

**TC
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

POLİİMİDLER ÜZERİNE “CLICK” KİMYASI UYGULAMALARI

SEMA VURAL

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

HAZİRAN 2013

TC
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİİMİDLER ÜZERİNE “CLICK” KİMYASI UYGULAMALARI

SEMA VURAL

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

HAZİRAN 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

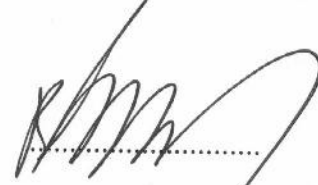


Tez Danışmanı :

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

POLİİMİDLER ÜZERİNE “CLICK” KİMYASI UYGULAMALARI

126 + x

Sema Vural

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

2013

Danışman: Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

Bu tezin amacı, farklı polimer zincirleri aşılınmış fırça tipi polyimide filmlerin hazırlanması ve aydınlatılmasıdır. Klik tepkimesi bu tip fırça tipi polimerlerin hazırlanmasında başarılı 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 kliklenebilir polimerler, azid fonksiyonel poliimid yüzeye bağlanmak için ATRP tekniği ile sentezlendi ve bu kliklenebilir polimerler poliimid yüzeye bağlandı. Hazırlanan poliimidler ve kliklenebilir 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, kliklenmiş polimer türüyle ilgili olan sıvı temas açısı, yüzey topolojisi, Tg ve termal kararlılık gibi fiziksel özellikler araştırılmıştır.

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

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

“CLICK” CHEMISTRY APPLICATION OF POLYIMIDES

Sema Vural

İnönü University

Graduate school of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

126 + x

2013

Supervisor: Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

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.

TEŞEKKÜR

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

Çalışmalar sırasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, içtenliği ve anlayışıyla her zaman moral ve güç veren Doç. Dr. Süleyman KÖYTEPE'ye,

Ayrıca yardımlarından dolayı Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK'e ve laboratuvar arkadaşlarım Ayber YILDIRIM, Aysel BAYRAK, İlhan KÜÇÜK ve Seçkin Grup çalışanlarına,

Uzun çalışma saatlerim boyunca bana güç ve moral veren, desteğini, hoşgörüsünü ve içtenliğini hiç kaybetmeyen Öznur DOĞAN'a,

Son olarak desteklerini, hoşgörülerini ve sabırlarını hiçbir zaman esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde 2010/17 nolu 'Poliimidler üzerine Click Kimyası Uygulamaları' başlıklı proje ile maddi destek sağlayan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	ÖZET	
	ABSTRACT	
	İÇİNDEKİLER	
	ŞEKİLLER DİZİNİ	
	TABLolar DİZİNİ	
	SİMGELER ve KISALTMALAR	
1.	GİRİŞ	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.	İki 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.	Diğer imidizasyon yöntemleri	18
2.1.2.2.	Tek basamaklı poliimid sentez yöntemleri	19
2.1.2.3.	Diğer 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 etkileşimler	28
2.1.3.3.	Poliimidlerin termal kararlılığı	29
2.1.3.4.	Poliimidlerde camsı geçiş sıcaklığı (T _g)	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-Yaşayan Radikal Polimerizasyonu	42
2.3.1.	Metal katalizli Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	43
2.3.1.1.	Başlatıcılar	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 eş-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.	Kullanın Kimyasallar	64
3.2.	Kullanılan Cihazlar	66
3.3.	GPC (molekül ağırlığı ve heterojenlik indisi ölçümleri)	66
4.	ARAŞTIRMA 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.	Başlatıcı 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.	TARTIŞMA 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.	ÖZGEÇMİŞ	125

ŞEKİLLER DİZİNİ

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

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

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

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1.	Çeşitli polimer örneklerinin camsı geçiş sıcaklıkları	2
Tablo 2.1.	Zincir yapısına göre poliimidlerin bazı özelliklerindeki değişim	6
Tablo 2.2.	Dianhidritler ve bazı özellikleri	9
Tablo 2.3.	Poliimid sentezi için önemli bazı diamino bileşikleri ve bazı önemli özellikleri	10
Tablo 2.4.	ODPA esaslı bazı poliimidlerde dianhidritin köprü konumlarının $T_g(^{\circ}\text{C})$ üzerine etkisi	31
Tablo 2.5.	ATRPde Başlatıcı Olarak Kullanılan Organik Halojenürler	47
Tablo 2.6.	ATRP ile Polimerleştirilmiş Monomerler	48
Tablo 2.7.	ATRP’de Kullanılan Azot Temelli Ligantlar	50
Tablo 2.8.	Benzil azid ve değişik fonksiyonel alkinlerin foto-‘Click’ tepkimeleri	56
Tablo 2.9.	1.3-dipolar halka katılmasıyla oluşturulmuş polimerler örnekleri	58
Tablo 3.1.	Tez kapsamında kullanılan GPC standartlarına ait molekül ağırlığı (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) değerleri	87
Tablo5.2.	Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerine ait mol kütlesi ve heterojenlik indisi (HI) değerleri	91
Tablo 5.3.	Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerine ait mol kütlesi ve heterojenlik indisi (HI) değerleri	95
Tablo 5.4.	Poli(vinilprolidon) ve kopolimerlerine ait mol kütlesi ve heterojenlik indisi (HI) değerleri	98
Tablo 5.5.	Kapton-g-polistiren ve fırça tipi kopolimerlerine ait sıvı temas açısı değerleri	104
Tablo 5.6.	Kapton-g-poli(metilmetakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait sıvı temas açısı değerleri	107
Tablo 5.7.	Kapton-g-poli(metilakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait sıvı temas açısı değerleri	110
Tablo 5.8.	Kapton-g-poli(vinilprolidon) ve fırça tipi kopolimerlerine ait sıvı temas açısı değerleri	113

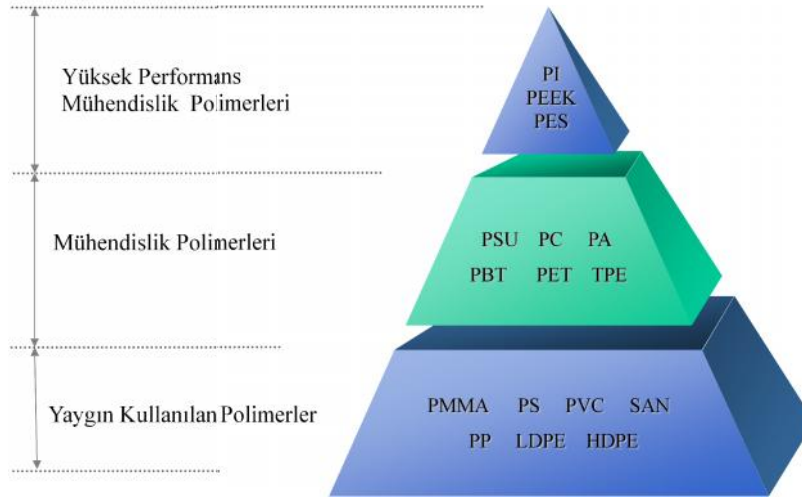
SİMGELER ve KISALTMALAR

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 geçiş sıcaklığı
TGA	Termogravimetrik analiz
T _m	Erime sıcaklığı

1. GİRİŞ

Polimerik malzemeler, günlük kullanımdaki sıradan malzemelerden yüksek teknolojik malzemelere kadar oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Küçük ev aletleri, tekstil, endüstriyel amaçlı izolasyon malzemeleri, inşaat-yapı malzemeleri, tıbbi uygulamalar, optoelektronik malzemeler, çeşitli amaçlar için hazırlanmış polimerik filmler, uzay teknolojileri gibi daha pek çok alanda kullanımları düşünüldüğünde polimerler 21. yüzyılın vazgeçilmez malzeme grubudur.

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



Şekil 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 yoğun şekilde kullanılmaktadır ve mühendislik anlamında gelişimini tamamlamış polimerlerdir.

Piramidin ikinci basamağında 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, dişliler, mil yatakları gibi malzemelerin üretiminde kullanılırlar. Sertlik, tokluk, düşük 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 çeşitli polimer örneklerinin camsı geçiş sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo 1.1. Çeşitli polimer örneklerinin camsı geçiş sıcaklıkları.

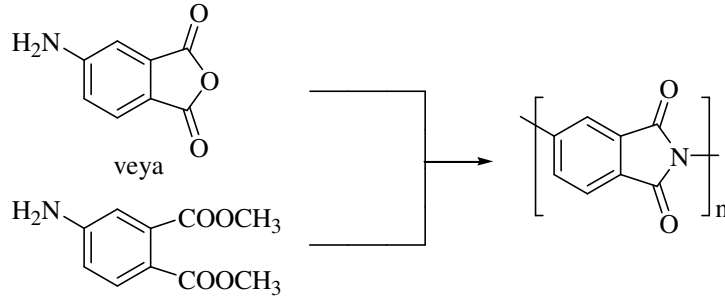
Polimer	T_g(°C)	T_m(°C)
Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE)	-120	135
Polipropilen (PP)	-10	175
Polistiren (PS)	100	-
Polimetilmetakrilat (PMMA)	105	-
Polivinilklorür (PVC)	65	-
Polietilen teraftalat (PET)	70	265
Polifenilen sülfid (PPS)	90	285
Polikarbonat (PC)	150	-
Polieter eterketon (PEEK)	145	335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

Yüksek performans polimerleri içerisinde poliimidler, üstün termal dayanımları, kimyasallara karşı gösterdikleri direnç ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle hem akademik hem de ticari olarak çok yoğun ilgi gören önemli bir polimer grubunu oluşturmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

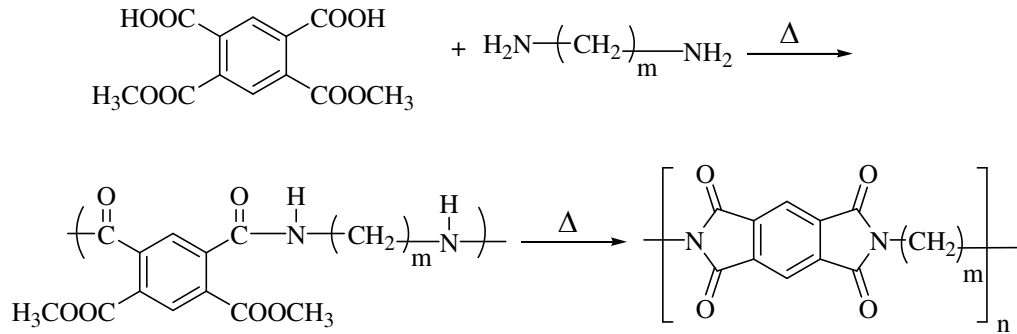
2.1. Poliimidler

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 molekül ağırlıklı bir poliimidin yapılması ise, ilk kez 1955 yılında Edwards ve Robinson tarafından gerçekleştirilmiştir[4].



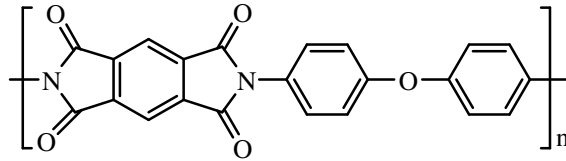
Şekil 2.2. İmid halkası oluşumu.

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 çeşitlilik sağlar. Ayrıca farklı grupların poliimid yapısına eklenmesi veya yeni anhidrit yapıların hazırlanması ile poliimidlerin de uygulama alanları sürekli gelişmektedir. Örneğin 1970’den beri poliimidler yüksek fiziksel özellikleri ve gaz geçirgenliklerinden dolayı gaz karışımlarını ayırmada membran olarak kullanılmaktadır. Ayrıca 1990’lı yıllara geldiğinde yüksek kimyasal kararlılıkları ve sülfonik asit gruplarına uyumlulukları nedeniyle yakıt pillerinde membran olarak kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde poliimidler aktif olarak 100 farklı uygulamada ticari ürün olarak kullanılmakla beraber bu ürünlerin çoğu aynı poliimid türlerinden elde edilmektedir [2].

Poliimidlerin IUPAC isimlendirilmeleri mümkün olsa da genellikle pratik olarak klasikleşmiş harfli adlandırmaları tercih edilir. Bu adlandırmada, sentezinde kullanılan dianhidrit ile diaminin kısaltma adları aralarına “-” işareti konularak verilir. Örneğin yaygın olarak kullanıma sahip poliimidlerden olan poli[1,4-diaminobenzen]piromellitikdiimid PMDA-PDA şeklinde kısaltılır.

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

Poliimidlerin genel yapıları;

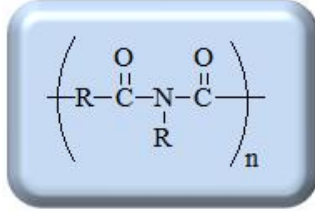


şeklindedir.

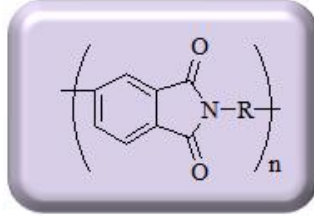
2.1.1. Poliimidlerin sınıflandırılması

Poliimidler, polimer zinciri üzerinde yer alan iki karbonil grubu arasındaki imid bağı ile tanımlanırlar ve yapısal olarak bu imid grubunu taşıyan iki temel sınıfı

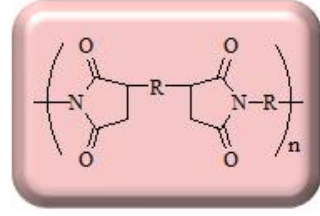
mevcuttur. Bunlardan birincisi düz zincir üzerinde imid gruplarını içeren lineer doğrusal poliimidlerdir. Diğerleri ise polimer zinciri üzerinde halkalı imid grupları içeren heterohalkalı poliimidlerdir. Bunlar ana zincir üzerinde imid grubu bulunduran poliimidler için geçerlidir. Ayrıca ana zincir dışında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



Doğrusal
poliimidler



Aromatik heterohalkalı
poliimidler



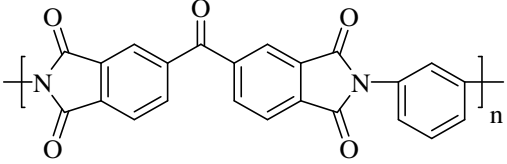
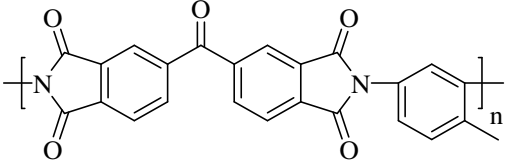
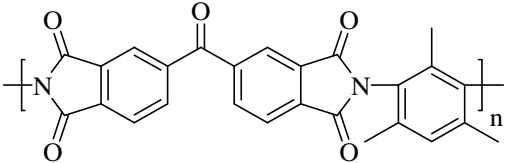
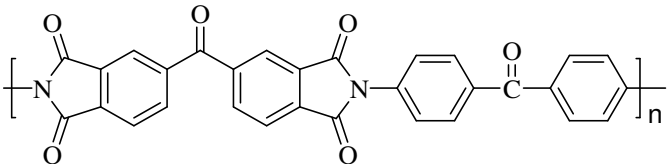
Aromatik olmayan
heterohalkalı poliimid

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

Heterohalkalı poliimidler ise ikiye ayrılırlar. Bunlar; aromatik heterohalkalı poliimidler ve aromatik olmayan heterohalkalı poliimidlerdir. Aromatik heterohalkalı poliimidler, ticari olarak kullanılan ve en önemli olan poliimidlerdir. Gösterdikleri üstün mekanik ve termal özellikleri sayesinde otomotiv ve uzay sanayinin değişmez ham maddesi olmuştur. Bu üstün özelliklerinin bir nedeni de zincirler arası etkileşimlerin çok büyük olması ve zincirlerin bir bütün olarak davranmasıdır. Ayrıca zincir üzerine eklenen bazı yan gruplar da konformasyonu etkileyerek zincirler arası etkileşimi değiştirir. Böylece yan grupların değişmesi ile farklı esnekliğe ve farklı özelliklere sahip polimerler elde edilir. Konformasyon değişimi polimerin Tg, yoğunluk, viskozite ve çözünürlük gibi fiziksel özelliklerindeki değişimi gösterir. Tablo 2.1.'de bazı poliimidler ve yapılarına bağlı olarak özellikleri gösterilmiştir. Bu tabloda yapıları gösterilmiş olan a ve d polimerlerindeki doğrusal yapı, polimer zincirlerinin daha sık istiflenmesine neden

olur. Doğal olarak yoğunlukları daha yüksektir. b ve c yapılarında diamin yapısındaki metil grupları zincir hareketliliğini azaltır. Buda polimerlerin Tg değerlerini yükseltir[5].

Tablo 2.1. Zincir yapısına göre poliimidlerin bazı özelliklerindeki değişim.

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

2.1.2. Poliimidlerin sentezi

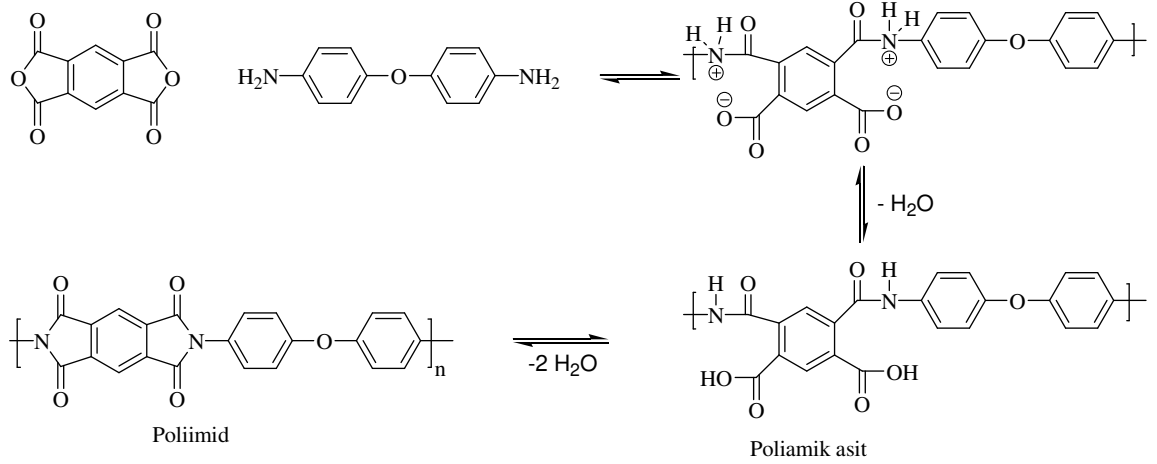
Poliimidlerin oluşumu için çok sayıda kapsamlı sentez yöntemi bulunmasına rağmen, genelde son ürün aynı diamin ve dianhidritten başlandığında aynıdır. Bu yöntemlerin birbirlerine olan üstünlükleri polimerizasyon verimi ve polimerizasyon süresi gibi polimerizasyon şartlarıdır.

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

- İki basamaklı poliimid sentez yöntemleri
- Tek basamaklı poliimid sentez yöntemleri
- Diğer poliimid sentez yöntemleri

2.1.2.1. İki 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 oluşturulmuş bir ortamda bir diamin ile dianhidritin tepkimesinden oluşur. Doğrudan bir poliimid sentezi gerçekleşmediği için iki basamaklı olarak adlandırılmıştır. 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 kullanılmıştır [7]. Pek çok poliimid düzlemsel aromatik yapısı ve sahip olduğu zincirlerin kuvvetli etkileşimleri nedeni ile erimez ve çözünmez özelliktedir. Ancak bu tarz bir yapının işlenmesi ve şekillendirilebilmesi 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 (Şekil 1.4).



Şekil 2.3. İki basamaklı poliimid sentez şeması.

İki basamaklı poliimid sentezi basit gibi görünse de başarılı bir polimerizasyon ile yüksek mol kütlesine 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 öncü 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 çözenler içerisinde difonksiyonel aminler ile difonksiyonel anhidritler düşük ısılarda tepkimeye sokulmaktadır. Bu yöntem anhidrit grubu üzerindeki karbonil karbonuna bir amin grubunun saldırısının geri dönüşümlü nükleofilik aromatik süstitasyonu ile gerçekleşir ve şekilde görüldüğü gibi diğer karboksilat grubuna bir protonun transferini içerir. Bu denge tepkimelerinde nükleofil olarak görev yapan amin, anhidritin karbon atomuna saldırarak komşu karboksilat grubunu uzaklaştırır [6].

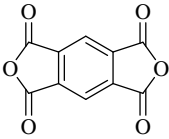
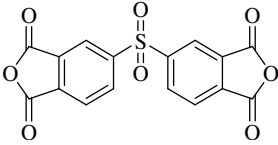
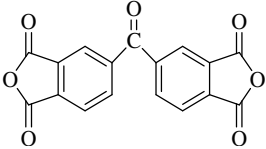
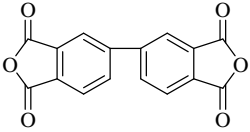
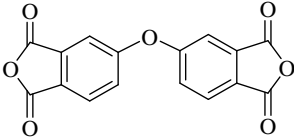
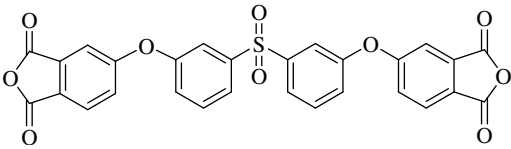
Denge tepkimesinde ileri yönlü tepkime oda sıcaklığında ekzotermiktir. Tepkime ısısının büyüklüğü, çözenin bazikliğine bağlıdır. Tepkime sıcaklığı düşürülerek tepkime sağa çekilebilir. Böylece elde edilmek istenilen poliamikasidin mol kütlesi arttırılabilir. Ancak bazik aprotik çözenlerde oda sıcaklığında denge büyük oranda sağa kaydığı için, tepkime sıcaklığının düşürülmesinin getireceği mol kütlesi artışı ihmal edilebilecek kadar küçük kalır.

Monomerik birimlerin her birinin reaktivitesi ve derişimi, ayrıca sentez esnasında kullanılan çözenin doğası 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 yer değıştirme 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 bileşığının 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 çevresine değışik grupların bağlanması ile farklılaşmaktadır. Bu

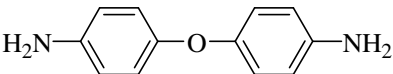
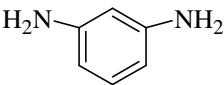
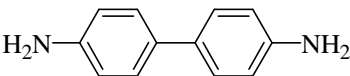
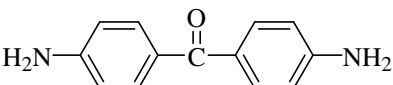
durum BTDA, BPDA ve ODPa yapılarında da açıkça görölmektedir. BPDA molekülünde karbonil grubundan elektron çeken bir köprü bulunmaktadır. π -Elektronları boyunca elektron yoğunluğundaki bu azalma ile karbonil gruplarında nükleofilik saldırılara karşı kolaylaşmış pozitif bir bölge oluşur. ODPa molekülünde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

Tablo 2.2. Dianhidritler ve bazı özellikleri [2].

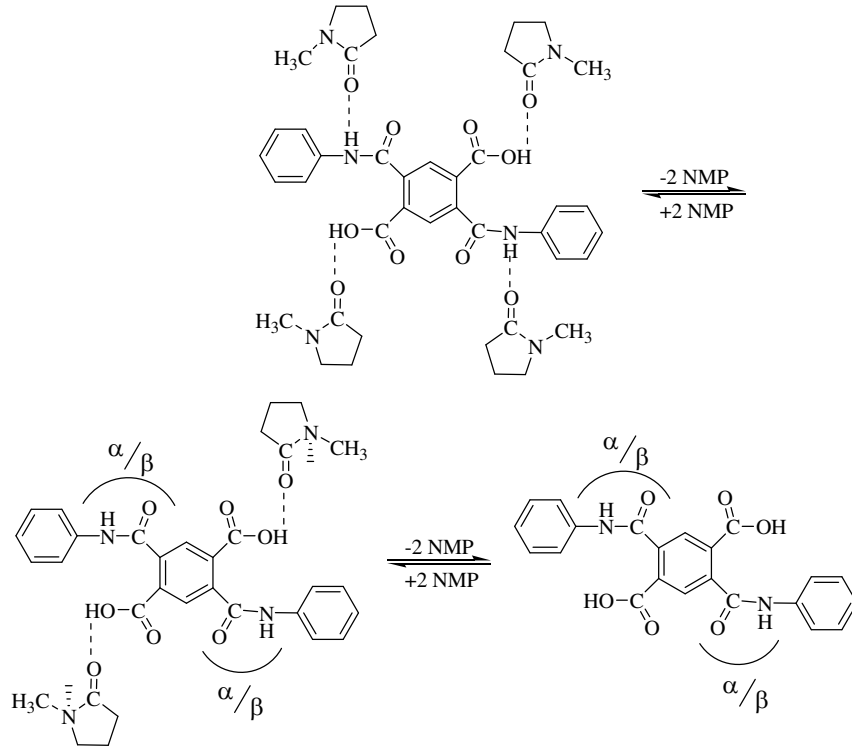
	Dianhidrit	Sembol	Ea (eV)
1		PMDA	1,85
2		DSDA	1,52
3		BTDA	1,48
4		BPDA	1,21
5		ODPA	1,18
6		3BPDPS	1,07

Poliamik asit oluşumu, diamin grubunun dianhidritin grubundaki karbonil karbonuna nükleofilik saldırması ile gerçekleştiği için 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 içerisindedir. (Tablo 2.3) Diaminobenzofenon gibi elektron çekici bir grup taşıyan bir diamino bileşiğinin nükleofilikliğinin azaldığı görülmektedir.

Tablo 2.3. Poliimid sentezi için önemli bazı diamino bileşikler 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 şartlarının poliamik asit oluşumu üzerine etkisi:



Şekil 2.4. NMP' nin diasidi çevrelemesi ve çözünürleştirme.

Düşük reaktivite de diamino ve dianhidrit bileşikleri kullanıldığında yüksek reaktiviteye sahip olanlara kıyasla PAA formasyonunda düşük 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 değildir. Aynı zamanda çözgenin fonksiyonu da oldukça önemlidir. Bütün tepkime güçlü protik asit verimine sahip non-protik anhidrid ile, kısmen zayıf bir bazın etkileşmesi şeklindedir [10]. Genelde bu tepkime daha bazik aprotik çözgenler kullanıldığında daha yüksek verim içerir.

Genel olarak bu tepkime için kullanılan çözgenleri sıralayacak olursak; NMP>DMSO>DMAc>asetonitril>THF şeklindedir. Şekil 2.4' de NMP çözgen olarak kullanıldığı zaman PAA oluşum sürecinde bir PAA ünitesinin 4 NMP molekülü tarafından çevrelenerek çözünmesi gerçekleşir. Bununla birlikte çözgenin yeterince

bazik olması gerekmektedir. Yukarıda belirtilen çözgen kuvvet sırası çözgenlerin PAA üzerine etki güçleri ilgili çözgenlerin bazlık güçleriyle doğru orantılıdır. Yeterince bazik ve kuru çözgenlerde PAA kararlılığını koruyabildiğinden dolayı yüksek molekül ağırlıklı olarak elde edilebilir.

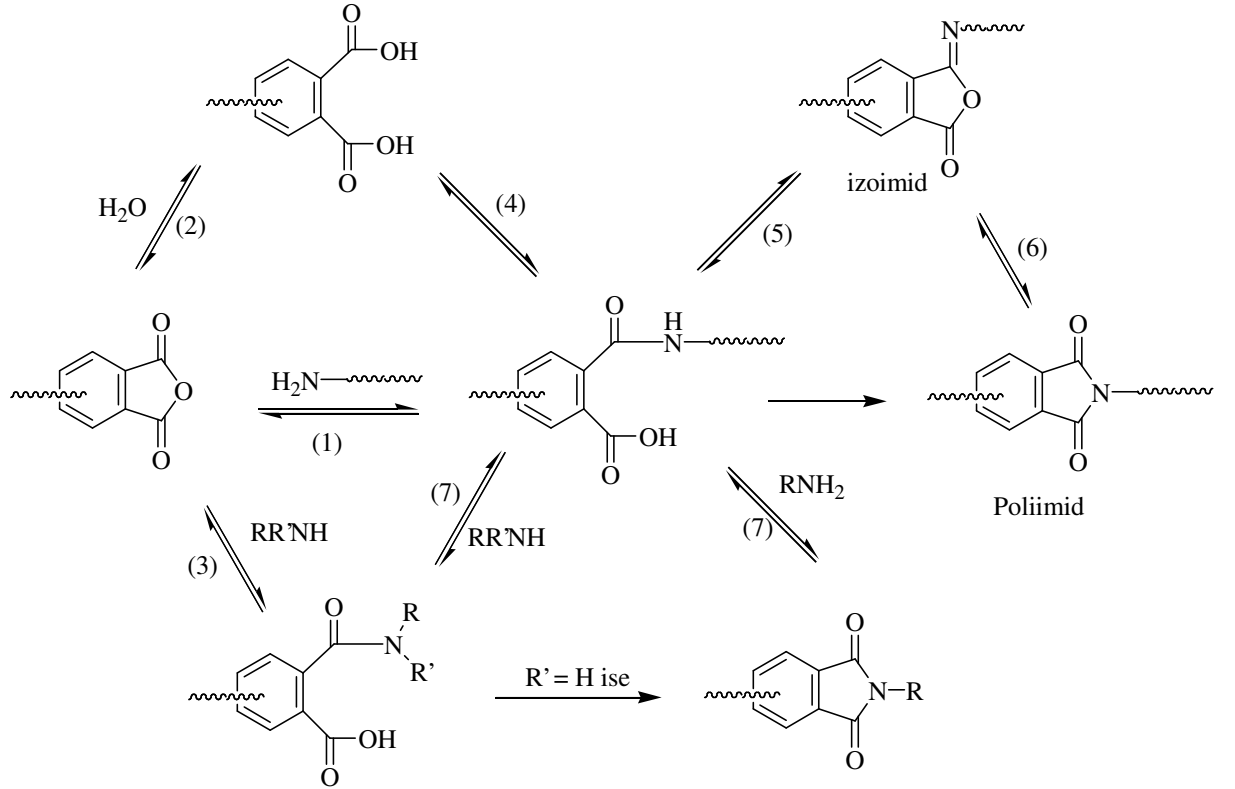
Yüksek mol kütlesine sahip PAA'nın oluşumunu olanaklı kılmak için çözgenlerden ve monomerlerden suyun tamamen uzaklaştırılması gereklidir [11]. Bu genellikle çözgenlerin ve monomerlerin kurutulması ile mümkündür. Suyun varlığında dianhidrit bir amin ile çok daha yavaş tepkime veren diasit formuna dönüşecektir. Su aynı zamanda, amit bağlarını hidrolitik olarak kesen geri tepkimeyi ilerletecektir. PAA'ın halkalaşma tepkimesi sırasında genellikle su açığa çıkar ve bu açığa çıkan su hidrolizi kolaylaştırabilir. Bu nedenle poliimid sentezi sırasında açığa çıkan suyun uzaklaştırılması gerekmektedir. Genel olarak suyun uzaklaştırılması yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen termal imidizasyon ya da kimyasal imidizasyon sırasında nem alıcı bir malzemenin tepkime karışımına eklenmesiyle gerçekleştirilir.

Yüksek mol kütlesinde poliamik asit elde etmek için dikkat edilmesi gereken diğer bir konuda monomerlerin eklenme sırası ve şeklidir. Önce diamine çözgünde çözülüp, dianhidritin katı halde bu çözeltiye eklendiği durumlarda en yüksek molekül ağırlıklarının elde edildiği görülmüştür. Monomer ekleme sırasının mol kütlesine olan etkisi, olabilecek yan tepkimelerin engellenmesine bağlanmıştır. Dianhidritler, çok aktif bileşikler oldukları için ve çok hızlı bir şekilde tepkime ortamında bulunabilecek olan su ya da safsızlık gibi türler ile tepkimeye girdikleri için tepkime ortamına en son eklemek daha uygun olacaktır. Ayrıca dianhidritleri katı olarak tepkime ortamına eklemek, anhidriti çözdüğümüz çözgenin bozucu etkilerinden kurtulmamızı sağlamaktadır. Monomer derişiminin de tepkime hızına etkisi yine aynı şekilde açıklanmıştır. Yani kullanılan çözgenin miktarının azalması, çözgünden gelebilecek safsızlıkları ve transimidizasyonu azaltmaktadır. Monomerlerin reaktivitesine ve dianhidritin çözgünde çözünme oranına bağlı olarak, belirli bir derişimin (~%25 katı madde) üzerinde dianhidritin çözünme hızının polimerizasyon hızından düşük olduğu ve böylelikle polimerizasyon işleminin difüzyon kontrollü bir katı sıvı arayüzeysel polimerizasyon şeklinde yürüdüğü bildirilmiştir [12]. Bunun sonucunda, henüz anhidritin tümü çözünmeden ilk anda yüksek molekül ağırlıklı polimerin oluştuğu, monomer

stokiyometrisinin dengeden uzak olduğu bölgelerde ise düşük molekül ağırlıklı polimerin oluştuğu ve bu nedenle mol kütlesi dağılımının geniş kaldığı öngörülebilir. Poliamik asitler çözelti halinde saklandıklarında viskozitelerinde görülen düşüş, büyüme tepkimesinin tersinir olması ve polimerlerin arayüzeyssel polimerizasyonu ile açıklanabilir.

Yan tepkimelerin poliamik asit oluşumu üzerine etkisi:

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



Şekil 2.5. Yan tepkimelerin poliamik asit oluşumu üzerine etkisi [9].

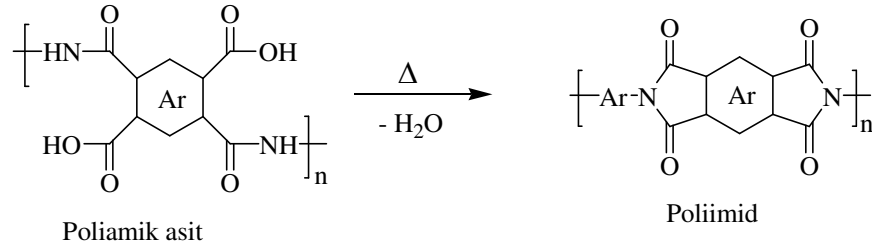
Şekil 2.5’de görülen tepkimeler arasında en önemli olanlardan bir tanesi büyüme tepkimesinin geri dönüşümüdür. (1). Bu dönüşüm dipolar aprotik çözgenler ile en aza indirilebilir. Önemli bir diğer tepkime ise dianhidritin su ile hidrolizidir (2). Anhidrit

dengeden uzaklaşıp monomer stokiyometrisini bozduğu için mol kütlesi üzerine etkisi büyüktür. Şekil 2.5’da görülen 3. tepkime dianhidritin amid tipi çözenlerde bulunan amin safsızlıklar ile verdiği tepkimedir. Bu tepkime de, eş molar olması gereken monomer oranlarını değiştirir ve zincir uzamasını engeller.

Yan tepkimeler sadece monomerler üzerinden yürümez, oluşan poliamik asidinde girebileceği bazı yan tepkimeler vardır. Molekül içi halka kapanması ile daha önce belirtildiği gibi oluşan poliamik asit anhidrite geri dönebilir (1). Su ile hidroliz olabilir (4), halka kapanması ile izoimid (5) veya imid (6) yapısına dönüşebilir. Ayrıca çözümlerde bulunabilecek amin gibi safsızlıklar poliamik asit ile değişim tepkimelerine (7) girebilir [8]. Poliimid sentezi sırasında ilerleme tepkimesinin hız sabiti $0,1-0,5 \text{ s}^{-1}$ iken yan tepkimeler (bozunma, eş zamanlı imidizasyon, hidroliz ve transimidizasyon vb) $10^{-2}-10^{-9} \text{ s}^{-1}$ hız sabitine sahiptir. Bu nedenle büyüme tepkimesi gerçekleşme olasılığı yan tepkimelere kıyasla oldukça büyük olduğundan dolayı imidizasyonu olası kılmaktadır[13].

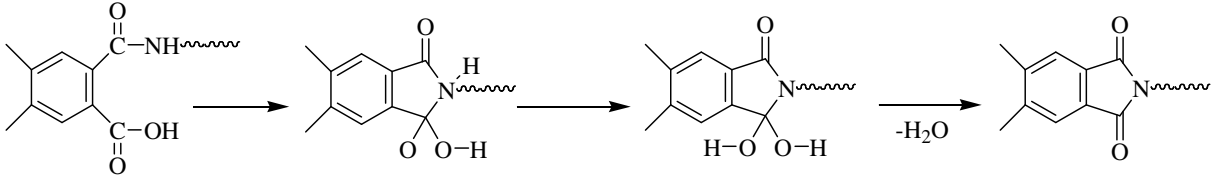
2.1.2.1.2. Termal imidizasyon

Poliimid sentezinin ikinci aşamasında kullanılan en yaygın ve kullanışlı yöntem, poliamik asidin termal imidizasyonudur [14].

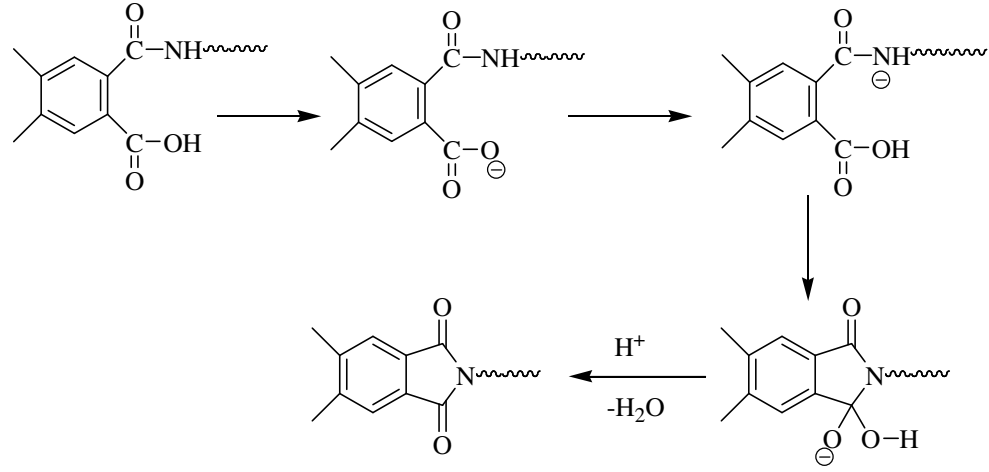


Bu yöntemde poliamik asit çözeltisi bir yüzeye uygulanarak yada direkt olarak $250-400^{\circ}\text{C}$ ’ ye ısıtılarak halkanın kapanması ile poliimid elde edilir. Termal imidizasyon üzerine iki farklı mekanizma önerilmiştir:

I. Mekanizma



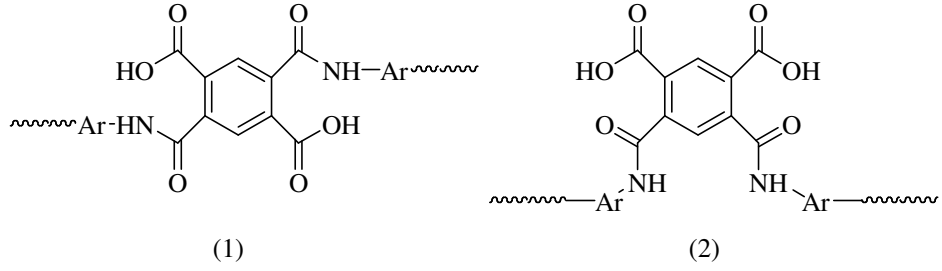
II. Mekanizma



Şekil 2.6. Termal imidizasyon mekanizması.

Bu işlemde ısı ile poliamik asit yapısından su eliminasyonu gerçekleştirilir ve poliimid elde edilir. Termal imidizasyon üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda bu işlemin iki aşamalı olarak gerçekleştiği ve birinci aşamada özellikle 150°C’ de çok yüksek tepkime hızına ulaşıldığı diğer aşamada ise bu hızın düştüğü görülmüştür [15]. Bu düşüşün nedeni genel olarak şöyle sıralanabilir.

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



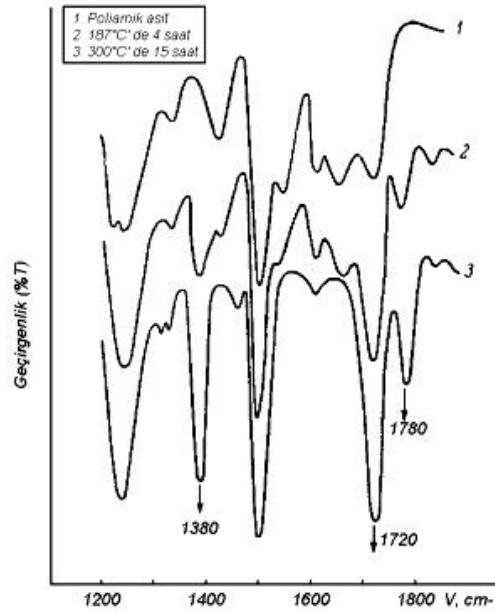
b) İmidizasyon işlemi çözgen varlığında daha kolay ilerler. Isıtma süresi ilerledikçe çözgen oranı giderek düşmekte ve imidizasyon yavaşlamaktadır.

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

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

Poliimid sentezi sırasında halkalaşma izoterminin eğimindeki farklılaşma, poliamik asit oluşum tepkimesinin, halkalaşma hızından yavaş oluşuna bağlıdır. Termal imidizasyon sırasında poliimid oluşumunu arttırmak için iki noktaya çok dikkat edilmelidir. Bunlardan birincisi ısıtma işlemidir ki, bu işlemde moleküler hareketliliğin engellenmemesi için yapılan son ısıtma, oluşan poliimidin Tg değerinin üzerinde olmalıdır. Ayrıca sıcaklık, intermoleküler halka kapanmasına ve çok yüksek sıcaklıklarda radikal olarak yürüyen çapraz bağlanmalar nedeni ile de çok önemlidir. Yani poliimid oluşumunda özellikle termal imidizasyon esnasında sıcaklık moleküler hareketliliği engellemeyecek kadar yüksek fakat radikal oluşturmayacak kadarda küçük olmalıdır ki, bu ara değeri bulmak bazen çok zordur. Termal imidizasyon esnasında poliimid oluşumunu arttırmak amacı ile dikkat edilmesi gereken ikinci önemli unsur ise malzemenin uygulanış formudur ki polimerlerin film halinde uygulanması en yaygın olanıdır. Eğer köpük ya da yığın polimer isteniyor ise çözgenin hızlı buharlaşmasını da düşünmek gerekebilir [16].

Zincir sertliğini arttırmak için halkalaşma tepkimesi ile hazırlanabilen poliamik asitler ticari olarak yığın imidizasyon olarak bilinen, film formunda termal olarak imidleştirilen ya da çözeltiden elde edilen bir yapıya sahiptir [17]. Bu yöntem ilk defa Dupont tarafından Kapton sentezinde uygulanmıştır [7]. Termal imidizasyon sırasında suyu uzaklaştırarak kabarcık oluşturmada bir film elde etmek için ısıtma işlemi kademeli olarak gerçekleştirilir. Bu işlemde önce 100 °C de bir saat, sonra 200 °C de bir saat ve son olarak 300 °C’de bir saat kadar ısıtma yapılır. İmidizasyon işlemi sırasında katı fazda olan moleküler hareketlerin azalması ve geride kalan çözgenin etkisi hala tam olarak anlaşılmamıştır. Mekanizma tam olarak anlaşılamamasına rağmen, orto-karboksilik asit ve amit azotunu içeren bir nükleofilik süstitüsyonu ile ilerleyen bir tepkime olduğu düşünülmektedir. Bu yöntemin ürünü olan su termal olarak ortamdan uzaklaştırılır. Bu mekanizma da çözgenin uzaklaşması ile tepkime hızı artar. Çözgenin uzaklaşması esnasında yalnızca polimerik filmin plastikleşmesi olmaz aynı zamanda imid halkasının oluşması da sağlanır. Zincir hareketliliğinde bir artış PAA’in tamamen imidleşmesi ile sağlanır ve poliimid için zincir mobilitesi Tg değerinin üzerine ısıtmakla sağlanır.



Şekil 2.7. Poliimid oluşumuna ait infrared absorpsiyon bantları [6].

Şekil 2.7' de [6] termal imidizasyon esnasında farklı ısılara ulaştığı zaman poliimid oluşumunu daha doğrusu imid halkasındaki oluşumu görmekteyiz. Burada 1780 cm^{-1} ' deki pik imid halkasındaki C=O gruplarına ait asimetric gerilme titreşimi, 1720 cm^{-1} ' de yine aynı gruplara ait simetric gerilme titreşimi ve 1380 cm^{-1} ' deki pik ise imid halkasında bulunan C-N-C gerilme titreşimidir. Poliamik asitin artan sıcaklıklarda imidizasyonunun oldukça yüksek olduğunu pik şiddetlerindeki artış ile belirlenebilir.

2.1.2.1.3. Diğer imidizasyon yöntemleri

a. Çözelti İmidizasyonu

Termal çözelti imidizasyonu iki aşamalı bir imidizasyon yöntemi olmasına rağmen “one-pot” tekniği olarak adlandırılan bir teknik olması nedeni ile termal ve kimyasal imidizasyon tekniğinden farklıdır. Bu yöntem ile tepkime sonucunda tamamen çözünür olan poliimidler elde edilir. Bu sonuç elde edilen poliimidin şekillendirilmesi, kalıplanması yada film oluşturulması açısından çok önemlidir [18]. Poliimidler genelde kolay kolay çözünür değildir fakat bazı termoplastik yada doğrusal poliimidler de çözünürlük yüksektir. Bu nedenle bu yöntemin uygulanması kısıtlıdır.

Çözelti imidizasyonu esnasında tam olarak halkalaştığında çözünür olarak kalabilen poliimidler, sıcaklığın çözelti içinde yükseltilmesi ile PAA formundan imid formuna dönüşebilirler. Genel olarak çözgen olarak bir karışım kullanılır. Bu karışım da poliimid sentezlerinde en çok kullanılan 2-metilprolidon (NMP) ve siklohegzilprolidon (CHP)' dur. Karışımın en genel oranı CHP:NMP için 20:80 dir. Monomerler bu karışım da azot atmosferinde ve oda sıcaklığında etkileştirilerek PAA elde edilir. Daha sonra ise $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de 24 saat çözelti imidizasyonu yapılır. Burada tepkimenin yürümesi esnasında oluşan suyu uzaklaştırmak için azeotropik bir çözgen kullanılır. Tipik azeotropik çözgenler toluen, ksilen, *o*-diklorobenzen (*o*-DCB) ve siklohegzilprolidon (CHP) dur [19].

Kim ve arkadaşları [20] çözelti içerisinde homojen imidizasyon yöntemi için bir tepkime mekanizması önermişlerdir. Furukawa ve arkadaşları tarafından onaylanan bu tepkimenin hızı belirleyen basamağı, imid halkasının kurulduğu basamaktır ve asit ile katalizlenebilir. İmidizasyon aynı zamanda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak titrasyon ile görüntülenebilir.

b. Kimyasal İmidizasyon

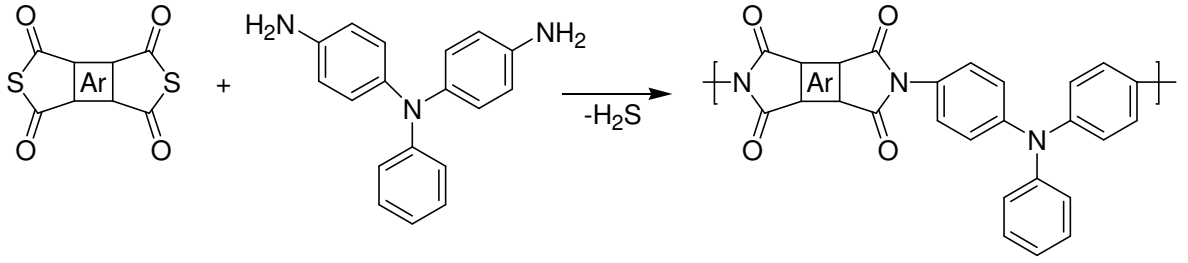
PAA'in imidizasyonu kuvvetli nem çekici kimyasalların kullanımı ile oda sıcaklığı gibi düşük bir sıcaklıkta gerçekleştirilebilir. Kuvvetli su çekici kimyasal olarak H_3PO_4 , asetik anhidrit, formik anhidrit ve asetik asit gibi kimyasallar tercih edilir. Genel kimyasal imidizasyon mekanizmasında öncelikle 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 gerçekleşebilir. 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 çalışmalardır. Ayrıca bu yöntemle hazırlanan poliimidler $300^{\circ}C$ 'nin üstüne ısıtıldıklarında daha az çözünür olmakta ve mekanik dayanımları artmaktadır.



Şekil 2.8. Tiyoanhidridten poliimid sentezi.

Bu yöntemin bir diğer avantajı ise tepkime ortamında suyun oluşmamasıdır. Tepkime sırasında açığa çıkan su ürünün çözünürlüğünü azaltarak çökmesine neden olur ve bu nedenle istenilen mol kütesine ulaşamaz. Bu da termal ve mekanik dayanımın düşük kalması demektir, oysa bu yöntemde tepkime esnasında H_2S oluşmakta ve bu da poliimidin çökmesine engel olmaktadır. Bu sayede istenilen polimerizasyon büyüklüğüne ulaşılabilir.

Seçkin ve arkadaşları 2002 yılında dimetileter eliminasyonuna dayanan yeni tek basamaklı poliimid sentezi önermişlerdir. Bu yöntemde poliimid sentezinde diamino bileşikleri yerine dimetilamino grupları kullanılarak su eliminasyonu engellenmiştir. Böylece polimerizasyon istenilen oranda gerçekleştirilmiş ve istenilen mol kütesine ulaşılmıştır. Ayrıca polimerizasyon sürdürüldükçe heterojenlik indisi düşmekte ve daha dayanıklı poliimidler elde edilmektedir. Tepkime esnasında kaynama noktası oldukça düşük olan dimetil eter eliminasyonu olmakta ve bu türün hızlıca ortamdan uzaklaşması aslında ardı ardına gerçekleşen bir denge tepkimeleri zinciri olan imidizasyon sürecinde dengenin ürünler yönüne kaymasını sağlamaktadır. Böylece tepkime verimi diğer tüm poliimid sentez yöntemlerine göre daha yüksek olmaktadır[13].

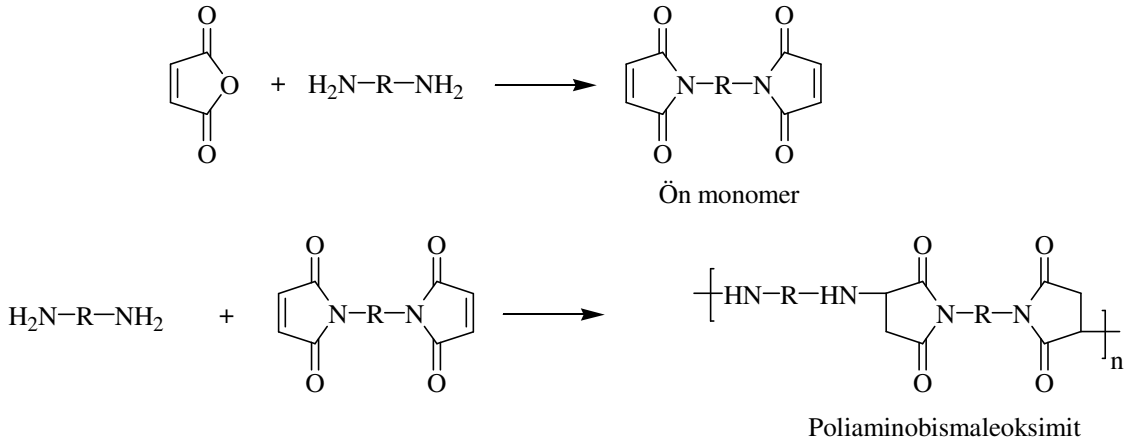
2.1.2.3. Diğer poliimid sentez yöntemleri

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

Diizosiyanatlardan poliimid sentez yöntemi mekanizması henüz tam olarak açıklanamamıştır. Ancak tepkime esnasında alınan NMR verileri tepkimenin 40°C’ de altı üyeli imid-anhidrit yolu ile olduğunu göstermektedir. Daha üst sıcaklıklara ısıtma esnasında karbon dioksit eliminasyonu başlar ve sonuçta poliimid oluşur[13].

2.1.2.3.2. Maleimid türü poliimidlerin sentezi

Bu yöntemde monomere özgü olarak (maleimid grubu bulunan poliimidlerde) imidleşme ayrı bir basamakda gerçekleştirilir. Yani önce maleik asit diammin ile etkileştirilir ve ön monomer elde edilir. İkinci 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 polimerleştirilmesinden elde edilir.[24]



Şekil 2.10. Maleimid türü poliimid oluşumu.

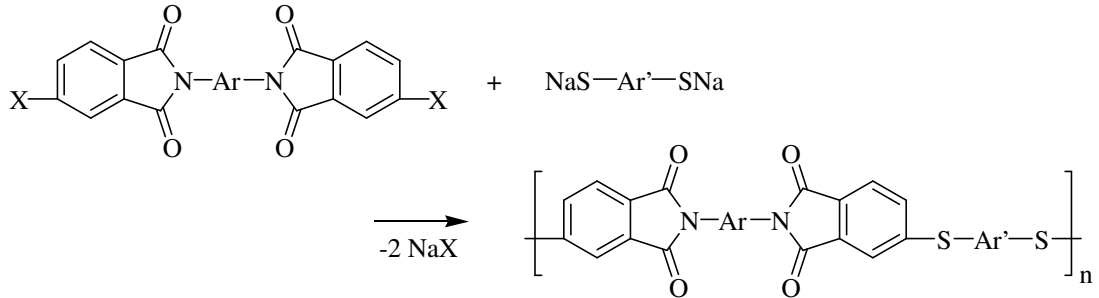
2.1.2.3.3. Katılma tepkimesi ile poliimid sentezi

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

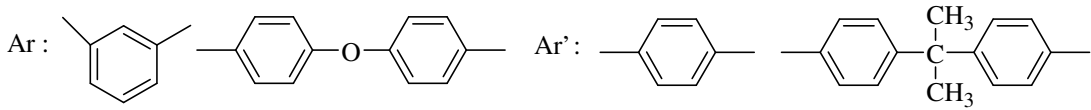
En yaygın uygulama alanları, ileri kompozit malzemelerde matriks olarak kullanımlarıdır. Özellikle uzay ve havacılık alanlarında kullanım olanağı olan bu polimer türünün en önemli özellikleri hafif ve dayanıklı olmasıdır. En önemli örnekleri arasında NASA tarafından üretilen ve PMR-15 reçinesi uzay havacılık uygulamaların da kullanılmaktadır [25]. Ayrıca bu polimer grafit elyaf takviyeli kompozit malzemelerde polimer ana faz olarak da kullanılmaktadır.

2.1.2.3.4. Nükleofilik aromatik süstitüsyon ile poliimid sentezi

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



X: Halojen, -NO₂



Şekil 2.11. Nükleofilik aromatik süstitüsyon ile poliimid sentezi.

2.1.2.3.5. Ester-asit yöntemi ile poliimid sentezi

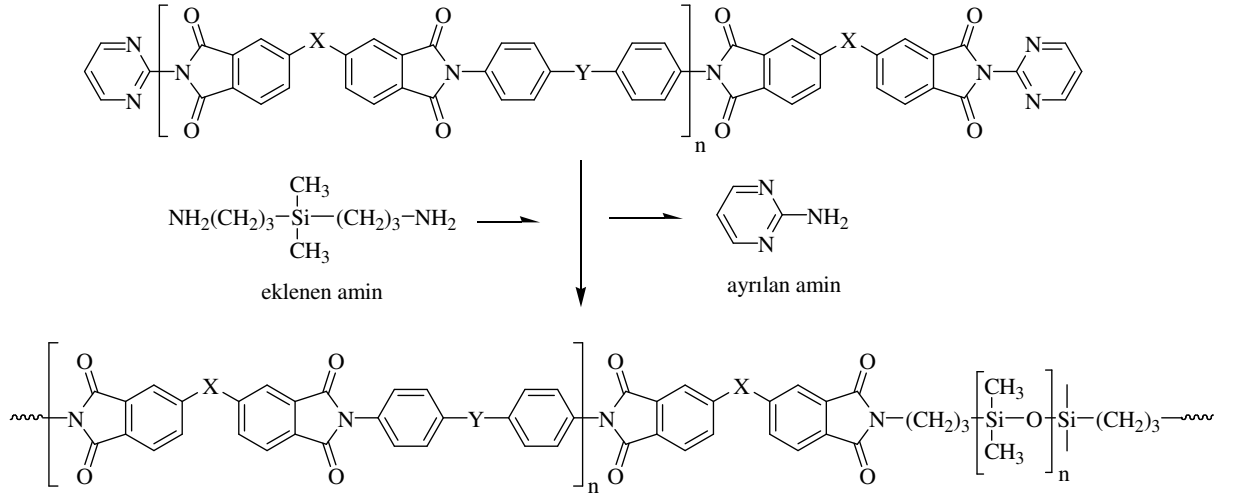
Ester asit öncül yolu ile poliimid sentezi, poliimid sentezleri arasında oldukça sık rastlanan bir yöntemdir. Bu sentetik yöntemde, monomerik dianhidrit molekülü metanol ya da etanol gibi bir alkol ile ön bir tepkimeye sokulur. Bu tepkime sonucunda öncül bir monomer olan ester-asit oluşur. Bu tepkime, 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 düşündüğümüzde benzer anhidrit gruplarına oranla daha çözünür ve daha az toksikdirler. Ek olarak nemden de daha az etkilenirler. Esas olarak esterleştirme kararsız anhidrit yapısını kararlı hale getirme yada bir nevi koruma işlemidir. Bu polimerleşme işlemi daha kontrollü yapabilmemize olanak sağlar. Bu yöntem ticari bir poliimid türü olan PMR-15 reçinesinin üretim yöntemidir.

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

2.1.2.3.6. Trans imidizasyon

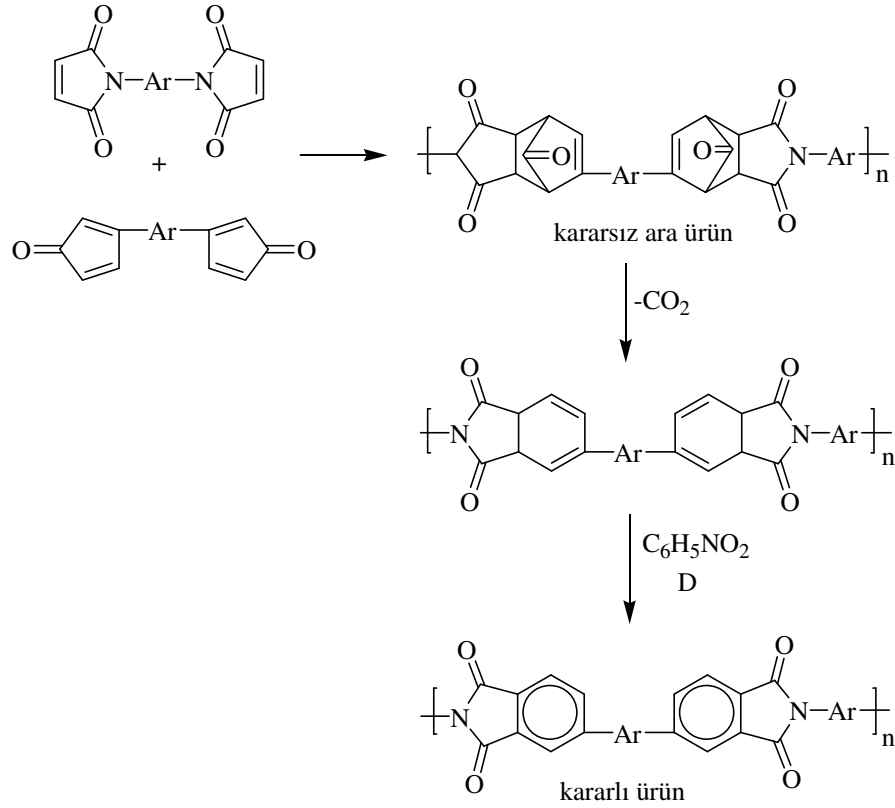
Bu yöntemde yüksek mol kütlelerinde bir polimer elde edebilmek için mutlaka tepkime esnasında ayrılan ürün ve diaminin bazlıkları farklı olmalıdır. Tepkime sırasında var olan poliimid çözeltisine eklenecek olan diaminin pK_b değeri poliimidin yapısında var olan diamin grubunun pK_b değerinden yüksek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



Şekil 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 bağlı olarak çözünürlükleri daha azdır. Diels-Alder tepkimesi ile aynı poliimidin sentezinde iki farklı (yol) yaklaşım söz konusudur. Birinci yöntemde önce imid fonksiyonlu monomer elde edilir. Sonra Diels-Alder tepkimesine tabi tutulur. Tabi önce bir diamin ile maleik anhidrit etkileştirilerek bisdienofil elde edilir. Daha sonra bu monomer çift bağ bulunduran halkalı diğer bir bileşik ile Diels-Alder tepkimesine tabi tutularak polimerleştirilir.



Şekil 2.13. Diels-Alder tepkimesi ile poliimid sentezi.

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

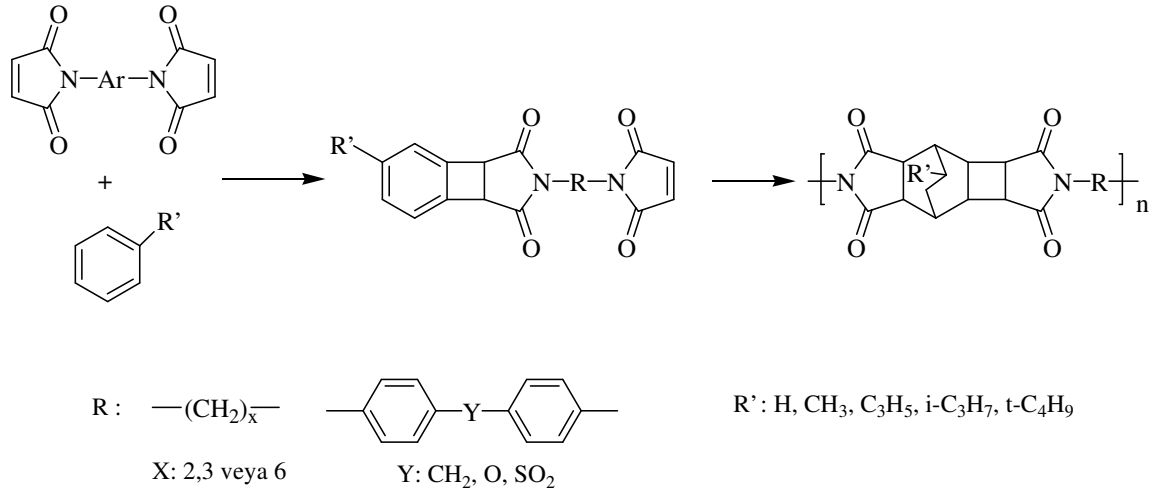
2.1.2.3.8. Aromatik foto katılmalarla poliimid sentezi

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

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

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

2.5 mL asetofenon ile karıştırılmış aşırı miktardaki (100 mL) benzene 0.02 mol bismaleimid katılarak elde edilen bu karışım yaklaşık 30-40 saat 450 watt UV ışığı altında karıştırılır. Oluşan ürün asetonda yıkanır ve vakumda kurutulur. Bu yöntemle oda sıcaklığında bile poliimidler hazırlanabilir[23].



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

2.1.3. Poliimidlerin özellikleri

Poliimidlerde camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), erime sıcaklığı (T_m), bozulma sıcaklığı (T_d), rengi, çözünürlüğü, elektriksel özellikleri ve gözenekliliği zincir yapısına, zincirler arası etkileşimlere ve zincir istiflenme yoğunluğuna göre değişmektedir. Bu özelliklere aşağıda kısaca değinilmiştir.

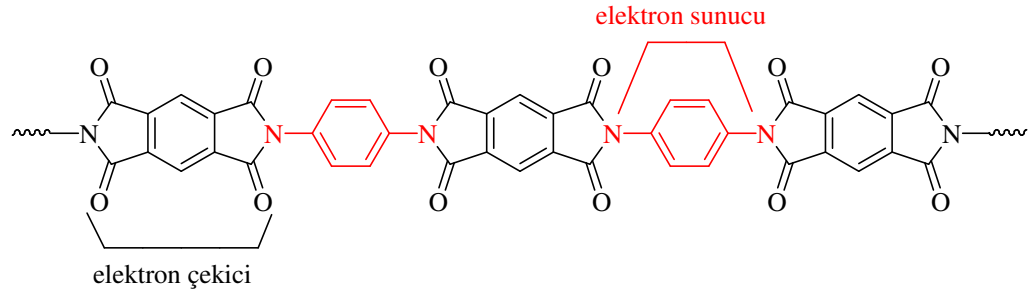
2.1.3.1. Renk

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

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

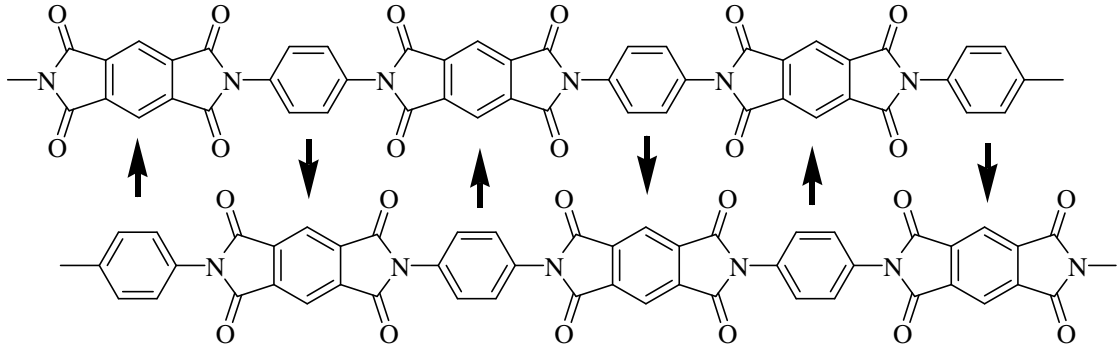
2.1.3.2.Zincirler arası etkileşimler

Kotov ve arkadaşları [29] piromellitik diiminlerde 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.

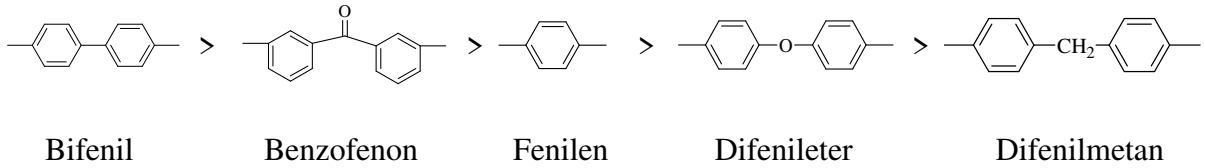
Elektron sunucu azot atomundan aynı zincirdeki elektron çekici karbonil gruplarına elektron sağlanarak, bir yük transfer kompleksi oluşur ve aradaki bağ kuvvetlenir. Sonuç olarak daha yüksek mekanik dayanıma sahip poliimidler elde edilebilir. Yük transfer kompleksi sadece yakın atomlar arası kurulmaz.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



Şekil 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 kararlılığa 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.

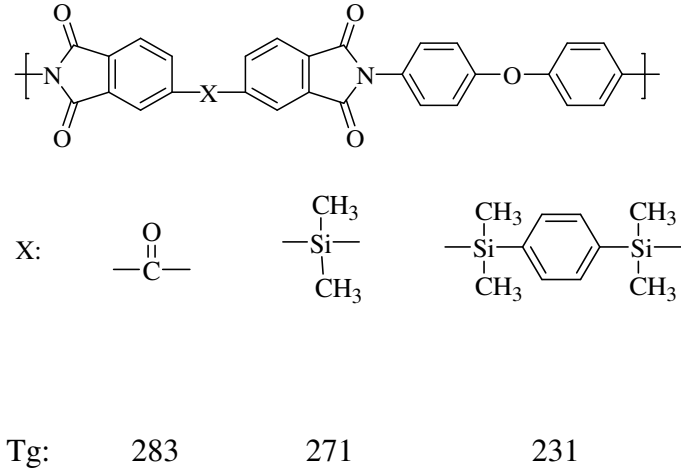
Poliimid türleri hem kristalin hem de amorf bölgeler içerdiği için hem T_m hem de T_g noktasına sahiptir. Kristalin veya yarı kristalin poliimidlerde ise T_m noktası çok farklıdır. Ancak genellikle 350-460°C arasında değişir. Poliimidlerin bu kristalin özelliği DSC termogramları veya X-ray difraktogramları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

2.1.3.4. Poliimidlerde camsı geçiş sıcaklığı (T_g)

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g), bir polimer zincirinde zincir boyunca bölgesel hareketlerin olduğu sıcaklıktır. T_g aynı zamanda polimerler için kauçuğumsu ve camsı

davranışlar için bir geçiş sıcaklığıdır. Bu sıcaklıkta polimerde bir yumuşama meydana gelir. Bir polimer de çok sayıda moleküller arası ve moleküler içi etkileşim Tg değerini etkileyebilir. Bu etkileşimlerin bazıları iyonik ve elektrostatik etkileşimler, hidrojen bağları, zincir sertliği, zincir istiflenme yoğunluğudur. Bu gibi etkileşimler arasında özellikle zincir sertliği Tg değerini aşırı oranda etkiler [6].

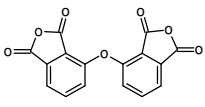
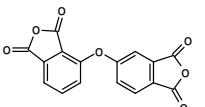
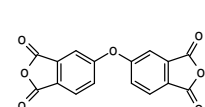
Aromatik poliimidlerde, polimerik zincir üzerinde bulunan diamin ve dianhidritlerin etkilerini ayrı ayrı değerlendirmek gerekmektedir. Öncelikle dianhidritlerin etkilerini düşünecek olursak PMDA ve BPDA gibi sert olan anhidritlerde zincir daha sert olduğu için Tg değeri çok yüksektir. Difenileter bağlı farklı poliimidlerin Tg' leri aşağıda verilmiştir.[31]



Şekil 2.17. Difenil eter bağlı farklı poliimidlerin Tg değerleri [32].

Poliimidlerin Tg değeri üzerine diaminin etkisi, diaminin yapısında bulunan köprü gruplarından kaynaklanmaktadır. Poliimidler üzerine diamin yapısının etkisini Bell ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada aynı dianhidrit ile orto, meta ve para diaminler çalışılmış ve diamin yapısında para bağlanmadan meta bağlanmaya geçildiğinde Tg' nin düştüğü belirlenmiştir. Orto konumunda bağlanmalarda ise Tg değerinin daha düşük olduğu saptanmıştır. Bunun nedeni ise dipolar etkileşimler olarak belirlenmiştir. Bu çalışma kapsamında elde edilen bulgular Tablo 2.4'de özetlenmiştir.

Tablo 2.4. ODA 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 yansımıştır. Buna rağmen literatürde genel organik çözümlerde çözümlen poliimidlere pek rastlanmaz. Poliimidler genellikle Dipolar aprotik çözümlerde çözümlenir. Bunların en önemlileri arasında NMP gelmektedir. Bu çözümlen özellikle poliimidlerin çözümlen öncülü olan poliamik asit üzerinde bulunan –OH ve NH grupları üzerine etkilidir. Bu nedenle poliimid sentezlerinde de oldukça kullanışlıdır.

Ancak bazı poliimidlerin *m*-kresol ya da CH_2Cl_2 gibi çözümlerde çözümlendiği görülmektedir. Bunun nedeni zincir esnekliğinin çözünürlüğü artırmasıdır. Bu nedenle PMDA, BTDA gibi poliimidlerde çözünürlük düşük iken BPDA, ODA, 6FDA gibi dianhidritler taşıyan poliimidler daha iyi çözümlenmektedir. 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 değer taşımaktadır. Poliimidler yüksek sıcaklıklarda kullanılacak en uygun malzeme olarak bilinirler. Bu polimerlerin çeşitli alanlarda giderek artan bir uygulama alanı buldukları

görülmektedir. Bu üstün özellikleri poliimidlerin yapıştırıcı, tıkayıcı, örtücü, köpük yapıcı, parlatici, emaye kaplayıcı olarak kullanılmalarını sağlamıştır. 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 sentezlenmiştir. Ayrıca yüksek teknolojik özellikleri nedeni ile elektronik, uzay sanayisinde film ve fiber olarak kullanılmıştır[3, 6].

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

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

Fotoduyarlı poliimidler elektriksel akımın yönünü veren mikron altı devre ve cihazlarda kullanılır. Aynı zamanda fotobaskı işleminde yüksek çözünürlük için gereken kompleks çok adımlı işlemleri de elimine ederler. Bu fotoduyarlılık özelliği poliimidlerin ışığa maruz kalma ile yüklenmesidir. Poliimidin ışığa maruz kalma oranı, çapraz bağlanma yada kısmen çözünürlüğe yardımcı olan kimyasal değişimler ile var olan çapraz bağlanmaların kesilmesidir. Eğer maruz kalınan ışık çözünürlüğü engelliyorsa, polimer negatif bir imaj sağlar. Bununla birlikte çözünürlüğü sağlayan bir etki ise pozitif yanıt verir [35,36].

Poliimidlerin diğ er bir önemli uygulama alanı da optoelektronik cihazlardaki kullanımınıdır. Optoelektronik cihazların bir fonksiyonu, elektrik sinyallerini optik sinyallere dönüştürmesi ve bir yüzey boyunca taşımasıdır. Optik dalga kılavuzu, i  yansımalar ile bir ortam boyunca ışışın taşınmasına izin veren yansıtıcı kanallardır. Optik dalga bu yolla taşındığı zaman elektromanyetik interferantların etkilerinden kurtulur ve aynı zamanda sinyal çakışmaları olmadan hareket eder. Bu da daha kesin ve verimli bir sinyal iletişimi demektir. Elektronik iletişimde geçerli olan bu yöntem optoelektronik cihazlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu nedenle elektronik iletişimde optik dalga kılavuzu olarak polimerik malzemeler oldukça yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu polimerik malzemeler arasında poliimidler ileri film oluşturabilme kabiliyetleri ve adesif özelliklerinden dolayı  ne çıkmışlardır. Bu uygulamada poliimidlerin işlenmesi fotolitografi tekniğiyle gerçekleştirilir. Bu teknikte uygun UV ışımaları ile poliimid yüzeyle nano kanallar açılır ve sonuç olarak optik dalga kılavuzu olarak kullanılabilecek elektronik malzemeler elde edilebilir.

Poliamik asit formundan termal olarak imidizasyona uğratılan poliimidler geniş optik kayıplar gösterirler ve bu nedenle ışık aktarımında uygun değildir. Bu optik kayıpların en önemli nedeni poliamik asit yapısından poliimid formuna dönüşüm esnasında artan ısı ile çözgen uzaklaşmasının artması ve bu esnada bazı mikro boşlukların oluşmasıdır. Diğer taraftan tamamı imidize olmuş poliimidlerde optik kayıpların minimize olduğu g r lm ştir. Yoğun grupların birleşmesi ile çözünürlük azalır, zincir düzeni ve transfer kompleksleri oluşur. Aynı zamanda malzemeler yüksek Tg değeri 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 (eğilme/bükülme) mod lus ile geniş dayanım (strenght) gibi üst düzey mekanik özelliklere sahiptirler. Poliimidler aynı zamanda yüksek sıcaklık gerektiren çevrelerde boyutsal kararlılığa da sahiptir. Bu tip aşırı çevresel koşullar özelikle uzay araştırmalarında önemlidir. Lee ve arkadaşları [37], özellikle fosfor içeren poliimidlerin oldukça yüksek alev direnci olduğunu ve TGA ile havadaki kalıntı veriminin yüksek olduğunu göstermişlerdir.

Poliimidler, kendilerine karakteristik bir adezyon yeteneğine sahiptirler. Adezyon yeteneği gösteren poliimidler temelde üç farklı gruba ayrılır. Bu gruplardan birincisi, kendi kendine düzenlenebilen ve Cu, Cr ve Al gibi metaller ile homojen bir yapışma sağlayan amorf polimerlerdir. İkinci sınıf yarıkristalin poliimidlerdir. Bu sınıf poliimidler genellikle Cr ve Al ile iyi adezyon gösterirken Cu ile etkileşmezler. Bu muhtemelen çok düzenli bir bölgede moleküler hareket özelliğinden kaynaklanmaktadır. Brown ve arkadaşları bir poliimid ile diğer bir poliimid arasında bir adezyon bölgesinin kurulmasını incelemiş ve işlem sıcaklığında etkilendiğini bulmuşlardır. Bu bağın gücü polimer tamamen imidize olduğunda (400°C kür sıcaklığında) oldukça zayıflar. Daha düşük sıcaklıklarda örneğin 200°C’ de çok daha iyi ve kuvvetlidir. Poliimidlerin üçüncü sınıf adezyonunu ise termoset reçineler gösterir. Bu sınıfta bulunan poliimidler düşük 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] benzentetrakarboksilik asit türevli kimyasalları poliimid yapısında piroliz ederek poröz membranlar elde etmiş ve karıştırma oranlarını değiştirerek istenilen oranda gözenekliliğe sahip poliimidler sentezlemişlerdir.

Poliimidlerin membran teknolojisindeki bir diğer önemli uygulaması da yakıt pili membranlarıdır. Özellikle sülfonat grupları taşıyan poliimidler yakıt pillerinde membran olarak yaygın kullanılmaktadır [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 geniş dağılımlıdır ve bazen büyük olduklarında seçicilik çok azdır.

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

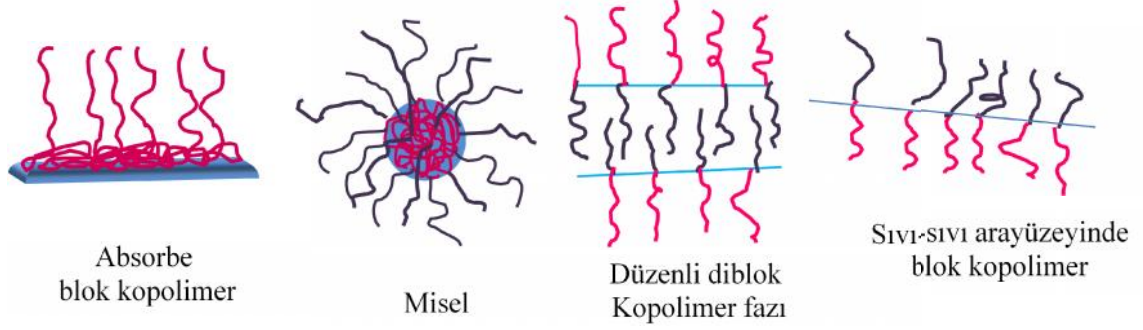
2.2.Fırça Tipi Polimerler

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 anfiylik 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 biyo uyumluluğunun artırılması amaçlı olarak polietilen glikol yan dallar düzenli bir şekilde bağlanarak fırça tipi polimerik yapılar elde edilmiştir. Bu polimerlerde yapıya fırça tipi düzende PEG gruplarının bağlanmasıyla polimerik yapıya çözünürlük ve hidrofilik karakter kazandırılmıştır.

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

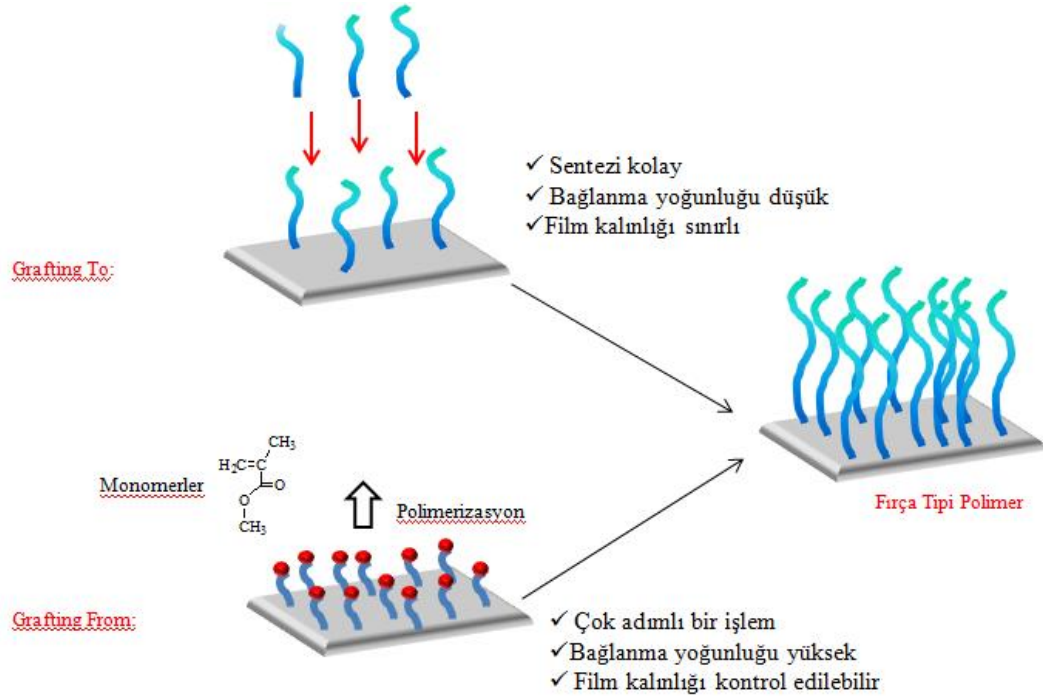
Genel olarak yukarıdaki örneklerde belirtildiği gibi temel bir polimerik yapıya düzenli diğer polimerlerin bağlanmasıyla elde edilen fırça tipi polimerler iki farklı yöntemle hazırlanabilirler. Bu yöntemler fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal bağlanmadır. Fiziksel adsorpsiyonda, temelde iki bileşenden bahsedilebilir.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

kolayca yapının dağılmasına neden olabilir. Bu nedenle de kullanımları çok sınırlı kalmış ve alternatif kimyasal bağlanma yöntemleri geliştirilmiştir. Şekil2.18.'de fiziksel absorpsiyonla oluşturulabilecek fırça tipi polimerik yapılara örnekler verilmiştir [43].



Şekil 2.18. Fiziksel adsorbe olmuş fırça tipi polimerlere örnekler.

Fırça tipi polimer sentezi hazır bir polimerin aktif bir yüzeye direk bağlanmasıyla (grafting to) hazırlanabileceği gibi, yüzeyden başlayan bir polimerizasyon ile (grafting from) gerçekleştirilebilir[44-51].



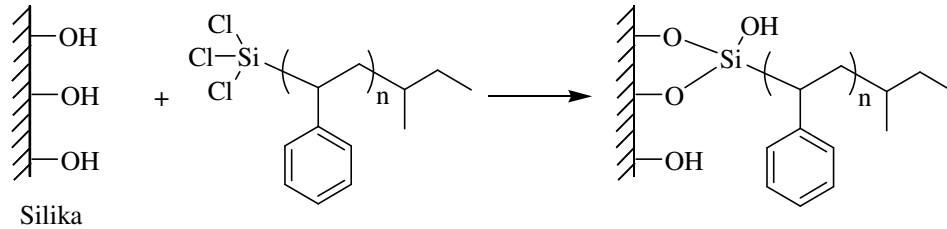
Şekil 2.19. "Grafting to" ve "grafting from" yöntemlerinin şematik gösterimi.

2.2.1. “Grafting To” yöntemi

“Grafting to” yönteminde, yüzeyde bulunan reaktif bir grup ile makromoleküle bağlı uygun fonksiyonel uç grubun tepkimesi sonucu fırça tipi polimerler elde edilir. Polimer zincirlerinin sentezi anyonik, katyonik, yaşayan polimerizasyon ve halka açılma polimerizasyonu gibi çeşitli yöntemler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu yöntem istenen fonksiyonalliteye (hidroksil, karboksil, amino, tiol vb) sahip zincir uçlarının hazırlanması kısmen mümkündür. Aynı zamanda uygun polimerizasyon yöntemiyle dar mol kütlesi dağılımına sahip polimer zincirleri oluşturulabildiğinden yüzeyde eşit kalınlıkta bir polimer tabakası oluşturulabilir.

Polimerik fırça yapılarının oluşturulmasında bağlanacak yüzey de önemli bir rol oynar. Silika ve altın yüzeylerinin fonksiyonallitesi tiol, hidroksi ve karboksi fonksiyonel uç gruplu polimerlerin kondenzasyon reaksiyonu için uygundur. Bununla birlikte yüzey çeşitli bağlantı ajanları kullanılarak yüzey istenilen fonksiyonalliteye kavuşturulabilir.

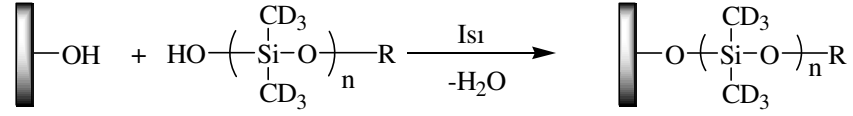
Tron ve Auroy [51] benzen içerisinde sec-bütillityum kullanarak, stireni anyonik polimerleştirerek polistiriltriklorosiloksan elde etmiştir. Daha sonra hidroksi fonksiyonel silikon yüzeyi ile polistiriltriklorosiloksanın etkileştirilmesiyle silikon yüzeyinde fırça tipi polistiren elde etmişlerdir.



Şekil 2.20. Silikon yüzeyinde fırça tipi polistiren eldesi.

“Grafting to” yöntemi, yüzeye bağlanan polimerik yapıların sterik engellemesi nedeniyle yüzeyde sınırlı polimer yoğunluğu sağlanabilen bir yöntemdir. Sterik engelleme, bağlanmamış polimerlerin yüzeyden uzaklaştırılması ve reaktif uç grupların yüzeyinin açılması yoluyla giderilebilir. Bu yöntemle, yüzeydeki polimer yoğunluğu artırılabilir.

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 sağlanabilir ve bu polimer hidroksi uç gruplar sayesinde fırça tipi polimer oluşturacak şekilde kovalent bağlanabilir. Spin kaplama yöntemi, polimer zincirleri ile fonksiyonel yüzeylerin kondenzasyon tepkimesinin gerçekleştirilmesi için yapılan bir tavlama işlemidir.

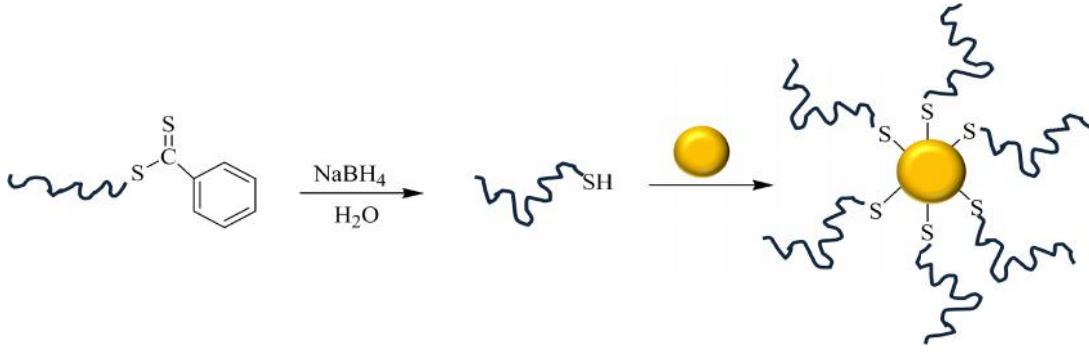


Şekil 2.21. Silikon yüzeyinde fırça tipi dötöro poli(dimetilsiloksan) eldesi.

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

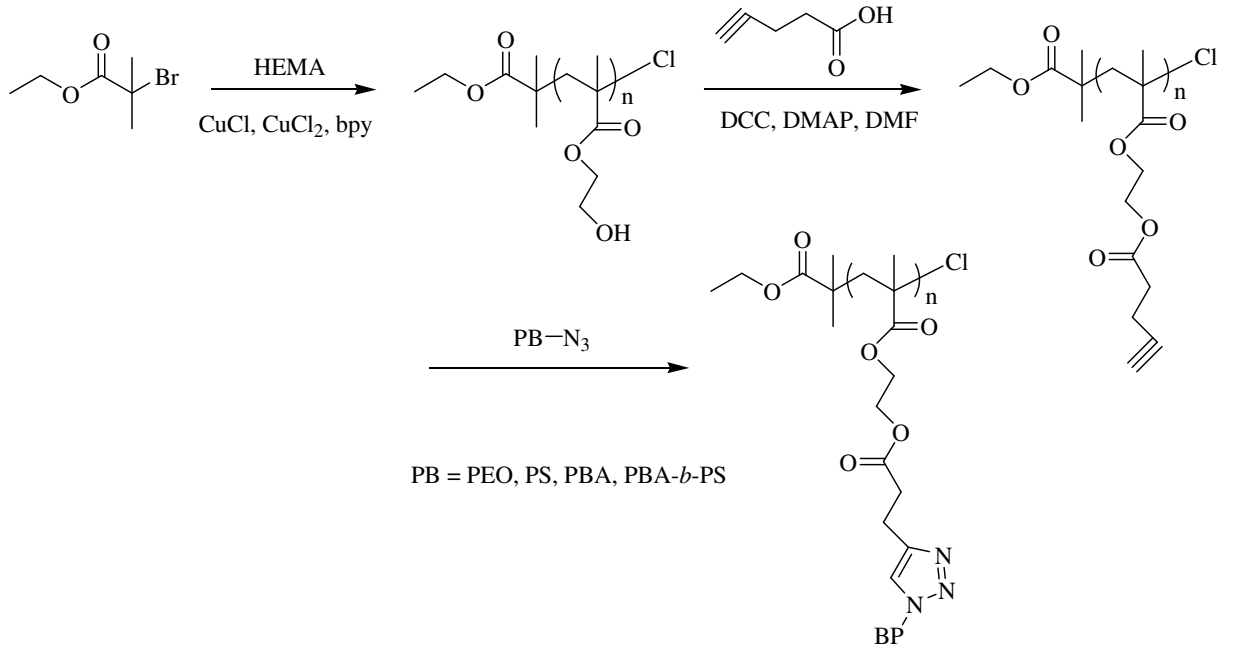
Minko ve arkadaşları[53] tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada, ilk defa Luzinov[54] tarafından kullanılan farklı bir yöntem denenmiştir. Her grubun çalışmasında da silikon yüzeyine 3-glisidiloksipropil trimetoksisilan (GPS) bağlanmıştır. Yüzey modifikasyonunun gerçekleştirilmesi için öncelikle hidroksi fonksiyonel silikon yüzeyi ile alkoksisilan 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 çeşitli polimerleri sentezleyerek, bu polimerleri fırça tipi yapılar şeklinde altın yüzeyine bağlamıştır.



Şekil 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 başta alkin ve azid grubu olmak üzere çeşitli fonksiyonallitelere sahip hale getirilebilir. Gao ve Matyjaszewsk [56] tarafından gerçekleştirilen bir çalışma bu şekilde hazırlanmış fırça tipi polimere verilebilecek örneklerdendir. Bu çalışmada öncelikle 2-hidroksietil metakrilat (HEMA)'ın ATRP sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu polimer hem ATRP ile sentezlendiğinden halojen uç gruba sahip hem de monomerin yapısında bulunan karboksilik asit nedeniyle de yeni gruplar bağlamaya uygun bir yapıdadır. Yapıdaki karboksilik asit grubu 4-pentanoik asit ile alkin haline dönüştürülmüştür. Böylece zincir boyunca her birimde tekrarlanan alkin uçlar oluşturulmuştur. Çalışmanın ikinci kısmında hazırlanan azid uçlu polimerler Huisgen 1,3-dipolar siklo katılma tepkimesi ile yapıya bağlanmış ve böylece polimer substrat üzerine fırça tipi polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın şematik gösterimi Şekil 2.23'de verilmektedir.



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

2.2.2. “Grafting From” yöntemi

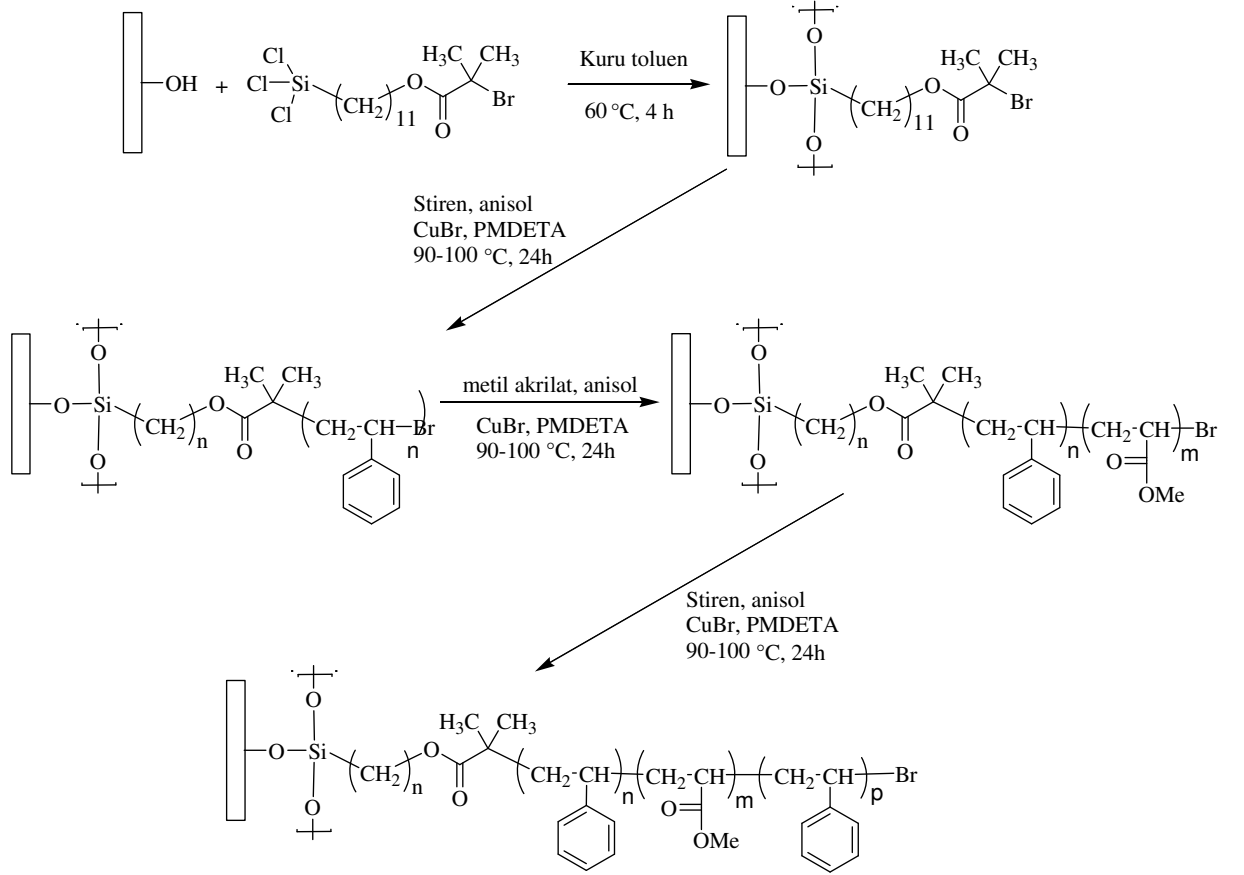
“Grafting from” yönteminde, “grafting to” yönteminden farklı olarak polimerlerin oluşturulacağı yüzeyde polimerlerin büyümesini sağlayacak fonksiyonel gruplar bulunmalıdır. Bu yüzey Langmuir Brodgett tekniği veya SAMs (self assembled monolayers) ile hazırlanabileceği gibi polimerizasyonu yöntemine bağlı olarak değişen 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 yığın 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 eş büyüklükte polimer fırça yapıları elde edilebilir. Mol kütesinin kontrol edilmesi aynı zamanda yüzeydeki polimer tabakasının kalınlığının da yaklaşık eşit olmasını sağlayacaktır. Kontrollü polimerizasyon yöntemleri sayesinde yüzeyde homopolimerler oluşturulabileceği gibi diblok veya triblok kopolimerler de oluşturulabilir.

Boyer ve arkadaşları[59] silika yüzeyinde ABA tipi blok kopolimer sentezini grafting from tekniğini kullanarak gerçekleştirmiştir. Bromoizobütirat başlatıcı kullanılarak gerçekleştirilen bu sentezde PS-b-PMA-b-PS ve PMA-b-PS-b-PMA triblok kopolimerleri yüzeyde oluşturulmuştur. (Şekil 2.24.)



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

Ekstra bir dönüşüme ihtiyaç duyulmaksızın, mevcut polimerin fonksiyonel uç grubundan faydalanılarak, bir başka ifadeyle elde edilen polimer bir makro başlatıcı gibi kullanılarak istenilen blok yapıların oluşturulmasına imkan sağlayan ATRP yöntemi fırça tipi polimer sentezinde oldukça yoğun olarak kullanılmaktadır. Özellikle grafting from tekniğinin bir uygulaması olan ATRP yöntemi yüzeyde istenilen büyüklükte polimer dallarının oluşturulmasına olanak sağlar. Ayrıca her bir dal polimerizasyon sonunda başlatıcı aktifliğini yitirmedikinden dolayı diblok ve triblok morfolojilerin sentezine de olanak sağlar.

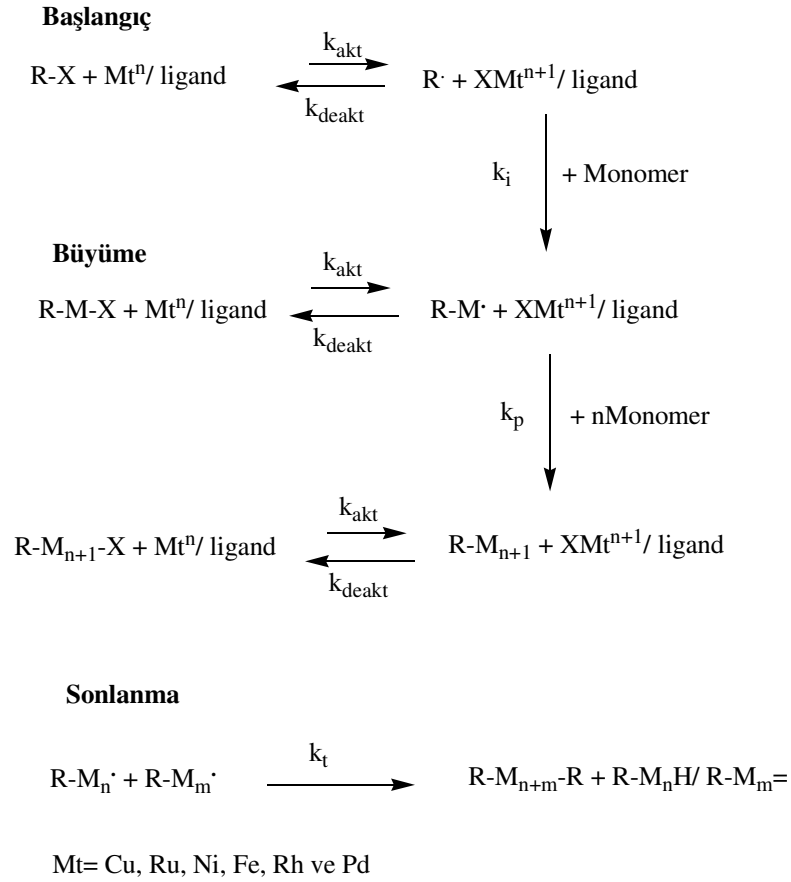
2.3.Kontrollü-Yaşayan Radikal Polimerizasyonu

Serbest-radikal polimerizasyon, ticari polimerlerin neredeyse %50'sinin üretiminde kullanılmakta olan, çok geniş uygulama alanına sahip bir polimerizasyon yöntemidir. Ancak bu tür bir polimerizasyon prosesinde moleküler kontrol, polidispersite, bileşim, yapısal mimari ve fonksiyonellik gibi özellikler kontrol edilemez. Bu özelliklerin kontrolü polimerin fiziksel özelliklerinin belirginleştirilmesi açısından oldukça önemlidir. Yapısal kontrollü polimerlerin hazırlanmasında yaşayan polimerizasyon önemli bir tekniktir. Yaşayan polimerizasyon tekniği, makro monomerlerin, makro başlatıcıların, fonksiyonel polimerlerin, blok ve graft kopolimerlerin ve star polimerlerin hazırlanmasına olanak sağlar. Bu yöntemle, ihtiyaç duyulan özelliklerdeki polimerlerin sentezlenmesi için gerekli özellikler bir araya getirilebilir. Yaşayan polimerizasyonla kompleks yapının kontrolü; grup transfer polimerizasyon tekniğinin yanı sıra anyonik ve katyonik yaşayan polimerizasyon yöntemleri kullanılarak sağlanmaktadır. Serbest-radikal polimerizasyon mekanizmasıyla vinil monomerlerin tüm homo ve kopolimerleri sentezlenebilirken, iyonik teknikler yalnızca birkaç vinil monomerle sınırlanmaktadır.

Uzun araştırmalar istenilen özelliklere sahip polimerlerin sentezlenebilmesi amacıyla kontrollü-yaşayan radikal polimerizasyon yöntemlerinin gelişimini sağlamıştır. Bu yöntemlerden önemli üç tanesi; Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP), Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu (SFRP) ve Tersinir Katılma-Parçalanma Zincir Polimerizasyonu (RAFT) şeklinde sıralanabilir.

2.3.1. Metal katalizli Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ismi, polimerik zincirlerin eş büyümesinden sorumlu basamak olan atom transfer basamağından gelmektedir. Kontrollü serbest radikal polimerizasyonunun en kapsamlı yöntemi olan ATRP, çok sayıda monomer, katalizör, çözügen ve tepkime sıcaklığında kullanışlıdır. Bu yöntem bileşimi (blok, gradient, ardışık vb), topolojisi (star, tarak, dallanmış..vb) ve zincir fonksiyonelliği çok iyi tanımlanmış polimerlerin sentezinde kullanılmıştır[60-64]. Çok bileşenli 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 bileşenlerinin her ikisi de eş zamanlı olarak ortamda bulunmalıdır. Başarılı bir ATRP için çözügen, sıcaklık, derişim, bileşenlerin çözünürlüğü ve bileşenlerin eklenme sırası gibi diğer faktörler de dikkate alınmalıdır.



Şekil 2.25. ATRP mekanizması.

Şekil 2.25.'da, redoks prosesine göre Cu(I) gibi bir metal kompleksi tarafından aktif olmayan zincirden halojenin ayrılması şeklinde başlayan genel ATRP mekanizması gösterilmektedir. Halojenin ayrılmasından sonra oluşan serbest radikal büyüyebilir. Bununla birlikte, radikal metalden halojenin tekrar koparılmasına da neden olabilir. Bu işlemler hızlı gerçekleşir ve dinamik denge aktif olmayan türler tarafından kurulur. Bu yolla, bütün zincirler eş zamanlı olarak büyümeye başlar ve radikal-radikal tersinmez sonlanmasıyla indirgenmiş serbest radikallerin derişimi oldukça düşüktür.

ATRP'de polimerizasyon hızı ve polidispersite, kararı hal yaklaşımı varsayılarak, Eşitlik 2.1 ve 2.2'de sırasıyla verilmiştir[62,65,66].

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

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

Eşitlik 2.1'e göre polimerizasyon hızı R_p , direkt olarak denge sabiti K_d , ve hız sabiti k ile orantılıdır. Bir ATRP prosesinde bileşenlerin tepkimesinin doğru seçimi, aktivasyon ve deaktivasyon prosesleri arasındaki uygun dengenin kurulmasını sağlar. Denge sabiti ($K_d = k_{akt}/k_{deakt}$) ATRP'nin etkinliğinde önemli bir rol oynar çünkü radikallerin derişimini ve böylece de polimerizasyon ve sonlanma hızlarını belirler. K_d , radikallerin sabit derişiminin düşük tutulması amacıyla, küçük olmalıdır, böylece sonlanma kontrol altında tutulabilir. Bununla birlikte, polimerizasyonun ilk aşamalarında, geçici radikaller eşleşme (coupling) veya orantısız sonlanma (k_t) ile sonlanabilir ve böylece de sistemde yüksek derişimde 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 $[Mt^n]$ derişimine göre birinci derecedendir ve başlatıcı $[R-X]$, monomer ve aktivatör derişimiyle artarken, deaktivatör derişimiyle $[Mt^{n+1}]$ azalır. Eşitlik 1.2; yüksek dönüşüm, k_p 'ye göre k_{deakt} 'ın yüksek olması, yüksek

deaktivator derişimi ve yüksek monomer/başlatıcı oranı ($[M]_0/[I]_0$) olması halinde dönüşümün yüksek olacağını göstermektedir. Eşitlik 2.1, Şekil 2.25'in basit hali için türetilmiştir. Bu nedenle, toplam tepkime kinetiği üzerine sonlanma basamağının etkisi dikkate alınmamıştır. Fisher [68] ve Fuduka [69]'nın yapmış olduğu çalışmalara göre sürekli radikal etkisi monomer, başlatıcı ve aktivator için görünürde olduğundan daha az etkilidir. Gerçekte, sonlanma tepkimesi polimerizasyon boyunca sürekli devam eder. Böylece, deaktivator türlerinin derişimi artar ve monomer tüketimi basit şekilde birince dereceden kalmaz. Fischer monomer tüketiminin Eşitlik 2.3'e göre olduğunu göstermiştir[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 derişimi grafiğinin doğrusal bir yarı-logaritmik grafik oluşturduğunu gösterir. İdeal sürekli radikal etkisinde gözlenen sapmalar, polimerizasyon başlangıcında, aktivatorde mevcut olan önemli miktarda deaktivatorün varlığı gibi sebeplerden kaynaklanır. Çünkü ATRP bir metal katalizli kontrollü radikal polimerizasyon türüdür. Teorik olarak, polimerin sayıca ortalama mol kütlesi aşağıdaki gibi hesaplanır:

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

Mol kütlesi 1000 ile 150,000 arasında olan polimerler, dar bir mol kütlesi dağılımıyla ($1.0 < \frac{M_w}{M_n} < 1.5$), ATRP yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. 2.4 eşitliği mol kütlesi dağılımının, $\frac{M_w}{M_n}$, dönüşümle (p) nasıl değiştiğini göstermektedir. Dar bir mol kütlesi dağılımı elde etmek için, büyüme basamağı hız sabiti düşük 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 değerine sahip olmaları nedeniyle, genellikle poliakrilatlatdan daha yüksek bulunmuştur[62].

2.3.1.1.Başlatıcılar

Karbon-halojen bağı değişken organik halojenürler ATRP başlatıcısı olarak kullanılmıştır. Genellikle, bu organik halojenürler, oluşturulan serbest radikali kararlı hale getirmek amacıyla karbonil, aril, siyano veya karbon üzerinde bulunan halojenler gibi elektron çekici grup veya atomlara sahiptirler. Ayrıca, ATRP’de başlatıcı derişimine uygun olarak polimerizasyon hızı birinci derecedendir ve moleküler kütlesi başlangıçtaki başlatıcı derişimi ile değişir[71]. Mol kütlesi kontrolünde en iyi sonuç klor ve brom atomlarıyla sağlanmıştır. İyot sınırlı sayıda akrilat polimerizasyonunda kullanılmıştır. Karbon-flor bağı, atom transferiyle aktivasyon-deaktivasyon döngüsü için fazla güçlü bir bağıdır. Etkili bir ATRP için, başlama basamağı stokiyometrik ve büyüme basamağından daha hızlı olmalıdır. Aktif olmayan polimer ucunda ve başlatıcıdaki karbon-halojen bağıının benzer reaktivitelere sahip olması için, başlatıcıdaki alkil (R) grubunun yapısının aktif olmayan polimerdeki uç grupla aynı olması gerekir. ATRP’de kullanılan çeşitli başlatıcılar, Tablo 2.5’de örneklendirilmiştir.

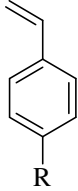
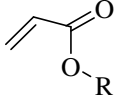
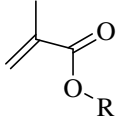
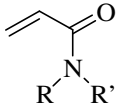
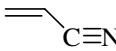
Tablo 2.5. ATRP’de başlatıcı olarak kullanılan organik halojenürler [62,63]

Başlatıcı		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 dağılıma sahip ve kontrollü olarak pek çok monomer polimerleştirilmiştir (Tablo 2.6). Bu monomerlerin çoğu, stirenler, akrilatlar, metakrilatlar, akrilamidler ve akrilonitriller gibi, büyüyen radikalleri kararlı hale getirebilecek substitüentlere sahip konjuge monomerlerdir. Her bir monomer, 2.1 eşitliğine göre, aynı katalizör kullanılmış olsa bile, polimerizasyon hızını belirleyecek özgül denge sabiti (K_d)ne sahiptir. Bu açıdan, genellikle metakrilatlar, özellikle de MMA, düşük K_d değerlerine sahip olmaları nedeniyle, stiren ve akrilatlardan daha kolay polimerleşirler.

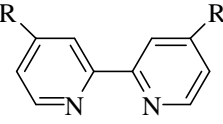
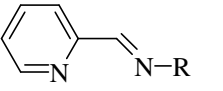
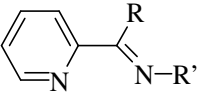
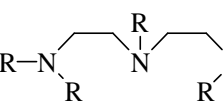
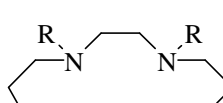
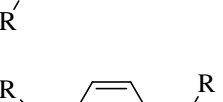
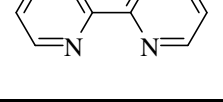
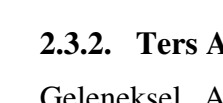
Tablo 2.6. ATRP ile polimerleştirilmiş monomerler.

Monomer	R Grubu	Kaynaklar
 Stiren	-H	72, 73
	-C(CH ₃) ₃ , -CH ₃ , -Br,	74
	-Cl, -F, -CF ₃	
	-OAc	74
	-SiMe ₃	75
 akrilatlar	-CH ₃	75,76
	-CH ₂ CH ₃	77
	-CH ₂ CH ₂) ₂ CH ₃	75
	-C(CH ₃) ₃	78
 metakrilatlar	-CH ₃	79
	-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
 akrilonitril		85

2.3.1.3.Katalizör Sistemleri

ATRP’de kullanılan katalizör sistemlerinin en önemli bileşenleri katalizörlerdir. Ligantlar organik çözügede geçiş metal tuzlarının çözünmesini sağlar ve kararlı türler ile aktif türler arasında atom transfer tepkimesiyle metal merkezin redoks potansiyelini değiştirerek değişim 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 başlatıcıyla hızlı ve stokiometrik 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 derişimde Cu(II) oluşumuna neden olur (denge kararsız radikaller yönünde değişir). Bu durumda da hızlı ve kontrolsüz bir polimerizasyon gerçekleşir. Aksine, yüksek redoks potansiyeli, halojen atomunun uzaklaştırılması nedeniyle çok yavaş bir polimerizasyon gerçekleşeceğinden, Cu(II) oluşumunu sınırlar (denge kararlı ürün yönüne kayar). Üçüncü olarak katalizör sterik olarak engellenmemiş olmalıdır çünkü katalizörün metal merkezinin etrafındaki yoğun sterik engel katalizörün aktivitesini azaltır. Son olarak da iyi bir katalizör, Hoffman eliminasyonu, β -H uzaklaşması ve radikallerin indirgenmesi/yükseltgenmesi gibi yan tepkimeler vermemelidir[86]. Trifenilfosfin (PPh_3) gibi fosfor temelli ligantlar nikel[87], demir[88], renyum[89], rutenyum[90], rodyum[91] ve paladyum[92] ile kullanılırken, azot temelli ligantlar yaygın şekilde bakır ile ATRP’de kullanılmıştır. İzofthalik asit, iminodiasetik asit, asetik asit ve sülfürik asit gibi organik asitler ucuz olmaları ve toksik olmamaları nedeniyle Fe ortamında ATRPde kullanılmıştır[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 ilişkisinin açıklanması için yoğun çalışmalar yapılmıştır [86]. Araştırmalar sonucunda dört dişli ligantların (N_4) en aktif katalizörleri oluşturduğu belirlenmiştir[96]. Genelleştirilecek olursa, koordine olan bölgelerin sayısı ile azot temelli ligantların aktivitesi azalır ($\text{N}_4 > \text{N}_3 > \text{N}_2 > \text{N}_1$)[75]. Ayrıca, ligantın iki azot atomu arasında Cu(II) komplekslerinin kararlılaştırılmasında, etilen bağının en iyi ortam sağlayıcı olduğu belirlenmiştir[96]. Lineer analoglarıyla karşılaştırıldığı zaman, dallanmış dört dişli ligantların kompleksleriyle olağanüstü yüksek aktiviteler gözlenmiştir[75]. ATRP’de kullanılan, çeşitli, azot temelli ligantlara örnekler Tablo 2.7 de gösterilmektedir.

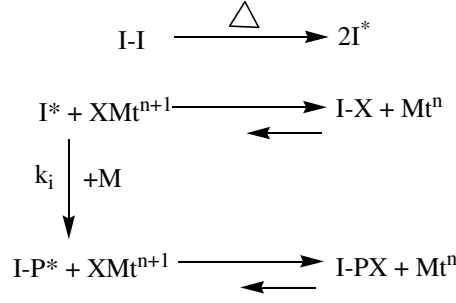
Tablo 2.7. ATRP’de kullanılan azot temelli ligantlar.

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 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

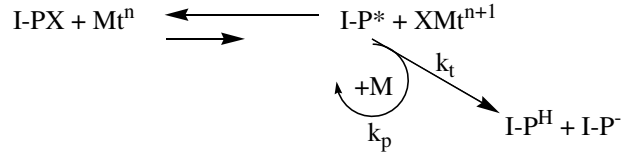
2.3.2. Ters ATRP

Geleneksel ATRP prosedürü için başlatma sistemlerinde iki potansiyel problem söz konusudur: kullanılan organik halojenür genellikle toksiktir ve katalizörün yükseltgenmesi (düşük yükseltgenme basamağına sahip geçiş metali bileşikleri) kolaylıkla gerçekleşir. Bu sakıncalarından dolayı, yüksek oksidasyon basamağına sahip geçiş metali bileşikleri ve azoizobutironitril(AIBN) gibi bilinen başlatıcıların kullanıldığı, 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.

Başlama



Büyüme



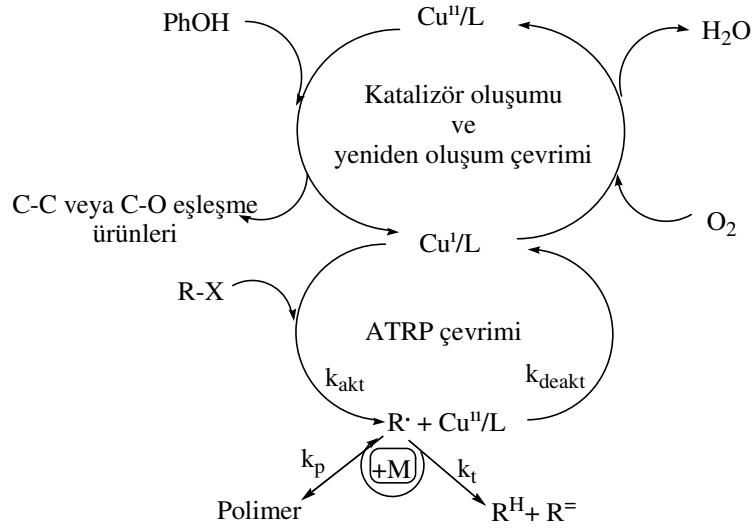
Şekil 2.26. RATRP mekanizması.

RATRP mekanizması ile ATRP mekanizması başlama basamağında birbirinden ayrılır. Bilinen radikal kaynaklarının bozunmasıyla oluşturulan başlatıcı radikaller, okside geçiş metali türlerinden (XMt^{n+1}), halojen atomu X'i, indirgenmiş geçiş metali türlerini (Mt^n) oluşturmak üzere koparır ve kararlı türler (I-X), monomerle tepkime vererek büyümekte olan radikalik zinciri (I-P^+) oluşturur. Bundan sonra gerçekleşecek olan katılmalar klasik ATRP'deki gibidir. Moineau ve arkadaşları [101] poli(metilmetakrilat) PMMA oluşturmak üzere AIBN/Fe(III)/PPh₃ başlatıcı sisteminin başarılı şekilde kullanımını göstermişlerdir. Benzoil peroksit(BPO) ile başlatılan ters ATRP, AIBN kullanıldığında gerçekleşen başlama mekanizmasından biraz farklıdır. BPO ve AIBN sistemleri arasındaki farklar elektron transferi ve bakır benzoat türlerinin oluşumuyla ilgilidir[102]. Örneğin, homojen BPO/CuBr₂ (dNbpy)₂ sistemiyle başlatılan polimeizasyon kontrollü bir şekilde ilerlemez. Karşılaştırma yapılacak olursa, BPO ile birlikte CuBr (dNbpy)₂ kullanıldığı zaman kontrollü/”yaşayan” polimerizasyon dikkate alınmalıdır. Bipridinin ligant olarak kullanıldığı heterojen sistemlerde, hem CuX hem de CuX₂ (X= Br veya Cl) kullanılarak stirenin kontrollü polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir[103]. Wang ve arkadaşları [104], BPO/CuBr/bpy ve BPO/CuCl/bpy sistemlerinin, MMA'nın oda sıcaklığında gerçekleştirilen polimerizasyonunu kontrollü şekilde başlattığını göstermişlerdir. RATRP için yeni

tip başlatıcıların geliştirilmesi yoğun ilgi görmektedir. Bu bağlamda, 1,1,2,2-tetrafenil-1,2-etandiol (TPED) ve dietil 2,3-disiyano-2,3-difenilsüksinat (DCDPS) gibi karbon-karbon bağlı termal iniferteler (iniferteler başlama, büyüme, birincil radikal sonlanması ve başlatıcıya radikal transferi gibi yollarla radikal polimerizasyonuna neden olan başlatıcılardır) stiren ve MMA[105]'ın ters ATRP ile polimerizasyonunda başarıyla kullanılmıştır.

2.3.3. ATRP'de Cu(I) türlerinin eş-zamanlı oluşumu

ATRP'nin en büyük dezavantajları yüksek maliyeti ve metal tuzlarının düşük oksidasyon basamağına kolaylıkla oksitlenmesidir. İndirgeyici bir ajandan yüksek oksidasyon basamağına sahip daha kararlı metal tuzuna elektron transferi sayesinde eş-zamanlı Cu(I) oluşumuyla bu sorunun üstesinden gelinebilir. Bu bağlamda, Gnanou ve Hizal, fenol ile birlikte Cu(II)/*N,N,N',N',N'*-pentametildietilentriamin (PMDETA) kompleksleri kullanılarak, MMA, stiren ve MA'nin ortamda sınırlı miktarda hava bulunuyorken, bakır temelli ATRP'unun başarılı şekilde yapıldığını göstermiştir[106]. Bu uygulama düşük oksidasyon basamağına sahip metal başlatıcıların kullanıldığı ATRP yönteminden iki noktada ayrılır: a) Bu sistemde Cu(II) ve fenol arasında gerçekleşen redoks tepkimesi sayesinde eş-zamanlı olarak reaktif Cu(I) türleri oluşur. Böylece küçük derişimdeki Cu(I), düşük derişimdeki geçici radikalleri artırır ve buna ek olarak da başlangıçtaki Cu(II)'nin varlığı (persistent radikal) deaktivasyon prosesini kolaylaştırır ve bu da istenmeyen radikal-radikal eşleşmesini kontrol altına alır. b) Katalizörün kaçınılmaz oksidasyonu veya düşük oksidasyon basamağına sahip bakır katalizli ATRP[53,54]'de bahsedildiği gibi, difüzlenen oksijenden kaynaklı polimerizasyon, bu sistemde zararlı bir rol oynamaz. Oksijen ve fenol tüketimiyle CuCl₂/PMDETA ortamında gerçekleşen ATRP'de Cu(I) türlerinin oluşumu ve bozunmasına ilişkin şematik gösterim Şekil 2.27.'de gösterilmektedir.



Şekil 2.27. ATRP’de Cu(I) türlerinin oluşumu ve bozunmasına ilişkin şematik gösterim.

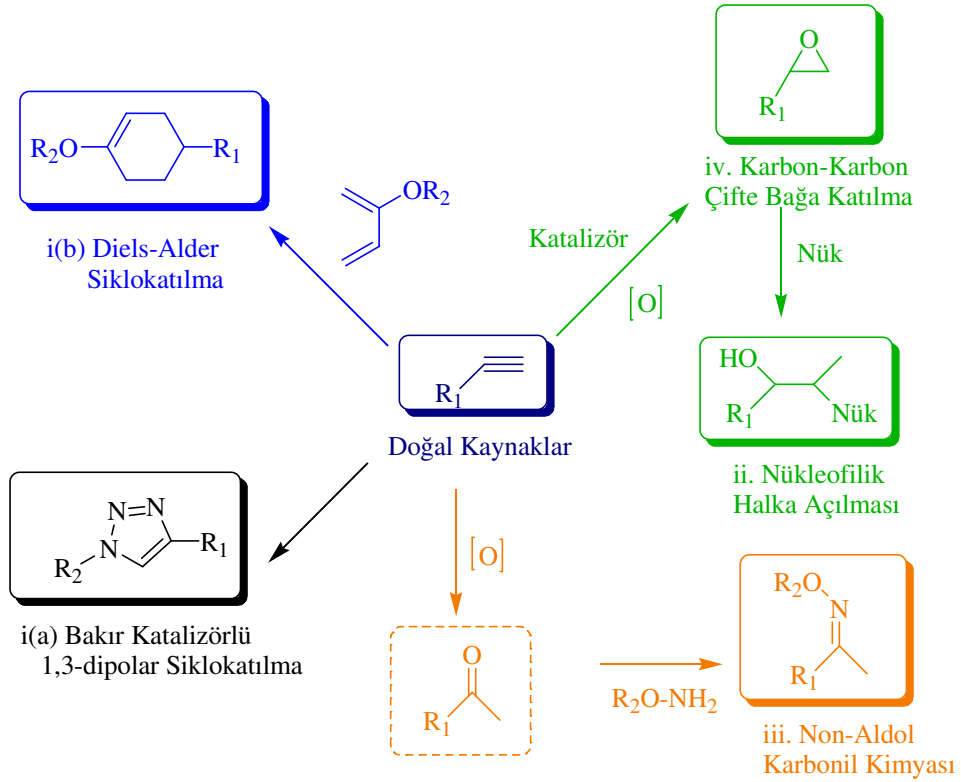
Bu gösterimde, dikdörtgen içerisinde verilen maddeler polimerizasyon için başlangıç maddeleridir. Percec ve arkadaşları [107], aril sülfonil klorür ve Cu_2O arasında gerçekleşen ve Cu(I) oluşumuyla sonuçlanan tepkime kullanılarak, kendi kendine düzenlenen katalitik bir sistemi ilk kez rapor etmiştir. Daha sonra Matyjaszewski ve arkadaşları [108] R-ATRP ve ATRP yöntemlerinin birleştirildiği, yüksek oksidasyon basamağına sahip türevinden eş zamanlı Cu(I) oluşumu temeline dayanan yeni bir yöntem geliştirmiştir. Bu proseste, aşırı 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 uygun değildir.

2.4.Click Kimyası

Sentez kimyası karmaşık yapıları basit tepkime koşullarında, hızlı ve verimli bir şekilde biraraya 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

sağlayan ve makul koşullarda gerçekleşen tepkimeleri kapsayan bir konseptir. Bu yöntem tepkime ekonomisi ve zaman yönünden oldukça büyük avantaj sağladığı için kısa zamanda büyük önem kazanmıştır. Bu özellikleri taşıyan tepkimeleri genelde dört ana grupta toplanmaktadır (Şekil 2.28)[110-112].¹⁻³

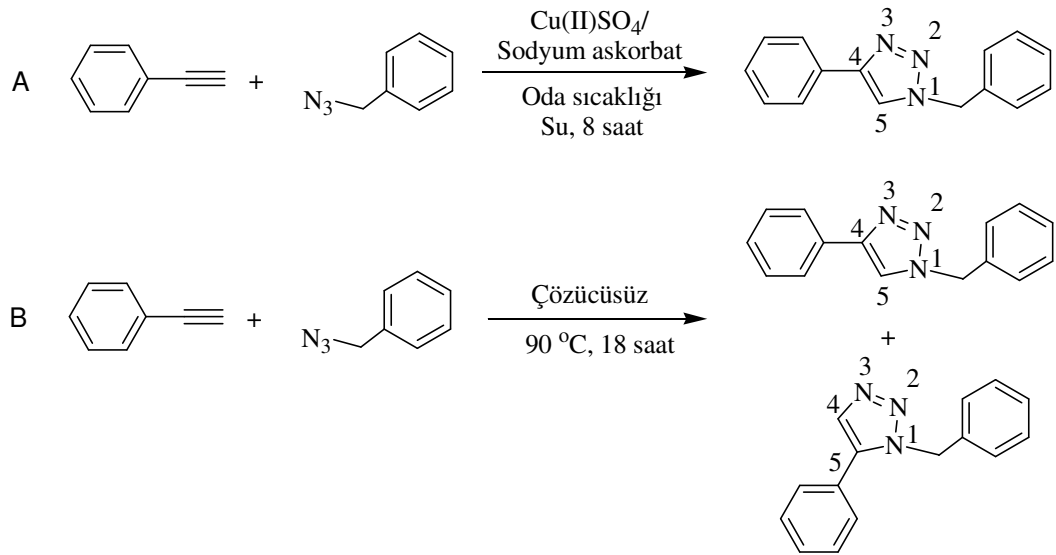
- Doymamış grupların siklokatılma tepkimeleri (a) 1,3-dipolar siklo katılması (Huisgen Tepkimesi) ya da b) Diels-Alder siklo katılması)
- Nükleofilik halka açılma tepkimeleri (epoksitler, aziridinler ve aziridinyum iyonları)
- Non-aldol tepkimeleri (üreler, oksimler ve hidrazonlar)
- Doymamış karbon-karbon bağlarına katılma tepkimeleri (oksidatif katılma ve Michael katılması)



Şekil 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 katalizörlüğünde gerçekleşen uç fonksiyonlu azid ve alkin gruplarının Huisgen 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonu Click kimyası

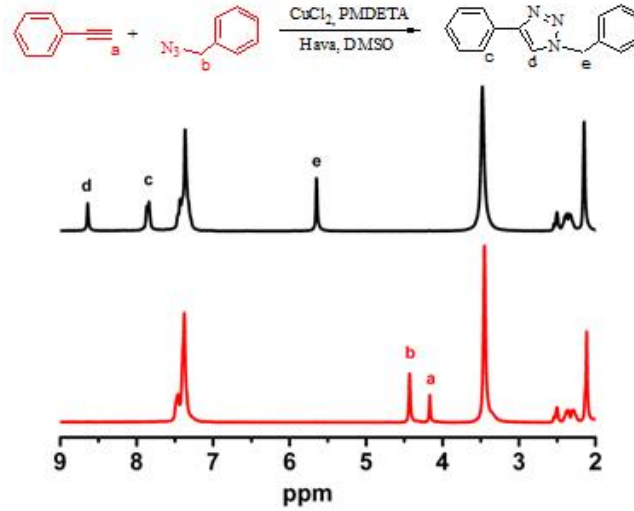
tepkimleri arasında en çok tercih edilendir (Şekil 2.29.A). Azid-alkin siklokatılma reaksiyonu aslında 1980 yılında Huisgen tarafından keşfedilmiştir. Ancak bu tepkime yüksek sıcaklıkta ve düşük seçicilikte ve daha uzun sürede gerçekleşmektedir (Şekil 2.29.B). Daha sonra Sharpless ve Meldal bu reaksiyonu oda sıcaklığında, basit reaksiyon koşullarında, yüksek seçicilikte ve verimde gerçekleştirdiler. Bu özelliklerinden dolayı bakır katalizörlü azid-alkin siklokatılma reaksiyonu en çok kullanılan “Click” reaksiyonudur.



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

Bu reaksiyonun en büyük dezavantajı bakır katalizörlüğünde gerçekleşmesidir. Bunun içinde bakır miktarını minimum tutacak yerinde (in situ) oluşturma teknikleri geliştirilmiştir. 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 adlandırılmıştır. Bu tepkime öncelikle benzil azid ve fenil asetilen gibi basit organik moleküllerle bir model çalışması olarak gerçekleştirildi (Şekil 2.30). Hem ışıksız, hemde bakır (II) katalizörsüz ortam da foto-‘Click’ tepkimesi gerçekleşmemiştir. Eğer her iki bileşen de ortama sunulursa kısa bir süre içinde foto-‘Click’ tepkimesi % 100 yakın bir verimle başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Diğer alternatif alkin bileşiklerle de foto-“Click” tepkimesi % 90 verimin üzerinde kantitatif olarak gerçekleştirilmiştir (Tablo 2.8)[115]. En son

yapılan çalışmalarda ise foto-“Click” tepkimesi fotobaşlatıcılar yardımıyla görünür bölgede aktif hale getirilmiştir. Temel polimerik yapılardan telekelik ve blok kopolimerler de görünür bölge foto-“Click” tepkimesiyle başarıyla sentezlenmiştir [117].



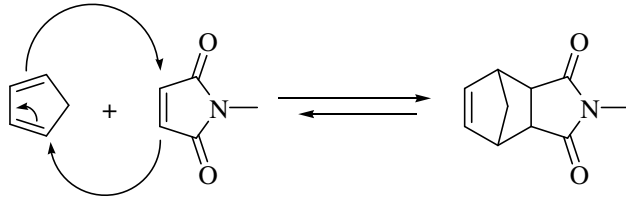
Şekil 2.30. Foto-‘Click’ tepkimesinin $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisiyle takibi.

Tablo 2.8. Benzil azid ve değişik fonksiyonel alkinlerin foto-‘Click’ tepkimeleri.

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

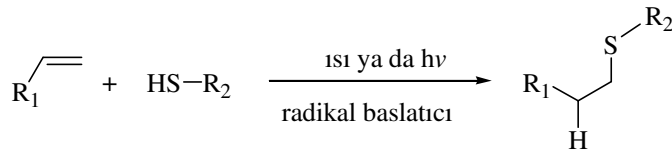
Diels-Alder tepkimeleri özellikle sentetik organik kimyada çok kullanılan 1928’de Otto Diels ve Kurt Alder tarafından keşfedilen çok yönlü bir reaksiyondur.

Bu tepkimede reaksiyona giren maddelerden birisi dien (iki tane konjuge çift bağı olan) diğeri dienofil (dien seven-bir tane çift bağı olan) elde edilen ürün ise katılma ürünü olarak adlandırılır[118]. Diels-Alder tepkimesinde, dien ve dienofilin iki pi bağı harcanarak iki yeni sigma bağı oluşur. Katılma ürünü, bir ikili bağı olan altı üyeli yeni bir halka şeklindedir. Sigma bağları genellikle π bağlarından daha kuvvetli olduğundan, ürünün oluşumu genellikle enerji olarak desteklenir, fakat çoğu Diels-Alder tepkimesi tersinirdir. Diels-Alder siklokatılma tepkimeleri özellikle kataliz gerektirmeyen kullanılan dienofil ve dien moleküllerine bağlı olarak değişik sıcaklıklarda, su ya da organik çözenlerde gerçekleştirilen etkin kimsayal reaksiyonlardır (Şekil 2.31)[119-121]. Fotouyarılmış Diels-Alder tepkimeleri de literatürde mevcuttur[122-123].



Şekil 2.31. Diels-Alder tepkimelerinin genel gösterimi.

Tiyol ve en (allil, akrilat ve metakrilat) fonksiyonlu moleküller arasında gerçekleşen hem termal hem de fotokimyasal yollarla üretilen radikallerle başlatılan tiyol-en “Click” tepkimeleri de son günlerde büyük ilgi uyandırmaktadır (Şekil 2.32). Özellikle ağır metallere gerek duymadan katalizlenmesi ve fotokimyasal yöntemlerin getirdiği avantajları da kullanabilmesi yönünden bu tepkimelerin önemi gittikçe artmaktadır[124-129]



Şekil 2.32. Tiyol-en tepkimelerinin genel gösterimi.

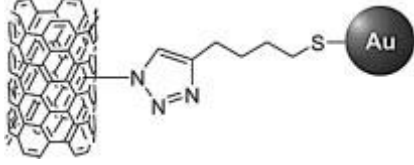
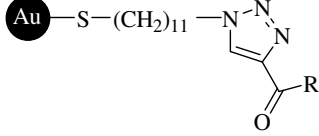
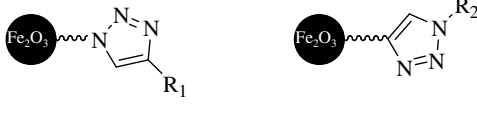
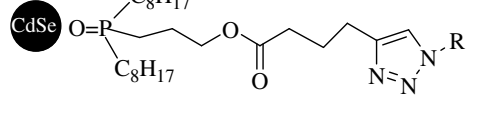
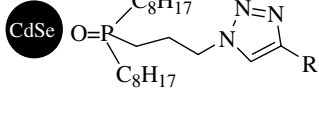
Click kimyası tepkimeleri protein, DNA, virus gibi biyoyapıların polimerlerle birleştirilmesinde, sentetik polimer ve katı yüzeylerin modifikasyonunda, makromonomer, blok kopolimer, yıldız polimer, dendrimer, hidrojel ve kompozit gibi kompleks makromoleküler yapıların kolaylıkla eldesinde kullanılmaktadır[130-

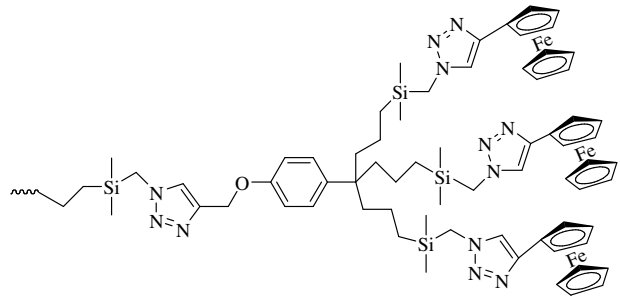
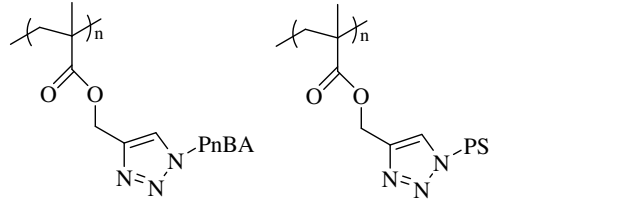
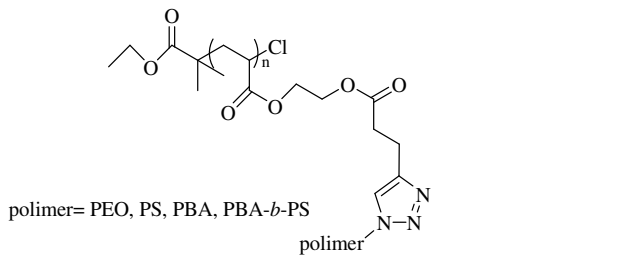
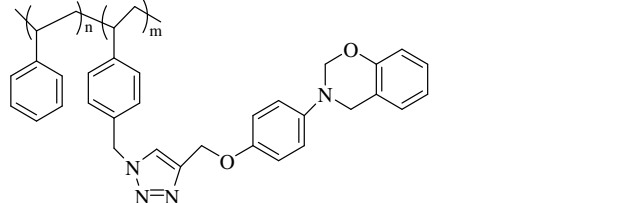
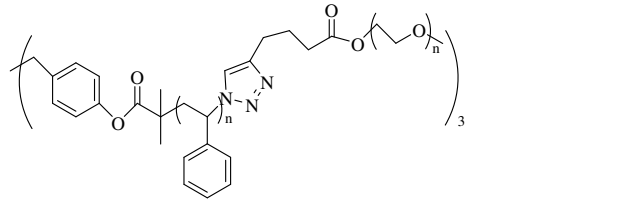
132]. Bu zamana kadar 4000'e yakın çalışmaya ve 50'ye yakın patente konu olmuş ve spesifik morfolojide pek çok polimerik malzemenin üretiminde ucuz ve etkili bir yöntem olarak kullanılmıştır [133-135].

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

Literatürde, bakır katalizli alkin-azid halka katılma reaksiyonu uygulamalarına ilişkin pek çok örneğe rastlanmaktadır. Özellikle fonksiyonel polimerlerin ve yüzeylerin hazırlanması[136], dendrimerik yapıların oluşturulması[137], ilaç salınım sistemleri[138], nanoparçacıkların yüzey modifikasyonu[139], şeker türevli biyoyumlu malzemelerin hazırlanması[140], organojeller[141] gibi uygulamalarda Huisgen tipi click tepkimeleri başarılı şekilde kullanılmıştır. Tablo 2.9'da 1,3-dipolar halka katılmasıyla oluşturulmuş polimerlere bazı örnekler verilmiştir.

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

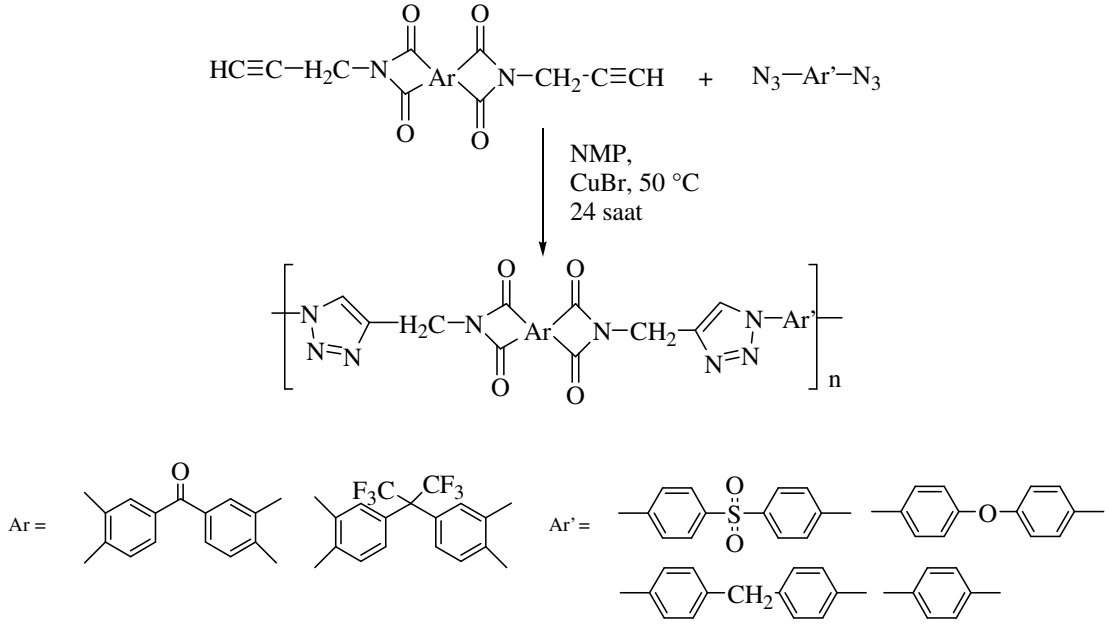
Polimer	Reaksiyon Koşulları	Ref.
	Cu(I)	142
1 	Dioksan/ heksan/ r.t.	143
	Fe ₂ O ₃ / CuSO ₄	144
	CdSe-NP /	145
	CuBr/ TBTA/DIPEA veya T	

	CuSO₄.5H₂O/ Sodyumaskorbat/ H₂O/ THF/ r.t.	146
	DMF/ CuBr/ PMDETA/ r.t.	147
 polimer= PEO, PS, PBA, PBA-<i>b</i>-PS	DMF/ CuBr/ PMDETA	148
	Bipiridin/ CuBr/ THF/ r.t.	149
	CuBr/ PMDETA/ r.t.	150

2.4.2. Poliimidlerin click uygulamaları

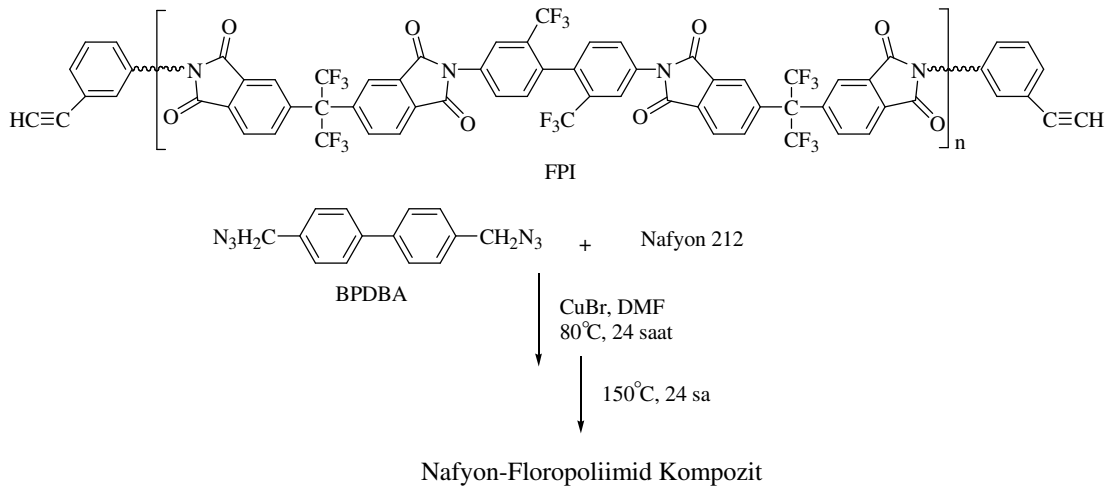
Literatürde poliimidler üzerine click kimyası uygulamaları oldukça az sayıdadır. Bu çalışmalarda yan dallarda imid halkası içeren yapılar yanında nispeten daha az sayıda ana zincir üzerinde imid halkası içeren yapılar göze çarpmaktadır. Ancak her iki çeşit uygulamanın da sayısı click kimyasının diğer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

Hajipour ve Abrishami[151] tarafından yapılan bir çalışmada anazincir üzerinde triazol halkası içeren poliimidler, imid halkası içeren dialkin ve diazid bileşiklerini kullanarak sentezlenmiştir (Şekil 1.34.).



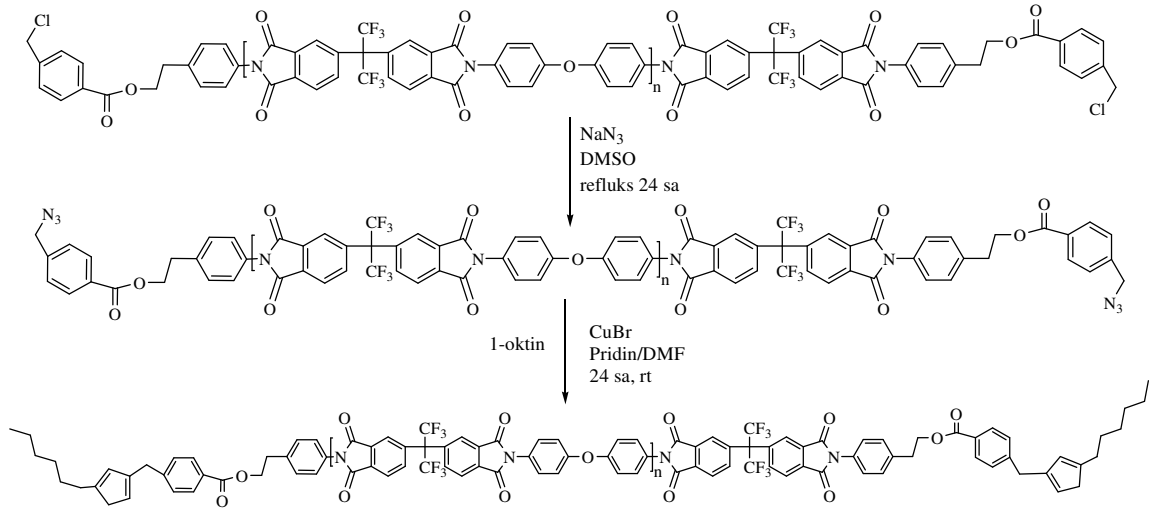
Şekil 2.33. Dialkin ve diazid kullanılarak imit halkalı polimer eldesi.

Pana ve arkadaşları[152] tarafından yapılan bir çalışmada, proton değişim membranı olarak kullanılan Nafyon membranının floro-poliimid ile güçlendirilmesi sağlanmıştır. Click reaksiyonu kullanılarak elde edilen yapı (Şekil 2.34.) mekanik özellikler bakımından, fiziksel karıştırma ile hazırlanan nafyon-floropoliimid kompozitten çok daha dayanıklıdır.



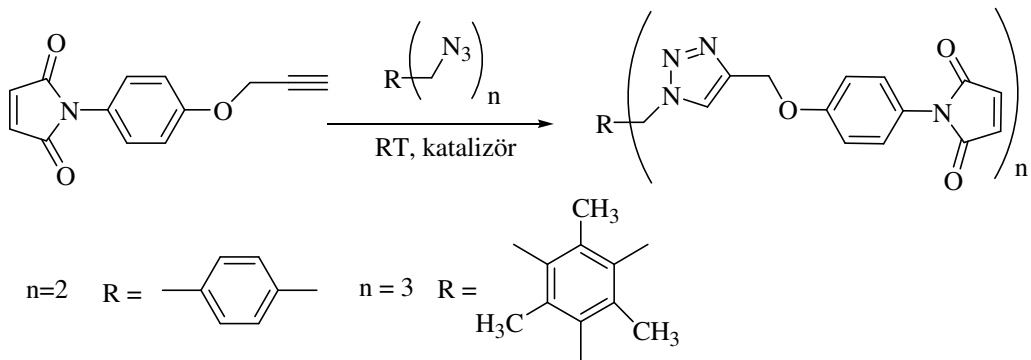
Şekil 2.34. Nafyon-floropoliimid kompozit eldesi.

Marinaga ve arkadaşları [153] tarafından yapılan bir diğer çalışmada poliimid ana zincirinin uç grupları azid modifiye hale getirilmiş ve daha sonra bu gruplarla uzun alkin zincirlerinin bağlanması click tepkimeleri aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuç ürünün Tg değeri, alkil bağlanmamış poliimid yapısıyla karşılaştırıldığı zaman 30°C daha düşüktür. Reaksiyon Şekil 1.36.'da gösterilmiştir.



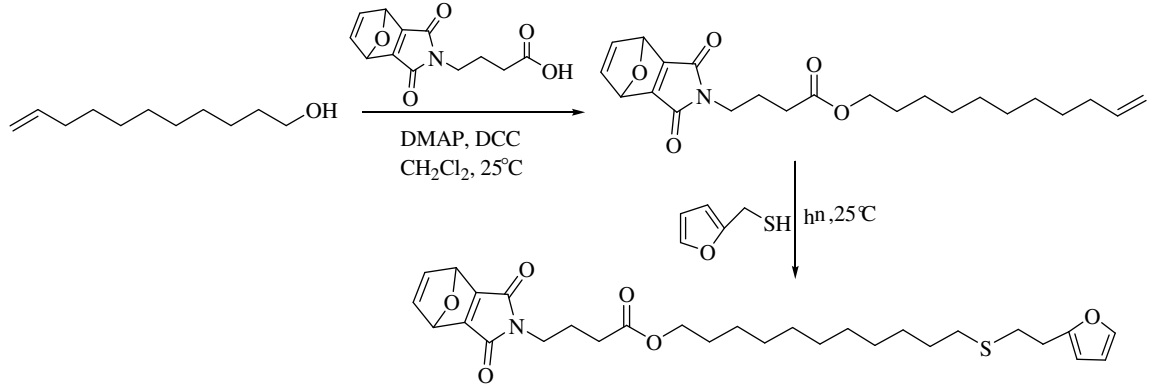
Şekil 2.35. n-hegzil uç gruplu poliimid sentezi.

Wang ve arkadaşları [154] tarafından yapılan bir diğer çalışmada triazid-maleimid reçine, click tepkimeleri kullanılarak sentezlenmiştir. Elde edilen reçinenin (Şekil 2.36.) DMF, DMAc, NMP gibi aprotik güçlü çözügenlerde çözündüğü ve termal dekompozisyon sıcaklığının azot atmosferinde 335-345°C olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2.36. Triazid-maleimid reçine eldesi.

Literatürde yer alan, imid grubu içeren bir başka sentez de Gandini ve arkadaşları [155] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada bitkisel yağlardan elde edilen monomerler yola çıkılarak thiol-en click sentezi yardımıyla geri dönüşümlü bir polimer sentezlenmiştir (Şekil 2.37.). Click kimyası kullanılarak sentezlenmiş bu tip imid grubu içeren yapılara literatürde çok az rastlanmaktadır[156, 157].



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

Açıklanan çalışmalar dışında 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 eş 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 bağlanma stratejisi olan click kimyası kullanılmıştır.

Gerçekleştirilen tez kapsam olarak 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 tekniğiyle, 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.

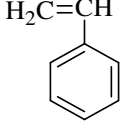
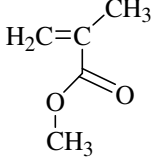
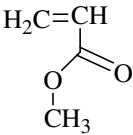
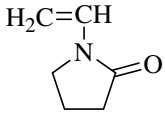
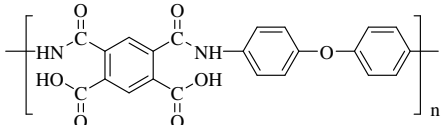
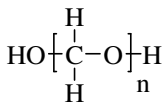
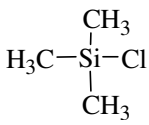
Birinci adımda elde edilen fonksiyonel poliimid filmlerin karakterizasyonunda FTIR ve SEM-EDX tekniklerinden yararlanılmıştır. Yüzey topolojisinin belirlenmesinde AFM yöntemi kullanılırken, yüzey gruplarının farklılaşmasıyla meydana gelen morfoloji değişimleri sıvı temas açısı ölçümleriyle ıspatlanmıştır.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

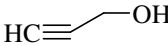
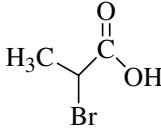
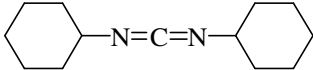
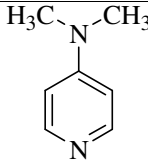
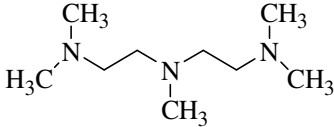
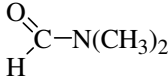
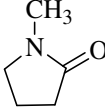
İkinci adımda sentezlenen homopolimerlerin ve blok kopolimerlerin mol ağırlıklarının ve heterojenlik indislerinin belirlenmesinde GPC tekniği kullanılmıştır. Ayrıca yapısal aydınlatma FTIR tekniğiyle gerçekleştirilmiştir.

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.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1.Kullanın kimyasallar

Adı	Formülü	Kullanım Amacı
Stiren %99, M _k :104,15 g/mol d:0,906 g/mL		Monomer
Metil metakrilat %99, M _k : 100,12 g/mol d:0,936 g/mL		Monomer
Metil akrilat %99, M _k :86,09 g/mol d=0,956 g/mL		Monomer
1-vinil-2-prolidon %99, M _k :111,14 g/mol d: 1,04 g/mL		Monomer
Poli(promellitik dianhidrit-ko-4,4'-oksidianilin) amik asit Elektronik Grade d: 1,04 g/mL		Polimer
p-formaldehit M _k : 30.03 g/mol EN:120-170°C		Reaktif
Klorotrimetilsilan %99, M _k : 108,64 g/mol d: 0,856 g/mL		Reaktif
Kalay(IV)klorür %99.99, M _k : 260,52 g/mol KN: 114°C d:2,226 g/mL	SnCl ₄	Reaktif
Sodyum azid %99.5, M _k : 65,01g/mol	NaN ₃	Reaktif

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 $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ 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.

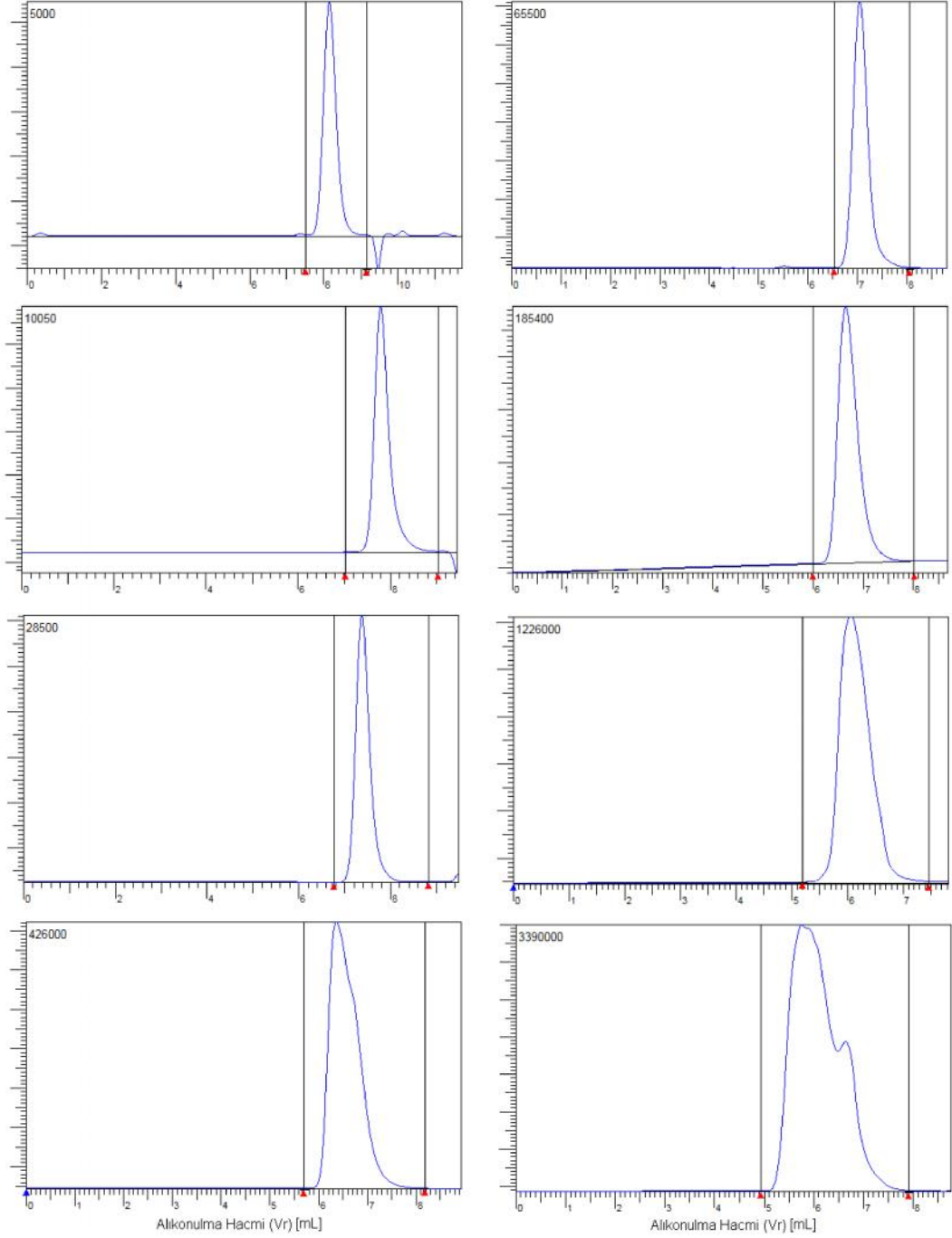
3.3.GPC (mol kütlesi ve heterojenlik indisi ölçümleri)

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 yada zincir büyüklüğü analiz öncesi bilinmediği için geniş aralıklı standart kalibrasyon tekniği kullanıldı. Kolon olarak 7,5 mm ID kolon kullanıldı ve buna en uygun akış hızı olarak 1,0 mL/dakika belirlendi. Çalışma kapsamında çözen 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 akış hızı istenilen değere 0,1-0,2-0,5 ve 1,0 mL/dk olarak kademeli bir şekilde çıkarıldı. Kolon gözeneklerinin tıkanmasını engellemek için her bir enjeksiyondan önce 0,5-0,2 μm ' lik filtre ile örnek çözeltisi filtre edildi. Ayrıca örneğin viskozitesinin yüksek mol kütlesi olduğu durumlarda fazla olması nedeni ile kolon sıcaklığı 35°C olarak çalışıldı. Örnek viskozitesi düşürülerek kolon basıncındaki artış engellendi ve daha iyi bir akış sağlandı. GPC ölçümlerinde kullanılan standartlar ve bu standartlara ait spektrumlar ve ilgili 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

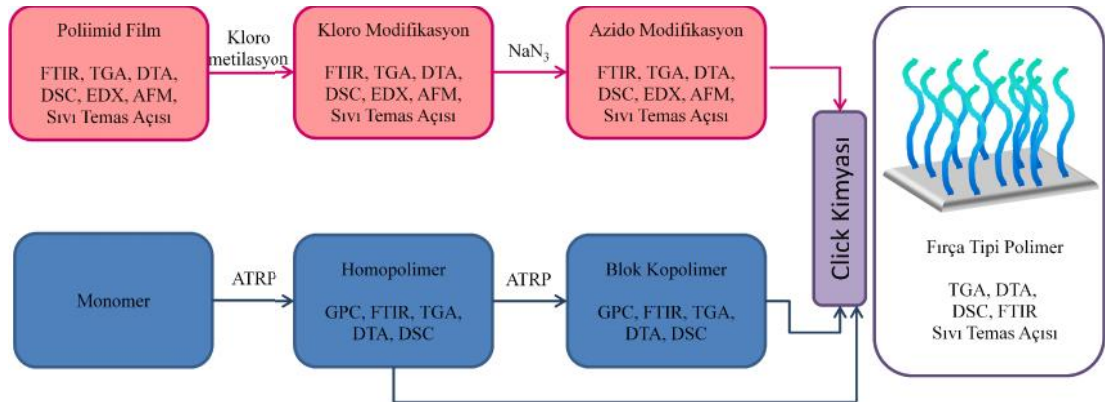


Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan GPC standartlarına ait kromatogramlar (1,0 mL/dk NMP akış hızı, 10 mg/mL örnek miktarı, 35 °C kolon sıcaklığı ve Agilent 4K-40M 7,5 mm ID kolon kullanılmıştır).

4. ARAŞTIRMA ve BULGULAR

4.1.Genel Sentez Stratejisi

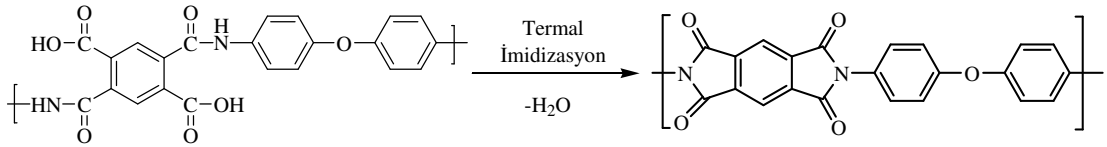
Tez kapsamında gerçekleştirilen sentezler üç basamakta toplanabilir. Birinci basamakta fonksiyonel poliimid sentezi yer almaktadır. Bu basamakta öncelikle termal imidizasyon yöntemiyle poliimid film oluşturuldu. Daha sonra film yüzeyi klorometilasyon reaksiyonuna tabi tutularak $-CH_2Cl$ fonksiyonel 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-prolidon 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’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Fırça tipi polimer sentezinde uygulanan sentez yöntemi.

4.1.1. Poliimid film hazırlanması

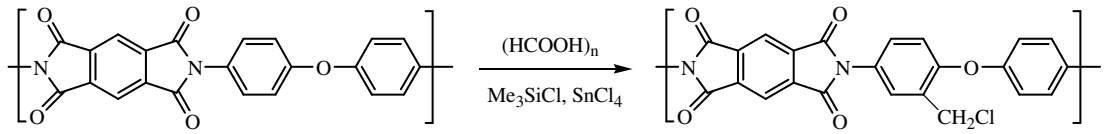
Poliimid film standart ticari poliamik asit çözeltisinden termal imidizasyon yöntemiyle hazırlandı. Poliamik asit çözeltisi 76 x 26 mm boyutunda lam üzerine ince bir tabaka şeklinde döküldü. Termal imidizasyon sırasında suyu uzaklaştırarak kabarcık oluşturmadan bir film elde etmek için ısıtma işlemi 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.



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

4.1.2. Poliimid yüzeyinin klorometilasyonu

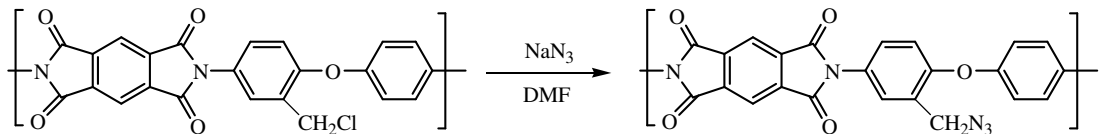
Poliimid yüzeylerinin $-\text{CH}_2\text{Cl}$ modifikasyonu klorometilasyon reaksiyonu ile gerçekleştirildi. 50 mL schlenk içerisine 30 mL kloroform, 1,5g p-formaldehit, 6,5 mL Me_3SiCl ve 3 mL SnCl_4 karıştırıldı. 76x26mm boyutunda poliimid film karışıma eklendi. Reaksiyon yağ banyosunda 50°C 'de 6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



Şekil 4.3. Kapton'un klorometilasyonu.

4.1.3. Poliimid yüzeyinin azid modifikasyonu

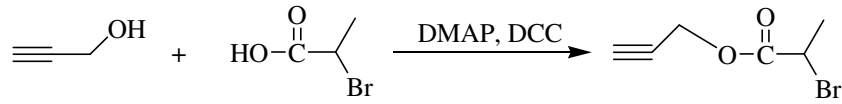
Klorometillenmiş poliimid film, 50 mL DMF içeren schlenk içerisine alınarak, NaN_3 ile birlikte oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen azid fonksiyonel poliimid film (PI- N_3) aseton ile yıkanarak vakum etüvünde kurutuldu. Modifiye filmin yapısal karakterizasyonu FTIR kullanılarak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



Şekil 4.4. Kaptonun azid fonksiyonel hale getirilmesi.

4.1.4. Başlatıcı sentezi

Poliimid film yüzeyine bağlanacak polimerlerin ATRP sentezinde başlatıcı olarak propargil-2-bromopropiyonat kullanıldı. Başlatıcı propargil alkol ile 2-bromopropiyonik asitin esterleşme 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 karıştırıldı. Bir başka schlenk içerisinde 30 mL kloroform içerisinde 2,81g propargil alkol ve 0,12g 4-dimetilaminopiridin (DMAP) karışımı hazırlandı. Hazırlanan bu çözelti, 2-bromo propiyonik asit içeren çözelti üzerine damla damla ilave edildi. Karışım 30 dk su-buz banyosunda karıştırıldıktan sonra 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon sonunda ürün filtre edildi ve vakumda çözgen uzaklaştırılarak deriştirildi. Elde edilen yağımsı sarı renkli ürün NMR kullanılarak karakterize edildi.



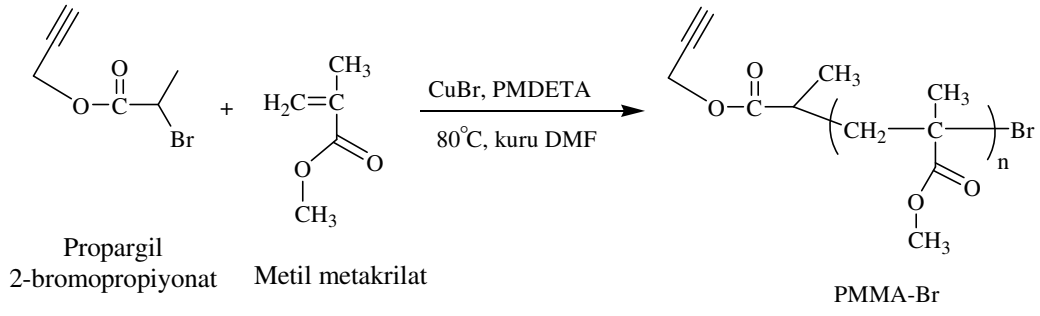
Şekil 4.5. Propargil-2-bromo propiyonat sentezi.

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≡).

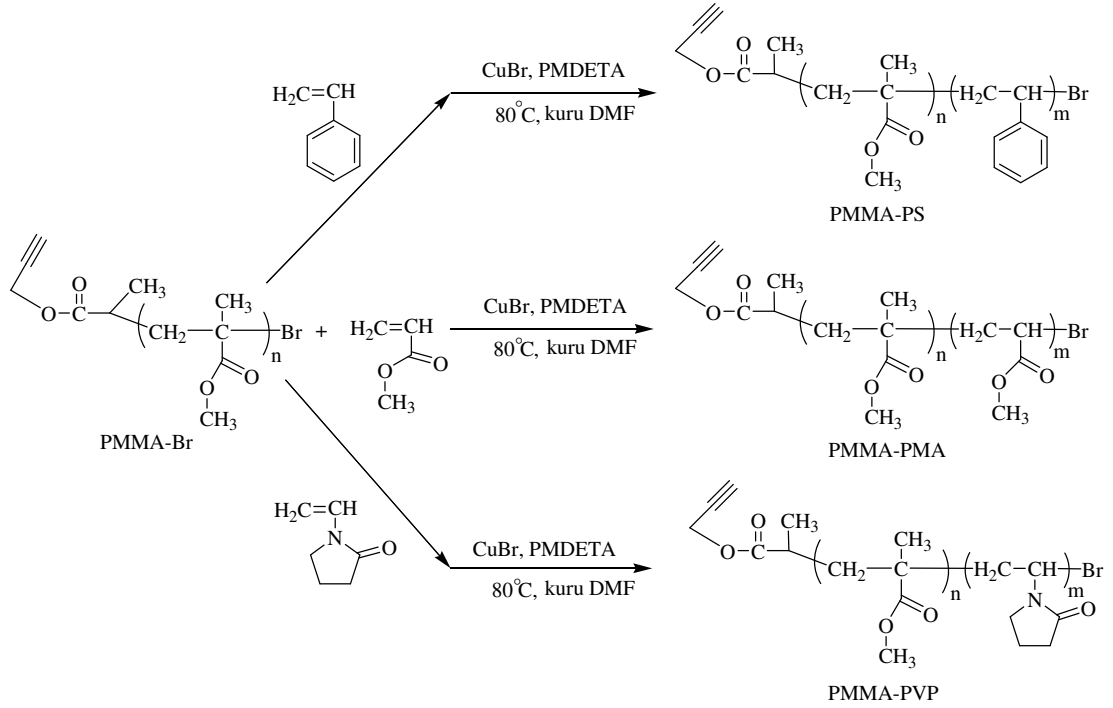
FTIR: karakteristik alkin C–H gerilme piki 3296 cm⁻¹. Diğer karakteristik absorpsiyon pikleri: C–H gerilme piki 2860–3000 cm⁻¹, C=O (ester) 1741 cm⁻¹, CH₃ piki 1450 ve 1375 cm⁻¹, C–O (ester) 950–1300 cm⁻¹ ve C–Br gerilme piki 670 cm⁻¹.

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

Kapton yüzeyine bağlanacak olan poli(metilmetakrilat) homopolimeri ve kopolimerlerinin sentezi ve reaksiyon şartları Şekil 4.6. ve Şekil 4.7.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.6. Polimetil metakrilat (PMMA) Sentezi.

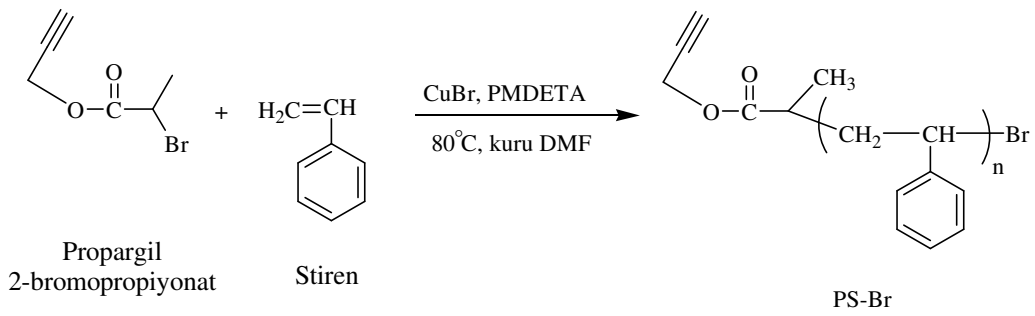


Şekil 4.7. PMMA blok kopolimerlerinin sentezi.

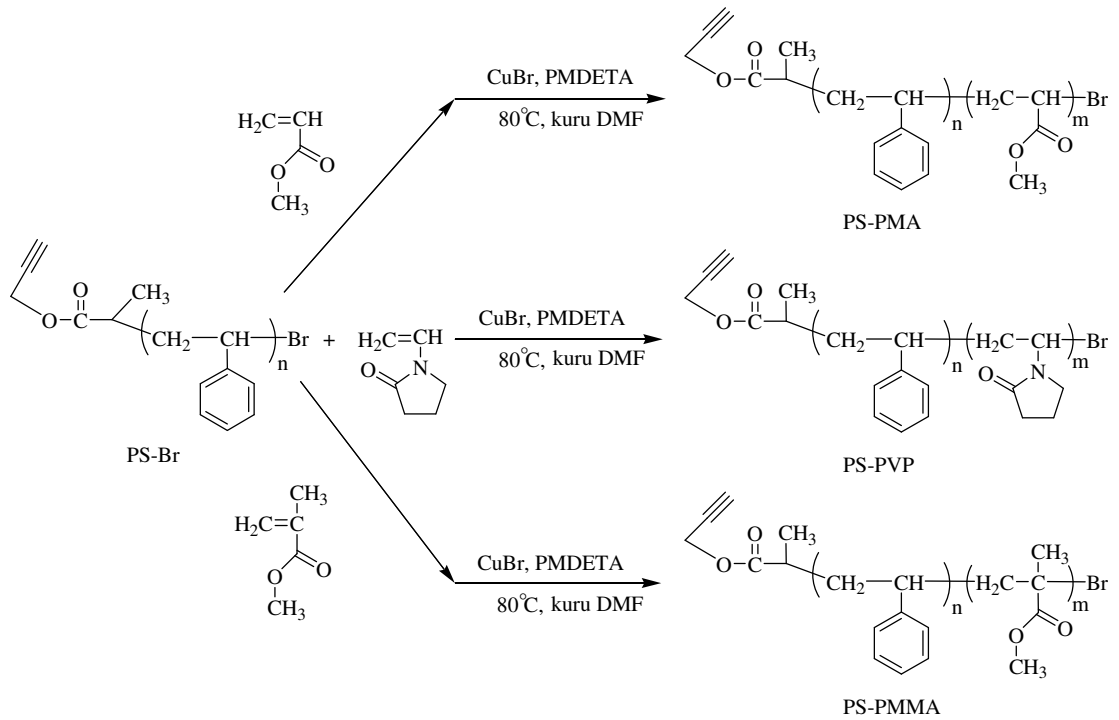
Argon atmosferinde yağ banyosunda 6 saat reaksiyon sürdürüldü. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Elde edilen polimer 1:3 oranında su:metanol karışımında çöktürüldü. THF’de çözülerek alumina kolon yardımıyla bakırın uzaklaştırılması sağlandı. Tekrar 1:3, su:metanol karışımı yardımıyla çöktürüldü. Çöken beyaz katı ürün filtre edilerek vakum etüvünde 12 saat kurutuldu. Polimerin yapısal karakterizasyonu FTIR kullanılarak gerçekleştirildi. Mol kütesinin ve heterojenlik indisinin belirlenmesi için GPC kullanıldı.

4.1.6. Polistiren (PS) homopolimeri ve kopolimerlerinin sentezi

Polistiren homopolimeri ve kopolimerlerine ilişkin sentez şartları Şekil 4.8 ve Şekil 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 kütlesinin ve heterojenlik indisinin belirlenmesi için GPC kullanıldı.



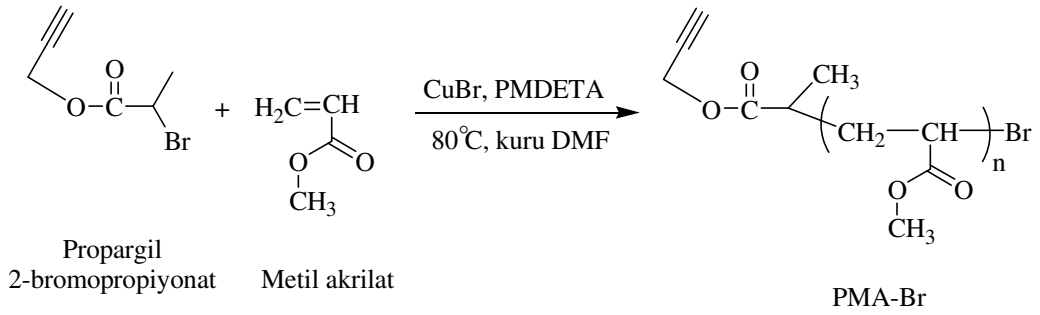
Şekil 4.8. Polistiren (PS) Sentezi.



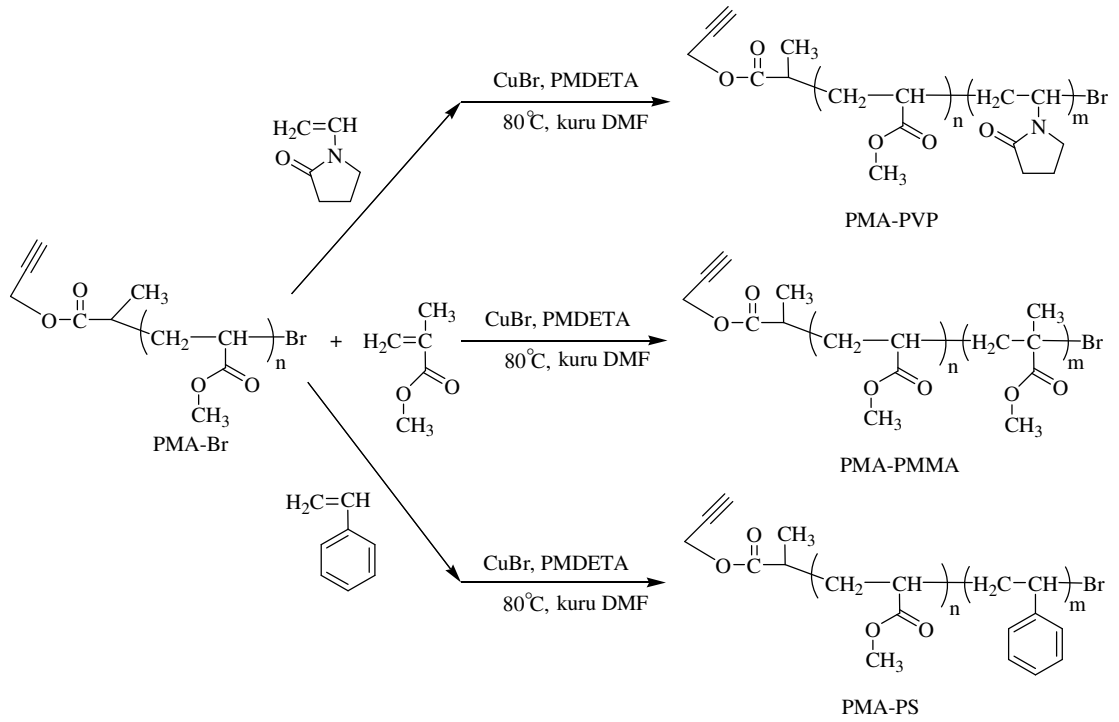
Şekil 4.9. PS blok kopolimerlerinin sentezi.

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

Poli(metilakrilat) homopolimeri ve kopolimerlerinin sentezinde Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de gösterilen reaksiyon koşulları uygulandı. Reaksiyonlar argon atmosferinde, 6 saat süreyle devam ettirildi. Reaksiyon karışımı metanolde çöktürüldü. Bakırın uzaklaştırılması için THF’de tekrar çözülerek alümina kolandan geçirildi. Tekrar metanolde çöktürülerek filtre edildi ve elde edilen polimer vakum etüvünde 12 saat kurutuldu. Polimerin yapısal karakterizasyonu FTIR kullanılarak gerçekleştirildi. Mol kütlesinin ve heterojenlik indisinin belirlenmesi için GPC kullanıldı.



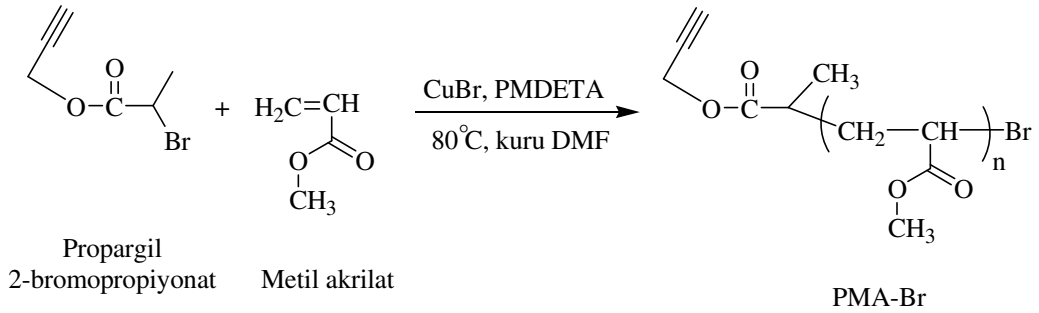
Şekil 4.10. Poli(metilakrilat) (PMA) Sentezi.



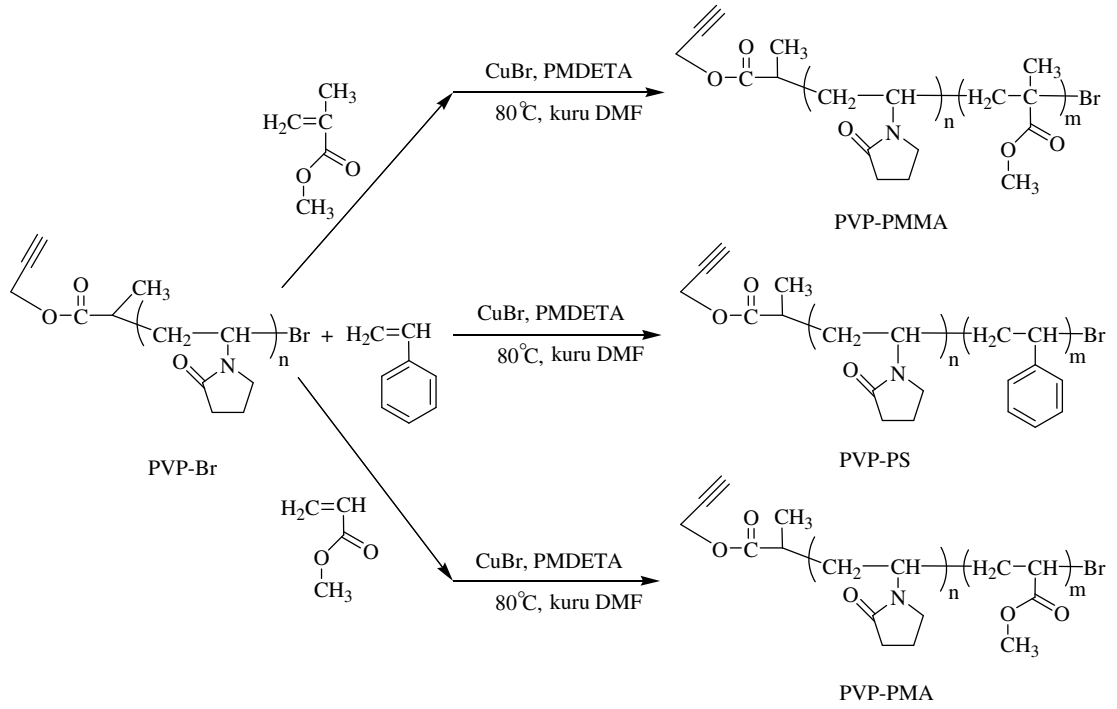
Şekil 4.11. PMA blok kopolimerlerinin sentezi.

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

Poli(vinil prolidon) ve kopolimerlerinin sentezinde uygulanan sentez yöntemi Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de gösterilmektedir. Reaksiyon yağ banyosunda 80°C’de, 12 saat devam ettirildi. Poli(vinil prolidon) suda çözünebilen, biyouyumlu, kimyasal olarak kararlı ve biyolojik olarak inert bir polimerdir. Su:metanol sistemiyle çöktürülemeyeceği için elde edilen blok polimerin öncelikle vakumda çözgen ve uçucu bileşenlerden uzaklaştırılması sağlandı. Kalıntı kloroformda çözülerek bakırın giderilmesi amacıyla alumina kolondan geçirildi. Süzüntü tekrar vakumda çözgenin uzaklaştırılmasıyla kurutuldu. Polimerin yapısal karakterizasyonu FTIR kullanılarak gerçekleştirildi. Mol kütlesinin ve heterojenlik indisinin belirlenmesi için GPC kullanıldı.



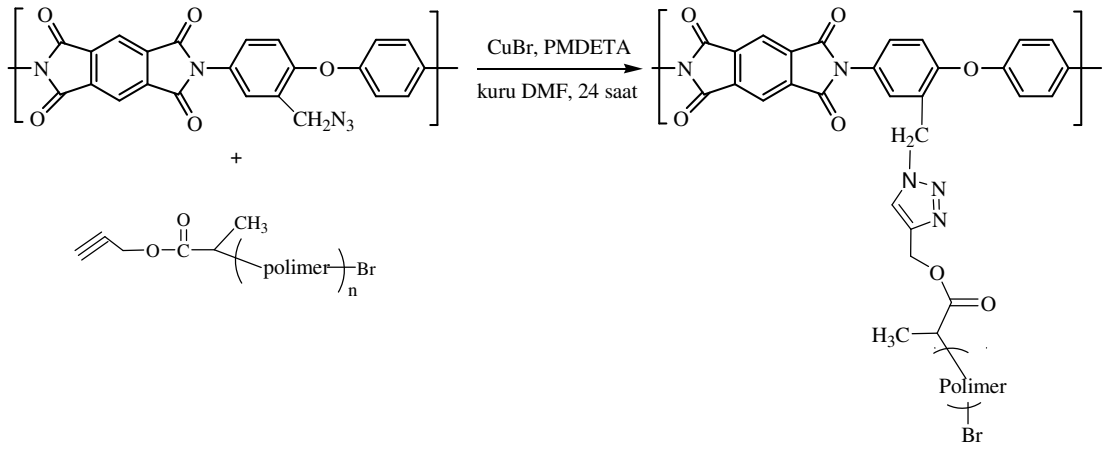
Şekil 4.12. Poli(vinil prolidon) (PVP) homopolimerinin sentezi.



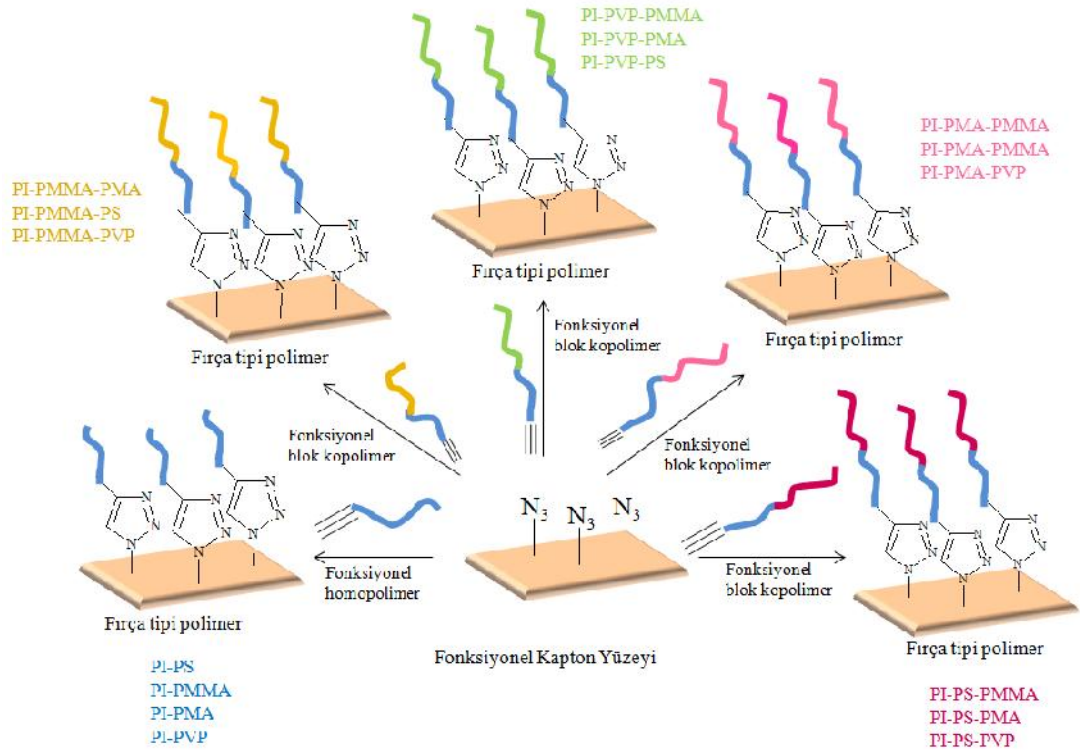
Şekil 4.13. PVP blok kopolimerlerinin sentezi.

4.1.9. Kapton-g-polimer homopolimer ve kopolimerlerinin sentezi

Azid fonksiyonel kapton ve alkin fonksiyonel polimerlerin eşleşme 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 eşleşme reaksiyonu için reaksiyon ortamına alkin fonksiyonel polimerlerden stokiyometrik 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 şemaları Şekil 4.14'de verilmektedir.



Şekil 4.14. Kapton-g-polimer sentezi.



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

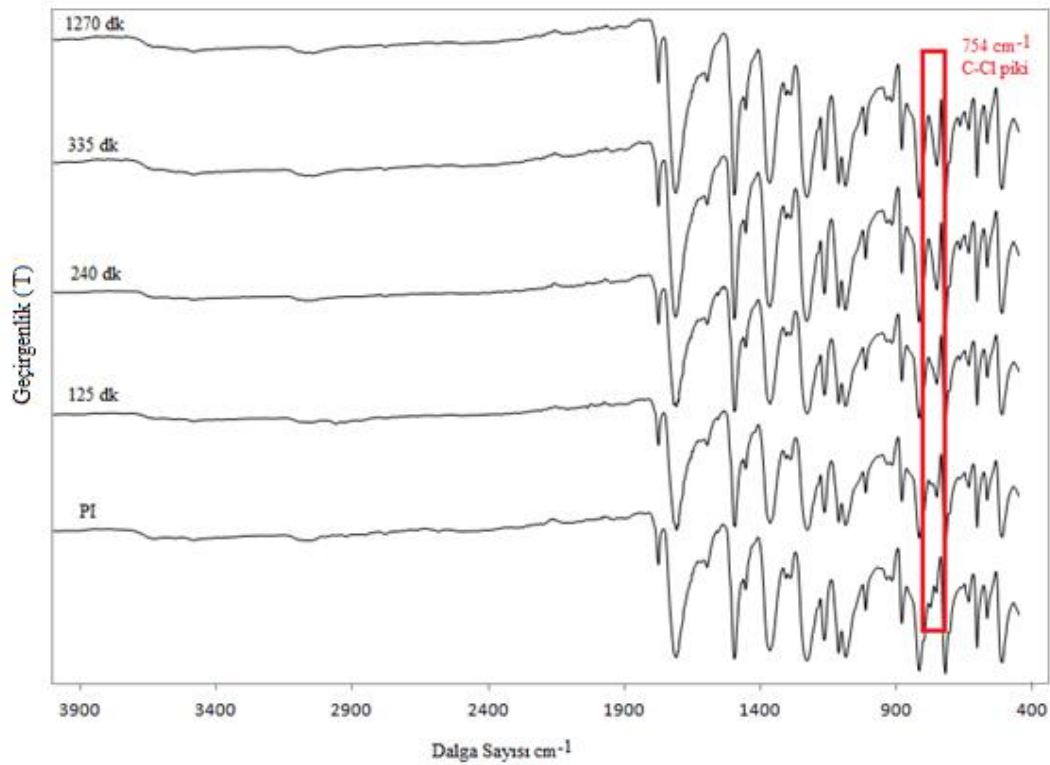
5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışma iki ana basamak üzerinden yürümüş olup birinci basamakta poliimid yüzeylerin yüzey modifikasyonları sağlanmıştır. İkinci aşamada ise bu yüzeylere bağlanmak üzere modifiye edilmiş homopolimerler ve blok kopolimerler elde edilmiştir. Çalışmanın son aşamasında ise bu iki yapının klink tepkimeleri ile birleştirilmesi sonucu istenilen özelliklerde fırça tipi polimerik yapılar elde edilmiştir. Bu genel şema dahilinde çalışmanın her bir aşaması ve elde edilen malzemelerin yapıları hedefe uygun olarak FTIR, AFM, TGA, DTA, DSC, EDX, sıvı temas açısı ölçümleri ve GPC teknikleriyle takip edilmiştir.

5.1.Yüzey Modifikasyonlarının Yapısal Aydınlatılması

5.1.1. Klorometilasyon basamağının karakterizasyonu

Kapton yüzeyinde gerçekleştirilecek olan modifikasyonlar için öncelikle yüzeyde oluşturulacak klorometil gruplarının kalitatif ve kantitatif olarak pik şiddetindeki artış tespit edildi.



Şekil 5.1. Kloromodifikasyona tabi tutulmuş poliimid yüzeylerine ait FTIR sonuçları.

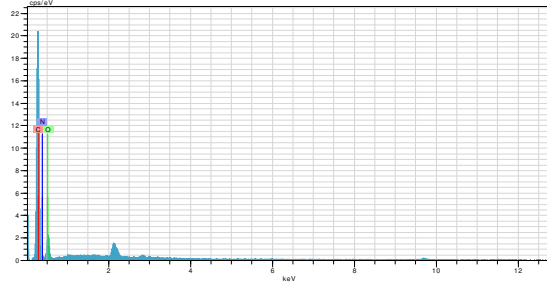
Kapton yüzeyinin kloro-modifikasyon reaksiyonunda en uygun modifikasyon süresinin belirlenmesi amacıyla farklı reaksiyon süreleri denendi. Yüzey modifikasyonu FTIR spektrumundaki C-Cl pik şiddetindeki değişimden takip edildi. Şekil 5.1’de çeşitli reaksiyon sürelerinde alınan FTIR spektrumları verilmektedir. Spektrumda yer alan 754cm^{-1} ’deki C-Cl gerilme pik şiddetinin reaksiyon süresi ile doğru orantılı şekilde arttığı ancak 6 saatten sonra pik şiddetinde değişme olmadığı net şekilde görülmektedir.

Ayrıca SEM-EDX tekniği kullanılarak film yüzeylerindeki -Cl görüntülendi. Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen bu görüntülere göre reaksiyon süresi arttırıldığında yüzeydeki -Cl miktarı da artmaktadır. Şekil 5.2’de kloromodifikasyona tabi tutulmuş poliimid yüzeylerine ait görüntü ve spektrumları bulunmaktadır. Özellikle EDX spektrumu incelendiğinde 2,78 keV’de görülen -Cl piki modifikasyonun takibi için oldukça önemlidir. Modifiye olmamış poliimid yüzeyde bu pik bulunmamaktadır. Modifikasyon süresi 125 dk’dan 1270 dk’ya getirildiğinde pik şiddetinde önemli bir artış tespit edilmiştir. Bu değişim belirgin olarak yüzey görüntüsüne de yansımaktadır. Düzgün bir yüzey görünümüne sahip olan poliimid, modifikasyonlar sonucunda daha pürüzlü bir yüzeye sahip olmuştur. Yüzey pürüzlülüğündeki bu artış, reaksiyon süresiyle orantılı olarak görülmektedir.

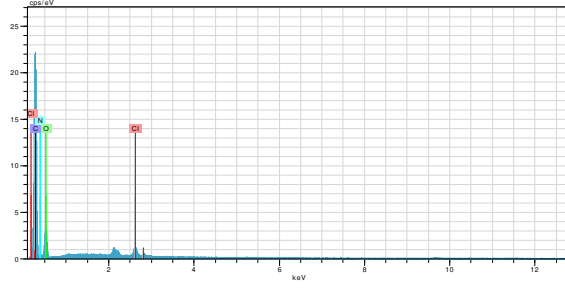
Modifikasyon
Süresi (dk)

EDX Görüntüsü

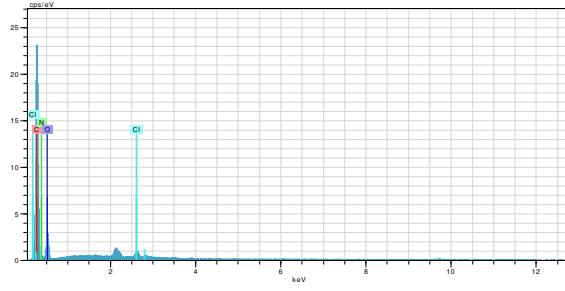
0



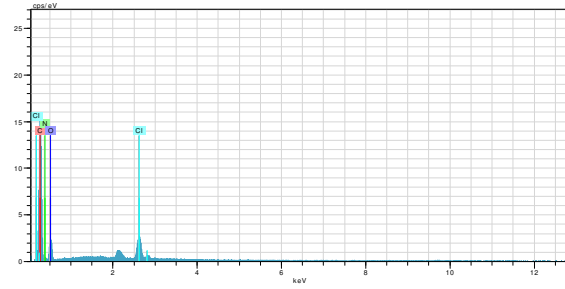
125



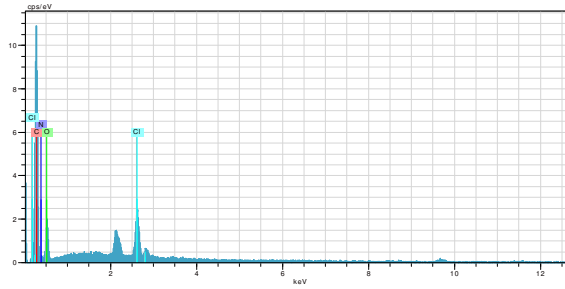
240



335



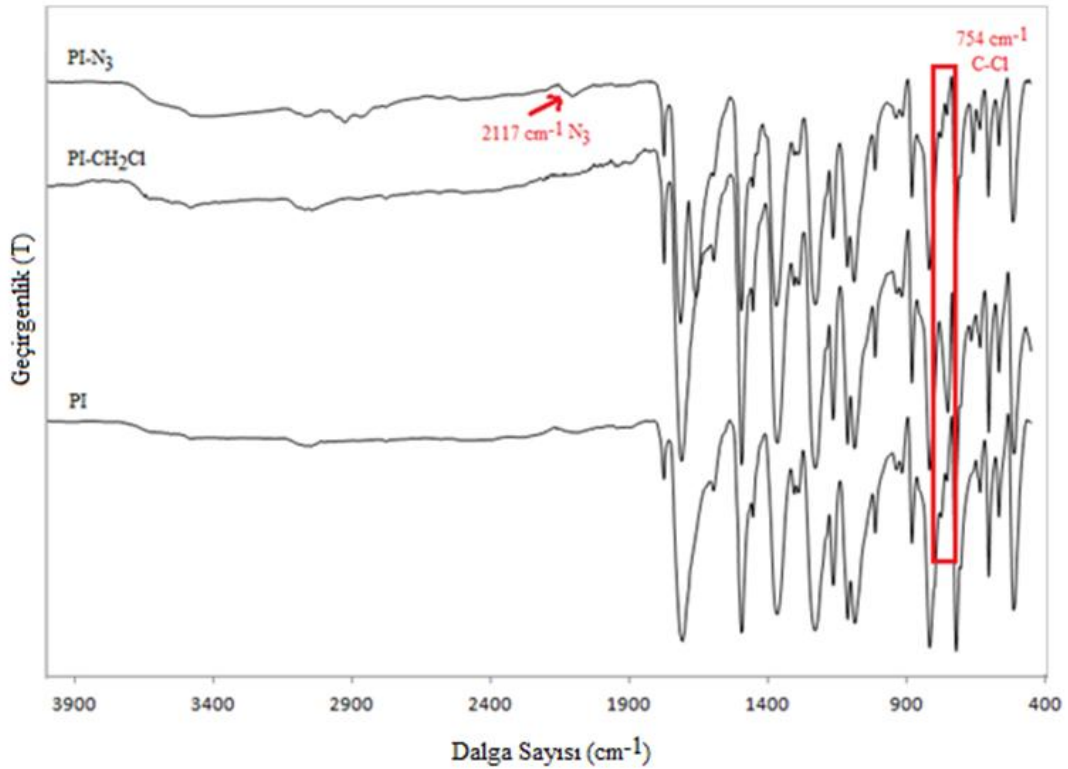
1270



Şekil 5.2. Kloromodifikasyona tabi tutulmuş poliimid yüzeylerine ait EDX görüntüleri.

5.1.2. Azid fonksiyonel kapton yüzeyinin karakterizasyonu

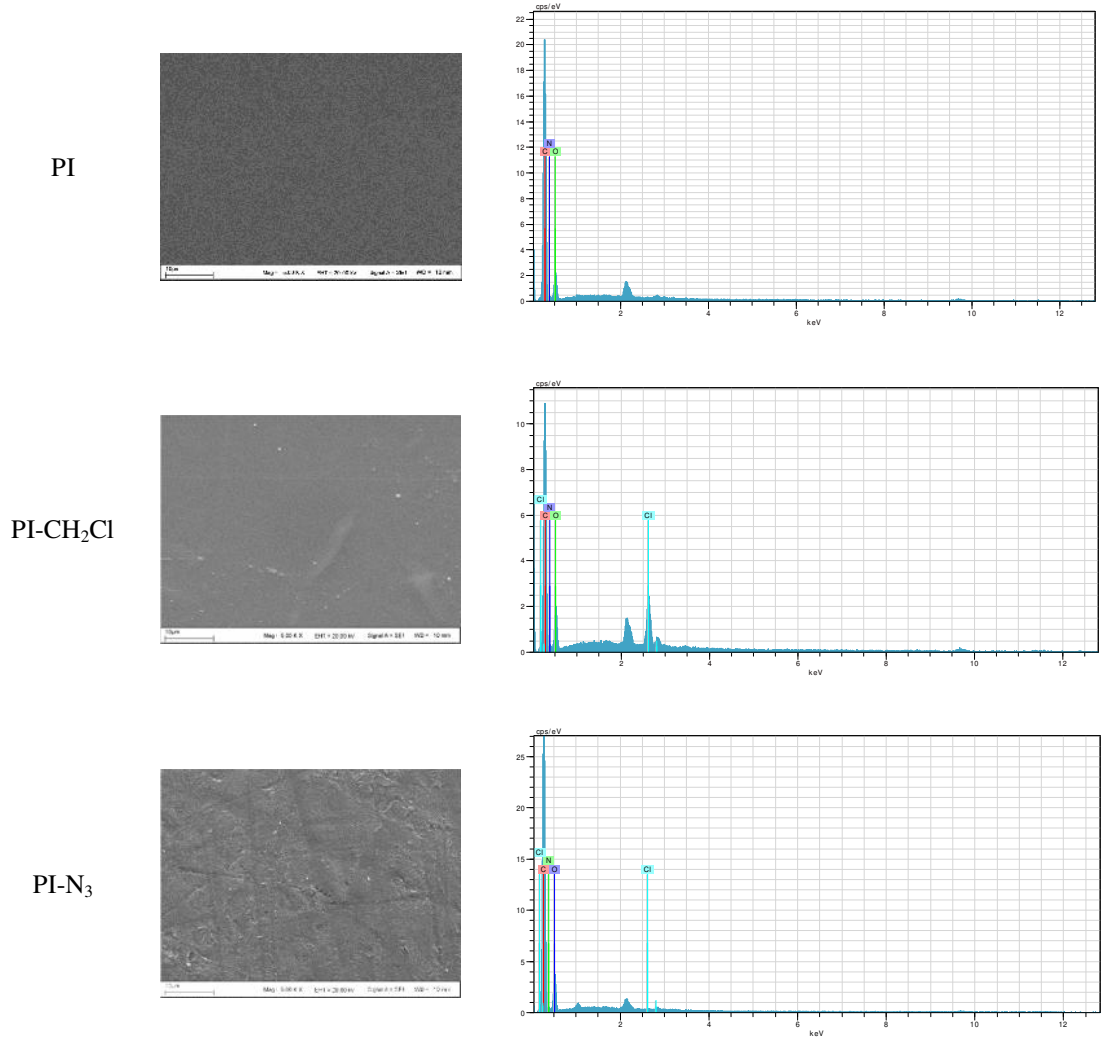
Huisgen tipi click tepkimelerinde azid ve alkin gruplarının beş üyeli bir halka oluşturması şeklinde bağlanması gerçekleşir. Bu tür bağlanmayı poliimid yüzeyinde sağlayabilmek için gerçekleştirilen çalışmada poliimid yüzeylere azid fonksiyonel özellik kazandırıldı. Bölüm 4.1.3.'de gerçekleştirilen deneysel prosedürle poliimid grupları üzerine $-\text{CH}_2\text{N}_3$ grupları kontrollü bir şekilde bağlanmıştır. Sonuç ürün FTIR, SEM-EDX, AFM ve sıvı temas açısı ölçümleri ile belirlendi.



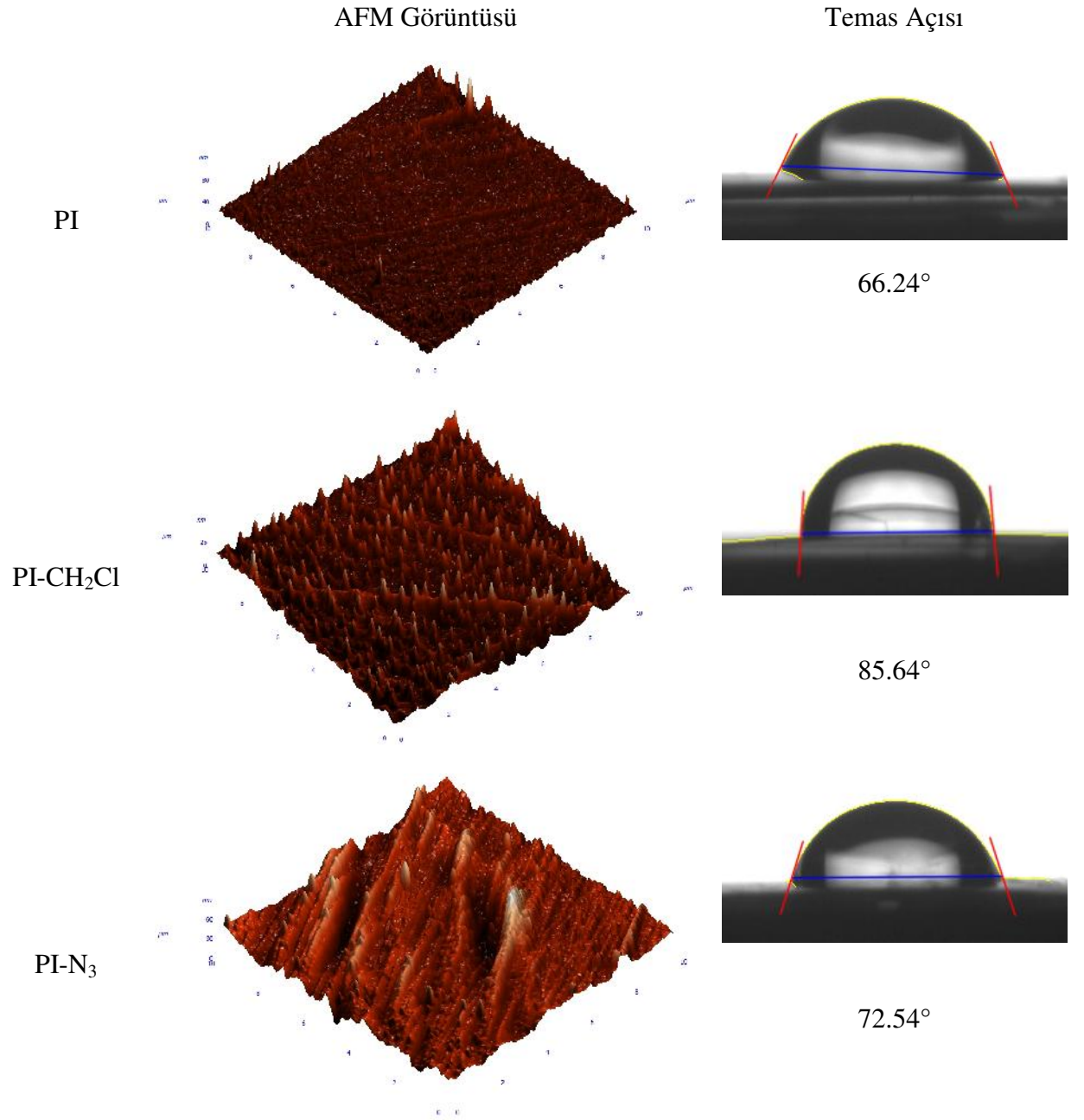
Şekil 5.3. Kapton yüzey modifikasyonuna ait FTIR spektrumu.

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

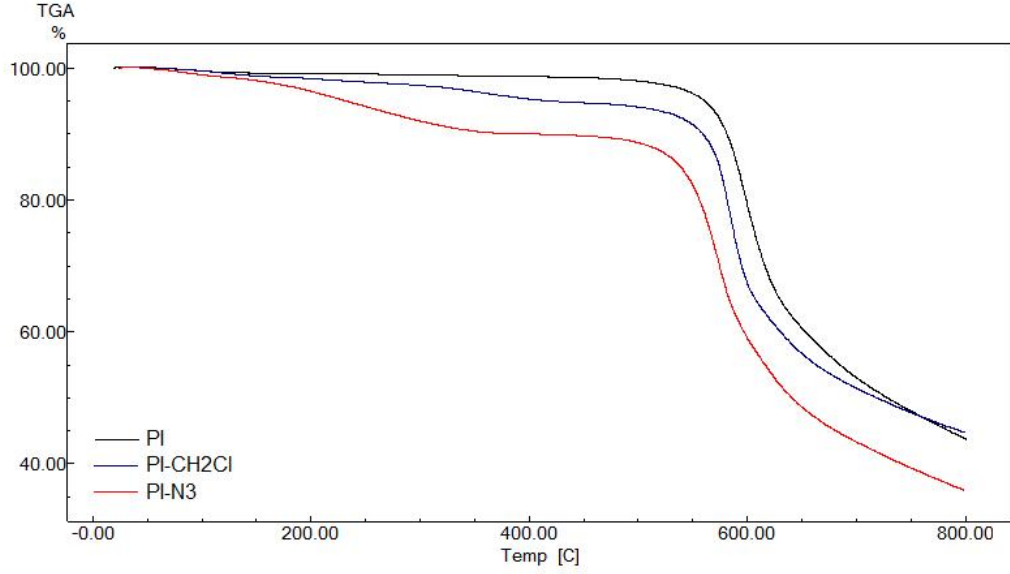
kaybolmaktadır. Bu da $\text{CH}_2\text{-Cl}$ bağının yerini $\text{CH}_2\text{-N}_3$ bağına dönüştüğünü göstermektedir. Şekil 5.4'deki SEM görüntüleri incelendiğinde bahsedilen dönüşüm gerçekleşirken yüzeyin daha pürüzlü bir hal aldığı bu da modifikasyonun yüzeyde gerçekleştiğini ıspatlamaktadır. Bu yüzey pürüzlülüğünün artışı AFM görüntüleri ve 66° 'den 85° 'ye değişen sıvı temas açılarıyla uyum içindedir. Açılardaki bu artış yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak yüzey modifikasyonunu ıspatlamaktadır. Sıvı temas açısındaki bu değişim yüzeyin hidrofobik karakterinin arttığını göstermektedir.



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



Şekil 5.5. Poliimid ve modifiye poliimid filmlerine ait AFM görüntüleri ve sıvı temas açısı değerleri.

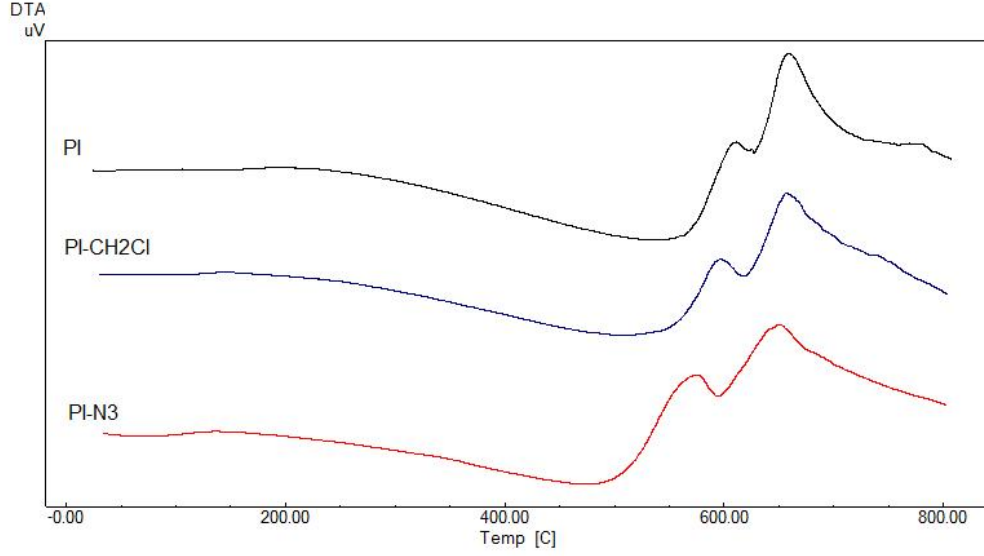


Şekil 5.6. Poliimid filmlerin yüzey modifikasyon basamaklarına ait TGA termogramları.

Şekil 5.6’da poliimid ve modifiye poliimid yüzeylere ait TGA termogramları görülmektedir. Bu termogramlar incelendiğinde poliimid filmlerin 553°C’ye kadar hiç bozunma olmaksızın dayanıklı olduğu görülmektedir. Oldukça yüksek termal kararlılığa 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 gerçekleştirilecek olan organik modifikasyonların belirlenmesinde anahtar rol oynar. Poliimid yüzeyinde gerçekleştirilen klorometilasyon sonucu elde edilen film, 303°C’de yüzeydeki -CH₂Cl gruplarından kaynaklı bir kütle kaybına uğramıştır. Bu kütle kaybı değerinden yaklaşık % 4,7’lik bir modifikasyon gerçekleştiği görülmektedir. PI-N₃’e ait TGA termogramında ise 175°C’de başlayan bir kütle kaybı görülmektedir. Oldukça düşük bir sıcaklıkta gözlenen bu kütle kaybı -N₃ gruplarının -CH₂Cl bağına göre çok daha zayıf olmasından kaynaklanır. Kütle kaybı değerine bağlı olarak yüzeyde bağlanmış olan -CH₂N₃ grubunun %10,2 olduğu görülmektedir.

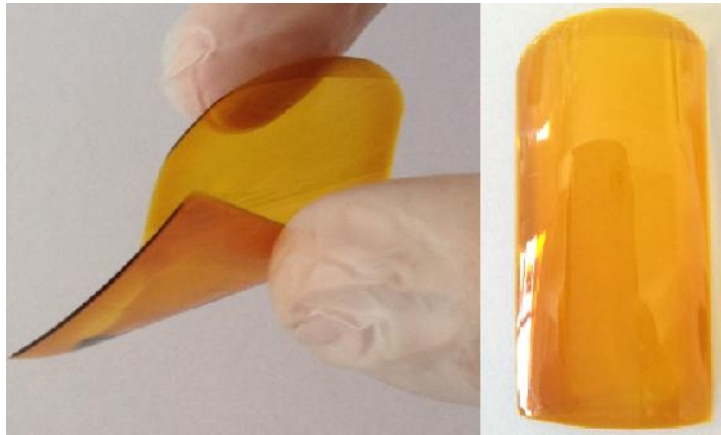
Şekil 5.7’de poliimid filmlerin DTA termogramları verilmiştir. DTA termogramlarına göre yüzeydeki modifikasyona bağlı olarak poliimidin başlangıç bozunma sıcaklığı(ITD) değerleri daha düşük sıcaklıklara kaymaktadır. Saf poliimid film TGA verileriyle uyumlu olarak 553°C’de bozunmaktadır. PI-CH₂Cl ve PI-N₃

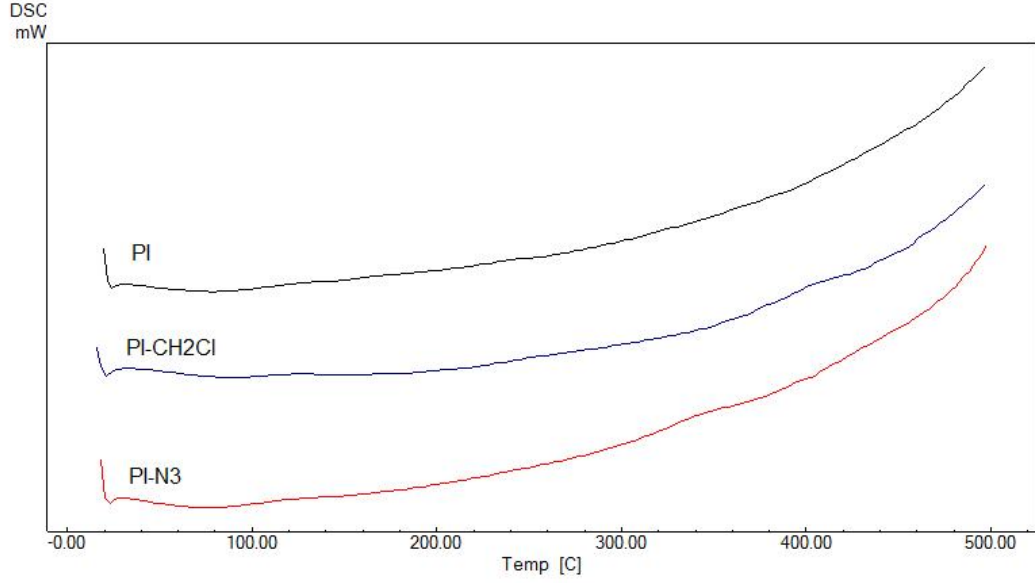
sırasıyla 540 ve 532°C’lerde bozunma başlangıcı vermektedir. PI-N3’e ait termograma dikkat edildiğinde zeminde geniş bir bant endotermi olarak yüzey organik gruplarının bozunduğu açıkça görülmektedir.



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

Şekil 5.8’de poliimidlere ait DSC termogramları verilmiştir. Bu termogramlar daha ileri klik uygulamaları için kıyaslama maksatlı sunulmuştur. Çünkü kaptona ait literatürdeki belirlenmiş olan Tg değeri 480-640°C arasında değişmektedir. Kullanılan poliimidin mol kütlesi büyük olduğundan gerçek Tg değeri termogramda görülmektedir.





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

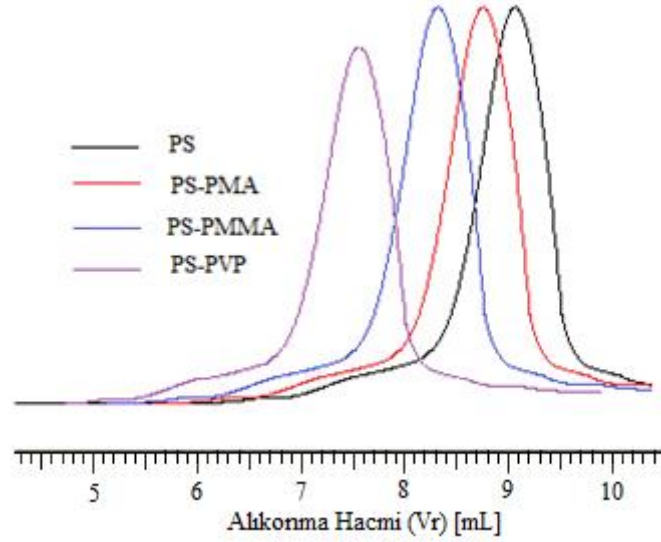
5.2.Click Reaksiyonu ile Bağlanacak Polimerlerin Karakterizasyonu

Çalışma kapsamında poliimid yüzey üzerine kliklenmek üzere polistiren, poli(metilakrilat), polimetil metakrilat ve poli(vinil prolidon) seçildi. İlgili polimerler öncelikle ATRP ile düşük heterojenlik indisi değerine sahip olacak şekilde elde edildi. Böylece elde edilen sonuç ürünün yüzeyinde daha homojen bir polimer tabakası sağlandı. Her bir polimer türü diğer monomerler ile blok kopolimerlere dönüştürülerek poliimid yüzeyinde graft yapılar elde edildi. Bu tür yapıların özellikleri kendi polimerleriyle kıyaslanacak şekilde karakterize edilerek sunuldu.

5.2.1. Polistiren ve kopolimerlerinin karakterizasyonu

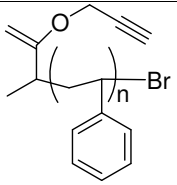
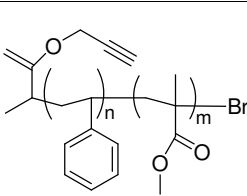
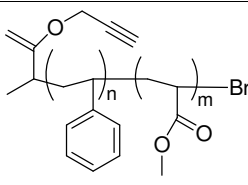
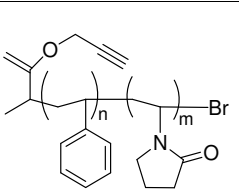
Poliimid yüzeyine bağlanmak üzere, ATRP polimerizasyonu ile 1.19 heterojenlik indisine sahip, aktif –Br uçlu polistiren sentezlendi. Bu polistiren aynı zamanda blok yapıların sentezinde makro başlatıcı olarak kullanıldı. 1,48, 1,55 ve 1,41 heterojenlik indisine sahip poli(stiren-ko-metil akrilat), poli(stiren-ko-metil metakrilat) ve poli(stiren-ko-vinil prolidon) blok kopolimerleri elde edildi (Tablo 5.1). Bu blok kopolimer sentezi sırasında Tablo 5.1’de görüldüğü üzere polimerlerin mol kütlelerinde belirgin bir artış elde edilmiş olup, bu artış istenilen blok yapıların sağlandığını göstermektedir. Polistiren ve kopolimerlerindeki mol kütlesi değişimi

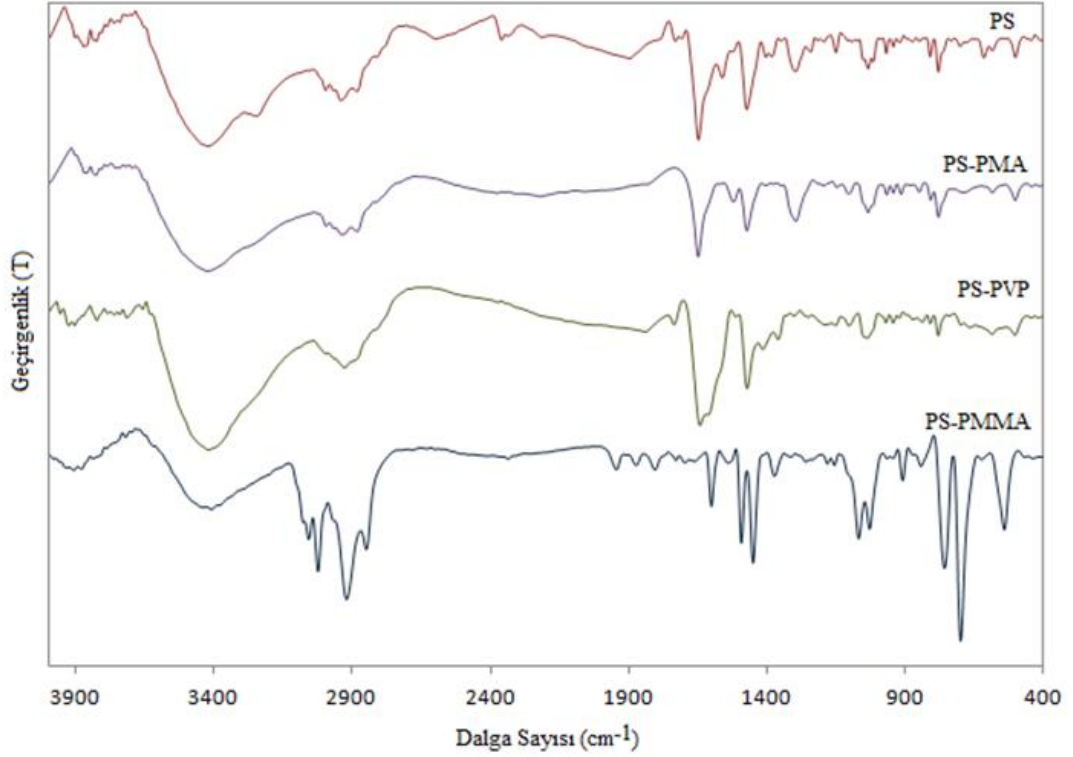
Şekil 5.9’da açıkça görülmektedir. Şekil 5.9, Tablo5.1 ile uyum içerisindedir. En büyük mol kütlesindeki artış poli(stiren-ko-vinil prolidon) (PS-PVP)’da gerçekleşmiştir ve $4,28 \cdot 10^5$ mol kütlesine ulaşılmıştır.



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

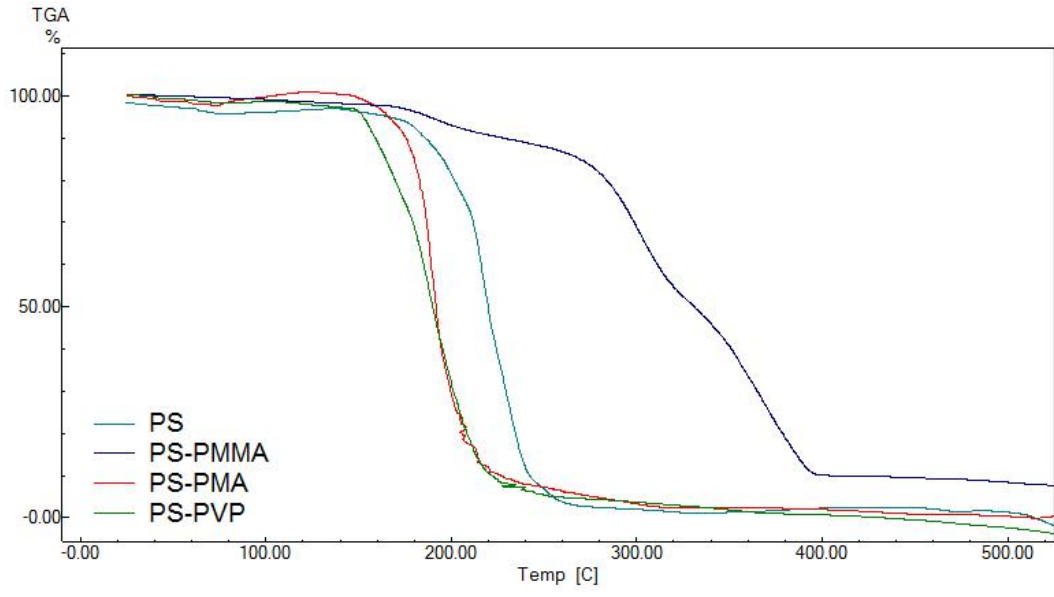
Tablo 5.1. Polistiren ve kopolimerlerine ait mol kütlesi ve heterojenlik indisi (HI) değerleri.

	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

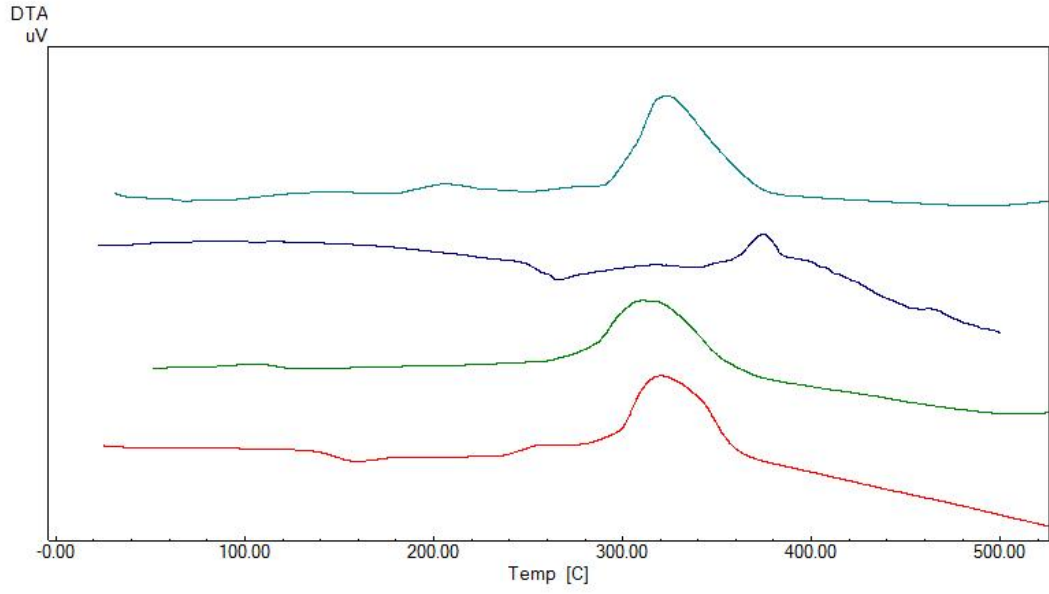


Şekil 5.10. Polistiren ve kopolimerlerine ait FTIR spektrumu.

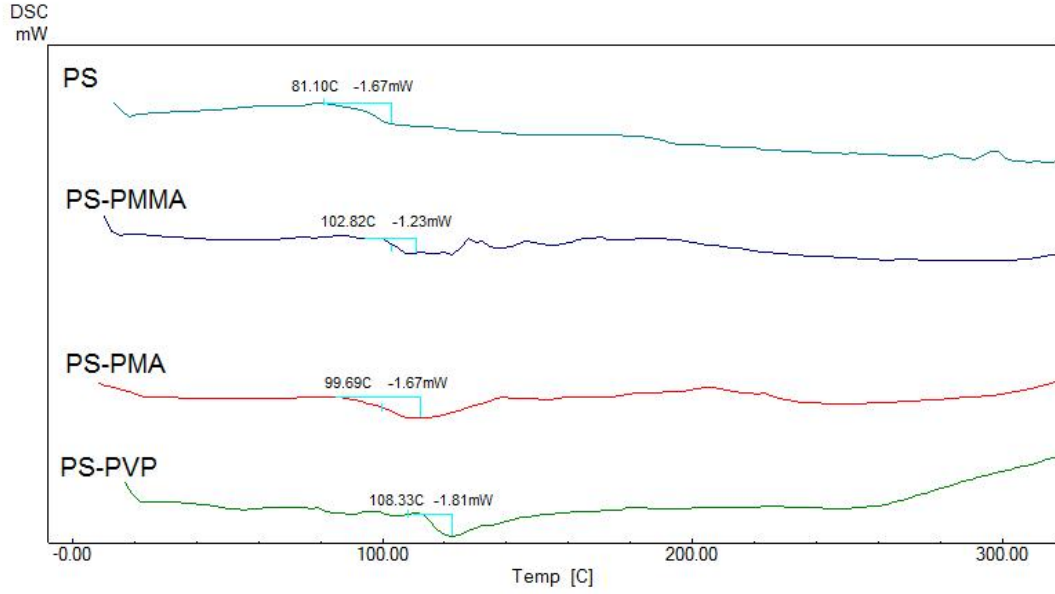
Polistiren ve blok kopolimerlerine ait FTIR spektrumları Şekil 5.10'da verilmiştir. Bu spektrumlarda net bir şekilde 2890 cm⁻¹ ve 2950 cm⁻¹'de alifatik C-H gerilme titreşimleri olefinik bağın açılarak polimerik yapının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca tüm polimerlerde 1270 cm⁻¹'de C-O-C bağı propiyonat bağının korunduğunu göstermektedir. Bu da telehelik bir polimer olarak ileri click uygulamalarında kullanılabileceğini 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 titreşimi halkalı yapının titreşim frekansına etkisinden kaynaklı olarak daha geniş bir bant şeklinde görülmektedir. Yine PS-PVP üzerinde homopolimerden farklı olarak 1410 cm⁻¹'de C-N gerilme titreşimi blok kopolimer yapısının oluştuğunu ispatlanmaktadır.



Şekil 5.11. Polistiren ve kopolimerlerine ait TGA termogramları.



Şekil 5.12. Polistiren ve kopolimerlerine ait DTA termogramları.



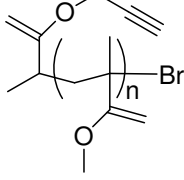
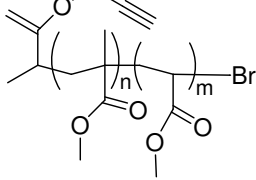
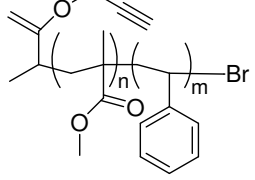
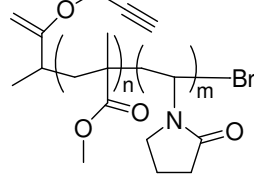
Şekil 5.13. Polistiren ve kopolimerlerine ait DSC termogramları.

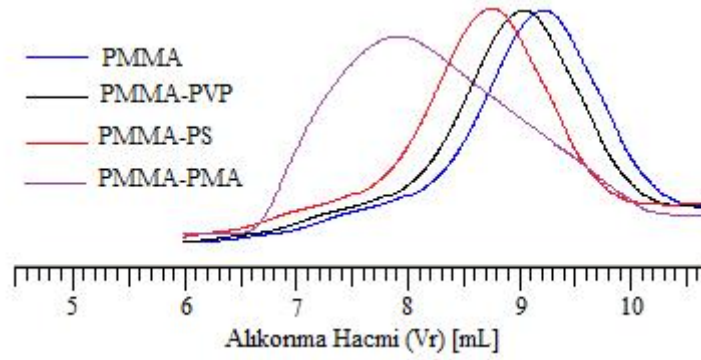
Polistiren ve kopolimerlerinin termal özellikleri DTA, DSC ve TGA analizleri ile belirlenmiştir. Şekil5.11-13’de verilmiştir. Bu analizlerde polistiren ve kopolimerlerine ait blok yapıların olduğu net bir şekilde tespit edilmektedir. Blok yapılar elde edildikçe T_g değeri değişmektedir.

5.2.2. Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerinin karakterizasyonu

Çalışma kapsamında elde edilen poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerine ait mol kütlesi ve heterojenlik indisi değerleri 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 net artış istenilen blok yapısının elde edildiğini ispatlamaktadır. Ancak blok kopolimer oluşumları heterojenlik indisini 1,54’den 3,85’e kadar arttırmıştır. Bu değer artışları Şekil5.14’de verilen GPC kromatogramlarında da açıkça görülmektedir. PMMA’a 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.

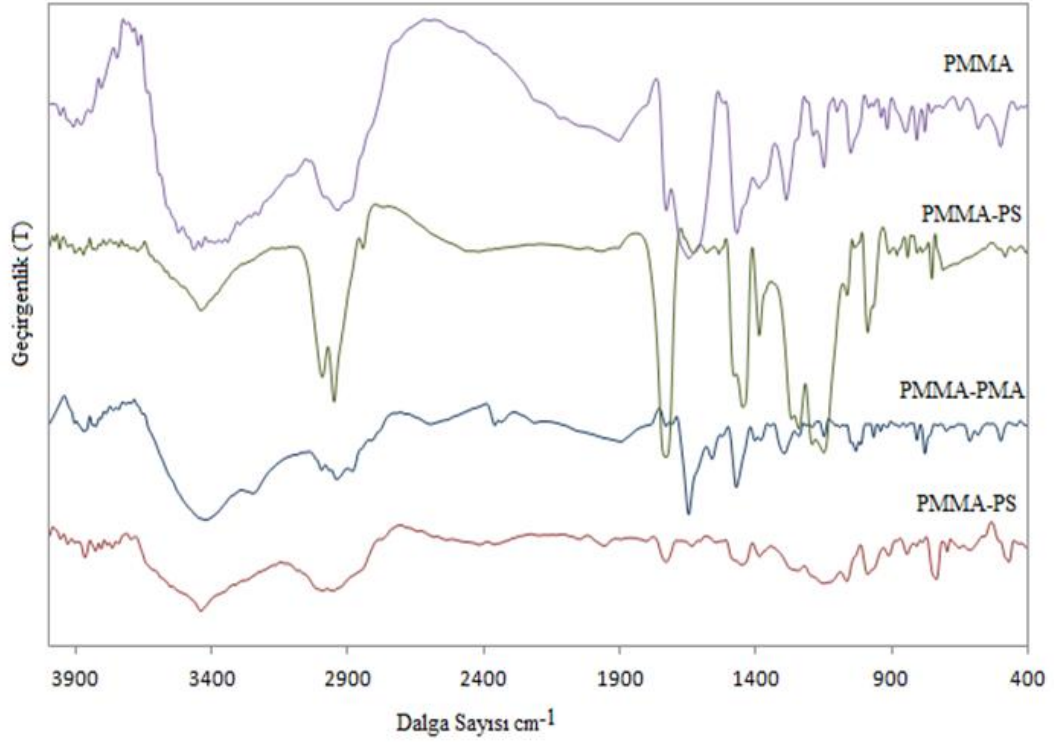
Tablo 5.2. Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerine ait mol kütlesi ve heterojenlik indisi (HI) değerleri

	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	4,14x10 ⁴	1,47x10 ⁵	1,32x10 ⁵	1,29x10 ⁵
HI	1,54	3,85	1,64	1,76



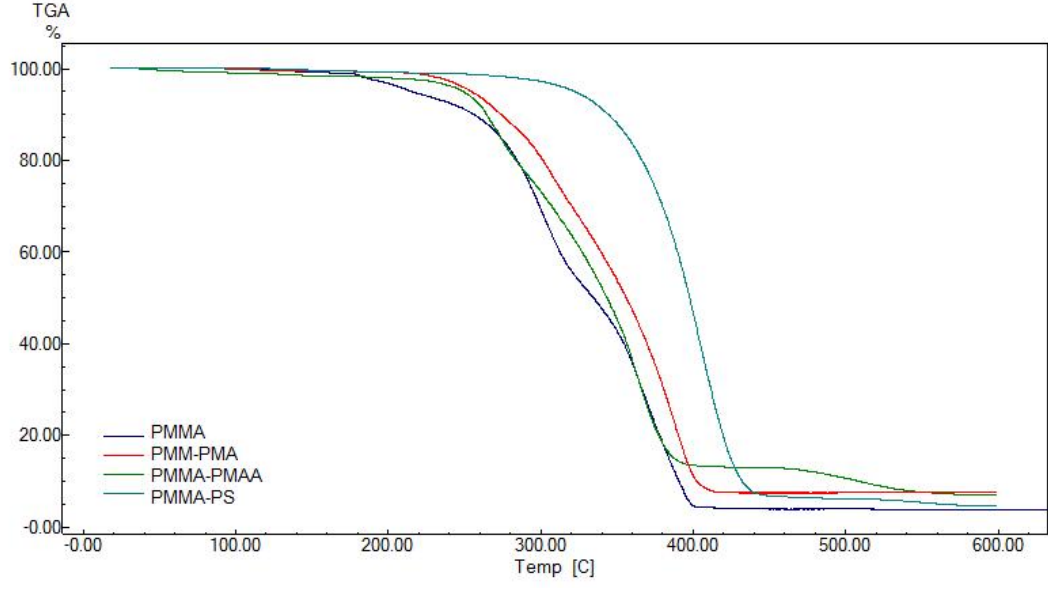
Şekil 5.14. Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerine ait GPC kromatogramları.

Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerine ait FTIR spektrumu Şekil 5.15’de verilmiştir. Öncelikle PMMA’a ait FTIR spektrumu incelendiğinde sırasıyla 750 cm⁻¹’de C-Br, 1300 cm⁻¹’de -CH₃, 1270 cm⁻¹’de C-O-C, 1800 cm⁻¹’de esterik C=O ve 2890 cm⁻¹’de C-H gerilme titreşimleri net şekilde görülmektedir. Kopolimerlere ait olarak ise PMMA-PS yapısında 825 cm⁻¹’de aromatik ve 1490 cm⁻¹’de aromatik C-H pikleri spektrumda görülmektedir. PMMA-PVP’ye ait spektrumda ise prolidon halkasından kaynaklı olarak 1440 cm⁻¹’de C-N-C gerilme titreşimi görülmektedir. Bu titreşim vinil prolidon monomerinin blok olarak kopolimerleştiğini ispatlamaktadır.

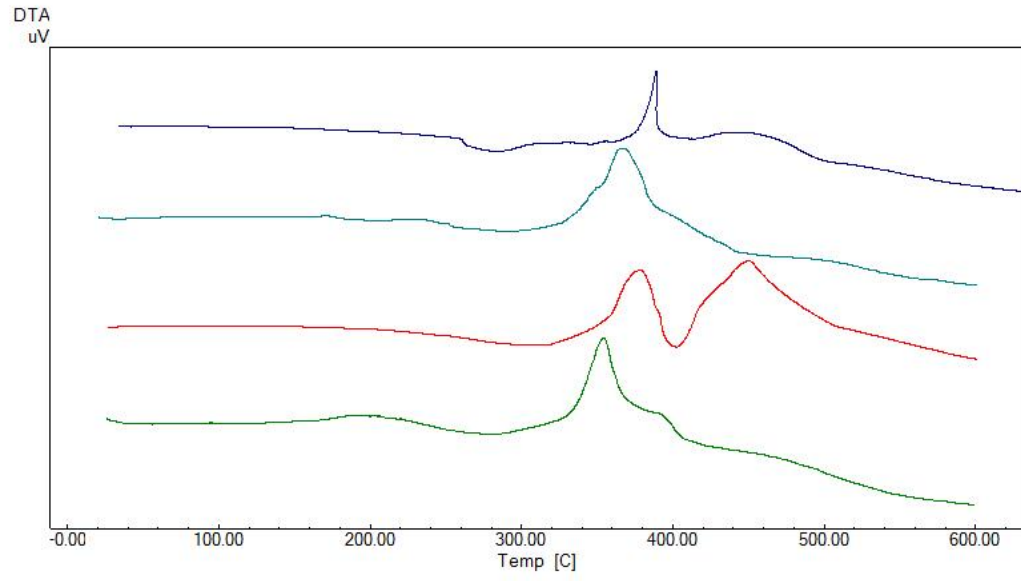


Şekil 5.15. Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerine ait FTIR spektrumu.

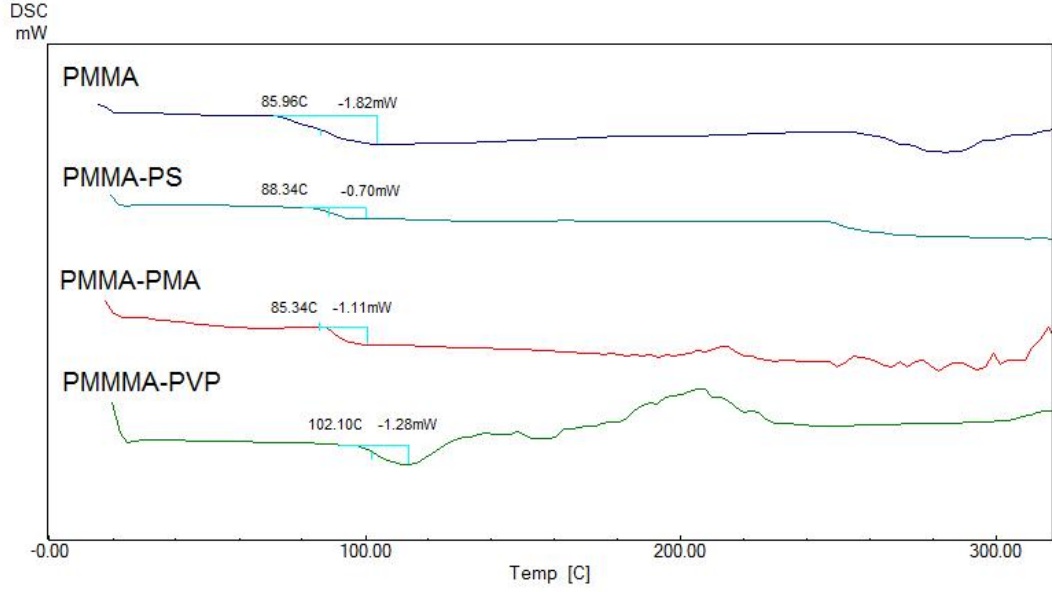
Poli(metilmetakrilat) makrobaşılatıcı olarak sentezlenmiş ve poli(metil metakrilat-ko-stiren) (PMMA-PS), poli(metil metakrilat-ko-vinil prolidon)(PMMA-PVP) ve poli(metil metakrilat-ko-metil akrilat) (PMMA-PMA) blok kopolimerlerinin sentezinde kullanılmıştır. Sonuç olarak elde edilen blok kopolimerlerin termal özelliklerindeki değişim DTA, TGA ve DSC ile (Şekil 5.16-18) tespit edilmiştir. DSC incelendiğinde PMMA'a ait T_g değeri blok kopolimerlerde PMMA-PS için 88,34°C, PMMA-PMA için 88,34°C ve PMMA-PVP için 102,10°C şeklinde değişmektedir. Bu değişimin nedeni blok kopolimerlerdeki mol kütlesi artışıdır.



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



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

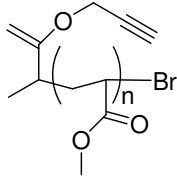
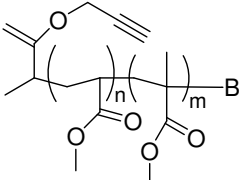
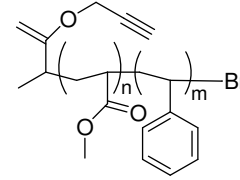
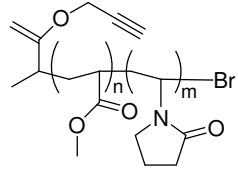


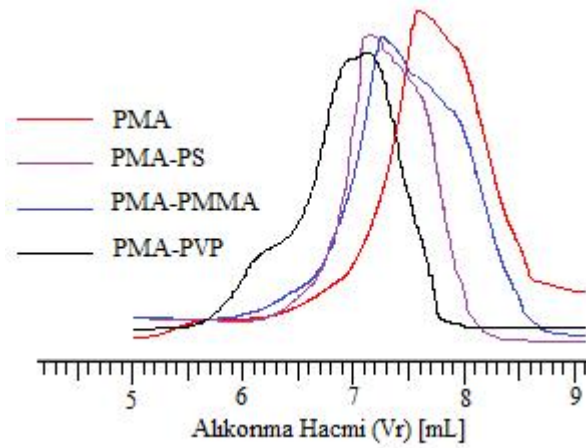
Şekil 5.18. Poli(metilmetakrilat) ve kopolimerlerine ait DSC termogramları.

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 bağı ve click tepkimelerine uyumlu olarak -C $\equiv$ 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. Şekil 5.19’de verilen GPC kromatogramlarında PMA makro başlatıcı kullanımıyla elde edilen blok kopolimelerde mol kütlesi artarken heterojenlik indisi 1,78’den 2,47’ye kadar yükselmiştir.

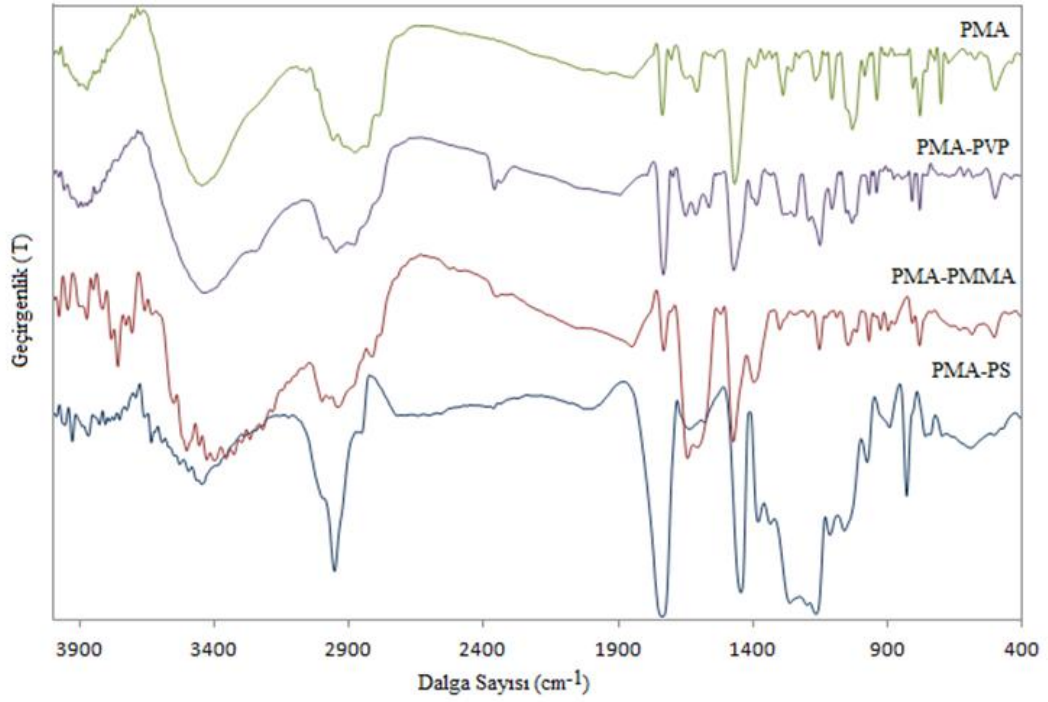
Tablo 5.3. Poli(metilakrilat) ve kopolimerlerine ait mol kütlesi ve heterojenlik indisi (HI) değerleri

	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



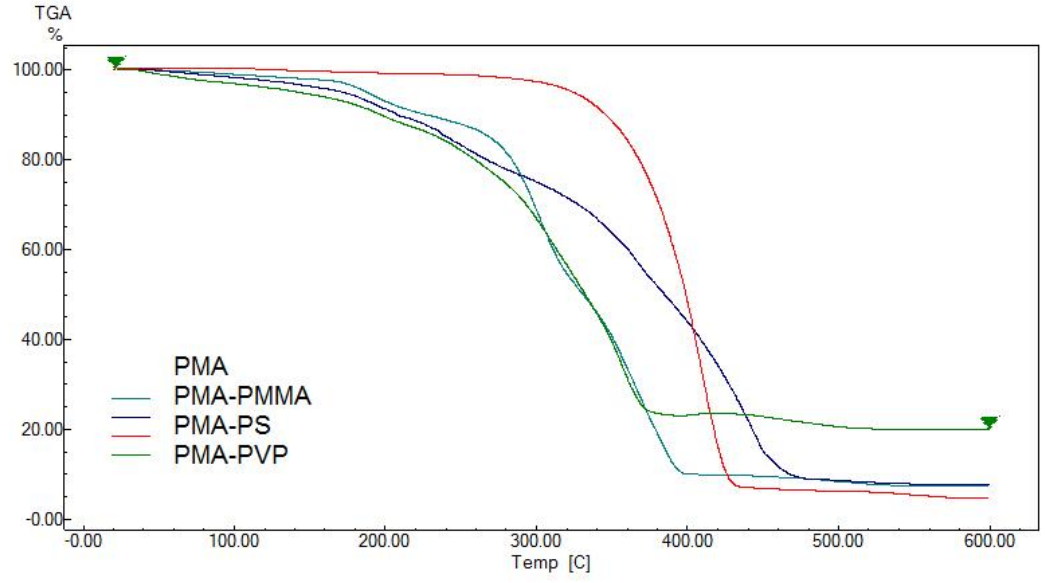
Şekil 5.19. Poli(metilakrilat) ve kopolimerlerine ait GPC kromatogramları.

PMA'a ait FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 5.20.) 1820 cm^{-1} 'de akrilat grubuna ait ester piki görülmektedir. Aynı gerilme titreşimi tüm kopolimerlerde de bulunmakta ve poli(metilakrilat) yapısını ispatlamaktadır. Homo ve kopolimerlerde $2800\text{-}2950 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilme titreşimi polimerizasyonun gerçekleşip istenilen yapının elde edildiğini göstermektedir.

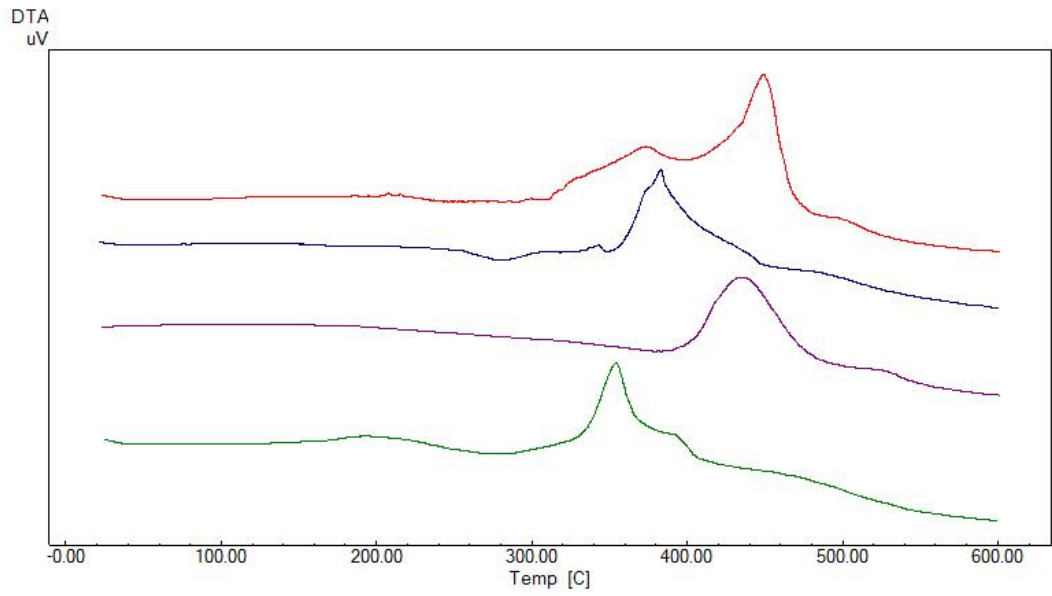


Şekil 5.20. Poli(metilakrilat) ve kopolimerlerine ait FTIR spektrumu.

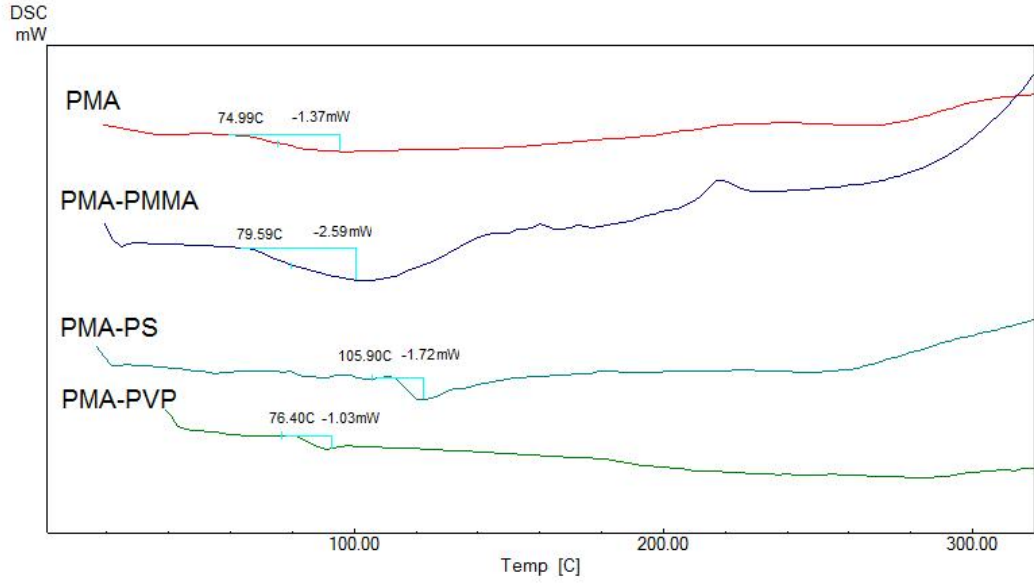
Tüm yapısal aydınlatılmaların yanında poli(metilakrilat) ve kopolimerlerinin termal özellikleri de belirlenmiştir. Termal özellikler kütle kayıpları TGA terogramları ile tespit edilirken, homo ve kopolimerlerin termal kararlılıkları DTA analizleri ile belirlenmiştir. Aynı zamanda polimerlere ait Tg geçişleri DSC analizleri ile tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen DSC analizinde PMA'a ait Tg 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 kaynaklanmadır.



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



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



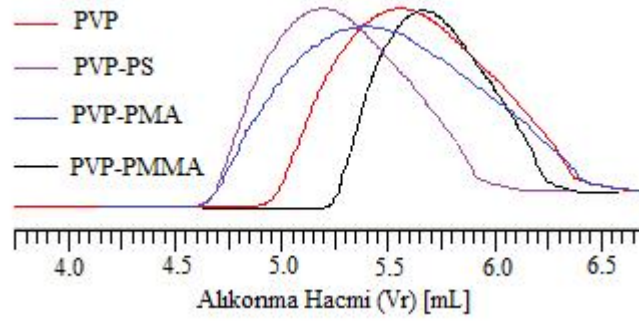
Şekil 5.23. Poli(metilakrilat) ve kopolimerlerine ait DSC termogramları.

5.2.4. Poli(vinil prolidon) ve kopolimerlerinin karakterizasyonu

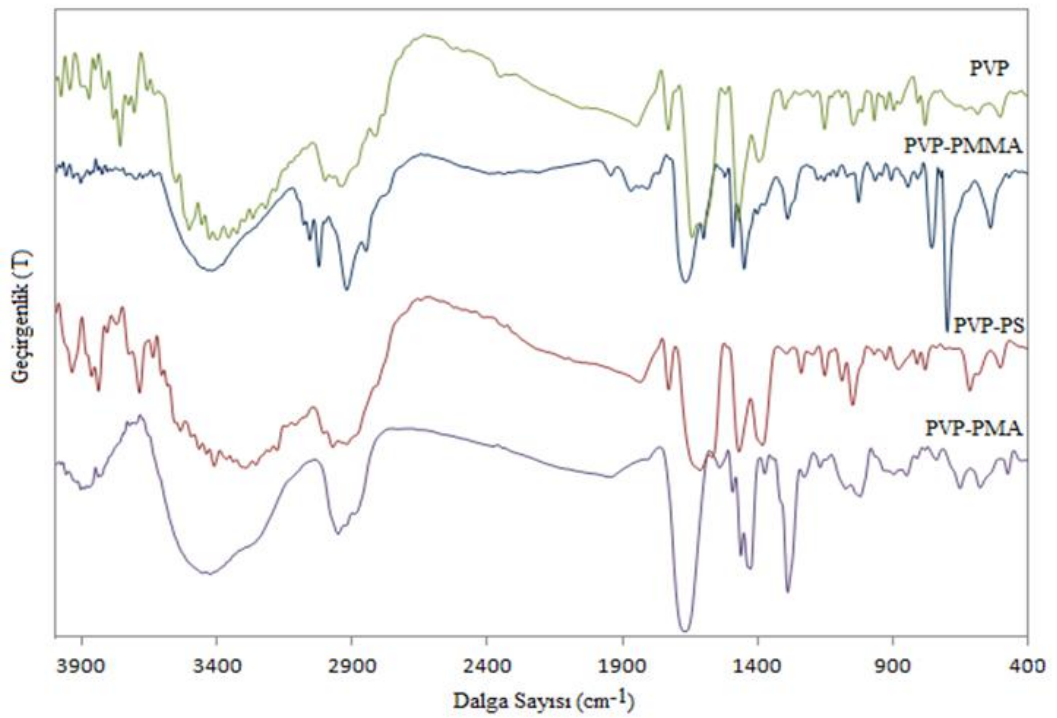
Tez kapsamında önemli bir antibakteriyel polimer olan PVP ve kopolimerleri poliimid yüzeyine antibakteriyel özellik kazandırmak için bağlanmıştır. Şekil 5.24’de verilen GPC kromatogramlarına göre PVP’a ait heterojenlik indisi 1,58 gözükürken kopolimerleri PVP-PMMA için 1,73; PVP-PMA için 1,76 ve PVP-PS 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



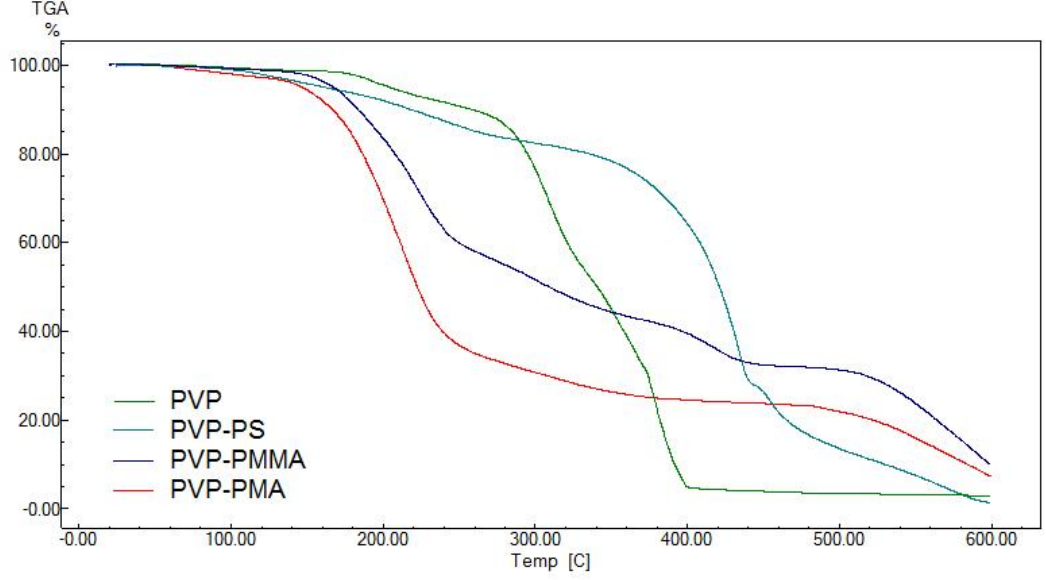
Şekil 5.24. Poli(vinil prolidon) ve kopolimerlerine ait GPC kromatogramları.



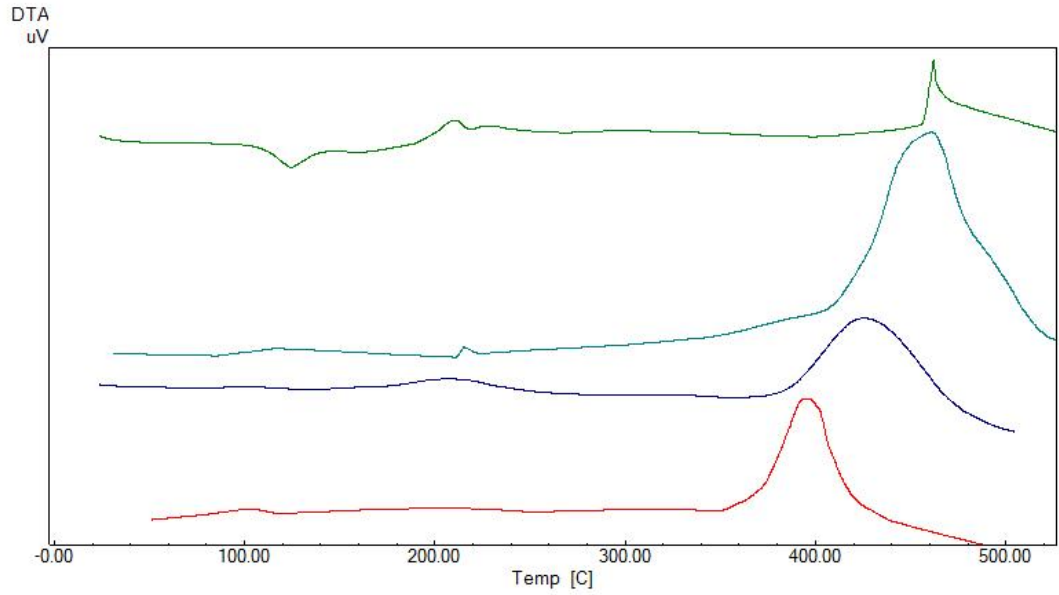
Şekil 5.25. Poli(vinil prolidon) ve kopolimerlerine ait FTIR spektrumu.

Şekil 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 eğilme, 1360 cm^{-1} simetrik düzlem içi eğilme ve 740 cm^{-1} düzlem dışı eğilme olarak görülmektedir. Bu pikler bütün kopolimerlerde de bulunduğu için blok kopolimer oluşumunu ispatlamaktadır. Ayrıca PVP-PMMA’da $-\text{CH}_3$ grubundan kaynaklı C-H gerilme titreşimi 2900 cm^{-1} değerinden

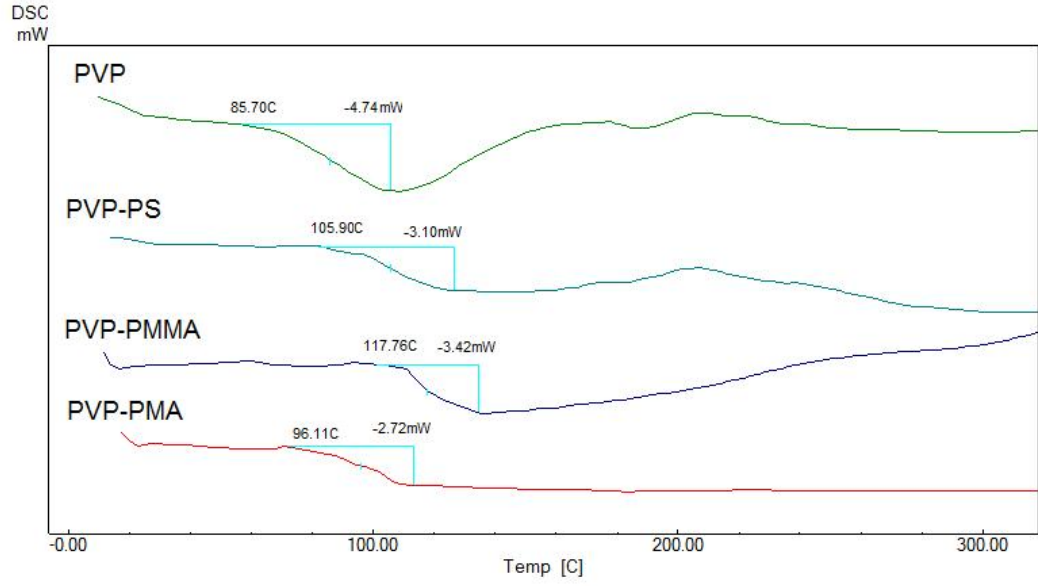
2870 cm^{-1} 'de düşük dalga sayısına kaymıştır. PVP-PS'de ise 1560 cm^{-1} 'de C=C piki ve 610 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme titreşimi görülmektedir.



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



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



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

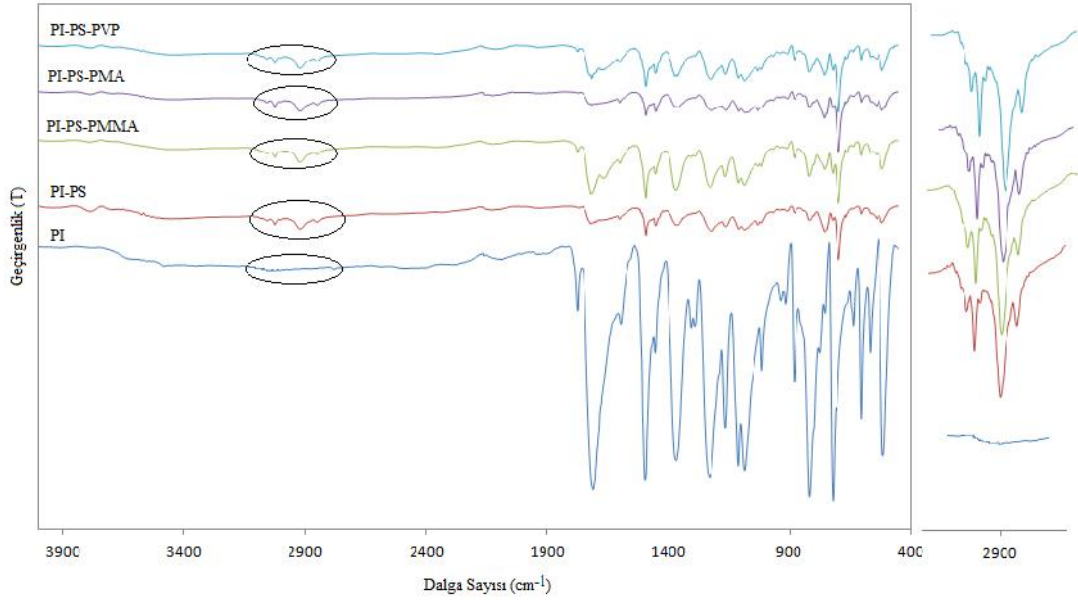
Polivinil prolidon ve kopolimerlerine ait termal analizler Şekil 5.26(TGA), Şekil 5.27(DTA) ve Şekil 5.28(DSC) termogramları olarak verilmiştir. Bu termogramlarda polivinil prolidon ve kopolimerlerinin yaklaşık 190°C'ye kadar kararlı oldukları ve bu sıcaklıktan sonra bozunmaya uğradıkları görülmektedir. 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 Tg 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

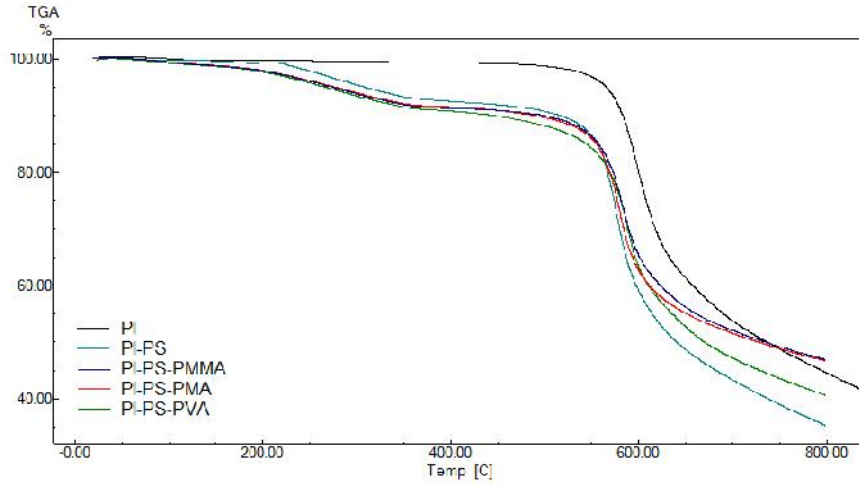
Şekil 5.26’da click tepkimeleri ile elde edilmiş olan kapton-g-polimer türlerine ait FTIR spektrumları görülmektedir. Bu spektrumlarda genel olarak poliimide ait 1780 cm^{-1} asimetrik C=O gerilme titreşimi, 1720 cm^{-1} simetrik C=O gerilme titreşimi, 1380 cm^{-1} ’de C-N-C gerilme titreşimi, 725 cm^{-1}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



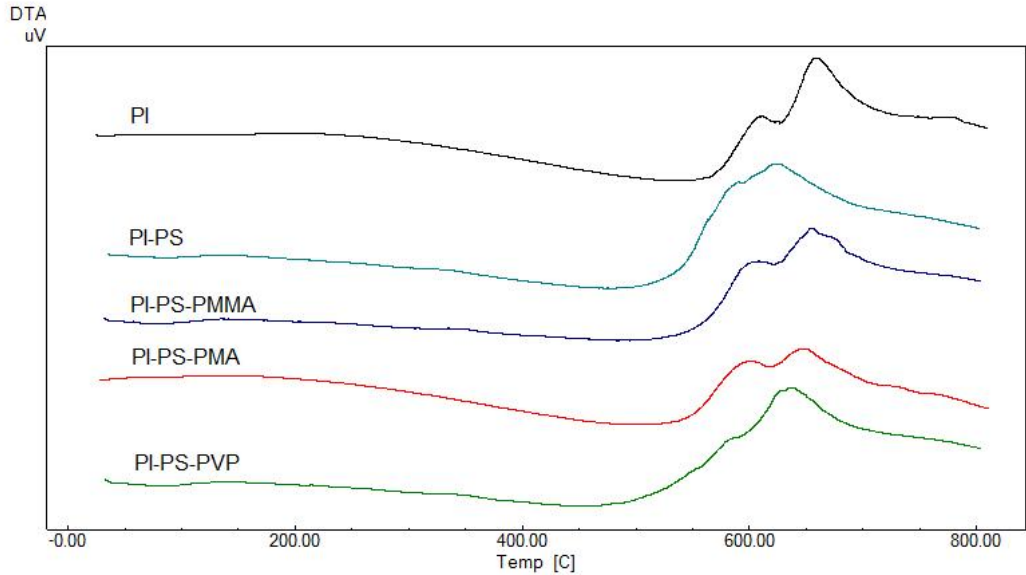
Şekil 5.29. Kapton-g-polistiren ve fırça tipi kopolimerlerine ait FTIR spektrumu.

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

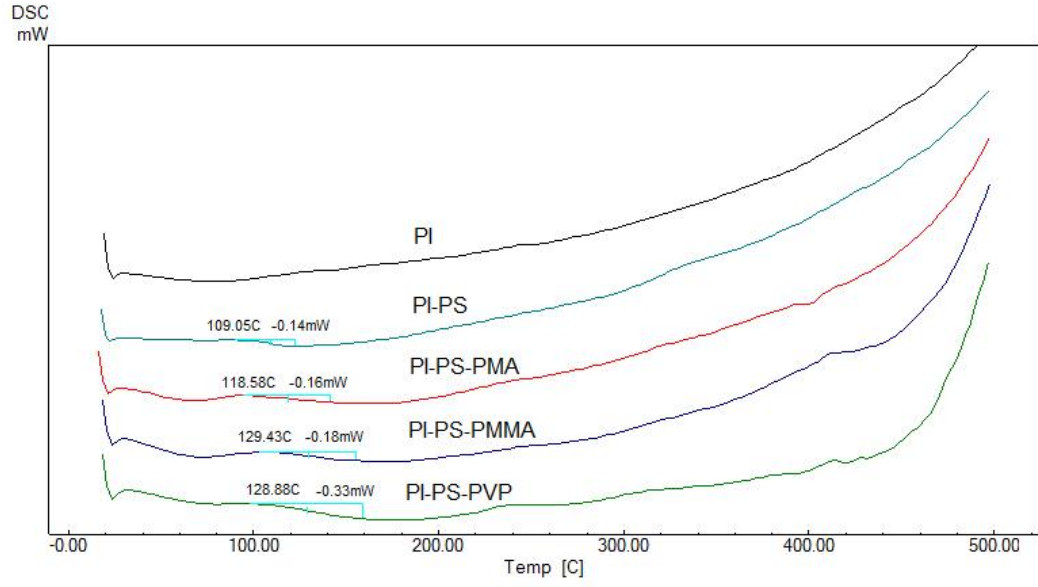
bozunma sıcaklığı değerleri daha düşük sıcaklıklarda gözlenecek şekilde ölçülmüştür. Şekil 5.32 kapton-g-polistiren ve fırça tipi kopolimerlerine ait DSC termogramları göstermektedir. Bu termogramlarda poliimid yapısında bir Tg geçişi bulunmazken blok kopolimerlere ait termogramlarda yüzeye bağlanmış olan polimerden kaynaklı olarak net bir Tg geçişi 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 geçişi göstermiştir.



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



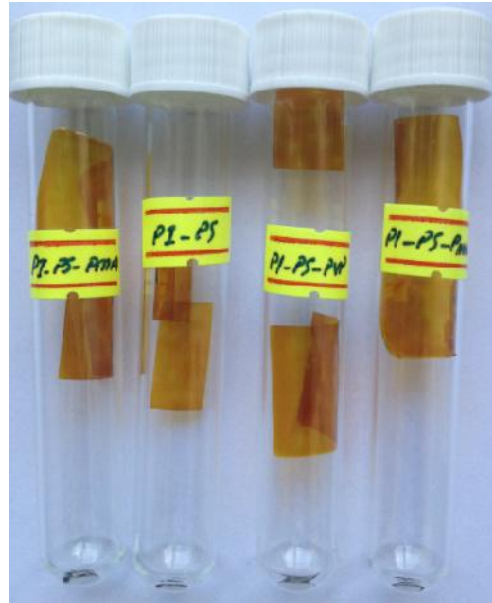
Şekil 5. 31. Kapton-g-polistiren ve fırça tipi kopolimerlerine ait DTA termogramı.



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

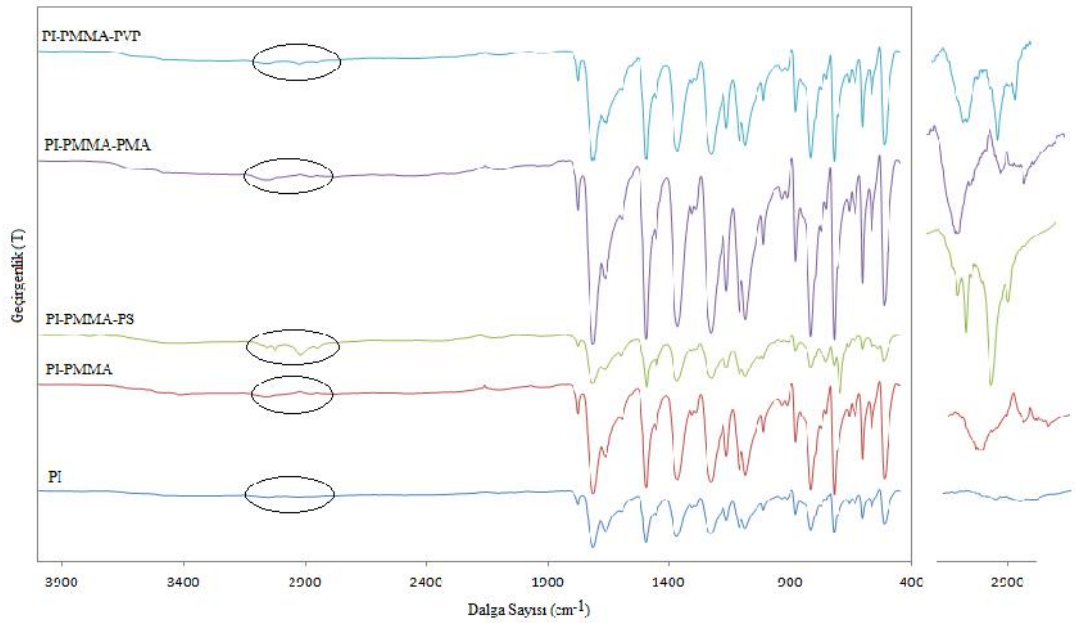
Tablo 5.5. Kapton-g-polistiren ve fırça tipi kopolimerlerine ait sıvı temas açısı değerleri.

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

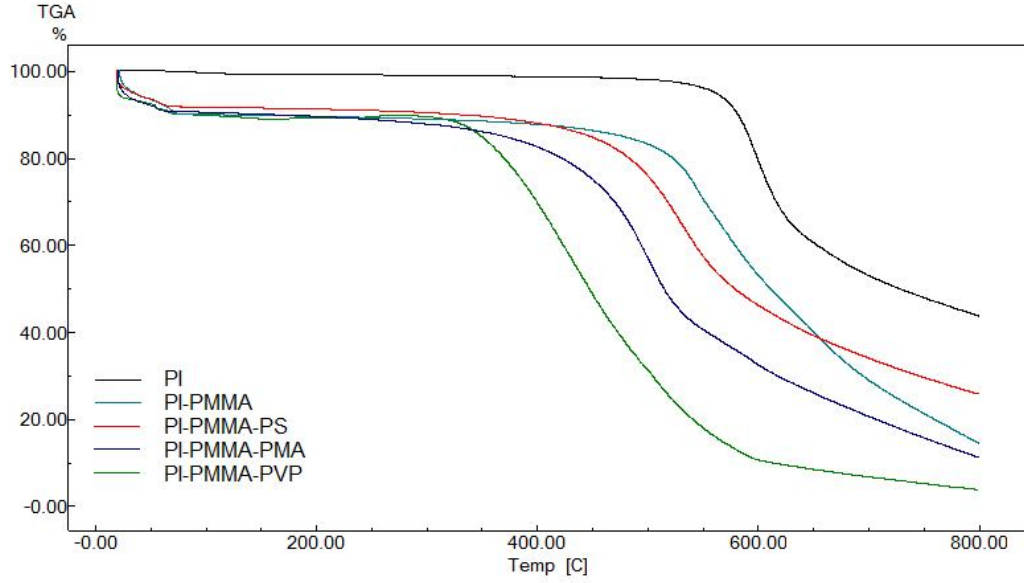
Şekil 5.33 kapton-g-p-PMMA polimerlerine ait FTIR spektrumlarını vermektedir. Bu spektrumlarda şeklin yanında büyütülmüş olarak görünen alifatik C-H gerilme titreşimleri poliimid yüzeyine bağlanmış olan polimer varlığını ispatlamaktadır. Ayrıca tüm tez kapsamında yapılmış olan kapton-g-polimer yapılarıyla kıyaslandığında 1820 cm^{-1} 'de akrilat grubundan kaynaklı C=O gerilme titreşimini görmekteyiz. Şekil 5.33'daki tüm spektrumlarda biri akrilat grubundan kaynaklı olmak üzere üç adet C=O gerilme titreşimi görülmektedir. Bu da akrilat grubunun varlığını ispatlamaktadır.



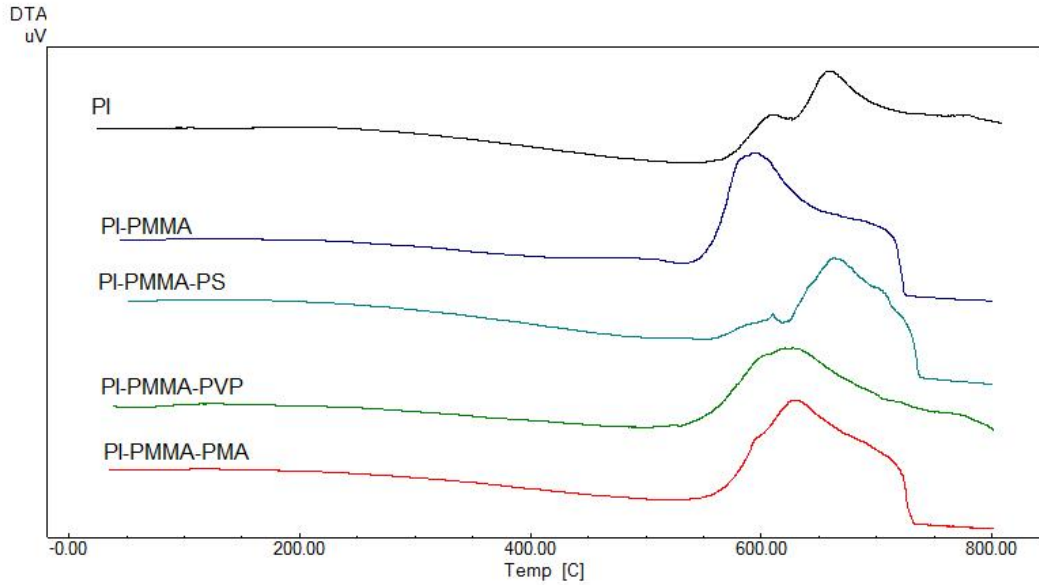
Şekil 5.33. Kapton-g-poli(metilmetakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait FTIR spektrumu.

Kapton ve graft polimerlerine ait termal karakterizasyonlar DTA, TGA ve DSC analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Öncelikle TGA termogramı incelendiğinde poliimid ile kıyaslandığında graft polimerlerde yaklaşık %10'luk bir kütle kaybı düşük sıcaklıkta gözlenmiştir. Bu düşük sıcaklıkta gerçekleşen kütle kaybı yüzeye bağlanmış olan termal kararlılığı bulunmayan polimerlerden kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda bu polimerler imidin bozunma sıcaklığının başlangıç değerine de etki ederek daha düşük sıcaklıklarda polimerin bozunma vermesine neden olmaktadır. Bu değişim şekil 5.35 de verilen DTA termogramlarıyla uyum içerisindedir. Tüm DTA

termogramlarında yüksek sıcaklıklarda geniş bir ekzoterm olarak poliimidin bozunduğunu görmekteyiz.



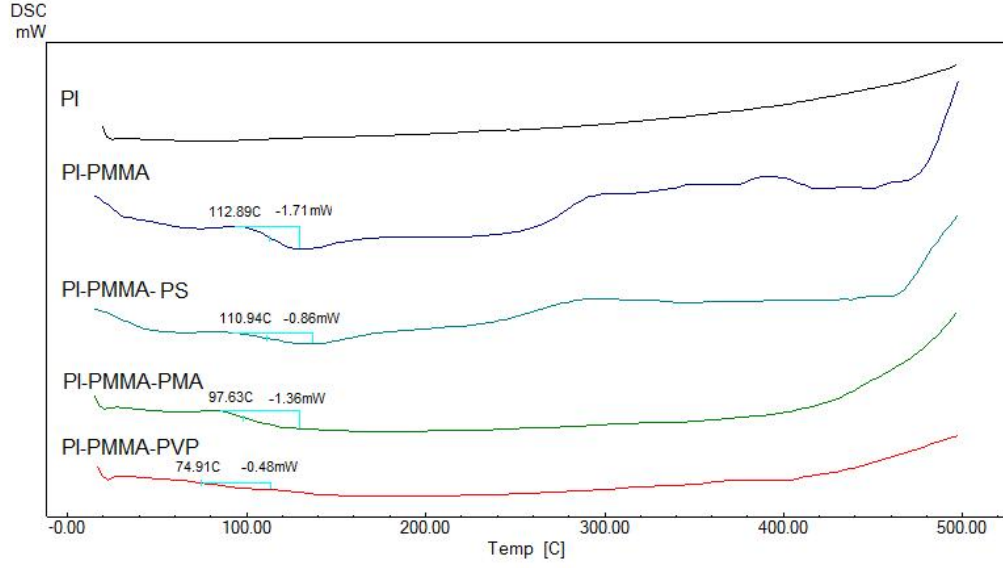
Şekil 5.34. Kapton-g-poli(metilmetakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait TGA termogramı.



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

Kapton ve graft polimerlerine ait DSC termogramı Şekil 5.36’da verilmiştir. Bu termogramlar incelendiğinde poliimid için 500°C ye kadar net bir Tg geçişi 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 geçişi tespit edilmiştir. Bu Tg geçişleri yüzeye bağlanmış olan polimerlerden kaynaklı olarak görülmektedir.



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

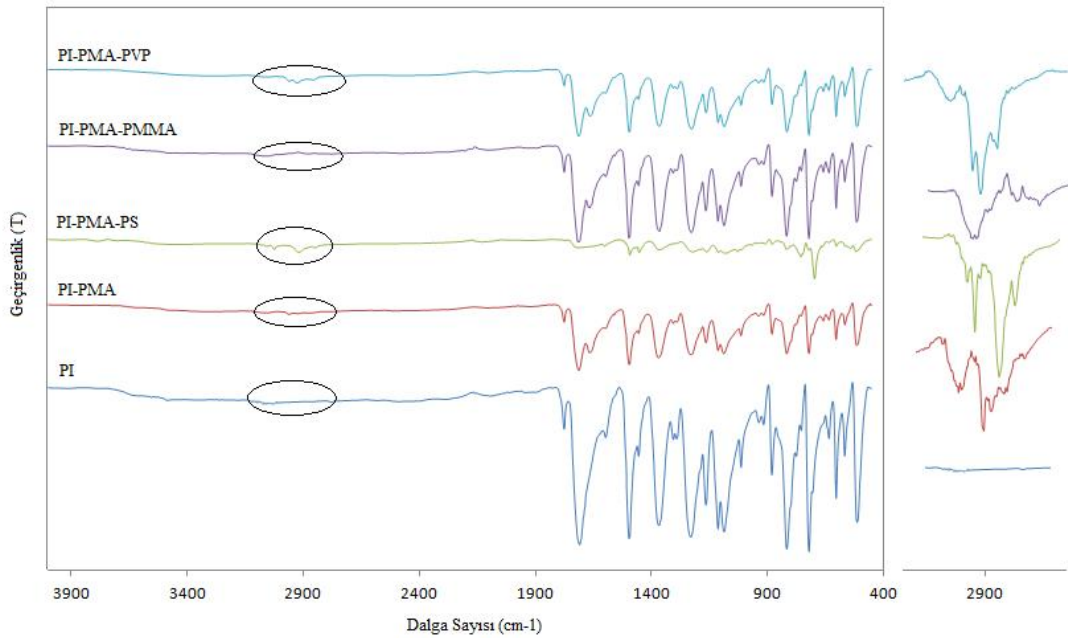
Tablo 5.6. Kapton-g-poli(metilmetakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait sıvı temas açısı değerleri.

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



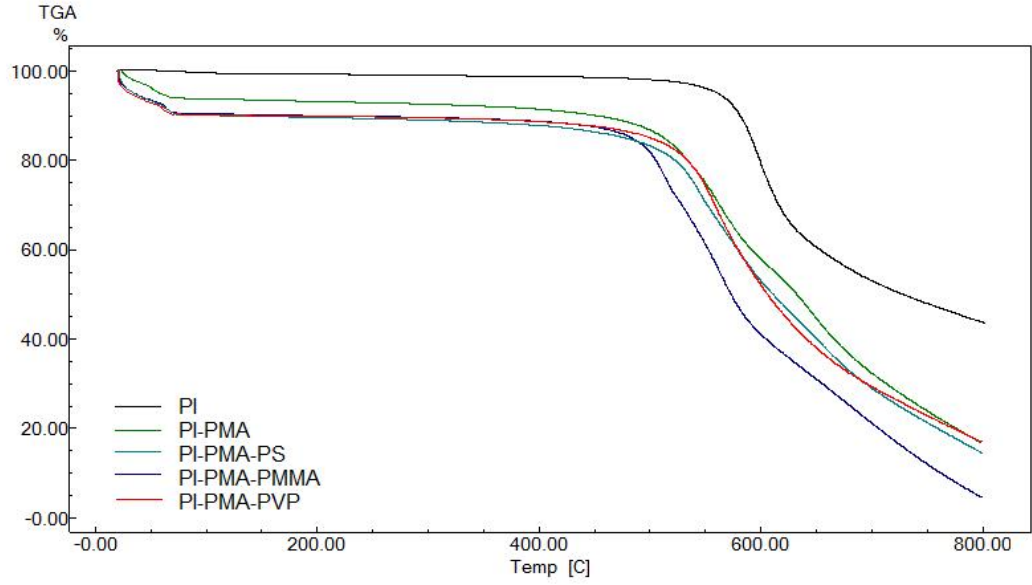
5.3.3. Kapton-g-poli(metilakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerinin karakterizasyonu

Şekil 5.37 poliimid film yüzeyine click tepkimeleri ile bölüm 5.2’de hazırlanmış olan poli(metilakrilat) türü polimerlerin bağlanması ile sağlanmış 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.

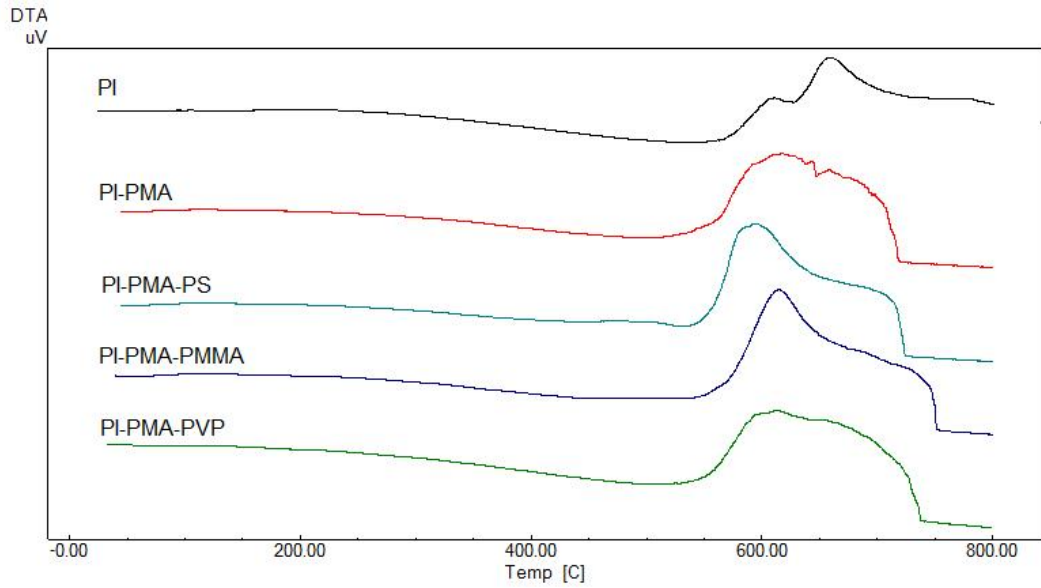


Şekil 5.37. Kapton-g-poli(metilakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait FTIR spektrumu.

Şekil 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 değişim Şekil 5.39’daki DTA termogramında polimerin bozunma sıcaklıklarına etkili olarak görülmektedir.

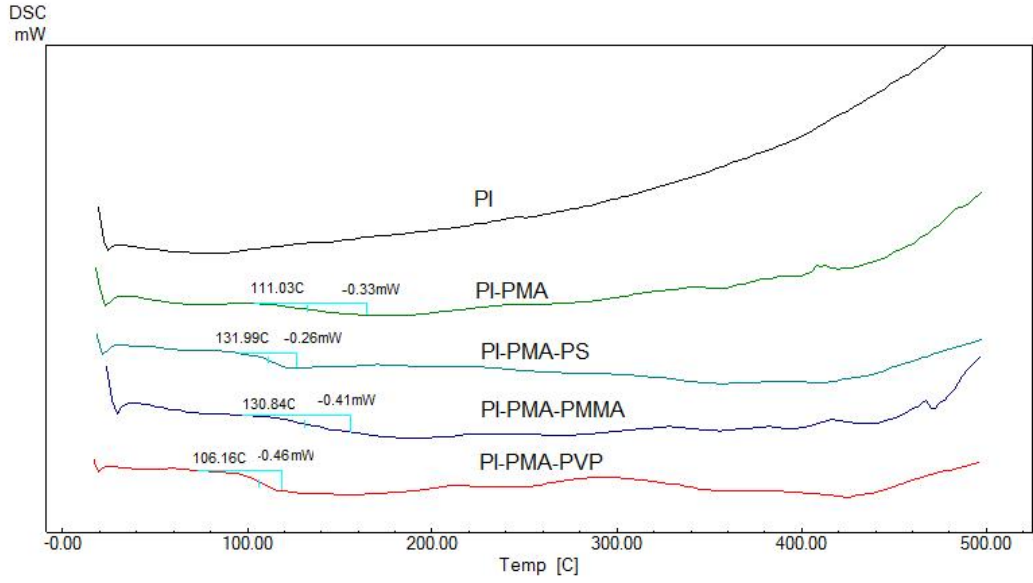


Şekil 5.38. Kapton-g-poli(metilakrilat) ve fırça tipi kopolimerlerine ait TGA termogramı.



Şekil 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 geçişi 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 geçişleri tespit edilmiştir. Belirgin olarak Tg geçişleri 0,26mW ve 0,46mW arasında görülmekte ve yüzeye kopolimerlerin bağlandığını ispatlamaktadır.



Şekil 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.

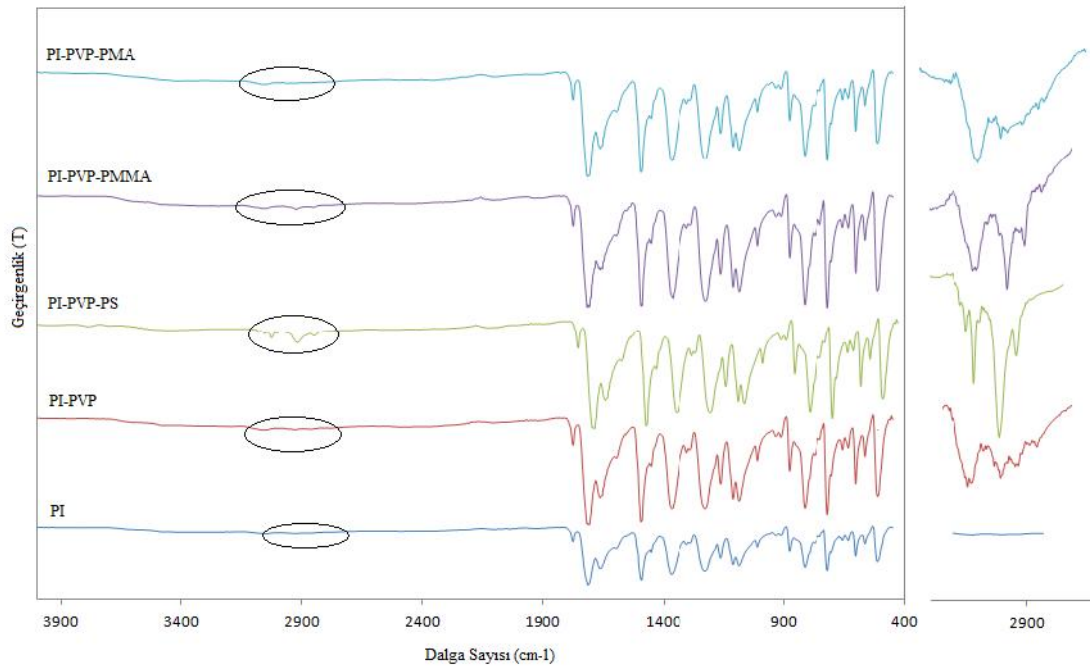
PI	PI-PMA	PI-PMA-PS	PI-PMA-PMMA	PI-PMA-PVP
66,24°	77,58°	77,02°	73,21°	60,20°



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

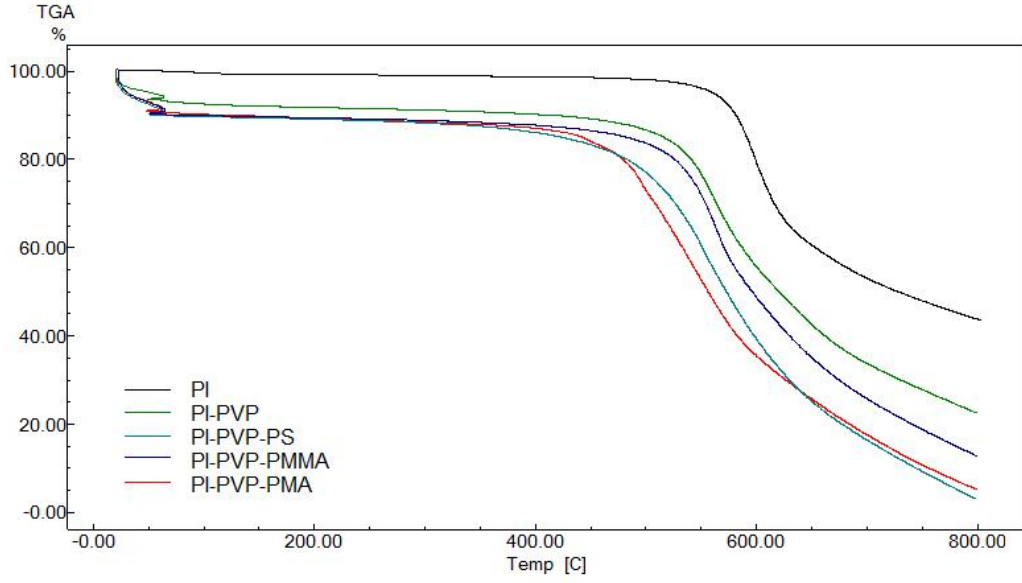
Şekil 5.41 incelendiğinde kapton-g-vilinprolidab ve fırça tipi polimerlerine ait FTIR spektrumları görülmektedir. Bu spektrumlarda ne tolarak poliimdden kaynaklı 1780 cm^{-1} asimetrik C=O, 1720 cm^{-1} simetrik C=O, 1380 cm^{-1} C-N-C(imid halkası),

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.

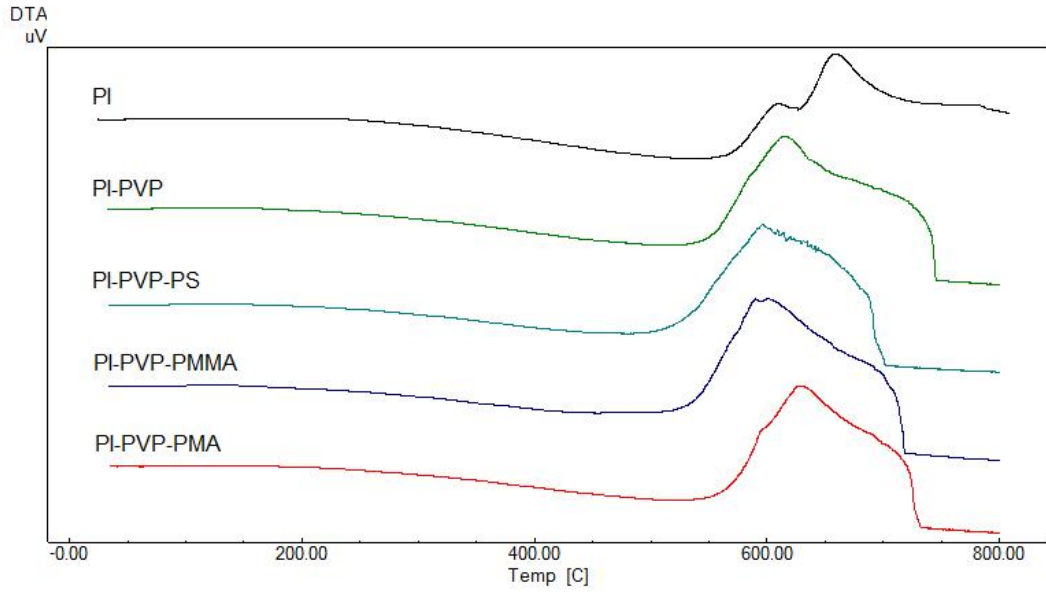


Şekil 5.41. Kapton-g-poli(vinil prolidon) ve fırça tipi kopolimerlerine ait FTIR spektrumu.

Kapton-g-PVP fırça tipi polimerlerine ait TGA termogramlarında ise PI-PVP için düşük sıcaklıklarda %10'luk bir kütle kaybı değeri tespit edilmiştir. Bu yüzeyde oldukça büyük bir oranda fırça polimer yapısını ıspatlamaktadır. Blok kopolimerlerde bu değer %2-4,1 oranında artmaktadır. Bu da blok kopolimerlerin de başarılı şekilde yüzeye clicklendiğini göstermektedir. Şekil5.41'deki DTA termogramları PI-PVP'den başlayarak PI-PVP-PMMA'ya doğru bozunma başlangıç sıcaklıklarının düştüğünü göstermektedir. Bunun nedeni yüzeye bağlanmış olan ve termal kararlılığı olmayan polimerlerdendir.

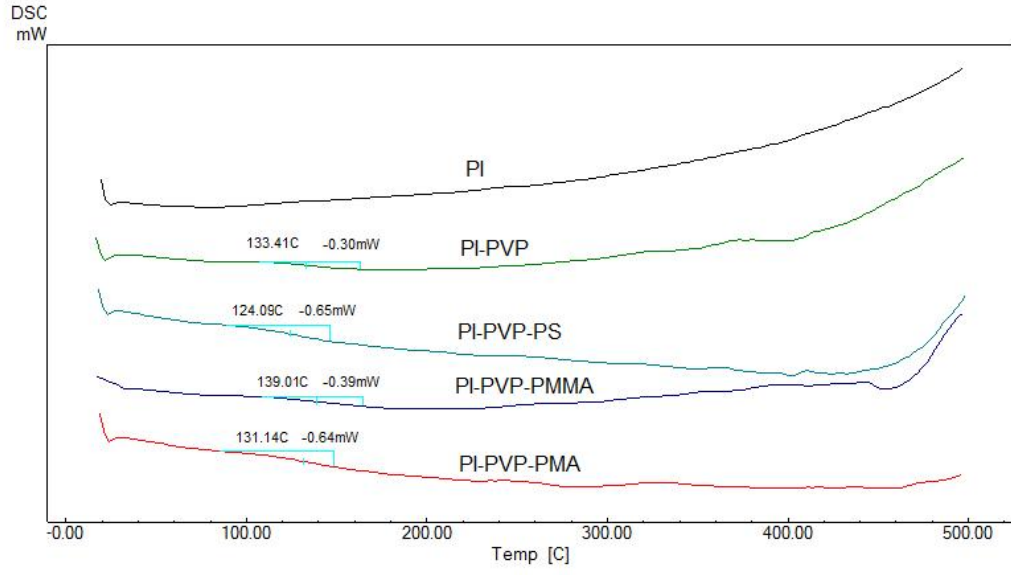


Şekil 5.42. Kapton-g-poli(vinil prolidon) ve fırça tipi kopolimerlerine ait TGA termogramı.



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

Şekil 5.44'deki DSC termogramları incelendiğinde 500°C'ye kadar imidde bir Tg geçişi bulunmazken graft kopolimerlerde 124-139°C arasında net Tg geçişleri tespit edilmiştir. Belirgin olarak gözlenen bu Tg geçişleri yüzeye bağlanmış olan polimerlerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 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 kazandırılmış poliimid yüzeyler hazırlanmıştır. Bu tür poliimid yüzeylerin sentezinde yine endüstrinin ihtiyaç duyduğu yüksek verimle, hızlı ve ılıman reaksiyon şartlarında gerçekleşen 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 ileri yalıtkanlık 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 fonksiyonelite kazandırmıştır. Endüstride yüzü aşkın 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 klavuzu, 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, İnönü 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., Mechem, 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, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- [24] Cassidy, P.E., Syrinek, A. (1976). Polyimides, a new class of polymers. I. Phenylated polypyromellitimides, *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] Balcı, 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., R  he, 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., R  he, 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., Auroy, 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., Rühe, J. (2002). Synthesis and swelling behavior of a weak polyacid brush. *J. Chem. Phys.* **117**, 4988–4994 p.
- [58] Biesalski, M., Rühe, 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). $\text{NiBr}_2(\text{Pn-Bu}_3)_2$ -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:¹ $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2/\text{R-I}$ 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 α,α -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] Taşdelen, M. A., Yağcı, 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., Iskın, B., Yagci, 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., Erdogan, 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., Yagci, 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-Kowollik, 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., Barner-Kowollik, 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., Drockenmüller, 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., Yagci, 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.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Sema Vural

Doğum Yeri ve Tarihi: Elazığ 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: İnönü Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği Bölümü
(2000-2005)

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

Mesleki Deneyim ve Ödüller: İnönü Üniversitesi, Araştırma 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. Erdoğan, S., Köytepe, S., Seçkin, T., Önal, Y., Vural, S., Başar, 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 TÜRETİLEN 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, İstanbul.

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