

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HİBRİT POLİİMİDLERİN PİRİDİN TEMELLİ MONOMERLERDEN
SENTEZLENMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Süleyman KÖYTEPE

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

MALATYA - 2007

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HİBRİT POLİİMİDLERİN PİRİDİN TEMELLİ MONOMERLERDEN
SENTEZLENMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Süleyman Köytepe

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

MALATYA - 2007

Onur Sözü

Doktora Tezi Olarak sunduğum “Hibrit Poliimidlerin Piridin Temelli Monomerlerden Sentezlenmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Süleyman KÖYTEPE

Tezin Başlığı : **Hibrit poliimitlerin piridin temelli monomerlerden sentezlenmesi ve özelliklerinin incelenmesi**

Tezi Hazırlayan : **Süleyman KÖYTEPE**

Sınav Tarihi : **05 Mart 2007**

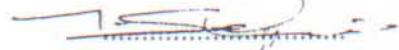
Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek .KİMYA... Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri (ilk isim jüri başkanı, ikinci isim tez danışman?)

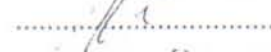
Prof.Dr. Mehmet COŞKUN



Prof.Dr. Turgay SEÇKİN



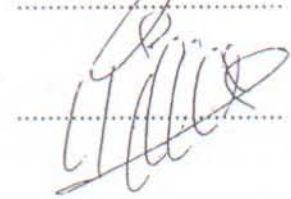
Prof.Dr. Ergün EKİNCİ



Doç.Dr. İsmail ÖZDEMİR



Yrd.Doç.Dr. Yunus ÖNAL



Ünvan ad soyad

Tez İkinci Danışman? (var ise)

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof.Dr.Ali ŞAHİN
Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

HİBRİT POLİİMİDLERİN PİRİDİN TEMELLİ MONOMERLERDEN SENTEZLENMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Süleyman Köytepe

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

235 + xvii sayfa

2007

Danışman: Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

Bu tezin ana amacı, piridin, bipiridin, terpiridin ve bazı piridin türevleri içeren poliimit-organo silikat hibrit malzemelerini hazırlamak ve aydınlatmaktır. Yüksek sıcaklık polikondenzasyon yöntemi, organo silikat hibrit malzemelerinin üretilmesinde başarılı olarak kullanılmaktadır. Buna ilave olarak, poliimid hibrit malzemenin termal özellikleri üzerine anorganik yapının etkisini değerlendirmektir. Hibrit malzemeler, yalnızca organosilikat, organotitanat türevlerinin sol-jel yapılarını içermez, aynı zamanda tetraetoksisilikat (TEOS), Tetraetoksititanat (TEOT) veya bentonitin kısmi hidrolizini kullanarak poliimitler ile kovalent bağlanmış fillosilikatlardır.

Yüksek termal kararlı poliimid-kil nanokompozitleri, *N*-metilpirolidon gibi bir çözücü kullanılarak poliamik asit ve organofilik kilden sentezlendi. Montmorillonit kil minerali sedimentasyon yöntemi ile aktive edildikten sonra kullanıldı. Bu kil poliimitin bağlanması için uygun tabakalı silikat yapıları içermektedir. Nanokompozit olarak poliimit-organo kil hibritleri FTIR ve x-ray teknikleri ile karakterize edildi. Orijinal poliimitler ile kıyaslandığında, termal analiz poliimit nanokompozitlerin yüksek bozulma sıcaklığına sahip olduğunu gösterdi.

Poliimit-SiO₂ hibrit materyalleri tetraetoksisilan (TEOS) ve 3-aminopropilttrioksisilan ile modifiye edilmiş poliimitlerden sol-jel tekniği ile sentezlendi. PI-Silika hibrit nanokompozitleri daha iyi termal ve mekanik kararlılık gösterirler. Hibritlerin camsı geçiş sıcaklığı 3-aminopropilttrioksisilan veya silika miktarının artması ile artmaktadır.

Poliimit-TiO₂ nanokompozitleri Poliamik asit ve tetraetoksiortotitanat kullanılarak başarılı bir şekilde hazırlanmıştır.

Yukarıda açıklanmış olan bütün poliimitler ve hibrit materyaller SEM, x-ray ve FTIR spektroskopileri ile yapısal olarak aydınlatıldı. Yoğunluk, viskozite, çözünürlük ve film özellikleri gibi diğer fizikokimyasal özellikler de belirlendi. Anorganik materyal tipi ile ilgili olarak hibritin viskozite, yoğunluk, T_g ve termal kararlılıkları yorumlandı.

ANAHTAR KELİMELELER: Hibrit materyal, poliimid, piridin, bipiridin, terpiridin, termal kararlılık, kil, SiO₂, TiO₂.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

SYNTHESIS OF HYBRID POLYIMIDES FROM PYRIDINE BASED MONOMERS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

Süleyman Köytepe

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

235 + xvii pages

2007

Supervisor: Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

The main scope of this thesis was to prepare and examine polyimide-organosilicate hybrid materials containing pyridine, bipyridine terpyridine and some pyridine derivatives. High temperature two-step solution polycondensation method has been successfully used to fabricate organosilicate hybrid materials. In addition, the effects of inorganic matrix on the thermal properties of polyimide hybrid materials were evaluated. The hybrid materials not only consisted of sol-gel derived organosilicate, organotitanate, but also phyllosilicate domains covalently bonded to polyimide using partially hydrolyzed tetraethoxysilane (TEOS) or tetraethoxytitanate (TEOT).

Thermally stable polyimide-clay nanocomposites were synthesized from reactive organophilic organoclay and poly(amic acid) by using N-methyl-2-pyrrolidone as a solvent. Montmorillonite clay mineral was used after being activated by means of sedimentation method. This clay consists of stacked silicate sheet therefore it is suitable for polyimide bonding. Thermal analysis showed that all types of polyimide nanocomposites have higher decomposition temperatures than classical polyimides.

Polyimide-SiO₂ hybrid materials were synthesized by sol-gel process with partially hydrolyzed tetraethoxysilane (TEOS) and a fully imidized polyimide functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane. PI-silica hybrid nanocomposites showed improved thermal stability and high mechanical properties. The glass transition temperatures of the hybrids increased with increasing content of silica or 3-aminopropyltriethoxysilane.

Polyimide-TiO₂ hybrid nanocomposites have also been successfully fabricated using tetraethoxytitanate and polyamic acid.

All polyimides and hybrid as described above were structurally characterized by FTIR, X-ray spectroscopy and SEM. Other physical properties such as, density, viscosity, solubility and film forming properties were also determined. Physical properties revealed that the type of inorganic material incorporated into the hybrid would influence the viscosity, density, T_g, and thermal stability.

KEYWORDS: Hybrid material, polyimide, pyridine, bipyridine, terpyridine, thermal stability, clay, SiO₂, TiO₂.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım sırasında her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen, değerli bilgi ve önerileri ile çalışmalarına ışık tutan, desteği ile bana güç ve moral veren, benim için her zaman bir model insan olan Sayın Hocam Prof. Dr. Turgay SEÇKİN' e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca her türlü yardımlarından dolayı Doç. Dr. İsmail ÖZDEMİR, Doç. Dr. Bülent ALICI ve Yrd. Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK' e

Çalışmalarım sırasındaki yardımlarından dolayı Doç. Dr. Nevin GÜRBÜZ ve Doç. Dr. Yetkin GÖK' e,

Laboratuar Arkadaşlarım Arş. Grv. Nilüfer KIVRILCIM, Ayber YILDIRIM ve Sema VURAL' a, özellikle kil saflaştırılması sırasındaki yardımlarından dolayı Davut AKSÜT' e,

Çalışmalarım sırasında manevi desteklerinden ve sabrından dolayı eşim Ayşe KÖYTEPE' ye

Teşekkür ederim

Bu çalışmanın yapılabilmesi için 2005/11 nolu “Hibrit Poliimitlerin Piridin Temelli Monomerlerden Sentezlenmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı proje kapsamında destek olan İnönü Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
TABLolar DİZİNİ.....	xiv
SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
1.1.1. Polimer nanokompozitlerin özellikleri.....	5
1.1.2. Polimer nanokompozitlerin çeşitleri.....	5
1.1.2.1. Polimer-kil nanokompozitler.....	5
1.1.2.2. Polimer-silika nanokompozitler.....	11
1.1.2.3. Polimer TiO ₂ nanokompozitler.....	14
1.2. Organik-Anorganik Hibrit Nanokompozitler.....	16
1.2.1. Hibrit malzemelerin sınıflandırılması.....	18
1.2.1.1. ORMOSİL ve ORMOSER malzemeler.....	21
1.2.1.2. SERAMER malzemeler.....	21
1.2.1.3. Nanomerler.....	22
1.2.2. Hibrit Malzemelerin Sentez Yöntemleri.....	22
1.3. Poliimidler.....	24
1.3.1. Poliimidlerin tarihçesi.....	26
1.3.2. Poliimidlerin sentezi.....	27
1.3.2.1. İki basamaklı poliimid sentez metotları.....	28
1.3.2.2. Tek basamaklı poliimid sentez metotları.....	45
1.3.3. Poliimid sentezinde alternatif metotlar.....	46
1.3.3.1. Diizosiyanat ve anhidritlerden poliimid sentezi.....	46
1.3.3.2. Maleimid türü poliimidlerin sentezi.....	47
1.3.3.3. Katılma tepkimesi ile poliimid sentezi.....	48
1.3.3.4. Nükleofililik aromatik süstitüsyon ile poliimid sentezi.....	50
1.3.3.5. Ester-asit yöntemi ile poliimid sentezi.....	50
1.3.3.6. Trans imidizasyon.....	51
1.3.3.7. Diels-Alder tepkimesi ile poliimid sentezi.....	52
1.3.3.8. Aromatik foto katılmalarla poliimid sentezi.....	54
1.3.4. Poliimidlerin Özellikleri.....	55
1.3.4.1. Renk.....	55
1.3.4.2. Zincirler arası etkileşimler.....	55
1.3.4.3. Poliimidlerin termal özellikleri.....	58
1.3.4.4. Poliimidlerde camsı geçiş sıcaklığı (T _g).....	59
1.3.4.5. Çözünmezlik/Erimezlik.....	62
1.3.4.6. Poliimidlerin kimyasal kararlılığı.....	62
1.3.5. Poliimidlerin Karakterizasyon Yöntemleri.....	63
1.3.5.1. Molekül ağırlığı ve fonksiyonel grup analizi.....	63
1.3.5.2. Yapısal analiz (FTIR).....	65
1.3.5.3. NMR.....	66
1.3.5.4. X-ray.....	66
1.3.5.5. Termal Analiz Yöntemleri.....	66

1.3.6. Poliimidlerin Uygulama Alanları	69
1.3.6.1. Poliimidlerin elektronik alanındaki uygulama alanları	69
1.3.6.2. Optik alanında poliimidlerin kullanımı	70
1.3.6.3. Poliimidlerin uzay endüstrisinde uygulamaları	71
1.3.6.4. Poliimidlerin membran uygulamaları	72
1.4.1. Bipiridinler	75
1.4.1.1. 2,2'-Bipiridin' in konfigürasyonu	75
1.4.1.2. 2,2'-Bipiridin ligantlarının sentez yöntemleri	76
1.4.1.3. 2,2'-Bipiridin ligantlarının önemi ve uygulamaları	77
1.4.2. Terpiridinler	79
1.4.2.1. 2,2':6',2''-terpiridinin' in konfigürasyonu	79
1.4.2.2. 2,2':6',2''-Terpiridin ligantlarının sentez yöntemleri	80
1.4.2.3. 2,2':6',2''-Terpiridin ligantlarının önemi ve uygulamaları	82
1.5. Amaç	84
2. MALZEME VE METOD	85
2.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereç ve Kimyasal Maddeler	85
2.1.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler	85
2.1.2. Deneysel çalışmada kullanılan araç-gereçler	88
2.2. Ön Hazırlıklar ve Saflaştırmalar	88
2.2.1. Dianhidridlerin saflaştırılması	88
2.2.2. Kil minerallerinin saflaştırılması	89
2.4. Polimerler İçin Diğer Testler	91
2.4.1. Polimerlerin çözünürlük testleri	91
2.4.2. Polimerlerin viskozluk ölçümü	92
2.4.3. Poliimidlerin GPC (molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi ölçümleri) ..	93
3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR	95
3.1. Piridin Grubu Poliimidlerin Sentezi	95
3.1.1. Diaminopiridin'den poliimidlerin elde edilmesi	95
3.1.2. Diaminopiridin Schiff bazından poliimidlerin elde edilmesi (bis- <i>p</i> - dimetilaminofenil-2,6-piridin)	96
3.1.3. Akridin-oranj ve türevlerinden poliimid ve hibrit malzemelerin elde edilmesi	99
3.1.4. 2,6-bis[1-(<i>p</i> -dimetilaminofenilimino)etil] piridin ve türevlerinden poliimidlerin elde edilmesi	100
3.2. Bipiridin Grubu Poliimidlerin Sentezi	102
3.2.1. 5,5'-Diamino-2,2'-bipiridin'den poliimidlerin elde edilmesi	102
3.3. Terpiridin Grubu Poliimidlerin Sentezi	104
3.3.1. DTP ve türevlerinden poliimidlerin elde edilmesi	104
3.3.2. DTP-Ru'dan poliimidlerin elde edilmesi	107
3.3.3. 4-[5-aminopentoksi] terpiridin metal kompoleslerinden poliimidlerin elde edilmesi	107
3.4. Diğer Piridin türevi Poliimidlerin Sentezi	109
3.4.1. 2,4-Diamino-1,3,5-triazin'den poliimidlerin elde edilmesi	109
3.4.2. 2,4-Diamino-6-metil-1,3,5-triazin'den poliimidlerin elde edilmesi	110
3.4.3. 5-Aminofenantrolin'den poliimidlerin elde edilmesi	110
3.5. İyonil Sıvı Kullanılarak 1,4-bis(3-aminopropil) Piperazin'den Poliimidlerin Elde Edilmesi	112
3.6. Hibrit Nanokompozitlerin Sentezleri	114
3.6.1. Poliimid-kil hibrit nanokompozit sentezleri	116

3.6.1.1. Piridin ve türevlerinden elde edilen poliimid-kil hibrit nanokompozit sentezi	116
3.6.1.2. Bipiridin ve türevlerinden elde edilen poliimid-kil hibrit nanokompozit sentezi	119
3.6.1.3. Diğer piridin türevlerinden elde edilen poliimid-kil hibrit nanokompozit sentezi	119
3.6.2. Piridin ve türevlerinden elde edilen poliimid-silika hibrit nanokompozit sentezi	119
3.6.3. Piridin ve türevlerinden elde edilen poliimid-TiO ₂ hibrit nanokompozit sentezi	121
4.1. Poliimidlerin Karakterizasyonu	123
4.1.1. Diaminopiridin türevlerinden 'den sentezlenen poliimidlerin karakterizasyonu	123
4.1.2. Diaminopiridin Schiff bazından elde edilen poliimidlerin karakterizasyonları	128
4.1.3. Akridin-oranj ve türevlerinden poliimidlerin karakterizasyonu	132
4.1.3. Pydim ve türevlerinden poliimidlerin karakterizasyonu	139
4.1.3.1. 2,6-bis[1-(<i>p</i> -dimetilaminofenilimino)etil] piridin' den sentezlenen poliimidlerin karakterizasyonu	139
4.1.3.2. 2,6-bis[1-(<i>p</i> -dimetilaminofenilimino)etil] piridin Rutenyum (II) kompleksinden elde edilen poliimidlerin karakterizasyonu	142
4.2. Bipiridin Grubu Poliimidlerin Sentezi	146
4.2.1. 5,5'-Diamino-2,2'-Bipiridin (BP)'den poliimidlerin elde edilmesi	146
4.3. Terpiridin Grubu Poliimidlerin karakterizasyonu	148
4.3.1. DTP ve DTP-Ru'dan elde edilen poliimidlerin karakterizasyonu	148
4.3.2. 4-[5-aminopentoksi] terpiridin'den poliimidlerin elde edilmesi	152
4.4. Diğer Piridin türevi Poliimidlerin Sentezi	154
4.4.1. 2,4-Diamino-1,3,5-triazin ve 2,4-diamino-6-metil-1,3,5-triazin'den elde edilen poliimidlerin karakterizasyonu	154
4.4.2. 5-Aminofenantrolin'den poliimidlerin elde edilmesi	157
4.5. İyonik Sıvı Kullanılarak 1,4-bis(3-aminopropil) Piperazin'den Elde Edilen Poliimidlerin Karakterizasyonu	159
4.6. Hibrit Malzemelerin Karakterizasyonu	163
4.6.1. Piridin ve türevlerinden elde edilen poliimid-kil hibrit malzeme sent.	164
4.6.1.1. Montmorillonitin karakterizasyonu	164
4.6.2. Poliimid-kil hibrit malzemelerinin karakterizasyonu	171
4.6.2.1. Poliimid-kil hibrit malzeme karakterizasyon sonuçları	173
4.6.2.2. Poliimid-kil hibrit malzemelerinde kil oranının etkisi	183
4.6.3. Poliimid-silika hibrit malzeme sentezi	186
4.6.3.1. Poliimid-silika hibrit malzeme karakterizasyon sonuçları	189
4.6.3.2. Poliimid-silika hibrit malzemelerinde silika oranının etkisi	198
4.6.4. Poliimid-TiO ₂ hibrit malzemelerinin karakterizasyonu	201
4.6.4.1. Poliimid-TiO ₂ hibrit malzeme karakterizasyon sonuçları	203
4.6.4.2. Poliimid-TiO ₂ hibrit malzemelerinde TiO ₂ oranının etkisi	213
4.6.5. Poliimid hibrit malzemelerin uygulamaları	215
4.6. Değerlendirme ve öneriler	220
KAYNAKLAR	227
ÖZGEÇMİŞ	235

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Modifiye silikanın oluşumu.....	1
Şekil 1.2. Modifiye silikanın yüzey yapısı.....	2
Şekil 1.3. Poliimid-hibrit malzeme oluşumu.....	2
Şekil 1.4. Montmorillonit mineralinin birim katmanı.....	6
Şekil 1.5. Kil minerallerinde tabakalar arası genişlemeyi gösteren X-ray spektrumu. 7	
Şekil 1.6. Kil tabakalarının (a) kısa, (b) orta ve (c) uzun molekül yapısına sahip alkil amonyum bileşikleriyle genişlemesi.....	8
Şekil 1.7. Kil Polimer etkileşimlerinde nanokompozit oluşumları.....	8
Şekil 1.8. X-ray pikleri a)Faz-ayrışık yapı, b) İnterkalasyon yapı, c)Exfolidiye yapı (floro modifiye hektorit örneği).....	8
Şekil 1.9. Kil-poliimid hibrit malzemelerinde 001 pikinin kil miktarındaki artış ile değişmesi.....	9
Şekil 1.10 Kil-polimer hibrit nanokompozitlerinde kil miktarındaki artışa bağlı olarak homojenliğin bozulması, (a) % 1, (b) % 3-5, (c) % 10 ve (d) % 20 kil içermektedir.....	10
Şekil 1.11. Saf poliimid ve % 1, 2, 4 ve 8 oranlarda kil içeren hibrit malzemelere ait SEM görüntüleri.....	11
Şekil 1.12. Poliimid-SiO ₂ hibrit yapılarında polimer ile silika yapıların kovalent etkileşimi ve bu etkileşimi sağlayabilen bağlayıcı ajanlar.....	12
Şekil 1.13. ORMOSER yapısının temel bileşenleri.....	13
Şekil 1.14. Poliimid-TiO ₂ hibritine ait artan TiO ₂ miktarına bağlı olarak UV spektrumları.....	15
Şekil 1.15. a) %1 ve b) %5 TiO ₂ içeren poliimid-TiO ₂ nanokompozitlerinin TEM görüntüleri ve c) %1 ve d) %5 TiO ₂ içeren bu nanokompozitlerin kırınım şekilleri.....	15
Şekil 1.16. Genel sol-jel tepkimeleri.....	16
Şekil 1.17. Sol-jel prosesi işlem basamakları.....	17
Şekil 1.18. Silika-metal alkoksit bileşiği ile ön hibrit malzemenin hazırlanması.....	18
Şekil 1.19. Organik-anorganik nanokompozitlerin sınıflandırılması.....	19
Şekil 1.20. PI-Hibritlerine ait SEM görüntüleri. A) PI-SiO ₂ , b) PI-TiO ₂ , c)PI-SiO ₂ -TiO ₂ ve d) PI-Kil.....	20
Şekil 1.21 Çözeltide bulunan metal alkoksit bileşiğinden aerogelin oluşumu.	23
Şekil 1.22. Zincir yapılarına göre poliimid çeşitleri.	25
Şekil 1.23. Poliimidlerde farklı konformasyona sahip monomerlerin kullanılması ile zincir konformasyonundaki değişim.....	26
Şekil 1.24. Bogert ve Renshaw tarafından 4-aminofthalik asitten poliimid sentezi	26
Şekil 1.25. Diamin ve dianhidritlerden poliimid sentezi.	27
Şekil 1.26. İki basamaklı poliimid sentez şeması.....	28
Şekil 1.27. Poliamik asit oluşumu ve poliamik asitten poliimid eldesi.....	29
Şekil 1.29. Promellitik dianhidrit ve 4,4'-metilendianilin arasındaki tepkimede farklı çözümler içerisinde oluşan poliamik asidin viskoziteleri.....	33
Şekil 1.30. Zamana bağlı olarak Poliamik asit viskozitesindeki değişim (NMP içerisinde, 25°C' de)	34
Şekil 1.31. Poliamik asit üzerine suyun etkisi.....	35
Şekil 1.32. Yan tepkimelerin poliamik asit oluşumu üzerine etkisi.....	36
Şekil 1.33. Termal imidizasyon mekanizması.....	38
Şekil 1.34. Poliimid oluşumuna ait infrared absorpsiyon bantları.....	40

Şekil 1.35. 1780 ve 1380 cm^{-1} deki imidizasyon ilerleyişleri.....	41
Şekil.1.36. i_{1780} ve i_{1380} karşılaştırılması	41
Şekil 1.37. Farklı imidizasyon derecelerinde tepkime hızı ile sıcaklık arasındaki karşılıklı ilişki.	42
Şekil 1.38. Kimyasal imidizasyon mekanizması	44
Şekil 1.39. Tiyoanhidritten poliimid sentezi	45
Şekil 1.40. Dimetilamino gruplarından tek basamaklı poliimid sentezi ve bu yöntemin diğer basamaklara üstünlükleri. (a; iki basamaklı çözelti imidizasyonu, b; diizosiyanatlardan poliimit sentezi c; maleimidlerden poliimit sentezi d) tek basamaklı poliimit sentez yöntemi)	45
Şekil 1.41. Diizosiyanatlardan poliimid sentezi.....	47
Şekil 1.42. Maleimid türü poliimid oluşumu	48
Şekil 1.43. Poliimidlerde en çok rastlanılan uç gruplar.	49
Şekil 1. 44. Asetilen son gruplu poliimidlerin sentezi	50
Şekil 1.45. Nükleofilitik aromatik süstitüsyon ile poliimid sentezi	50
Şekil 1.46. Aminopropilsiloksan ile yapılan trans imidizasyon.....	51
Şekil 1.47. Diels-Alder tepkimesi ile poliimid sentezi	52
Şekil 1.48. Ftalikanhidritten Diels-Alder tepkimesi ile poliimid sentezi.....	53
Şekil 1.49. Aromatik foto katılmalar ile poliimid sentezi.....	54
Şekil 1.50. Poliimid zincirinde elektron verici ve çekici gruplar.....	56
Şekil 1.51. Poliimid zincirlerinin elektron sunma ve çekme ilişkisi ile yerleşimi	57
Şekil 1.52. Poliimidlerde farklı zincirler arasında yük transfer komplekslerinin şematik gösterimi a) zincir polarizasyonu, b) kristalin etkileşimler	57
Şekil 1.53. Poliimidlere ait genel TGA ve DTA termogramları	58
Şekil 1.54. Difenil eter bağlı farklı poliimidlerin T_g değerleri.....	59
Şekil 1.55. Poliimidlerde T_g değerinin diaminin üç boyutlu yapısına bağlılığı.	61
Şekil 1.56. Poliimidlerin (a) H_2SO_4 ve (b) HNO_3 içerisindeki zamana bağlı davranışları.....	63
Şekil 1.57. Poliimidlerin karakteristik NMR pikleri.....	66
Şekil 1.58. Termal analiz eğrileri (termogramlar)	67
Şekil 1.59. Elektronik alanında kullanılan malzemelerin termal genişleme sabitleri.....	70
Şekil 1.60. Farklı teknikler ile hazırlanmış gözenekli poliimid membranlar.....	73
Şekil 1.61. Piridine ait rezonans formları ve bağ uzunlukları.....	74
Şekil 1.62. Piridin ünitesi içeren önemli ligantlar.....	75
Şekil 1.63. Simetrik ve asimetrik bipiridin izomerleri.....	76
Şekil 1.64. Bipiridinlerin farklı metaller ile etkileşimleri.....	78
Şekil 1.65. Bipiridinlerin iyon uzaklaştırılmasında kullanılması.....	79
Şekil 1. 66. Terpiridinde moleküller arası etkileşimler.....	80
Şekil 1.67. 2-asetilpiridinin' den terpiridin sentezi.	81
Şekil 1.68. Simetrik yada asimetrik terpiridinlerin sentezi	81
Şekil 1.69. Tohda ve Stile metodları ile terpiridin sentezleri.....	82
Şekil 1.70. 4-kloroterpiridinin bazı önemli tepkimeleri.....	83
Şekil 2.1. Çalışmalarda kullanılan kil mineralinin sistematik saflaştırılması	90
Şekil 2.2. Çalışmada kullanılan GPC standartlarına ait kromotogramlar (1,0 mL/dk NMP akış hızı, 10 mg/mL örnek miktarı, 35 °C kolon sıcaklığı ve Agilent 4K-40M 7,5 mm ID kolon kullanılmıştır).....	94
Şekil 3.1.Poli(2,6-diamino-piromellitimid)' in sentezi.	96
Şekil 3.2. 26DAP' tan başlanarak poliimit ve Schiff bazının hazırlanması.....	96
Şekil 3.3. Diaminopiridin türevlerinden hazırlanan Schiff bazı temelli monomerler.....	97

Şekil 3.4. Diaminopiridin temelli Schiff bazlarına ait FTIR spektrumları a) 2,6-diaminopiridinden, b) 2,5-diaminopiridinden elde edilen Schiff bazlarının FTIR spektrumları.....	98
Şekil 3.5. Schiff bazı temelli poliimidlerin sentezi.....	99
Şekil 3.6. Akridin-oranj temelli poliimidlerin sentez şeması.....	99
Şekil 3.7. Pydim temelli poliimidlerin sentezi.....	100
Şekil 3.8. Py-Ru kompleksine ait molekül yapıları ve ilgili bağ uzunlukları ve bazı önemli bağ açıları.....	101
Şekil 3.9. 4,4'-Diamino-2,2'-bipiridin sentezi.....	102
Şekil 3.10. 5,5'-Dinitro-2,2'-bipiridin (a) ve 5,5'-Diamino-2,2'-bipiridin (b)'e ait FTIR spektrumları.....	103
Şekil 3.11. Bipiridin temelli poliimidlerin sentezi.....	103
Şekil 3.12. Dianhidritlerden diiminlerin sentezi.....	104
Şekil 3.13. Diiminlere ait NMR spektrumları.....	105
Şekil 3.14. Diiminlere ait FTIR sonuçları.....	106
Şekil 3.15. DTP' den poliimidlerin sentezi.....	107
Şekil 3.16. DTP-Ru' den poliimidlerin sentezi.....	107
Şekil 3.17. 4-[5-aminopentoksi] terpiridin' nin sentezi.....	108
Şekil 3.18. 4-[5-aminopentoksi] terpiridin' den poliimid sentezi.....	109
Şekil 3.19. 2,4-Diamino-1,3,-triazin' den poliimid sentezi.....	109
Şekil 3.20. 2,4-Diamino-6-metil-1,3,5-triazin' den poliimidlerin elde edilmesi.....	110
Şekil 3.21. Bisfenantrolin kalay (II) kompleksinin sentezi.....	110
Şekil 3.22. 5-Nitrofenantrolin (a) ve bis(5-aminofenantrolin) Kalay (II) (b)' a ait FTIR spektrumları.....	111
Şekil 3.23. Fenantrolin türevli poliimidlerin sentezi.....	111
Şekil 3.24. İyonik sıvı miktarının (g) tepkime verimi üzerine etkisi.....	113
Şekil 3.25. İyonik sıvı (İL) miktarının (gr) ürün viskozitesi üzerine etkisi.....	113
Şekil 3.26. Piperazin türevli poliimidlerin sentezi.....	114
Şekil 3.27. Genel olarak hibrit malzemelerin sentezi.....	115
Şekil 3.28. 2,6-diaminopiridin' den PI-Kil hibrit nanokompozit sentezi.....	117
Şekil 3.29. Poliimid-Kil nanokompozitlerinin hazırlanması.....	118
Şekil 3.30. Bipiridin türevli hibrit malzemelerin sentezi.....	119
Şekil 3.31. Poliimid-SiO ₂ hibrit sentezi genel şeması.....	120
Şekil 3.32. Poliimid-TiO ₂ hibrit nanokompozit sentezi genel şeması.....	121
Şekil 4.1. 2,6-Diaminopiridin ve 2,5-Diaminopiridinden elde edilen poliimidlere ait FTIR spektrumları.....	124
Şekil 4.2. 2,6-Diaminopiridinden elde edilen poliimidlere ait GPC kromatogramları.....	125
Şekil 4.3. 2,6-Diaminopiridinden elde edilen poliimidlerin termogramları.....	125
Şekil 4.4. 2,5-Diaminopiridinden elde edilen poliimidlerin termogramları.....	126
Şekil 4.5. 2,6-Diaminopiridin ve 2,5-Diaminopiridinden elde edilen poliimidlere ait DSC termogramları.....	127
Şekil 4.6. 2,6-Diaminopiridin ve 2,5-Diaminopiridin Schiff bazlarından elde edilen poliimidlere ait FTIR spektrumları.....	128
Şekil 4.7. 2,6-Diaminopiridin Schiff bazından elde edilen poliimidlere ait DTA ve TGA spektrumları.....	129
Şekil 4.8. 2,5-Diaminopiridine Schiff bazından elde edilen poliimidlere ait DTA ve TGA spektrumları.....	130
Şekil 4.9. 2,6-Diaminopiridin ve 2,5-diaminopiridin Schiff bazından elde edilen poliimidlere ait DSC termogramları.....	131

Şekil 4.10 3,6-Bis(dimetilamino)akridin (Ac) ve Rutenyum kompleksleri (Ac-Ru ve Ac-RuH)	132
Şekil 4.11. 3,6-Bis(dimetilamino)akridinden elde edilen poliimidlerin FTIR spektrumları	133
Şekil 4.12. 3,6-Bis(dimetilamino)akridinden elde edilen poliimidlerin DTA ve TGA termogramları.....	134
Şekil 4.13. 3,6-Bis(dimetilamino)akridinin Ru komplekslerinin DTA ve TGA termogramları.....	136
Şekil 4.14. 3,6-Bis(dimetilamino)akridinin(<i>p</i> -simen)dikloroRutenyum (II) kompleksi ve bu kompleksten elde edilen poliimidlerin FTIR spektrumları.	137
Şekil 4.15. 3,6-Bis(dimetilamino)akridinin(hekzametilbenzen)dikloroRutenyum (II) kompleksi, BTDA ve Ac-RuH-PI-12' ye ait FTIR spektrumları .	137
Şekil 4.16.3,6-Bis(dimetilamino)akridinin(<i>p</i> -simen)dikloro Rutenyum (II) kompleksinden elde edilen poliimidlerin DTA ve TGA termogramları (a-b) ile 3,6-Bis(dimetilamino)akridinin(hekzametilbenzen) dikloro Rutenyum (II) kompleksinden elde edilen poliimidlerin DTA ve TGA termogramları (c-d).....	138
Şekil 4.17. 2,6-bis[1- (<i>p</i> -dimetilaminofenilimino) etil] piridin' den sentezlenen poliimidlerin FTIR spektrumu	140
Şekil 4.18. 2,6-bis[1-(<i>p</i> -dimetilaminofenilimino)etil]piridin'den sentezlenen poliimidlerin DTA termogramı	140
Şekil 4.19. 2,6-bis[1-(<i>p</i> -dimetilaminofenilimino)etil]piridin'den sentezlenen poliimidlerin TGA termogramı	141
Şekil 4.20. 2,6-bis[1-(<i>p</i> -dimetilaminofenilimino)etil]piridin Ru (II) kompleksi ve ondan elde edilen poliimidlere ait FTIR spekturumları.	142
Şekil 4.21. 2,6-bis[1-(<i>p</i> -dimetilaminofenilimino)etil]piridin Ru(II) kompleksi ve BPDA' dan elde edilen poliimite ait NMR spektrumu.	143
Şekil 4.22. 2,6-bis[1-(<i>p</i> -dimetilaminofenilimino)etil]piridin Ru(II) kompleksinden sentezlenen poliimidlerin DTA Termogramları.....	144
Şekil 4.23. 2,6-bis[1-(<i>p</i> -dimetilaminofenilimino)etil]piridin Ru(II) kompleksinden elde edilen poliimidlerin TGA termogramları	145
Şekil 4.24. 5,5'-Diamino-2,2'-bipiridin' den sentezlenen poliimidlere ait FTIR spekturumları.	147
Şekil 4.25. 5,5'-Diamino-2,2'-Bipiridin' den elde edilen poliimidlere ait DTA termogramları.....	147
Şekil 4.26. DTP ve DTP-Ru bileşiklerinden elde edilen poliimidlerin FTIR spektrumları	148
Şekil 4.27. DTP ve DTP-Ru bileşiklerinden elde edilen poliimidlerin DTA spektrumları	150
Şekil 4.28. DTP (a) ve DTP-Ru (b) bileşiklerinden elde edilen poliimidlerin TGA spektrumları	151
Şekil 4.29. Terpiridin içeren poliimidlere ilişkin DTA ve TGA termogramları....	153
Şekil 4.30. DTA ve DMTA temelli poliimidlerin FTIR spektrumları.....	154
Şekil 4.31. 2,4-Diamino-1,3,5-triazin (a) ve 2,4-Diamino-6-metil-1,3,5-triazin (b)' den elde edilen poliimidlerin DTA spektrumları	155
Şekil 4.32. 2,4-Diamino-1,3,5-triazin ve 2,4-diamino-6-metil-1,3,5-triazin' den elde edilen poliimidlerin TGA spektrumları	156
Şekil 4.33. Bis(5-aminofenantrolin) Kalay (II) kompleksi ve bu kompleksten hazırlanan poliimidlere ait FTIR Spektrumu	157

Şekil 4.34. Bis(5-aminofenantrolin) Kalay (II) kompleksinden hazırlanan poliimidlere ait DTA termogramı	159
Şekil 4.35. Bis(5-aminofenantrolin) Kalay (II) kompleksinden hazırlanan poliimidlere ait TGA termogramı	159
Şekil 4.36. PMDA ve piperazine ait PI-12a (klasik poliimid sentezi), PI-12b (katalitik miktarda iyonik sıvı) ve PI-12c (tamamı ile iyonik sıvı içinde gerçekleştirilen) FTIR ve DTA sonuçları.....	161
Şekil 4.37. BAP' tan elde edilen poliimitlerin TGA termogramları.....	161
Şekil 4.38. Farklı dianhidrit ve BAP' tan elde edilen poliimidlerin FTIR ve DTA sonuçları.....	162
Şekil 4.39. Poli [2,6-Diaminopiridin-piromellitimid] ait SEM görüntüsü.....	163
Şekil 4.40. Poli [2,6-Diaminopiridin-piromellitimid]' katkılı kil, SiO ₂ ve TiO ₂ hibrit malzemeler ait SEM görüntüsü.....	164
Şekil 4.41. Ham, saflaştırılmış (F4) ve organofilikleştirilmiş killere ait FTIR spektrumu.....	166
Şekil 4.42. Standart montmorillonite ait X-ray difraktogramı.....	166
Şekil 4.43. Ham, saflaştırılmış ve organofilikleştirilmiş killere ait X-ray difraktogramları.....	167
Şekil 4.44. Standart montmorillonit mineralinin DTA termogramı [59].....	168
Şekil 4.45. Ham, saflaştırılmış ve organofilikleştirilmiş killere ait DTA termogramı	169
Şekil 4.46. Ham, saflaştırılmış (F4) ve organofilikleştirilmiş killere ait TGA termogramı	170
Şekil 4.47. Montmorillonite ait SEM görüntüsü.....	170
Şekil 4.48. 26DAP-KP-11-14 malzemelerinin FTIR spektrumları.....	173
Şekil 4.49. a) 26DAP-KP-11, b) 26DAP-KP-12, c) 26DAP-KP-13 ve d) 26DAP-KP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.....	173
Şekil 4.50. 26DAP-KP-11-14 malzemelerinin X-ray difraktogramları	174
Şekil 4.51. 26DAP-KP-11-14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları.....	174
Şekil 4.52. 25DAP-KP-11-14 malzemelerinin FTIR spektrumları.....	175
Şekil 4.53. a) 25DAP-KP-11, b) 25DAP-KP-12, c) 25DAP-KP-13 ve d) 25DAP-KP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.....	175
Şekil 4.54. 25DAP-KP-11-14 malzemelerinin X-ray difraktogramları.....	176
Şekil 4.55. 25DAP-KP-11-14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları.....	176
Şekil 4.56. Ac-KP-11-14 malzemelerinin FTIR spektrumları	177
Şekil 4.57. a) Ac-KP-11, b) Ac-KP-12, c) Ac-KP-13 ve d) Ac-KP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.....	177
Şekil 4.58. Ac-KP-11-14 malzemelerinin X-ray difraktogramları.....	178
Şekil 4.59. Ac-KP-11-14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları	178
Şekil 4.60. DTA-KP-11-14 malzemelerinin FTIR spektrumları.....	179
Şekil 4.61.a) DTA-KP-11, b) DTA-KP-12, c) DTA-KP-13 ve d) DTA-KP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.....	179
Şekil 4.62. DTA-KP-11-14 malzemelerinin DSC termogramı.....	180
Şekil 4.63. DTA-KP-11-14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları.....	180
Şekil 4.64. BAP-KP-11-14 malzemelerinin FTIR spektrumları.....	181
Şekil 4.65. a) BAP-KP-11, b) BAP-KP-12, c) BAP-KP-13 ve d) BAP-KP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.....	181
Şekil 4.66. BAP-KP-11-14 malzemelerinin X-ray difraktogramları.....	182
Şekil 4.67. BAP-KP-11-14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları.....	182

Şekil 4.68. % 1, 3, 5 ve 10 kil içeren 25DAP-KP-11 hibrit malzemesine ait X-ray difraktogramları.	183
Şekil 4.69. % 1, 3, 5 ve 10 kil içeren 25DAP-KP-11 hibrit malzemesine ait SEM görüntüleri.	184
Şekil 4.70. % 1, 3, 5 kil içeren 25DAP-KP-11 hibrit malzemesine ve 25DAP-PI-11 poliimidine ait FTIR spektrumu.	185
Şekil 4.71. Poliimid-SiO ₂ hibrit yapılarının şematik gösterimi.	186
Şekil 4.72. Silikatların titreşimlerine ait basit şematik gösterim.	186
Şekil 4.73. 26DAP-SP-11-14 malzemelerinin FTIR spektrumları.	189
Şekil 4.74. a) 26DAP-SP-11, b) 26DAP-SP-12, c) 26DAP-SP-13 ve d) 26DAP-SP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.	189
Şekil 4.75. 26DAP-SP-11-14 malzemelerinin X-ray difraktogramları.	190
Şekil 4.76. 2,6DAP-SP-11-14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları.	190
Şekil 4.77. 2,5DAP-SP-11-14 malzemelerinin FTIR spektrumları.	191
Şekil 4.78. 25DAP-SP-11' e ait SEM görüntüsü.	191
Şekil 4.79. 25DAP-SP-11-14 malzemelerinin X-ray difraktogramları.	192
Şekil 4.80. 25DAP-SP-11-14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları.	192
Şekil 4.81. Ac-SP-11-14 malzemelerinin FTIR spektrumları.	193
Şekil 4.82. Ac-SP-11 malzemesinin SEM görüntüsü.	193
Şekil 4.83. Ac-SP-11-14 malzemelerinin X-ray difraktogramları.	194
Şekil 4.84. Ac-SP-11-14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları.	194
Şekil 4.85. DTA-SP-11-14 malzemelerinin FTIR spektrumları.	195
Şekil 4.86. a) DTA-SP-11, b) DTA-SP-12, c) DTA-SP-13 ve d) DTA-SP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.	195
Şekil 4.87. DTA-SP-11-14 malzemelerinin DSC termogramları.	196
Şekil 4.88. DTA-SP-11-14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları.	196
Şekil 4.89. BAP-SP-11-14 malzemelerinin FTIR spektrumları.	197
Şekil 4.90. a) BAP-SP-11, b) BAP-SP-12, c) BAP-SP-13 ve d) BAP-SP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.	197
Şekil 4.91. BAP-SP-11-14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları.	198
Şekil 4. 92. 26DAP-SP-11' de SiO ₂ miktarına bağlı olarak T _g değişimi.	199
Şekil 4.93. 26DAP-SP-11' de SiO ₂ miktarına bağlı olarak FTIR Spektrumları.	199
Şekil 4.94. 26DAP-SP-11' de SiO ₂ miktarına bağlı olarak SEM görüntüleri. a) % 1, b) % 3, c) % 5 ve d) % 10 SiO ₂	200
Şekil 4.95. DTA-TP-13' e ait SEM görüntüsü.	202
Şekil 4.96. 26DAP-TP-11-14 malzemelerinin FTIR spektrumları.	203
Şekil.4.97. a) 26DAP-TP-11, b) 26DAP-TP-12, c) 26DAP-TP-13 ve d) 26DAP-TP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.	203
Şekil 4.98. 26DAP-TP-11-14 malzemelerinin X-ray difraktogramları.	204
Şekil 4.99. 26DAP-TP-11-14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları.	204
Şekil 4.100. 25DAP-TP-11-14 malzemelerinin FTIR spektrumları.	205
Şekil 4.101. a) 25DAP-TP-11, b) 25DAP-TP-12, c) 25DAP-TP-13 ve d) 25DAP-TP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.	205
Şekil 4.102. 25DAP-TP-11-14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları.	206
Şekil 4.103. Ac-TP-11-14 malzemelerinin FTIR spektrumları.	207
Şekil 4.104. a) Ac-TP-11, b) Ac-TP-12, c) Ac-TP-13 ve d) Ac-TP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.	207
Şekil 4.105. Ac-TP-11-14 malzemelerinin X-ray difraktogramları.	208
Şekil 4.106. Ac-TP-11-14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları.	208
Şekil 4.107. DTA-TP-11-14 malzemelerinin FTIR spektrumları.	209

Şekil 4.108. a) DTA-TP-11, b) DTA-TP-12, c) DTA-TP-13 ve d) DTA-TP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.....	209
Şekil 4.109. DTA-TP-11–14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları.....	210
Şekil 4.110. BAP-TP-11–14 malzemelerinin FTIR spektrumları.....	211
Şekil 4.111. a) BAP-TP-11, b) BAP-TP-12, c) BAP-TP-13 ve d) BAP-TP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.....	211
Şekil 4.112. BAP-TP-11–14 malzemelerinin X-ray . difraktogramları.....	212
Şekil 4.113. BAP-TP-11–14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları	213
Şekil 4.114. BAP-TP-12’ ye ait (a) % 3, (b) % 5 ve (c) % 10 TiO ₂ içeren hibrit nanokompozitlerinin SEM görüntüleri	214
Şekil 4.115. BAP-TP-12’ ye ait (a) % 3, (b) % 5 ve (c) % 10 TiO ₂ içeren hibrit nanokompozitlerinin X-ray difraktogramları.....	214
Şekil 4.116. Farklı Poliimid-SiO ₂ hibrit malzemelerinden elde edilmiş farklı görünümlerdeki gözenekli poliimid yapıları.....	215
Şekil 4.117. Gözenekli poliimidlerin elde edilme yöntemleri	215
Şekil 4.118. Gözenekli poliimid eldesin de HF etkileştirme süresinin etkisi	216
Şekil 4.119. Gözenekli film oluşumu sürecinde poliimid-SiO ₂ hibrit malzemelerinden farklı sürelerde HF işlemine ait FTIR spekt.	217
Şekil 4.120. Poliimid-kil (a), poliimid-TiO ₂ (b) ve poliimid-silika (c) hibrit nanokompozitlerine ait şematik yapılar ve TEM görüntüleri.....	220
Şekil 4.121. TiO ₂ izomerlerine ait x-ray difraktogramları.....	221
Şekil 4.122. Farklı oranlarda silika içeren poliimid-silika nanokompozitleri.....	222
Şekil 4.123. 26DAP-PI-13 ve hibritlerine ait DTA termogramları.....	223
Şekil .4.124. Poliimit-silika hibrit nanokompozitlerine ait TGA termogramları ve anorganik katkı miktarına bağlı olarak bozulma başlangıç sıcaklığı değişimi.....	224
Şekil 4.125. 26DAP-SP-14’ ait termal işlem öncesi (a) ve 900°C de termal işlem sonrası (b) SEM görüntüleri ile termal işlem sonrasında oluşan parçacıkların 5000 büyütme SEM görüntüleri.....	225

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Dianhidritler ve bazı özellikleri.....	30
Tablo 1.2. Poliimid sentezi için önemli bazı diamino bileşikleri ve bazı önemli özellikleri	32
Tablo 1.3. Poliimid sentezi esnasında olası tepkimelere ait hız sabitleri.....	37
Tablo 1.4. ODPa temelli bazı poliimidlerde dianhidritin köprü konumlarının T_g üzerine etkisi.....	60
Tablo 1.5. Poliimidlere ait İnfrared spektrumunda görülebilecek bazı pikler.	65
Tablo 2.1. Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri	85
Tablo 2.2. Viskozite ölçümünde kullanılan çözelti miktarları.....	92
Tablo 2.3. Viskozite çeşitleri	92
Tablo 2.4. Tez kapsamında kullanılan GPC standartlarına ait molekül ağırlığı (M_n , M_w , M_z), alıkonulma hacmi (V_r), viskozite ($[\eta]$) ve heterojenlik indeksleri (H.I)	93
Tablo 3.1. Deneyisel olarak kullanılan monomerler ve kodlamalar.	95
Tablo 3.2. Diiminlere ait elementel analiz sonuçları	106
Tablo 4.1. 2,6-Diaminopiridin ve 2,5-Diaminopiridinden elde edilen poliimidlere ait temel özellikler.....	124
Tablo 4.2. 2,6-Diaminopiridin ve 2,5-Diaminopiridinden elde edilen poliimidlere ait termal özellikler.	127
Tablo 4.3. 26DAP ve 25DAP monomerlerinden elde edilen poliimidlerin molekül ağırlıkları ve heterojenlik indeksleri	128
Tablo 4.4. Schiff bazı temelli poliimidlerin temel fizikokimyasal özellikleri	129
Tablo 4.5. 2,5-Diaminopiridin ve 2,6-diaminopiridin Schiff bazından elde edilen poliimidlere ait DTA ve TGA spektrumları.....	131
Tablo 4.6. S26DAP ve S25DAP monomerlerinden elde edilen poliimidlerin molekül ağırlıkları ve heterojenlik indeksleri	132
Tablo 4.7. 3,6-Bis(dimetilamino)akridin ve türevlerinden elde edilen poliimidlere ait bazı temel fizikokimyasal özellikler.	133
Tablo 4.8. Akridin Türevli poliimidlerin termal özellikleri.....	135
Tablo 4.9. 3,6-Bis(dimetilamino)akridin Ru komplekslerine ait FTIR ve elementel analiz sonuçları (H: Hesaplanan, B: Bulunan).....	136
Tablo 4.10. Akridin türevli monomerlerinden elde edilen poliimidlerin molekül ağırlıkları ve heterojenlik indeksleri	138
Tablo 4.11. Pydim türevli poliimidlerin genel özellikleri.....	139
Tablo 4.12. Py-PI-11 – Py-PI-14' polimerlerinin molekül ağırlıkları	139
Tablo 4.13. 2,6-bis[1-(p-dimetilaminofenilimino)etil]piridin' den sentezlenen poliimidlerin termal özellikleri	141
Tablo 4.14. 2,6-bis[1-(p-dimetilaminofenilimino)etil]piridin Ru(II) kompleksinden elde edilen poliimidlere ait temel özellikler.	141
Tablo 4.15. Py-Ru monomerinden elde edilen poliimidlerin molekül ağırlıkları ve heterojenlik indeksleri	144
Tablo 4.16. Py-Ru monomerinden elde edilen poliimidlerin termal özellikleri	145
Tablo 4.17. BP' den elde edilen poliimidlerin elementel analizleri ve önemli imid pik değerleri (H: Hesaplanan, B: Bulunan)	146
Tablo 4.18. BP' den elde edilen poliimidlere ait temel ve termal özellikler.	146
Tablo 4.19. DTP ve DTP-Ru monomerlerinden elde edilen poliimidlere ait temel fizikokimyasal özellikler	149

Tablo 4.20. DTP ve DTP-Ru monomerlerinden elde edilen poliimidlere ait termal özellikler	152
Tablo 4.21. Yapısında Co, Cu ve Ni bulunduran ATP monomerlerinden elde edilen poliimidlerin elementel analiz ve FTIR sonuçları.....	152
Tablo 4.22. DTA ve DMTA monomerlerinden elde edilen poliimidlere ait temel fizikokimyasal özellikler	154
Tablo 4.23. DTA ve DMTA monomerlerinden elde edilen poliimidlere ait termal özellikler	157
Tablo 4.24. 5,5'-Diamino-2,2'-Bipiridin' den elde edilen poliimidlere ait temel ve termal özellikler.....	158
Tablo 4.25. 1,4-bis(3-aminopropil) piperazin'den elde edilen poliimidlere ait temel ve termal özellikler.....	160
Tablo 4.26. BAP temelli poliimidlere ait GPC analizi sonuçları.....	160
Tablo 4.27. Poliimid-kil hibrit nanokompozitlerin termal özellikleri.....	172
Tablo 4.28. SiO ₂ yapısına ait infrared titreşimleri	187
Tablo 4.29. Poliimid-SiO ₂ hibrit nanokompozitlerinin termal özellikleri	188
Tablo 4.30. Poliimid-TiO ₂ hibrit nanokompozitlerinin termal özellikleri	201
Tablo 4.31. Pydim ünitesi taşıyan poliimidlerin iyon tutma yetenekleri.....	218
Tablo 4.32. Hidrosilasyon reaksiyonu ve Ac-RuH türevli poliimitlerin katalitik aktiviteleri	218
Tablo 4.33. Furanizasyon reaksiyonu ve Ac-Ru türevli poliimitlerin katalitik aktiviteleri	219
Tablo 4.34. 26DAP ve 25DAP nanokompozitlerinin Tg değerleri.....	224

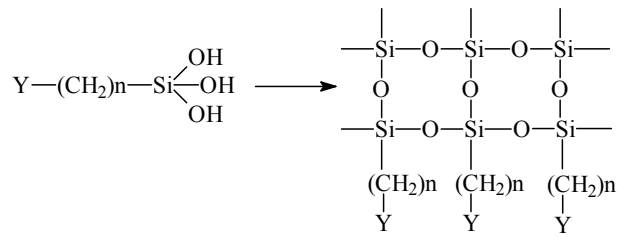
SEMBOLLER VE KISALTMALAR

PI	Poliimid
PAA	Poliamik asit
PMDA	Piromellitik Dianhidrit
BTDA	Benzofenon dianhidrit
ODPA	Oksidifatlik anhidrit
BPDA	Bifeniltetrakarboksilik dianhidrit
6FDA	Hegzaflorodifatlikanhidrid
DSDA	3,3',4,4'-diphenylsulfonetetracarboxylic dianhydride
BPADA	İsopropilidenftalikdianhidrit
E _a	Aktivasyon Enerjisi
NMP	N-Metilpirolidon
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMF	N,N-Dimetilformamit
DMAc	N,N-Dimetilasetamit
THF	Tetrahidrofuran
DDS	3,3'-Diaminodifenilsülfon
DMSX	Dimetilsiloksan
o-DCB	o-Diklorobenzen
CHP	Siklohegzilpirolidon
T _g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
T _m	Polimer Erime Sıcaklığı
T _d	Termal Bozulma Sıcaklığı
E.N.	Erime Noktası
K.N.	Kaynama Noktası
T _i	Bozulma Başlangıç Sıcaklığı
i	İmidizasyon Derecesi
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TGA	Termogravimetrik Analizör
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FTIR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
GPC	Jel Permeasyon Kromatografisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
X-ray	X Işınları Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Transmiting Elektron Mikroskobu
UV	Ultraviyole Spektroskopisi
M _w	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
M _n	Sayıcı Ortalama Molekül Ağırlığı
M _z	Z Ortalama Molekül Ağırlığı
M _v	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı
26DAP	2,6-Diaminopiridin
25DAP	2,5-Diaminopiridin
S26DAP	2,6-Diaminopiridinschiff
Ac	3,6-Bis(dimetilamino)akridin
Ac-Ru-p	3,6-Bis(dimetilamino)akridinin(<i>p</i> -simen)dikloroRutenyum(II)
Ac-Ru-h	3,6-Bis(dimetilamino)akridinin(hekzametilbenzen)dikloroRutenyum(II)
Py	Pydim (2,6-bis[1-(<i>p</i> -dimetilaminofenilimino)etil]piridin)

Py-Ru	2,6- <i>bis</i> [1-(<i>p</i> -dimetilaminofenilimino)etil]piridin Ru (II) kompleksi
DBP	5,5'-Diamino-2,2'-Bipiridin
DTP	5,5''-Diaminoetil-2,2':6',2''-terpiridin
DTP-Ru	5,5''-Diaminoetil-2,2':6',2''-terpiridin Ru(II) kompleksi
ATP	4-[5-aminopentoksi] terpiridin
BAP	1,4-bis(3-aminopropil) piperazin
PHEN	Bis[5-aminofenantrolin]Kalay(II)
DTA	2,6-Diamino-1,3,5-triazin
DMTA	2,6-Diamino-4-metil-1,3,5-triazin
TAP	2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin
APS	3-aminopropil trietoksi silan
acac	Asetilaseton
TMOS	Tetrametoksiortosilikat
TEOS	Tetraetoksiortosilikat

1. GİRİŞ

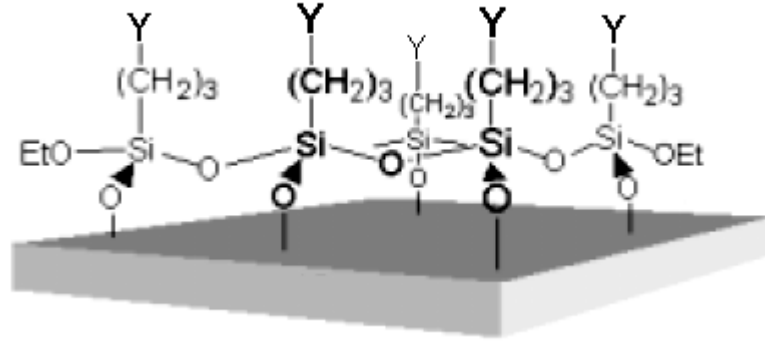
Günümüzde gelişen teknolojinin artan ihtiyaçlarına cevap verebilecek nitelikli malzeme arayışı sürekli olarak artmaktadır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda hibrit malzemeler hem anorganik hem de organik malzemelerin özelliklerini bir arada taşıdıkları için oldukça önemlidir. Hibrit malzemeler organik veya anorganik bileşenlerden en azından birinin nanometrenin onda biri büyüklüğünde olduğu organik-anorganik bir sistem olarak tanımlayabiliriz. Hibrit' i oluşturan bileşenler: moleküller, oligomerler ve polimerler olabilir. Hibrit malzemelerde organik kısım olarak polimerlerin kullanılması ürüne esneklik, hafiflik ve kolay işlenebilirlik sağlamaktadır. Polimer olarak da poliimidler gibi bir ileri teknoloji polimeri kullanılırsa elde edilecek üründe termal, mekanik ve kimyasal dayanımda söz konusudur. Ayrıca poliimidlerde düşük dielektrik sabitinin ve amaca uygun olarak yüksek refraktif indeks özelliğinin bulunması optoelektronik cihazlarda poliimidlerin tercih edilmesini sağlamaktadır. Anorganik matriks olarak ise metaller ve seramikler kullanılabilir. Ancak saf metalik türlerin matriks olarak kullanılması üründe organik grupların bağlanacağı aktif fonksiyonel grupların bulunmayışı nedeni ile oldukça problemlidir. Bu nedenle genellikle organik-anorganik hibrit malzeme sentezlerinde anorganik kısım olarak ta fonksiyonel grupları bulunan doğal mineraller ya da yine fonksiyonel gruplara sahip anorganik ağ yapılı bileşikler kullanılır. Doğal mineraller olarak en çok kil ve asbest gibi bileşikler kullanılırken, ağ yapılı bileşik olarak metal alkoksit bileşikler kullanılır.



Şekil 1.1. Modifiye silikanın oluşumu

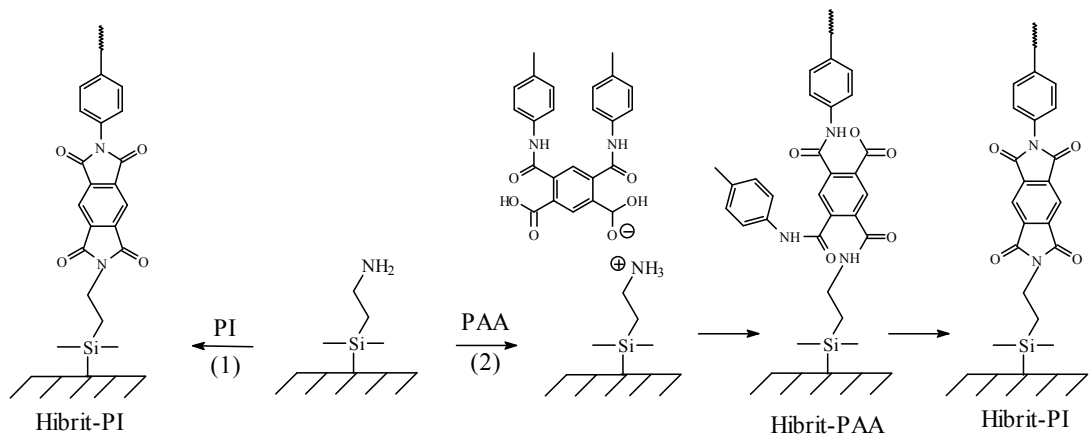
$\text{M}(\text{OR})_n$ genel formülü ile verilen metal alkoksitler şekil 1.1' de görüldüğü gibi kendi aralarında polimerleşirler. Kullanılan metal alkoksit bileşiğinin yapısal özelliğine göre bir ağ yapısı ve bu ağ yapının yüzeyinde bir fonksiyonel grup örgüsü

oluşur (Şekil 1.2). Bu fonksiyonel gruplar polimerlerin kovalent bağlar ile bağlanması için uygundur.



Şekil 1.2. Modifiye silikanın yüzey yapısı

Hibrit malzeme sentezi sırasında kullanılabilecek bu metal alkoksit bileşiklerinde en çok kullanılan fonksiyonel gruplar $-NH_2$, $-OH$, $-Cl$, ve epoksi gruplarıdır. Bunlardan özellikle amino grubu poliimid-anorganik hibritlerin sentezinde kullanılır. Amino fonksiyonel olarak hazırlanmış bir anorganik yüzeye poliimidin bağlanması iki farklı şekilde olur. Bunlardan birincisinde anhidrit fonksiyonel olarak hazırlanmış poliimidler kullanılırken, diğer yöntemde poliimidlerin öncülü olarak sayılan poliamik asitler üzerinden bir bağlanma sağlanarak önce bir poliamik asit hibriti elde edilir. Daha sonra bu öncül hibrit termal olarak imidizasyona uğratarak poliimid hibrit malzeme elde edilir. (Şekil 1.3)



Şekil 1.3. Poliimid-hibrit malzeme oluşumu

1.1. Polimer Nanokompozitler

Birbirlerinin zayıf yönünü düzelterek daha iyi özellikler elde etmek amacıyla bir araya getirilmiş değişik tür malzemelerden veya fazlardan oluşan sisteme kompozit denir [1]. Kompozitler çok fazlı malzemelerdir. Yapılarında sürekli bir ana faz ile onun içinde dağılmış güçlendirici bir katkı fazı bulunur.

Bu katkı fazı üç tür bileşimle sağlanabilir:

- Makroskobik
- Mikroskobik
- Nano ölçekli

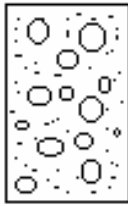
Makroskobik bileşim : Katkı boyutları 0,1 mm' nin üzerinde ve gözle görülebilir olan heterojen sistemlerdir. Sonradan bir araya gelerek üstün özelliklerdeki kütleleri oluştururlar.

Mikroskobik bileşim : Katkı boyutları 0,1 mm' den düşük olan kompozitlerdir. Katkı fazı boyutsal olarak çok küçük olduğu için iyi bir dağılım elde edilir. Bu sayede yüksek mukavemetli ve yüksek tokluğa sahip malzemeler elde edilebilir.

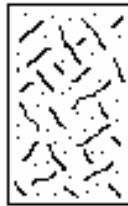
Nano ölçekli bileşim : Mikroskobik katkılı kompozitlerin çok daha özel ve üstün özellikli bir türüdür. Kompozit malzemede bulunan katkı maddesinin homojene yakın şekilde ve nanometre mertebesinde dağıldığı sistemlere denir. Bu tür malzemelerde bulunan fazlar homojene yakın oldukları için tek bir madde gibi davranırlar. Bu nedenle mekanik dayanımları en yüksek kompozitlerdir.

Kompozit malzemeler ana kısım veya katkı türüne göre üç gruba ayrılır [2].

Taneli kompozitler



Lifli kompozitler



Tabakalı kompozitler



Lifli ve tabakalı kompozitlerin sağladığı özelliklerdeki artış, taneli kompozitlere göre daha yüksektir. Uygulamada en önemli kompozitler lifli olanlardır. Liflerin çapları yaklaşık 0,1 mm civarında olup tek başına kullanılmazlar. Kalınlıkları arttığında kusur oluşma olasılığı nedeniyle mukavemetleri çok azalır. Bu lifler uygun bir malzemeyle istenen boyutta taşıyıcı kütlelere dönüştürülür. Uygulamada donatı malzemesi olarak kullanılan liflerin çoğu kuvvetli kovalent bağa sahiptir. Aynı

amaçla kullanılan metal liflerin mukavemeti de soğuk çekme ile artırılmaktadır. Lifler yönlenmiş veya rasgele dağılmış olabilir.

Kompozit malzemeler çok geniş kullanım alanlarına sahiptir ve üç ana sınıfta toplanabilirler [3]. Bu sınıflar:

- a) Metal Kompozitler
- b) Seramik Kompozitler
- c) Polimer Kompozitler

a) Metal Kompozitler:

Bir metalik fazın bazı takviye malzemeleri ile eritme, vakum emdirmeye, sıcak presleme ve difüzyon kaynağı gibi ileri teknikler uygulanarak metal kompozitler elde edilirler. Metal kompozitler daha çok uzay ve havacılık alanlarında, örneğin uzay teleskobu, platform taşıyıcı parçalar, uzay haberleşme cihazlarının reflektör ve destek parçaları vs. yerlerde kullanılır.

b) Seramik Kompozitler:

Bu amaçla yapısal ve fonksiyonel nitelikli yüksek teknoloji seramikleri kullanılmaktadır. Başlıcaları Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 , B_4C , CbN, TiC, TiB, TiN, AlN' dir. Bu bileşikler değişik yapılarda olup amaca göre bir ya da bir kaç bir arada kullanılarak seramik kompozitler elde edilir. Araç zırhları, çeşitli askeri amaçlı malzemelerin imali ve uzay araçları bu ürünlerin başlıca kullanım yerleridir [2].

c) Polimer Kompozitler:

Liflerle desteklenmiş (güçlendirilmiş) polimer kompozitler endüstride çok geniş kullanıma alanına sahiptir. Destek malzemesi olarak cam, karbon, kevlar ve boron lifleri kullanılır. Polimer kompozitlerde kullanılan en önemli bağlayıcı malzeme polyester ve epoksittir. Destekleyici liflerin miktarı arttıkça kompozitin mukavemeti yükselir. Polimer kompozitlerin en önemli özellikleri yüksek özgül mukavemet (mukavemet/ özgül ağırlık) ve özgül elastisite modülüdür. Dolayısıyla bu özelliklerden dolayı diğer malzemelere üstün durumundadırlar. Örneğin yüksek mukavemetli çeliklerde özgül mukavemet 110 Nm/g olmasına karşın cam lifi – polyesterlerde 620 Nm/g' dır. Diğer taraftan karbon lifi epoksitde 700 Nm/g' ve kevlar epoksitde 886 Nm/g' dır. Diğer taraftan karbon liflerinin özgül elastisite modülü alüminyumunkinin 5 katı kadardır. Bu üstünlüklerinden dolayı polimer kompozitler uçak ve uzay endüstrisinde alüminyum alaşımlarına tercih edilir.

Polimer kompozitler, özellikle nano boyutlu kil, silika veya bazı metal oksit katkı maddeleri ile polimerlerin etkileştirilmesinden elde edilebilirler. Bu şekilde

elde edilen polimerik kompozitlere polimer nanokompozitler adı verilmektedir. Polimer nanokompozitler yapılarında bulunan organik ve anorganik bileşenlerin özelliklerinden farklı özellikler gösterirler. Termal iletkenlik, termal kararlılık, yüksek refraktif indeks, yüksek mekanik dayanım ve T_g gibi bu özellikler çoğunlukla hazırlandıkları malzemelerden daha ileri yöndedir. Bu nedenle hibrit malzemeler sınıfındadırlar ve yapıları gereği organik türevli polimer kısım ve anorganik yapıda katkı maddeleri içerdiği için, en genel sınıfları organik-anorganik hibrit nanokompozitlerdir [4-6].

1.1.1. Polimer nanokompozitlerin özellikleri

Polimerik nanokompozit malzemeler bir polimer ana faz içerisinde katkı boyutları 1-100 nm aralığında olan yeni bir sınıf malzeme grubunu oluşturmaktadır. Bu tür malzemeler geleneksel mikro ve makro kompozitlere oranla oldukça yüksek özellikler gösterirler. Bu özellikler yüksek modülus, yüksek mekanik direnç, ısı kararlılık, düşük gaz geçirgenlik ve biyobozunur polimerlerin kullanılması ile artan biyobozunurluk özellikleridir [7-8]. Son 15 yıllık süre içerisinde polimer nanokompozit malzemelerin önem kazanmasının bir nedeni ise mikro yapının başka tür malzemelere göre üstün özellikler göstermesi ve geliştirilmiş özelliklerinin başka yapı grupları ile elde edilmesinin imkansız olmasıdır [9]. Polimer nanokompozitlerin en önemi tarafı, iyileştirilmiş mekanik ve termal özelliklerini çok düşük katkı maddesi derişimlerin de kullanılsalar dahi (yaklaşık 3 %) gösterebilmeleridir [10].

1.1.2. Polimer nanokompozitlerin çeşitleri

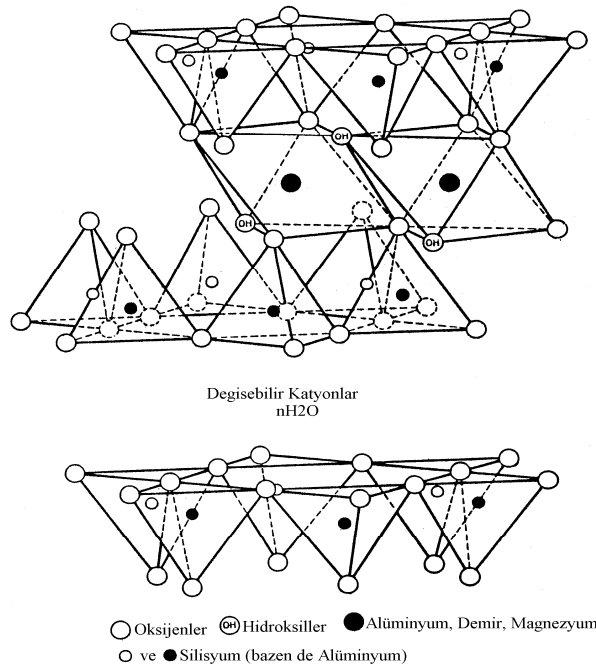
Polimer nanokompozitler yapılarında bulundurdıkları katkı maddesine göre oldukça fazla çeşide sahiptir. Katkı maddeleri olarak, SiO_2 , TiO_2 , MnO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 gibi nanopartiküller olabileceği gibi farklı kil mineralleri de kullanılabilir [11]. Ancak genelde en çok rastlanılan türler Polimer-kil, Polimer-silika ve Polimer- TiO_2 nanokompozitleridir.

1.1.2.1. Polimer-kil nanokompozitler

Polimer-kil nanokompozitler 1-100 nm boyut aralığına sahip olup üstün termal ve mekanik özellikler gösteren yeni bir malzeme grubudur [7]. Killer oktahedral ve tetrahedral tabakaların bir araya gelmesi ile kurulmuş bileşiklerdir. Bu tabakaların kalınlığı yaklaşık 1 nm ve yatay uzunlukları ise 30 nm kadardır. Ancak bazı özel türlerde bu yatay uzunluk birkaç mikron yada daha fazla olabilir. Bu

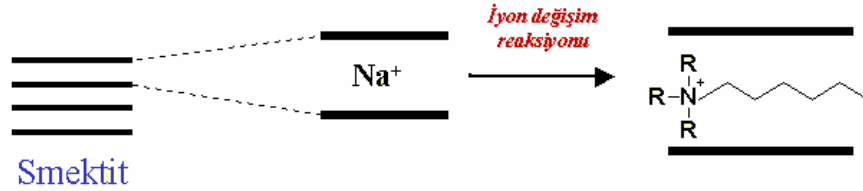
boyutlar genellikle nanometre boyutunda olduğu için, bu killerin bir polimer ana faz içerisinde dağıtılması ile oluşan kompozitlere de nanokompozitler denir. Killerin yapısındaki tabakaların aralarında Ca^{+2} , Fe^{+2} , Na^+ , Mg^{+2} veya Al^{+3} gibi iyonlar bulunur ve bu iyonlar kilin özelliğini etkiler. Nano boyuta getirilmiş olan anorganik malzemenin (kil) organik kökenli bir polimer matriks içinde dağıtılması ile elde edilen bu malzemeler, düşük termal genleşme özelliğine sahiptir. Ayrıca hem organik yapıyı oluşturan hem de anorganik yapıyı oluşturan killere göre daha iyi termal kararlılık gösterirler. Hem daha yüksek sıcaklıklara dayanır hem de daha az kütle kaybına uğrarlar [12]. Kil olarak genellikle 2:1 sınıfı killer ya da fillosilikatlar kullanılır. Bu tür kil yapıları arasında en çok montmorillonitler, hektoritler ve saponitler tercih edilirler [13].

Bu tür poliimid kil nanohibritlerinin üretimine ilişkin ilk çalışma Toyota araştırma grubu tarafından gerçekleştirilen Nylon-6 içerisinde smektit grubu killerin yayılmasıdır [14]. Bu hibrit malzemelerde poliamit ile kil arasında tam bir kimyasal bağ olmamasına rağmen poliamitin termal özellikleri iyileşmiştir. Bu tür hibrit malzemelerde daha çok van der Waals ve iyonik türden etkileşimler söz konusudur. Bu etkileşimlerin artması hibrit malzemenin termal ve mekanik özelliklerinin daha da çok artması anlamına gelir. Bu tür hibritlerin kurulmasında daha çok tabakalı yapıya sahip olan ve tabakaları arasında değişebilir katyonlar içeren killer tercih edilir [15].

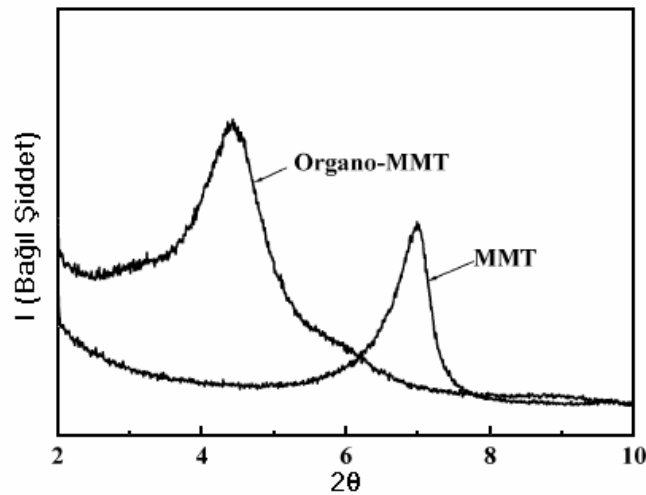


Şekil 1.4. Montmorillonit mineralinin birim katmanı.

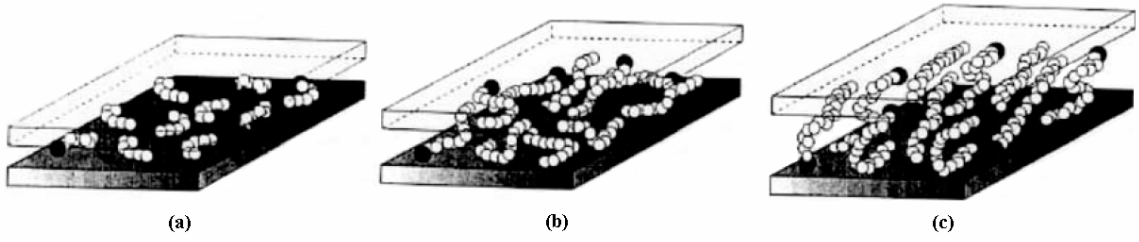
Literatürde en fazla olarak 2:1 tabaka yapısına sahip olan montmorillonit (Şekil 1.4) türü hibritler mevcuttur [16-18]. Bunun nedeni şekilden de görüldüğü gibi 2:1 türü tabakalı killerin tabakaları arasında su bulunmaktadır. Bu nedenle şişebilen bir kil türü olan 2:1 türü killerin bağlanma özellikleri tabakaları arasında bulundurduğu iyonların niteliğine göre değişmektedir. Örneğin tabakalar arasında Ca^{+2} iyonları varken katmanlar birbirine yakınken, Na^+ iyonları varken katmanlar arası boşluk genişler ve tabakalar arasındaki serbest hidroksil gruplarına bir polimerin (poliimidin) bağlanması mümkün olmaktadır. Bu iyonlar, kilin organik olarak modifiye edilebilmesi durumunda ortamdaki organik katyonlar ile yer değiştirebilmektedir. Bu yer değiştirmenin sonucunda tabakaların polaritesi değişmekte ve sonuç olarak tabakaların arası genişlemektedir. Genişlemiş bir yapıya sahip killer hibrit malzeme sentezi için potansiyel oluşturmaktadır [17-18].



Bazen tabakalar arasına bazı organik polar gruplar sokularak tabakaların arası açılır. Bu şekilde tabakaları genişletilmiş olan killere organo modifiye killeri adı verilir. Bu killerde, tabakalar arasına giren organik grubun iyonik etkisine ve büyüklüğüne göre tabakalar arası boşlukta değişir. Bu boşlukların genişlemesi en iyi olarak X-ray spektrumları ile belirlenebilir. Şekil 1.5’ de bu değişim kil tabakalarına ait olan 001 pikinin değişimi ile görülmektedir [19].

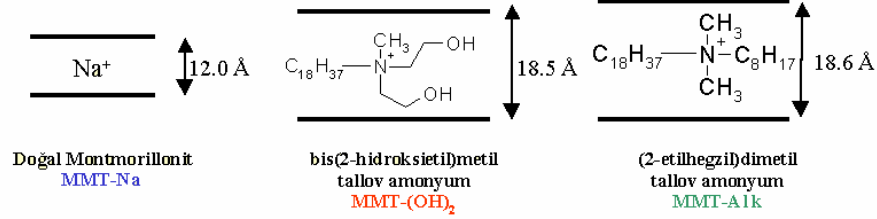


Şekil 1.5. Kil minerallerinde tabakalar arası genişlemeyi gösteren X-ray spektrumu (Organo-MMT: organomodifiye montmorillonit, MMT: montmorillonit)

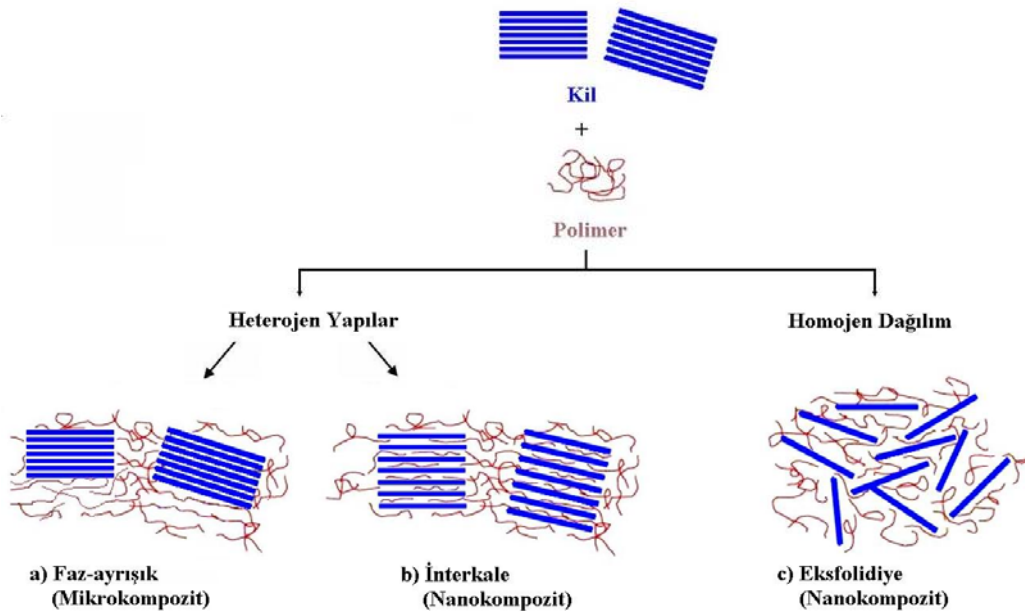


Şekil 1.6. Kıl tabakalarının (a) kısa, (b) orta ve (c) uzun molekül yapısına sahip alkil amonyum bileşikleriyle genişlemesi [7].

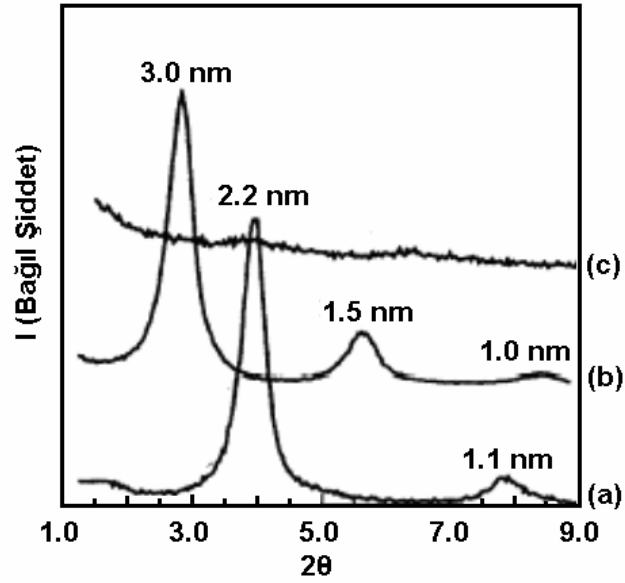
Kıl yapısında tabakaların arasına giren iyon ya da organik bileşiğin büyüklüğüne göre kıl yapısında bir genişleme meydana gelmektedir [20].



Modifiye kılillerin polimer matriks içindeki dağılımları temelde üç farklı yapı gösterir. Bunlar (a) tabakaların yeterince genişlemediği ve aralarına polimerin yeterince giremediği faz-ayrışık yapılar, (b) tabakaların iyice genişlediği ve aralarına polimerin kolayca dağıldığı interkalasyon yapılar ve (c) tabakalı yapının parçalanarak polimer matriks içerisinde homojen olarak tamamen dağıldığı exfolidiye yapılarıdır (Şekil 1.7). Bunlara ait şematik gösterimler ve X-ray spektrumları şekilde görülmektedir (Şekil 1.8). Buradan exfolidiye yapıların daha amorf karakterli olduğu anlaşılmaktadır [7,10,21].

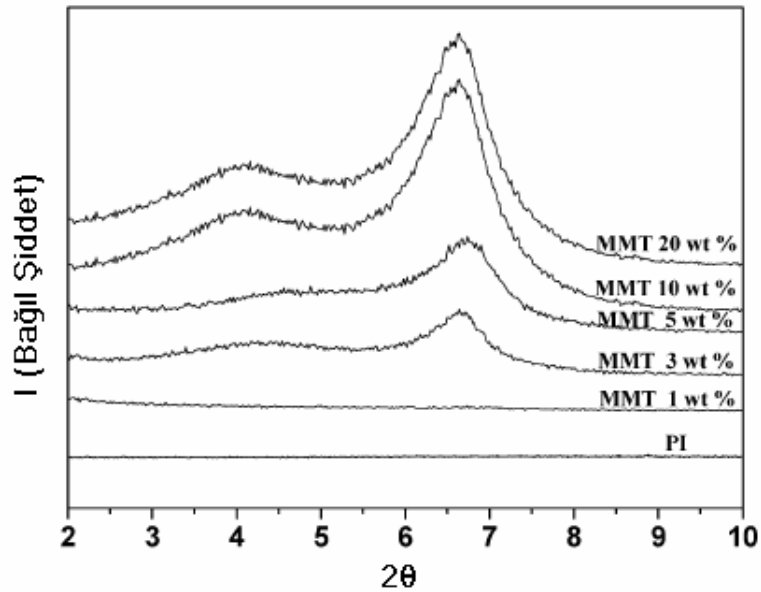


Şekil 1.7. Kil Polimer etkileşimlerinde nanokompozit oluşumları.

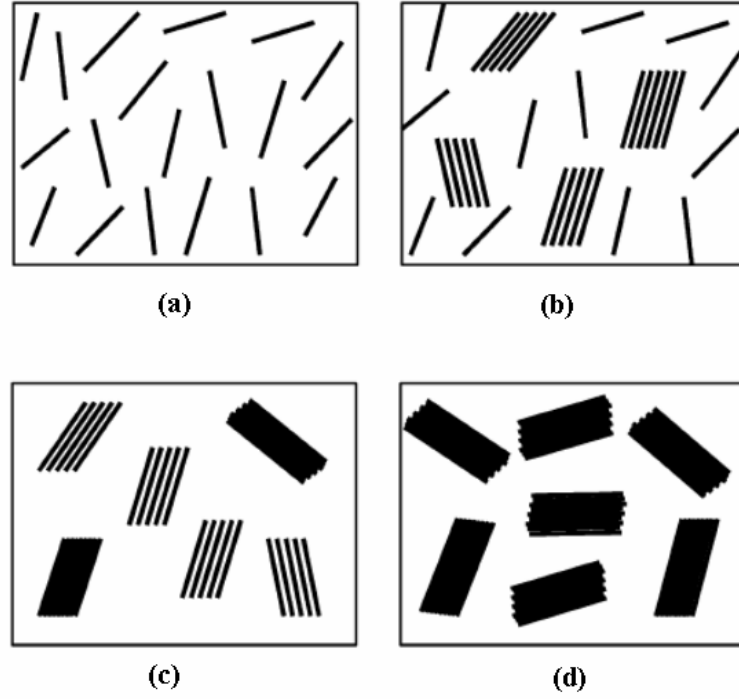


Şekil 1.8. X-ray pikleri a)Faz-ayrışık yapı, b) İnterkalasyon yapı, c)Exfolidiye yapı (floro modifiye hektorit örneği) [10].

Kil-polimer hibrit nanokompozitlerinde kil miktarı arttıkça kile ait 001 pikinin boyutu artmaya başlar. Özellikle % 3 kil içeren hibritlerde bu pik belirginleşir ve kil oranı arttıkça büyür. Ayrıca bu pikin değeri kil oranı arttıkça yaklaşık 0,5-1 θ kadar kayar. Bu değişim Şekil 1.9’da açıkça görülmektedir. Bunun en büyük nedeni kil tabakalarında artan kil miktarı ile dağılımın değişmesidir [19].

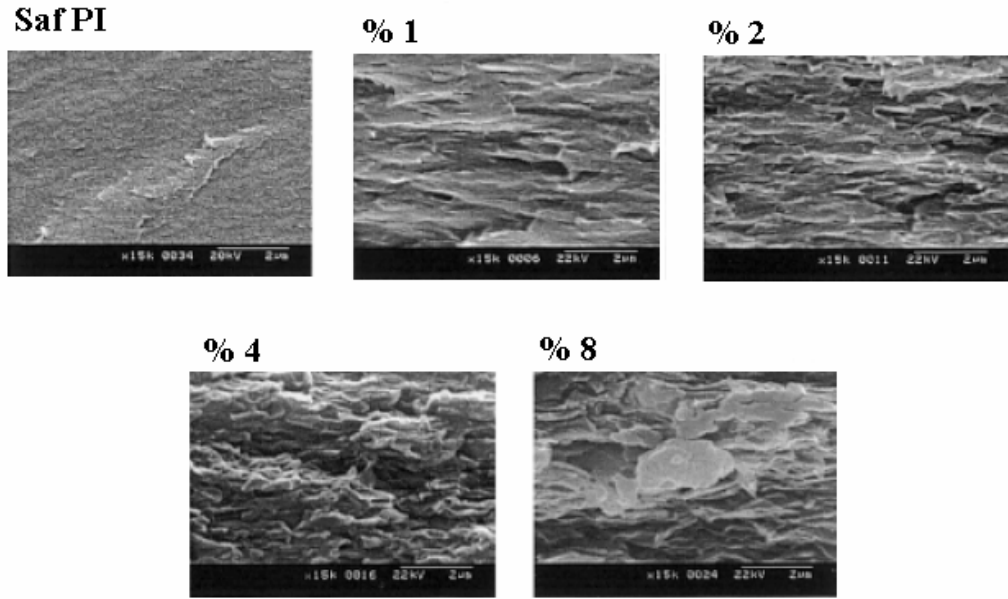


Şekil 1.9. Kil-poliimid hibrit malzemelerinde 001 pikinin kil miktarındaki artış ile değişmesi [19].



Şekil 1.10 Kil-polimer hibrit nanokompozitlerinde kil miktarındaki artışa bağlı olarak homojenliğin bozulması, (a) % 1, (b) % 3-5, (c) % 10 ve (d) % 20 kil içermektedir [19].

Kil-polimer hibrit nanokompozitlerinde sabit miktarda ana faza karşılık olarak kil miktarındaki değişim Şekil 1.10’ da daha net görülmektedir. Şekilde a) %1 kil içermektedir ve yapı homojen dağılmış tek tabakalı ekfolideye yapıdır. b) %3-5 kil içermektedir ve bu yapıda tabakalar arası etkileşimler başlar, böylece 001 piki ortaya çıkar. c) % 10 ve d) %20 yapılar da tabakalaşma ve aglomerasyon artar böylece 001 piki büyür. Zhang ve arkadaşları artan kil miktarına bağlı olarak kil tabakalarının polimer ana kısım içerisinde toplanarak aglomere olduklarını görmüşlerdir. Burada toplanarak aglomerasyonlara uğrayan kil grupları yapının homojenliğini bozmaktadır. Bu düzen poliimid-kil hibrit nanokompozitin SEM görüntülerine de yansır. Chang ve arkadaşları [22] tarafından yapılan heksadodesilamin modifiye kil katkılı PI-kil nanokompozitine ait SEM görüntüleri Şekil 1.11’ de verilmiştir. Bu görüntülerde saf poliimide ve % 1, 2, 4 ve 8 oranlarda kil içeren hibrit malzemelere ait SEM fotoğrafları bulunmaktadır. Poliimid ve düşük miktarda kil içeren hibrit malzemeler daha homojen iken, kil miktarı arttıkça homojenlik kaybolmakta ve daha düzenli bir yapı söz konusu olmaktadır.

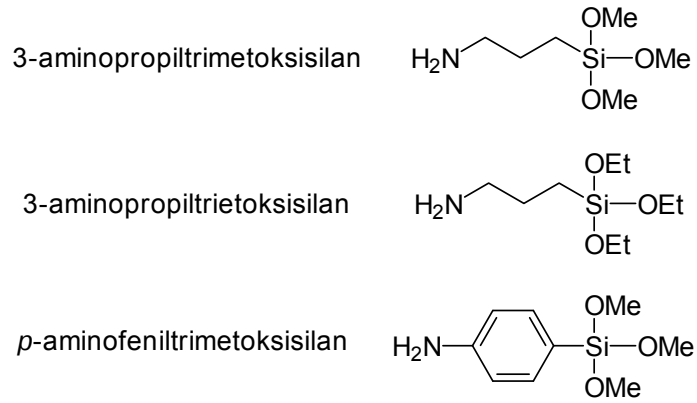
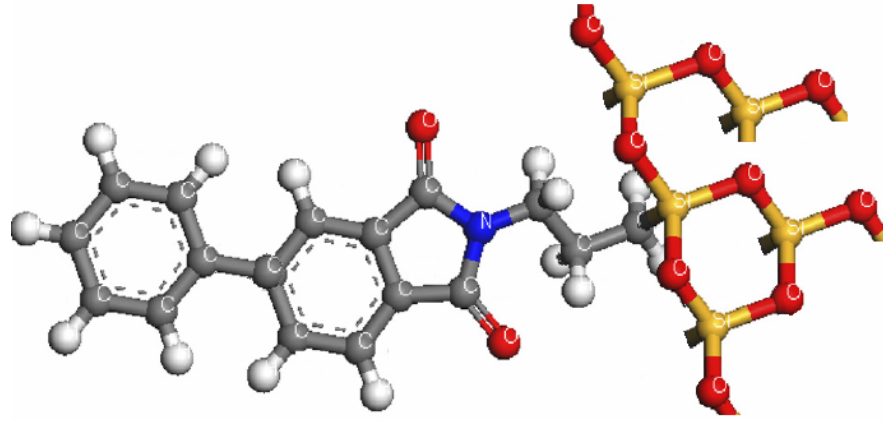


Şekil 1.11. Saf poliimid ve % 1, 2, 4 ve 8 oranlarda kil içeren hibrit malzemelere ait SEM görüntüleri [22]

Kil-polimer hibrit nanokompoziti ana faz olarak kullanılan polimerin çeşidine bağlı olarak oldukça fazla tür bulunmaktadır. Bu polimerlerin arasında, polistiren, polivinilalkol, polietilenglikol gibi katılma polimerleri, poliamitler, poliimidler, poliesterler gibi kondenzasyon polimerleri, polipirrol, polianilin gibi iletken polimerler ve bazı oligomerler bulunmaktadır [23-28].

1.1.2.2. Polimer-silika nanokompozitler

Polimer-silika nanokompozitler, yüksek modülüs, yüksek sertlik, düşük termal genişleme katsayısı, alev dayanımı ve düşük gaz geçirgenliği gibi eşsiz mekanik ve fiziksel özellikleri ile artan bir ilgi toplamaktadır. Temel olarak bu tür nanokompozitler diğer pek çok kompozitin tersine ikincil etkileşimlerle olan bir tutunma değil, organik kısım ile silika kısmın kovalent bir bağ ile bağlanmasını içerir. Bu bağ, yapıda faz ayrımını büyük oranda ortadan kaldırarak dayanıklılık sağlar. Şekil 1.12’ de bu tür hibrit nanokompozitlerde polimer ile silika yapıların kovalent etkileşimi görülmektedir [28-30]. Bu bağlanma esnasında polimer ile silika yapının kovalent bir bağ ile bağlanmasını sağlayacak önemli bağlayıcı ajanlar kullanılır. Bunların en önemlileri 3-aminopropiltrietoksisilan ve *p*-aminofeniltrimetoksisilandır (Şekil 1.12).



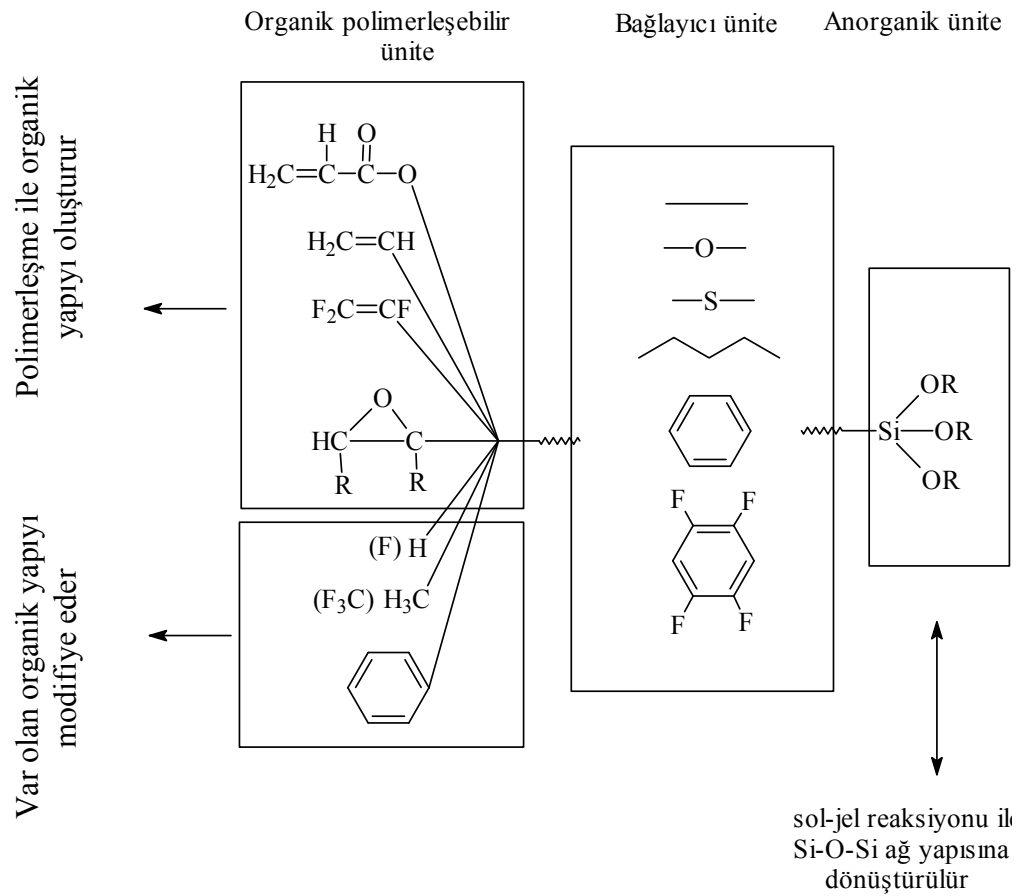
Şekil 1.12. Poliimid-silika hibrit yapılarında polimer ile silika yapıların kovalent etkileşimi ve bu etkileşimi sağlayabilen bağlayıcı ajanlar

Polimer-silika hibrit nanokompozitlerin hazırlanmasında sol-jel, çözelti ve eriyik karıştırma olmak üzere üç temel yöntem kullanılmaktadır.

- a) Polimer-silika hibrit nanokompozitlerinin Sol-Jel yaklaşımı ile hazırlanması:
- Bu yaklaşımla hazırlanan hibrit malzemelere seramerler adı da verilir [31]. İlk kez Wilkes ve arkadaşları [32] tarafından hazırlanmıştır. Ancak daha sonra Schmidt ve arkadaşları [33] tarafından hazırlanan ORMOSİL ya da ORMOSERler adı verilen hibritlerde, bu sınıfa dahil edilmiştir. Sol-jel yöntemi ile hazırlanan hibrit malzemeler iç içe ilişkili ve kimyasal olarak bağlı sistemler olarak ayrılabilir. İç içe ilişkili sistemlerde organik-anorganik yapılar arasında kovalent karakterli bir kimyasal bağ yoktur. Burada bu bileşenler birbirlerine ikincil etkileşimler ile bağlıdır. Özellikle organik ve anorganik sistemler arasında kuvvetli hidrojen bağları vardır. Bazı polimerler

yapılarında silanol grupları ile etkileşebilecek hidroksil, karbonil, amid ve benzer özellikte diğer gruplar bulundurulur [34-37].

- b) Polimer-silika nanokompozitlerinin çözelti yaklaşımı ile hazırlanması: Polimerlerin tabakalı silikalarla yapmış oldukları nanokompozitler geleneksel polimerler ile kıyaslandığında daha iyi özelliklere sahiptir. Bu tür polimer silika nanokompozitleri bir polimerin polimerizasyonu esnasında modifiye bir silikatın katılması ile moleküler düzeyde etkileşimler sayesinde elde edilir [38-41].



Şekil 1.13. ORMOSER yapısının temel bileşenleri.

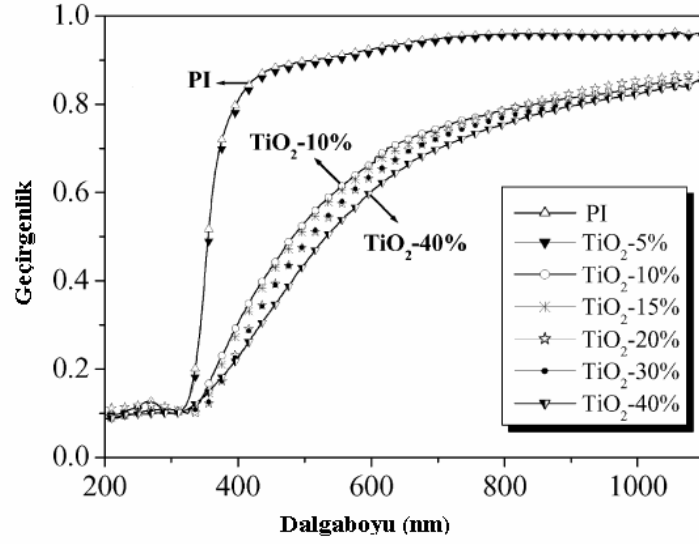
Poliimid silika hibritleri de bu yöntemle hazırlanır. Poliimidlerin öncülü olan poliamik asit çözeltisine, silikayı oluşturacak olan ve amino fonksiyonel bir bileşik eklenir. Bu iç etkileşimden sonra yüksek sıcaklıklarda imidizasyon gerçekleşir ve poliimid-silika hibriti elde edilir. Temelde bazı farklılıklar taşımalarına rağmen pek çok kaynak, polimer-kil nanokompozitlerini de polimer-silika (polimer-silika) nanokompozitleri arasında göstermektedir.

Polimer-silika nanokompozitlerin yapısı ve yüzey morfolojisi yapıda bulunan silika miktarına büyük oranda bağlıdır. Bu oran arttıkça yapı daha düzgün ve pürüzsüz bir yapıdan daha gözenekli bir yapıya değişim göstermektedir. Bu değişim Zhang ve arkadaşları [39] tarafından yapılan bir çalışmada gösterilmiştir. Şekil 1.13’ de gösterilen bu çalışmada Zhang ve arkadaşları % 1’ den % 15 oranına silika miktarını değiştirdiklerinde Polimer-silika nanokompozitlerin morfolojileri tamamen değişmiştir. Özellikle silika partikülleri daha belirgin bir hal almıştır.

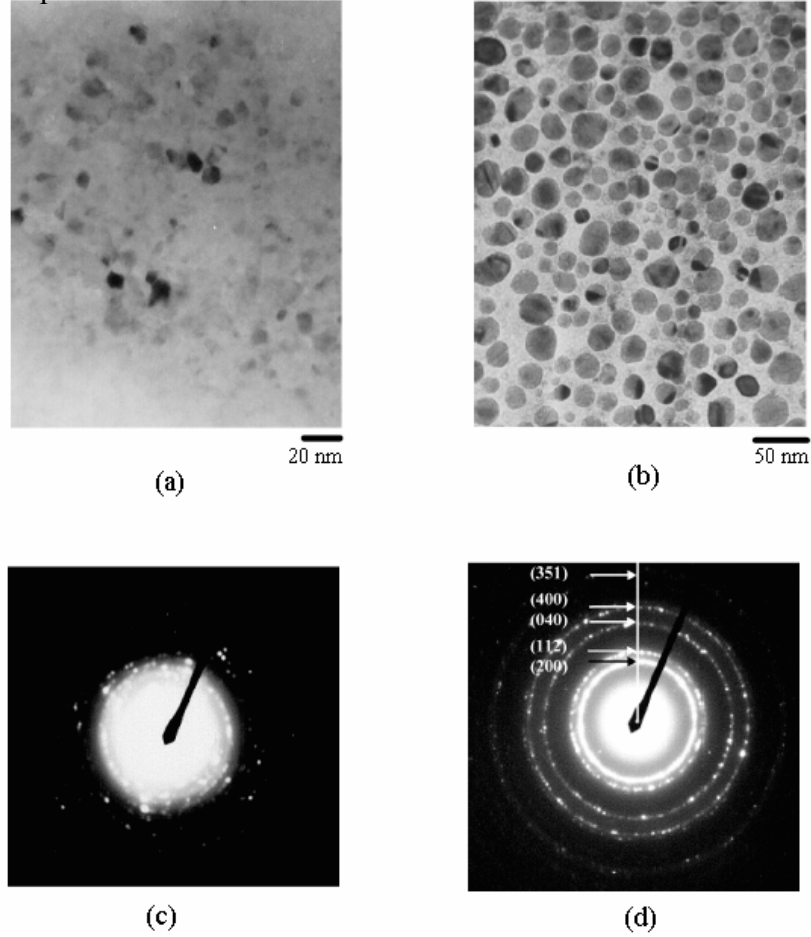
- c) Nanokompozit alanında yapılan en son çalışmalarda Giannelis ve arkadaşları direkt polimer eriyiklerini kullanmışlardır. Bu çalışmalarda kimyasal modifiye tabakalı silikalar polimer eriyiği ile karıştırılır ve elde edilen karışım bir müddet sıcakta karıştırıldıktan sonra sistem soğutularak hibrit malzeme elde edilmiştir. Bu işlem sırasında silika tabakaları arasına giren polimer homojen bir yapı oluşturmaktadır. Bu işlem genellikle polistiren, poliamid, polietilenglikol, polyester, polikarbonatlar ve polifosfazenler gibi polimerlerin hibritlerini hazırlamak için tercih edilir [42-46].

1.1.2.3. Polimer-TiO₂ nanokompozitler

Polimer metaloksit nanokompozitleri içerisinde polimer-silika nanokompozitler yaygın olmasına rağmen ileri teknolojilere yatkınlık bakımından polimer-TiO₂ nanokompozitleri daha önemlidir. Solar enerji dönüşümleri, piller, katalizörler ısı kararlı seramikler ve kendi kendini temizleyen fotokatalitik sistemler gibi pek çok ileri teknolojik uygulama alanları mevcuttur [47-50]. Polimer metaloksit nanokompozitler içerisinde TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, ve bazı magnetik metal oksitler yaygın olarak kullanılırlar [51]. Genellikle polimer-silika nanokompozitlerinin sol-jel metodu ile hazırlanırlar. Çünkü hidroliz ve dehidrasyon mekanizması silikadakine benzer. Polimer olarak poliimidler, polieterketona ve polisülfonlar bu tür hibritlerde çok sık karşımıza çıkar. Özellikle poliimid hibritleri şeffaftır ve önemli UV özellikleri gösterir. Chiang ve arkadaşları [52] Poliimid-TiO₂ filmlerin UV özellikleri üzerine çalışmış ve görünür bölgede önemli optik özelliklere sahip olduklarını görmüşlerdir (Şekil 1.14-Şekil 1.15).



Şekil 1.14. Poliimid-TiO₂ hibritine ait artan TiO₂ miktarına bağlı olarak UV spektrumları

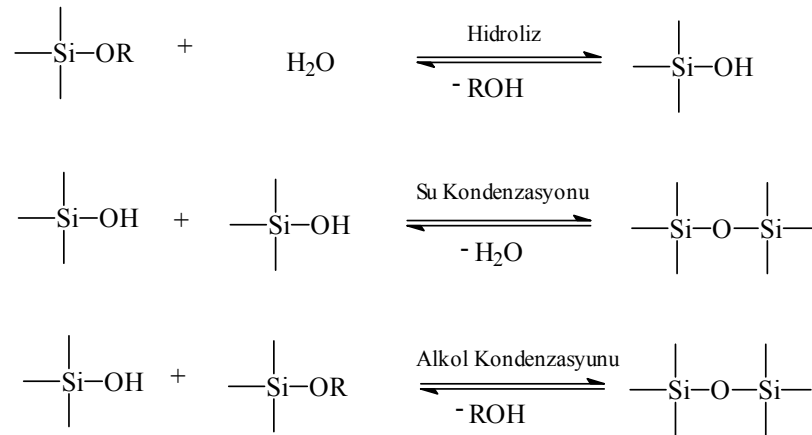


Şekil 1.15. a) %1 ve b) %5 TiO₂ içeren poliimid-TiO₂ nanokompozitlerinin TEM görüntüleri ve c) %1 ve d) %5 TiO₂ içeren bu nanokompozitlerin kırınım şekilleri [52].

1.2. Organik-Anorganik Hibrit Nanokompozitler

Hibrit malzemeler organik veya anorganik bileşenlerden en azından birinin nanometrenin onda biri büyüklüğünde olduğu organik-anorganik bir sistem olarak tanımlayabiliriz. Yani bu tür malzemeler içerisinde organik türevli malzemeler ile anorganik moleküller kovalent yada birbirlerini tutacak kadar kuvvetli hidrojen bağları ile bir arada tutulmaktadır. Çoğunlukla bu etkileşim ile her iki malzemenin özelliklerinden daha üstün özelliklere sahip yeni bir malzeme elde edilir. Bu nedenle bu yeni malzemeye hibrit adı verilmiştir [53-55].

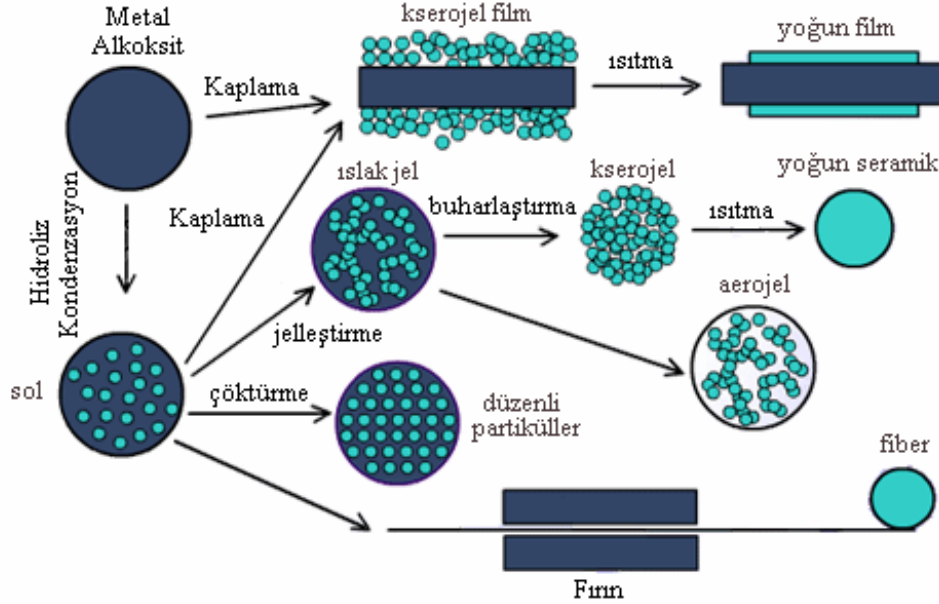
Hibrit malzemelerin sentezinde sol-jel işlemi olarak adlandırılan yöntem kullanılır. Sol-jel işlemi, sıvı fazdan (çözelti veya koloidal çözelti) katı faza (iki veya daha fazla jel) dönüşüm işlemi olarak adlandırılır. Tepkime ortamı su veya organik çözümlerdir. Sol-jel yöntemi, koloidal süspansiyonlar (sol) aracılığı ile anorganik ağ yapılı sistemlerin oluşumunu ve sürekli olarak yapısında sıvı faz bulunduran (jel) ağ yapının jelleşmesi ile elde edilmesinden oluşur [53]. Koloidal sistemin oluşmasında kullanılan bileşikler genellikle reaktif (fonksiyonel) gruplara sahip metal alkoksit olarak adlandırılan bileşiklerdir. Bu metal alkoksit bileşikleri su ile kolayca tepkime verdiklerinden dolayı sol-jel prosesinde oldukça önemlidir. En çok kullanılan metal alkoksit bileşikleri tetrametoksisilan (TMOS) ve tetraetoksisilan (TEOS)' dır. Fakat aluminatlar, titanatlar, boratlar da bu amaç için kullanılırlar. Sol-jel prosesini tanımlamak için genellikle üç tepkime kullanılır. Bunlar; hidroliz, alkol kondenzasyonu ve su kondenzasyonudur [53-56].



Şekil 1.16. Genel sol-jel tepkimeleri.

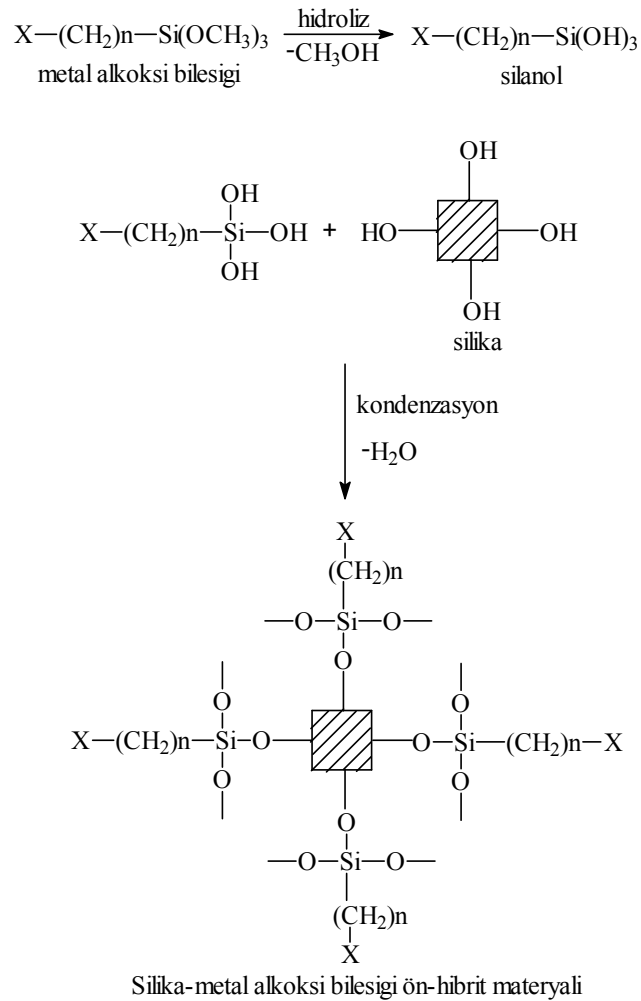
Genel olarak hidroliz tepkimesi ve alkoliz tepkimesi sonucunda silanol bağları oluşur (Si-O-Si) (Şekil 1.16). Bu tepkime sırasında istenilen malzemeye göre

pH, su miktarı ve katalizör olarak asit yada baz değiştirilebilir [53]. Bu faktörler sonuç malzemenin özelliklerini etkilediği gibi jelleşme süresini de değiştirir. Sol-jel tepkimesi esnasında siloksan bağlarının sayısı arttıkça moleküller sol içinde bir biri içine geçmiş bir ağ oluşturur. Bu jel eğer ısıtılırsa çözgen moleküllerinin uzaklaşması ile sıkı yapılı bir ürün ele geçer (Şekil 1.17). Bu yapıya kserojel adı verilir [57].



Şekil 1.17. Sol-jel prosesi işlem basamakları[53, 57].

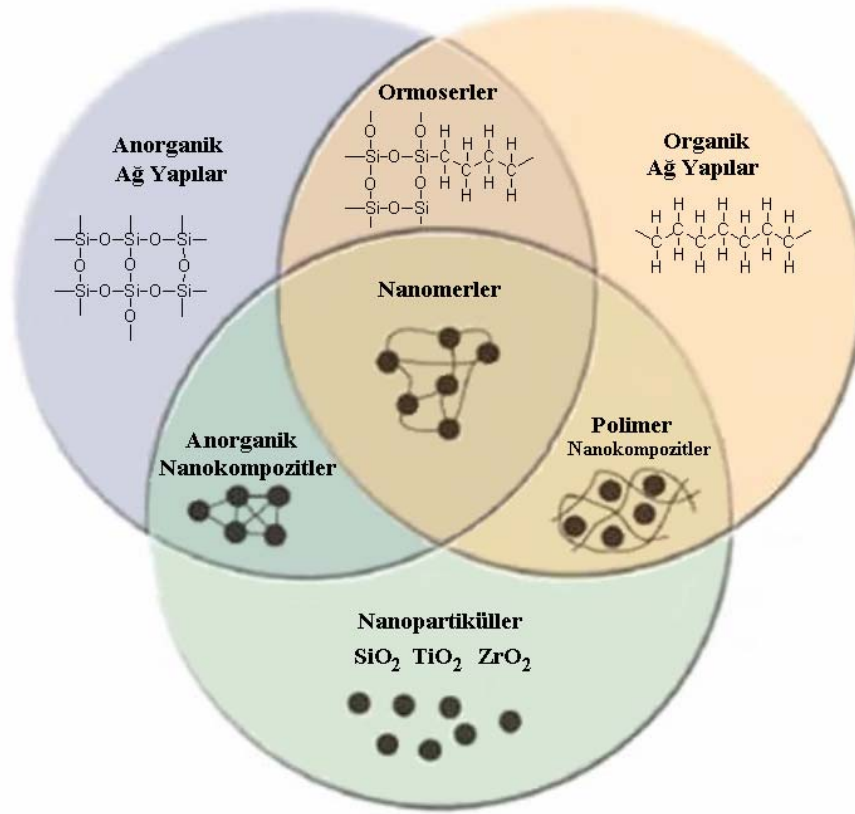
Sol-jel prosesi bu gün hem laboratuvar düzeyinde hem de endüstriyel olarak büyük ölçekli üretimlerde kullanılmaktadır ve bu proses esnasında farklı küçük uygulamalar ile fiber, film, toz yada yoğun tek parça ürün elde edilebilir. Elde edilen yeni hibrit malzemelerin özellikleri onu oluşturan bileşenlere bağlı olarak yüksek ışık geçirgenliği (cam gibi), düşük işleme sıcaklığı (polimer gibi) ve yeterli ısıl dayanıklılık (silika gibi) özelliklerini bir arada bulundurmaktadır. Sol-jel prosesi organik-anorganik malzemelerin hazırlanmasında büyük kolaylıklar sağlar; çünkü sol-jel sonuç ürün yapısında başlangıç metal alkoksit yapısına bağlı olarak Si-C bağları mevcuttur. Burada C atomu organik kısmın anorganik gruba bağlantı noktasını göstermektedir. Bu noktada organik yapıda değişiklikleri mümkün kılar. $RSi(OR')_3$ genel gösterimine sahip bir metal alkoksit bileşiği hidroliz polikondenzasyon tepkimesine uğratıldığında organik grupların yüzeyde yer aldığı organik-anorganik hibrit malzemeler hazırlanabilir (Şekil 1.18) [58-60]. Kartaca ve arkadaşları farklı metal alkoksit bileşiklerini kullanarak silikayı modifiye etmiş ve elde ettikleri ön hibrit malzemeyi farklı boya yada pigmentler ile etkileştirerek,



Şekil 1.18. Silika-metal alkoksit bileşiği ile ön hibrit malzemenin hazırlanması.

1.2.1. Hibrit malzemelerin sınıflandırılması

Hibrit bileşenleri moleküller, oligomerler, veya polimerler olabilmektedir. Bu hibrit malzemelerde bağlanma şekli ve bağlanan türlerden birisi 1-100 nonometre boyutunda olduğu için, bu malzemeler nanokompozit olarak da adlandırılabilir. Bu nanokompozitler ormoserler, nanomerler, anorganik nanokompozitler ve polimerik nanokompozitler olarak sınıflandırılır.



Şekil 1.19. Organik-anorganik nanokompozitlerin sınıflandırılması.

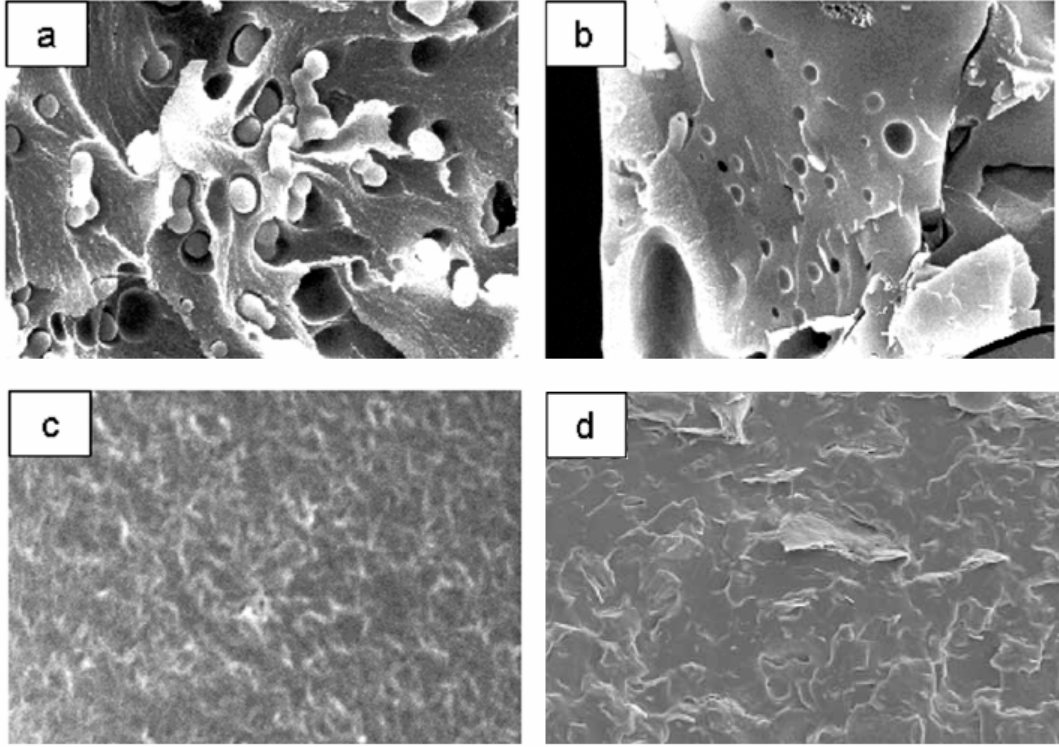
Sol-jel kimyasındaki gelişmeye bağlı olarak hibrit malzeme sentezleri de gelişmiştir. Bunun sonucunda oldukça fazla sayıda hibrit malzeme sentezlenmiştir. bu çeşitlilik hibrit malzeme sınıflandırılmasında farklı adlandırmalara neden olmuştur. Bunlardan bazıları SERAMER (seramik polimerler), ORMOSİL (organik modifiye silikatlar) ve ORMOSER (organik modifiye seramikler)dir [33, 61]. Bu üç grupta temelde aynı yapıları göstermelerine rağmen aralarında çok küçük farklılıklar bulunmaktadır. Bu gün hibrit malzeme sınıflandırmaları kovalent bağ ile bağlı olmayan kompozitleride içerecek şekilde genişlemiştir. Şekil 1.19' dan anlaşılabileceği gibi ormoserler organik yapılar ile tetraetoksisilikat (TEOS) gibi fonksiyonel silisyum alkoksitlerden hazırlanırlar. Diğer üç tür olan nanomerler, anorganik nanokompozitler ve polimerik nanokompozitlerde ise belirgin olarak dağılmış SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve ZrO_2 gibi nanopartiküller söz konusudur.

Hibrit malzemeleri, bağlı bileşenlerine bağlı olarak, kimyasal etkileşim ve kimyasal bağ açısından sınıflandırılabiliriz. Bu açıdan düşünüldüğünde iki tür hibrit malzeme vardır;

1. Organik veya anorganik madde dope edilmiş sistem

2. Organik-anorganik sistem

Organik veya anorganik maddenin dope edildiği sistemlerde iki faz söz konusudur ve bu fazlardan birine ana faz diğerine ise katkı yada güçlendirici faz adı verilir. Ana faz organik veya anorganik olabilmekte, dope edilecek madde ise %1 den az olmaktadır. Hibrit sistemlerde ise, tek bir faz söz konusudur. Malzeme temelde homojen görünümlüdür. Sistemi oluşturan bileşenlerin hepsi ana madde olarak düşünülmektedir. Bu fazlar özellikle SEM yada TEM teknikleri ile rahatlıkla görülebilmektedir. Qiu ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada aynı poliimid ana faz içerisinde farklı anorganik katkıları denenmiş ve hibrit morfolojisindeki değişim belirlenmiştir [62]. SEM fotoğraflarında aynı ana faz içerisinde farklı anorganik katkıların dağılımı ile farklı morfolojide hibrit malzemeler elde edilebileceği görülmektedir (Şekil 1.20).



Şekil 1.20. PI-Hibritlerine ait SEM görüntüleri. A) PI-silika, b) PI-TiO₂, c)PI-silika-TiO₂ ve d) PI-Kil [62].

Kimyasal bileşim, hibrit malzemelerin tanımlanmasında yan kriter olarak kullanılmaktadır. Kimyasal etkileşim veya bağ kavramı açısından kabul edilen tanım ise, iki başlıkta verilmektedir.

1. Organik, biyolojik veya anorganik bileşenlerden en az birinin ana yapı olarak kullanıldığı ve moleküllerin, oligomerlerin veya polimerlerin ağ yapı içerisinde tutuklandığı sistemler 1.sınıf hibritler olarak verilmektedir. Bu tür sistemlerde etkileşim, daha çok ikincil bağlarla zayıf olarak sağlanabilmektedir (hidrojen bağları, van der Waals etkileşimleri veya elektrostatik etkileşimler)
2. Anorganik veya organik bileşenler hibrit içerisinde kovalent veya iyonik-kovalent bağla bağlanmış şekildedir (2. sınıf hibritler).

Organik kromofor grupların van der Waals ve hidrojen bağları ile yapıya kazandırıldığı hibritler de 1. sınıf hibritler olarak verilmektedir. Bu tür hibritlerde katkı olan anorganik malzeme, yapıya üstün özellik kazandırmakta ve yapının özelliğini doğrudan etkilemektedir [63-65].

1.2.1.1. ORMOSİL ve ORMOSER malzemeler

ORMOSİL ve ORMOSER malzemeler kimyasal olarak modifiye edilmiş bir anorganik malzeme olarak aynı gruba girmektedir. Bu iki hibrit malzemenin başlangıcı Schmidt ve arkadaşları [33, 61] tarafından gerçekleştirilmiştir. Schmidt ve arkadaşları ilk olarak oksijen geçirgen lens üretmek için, asidik şartlar altında epoksi silan ve TEOS'un tepkimesini gerçekleştirmiştir. Bu malzemenin oksijen geçirgenliği iyi olmasına rağmen elde edilen malzeme kırılkan ve şeffaf değildir. Malzemenin şeffaf olması için $Ti(OPr)_4$ ve kırılkanlığının giderilmesi için metilmetakrilat kullanılmıştır. Böylece polimetilmetakrilat ana fazlı ilk ORMOSİL malzeme elde edilmiştir.

1.2.1.2. SERAMER malzemeler

SERAMER malzemeler anorganik bir ağ yapısına çapraz bağlı oligomerlerden oluşmaktadır. Polimer olarak kullanılan yapılara ait molekül ağırlıkları yaklaşık (M_w) 5000-13000 arasında bulunmaktadır. Seramik ağ yapısı daha esnek oligomerler ile birleştirilerek daha sağlam yapılar elde edilmektedir. Ayrıca termal kararlı poliimidlerin kullanılması ile yüksek T_g ve termal kararlılığa sahip hibrit malzemeler elde edilmiştir [66].

1.2.1.3. Nanomerler

Nanomerlerin yapısında polimerik bir ağ örgüsü bulunmaktadır. Bu ağ örgüsü polimer zincirlerinin anorganik gruplar ile bağlanmasından oluşmaktadır. Nanomerler denildiğinde ilk akla gelen bileşikler POSS adı verilen polihedraloligomeriksilseskuokzan bileşikleridir. Seçkin ve arkadaşları okta fonksiyonel POSS kullanarak poliimid zincirlerini birleştirmiş ve 500°C' ye kadar termal kararlı nanomerler hazırlamıştır [67].

1.2.2. Hibrit malzemelerin sentez yöntemleri

Hibrit malzemelerin hazırlanmasında temel olarak 6 farklı yaklaşım söz konusudur. Bu yaklaşımlara bakacak olursak.

a) Polimer sentez yaklaşımı:

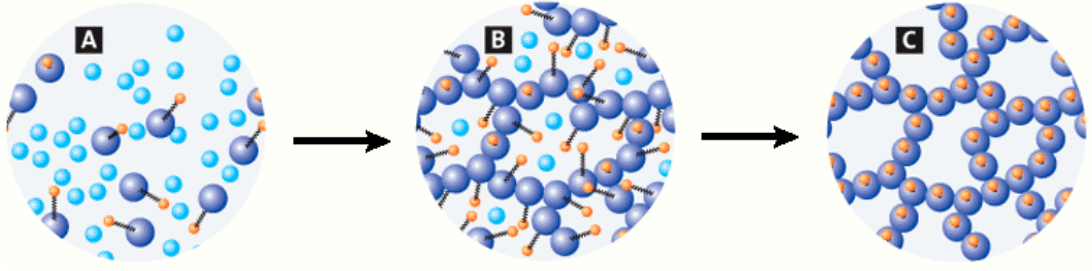
Bu yaklaşımda, polimerin mekanik, termal veya adezyon özelliklerinin artırılması esas olarak düşünülmektedir. Polimer ve anorganik ağ yapı oranları değiştirilerek farklı özelliklere sahip malzemeler sentezlenmektedir. Bu tür hibritlerde polimer ile ağ yapı arasında ikincil etkileşim türleri vardır. Hidrojen bağı, ile homojenlik arasında doğrudan ilişki olup bu tür hibritler 1. sınıftır. Si(OR)₄ nano partikülleri kullanılarak hazırlanan polioksalin düşünülürse, Si-OH grubu ile polimerin karbonil ve amide fonksiyonel grupları arasında etkileşim olmakta ve kısmi veya tam kovalent bağ oluşumu ile 2. sınıf hibritler elde edilebilmektedir. Literatürde bulunan kil-polimer hibrit nanokompozitlerin çoğu bu tür içerisinde bulunmaktadır. Kil tabakaları genellikle yüklü tabakalardır. Bu yüklü tabakaların aralarına hidrojen bağı yapabilen Nylon 6' gibi polimerler bağlanabilir.

b) Sol-Jel yaklaşımı:

Tabakalı yapıya sahip kil, fosfatlar ve oksitlerin organik veya polimerik moleküllerle iç etkileştirilmesi veya bu grupların yapıya aşı olarak bağlanması yaklaşımıdır. Tabakalı yapılar ağ yapı olarak kullanılmakta ve organik moleküller bu yapılara ya girişim yoluyla ya da öncül yapılar olarak aşı şeklinde bağlanmaktadır.

c) Öncül anorganik jel yaklaşımı:

Bu yaklaşımda kserojel, metal alkoksit bileşiğinin hidroliz ve kondenzasyonu ile elde edilmekte ve polimer bu ağ yapının gözenekleri içerisinde oluşturulmaktadır.

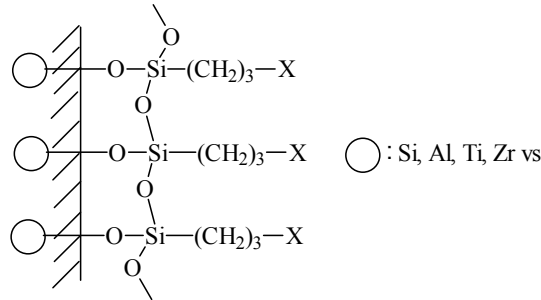


Şekil 1.21 Çözeltide bulunan metal alkoksit bileşiğinden aerogelin oluşumu.

Bu yöntemde çözelti ortamında bulunan metal alkoksit bileşiği ile su molekülleri asidik yada bazik olarak hidrolize uğrarlar (A) ve bir sol (B) oluştururlar. Bu oluşan sol daha sonra C’ de görülen aerogel haline dönüştürülür (Şekil 1.21).

d) Heterofonksiyonel metal alkoksit yaklaşımı:

$R_xM(OR')_{n-x}$ veya $_3(R'O)Si-R-Si(OR')_3$ formülü ile verilen öncül yapıların hidroliz ve kondenzasyonu ile ağ yapısı oluşturulması ve R gruplarının yapı içerisinde organik grup olarak yer almasıdır.



e) Fonksiyonel nano yapı yaklaşımı:

Okso-metalik ağ, nano partiküller CdS, CdSe. v.b., metalik veya oksit kolloidler, organik moleküller, oligomerler öncül hibrit malzemeler olup, bu öncül malzemeler daha sonra diğer gruplarla etkileştirilerek hibrit hazırlanmaktadır.

f) Template yaklaşımı:

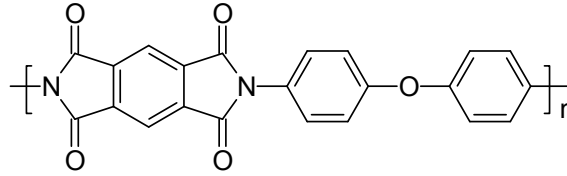
Aminler, alkil amonyum iyonları, ampifilik moleküller veya sürfaktanlar ağ yapısı oluşturmada template olarak kullanılmaktadır. Bu yaklaşımda en çok incelenen malzeme zeolittir. Bu yaklaşımla, mikro gözenekli, mezo gözenekli ve makro gözenekli, tübüler ve amorf yapılar hazırlanmakta ve hazırlanan bu hibritlere katalitik, sensör v.b. özellikler verilebilmektedir [68-69].

1.3. Poliimidler

Poliimidler her ikisi de alifatik veya aromatik diamino veya dianhidritlerden veya onların türevlerinden türemiş olan yapısında heterohalkalı imid ünitesi taşıyan polimerlerdir [70]. IUPAC isimlendirilmeleri mümkün olsa da genellikle pratik olarak klasikleşmiş harfli adlandırmaları tercih edilir. Bu adlandırmada, sentezinde kullanılan dianhidrit ile diaminin kısaltma adları aralarına “-” işareti konularak verilir. Örneğin yaygın olarak kullanıma sahip poliimidlerden olan poli[1,4-diaminobenzen]piromellitikdiimid PMDA-PDA şeklinde kısaltılır.

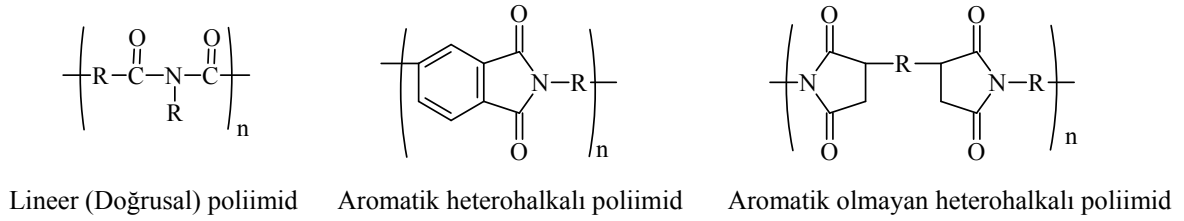
Poliimidler yapılarında bulunan gruplara göre değişik renkler alırlar. Renkleri genellikle sarıdan bal rengine, kırmızıya kadar çeşitlilik gösterir. Bu nedenle poliimidlere gökkuşağı reçineleri, gökkuşağı polimerleri denilir.

Poliimidlerin genel yapıları;



şeklinde dir.

Poliimidler, yapılarının kendilerine kazandırdığı kimyasal ve mekanik dayanımla beraber yüksek termal kararlılığa sahip oldukları için hem bilimsel hem de ticari olarak çok büyük öneme sahiptirler. İlk sentezlendikleri günden itibaren önemlerini ve güncelliğini sürekli korumaktadırlar. Sürekli yenilenen poliimid tasarımları mikroelettronik, otomotiv, paketleme ve uzay sanayi gibi ileri sanayi dallarında kullanılmaktadır [70-71]. Poliimidler, polimer zinciri üzerinde yer alan iki karbonil grubu arasındaki imid bağı ile tanımlanırlar ve yapısal olarak bu imid grubunu taşıyan iki temel sınıfı mevcuttur. Bunlardan birincisi düz zincir üzerinde imid gruplarını içeren lineer doğrusal poliimidler, diğeri ise polimer zinciri üzerinde halkalı imid grupları içeren heterohalkalı poliimidlerdir. Bunlar ana zincir üzerinde imid grubu bulunduran poliimidler için geçerlidir. Ayrıca ana zincir dışında imid grubu içeren poliimidlerde vardır. Bu tip yapılara ise genel olarak maleimid bileşikler i adı verilir.

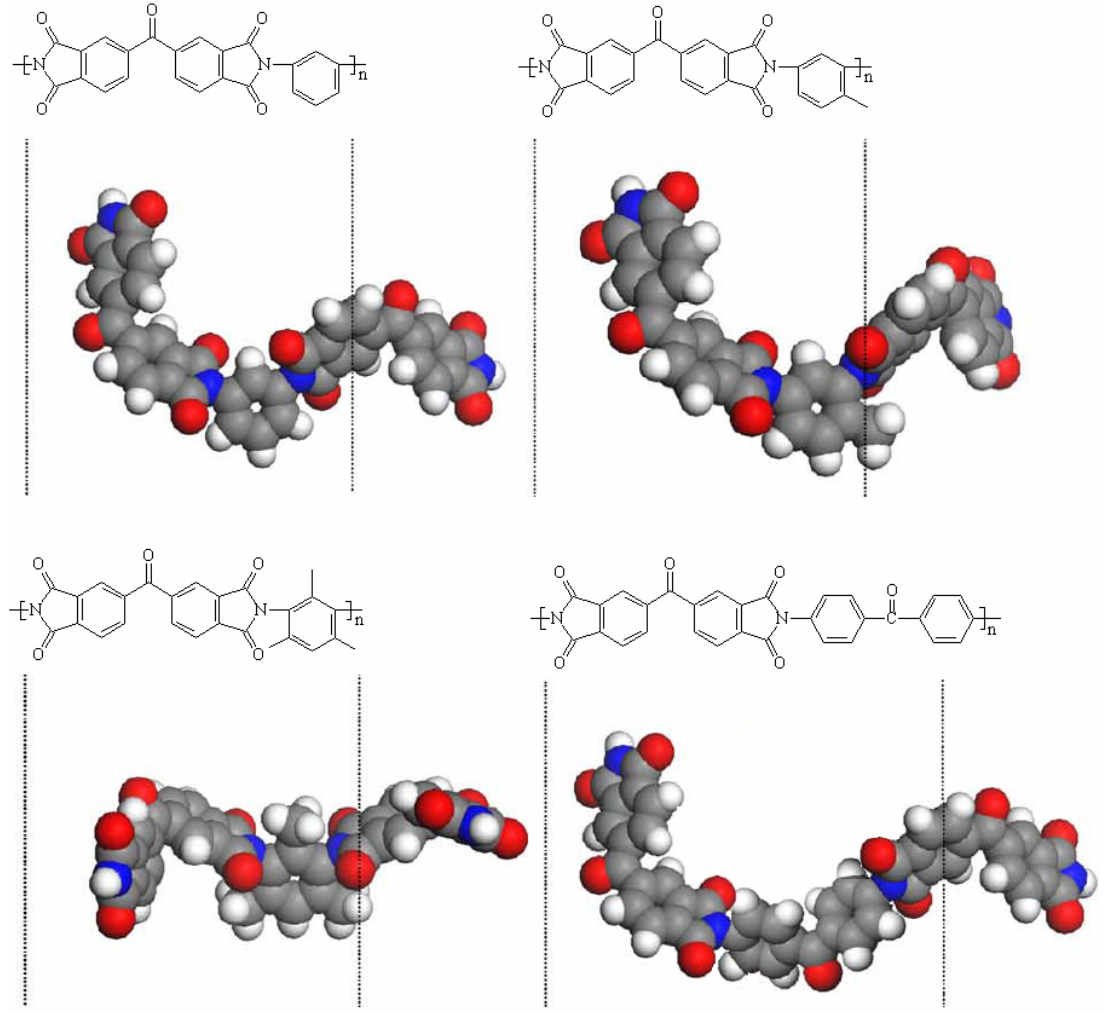


Şekil 1.22. Zincir yapılarına göre poliimid çeşitleri.

Doğrusal poliimidler teknolojik açılarından pek tercih edilmezler. Çünkü doğrusal poliimidlerin termal, mekanik ve kimyasal kararlılıkları düşüktür. Poliimidlerde aranan temel özellikler, termal, mekanik ve kimyasal kararlılıktır. Bu özellikler ise zincir üzerindeki bağlı olan gruplara göre değişir. Zincir üzerinde eğer rezonans, aromatik gruplar ve halka varsa polimerin termal, mekanik ve kimyasal özellikleri artış gösterir

Heterohalkalı poliimidler ise ikiye ayrılırlar. Bunlar; aromatik heterohalkalı poliimidler ve aromatik olmayan heterohalkalı poliimidlerdir. Aromatik heterohalkalı poliimidler, ticari olarak kullanılan ve en önemli olan poliimidlerdir. Gösterdikleri üstün mekanik ve termal özellikleri sayesinde otomotiv ve uzay sanayinin değişmez ham maddesi olmuştur. Bu üstün özelliklerinin bir nedeni de zincirler arası etkileşimlerin çok büyük olması ve zincirlerin bir bütün olarak davranmasıdır. Ayrıca zincir üzerine eklenen bazı yan gruplar da konformasyonu etkileyerek zincirler arası etkileşimi değiştirir. Böylece yan grupların değişmesi ile farklı esnekliğe ve farklı özelliklere sahip polimerler elde edilir. (Şekil 1.23) Benzer yapıya sahip poliimidlerin yan gruplarının değişmesi ile konformasyonundaki değişim belirgindir [72]. Bu konformasyon değişimi polimerin T_g, yoğunluk, viskozite ve çözünürlük gibi fiziksel özelliklerindeki değişimdir. a ve d polimerlerindeki doğrusal yapı, polimer zincirlerinin daha sık istiflenmesine neden olur. Doğal olarak yoğunlukları daha yüksektir. b ve c yapılarında diamin yapısındaki metil grupları zincir hareketliliğini azaltır. Buda polimerlerin T_g değerlerini yükseltir.

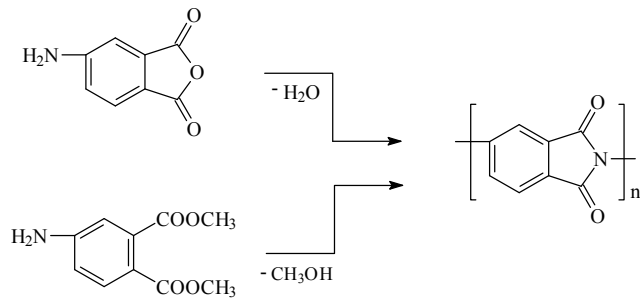
Poliimid	a	b	c	d
T _g (°C)	288,0	294,4	325,	266,4
d (g/cm ³)	1,39	1,37	1,33	1,38



Şekil 1.23. Poliimidlerde farklı konformasyona sahip monomerlerin kullanılması ile zincir konformasyonundaki değişim.

1.3.1. Poliimidlerin tarihçesi

İlk olarak 1908’ de Bogert ve Renshaw tarafından 4-aminoftalik asit kullanılarak sentezlenmişlerdir [73].

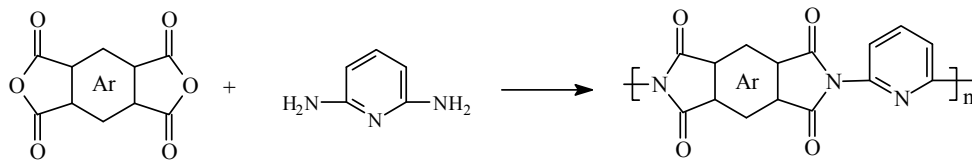


Şekil 1.24. Bogert ve Renshaw tarafından 4-aminoftalik asitten poliimid sentezi

1950' li yılların başlarında, özellikle uzay ve askeri alandaki uygulamaların artması ile bu alanlarda 200°C ve üzeri sıcaklıklarda özelliklerini koruyabilen polimerlere yoğun bir ihtiyaç duyulmuştur ve bu nedenle poliimidler ön plana çıkmıştır. Yüksek molekül ağırlıklı bir poliimidin yapılması ise, ilk kez 1955 yılında Edwards ve Robinson tarafından gerçekleştirilmiştir [74]. Günümüzde ise pek çok poliimid hem ticari olarak hem de araştırma konusu olarak önemini korumaktadır. Bu poliimidlerin yapısında bulunan aromatik ve alifatik grupların sayısı, türleri ve polimer ana zincirinde bulunan bazı heterohalkalı gruplar sayesinde hem fiziksel özelliklerinde hem de yapılarında bir çeşitlilik sağlar. Ayrıca farklı grupların poliimid yapısına eklenmesi veya yeni anhidrit yapıların hazırlanması ile poliimidlerin de uygulama alanları sürekli gelişmektedir. Örneğin 1970' den beri poliimidler yüksek fiziksel özellikleri ve gaz geçirgenliklerinden dolayı gaz karışımlarını ayırmada membran olarak kullanılmaktadır. Bu özellik 1990' lı yıllara geldiğinde yakıt pillerinde membran olarak kullanımına yol açmıştır. Günümüzde poliimidler aktif olarak 100 farklı uygulamada ticari ürün olarak kullanılmakla beraber bu ürünlerin çoğu aynı poliimid türlerinden elde edilmektedir [70].

1.3.2 Poliimidlerin sentezi

Poliimidler günümüzde oldukça önemli bir özellik olan termal kararlılığa sahip en önemli malzemelerden biri olduğu için ve yapısal olarak pek çok modifikasyonlara yatkın olduğundan oldukça geniş bir çeşitliliğe sahiptir. Bu nedenle poliimidlerin kimyasal yapısına uygun pek çok sentez stratejisi önerilmiştir. Bu çeşitliliğin bir diğer nedeni ise poliimidlerin yüksek performans uygulamalarının çok geniş bir aralığa sahip olmasıdır ve yapısal olarak küçük değişikliklerde bile farklı özelliklerin sağlanmasıdır. Poliimidlerin oluşumu için çok sayıda kapsamlı sentez metodu bulunmasına rağmen, genelde son ürün aynı diamin ve dianhidritten başladığında aynıdır. Bu metotların birbirlerine olan üstünlükleri polimerizasyon verimi ve polimerizasyon süresi gibi polimerizasyon şartlarıdır.



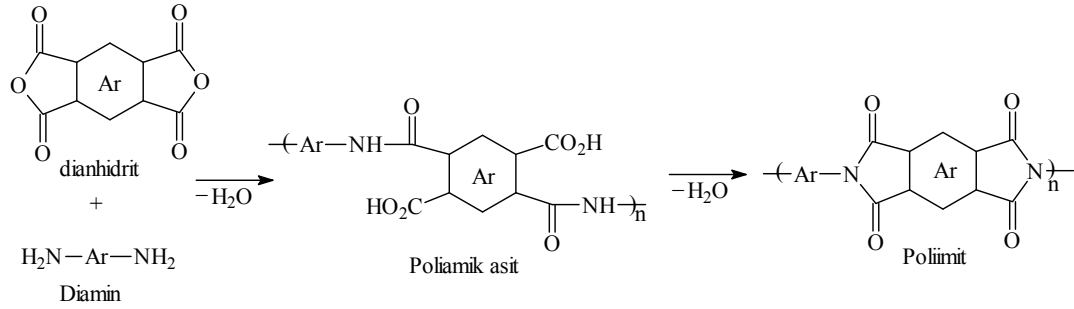
Şekil 1.25. Diamin ve dianhidritlerden poliimid sentezi.

Poliimidlerin sentez metotlarını en genel ve kapsamlı olarak, kendi içerisinde çoklu sınıflara ayrılan üç ana grup altında toplamak mümkündür [75].

- İki basamaklı poliimid sentez metotları
- Tek basamaklı poliimid sentez metotlarıdır.
- Diğer poliimid sentez metotları

1.3.2.1. İki basamaklı poliimid sentez metotları

Poliimid sentezinde en yaygın pratik yöntem iki adımlı poliamik asit yöntemidir. Bu yöntemde, 2-metilpirolidon (NMP), *N,N*-dimetilformamit (DMF), *N,N*-dimetilasetamit (DMAc) yada dimetilsülfoksit (DMSO) gibi dipolar aprotik çözügenler tarafından oluşturulmuş bir ortamda bir diamin ile dianhidritin tepkimesinden oluşur.



Şekil 1.26. İki basamaklı poliimid sentez şeması

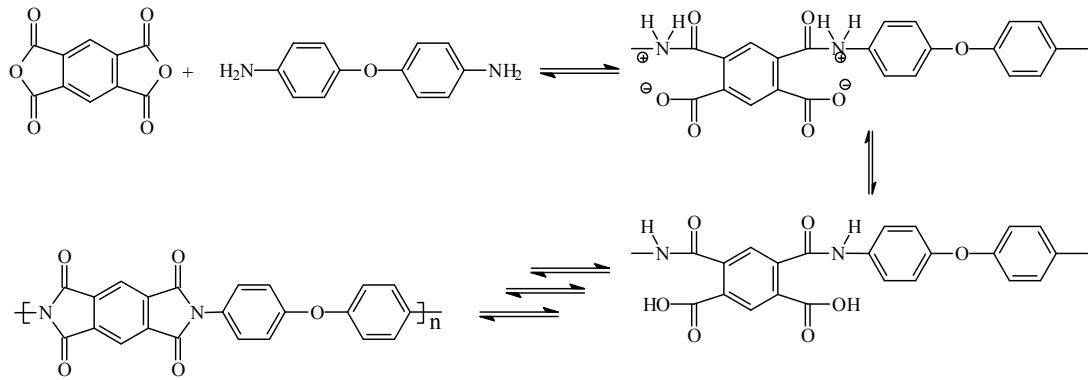
Bu yöntem doğrudan bir poliimid sentezine girmediği için iki basamaklı olarak adlandırılmıştır. Yöntemde önce bir poliamik asit elde edilir ve ikinci basamakta poliimid oluşturulur. Çözünür bir öncül polimeri içeren bu yöntem 1950' lerde Dupont firmasının çalışanları tarafından ilk kez kullanılmıştır [76]. Pek çok poliimid düzlemsel aromatik yapısı ve sahip olduğu zincirlerin kuvvetli etkileşimleri nedeni ile erimez ve çözünmezdir. Ancak bu tarz bir yapının işlenmesi ve şekillendirilebilmesi için genellikle bir çözügene ihtiyaç duyulur. Bu yöntem, poliimidlerin sentezinde çözülebilir bir yapıyı sağlamaktadır ve ticari olarak öneme sahip olan Kapton' un sentezinde de yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bununla birlikte iki basamaklı poliimid sentezi temelde Şekil 1.26' da görüldüğü gibi basit gibi görünse de çok farklı unsurlardan etkilenen kompleks bir yöntemdir. Eğer başarılı bir polimerizasyon ile yüksek molekül ağırlığına sahip bir polimer elde edilmek isteniyorsa bu unsurların tamamı kontrol altına alınmalıdır.

Bu unsurlar, monomerler, çözücüler, safsızlıklar, nemin varlığı, tepkime şartları ve sentezde oluşabilecek çeşitli yan tepkimelerdir. İki basamaklı yöntemde gerçekleşen iki ana basamağa kısaca değinecek olursak:

a) Poliamik asit oluşumu.

Poliimidlerin sentezi için en önemli metot poliamik asit öncü basamağı içeren ve imid halka yapısının sonradan sağlandığı “iki basamaklı” metottur [77]. Bu yöntem klasik metot olarak bilinmektedir. Bu yöntemin mekanizması yıllardır pek çok araştırmacı tarafından açıklanmaya çalışılmıştır. Bu yönü ile de en çok çalışılan yöntem özelliğini korumaktadır.



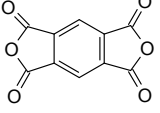
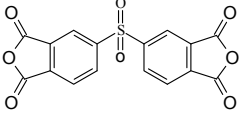
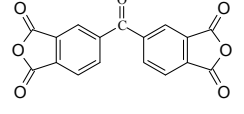
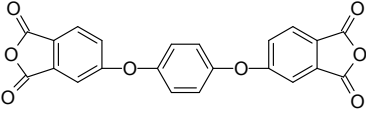
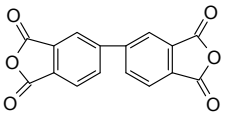
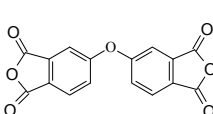
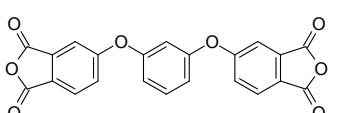
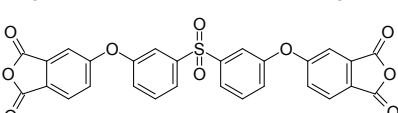
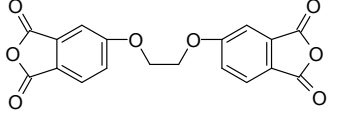
Şekil 1.27. Poliamik asit oluşumu ve poliamik asitten poliimid eldesi

Genel olarak bu yöntemde dipolar aprotik çözücüler içerisinde difonksiyonel aminler ile difonksiyonel anhidritler düşük ısılarda tepkimeye sokulmaktadır. Bu yöntem anhidrit grubu üzerindeki karbonil karbonuna bir amin grubunun saldırısının geri dönüşümlü nükleofilik aromatik sübsitüsyonu ile gerçekleşir ve şekilde görüldüğü gibi diğer karboksilat grubuna bir protonun transferini içerir. Bu denge tepkimelerinde nükleofil olarak görev yapan amin, anhidritin karbon atomuna saldırarak komşu karboksilat grubunu uzaklaştırır. Ancak karboksilat grubu hala halka üzerinde bulunduğu için bu karboksilat grubunun uzaklaştırılması ile tepkimenin sağa çekilmesi mümkün değildir. Buna karşılık geriye dönüş tepkimelerinde ilk aşama, karboksil protonunun komşu karboksamit grubuna göçüdür. Bunu engelleyen reaktifler, geri tepkime hızını azaltarak dengeyi sağa çekerler. Tepkimenin polar aprotik çözücülerde yapılma nedeni budur. Bu çözücüler serbest karboksil grupları ile kuvvetli hidrojen bağlı kompleksleri oluşturarak geri dönüş tepkimesini yavaşlatırlar [75].

Denge tepkimesi ile ilgili olarak diğerk bir önemli nokta ise, ileri yönlü tepkimenin oda sıcaklığında ekzotermik oluşudur. Tepkime ısısının büyüklüğü, çözücünün bazikliğine bağlıdır. Tepkime sıcaklığı düşürülerek tepkime sağa çekilebilir. Böylece elde edilmek istenilen poliamikasinin molekül ağırlığı arttırılabilir. Ancak bazik aprotik çözücülerde oda sıcaklığında denge o denli sağa çekilmiştir ki, tepkime sıcaklığının düşürülmesinin getireceği molekül ağırlığı artışı ihmal edilebilecek kadar küçük kalır.

Monomer reaktivitesinin poliamik asit oluşumu üzerine etkisi:

Tablo 1.1. Dianhidritler ve bazı özellikleri [70].

	Dianhidrit	Sembol	K (dm ³ /s)	E _a (eV)
1		PMDA	9,0	1,85
2		DSDA	11,1	1,52
3		BTDA	4,6	1,48
4		HQDA	0,53	1,19
5		BPDA	1,34	1,21
6		ODPA	0,88	1,18
7		HRDA	0,48	1,14
8		3BPDPs	0,91	1,07
9		EDA	0,16	1,02

Monomerik ünitelerin her birinin reaktivitesi ve konsantrasyonu, ayrıca sentez esnasında kullanılan çözügenin doğası tepkimede oluşacak poliamikasit dönüşüm oranını belirler. Aynı zamanda oluşan poliamikasin kararlılığını belirler.

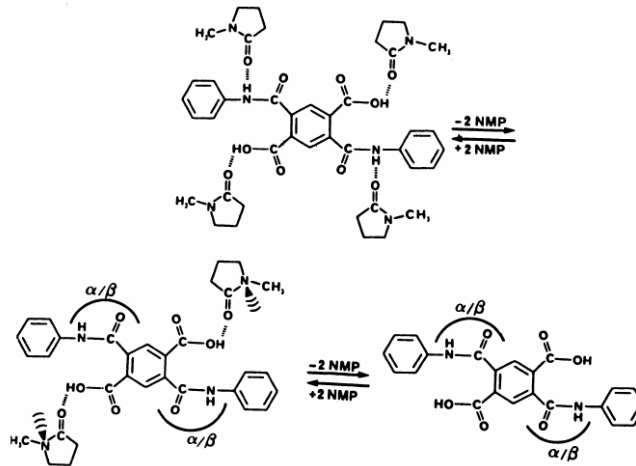
Bazı tipik diamin ve dianhidritler yaygın kullanılan kısaltmaları ile Tablo 1.1’ de verilmiştir. Poliamik asit oluşum tepkimesi, daha öncede belirtildiği gibi anhidritin karbonil karbonunun nükleofilik yer değiştirme tepkimesi ile yürümektedir. Bu nedenle dianhidritin elektrofilik karakteri arttıkça nükleofilik saldırıya o denli yatkın olur. Bir dianhidritin elektrofilik özelliklerinin iyi bir göstergesi elektron affinitesidir (E_a). (Tablo 1.1) Bir dianhidrit bileşiğinin yüksek elektron ilgisi yada elektron affinitesi tepkimenin ilk basamağında bir nükleofil verecektir. Tablo 1.1’ de verilen elektron affinite değerlerine göre PMDA diğer anhidritlerden çok daha fazla reaktiviteye sahiptir. PMDA’ nın yüksek reaktivite durumu ve E_a değeri, anhidrit çevresine değişik grupların bağlanması ile farklılaşmaktadır. Bu durum BTDA, BPDA ve ODPa yapılarında da açıkça görülmektedir. BPDA molekülünde karbonil grubundan elektron çeken bir köprü bulunmaktadır. π -Elektronları boyunca elektron yoğunluğundaki bu azalma ile karbonil gruplarında nükleofilik saldırılara karşı kolaylaşmış bir pozitif çevre görülmektedir. ODPa molekülünde diğer taraftan anhidrit gruplarını taşıyan fenil grupları elektron donör olan oksijen atomları ile bağlanmıştır. Böylece bir nükleofilik ataktan gelebilecek elektronlara karşı karbonil grubunun affinitesi düşmektedir. BTDA da ise ne elektron çeken ne de elektron sağlayan herhangi bir fonksiyonallitesi olmayan direkt bir köprü bulunmaktadır. Bu nedenle bu moleküle ait olan elektron affinite değeri BPDA ve ODPa arasında yer almaktadır. Aynı zamanda elektron çeken veya veren gruplar anhidrit karboniline orto yada para konumlarında bağlandıklarında E_a üzerine olan etkileri daha büyük olacaktır [78].

Poliamik asit oluşumu üzerine tek etkin reaktivite anhidrit reaktivitesi değildir. Aynı zamanda diaminin reaktivitesi de önemli rol oynar. Diamin gruplarının reaktivitesi ise onların pK_a değerleri ile çok iyi uyum içerisindedir. (Tablo 1.2) Diaminobenzofenon gibi elektron çekici bir grup taşıyan bir diamino bileşiğinin nükleofilikliğin azaldığı görülmektedir.

Tablo 1.2. Poliimid sentezi için önemli bazı diamino bileşikleri ve bazı önemli özellikleri

	Diamin	Adı	Log k (dm ³ /s)	pK _a
1		<i>p</i> -fenilendiamin	2,12	6,08
2		4,4'-diaminodifenileter	0,78	5,20
3		<i>m</i> -fenilendiamin	0,0	4,80
4		4,4'-diaminobifenil	0,37	4,60
5		4,4'-diaminobenzofenon	-2,15	3,10

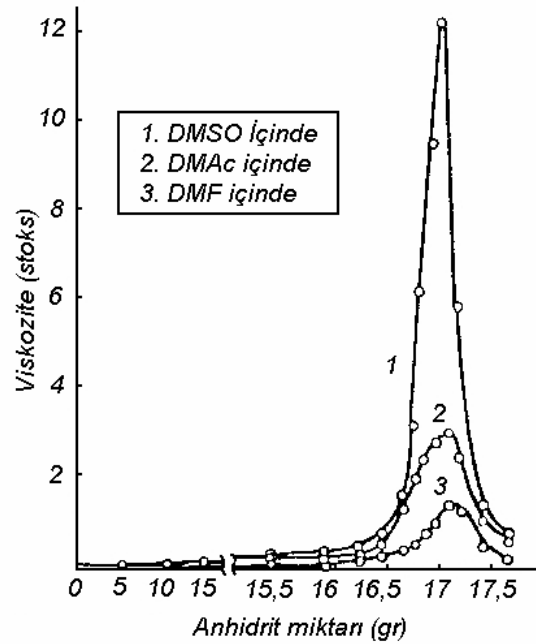
Çözücünün ve tepkime şartlarının poliamik asit oluşumu üzerine etkisi:



Şekil 1.28. NMP' nin diasidi çevrelemesi ve çözünürleştirme

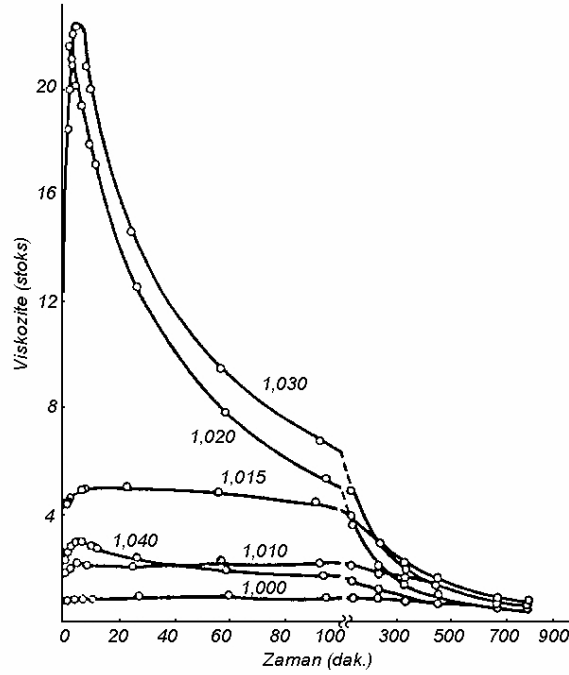
Düşük reaktivite de diamino ve dianhidrit bileşikleri kullanıldığında yüksek reaktiviteye sahip olanlara kıyasla PAA formasyonunda düşük molekül ağırlığı beklenir. Bir tepkimenin polimerizasyon derecesini p ile gösterecek olursak, polimerizasyon reaksiyonu için tahmin edilen süre; $1/(1-p)$ ye doğrudan bağlıdır[75]. Bu PAA oluşumuna ait tepkimenin direkt dönüşümünü etkileyen diaminin reaktivitesi ve dianhidritin elektron affinitesi değildir. Aynı zamanda çözücünün fonksiyonu da oldukça önemlidir. Bütün tepkime güçlü protik asit verimine sahip non-protik anhidrid ile, kısmen zayıf bir bazın etkileşmesi şeklindedir [79]. Genelde

bu tepkime daha bazik aprotik çözümler kullanıldığında daha yüksek verim içerir. Genel olarak bu tepkime için kullanılan çözümleri sıralayacak olursak; NMP>DMSO>DMAc>asetonitril>THF şeklindedir. Şekil 1.28’ de NMP ya da DMAc’ ın 4:1 oranında bir diasidi nasıl çevrelediği ve komplekse alarak çözdüğü görülmektedir. Bununla birlikte eğer çözümler yeterince bazik değilse tepkimeye imkan sağlayabilir ve aynı zamanda yüksek PAA molekül ağırlığına izin verebilir. 4,4’-Diaminobifenilsülfon gibi zayıf bazik bir diaminin DMAc içinde BPDA ile olan tepkimesi çok yavaş ilerlerken THF içinde oldukça hızlıdır. Bu durum için iki açıklama söz konusudur. Bunlardan birincisinde tepkimenin hızını artıracak yönde THF ile amin arasında özel bir etkileşim olduğu, ikincisinde ise THF’ in geri tepkimeyi sürükleyecek olan karboksilat formundan proton koparacak kadar bazik olmayacağı belirtilmiştir. Şekil 1.29 piromellitik dianhidrit ve 4,4’-metilendianilin arasındaki tepkimede, farklı çözümler içerisinde oluşan poliamik asidin viskozitelerini göstermektedir. Bu viskozite değerleri $[\eta] = k.Mv^\alpha$ formülü gereği polimerin molekül ağırlığı ile doğru orantılıdır. Açıkça görülmektedir ki yüksek polariteye sahip olan bir çözümler olan dimetilsülfoksit içinde diğer çözümlere göre daha yüksek molekül ağırlığına sahip poliamik asit oluşmaktadır. Her üç eğride maksimum viskozite değerleri çakışmaktadır ve bu değerler anhidrit ve diamin bileşiğine ait dataların eşit olduğu noktaları göstermektedir. Dianhidritin fazla ilavesi aşırı derecede molekül ağırlığı düşüşüne neden olmaktadır [75].



Şekil 1.29. Piromellitik dianhidrit ve 4,4’-metilendianilin arasındaki tepkimede farklı çözümler içerisinde oluşan poliamik asidin viskoziteleri.

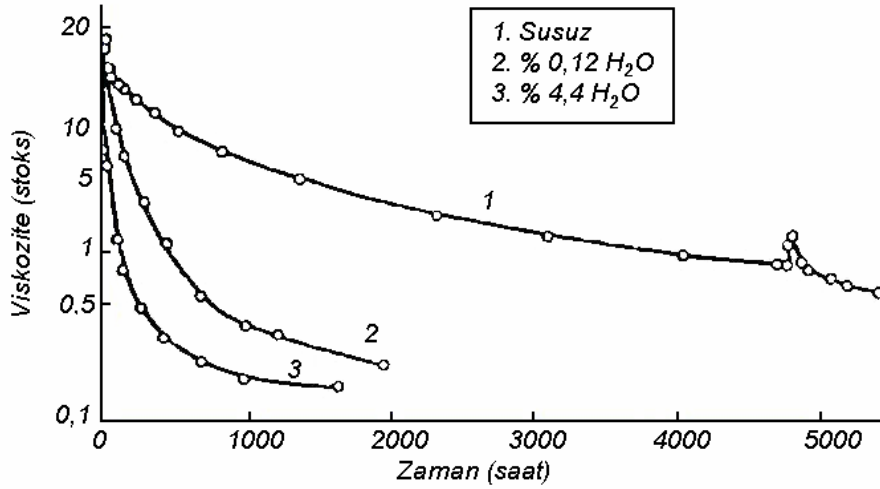
Diğer bir çalışmada piromellitik dianhidrit ve 4,4'-metilendianilin arasındaki tepkimede farklı çözenler içerisinde oluşan poliamik asidin zamana karşı bekletildiği durumdaki viskozite değerleri görülmektedir. Burada görülen şudur ki farklı reaktif oranlarında monomer alındığı zaman bekleme süresince viskozite düşüşü, dolayısı ile molekül ağırlığı azalması olmaktadır. Bu düşüş monomer oranları ne kadar farklı alınırsa o kadar dramatik olmaktadır. Ancak monomer oranları eşit ve 1:1 alındığında düşüş belirli bir süre görülmemektedir.



Şekil 1.30. Zamana bağlı olarak Poliamik asit viskozitesindeki değişim (NMP içerisinde, 25°C' de) .

İyi bir molekül ağırlığına sahip PAA' in oluşumunu olanaklı kılmak için çözücülerden ve monomerlerden suyun tamamen uzaklaştırılması zorunludur [80]. Bu genellikle çözücülerin ve monomerlerin kurutulması ile mümkündür. Suyun varlığında dianhidrit bir amin ile çok daha yavaş tepkime veren diasit formuna dönüşecektir. Su aynı zamanda, amit linklerini hidrolitik olarak kesen geri tepkimeyi ilerletecektir. PAA' din halkalaşma tepkimesi sırasında genellikle su açığa çıkar ve bu açığa çıkan su hidrolizi kolaylaştırabilir. Poliimid sentezinde kullanılan her yöntem temelde bu açığa çıkan suyu uzaklaştırmayı ve PAA' in halkalaşma tepkimesini kolaylaştırmayı planlamaktadır. Suyun uzaklaştırılması ve halkalaşma işlemleri film dökümü veya çözelti içerisinde yüksek ısılarla ısıtma ile gerçekleştirilir. Ya da bu işlem nemi alan bir kimyasal eklenerek de yapılabilir. Şekil 1.31' de *N,N*-

dimetilasetamit içerisinde bis(*p*-aminofenil)eter ve piromellitik dianhidritin tepkimesi sonucu oluşmuş olan poliamik asidin farklı su miktarları içeren ortamlarda viskozitesindeki değişimi göstermektedir. Burada birinci eğri susuz poliamik asittir, diğerlerinde ise sırası ile % 0,12 ve % 4,4 oranında su bulunmaktadır. Eğriler incelendiğinde zamana bağlı olarak su miktarı fazla olan çözeltilerde viskozitenin doğal olarak da ortalama molekül ağırlığının daha çok düştüğünü görmekteyiz. Bu nedenle imidizasyon tepkimelerinde nemden aşırı derecede sakınılır.



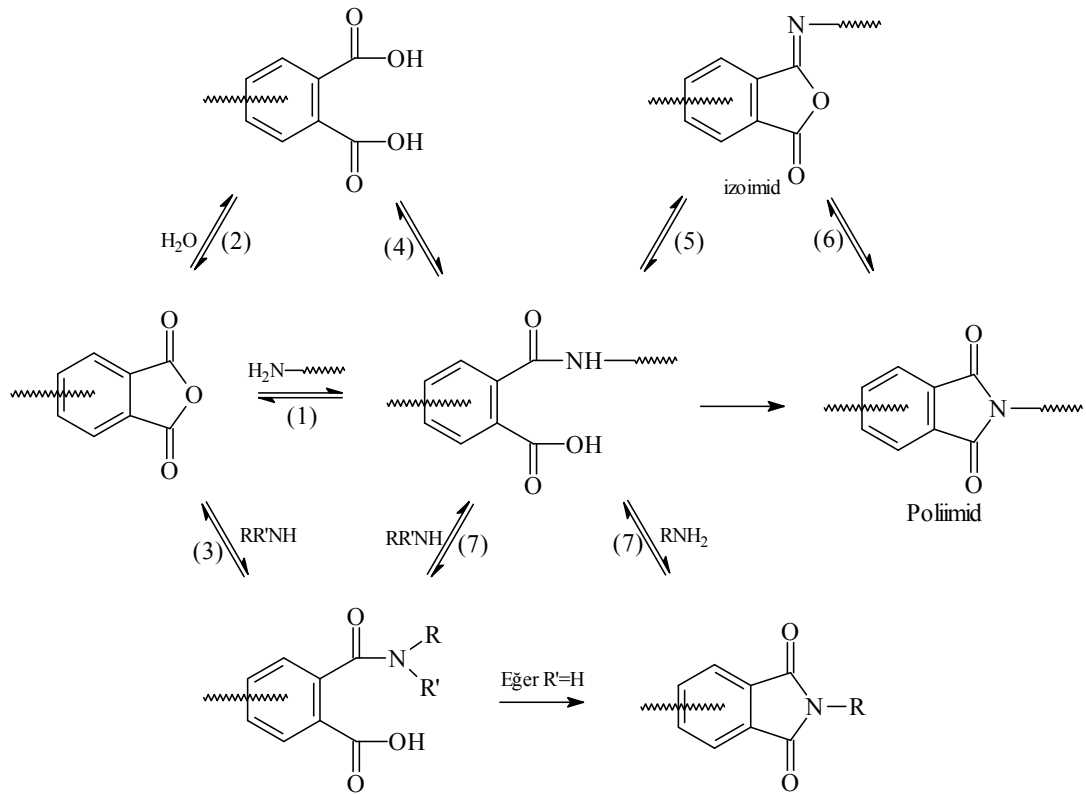
Şekil 1.31. Poliamik asit üzerine suyun etkisi [75].

Yüksek molekül ağırlığında poliamik asit elde etmek için dikkat edilmesi gereken son bir konuda monomerlerin eklenilme sırası ve şeklidir. Önce diamin çözücünde çözülüp, dianhidritin katı halde bu çözeltiliye eklendiği durumlarda en yüksek molekül ağırlıklarının elde edildiği görülmüştür. Monomer ekleme sırasının molekül ağırlığına olan etkisi, olabilecek yan tepkimelerin engellenmesine bağlanmıştır. Dianhidritler, çok aktif bileşikler oldukları için ve çok hızlı bir şekilde tepkime ortamında bulunabilecek olan su ya da safsızlık gibi türler ile tepkimeye girdikleri için tepkime ortamına en son eklemek daha uygun olacaktır. Ayrıca dianhidritleri katı olarak tepkime ortamına eklemek, anhidriti çözdüğümüz çözücünün bozucu etkilerinden kurtulmamızı sağlamaktadır. Monomer konsantrasyonunun da tepkime hızına etkisi yine aynı şekilde açıklanmıştır. Yani kullanılan çözücünün miktarının azalması, çözücünden gelebilecek safsızlıkları ve transimidizasyonu azaltmaktadır. Monomerlerin reaktivitesine ve dianhidritin çözücünde çözünme oranına bağlı olarak, belirli bir konsantrasyonun (~ % 25 katı madde) üzerinde dianhidritin çözünme hızının polimerizasyon hızından düşük olduğu ve böylelikle polimerizasyon işleminin difüzyon kontrollü bir katı sıvı

arayüzeyssel polimerizasyon şeklinde yürüdüğü bildirilmiştir [81]. Bunun sonucunda, henüz anhidritin tümü çözünmeden ilk anda yüksek molekül ağırlıklı polimerin oluştuğu, monomer stokiometrisinin dengeden uzak olduğu bölgelerde ise düşük molekül ağırlıklı polimerin oluştuğu ve bu nedenle molekül ağırlığı dağılımının geniş kaldığı öngörülebilir. Poliamik asitler çözelti halinde saklandıklarında viskozitelerinde görülen düşüş, büyüme tepkimesinin tersinir olması ve polimerlerin arayüzeyssel polimerizasyonu ile açıklanabilir.

Yan tepkimelerin poliamik asit oluşumu üzerine etkisi:

Poliamik asit oluşumu esnasında bazı yan tepkimeler kaçınılmazdır. Bu tepkimeler aşağıdaki şekilde özetlenmiştir. Bu yan tepkimeler monomer ve çözücülerin saflaştırılması, polimerizasyonun inert atmosferde ve susuz şartlarda yapılması ile en aza indirilebilir.



Şekil 1.32. Yan tepkimelerin poliamik asit oluşumu üzerine etkisi [78]

Şekil 1.32' de görülen tepkimeler arasında en önemli olanlardan bir tanesi büyüme tepkimesinin geri dönüşümüdür. (1). Bu dönüşüm dipolar aprotik çözücüler ile en aza indirilebilir. Önemli bir diğer tepkime ise dianhidritin su ile hidrolizidir

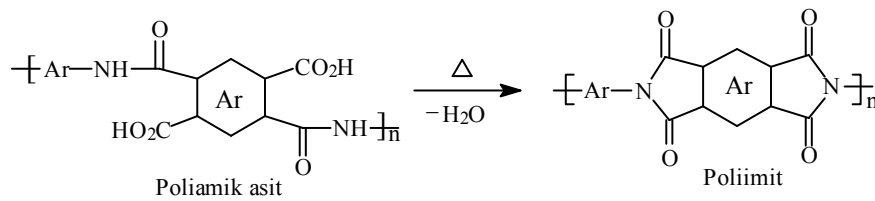
(2). Anhidrit dengeden uzaklaşıp monomer stokiyometrisini bozduğu için molekül ağırlığı üzerine etkisi büyüktür. Şekil 1.32’ de görülen 3. tepkime dianhidritin amid tipi çözücülerde bulunan amin safsızlıklar ile verdiği tepkimedir. Bu tepkime de, eş molar olması gereken monomer oranlarını değiştirir ve zincir uzamasını engeller. Yan tepkimeler sadece monomerler üzerinden yürümez, oluşan poliamik asidinde girebileceği bazı yan tepkimeler vardır. Molekül içi halka kapanması ile daha önce belirtildiği gibi oluşan poliamik asit anhidrite geri dönebilir (1). Su ile hidroliz olabilir (4), halka kapanması ile izoimid (5) veya imid (6) yapısına dönüşebilir. Ayrıca çözücüde bulunabilecek amin gibi safsızlıklar poliamik asit ile değişim tepkimelerine (7) girebilir [78].

Tablo 1.3. Poliimid sentezi esnasında olası tepkimelere ait hız sabitleri.

Tepkime	Hız Sabiti (s ⁻¹)
İlerleme tepkimesi (Büyüme)	0,1-0,5
Bozunma (Ayrışma)	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁶
Eşzamanlı imidizasyon	10 ⁻⁸ -10 ⁻⁹
Hidroliz	10 ⁻¹ -10 ⁻²

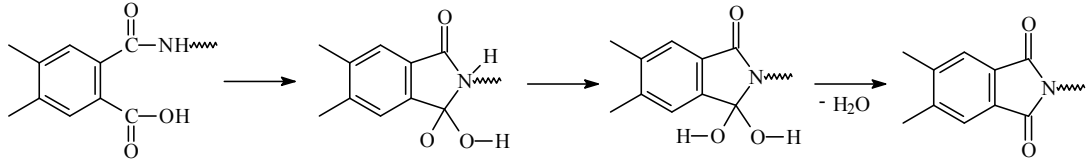
Bu yan tepkimelere ait tepkime hız sabitleri Tablo 1.3’ de verilmiştir. Bunlar incelendiğinde büyüme tepkimesinin hız sabiti diğer olası tepkimelere göre oldukça büyüktür. Bu da imidizasyonu olası kılmaktadır.

b) Termal (yığın) imidizasyon

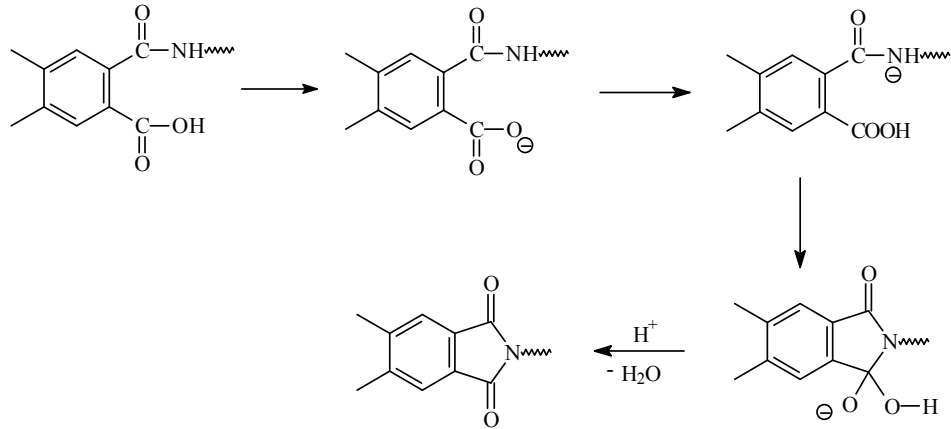


Poliimid sentezinin ikinci aşamasında kullanılan en yaygın ve kullanışlı yöntem, poliamik asidin termal imidizasyonudur [82]. Bu yöntemde poliamik asit çözeltisi bir yüzeye uygulanarak yada direkt olarak 250-400°C’ ye ısıtılarak halkanın kapanması ile poliimid elde edilir. Termal imidizasyon üzerine iki farklı mekanizma önerilmiştir.

Mekanizma 1



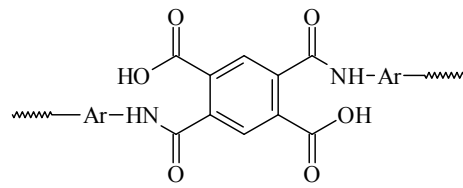
Mekanizma 2



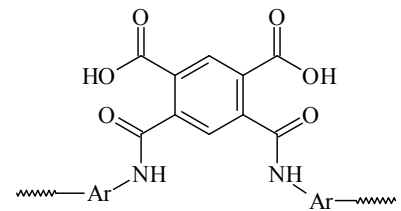
Şekil 1.33. Termal imidizasyon mekanizması

Bu işlemde ısı ile poliamik asit yapısından su eliminasyonu gerçekleştirilir ve poliimid elde edilir. Termal imidizasyon üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda bu işlemin iki aşamalı olarak gerçekleştiği ve birinci aşamada özellikle 150°C' de çok yüksek tepkime hızına ulaşıldığı diğer aşamada ise bu hızın düştüğü görülmüştür [83]. Bu düşüşün nedeni genel olarak şöyle sıralanabilir.

- a) Poliamik asitteki *o*-karboksamit grupları eşdeğer olmayan iki kinetik haldedir. Aşağıda verilen yapılarda görüldüğü gibi 1. konformasyonda bulunan yapı poliimid oluşumu için daha uygundur ve hızla imidizasyon tepkimesine girer. 2. Konformasyondaki yapı ise imidizasyon için sterik engeller taşımaktadır. Bu nedenle iki basamaklı ve daha yavaş imidizasyon içerir.



(1)



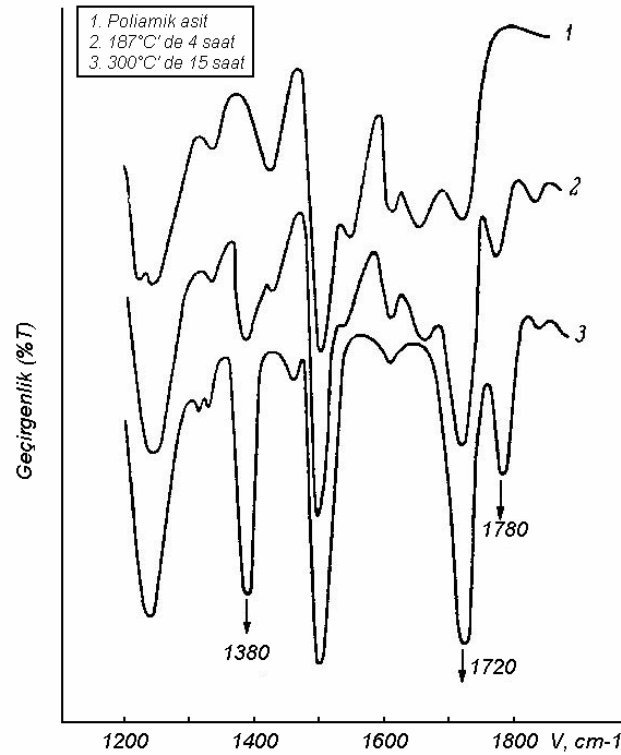
(2)

- b) İmidizasyon işlemi çözücü varlığında daha kolay ilerler. Isıtma süresi ilerledikçe çözücü oranı giderek düşmekte ve imidizasyon yavaşlamaktadır.
- c) Poliamik asit oluşumu sırasında olan bazı yan tepkimeler ile bir miktar anhidrite ve amine geri dönüşüm olmaktadır. Sonuçta bu gruplar imidizasyon işlemi sırasındaki işlemi yani halka oluşum basamağını yavaşlatmaktadır. Ancak bu gruplar da tepkime süresinin uzatılması ile tekrar tepkimeye sokulmaktadır. Bu nedenle poliimid sentezinde tepkime süresi önemlidir ve mümkün olduğu kadar uzun tutulmalıdır.
- d) Bir poliimid sentezi sırasında tepkime ilerledikçe polimerin T_g ' si artar ve polimer kauçuğumsu halden camsı hale geçer. Hızdaki azalmanın nedeni camsı halde moleküler hareketliliğin azalmasıdır [70].

Poliimid sentezi sırasında halkalaşma izoterminin eğimindeki farklılaşma, poliamik asit oluşum tepkimesinin, halkalaşma hızından yavaş oluşuna bağlıdır. Termal imidizasyon sırasında poliimid oluşumunu arttırmak için iki noktaya çok dikkat edilmelidir. Bunlardan birincisi ısıtma işlemidir ki, bu işlemde moleküler hareketliliğin engellenmemesi için yapılan son ısıtma, oluşan poliimidin T_g değerinin üzerinde olmalıdır. Ayrıca sıcaklık, intermoleküler halka kapanmasına ve çok yüksek sıcaklıklarda radikalik olarak yürüyen çapraz bağlanmalar nedeni ile de çok önemlidir. Yani poliimid oluşumunda özellikle termal imidizasyon esnasında sıcaklık moleküler hareketliliği engellemeyecek kadar yüksek fakat radikal oluşturmayacak kadarda küçük olmalıdır ki, bu ara değeri bulmak bazen çok zordur. Termal imidizasyon esnasında poliimid oluşumunu arttırmak amacı ile dikkat edilmesi gereken ikinci önemli unsur ise malzemenin uygulanış formudur ki polimerlerin film halinde uygulanması en yaygın olanıdır. Eğer köpük yada yığın polimer isteniyor ise çözücünün hızlı buharlaşmasını da düşünmek gerekebilir [84].

Zincir sertliğini arttırmak için halkalaşma tepkimesi ile hazırlanabilen poliamik asitler ticari olarak yığın imidizasyon olarak bilinen, film formunda termal olarak imidleştirilen yada çözeltiden elde edilen bir yapıya sahiptir [85]. Bu yöntem ilk defa Dupont tarafından Kapton ailesini içeren bir sentez yönteminde ortaya konulmuştur [76]. Termal imidizasyon sırasında suyu uzaklaştırarak kabarcık oluşturmada bir film elde etmek için ısıtma işlemi kademeli olarak gerçekleştirilir. Bu işlemde önce 100 °C de bir saat, sonra 200 °C de bir saat ve son olarak 300 °C'

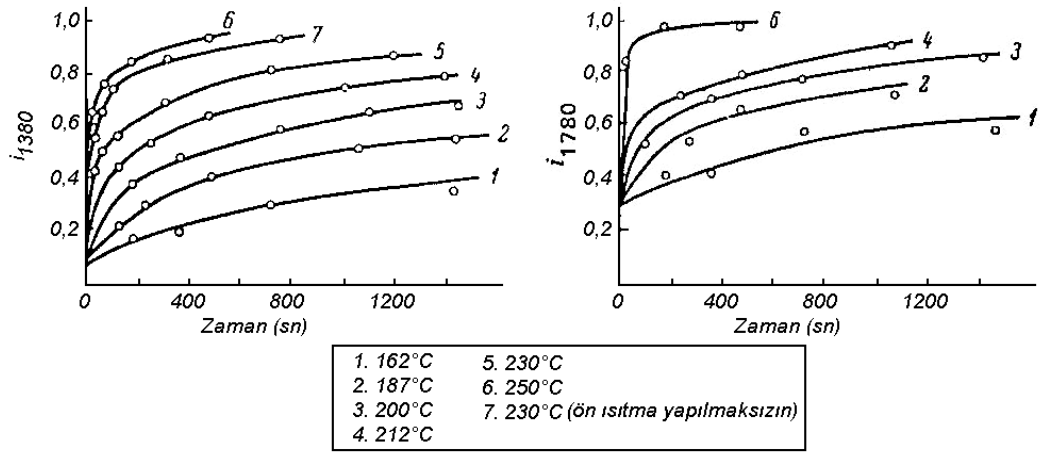
de bir saat kadar ısıtma yapılır. İmidizasyon işlemi sırasında katı fazda olan moleküler hareketlerin azalması ve geride kalan çözücünün etkisi hala tam olarak anlaşılmamıştır. Mekanizma tam olarak anlaşılamamasına rağmen, orto-karboksilik asit ve amit azotunu içeren bir nükleofilik süstitüsyonu ile ilerleyen bir tepkime olduğu düşünülmektedir. Bu yöntemin ürünü olan su termal olarak ortamdaki uzaklaştırılır. Bu mekanizma da çözücünün uzaklaşması ile tepkime hızı artar. Çözücünün uzaklaşması esnasında yalnızca polimerik filmin plastikleşmesi olmaz aynı zamanda imid halkasının oluşması da sağlanır. Zincir hareketliliğinde bir artış PAA'ın tamamen imidleşmesi ile sağlanır ve poliimid için zincir mobilitesi T_g değerinin üzerine ısıtmakla sağlanır.



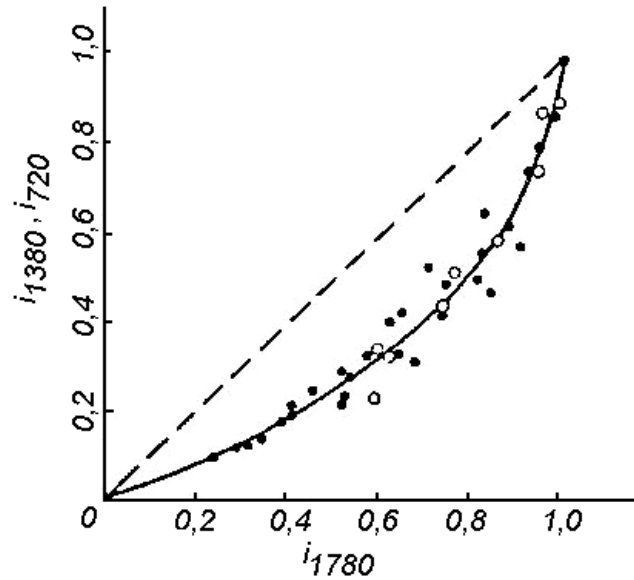
Şekil 1.34. Poliimid oluşumuna ait infrared absorpsiyon bantları [75]

Şekil 1.34' de [75] termal imidizasyon esnasında farklı ısılara ulaştığı zaman poliimid oluşumunu daha doğrusu imid halkasındaki oluşumu görmekteyiz. Burada 1780 cm^{-1} ' deki pik imid halkasındaki C=O gruplarına ait asimetrik gerilme titreşimi, 1720 cm^{-1} ' de yine aynı gruplara ait simetrik gerilme titreşimi ve 1380 cm^{-1} ' deki pik ise imid halkasında bulunan C-N-C gerilme titreşimidir. Bu dataların pik şiddetleri kısmen imidizasyonun miktarını verir ve biz buradan yola çıkarak poliimidler için imidizasyon kinetiğini inceleyebiliriz. Bu incelemede " $i = D/D_{300}$ " formülünde i imidizasyon derecesini, D herhangi bir sıcaklık için özel bir banta ait absorpsiyon

değeri ve D_{300} ise imidizasyonun tamamen tamamlandığı spektruma ait aynı özel bantın absorpsiyon değerini gösterir. Aşağıdaki şekiller yukarıda verilen imidizasyon 4 tepkimesi için 1380 ve 1780 cm^{-1} deki absorpsiyon bantlarına aittir. Bu şekillere göre sıcaklık arttıkça imidizasyon derecesi de artmaktadır. Bu i değerleri karşılıklı olarak grafiğe çizilirse şekil 1.36 elde edilir. Bu şekilde $i_{1780} > i_{1380}$ olduğunu ve her noktada 1780 cm^{-1} deki absorpsiyon bandının daha karakteristik olduğu görülmektedir.



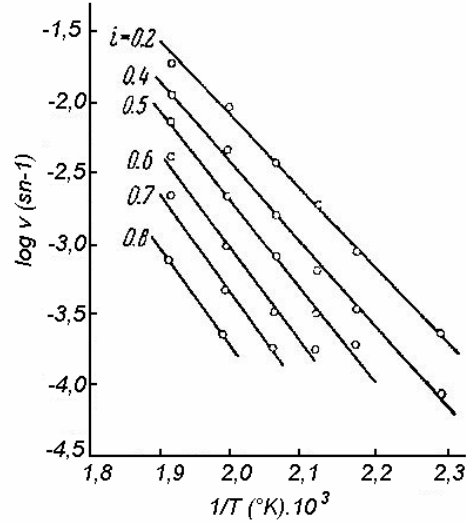
Şekil 1.35. 1780 ve 1380 cm^{-1} deki imidizasyon ilerleyişleri



Şekil.1.36. i_{1780} ve i_{1380} karşılaştırılması

Bu veriler incelendiğinde imidizasyon tepkimesinin 1. derece kinetiğe uyduğunu görülmektedir. Ayrıca $v = di/dt = k(1-i)^n$ denkleminde göre hesaplanan tepkime hızından $\log v - 1/T$ grafiği çizilirse imidizasyon tepkimesine ait farklı

polimerizasyon derecelerinde (0,2-0,8 arası) aktivasyon enerjisi 23-30 kcal/mol olarak belirlenmiştir [75].



Şekil 1.37. Farklı imidizasyon derecelerinde tepkime hızı ile sıcaklık arasındaki karşılıklı ilişki.

c) Diğer imidizasyon yöntemleri

i) Çözelti İmidizasyonu.

Termal çözelti imidizasyonu iki aşamalı bir imidizasyon yöntemi olmasına rağmen “one-pot” tekniği olarak adlandırılan bir teknik olması nedeni ile termal ve kimyasal imidizasyon tekniğinden farklıdır. Bu yöntem ile tepkime sonucunda tamamen çözünür olan poliimidler elde edilir ki, bu elde edilen poliimidin şekillendirilmesi, kalıplanması yada film oluşturulması açısından çok önemlidir [86]. Poliimidler genelde kolay kolay çözünür değildirler fakat bazı termoplastik yada doğrusal poliimidler de çözünürlük yüksektir. Bu nedenle bu yöntemin uygulanması kısıtlıdır.

Çözelti imidizasyonu esnasında tam olarak halkalaştığında çözünür olarak kalabilen poliimidler, sıcaklığın çözelti içinde yükseltilmesi ile PAA formundan imid formuna dönüşebilirler. Genel olarak çözügen olarak bir karışım kullanılır. Bu karışımda poliimid sentezlerinde en çok kullanılan 2-metilpirolidon (NMP) ve siklohegzilpirolidon (CHP)’ dur. Karışımın en genel oranı CHP:NMP için 20:80 dir. Monomerler bu karışımda azot atmosferinde ve oda sıcaklığında etkileştirilerek PAA elde edilir. Daha sonra ise 160 °C’ de 24 saat çözelti imidizasyonu yapılır. Burada tepkimenin yürümesi esnasında oluşan suyu uzaklaştırmak için azeotropik bir çözügen

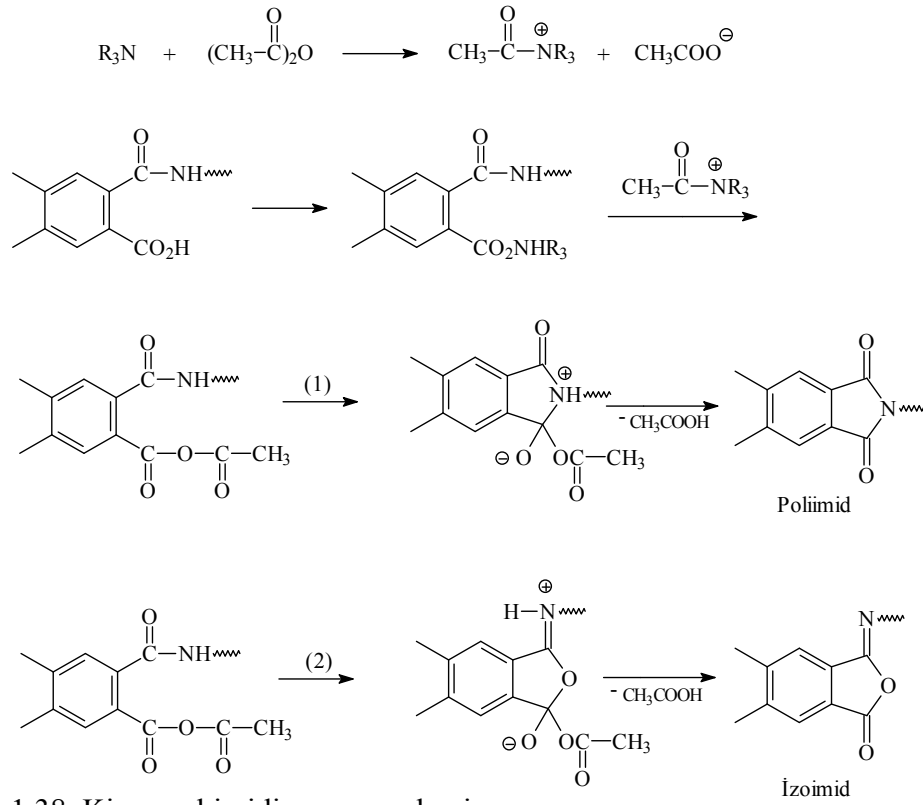
kullanılır. Tipik azeotropik çözümler toluen, ksilen, *o*-diklorobenzen (*o*-DCB) ve siklohegzilpirolidon (CHP) dur [87].

Kim ve arkadaşları [88] çözelti içerisinde homojen imidizasyon yöntemi için bir tepkime mekanizması önermişlerdir. Furukawa ve arkadaşları tarafından onaylanan bu tepkimenin hızı belirleyen basamağı, imid halkasının kurulduğu basamaktır ve asit ile katalizlenebilir. İmidizasyon aynı zamanda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak titrasyon ile görüntülenebilir.

ii) Kimyasal İmidizasyon.

PAA' in siklodehidrasyonu bazı kimyasallar içinde oda sıcaklığında yada hafif yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Kimyasal reaktiflerin çeşitli kombinasyonları bu dönüşümde kullanılabilir. Tepkimenin tercih edilen ürünü olan poliimid yada poliizoimid kimyasal reaktifin seçimi ile belirlenir. Karbonik anhidrit, asetik ya da formik asit gibi dehidrate edici ajan kullanılabilir. Bu tepkimeye ilişkin dönüşüm Şekil 1.38' de verilmiştir. Tepkime termodinamik kontrollü bir sistem olup ara basamakları çift yönlüdür. Burada üç basamakta, poliimid ürün elde edilebilir yada alternatif olarak çok sayıda kimyasal reaktif ile poliizoimid üzerinden ürün verebilir. Piridin'in kombinasyonu yada trifloroasetik asit izoimid formasyonunu tercih eder. Poliizoimid termal olarak yada ortama bir reaktif eklenmesi ile poliimide dönüşür. Poliizoimidlerin bir diğer ileri tepkimesiyle aminler, alkooller, tioller veya hidrazoik asit ile poli(amid-imid), poli(amit-ester), poli(amit-tiyoester) ve politetrazol asit oluşturur [75, 87].

Kimyasal imidizasyon enerji gereksinimi açısından termal imidizasyona oranla avantajlı olmasına rağmen, poliimid dönüşümünün düşük olması ve izoimid yapılarının bulunmasının ürünün termal ve mekanik özelliklerinin düşürmesi nedeni ile ticari olarak fazla kullanılmamaktadır. Ayrıca ticari üretimde ekstra kimyasallara ihtiyaç duyulması ve bunların son üründen saflaştırılması gerektiğinden kullanımı kısıtlıdır.



Şekil 1.38. Kimyasal imidizasyon mekanizması

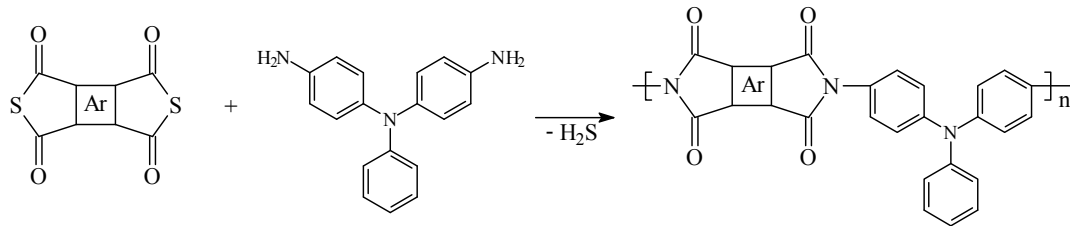
Şekil 1.38’de kimyasal imidizasyon işlemi kısaca özetlenmiştir ve burada işlem basamaklarının çoğu bir birine dönüşüm içindedir. Halka kapanmasında saldıran azot atomuysa ürün imid, amit oksijen atomuysa ürün izoimid olur [84]. Bu izoimid ise ortamda bulunan asetat iyonlarının katalizlenmesi ile poliiimide dönüşebilmektedir. Kimyasal imidizasyon esnasında imide oranla başlangıçta daha fazla izoimid oluşur. Bunun nedeni asetat grubunun termal imidizasyondaki hidroksil grubuna oranla daha iyi ayrılan bir grup olmasıdır. Ancak bu iyi bir özellik gibi görünse de değildir ve oluşan fazla izoimid nedeni ile ürünün saflığını düşürmektedir.

iii) Elektromanyetik imidizasyon

Poliimid sentezinde kullanılan iki aşamalı sentez yönteminin ikinci basamağında poliamik asidin poliiimide dönüşümü için elektromanyetik yada mikrodalga enerjisi kullanılabilir [89]. McGrath ve arkadaşları hazırladıkları poliamik asitlerden, mikrodalga yöntemini kullanarak poliiimid sentezledikleri zaman tepkime hızında 3-34 kat artış belirlemişlerdir [90]. Ayrıca bu yöntem ile yapılan poliiimidlerin sentezinde tepkime ısıları termal yöntemle göre çok daha kısa olmakta bu nedenle oldukça önem arz etmektedir. Ancak tepkime mekanizması tam olarak aydınlatılamamıştır.

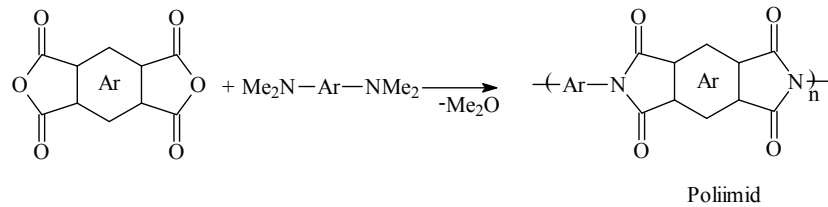
1.3.2.2. Tek basamaklı poliimid sentez metotları

Oishi ve arkadaşları [85] çözünebilir poliimid hazırlamada 1992 yılında yeni bir yöntem önermişlerdir. 4,4'-Diamino trifenilamin ve onunla tepkimeye girmek üzere PMDA, BTDA, DSDA ve BPDA' nın tiyoanhidrit analogunu kullanarak azot atmosferi altında 140°C' de poliimidleri hazırlamışlardır. Bu yöntem ile hazırlanan poliimidler çözünür olduklarından ve tek basamaklı polimerizasyonla elde edildikleri için bu konudaki ilk çalışmalardır. Ayrıca bu yöntemle hazırlanan poliimidler 300°C' nin üstüne ısıtıldıklarında daha az çözünür olmakta ve mekanik dayanımları artmaktadır.



Şekil 1.39. Tiyoanhidritten poliimid sentezi

Bu yöntemin bir diğer avantajı ise tepkime ortamında suyun oluşmamasıdır. Çünkü poliimid sentezi esnasında oluşan su poliimidi çöktürür ve bu nedenle istenilen molekül ağırlığına ulaşılamaz. Bu da termal ve mekanik dayanımın düşük kalması demektir, oysa bu yöntemde tepkime esnasında H₂S oluşmakta ve bu da poliimidin çökmesine engel olmaktadır. Bu sayede istenilen polimerizasyon büyüklüğüne ulaşılabilir.



	(a)	(b)	(c)	(d)
Basamak Sayısı	2	3	2	1
Ayrılan Grup	H ₂ O	H ₂ O, CO ₂	H ₂ O	Me ₂ O
Sentez Süresi	24	26	26	18
Ürün MA	10 ⁴ -10 ⁵	10 ⁴ -10 ⁶	10 ⁴ -10 ⁵	10 ⁵ -10 ⁶
Monomer	Diamino B.	Diizosiyanat B.	Maleik An.	Dimetilamino B.
Ürün Verimi (%)	85-90	70-90	70-80	90-95

Şekil 1.40. Dimetilamino gruplarından tek basamaklı poliimid sentezi ve bu yöntemin diğer basamaklara üstünlükleri. (a; iki basamaklı çözelti imidizasyonu, b; diizosiyanatlardan poliimit sentezi c; maleimidlerden poliimit sentezi d) tek basamaklı poliimit sentez yöntemi)

Daha sonra Seçkin ve arkadaşları [92-95] 2002 yılında dimetilamino eliminasyonuna dayanan yeni tek basamaklı poliimid sentezi önermişlerdir. Bu yöntemde poliimid sentezinde diamino bileşikleri yerine dimetilamino grupları kullanılarak su eliminasyonu engellenmiştir. Böylece polimerizasyon istenilen oranda gerçekleştirilmiş ve istenilen molekül ağırlığına ulaşılmıştır. Ayrıca polimerizasyon sürdürüldükçe heterojenlik indeksi düşmekte ve daha dayanıklı poliimidler elde edilmektedir. Tepkime esnasında kaynama noktası oldukça düşük olan dimetil eter eliminasyonu olmakta ve bu türün hızlıca ortamdan uzaklaşması aslında ardı ardına gerçekleşen bir denge tepkimeleri zinciri olan imidizasyon sürecinde dengenin ürünler yönüne kaymasını sağlamaktadır. Böylece tepkime verimi diğer tüm poliimid sentez yöntemlerine göre daha yüksek olmaktadır.

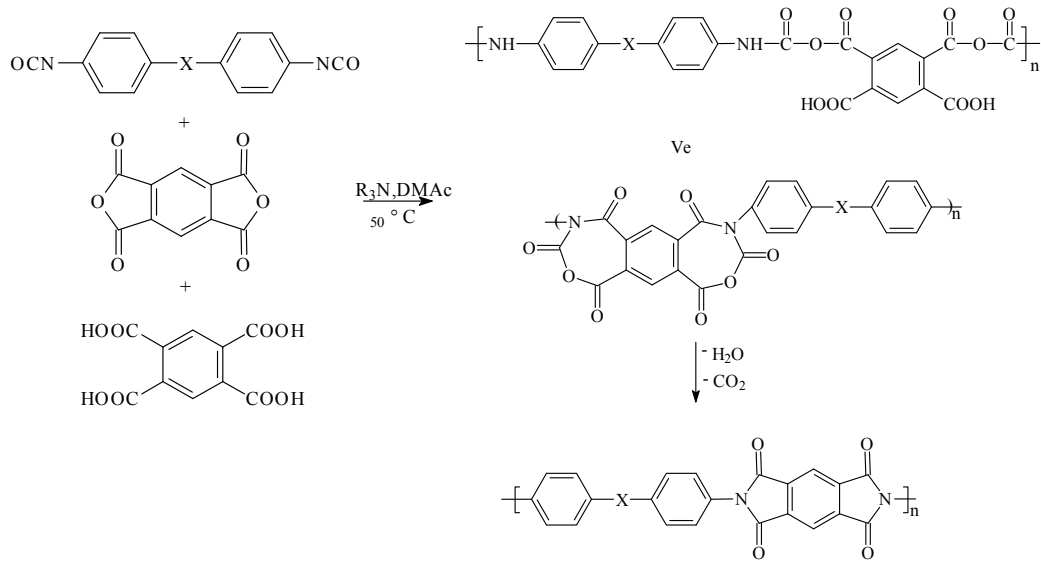
1.3.3. Poliimid sentezinde alternatif metotlar.

Poliimidler hem literatürde hem de endüstride en yaygın olarak dianhidritlerden ve diaminlerden kondenzasyon yolu ile sentez edilmelerine rağmen, bazı farklı sentez yöntemleri bulunmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları monomerlerin yapılarından kaynaklanan zorunluluklardan ortaya çıkmasına rağmen pek çoğu daha iyi özelliklere sahip poliimid arayışının bir ürünüdür.

1.3.3.1. Diizosiyanat ve anhidritlerden poliimid sentezi

Bilinen poliimidler; diizosiyanatlarla tetra asitler ve diğer dianhidritlerden kondenzasyonlar ile de sentez edilebilirler. Bu sentezde CO₂ ve H₂O kaybı gerçekleşir. Bu yöntemde diğer sentezlerden farklı olarak hem dianhidrit hem de tetraasit bir arada kullanılır. En ideal ürünü (en kararlı ve en esnek) elde etmek için; uygun asit : anhidrit oranını kullanmak gerekir. En esnek filmleri yapmak için; asit:anhidrit oranını 1:1 veya 1:4 almak gereklidir.

Ürünün viskozitesi 0.5-1.2 dL/g arasında değişir ve ürün hava içinde 550°C' ye dayanıklıdır. TGA' da yapılan ölçümlerde 550°C' de sadece % 10' luk bir kütle kaybı meydana gelir. Ürünün çekme dayanımı yaklaşık 69 Mpa (10000 psi)' dir ve uzaması yaklaşık olarak % 8'dir. Bu malzemeler eritilebilir ve kalıplanabilir özelliktedir. Yani elde edilen ürün toz halinde ısıtılırsa homojen olarak eritilebilir. Film formları ise çok esnektir ve kolay kolay kırılmaz [96].

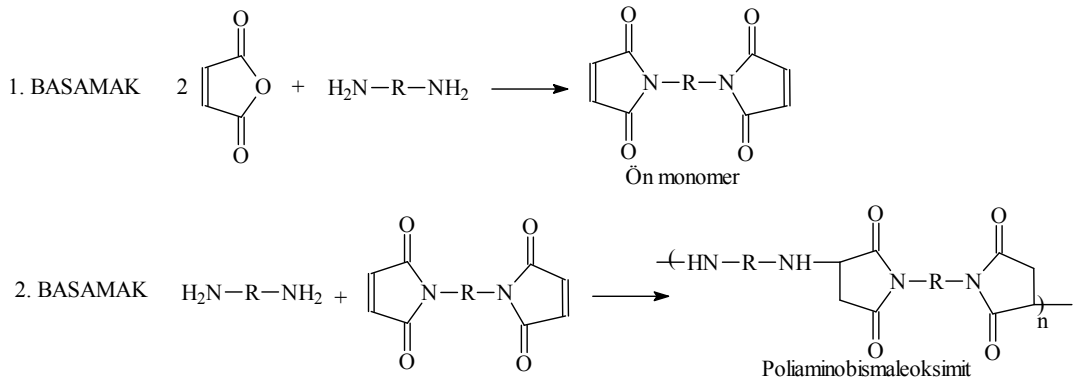


Şekil 1.41. Diizosiyanatlardan poliimid sentezi

Her ne kadar çok çalışılmış olsa da diizosiyanatlardan poliimid sentez yöntemi mekanizması henüz tam olarak açıklanamamıştır. Ancak tepkime esnasında alınan NMR verileri tepkimenin 40°C ' de altı üyeli imid-anhidrit yolu ile olduğunu göstermektedir. Daha üst sıcaklıklara ısıtma esnasında karbon dioksit eliminasyonu başlar ve sonuçta poliimid oluşur.

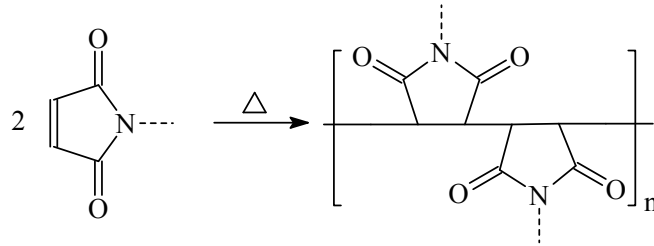
1.3.3.2. Maleimid türü poliimidlerin sentezi

Poliimid sentezinde bir yöntem de, kendine has bir poliimid sınıfı olan maleimidlerin sentezine aittir. Bu yöntemde monomere özgü olarak (maleimid grubu bulunan poliimidlerde) imidleşme ayrı bir basamakda gerçekleştirilir. Yani önce maleik asit diamin ile etkileştirilir ve ön monomer elde edilir. İkinci basamakta bu elde edilen ön monomer diamin ile katılma tepkimesine tabi tutulur. Daha net olarak açıklayacak olursak: Poliaminobismaleoksimidler; maleimidin bir dianhidrit ile kapatılarak elde edilen oligomerden hidrojen katılma tepkimesi (Michael katılması) ile polimerleştirilmesinden elde edilir.[97]



Şekil 1.42. Maleimid türü poliimid oluşumu

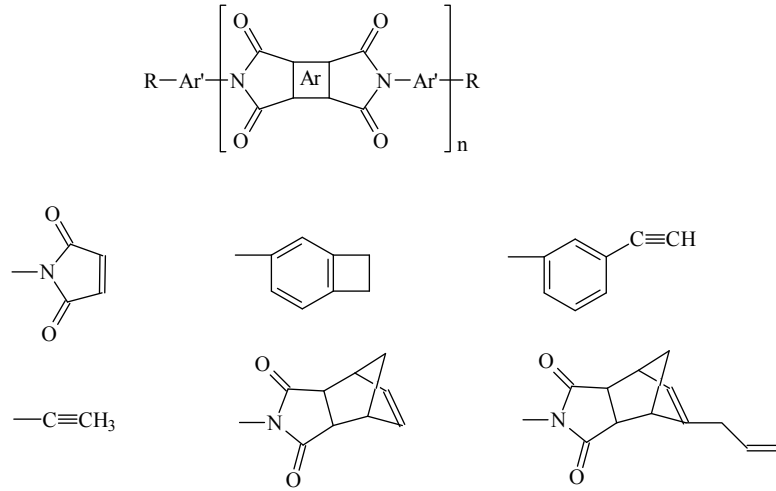
Diğer bir başka tepkime sonlandırılmış maleimid oligomerin kendi kendine katılması ile gerçekleştirilir. Bu tepkime ısı ile sağlanan bir tepkimedir. Bu tepkime ile elde edilen ürünlerde yüksek modülüs, mekanik dayanım, sertlik ve çözünmezlik söz konusudur. Bu sentezin ısı işlem basamağı aşağıda gösterilmektedir.



Bu ticari malzemeler 21-105 Mpa (3000 –15000 psi) basınçta 5-20 dakika içinde (175-205°C) 350-400°F’da sıkıştırma, transfer ve enjeksiyon teknikleri ile işlenebilir.

1.3.3.3. Katılma tepkimesi ile poliimid sentezi

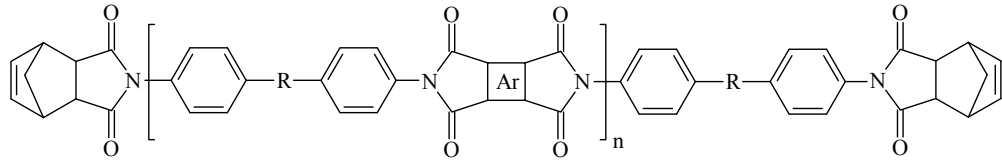
Katılma poliimidleri reaktif son grubu olan imid oligomerlerinden katılma polimerizasyonu ile elde edilirler. Katılma poliimidlerinin sentezinde ilk aşamada, reaktif grupla sonlandırılmış düşük molekül ağırlıklı ve çözülebilir formda bir öncül polimer hazırlanır. İkinci basamakta ise bu hazırlanan öncül polimer radikalik yada termal yöntemlerle polimerleştirilerek oldukça sağlam yapılı poliimidler elde edilir. Kullanılan reaktif son gruplar genellikle norbornen, maleimid, asetilen, asetilenik, allilnadik ve benzosiklobutendir.



Şekil 1.43. Poliimidlerde en çok rastlanılan uç gruplar.

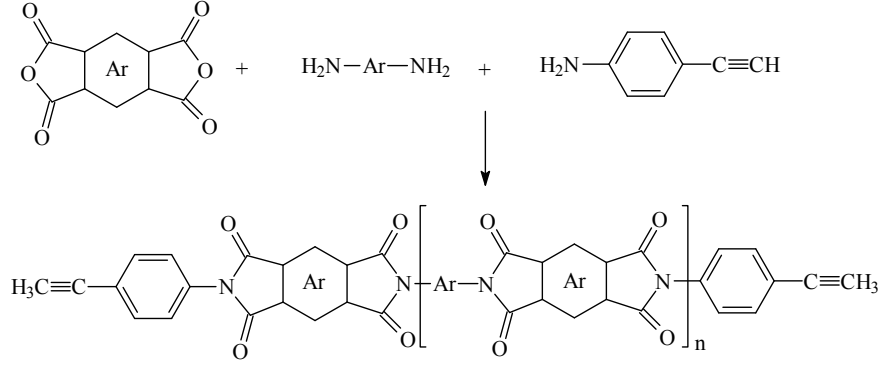
En yaygın uygulama alanları, ileri kompozit malzemelerde matriks olarak kullanımlarıdır. Özellikle uzay ve havacılık alanlarında kullanım olanağı olan bu polimer türünün en önemli özellikleri hafif ve dayanıklı olmasıdır. En önemli örnekleri arasında NASA tarafından üretilen ve PMR-15 reçinesi uzay havacılık uygulamaların da kullanılmaktadır [98]. Ayrıca bu polimer grafit elyaf takviyeli kompozit malzemelerde polimer ana faz olarak da kullanılmaktadır.

a) Norbornen son-gruplu poliimidler: Aşağıdaki türden ara ürünler içerir.



Yapı içindeki aril ve alkil grupları değiştikçe poliimidin özellikleri de değişir. Son grup olarak norbornen katmak polimerizasyon sırasında istenilen molekül ağırlığındı elde etmek için kullanılır.[99]

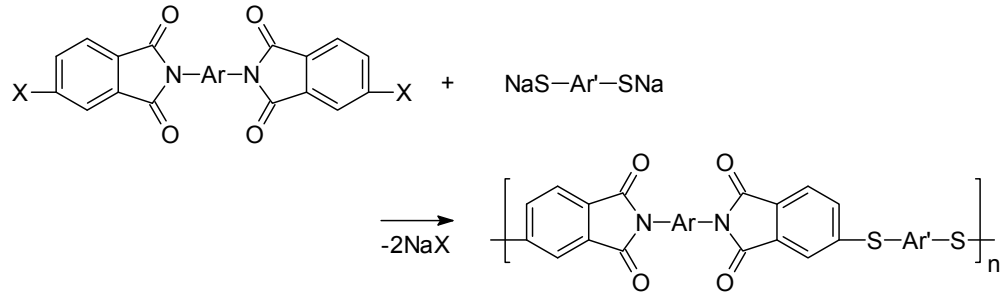
b) Asetilen son gruplu poliimidler: Polimer zincir uçlarında etinil (asetilen) bulunduran poliimid reçineleridir. Bu türden termit-600 ticari adı ile satılmakta olan poliimid yüksek termal kararlılık gösteren bir polimer olarak bilinmektedir.



Şekil 1. 44. Asetilen son gruplu poliimidlerin sentezi

1.3.3.4. Nükleofilik aromatik süstitüsyon ile poliimid sentezi

Nükleofilik aromatik süstitüsyon tepkimeleri, yapısında eter ya da sülfon grubu bulunduran poliimidlerin sentezi için en iyi alternatif yöntemdir. Bunların arasında ticari olarak kullanılan Ultem adı verilen poliimid de bu yöntem ile hazırlanmaktadır. Bu yöntemde poliimid elde edebilmek için bis-aromatik halo yada nitro grupları dipolar aprotik çözgenler içerisinde bisfenol veya bistiol tuzları ile tepkimeye tabi tutulurlar. Bu tepkime genel olarak şekilde görülmektedir. Sonuç ürünün kararlılığı için ortamda oluşan tuzun uzaklaştırılması gerekmektedir. Ayrıca bisfenol tuzları oksijene karşı hassas oldukları için iyi bir inert atmosfer sağlanmalıdır.



X : Halojenler, -NO₂



Şekil 1.45. Nükleofilik aromatik süstitüsyon ile poliimid sentezi

1.3.3.5. Ester-asit yöntemi ile poliimid sentezi

Ester asit öncül yolu ile poliimid sentezi, poliimid sentezleri arasında oldukça sık rastlanan bir yöntemdir. Bu sentetik yöntemde, monomerik dianhidrit molekülü metanol yada etanol gibi bir alkol ile ön bir tepkimeye sokulur. Bu tepkime

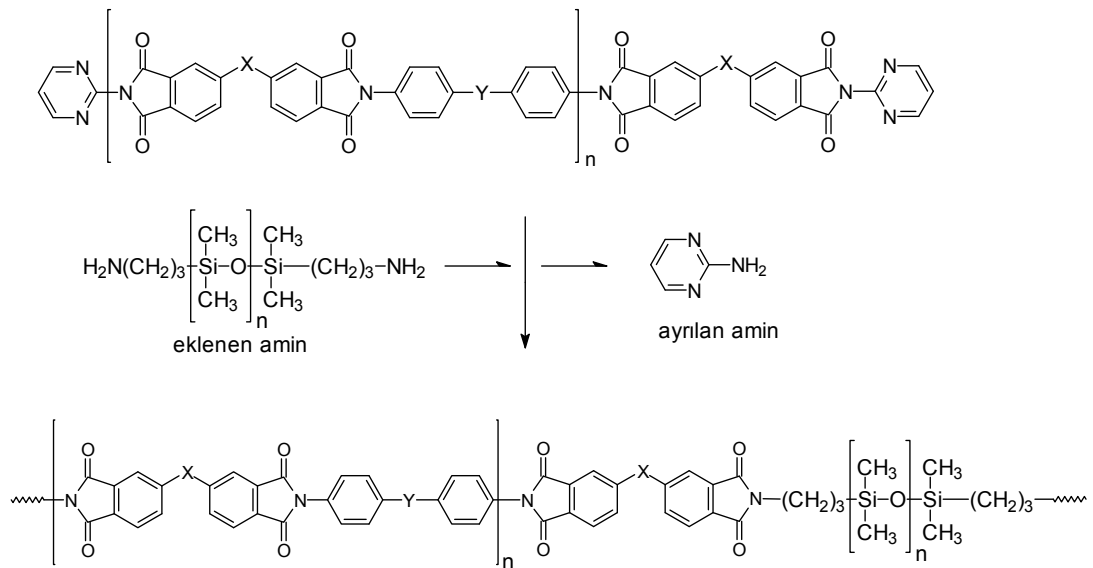
sonucunda öncül bir monomer olan ester-asit oluşur. Bu tepkime, trietilamin gibi üçüncül aminler ile katalizlenebilir. Bu tepkimeye ilişkin en önemli mekanizma olan alkoller ile anhidrit açılma mekanizmasını Yamanaka ve arkadaşları [100] son çalışmalarında rapor etmişlerdir. Bu çalışmaya göre ester-asidin oluşma oranı genellikle anhidrit grubunda köprü vazifesi gören moleküle bağlıdır ve alkolün yapısından bağımsızdır. Burada önemli olan, farklı anhidrit gruplarının elektron affinitesinin, tepkimenin hızı ve verimini etkilemesidir.

Bu yöntemde ester-asit gruplarını düşündüğümüzde benzer anhidrit gruplarına oranla daha çözünür ve daha az toksikdirler. Ek olarak nemden de daha az etkilenirler. Esas olarak esterleştirme kararsız anhidrit yapısını kararlı hale getirme yada bir nevi koruma işlemidir. Bu polimerleşme işlemi daha kontrollü yapabilmemize olanak sağlar. Bu yöntem ticari bir poliimid türü olan PMR-15 reçinesinin üretim yöntemidir.

Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ester-asit yapısı kaybolarak fonksiyonel anhidrit yapısı tekrar oluşur. Bu esnada ise oluşabilecek bazı istenmeyen yan tepkimeler önlenmiş olur. Böylece hassas dianhidrit grupları rahatlıkla poliimid sentezinde kullanılabilir.

1.3.3.6. Trans imidizasyon

Yüksek molekül ağırlıklı homo ve kopoliimidler transimidizasyon yöntemi ile sentezlenebilir. Şekil 1.46' da gösterildiği gibi bir aminopropilsiloksan yada aromatik veya alifatik diamin yer değiştirebilir.

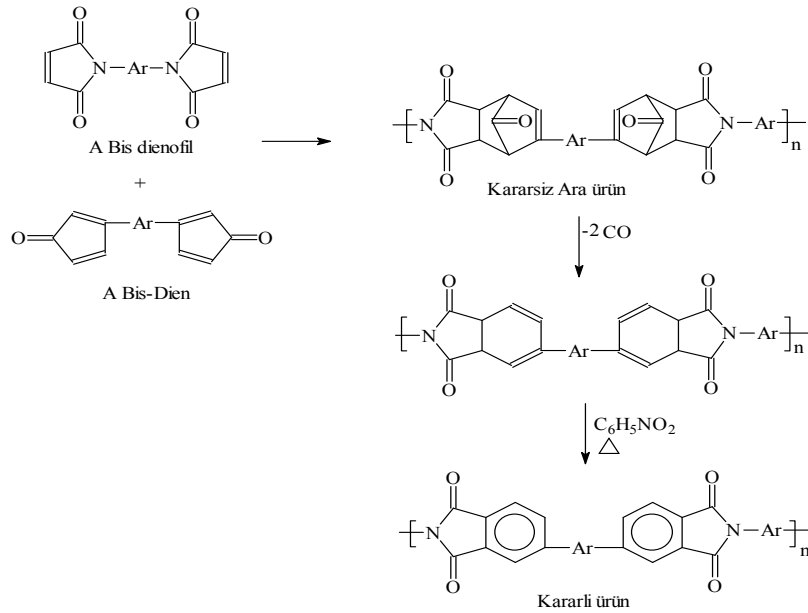


Şekil 1.46. Aminopropilsiloksan ile yapılan trans imidizasyon

Bu yöntemde yüksek molekül ağırlığında bir polimer elde edebilmek için, mutlaka tepkime esnasında ayrılan ürün ve diaminin bazlıkları farklı olmalıdır. Tepkime sırasında var olan poliimid çözeltisine eklenecek olan diaminin Pk_b değeri poliimidin yapısında var olan diamin grubunun Pk_b değerinden yüksek olmalıdır. Ancak bu tepkimede, denge başlangıç maddesi lehinde olsa bile ortama eklenecek bazı katalizörler ile bu durum değiştirilebilir. Bu katalizörler genellikle çinko, kurşun ve kadmiyum tuzlarıdır[101]. Takekoshi ve arkadaşları [102] transimidizasyon üzerine yaptıkları çalışmalarda 2-aminopiridin'in yaygın olarak kullanılan diaminler için transimidizasyona uygun olduğunu göstermişlerdir.

1.3.3.7. Diels-Alder tepkimesi ile poliimid sentezi

Polifenilenlerden poliimidlerin hazırlanması, Diels-Alder tepkimesinin mükemmel bir uygulaması ile yapılabilir. Bu yöntemle elde edilen substitüentsiz poliimidler çok iyi çözünürlük gösterirler. Ancak R, Ar bağlı olanların çözünürlükleri daha azdır. Diels-Alder tepkimesi ile aynı poliimidin sentezinde iki farklı (yol) yaklaşım söz konusudur. Birinci yöntemde önce imid fonksiyonlu monomer elde edilir. Sonra Diels-Alder tepkimesine tabi tutulur. Tabi önce bir diamin ile maleik anhidrit etkileştirilerek A bisdienofil elde edilir. Daha sonra bu monomer çift bağ bulunduran halkalı diğer bir bileşik ile Diels-Alder tepkimesine tabi tutularak polimerleştirilir.



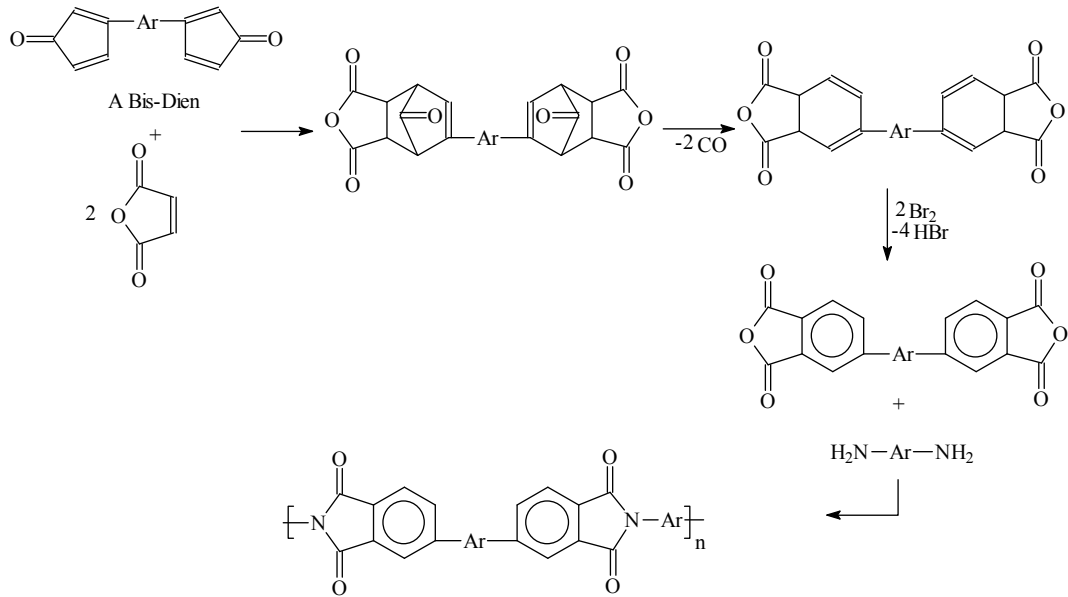
Şekil 1.47. Diels-Alder tepkimesi ile poliimid sentezi

Bu yöntemde elde edilen ürünün düşük molekül ağırlıkta olması problemidir ve kantitatif hidrojenasyon eksikliği vardır. Ayrıca ürünün viskozitesi düşüktür ve erime sıcaklığında beklenmedik bir termal bozulma gerçekleşir. Yine de bu bozulma diğer tüm ticari malzemelerden daha yüksektir. Bu tür poliimidler TGA' da azot veya argon atmosferde termal bozulma 300°C' de başlar 500°C' de biter. Yapıdaki aromatik gruplar arttıkça termal bozulma sıcaklığı da artar. 530°C' de % 7'lik bir kütle kaybı olur. 600°C' de % 30 olan kütle kaybı, 800°C' de maksimum olur.

İkinci yaklaşımda önce maleik anhidrit Diels-Alder tepkimesi ile bir halkalı dien bileşiğine bağlanır. Yeni bir dianhidrit elde edilir. Bu elde edilen dianhidrit daha sonra istenilen bir diamin ile kondenzasyona uğratılıp poliimid elde edilir.

Bu yöntemle yüksek molekül ağırlıklı ürün elde edilir ve polimer çözünür karakterdedir. Bu tür poliimidler klorlanmış hidrokarbonlarda çözünür. Tepkime verimi % 93-95 civarındadır. Fenilen benzerleri için viskozite 0.70 dL/g ve T_g 413°C' dir. Difenil eter köprülü bileşiklerde ise viskozite 2.8 dL/g ve T_g 360°C' dir. TGA' da belirlenen kütle kaybı ancak 530°C' de başlar. Yani termal olarak çok kararlı poliimidler bu yöntemle hazırlanabilir.

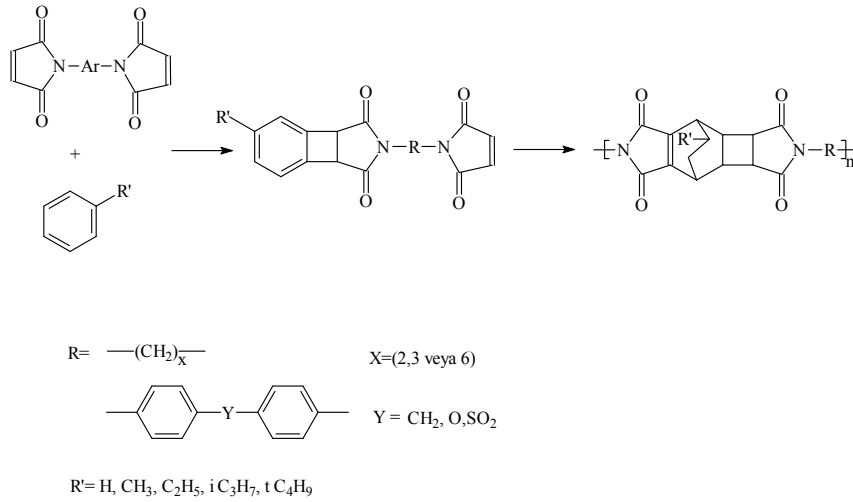
Eşit mol bisiklopentadienon ve diamin *m*-kresol içinde ısıtılarak reflux edilir. daha sonra distilasyonla üründen su uzaklaştırılmış ve kararsız ürün elde edilmiştir. Ürünü kararlı kılmak için Br₂ eklenerek ısıtılmıştır. Bu esnada oluşan dianhidrit üzerine diamin eklenip klasik poliimid eldesi yapılır [96].



Şekil 1.48. Ftalikanhidritten Diels-Alder tepkimesi ile poliimid sentezi.

1.3.3.8. Aromatik foto katılmalarla poliimid sentezi

Nadir bir yaklaşımla poliimidler; bismaleimid ile alkil benzen veya benzenin foto katılmasıyla sentezlenir. Bu harika yaklaşımda 2+2 ve 2+4 halka katılma işlemleri ile aşırı rigid fonksiyonlu ana zincirler elde edilir.



Şekil 1.49. Aromatik foto katılmalar ile poliimid sentezi [96].

Bu yöntemle elde edilen polimerler açık (parlak) sarı veya beyaz renktedir. Polimerler kırılğan filmler halinde veya toz halinde elde edilebilir. Ayrıca bu polimerlerin çözünürlükleri çok zayıftır. Tepkime verimi ise sentezlenecek imidin yapısına ve monomerlerin aktivitesine göre % 10-95 arasındadır. Şekil 1.49’ da Y olarak $\text{---SO}_2\text{---}$ ve R olarak H, CH_3 veya t-bütil olduğu zaman verim maksimumdur. (% 95)

Bu malzemeler diğer poliimid türleri arasında en büyük termal ve mekanik dayanıma sahiptir. Çünkü; yapılarında yüksek oranda rigidite ve aromatik gruplar içerirler. Bozulma sıcaklıkları 510°C ’ de başlar ve tam bozulma 950°C ’ yi bulabilir.

2.5 mL asetofenon ile karıştırılmış aşırı miktardaki (100 mL) benzene 0.02 mol bismaleimid katılarak elde edilen bu karışım yaklaşık 30-40 saat 450 watt UV ışığı altında karıştırılır. Oluşan ürün asetonda yıkanır ve vakumda kurutulur. Bu yöntemle oda sıcaklığında bile poliimidler hazırlanabilir.

1.3.4. Poliimidlerin özellikleri

Poliimidler hem ticari hem de bilimsel olarak pek çok önemli özelliği yapılarında bulundurlar. Poliimidlerin bu özellikleri zincirler arası etkileşimlerine bağlıdır. Poliimidlerin yapılarından kaynaklanan termal, kimyasal ve mekanik özellikleri üzerine pek çok çalışma yapılmıştır [75-80]. Bu çalışmaların pek çoğu termal ve mekanik dayanımları ile ilgili olmakla birlikte membran teknolojisi ve elektriksel özellikleri üzerine de oldukça çalışma bulunmaktadır. Poliimidlerde camısı geçiş sıcaklıkları (T_g), erime sıcaklığı (T_m), bozulma sıcaklığı (T_d), rengi, çözünürlüğü, elektriksel özellikleri ve gözenekliliği zincir yapısına, zincirler arası etkileşimlere ve zincir istiflenme yoğunluğuna göre değişmektedir.

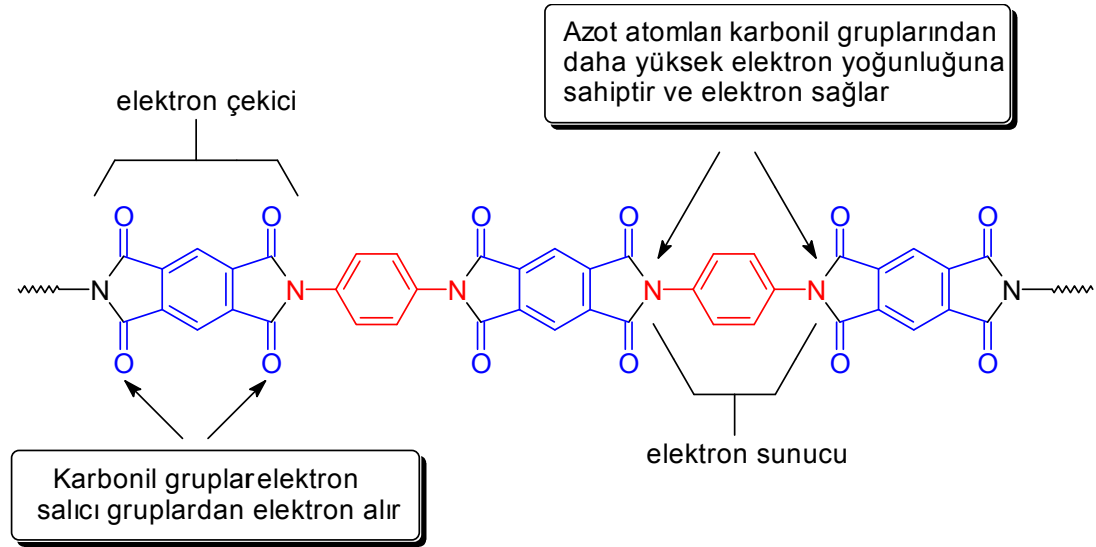
1.3.4.1. Renk

Poliimidlerde renk genellikle karakteristik bir özelliktir. Ancak polimer zincir yapısına bağlanacak bazı kromofor gruplar, başlangıç maddelerindeki safsızlıklar ve zincir etkileşimleri bazen rengi değiştirebilir. Ama yinede poliimidler genellikle sarıdan turuncu, amber rengine kadar değişen renkler alırlar. Bazen de kırmızıya yakın renkler aromatik grupların varlığında görülebilir. Filmleri genellikle şeffaf ve renklidir.

1.3.4.2. Zincirler arası etkileşimler

1977' de Kotov ve arkadaşları [103] piromellitik diiminlerde UV spektroskopisi kullanarak daimin ve dianhidrit grupları arasında bir yük transfer kompleksinin varlığını saptadılar. Bu yük transfer kompleksi poliimidlerdeki renklenmenin ve yüksek T_g değerlerinin bir açıklamasıydı. Bu yük transfer kompleksi ile poliimid zincirleri arasındaki etkileşim artmakta böylece zincir sertliği ve T_g ' de artmaktadır. Poliimidlerde zincirler ikincil kuvvetlerle birbirlerine çok kuvvetli olarak bağlıdır. Bu nedenle darbeler karşısında deforme olmaları imkansızlaşır. Poliimid zincirinde; elektron çekici ve elektron sunucu olmak üzere iki farklı tip monomer, bir yük transfer kompleksi oluşturur. Elektron sunucu grup ve monomerler elektronca zengin atom taşırlar. Örneğin azot atomlarının etrafında bağ yapmamış bir elektron çifti mevcuttur. Bu azot atomunu elektronca zengin yapar. Elektron çekici grup ve monomerler ise elektron eksikliği (oktet boşluğu) olan atomlar içerirler. Bu tip atomlar elektron sunucu atomlardan elektron yoğunluğunu

kendi üzerine çeker. Şekil 1.50’ de poliimid zincirinde elektron verici ve çekici gruplar açıkça görülmektedir.

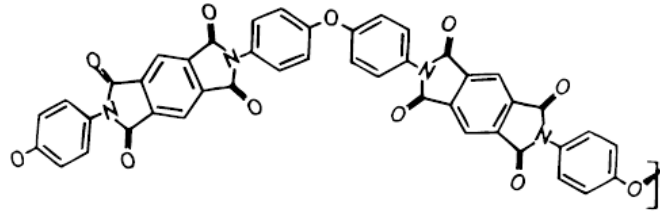
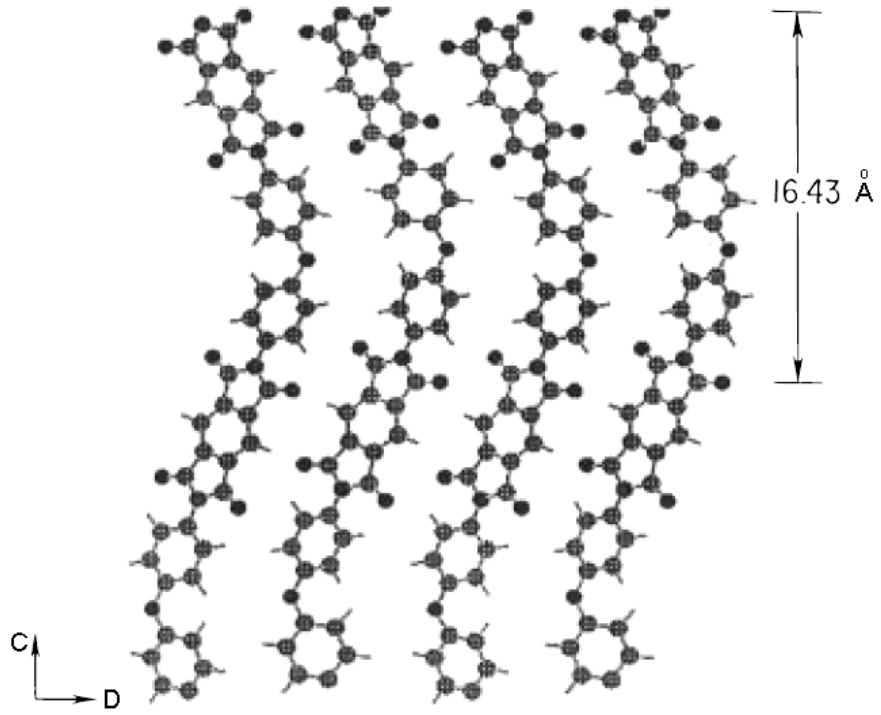


Şekil 1.50. Poliimid zincirinde elektron verici ve çekici gruplar.

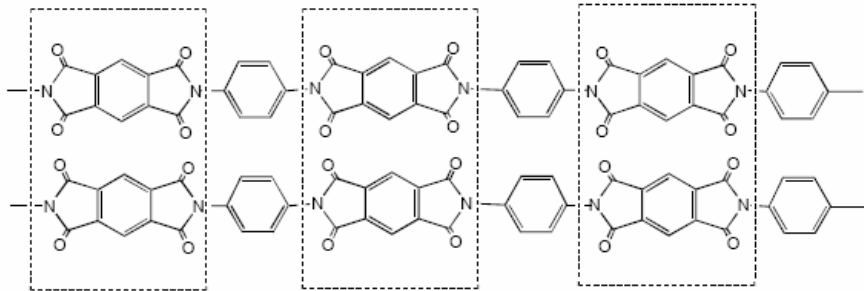
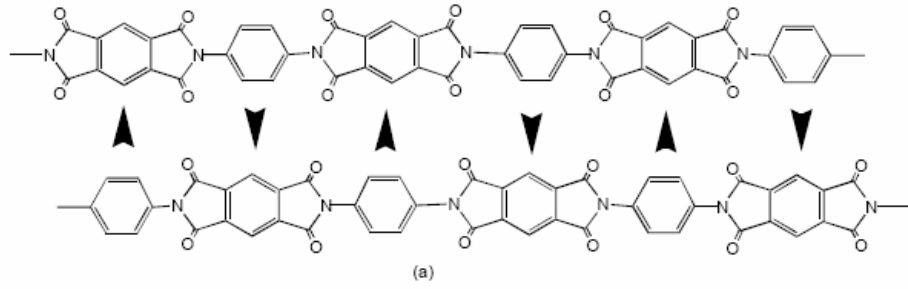
Yani elektron sunucu azot atomundan aynı zincirdeki elektron çekici karbonil gruplarına elektron sağlanarak, bir yük transfer kompleksi oluşur ve aradaki bağ kuvvetlenir. Bu da zincirin gücünü artırarak poliimidi kuvvetli kılar. Yük transfer kompleksi sadece yakın atomlar arası kurulmaz. Zincirler arasında da gözlenir. Bir zincirdeki elektron sunucu atom diğer zincirdeki elektron çekici atoma elektron sağlayabilir. Böylece zincirler arası bir etkileşim oluşur.

Bu etkileşimler her farklı poliimid yapısında bulunur ve poliimidlerin temel özellikleri olan termal, mekanik ve kimyasal dayanıklılıklarının derecesini ve boyutunu belirler. Çünkü zincirlerin tek tek değil bir bütün oluşturarak davranmasını sağlar (Şekil 1.51).

Bu yük transfer kompleksi, zincirleri çok sıkı olarak bir arada tutar ve onların fazla hareket etmesine izin vermez. Eğer maddeler moleküler şekilde hareket etmezler ise bir bütün olarak da hareket etmezler. Bu yüzden poliimidler darbelere karşı çok dayanıklıdır. Elektron sunma ve çekme ilişkisi sadece karbonil ve azot grupları arasında kurulmaz, farklı atomlar arasında da kurulabilir. Örneğin: bir zincirde bulunan ve üzerinde iki tane ortaklanmamış elektron çifti bulunduran oksijen atomu ile diğer zincirdeki karbonil grupları arasında da kurulabilir.



Şekil 1.51. Poliimid zincirlerinin elektron sunma ve çekme ilişkisi ile yerleşimi [104].



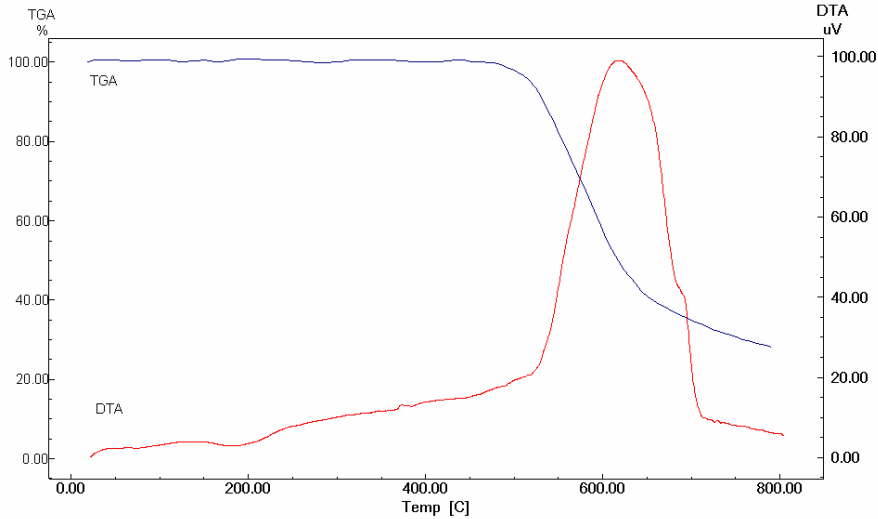
Sekil 1.52. Poliimidlerde farklı zincirler arasında yük transfer komplekslerinin şematik gösterimi a) zincir polarizasyonu, b) kristalin etkileşimler.[103]

1.3.4.3. Poliimidlerin termal özellikleri

Poliimidlerin bilinen en temel özellikleri yüksek termal kararlılıklarıdır. Ancak poliimidlerin termal kararlılıkları yapılarına ve özellikle sentezleri sırasında kullanılan daiminin yapısına büyük oranda bağlıdır. Diaminlerin poliimid yapısına kattıkları termal kararlılıkları açısından değerlendirildiğinde:

Bifenil > Benzofenon > Fenilen > Difenileter > Difenilmetan

olarak değişmektedir. Poliimidlerin termal kararlılıklarında önemli bir diğer faktör ise molekül ağırlığıdır. Poliimidlerde molekül ağırlığı ne kadar yüksek ise termal kararlılıkları da o kadar yüksek olmaktadır. Genel olarak tüm poliimidler tek bir termal bozulma piki gösterirler. Yapısal olarak değişmesine rağmen bu bozulma sıcaklıkları 500-600°C arasındadır. Bu bozulma piki termogravimetrik analizde de büyük bir kütle kaybı ile görülmektedir. (Şekil 1.53)



Şekil 1.53. Poliimidlere ait genel TGA ve DTA termogramları

Poliimid türleri hem kristalin hem de amorf bölgeler içerdiği için hem T_m hem de T_g noktasına sahiptir. Poliimid zincirleri arasında kuvvetli zincirler arası etkileşimler olduğu için kristalin yapı gösterirler. Kristalin veya yarı kristalin poliimidlerde ise T_m noktası çok farklıdır. Ancak genellikle 350-460°C arasında değişir. Poliimidlerin bu kristalin özelliği DSC termogramları veya X-ray difraktogramları ile rahatlıkla saptanabilir.

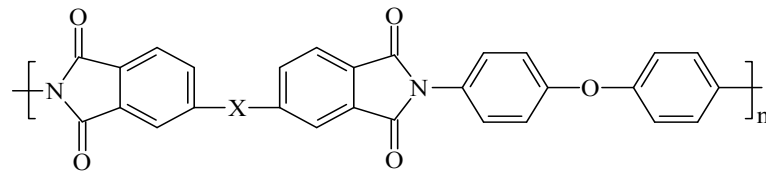
1.3.4.4. Poliimidlerde camsı geçiş sıcaklığı (T_g)

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g), bir polimer zincirinde zincir boyunca bölgesel hareketlerin olduğu sıcaklıktır. T_g aynı zamanda polimerler için kauçuğumsu ve camsı davranışlar için bir geçiş sıcaklığıdır. Bu sıcaklıkta polimerde bir yumuşama meydana gelir. Bir polimer de çok sayıda moleküller arası ve moleküler içi etkileşim T_g değerini etkileyebilir. Bu etkileşimlerin bazıları iyonik ve elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağları, zincir sertliği, zincir istiflenme yoğunluğudur. Bu gibi etkileşimler arasında özellikle zincir sertliği T_g değerini aşırı oranda etkiler [75].

Polimer biliminde kullanılan karakterizasyon cihazlarının arasında özellikle diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ısı kapasitesinin görüntülenmesi ile bir polimerin T_g değerinin görüntülenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. T_g ölçüm yöntemleri arasında en tutarlı ve en güvenilir sonuçlar bu yöntemle alınabilir. T_g ikincil bir faz geçiş sıcaklığıdır ve DSC termogramları ile rahatlıkla gözlemlenebilir.

Aromatik poliimidlerde, polimerik zincir üzerinde bulunan diamin ve dianhidritlerin etkilerini ayrı ayrı değerlendirmek gerekmektedir. Öncelikle dianhidritlerin etkilerini düşünecek olursak PMDA ve BPDA gibi sert olan anhidritlerde zincir daha sert olduğu için T_g değeri çok yüksektir.

Difenileter bağlı farklı poliimidlerin T_g 'leri aşağıda verilmiştir.[105]



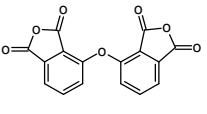
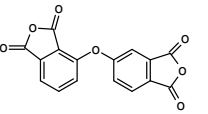
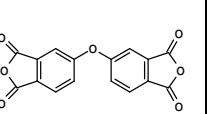
X			
T_g (°C)	283	271	231

Şekil 1.54. Difenil eter bağlı farklı poliimidlerin T_g değerleri [105].

Dianhidritlerin köprü konumları da T_g üzerine etkilidir. Bu etkiyi Gerber ve arkadaşlarının [71] yaptığı bir çalışmada ODPA' nın üç izomeri ve değişik daiminler kullanılarak hazırlanan poliimidlerde, T_g araştırılmış ve dianhidritin köprü

konumunun diaminin yapısına bağı olarak T_g değerini yaklaşık 15°C kadar değiştirdiği bulunmuştur. Bu çalışma sonucunda bulunan bulgular Tablo 1.4' de verilmiştir. Bu bulgular incelendiğinde zincir esnekliği arttıkça T_g ' nin azalma eğiliminin oksijen köprüsü ile imid halkası yanaştıkça dipolar etkileşimin artıp T_g ' yi yükseltme eğilimi ile ters yönde işlenmesine bağlanmıştır. Yani asimetrik yapıli dianhidritler kullanıldığın da daha yüksek T_g değerlerine ulaşılmıştır.

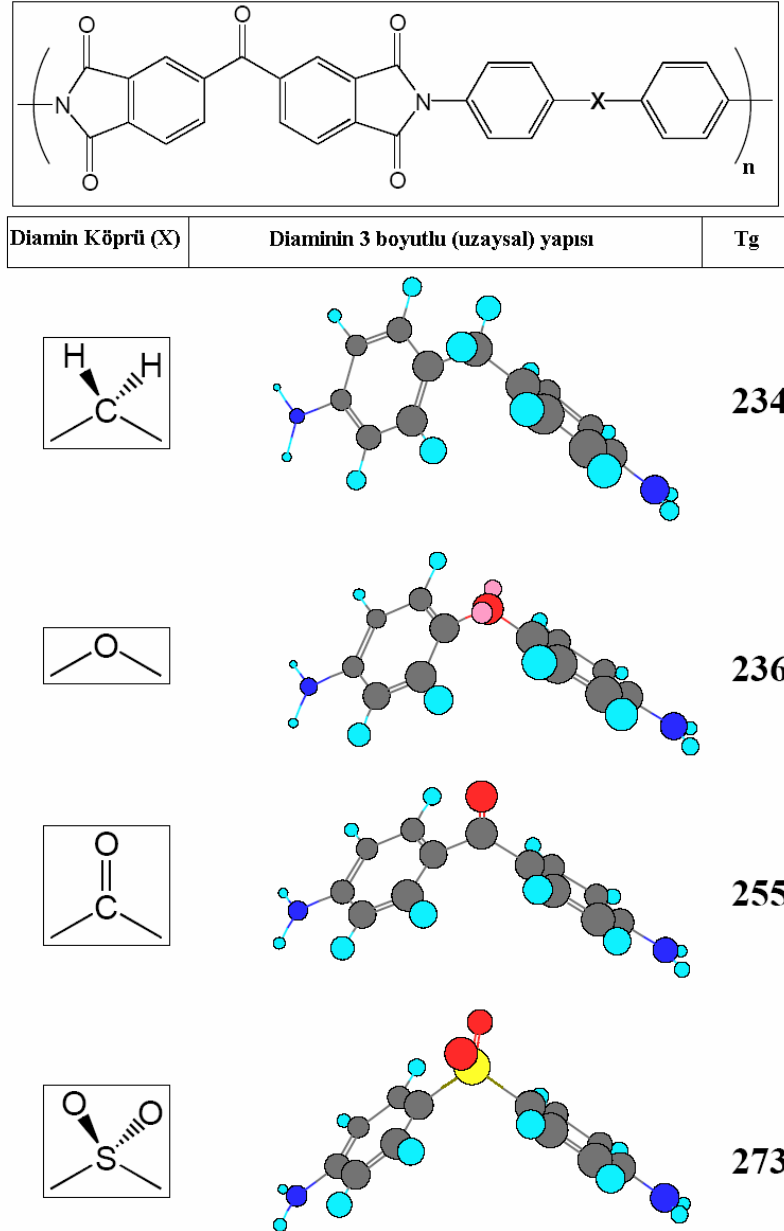
Tablo 1.4. ODA esaslı bazı poliimidlerde dianhidritin köprü konumlarının T_g üzerine etkisi [71].

Dianhidrit			
4,4'-(3-aminofenoksi)benzofenon	198	207	204
3,3'-Diaminobenzofenon	234	243	235
3,3'-Diaminodifenilsülfon	241	244	253
4,4'-oksidianilin	246	270	268
p-fenilendiamin	294	313	-

Poliimidlerin T_g değeri üzerine daiminin etkisi, diaminin yapısında bulunan köprü gruplarından kaynaklanmaktadır. Poliimidler üzerine daimin yapısının etkisini Bell ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada aynı dianhidrit ile orto, meta ve para daiminler çalışılmış ve diamin yapısında para bağlanmadan meta bağlanmaya geçildiğinde T_g ' nin düştüğü belirlenmiştir. Orto konumunda bağlanmalarda ise T_g değerinin daha düşük olduğu saptanmıştır. Bunun nedeni ise dipolar etkileşimler olarak belirlenmiştir. Bu çalışma kapsamında elde edilen bulgular tablo 1,4'de özetlenmiştir.

Şekil 1.55' de BPDA esaslı poliimidlerde farklı diamin yapılarına bağı olarak T_g sıcaklıkları gösterilmiştir. Bu tür BPDA poliimid serisinde zincir sertliği arttıkça polimerin T_g değeri artar. Burada poliimide sertliği sağlayan diamin yapısında bulunan ve zincir hareketlerini etkileyen fonksiyonel gruplardır. Metilen ve benzer olarak davranan eter grupları polimerik zincirde bir menteşe gibi davranarak hareket eder ve T_g yi düşürür ve polimerin zincir sertliğini azaltır. Bununla birlikte karbonil köprülü poliimidlerde zincirin sertliği arttığı için polimerin

T_g değeri artar. Zincir sertliği, -CO- bağının hareket ve dönme kabiliyetinin azalmasının bir fonksiyonudur. Düzlem dışı olmasına ve bu sayede polimer istiflenme oranını arttırmasına rağmen SO_2 grupları polimerin T_g değerini arttırır. Çünkü güçlü bir elektron çekme kapasitesine sahiplerdir. Bu tip yüksek T_g değerine sahip poliimidlerde, arada bulunan köprü bağları bir çift bağ gibi hareket eder.



Şekil 1.55. Poliimidlerde T_g değerinin diaminin üç boyutlu yapısına bağlılığı.

Bell ve arkadaşları [106] poliimidlerde bağlı olan diamine bağlı olarak T_g 'nin değişimini çalışmışlardır. Bu çalışma sırasında benzer diamin içeren poliimidlerde amin gruplarının bağlandığı konuma bağlı olarak T_g değeri

değişmektedir. Özellikle orto ve para konumlarında yüksek T_g değeri oluşurken, meta gruplarında düşük T_g değeri bulunmaktadır. Orto ve para konumlarından bağlanmış olan benzofenon türevlerinde zincir sertliğini arttıran kuvvetli dipolar bir yapı bulunmaktadır.

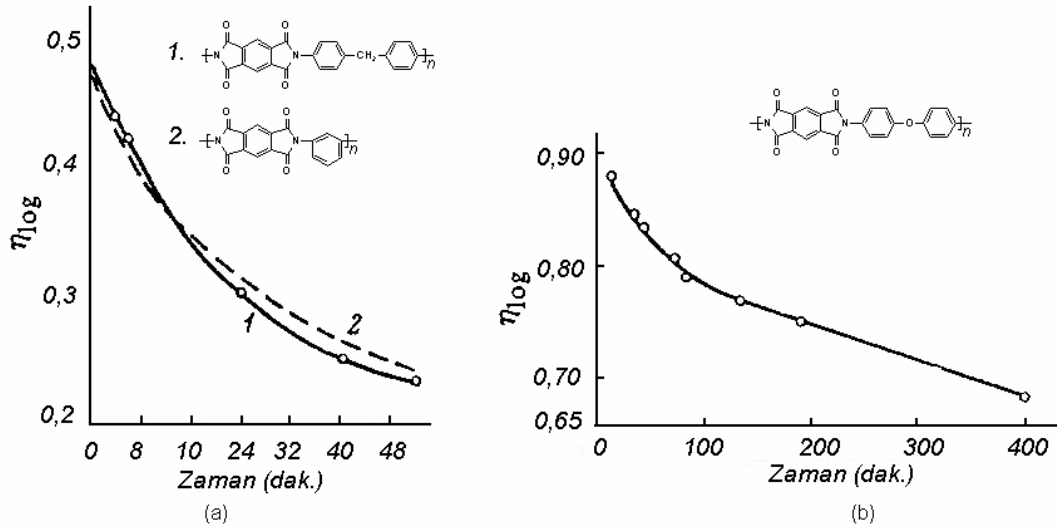
1.3.4.5. Çözünmezlik/Erimezlik

Poliimidlerin yapısal çeşitliliği onların çözünürlüğüne direkt olarak yansımıştır. Buna rağmen literatürde genel organik çözücülerde çözünen poliimidlere pek rastlanmaz. Poliimidler genellikle Dipolar aprotik çözücülerde çözünürler. Bunların en önemlileri arasında NMP gelmektedir. Bu çözücü özellikle poliimidlerin çözünür öncülü olan poliamik asit üzerinde bulunan –OH ve NH grupları üzerine etkilidir. Bu nedenle poliimid sentezlerinde de oldukça kullanışlıdır.

Ancak bazı poliimidlerin *m*-kresol yada CH_2Cl_2 gibi çözücülerde çözündüğü görülmektedir. Bunun nedeni zincir esnekliğinin çözünürlüğü artırmasıdır. Bu nedenle PMDA, BTDA gibi poliimidlerde çözünürlük düşük iken BPDA, ODPa, 6FDA gibi dianhidritler taşıyan poliimidler daha iyi çözünmektedir. Ayrıca daha simetrik sistemlerde çözünürlük artmaktadır. Bu etki Tamai ve arkadaşlarının çalışmalarında görülmektedir [107].

1.3.4. 6. Poliimidlerin kimyasal kararlılığı

Pek çok poliimid özellikle aromatik poliimidler yüksek kimyasal dayanıma sahiptir. Bu özellikleri ile inert plastikler olarak adlandırılırlar. Organik çözücülere ve yağlara karşı oldukça dayanıklıdırlar. Dumanlı ve derişik nitrik asit ile sülfürik asitte çözünürler. Bu çözeltiden film yapılırsa kırılğan ve dayanıksız olmaktadır. Bunun nedeni olarak kısmi degradasyon öngörülmektedir. Poliimidler çok dayanıklı olmalarına rağmen derişik alkalilerde hidroliz olurlar. Bunun nedeni imid halkasının alkali saldırısı ile açılarak alkali tuzlarına dönüşmesidir.



Şekil 1.56. Poliimidlerin (a) H_2SO_4 ve (b) HNO_3 içerisindeki zamana bağlı davranışları [75].

1.3.5. Poliimidlerin karakterizasyon yöntemleri

1.3.5.1. Molekül ağırlığı ve fonksiyonel grup analizi

Molekül ağırlığının tam kontrolü, molekül ağırlığı dağılımı ve reaktif gruplar polimer biliminde en önemli amaçtır. Bu parametrelerin polimerde kesin olmaması ya da kararsız olması polimerin özelliklerini önemli oranda etkiler. Örneğin, polimerlerin sayıca ortama molekül ağırlığını ve tekrar eden ünitelerini belirliyoruz, o polimere ait olan polidispersite çok yüksek olabilir ve bu çok yüksek polidispersite polimerin termal ve mekanik özelliklerinde azalmaya neden olur. Benzer olarak bazı karakteristik gruplar polimerin kristalinitesini de etkiler ve aynı gruplar polimer zincirlerini etkileyerek bazı çapraz bağlanmalara neden olabilir. Bu tip özelliklerde polimerlerin T_g ve T_m gibi polimerin termal özelliklerini etkiler. Eğer bir polimer sentezinde sonuç ürünün özelliklerini tam olarak kontrol etmek istiyorsak bu özellikleri doğru ve tam olarak belirlememiz gerekmektedir. Bu da bu özelliklerin ölçüm yönteminin, ölçülecek polimere ve onun özelliklerine tam olarak uygunluğu ile sağlanabilir [108].

Molekül ağırlığını belirlemede polimerlerin viskozitelerinden yararlanmak, polimer kimyasında oldukça önemlidir. Ancak bu tür çözelti teknikleri ile molekül ağırlığı belirlemede çözünürlük şarttır. Fakat unutulmamalıdır ki poliimidler gibi termal ve kimyasal olarak üstün polimerlerin çoğunun çözünürlüğü zayıftır. Bunun nedeni poliimidlerde zincir sertliği, zincirler arası ilişkiler ve zincir istiflenme

yoğunluğudur. Pek çok poliimid yine de poliamik asit basamağında oldukça iyi çözünür niteliğe sahiptir. Bununla birlikte karboksilik amit gruplarının hidrolitik kararsızlığı molekül ağırlığının tam değerlendirilmesini engeller. Ancak yapısal olarak poliimidlerde sertliği azaltacak gruplar tercih edilirse çözünürlüğü doğal olarak artar ve karakterizasyonunda kolaylaşır. Böylece poliimidlerin çoğu dipolar aprotik çözümler de rahatlıkla çalışılabilir.

Çözelti viskozitesi ölçümü ortalama molekül ağırlığı belirlemede en kolay ve en çok tercih edilen yöntemdir. Eğer Mark-Houwink sabitleri belirlenebilirse, bu teknik oldukça kullanışlıdır. Bununla birlikte Molekül ağırlığı dağılımı belirlenemez ve sistemi tanımlamak için bazı ek yöntemlere ihtiyaç vardır.

Bu tekniklerin en çok kullanılanı “size exclusion” kromatografisi olarak bilinen “Gel Permeation Chromatography” (GPC)’ dir. Bu teknikte tam bir kalibrasyon sağlanırsa sayıca, viskozite, ağırlıkça ve $\bar{M}_w$ ortalama molekül ağırlıklarının hepsi rahatlıkla belirlenebilir. Daha da ötesi polimer çözümlerinin K ve a ile çevrilme çapı R_g de belirlenebilir. Grubisik ve arkadaşları polimerlerin kimyasal doğa ve yapılarını düşünmeksizin benzer hidrodinamik hacme ve benzer çözelti özelliklerine sahip olduklarını göstermişlerdir. Viskozitenin ve molekül ağırlığının sonucu polimerin çözücü içinde gösterdiği bu davranışlara bağlıdır. Bu nedenle GPC yönteminde bir poliimidin molekül ağırlığını belirlemede kalibrasyon için molekül ağırlığı belli polistiren standartları kullanılabilir.

Yaygın olarak GPC eğrisinin kalibrasyonunu sağlamak için hemen hemen monodispers bir dizi polistiren kullanılır. Bu polistiren örneklerinin molekül ağırlıkları ve polidispersitesi tamamı ile bellidir. Böylece bu polistiren standarta bağlı olarak poliimid örneğinin molekül ağırlığı söylenebilir. Bununla birlikte gerçekte polimerin molekül ağırlığı oldukça farklı da olabilir. Bu problem GPC’ de uluslararası kalibrasyon prosedürünü takip ederek detektörü ayarlayıp giderilebilir.

Poliimidlerin GPC analizi sırasında mobil faz olarak ve çözücü olarak kloroform, tetrahidrofur, DMF ve en yaygın olarak NMP kullanılmaktadır. Bazı analizler sırasında çözünürlüğü arttırmak için 0,06 M LiBr de çözücüye eklenerek kullanılabilir. NMP bazen P_2O_5 ile muamele edilerek kullanılır. LiBr eklemek ve P_2O_5 ortamda bulunan bazı etkilere ve polielektrolitlerden kaynaklanan yanlış molekül ağırlığını elimine eder.

Fonksiyonel grup analizinin titrasyon yöntemi ile yapılması GPC için belirleyici bir tekniktir. Titrasyon deneyleri polimerin özel bir grubunun

konsantrasyonunu belirleyebilir. Aynı zamanda karboksilik asit yüzdesi ile imidizasyonun ölçüsü de belirlenebilir. Titrasyon yöntemi burada elde edilen verilerin değerlendirilmesi ile sayıca ortalama molekül ağırlığının bulunmasını da sağlar. Molekül ağırlığını belirlemede diğer teknikler arasında ışın saçılması (M_w için), membran ozmometri (M_n için) ve ultrasantrifüj (M_z için) yöntemleri bulunur.

1.3.5.2. Yapısal analiz (FTIR)

Bir poliimid sentezi esnasında poliamik asit oluşumu ve ardından gelen imidizasyonda pek çok yapısal değişiklikler oluşur. Bu değişiklikleri belirlemede 1H , ^{13}C NMR' ları, Fourier Transform Infrared (FTIR), raman ve UV spektroskopileri yaygın olarak kullanılmaktadır.

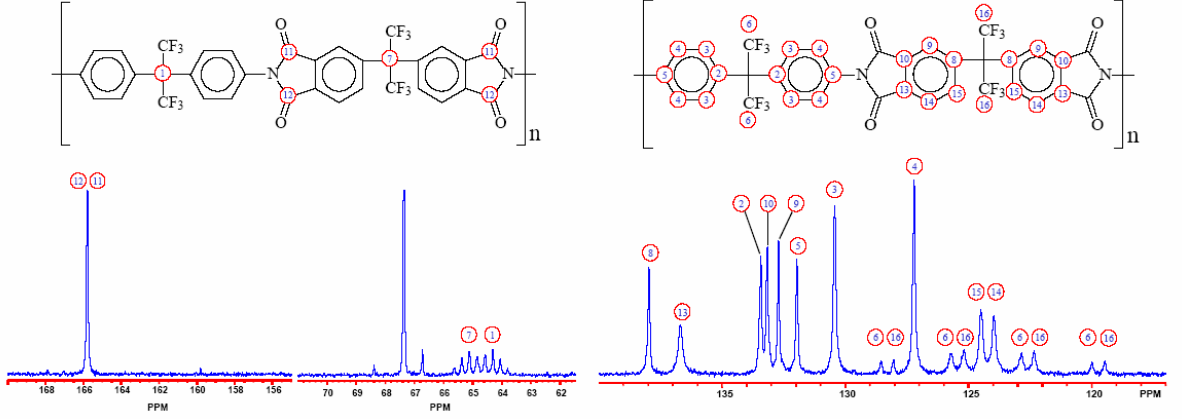
Tablo 1.5. Poliimidlere ait İnfrared spektrumunda görülebilecek bazı pikler.

	Absorpsiyon Bantları (cm^{-1})	Şiddet	Orjini
Aromatik İmidler	1780	s	C=O asim. gerilme
	1720	vs	C=O sim. Gerilme
	1380	s	C-N gerilme
	725		C=O bending
İzoimidler	1795-1820	s	İminolakton
	1700	m	İminolakton
	921-934	vs	İminolakton
Amik asitler	2900-3200	m	COOH ve NH_2
	1710	s	C=O (COOH)
	1660 (amid I)	s	C=O (CONH)
	1550 (amid II)	m	C-NH
Anhidritler	1820	m	C=O
	1780	s	C=O
	720	s	C=O
Aminler	3200 (ikili band)	w	NH_2 sim. gerilme
			NH_2 Asim. gerilme

Bir diamin ve dianhidrit arasındaki değişimi görmenin en basit ve en kesin yöntemlerinden biri FTIR' dir ve burada bir poliimide rastlanabilecek piklere ait standart absorpsiyon bantları Tablo 1.5' de gösterilmiştir. FTIR poliimid sentezini takip etmede yarı kantitatif bir yöntem olmasına rağmen sadece imid halkasına ait olan ve başka hiçbir yapıda rastlanmayan 5 ana absorpsiyon piki imid oluşumunu şüphe götürmez bir şekilde belirler. Bu pikler 1780 cm^{-1} ' de asimetrik C=O gerilme, 1720 cm^{-1} ' de simetrik C=O gerilme, 1380 cm^{-1} ' de C-N-C gerilme, 725 cm^{-1} ' de imid halkası C=O bending ve 1050 cm^{-1} ' de imid halka deformasyon pikidir [75, 109].

1.3.5.3. NMR

NMR spektroskopisi de imidizasyon işlemini göstermede oldukça kullanışlıdır. Poliimid sentezi esnasında özellikle poliamik asit üzerinde bulunan COOH protonlarının imide dönüşümü ^1H NMR ile izlenebilir. İmidizasyon 70°C ' de başlar ve 200°C ' de biter ve bu arada alınan örneklerin ^{13}C NMR ile analizi imidizasyon takibi açısından oldukça önemlidir.



Şekil 1.57. Poliimidlerin karakteristik NMR pikleri.

1.3.5.4. X-ray

Poliimidler yüksek zincirler arası etkileşimleri ile çoğunlukla kristalin yada yarı kristalin karakterlidirler. Ancak bazı asimetrik ve hacimli grupların kullanılması ile zincirler arası etkileşimler azalır ve amorf yapılarda elde edilebilir. Poliimidlerin yarıkristalin yada amorf yapılarını görüntülemeye en iyi yöntem X-ray spektroskopisidir. Ayrıca bu teknikte poliimid temelli hibrit oluşumları da ispatlanabilir. Özellikle tabakalı silikatlar ile yapılan poliimid hibritlerine ait X-ray spektrumları hibrit hakkında oldukça önemli bilgiler vermektedir.

1.3.5.5. Termal analiz yöntemleri

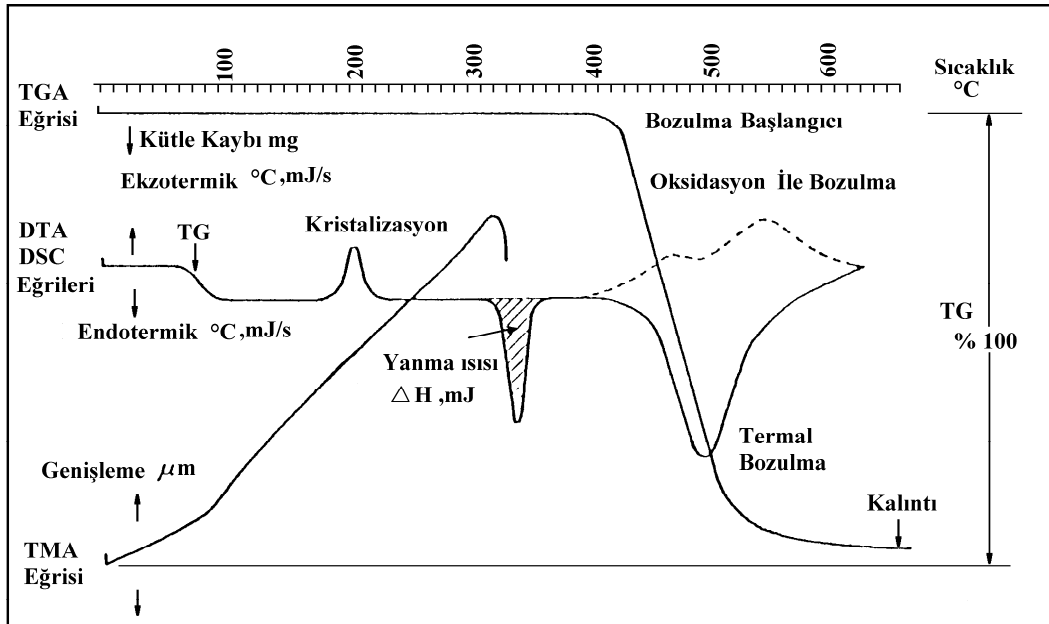
Termal analiz, bir örneğe ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü teknik yöntemleri ifade eder. Termal analiz cihazlarının ölçüm prensibi, analiz edilmek istenen madde üzerine sıcaklığın belli bir program altında verilmesi, verilen sıcaklığa bağlı olarak madde üzerindeki değişimlerin belli tayin sistemleri ile ölçülmesi ve sıcaklığa karşı bu değişimin grafiğe geçirilmesidir [110-112].

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

- Maddenin fiziksel hal değişimleri
- Maddenin kimyasal formunun değişmesi
- Yapıdaki uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaşmasından dolayı ağırlık kayıpları
- Gazlar ile etkileşip tepkime vermeleri ve bu nedenle olan ağırlık artışları
- Absorpsiyon ve desorpsiyon
- Sıcaklıkla maddenin boyutlarındaki değişim (genişleme, büzülme, vb.)
- Sıcaklığa bağlı olarak maddenin elektriksel direncindeki değişimlerdir.[110]

Bu değişimler madde ısıtılırken diferansiyel termal analizör, termogravimetrik analizör, diferansiyel taramalı kalorimetre ve termal mekanikal analizör gibi farklı cihazlar tarafından ölçülür.

Poliimidler termal kararlı polimerler oldukları için termal analiz poliimidlerde daha önemlidir. Termal analiz ile poliimidlerin termal bozulma sıcaklığı (T_d), bozulma başlangıç sıcaklığı (IDT), camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve bir polimerin termal kararlılığı ile yakından ilgili olan % 10' luk kütle kayıp sıcaklığı ile % kalıntı miktarı belirlenir.



Şekil 1.58. Termal analiz eğrileri (termogramlar)

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

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

Bu gibi olaylarda ΔH pozitif ise endotermik tepkime, eğer ΔH negatif ise ekzotermik tepkime söz konusudur. Poliimid analizlerinde özellikle termal bozulma sıcaklığı geniş bir ekzoterm olarak kaydedilir. Ayrıca DTA ile poliimidlerin bozulma piki ve bozulması için polimere verilmesi gereken enerji miktarı da belirlenebilir [111].

Termogravimetri (TG) yönteminde, sıcaklık artışına karşılık örneğin kütledeki değişim ölçülür. Sonuçta bir sıcaklık-kütle eğrisi veya sıcaklık-% kütle kaybı eğrisi elde edilir. Poliimidlerin termal bozulma sıcaklıklarının belirlenmesinde termogravimetrik analiz, DTA kadar çok tercih edilir. Bu teknik ile poliimidlerin belirli sıcaklıklardaki bozulma miktarları, bozulma başlangıç miktarı, % 10' kütle kayıp sıcaklığı ve % kalıntı miktarı gibi önemli bilgiler elde edilir [112].

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

1.3.6. Poliimidlerin uygulama alanları

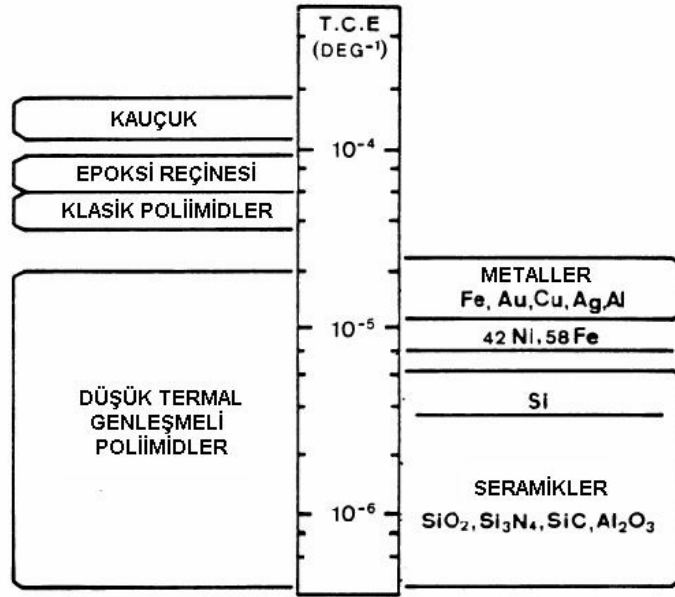
Poliimidler termal kararlı polimerler arasında en çok kullanılan termal polimerdir. İlk defa Dupont tarafından sentezlenmiştir ve şu an piyasada film, fiber ve saf polimer olarak satılmaktadır. Ayrıca poliamitler ile yapılmış kopolimerleri de ticari değer taşımaktadır. Poliimidler yüksek sıcaklıklarda kullanılacak en uygun malzeme olarak bilinirler. Bu polimerlerin çeşitli alanlarda giderek artan bir uygulama alanı buldukları görülmektedir. Bu üstün özellikleri poliimidlerin yapıştırıcı, tıkayıcı, örtücü, köpük yapıcı, parlatıcı, emaye kaplayıcı olarak kullanılmalarını sağlamıştır. Ayrıca adhezif ve kompozit malzemeler için reçine (quartz, cam, bor, ve grafit ile birlikte) son zamanlarda poliimid ana zinciri üzerinde polar fonksiyonel gruplar (metoksi, karboksil, veya hidroksil) içeren ozmosiz membranlar ve hiper filtrasyon malzemeleri sentezlenmiştir. Ayrıca yüksek teknolojik özellikleri nedeni ile elektronik, uzay sanayisinde film ve fiber olarak kullanılmıştır [70, 75].

Ayrıca son zamanlarda gittikçe artan uygulama alanları, olarak gelişen elektronik endüstrisinde yarı iletken uygulamalarıdır. Bu uygulama alanında tercih görmelerinin en önemli nedeni, düşük dielektrik sabitine sahip olmaları ve yüksek sıcaklığa dayanıklı yalıtkan olmalarıdır. Yüksek sıcaklıklara dayanıklı ileri kompozit malzemelerde polimer matriksi olarak, yüksek sıcaklıklarda kullanılacak metal ve kompozitlerin yapıştırılmalarında yapıştırıcı sistem ve kaplama malzemesi olarak kullanımları en önemli uygulama alanları arasında sayılabilir.

1.3.6.1. Poliimidlerin elektronik alanındaki uygulama alanları

Polimerler elektronik endüstrisinde özellikle mikroçip yapımı, yapıştırıcı ve diyot olarak oldukça farklı alanlarda kullanılmaktadır. Bu polimerler arasında poliimidler artan sıcaklıklarda ısı ve foto kararlılıkları nedeni ile oldukça geniş uygulamalara sahiptir. Bunun bir nedeni de uzun süreli kullanımlarda korozyona uğramaması ve kullanılacağı yüzeylere kaplama ile tutunabilmesidir. Onlar aynı zamanda metal-polimer yada polimer-polimer arasında adezyon ile çapraz bir iletişim sağlayan izolasyonda sağlamaktadır. Poliimidlerin elektronik endüstrisinde bu denli geniş bir yer bulmasının diğer bir nedeni de metallerin sahip olduğu termal genişleme katsayısına yakın yada aynı termal genişleme sabitine sahip olmasıdır. Bu Şekil 1.59’ da açıkça görülmektedir. Metallere benzer termal genişleme sabiti ile

poliimidler metal-poliimid arayüzeyinde termal çevrimde çok küçük bir baskı oluşturur ve buda çok az bir hataya neden olur.



Şekil 1.59. Elektronik alanında kullanılan malzemelerin termal genişleme sabitleri.

Fotoduyarlı poliimidler elektriksel akımın yönünü veren mikron altı devre ve cihazlarda kullanılır. Aynı zamanda fotobaskı işleminde yüksek çözünürlük için gereken kompleks çok adımlı işlemleri de elimine ederler. Bu fotoduyarlılık özelliği poliimidlerin ışığa maruz kalma ile yüklenmesidir. Poliimidin ışığa maruz kalma oranı, çapraz bağlanma yada kısmen çözünürlüğe yardımcı olan kimyasal değişimler ile var olan çapraz bağlanmaların kesilmesidir. Eğer maruz kalınan ışık çözünürlüğü engelliyorsa, polimer negatif bir imaj sağlar. Bununla birlikte çözünürlüğü sağlayan bir etki ise pozitif yanıt verir [113-114].

1.3.6.2. Optik alanında poliimidlerin kullanımı.

Optoelektronik cihazların bir fonksiyonu, elektrik sinyallerini optik sinyallere dönüştürmesi ve bir yüzey boyunca taşınmasıdır. Optik dalga kılavuzu, iç yansımalar ile bir ortam boyunca ışığın taşınmasına izin veren yansıtıcı kanallardır. Optik dalga bu yolla taşındığı zaman elektromanyetik interferantların etkilerinden kurtulur ve aynı zamanda sinyal çakışmaları olmadan hareket eder. Bu da daha kesin ve verimli bir sinyal iletişimi demektir. Elektronik iletişimde geçerli olan bu metot optoelektronik cihazlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Hem serbest durumlu hem de ie bağlı olan dalga ileticiler, çok iyi bilinmektedir. Bir polimerik malzeme ile kaplı bir yüzey öncelikle fotolitoğrafı, lazer aşındırma yada iyon akımları ile aşındırma yapılarak kalıp haline getirilir. Bu kalıp polimer yapısı boyunca ışığın hareket etmesine izin verir. Bu tip teknikler UV litografide polimerik bir malzemenin yüzeyine bir kalıbı kaydetmek için kullanılır. Bu işlem için gönderilen ışık ile kimyasal yapı değiştirilir. Boya moleküllerinin seçici iyon difüzyonu ile malzemenin kırılma indisi değişebilir. Dalga yönlendirici sistemler için işlem gereksinimleri pek çok termoplastikte bulunanı aşmıştır. Pek çok optik cihazda aktif bir mikrocip yüzeyde bulunmaktadır ve gelen ışığı algılamaktadır. Bu çipin monte edilmesi esnasında gerekli olan yapıştırıcı malzeme yaklaşık 360°C'ye dayanıklı olmalıdır. Aynı zamanda organik çözücülerden kolayca etkilenmemelidir. Bilinen en iyi termal kararlı polimerler arasında bulunan poliimidler, çok iyi boyutsal kararlılığa sahiptir ve yüksek bozulma sıcaklıkları nedeni ile bu tip optik sistemlere çok uygundur. Ayrıca metalik ve seramik malzemeler için çok iyi yapıştırıcı özelliğe sahiptir.

Poliamik asit formundan termal olarak imidizasyona uğratılan poliimidler geniş optik kayıplar gösterirler ve bu nedenle ışık aktarımında uygun değildir. Bu optik kayıpların en önemli nedeni poliamik asit yapısından poliimid formuna dönüşüm esnasında artan ısı ile çözgen uzaklaşmasının artması ve bu esnada bazı mikro boşlukların oluşmasıdır. Diğer taraftan tamamı imidize olmuş poliimidlerde optik kayıpların minimize olduğu görülmüştür. Yoğun grupların birleşmesi ile çözünürlük azalır, zincir düzeni ve transfer kompleksleri oluşur. Aynı zamanda malzemeler yüksek T_g değeri vermektedir. Bu tip malzemeler optik uygulamalarda oldukça uygun malzemelerdir.

1.3.6.3. Poliimidlerin uzay endüstrisinde uygulamaları

Çok sayıda yapısal olarak modifiye edilmiş poliimid, günümüz toplumlarının ihtiyaç duyduğu teknolojilerin artan taleplerine cevap vermektedir. Uzay endüstrisi malzeme talepleri artan bu alanlardan yalnızca biridir. Araştırmacılar, bu alanda karşılaştıkları pek çok zorluğu poliimidlerin bazı avantajları ile gidermeye çalışmışlardır. Bu zorluklar özellikle malzemenin hazırlanması aşamalarında ve poliimidler poliamik asit gibi viskozitesi düşük bir öncül basamağa sahip oldukları için kolayca işlenebilirler.

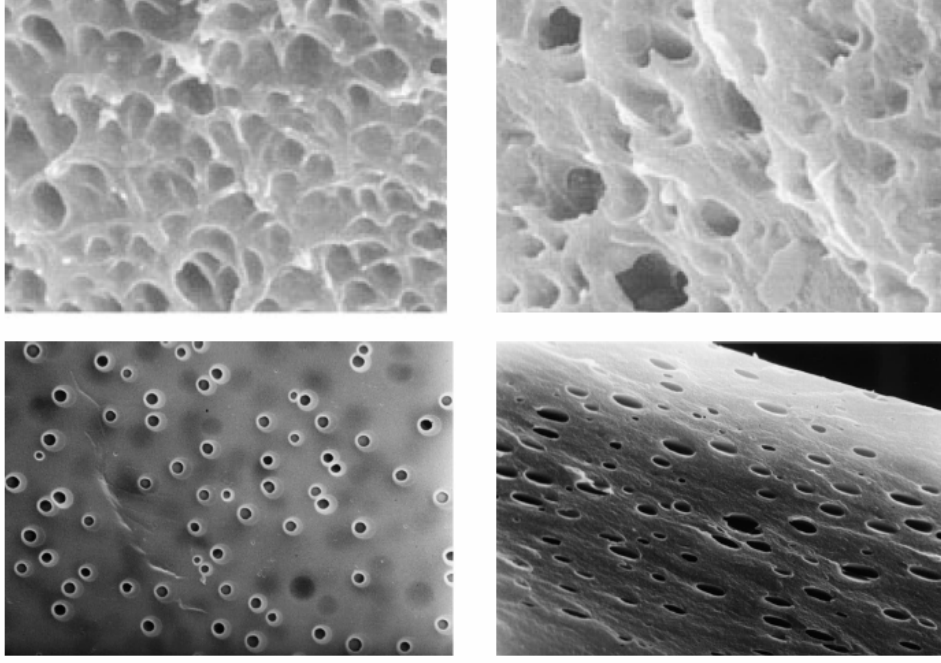
Isıl ve kimyasal dayanıma sahip olarak bilinen poliimidler, çok sayıda yüzey için adezyon gösterirler ve yüksek flexural (eğilme/bükülme) modülüs ile geniş dayanım (strenght) gibi üst düzey mekanik özelliklere sahiptirler. Poliimidler aynı zamanda yüksek sıcaklık gerektiren çevrelerde boyutsal kararlılığa da sahiptir. Bu tip aşırı çevresel koşullar özellikle uzay araştırmalarında önemlidir. Lee ve arkadaşları [115], özellikle fosfor içeren poliimidlerin oldukça yüksek alev direnci olduğunu ve TGA ile havadaki kalıntı veriminin yüksek olduğunu göstermişlerdir.

Poliimidler, kendilerine karakteristik bir adezyon yeteneğine sahiptirler. Adezyon yeteneği gösteren poliimidler temelde üç farklı gruba ayrılır. Bu gruplardan birincisi, kendi kendine düzenlenebilen ve Cu, Cr ve Al gibi metaller ile homojen bir yapışma sağlayan amorf polimerlerdir. İkinci sınıf yarıkristalin poliimidlerdir. Bu sınıf poliimidler genellikle Cr ve Al ile iyi adezyon gösterirken Cu ile etkileşmezler. Bu muhtemelen çok düzenli bir bölgede moleküler hareket özelliğinden kaynaklanmaktadır. Brown ve arkadaşları bir poliimid ile diğer bir poliimid arasında bir adezyon bölgesinin kurulmasını incelemiş ve işlem sıcaklığında etkilendiğini bulmuşlardır. Bu bağın gücü polimer tamamen imidize olduğunda (400°C kür sıcaklığında) oldukça zayıflar. Daha düşük sıcaklıklarda örneğin 200°C’ de çok daha iyi ve kuvvetlidir. Poliimidlerin üçüncü sınıf adezyonunu ise termoset reçineler gösterir. Bu sınıfta bulunan poliimidler düşük molekül ağırlığına sahiptir ve metaller, seramikler ve diğer poliimidler ile çok iyi adezyon gösterirler.

1.3.6.4. Poliimidlerin membran uygulamaları

Poliimidler yapısal olarak iki farklı şekilde membran olarak kullanılırlar. Bunlardan ilki direkt gaz ayırıcı yada gaz membran olarak kullanımlarıdır [116]. Diğer şekilde ise bazı yapısal modifikasyonlar ile farklı maddelerin ayrılmasında kullanılmalarıdır. Bunlardan ilki poliimidlerin zincir yapıları ve zincir istiflenme yoğunlukları ile ilgilidir. Poliimidler daha öncede belirtildiği gibi çok sıkı zincirler arası etkileşimlere sahiptir. Bu etkileşimlerin sıkı olması zincirler arası boşlukların çok küçük olması anlamına gelir, bu da O₂, He gibi küçük moleküller için ayırıcı bir membrandır.

Tekeichi ve arkadaşları [117] ise poliüretan türevli bir polimeri poliimidle karıştırıp piroliz ederek daha geniş boşluklar elde etmişlerdir. Sonuç ürün SEM görüntüleri şekil 1.60’ da görülmektedir.



Şekil 1.60. Farklı teknikler ile hazırlanmış gözenekli poliimid membranlar.

İkinci yaklaşımla poliimidlerin termal kararlılıklarından yararlanılır. Poliimidlerin pek çoğu 500-550°C' ye kadar hemen hemen hiç termal bozulmaya uğramazlar. Bu sayede çözelti halinde poliimid karışımına seçici olması istenilen kimyasal tür karıştırılır. Kim ve arkadaşları [118] benzentetrakarboksilik asit türevli kimyasalları poliimid yapısında piroliz ederek poröz membranlar elde etmiş ve karıştırma oranlarını değiştirerek istenilen oranda gözenekliliğe sahip poliimidler sentezlemişlerdir.

Poliimidlerin membran teknolojisindeki bir diğer önemli uygulaması da yakıt pili membranlarıdır. Özellikle sülfonat grupları taşıyan poliimidler yakıt pillerinde membran olarak yaygın kullanılmaktadır [119].

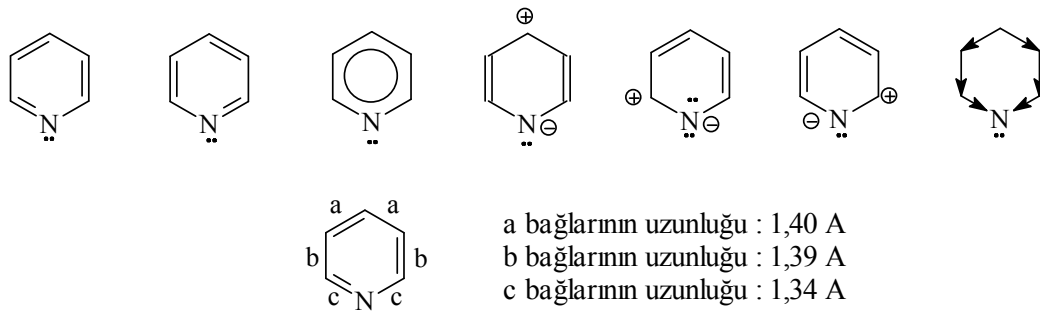
Membran uygulamalarında kullanılacak poliimidler nadir olarak poliimid köpük olarak da hazırlanabilir. Bu yöntemde de gözenekli bir yapı elde edilir ancak elde edilen gözenekler çok geniş dağılımlıdır ve bazen büyük olduklarında seçicilik çok azdır.

1.4. Piridin Türevli Bileşikler

Piridin ve türevleri özellikle koordinasyon yatkınlıkları ve elektronik özellikleri nedenleri ile gerek polimer kimyasında gerekse de organik ve anorganik kimyada oldukça önemlidir. Bir çok tepkimede baz olarak kullanılırlar. Ancak bu bileşiklerin önemleri iyon tutucu, koordinasyon ligandı ve atom transfer radikal polimerizasyonu gibi bazı teknolojik uygulamalarda yer alması ile gittikçe artmıştır [120].

Piridinin yapısı tamamı ile benzenin yapısına benzer. Piridin halkası düzlemsel olup her bir karbon atomu sp^2 hibriti halindedir. Halkadaki azot atomu ve her bir karbon atomu, birer elektron taşıyan sp^2 hibrit orbitallerini kullanarak σ bağları ile birbirlerine bağlanmışlardır [121]. Her bir karbon atomunun birer elektron taşıyan üçüncü sp^2 hibrit orbitali C-H σ bağının oluşumu için kullanılmıştır. Karbon atomlarının ve azotun σ bağı oluşumunda kullanılmayan ve birer elektron taşıyan p orbitalleri (örneğin $2p_x$ orbitalleri) halka düzlemine dik durumdadır. Bu orbitallerin birbirleri ile çalışmasından halkanın üstünde ve altında delokalize olan ve topluca 6π elektronuna karşın olan bir elektron bulutu oluşur [122]. Bu oluşan delokalize elektron bulutu piridine aromatikliğini verir. Aromatik karakteri belirgindir ve yanma ısısından rezonans enerjisinin 23 kcal/mol olduğu hesaplanabilir.

Azot atomunun elektronegativitesi nedeni ile piridin halkası, benzen halkası gibi tam düzgün altıgen olmayıp halkadaki bağ uzunlukları farklıdır (Şekil 1.61). Benzendeki karbon-karbon bağ uzunlukları $1,39\text{\AA}$ ve karbon-hidrojen bağ uzunlukları $1,09$ iken piridin de bu bağlar farklıdır ve şekildeki gibidir [122].

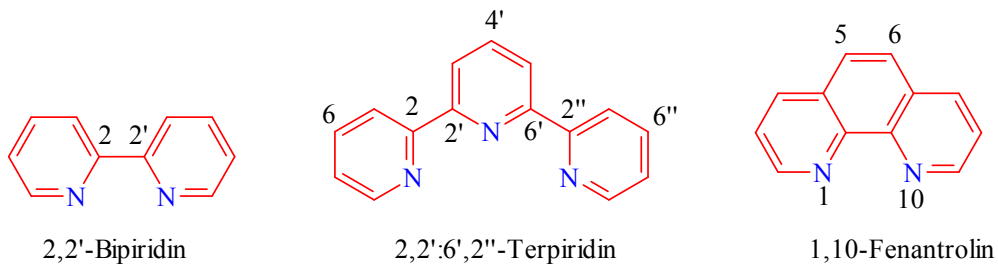


Şekil 1.61. Piridine ait rezonans formları ve bağ uzunlukları.

Piridin halkasının kararlılığı ve sübsitusyon tepkimeleri sonunda aromatik karakterini yeniden kazanma yatkınlığı benzen halkasına benzetilebilir. Elektronegatif halka azotunun π -elektronlarını kendi tarafına çekmesi, yani bu

elektronların azota doğru polarizlenmesi bir nükleofil reaktifin α - ve γ - karbon atomlarına (başlıca α - konumuna olmak üzere) saldırısına yol açar. Bir nükleofil reaktifin bu saldırısı halkadaki azot atomu pozitif yük taşıdığı zaman daha kolay gerçekleşir [123].

Günümüz kimyası kendi kendine düzenlenen yada kendi kendini yenileyen sistemler üzerine yönelmektedir. Bu yönelim kimyada supramoleküller ve moleküler makineler gibi bazı yeni çalışma alanlarını ortaya çıkarmıştır. Bu alanlardan özellikle supramoleküler kimya oldukça önemlidir ve bu alanda piridinlerin ayrı ve özel bir yeri vardır. Supramoleküler kimyada taç eterler, çok dişli ligantlar ve bunların oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasından sonra, kendiliğinden organize olabilen moleküller, miseller, membranlar ve organik iletken yada yarı iletken malzemelerin araştırılmasına yönelmiştir. Bütün bu çalışma alanlarında koordinasyon kimyasının çok büyük önemi vardır. Özellikle azot, fosfor, oksijen ve kükürt bu koordinasyon bileşiklerinin temelini oluşturmaktadır. Azotlu ligantlar ise kolay sentezleri ve koordinasyon dayanımlarından dolayı tercih edilmektedir [124].



Şekil 1.62. Piridin ünitesi içeren önemli ligantlar.

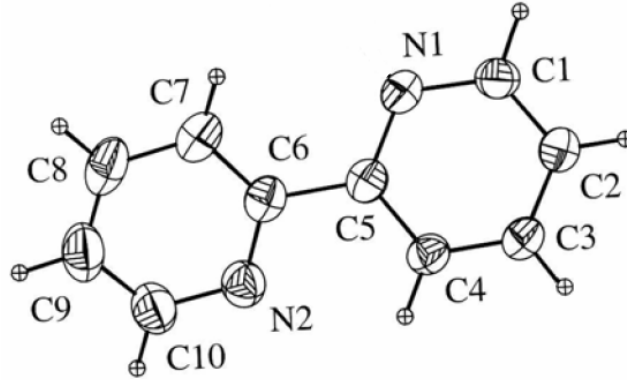
Oligopiridinler olarak adlandırılan bu piridin türevleri özel ilgi gören önemli ligantlardır. 2,2'-Bipiridin (bpy) koordinasyon açısından en fazla kullanılan ligant olarak açıklanmasına rağmen, 2,2':6',2''-terpiridin (tpy) kimyası önemini oldukça korumuştur [125].

1.4.1. Bipiridinler

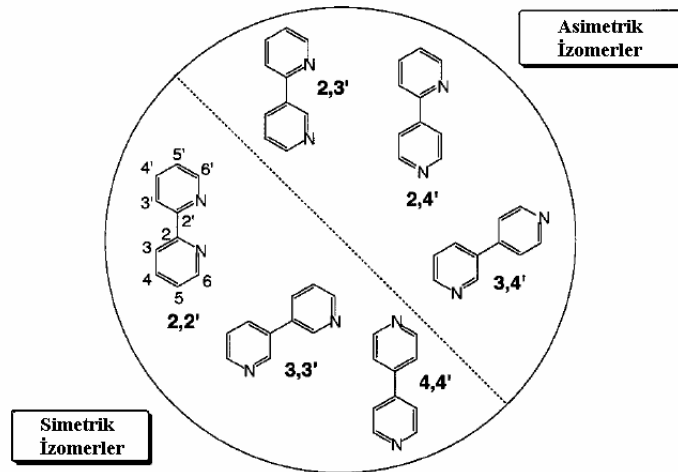
1.4.1.1. 2,2'-Bipiridin' in konfigürasyonu

İki ayrı piridin grubunun birbirlerine tek bir σ bağı ile bağlanmasından bipiridinler oluşur. Bipiridinler özellikle koordinasyon kimyasında olmak üzere

oldukça önemlidir. Bipiridinler 19. yüzyılın sonlarında keşfedildiklerinden beri metal iyonlarının kompleksleştirilmesinde yoğun olarak kullanılmışlardır.



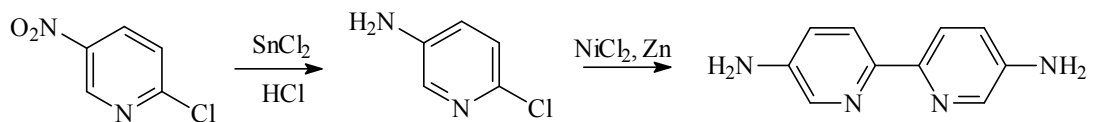
Yapısal olarak simetrik ve asimetrik olmak üzere altı ana sınıfa ayrılabilirler. Bunlardan 2,2', 3,3' ve 4,4' formları simetrik ; 2,3', 2,4' ile 3,4' formları ise asimetrik bipiridinler olarak bilinir. Doğal olarak yalnız 2,3' ve 3,3'-bipiridin bütün yapısında bulunur. Diğerleri sentetik olarak üretilmektedir [126].



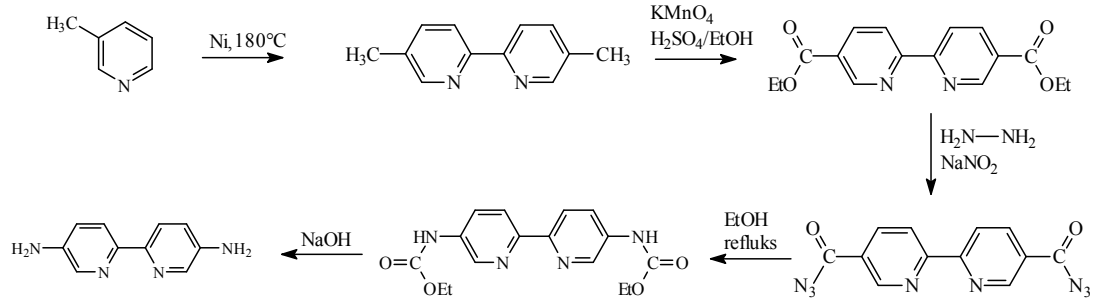
Şekil 1.63. Simetrik ve asimetrik bipiridin izomerleri.

1.4.1.2. 2,2'-Bipiridin ligantlarının sentez yöntemleri

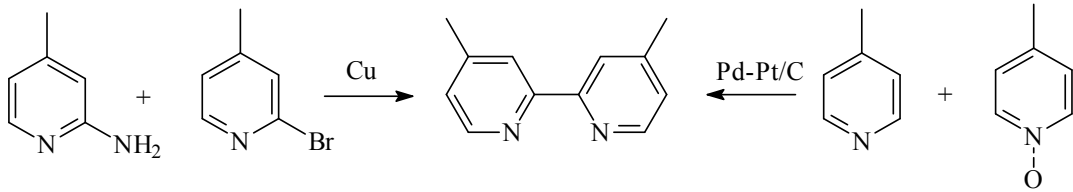
Bipiridinler özellikle anorganik kimyada çift dişli bir ligant olarak oldukça önemli oldukları için yoğun olarak çalışılmışlardır. Bunun sonucu olarak pek çok sentez yöntemi literatürde mevcuttur. Bulardan en önemlileri genellikle tek bir halkasının dimerleşmesi ilkesine dayanır. Örneğin 2-kloro-5-nitropiridin NiCl_2 ve Zn varlığında ZnCl_2 eliminasyonu ile dimerleşir ve 2,2'-diaminobipiridini oluşturur.



Diğer bir sentez yönteminde ise Janiak ve arkadaşları 3-metilpiridinden başlayarak 2,2'-Diaminopiridini sentezlemişlerdir.

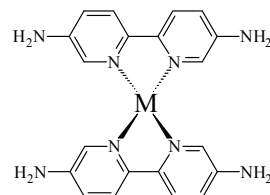
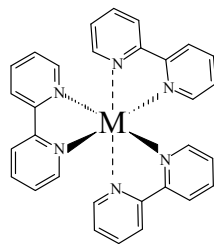


4,4'-Dimetilbipiridinler ise bakır yada Pd-Pt katalizörlüğünde dimerleşme tepkimeleri ile elde edilir [125].



1.4.1.3. 2,2'-Bipiridin ligantlarının önemi ve uygulamaları

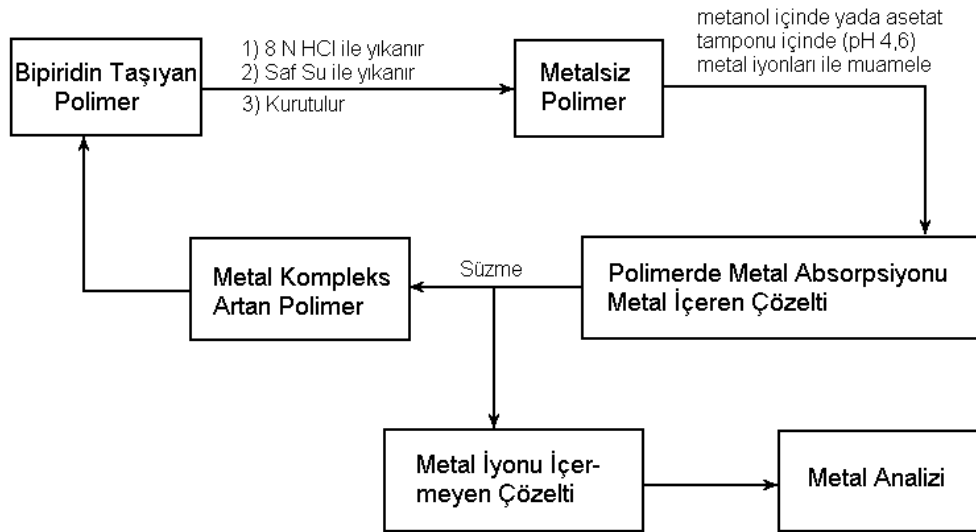
2,2'-Bipiridinler en kuvvetli metal ligant etkileşimini yapar ve asetilaseton yada katekol gibi çift dişli ligantların aksine nötral bir ligandır. Onun bu özelliği metal-bipiridin kompleksinin sentez ve tasarımında oldukça önem taşır. İki ya da daha fazla 2,2'-bipiridin içeren metal komplekslerinde ligantlar düzlemsel olarak yerleşirler. Bu tür bipiridin içeren bileşikler kendiliğinden düzenlenen moleküller, kiral moleküller, tanımlama, lüminesans cihazlar ve elektrokimyasal-fotonik ya da optoelektronik alanlarında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bipiridin ligantları bağladıkları metallerin değerliklerine göre bir metalin etrafında bis ya da tris olarak yer alabilirler. Bu bağlanmalarda merkez atoma da bağlı olmakla beraber genellikle oktahedral yada kare düzlem yapıları tercih eder [127].



The reaction scheme shows 2,2'-bipyridine (Bp) reacting with various metal salts and ligands to form a series of complexes:

- Top Left:** Reaction with $\text{MnCl}_2/\text{NaN}_3$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ at 25°C yields $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{Bp})_2]$.
- Top Center:** Reaction with FeSO_4 and NiCl_2 in $\text{H}_2\text{O}/(\text{EtOH})$ at $100^\circ\text{C}-25^\circ\text{C}$ yields $[\text{M}(\text{Bp})_3]\text{X}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, where $\text{M} = \text{Fe}$, $\text{X} = (\text{SO}_4)_{1/2}$, $\text{M} = \text{Ni}$, $\text{X} = \text{Cl}$.
- Top Right:** Reaction with $\text{NiCl}_2/\text{NH}_3/\text{KSCN}$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ at 25°C yields $[\text{Ni}(\text{Bp})_3](\text{SCN})_2$.
- Right:** Reaction with CuSO_4 in H_2O at $100^\circ\text{C}-25^\circ\text{C}$ yields $[\text{Cu}(\mu\text{-SO}_4)(\text{Bp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.
- Bottom Right:** Reaction with CuCl_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, and CdCl_2 in $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ at 25°C yields $[\text{M}(\text{X})_2(\text{Bp})] \cdot n \text{H}_2\text{O}$, where $\text{M} = \text{Cu}$, $\text{X} = \text{Cl}$, $n = 0$; $\text{M} = \text{Zn}$, $\text{X} = \text{NO}_3$; $\text{M} = \text{Cd}$, $\text{X} = \mu\text{-Cl}$, $n = 2$.
- Bottom Center:** Reaction with AgNO_3 in $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ at $100^\circ\text{C}-25^\circ\text{C}$ yields $[\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{Bp})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, which then reacts with 2NH_3 to form $[\text{Ag}(\text{Bp})_2]\text{NO}_3$.
- Bottom Left:** Reaction with $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ and CdCl_2 in H_2O at $100^\circ\text{C}-25^\circ\text{C}$ yields $[\text{M}(\text{Bp})_3]\text{X}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, where $\text{M} = \text{Zn}$, $\text{X} = \text{NO}_3$; $\text{M} = \text{Cd}$, $\text{X} = \text{Cl}$.

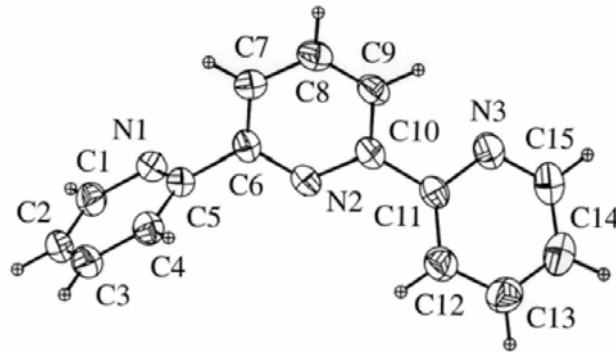
Bipiridinlerin en önemli uygulaması polimer yapısına bağlanarak bazı iyonların çözelti ortamından uzaklaştırılmasıdır (Şekil 1.65). Bu uzaklaştırma işlemi esnasında bipiridin grubu taşıyan ve metal iyonları ile işlem görmüş olan polimerin derişik HCl ile muamelesi sonucu bir rejenarasyon söz konusudur ve böylece malzeme kaybı olmaksızın işlem defalarca tekrarlanabilir. Bu işlem özellikle sulardaki ağır metallerin uzaklaştırılması açısından önemlidir.



Şekil 1.65. Bipiridinlerin iyon uzaklaştırılmasında kullanılması [125].

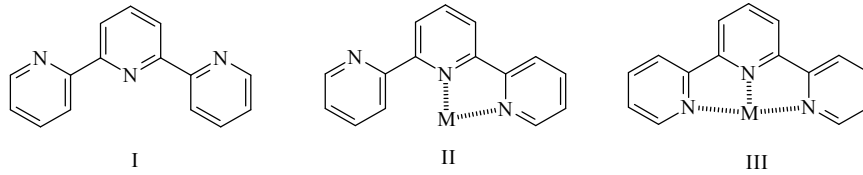
1.4.2. Terpiridinler

Üç ayrı piridin halkasının bir piridin üzerinden ve bu piridin 2, 6 konumlarından bağlanması ile oluşan bileşiklerdir. Yaklaşık 70 yıl kadar önce Burstall ve Morgan 2,2':6',2''-terpiridin sentezini yapmıştır. 2,2':6',2''-terpiridin üç dişli ligant olarak metal komplekslerin koordinasyonunda oldukça önemlidir ve özellikle koordine olan metalin özelliğine göre farklı uygulama alanlarına sahiptirler. Bu alanda yapılan pek çok çalışmada metal komplekslerinin oluşum kinetiği, mekanizması ve bu komplekslerin termal kararlılıkları incelenmiştir [128].

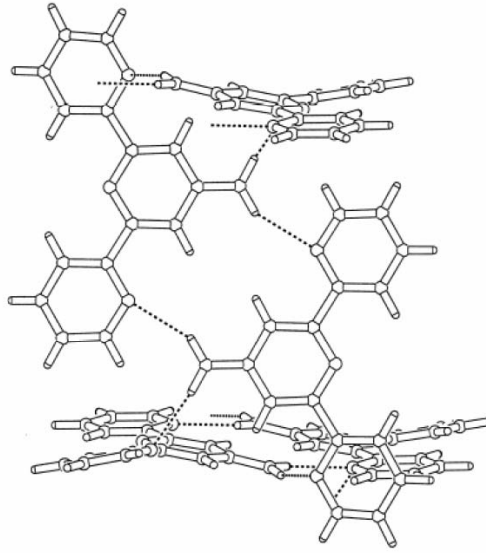


1.4.2.1. 2,2':6',2''-terpiridin'in konfigürasyonu

Katı halde üç piridin halkası transoid konfigürasyona sahiptir. Bu konfigürasyon da azot grupları üzerindeki ortaklanmamış elektronlar arasındaki etkileşim ile H atomları arasındaki van der Waals etkileşimleri minimize edilmiş olur. 2,2':6',2''-terpiridin'in ligandı metale bağlandığı zaman izomerizasyon gerçekleşir ve cis- konfigürasyon (II) ile cis-cis-konfigürasyon (III) gözlenir.



Terpiridin içindeki, üç piridin halkası düzlem içerisinde yakın durum alırlar ve iki terminal halka arasındaki açı aynı olup $5,7^\circ$, (4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridinin) , $7,4^\circ$ (4'-dimetilamino-2,2':6',2''-terpiridinin), $11,4^\circ$ (4'-etoksi-5,5''-dimetil-2,2':6',2''-terpiridinin) ve $10,9^\circ$ (6,6''-dibromo-4'-fenil-2,2':6',2''-terpiridinin) civarındadır. 4'-amino-2,2':6',2''-terpiridinin komplekslerinde ise merkez ve yan halkalar arasındaki açı $11,2^\circ$ ve $20,7^\circ$ dir. Bu sapmanın nedeni hidrojen bağıdır. Benzer etki aynı türden moleküllerde de gözlemlenir.



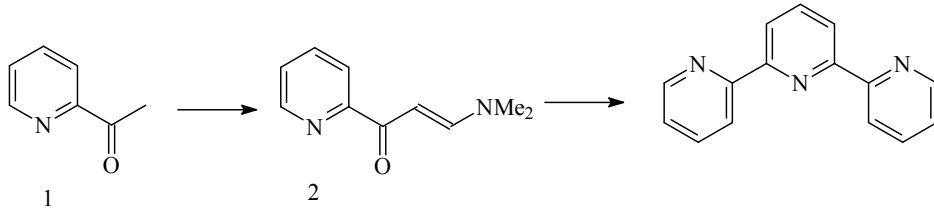
Şekil 1. 66. Terpiridinde moleküller arası etkileşimler.

1.4.2.2. 2,2':6',2''-Terpiridin ligantlarının sentez yöntemleri

2,2':6',2''-Terpiridin sentezinde genelde iki farklı yöntem vardır. Bunlar merkez halkanın sentezi ve üç halkanın birbirine bağlanması olarak isimlendirilebilirler. Bu yöntemlerin adından da anlaşılacağı gibi merkez halkanın sentezinde reaktifler tepkime sonrasında bir piridin halkası oluşturabilecek yapıda seçilirler. Diğerinde ise piridin halkaları bir birine bağlanır. Sentez açısından bakıldığında ilk akla gelen bromopiridinlerin Ullman eşleşmesidir. Ancak kondenzasyon, piroliz, Tohda metodu, metal ortamı eşleşme tepkimeleri ve halka katılma yöntemi (Sauer metodu) gibi yöntemlerde oldukça sık kullanılır. İstenilen terpiridin ligantını elde etmede bir diğer yöntem ise 4-kloroterpiridin gibi fonksiyonel gruplar içeren terpiridinlerin modifikasyonudur.

Kondenzasyon yöntemi ile 2,2':6',2''-terpiridin sentezi:

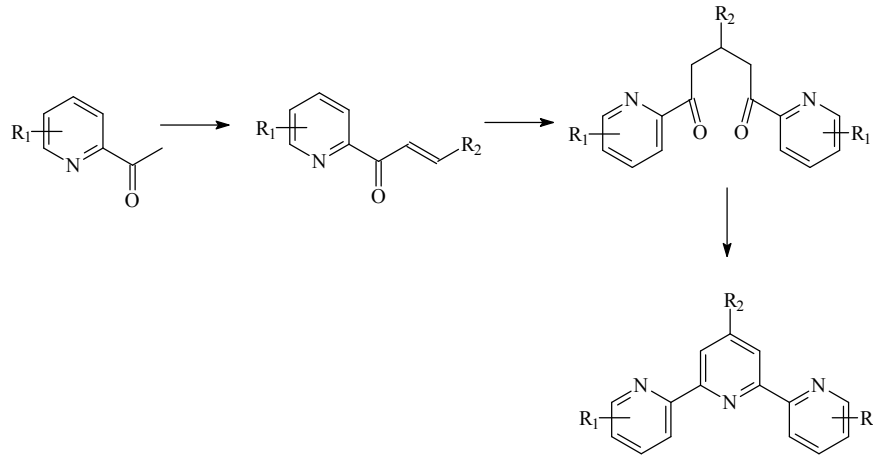
Hantzsch ve Tschitschibabin piridin sentezinde iki metodu başlatmıştır. 2,2':6',2''-terpiridin sentezinin en etkili metodu Jameson ve Guise tarafından verilmiştir. Bu metoda da iki asetilpiridin, *N,N*-dimetilformamitdimetilasetal ile etkileştirilmiş ve 2 (enaminon) elde edilmiştir. Elde edilen enaminon 2-asetilpiridin sodyum tuzu ile kondense edildiğinde dimetil amin ayrılır ve elde edilen ürün amonyum asetat ile halka kapanmasına uğrayarak 2,2':6',2''-terpiridin verir [129].



Şekil 1.67. 2-asetilpiridin'in den terpiridin sentezi.

Kröhnke ve Potts metodu ile 2,2':6',2''-terpiridin sentezi:

F. Kröhnke metodu oligo piridinlerin sentezi için bulunmuş bir yöntemdir. Tepkime 2-asetilpiridin (veya türevleri) ile aldehitin bazik veya alkollü ortamdaki kondenzasyonudur. Tepkime sonunda α , β -doymamış keton veya enonlar oluşur. Daha sonra uygun enolatların Michael katılması ile 1,5-diketon oluşmaktadır ve bu diketonlar amonyum asetat ile halka kapanmasına uğrayarak terpiridin oluştururlar. Simetrik ve simetrik olmayan terpiridinler bu yolla hazırlanabilir. Bu yöntemin en iyi avantajı verimin yüksek olmasıdır. Dezavantajı ise R sübstitüentinin aromatik olması gerekliliğidir.

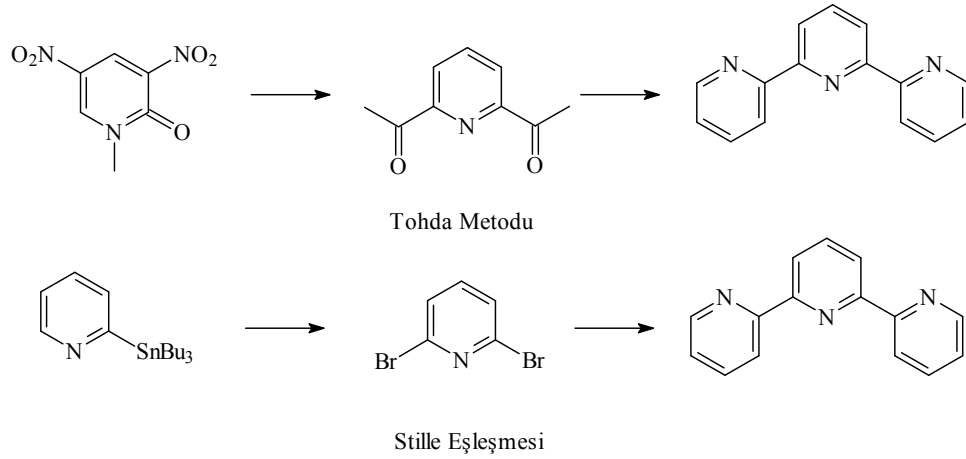


Şekil 1.68. Simetrik yada asimetrik terpiridinlerin sentezi

Bu yöntemle çok benzeyen Potts yöntemi, süstitüye pirinlerin 1,5-dion ve hidroksiaminlerden sentezini önermiştir. Tepkime gidişat olarak aynıdır fakat bu yöntemin farklı yönü simetrik yada asimetrik terpiridinleri elde edebilmektir [130].

Yeni yaklaşımlar ile 2,2':6',2''-terpiridin sentezi:

Terpiridin sentezinde pek çok yöntem söz konusudur. Bunların en önemlileri arasında 1-metil-3,5-dinitro-2-pirolidon ile keton yada aldehitlerin amonyak içerisindeki tepkimesi olan Tohda metodu ve stannil bileşikler ile bromo bileşikler arasında paladyum (0)' ın katalitik tepkimesi olan stille eşleşmesidir. Bu yöntemlerden Tohda metodunda nitro fonksiyoneliteye sahip terpiridinler elde edilirken stille tepkimesinde reaktiflere bağlı olarak istenilen fonksiyoneliteye sahip terpiridin elde edilebilir.



Şekil 1.69. Tohda ve Stille metodları ile terpiridin sentezleri

1.4.2.3. 2,2':6',2''-Terpiridin ligantlarının önemi ve uygulamaları

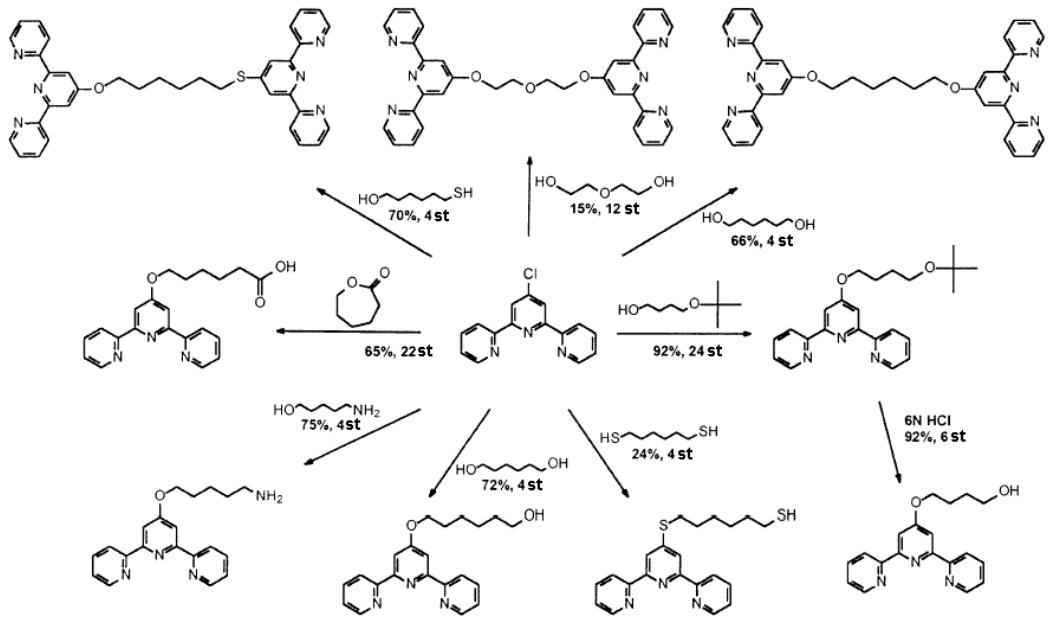
2,2':6',2''-Terpiridin supramolekül kimyasında katanenlar, knotlar, helikatlar ve dendrimerler gibi pek çok bileşiğin hazırlanmasında kullanılmışlardır. Özellikle bu bileşiklerin fotokimyasal özellikleri incelenmiş ve sonuç olarak optik ve fotokimyasal cihazlarda uygulanmaya çalışılmıştır.

2,2':6',2''-Terpiridin koordinasyonunda koordinasyon merkezi olarak ise en çok Ru tercih edilmiş olmasına rağmen ligantların uyumluluğu nedeni ile Am (III), Eu(III) gibi metallere kadar pek çok metal çalışılmıştır.

Katalizör olarak 2,2':6',2''-terpiridin bağı geçiş metali kompleksleri oldukça çoktur. Terpiridinlerin yüksek valens değerlikli geçiş metal kompleksleri katalizör olarak özel ilgi çekmişlerdir. Ru(IV) yada Ru(IV), alkollerin oksidasyonunda, aromatik bileşiklerin karbonillenmesinde, hidroformilasyonda ve oksijen bağlayıcı moleküllerde denenmiştir. Optikçe aktif 2,2':6',2''-terpiridin

ligantları sentezlenmiş ve enantiyo seçici tepkimelerde uygulanmıştır. 2,2':6',2''-terpiridinin bir diğer önemli uygulaması da helikatların geçiş metalleri ile oluşumunda kullanılmasıdır [130].

2,2':6',2''-Terpiridinin ligantları TiO₂ yüzeyinde, altın yüzeyinde veya silika yüzeyinde bağlanarak tek tabakalı yarı iletkenler hazırlanmıştır. Bu hazırlanan bileşiklerin enerji transfer değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca terpiridin içeren bazı önemli polimerlerde hazırlanmış ve elektrolüminasans özellikleri çalışılmıştır.



Şekil 1.70. 4-kloroterpiridinin bazı önemli tepkimeleri [131].

Terpiridinlere ait bazı önemli tepkimeler Şekil 1.70' de gösterilmiştir. 2,2':6',2''-Terpiridinin türevleri platin ile koordine edilerek biyolojik sistemlerde kullanılmıştır ayrıca terpiridin ligantları aralarına mesafe verici gruplar bağlanarak elektronik iletişim sistemlerinde denenmiştir [131].

1.5. Amaç

Bu çalışmada amaç, farklı dianhidrit grupları ve farklı diamino bileşikleri ile elde edilen poliimitlerin silika, TiO_2 ve kil ile nanoteknolojik uygulama alanı bulabilecek hibrit materyaller hazırlamak ve bu yöntemle elde edilen materyallerin özelliklerinin incelemektir. Bu amaçla gerçekleştirilecek olan çalışma, üç ana kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda mevcut poliimit sentezinde kullanılan tek veya iki basamaklı tüm metodlar piridin esaslı monomerlerin kullanıldığı poliimit sentezinde denenecektir. Çalışmanın ikinci kısmında, nanokompozit hazırlamada öncül madde olarak kullanılacak silikat, titanat ve kil esaslı malzemeler hazırlanacaktır. Gerekli yöntemleri uygulanarak poliimide bağlanabilecek yapıya kavuşturulacaktır ve bu yapılar test yöntemleri ile belirlenecektir. TEOS, TMOS, TEOT gibi alkolsit bileşikleri yanında doğal bentonit saflaştırılarak nanohibrit yapımında kullanılacaktır. Çalışmanın üçüncü bölümünde nanohibrit malzemeler aşağıdaki özelliklerine göre incelenecektir.

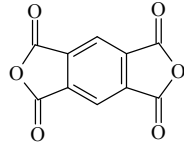
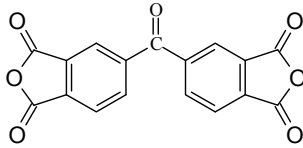
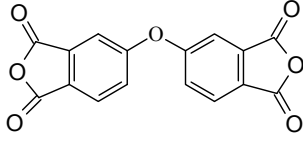
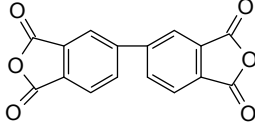
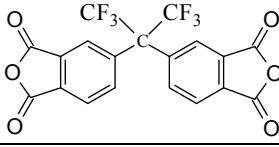
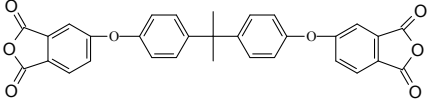
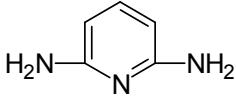
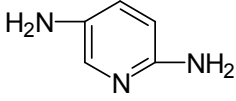
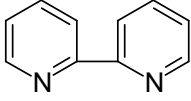
- a. Farklı anorganik ağ yapı olarak kullanılan silika, TiO_2 ve kil malzemelerin poliimitlerin termal özellikleri üzerine etkilerinin DTA, TGA DSC ile belirlenmesi.
- b. Hibrit nanomalzemelerin SEM görüntüleri alınarak, yüzey morfolojisinin incelenmesi.
- c. Elde edilen malzemelerin katalizör olarak denenmesi ve optimizasyon çalışmalarının yapılması.
- d. PI-silika sisteminde nanogözenekli yapıların hazırlanması ve test edilmesidir.

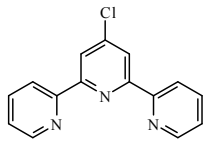
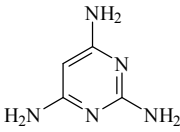
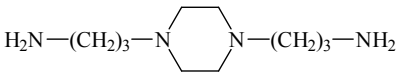
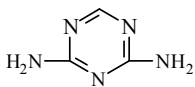
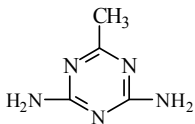
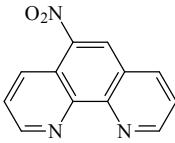
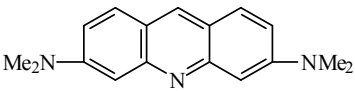
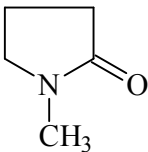
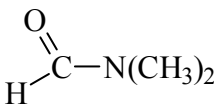
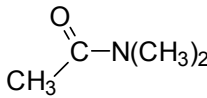
2. MALZEME VE METOD

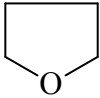
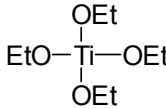
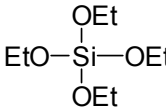
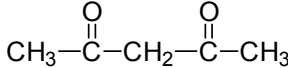
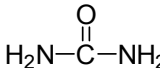
2.1. Deneyisel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereç ve Kimyasal Maddeler

2.1.1. Deneyisel Çalışmada Kullanılan Kimyasal maddeler

Tablo 2.1. Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

Adı	Formülü	Kullanım Amacı
Piromellitik dianhidrit (PMDA) % 97, M _A :218.13 g/mol, E.N.: 284°C		Monomer
Benzofenon dianhidrit (BTDA) % 95, M _A : 322,23 g/mol, E.N.: 225-226° C		Monomer
Oksidiflik anhidrit (ODPA) % 99, M _A :310,21 g/mol E.N.: 228 °C		Monomer
Bifeniltetrakarboksilik dianhidrit (BPDA) % 97, M _A :294,22 g/mol E.N.: 300°C		Monomer
Hekzaflorodiftlikanhidrit (6FDA) % 97, M _A :444,24 g/mol E.N.: 247°C		Monomer
İzopropilidenftalikdianhidrit (BPADA) % 97, M _A :520,49 g/mol		Monomer
2,6-diaminopiridin (26DAP) % 99, M _A : 109,18 g/mol E.N.: 115-118°C		Monomer
2,5-Diaminopiridin (25DAP) % 99, M _A : 109,18 g/mol		Monomer
2,2'-Bipiridin % 99, M _A : 156,19 g/mol E.N.: 70-72°C		Reaktifi

4-kloroterpiridin % 99, M_A : 267,72 g/mol		Monomer sentez reaktifi
2,4,6-Triaminopirimidin % 99, M_A =125.1 g/mol E.N.: 312°C		Monomer
1,4-bis(3-aminopropil) piperazin M_A : 200,33 g/mol, E.N.: 15°C, K.N.: 150°C, d = 0,973 g/mL		Monomer
2,6-Diamino-1,3,5-triazin (DTA), % 99, M_A : 111 g/mol.		Monomer
2,6-Diamino-4-metil-1,3,5-triazin (DMTA), % 99, M_A : 125 g/mol.		Monomer
5-nitrofenantrolin % 98, M_A : 225 g/mol.		Reaktif
Akridin-oranj % 99, M_A : 301,81 g/mol, E.N.: 284°C		Monomer
2-metilpirolidon (NMP) % 99, d: 1.032 g/cm ³ , M_A : 99.13 g/mol, K.N.: 202°C		Çözgen
Dimetilsülfoksit (DMSO) % 99, d:1,33 g/cm ³ , M_A :126,13 g/mol, K.N.: 188°C	$(CH_3)_2SO$	Çözgen
<i>N,N</i> -Dimetilformamit (DMF) % 98, M_A : 73.12, K.N.:153°C		Çözgen
<i>N,N</i> -Dimetilasetamit (DMAc) % 99, d : 0.942 g/cm ³ , M_A : 87.12 g/mol		Çözgen

Tetrahidrofuran (THF) % 99, M _A :72.11 g/mol, d: 0.88 g/cm ³		Çözgen
Bentonit (Montmorillonit) % 99	(OH) ₂ Si(Al _{2-y} Mg _y)O ₁₀ M _y ⁺	Matriks
3-aminopropil trietoksi silan (APS), d : 0.949 g/cm ³ , M _A : 221.37 g/mol, % 98 K.N.: 213-216 °C,	H ₂ N—(CH ₂) ₃ —Si(OC ₂ H ₅) ₃	Reaktif
Tetraetoksititanat (Ti(OEt) ₄) d : 1.08 g/cm ³ , M _A : 228.15 g/mol, % 95		Reaktif
Tetraetoksi silan (TEOS) d : 0,934 g/cm ³ , M _A :208.33 g/mol, % 99,9		Reaktif
Asetilaseton (acac) d : 0.949 g/cm ³ , M _A :100.12 g/mol k.n.:140,4 °C		Reaktif
Üre d : 1,335 g/cm ³ , M _A : 60,06 g/mol E.N.:132 °C, % 99		Reaktif
Kalay (II) Klorür M _A :246 g/mol, E.N.:189,61 °C, % 99	SnCl ₂	İndirgen
Çinko Toz % 99	Zn toz	Reaktif
Sodyum Sülfür d : 1,86 g/cm ³ , M _A :78,04 g/mol EN:950 °C, % 99	Na ₂ S	Reaktif

2.1.2. Deneysel çalışmada kullanılan araç-gereçler

Sentezlenen monomerlerin, poliiimidlerin yapısal karakterizasyonu için Matson 1000 ve Perkin Elmer 283 model FTIR, Leco CHNS-932 Elementel Analiz, Agilent 1100 HPLC-GPC ve Bruker 300 NMR kullanıldı. Hibrit malzemelerin karakterizasyonları için ise Perkin Elmer 283 model FTIR, Leco CHNS-932 model Elementel Analiz, Rigaku Geigerflex D/Max B X-ray Difraktometresi, yüzey özellikleri için Leo EV40 SEM kullanılmıştır. Çalışma kapsamında termal analizlere önem verilerek analizler Shimadzu 50 Diferansiyel Termal Analizör, Shimadzu 60 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Shimadzu 50 Termogravimetrik Analizör ile gerçekleştirildi.

Bu analizler sırasında FTIR çekimleri $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ve KBr peletler ile gerçekleştirildi. Hibrit malzemelerden bazıları için ise ATR yüzey tarama sistemi ile infrared analizleri gerçekleştirildi.

Termal analizler $10\text{ }^{\circ}\text{C/dak}$ ısıtma hızı ile hava atmosferinde gerçekleştirildi. Tüm numunelerde % 10'luk kütle kaybı değerleri ve 800°C ' de kalıntı değerleri TGA ile belirlendi. Ayrıca bozulma sıcaklıkları başlangıç değerleri ve termal bozulma sıcaklıkları DTA ile saptandı. Poliiimidlere ait T_g değerleri DSC ile belirlendi. DSC analizleri diğer termal analizlerden farklı olarak $5\text{ }^{\circ}\text{C/dak}$ ısıtma hızında gerçekleştirildi. DSC kalibrasyonu indiyum ve çinko standartları ile yapıldı. DTA ve DSC analizlerinde referans olarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kullanıldı. Örnek miktarı olarak ise DTA ve TGA' da 10 mg alınırken DSC analizlerinde 5 mg olarak belirlendi.

Çalışmada elde edilen monomer, poliiimid ve hibrit malzemelerin uygulamalarında ise özellikle koordinasyon yapabilen terpiridin ve bipiridin türevli malzemelerde UV spektrofotometre ve özellikle katalitik denemelerde Agilent 6890 GC kullanıldı.

2.2. Ön Hazırlıklar ve Saflaştırmalar

2.2.1 Dianhidridlerin saflaştırılması

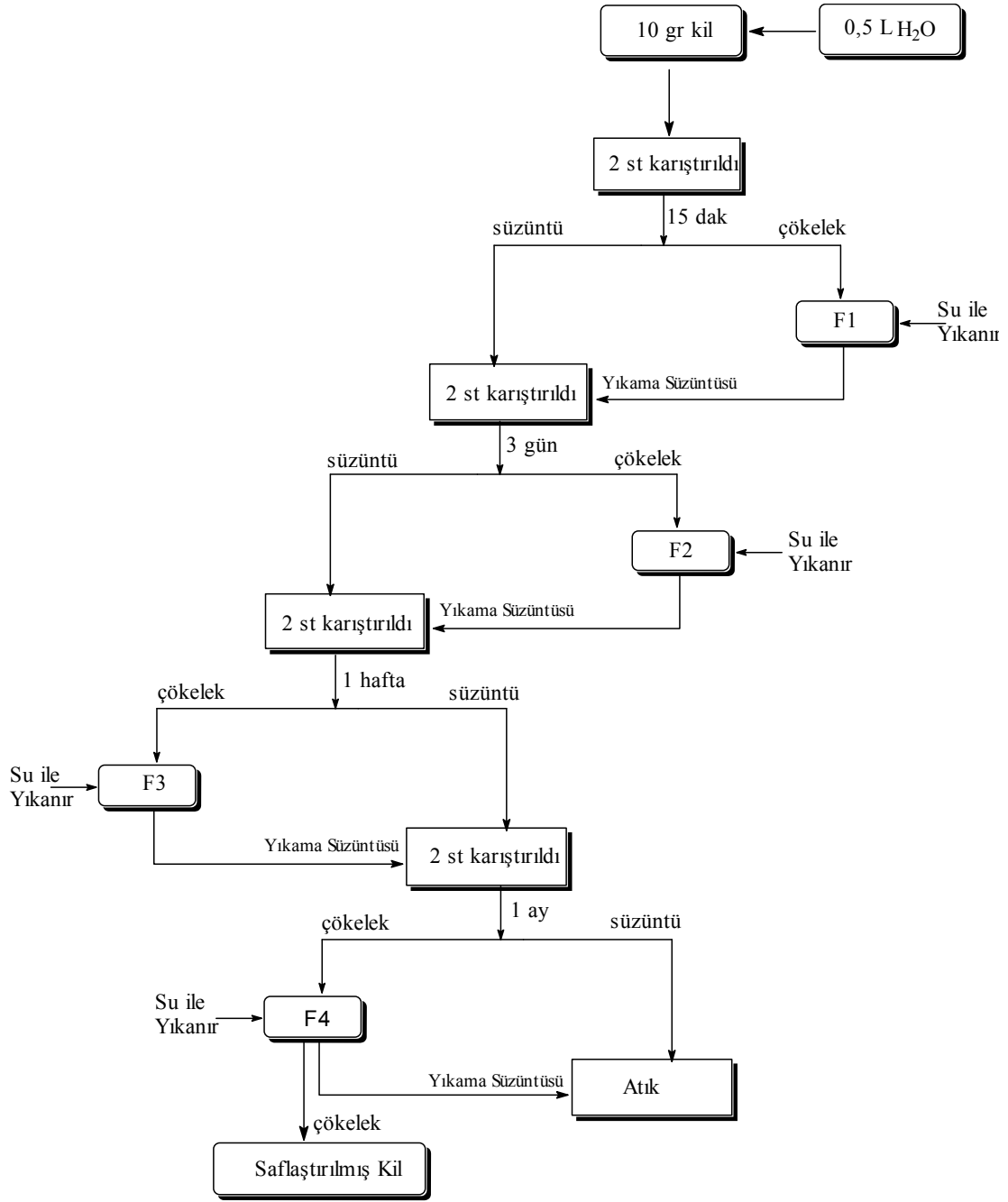
Poliimid sentezlemek için kullanılan piromellitik dianhidrit % 95-97 saflıkta bir maddedir. Deneylerden önce hem safsızlıkların giderilmesi hem de yapısındaki nemin uzaklaştırılması gerekir. Bu işlem iki şekilde gerçekleştirilebilir. Birinci yöntem asetikanhidrit içinde kristallendirmektir. İkinci yöntem ise

süblimleştirmektir. Süblimleştirme sırasında herhangi bir kimyasal eklenmesi yapılmadığı ve daha saf ürün elde edildiği için daha yüksek verim söz konusudur. Deneylerden önce nem alma olasılığına karşın 170°C’ de 8 saat kurutuldu (beyaz toz).

3,3',4,4'-Benzofenontetrakarboksilikdianhidrit yüksek sıcaklıkta (130°C’ de) ve vakumda 12 saat kurutuldu (sarı toz). 3,3',4,4'-Bifeniltetrakarboksilikdianhidrit de benzer şekilde 130°C’ de 12 saat vakum etüvünde kurutuldu (açık gri toz). 4,4'-Oksidifthalik anhidrit ise çok yüksek saflıkta alınmasına rağmen anhidritler arasında neme karşı en hassas olanıdır. Kurutulması sırasında 130-135°C’ de 24 saat vakum etüvünde tutuldu ve sürekli desikatör içinde muhafaza edildi (beyaz kristal).

2.2.2. Kil minerallerinin saflaştırılması

Çalışmada kullanılacak olan killer sedimentasyon yöntemi ile saflaştırıldı [132]. Bu yöntemde, öncelikle 0,5 L saf su içerisinde 10 g ham kil örneği ile bir süspansiyon hazırlandı. Bu süspansiyon iki saat boyunca sürekli yüksek çevirme hızında karıştırıldı. Bu işlem tamamlanınca 15 dakika içinde çöken turuncu renkli kısmın (F1) üzerindeki koloidal çözelti başka bir kaba dekante edildi. F1 katısı tekrar su ile yıkandı ve buradan elde edilen çözelti dekante edilen çözeltiye eklendi. Dekantasyon çözeltisinin hacmi 0,5 L’ ye tamamlandı ve 2 saat yüksek karıştırma hızında karıştırıldı. Bu çözelti üç gün boyunca bekletildi. Bu süre sonunda çöken beyaz renkli çökeleğin (F2) üzerindeki çözelti dekante edildi ve bir önceki basamakta olduğu gibi 0,5 L’ ye tamamlanıp 2 saat kuvvetli karıştırma hızında karıştırıldı. 1 hafta beklenerek üçüncü kısım (F3) çöktürüldü. Daha sonra benzer işlemler bu üçüncü çökeleğin üzerindeki çözeltiye de yapıldı ve 2 saat hızlıca karıştırıldıktan sonra 1 ay bekletildi. Bu süre sonunda elde edilen üst kısım ayrıldı ve buharlaştırma ile suyundan uzaklaştırıldı. Sonuç olarak sarı-yeşil renkte (F4) saf bentonit elde edildi. 105°C’ de kurutuldu. Öğütülerek 200 mesh elekten elendi ve deneylerde kullanıldı. (Şekil 2.1)



Şekil 2.1. Çalışmalarda kullanılan kil mineralinin sistematik saflaştırılması

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

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

2.4. Polimerler İçin Diğer Testler

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

2.4.1. Polimerlerin çözünürlük testleri

Poliimidler, zincirler arası kuvvetli ikincil etkileşimlere sahip oldukları için kimyasallara ve çözüenlere karşı dayanıklıdır ve çözünmezler. Bu nedenle poliimidler üzerine yapılan pek çok çalışma polimer zinciri üzerine çözünürlüğü artırıcı gruplar takmak ve genel organik çözücülerde çözünebilir poliimidlerin sentez edilmesi üzerine odaklanmıştır.

- o 2-metilpirolidon (NMP)
- o *N,N*-dimetilasetamit (DMAc)
- o Dimetilsülfoksit (DMSO)
- o *N,N*-Dimetilformamit (DMF)
- o Tetrahidrofuran (THF)
- o Sülfürik asit (H₂SO₄)

Bu çalışma sırasında çözüen olarak, NMP, DMAc, DMSO, DMF, THF ve H₂SO₄ kullanıldı. Önce elde edilen poliimitten 0.2 g tartıldı ve 10 mL istenen çözügende oda sıcaklığında çözünürlüğü kontrol edildi. Eğer çözünüyorsa (++) şeklinde işaretlendi. Çözünme yoksa (- -) şeklinde işaretlendi. Çözünme olmadığı durumlarda sıcaklık artırılarak sıcakta çözünmenin olup olmadığı denendi. Eğer sıcakta çözünme varsa (+ -) şeklinde işaretlendi.

2.4.2. Polimerlerin viskozite ölçümü

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

Tablo 2.2. Viskozite ölçümünde kullanılan çözelti miktarları.

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

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

Tablo 2.3. Viskozite çeşitleri

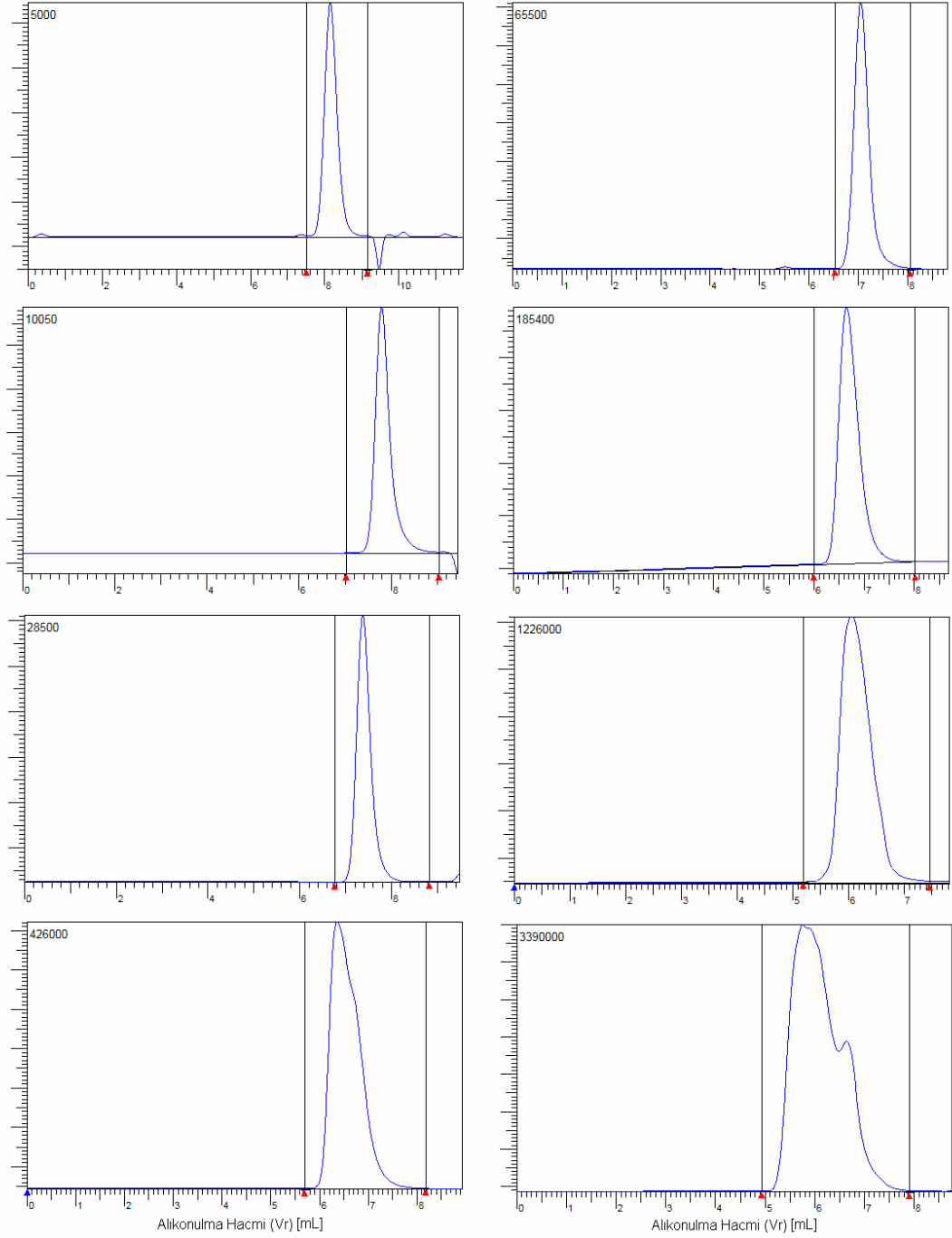
Viskozite türü	Simgesi	Formülü
Bağıl viskozite	η_r	$\eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0$
Spesifik viskozite	η_{sp}	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$
Limit viskozite	$[\eta]$	$[\eta] = (\eta_{sp} / c)_{c \rightarrow 0}$

2.4.3. Poliimidlerin GPC (molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi ölçümleri)

Çalışma kapsamında elde edilen poliimidlere ait molekül ağırlığı dağılımı ve heterojenlik indeksi değerlerinin okunması için jel permeasyon kromatografisinden yararlanıldı. Çalışma kapsamında sentezlenen polimerlerin molekül ağırlığı yada zincir büyüklüğü analiz öncesi bilinmediği için geniş aralıklı standart kalibrasyon tekniği kullanıldı. Kolon olarak 7,5 mm ID kolon kullanıldı ve buna en uygun akış hızı olarak 1,0 mL/dakika belirlendi. Çalışma kapsamında çözügen ve taşıyıcı faz olarak HPLC saflıkta NMP kullanıldı. Optimum örnek miktarı her bir örnek için yapılacak analize ve örneğin molekül ağırlığına bağlı olarak ayrı ayrı belirlendi ancak genel olarak 10 mg/mL olarak tercih edildi. Analizlere başlamadan önce akış hızı istenilen değere 0,1-0,2-0,5 ve 1,0 mL/dk olarak kademeli bir şekilde çıkarıldı. Kolon gözeneklerinin tıkanmasını engellemek için her bir enjeksiyondan önce 0,5-0,2 µm' lik filtre ile örnek çözeltisi filtre edildi. Ayrıca örneğin viskozitesinin yüksek molekül ağırlığı olduğu durumlarda fazla olması nedeni ile kolon sıcaklığı 35°C olarak çalışıldı. Örnek viskozitesi düşürülerek kolon basıncındaki artış engellendi ve daha iyi bir akış sağlandı. GPC ölçümlerinde kullanılan standartlar ve bu standartlara ait spektrumlar ve ilgili molekül ağırlığı dağılımları ile heterojenlik indeksi değerleri Tablo 2.4' de ve Şekil 2.2' de verilmiştir.

Tablo 2.4. Tez kapsamında kullanılan GPC standartlarına ait molekül ağırlığı (M_n , M_w , M_z), alıkonulma hacmi (V_r), viskozite (η) ve heterojenlik indeksleri (H.I)

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



Şekil 2.2. Çalışmada kullanılan GPC standartlarına ait kromatogramlar (1,0 mL/dk NMP akış hızı, 10 mg/mL örnek miktarı, 35 °C kolon sıcaklığı ve Agilent 4K-40M 7,5 mm ID kolon kullanılmıştır).

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

Çalışma kapsam olarak poliimid, poliimid-kil, poliimid-silika ve poliimid-TiO₂ hibrit nanokompozitlerinin sentezini içermektedir. Bu nedenle her bir monomer ve monomer grubunda, dört farklı malzeme sentezlenmiştir. bu sentezler sırasında piridin, bipiridin, terpiridin ve diğer piridin türevleri olarak dört ana sınıftan monomerler kullanılmıştır (Tablo 3.1).

Tablo 3.1. Deneyisel olarak kullanılan monomerler ve kodları.

Grubu	Adı	Kısaltma
Piridin	2,6-Diaminopiridin	26DAP
	2,5-Diaminopiridin	25DAP
	<i>bis-p</i> -dimetilaminofenil-2,6-piridin	S26DAP
	3,6-Bis(dimetilamino)akridin (Akridin-oranj)	Ac
	3,6-Bis(dimetilamino)akridinin(<i>p</i> -simen)dikloroRutenyum (II) (Akridin-oranj Ru- <i>p</i> -simen)	Ac-Ru
	3,6-Bis(dimetilamino)akridinin(hekzametilbenzen)dikloroRutenyum(II) (Akridin-oranj Ru-hegzametilbenzen)	Ac-Ru-h
	2,6- <i>bis</i> [1-(<i>p</i> -dimetilaminofenilimino)etil]piridin	Py
	2,6- <i>bis</i> [1-(<i>p</i> -dimetilaminofenilimino)etil]piridin Ru (II) kompleksi	Py-Ru
Bipiridin	5,5'-Diamino-2,2'-Bipiridin	DBP
Terpiridin	5,5"-Diaminoetil-2,2':6',2"-terpiridin	DTP
	5,5"-Diaminoetil-2,2':6',2"-terpiridin Ru(II) kompleksi	DTP-Ru
	4-[5-aminopentoksi] terpiridin metal kompleksleri	ATP
Diğer	1,4-bis(3-aminopropil) piperazin	BAP
	Bis(5-aminofenantrolin)dikloro Kalay(II)	PHEN
	2,6-Diamino-1,3,5-triazin	DTA
	2,6-Diamino-4-metil-1,3,5-triazin	DMTA

3.1. Piridin Grubu Poliimidlerin Sentezi

3.1.1. Diaminopiridin' den poliimidlerin elde edilmesi

2,6-diaminopiridin (26DAP) ve 2,5-diaminopiridin (25DAP)' den başlanarak bir poliimidler ve hibrit malzemeler sentezlendi. Poliimid sentezinde: 50 mL' lik bir

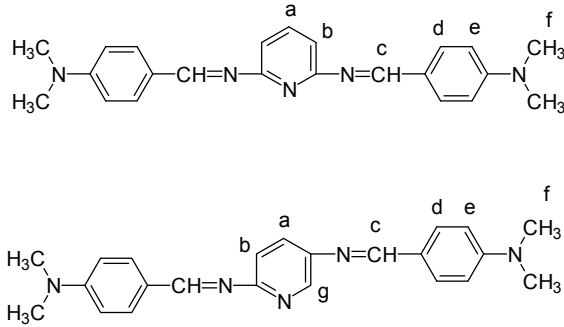
3.1.2. Diaminopiridin Schiff bazından poliimidlerin elde edilmesi (bis-*p*-dimetilaminofenil-2,6-piridin)

96

Diaminopiridin türevlerinden hazırlanan Schiff bazı esaslı monomerler NMR, FTIR ve elementel analiz ile karakterize edildi.

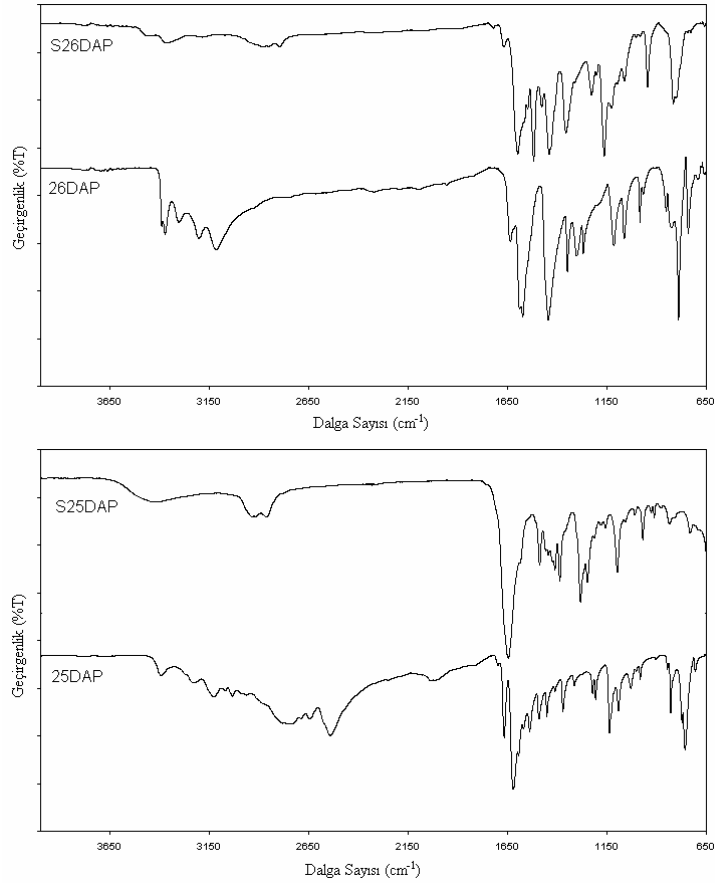
S26DAP : Elementel Analiz ($C_{23}H_{25}N_5$) (371,48g/mol) (Hesaplanan: C: 74,29; H: 6,72; N:18,84, Bulunan: C: 74,02; H: 6,84; N:19,04), 1H NMR. δ_H (DMSO- d_6 , ppm) 3,35 (12H, s, H-f), 7,44 (4H,d, J 9.0, H-e), 7,55 (4H, d, J 8.7, H-d), 7.80 (1H, t, J 8.0, H-a), 8.38 (2H, d, J 7.7, H-b), 8,68 (2H, s, H-c)

S25DAP : Elementel Analiz ($C_{23}H_{25}N_5$) (371,48g/mol) (Hesaplanan: C: 74,29; H: 6,72; N:18,84, Bulunan: C: 74,82; H: 6,91; N:19,11) 1H NMR. δ_H (DMSO- d_6 , ppm) 3,37 (12H, s, H-f), 6,95 (4H,d, J 9.0, H-e), 7,12 (4H, d, J 8.7, H-d), 7,29 (2H, s, H-c), 7.75 (1H, d, J 7.6, H-a), 8.28 (2H, d, J 7.7, H-b), 8,47 (2H, s, H-g)



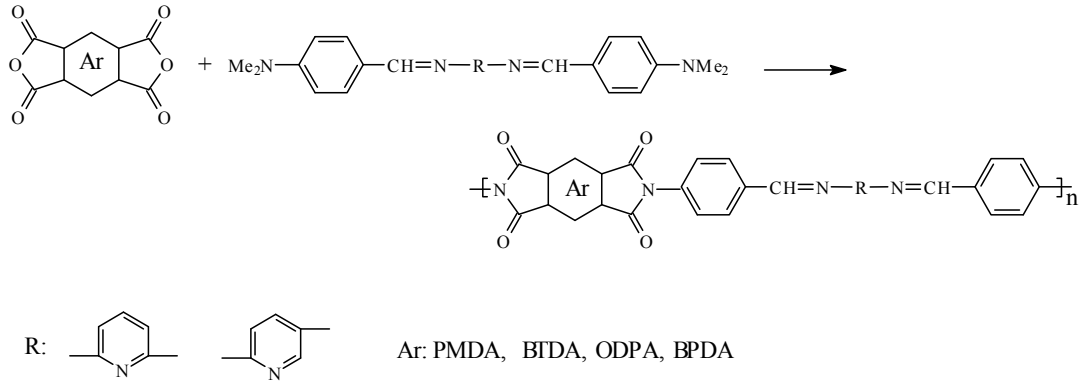
Şekil 3.3. Diaminopiridin türevlerinden hazırlanan Schiff bazı esaslı monomerler.

Daha sonra elde edilecek olan poliimid ve hibrit malzemeler ile kıyaslamak için FTIR spektrumları da alındı. Bu FTIR spektrumları incelendiğinde diaminopiridinden hazırlanan Schiff bazlarının her ikisinde de N=CH gerilme titreşimine ait olan $\sim 1670-1550\text{ cm}^{-1}$ piki ve $-NMe_2$ grubuna bağlı olan alifatik C-H gerilme titreşimleri $2800-3400\text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir.



Şekil 3.4. Diaminopiridin esaslı Schiff bazlarına ait FTIR spektrumları a) 2,6-diaminopiridinden, b) 2,5-diaminopiridinden elde edilen Schiff bazlarının FTIR spekturumları.

Bis-*p*-dimetilaminofenil-2,6-piridinden poliimid sentezleri inert azot atmosferinde ve kuru çözümlerle gerçekleştirildi. Sentez iki basamakta yapıldı. İlk basamak havaya ve neme çok hassas olduğundan daha özel şartlar gerektirir. Bu basamakta poliamikasit oluşur. İkinci basamakta ise bu poliamikasitte, ısı ile bir halka kapanması meydana gelir ve poliimid oluşur. Öncelikle iki boyunlu bir balon alınarak boyunlarından birine geri soğutucu ve N₂ gaz girişi diğerine ise ekleme hunisi takıldı. Monomer olarak sentezlenen bis-*p*-dimetilaminofenil-2,6-piridin bileşiği NMP içerisinde çözüldü. Yine NMP içinde çözünen dianhidrit bileşiği ekleme hunisinden damla damla ilave edildi. Sonra 30°C’ de 3 saat karıştırma yapıldı. Daha sonra tepkime kabı yağ banyosuna alınarak 200°C’ de 20 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda elde edilen ürün heksanda defalarca yıkandı ve monomerin fazlası alındı. Dietileter ilavesi ile poliimid çöktürüldü. Süzüldü ve etüvde 110°C’ de kurutuldu. Sentezlerde anhidrit olarak PMDA, BTDA, ODPA ve BPDA olmak üzere dört farklı dianhidrit kullanıldı.

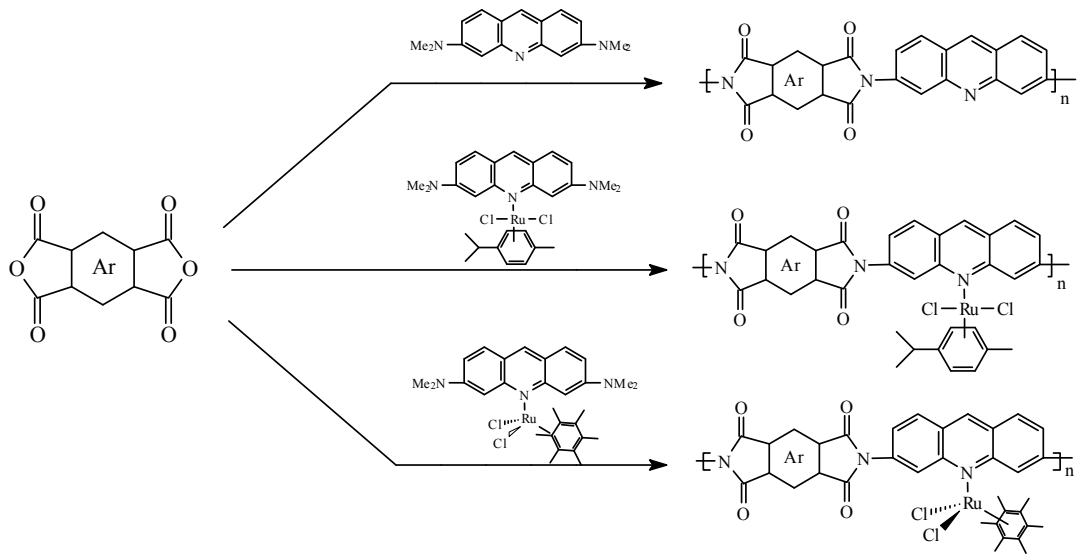


Şekil 3.5. Schiff bazı esaslı poliimidlerin sentezi

3.1.3. Akridin-oranj ve türevlerinden poliimid ve hibrit malzemelerin elde edilmesi

Akridin-oranj ve ondan elde edilen Rutenyum kompleksleri poliimid ve hibrit malzeme sentezinde kullanıldı. Bu komplekslerde hem *p*-simen hem de heksametilbenzen koordinasyonlu akridin-oranj kullanılarak koordinasyondaki grubun poliimid ve hibrit malzeme özelliklerine etkisi araştırıldı.

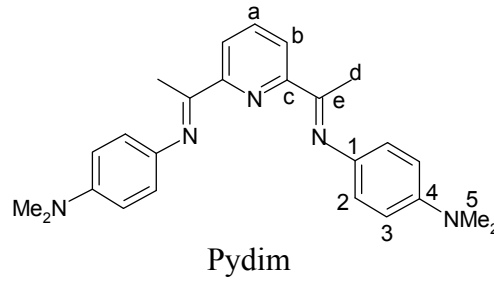
Akridin-oranj ve türevlerinden poliimid eldesinde iki basamaklı çözetli imidizasyon yöntemi takip edildi. Sentezler bölüm 3.1.1’ de anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. Ancak rutenyum komplekslerinden poliimit sentezi sırasında monomerlerin DMAc içerisindeki çözünürlüğü iyi olduğu için çözen olarak DMAc tercih edildi.



Şekil 3.6. Akridin-oranj esaslı poliimidlerin sentez şeması

3.1.4. 2,6-bis[1-(*p*-dimetilaminofenilimino)etil] piridin ve türevlerinden poliimidlerin elde edilmesi

2,6-bis[1-(*p*-dimetilaminofenilimino)etil]piridin (Pydim) iyon tutabilme özelliğine sahip bir bileşiktir ve genel yapısı aşağıda verilmektedir. Bu genel gösterime sahip olan pydim bileşiği ve onun Rutenyum kompleksi poliimid ve hibrit malzeme sentezinde kullanıldı.

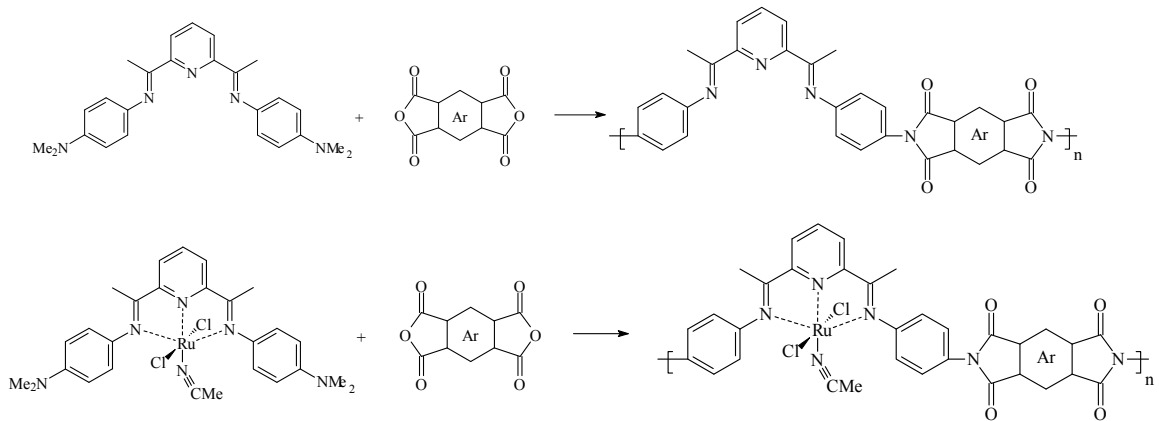


NMR. δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 2.45 (6H,s,H-*d*), 2.94 (12H,s, H-5), 6.76 (4H,d,*J* 9.0, H-3), 6.85 (4H,d,*J* 8.9, H-2), 7.80 (1H,t,*J* 8.0, H-*a*), 8.29 (2H,d, *J* 7.7, H-*b*); δ_C (75.4 MHz, $CDCl_3$) 16.2 (C-*d*), 41.0 (C-5), 113.2 (C-3), 121.4, 121.8 (C-*b*, C-2), 136.6 (C-*a*), 141.0 (C-4), 147.7 (C-1), 156.0 (C-*c*), 166.5 (C-*e*).

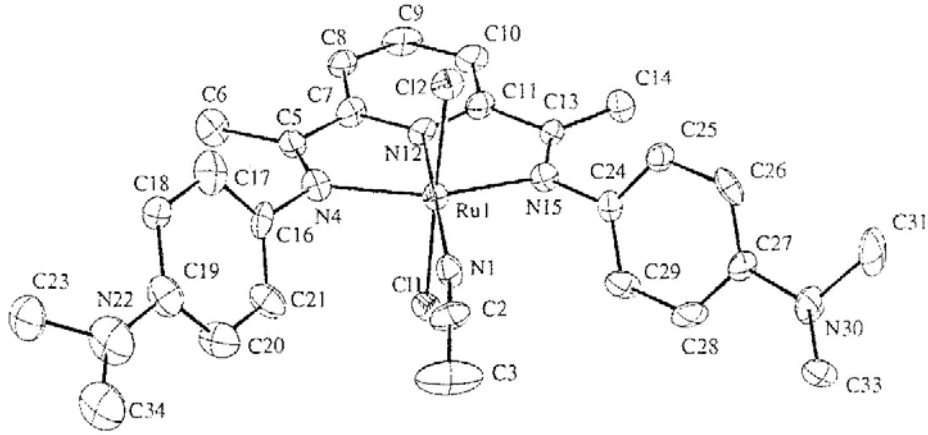
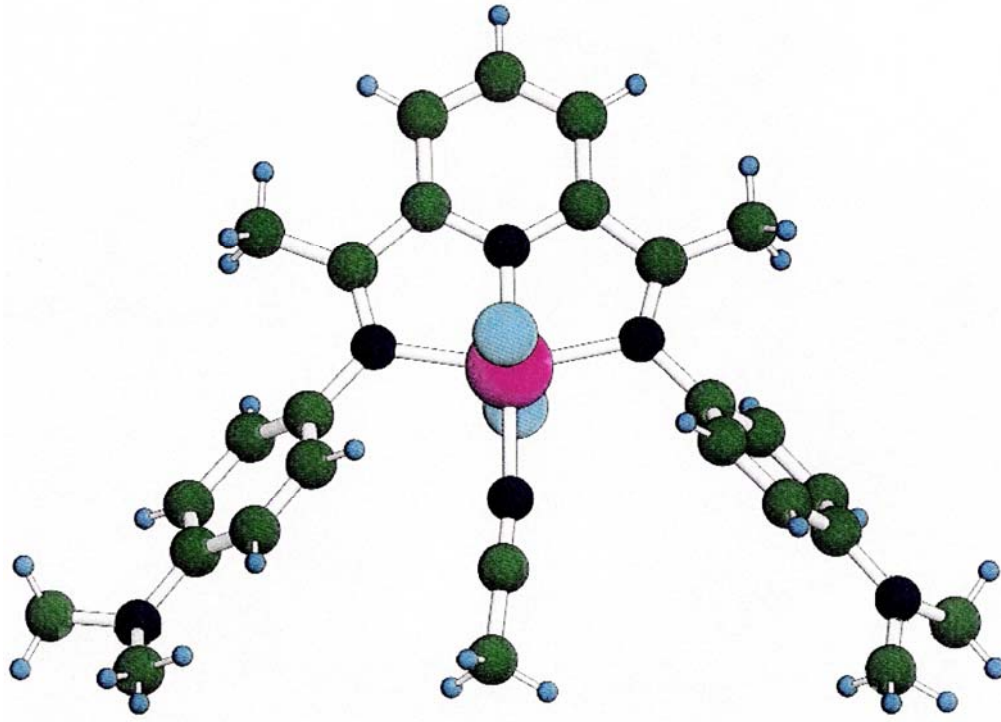
Pydim-Ru

NMR. δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 2.03 (3H,s), 2.65 (6H, s), 2.87 (12H, s), 6.64 (4H,d, *J* 8.76), 7.19 (4H,d,*J* 8.68), 7.45 (1H, t, *J* 7.9), 7.64 (2H, d, *J* 8). δ_C (75.4 MHz, $CDCl_3$) 4.29 ($NCCH_3$), 17.897 (C-*d*), 41.247 (C5, NMe_2), 112.5 (C-*a*), 121.5, 122.28 (C-*b* and C-2), 128.13 (C-*a*), 140.46 (C-4) , 149.2 (C-1), 163.8 (C-*c*), 169.4 (C-*e*).

Monomer olarak 2,6-bis[1-(*p*-dimetilaminofenilimino)etil]piridin (Pydim) ve Rutenyum kompleksi kullanılarak yapılan poliimit sentezleri Shlenck tekniği ile bölüm 3.1.1' de anlatıldığı gibi gerçekleştirildi.



Şekil 3.7. Pydim esaslı poliimidlerin sentezi.



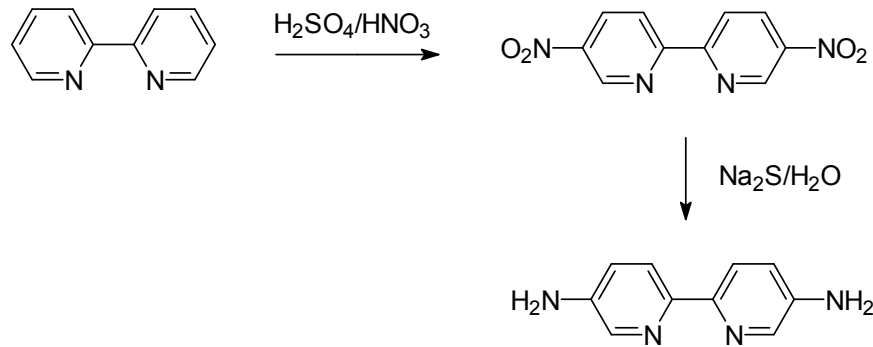
Bağ	Uzunluk	Bağ	Açı
Ru(1)-Cl(1)	2,392	Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	176,9
Ru(1)-Cl(2)	2,371	Cl(1)-Ru(1)-N(1)	87,54
Ru(1)-N(1)	2,093	Cl(1)-Ru(1)-N(4)	90,85
Ru(1)-N(4)	2,068	Cl(1)-Ru(1)-N(12)	93,20
Ru(1)-N(12)	1,906	Cl(1)-Ru(1)-N(15)	92,37
Ru(1)-N(15)	2,038	Cl(2)-Ru(1)-N(1)	89,47
N(1)-C(2)	1,121	Cl(2)-Ru(1)-N(4)	90,39
C(2)-C(3)	1,447	Cl(2)-Ru(1)-N(12)	89,80
N(4)-C(5)	1,313	Cl(2)-Ru(1)-N(15)	87,50
N(4)-C(16)	1,446	N(1)-Ru(1)-N(4)	99,40
C(5)-C(6)	1,503	N(1)-Ru(1)-N(12)	179,1
C(5)-C(7)	1,460	N(1)-Ru(1)-N(15)	101,8
C(7)-N(12)	1,376	N(4)-Ru(1)-N(12)	80,00
C(19)-N(22)	1,407	N(4)-Ru(1)-N(15)	158,7

Şekil 3.8. Py-Ru kompleksine ait molekül yapıları ve ilgili bağ uzunlukları ve bazı önemli bağ açıları.

3.2. Bipiridin Grubu Poliimidlerin Sentezi

3.2.1. 5,5'-Diamino-2,2'-bipiridin'den poliimidlerin elde edilmesi

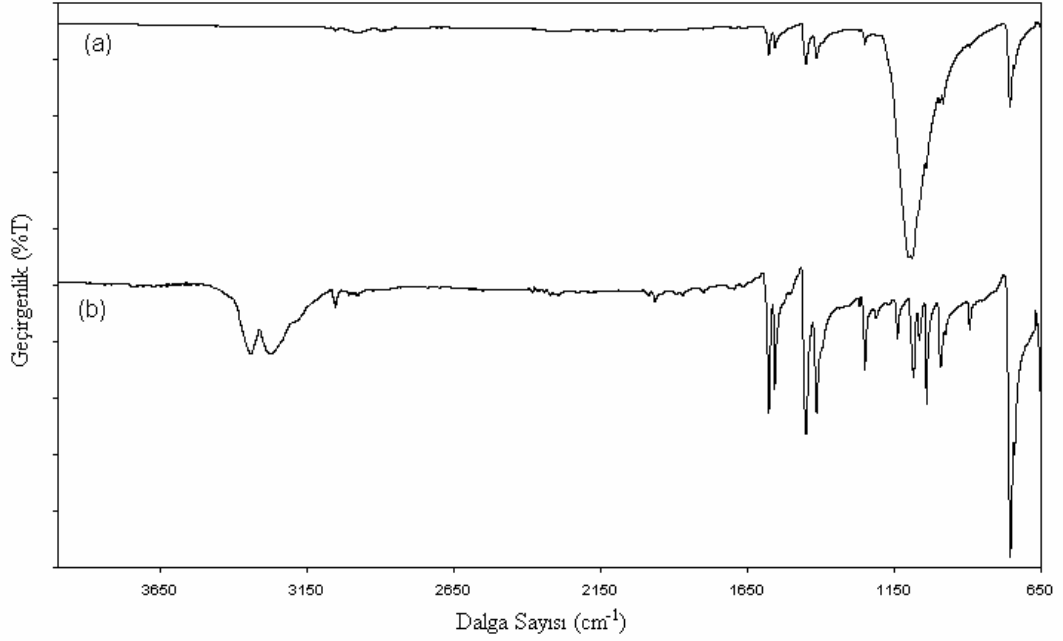
5,5'-Diamino-2,2'-bipiridin' den dört farklı dianhidrit kullanarak poliimidler ve organik-anorganik hibrit nanokompozitler hazırlandı. Bu sentezlerin yapılması esnasında öncelikle monomer sentezi gerçekleştirildi. Monomer sentezi için 2,2'-bipiridinden başlandı ve nitrolama yapılarak, elde edilen nitro bileşiği indirgendi. Öncelikle iki boyunlu bir balon alınarak bir geri soğutucu ve azot gaz girişi takıldı. Deneyden önce geri soğutucunun çıkışına yerleştirilen azot girişi ile sistemden azot gazı geçirildi. Balon içerisine 0,05 mol bipiridin alınarak 50 mL aseton içerisinde çözüldü. 15 mL H₂SO₄/HNO₃ karışımı ekleme hunisinden yavaş yavaş eklendi. İki saat geri soğutucu altında 50°C' de ısıtıldı. Oluşan çözelti NaHCO₃ ile nötralleştirildi. Nötralleştirme sonrasında bir miktar fazla NaHCO₃ eklendi ve oluşan 5,5'-dinitro-2,2'-bipiridin süzülerek ayrıldı. Su ile yıkandı. (kremrengi toz, Verim % 80) ¹H-NMR (DMSO-d₆, ppm): δ 8,75 – 8,80 (d, 2 H, Ar-H), 8,80 – 8,91 (d, 2H, Ar-H), 9,43 – 9,69 (s, 2H, Ar-H) olarak bulundu. Elementel analiz: (C₁₀H₁₀N₄) (186g/mol) (hesaplanan C: 64,51, H: 5,37, N: 30,10, bulunan C: 64,32; H: 5,23; N: 29,87).



Şekil 3.9. 4,4'-Diamino-2,2'-bipiridin'in sentezi

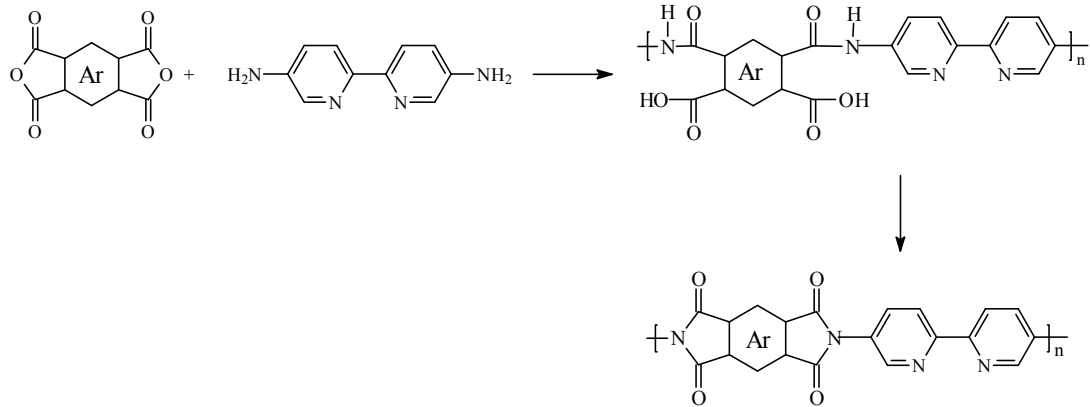
5,5'-dinitro-2,2'-bipiridin (2,95 g, 13,4 mmol) tek boyunlu bir balon içerisine alındı. 10 g Na₂S' in 100 mL sudaki çözeltisi eklendi. Karışım 110°C' de 3 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Daha sonra karışım buz dolabında 48 saat soğutuldu. Kristallenen ürün süzüldü ve buzlu su ile yıkandı. (şeffaf kristal, verim % 84) ¹H-NMR (DMSO-d₆, ppm): δ 5,185 (s, 2H, NH₂), 6,75 – 6,83 (d, 1 H, Ar-H), 7,68 (s, 1H, Ar-H), 7,73 – 7,79 (d, 1H, Ar-H). Elementel analiz: (C₁₀H₁₀N₄) (186g/mol) (hesaplanan C: 64,51; H: 5,37; N: 30,10, bulunan C: 64,32; H: 5,23; N: 29,87), IR:

3222 ve 3335 cm^{-1} (NH_2). Ayrıca FTIR spektrumları da Şekil 3,10' da görülmektedir.



Şekil 3.10. 5,5'-Dinitro-2,2'-bipiridin (a) ve 5,5'-Diamino-2,2'-bipiridin (b)'e ait FTIR spektrumları

Poliimid sentezlerinde ise bir geri soğutucu, bir azot gaz girişi ve bir termometre takılı üç boyunlu balona azot atmosferi altında 2.18 g (0.010 mol) piromellitik dianhidrit kondu ve 35 mL NMP ilavesi ile çözüldü. Daha sonra 5,5'-diamino-2,2'-bipiridin (0.010 mol) eklendi. Bu esnada renk hemen değişerek açık kahverengi oldu. 30°C' de yarım saat karıştırıldı. Bu esnada viskozite değişimi takip edilerek, uygun ürün viskozitesine gelindiğinde sıcaklık kademeli olarak arttırılmaya başlandı. Daha sonra sistemin sıcaklığı 200°C' ye çıkarıldı. Bu sıcaklıkta 48 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Poliimid çözeltisi su ilavesi ile çöktürüldü.

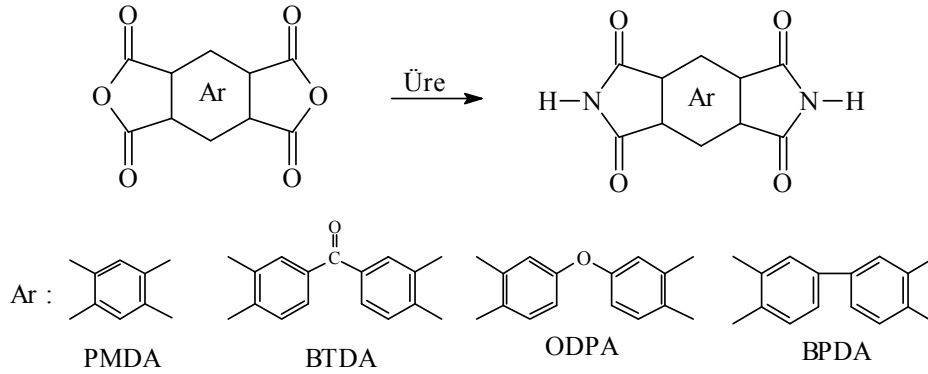


Şekil 3.11. Bipiridin esaslı poliimidlerin sentezi.

3.3. Terpiridin Grubu Poliimidlerin Sentezi

Çalışma kapsamında terpiridin bileşiği olarak iki farklı türden terpiridin bileşiği çalışıldı. Bunlardan birincisi polimer zinciri üzerinde doğrudan terpiridin halkasını taşıyan ve polimer yapısının kovalent bağlarla kurulduğu terpiridinlerdir. İkinci grup ise polimer oluşumunu koordinasyon bağları ile kuran terpiridin bileşikleridir. Birinci grup olarak DTP ve DTP-Ru çalışılırken ikinci grup olarak amino fonksiyonel terpiridin grupları çalışıldı. İkinci grupta polimer zincirini yeteri kadar güçlü bağlar ile kurabilecek koordinasyon bileşikleri seçilmelidir. Bu amaçla terpiridinin Ni, Co ve Cu kompleksleri tercih edildi.

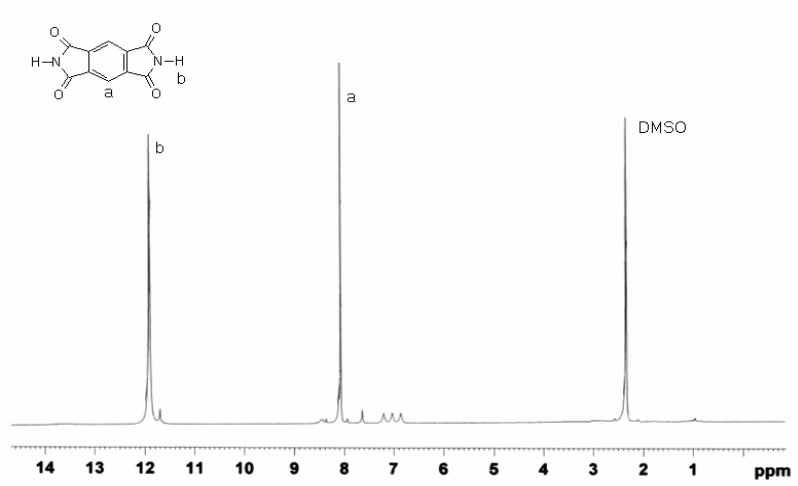
3.3.1.DTP ve türevlerinden poliimidlerin elde edilmesi



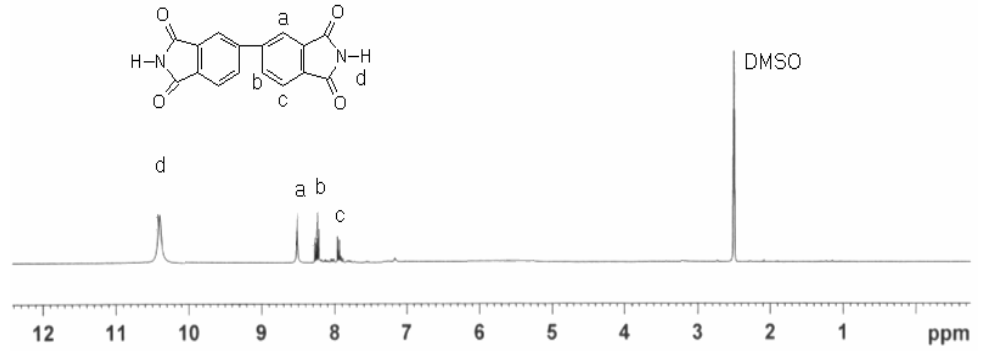
Şekil 3.12. Dianhidritlerden öncül imidlerin sentezi

DTP ile poliimid sentezine gidebilmek için öncelikle dianhidrit bileşiklerinin öncül imidlere dönüştürülmesi gereklidir. Bu amaçla dianhidrit bileşikleri üre ile katı faz tepkimesine tabi tutuldu. Burada önce iki boyunlu bir balon alındı balonun bir boynuna geri soğutucu diğer boynuna azot gazı girişi takıldı ve deney sürekli gaz akışı altında gerçekleştirildi. Önce diamino bileşiği (10 mmol) daha sonra üre (20 mmol) balona alındı. 200°C’ de 3 saat ısıtıldı. Bu sıcaklıkta eriyen reaktifler tepkime sonunda sıcaklığın düşürülmesi ile katı olarak ürün verdiler. Elde edilen ürün su ile yıkandı, kristallendirildi. NMR, elementel analiz ve FTIR teknikleri ile karakterize edildi. Saf anhidritlere ve bu anhidritlerden elde edilen öncül imidlere ait NMR spektrumları Şekil 3.13’ de verilmiştir. Bu spektrumlarda imin protonları yaklaşık 11 ppm’ de görülmektedir.

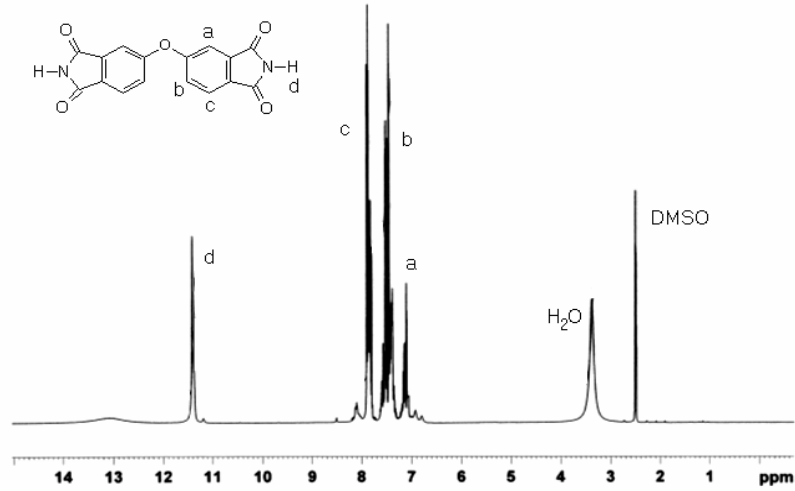
PMDA-i



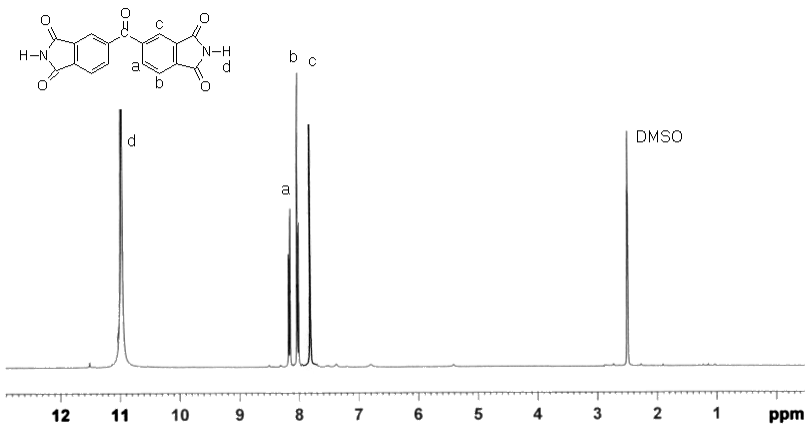
BTDA-i



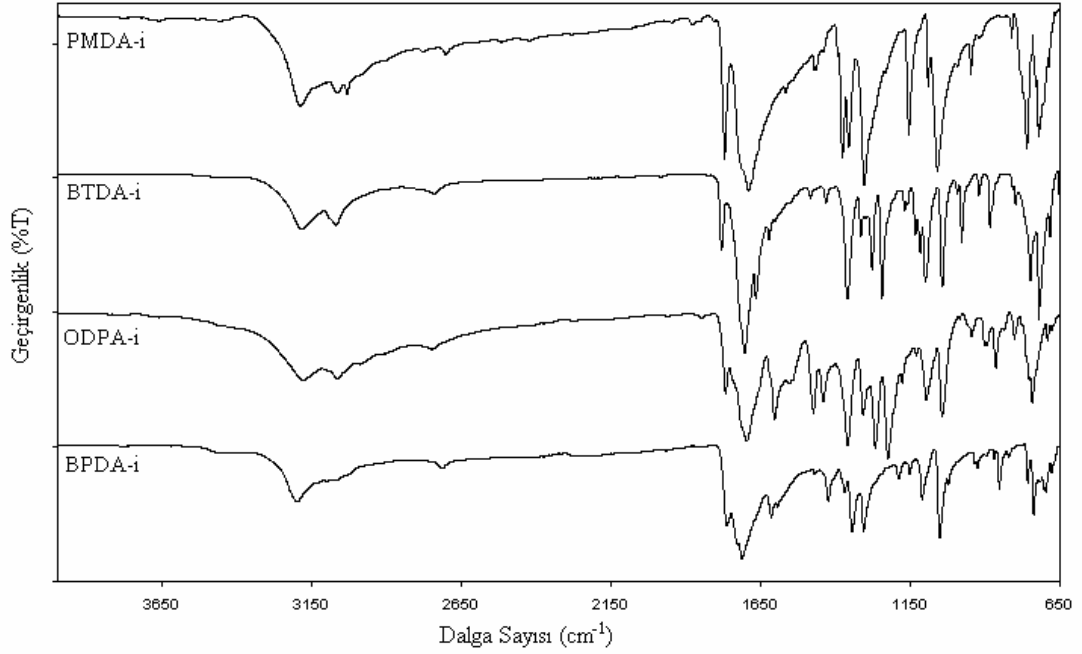
ODPA-i



BPDA-i



Şekil 3.13. Dianhidrit ve öncül imitlere ait NMR spektrumları.



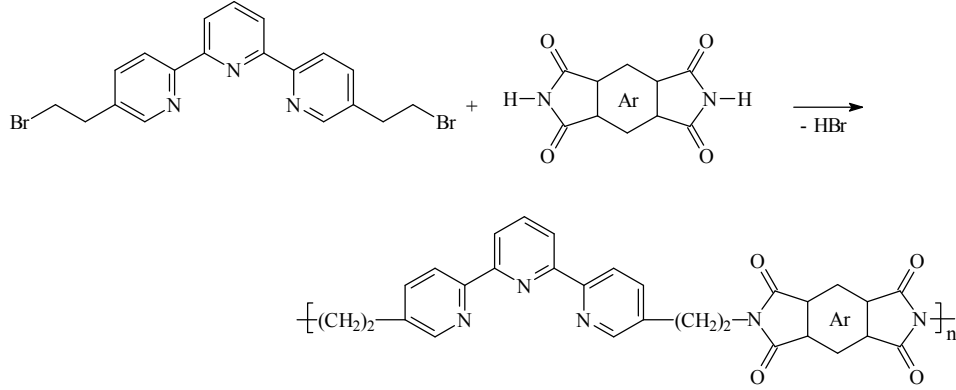
Şekil 3.14. Öncül imidlere ait FTIR sonuçları.

Tablo 3.2. Öncül imidlere ait elementel analiz sonuçları (H: Hesaplanan, B: Bulunan)

Poliimid	Formül		Elementel Analiz		
			C	H	N
PMDA-i	C ₁₀ H ₄ N ₂ O ₄ (216)	H	55,6	1,85	12,96
		B	55,1	1,89	12,48
BTDA-i	C ₁₇ H ₈ N ₂ O ₅ (320)	H	63,75	2,50	8,75
		B	64,01	2,67	8,65
ODPA-i	C ₁₆ H ₈ N ₂ O ₅ (308)	H	62,33	2,59	9,09
		B	62,13	2,58	9,01
BPDA-i	C ₁₆ H ₈ N ₂ O ₄ (292)	H	65,75	2,73	9,59
		B	65,42	2,61	9,41

Dianhidritlerden öncül imid yapılarına geçildikten sonra dibromo fonksiyonel terpiridinler kullanılarak poliimit sentezleri yapıldı. Bu sentezlerde dibromo fonksiyonel monomer ile her bir diminden benzer yöntem kullanılarak poliimitler sentezlendi. Burada 50 mL'lik bir Shlenck alınarak azot gazı geçirildi. Sonra hazırlanan piromellitik diimid (1.09 gr) alındı ve 15 mL *N,N*-dimetilformamit (DMF) içinde çözüldü. Şeffaf bir çözelti elde edilince DTP (0,187 gr) 10 mL *N,N*-dimetilformamit (DMF) içinde çözülmüş olarak eklendi. Ortamda oluşan HBr' nin uzaklaştırılması için (5 mmol) K₂CO₃ eklendi ve 30°C' de yarım saat kadar ısıtıldı.

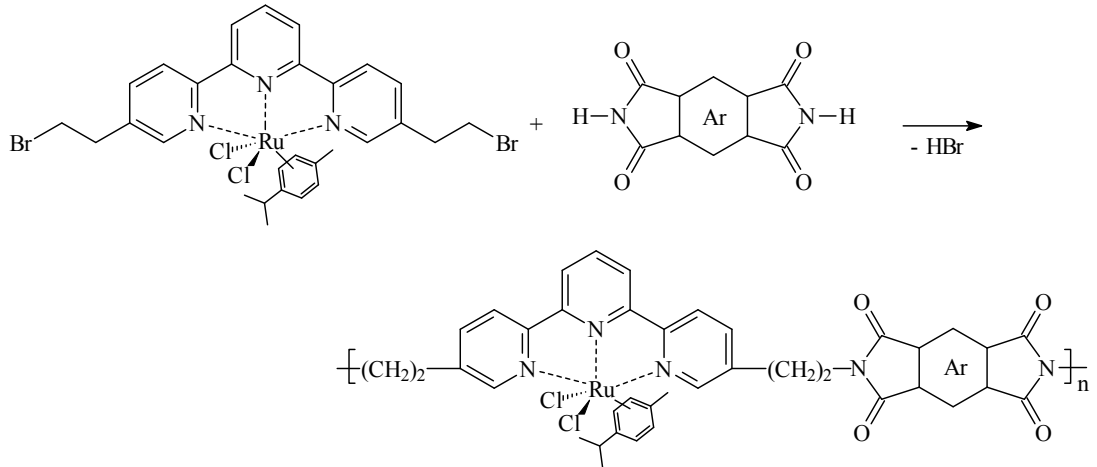
Daha sonra 180°C’ de 15 saat ısıtıldı ve oluşan poliamik asidin termal bir imidizasyon ile poliimid oluşumu sağlandı. Elde edilen renkli çözelti etanol ilavesi ile çöktürüldü. Daha sonra süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 3.15. DTP’ den poliimidlerin sentezi.

3.3.2. DTP-Ru’dan poliimidlerin elde edilmesi

DTP-Ru’ dan poliimid sentezinde DTP’ ye benzer yöntem takip edildi. Fakat, bu yöntemde poliimid sentezi sırasında Ru kompleksinin kararlılığının korunması için, deneyin poliamik asit ve poliimid sentezi, esnasında sıcaklık artışları daha kontrollü ve kademeli olarak gerçekleştirildi.

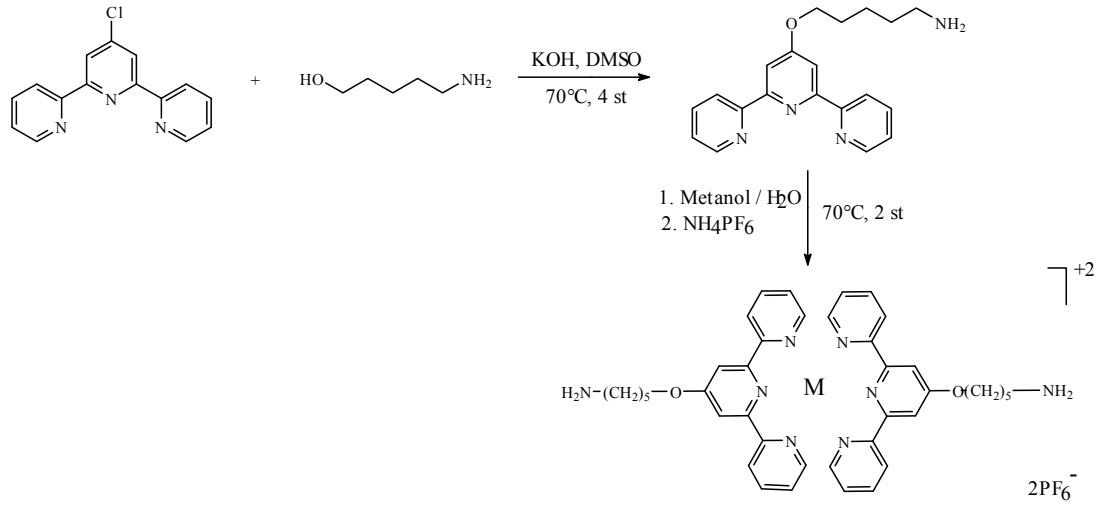


Şekil 3.16. DTP-Ru’ den poliimidlerin sentezi.

3.3.3. 4-[5-aminopentoksi] terpiridin metal komplekslerinden poliimidlerin elde edilmesi

Bazı terpiridin türevli monomerler de poliimid sentezinde kullanılmak üzere hazırlandı. Yine bu bileşikler monofonksiyonel oldukları için metal kompleksleri hazırlandı. Böyle difonksiyonel hale gelen terpiridin kompleksleri supramoleküler

polimer tarzı poliimid sentezinde kullanıldı. Metal kompleksi oluşturmak için Ni(II), Cu(II) ve Co(II) asetat tuzları kullanıldı.



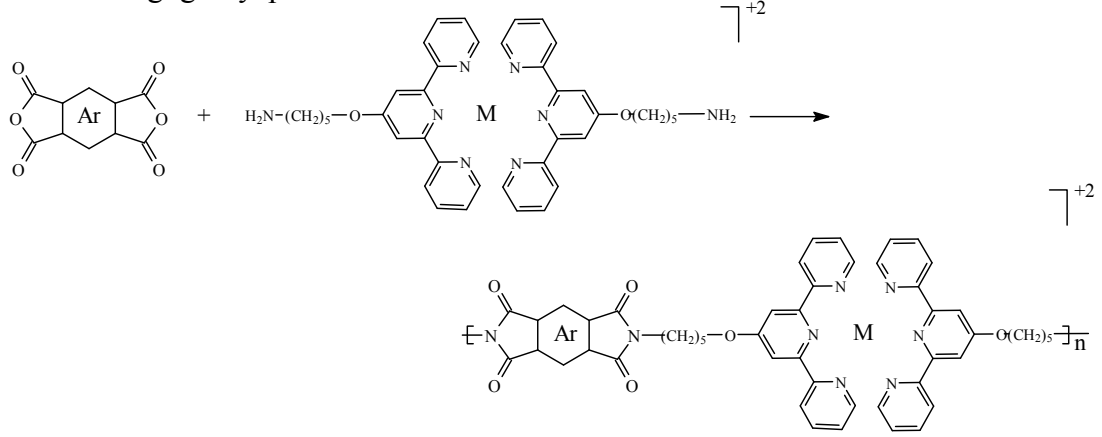
Şekil 3.17. 4-[5-aminopentoksi] terpiridin metal komplekslerinin sentezi

Bu sentez için 80 °C kuru DMSO (180 mL) içinde KOH (11,6 g, 206 mmol) süspansiyonu hazırlandı. 5-amino-1-pentanol (43,0 mmol) eklendi. 30 dakika sonra 4'-kloro-2,2':6',2''-terpiridin (43,0 mmol) eklendi ve karışım 70°C' de 4 saat karıştırıldı. Daha sonra saf su içerisine boşaltıldı. Su fazı 3 x 200 mL CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi. Organik faz alınarak çözücü buharlaştırıldı. % 70 verimle elde edilen 5-Aminopentil-4'-(2,2':6',2''-terpiridinil)eter NMR ve FTIR ile karakterize edildi. IR (KBr), 3359, 3299, 3059, 3014, 2947, 2865, 1598, 1583, 1576, 1470, 1448, 1410, 1358, 1208, 1043, 803 cm⁻¹

¹H NMR, d 1.49–1.55 (m, 6H, NH₂, NCH₂CH₂CH₂), 1.82 (m, 2H, CH₂CH₂O), 2.67 (t, 2H, J 6.1 Hz, NCH₂), 4.17 (t, 2H, J 6.2 Hz, CH₂O), 7.29 (td, 2H, J 4.9, 1.6 Hz, H^{5,5}), 7.78 (td, 2H, J 7.2, 1.4 Hz, H^{4,4}), 8.01 (s, 2H, H^{3',5'}), 8.59 (d, 2H, J 7.9Hz, H^{3,3}), 8.65 (d, 2H, J 4.4 Hz, H^{6,6}), (verim 1.78 g, %71) (açık sarı katı) (EN: 104–106 °C), Elementel analiz: (C₂₀H₂₂N₄O) (Hesaplanan C, 71.83; H, 6.63; N, 16.75%, Bulunan: C, 72.04; H, 6.46; N, 16.60)

Supramoleküler poliimid yapısında terpiridin sentezinde dört farklı dianhidrit bileşiği ile terpiridin bileşiğinin Cu, Ni, Co kompleksleri kullanıldı. Bu komplekslerin oluşumunda bu metallerin asetat tuzları kullanıldı ve benzer yöntem takip edildi. 5-Aminopentil-4'-(2,2':6',2''-terpiridinil) eter' in (191 mg, 0,55 mmol) metanoldeki (20 mL) çözeltisi içerisine 0,27 mmol metal asetat (Co, Ni yada Cu (II) asetat) eklendi ve 2 saat reflux edildi. 5 mL suda çözünmüş olan amonyumhekzaflorofosfat (3,90 g, 23,9 mmol) karışıma eklenerek 10 dakika

karıştırıldı. Çökelek süzülerek, su (3 x 20 mL), metanol (3 x 20 mL) ve dietileter (3 x 20 mL) ile yıkandı. Dietileter/aseton (1:1) içerisinde tekrar kristallendirildi. (Verim %70) Hazırlanan bu Co, Ni ve Cu komplekslerinden poliimid sentezleri bölüm 3.1.1' de anlatıldığı gibi yapıldı.

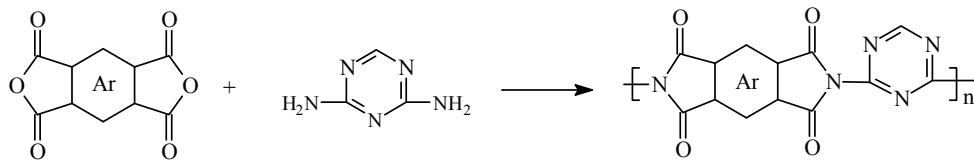


Şekil 3.18. 4-[5-aminopentoksi] terpiridin metal komplekslerinden poliimid sentezi

3.4. Diğer Piridin türevi Poliimidlerin Sentezi

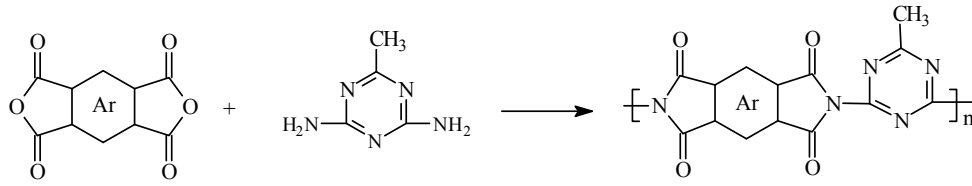
3.4.1. 2,4-Diamino-1,3,5-triazin'den poliimidlerin elde edilmesi

2,4-Diamino-1,3,5-triazin'den elde edilen poliimidler film özelliğinin de incelenebilmesi amacı ile bölüm 3.1.1'de anlatılan yöntem biraz değiştirilerek kullanıldı. Polimerin film özelliğini incelemek amacı ile daha az çözgen kullanılan bir sentez yöntemi kullanıldı. Kum banyosuna yerleştirilmiş olan bir Shlenck içerisine piromellitik dianhidrit (0.010 mol) konuldu ve 15 mL DMSO eklenerek manyetik karıştırıcı ile çözüldü. Daha sonra 10 mL DMSO içinde çözülmüş olan 2,4-diamino-1,3,5-triazin (0.010mol) eklendi. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra 30°C' de 30 dakika karıştırıldı. Sonra kum banyosu kullanılarak 190°C' ye ısıtıldı ve 12-15 saat ısıtılarak karıştırmaya devam edildi. Sonra elde edilen renkli poliimid bir behere alınarak su eklenip çöktürüldü. Süzülüp vakum etüvünde kurutuldu. Toz halindeki ürün IR, DTA, DSC, X-ray ve TGA gibi yöntemler ile karakterize edildi. Diğer anhidritler için de benzer işlemler tekrarlandı.



Şekil 3.19. 2,4-Diamino-1,3,-triazin' den poliimid sentezi.

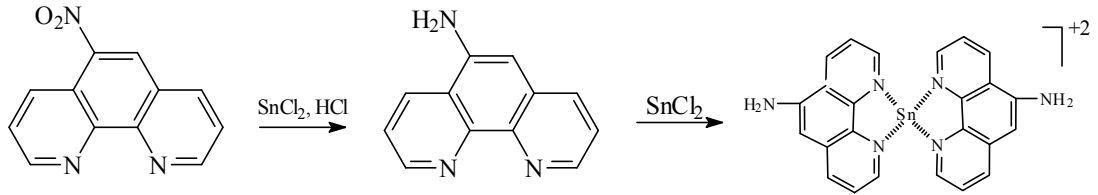
3.4.2. 2,4-Diamino-6-metil-1,3,5-triazin'den poliimidlerin elde edilmesi



Şekil. 3.20. 2,4-Diamino-6-metil-1,3,5-triazin'den poliimidlerin elde edilmesi

2,4-Diamino-6-metil-1,3,5-triazin'den poliimidlerin elde edilmesi sırasında bölüm 3.4.1' de anlatılan yöntem kullanıldı.

3.4.3. 5-Aminofenantrolin'den poliimidlerin elde edilmesi



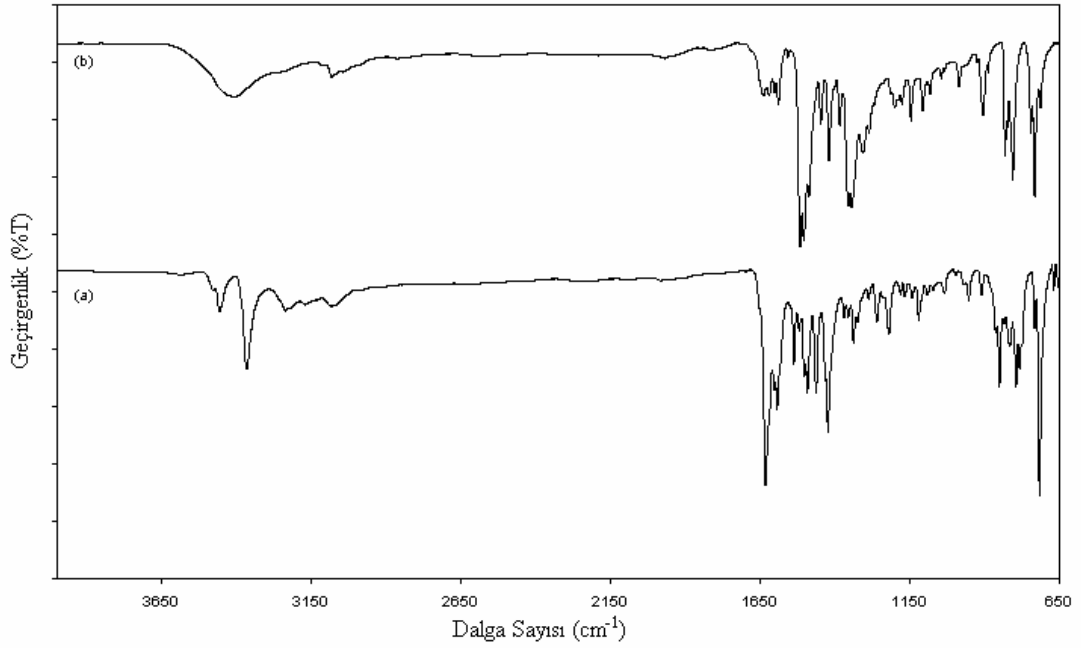
Şekil 3.21. Bis(5-aminofenantrolin) dikloro kalay (II) kompleksinin sentezi

5-aminofenantrolin mono fonksiyonel bir bileşiktir ve poliimid sentezine gidilebilmesi için öncelikle bir metal ile kompleksleştirildi. Burada kullanılacak olan metal polimerik yapıyı taşıyacak kadar kuvvetli bir koordinasyon vermelidir. Burada hem bu nedenle hem de hazırlanma kolaylığı nedeni ile kalay kompleksi tercih edildi. Çünkü kalay, 5-aminofenantrolinin hazırlanması sırasında 5-nitrofenantrolinin indirgenmesinde kullanılır. Bu esnada fenantrolinin kalaya karşı affinitesi çok yüksek olduğu için fazlaca alınan kalay koordinasyona girer ve ayrı bir koordinasyon basamağına gerek kalmaz.

(5-Nitro-1,10-fenantrolin: IR: 1517 ve 1345 cm^{-1} (NO_2), ^1H NMR, δ_{H} : 8.06(m, 2H, H_3 and H_8), 8.88(dd, $J=8.4$ Hz, 1H, H_7), 8.99(dd, $J=8.4$ Hz, 1H, H_4), 9.14(s, 1H, H_6), 9.35(dd, $J=4.0$ Hz, 1H, H_9), 9.39(dd, $J=4.4$ Hz, 1H, H_2), Elementel Analiz: ($\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$) (225 g/mol) (Hesaplanan: C, 64.0; H, 3.1; N, 18.7. Bulunan: C, 63.1; H, 3.7; N, 18.2))

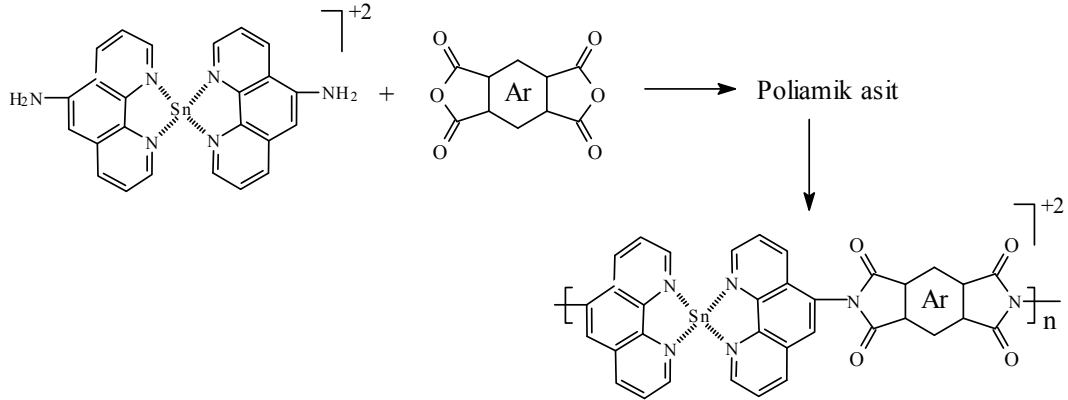
(5-Amino-1,10-fenantrolin : IR: 3326 ve 3229 cm^{-1} (NH_2), ^1H NMR, δ_{H} : 6.26(br, 2H, NH_2), 6.98(s, 1H, H_6), 7.62(q, $J=4.4$ Hz, 1H, H_8), 7.85(q, $J=4.0$ Hz, 1H, H_3), 8.16(dd, $J=8.0$ Hz, 1H, H_7), 8.79(m, 2H, H_4 and H_2), 9.17(dd, $J=4.0$ Hz, 1H, H_9), Elementel Analiz: ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$) (Hesaplanan: C, 73.8; H, 4.6; N, 21.5. Bulunan: C, 73.2; H, 4.8; N, 21.9))

5-amino-1,10-fenantrolin ve bis(5-aminofenantrolin) dikloro Kalay (II) kompleksine ait FTIR spektrumları Şekil 3.22’ de verilmektedir.



Şekil 3.22. 5-Nitrofenantrolin (a) ve bis(5-aminofenantrolin) dikloro Kalay (II) (b)’ a ait FTIR spektrumları.

Bir Shlenck alınarak azot gazı verildi. Sonra Shlenck’in ağız kısmına bir geri sogutucu bağlandı ve Shlenck kum banyosuna yerleştirildi. Daha sonra sentezde kullanılacak dianhidrit (0.001 mol) 20 mL DMAc içinde çözüldü, homojen çözelti elde edilince bis(5-aminofenantrolin) dikloro Kalay(II) (0.001 mol) ilave edildi ve oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldı ve sonra imidizasyonu sağlamak amacı ile 150°C’ de 30 saat reflux edildi. Elde edilen çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra etilalkol ilavesi ile çöktürüldü. Süzülerek alkol ile 4-5 kez yıkandı. Vakum etüvünde 100°C’ de 24 saat kurutuldu.



Şekil 3.23. Fenantrolin türevli poliimidlerin sentezi

3.5. İyonik Sıvı Kullanılarak 1,4-bis(3-aminopropil) Piperazin'den Poliimidlerin Elde Edilmesi

Düşük erime noktasına sahip organik tuzlar yeni bir çözgen sınıfını oluşturmakta ve oda sıcaklığı iyonik sıvıları olarak adlandırılmaktadırlar. Aslında bu sıvılar “yeşil çözgenler” olarak adlandırılan ve kullanımları eski olmamakla birlikte pek çok teknolojik üretimde yerini almış olan çözgenlerdir. Düşük buhar basıncına, iyi çözünürlük özelliğine (çok sayıda inorganik ve organik maddeler için) ve termal kararlılığa sahip olan bu iyonik sıvılar, katalitik organik sentezlerde çevre dostu tepkime ortamı olarak kullanılırlar. Ayrıca klasik organik sentezlere alternatif olmaya başlamıştır. Örneğin Friedel Crafts reaksiyonları, aren hidrojenasyonu, alkenlerin dimerizasyonu ve Diels-Alder reaksiyonları gibi bir çok katalitik organik sentezlerde klasik organik çözgenler yerine iyonik sıvılar kullanılmaktadır.

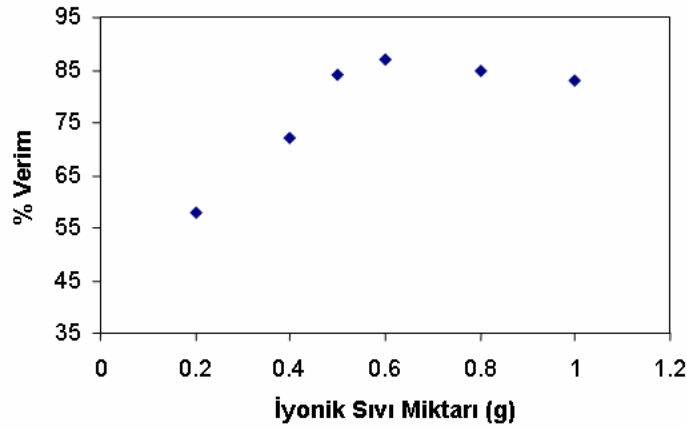
Poliimit sentezleri genellikle bir diamino bileşiği ile bir dianhidrit bileşiğinin iki basamaklı polikondenzasyonu ile yapılır. Bu yöntemde verim monomerlere bağlı olarak % 80-90 arasındadır. Fakat bu reaksiyonda elde edilen polimerlerin heterojenlik indeksleri geniş bir dağılım vermektedir. İyonik sıvı kullanılarak polimer sentezinde yüksek verim ve düşük heterojenlik indeksi sağlanabilir. Bu nedenle çalışma kapsamında iyonik sıvı çözgen olarak heterojenlik indeksini düşürmek amacı ile denenmiştir. Bu çalışmada iyonik sıvı olarak 1-metil-3-kloroimidazoliyum katyonu kullanıldı.

1,4-bis(3-aminopropil) piperazin'den poliimid ve hibrit malzemelerin elde edilmesi sırasında temel olarak poliimid sentezleri iyonik sıvı adı verilen düşük sıcaklıkta sıvı olan iyonik sıvılar ile katalizlendi ve bu klasik iki basamaklı yöntem ile kıyaslandı. İyonik sıvı ile yapılan sentezler temel olarak dört ana kısımdan oluşmaktadır. Bunlar;

- ✧ İyonik sıvı varlığında poliimid sentezi
- ✧ Klasik yöntemle poliimid sentezi
- ✧ Hibrit malzemelerin sentezi
- ✧ Karakterizasyon ve H.I. belirlenmesidir

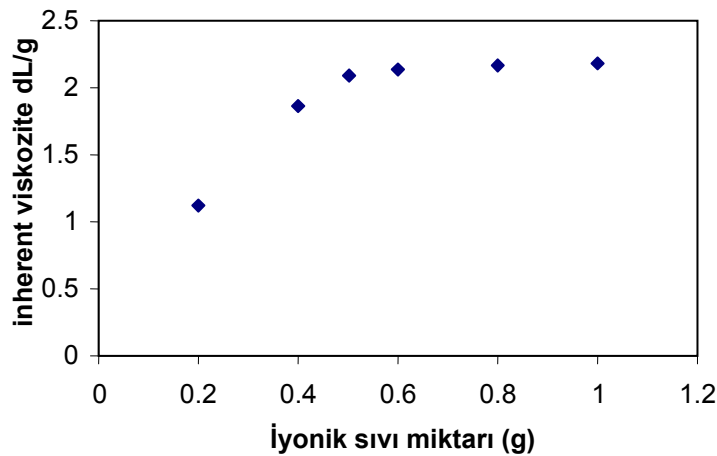
Öncelikle piperazin üniteleri içeren 1,4-bis(3-aminopropil) piperazin bileşiği ile sentezlenmiş poliimidlerin sentezleri iyonik sıvı adı verilen çözgenler içerisinde gerçekleştirildi. Bu yöntem ile klasik yöntem, tepkime verimi, ürün saflığı, ürün kalitesi, ürünün termal özellikleri ve viskozitesi gibi pek çok açıdan kıyaslanmıştır.

Bu tür sentezlerde öncelikle farklı oranlarda iyonik sıvılar katalitik olarak tepkime ortamına alındı ve poliimid sentezleri gerçekleştirildi. Ayrıca benzer poliimid sentezleri hiç iyonik sıvı kullanmadan da yapılarak iyonik sıvı içerisinde gerçekleştirilen polimerler ile verim, saflık, ürün kararlılığı ve polimer heterojenlik indeksi açısından kıyaslanmıştır. Benzer deneyler katalitik miktarda değil de tamamen iyonik sıvı içerisinde gerçekleştirildiğinde yani çözügen kullanılmadığında polimerin molekül ağırlığı yüksek çıkmasına rağmen, heterojenlik indeksi büyük ve tepkime kontrolü zordur.

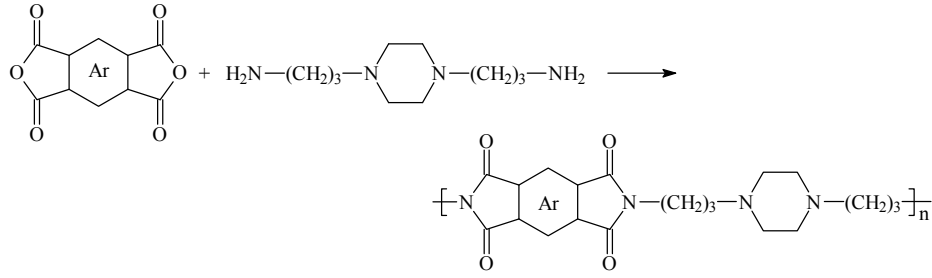


Şekil 3.24. İyonik sıvı miktarının (g) tepkime verimi üzerine etkisi

Yapılan deneylerde iyonik sıvı miktarı 0,5 mL olarak belirlendi. Ayrıca % tepkime verimi olarak ise daha fazla iyonik sıvı kullanıldığında meydana gelen aşırı viskozite artışından dolayı verim düşmektedir. Elde edilen iyonik sıvılı polimerler GPC ile test edilerek molekül ağırlığı dağılımları ve heterojenlik indeksleri incelendi ve klasik yöntemlerle elde edilen polimerler ile kıyaslandı.



Şekil 3.25. İyonik sıvı (İL) miktarının (gr) ürün viskozitesi üzerine etkisi.



Şekil 3.26. Piperazin türevli poliimidlerin sentezi

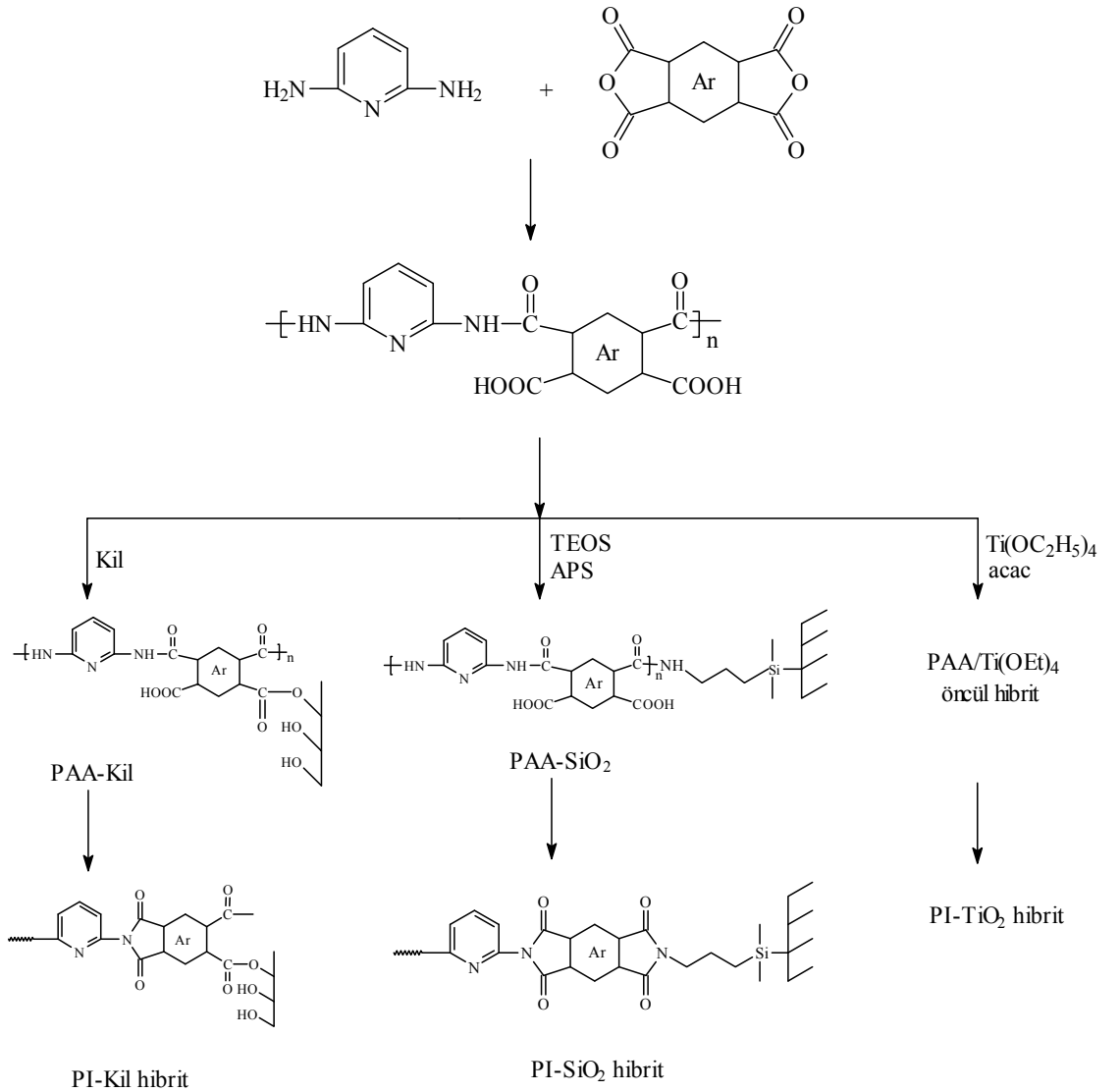
3.6. Hibrit Nanokompozitlerin Sentezleri

Tez çalışmasının kapsamına uygun olarak sentezlenen polimerlerin organik-anorganik temelli hibrit bileşiklerine dönüştürülmesi gerekmektedir. Öncelikle hibrit bileşiklerin anorganik kısmını oluşturacak olan yapılar belirlendi. Temel olarak TiO_2 , silika ve kil hibrit bileşiklerinde anorganik kısım belirlendi. Hibrit malzeme olarak TiO_2 , silika ve Kil hibritlerinin her üçü de çalışıldı. Ayrıca özellikle 2,6-diaminopiridin ve 1,4-bis(aminopropil)piperazin bileşiğinde ilgili hibrit bileşiklerinde farklı oranlarda çalışıldı. Bu oranlar kil için % 0,5 – 1 – 5 olarak değiştirilirken TiO_2 için dört farklı oran denendi. Bu oranlar % 1 – 3 – 5 – 10 olarak değiştirildi. silika için ise tek bir oranda çalışıldı. Elde edilen hibrit bileşikler FTIR ve elementel analiz ile karakterize edildi. Termal özellikleri DTA, TGA ile belirlenirken yüzey özellikleri de araştırıldı.

Sentezlerde yöntem olarak poliamik asit basamağına kadar ortak yöntem takip edildi. Bu nedenle miktar olarak fazlaca poliamik asit elde edilip üç eşit parçaya ayrıldı. Poliamik asidin sentezinde bir soğutucu ve bir ekleme hunisi bağlı iki boyunlu bir balon alındı. Çalışılacak olan dianhidrit (0.02 mol) balona konularak 30 mL NMP ile çözüldü. Sonra yine aynı çözgüde çözünmüş diamino bileşiği eşit molar olarak 30 mL çözgüde çözülerek bir ekleme hunisinden damla damla ilave edildi. Renk değişimi ve çözelti viskozitesi takip edildi. İşlem ortalama olarak 30°C de 2 saat kadar sürdürüldü ve elde edilen bu poliamik asit üç eşit parçaya ayrılarak, diğer hibrit nanokompozitlerin sentezinde kullanıldı.

İlk 20 mL' lik PAA kısmına aktifleştirilmiş kil (5 g) katıldı ve 30°C' de 1 saat karıştırıldı. İmidleşmeyi sağlamak için 180°C' de 12-15 saat ısıtıldı. Çöken ürün süzildükten sonra 110°C' de kurutuldu.

İkinci 20 mL' lik PAA kısım Poliimid-TiO₂ sentezi için kullanıldı. Burada iki boyunlu bir balon kullanıldı ve sürekli N₂ atmosferinde sentez gerçekleştirildi. Önce poliamik asit içerisine 0,5 mL asetil aseton ve 5 mL' tetraetoksititanat ilave edildi ve 30°C' de 30 dakika kuvvetlice karıştırıldı. Daha sonra kademeli bir ısıtma yapılarak termal imidizasyon gerçekleştirildi. Kademeli ısıtma sırasında 100°C' de 1 saat, 150°C' de 1 saat, 200°C' de 1 saat ve 250°C' de 15 saat ısıtıldı. Ürün metanol içinde çöktürülerek, süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu.



Şekil 3.27. Genel olarak hibrit malzemelerin sentezi.

Son 20 mL' lik poliamik asit, poliimid-silika hibrit nanokompozitinin sentezinde kullanıldı. Bunun için poliamik aside 0,5 mL APS ve 5 mL TEOS ilave edildi. Önce 30°C' de 6 saat karıştırıldı, daha sonra sıcaklık kademeli olarak 200°C ye çıkarıldı ve bu sıcaklıkta tepkime 12 saat sürdürüldü.

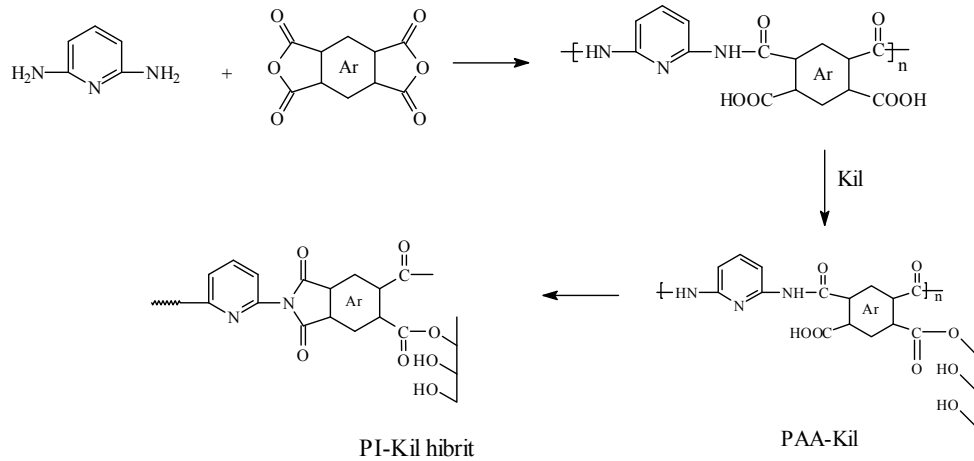
3.6.1. Poliimid-kil hibrit nanokompozit sentezleri

Piridin ve türevlerinden elde edilen poliimidler, aktif fonksiyonel uç gruplar içerseler de kil-poliimid hibrit nanokompozitlerin sentezinde doğrudan olarak kullanılmazlar. Bunun en büyük nedenlerinden bir tanesi poliimidlerin çoğunlukla tepkimeye girecekleri çözelti ortamında çözünür olmamaları, diğer neden ise poliimidlerde bağlanmayı sağlamak için gerekli olan fonksiyonel grubun dianhidrit uç grubu olmasıdır. Eğer poliimide uç grup olarak diamino fonksiyonel grubu bulunursa poliimid zincirleri kil tabakaları arasına elektrostatik etkileşimler ile yerleşir ve elde edilen malzemenin termal ve mekanik özelliklerini düşürür. Ancak dianhidrit fonksiyonel poliimidler kil yüzeyinde bulunan hidroksil grupları ile kolayca ester türü bağlanmalar yaparak kovalent türde bir bağlanmaya girer. Bu türden bir etkileşim daha sağlam ve yüksek özelliklere sahip hibrit malzemeler oluşturur. Ancak bir poliimid zincirinde diamino uç gruplu bir yapı elde etmek için stokiyometrik olarak fazla miktarda dianhidrit bileşiğinden almak gereklidir. Böyle bir işlemde düşük molekül ağırlığında poliimid elde edilmesine yol açar. Bu durumu engellemek için kil ile poliimidi poliamik asit basamağında ilave etmek gereklidir. Bir poliimidi kile bağlamak için, poliimid sentezini poliamik asit basamağında keserek önce kil-poliamik asit katılmasını yapmak, sonrada kil-poliamik asit bileşiğini termal imidizasyon tepkimesi ile kil-poliimid hibrit bileşiğine dönüştürmek gerekir. Poliimid-Kil hibrit nanokompozit olarak üç temel sınıfta sentezler gerçekleştirildi.

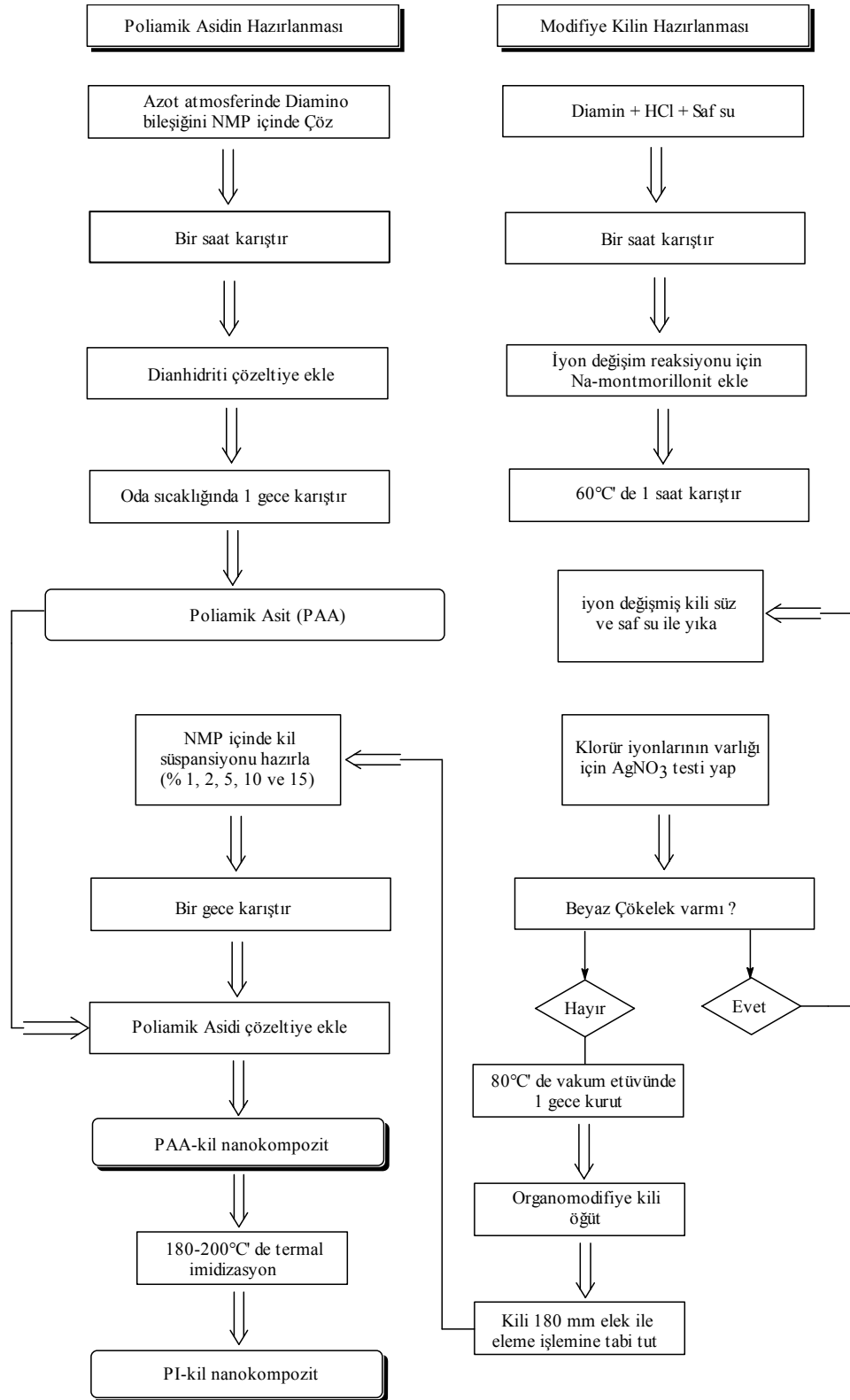
3.6.1.1. Piridin ve türevlerinden elde edilen poliimid-kil hibrit nanokompozit sentezi

Çalışma kapsamında piridin, bipiridin ve diğer türevler olarak üç farklı sınıfta sentezler yapıldı. Terpiridin ve türevlerinde bu tür hibrit sentezine gidilmeyişinin nedeni terpiridin ve türevlerinin dibromo fonksiyonel olmasıdır. Bu fonksiyonalite tek basamaklı poliimid sentezi olduğu için poliamik asit basamağı içermez ve hibrit sentezi vermez. PI-kil hibrit nanokompozit sentezlerinde piromellitik dianhidrit

(PMDA), 3,3',4,4'-bifeniltetrakarboksilik dianhidrit (BPDA), 4,4'-oksidifthalikanhidrit anhidrit (ODPA) ve 3,3',4,4'-Benzofenontetrakarboksilik dianhidrit (BTDA) olmak üzere dört farklı anhidrit bileşiği kullanıldı ve yapısal çeşitlilik sağlandı. Çalışmalar esnasında 1,4-bisaminopropilpiperazin bileşiği ve 2,6-diaminopiridin bileşiği referans olarak alınarak 3 farklı oranda sentezlere tabi tutuldu. Burada % 1, 3, 5 oranlarında kil ile sentezler gerçekleştirildi ve sonuçta en uygun kil miktarı 0,5 g olarak saptandı. Diğer sentezler hep bu oranda gerçekleştirildi. Üç boyunlu bir balon alınarak bir soğutucu, bir karıştırıcı ve bir damlatma hunisi bağlandı. Daha sonra piromellitik dianhidrit (0.020 mol) konuldu ve 30 mL NMP içinde çözüldü. Sonra ekleme hunisinden 10 mL NMP içinde çözülmüş diamin bileşiği (0.020 mol) damla damla ilave edildi. Homojen çözelti oluştuktan sonra 30°C' de yarım saat karıştırıldı. Önceden aktifleştirilmiş olan kil'den 0,5 g katıldı ve 3 saat 30°C' de karıştırıldı. Daha sonra sistem sıcaklığı kademeli olarak 180-190°C' ye çıkarıldı ve ürün çökene kadar karıştırmaya devam edildi. Elde edilen ürün su ilavesi ile tam olarak çöktürüldü ve süzüldü. Çökelek monomer fazlası ve bağlanmayan polimerlerin uzaklaştırılması için DMF ile yıkandı. Daha sonra vakum etüvünde 110°C' de kurutuldu. Yalnız oranlama çalışmaları oranlama esnasında sıcaklık ve ısıtıcı farklılığının ortadan kaldırılması için aynı ısıtıcı üzerinde ve 50 mL' lik erlenler de reflux düzeneğinde gerçekleştirildi.



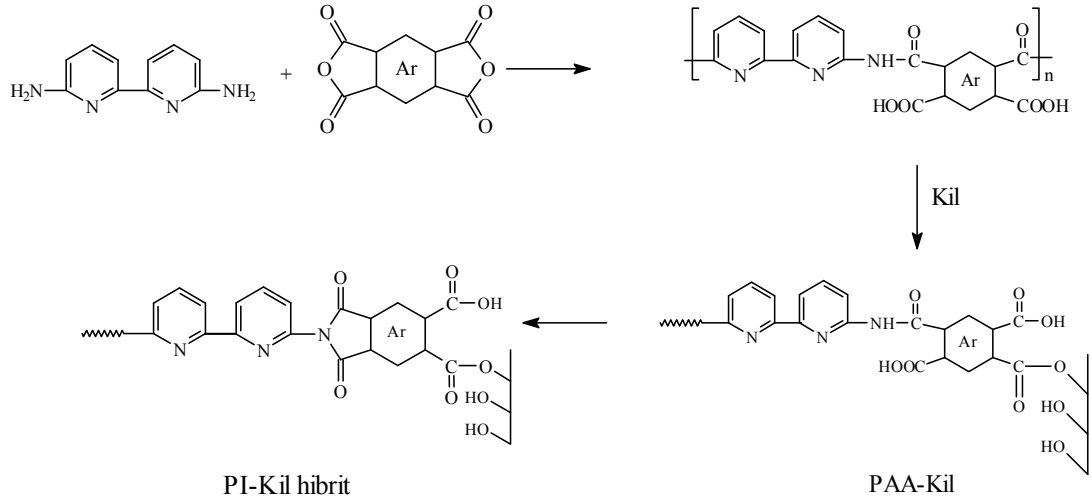
Şekil 3.28. 2,6-diaminopiridin' den PI-Kil hibrit nanokompozit sentezi



Şekil 3.29. Poliimid-Kil nanokompozitlerinin hazırlanması.

3.6.1.2. Bipiridin ve türevlerinden elde edilen poliimid-kil hibrit nanokompozit sentezi

Yapısında bipiridin türevi taşıyan hibrit nanokompozit olarak, 5,5'diamino-2,2'-bipiridinden elde edilen hibrit malzemeler hazırlandı. Sentezlerde 0,5 g kil kullanıldı. Tepkimeler 3.5.1.1' de anlatıldığı gibi gerçekleştirildi.



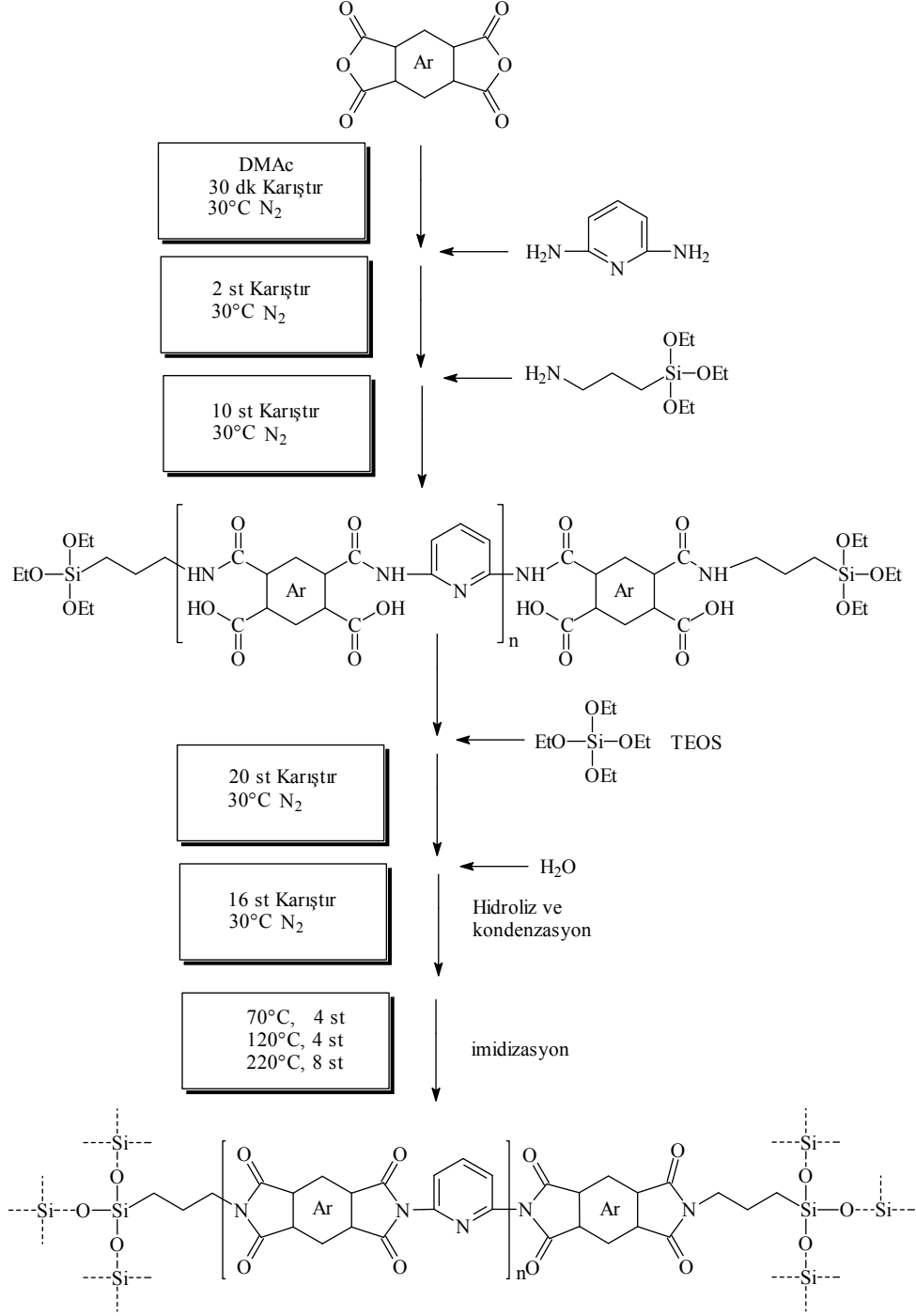
Şekil 3.30. Bipiridin türevli hibrit malzemelerin sentezi

3.6.1.3. Diğer piridin türevlerinden elde edilen poliimid-kil hibrit nanokompozit sentezi

Çalışma kapsamında farklı yapıların hibrit özelliklerine etkisini incelemek için, poliimid sentezleri esnasında kullanılan 4 farklı diamino bileşiğinden poliimid-kil hibrit malzemeleri hazırlandı. Sentezlerde diamino bileşiği olarak 1,4-bis(3-aminopropil)piperazin, bis[5-aminofenantrolin]Kalay(II) ve 2,6-diamino-1,3,5-triazin 2,6-diamino-4-metil-1,3,5-triazin kullanıldı. Bu sentezlerde 1,4-bis(3-aminopropil)piperazin ve bis(5-aminofenantrolin) dikloro Kalay(II) bileşikler 2,6-diaminopiridin ile aynı yöntemle hazırlandı. Ancak 2,6-diamino-1,3,5-triazinde sentezler DMSO ile yapıldı, çünkü bu bileşiklerin NMP içinde çözünürlükleri iyi değildir.

3.6.2. Piridin ve türevlerinden elde edilen poliimid-silika hibrit nanokompozit sentezi

Poliimid-silika hibrit nanokompozit sentezlerinde kademeli bir yöntem takip edildi. Bütün sentezler 50 mL' lik rodajlı erlen içerisinde ve N₂ atmosferinde gerçekleştirildi. Bu yöntemde önce ilgili dianhidrit bileşiği DMAc içerisinde çözülür. Homojen bir çözelti elde etmek için 30 dakika karıştırıldı.



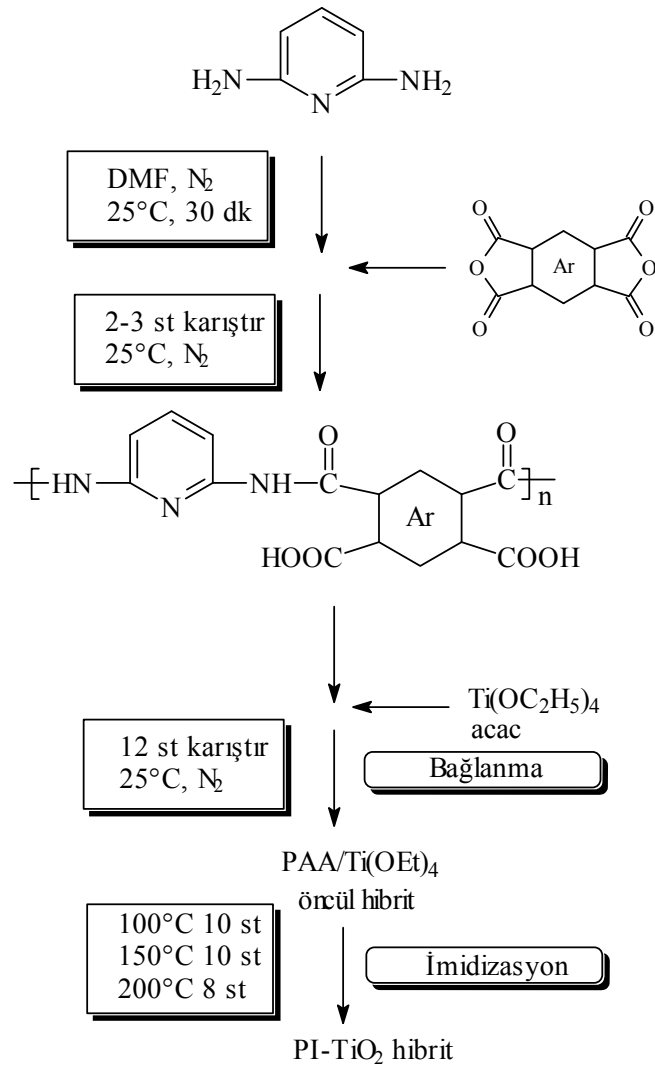
Şekil 3.31. Poliimid-silika hibrit sentezi genel şeması

Daha sonra 2,6-diaminopiridin eklenerek poliamik asit oluşumu için 30°C' de 2 saat karıştırıldı. Oluşan poliamik asidin uç grup yapısını silika bağlanmasına uygun hale getirebilmek için 3-aminopropil trietoksi silan eklenerek yine 30°C sabit sıcaklıkta 10 saat kadar karıştırıldı. Daha sonra bu tepkime karışımına silika ağ yapısını oluşturacak olan TEOS eklendi ve 20 saat karıştırıldı. Daha sonra hidroliz ve

kondenzasyon için bir iki damla su eklendi. Sonuç olarak poliamik asit silika hibriti elde edildi. Daha sonra termal imidizasyonun sağlanması için sıcaklık 3 kademedede (70, 120, 220 °C) 220°C' ye çıkarıldı. Tepkime karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Süzülerek 110°C' de vakum etüvünde kurutuldu.

3.6.3. Piridin ve türevlerinden elde edilen poliimid-TiO₂ hibrit nanokompozit sentezi

Poliimid-TiO₂ hibrit nanokompozit sentezinde Poliimid-silika hibrit nanokompozit sentezinden, farklı olarak bağlama ajanı olarak asetilaseton kullanıldı ve tepkimeler daha kısa sürede gerçekleştirildi. Yalnız TiO₂ ağ yapısını oluşturacak olan tetraetoksiortotitanatın özelliği nedeni ile tepkimede nem çok önemlidir ve asla ortamda bulunmamalıdır. Aksi taktirde tepkime esnasında tetraetoksiortotitanat jelleşerek TiO₂' den oluşan beyaz bir çökelek meydana getirir.



Şekil 3.32. Poliimid-TiO₂ hibrit nanokompozit sentezi genel şeması

Poliimid-TiO₂ hibrit nanokompozit sentezleri azot atmosferi altında ve geri soğutucu takılmış olan rodajlı erlenler içinde yapıldı. 50 mL' lik rodajlı erlen içerisine çalışılacak olan diamino bileşiği alınarak DMF içerisinde çözüldü. Daha sonra diamino bileşiği ile eşit miktarda dianhidrit bileşiği eklenerek oda sıcaklığında 2-3 saat karıştırıldı. Bu karışıma tetraetilortotitanat ve onun 1/10' kadar asetilaseton ilave edildi. Bu karışım oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Daha sonra sıcaklık önce 100, daha sonrada 150°C' ye çıkarılarak 10 saat reflux edildi. Son olarak 200°C' de 8 saat daha reflux edildi. Elde edilen su ilavesi ile çöktürüldü. Vakum etüvünde 110°C' de kurutuldu. Diğer hibrit nanokompozitlerde olduğu gibi FTIR spektrumu ve X-ray difraktogramları ile karakterize edildi. Termal özellikleri TGA ve DTA ile belirlendi. Ayrıca TiO₂ miktarı arttırılarak hibrit nanokompozitlerin özelliklerindeki değişim incelendi.

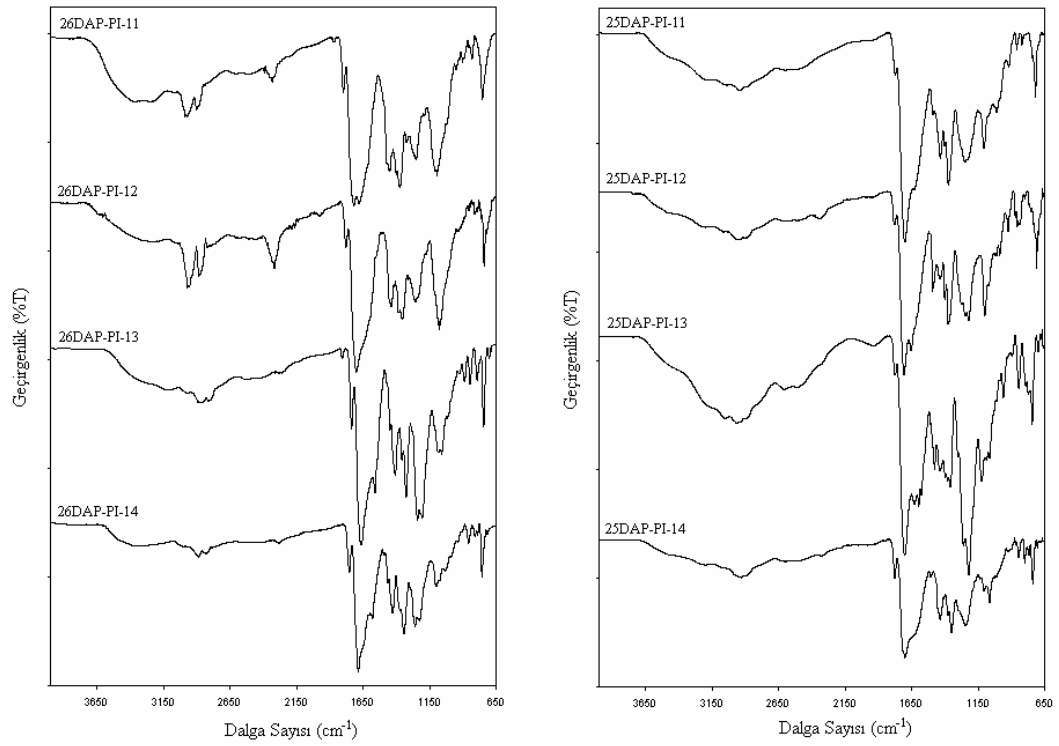
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Poliimidlerin Karakterizasyonu

4.1.1. Diaminopiridin türevlerinden'den sentezlenen poliimidlerin karakterizasyonu

Çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen poliimidler de öncelikle imidizasyon sırasında imid halkasının oluşumunu ispatlamak için FTIR analizlerinden yararlanıldı. Bazı poliimidler için ise bu analizlere ek olarak NMR spektrumları alındı. Poliimid yapısı incelendiğinde literatürde genellikle poliimidlerin iki farklı temel pik verdiklerini görürüz. Bunlar imid halkasına ait 1770 cm^{-1} kuvvetli bir gerilme titreşimi olan asimetric ve 1700 cm^{-1} 'deki polimerin yapısına bağlı olarak bazen kuvvetli bazen de zayıf karakterli simetric C=O gerilme titreşimleridir. Bunlara ek olarak 1380 cm^{-1} civarında gözlenen C-N gerilme ve 725 cm^{-1} 'de imid halka deformasyon piklerini görmekteyiz. Poliimidler bir diamin ile dianhidritten elde edilir. Aminlerin -NH_2 grubunun $3200\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ 'de iki parçalı geniş bir piki gözlenir. Eğer bu pik elde edilen spektrumda yoksa ortamda bir aminin varlığından bahsedilemez. Diğer monomer olan dianhidritlerde imidler gibi karbonil piki verir, fakat anhidrit karbonili $1800\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenmektedir. Bu nedenle karbonil pikinin yerine bakarak polimerleşmenin gerçekleşip gerçekleşmediğini söylemek mümkündür. Ancak poliimid tepkimelerinde dikkat edilmesi gereken ikinci bir durum daha söz konusudur. Bu da poliimid oluşumunun birinci basamağında ortaya çıkan poliamik asidin imidizasyonunun tamamlanıp tamamlanmadığının belirlenmesidir. Eğer imidizasyon tamamlanmamış ise, polimerizasyon ürününe ait FTIR spektrumunda, poliamik asit yapısına karakteristik 1660 cm^{-1} (CONH) ve 1550 cm^{-1} 'deki (C-NH) gerilme titreşimleri bulunmaktadır. Bu nedenle diaminopiridinlerden elde edilen spektrumlarda öncelikle bu piklere bakıldı. Sonuç olarak her iki diaminopiridinden de elde edilen poliimidlerde poliamik aside ve monomerlere ait piklere rastlanılmadı. Ayrıca yaklaşık 1770 , 1720 , 1380 ve 728 cm^{-1} 'de sırası ile asimetric C=O, simetric C=O, C-N-C ve imid halka deformasyon gerilme titreşimleri poliimid oluşumunu göstermektedir.

Diaminopiridinlerden elde edilen poliimidlerde yoğunluk, viskozite ve çözünürlük testleri gibi bazı fiziksel özellikler belirlenerek sonuçlar Tablo 4.1' de verildi.

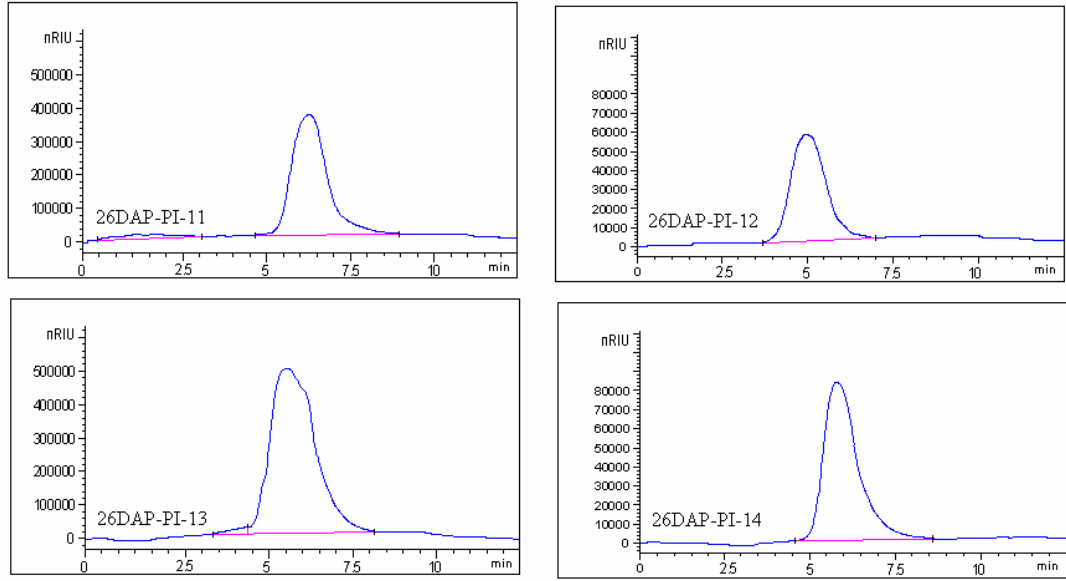


Şekil 4.1. 2,6-Diaminopiridin ve 2,5-Diaminopiridinden elde edilen poliimidlere ait FTIR spektrumları

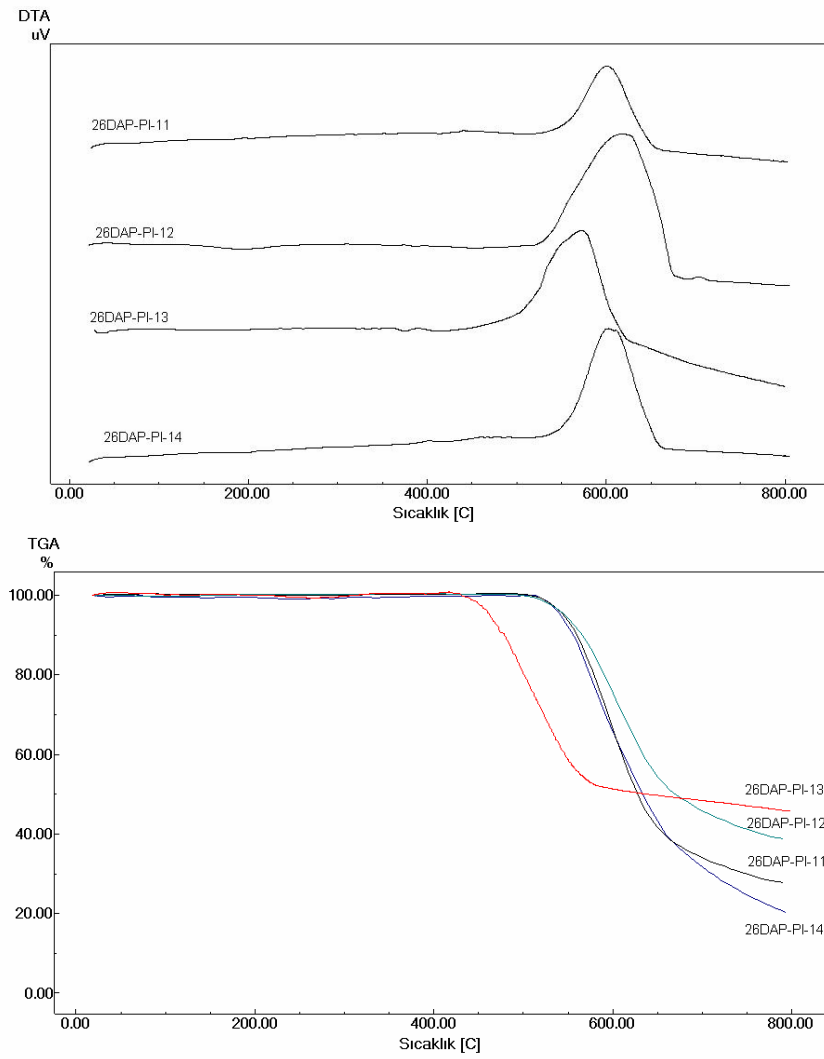
Tablo 4.1. 2,6-Diaminopiridin ve 2,5-Diaminopiridinden elde edilen poliimidlere ait temel özellikler

Polimer	Anhidrit	Temel Özellikler			Çözünürlük				
		Verim (%)	d (g/cm³)	η (dL/g)	NMP	DMF	DMAc	THF	DMSO
26DAP-PI-11	PMDA	85	1,25	1,15	+	+	+	-	±
26DAP-PI-12	BTDA	93	1,44	1,32	+	+	+	±	±
26DAP-PI-13	ODPA	89	1,29	1,25	+	+	+	-	+
26DAP-PI-14	BPDA	87	1,12	1,05	+	+	+	-	±
25DAP-PI-11	PMDA	87	1,27	1,21	+	+	+	-	±
25DAP-PI-12	BTDA	88	1,18	1,14	+	+	+	-	+
25DAP-PI-13	ODPA	81	1,12	1,08	+	+	+	±	+
25DAP-PI-14	BPDA	86	1,09	0,98	+	+	+	-	±

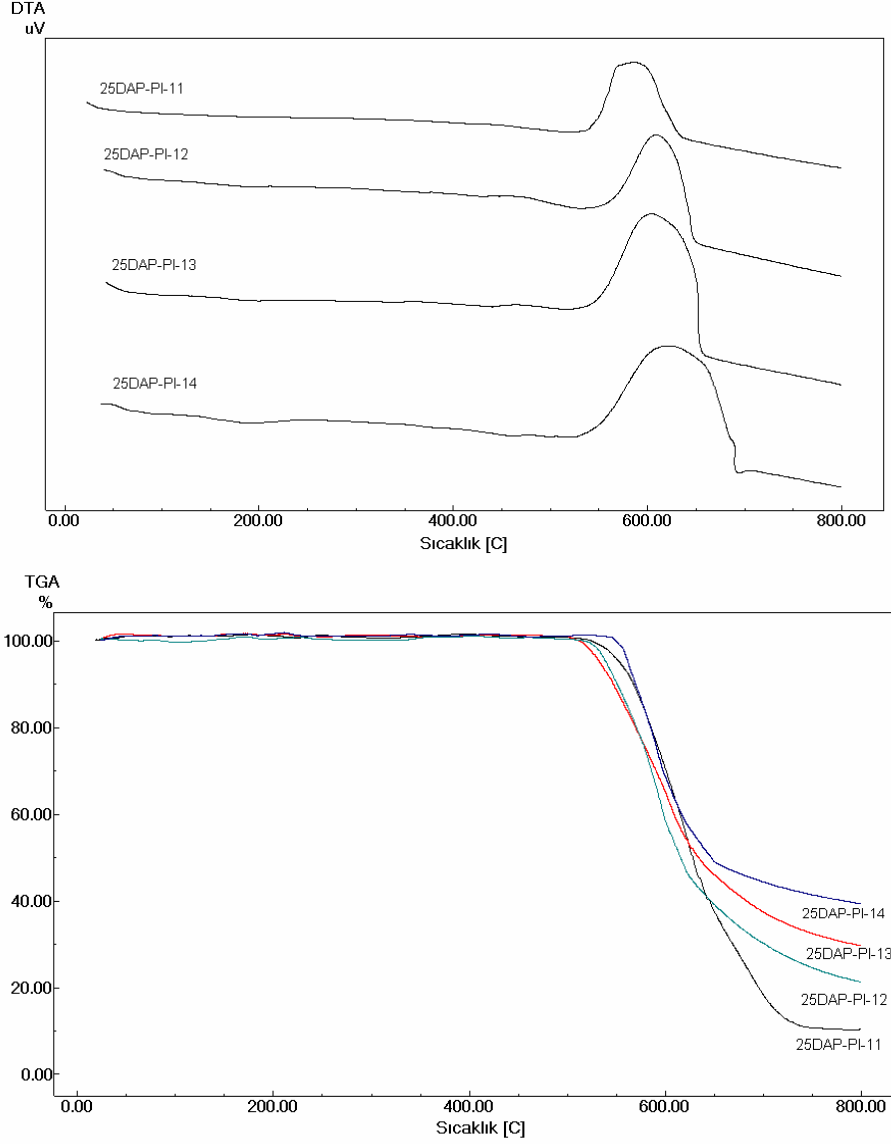
Yapılan termal analiz sonuçlarında poliimidlerin termal kararlılıklarının yüksek oldukları ve termal bozulma sıcaklıklarının dianhidritlerin yapısına bağlı olarak PMDA>BPDA>BTDA>ODPA sıralamasını takip ettiği görülmektedir. Polimerler 400-500°C arasında oksidasyon ile bozulmaktadır. Bozulma başlangıç sıcaklıkları (IDT) 395°C' nin üstündedir.



Şekil 4.2. 2,6-Diaminopiridinden elde edilen poliimidlere ait GPC kromatogramları



Şekil 4.3. 2,6-Diaminopiridinden elde edilen poliimidlerin termogramları

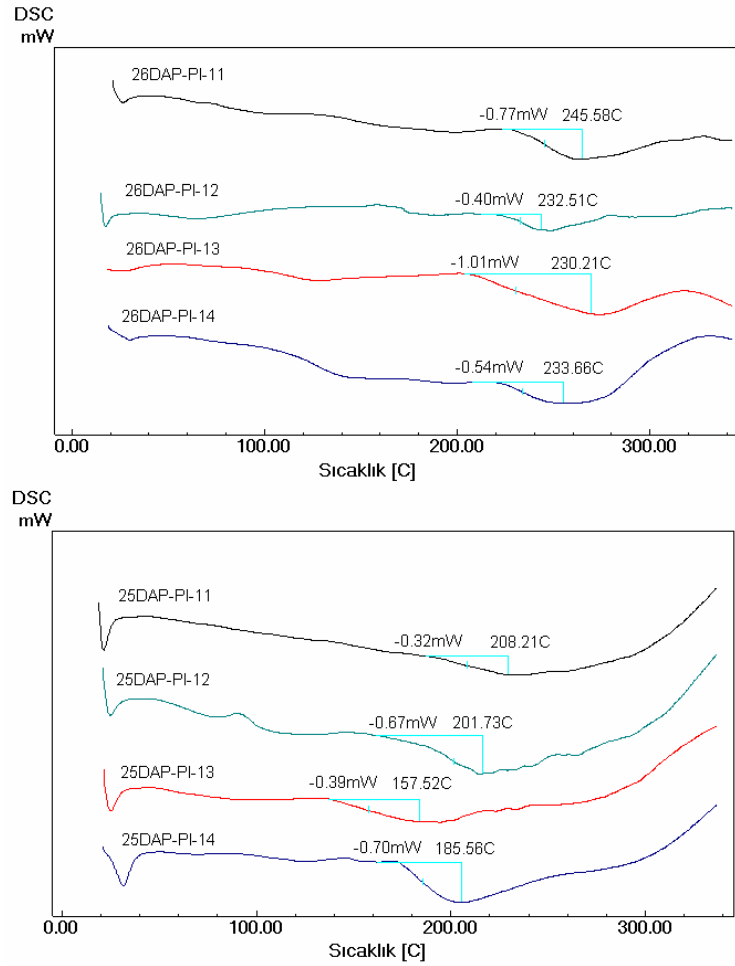


Şekil 4.4. 2,5-Diaminopiridinden elde edilen poliimidlerin termogramları

Ayrıca poliimidlere ait DSC termogramları incelenerek polimerlere ait T_g sıcaklıkları da belirlendi. Burada 2,6-diaminopiridinden elde edilen T_g değerlerini 2,5-diaminopiridinden elde edilen T_g değerleri ile kıyaslayacak olursak daha yüksek olduğunu görmekteyiz. Bunun nedeni ise, GPC analizlerindeki molekül ağırlığı dağılımları göz önüne alındığında 2,6-diaminopiridinde daha yüksek molekül ağırlığına ulaşıldığını görmekteyiz. Sonuç olarak daha yüksek bir T_g değeri ile karşılaşmaktayız.

Tablo 4.2. 2,6-Diaminopiridin ve 2,5-Diaminopiridinden elde edilen poliimidlere ait termal özellikler.

Polimer	TGA % 10	Kalıntı	IDT	DTA TDP	Isı (kJ/g)	DSC T _g geçişi (mW)	T _g (°C)
26DAP-PI-11	552	26	471	600	4.70	-0,77	245
26DAP-PI-12	555	39	450	617	7.91	-0,40	232
26DAP-PI-13	419	46	414	571	1.81	-1,01	230
26DAP-PI-14	550	21	430	602	4.99	-0,54	233
25DAP-PI-11	539	28	426	586	2.70	-0,32	208
25DAP-PI-12	538	17	395	608	3.48	-0,67	201
25DAP-PI-13	573	35	512	603	6.29	-0,39	157
25DAP-PI-14	560	10	497	621	7.27	-0,70	185



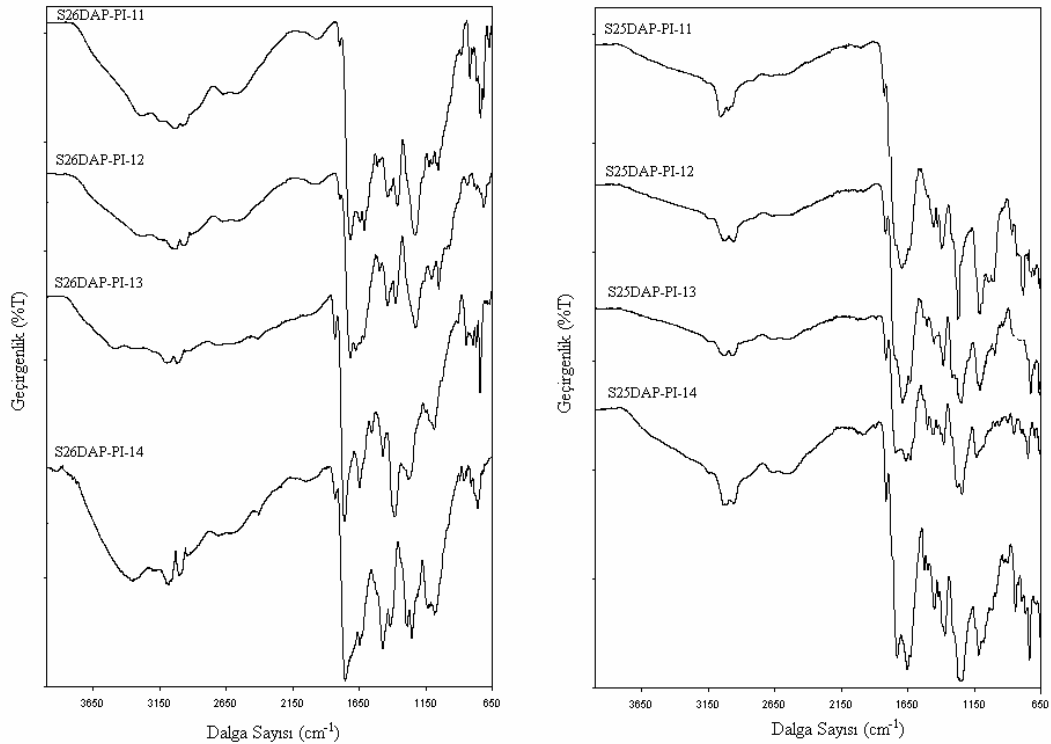
Şekil 4.5. 2,6-Diaminopiridin ve 2,5-Diaminopiridinden elde edilen poliimidlere ait DSC termogramları

Tablo 4.3. 26DAP ve 25DAP monomerlerinden elde edilen poliimidlerin moleköl ağırlıkları ve heterojenlik indeksleri

Poliimid	Diahidrit	$[\eta](\text{dL/g})$	$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	H.I.
26DAP-PI-11	PMDA	1,15	2,22	4,78	2,15
26DAP-PI-12	BTDA	1,32	2,29	6,47	2,82
26DAP-PI-13	ODPA	1,25	1,85	5,42	2,92
26DAP-PI-14	BPDA	1,05	0,96	3,02	3,15
25DAP-PI-11	PMDA	1,21	1,72	5,23	3,03
25DAP-PI-12	BTDA	1,14	1,38	4,72	3,43
25DAP-PI-13	ODPA	1,08	0,83	3,21	3,88
25DAP-PI-14	BPDA	0,98	1,30	2,51	1,92

4.1.2. Diaminopiridin Schiff bazından elde edilen poliimidlerin karakterizasyonları

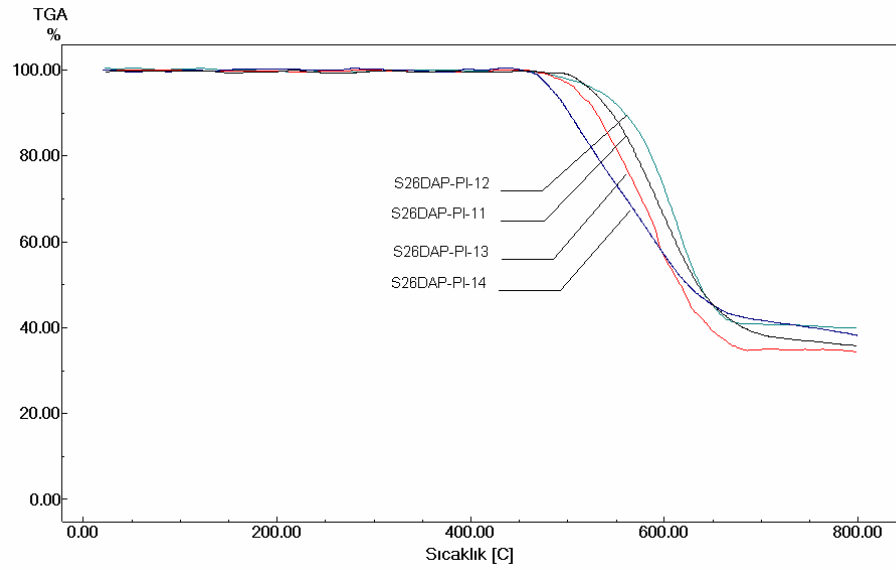
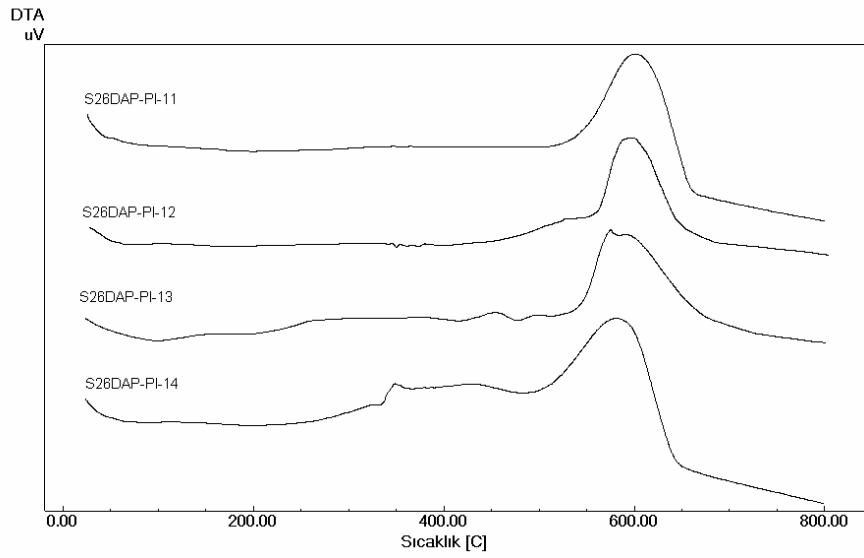
Çalışma kapsamında 2,5-diaminopiridin ve 2,6-diaminopiridinden başlanılarak iki farklı Schiff bazı hazırlanmıştır. Hazırlanan bu Schiff bazlarından ile PMDA, BTDA, ODPA ve BPDA dianhidritleri kullanılarak ana zincir üzerinde CH=N- bağı bulunduran poliimitler hazırlanmıştır. Diaminopiridin Schiff bazlarından elde edilen poliimidlerin analizleri FTIR, DTA, TGA, DSC ve GPC teknikleri ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.6. 2,6-Diaminopiridin ve 2,5-Diaminopiridin Schiff bazlarından elde edilen poliimidlere ait FTIR spektrumları

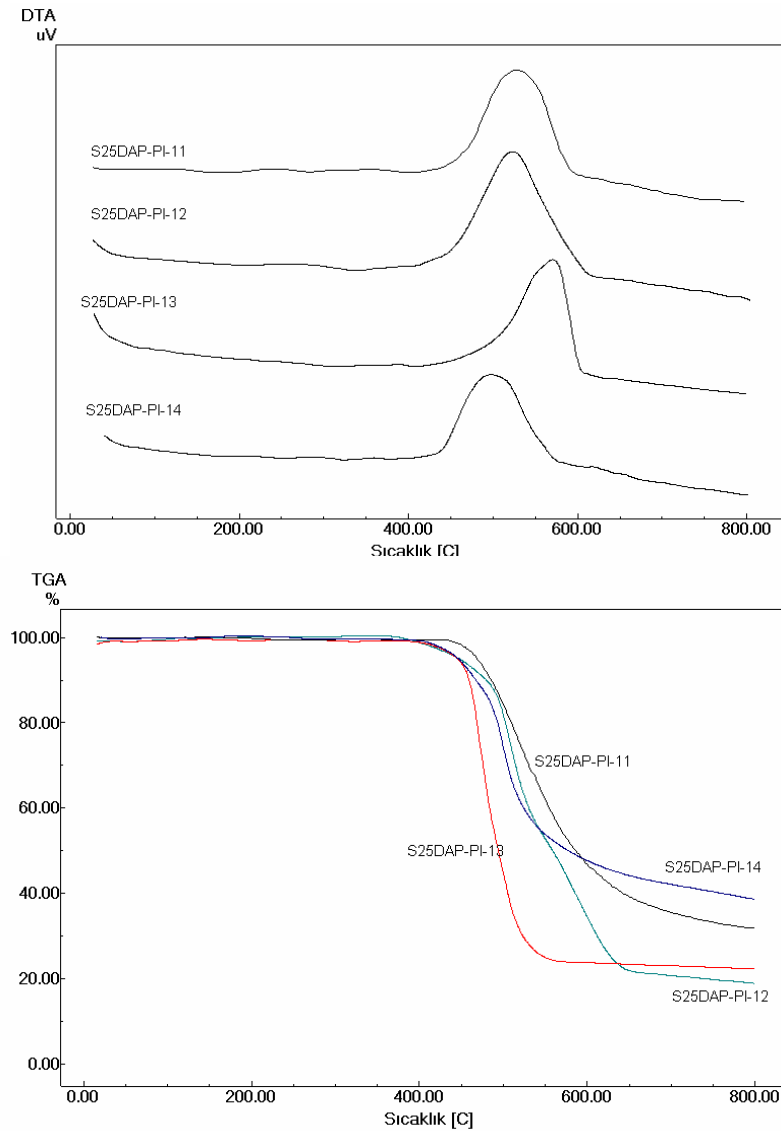
Tablo 4.4. Schiff bazı esaslı poliimidlerin temel fizikokimyasal özellikleri

Polimer	Temel Özellikler			Çözünürlük				
	Verim (%)	d (g/cm ³)	η (dL/g)	NMP	DMF	DMAc	THF	DMSO
S26DAP-PI-11	91	1,38	1,98	+	±	±	-	-
S26DAP-PI-12	93	1,32	1,92	+	+	+	-	±
S26DAP-PI-13	88	1,18	1,02	+	+	+	-	±
S26DAP-PI-14	95	1,42	2,13	+	+	±	-	-
S25DAP-PI-11	92	1,45	2,14	+	±	±	-	-
S25DAP-PI-12	93	1,22	1,25	+	+	+	-	±
S25DAP-PI-13	89	1,12	0,98	+	+	+	±	±
S25DAP-PI-14	95	1,39	1,96	+	±	±	-	±



Şekil 4.7. 2,6-Diaminopiridin Schiff bazından elde edilen poliimidlere ait DTA ve TGA spektrumları

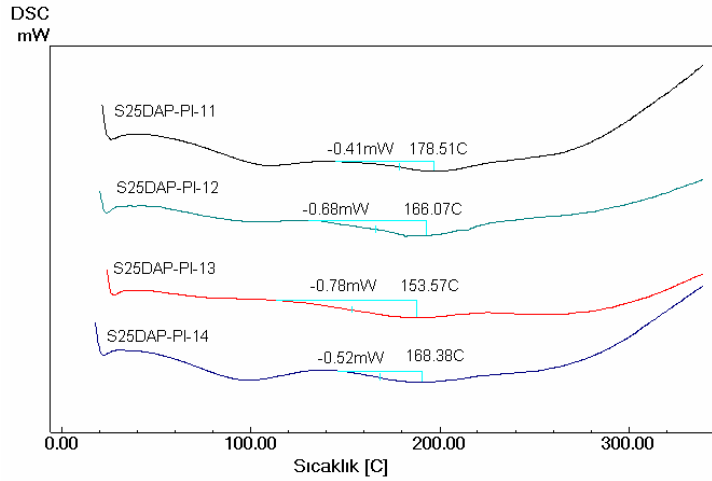
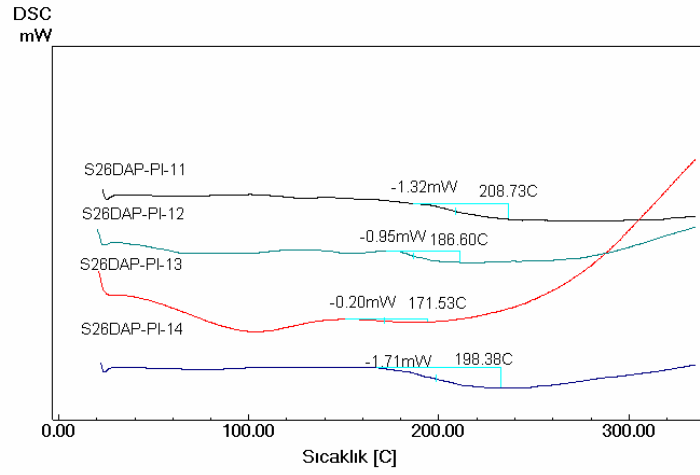
2,6-diaminopiridin ve 2,5-diaminopiridin Schiff bazları ile Schiff bazlarından elde edilen poliimidlerin infrared titreşimleri Şekil 4.7 üzerinde gösterilmiştir. Bu şekilde görüldüğü gibi beklenen pik titreşimleri Şekil 4.6’ de verilen şekildeki infrared değerleri ile örtüşmektedir. Bu Schiff bazı yapısının poliimid üzerinde korunduğunu ve son ürünlerdeki poliimid oluşumunu kanıtlamaktadır. Poliimidler polimerizasyon verimleri açısından incelendiğinde 2,6-diamino türevlerinin verimlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca Schiff bazlarından elde edilen poliimitlerde verim homologları olan diamino bileşiklerinden daha yüksektir. Poliimidlerin viskozite ve yoğunluk değerleri sırası ile 0,98-2,14 dL/g ve 1,12-1,45 gr/cm³ arasında görülmüştür. Ayrıca S25DAP-PI-13’e ait çözünürlük değerlerinin yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.8. 2,5-Diaminopiridine Schiff bazından elde edilen poliimidlere ait DTA ve TGA spektrumları

Tablo 4.5. 2,5-Diaminopiridin ve 2,6-diaminopiridin Schiff bazından elde edilen poliimidlere ait DTA ve TGA spektrumları

Polimer	TGA % 10	Kalıntı	DTA IDT	DTA TDP	Isı (kJ/g)	DSC T _g geçişi (mW)	T _g (°C)
S26DAP-PI-11	545	36	500	601	7.13	-1.32	209
S26DAP-PI-12	559	40	483	597	2.31	-0.95	186
S26DAP-PI-13	530	34	469	575	1.15	-0.20	171
S26DAP-PI-14	500	39	484	580	7.46	-1.71	198
S25DAP-PI-11	486	32	435	526	1.23	-0.41	179
S25DAP-PI-12	478	20	403	523	1.49	-0.68	166
S25DAP-PI-13	458	24	398	570	1.06	-0.73	153
S25DAP-PI-14	465	39	403	597	0.89	-0.52	168



Şekil 4.9. 2,6-Diaminopiridin ve 2,5-diaminopiridin Schiff bazından elde edilen poliimidlere ait DSC termogramları

Schiff bazından elde edilen poliimidlere ait DSC termogramları incelendiğinde polimerlere ait T_g sıcaklıkları S26DAP grubu için 209, 186, 171 ve 198, S25DAP grubu için 179, 166, 153 ve 168 olarak belirlendi. Burada S26DAP'

den elde edilen T_g değerlerini S26DAP' den elde edilen poliimidlerin T_g değerleri ile kıyaslayacak olursak daha yüksek olduğunu görmekteyiz. Ayrıca termal bozulma pikleri 523-601°C' arasında değişmektedir. Schiff bazından elde edilen poliimidlere ait % 10 luk kütle kayıp değerleri ise S26DAP grubu için ~ 500°C iken, S25DAP grubu için ~ 460°C civarındadır.

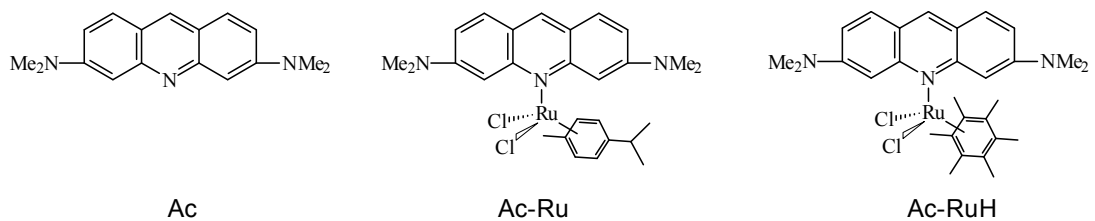
Tablo 4.6. S26DAP ve S25DAP monomerlerinden elde edilen poliimidlerin molekül ağırlıkları ve heterojenlik indeksleri

Poliimid	Dianhidrit	η (dL/g)	$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	H.I.
S26DAP-PI-11	PMDA	1,98	4,28	8,78	2,05
S26DAP-PI-12	BTDA	1,92	1,43	2,71	1,89
S26DAP-PI-13	ODPA	1,02	2,11	4,51	2,13
S26DAP-PI-14	BPDA	2,13	3,25	5,45	1,67
S25DAP-PI-11	PMDA	2,14	3,08	8,82	2,86
S25DAP-PI-12	BTDA	1,25	1,75	3,78	2,15
S25DAP-PI-13	ODPA	0,98	1,53	2,94	1,92
S25DAP-PI-14	BPDA	1,96	2,66	6,58	2,47

2,5-Diaminopiridin ve 2,6-diaminopiridinden elde edilen poliimidleri ve Schiff bazı esaslı poliimidleri termal özellikleri yönünden karşılaştıracak olursak; Schiff bazı taşıyan poliimidlerin daha dayanıksız olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, yapıda bulunan CH=N bağının zayıf olmasından kaynaklanmaktadır. Gruplar kendi içinde değerlendirildiğinde ise 2,6- yapısının 2,5- yapısına göre termal dayanımının yüksek olduğu belirlenmiştir.

4.1.3. Akridin-oranj ve türevlerinden poliimidlerin karakterizasyonu

3,6-Bis(diaminoamino)akridinin bileşiği ile yapılan çalışmalarda aktif olmadığı ve bu nedenle oligomerik poliimidler verdiği görülmektedir [130]. Ancak çalışma kapsamında dimetil amino gruplu monomerler (3,6-Bis(dimetilamino)akridin ve Rutenyum kompleksleri) kullanıldı. Böylece daha aktif monomerler tercih edilerek daha yüksek molekül ağırlığında polimerler elde edildi.

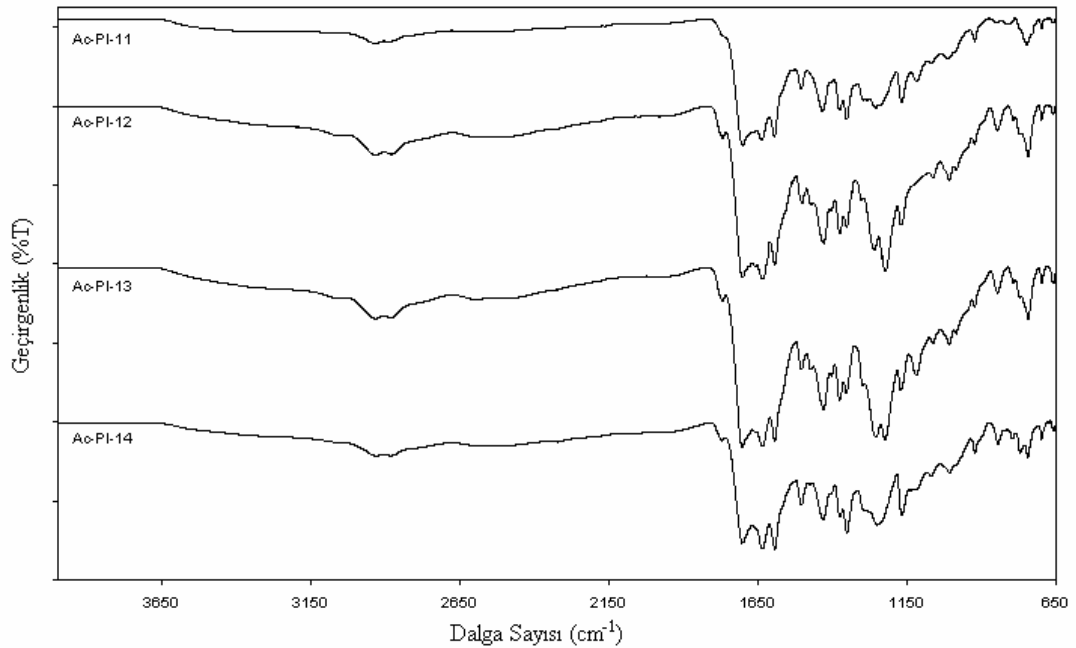


Şekil 4.10 3,6-Bis(dimetilamino)akridin (Ac) ve Rutenyum kompleksleri (Ac-Ru ve Ac-RuH)

Tablo 4.7. 3,6-Bis(dimetilamino)akridin ve türevlerinden elde edilen poliimidlere ait bazı temel fizikokimyasal özellikler.

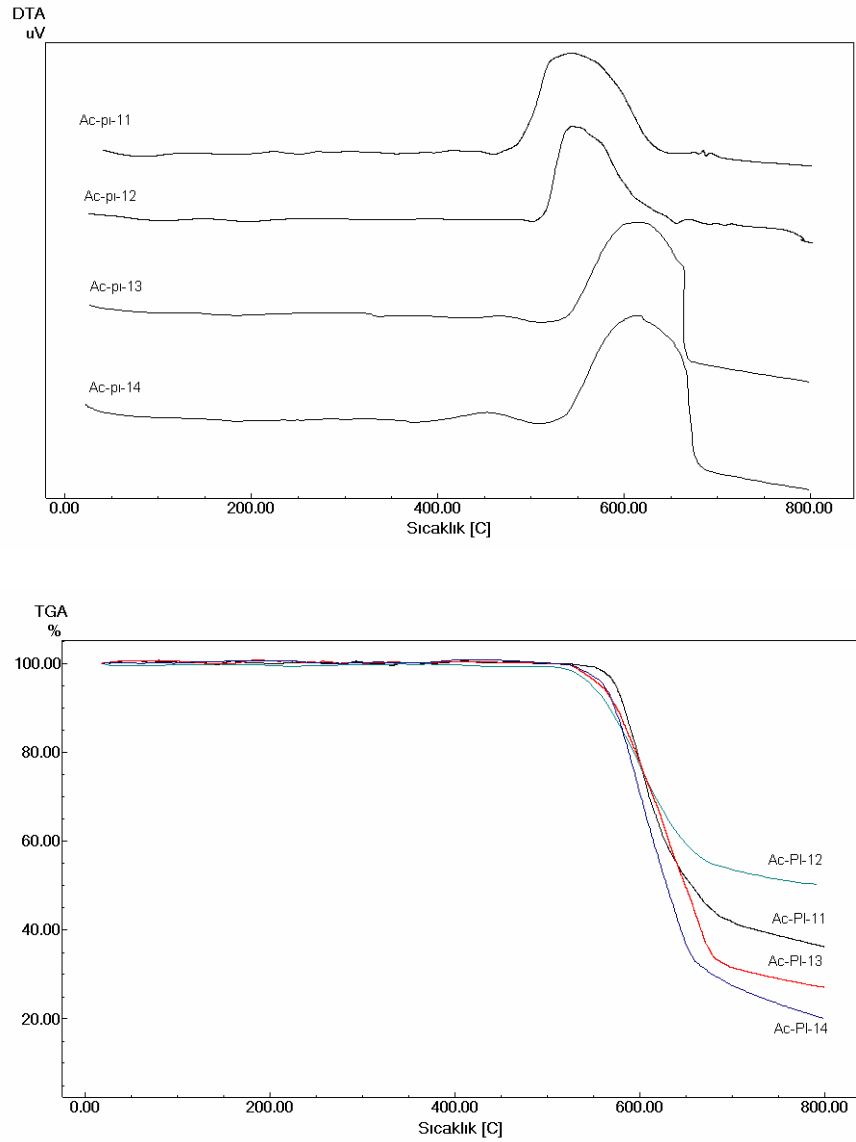
Polimer	Temel Özellikler			Çözünürlük				
	Verim (%)	d (g/cm ³)	η (dL/g)	NMP	DMF	DMAc	THF	DMSO
Ac-PI-11	85	1,32	1,52	+	+	+	-	±
Ac-PI-12	81	1,25	1,31	+	±	+	-	+
Ac-PI-13	88	1,12	1,18	+	+	+	-	+
Ac-PI-14	80	1,151	1,22	+	+	+	-	±
AcRu-PI-11	79	1,43	1,87	+	±	+	-	-
AcRu-PI-12	84	1,58	2,10	+	+	+	±	±
AcRu-PI-13	72	1,30	1,72	+	+	+	-	±
AcRu-PI-14	74	1,32	1,77	+	+	+	-	±
AcRu-PI-15	71	1,22	1,80	+	±	+	-	-
AcRuH-PI-11	79	1,44	1,87	+	±	+	-	±
AcRuH-PI-12	84	1,58	2,11	+	±	+	±	±
AcRuH-PI-13	74	1,32	1,80	+	±	+	-	±
AcRuH-PI-14	71	1,23	1,72	+	±	+	-	-
AcRuH-PI-15	72	1,30	1,77	+	+	+	±	±

3,6-Bis(dimetilamino)akridinin’den elde edilen poliimidlerin karakterizasyonunu:



Şekil 4.11. 3,6-Bis(dimetilamino)akridin’ den elde edilen poliimidlerin FTIR spektrumları

Öncelikle 3,6-Bis(dimetilamino)akridinin monomerinden elde edilen poliimidlerin karakterizasyonunu incelendiğinde Tablo 4.7’ de görüldüğü gibi oldukça yüksek verimlerde (% 80-88) ve çözünürlükte oldukları görülmektedir. Hemen hemen hepsi NMP ve DMAc içerisinde çok iyi çözünmektedir. NMP içerisindeki viskoziteleri 1,18-1,52 dL/g olarak belirlenmiştir. En yüksek viskozite değeri 1,52 dL/g ile piromellitik dianhidritten elde edilen Ac-PI-11 polimerinde elde edilmiştir.



Şekil 4.12. 3,6-Bis(dimetilamino)akridinden elde edilen poliimidlerin DTA ve TGA termogramları

Şekil 4.12 incelendiğinde klasik poliimid piklerini (1770, 1718, 1380 ve 721 cm^{-1}) açıkça görüldü. Ayrıca yapıda bulunan akridin grubunun piridin halkasına ait olan CN ve C-H pikleri de görülmüştür. Yine aromatik karakterli C-H piklerinin de 855 cm^{-1} 'de görmekteyiz. Bütün bu pikler poliimid yapısını ispatlamaktadır.

3,6-Bis(dimetilamino)akridinden elde edilen poliimidlerin termal analiz sonuçları incelendiğinde dianhidrit türüne bağlı olmaksızın termal kararlılıklarının yakın olduğu görülmektedir. Ancak bozulma sıcaklık başlangıç değerleri incelendiğinde Ac-PI-12' nin en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. T_g değerleri DSC ile incelendiğinde Ac-PI-11 den Ac-PI-14 sırası ile 161, 162, 137 ve 150 $^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Bütün bu termal özellikler 3,6-bis(dimetilamino)akridinin diğer türevlerinden elde edilen poliimidler ile beraber Tablo 4.8' de özetlenmiştir.

Tablo 4.8. Akridin türevli poliimidlerin termal özellikleri

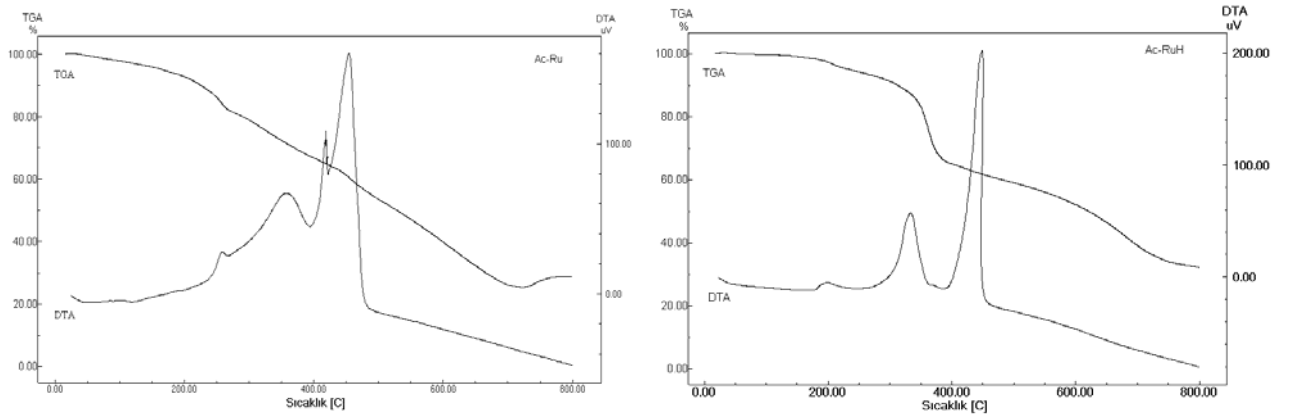
Polimer	TGA % 10	Kalıntı	IDT	DTA TDP	Isı (kJ/g)	DSC T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_g geçişi (mW)
Ac-PI-11	570	36	427	543	3.35	161	-0,80
Ac-PI-12	565	49	415	544	2.10	162	-0,72
Ac-PI-13	570	27	386	603	3.96	137	-0,67
Ac-PI-14	580	20	420	604	4.48	150	-0,70
AcRu-PI-11	635	36	577	530	22,78	278	-3,21
AcRu-PI-12	598	30	524	558	8,33	225	-2,14
AcRu-PI-13	512	15	433	535	3,98	205	-1,35
AcRu-PI-14	503	24	406	498	6,39	220	-2,75
AcRu-PI-15	545	350	419	530	6,62	192	-1,65
AcRuH-PI-11	626	33,4	503	512	19,35	298	-4,50
AcRuH-PI-12	588	23,6	491	505	14,9	232	-3,22
AcRuH-PI-13	532	20,0	452	547	18,86	204	-1,85
AcRuH-PI-14	506	17,3	419	524	14,43	221	-0,98
AcRuH-PI-15	514	18,5	415	528	12,45	228	-1,95

3,6-Bis(dimetilamino)akridinin Ru komplekslerinden elde edilen poliimidlerin karakterizasyonunu:

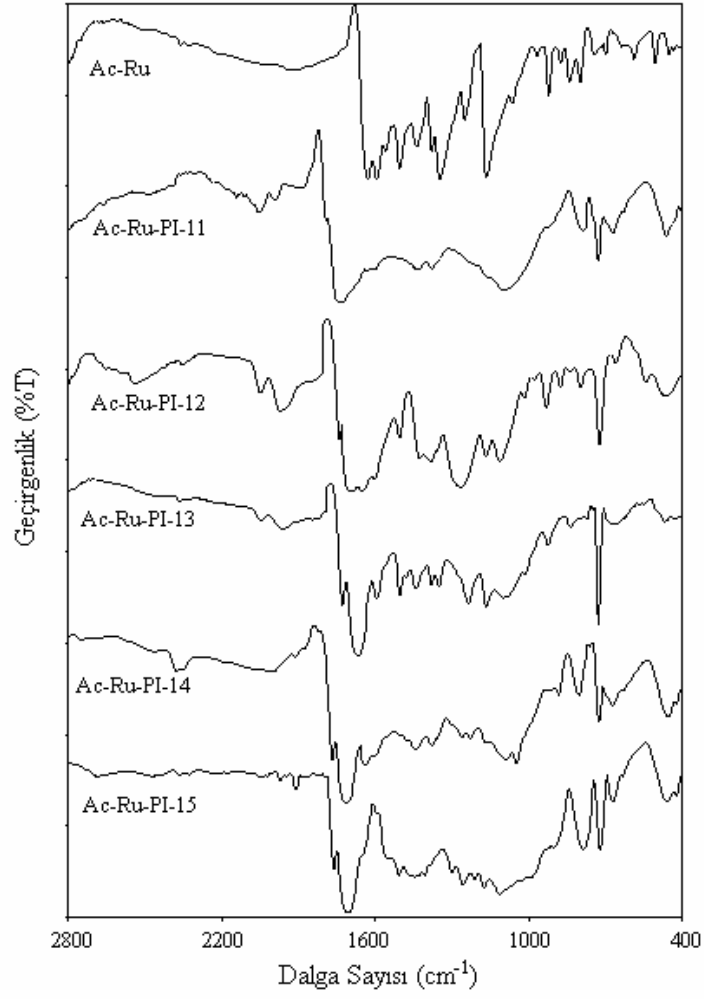
3,6-Bis(dimetilamino)akridinden elde edilen Ru komplekslerine ait FTIR sonuçlar, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16' de bu monomerlerden elde edilen poliimidler ile kıyaslanarak verilmiştir. Ayrıca bu monomerlerin TGA sonuçları Şekil 4.14' de verilmiştir. 3,6-Bis(dimetilamino)akridin Ru komplekslerine ait FTIR ve elementel analiz sonuçları ise Tablo 4.9' da gösterilmiştir.

Tablo 4.9. 3,6-Bis(dimetilamino)akridin Ru komplekslerine ait FTIR ve elementel analiz sonuçları (H: Hesaplanan, B: Bulunan).

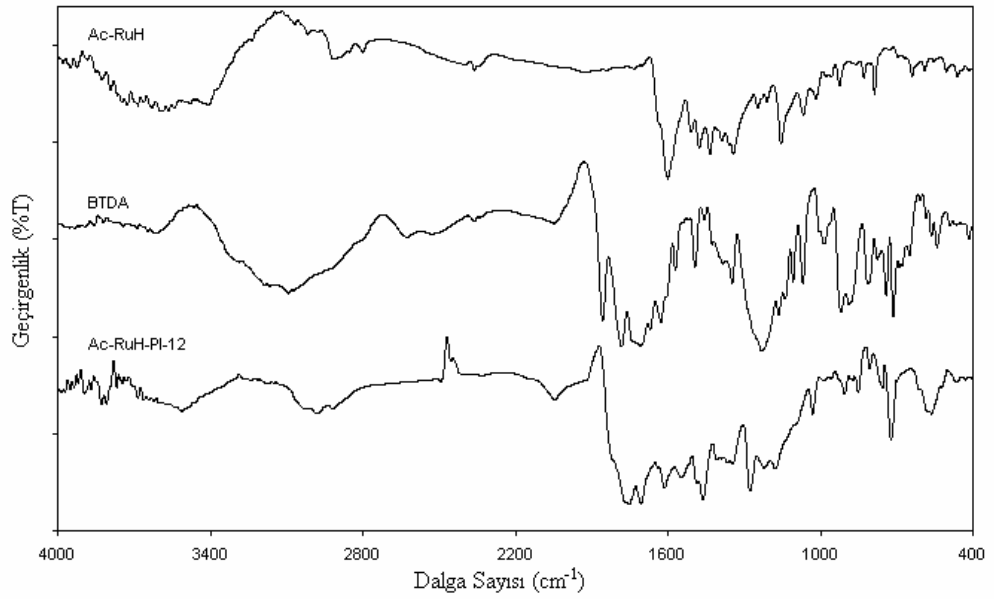
Poliimid	Formül		Elementel Analiz			IR (cm ⁻¹)			
			C	H	N	Asim. C=O gerilme	Sim. C=O gerilme	C-N-C gerilme	C-N
AcRu-PI-11	(C ₃₃ H ₂₃ N ₃ O ₄ Cl ₂ Ru) _n	H	56,82	3,32	6,02	1779	1720	1390	724
		B	57,31	3,37	6,59				
AcRu-PI-12	(C ₄₀ H ₂₇ N ₃ O ₅ Cl ₂ Ru) _n	H	59,93	3,40	5,24	1778	1722	1392	729
		B	60,26	3,87	6,46				
AcRu-PI-13	(C ₅₄ H ₄₁ N ₃ O ₆ Cl ₂ Ru) _n	H	64,86	4,13	4,20	1780	1718	1384	727
		B	65,92	4,66	4,39				
AcRu-PI-14	(C ₃₉ H ₂₇ N ₃ O ₅ Cl ₂ Ru) _n	H	59,32	3,45	5,32	1770	1720	1382	726
		B	60,40	3,05	5,38				
AcRu-PI-15	(C ₄₂ H ₂₇ N ₃ O ₄ F ₆ Cl ₂ Ru) _n	H	54,61	2,95	4,55	1764	1722	1392	727
		B	55,46	2,89	4,65				
AcRuH-PI-11	(C ₃₅ H ₂₇ N ₃ O ₄ Cl ₂ Ru) _n	H	57,94	3,75	5,79	1771	1722	1388	732
		B	57,85	3,81	5,67				
AcRuH-PI-12	(C ₄₂ H ₃₁ N ₃ O ₄ Cl ₂ Ru) _n	H	60,81	3,77	5,06	1770	1716	1390	731
		B	61,02	3,71	5,14				
AcRuH-PI-13	(C ₄₁ H ₃₁ N ₃ O ₄ Cl ₂ Ru) _n	H	60,22	3,82	5,14	1768	1720	1395	727
		B	61,02	3,89	5,07				
AcRuH-PI-14	(C ₄₄ H ₃₁ N ₃ O ₄ F ₆ Cl ₂ Ru) _n	H	60,35	3,57	4,79	1765	1720	1394	725
		B	60,42	3,62	5,86				
AcRuH-PI-15	(C ₅₆ H ₄₅ N ₃ O ₆ Cl ₂ Ru) _n	H	65,43	4,41	4,09	1771	1725	1399	721
		B	66,87	4,45	4,16				



Şekil 4.13. 3,6-Bis(dimetilamino)akridinin Ru komplekslerinin DTA ve TGA termogramları



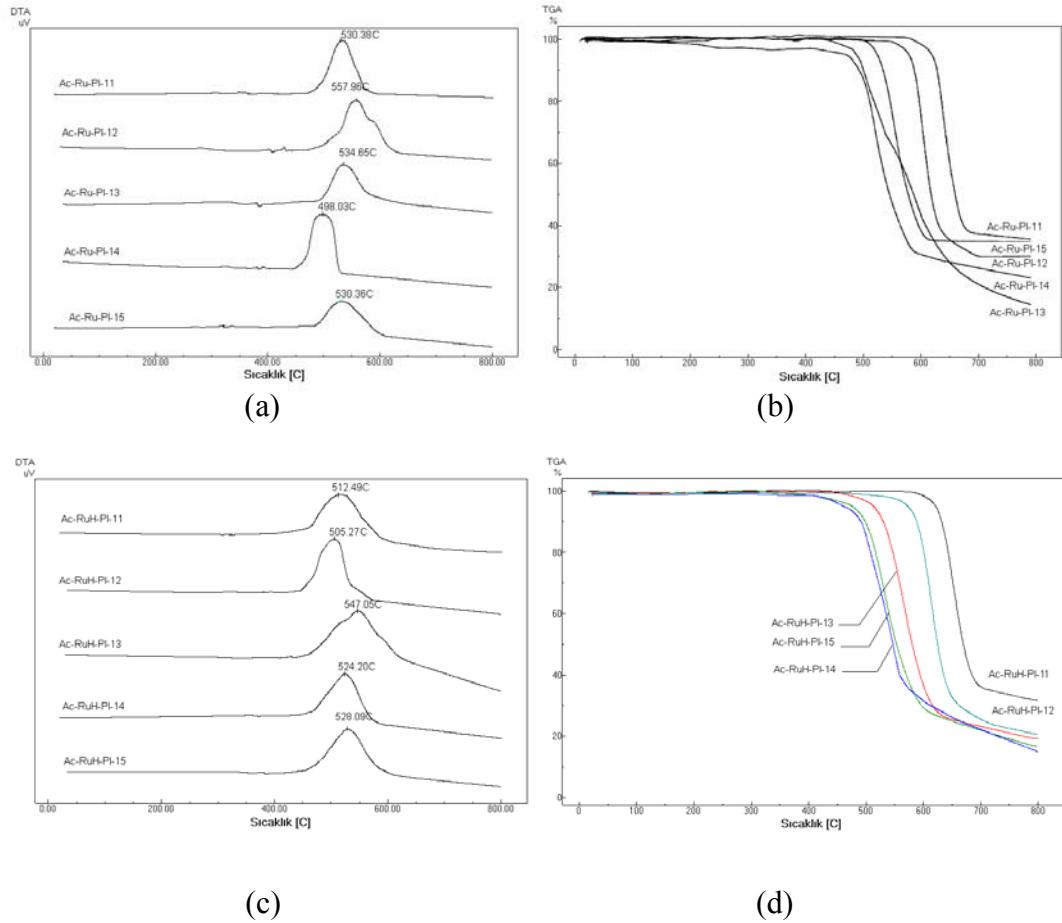
Şekil 4.14. 3,6-Bis(dimetilamino)akridinin(*p*-simen)dikloroRutenyum (II) kompleksi ve bu kompleksten elde edilen poliimidlerin FTIR spektrumları.



Şekil 4.15. 3,6-Bis(dimetilamino)akridinin(hekzametilbenzen)dikloroRutenyum (II) kompleksi, BTDA ve Ac-RuH-PI-12' ye ait FTIR spektrumları

Tablo 4.10. Akridin türevli monomerlerinden elde edilen poliimidlerin molekül ağırlıkları ve heterojenlik indeksleri

Poliimid	Diahidrit	η (dL/g)	$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	H.I.
Ac-PI-11	PMDA	1,52	2,52	5,43	2,15
Ac-PI-12	BTDA	1,31	2,46	4,97	2,02
Ac-PI-13	ODPA	1,18	1,65	3,78	2,28
Ac-PI-14	BPDA	1,22	1,83	3,62	1,97
AcRu-PI-11	PMDA	1,87	3,44	7,53	2,19
AcRu-PI-12	BTDA	2,11	3,86	7,92	2,05
AcRu-PI-13	BPPDA	1,72	1,22	2,32	1,90
AcRu-PI-14	ODPA	1,77	1,43	4,13	2,89
AcRu-PI-15	6FDA	1,80	1,97	5,37	2,72
AcRuH-PI-11	PMDA	1,87	3,82	9,36	2,45
AcRuH-PI-12	BTDA	2,11	4,56	8,48	1,86
AcRuH-PI-13	ODPA	1,80	3,89	7,62	1,96
AcRuH-PI-14	6FDA	1,72	3,01	9,19	3,05
AcRuH-PI-15	BPPDA	1,77	3,45	9,97	2,89



Şekil 4.16. 3,6-Bis(dimetilamino)akridinin(*p*-simen)dikloro Rutenyum (II) kompleksinden elde edilen poliimidlerin DTA ve TGA termogramları (a-b) ile 3,6-Bis(dimetilamino)akridinin(hekzametilbenzen) dikloro Rutenyum (II) kompleksinden elde edilen poliimidlerin DTA ve TGA termogramları (c-d)

4.1.3. Pydim ve türevlerinden poliimidlerin karakterizasyonu

4.1.3.1. 2,6-bis[1-(*p*-dimetilaminofenilimino)etil] piridin' den sentezlenen poliimidlerin karakterizasyonu

2,6-bis[1-(*p*-dimetilaminofenilimino)etil] piridin' den sentezlenen poliimidlerin karakterizasyonu genel olarak; FTIR, elementel analiz ve GPC yöntemleri ile yapıldı. Bu analizlere ek olarak yoğunluk ve viskozite gibi bazı önemli özellikleri de belirlendi. Bu önemli özellikler Tablo 4.11' de belirtilmiştir.

Tablo 4.11. Pydim türevli poliimidlerin genel özellikleri

Polimer	Py-PI-11	Py-PI-12	Py-PI-13	Py-PI-14
Verim (%)	89	74	82	78
d (g/cm ³)	1,15	1,23	1,25	1,37
η (dL/g)	1.28	1.30	1.39	1.45
Çözünürlük				
NMP	+	+	+	+
DMF	±	±	±	+
DMAc	±	±	±	±
THF	-	-	-	-
Hekzan	-	-	-	-
DMSO	+	±	±	+

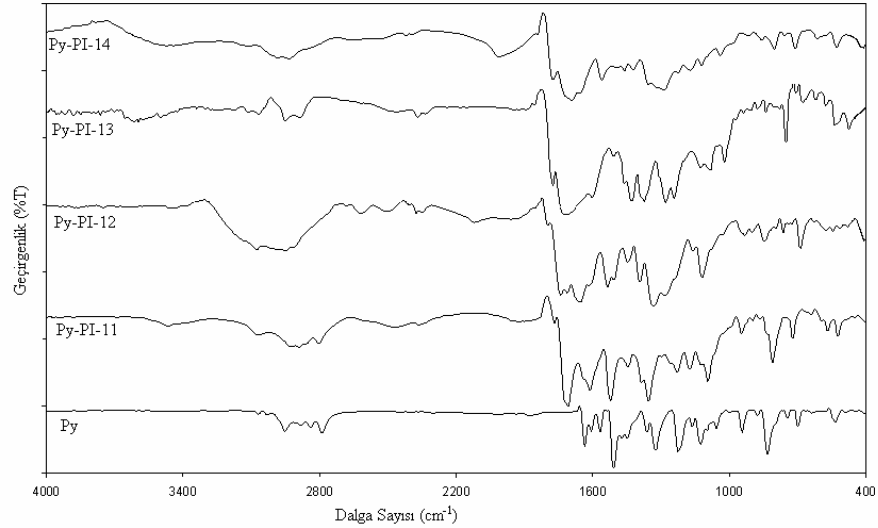
Tablo 4.11 incelendiğinde genel organik çözücülerde çözünmediği ancak NMP, DMSO gibi dipolar çözücülerde çözünür olduğunu görmekteyiz. Ayrıca elde edilen poliimidlerden yapılan filmlerin genellikle şeffaf ancak zamanla cam yüzeyinde iyi tutunmayarak kırılğan olduğu görülmektedir.

Tablo 4.12. Py-PI-11 – Py-PI-14' polimerlerinin molekül ağırlıkları

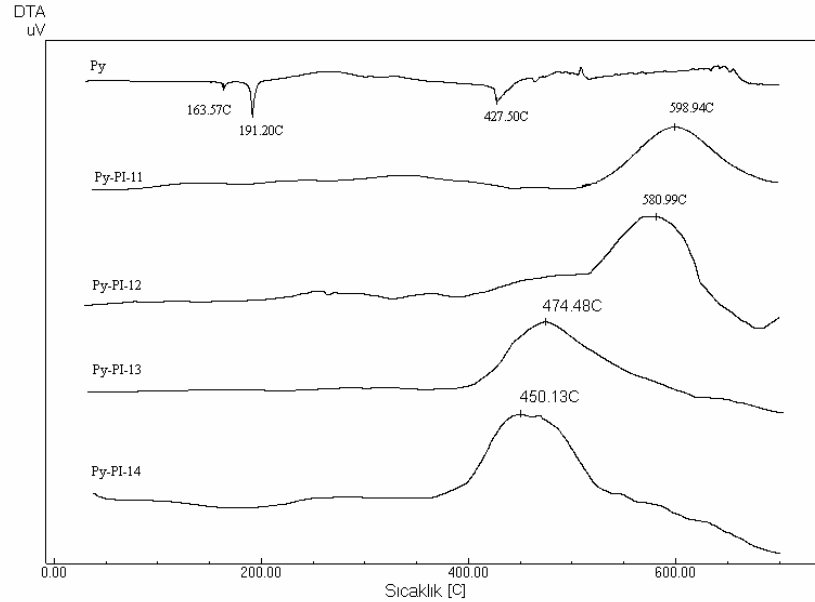
Diamin	Poliimid	η (dL/g)	M _n x 10 ⁻⁴	M _w x 10 ⁻⁴	H.I.
PMDA	Py-PI-11	1.28	3.29	4.82	1.46
BTDA	Py-PI-12	1.30	9.24	12.20	1.32
ODPA	Py-PI-13	1.39	15.03	23.87	1.58
BPDA	Py-PI-14	1.45	50.13	91.73	1.83

10 mg/mL' lik çözeltilerde GPC sonucunda alınan ölçümlerde polimerlerin çok yüksek molekül ağırlığı değerlerine sahip olmadığı görülmektedir. Ancak yine aynı ölçümlerde polimerlere ait heterojenlik indeksi değerlerinin çok genel kondenzasyon polimerlerine oranla çok düşük olduğu görülmektedir.

FTIR spektrumları incelendiğinde alifatik C-H gerilme titreşimi 2850-2890 cm^{-1} arasında , simetrik imid v (C=O) 1720-1730 cm^{-1} , asimetrik imid v (C=O) 1765-1790 cm^{-1} arasında açıkça belli olmaktadır. Polimerik yapının bir diğer belirtisi 1070 cm^{-1} yakınlarındaki imid halka deformasyonu ve 730-760 cm^{-1} ' deki C-N bending gerilme titreşimleridir. 1360 cm^{-1} de N-C-N imid halka titreşimi de oldukça belirgin olarak görülmektedir. Pydim gruplarına ait gerilme titreşimi de 1440-1660 cm^{-1} ' de C=N titreşimi olarak görülmektedir.



Şekil 4.17. 2,6-bis[1- (*p* -dimetilaminofenilimino) etil] piridin' den sentezlenen poliimidlerin FTIR spektrumu

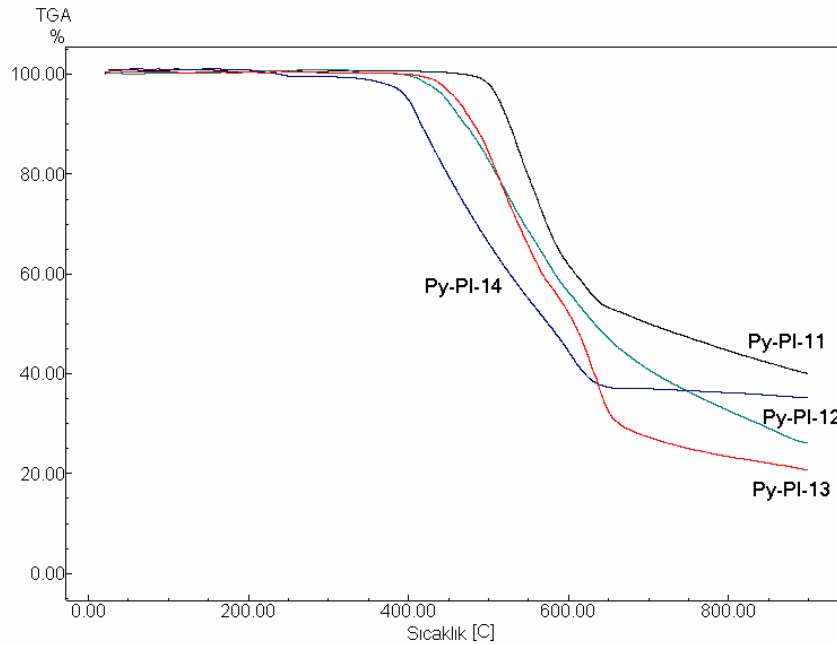


Şekil 4.18. 2,6-bis[1-(*p*-dimetilaminofenilimino)etil]piridin' den sentezlenen poliimidlerin DTA termogramı

2,6-bis[1-(*p*-dimetilaminofenilimino)etil]piridin' den sentezlenen poliimidlerin termal özellikleri DTA, TGA ve DSC ile belirlenmiş ve Tablo 4.13' de özetlenmiştir. Tablo 4.13 incelendiğinde polimerlere ait termal bozunma sıcaklığı polimerik yapıda bulunan dianhidrite bağlı olarak 450-599°C arasında değişmektedir.

Tablo 4.13. 2,6-bis[1-(*p*-dimetilaminofenilimino)etil]piridin' den sentezlenen poliimidlerin termal özellikleri

Polimer	Py-PI-11	Py-PI-12	Py-PI-13	Py-PI-14
TGA				
Bozulma Başlangıcı	477	411	386	418
Bozulma Bitişi	644	652	630	623
% 10	524	481	415	470
Kalıntı (800°C' de)	39	21	35	26
IDT	475	425	367	399
DTA				
TDP	599	474	450	581
Bozulma Başlangıcı	504	406	393	513
Bozulma Bitişi	692	570	532	644
Isı (kJ/g)	1,17	3,30	2,78	6,33
DSC				
Başlangıç	367	275	263	277
Bitiş	432	290	227	262
Tg geçişi (mW)	-5.42	-6.34	-2.50	-3.50
T _g (°C)	391	288	245	261



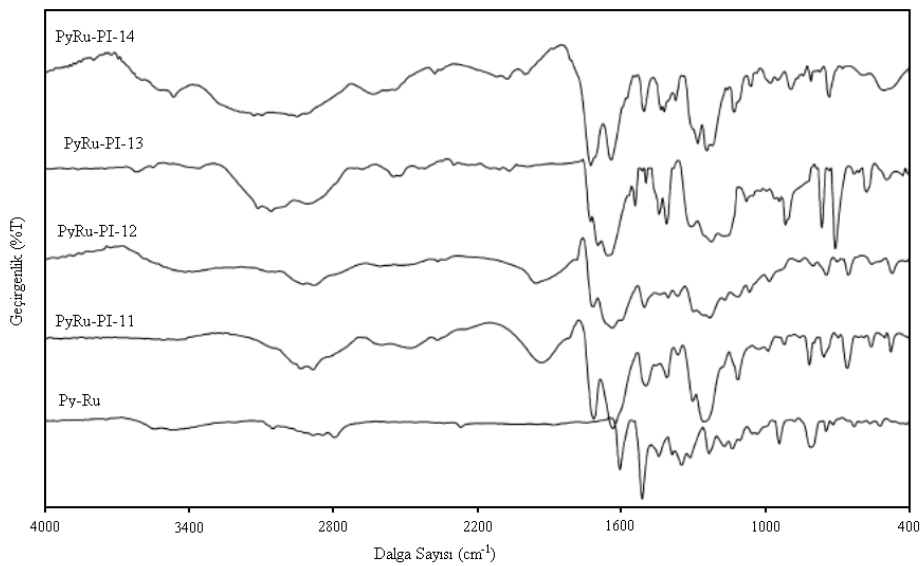
Şekil 4. 19. 2,6-bis[1-(*p*-dimetilaminofenilimino)etil]piridin'den sentezlenen poliimidlerin TGA termogramı

4.1.3.2. 2,6-bis[1-(*p*-dimetilaminofenilimino)etil] piridinin Rutenyum (II) kompleksinden elde edilen poliimidlerin karakterizasyonu

Pydim ligantında olduğu gibi bazı katalizör uygulamalarında kullanmak üzere 2,6-bis[1-(*p*-dimetilaminofenilimino)etil]piridin Ru(II) kompleksi poliimid sentezi için kullanıldı. Sentezler sonucunda elde edilen polimerizasyon verimlerinin 2,6-bis[1-(*p*-dimetilaminofenilimino)etil]piridin'den elde edilen sentezlere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun bir nedeni, burada rol oynayan monomerin bir oto katalizör olarak davranmış olabileceğidir. Ayrıca elde edilen poliimidlerin viskoziteleri 1,31-1,44 dL/g olarak bulunurken, yoğunlukları 1,28-1,40 g/cm³ olarak bulunmuştur. Polimerlerin çözünürlük değerlerinin 2,6-bis[1-(*p*-dimetilaminofenilimino)etil]piridin'den elde edilen poliimidlere benzer olarak yüksek olduğu ve özellikle NMP içerisinde çok iyi çözüldükleri görülmektedir. Ayrıca DMAc içerisinde de iyi çözünme gösterdikleri belirlenmiştir.

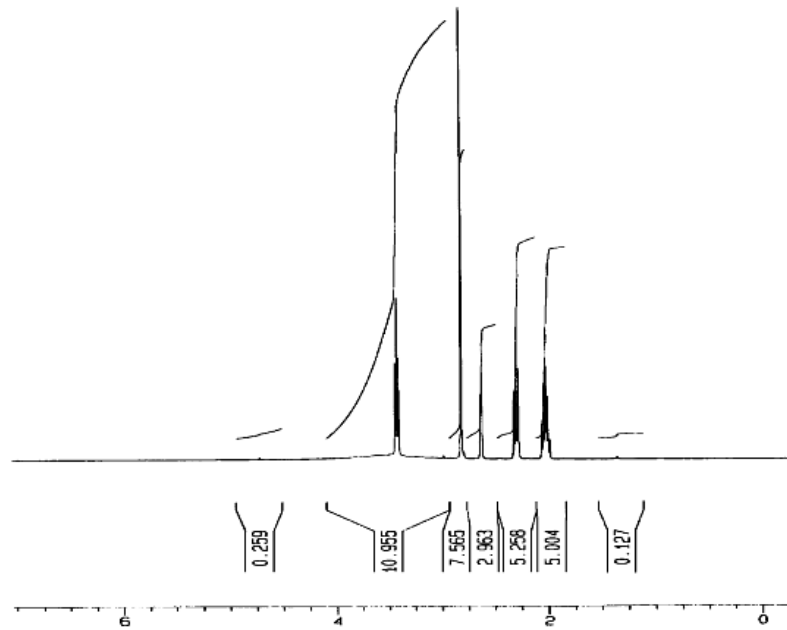
Tablo 4.14. 2,6-bis[1-(*p*-dimetilaminofenilimino)etil]piridin Ru(II) kompleksinden elde edilen poliimidlere ait temel özellikler.

Polimer	Temel Özellikler			Çözünürlük				
	Verim (%)	d (g/cm ³)	η (dL/g)	NMP	DMF	DMAc	THF	DMSO
Py-Ru -PI-11	81	1,30	1,35	+	±	±	-	±
Py-Ru -PI-12	73	1,44	1,55	+	+	+	-	+
Py-Ru -PI-13	71	1,28	1,31	+	±	+	-	±
Py-Ru -PI-14	79	1,40	1,49	+	±	±	-	±



Şekil 4.20. 2,6-bis[1-(*p*-dimetilaminofenilimino)etil]piridin Ru (II) kompleksi ve ondan elde edilen poliimidlere ait FTIR spekturumları.

Poliimidlerin FTIR spektrumlarını incelediğimizde poliimidlerin imid halkasına ait karakteristik absorpsiyon bantlarının sırası ile 1765, 1718, 1377, 1110 ve 721 cm^{-1} civarında olduğu görülmektedir. Ayrıca bu spektrumların hepsinde pydim yapısından kaynaklanan $\text{CH}=\text{N}$ bandı ise 1440 cm^{-1} ’ de ikiye yarılmış olarak görülmektedir. Ayrıca pydim yapısında bulunan alifatik karakterli metil C-H gerilme titreşimleri ise 2850-2890 cm^{-1} ’ de açıkça görülmektedir. Bu da yapının uygunluğunu göstermektedir. Sentezlenen poliimidlerden özellikle dimetilamino gruplarının imizasyonunu açıklamak amacı ile NMR spektrumları alındı. Şekil 4.21’ de görüldüğü gibi dimetil amino gruplarındaki metil protonu gerilme titreşimi 2,50 ppm de bulunmamaktadır. Bu ise polimerizasyon esnasında dimetil amino gruplarının rol oynadığını ve bu grupların imidizasyon esnasında elimine olduğunu gösterir.



Şekil 4.21. 2,6-*bis*[1-(*p*-dimetilaminofenilimino)etil]piridin Ru(II) kompleksi ve BPDA’ dan elde edilen poliimide ait NMR spektrumu.

Poliimidlerin GPC kromatogramlarına ait sonuçlar Tablo 4.15’ de gösterilmiştir ve poliimidlerin viskozitelerine göre yorumlanmıştır. Poliimidlere ait molekül ağırlığı değerleri 50100 ile 189800 arası ve heterojenlik indeksi değerleri (M_w/M_n) yaklaşık 2,1 olarak belirlenmiştir. Bu değer 2,6-*bis*[1-(*p*-

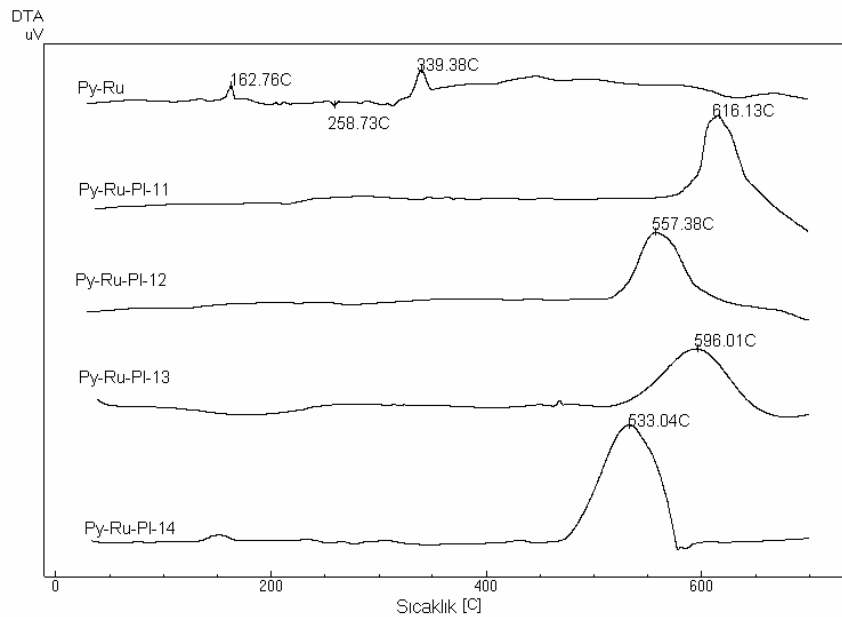
dimetilaminofenilimino)etil]piridin' den elde edilen poliiimidlerin heterojenlik indeksi değerlerinden büyüktür.

Tablo 4.15. Py-Ru monomerinden elde edilen poliiimidlerin molekül ağırlıkları ve heterojenlik indeksleri

Diamin	Polyimid	η (dL/g)	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	H.I.
PMDA	Py-Ru-PI-11	1,35	9,25	18,98	2,05
BPDA	Py-Ru-PI-12	1,55	5,01	18,30	3,66
ODPA	Py-Ru-PI-13	1,49	6,80	14,74	2,16
BTDA	Py-Ru-PI-14	1,31	9,01	17,31	1,92

Her bir polimerin DTA, TGA ve DSC çalışmaları ile termal özellikleri belirlendi. Bu çalışmalarda poliiimidlerin N₂ atmosfer altında % 10' luk kütle kaybı değerleri 482-548 °C arası bulunmuştur. Bu sonuçlar elde edilen poliiimidlerin klasik poliiimidler kadar yüksek termal dayanıma sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.23' de verilen tipik TGA termogramlarında ise poliiimidlerin yaklaşık 420°C' ye kadar hiçbir termal bozulmasının olmadığı görülmektedir. Ayrıca poliiimidlerin 900°C ' de % 40'lık kalıntı bıraktığı görülmektedir. DTA analizlerinde polimerlere ait termal bozulma pikleri 533-616°C' de belirlendi ve en kararlı poliiimid olarak PMDA ile elde edilen polimer olduğu belirlendi.

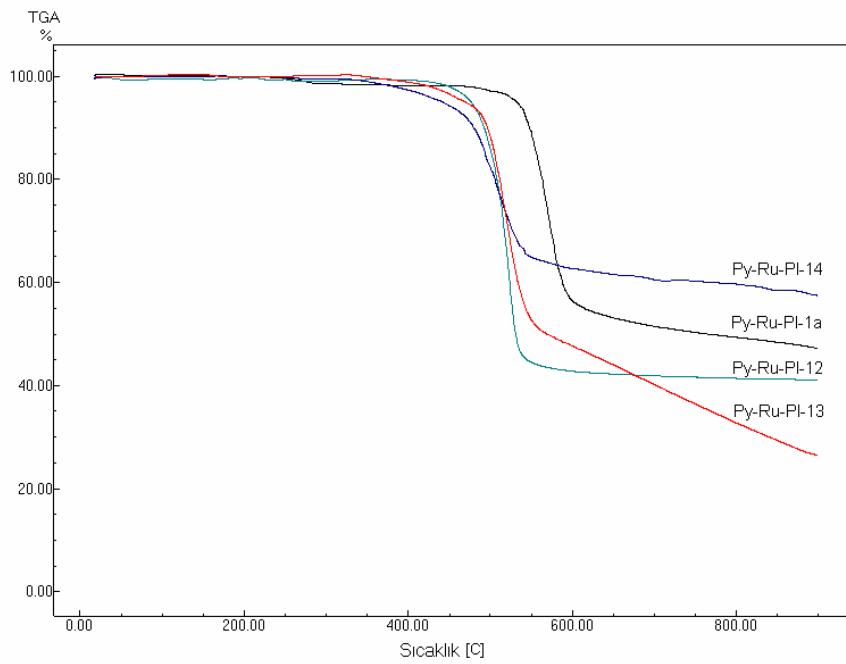
Poliimidlerin ayrıca DSC termogramları 10°C/dak ısıtma hızı ile alındı ve T_g değerleri belirlendi. Sonuç olarak poliiimidlerin T_g değerleri 245-308 arasında ve oldukça yüksek olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.22. 2,6-bis[1-(p-dimetilaminofenilimino)etil]piridin Ru(II) kompleksinden sentezlenen poliiimidlerin DTA Termogramları

Tablo 4.16. Py-Ru monomerinden elde edilen poliimidlerin termal özellikleri

Polimer	Py-Ru-PI-11	Py-Ru-PI-12	Py-Ru-PI-13	Py-Ru-PI-14
TGA				
% 10	548	494	482	500
Kalıntı (900°C)	47	41	58	27
IDT	493	438	372	409
DTA				
TDP	616	557	533	596
Isı (kJ/g)	2,55	3,19	1,91	1,95
DSC				
Tg geçişi (mW)	-1,17	-1,16	-2,50	-3,50
Tg (°C)	308	261	245	279



Şekil 4.23. 2,6-bis[1-(*p*-dimetilaminofenilimino)etil]piridin Ru(II) kompleksinden elde edilen poliimidlerin TGA termogramları

4.2. Bipiridin Grubu Poliimidlerin Sentezi

4.2.1. 5,5'-Diamino-2,2'-Bipiridin (BP)'den poliimidlerin elde edilmesi

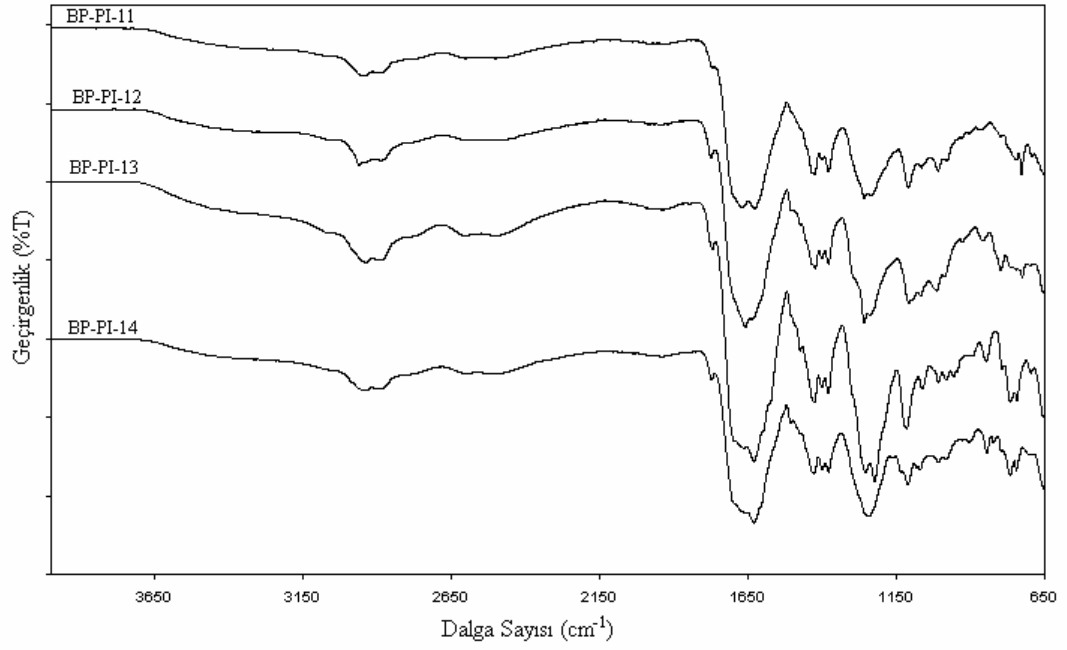
5,5'-Diamino-2,2'-Bipiridin' den sentezlenen poliimidler öncelikle FTIR ve NMR ile karakterize edildi. FTIR spektrumlarında en belirgin pikler olarak 1780 (C=O), 1723 (C=O), 1369 (C-N-C) ve 723 cm⁻¹ (imid halkası) pikleridir. Bu pikler poliimid oluşumunu göstermektedir. 5,5'-Diamino-2,2'-Bipiridin ve BPDA' ¹H-NMR (CHCl₃, ppm) : δ 7,78(s, 2H, Ar-H), 8,18 (d, 4H, Ar-H ve Py-H), 8,31 (d, 2H, Ar-H), 8,58 (d, 2H, Py-H), 8,82 (s, 2H, Py-H) olarak bulunmuştur. 5,5'-Diamino-2,2'-Bipiridin' den elde edilen poliimidlere ait elementel analiz sonuçları Tablo 4.17' de verilmiştir. Bu sonuçlar teorik değerlere oldukça yakın olarak bulunmuştur.

Tablo 4.17. BP' den elde edilen poliimidlerin elementel analizleri ve önemli imid pik değerleri (H: Hesaplanan, B: Bulunan)

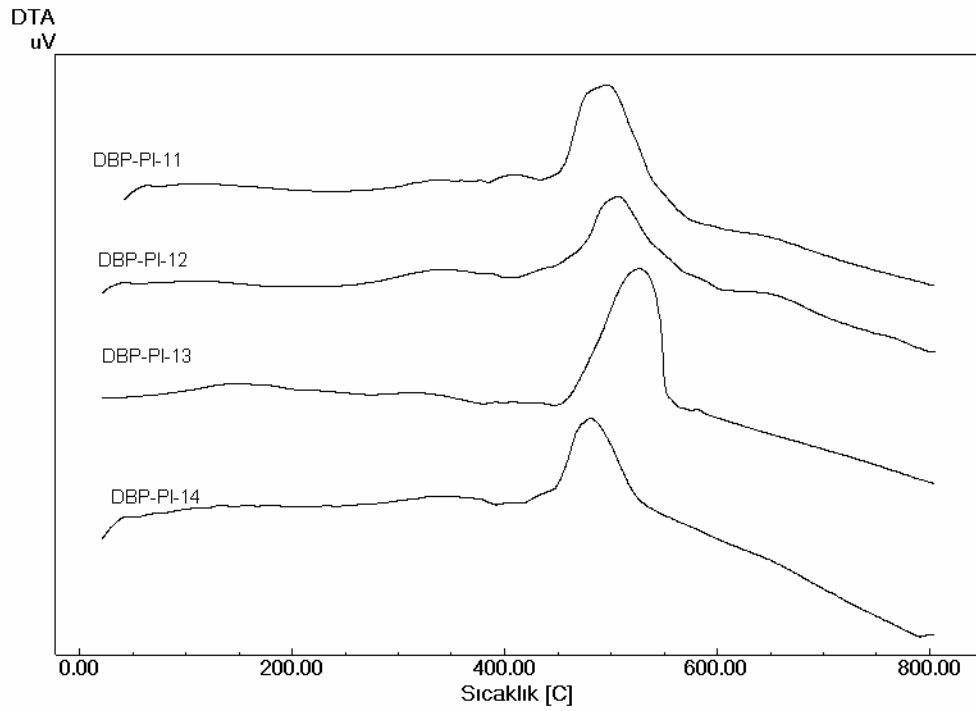
Poliimid	Formül		Elementel Analiz			IR (cm ⁻¹)			
			C	H	N	Asim. C=O gerilme	Sim. C=O gerilme	C-N-C gerilme	C-N deform.
BP-PI-11	(C ₂₀ H ₈ N ₄ O ₄) _n (368) _n	H	65,2	2,17	15,21	1770	1718	1385	727
		B	65,8	2,63	15,48				
BP-PI-12	(C ₂₇ H ₁₂ N ₄ O ₅) _n (472) _n	H	68,6	2,54	11,86	1771	1728	1388	723
		B	68,1	5,71	12,01				
BP-PI-13	(C ₂₆ H ₁₂ N ₄ O ₅) _n (458,3) _n	H	67,8	5,16	12,17	1775	1724	1391	721
		B	67,7	5,50	12,44				
BP-PI-14	(C ₂₆ H ₁₂ N ₄ O ₄) _n (462,5) _n	H	70,3	2,70	12,61	1780	1720	1381	720
		B	70,9	2,44	12,58				

Tablo 4.18. BP' den elde edilen poliimidlere ait temel ve termal özellikler.

Polimer	Genel özellikler							
	Temel Özellikler			Çözünürlük				
	Verim (%)	d (g/cm ³)	η (dL/g)	NMP	DMF	DMAc	THF	DMSO
BP-PI-11	73	1,27	1,58	+	+	+	±	+
BP-PI-12	69	1,15	1,27	+	+	+	+	+
BP-PI-13	65	1,07	1,14	+	+	+	±	+
BP-PI-14	67	1,22	1,42	+	±	+	±	+
Termal Özellikler								
Polimer	TGA	Kalıntı	IDT	DTA	Isı (kJ/g)	DSC	T _g (°C)	
	% 10			TDP		T _g geçişi (mW)		
BP-PI-11	458	38	430	500	0.63	-1,23	258	
BP-PI-12	442	32	406	507	0.54	-1,45	241	
BP-PI-13	475	22	450	526	1.01	-0,78	245	
BP-PI-14	460	30	418	485	0.40	-0,94	227	



Şekil 4.24. 5,5'-Diamino-2,2'-bipiridin' den sentezlenen poliimidlere ait FTIR spekturumları.

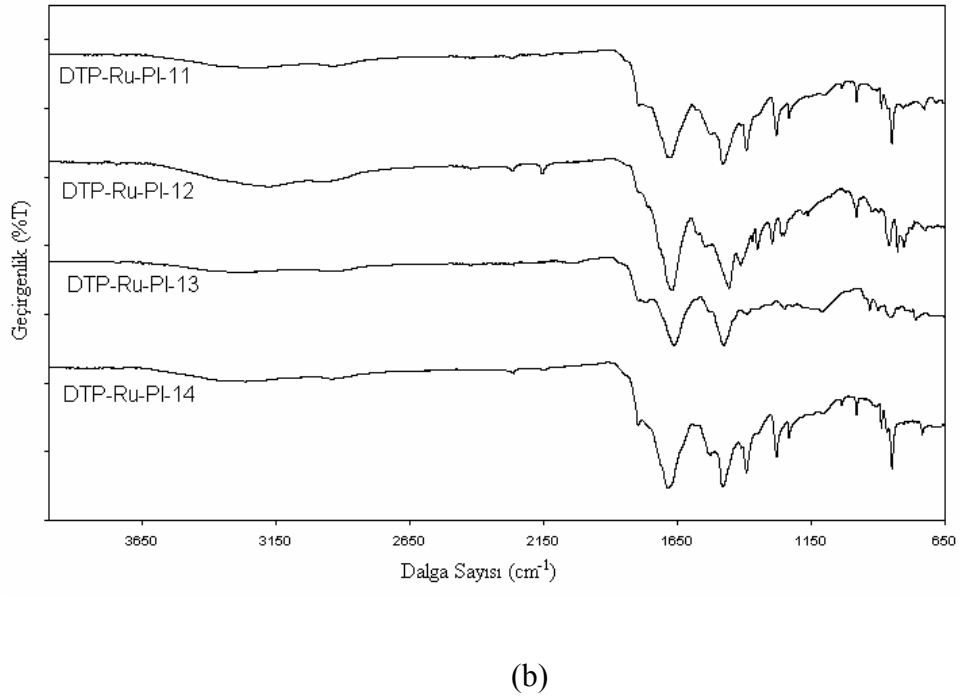
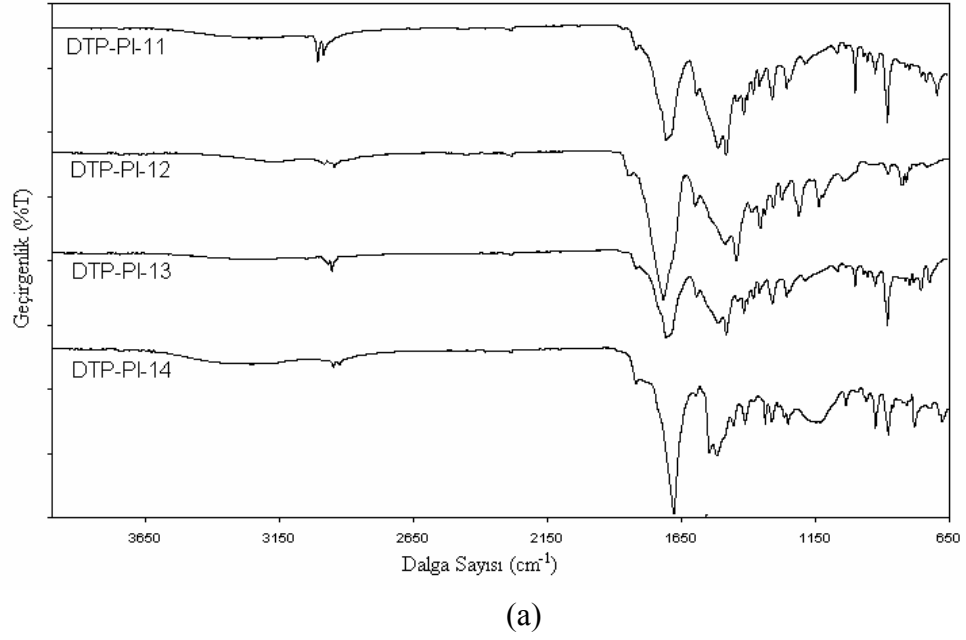


Şekil 4.25. 5,5'-Diamino-2,2'-Bipiridin' den elde edilen poliimidlere ait DTA termogramları

4.3. Terpiridin Grubu Poliimidlerin karakterizasyonu

4.3.1.DTP ve DTP-Ru'dan elde edilen poliimidlerin karakterizasyonu

DTP ve türevlerinden poliimidlerin elde edilmesi için öncelikle dianhidritlerin öncül imidlere dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu dönüşüm tamamlandıktan sonra poliimit sentezleri gerçekleştirildi. Öncül imidlerden elde edilen poliimidlerde piridin ve bipiridin türevli poliimidlere benzer şekillerde karakterize edildi.



Şekil 4.26. DTP ve DTP-Ru bileşiklerinden elde edilen poliimidlerin FTIR spektrumları

FTIR spektrumları incelendiğinde polimer oluşumunun tamamlandığı belirlendi. Şekil 4.26' da görüldüğü gibi poliimidlerin en karakteristik absorpsiyon bantları 1769 cm^{-1} (asimetrik C=O gerilme) ve 1721 cm^{-1} (simetrik C=O gerilme) titreşimi her polimerde açıkça görülmektedir. Ayrıca imid pikleri olan 1373 ve 723 cm^{-1} dalga sayısında görülmektedir. Terpiridin grubunun kendine has 551 , 888 , 1283 , 1437 cm^{-1} gerilme titreşimleri ile 1404 cm^{-1} pikleri terpiridin grubunun polimerik yapıya sorunsuz bir şekilde taşındığını göstermektedir.

Çeşitli çözügenler ile yapılan çözünürlük testlerinde poliimidlerin çözünürlüklerinin oldukça iyi olduğu görülmektedir. Özellikle NMP ve DMAc içinde oda sıcaklığında ve DMSO ya da DMF içinde sıcakta iyi çözünür oldukları görülmektedir. Terpiridin taşıyan poliimidler içerisinde BTDA ve ODPA kullanılarak elde edilen poliimidlerin çözünürlükleri diğer türlere göre oldukça yüksektir.

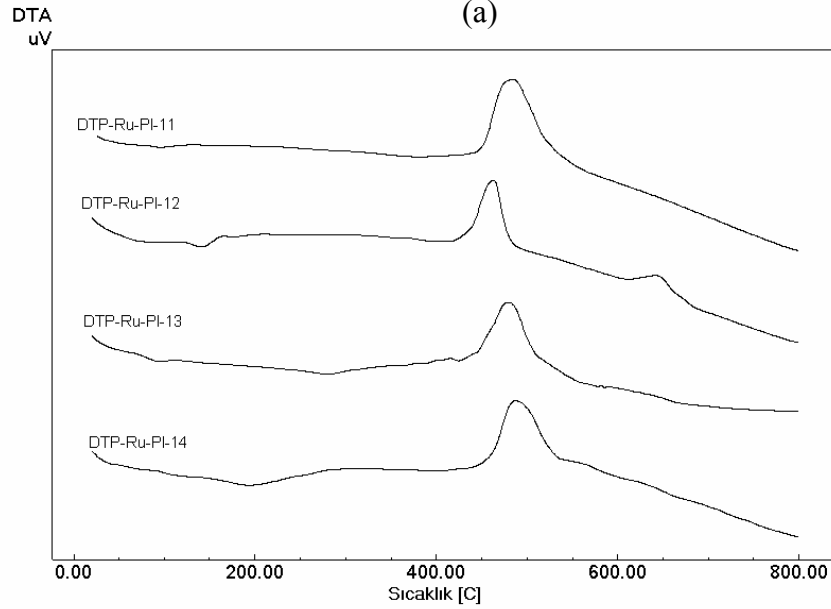
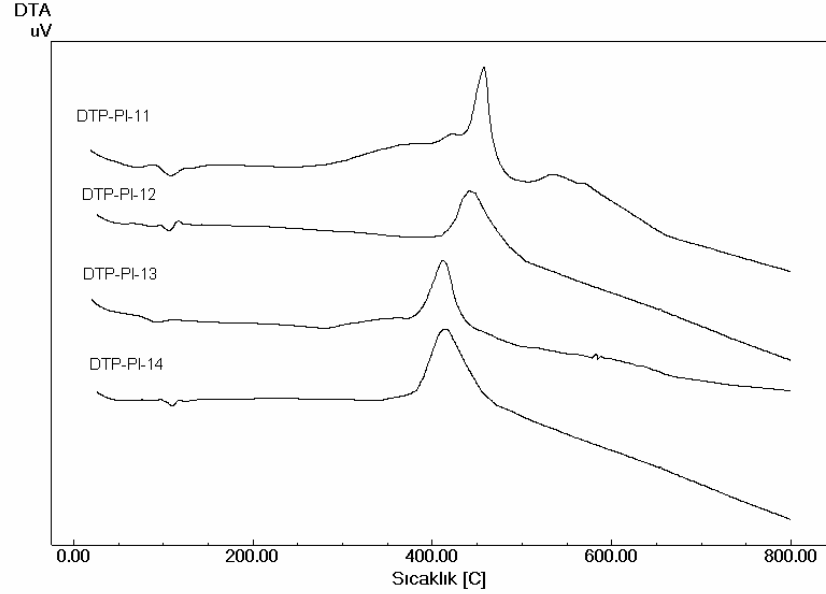
Tablo 4.19. DTP ve DTP-Ru monomerlerinden elde edilen poliimidlere ait temel fizikokimyasal özellikler

Polimer	Temel Özellikler			Çözünürlük				
	Verim (%)	d (g/cm^3)	η (dL/g)	NMP	DMF	DMAc	THF	DMSO
DTP-PI-11	62	1,31	1,52	+	$\pm$	$\pm$	-	+
DTP-PI-12	71	1,25	1,38	+	+	+	-	+
DTP-PI-13	75	1,22	1,27	+	+	+	$\pm$	$\pm$
DTP-PI-14	64	1,30	1,49	+	$\pm$	+	-	+
DTP-Ru-PI-11	60	1,27	1,43	+	$\pm$	+	-	$\pm$
DTP-Ru-PI-12	71	1,20	1,23	+	+	+	$\pm$	+
DTP-Ru-PI-13	69	1,20	1,22	+	+	+	-	$\pm$
DTP-Ru-PI-14	60	1,28	1,45	+	+	+	-	+

Terpiridin taşıyan poliimidler $1,20 - 1,31\text{ g/cm}^3$ arası yoğunluk ve $1,22 - 1,52\text{ dL/g}$ arası viskozite değerlerine sahiptirler. Poliimidlerin sentez sırasındaki tepkime verimlerini düşündüğümüzde, klasik yöntemle hazırlanan poliimidlere göre oldukça düşüktür. Bunun nedeni, poliamik asit basamağı olmayan bir sentez olması ve sentez sırasında ortamda elimine olan asidin etkisinden kaynaklanmaktadır.

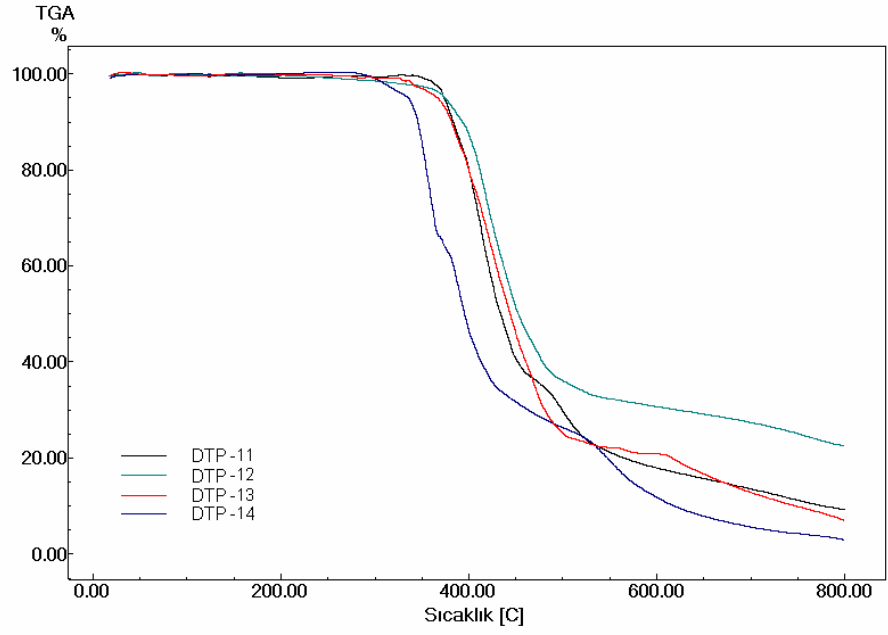
Sentezlenen poliimidlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı dağılımları incelendiğinde klasik polimerizasyon ile elde edilen poliimidlere nazaran daha düşük molekül ağırlığı göstermelerine rağmen heterojenlik indeksleri daha iyidir. Tez kapsamında hazırlanan terpiridin ünitesi bulunduran poliimidler arasında bazı Ru

kompleksi olan türlerin T_g değerleri 126-183 arasında değişmektedir. Bu T_g değerleri ve diğer termal özellikleri Tablo 4.22’ de verilmiştir. Polimerlerin bozunma sıcaklıkları 500°C’ nin üstüne çıkmakta ve bunun kısmen nedeni terpiridin ünitesine bağlı olarak polimerde zincir sertliğinin artmasıdır. Bu tür poliimidlerin % 10’ luk kütle kaybı değerleri incelendiğinde PMDA içeren türlerin daha yüksek olduğu görülmektedir.

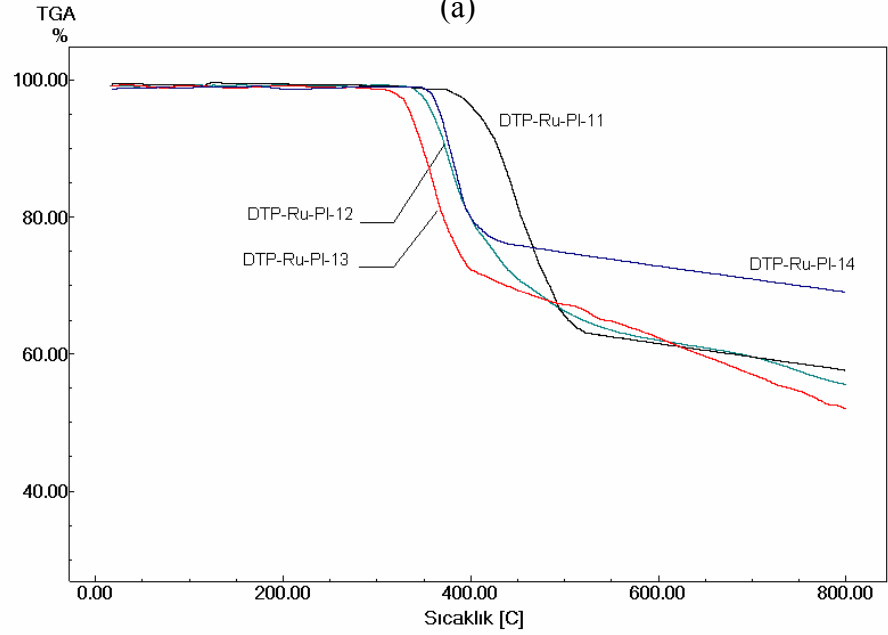


(b)

Şekil 4.27. DTP ve DTP-Ru bileşiklerinden elde edilen poliimidlerin DTA spektrumları



(a)



(b)

Şekil 4.28. DTP (a) ve DTP-Ru (b) bileşiklerinden elde edilen poliimidlerin TGA spektrumları

Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’ de DTA ve TGA termogramları verilen polimerlere ait diğer termal özellikler Tablo 4.20’ de verilmiştir. Bu değerler arasında bozunma başlangıç sıcaklıkları 370-408 ve 415-443°C arası olarak bulunmuştur. Bu değerlerin yüksek olması bu tür poliimidlerin endüstriyel olarak uygulanabileceği anlamına gelmektedir.

Tablo 4.20. DTP ve DTP-Ru monomerlerinden elde edilen poliimidlere ait termal özellikler

Polimer	TGA % 10	Kalıntı	IDT	DTA TDP	Isı (kJ/g)	DSC T _g geçişi (mW)	T _g (°C)
DTP-PI-11	384	10	408	457	0,58	176	-0,60
DTP-PI-12	394	23	406	440	0,48	-	-
DTP-PI-13	379	7	370	411	0,40	126	-2,26
DTP-PI-14	349	3	371	412	0,68	142	-0,36
DTP-Ru-PI-11	428	58	443	485	0,76	183	-0,77
DTP-Ru-PI-12	398	56	415	463	0,49	-	-
DTP-Ru-PI-13	380	53	430	478	0,51	-	-
DTP-Ru-PI-14	378	70	440	488	0,74	156	-0,52

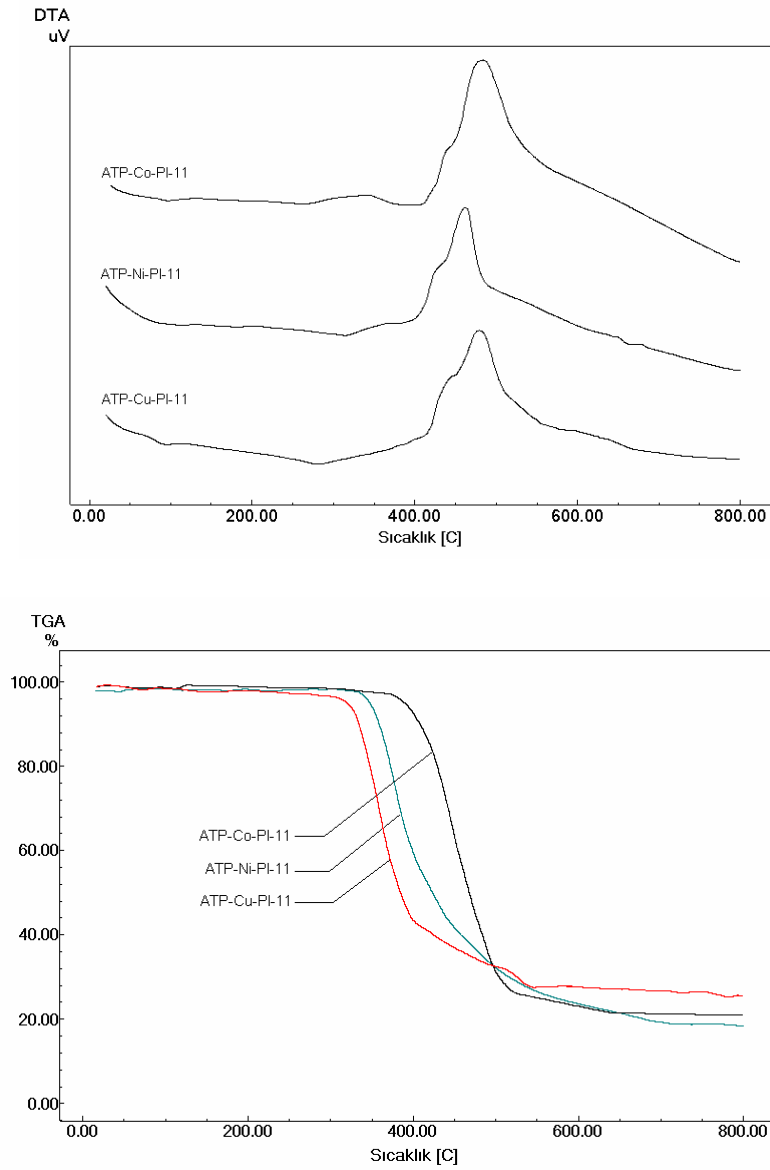
4.3.2. 4-[5-aminopentoksi] terpiridin'den poliimidlerin elde edilmesi

Tablo 4.21. Yapısında Co, Cu ve Ni bulunduran ATP monomerlerinden elde edilen poliimidlerin elementel analiz ve FTIR sonuçları.

Poliimid	Formül		Elementel Analiz			IR (cm ⁻¹)			
			C	H	N	Asim. C=O gerilme	Sim. C=O gerilme	C-N-C gerilme	C-N
ATP-PI-10	(C ₅₀ H ₄₂ N ₈ O ₆ CuP ₂ F ₁₂) _n (1212,4) _n	H	49,5	3,46	9,24	1776	1728	1355	727
		B	50,0	4,03	9,45				
ATP-PI-11	(C ₅₇ H ₄₆ N ₈ O ₇ Cu P ₂ F ₁₂) _n (1316,4) _n	H	51,9	3,49	8,51	1781	1732	1358	721
		B	51,9	3,89	8,91				
ATP-PI-12	(C ₅₆ H ₄₆ N ₈ O ₇ Cu P ₂ F ₁₂) _n (1304,6) _n	H	51,5	3,52	8,58	1767	1722	1366	731
		B	52,1	3,21	8,14				
ATP-PI-20	(C ₅₀ H ₄₂ N ₈ O ₆ Ni P ₂ F ₁₂) _n (1207,7) _n	H	49,7	3,48	9,27	1779	1728	1368	729
		B	48,8	4,04	9,58				
ATP-PI-21	(C ₅₇ H ₄₆ N ₈ O ₇ Ni P ₂ F ₁₂) _n (1311,6) _n	H	52,2	3,51	8,54	1771	1724	1381	727
		B	52,0	3,12	8,09				
ATP-PI-22	(C ₅₆ H ₄₆ N ₈ O ₇ Ni P ₂ F ₁₂) _n (1299,6) _n	H	51,7	3,54	8,62	1777	1735	1382	732
		B	51,8	3,28	7,98				
ATP-PI-30	(C ₅₀ H ₄₂ N ₈ O ₆ Co P ₂ F ₁₂) _n (1208,76) _n	H	49,6	3,47	9,26	1772	1727	1376	730
		B	50,4	2,88	9,58				
ATP-PI-31	(C ₅₇ H ₄₆ N ₈ O ₇ Co P ₂ F ₁₂) _n (1311,76) _n	H	52,1	3,50	8,53	1768	1721	1370	735
		B	53,1	3,07	8,14				
ATP-PI-32	(C ₅₆ H ₄₆ N ₈ O ₇ Co P ₂ F ₁₂) _n (1299,76) _n	H	51,7	3,53	8,61	1770	1723	1388	729
		B	51,7	3,85	8,21				

4-[5-aminopentoksi] terpiridinden elde edilen poliimidler FTIR ve elementel analiz ile karakterize edildi. Sonuçlar Tablo 4.21' de özetlendi ve bu tabloda özellikle poliimidlere karakteristik olan absorpsiyon bantları verilmiştir. Bu tür

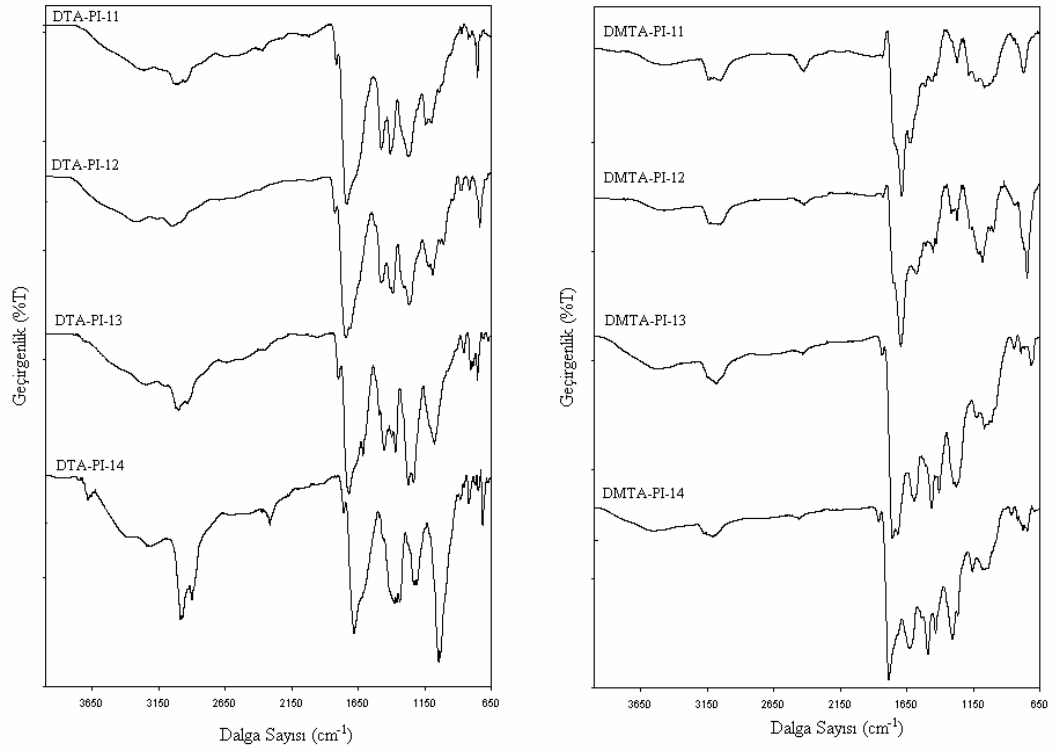
terpiridin içeren poliimidler diğer terpiridin içeren poliimidlerden farklı olarak amino grupları ve dianhidrit grupları arası klasik iki basamaklı sentez yöntemi ile hazırlanmıştır. Buna bağlı olarak poliimid oluşumunu ispatlayabilmek için FTIR spektrumunda sentezin birinci basamağında oluşan poliamik asidin sonuç üründe bulunmadığını göstermek gereklidir. Bu nedenle FTIR spektrumu incelendiğinde poliamik asitlere ait karakteristik pikler olan 1668, 1537 ve 1710 cm^{-1} pikleri bulunmamaktadır. Bu pikler amid I, amid II ve amid karbonik grubuna aittir. Ayrıca poliamik asitlere has olan N-H absorpsiyon bandı olan 3250 cm^{-1} pikide poliimidlerin spektrumunda bulunmamaktadır. Bu bantların olmayıp imid bantlarının spektrumda bulunması poliimid oluşumunu ispatlamaktadır.



Şekil 4.29. Terpiridin içeren poliimidlere ilişkin DTA ve TGA termogramları.

4.4. Diğer Piridin türevi Poliimidlerin Sentezi

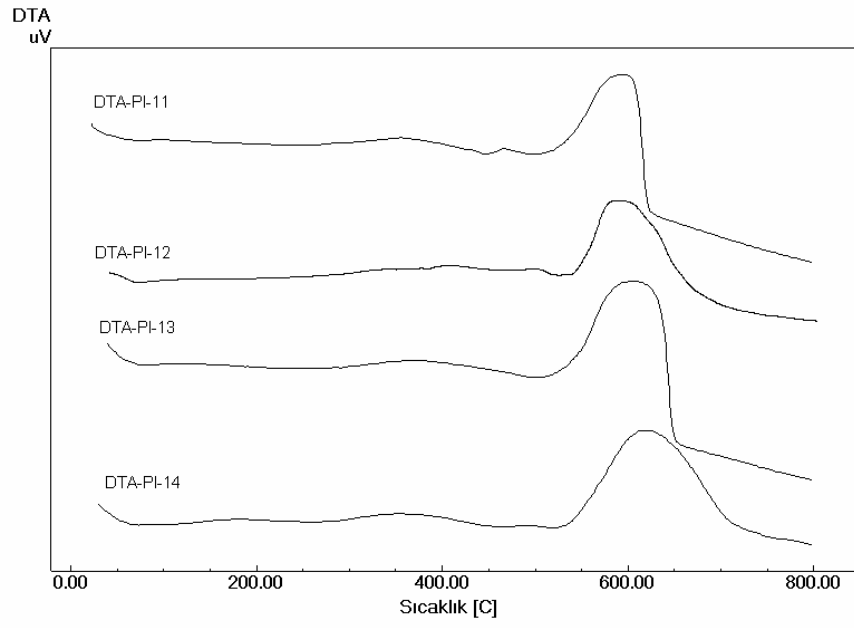
4.4.1. 2,4-Diamino-1,3,5-triazin ve 2,4-Diamino-6-metil-1,3,5-triazin'den elde edilen poliimidlerin karakterizasyonu



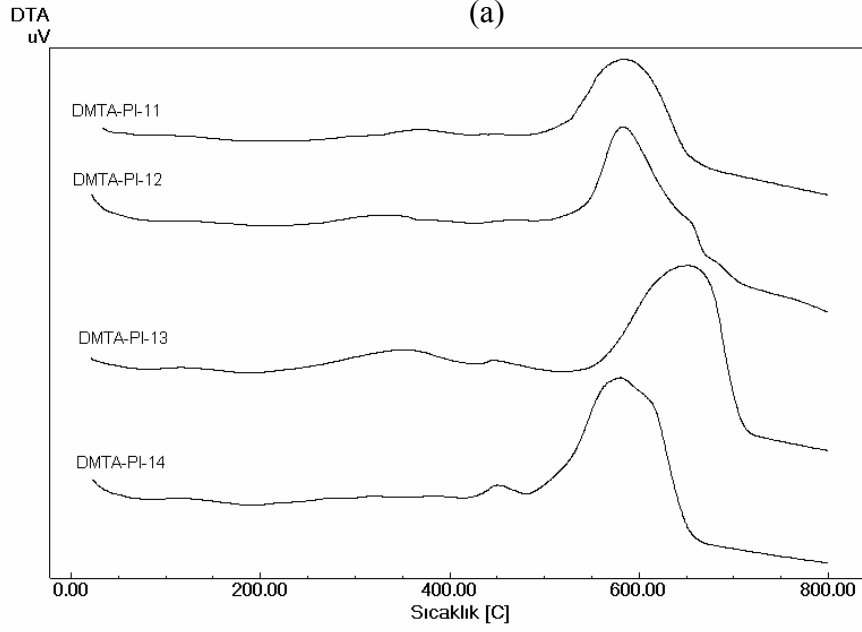
Şekil 4.30. DTA ve DMTA esaslı poliimidlerin FTIR spektrumları

Tablo 4.22. DTA ve DMTA monomerlerinden elde edilen poliimidlere ait temel fizikokimyasal özellikler

Polimer	Temel Özellikler			Çözünürlük				
	Verim (%)	d (g/cm ³)	η (dL/g)	NMP	DMF	DMAc	THF	DMSO
DTA-PI-11	78	1,48	1,82	+	±	±	-	+
DTA-PI-12	82	1,34	1,43	+	+	+	-	+
DTA-PI-13	83	1,29	1,37	+	+	+	±	+
DTA-PI-14	77	1,44	1,76	+	±	+	-	+
DMTA-PI-11	85	1,32	1,39	+	±	+	-	±
DMTA-PI-12	80	1,23	1,34	+	+	+	±	+
DMTA-PI-13	91	1,21	1,28	+	+	+	-	+
DMTA-PI-14	78	1,28	1,29	+	+	+	-	+

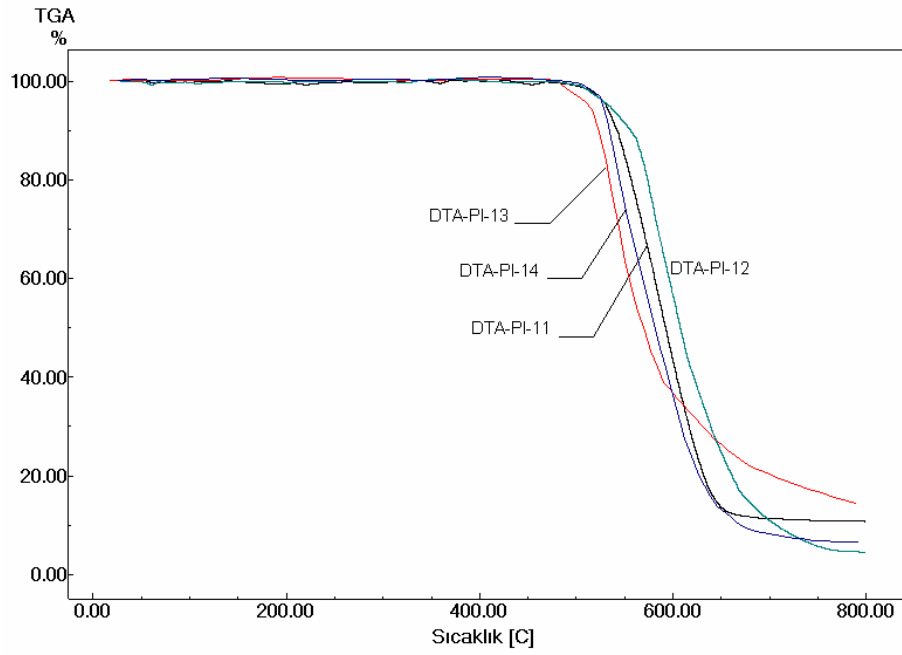


(a)

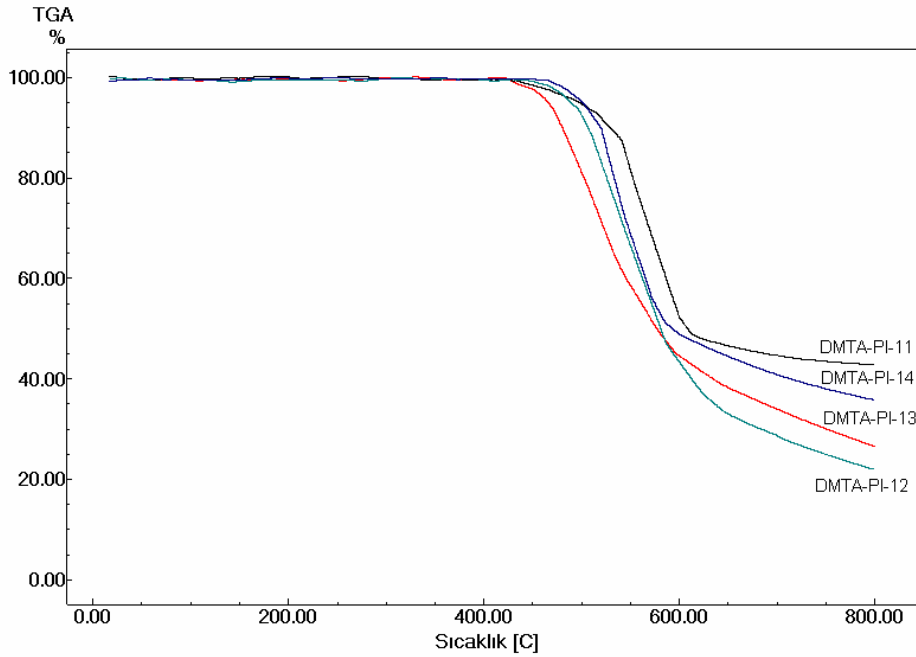


(b)

Şekil 4.31. 2,4-Diamino-1,3,5-triazin (a) ve 2,4-Diamino-6-metil-1,3,5-triazin (b)' den elde edilen poliimidlerin DTA spektrumları



(a)



(b)

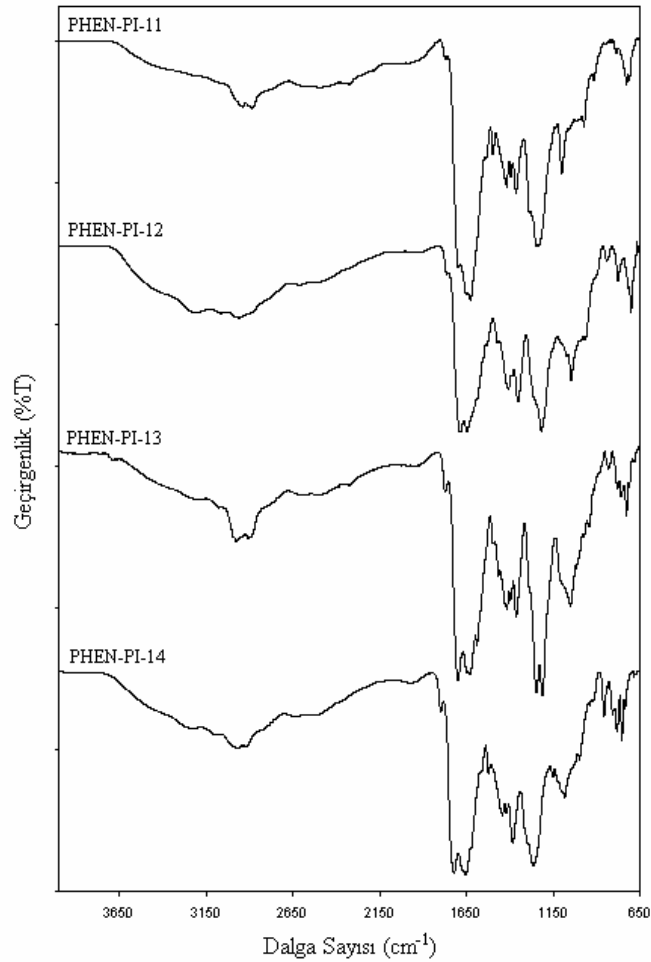
Şekil 4.32. 2,4-Diamino-1,3,5-triazin ve 2,4-diamino-6-metil-1,3,5-triazin' den elde edilen poliimidlerin TGA spektrumları

Şekil 4.30 ve Şekil 4.31' de DTA ve TGA termogramları verilen polimerlere ait diğer termal özellikler Tablo 4.23' de verilmiştir. Bu değerler arasında bozunma başlangıç sıcaklıkları 359-392 °C ve 480-592 °C arası olarak bulunmuştur.

Tablo 4.23. DTA ve DMTA monomerlerinden elde edilen poliimidlere ait termal özellikler

Polimer	TGA % 10	Kalıntı	IDT	DTA TDP	Isı (kJ/g)	DSC T _g geçişi (mW)	T _g (°C)
DTA-PI-11	540	11	359	595	3,40	-0,10	244
DTA-PI-12	553	15	392	594	2,37	-0,62	171
DTA-PI-13	523	5	389	605	5,09	-0,15	170
DTA-PI-14	533	6	378	603	5,20	-0,19	205
DMTA-PI-11	529	43	486	582	4,61	-0,63	225
DMTA-PI-12	505	22	498	583	1,88	-0,82	155
DMTA-PI-13	480	27	529	651	6,09	-0,51	168
DMTA-PI-14	518	37	585	580	7,60	-0,57	192

4.4.2. 5-Aminofenantrolin'den poliimidlerin elde edilmesi

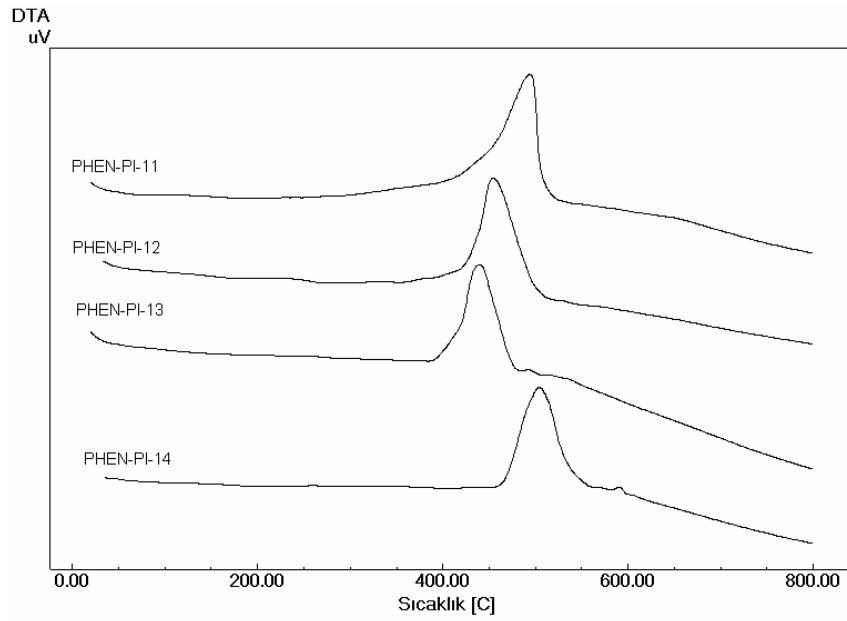


Şekil 4.33. Bis(5-aminofenantrolin) dikloro Kalay (II) kompleksi ve bu kompleksten hazırlanan poliimidlere ait FTIR Spektrumu

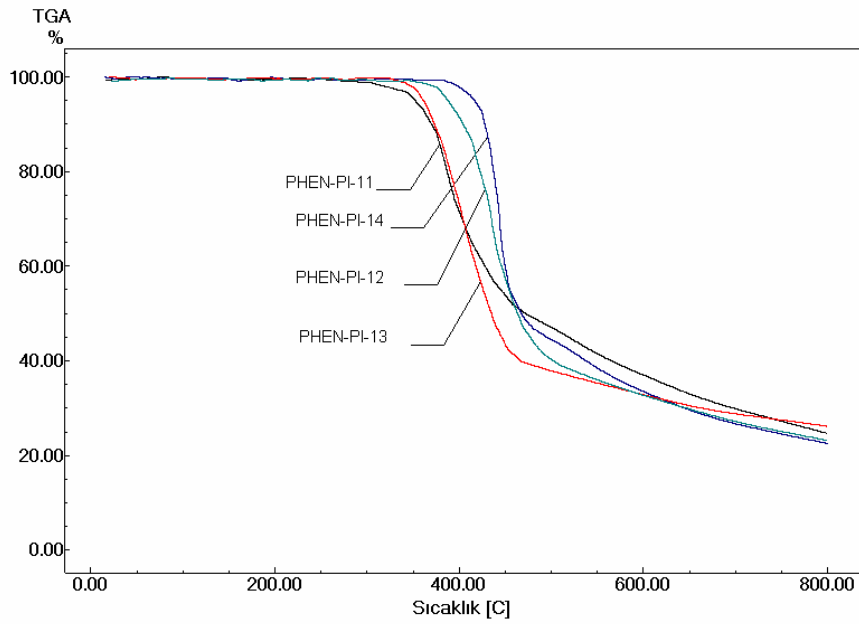
Bis(5-aminofenantrolin) dikloro Kalay (II) kompleksinden elde edilen poliimidlere ait bazı temel özellikler Tablo 4,24' da özetlenmiştir. Bu tablolar incelendiğinde poliimidlerin yoğunluk ve viskozite değerlerinin diğer poliimidlere oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca çözünürlüklerinin de daha düşük olduğu görülmektedir. Burada poliimidlerin BPDA ve ODPA türevlerinin iyi çözünür olduğu diğer dianhidrit türevlerinin çözünmediği görülmektedir. Bunun nedeni olarak ise bu dianhidritlerin yapılarında bulunan ve zincir esnekliğine neden olan C=O ve -O- bağlarıdır. Bu tarz poliimidler için gözlemlenen diğer bir sonuç da diğer poliimidlerden farklı olarak DMSO çözünürlüklerinin yüksek olmasıdır. Ayrıca bis(5-aminofenantrolin) dikloro Kalay (II) kompleksinden elde edilen poliimidler DMF, DMAc ve THF içerisinde bazı türlerde iyi olmakla beraber, genelde kısmen çözülmemektedir. Bis(5-aminofenantrolin) dikloro Kalay (II) kompleksi ve bundan elde edilen polimerlere ait FTIR spektrumları Şekil 4.37' de verilmektedir. FTIR spektrumuna bakıldığında 1780 ve 1725 cm⁻¹, de imid halkasındaki asimetric ve simetric karbonil gerilme titreşimleri ve 725 cm⁻¹ de imid halka bandı görülmüştür. Ayrıca fenantrolin grubunun kendine has gerilme titreşimlerini de yaklaşık 1670 ve 850 cm⁻¹ de görülmektedir. Sentezlenen bu poliimidlerin fizikokimyasal özellikleri Tablo 4.24' da verilmiştir.

Tablo 4.24. 5,5'-Diamino-2,2'-Bipiridin' den elde edilen poliimidlere ait temel ve termal özellikler.

Polimer	Genel özellikler							
	Temel Özellikler			Çözünürlük				
	Verim (%)	d (g/cm ³)	η (dL/g)	NMP	DMF	DMAc	THF	DMSO
PHEN-PI-11	77	1,57	1,72	+	±	±	-	+
PHEN-PI-12	83	1,43	1,57	+	+	+	+	+
PHEN-PI-13	80	1,61	1,82	+	+	+	±	+
PHEN-PI-14	75	1,48	1,64	+	±	±	±	+
Termal Özellikler								
Polimer	TGA	Kalıntı	IDT	DTA	Isı (kJ/g)	DSC	T _g (°C)	
	% 10			TDP		T _g geçişi (mW)		
PHEN-PI-11	350	23	399	493	2,42	161	-0,34	
PHEN-PI-12	395	25	386	454	3,60	156	-0,69	
PHEN-PI-13	363	27	380	440	2,43	173	-0,74	
PHEN-PI-14	417	23	450	504	2,65	159	-0,54	



Şekil 4.34. Bis(5-aminofenantrolin) dikloro Kalay (II) kompleksinden hazırlanan poliimidlere ait DTA termogramı.



Şekil 4.35. Bis(5-aminofenantrolin) dikloro Kalay (II) kompleksinden hazırlanan poliimidlere ait TGA termogramı.

4.5. İyonik Sıvı Kullanılarak 1,4-bis(3-aminopropil)Piperazin' den Elde Edilen Poliimidlerin Karakterizasyonu

Sentezlenen poliimidler TGA, DSC, DTA ve FT-IR ile karakterize edildi. Ayrıca polimerlerin yoğunluk, verim, film ve çözünürlük gibi özellikleri de test edildi. Bu özellikler Tablo 4.25' de verilmektedir.

Tablo 4.25. 1,4-bis(3-aminopropil)piperazin’ den elde edilen poliimidlere ait temel ve termal özellikler.

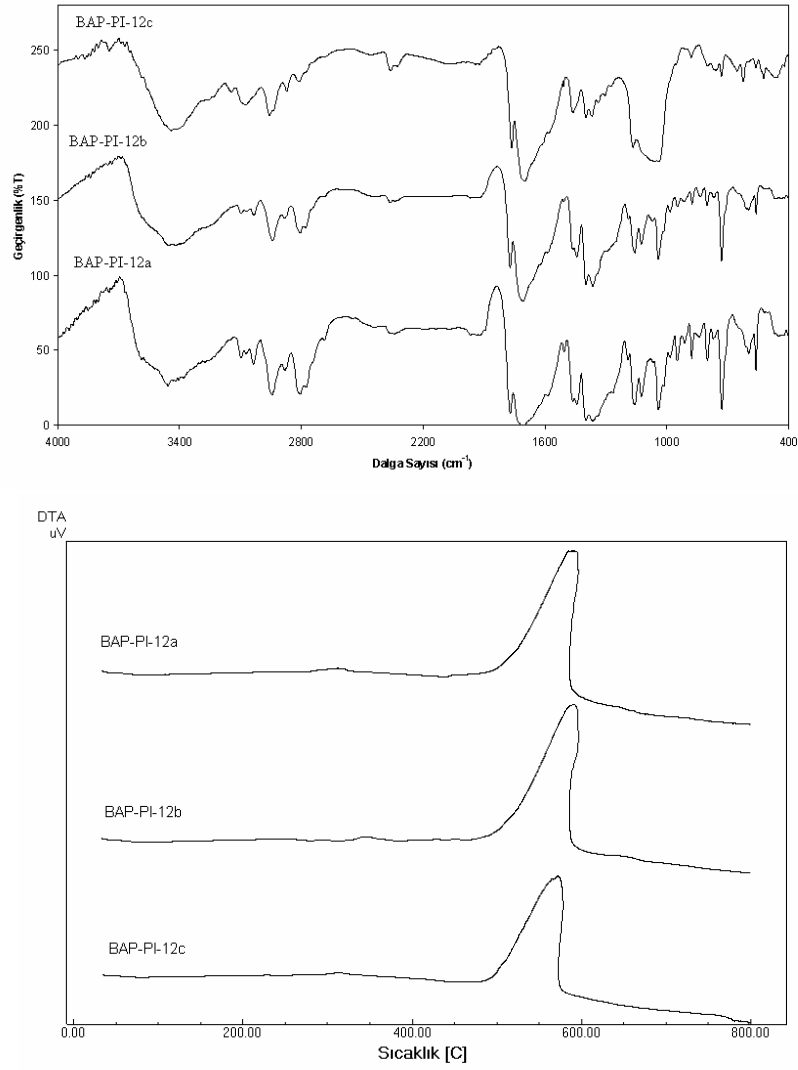
Polimer	Temel Özellikler		Genel özellikler					
	Verim (%)	d (g/cm ³)	η (dL/g)	Çözünürlük NMP	DMF	DMAc	THF	DMSO
BAP-PI-11	89	1,42	1,92	+	±	±	-	+
BAP-PI-12	69	1,29	1,51	+	+	+	+	+
BAP-PI-13	82	1,30	1,69	+	+	+	±	+
BAP-PI-14	78	1,09	1,12	+	±	±	±	+
Termal Özellikler								
Polimer	TGA % 10	Kalıntı	IDT	DTA TDP	Isı (kJ/g)	DSC Tg geçişi (mW)	T _g (°C)	
BAP-PI-11	365	34	390	588	5,96	-1,61	88	
BAP-PI-12	563	53	485	591	5,48	-3,20	118	
BAP-PI-13	571	40	502	581	4,62	-4,88	122	
BAP-PI-14	528	34	461	565	9,74	-4,11	114	

Elde edilen poliimidlerin özellikleri incelendiğinde genelde film özelliklerinin iyi olduğu görülmektedir. Ayrıca genel poliimidlere nazaran düşük T_g değerlerine sahip oldukları görülmektedir. T_g değerleri 181°C ile 290°C arasında değişmektedir. Tepkime verimleri diamino bileşikleri ile yapılan sentezlere nazaran yaklaşık % 5’ den az olmasına rağmen elde edilen poliimidlerin viskozluk ortalama molekül ağırlıkları daha yüksektir.

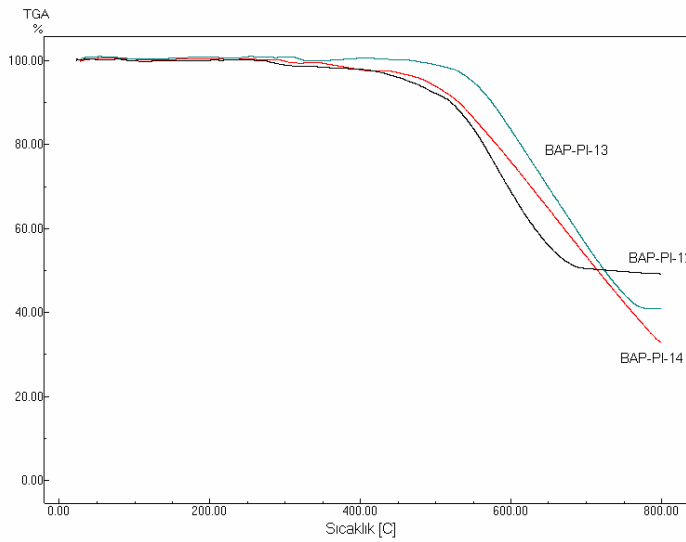
Tablo 4.25’ den de görüldüğü gibi sentezlenen poliimidlerin herhangi bir çözünürlük problemi olmadığı genelde diprotik apolar çözümler de çözüldüğü görülmüştür.

Tablo 4.26. BAP esaslı poliimidlere ait GPC analizi sonuçları.

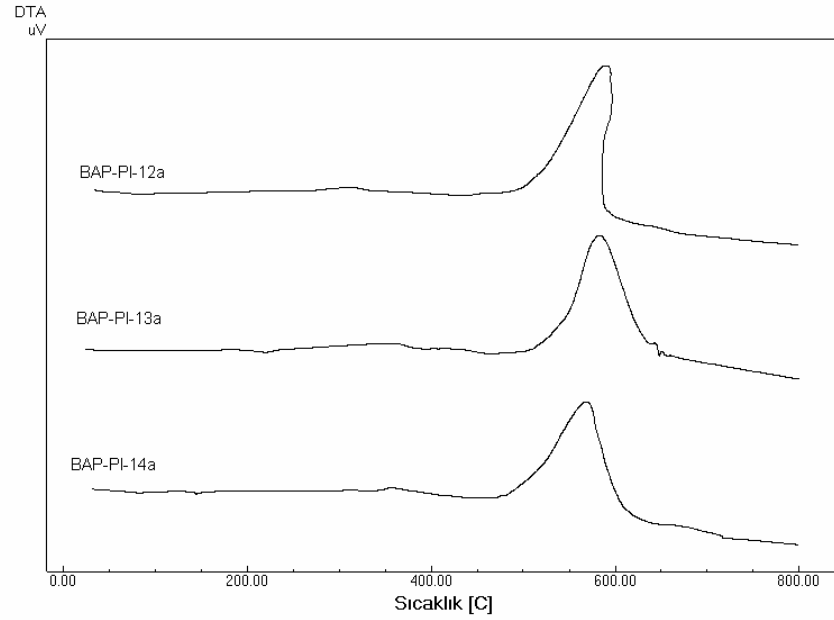
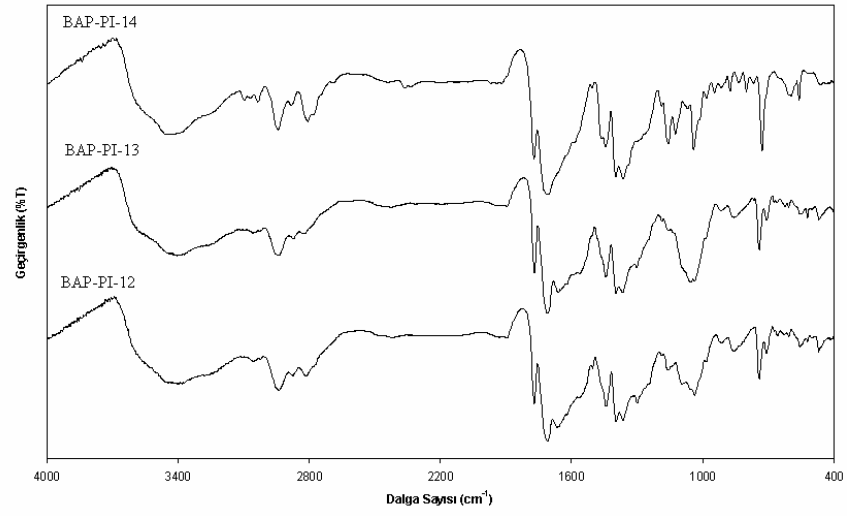
Polyimid	Dianhidrit	η (dL/g)	M _n x 10 ⁻⁵	M _w x 10 ⁻⁵	H.I.
BAP-PI-11	PMDA	1,92	2,94	3,47	1,18
BAP-PI-12a	BTDA	1,51	1,84	5,17	2,81
PI-12b	BTDA	2,09	2,09	2,55	1,22
PI-12c	BTDA	1,99	0,89	1,81	2,02
BAP-PI-13a	ODPA	1,12	0,59	2,15	3,65
PI-13b	ODPA	2,23	3,09	4,21	1,36
PI-13c	ODPA	1,88	1,42	3,02	2,12
BAP-PI-14a	BPDA	1,69	0,85	2,18	2,55
PI-14b	BPDA	1,89	1,88	2,22	1,18
PI-14c	BPDA	1,63	0,91	1,81	1,99



Şekil 4.36. PMDA ve piperazine ait PI-12a (klasik poliimid sentezi), PI-12b (katalitik miktarda iyonik sıvı) ve PI-12c (tamamı ile iyonik sıvı içinde gerçekleştirilen) FTIR ve DTA sonuçları.



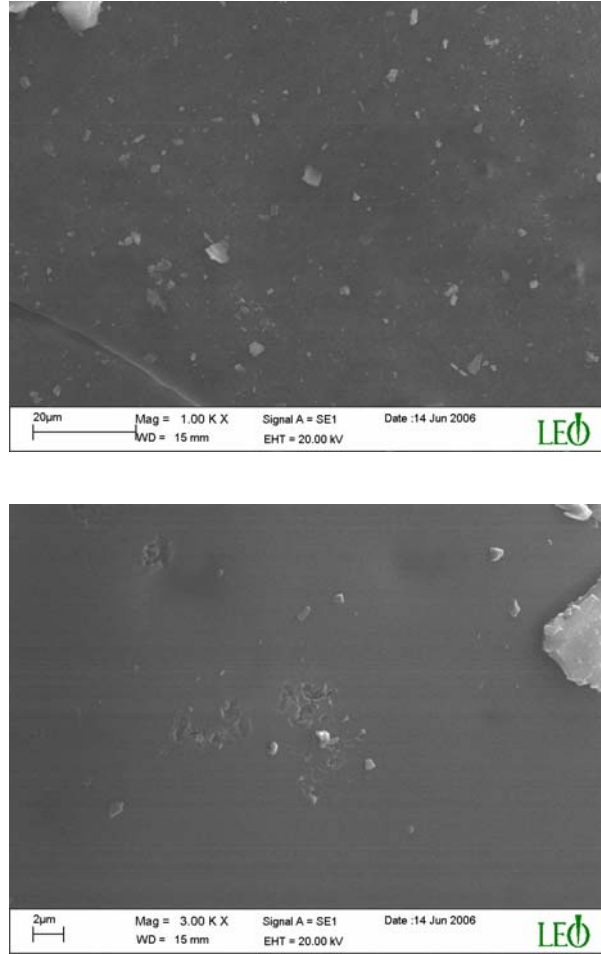
Şekil 4.37. BAP' tan elde edilen poliimitlelerin TGA termogramları.



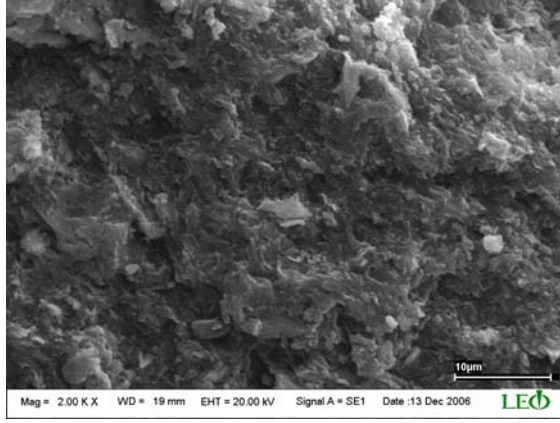
Şekil 4.38. Farklı dianhidrit ve BAP' tan elde edilen poliimidlerin FTIR ve DTA sonuçları.

4.6. Hibrit Malzemelerin Karakterizasyonu

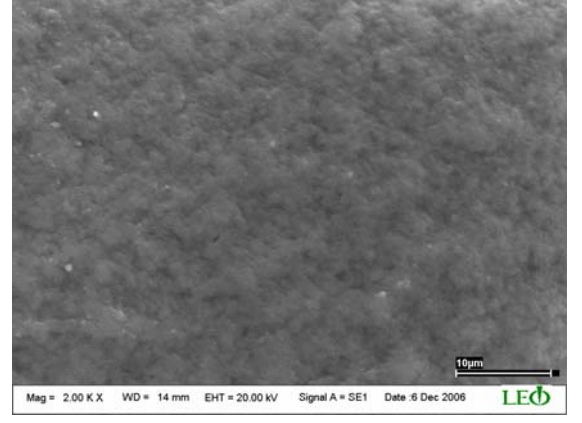
Poliimidlerden hibrit malzeme olarak poliimid-kil, poliimid-silika ve poliimid-TiO₂ olmak üzere üç farklı hibrit malzeme sentezlenmiştir. Bu üç hibrit malzemenin de sentezleri sırasında poliamik asit basamağına kadar benzer yöntem uygulandı. Daha sonra poliimid-kil hibritinin sentezi için montmorillonit, poliimid-silika sentezi için TEOS ve poliimid-TiO₂ sentezi içinde tetraetoksititanat tercih edildi. Hibrit malzeme sentezinde aynı poliimid için poliamik asit basamağına kadar benzer yöntem uygulanmasına ve hibrit katkısının poliimide oranla az olmasına rağmen özelliklerinde büyük değişiklikler bulunmaktadır. Örneğin yüzey özellikleri incelendiğinde aynı poliimidden elde edilen üç farklı hibrit malzemenin SEM görüntüleri Şekil 4.39’ da verilmiştir. Bu SEM görüntülerini Şekil 4.38’ de verilen saf poliimidin SEM görüntüsü ile ve kendi aralarında karşılaştırdığımız da oldukça farklı olduklarını görmekteyiz.



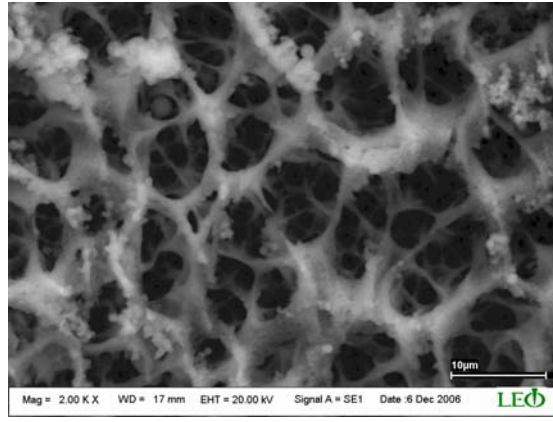
Şekil 4.39. Poli [2,6-Diaminopiridin-piromellitimid] ait SEM görüntüsü.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.40. Poli [2,6-Diaminopiridin-piromellitimid]' katkılı kil, silika ve TiO₂ hibrit malzemeler ait SEM görüntüsü.

4.6.1. Piridin ve türevlerinden elde edilen poliimid-kil hibrit malzeme sentezi

4.6.1.1. Montmorillonitin karakterizasyonu

Doğal montmorillonit mineralleri dört basamaklı saflaştırma metodu ile saflaştırıldıktan sonra, önce sodyum montmorillonite dönüştürülmüş daha sonra amonyum dodesil sülfat ile etkileştirilerek organofilikleştirilmiştir. Yapıya bağlanacak olan poliimid olarak ise, piridin ünitesi içeren diamino bileşikler ve farklı dianhidrit bileşiklerinden iki basamaklı polikondenzasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Ancak bağlama aşaması poliamik asit safhasında gerçekleştirilmiştir. Öncelikle elde edilen poliamik asitler, saflaştırılan kil ile etkileştirilerek kil-poliamik asit öncül malzemesine dönüştürülmüş ve elde edilen bu öncül malzemeden termal imidizasyon ile poliimid-kil nanokompozitleri hazırlanmıştır. Sentezi gerçekleştirilen

poliimid ve hibrit malzemeler X-ray, FTIR ve NMR ile karakterize edilmiştir. Termal özellikleri ise DTA, DSC ve TGA ile belirlenmiştir.

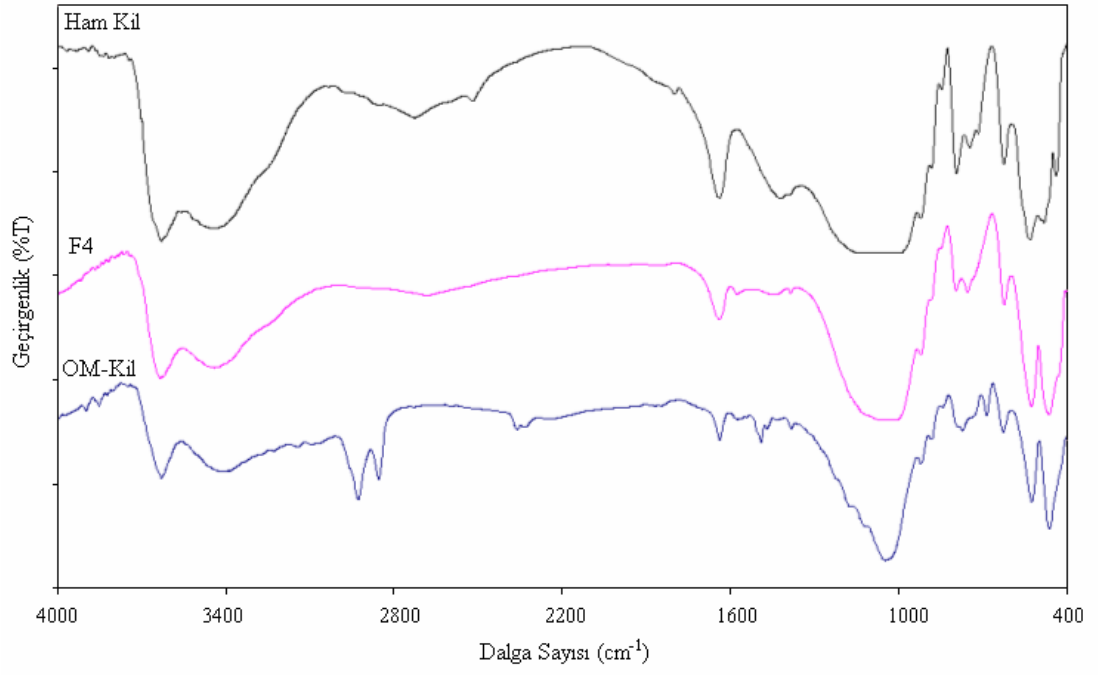
Çalışmada Tokat Reşadiye bölgesinden alınarak saflaştırılan montmorillonit, dodesil amonyum sülfat kullanılarak organofilikleştirildi. Böylece daha kolay bir hibrit oluşumu sağlandı. Çalışma kapsamında kullanılan ham kil, saflaştırılmış kil (F4) ve organofilikleştirilmiş kil (OM- kil) öncelikle FTIR, X-ray spektroskopisi teknikleri kullanılarak tanımlandı. Ayrıca DTA, TGA ile termal özellikleri belirlenirken SEM ile yüzey özellikleri belirlendi.

Montmorillonitler 2:1 tabaka yapısına sahip smektitler grubunda olan bir kil türüdür. Hem tetrahedral hem de oktahedral yapı birimlerini içerirler. Yapıda silisyumun yerini alüminyumun ve alüminyumun yerini de demir ve magnezyumun aldığı durumlarda farklı kristal düzlemleri ortaya çıkar ve kristal yapıdaki kusurlar artar. Bunun sonucu olarak da IR absorpsiyon bantlarında farklılıklar ortaya çıkar. Bu farklı absorpsiyon bantlarından yararlanılarak kolayca karakterize edilebilirler.

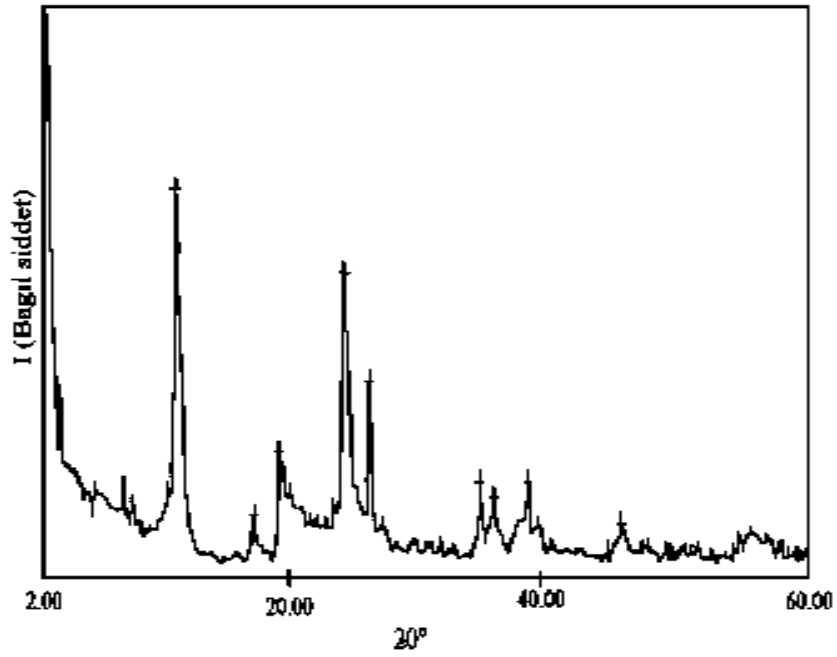
Standart bir montmorillonit için en karakteristik IR absorpsiyon pikleri şöyledir. 3622 cm^{-1} OH-gerilme, 915 cm^{-1} ve 841 cm^{-1} OH-deformasyon, 818 cm^{-1} Al-O düzlem dışı ve 770 cm^{-1} Al-O-Si düzlem içi gerilme titreşimleridir. $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ Si-O-Si asimetrik gerilme titreşimleridir .

<u>Pik cm^{-1}</u>	<u>Geçirgenlik (%)</u>	<u>Açıklama</u>
544	56.35	Si-O-Si simetrik gerilme
775	65.34	Al-O-Si düzlem içi gerilme
820	61.27	Al-O düzlem dışı gerilme
914 ve 989	1.33 ve 2.02	OH-deformasyon
1012 –1128	2.30-1.39	Si-O-Si asimetrik gerilme
3458-3625	50.06-50.389	absorplanmış su
3622; 3649; 3697	3.00; 4.97; 3.07	OH-gerilme

Yukarıda standart bir montmorillonite ait FTIR spektrumu bulunmaktadır. Bizim çalışmamızda ham kil ve F4 olan saflaştırılmış kil incelendiğinde. Ham kilin daha karmaşık bir spektrum verdiği görülmektedir. Ancak saflaştırılmış kile bakıldığında safsızlıklardan ileri gelen pek çok pikin ortadan kalktığı ve daha sade bir spektrum oluştuğu görülmektedir. Organofilikleştirilmiş kilde ise tabakaların arasının açılması için ortama verilen organik bileşiğe ait bazı alifatik C-H gerilme titreşimleri $2800\text{--}2900$ arasında ikili bir pik olarak görülmektedir.



Şekil 4.41. Ham, saflaştırılmış (F4) ve organofilikleştirilmiş killere ait FTIR spektrumu.



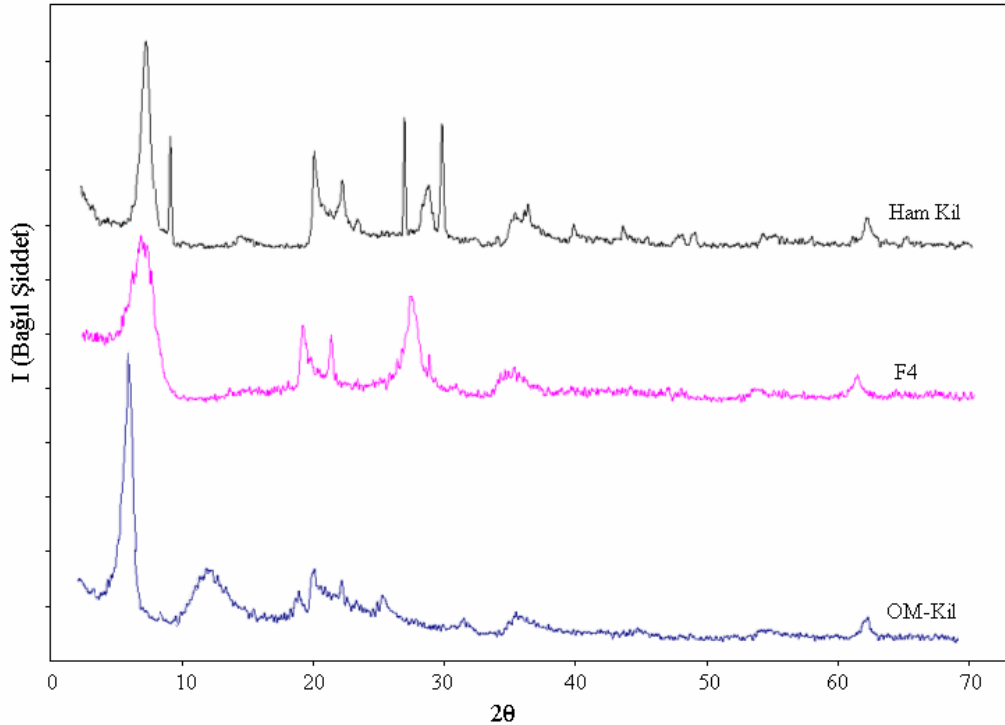
Şekil 4.42. Standart montmorillonite ait X-ray difraktogramı.

Montmorillonitlerin X-ışınları difraktogramları iki grupta incelenebilir. Bunlardan birincisi, silikat tabakaları arasındaki yansımalar (I) mineralin su içeriğine, tabakaların düzlemlerine, absorplanmış organik moleküllere ve değişebilir katyon miktarına bağlı olarak minerallerden minerale değişmektedir. İkinci sınıf yansımalar ise, tabakalar arası suya bağlı olmayan (*hk*) yansımalarıdır. Bu yansımalar hemen hemen bütün montmorillonitler için aynıdır.

Montmorillonit için bulunan deneysel sonuçlar Şekil 4.46’da ve aşağıda gösterilmiştir.

2θ	$d(\text{\AA})$	hkl
08.00	12.98	001
19.75	4.51	013
24.64	4.47	002
26.44	4.30	012
35.84	4.27	131

Ham, saflaştırılmış ve organofilikleştirilmiş killere ait X-ray spektrumları incelendiğinde daha açık bazı yorumlamalar getirilebilir.



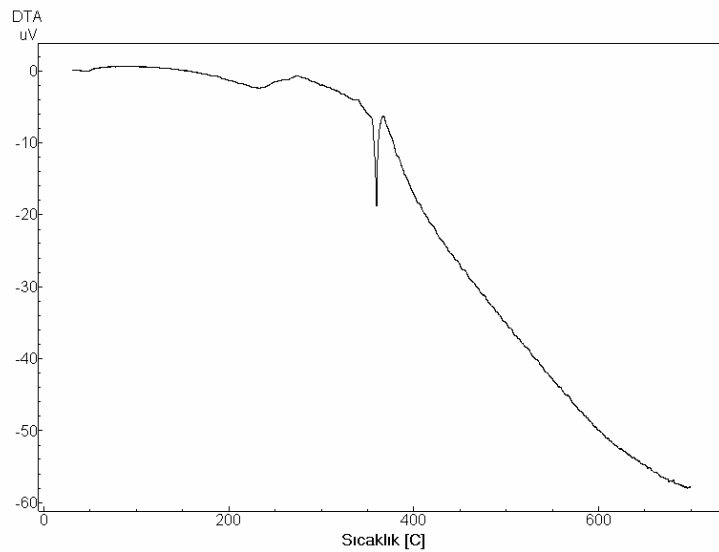
Şekil 4.43. Ham, saflaştırılmış ve organofilikleştirilmiş killere ait X-ray difraktogramları

Ham, saflaştırılmış ve organofilikleştirilmiş killere ait X-ray difraktogramlarına göre 2 ve 10° arasında montmorillonitlere ait 001' piki bulunmaktadır. Bu pik ham kil' den organo modifiye montmorillonite göre daha düşük değere yer değiştirmektedir. Bu pik sırası ile (2θ) 7.0°, 5.5° ve 4.4° olarak ham kil, F4 ve organo modifiye montmorillonit olarak görülmektedir. Bu değişim iyon değişiminden sonra yüksek açıdan düşük açığa kaymadan kaynaklanır. Bragg eşitliğine göre kil tabakaları arasına amonyum dodesil sülfatın girmesi ile 1,26 nm' den 1,99 nm' ye bir genişlemenin olduğunu bize göstermektedir. Böylece kil yapısında bulunan tabakalı yapıya polimerin bağlanması kolaylaşır.

Kimyasal bileşim olarak incelendiğinde ise montmorillonitler $(OH)_2Si(Al_{2-y}Mg_y)O_{10}My^+$ kapalı formülüne uygun olarak aşağıdaki yapıyı vermektedirler.

Si % 34.70
Al % 12.51
Fe % 1.61
K % 5.05
Na % 0.09
Ca % 0.00
Mg % 0.11
Mn % 0.03

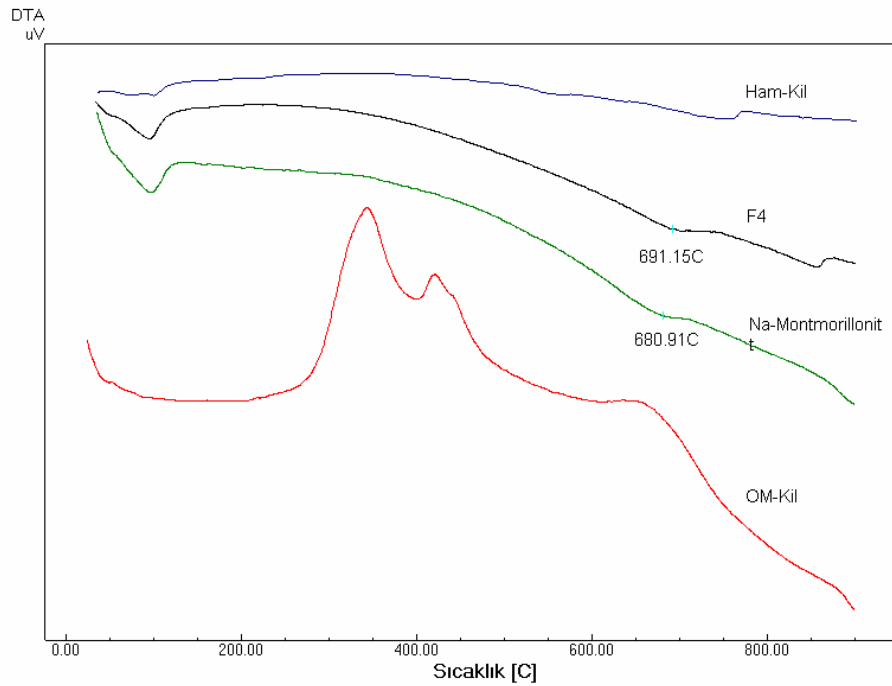
Killerin saflaştırma sürecini takip etmenin bir yolu da termal analizlerdir. Çünkü termal analizde yapıda bulunabilecek safsızlıklara göre farklı pikler ortaya çıkabilir.



Şekil 4.44. Standart montmorillonit mineralinin DTA termogramı [59].

Montmorillonit için verilen DTA eğrileri, mineralin su, değişebilir kation ve organik madde içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Mineral içerisinde bulunan su 100-200°C arasında uzaklaşırken endotermik pikin yeri ve şiddeti içerdiği su ve organik madde miktarına bağlı olarak değişmektedir. Dehidroksilasyon pikleri ise 500°C’ de başlayıp 800°C’ de tamamlanan endotermik piklerdir. 930°C’ de ise faz geçişine ait bir ekzotermik pik görülmektedir.

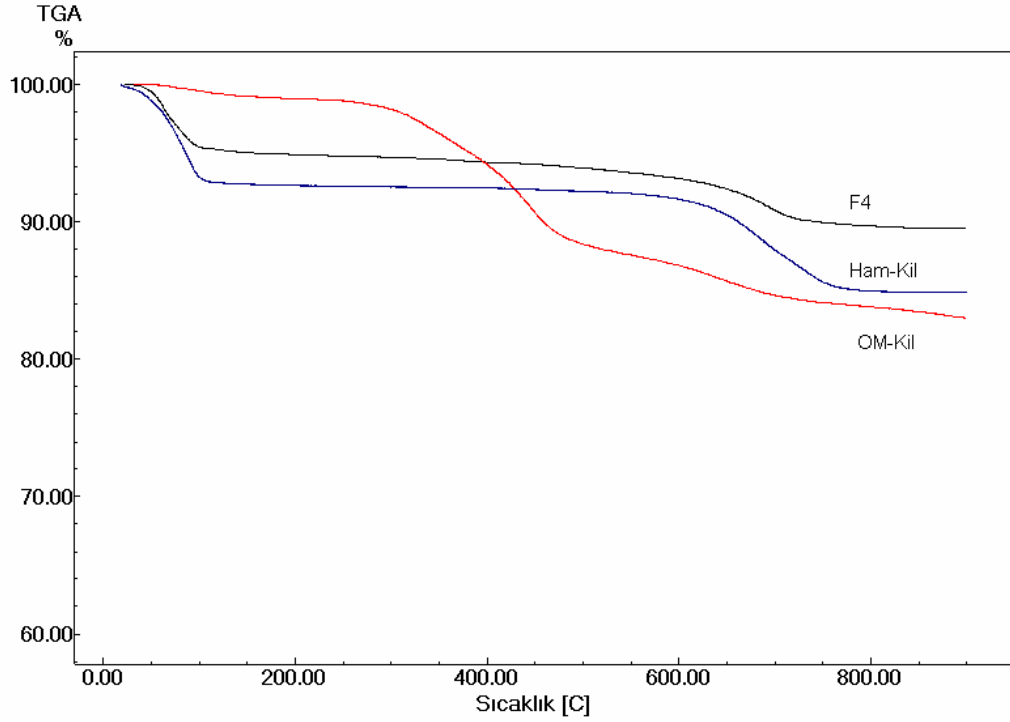
Deneylerde kullanılan kilin DTA ve TGA termogramları incelendiğinde ham kil ve saflaştırılmış kil arasında farklılıklar göze çarpmaktadır.



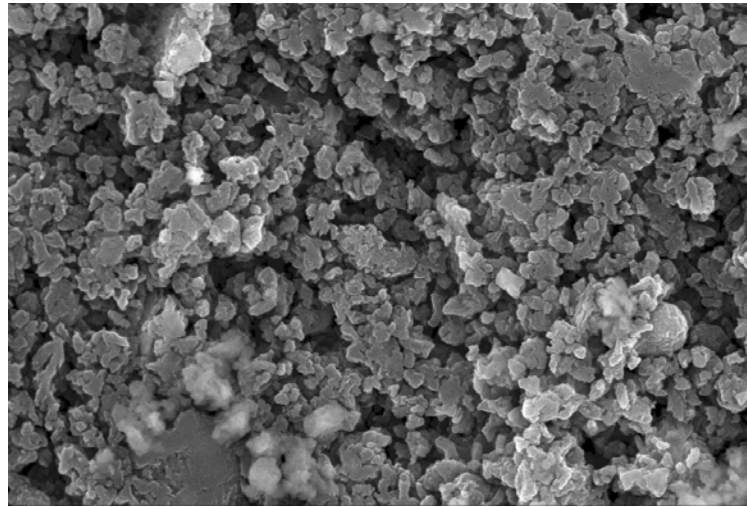
Şekil 4.45. Ham, saflaştırılmış ve organofilikleştirilmiş killere ait DTA termogramı

Ham kilin DTA termogramı daha sade görünümündedir. Ancak yapıda bulunan yabancı maddelerden kaynaklanarak 800°C de bir ekzoterm vermektedir. Bu kil yapısının saflaştırılması esnasında ortadan kalkmakta ve standart kil pikleri belirlemektedir. F4 yapısında 500°C’ de başlayan ve 800°C’ de son bulan dehidroksilasyon pikini görmekteyiz. Bu pik 691°C’ de maksimum vermektedir. Kil yapısında tabakaların genişlemesi ile dehidroksilasyon kolaylaşacağı için bu pik daha düşük sıcaklık değerine kayar. Doğal olarak Na-montmorillonitte bu pikin değeri 680°C’ ye kaymıştır. OM-Kil’ de ise yapıya bağlı olan organik modifiye kısımdan kaynaklı iki ekzoterm görülmektedir. Bu yapıya bağlanmış olan organik bileşikler ispatlar. Bu bağlanmanın miktarı ve oranı TGA ile daha açık görülür. Om-kilin TGA

termogramında toplam kütle kaybı organik gruplardan kaynaklı olarak % 7 civarındır. Bu organik gruplar kilin TGA' sından farklı olarak 290°C' de başlayan bir kütle kaybı verirler. Ham kil ve F4 termogramları bir birlerine benzemekle beraber. Ham kil yapısında yaklaşık % 5' lik bir fazladan kütle kaybı söz konusudur. Bu da kil yapısındaki safsızlıklardan ileri gelmektedir.



Şekil 4.46. Ham, saflaştırılmış (F4) ve organofilikleştirilmiş killere ait TGA termogramı.



Şekil 4.47. Montmorillonite ait SEM görüntüsü.

4.6.2. Poliimid-kil hibrit malzemelerinin karakterizasyonu

Poliimid-kil hibrit malzemelerin yapısal karakterizasyonları FTIR ve X-ray spektrumları ile yapıldı. Bu tür hibrit malzemeler de saf poliimid türlerden farklı olmayarak poliimidlerin karakteristik absorpsiyon piklerini görmekteyiz. Sentezlenen hibrit malzemelerin FTIR spektrumunda imid halkasının karakteristik bantları olarak kabul edilen 1780 ve 1720 cm^{-1} simetrik ve asimetrik C=O gerilme, 1370 cm^{-1} C-N gerilme ve 725 cm^{-1} imid deformasyon ya da diğer adı ile C=O eğilme bantları görüldü. Bu batlar farklı poliimid-kil- hibrit malzemelerinde 1788 - 1770 cm^{-1} , 1735 - 1715 cm^{-1} , 1374 - 1360 cm^{-1} ve 730 - 710 cm^{-1} arasında izlenmiştir. Bunlara ek olarak tüm kil-poliimid hibrit malzemelerine montmorillonite karakteristik olan 1100 cm^{-1} Si-O-Si asimetrik gerilme bandı ve 550 cm^{-1} Si-O-Si Simetrik gerilme ile 745 cm^{-1} Al-O-Si düzlem içi gerilme bandı bulunmaktadır.

Poliimid-kil hibrit malzemelerin X-ray spektrumlarına genel olarak baktığımızda artan kil miktarına bağlı olarak 001 pikinin daha da belirginleştiğini görmekteyiz. Ayrıca organo modifiye montmorillonitteki 4,4 değerine karşın kil-poliimid hibrit malzemelerinde bu pik 6,6 ile 7,1 arasına değişmektedir. Bunun en önemli nedeni dodesil amonyum tuzunun yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmaması ve imidizasyon esnasındaki yaklaşık 200°C ' lik sıcaklıkta bozunmasıdır. Bir diğer neden ise imidin yaptığı kovalent bağlanmanın dodesil amonyum tuzunun yaptığı iyonik etkileşimden kuvvetli olması ve bu nedenle imidin dodesil amonyum tuzunun yer değiştirerek poliimidin bağlanmasının daha uygun olmasıdır.

Poliimid-kil hibrit bileşiklerinin SEM görüntüleri incelendiğinde poliimidlerin klasik görünümlerinden çok farklı olduğu görülmektedir. Poliimidlerin yapıları daha düzgün ve bazı bölgelerde özellikle yüksek büyütmelerde plastik deformasyonların hakim olduğu bir yapıdadır. Poliimid-kil hibrit malzemelerinde ise daha pürüzlü bir yapı söz konusudur. Bazı bölgelerde çatlaklar ve tabakalaşmalar mevcuttur. Bunun yeni eksfolidiye yapının söz konusu olmasındandır. Yapıdaki kil miktarı arttıkça bu kırık ve çatlaklar artmaktadır. Buda kil-poliimid hibrit malzemelerin yoğunluklarının poliimide göre daha düşük olmasına neden olmaktadır.

Elde edilen poliimid-kil hibrit malzemelerinin özellikleri incelendiğinde termal olarak hazırlandıkları poliimidlere göre daha yüksek termal bozunma sıcaklığına sahip olduğu görülmektedir. Bu hibrit malzemelerin termal

kararlılıklarının yüksek oluşunu göstermektedir. Ayrıca TGA ölçümlerinde kalıntı ve % 10luk kütle kaybı değerleri belirlendi. Bu değerlerin kil miktarından daha çok poliimidin türüne bağlı olduğu ve poliimid türü değişmesi ile 100°C kadar değiştiği görülmektedir. Ayrıca % 10' luk kütle kaybı değeri üzerinde etkili bir diğer unsur da aynı diamin için kullanılan dianhidrit grubunun cinsidir. Burada daha sert olan dianhidrit gruplarında termal kararlılık yüksek iken esnek gruplar içeren dianhidritlerde daha düşük termal kararlılık söz konusudur.

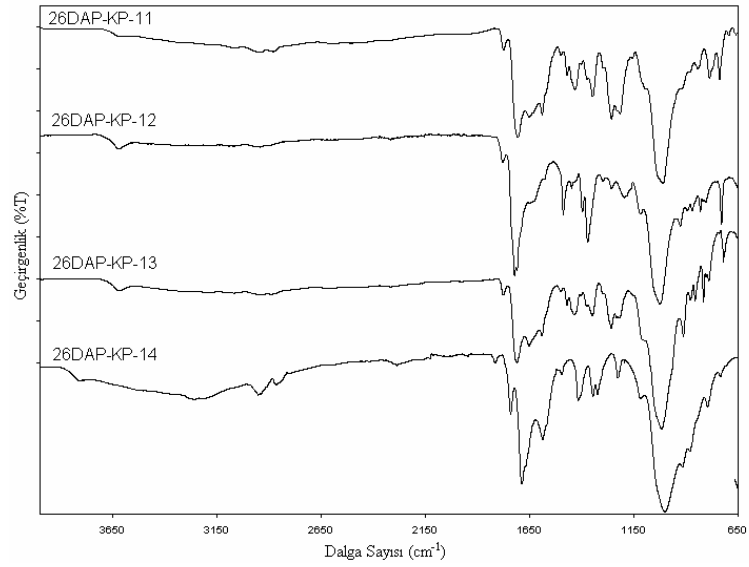
Tablo 4.27. Poliimid-kil hibrit nanokompozitlerin termal özellikleri

Polimer	TGA % 10	Kalıntı	IDT	DTA TDP	Isı (kJ/g)	DSC T _g geçişi (mW)	T _g (°C)
26DAP-KP-11	545	56	493	591	1,28	- 0,31	252
26DAP-KP-12	544	59	515	615	0,88	- 0,07	249
26DAP-KP-13	491	43	408	596	1,22	- 0,43	242
26DAP-KP-14	522	32	462	589	0,93	- 1,10	237
25DAP-KP-11	560	59	462	594	1,88	- 0,24	219
25DAP-KP-12	540	59	455	534	1,81	- 0,19	211
25DAP-KP-13	564	73	438	662	1,70	- 0,55	163
25DAP-KP-14	521	64	451	640	1,72	- 0,65	191
Ac-KP-11	443	47	383	520	1,33	- 0,36	164
Ac-KP-12	425	62	371	469	2,15	- 0,81	164
Ac-KP-13	440	59	383	474	1,57	- 1,02	158
Ac-KP-14	462	48	403	474	1,47	- 0,64	156
DTA-KP-11	451	58	385	592	1,16	- 1,06	249
DTA-KP-12	432	42	331	609	0,59	- 1,47	172
DTA-KP-13	446	39	384	610	0,52	- 0,73	199
DTA-KP-14	454	31	402	649	0,98	- 0,48	179
BAP-KP-11	543	66	486	539	1,17	- 0,19	146
BAP-KP-12	533	61	462	495	1,24	-	-
BAP-KP-13	518	68	439	442	0,70	- 0,18	186
BAP-KP-14	539	64	481	545	1,05	- 0,11	176

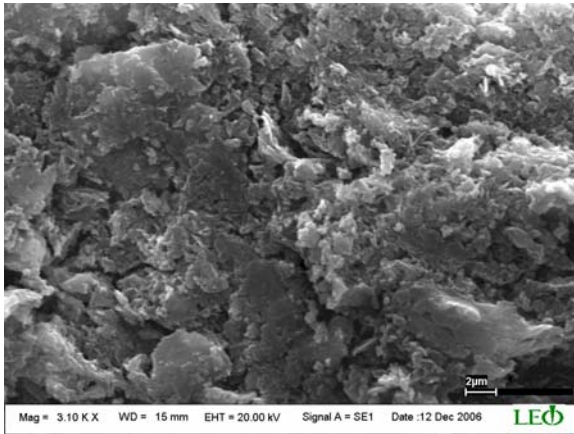
Hibrit malzemelerin UV-görünür bölge spektrumları incelendiğinde görünür bölgede 380-780 nm' de yakın infrared bölgesinde 780-1100 nm' de geniş bir absorpsiyon bandı vardır. UV bölgesinde özellikle 190-350 nm arasında hiçbir soğurma bandı bulunmaz.

4.6.2.1. Poliimid-kil hibrit malzeme karakterizasyon sonuçları

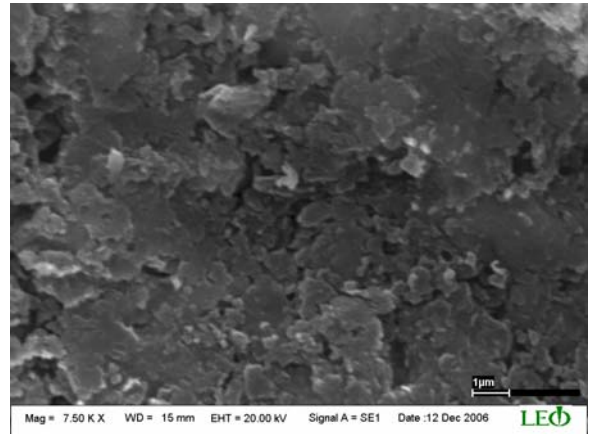
a) 26-Diaminopiridinden elde edilen poliimid–kil hibrit malzemeler



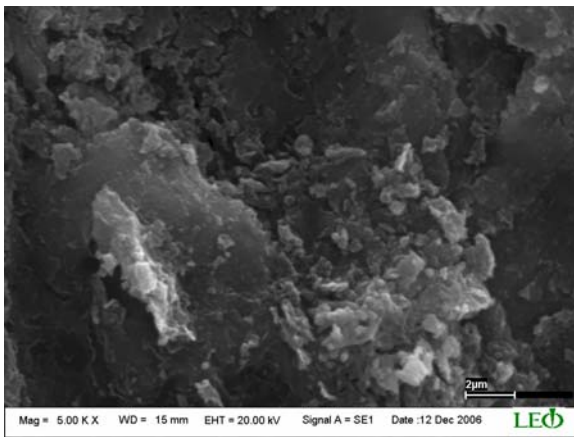
Şekil 4.48. 26DAP-KP-11–14 malzemelerinin FTIR spektrumları.



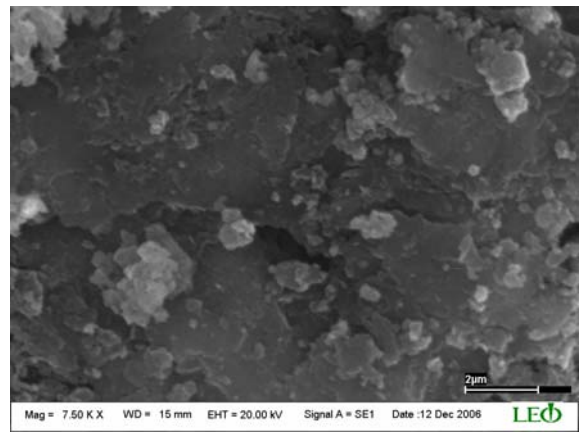
(a)



(b)

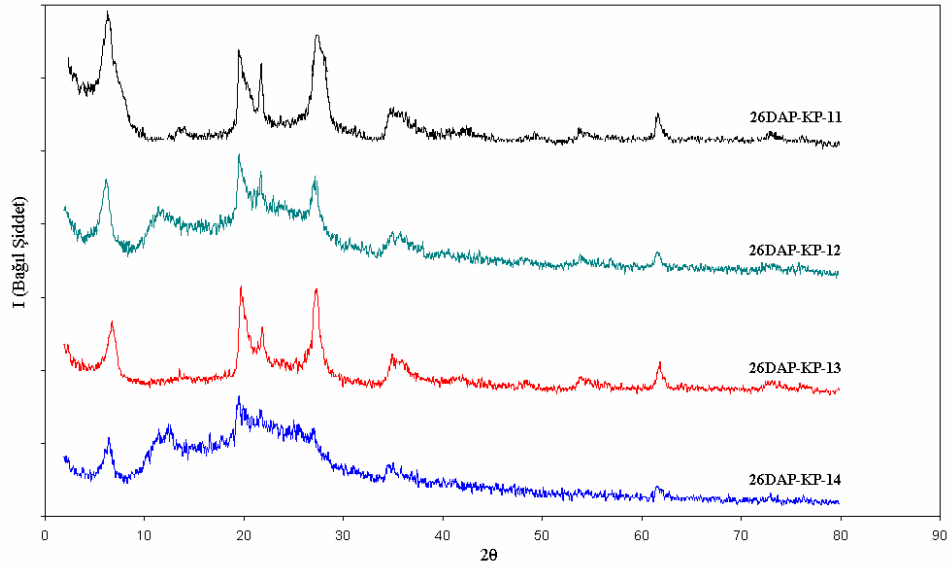


(c)

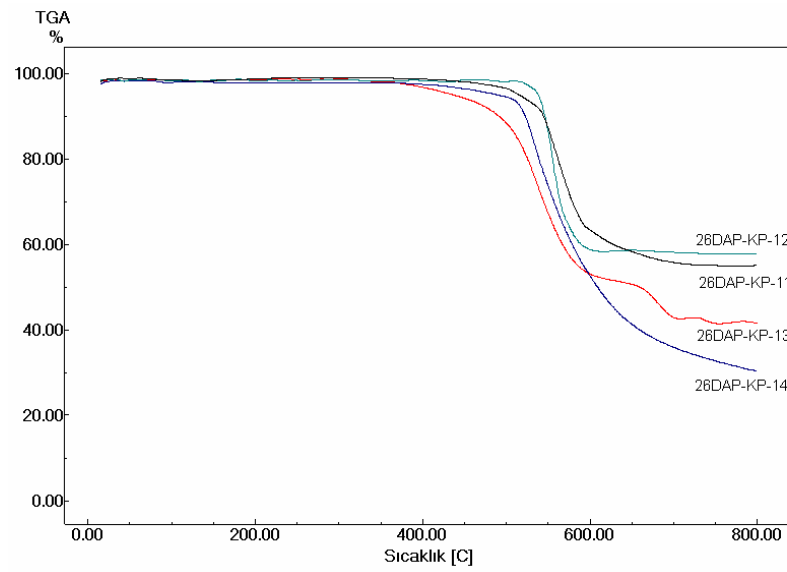
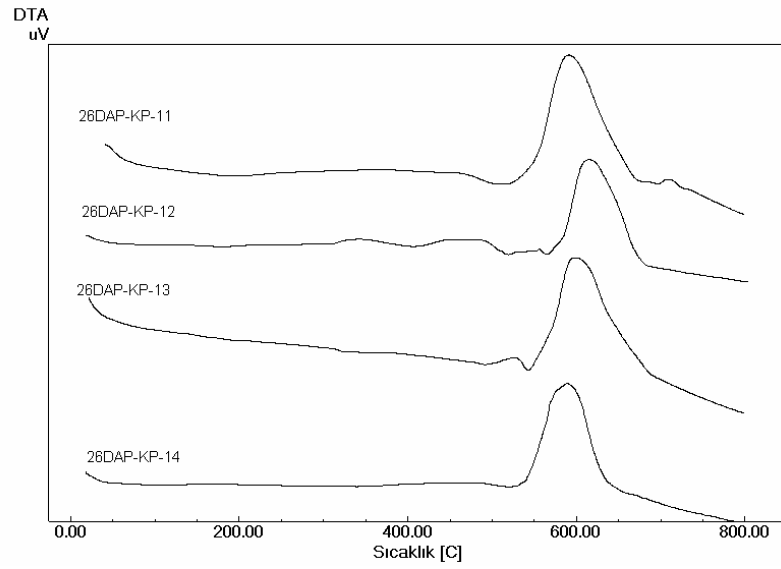


(d)

Şekil 4.49. a) 26DAP-KP-11, b) 26DAP-KP-12, c) 26DAP-KP-13 ve d) 26DAP-KP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.

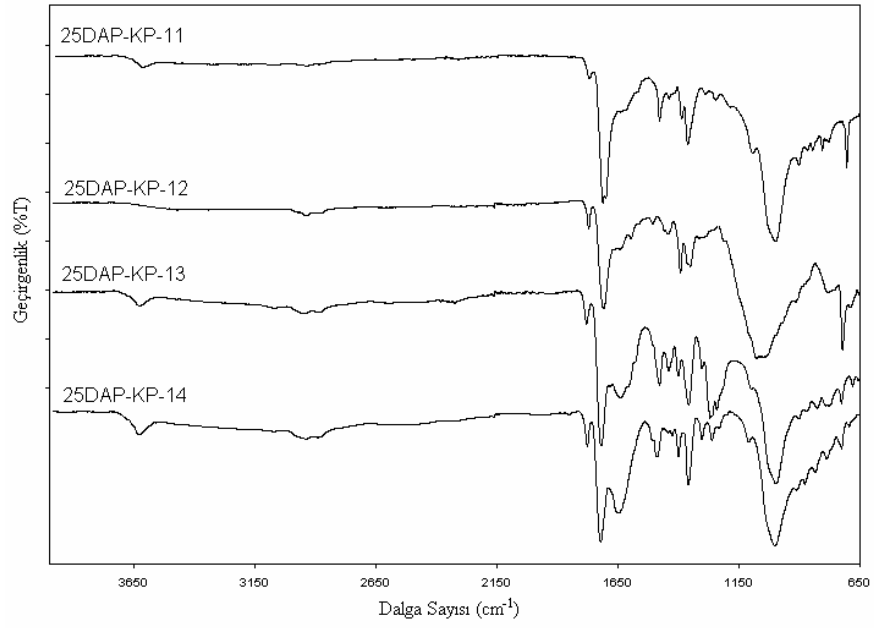


Şekil 4.50. 26DAP-KP-11–14 malzemelerinin X-ray difraktogramları

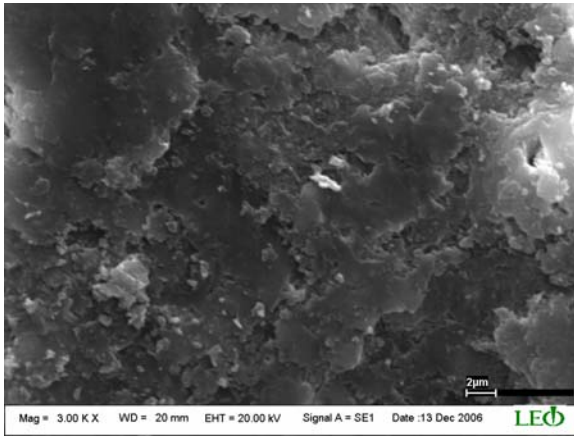


Şekil 4.51. 26DAP-KP-11–14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları.

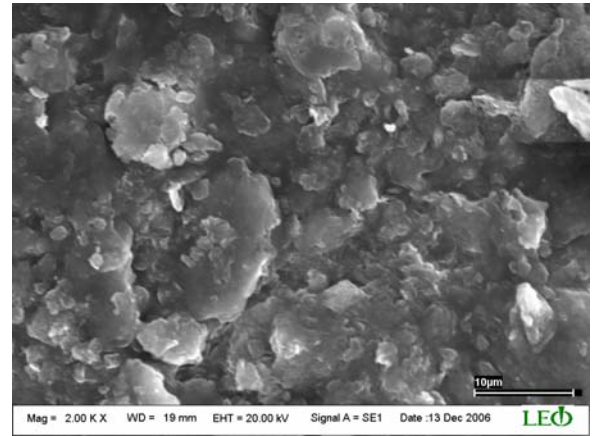
b) 25-Diaminopiridinden elde edilen poliimid-kil hibrit malzemeler



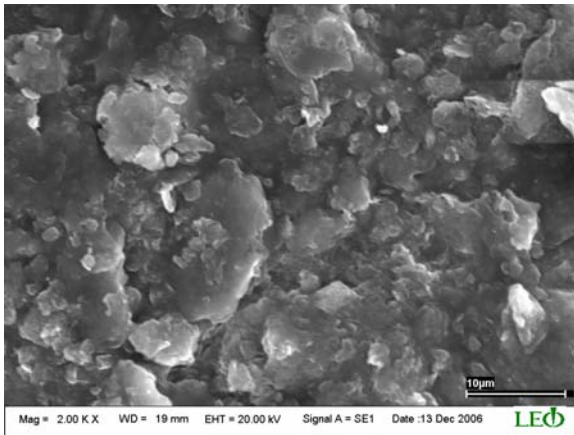
Şekil 4.52. 25DAP-KP-11–14 malzemelerinin FTIR spektrumları.



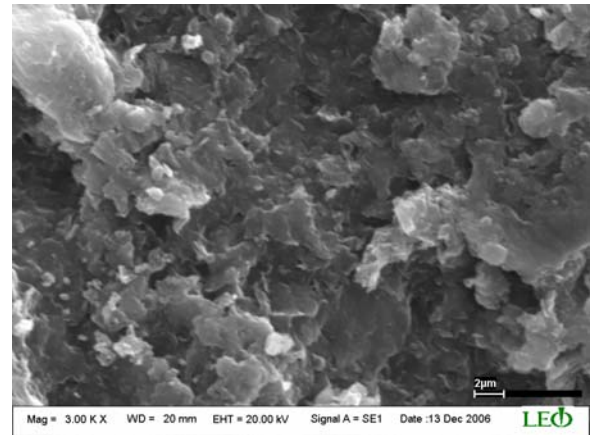
(a)



(b)

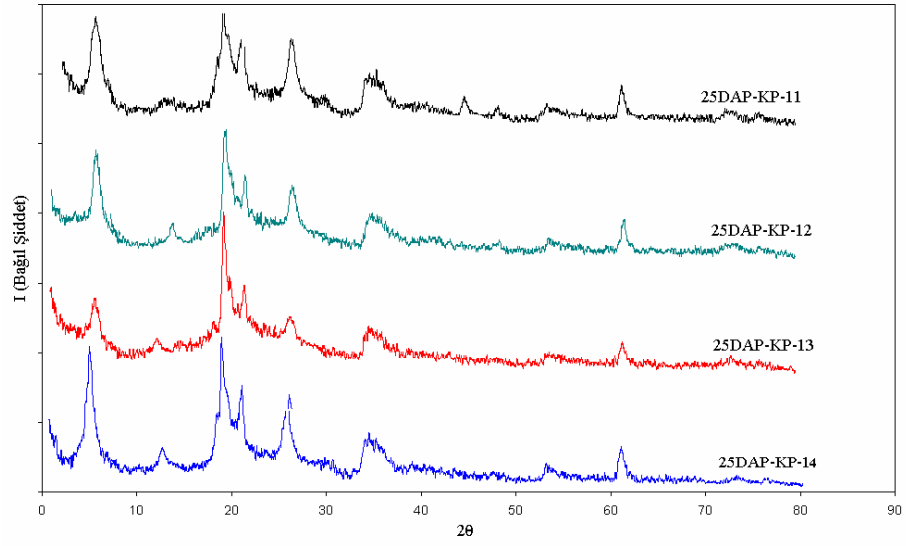


(c)

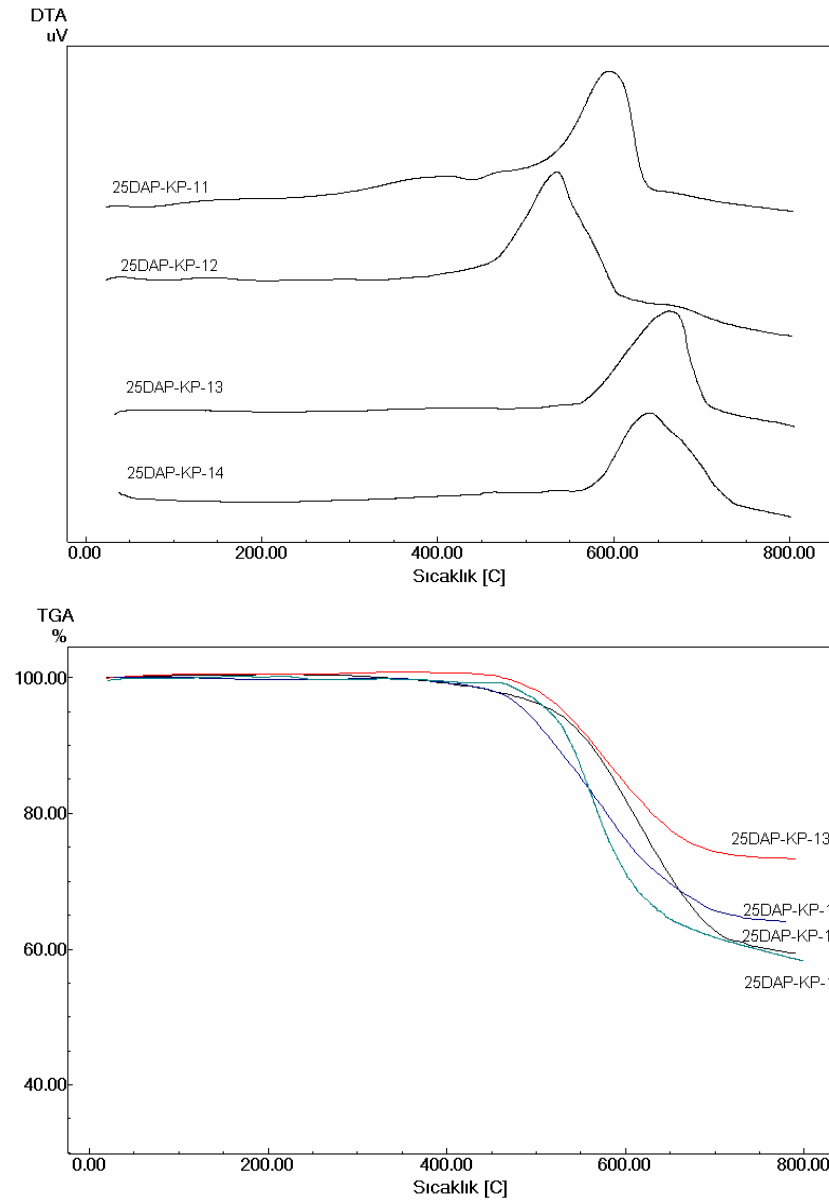


(d)

Şekil 4.53. a) 25DAP-KP-11, b) 25DAP-KP-12, c) 25DAP-KP-13 ve d) 25DAP-KP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.

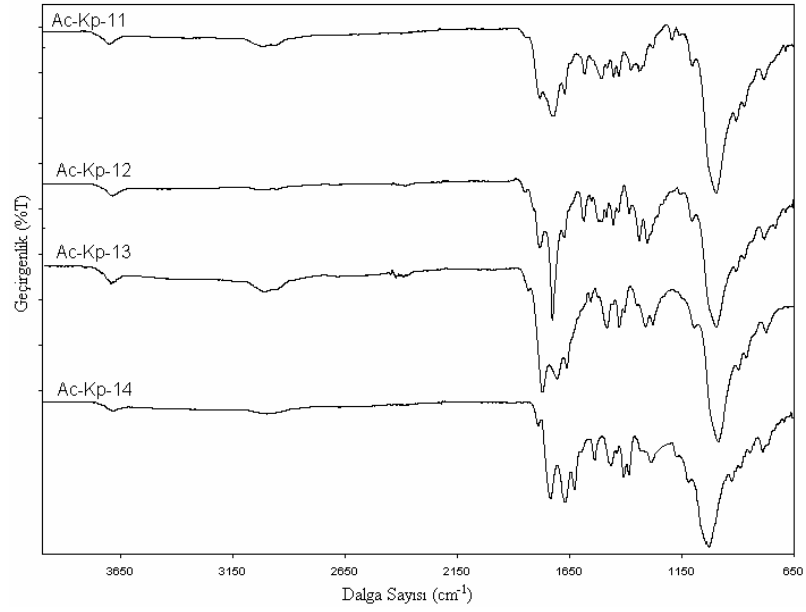


Şekil 4.54. 25DAP-KP-11–14 malzemelerinin X-ray difraktogramları.

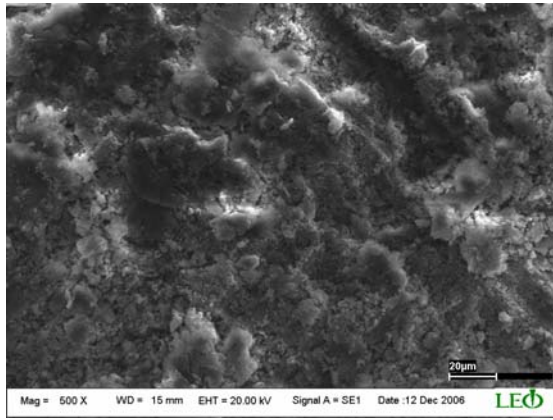


Şekil 4.55. 25DAP-KP-11–14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları

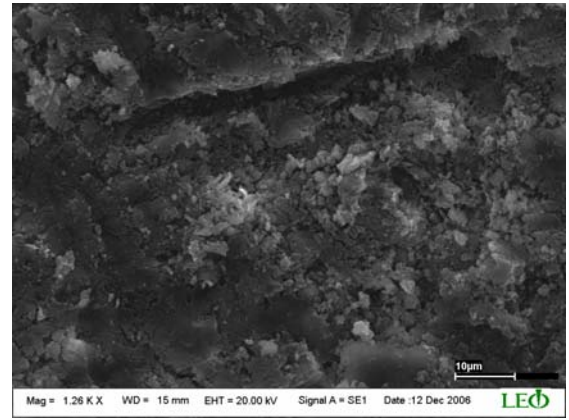
c) Akridin-oranjden elde edilen poliimid-kil hibrit malzemeler



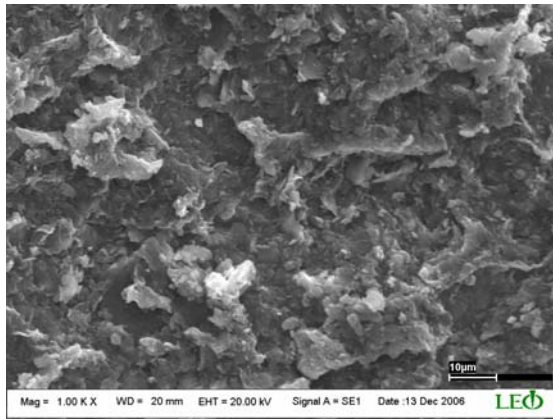
Şekil 4.56. Ac-KP-11–14 malzemelerinin FTIR spektrumları



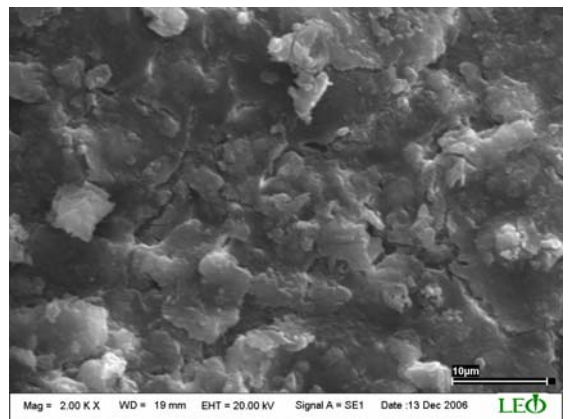
(a)



(b)

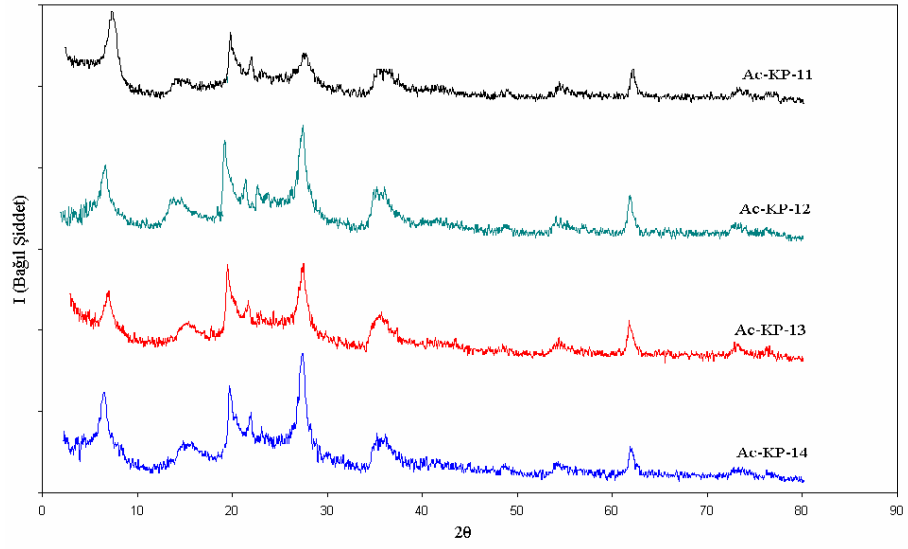


(c)

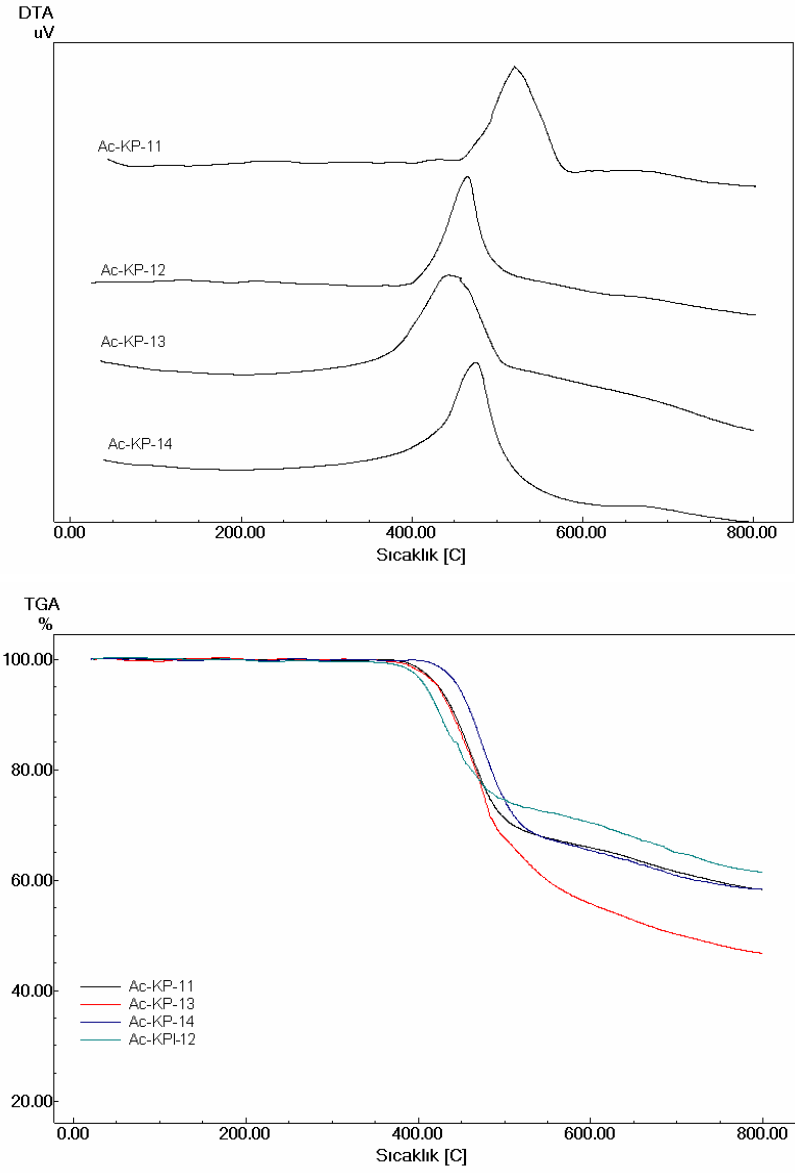


(d)

Şekil 4.57. a) Ac-KP-11, b) Ac-KP-12, c) Ac-KP-13 ve d) Ac-KP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.

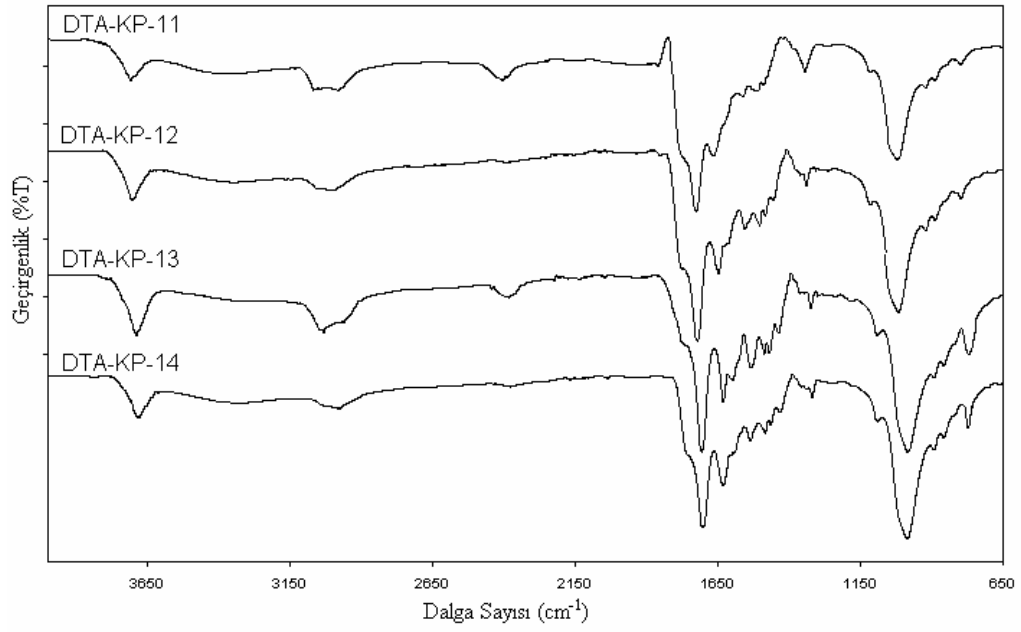


Şekil 4.58. Ac-KP-11–14 malzemelerinin X-ray difraktogramları

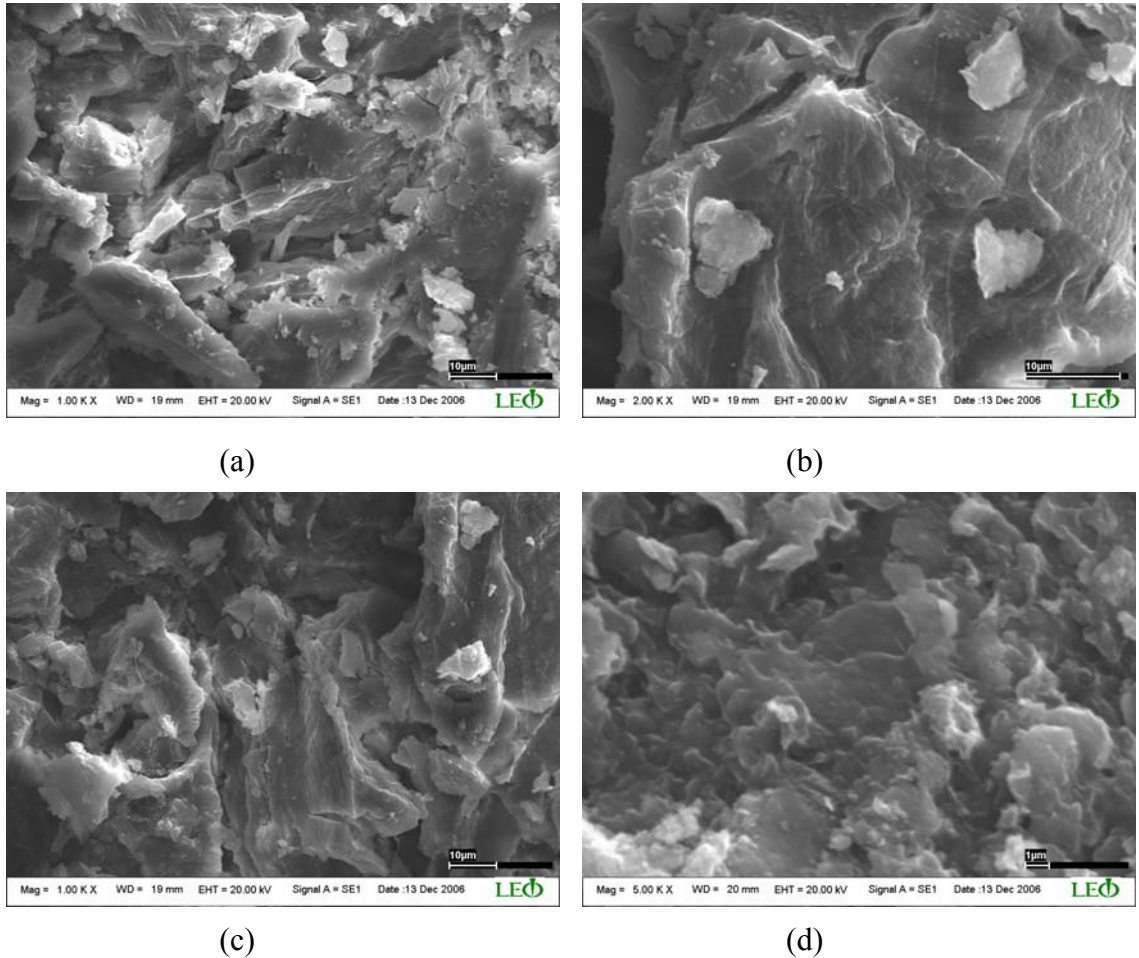


Şekil 4.59. Ac-KP-11–14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları

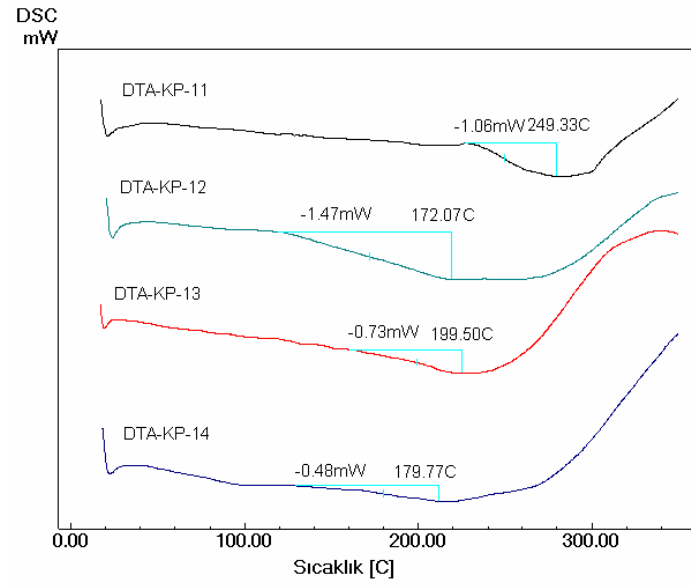
d) DTA' dan elde edilen poliimid-kil hibrit malzemeler



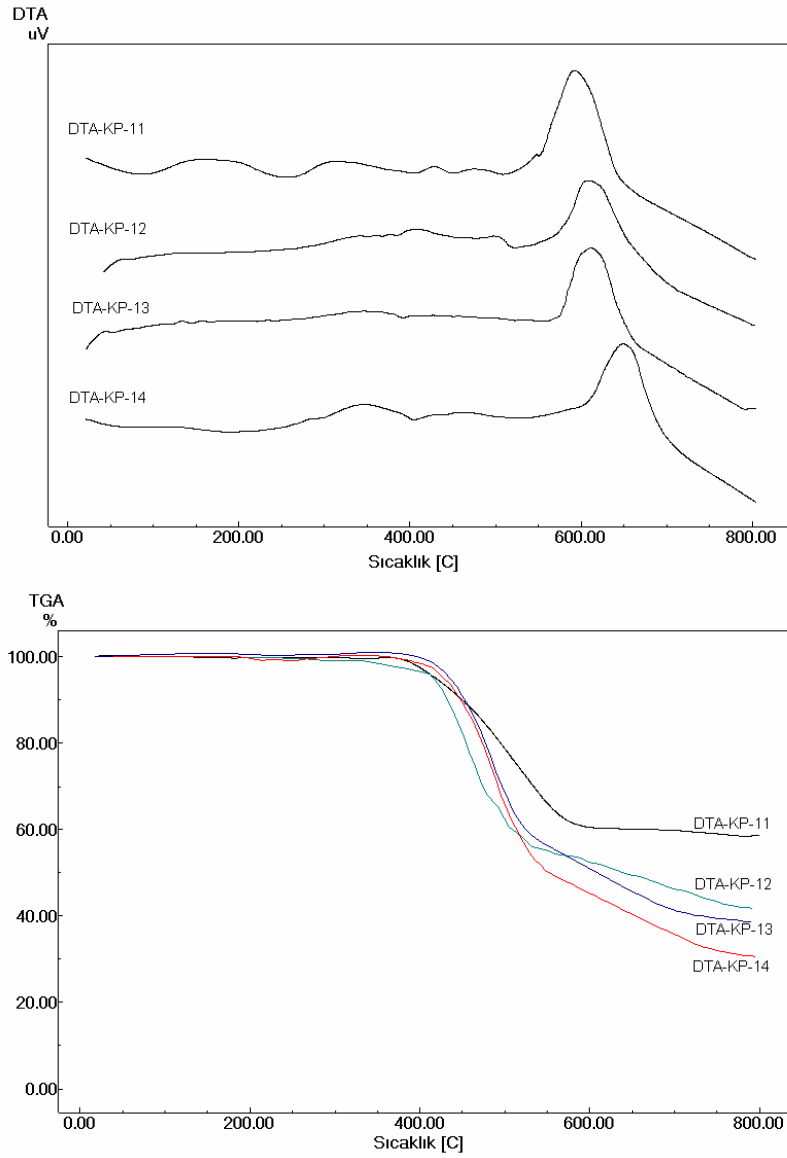
Şekil 4.60. DTA-KP-11–14 malzemelerinin FTIR spektrumları.



Şekil 4.61.a) DTA-KP-11, b) DTA-KP-12, c) DTA-KP-13 ve d) DTA-KP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.

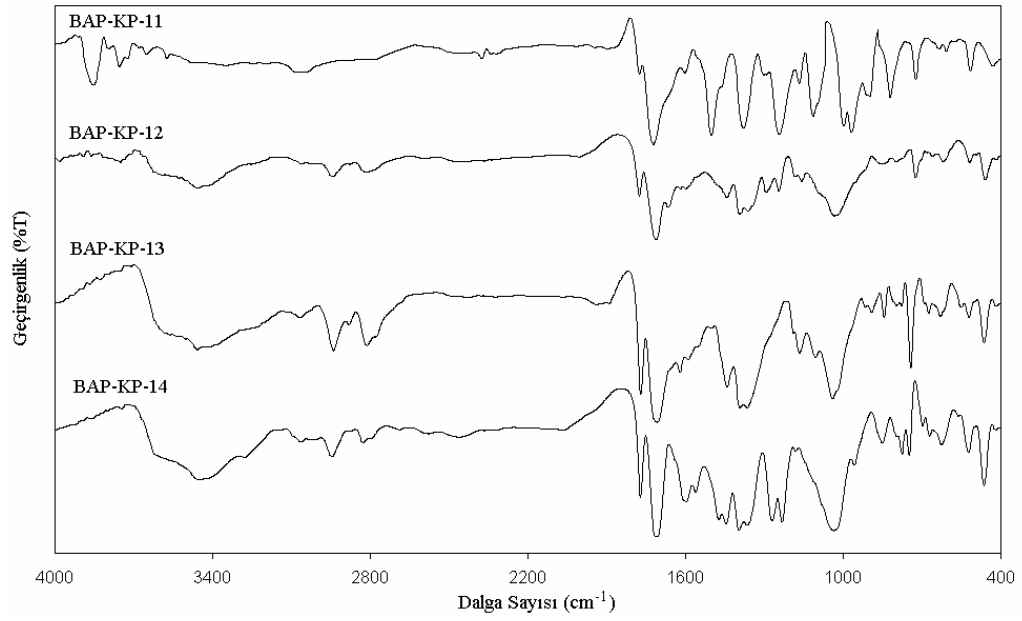


Şekil 4.62. DTA-KP-11–14 malzemelerinin DSC termogramı.

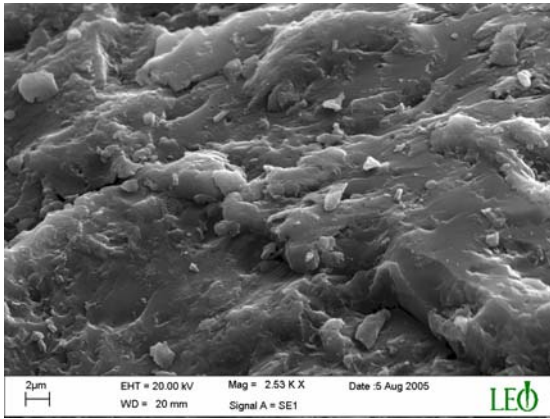


Şekil 4.63. DTA-KP-11–14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları

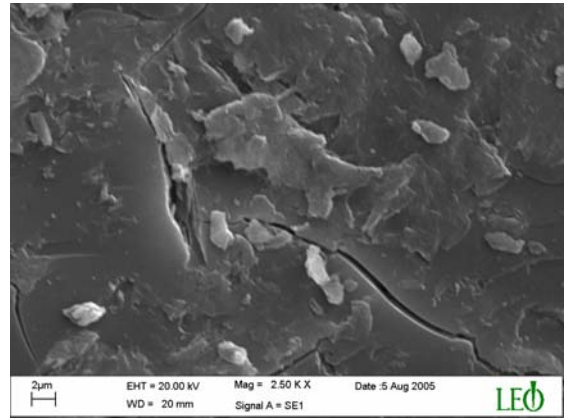
e) BAPden elde edilen poliimid-kil hibrit malzemeler



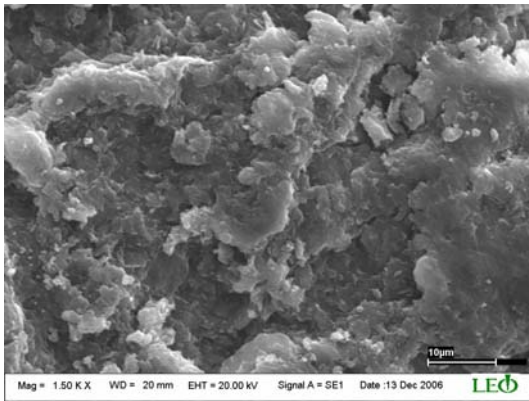
Şekil. 4.64. BAP-KP-11-14 malzemelerinin FTIR spektrumları.



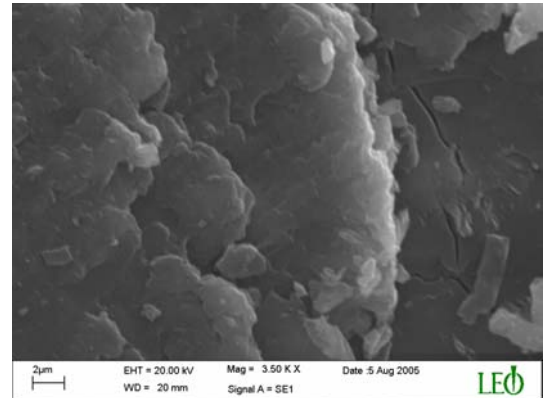
(a)



(b)

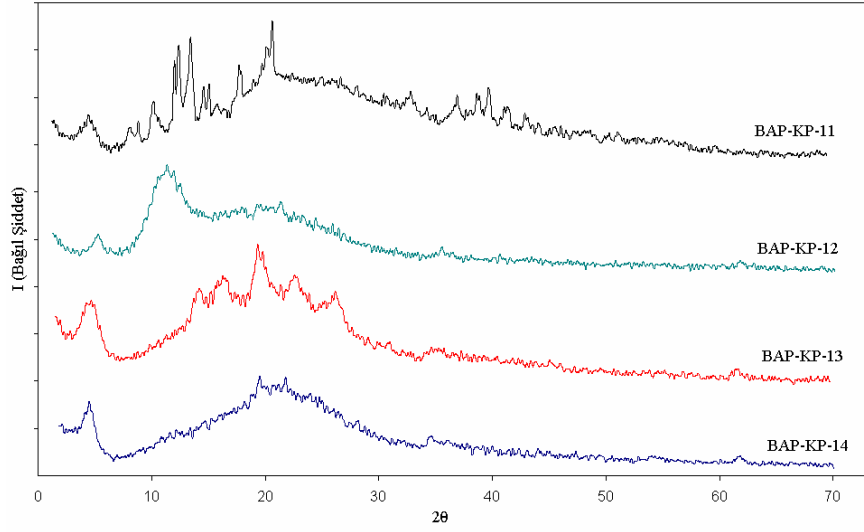


(c)

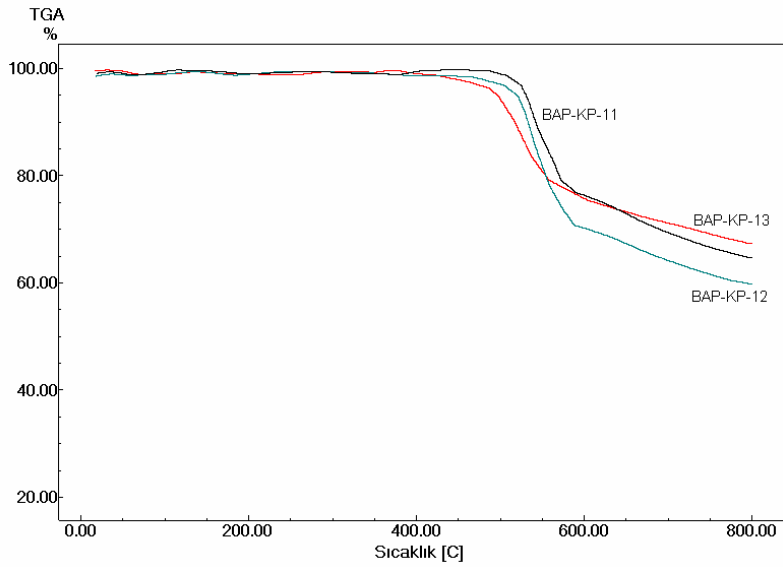
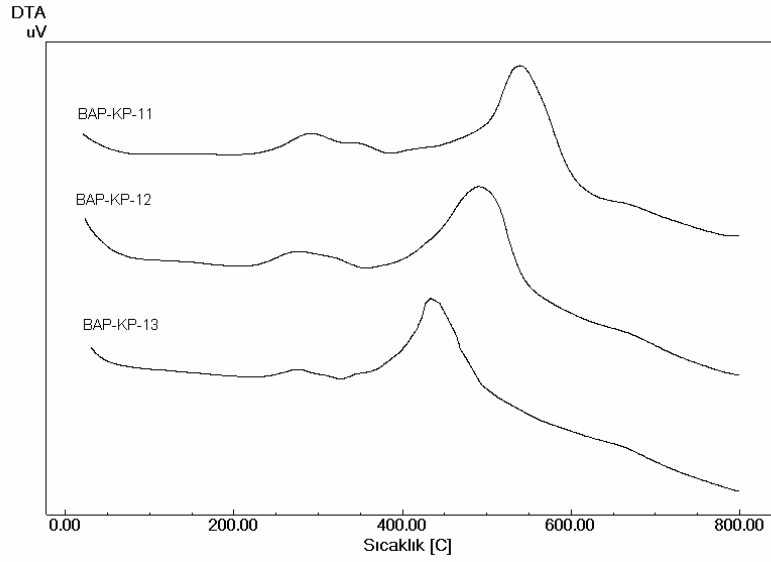


(d)

Şekil 4.65. a) BAP-KP-11, b) BAP-KP-12, c) BAP-KP-13 ve d) BAP-KP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.



Şekil 4.66. BAP-KP-11–14 malzemelerinin X-ray difraktogramları.

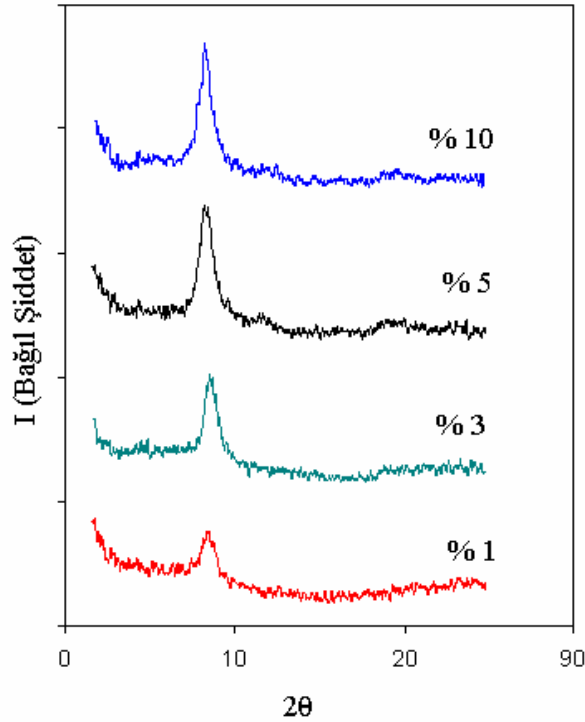


Şekil 4.67. BAP-KP-11–14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları

4.6.2.2. Poliimid-kil hibrit malzemelerinde kil oranının etkisi

Kil-poliimid hibrit nanokompozitleri hazırlanırken farklı kil oranlarında çalışıldı ve artan kil miktarının hibrit malzemeler de termal ve bazı morfolojik özelliklere etkisi incelendi. BAP-KP hibrit malzemelerinde 5 ve 25DAP-KP hibrit malzemelerinde ise 4 farklı oranda çalışıldı. Bu çalışmalarda özellikle SEM, FTIR ve X-ray analizleri yapılarak hibrit malzemedeki kil miktarının hibrit malzemenin özelliklerine etkisi incelendi.

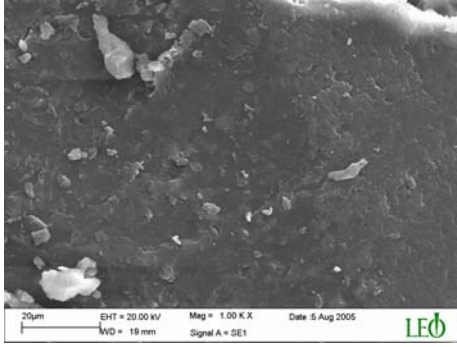
Poliimid-kil hibrit malzemelerinde kil miktarındaki artış hibrit malzemenin X-ray difraktogramlarındaki 001 pikinin şiddetindeki artma ile gözlemlenebilir. Bu artış Şekil 4.67’ de 25DAP-KP-11’ e ait X-ray spektrumlarında görülmektedir. Bu spektrumlarda % 1, 3, 5 ve 10 kil içeren hibrit malzemeler incelenmiş ve kil miktarı arttıkça 001 pikinin şiddeti de artmıştır.



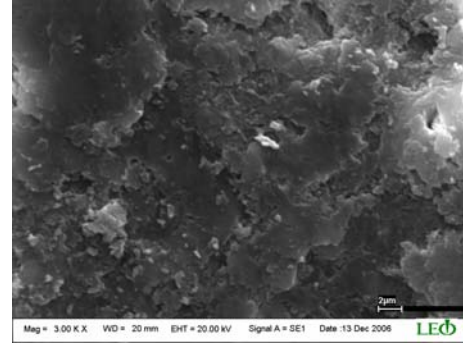
Şekil 4.68. % 1, 3, 5 ve 10 kil içeren 25DAP-KP-11 hibrit malzemesine ait X-ray difraktogramları.

Yapılan çalışmada yüzey özellikleri açısından değerlendirildiğinde hibrit malzeme yapısında daha pürüzlü bir yüzeye neden olmaktadır. Saf poliimidin SEM görüntüsü incelendiğinde daha düzgün bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Ancak poliimid-kil hibrit malzemelerinde bu düzenli yüzey kaybolmakta ve kil yapısındaki eksfolideye yapıdan kaynaklı olarak daha düzensiz bir yapı söz konusu

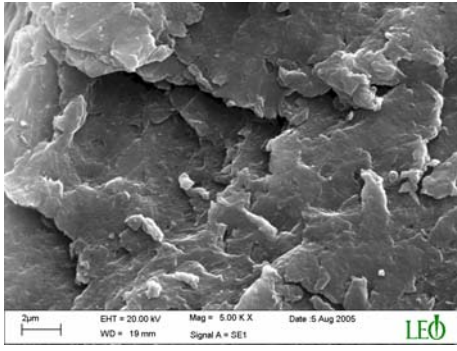
olmaktadır. % 1, 3, 5 ve 10 oranlarında kil içeren poliimid-kil hibrit malzemelerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.69’ da verilmiştir.



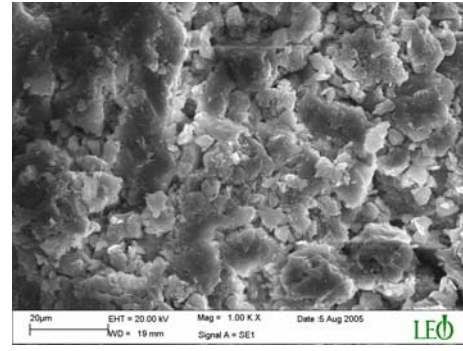
(a)



(b)



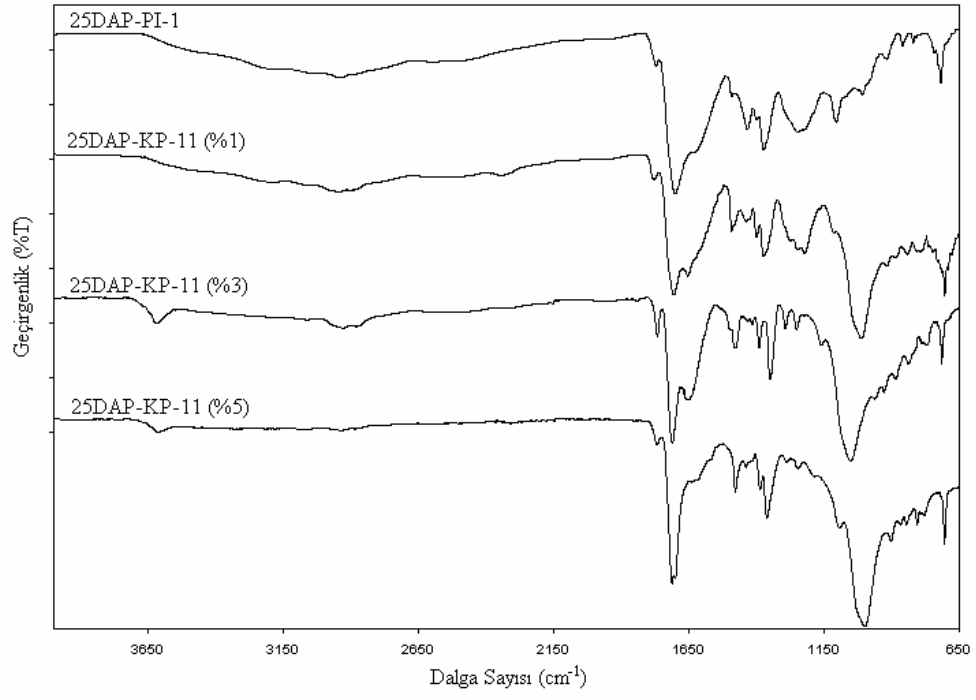
(c)



(d)

Şekil 4.69. % 1, 3, 5 ve 10 kil içeren 25DAP-KP-11 hibrit malzemesine ait SEM görüntüleri

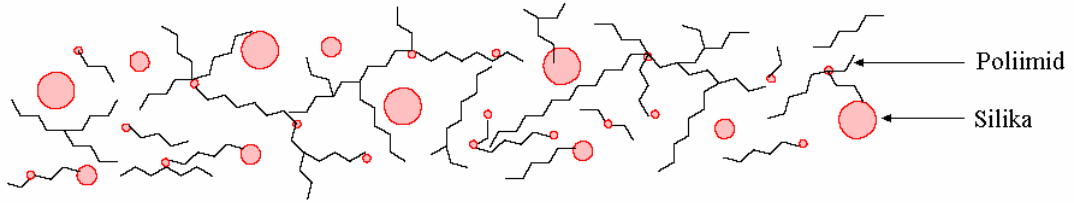
FTIR spektrumları incelendiğinde ise hibrit malzeme yapısındaki kil miktarındaki artışa bağlı olarak killerin karakteristik olan $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ arasındaki geniş Si-O-Si bandının şiddeti artmaktadır. % 20 ve daha üstü gibi çok yüksek kil miktarlarına gidildikçe poliimidlerin karakteristik pikleri olan simetrik ve asimetrik gerilme piklerinin şiddeti oldukça azalmaktadır. Sonuç olarak kil miktarı daha da arttırılırsa hibrit malzemeye ait FTIR spektrumu organomodifiye kilin spektrumuna oldukça benzemektedir. Şekil 4. 70’ de % 1, 3, 5 kil içeren 25DAP-KP-11 hibrit malzemesine ve 25DAP-PI-11 poliimidine ait FTIR spektrumu karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.70. % 1, 3, 5 kil içeren 25DAP-KP-11 hibrit malzemesine ve 25DAP-PI-11 poliimidine ait FTIR spektrumu

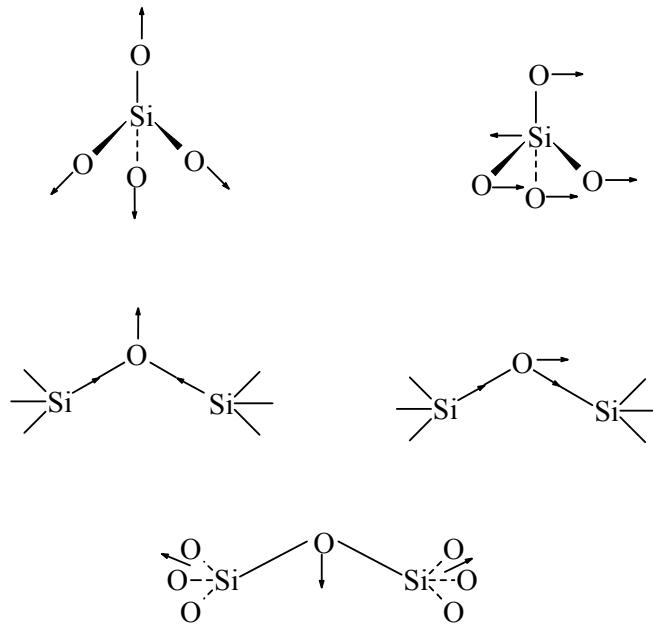
4.6.3. Poliimid-silika hibrit malzeme sentezi

Poliimid-silika hibrit malzemelerde marteryalın yapısında belirli bölgelerde silika belirli bölgelerde ise silika yapılarına kovalent bağlar ile bağlanmış poliimid zincirleri mevcuttur. Bu yapının şematik gösterimi Şekil 4.70' de verilmiştir. Bu yapı dikkatlice incelenirse hibrit malzemenin karakterizasyonu için hem silika hem de poliimid gruplarının varlığının gösterilmesi gereklidir.



Şekil 4.71. Poliimid-silika hibrit yapılarının şematik gösterimi

Öncelikle yapıdaki silika varlığını göstermek için FTIR spektrumundan yararlanıldı. Silika gibi tabakalı yapıda olan maddelere ait titreşim frekansının belirlenmesi ve uygun bir bağ kuvveti sabitinin elde edilmesi zordur. Bu amaçla bazı basit modeller yapılmıştır. Örneğin SiO_4 tetrahedral yapısından kaynaklanan hareketler Şekil 4.72' de gösterildiği gibi tanımlanmıştır.



Şekil 4.72. Silikatların titreşimlerine ait basit şematik gösterim

Bu titreşimlerden kaynaklanan üç temel titreşim silika yapısının olduğu tüm bileşiklerde belirgin olarak bulunur. Bunlar 1169-1091 Si-O, 1200-1000 ve 700-400 cm^{-1} ' de Si-O-Si bağlarına ait gerilme titreşimleridir. Ayrıca bazı malzemelerde Si-OH bağına bağlı olarak serbest OH gerilme titreşimleri de bulunur. Ancak bu gruplar silika poliimid yapılarında pek bulunmadığı için bu titreşimde ya çok zayıftır ya da hiç bulunmaz.

Tablo 4.28. Silika yapısına ait infrared titreşimleri

Grup	Referans ($\nu \text{ cm}^{-1}$)	Standart Silika ($\nu \text{ cm}^{-1}$)	Hibrit-PI ($\nu \text{ cm}^{-1}$)	Açıklama
Si-O	1169-1091	1192-1070	1187-1060	Gerilme titreşimleri
Si-O-Si	1200-1000	1192-1070	1187-1060	Asimetrik gerilme titreşimleri
	700-400	463	460	Simetrik gerilme titreşimleri
Si-OH	3690	3700	Zayıf	Serbest OH gerilme titreşimleri
	3400-3200	3680-3286	Zayıf	Hidrojen bağlı OH gerilme titreşimleri
	950-810	974	-	OH eğilme titreşimleri

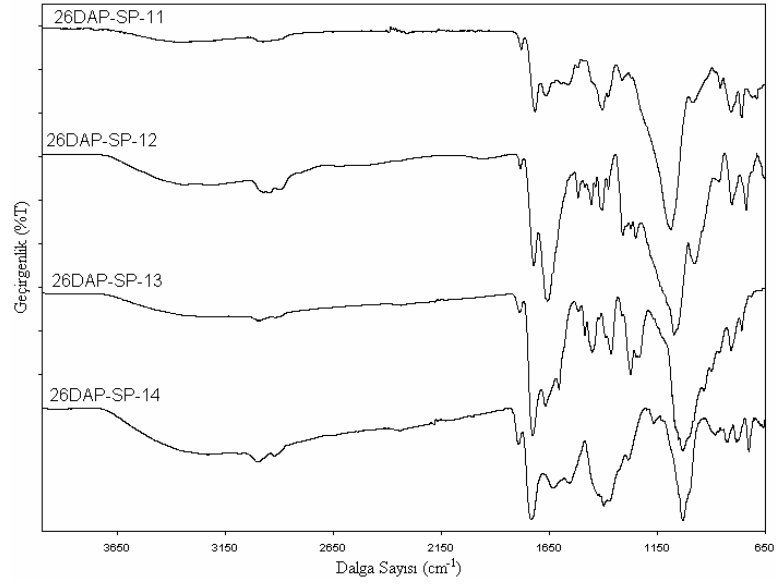
PI-silika hibrit malzemelerinin FTIR spektrumları Bölüm 4.5.2.1' de her bir monomer için ayrı ayrı verilmiştir. Bu spektrumları incelediğimizde hem poliimidlere hem de silika ağ yapısına ait pikler görüldü. Bütün örneklerde 1775, 1722, 1377, 1120 ve 720 cm^{-1} civarında görülen karakteristik absorpsiyon bantları, hibrit malzemedeki poliimidin varlığını göstermektedir. Ayrıca 1650 cm^{-1} ' de herhangi bir pikin olmaması poliamik asit-silika öncül malzemesinden tam bir dönüşümün olduğunu göstermektedir. Çünkü bu absorpsiyon piki amid karboniline aittir ve imidizasyonun sağlanmadığı durumlarda FTIR spektrumunda bulunur. FTIR spektrumlarında ayrıca TEOS' un hidrolizinden elde edilen bantları da görmekteyiz. 3480 cm^{-1} ' de O-H ve 882 cm^{-1} ' de Si-OH tipik bantları bulunur ve bunlarında ötesinde böyle bir hibrit malzemedeki mutlaka bulunması gereken 1130 ve 825 cm^{-1} ' deki Si-O-Si bantlarını görmekteyiz. Elde edilen bütün hibrit malzemelere bakınca mutlaka 1000-1100 cm^{-1} ' de bu geniş bandı görülmüştür ve bu bir hibrit oluşumu ispatlamaktadır.

Tablo 4.29. Poliimid-silika hibrit nanokompozitlerinin termal özellikleri

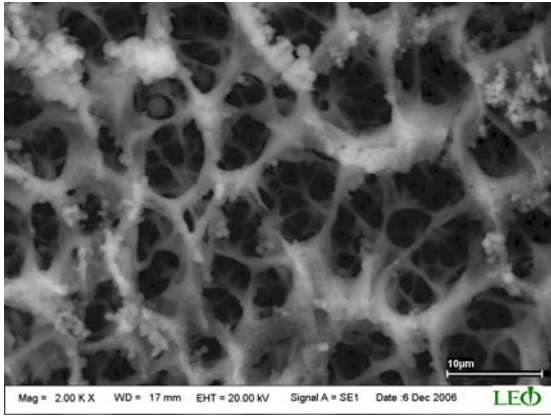
Polimer	TGA % 10	Kalıntı	IDT	DTA TDP	Isı (kJ/g)	DSC T _g geçişi (mW)	T _g (°C)
26DAP-SP-11	515	62	456	532	0.53	-0,57	263
26DAP-SP-12	459	49	396	505	3.61	-0,35	171
26DAP-SP-13	503	56	418	546	4.01	-	-
26DAP-SP-14	476	54	382	516	2.37	-0,15	221
25DAP-SP-11	515	58	450	613	0.94	-0,13	221
25DAP-SP-12	506	50	417	605	1.04	-0,22	214
25DAP-SP-13	499	61	447	614	0.95	-0,32	219
25DAP-SP-14	539	67	455	678	1.71	-0,26	222
Ac-SP-11	478	71	420	504	0.65	-0,55	169
Ac- SP-12	441	82	378	525	0.83	-	-
Ac-SP-13	448	59	379	489	0.53	-0,20	156
Ac-SP-14	476	64	419	505	0.63	-0,30	167
DTA-SP-11	571	44	491	525	1.04	-0.25	216
DTA-SP-12	536	46	500	544	0.68	-0.43	196
DTA-SP-13	527	57	446	528	0.77	-0.41	187
DTA-SP-14	505	47	466	529	2.56	-0.21	214
BAP-SP-11	584	61	548	533	1.18	-	-
BAP-SP-12	543	60	511	571	0.88	-0,21	170
BAP-SP-13	525	51	480	528	0.71	-0,11	185
BAP-SP-14	560	48	510	588	1.21	-0,75	168

4.3.3.1. Poliimid-silika hibrit malzeme karakterizasyon sonuçları

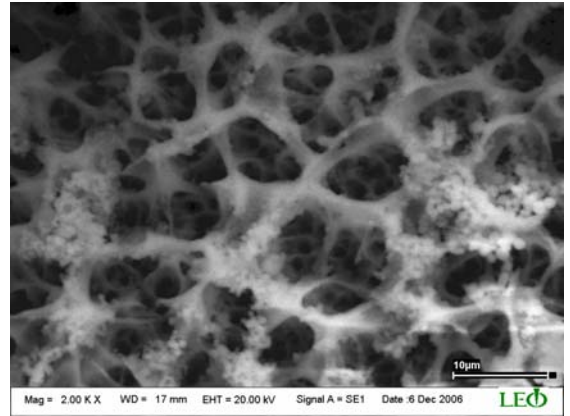
a) 26-Diaminopiridinden elde edilen poliimid-silika hibrit malzemeler



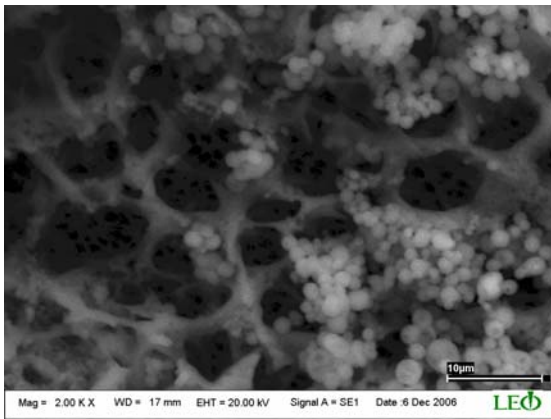
Şekil 4.73. 26DAP-SP-11–14 malzemelerinin FTIR spektrumları.



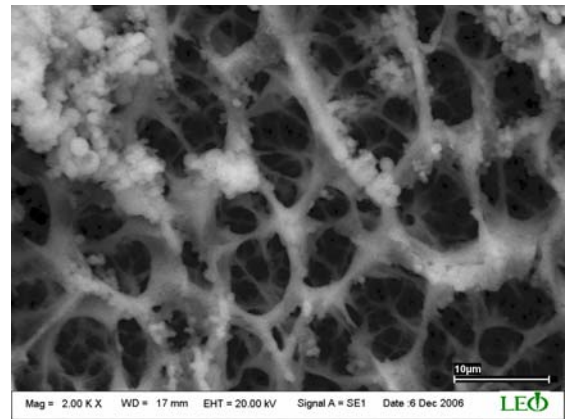
(a)



(b)

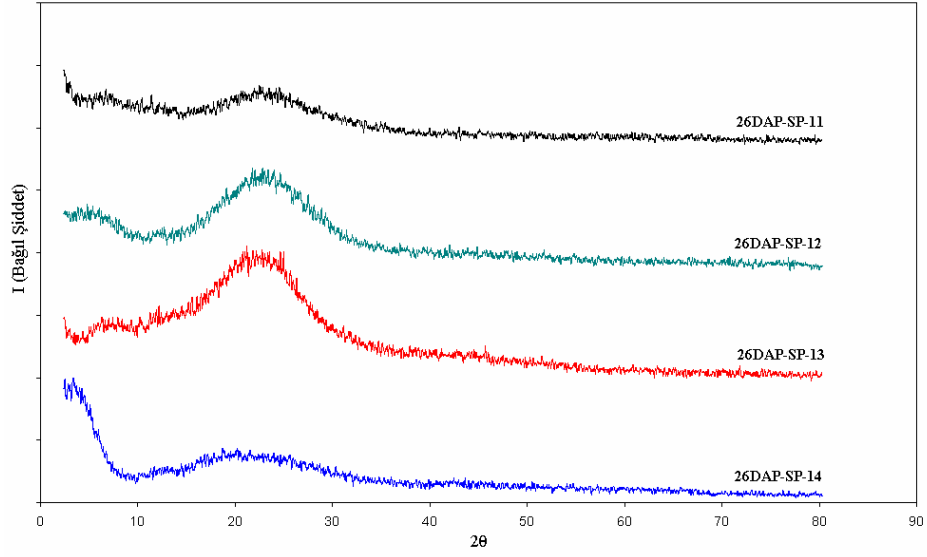


(c)

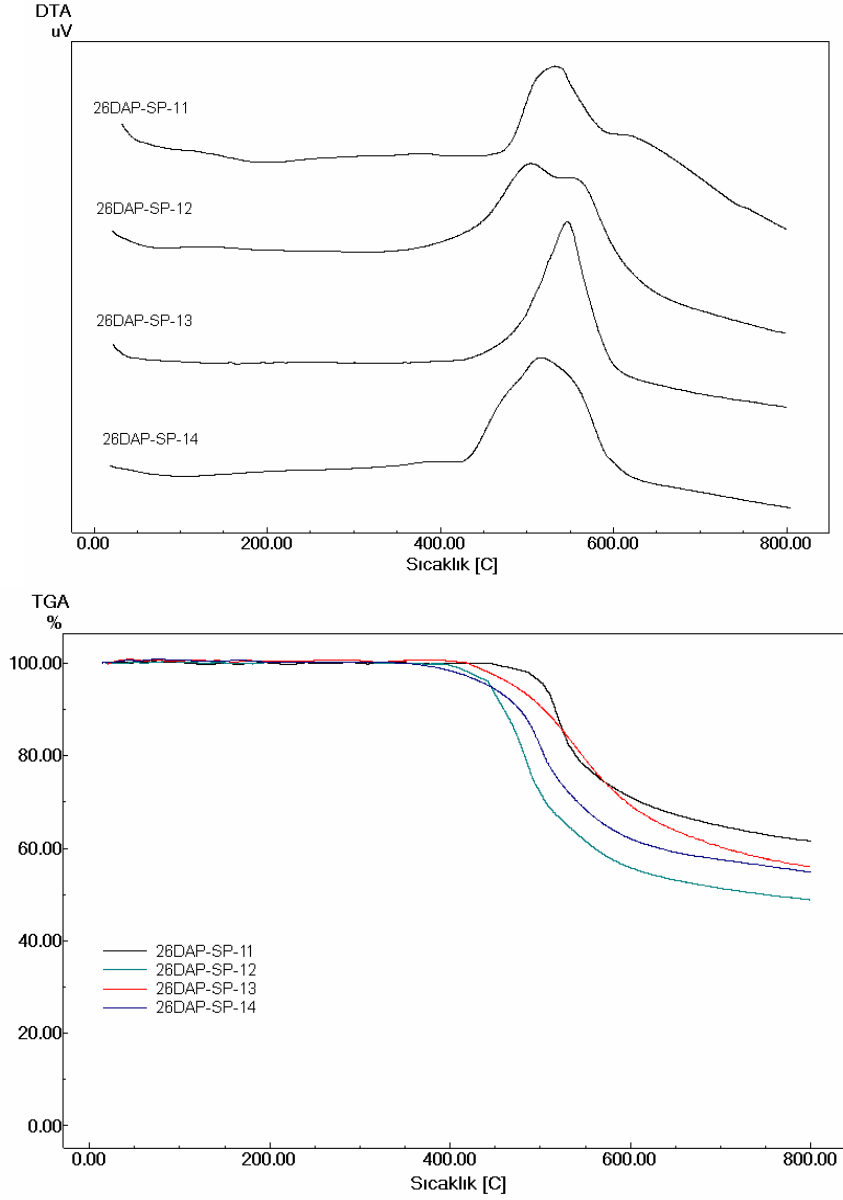


(d)

Şekil 4.74. a) 26DAP-SP-11, b) 26DAP-SP-12, c) 26DAP-SP-13 ve d) 26DAP-SP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.

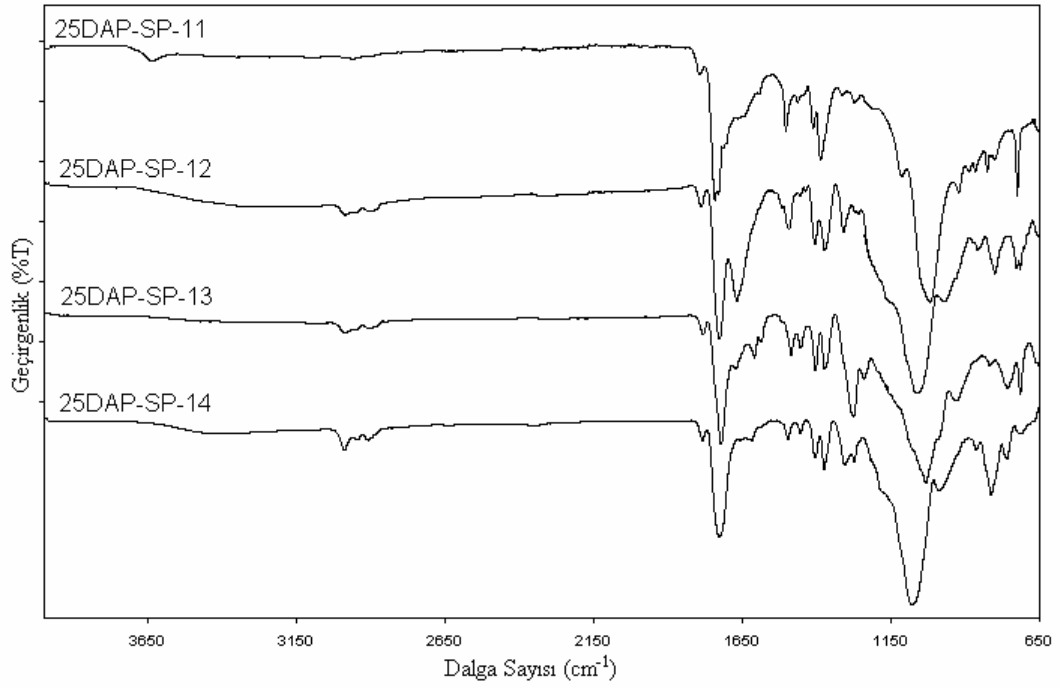


Şekil 4.75. 26DAP-SP-11–14 malzemelerinin X-ray difraktogramları.

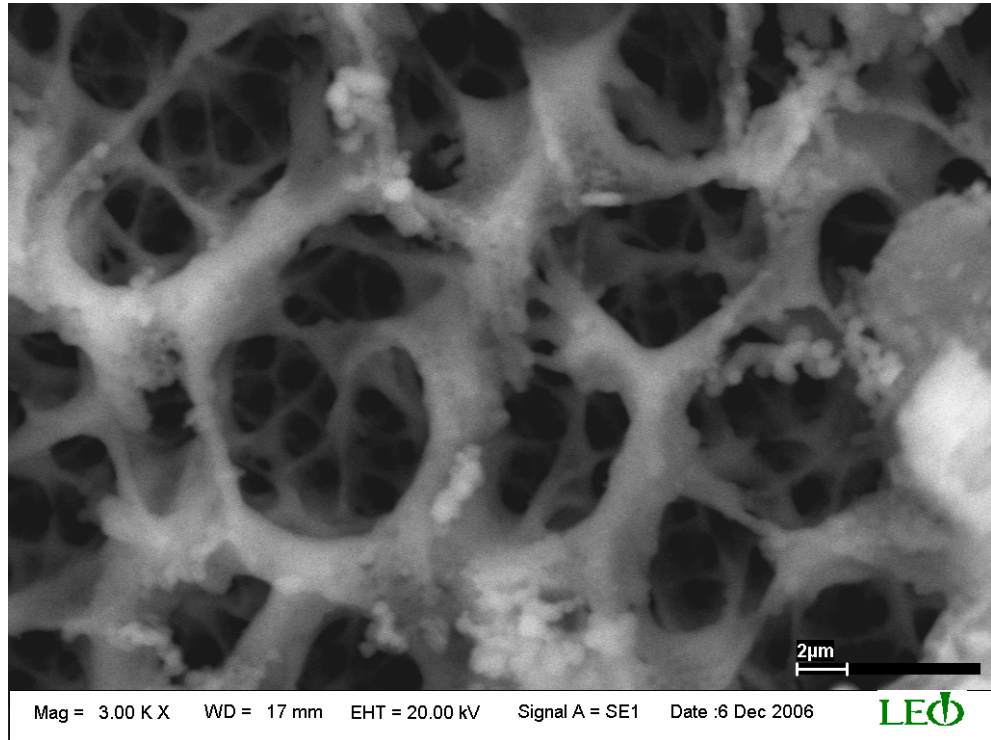


Şekil 4.76. 2,6DAP-SP-11–14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları

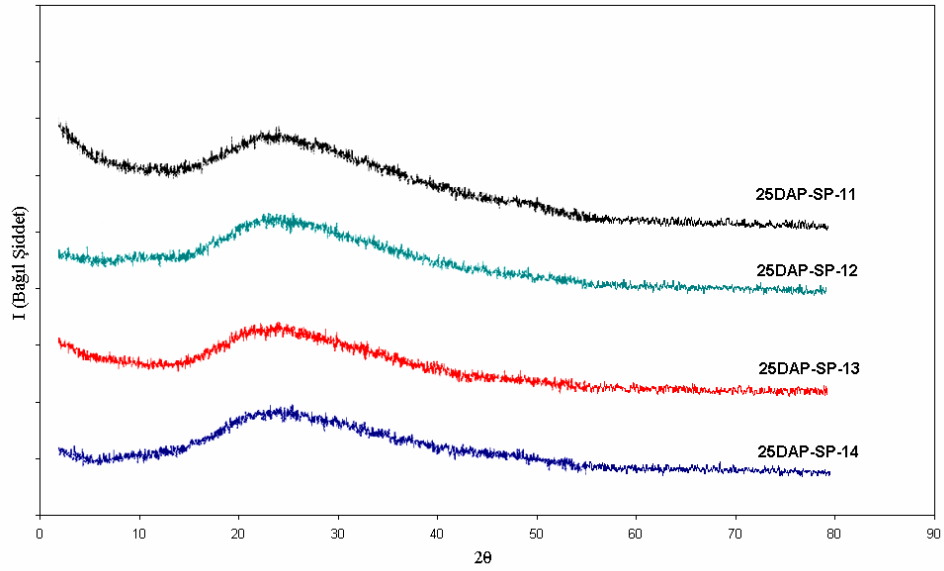
b) 2,5-Diaminopiridinden elde edilen poliimid-silika hibrit malzemeler



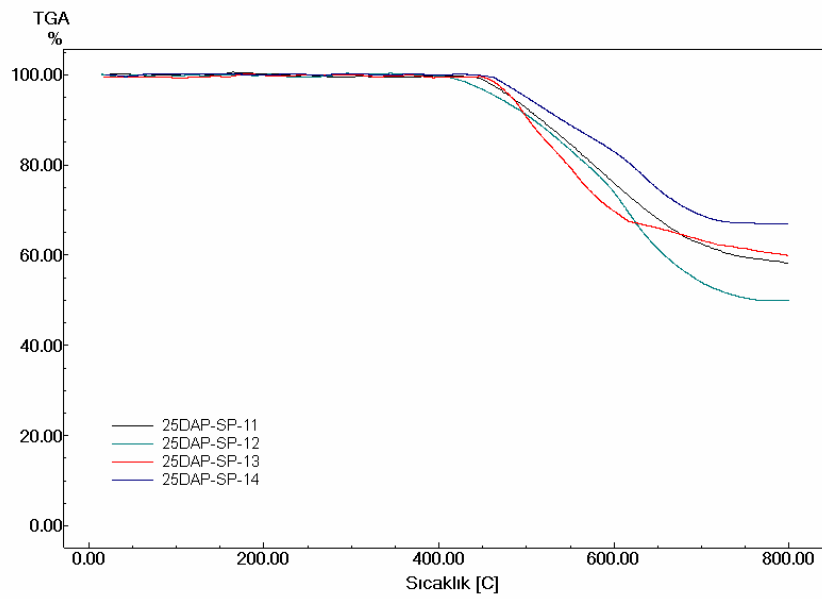
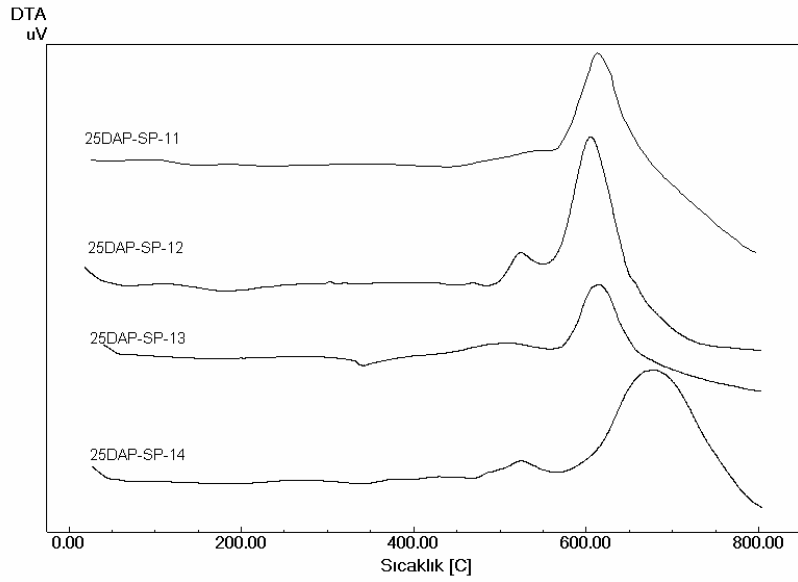
Şekil 4.77. 2,5DAP-SP-11–14 malzemelerinin FTIR spektrumları.



Şekil 4.78. 25DAP-SP-11' e ait SEM görüntüsü.

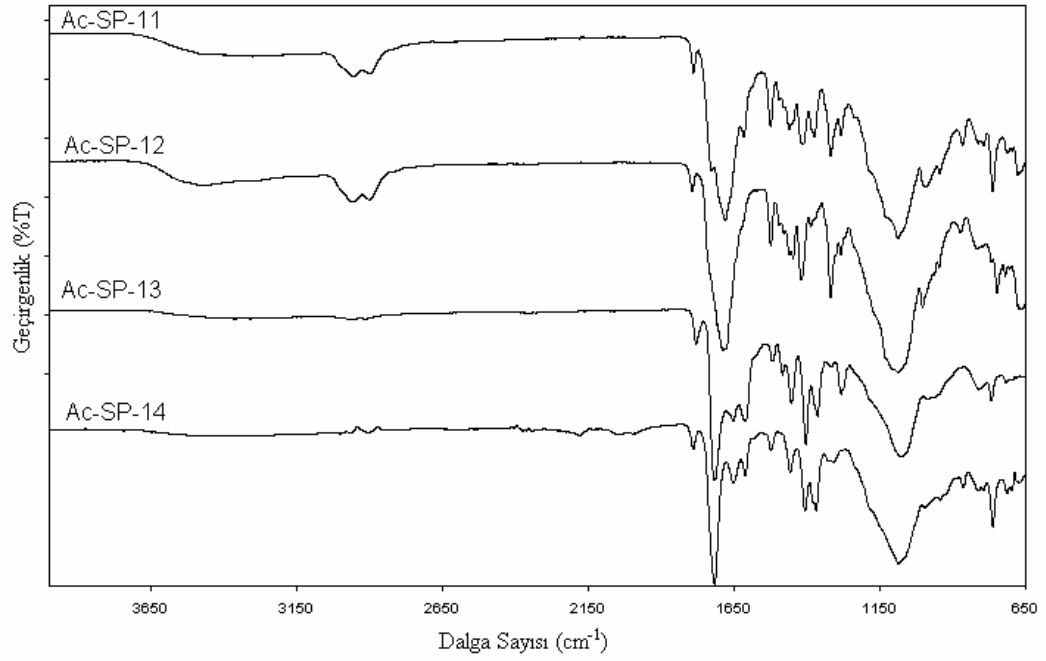


Şekil 4.79. 25DAP-SP-11–14 malzemelerinin X-ray difraktogramları

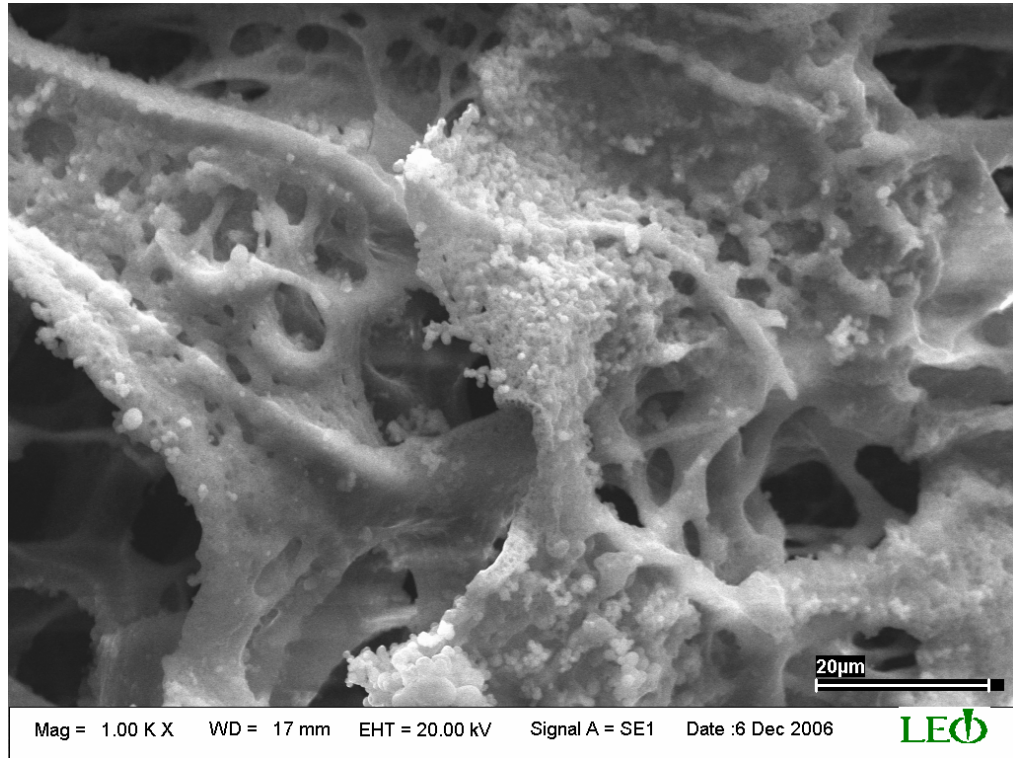


Şekil 4.80. 25DAP-SP-11–14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları

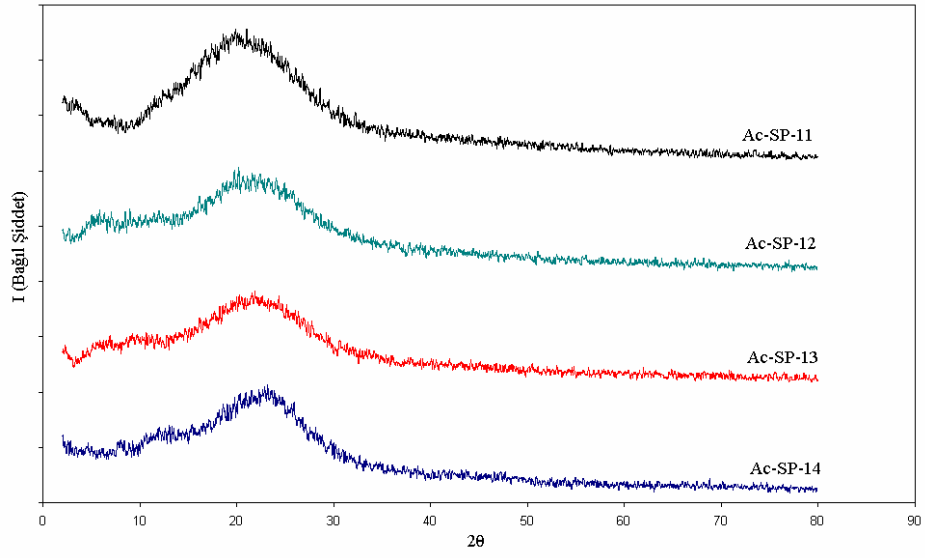
c) Akridin-oranjden elde edilen poliimid-silika hibrit malzemeler



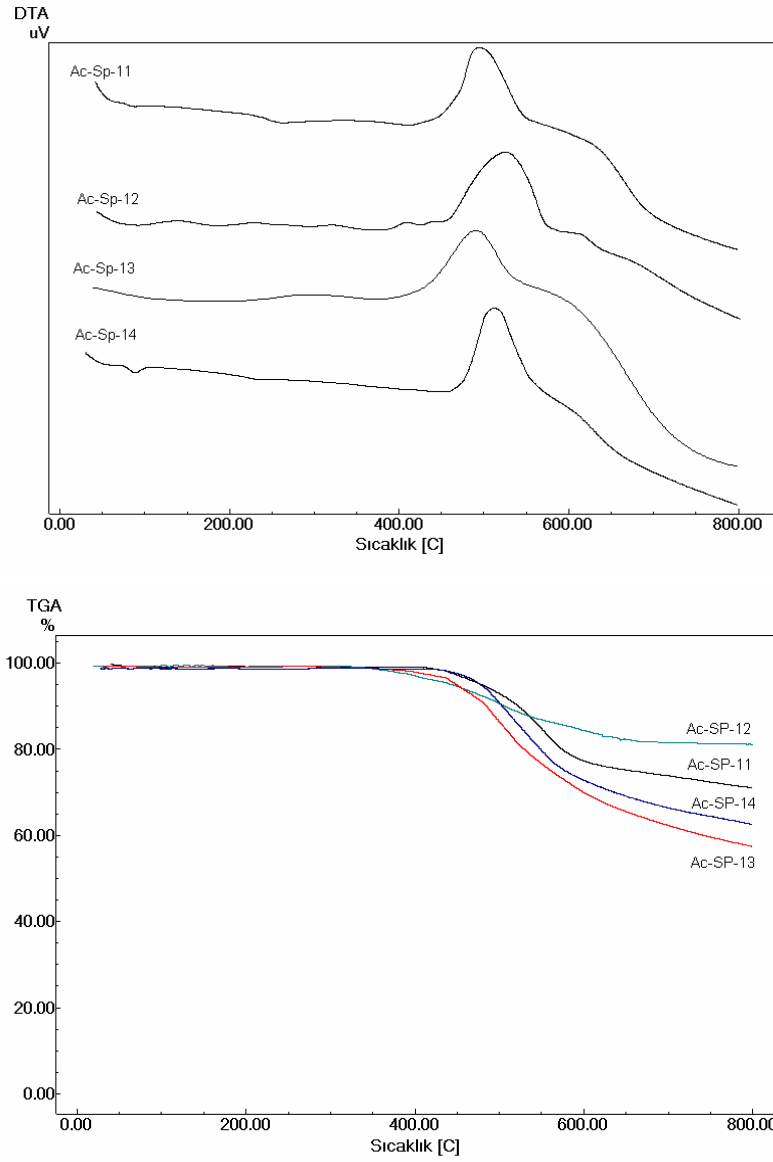
Şekil 4.81. Ac-SP-11–14 malzemelerinin FTIR spektrumları.



Şekil 4.82. Ac-SP-11 malzemesinin SEM görüntüsü.

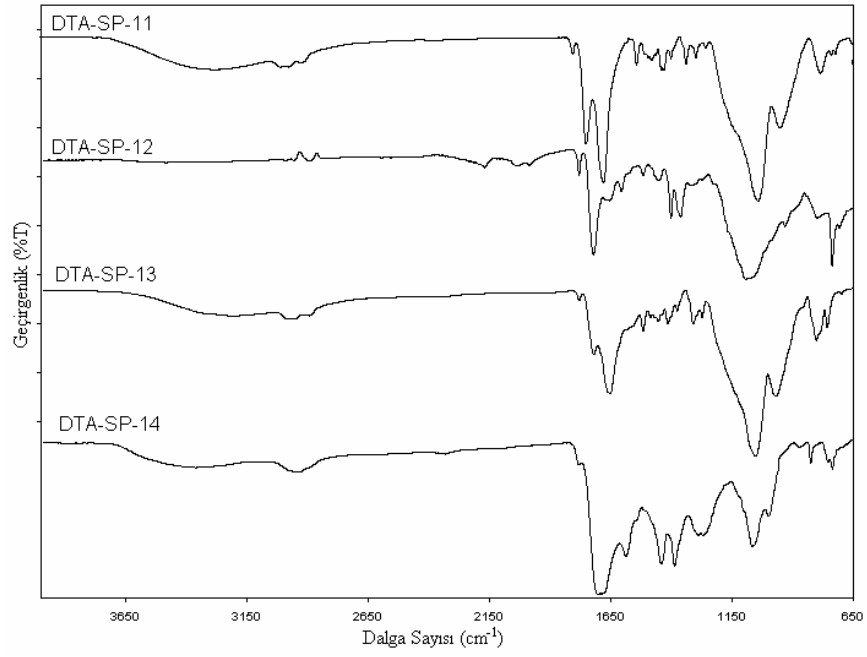


Şekil 4.83. Ac-SP-11–14 malzemelerinin X-ray difraktogramları.

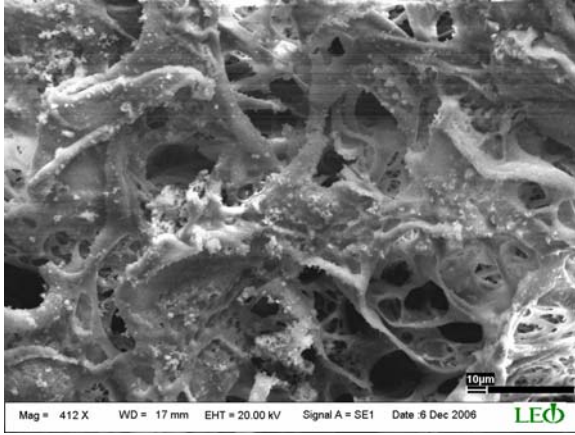


Şekil 4.84. Ac-SP-11–14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları.

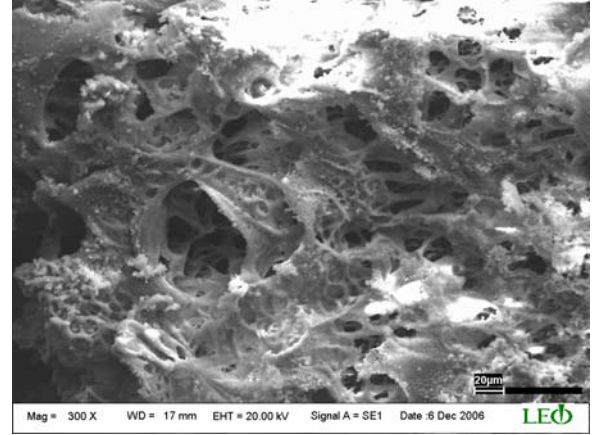
d) DTA' den elde edilen poliimid-silika hibrit malzemeler



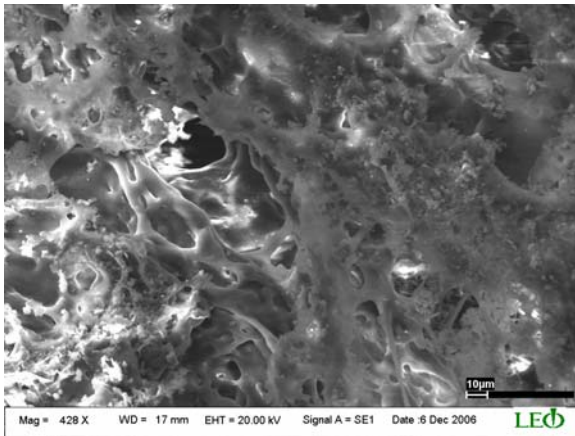
Şekil 4.85. DTA-SP-11–14 malzemelerinin FTIR spektrumları.



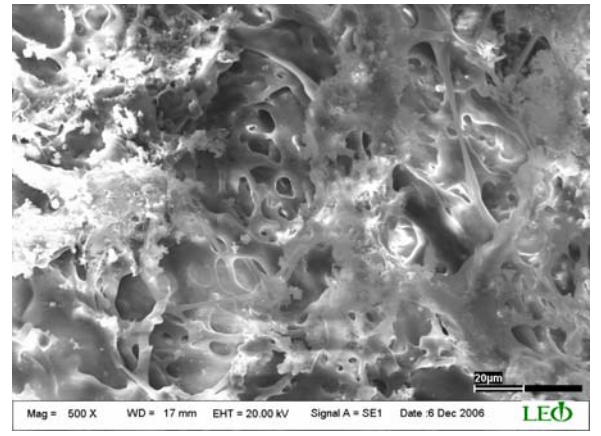
(a)



(b)

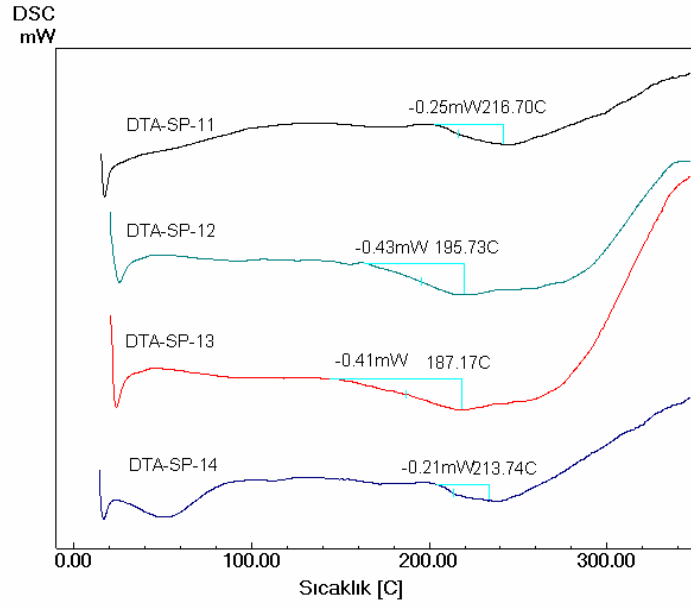


(c)

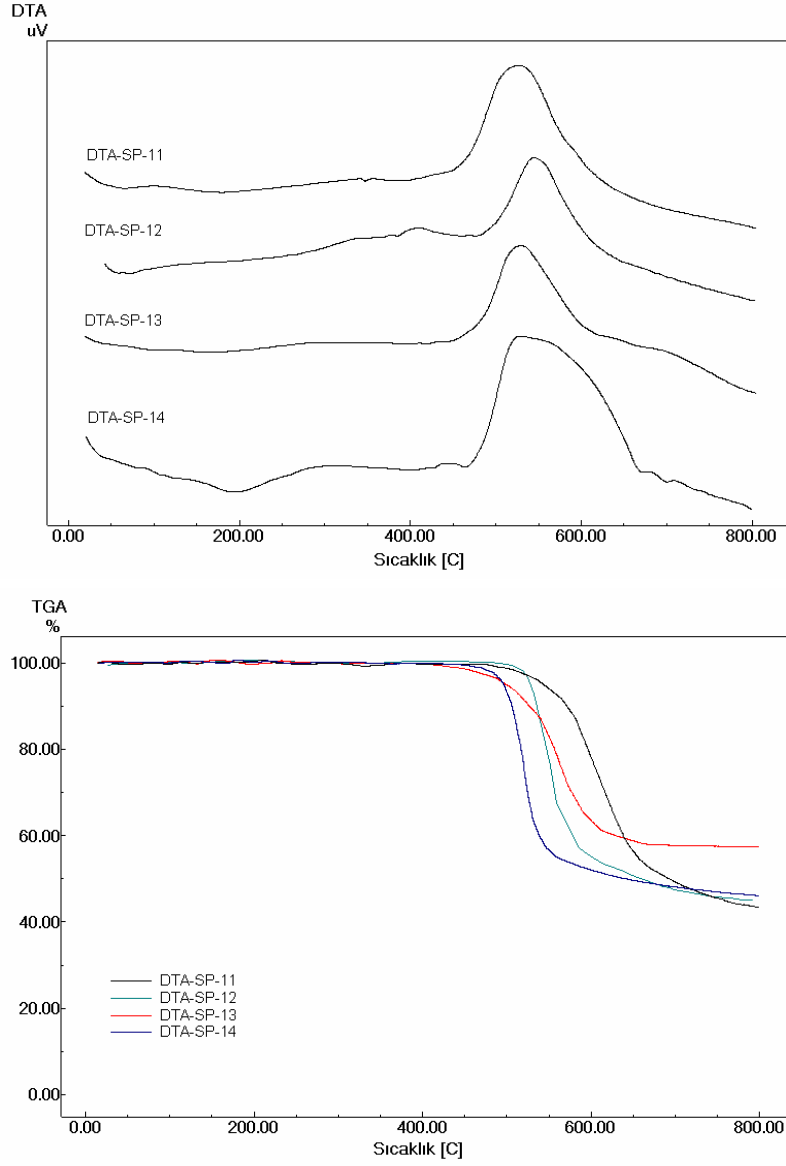


(d)

Şekil 4.86. a) DTA-SP-11, b) DTA-SP-12, c) DTA-SP-13 ve d) DTA-SP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.

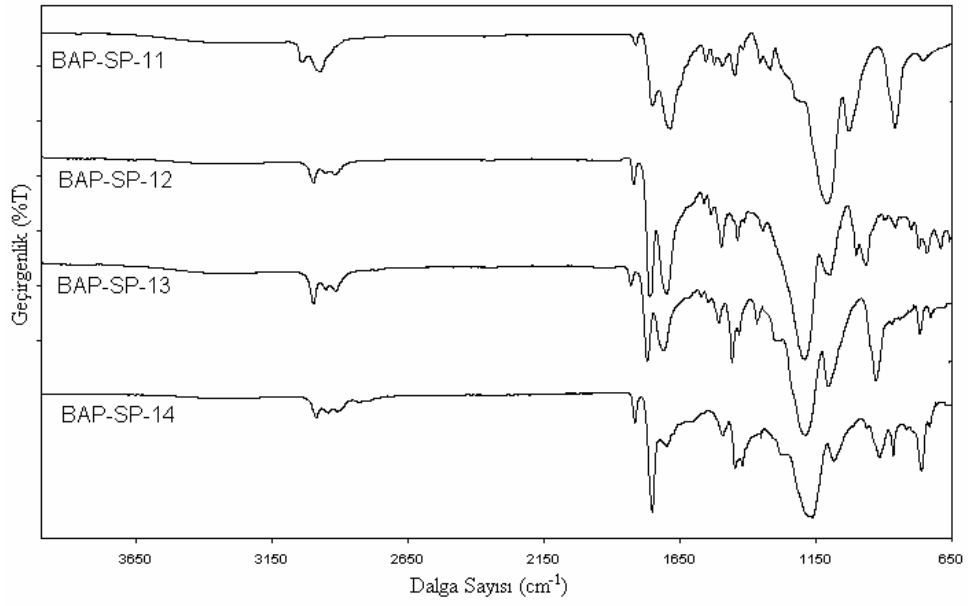


Şekil 4.87. DTA-SP-11-14 malzemelerinin DSC termogramları.

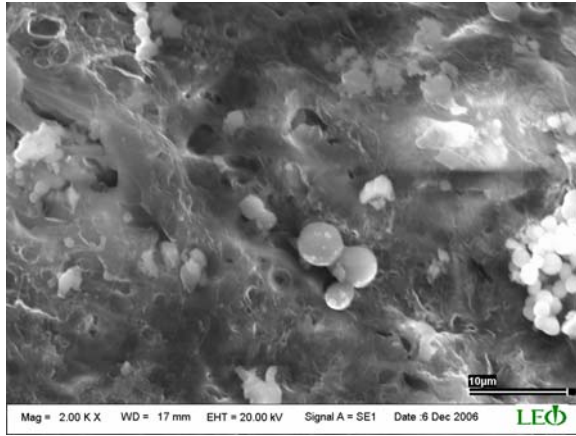


Şekil 4.88. DTA-SP-11-14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları.

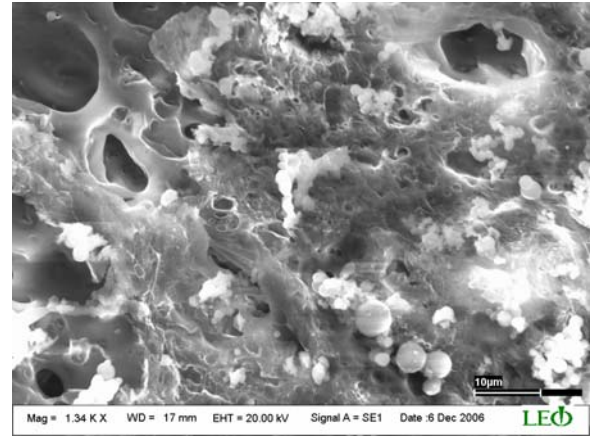
e) BAPden elde edilen poliimid-silika hibrit malzemeler



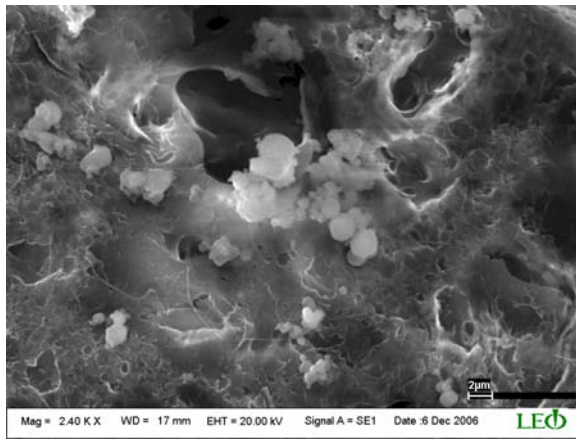
Şekil. 4.89. BAP-SP-11–14 malzemelerinin FTIR spektrumları.



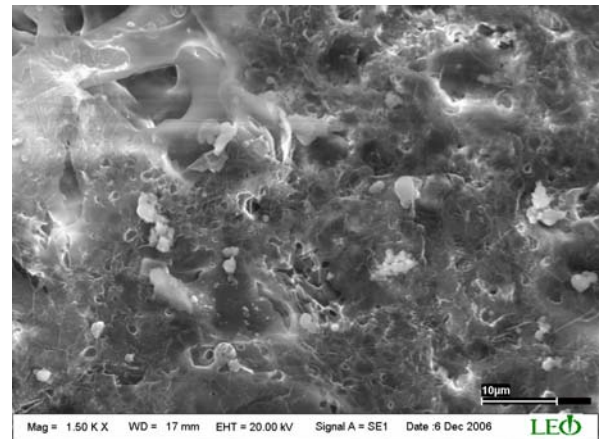
(a)



(b)

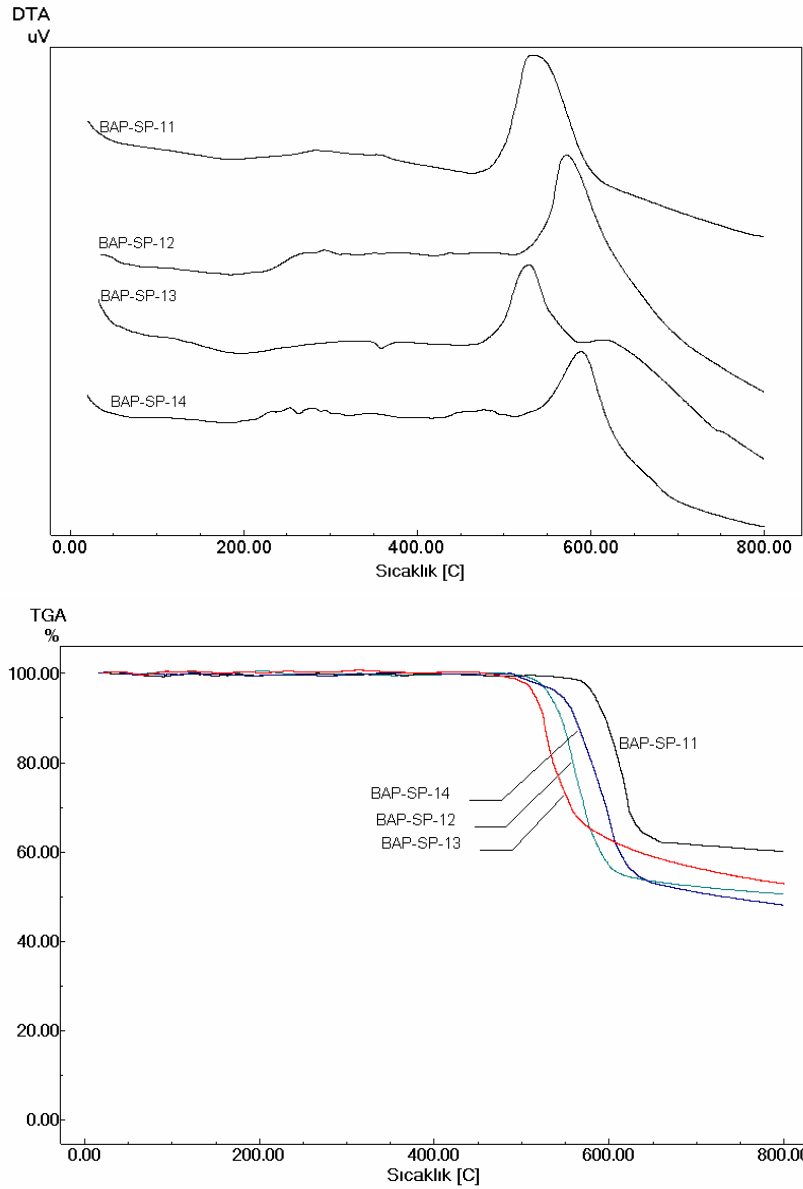


(c)



(d)

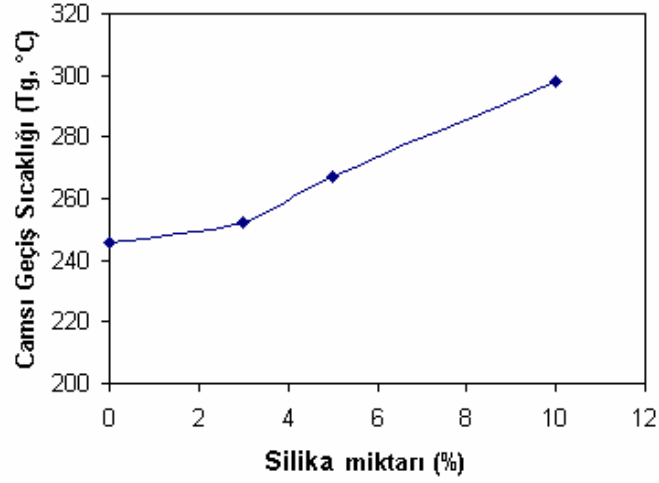
Şekil 4.90. a) BAP-SP-11, b) BAP-SP-12, c) BAP-SP-13 ve d) BAP-SP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.



Şekil 4.91. BAP-SP-11–14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları

4.6.3.2. Poliimid-silika hibrit malzemelerinde silika oranının etkisi

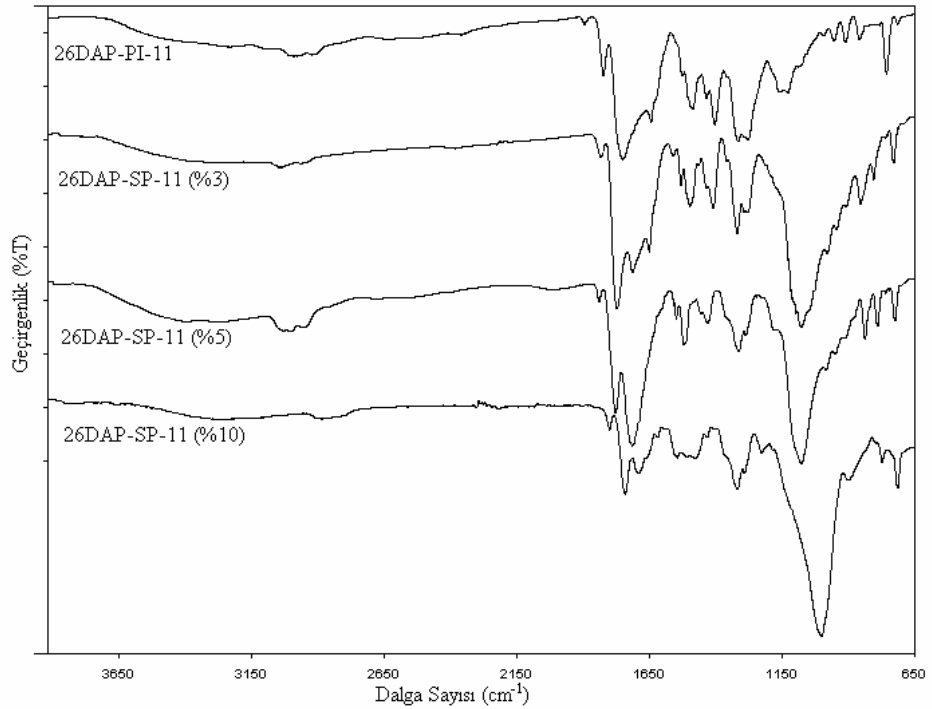
Poliimid-silika hibrit nanokompozitleri farklı oranlarda TEOS kullanılarak sentezlendi ve böylece hibrit malzemede anorganik faz olan silika miktarındaki değişimin hibrit malzemenin özelliklerine etkisi araştırıldı. Burada özellikle T_g ve termal bozunma sıcaklıkları üzerine silika miktarının etkisi incelendi. T_g değerlerinin artan silika miktarına bağlı olarak arttığı görülmektedir. Bunun nedeni poliimid zincirlerinin sabit silika ağ örgüsü içinde hareketlerinin kısıtlanmasıdır. Şekil 4.95’ de bu durum 26DAP-SP-11 için verilmektedir. Saf poliimide göre % 10 silika içeren hibrit malzemede T_g değeri yaklaşık 50°C kadar artmaktadır.



Şekil 4.92. 26DAP-SP-11’ de silika miktarına bağlı olarak T_g değişimi

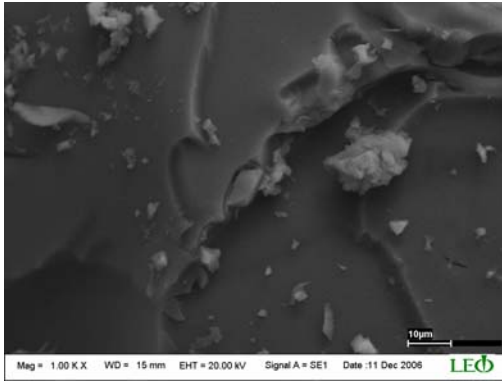
Poliimid-silika hibrit nanokompozitlerinde termal bozunma sıcaklıklarında belirgin bir yükselme olmaktadır. Bu durum özellikle TGA analizi ile belli olmaktadır. Ayrıca yüksek oranlarda silika miktarı arttığı için 800°C’ de toplam bozunma miktarı da azalmaktadır.

Farklı oranlarda Poliimid-silika hibrit malzemelerinin FTIR spektrumları incelendiğinde 1086 cm⁻¹’ de bulunan karakteristik Si-O piki şiddetinde bir artış söz konusudur.

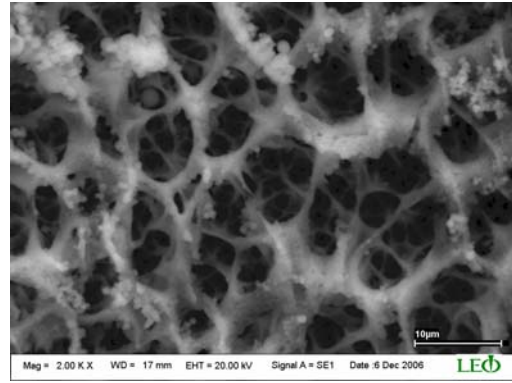


Şekil 4.93. 26DAP-SP-11’ de silika miktarına bağlı olarak FTIR Spektrumları

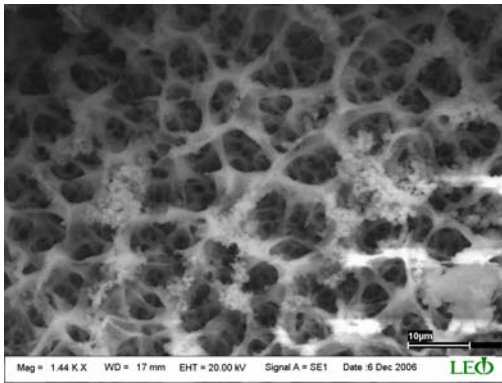
Ayrıca silika miktarına bağlı olarak hibrit malzemedeki morfolojik değişimlerde SEM analizleri ile incelendi. Saf poliimidin SEM görüntüsü incelendiğinde daha düzgün bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Ancak Poliimid-silika hibrit malzemelerde bu düzenli yüzey kaybolmakta ve silika partikülleri genellikle düzgün kürecikler olarak poliimid yapısına bağlanmaktadır. Bu küreciklerin çapları genellikle 0,7-1 μm kadardır. Silika miktarı arttıkça, silika bir yapı yüzey morfolojisini kaplamaktadır. Poliimid-silika hibrit malzemelerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.93’ de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi düşük oranlarda (% 3’ ün altında daha düzgün bir yapı söz konusu iken silika miktarı arttıkça ağımsı bir görünüm oluşmaktadır.



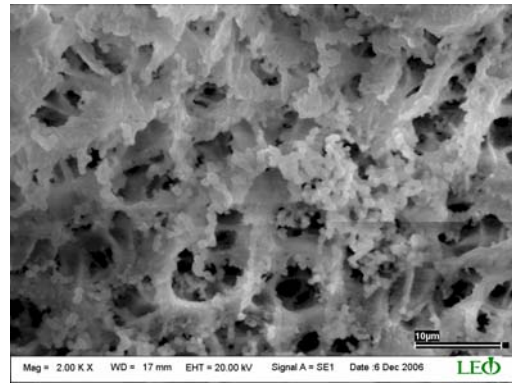
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.94. 26DAP-SP-11’ de silika miktarına bağlı olarak SEM görüntüleri. a) % 1, b) % 3, c) % 5 ve d) % 10 silika

4.6.4. Poliimid-TiO₂ hibrit malzemelerinin karakterizasyonu

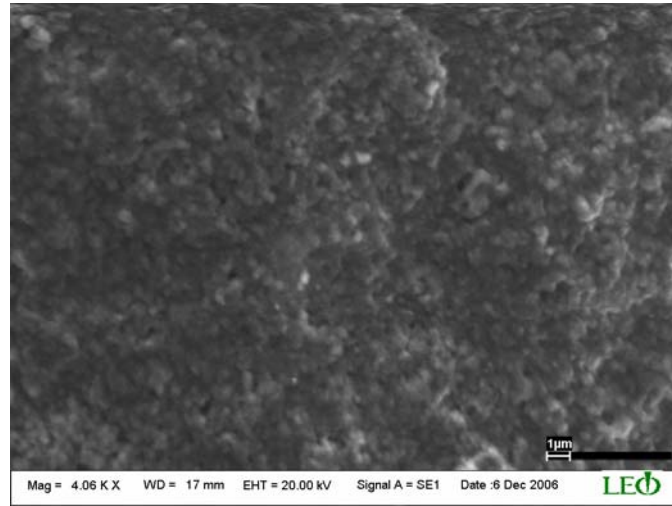
Poliimidlerin sentezi esnasındaki, poliamik asit basamağındaki bağlanma kolaylığından yararlanılarak Poliimid-TiO₂ hibrit nanokompozitleri hazırlandı. Bu hibrit malzemenin oluşumu sırasında TiO₂' nin nano boyutlarda kalmasını sağlamak için asetilaseton kullanıldı. Hiçbir asit katalizörü ya da ekstra su eklenmedi. Özellikle 5 farklı monomer (25DAP, 25DAP, Ac, DTA ve BAP) çalışıldı. Dianhidrit olarak ise PMDA, BTDA, ODPA ve BPDA çalışıldı böylece hibrit malzemede yapısal çeşitlilik sağlandı. Elde edilen hibrit malzemeler FTIR ve X-ray teknikleri ile karakterize edildi. Yüzey özellikleri SEM ile görüntülendi. T_g, termal bozunma sıcaklığı ve bozunma başlangıç sıcaklığı gibi termal özellikleri DTA, TGA ve DSC teknikleri ile belirlendi. Çalışmada elde edilen poliimid-TiO₂ hibrit malzemelerine ait olarak elde edilen termal veriler Tablo 4.30' da özetlenmiştir. Ayrıca DTA ve TGA termogramları her bir hibrit için ayrı ayrı verilmiştir.

Tablo 4.30. Poliimid-TiO₂ hibrit nanokompozitlerinin termal özellikleri

Polimer	TGA % 10	Kalıntı	IDT	DTA TDP	Isı (kJ/g)	DSC T _g geçişi (mW)	T _g (°C)
26DAP-TP-11	505	48	346	552	3.87	-	-
26DAP-TP-12	457	42	388	544	1.99	- 0,25	238
26DAP-TP-13	473	54	341	495	3.16	- 0,33	232
26DAP-TP-14	507	50	444	562	2.46	- 0,14	219
25DAP-TP-11	511	42	450	574	1.47	- 0,17	216
25DAP-TP-12	471	59	423	546	1.98	- 0,26	214
25DAP-TP-13	525	57	427	598	1.48	-	-
25DAP-TP-14	498	67	421	528	2.88	- 0,81	157
Ac-TP-11	483	61	450	555	1.69	- 0,47	182
Ac- TP-12	503	63	562	598	2.93	-	-
Ac-TP-13	440	53	537	560	2.79	- 0,60	169
Ac-TP-14	443	58	415	589	2.70	- 0,44	158
DTA-TP-11	543	62	549	556	1.84	-	-
DTA-TP-12	526	66	455	558	2.42	- 0,86	186
DTA-TP-13	497	57	445	515	3.21	- 0,70	168
DTA-TP-14	547	73	461	549	4.63	- 0,28	215
BAP-TP-11	485	65	475	462	1.13		
BAP-TP-12	430	59	400	475	1.18		
BAP-TP-13	427	57	353	471	1.08		
BAP-TP-14	433	55	425	481	1.21		

Poliimid-TiO₂ nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları incelendiğinde karakteristik poliimid piklerini açıkça görmekteyiz. Bu pikler ~1720 cm⁻¹' de C=O simetrik gerilme titreşimi, ~1780 cm⁻¹' de asimetrik C=O gerilme titreşimi, ~1380 cm⁻¹' de imid halkası gerilme titreşimi ve ~723 cm⁻¹' de imid halkası deformasyon pikleridir. Bunlardan başka, yapıda bağlanmış olan TiO₂' ye ait bazı piklerde bulunmaktadır. Yaklaşık 1623 cm⁻¹ civarında Ti-O piki görülür. TiO₂ yapısının polimer yapısına bağlandığını gösteren ~1105 cm⁻¹' de Ti-O-C piki bulunmaktadır. Ama yine de poliimid-TiO₂ hibrit nanokompozitlerin de TiO₂ partikülleri diğer hibrit malzemelerden farklı olarak daha küçük ve sık bir bağlanma verdiği için küçük ve belirsiz olabilir.

Hibrit malzemelerin X-ray spektrumlarında amorf bir yapı gösterdikleri ancak artan TiO₂ miktarına bağlı olarak TiO₂ piklerinin belirginleşmeye başladığı görülmüştür.

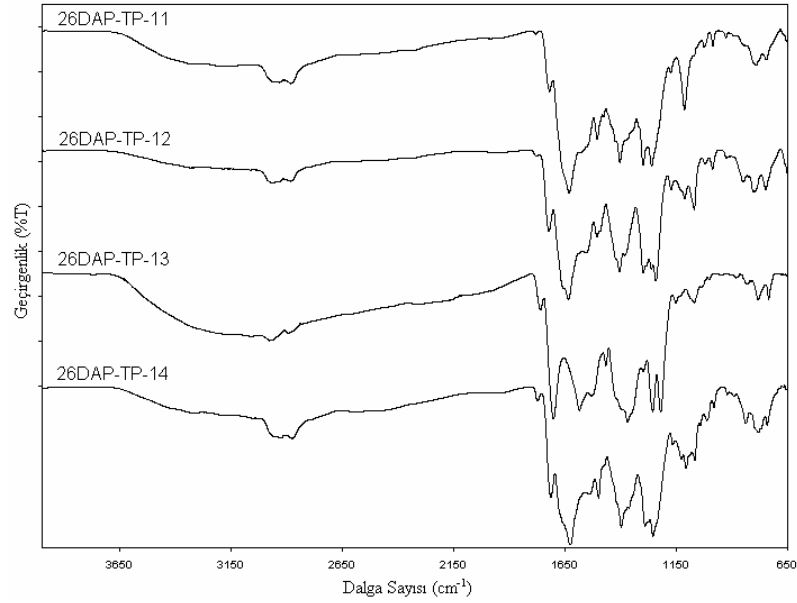


Şekil 4.95. DTA-TP-13' e ait SEM görüntüsü

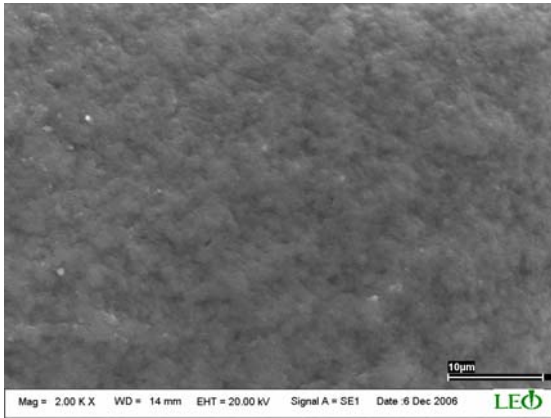
Yüzey özellikleri açısından poliimid-TiO₂ hibrit nanokompozitlerinde TiO₂ parçacıklarının yüzeye daha düzenli dağıldığı ve boyutlarının 0,1-0,5 µm arasında değiştiği görülmüştür. Şekil 4.98' de DTA-TP-13' e ait 4500 büyütmeli SEM görüntüsü verilmiştir. Bu şekilde hem poliimid yapı hem de bu yapıya dağılmış olan TiO₂ partikülleri açıkça görülmektedir.

4.6.4.1. Poliimid-TiO₂ hibrit malzeme karakterizasyon sonuçları

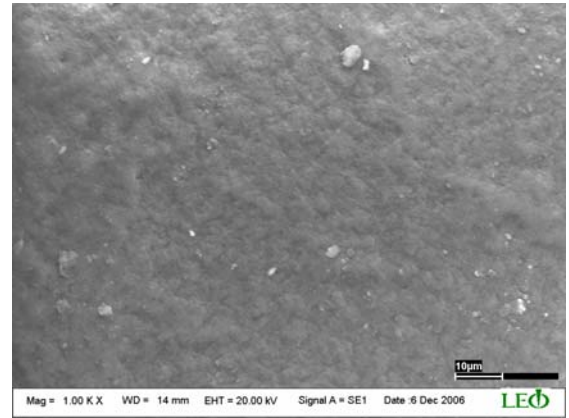
a) 26-Diaminopiridinden elde edilen poliimid-TiO₂ hibrit malzemeler



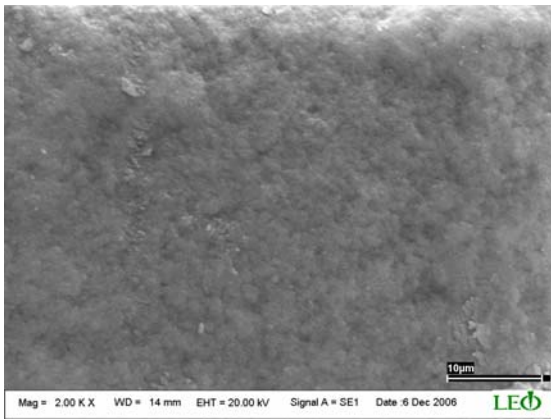
Şekil 4.96. 26DAP-TP-11–14 malzemelerinin FTIR spektrumları.



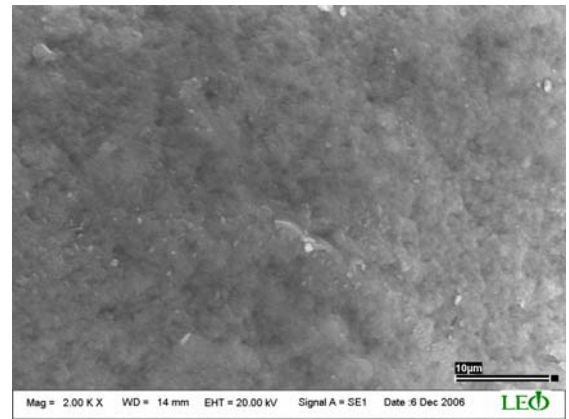
(a)



(b)

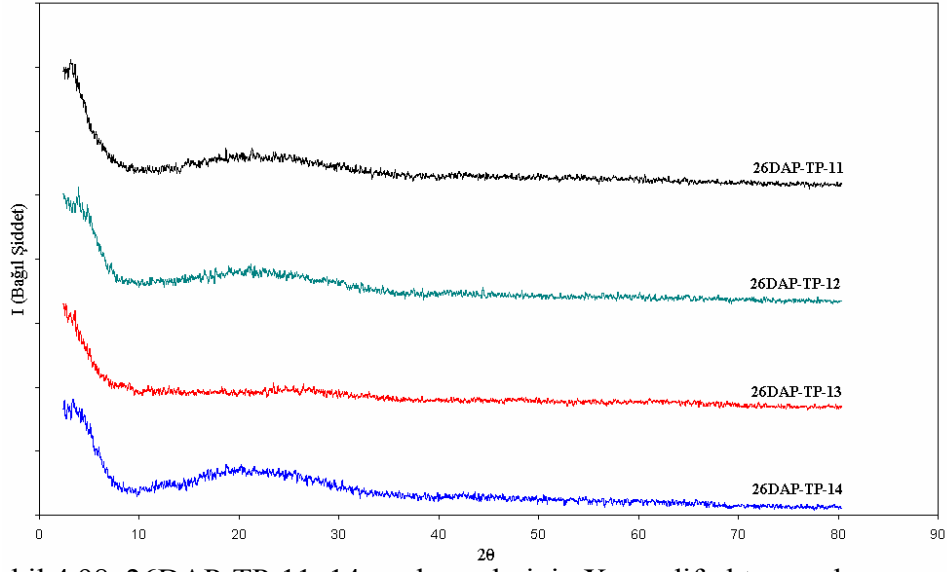


(c)

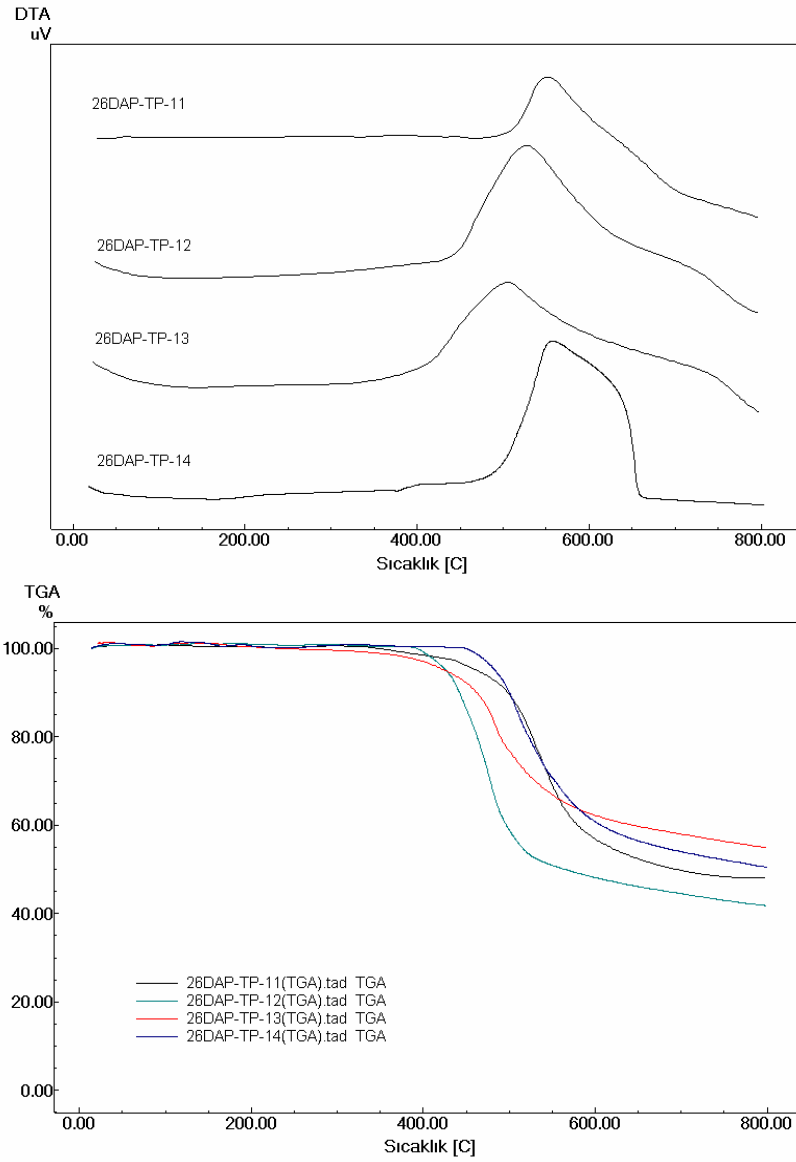


(d)

Şekil.4.97. a) 26DAP-TP-11, b) 26DAP-TP-12, c) 26DAP-TP-13 ve d) 26DAP-TP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.

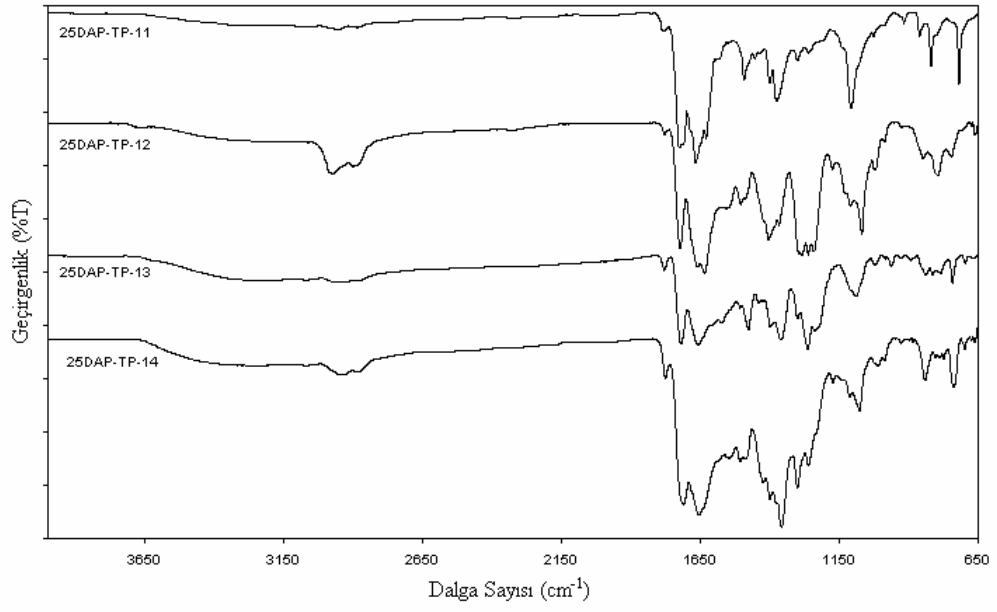


Şekil 4.98. 26DAP-TP-11–14 malzemelerinin X-ray difraktogramları.

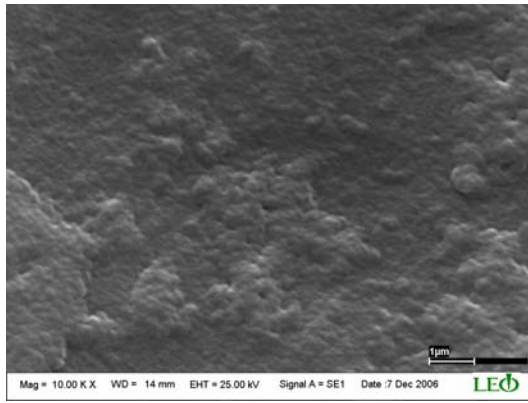


Şekil 4.99. 26DAP-TP-11–14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları.

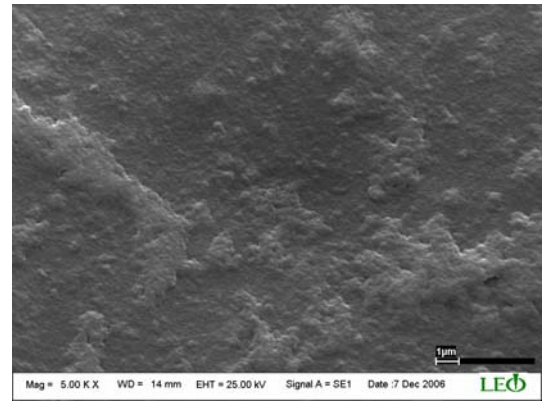
b) 25-Diaminopiridinden elde edilen poliimid-TiO₂ hibrit malzemeler



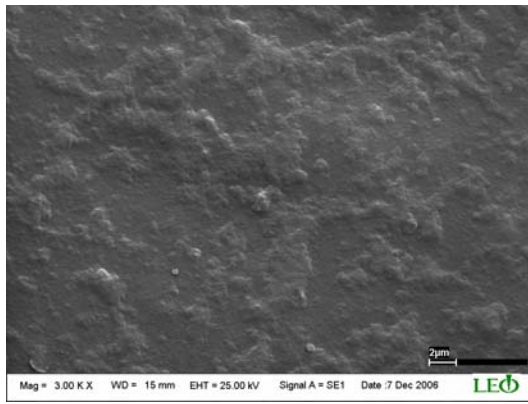
Şekil 4.100. 25DAP-TP-11–14 malzemelerinin FTIR spektrumları.



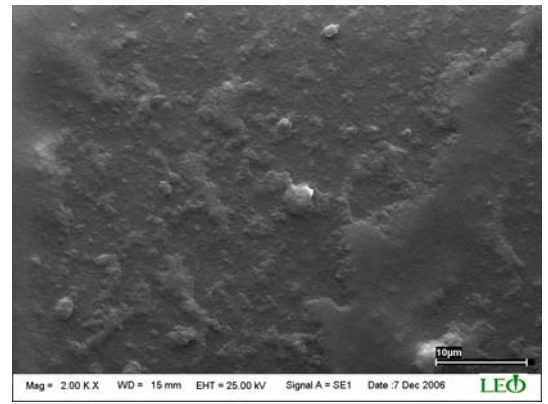
(a)



(b)

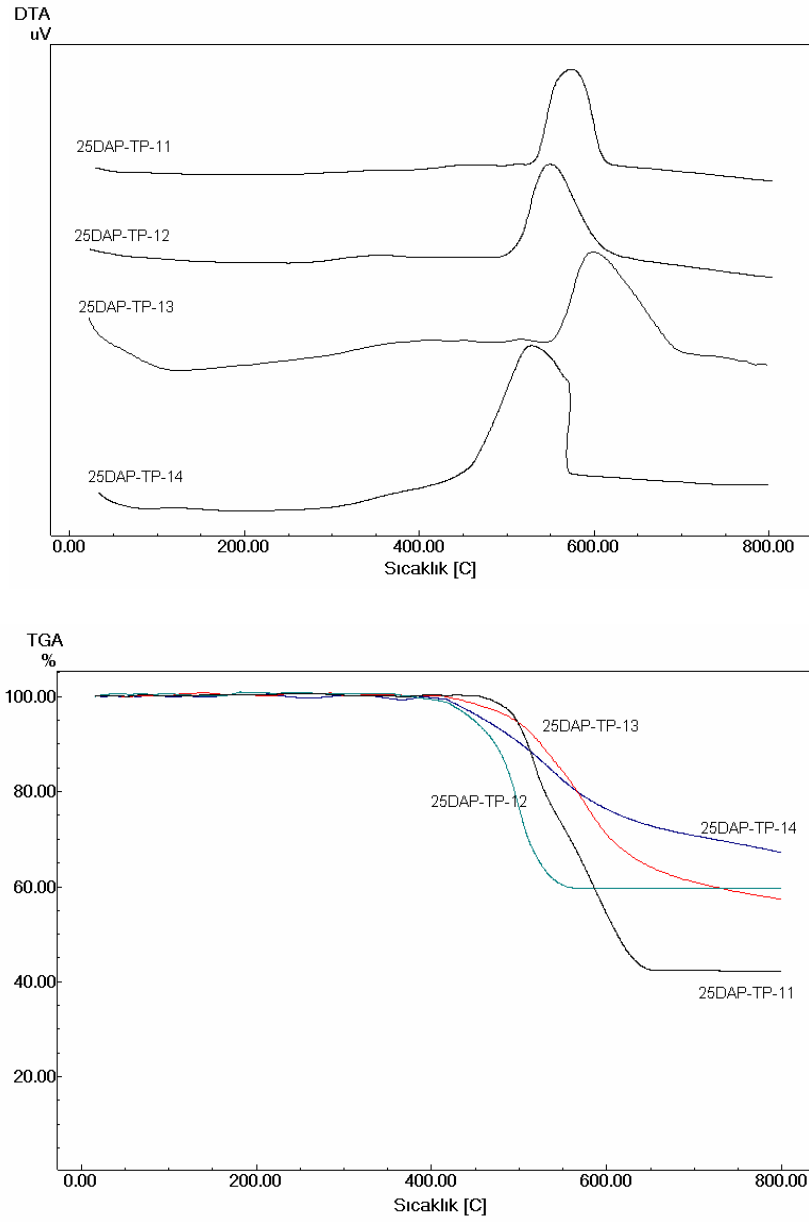


(c)



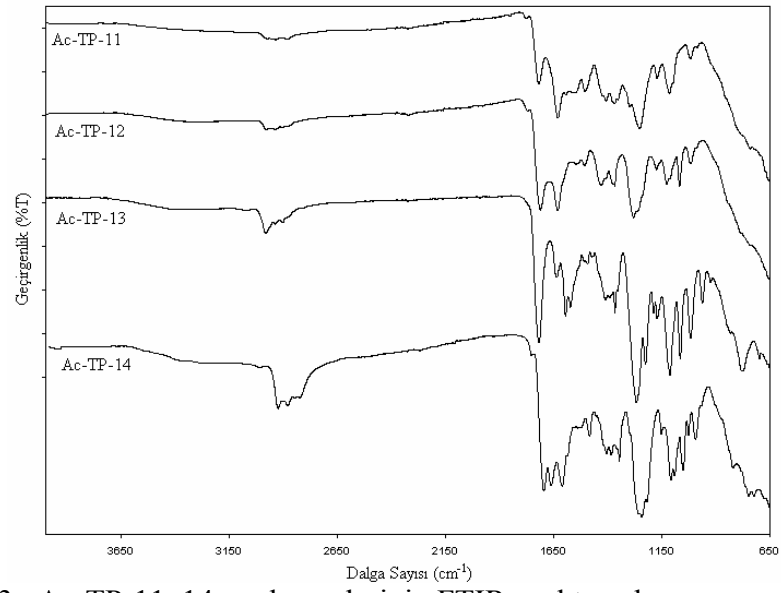
(d)

Şekil 4.101. a) 25DAP-TP-11, b) 25DAP-TP-12, c) 25DAP-TP-13 ve d) 25DAP-TP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.

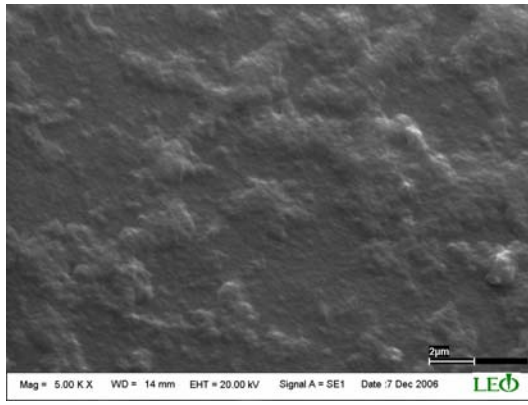


Şekil 4.102. 25DAP-TP-11–14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları.

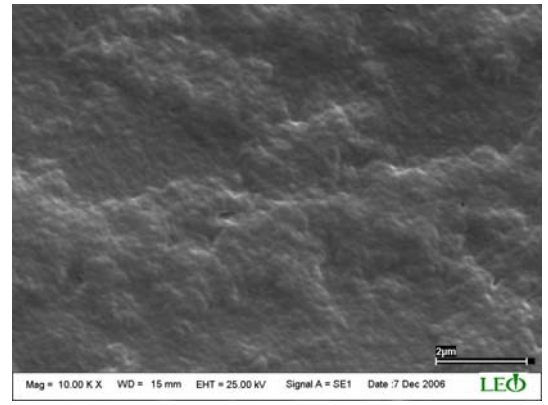
c) Akridin-oranjden elde edilen poliimid-TiO₂ hibrit malzemeler



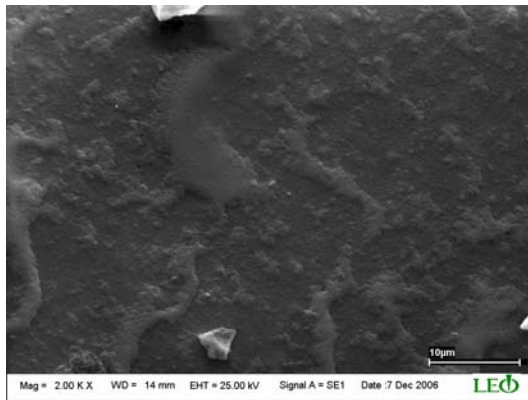
Şekil 4.103. Ac-TP-11–14 malzemelerinin FTIR spektrumları.



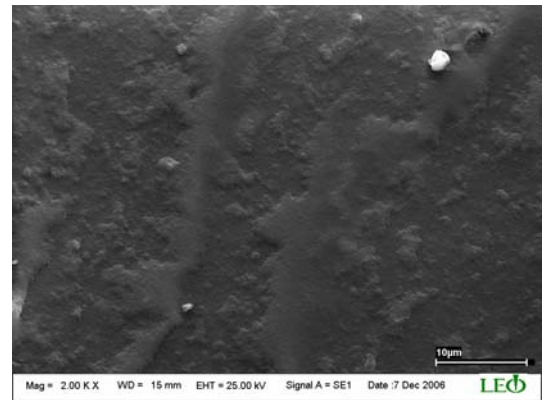
(a)



(b)

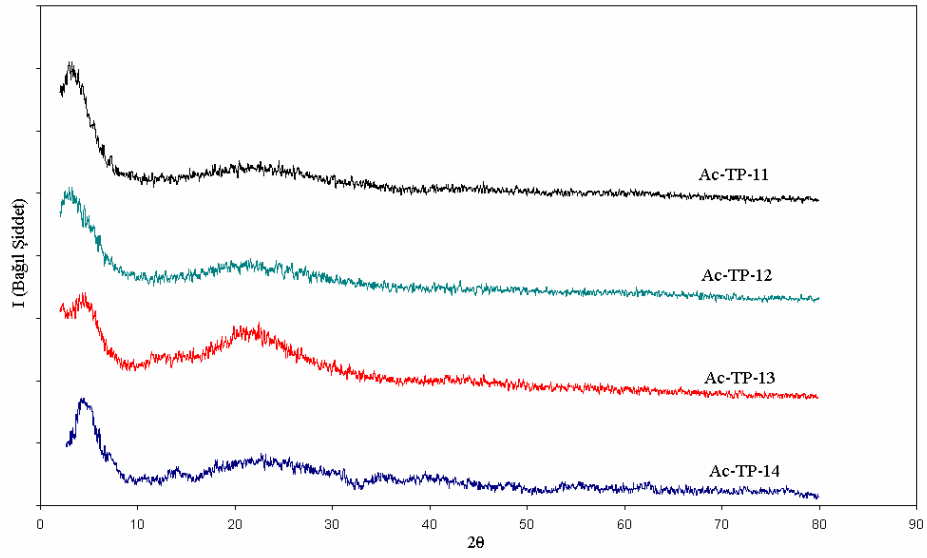


(c)

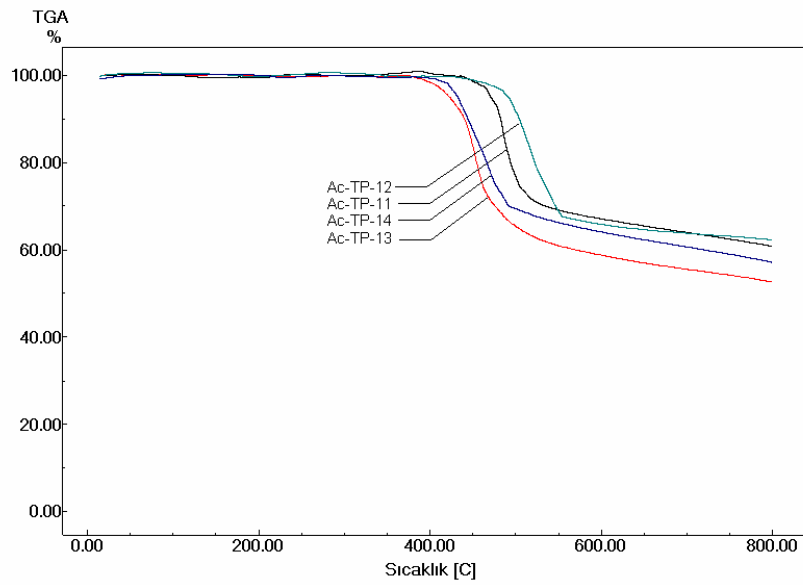
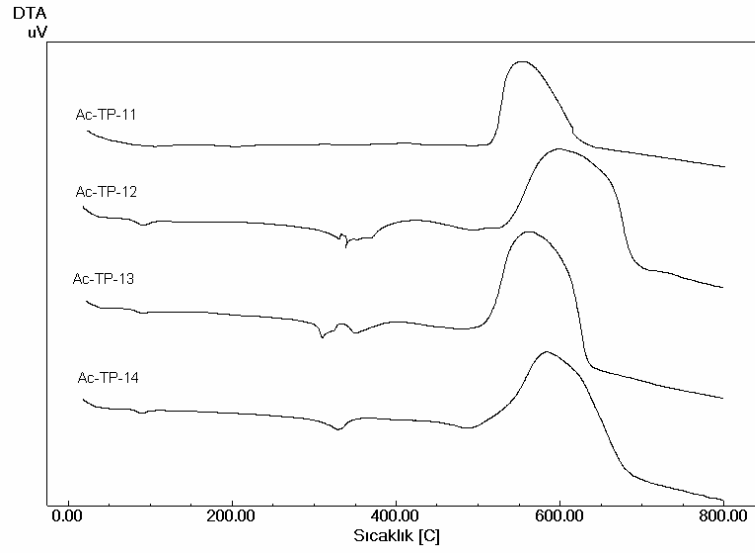


(d)

Şekil 4.104. a) Ac-TP-11, b) Ac-TP-12, c) Ac-TP-13 ve d) Ac-TP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.

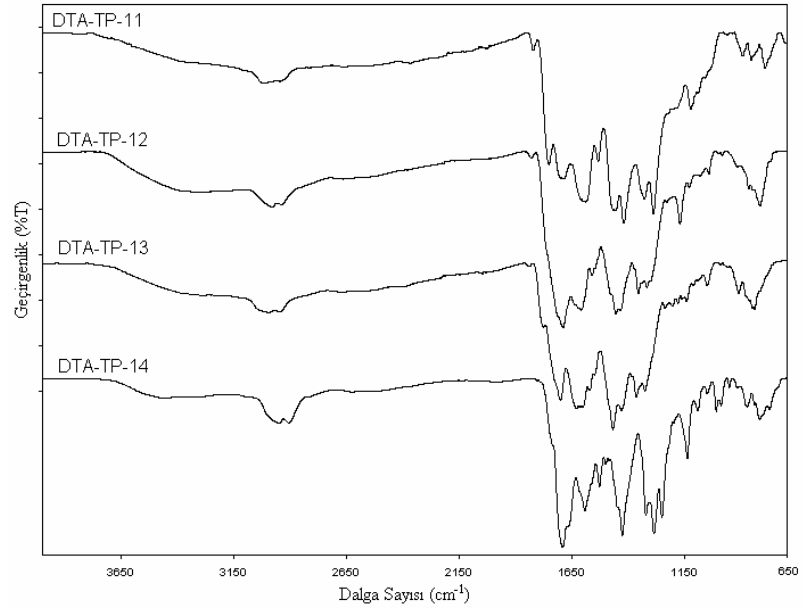


Şekil 4.105. Ac-TP-11–14 malzemelerinin X-ray difraktogramları.

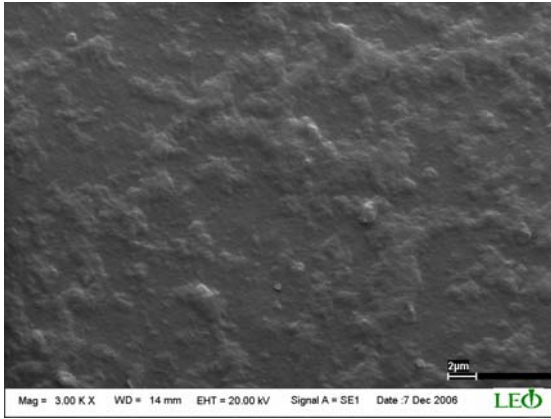


Şekil 4.106. Ac-TP-11–14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları.

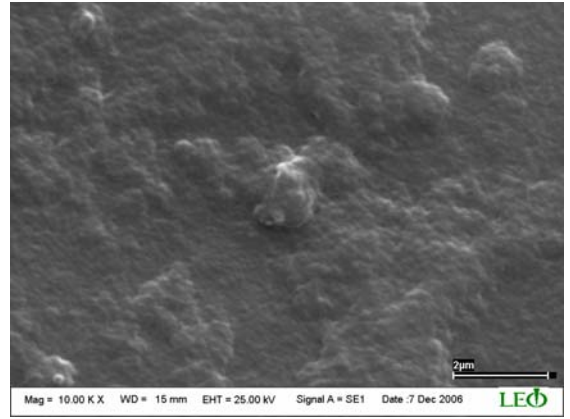
d) DTA' dan elde edilen poliimid-TiO₂ hibrit malzemeler



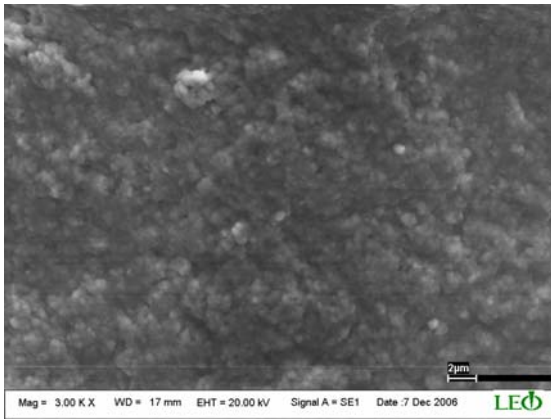
Şekil 4.107. DTA-TP-11–14 malzemelerinin FTIR spektrumları.



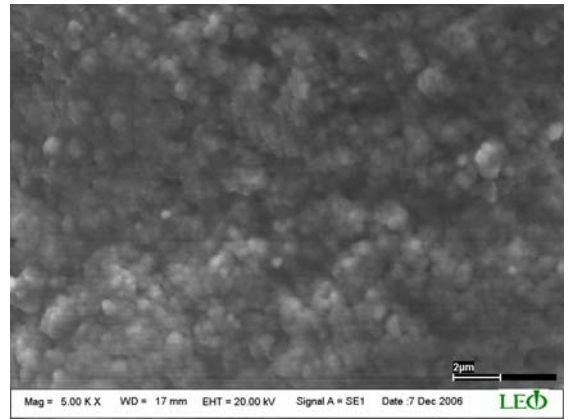
(a)



(b)

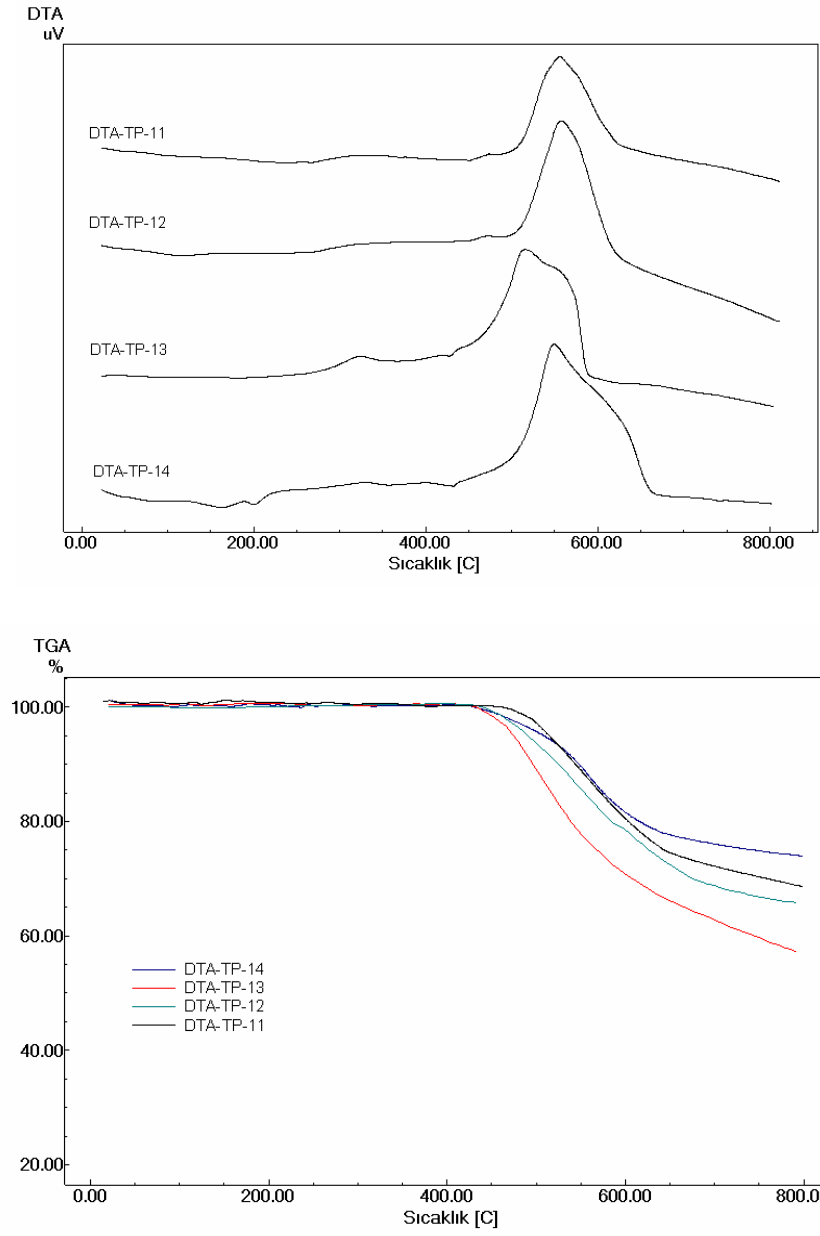


(c)



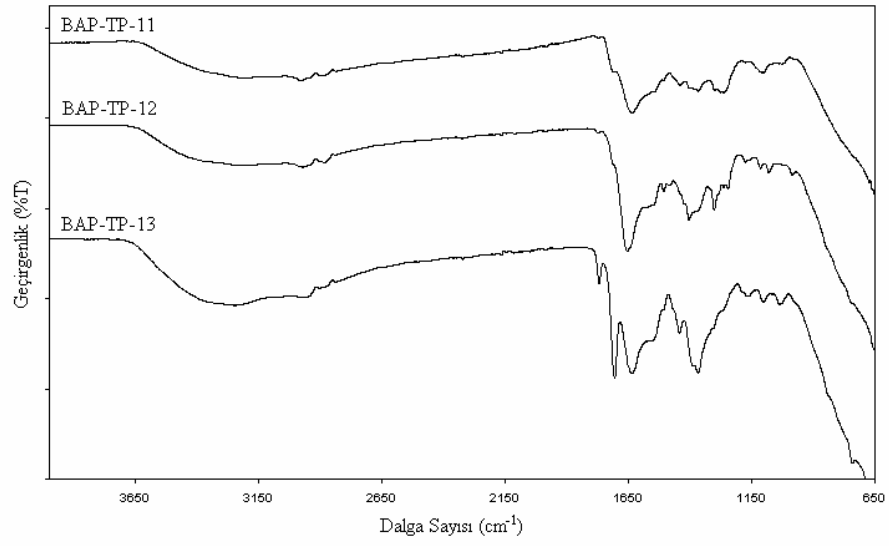
(d)

Şekil 4.108. a) DTA-TP-11, b) DTA-TP-12, c) DTA-TP-13 ve d) DTA-TP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.

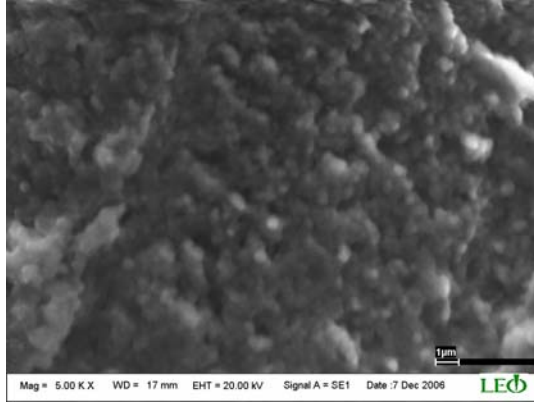


Şekil 4.109. DTA-TP-11–14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları.

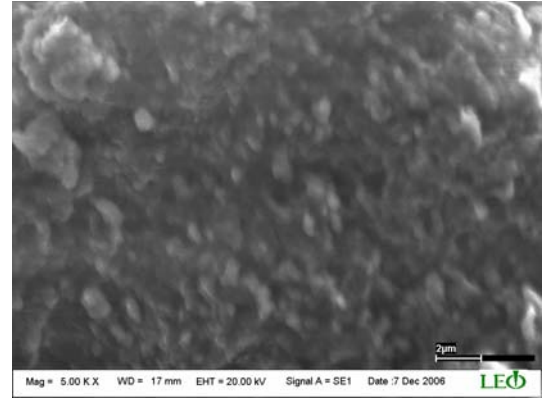
e) BAPden elde edilen poliimid-TiO₂ hibrit malzemeler



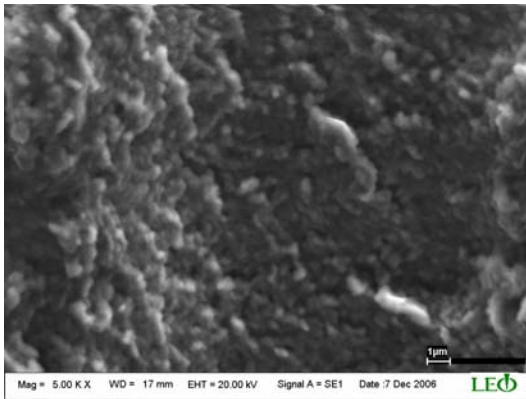
Şekil 4.110. BAP-TP-11–14 malzemelerinin FTIR spektrumları.



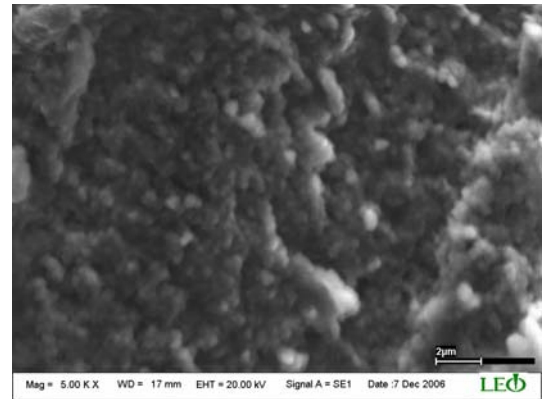
(a)



(b)

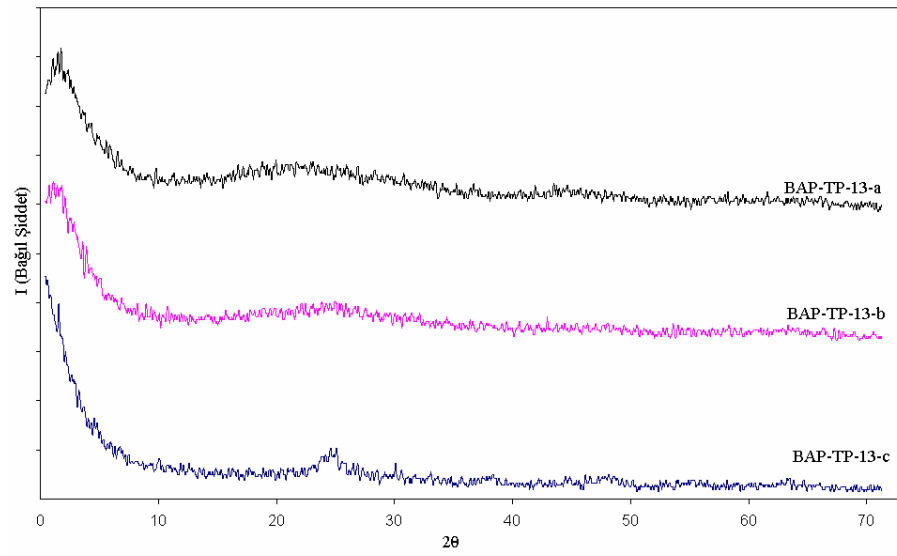
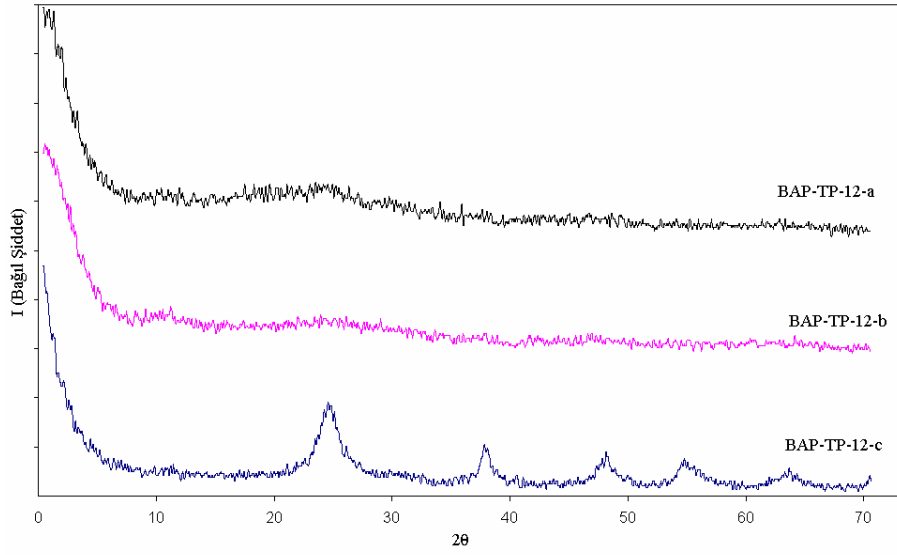
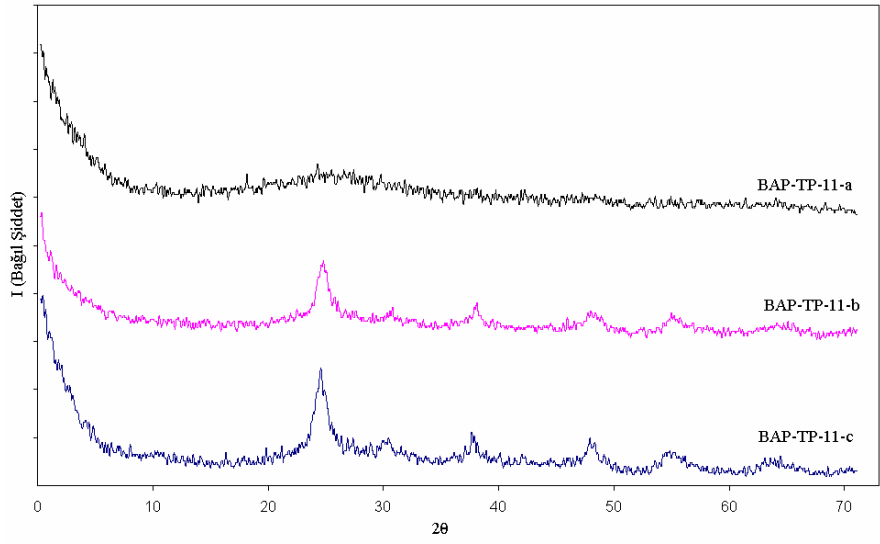


(c)

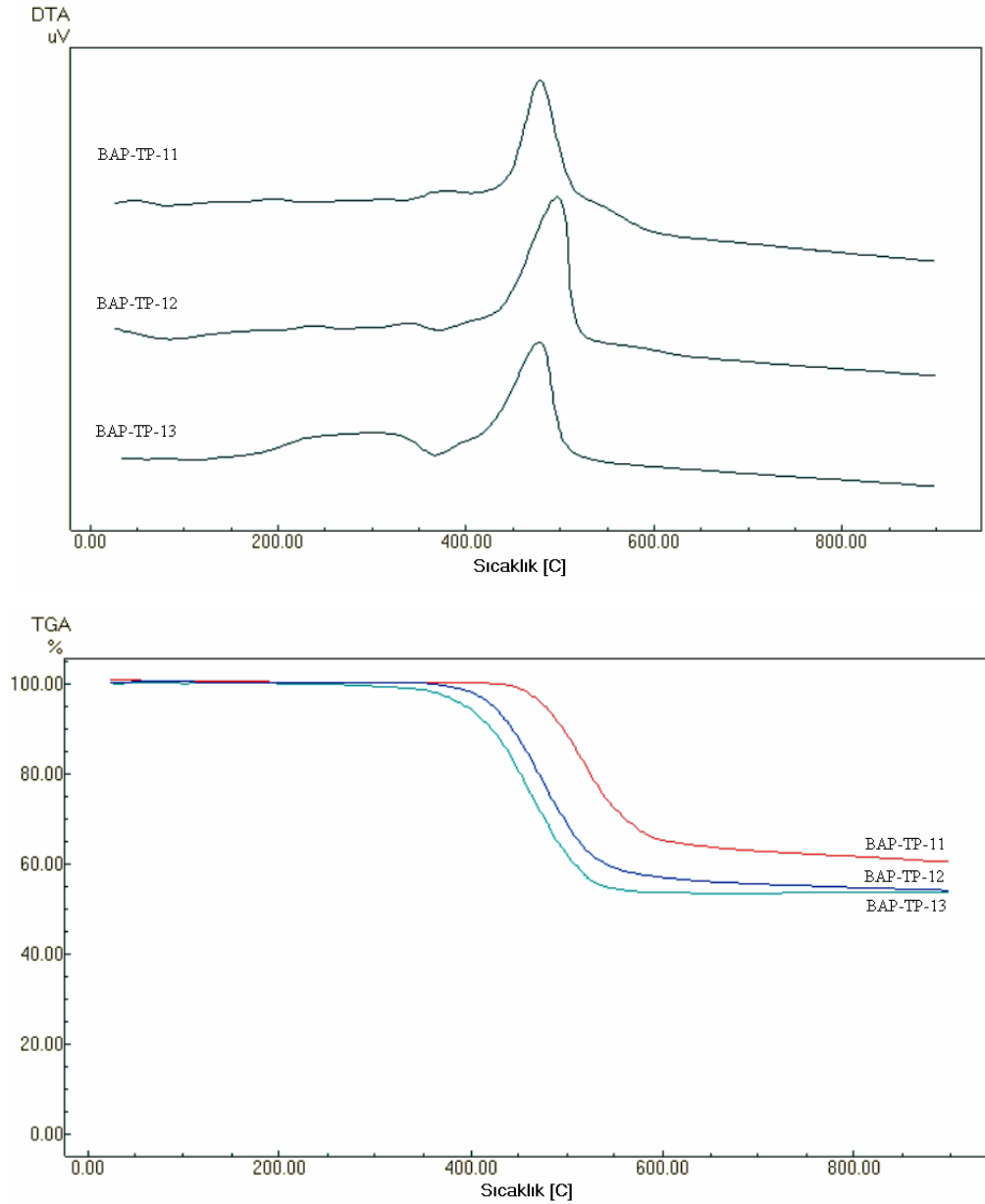


(d)

Şekil 4.111. a) BAP-TP-11, b) BAP-TP-12, c) BAP-TP-13 ve d) BAP-TP-14 malzemelerinin SEM görüntüleri.



Şekil 4.112. BAP-TP-11–14 malzemelerinin X-ray difraktogramları.



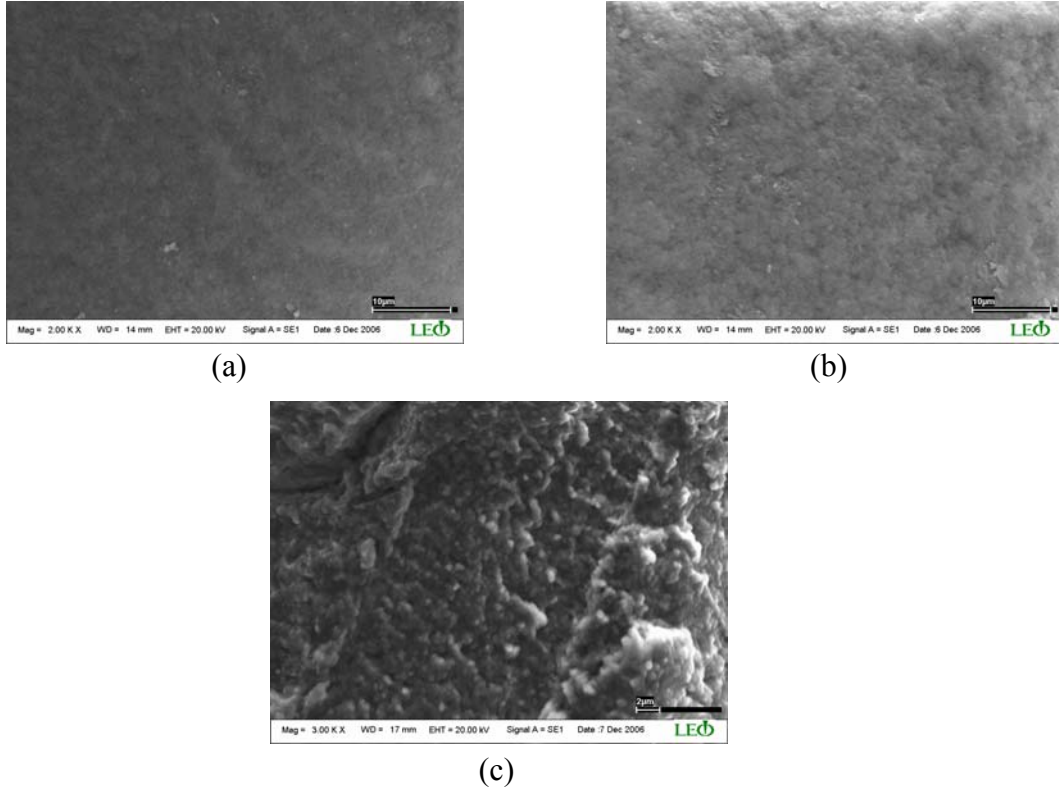
Şekil 4.113. BAP-TP-11–14 malzemelerinin DTA ve TGA termogramları

4.6.4.2. Poliimid-TiO₂ hibrit malzemelerinde TiO₂ oranının etkisi

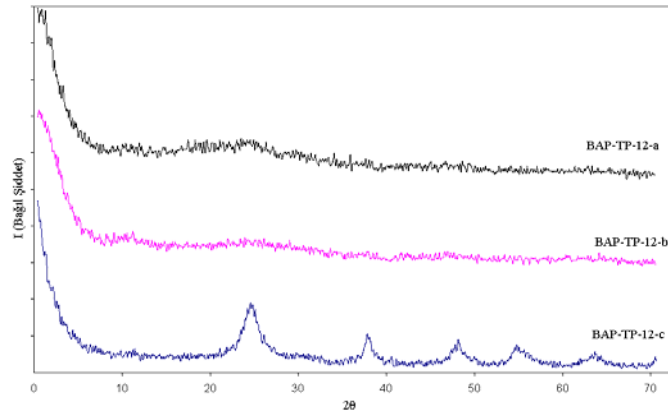
Poliimid-TiO₂ hibrit malzemelerinde TiO₂ oranının etkisi üç farklı oran kullanılarak çalışıldı. Aynı hibrite ait elde edilen bu nanokompozitler SEM ve X-ray ile incelendi.

Poliimid-TiO₂ hibrit malzemelerinde TiO₂ miktarı arttıkça yüzeydeki çatlak ve deformasyonlar artmaktadır. Bunun nedeni artan TiO₂ partikül miktarının poliimid yapısına bağlanmasının zorlaşmasından ve daha çok kendi aralarında bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.114’ de BAP-TP-12’ ye ait çalışılan üç

farklı orandaki hibrit nanokompozitlerinin SEM görüntüleri bu yorumu ispatlamaktadır.



Şekil 4.114. BAP-TP-12' ye ait (a) % 3, (b) % 5 ve (c) % 10 TiO₂ içeren hibrit nanokompozitlerinin SEM görüntüleri



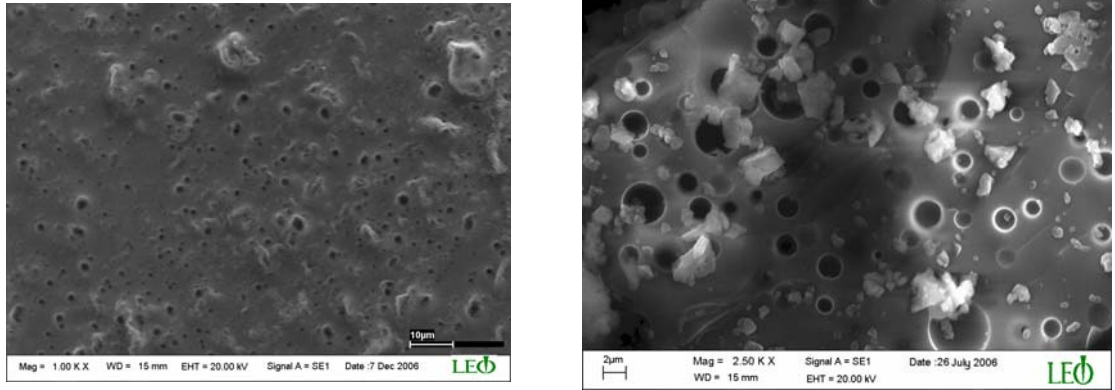
Şekil 4.115. BAP-TP-12' ye ait (a) % 3, (b) % 5 ve (c) % 10 TiO₂ içeren hibrit nanokompozitlerinin X-ray difraktogramları.

BAP-TP-12' ye ait (a) % 3, (b) % 5 ve (c) % 10 TiO₂ içeren hibrit nanokompozitlerinin X-ray difraktogramları Şekil 4,115' de verilmiştir. Bu spektrumlara göre hibrit malzemelerin X-ray difraktogramlarında amorf bir yapı gösterdikleri ancak artan TiO₂ miktarına bağlı olarak TiO₂ piklerinin belirginleşmeye başladığı görülmüştür.

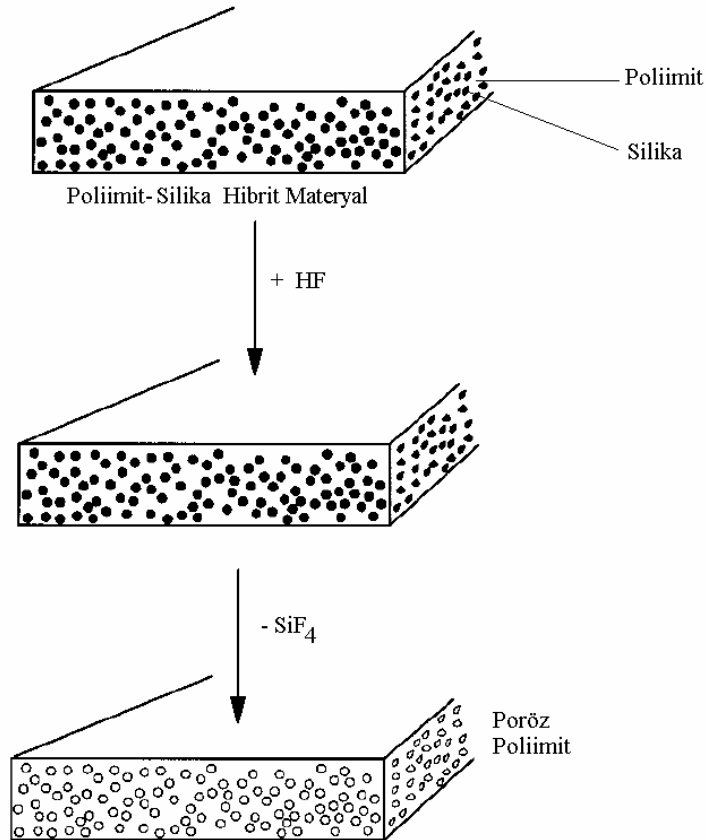
4.6.5. Poliimid hibrit malzemelerin uygulamaları

a) Nanogözenekli yapıların elde edilmesi

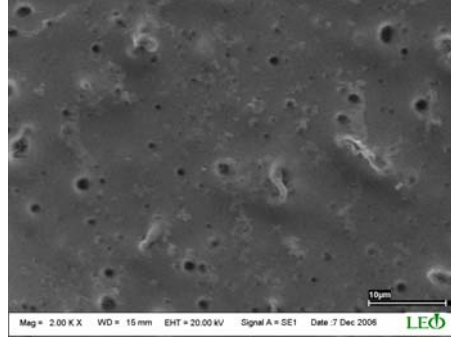
Bazı PI-silika hibrit malzemeleri HF ile muamele edildiği zaman yapıdaki silika çözünürleşir ve ortamdan uzaklaşır. Bu sayede gözenekli yapılar elde edilir. Çalışmanın bu aşamasında poliimid-silika hibrit malzemeler farklı oranlarda ve farklı sürelerde HF ile muamele edildi ve gözenekli poliimidler elde edildi. Bu gözenekli yapı SEM görüntüleri ile ispatlandı.



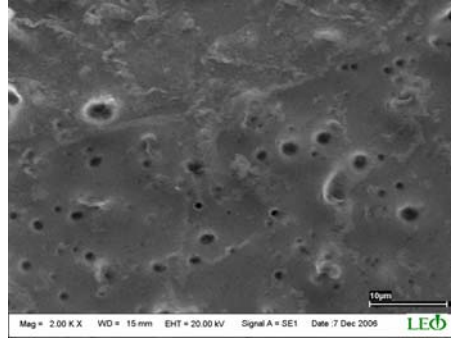
Şekil 4.116. Farklı Poliimid-silika hibrit malzemelerinden elde edilmiş farklı görünümlerdeki gözenekli poliimid yapıları



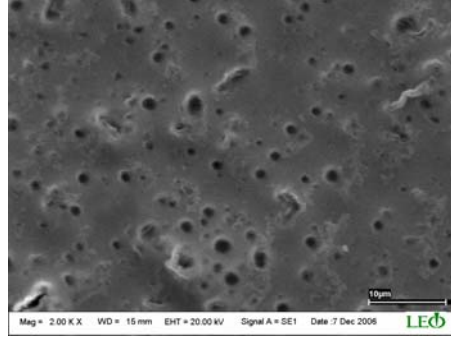
Şekil 4.117. Gözenekli poliimidlerin elde edilme yöntemleri



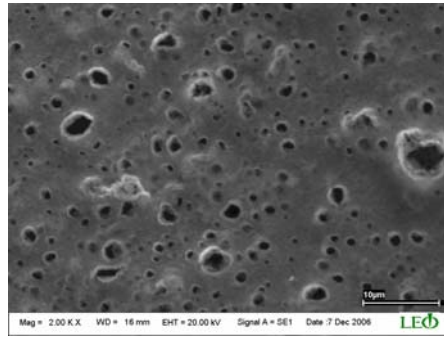
(a)



(b)

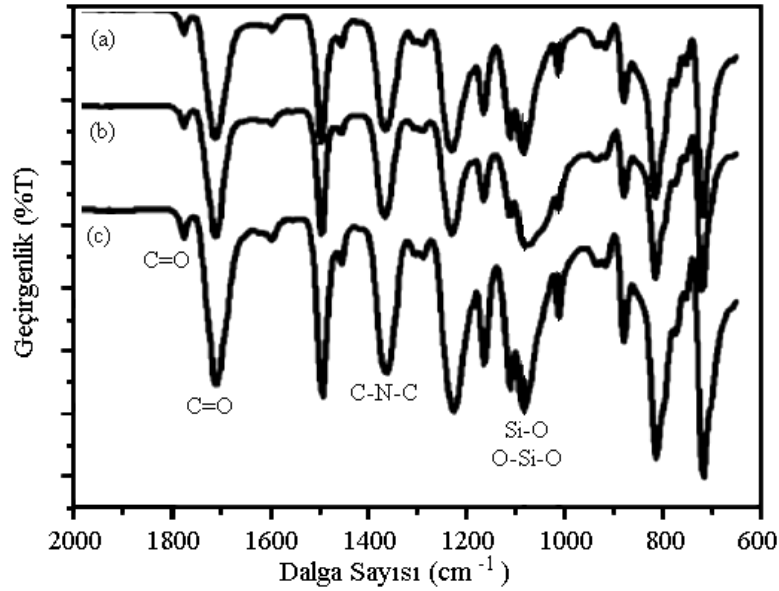


(c)



(d)

Şekil 4.118. Gözenekli poliimid eldesin de HF etkileştirme süresinin etkisi. a) 10 b) 20 c) 30 ve d) 40 dakika 1 M HF ile etkileştirilmiş olan poliimid yapıları



Şekil 4.119. Gözenekli film oluşumu sürecinde poliimid-silika hibrit malzemelerinden farklı sürelerde HF muamelesine ait FTIR spektrumları

Şekil 4.118 de FTIR spektrumu üzerinde 1090-1100 Si-O bandındaki değişim görülmektedir. Burada c de gösterilen Poliimid-silika hibrit malzemelerinde bu bant HF ile muamele süresi arttıkça (b den a ya) bandın genişliği ve şiddeti düşmektedir. Buradan Poliimid-silika hibrit malzemelerinde silika kısımların giderek aşındığını anlayabiliriz.

b) İyon Tutma Özelliği

Yapısında piridin ünitesi taşıyan poliimidler iyon tutma yeteneğine sahip olabilirler ve bu nedenle bazı çözeltilerin içerisinde muamele edildiklerinde iyon ayırımında kullanılabilirler. Elde edilen poliimidlerden bazılarının iyon tutma özellikleri çalışıldı. Özellikle bipiridin, pydim ve terpiridin üniteleri içeren poliimidler iyon tutma özelliği göstermektedir. Bu özelliğin test edilmesi için pydim ünitesi içeren poliimidler ile bazı denemeler gerçekleştirilmiş ve Ni, Co ve Cu gibi metallerin ayırımında kullanılabileceği belirlenmiştir.

Bu çalışma sırasında pydim ile farklı dianhidritlerin etkileştirilmesinden elde edilen poliimitlerden 0,250 g alınarak katı faz ekstraksiyon kolonu oluşturulmuştur. Bu kolonlarda 0,5M $Zn(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ ve $Cr(NO_3)_2$ çözeltilerinin çözeltileri çalışıldı ve UV spektroskopisi ile ekstraksiyon işlemi sonrasında çözelti derişimleri belirlendi. Böylece iyon ayırım değerleri her bir iyon için % olarak hesaplandı. pH 6' da alınan sonuçlar aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

Bu sonuçlara göre yaklaşık olarak % 90 iyon ayrımı sağlanmaktadır. Bu nedenle +2 değerlikli iyon affinitesi oldukça yüksek olan pydim, bipiridin ve terpiridin gruplarının iyon tutucu polimerik membranların hazırlanmasında kullanılabileceği görülmektedir.

Tablo 4.31. Pydim ünitesi taşıyan poliimitlerin iyon tutma yetenekleri ^a.

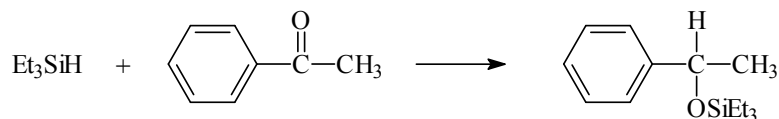
Polimit	Dianhidrit	Zn(II)	Mn(II)	Cu(II)	Cd(II)	Ni(II)
Py-PI-1	PMDA	91	92	93	94	91
Py-PI-2	BTDA	96	95	95	95	96
Py-PI-3	ODPA	90	94	95	95	90
Py-PI-4	BPDA	93	91	94	91	92

^a.pH 6’ da % iyon tutma olarak belirlenmiştir.

c) Katalizör Uygulamaları

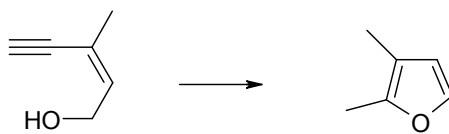
Piridin grubu bazı önemli geçiş metallerine karşı duyarlıdır ve bu geçiş metalleri ile kararlı kompleksler oluşturur. Piridin bu özelliğinden yararlanılarak Ru koordine poliimidlerin katalizör uygulamaları denenmiştir. Çalışma kapsamında hazırlanan poliimitlerden akridin-oranj rutenyum (II) komplekslerinin hidrosilasyon reaksiyonlarındaki katalizör etkisi araştırıldı. Elde edilen veriler Tablo 4.32 ve Tablo 4.33’ de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre elde edilen polimer destekli katalizörler homojen Ac-Ru ve Ac-RuH kadar etkili olmamasına rağmen katalitik etkisini uzun süre korumaktadır.

Tablo 4.32. Hidrosilasyon reaksiyonu ve Ac-RuH türevli poliimitlerin katalitik aktiviteleri



Katalizör	Zaman (saat)	Dönüşüm (%)	Turnover (/h)
Ac-RuH	6	92	256
Ac-RuH-PI-11	20	87	73
Ac-RuH-PI-12	20	85	71
Ac-RuH-PI-13	20	81	68
Ac-RuH-PI-14	20	86	72
Ac-RuH-PI-15	20	82	68

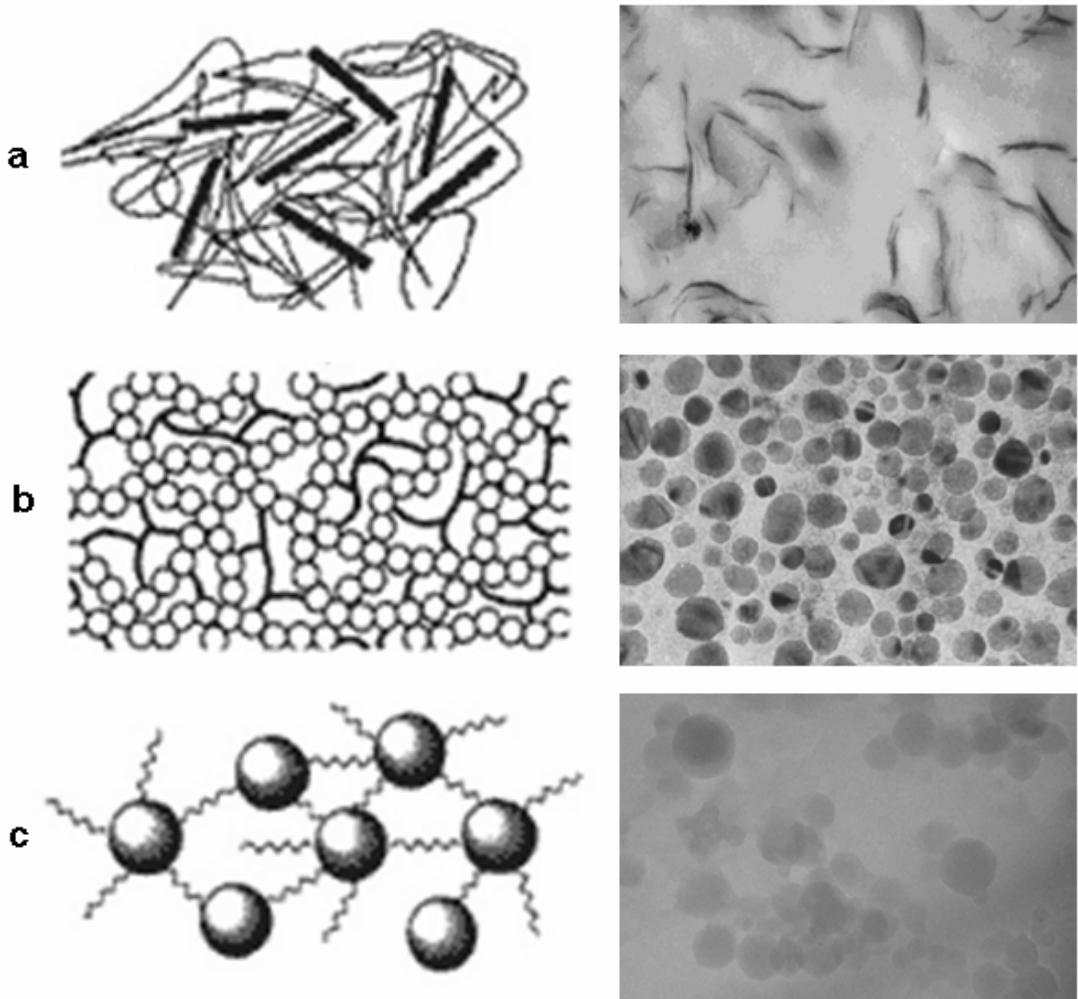
Tablo 4.33. Furanizasyon reaksiyonu ve Ac-Ru türevli poliimitlerin katalitik aktiviteleri.



Katalizör	Zaman (saat)	Verim (%)
Ac-Ru	1,5	95
Ac-Ru-PI-11	4	93
Ac-Ru-PI-12	4	87
Ac-Ru-PI-13	4	86
Ac-Ru-PI-14	4	91
Ac-Ru-PI-15	4	88

4.6. Değerlendirme ve Öneriler

Sonuç olarak çalışma kapsamında piridin, bipiridin, terpiridin ve piridin benzeri monomerler kullanılarak, yapısal olarak farklı hibrit materyaller hazırlanmıştır. Hazırlanan hibrit malzemeler yapısal olarak ve fizikokimyasal özellikleri açısından incelenmiştir. Hibrit malzemelere ait olan bu özellikler yapılarında bulunan poliimit ve anorganik (kil, silika ve TiO_2) yapıların saf halleri ile kıyaslanmıştır. Hibrit materyallerde yapısal çeşitlilik gerek hibrit yapısında bulunan poliimidin değiştirilmesi gerekse de inorganik kısmın değiştirilmesi ile elde edilmiştir.

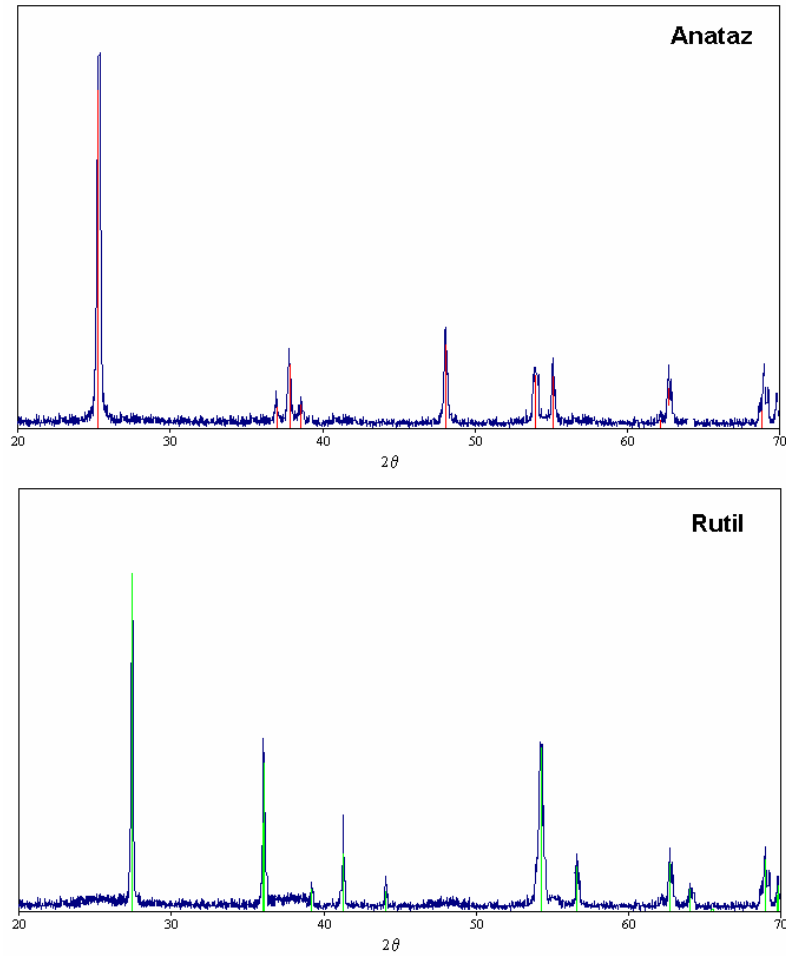


Şekil 4.120. Poliimid-kil (a), poliimid- TiO_2 (b) ve poliimid-silika (c) hibrit nanokompozitlerine ait şematik yapılar ve TEM görüntüleri.

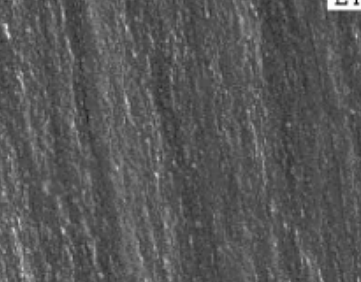
Hibrit malzemeler incelendiğinde, malzemenin morfolojisi yapısında bulunan anorganik katkıya göre değişmektedir. Bu değişim Şekil 4.120' de görüldüğü gibidir.

Şekil 4.120-a’ da kil hibritlerinin genel görünümü vardır. Bu yapıda kullanılan kile ait tabakalar polimer içerisinde dağılmıştır. Kil tabakaları yapıları gereği 1 nm kalınlığa ve 30-50 nm uzunluğa sahip oldukları için düzgün bir dağılım sağlandığında homojen bir yapı elde edilmiştir ve hazırlanan hibrit malzeme nanokompozit yapısındadır.

Poliimit-TiO₂ hibrit nanokompozitlerinde anorganik kısım olan TiO₂ yapısı amorf bir yapılanma göstermektedir. Ayrıca artan TiO₂ miktarlarında ise x-ray difraktogramların da dört pikin belirginleştiği görülmektedir. Bu pikler incelendiğinde TiO₂ yapısının iki yapısından (Rutil ve anataz) biri olan rutil yapısı olduğu görülmektedir. Bu pikler rutil TiO₂’ nin 101, 004, 200, 105 pikleridir ve yapıdaki TiO₂ varlığını göstermiştir. Bu yapı incelendiğinde Şekil 4.120-b’ deki TEM görüntüsünde de görüldüğü gibi birbirlerine yakın kümeleşmeler içine girmiş 30-50 büyüklüğünde TiO₂ kürecikleri bulunmaktadır. Bu yapının homojen olması ve TiO₂ parçacıklarının küçük olması hibrit malzemenin SEM görüntülerinin daha düzgün olmasına neden olmaktadır.



Şekil 4.121. TiO₂ izomerlerine ait x-ray difraktogramları.



LT-PI

SE 10.14 000000 WD14.1mm 16.8kV x150k 5um



LT-1wt%

SE 13-Feb-04 0002.5um 10.0kV x10k 5um



LT-5wt%

SE 1.3-Feb-04 0022.4mm 3.0 kV X1.0K 5um



LT-8wt%

SE 13-Feb-04 WD12.3mm 10.0kV x20k 5um



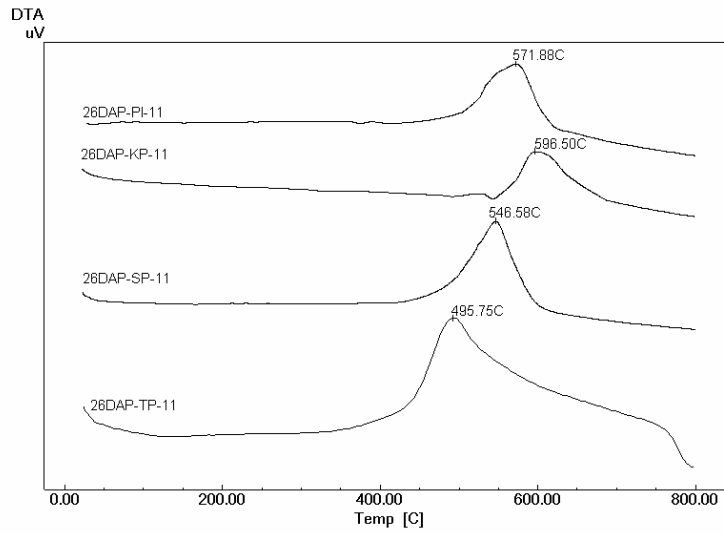
LT-15wt%

SE 12-Feb-04 WD22.3mm 10.0kV x10k 5um

(f)

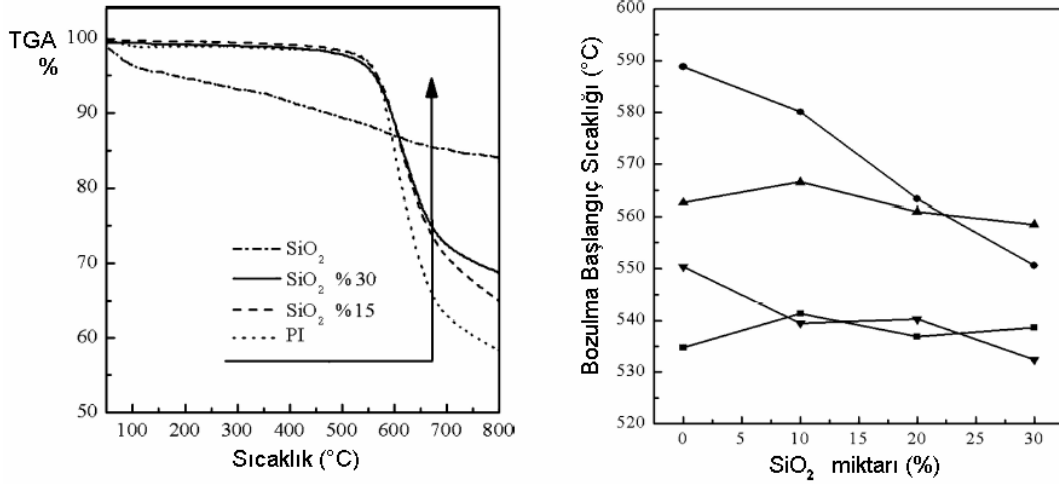
222

Ayrıca bu üç tip nanokompoziti termal kararlılık, T_g, yoğunluk ve dielektrik özellikleri gibi diğer özellikleri açısından kıyasladığımızda. Poliimit-kil hibrit nanokompozitlerinde poliimitlerin termal kararlılığını sağlayan zincirler arası etkileşimlerin korunması nedeni ile ve kil katkısının klasik kompozitlerde olduğu gibi yapıyı desteklemesi nedeni ile termal kararlılık artmaktadır. Ancak sentezlenen poliimit-silika ve poliimit-TiO₂ hibrit nanokompozitlerinde poliimit zincirleri anorganik katkıların araya girmesi ile birbirlerinden belirgin bir şekilde ayrılırlar ve zincirler arası etkileşimler azalır. Bu nedenle termal kararlılıkta düşmektedir.



Şekil 4.123. 26DAP-PI-13 ve hibritlerine ait DTA termogramları.

Poliimit-silika hibrit nanokompozitlerine ait TGA termogramları incelendiği zaman artan silika miktarlarında hibritin bozulma sıcaklığında bir düşüş görülmektedir. Zhang ve arkadaşlarının çalışmalarında da meydana gelen bu düşüşün yüksek sıcaklıklarda silika yapısında bulunan Si-OH gruplarından su eliminasyonu olabileceği şeklinde yorumlanmıştır (Şekil 4.124). Yani yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça Si-O-Si ağ yapısı oluşumu sürmektedir. Benzer yorumlama daha küçük parçacık dağılımına sahip olan TiO₂ hibrit nanokompozitlerinde de görülmektedir. Poliimit-TiO₂ hibrit nanokompozitlerindeki termal dayanım kaybı Tong ve arkadaşları [49] tarafından yapılan araştırmada yaklaşık 25°C civarında bulunmuştur. Ancak düşen termal kararlılığa karşın bu tür hibrit materyallerde artan refraktif indeks ve fotokimyasal özellikler poliimit-TiO₂ hibrit nanokompozitlerin önemini arttırmaktadır.



Şekil .4.124. Poliimit-silika hibrit nanokompozitlerine ait TGA termogramları ve anorganik katkı miktarına bağlı olarak bozulma başlangıç sıcaklığı değişimi.

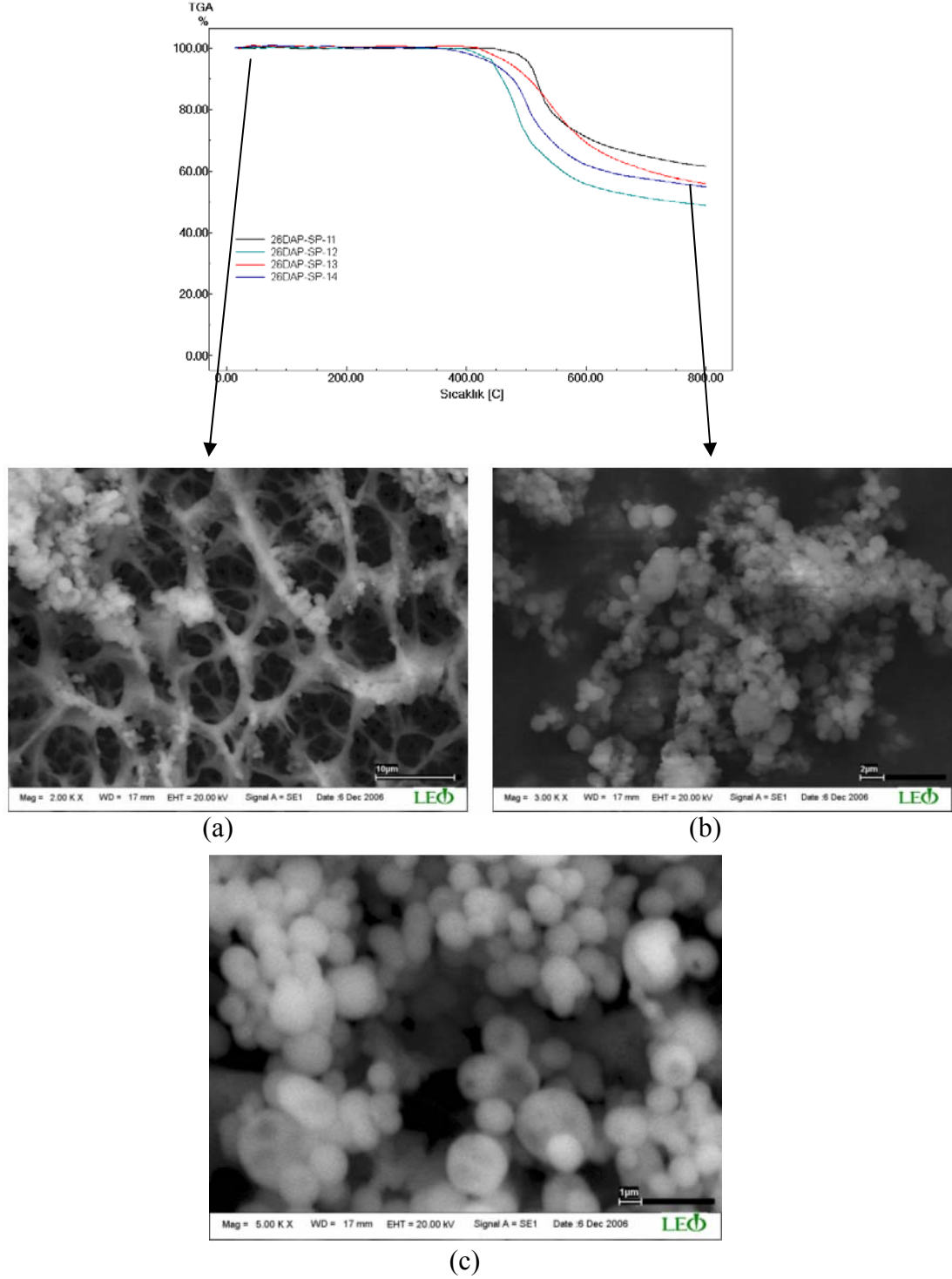
Tg değerleri incelendiği zaman tüm hibrit malzemelerde anorganik katkı ile Tg değeri artmaktadır. Ayrıca katkı miktarı arttırıldıkça Tg değeri oldukça yükselmektedir. Bu değişim Tablo 4.34’ PMDA ile hazırlanmış nanokompozitlere ait Tg değişimi artan anorganik katkı miktarına bağlı olarak görülmektedir.

Tablo 4.34. 26DAP ve 25DAP nanokompozitlerinin Tg değerleri.

	PI	% 1	% 3	% 5	% 10
26DAP-KP-11	245	252	261	268	281
26DAP-SP-11	245	247	251	264	297
26DAP-TP-11	245	250	264	269	275
25DAP-KP-11	208	219	221	229	238
25DAP-SP-11	208	221	231	244	249
25-DAP-TP-11	208	216	227	231	234

Poliimid-silika hibrit nanokompozitlerine ait tüm yapılarda FTIR spektrumları incelendiğinde poliamik asitlere ait karakteristik absorpsiyon bandı olan 1650 cm⁻¹ piki kaybolmuştur. Ayrıca poliimitlerin klasik absorpsiyon pikleri (1780, 1720, 1370 ve 725 cm⁻¹) gözlenmiştir. Ayrıca Si-O-Si bağına ait asimetric gerilme titreşimi gözlenmiştir. Sentez sırasında TEOS miktarı arttırıldıkça bu pikinde şiddetinde artma gözlenmiş ve bu hibrit yapısında Si-O-Si varlığını ispatlamıştır. Ayrıca elde edilen hibrit materyal 900°C’ de 3 saat yakıldıktan sonra yapısında

poliimidden kaynaklanan organik gruplar uzaklaştırılmış ve geride kalan kalıntıya ait SEM görüntüleri alındığında 900°C’ de bozulmayan anorganik fazın silika yapısı verdiği açıkça görülmektedir.



Şekil 4.125. 26DAP-SP-14’ ait termal işlem öncesi (a) ve 900°C de termal işlem sonrası (b) SEM görüntüleri ile termal işlem sonrasında oluşan parçacıkların 5000 büyütme SEM görüntüleri.

Poliimit-silika hibrit materyallerinin bir diğ er önemli özelliği de hibrit yapısında oldukça geniş gözenekler içerdiği için düşük dielektrik özelliği göstermesidir. Poliimit-silika hibrit nanokompozitlerinin düşük dielektrik sabitine sahip olduğu Zhang [134], Ho[135] ve Kramarenko[136] arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda çalışmalarında ispatlanmıştır. Bu nedenle tez kapsamında hazırlanan hibrit nanokompozitler düşük dielektrik uygulamalarında rahatlıkla kullanılabilir.

Çalışma kapsamında silika, TiO₂ ve kil içeren poliimit nanokompozitleri başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. İleriki çalışmalarda benzer polimerik yapılar ile  -Al₂O₃, MgO ve Fe₃O₄ gibi önemli metal oksitler ile asbest gibi teknolojik değer taşıyan anorganik bileşiklerden bu tür nanokompozitler hazırlanabilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] D. Gay, S.V. Hoa, S.W. Tsai, *Composite Materials*, CRC pres, Florida, 2003.
- [2] K.K. Chawla, *Composite Materials: Science and Engineering* (Materials Research and Engineering), Shipringer Science, Birmingham, 1998.
- [3] R.J. Young, S.J. Eichhorn, *Deformation mechanisms in polymer fibers and nanocomposites*, **Polymer**, 48:1, 5 (2007) 2-18.
- [4] J. Jordan, K. I. Jacob, R. Tannenbaum, M.A. Sharaf, I. Jasiuk, *Experimental trends in polymer nanocomposites*, **Mater. Sci. Eng. A**, 393:1-2, (2005) 1-11.
- [5] D. Hull, T. W. Clyne, *An Introduction to Composite Materials*, (Cambridge Solid State Science Series), Cambridge University Press; 2 edition, New York, USA, 1996.
- [6] S. Sakka, *Sol-gel Science and Technology: Topics in Fundamental Research and Applications*, Kuluwer Academic Publisher, Massachusetts, 2003.
- [7] S.S. Ray, M. Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, **Prog. Polym. Sci.**, 28 (2003) 1539–1641.
- [8] S. Ludwigs, U. Steiner, A.N. Kulak, R. Lam and F.C. Meldrum, *Bioinspired Polymer–Inorganic Hybrid Materials*, **Adv. Mater.** 18 (2006) 2270–2273.
- [9] J-H. Chang, K. Park, M.D. Cho, H.S. Yang, K.J. Ihn, *Preparation and characterization of polyimide nanocomposites with different organo-montmorillonites*, **Poly. Eng. Sci.**, 41:9 (2001) 1514-1520.
- [10] T. Seçkin, S. Köytepe, *Poliimit-Smektit Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*, **Kilbited**, 1 (2006) 7-16.
- [11] E. Espuche, L. David, C. Rochas, J.L. Afeld, J.M. Compton, D.W. Thompson, D. Scott Thompson, D.E. Kranbuehl, *In situ generation of nanoparticulate lanthanum(III) oxide-polyimide films: characterization of nanoparticle formation and resulting polymer properties*, **Polymer**, 46 (2005) 6657–6665.
- [12] M. Biswas, S.S. Ray, *Recent progress in synthesis and evaluation of polymer–montmorillonite nanocomposites*. **Adv. Polym. Sci.**, 155 (2001) 167–221.
- [13] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, *Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid Films*, **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.**, 35 (1997) 2289-2294.
- [14] A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Synthesis and properties of nylon-6/clay hybrids*. In: Schaefer DW, Mark JE, editors. *Polymer based molecular composites*. MRS Symposium Proceedings, Pittsburgh, 171; 1990. p. 45–50.
- [15] G. Chen, K. Yao, J. Zhao, *Montmorillonite clay/poly(methyl methacrylate) hybrid resin and its barrier property to the plasticizer within poly(vinyl chloride) composite*. **J. Appl. Polym. Sci.**, 73 (1999) 425–430.
- [16] J. Billingham, C. Breen, J. Yarwood, *Adsorption of polyamine, polyacrylic acid and poly(ethylene glycol) on montmorillonite: in situ study using ATR-FTIR*. **Vib. Spectrosc.**, 14 (1997) 19–34.
- [17] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Synthesis and properties of polyimide–clay hybrid*. **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.**, 31 (1993) 2493–8.

- [18] R. Magaraphan, W. Lilayuthalert, A. Sirivat, J.W. Schwank, *Preparation, structure, properties and thermal behavior of rigid-rod polyimide/montmorillonite nanocomposites*, **Compos. Sci. Technol.**, 61 (2001) 1253–64.
- [19] Y.H. Zhang, J.T. Wu, S.Y. Fu, S.Y. Yang, Y. Lia, L. Fan, R.K. Li, L.F. Li, Q. Yan, *Studies on characterization and cryogenic mechanical properties of polyimide-layered silicate nanocomposite films*, **Polymer**, 45 (2004) 7579–7587.
- [20] H.L. Tyan, C.M. Leu, K.H. Wei, *Effect of Reactivity of Organics-Modified Montmorillonite on the Thermal and Mechanical Properties of Montmorillonite/Polyimide Nanocomposites*, **Chem. Mater.** 13 (2001) 222–226.
- [21] C. Peter, Z. Wang, T.J. Pinnavaia, *Polymer-layered silicate nanocomposites: in Overview*, **Appl. Clay Sci.**, 15 (1999) 11–29.
- [22] J.H. Chang, D.K. Park, K.J. Ihn, *Polyimide Nanocomposite with a Hexadecylamine Clay: Synthesis and Characterization*, **J. Appl. Polym. Sci.**, 84 (2002) 2294–2301.
- [23] J.H. Chang, D.K. Park, K.J. Ihn, *Montmorillonite-Based Nanocomposites of Polybenzoxazole: Synthesis and Characterization*, **J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.**, 39 (2001) 471–476.
- [24] E. Manias, V. Kupa, *Molecular simulations of ultra-confined polymers. Polystyrene intercalated in layered-silicates*. In: Vaia RA, Krishnamoorti R, editors. *Polymer nanocomposites*. **ACS symposium series**, vol. 804, Oxford: Oxford University Press; 2002. p. 193–207.
- [25] R.L. Parfitt, D.J. Greenland, *The adsorption of poly(ethylene glycols) on clay minerals*. **Clay Minerals**, 70;8 305–15.
- [26] R.H. Vora, P.K. Pallathadka, S.H. Goh, T.S. Chung, Y.X. Lim, T.K. Bang, *Preparation and Characterization of 4,4'-Bis(4-aminophenoxy)diphenyl Sulfone Based Fluoropoly(ether-imide)/Organo-Modified Clay Nanocomposites*, **Macromol. Mater. Eng.**, 288 (2003) 337–356.
- [27] J. Zou, Y. Zhao, W. Shi, X. Shen, K. Nie, *Preparation and characters of hyperbranched polyester-based organic-inorganic hybrid material compared with linear polyester*, **Polym. Adv. Technol.**, 16 (2005) 55–60.
- [28] S.S. Ray, M. Biswas, *Preparation and evaluation of composites from montmorillonite and some heterocyclic polymers: 3. A water dispersible nanocomposite from pyrrole–montmorillonite polymerization system*. **Mater. Res. Bull.**, 35 (1999) 1187–1194.
- [29] P. Mustoa, G. Ragostaa, G. Scarinzia, L. Mascia, *Polyimide-silica nanocomposites: spectroscopic, morphological and mechanical investigations*, **Polymer** 45 (2004) 1697–1706.
- [30] L. Wang, Y. Tian, H. Ding, J. Li, *Microstructure and properties of organosoluble polyimide/silica hybride films*, **Eur. Polym. J.**, 42 (2006) 2921–2930.
- [31] C.J. Cornelius, E. Marand, *Hybride inorganic-organic materials based on 6FDA-6FpDA-DABA polyimide and silica: physical characterization studies*, **Polymer**, 43 (2002) 2385–2400.
- [32] H.H. Huang, B. Orler, G.B. Wilkes, *Structure-property behavior of new hybrid materials incorporating oligomeric species into sol-gel glasses. III: Effect of acid content, tetraethoxysilane content, and molecular weight of poly(dimethylsiloxane)*, **Macromolecules**, 20 (1987) 1322–1330.

- [33] H. Schmidt, H.Scholze, A. Kaiser, *Principles of Hydrolysis and Condensation Reaction of Alkoxysilanes*, **J. Non-Cryst. Solids** 63 (1984) 1-11.
- [34] C. V. Avadhani, Y. Chujo, *Polyimide–Silica Gel Hybrids Containing Metal Salts: Preparation via the Sol–Gel Reaction*, **Appl. Organomet. Chem.**, 11 (1997) 153–161.
- [35] J.H. Kim, Y.M. Lee, *Gas permeation properties of poly(amide-6-bethyleneoxide)–silica hybrid membranes*. **J. Membr. Sci.**, 193:1 (2001) 209–25.
- [36] D.P. Fasce, I.E. dell’Erba, R.J.J. Williams. *Synthesis of a soluble functionalized-silica by the hydrolysis and condensation of organotrialkoxysilanes bearing (-hydroxy) tertiary amine groups with tetraethoxysilane*. **Polymer**, 46 (2005) 6649–6656.
- [37] P. Musto, G. Ragosta, G. Scarinzi, L. Mascia, *Toughness enhancement of polyimides by in situ generation of silica particles*. **Polymer**, 45 (2004) 4265–4274.
- [38] Y.W. Wanga, C.T. Yenb, W.C. Chen, *Photosensitive polyimide/silica hybrid optical materials: Synthesis, properties, and patterning*, **Polymer**, 46 (2005) 6959–6967.
- [39] Y.H. Zhang, Y. Li, S.Y. Fu, J. H. Xin, W. A. Daoud, L.F. Li, *Synthesis and cyrogenic properties of polyimide-silica hybrid films by sol-gel process*, **Polymer**, 46 (2005) 8373-8378.
- [40] C.J. Cornelius, E. Marand, *Hybrid silica-polyimide composite membranes: gas transport properties*, **J. Membr. Sci.**, 202 (2002) 97–118.
- [41] B.K. Chen, T.M. Chiu, S.Y. Tsay, *Synthesis and Characterization of Polyimide/Silica Hybrid Nanocomposites*, **J. Appl. Polym. Sci.**, 94 (2004) 382–393.
- [42] Z. Shang, C. Lu, L. Gao, *Preparation and properties of ternary polyimide/SiO₂/polydiphenylsiloxane composite films*, **Polym. Int.**, 55 (2006) 1277–1282.
- [43] J.S. Im, J.H. Lee, S.K. An, K.W. Song, N.J. Jo, J.O. Lee, Ki Yoshinaga, *Preparation and Properties of Polyimide/Silica Hybrid Composites Based on Polymer-Modified Colloidal Silica*, **J. Appl. Polym. Sci.**, 100 (2006) 2053–2061.
- [44] C. Xenopoulos, L. Mascia, S.J. Shaw, *Polyimide–silica hybrids derived from an isoimide oligomer precursor*. **J. Mater. Chem.**, 12 (2002) 213–218.
- [45] Y. Huang, J. Qin, Y. Gu, *Polyimide–Silica Hybrid Films Made from Polyamic Acids Containing Phenolic Hydroxyl Groups*, **J. Appl. Polym. Sci.**, 93 (2004) 1198–1202.
- [46] Y. Huang, Y. Gu, *New Polyimide–Silica Organic–Inorganic Hybrids*, **J. Appl. Polym. Sci.**, 88 (2003) 2210–2214.
- [47] C.M. Chang, C.L. Chang, C.C. Chang, *Synthesis and Optical Properties of Soluble Polyimide/Titania Hybrid Thin Films*, **Macromol. Mater. Eng.**, 291 (2006) 1521–1528.
- [48] H. Niu, C. Wang, X. Bai, Y. Huang, *New perylene polyimides containing p-n diblocks for sensitization in TiO₂ solar cells*, **Polym. Adv. Technol.** 15 (2004) 701–707.
- [49] Y. Tong, Y. Li, F. Xie, M. Ding, *Preparation and characteristics of polyimide–TiO₂ nanocomposite film*, **Polym. Int.**, 49 (2000) 1543-1547.

- [50] L. Li, L. Qinghua, Y. Jie, Q. Xuefeng, W. Wenkai, Z. Zikang, W. Zongguang, *Photosensitive polyimide (PSPI) materials containing inorganic nanoparticles (I)PSPI/TiO₂ hybrid materials by sol-gel process*, **Mater. Chem. Phys.**, 74 (2002) 210–213.
- [51] J.K. Klabunde, *Nanoscale Materials In Chemistry*, A John Wiley & Sons, Inc., Publication, New York, 2001.
- [52] P. C. Chiang, W.T. Whang, *The synthesis and morphology characteristic study of BAO-ODPA polyimide/TiO₂ nano hybrid films*, **Polymer**, 44 (2003) 2249-2259.
- [53] C.J. Brinker., G.W. Sceherer, *Sol-gel Science the Physics and Chemistry of sol-gel Projessing*, Academic Press. Inc. 1990.
- [54] P. Judeinstein, C. Sanchez, *Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinary*, **J. Mater. Chem.**, 6:4 (1996) 511-525.
- [55] B. Arkles, In kirk-Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol 20, wiley New York 1982, 912-913.
- [56] N. Y. Turova, *The Chemistry of Metal Alkoxides*, Publisher: Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, 2002.
- [57] A. Nabok, *Organic and Inorganic Nanostructures*, Artech House, INC. London, 2005, 19-20.
- [58] S. Kartaca, “*Silan türevli işlevsel gruplar kullanılarak metal-polimer malzemelerinin sentezi ve uygulamalarının araştırılması*” Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, 2001.
- [59] A. Gültek, “*Kil-polimer sol-jel hibrit materyallerinin sentezi ve fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi*” Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, 1998.
- [60] T. Seçkin, A. Gültek, S. Kartaca, *The grafting of Rhodamine B onto sol-gel derived mesoporous silicas*, **Dyes and Pigments**, 56:1 (2003) 51-57.
- [61] H. Schmidt, B. Seiferling, in *Better Ceramics Through Chemistry*, **Mat. Res. Soc.**, 15 (1986) 739-750.
- [62] W. Qiu, Y. Luo, F. Chen, Y. Duo, H. Tan, *Morphology and size control of inorganic particles in polyimide hybrids by using SiO₂–TiO₂ mixed oxide*, **Polymer**, 44 (2003) 5821–5826.
- [63] M. Krihak, M.T. Murtagh, M.R. Shahriari, *A Spectroscopic Study of the Effects of Various Solvents and Sol-Gel Hosts on the Chemical and Photochemical Properties of Thionin and Nile Blue A*, **J. Sol-Gel Sci. Tech.**, 10 (1997) 153-163.
- [64] T.Suratwala, Z.Gardlund, K.Davdison, D.R.Uhlmann, J.Watson, S.Bonilla, *Silylated coumarin dyes in sol-gel hosts, 1. Structure and environmental factors on fluorescent properties*, **Chem. Mat.** 10 (1998) 190-198
- [65] B. Florian, M. Canva, A. Brun, *Optical alignment of organic dopants in a solid gel matrix: dispersed and grafted rhodamine b molecules*, **J. Sol-Gel Sci. Tech.**, 9 (1997) 33-39.
- [66] A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto, Y. Imal, *Preparation of a new class of polyimide-silica hybrid films by sol-gel process*, **J. Mater. Chem.**, 2 (1992) 679-689.
- [67] T. Seçkin, A. Gültek, S. Köytepe, *Synthesis and Characterization of Novel Hyperbranched Polyimides Based on Silsesquioxane Nanocomposite Networks*, **Turk. J. Chem.**, 29 (2005) 49-59.
- [68] J. Kron, S.A. Scwab, *Functional coatings on glass using ORMOCER-systems*, **J. Sol-Gel Sci. Tech.**, 2 (1994) 189-192.

- [69] D. Pal, K. Chakraborty, S. Sen, S.K. Sen; *The Synthesis, Characterization and Sintering of Sol-Gel Derived Cordierite Ceramics for Electronic Applications*, **J. Mater. Sci.**, 31 (1996) 3995-4005.
- [70] T. Takekoshi, *Polyimides- Fundamentals and Applications*, Ed. Ghosh, M.K. and K.L. Mittal, Chapter 2, Marcel Dekker, New York, 1996, 1-12.
- [71] M.K. Ghosh, K.L. Mittal, *Polyimides, fundamentals and applications*. Marcel Dekker, New York: 1996, 5-12.
- [72] H. B. Park, Y. K. Kim, J. M. Lee, S. Y. Lee, Y. M. Lee, *Relationship between chemical structure of aromatic polyimides and gas permeation properties of their carbon molecular sieve membranes*, **J. Membr. Sci.**, 229 (2004) 117-127.
- [73] M. T. Rogert, R. R. Renshaw, *4-Amino-o-phthalic acid and some of its derivatives* **J. Am. Chem. Soc.**, 30:7 (1908) 1135-1144.
- [74] Edwards, W.M. and Robinson, I.M., *US patent 2,710,853* (1955) to Du Pont
- [75] M.I. Bessonov, M.M. Koton, V.V. Kudryavtsev, L.A. Laius, *Polyimides: Thermally Stable Polymers*, 2nd edition, Plenum, New York, 1987.
- [76] C.E. Sroog, A.L. Endrey, S.V. Abramo, C.E. Berr, W.M. Edward, K.L. Olivier, *Aromatic polypyromellitimides from aromatic polyamic acids*, **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.**, 3 (1965) 1373-1390.
- [77] S.R. Sandler, W.Karo, *Polymer syntheses*, Academic press, inc. California, USA, 1992, sf: 256-266.
- [78] F.W. Harris, *Polyimides*, Ed. D. Wilson, H.D. Stenzenberger, P.M. Hergenrother, Chapter 1, Chapman and Hall, New York, 1990.
- [79] W. Volksen, P.M. Cotts, *Polyimides: Synthesis, Characterization and Properties*, Vol. 1, Ed. K.L. Mittal, Plenum New York, 1984, pg. 163-170
- [80] T.L. St. Clair, *in Polyimides*, Ed. D. Wilson, H.D. Stenzenberger, P.M.Hergenrother, Chapter 2, Chapman and Hall, New York, 1990.
- [81] R.L. Kaas, *Autocatalysis and equilibrium in polyimide synthesis*, **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, 19:9 (1981) 2255-2267.
- [82] H. Ohya, V.V. Kudryavtsev, S.I. Semenova, *Polyimide Membranes, Applications, Fabrications and Properties*, Gordon and Breach Publishers, Tokyo, 1996, 9-15
- [83] M.H. Brink, D.K. Bandom, G.L. Wilkes, and J.E. McGrath, **Polymer**, 35 (1994) 5018.
- [84] P.M. Cotts, *in Polyimides: Synthesis, Characterization and Properties*, Vol. 1, Ed. K.L. Mittal, Plenum New York, 1984, pg. 223-226.
- [85] D.J. Liaw, F.C. Chang, M. Leung, M.Y. Chou, K. Muellen, *High Thermal Stability and Rigid Rod of Novel Organosoluble Polyimides and Polyamides Based on Bulky and Noncoplanar Naphthalene-Biphenyldiamine* **Macromolecules**, 38:9 (2005) 4024-4029.
- [86] H.Yim, H. Wu, M.D. Foster, S.Z.D. Cheng, F.W.Harris, *Ultrathin Polyimide Films from Preformed Polymers*, **Langmuir**, 13:12 (1997) 3202-3205.
- [87] M. Sato, *Polyimides*; In *Plast. Eng.: Handbook of Thermoplastics*, V. 41; Marcel Dekker: 1997.
- [88] Y.J. Kim, T.E. Glass, G.D. Lyle, J.E. McGrath, *Kinetic and mechanistic investigations of the formation of polyimides under homogeneous conditions*, **Macromolecules**, 26 (1993) 1344-1358.
- [89] H. Yeganeh, B. Tamami, I. Ghazi, *A novel direct method for preparation of aromatic polyimides via microwave-assisted polycondensation of aromatic dianhydrides and diisocyanates*, **Eur. Polym. J.**, 40:9 (2004) 2059-2064.

- [90] J. E. McGrath, D. L. Dunson, S. J. Mecham, J. L. Hedrick, *Synthesis and Characterization of Segmented Polyimide-Polyorganosiloxane Copolymers*, **Adv. Polym. Sci.**, 140 (1999) 61
- [91] Y. Oishi, M. Ishida, M.A. Kakimoto, Y. Imai, T. Kurosaki, *Preparation and properties of novel soluble aromatic polyimides from 4,4'-diaminotriphenylamine and aromatic tetracarboxylic dianhydrides*, **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.**, 30 (1992) 1027-1035.
- [92] T. Seçkin, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, S. Köytepe, *Syntheses and catalytic properties of alternating copolymers of poly[4-maleimidopyridyl(*p*-cymene)dichloro Ru(II)] with γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane*, **J. Mol. Catal. A Chem.**, 179 (2002) 263–270.
- [93] T. Seçkin, E. Çetinkaya, S. Köytepe, B. Yiğit, *Synthesis and Properties of Polyimides from 1,3-di(*p*-dimethylaminobenzyl)-imidazolidine-2-thion*, **Polym. Bull.**, 50 (2003) 139-146.
- [94] T. Seçkin, S. Köytepe, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, *Syntheses and Properties of Metal Containing Polyimides Based on the Gold Carbene Complex*, **J. Inorg. Organomet. Polym.**, 13:1 (2003) 9-20.
- [95] T. Seçkin, S. Köytepe, İ. Özdemir, N. Gürbüz, B. Çetinkaya, *Polyimides from a Novel Monomer 3,6- Bis (dimethylamino) acridine (*p*-cymene) dichlororuthenium (II) for a Catalytic Application*, **J. Inorg. Organomet. Polym.**, 14:3 (2004) 223-235.
- [96] S. Köytepe, “Poliimid-Kil Hibrit materyallerin sentezi ve Fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2000.
- [97] P.E. Cassidy, A. Syrinek, *Polyimidines, a new class of polymers. I. Phenylated polypyromellitimides*, **J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.**, 14:6 (1976) 1485-1493.
- [98] A.J. Hu, J.Y. Hao, T. He, S.Y. Yang, *Synthesis and Characterization of High-Temperature Fluorine-Containing PMR Polyimides* **Macromolecules**, 32:24 (1999) 8046-8051.
- [99] J. Fang, X. Guo, S. Harada, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, *Novel Sulfonated Polyimides as Polyelectrolytes for Fuel Cell Application. I. Synthesis, Proton Conductivity, and Water Stability of Polyimides from 4,4'-Diaminodiphenyl Ether-2,2'-disulfonic Acid*, **Macromolecules**, 35:24 (2002) 9022-9028.
- [100] K. Yamanaka, M. Jikei, M. Kakimoto, *Synthesis of Hyperbranched Aromatic Polyimides via Polyamic Acid Methyl Ester Precursor* **Macromolecules**, 33:4 (2000) 1111-1114.
- [101] H.R. Kricheldorf, O. Nuyken, G. swift, *Handbook of polymer synthesis*, Marcel Dekker, New York, 2005, sf, 570-572.
- [102] T. Takekoshi, J.M.Terry, *High-temperature thermoset polyimides containing disubstituted acetylene end groups*, **Polymer**, 35:22 (1994) 4874-4880.
- [103] B.V. Kotov, E.I. Maltsev, D.A. Lypenko, B.I. Shapiro, G. Milburn, J. Wright, M.A. Brusentseva, V.I. Berendyaev, A.V. Vannikov, *Electroluminescence of polyimide-based composites containing nanocrystalline J-aggregates*, **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.**, 42:2 (2000) 208-212.
- [104] R.F. Saraf, C. Dimitrakopoulos, M.F. Toney, S.P. Kowalczyk, *Near Surface Structure of Solvent-free Processed Polyimide Thin Film*, **Langmuir**, 12 (1996) 2802-2806.

- [105] T. Takekoshi, J. E. Kochanowski, J. S. Manello, M. J. Webber, *Polyetherimides. I. Preparation of dianhydrides containing aromatic ether groups*, **J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.**, 23:6 (1985) 1759-1769.
- [106] V.L. Bell, B.L. Stump, H. Gager, *Polyimide structure-property relationships. II. Polymers from isomeric diamines*, **J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.**, 14:9 (1976) 2275-2291.
- [107] S. Tamai, W. Yamashita, A. Yamaguchi, *Thermo-Oxidatively Stable Polyimides and Their Chemical Structures*, **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.**, 36 (1998) 1717-1723.
- [108] B. Baysal, *Polimer Kimyası*. Orta Doğu Teknik Üniv. Basımevi, Ankara.1994,416-420.
- [109] E. Erdik, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Gazi Büro Kitapevi, Ankara. 1993.
- [110] J.W. Dodd, K.H. Tonge, B.R. Currell, *Thermal Methods*. John Willey and Sons, Great Britain. 1987 337-338.
- [111] M.I. Pope, M.D. Judd, *Differential Thermal Analysis*. Heyden-Son Ltd. Great Britain. 1980.
- [112] C.J. Keattch, D. Dollimore, *An Introduction To Thermogravimetriy 2nd Ed*. Whitefriars Press Ltd. U.K. 1975 102-103.
- [113] K. Yamashita, T. Yamashita, *Photosensitive Polyimides, Fundamentals and Applications*. Lancaster, PA: Technomic Publishing Co. Inc; 1995.
- [114] Y.S. Negi, S.R. Damkale, S. Ansari, *Photosensitive Polyimides*, **J. Macromol. Sci.**, 1:2 (2001) 119-138.
- [115] S.K. Lee, S.Z.D. Cheng, Z.Wu, C.J. Lee, F.W. Harris, *Molecular Weight and Concentration Effects on Gel/Sol Transitions in a Segmented Rigid-Rod Polyimide Solution*, **Polym. Int.**, 30 (1993) 115-125.
- [116] J. Fang, H. Kita, K. Okamoto, *Hyperbranched Polyimides for Gas Separation Applications. I. Synthesis and Characterization*, **Macromolecules**, 33:13 (2000) 4639-4646.
- [117] T. Takeichi, Y. Yamazaki, M. Zuo , A. Ito, A. Matsumoto, M. Inagaki, *Preparation of porous carbon films by the pyrolysis of poly(urethane-imide) films and their pore characteristics*, **Carbon**, 39 (2001) 257-265.
- [118] D.W. Kim, Y. Kang, M.Y. Jin, S. Seok, J.C. Won, C. Lee, J. Yi, J. Kim, J. Kang, J.S. Shin, *Porous Polyimide Films Prepared by Thermolysis of Porogens with Hyperbranched Structure*, **J. Appl. Polym. Sci.**, 1:93 (2004) 1711-1718.
- [119] N. Asano, K. Miyatake, M. Watanabe, *Hydrolytically Stable Polyimide Ionomer for Fuel Cell Applications*, **Chem. Mater.**, 16:15 (2004) 2841-2843.
- [120] A. İkizler, *Heterohalkalı Bileşikler*, Karadeniz Teknik Üniversitesi yayınları, Trabzon, 1984, 1-28.
- [121] R. Ün, *Halkalı Organik Bileşikler*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1976, 141-165.
- [122] B. Altural, *Organik Kimyada Reaksiyon Mekanizmaları*, Erciyes Üniversitesi Yayınları, Kayseri, 1997, 108-110.
- [123] F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Ed., Part A: Structures and Mechanisms, Plenum Pres, New York, **1993**.
- [124] B.W. Jing, W.Q. Wang, M. Zhang, T. Shen, *Polypyridine Ruthenium (II) Complexes Containing Mixed Ligands. Synthesis, Spectroscopic and Photophysical and Electrochemical properties*, **Dyes and Pigments**, 37:2 (1998) 177-180.

- [125] U.S. Schubert, C. Eschbaumer, *Macromolecules Containing Bipyridine and Terpyridine Metal Complexes: Towards Metallosupramolecular Polymers*, **Angew. Chem. Int. Ed.** 41 (2002) 2892-2926.
- [126] C. Kaes, A. Katz, M.W. Hosseini, *Bipyridine: The Most Widely Used Ligand. A Review of Molecules Comprising at Least Two 2,2'-Bipyridine Units*, **Chem. Rev.** 100 (2000) 3553-3590.
- [127] C. Janiak, S. Deblon, H.P. Wu, M.J. Kolm, P. Klüfers, H. Piotrowski, P. Mayer, *Modified Bipyridines: 5,5'-Diamino-2,2'-bipyridine Metal Complexes Assembled into Multidimensional Networks via Hydrogen Bonding and π - π Stacking Interactions*, **Eur. J. Inorg. Chem.** (1999) 1507-1521.
- [128] G. Chelucci, R.P. Thummel, *Chiral 2,2'-Bipyridines, 1,10-Phenanthrolines, and 2,2':6',2''-Terpyridines: Syntheses and Applications in Asymmetric Homogeneous Catalysis*, **Chem. Rev.** 102 (2002) 3129-3170.
- [129] Gareth W. V. Cave C. L. Raston, *Efficient synthesis of pyridines via a sequential solventless aldol condensation and Michael addition*, **J. Chem. Soc., Perkin Trans.** 1 (2001) 3258-3264.
- [130] T. Seçkin, *Hibrit Poliimid Seramik Materyallerin Piridin Temelli Monomerlerden Sentezlenmesi*, Tübitak TBAG 2017(101T029) nolu Proje Raporu, 2004.
- [131] U.S. Schubert, C. Eschbaumer, O. Hienb, P.R. Andres, *4'-Functionalized 2,2':6',2''-terpyridines as building blocks for supramolecular chemistry and nanoscience*, **Tetrahedron Lett.**, 42 (2001) 4705-4707.
- [132] M. Önal, Y. Sarıkaya, T. Alemdaroğlu, İ. Bozdoğan, *Isolation and Characterization of a Smectite as a Micro-Mesoporous Material from a Bentonite*, **Turk. J. Chem.**, 27 (2003) 683-693.
- [133] S.G. Xu, M.J. Yang, F.L. Bai, *Optical behaviors and electroluminescence of a new polyimide*, **Synth. Met.**, 137:1-3 (2003) 1097-1098.
- [134] Y.H. Zhang, B.K. Zhu, Y.Y. Xu, *Characterization and dielectric property of polyimide-silicacomposite films prepared via sol-gel and thermal imidization process*, **J. Mater. Sci.**, 40 (2005) 2623-2625.
- [135] C. Y. Ho, J. Y. Lee, *Synthetic Preparations and Physical and Electrical Properties of Main Chain Type Thermotropic Liquid Crystalline Polyimide/SiO₂ Nanocomposites*. **J. Appl. Polym. Sci.**, 100 (2006) 1688-1704.
- [136] V. Y. Kramarenko, T. A. Shantalil, I. L. Karpova, K. S. Dragan, E. G. Privalko, V. P. Privalko, D. Fragiadakis, P. Pissis, *Polyimides reinforced with the sol-gel derived organosilicon nanophase as low dielectric permittivity materials*, **Polym. Adv. Technol**, 15 (2004) 144-148.

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Çankırı’da doğan Süleyman Köytepe, İlk ve Orta öğremini Ankara Türközü Lisesinde tamamladıktan sonra, 1989 yılında Ankara Kimya Teknik Lisesini ikincilikle bitirmiş ve 1993 yılında girdiği İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü Bölüm birincisi ve Fakülte ikincisi olarak tamamlamıştır. 1998 yılına Araştırma görevliliği kadrosuna atanan Köytepe, 2000 yılında “Poliimid-Kil Hibrit Malzemelerin Sentezi ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı Yüksek lisans tezini tamamlayarak Bilim Uzmanı unvanını almıştır. 2001 yılında Doktora eğitimine başlayan Köytepe, evli ve bir çocuk babasıdır.