

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FONKSİYONEL POLİİMİDLERİN HAZIRLANMASI VE
FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN OPTİMİZE
EDİLMESİ

Ümmü Merve TÜRKER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2019

Tezin Başlığı: Fonksiyonel Poliimidlerin Hazırlanması ve Fizikokimyasal Özelliklerinin Optimize Edilmesi

Tezi Hazırlayan: Ümmü Merve TÜRKER

Sınav Tarihi: 21.06.2019

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri (ilk isim jüri başkanı, üçüncü isim tez danışmanı)

Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

İnönü Üniversitesi

.....

Prof.Dr. Süleyman KÖYTEPE

İnönü Üniversitesi

.....

Doç.Dr. Gamze BARIM

Adıyaman Üniversitesi

.....

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. İbrahim ADIGÜZEL

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Fonksiyonel Poliimidlerin Hazırlanması ve Fizikokimyasal Özelliklerinin Optimize Edilmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakça yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Ümmü Merve TÜRKER

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FONKSİYONEL POLİİMİDLERİN HAZIRLANMASI VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN OPTİMİZE EDİLMESİ

Ümmü Merve TÜRKER

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

64 + ix sayfa

2019

Danışman: Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

Bu çalışmanın amacı, işlevsel gruplar içeren monomer tasarımlarından yola çıkarak fonksiyonel poliimidlerin elde edilmesi ve post modifikasyon yöntemleri ile hidrofilik yüzeyli hale getirilmesidir. Poliimidlerin yüzeylerinin fonksiyonel hale getirilebilmesi için klorometilasyon ile yan grup aktif hale getirildi. Bu nedenle, Kapton formülüne bağlı kalarak sentezlenen poliimid yapılar klorometilasyon, SnCl_4 , CHCl_3 , paraformaldehit ve trimetilklorosilan ile uç grup aktif hale getirilmiştir. Klorlanmış poliimid yapılar üzerine dopamin, umbelliferon grupları bağlanarak yapısal ve fizikokimyasal değişimler analiz edilmiştir. Yan grup modifiye poliimid kullanılarak hazırlanan polimerlerin yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) teknikleri ile araştırılarak hidrofilik yüzeye uygun kontrollü polimerler elde edildi. Diğer bir yaklaşımda ise dopamin ve umbelliferon monomeri kullanılarak potansiyel grupların bağlanabileceği *cis*-diol yapılar polimerik zincir üzerine eklendi.

Sentezlenen poliimidlerin ve yüzey fonksiyonelleştirilmiş poliimidlerin yapıları termal analiz yöntemleri ile olan diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile incelendi ve yapısal değişimler gözlemlendi.

Tezin ana konusu olan klorofonksiyonel poliimidlerin sentezi ve fizikokimyasal özellikleri olduğundan, tepkime koşulları değiştirilerek polimerlerin yapısal ve fizikokimyasal özellikleri optimize edildi.

ANAHTAR KELİMELER: Kapton; klorometilasyon; fonksiyonel poliimid.

ABSTRACT

MASTER THESIS

PREPARATION OF FUNCTIONAL POLYIMIDE AND OPTIMIZING THE THEIR PHYSICAL CHEMICAL PROPERTIES

Ümmü Merve TÜRKER

İNÖNÜ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

64 + ix pages

2019

Supervisor: Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

It is the aim of this work is to prepare functional polyimides and obtain hydrophilic surface by using functional monomers that is suitable for further processing. In order to obtain functional polyimides activated with the chloromethyl pendant groups. Thus, Kapton formulated polyimide recipe was used and further polyimides chloromethylated with chloromethylation reaction by using SnCl_4 , CHCl_3 , paraformaldehyde and trimethylchlorosilane. Dopamine and umbelliferone functional polyimides were prepared and structural changes besides physicochemical properties were rationalized. Surface properties of above mentioned polyimides were analyzed morphologically by means of atomic force microscopy (AFM), and scanning electron microscopy (SEM)

Thermal properties of polyimides were studied with differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) and structural changes were observed.

Since the main subject of this study was to prepare chlorofunctional polyimides and to improve physicochemical properties of classical polyimides, all reaction conditions and physicochemical properties have been optimized.

KEYWORDS: Kapton, chloromethylation; functional polyimides

TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın gerekleőtirilmesinde, ykseklisans srem boyunca maddi, manevi hibirőeyi esirgemeyen, değerli bilgilerini paylaőan, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı nemi asla unutmayaağım saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Turgay Sekin'e,

Sonsuz sevgi, destek ve motivasyonu için sevgili Dilek Seçkin'e,

Tüm emek ve acil durum yardımları için değerli hocam Prof. Dr. Süleyman Köytepe'ye,

alıőmalarımdaki yardımları için sevgili çalışma arkadaőım İmren zcan'a teşekkür ederim.

Son olarak hiçbir desteği esirgemeyen, olmazsa olmazım canım annem ve teyzeme sonsuz teőekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa no
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER	vi
ÇİZELGE DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Poliimidlerin Kimyası ve Fizikokimyasal Özellikleri	3
2.2. Poliimidlerin Sınıflandırılması	4
2.3. Poliimidlerin Sentezi	5
2.3.1. Klasik İki Basamaklı Poliimid Sentezi	6
2.3.1.1. Termal imidizasyon	7
2.3.1.2. Kimyasal imidizasyon	8
2.4. Poliimidlerin Temel Özellikleri	8
2.4.1. Poliimidlerin Termal Özellikleri	9
2.4.2. Poliimidlerin Optik Özellikleri	11
2.4.3. Poliimidlerin Elektriksel Özellikleri	12
2.4.4. Poliimidlerin Biyo-medikal Özellikleri	13
2.4.5. Poliimidlerin Mekanik Özellikleri	16
2.5. Poliimidlerin Fonksiyonelleştirilmesi	17
2.6. Fonksiyonel Poliimidlerin Analiz Yöntemleri	24
2.6.1. Fonksiyonel Poliimidlerin FTIR Analizleri	25
2.6.2. Poliimidlerin Termal Analizi	29
2.6.3. Poliimidlerin Morfolojik ve Yüzey Analizleri	31

2.7.	AMAÇ	32
3.	MATERYAL VE METOD	34
3.1.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	34
3.2.	Kullanılan Cihazlar	35
3.3.	Poliimidlerin Sentezi	36
3.4	Poliimidlerin Yapısal ve Yüzeysel Özelliklerinin Karakterizasyonu	37
3.5	Poliimidlerin Termal Karakterizasyonu	37
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI	39
4.1.	Dopamin Fonksiyonel Poliimid Yapıların Karakterizasyonu	39
4.2.	Umbelliferon Fonksiyonel Poliimid Yapıların Karakterizasyonu	46
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	53
	KAYNAKLAR	55
	ÖZGEÇMİŞ	64

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa no
Şekil 1.1. Poliimid yapısının dopamin ve umbelliferon modifikasyonu	2
Şekil 2.1. Poliimidlerin genel yapısı	3
Şekil 2.2. Polimidlerin zincirler arası etkileşimlerinin gösterimi	4
Şekil 2.3. Poliimid yapılarının genel sınıflandırılması	5
Şekil 2.4. İki basamaklı poliimid sentez şeması	6
Şekil 2.5. Poliimidlerin endüstriyel kullanım alanları	9
Şekil 2.6. Optik polimerik filmlerin kimyasal yapıları ve Tg değerleri (Ni vd. 2015)	10
Şekil 2.7. Poliimid filmlerde ısı işlemin optik özelliklere etkisi	11
Şekil 2.8. Poliimid reçine ve film yapısı	12
Şekil 2.9. Poliimidlerin biyomedikal uygulamaları	14
Şekil 2.10. Fotoaktif poliimid sentezi (Lee vd. 2003)	19
Şekil 2.11. Kuvvetli ışınlar ile modifikasyon	20
Şekil 2.12. Kuvvetli kimyasallar ile modifikasyon	20
Şekil 2.13. Kuvvetli kimyasallar ile modifikasyon ile yüzey yapısının değişimi	21
Şekil 2.14. Aşılama ile modifikasyon “PI membranlara enzim immobilizasyonu”	22
Şekil 2.15. Kontrollü polimerizasyon teknikleri ile modifikasyon	23
Şekil 2.16. Çapraz bağlama ile modifikasyon	23
Şekil 2.17. Poliimidlerin FTIR spektrumu ve temel pik değerleri	26
Şekil 2.18. Termal imidizasyon sırasında poliimid yapısının oluşumuna ait FTIR spektrumu.(Georgiev, vd. 2012)	27
Şekil 2.19. Farklı termal analiz teknikleri ile elde edilmiş Termal analiz termogramları	30
Şekil 3.1. Çalışma kapsamında kullanılan cihazlar	35
Şekil 4.1. PI film, PI-Cl ve Dopamin fonksiyonel yapıların fotoğrafları	39
Şekil 4.2. PI film, PI-Cl yapısı ve dopamin fonksiyonel PI yapısının FTIR spektrumları	40
Şekil 4.3. PI film, PI-Cl yapısı ve dopamin fonksiyonel PI yapısına ait SEM görüntüleri	41
Şekil 4.4. PI film, PI-Cl yapısı ve dopamin fonksiyonel PI yapısına ait AFM görüntüleri	42
Şekil 4.5. PI film, PI-Cl yapısı ve dopamin fonksiyonel PI yapısına ait TGA termogramları	43
Şekil 4.6. PI film, PI-Cl yapısı ve dopamin fonksiyonel PI yapısına ait DSC termogramları	44
Şekil 4.7. PI film, PI-Cl ve dopamin fonksiyonel filmlerin sıvı temas açısı ölçümleri.	45
Şekil 4.8. PI film, PI-Cl ve umbelliferon fonksiyonel yapıların fotoğrafları	46
Şekil 4.9. PI film, PI-Cl yapısı ve dopamin fonksiyonel PI yapısının FTIR spektrumları	47
Şekil 4.10. PI film, PI-Cl yapısı ve umbelliferon fonksiyonel PI yapısına ait SEM görüntüleri	48

Şekil 4.11.	PI film, PI-Cl yapısı ve umbelliferon fonksiyonel PI yapısına ait AFM	49
Şekil 4.12.	PI film, PI-Cl yapısı ve umbelliferon fonksiyonel PI yapısına ait TGA termogramları	50
Şekil 4.13.	PI film, PI-Cl yapısı ve umbelliferon fonksiyonel PI yapısına ait DSC termogramları	51
Şekil 4.14.	PI film, PI-Cl ve umbelliferon fonksiyonel filmlerin sıvı temas açısı ölçümleri.	51



ÇİZELGE DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Poliimid geçirgenlik termal olarak değişimi	13
Çizelge 2.2. Poliimid kapasitans (C) ve geçirgenlik (ϵ) değerlerinin buhar yükleme durumuna bağlılığı	13
Çizelge 2.3. Poliimid elektriksel iletkenliğinin (σ) tabaka formasyon tipine bağımlılığı	13
Çizelge 2.4. Fonksiyonel poliimidlerin kimyasal ve fonksiyonel özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları.	24
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri	34



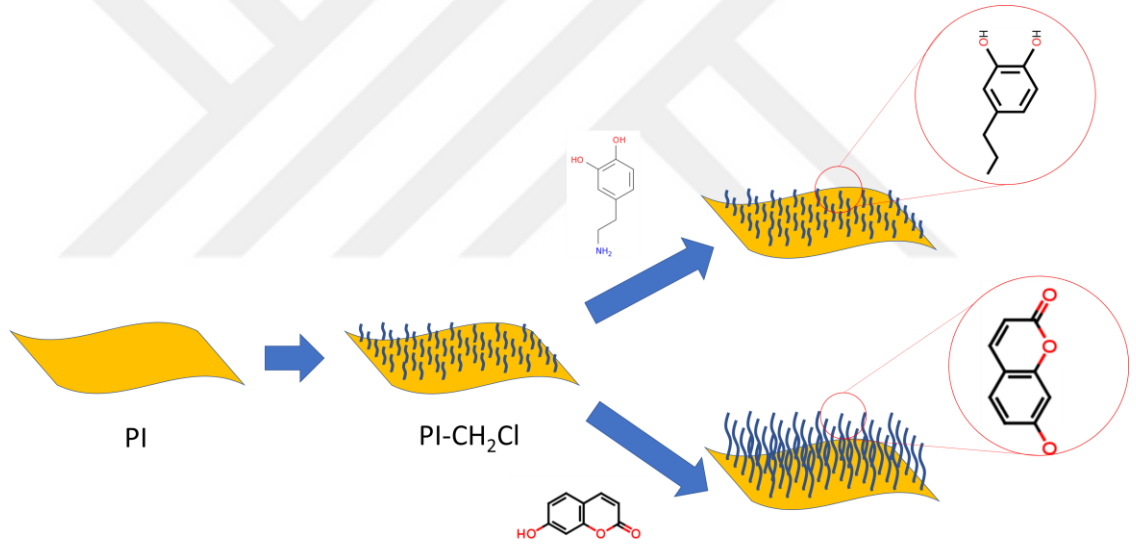
SİMGELER VE KISALTMALAR

PI	Poliimid
PAA	Poliamik asit
PMDA	Promellitik dianhidrit
ODA	4,4-oksidianilin
THF	Tetrahidrofur
NMP	N-Metil-2-Prolidon
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
TGA	Termogravimetrik analiz
TMA	Termomekanik analiz
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
DTA	Diferansiyel termal analiz
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
NMR	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
STM	Taramalı tünelleme mikroskobu
DMA	Dinamik mekanik analiz
MS	Kütle spektroskopisi
XPS	X-ray fotoelektron spektroskopisi
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı

1. GİRİŞ

Gelişen teknolojiyle beraber polimer kimyası alanı da hızlı bir gelişim göstermiştir. Özellikle son 20 yıl içinde polimer alanındaki gelişim süreci katlanarak büyümüştür. Bu büyüme teknolojinin ihtiyaç duyduğu önemli uygulama olan fotonik, elektronik, optoelektronik, yüksek teknoloji plastikleri, uzay, havacılık, biyomedikal uygulamaları gibi pek çok alanda önemli malzemelerin ortaya çıkmasını sağlamıştır [1-8]. Polimer kimyası, malzeme bilimi ve teknolojinin evrimi birbirini tetikleyerek bu alanların büyümesini sağlamıştır. Günümüzde modern insanın ihtiyaçları sürekli olarak artmaktadır. İhtiyaçlardaki bu artış, teknolojinin ve malzeme biliminin büyümesine ve sürekli olarak ilerlemesine yol açmaktadır [7]. Özellikle modern hayatla birlikte, insanoğlunun ihtiyaç duyduğu hızlı ulaşım, elektronik endüstrisindeki artan gereksinimler, tıbbi tanı ve tedavi alanındaki gelişmeler, yeni malzemelerin ortaya çıkmasına veya bilinen malzemelerin daha işlevsel olacak şekilde fonksiyonelleştirilmesine yol açmıştır [8]. Bu süreç dahilinde yüksek teknoloji polimerleri olarak bilinen, polibenzimidazoller, poliamidimidler, polieterimitler, polietereterketonlar ve poliimidler gibi polimerler ön plana çıkmışlardır [8-15]. Özellikle daha yüksek mekanik, kimyasal ve termal kararlılık gereksinimi olan uygulamalarda poliimidler ve polibenzimidazoller oldukça önemli alternatif olmuşlardır [15-16]. Ancak artan uygulamaya bağlı olarak, bu tip polimerlerin yapısal olarak fonksiyonelleştirilmesi gerekebilir. Örneğin, elektronik endüstrisindeki saf poliimidlerin dielektrik sabitleri 3-5 farad civarındadır [7]. Ancak pek çok elektronik uygulamada bu değerın çok daha altı olan gereksinimler ortaya çıkmıştır [7-8]. Bu nedenle bu değerin düşürülebilmesi için saf poliimid türlerine yapısal modifikasyonlar gerekmektedir. Günümüzde bu amacı sağlamak için, florlama, POSS grup bağlama, fonksiyonel yüzey gözenekleri oluşturma gibi fonksiyonelleştirme yapılmaktadır [7]. Bu sayede poliimidlerin mevcut di-elektrik sabitleri yaklaşık 1,2 farad'a kadar düşürülmüştür [7]. Diğer bir örnek ise poliimidlerin genel yapısal rengi, yapısına bağlı olan gruplardan kaynaklı olarak, sarıdan kırmızıya kadar değişen bir yelpaze göstermesidir [17-20]. Ancak pek çok uygulamada şeffaf ve yüksek optik geçirgenliğe sahip poliimidlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tür poliimid yapıların elde edilebilmesi için yapısal fonksiyonelleştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Diğer bir önemli fonksiyonelleştirme örneği ise biyomedikal uygulamalarda kullanabilmek amacıyla biyo-uyumlu gruplar taşıyacak şekilde poliimid yüzeylerin modifikasyonu

yapılmaktadır. Bir diğer yüzey fonksiyonelleştirme örneği olarak yüksek enerjili ışınlar veya hızlandırılmış elektronlar ile muamele, hacimli fonksiyonel grup bağlama, çözünürlüğü arttırmak için farklı polaritede gruplar bağlamak ya da yüzeye farklı özellikte polimerleri aşılacak gibi teknikler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tez kapsamında da teknolojik olarak oldukça yaygın kullanılan Kapton türü poliimidlerin yüzey polimerleştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle poliimid yüzeylerine klorometilasyon işlemi gerçekleştirilmiş olup aktif bir yüzey elde edilmiştir. Daha sonra bu aktif yüzey üzerine dopamin ve umbelliferon gibi gruplar bağlanmış ve poliimid yapısı biyo-aktif olacak şekilde fonksiyonelleştirilmiştir. Elde edilen yapıları FTIR tekniğiyle karakterize edilmiştir. Yüzey özellikleri AFM ve sıvı temas açısı teknikleriyle incelenmiştir. Fonksiyonelleştirme için poliimidlerin termal özellikleri üzerine etkisi ise DTA, TGA ve DSC gibi tekniklerle kontrol edilmiştir.



Şekil 1.1. Poliimid yapısının dopamin ve umbelliferon modifikasyonu.

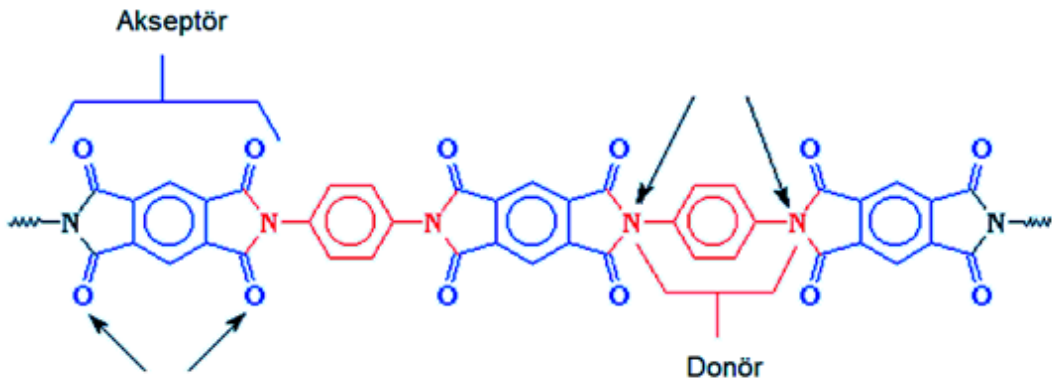
Sonuç olarak çalışma kapsamında sentezlenen fonksiyonel poliimidler ayarlanabilir termal özellikleri, biyo-uyumlu ve biyo-aktif yüzeyleri ile pek çok biyomedikal alanda kullanım kapasitesine sahiptir. Bu nedenle biyomedikal kaplama malzemeleri alanında umut vaat etmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER

Günümüz teknolojisinde yaygın bir kullanım alanına sahip olan poliimidler yüksek teknoloji polimerleri arasında aramitler, benzimidazoller gibi endüstriyel önemini ispatlamış bir polimer sınıfıdır [10-15]. İlk olarak 1974 yılında Edvart ve Roger tarafından 4-aminofthalik anhidritin kondenzasyonu ile sentezlenmişlerdir [21]. Bu tarihten itibaren 50 yıl gibi kısa bir süre geçmesine rağmen yüzlerde endüstriyel üründe kullanım potansiyeli göstermişlerdir. Film, köpük, kompozit, kaplama malzemesi ve yığın plastik olarak kullanılmaktadır [16]. Aynack poliimid yapılarınına istenilen yeni özelliklerin sağlanması için Click kimyası, yüzeyde polimerleştirme, yüzeyden polimerleştirme, kuvvetli elektromanyetik ışınlar ile muamele gibi güncel teknikler ile fonksiyonelleştirme işlemleri yapılmaktadır.

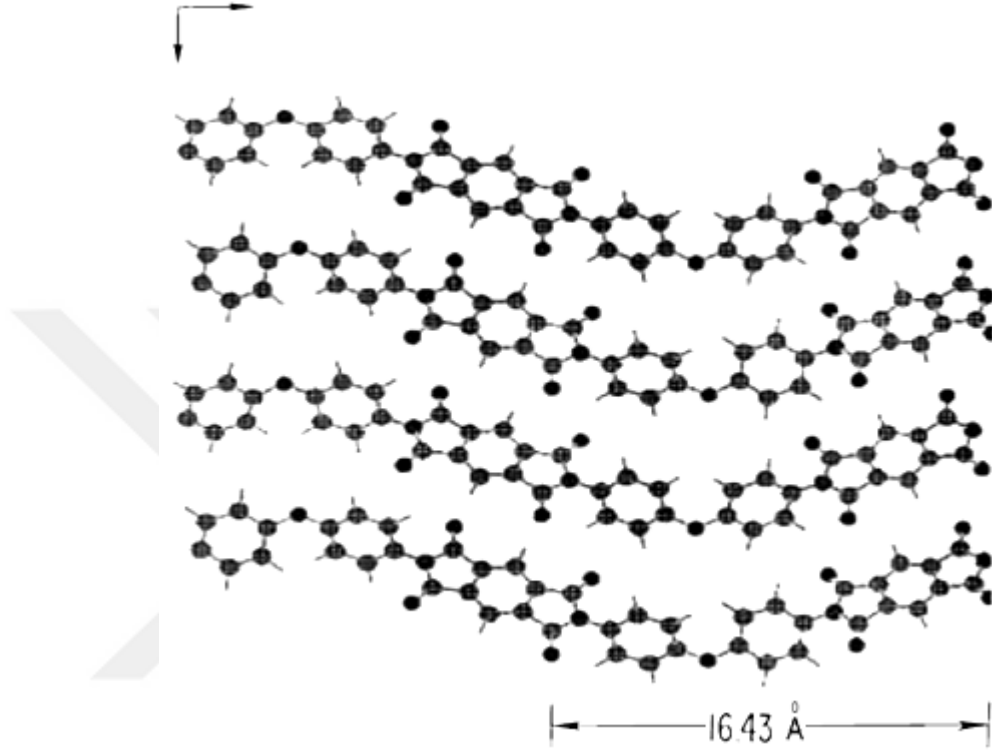
2.1. Poliimidlerin Kimyası ve Fizikokimyasal Özellikleri

Poliimidler genellikle bir diammin ve dianhidrit bileşiğinin polikondenzasyon reaksiyonu ile bağlanması sonucunda elde edilen hetero halkalı yapıdaki polimerlerdir [22]. Temel karakteristik özellikleri yapısına bağlı olan gruplara bağlı olarak sarıdan kırmızıya değişen renk, yüksek mekanik, termal ve kimyasal kararlılık, düşük korozyon ve kuvvetli yalıtkan özellikler ortaya koymalarıdır. Oldukça inert bir yapı arz etmekte ve kimyasal reaksiyonlara karşı ilgisizlerdir. Yaygın olarak dipolar aprotik çözügenlerde çözünürler. Genel çözücüler N-Metil-2-prolidon (NMP), Dimetil sülfoksit (DMSO), Dimetilformamid (DMF) ve Dimetilasetamid (DMAC) olarak sıralanabilir [23]. Yaygın olarak farklı türleri bulunsa da temel yapısı aşağıdaki gibidir;



Şekil 2.1. Poliimidlerin genel yapısı

Şekil 2.1’de gösterilen poliimid yapısında grubu imid yapısını göstermektedir. Bu yapı zincirler arasında güçlü bir etkileşim kurarak poliimidlerin temel kimyasal, mekanik ve termal kararlılığını arttırmaktadır. Poliimid zincirleri arasında bulunan, donör, akseptör ve aren-aren etkileşimleri şekil 2.2 de gösterilmiştir.



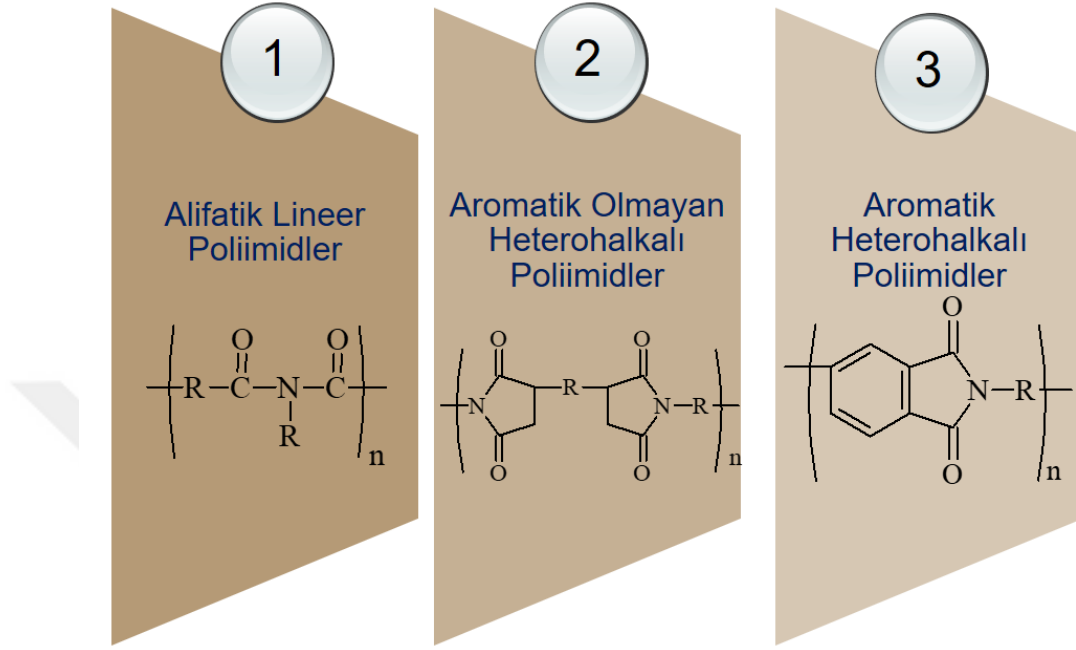
Şekil 2.2. Polimidlerin zincirler arası etkileşimlerinin gösterimi.

“Karbonil” grubu verici ve “azot” grupları alıcı olarak etkileşmektedir. Bu etkileşimleri yapı boyunca tekrar etmesi ve sıklığı nedeniyle poliimid zincirleri yaklaşmakta ve zincirler arasındaki mesafe kısalmaktadır [24-25]. Bu sayede sıradan polimerlerde görünmeyen daha kuvvetli polimerik yapı ortaya çıkmaktadır.

2.2. Poliimidlerin Sınıflandırılması

Polimer malzemeler insanın yaşam kalitesini yükseltmek için, sosyal yaşantıdan ev aletlerine, tekstilden inşaata, yalıtım malzemelerinden tıbbi implantlara, elektronikten optik sistemlere kadar plastik, film, köpük ve elyaf gibi pek çok morfolojide kullanılmaktadır [26-28]. Poliimid ise tüm bu yaygın çeşitliliğin arasında gerekli teknik gereksinimlere cevap veren, önemli bir polimer sınıfıdır. Kullanım çeşitlerine bağlı olarak, yapısal olarak da yaygın bir çeşitliliğe sahiptir.

Polimer zincirine, hidrokarbon çeşidine ve diğer fonksiyonel grupların varlığına bağlı olarak, polimidler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:



Şekil 2.3. Poliimid yapılarının genel sınıflandırılması.

2.3. Poliimidlerin Sentezi

Aromatik poliimidler mükemmel termal, mekanik ve elektriksel özellikleri nedeniyle pek çok endüstride oldukça yaygın olarak kullanılırlar [26-27]. Bu yaygın kullanım genel olarak poliimidlerin yapısal çeşitliliğini arttırmıştır. Poliimid yapılarında bulunan diamın ve dianhidrid yapılarının çeşitlendirilmesiyle poliimid ana kimyasal yapısı değişmektedir. Bu çeşitlilik pek çok poliimid sentez yönteminde geliştirilmesine yol açmıştır. Mevcut literatürde altı farklı sentez stratejisi mevcuttur.

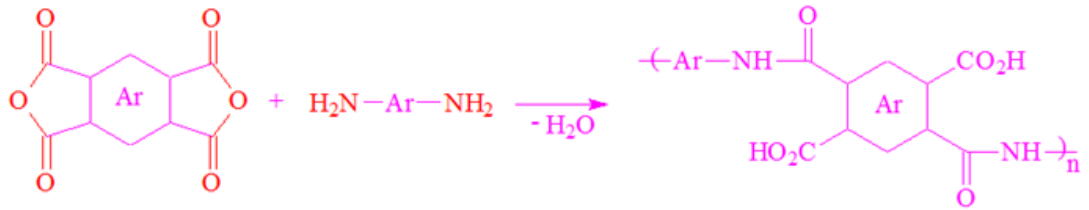
1. Poliamik asit yoluyla iki basamaklı polikondenzasyon yolu
2. Bir basamaklı yüksek sıcaklık çözelti metodu
3. İzosiyanat ve dianhidritlerden
4. Tetrakarboksilik asit ve dianhidritlerden polimerizasyon
5. Ester, asit veya diamın tuzlarından sentez
6. Amin - imid değişim reaksiyonu ile sentez (transimidizasyon)

Poliimid sentezinde genel olarak geleneksel ısıtma teknikleri kullanılmasına rağmen bazı çalışmalarda mikrodalga ve uzak infrared radyasyonu da sentezlendiği bilinmektedir. Ayrıca bu teknikler ile daha kısa sürede poliimid yapılar elde edilebilmiştir [27-28]. Ancak günümüzde gerek endüstride gerek ise akademik çalışmalarda iki basamaklı klasik sentez yolu yaygın olarak tercih edilmektedir.

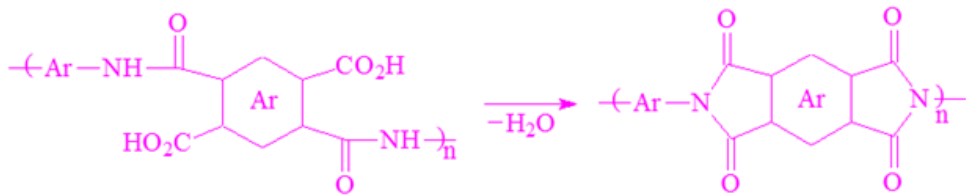
2.3.1. Klasik İki Basamaklı Poliimid Sentezi

İki basamaklı poliimid sentezi bilinen en klasik sentez yoludur (Şekil 2.4). Bu yöntemde bir dianhidrit ve diamin bileşiği uygun çözücüyle kontrollü bir ısı dahilinde poliimide dönüştürülür. Sentezde öncelikle bir dianhidrit ve diamin poliamik asit verecek şekilde oda sıcaklığında karıştırılır [29-30]. Bu sayede viskoz ve homojen bir poliamik asit çözeltisi elde edilir. Elde edilen çözelti termal ya da kimyasal imidizasyon tekniklerinden birisi tercih edilerek imid halkasının oluşumu sağlanır. Oluşan imid halkası beş üyeli bir halkadır ve yapısal kararlılığa sahiptir.

1. Basamak



2. Basamak



Şekil 2.4. İki basamaklı poliimid sentez şeması.

Kararlı olan ürünün elde edilme sürecinde verim % 80-90 civarındadır. Bu sentezde genellikle dipolar aprotik çözümler kullanılır. Birinci basamakta anhidrit grubu üzerindeki karbonil grubuna diğer monomer grubu üzerindeki amin grubunun saldırısı sonucunda bir nükleofilik aromatik süstitüsyon tepkimesi gerçekleşir. Karboksilat grubuna bir proton transferi gerçekleşir ve bu sayede poliamik asit oluşur. Sıcaklığın artırılmasıyla asit grubu üzerindeki -OH yapısı ve amin grubu üzerindeki proton atomlarının kopmasıyla bir su eliminasyonu gerçekleşir [31-35]. Bu sayede bir imid halkası kurulur. Tüm bu tepkimeleri bir denge tepkimesi şeklinde gerçekleşir. Denge tepkimesi ile ilgili diğer bir önemli nokta ise ileri yöndeki tepkimenin oda sıcaklığında egzotermik olmasıdır. Bu nedenle tepkime ısısının kontrolü için genellikle yüksek miktarda çözücü kullanılır (toplam katı madde içeriğinin en az beş katı kadar çözücü kullanılmalıdır). Tepkime ısısı ayarlanarak elde edilecek poliamik asitin molekül kütlesi kontrol edilebilir. Poliimidlerin molekül kütlesi kontrolünde poliamik asit oluştuktan sonra direk olarak poliimide geçildiği için molekül kütesinin değiştirilme şansı kalmamaktadır [35-38]. Bu nedenle çözücü seçimi, monomer tasarımı, reaksiyon sıcaklığı, sentez stratejisi gibi yöntemler geliştirilerek genelde poliamik asitin molekül kütlesi kontrol edilmeye çalışılır. İmidizasyon aşamasında iki temel teknik önemini korumaktadır.

2.3.1.1. Termal imidizasyon

Direk termal siklo dehidrasyon metodu olarak bilinen bu teknik özellikle film ve kaplama şeklindeki ürünler için bilinen en yaygın ve güvenilir tekniktir. Özetle kolay uygulanması ve verimin yüksek olması ve poliamik asit basamağından sonra direk gerçekleştirilebilir olması nedeniyle oldukça yaygın olarak tercih edilir [30-40]. Termal imidizasyon metodu genellikle üç aşamada gerçekleştirilir. Birinci aşamada 150 °C civarında mevcut çözücünün uzaklaştırılması gerçekleştirilir. İkinci aşamada 150-200 °C civarına varan ısıya bağlı olarak eş zamanlı imidizasyon söz konusudur. Burada kalıntı, çözümler uzaklaşır ve imidizasyon başlar. 200 °C'nin üzerinde son aşama gerçekleşir. Bu aşamada yapının tüm su eliminasyonu ve çözümler uzaklaşması tamamlanmıştır. Genellikle monomer yapısına göre farklı ısı programları tercih edilebilir.

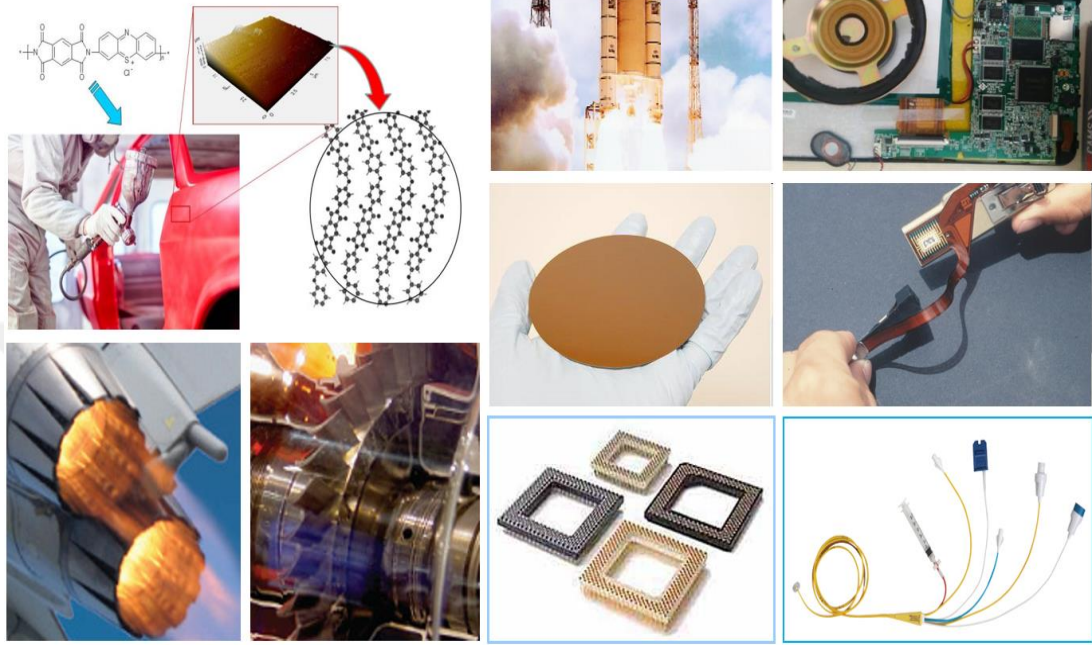
2.3.1.2. Kimyasal imidizasyon

Termal imidizasyonun aksine geri dönüşümlü değildir. Bir anhidrit asiti olarak dehidre edici ajanlar kullanılır [39-42]. Örneğin; asetik anhidrit, propiyonik anhidrit en çok kullanılan anhidritlerdir. Ayrıca dehidre edici ajanlar ise asetil klorit ve N-N-disiklohegzil karbon imid (DDC) yaygın olarak kullanılır. Yine termal imidizasyonun aksine kimyasal imidizasyon düşük sıcaklıkta gerçekleştirilir. Kimyasal imidizasyonda yaygın olarak bazı katalizörler ortaya çıkmıştır. Örneğin piridin, tri alkin aminler, metil piridin, lutidin, N-metil morfolin önemli katalizörlerdir. Pratikte poliimid sentezinde piridin ve tri etil amin yaygın olarak kullanılır. Bu sayede poliamik asit amonyum tuzları oluşur. Poliimid sentezinde öncül yapı olan poliamik asit amonyum tuzları polielektrolit formunda olan kuaternize bir yapıdır. Bu nedenle tri etil amin kullanımı bu tuzların oluşumunu engellemek için elverişlidir. Çünkü bu tuzlar oluşuktan sonra geri dönüşümlü olarak dianhidrit yapısına dönmek zordur ve imid verimliliğini düşürür. Kimyasal imidizasyon yöntemi termodinamik kontrollü bir sistem olup üç basamakta imidizasyon gerçekleşir [43-44]. Burada poli izo imid yapıları üzerinden rahatlıkla poliimid yapıları elde edilebilir. Genel prosedürde asetik anhidrit ve tril alkil amin birleşerek bir kuaterner amid yapısı elde edilir. Bu yapı poliamik asit üzerine bağlanarak birinci basamağı oluşturur. İkinci basamakta çözünürlüğü yüksek poli izo imid yapısı yüklü olarak elde edilir. Son basamakta ise asetik asit eliminasyonu ile poliimid basamağı gerçekleşir. Kimyasal imidizasyon enerji gereksinimi olarak termale göre avantajlı olmasına rağmen geri dönüşümün düşük olması, verimin düşük olması ve fazlaca kimyasal gerektirmesinden dolayı daha az tercih edilmektedir.

2.4. Poliimidlerin Temel Özellikleri

Poliimidler, genel yapıları itibariyle mekanik, termal ve kimyasal kararlılıkları yanında kuvvetli alkalilere dayanımları, yüksek asiditeye dayanımları, bakteri ve mikrobiyolojik kontaminasyona dayanımları gibi pek çok özelliği yapısında taşımaktadır [45-49]. Film, köpük ve plastik olarak koyu amber renkli yapılardır. Boyutsal kararlılıkları oldukça yüksektir. Düşük gaz geçirgenliğine sahiptirler ve bu özellikleri sayesinde seçici gaz membranları olarak kullanılabilirler. Özellikle metal yüzeylerine karşı (bakır, platin, altın vb) yüksek adezyon gösterirler. Bu genel özellikleri poliimidlerin pek çok uygulamada potansiyel sahibi olmasını

sağlar (Şekil 2.5). Örneğin biyo-inertlik özelliği sayesinde seçici geçirgen intraoküler lens üretiminde kullanılabilir. Medikal tubing sistemlerinde kullanılma olasılığı bulunmaktadır. Poliimidlerin en temel özelliği ise termal kararlılıklarının yüksek olmasıdır. Bu sayede yüksek teknoloji plastikleri arasında önemli yere sahiptir.

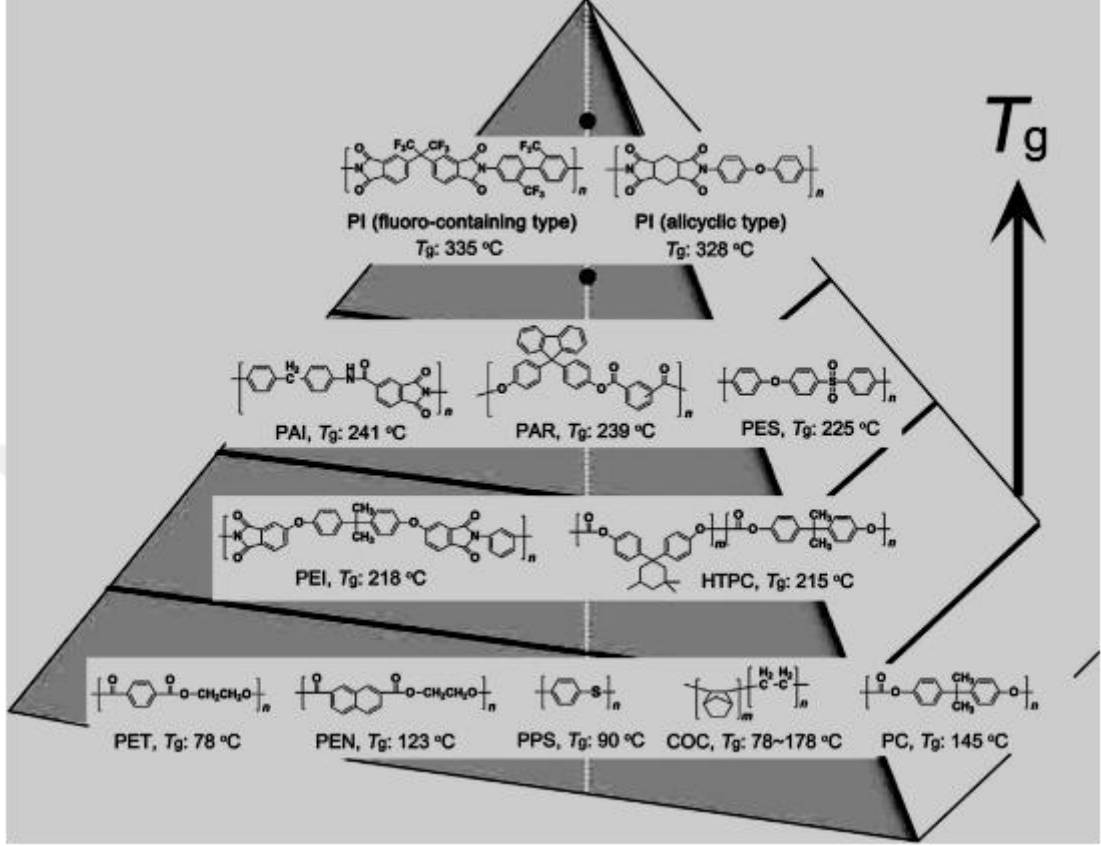


Şekil 2.5. Poliimidlerin endüstriyel kullanım alanları.

2.4.1. Poliimidlerin Termal Özellikleri

Poliimid yapıları lineer, alifatik ve aromatik oluşlarına göre farklı termal özellikler gösterirler. Lineer poliimidler genellikle düşük sıcaklığa dayanıklıdır ve termal kararlılıkları 250 °C civarındadır [45-52]. Alifatik hetero halkalı poliimidler ise termal kararlılıkları 450-500 °C civarında olup maleimid ya da bismaleimid yapıları bu alanda yaygın kullanılmaktadır. Aromatik hetero halkalı poliimidler ise yüksek termal kararlılığa sahip olup yapılarındaki monomer ünitelerinin rijiditelerine bağlı olarak termal dayanımları 600 °C civarındadır [45-55]. Poliimid yapısında termal dayanımı etkileyen en temel unsur yapıya bağlanmış olan anhidrit grubudur. Ayrıca molekül kütlesi polimer uç gruplarına, polimer yapısına bağlanmış olan pendant üniteler ile değişmektedir. Diamin yapısında bulunan ara gruplar aromatik katkı sağladığından dolayı ve zincir istiflenme yoğunluğunu değiştirdiğinden dolayı termal kararlılığı değiştirir.

Örneğin ara grup yapısında Bifenil > Benzofenon > Fenilen > Difenileter > Difenilmetan sıralamasına göre termal kararlılıklar değişmektedir.

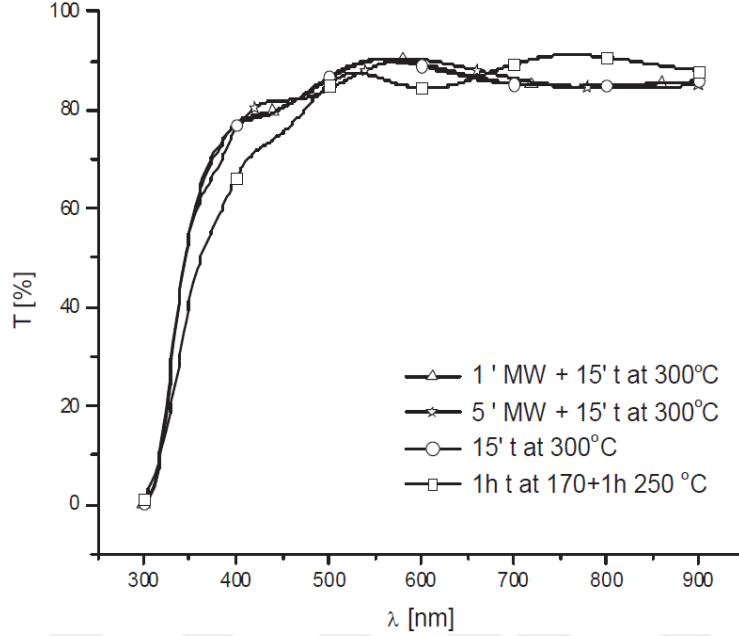


Şekil 2.6. Optik polimerik filmlerin kimyasal yapıları ve Tg değerleri (Ni vd. 2015).

Termal kararlılığı etkileyen diğer bir parametre ise molekül kütesidir. Molekül kütesi arttıkça poliidimin termal kararlılığı artar. Poliidimlerin temel termal özellikleri incelenirken genellikle tek bir kütle kaybı görülür. Bu poliidim yapısının oksidatif termal dekompozisyon yapısına denk gelir. Benzer olarak diferansiyel termal analizde geniş ve belirgin bir egzotermik pik olarak görülmektedir. Yine poliidimlerin termal analizlerinde çoğunlukla keskin bir Tg geçişi tespit edilir. Yapısal olarak bu Tg geçişleri anhidrit ve amin grupları üzerine bağlı olarak değişir [55-59] ve Tg değerleri yaklaşık 150-360 °C civarında gözlenmektedir (Şekil 2.6). Poliidim yapısına esnek ve lineer grupların bağlanmasıyla Tg değerinin düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca pentant hacimli gruplar ya da polimer serbest hacmini arttıracak nitelikte nanopartikül katkıları ile poliidimlerin Tg değerlerinde belirgin düşmeler söz konusudur. Hibrit malzeme geliştirme sürecinde ise poliidim ve katkı

maddesi arasında kuvvetli kovalent bağlar kurulduğundan dolayı poliimidlerin Tg değerlerinde belirgin yükselmeler söz konusudur.

2.4.2. Poliimidlerin Optik Özellikleri



Şekil 2.7. Poliimid filmlerde ısıl işlemin optik özelliklere etkisi.

Dielektrik ve kimyasal direnç özellikleriyle birlikte geniş bir spektral aralık için yüksek ışık geçirgenliği, kapsüllü tabakalar, koruyucu filmler ve mikro ve optoelektronik için ara madde gibi potansiyel uygulamalar için çekici bir özelliktir. Şekil 2.7'da, farklı koşullar altında elde edilen bir dizi PI spektrumu sunulmaktadır. PI filmleri (Şekil 2.8) için koşulların, nispeten geniş bir spektrum aralığında λ 420-900 nm aralığında % 80-92 aralığında geçirgenlik değerlerini önemli ölçüde etkilemediği görülmektedir [7-11].

Son yıllarda hazırlanan optik özellikli poliimidler ve Tg değerleri Şekil 2.8 de verilmektedir. Hazırlanmış olan bu tür poiimidler hem poliimidlerin karakteristik özellikleri olan mekanik ve ısıl değerlerini korurken hem de şeffaf optik özelliklere sahiptir.

Bu tür filmlerin kullanım alanları arasında optoelektronik cihazlar, esnek ışık yayan diyotlar (light emitting diyot), aktif matris ışık yayan diyotlar (AMOLED), esnek devre elemanları ve esnek güneş filmleri bulunmaktadır



Şekil 2.8. Poliimid reçine ve film yapısı

2.4.3. Poliimidlerin Elektriksel Özellikleri

Gözeneklerin sıkılaşması olarak yorumlanan, ODA ve PMDA gibi yoğunlaştırılmış filmlerin yoğunluğu ya da gözenek yapısındaki değişim ve PI katmanlarının elektriksel geçirgenliğinin, gözeneklerin üzerindeki etkisi ve birleşimi gibi örneklerle Argon atmosferinde vakum altında damıtma esnasında yoğunlaşma artırılabilir. Aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda ilerleyen imidizasyon reaksiyonunun görünümündeki iyileşme, dielektrik sabitinin yükselen imidizasyon derecesinin düşmesine bağlıdır [27]. Elektriksel iletkenlik, dielektrik sabiti ve PI filmlerinin farklı kompozisyonda kapasitesi, kalınlık, alt katmanların durumu yada enerji iyileştirmesi ve PI ya da nano boyutlu karbon parçacıklarla iç içe geçmiş kompozit katmanları gösteren veriler tablo 1 ve 2 de özetlenmiştir.

Kalınlık d (μm)	Isıl İşlem $^{\circ}\text{C}$	Geçirgenlik ϵ
0,1	1 st 170°C + 1 st 250°C	3,0-3,2
0,1	1 st 170°C + 1 st 350°C	2,8
0,22	1 st 170°C + 1 st 250°C	3,1-3,3
0,22	1 st 170°C + 1 st 350°C	2,9

Çizelge 2.1. Poliimid geçirgenlik termal olarak değişimi

Vakum kalınlığı 500 nm	Kapasite pF	Geçirgenlik ϵ
Döngülü	9	3,2
Doğrusal	11	3,4

Çizelge 2.2. Poliimid kapasitans (C) ve geçirgenlik (ϵ) değerlerinin buhar yüklenme durumuna bağlılığı

Tabaka tipi	İletkenlik (σ) $\text{ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$
Argonsuz 10^{-4} Pa	$1,9 \times 10^{-8}$
Argonlu 10^{-2} Pa	$0,7 \times 10^{-14}$
v/v %5 Karbon	$2,0 \times 10^{-5}$
v/v %1.4 Karbon	$4,0 \times 10^{-1}$

Çizelge 2.3. Poliimid elektriksel iletkenliğinin (σ) tabaka formasyon tipine bağlılığı

2.4.4. Poliimidlerin Biyo-medikal Özellikleri

Polimer malzemeler kimyada, otomotiv ve elektronikte farklı bileşenleri birbirine bağlamak, iletkenleri elektriksel olarak yalıtım ve sert aşındırıcı ortamlarda hayatta kalmak için mükemmel malzemeler olarak kurulmuştur. Polimidler, ara bağlantı telleri ve elektrot bölgeleri için metallerle birlikte yüzey ve yalıtım malzemeleri için en yaygın malzeme sınıfıdır [55-60]. Bu nedenle, tıbbi cihaz endüstrisinin dikkatini genel olarak tıbbi cihazlar için ve özellikle aktif implantların kaplanması ve yalıtılması için poliimidlere odaklanması oldukça doğaldır (Şekil 2.9). Nöral implantlar, implanta elektrik devresi yardımıyla sinir sisteminin parçalarını ve yapılarını uyarmak veya sinir hücrelerinin elektriksel aktivitesini kaydetmek için kullanılan teknik sistemlerdir [60-61]. Klinik pratikteki uygulamaları,

“nöromodülasyon” ve “nöroprotektik” veya nöral protezler olarak bilinen alanlara yol açmıştır. Nöromodülasyon, yani merkezi sinir sistemi yapılarının sinir uyarılabilirliğini ve salımını modüle etmek için uyarılmasıdır. Nörotransmitterler, birçok nörolojik hastalığın etkilerini hafifletir. Derin beyin stimülasyonu, Parkinson hastalığından muzdarip hastaların titreme ve hareket bozukluklarını bastırmasına yardımcı olur. Ayrıca, depresyon ve obsesif-kompulsif bozukluk gibi ciddi psikiyatrik hastalıklar için bir tedavi seçeneğidir. Sinir protezleri, duyu motor veya vejetatif olarak vücudun kaybedilen fonksiyonlarını restore etmeyi amaçlar. Tüm sinir implantları, tıbbi bir cihaz olarak onaylanmak için genel gereklilikleri yerine getirmek zorundadır, vücuda zarar vermemeli ve çoğu durumda yıllarca süren belirli bir ömür boyunca stabil ve işlevsel kalmalıdır. Genellikle polimidler bir yalıtım veya pasivasyon tabakası olarak kullanılır. Aynı zamanda polimidler, altta yatan devreleri ve metalleri nem emmesi, korozyon, iyon nakli ve fiziksel hasar gibi etkilerden korur.



Şekil 2.9. Poliimidlerin biyomedikal uygulamaları.

Ayrıca, seramikler tarafından yayılabilecek alfa parçacıkları için etkili bir emici ve mekanik bir stres tamponu olarak görev yapar. Anahtar özellikler termoksidatif kararlılık, yüksek mekanik dayanım, yüksek modül, mükemmel yalıtım özellikleri ve üstün kimyasal dayanımdır. Poliimidden yapılmış cihazlar, iyi yüzey ve yapısal biyouyumluluk gösteren periferik ve merkezi sinir sistemindeki birçok uygulamada sadece hafif yabancı cisim reaksiyonları ortaya çıkarmıştır.

Kronik in vitro ve in vivo çalışmalarda aylarca biyolojik olarak kullanışlı ve fonksiyonel oldukları kanıtlanmıştır. En sık kullanılan poliimid, DuPont'un PI2611 veya UBE'nin U-Varnish-S ticari markası altında ticari olarak temin edilebilen ve biyomateryal olarak BPDA-PPD'dir (Şekil 2,9).

Gelişmiş mikroteknoloji, bu aktif implantların gelişimi için yeni fırsatlar sunmaktadır. Titanyum ve poliimid gibi biyouyumlu malzemeler, kaplama için implant cihazlarında potansiyel adaylardır. Lazer bağlanmış titanyum poliimid örnekleriyle bağlanma mukavemeti için test edilmiş ve lazer gücü ve besleme hızı gibi lazer yapıştırma parametrelerinin tüm malzeme sistemlerinin bağ kuvvetini etkilediği görülmüştür.

Belirli bir malzeme kombinasyonu için lazer birleştirmenin uygulanabilirliği ve uygun yaklaşımın seçilmesi, malzemelerin optik özelliklerine bağlıdır. Birbirine benzemeyen malzemeleri birleştirme ihtiyacı, kaplama, nöral stimülasyon için kullanılan elektrotlar veya ilaçların efüzyonu için tanımlı mikro gözenekli modüller gibi fonksiyonel elementler içerdiğindedir.

Günümüzde kalp pilleri ve Cochlear implantlar gibi implantlar, sırasıyla kalp ve işitme bozukluklarını tedavi etmek için kullanılmaktadır. Diğer implantların örnekleri arasında epilepsiden kaynaklanan ve implant edilebilen nöbetlerin tedavisi için nöral ve kas uyarıcıları bulunur. İlaç dağıtım sistemleri, ağrı kesiciler, hormonlar ve diğer farmasötik bileşikler gibi kimyasalları ve ilaçları yerel olarak akıtmak için kullanılır.

Hasar görmüş fotoreseptör hücrelerinin yerini alacak subretinal implant cihazları geliştirmek için araştırmalar devam etmektedir.

Bu hasarlı hücreler, gözün geri kalanına elektriksel sinyal gönderemez ve sonunda körlüğe yol açabilir.

Humayun ve ark. kör göze kalıcı olarak bir retina protezi yerleştirerek görüşü geri kazanmada başarılı sonuçlar almıştır. Bu aktif implantlar, silikon gibi biyolojik olarak toksik malzemeler üzerinde geliştirilen mikroelektronik cihazları kullanmaktadır. Jong Mo Seo ve diğ. retina stimülasyonu için polimid mikroelettrot dizisinin biyolojik biyouyumlulukları oluşturulmuştur. Platin elektrot yerleştirilmiş bir poliimid film geliştirmiş ve kedi gözünde test etmişlerdir.

Yazarlar, oftalmik cerrahi sırasındaki hasarı en aza indirmek ve retina ile daha iyi temas kurmak için altın mikroelettrot dizisinin substrat materyali olarak seçilen esnek poliimid kullandılar. Poliimid mikroelettrot dizisinin bir retina protezi

olarak fizibilitesini değerlendirmek için, in vitro ve in vivo biyouyumluluğun, 10 günlük kültürden sonra bir tek tabakada altın elektrot gömülü poliimid film üzerindeki retina pigment epitelini gösterdiği ve buna iyi bir afinite gösterdiği gözlenmiştir. Elektroretinografi, nakledilen göz ile sağlıklı göz arasında fark olmadığını göstermiştir. Altın elektrot gömülü poliimid filmi, in vitro ve in vivo testlerde iyi biyouyumluluk göstermiştir ve görsel protez sisteminde retina uyarıcısının imalatı için bir aday biyomateryal olarak uygun olmuştur.

Nanoteknoloji ve poliimid kimyasının geliştirilmesi, biyoloji ve tıpta nano-biyosensör cihazı, biyoipler ve ince film DNA immobilize olarak uygulanmıştır. Biyoipler, özellikle de DNA'ya dayalı olanlar, biyolojik moleküllerin özgüllüğünü ve seçiciliğini elektronik kontrol ve bilgilerin paralel işlemesi ile bütünleştiren güçlü cihazlardır. Mevcut DNA ip uygulamalarının örnekleri, tek nükleotid polimorfizmlerini taramak ve tanımlamak veya gen fragmanlarını, patojen tanımlamayı ve gen ekspresyon profilini sıralamak için genomik analizi içerir. Bir DNA ip yüzeyinin diğer olası özellikleri arasında, algılayıcı aygıt olarak kullanılabilir ve oligonükleotitlerin gn, hibridizasyon ve kovalent bağlanmayı teşvik eden elektrik alanları üretmek için kullanılabilir PI matris ince filmlerine dayanan mikroelektrotların varlığı bulunur.

Forster ve diğ. Nanochip TM 'i, oligonükleotitlerin kontrollü elektroforetik taşınmasını destekleyen katmanlı bir poliimid yapı ile saflaştırmıştır. Elektrotların, elektroforetik işlemden sonra bir elektronik ters nokta blot hibridizasyon deneyi gerçekleştirerek hedef oligonükleotitlerin taşınarak DNA'nın bütünlüğünü koruduğunu gösterdiler. Gelecekte bu nanodevlik klinik teşhislerde düşük maliyetli spesifik bir biyomoleküler tespit aracı için temel teşkil edebilir.

2.4.5. Poliimidlerin Mekanik zellikleri

Poliimidler zincirler arasındaki sahip oldukları donör akseptör iletişimleri ve bunlara ek olarak aren-aren, hidrofobik etkişimler gibi kuvvetli ikincil etkileşimler nedeniyle oldukça sık istiflenmiş bir zincir yapısına sahiptirler [60-67]. Bu yoğun sık zincir istifi poliimid zincirlerini uzaysal geometrisinde bir düzen oluşmasını sağlar ve ayrıca zincir evinimlerini kısmen yasaklar. Bu nedenle poliimid zincirleri oldukça sert, rijit ve mekanik dayanımları yüksek yapılardır. Film ve elyaf formunda esnek ama mekanik darbelere karşı oldukça dirençli bir davranış sergilemektedir [68-72]. Bu özelliklerinden kaynaklı olarak endüstriyel alanlarda yüksek yorulma direnci

gerektiren hoparlör yapılarında ve esnek yazıcı devrelerinde oldukça yaygın kullanım opsiyonuna sahiptir [68-75]. Teknik olarak fabrika makine parçalarının üretiminde uzay ve otomotiv endüstrisinde önem arz eden tüm parçalarda eğer maliyet problemi yok ise poliimidler güvenle kullanılabilirler. Bu yüzden maliyet probleminin bulunmadığı uzay ve otomobil endüstrisinde poliimidler yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca poliimidlerin mekanik dayanımlarını arttırmak için kaolin, bentonit, profilit kil türlerinin katkılanması ya da poliimid zincirleri arasında çarpaz bağlama, aşırı dallandırma gibi teknikler de günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu tip katkı maddelerinin yapıya dahil olması poliimidlerin mekanik dayanımı değerini yükseltse de kopma uzaması değerlerini düşürmektedir.

2.5. Poliimidlerin Fonksiyonelleştirilmesi

Poliimidler hem endüstriyel olarak hem de akademik çalışmalarda çok yaygın bir kullanım alanlarına sahip olmalarına rağmen bazı dezavantajlara da sahiptirler [77-79]. Bunların başında çözünürlüklerinin düşük olması ve bazı uygulamalar için yüksek Tg değeri göstermeleridir. Bu tip problemlerin çözülebilmesi için poliimid filmlerin modifiye edilmesi gerekebilir. Ayrıca bazı biyomedikal uygulamalar içinde poliimid filmlerin yüzey hidrofilitésinin değiştirilmesi gerekebilir. Özellikle kendi kendini temizleyen bir film yüzeyi istenirse ya da yüzeyi kir tutmayan bir film yüzeyi istendiğinde bazı modifikasyonlar gerekebilir [80-85]. Modifikasyonlar ile yüzeye bağlanacak hidrofilik ya da hidrofobik gruplar ile istenilen uygulamalar gerçekleştirilebilir. Ayrıca poliimid yapısında antibakteriyel bir yüzey oluşturulmak istendiğinde anti bakteriyel gruplar poliimid yüzeyine bağlanabilir. Poliimid film yapıları yüksek zincirler arası etkileşimden kaynaklı olarak çok sık istiflenirler. Buna bağlı olarak membran, sensör ve selektif ayırma uygulamalarında poliimid yapıların kullanılması sırasında yüksek yüzey alanı ya da yüzey pürüzlülüğü gerekebilir. Bu tür durumlarda yüzey modifikasyonu oldukça önemlidir.

Poliimid yapılarında yüzey modifikasyonları genellikle aşağıdaki yöntemler ile guruplandırılabilirler;

- Küçük grup modifikasyonları
- Kuvvetli ışınlar ile modifikasyon
- Kuvvetli kimyasallar ile modifikasyon

- Aşılama ile modifikasyon
- Kontrollü polimerizasyon teknikleri ile modifikasyon
- Çapraz bağlama ile modifikasyon

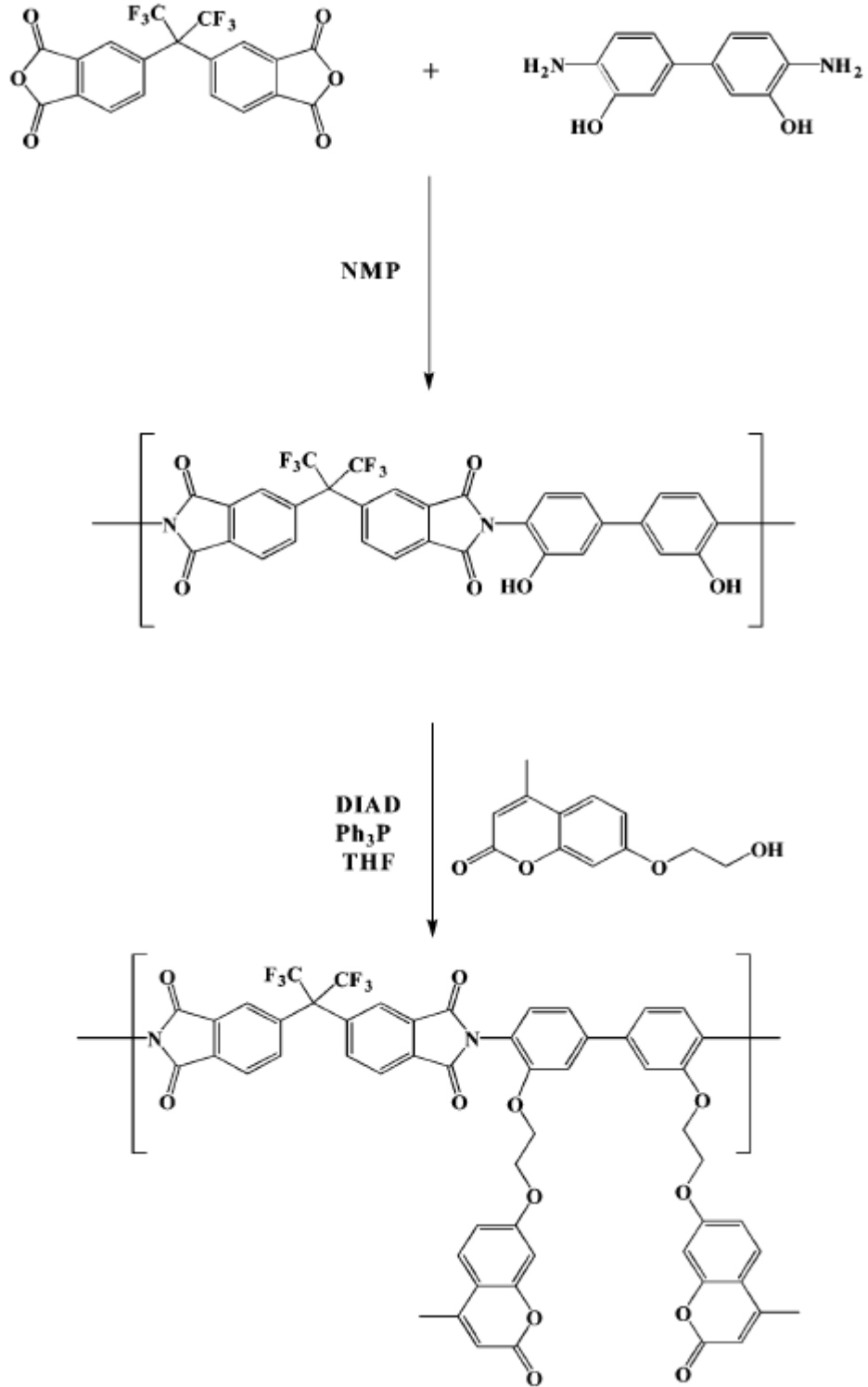
Bu yöntemleri kısaca açıklayacak olursak;

Literatürde yapılan çalışmalar konu olan umbelliferon temelli poliimid yapıları ön araştırmalarda tercih edildi. Koromofor yan grup içeren poliimidler aşağıdaki şekilde verildiği gibi hazırlandı. Film kalitesinin esnek olduğu yapılar elde edildi. Yan grupta bulunan umbelliferon gruplarının fotoreaktif olduğu için UV ışık altında kolaylıkla dimerize olduğu anlaşıldı.

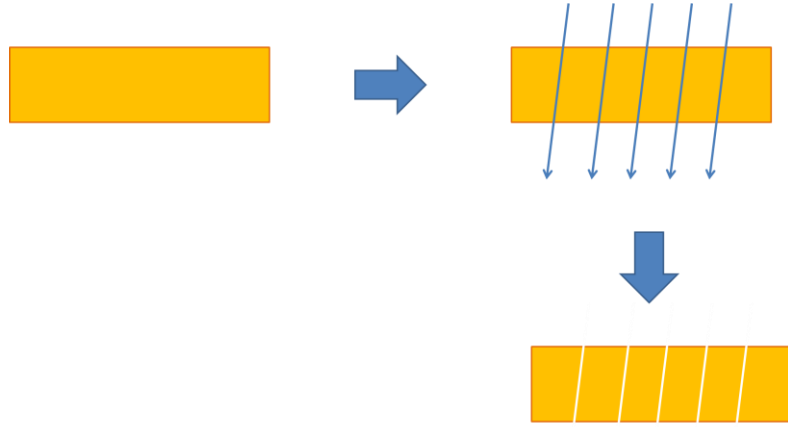
Poliimidlerin modifikasyonu alanında Lee ve arkadaşları özellikle hidroksi fonksiyonel diamin yapısı kullanarak yapısal olarak hidroksi fonksiyonel poliimidler sentezlemiştir (Şekil 2.10). Daha sonra bu aktif hidroksil gruplarını kullanarak yüzeyinde umbelliferon grupları taşıyan umbelliferon modifiye yapılar hazırlamışlardır [86].

Poliimid film yapılarında en yaygın karşılaşılan modifikasyon türü ise kuvvetli ışınlar ile yapılan modifikasyonlardır (Şekil 2.11). Kuvvetli ışın kaynağı olarak özellikle x-ışınları, gama radyasyonu ve elektron bombardımanı kullanılır. Bu sayede film yüzeyinde kaviteler, fonksiyonel gruplar, aktif moleküler türler oluşur. Bu sayede membran, elektrot yüzeyi, aktif yüzeyler elde edilebilir. Ayrıca özellikle fotolitografi uygulamalarında bu teknik yaygın olarak kullanılmaktadır. Mikrokanallı reaksiyonlar için reaksiyon kanalı oluşturmada bu teknik yine yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu uygulamalarda kullanılan ışının şiddet ve süresi iyi ayarlanmadığında film yüzeyinde degradasyonlar, delinmeler ve yüksek oranda bozunmalar olabilir. Bu tekniğe çok benzeyen diğer bir teknikte kuvvetli asit ve bazlar ile yüzey modifikasyonudur. Poliimid yapılar genellikle kimyasallara karşı dayanıklıdır. Ancak yüksek derişimde KOH ve H₂SO₄ karşısında poliimid filmler hassas davranır. Bu tür uygulamalar ile film yüzeyinde aşınma ve fonksiyonel aktif gruplar oluşmaktadır (Şekil 2.12). Zhao ve arkadaşları bu tekniği kullanarak süper hidrofobik poliimid yüzeyler elde etmişlerdir. Öncelikle poliimid yüzeyi KOH ile

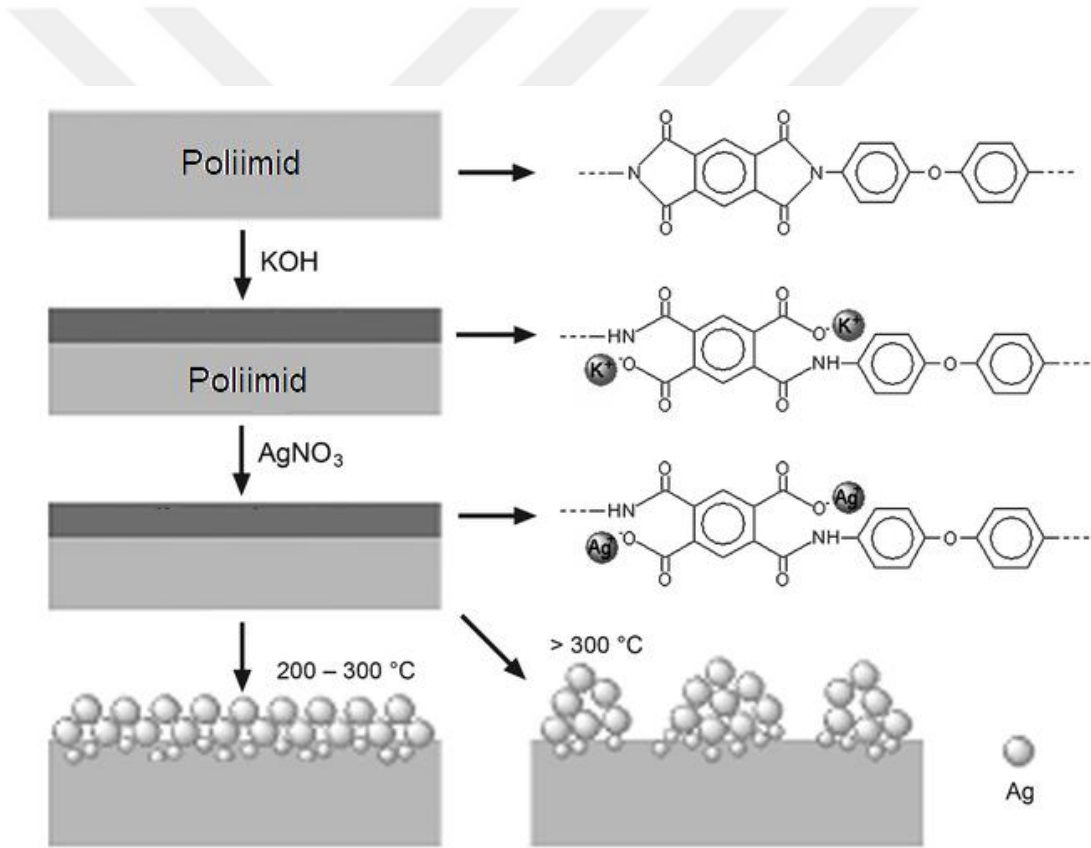
muamele edilmiş daha sonra oluşan aktif gruplar üzerine Ag nanoparçacıklar biriktirilmiştir. Bu sayede yüksek hidrofobik yüzeyler elde edilmiştir [87].



Şekil.2.10. Fotoaktif poimmit sentezi [86]

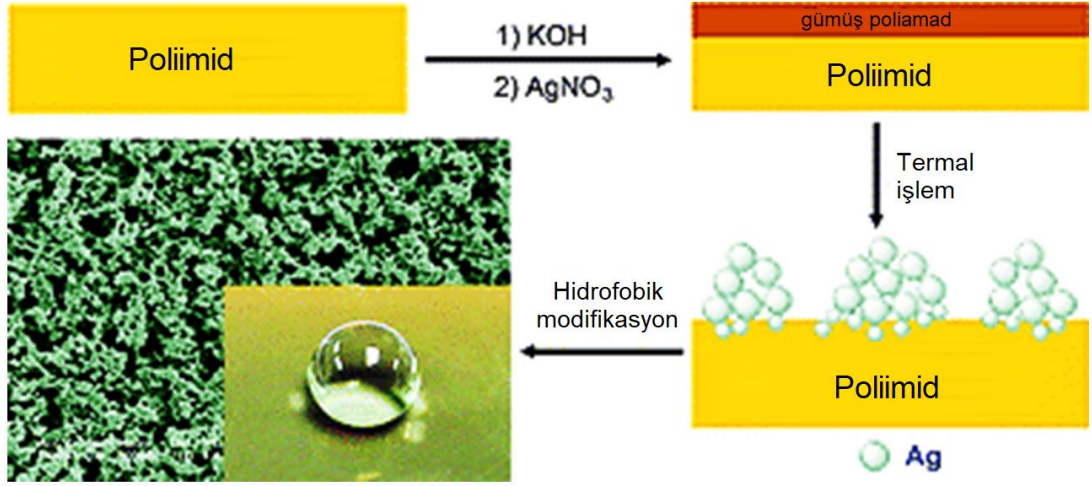


Şekil 2.11. Kuvvetli ışınlar ile modifikasyon



Şekil 2.12. Kuvvetli kimyasallar ile modifikasyon [87]

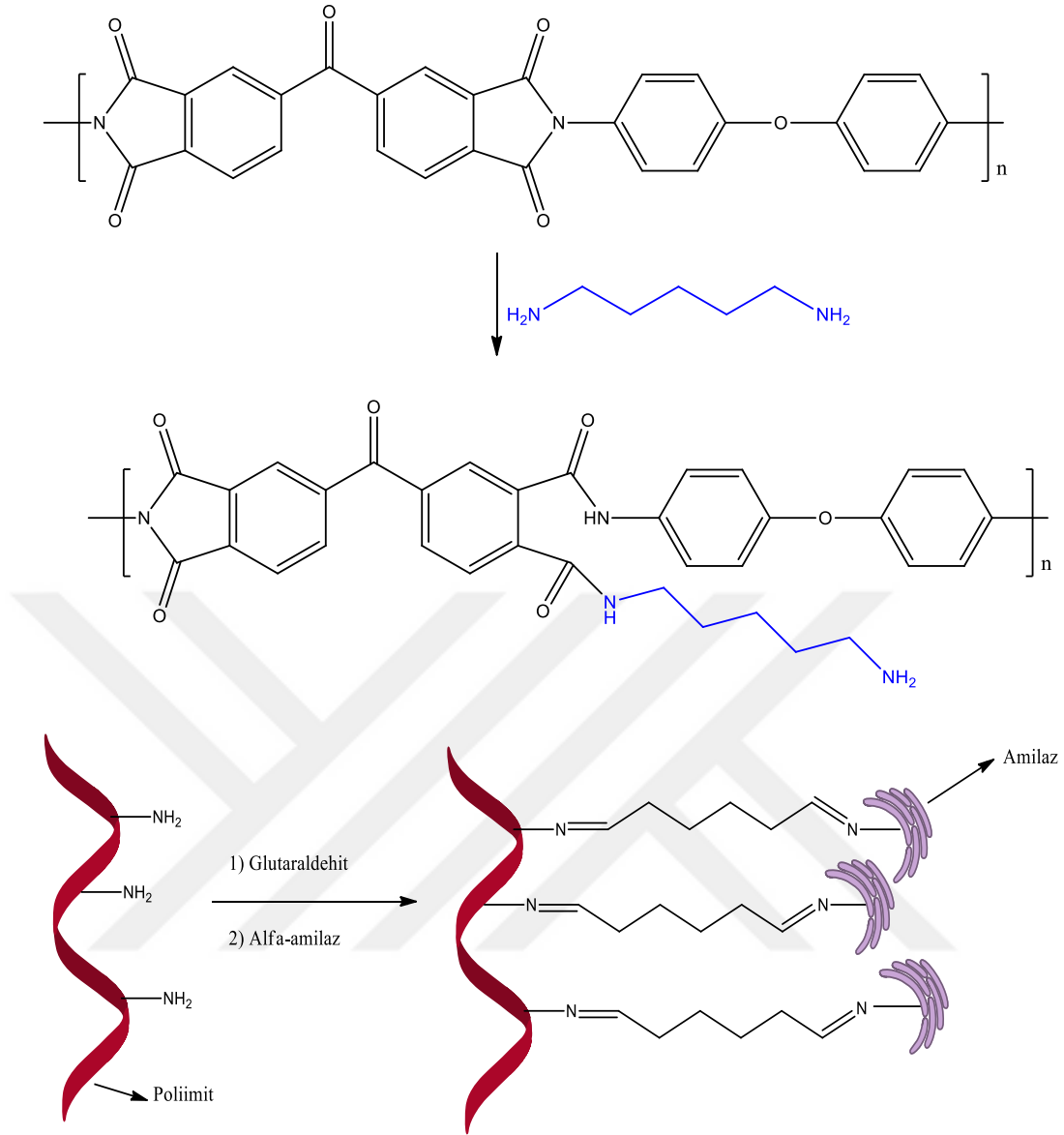
Şekil 2.13’de bu yöntemle elde edilen poliimid yüzeyin SEM görüntüsü ve bu yüzeydeki su damlası görülmektedir. Yaklaşık 180° sıvı temas açısı elde edilmiştir [87].



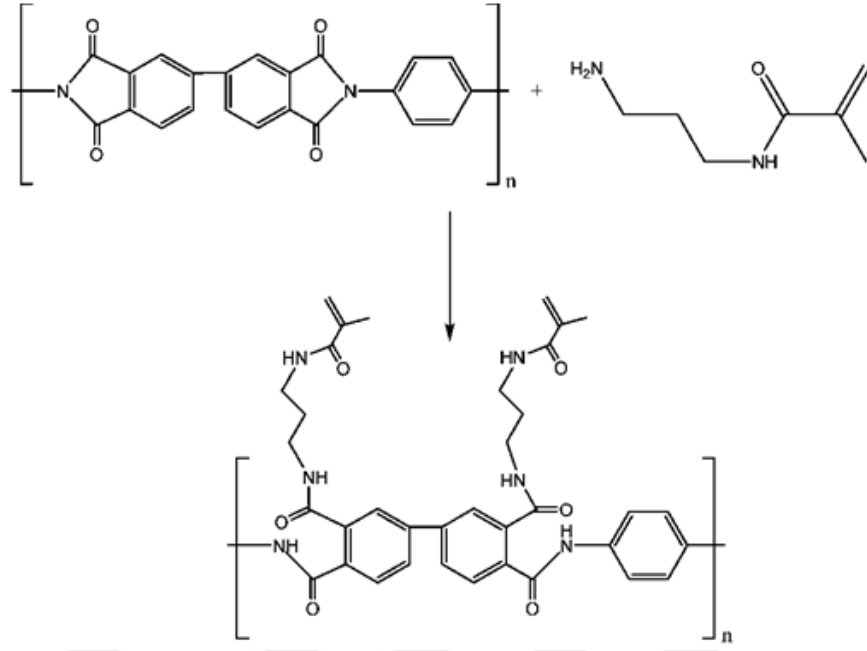
Şekil 2.13. Kuvvetli kimyasallar ile modifikasyon ile yüzey yapısının değişimi [87].

Poliimid yapıları yüksek adezyon yetenekleri ve inert yapıları nedeni ile sensör ve katalizör destek malzemesi olarak pek çok uygulamada kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda aktif katalitik merkezin poliimid yüzeyine bağlanması gerekebilir. Ya da enzim temelli sensörlerin hazırlanması sırasında enzim yapısının yüzeyden zamanla sızmasını engellemek için poliimid yüzeyine bağlanması gerekebilir. Bu alanda özellikle lakkaz veya amilaz gibi enzimler poliimid yapısına bağlanmıştır. Bu çalışmalarda enzimin aktif merkezini dışarıda bırakacak şekilde bir bağlanma yapılmaktadır. Örneğin çakmakçı ve arkadaşları poliimid yüzeyine amilaz enzimi bağlayarak bir modifikasyon yapmışlardır. Bu çalışmada öncelikle poliimid yapısına 1,5-diamino pentan bağlanarak amino fonksiyonel bir yapı oluşturulmuştur. Daha sonra bu yapıyla enzim arasında glutaraldehit ile bir bağlanma sağlanmıştır. Şekil 2.14'te bu bağlanma reaksiyonu gösterilmiştir [89].

Poliimid yapıları üzerine yapılan en önemli bağlanmalardan bir diğeri farklı grup ya da polimerlerin fırça tipi olarak yüzeye aşılması ya da yüzeyden aşılmasıdır [90]. Bu alanda yüzeye bağlanan aktif gruplar kullanılarak ATRP, RAFT, Click ya da aşılama reaksiyonları kullanılmaktadır. Vural ve arkadaşları poliimid yüzeyine $-N_3$ grupları bağlayarak Click kimyası ile poliimid yüzeyine PMMA, PMA, PS gibi polimerler ve kopolimerler bağlamıştır. Vlierberghe ve arkadaşları ise poliimid yüzeyine aktif çift bağ grupları bağlayarak kontrollü polimerizasyon tekniği ile poliimid yüzey modifikasyonu yapmışlardır (Şekil 2.15).

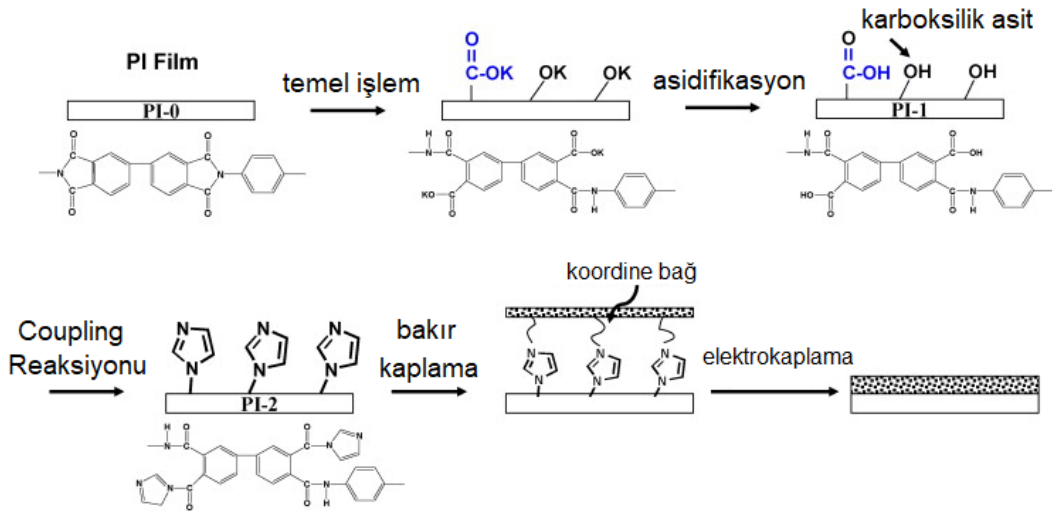


Şekil 2.14 Aşılama ile modifikasyon “PI membranlara enzim immobilizasyonu”[89]



Şekil 2.15. Kontrollü polimerizasyon teknikleri ile modifikasyon [90]

Poliimid yapılarında yapılan diğer bir önemli modifikasyon ise poliimid yüzeyine oluşturulan aktif grupların polimer zincirlerinin çapraz bağlanmasında kullanılmasıdır (Şekil 2.16). Bu sayede sağlam, çözünmez, gözenekli poliimidler elde edilebilir ve elektronik endüstrisinde düşük dielektrik malzemelerin hazırlanmasında kullanılabilir. [91]



Şekil 2.16. Çapraz bağlama ile modifikasyon [91].

2.6. Fonksiyonel Poliimidlerin Analiz Yöntemleri

Poliimid kimyası günümüzde önemini arttırarak hem endüstri hem de akademik çalışmalarda yaygın ve önemli bir alan olmaktadır [1-18]. Bu nedenle her geçen gün yapısal ve fiziksel özellikleri birbirinden farklı yeni poliimid türleri ya da ürünleri ortaya çıkmaktadır. Bu gelişmeye paralel olarak polimer endüstrisindeki analiz ve enstrümental tekniklerle sürekli olarak gelişmektedir. Poliimidlerle ilgili olan akademik çalışmalarda ilgili enstrümental teknikler kullanılarak yapısal analiz, yüzey analizleri, termal özelliklerinin belirlenmesi ve diğer uygulama özelliklerinin belirlenmesi gibi temel analiz grubu gerçekleştirilmektedir. Özellikle fonksiyonel ve yüzey fonksiyonel yapılarının analizlerinde SEM, AFM, RAMAN, sıvı temas açısı, EDX haritalama gibi analiz tekniklerinin yanı sıra XPS teknikleriyle öne çıkmaktadır.

Çizelge 2.4. Fonksiyonel poliimidlerin kimyasal ve fonksiyonel özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan cihazlar ve kullanım amaçları.

Analitik Amaç	Cihaz ve Teknik
Ana zincir ve yan dal yapısının analizi	FTIR, elementel analiz, ATR-FTIR,
Termal özelliklerin belirlenmesi	DTA, TGA, TMA, DSC,
Yüzey ve tekstür analizi	SEM, AFM, STM, BET, XPS
Molekül kütlesi belirlenmesi	GPC, viskozite
Fiziksel özelliklerin belirlenmesi	GPC, UV, DSC, viskozimetre, sıvı temas açısı ölçümü,
Mekanik Özelliklerin belirlenmesi	DMA, TMA, Sertlik tayini, Vicat

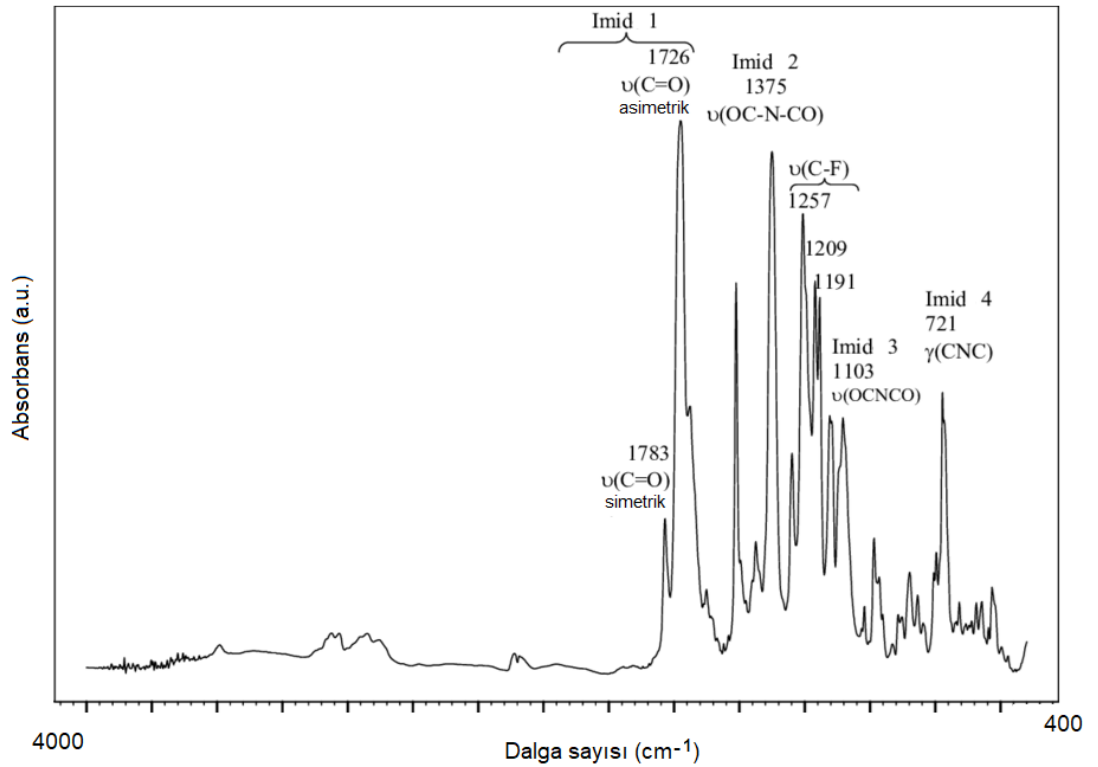
Yüzeyle bağlanan grupların yüzey yapısında oluşturduğu değişimler ve yüzey kimyasının ölçülmesiyle fonksiyonellendirme işlemi detaylı olarak tanımlanır. Çizelge 2.4'te fonksiyonel poliimid yapılarının belirlenmesi ve kullanım amaçları belirtilmiştir. Bu çizelgeye göre ana zincir ve yan grupların analizi için IR, NMR, ATR-FTIR VE RAMAN teknikleri kullanılır. Termal özelliklerinin belirlenmesi için DTA, TGA, TMA, DSC konkalorimetre gibi teknikler yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüzey yapısının analizinde SEM, SEM-EDX, molekül kütlesi

taininde DLS, CPS, reometre gibi teknikler kullanılırken mekanik özelliklerin belirlenmesi için TMA, DMA ve VICAT testi kullanılmaktadır.

2.6.1 Fonksiyonel Poliimidlerin FTIR Analizleri

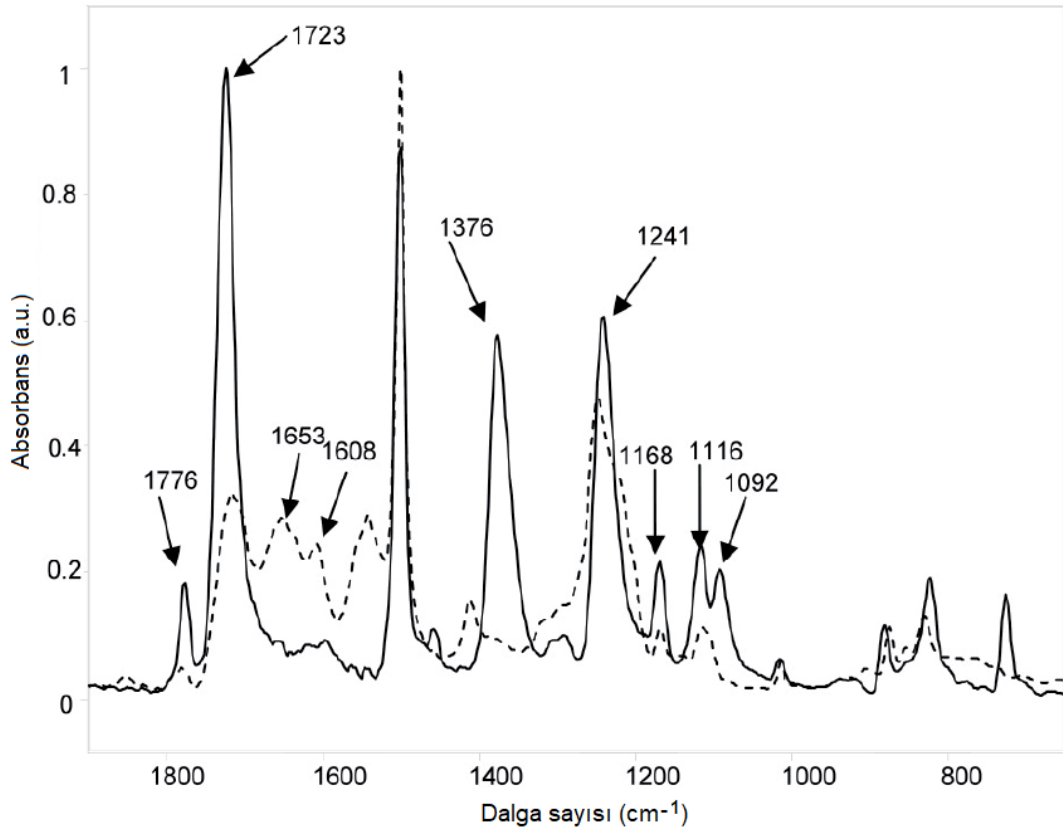
Poliimid yapıları yaygın olarak belli fonksiyonel grupları içerdiğinden dolayı FTIR tekniğiyle bu yapıları doğrulanabilir. FTIR analizi yapıldığında poliimid yüzeyinde bulunan alifatik, aromatik gruplar ve fonksiyonel imid grupları ayrı ayrı değerlendirilir. FTIR analizi günümüzde polimer analizlerinde en yaygın kullanılan tekniktir. Bu yöntemde elektromanyetik ışımının infrared bölgesindeki ışınları analizi yapılacak numuneye direk olarak düşürülerek numune yapısındaki bağlar titreştirilir. Bu titreşim sırasında soğurulan ışın şiddeti ya da yüzde geçirgenlik olarak ışın şiddetindeki azalma miktarları ışının dalga boyuna karşılık olarak grafiğe geçirilir. Genellikle spektrum aralığı 2,5 - 25 mikrometre aralığındadır. Bu aralık dalga sayısı olarak düşünüldüğünde yaygın olarak kullanılan 400-4000 cm^{-1} aralığında bir spektrum elde edilir. Bu spektrum temel olarak iki bölgeden oluşmaktadır. Bu spektrum temel olarak iki bölgeden oluşmaktadır. Birinci bölge 400-1200 cm^{-1} aralığıdır. Bu aralığa parmak izi bölgesi adı verilir. Bu aralıkta molekülün genel yapısı hakkında bilgi alınır ve molekül üzerindeki büyük grupların titreşimleri bu bölgede görülür. İkinci bölge ise 1200-4000 dalga sayısı arasındaki bölgedir. Bu aralıkta ise molekülde bulunan yan gruplar ve yan bağların titreşiminden kaynaklı olan pikler görülmektedir. Genellikle yapı analizinde molekülün geneli parmak izi bölgesinde değerlendirilirken molekül üzerindeki bağlar ve bu bağlardaki değişimler 1200-4000 cm^{-1} aralığındaki bölgede değerlendirilir. FTIR analizinde pikin bağ kuvvetine bağlı olarak, bağ kuvveti zayıf olan bağlar 4000 cm^{-1} bölgesine yakın gelirken bağ kuvvetlendikçe 400 cm^{-1} aralığına doğru FTIR analizinde elde edilmektedir. FTIR analizinde gerçekleştirilen yapı analizinde poliimidler değerlendirilirken öncelikle poliimid yapısının sentez sonrasında doğru olarak elde edilip edilemediğine dair bilgiler edinilmeye çalışılır. İkinci önemli bilgi ise yapısal sağlamlık ve elde edilen safsızlıklarının miktarı belirlenir. Üçüncü önemli temel özellik ise poliimid yüzeyinde bir modifikasyon yapılmışsa bu modifikasyonun gerçekleşip gerçekleşmediğini tespit etmektir. Yapısal analizde poliimid yapısında temel pikler bulunmaktadır. Bu temel pikler çizelge 2.17'de verilmiştir. Bu piklere

göre asimetrik imid gerilme titreşimi 1780 cm^{-1} civarında görülmektedir. Simetrik imid gerilme titreşimi 1750 cm^{-1} civarında görülmektedir. İmid-halka deformasyon piki yaklaşık olarak 720 cm^{-1} civarında görülmektedir. C-N-C gerilme titreşimi 1440 cm^{-1} civarında görülmektedir [18-22]. Ayrıca yapıda bulunabilecek alifatik gruplardan kaynaklı olabilecek C-H gerilme titreşimleri $2850\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$, aromatik gruplardan kaynaklı olabilecek gerilme titreşimleri 825 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşimi olarak görülmektedir. Genel olarak bu yapılar görüldüğü zaman imid halkasının oluştuğunu ve halkanın kapandığı konusunda bir yorum yapılabilir. İmidlerin sentezi sırasında genel olarak bakıldığında iki basamaklı kondenzasyon reaksiyonu kullanılmaktadır [22-25]. Bu reaksiyon süresince PAA adımıyla geçilmektedir. PAA basamağı 1650 cm^{-1} 'de amid 1 piki, 1580 cm^{-1} 'de ise amid 2 pikini içermektedir [26-32]. Bu piklerin kaybolup yerine asimetrik imid gerilme titreşimlerinin görülmesi imid halkasının gerçekleştiği şeklinde yorumlanma şansını bize vermektedir. PI yapısı üzerindeki gerçekleşen temel karakterizasyonları inceleyebilmek için öncelikle yapısal olarak imidizasyon reaksiyonunun sürekli olarak takibinin gerçekleştirilmesi gerekmektedir.



Şekil 2.17. Poliimidlerin FTIR spektrumu ve temel pik değerleri [93]

Bu takip Şekil 2.8'de görülmekte olan FTIR spektrumunda net olarak verilmiştir. Bu spekturuma bakıldığında PMDA ve ODPa monomerlerinin eş zamanlı reaksiyonu incelenmiştir. Bu reaksiyon sırasında 1653 cm^{-1} 'teki amid 2 pikinin kaybolması ve 1544 cm^{-1} 'teki amid 1 pikinin kaybolması ve onun yerine 1730 cm^{-1} ve 1750 cm^{-1} 'de imid piklerinin oluşması açık bir şekilde verilmiştir. 1:1 monomer oranlarında gerçekleştirilen sentezde 1716 cm^{-1} 'de amid karbonili yerini daha yüksek bir dalga sayısına bırakarak imid karboniline dönüşmektedir. Yapısal olarak bu piklerin takibi poliimidin oluşumunu ispatlamaktadır.



Şekil 2.18. Termal imidizasyon sırasında poliimid yapısının oluşumuna ait FTIR spektrumu.(Georgiev, vd. 2012) [93]

Poliimidlerin yapısal karakterizasyonları sırasındaki önemli bir bulgu ise yapısal saflıktır. Yapısal saflık genellikle PI yapılarında 1780 cm^{-1} 'den yaklaşık olarak 3000 cm^{-1} civarına kadar herhangi bir pikin bulunmaması ve background titreşiminin oldukça düz olarak beklenmesi gerekmektedir [22-25]. Ancak bu aralıkta bulunan pikler yapının saflığının düşük olduğunu ispatlamaktadır. Poliimidlerin FTIR analizindeki en önemli bulgularından biri ise yüzey fonksiyonellendirme. Bu yüzey fonksiyonellendirme sırasında fonksiyonellendirme öncesi ve sonrası pikler

çakıştırılarak yapıya eklenmiş olan fonksiyonel grupların varlığı görülmektedir. Örneğin Kapton yüzeyine gerçekleştirilen bir metilasyonda Kapton yapısı aromatik gruplardan kurulu olmasında kaynaklı alifatik $-CH_2$ grupları üzerindeki $-CH$ pikleri bulunmamaktadır. Ancak metilasyon sonrasında yapıda görülen $2850-2950\text{ cm}^{-1}$ civarındaki alifatik $-CH$ gerilme titreşimlerine ait pikin bulunması klorometilasyon işleminin gerçekleştiğini bize ispatlamaktadır.

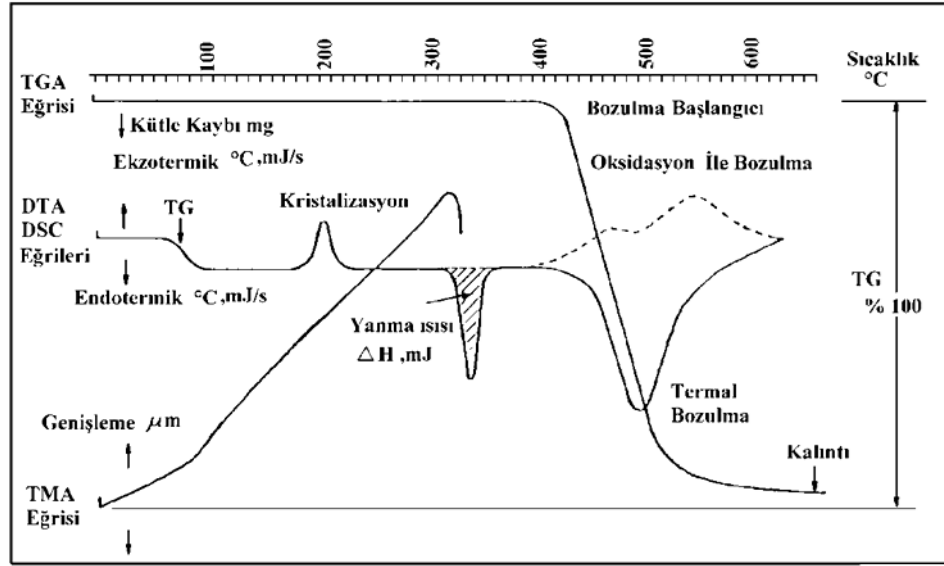
Gencho ve arkadaşları mikrodalga ışımaya kullanarak PI filmlerinin sentezini ve sentezledikleri filmlerin mekanik özelliklerini incelemiştirler [93]. Bu sentez yönteminde PI filmin oluşumunu ve mikrodalga ışımaya süreci boyunca yapısal değişimlerini FTIR spektrumuyla karakterize etmişlerdir. İlgili FTIR spektrumunda (Şekil 2.18) 1770 cm^{-1} ve 1722 cm^{-1} 'deki imid piklerinin değişimini, aynı zamanda 1370 cm^{-1} 'deki C-N pikinin değişimini net bir şekilde ortaya koymaktadır. FTIR analiz yöntemi aynı zamanda NMR analiziyle de doğrulanmaktadır. Gencho ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada aynı zamanda elde edilen ürüne ait NMR spektrumları da Şekil 2.10'da verilmiştir. Bu spektrumlarda amid ve amik asit formundan kaynaklanan piklerin zamanla kaybolduğunu ve imid formunun oluştuğunu net bir şekilde ortaya koymaktadır. NMR analizi tekniği ise yine polimerlerin analizinde yaygın olarak kullanılan önemli bir analiz tekniği olup, yapıda ve yüzeyde gerçekleşen grup ve moleküllerden kaynaklı değişimleri net şekilde ortaya koymaktadır. Bu teknikte polimer yapısında bulunan proton ve karbonların kendi atomik çevrelerine bağlı olarak pikleri ve pik yarılımları belirlenir. Pik yapılar aşılama öncesi ve aşılama öncesi durumlarda değişeceği için yüzeyde gerçekleşen modifikasyonun gerçekleşip gerçekleşmediği hakkında önemli bilgiler elde edilebilmektedir. Ayrıca poliimidlerde yapısal modifikasyonlar olan işlevsel gözenek oluşturma veya kuvvetli elektromanyetik ışınlarla yapıda poroz gözeneklilik oluşturma gibi sistemlerde de kuvvetli elektromanyetik ışımaya etkisiyle yapıda bazı grupların ayrılması, kırılması veya bozulması söz konusudur. Bu bozulma süreci de yine NMR ve FTIR tekniklerini birarada kullanılmasıyla detaylı olarak görüntülenebilir.

2.6.2. Poliimidlerin Termal Analizi

PI yapıları termal kararlı polimerler sınıfında olduğu için termal özelliklerinin belirlenmesi de oldukça önemlidir. Yapılacak pek çok akademik çalışmada ve endüstriyel alan uygulamasında poliimidlerin termal özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir. Termal analiz bir yapıya ait termal kararlılığın, raf ömrünün, bozulma süresinin, herhangi bir kristal form değişiminin belirlenmesi anlamına gelmektedir. Genel olarak herhangi bir ısıl program dahilinde molekülün ısıtılması sırasında yapısında meydana gelen değişimleri belirlenmesi için kullanılır. PI yapısında gerçekleşen değişimlere dikkat ettiğimiz zaman yaygın olarak oksidatif dekompozisyon veya yapısal kırılmalar meydana gelmektedir. Çok yüksek sıcaklıklara çıkıldığı zaman ise moleküler dekompozisyon ortaya çıkmaktadır. PI yapıları genellikle yüksek ısıl dayanıma sahiptir ve bozulmaları 600-900 °C arasında değişmektedir. Lineer alifatik poliimidlerde bozulma sıcaklığı düşük olmakla beraber aromatik yapıli poliimidler de bozulma sıcaklığı 600-900 °C arasında değişir. Hetero-halkalı ya da ağ yapıli poliimidlerde ise bozulma sıcaklığı 900-950 °C arasında değişmektedir. Önemli termal kararlılık sağlayan katkı maddelerinin eklenmesiyle poliimidlerin termal kararlılığı yaklaşık 50 °C kadar artırılabilir. Termal kararlılığı arttırmak için en önemli ajanlar ise kaolin, simetitler, alüminyum oksit (alümina), borik asit, boraks, çinko borat gibi önemli yanmaz ajanların yapıya eklenmesidir [21].

Polimerik malzemeler ısıtıldığında veya soğutulduğunda çeşitli değişimlere maruz kalırlar. Bu maddelerde gerçekleşen değişimler maddenin termal bozulması, maddenin kristal formunun değişmesi, termo-oksidatif reaksiyonların gerçekleşmesi, polimerik degradasyon, polimerik kreaking, yapıdaki uçucu bileşenlerin belli sıcaklıkta yapıdan uzaklaşması, belli sıcaklıkta ortam gazlarıyla etkileşim, belli sıcaklıklarda absorpsiyon ya da desorpsiyon, maddenin boyutlarındaki genleşme, büzülme gibi fiziksel değişimler sıcaklığa bağlı olarak maddenin elektriksel iletkenliğinin ve direncinin değişmesi sıcaklığa bağlı olarak termal iletkenliğin değişimi gerçekleşmektedir. Bu değişimler sırasında yapısal olarak inceleme metodları termal analiz metodları olarak adlandırılır. Termal analiz metodları en

genel haliyle dört temel sınıfta toplanmaktadır. Birincisi termogravimetrik analiz (TGA), ikincisi diferansiyel termal analiz (DTA), üçüncüsü diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termomekanik analiz (TMA). Bu tekniklerden farklı olarak yaygın olmayan ama önemli sonuçlar veren analizler şunlardır; örnekten uzaklaşan gazların analizi (EGA), ısıl iletkenlik analizi (TCA), konkalorimetredir.



Şekil 2.19. Farklı termal analiz teknikleri ile elde edilmiş Termal analiz termogramları.

TGA, ısı programı dahilinde maddenin kütesinde meydana gelen değişimlerdir. Maddede kütle kazanımı ya da kaybı olmak üzere iki temel olasılık bulunmaktadır. Madde ısıtıldığı zaman yapıdaki grupların bozulması, yapıdan grup ayrılması, yapıdan uçucu bir gazın uzaklaşması ya da yapıdan nem kaybı durumlarında kütle kaybı söz konusu olmaktadır, maddede oksidasyon, absorpsiyon gibi olaylarda ise genellikle kütle kazanımı söz konusudur. Buna bağlı olarak PI yapılarında genellikle kütle kaybı söz konusudur. Yaklaşık 100 °C civarında yapıdaki nemin uzaklaşması yine yaklaşık 200-300 °C civarında yapıda bulunan çözüngenlerin uzaklaşmasından kaynaklı kütle kayıpları görülmektedir. Genel termo-oksidatif bozulma ise poliimidin yapısına bağlı olarak 600-900 °C arasında keskin ve belirgin kütle düşüşleri tespit edilmiştir. Şekil 2.6'da termal analiz yöntemleriyle elde edilen termogram türleri görülmektedir. Bu termogram türleri incelendiği zaman kesin ve net bir kütle kayması olarak poliimidlerin bozulmalarını açıkça

görmekteyiz. Termal eğri sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığının fonksiyonu olarak çizilmesiyle görülmektedir. Örnek ile referans madde arasındaki sıcaklık farkı aşağıdaki durumlarda söz konusu olabilir;

-Örnekte belli bir sıcaklıkta bir tepkime varsa, ki bu tepkime genellikle oksidatif veya inert bir atmosferde gerçekleşebilir, o zaman bir sıcaklık farkı oluşur.

-Bir faz değişimi varsa madde bozunuyorsa, maddeden çözgen ya da küçük bir numune uzaklaşıyorsa o zaman DTA da bir pik olarak görürüz. TGA dan farklı olarak burada maddelerdeki faz geçişlerini de birer küçük pik olarak görmekteyiz. Ancak Tg gibi polimerler için önemli olan camsı geçiş sıcaklıklarının tespitinde DTA dan ziyade daha hassas ve daha yaygın kullanılan DSC tekniği önerilmektedir. Diferansiyel taramalı kalorimetre yönteminde örnek ile referans maddesi aynı sıcaklık programı uygulanan fırında gerçekleştirilmektedir. Burada her iki fırından birinde örnek diğerinde ise referans bulunmaktadır. Aynı program her iki fırına da uygulanmakta ancak örnekte ya da referansta bir değişiklik söz konusu olduğu zaman sıcaklık değişimi aynı olacak şekilde fırının direncine farklı elektriksel güç gönderilir. Buna bağlı olarak iki eğride aynı çizgiye getirilmeye çalışılır. Bu sayede hassas, duyarlı ve detaylı bir ölçüm gerçekleştirilir. Yine DSC tekniğinde pik oluşabilmesi için örnekte belli sıcaklıkta kimyasal bir tepkimenin söz konusu olması, bir faz değişiminin olması, maddenin bozunması ya da maddede kenetlenme, dimerlenme gibi tepkimelerin olması, maddeden çözgen veya küçük moleküllerin uzaklaşması gibi durumların olması gerekmektedir. Poliimidler termal alanda kullanılan polimerler olduğu için termal analizleri oldukça önemlidir. Ancak bir poliimidin hangi sıcaklıkta güvenilir olarak kullanılıp kullanılmadığını belirlenebilmesi için Cone kalorimetresi adı verilen teknik kullanılır. Burada belli boyutlarda kesilmiş olan numune direk olarak alevde yakılır ve oksijen indeksi, çıkardığı gaz miktarı ve yüzey morfolojisindeki değişimler burada tek tek tespit edilir. Genellikle büyük boyutlu yapıların analizinde yanma, parlama, alev alma noktası gibi kritik noktaların belirlenmesinde kon kalorimetresi alternatif kullanılan en önemli teknikler arasındadır.

2.6.3. Poliimidlerin Morfolojik ve Yüzey Analizleri

PI yapılarında fonksiyonel yüzeylerin eldesinde ve bu fonksiyonel yüzeylerin karakterizasyonunda belirlenen önemli diğer bir teknik ise SEM analiz tekniğidir.

SEM analiz tekniğinde fonksiyonel edilmemiş ve fonksiyonelleştirilmiş PI yapıları ayrı ayrı analizlenerek yüzeydeki genel karakteristik değişimler not edilir ve bu değişimler yorumlanarak poliimidlerin genel sonuçları değerlendirilir. SEM analiz tekniğinde yoğunlaştırılmış ve odaklanmış bir elektron demeti numunenin yüzeyine gönderilir. Yüksek enerjiye sahip olan bu elektron demeti yüzeylerin taranması sırasında elektron ve numune atomları arasında etkileşimler meydana getirir. Bu etkileşimler sonucunda yüzeyden fırlayan elektronlar veya yüzeydeki topografiye bağlı olarak saçılan elektronlar bir dedektör tarafından izlenerek bir yüzey görüntüsü oluşturulur. Cihazda elektron kaynağı olarak genellikle tungsten fileman kullanılır. Bu filemana yaklaşık olarak 2,5 miliamperlik bir akım verilir ve elektron üretilir. Üretilen elektronlar kuvvetli elektromanyetik lensler ile bir kolon dahilinde cihaz üzerine odaklanır ve böylelikle ince ve keskin bir elektron akımı oluşturularak numunenin en küçük birimi incelenir. Bu sayede yüzey topografisi elde edilir. Net bir topografi elde edilebilmesi için cihaz yüksek vakum altında çalıştırılmalıdır. Aksi takdirde elektronlarla hava arasında etkileşim olduğundan dolayı saçılan elektronlar hava tarafından tutulur ve bu nedenle SEM cihazlarında yüksek vakum uygulaması vardır. Yapılan bu çalışma sırasında ise fonksiyonel edilmiş ve edilmemiş yüzeyler SEM taramaları yapılarak yüzeydeki temel topografideki değişimler tespit edilmiştir.

2.7. AMAÇ

Tez çalışmasının genel amacı günümüz endüstrisinde yaygın olarak kullanılan poliimidlerin daha fonksiyonel biyo-uyumlu yüzeylere dönüştürülebilmesi amacıyla modifiye edilmesidir. Özellikler poliimidler günümüzde intraoküler lenslerin üretiminde, katater tüplerinde, mekanik dayanımı yüksek biyomedikal tubing sistemlerinde, diş implantlarında veya farklı membranlar olarak biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Ancak bu kullanımları sırasında yüzeyleri vücut likitleriyle temas halinde bulunmaktadır ama PI yapıları genel olarak aromatik karakterli gruplardan oluştuğu için yüzeylerin biyo-uyumluluğunun artırılması gerekmektedir. Bu amaç dahilinde biyomedikal alanda önemli moleküller olan umbelliferon, dopamin gibi gruplar vücudumuzun tanıdığı gruplardır. Dopamin vücutta bulunan bir hormon molekülüdür, nörotransmitter bir ajandır ve vücut sıvılarına, vücut bileşenlerine uyumludur. Poliimid yüzeyleri öncelikle bir

klorometilasyon işlemi gerçekleştirilerek klorometil haline dönüştürüldü ve daha sonra bu elde edilen yüzeye ise dopamin ve umbelliferon grupları ayrı ayrı bağlanılarak elde edilen yapıların yüzeydeki kimyasal, morfolojik ve termal özelliklerinin katkıları tez kapsamında izlenmiştir. Çalışmanın temel amaçları doğrultusunda erişilmek istenen temel hedefler şunlardır;

1. Biyo-uyumluluğu arttırılmış poliimid yapılarının elde edilmesi,
2. Poliimid biyo-uyumluluğu arttırılırken yüzey ıslanabilirliği ve biyolojik sıvılarla uyumunun arttırılması,
3. Biyo-uyumluluk ve yüzey hidrofilitesi arttırılırken poliimid yüzeyinin termal kararlılığından taviz verilmemesi,
4. Tez kapsamın biyo-uyumluluğu arttırılmış yüzeylerin önemli karakterizasyon yöntemleri olan FTIR, SEM ve termal analiz teknikleriyle incelenmesi çalışmanın temel hedefleri olarak görülmektedir.

Sonuç olarak elde edilen biyo-uyumlu poliimid yüzeyler pek çok iç biyomedikal uygulamada kullanım potansiyeline sahip olmuşlardır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

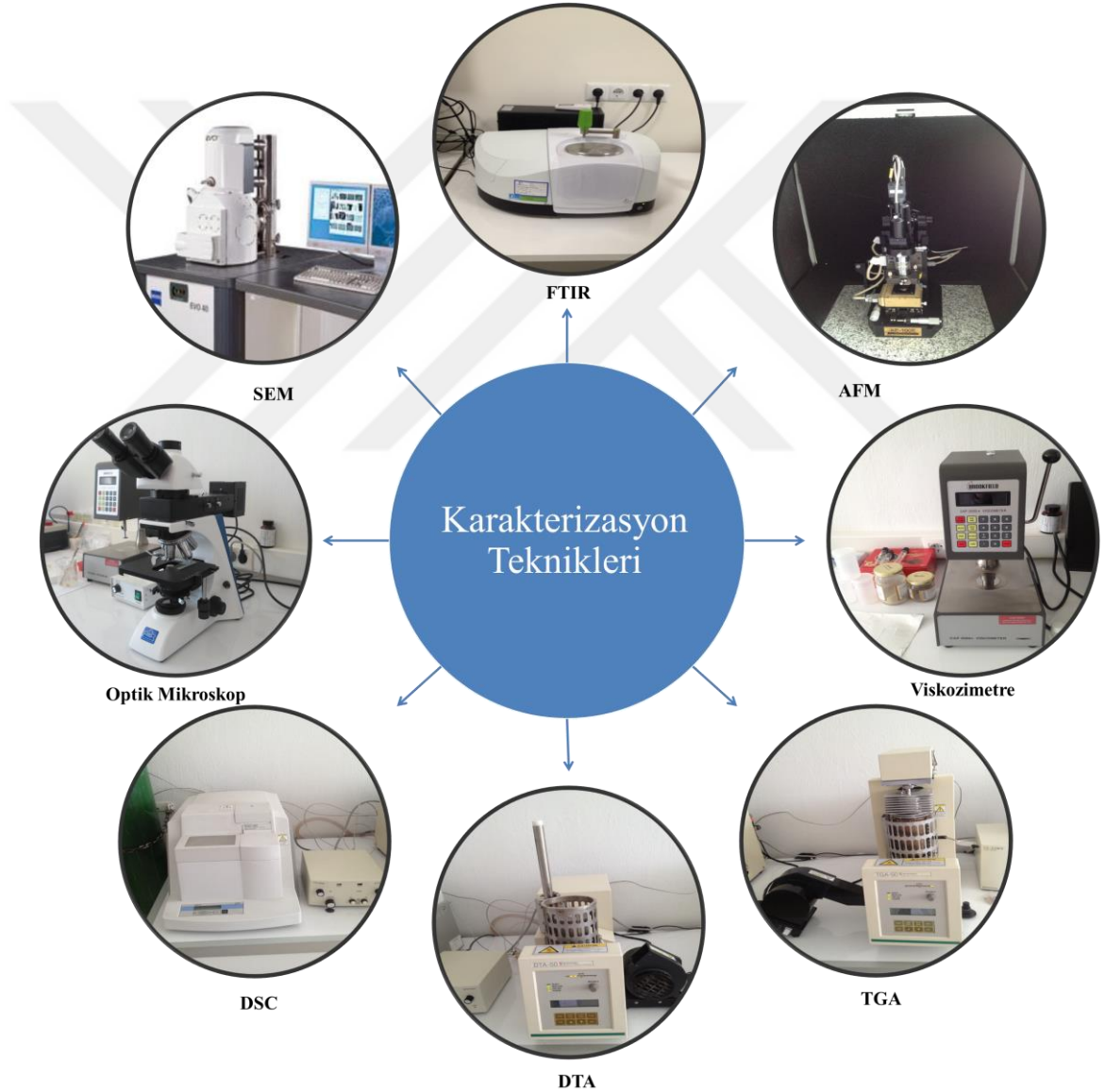
Tez kapsamında kullanılan kullanılan kimyasal maddeler ve temel özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

Adı	Özelliği	Kullanım amacı
Piromellitik dianhidrit	%99,M _k :218,11g/mol, E.N:283°C	Monomer
4,4'-oksidianilin	%97,M _k : 200.24g/mol, E.N.:188°C	Monomer
2-metilprolidon (NMP)	%99, d: 1,032 g/cm ³ M _k :99,13g/mol, K.N.:202°C	Çözgen
Kloroform	%99.5, KN:60,5°C d: 1,,492 g/mL	Çözgen
Tetrahidrofuran (THF)	%99,M _k :72,11g/mol, d:0,88g/cm ³	Çözgen
Kalay(IV)klorür	%99,M _k : 260,52 g/mol KN: 114°C, d:2,226g/mL	Reaktif
Paraformaldehit	%95, M _k :30,03 g/mol d: 0,88 g/mL, EN:120-170°C	Reaktif
Dopamin hidroklorür	M _k :189,64 g/mol d:1.26 g/cm ³ ,EN:128 °C	Yan grup
Umbelliferon	%99, M _k :162,14 g/mol	Yan grup

3.2. Kullanılan Cihazlar

Yüzeý modifikasyonlarının ve PI film yapısının karakterizasyonu için Perkin Elmer UATR spectrum Two model FTIR kullanıldı. Yüzeý özellikleri için Leo EVO40 SEM-EDX kullanıldı. Çalışma kapsamında termal özellikler Shimadzu 50 Diferansiyel Termal Analizör, Shimadzu 60 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Shimadzu 50 Termogravimetrik Analizör kullanıldı. Filmlerin sıvı temas açısının belirlenmesi için Phonex 300 Contact Angle Analyzer kullanıldı.



Şekil 3.1. Çalışma kapsamında kullanılan cihazlar.

Termal analizler 10 °C/dak ısıtma hızı ile hava atmosferinde gerçekleştirildi. Tüm numunelerde % 10 luk kütle kaybı değerleri ve 800 °C'de kalıntı değerleri TGA ile yapıldı. PI filmlere ait Tg değerleri DSC ile belirlendi. DSC kalibrasyonu indiyum ve çinko standartları ile yapıldı. DSC analizlerinde referans olarak olarak α -Al₂O₃ kullanıldı. Örnek miktarı ise TGA'da 8 mg alınırken DSC'de 5 'g olarak belirlendi.

3.3. Poliimidlerin Sentezi

Tez kapsamında öngörülen polimerik yapı tasarımlarında klorlanmış poliimid yüzeyine bağlanacak olana grupların işlevsel özellikte olması için moleküler halde özelliklere sahip yan gruplar tercih edildi.

Poliimidlerin yapısal olarak boyut kararlı olması ve adezyon özellikleri öncül olarak hazırlanan örneklerde gözlendi.

Renksiz polimerik filmlerin tasarımında moleküler olarak farklı yapıların tercih edilmesi mümkündür. Yüksek sıcaklık dayanımına sahip poliimid filmlerin optik özellikler ile ana yapı özelliklerinden ödün verilmeksizin sentezlenmesi yenilikçi yaklaşımları beraberinde getirmektedir. Literatürde bu amaç için verilen yaklaşımlar vardır.

Tez kapsamında ise monomerin işlevsel hale getirilmesi yerine polimerik film üzerinden modifikasyon tercih edilmiştir. Bu yaklaşım ile ticari özellikleri bilinen Kapton yapısı klorlanmış ve bu grup üzerinden asılı gruplar yapıya kazandırılmıştır. Tez kapsamında öncelikle poliimid sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu sentezde, 0,05 mmol piromellitikdianhidrit oda sıcaklığında 50 mL NMP içinde çözülmüştür. Daha sonra homojen çözelti elde edilince 0,05 mmol 4,4'-oksidianilinin 50 mL NMP içindeki çözeltisi bu karışıma eklenmiştir. Ekleme işlemi bittikten sonra 30°C'de 2 saat karıştırılarak homojen ve viskoz poliamik asit yapısı elde edilmiştir. Poliamik asit çözeltisi 76 x 26 mm boyutunda lam üzerine 3 mL olacak şekilde ince bir tabaka şeklinde döküldü. Elde edilen bu kaplama vakum etüvünde kademeli olarak ısıtılarak termal imidizasyona tabi tutulmuştur. Isıtma programı olarak 100°C'de 1 saat, 150°C'de 1 saat, 200°C'de 1 sat ve 250°C'de 3 saat olacak şekilde ayarlanmıştır. Sonuç olarak elde edilen poliimid filmler doctor balde tekniği ile cam yüzeyinden ayrılmıştır.

Poliimid yuzeylerinin $-CH_2Cl$ modifikasyonu klorometilasyon reaksiyonu ile gercekleştirildi. 250 mL balon içersine 125 mL kloroform, 2 gr p-formaldehit, 8,5 mL Me_3SiCl ve 1,2 gr $SnCl_4$ karıştırıldı ve poliimid film karışıma eklendi. 76x26mm boyutunda poliimid film karışıma eklendi. Reaksiyon yağ banyosunda $60^\circ C$ 'de 24 saat sürdürüldü. Optimum surenin belirlenmesi için reaksiyon 125 dk, 240 dk, 360 dk ve 1270 dk surelerle gercekleştirilerek FTIR'da C-Cl pik şiddeti takip edildi. Ayrıca EDX sonuçlarıyla yuzeydeki -Cl varlığı ve reaksiyon suresince FTIR ile C-Cl pik şiddetindeki değışim tespit edildi. Optimum sure 360 dk olarak belirlendi. Reaksiyon sonunda poliimid film (PI- CH_2Cl) aseton ve su ile yıkanarak vakum etuvunde kurutuldu.

Poliimid yapıların dopamin ve umbelliferon modifikasyonu için klorometil fonksiyonel poliimid yapısı 1 g alınarak 50 mL THF içinde dağıtıldı sisteme 0,01 g K_2CO_3 eklendi daha sonra THF içinde çözünmüş olan 0,5 g dopamin eklendi ve 3 saat refluks edildi. Sonuç olarak film yapısı alındı su ve etanol ile yıkandı. Yüzey özellikleri ve yapısal özellikleri karakterize edildi.

3.4. Poliimidlerin Yapısal ve Yüzeysel Özelliklerinin Karakterizasyonu

Elde edilen poliimid ve modifiye poliimidlerin yapısal özellikleri FTIR, kullanılarak tanımlanmıştır. Ayrıca elde edilen polimerlere ait yüzey yapıları SEM ve sıvı temas açısı analiz teknikleri ile belirlenmiştir. Sentezlenen poliüretanların FTIR spektrumları, Perkin Elmer Spektrum Two FTIR spektrometre cihazı ile 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında kaydedilmiştir. Polimerizasyon takibi sırasında poliimidlerin karakteristik pikleri olan 1780, 1720, 1360 ve 725 cm^{-1} frekansındaki pikler takip edildi.

3.5. Poliimidlerin Termal Karakterizasyonu

Poliimid ve modifiye poliimid yapıların termal karakterizasyonu termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), teknikleri kullanılarak gercekleştirilmiştir.

Shimadzu 50 Termogravimetrik Analizör cihazı kullanılarak sıcaklık-%kütle kaybı eğrisinden %10'luk kütle kaybı değerleri ve $800^\circ C$ 'de kalıntı değerleri (numune miktarı: 10 mg, ısıtma hızı: hava atmosferinde $10^\circ C/dak.$) ve Shimadzu 60 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazı kullanılarak polimerlere ait camsı geçiş

sıcaklıkları (numune miktarı: 5 mg, ısıtma hızı: azot atmosferinde 5°C/dak. referans madde: α -Al₂O₃) saptanmıştır.

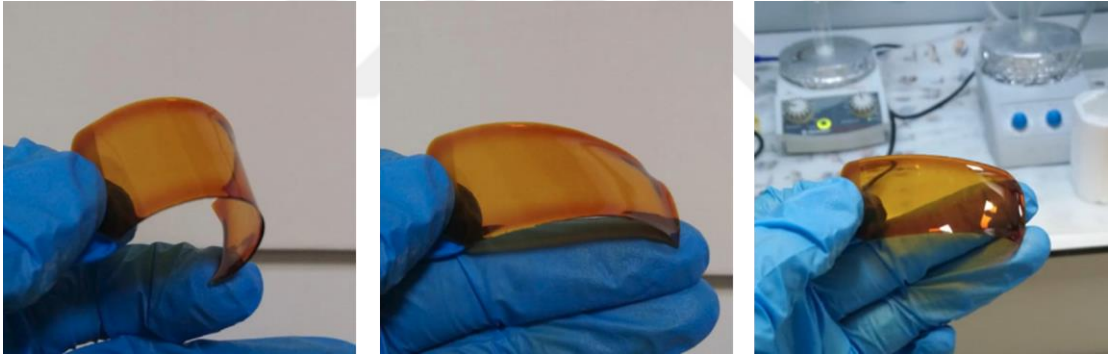


4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Çalışma kapsamında özellikle elektrik endüstrisinde yoğun olarak kullanım alanına sahip olan poliimid yapıların kullanılması için farklı modifikasyonlar geliştirilmiştir. Bu modifikasyonlarda PI yüzeyine önce klorometilasyon işlemi ve daha sonra ise dopamin ve umbelliferon grupları bağlanmıştır. Sentezi gerçekleştirilen her bir yapı tek tek FTIR, termal karakterizasyon yöntemleri, SEM ve AFM teknikleriyle doğrulanmıştır. Elde edilen çalışmalarda öncelikle dopamin karakterize edilmiş yapılar incelendiğinde;

4.1. Dopamin Fonksiyonel Poliimid Yapıların Karakterizasyonu

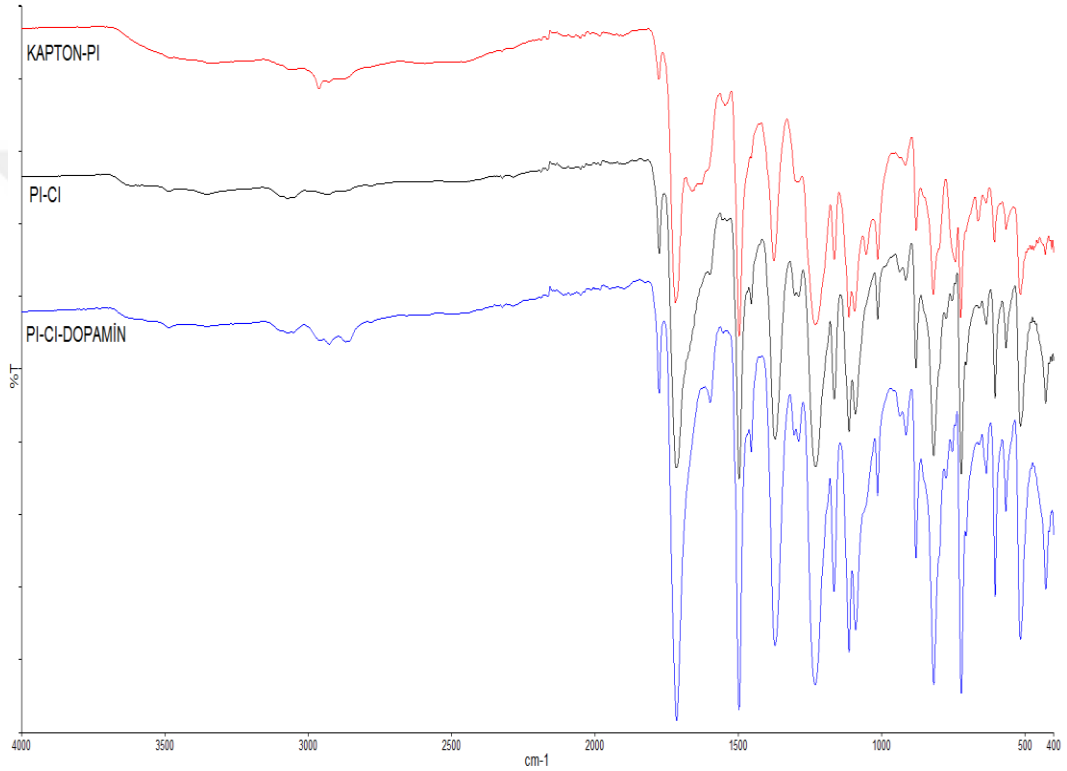
Tez kapsamında öncelikle Kapton PI yapıları alınarak bunların üzerine klorometilasyon gerçekleştirilmiş ve daha sonra yüzeyine dopamin grupları kondenzasyon reaksiyonuyla bağlanmıştır. Elde edilen PI film, PI-Cl ve Dopamin fonksiyonel yapıların fotoğrafları Şekil 4.1’de verilmiştir. Elde edilen film yapıları esnek, dayanıklı ve koyu amber renklidir.



Şekil 4.1. PI film, PI-Cl ve Dopamin fonksiyonel yapıların fotoğrafları.

PI film, PI-Cl yapısı ve dopamin fonksiyonel PI yapısının FTIR spektrumları Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.2’deki poliimidlere ait spektrumlar incelendiğinde 1780 cm^{-1} asimetric imit- karbonil gerilme titreşimi, 1720 cm^{-1} simetric imit- karbonil gerilme titreşimi, 1440 cm^{-1} C-N-C imit halkası gerilme titreşimi, 1400 cm^{-1} C-N gerilme titreşimi aynı zamanda 825 cm^{-1} aromatik C-H gerilme titreşimi, 723 cm^{-1} imid halka deformasyon piki olarak görülmektedir. Modifikasyon sonrasında bu piklerin çoğu genel olarak korunmuştur. Genel olarak bakıldığında imit halkasının açılmadığı imit gruplarının genel formasyonunu koruduğu görülmektedir. Klorometil

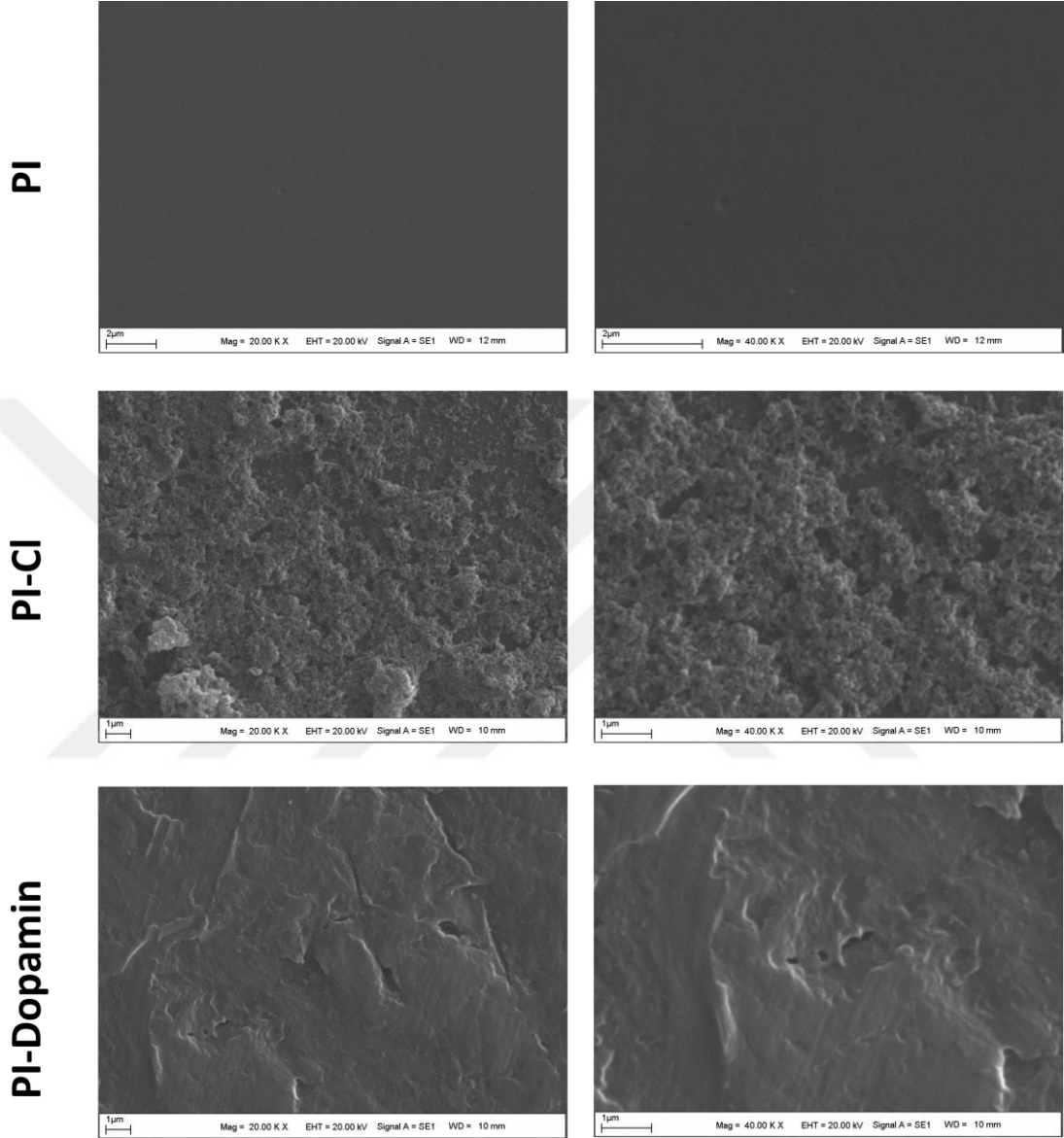
fonksiyonel imid grupları incelendiği zaman 1780 cm^{-1} asimetrik imit gerilme titreşimi, 1720 cm^{-1} simetrik imit gerilme titreşimi, 1480 cm^{-1} C-N-C imit halkası gerilme titreşimi ve 1400 cm^{-1} 'lerde C-N gerilme titreşimlerini net bir şekilde görmekteyiz. Yine imid halka deformasyon pikini 728 cm^{-1} 'de görmekteyiz. Bunların haricinde özellikle 1600 cm^{-1} civarında bir bant oluşumu ve C-Cl gruplarından kaynaklı olarak 1276 cm^{-1} 'de C-Cl pikini görmekteyiz. Ayrıca klorometil ünitelerinden kaynaklı olarak 2850 cm^{-1} ve 2950 cm^{-1} civarındaki alifatik C-H tipi gerilme titreşim pikine ait titreşim de net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.2. PI film, PI-Cl yapısı ve dopamin fonksiyonel PI yapısının FTIR spektrumları.

Klorometilasyon işleminin üzerine buradaki klorür aktif gruplarıyla dopamin grupları üzerindeki grupların etkileşmesiyle bir su eliminasyonu sonucuyla dopamin modifiye PI yapıları elde edilmiştir. Bu PI yapısında klasik PI pikleri olan asimetrik, simetrik gerilme titreşimleri 1780 cm^{-1} ve 1720 cm^{-1} 'de görülmektedir. Yine diğer imit piklerinden 723 cm^{-1} 'te imit halka deformasyon pikinide görmekteyiz. Ancak bunlara rağmen yapıdaki C-Cl piklerinin şiddetinde 1270 cm^{-1} 'deki C-Cl piklerinin şiddetindeki düşüş ve yüzeydeki hidroksil gruplarından belli olarak yaklaşık $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş bir bant görünümü ortaya çıkmıştır. İnfrared yapıları incelendiği

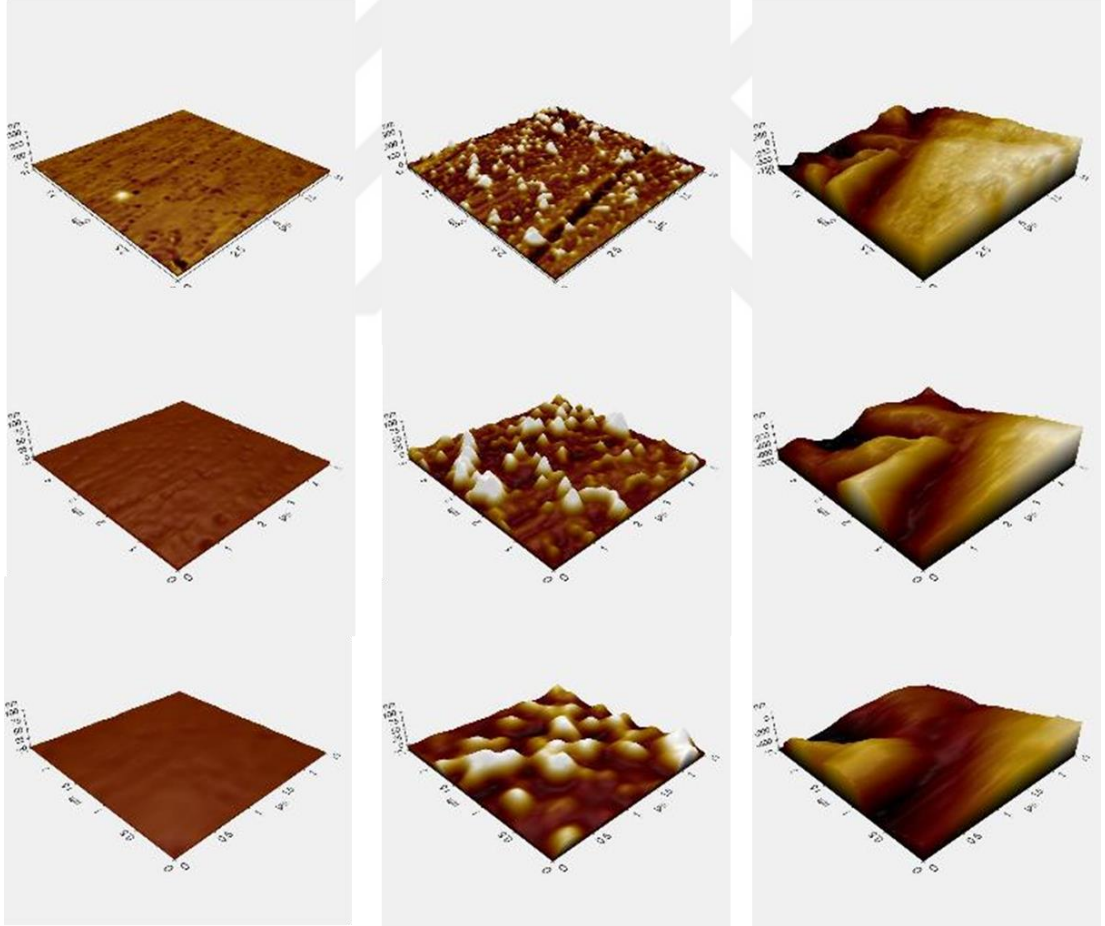
zaman yapılmak istenen dopamin fonksiyonel polimer yapısına ulaşıldığı görülmektedir.



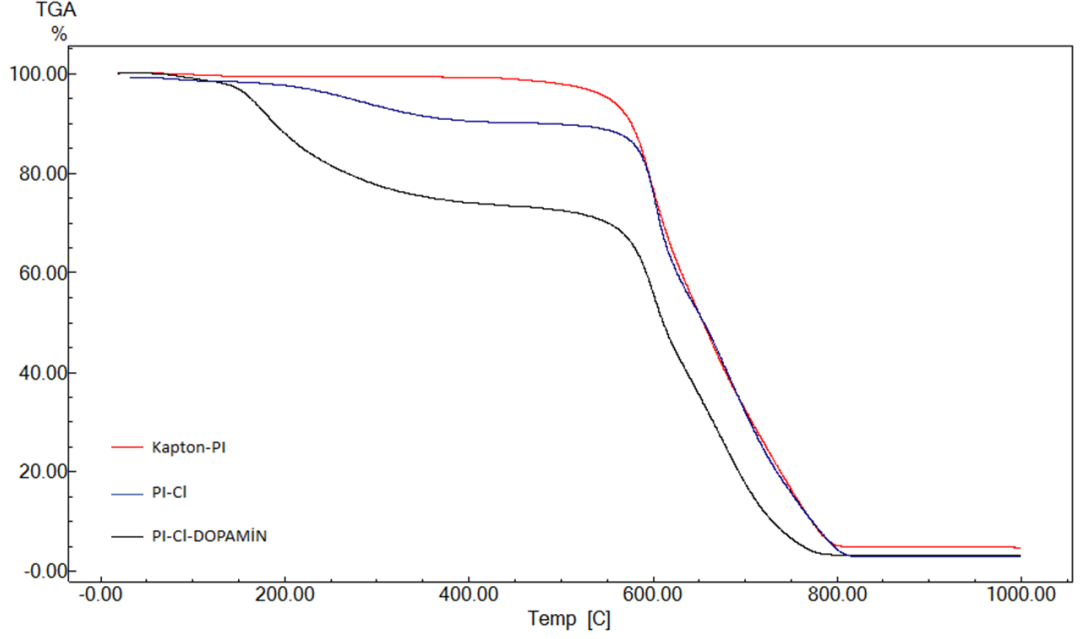
Şekil 4.3. PI film, PI-Cl yapısı ve dopamin fonksiyonel PI yapısına ait SEM görüntüleri.

İlgili yapı SEM analizleriyle de doğrulanmıştır. Şekil 4.3'teki SEM analizinde Kapton yapısının düz ve pürüzsüz olduğu açık ve nettir. Klorometilasyon işleminden sonra ise genel fraktal bir dağılımla beraber yüzeyde bir pürüzlenme görülmüştür. Bu fraktal ve pürüzlü görüntü yapıya klorometil grubunun dahil olduğunu ispatlamaktadır. Dopamin bağlandıktan sonra yüzeyin daha düzgün bir hal

aldığı, klorometil gruplarına nazaran pürüzlülüğün azaldığı görülmektedir. İlgili spektrumlar yüzey morfolojilerinin belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Yine yüzey morfolojisinin görüntülenmesi için ikinci bir yöntem olarak atomik güç mikroskobu çalışılmıştır. AFM sonuçları Şekil 4.4’ te detaylı olarak verilmiştir. Saf poliimid, klorometilli poliimid ve dopamin üniteleri bağlı PI yapıları birbirleriyle kıyaslı olarak Şekil 4.4’te görülmektedir. Saf PI yapısına bakıldığında zaman oldukça düz ve pürüzsüz bir yapı olduğu görülmektedir. Yüzeğe bağlanan klorometil gruplarıyla birlikte yüzeyin fraktal görünümü artmakta, yüzey daha pürüzlü bir hal almaktadır. Bu gruplar üzerine dopamin grupları bağlandığında zaman ise yüzeyin metalik yapısı aslında fraktal olmasına rağmen dopamin gruplarının bağlanmasıyla daha kavital bir yapı ortaya konulmuştur.



Şekil 4.4. PI film, PI-Cl yapısı ve dopamin fonksiyonel PI yapısına ait AFM görüntüleri.

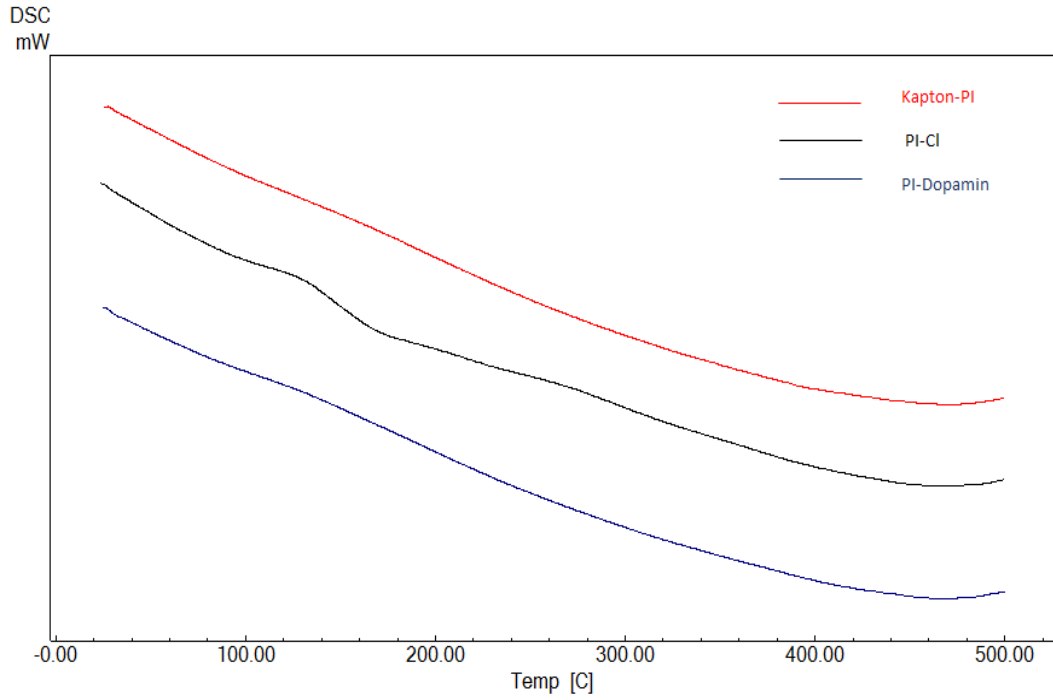


Şekil 4.5. PI film, PI-Cl yapısı ve dopamin fonksiyonel PI yapısına ait TGA termogramları.

Dopamin gruplarına ait TGA termogramları incelendiği zaman yapıdaki bağlı grupların ayrı ayrı bölgelerde bozunmasından kaynaklı olarak hem yapısal analiz hem yüzeysel analiz hem de fiziksel bir analiz olarak termal analiz yöntemi kullanılmıştır. İlgili termal analiz sonucu incelendiği zaman PI yapısında saf ve düzgün bir polimer yapısı sergilemektedir. Ancak yapıya klorometilasyon yapıldıktan sonra termal özellikler kısmen azalmaktadır.

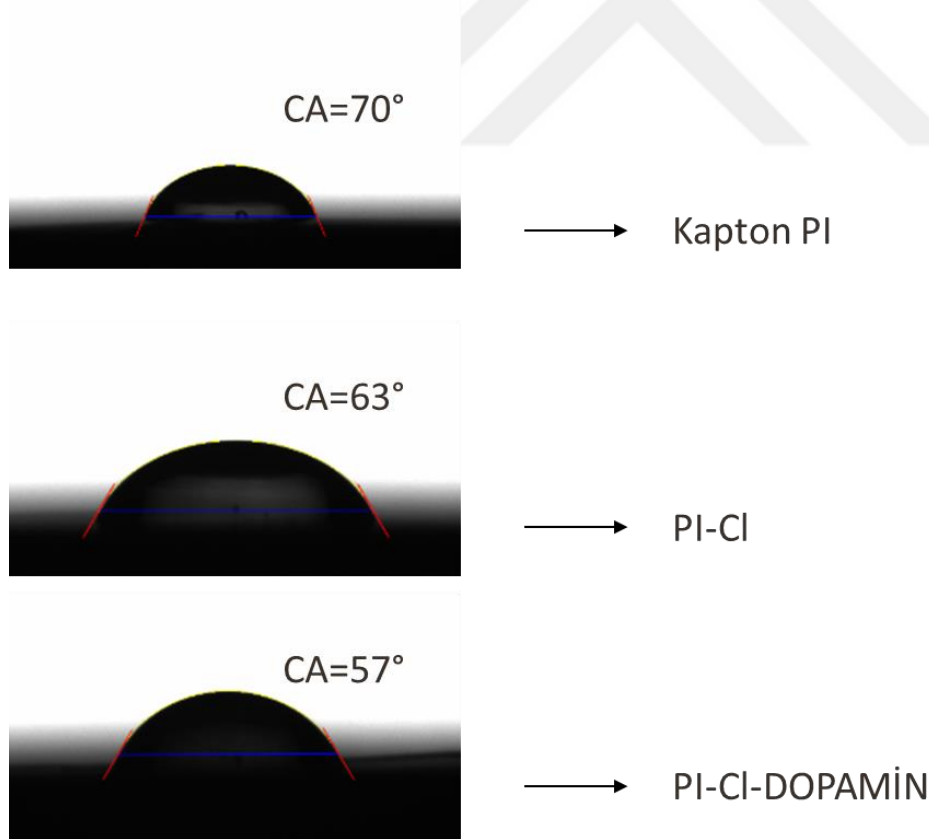
Dopamin fonksiyonel PI filmlerin termal özelliklerinin incelenmesi işleminde TGA termogramı öncelikle kullanıldı. TGA analizlerinde 10°C/dk lık ısıtma hızı ile numune 800°C'ye kadar ısıl işleme tabi tutuldu. Yapılan tüm işlemler statik hava atmosferinde gerçekleştirilerek, PI yapısındaki genel bozunma işlemleri gerçekleştirildi. Saf PI, Klorometil PI ve Dopamin PI yapılarına ait TGA termogramları Şekil 4.5 te verilmiştir. Şekil 4.5 teki saf PI yapısına da ait TGA termogramı incelendiği zaman keskin ve net bir tek kütle kaybını olduğu görülmektedir. İlgili kütle kaybı 550°C civarında başlamakta ve yaklaşık %95'lik bir kütle kaybı olarak 650°C de sonlanmaktadır. Bu PI yapısının termooksidatif dekompozisyonundan kaynaklanmaktadır. Klorometil PI yapısında ise benzer bir bozunma yapısı görünmekte olup bu benzer yapı üzerinde klorometil gruplarından kaynaklı olarak ön bir bozunma görünmektedir. Bu klorometil gruplarından kaynaklı

bozunma yaklaşık 250°C civarında başlamakta ve 500°C civarındaki PI lerin bozunma kütle kaybı ile birleşmektedir. Daha sonra ise yaklaşık %90 civarında keskin ve net bir bozunma ile PI in termooksidatif bozunmasını görmekteyiz. Dopamin yapıları bağlandığı zaman ise, dopamin yapıların bozunma sıcaklıklarından kaynaklı olarak 300 ile 450°C arasında geniş bir yaklaşık %12 lik bir bozunma görünmektedir. Bu da PI yüzeyine yaklaşık %12 lik bir dopamin grubunun bağlandığını göstermektedir. Bu yapı şekil 4.6'da verilmiş olan DTA termogramlarıyla doğrulanmıştır. Bu DTA termogramlarında saf PI de ait termogram üzerinde 550 civarında başlayıp 650 civarında biten belirgin ve tek bir ekzoterm görülmektedir. Bu termooksidatif bozunma piki olarak karşımıza çıkmaktadır. Klorometil grubunda ise bu pik biraz daha düşük sıcaklığa kaymakta, daha düşük başlamaktadır ve yine belirgin ve tek kütle kaybı ekzotermik bozunma piki olarak görünmektedir. Dopamin yapısına bakıldığı zaman ise iki kademeli bir bozunma söz konusudur. Öncelikle 300°C ve 450°C civarında bir ön bozunma piki dopamin gruplarından kaynaklı daha sonra ise poliimid yapısının ana iskeletinin termal dekompozisyon yapısından kaynaklı olarak, belirgin ve net bir ekzotermik bozunma piki görünmektedir.



Şekil 4.6. PI film, PI-Cl yapısı ve dopamin fonksiyonel PI yapısına ait DSC termogramları.

Klorometilasyon ve dopamin fonksiyonellendirme işlemi sırasında yapısal değişimleri belirlemenin en önemli yollarından birisi de DSC termogramlarının incelenmesidir. PI yapılarındaki zincir istiflenme yoğunluğu polimerin Tg değerini etkilemektedir. Fonksiyonel yan grupların bağlanması zincir istiflenme yoğunluğunu etkileyeceğinden dolayı Tg değerini de etkilemektedir. Bu mantıktan yola çıkılarak Şekil 4.6'da PI, Klorometil PI ve Dopamin PI yapılarına ait DSC termogramları verilmiştir. Bu termogramlarda saf PI e ait Tg değeri yaklaşık olarak 540 °C civarında görülmüştür. Ancak yapıya klorometil gruplarının bağlanması ile serbest hacimin arttığı, zincirler arası istiflenme yoğunluğunun azaldığı tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak da Tg değeri yaklaşık olarak 450°C civarına kadar kaymıştır. Yapıya dopamin gruplarının kenetlenmesi ile bu değer dahada düştüğünü, yaklaşık 400°C civarına kadar düştüğü söylenebilir. PI yapısına bağlanmış olan dopamin ünitelerinden kaynaklı olarak, zincir yapısının zincirler arası istiflenmenin iyice azaldığı burada net ve belirgin olarak görülmektedir.

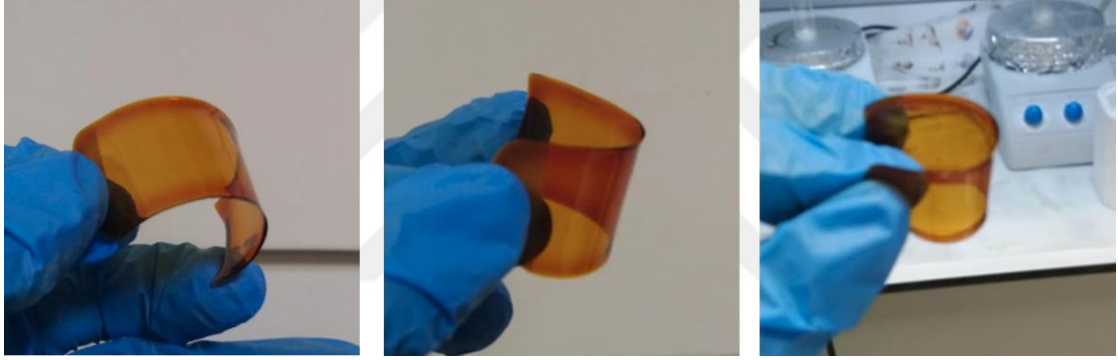


Şekil 4.7. PI film, PI-Cl ve dopamin fonksiyonel filmlerin sıvı temas açısı ölçümleri.

Şekil 4.7’de PI film, PI-Cl ve dopamin fonksiyonel filmlerin sıvı temas açısı ölçümleri verilmiştir. Burada kapton film yapısında sıvı temas açısı değeri yaklaşık 70° görülmüştür. Bu değer kloromodifikasyon sonrasında 63°ye düşmektedir. Dopamine yapılarının yüzeye bağlanması ile bu değer 57° ye düşmüştür. Bu değer düşmesi modifikasyon sonrasında hidrofilitenin arttığını göstermektedir.

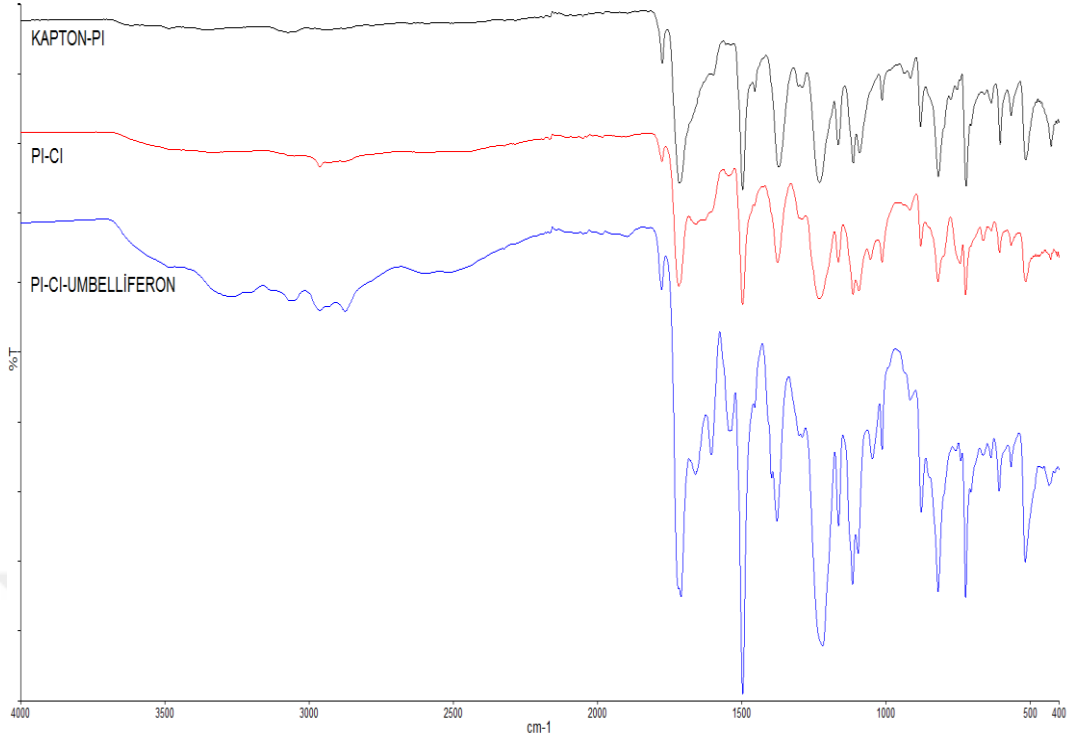
4.2. Umbelliferon Fonksiyonel Poliimid Yapıların Karakterizasyonu

Tez çalışmasının ikinci bölümünde PI yapısı üzerine biyo uyumlu fonksiyonel bir grup olan umbelliferon grupları bağlanmıştır. Umbelliferon grupları bağlanmadan önce PI film yapısı klorometil grupları içerecek şekilde fonksiyonellendirilmiş, daha sonra bir kondenzasyon reaksiyonu ile umbelliferon grupları PI yüzeyine bağlanmıştır (Şekil 4.8).



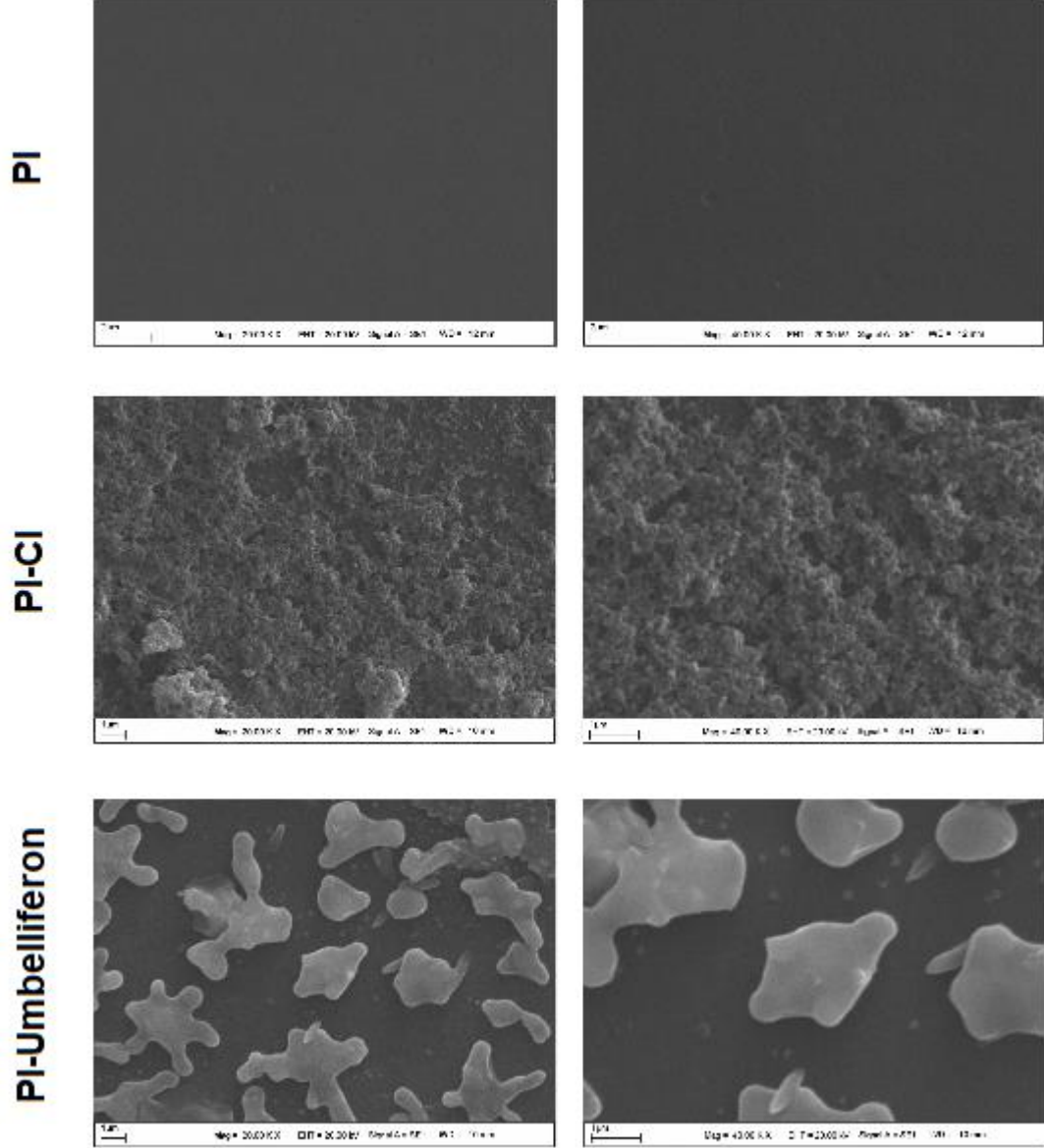
Şekil 4.8. PI film, PI-Cl ve umbelliferon fonksiyonel yapıların fotoğrafları.

Saf PI yapısı, klorometil üniteleri taşıyan PI yapısı ve umbelliferon fonksiyonel PI yapılarına ait FTIR spektrumları Şekil 4.9’da verilmiştir. Şekil 4.9’daki saf PI yapısı incelendiğinde literatürle uyumlu olarak klasik PI pikleri görülmektedir. Öncelikle 1780 cm^{-1} asimetrik imit gerilme titreşimi, 1720 cm^{-1} simetrik imit gerilme titreşimi, 1520 cm^{-1} C-N-C gerilme titreşimi, 1444 cm^{-1} C-N gerilme titreşimi, 723 cm^{-1} imit halka deformasyon gerilme pikleri belirgin olarak PI yapısının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.9. PI film, PI-Cl yapısı ve umbelliferon fonksiyonel PI yapısının FTIR spektrumları.

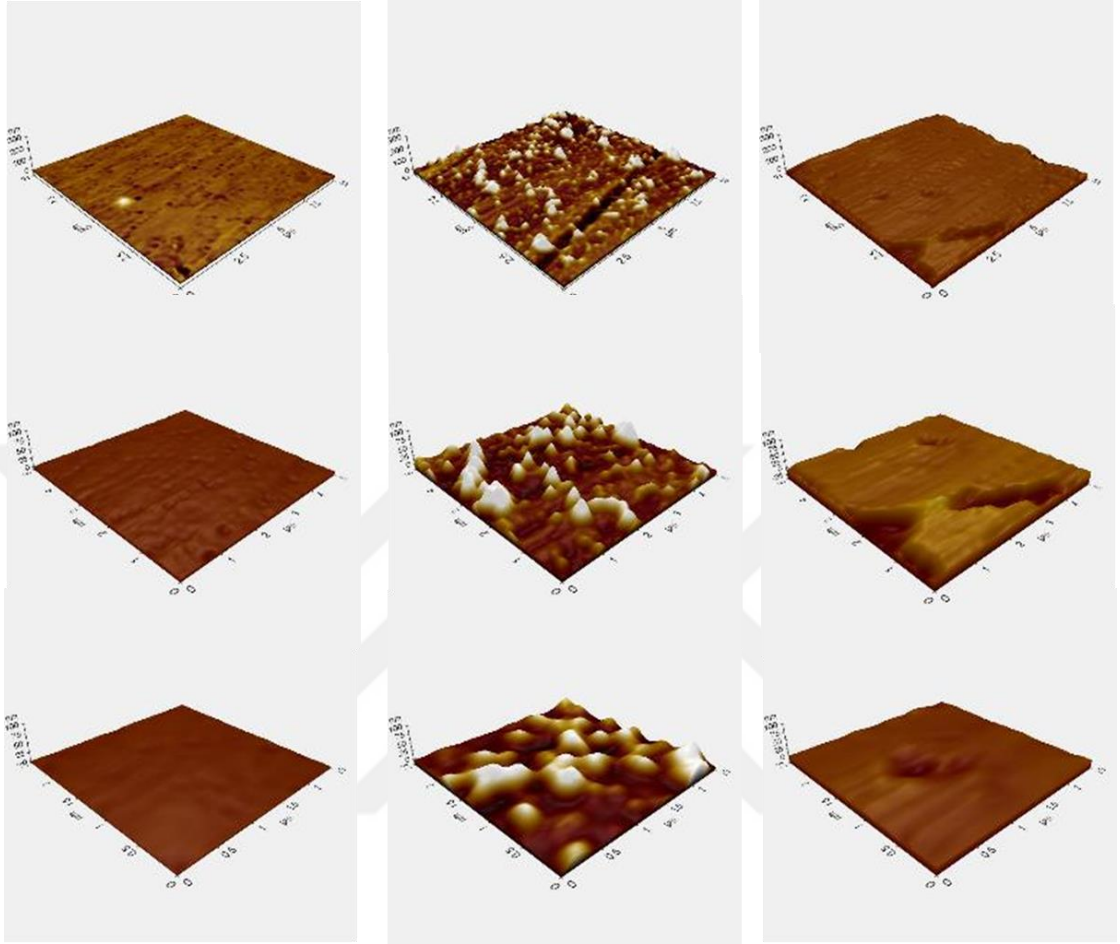
Aynı zamanda saf PI yapısı üzerindeki aromatik gruplara ait pikler ise aromatik C-H gerilme titreşimi 825 cm^{-1} 'de görülürken, aromatik gruplara ait C-C gerilme titreşimleri 1580 cm^{-1} 'de görülmektedir. Klorometilasyon yapıldıktan sonra ise yapıya 724 cm^{-1} 'te klorometil gruplarına ait belirgin bir pik dahil olmuştur. Daha sonra ise umbelliferon grubu bağlandıktan sonra bu pikin ortadan kaybolduğu görülmektedir. Klorometil grubu yapısına ait spektrum üzerinde aynı zamanda $2850\text{-}2950 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen klasik alifatik C-H gerilme titreşimlerini de görülmektedir. Kapton PI yapısı değerlendirildiğinde genel olarak aromatik bağlardan ve aromatik C-H yapılarından oluşmaktadır. Ancak klorometil ünitesi üzerindeki alifatik CH_2 gruplarına ait C-H gerilme titreşiminin eklenmesi yapının klorometilasyonunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.10. PI film, PI-Cl yapısı ve umbelliferon fonksiyonel PI yapısına ait SEM görüntüleri.

Umbelliferon grubu dahilinde ise yapıdaki benzen gruplarından kaynaklı olan piklerin şiddetlendiğini görmekteyiz. Aynı zamanda klorometil üzerindeki alifatik gruplara bağlı klor gruplarının uzaklaştığını ve bu pikin kaybolduğunu söylemek mümkündür. Buaradaki meydana gelen değişimlerden bir tanesi ise umbelliferon yapısı üzerinde bulunan C-O-C eterik gerilme titreşiminin şiddetinin de artmasıdır.

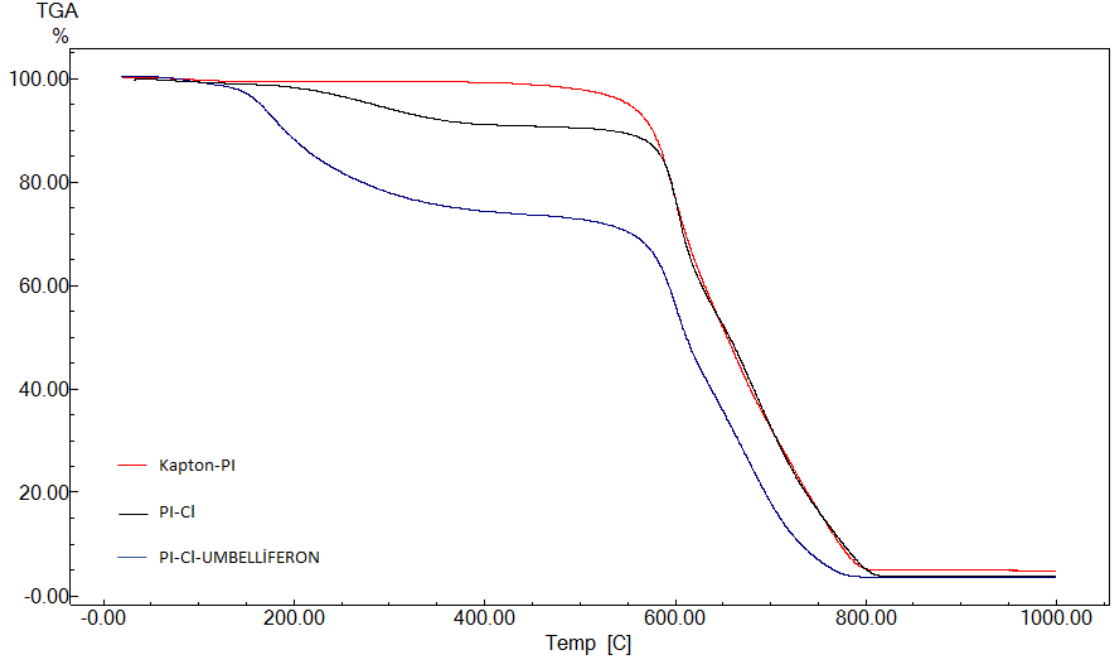
Tüm bu bulgular yapıya belirgin olarak umbelliferon grubunun bağlandığını ispatlamaktadır.



Şekil 4.11. PI film, PI-Cl yapısı ve umbelliferon fonksiyonel PI yapısına ait AFM görüntüleri.

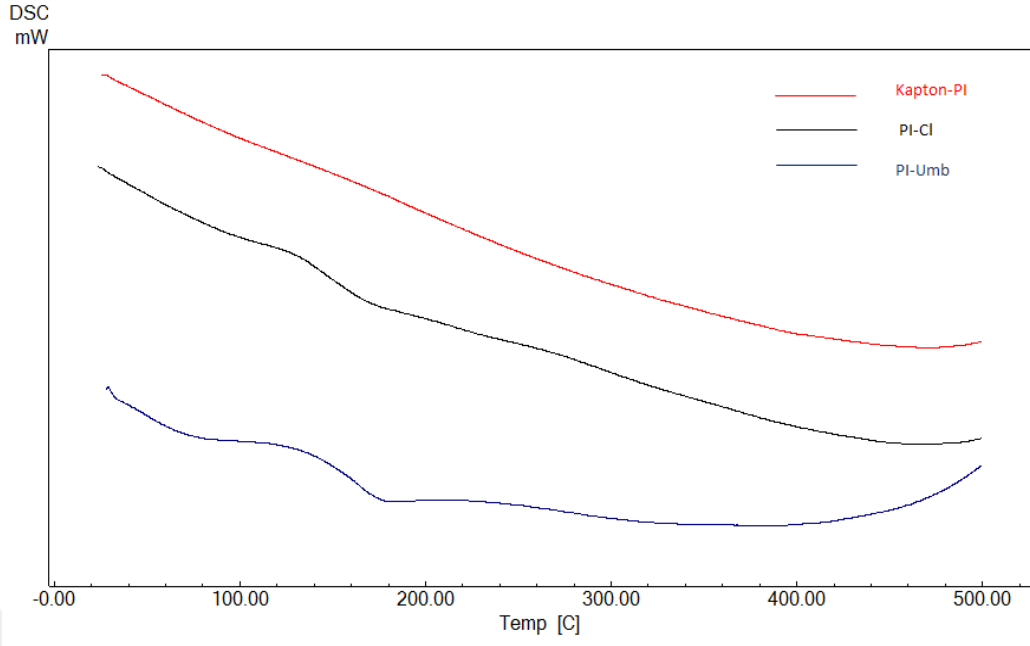
Umbelliferon gruplarını yapıya bağlanmasıyla PI film yüzeyindeki morfolojide değişmiştir. Şekil 4.10’da umbelliferon bağlı PI yapısını kıyaslamalı olarak SEM görüntülerini görmekteyiz. SEM görüntüleri düşük ve yüksek büyütme olarak 10000 ve 40000 olarak verilmiştir. Saf PI yapısının pürüzsüz ve düz klasik, literatüre uyumlu PI film morfolojisi görülmektedir. Klorometil ünitelerinin bağlanmasıyla yüzey pürüzsüzlüğü bozulmuş ve yapıya klor grupları dahil olmuştur. umbelliferon gruplarının bağlanmasıyla ise yüzeyde bölge bölge fraktal umbelliferon grupları söz konusudur. Benzer yorumlamalar AFM analiziyle de detaylandırılmıştır.

Saf PI yapısındaki yüzey pürüzlülüğü çok düşük iken klorometil grubu dahil olduktan sonra kısmen artmakta ancak umbelliferon gruplarının dahil olmasıyla yüzey pürüzlülüğünün oldukça büyüdüğünü, yüzey kavitelesinin arttığını ve derinleştiğini görmekteyiz (Şekil 4.11).

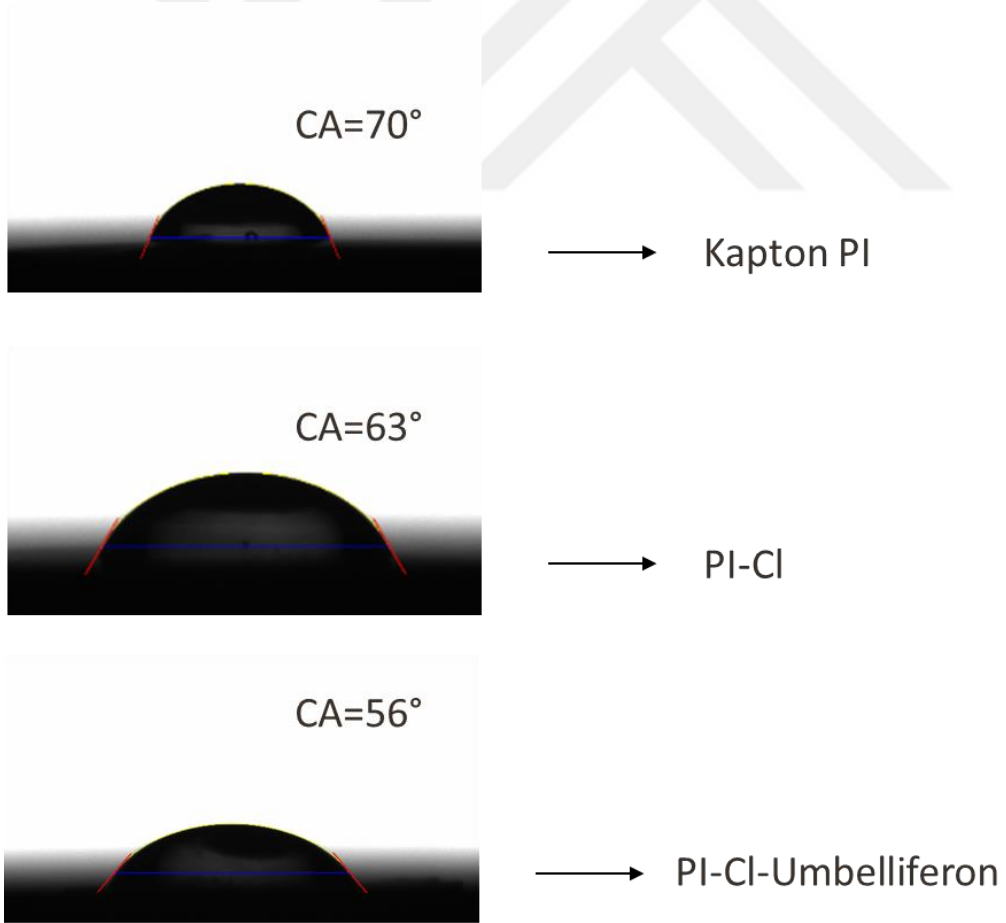


Şekil 4.12. PI film, PI-Cl yapısı ve umbelliferon fonksiyonel PI yapısına ait TGA termogramları.

PI yapısına umbelliferon gruplarının bağlanmasıyla değişen en önemli özelliklerden biri de termal özelliklerinin de değişmesidir. İlgili termal özellikler TGA ve DSC termogramlarıyla tespit edilmiştir. TGA termogramı Şekil 4.12’de verilmiştir. TGA termogramında da PI yapısında belirgin ve tek bir kütle kaybı görülmektedir. 550 °C ile 650 °C civarında görülen termooksidatif PI dekompozisyon kütle kaybıdır. Klorometil grupları dahil olduktan sonra buaradaki bozunma kütle kaybının pik başlangıç değeri yaklaşık 500 °C’ye düşmektedir. Ancak umbelliferon gruplarının bağlanmasıyla yapıda iki kademeli bir kütle kaybı söz konusudur. Buaradan yapıya toplamda yaklaşık %12 civarında umbelliferon grubunun katıldığını söyleyebiliriz.



Şekil 4.13. PI film, PI-Cl yapısı ve umbelliferon fonksiyonel PI yapısına ait DSC termogramları.



Şekil 4.14. PI film, PI-Cl ve umbelliferon fonksiyonel filmlerin sıvı temas açısı ölçümleri.

Şekil 4.14’de PI film, PI-Cl ve umbelliferon fonksiyonel filmlerin sıvı temas açısı ölçümleri verilmiştir. Burada kapton film yapısında sıvı temas açısı değeri yaklaşık 70° görülmüştür. Bu değer kloromodifikasyon sonrasında 63°ye düşmektedir. Umbelliferon gruplarının yüzeye bağlanması ile bu değer 56° ye düşmüştür. Bu değerın düşmesi modifikasyon sonrasında hidrofilitenin arttığını göstermektedir.

Sonuç olarak hem umbelliferon hem de dopamin biyo-uyumluluğu yüksek moleküllerdir. Biyo-uyumluluğu yüksek biyomedikal aparatların kaplanması, bu tür yüzeylerin potansiyel uygulama alanları oluşturabilecek malzemeler olduğu kesin ve nettir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Polimerler günümüz endüstrisinde adezyon, biyo malzeme, koruyucu kaplama, suya dayanıklı yapılar, mikro elektronik cihazlar, ince film teknolojisi gibi pek çok alanda başarıyla uygulanmaktadır. Polimerik materyallerin endüstride çok yaygın olmasının en önemli nedenlerinden birkaç tanesi polimerlerin esnek, dayanıklı ve hafif malzemeler olmasıdır. Ayrıca görüntüsel albenilerinin yüksek olması korozyona, neme ve bakteriyel hasara karşı dayanıklı olmaları oldukça önemlidir. Tüm bu avantajlı özelliklerin yanında düşük maliyet, üretim kolaylığı ve yapısal özelliklerinin kolay değiştirilebilmesi diğer önemli avantajlarıdır. Bununla birlikte polimerik malzemelerin düşük yüzey enerjisi onlara kaplama ve adezyon endüstride de önemli bir avantaj sunmaktadır. Bu nedenle polimerik malzemeler günümüzde en önemli kaynaklar arasındadır. Ancak polimer çeşidine bağlı olarak bu uygulama alanları çok daha spesifik olarak değişebilir. Örneğin yüksek teknoloji gerektiren alanlarda yaygın kullanılan plastik ve polimerik malzemeler temel özellikler olarak yetersiz kalmaktadır. Bu yüzden yüksek mekanik, termal ve kimyasal kararlılık gerektiren uygulamalarda poliamitler, polibenzimidazoller, politiyazoller ve poliimidler gibi yüksek özellikli polimerlerin kullanılması gerekmektedir. Bu polimer sınıfları arasında poliimidler yüksek mekanik, termal ve kimyasal kararlılık özellikleriyle, lif, elyaf, film, köpük ve yoğun plastik malzemeleri olarak kullanımlarıyla oldukça önemli polimerik malzemelerdir. Bilinen en inert polimerik yapı olarak organik platin ismiyle anılırlar. Özellikle de elektronik endüstrisinde ihtiyaç duyduğu polimerik malzeme olarak yaygın kullanılırlar. Ancak son zamanlarda yüksek biyo-inert özelliklerinden kaynaklı olarak poliimid malzemelerin biyomedikal alanda da kullanımları yaygınlaşmıştır. Bu alanda özellikle intraoküler lensler, bazı biyo-implant malzemeler, vücut içi uygulamalarda kullanılan aspirasyon boruları (tubing), kir tutmayan biyomedikal yüzey malzemelerinde yaygın olarak kullanılırlar. Ancak gelişen teknolojiyle beraber daha özellikli malzeme arayışı ve farklı biyomedikal uygulamalara duyulan ihtiyaç nedeniyle poliimid yapılarının farklı tekniklerle yüzey modifikasyonu ön plana çıkmıştır. Bu alanda özellikle ıslanabilirliği yüksek, bakteri tutmayan, yüksek adezyon özelliğine sahip poliimid yüzeyler elde edebilmek için poliimid yüzey modifikasyonları yaygın olarak talep edilmektedir. Akademik pek çok çalışmada farklı tekniklerle poliimid modifikasyonları çalışılmaktadır. Genel olarak en yaygın kullanılan teknikler plazma

modifikasyon, iyon-beam modifikasyonu, UV-ozon muamelesi, asit ve bazlarla muamele, lazerle aşındırma gibi teknikler kullanılmaktadır.

Son yıllarda özellikle bu tekniklere ek olarak farklı kimyasal modifikasyon yöntemleri denenmiştir. Örneğin küçük organik gruplar bağlama, yüzeyde yük oluşturma, çapraz bağlama, fırça tipi polimerik yapıların eldesi, click kimyasıyla modifikasyon ve polimer yüzey aşılması teknikleri çalışılmıştır. İstenilen amaca göre farklı uzunlukta polimerik yapıların eklenmesi farklı özelliklerin yapıya dahil edilebilmesi için önemli olsada polimerin temel özelliklerini değiştirmesi açısından kısmen istenmeyen bir durumdur. Polimerin temel yapısal özelliklerinin korunması açısından küçük grup modifikasyonları daha kalıcı çözümler ortaya koymaktadır. Bu nedenle bu çalışma kapsamında da poliimid yüzeylerin istenilen biyomedikal uygulamalarda kullanılabilmesi için biyo-uyumluluğu yüksek moleküllerle uyumluluğu sağlanmıştır. Poliimid yapılar öncelikle ilgili grupların modifikasyonuna olanak sağlayacak şekilde klorometil üniteleriyle modifiye edilmiştir. Daha sonra yüzeydeki -Cl grupları kullanılarak yapıya dopamin ve umbelliferon grupları bağlanmıştır. Dopamin ve umbelliferon gruplarının bağlanmasıyla poliimid yapıların Tg değeri düşmüştür. Bu düşüş, bağlanan gruplara bağlı olarak zincir istiflenme yoğunluğunun azalması ve zincirler arası serbest istiflenme hacminin artmasından kaynaklanmaktadır. Diğer bir önemli değişim ise modifikasyona bağlı olarak yüzeye bağlanan grupların TGA termogram yapısını değiştirmektir. Saf Kapton poliimidler tek kademeli bir kütle kaybı verirken, dopamin ve umbelliferon bağlı gruplarda iki kademeli kütle kaybı görülmüştür.

Yüzey modifikasyonunun yapıdaki en önemli değişimleri yüzey morfolojisinin değişmesidir. Saf poliimid yüzeyler çok düzgün ve pürüzsüz bir SEM görüntüsü verirken, modifiye yüzeyler daha pürüzlü ve fraktal yüzey özelliği göstermektedir. Ayrıca yüzeye bağlanan gruplar yüzeyin ıslanabilirliğini değiştirmiş ve sıvı temas açısını düşürmüştür. Sonuç olarak tez kapsamında başarılı şekilde dopamin ve umbelliferon grupları poliimid yüzeyine bağlanmıştır. Elde edilen bu yapılar sensör üretiminde, biyomedikal implantların kaplanmasında, vücut içi implant yapıların eldesinde rahatlıkla kullanılabilir. Alternatif olarak ileri çalışmalarda farklı polifenoller, DNA frakmanları, vitamin yapıları ve aminoasit türleri gibi biyo uyumlu yapılar rahatlıkla poliimid yüzeylerine bağlanabilir. Elde edilen yapılar XPS, EDX ve Raman gibi ileri analiz teknikleriyle karakterize edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] B.H. Ahn, D.W. Lee, J.K. Lee, *Synthesis of novel positive type photosensitive polyimide*, **Korea Polym J.** 9 (2001) 247-52.
- [2] M. Ding, *Isomeric polyimides*, **Prog Polym Sci** 32 (2007) 623-68.
- [3] M. Hasegawa, K. Horie, *Photophysics, photochemistry, and optical properties of polyimides*, **Prog Polym Sci** 26 (2001) 259-335.
- [4] X. Ji, Z. Wang, J. Yan, Z. Wang, *Partially bio-based polyimides from isohexide-derived diamines*, **Polymer** 74 (2015) 38-45.
- [5] L.Y. Jiang, Y. Wang, T.S. Chung, X.Y. Qiao, J.Y. Lai, *Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation*, **Prog Polym Sci** 34 (2009) 1135-60.
- [6] D.J. Liaw, K.L. Wang, Y.C. Huang, K.R. Lee, J.Y. Lai, C.S. Ha, *Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications*, **Prog Polym Sci**, 37 (2012) 907-74.
- [7] A.S. Mathews, I. Kim, C.S. Ha, *Fully aliphatic polyimides from adamantane-based diamines for enhanced thermal stability, solubility, transparency, and low dielectric constant*, **J Appl Polym Sci** 102 (2006) 3316-26.
- [8] A.S. Mathews, I. Kim, C.S. Ha, *Synthesis, characterization, and properties of fully aliphatic polyimides and their derivatives for microelectronics and optoelectronics applications*, **Macromol Res** 15 (2013) 114-28.
- [9] T. Matsumoto, *Alicyclic polyimides: An approach from monomer synthesis*, **J Synth Org Chem Jpn** 58 (2000) 776-86.
- [10] M.A.B. Meador, M. Agnello, L. McCorkle, S.L. Vivod, N. Wilmoth, *Moisture-resistant polyimide aerogels containing propylene oxide links in the backbone*, **ACS Appl Mater Interfaces** 8 (2016) 29073-9.
- [11] Q. Zhang, G. Chen, S. Zhang, *Synthesis and properties of novel soluble polyimides having a spirobisindane-linked dianhydride unit*, **Polymer** 48 (2007) 2250-6.

- [12] G.Chen, X.Pei, J.İiu, X.Fang, *Synthesis and properties of transparent polyimides derived from trans- and cis-1,4-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)cyclohexane dianhydrides*, **J Polym Res.** 20 (2013), 1-11.
- [13] G.Chen, Y.Zhou, K.Ma, W.Wang, X.Fang, *Synthesis and properties of transparent polyimides derived from 1,4-cyclohexylene bis(trimellitate anhydride)*, **High Perform Polym** 29 (2017) 627-35.
- [14] K.Y. Choi, M.H. Yi, *Soluble polyimides containing alicyclic structures*, **Macromol Symp** 142 (1999) 193-204.
- [15] M.D. Damaceanu, C.P. Constantin, A. Nicolescu, M. Bruma, N. Belomoina, R.S. Begunov, *Highly transparent and hydrophobic fluorinated polyimide films with ortho-kink structure*, **J Eur Polym** 50 (2014) 200-13.
- [16] Y. Ding, H. Hou, Y. Zhao, Z. Zhu, H. Fong, *Electrospun polyimide nanofibers and their applications*, **Prog Polym Sci** 61 (2016) 67-103.
- [17] B. Dolensky, M. Havlik, V. Kral, *Oligo Troger's bases-new molecular scaffolds*, **Chem Soc Rev** 41 (2012) 3839-58.
- [18] Q. Fang, Z. Zhuang, S. Gu, R.B. Kaspar, J. Zheng, J. Wang, et al, *Designed synthesis of large-pore crystalline polyimide covalent organic frameworks*, **Nat Commun** 5 (2014) 4503.
- [19] M.C Fu, T. Higashihara, M. Ueda, *Recent progress in thermally stable and photosensitive polymers*, **Polym J** 50 (2017) 57-76.
- [20] M.G. Garcia, J. Marchese, N.A. Ochoa, *Aliphatic–aromatic polyimide blends for H₂ separation*, **Int J Hydrogen Energy** 35 (2010) 8983-92.
- [21] S. Köytepe, Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, (2007).
- [22] M. Hasegawa, M. Fujii, Y. Wada, *Approaches to improve the film ductility of colorless cycloaliphatic polyimides*, **Polym Adv Technol** 29 (2018) 921-33.
- [23] M. Hasegawa, D. Hirano, M. Fujii, M. Haga, E. Takezawa, S. Yamaguchi, et al, *Solution-processable colorless polyimides derived from*

- hydrogenatedpyromellitic dianhydride with controlled steric structure*, **J Polym Sci Part A Polym Chem** 51 (2013) 575-92.
- [24] M. Hasegawa, S. Horii, *Low-CTE polyimides derived from 2,3,6,7-naphthalenetetracarboxylic dianhydride*, **Polym J** 39 (2007) 610-21.
- [25] M. Hasegawa, K. Kasamatsu, K. Koseki, *Colorless poly(ester imide)s derived from hydrogenated trimellitic anhydride*, **Eur Polym J** 48 (2012) 483-98.
- [26] M. Hasegawa, Y. Watanabe, S. Tsukuda, J. Ishii, *Solution-processable colorless polyimides with ultralow coefficients of thermal expansion for optoelectronic applications*, **Polym Int** 65 (2016) 1063-73.
- [27] M. Hasegawa, *Development of solution-processable, optically transparent polyimides with ultra-low linear coefficients of thermal expansion*, **Polymers** 9 (2017) 520.
- [28] M. Hasegawa, *Semi-aromatic polyimides with low dielectric constant and low CTE*, **High Perform Polym** 13 (2001) 93-106.
- [29] G. Hernández, M. Salsamendi, S.M. Morozova, E.I. Lozinskaya, S. Devaraj, Y.S. Vygodskii, et al, *Polyimides as cathodic materials in lithium batteries: Effect of the chemical structure of the diamine monomer*, **J Polym Sci Part A Polym Chem** 56 (2018) 714-23.
- [30] S.H. Hsiao, C.Y. Yang, *Synthesis and evaluation of novel polyimides derived from spirobichroman diether anhydride*, **J Polym Sci Part A Polym Chem** 35 (1997) 2801-9.
- [31] S. Ioan, A. Filimon, C. Hulubei, I. Stoica, S. Dunca, *Origin of rheological behavior and surface/interfacial properties of some semi-alicyclic polyimides for biomedical applications*, **Polym Bull** 70 (2013) 2873-93.
- [32] M. Jia, Y. Li, C. He, X. Huang, *Soluble perfluorocyclobutyl aryl ether-based polyimide for high-performance dielectric material*, **ACS Appl Mater Interfaces** 8 (2016) 26352-8.
- [33] Y.H. Kim, H.S. Kim, S.K. Kwon, *Synthesis and characterization of highly soluble and oxygen permeable new polyimides based on twisted biphenyl dianhydride and spirobifluorene diamine*, **Macromolecules** 38 (2005) 7950-6.

- [34] Y.S. Kim, J.C. Jung, *Synthesis and properties of polyimides derived from 9,10-dialkyloxy-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2,3,6,7-anthracenetetracarboxylic 2,3:6,7-dianhydrides*, **J Polym Sci Part A Polym Chem** 40 (2002) 1764–74.
- [35] K. Kudo, D. Nonokawa, J. Li, S. Shiraishi, *Synthesis of optically active alicyclic polyimides from a chiral, nonracemic dianhydride*, **J Polym Sci Part A Polym Chem** 40 (2002) 4038–44.
- [36] S.V. Kumar, H.C. Yu, J. Choi, K. Kudo, Y.H. Jang, C.M. Chung, *Structure–property relationships for partially aliphatic polyimides*, **J Polym Res** 18 (2011) 1111–7.
- [37] J.Y. Lee, H.B. Bang, E.J. Park, B.K. Rhee, S.M. Lee, J.H. Lee, *Molecular design, synthesis and nonlinear optical properties of novel T-type polyimides with exceptionally high thermal stability of the second harmonic generation*, **J Polym Sci Part A Polym Chem** 42 (2004) 3189–99.
- [38] Y.J. Lee, Y.W. Kim, J.D. Ha, J.M. Oh, M.H. Yi, *Synthesis and characterization of novel polyimides with 1-octadecyl side chains for liquid crystal alignment layers*, **Polym Adv Technol** 18 (2007) 226–34.
- [39] F. Li, J. Liu, X. Liu, Y. Wang, X. Gao, X. Meng, et al, *High performance soluble polyimides from ladder-type fluorinated dianhydride with polymorphism*, **Polymers** 10:546 (2018) 1-17.
- [40] F. Li, W. Wan, J. Lai, F. Liu, H. Qi, X. Li, et al, *Investigations on the polyimides derived from unfunctionalized symmetric cyclopentyl-containing alicyclic cardo-type dianhydride*, **J Appl Polym Sci** 132:42670 (2015) 1-10.
- [41] J. Li, J. Kato, K. Kudo, S. Shiraishi, *Synthesis and properties of novel soluble polyimides having an unsymmetric spiro tricyclic dianhydride unit*, **Macromol Chem Phys** 201 (2000) 2289–97.
- [42] J. Li, K. Kudo, S. Shiraishi, *A study on the effect of spirocyclic structures in the main chain on the physical properties of copolyimides*, **Macromol Rapid Commun** 21 (2000) 1166–70.
- [43] J. Li, S. Shiraishi, K. Kudo, *First synthesis of both “head-to-head” and “head-to-tail” polyimides using a common unsymmetric alicyclic tetracarboxylic dianhydride*, **Bull Chem Soc Jpn** 74 (2001) 1767–73.
- [44] J. Li, H. Zhang, F. Liu, J. Lai, H. Qi, X. You, *A new series of fluorinated alicyclic-functionalized polyimides derived from natural-(D)-*

- camphor: Synthesis, structure–properties relationships and dynamic dielectrical analyses*, **Polymer** 54 (2013) 5673–83.
- [45] D. Liaw, *Synthesis and characterization of new highly organosoluble poly(ether imide)s derived from 1,1-bis[4-(4-dicarboxyphenoxy)phenyl]-4-tert-butylcyclohexanedianhydride*, **Polymer** 42 (2001) 7993–8.
- [46] D.J. Liaw, I.W. Chen, M.C. Yang, *Highly organosoluble polyimides with pendent cyclododecane group: Synthesis and characterization*, **Macromol Chem Phys** 203 (2002) 2170–6.
- [47] D.J. Liaw, W.H. Chen, C.K. Hu, K.R. Lee, J.Y. Lai, *High optical transparency, low dielectric constant and light color of novel organosoluble polyamides with bulky alicyclic pendent group*, **Polymer** 48 (2007) 6571–80.
- [48] D.J. Liaw, C.Y. Hsu, P.N. Hsu, S.L. Lin, *Synthesis and characterization of new highly organosoluble poly(ether imide)s derived from 1,1-bis[4-[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]-4-phenylcyclohexane] dianhydride*, **J Polym Sci Part A Polym Chem** 40 (2002) 2066–74.
- [49] J.J. Lin, S.F. Lin, T.T. Kuo, F.C. Chang, F.P. Tseng, *Synthesis and epoxy curing of Mannich bases derived from bisphenol A and poly(oxyalkylene) diamine*, **J Appl Polym Sci** 78 (2000) 615–23.
- [50] G.S. Liou, S.H. Hsiao, H.W. Chen, *Novel high-Tg poly(amine-imide)s bearing pendent N-phenylcarbazole units: synthesis and photophysical, electrochemical and electrochromic properties*, **J Mater Chem** 16 (2006) 1831–42.
- [51] J.G. Liu, Y. Nakamura, T. Ogura, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, *Optically transparent sulfur-containing polyimide–TiO₂ nanocomposite films with high refractive index and negative pattern formation from poly(amic acid)–TiO₂ nanocomposite film*, **Chem Mater** 20 (2008) 273–81.
- [52] X. Ma, M.A. Abdulhamid, I. Pinnau, *Design and synthesis of polyimides based on carbocyclic pseudo-Tröger's Base-derived dianhydrides for membrane gas separation applications*, **Macromolecules** 50 (2017) 5850–7.
- [53] S. Mallakpour, Z. Rafiee, *Green and rapid preparation of thermally stable and highly organosoluble polyamides containing L-phenylalanine-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene-11,12-dicarboximido moieties*, **Polym Adv Technol** 21 (2010) 817–24.

- [54] A.S. Mathews, I Kim, C.S. Ha, *Synthesis and characterization of novel fullyaliphatic polyimidosiloxanes based on alicyclic or adamantyl diamines*, **J Polym Sci Part A Polym Chem** 44 (2006) 5254–70.
- [55] T. Matsumoto, E. Ishiguro, S. Nakagawa, R. Kimura, *Alicyclic polyimides derived from alkanone bis-spironorbornanetetracarboxylic dianhydrides*, **J Photopolym Sci Technol** 26 (2013) 361–5.
- [56] T. Matsumoto, D. Mikami, T. Hashimoto, R. Takahashi, S. Kawabata, *Alicyclic polyimides—a colorless and thermally stable polymer for optoelectronic devices*, **J Phys Conf Ser** 187:012005 (2009) 1–11.
- [57] T. Matsumoto, *Colorless full-alicyclic polyimides with low dielectric constant*, **J Photopolym Sci Technol** 14 (2001) 725–30.
- [58] Y. Meng, H. Wu, Y. Zhang, Z. Wei, *A flexible electrode based on a three-dimensional graphene network-supported polyimide for lithium-ion batteries*, **J Mater Chem A** 2 (2014) 10842–6.
- [59] Z. Mi, Z. Liu, J. Yao, C. Wang, C. Zhou, D. Wang, et al, *Transparent and soluble polyimide films from 1,4:3,6-dianhydro-D-mannitol based dianhydride and diamines containing aromatic and semiaromatic units: Preparation, characterization, thermal and mechanical properties*, **Polym Degrad Stab** 151 (2018) 80–9.
- [60] R. Nagao, F. Marumo, Y. Saito, T. Asahara, *The crystal structure of butane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride*, *Acta Crystallogr*, 27 (1971) 569–72.
- [61] M. Nishikawa, Y. Yokoyama, N. Bessho, D.S. Seo, Y. Iimura, S. Kobayashi, *Synthesis of a novel organic-solvent-soluble polyimide and its application to alignment film for liquid crystal displays*, **Jpn J Appl Phys** 33 (1994) L810–2.
- [62] Y. Oishi, S. Onodera, J. Oravec, K. Mori, S. Ando, Y. Terui, et al, *Synthesis of fluorine-containing wholly alicyclic polyimides by in situ silylation method*, **J Photopolym Sci Technol** 16 (2003) 263–6.
- [63] R. Pereira, L. Pfeifer, J. Fournier, V. Gouverneur, J. Cvengros, *Twisting the ethano-Troger's base: the bisamide*, **Org Biomol Chem** 15 (2017) 628–33.
- [64] D. Popovici, A.I. Barzic, R.F. Barzic, D.S. Vasilescu, C. Hulubei, *Semi-alicyclic polyimide precursors: structural, optical and biointerface evaluations*, **Polym Bull** 73 (2015) 331–44.

- [65] Y. Rogan, R. Malpass-Evans, M. Carta, M. Lee, J.C. Jansen, P. Bernardo, et al. *A highly permeable polyimide with enhanced selectivity for membrane gas separations*, **J Mater Chem A** 2 (2014) 4874–7.
- [66] Y. Rogan, L. Starannikova, V. Ryzhikh, Y. Yampolskii, P. Bernardo, F. Bazzarelli, et al. *Synthesis and gas permeation properties of novel spirobisindane-based polyimides of intrinsic microporosity*, **Polym Chem** 4(2013) 3813–20.
- [67] A.S. Shaplov, S.M. Morozova, E.I. Lozinskaya, P.S. Vlasov, A.S.L. Gouveia, L.C. Tomé, et al. *Turning into poly(ionic liquid)s as a tool for polyimide modification: synthesis, characterization and CO₂ separation properties*, **Polym Chem** 7 (2016) 580–91.
- [68] H. Shin, S. Wang, S. Tateyama, D. Kaneko, T. Kaneko, *Preparation of a ductile biopolyimide film by copolymerization*, **Ind Eng Chem Res** 55 (2016) 8761–6.
- [69] N.Y. Shpil'man, V.V. Lyapunov, Y.A. Dubitskii, B.A. Zhubanov, *Interpretation of the carbon-13 NMR spectra of alicyclic dianhydrides using model compounds*, **Zh Prikl Spektrosk** 55 (1991) 683–5.
- [70] I.C. Tang, M.W. Wang, C.H. Wu, S.A. Dai, R.J. Jeng, C.H. Lin, *A strategy for preparing spirobichroman dianhydride from bisphenol A and its resulting polyimide with low dielectric characteristic*, **RSC Adv** 7 (2017) 1101–9.
- [71] P.K. Tapaswi, M.C. Choi, Y.S. Jung, H.J. Cho, D.J. Seo, C.S. Ha, *Synthesis and characterization of fully aliphatic polyimides from an aliphatic dianhydride with piperazine spacer for enhanced solubility, transparency, and low dielectric constant*, **J Polym Sci Part A Polym Chem** 52 (2014) 2316–28.
- [72] T. Teshirogi, *Aliphatic polyimides from phenylene bis(succinic anhydride) and bis(glutaric anhydride)*, **J Polym Sci Part A Polym Chem** 25 (1987) 31–6.
- [73] R. Triki, A. Bougarech, M. Tessier, S. Abid, A. Fradet, M. Abid, *Furanic–aliphatic polyesteramides by bulk polycondensation between furan-based diamine, aliphatic diester and diol*, **J Polym Environ** 26 (2017) 1272–8.
- [74] H. Wang, S. Yuan, D. Ma, X. Huang, F. Meng, X. Zhang, *Tailored aromatic carbonyl derivative polyimides for high-power and long-cycle sodium-organic batteries*, **Adv Energy Mater** 4:1301651 (2014) 1–7.
- [75] Y. Watanabe, Y. Sakai, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, Y. Oishi, et al. *Synthesis of wholly alicyclic polyimides from N-silylated alicyclic diamines and alicyclic dianhydrides*, **Macromolecules** 35 (2002) 2277–81.

- [76] Y. Watanabe, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, *A new positive-type photosensitive alkaline-developable alicyclic polyimide based on poly(amic acid silyl ester) as a polyimide precursor and diazonaphthoquinone as a photosensitive compound*, **Chem Mater** 14 (2002) 1762–6.
- [77] X. Wu, W. Kang, D. Zhu, C. Zhu, S. Liu, *Synthesis, crystal structure and biological activities of two novel organotin(IV) complexes constructed from 12-(4-methylbenzoyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene-11-carboxylic acid*, **J Organomet Chem** 694 (2009) 2981–6.
- [78] W. Xu, Y. Su, Y. Song, M. Shang, L. Zha, Q. Lu, *Process analysis on preparation of cyclobutanetetracarboxylic dianhydride in a photomicroreactor with gas–liquid Taylor flow*, **Ind Eng Chem Res** 57 (2018) 2476–85.
- [79] Y. Liang, *Composition for flexible substrate and flexible substrate*, **CN104231625 A** (2014).
- [80] G. Yang, R. Zhang, H. Huang, L. Liu, L. Wang, Y. Chen, *Synthesis of novel bio-based polyimides derived from isomannide with good optical transparency, solubility and thermal stability*, **RSC Adv** 5 (2015) 67574–82.
- [81] M.H. Yi, W. Huang, B.J. Lee, K.Y. Choi, *Synthesis and characterization of soluble polyimides from 2,2-bis(4-aminophenyl)cycloalkane derivatives*, **J Polym Sci Part A Polym Chem** 37 (1999) 3449–54.
- [82] H. Zhang, K. Okamoto, M. Ueda, K. Nakamura, *Synthesis of polyimides bearing quaternary ammonium salt groups and their application for humidity sensor*, **J Photopolym Sci Technol** 20 (2007) 153–6.
- [83] X.M. Zhang, Y.Z. Song, J.G. Liu, S. Yang, *Synthesis and properties of cost-effective light-color and highly transparent polyimide films from fluorine-containing tetralin dianhydride and aromatic diamines*, **J Photopolym Sci Technol** 29 (2016) 31–8.
- [84] Y. Zhou, G. Chen, H. Zhao, L. Song, X. Fang, *Synthesis and properties of transparent polyimides derived from trans-1,4-bis(2,3-dicarboxyphenoxy)cyclohexane dianhydride*, **RSC Adv** 5 (2015) 53926–34.
- [85] Young-Jae Kim, Jong-Heon Kim, Shin-Woo Ha, Dongil Kwon, Jin-Kyu Lee, *Polyimide nanocomposites with functionalized SiO₂ nanoparticles: enhanced*

- processability, thermal and mechanical properties*, **RSC Adv** 4 (2014) 43371-43377.
- [86] Shan-Shan Dong, Wen-Zhu Shao, Li Yang, Hui-Jian Ye and Liang Zhen, *Surface characterization and degradation behavior of polyimide films induced by coupling irradiation treatment*, **RSC Adv** 8 (2018) 28152-28160.
- [87] Yan Zhao, Qinghua Lu, Dongsheng Chen, Yen Wei, *Superhydrophobic modification of polyimide films based on gold-coated porous silver nanostructures and self-assembled monolayers*, **J Mater Chem**. 16 (2006) 4504-4509.
- [88] Sandra Van Vlierberghe, Milada Sirova, Peter Dubruel, *Surface modification of polyimide sheets for regenerative medicine applications*, **Biomacromolecules**, 11:10 (2010) 2731-2739.
- [89] D. Saeki, S. Nagao, I. Sawada, Y. Ohmukai et al, *Development of antibacterial polyamide reverse osmosis membrane modified with a covalently immobilized enzyme*, **J. Membr Sci** .428 (2013) 403– 409.
- [90] H. J. Kim, Y. J. Park, J. H. Choi, H. S. Han & Y. T. Hong, *Surface modification of polyimide film by coupling reaction for copper metallization*, **J Indnt Eng Chem** 15:1 (2009) 23-30.
- [91] E. Çakmakçı, A. B. Çiğil, Ö. Danış, S. Demir, M. V. Kahraman, *Immobilization of alpha-amylase on aminated polyimide membrane: Preparation, characterization, and properties*, **Starch/Stärke** 66 (2014) 274–280.
- [92] Z. Zhou, W. Huang, Y. Long, Y. Chen, Q. Yu, Y. Zhang, et al. *An oxidation-induced fluorescence turn-on approach for non-luminescent flexible polyimide films*, **J Mater Chem C** 5 (2017) 8545–52.
- [93] A. Georgiev, D. Dimov, E. Spassova, J. Assa, P. Dineff and G. Danev, “Chemical and Physical Properties of Polyimides: Biomedical and Engineering Applications”, in M. J. Médard Abadie (Ed.), *High Performance Polymers – Polyimides Based – From Chemistry to Applications*, Chapter 4, Published by InTech, 2012, Rijeka, Hirvatistan, p. 65-84.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Ü. Merve Türker

Doğum Yeri ve Tarihi: İZMİT - 27/07/1989

Adres: İnönü Üniversitesi

E-Posta: turkermelve41@gmail.com

Lisans: İnönü Üniversitesi , Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (2012-2016)

Yüksek Lisans: İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizikokimya A.B.D
(2016-2019)

1. TEZLER VE SEMİNERLER

Lisans Bitirme Tezi: “Kapsaisin Sentezi ve Karakterizasyonu”, İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 2016.

Yüksek Lisans Seminer Konusu: “Dynamers, dynamic polymers as self-healing materials”, İnönü Üniversitesi, 2019.