

**TC
NÖNÜ ÜN VERS TES
FEN B L MLER ENST TÜSÜ**

POL M DLER ÜZER NE “CLICK” K MYASI UYGULAMALARI

SEMA VURAL

**DOKTORA TEZ
K MYA ANAB L M DALI**

HAZ RAN 2013

TC
NÖNÜ ÜN VERS TES
FEN B L MLER ENST TÜSÜ

POL M DLER ÜZER NE “CLICK” K MYASI UYGULAMALARI

SEMA VURAL

DOKTORA TEZ

K MYA ANAB L M DALI

HAZ RAN 2013

Tezin Başlığı: Poliimidler Üzerine "Click" Kimyası Uygulamaları

Tezi Hazırlayan: Sema Vural

Sınav Tarihi: 19.06.2013

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Ana Bilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Dursun SARAYDIN
Cumhuriyet Üniversitesi

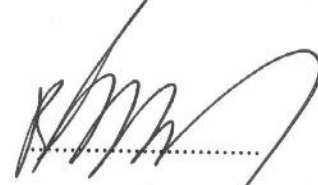


Tez Danışmanı :

Prof. Dr. Turgay SEÇKİN
İnönü Üniversitesi



Prof. Dr. Bülent ALICI
İnönü Üniversitesi



Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ
İnönü Üniversitesi



Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK
İnönü Üniversitesi



Prof. Dr. Mehmet ALPARSLAN

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Doktora Tezi olarak sunduğum "Poliimidler Üzerine Click Kimyası Uygulamaları" başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Sema VURAL



ÖZET

Doktora Tezi

POLİMERLER ÜZERİNDE “CLICK” KİMYASI UYGULAMALARI

126 + x

Sema Vural

Özden Üniöersitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

2013

Danışman: Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

Bu tezin amacı, farklı polimer zincirleri ağırlıklı olarak fırça tipi polyimide filmlerin hazırlanması ve aydınlatılmasıdır. Klık tepkimesi bu tip fırça tipi polimerlerin hazırlanmasında başarı olarak kullanıldı. Öncelikle, polyimide yüzey modifikasyonu, trimetilklorosilan ve çözügen olarak kloroform kullanılarak, klorometilasyon tepkimesi ile gerçekleştirildi. Daha sonra klorometil fonksiyonel polyimide yüzey azid fonksiyonel poliimidin hazırlanmasında kullanıldı. Aynı zamanda, polistiren, poli(metil metakrilat), poli(vinilprolidon), poli(metil akrilat) ve bu polimerlerin blok kopolimerleri gibi kliclenebilir polimerler, azid fonksiyonel poliimid yüzeye bağlanmak için ATRP tekniği ile sentezlendi ve bu kliclenebilir polimerler poliimid yüzeye bağlandı. Hazırlanan poliimidler ve kliclenebilir polimerler, FTIR, GPC, AFM ve SEM-EDX teknikleriyle yapısal olarak karakterize edildi., bozunma başlangıç sıcaklığı (ITD) ve yüzde kalıntı miktarı gibi diğer termal özellikler, aynı zamanda DSC, DTA ve TGA teknikleriyle belirlendi. Fırça tipi poliimidlerin, kliclenmiş polimer türüyle ilgili olan sıvı temas açısı, yüzey topolojisi, Tg ve termal kararlılık gibi fiziksel özellikler araştırılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Kapton, click kimyası, fırça tipi polimer, kontrollü polimerizasyon.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

“CLICK” CHEMISTRY APPLICATION OF POLYIMIDES

Sema Vural

nönü University

Graduate school of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

126 + x

2013

Supervisor: Prof. Dr. Turgay SEÇK N

The main purpose of this thesis is to prepare and to examine brush type polyimide films grafted different polymer chains. Click reaction has been successfully used to fabricate this type brush polymers. Firstly the modification of the polyimide surface achieved by chloromethylation reaction by using trimethylchlorosilane and chloroform as a solvent. Then chloromethyl functional polyimide surface was used to preparation of the azide functional polyimide. At the same time, clickable polymers, such as polystyrene, poly(methyl methacrylate), poly(vinyl pyrrolidone), poly(methyl acrylate) and the block copolymers of these polymers, were synthesized via ATRP technique for connection of the azide-functional polyimide surface and these clickable polymers attached to the surface of the polyimide film. Prepared polyimides and clickable polymers were structurally characterized by FTIR, GPC, AFM and SEM-EDX techniques. Other thermal properties such as, T_g, initial thermal decomposition temperature (ITD) and char yield, were also determined by DSC, DTA and TGA measurements. Physical properties revealed that the type of clickable polymers attached onto brush type polyimides would influence the contact angle, surface topology, T_g and thermal stability.

KEYWORDS: Kapton, click chemistry, brush polymer, controlled polymerization.

TE EKKÜR

Bu alı manın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalı malarım sırasında her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen, de erli bilgi ve önerileri ile çalı malarım a ık tutan, deste i ile bana güç ve moral veren Sayın Hocam Prof. Dr. Turgay SEÇK N'e te ekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalı malar sırasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, içtenli i ve anlayı ıyla her zaman moral ve güç veren Doç. Dr. Süleyman KÖYTEPE'ye,

Ayrıca yardımlarından dolayı Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK'e ve laboratuvar arkadaş larım Ayber YILDIRIM, Aysel BAYRAK, İhan KÜÇÜK ve Seçkin Grup alı anlarına,

Uzun alı ma saatlerim boyunca bana güç ve moral veren, deste ini, ho görüsünü ve içtenli ini hiç kaybetmeyen Öznur DO AN'a,

Son olarak desteklerini, ho görülerini ve sabırlarını hiçbir zaman esirgemeyen aileme te ekkür ederim.

Bu alı manın gerçekle tirilmesinde 2010/17 nolu 'Poliimidler üzerine Click Kimyası Uygulamaları' ba lıklı proje ile maddi destek sa layan nönü Üniversitesi Bilimsel Ara tırma Projeleri Birimi'ne te ekkür ederim.

Ç NDEK LER

	ÖZET	
	ABSTRACT	
	Ç NDEK LER	
	EK LLER D Z N	
	TABLolar D Z N	
	S MGELER ve KISALTMALAR	
1.	G R	1
2.	KURAMSAL TEMELLER	3
2.1.	Poliimidler	3
2.1.1.	Poliimidlerin sınıflandırılması	4
2.1.2.	Poliimidlerin sentezi	6
2.1.2.1.	ki basamaklı poliimid sentez yöntemleri	7
2.1.2.1.1.	Poliamik asit oluşumu	8
2.1.2.1.2.	Termal imidizasyon	14
2.1.2.1.3.	Di er imidizasyon yöntemleri	18
2.1.2.2.	Tek basamaklı poliimid sentez yöntemleri	19
2.1.2.3.	Di er poliimid sentez yöntemleri	20
2.1.2.3.1.	Diizosiyanat ve anhidritlerden poliimid sentezi	21
2.1.2.3.2.	Maleimid türü poliimidlerin sentezi	22
2.1.2.3.3.	Katılma tepkimesi ile poliimid sentezi	22
2.1.2.3.4.	Nükleofililik aromatik süstitüsyon ile poliimid sentezi	23
2.1.2.3.5.	Ester-asit yöntemi ile poliimid sentezi	24
2.1.2.3.6.	Trans imidizasyon	24
2.1.2.3.7.	Diels-Alder tepkimesi ile poliimid sentezi	25
2.1.2.3.8.	Aromatik foto katılmalarla poliimid sentezi	26
2.1.3.	Poliimidlerin özellikleri	27
2.1.3.1.	Renk	27
2.1.3.2.	Zincirler arası etkile imler	28
2.1.3.3.	Poliimidlerin termal kararlılığı	29
2.1.3.4.	Poliimidlerde camsı geçi sıcaklığı (Tg)	29
2.1.3.5.	Çözünürlük	31
2.1.4.	Poliimidlerin uygulama alanları	31
2.2.	Fırça Tipi Polimerler	35
2.2.1.	“Grafting To” yöntemi	37
2.2.2.	“Grafting From” yöntemi	40
2.3.	Kontrollü-Yayan Radikal Polimerizasyonu	42
2.3.1.	Metal katalizli Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	43
2.3.1.1.	Ba laticılar	46
2.3.1.2.	Monomerler	47
2.3.1.3.	Katalizör sistemleri	49
2.3.2.	Ters ATRP	50
2.3.3.	ATRP’de Cu(I) türlerinin e -zamanlı oluşumu	52
2.4.	Click Kimyası	53
2.4.1.	Bakır katalizli alkin-azid halka katılma(CuAAC) tepkimesi uygulamaları	58

2.4.2.	Poliimidlerin click uygulamaları	59
2.5	Amaç	62
3	MATERYAL ve YÖNTEM	64
3.1.	Kullanılan Kimyasallar	64
3.2.	Kullanılan Cihazlar	66
3.3.	GPC (molekül ağırlığı ve heterojenlik indisi ölçümleri)	66
4.	ARA TIRMA ve BULGULAR	69
4.1.	Genel Sentez Stratejisi	69
4.1.1.	Poliimid film hazırlanması	69
4.1.2.	Poliimid yüzeyinin klorometilasyonu	70
4.1.3.	Poliimid yüzeyinin azid modifikasyonu	70
4.1.4.	Bağlatıcı sentezi	71
4.1.5.	Poli(metilmetakrilat) (PMMA) homopolimeri ve kopolimerlerinin sentezi	71
4.1.6.	Polistiren (PS) homopolimeri ve kopolimerlerinin sentezi	73
4.1.7.	Poli(metilakrilat) (PMA) homopolimeri ve blok kopolimerlerinin sentezi	74
4.1.8.	Poli(vinilprolidon) (PVP) homopolimeri ve blok kopolimerlerinin sentezi	75
4.1.9.	Kapton-g-polimer homopolimer ve kopolimerlerinin sentezi	76
5.	TARTI MA ve SONUÇ	78
5.1.	Yüzey Modifikasyonlarının Yapısal Aydınlatılması	78
5.1.1.	Klorometilasyon basamağının karakterizasyonu	78
5.1.2.	Azid fonksiyonel kapton yüzeyinin karakterizasyonu	81
5.2.	Click tepkimesiyle bağlanacak polimerlerin karakterizasyonu	86
5.2.1.	Polistiren ve kopolimerlerinin karakterizasyonu	86
5.2.2.	Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerinin karakterizasyonu	90
5.2.3.	Poli(metilakrilat) ve kopolimerlerinin karakterizasyonu	94
5.2.4.	Poli(vinilprolidon) ve kopolimerlerinin karakterizasyonu	98
5.3.	Kapton-g-polimer karakterizasyonu	101
5.3.1.	Kapton-g-polistiren ve fırça tipi kopolimerlerinin karakterizasyonu	102
5.3.2.	Kapton-g-poli(metilmetakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerinin karakterizasyonu	105
5.3.3.	Kapton-g-poli(metilakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerinin karakterizasyonu	108
5.3.4.	Kapton-g-poli(vinilprolidon) ve fırça tipi kopolimerlerinin karakterizasyonu	110
5.4.	Sonuç ve Öneriler	113
6.	KAYNAKLAR	114
7.	ÖZGEÇM	125

EK LLER D Z N

ekil 1.1.	Performansları bakımından polimerlerin sınıflandırılması	1
ekil 2.1.	Bogert ve Renshaw tarafından 4-aminofthalik anhidritten poliimid sentezi	3
ekil 2.2.	imid halkası olu umu	3
ekil 2.3.	iki basamaklı poliimid sentez eması	7
ekil 2.4.	NMP' nin diasidi çevrelemesi ve çözünürle tirmesi	11
ekil 2.5.	Yan tepkimelerin poliamik asit olu umu üzerine etkisi	13
ekil 2.6.	Termal imidizasyon mekanizması	15
ekil 2.7.	Poliimid olu umuna ait infrared absorpsiyon bantları	17
ekil 2.8.	Tiyoanhidritten poliimid sentezi	20
ekil 2.9.	Diizosiyanatlardan poliimid sentezi	21
ekil 2.10.	Maleimid türü poliimid olu umu	22
ekil 2.11.	Nükleofilik aromatik süstitüsyon ile poliimid sentezi	23
ekil 2.12.	Aminopropilsiloksan ile yapılan trans imidizasyon	25
ekil 2.13.	Diels-Alder tepkimesi ile poliimid sentezi	26
ekil 2.14.	Aromatik foto katılmalar ile poliimid sentezi	27
ekil 2.15.	Poliimid zincirinde elektron verici ve çekici gruplar	28
ekil 2.16.	Poliimidlerde yük transfer kompleksi olu umu	29
ekil 2.17.	Difenil eter ba lı farklı poliimidlerin Tg de erleri	30
ekil 2.18.	Fiziksel adsorbe olmu fırça tipi polimerlere örnekler	36
ekil 2.19.	“Grafting to” ve “grafting from” yöntemlerinin ematik gösterimi	36
ekil 2.20.	Silikon yüzeyinde fırça tipi polistiren eldesi	37
ekil 2.21.	Silikon yüzeyinde fırça tipi dötöro poli(dimetilsiloksan) eldesi	38
ekil 2.22.	Altın yüzeyinde fırça tipi polimer olu umu	39
ekil 2.23.	ATRP ve click kimyası kullanılarak fırça tipi polimer sentezi	40
ekil 2.24.	ABA triblock kopolymer sentezi, PS-b-PMA-b-PS	41
ekil 2.25.	ATRP mekanizması	43
ekil 2.26.	RATRP mekanizması	51
ekil 2.27.	ATRP'de Cu(I) türlerinin olu umu ve bozunmasına ili kin ematik gösterim	53
ekil 2.28.	Click Kimyası tepkimeleri	54
ekil 2.29.	1,3-dipolar Huisgen siklokatalması reaksiyoları; A) termal, katalizörsüz B) bakır katalizörlü.	55
ekil 2.30.	Foto-‘Click’ tepkimesinin ¹ H-NMR spektroskopisiyle takibi	56
ekil 2.31.	Diels-Alder tepkimelerinin genel gösterimi	57
ekil 2.32.	Tiyol-en tepkimelerinin genel gösterimi	57
ekil 2.33.	Dialkin ve diazid kullanılarak imit halkalı polimer eldesi	60
ekil 2.34.	Nafyon-floropoliimid kompozit eldesi	60
ekil 2.35.	n-hegzil uç gruplu poliimid sentezi	61
ekil 2.36.	Triazid-maleimid reçine eldesi	61
ekil 2.37.	Thiol-en click sentezi yardımıyla biyo-bozunur polimer eldesi	62
ekil 3.1.	Çalı mada kullanılan GPC standartlarına ait kromotogramlar (1,0 mL/dk NMP akı hızı, 10 mg/mL örnek miktarı, 35 °C kolon sıcaklı ı ve Agilent 4K-40M 7,5 mm ID kolon kullanılmı tır).	68
ekil 4.1.	Fırça tipi polimer sentezinde uygulanan sentez yöntemi	69

ekil 4.2.	Poli(amik asit)'in termal imidizasyonu	70
ekil 4.3.	Kapton'un klorometilasyonu	70
ekil 4.4.	Kaptonun azid fonksiyonel hale getirilmesi	70
ekil 4.5.	Propargil-2-bromo propyonat sentezi	71
ekil 4.6.	Poli(metilmetakrilat) (PMMA) Sentezi	72
ekil 4.7.	PMMA blok kopolimerlerinin sentezi	72
ekil 4.8.	Polistiren (PS) Sentezi	73
ekil 4.9.	PS blok kopolimerlerinin sentezi	74
ekil 4.10.	Poli(metilakrilat) (PMA) Sentezi	74
ekil 4.11.	PMA blok kopolimerlerinin sentezi	75
ekil 4.12.	Poli(vinilprolidon) (PVP) homopolimerinin sentezi	76
ekil 4.13.	PVP blok kopolimerlerinin sentezi	76
ekil 4.14.	Kapton-g-polimer sentezi	77
ekil 4.15.	Tez kapsamında elde edilen fırça tipi polimerler ve kodları	77
ekil 5.1.	Kloromodifikasyona tabi tutulmuş poliimid yüzeylerine ait FTIR sonuçları	78
ekil 5.2.	Kloromodifikasyona tabi tutulmuş poliimid yüzeylerine ait EDX görüntüleri	80
ekil 5.3.	Kapton yüzey modifikasyonuna ait FTIR spektrumu.	81
ekil 5.4.	Kapton yüzey modifikasyonuna ait SEM-EDX görüntüleri	82
ekil 5.5.	Poliimid ve modifiye poliimid filmlerine ait AFM görüntüleri ve sıvı temas açısı değerleri	83
ekil 5.6.	Poliimid filmlerin yüzey modifikasyon basamaklarına ait TGA termogramları	84
ekil 5.7.	Poliimid filmlerin yüzey modifikasyon basamaklarına ait DTA termogramları	85
ekil 5.8.	Poliimid filmlerin yüzey modifikasyon basamaklarına ait DSC termogramları	86
ekil 5.9.	Polistiren ve kopolimerlerine ait GPC kromatogramları	87
ekil 5.10.	Polistiren ve kopolimerlerine ait FTIR spektrumu	88
ekil 5.11.	Polistiren ve kopolimerlerine ait TGA termogramları	89
ekil 5.12.	Polistiren ve kopolimerlerine ait DTA termogramları	89
ekil 5.13.	Polistiren ve kopolimerlerine ait DSC termogramları	90
ekil 5.14.	Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerine ait GPC kromatogramları	91
ekil 5.15.	Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerine ait FTIR spektrumu	92
ekil 5.16.	Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerine ait TGA termogramları	93
ekil 5.17.	Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerine ait DTA termogramları	93
ekil 5.18.	Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerine ait DSC termogramları	94
ekil 5.19.	Poli(metilakrilat) ve kopolimerlerine ait GPC kromatogramları	95
ekil 5.20.	Poli(metilakrilat) ve kopolimerlerine ait FTIR spektrumu	96
ekil 5.21.	Poli(metilakrilat) ve kopolimerlerine ait TGA termogramları	97
ekil 5.22.	Poli(metilakrilat) ve kopolimerlerine ait DTA termogramları	97
ekil 5.23.	Poli(metilakrilat) ve kopolimerlerine ait DSC termogramları	98
ekil 5.24.	Poli(vinilprolidon) ve kopolimerlerine ait GPC kromatogramları	99

ekil 5.25.	Poli(vinilprolidon) ve kopolimerlerine ait FTIR spektrumu	99
ekil 5.26.	Poli(vinilprolidon) ve kopolimerlerine ait TGA termogramları	100
ekil 5.27.	Poli(vinilprolidon) ve kopolimerlerine ait DTA termogramları	100
ekil 5.28.	Poli(vinilprolidon) ve kopolimerlerine ait DSC termogramları	101
ekil 5.29.	Kapton-g-polistiren ve fırça tipi kopolimerlerine ait FTIR spektrumu	102
ekil 5.30.	Kapton-g-polistiren ve fırça tipi kopolimerlerine ait TGA termogramı	103
ekil 5.31.	Kapton-g-polistiren ve fırça tipi kopolimerlerine ait DTA termogramı	103
ekil 5.32.	Kapton-g-polistiren ve fırça tipi kopolimerlerine ait DSC termogramı	104
ekil 5.33.	Kapton-g-poli(metilmetakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait FTIR spektrumu	105
ekil 5.34.	Kapton-g-poli(metilmetakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait TGA termogramı	106
ekil 5.35.	Kapton-g-poli(metilmetakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait DTA termogramı	106
ekil 5.36.	Kapton-g-poli(metilmetakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait DSC termogramı	107
ekil 5.37.	Kapton-g-poli(metilakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait FTIR spektrumu	108
ekil 5.38.	Kapton-g-poli(metilakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait TGA termogramı	109
ekil 5.39.	Kapton-g-poli(metilakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait DTA termogramı	109
ekil 5.40.	Kapton-g-poli(metilakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait DSC termogramı	110
ekil 5.41.	Kapton-g-poli(vinilprolidon) ve fırça tipi kopolimerlerine ait FTIR spektrumu	111
ekil 5.42.	Kapton-g-poli(vinilprolidon) ve fırça tipi kopolimerlerine ait TGA termogramı	112
ekil 5.43.	Kapton-g-poli(vinilprolidon) ve fırça tipi kopolimerlerine ait DTA termogramı	112
ekil 5.44.	Kapton-g-poli(vinilprolidon) ve fırça tipi kopolimerlerine ait DSC termogramı.	113

TABLULAR D Z N

Tablo 1.1.	Çe itli polimer örneklerinin camısı geçi sıcaklıkları	2
Tablo 2.1.	Zincir yapısına göre poliimidlerin bazı özelliklerindeki de i im	6
Tablo 2.2.	Dianhidritler ve bazı özellikleri	9
Tablo 2.3.	Poliimid sentezi için önemli bazı diamino bile ikleri ve bazı önemli özellikleri	10
Tablo 2.4.	ODPA esaslı bazı poliimidlerde dianhidritin köprü konumlarının $T_g(^{\circ}C)$ üzerine etkisi	31
Tablo 2.5.	ATRPde Ba latıcı Olarak Kullanılan Organik Halojenürler	47
Tablo 2.6.	ATRP ile Polimerle tirilmi Monomerler	48
Tablo 2.7.	ATRP'de Kullanılan Azot Temelli Ligantlar	50
Tablo 2.8.	Benzil azid ve de i ik fonksiyonel alkinlerin foto-‘Click’ tepkimeleri	56
Tablo 2.9.	1.3-dipolar halka katılmasıyla olu turulmu polimerler örnekleri	58
Tablo 3.1.	Tez kapsamında kullanılan GPC standartlarına ait molekül a ırlı ı (M_n , M_w , M_z), alıkonulma hacmi (V_r), viskozite (η) ve heterojenlik indisleri (H.I)	67
Tablo5.1.	Polistiren ve kopolimerlerine ait mol kütlesi ve heterojenlik indisi (HI) de erleri	87
Tablo5.2.	Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerine ait mol kütlesi ve heterojenlik indisi (HI) de erleri	91
Tablo 5.3.	Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerine ait mol kütlesi ve heterojenlik indisi (HI) de erleri	95
Tablo 5.4.	Poli(vinilprolidon) ve kopolimerlerine ait mol kütlesi ve heterojenlik indisi (HI) de erleri	98
Tablo 5.5.	Kapton-g-polistiren ve fırça tipi kopolimerlerine ait sıvı temas açısı de erleri	104
Tablo 5.6.	Kapton-g-poli(metilmetakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait sıvı temas açısı de erleri	107
Tablo 5.7.	Kapton-g-poli(metilakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait sıvı temas açısı de erleri	110
Tablo 5.8.	Kapton-g-poli(vinilprolidon) ve fırça tipi kopolimerlerine ait sıvı temas açısı de erleri	113

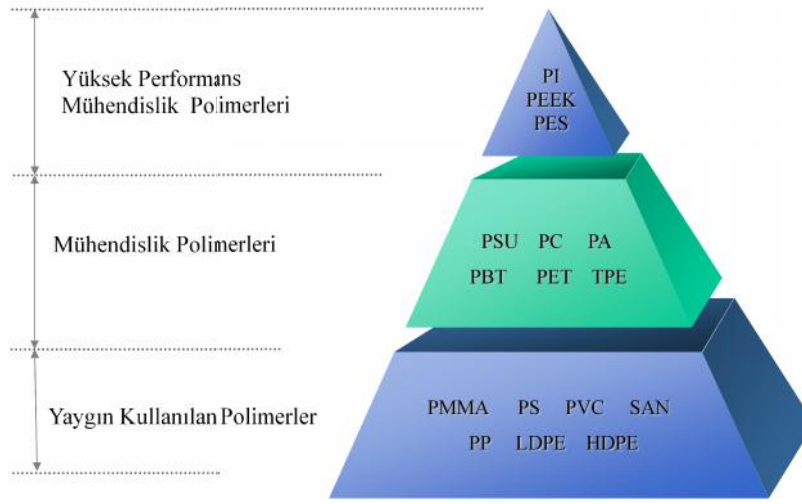
S İMGELER ve KISALTMALAR

ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyonu
CHP	Siklohegzilprolidon
DMAC	Dimetilasetamit
DMF	N,N-dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Differential scanning calorimetry
DTA	Differential thermal analysis
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
GPS	3-glisidiloksipropil
HEMA	2-hidroksietil metakrilat
MA	Metilakrilat
MMA	Metilmetakrilat
NMP	N-metilprolidon
PAA	Poli(amik asit)
PDMS	Poli(dimetilsiloksan)
PI	Poliimid
PMA	Poli(metil akrilat)
PMDA	Promellitik dianhidrit
PMDETA	N,N,N',N'',N'''-pentametil dietilentriamin
PMMA	Poli(metilmetakrilat)
PS	Polistiren
PVP	Poli(vinil prolidon)
SAM	Self assembled monolayers
SEM	Scanning electron microscope
T _d	Bozulma sıcaklığı
T _g	Camsı geçi sıcaklığı
TGA	Termogravimetrik analiz
T _m	Erime sıcaklığı

1. G R

Polimerik malzemeler, günlük kullanımdaki sıradan malzemelerden yüksek teknolojik malzemelere kadar oldukça geni bir kullanım alanına sahiptir. Küçük ev aletleri, tekstil, endüstriyel amaçlı izolasyon malzemeleri, in aat-yapı malzemeleri, tıbbi uygulamalar, optoelektronik malzemeler, çe itli amaçlar için hazırlanmı polimerik filmler, uzay teknolojileri gibi daha pek çok alanda kullanımları dü ünüldü ünde polimerler 21. yüzyılın vazgeçilmez malzeme grubudur.

Polimerler, performansları göz önüne alınarak, ekil 1.1.'deki gibi sınıflandırılmaktadır.



ekil 1.1. Performansları bakımından polimerlerin sınıflandırılması[1].

Bu piramidin zemininde yaygın olarak kullanılan polimerler olarak adlandırılan, poli(metilmetakrilat), poli(vinil klorür), akrilonitril-bütadien-stiren kopolimeri, polipropilen, polietilen gibi polimerler yer alır. Bu tip polimerler ticari olarak yo un ekilde kullanılmaktadır ve mühendislik anlamında geli imini tamamlamı polimerlerdir.

Piramidin ikinci basama nda mühendislik polimerleri olarak adlandırılan grup yer alır. Bu grupta poliamidler, poli(etilen teraftalat), polisülfonlar, polikarbonatlar gibi polimerler yer alır. Bu tip polimerler elektronik parçalar, otomobil parçaları, di liler, mil yatakları gibi malzemelerin üretiminde kullanılırlar. Sertlik, tokluk, dü ük sürtünme gibi

üstün mekanik özelliklere sahiptirler. Isıl dayanımları yaygın olarak kullanılan polimerlere göre daha yüksektir.

Piramidin tepesinde ise poliimidler, polietereterketon, polieter sülfon gibi polimerler bulunur. Bu tip polimerler yüksek performans polimerleri olarak adlandırılır. Bu grupta yer alan polimerler termal, mekanik, elektriksel, kimyasal, optik ve tribolojik özellikler bakımından üstün performans gösterirler. Bu nedenle de yüksek performans polimerleri olarak adlandırılırlar. Tablo 1.1’de çe itli polimer örneklerinin camsı geçi sıcaklıkları verilmi tir.

Tablo 1.1. Çe itli polimer örneklerinin camsı geçi sıcaklıkları.

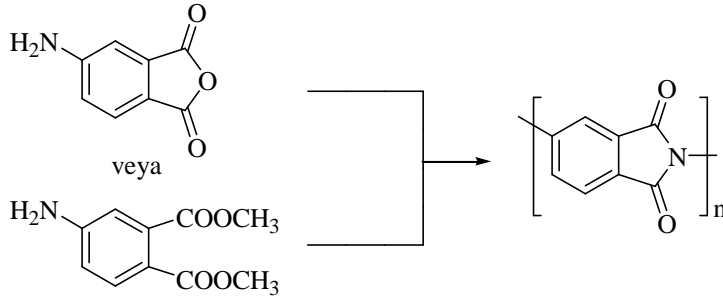
Polimer	T_g(°C)	T_m(°C)
Yüksek Yo unluklu Polietilen (HDPE)	-120	135
Polipropilen (PP)	-10	175
Polistiren (PS)	100	-
Polimetilmetakrilat (PMMA)	105	-
Polivinilklorür (PVC)	65	-
Polietilen teraftalat (PET)	70	265
Polifenilen sülfid (PPS)	90	285
Polikarbonat (PC)	150	-
Polieter eterketon (PEEK)	145	335
Nylon 6 (PA6)	50	215
Politetrafloroetilen (PTFE)	20	325

Yüksek performans polimerleri içerisinde poliimidler, üstün termal dayanımları, kimyasallara kar ı gösterdikleri direnç ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle hem akademik hem de ticari olarak çok yo un ilgi gören önemli bir polimer grubunu olu turmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

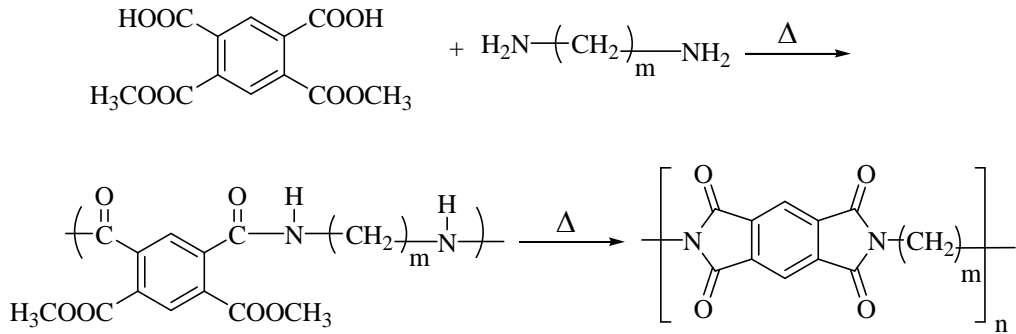
2.1. Poliimidler

Poliimidler her ikisi de alifatik veya aromatik diamino veya dianhidritlerden veya onların türevlerinden sentezlenen, yapısında heterohalkalı imid ünitesi taşıyan polimerlerdir [2]. İlk olarak Bogert ve Renshaw tarafından 1908'de 4-aminofthalik anhidrit veya dimetil-4-aminofthalat bileşiklerinin ısıtılması ile poliimidler elde edilmiştir. Bu sentez tepkimesi su veya metanol eliminasyonu ile birlikte gerçekleşmektedir[3].



Şekil 2.1. Bogert ve Renshaw tarafından 4-aminofthalik anhidritten poliimid sentezi[3].

1950' li yılların başlarında, özellikle uzay ve askeri alandaki uygulamaların artması ile bu alanlarda 200°C ve üzeri sıcaklıklarda özelliklerini koruyabilen polimerlere yoğun bir ihtiyaç duyulmuştur ve bu nedenle poliimidler ön plana çıkmıştır. Yüksek moleküler ağırlıklı bir poliimidin yapılması ise, ilk kez 1955 yılında Edwards ve Robinson tarafından gerçekleştirilmiştir[4].



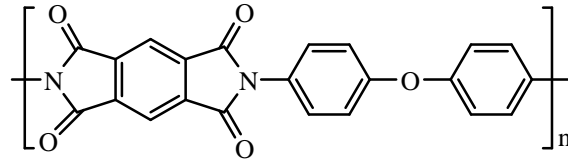
Şekil 2.2. İmid halkası oluşumu.

Günümüzde ise pek çok poliimid hem ticari olarak hem de akademik anlamda önemini korumaktadır. Bu poliimidlerin yapısında bulunan aromatik ve alifatik grupların sayısı, türleri ve polimer ana zincirinde bulunan bazı heterohalkalı gruplar sayesinde hem fiziksel özelliklerinde hem de yapılarında bir çe itlilik sa lar. Ayrıca farklı grupların poliimid yapısına eklenmesi veya yeni anhidrit yapıların hazırlanması ile poliimidlerin de uygulama alanları sürekli geli mektedir. Örne in 1970’den beri poliimidler yüksek fiziksel özellikleri ve gaz geçirgenliklerinden dolayı gaz karı ımlarını ayırmada membran olarak kullanılmaktadır. Ayrıca 1990’lı yıllara geldi inde yüksek kimyasal kararlılıkları ve sülfonik asit gruplarına uyumlulukları nedeniyle yakıt pillerinde membran olarak kullanılmaya ba lanmı tır. Günümüzde poliimidler aktif olarak 100 farklı uygulamada ticari ürün olarak kullanılmakla beraber bu ürünlerin ço u aynı poliimid türlerinden elde edilmektedir [2].

Poliimidlerin IUPAC isimlendirilmeleri mümkün olsa da genellikle pratik olarak klasikle mi harfli adlandırmaları tercih edilir. Bu adlandırmada, sentezinde kullanılan dianhidrit ile diaminin kısaltma adları aralarına “-” i areti konularak verilir. Örne in yaygın olarak kullanıma sahip poliimidlerden olan poli[1,4-diaminobenzen]piromellitikiimid PMDA-PDA eklinde kısaltılır.

Poliimidler yapılarında bulunan gruplara göre de i ik renkler alırlar. Renkleri genellikle sarıdan bal rengine, kırmızıya kadar çe itlilik gösterir. Bu nedenle poliimidlere gökku a ı reçineleri, gökku a ı polimerleri denilir.

Poliimidlerin genel yapıları;

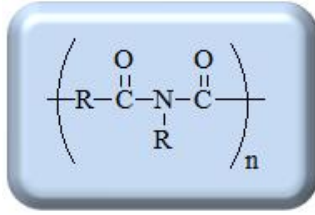


eklindedir.

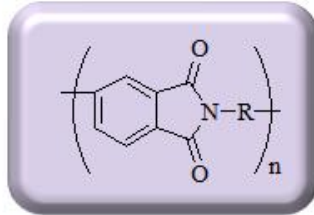
2.1.1. Poliimidlerin sınıflandırılması

Poliimidler, polimer zinciri üzerinde yer alan iki karbonil grubu arasındaki imid ba ı ile tanımlanırlar ve yapısal olarak bu imid grubunu ta ıyan iki temel sınıfı

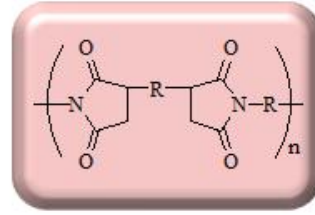
mevcuttur. Bunlardan birincisi düz zincir üzerinde imid gruplarını içeren lineer do rusal poliimidlerdir. Di eri ise polimer zinciri üzerinde halkalı imid grupları içeren heterohalkalı poliimidlerdir. Bunlar ana zincir üzerinde imid grubu bulunduran poliimidler için geçerlidir. Ayrıca ana zincir dışında imid grubu içeren poliimidler de vardır. Bu tip yapılara ise genel olarak maleimid bile ikleri adı verilir.



Do rusal
poliimidler



Aromatik heterohalkalı
poliimidler



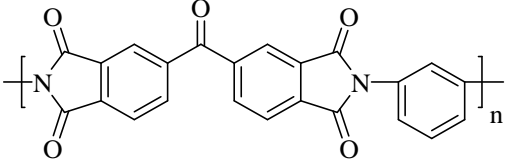
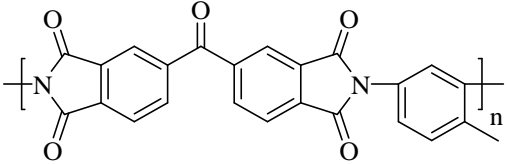
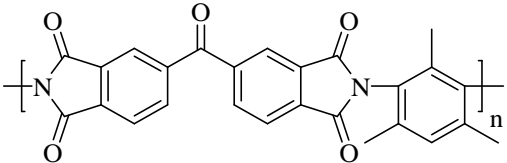
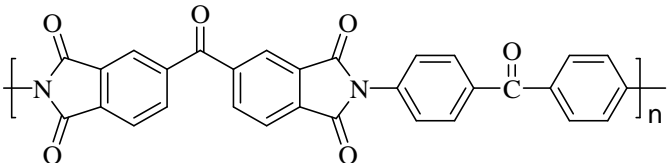
Aromatik olmayan
heterohalkalı poliimid

Do rusal poliimidler teknolojik açılardan pek tercih edilmezler. Çünkü do rusal poliimidlerin termal, mekanik ve kimyasal kararlılıkları dü üktür. Poliimidlerde aranan temel özellikler, termal, mekanik ve kimyasal kararlılıktır. Bu özellikler ise zincir üzerindeki ba lı olan gruplara göre de i ir. Zincir üzerinde e er rezonans, aromatik gruplar ve halka varsa polimerin termal, mekanik ve kimyasal özellikleri artı gösterir.

Heterohalkalı poliimidler ise ikiye ayrılırlar. Bunlar; aromatik heterohalkalı poliimidler ve aromatik olmayan heterohalkalı poliimidlerdir. Aromatik heterohalkalı poliimidler, ticari olarak kullanılan ve en önemli olan poliimidlerdir. Gösterdikleri üstün mekanik ve termal özellikleri sayesinde otomotiv ve uzay sanayinin de i mez ham maddesi olmu tur. Bu üstün özelliklerinin bir nedeni de zincirler arası etkile imlerin çok büyük olması ve zincirlerin bir bütün olarak davranmasıdır. Ayrıca zincir üzerine eklenen bazı yan gruplar da konformasyonu etkileyerek zincirler arası etkile imi de i tirir. Böylece yan grupların de i mesi ile farklı esnekli e ve farklı özelliklere sahip polimerler elde edilir. Konformasyon de i imi polimerin Tg, yo unluk, viskozite ve çözünürlük gibi fiziksel özelliklerindeki de i tirir. Tablo 2.1.'de bazı poliimidler ve yapılarına ba lı olarak özellikleri gösterilmi tir. Bu tabloda yapıları gösterilmi olan a ve d polimerlerindeki do rusal yapı, polimer zincirlerinin daha sık istiflenmesine neden

olur. Do al olarak yo unlukları daha yüksektir. b ve c yapılarında diamin yapısındaki metil grupları zincir hareketlili ini azaltır. Buda polimerlerin Tg de erlerini yükseltir[5].

Tablo 2.1. Zincir yapısına göre poliimidlerin bazı özelliklerindeki de i im.

Poliimid	Tg(°C)	d (g/cm ³)
	288,0	1,39
	294,4	1,37
	325	1,33
	266,4	1,38

2.1.2. Poliimidlerin sentezi

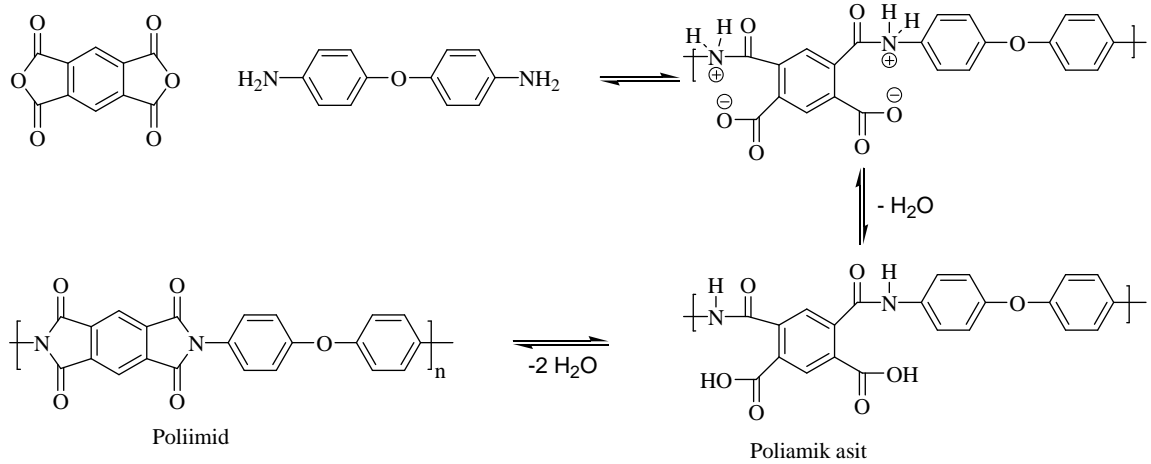
Poliimidlerin olu umu için çok sayıda kapsamlı sentez yöntemi bulunmasına rağmen, genelde son ürün aynı diamin ve dianhidritten ba landı nda aynıdır. Bu yöntemlerin birbirlerine olan üstünlükleri polimerizasyon verimi ve polimerizasyon süresi gibi polimerizasyon artlarıdır.

Poliimidlerin sentez yöntemlerini en genel ve kapsamlı olarak, kendi içerisinde çoklu sınıflara ayrılan üç ana grup altında toplamak mümkündür [6].

- iki basamaklı poliimid sentez yöntemleri
- Tek basamaklı poliimid sentez yöntemleri
- Di er poliimid sentez yöntemleri

2.1.2.1. ki basamaklı poliimid sentez yöntemleri

Poliimid sentezinde en yaygın pratik yöntem iki adımlı poliamik asit yöntemidir. Bu yöntemde, 2-metilprolidon (NMP), *N,N*-dimetilformamit (DMF), *N,N*-dimetilasetamit (DMAc) ya da dimetilsülfoksit (DMSO) gibi dipolar aprotik çözümler tarafından oluşturulan bir ortamda bir diamin ile dianhidritin tepkimesinden oluşur. Dolayısıyla bir poliimid sentezi gerçekleştirilmesi için iki basamaklı olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemde önce bir poliamik asit elde edilir ve ikinci basamakta poliimid oluşturulur. Çözünür bir öncül polimeri içeren bu yöntem 1950'lerde Dupont firmasının çalışanları tarafından ilk kez kullanılmaktadır [7]. Pek çok poliimid düzlemsel aromatik yapısı ve sahip olduğu zincirlerin kuvvetli etkileşimleri nedeniyle erimez ve çözünmez özelliktedir. Ancak bu tarz bir yapının imlenmesi ve ekiletilerilebilmesi için genellikle bir çözüme ihtiyaç duyulur. Bu yöntem, poliimidlerin sentezinde çözülebilir bir yapıyı sağlamaktadır ve ticari olarak öneme sahip olan Kapton' un sentezinde de yaygın olarak kullanılmaktadır (ekil 1.4).



ekil 2.3. ki basamaklı poliimid sentez teması.

ki basamaklı poliimid sentezi basit gibi görünse de başarılı bir polimerizasyon ile yüksek mol kütesine sahip bir polimer elde edilmek için monomer, çözümler, safsızlıklar, nemin varlığı, tepkime şartları ve sentezde oluşabilecek çeşitli yan tepkimeler gibi unsurların kontrol altına alınması gerekir.

2.1.2.1.1. Poliamik asit oluşumu

Poliimidlerin sentezi için en önemli yöntem poliamik asit öncüsü basamağı içeren ve imid halka yapısının sonradan sağlandığı “iki basamaklı” yöntemdir [8]. Bu yöntem klasik yöntem olarak bilinmektedir. Bu yöntemin mekanizması yıllardır pek çok araştırmacı tarafından açıklanmaya çalışılmıştır. Bu yönü ile de en çok çalışılan yöntem özelliğini korumaktadır.

Genel olarak bu yöntemde dipolar aprotik çözümler içerisinde difonksiyonel aminler ile difonksiyonel anhidritler düşük sıcaklıklarda tepkimeye sokulmaktadır. Bu yöntem anhidrit grubu üzerindeki karbonil karbonuna bir amin grubunun saldırısının geri dönüşümlü nükleofilik aromatik süstitasyonu ile gerçekleştirilebilir ve ekilde görüldüğü gibi diğer karboksilat grubuna bir protonun transferini içerir. Bu denge tepkimelerinde nükleofil olarak görev yapan amin, anhidritin karbon atomuna saldırarak komu karboksilat grubunu uzaklaştırır [6].

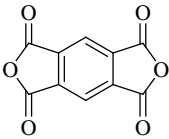
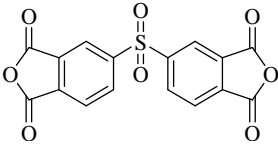
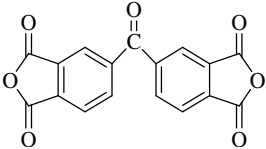
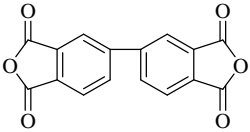
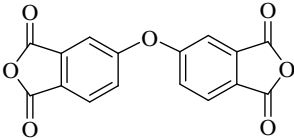
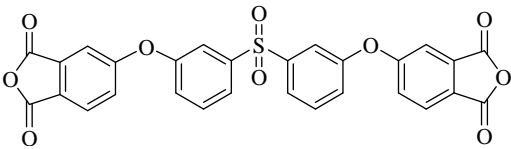
Denge tepkimesinde ileri yönlü tepkime oda sıcaklığında ekzotermiktir. Tepkime sıcaklığının büyüklüğü, çözümlerin bazikliğine bağlıdır. Tepkime sıcaklığı düşürülerek tepkime sağlanabilir. Böylece elde edilmek istenilen poliamikasidin mol kütlesi artırılabilir. Ancak bazik aprotik çözümlerde oda sıcaklığında denge büyük oranda sağlanmayacağı için, tepkime sıcaklığının düşürülmesinin getireceği mol kütlesi artışı ihmal edilebilecek kadar küçük kalır.

Monomerik birimlerin her birinin reaktivitesi ve derinliği, ayrıca sentez esnasında kullanılan çözümlerin dozası tepkimede oluşacak poliamikasit dönüşüm oranını belirler. Aynı zamanda oluşan poliamikasidin kararlılığını belirler.

Bazı tipik dianhidritler yaygın kullanılan kısaltmaları ile Tablo 2.2’de verilmiştir. Poliamik asit oluşum tepkimesi, anhidritin karbonil karbonunun nükleofilik yerdeki tırme tepkimesi ile yürüdüğünden dianhidritin elektrofilik karakteri arttıkça nükleofilik saldırıya yatkınlık artar. Bir dianhidritin elektrofilik özelliklerinin iyi bir göstergesi elektron affinitesidir (E_a). (Tablo 2.2) Bir dianhidrit bileşiminin yüksek elektron ilgisi ya da elektron affinitesi tepkimenin ilk basamağında bir nükleofil verecektir. Tablo 2.2’de verilen elektron affinite değerlerine göre PMDA diğer anhidritlerden çok daha fazla reaktiviteye sahiptir. PMDA’nın yüksek reaktivite durumu ve E_a değeri, anhidrit çevresinde diğer grupların bağlanması ile farklılaşmaktadır. Bu


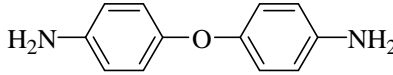
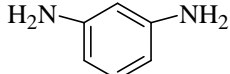
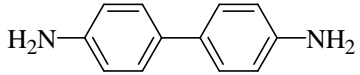
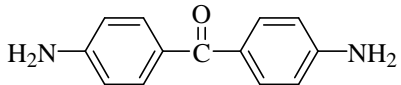
durum BTDA, BPDA ve ODPa yapılarında da açıkça görülmektedir. BPDA molekülünde karbonil grubundan elektron çeken bir köprü bulunmaktadır. -Elektronları boyunca elektron yoğunluğundaki bu azalma ile karbonil gruplarında nükleofilik saldırılara karşı kolayca pozitif bir bölge oluşur. ODPa molekülünde ise anhidrit gruplarını taşıyan fenil grupları elektron donör olan oksijen atomları ile bağlantılıdır. Böylece bir nükleofilik saldırıdan gelebilecek elektronlara karşı karbonil grubunun affinitesi düşmektedir[9].

Tablo 2.2. Dianhidritler ve bazı özellikleri [2].

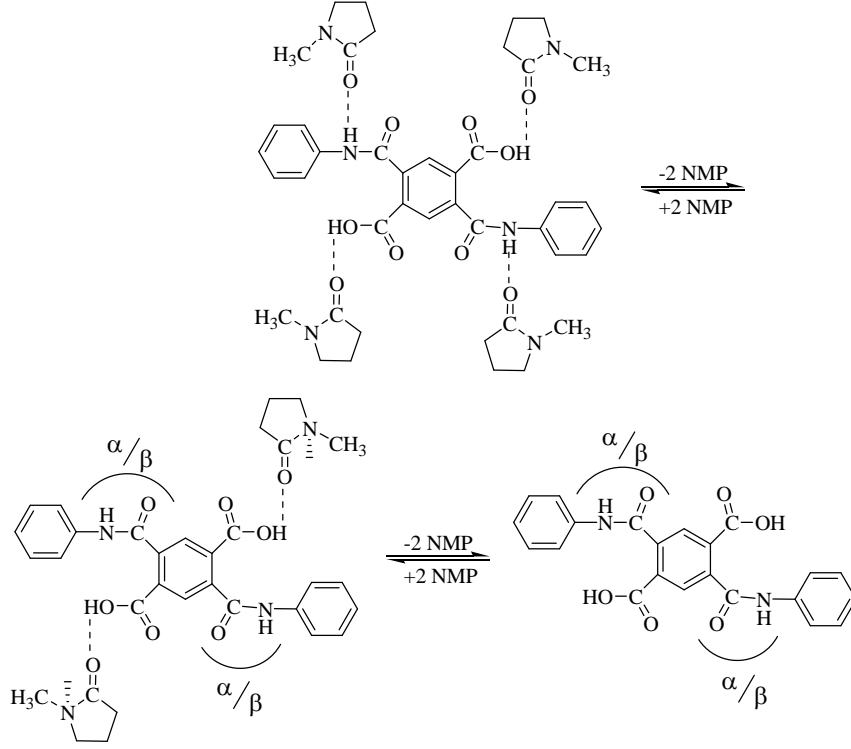
	Dianhidrit	Sembol	Ea (eV)
1		PMDA	1,85
2		DSDA	1,52
3		BTDA	1,48
4		BPDA	1,21
5		ODPA	1,18
6		3BPDPs	1,07

Poliamik asit oluşumu, diamin grubunun dianhidritin grubundaki karbonil karbonuna nükleofilik saldırması ile gerçekleşir. Diamin grubunun nükleofilik gücü oldukça önemlidir. Diamin grubu nükleofil olarak davranan bir baz olduğundan dolayı onun nükleofilik karakteri bazlık sabiti ve dolayısıyla pKa değeriyle belirlenir. Diamin gruplarının reaktivitesi sonuç olarak onların pKa değerleri ile uyum içerisinde (Tablo 2.3) Diaminobenzofenon gibi elektron çekici bir grup taşıyan bir diamino bileşiminin nükleofilikliği azaldığı görülmektedir.

Tablo 2.3. Poliimid sentezi için önemli bazı diamino bileşikleri ve bazı önemli özellikleri.

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

çözgenin ve tepkime artlarının poliamik asit oluşumu üzerine etkisi:



ekil 2.4. NMP' nin diasidi çevrelemesi ve çözünürlüğü artırması.

Düük reaktivite de diamino ve dianhidrit bileşikleri kullanıldığında yüksek reaktiviteye sahip olanlara kıyasla PAA formasyonunda düük mol kütlesi beklenir. Bir tepkimenin polimerizasyon derecesini p ile gösterecek olursak, polimerizasyon tepkimesi için tahmin edilen süre; $1/(1-p)$ ye doğrudan bağlıdır [6]. Bu PAA oluşumuna ait tepkimenin direkt dönüşümünü etkileyen diaminin reaktivitesi ve dianhidritin elektron affinitesi de önemlidir. Aynı zamanda çözücünün fonksiyonu da oldukça önemlidir. Bütün tepkime güçlü protik asit verimine sahip non-protik anhidrid ile, kısmen zayıf bir bazın etkilemesi mümkündür [10]. Genelde bu tepkime daha bazik aprotik çözümler kullanıldığında daha yüksek verim içerir.

Genel olarak bu tepkime için kullanılan çözümleri sıralayacak olursak; NMP>DMSO>DMAc>asetonitril>THF mümkündür. ekil 2.4' de NMP çözümler olarak kullanıldığında zaman PAA oluşum sürecinde bir PAA ünitesinin 4 NMP molekülü tarafından çevrelenerek çözünmesi gerçekleşir. Bununla birlikte çözücünün yeterince

bazık olması gerekmektedir. Yukarıda belirtilen çözgen kuvvet sırası çözgenlerin PAA üzerine etki güçleri ilgili çözgenlerin bazlık güçleriyle do ru orantılıdır. Yeterince bazık ve kuru çözgenlerde PAA kararlılı nı koruyabildi inden dolayı yüksek molekül a ırlıklı olarak elde edilebilir.

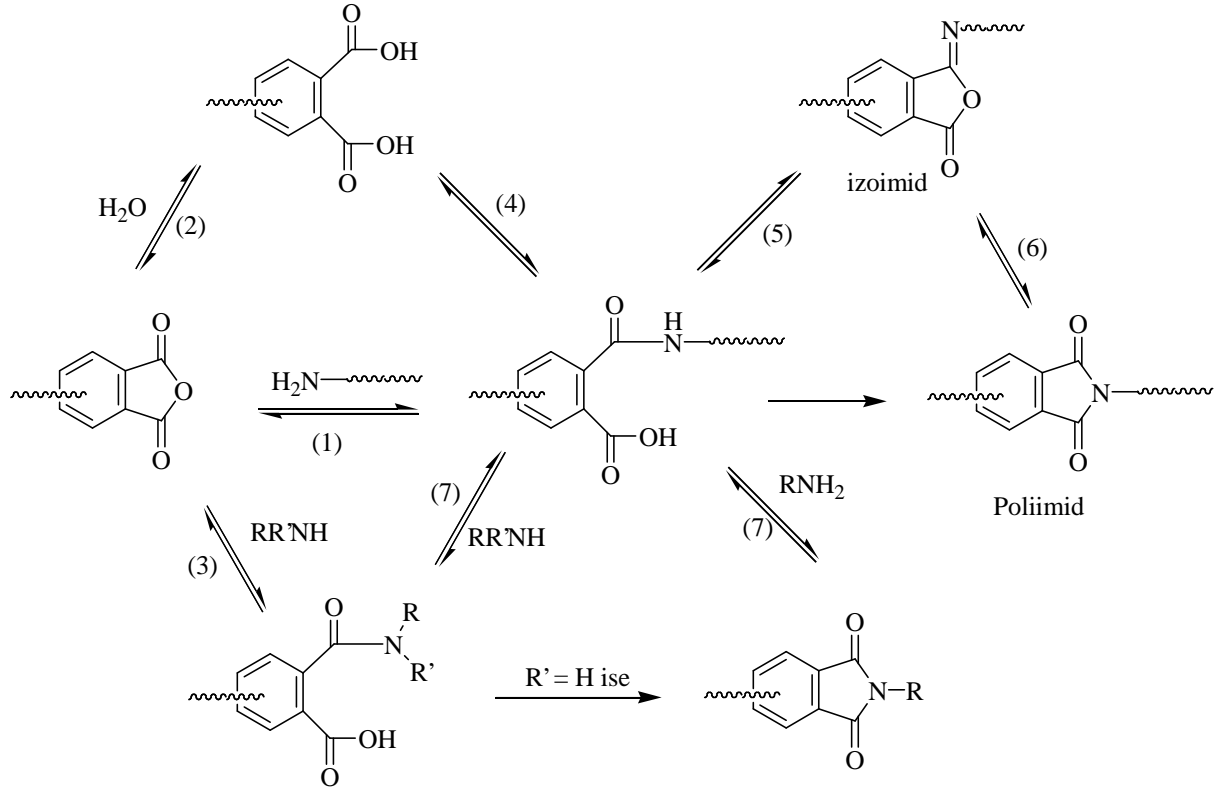
Yüksek mol kütesine sahip PAA'in olu umunu olanaklı kılmak için çözgenlerden ve monomerlerden suyun tamamen uzakla tırılması gereklidir [11]. Bu genellikle çözgenlerin ve monomerlerin kurutulması ile mümkündür. Suyun varlı nda dianhidrit bir amin ile çok daha yava tepkime veren diasit formuna dönü ecektir. Su aynı zamanda, amit ba larını hidrolitik olarak kesen geri tepkimeyi ilerletecektir. PAA' in halkala ma tepkimesi sırasında genellikle su açı a çıkar ve bu açı a çıkan su hidrolizi kolayla tırabilir. Bu nedenle poliimid sentezi sırasında açı a çıkan suyun uzakla tırılması gerekmektedir. Genel olarak suyun uzakla tırılması yüksek sıcaklıklarda gerçekte en termal imidizasyon ya da kimyasal imidizasyon sırasında nem alıcı bir malzemenin tepkime karı ımına eklenmesiyle gerçekte tirilir.

Yüksek mol kütesinde poliamik asit elde etmek için dikkat edilmesi gereken di er bir konuda monomerlerin eklenilme sırası ve eklidir. Önce diamin çözgende çözülüp, dianhidritin katı halde bu çözeltiye eklendi i durumlarda en yüksek molekül a ırlıklarının elde edildi i görülmü tür. Monomer ekleme sırasının mol kütesine olan etkisi, olabilecek yan tepkimelerin engellenmesine ba lanmı tır. Dianhidritler, çok aktif bile ikler oldukları için ve çok hızlı bir ekilde tepkime ortamında bulunabilecek olan su ya da safsızlık gibi türler ile tepkimeye girdikleri için tepkime ortamına en son eklemek daha uygun olacaktır. Ayrıca dianhidritleri katı olarak tepkime ortamına eklemek, anhidriti çözdü ümüz çözgenin bozucu etkilerinden kurtulmamızı sa lamaktadır. Monomer deri iminin de tepkime hızına etkisi yine aynı ekilde açıklanmı tır. Yani kullanılan çözgenin miktarının azalması, çözgenden gelebilecek safsızlıkları ve transimidizasyonu azaltmaktadır. Monomerlerin reaktivitesine ve dianhidritin çözgende çözünme oranına ba lı olarak, belirli bir deri imin (~%25 katı madde) üzerinde dianhidritin çözünme hızının polimerizasyon hızından dü ük oldu u ve böylelikle polimerizasyon i leminin difüzyon kontrollü bir katı sıvı arayüzeysel polimerizasyon ekinde yürüdü ü bildirilmi tir [12]. Bunun sonucunda, henüz anhidritin tümü çözünmeden ilk anda yüksek molekül a ırlıklı polimerin olu tu u, monomer

stokiyometrisinin dengeden uzak oldu u bölgelerde ise dü ük moleköl a ırlıklı polimerin olu tu u ve bu nedenle mol kütlesi da ılımının geni kaldı ı öngörülebilir. Poliamik asitler çözültü halinde saklandıklarında viskozitelerinde görülen dü ü , büyüme tepkimesinin tersinir olması ve polimerlerin arayüzeysel polimerizasyonu ile açıklanabilir.

Yan tepkimelerin poliamik asit olu umu üzerine etkisi:

Poliamik asit olu umu esnasında bazı yan tepkimeler kaçınılmazdır. Bu tepkimeler a ıdaki ekilde özetlenmiştir. Bu yan tepkimeler monomer ve çözüngenlerin safla tırılması, polimerizasyonun inert atmosferde ve susuz ortamlarda yapılması ile en aza indirilebilir.



ekil 2.5. Yan tepkimelerin poliamik asit olu umu üzerine etkisi [9].

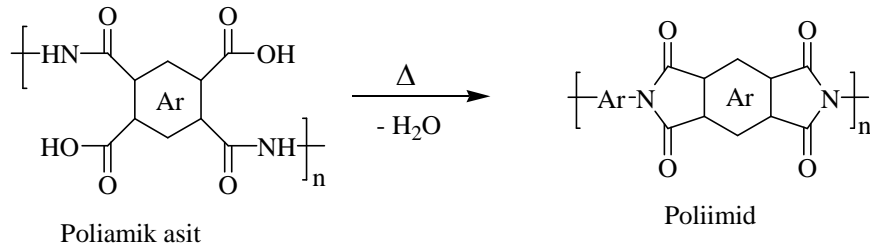
ekil 2.5'de görülen tepkimeler arasında en önemli olanlardan bir tanesi büyüme tepkimesinin geri dönüşümdür. (1). Bu dönüşüm dipolar aprotik çözüngenler ile en aza indirilebilir. Önemli bir di er tepkime ise dianhidritin su ile hidrolizidir (2). Anhidrit

dengeden uzakla ıp monomer stokiyometrisini bozdu u için mol kütlesi üzerine etkisi büyüktür. ekil 2.5’da görülen 3. tepkime dianhidritin amid tipi çözgenlerde bulunan amin safsızlıklar ile verdi i tepkimedir. Bu tepkime de, e molar olması gereken monomer oranlarını de i tirir ve zincir uzamasını engeller.

Yan tepkimeler sadece monomerler üzerinden yürümez, olu an poliamik asidinde girebilece i bazı yan tepkimeler vardır. Molekül içi halka kapanması ile daha önce belirtildi i gibi olu an poliamik asit anhidrite geri dönebilir (1). Su ile hidroliz olabilir (4), halka kapanması ile izoimid (5) veya imid (6) yapısına dönü ebilir. Ayrıca çözgünde bulunabilecek amin gibi safsızlıklar poliamik asit ile de i im tepkimelerine (7) girebilir [8]. Poliimid sentezi sırasında ilerleme tepkimesinin hız sabiti $0,1-0,5 \text{ s}^{-1}$ iken yan tepkimeler (bozunma, e zamanlı imidizasyon, hidroliz ve transimidizasyon vb) $10^{-2}-10^{-9} \text{ s}^{-1}$ hız sabitine sahiptir. Bu nedenle büyüme tepkimesi gerçekleşme olasılı ı yan tepkimelere kıyasla oldukça büyük oldu undan dolayı imidizasyonu olası kılmaktadır[13].

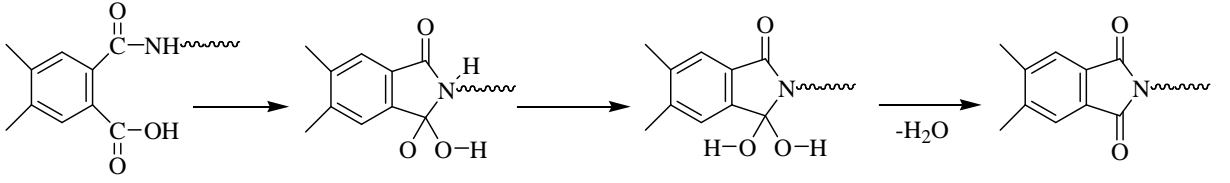
2.1.2.1.2. Termal imidizasyon

Poliimid sentezinin ikinci a masında kullanılan en yaygın ve kullanı lı yöntem, poliamik asidin termal imidizasyonudur [14].

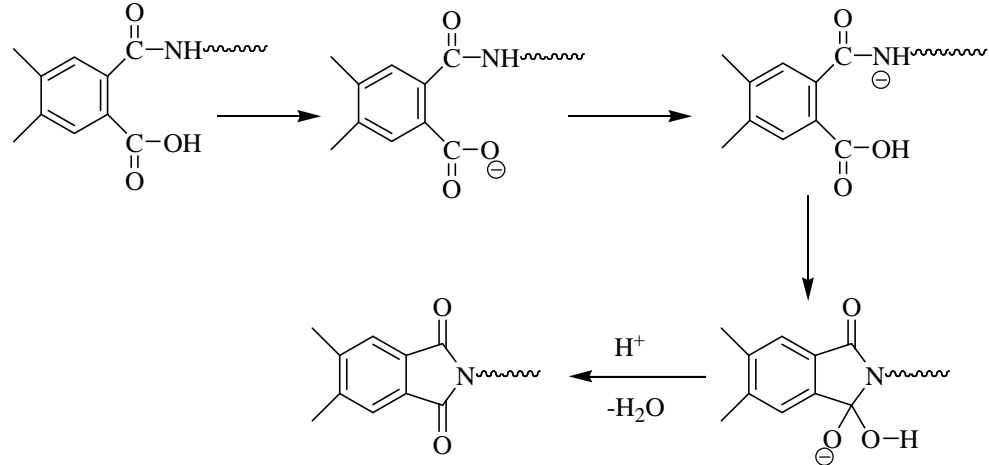


Bu yöntemde poliamik asit çözeltisi bir yüzeye uygulanarak yada direkt olarak $250-400^\circ\text{C}$ ' ye ısıtılarak halkanın kapanması ile poliimid elde edilir. Termal imidizasyon üzerine iki farklı mekanizma önerilmi tir:

I. Mekanizma



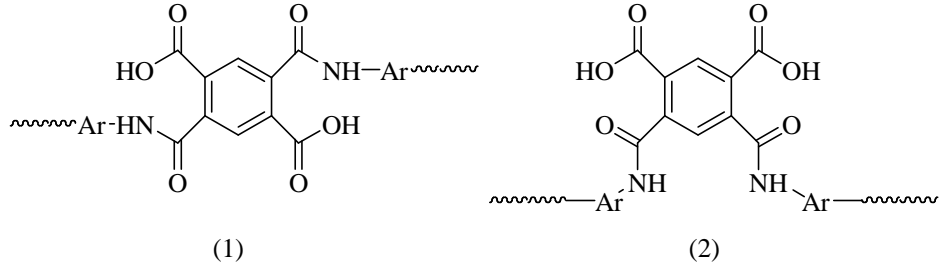
II. Mekanizma



ekil 2.6. Termal imidizasyon mekanizması.

Bu i lemde ısı ile poliamik asit yapısından su eliminasyonu gerçekleştirilir ve poliimid elde edilir. Termal imidizasyon üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda bu i lemin iki a amalı olarak gerçekleştirildiği ve birinci a amada özellikle 150°C’ de çok yüksek tepkime hızına ulaşıldığı değerlendirilmekte ise bu hızın düşüldüğü görülmüştür [15]. Bu düşüşün nedeni genel olarak şöyle sıralanabilir.

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



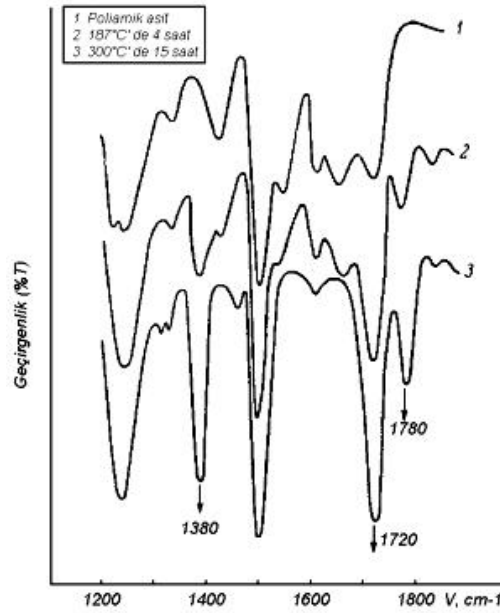
b) imidizasyon işlemi çözügen varlığında daha kolay ilerler. Isıtma süresi ilerledikçe çözügen oranı giderek düşmekte ve imidizasyon yavaşlamaktadır.

c) Poliamik asit oluşumu sırasında olan bazı yan tepkimeler ile bir miktar anhidrite ve amine geri dönüşüm olmaktadır. Sonuçta bu gruplar imidizasyon işlemi sırasındaki işlem yani halka oluşum basamağını yavaşlatmaktadır. Ancak bu gruplar da tepkime süresinin uzatılması ile tekrar tepkimeye sokulmaktadır. Bu nedenle poliimid sentezinde tepkime süresi önemlidir ve mümkün olduğu kadar uzun tutulmalıdır.

d) Bir poliimid sentezi sırasında tepkime ilerledikçe polimerin Tg'si artar ve polimer kauçuksu halden camsı hale geçer. Hızdaki azalmanın nedeni camsı halde moleküler hareketliliğinin azalmasıdır [3].

Poliimid sentezi sırasında halkalaştırma izotermünün etimindeki farklılaşma, poliamik asit oluşum tepkimesinin, halkalaştırma hızından yavaş oluşumuna bağlıdır. Termal imidizasyon sırasında poliimid oluşumunu arttırmak için iki noktaya çok dikkat edilmelidir. Bunlardan birincisi ısıtma işlemidir ki, bu işlemde moleküler hareketliliğinin engellenmemesi için yapılan son ısıtma, oluşan poliimidin Tg değerinin üzerinde olmalıdır. Ayrıca sıcaklık, intermoleküler halka kapanmasına ve çok yüksek sıcaklıklarda radikal olarak yürüyen çapraz bağlanmalar nedeniyle de çok önemlidir. Yani poliimid oluşumunda özellikle termal imidizasyon esnasında sıcaklık moleküler hareketliliğini engellemeyecek kadar yüksek fakat radikal oluşum turmayacak kadarda küçük olmalıdır ki, bu arada denge bulmak bazen çok zordur. Termal imidizasyon esnasında poliimid oluşumunu arttırmak amacı ile dikkat edilmesi gereken ikinci önemli unsur ise malzemenin uygulanı formudur ki polimerlerin film halinde uygulanması en yaygın olanıdır. Eğer köpük ya da yalıtım polimer isteniyor ise çözügenin hızlı buharlaşmasını da düşünmek gerekebilir [16].

Zincir sertli ini arttırmak için halkala ma tepkimesi ile hazırlanabilen poliamik asitler ticari olarak y ın imidizasyon olarak bilinen, film formunda termal olarak imidle tirilen ya da çözültiden elde edilen bir yapıya sahiptir [17]. Bu yöntem ilk defa Dupont tarafından Kapton sentezinde uygulanmıştır [7]. Termal imidizasyon sırasında suyu uzakla tırarak kabarcık olu turmadan bir film elde etmek için ısıtma i lemi kademeli olarak gerçekte tirilir. Bu i lemde önce 100 °C de bir saat, sonra 200 °C de bir saat ve son olarak 300 °C’de bir saat kadar ısıtma yapılır. midizasyon i lemi sırasında katı fazda olan moleküler hareketlerin azalması ve geride kalan çözügenin etkisi hala tam olarak anla ılmamıştır. Mekanizma tam olarak anla ılamamasına ra men, orto-karboksilik asit ve amit azotunu içeren bir nükleofilik süstitüsyonu ile ilerleyen bir tepkime oldu u dü ünülmektedir. Bu yöntemin ürünü olan su termal olarak ortamdan uzakla tırılır. Bu mekanizma da çözügenin uzakla ması ile tepkime hızı artar. Çözügenin uzakla ması esnasında yalnızca polimerik filmin plastikle mesi olmaz aynı zamanda imid halkasının olu ması da sa lanır. Zincir hareketlili inde bir artı PAA’in tamamen imidle mesi ile sa lanır ve poliimid için zincir mobilitesi Tg de erinin üzerine ısıtmakla sa lanır.



ekil 2.7. Poliimid olu umuna ait infrared absorpsiyon bantları [6].

ekil 2.7' de [6] termal imidizasyon esnasında farklı ısılarına ula tı ı zaman poliimid olu umunu daha do rusu imid halkasındaki olu umu görmekteyiz. Burada 1780 cm^{-1} ' deki pik imid halkasındaki C=O gruplarına ait asimetric gerilme titre imi, 1720 cm^{-1} ' de yine aynı gruplara ait simetric gerilme titre imi ve 1380 cm^{-1} ' deki pik ise imid halkasında bulunan C-N-C gerilme titre imidir. Poliamik asitin artan sıcaklıklarda imidizasyonunun oldukça yüksek oldu unu pik iddetlerindeki artı ile belirlenebilir.

2.1.2.1.3. Di er imidizasyon yöntemleri

a. Çözelti midizasyonu

Termal çözelti imidizasyonu iki a amalı bir imidizasyon yöntemi olmasına ra men “one-pot” tekni i olarak adlandırılan bir teknik olması nedeni ile termal ve kimyasal imidizasyon tekni inden farklıdır. Bu yöntem ile tepkime sonucunda tamamen çözünür olan poliimidler elde edilir. Bu sonuç elde edilen poliimidin ekillendirilmesi, kalıplanması yada film olu turulması açısından çok önemlidir [18]. Poliimidler genelde kolay kolay çözünür de illerdir fakat bazı termoplastik yada do rusal poliimidler de çözünürlük yüksektir. Bu nedenle bu yöntemin uygulanması kısıtlıdır.

Çözelti imidizasyonu esnasında tam olarak halkala tı ında çözünür olarak kalabilen poliimidler, sıcaklı ın çözelti içinde yükseltilmesi ile PAA formundan imid formuna dönü ebilirler. Genel olarak çözgen olarak bir karı ım kullanılır. Bu karı ımda poliimid sentezlerinde en çok kullanılan 2-metilprolidon (NMP) ve siklohegzilprolidon (CHP)' dur. Karı ımın en genel oranı CHP:NMP için 20:80 dir. Monomerler bu karı ımda azot atmosferinde ve oda sıcaklı ında etkile tirilerek PAA elde edilir. Daha sonra ise 160 °C' de 24 saat çözelti imidizasyonu yapılır. Burada tepkimenin yürümesi esnasında olu an suyu uzakla tırmak için azeotropik bir çözgen kullanılır. Tipik azeotropik çözgenler toluen, ksilen, *o*-diklorobenzen (*o*-DCB) ve siklohegzilprolidon (CHP) dur [19].

Kim ve arkadaş ları [20] çözelti içerisinde homojen imidizasyon yöntemi için bir tepkime mekanizması önermi lerdir. Furukawa ve arkadaş ları tarafından onaylanan bu tepkimenin hızı belirleyen basama 1, imid halkasının kuruldu u basamaktır ve asit ile katalizlenebilir. midizasyon aynı zamanda sıcaklı ın bir fonksiyonu olarak titrasyon ile görüntülenebilir.

b. Kimyasal imidizasyon

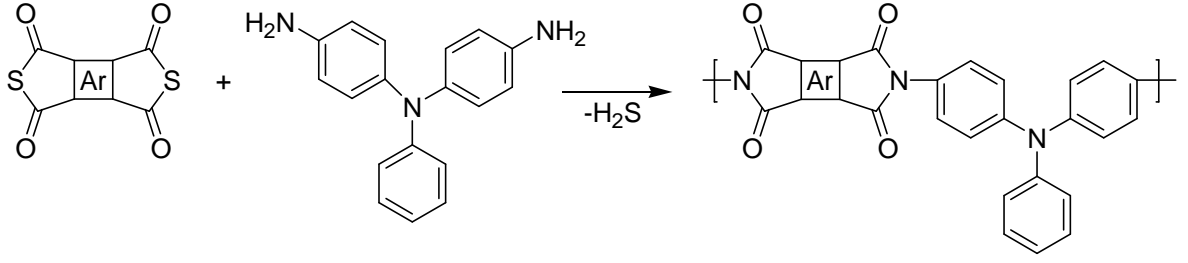
PAA'in imidizasyonu kuvvetli nem çekici kimyasalların kullanımı ile oda sıcaklığı gibi düşük bir sıcaklıkta gerçekleştirilebilir. Kuvvetli su çekici kimyasal olarak H_3PO_4 , asetik anhidrit, formik anhidrit ve asetik asit gibi kimyasallar tercih edilir. Genel kimyasal imidizasyon mekanizmasında öncelikle nükleofil grubu ile nem çekici kimyasalın ön amidizasyonu gerçekleşir. Daha sonra oluşan bu ara bileşik poliamik asit üzerine etki ederek halkanın kapanmasına neden olur. Bu işlem enerji gereksinimi açısından termal imidizasyona oranla avantajlı olduğundan dolayı tepkime düşük ısılarda gerçekleştirilebilir. Ancak poliimid dönüşümü oldukça zayıf kaldığından elde edilen ürünün mol kütlesi daha düşük olmaktadır. Sonuç olarak kimyasal imidizasyonla elde edilen poliimidler düşük termal, mekanik kararlılık göstermektedir.

c. Elektromanyetik imidizasyon

Poliimid sentezinde kullanılan iki aşamalı sentez yönteminin ikinci basamağında poliamik asidin poliimide dönüşümü için elektromanyetik yada mikrodalga enerjisi kullanılabilir [21]. McGrath ve arkadaşları hazırladıkları poliamik asitlerden, mikrodalga yöntemini kullanarak poliimid sentezledikleri zaman tepkime hızında 3-34 kat artış belirlemişlerdir [22]. Ayrıca bu yöntem ile yapılan poliimidlerin sentezinde tepkime ısıları termal yöntemle göre çok daha kısa olmakta bu nedenle oldukça önem arz etmektedir. Ancak tepkime mekanizması tam olarak aydınlatılamamıştır.

2.1.2.2. Tek basamaklı poliimid sentez yöntemleri

Oishi ve arkadaşları [17] çözünebilir poliimid hazırlamada 1992 yılında yeni bir yöntem önermişlerdir. 4,4'-Diamino trifenilamin ve onunla tepkimeye girmek üzere PMDA, BTDA, DSDA ve BPDA'nın tiyoanhidrit analogunu kullanarak azot atmosferi altında $140^\circ C$ 'de poliimidleri hazırlamışlardır. Bu yöntem ile hazırlanan poliimidler çözünür olduklarından ve tek basamaklı polimerizasyonla elde edildikleri için bu konudaki ilk çalışmalarlardır. Ayrıca bu yöntemle hazırlanan poliimidler $300^\circ C$ 'nin üstüne ısıtıldıklarında daha az çözünür olmakta ve mekanik dayanımları artmaktadır.



ekil 2.8. Tiyoanhidridten poliimid sentezi.

Bu yöntemin bir di er avantajı ise tepkime ortamında suyun olu mamasıdır. Tepkime sırasında açılı a çıkan su ürünün çözünürlü ünü azaltarak çökmesine neden olur ve bu nedenle istenilen mol kütle sine ula ılamaz. Bu da termal ve mekanik dayanımın dü ük kalması demektir, oysa bu yöntemde tepkime esnasında H₂S olu maktadı ve bu da poliimidin çökmesine engel olmaktadır. Bu sayede istenilen polimerizasyon büyüklü üne ula ılabilir.

Seçkin ve arkadaş ları 2002 yılında dimetileter eliminasyonuna dayanan yeni tek basamaklı poliimid sentezi önermiş lerdir. Bu yöntemde poliimid sentezinde diamino bile ikleri yerine dimetilamino grupları kullanılarak su eliminasyonu engellenmiştir. Böylece polimerizasyon istenilen oranda gerçekleşmiş ve istenilen mol kütle sine ula ılmış tır. Ayrıca polimerizasyon sürdürüldükçe heterojenlik indisi dü mekte ve daha dayanıklı poliimidler elde edilmektedir. Tepkime esnasında kaynama noktası oldukça dü ük olan dimetil eter eliminasyonu olmaktadır ve bu türün hızlıca ortamdaki uzaklaşması aslında ardı ardına gerçekleşen bir dengenin tepkimeleri zinciri olan imidizasyon sürecinde dengenin ürünler yönüne kaymasını sağlamaktadır. Böylece tepkime verimi di er tüm poliimid sentez yöntemlerine göre daha yüksek olmaktadır[13].

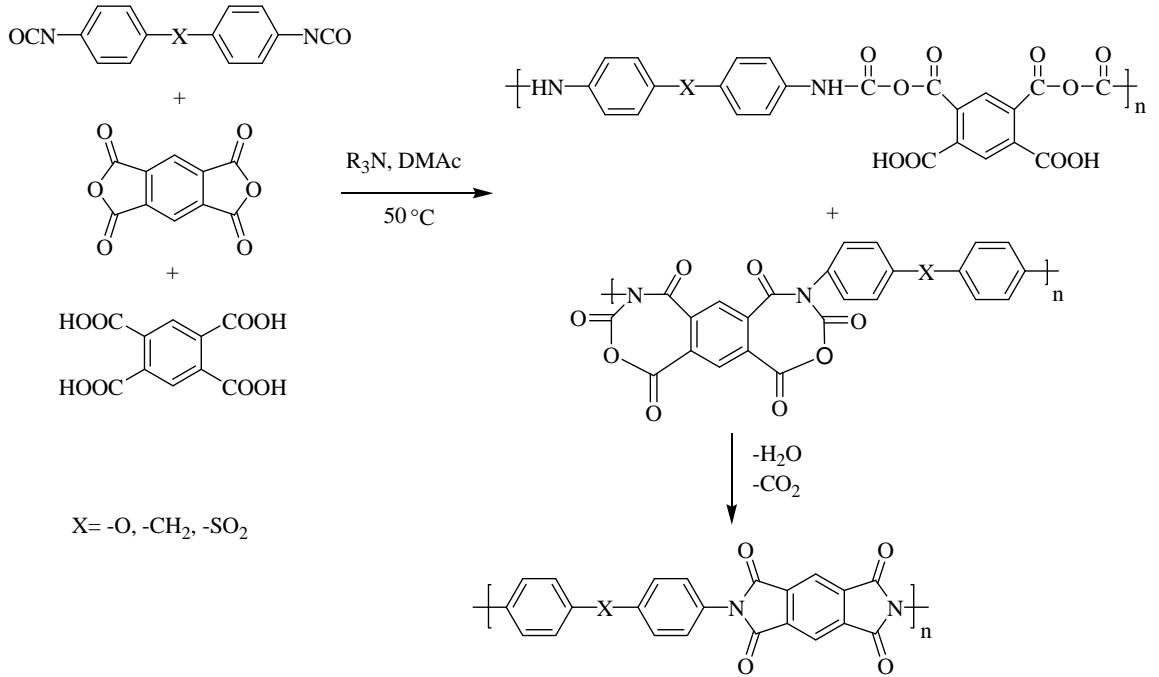
2.1.2.3. Di er poliimid sentez yöntemleri

Bu yöntemlerden bazıları monomerlerin yapılarından kaynaklanan zorunluluklardan ortaya çıkmasına rağmen pek ço u daha iyi özelliklere sahip poliimid arayışının bir ürünüdür. Bu yöntemler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

2.1.2.3.1. Diizosiyanat ve anhidritlerden poliimid sentezi

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

Ürünün viskozitesi 0.5-1,2 dL/g arasında de i ir ve ürün hava içinde 550°C'ye dayanıklıdır. TGA' da yapılan ölçümlerde 550°C' de sadece % 10' luk bir kütle kaybı meydana gelir. Ürünün çekme dayanımı yakla ık 69 Mpa (10000 psi)' dir ve uzaması yakla ık olarak % 8'dir. Bu malzemeler eritilebilir ve kalıplanabilir özelliindedir. Yani elde edilen ürün toz halinde ısıtılırsa homojen olarak eritilebilir. Film formları ise çok esnektir ve kolay kolay kırılmaz [23].

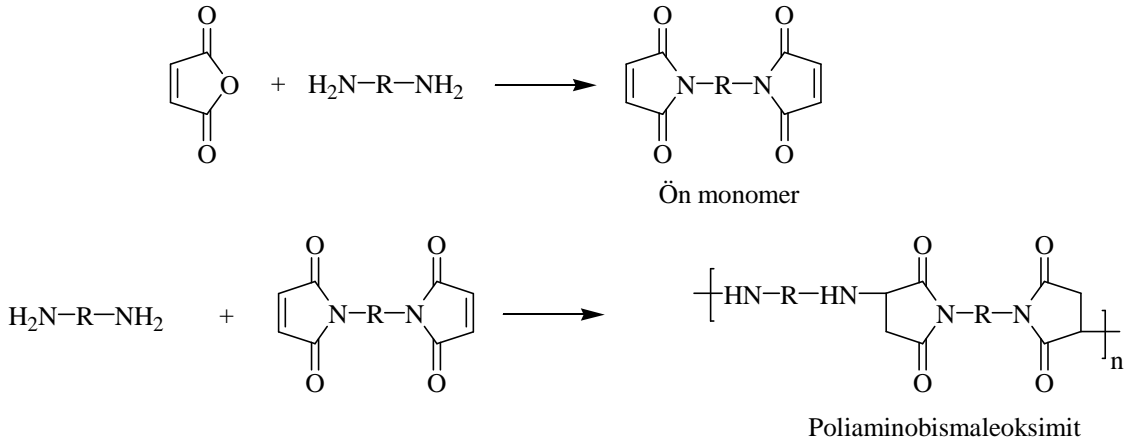


ekil 2.9. Diizosiyanatlardan poliimid sentezi.

Diizosiyanatlardan poliimid sentez yöntemi mekanizması henüz tam olarak açıklanamamı tır. Ancak tepkime esnasında alınan NMR verileri tepkimenin 40°C’ de altı üyeli imid-anhidrit yolu ile oldu unu göstermektedir. Daha üst sıcaklıklara ısıtma esnasında karbon dioksit eliminasyonu ba lar ve sonuçta poliimid olu ur[13].

2.1.2.3.2. Maleimid türü poliimidlerin sentezi

Bu yöntemde monomere özgü olarak (maleimid grubu bulunan poliimidlerde) imidle me ayrı bir basamakta gerçekleştirilir. Yani önce maleik asit diammin ile etkile tirilir ve ön monomer elde edilir. kinci basamakta bu elde edilen ön monomer diammin ile katılma tepkimesine tabi tutulur. Daha net olarak açıklayacak olursak: Poliaminobismaleoksimidler, maleimidin bir dianhidrit ile kapatılarak elde edilen oligomerden hidrojen katılma tepkimesi (Michael katılması) ile polimerle tirilmesinden elde edilir.[24]



ekil 2.10. Maleimid türü poliimid olu umu.

2.1.2.3.3. Katılma tepkimesi ile poliimid sentezi

Katılma poliimidleri reaktif son grubu olan imid oligomerlerinden katılma polimerizasyonu ile elde edilirler. Katılma poliimidlerinin sentezinde ilk a amada, reaktif grupla sonlandırılmı dü ük moleköl a ırlıklı ve çözülebilir formda bir öncül polimer hazırlanır. kinci basamakta ise bu hazırlanan öncül polimer radikalik yada termal yöntemlerle polimerle tirilerek oldukça sa lam yapılı poliimidler elde edilir. Kullanılan reaktif son gruplar genellikle norbornen, maleimid, asetilen, asetilenik, allilnadik ve benzosiklobütendir.

2.1.2.3.5. Ester-asit yöntemi ile poliimid sentezi

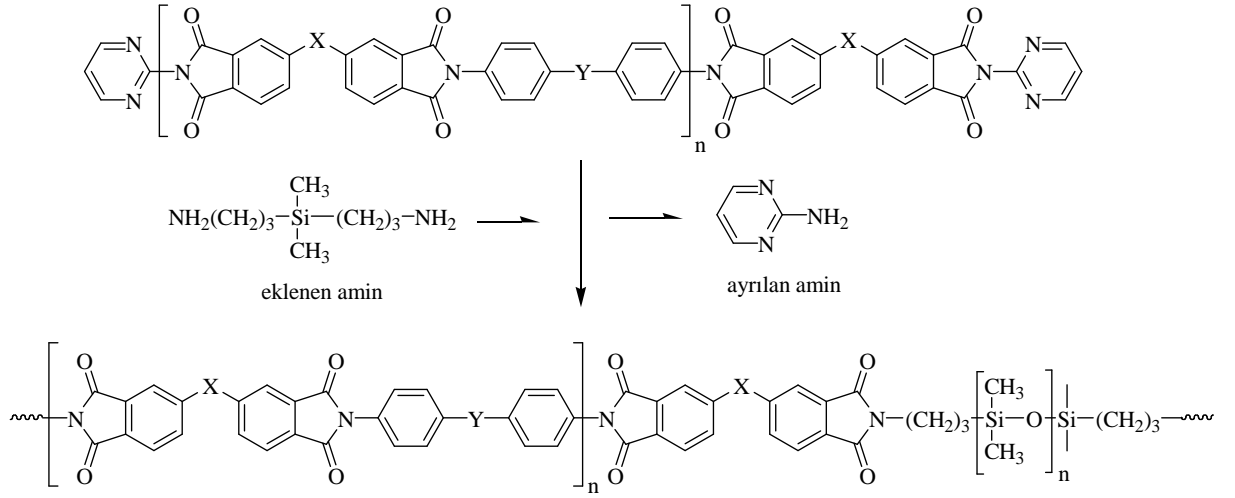
Ester asit öncül yolu ile poliimid sentezi, poliimid sentezleri arasında oldukça sık rastlanan bir yöntemdir. Bu sentetik yöntemde, monomerik dianhidrit molekülü metanol ya da etanol gibi bir alkol ile ön bir tepkimeye sokulur. Bu tepkime sonucunda öncül bir monomer olan ester-asit oluşur. Bu tepkime, trietilamin gibi üçüncül aminler ile katalizlenebilir. Bu tepkimeye ilişkin en önemli mekanizma olan alkoller ile anhidrit açılma mekanizmasını Yamanaka ve arkadaşları [26] son çalışmalarında rapor etmişlerdir. Bu çalışmaya göre ester-asidin oluşma oranı genellikle anhidrit grubunda köprü vazifesi gören moleküle bağlıdır ve alkolün yapısından bağımsızdır. Burada önemli olan, farklı anhidrit gruplarının elektron affinitesinin, tepkimenin hızı ve verimini etkilemesidir.

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

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

2.1.2.3.6. Trans imidizasyon

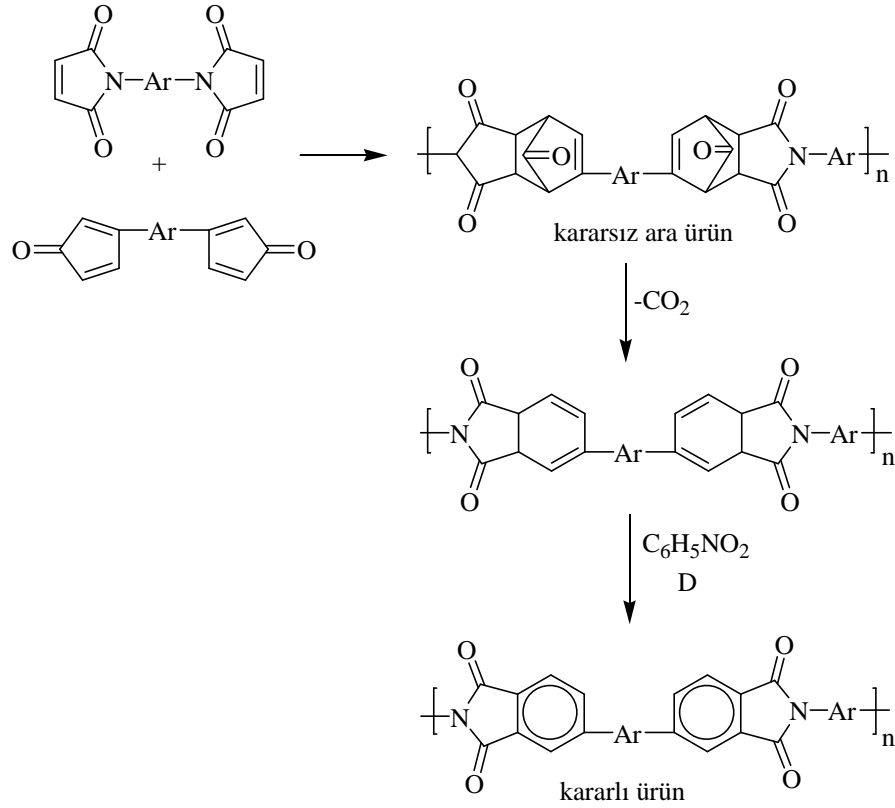
Bu yöntemde yüksek mol kütlelerinde bir polimer elde edebilmek için mutlaka tepkime esnasında ayrılan ürün ve diaminin bazlıkları farklı olmalıdır. Tepkime sırasında var olan poliimid çözeltisine eklenecek olan diaminin pK_b de eri poliimidin yapısında var olan diamin grubunun pK_b de erinden yüksek olmalıdır. Ancak bu tepkimede, denge bağılangıç maddesi lehinde olsa bile ortama eklenecek bazı katalizörler ile bu durum değiştirilebilir. Bu katalizörler genellikle çinko, kurun ve kadmiyum tuzlarıdır[27]. Takekoshi ve arkadaşları [28] transimidizasyon üzerine yaptıkları çalışmalarda 2-aminopiridin yaygın olarak kullanılan diaminler için transimidizasyona uygun olduğunu göstermişlerdir.



ekil 2.12. Aminopropilsiloksan ile yapılan trans imidizasyon.

2.1.2.3.7. Diels-Alder tepkimesi ile poliimid sentezi

Polifenilenlerden poliimidlerin hazırlanması, Diels-Alder tepkimesinin mükemmel bir uygulaması ile yapılabilir. Bu yöntemle elde edilen substitüentsiz poliimidler çok iyi çözünürlük gösterirler. Ancak R ve Ar gruplarına ba lı olarak çözünürlükleri daha azdır. Diels-Alder tepkimesi ile aynı poliimidin sentezinde iki farklı (yol) yakla ım söz konusudur. Birinci yöntemde önce imid fonksiyonlu monomer elde edilir. Sonra Diels-Alder tepkimesine tabi tutulur. Tabi önce bir diammin ile maleik anhidrit etkile tirilerek bisdienofil elde edilir. Daha sonra bu monomer çift ba bulunduran halkalı di er bir bile ik ile Diels-Alder tepkimesine tabi tutularak polimerle tirilir.



ekil 2.13. Diels-Alder tepkimesi ile poliimid sentezi.

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

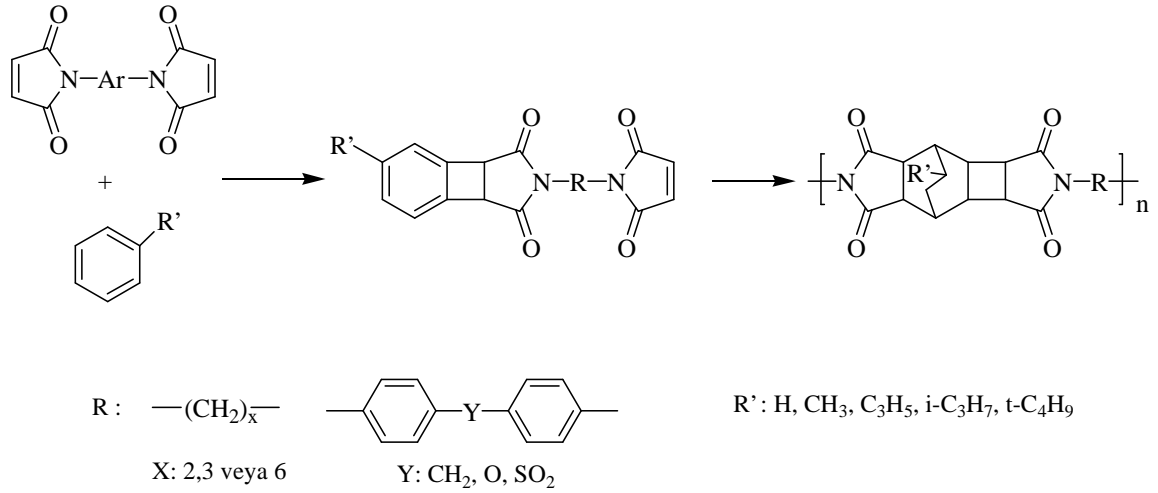
2.1.2.3.8. Aromatik foto katılmalarla poliimid sentezi

Bu yaklaşımda 2+2 ve 2+4 halka katılımları ile aromatik rigid fonksiyonlu ana zincirler elde edilir. Elde edilen polimerler açık (parlak) sarı veya beyaz renktedir. Polimerler kırılabilir filmler halinde veya toz halinde elde edilebilir. Ayrıca bu polimerlerin çözünürlükleri çok zayıftır. Tepkime verimi ise sentezlenecek imidin

yapısına ve monomerlerin aktivitesine göre % 10-95 arasındadır. ekil 1.15' da Y olarak $-\text{SO}_2$ ve $-\text{R}$ olarak H, CH_3 veya t-bütül oldu u zaman verim maksimumdur. (%95).

Bu malzemeler di er poliimid türleri arasında en büyük termal ve mekanik dayanıma sahiptir. Çünkü yapılarında yüksek oranda sertlik ve aromatik gruplar içerirler. Bozulma sıcaklıkları 510°C ' de ba lar ve tam bozulma 950°C ' yi bulabilir.

2.5 mL asetofenon ile karı tırlımı a ırı miktardaki (100 mL) benzene 0.02 mol bismaleimid katılarak elde edilen bu karı ım yakla ık 30-40 saat 450 watt UV ı ı ı altında karı tırılır. Olu an ürün asetonla yıkanır ve vakumda kurutulur. Bu yöntemle oda sıcaklı ında bile poliimidler hazırlanabilir[23].



ekil 2.14. Aromatik foto katılmalar ile poliimid sentezi [23].

2.1.3. Poliimidlerin özellikleri

Poliimidlerde camsı geçi sıcaklıkları (T_g), erime sıcaklı ı (T_m), bozulma sıcaklı ı (T_d), rengi, çözünürlü ü, elektriksel özellikleri ve gözeneklili i zincir yapısına, zincirler arası etkile imlere ve zincir istiflenme yo unlu una göre de i mektedir. Bu özelliklere a a ıda kısaca de inilmi tir.

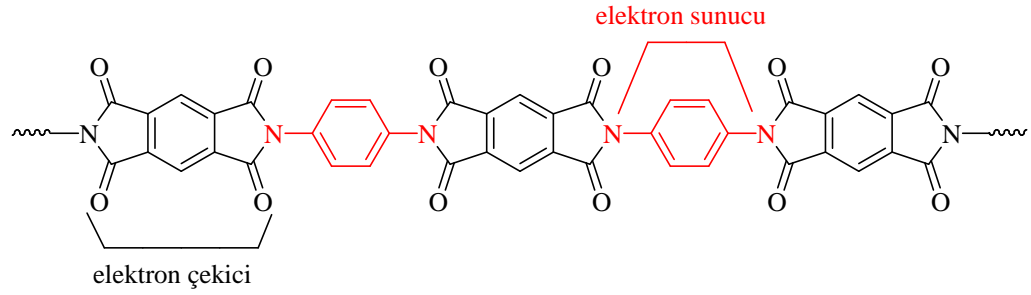
2.1.3.1. Renk

Poliimidler yapılarında bulunan gruplara göre de i ik renkler alırlar. Renkleri genellikle sarıdan bal rengine, kırmızıya kadar çe itlilik gösterir. Bu nedenle

poliimidlere gökkuşaklı reçineleri, gökkuşaklı polimerleri denilir. Kırmızıya yakın renkler aromatik grupların varlığında görülebilir. Filmleri genellikle şeffaf ve renklidir.

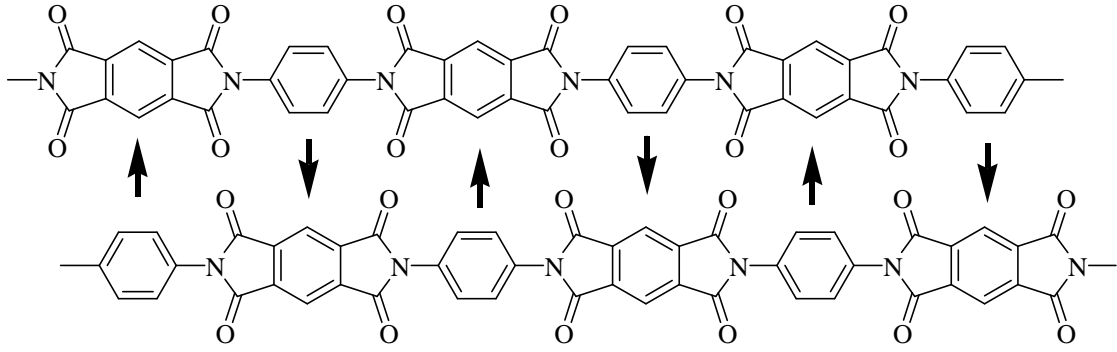
2.1.3.2.Zincirler arası etkileşimler

Kotov ve arkadaşları [29] piromellitik diiminde UV spektroskopisi kullanarak yapılan bir çalışmada, diamin ve dianhidrit grupları arasında bir yük transfer kompleksinin varlığını saptanmıştır. Bu yük transfer kompleksi sayesinde poliimidler renklenir. Ayrıca poliimid zincirleri arasındaki etkileşim artacağından zincir sertliği ve Tg değerinde de artış meydana gelir.



Şekil 2.15. Poliimid zincirinde elektron verici ve çekici gruplar.

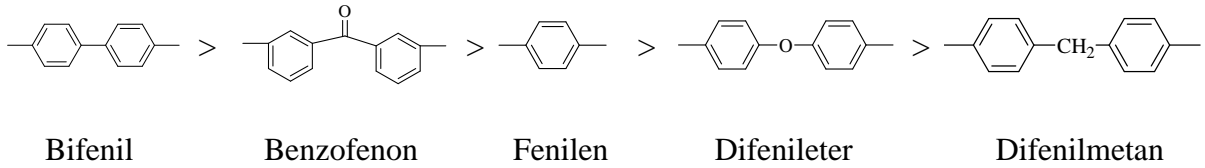
Elektron sunucu azot atomundan aynı zincirdeki elektron çekici karbonil gruplarına elektron sağlanarak, bir yük transfer kompleksi oluşur ve aradaki bağ kuvvetlenir. Sonuç olarak daha yüksek mekanik dayanıma sahip poliimidler elde edilebilir. Yük transfer kompleksi sadece yakın atomlar arasında kurulmaz. Zincirler arasında da gözlenir. Bir zincirdeki elektron sunucu atom diğer zincirdeki elektron çekici atoma elektron sağlayabilir. Böylece zincirler arasında bir etkileşim oluşur. Bu etkileşimler her farklı poliimid yapısında bulunur ve poliimidlerin temel özellikleri olan termal, mekanik ve kimyasal dayanıklılıklarının derecesini ve boyutunu belirler. Çünkü zincirlerin tek tek değil bir bütün olarak davranmasını sağlar.



ekil 2.16. Poliimidlerde yük transfer kompleksi oluşumu [29].

2.1.3.3. Poliimidlerin termal kararlılığı

Poliimidlerin termal kararlılıkları özellikle sentezleri sırasında kullanılan diaminin yapısına bağlıdır. Diaminlerin poliimid yapısına kattıkları termal kararlılıkları açısından değerlendirildiğinde aşağıdaki sıralama söz konusudur.



Termal kararlılığına etki eden bir diğer parametre de mol kütesidir. Poliimidlerde mol kütesi ne kadar yüksek ise termal kararlılıkları da o kadar yüksek olmaktadır. Genel olarak tüm poliimidler tek bir termal bozulma piki gösterirler. Yapısal olarak değişmesine rağmen bu bozulma sıcaklıkları 500-600°C arasındadır.

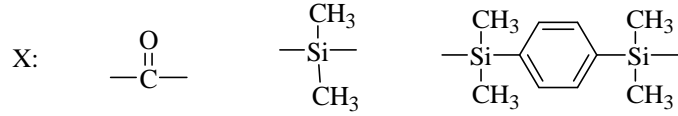
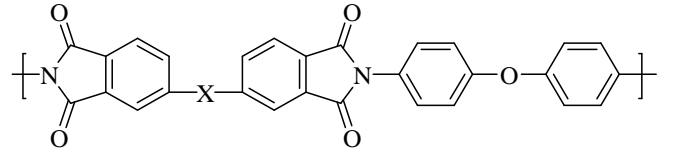
Poliimid türleri hem kristalin hem de amorf bölgeler içerdiği için hem T_m hem de T_g noktasına sahiptir. Kristalin veya yarı kristalin poliimidlerde ise T_m noktası çok farklıdır. Ancak genellikle 350-460°C arasında değişir. Poliimidlerin bu kristalin özelliği DSC termogramları veya X-ray difraktogramları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

2.1.3.4. Poliimidlerde cam geçi sıcaklığı (T_g)

Cam geçi sıcaklığı (T_g), bir polimer zincirinde zincir boyunca bölgesel hareketlerin olduğu sıcaklıktır. T_g aynı zamanda polimerler için kauçukumsu ve camı

davranı lar için bir geçi sıcaklı ıdır. Bu sıcaklıkta polimerde bir yumu ama meydana gelir. Bir polimer de çok sayıda moleküller arası ve moleküler içi etkile im Tg de erini etkileyebilir. Bu etkile imlerin bazıları iyonik ve elektrostatik etkile imler, hidrojen ba ları, zincir sertli i, zincir istiflenme yo unlu udur. Bu gibi etkile imler arasında özellikle zincir sertli i Tg de erini a ırı oranda etkiler [6].

Aromatik poliimidlerde, polimerik zincir üzerinde bulunan diamin ve dianhidritlerin etkilerini ayrı ayrı de erlendirmek gerekmektedir. Öncelikle dianhidritlerin etkilerini dü ünecek olursak PMDA ve BPDA gibi sert olan anhidritlerde zincir daha sert oldu u için Tg de eri çok yüksektir. Difenileter ba lı farklı poliimidlerin Tg' leri a a ıda verilmi tir.[31]

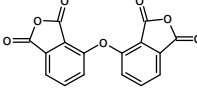
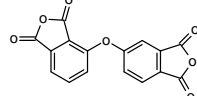
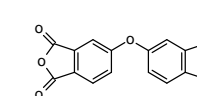


Tg: 283 271 231

ekil 2.17. Difenil eter ba lı farklı poliimidlerin Tg de erleri [32].

Poliimidlerin Tg de eri üzerine diaminin etkisi, diaminin yapısında bulunan köprü gruplarından kaynaklanmaktadır. Poliimidler üzerine diamin yapısının etkisini Bell ve arkadaş larının yaptı ı bir çalı mada aynı dianhidrit ile orto, meta ve para diaminler çalı lımı ve diamin yapısında para ba lanmadan meta ba lanmaya geçildi inde Tg' nin dü tü ü belirlenmi tir. Orto konumunda ba lanmalarda ise Tg de erinin daha dü ük oldu u saptanmı tır. Bunun nedeni ise dipolar etkile imler olarak belirlenmi tir. Bu çalı ma kapsamında elde edilen bulgular Tablo 2.4'de özetlenmi tir.

Tablo 2.4. ODPA esaslı bazı poliimidlerde dianhidritin köprü konumlarının $T_g(^{\circ}\text{C})$ üzerine etkisi [33].

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

2.1.3.5. Çözünürlük

Poliimidlerin yapısal çeşitliliği onların çözünürlüğüne direkt olarak yansımaktadır. Buna rağmen literatürde genel organik çözügenlerde çözünen poliimidlere pek rastlanmaz. Poliimidler genellikle Dipolar aprotik çözügenlerde çözünenlerdir. Bunların en önemlileri arasında NMP gelmektedir. Bu çözügen özellikle poliimidlerin çözünen öncülü olan poliamik asit üzerinde bulunan $-\text{OH}$ ve NH grupları üzerine etkilidir. Bu nedenle poliimid sentezlerinde de oldukça kullanılmaktadır.

Ancak bazı poliimidlerin *m*-kresol ya da CH_2Cl_2 gibi çözügenlerde çözündüğü görülmektedir. Bunun nedeni zincir esnekliğinin çözünürlüğü artırmasıdır. Bu nedenle PMDA, BTDA gibi poliimidlerde çözünürlük düşük iken BPDA, ODPA, 6FDA gibi dianhidritler taşıyan poliimidler daha iyi çözünmektedir. Ayrıca daha simetrik sistemlerde çözünürlük artmaktadır. Bu etki Tamai ve arkadaşlarının çalışmalarında görülmektedir [34].

2.1.4. Poliimidlerin uygulama alanları

Poliimidler termal kararlı polimerler arasında en çok kullanılan termal polimerdir. İlk defa Dupont tarafından sentezlenmiştir ve şu an piyasada film, fiber ve saf polimer olarak satılmaktadır. Ayrıca poliamidler ile yapılmış kopolimerleri de ticari değeri yüksektir. Poliimidler yüksek sıcaklıklarda kullanılacak en uygun malzeme olarak bilinirler. Bu polimerlerin çeşitli alanlarda giderek artan bir uygulama alanı buldukları

görülmektedir. Bu üstün özellikleri poliimidlerin yapı tırıcı, tıkayıcı, örtücü, köpük yapıcı, parlatici, emaye kaplayıcı olarak kullanılmalarını sa lamı tır. Ayrıca adhezif ve kompozit malzemeler için reçine (kuvars, cam, bor ve grafit ile birlikte) son zamanlarda poliimid ana zinciri üzerinde polar fonksiyonel gruplar (metoksi, karboksil veya hidroksil) içeren ozmosiz membranlar ve hiper filtrasyon malzemeleri sentezlenmi tir. Ayrıca yüksek teknolojik özellikleri nedeni ile elektronik, uzay sanayisinde film ve fiber olarak kullanılmı tır[3, 6].

Ayrıca son zamanlarda gittikçe artan uygulama alanları, olarak geli en elektronik endüstrisinde yarı iletken uygulamalarıdır. Bu uygulama alanında tercih görmelerinin en önemli nedeni, dü ük dielektrik sabitine sahip olmaları ve yüksek sıcaklı a dayanıklı yalıtkan olmalarıdır. Yüksek sıcaklıklara dayanıklı ileri kompozit malzemelerde polimer matriksi olarak, yüksek sıcaklıklarda kullanılacak metal ve kompozitlerin yapı tırılmalarında yapı tırıcı sistem ve kaplama malzemesi olarak kullanımları en önemli uygulama alanları arasında sayılabilir.

Polimerler elektronik endüstrisinde özellikle mikrociç yapımı, yapı tırıcı ve diyot olarak oldukça farklı alanlarda kullanılmaktadır. Bu polimerler arasında poliimidler artan sıcaklıklarda ısı ve foto kararlılıkları nedeni ile oldukça geni uygulamalara sahiptir. Bunun bir nedeni de uzun süreli kullanımlarda korozyona u ramaması ve kullanılaca ı yüzeylere kaplama ile tutunabilmesidir. Onlar aynı zamanda metal-polimer yada polimer-polimer arasında adezyon ile çapraz bir ileti im sa layan izolasyonda sa lamaktadır. Poliimidlerin elektronik endüstrisinde bu denli geni bir yer bulmasının di er bir nedeni de metallerin sahip oldu u termal geni leme katsayısına yakın yada aynı termal geni leme sabitine sahip olmasıdır.

Fotoduyarlı poliimidler elektriksel akımın yönünü veren mikron altı devre ve cihazlarda kullanılır. Aynı zamanda fotobaskı i leminde yüksek çözünürlük için gereken kompleks çok adımlı i lemleri de elimine ederler. Bu fotoduyarlılık özelli i poliimidlerin ı ı a maruz kalma ile yüklenmesidir. Poliimidin ı ı a maruz kalma oranı, çapraz ba lanma yada kısmen çözünürlü e yardımcı olan kimyasal de i imler ile var olan çapraz ba lanmaların kesilmesidir. E er maruz kalınan ı ık çözünürlü ü engelliyorsa, polimer negatif bir imaj sa lar. Bununla birlikte çözünürlü ü sa layan bir etki ise pozitif yanıt verir [35,36].

Poliimidlerin di er bir önemli uygulama alanı da optoelektronik cihazlardaki kullanımınıdır. Optoelektronik cihazların bir fonksiyonu, elektrik sinyallerini optik sinyallere dönü türmesi ve bir yüzey boyunca ta ınmasıdır. Optik dalga kılavuzu, iç yansımalar ile bir ortam boyunca 1 1 in ta ınmasına izin veren yansıtıcı kanallardır. Optik dalga bu yolla ta ındı 1 zaman elektromanyetik interferantların etkilerinden kurtulur ve aynı zamanda sinyal çakı maları olmadan hareket eder. Bu da daha kesin ve verimli bir sinyal ileti imi demektir. Elektronik ileti imde geçerli olan bu yöntem optoelektronik cihazlarda yaygın bir ekilde kullanılmaktadır. Bu nedenle elektronik ileti imde optik dalga klavuzu olarak polimerik malzemeler oldukça yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu polimerik malzemeler arasında poliimidler ileri film olu turabilme kabiliyetleri ve adesif özelliklerinden dolayı öne çıkmlardır. Bu uygulamada poliimidlerin i lenmesi fotolitografi tekni iyle gerçekleştirilir. Bu teknikte uygun UV ı ımları ile poliimid yüzeye nano kanallar açılır ve sonuç olarak optik dalga klavuzu olarak kullanılacak elektronik malzemeler elde edilebilir.

Poliamik asit formundan termal olarak imidizasyona u ratılan poliimidler geni optik kayıplar gösterirler ve bu nedenle ık aktarımında uygun de ildir. Bu optik kayıpların en önemli nedeni poliamik asit yapısından poliimid formuna dönü üm esnasında artan ısı ile çözgen uzakla masının artması ve bu esnada bazı mikro bo lukların olu masıdır. Di er taraftan tamamı imidize olmu poliimidlerde optik kayıpların minimize oldu u görülmü tür. Yo un grupların birle mesi ile çözünürlük azalır, zincir düzeni ve transfer kompleksleri olu ur. Aynı zamanda malzemeler yüksek Tg de eri vermektedir. Bu tip malzemeler optik uygulamalarda oldukça uygun malzemelerdir.

Isıl ve kimyasal dayanıma sahip olarak bilinen poliimidler, çok sayıda yüzey için adezyon gösterirler ve yüksek flexural (e ilme/bükülme) modülüs ile geni dayanım (strenght) gibi üst düzey mekanik özelliklere sahiptirler. Poliimidler aynı zamanda yüksek sıcaklık gerektiren çevrelerde boyutsal kararlılı a da sahiptir. Bu tip a ırı çevresel ko ullar özellikle uzay ara tırmalarında önemlidir. Lee ve arkadaşları [37], özellikle fosfor içeren poliimidlerin oldukça yüksek alev direnci oldu unu ve TGA ile havadaki kalıntı veriminin yüksek oldu unu göstermi lerdir.

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

Literatürde poliimidlerin pek çok membran uygulaması da görülmektedir. Poliimidler yapısal olarak iki farklı şekilde membran olarak kullanılırlar. Bunlardan ilki direkt gaz ayırıcı ya da gaz membran olarak kullanımlarıdır [38]. Diğer şekilde ise bazı yapısal modifikasyonlar ile farklı maddelerin ayrılmasında kullanılmalarıdır. Bunlardan ilki poliimidlerin zincir yapıları ve zincir istiflenme yoğunlukları ile ilgilidir. Poliimidler daha öncede belirtildiği gibi çok sıkı zincirler arası etkileşimlere sahiptir. Bu etkileşimlerin sıkı olması zincirler arası boşlukların çok küçük olması anlamına gelir, bu da O₂, He gibi küçük moleküller için ayırıcı bir membrandır.

İkinci yaklaşımla poliimidlerin termal kararlılıklarından yararlanılır. Poliimidlerin pek çoğu 500-550°C’ye kadar hemen hemen hiç termal bozulmaya uğramazlar. Bu sayede çözelti halinde poliimid karışımına seçici olması istenilen kimyasal tür karıştırılır. Kim ve arkadaşları [39] benzenetetrakarboksilik asit türevli kimyasalları poliimid yapısında piroliz ederek poröz membranlar elde etmiş ve karıştırma oranlarını değiştirerek istenilen oranda gözenekliliğe sahip poliimidler sentezlemişlerdir.

Poliimidlerin membran teknolojisindeki bir diğer önemli uygulaması da yakıt pili membranlarıdır. Özellikle sülfonat grupları taşıyan poliimidler yakıt pillerinde membran olarak yaygın kullanılmaktadır [40]. Membran uygulamalarında kullanılacak poliimidler

nadir olarak poliimid köpük olarak da hazırlanabilir. Bu yöntemde de gözenekli bir yapı elde edilir ancak elde edilen gözenekler çok geniştir ve bazen büyük olduklarında seçicilik çok azdır.

Poliimidler endüstriyel ve akademik olarak yüze yakın alanda uygulama alanı bulmuştur. Ancak sürekli yeni ara tırma alanlarının araştırılması söz konusudur. Bu alanlar arasında özellikle fırça tipi polimer sentezinde yüzey olarak kullanımları alternatif bir alan olarak görülmektedir.

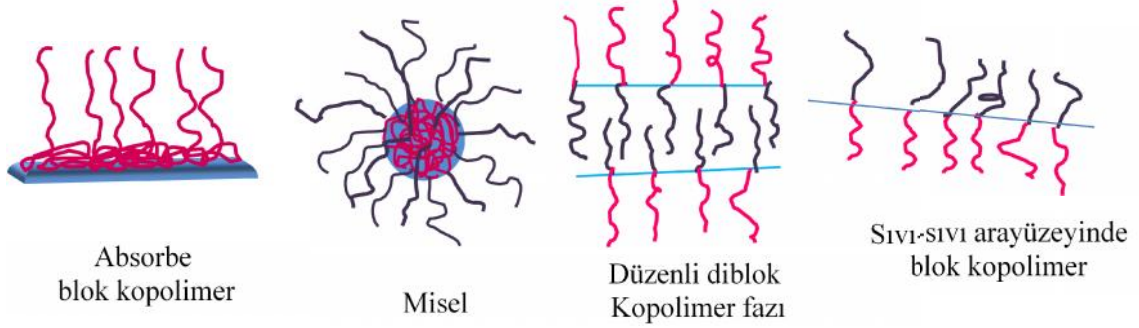
2.2.Fırça Tipi Polimerler

Belli bir yüzeye düzenli olarak asılmış aynı veya farklı polimerik zincirlerden oluşan fırça tipi polimerler morfolojik olarak tarak yapısındadır. Literatürde çok farklı çeşitleri bulunmaktadır. Bunlar arasında özellikle ana yüzeyi hidrofobik, yan dalların hidrofilik olduğu anfifilik yapılar yoğun olarak tercih edilmektedir. Genel olarak fırça tipi polimerler ana yüzey polimerinin ana yüzey polimerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin modifiye etmek için kullanılır. Örneğin Allı ve arkadaşlarının[41] yaptığı bir çalışmada yaygın kullanılan ticari bir polimer olan polimetil metakrilatın biyoyuvarlılığının artırılması amacıyla polietilen glikol yan dallar düzenli bir şekilde ekilerek fırça tipi polimerik yapılar elde edilmiştir. Bu polimerlerde yapıya fırça tipi düzende PEG gruplarının ekilmesiyle polimerik yapıya çözünürlük ve hidrofilik karakter kazandırılmıştır.

Li ve arkadaşlarının[42] yaptığı çalışmada ise gaz sensörü olarak kullanılacak bir yüzey elde etmek amacıyla karbon fiber ana yüzey üzerine fırça tipi poliakrilik asit ekilmesi gerçekleştirilmiştir. Böylece poliakrilik asite sensör kullanımlı bir uygulama alanı kazandırılmıştır.

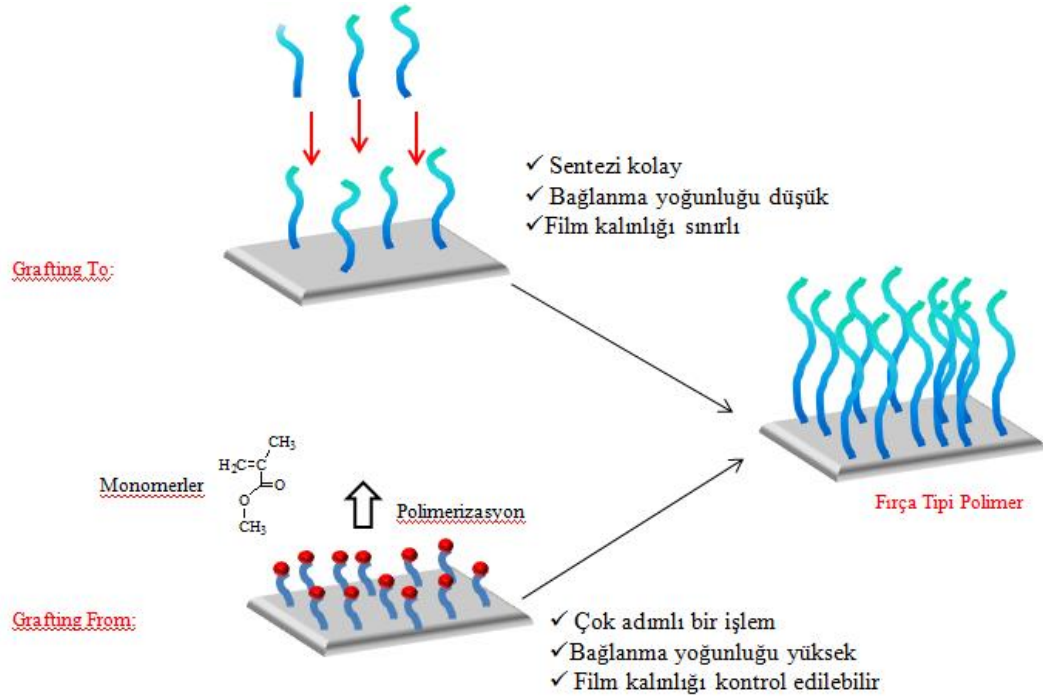
Genel olarak yukarıdaki örneklerde belirtildiği gibi temel bir polimerik yapıya düzenli olarak polimerlerin ekilmesiyle elde edilen fırça tipi polimerler iki farklı yöntemle hazırlanabilirler. Bu yöntemler fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal ekimdir. Fiziksel adsorpsiyonda, temelde iki bileşen bahsedilebilir. Bunlardan birincisi yüzeye güçlü şekilde ekilebilen bileşen, ikincisi ise bu bileşene bağlı olarak yüzey boyunca büyüyen polimerik yapıdır. Bu tip yapılarda sıcaklık ve çözgen etkisi unsurlar

kolayca yapının da ılması neden olabilir. Bu nedenle de kullanımları çok sınırlı kalmı ve alternatif kimyasal ba lanma yöntemleri geli tirilmi tir. ekil2.18.'de fiziksel absorpsiyonla olu turulabilecek fırça tipi polimerik yapılara örnekler verilmi tir [43].



ekil 2.18. Fiziksel adsorbe olmu fırça tipi polimerlere örnekler.

Fırça tipi polimer sentezi hazır bir polimerin aktif bir yüzeye direk ba lanmasıyla (grafting to) hazırlanabilece i gibi, yüzeyden ba layan bir polimerizasyon ile (grafting from) gerçekleştirilebilir[44-51].



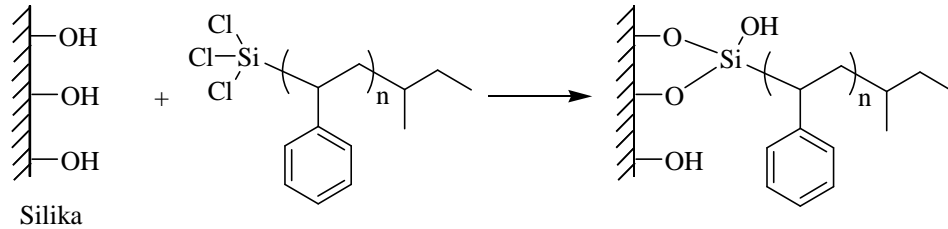
ekil 2.19. “Grafting to” ve “grafting from” yöntemlerinin tematik gösterimi.

2.2.1. “Grafting To” yöntemi

“Grafting to” yönteminde, yüzeyde bulunan reaktif bir grup ile makromoleküle ba lı uygun fonksiyonel uç grubun tepkimesi sonucu fırça tipi polimerler elde edilir. Polimer zincirlerinin sentezi anyonik, katyonik, ya ayan polimerizasyon ve halka açılma polimerizasyonu gibi çe itli yöntemler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu yöntem istenen fonksiyonallığa (hidroksil, karboksil, amino, tiol vb) sahip zincir uçlarının hazırlanması kısmen mümkündür. Aynı zamanda uygun polimerizasyon yöntemiyle dar mol kütleli da ılımlı sa hip polimer zincirleri olu turulabilen yüzeyde e it kalınlıkta bir polimer tabakası olu turulabilir.

Polimerik fırça yapılarının olu turulmasında ba lanacak yüzey de önemli bir rol oynar. Silika ve altın yüzeylerinin fonksiyonallığı tiol, hidroksi ve karboksil fonksiyonel uç gruplu polimerlerin kondenzasyon reaksiyonu için uygundur. Bununla birlikte yüzey çe itli ba lantı ajanları kullanılarak yüzey istenilen fonksiyonallığa kavu turulabilir.

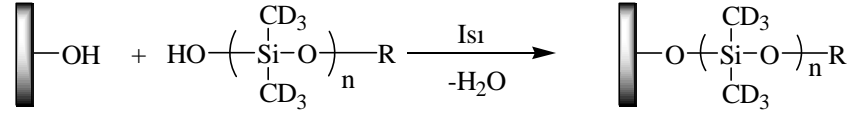
Tron ve Auroy [51] benzen içerisinde sec-bütillityum kullanarak, stireni anyonik polimerle tirek polistiriltri-klorosiloksan elde etmi tir. Daha sonra hidroksi fonksiyonel silikon yüzeyi ile polistiriltri-klorosiloksanın etkile tirilmesiyle silikon yüzeyinde fırça tipi polistiren elde etmi lerdir.



ekil 2.20. Silikon yüzeyinde fırça tipi polistiren eldesi.

“Grafting to” yöntemi, yüzeye ba lanan polimerik yapıların sterik engellemesi nedeniyle yüzeyde sınırlı polimer yo unlu u sa lanabilen bir yöntemdir. Sterik engelleme, ba lanmamı polimerlerin yüzeyden uzakla tırılması ve reaktif uç grupların yüzeyinin açılması yoluyla giderilebilir. Bu yöntemle, yüzeydeki polimer yo unlu u arttırılabilir.

Sirard ve arkadaşları [52] benzer bir uygulamayla, spin kaplama yöntemi kullanarak hidroksi fonksiyonel silikon yüzeyinde fırça tipi dötöro poli(dimetilsiloksan) (PDMS) elde etmiştir. Monofonksiyonel –OH grubu taşıyan PDMS ticari olarak kullanılabilir ve bu polimer hidroksi uç gruplar sayesinde fırça tipi polimer olarak kullanılabilir. Spin kaplama yöntemi, polimer zincirleri ile fonksiyonel yüzeylerin kondenzasyon tepkimesinin gerçekleştirilmesi için yapılan bir tavlama işlemidir.

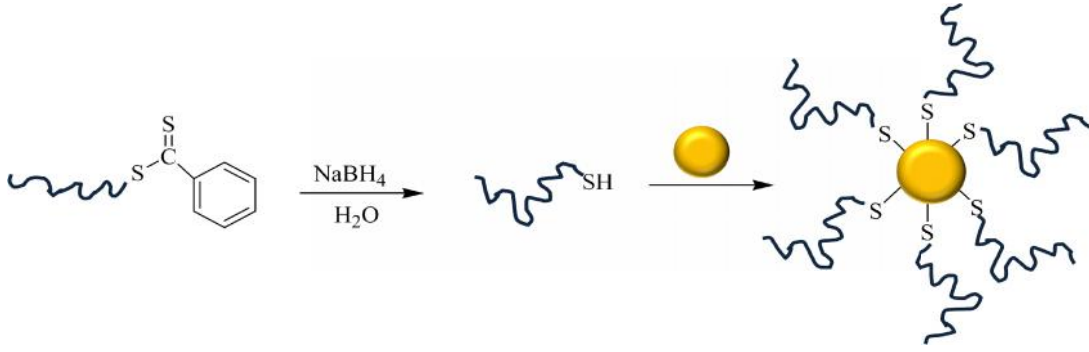


Şekil 2.21. Silikon yüzeyinde fırça tipi dötöro poli(dimetilsiloksan) elde edilmesi.

Tron ve Auroy [51] tarafından yapılan çalışmada olduğu gibi fırça tipi polimer tabakalarının karakterizasyonunda nötron reflektivitesi kullanılmıştır.

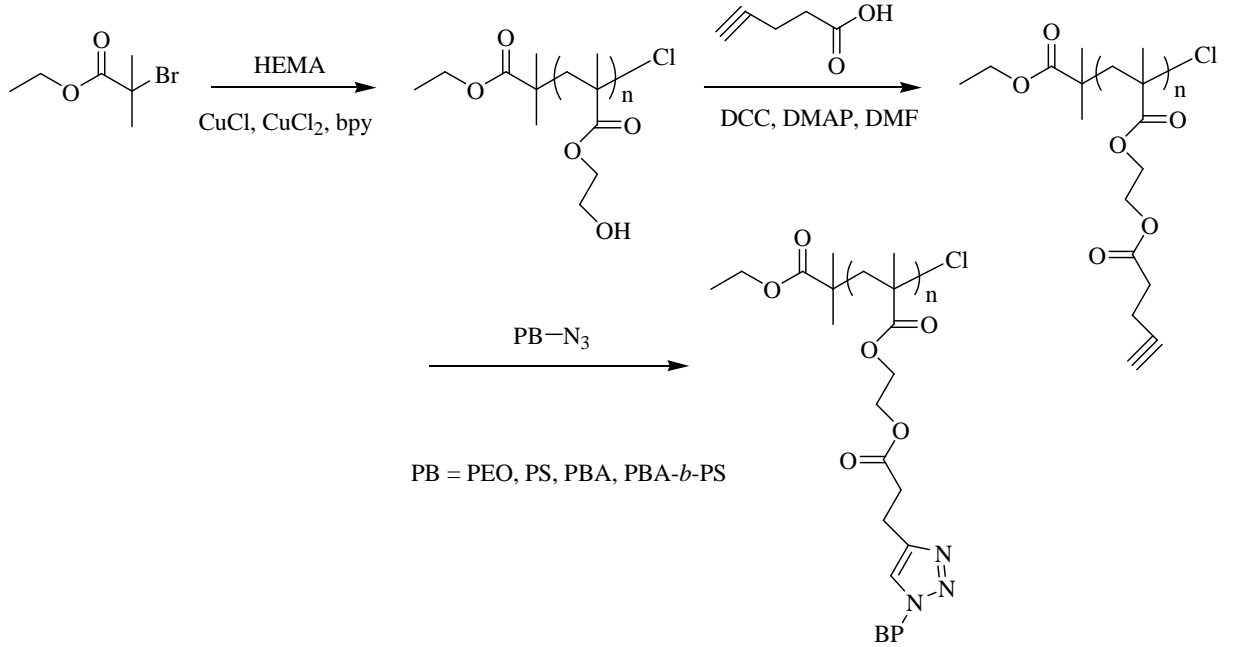
Minko ve arkadaşları [53] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, ilk defa Luzinov [54] tarafından kullanılan farklı bir yöntem denenmiştir. Her grubun çalışmasında da silikon yüzeyine 3-glisidiloksipropil trimetoksisilan (GPS) bağlanmıştır. Yüzey modifikasyonunun gerçekleştirilmesi için öncelikle hidroksi fonksiyonel silikon yüzeyi ile alkoksisisilan uç gruplar arasında bir kondenzasyon tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Ancak GPS moleküllerinin yapısı, yüzeyde hidroksi, karboksilik asit, epoksi halkası gibi bazı fonksiyonel grupların oluşumuna yol açar.

Lowe ve arkadaşları [55] ise tersinir eklenme-parçalanma zincir transfer (RAFT) polimerizasyonu yöntemiyle çatı polimerleri sentezleyerek, bu polimerleri fırça tipi yapılar şeklinde altın yüzeyine bağlanmıştır.



ekil 2.22. Altın yüzeyinde fırça tipi polimer oluşumu.

Fonksiyonel uç gruba sahip polimer sentezinde kullanılan önemli bir yöntem de Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) yöntemidir. Bu yöntemde elde edilen fonksiyonel uç gruplu polimerler ba ta alkin ve azid grubu olmak üzere çe itli fonksiyonellere sahip hale getirilebilir. Gao ve Matyjaszewsk [56] tarafından gerçekleştirilen bir çalış ma bu ekilde hazırlanmış fırça tipi polimere verilebilecek örneklerdendir. Bu çalış mada öncelikle 2-hidroksietil metakrilat (HEMA)'ın ATRP sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu polimer hem ATRP ile sentezlendi inden halojen uç gruba sahip hem de monomerin yapısında bulunan karboksilik asit nedeniyle de yeni gruplar ba lamaya uygun bir yapıdadır. Yapıdaki karboksilik asit grubu 4-pentanoik asit ile alkin haline dönü türülmü tür. Böylece zincir boyunca her birimde tekrarlanan alkin uçlar oluş turulmu tur. Çalış manın ikinci kısmında hazırlanan azid uçlu polimerler Huisgen 1,3-dipolar siklo katılma tepkimesi ile yapıya ba lanmış ve böylece polimer substrat üzerine fırça tipi polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Çalış manın ematik gösterimi ekil 2.23'de verilmektedir.



ekil 2.23. ATRP ve click kimyası kullanılarak fırça tipi polimer sentezi[56].

2.2.2. “Grafting From” yöntemi

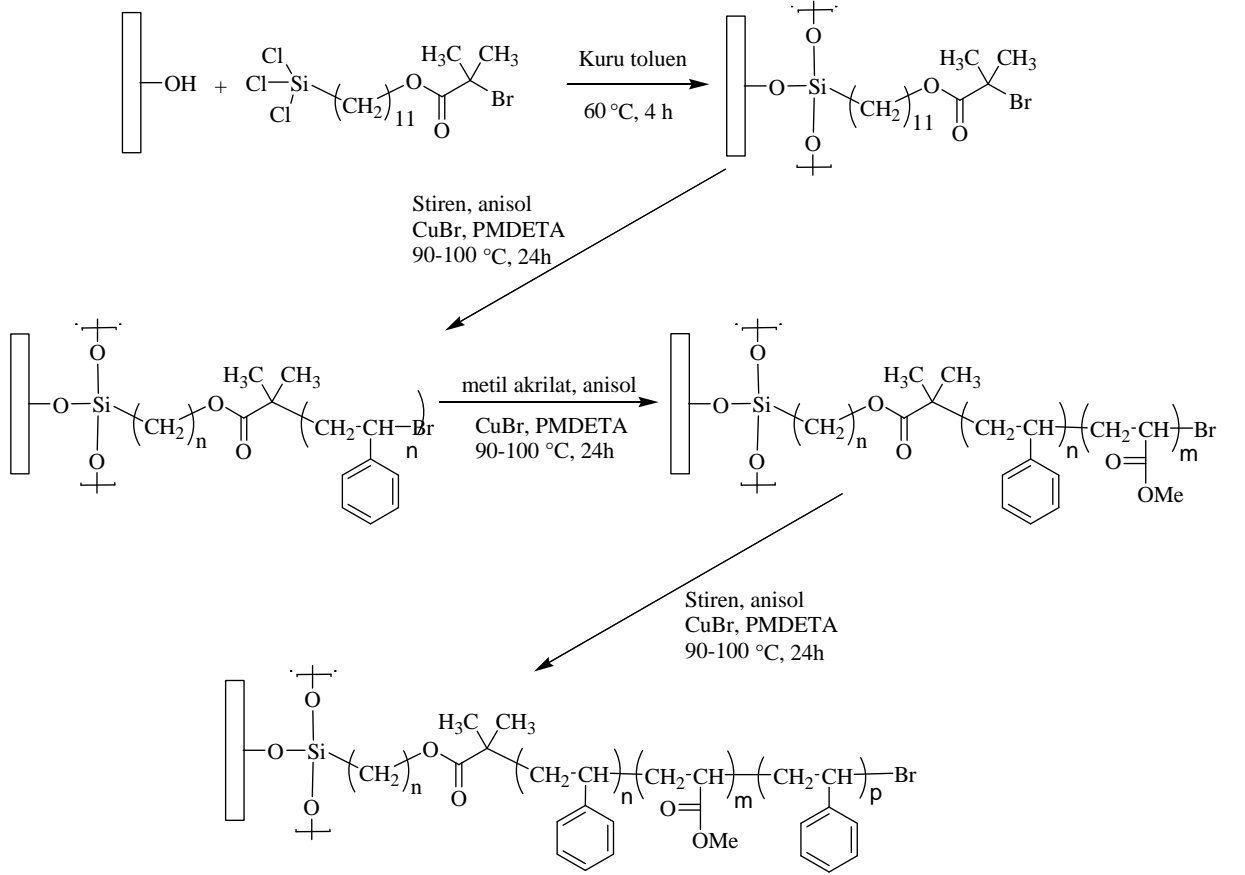
“Grafting from” yönteminde, “grafting to” yönteminden farklı olarak polimerlerin oluştuğu yüzeyde polimerlerin büyümesini sağlayacak fonksiyonel gruplar bulunmalıdır. Bu yüzey Langmuir Brodgett tekniği veya SAMs (self assembled monolayers) ile hazırlanabileceği gibi polimerizasyonu yönteminde başlı olarak deiyon bir başlatıcı da olabilir. Polimerizasyon serbest radikalik, anyonik, halka açılma metatez polimerizasyonu veya kontrollü radikal polimerizasyonu şeklinde gerçekleştirilir.

Biesalski ve arkadaşları [57] metaktilik asit temelli poliasit sentezi için serbest radikal polimerizasyonunu kullanmıştır. Bu çalışmada, öncelikle silika yüzeyinde öncelikle monoklorosilan grupları ve azo başlatıcı grup içeren SAM oluşturulmuştur. Polimerizasyon 60°C’de yapılmış polimerizasyonu şeklinde gerçekleştirilmiştir. Biesalski ve Rüne[58] tarafından yapılan bir başka çalışmada da aynı yöntemle p-stirensülfonat etil ester kullanılarak poli(p-stirensülfonat) sentezi gerçekleştirilmiştir.

Yüzeyden polimerizasyon yönteminde kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri de kullanılabilir. Yüzeye uygun başlatıcıların yerleştirilmesiyle sağlanacak

kontrollü polimerizasyonda e büyüklükte polimer fırça yapıları elde edilebilir. Mol kütlesinin kontrol edilmesi aynı zamanda yüzeydeki polimer tabakasının kalınlı ının da yakla ık e it olmasını sa layacaktır. Kontrollü polimerizasyon yöntemleri sayesinde yüzeyde homopolimerler olu turulabilece i gibi diblok veya triblok kopolimerler de olu turulabilir.

Boyer ve arkadaş ları[59] silika yüzeyinde ABA tipi blok kopolimer sentezini grafting from tekni ini kullanarak gerçekle tirmi tir. Bromoizobütirat ba latıcı kullanılarak gerçekle tirilen bu sentizde PS-b-PMA-b-PS ve PMA-b-PS-b-PMA triblok kopolimerleri yüzeyde olu turulmu tur. (ekil 2.24.)



ekil 2.24. ABA triblock kopolymer sentezi, PS-b-PMA-b-PS.

Ekstra bir dönü üme ihtiyaç duyulmaksızın, mevcut polimerin fonksiyonel uç grubundan faydalanılarak, bir ba ka ifadeyle elde edilen polimer bir makro ba laticı gibi kullanılarak istenilen blok yapıların olu turulmasına imkan sa layan ATRP yöntemi fırça tipi polimer sentezinde oldukça yo un olarak kullanılmaktadır. Özellikle grafting from tekni inin bir uygulaması olan ATRP yöntemi yüzeyde istenilen büyüklükte polimer dallarının olu turulmasına olanak sa lar. Ayrıca her bir dal polimerizasyon sonunda ba laticı aktifli ini yitirmeden dolayı diblok ve triblok morfolojilerin sentezine de olanak sa lar.

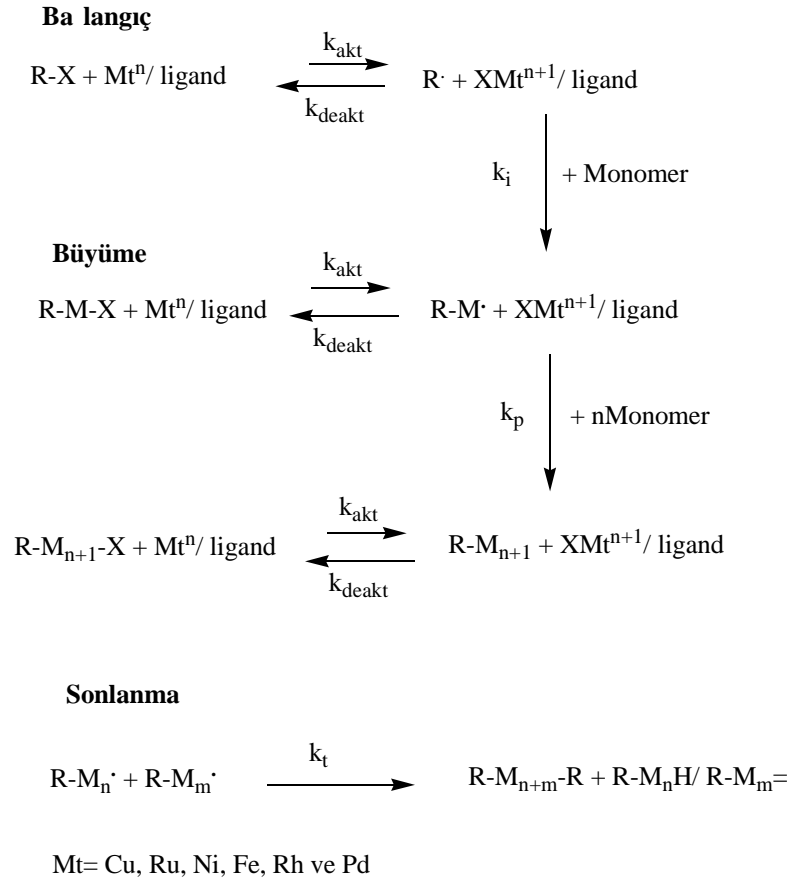
2.3.Kontrollü-Ya ayan Radikal Polimerizasyonu

Serbest-radikal polimerizasyon, ticari polimerlerin neredeyse %50'sinin üretiminde kullanılmakta olan, çok geni uygulama alanına sahip bir polimerizasyon yöntemidir. Ancak bu tür bir polimerizasyon prosesinde moleküler kontrol, polidispersite, bile im, yapısal mimari ve fonksiyonellik gibi özellikler kontrol edilemez. Bu özelliklerin kontrolü polimerin fiziksel özelliklerinin belirginle tirilmesi açısından oldukça önemlidir. Yapısal kontrollü polimerlerin hazırlanmasında ya ayan polimerizasyon önemli bir tekniktir. Ya ayan polimerizasyon tekni i, makro monomerlerin, makro ba laticıların, fonksiyonel polimerlerin, blok ve graft kopolimerlerin ve star polimerlerin hazırlanmasına olanak sa lar. Bu yöntemle, ihtiyaç duyulan özelliklerdeki polimerlerin sentezlenmesi için gerekli özellikler bir araya getirilebilir. Ya ayan polimerizasyonla kompleks yapının kontrolü; grup transfer polimerizasyon tekni inin yanı sıra anyonik ve katyonik ya ayan polimerizasyon yöntemleri kullanılarak sa lanmaktadır. Serbest-radikal polimerizasyon mekanizmasıyla vinil monomerlerin tüm homo ve kopolimerleri sentezlenebilirken, iyonik teknikler yalnızca birkaç vinil monomerle sınırlanmaktadır.

Uzun ara tırmalar istenilen özelliklere sahip polimerlerin sentezlenebilmesi amacıyla kontrollü-ya ayan radikal polimerizasyon yöntemlerinin geli imini sa lamı tır. Bu yöntemlerden önemli üç tanesi; Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP), Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu (SFRP) ve Tersinir Katılma-Parçalanma Zincir Polimerizasyonu (RAFT) ekinde sıralanabilir.

2.3.1. Metal katalizli Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ismi, polimerik zincirlerin e büyümesinden sorumlu basamak olan atom transfer basama ından gelmektedir. Kontrollü serbest radikal polimerizasyonunun en kapsamlı yöntemi olan ATRP, çok sayıda monomer, katalizör, çözügen ve tepkime sıcaklığı nda kullanılmaktadır. Bu yöntem bile imi (blok, gradient, ardıcık vb), topolojisi (star, tarak, dallanmış vb) ve zincir fonksiyonelli i çok iyi tanımlanmış polimerlerin sentezinde kullanılmaktadır[60-64]. Çok bile enli bir sistem olan ATRP, monomer, transfer edilebilir halojen içeren bir başlatıcı ve katalizör (uygun bir ligantla kombine geçiş metal türleri) türlerini içerir. Katalitik sistemin aktivatör ve deaktivatör bile enlerinin her ikisi de e zamanlı olarak ortamda bulunmalıdır. Başarılı bir ATRP için çözügen, sıcaklık, derişim, bile enlerin çözünebilirli ü ve bile enlerin eklenme sırası gibi di er faktörler de dikkate alınmalıdır.



ekil 2.25. ATRP mekanizması.

ekil 2.25.'da, redoks prosesine göre Cu(I) gibi bir metal kompleksi tarafından aktif olmayan zincirden halojenin ayrılması ekinde ba layan genel ATRP mekanizması gösterilmektedir. Halojenin ayrılmasından sonra olu an serbest radikal büyüyebilir. Bununla birlikte, radikal metalden halojenin tekrar koparılmasına da neden olabilir. Bu i lemler hızlı gerçekleşir ve dinamik denge aktif olmayan türler tarafından kurulur. Bu yolla, bütün zincirler e zamanlı olarak büyümeye ba lar ve radikal-radikal tersinmez sonlanmasıyla indirgenmi serbest radikallerin deri imi oldukça dü üktür.

ATRP'de polimerizasyon hızı ve polidispersite, kararı hal yakla ımı varsayılarak, E itlik 2.1 ve 2.2'de sırasıyla verilmi tir[62,65,66].

$$R_p = k_p K_{eq} \frac{[R-X][Mt^n]}{[Mt^{n+1}]} [M] \quad \text{veya} \quad \ln\left(\frac{M_0}{M}\right) = \frac{k_p \cdot k_{akt}[R-X][Mt^n]}{k_{deakt}[Mt^{n+1}]} t = K_{app} t \quad (2.1)$$

$$\frac{M_m}{M_n} = 1 + \left(\frac{k_p[R-X]}{k_{deakt}[Mt^{n+1}]} \right) \left(\frac{2}{p} - 1 \right) = 1 + \frac{2}{k_{akt}[Mt^n]t} \quad (2.2)$$

E itlik 2.1'e göre polimerizasyon hızı R_p , direkt olarak denge sabiti K_d , ve hız sabiti k ile orantılıdır. Bir ATRP prosesinde bile enlerin tepkimesinin do ru seçimi, aktivasyon ve deaktivasyon prosesleri arasındaki uygun dengenin kurulmasını sa lar. Denge sabiti ($K_d = k_{akt}/k_{deakt}$) ATRP'nin etkinli inde önemli bir rol oynar çünkü radikallerin deri imini ve böylece de polimerizasyon ve sonlanma hızlarını belirler. K_d , radikallerin sabit deri iminin dü ük tutulması amacıyla, küçük olmalıdır, böylece sonlanma kontrol altında tutulabilir. Bununla birlikte, polimerizasyonun ilk a amalarında, geçici radikaller e le me (coupling) veya orantısız sonlanma (k_t) ile sonlanabilir ve böylece de sistemde yüksek deri imde deaktivatör türler bulunur. Sonuç olarak, denge etkin olmayan türler yönüne kayar ($k_{akt} \ll k_{deakt}$); bu etki sürekli radikal etkisi (persistent radical effect) olarak bilinir[67,68]. ATRP sisteminde polimerizasyon hızı, R_p , monomer $[M]$ ve aktivatör $[Mt^n]$ deri imine göre birinci derecedendir ve ba laticı $[R-X]$, monomer ve aktivatör deri imiyle artarken, deaktivatör deri imiyle $[Mt^{n+1}]$ azalır. E itlik 1.2; yüksek dönü üm, k_p 'ye göre k_{deakt} 'ın yüksek olması, yüksek

deaktivator deri imi ve yüksek monomer/ba laticı oranı ($[M]_0/[I]_0$) olması halinde dönü ümün yüksek olacağını göstermektedir. E itlik 2.1, ekil 2.25'in basit hali için türetilmi tir. Bu nedenle, toplam tepkime kineti i üzerine sonlanma basama mın etkisi dikkate alınmamı tır. Fisher [68] ve Fuduka [69]'nın yapmı oldu u çalı malara göre sürekli radikal etkisi monomer, ba laticı ve aktivator için görünürde oldu undan daha az etkilidir. Gerçekte, sonlanma tepkimesi polimerizasyon boyunca sürekli devam eder. Böylece, deaktivator türlerinin deri imi artar ve monomer tüketimi basit ekilde birince dereceden kalmaz. Fischer monomer tüketiminin E itlik 2.3'e göre oldu unu göstermi tir[68].

$$\ln\left(\frac{M_0}{M}\right) = \frac{3}{2}kp([RX]_0[Mtn]_0)^{\frac{1}{3}}\left(\frac{k_{akt}}{3k_{deakt}.2k_t}\right)^{\frac{1}{2}}t^{\frac{3}{2}} \quad (2.3)$$

Bununla birlikte, yayınlanan pek çok ATRP kinetik verisi, zamana karşı monomer deri imi grafi inin do rusal bir yarı-logaritmik grafik olu turdu unu gösterir. deal sürekli radikal etkisinde gözlenen sapmalar, polimerizasyon ba langıcında, aktivatorde mevcut olan önemli miktarda deaktivatorün varlı ı gibi sebeplerden kaynaklanır. Çünkü ATRP bir metal katalizli kontrollü radikal polimerizasyon türüdür. Teorik olarak, polimerin sayıca ortalama mol kütlesi a a ıdaki gibi hesaplanır:

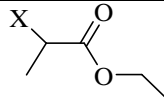
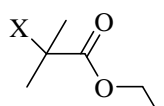
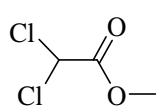
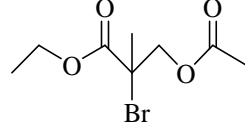
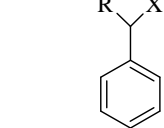
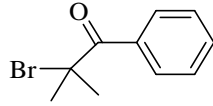
$$DP_n = [M]_0/[I]_0 X dönü üm, \quad DP: \text{polimerizasyon derecesi} \quad (2.4)$$

Mol kütlesi 1000 ile 150,000 arasında olan polimerler, dar bir mol kütlesi da ılımıyla ($1.0 < \frac{M_w}{M_n} < 1.5$), ATRP yöntemi kullanılarak sentezlenmi tir. 2.4 e itli i mol kütlesi da ılımının, $\frac{M_w}{M_n}$, dönüşümle (p) nasıl de i ti ini göstermektedir. Dar bir mol kütlesi da ılımı elde etmek için, büyüme basamağı hız sabiti dü ük ve k_{akt}/k_{deakt} oranının da küçük olması gerekir [65]. Yüksek $\frac{M_w}{M_n}$ değerleri, polistiren veya polimetakrilatlar için, akrilat monomerlerin yüksek k_p de erine sahip olmaları nedeniyle, genellikle poliakrilatlatdan daha yüksek bulunmu tur[62].

2.3.1.1. Ba laticılar

Karbon-halojen ba laticiler, organik halojenürler ATRP ba laticisi olarak kullanılmı tır. Genellikle, bu organik halojenürler, olu turulan serbest radikali kararlı hale getirmek amacıyla karbonil, aril, siyano veya karbon üzerinde bulunan halojenler gibi elektron çekici grup veya atomlara sahiptirler. Ayrıca, ATRP’de ba laticiler, imine uygun olarak polimerizasyon hızı birinci derecedendir ve moleküler kütlesi ba laticideki ba laticilerle de iir[71]. Mol kütlesi kontrolünde en iyi sonuç klor ve brom atomlarıyla sa lanmı tır. yot sınırlı sayıda akrilat polimerizasyonunda kullanılmı tır. Karbon-flor ba laticiler, atom transferiyle aktivasyon-deaktivasyon döngüsü için fazla güçlü bir ba laticilerdir. Etkili bir ATRP için, ba laticiler basama l stokiyometrik ve büyüme basama ndan daha hızlı olmalıdır. Aktif olmayan polimer ucunda ve ba laticideki karbon-halojen ba laticilerin benzer reaktivitelere sahip olması için, ba laticideki alkil (R) grubunun yapısının aktif olmayan polimerdeki uç grupla aynı olması gerekir. ATRP’de kullanılan çe itli ba laticiler, Tablo 2.5’de örneklendirilmi tir.

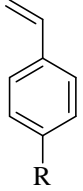
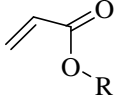
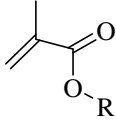
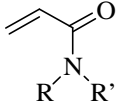
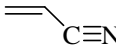
Tablo 2.5. ATRP’de ba laticı olarak kullanılan organik halojenürler [62,63]

Ba laticı		Monomer
	X= Cl, Br, I	Akrilatlar Metakrilatlar Akrilamidler
	X= Br, I	Metakrilatlar Stiren (St)
		Metil metakrilat (MMA)
		MMA
	R= -H, -CH ₃ , -Fenil X= Cl, Br	St, MMA
		MMA

2.3.1.2.Monomerler

ATRP ile dar bir mol kütlesi da ılıma sahip ve kontrollü olarak pek çok monomer polimerle tirilmi tir (Tablo 2.6). Bu monomerlerin ço u, stirenler, akrilatlar, metakrilatlar, akrilamidler ve akrilonitriller gibi, büyüyen radikalleri kararlı hale getirebilecek substitüentlere sahip konjuge monomerlerdir. Her bir monomer, 2.1 e itli ine göre, aynı katalizör kullanılmı olsa bile, polimerizasyon hızını belirleyecek özgül denge sabiti (K_d)ne sahiptir. Bu açıdan, genellikle metakrilatlar, özellikle de MMA, dü ük K_d de erlerine sahip olmaları nedeniyle, stiren ve akrilatlardan daha kolay polimerle irler.

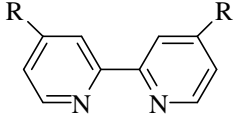
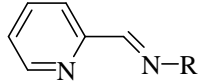
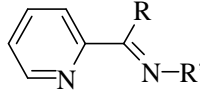
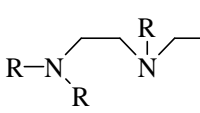
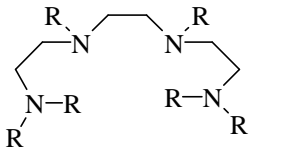
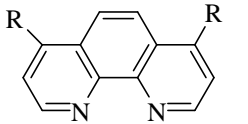
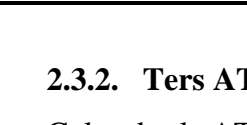
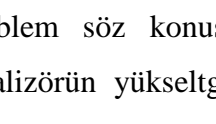
Tablo 2.6. ATRP ile polimerle tirilmi monomerler.

Monomer	R Grubu	Kaynaklar
	-H	72, 73
Stiren	-C(CH ₃) ₃ , -CH ₃ , -Br,	74
	-Cl, -F, -CF ₃	
	-OAc	74
	-SiMe ₃	75
	-CH ₃	75,76
akrilatlar	-CH ₂ CH ₃	77
	-CH ₂ CH ₂) ₂ CH ₃	75
	-C(CH ₃) ₃	78
	-CH ₃	79
metakrilatlar	-CH ₂ CH ₃	80
	-C(CH ₃) ₃	80
	-CH ₂ H ₂ OH	81
	R = -CH ₃ R' = -CH ₃	82
akrilamidler	-H -C(CH ₃) ₃	83
	-H -H	84
		85
akrilonitril		

2.3.1.3.Katalizör Sistemleri

ATRP’de kullanılan katalizör sistemlerinin en önemli bileşenleri katalizörlerdir. Ligantlar organik çözügede geçi metal tuzlarının çözünmesini sağlar ve kararlı türler ile aktif türler arasında atom transfer tepkimesiyle metal merkezin redoks potansiyelini değiştirerek de i im için uygun dinamikleri sağlar [86]. Başarılı bir ATRP için katalizör bazı ön gereksinimleri sağlamalıdır. Öncelikle katalizör, bütün polimer zincirlerinin aynı anda monomer katmaya başladığını garantilemek için balatıcıyla hızlı ve stokiyometrik tepkime vermelidir. İkinci olarak katalizör, aktif türlerle kararlı türler arasındaki uygun dengeyi sağlayabilecek makul bir redoks potansiyeline sahip olmalıdır. Genellikle düşük redoks potansiyeline sahip katalizör, yüksek derimde Cu(II) olmasına neden olur (denge kararsız radikaller yönünde de i ir). Bu durumda da hızlı ve kontrolsüz bir polimerizasyon gerçekleşir. Aksine, yüksek redoks potansiyeli, halojen atomunun uzaklaştırılması nedeniyle çok yavaş bir polimerizasyon gerçekleşince den, Cu(II) olmasını sınırlar (denge kararlı ürün yönüne kayar). Üçüncü olarak katalizör sterik olarak engellenmemi olmalıdır çünkü katalizörün metal merkezinin etrafındaki yoğun sterik engel katalizörün aktivitesini azaltır. Son olarak da iyi bir katalizör, Hoffman eliminasyonu, -H uzaklaştırması ve radikallerin indirgenmesi/yükseltgenmesi gibi yan tepkimeler vermemelidir[86]. Trifenilfosfin (PPh₃) gibi fosfor temelli ligantlar nikel[87], demir[88], rutenyum[89], rutenyum[90], rodyum[91] ve paladyum[92] ile kullanılırken, azot temelli ligantlar yaygın şekilde bakır ile ATRP’de kullanılmıdır. zoftalik asit, iminodiasetik asit, asetik asit ve sülfürik asit gibi organik asitler ucuz olmaları ve toksik olmamaları nedeniyle Fe ortamında ATRPde kullanılmıdır[93]. Rutenyum temelli ATRP için ayrıca, siklopentadienil[94], indenil[95] ve 4-izopropil toluen ligantları da kullanılır. ATRP’de kullanılan azot temelli ligantların yapı-aktivite ili kisinin açıklanması için yoğun çalımlar yapılmıdır [86]. Ara tırmalar sonucunda dört di li ligantların (N₄) en aktif katalizörleri olmaktadır u belirlenmi tir[96]. Genelle tirilecek olursa, koordine olan bölgelerin sayısıyla azot temelli ligantların aktivitesi azalır (N₄>N₃>N₂>N₁)[75]. Ayrıca, ligantın iki azot atomu arasında Cu(II) komplekslerinin kararlılaştırılmasında, etilen balatıcının en iyi ortam sağlayıcı olduğu u belirlenmi tir[96]. Lineer analoglarıyla karşılaştırıldı ı zaman, dallanmış dört di li ligantların kompleksleriyle ola anüstü yüksek aktiviteler gözlenmi tir[75]. ATRP’de kullanılan, çe itli, azot temelli ligantlara örnekler Tablo 2.7 de gösterilmektedir.

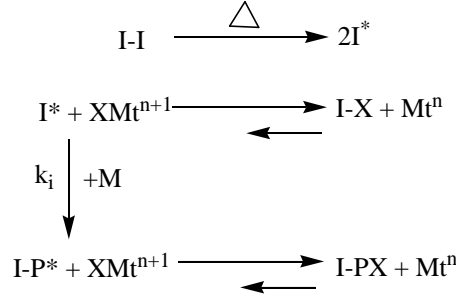
Tablo 2.7. ATRP’de kullanılan azot temelli ligantlar.

Ligant	R	Kaynaklar
	-H	97
	-CH[(CH ₂) ₃ CH ₃] ₂ , -CH ₂ (CH ₂) ₅ CH ₃ , -C(CH ₃) ₃	91
	-CH ₂ CH ₃ , -C ₅ H ₁₁ , -C ₆ H ₁₃ , -C ₇ H ₁₅	80
	R = -Fenil R' = -Hegzil CH ₃ -Propil	80
	-CH ₃	98
	-C ₂ H ₅ , -C ₃ H ₇ , -C ₄ H ₉ , -C ₅ H ₁₁	99
	-CH ₃	98
	-H, -fenil	100

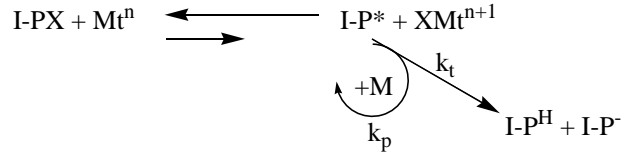
2.3.2. Ters ATRP

Geleneksel ATRP prosedürü için batma sistemlerinde iki potansiyel problem söz konusudur: kullanılan organik halojenür genellikle toksiktir ve katalizörün yükseltgenmesi (dük yükseltgenme basamaına sahip geçi metali bileikleri) kolaylıkla gerçekleşir. Bu sakıncalarından dolayı, yüksek oksidasyon basamaına sahip geçi metali bileikleri ve azoizobutironitril(AIBN) gibi bilinen batıcıların kullanıldıı, ters-ATRP (RATRP) adı verilen, bakır temelli heterojen[96] ve homojen [98] polimerizasyon tepkimelerinin gerçekleştirildiği yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Şekil 2.26’da RATRP için genel tepkime mekanizması verilmiştir.

Ba lama



Büyüme



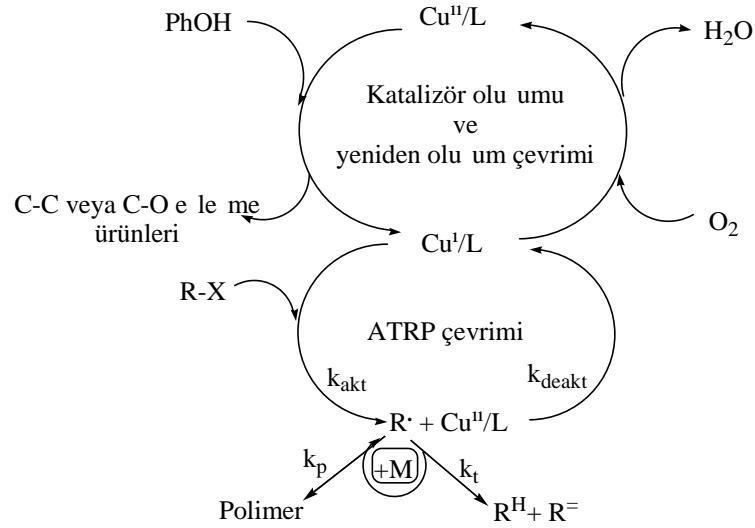
ekil 2.26. RATRP mekanizması.

RATRP mekanizması ile ATRP mekanizması ba lama basama ında birbirinden ayrılır. Bilinen radikal kaynaklarının bozunmasıyla olu turulan ba laticı radikaller, okside geçi metali türlerinden (XMt^{n+1}), halojen atomu X'i, indirgenmi geçi metali türlerini(Mt^n) olu turmak üzere koparır ve kararlı türler (I-X), monomerle tepkime vererek büyümekte olan radikalik zinciri (I-P^+)olu turur. Bundan sonra gerçekleşecek olan katılmalar klasik ATRP'deki gibidir. Moineau ve arkadaşları [101] poli(metilmetakrilat) PMMA olu turmak üzere AIBN/Fe(III)/PPh₃ ba laticı sisteminin ba arılı ekilde kullanımını göstermişlerdir. Benzoil peroksit(BPO) ile ba latılan ters ATRP, AIBN kullanıldı ında gerçekleşen ba lama mekanizmasından biraz farklıdır. BPO ve AIBN sistemleri arasındaki farklar elektron transferi ve bakır benzoat türlerinin olu umuyla ilgilidir[102]. Örne in, homojen BPO/CuBr₂ (dNbpy)₂ sistemiyle ba latılan polimeizasyon kontrollü bir ekilde ilerlemez. Kar ıla tırma yapılacak olursa, BPO ile birlikte CuBr (dNbpy)₂ kullanıldı ı zaman kontrollü"ya ayan" polimerizasyon dikkate alınmalıdır. Bipridinin ligant olarak kullanıldı ı heterojen sistemlerde, hem CuX hem de CuX₂ (X= Br veya Cl) kullanılarak stirenin kontrollü polimerizasyonu gerçekleştirilmiş tir[103]. Wang ve arkadaşları [104], BPO/CuBr/bpy ve BPO/CuCl/bpy sistemlerinin, MMA'ın oda sıcaklı ında gerçekleştirilen polimerizasyonunu kontrollü ekilde ba lattı ını göstermişlerdir. RATRP için yeni

tip ba laticıların geli tirilmesi yo un ilgi görmektedir. Bu ba lamda, 1,1,2,2-tetrafenil-1,2-etandiol (TPED) ve dietil 2,3-disiyano-2,3-difenilsüksinat (DCDPS) gibi karbon-karbon ba lı termal iniferterler (iniferterler ba lama, büyüme, birincil radikal sonlanması ve ba laticıya radikal transferi gibi yollarla radikal polimerizasyonuna neden olan ba laticılardır) stiren ve MMA[105]'ın ters ATRP ile polimerizasyonunda ba arıyla kullanılmı tır.

2.3.3. ATRP'de Cu(I) türlerinin e -zamanlı olu umu

ATRP'nin en büyük dezavantajları yüksek maliyeti ve metal tuzlarının dü ük oksidasyon basama ına kolaylıkla oksitlenmesidir. ndirgeyici bir ajandan yüksek oksidasyon basama ına sahip daha kararlı metal tuzuna elektron transferi sayesinde e -zamanlı Cu(I) olu umuyla bu sorunun üstesinden gelinbilir. Bu ba lamda, Gnanou ve Hizal, fenol ile birlikte Cu(II)/*N,N,N',N'',N''*-pentametildietilentriamin (PMDETA) kompleksleri kullanılarak, MMA, stiren ve MA'in ortamda sınırlı miktarda hava bulunuyorken, bakır temelli ATRP'unun ba arılı ekilde yapıldı ını göstermi tir[106]. Bu uygulama dü ük oksidasyon basama ına sahip metal ba laticıların kullanıldı ı ATRP yönteminden iki noktada ayrılır: a) Bu sistemde Cu(II) ve fenol arasında gerçekleşen redoks tepkimesi sayesinde e -zamanlı olarak reaktif Cu(I) türleri olu ur. Böylece küçük deri imdeki Cu(I), dü ük deri imdeki geçici radikalleri artırır ve buna ek olarak da ba langıçtaki Cu(II)'nin varlı ı (persistent radikal) deaktivasyon prosesini kolayla tırır ve bu da istenmeyen radikal-radikal e lemesini kontrol altına alır. b) Katalizörün kaçınılmaz oksidasyonu veya dü ük oksidasyon basama ına sahip bakır katalizli ATRP[53,54]'de bahsedildi i gibi, difüzlenen oksijenden kaynaklı polimerizasyon, bu sistemde zararlı bir rol oynamaz. Oksijen ve fenol tüketimiyle CuCl₂/PMDETA ortamında gerçekleşen ATRP'de Cu(I) türlerinin olu umu ve bozunmasına ili kin kinematik gösterim ekil 2.27.'de gösterilmektedir.



ekil 2.27. ATRP’de Cu(I) türlerinin olumu ve bozunmasına ilişkinematik gösterim.

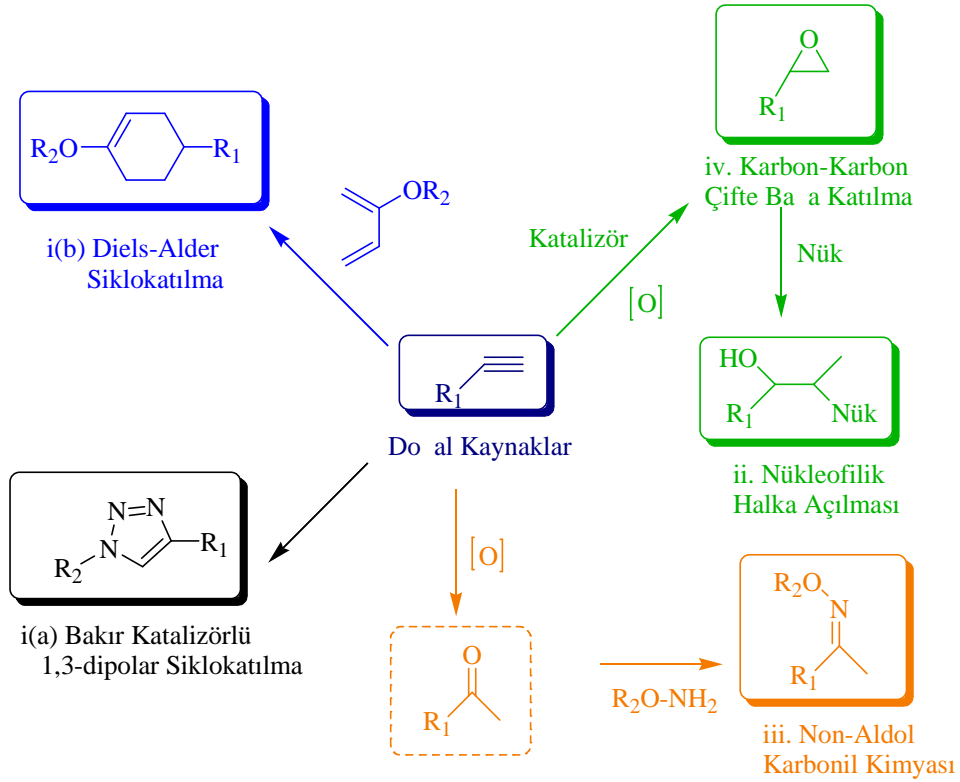
Bu gösterimde, dikdörtgen içerisinde verilen maddeler polimerizasyon için başlangıç maddeleridir. Percec ve arkadaşları [107], aril sülfonil klorür ve Cu₂O arasında gerçekleşen ve Cu(I) olumuyla sonuçlanan tepkime kullanılarak, kendine düzenlenen katalitik bir sistemi ilk kez rapor etmiştir. Daha sonra Matyjaszewski ve arkadaşları [108] R-ATRP ve ATRP yöntemlerinin birleştirildiği, yüksek oksidasyon basamağına sahip türevinden eş zamanlı Cu(I) olumu temeline dayanan yeni bir yöntem geliştirmiştir. Bu süreçte, az miktarda alkil halojenür ve termal radikal başlatıcı, Cu(II) kompleks katalizörüyle birlikte, çift başlatıcı gibi (eş zamanlı ters ve normal başlatılmış ATRP) kullanılır. Bununla birlikte yöntemin en büyük dezavantajı başlatma sisteminin çift yapısıdır. Serbest radikal başlatıcının termal bozunması ve alkil halojenürlerden oluşturulan serbest radikallerin her ikisi de polimerizasyonu başlatır; bu nedenle farklı fonksiyonellik ve topolojiye sahip polimerlerin üretimi için uygundur.

2.4.Click Kimyası

Sentez kimyası karmaşık yapıları basit tepkime koşullarında, hızlı ve verimli bir şekilde bir araya getiren etkin kimyasal tepkimelere ihtiyaç duymaktadır. Click kimyası terimi 2000’li yılların başında Sharpless ve arkadaşları [109] tarafından ortaya konulan yüksek verimli, seçici, hızlı, fonksiyonel grup çeşitliliğine olanak

sa layan ve makul ko ullarda gerçekte en tepkimeleri kapsayan bir konsepttir. Bu yöntem tepkime ekonomisi ve zaman yönünden oldukça büyük avantaj sa ladı ı için kısa zamanda büyük önem kazanmı tır. Bu özellikleri ta ıyan tepkimeleri genelde dört ana grupta toplanmaktadır (ekil 2.28)[110-112].¹⁻³

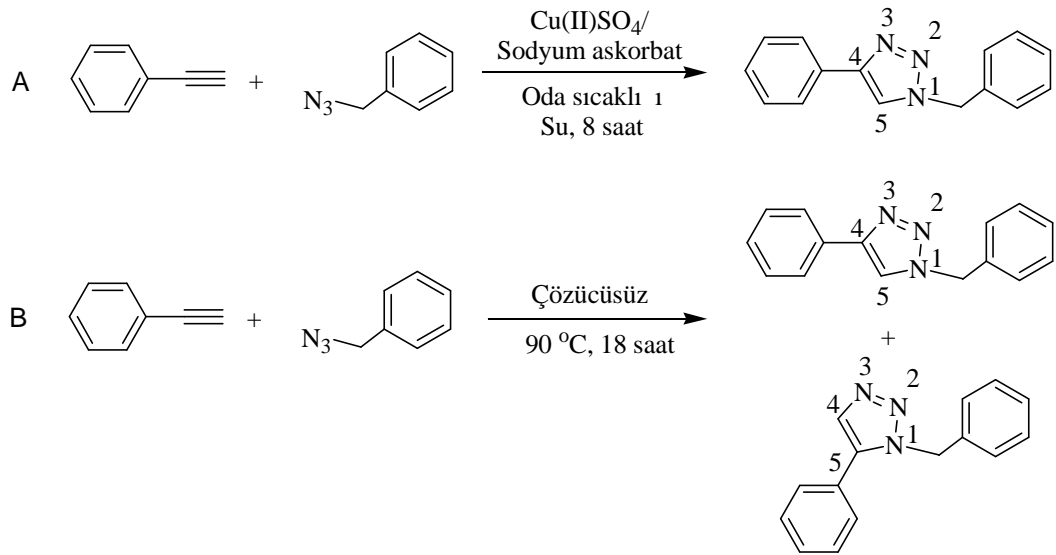
- i. Doymamı grupların siklokatılma tepkimeleri (a) 1,3-dipolar siklo katılma (Huisgen Tepkimesi) ya da b) Diels-Alder siklo katılması)
- ii. Nükleofilik halka açılma tepkimeleri (epoksitler, aziridinler ve aziridinyum iyonları)
- iii. Non-aldol tepkimeleri (üreler, oksimler ve hidrazonlar)
- iv. Doymamı karbon-karbon ba larına katılma tepkimeleri (oksidatif katılma ve Michael katılması)



ekil 2.28. Click Kimyası tepkimeleri.

Bunların arasında polimer kimyasında en çok bakır katalizörlü 1,3-dipolar siklokatılması, Diels-Alder siklo katılması ve tiyol-en “Click” tepkimeleri kullanılmaktadır[113-114]. Bakır katalizörlü ünde gerçekte en uç fonksiyonlu azid ve alkin gruplarının Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonu Click kimyası

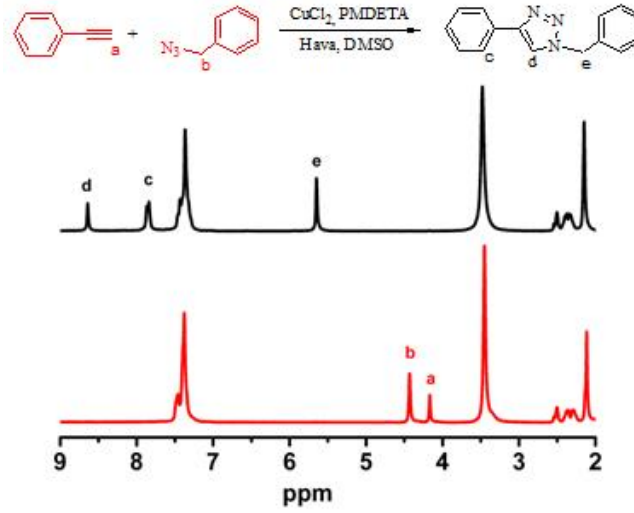
tepkimleri arasında en çok tercih edilendir (ekil 2.29.A). Azid-alkin siklokatalıma reaksiyonu aslında 1980 yılında Huisgen tarafından ke fedilmi tir. Ancak bu tepkime yüksek sıcaklıkta ve dü ük seçicilikte ve daha uzun sürede gerçekleşmektedir (ekil 2.29.B). Daha sonra Sharpless ve Meldal bu reaksiyonu oda sıcaklı ında, basit reaksiyon ko ullarında, yüksek seçicilikte ve verimde gerçekle tirdiler. Bu özelliklerinden dolayı bakır katalizörlü azid-alkin siklokatalıma reaksiyonu en çok kullanılan “Click” reaksiyonudur.



ekil 2.29. 1,3-dipolar Huisgen siklokatalıması reaksiyonları; A) termal, katalizörsüz B) Bakır katalizörlü.

Bu reaksiyonun en büyük dezavantajı bakır katalizörlüğünde gerçekleşmesidir. Bunun içinde bakır miktarını minimum tutacak yerinde (in situ) olu turma teknikleri geli tirilmi tir. In situ yöntemler de Cu(I)' e uygun indirgenme ajanlarıyla, elektrokimyasal ya da fotokimyasal yöntemlerle bakır (II) den indirgenmesiyle üretilir[115-116]. Bu fotokimyasal tepkime kısaca foto-“Click” CuAAC tepkimesi olarak adlandırılmı tır. Bu tepkime öncelikle benzil azid ve fenil asetilen gibi basit organik moleküllerle bir model çalı ması olarak gerçekleş tirildi (ekil 2.30). Hem ı ıksız, hemde bakır (II) katalizörsüz ortam da foto-‘Click’ tepkimesi gerçekleş mesi tir. E er her iki bile en de ortama sunulursa kısa bir süre içinde foto-‘Click’ tepkimesi % 100 yakın bir verimle ba arılı bir ekilde gerçekleş tirilmi tir. Di er alternatif alkin bile iklerle de foto-“Click” tepkimesi % 90 verimin üzerinde kantitatif olarak gerçekleş tirilmi tir (Tablo 2.8)[115]. En son

yapılan çalı malarda ise foto-“Click” tepkimesi fotoba laticılar yardımıyla görünür bölgede aktif hale getirilmi tir. Temel polimerik yapılardan telekelik ve blok kopolimerler de görünür bölge foto-“Click” tepkimesiyle ba arıyla sentezlenmi tir [117].



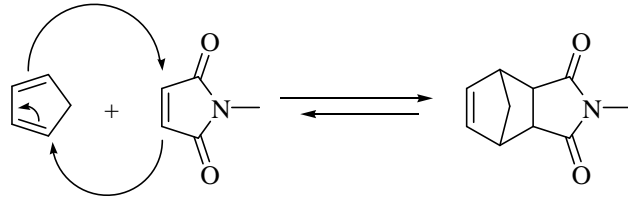
ekil 2.30. Foto-‘Click’ tepkimesinin ¹H-NMR spektroskopisiyle takibi.

Tablo 2.8. Benzil azid ve de i ik fonksiyonel alkinlerin foto-‘Click’ tepkimeleri.

No	Alkin	İ ik	Katalizör	Zaman (dkk)	Verim (%)
1		+	-	180	<1
2		-	+	180	<1
3		+	+	180	99
4		+	+	180	96
5		+	+	120	93
6		+	+	600	95

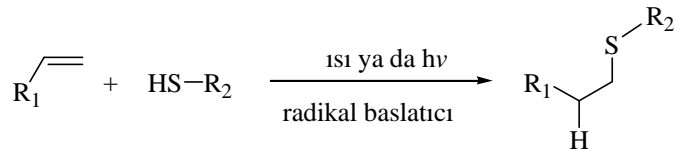
Diels-Alder tepkimeleri özellikle sentetik organik kimyada çok kullanılan 1928’de Otto Diels ve Kurt Alder tarafından ke fedilen çok yönlü bir reaksiyondur.

Bu tepkimede reaksiyona giren maddelerden birisi dien (iki tane konjuge çift ba 1 olan) di eri dienofil (dien seven-bir tane çift ba 1 olan) elde edilen ürün ise katılma ürünü olarak adlandırılır[118]. Diels-Alder tepkimesinde, dien ve dienofilin iki pi ba 1 harcanarak iki yeni sigma ba 1 olur. Katılma ürünü, bir ikili ba 1 olan altı üyeli yeni bir halka eklindedir. Sigma ba ları genellikle ba larından daha kuvvetli oldu undan, ürünün olu umu genellikle enerji olarak desteklenir, fakat ço u Diels-Alder tepkimesi tersinirdir. Diels-Alder siklokatalıma tepkimeleri özellikle kataliz gerektirmeyen kullanılan dienofil ve dien moleküllerine ba lı olarak de i ik sıcaklıklarda, su ya da organik çözenlerde gerçekleştirilen etkin kimsayal reaksiyonlardır (ekil 2.31)[119-121]. Fotouyarılmı Diels-Alder tepkimeleri de literaturde mevcuttur[122-123].



ekil 2.31. Diels-Alder tepkimelerinin genel gösterimi.

Tiyol ve en (allil, akrilat ve metakrilat) fonksiyonlu moleküller arasında gerçekleştirilen hem termal hem de fotokimyasal yollarla üretilen radikallerle ba latılan tiyol-en “Click” tepkimeleri de son günlerde büyük ilgi uyandırmaktadır (ekil 2.32). Özellikle a ır metallere gerek duymadan katalizlenmesi ve fotokimyasal yöntemlerin getirdi i avantajları da kullanabilmesi yönünden bu tepkimelerin önemi gittikçe artmaktadır[124-129]



ekil 2.32. Tiyol-en tepkimelerinin genel gösterimi.

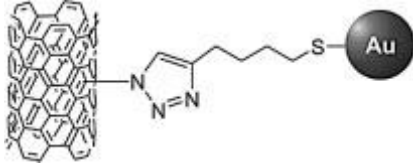
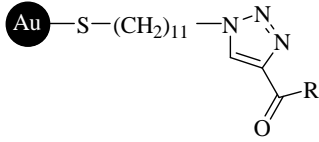

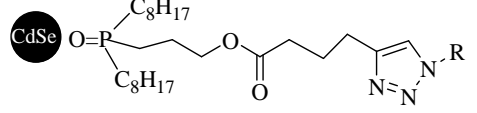
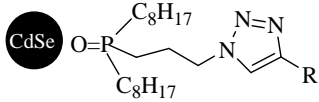
Click kimyası tepkimeleri protein, DNA, virus gibi biyoyapıların polimerlerle birleştirilmesinde, sentetik polimer ve katı yüzeylerin modifikasyonunda, makromonomer, blok kopolimer, yıldız polimer, dendrimer, hidrojel ve kompozit gibi kompleks makromoleküler yapıların kolaylıkla eldesinde kullanılmaktadır[130-

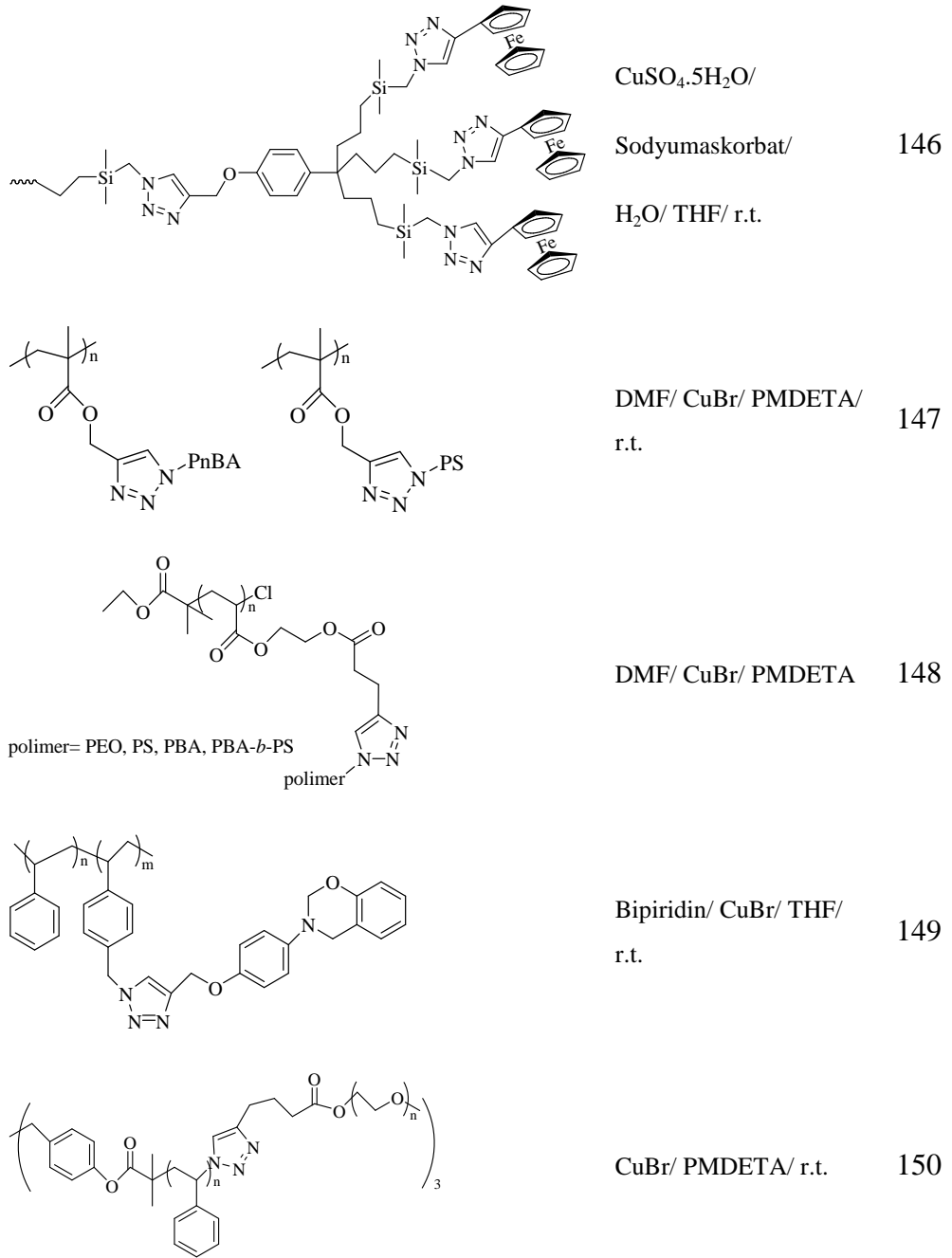
132]. Bu zamana kadar 4000'e yakın çalı maya ve 50'ye yakın patente konu olmu ve spesifik morfolojide pek çok polimerik malzemenin üretiminde ucuz ve etkili bir yöntem olarak kullanılmı tır [133-135].

2.4.1. Bakır katalizli alkin-azid halka katılma(CuAAC) reaksiyonu uygulamaları

Literatürde, bakır katalizli alkin-azid halka katılma reaksiyonu uygulamalarına ili kin pek çok örne e rastlanmaktadır. Özellikle fonksiyonel polimerlerin ve yüzeylerin hazırlanması[136], dendrimerik yapıların olu turulması[137], ilaç salınım sistemleri[138], nanoparçacıkların yüzey modifikasyonu[139], eker türevli biyoyouumlu malzemelerin hazırlanması[140], organojeller[141] gibi uygulamalarda Huisgen tipi click tepkimeleri ba arılı ekilde kullanılmı tır. Tablo 2.9'da 1,3-dipolar halka katılmasıyla olu turulmu polimerlere bazı örnekler verilmi tir.

Tablo 2.9. 1,3-dipolar halka katılmasıyla olu turulmu polimerler örnekleri.

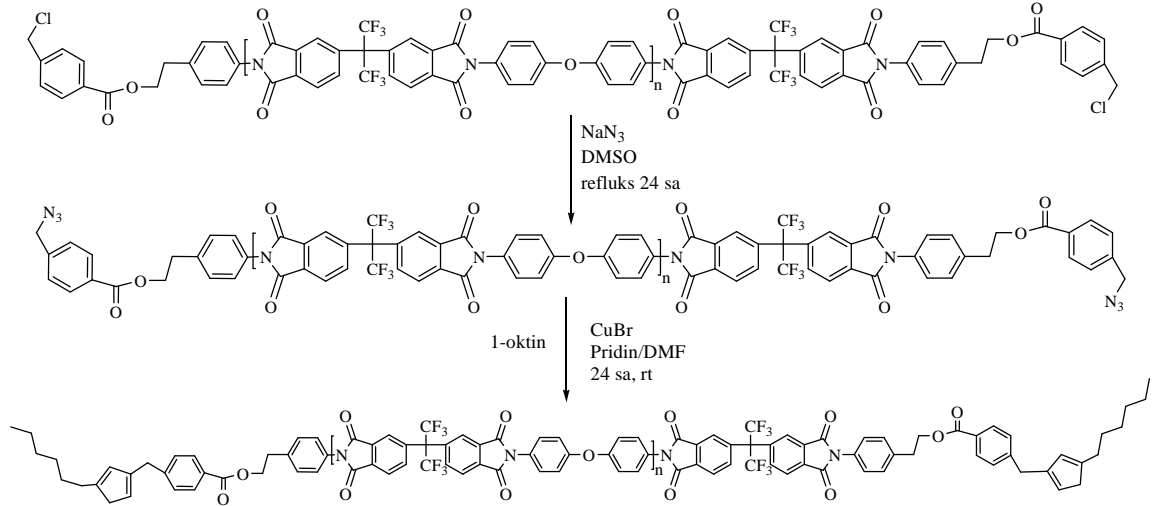
Polimer	Reaksiyon Ko ulları	Ref.
	Cu(I)	142
1 	Dioksan/ heksan/ r.t.	143
	Fe ₂ O ₃ / CuSO ₄	144
	CdSe-NP /	145
	CuBr/ TBTA/DIPEA veya T	



2.4.2. Poliimidlerin click uygulamaları

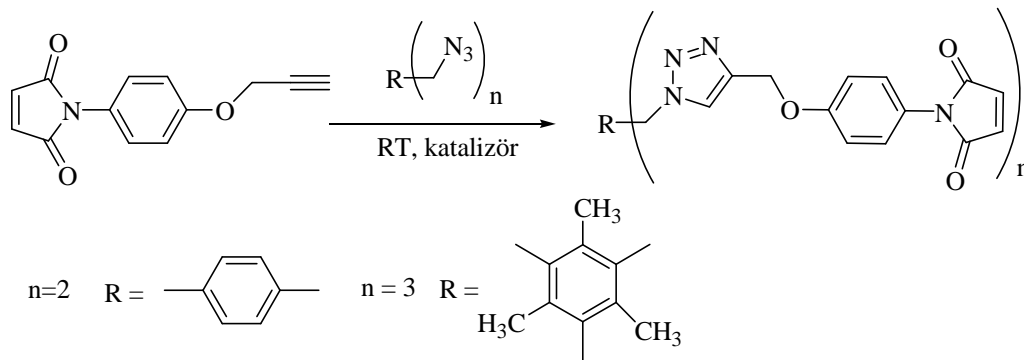
Literatürde poliimidler üzerine click kimyası uygulamaları oldukça az sayıdadır. Bu çalışmalarda yan dallarda imid halkası içeren yapılar yanında nispeten daha az sayıda ana zincir üzerinde imid halkası içeren yapılar göze çarpmaktadır. Ancak her iki çit uygulamanın da sayısı click kimyasının diğer uygulamaları göz önüne alındığında çok az sayıda kalmaktadır.

Marinaga ve arkadaşları [153] tarafından yapılan bir di er çalı mada poliimid ana zincirinin uç grupları azid modifiye hale getirilmi ve daha sonra bu gruplarla uzun alkin zincirlerinin ba lanması click tepkimeleri aracılı ıyla gerçekleştirilmi tir. Elde edilen sonuç ürünün Tg de eri, alkil ba lanmamı poliimid yapısıyla kar ıla tırıldı ı zaman 30°C daha dü üktür. Reaksiyon ekil 1.36.'da gösterilmi tir.



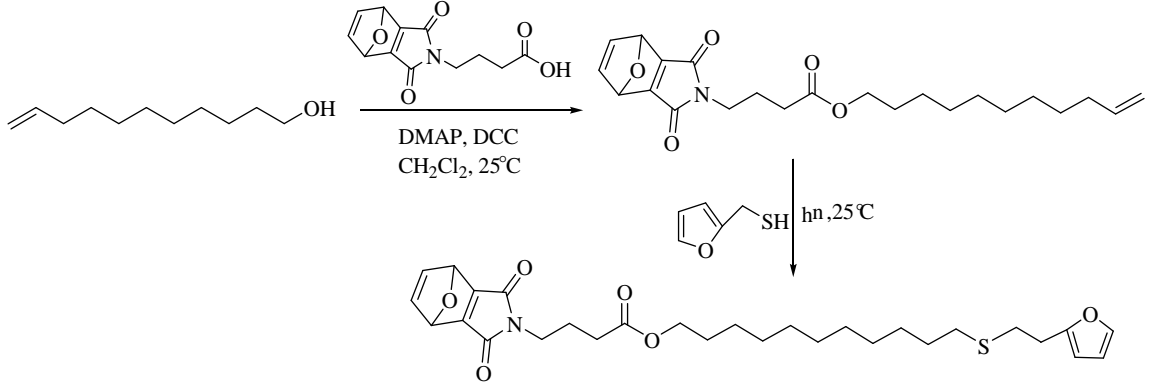
ekil 2.35. n-hegzil uç gruplu poliimid sentezi.

Wang ve arkadaşları [154] tarafından yapılan bir di er çalı mada triazid-maleimid reçine, click tepkimeleri kullanılarak sentezlenmi tir. Elde edilen reçinenin (ekil 2.36.) DMF, DMAc, NMP gibi aprotik güçlü çözümlerde çözümlü ü ve termal dekompozisyon sıcaklı mın azot atmosferinde 335-345°C oldu u belirlenmi tir.



ekil 2.36. Triazid-maleimid reçine eldesi.

Literatürde yer alan, imid grubu içeren bir ba ka sentez de Gandini ve arkadaş ları [155] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada bitkisel ya lardan elde edilen monomerler yola çıkılarak thiol-en click sentezi yardımıyla geri dönüşümlü bir polimer sentezlenmiştir (ekil 2.37.). Click kimyası kullanılarak sentezlenen bu tip imid grubu içeren yapılar literatürde çok az rastlanmaktadır[156, 157].



ekil 2.37. Thiol-en click sentezi yardımıyla biyo-bozunur polimer eldesi.

Açıklanan çalışmaları literatürde poliimidler üzerine click kimyası uygulamaları bulunmamaktadır. Bu çalışmalar ise ancak 2011 ve sonrasında gerçekleştirilen çalışmalardır.

2.5. Amaç

Gelişen teknoloji ve artan insan ihtiyaçları nedeniyle, materyal bilimini, çok fonksiyonlu ve esnek zamanlı olarak farklı uygulamaları gerçekleştirebilecek malzemelerin sentezine doğru yönlendirmiştir. Bu nedenle özellikle polimerik alanda gerçekleştirilen sentezlerde tek bir polimerin gerçekleştiremeyeceği birkaç fonksiyonun iki veya daha çok polimerin bir araya getirilerek sağlanması amaçlanmıştır. Bu amaç dahilinde gerçekleştirilmiş olan bu tez kapsamında da modern teknolojinin kullanımına uygun, çok fonksiyonlu polimerik materyaller planlanmıştır. Öncelikle ileri teknoloji polimerleri arasında oldukça önemli bir yere sahip olan kapton poliimid temel alınarak, farklı polimerler ile yüzey modifikasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu modifikasyonlar sırasında yine oldukça kontrollü bir başarılanma stratejisi olan click kimyası kullanılmıştır.

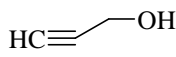
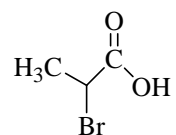
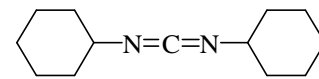
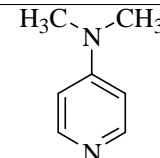
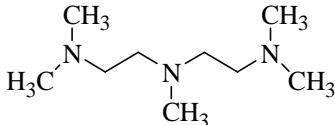

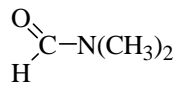
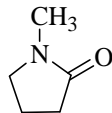
Gerçekleştirilen tez kapsamında üç ana başlık altında planlanmıştır. Tezin temel adımlarını oluşturan bu üç ana amaç;

- i. Poliimidlerin yüzey modifikasyon tepkimeleri ile klorometil ve azid fonksiyonel olarak sentezlenmesi ve yapısal olarak tanımlanması,
- ii. Endüstriyel olarak oldukça yoğun kullanıma sahip olan polistiren, poli(metilmetakrilat), poli(vinil prolidon) ve poli(metilakrilat) gibi yoğun mühendislik polimerlerinin, ATRP kontrollü polimerizasyon tekni ile, düşük heterojenlik indisine sahip olarak hazırlanması ve karakterize edilmesi,
- iii. Birinci basamakta hazırlanmış olan poliimid yüzeylere, uygun heterojenlik indisine sahip polimerlerin click reaksiyonu ile bağlanmasıdır.

Birinci adımda elde edilen fonksiyonel poliimid filmlerin karakterizasyonunda FTIR ve SEM-EDX tekniklerinden yararlanılmıştır. Yüzey topolojisinin belirlenmesinde AFM yöntemi kullanılırken, yüzey gruplarının farklılaşmasıyla meydana gelen morfoloji değişimleri sıvı temas açısı ölçümleriyle ıspatlanmıştır. Ayrıca filmlerin termal özelliklerinin belirlenmesinde TGA, DTA ve DSC yöntemleri kullanılmıştır.

İkinci adımda sentezlenen homopolimerlerin ve blok kopolimerlerin moleküler ağırlıklarının ve heterojenlik indislerinin belirlenmesinde GPC tekniği kullanılmıştır. Ayrıca yapısal aydınlatma FTIR tekniğiyle gerçekleştirilmiştir.

Çalışma kapsamında temel istenilen yapı poliimid yüzey üzerine fırça tipi polimerik bağlanmaların sağlanmasıdır. Sonuç ürün olarak elde edilen bu fırça tipi polimerlerin karakterizasyonu FTIR analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Film yüzeyinin modifikasyonundan kaynaklanan morfolojik değişimler sıvı temas açısı ölçümleriyle ıspatlanırken elde edilen fırça tipi polimerlerin termal özellikleri TGA, DTA ve DSC teknikleriyle belirlenmiştir.

Propargil Alkol %99.5, M _k :56,06 g/mol d:0,963 g/mL		Reaktif
2-bromopropiyonik asit %99, M _k : 152,97 g/mol d: 1,7 g/mL		Reaktif
<i>N,N</i> -disiklohegzilkarbodimid (DCC) %99, M _k : 206,33 g/mol KN:122°C		Reaktif
4-dimetilaminopiridin (DMAP) %99, M _k : 122,17 g/mol EN:108°C		Reaktif
<i>N,N,N,N,N</i> - Pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) %99, M _k : 173,30 g/mol KN: 198°C d: 0,83 g/mL		Reaktif
Bakır(I)Bromür %99.99 M _k :143,45 g/mol	CuBr	Reaktif
Tetrahidrofuran (THF) % 99, M _k :72,11 g/mol, d: 0,88 g/cm ³		Çözgen
<i>N,N</i> -Dimetilformamit (DMF) % 98, M _k : 73,12, K.N.:153°C		Çözgen
2-metilprolidon (NMP) % 99, d: 1,032 g/cm ³ , M _k : 99,13 g/mol, K.N.: 202°C		Çözgen
Kloroform %99.5, KN:60,5°C d: 1,,492 g/mL	CHCl ₃	Çözgen

3.2.Kullanılan Cihazlar

Poliimid film yapısının ve yüzey modifikasyonlarının karakterizasyonu için Matson 1000 ve Perkin Elmer 283 model FTIR kullanıldı. Sentezlenen homopolimer ve blok kopolimerlerin yapısal karakterizasyonu için Matson 1000 ve Perkin Elmer 283 model FTIR, Leco CHNS-932 Elementel Analiz, Agilent 1100 HPLC-GPC ve Bruker 300 NMR kullanıldı. Çalışma kapsamında termal analizlere önem verilerek analizler Shimadzu 50 Diferansiyel Termal Analizör, Shimadzu 60 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Shimadzu 50 Termogravimetrik Analizör ile gerçekleştirildi. Yüzey özellikleri için Leo EV40 SEM-EDX kullanıldı. Filmlerin sıvı temas açılarının belirlenmesinde Phonex 300 Contact Angle Analyzer kullanıldı.

Bu analizler sırasında FTIR çekimleri $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında ATR yüzey tarama sistemi ile gerçekleştirildi.

Termal analizler $10\text{ }^{\circ}\text{C/dak}$ ısıtma hızı ile hava atmosferinde gerçekleştirildi. Tüm örneklerde % 10'luk kütle kaybı değerleri ve $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de kalıntı değerleri TGA ile belirlendi. Ayrıca bozulma sıcaklıkları başlangıç değerleri ve termal bozulma sıcaklıkları DTA ile saptandı. Polimerlere ait T_g değerleri DSC ile belirlendi. DSC kalibrasyonu indiyum ve çinko standartları ile yapıldı. DTA ve DSC analizlerinde referans olarak $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kullanıldı. Örnek miktarı olarak ise DTA ve TGA'da 10 mg alınırken DSC analizlerinde 3 mg olarak belirlendi.

Ayrıca poliimidlerin yüzey modifikasyonlarından sonra yüzey topolojilerinin belirlenmesinde NDT-MDT_Ntegra solaris AFM, NSG30/TiN silicon probe ve non contact tarama (temassız yöntem) kullanıldı.

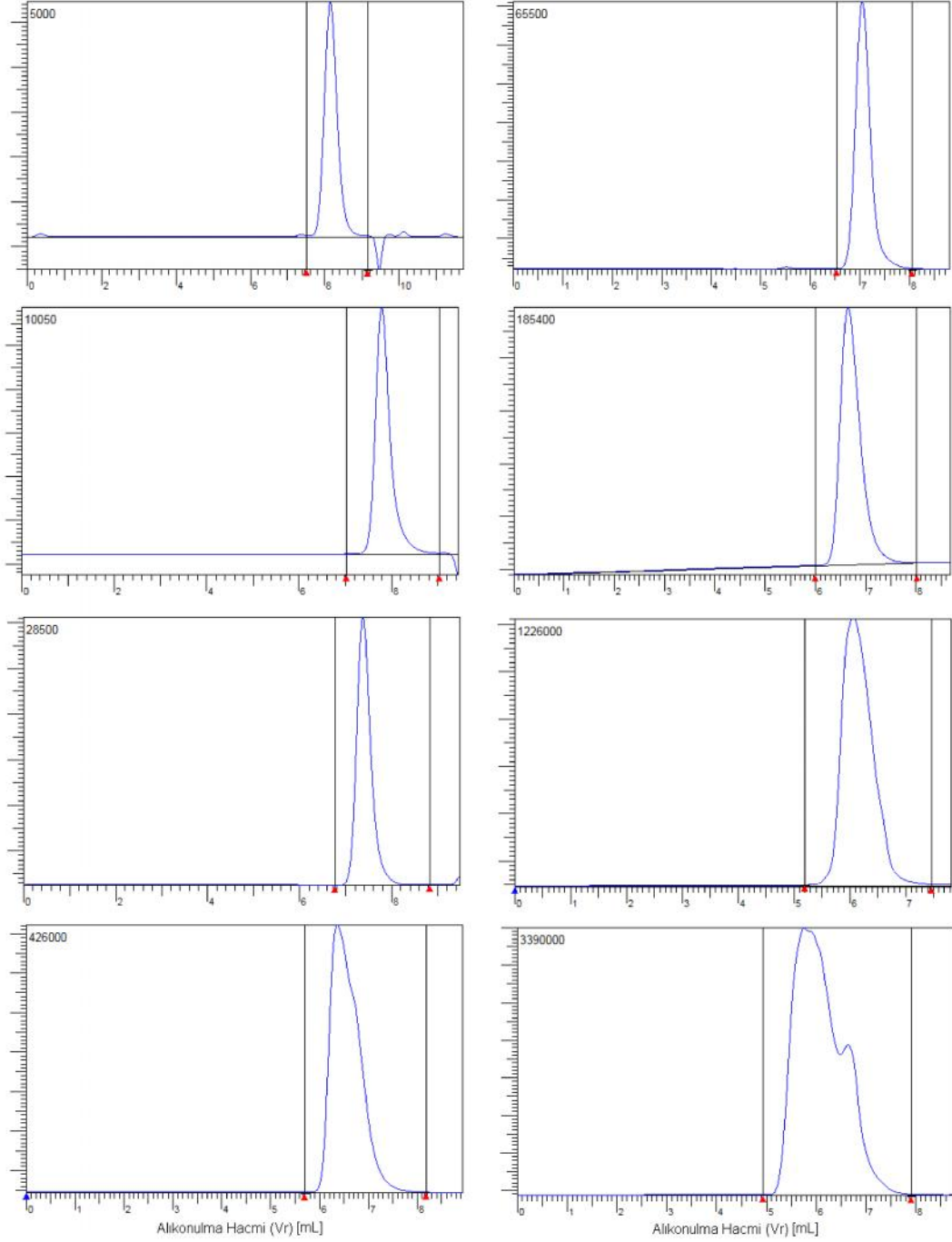
3.3.GPC (mol kütlesi ve heterojenlik indisi ölçümleri)

Çalışma kapsamında elde edilen polimerlere ait mol kütlesi dağılımı ve heterojenlik indisi değerlerinin belirlenmesi için jel geçirgenlik kromatografisinden yararlanıldı. Çalışma kapsamında sentezlenen polimerlerin mol kütlesi ya da zincir büyüklüğü analiz öncesi bilinmediği için geniş aralıklı standart kalibrasyon tekniği kullanıldı. Kolon olarak 7,5 mm ID kolon kullanıldı ve buna en uygun akış hızı olarak 1,0 mL/dakika belirlendi. Çalışma kapsamında çözügen ve taşıyıcı faz olarak

HPLC saflıkta NMP kullanıldı. Optimum örnek miktarı her bir örnek için yapılacak analize ve örneğin mol kütlesine bağlı olarak ayrı ayrı belirlendi ancak genel olarak 10 mg/mL olarak tercih edildi. Analizlere başlamadan önce akı hızı istenilen değere 0,1-0,2-0,5 ve 1,0 mL/dk olarak kademeli bir şekilde çıkarıldı. Kolon gözeneklerinin tıkanmasını engellemek için her bir enjeksiyondan önce 0,5-0,2 µm'lik filtre ile örnek çözeltisi filtre edildi. Ayrıca örneğin viskozitesinin yüksek mol kütlesi olduğu durumlarda fazla olması nedeniyle kolon sıcaklığı 35°C olarak çalışıldı. Örnek viskozitesi düşürülerek kolon basıncındaki artış engellendi ve daha iyi bir akı sağlandı. GPC ölçümlerinde kullanılan standartlar ve bu standartlara ait spektrumlar ve ilgili mol kütlesi dağılımları ile heterojenlik indisi değerleri Tablo 3.1.'de ve Şekil 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Tez kapsamında kullanılan GPC standartlarına ait mol kütlesi (M_n , M_w , M_z), alıkonulma hacmi (V_r), viskozite (η) ve heterojenlik indisleri (H.I)

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

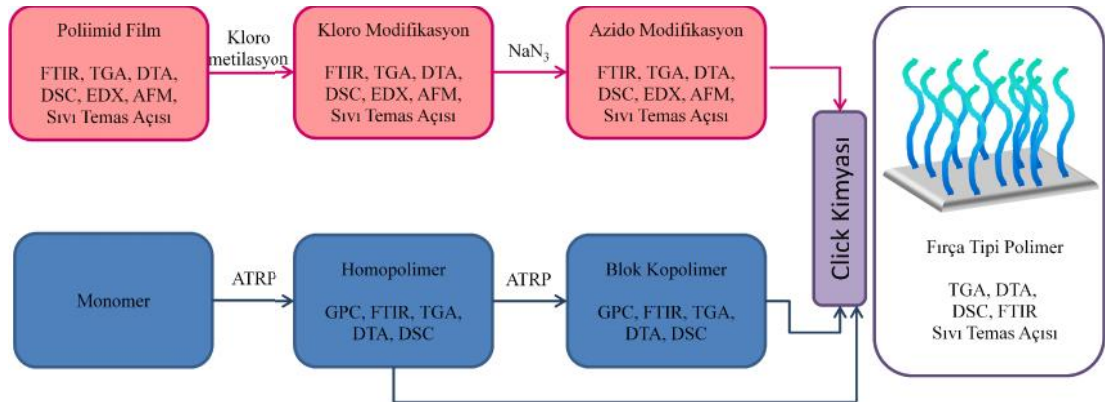


ekil 3.1. Çalı ma kullanılan GPC standartlarına ait kromotogramlar (1,0 mL/dk NMP akı hızı, 10 mg/mL örnek miktarı, 35 °C kolon sıcaklı ı ve Agilent 4K-40M 7,5 mm ID kolon kullanılmı tır).

4. ARA TIRMA ve BULGULAR

4.1.Genel Sentez Stratejisi

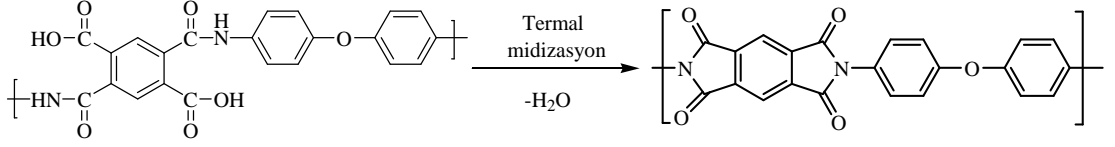
Tez kapsamında gerçekleştirilen sentezler üç basamakta toplanabilir. Birinci basamakta fonksiyonel poliimid sentezi yer almaktadır. Bu basamakta öncelikle termal imidizasyon yöntemiyle poliimid film oluşturuldu. Daha sonra film yüzeyi klorometilasyon reaksiyonuna tabi tutularak $-CH_2Cl$ fonksiyonel hale getirildi. Son olarak da yüzey azido fonksiyonel hale getirildi. İkinci basamakta yüzeye bağlanacak olan polimer stiren, metil metakrilat, metil akrilat ve 1-vinil-2-pirrolidon monomerleri kullanılarak ATRP yöntemiyle sentezlendi. Bu yöntem sayesinde elde edilen $-Br$ uç gruplu polimerlerin makro başlatıcı olarak kullanılması sonucu blok kopolimerler de yine ATRP yöntemiyle sentezlendi. Üçüncü basamakta ise Huisgen reaksiyonu kullanılarak elde edilen polimerlerin poliimid yüzeyine bağlanması sağlandı. Genel sentez yöntemi Şekil 5.1’deematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Fırça tipi polimer sentezinde uygulanan sentez yöntemi.

4.1.1. Poliimid film hazırlanması

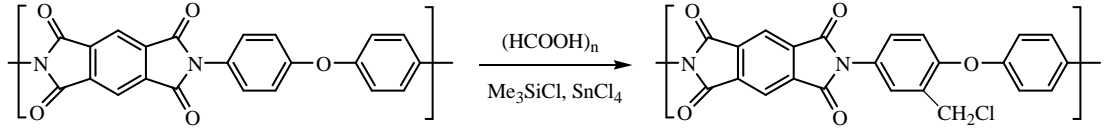
Poliimid film standart ticari poliamik asit çözeltisinden termal imidizasyon yöntemiyle hazırlandı. Poliamik asit çözeltisi 76 x 26 mm boyutunda lam üzerine ince bir tabaka şeklinde döküldü. Termal imidizasyon sırasında suyu uzaklaştırarak kabarcık oluşmadan bir film elde etmek için ısıtma işlemi kademeli olarak gerçekleştirildi. Bu işlemde önce 50 °C bir saat, 100 °C de bir saat, sonra 150 °C de bir saat, 225 °C bir saat ve son olarak 300 °C’ de bir saat ısıtma yapıldı.



ekil 4.2. Poli(amik asit)'in termal imidizasyonu.

4.1.2. Poliimid yüzeyinin klorometilasyonu

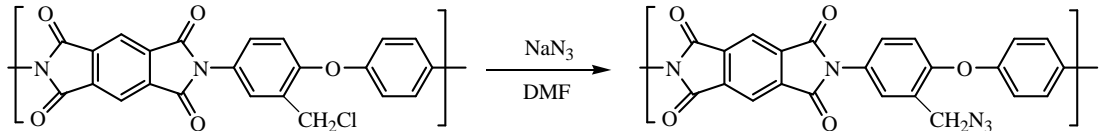
Poliimid yüzeylerinin $-\text{CH}_2\text{Cl}$ modifikasyonu klorometilasyon reaksiyonu ile gerçekleştirildi. 50 mL schlenk içerisinde 30 mL kloroform, 1,5g p-formaldehit, 6,5 mL Me_3SiCl ve 3 mL SnCl_4 karışımı tırdı. 76x26mm boyutunda poliimid film karışımına eklendi. Reaksiyon banyosunda 50°C 'de 6 saat sürdürüldü. Optimum sürenin belirlenmesi için reaksiyon 125 dk, 240 dk, 360 dk ve 1270 dk sürelerle gerçekleştirilerek FTIR'da C-Cl pik intensitesi takip edildi. Ayrıca EDX sonuçlarıyla yüzeydeki -Cl varlığı ve reaksiyon süresince FTIR ile C-Cl pik intensitesindeki değişim tespit edildi. Optimum süre 360 dk olarak belirlendi. Reaksiyon sonunda poliimid film (PI- CH_2Cl) aseton ve su ile yıkanarak vakum etüvünde kurutuldu.



ekil 4.3. Kapton'un klorometilasyonu.

4.1.3. Poliimid yüzeyinin azid modifikasyonu

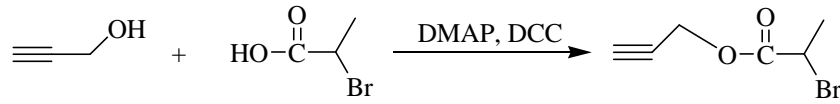
Klorometillenmiş poliimid film, 50 mL DMF içeren schlenk içerisinde alınarak, NaN_3 ile birlikte oda sıcaklığında 24 saat karışımı tırdı. Reaksiyon sonunda elde edilen azid fonksiyonel poliimid film (PI- N_3) aseton ile yıkanarak vakum etüvünde kurutuldu. Modifiye filmin yapısal karakterizasyonu FTIR kullanılarak gerçekleştirildi. EDX görüntüleriyle yüzeyde $-\text{Cl}$ gruplarının kalmadığı tespit edildi.



ekil 4.4. Kaptonun azid fonksiyonel hale getirilmesi.

4.1.4. Ba laticı sentezi

Poliimid film yüzeyine ba lanacak polimerlerin ATRP sentezinde ba laticı olarak propargil-2-bromopropiyonat kullanıldı. Ba laticı propargil alkol ile 2-bromopropiyonik asitin esterleme reaksiyonu sonucu elde edildi. 50 mL kloroform içerisinde 7,65g 2-bromo propiyonik asit ve 12,38g *N,N*-disiklohegzilkarbodimid (DCC) bir shlenk içerisinde 0°C sıcaklıkta su-buz banyosunda karı tırıldı. Bir ba ka shlenk içerisinde 30 mL kloroform içerisinde 2,81g propargil alkol ve 0,12g 4-dimetilaminopiridin (DMAP) karı ımı hazırlandı. Hazırlanan bu çözelti, 2-bromo propiyonik asit içeren çözelti üzerine damla damla ilave edildi. Karı ım 30 dk su-buz banyosunda karı tırıldıktan sonra 24 saat oda sıcaklı nda karı tırılmaya devam edildi. Reaksiyon sonunda ürün filtre edildi ve vakumda çözgen uzakla tırılarak deri tirildi. Elde edilen ya ımsı sarı renkli ürün NMR kullanılarak karakterize edildi.



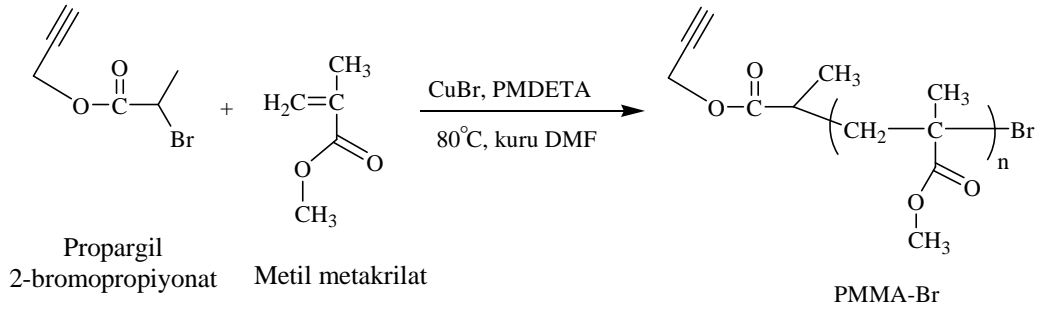
ekil 4.5. Propargil-2-bromo propiyonat sentezi.

¹H NMR (DMSO-d₆, ppm): 1,83 (d, 3H, CH₃C), 2,52 (t, 1H, CH C) 4,38 (q, 1H, CH(Br)), 4,76 (s, 2H, OCH₂C).

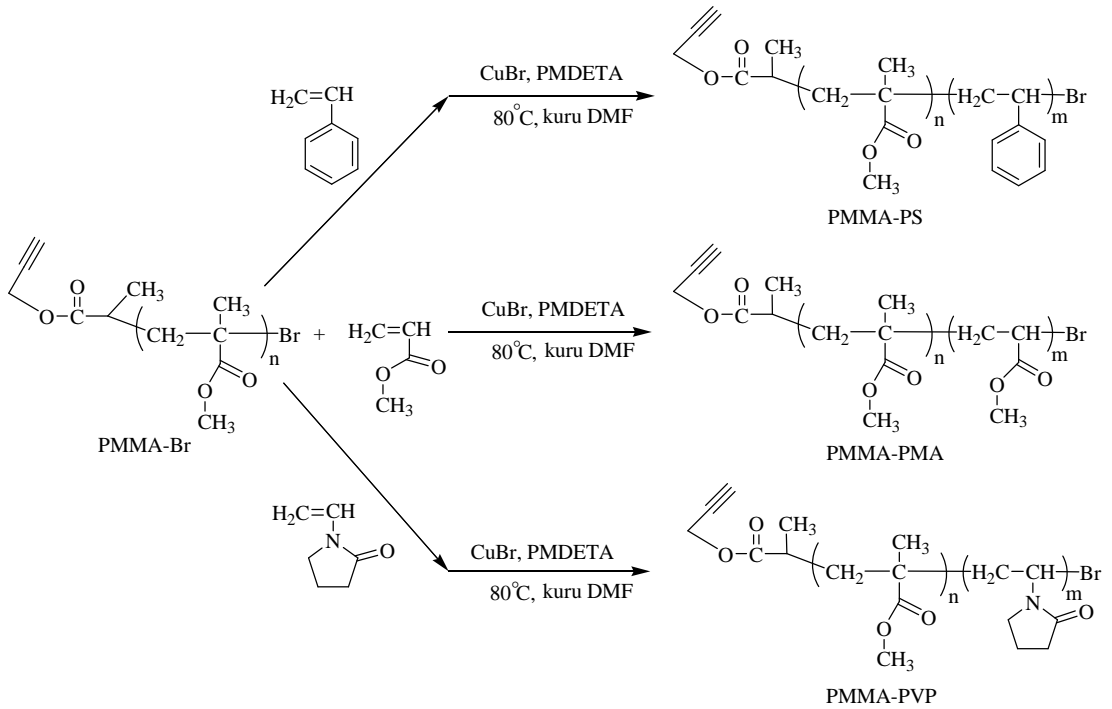
FTIR: karakteristik alkin C-H gerilme piki 3296 cm⁻¹. Di er karakteristik absorpsiyon pikleri: C-H gerilme piki 2860–3000 cm⁻¹, C=O (ester) 1741 cm⁻¹, CH₃ piki 1450 ve 1375 cm⁻¹, C-O (ester) 950–1300 cm⁻¹ ve C-Br gerilme piki 670 cm⁻¹.

4.1.5. Poli(metilmetakrilat) (PMMA) homopolimeri ve kopolimerlerinin sentezi

Kapton yüzeyine ba lanacak olan poli(metilmetakrilat) homopolimeri ve kopolimerlerinin sentezi ve reaksiyon artları ekil 4.6. ve ekil 4.7.'de gösterilmektedir.



ekil 4.6. Polimetil metakrilat (PMMA) Sentezi.

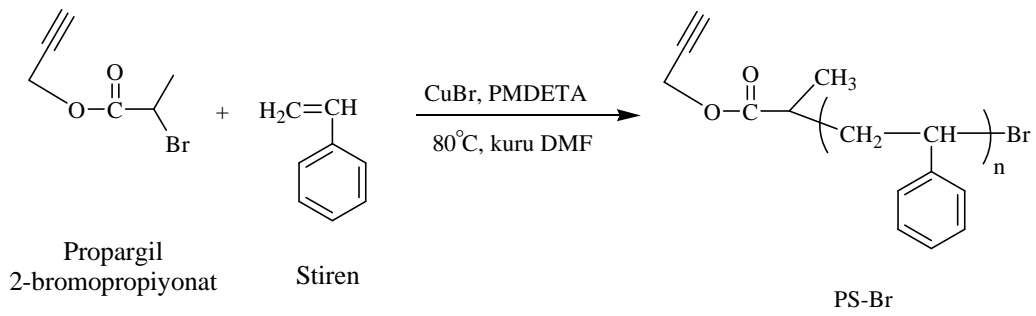


ekil 4.7. PMMA blok kopolimerlerinin sentezi.

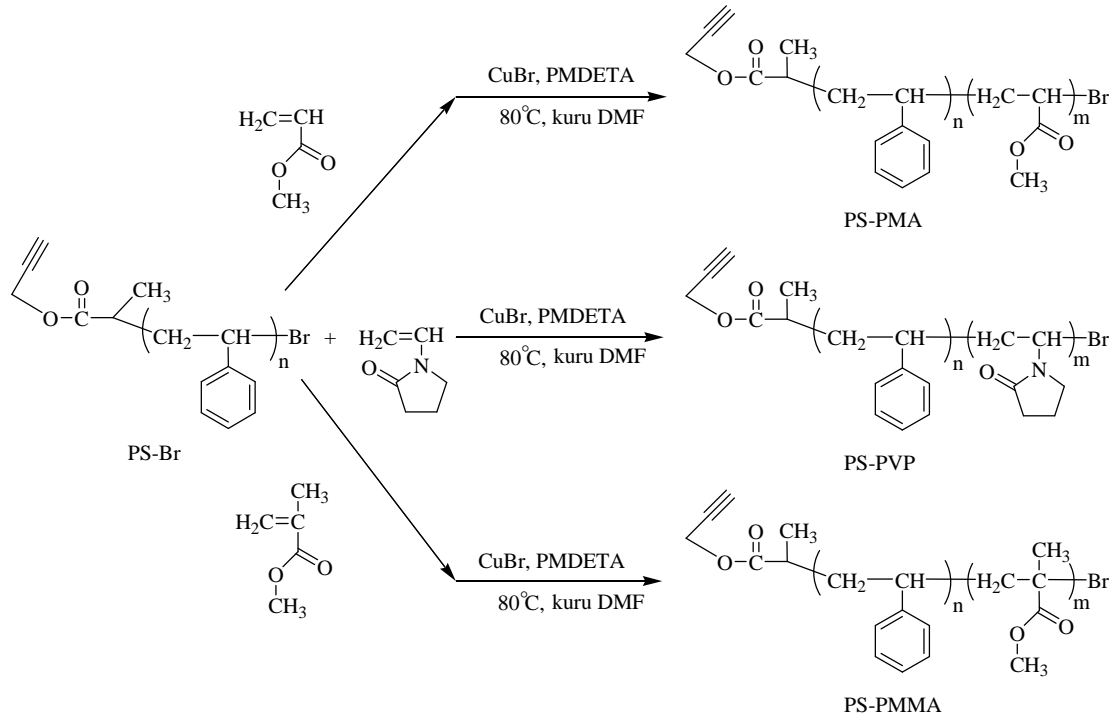
Argon atmosferinde ya banyosunda 6 saat reaksiyon sürdürüldü. Reaksiyon karı ımı oda sıcaklı ına so utuldu. Elde edilen polimer 1:3 oranında su:metanol karı ında çöktürüldü. THF’de çözülenek alumina kolon yardımıyla bakırın uzakla tırılması sa landı. Tekrar 1:3, su:metanol karı ımı yardımıyla çöktürüldü. Çöken beyaz katı ürün filtre edilerek vakum etüvünde 12 saat kurutuldu. Polimerin yapısal karakterizasyonu FTIR kullanılarak gerçekte tirildi. Mol kütesinin ve heterojenlik indisinin belirlenmesi için GPC kullanıldı.

4.1.6. Polistiren (PS) homopolimeri ve kopolimerlerinin sentezi

Polistiren homopolimeri ve kopolimerlerine ilişkin sentez yolları ekil 4.8 ve ekil 4.9’da verilmektedir. Reaksiyonlar argon atmosferinde 6 saat süreyle devam ettirildi. Elde edilen polimerler su:metanol (1:3) karışımında çöktürüldü. Reaksiyon ortamından bakırın uzaklaştırılması için polimerler THF’de çözülerek alümina kolondan geçirildi. Elde edilen polimer çözeltisi su:metanol karışımında çöktürülerek 12 saat vakum etüvünde kurutuldu. Polimerin yapısal karakterizasyonu FTIR kullanılarak gerçekleştirildi. Mol kütesinin ve heterojenlik indisinin belirlenmesi için GPC kullanıldı.



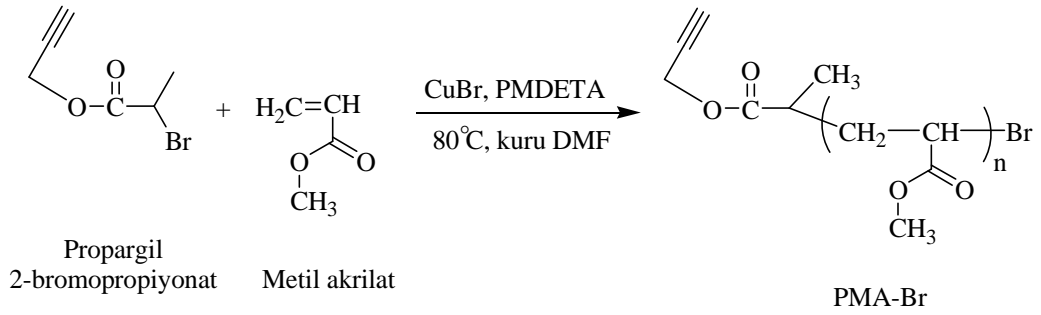
ekil 4.8. Polistiren (PS) Sentezi.



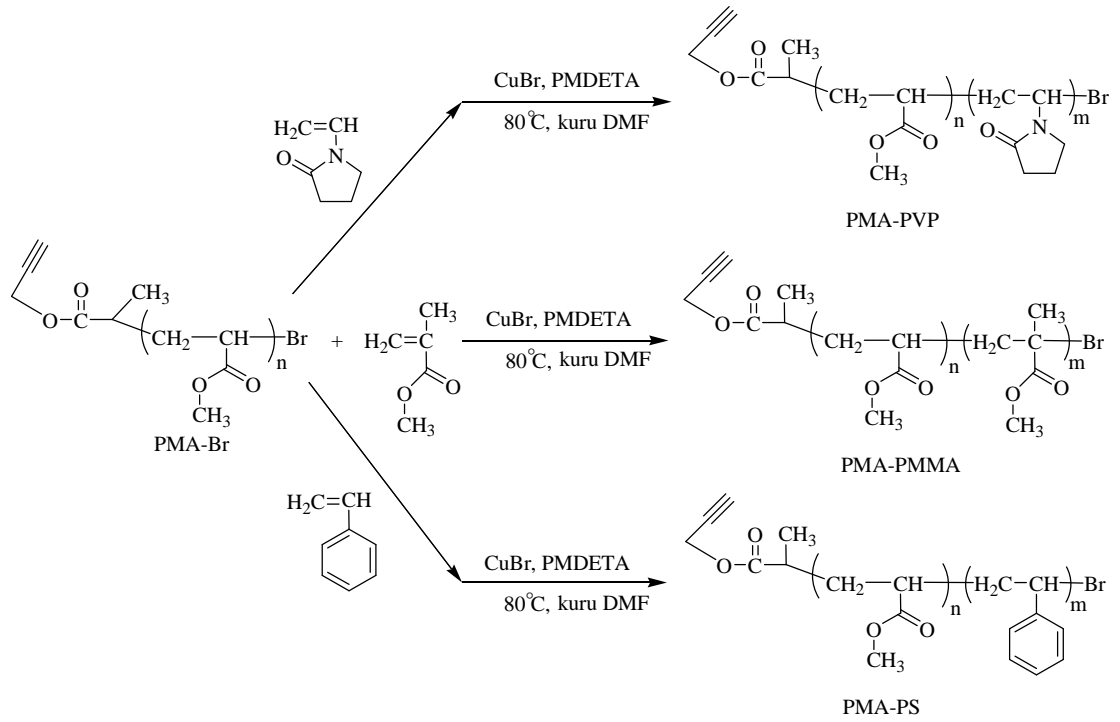
ekil 4.9. PS blok kopolimerlerinin sentezi.

4.1.7. Poli(metilakrilat) (PMA) homopolimeri ve blok kopolimerlerinin sentezi

Poli(metilakrilat) homopolimeri ve kopolimerlerinin sentezinde ekil 4.10 ve ekil 4.11’de gösterilen reaksiyon ko ulları uygulandı. Reaksiyonlar argon atmosferinde, 6 saat süreyle devam ettirildi. Reaksiyon karı ımı metanolde çöktürüldü. Bakırın uzakla tırılması için THF’de tekrar çözülecek alümina kolandan geçirildi. Tekrar metanolde çöktürülerek filtre edildi ve elde edilen polimer vakum etüvünde 12 saat kurutuldu. Polimerin yapısal karakterizasyonu FTIR kullanılarak gerçekleştirildi. Mol kütesinin ve heterojenlik indisinin belirlenmesi için GPC kullanıldı.



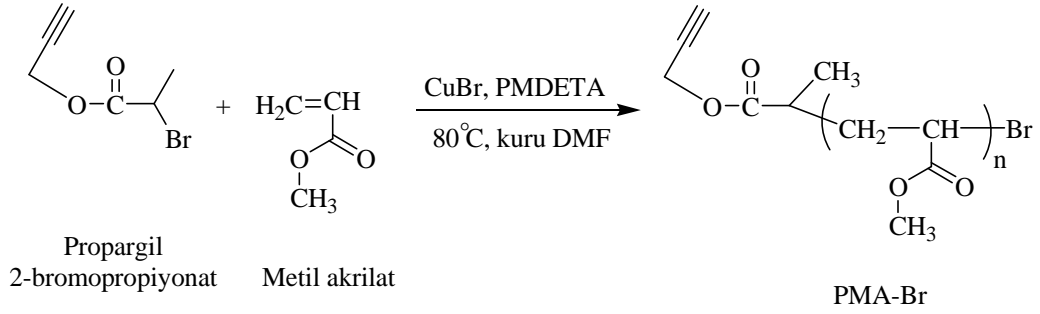
ekil 4.10. Poli(metilakrilat) (PMA) Sentezi.



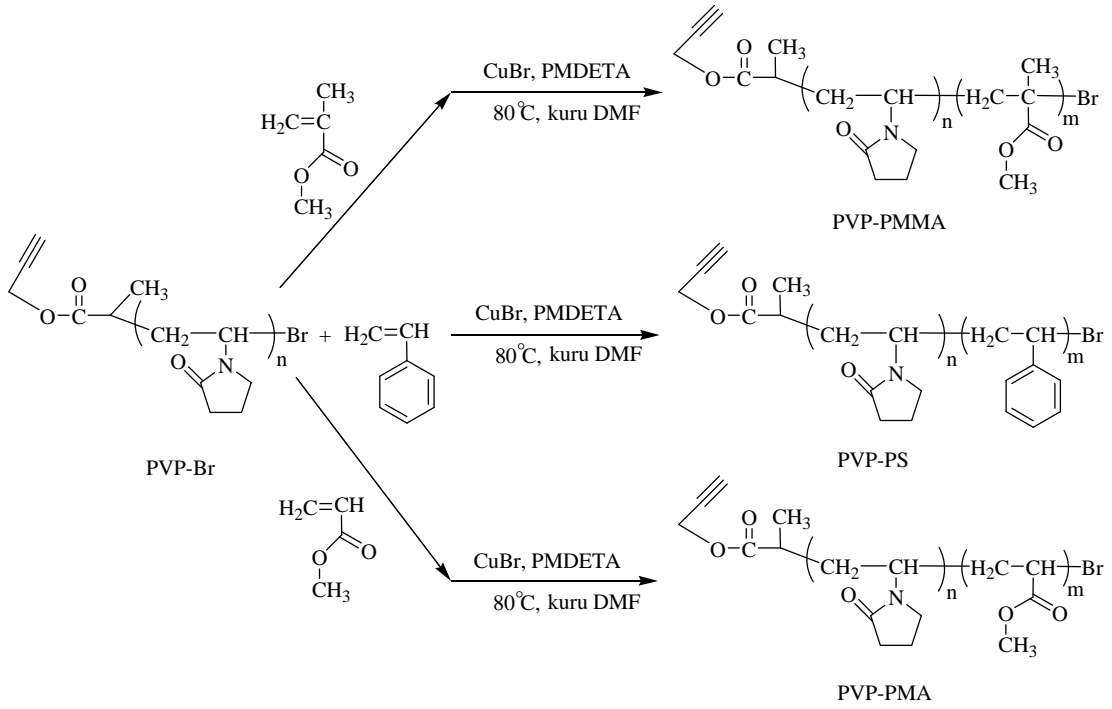
ekil 4.11. PMA blok kopolimerlerinin sentezi.

4.1.8. Poli(vinil prolidon) (PVP) homopolimeri ve blok kopolimerlerinin sentezi

Poli(vinil prolidon) ve kopolimerlerinin sentezinde uygulanan sentez yöntemi ekil 4.12 ve ekil 4.13’de gösterilmektedir. Reaksiyon ya banyosunda 80°C’de, 12 saat devam ettirildi. Poli(vinil prolidon) suda çözünebilen, biyoyumlu, kimyasal olarak kararlı ve biyolojik olarak inert bir polimerdir. Su:metanol sistemiyle çöktürülemeyece i için elde edilen blok polimerin öncelikle vakumda çözgen ve uçucu bile enlerden uzakla tırılması sa landı. Kalıntı kloroformda çözülerek bakırın giderilmesi amacıyla alumina kolondan geçirildi. Süzüntü tekrar vakumda çözgenin uzakla tırılmasıyla kurutuldu. Polimerin yapısal karakterizasyonu FTIR kullanılarak gerçekleştirildi. Mol kütesinin ve heterojenlik indisinin belirlenmesi için GPC kullanıldı.



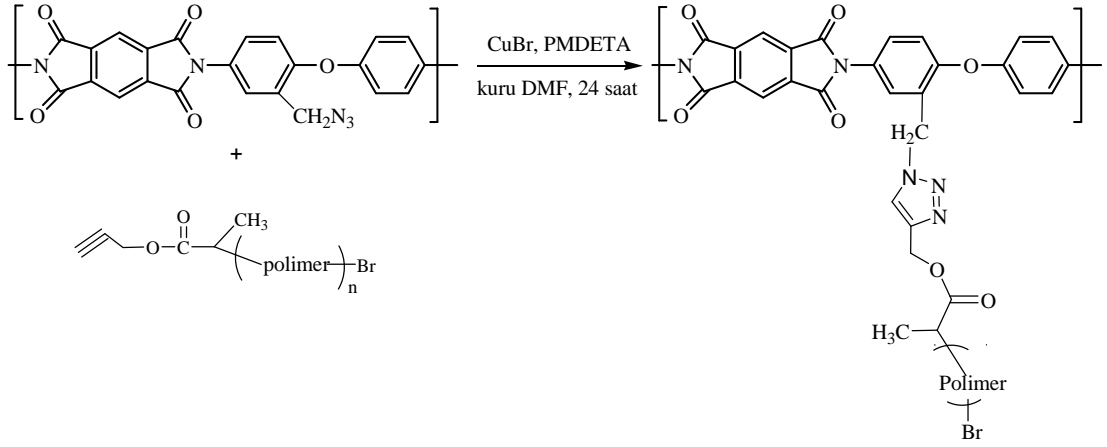
ekil 4.12. Poli(vinil prolidon) (PVP) homopolimerinin sentezi.



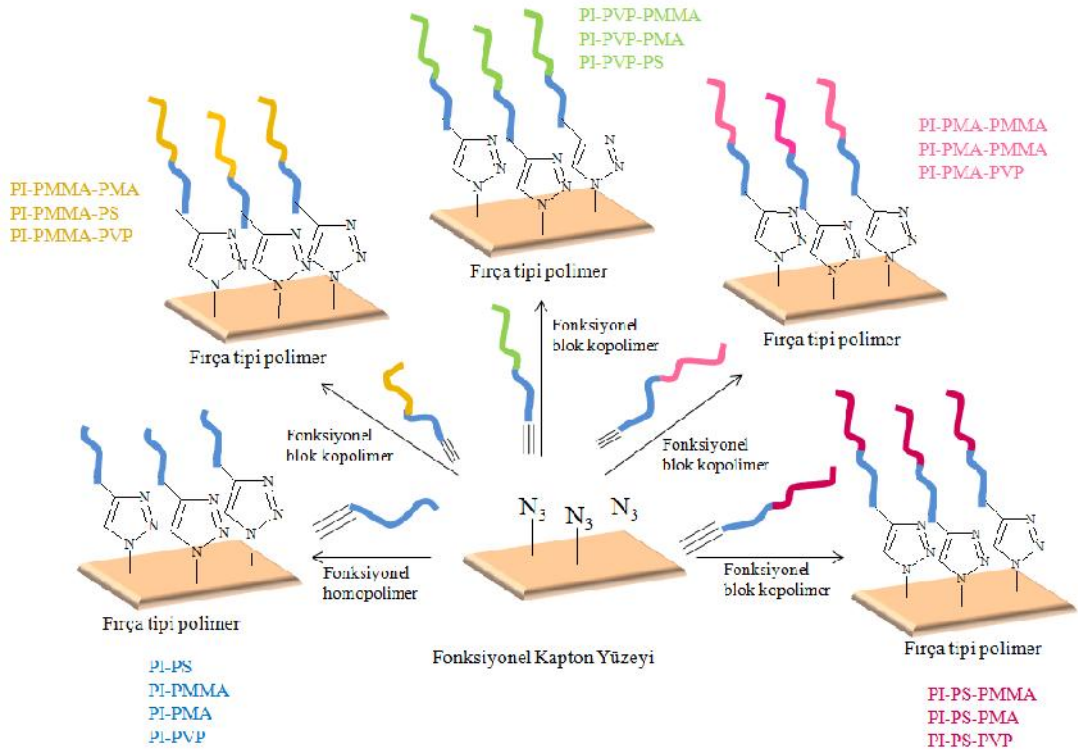
ekil 4.13. PVP blok kopolimerlerinin sentezi.

4.1.9. Kapton-g-polimer homopolimer ve kopolimerlerinin sentezi

Azid fonksiyonel kapton ve alkin fonksiyonel polimerlerin e le me reaksiyonu 50 mL'lik bir schlenk içerisinde gerçekleştirildi. 1,6 mmol CuBr ve 1,6 mmol PMDETA argon atmosferinde, azid fonksiyonel kapton film içeren 30 mL DMF içerisinde karıştırıldı. Her bir e le me reaksiyonu için reaksiyon ortamına alkin fonksiyonel polimerlerden stokiometrik miktarın fazlası eklendi. Reaksiyon 24 saat oda sıcaklığında devam ettirildi. Reaksiyon sonunda elde edilen kapton-g-polimer ürün su ve asetonla birkaç defa yıkandı. Vakum etüvünde 12 saat kurutuldu. Reaksiyonlara ilişkin sentez emaları ekil 4.14'de verilmektedir.



ekil 4.14. Kapton-g-polimer sentezi.



ekil 5.29. Tez kapsamında elde edilen fırça tipi polimerler ve kodları.

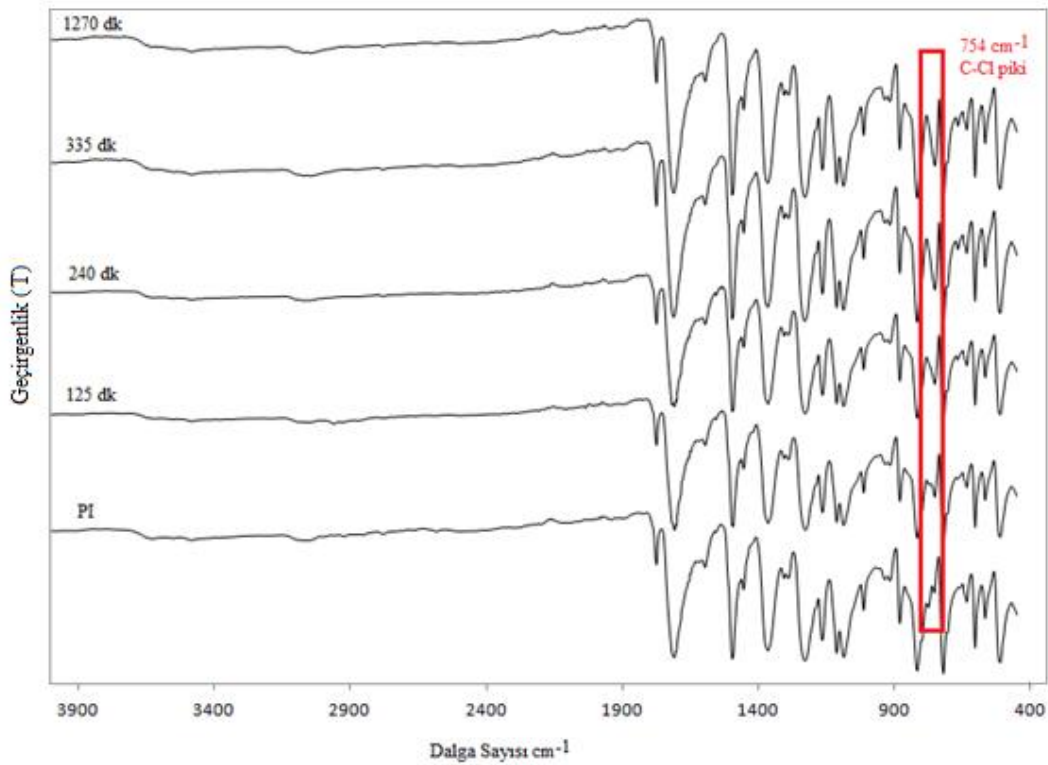
5. TARTI MA ve SONUÇ

Tez kapsamında gerçekle tirilen çalı ma iki ana basamak üzerinden yrm olup birinci basamakta poliimid yüzeylerin yüzey modifikasyonları sa lanmı tır. kinci a amada ise bu yzeyele ba lanmak üzere modifiye edilmi homopolimerler ve blok kopolimerler elde edilmi tir. Çalı manın son a amasında ise bu iki yapının klik tepkimeleri ile birle tirilmesi sonucu istenilen özelliklerde fırça tipi polimerik yapılar elde edilmi tir. Bu genel ema dahilinde çalı manın her bir a aması ve elde edilen malzemelerin yapıları hedefe uygun olarak FTIR, AFM, TGA, DTA, DSC, EDX, sıvı temas açısı ölçümleri ve GPC teknikleriyle takip edilmi tir.

5.1.Yüzey Modifikasyonlarının Yapısal Aydınlatılması

5.1.1. Klorometilasyon basama mının karakterizasyonu

Kapton yüzeyinde gerçekle tirilecek olan modifikasyonlar için öncelikle yüzeyde olu turulacak klorometil gruplarının kalitatif ve kantitatif olarak pik iddetindeki artı tespit edildi.



ekil 5.1. Kloromodifikasyona tabi tutulmu poliimid yüzeylerine ait FTIR sonuçları.

Kapton yüzeyinin kloro-modifikasyon reaksiyonunda en uygun modifikasyon süresinin belirlenmesi amacıyla farklı reaksiyon süreleri denendi. Yüzey modifikasyonu FTIR spektrumundaki C-Cl pik iddetindeki de i imden takip edildi.

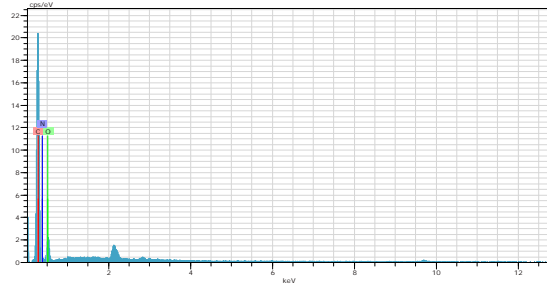
ekil 5.1'de çe itli reaksiyon sürelerinde alınan FTIR spektrumları verilmektedir. Spektrumda yer alan 754cm^{-1} 'deki C-Cl gerilme pik iddetinin reaksiyon süresi ile do ru orantılı ekilde arttı ı ancak 6 saatten sonra pik iddetinde de i me olmadı ı net ekilde görülmektedir.

Ayrıca SEM-EDX tekni i kullanılarak film yüzeylerindeki -Cl görüntülendi. Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen bu görüntülere göre reaksiyon süresi arttırıldı ında yüzeydeki -Cl miktarı da artmaktadır. ekil 5.2'de kloromodifikasyona tabi tutulmu poliimid yüzeylerine ait görüntü ve spektrumları bulunmaktadır. Özellikle EDX spektrumu incelendi inde $2,78\text{ keV}$ 'de görülen -Cl piki modifikasyonun takibi için oldukça önemlidir. Modifiye olmamı poliimid yüzeyde bu pik bulunmamaktadır. Modifikasyon süresi 125 dk'dan 1270 dk'ya getirildi inde pik iddetinde önemli bir artı tespit edilmi tir. Bu de i im belirgin olarak yüzey görüntüsüne de yansımaktadır. Düzgün bir yüzey görünümüne sahip olan poliimid, modifikasyonlar sonucunda daha pürüzlü bir yüzeye sahip olmu tur. Yüzey pürüzlülü ündeki bu artı , reaksiyon süresiyle orantılı olarak görülmektedir.

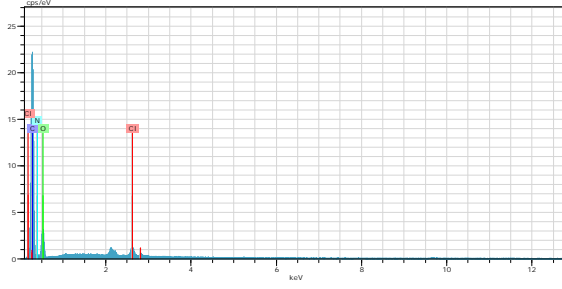
Modifikasyon
Süresi (dk)

EDX Görüntüsü

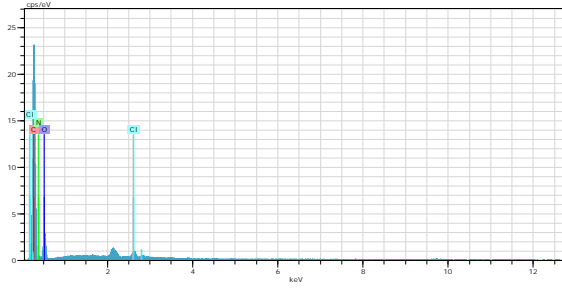
0



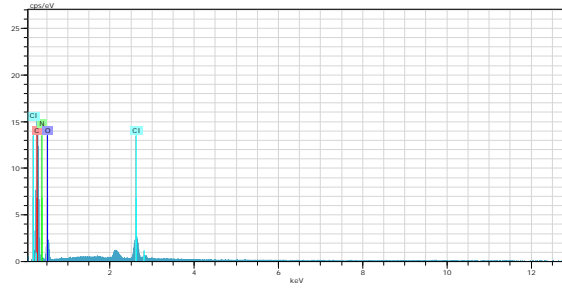
125



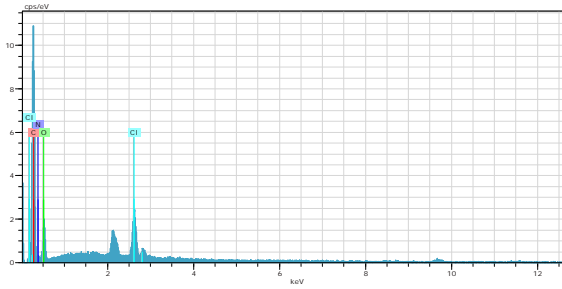
240



335



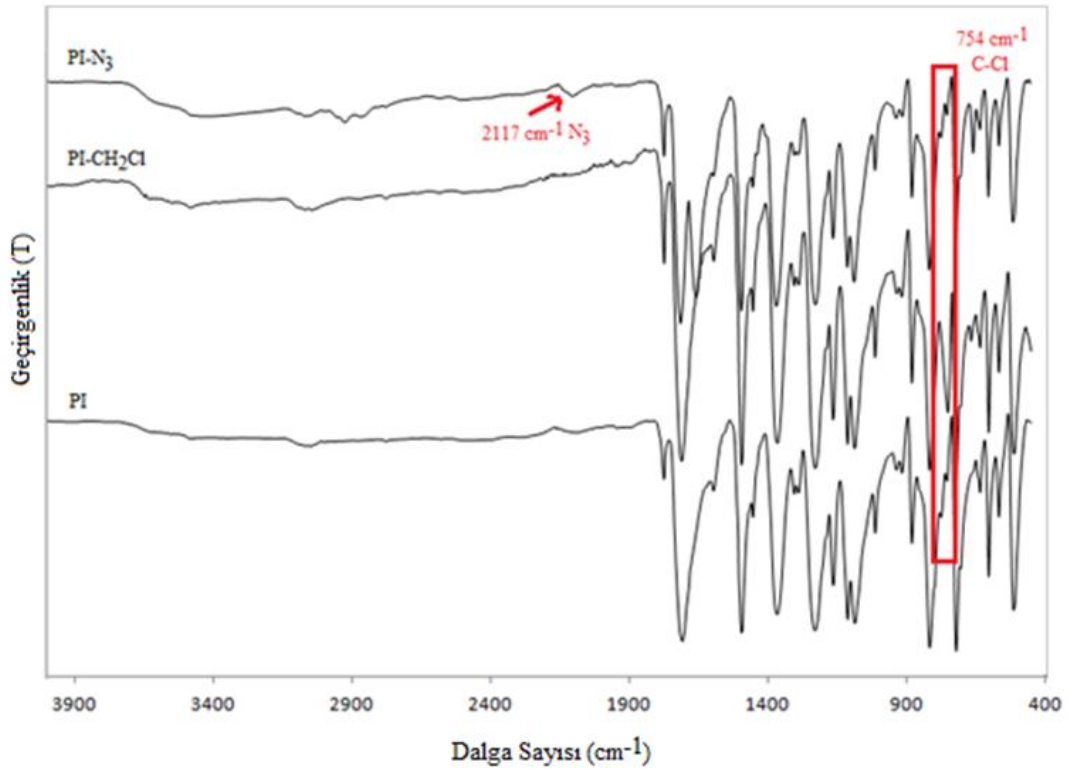
1270



ekil 5.2. Kloromodifikasyona tabi tutulmuş poliid yüzeylerine ait EDX görüntüleri.

5.1.2. Azid fonksiyonel kapton yüzeyinin karakterizasyonu

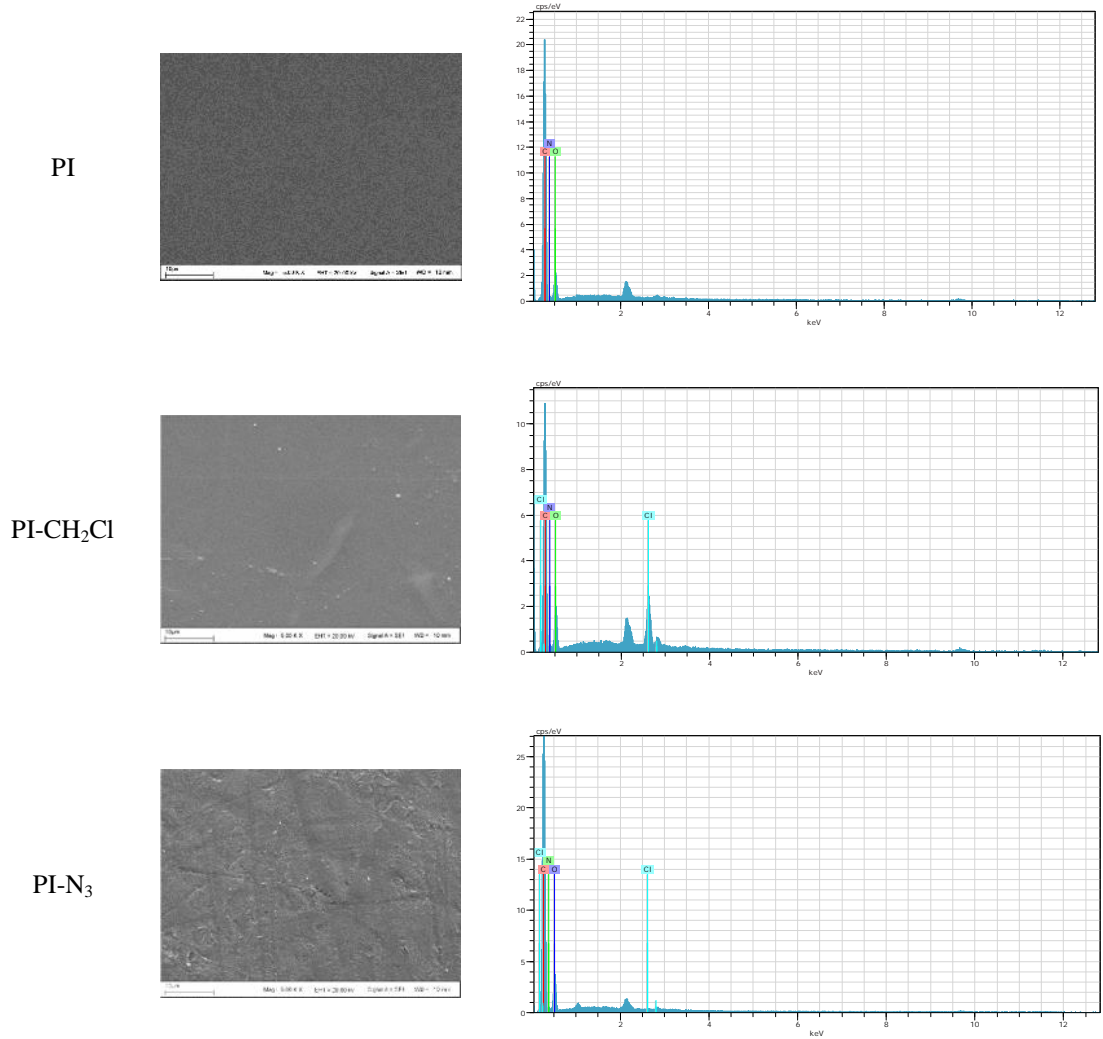
Huisgen tipi click tepkimelerinde azid ve alkin gruplarının be üyeli bir halka olu turması eklinde ba lanması gerçekleşir. Bu tür ba lanmayı poliimid yüzeyinde sa layabilmek için gerçekleştirilen çalı mada poliimid yüzeylere azid fonksiyonel özellik kazandırıldı. Bölüm 4.1.3.'de gerçekleştirilen deneysel prosedürle poliimid grupları üzerine $-CH_2N_3$ grupları kontrollü bir ekilde ba lanmıştır. Sonuç ürün FTIR, SEM-EDX, AFM ve sıvı temas açısı ölçümleri ile belirlendi.



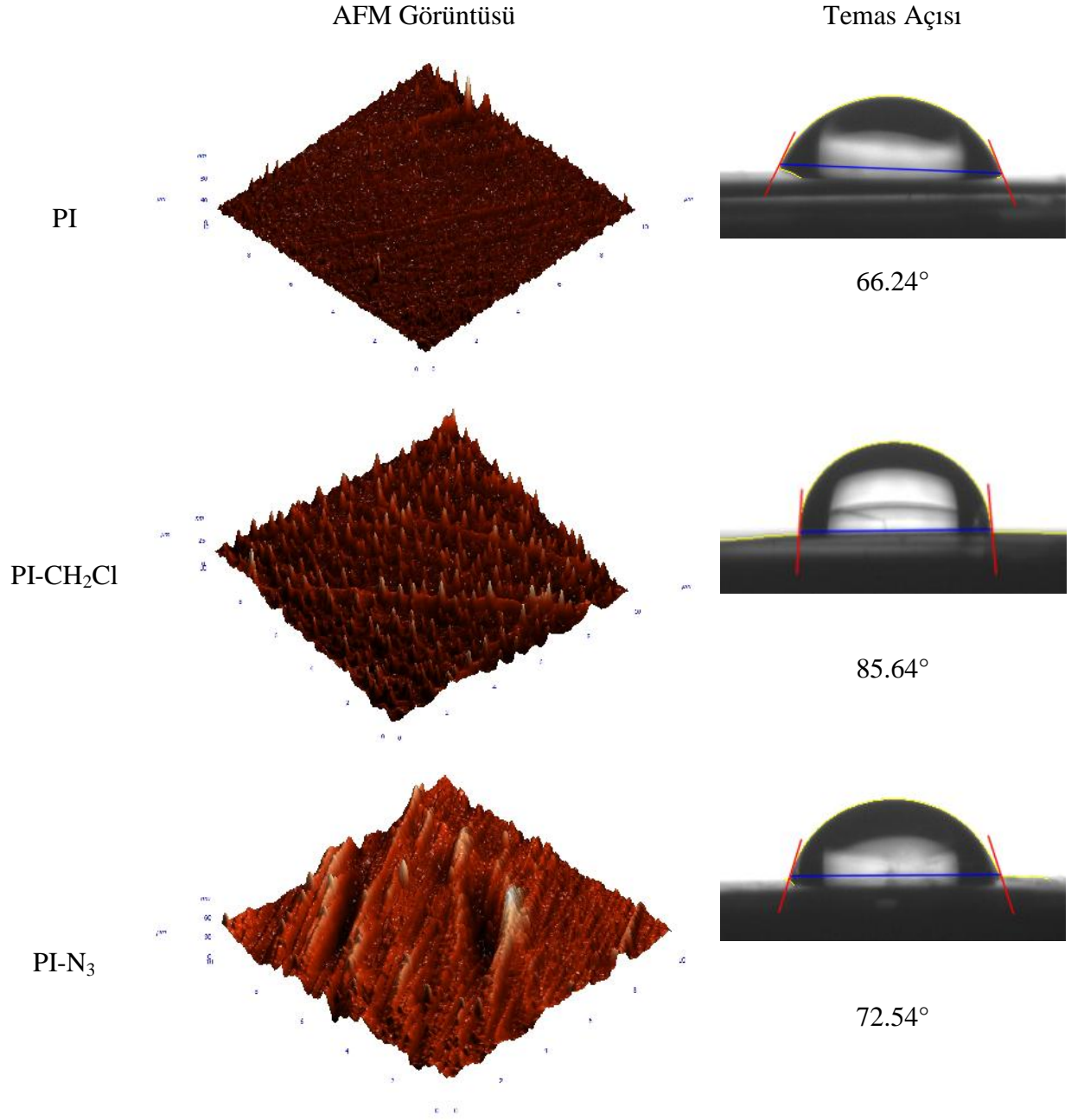
ekil 5.3. Kapton yüzey modifikasyonuna ait FTIR spektrumu.

Azid fonksiyonel kapton yüzeyinin FTIR karakterizasyonu, ekil 5.3'de verilmiştir. Poliimid film ile klorofonksiyonel poliimid film arasında bariz ekilde görülen 754 cm^{-1} 'deki C-Cl piki azid fonksiyonallizasyonu ile ortadan kaybolmaktadır. Bu pikin yerine 2117 cm^{-1} 'de N_3 gruplarına ait gerilme titre imi görülmektedir. Ayrıca PI- CH_2Cl spektrumu incelendi inde yaklaşık 2100 cm^{-1} 'de herhangi bir pik gözlenmemesi istenilen yapının elde edildi ini açıkça göstermektedir. Bu bulgular ekil 5.4'de verilen SEM-EDX ve ekil 5.5'de verilen AFM görüntüleriyle uyum içindedir. EDX spektrumları incelendi inde PI- CH_2Cl 'ye ait spektrumda $2,78\text{ keV}$ 'de klora ait pik net ekilde görülürken PI- N_3 'de pik

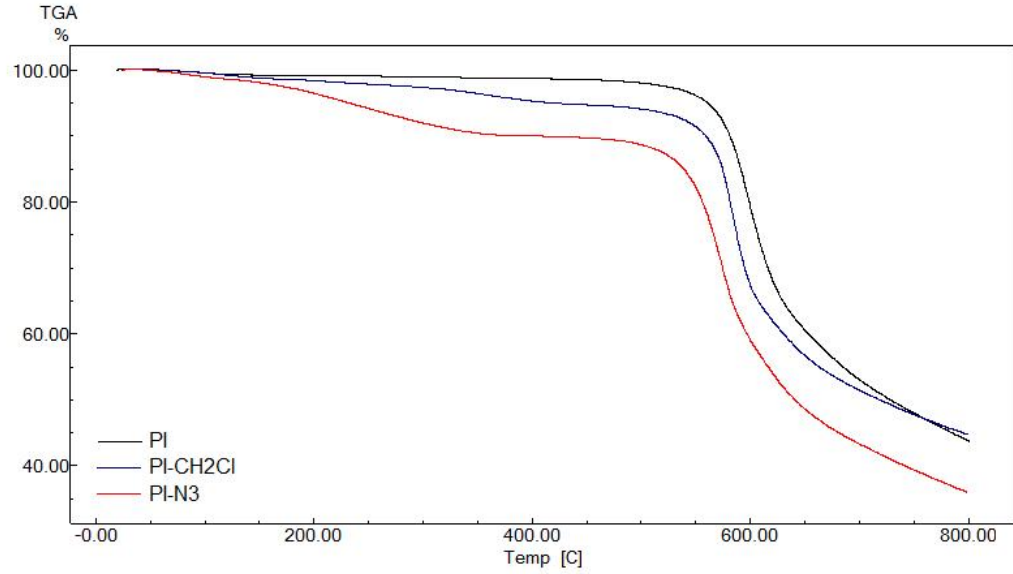
kaybolmaktadır. Bu da $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ba mının yerini $\text{CH}_2\text{-N}_3$ ba ma dönü tü ünü göstermektedir. ekil 5.4'deki SEM görüntüleri incelendi inde bahsedilen dönü üm gerçekleşirken yüzeyin daha pürüzlü bir hal aldı ı bu da modifikasyonun yüzeyde gerçekleşti ini ispatlamaktadır. Bu yüzey pürüzlülü ünün artı ı AFM görüntüleri ve 66° 'den 85° 'ye de i en sıvı temas açılarıyla uyum içindedir. Açılardaki bu artı yüzey pürüzlülü üne ba lı olarak yüzey modifikasyonunu ispatlamaktadır. Sıvı temas açısındaki bu de i im yüzeyin hidrofobik karakterinin arttı nı göstermektedir.



ekil 5.4. Kapton yüzey modifikasyonuna ait SEM-EDX görüntüleri.



ekil 5.5. Poliimid ve modifiye poliimid filmlerine ait AFM görüntüleri ve sıvı temas açısı de erleri.

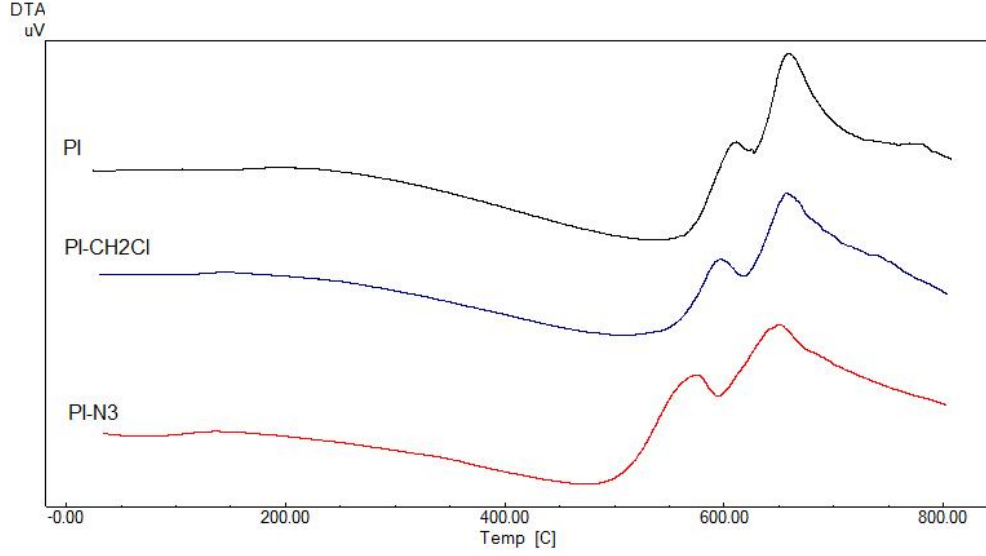


ekil 5.6. Poliimid filmlerin yüzey modifikasyon basamaklarına ait TGA termogramları.

ekil 5.6’da poliimid ve modifiye poliimid yüzeylere ait TGA termogramları görülmektedir. Bu termogramlar incelendi inde poliimid filmlerin 553°C’ye kadar hiç bozunma olmaksızın dayanıklı oldu u görülmektedir. Oldukça yüksek termal kararlılı a sahip bir polimer olan kaptonun %5lik kütle kaybı 587°C’yi bulmakta iken %10’luk kütle kaybı 600°C’nin üzerindedir. Bu yüksek termal dayanım yüzeyde gerçekle tirilecek olan organik modifikasyonların belirlenmesinde anahtar rol oynar. Poliimid yüzeyinde gerçekle tirilen klorometilasyon sonucu elde edilen film, 303°C’de yüzeydeki -CH₂Cl gruplarından kaynaklı bir kütle kaybına u ramı tır. Bu kütle kaybı de erinden yakla ık % 4,7’lik bir modifikasyon gerçekle ti i görülmektedir. PI-N₃’e ait TGA termogramında ise 175°C’de ba layan bir kütle kaybı görülmektedir. Oldukça dü ük bir sıcaklıkta gözlenen bu kütle kaybı -N₃ gruplarının -CH₂Cl ba ına göre çok daha zayıf olmasından kaynaklanır. Kütle kaybı de erine ba lı olarak yüzeyde ba lanımı olan -CH₂N₃ grubunun %10,2 oldu u görülmektedir.

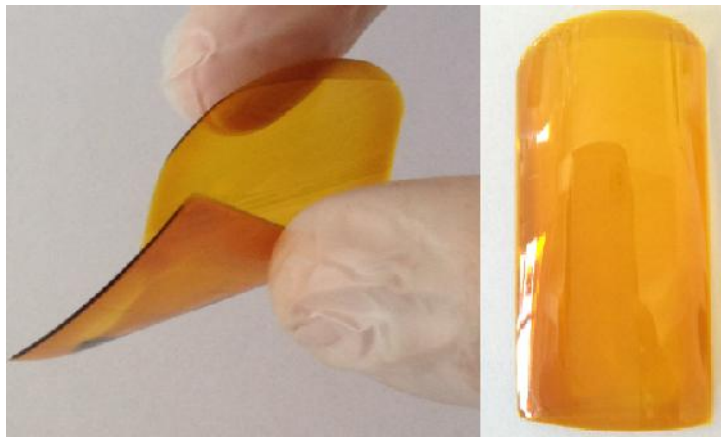
ekil 5.7’de poliimid filmlerin DTA termogramları verilmi tir. DTA termogramlarına göre yüzeydeki modifikasyona ba lı olarak poliimidin ba langıç bozunma sıcaklı ı(ITD) de erleri daha dü ük sıcaklıklara kaymaktadır. Saf poliimid film TGA verileriyle uyumlu olarak 553°C’de bozunmaktadır. PI-CH₂Cl ve PI-N₃

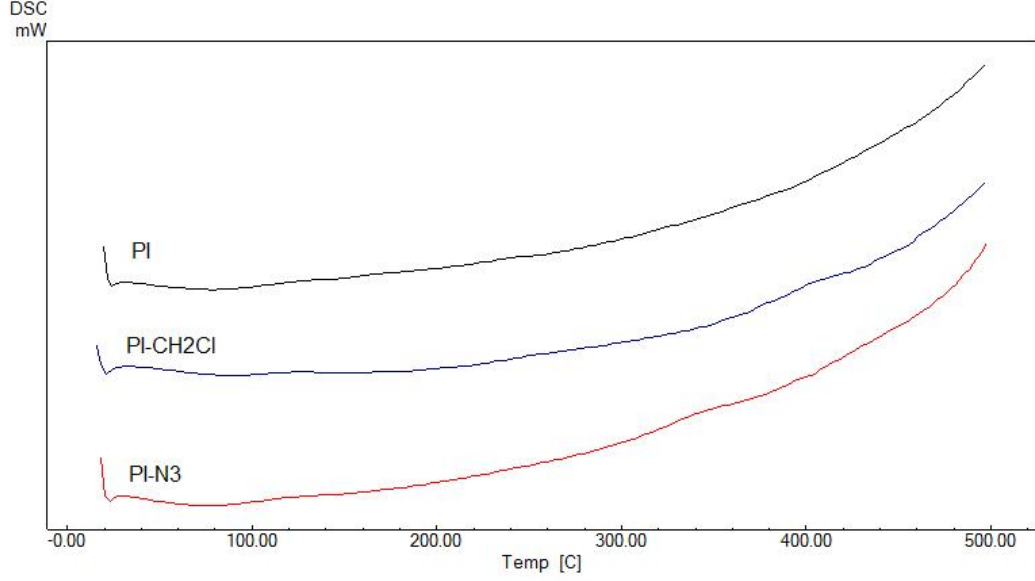
sırasıyla 540 ve 532°C'lerde bozunma başlangıcı vermektedir. PI-N3'e ait termograma dikkat edildi inde zeminde geni bir bant endotermi olarak yüzey organik gruplarının bozundu u açıkça görülmektedir.



ekil 5.7.Poliimid filmlerin yüzey modifikasyon basamaklarına ait DTA termogramları.

ekil 5.8'de poliimidlere ait DSC termogramları verilmi tir. Bu termogramlar daha ileri klik uygulamaları için kıyaslama maksatlı sunulmu tur. Çünkü kaptona ait literatürdeki belirlenmi olan Tg de eri 480-640°C arasında de i mektedir. Kullanılan poliimidin mol kütlesi büyük oldu undan gerçek Tg de eri termogramda görülmektedir.





ekil 5.8. Poliimid filmlerin yüzey modifikasyon basamaklarına ait DSC termogramları.

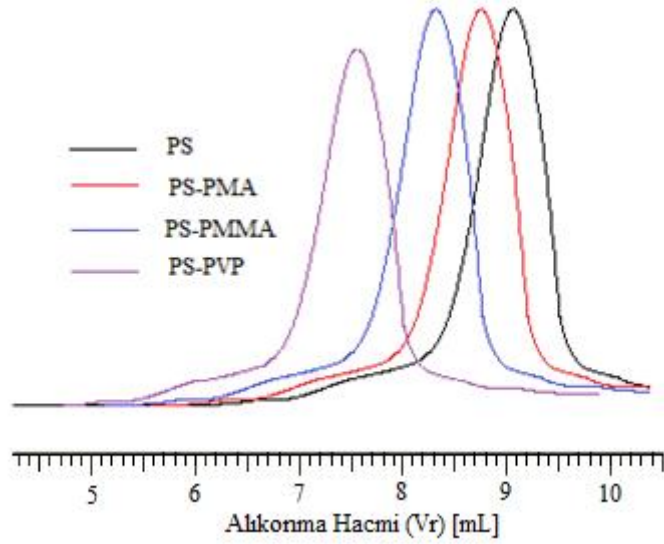
5.2.Click Reaksiyonuyla Ba lanacak Polimerlerin Karakterizasyonu

Çalı ma kapsamında poliimid yüzey üzerine cliklenmek üzere polistiren, poli(metilakrilat), polimetil metakrilat ve poli(vinil prolidon) seçildi. İgili polimerler öncelikle ATRP ile dü ük heterojenlik indisi de erine sahip olacak ekilde elde edildi. Böylece elde edilen sonuç ürünün yüzeyinde daha homojen bir polimer tabakası sa landı. Her bir polimer türü di er monomerler ile blok kopolimerlere dönü türülerek poliimid yüzeyinde graft yapılar elde edildi. Bu tür yapıların özellikleri kendi polimerleriyle kıyaslanacak ekilde karakterize edilerek sunuldu.

5.2.1. Polistiren ve kopolimerlerinin karakterizasyonu

Poliimid yüzeyine ba lanmak üzere, ATRP polimerizasyonu ile 1.19 heterojenlik indisine sahip, aktif –Br uçlu polistiren sentezlendi. Bu polistiren aynı zamanda blok yapıların sentezinde makro ba laticı olarak kullanıldı. 1,48, 1,55 ve 1,41 heterojenlik indisine sahip poli(stiren-ko-metil akrilat), poli(stiren-ko-metil metakrilat) ve poli(stiren-ko-vinil prolidon) blok kopolimerleri elde edildi (Tablo 5.1). Bu blok kopolimer sentezi sırasında Tablo 5.1’de görüldü ü üzere polimerlerin mol kütlelerinde belirgin bir artı elde edilmi olup, bu artı istenilen blok yapıların sa landı nı göstermektedir. Polistiren ve kopolimerlerindeki mol kütleleri de i imi

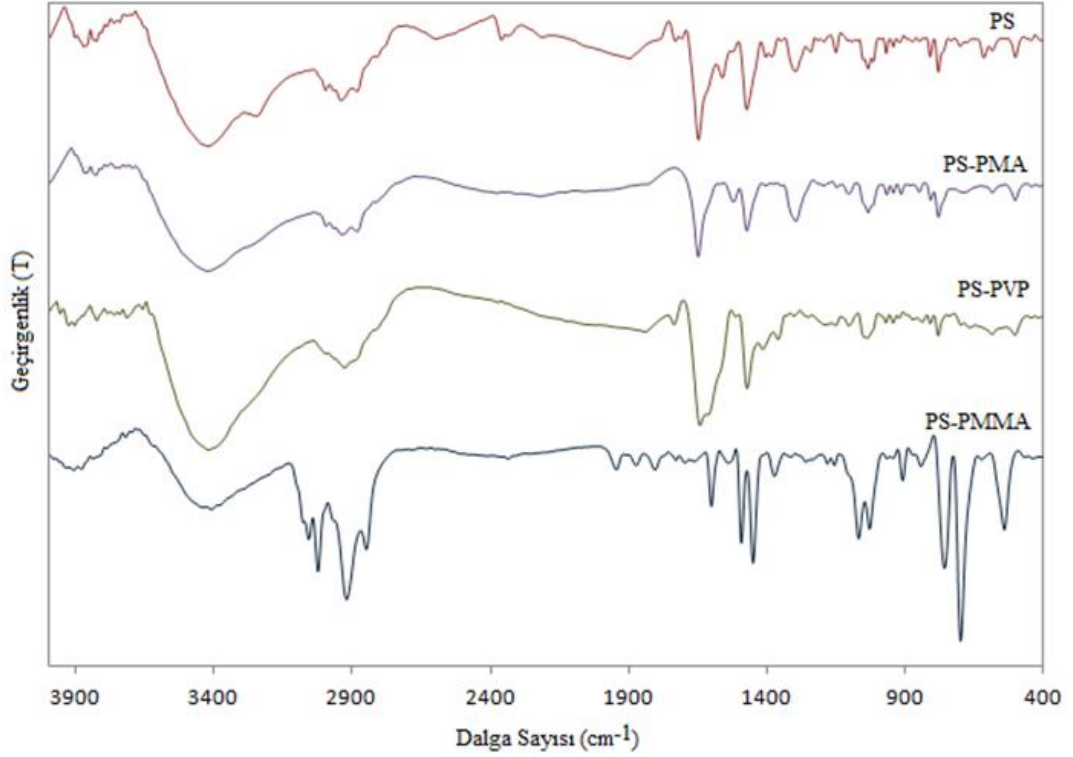
ekil 5.9'da açıkça görülmektedir. ekil 5.9, Tablo5.1 ile uyum içerisindedir. En büyük mol kütledeki artı poli(stiren-ko-vinil prolidon) (PS-PVP)'da gerçekleşmiştir ve $4,28 \cdot 10^5$ mol külesine ulaşmıştır.



ekil 5. 9. Polistiren ve kopolimerlerine ait GPC kromatogramları.

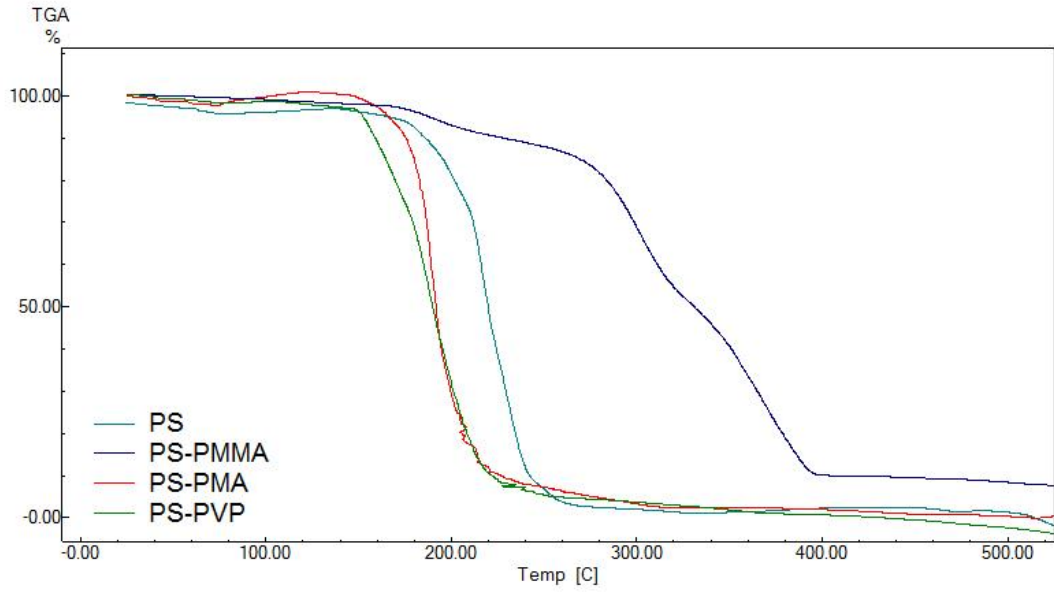
Tablo 5.1. Polistiren ve kopolimerlerine ait mol kütleleri ve heterojenlik indisi (HI) değerleri.

Polistiren (PS)	Poli (stiren - metil metakrilat) (PS-PMMA)	Poli(stiren -ko- metil akrilat) (PS-PMA)	Poli(stiren -ko- vinil prolidon) (PS-PVP)
Mw $7,37 \cdot 10^3$	$1,52 \cdot 10^4$	$1,37 \cdot 10^4$	$4,28 \cdot 10^5$
HI 1,19	1,48	1,55	1,41

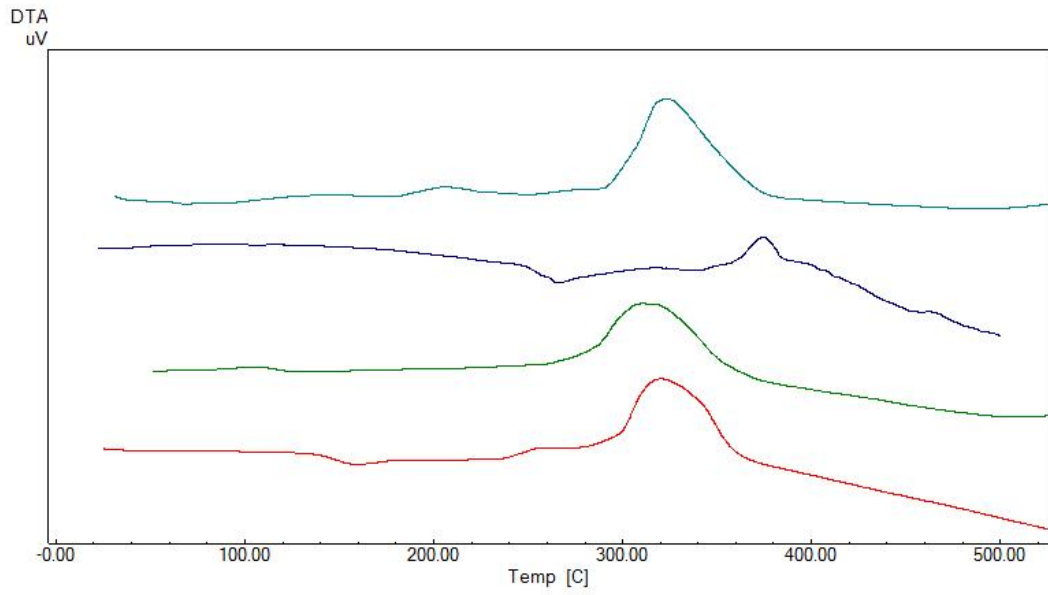


ekil 5.10. Polistiren ve kopolimerlerine ait FTIR spektrumu.

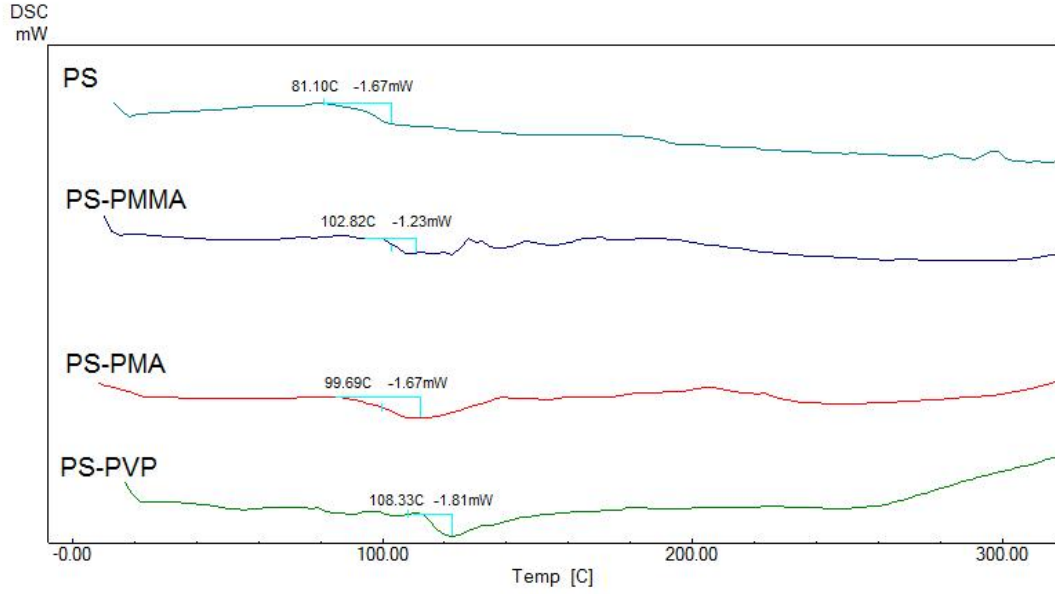
Polistiren ve blok kopolimerlerine ait FTIR spektrumları ekil 5.10'da verilmiştir. Bu spektrumlarda net bir şekilde 2890 cm^{-1} ve 2950 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme titreimleri olefinik bağın açılarak polimerik yapının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca tüm polimerlerde 1270 cm^{-1} 'de C-O-C bağı propiyonat bağının korunduğunu göstermektedir. Bu da tehlikeli bir polimer olarak ileri click uygulamalarında kullanılabilirliğini göstermektedir. PS-PMA'ya ait FTIR spektrumunda asit gruplarından kaynaklı olarak 1760 cm^{-1} 'de net bir C=O gerilme piki gözlenmektedir. Yine benzer şekilde PS-PMMA'da da C=O gerilme piki net şekilde görülmektedir. PS-PVP'de ise prolidon grubu üzerindeki C=O titreimi halkalı yapının titreim frekansına etkisinden kaynaklı olarak daha geniş bir bant şeklinde görülmektedir. Yine PS-PVP üzerinde homopolimerden farklı olarak 1410 cm^{-1} 'de C-N gerilme titreimi blok kopolimer yapısının oluştuğunu ispatlanmaktadır.



ekil 5.11. Polistiren ve kopolimerlerine ait TGA termogramları.



ekil 5.12. Polistiren ve kopolimerlerine ait DTA termogramları.



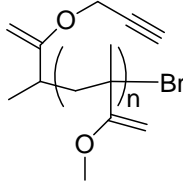
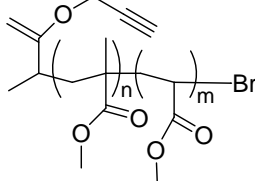
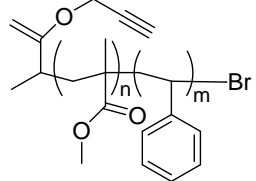
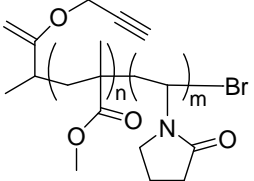
ekil 5.13. Polistiren ve kopolimerlerine ait DSC termogramları.

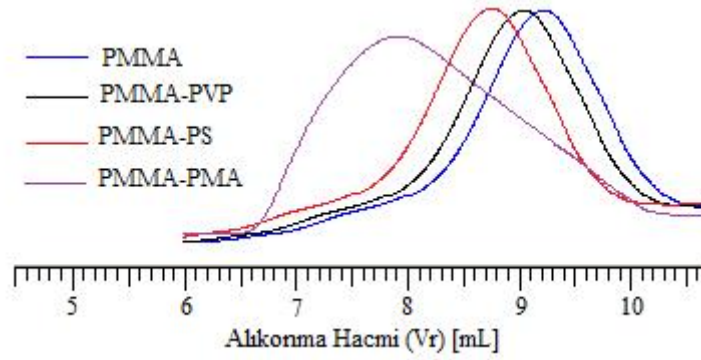
Polistiren ve kopolimerlerinin termal özellikleri DTA, DSC ve TGA analizleri ile belirlenmiştir. ekil5.11-13’de verilmiştir. Bu analizlerde polistiren ve kopolimerlerine ait blok yapıların oluştuğunu net bir şekilde tespit edilmektedir. Blok yapılar elde edildikçe Tg de artmaktadır.

5.2.2. Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerinin karakterizasyonu

Çalışma kapsamında elde edilen poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerine ait mol kütlesi ve heterojenlik indisleri Tablo 5.2’de verilmiştir. Mol kütlesi değerleri incelendiğinde PMMA $4,14 \times 10^4$ mol kütlesine sahip iken kopolimerlerinde mol kütlesi on kat artmış ve 10^5 civarında gözlenmiştir. Bu artış istenilen blok yapısının elde edildiğini ispatlamaktadır. Ancak blok kopolimer oluşumları heterojenlik indisini 1,54’den 3,85’e kadar arttırmıştır. Bu değer artışları ekil5.14’de verilen GPC kromatogramlarında da açıkça görülmektedir. PMMA’ya ait temel pik 7,63 mL alıkonma hacminde gelmekte iken, PMMA-PMA’da bu değer 7 mL’nin altına düşmüştür. Bu da daha yüksek mol kütlesinde bir polimer elde edildiğini ispatlamaktadır.

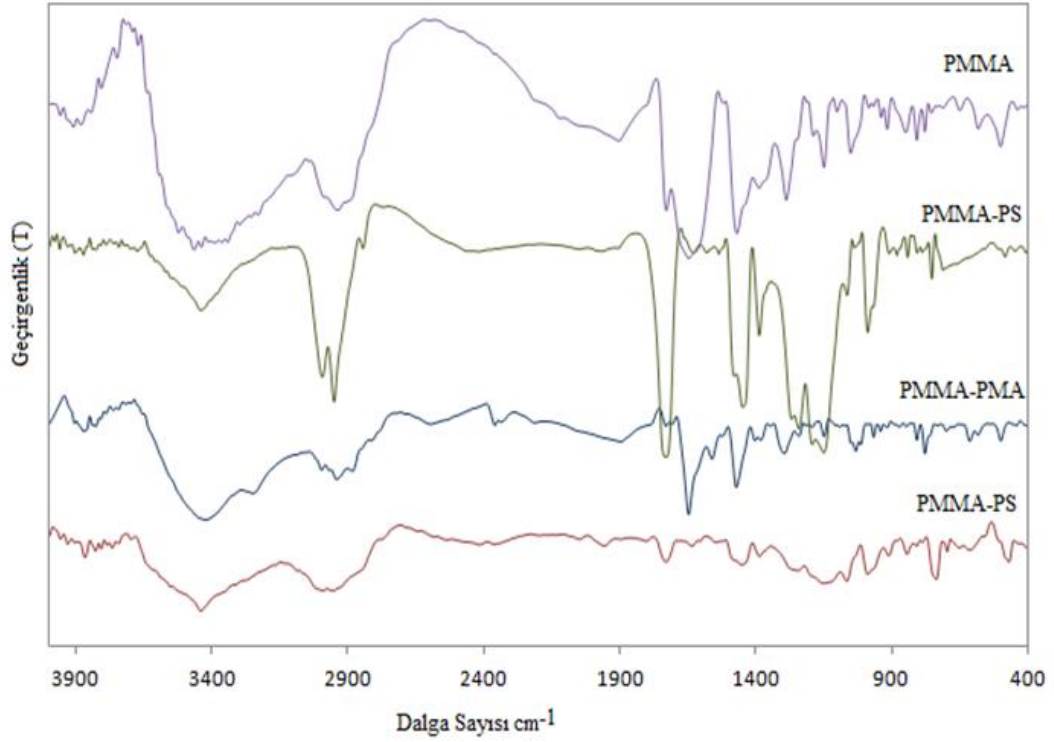
Tablo 5.2. Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerine ait mol kütlesi ve heterojenlik indisi (HI) de erleri

Poli(metilmetakrilat) (PMMA)	Poli(metil metakrilat-ko-metil akrilat) (PMMA-PMA)	Poli(metil metakrilat-ko-stiren) (PMMA-PS)	Poli(metil metakrilat-ko-vinil prolidon) (PMMA-PVP)
			
Mw	$4,14 \times 10^4$	$1,47 \times 10^5$	$1,32 \times 10^5$
HI	1,54	3,85	1,64



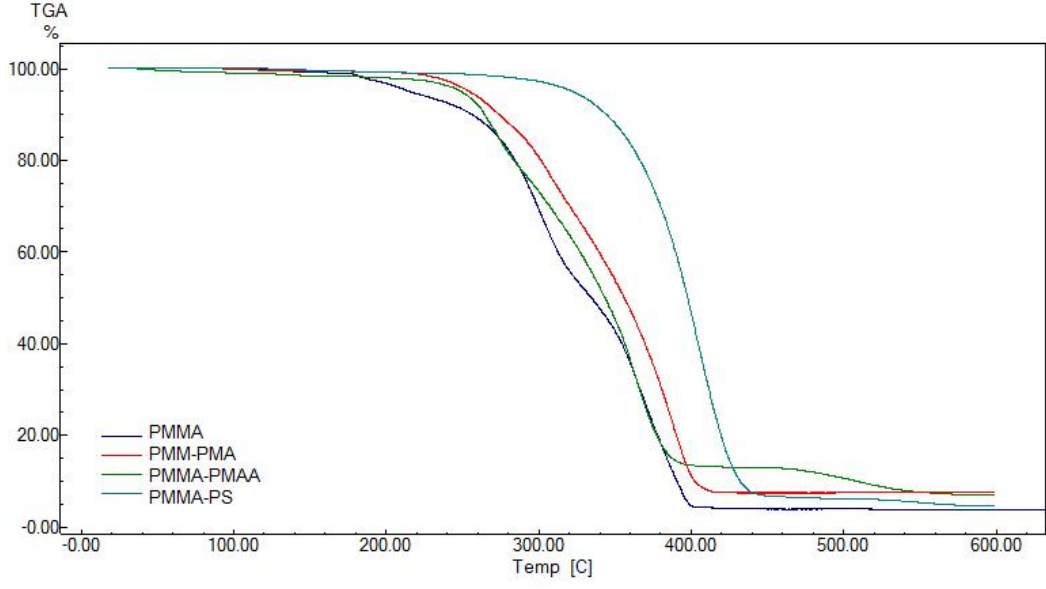
ekil 5.14. Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerine ait GPC kromatogramları.

Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerine ait FTIR spektrumu ekil 5.15’de verilmi tir. Öncelikle PMMA’a ait FTIR spektrumu incelendi inde sırasıyla 750 cm^{-1} ’de C-Br, 1300 cm^{-1} ’de $-\text{CH}_3$, 1270 cm^{-1} ’de C-O-C, 1800 cm^{-1} ’de esterik C=O ve 2890 cm^{-1} ’de C-H gerilme titre imleri net ekilde görölmektedir. Kopolimerlere ait olarak ise PMMA-PS yapısında 825 cm^{-1} ’de aromatik ve 1490 cm^{-1} ’de aromatik C-H pikleri spektrumda görölmektedir. PMMA-PVP’ye ait spektrumda ise prolidon halkasından kaynaklı olarak 1440 cm^{-1} ’de C-N-C gerilme titre imi görölmektedir. Bu titre im vinil prolidon monomerinin blok olarak kopolimerle ti ini ispatlamaktadır.

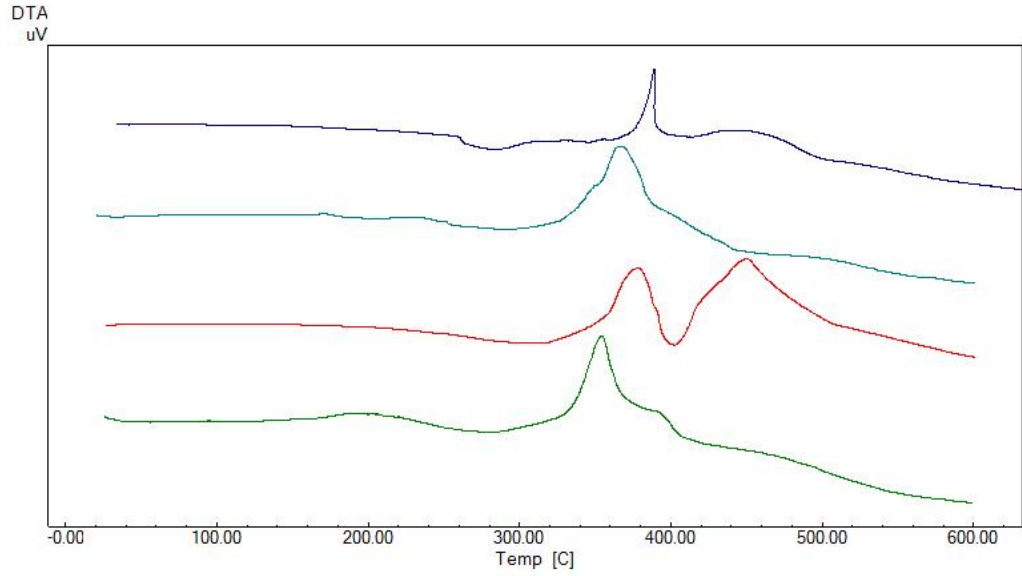


ekil 5.15. Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerine ait FTIR spektrumu.

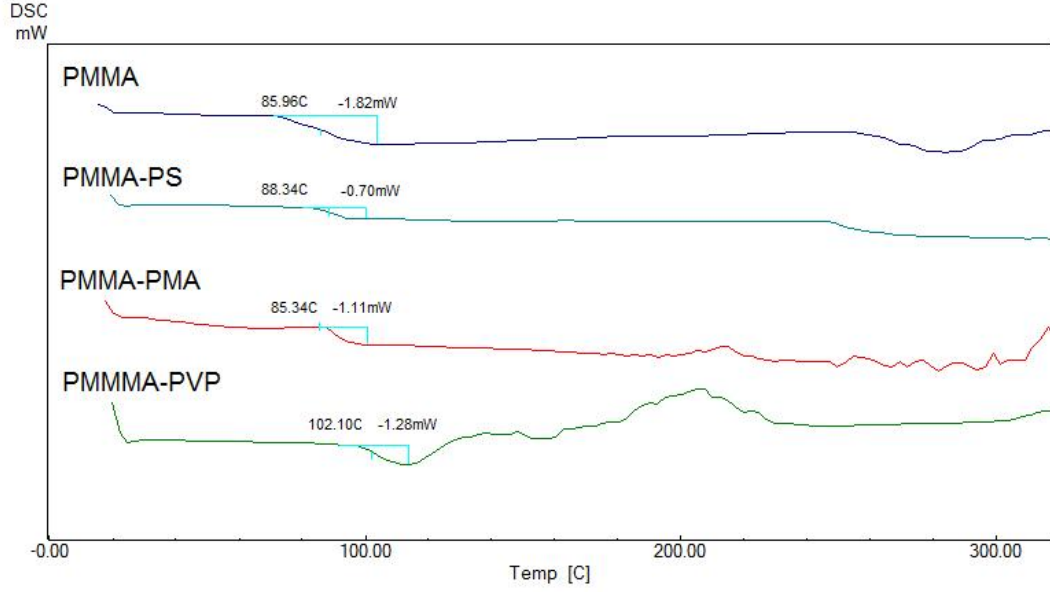
Poli(metilmetakrilat) makroba laticı olarak sentezlenmi ve poli(metil metakrilat-ko-stiren) (PMMA-PS), poli(metil metakrilat-ko-vinil prolidon)(PMMA-PVP) ve poli(metil metakrilat-ko-metil akrilat) (PMMA-PMA) blok kopolimerlerinin sentezinde kullanılmı tır. Sonuç olarak elde edilen blok kopolimerlerin termal özelliklerindeki de i im DTA, TGA ve DSC ile (ekil 5.16-18) tespit edilmi tir. DSC incelendi inde PMMA'a ait Tg de eri blok kopolimerlerde PMMA-PS için 88,34°C, PMMA-PMA için 88,34°C ve PMMA-PVP için 102,10°C ekinde de i mektedir. Bu de i imin nedeni blok kopolimerlerdeki mol kütlesi artı ıdır.



ekil 5.16. Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerine ait TGA termogramları.



ekil 5.17. Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerine ait DTA termogramları.

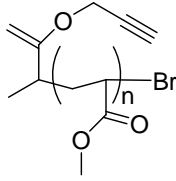
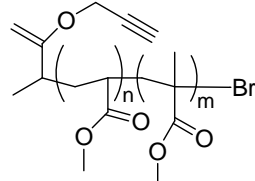
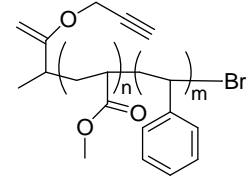
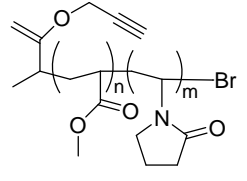


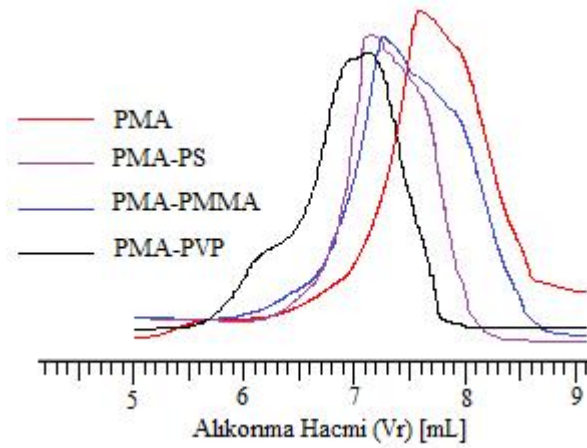
ekil 5.18. Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerine ait DSC termogramları.

5.2.3. Poli(metilakrilat) ve kopolimerlerinin karakterizasyonu

Poli(metilakrilat)(PMA) tez kapsamında ATRP ile $6,25 \times 10^4$ mol kütlesinde ve 1,78 heterojenlik indisinde elde edilmiştir (Tablo 5.3). Polimerin yapısında blok kopolimerizasyona uyumlu olarak C-Br ve click tepkimelerine uyumlu olarak -C≡C-H fonksiyonel grupları bulunmaktadır. İlgili polimerin fonksiyonel alkin uçları kullanarak poliimid yüzey üzerine homo ve blok kopolimerleri Huisgen reaksiyonu ile bağlanmıştır. Bu bağlanmalar gerçekleştirilmeden önce PMA ve kopolimerlerinin karakterizasyonları GPC, FTIR ve termal analizle gerçekleştirilmiştir. ekil 5.19’de verilen GPC kromatogramlarında PMA makrobaşılatıcı kullanımıyla elde edilen blok kopolimelerde mol kütlesi artarken heterojenlik indisi 1,78’den 2,47’ye kadar yükselmiştir.

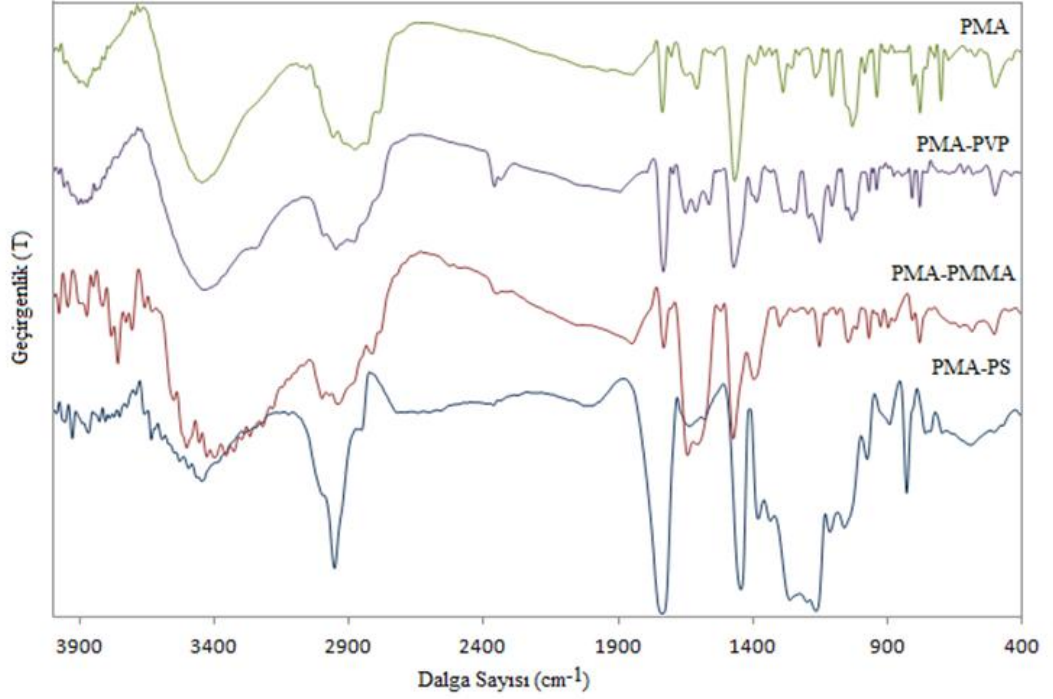
Tablo 5.3. Poli(metilakrilat) ve kopolimerlerine ait mol kütlesi ve heterojenlik indisi (HI) değerleri

	Poli(metil akrilat) (PMA)	Poli (metil akrilat - metil metakrilat) (PMA-PMMA)	Poli(metil akrilat -ko-stiren) (PMA-PS)	Poli(metil akrilat -ko-vinil prolidon) (PMA-PVP)
				
Mw	$6,25 \times 10^4$	$7,98 \times 10^4$	$4,45 \times 10^4$	$6,95 \times 10^4$
HI	1,78	1,83	2,47	2,12



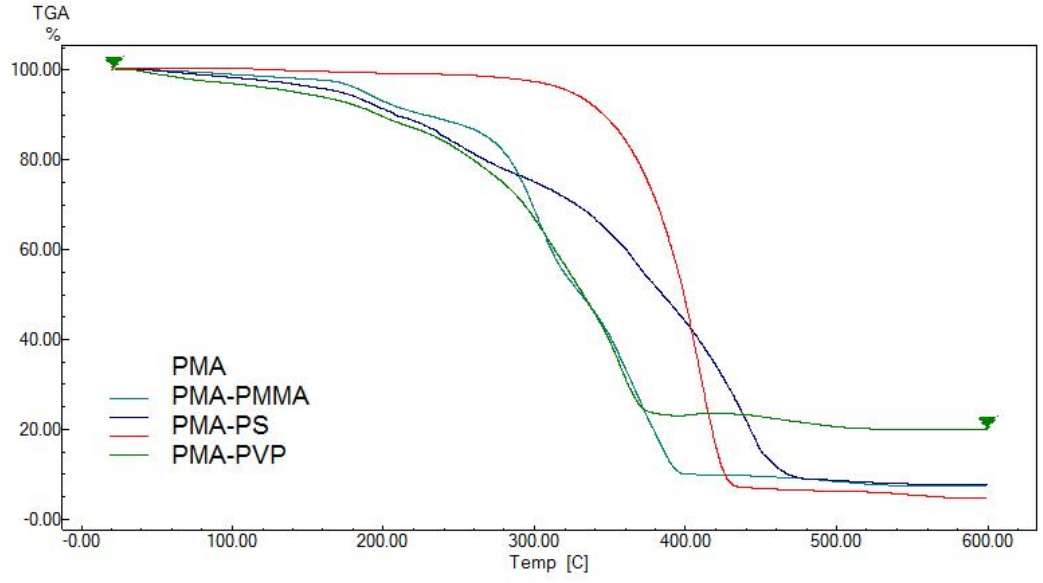
ekil 5.19. Poli(metilakrilat) ve kopolimerlerine ait GPC kromatogramları.

PMA'a ait FTIR spektrumu incelendi inde (ekil 5.20.) 1820 cm^{-1} 'de akrilat grubuna ait ester piki görülmektedir. Aynı gerilme titre imi tüm kopolimerlerde de bulunmakta ve poli(metilakrilat) yapısını ispatlamaktadır. Homo ve kopolimerlerde $2800-2950 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilme titre imi polimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

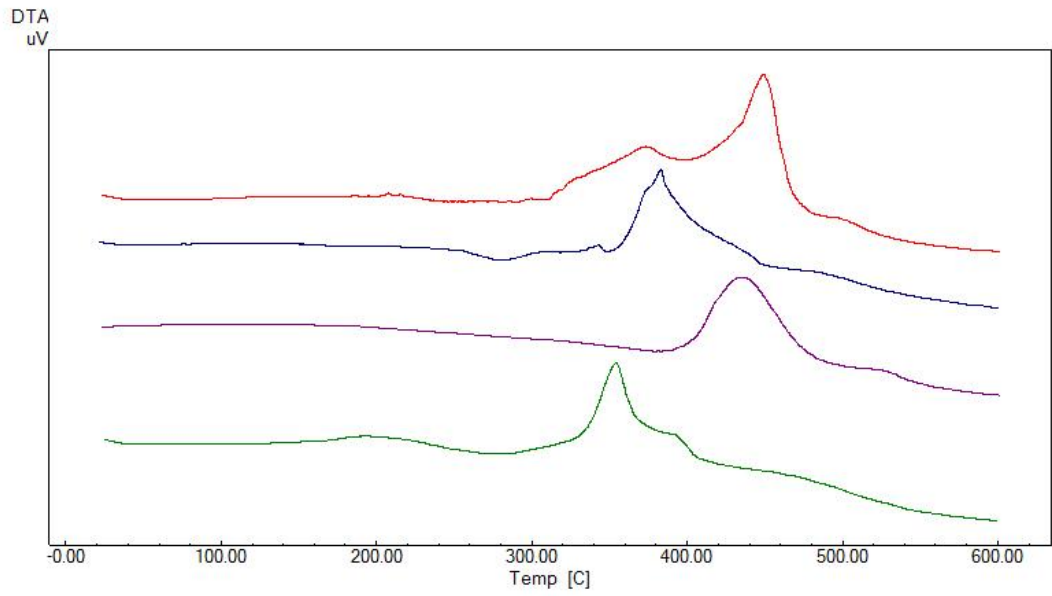


ekil 5.20. Poli(metilakrilat) ve kopolimerlerine ait FTIR spektrumu.

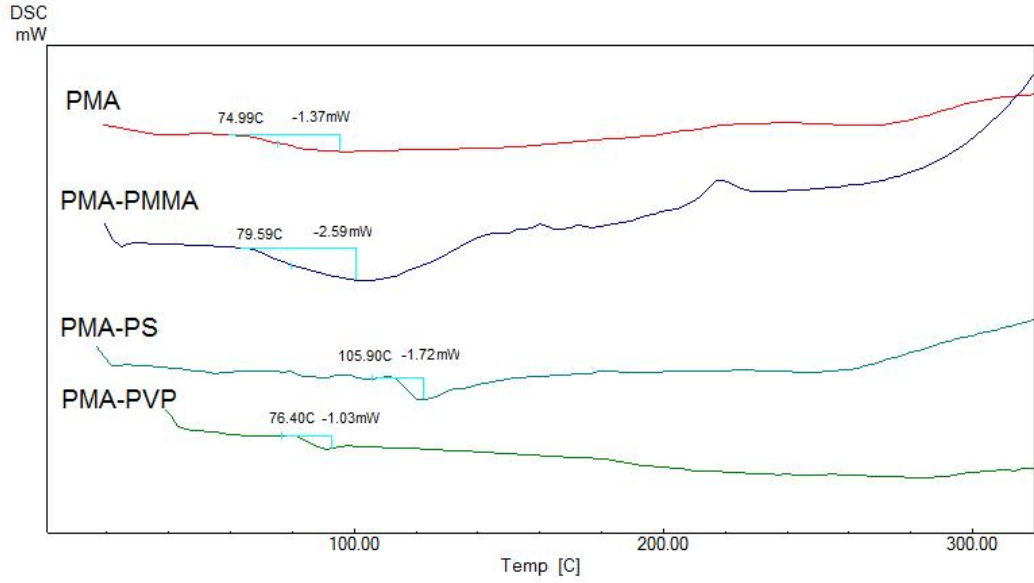
Tüm yapısal aydınlatılmaların yanında poli(metilakrilat) ve kopolimerlerinin termal özellikleri de belirlenmiştir. Termal özellikler kütle kayıpları TGA terogramları ile tespit edilirken, homo ve kopolimerlerin termal kararlılıkları DTA analizleri ile belirlenmiştir. Aynı zamanda polimerlere ait T_g geçişleri DSC analizleri ile tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen DSC analizinde PMA'ya ait T_g 74,9 olarak gözlemlenirken, kopolimerlerde sırasıyla 79,56°C, 105,90°C ve 76,40°C'lere yükselmiştir. Bu yükseliş temel olarak mol kütleindeki artış ve zincir hareketlerinin azalmasından kaynaklanmaktadır.



ekil 5.21. Poli(metilakrilat) ve kopolimerlerine ait TGA termogramları.



ekil 5.22. Poli(metilakrilat) ve kopolimerlerine ait DTA termogramları.



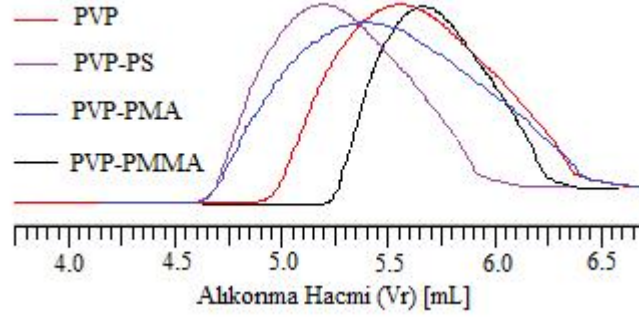
ekil 5.23. Poli(metilakrilat) ve kopolimerlerine ait DSC termogramları.

5.2.4. Poli(vinil prolidon) ve kopolimerlerinin karakterizasyonu

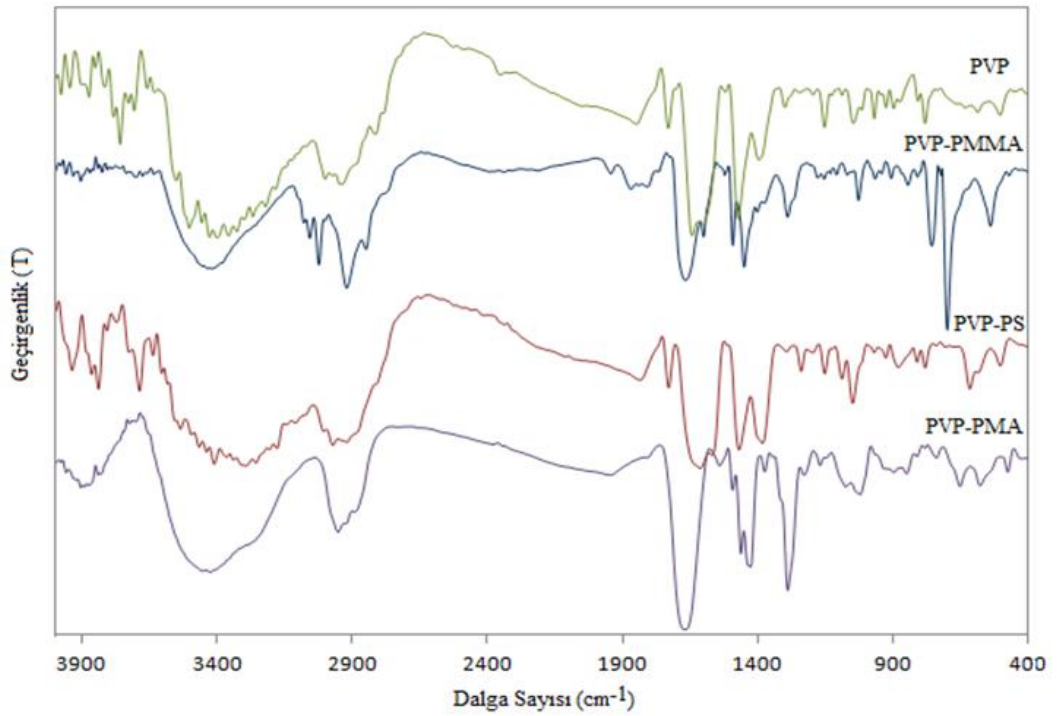
Tez kapsamında önemli bir antibakteriyel polimer olan PVP ve kopolimerleri poliimid yüzeyine antibakteriyel özellik kazandırmak için kullanılmıştır. ekil 5.24’de verilen GPC kromatogramlarına göre PVP’a ait heterojenlik indisi 1,58 gözükürken kopolimerleri PVP-PMMA için 1,73; PVP-PMA için 1,76 ve PVP-PS için 2,56 olarak ölçülmüştür. Mol kütlesi ise $2,29 \times 10^4$ ’ten $6,51 \times 10^4$ ’e kadar yükselmiştir. Bu net kütle artışı blok kopolimer oluşumunu ispatlamaktadır (Tablo 5.4).

Tablo 5.4. Poli(vinil prolidon) ve kopolimerlerine ait mol kütlesi ve heterojenlik indisi (HI) değerleri.

	Poli(vinil prolidon) (PVP)	Poli(vinil prolidon -ko- metil metakrilat) (PVP-PMMA)	Poli(vinil prolidon -ko- metil akrilat) (PVP-PMA)	Poli(vinil prolidon -ko- stiren) (PVP-PS)
Mw	$2,29 \times 10^4$	$6,51 \times 10^4$	$2,98 \times 10^4$	$5,26 \times 10^4$
HI	1,58	1,73	1,76	2,56



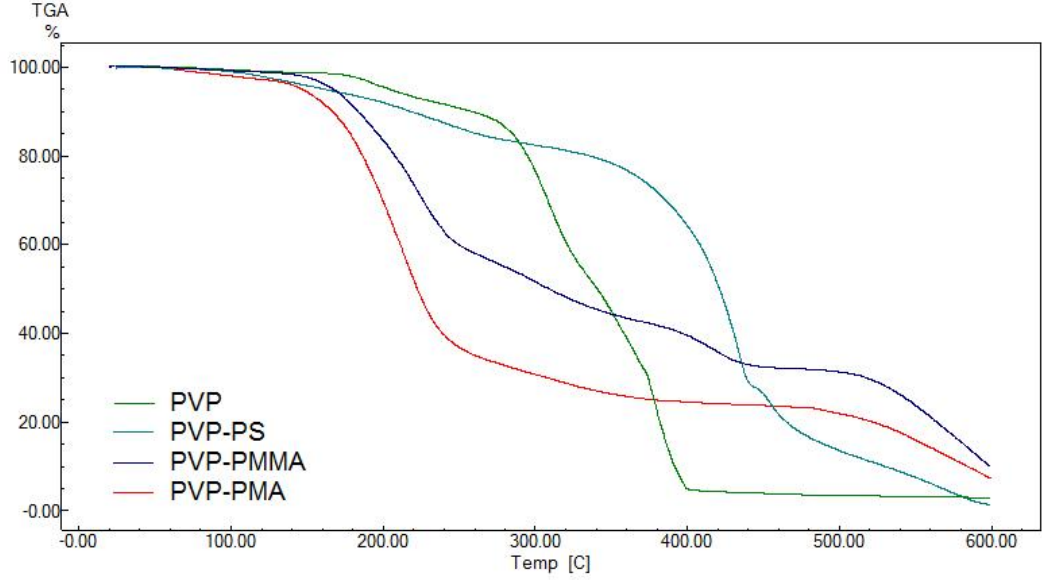
ekil 5.24. Poli(vinil prolidon) ve kopolimerlerine ait GPC kromatogramları.



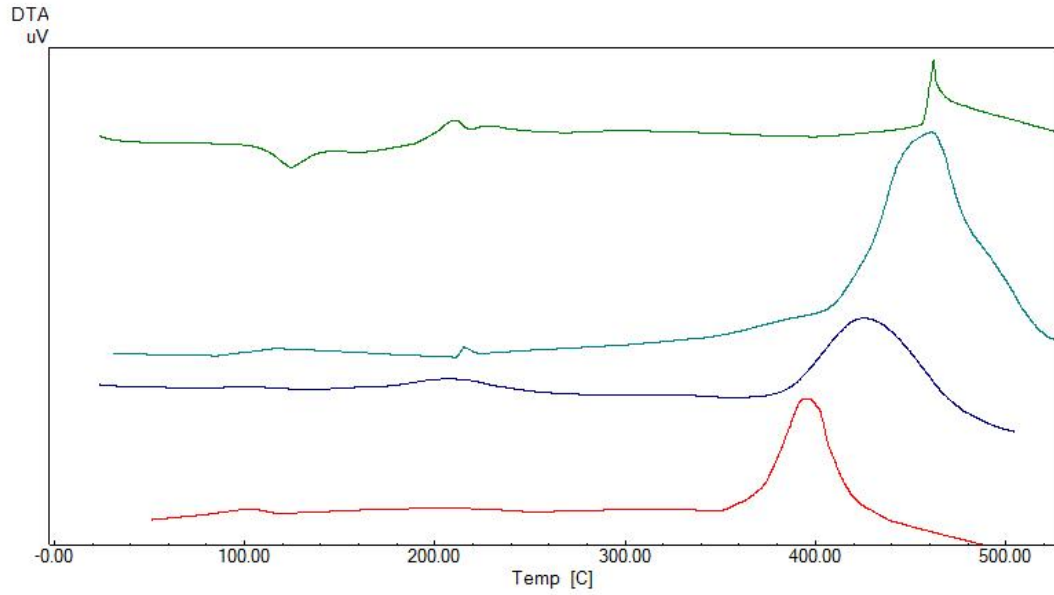
ekil 5.25. Poli(vinil prolidon) ve kopolimerlerine ait FTIR spektrumu.

ekil 5.25’de PVP ve kopolimerlerine ait FTIR spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlarda PVP’ye ait olan temel gerilme titreşimlerini 1440 cm^{-1} ’de C-N-C, 1780 cm^{-1} ’de C=O ve halka üzerinde bulunan alifatik C-H gerilme titreşimlerini 1465 cm^{-1} asimetrik düzlem içi ve 1360 cm^{-1} simetrik düzlem içi ve 740 cm^{-1} düzlem dışı olarak görülmektedir. Bu pikler bütün kopolimerlerde de bulunduğundan için blok kopolimer olduğunu ispatlamaktadır. Ayrıca PVP-PMMA’da $-\text{CH}_3$ grubundan kaynaklı C-H gerilme titreşimi 2900 cm^{-1} de erinden

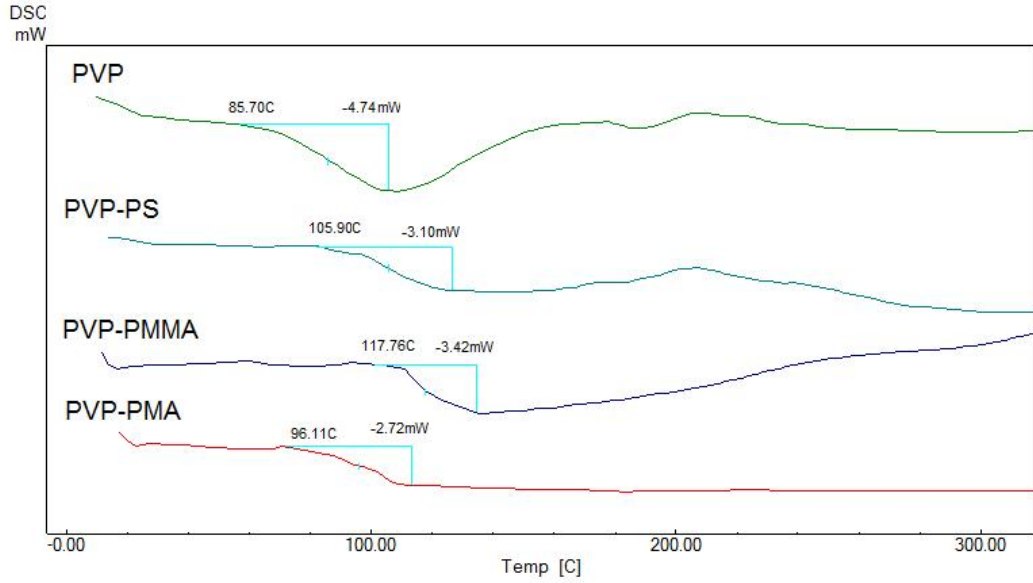
2870 cm^{-1} 'de dü ğük dalga sayısına kaymı tır. PVP-PS'de ise 1560 cm^{-1} 'de C=C piki ve 610 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme titre imi görölmektedir.



ekil 5.26. Poli(vinil prolidon) ve kopolimerlerine ait TGA termogramları.



ekil 5.27. Poli(vinil prolidon) ve kopolimerlerine ait DTA termogramları.



ekil 5.28. Poli(vinil prolidon) ve kopolimerlerine ait DSC termogramları.

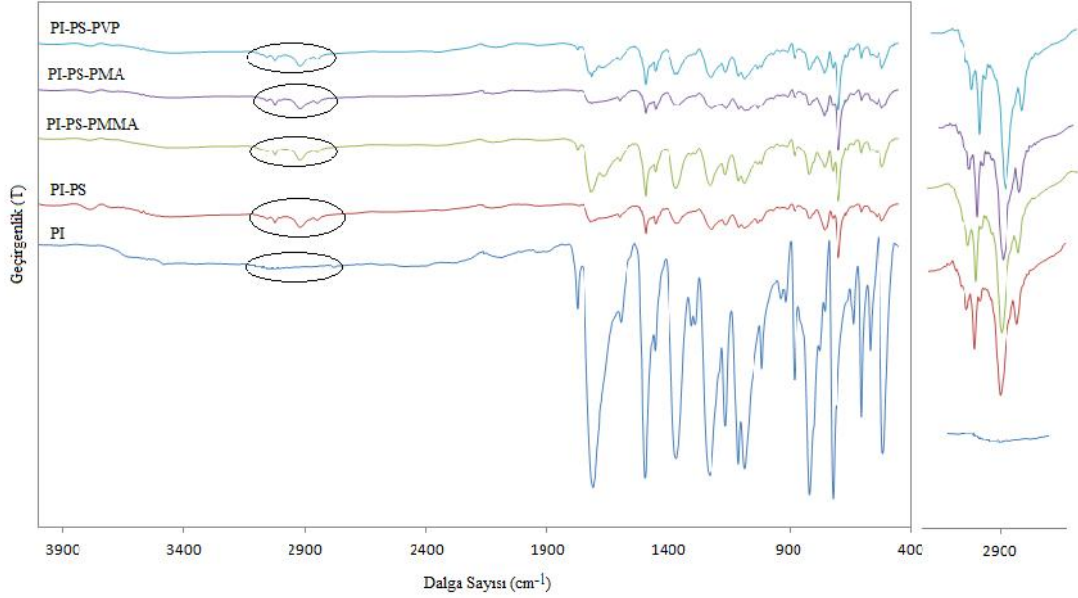
Polivinil prolidon ve kopolimerlerine ait termal analizler ekil 5.26(TGA), ekil 5.27(DTA) ve ekil 5.28(DSC) termogramları olarak verilmiştir. Bu termogramlarda polivinil prolidon ve kopolimerlerinin yaklaşık 190°C'ye kadar kararlı oldukları ve bu sıcaklıktan sonra bozunmaya uğradıkları görülmektedir. DSC termogramlarında ise PVP için 85,70°C iken kopolimerlerinde sırasıyla PVP-PS için 105,90°C, PVP-PMMA için 117,76°C ve PVP-PMA için 96,11°C T_g geçişleri tespit edilmiştir. Buradan blok kopolimer yapılarının istenildiği gibi elde edildiği anlaşılmaktadır.

5.3.Kapton-g-polimer karakterizasyonu

Kapton yüzey üzerine bölüm 5.2'de sentezlenmiş olan homo ve kopolimerler click reaksiyonu ile bağlanmıştır. Elde edilen fırça tipi yapısal polimerlerin karakterizasyonu FTIR kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Termal özelliklerin belirlenmesinde TGA, DTA ve DSC kullanılmıştır. Ayrıca sıvı temas açısı değerleri ölçülerek yüzeyin hidrofob özelliklerindeki değişimler belirlenmiştir.

5.3.1. Kapton-g-polistiren ve fırça tipi kopolimerlerinin karakterizasyonu

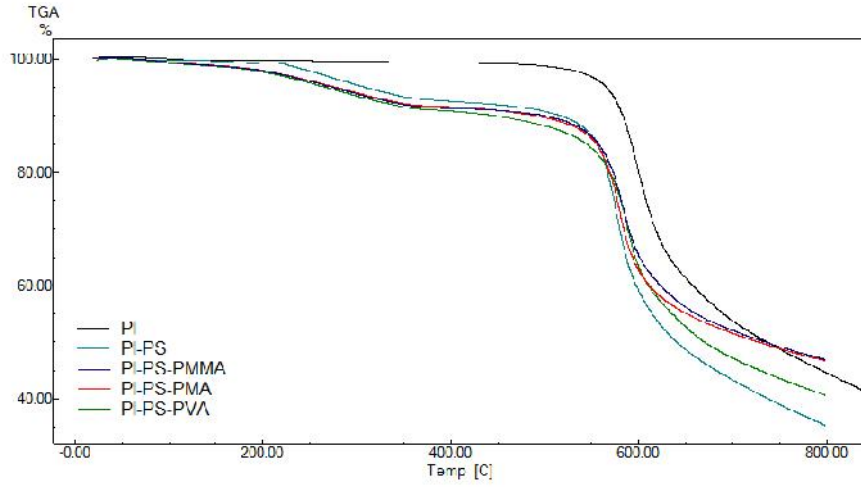
ekil 5.26'da click tepkimeleri ile elde edilmiş olan kapton-g-polimer türlerine ait FTIR spektrumları görülmektedir. Bu spektrumlarda genel olarak poliimide ait 1780 cm^{-1} asimetrik C=O gerilme titreşimi, 1720 cm^{-1} simetrik C=O gerilme titreşimi, 1380 cm^{-1} 'de C-N-C gerilme titreşimi, 725 cm^{-1} 'de imid halka deformasyon piki net şekilde görülmektedir. Ayrıca imidden farklı olarak graft polimerlerde 2800-2950 cm^{-1} arasında alifatik C-H gerilme titreşimleri clicklenmiş olan blokların varlığını ispatlamaktadır. Bu piklere ait büyütülmüş görünüm spektrumun yanında gösterilmiştir.



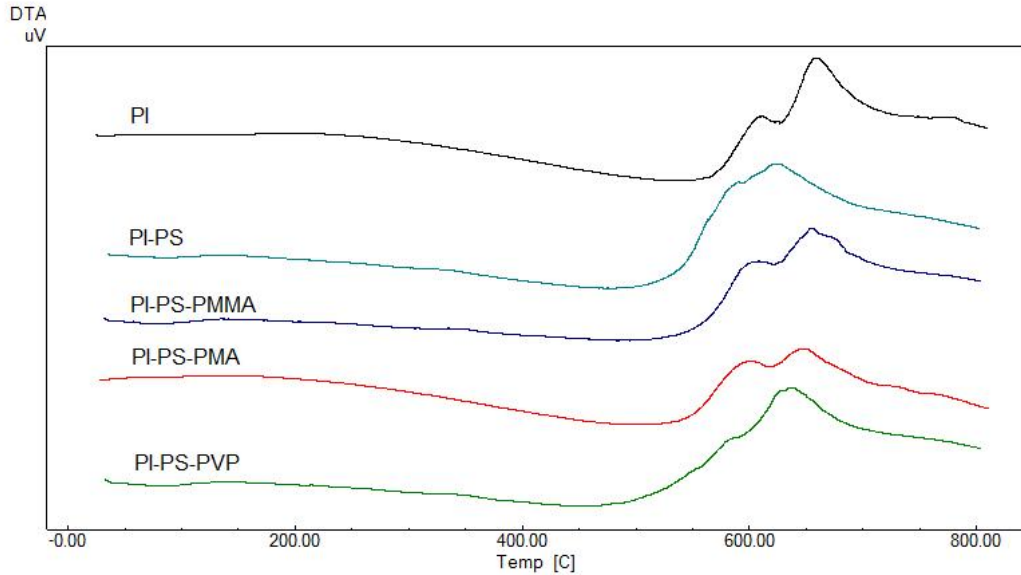
ekil 5.29. Kapton-g-polistiren ve fırça tipi kopolimerlerine ait FTIR spektrumu.

Kapton yüzeyinde gerçekleştirilen PS ve kopolimerlerine ait TGA termogramlarında PS'nin yaklaşık %8 oranında bakiye olduğu görülmektedir. Ayrıca daha yüksek mol kütleli olan kopolimerlerin bakiyesiyle düşük sıcaklıkta yanacak organik grup miktarı artacağı için bu değer %13'lere kadar çıkmaktadır (ekil 5.30). Bu sonuçlar ekil 5.31'de verilen DTA termogramlarıyla uyum içindedir. Poliimid termal kararlılığı oldukça yüksek iken homopolimer ve kopolimerlerin yüzeye bakiyesi ile termal kararlılık düşmektedir. Baklanış

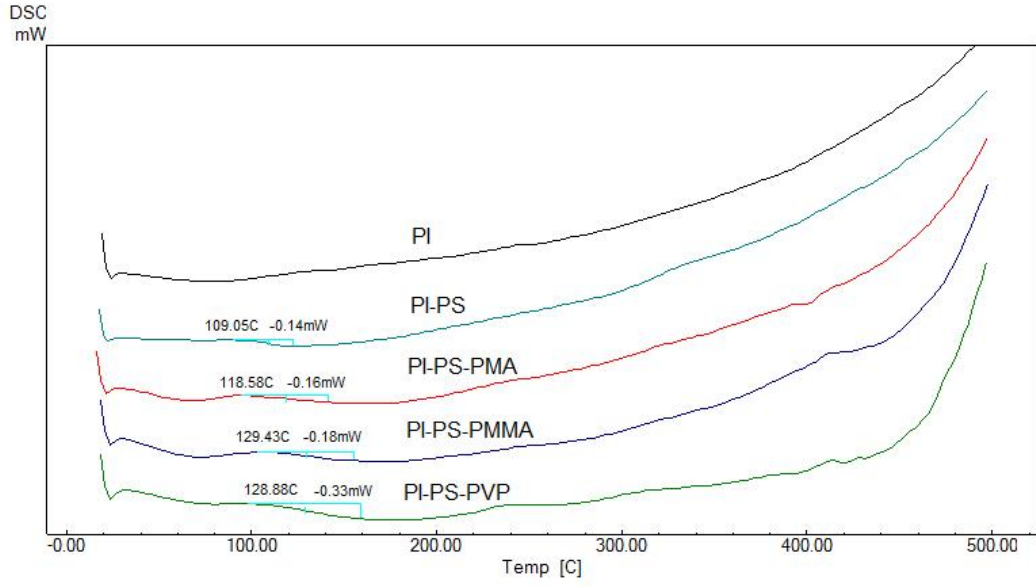
bozunma sıcaklığı da erleri daha düşük sıcaklıklarda gözlenecek şekilde ölçülmü tür. ekil 5.32 kapton-g-polistiren ve fırça tipi kopolimerlerine ait DSC termogramları göstermektedir. Bu termogramlarda poliimid yapısında bir Tg geçi i bulunmazken blok kopolimerlere ait termogramlarda yüzeye ba lanmı olan polimerden kaynaklı olarak net bir Tg geçi i görülmektedir. PI-PS 109°C’de, PI-PS-PMA 118°C, PI-PS-PMMA 129°C ve PI-PS-PVP 128°C’de net bir Tg geçi i göstermi tir.



ekil 5.30. Kapton-g-polistiren ve fırça tipi kopolimerlerine ait TGA termogramları.



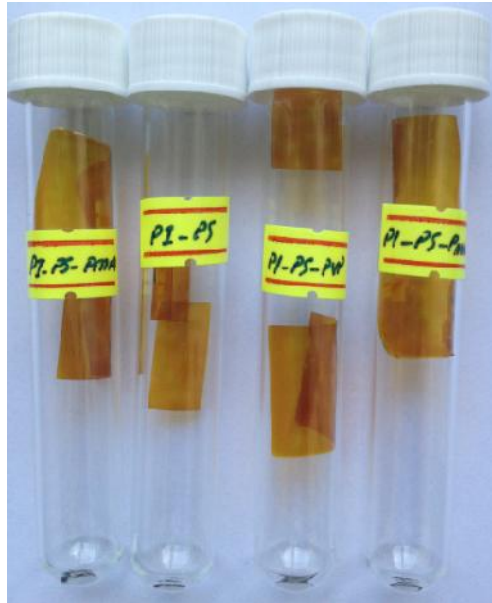
ekil 5. 31. Kapton-g-polistiren ve fırça tipi kopolimerlerine ait DTA termogramı.



ekil 5.32. Kapton-g-polistiren ve fırça tipi kopolimerlerine ait DSC termogramı.

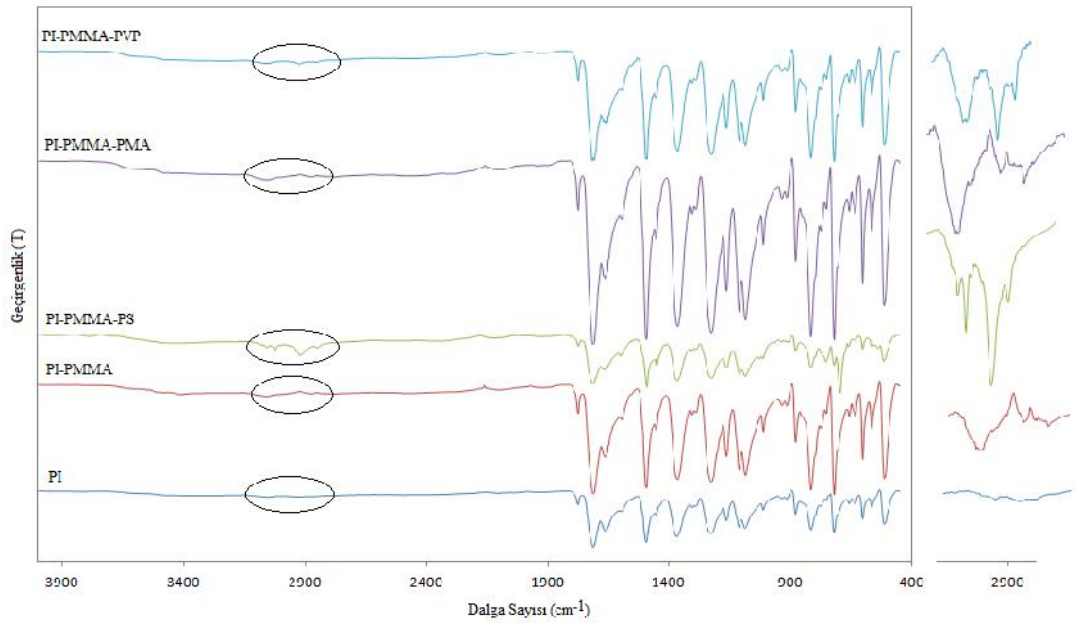
Tablo 5.5. Kapton-g-polistiren ve fırça tipi kopolimerlerine ait sıvı temas açısı değerleri.

PI	PI-PS	PI-PS-PMMA	PI-PS-PMA	PI-PS-PVP
66,24°	76,54°	73,44°	79,35°	74,43°



5.3.2. Kapton-g-poli(metilmetakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerinin karakterizasyonu

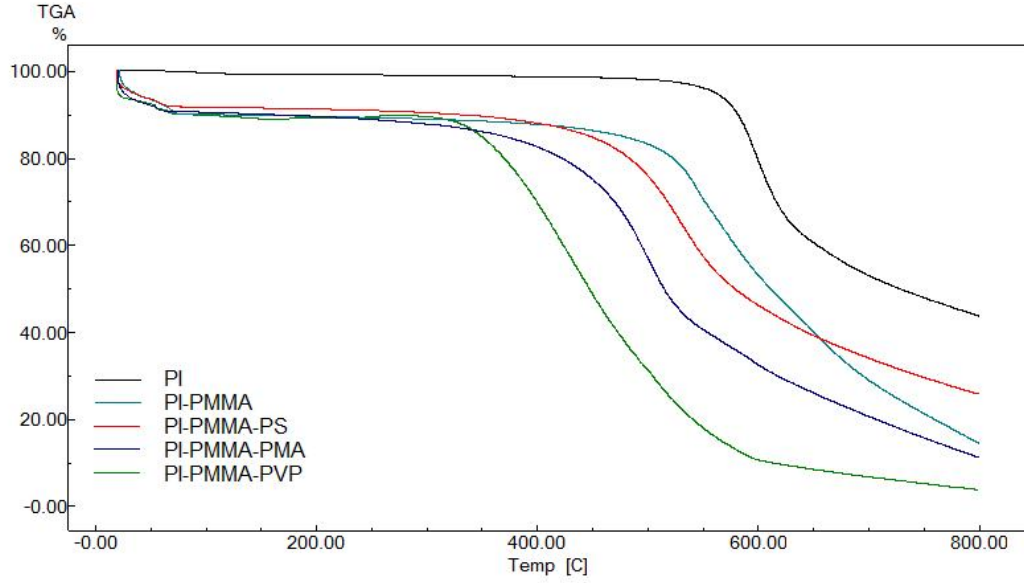
ekil 5.33 kapton-g-p-PMMA polimerlerine ait FTIR spektrumlarını vermektedir. Bu spektrumlarda eklin yanında büyütülmü olarak görünen alifatik C-H gerilme titreimleri poliimid yüzeyine ba lanmı olan polimer varlı mını ispatlamaktadır. Ayrıca tüm tez kapsamında yapılmı olan kapton-g-polimer yapılarıyla kıyaslandı ında 1820 cm^{-1} 'de akrilat grubundan kaynaklı C=O gerilme titre imini görmekteyiz. ekil 5.33'daki tüm spektrumlarda biri akrilat grubundan kaynaklı olmak üzere üç adet C=O gerilme titre imi görülmektedir. Bu da akrilat grubunun varlı mını ispatlamaktadır.



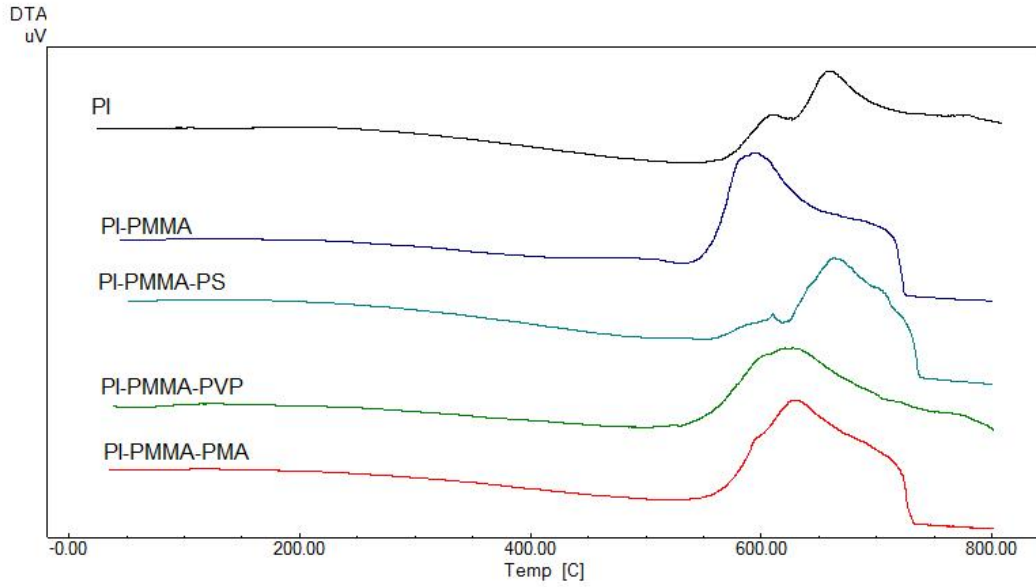
ekil 5.33. Kapton-g-poli(metilmetakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait FTIR spektrumu.

Kapton ve graft polimerlerine ait termal karakterizasyonlar DTA, TGA ve DSC analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Öncelikle TGA termogramı incelendi inde poliimid ile kıyaslandı ında graft polimerlerde yaklaşık %10'luk bir kütle kaybı düşük sıcaklıkta gözlenmiştir. Bu düşük sıcaklıkta gerçekleşen kütle kaybı yüzeye ba lanmı olan termal kararlılı ı bulunmayan polimerlerden kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda bu polimerler imidin bozunma sıcaklığının ba langıç de erine de etki ederek daha düşük sıcaklıklarda polimerin bozunma vermesine neden olmaktadır. Bu de i im ekil 5.35 de verilen DTA termogramlarıyla uyum içeresindedir. Tüm DTA

termogramlarında yüksek sıcaklıklarda geni bir ekzoterm olarak poliimidin bozundu unu görmekteyiz.



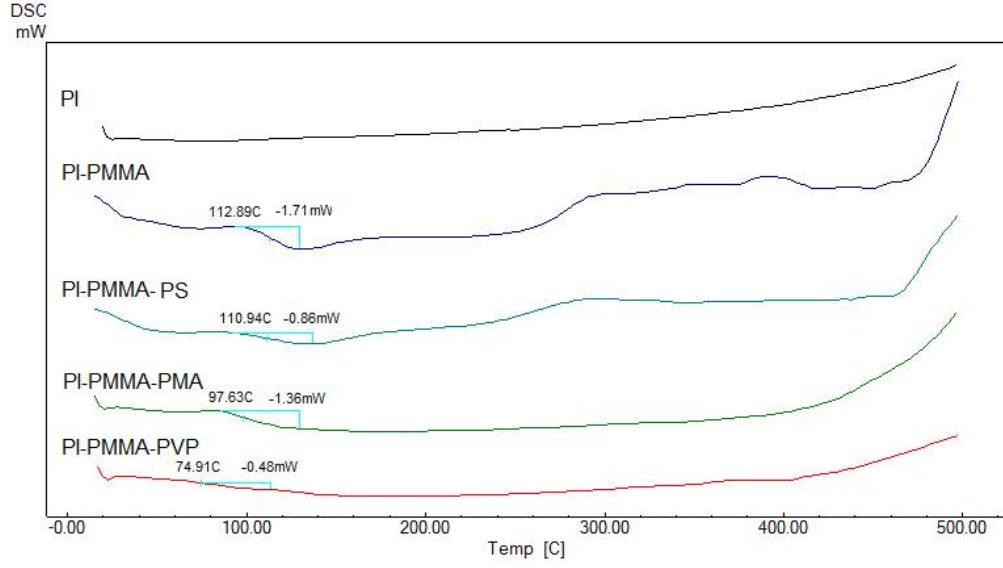
ekil 5.34. Kapton-g-poli(metilmetakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait TGA termogramı.



ekil 5.35. Kapton-g-poli(metilmetakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait DTA termogramı.

Kapton ve graft polimerlerine ait DSC termogramı ekil 5.36'da verilmi tir. Bu termogramlar incelendi inde poliimid için 500°C ye kadar net bir Tg geçi i gözlenmezken PI-PMMA için 112°C, PI-PMMA-P için 110°C, PI-PMMA-PMA için

97°C ve PI-PMMA-PVP için 74°C’de net bir Tg geçi i tespit edilmi tir. Bu Tg geçi leri yüzeye ba lanmı olan polimerlerden kaynaklı olarak görülmektedir.



ekil 5.36. Kapton-g-poli(metilmetakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait DSC termogramı.

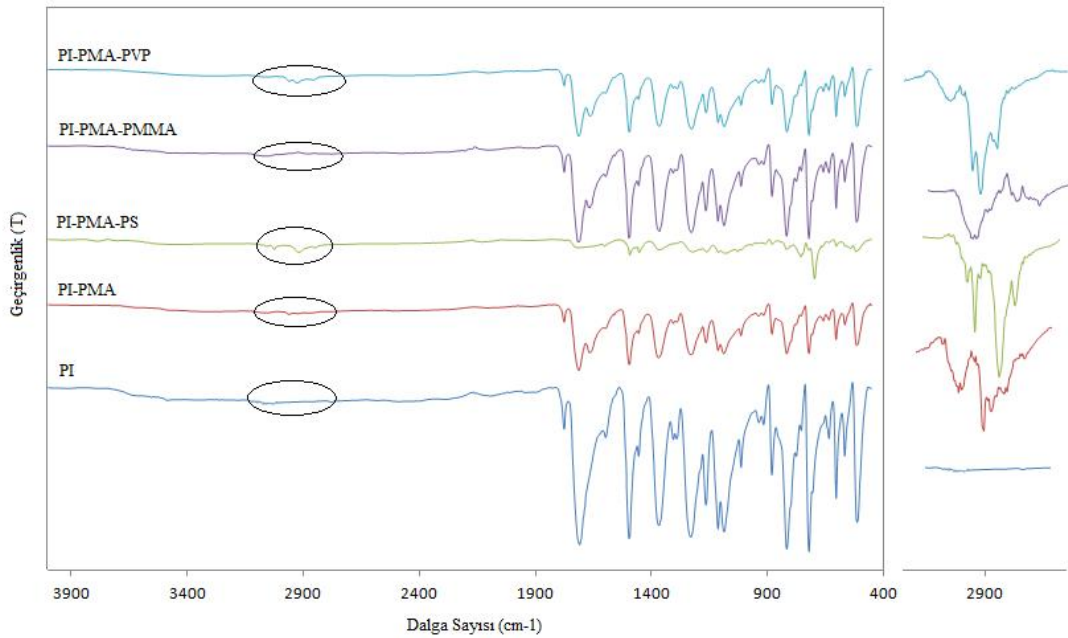
Tablo 5.6. Kapton-g-poli(metilmetakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait sıvı temas açısı de erleri.

PI	PI-PMMA	PI-PMMA-PS	PI-PMMA-PMA	PI-PMMA-PVP
66,24°	71,22°	74,21°	73,74°	61,73°



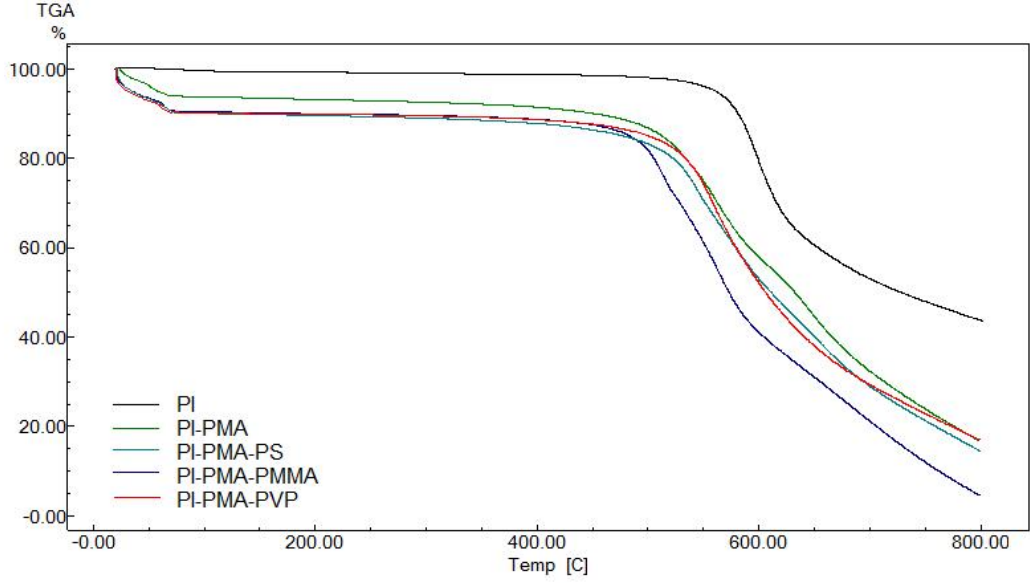
5.3.3. Kapton-g-poli(metilakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerinin karakterizasyonu

ekil 5.37 poliimid film yüzeyine click tepkimeleri ile bölüm 5.2’de hazırlanmış olan poli(metilakrilat) türe polimerlerin bağlanması ile sağlanan polimerlerin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumlarda hem poliimide hem de yüzeye bağlanmış olan polimerlere ait titreşimleri net şekilde görmekteyiz. Poliimidden kaynaklı karakteristik 1780, 1720, 1440, 1380, 1050 ve 725 cm^{-1} pikleri bulunurken yan gruplardan kaynaklı olarak, 2810-2940 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 825 cm^{-1} pikleri ve ayrıca 1820 cm^{-1} ’de polimetil akrilata ait esterik C-H gerilme titreşimini net şekilde görmekteyiz. Bu da istenilen yapının elde edildiğini göstermektedir.

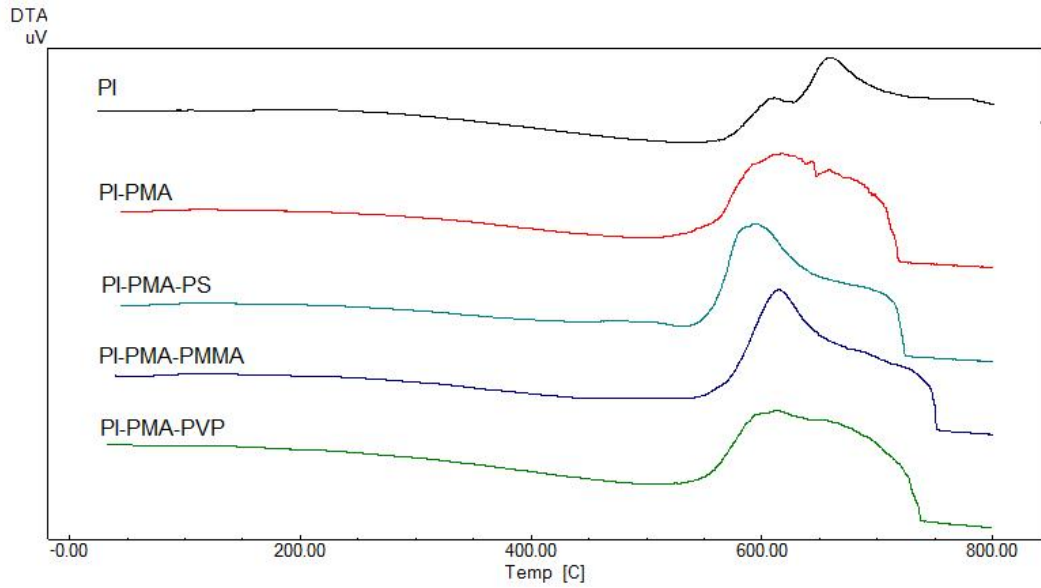


ekil 5.37. Kapton-g-poli(metilakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait FTIR spektrumu.

ekil 5.38’de 0-580°C arasında poliimide ait net bir bozulma görülmezken, PI-PMA’ya ait termogramda %4.52 kütle kaybı poli(metilakrilat) gruplarından kaynaklanmaktadır. Diğer blok kopolimerlerde ise daha fazla bir kütle kaybı söz konusudur. Bu da ilgili ekil 5.39’daki DTA termogramında polimerin bozunma sıcaklıklarına etkili olarak görülmektedir.

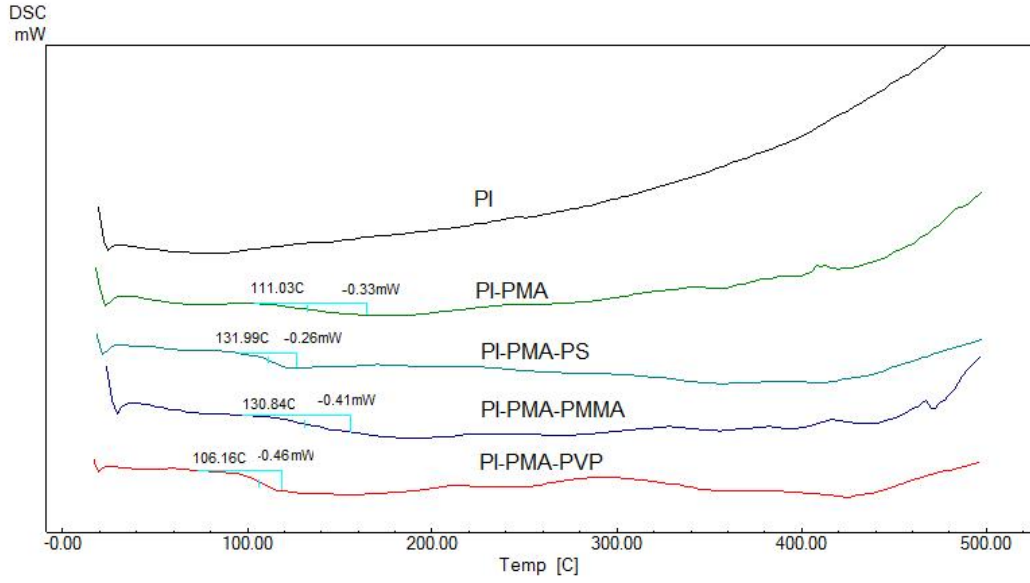


ekil 5.38. Kapton-g-poli(metilakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait TGA termogramı.



ekil 5.39. Kapton-g-poli(metilakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait DTA termogramı.

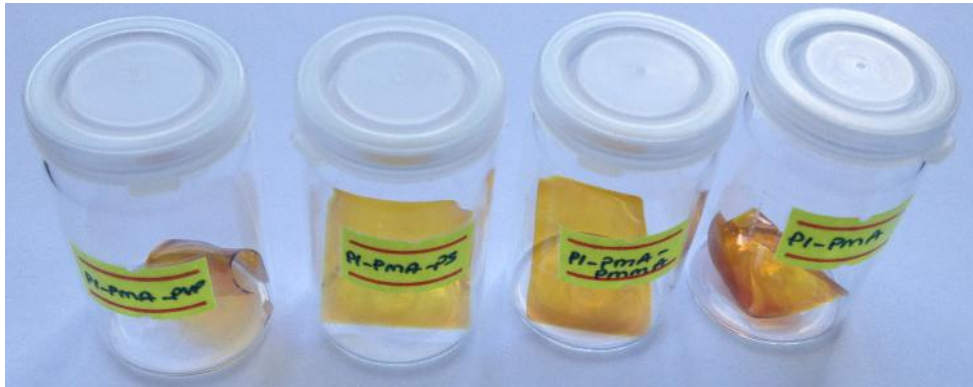
Kapton-g-PMA ve fırça tipi kopolimerlerine ait DSC termogramlarında poliimid için net bir Tg geçi i tespit edilmezken PI-PMA için 111°C, PI-PMA-Ps için 131°C, PI-PMA-PMMA için 130°C ve PI-PMA-PVP için 106°C’de belirgin Tg geçi leri tespit edilmi tir. Belirgin olarak Tg geçi leri 0,26mW ve 0,46mW arasında görülmekte ve yüzeye kopolimerlerin ba landı nı ispatlamaktadır.



ekil 5.40. Kapton-g-poli(metilakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait DSC termogramı.

Tablo 5.7. Kapton-g-poli(metilakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait sıvı temas açısı değerleri.

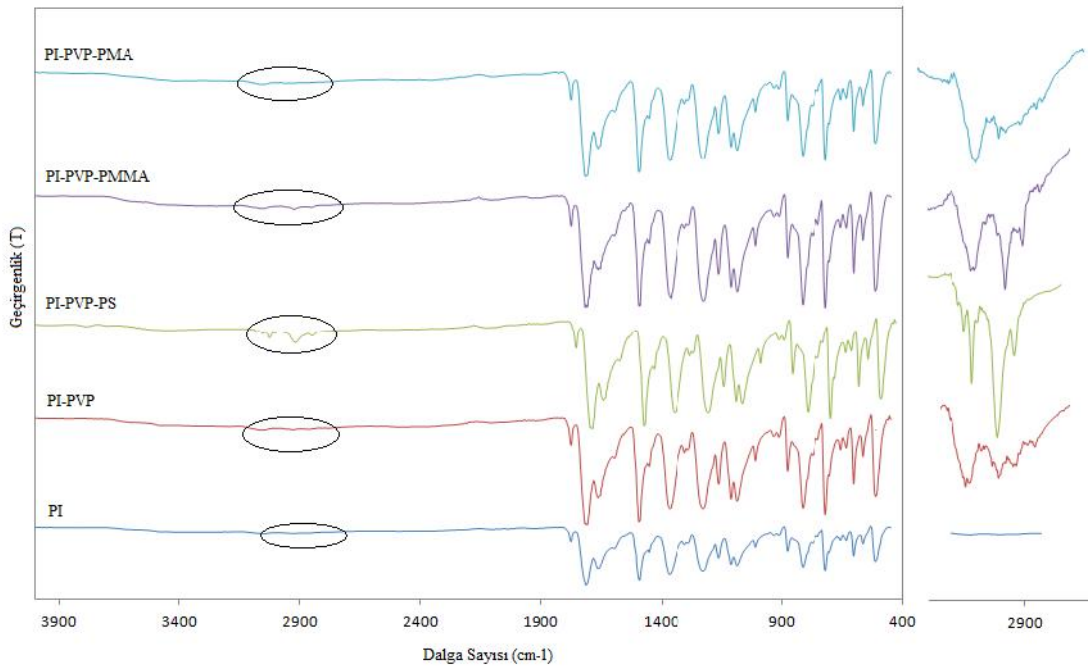
PI	PI-PMA	PI-PMA-PS	PI-PMA-PMMA	PI-PMA-PVP
66,24°	77,58°	77,02°	73,21°	60,20°



5.3.4. Kapton-g-poli(vinil prolidon) ve fırça tipi kopolimerlerinin karakterizasyonu

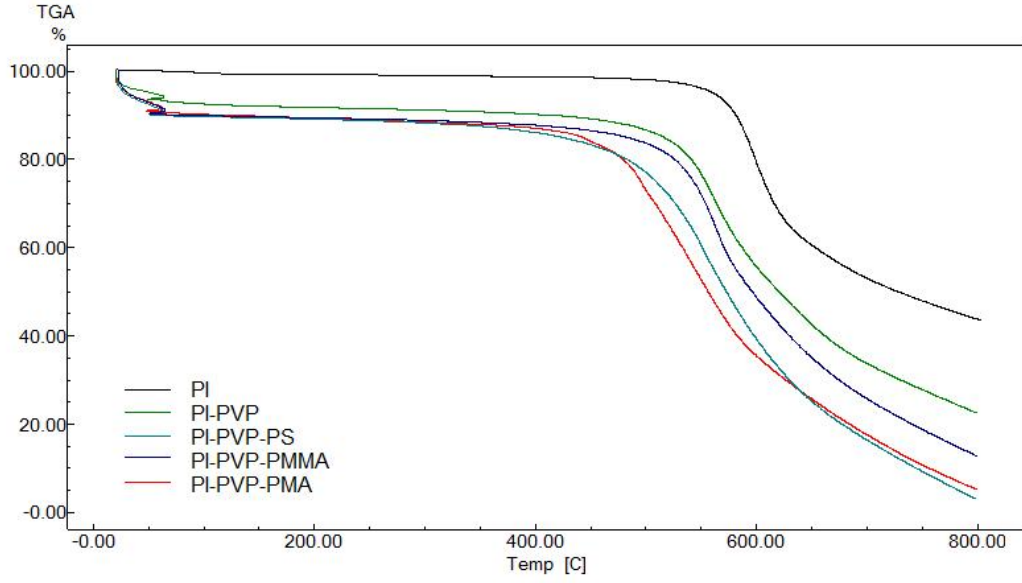
ekil 5.41 incelendi inde kapton-g-vilinprolidab ve fırça tipi polimerlerine ait FTIR spektrumları görülmektedir. Bu spektrumlarda ne tolarak poliimdden kaynaklı 1780 cm^{-1} asimetrik C=O, 1720 cm^{-1} simetrik C=O, 1380 cm^{-1} C-N-C(imid halkası),

723 cm^{-1} C-N bending (imid halka deformasyon) pikleri net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca tüm polimerlerde yüzeye bağlı prolidon grupları 1440 cm^{-1} C-N ve 803 cm^{-1} prolidon halka C-H gerilme titreşimi olarak prolidon varlığını ıspatlamaktadır. Yüzeydeki prolidon grubunun diğer bir ıspatı ise 1625 cm^{-1} 'de C=O pikidir. Yüzeyde lineer polimerizasyon sonucu oluşan alifatik C-H gerilme titreşimleri FTIR spektrumunun yanında büyütülmüş olarak gösterilmiştir. Poliimid yüzeyde bu pikin olmaması, clicklenmiş yüzeylerde bulunması istenilen yapıların elde edildiğini göstermektedir.

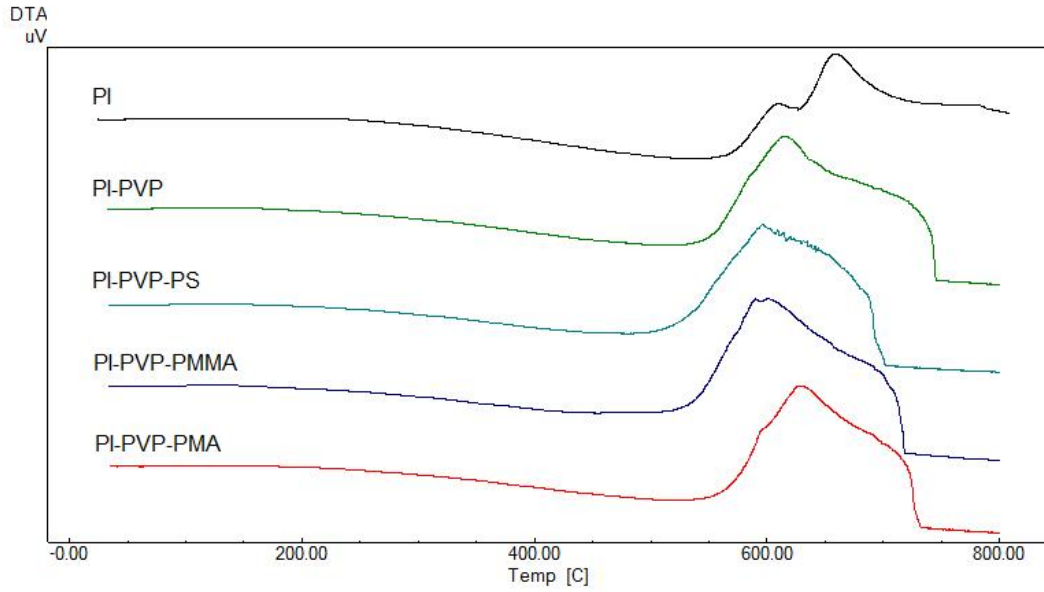


ekil 5.41. Kapton-g-poli(vinil prolidon) ve fırça tipi kopolimerlerine ait FTIR spektrumu.

Kapton-g-PVP fırça tipi polimerlerine ait TGA termogramlarında ise PI-PVP için düşük sıcaklıklarda %10'luk bir kütle kaybı de erisi tespit edilmiştir. Bu yüzeyde oldukça büyük bir oranda fırça polimer yapısını ıspatlamaktadır. Blok kopolimerlerde bu de erisi %2-4,1 oranında artmaktadır. Bu da blok kopolimerlerin de ba arılı şekilde yüzeye clicklendiğini göstermektedir. ekil5.41'deki DTA termogramları PI-PVP'den ba layarak PI-PVP-PMMA'ya do ru bozunma ba langıç sıcaklıklarının dü tü ünü göstermektedir. Bunun nedeni yüzeye ba lanmış olan ve termal kararlı ı olmayan polimerlerdendir.

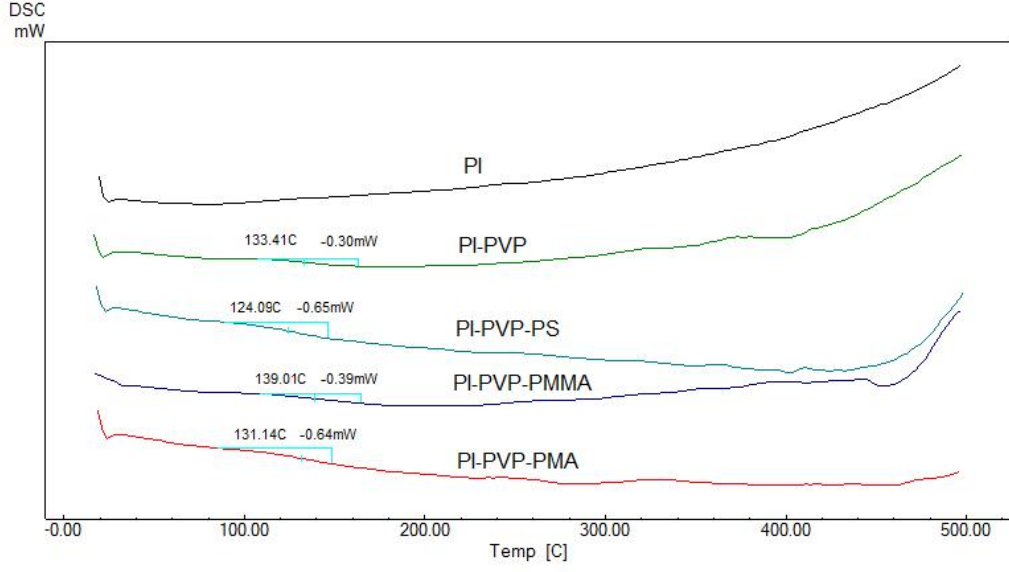


ekil 5.42. Kapton-g-poli(vinil prolidon) ve fırça tipi kopolimerlerine ait TGA termogramı.



ekil 5.43. Kapton-g-poli(vinil prolidon) ve fırça tipi kopolimerlerine ait DTA termogramı.

ekil 5.44'deki DSC termogramları incelendi inde 500°C'ye kadar imidde bir Tg geçi i bulunmazken graft kopolimerlerde 124-139°C arasında net Tg geçi leri tespit edilmi tir. Belirgin olarak gözlenen bu Tg geçi leri yüzeye ba lanmı olan polimerlerden kaynaklanmaktadır.



ekil 5.44. Kapton-g-poli(vinil prolidon) ve fırça tipi kopolimerlerine ait DSC termogramı.

Tablo 5.8. Kapton-g-poli(vinil prolidon) ve fırça tipi kopolimerlerine ait sıvı temas açısı değerleri.

PI	PI-PVP	PI-PVP-PS	PI-PVP-PMMA	PI-PVP-PMA
66,24°	87,04°	54,42°	73,32°	74,77°



5.4. Sonuç ve Öneriler

Tez kapsamında günümüz teknolojisinin ihtiyaç duyduğu fonksiyonel ve amaca uygun materyal arayışının bir gereği olarak, fonksiyonel özellikler kazandırılmı poliimid yüzeyler hazırlanmıştır. Bu tür poliimid yüzeylerin sentezinde yine endüstrinin ihtiyaç duyduğu yüksek verimle, hızlı ve ılıman reaksiyon artlarında gerçekle en click tepkimeleri kullanılmıştır. Poliimid yüzey üzerine bağlanacak hedef molekül olarak, günümüzün polimer teknolojisinde oldukça yaygın kullanılan polimerler tercih edilmiştir. Bu polimerlerin içerisinde poli(metilmetakrilat) ve poli(metilakrilat); literatürde optik özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılan polimerlerdir. Poli(vinil prolidon); antibakteriyel özellikleri bilinen bir polimerdir. Polistiren ise iletkenlik özelliği ve tekstür hissi vermesi dolayısıyla tercih edilmiştir. Sonuç olarak farklı homopolimer ve blok kopolimerlerden oluşan poliimid filmler hazırlanmıştır. Bu yüzeylere bağlı polimerlerin molekül büyüklüğü, türü ve bağlanma miktarına bağlı olarak poliimidin temel özelliklerinden taviz verilmeksizin hedeflenen yüzeyler oluşturulmuştur.

Belirtilen özellikleri nedeniyle bu polimerlerin poliimid yüzeyine bağlanması, poliimide de çok çeşitli kullanım alanları ve fonksiyonellere kazandırmıştır. Endüstride yüzüme yakın uygulamaya sahip poliimidlerin, kazandırılan bu özellikler sayesinde farklı amaçlarla etkin şekilde kullanılabilir. Örneğin beyaz kan hücrelerinin ayrılması için kullanılan cihazlarda hortum bağlantı aparatlarında poliimidler kullanılmaktadır. Böyle bir bağlantı aparatının PVP gibi bir antibakteriyel polimerle kaplanması, tıbbi açıdanda çok önemli bir işlevin kazandırılması anlamına gelir.

İleri çalışmalarda elde edilen bu yüzeylerin optik geçirgenlik, elektriksel rezistans, optik dalga kılavuzu, antibakteriyel özellik, hücre yapışkanlığı ve mekanik özellikler gibi temel endüstriyel özellikleri test edilebilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Maia, J., Covas, J., Cindio, B., Gabriele, D. (2010). *Reology in Materials Engineering. Reology II*, 1-10.
- [2] Takekoshi, T. (1996). *Polyimides- Fundamentals and Applications*. Marcel Dekker, New York, 1-12 p.
- [3] Adrova, N. A., Bessonov, M. I., Laius, L. A., Rudakov, A. P. (1970). *Polyimides- A New Class of Thermally Stable Polymers*, Technomic Publishing, Stamford, 1-25 p.
- [4] Krevelen D.W. , Nijenhuis K. (2009). *Properties of Polymers*. Elsevier, Amsterdam, Netherland, 106 p.
- [5] Park, H.B., Kim, Y.K., Lee, J.M., Lee, S.Y., Lee, Y.M. (2004). Relationship between chemical structure of aromatic polyimides and gas permeation properties of their carbon molecular sieve membranes. *J. Membr. Sci.* **229**, 117–127p.
- [6] Bessonov, M.I., Koton, M.M., Kudryavtsev, V.V., Laius, L.A. (1987) *Polyimides: Thermally Stable Polymers, 2nd edition*. Plenum, New York, 1-42 p.
- [7] Sroog, C.E., Endrey, A.L., Abramo, S.V., Berr, C.E., Edward, W.M., Olivier, K.L. (1965). Aromatic polypyromellitimides from aromatic polyamic acids, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **3**, 1373-1390p.
- [8] Sandler, S.R., Karo, W. (1992). *Polymer syntheses*, Academic press, inc. California, USA, 256-266 p.
- [9] Harris, F.W. (1990). *Polyimides*. Chapman and Hall, New York, 1-16 p.
- [10] Volksen, W., Cotts, P.M. (1984). *Polyimides: Synthesis, Characterization and Properties Vol.1*. Plenum, New York, 163-170 p.
- [11] St. Clair, T.L. (1990). *in Polyimides*. Chapman and Hall, New York, p.
- [12] Kaas, R.L. (1981). Autocatalysis and equilibrium in polyimide synthesis. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **19**, 2255-2267p.
- [13] Köytepe, S. (2007). *Hibrit poliimidlerin piridin temelli monomerlerden sentezlenmesi ve özelliklerinin incelenmesi*. Doktora Tezi, nönü Üniversitesi, Malatya.
- [14] Ohya, H., Kudryavtsev, V.V., Semenova, S.I. (1996). *Polyimide Membranes, Applications, Fabrications and Properties*, Gordon and Breach Publishers, Tokyo, 9-15 p.
- [15] Brink, M.H., Bandom, D.K., Wilkes, G.L., McGrath, J.E. (1994). *Polymer* **35**, 5018-5023p.
- [16] Cotts, P.M. (1984). *in Polyimides: Synthesis, Characterization and Properties*. Plenum, New York, 223-226 p.
- [17] Liaw, D.J., Chang, F.C., Leung, M., Chou, M.Y., Muellen, K. (2005). High Thermal Stability and Rigid Rod of Novel Organosoluble Polyimides and Polyamides Based on Bulky and Noncoplanar Naphthalene-Biphenyldiamine. *Macromolecules.* **38**, 4024-4029p.
- [18] Yim, H., Wu, H., Foster, M.D., Cheng, S.Z.D., Harris, F.W. (1997). Ultrathin Polyimide Films from Preformed Polymers. *Langmuir.* **13**, 3202-3205p.
- [19] Sato, M. (1997). *Polyimides; In Plast. Eng.: Handbook of Thermoplastics*. Marcel Dekker, 23-32 p.

- [20] Kim, Y.J., Glass, T.E., Lyle, G.D., McGrath, J.E. (1993). Kinetic and mechanistic investigations of the formation of polyimides under homogeneous conditions. *Macromolecules*. **26**, 1344-1358p.
- [21] Yeganeh, H., Tamami, B., Ghazi, I. (2004). A novel direct method for preparation of aromatic polyimides via microwave-assisted polycondensation of aromatic dianhydrides and diisocyanates. *Eur. Polym. J.* **40**, 2059-2064p.
- [22] McGrath, J. E., Dunson, D. L., Mecham, S. J., Hedrick, J.L. (1999). Synthesis and Characterization of Segmented Polyimide-Polyorganosiloxane Copolymers. *Adv. Polym. Sci.* **140**, 61-105p.
- [23] Köytepe, S. (2000). *Poliimid-Kil Hibrit materyallerin sentezi ve Fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, nönü Üniversitesi, Malatya.
- [24] Cassidy, P.E., Syrinek, A. (1976). Polyimidines, a new class of polymers. I. Phenylated polypyromellitimidines, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **14**, 1485-1493p.
- [25] Hu, A.J., Hao, J.Y., He, T., Yang, S.Y. (1999). Synthesis and Characterization of High-Temperature Fluorine-Containing PMR Polyimides. *Macromolecules*. **32**, 8046-8051p.
- [26] Yamanaka, K., Jikei, M., Kakimoto, M. (2000). Synthesis of Hyperbranched Aromatic Polyimides via Polyamic Acid Methyl Ester Precursor. *Macromolecules*. **33**, 1111-1114p.
- [27] Kricheldorf, H.R., Nuyken, O., Swift, G. (2005). *Handbook of polymer synthesis*. Marcel Dekker, New York, 570-572 p.
- [28] Takekoshi, T., Terry J.M. (1994). High-temperature thermoset polyimides containing disubstituted acetylene end groups. *Polymer*. **35**, 4874-4880p.
- [29] Kotov, B.V., Maltsev, E.I., Lypenko, D.A., Shapiro, B.I., Milburn, G., Wright, J., Brusentseva, M.A., Berendyaev, V.I., Vannikov, A.V. (2000). Electroluminescence of polyimide-based composites containing nanocrystalline J-aggregates. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **42**, 208-212p.
- [30] Rumyantsev, B.M., Berendyaev, V.I., Tsegel'skaya, A.Y., Kotov, B.V. (2010). Molecular aggregate formation and microphase segregation effects on the photoelectrical and photovoltaic properties of polyimide-perylenediimide composite films. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **384**, 61-67 p.
- [31] Takekoshi, T., Kochanowski, J.E., Manello, J.S., Webber, M.J. (1985). Polyetherimides. I. Preparation of dianhydrides containing aromatic ether groups. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **23**, 1759-1769p.
- [32] Takekoshi, T. (1997). Polyetherimides. *Abstracts of Papers of The American Chemical Society*. **213**, 188p.
- [33] Ghosh, M.K., Mittal, K.L. (1996). *Polyimides, fundamentals and applications*. Marcel Dekker, New York, 5-12 p.
- [34] Tamai, S., Yamashita, W., Yamaguchi, A. (1998). Thermo-Oxidatively Stable Polyimides and Their Chemical Structures. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **36**, 1717-1723p.
- [35] Yamashita K., Yamashita T. (1995). *Photosensitive Polyimides, Fundamentals and Applications*. CRC Press, Lancaster.
- [36] Negi, Y.S., Damkale, S.R., Ansari, S. (2001). Photosensitive Polyimides, *J. Macromol. Sci.* **1**, 119-138p.

- [37] Lee, S.K., Cheng, S.Z.D., Wu, Z., Lee, C.J., Harris, F.W. (1993). Molecular Weight and Concentration Effects on Gel/Sol Transitions in a Segmented Rigid-Rod Polyimide Solution. *Polym. Int.* **30**, 115-125p.
- [38] Fang, J., Kita, H., Okamoto, K. (2000). Hyperbranched Polyimides for Gas Separation Applications. 1. Synthesis and Characterization. *Macromolecules.* **33**, 4639-4646.
- [39] Kim, D.W., Kang, Y., Jin, M.Y., Seok, S., Won, J.C., Lee, C., Yi, J., Kim, J., Kang, J., Shin, J.S. (2004). Porous Polyimide Films Prepared by Thermolysis of Porogens with Hyperbranched Structure. *J. Appl. Polym. Sci.* **1**, 1711–1718.
- [40] Asano, N., Miyatake, K., Watanabe, M. (2004). Hydrolytically Stable Polyimide Ionomer for Fuel Cell Applications. *Chem. Mater.* **16**, 2841-2843p.
- [41] Balçı, M., Allı, A., Hazer, B., Güven, O., Cavicchi, K., Cakmak M. (2010). Synthesis and characterization of novel comb-type amphiphilic graft copolymers containing polypropylene and polyethylene glycol. *Poly. Bull.* **64**, 691-705 p.
- [42] Li, L., Li, J., Lukehart, C.M. (2008). Graphitic carbon nanofiber-poly(acrylate) polymer brushes as gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical.* **28**, 783–788 p.
- [43] Advincula, R.C., Brittain, W.J., Caster K.C., Rühle, J. (2004). *Polymer Brushes Synthesis, Characterization, Applications.* WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 15-24 p.
- [44] Belder, G.F., Brinke, G., Hadziioannou, G. (1997). Influence of Anchor Block Size on the Thickness of Adsorbed Block Copolymer Layers. *Langmuir.* **13**, 4102–4105 p.
- [45] Mansky, P., Liu, Y., Huang, E., Russell, T.P., Hawker, C. (1997). Controlling Polymer-Surface Interactions with Random Copolymer Brushes. *Science.* **275**, 1458–1460 p.
- [46] Prucker, O., Rühle, J. (1998). Synthesis of Poly(styrene) Monolayers Attached to High Surface Area Silica Gels through Self-Assembled Monolayers of Azo Initiators. *Macromolecules.* **31**, 592–601 p.
- [47] Potemkin, I., Khokhlov, A. R., Reineker, P. (2001). Stiffness and conformations of molecular bottle-brushes strongly adsorbed on a flat surface. *Eur. Phys. J. E: Soft Matter.* **4**, 93–101 p.
- [48] Choi, R., Cho, H.K., Chun, H.A., Noht, S.T. (2000). Effects of Molecular Weight of Poly(4-vinylpyridine) on the Order-Disorder Transition of Molecular Bottle-brush Composed of Poly(4-vinylpyridine) and 3-Pentadecylphenol. *Polymer(Korea).* **24**, 488–498 p.
- [49] Qin, S., Matyjaszewski, K., Xu, H., Sheiko, S.S. (2003). Synthesis and Visualization of Densely Grafted Molecular Brushes with Crystallizable Poly(octadecyl methacrylate) Block Segments. *Macromolecules.* **36**, 605–612 p.
- [50] Matyjaszewski, K., Qin, S., Boyce, J.R., Shirvanyants, D., Sheiko, S.S. (2003). Effect of Initiation Conditions on the Uniformity of Three-Arm Star Molecular Brushes. *Macromolecules.* **36**, 1843–1849 p.
- [51] Tran, Y., Auoy, P. (2001). Synthesis of Poly(styrene sulfonate) Brushes. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 3644–3654 p.

- [52] Sirard, S.M., Gupta, R.R., Russell, T.P., Watkins J.J., Green, P.F., Johnston, K.P. (2003). Structure of End-Grafted Polymer Brushes in Liquid and Supercritical Carbon Dioxide: A Neutron Reflectivity Study. *Macromolecules*, **36**, 3365–3373 p.
- [53] Minko, S., Patil, S., Datsyuk, V., Simon, F., Eichhorn, K.J., Motornov, M., Usov, D., Tokarev, I., Stamm, M. (2002). Synthesis of Adaptive Polymer Brushes via “Grafting To” Approach from Melt. *Langmuir*. **18**, 289–296 p.
- [54] Luzinov, I., Julthongpiput, D., Malz, H., Pionteck, J., Tsukruk, V.V. (2000). Polystyrene Layers Grafted to Epoxy-Modified Silicon Surfaces. *Macromolecules*. **33**, 1043–1048 p.
- [55] Lowe, A.B. , Sumerlin, B.S. , Donovan, M.S., McCormick, C.L. (2002). Facile Preparation of Transition Metal Nanoparticles Stabilized by Well-Defined (Co)polymers Synthesized via Aqueous Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11562–11563 p.
- [56] Gao, H., Matyjaszewsk, K. (2007). Synthesis of Molecular Brushes by “Grafting onto” Method: Combination of ATRP and Click Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 6633-6639 p.
- [57] Biesalski, M., Johannsmann, D., R uhe, J. (2002). Synthesis and swelling behavior of a weak polyacid brush. *J. Chem. Phys.* **117**, 4988–4994 p.
- [58] Biesalski, M., R uhe, J. (2003). Synthesis of a Poly(*p*-styrenesulfonate) Brush via Surface-Initiated Polymerization. *Macromolecules*. **36**, 1222–1227 p.
- [59] Boyes, S.G., Brittain, W.J., Weng, X., Cheng, S.Z.D. (2002). Synthesis, Characterization, and Properties of ABA Type Triblock Copolymer Brushes of Styrene and Methyl Acrylate Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*. **35**, 4960–4967 p.
- [60] Percec, V., Barboiu, B. (1995). "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and CuI(bpy)_nCl. *Macromolecules*. **28**, 7970–7972 p.
- [61] Percec, V., Barboiu, B., Bera, T.K., van der Sluis, M., Grubbs, R. B., Frechet, J.M.J. (2000). Designing functional aromatic multisulfonyl chloride initiators for complex organic synthesis by living radical polymerization. *J. Poly. Sci. Part A-Polymer Chemistry*. **38**, 4776–4791p.
- [62] Matyjaszewski, K., Xia, J. H. (2001). Atom Transfer Radical Polymerization. *Chemical Reviews*. **101**, 2921–2990 p.
- [63] Kamigaito, M., Ando, T., Sawamoto, M. (2001). Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization. *Chemical Reviews*. **101**, 3689–3745 p.
- [64] Percec, V., Barboiu, B., Grigoras, C., Bera, T.K. (2003). Universal Iterative Strategy for the Divergent Synthesis of Dendritic Macromolecules from Conventional Monomers by a Combination of Living Radical Polymerization and Irreversible TERminator Multifunctional INItiator (TERMINI). *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6503–6516 p.
- [65] Matyjaszewski, K. (1997). Mechanistic and Synthetic Aspects of Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **34**, 1785–1801 p.
- [66] Goto, A., Fukuda, T. (1999). Determination of the activation rate constants of alkyl halide initiators for atom transfer radical polymerization. *Macromol. Rapid Communications*. **20**, 633–636 p.
- [67] Fischer, H. (1997). The Persistent Radical Effect In “Living” Radical Polymerization. *Macromolecules*. **30**, 5666–5672 p.

- [68] Fischer, H. (1999). The persistent radical effect in controlled radical polymerizations. *J. Poly. Sci. Part A-Poly. Chem.* **37**, 1885–1901p.
- [69] Fukuda, T., Goto, A., Ohno, K. (2000). Mechanisms and kinetics of living radical polymerizations. *Macromol. Rapid Commun.* **21**, 151–165 p.
- [70] Matyjaszewski, K. (1996). The importance of exchange reactions in controlled/living radical polymerization in the presence of alkoxyamines and transition metals. *Macromolecular Symposia.* **111**, 47–61 p.
- [71] Matyjaszewski, K. (1997). *in Controlled Radical Polymerization*, ACS Symposium Series 685; American chemical Society: Washington, DC, **111**, 258 p.
- [72] Shen, Y. Q., Tang, H. D., Ding, S. J. (2004). Catalyst separation in atom transfer radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **29**, 1053–1078 p.
- [73] Haddleton, D. M., Kukulj, D., Radigue, A. P. (1996). Atom transfer polymerisation of methyl methacrylate mediated by solid supported copper catalysts. *Chem. Commun.* 99–100 p.
- [74] Qiu, J., Matyjaszewski, K. (1997). Polymerization of Substituted Styrenes by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules.* **30**, 5643–5648 p.
- [74] Chen, X. Y., Jankova, K., Kops, J., Batsberg, W. (1999). Hydrolysis of 4-acetoxystyrene polymers prepared by atom transfer radical polymerization. *J. Poly. Sci. Part A-Poly. Chem.* **37**, 627–633 p.
- [75] Wang, J. S., Matyjaszewski, K. (1995). Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process. *Macromolecules.* **28**, 7901–7910 p.
- [76] Uegaki, H., Kotani, Y., Kamigaito, M., Sawamoto, M. (1998). NiBr₂(Pn-Bu₃)₂-Mediated Living Radical Polymerization of Methacrylates and Acrylates and Their Block or Random Copolymerizations. *Macromolecules.* **31**, 6756–6761p.
- [77] Schubert, U. S., Hochwimmer, G., Spindler, C. E., Nuyken, O. (1999). Controlled polymerization of methylmethacrylate and ethylacrylate using tris(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine) copper(II) hexafluorophosphate complexes and aluminium isopropoxide. *Polymer Bulletin.* **43**, 319–326 p.
- [78] Davis, K. A., Matyjaszewski, K. (2000). Atom Transfer Radical Polymerization of *tert*-Butyl Acrylate and Preparation of Block Copolymers. *Macromolecules.* **33**, 4039–4047 p.
- [79] Nonaka, H., Ouchi, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M. (2001). MALDI–TOF–MS Analysis of Ruthenium(II)-Mediated Living Radical Polymerizations of Methyl Methacrylate, Methyl Acrylate, and Styrene. *Macromolecules.* **34**, 2083–2088 p.
- [80] Haddleton, D. M., Crossman, M. C., Dana, B. H., Duncalf, D. J., Heming, A. M., Kukulj, D., Shooter, A. J. (1999). Atom Transfer Polymerization of Methyl Methacrylate Mediated by Alkylpyridylmethanimine Type Ligands, Copper(I) Bromide, and Alkyl Halides in Hydrocarbon Solution. *Macromolecules.* **32**, 2110–2119 p.
- [81] Beers, K. L., Boo, S., Gaynor, S. G., Matyjaszewski, K. (1999). Atom Transfer Radical Polymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate. *Macromolecules.* **32**, 5772–5776 p.
- [82] Senoo, M., Kotani, Y., Kamigaito, M., Sawamoto, M. (1999). Living Radical Polymerization of *N,N*-Dimethylacrylamide with RuCl₂(PPh₃)₃-Based Initiating Systems. *Macromolecules.* **32**, 8005-8009 p.

- [83] Rademacher, J.T., Baum, R., Pallack, M.E., Brittain, W.J., Simonsick, W.J. (2000). Atom Transfer Radical Polymerization of *N,N*-Dimethylacrylamide. *Macromolecules*. **33**, 284–288 p.
- [84] Teodorescu, M., Matyjaszewski, K. (2000). Controlled polymerization of (meth)acrylamides by atom transfer radical polymerization. *Macromolecular Rapid Communications*. **21**, 190–194 p.
- [85] Barboiu, B., Percec, V. (2001). Metal Catalyzed Living Radical Polymerization of Acrylonitrile Initiated with Sulfonyl Chlorides. *Macromolecules*. **34**, 8626–8636 p.
- [86] Xia, J. H., Zhang, X., Matyjaszewski, K. (2000). *Transition Metal Catalysis in Macromolecular Design; ACS Symposium Series*. **13**, 207-223 p.
- [87] Uegaki, H., Kotani, Y., Kamigaito, M., Sawamoto, M. (1998). NiBr₂(P*n*-Bu₃)₂-Mediated Living Radical Polymerization of Methacrylates and Acrylates and Their Block or Random Copolymerizations. *Macromolecules*. **31**, 6756–6761 p.
- [88] Ando, T., Kamigaito, M., Sawamoto, M. (1997). Iron(II) Chloride Complex for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Macromolecules*. **30**, 4507–4510 p.
- [89] Kotani, Y., Kamigaito, M., Sawamoto, M. (1999). Re(V)-Mediated Living Radical Polymerization of Styrene:¹ReO₂I(PPh₃)₂/R–I Initiating Systems. *Macromolecules*. **32**, 2420–2424 p.
- [90] Simal, F., Demonceau, A., Noels, A. F. (1999). Highly Efficient Ruthenium-Based Catalytic Systems for the Controlled Free-Radical Polymerization of Vinyl Monomers. *Angewandte Chemie*. **38**, 538–540.
- [91] Percec, V., Barboiu, B., Neumann, A., Ronda, J. C., Zhao, M. Y. (1996). Metal-Catalyzed “Living” Radical Polymerization of Styrene Initiated with Arenesulfonyl Chlorides. From Heterogeneous to Homogeneous Catalysis. *Macromolecules*. **29**, 3665–3668 p.
- [92] Lecomte, P., Drapier, I., Dubois, P., Teyssie, P., Jerome, R. (1997). Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Palladium Acetate, Triphenylphosphine, and Carbon Tetrachloride. *Macromolecules*. **30**, 7631–7633 p.
- [93] Zhu, S. M., Yan, D. Y., Van Beylen, M. (2003). Organic Acids Used as New Ligands for Atom Transfer Radical Polymerization. *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*. **854**, 221–235 p.
- [94] Neumann, A., Keul, H., Hocker, H. (2000). Atom transfer radical polymerization (ATRP) of styrene and methyl methacrylate with *p*-dichlorotoluene as initiator; a kinetic study. *Macromolecular Chemistry and Physics*. **201**, 980–984 p.
- [95] Ando, T., Kamigaito, M., Sawamoto, M. (2000). Catalytic Activities of Ruthenium(II) Complexes in Transition-Metal-Mediated Living Radical Polymerization: Polymerization, Model Reaction, and Cyclic Voltammetry. *Macromolecules*. **33**, 5825–5829 p.
- [96] Tang, W., Matyjaszewski, K. (2006). Effect of Ligand Structure on Activation Rate Constants in ATRP. *Macromolecules*. **39**, 4953–4959 p.
- [97] Wang, J. S., Matyjaszewski, K. (1995). Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5614–5615 p.

- [98] Xia, J. H., Matyjaszewski, K. (1997). Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization Using Multidentate Amine Ligands. *Macromolecules*. **30**, 7697–7700 p.
- [99] Acar, M. H., Becer, C. R., Ondur, H. A., Inceoglu, S. (2005). Synthesis of alkylated linear amine ligands: Their effects on homogeneous ATRP. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. **230**, U4109–U4110p.
- [100] Cheng, G. L., Hu, C. P., Ying, S. K. (1999). Kinetics of heterogeneous atom transfer radical polymerization of styrene by using bis(1,10-phenanthroline)copper bromide. *Macromol. Rapid Commun.* **20**, 303–307 p.
- [101] Moineau, G., Dubois, P., Jerome, R., Senninger, T., Teyssie, P. (1998). Alternative Atom Transfer Radical Polymerization for MMA Using FeCl₃ and AIBN in the Presence of Triphenylphosphine: An Easy Way to Well-Controlled PMMA. *Macromolecules*. **31**, 545–547 p.
- [102] Xia, J. H., Matyjaszewski, K. (1999). Homogeneous Reverse Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Initiated by Peroxides. *Macromolecules*. **32**, 5199–5202 p.
- [103] Wang, W., Yan, D. (2002). in *Controlled/Living Radical Polymerization; Progress in ATRP, NMP, and RAFT. ACS Symposium Series 768; American Chemical Society, Washington, DC*, **19**, 263–275 p.
- [104] Wang, W. X., Yan, D. Y., Jiang, X. L., Detrembleur, C., Lecomte, P., Jerome, R. (2001). Reverse Atom-Transfer Radical Polymerization at Room Temperature. *Macromol. Rapid Commun.* **22**, 439–443 p.
- [105] Qin, D. Q., Qin, S. H., Qiu, K. Y. (2000). Living/controlled radical polymerization of styrene with a new initiating system: DCDPS/FeCl₃/PPh₃. *J. Poly. Sci. Part A-Poly. Chem.* **38**, 101–107 p.
- [106] Gnanou, Y., Hizal, G. (2004). Effect of phenol and derivatives on atom transfer radical polymerization in the presence of air. *J. Poly. Sci. Part A-Poly. Chem.* **42**, 351–359 p.
- [107] Percec, V., Asandei, A. D., Asgarzadeh, F., Bera, T. K., Barboiu, B. (2000). Cu^I and Cu^{II} salts of group VIA elements as catalysts for living radical polymerization initiated with sulfonyl chlorides. *J. Poly. Sci. Part A-Poly. Chem.* **38**, 3839–3843p.
- [108] Li, M., Matyjaszewski, K. (2003). Further progress in atom transfer radical polymerizations conducted in a waterborne system. *J. Poly. Sci. Part A-Poly. Chem.* **41**, 3606–3614 p.
- [109] Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K. B. (2001). Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chem.* **40**, 2004–2021 p.
- [110] Binder, W.H., Sachsenhofer, R. (2008). 'Click' Chemistry in Polymer and Material Science: An Update. *Macromol. Rapid Commun.* **29**, 952–981p.
- [111] Rostovtsev, V.V.; Green, L.G.; Fokin, V.V.; Sharpless, K.B. (2002). A stepwise Huisgen cycloaddition process: Copper(I)-catalyzed regioselective "ligation" of azides and terminal alkynes, *Angew. Chem.* **41**, 2596–2599 p.
- [112] Tornøe, C. W., Christensen, C., Meldal, M. (2002). Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-triazoles by regiospecific copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides, *Journal of Organic Chemistry*, **67**, 3057–3064 p.
- [113] Binder, W. H., Sachsenhofer, R. (2007). 'Click' chemistry in polymer and materials science, *Macromolecular Rapid Communications*. **28**, 15–54 p.

- [114] Lutz, J. F. (2007). 1,3-dipolar cycloadditions of azides and alkynes: A universal ligation tool in polymer and materials science, *Angewandte Chemie*. **46**, 1018-1025 p.
- [115] Tasdelen, M. A., Yagcı, Y. (2010). Light-induced copper(I)-catalyzed click chemistry. *Tetrahedron Letters*. **51**, 6945-6947 p.
- [116] Adzima, B. J., TAO, Y., Kloxin, C. J., Deforest, C. A., Anseth, K. S., Bowman, C. N. (2011). Spatial and temporal control of the alkyne-azide cycloaddition by photoinitiated Cu(II) reduction. *Nature Chemistry*. **3**, 256-259 p.
- [117] Tasdelen, M. A., Yılmaz, G., İskın, B., Yagcı, Y. (2011). Photoinduced Free Radical Promoted Copper(I)-Catalyzed Click Chemistry for Macromolecular Syntheses, *Macromolecules*, **45**, 56-61 p.
- [118] Tasdelen, M. A. (2011). Diels-Alder "click" reactions: recent applications in polymer and material science. *Polymer Chemistry*. **2**, 2133-2145.
- [119] Becer, C. R., Hoogenboom, R., Schubert, U. S. (2009). Click Chemistry beyond Metal-Catalyzed Cycloaddition. *Angewandte Chemie*. **48**, 4900-4908p.
- [120] Durmaz, H., Dag, A., Altıntaş, O., Erdoğan, T., Hızal, G., Tunca, U. (2007). One-pot synthesis of ABC type triblock copolymers via in situ click 3+2 and Diels-Alder 4+2 reactions. *Macromolecules*. **40**, 191-198 p.
- [121] Gacal, B., Durmaz, H., Tasdelen, M. A., Hızal, G., Tunca, U., Yagcı, Y., Demirel, A. L. (2006). Anthracene-maleimide-based Diels-Alder "click chemistry" as a novel route to graft copolymers. *Macromolecules*. **39**, 5330-5336 p.
- [122] Glassner, M., Oehlenschlaeger, K. K., Gmending, T., Bamer-Kowollık, C. (2011). Ambient Temperature Synthesis of Triblock Copolymers via Orthogonal Photochemically and Thermally Induced Modular Conjugation. *Macromolecules*. **44**, 4681-4689 p.
- [123] Gruending, T., Oehlenschlaeger, K. K., Frick, E., Glassner, M., Schmid, C., Bamer-Kowollık, C. (2011). Rapid UV Light-Triggered Macromolecular Click Conjugations via the Use of o-Quinodimethanes. *Macromolecular Rapid Communications*. **32**, 807-812p.
- [124] Campos, L. M., Killops, K. L., Sakai, R., Paulusse, J. M. J., Damiron, D., Drockenmuller, E., Messmore, B. W., Hawker, C. J. (2008). Development of thermal and photochemical strategies for thiol-ene click polymer functionalization. *Macromolecules*. **41**, 7063-7070p.
- [125] Hoyle, C. E.; Bowman, C. N. (2010). Thiol-Ene Click Chemistry, *Angewandte Chemie*. **49**, 1540-1573p.
- [126] Killops, K. L.; Campos, L. M.; Hawker, C. J. (2008). Robust, efficient, and orthogonal synthesis of dendrimers via thiol-ene "Click" chemistry, *Journal of the American Chemical Society*. **130**, 5062p.
- [127] Lowe, A. B.; Hoyle, C. E.; Bowman, C. N. (2010). Thiol-yne click chemistry: A powerful and versatile methodology for materials synthesis, *Journal of Materials Chemistry*. **20**, 4745-4750p.
- [128] Uygun, M., Tasdelen, M. A., Yagcı, Y. (2010). Influence of Type of Initiation on Thiol-Ene "Click" Chemistry. *Macromolecular Chemistry and Physics*. **211**, 103-110 p.
- [129] Fournier, D., Hoogenboom, R., Schubert, U. S. (2007). Clicking polymers: a straightforward approach to novel macromolecular architectures, *Chemical Society Reviews*, **36**, 1369-1380 p.

- [130] Kolb, H. C., Sharpless, K. B. (2003). The growing impact of click chemistry on drug discovery. *Drug Discovery Today*. **8**, 1128-1137 p.
- [131] Moses, J. E., Moorhouse, A. D. (2007). The growing applications of click chemistry. *Chemical Society Reviews*. **36**, 1249-1262 p.
- [132] Hawker, C. J., Wooley, K. L. (2005). The convergence of synthetic organic and polymer chemistries. *Science*. **309**, 1200-1205 p.
- [133] Meldal, M. (2008). Polymer "Clicking" by CuAAC reactions, *Macromol. Rapid Commun.* **29**, 1016-1051 p.
- [134] Nandivada, H., Jiang, X. W., Lahann, J. (2007). Click chemistry: Versatility and control in the hands of materials scientists, *Advanced Materials*, **19**, 2197-2208 p.
- [135] Sumerlin, B. S., Vogt, A. P. (2010). Macromolecular Engineering through Click Chemistry and Other Efficient Transformations, *Macromolecules*. **43**, 1-13 p.
- [136] Lummerstorfer, T., Hoffmann, H. (2004). Click Chemistry on Surfaces: 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of Azide-Terminated Monolayers on Silica. *J. Phys. Chem. B*. **108**, 3963-3966 p.
- [137] Wu, P., Malkoch, M., Hunt, J. N., Vestberg, R., Kaltgrad, E., Finn, M. G., Fokin, V. V., Sharpless, K. B., Hawker, C. (2005). Multivalent, bifunctional dendrimers prepared by click chemistry *J. Chem. Commun.* 5775-5777 p.
- [138] Riva, R., Schmeits, S., Stoffelbach, F., Jérôme, C., Jérôme, R., Lecomte, F. (2005). Combination of ring-opening polymerization and "click" chemistry towards functionalization of aliphatic polyesters. *Chem. Commun.* 5334-5336 p.
- [139] Lia N., Binder, W.H. (2011). Click-chemistry for nanoparticle-modification *J. Mater. Chem.* **21**, 16717- 16734 p.
- [140] Fernández-Megía, E., Correa, J., Rodríguez-Meizoso, I., Riguera, R. (2006). A Click Approach to Unprotected Glycodendrimers. *Macromolecules*. **39**, 2113-2120 p.
- [141] Díaz, D. D., Rajagopal, K., Strable, E., Schneider, J., Finn, M. G. (2006). "Click" Chemistry in a Supramolecular Environment: Stabilization of Organogels by Copper(I)-Catalyzed Azide-Alkyne [3 + 2] Cycloaddition. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6056-6057 p.
- [142] Fleming, D. A., Thode, C. J., Williams, M. E., (2006). Triazole Cycloaddition as a General Route for Functionalization of Au Nanoparticles. *Chem. Mater.* **18**, 2327-2334 p.
- [143] Voggu, R., Suguna, P., Chandrasekaran, S., Rao, C. N. R. (2007). Assembling covalently linked nanocrystals and nanotubes through click chemistry. *Chem. Phys. Lett.* **443**, 118-121 p.
- [144] White, M.A., Johnson, J. A., Koberstein, J. T., Turro, N. J., (2006). Toward the Syntheses of Universal Ligands for Metal Oxide Surfaces: Controlling Surface Functionality through Click Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11356-11357 p.
- [145] Binder, W.H., Sachsenhofer, R., Straif, C. J., Zirbs, R. (2007). Surface-modified nanoparticles *via* thermal and Cu(I)-mediated "click" chemistry: Generation of luminescent CdSe nanoparticles with polar ligands guiding supramolecular recognition. *J. Mater. Chem.* **17**, 2125-2132 p.

- [146] Ornelas, C., Aranzaes, J.R., Cloutet, E., Alves, S., Astruc, D. (2007). Click Assembly of 1,2,3-Triazole-Linked Dendrimers, Including Ferrocenyl Dendrimers, Which Sense Both Oxo Anions and Metal Cations. *Angew. Chem.* **46**, 872-877 p.
- [147] Vogt, A.P., Sumerlin B.S. (2006). An Efficient Route to Macromonomers via ATRP and Click Chemistry. *Macromolecules.* **39**, 5286-5292 p.
- [148] Gao, H., Matyjaszewski, K. (2007). Synthesis of Molecular Brushes by “Grafting onto” Method: Combination of ATRP and Click Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 6633-6639 p.
- [149] Ergin, M., Kiskan, B., Gacal, B., Yagci, Y. (2007). Thermally Curable Polystyrene via Click Chemistry. *Macromolecules.* **40**, 4724-4727 p.
- [150] Gao, H., Min, K., Matyjaszewski, K. (2007). Synthesis of 3-Arm Star Block Copolymers by Combination of “Core-First” and “Coupling-Onto” Methods Using ATRP and Click Reactions. *Macromol. Chem. Phys.* **208**, 1370-1378p.
- [151] Hajipour, A.R., Abrishami, F. (2012) Synthesis and Characterization of Novel Polyimides Containing Triazoles Units in the Main Chain by Click Chemistry. *Journal of Applied Polymer Science.* **124**, 1757–1763p.
- [152] Pana, H., Pua, H., Jina, M., Wana, D., Modestov, A.D. (2013). Semi-interpenetrating polymer networks based-on end-group crosslinked fluorine-containing polyimide via click chemistry. *Electrochimica Acta.* **89**, 577–584p.
- [153] Morinaga, H., Imahashi, M., Takeichi, T. (2012). Synthesis of aromatic polyimide bearing long alkyl chains through click reaction. *e-Polymers.* 088.
- 154 Wang, X., Wan L., Huang, F., Du, L. (2011). A new triazole-maleimide resin via azide-alkyne click chemistry: Synthesis and characterization. *Materials Letters.* **65**, 268–270p.
- [155] Vilela C., Cruciani, L., Silvestre, A.J. D., Gandini, A. (2011). A Double Click Strategy Applied to the Reversible Polymerization of Furan/Vegetable Oil Monomers. *Macromol. Rapid Commun.* **32**, 1319–1323 p.
- [156] Polaske, N.W., McGrath, D.V., McElhanon, J.R. (2011). Thermally Reversible Dendronized Linear AB Step-Polymers via “Click” Chemistry. *Macromolecules.* **44**, 3203–3210 p.
- [157] Polaske N.W., McGrath, D.V., McElhanon, J.R. (2010). Thermally Reversible Dendronized Step-Polymers Based on Sequential Huisgen 1,3-Dipolar Cycloaddition and Diels-Alder “Click” Reactions. *Macromolecules* **43**, 1270–1276 p.
- [158] Liu Y., Klep, V., Zdyrko, B., Luzinov, I. (2004). Polymer Grafting via ATRP Initiated from Macroinitiator Synthesized on Surface. *Langmuir.* **20**, 6710-6718 p.

ÖZGEÇM

Ad Soyad: Sema Vural

Do um Yeri ve Tarihi: Elazı 1981

Adres: Fırat Mah. Dr. Hikmet Fırat Sok. Kardelen Apt. No:5 Merkez, Malatya

E-Posta: sema.vural@inonu.edu.tr, semavural@gmail.com

Lisans: nönü Üniversitesi, E itim Fakültesi, Kimya Ö retmenli i Bölümü
(2000-2005)

Yüksek Lisans (Varsa): nönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya ABD
(2005-2007)

Mesleki Deneyim ve Ödüller: nönü Üniversitesi, Ara tırma Görevlisi (2007-...)

Yayın Listesi:

1. Vural, S.,Koytepe, S.,Seckin, T., Adiguzel, I. (2012). Synthesis, Characterization and Dielectric Properties of Rodlike Zinc Oxide-Polyimide Nanocomposites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. **51: 4**, 369-376.
2. Vural, S., Koytepe, S., Seckin, T., Adiguzel, I. (2011). Synthesis, characterization, UV and dielectric properties of hexagonal disklike ZnO particles embedded in polyimides, *Materials Research Bulletin* **46:10**, 1679-1685.
3. Gurbuz, N., Vural, S., Yasar, S., Ozdemir, I., Seckin, T. (2010). Pd Functionalized MCM-41 Catalysts for Suzuki Reactions. *J.Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **20:1**, 19-25, 2010
4. Vural, S., Koytepe, S., Seckin, T. (2010). Preparation and structural properties of Fe₃O₄-polyimide hybrid nanocomposites, *Polymer Bulletin*, **64:2**, 115-126, 2010.
5. Koytepe, S., Vural, S., Seckin, T.(2009). Molecular design of nanometric zinc borate-containing polyimide as a route to flame retardant materials. *Materials Research Bulletin*, **44:2**, 369-376.
6. Gunes, M., Gencer, H., Kolat, V. S., Vural, S., Mutlu, H.I., Seckin, T., Atalay, S. (2007). Microstructure and magnetoresistance of a La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ film produced using the dip-coating method. *Materials Science And Engineering B*. 136:1, 41-45.
7. Erdo an, S., Köytepe, S., Seçkin, T., Önal, Y., Vural, S., Ba ar, C.A. (2013). V₂O₅-polyimide hybrid material: synthesis, characterization, and sulfur removal properties in fuels. *Clean Techn Environ Policy*. DOI 10.1007/s10098-013-0657-8.

TEZDEN TÜRET LEN YAYINLAR/SUNUMLAR

(2013 Haziran ayına kadar)

1. Vural, S., Seçkin T., Synthesis of PS-block-PMMA Brush Copolymer on Kapton Matrix, IUPAC World Chemistry Congress 2013, stanbul.

2. Vural, S., Seçkin T., Synthesis of PS Brush on Kapton Matrix, IUPAC World Chemistry Congress 2013, stanbul.