....	52
Nanokompozitlerin dielektrik özellikleri aşağıdaki denklem kullanılarak karakterize	
edilmiştir.....	52
Şekil 4.6. Poliimid/POSS nanokompozitlerinin dielektrik geçirgenliğinin frekansa	
bağımlılığı.....	53
Şekil 4.7. Poliimid/POSS nanokompozitlerinin dielektrik kayıp faktörünün frekansa	
bağımlılığı.....	54
Şekil 4.8. Dianhidrit ve modifiye dianhidritin ATR-FTIR spektrumları	55
Şekil 4.9. PAA ve PI'e ait ATR-FTIR spektrumları	56
Şekil 4.10. ATR-FTIR spektrumları a) F0 b) F5 c) F10 d) F20 e) F40	57
Şekil 4.11. Poliimid nanokompozitlerin azot atmosferinde çekilen TGA spektrumları	58
Şekil 4.12. Poliimid nanokompozitlerin hava atmosferinde çekilen TGA spektrumları	58
Şekil 4.13. Hazırlanan nanokompozitlerin temas açısı grafiği.....	59
Şekil 4.14. Nanokompozitlere ait SEM fotoğrafları a) F0 2000x b) F5 20000x c) F10	
20000x d) F20 20000x ve e) F40 10,000x	60
Şekil. 4.15. F40 örneğine ait SEM-EDS elementel mapping a) SEM fotoğrafı b) Karbon	
c) Oksijen ve d) Silisyum	61
Şekil 4.16. Örneklerin AFM görüntüleri a) F0 örneğinin 2-boyutlu resmi b) F0	
örneğinin 3-boyutlu resmi c) F40 örneğinin 2-boyutlu resmi d) F40 örneğinin 3-boyutlu	
resmi	62

TABLO LİSTESİ

xiii

Tablo 2.1. Çok duvarlı karbon nanotüp ve tek duvarlı karbon nanotüpün özellikleri	9
Tablo 2.2. Poliimidlerin genel sentez yöntemleri.....	27
Tablo 2.3. Poliimidlerin endüstrideki başlıca uygulamaları.....	34
Tablo 4.1. Azot ve hava atmosferinde poliimid/POSS nanokompozitlerin TGA analiz sonuçları.....	50
Tablo 4.2. Nanokompozitlerin temas açısı analiz sonuçları.....	51



1. GİRİŞ

Teknolojinin gelişmesiyle, üstün özellikli polimerik malzemelere olan ilgi artmaktadır. Aromatik poliimidler; kimyasal direnç, termal kararlılık ve yüksek enerjili ışınlara direnç ile çözücü dirençleri gibi üstün özellikleri nedeniyle çok büyük bir öneme sahiptir. Gösterdikleri bu üstün özelliklerinden dolayı poliimidler elektrik-elektronik sanayinden yakıt pillerine, gaz ayırma membranlarından kaplamalara, otomotiv endüstrisinden yapıştırıcılara, paketleme malzemelerinden uzay ve havacılık sektörleri gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.

Bilim ve teknolojinin gelişmesiyle beraber poliimidlerin performans özelliklerinin daha da geliştirilmesi için farklı özelliklerin poliimidlere kazandırılması gerekmektedir.

Son yıllarda, malzeme biliminde, polimerlerin ve nano boyutlu maddelerin bir araya getirilmesini amaçlayan organik-inorganik kompozit malzemelerin geliştirilmesi konusunda çok sayıda çalışma yapılmaktadır. İnorganik nanoparçacıkların polimerlerle yüzey modifikasyonu, araştırma faaliyetinin arttığı bir alandır çünkü ortaya çıkan organik-inorganik hibrit parçacıkları, fotokataliz, optik, biyoteknoloji ve elektronik cihazlar gibi farklı alanlarda birçok potansiyel uygulama sunmaktadır.

Yapılan çalışmalarda yeni monomerler sentezlenerek orijinal poliimidlerin sentezlenmesi veya poliimidlerin çeşitli başka polimerler ile karışımlarının hazırlanması ya da bu poliimidlerin çeşitli inorganik malzemeler ile nanokompozitlerinin hazırlanmasıyla özelliklerinin geliştirilmesi üzerine odaklanmaktadır.

Nano boyutta inorganik yapıların polimerlere katılması, hazırlanan nanokompozitlerin performans özelliklerinin gelişiminde büyük ölçüde katkı sağlar. Üstün termal ve mekanik özelliklere sahip poliimidlere nano boyutta inorganik yapıların katılması ile de poliimidlere farklı özellikler kazandırılır.

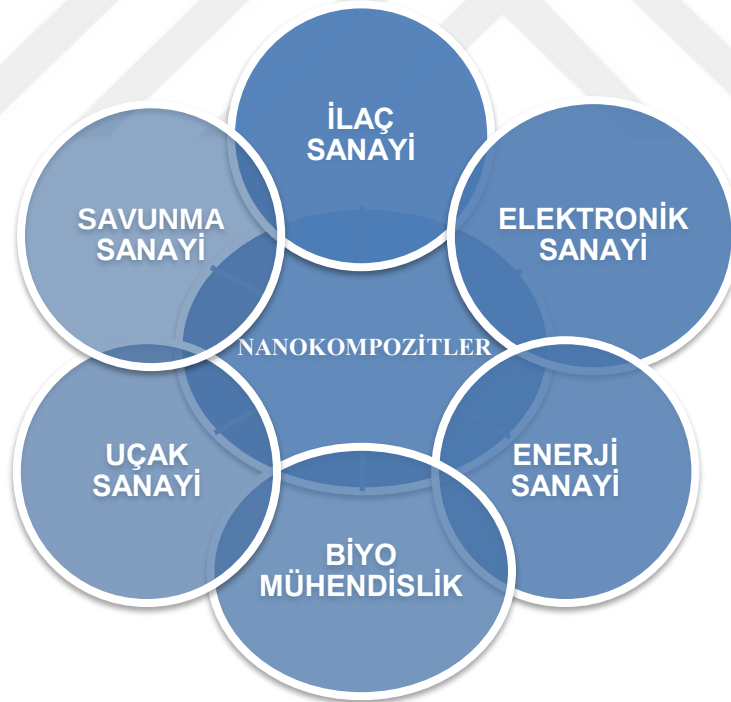
POSS bileşikler uzun yıllardır çalışılan ve polimerlerin özelliklerinin geliştirilmesi açısından değerlendirildiğinde üstün performanslarıyla önemli uygulamaları olan bir bileşen grubudur. POSS içeren poliimidler, polimerlere düşük dielektrik özellik ve termo-oksidatif direnç katmalarının yanı sıra kullanılan monomerin yapısına bağlı olarak poliimide getirebileceği olası esneklik ile poliimidin çözünürlüğüne ve işlenebilirliğine de katkı sağlamaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Nanokompozitler

Nanokompozitler, bir polimer matrisinde homojen bir şekilde dağılmış ultra ince nanometre ölçekli dolgu parçacıklarını içeren bir kompozit sınıfıdır. Nano boyutlu parçacıklar, arayüzey yapışmasını optimize ettiğinden, nanokompozitlerin özellikleri, geleneksel kompozitlerinkilerden üstündür [1,2].

Polimerik nanokompozitler uçak, enerji, otomotiv sanayi gibi alanlarda kullanılmaktadır. Polimerler yalıtkan malzemeler olmasına rağmen, son zamanlarda polimer matris içerisine iletken tanecikler katılarak elde edilen bazı iletken polimerik nanokompozitler geliştirilmiştir. İletken polimerlerin yaygın olarak kullanıldığı alanlar; elektronik cihaz (transistör, kapasitör, sensör) yapımı, korozyon önleme, şarj olabilen pil yapımı, iyon seçici elektrot yapımı, biyokimyasal analizler, foto elektrokimyasal hücreler ve elektroeolojik çalışmalardır [3].

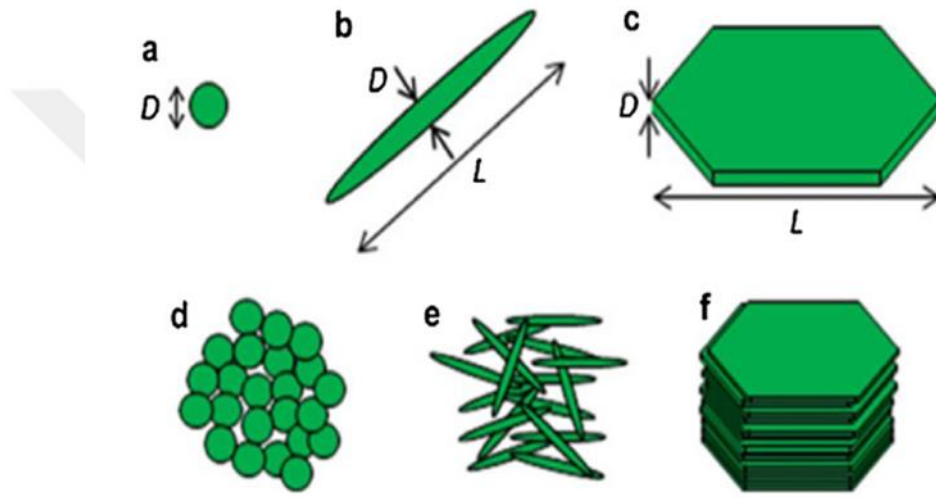


Şekil 2.1. Nanokompozitlerin Kullanım Alanları

2.2. Nano Boyutta Dolgu Malzemeleri

Nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan boyutları nanometrik seviyede olan malzemelerdir. Bu malzemeler nanokompozitin istenilen özelliğinin geliştirilmesinde önemli katkı sağlar. Nano boyutta dolgu malzemeleri;

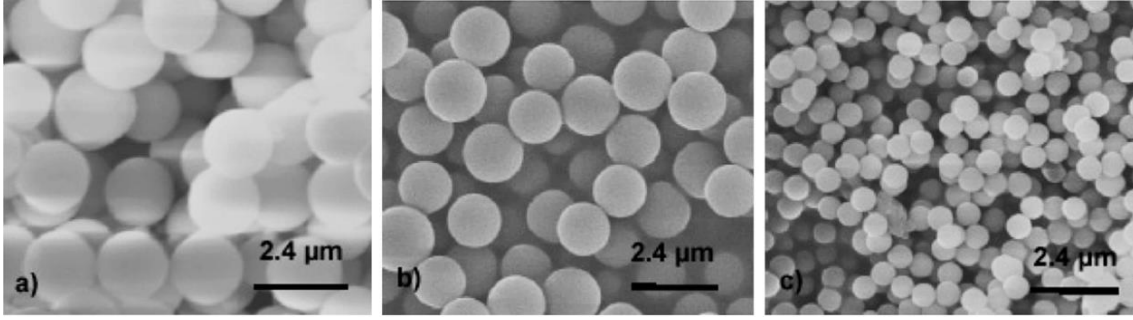
- a) Nanopartikül
- b) Nanoçubuk
- c) Nanoplaka gibi farklı şekillerde olabilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Nanoboyuttaki dolgu malzemelerin geometrik şekilleri a) nanopartikül b) nanoçubuk c) nanoplaka d-f) dolgu malzemelerinin agrege olmuş yapıları [4]

2.2.1. Silika

Kolay sentezlenmeleri ve geniş kullanım alanlarına sahip olmalarından dolayı silika nanopartiküller silika-polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında literatürde en çok kullanılan nanoparçacıklarından biri olarak rapor edilmektedir. Silika nanopartiküller; ilk olarak tetraetil ortosilikat (TEOS) kullanılarak 1968 yılında Stöber tarafından elde edilmiştir [5].



Şekil 2.3. Stöber metodu ile farklı oranlarda TEOS ilavesiyle sentezlenen katı silika nano kürelerinin SEM görüntüleri [5]

2.2.2. Manyetik Nanopartikül

Nano boyuttan mikron boyutuna kadar sentezlenebilen manyetik partiküller geniş bir kullanım alanına sahiptir. Manyetik nanoparçacıklar uygulama alanlarının çokluğu nedeniyle araştırmacılar tarafından büyük bir ilgi görmektedir. Nanoparçacıklar, kritik değerin altında (10-20 nm) uygulama alanları açısından oldukça elverişli hale gelirler ve bloklama (T_c) sıcaklığının üstünde süperparamagnetik özellik gösterirler. Manyetik nanopartiküllerin uygulanan manyetik alana cevap vererek istenilen şekilde hareket ettirilebilmeleri birçok uygulamada avantaj sağlamaktadır.

Manyetik nanopartiküller farklı kompozisyonlarda oluşturulabilir.

- Demir oksitler; Fe_3O_4 (magnetit) ve $\gamma-Fe_2O_3$ (maghemit)
- Toz metalleri, Fe ve Co,
- Spinel yapıda ferrimagnetler, $MgFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ ve $CoFe_2O_4$
- Alaşımlar $CoPt_3$ ve $FePt$

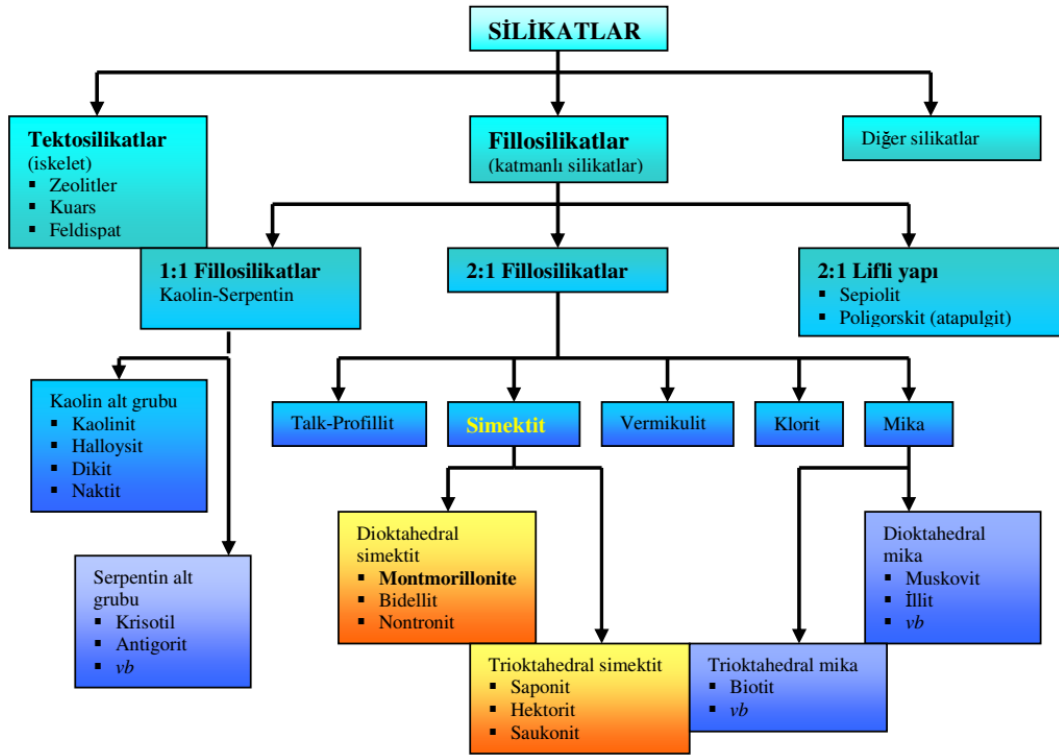
Manyetik nanopartiküller; ilaç salınımı, bilgisayar ve bilişim teknolojisi, elektronik, sağlık, çevre, enerji, biyoteknoloji, tarım, gibi pek çok alanlarda etkin bir şekilde kullanılmaktadır [6].



Şekil 2.4. Manyetik Nanopartikülün Kullanım Alanları [7]

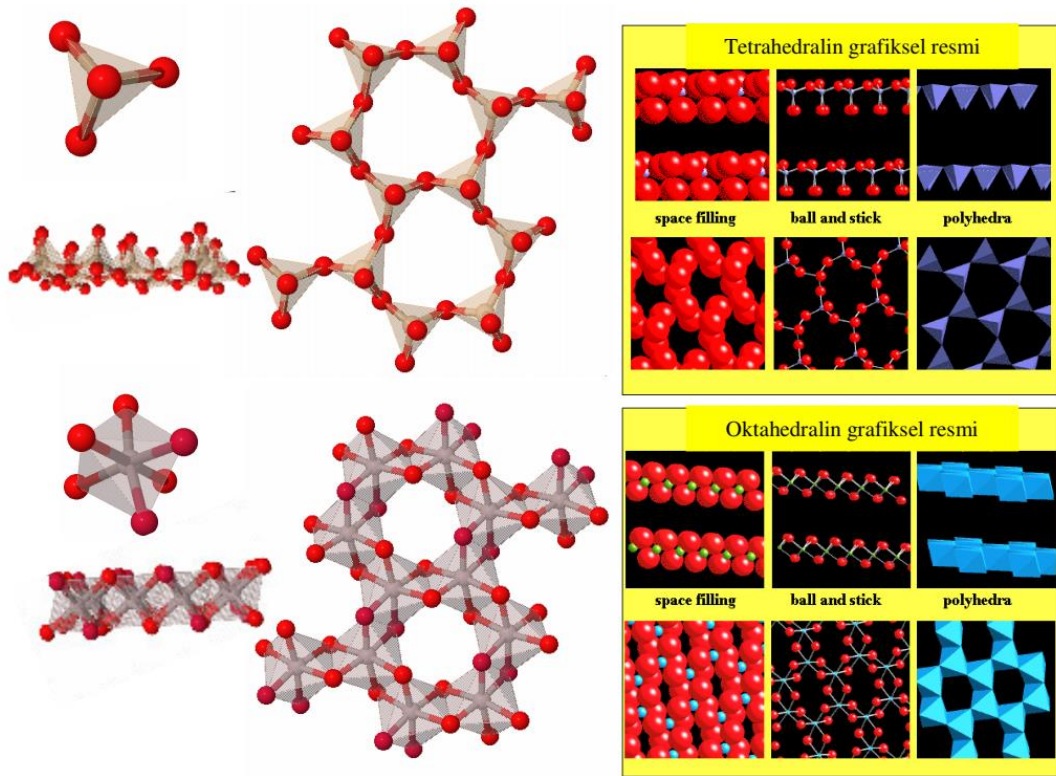
2.2.3. Killer

Silikatlar, silisyum ve oksijenin bir bileşiği olan Si_xO_y , bir ya da birden çok metal ve hidroksilden meydana gelirler. Silikat minerallerinin ana yapı taşı Si- tetrahedronlarıdır (T) (düzgün dörtyüzlü). Bu tetrahedronların polimerizasyon derecesine (tek, çift, halka, tek zincir, çift zincir, katman ve iskelet=üç boyutlu) göre silikat mineralleri sınıflandırılırlar. Fillosilikatlar koordine olmuş $\text{Si}(\text{O},\text{OH})$ tetrahedralleri ile koordine olmuş metal $\text{M}(\text{O},\text{OH})_6$ oktahedral (O) (düzgün sekizyüzlü) katmanlarından oluşan tabakalı silikatlardır ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ ya da Fe^{2+}). Şekil 2.5'te görüldüğü gibi kil mineralleri fillosilikat ailesinin yani hidratlaşmış tabakalı silikatların en büyük grubudur [8,9].



Şekil 2.5. Silikatların sınıflandırılması [8]

Su tutma ve iyon değiştirme kapasiteleri yüksek olan ve partikülleri suda kendiliğinden 2 mikrometrenin altına dağılabilen tabakalı ya da lifli yapıdaki hidratlaşmış alüminyum veya magnezyum silikatlara kil mineralleri denir. Kil minerallerinin ağırlıkta olduğu kayalara ise kil adı verilmiştir. Killer, içinde kaolinit, montmorillonit, illit, klorit, sepiolit ve atapulgit (poligorskit) gibi bir ya da birkaç tane ana kil minerali yanında kuars, amfibol, feldspat, kalsit, magnezit, dolomit, jips, alunit, korendum, opal-C ve opal-CT gibi kil dışı mineraller ve eser miktarda da organik maddeler bulunduran mineral karışımlarıdır. Bir Si-tetrahedral katman (birim hücre SiO_4^{4-}) ile bir Al oktahedral katmanın (birim hücre $\text{AlO}_3(\text{OH})_3^{6-}$) birleşmesi ile kalınlığı 0,72 nm olan (TO tabakası) 1:1 kil mineralleri, iki tane Si- tetrahedral katmanının arasına bir tane oktahedral katmanın girmesiyle kalınlığı 1,0 nm olan (TOT tabakası) 2:1 kil mineralleri oluşur (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Düzgün dörtyüzlü (T) ve düzgün sekiz yüzlü (O) katmanın grafiksel resmi [8,10,11]

2.2.4. Karbon nanotüp (CNT)

Karbon nanotüpler ark buharlaştırma, lazer ablasyonu, piroliz, PECVD ve elektrokimyasal yöntemler ile hazırlanabilmektedir. Karbon nanotüpler ilk olarak 1991 yılında ark deşarjı ile lijima tarafından sentezlendi. Bununla birlikte, tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWNT) deneysel keşfi 1993'te gerçekleşti.

Karbon nanotüplerin özellikleri yoğun olarak çalışılmaktadır. Karbon nanotüpler sert ve sağlam yapılar için mükemmel alternatifler oluşturur, çünkü grafit içindeki karbon-karbon bağı oldukça güçlü bağ yapısındadır. Transmisyon elektron mikroskobu verileri, karbon nanotüplerin esnek olduğunu ve büküldüğünde kırılmadığını göstermektedir [12,13].

Karbon nanotüplerin termal iletkenliği son derece yüksek olabilmektedir. Karbon nanotüpler geniş bir potansiyel uygulama yelpazesine sahiptir. Örnekler arasında katalizde kullanım, hidrojen ve diğer gazların depolanması, biyolojik hücre elektrotları,

kuantum dirençler, nano ölçekli elektronik ve mekanik cihazlar, elektron alan emisyon uçları, tarama probu uçları, akış sensörleri ve nanokompozitler bulunmaktadır.

Karbon nanotüpler, Şekil 2.7, 2.8 ve 2.9'da gösterildiği gibi, karbon nanotüplerde mevcut duvar sayısına göre, tek duvarlı (SWNT), çok duvarlı (MWNT) ve yeni kurulan küçük çaplı (SDNT) materyal olarak gruplandırılabilir. Tanım olarak, SWNT'ler, mikrometre ölçeğinde uzunlukları olan yaklaşık 1 nm çapında tek duvarlı karbon nanotüplerdir; MWNT'ler, iç çapı yaklaşık 2 ila 10 nm olan, dış çapı 20 ila 70 nm olan ve yaklaşık 50 olan bir uzunluğa sahip olan çok cidarlı karbon nanotüplerdir (örneğin; birkaç mikrometreye, bu SDNT'ler genellikle bir ila üç duvara sahiptir.

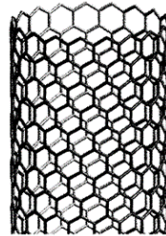
Elektriksel özellikler: Elektrostatik dağılım, ekranlama ve iletken sızdırmazlık maddeleri için elektriksel olarak iletken kompozitler; enerji depolaması süper kapasitörler ve yakıt hücreleri; elektronik malzemeler ve cihazlar iletken mürekkepler ve yapıştırıcılar; elektronik paketleme; cihaz ve mikro devre bileşenleri.

Mekanik özellikler: Yüksek performanslı kompozitler, kaplamalar aşınma direnci ve düşük sürtünme, yüksek performanslı lifler ve seramik kompozitler.

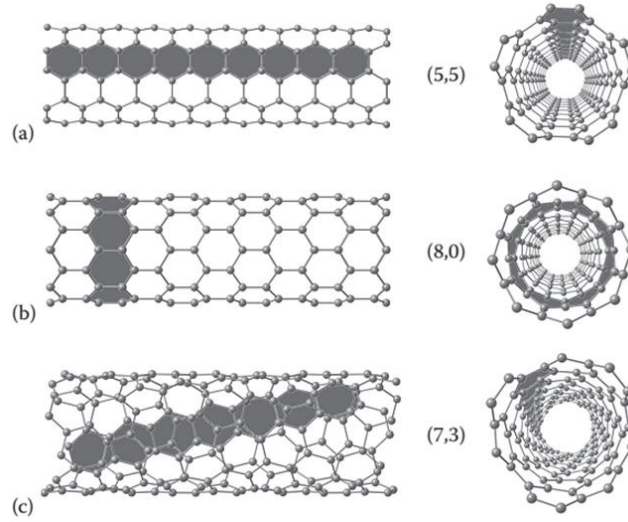
Termal özellikler: Termal iletken polimer kompozitler, termal iletken boyalar ve kaplamalar.

Alan emisyon: Düz panel ekranlar, elektron cihaz katotları ve aydınlatma.

Çok duvarlı karbon nanotüpler, Şekil 2.8'de gösterildiği gibi 2 ila 10 nm'lik bir iç çapa, 20 ila 75 nm'lik bir dış çapa ve 50 mikrometrelilik bir uzunluğa sahiptir. Çok duvarlı karbon nanotüpler bir ksilen-ferrosen bileşiminin CVD sentezi ile üretilir. Çok duvarlı karbon nanotüpler, yüksek dereceli grafitleşmeye sahip nano ölçekli karbon fiberlerdir. Şekil 2.7'de SWNT yapısı verilmiştir. Şekil 2.8'de SWNT'nin literatürde görülen üç türü koltuk, zikzak ve kiral şekli verilmiştir.

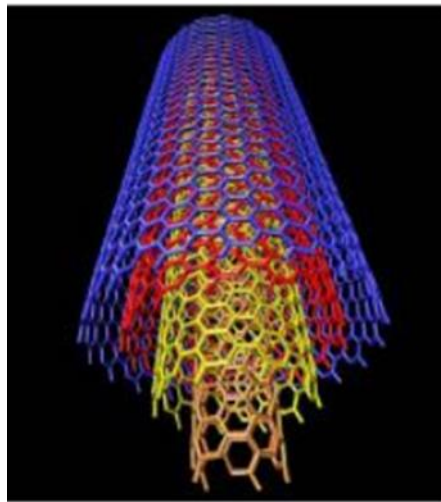


Şekil 2.7. Tek duvarlı karbon nanotüp yapısı [14,15]



Şekil 2.8. Tek duvarlı karbon nanotüpün literatürde görülen üç türü a) koltuk b) zikzak ve c) kiral [15,16].

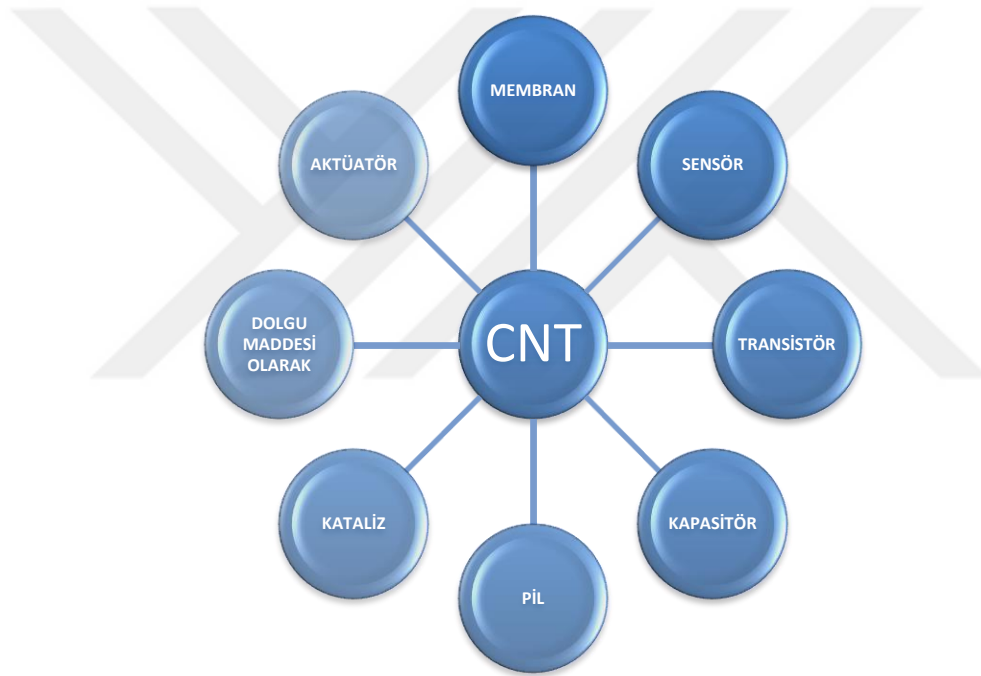
Üst üste birkaç grafitin konulup katlanmasıyla iç içe geçmiş çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNT) elde edilir. Şekil 2.9’da çok duvarlı karbon nanotüpün görüntüsü verilmiştir [15,17]. Bal peteği dizilişi ile meydana gelen hekzagonal yapıli levhaların sarmal formlarında, iç içe geçmiş silindirik tüp yüzeylerinde yer alan atomların yapılandırma durumlarına göre bu tüplerin elektriksel özellikleri yarı iletken veya metalik niteliklerde olabilir [15,18]. Çok duvarlı karbon nanotüp ve tek duvarlı karbon nanotüpün özellikleri Tablo 2.1’de özetlenmektedir. Şekil 2.10’da karbon nanotüpün başlıca kullanım alanları verilmiştir.



Şekil 2.9. Çok duvarlı karbon nanotüpün görüntüsü [15,18]

Tablo 2.1. Çok duvarlı karbon nanotüp ve tek duvarlı karbon nanotüpün özellikleri [15,19]

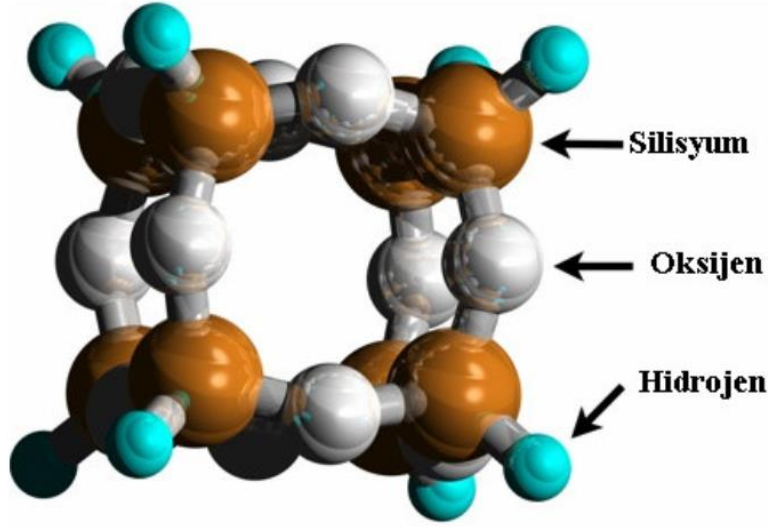
	Tek duvarlı karbon nanotüp	Çok duvarlı karbon nanotüp
Dışçapı	1-2 nm	<8 nm
İççapı	0.8-1.6 nm	2-5 nm
Kül	<1,5 wt %	<1,5 wt %
Saflığı	>90 wt %	>95 wt %
Ek içeriği	>5 wt %	-
Amorf karbon içeriği	<3 wt %	-
Uzunluğu	5-30 µm	10-30 µm
Spesifik yüzey alanı	407 m ² /g	500 m ² /g
Elektriksel iletkenliği	>10 ⁻² S/cm	>10 ⁻² S/cm



Şekil 2.10. Karbon nanotüpün başlıca kullanım alanları

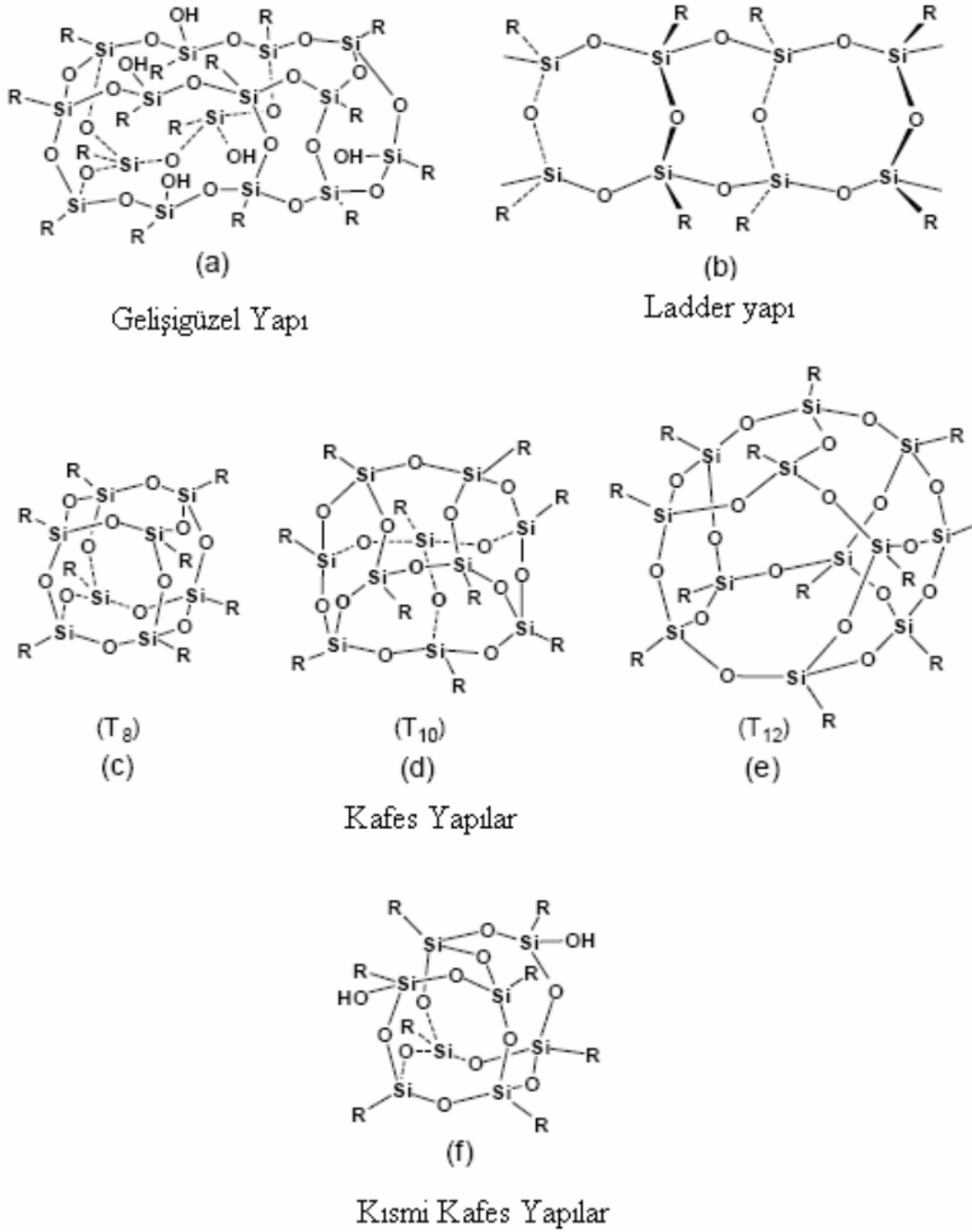
2.2.5. Polihedral oligomerik silseskioksan (POSS)

Polihedralsilseskioksan (POSS) (Şekil 2.11) 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 [20,21].



Şekil 2.11. Polihedralsilseskioksan (POSS) Molekölü

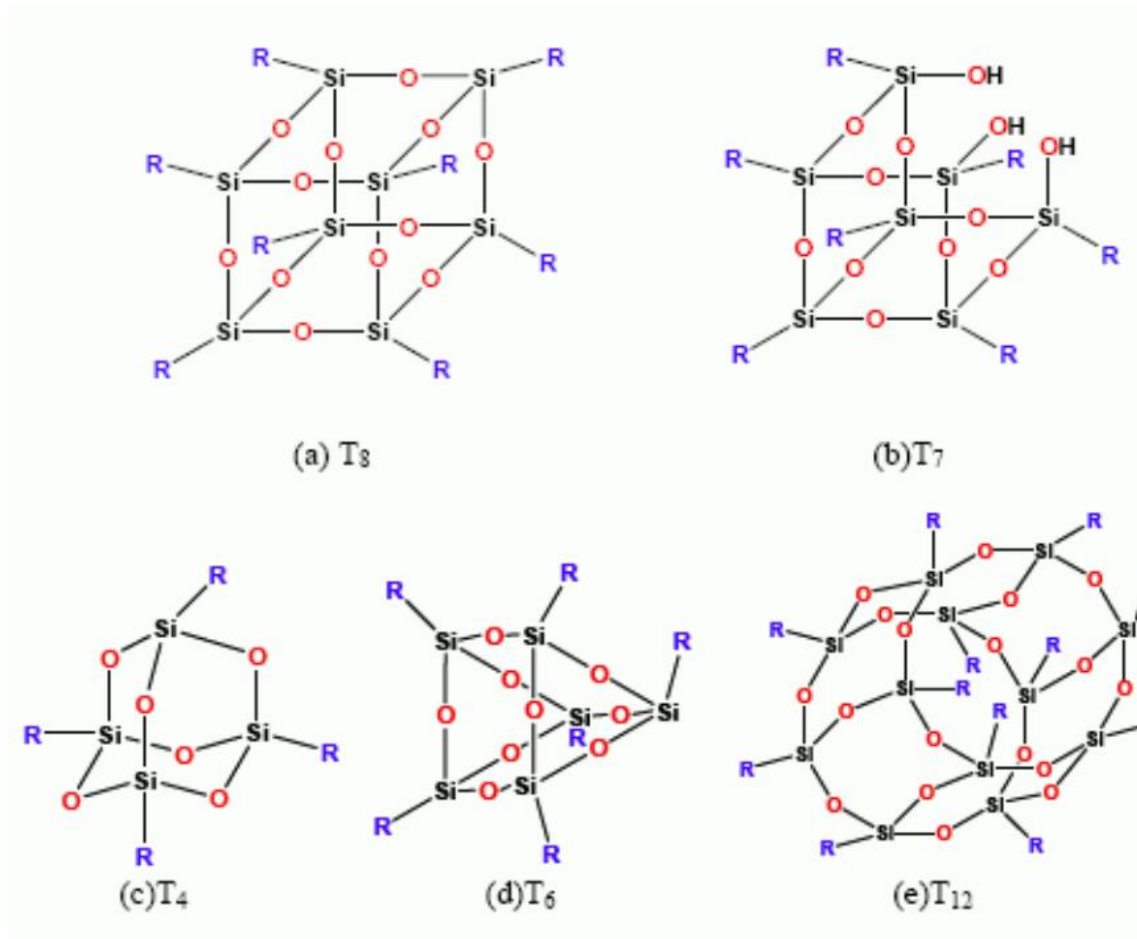
Silseskioksan farklı yapılarda olabilir [20-22] örneğin, ladder (basamaklı) yapılar, kafes yapı, kısmi kafes yapı [20-24]. Şekil 2.12 de bu yapılar verilmektedir. Bunlar arasında POSS yapısal olarak çok iyi tanımlanmış kafes yapıdır ve yapısında silisyum/oksijen kafes (anorganik kısım) ve işlevsel hidrokarbon grubu içerir (organik kısım) ve bu organik kısım köşelerden silisyum atomuna bağlanmıştır. Tam veya kısmen kondense POSS bileşikleri Şekil 2.12(c-f) hazırlanmıştır. İlk kapalı-kafes POSS bileşikler, $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_n$, Scott [20,25] tarafından izole edilmiştir ve açık-kafes POSS “triol” Brown ve Vogt tarafından karakterize edilmiştir [20,26]. POSS nano fazlar hafif, yüksek başarılı hibrit nano kompozitlerin hazırlanması için tasarlanmıştır. POSS-güçlendirilmiş nanokompozitlerde performansı, polimer ve seramik bölgenin arasındadır. POSS yapıların en önemli iki özelliğinden ilki, kimyasal bileşiminin hibrit olması ve $(\text{RSiO}_{1.5})$ silika (SiO_2) , 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 [20-27].



Şekil 2.12. POSS kafes yapıları

POSS molekülleri anorganik silisyum ve oksijen kafesten $(\text{SiO}_{1.5})_x$ ($x= 8,10$ veya 12) den oluşur ve genellikle T₈, T₁₀ ve T₁₂ kafesleri (Şekil 2.13) 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 aktif olmayan bir organik fonksiyonel grup ya da aktif organik fonksiyonel grup içerir. Bu gruplar POSS molekülünün çözünürlüğünü artırır ve işlevsel bu uç grupların polimerleştirilmesi veya graflamada kullanılmasını sağlar.



Şekil 2.13. POSS molekülünün çeşitli kafes yapıları

Farklı POSS yapıları hazırlanmıştır. POSS molekülü bir veya birkaç aktif organik grup işlevselliği içerebilmektedir. Bu nedenle POSS molekülleri bilinen polimerlere kopolimerizasyon [20,28-33] graflama [29-34] veya karıştırma [20,35] ile ilave edilebilmektedir. POSS güçlendirilmiş nanokompozitler ısı dayanımları nedeniyle yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmektedir [20,36], oksidasyonları kararlıdır [37], mekanik özellikleri yüksektir [38,39], alev alma özelliği düşüktür[40], açığa çıkan ısı ve gaz miktarı azdır[20,40].

Epoksit, stiren, etilen, norbornen, metakrilat ve siloksanların termoplastik ve termoset özellikleri POSS kullanılarak iyileştirilmiştir. Montmorillonit, karbon nanotüp ve karbon nanofiberleri genellikle polimerik matris içerisinde dağıtılarak kullanılmışlardır. Ancak, POSS yapıları kimyasal olarak polimerik matrise bağlanabilmesi diğer yapılara göre daha kolaydır. Bunun yanı sıra POSS yapıları diğer monomerler içerisinde çözülerek daha sonra kopolimerleşmede kullanılırlar. POSS yapıları kullanılarak polimer eldesinde kullanılabilir. Polimerleşme de karşım entropisi düşer ve POSS yapıları faz ayrımına neden olabilir veya polimerik yapıya ulaşmadan faz olarak ayrılır. Song ve arkadaşları tarafından bi fonksiyonel POSS yapıları sentezlenmiştir [41]. Literatürde POSS/polimer yapıları geniş olarak incelenmiştir [22].

POSS ve türevlerinin sentezlenmesi için iki ana yol vardır. Birinci yolda, Si-O-Si bağları polihedral kafes çerçevesinde birleşir ve polihedralsilseskioksan $XSiY_3$ 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 sübstitüentler manipüle edilir, yani silisyum atomuna yapıda köşeden bağlı olan organik fonksiyonel gruplar kullanılır. Bu tür organik gruplar farklılık göstermektedir. Ancak bu sübstitüentler 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 bağlıdır.

2.3. Yüksek Performanslı Polimerler ve Poliimidler

Yüksek performanslı polimerler, daha çok havacılık ve elektronik endüstrilerinin ihtiyaçları doğrultusunda 1950'lerin sonlarında geliştirilmeye başlamıştır. Yüksek performanslı polimerler zorlu koşullara maruz bırakıldığında beklenmedik şekilde kararlılık gösteren ve aynı koşullardaki geleneksel (polietilen, polipropilen, PET gibi) polimerlerin özelliklerini aşan malzemelerle ilgilidir [42-44].

Yüksek performanslı polimerler, kimyasal, elektriksel ve mekanik özellikler, termoksidatif kararlılık ve yüksek enerjili ışınlarla karşı olan dirençlerinin yanı sıra hafif ve fonksiyonel olmaları nedeniyle uzay, havacılık, askeri, elektrik-elektronik, kompozit

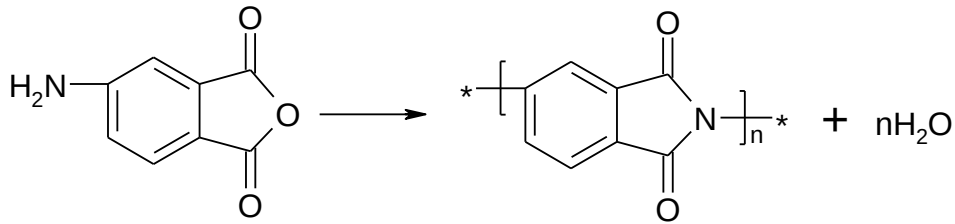
malzeme, yapıştırıcı, kaplamalar, boya, yalıtım, elyaf, yanma geciktirici malzemeler, nanoteknoloji ile çeşitli membran ve enerji uygulamaları gibi birçok farklı alanlarda kullanılmasına imkân vermektedir. Yüksek performanslı polimerler arasında; Poliimidler (PI), Poliamidler, Poliarilen eterler, Polieter eter ketonlar (PEEK), Poliarilen eterketon (PAEK), Polibenzimidazoller (PBI), Polisülfonlar, Poliarilen etersulfon (PAES), Polibenzoksazol ve Polibenzotiazol stratejik ve ticari öneme sahiptir.

Yüksek performanslı polimerler arasında yer alan poliimidler, en bilinen ve en çok çalışılan polimerdir [42].

Poliimidler, kondensasyon ya da katılma polimerizasyonu ile sentezlenebilir ve yüksek mekanik mukavemete sahip, son derece dayanıklı olup yüksek camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve yüksek erime noktaları ile (T_e) göstermesinden dolayı çok sayıda kullanım alanına sahiptir ve teknoloji açısından son derece önemli bir polimer sınıfını oluştururlar.

2.4. Poliimidlerin Tarihçesi

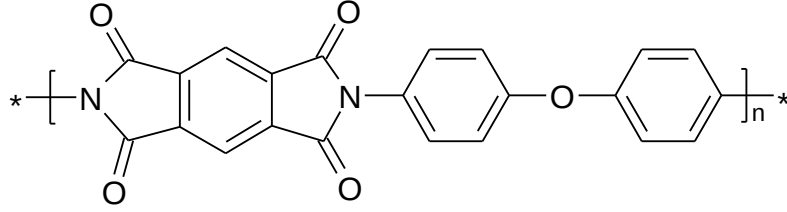
Poliimidler ilk olarak 1908 yılında 4-aminoftalik anhidritin kondensasyonu ile Bogert ve Renshaw tarafından sentezlenmiş [42,45], Edwards ve Robinson'ın çalışmaları sonucu 1955 yılında ancak yüksek molekül ağırlığına sahip poliimidler sentezlenebilmiştir [42,46]. Edwards ve Robinson çalışmalarında 4,4-dimetilheptameten diamin ve nonameten diamin gibi alifatik diaminler ile piromellitik dianhidriti sulu etanol ya da metanol içerisinde yaklaşık 330 °C'ye aşamalı bir şekilde ısıtarak işlenebilen poliimidler sentezlemişlerdir.



Şekil 2.14. 4-aminoftalik asit ile poliimid sentezi [42,43]

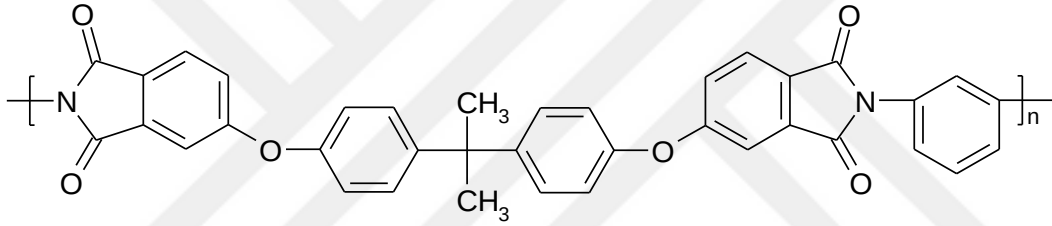
Poliimidler konusundaki çalışmalar daha sonraki dönemlerde, poliimidlerin gösterdikleri üstün özelliklerinin yanı sıra hafif oluşları nedeniyle hız kazanmış ve 1965 yılında Kapton® adlı poliimid, 4,4'-oksidianilin ile piromellitik anhidritin kondensasyon polimerizasyonu ile Dupont tarafından elde edilmiştir. Elde edilen bu poliimid dayanıklı

bir polimerdir ve -269 ile 400°C arasında oldukça kararlı olup elektronik devrelerde ve birçok farklı uygulamada kullanım alanı bulmuştur ve bugün uzay kıyafetlerinde ve uzay araçlarında da kullanılmaktadır[42,47].



Şekil 2.15. Kapton

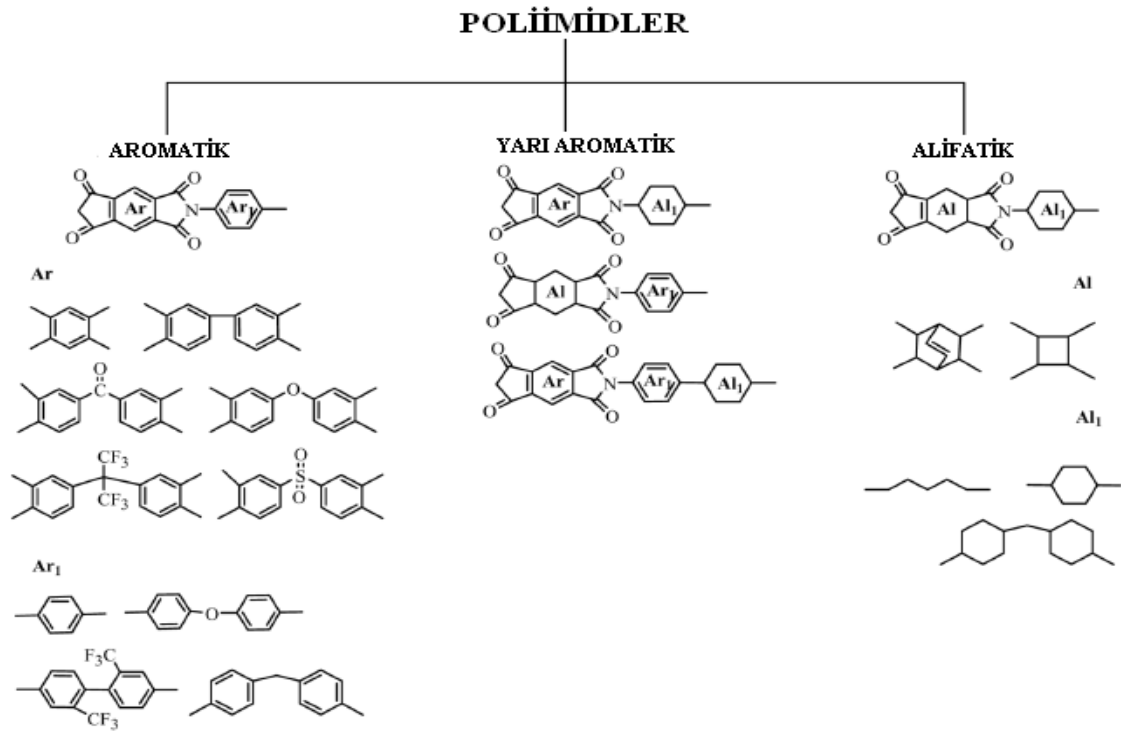
1974 yılında patenti alınan polieterimid ve türevleri tarihsel ve ticari açıdan öneme sahip olan diğer önemli bir poliimiddir ve ilk defa General Electric tarafından sentezlenmiştir[42,47].



Şekil 2.16. Polieterimid

2.5.Poliimidlerin Sınıflandırılması

Poliimidler için en çok kullanılan sınıflandırma polimer zincirinde kullanılan monomerlerin yapısına göre sınıflandırmaktır. Buna göre poliimidler; alifatik, yarı aromatik ve aromatik olarak üçe ayrılırlar [42,48].



Şekil 2.17. Polimer zincirinde kullanılan monomerlerin yapısına göre sınıflandırma [42,48]

Tamamen aromatik yapıda olan monomerlerden sentezlenmiş poliimidlerin işlenmeleri zordur aynı zamanda da çoğunlukla çözünmezler. Ayrıca aromatik poliimidler, görünür bölgede şiddetli ışık absorblamaları yüzünden, ışık geçirgenlikleri düşüktür. Alifatik poliimidler, aromatik poliimidlere kıyasla daha şeffaf ve esnektirler. Tamamen alifatik poliimidlerin aromatik poliimidlere göre bir diğer önemli avantajları ise düşük dielektrik sabitleridir [42,48].

2.6. Poliimidlerin Sentez Yöntemleri

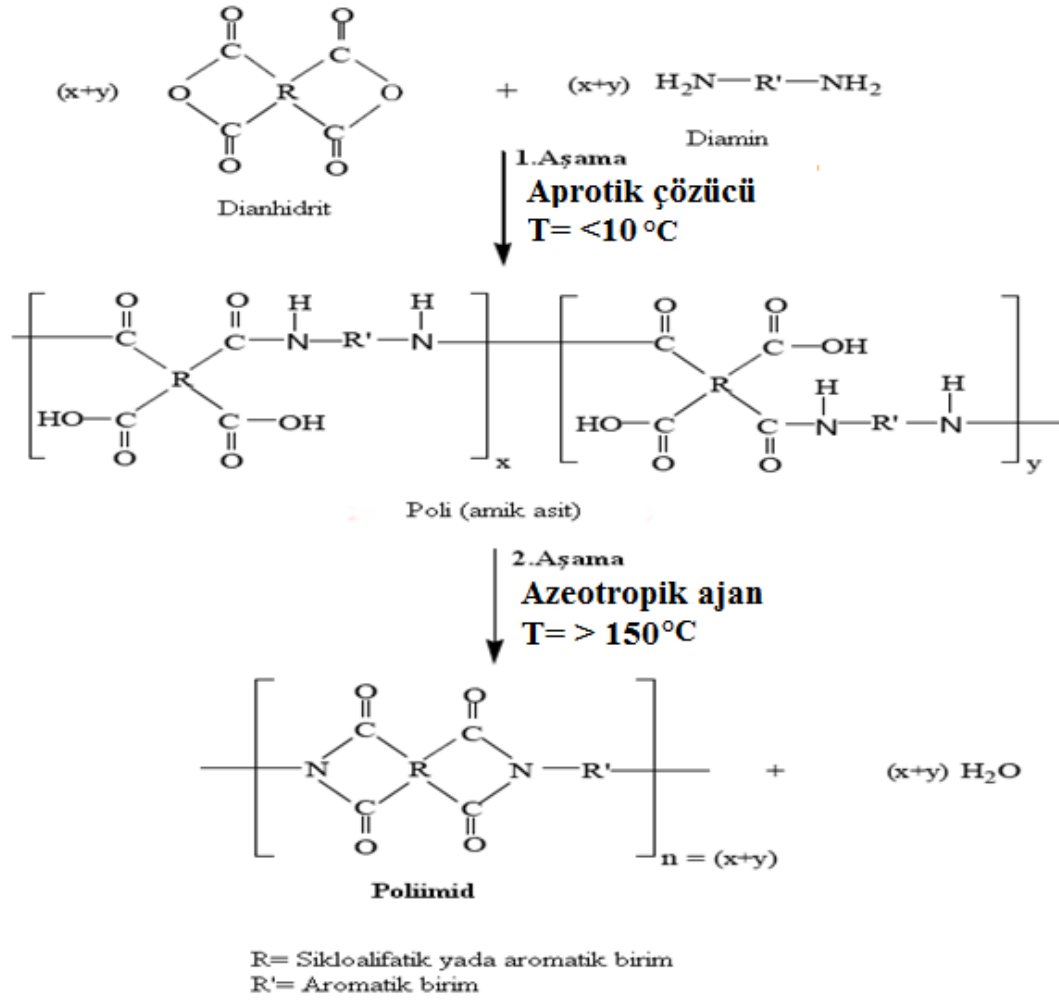
Poliimidler birçok uygulama için oldukça çalışılmış ve bu yüzden fazla kullanım alanına sahiptir. Poliimidlerin sentezlendiği ilk çalışmadan günümüze kadar çeşitli poliimidler sentezlenmiş, yeni sentez metodları geliştirilmiş ve çeşitli modifikasyonlar yapılmıştır. Yapılan çalışmaların çoğu çözünür/işlenebilir poliimidlerin elde edilmesi ve polimerizasyon veriminin artırılması üzerinde yoğunlaşmıştır.

Polimidlerin sentez yöntemlerini genel olarak üç ayrı grupta incelemek mümkündür [42,49]:

- 1) Klasik iki basamaklı poliimid sentezi
 - a) Poliamik asidin termal (kütlev) imidizasyonu
 - b) Poliamik asidin kimyasal imidizasyonu
 - c) Poliamik asidin çözelti polimerizasyonu
- 2) Tek basamaklı çözelti imidizasyonu
- 3) Diğer poliimid sentez yöntemleri

2.6.1. Klasik iki basamaklı poliimid sentez yöntemi

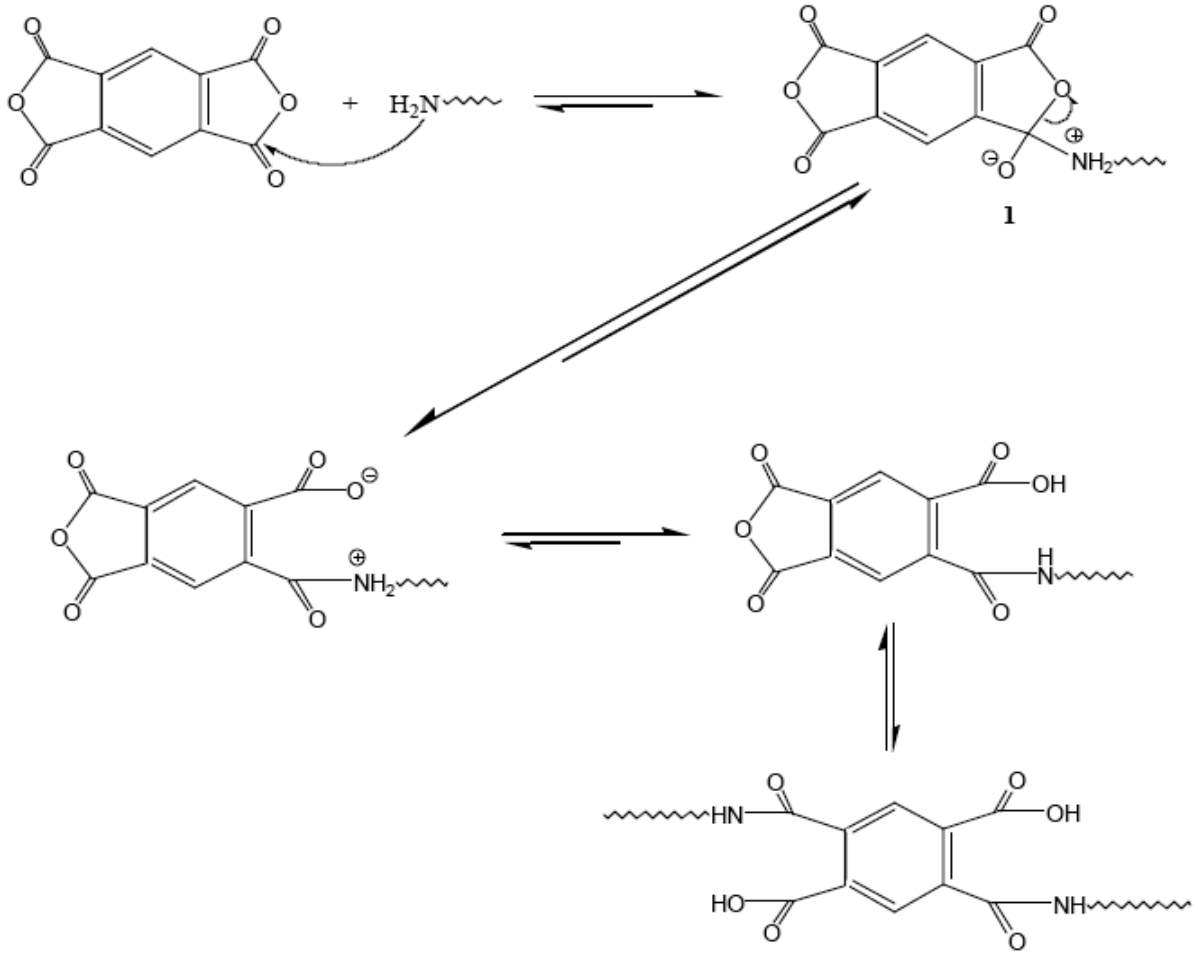
Klasik iki basamaklı poliimid sentezini ilk olarak Dupont firması kullanmıştır ve çözünabilir bir diamin ve dianhidrit uygun bir çözücü içinde reaksiyona sokularak aromatik poliimidler elde edilmiştir. Klasik iki basamaklı sentez yöntemi halen diğer sentetik yöntemlere göre en çok kullanılan yöntemdir [42,50]. Klasik iki basamaklı poliimid sentez yönteminde birinci basamak işlenebilir ve çözünür olan yüksek molekül ağırlıklı poliamik asidin sentezlenmesidir. Poliamik asit çözeltisi bir diaminin, dimetilformamid (DMF), N-metilpirolidon (NMP), dimetilasetamid (DMAc) , tetrahidrofuran (THF) veya dimetilsülfoksit (DMSO) gibi bir polar aprotik bir çözücüde çözülmesi ve ardından bu çözeltiye bir tetrakarboksilik dianhidritin yavaş yavaş belirli aralıklarla oda sıcaklığında ya da buz banyosu içinde ilave edilmesiyle elde edilir. İkinci basamak ise poliamik asidin uygun bir yöntemle (kütlev, çözelti ya da kimyasal imidizasyon) siklodehidratasyonu ile halka kapanması sonucu poliimidlerin elde edilmesidir [42,51].



Şekil 2.18. Klasik poliimid sentezi

2.6.2. Poliamik asit oluşumu ve etkileyen faktörler

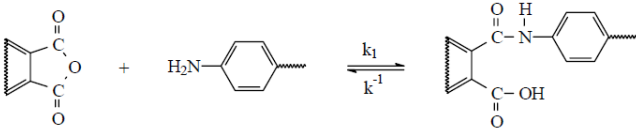
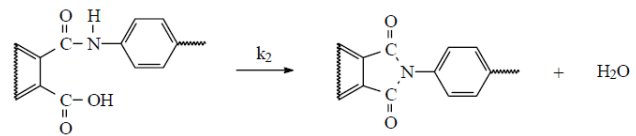
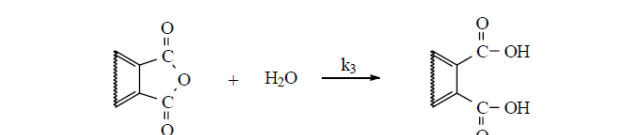
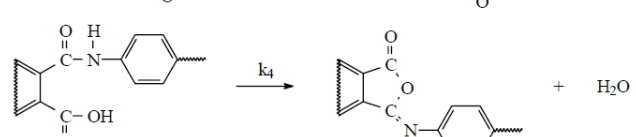
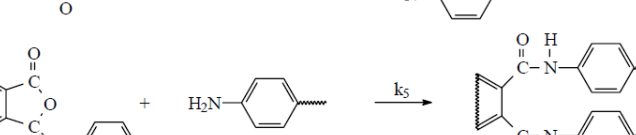
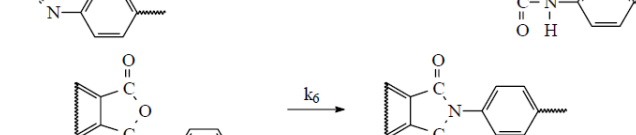
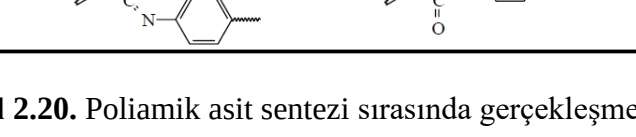
Poliamik asit, polar aprotik bir çözücü içerisindeki diamin ve dianhidritin düşük sıcaklıklardaki reaksiyonuyla elde edilir. Poliimid sentezinin mekanizması tipik bir polikondenzasyon reaksiyonudur. Şekil 2.19'da görüldüğü gibi reaksiyon amino grubunun anhidrit karbonillerinden birine nükleofilik atak yapmasının ardından halka açılması ve onu izleyen proton göçü ile tamamlanır. Şekil 2.19'dan da görülebileceği üzere bir denge reaksiyonu olan poliamik asit tepkimesinin ileri yöndeki hızı (çoğalma) geri yöndeki reaksiyondan (ayrışma) daha hızlıdır [42,52].



Şekil 2.19. Poliamik asit oluşum mekanizması [42,53]

Poliamik asit sentezi de (ayrılan bir grup olmamasına rağmen) poliiimid oluşumu sırasında imidleşme ile halka kapanmasında görülen polikondenzasyon reaksiyon mekanizması (basamaklı polimerizasyon yöntemi) ile gerçekleşmektedir. Dolayısıyla yüksek molekül ağırlıklı doğrusal poliamik asit sentezi için genel olarak tüm polikondenzasyon reaksiyonları için gerekli olan aşağıdaki şartların yerine getirilmesi gerekmektedir [54,55]:

1. Kullanılan monomerler çok yüksek saflıkta olmalıdır ($> \%99,9$).
2. Monomerler stokiometrik oranda kullanılmalıdır.
3. Kullanılan monomerler iki tane fonksiyonel gruba sahip olmalı ve bu fonksiyonel gruplar birbirleriyle karşılıklı gelebilmeli.
4. Yüksek oranda dönüşümü sağlamak için reaksiyonun süresi yeterli seviyede olmalı.

Poliamik asit oluşumu ile ilgili reaksiyonlar	Reaksiyon tipi	Hız sabiti
	Çoğalma (k ₁)	0.1-0.5
	Ayrışma (k ₋₁)	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁶
	Kendiliğinden imidizasyon (k ₂)	10 ⁻⁸ -10 ⁻⁹
	Hidroliz (k ₃)	10 ⁻¹ -10 ⁻²
	İzoimid oluşumu (k ₄)	—
	Diamit oluşumu (k ₅)	—
	İzomerleşme (k ₆)	—

Şekil 2.20. Poliamik asit sentezi sırasında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar [42,56]

Poliamik asit aslında oldukça kuvvetli bir asit olarak kabul edilebilir [57]. Bunun nedeni amit grubunun elektron çekici etkisinin yanında karboksili asit protonunu kaybetmiş poliamik asidin, amit hidrojeni ile karboksilat grubunun yaptıkları molekül içi hidrojen bağının getirdiği kararlılıktır. Poliamik asit oluşumu ekzotermiktir ve denge genellikle düşük sıcaklıklarda ileri reaksiyon lehindedir.

Poliamik asit oluşumu esnasında oluşabilecek yan reaksiyonlar Şekil 2.20’de gösterilmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı poliamik asit oluşumuna ve yan reaksiyonların oluşumuna etki eden faktörler; monomer çeşidi ve yapısı, sıcaklık ve reaksiyon süresi, çözücüdür.

Poliamik asit sentezini etkileyen en temel etmenlerden biri kullanılan anhidrit ve amin bileşiklerinin reaktiviteleridir. Amin grubunun, anhidrit karbonil grubuna nükleofilik atağı ile poliamik asit sentezinin başladığı düşünülürse, reaksiyon sırasında amin grubunun nükleofil karakteri çok önemlidir. Amin grubu ne kadar nükleofil ise

reaksiyon o kadar hızlı olacaktır. Şekil 2. 21’da poliimid sentezinde en çok kullanılan amin bileşiklerinin reaktiviteleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

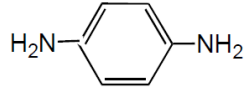
p-PDA (pKa=6.08) > ODA (pKa=5.20) > m-PDA (pKa=4.80)

Genel olarak elektron çekici köprü grupları (-C=O, -SO₂... vb.) aminlerin nükleofilikliklerini düşürür [55].

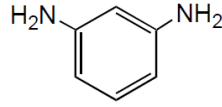
Dianhidrit bileşiğinin poliamik asit sentezine etkisi, anhidrit molekülü üzerindeki karbonil gruplarının elektrofiliği ile alakalıdır. Ftalik anhidrit bileşiğindeki anhidrit grubu, amin grupları ile nükleofilik reaksiyona oldukça meyilli, ftalik anhidritteki karbonil grubu, kuvvetli elektron çekici bir gruptur [42,58]. Ticari olarak en çok kullanılan dianhidritlerden PMDA en reaktif dianhidrittir [55,59].

Yüksek molekül ağırlıklı poliamik asit oluşumunu sağlayan ve göz ardı edilmemesi gereken önemli etmenlerden bir diğeri de sıcaklıktır. Poliamik asit sentez reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyon olduğu için reaksiyonun ürünler yönünde gitmesi için genellikle düşük sıcaklıklar ya da oda sıcaklığında reaksiyonun gerçekleştirilmesi tercih edilmektedir [42,51].

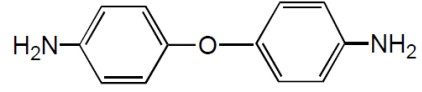
Diaminler



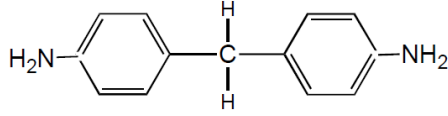
p-fenilen diamin
p-PDA



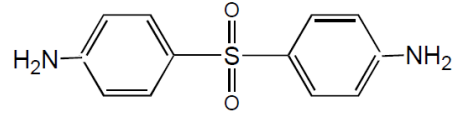
m-fenilen diamin
m-PDA



4,4'-diaminodifenil eter ODA

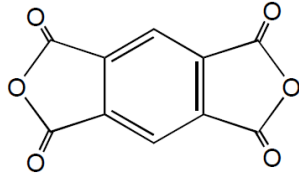


4,4'-metilen dianilin MDA

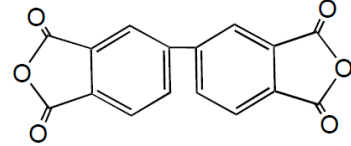


4,4'-diamino difenil sülfon DDS

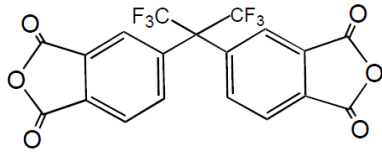
Dianhidritler



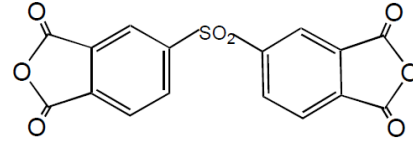
piromellitik dianhidrit PMDA



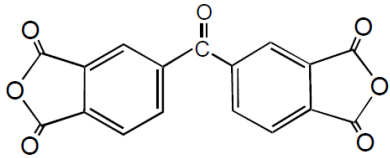
3,3',4,4'-bifenil tetrakarboksilik
dianhidrit BPDA



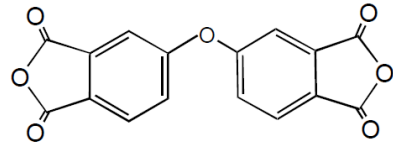
4,4'-hekzafloroizopropilidenbis(ftalik anhidrit)
6FDA



4,4',5,5'-sülfonidifthalik anhidrit DSDA



3,3'-4,4'-benzofenontetrakarboksilik dianhidrit
BTDA

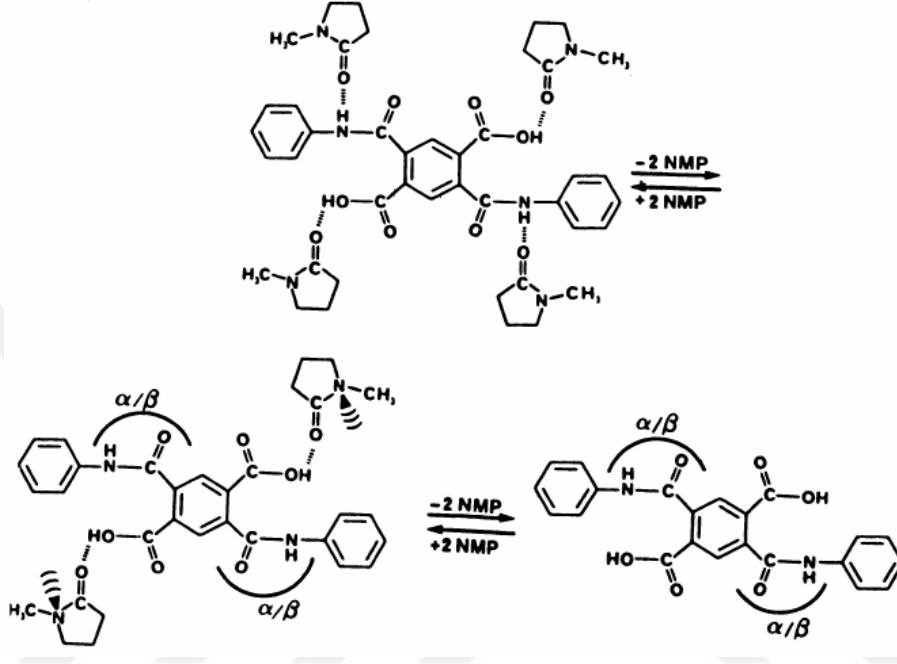


3,3',4,4'-oksidifthalik anhidrit ODPA

Şekil 2.21. En çok kullanılan ticari diamin ve dianhidrit bileşikleri [42,51]

Poliamik asit oluşumunda DMF, DMAc, NMP, DMSO ve THF gibi polar aprotik çözücüler kullanılır. Özellikle karboksil grupları ile hidrojen bağı yapabilen çözücüler dengeyi amik asit lehine çevirirler. Çözücülerin poliamik asit oluşumu reaksiyon hızına etkisi incelendiğinde genel olarak şöyle bir sıra gözlemlenir: DMSO>DMAc>asetonitril>THF. Şekil 2.22'de NMP'nin 4:1 oranında bir diasidi nasıl

çevrelediği ve komplekse alarak çözdüğü görülmektedir [42,60]. Yukarıda sayılan çözücülerin ortak noktası her ikisinin de birer Lewis bazı olmalarıdır. Reaksiyonun başında bazik solventler ve zayıf baz olan aromatik aminler ile aprotik anhidritlerin kullanılmasına yani başlangıç karışımının oldukça bazik olmasına rağmen son ürünün asidik olması ilginçtir [42,61].



Şekil 2.22. NMP ile bir diasidin kompleksleşmesi [42,60]

Poliamik asit oluşumu sırasında daha önce Şekil 2.22’de gösterildiği gibi çeşitli yan reaksiyonlar olmakta ve bunların yüksek molekül ağırlıklı poliamik asit oluşumu üzerine önemli etkileri bulunmaktadır. Burada özellikle üzerinde durulması gereken reaksiyon anhidritin su ile hidrolizidir. Hidroliz sonrası oluşan diasit yine su varlığında poliamik asidin hidrolitik parçalanmasını hızlandıracaktır. Suyun reaksiyon ortamında bulunması poliamik asidin molekül ağırlığını dramatik olacak yönde etkileyebilmektedir [42,49]. Diğer yandan çözelti ortamında kendiliğinden imidleşme ile açığa çıkan su da poliamik asidin molekül ağırlığı üzerine olumsuz etkilere yol açabilmektedir.

Bu tür yan reaksiyonları önleyerek yüksek molekül ağırlıklı poliamik asit hazırlamak için öncelikle reaksiyonda kullanılan tüm kimyasalların ve cam malzemelerin nemden arındırılmış olması gerekmektedir. Böylece nemin poliamik asit oluşumu üzerindeki olumsuz etkisi önemli oranda önlenmiş olacaktır. Ayrıca polar

aprotik çözücünde çözülmüş diamin çözeltisinin içine dianhidritin kısım kısım ilave edilmesi de serbest dianhidrit konsantrasyonunu azaltacağı için anhidritin hidrolitik olarak diasite dönme şansını azaltacaktır.

2.6.2.1. Poliamik asidin termal (kütle) imidizasyonu

Termal ya da kütle imidizasyon yöntemi poliamik asidin poliimide dönüştürülmesinde kullanılan en yaygın olarak uygulanan yöntemdir [42,62]. Bu yöntemle elde edilen poliimidler erimez, çözünmez ve dolayısıyla işlenmez oldukları için genellikle poliamik asit aşamasında istenen şekil verildikten sonra termal imidizasyon işlemine tabi tutulurlar.

Termal imidizasyon daha çok poliamik asitin içerisindeki çözücünün çıkmasına olanak sağlayacak şekilde film, kaplama ve fiber elde edilmesi için uygundur. Bu yöntemle hazırlanmış poliimidlerin çözünür olmamalarının en önemli sebebi yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen çapraz bağlanma reaksiyonlarının olmasıdır [42,63]. Serbest amin gruplarının gerek diamin bağları oluşturmaları gerekse de imid karbonil grupları ile imin bağları oluşturmak üzere reaksiyona girmeleri bu duruma yol açmaktadır. Bir diğer yan reaksiyon ise izoimid oluşumudur. Ancak izoimidlerin yüksek sıcaklıklarda poliimide dönüştükleri bilinmektedir.

2.6.2.2. Poliamik asidin kimyasal imidizasyonu

Kimyasal imidizasyon yöntemi, düşük sıcaklıklarda çözünebilir ve işlenebilir poliimidleri sentezlemek amacıyla geliştirilmiş bir yöntemdir. Genellikle imidizasyon asit anhidritlerinin dehidratasyon (su çekici) ajanı kullanılarak bir baz katalizörü eşliğinde poliamik asite ilave edilmesiyle imidizasyon gerçekleştirilir. Nem çekici olarak en çok kullanılan anhidritler asetik anhidrit, n-bütirik anhidrit, propiyonik anhidrit ve benzoik anhidrittir. Baz katalizör olarak ise trialkil aminler, piridin ve türevleri en çok kullanılanlardandır [42,64]. Kimyasal imidizasyonda en çok tercih edilen katalizör/nem çekici ise trietil amin/asetik anhidrit kombinasyonlarıdır.

Bu yöntem kimyasalların depolanması ve kullanımındaki zorluklardan dolayı çok fazla kullanılmamaktadır. Ancak düşük reaksiyon sıcaklıklarında çalışılmasından dolayı çapraz bağların olmaması ve daha fazla çözünür poliimid oluşumu bu tekniğin en önemli avantajlarından [42,55].

2.6.2.3. Poliamik asidin çözelti imidizasyonu

Termal imidizasyon ve kimyasal imidizasyon ile birlikte azeotropik bir ajan varlığında yüksek sıcaklıklara ısıtılarak da poliamik asit, poliimide çevrilebilir. Reaksiyon 160-200 °C sıcaklıklar arasında gerçekleştirildiği için termal imidizasyonda gözlenen çapraz bağlanma ve diğer yan reaksiyonlar bu yöntemde görülmez ve dolayısıyla elde edilen poliimid genellikle çözünür, işlenebilir bir yapıdadır [42,51]. İmidizasyon esnasında açığa çıkan su, azeotropik çözücü vasıtasıyla taşınmakta ve bir Dean-stark tuzağında toplanmaktadır. Reaksiyon sonunda elde edilen poliimid çözelti içinde saklanabildiği gibi, poliimid reaksiyonda kullanılan çözücü ile iyi karışabilen bir çözücünden çöktürölüp sonrasında vakumda kurutularak da saklanabilmektedir [42,65]. Bu yöntemin avantajı reaksiyonun başlarında oluşması muhtemel poliimid oligomerlerinin çökmemesi ve dolayısıyla yüksek molekül ağırlıklı poliimidlere olanak sağlamasıdır [42,66].

Tablo 2.2. Poliimidlerin genel sentez yöntemleri

	No	Metod adı	Örnek Reaksiyon	Açıklama	Ref
KLASİK İKİ BASAMAKLI SENTEZ	1	Poliamik Asidin Termal İmidizasyonu	Kademeli ısıtma	Elde edilen polimer genellikle çözünmez olduğu için poliamik asit aşamasında kalıplanmalıdır.	42
	2	Poliamik Asidin Kimyasal İmidizasyonu	piridin/asetik anhidrit	Çözünür ve işlenebilir poliimid eldesi için uygun olup, yüksek sıcaklık gerektirmez.	42
	3	Poliamik Asidin Çözelti İmidizasyonu	160-200 °C	Çözünür ve işlenebilir poliimid eldesi için uygun olup, yüksek derecede imidizasyon sağlayan iki basamaklı bir yöntemdir.	42

Tablo 2.2. (devam)

DİĞER SENTEZ YÖNTEMLERİ	4	Diizosiyanat ve Dianhidrit Esaslı İmidizasyon Yöntemleri		Tek basamakta sentezlenebilmesi yöntemin önemli avantajlarından. Poliimid köpüklerin elde edilmesine kullanıma uygundur.	[42,67]
	5	Dithioanhidrit ve Diamin Esaslı Poliimidizasyon		Tek basamakta sentezlenebilir ve hidrolitik olarak kararlıdır. Ancak dithioanhidritlerin ticari olarak temin edilebilmeleri zordur.	[42,68]
	6	Ester-Asit Çözelti Poliimidizasyonu		Yüksek molekül ağırlıklı poliimidler elde edilebilir. Etil ya da metil alkol gibi bir çözücü içinde dianhidritler esterifiye edilirler.	[42,69]

DİĞER SENTEZ YÖNTEMLERİ	7	Tetrakarboksilik Asit Esaslı Poliimidizasyon	$ \begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{RO}_2\text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{CO}_2\text{R} \\ \text{R} = \text{H, CH}_3 \end{array} + \text{H}_2\text{N} \text{---} (\text{CH}_2)_i \text{---} \text{NH}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \ominus \text{O}_2\text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{CO}_2\ominus \\ \text{RO}_2\text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{CO}_2\text{R} \\ \text{Salt} \end{array} + \text{H}_3\text{N}^+ \text{---} (\text{CH}_2)_i \text{---} \text{NH}_2^+ $ $ \xrightarrow{\Delta} \left[\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{N} \text{---} (\text{CH}_2)_i \right]_n + \text{H}_2\text{O} + \text{R-OH} $	Naylon sentezinde olduğu gibi öncelikle tuz oluşumu gerçekleşir ardından yüksek sıcaklıkta imidizasyon gerçekleşir.	[42,50]
	8	Silanlanmış Diamin ve Dianhidritler ile Poliimidizasyon	$ \begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{CF}_3 \\ \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \\ \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \\ \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \end{array} + \text{RHN} \text{---} \text{Ar} \text{---} \text{NHR} \xrightleftharpoons{\text{NMP}} \begin{array}{c} \text{F}_3\text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{CF}_3 \\ \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \\ \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \\ \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \end{array} $ $ \xrightarrow{-\text{(CH}_3\text{)}_3\text{SiOH}} \left[\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{N} \text{---} \text{Ar} \right]_n $	Silanlanma ile aminlerin reaktivlikleri artar ve reaksiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Silanlanmış aminlerin ticari olarak temin edilmeleri zordur.	[42,70]
	9	Yamazaki-Higashi Fosforilasyon Tekniği	$ \begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \\ \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \\ \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \\ \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \end{array} + \text{H}_2\text{N} \text{---} \text{Y} \text{---} \text{NH}_2 \xrightarrow[\text{(ArO)}_3\text{P}]{\text{Piridin}} \left[\text{HN} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{Y} \right]_n \longrightarrow \left[\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_2 \text{---} \text{N} \text{---} \text{Y} \right]_n $	Trifenil fosfit bileşiği katalizör olarak davranır ve reaksiyonun oldukça hızlı ve verimli gerçekleşmesini sağlar.	[42,71]

Tablo 2.2. (devam)

DİĞER SENTEZ YÖNTEMLERİ	12	Transimidizasyon		Yüksek molekül ağırlıklı ve işlenebilen polimidlerin tek basamakta sentezlenmesine imkân tanır.	[42, 74]
	13	Nükleofilik araomatik süstitüsyon		Daha çok polieter-imidlerin sentezi gerçekleşir. Eter bağları poliimidlere esneklik katar.	[42, 75]
	14	Su fazında poliimidleşme		Reaksiyonda çözücü olarak suyun kullanılması nedeniyle bu yöntem çevreye duyarlıdır.	[42, 76]
	15	Tuz esaslı poliimidizasyon		Amin bileşikleri ile poliamik asitler su ya da alkol içinde reaksiyona sokularak çözünür poliamik asit-tuzları elde edilir.	[42, 77]

Tablo 2.2. (devam)

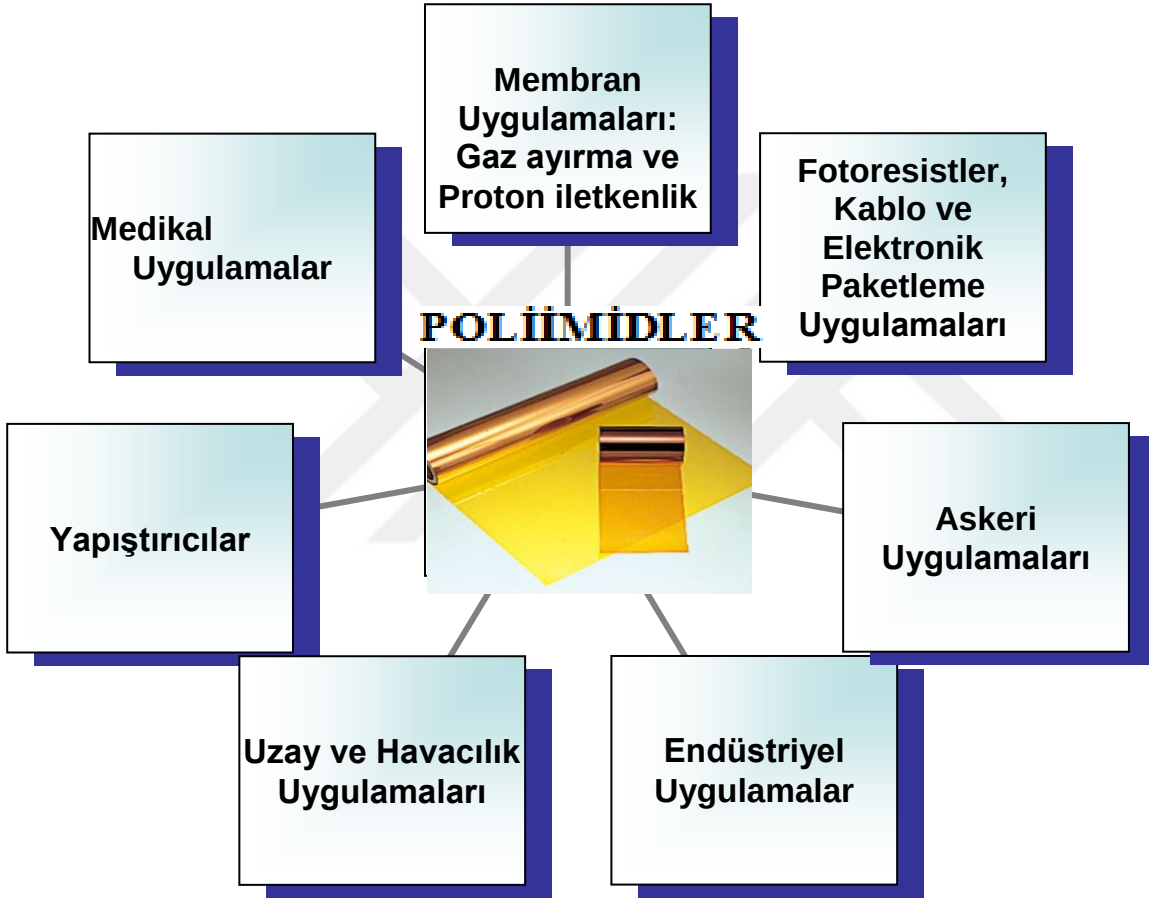
DİĞER SENTEZ YÖNTEMLERİ	16	Buhar-Biriktirme Poliimidizasyonu		Mikroelektronik devreler için ince filmlerin elde edilmesinde kullanılır.	[42,78]
	17	Mikro dalga poliimidizasyonu		İmidizasyon 200°C'nin altında yüksek verimde hızlı bir şekilde gerçekleşir.	[42,79]
	18	Farklı çözücü ortamlarında poliimidleşme		Farklı çözücüler kullanılarak daha düşük sıcaklıklarda ya da daha yüksek verimlerde poliimid sentezi mümkündür.	[42,80,81]

Tablo 2.2. (devam)

KATILMA (TERMOSET POLİİMİDİZASYON)	19	Diels alder	Ar = $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$	Bismaleimid gibi reaktif sonlu ön polimerlerin poliimidizasyonda kullanılır.	[42,82]
	20	Diamin ve bismaleimidler (Michael Katılımı)	X = O, CH₂, SO₂; Y = O, CH₂, SO₂	Michael katılımı üzerinden termoset ya da doğrusal poliimidler sentezlenebilir.	[42,83]
	21	Aromatik fotokatılma	R = $-(\text{CH}_2)_5-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-$; Y = CH₂, O, SO₂; R' = H, CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇, t-C₄H₉	Daha çok termoset çapraz bağlı poliimidlerin sentezi için uygundur.	[42,84]

2.7. Poliimidlerin Uygulama Alanları

Poliimidler sahip oldukları üstün özelliklerden dolayı yüksek performanslı polimerik yapıştırıcılar, gaz ayırma membranları otomotiv, elektronik paketleme malzemeleri, yakıt pilleri için membran olarak ve ayrıca uzay ve havacılık sektöründe çok geniş bir uygulama alanına sahiptir [42,55]. Poliimidlerin uygulamaları genel olarak Şekil 2.23'te özetlenmiş ve endüstriyel uygulamaları ise Tablo 2.3'te listelenmiştir.



Şekil 2.23. Poliimidlerin uygulama alanları (resim [85])

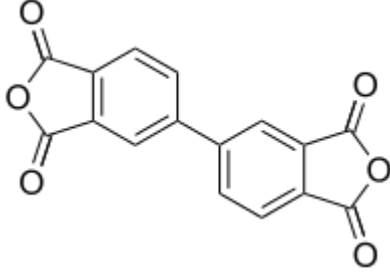
Tablo 2.3. Poliimidlerin endüstrideki başlıca uygulamaları [42,86]

<i>Endüstri kolu</i>	<i>Uygulama</i>
Elektronik	Esnek devreler Esnek bağlantı elemanları Çip taşıyıcıları Devreler için yapıştırma Yüksek yoğunluklu bağlantı uygulamaları
Uçak	Işığa duyarlı poliimidler Kablo izolasyonu Motor sarımları Elektrik anahtarları Yapısal yapıştırıcı Yapısal kompozitler Köpük izolasyonu Rulman Sürgüler Flanşlı rulman Baskı pulları İtici diskler Kapatma halkaları Elektrik anahtarları
Otomobil	Kalp pili
Tıp	Lens implantları
Makine	Aşındırıcı kesme tekerlekleri
Gas saflaştırma	Membranlar
Havacılık	Roketler Uzay aracı (kompozit, yapıştırıcı, kaplama)
Askeri	Kompozit, yapıştırıcı, kaplama
Üretim	Kompresör valf sistemleri içindeki diskler

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasallar

3,3',4,4'-Bifeniltetrakarboksilik dianhidrit



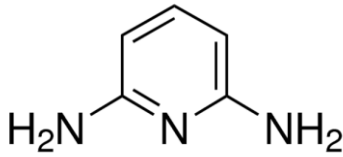
Tedarikçi: Sigma Aldrich

Mw: 294.22 g/mol

Saflık derecesi: % 97

Kapalı formülü: $C_{16}H_6O_6$

2,6-Diaminopyridine



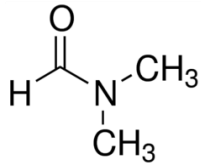
Tedarikçi: Sigma Aldrich

Mw: 109.13 g/mol

Saflık derecesi: % 98

Kapalı formülü: $C_5H_7N_3$

N,N-Dimetilformamit



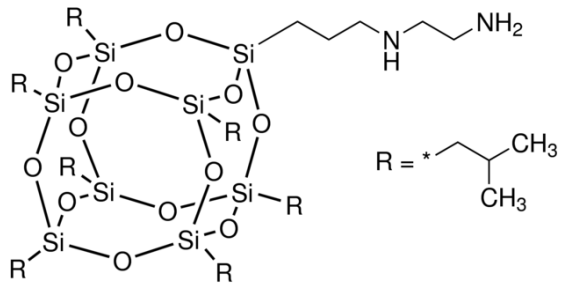
Tedarikçi: Sigma Aldrich

Mw: 73.09 g/mol

Saflık derecesi: % 99.8

Kapalı formülü: $HCON(CH_3)_2$

PSS-[3-(2-aminoetil)amino]-propil-heptaisobutilsüstitüe



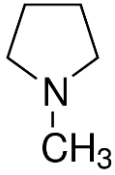
Tedarikçi: Sigma Aldrich

Mw: 917.65 g/mol

Saflık derecesi: % 99.8

Kapalı formülü: C₃₃H₇₆N₂O₁₂Si₈

N-metil-2-pirolidon (NMP)



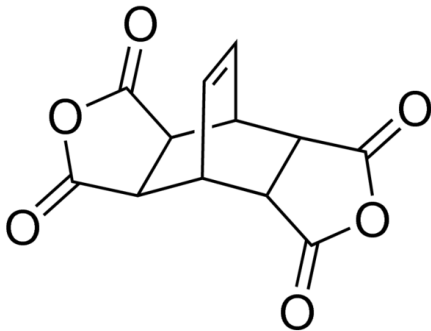
Tedarikçi: Sigma Aldrich

Mw: 85.15 g/mol

Saflık derecesi: % 97

Kapalı formülü: C₅H₁₁N

Bisiklo[2.2.2]okten 2,3,5,6 tetrakarboksilik dianhidrit



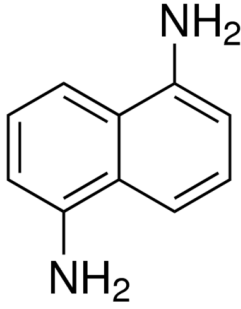
Tedarikçi: Sigma Aldrich

Mw: 248.19 g/mol

Saflık derecesi: % 99

Kapalı formülü: C₁₂H₈O₆

1,5-Diaminonaftalen



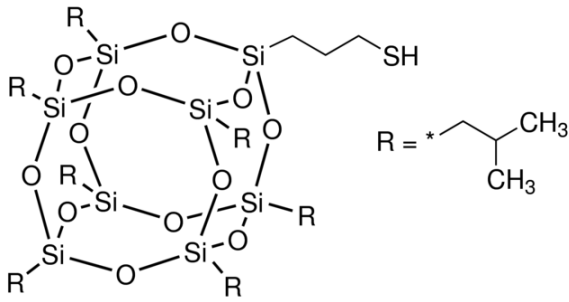
Tedarikçi: Sigma Aldrich

Mw: 158.20 g/mol

Saflık derecesi: %97

Kapalı formülü: $C_{10}H_6(NH_2)_2$

PSS-(3-Merkapto)propil-Heptaisobutil süstitue



Tedarikçi: Sigma Aldrich

Mw: 891.63 g/mol

Saflık derecesi: %99.8

Kapalı formülü: $C_{31}H_{70}O_{12}SSi_8$

3.2. Deneyde Kullanılan Cihazlar ve Karakterizasyon Metodları

Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) Spektroskopisi

Sentezlenen tüm malzemelerin fonksiyonel grup analizleri Perkin–Elmer firmasına ait Spectrum 100 ATR-FTIR spektrofotometre cihazı ile gerçekleştirildi. Spektrumlar 4000-380 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında kaydedildi.

Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Cihazı

Hazırlanan poliimid filmlerin termo-oksidatif kararlılıklarını ölçmek amacıyla, Perkin Elmer Pyris 1 model TGA cihazı kullanıldı. Ölçümler hava ve azot atmosferlerinde 10 °C/dak ısıtma hızıyla, 30°C-750°C sıcaklıkları arasında yapıldı.

Taramalı Elektron Mikrokobu (SEM)

Sentezlenen modifiye nanoparçacıkların ve hazırlanan polimid filmlerin kırık yüzeyleri altın kaplanarak Phillips XL 30 ESEM-FEG/EDAX model cihazı ile morfoloji, elementel analiz ve elementel haritalama çalışmaları yapıldı. (Boğaziçi Üniversitesi)

Temas Açısı Ölçümleri

Hazırlanan polimid filmlerin, temas açısı ölçümleri saf su kullanılarak kamera ile donatılmış Krüss marka FM41 (Seri No: 20001606) model temas açısı ölçüm cihazı ile gerçekleştirildi. Analizler oda sıcaklığında yapıldı. Her bir örnek için en az beş ölçüm yapıldı ve sonuçların ortalamaları kullanıldı.

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Hazırlanan poliimid filmlerin AFM görüntüleri Ambios-Quesant Q- Scope Universal SPM (Scanning Probe Microscope) cihazı kullanılarak oda sıcaklığında ve hava atmosferinde yapılan ölçümler sonucu elde edildi. (Boğaziçi Üniversitesi)

Fotoreaktör

Merkapto POSS yapısının foto-graft yapılabilmesi için Luzchem marka (Seri no: 249) fotoreaktör kullanılmıştır. Reaktörün iç kısmı 30 x 30 x 22 cm'dir ve içerisinde 16 adet UV lambası bulunmaktadır.



Dielektrik Ölçümleri

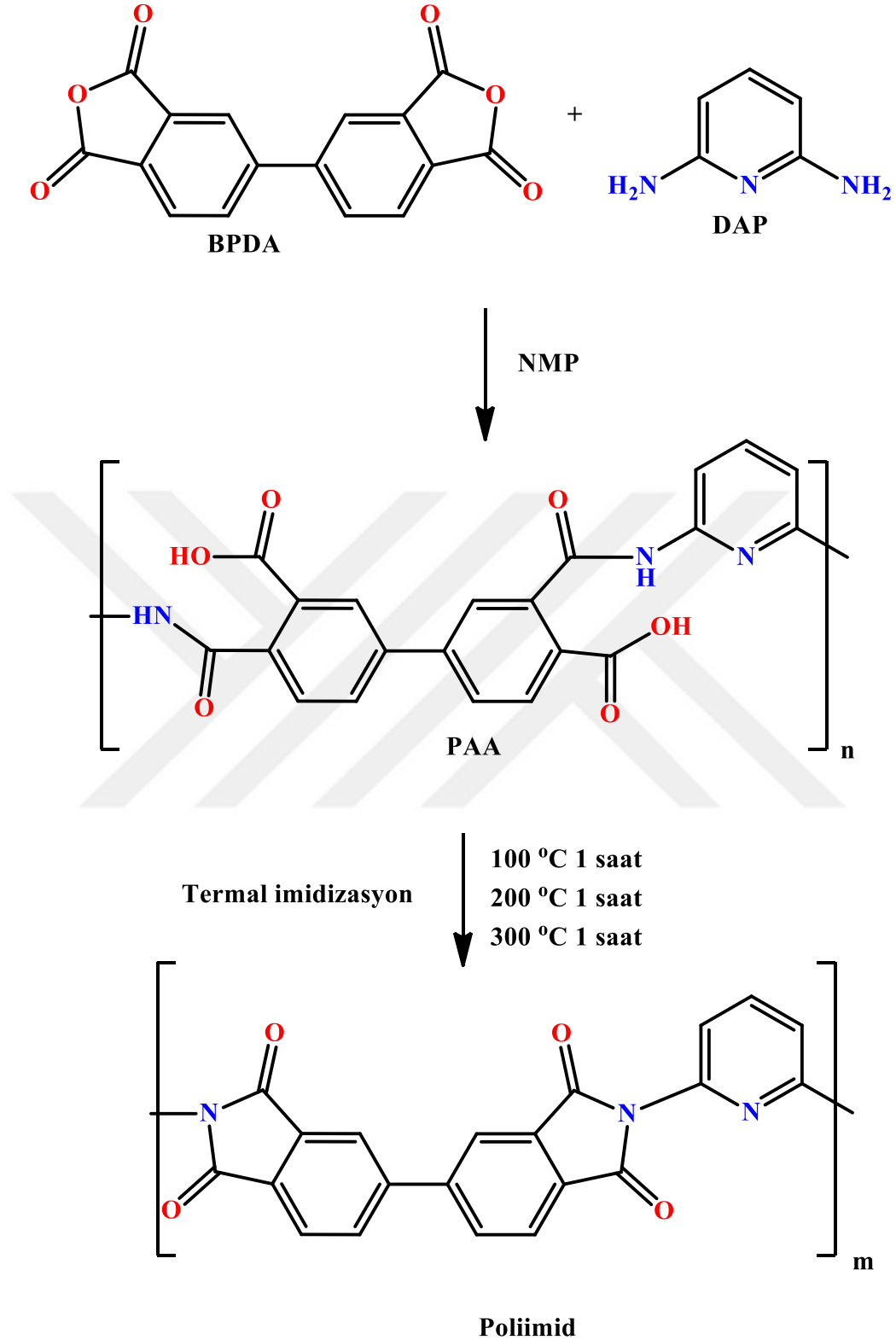
Hazırlanan nanokompozitlerin dielektrik ölçümleri “Wayne Kerr 6500 B Precision; UK) marka cihaz kullanılarak 100 Hz–1 MHz aralığında oda sıcaklığında yapılmıştır (Dielektrik ölçümleri Marmara Üniversitesi Fizik Bölümü Prof. Dr. Kadir Esmer’in desteği alınarak yapılmıştır).

3.3. Birinci Çalışma

3.3.1. POSS içeren poliimid nanokompozitlerin hazırlanması

3.3.1.1. Poliamik asit sentezi

5,4 gram (0,050 mol) DAP (2,6-Diamino piridin) 100 ml hacminde azot girişi ve kalsiyum klorür tüpü ile donatılmış 3 boyunlu cam balona konuldu. DAP ilavesi öncesinde balon hızlı azot akışı altında Bunsen alevi ile ısıtılarak kurutuldu. Ardından balona 140 ml NMP (N-metilpirolidon) ilave edildikten sonra azot altında diamin çözülene kadar karıştırıldı. 14.71 gram (0,050 mol) BPDA (3,3',4,4'-Bifeniltetrakarboksilik dianhidrit) 3 kısım halinde diamin çözeltisine yarım saat arayla ilave edildi. Çözelti %12 katı içerecek şekilde hazırlandı. Reaksiyona oda sıcaklığında bir gece karıştırılarak devam edildi. Poliamik asit sentezine ait reaksiyon şeması Şekil 3.1'de verilmiştir.

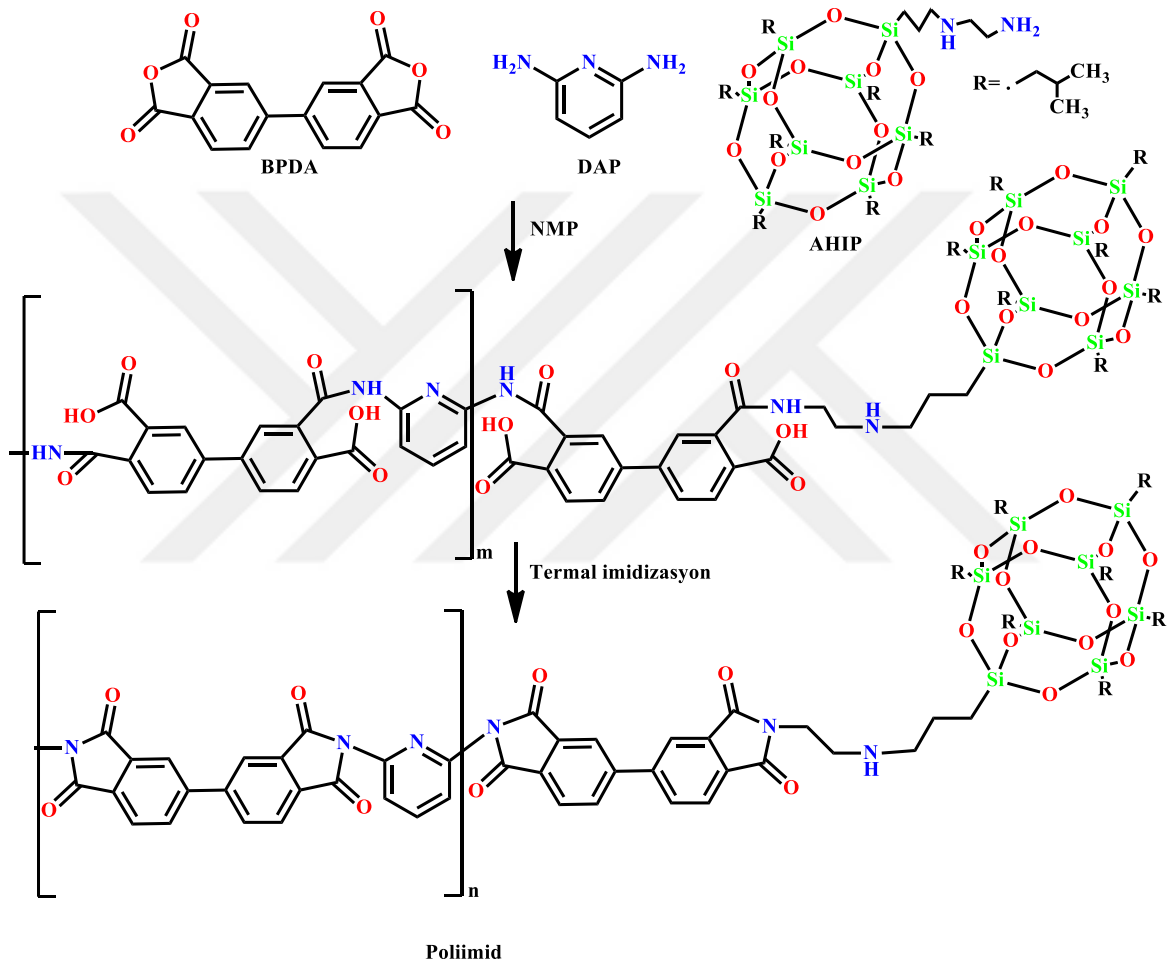


Şekil 3.1. PAA ve poliimid sentezi

3.3.1.2. Poliimid ve AHIP-poliimid nanokompozitlerin hazırlanması

Sentezlenen poliamik asit cam yüzeyine aplikatör ile ince bir tabaka halinde sürüldü. Cam bu haliyle kül fırınında 100 °C’de 1 saat 200°C’de 1 saat ve 300°C’de bir saat ısıtılarak

termal imidizasyon yöntemi ile poliiimid sentezlendi. AHIP içeren nanokompozitler, toplam poliamik asit miktarının %1, 3 ve 5 oranında amino fonksiyonel POSS eklenerek homojenizatörde iyice karışması sağlandı. Daha sonra AHIP içeren karışımlar aplikatör ile cam yüzeyine ince bir tabaka halinde sürüldü. Termal imidizasyon yöntemi ile imitleştirildikten sonra AHIP içeren poliiimid nanokompozitler hazırlandı. Poliiimid ve amino-POSS/poliiimid nanokompozitlerin hazırlanmasına ait reaksiyon şeması Şekil 3.2’de verilmiştir.



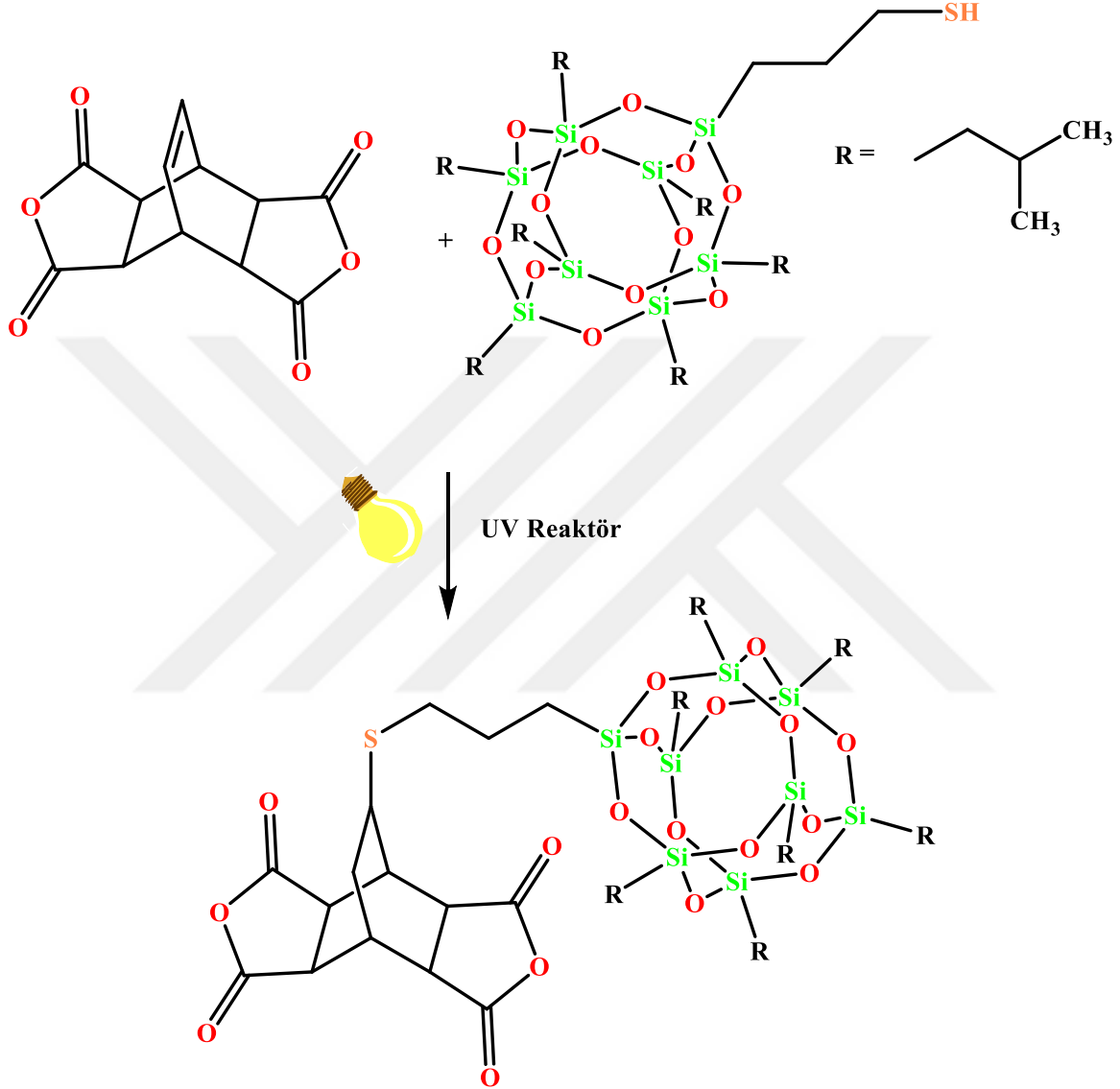
Şekil 3.2. Poliiimid ve POSS/poliiimid nanokompozitlerin hazırlanması

3.4. İkinci çalışma

3.4.1. HIBP-SH molekülünün foto-graft metoduyla modifikasyonu

Polihiedraloligomerik silseskioksan (POSS) molekülünün foto-graft yöntemiyle modifikasyonu literatürdeki yöntemden faydalanılarak gerçekleştirildi [15,87]. 10 g HIBP-SH (PSS-(3-Merkapto)propil-Heptaisobutil süstitue), 3 g BOETDA (Bisiklo[2.2.2]okten

2,3,5,6 tetrakarboksilik dianhidrit) ve 10 mL DMF alınarak 15 dk ultrasonik banyoda karıştırıldı ve 15 dk boyunca fotoreaktörde UV ışınlarına maruz bırakılarak, merkaptofonksiyonel POSS yapısı, anhidrit bileşiğine garft edildi. HIBP-SH molekülünün modifikasyonuna ait reaksiyon şeması Şekil 3.3'te verilmiştir.



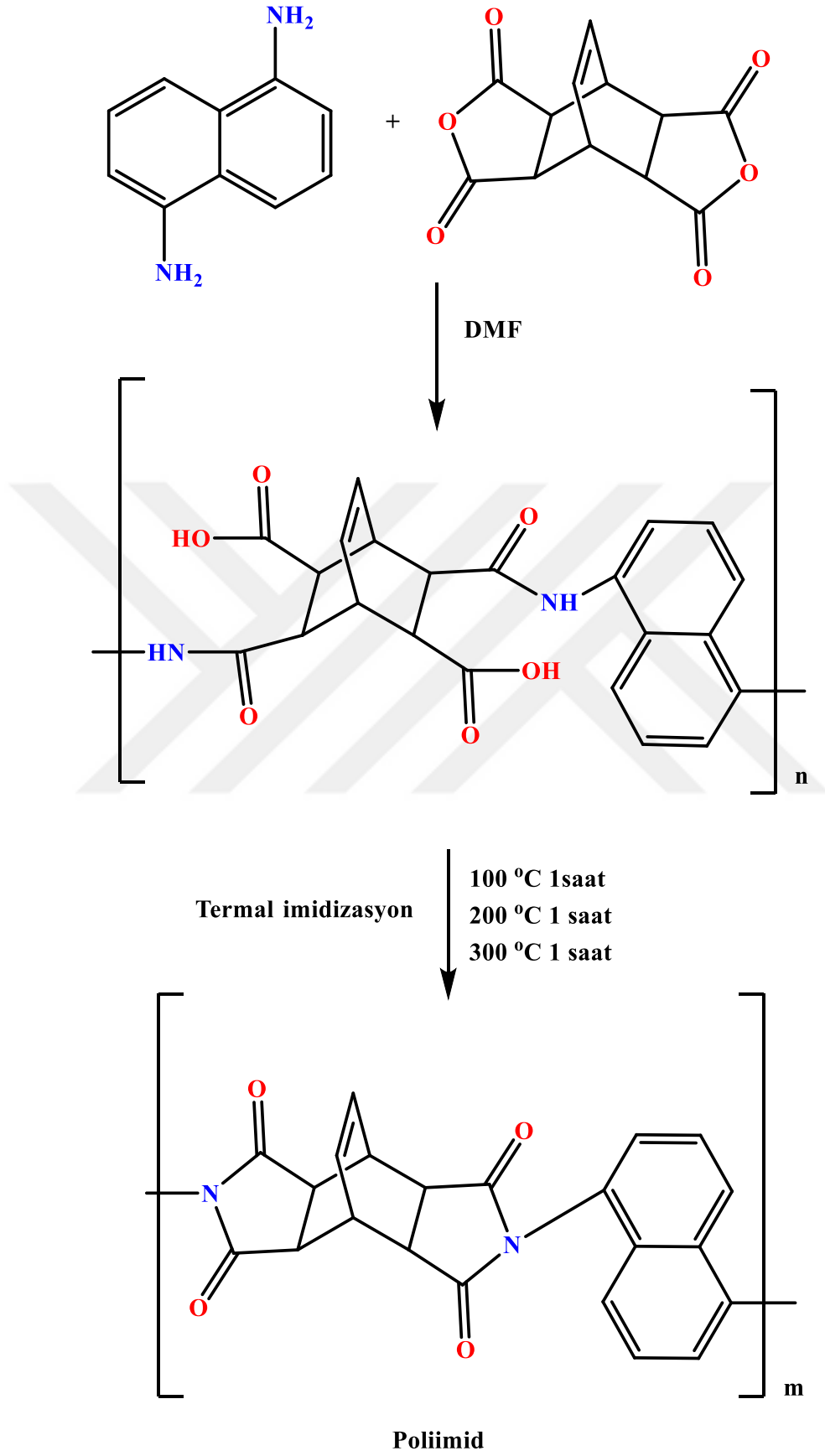
Şekil 3.3. POSS'un fotografit yöntemiyle modifikasyonu

3.4.2. Poliamik asit sentezi

7,91 gram (0,050 mol) NDA (1,5-Diaminonaftalen) 100 ml hacminde azot girişı ve kalsiyum klorür tüpü ile donatılmış 3 boyunlu cam balona konuldu. NDA ilavesi öncesinde balon hızlı azot akışı altında Bunsen alevi ile ısıtılarak kurutuldu. Ardından balona 158 ml DMF ilave edildikten sonra azot altında diamin çözülene kadar karıştırıldı. 12,41 gram (0,050 mol) BOETDA, 3 kısım halinde diamin çözeltisine yarım saat arayla

ilave edildi. Çözelti %12 katı içerecek şekilde hazırlandı. Reaksiyona oda sıcaklığında bir gece karıştırılarak devam edildi. Poliamik asit sentezine ait reaksiyon şeması Şekil 3.4’de verilmiştir.





Şekil 3.4. PAA ve poliimid sentezi

3.4.3. HIBP-SH / Poliimid Nanokompozitlerin Hazırlanması

Sentezlenen poliamik asit cam yüzeyine aplikatör yardımıyla ince bir tabaka halinde sürüldü. Cam kül fırınında 100 °C’de 1 saat 200°C’de 1 saat ve 300°C’de bir saat ısıtılarak termal imidizasyon yöntemi ile poliimid sentezlendi. POSS içeren nanokompozitler, modifiye BOETDA ile poliamik asitler sentezlendi ve daha sonra POSS içeren karışımlar cam yüzeyine aplikatör yardımıyla ince bir tabaka halinde sürüldü. Termal imidizasyon yöntemi ile imitleştirildikten sonra HIBP-SH içeren poliiimid nanokompozitler hazırlanmıştır. Poliimid ve HIBP-SH/poliiimid nanokompozitlerin hazırlanmasına ait reaksiyon şeması Şekil 3.5’de verilmiştir.



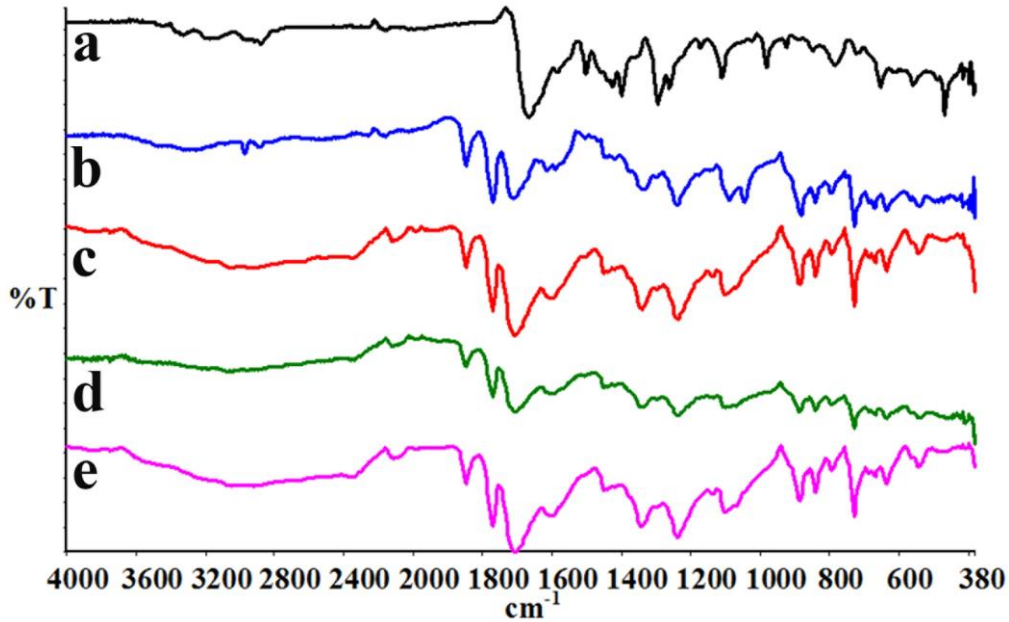
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Birinci Seri Çalışmaya ait Poliamik asit ve Polimidlerin Karakterizasyonu

4.1.1. ATR-FTIR spektrumu

Sentezlenen poliamik asit, poliimid ve hazırlanan POSS/poliimid nanokompozitlerin karakterizasyonu ATR -FTIR spektrumlarının literatür ile karşılaştırılmasıyla yapılmıştır. Şekil 4.1’de verilen spektrum incelendiğinde; PAA’a ait ATR-FTIR spektrumunda 1584 cm^{-1} ‘de gelen band açilamid bağının ($-\text{NHCO}-$) karbonil grubuna aittir. 1544 cm^{-1} ‘teki band ise $-\text{N-H}$ eğilmelerine karşılık gelmektedir, sonuçlar literatür ile uyumlu bulunmuştur [88-90]. Yine Şekil 4.1’de sentezlenen diğer poliimid kompozitlere ait ATR-FTIR spektrumları verilmiştir. PI0 örneğinde karakteristik imid bağlarının 1771 cm^{-1} (imid karbonilinin asimetric gerilmesi) , 1713 cm^{-1} (imid karbonilinin simetric gerilmesi, 1340 cm^{-1} (C-N gerilmeleri), ve 711 cm^{-1} (imid halkasındaki karbonil gruplarının eğilmeleri) dalga sayılarında geldikleri belirlenmiştir. Ayrıca, PAA spektrumunda görülen, 1584 cm^{-1} ‘te gelen $-\text{NHCO}-$ bandının kaybolması da imidizasyonun başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir.

Kompozitlerin IR spektrumları incelendiğinde PI0 örneğindeki bandlarının yanı sıra 1102 cm^{-1} ’de POSS molekülüne ait Si-O-Si grubuna ait bandın oluştuğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.1. Poliimid ve poliimid nanokompozitlerin ATR-FTIR spektrumları a) PAA

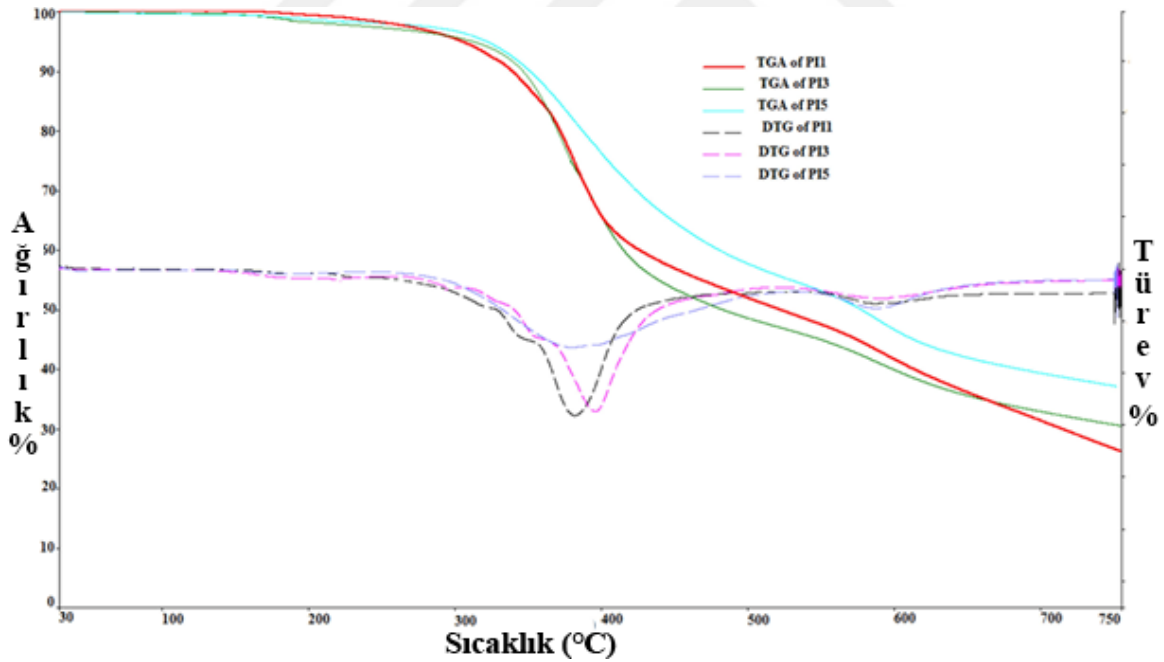
b) PI0 c) PI1 d)PI3 e) PI5

4.1.2. TGA Spektrumu

Hazırlanan nanokompozitlerin TGA spektrumları Şekil 4.2.ve 4.3'te verilmiştir. Tablo 4.1. incelendiğinde POSS içeren örneklerin termal dayanımlarının arttıkları görülmüştür. Artan POSS miktarı ile maksimum kütle kaybı artış göstermiştir. Azot atmosferi altında %5'lik kütle kaybının olduğu sıcaklık PI1 örneğinde 283°C iken PI3 örneğinde 316°C'dir. %2'lik POSS miktarının artmasıyla 33°C'lik bir artış meydana getirmiştir. Hava atmosferi altında %5'lik kütle kaybının olduğu sıcaklık PI1 örneğinde 246°C iken PI3 örneğinde 304°C'dir, POSS miktarının artmasıyla 50°C'nin üzerinde bir artış meydana getirmiştir.

Hazırlanan nanokompozitleri DSC analizleri incelendiğinde, POSS miktarının artmasıyla Tg değerlerinin arttığı görülmektedir. Tg'deki bu artış, polimid matris içerisindeki POSS kafeslerini serbest hacmi arttırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. [91].

Artan POSS miktarı ile poliimidlerin kül miktarları artmıştır. Sonuç olarak elde edilen poliimid/POSS nanokompozitlerin termal dayanımları arttırdığı gözlenmiştir.

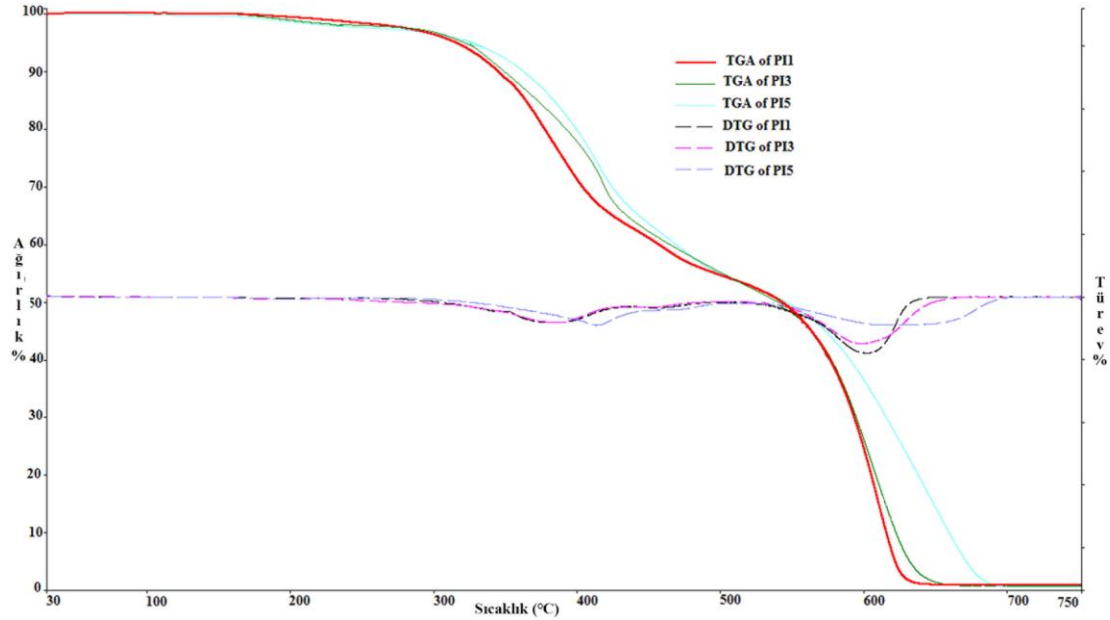


Şekil 4.2. Azot atmosferinde poliimid/POSS nanokompozitlerin TGA ve DTG spektrumları

Tablo 4.1. Azot ve hava atmosferinde poliimid/POSS nanokompozitlerin TGA analiz sonuçları

Örnek	Azot atmosferi				Hava Atmosferi				T _g
	T ₅ (°C)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	Kül (%)	T ₅ (°C)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	Kül(%)	
PI1	283	381	590	31	246	383	597	0,1	264
PI3	316	396	594	32	304	385	603	0,2	284
PI5	322	378	602	38	318	412	608	0,2	NO*

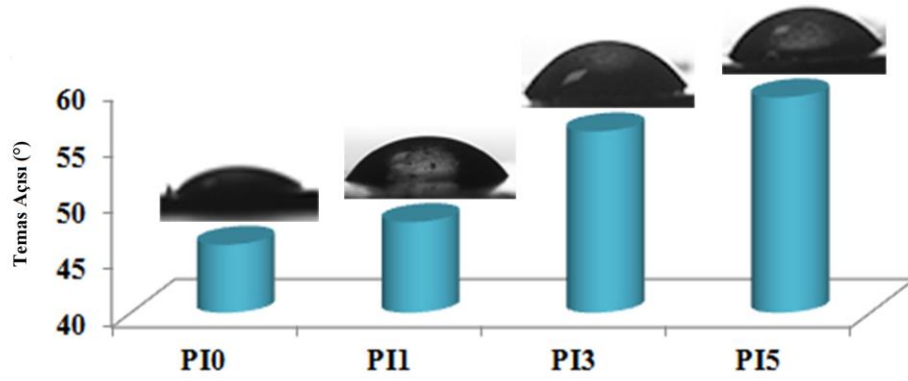
*Gözlemlenemedi



Şekil 4.3. Hava atmosferinde poliimid/POSS nanokompozitlerin TGA ve DTG spektrumları

4.1.3. Temas Açısı

Poliimid/AHIP nanokompozitlerin temas açıları Şekil 4.4 ve Tablo 4.2’de verilmiştir. Formülasyonlara POSS ilave edildikçe temas açısında kısmen bir artış gözlenmektedir bunun sebebi POSS molekülünün yüzey pürüzlülüğünü arttırarak lotus etkisi ile yüzeyin hidrofobitesini arttırmasından kaynaklanabilir [92,92-93]



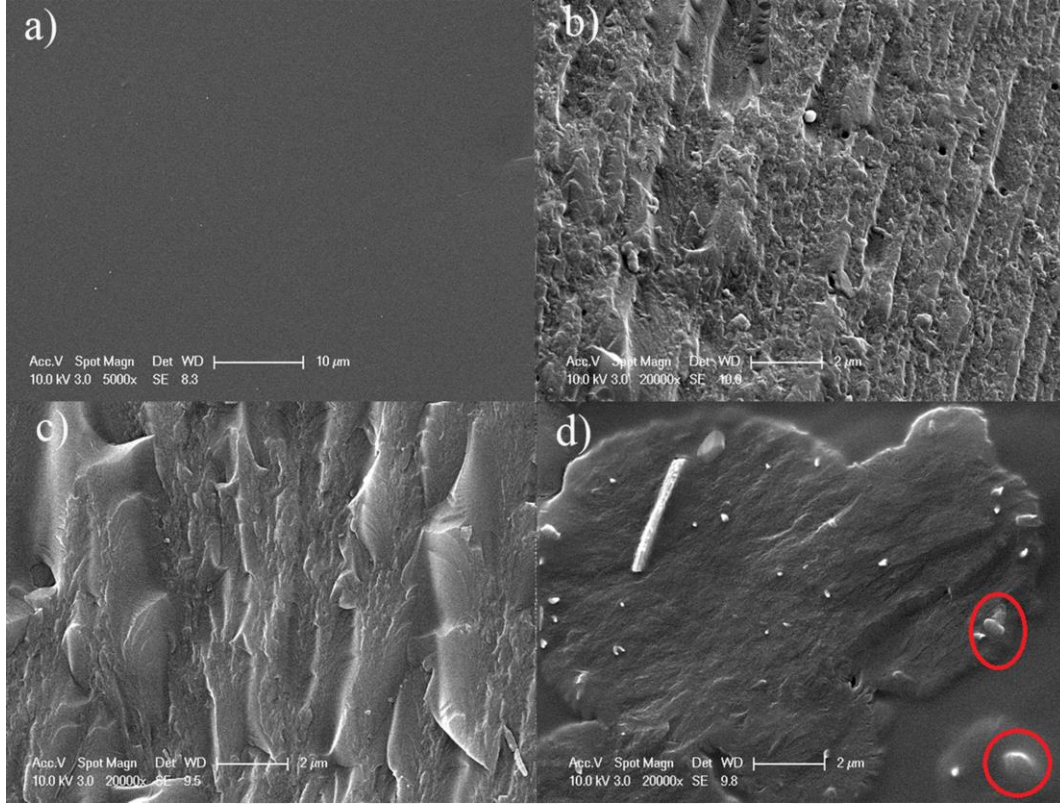
Şekil 4.4. Poliimid/AHIP nanokompozitlerin su ile ölçülen temas açısı resimleri

Tablo 4.2. Nanokompozitlerin temas açısı analiz sonuçları

Örnek	Temas Açısı
PI0	46
PI1	48
PI3	56
PI5	59

4.1.4. Morfolojik özellikleri

Şekil 4.5’de kırık yüzeyden çekilmiş nanokompozitlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere POSS içermeyen PI0 filminin yüzeyinin homojen, çatlaksız ve düzgün bir yapıda olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.5 a). Şekil 4.5’ de POSS içeren nanokompozitlerin SEM görüntülerindeki beyaz noktalar POSS molekülünce zengin bölgelerin yapıdaki dağılımı görülmektedir. POSS molekülü matris içerisinde homojen olarak dağılmıştır ve yüzey pürüzlülüğü artmıştır [90-93]. % 5 oranında POSS içeren matris yapıda topaklanmalar gözlenmiştir (Şekil 4.5 d).



Şekil 4.5. Nanokompozitlere ait SEM fotoğrafları a) PI0x5000 b) PI1x20000 c) PI3x20000 d) PI5x20000

4.1.5. Dielektrik özellikleri

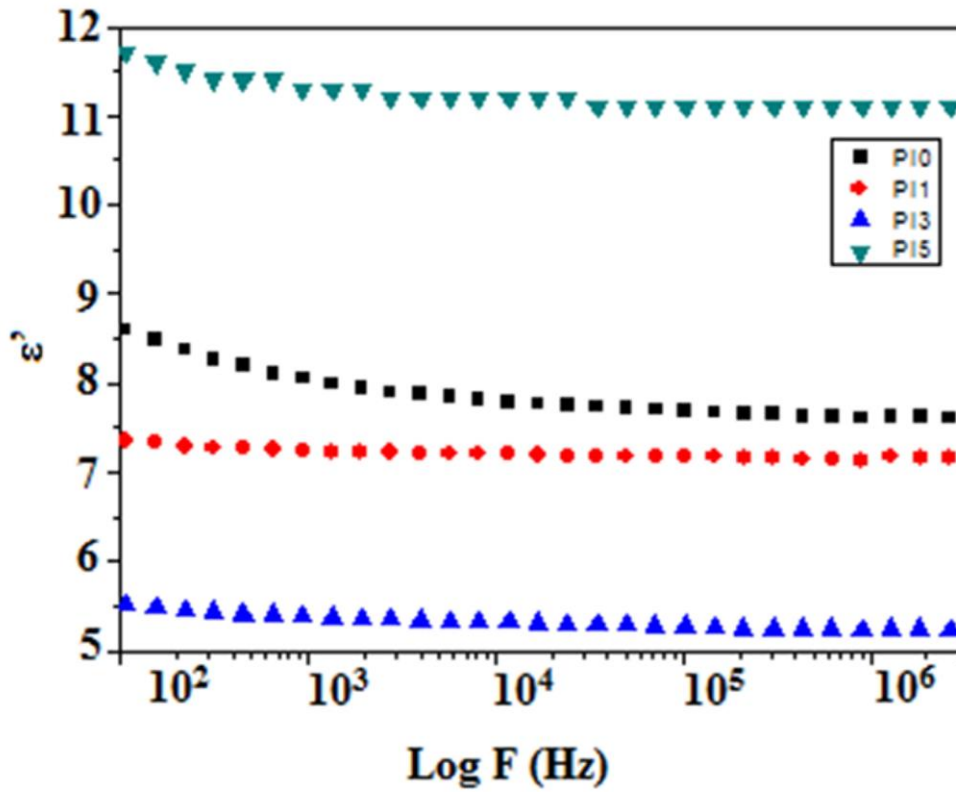
Nanokompozitlerin dielektrik özellikleri aşağıdaki denklem kullanılarak karakterize edilmiştir.

$$\varepsilon' = \frac{C_p}{C_0} \quad (1.1)$$

ve

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \tan \delta \quad (1.2)$$

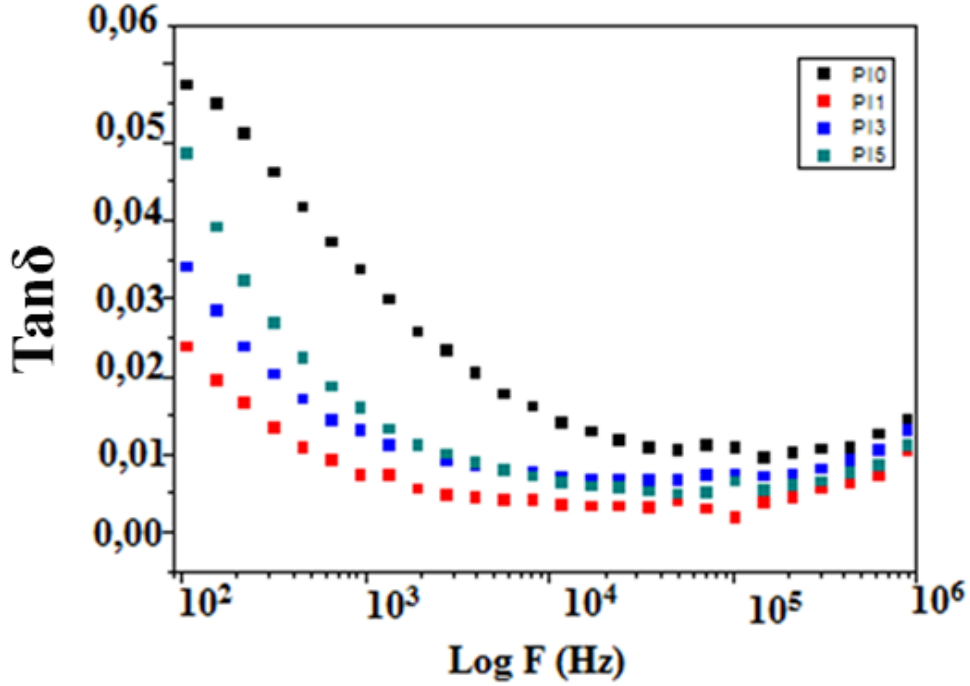
C_0 vakum kapasitansı, C_p kapasitans ve $\tan \delta$ kayıp faktörüdür. Dielektrik özelliğin asıl kısmı (ε') dış alan tarafından bırakılan enerjiyle, hayali kısım ise (dielektrik kaybı) kayıp enerji ile ilgilidir.



Şekil 4.6. Poliimid/POSS nanokompozitlerinin dielektrik geçirgenliğinin frekansa bağımlılığı

Şekil 4.6, PI0 ve nanokompozitlerinin dielektrik geçirgenliğinin, 100 Hz-1 MHz frekansındaki frekans bağımlılığını göstermektedir. POSS içeren poliimid nanokompozitlerin dielektrik geçirgenliği, ölçüm frekansı aralığında çok az frekansa bağımlılık göstermiştir ve tüm eğriler, tüm katkılama konsantrasyonları için neredeyse düzdür. Dielektrik sabiti artan frekansla birlikte biraz azalma göstermiştir [90,91]. Nanokompozitlerin dielektrik geçirgenliği Ölçüm aralığındaki herhangi bir frekansta POSS konsantrasyonlarındaki artışla birlikte azalmaktadır. POSS konsantrasyonun ağırlıkça % 1 olduğu nanokompozitin 100 Hz'deki dielektrik geçirgenliği 7,1, POSS katkısının konsantrasyonu ağırlıkça % 3 olduğu zaman dielektrik geçirgenliği 5,5 ve POSS içermeyen poliimidin dielektrik geçirgenliği 8,6 olarak ölçülmüştür. Dielektrik sabitindeki azalmanın nedeni, yüksek POSS yüklemelerinin neden olabileceği boşluklardır. Mikroelektronik uygulamalar için düşük dielektrik sabitlerine sahip malzemeler istenilen önemli bir özelliktir [90,94]. Literatürde nanokompozitlerde POSS miktarı arttıkça hibrid materyallerin dielektrik sabitinin azaldığını rapor edilmektedir. POSS' un eklenmesiyle dielektrik sabitindeki azalma, POSS un kafes yapısı nedeniyle,

kompozit içindeki polimerik zincirlerin dönme serbestliğinin azalmasından kaynaklanabilir [90,95,96]. Bununla birlikte, POSS konsantrasyonu ağırlıkça % 5 olduğunda, 100 Hz'de dielektrik geçirgenliği (11.7) artmıştır. Bunun nedeni PI5 nanokompozitteki aglomerasyondan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sonuç SEM görüntüleri ile uyumludur.



Şekil 4.7. Poliiimid/POSS nanokompozitlerinin dielektrik kayıp faktörünün frekansa bağımlılığı

PI0 ve POSS içeren poliiimid nanokompozitlerin frekansa karşı dielektrik kaybı (100-106Hz) Şekil 4.7 de gösterilmektedir. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi, artan frekansla birlikte, dielektrik kaybı ilk önce nispeten düşük frekanslarda (<105Hz) yavaşça azalmış ve daha sonra nispeten yüksek frekanslarda artmıştır. Bunun nedeni, dielektrik kaybının, poliiimid kompozit sistemleri içeren POSS'un morfolojisi ile ilgili birincil arayüzey Maxwell – Wagner – Sillars (MWS) gevşemesine bağlanmasıdır [90,97]. Özellikle ağırlıkça % 5 POSS katkılı nanokompozit diğer örnekler göre daha büyük bir kayma teğetine sahiptir. Bu sonuç, özellikle PI5 nanokompozit numuneye bağlı olan polimer bölümleri arasındaki varyasyon nedeniyle serbest alan yük hareketliliğinin sınırlı olduğu şeklinde yorumlanabilir. Başka bir deyişle, iki fazın birleşik arayüzü derecesi, POSS aglomerasyonu nedeniyle tekrar yürürlüğe girerek, örnek PI5'teki dielektrik kaybının

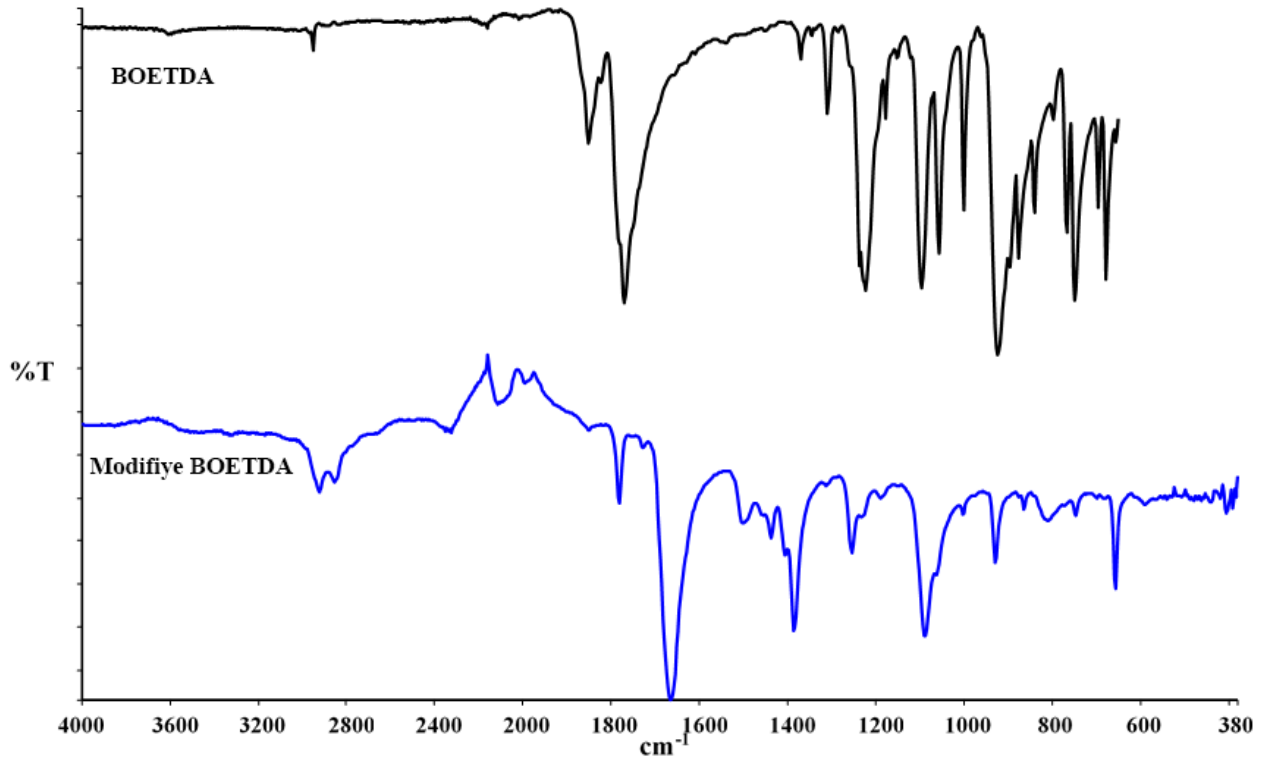
artmasına neden olmaktadır. Ayrıca PI1 ve PI3 numuneleri açısından, PI0 zincirlerinin gevşetilmiş moleküler paketlemesinden kaynaklanan nano alanların PI0'a dahil edilmesiyle küçük ölçekli moleküler mobilitenin genel bir arttırılması, dielektrik kaybında bir azalmaya neden olabileceği düşünülmektedir.

4.2. İkinci Seri Çalışmaya ait Poliamik asit ve Polimidlerin Karakterizasyonu

Tezin bu bölümünde foto-graft tekniği ile dianhidrit bileşiği merkapt-POSS yapısı ile modifiye edilmiş ve sonrasında poliidimid nanokompozitleri termal imidizasyon tekniğiyle elde edilmiştir.

4.2.1. ATR-FTIR spektrumu

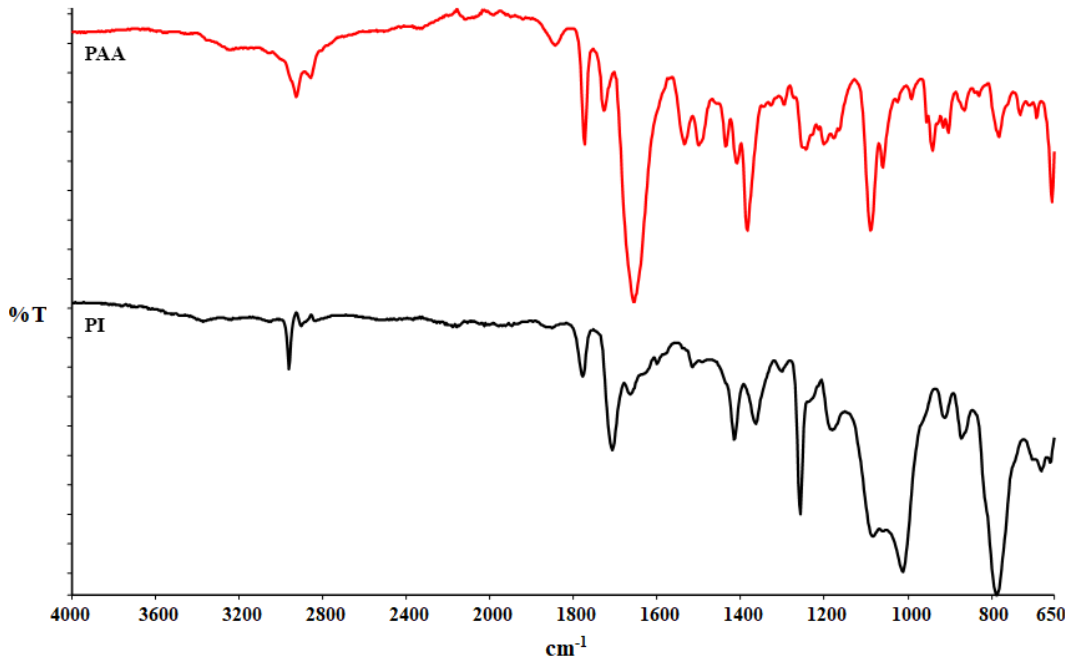
BOETDA fotoreaktörde, HIBP-SH ile UV ışınları altında foto-graftlanarak modifiye edilmiştir. Elde edilen modifiye BOETDA karakterizasyonu ATR-FTIR spektrumunun literatür ile karşılaştırılmasıyla yapılmıştır. Şekil 4.8'de verilen spektrum incelendiğinde; Foto-graftla modifiye edilen BOETDA spektrumunda gözlenen 1770 cm^{-1} 'deki pik dianhidrit karbonil grubuna aittir. Foto-graft işleminin ardından 1644 cm^{-1} 'deki $\text{C}=\text{C}$ bağına ait olan titreşimlerin bulunmaması, HIBP-SH molekülünün BOETDA molekülüne karbon-karbon çift bağları vasıtasıyla graftlandığını göstermektedir.



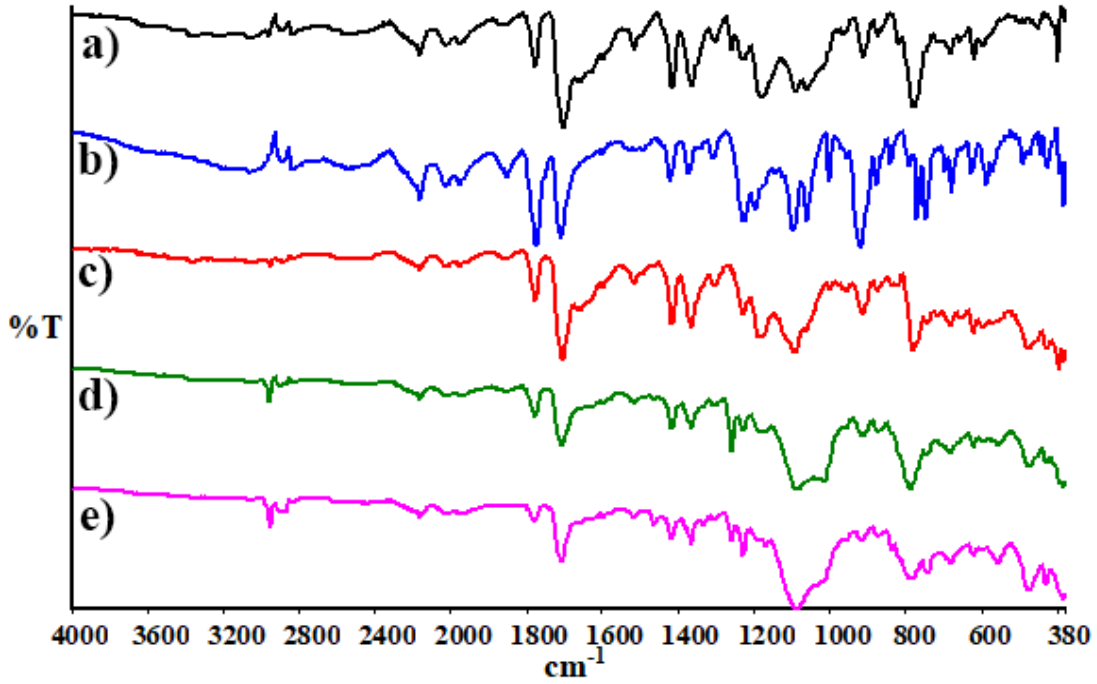
Şekil 4.8. Dianhidrit ve modifiye dianhidritin ATR-FTIR spektrumları

Sentezlenen poliamik asit, poliimid ve hazırlanan POSS/poliimid nanokompozitlerin karakterizasyonu ATR -FTIR spektrumlarının literatür ile karşılaştırılmasıyla yapılmıştır. Şekil 4.9’de verilen spektrum incelendiğinde; PAA’a ait ATR-FTIR spektrumunda 1535 cm^{-1} ‘de gelen band açilamid bağının ($-\text{NHCO}-$) karbonil grubuna aittir. 1530 ‘teki band ise $-\text{N-H}$ eğilmelerine karşılık gelmektedir, sonuçlar literatür ile uyumlu bulunmuştur. [88-90]. Şekil 4.10’da 2.seri poliimid kompozitlere ait ATR-FTIR spektrumları verilmiştir. PI0 örneğinde karakteristik imid bağlarının 1777 cm^{-1} (imid karbonilinin asimetric gerilmesi) , 1702 cm^{-1} (imid karbonilinin simetric gerilmesi, 1364 cm^{-1} (C-N gerilmeleri) ve 776 cm^{-1} (imid halkasındaki karbonil gruplarının eğilmeleri) de geldikleri belirlenmiştir. Ayrıca, PAA spektrumunda görülen, 1535 cm^{-1} ‘te gelen $-\text{NHCO}-$ bandının kaybolması da imidizasyonun başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir.

Kompozitlerin FTIR spektrumları incelendiğinde PI0 örneğindeki titreşim bandlarının yanı sıra 1170 cm^{-1} ’de POSS molekülündeki Si-O-Si titreşim bandının oluştuğunu göstermektedir.



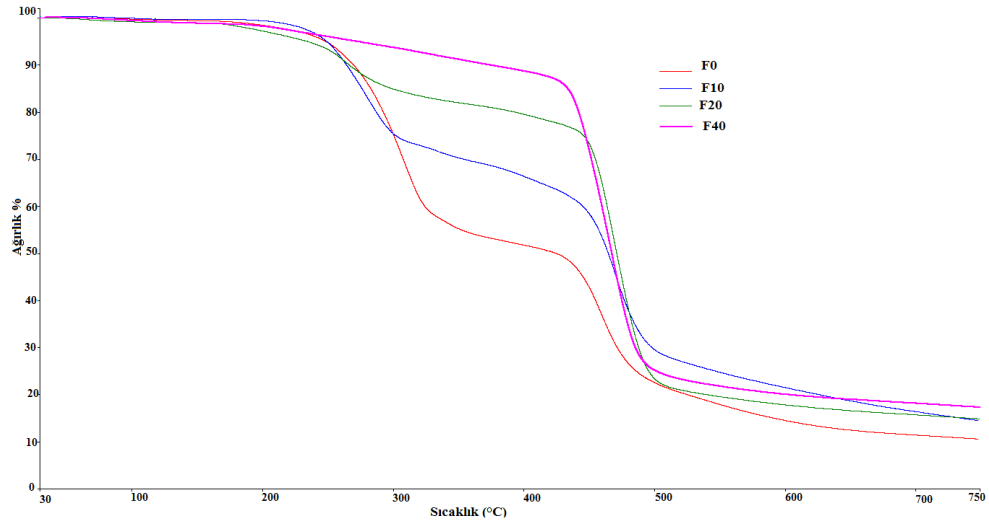
Şekil 4.9. PAA ve PI’e ait ATR-FTIR spektrumları



Şekil 4.10. ATR-FTIR spektrumları a) F0 b) F5 c) F10 d) F20 e) F40

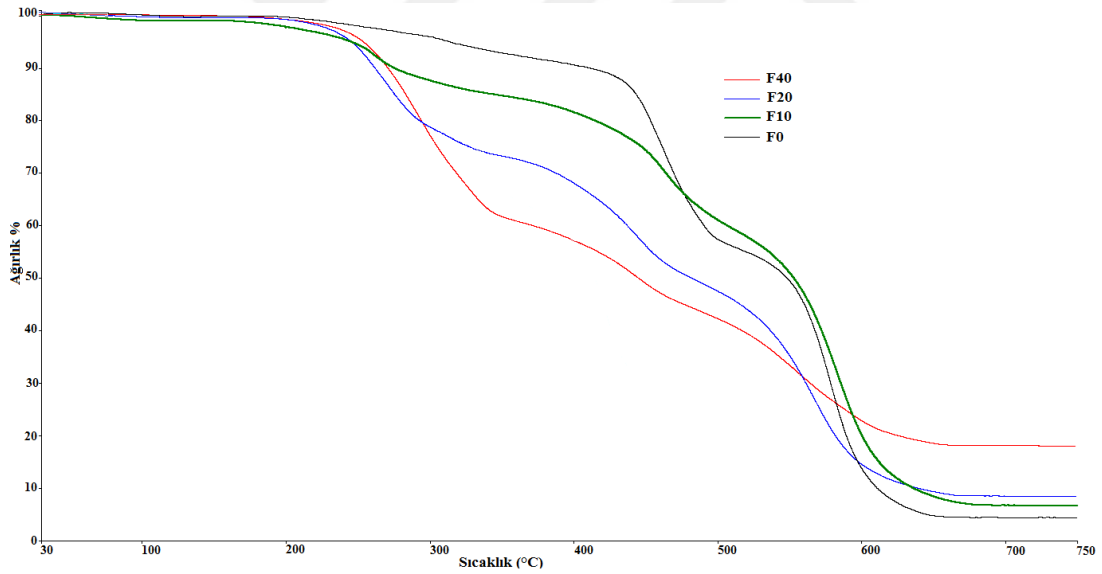
4.2.2. TGA spektrumu

Hazırlanan nanokompozitlerin TGA spektrumları Şekil 4.11.ve 4.12’te verilmiştir. Tablo 4.2. incelendiğinde POSS içeren örneklerin termal dayanımlarının arttıkları görülmüştür. Artan POSS miktarı ile maksimum kütle kaybında azalma olmuştur. Azot atmosferi altında %5’lik kütle kaybının olduğu sıcaklık F5 örneğinde 250°C iken F10 örneğinde 256°C’dir. POSS miktarının artmasıyla T₅ değerlerinde artış meydana getirmiştir. Hava atmosferi altında %5’lik kütle kaybının olduğu sıcaklık F5 örneğinde 248°C iken F10 örneğinde 250°C’dir Burda da POSS miktarının artmasıyla T₅ değerlerinde bir artış meydana getirmiştir.



Şekil 4.11. Poliimid nanokompozitlerin azot atmosferinde çekilen TGA spektrumları

Artan POSS miktarı ile poliimidlerin kül miktarları oldukça artmıştır. Sonuç olarak elde edilen poliimid/POSS nanokompozitlerin termal dayanımları artmıştır.



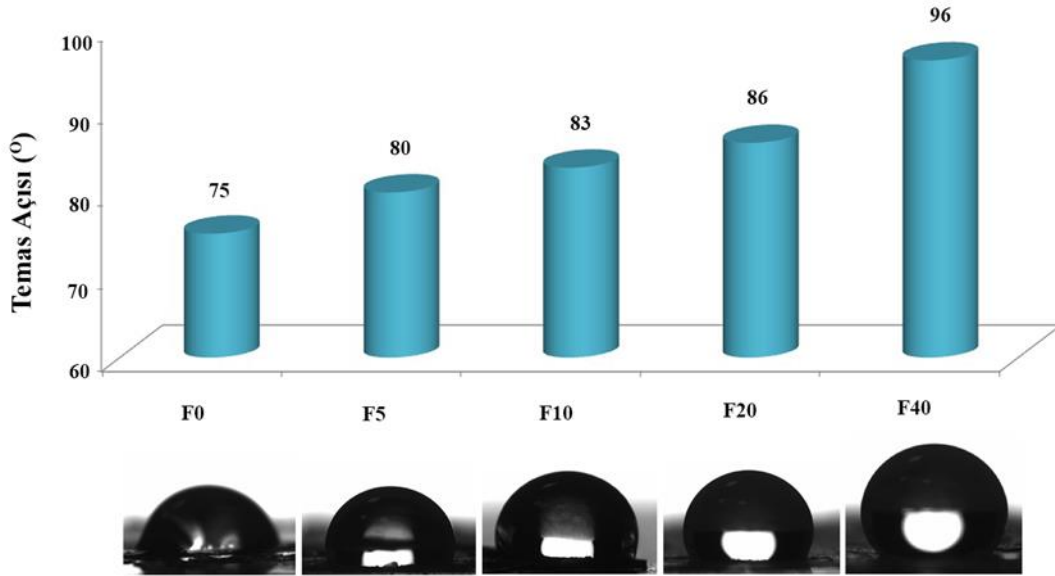
Şekil 4.12. Poliimid nanokompozitlerin hava atmosferinde çekilen TGA spektrumları

Tablo 4.2. Azot ve hava atmosferinde nanokompozitlerin TGA analiz sonuçları

Örnek	Hava			Azot		
	T ₅ (°C)	T _{max} (°C)	Kül (%)	T ₅ (°C)	T _{max} (°C)	Kül (%)
F0	232	412	3	247	535	4
F5	248	439	5	250	538	11
F10	250	441	7	256	544	13
F20	252	453	8	261	550	15
F40	271	455	12	313	552	17

4.2.3. Temas Açısı

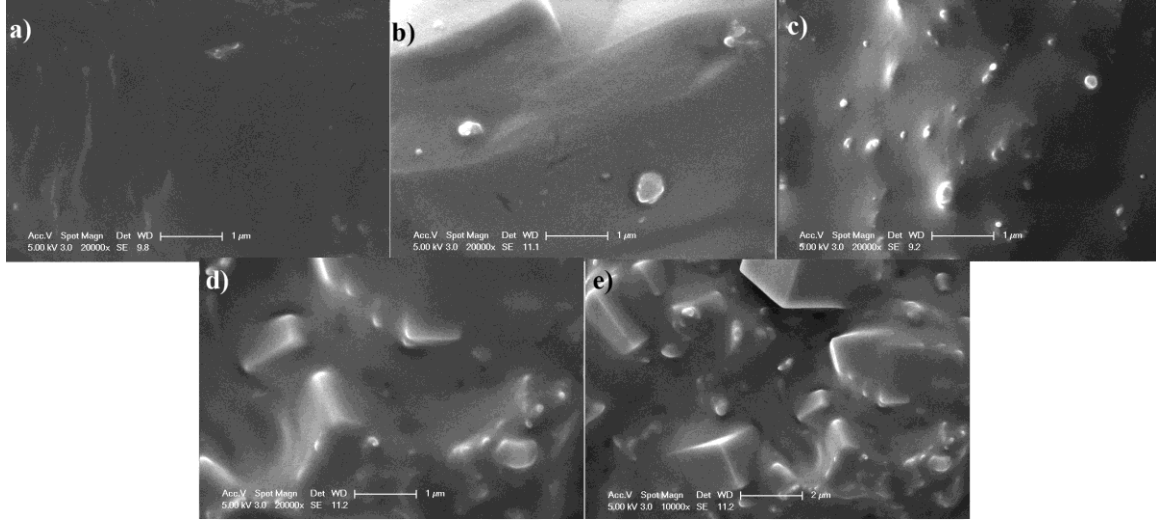
Poliimid/HIBP-SH nanokompozitlerin temas açıları Şekil 4.13’de verilmiştir. POSS içeriği arttıkça poliimid kompozit yapıların temas açısında artış gözlenmektedir. Bunun sebebi POSS molekülünün yüzey pürüzlülüğünü artırarak lotus etkisi ile yüzeyin hidrofobitesini arttırmasından kaynaklanabilir [92,93].



Şekil 4.13. Hazırlanan nanokompozitlerin temas açısı grafiği

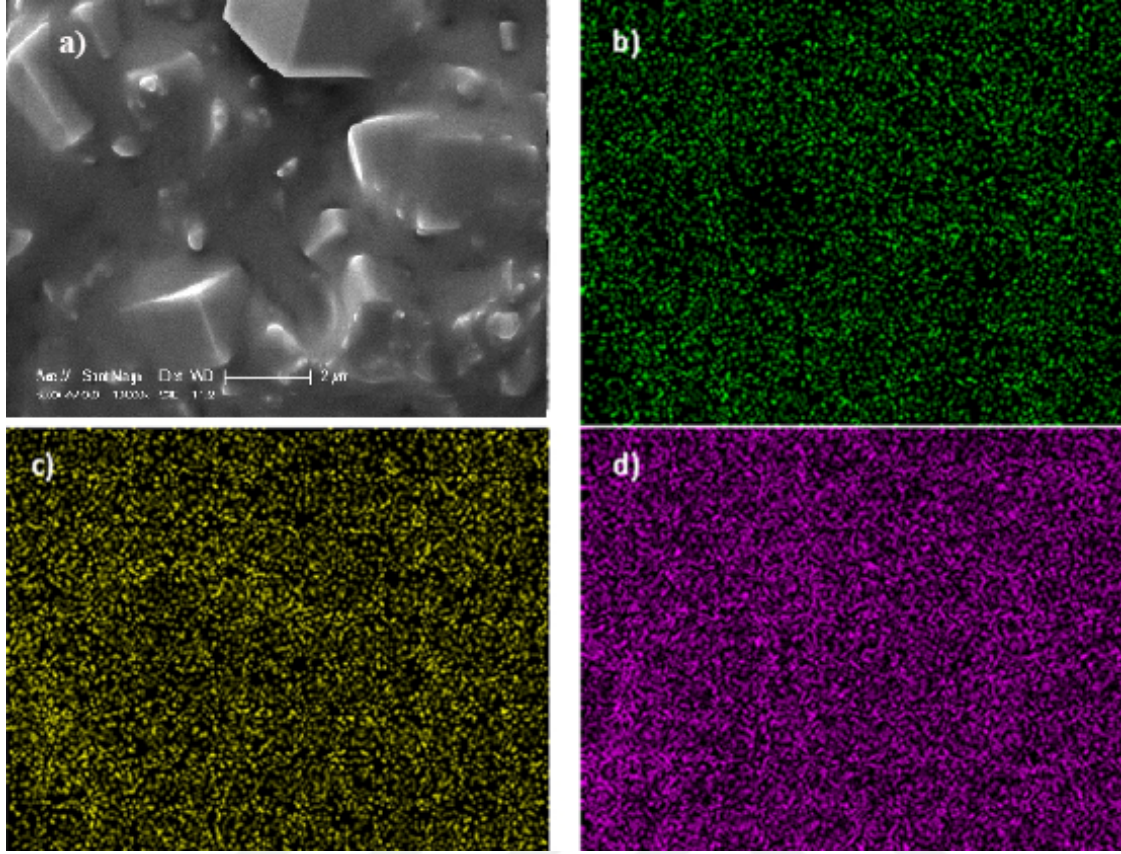
4.2.4. Morfolojik özellikler

Hazırlanan kompozitlerin kırık yüzey morfolojisinin SEM görüntüleri Şekil 4.14’de verilmiştir. POSS içermeyen F0 filminin yüzeyinin homojen, çatlaksız ve düzgün bir yapıda olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.14 a). Şekil 4.14’ de POSS içeren nanokompozitlerin SEM görüntülerinde, kübik POSS yapısının dağılımı görülmektedir. POSS yapısı kompozit matris içerisinde homojen olarak dağılmış ve yüzey pürüzlülüğünü arttırmıştır.



Şekil 4.14. Nanokompozitlere ait SEM fotoğrafları a) F0 2000x b) F5 20000x c) F10 20000x d) F20 20000x ve e) F40 10,000x

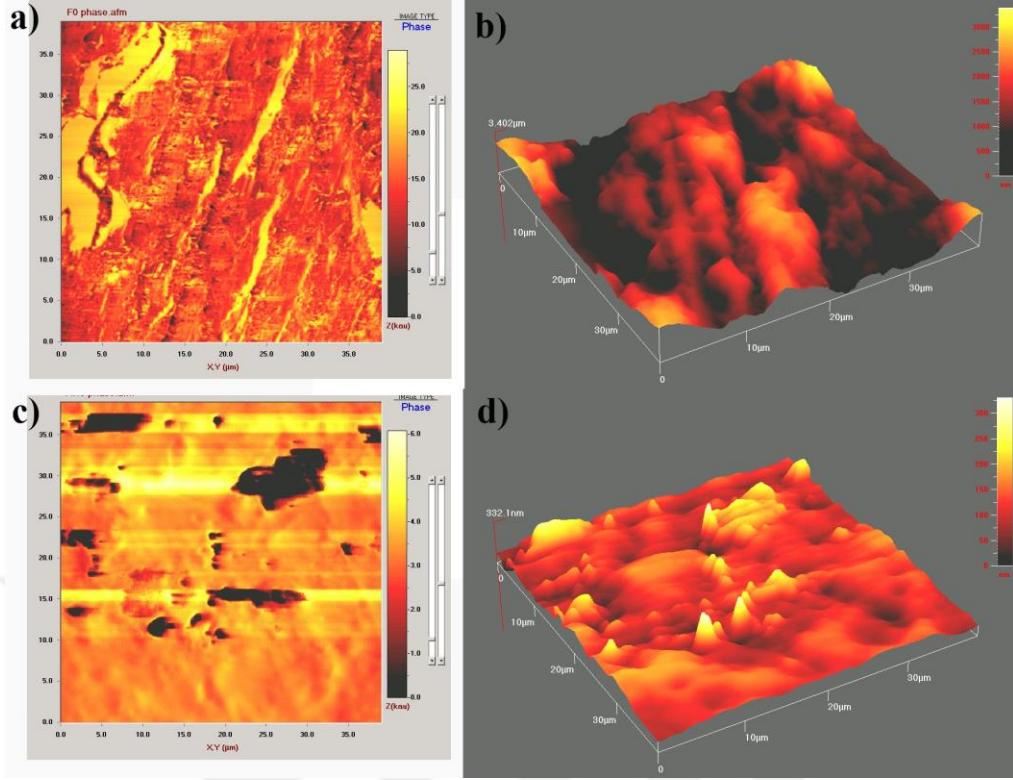
Şekil 4.15’de F40 örneğinin karbon, oksijen ve silisyum atomlarının SEM-EDS haritalama (mapping) görüntüleri gösterilmiştir. POSS yapısının homojen bir şekilde kompozit içerisinde dağılmış olduğu görülmektedir.



Şekil. 4.15. F40 örneğine ait SEM-EDS elementel mapping a) SEM fotoğrafı b) Karbon c) Oksijen ve d) Silisyum

4.2.5. Yüzey profilleri

Şekil 4.16’da F0 ve F40 örneklerinin AFM görüntüleri gösterilmiştir. F40 örneğinin 2 boyutlu AFM görüntülerinden görülebileceği gibi, kompozitin yüzeyi homojendir. Bu nedenle AFM görüntüleri SEM sonuçlarını da desteklemiştir. Üç boyutlu AFM görüntülerinden F0 ve F40 örneklerinin (RMS) pürüzlülüğü ve ortalama yükseklikleri de çalışılmıştır. RMS sonuçları F0 örneği için 588 nm; F40 örneği için 40 nm olarak bulunmuştur. F0 örneğinin ortalama yüksekliği 1,350 μm F40 örneği için ortalama yüksekliği 120 nm olarak ölçülmüştür. Dolayısıyla, POSS kompozit içerisinde homojen olarak dağıldığı söylenebilir.



Şekil 4.16. Örneklerin AFM görüntüleri a) F0 örneğinin 2-boyutlu resmi b) F0 örneğinin 3-boyutlu resmi c) F40 örneğinin 2-boyutlu resmi d) F40 örneğinin 3-boyutlu resmi

5. SONUÇLAR

Günümüz teknolojisi üstün performanslı çok fonksiyonlu malzemelere ihtiyaç duymaktadır. Bu tez çalışması kapsamında POSS/poliimid nanokompozitlerin hazırlanması amaçlanmış ve bu amaç doğrultusunda iki ayrı çalışma kapsamında, farklı türde POSS ve poliimid yapısı içeren nanokompozit poliimid yapıları hazırlanmıştır.

Birinci çalışmada amino-POSS amik asit aşamasında reaksiyona katılarak POSS yapısının poliimid yapısına kovalent olarak bağlanması sağlanmış ve böylece poliimid/AHIP nanokompozitleri hazırlanmıştır. Farklı oranlarda (%0-%5) amino POSS içeren nanokompozitlerin termal, yapısal, morfolojik ve dielektrik özellikleri incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre; poliamik asit ve poliimid sentezi başarıyla gerçekleştirilmiş ve belirli bir orana kadar POSS ilavesi poliimidlerin termal kararlılıklarını oldukça iyileştirmiştir. Optimum değer üzerinde POSS ilave edilmesi durumunda oluşan aglomerasyonlar nedeniyle poliimidlerin dielektrik özellikleri farklılık göstermiştir.

Sonuç olarak sentezlenen kompozitlerin düşük dielektrik değerleri sebebiyle ileri çalışmalar ve mikroelektronik uygulamalar için umut vericidir.

İkinci çalışmada literatürde bulunmayan merkaptto POSS yapısı dianhidritle fotograflama tekniği ile modifiye edilerek, poliimid yapısına kovalent olarak bağlanmış ve böylece poliimid/POSS nanokompozitleri hazırlanmıştır. Sentezlenen modifiye dianhidrit ve bu bileşikten sentezlenen poliimidler tamamen yeni, daha önceden sentezlenmemiş, literatüre bizim tarafımızdan kazandırılmış organik yapılardır.

Farklı oranlarda (%0- %40) modifiye POSS içeren nanokompozitlerin termal özellikleri, yapısal özellikleri, morfolojik özellikleri ve yüzey özellikleri incelenmiştir. Nanokompozitlerin termal özelliklerinin, önemli ölçüde iyileştiği görülmüştür. Bunlara ek olarak nanokompozitlerin yüzey hidrofobikliği artan pürüzlülüğün bir sonucu olarak artmış buda temas açısını arttırmıştır.

Kullanılan monomerlerin aromatik yapıda olmasından dolayı elde edilen poliimid filmler sert ve kırılkan yapıdadır. Bu yüzden çekme-kopma testleri yapılamamıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Shaoyun Fu, Zheng Sun, Pei Huang, Yuanqing Li and Ning Hu (2019) Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. *Nano Materials Science*, 1, 2-30.
- [2] Joel Fawaz and Vikas Mittal (2014) *Synthesis Techniques for Polymer Nanocomposites*, First Edition, Wiley-VCH ed. Weinheim, Germany.
- [3] Joseph H. Koo (2006) *Polymer Nanocomposites Processing, Characterization and Applications* The McGraw-Hill Companies, Newyork, United States of America.
- [4] Jeffrey George and Hatsuo Ishida (2018) A review on the very high nanofiller-content nanocomposites: Their preparation methods and properties with high aspect ratio fillers. *Progress in Polymer Science*, 86, 1-39.
- [5] Alexander Liberman, Natalie Mendez, William C. Trogler, Andrew C. Kummel (2014) Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine. *Surface Science Reports* 69, 132–158.
- [6] Sakallıoğlu H. (2013) Manyetik Nanopartiküller Üzerine Desteklenmiş Schiff Bazı Türevi Metal Komplekslerinin Sentezleri ve Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- [7] Akbarzadeh, A., Samiei, M. and Davaran, S. (2012) Magnetic nanoparticles: preparation, physical, properties, and applications in biomedicine. *Nanoscale Research Letters*, 7, 144-157.
- [8] Noyan, H. (2007) Sütunlanmış Killerin Hazırlanması ve Bazı Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.
- [9] Vaccari, A. (1998) Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Cataysis Today*, 41, 53-71.
- [10] <http://www.mrsec.wisc.edu/Edetc/pmk/thums/montmorillonite>, 2006.
- [11] www.gly.uga.edu/schroeder/geol6550/CM06.html, 2006.
- [12] Menezes B.R.C., Rodrigues, K.F., Fonseca, B.C.S., Ribas, R.G., Montanheiro, T.L.A., and Thim, G.P. (2019) Recent advances in the use of carbon nanotubes as smart biomaterials. *J. Mater. Chem. B*, 7, 1343-1360.
- [13] Rahman, G., Najaf, Z., Mehmood, A., Bilal S., Shah, A.H.A., Mian, S.A. and Ali, G. (2019) An Overview of the Recent Progress in the Synthesis and Applications of Carbon Nanotubes. *Journal of Carbon Research*, 5, 3-34.
- [14] Liu, Y. (2005) *Chemistry of Novel Nanoscale Carbon Materials: Nanodiamond and*

Carbon Nano-Onions, PhD Thesis, Rice University, Houston, Texas.

- [15] Çiğil, A.B. (2017) Akrilat Esaslı Yarı İletken Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- [16] Sattler, K.D. (2016) Carbon Nanomaterials Sourcebook. CRC Press, Taylor & Francis Group, CRC Press is an imprint of the Taylor & Francis Group, an informa business Boca Raton.
- [17] Mickelson, E.T., Huffman, C.B., Rinzler, A.G., Smalley, R.E., Hauge, R.H., Margrave, J.L. (1998) Fluorination of Single-Wall Carbon Nanotubes. Chemical Physics Letters, 296(1-2), 188-194.
- [18] Üstündağ, C.B. (2011) Karbon Nano Tüp Takviyeli Biyoaktif Seramik Tozlarının Sentezi, Karakterizasyonu Ve Ti-6Al-4v Alaşımı Üzerine Kaplanması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [19] Shenderova, O.A., Zhirnov, V.V., Brenner, D.W. (2002) Carbon Nanostructures. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 27(3-4), 227-356.
- [20] Kuvılcım, N. (2008) Hibrid Poliamid Nanokompozitlerin POSS Temelli Nanomalzemeler ile Hazırlanması ve Fizikokimyasal Tanımlanması. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, Malatya.
- [21] Li, G., Wang, L., Ni, H. and Pittman, C.U. (2001) Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, 11(3), 123-154.
- [22] Wu, J. and Mather, P.T. (2009) POSS Polymers: Physical Properties and Biomaterials Applications. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 49, 25–63.
- [23] Zhou, H., Ye, Q and Xu, J. (2017) Polyhedral oligomeric silsesquioxane-based hybrid materials and their applications. Materials Chemistry Frontiers, 1, 212-230.
- [24] Zhao, J., Fu, Y. and Liu, S. (2008) Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Modified Thermoplastic and Thermosetting Nanocomposites: A Review. Polymers & Polymer Composites, 16(8), 483-500.
- [25] Scott, D.W. (1946) Thermal Rearrangement of Branched-Chain Methylpolysiloxanes. J. Am. Chem. Soc., 68 (3), 356-358.
- [26] Brown, J.F. and Vogt, L.H. (1965) The Polycondensation of Cyclohexylsilanetriol. Journal of the American Chemical Society, 87(19), 4313-4317.
- [27] Mohamed, M.G. and Kuo, S.W. (2016) Polybenzoxazine/Polyhedral Oligomeric

- Silsesquioxane (POSS) Nanocomposites. *Polymers*, 8, 225-245.
- [28] Pellice, S. A. Fasce, D. P. And Williams, R. J. J. (2003) Properties of Epoxy Networks Derived from the Reaction of Diglycidyl Ether of Bisphenol A with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes Bearing OH-Functionalized Organic Substituents. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 41, 1451–1461.
- [29] Philips, S. H., Gonzalez, R. I., Chaffee, K. P., Haddad, T. S., Hoflund, G. B., Hsiao, B. S., Fu, B. X. (2000) Molecularly Reinforced Polymers. *SAMPE*, 45.
- [30] Huang, J.C., He, C.B., Xiao, Y., Mya, K.Y., Dai, J. And Siow, Y.P. (2003) Polyimide/POSS nanocomposites: interfacial interaction, thermal properties and mechanical properties. *Polymer* 44, 4491–4499.
- [31] Fu, B.X., Namani, M. and Lee, A. (2003) Influence of phenyl-trisilanol polyhedral silsesquioxane on properties of epoxy network glasses. *Polymer* 44, 7739–7747.
- [32] Lichtenhan, J.D., Otonari, Y.A. and Cam, M.J. (1995) Linear Hybrid Polymer Building Blocks: Methacrylate-Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Monomers and Polymers. *Macromolecules*, 28, 8435-8437.
- [33] Haddad, T.S. and Lichtenhan, J.D. (1996) Hybrid Organic-Inorganic Thermoplastics: Styryl-Based Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Polymers. *Macromolecules*, 29, 7302-7304.
- [34] Bharadwaja, R.K., Berry, R.J., and Farmer, B.L. (2000) Molecular dynamics simulation study of norbornene–POSS polymers. *Polymer* 41, 7209–7221.
- [35] Tsuchida, A., Bolln, C., Sernetz, F.G., Frey, H., and Mülhaupt, R. (1997) Ethene and Propene Copolymers Containing Silsesquioxane Side Groups. *Macromolecules*, 30, 2818-2824.
- [36] Lee, A., and Lichtenhan, J.D. (1998) Viscoelastic Responses of Polyhedral Oligosilsesquioxane Reinforced Epoxy Systems. *Macromolecules*, 31, 4970-4974.
- [37] Lin, Y. and Song, M. (2018) Effect of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanoparticles on Thermal Decomposition of Cyanate Ester Resin. *Reactive and Functional Polymers*, 129, 58-73.
- [38] Ayandele, E., Sarkar, B., and Alexandridis, P. (2012) Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Containing Polymer Nanocomposites. *Nanomaterials*, 2, 445-475.
- [39] Berthier D., Deffarges, M.P., Berton, N., Venin, M., Lacroix, F., Schmaltz, B., Tendron, Y., Pestel, E., Van, F.T., and Méo, S. (2018) POSS Nanofiller-Induced Enhancement of

- the Thermomechanical Properties in a Fluoroelastomer Terpolymer. *Materials*, 11, 1358-1375.
- [40] Rybinski, P., Syrek, B., Bradło, D., and Zukowski, W. (2018) Effect of POSS Particles and Synergism Action of POSS and Poly-(Melamine Phosphate) on the Thermal Properties and Flame Retardance of Silicone Rubber Composites. *Materials*, 11, 1298-1317.
- [41] Song, X., Zhang, X., Li, T., Li, Z., and Chi, H. (2019) Mechanically Robust Hybrid POSS Thermoplastic Polyurethanes with Enhanced Surface Hydrophobicity. *Polymers*, 11, 373-387.
- [42] Çakmakçı, E. (2013) Yeni Yüksek Performanslı Poliimidlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- [43] Hergenrother, P.M., (2003) The Use, Design, Synthesis, and Properties of High Performance/High Temperature Polymers: An Overview. *High Performance Polymers*, 15, 3-45.
- [44] Shah, S. (2008) Solution Processible Aromatic Polyimides Via Diels Alder Precursor. MSc Thesis, University Of Mumbai Master of Science in Industrial Chemistry in the Department of Chemistry, Florida, USA.
- [45] Rogert, M.T., Renshaw, R.R. (1908) 4-Amino-o-phthalic Acid and Some of its Derivatives. *Journal of American Chemical Society*, 30(7), 1135-1144.
- [46] Edwards, W.M. Robinson, I.M. (1955) Polyimides of pyromellitic acid. US Patent 2 710 853, June 14.
- [47] Wirth, J.G., Heath, D.R. (1974) Process For Making Polyetherimides. US Patents 3 787 364, Jan 22.
- [48] Mathews, A.S., Kim, I., Ha, C. (2007) Synthesis, Characterization, and Properties of Fully Aliphatic Polyimides and Their Derivatives for Microelectronics and Optoelectronics Applications. *Macromolecular Research*, 15(2), 114-128.
- [49] Bessonov, M.I., Koton, M.M., Kudryavtsev, V.V., Laius, L.A. (1987) Polyimides: Thermally Stable Polymers, 2nd Edition, Plenum, New York, USA.
- [50] Zhuang, H. (1998) Synthesis and Characterization Of Aryl Phosphineoxide Containing Thermoplastic Polyimides and thermosetting Polyimides With Controlled Reactivity. PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA.
- [51] Dunson, L.D. (2000) Synthesis and Characterization of Thermosetting Polyimide

- Oligomers for Microelectronics Packaging. PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA.
- [52] Harris, F.W. (1990) Polyimides, Wilson, D., Stenzenberger, H.D., Hergenrother, P. M. Editors.; Blackie & Son Ltd., Glasgow and London, England.
 - [53] Gündüz, N. (2001) Synthesis and Characterization at Sulfonated Polyimides as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells. PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA.
 - [54] McGrath, J.E. (1992) Polymers, Synthesis, Encyclopedia of Physical Science and Technology, Volume 13; Academic Press Inc., San Diego, USA.
 - [55] Kızılkaya, C. (2010) Fosfin Oksit İçeren Yeni Poliimid Silika Hibrit Malzemelerin Gaz Ayırma Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
 - [56] Frost, L.W., Kesse, I. (1964) Spontaneous degradation of aromatic polypromellitic acids. Journal of Applied Polymer Science, 8, 1039-1051.
 - [57] Ghosh, M.K., Mittal, K.L. (1996) Polyimides, Fundamentals and Applications, Marcel Dekker, New York, USA.
 - [58] Nguyen, T.L.T. (2004), Synthesis and Characterization of The Precursor of Photosensitive Polyimide Based On Pyromellitic Dianhydride (Pmda), 4,4-Oxydianiline (Oda) And 2-Hydroxyethyl Methacrylate. Graduation Thesis. Vietnam National University, Ho Chi Minh, Vietnam.
 - [59] Çakır, M. (2006) Fosfin Oksit İçeren Yeni Polimerlerin Sentezi ve Membran Uygulamaları. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
 - [60] Brekner, M.J., Feger, C. (1987) Curing studies of a polyimide precursor. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 25, 2005-2020.
 - [61] Ratta, V. (1999) Morphology, Crystallization, Thermal Stability and Adhesive Properties of Novel High Performance Semicrystalline Polyimides. PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA.
 - [62] Ohya, H., Kudryavtsev, V.V., Semenova, S.I. (1996) Polyimide Membranes, Applications, Fabrications and Properties, Gordon and Breach Publishers, Tokyo, Japan.
 - [63] Snyder, R. W., Thomson, B., Bartges, B., Czerniowski, D., Painter, P. C. (1989) FTIR studies of polyimides: thermal curing. Macromolecules, 22, 4166-4172.

- [64] Hsu, S.L.C., Naiini, A., Weber, W.D., Blakeney, A.J. (1998) Chemical imidization reagent for polyimide synthesis. US Patents 5 789 524, Aug 4.
- [65] Güçlü, H. (1996) Aromatik Poliimid ve Poliamidler. Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [66] Yoshida, S., Hay, A. S. (1997) Polyimides Containing a Quinazolinone Moiety. *Macromolecules*, 30, 5979-5985.
- [67] Yeganeh, H., Tamami, B., Ghazi, I. (2002) Synthesis and properties of novel diisocyanate based optically active polyimides. *European Polymer Journal*, 38, 2179-2185.
- [68] Oishi, Y., Ishida, M., Kakimoto, M.A., Imai, Y., Kurosaki, Y. (1992) Preparation and properties of novel soluble aromatic polyimides from 4,4'-diaminotriphenylamine and aromatic tetracarboxylic dianhydrides. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 30(6), 1027-1035.
- [69] McGrath, J.E., Mecham, S.J. (2003) Method for making polyimide. US Patents 6 569 984, May 27.
- [70] Liaw, D.J., Wang, K.L., Huang, Y.C., Lee, K.R., Lai, J.Y., Ha, C.S. (2012) Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 37, 907-974.
- [71] Fang, J., Tanaka, K., Kita, H., Okamoto, K.I. (2000) Synthesis of Thianthrene-5, 5, 10, 10-Tetraoxide-Containing Polyimides via Yamazaki-Higashi Phosphorylation Method and Their Pervaporation Properties to Aromatic/Nonaromatic Hydrocarbon Mixtures. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38, 895-906.
- [72] Kim, T.D., Lee, K.S., Lee, G.U., Kim, O.K. (2000) Synthesis and characterization of a novel polyimide-based second-order nonlinear optical material. *Polymer*, 41, 5237-5245.
- [73] Wang, S. (2000) Phosphorus Containing Polymers, Their Blends, and Hybrid Nanocomposites with Poly(Hydroxy Ether), Metal Chlorides, and Silica Colloids. PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA.
- [74] Bender, T.P., Wang, Z.Y. (2000) Synthesis of polyimides and segmented block copolyimides by transimidization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38(21), 3991-3996.
- [75] Laycock, B.G., Hawthorne, D.G., Hodgkin, J.H., Morton, T.C. (2001) Aqueous polyimide process. US Patents 6 333 391, Dec 25.

- [76] Adhikari, R., Dao, B., Hodgkin, J., Mardel, J. (2011) Synthesis, structures and membrane properties of siloxane-imide co-polymers produced by aqueous polymerization. *European Polymer Journal*, 47, 1328–1337.
- [77] Yang, J., Lee, M.H. (2004) A Water-Soluble Polyimide Precursor: Synthesis and Characterization of Poly(amic acid) Salt. *Macromolecular Research*, 12(3), 263-268.
- [78] Jou, J.H., Chenc, C.L., Iou, E.C., Yang, A.C.M. (1996) Characterization of Vapor Deposition Polymerized Polyimide Thin Films. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 34,2239-2246.
- [79] Yeganeh, H., Tamami, B., Ghazi, I. (2004) A novel direct method for preparation of aromatic polyimides via microwave-assisted polycondensation of aromatic dianhydrides and diisocyanates. *European Polymer Journal*, 40, 2059–2064.
- [80] Hasanain, F., Wang, Z.Y. (2008) New one-step synthesis of polyimides in salicylic acid. *Polymer*, 49, 831-835.
- [81] Jin, L., Zhang, Q., Xu, Y., Xia, Q., Chen, D. (2009) Homogenous one-pot synthesis of polyimides in polyphosphoric acid. *European Polymer Journal*, 45, 2805–2811.
- [82] Mison, P., Sillion, B. (1999) Thermosetting Oligomers Containing Maleimides and Nadimides End-Groups. *Advances in Polymer Science*, Vol.140, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany.
- [83] Gaina, C., Gaina, V. (2006) Modified of Polyaminobismaleimide Resins with 2-phenoxypropyleneoxide. *Chemical Bulletin of POLITEHNICA University of Timisoara* 51(65), 1-2.
- [84] Köytepe, S. (2000) Poliimid-Kil Hibrit materyallerin sentezi ve Fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, Türkiye.
- [85] <https://www.3dxttech.com/4mil-extra-thick-polyimide-tape-sheets-5-packs/> (06.10.2019)
- [86] Scola, D.A.(2001) Polyimide Resins, *ASM Handbook Volume 21 Composites*, ASM International, Inc., USA.
- [87] Blinova, N.V., Svec, F. (2012) Functionalized Polyaniline-Based Composite Membranes with Vastly Improved Performance for Separation of Carbon Dioxide from Methane. *Journal of Membrane Science*, 423-424, 514-521.
- [88] Çakmakçı, E., and Güngör, A. (2013) A. Preparation and Characterization of Flame Retardant and Proton Conducting Boron Phosphate/ polyimide Composites. *Polym Degrad Stabil.* 2013, 98, 927–933.
- [89] Hariharan, R., Bhuvana, S., Malbi, M. A., Sarojadevi, M. (2004) Synthesis and Characterization of Polyimides Containing Pyridine Moiety. *J. Appl. Polym. Sci.*, 93,

1846–1853.

- [90] Birtane, H., Esmer, K., Madakbaş, S., and Kahraman, M. V. (2019) Structural and dielectric properties of POSS reinforced polyimide nanocomposites. *Journal Of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 56(3), 245–252.
- [91] Song, G., Li, X., Jiang, Q., Mu, J., and Jiang, Z. (2015) A Novel Structural Polyimide Material with Synergistic Phosphorus and POSS for Atomic Oxygen R Resistance. *RSC Adv.*, 5, 11980–11988.
- [92] Liu, N., Wei, K., Wang, L., and Zheng, S. (2016) Organic–Inorganic Polyimides with Double Decker Silsesquioxane in the Main Chains. *Polym. Chem.*, 7, 1158–1167.
- [93] Liu, H., and Jeng, S. (2013) Liquid Crystal Alignment by Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)–Polyimidenanocomposites. *Opt Mater*, 35, 1418 –1421.
- [94] Luo, A. F., Jiang, X. S., Lin, H., Yin, J. (2011) Thiol-ene" Photo-Cured Hybrid Materials Based on POSS and Renewable Vegetable Oil. *J. Mater. Chem.*, 21, 12753–12760.
- [95] Lee, Y., Huang, J., Kuo, S., Lu, J., and Chang, F. (2005) Polyimide and Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites for Lowdielectric Applications. *Polym.*, 46, 173–181.
- [96] Sadhasivam, B., Muthusamy, S. (2016) Thermal and Dielectric Properties of Newly Developed L-tryptophan-based Optically Active Polyimide and Its POSS Nanocomposites. *Des Monomers Polym.*, 19, 236–247.
- [97] Chen, M., Yin, J., Jin, R., Yao, L., Su, B., and Lei, Q.(2015) Dielectric and Mechanical Properties and Thermal Stability of Polyimide-graphene Oxide Composite Films. *Thin Solid Films*, 584, 232–237.

ÖZGEÇMİŞ

HATİCE BİRTANE

E-Posta Adresi : hatice.ceylan@marmara.edu.tr

Öğrenim Bilgisi

Doktora

Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi/Kimya Bölümü/Organik Kimya Anabilim Dalı

Tez Adı: Yeni Poliimid Esaslı Nanofiber Yapıların Hazırlanması, Karakterizasyonu, Termal ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

2012 -

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Memet Vezir Kahraman

Yüksek Lisans

Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi/Kimya Bölümü/Anorganik Kimya Anabilim Dalı

Tez adı: Bazı Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

2009-2012

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Esra Hacer KAKI

Lisans

Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi/Kimya Bölümü

2003-2007

Görevler:

Araştırma Görevlisi: Marmara Üniversitesi/Fen-Edebiyat Fakültesi/Kimya Bölümü/Kimya

2009-devam ediyor

Projelerde Yaptığı Görevler:

1. Yeni Poliimid Esaslı Nanofiber Yapıların Hazırlanması, Karakterizasyonu, Termal ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı, 12/11/2014 (Devam Ediyor) (ULUSAL)
2. Esnek Poliimid yapıların hazırlanması, karakterizasyonu ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı, 11/06/2018 (Devam Ediyor) (ULUSAL)

Eserler

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

1. Birtane Hatice, Beyler Çiğil Aslı, Çakmakçı Emrah, Kahraman Memet Vezir (2017). Thermally Stable Phosphonium Organoclay-Reinforced Polyimide Nanocomposites. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 56(4), 443-452. Doi: 10.1080/03602559.2016.1233258 (Yayın No: 3135219)
2. Birtane Hatice, Esmer Kadir, Madakbaş Seyfullah, Kahraman Memet Vezir (2019). Structural and dielectric properties of POSS reinforced polyimide nanocomposites. Journal of Macromolecular Science, Part A 56 (3), 245-252.
3. Beyler Çiğil Aslı, Arman Kandırmaz Emine, Birtane Hatice, Kahraman Memet Vezir (2019). Thermal, optical and electrical properties of UV-curing screen-printed glass substrates. Polymer Bulletin 76 (9), 4355-4368.

Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

1. Beyler Çiğil Aslı, Arman Kandırmaz Emine, Birtane Hatice, Kahraman Memet Vezir (2019). Yüksek Hidrofilik Polietilen İmin Kaplamaların Hazırlanması Ve Karakterizasyonu. Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi 7 (3), 973-984.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında (proceedings) basılan bildiriler :

1. Birtane Hatice, Beyler Çiğil Aslı, Arman Kandırmaz Emine, Kahraman Memet Vezir, "Thermal and Electrical Properties of Surface Modified Polyaniline- Polyimide Composite Printed on with Screen Printing", 2. International Printing Technologies symposium Printistanbul2017, 2017.
2. Beyler Çiğil Aslı, Arman Kandırmaz Emine, Birtane Hatice, Kahraman Memet Vezir, "Electrical And Optical Properties Of New Surface Modified Polyaniline Hybrid Composite Printed With Screen Printing", Printistanbul2017, 2017.
3. Birtane Hatice, Beyler Çiğil Aslı, Arman Kandırmaz Emine, Kahraman Memet Vezir, "UV ile kürlenene flekso mürekkeplerinde kullanılacak boyar madde sentezi ve basılabilirlik özelliklerinin incelenmesi", 6th International Printing Technologies symposium, İstanbul, 2019.
4. Beyler Çiğil Aslı, Arman Kandırmaz Emine, Birtane Hatice, Kahraman Memet Vezir, "Allil Modifiye 2-naftol Boyar Maddesi Sentezi ve UV ile Kürlenene Flekso Mürekkeplerinde Kullanımı", 6th International Printing Technologies Symposium, İstanbul, 2019.

5. Beyler Çiğil Aslı, Arman Kandırmaz Emine, Birtane Hatice, Kahraman Memet Vezir, "p-Dimetil Aminoazobenzen'in Allilglisidil Eter ile verdiği Bileşiklerin Flekso Mürekkeplerinde Kullanımının İncelenmesi", 6th International Printing Technologies Symposium, İstanbul, 2019.
6. Beyler Çiğil Aslı, Arman Kandırmaz Emine, Birtane Hatice, Kahraman Memet Vezir,, "Preparation and characterization of highly hydrophilic polyethyleneimine coatings", International Congress on New Trends in Science, Engineering and Technology, 2018.
7. Arman Kandırmaz Emine, Beyler Çiğil Aslı, Birtane Hatice, "PEG-PPG-PEG ABA Type Block Polymer Synthesis and Use in Lavender Oil Capsulation", International congress on new trends in Science, Engineering and technology, Roma, 2018
8. Madakbaş Seyfullah, Birtane Hatice, Kahraman Memet Vezir, "Thermal Properties of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes/Polyimide Nanocomposite", ICGMCME 2018 20th International Conference on Green Materials Chemistry and Materials Engineering, Roma, 2018.
9. Birtane Hatice, Beyler Çiğil Aslı, Arman Kandırmaz Emine, Kahraman Memet Vezir, "Thermal and electrical properties of surface modified polyaniline-polyimide composite printed on with screen printing", Printistanbul2017, İSTANBUL, 2017.
10. Madakbaş Seyfullah, Birtane Hatice, Esmer Kadir, Kahraman Memet Vezir, "Dielectric Properties of POSS/ Polyimide Nanocomposites", 4th International Conference on New Trends in Chemistry, 2018.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

1. Birtane Hatice, Bozdağ Buket, Şen Ferhat, Kahraman Memet Vezir, "Antibakteriyel Nanokompozit Kaplamaların İncelenmesi", 30. Ulusal Kimya Kongresi, Gazimağusa, 2018.
2. Beyler Çiğil Aslı, Arman Kandırmaz Emine, Birtane Hatice, Kahraman Memet Vezir, "Hidrofilik Silika Nanoparçacıkların Akrilik Üretan Esaslı Kaplamaların Yüzey özelliklerine Etkisinin İncelenmesi", 7. Uluslararası Katılımlı Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, 2018.
3. Arman Kandırmaz Emine, Birtane Hatice, Beyler Çiğil Aslı, Kayaman Apohan Nilhan, "D vitamini Kapsülasyonunda Kullanılan Poli1vinil alkol)-(oleik asit)] Sentezi ve Karakterizasyonu", 7. Uluslararası Katılımlı Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, Eskişehir, 2018.