T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FONKSİYONEL POLİOKSOMETALATLARIN SENTEZİ VE POLİÜRETAN KOMPOZİTLERİNDE UYGULANMASI

İLHAN KÜÇÜK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
2013

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum "Fonksiyonel Polioksometalatların Sentezi ve Poliüretan Kompozitlerinde Uygulanması" 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.

İlhan KÜÇÜK

Tezin Başlığı: Fonksiyonel Polioksometalatların Sentezi ve Poliüretan Kompozitlerinde Uygulanması

Tezi Hazırlayan: İlhan KÜÇÜK

Sınav Tarihi: 30.12.2013

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

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

Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

.....

Prof. Dr. H. İbrahim ADIGÜZEL

.....

Doç. Dr. Süleyman KÖYTEPE

.....

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Mehmet ALPASLAN

Enstitü Müdürü

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FONKSİYONEL POLİOKSOMETALATLARIN SENTEZİ VE POLİÜRETAN KOMPOZİTLERİNDE UYGULANMASI

İLHAN KÜÇÜK

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

145 + xii sayfa

2013
Danışman: Doç. Dr. Süleyman KÖYTEPE

Bu çalışmanın amacı, hidrotermal sentez yöntemi ile, polimerik kompozit sentezlerinde kullanılabilecek, Keggin yapısında polioksometalatların, sentezi ve dielektrik özelliklerinin iyileştirilmesidir.

Bu tezde, üç farklı kompozisyonda, Keggin yapısında polioksometalatlar amonyumheptamolibdat ve farklı metal iyon tuzlarından hidrotermal solvent sentez metodu ile sentezlendi. Daha sonra Poliüretan-POM nanokompozitler karıştırma ve in-situ polimerizasyon teknikleri ile hazırlandı. Hazırlanan poliüretan nanokompozitler yapı, morfoloji ve termal özellikleri yönünden karakterize edildi. Sağlanan örneklerin mikro yapı ve morfolojileri x-ray difraksiyon (XRD), enerji dispersif x-ray spektrofotometreli taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile çalışıldı. Elde edilen polimerlerin ve polimerik kompozitlerin termal özellikleri, TGA, DTA ve DSC analizleri ile sağlanmıştır. Boyut ve bileşim analizleri SEM ve EDX teknikleri kullanılarak belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Polioksometalatlar, poliüretan, kompozit, dielektrik özellikler.

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS OF THE FUNCTIONAL POLYOXOMETHALATES AND ITS APPLICATION IN POLYURETHANE COMPOSITES

İLHAN KÜÇÜK

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

145 + xii pages

2013
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE

The aim of the this thesis, is to prepared Keggin type polyoxometalates (POM), were used to synthesis of polymeric composite with hydrothermal synthesis was used to prepare POM, which investigate of dielectric properties.

In this thesis, Keggin type polyoxometalates having three different composition were synthesized with amoniumheptamolybdate and different metal ion salts by hydrothermal method. The polyurethane-POM nanocomposites were prepared by in-situ polymerization and blending. The prepared polyurethane-POM nanocomposites were characterized for their structure, morphology, and thermal behavior. The microstructures and morphology of the as-obtained samples were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS). Thermal properties of the obtained polymers and polymeric composites were determined with TGA, DTA and DSC analysis. Size and composition analysis were determined also used by SEM and EDX techniques.

KEYWORDS: Polyoxomethalates, polyurethane, composite, dielectric properties.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada bana her türlü desteği veren, akademik hayatıma yön veren ve beni her yönüyle en iyi şekilde eğiten danışman hocam saygıdeğer Doç.Dr. Süleyman KÖYTEPE'ye

Akademik hayata atılmamda ve bu çalışmamda büyük emeği olan, bölümümüz Fizikokimya Anabilim Dalı öğretim üyesi saygıdeğer Prof. Dr. Turgay SEÇKİN'e ve Fizik bölümü ögretim üyesi saygıdeğer Prof. Dr. H. İbrahim ADIGÜZEL'e

Tezimin deneysel aşamasında desteklerini esirgemeyen Arş.Gör. Dr. Sema VURAL'a, Öznur DOĞAN, Emine Süra KAZMAZ ve İmren ÖZCAN'a

Hayatımın her safhasında yanımda olan Babam Ömer KÜÇÜK başta olmak Annem Aysel KÜÇÜK'e, kardeşlerim Yavuz KÜÇÜK ve Burak KÜÇÜK'e

Teşekkür ederim.

2013/44 nolu proje kapsamında verdiği destekten dolayı İnönü Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

		Sayfa No
	ÖZET	i
	ABSTRACT	ii
	TEŞEKKÜR	iii
	İÇİNDEKİLER	iv
	ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
	TABLOLAR DİZİNİ	xi
	SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1.	GİRİŞ	1
2.	KURAMSAL TEMELLER	3
2.1.	Polioksometalatlar (POM)	3
2.1.1.	Polioksometalatların özellikleri	9
2.1.1.1.	Polioksometalatların redoks özellikleri	10
2.1.1.2.	Polioksometalatların bazlık özelliği	11
2.1.1.3.	Polioksometalatların manyetik özellikleri	11
2.1.2.	Polioksometalatların sınıflandırılması	12
2.1.2.1.	İsopolianyonlar (IPAs)	12
2.1.2.2.	Heteropolianyonlar (HPAs)	13
2.1.2.3.	Molibden mavisi ve molibden kahverengisi indirgenmiş POM kümeleri	14
2.1.3.	Polioksometalatların temel yapı üniteleri	15
2.1.4.	Polioksometalatların genel sentez yöntemleri	17
2.1.5.	Polioksometalatların uygulama alanları	19
2.2.	Kompozit Malzemeler	21
2.2.1.	Kompozit malzemelerin özellikleri	22
2.2.2.	Kompozit malzemelerin bileşenlerin görevleri	23
2.2.3.	Kompozit malzemelerin sınıflandırılması	26
2.2.3.1.	Taneli kompozit	26
2.2.3.2.	Lifli (Elyaflı)kompozit	26
2.2.3.3.	Tabakalı kompozit	27
2.2.3.4.	Karma kompozit	27
2.2.4.	Kompozit malzeme türleri	28
2.2.4.1.	Polimer matriksli kompozit malzemeler	28
2.2.4.2.	Seramik matriksli kompozit malzemeler	29
2.2.4.3.	Metal matriksli kompozit malzemeler	29
2.2.5.	Kompozit malzemelerin sağladığı faydalar	29
2.2.6.	Kompozit malzemelerin dezavantajları	31
2.2.7.	Nanokompozitler	32
2.2.8.	Polimerik nanokompozitler	32
2.2.8.1.	Polimer-kil nanokompozitler	33
2.2.8.2.	Polimer-silika nanokompozitler	39
2.2.8.3.	Polimer-TiO_2 nanokompozitler	41
2.2.8.4.	Polimer-Polioksometalat nanokompozitler	42
2.2.9.	Kompozitlerin kullanım alanları	47
2.3.	Poliüretanlar	48

2.3.1.	Poliüretanlar hakkında genel bilgi	48
2.3.2.	Poliüretanların sentezi	51
2.3.3.	Poliüretanların kullanım alanları	55
2.4.	Dielektrik Malzemeler	57
2.4.1.	Polimerler ve dielektrik özellikler	58
2.4.2.	Dielektrik relaksasyon (durulma) ve dielektrik kayıplar.	59
2.5.	Polioksometalat ve Polioksometalat-Polimer Kompozitlerinin Analiz Yöntemleri	63
2.5.1	Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR)	64
2.5.2.	Ultraviyole /görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi	67
2.5.3.	Termal analiz yöntemleri	71
2.5.4.	Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	73
2.5.5.	X- ışınları toz kırınımı yöntemi (XRD)	75
2.6.	Amaç	78
3.	MALZEME VE METOD	80
3.1.	Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereç ve Kimyasal Maddeler	80
3.1.1.	Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler	80
3.1.2.	Deneyel çalışmada kullanılan araç-gereçler	82
3.2.	Ön Hazırlıklar ve Saflaştırmalar	83
3.2.1.	Reaktiflerin saflaştırılması	83
3.2.2.	Polimerler için genel testler	83
3.3.	Polioksometalat Sentezleri.	84
4.	ARAŞTIRMA VE BULGULAR	85
4.1.	Polioksometalat Yapılarının Sentezi	86
4.1.1.	Co-POM sentezi	86
4.1.2.	Cu-POM sentezi	86
4.1.3.	Ni-POM sentezi	87
4.2.	Polioksometalat-Poliüretan Kompozitlerin Sentezi	87
4.3.	Polioksometalat-Poliüretan Kompozitlerin Dieletrik Özelliklerinin Belirlenmesi	88
5.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	89
5.1.	POM Yapılarının Karakterizasyonu.	89
5.1.1.	Ni-POM yapısının karakterizasyonu	89
5.1.2.	Co-POM yapısının karakterizasyonu	92
5.1.3.	Cu-POM yapısının karakterizasyonu	95
5.1.4.	POM yapılarının Termal kararlılıklarının belirlenmesi	97
5.2.	Hegzametilendiizosiyanat Temelli Alifatik Poliüretan-POM Kompozitlerin Karakterizasyonu	99
5.2.1.	Ni-HMDI-POM kompozitlerin karakterizasyonu	99
5.2.2.	Co-HMDI-POM kompozitlerin karakterizasyonu	103
5.2.3.	Cu-HMDI-POM kompozitlerin karakterizasyonu	106
5.3.	4,4’-Diizosiyanodisiklohekzilmetan Temelli POM-Poliüretan Kompozitlerin Karakterizasyonu	110
5.3.1.	Ni-DHDI-POM kompozitlerin karakterizasyonu	110
5.3.2.	Co-DHDI-POM kompozitlerin karakterizasyonu	114
5.3.3.	Cu-DHDI-POM kompozitlerin karakterizasyonu	117
5.4.	4,4′-Metilenbis(fenilizosiyanat) Temelli POM-Poliüretan Kompozitlerin Karakterizasyonu	120
5.4.1.	Ni-DPMI-POM kompozitlerin karakterizasyonu	121

5.4.2. Co-DPMI-POM kompozitlerin karakterizasyonu 124
5.4.3. Cu-DPMI-POM kompozitlerin karakterizasyonu 128
5.5. PU-POM Kompozitlerinin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi 131
6. TARTIŞMA VE SONUÇ 135
KAYNAKLAR 137

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa No
Şekil 1.1.	Polioksometalik yapılar; a) Keggin yapısı, b) Lindqvist yapısı c) Dawson yapısı.	2
Şekil 2.1.	Keggin yapısı.	4
Şekil 2.2.	Polioksometalatlarda merkez atomlar ve iyonik çapları [6].	4
Şekil 2.3.	Polioksometalat yapıları.	5
Şekil 2.4.	Polioksometalat yapısında kullanılan metal ve ametaller.	6
Şekil 2.5.	3-hisroksisiklohegzen'in POM katalizörlüğünde yükseltgenmesi.	11
Şekil 2.6.	$[PMo_{12}O_{40}(VO)_2]^{n-}$ X-Ray görüntüsü tungsten açık mavi, vanadyum mor, oksijen kırmızı.	12
Şekil 2.7.	A. $[M_6O_{19}]^{n-}$ (Lindqvist yapı), B. $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ (Lindqvist yapı)	13
Şekil 2.8.	A. $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (Keggin yapı), B. $[XM_6O_{24}]^{n-}$ (Anderson yapı)	14
Şekil 2.9.	A. Keplerat $[Mo_{132}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}]$, B. (Mo_{154})	15
Şekil 2.10.	Top ve çubuk (A) ve çokgen (B) MO_6 POM yapısını gösterir. Metal merkez buz mavi ve oksijenler kırmızıdır.	16
Şekil 2.11.	A) Köşe birleşimi B) Kenar bileşim C) Yüzey birleşimi	16
Şekil 2.12.	POM sentez yöntemleri.	17
Şekil 2.13.	POM kümelerinin sentezi/izolasyonunda sıklıkla ayarla-nabilir parametreler	18
Şekil 2.14.	Kompozit malzemenin temel bileşenleri.	23
Şekil 2.15.	Takviye elemanının boyut ve konumu.	24
Şekil 2.16.	Kompozit malzeme türleri.	26
Şekil 2.17.	Montmorillonit mineralinin birim katmanı ve polimer-kil nanokompozitlerin şematik gösterimi.	34
Şekil 2.18.	A) Smektitte iyon değişimi ile tabakaların açılması. B) Kil minerallerinde tabakalar arası genişlemeyi gösteren X-ray spektrumlarının şekilsel gösterimi.	35
Şekil 2.19.	Kil tabakalarının (a) kısa, (b) orta ve (c) uzun molekül yapısına sahip alkil amonyum bileşikleri ile genişlemesi [46].	36
Şekil 2.20.	Polimer-kil ağyapıların (PCN) şematik gösterimi (a) interkale, (b) eksfoliye, (c) Karışım, (d) İnterkale PS-hektorit, (e), eksfoliye Naylon-MMT, (f) Karışım epoksi-MMT (%10 kil).	36
Şekil 2.21.	X-ray pikleri a)Faz-ayrışık yapı, b) İnterkalasyon yapı, c)Exfolidiye yapı (floro modifiye hektorit örneği) [10].	37
Şekil 2.22.	Kil-poliimid hibrit malzemelerinde 001 pikinin kil miktarındaki artış ile değişmesi [19].	38
Şekil 2.23.	Saf polimer ve % 1, 2, 4 ve 8 oranlarda kil içeren hibrit malzemelere ait SEM görüntüleri [52]	38
Şekil 2.24.	Polimer-Silika kompozitlerinin genel sentezi.	39
Şekil 2.25.	Polimer-silika hibrit yapılarında polimer ile silika yapıların kovalent etkileşimi ve bu etkileşimi sağlayabilen bağlayıcı ajanlar	40
Şekil 2.26.	a) %1 ve b) %5 TiO_2 içeren poliimid-TiO_2 nanokompozitlerinin TEM görüntüleri.	41
Şekil 2.27.	Polimer-POM kompozit sentez yöntemleri.	42
Şekil 2.28.	Polimer-POM kompozit sentezine ait dört farklı yaklaşım.	43
Şekil 2.29.	Raft polimerizasyon tekniği ile polidietilakrilamit-POM	44

kompozit sentezi[61]
Şekil 2.30. Polikarboksimetilselilöz-POM kompozitleri. (a) Ca iyon katkılı polikarboksimetilselilöz-POM kompozitleri ve (b) kuaterner amonyum tuzu temelli polikarboksimetilselilöz-POM kompozitleri. 45
Şekil 2.31. Poliimid temelli Polimer-POM kompoziti sentezi[65]. 46
Şekil 2.32. Poliimid temelli Polimer-POM kompozitlerine ait dieletrik ölçüm sonuçları [65]. 47
Şekil 2.33. Poliüretan Tepkimesi 49
Şekil 2.34. Liner poliüretan zinciri 49
Şekil 2.35. Poliüretanların yapısal bölümleri. 50
Şekil 2.36. Poliüretan sentezi genel şeması. 51
Şekil. 2.37. İzosiyanat ve amin grubu arasındaki bağlanma çeşitleri. 52
Şekil 2.38. Açilüre ve biüre yapılarının oluşumu. 53
Şekil 2.39. Katalizörsüz ortamda izosiyanat tepkimeleri. 54
Şekil 2.40. Amin katalizörlüğünde izosiyanat tepkimeleri. 55
Şekil 2.41. Polar bir dielektriğin, dielektrik relaksasyonu. 59
Şekil 2.42. Dielektrik Ölçümünde kullanılan numune kesiti. (d: numune çapı, t: numunenin kalınlığı) 61
Şekil 2.43. Dielektrik dağılımının belirlenmesinde kullanılan Cole-Cole eğrisi. 62
Şekil 2.44. Biyodizel üretimi ve sulu ortamlarda çalışabilen polioksimetalat yapılı oksidasyon katalizörleri. 66
Şekil 2.45. Farklı metal tuzlarından yola çıkılarak hazırlanan supramoleküler polimerler ile serbest ligandın FTIR spetrumları[. 66
Şekil 2.46. Molekül orbitallerinin bagıl enerji seviyeleri ve bu enerji seviyeleri arasında muhtemel geçisler 69
Şekil 2.47. Farklı oranlarda POM katkılanarak elde edilmiş polimerik kompozitlerin UV spektrumları. 71
Şekil 2.48. Termal analiz eğrileri (termogramlar). 72
Şekil 2.49. Bir Taramalı Elektron Mikroskopisinin şematik gösterimi. 75
Şekil 2.50. Bragg kırınımı ve XRD cihazının temel bileşenleri. 76
Şekil 2.51. XRD spektrumlarının genel gösterimi. 77
Şekil 3.1. (a) Teflon reaksiyon kabı ve kapağı (b) Basınca dayanıklı asit sindirme kabı ve parçaları (c) Deneye hazır, kapalı reaksiyon kabı. 84
Şekil 4.1. PU-POM kompozit sentezi. 85
Şekil 5.1. Ni-POM yapısı ve bu yapıya ait FTIR spektrumu. 90
Şekil 5.2. Ni-POM yapısına ait ORTEP çizimi. 91
Şekil 5.3. Ni-POM yapısına ait X-ray spektrumu. 91
Şekil 5.4. Ni-POM yapısının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri. 92
Şekil 5.5. Co-POM yapısı ve buyapıya ait FTIR spetrumu. 93
Şekil 5.6. Co-POM yapısına ait X-ray spektrumu. 93
Şekil 5.7. Co-POM yapısına ait önerilen moleküler ve POM yapısı. 94
Şekil 5.8. Co-POM yapısının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri. 94
Şekil 5.9. Cu-POM yapısı ve bu yapıya ait FTIR spektrumu. 95
Şekil 5.10. Cu-POM yapısına ait X-ray spektrumu. 96
Şekil 5.11. Cu-POM yapısının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri. 96
Şekil 5.12. Cu-POM yapısına ait SEM-EDAX spektrumu ve Cu ve Mo 97

atomlarının mapping görüntüsü
Şekil 5.13. POM yapılarına ait TGA termogramları. 98
Şekil 5.14. POM yapılarına ait DTA termogramları. 99
Şekil 5.15. Ni-HMDI-POM poliüretanlara ait FTIR spektrumları. (a: PU-HMDI, b: Ni-HMDI-POM-%1, c: Ni-HMDI-POM-%3, d: Ni-HMDI-POM-%5, e: Ni-HMDI-POM-%10) 100
Şekil 5.16. Ni-HMDI-POM kompozitlerine ait SEM görüntüleri. (a: PU-HMDI, b: Ni-HMDI-POM-%1, c: Ni-HMDI-POM-%5, d: Ni-HMDI-POM-%10) 101
Şekil 5.17. Ni-HMDI-POM kompozitlerine ait DSC termogramları ve Tg değerleri 101
Şekil 5.18. Ni-HMDI-POM poliüretanlara ait DTA ve TGA termogramları. 102
Şekil 5.19. Co-HMDI-POM poliüretanlara ait FTIR spektrumları. (a: PU-HMDI, b: Co-HMDI-POM-%1, c: Co-HMDI-POM-%3, d: Co-HMDI-POM-%5, e: Co-HMDI-POM-%10) 103
Şekil 5.20. Co-HMDI-POM kompozitlerine ait SEM görüntüleri. (a: PU-HMDI, b: Co-HMDI-POM-%1, c: Co-HMDI-POM-%5, d: Co-HMDI-POM-%10) 104
Şekil 5.21. Co-HMDI-POM kompozitlerine ait DSC termogramları ve Tg değerleri 105
Şekil 5.22. Co-HMDI-POM poliüretanlara ait DTA termogramları 105
Şekil 5.23. Co-HMDI-POM poliüretanlara ait TGA termogramları 106
Şekil 5.24. Cu-HMDI-POM poliüretanlara ait FTIR spektrumları. (a: PU-HMDI, b: Cu-HMDI-POM-%1, c: Cu-HMDI-POM-%3, d: Cu-HMDI-POM-%5, e: Cu-HMDI-POM-%10) 107
Şekil 5.25. Cu-HMDI-POM kompozitlerine ait SEM görüntüleri. (a: PU-HMDI, b: Cu-HMDI-POM-%1, c: Cu-HMDI-POM-%5, d: Cu-HMDI-POM-%10) 108
Şekil 5.26. Cu-HMDI-POM kompozitlerine ait DSC termogramları ve Tg değerleri. 108
Şekil 5.27. Cu-HMDI-POM poliüretanlara ait DTA termogramları 109
Şekil 5.28. Cu-HMDI-POM poliüretanlara ait TGA termogramları 109
Şekil 5.30. Ni-DHDI-POM poliüretanlara ait FTIR spektrumları(a: PU-DHDI, b: Ni-DHDI-POM-%1, c: Ni-DHDI-POM-%3, d: Ni-DHDI-POM-%5, e: Ni-DHDI-POM-%10) 110
Şekil 5.31. Ni-DHDI-POM kompozitlerine ait SEM görüntüleri.(a: PU-DHDI, b: Ni-DHDI-POM-%1, c: Ni-DHDI-POM-%5, d: Ni-DHDI-POM-%10) 111
Şekil 5.32. Ni-DHDI-POM kompozitlerine ait DSC termogramları ve Tg değerleri 112
Şekil 5.33. Ni-DHDI-POM poliüretanlara ait DTA termogramları. 113
Şekil 5.34. Ni-DHDI-POM poliüretanlara ait TGA termogramları. 113
Şekil 5.35. Co-DHDI-POM poliüretanlara ait FTIR spektrumları. (a: PU-DHDI, b: Co-DHDI-POM-%1, c: Co-DHDI-POM-%3, d: Co-DHDI-POM-%5, e: Co-DHDI-POM-%10) 114
Şekil 5.36. Co-DHDI-POM kompozitlerine ait SEM görüntüleri. (a: PU-DHDI, b: Co-DHDI-POM-%1, c: Co-DHDI-POM-%5, d: Co-DHDI-POM-%10) 115
Şekil 5.37. Co-DHDI-POM kompozitlerine ait DSC termogramları ve Tg 115

	değerleri.	
Şekil 5.38.	Co-DHDI-POM poliüretanlara ait DTA termogramları	116
Şekil 5.39.	Co-DHDI-POM poliüretanlara ait TGA termogramları	116
Şekil 5.40.	Cu-DHDI-POM poliüretanlara ait FTIR spektrumları. (a: PU-DHDI, b: Cu-DHDI-POM-%1, c: Cu-DHDI-POM-%3, d: Cu-DHDI-POM-%5, e: Cu-DHDI-POM-%10)	117
Şekil 5.41.	Cu-DHDI-POM kompozitlerine ait SEM görüntüleri. (a: PU-DHDI, b: Cu-DHDI-POM-%1, c: Cu-DHDI-POM-%5, d: Cu-DHDI-POM-%10)	118
Şekil 5.42.	Cu-DHDI-POM kompozitlerine ait DSC termogramları ve Tg değerleri.	119
Şekil 5.43.	Cu-DHDI-POM poliüretanlara ait DTA termogramları	119
Şekil 5.44.	Cu-DHDI-POM poliüretanlara ait TGA termogramları	120
Şekil 5.45.	Ni-DPMI-POM poliüretanlara ait FTIR spektrumları. (a: PU-DPMI, b: Ni-DPMI-POM-%1, c: Ni-DPMI-POM-%3, d: Ni-DPMI-POM-%5, e: Ni-DPMI-POM-%10)	121
Şekil 5.46.	Ni-DPMI-POM kompozitlerine ait SEM görüntüleri. (a: PU-DPMI, b: Ni-DPMI-POM-%1, c: Ni-DPMI-POM-%5, d: Ni-DPMI-POM-%10)	122
Şekil 5.47.	Ni-DPMI-POM kompozitlerine ait DSC termogramları ve Tg değerleri	122
Şekil 5.48.	Ni-DPMI-POM poliüretanlara ait DTA termogramları	123
Şekil 5.49.	Ni-DPMI-POM poliüretanlara ait TGA termogramları	123
Şekil 5.50.	Co-DPMI-POM kompozitlerinin FTIR spektrumu. (a: PU-DPMI, b: Co-DPMI-POM-%1, c: Co-DPMI-POM-%3, d: Co-DPMI-POM-%5, e: Co-DPMI-POM-%10)	124
Şekil 5.51.	Co-DPMI-POM kompozitlerine ait SEM görüntüleri. (a: PU-DPMI, b: Co-DPMI-POM-%1, c: Co-DPMI-POM-%5, d: Co-DPMI-POM-%10)	125
Şekil 5.52.	Co-DPMI-POM kompozitlerine ait DSC termogramları ve Tg değerleri.	126
Şekil 5.53.	Co-DPMI-POM poliüretanlara ait DTA termogramları.	126
Şekil 5.54.	Co-DPMI-POM poliüretanlara ait TGA termogramları.	127
Şekil 5.55.	Cu-DPMI-POM poliüretanların FTIR sonuçları. (a: PU-DPMI, b: Cu-DPMI-POM-%1, c: Cu-DPMI-POM-%3, d: Cu-DPMI-POM-%5, e: Cu-DPMI-POM-%10)	128
Şekil 5.56.	Cu-DPMI-POM kompozitlerine ait SEM görüntüleri. (a: PU-DPMI, b: Cu-DPMI-POM-%1, c: Cu-DPMI-POM-%5, d: Cu-DPMI-POM-%10)	129
Şekil 5.57.	Cu-DPMI-POM kompozitlerine ait DSC termogramları ve Tg değerleri	129
Şekil 5.58.	Cu-DPMI-POM poliüretanlara ait DTA termogramları	130
Şekil 5.59.	Cu-DPMI-POM poliüretanlara ait TGA termogramları	130
Şekil 5.60.	Hegzametilendiizosiyanat (HMDI) kullanılarak hazırlanmış olan kompozitlerin dielektrik değişimleri	132
Şekil 5.61.	4,4'-Diizosiyanodisiklohekzilmetan (DHDI) kullanılarak hazırlanmış olan kompozitlerin dielektrik değişimleri	133
Şekil 5.62.	4,4′-metilenbis(fenilizosiyanat) (DPDI) kullanılarak hazırlanmış olan kompozitlerin dielektrik değişimleri	134

TABLOLAR DİZİNİ

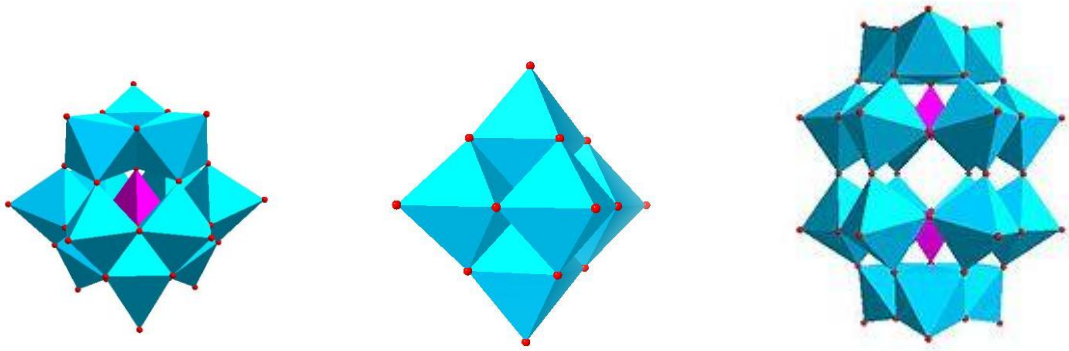
		Sayfa No
Tablo 2.1.	Polioksometalat yapı ve özellik tespiti alanında kullanılan analitik cihazlar ve kullanım amaçları.	63
Tablo 3.1.	Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.	80
Tablo 4.1.	Deneysel çalışmada kullanılan monomerler ve kısa kodları.	85

SİMGELER VE KISALTMALAR

POM	Polioksometalat
HPOM	Heteropolioksometalat
POM-PU	Polioksometalat – poliüretan kompozitleri
Å	Angstrom
BVS	Valans Bağ Değeri
ITC	İzotermal titrasyon mikrokalorimetrisi
SLS	Statik ışın saçınımı
DLS	Dinamik ışın saçınımı
XPS	X ışınları fotoelektron spektroskopisi
STM	Taramalı tünelleme mikroskobu
GPC	Jel geçirgenlik kromotoğrafisi
MS	Kütle spektroskopisi
MALDİ-TOF	Matriks Destekli Lazer Desorpsiyonu/İyonizasyonu - Uçuş Süresi
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromotoğrafisi
BAS	Biyoanalitik sistem
BET	BET yüzey alanı tayin cihazı
UV	Morötesi spektroskopisi
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
NMR	Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
X-Ray	X ışınları spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik analiz
DTA	Diferansiyel termal analiz
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
HMDI	Hegzametilendiizosiyanat
DPMI	4,4′-metilenbis(fenilizosiyanat)
DHDI	4,4’-Diizosiyanodisiklohekzilmetan
Ni-POM	Ni içeren polioksometalat
Co-POM	Co içeren polioksometalat
Cu-POM	Cu içeren polioksometalat
PU-HMDI	Hegzametilendiizosiyanat ile sentezlenmiş poliüretan
PU-DPMI	4,4′-metilenbis(fenilizosiyanat) ile sentezlenmiş poliüretan
PU-DHDI	4,4’-Diizosiyanodisiklohekzilmetan ile sentezlenmiş poliüretan

1. GİRİŞ

Modern dünya sürekli olarak değişerek teknolojik ilerlemelerin oluşmasını sağlamaktadır. Özellikle modern insanın çağa uygun gereksinimleri elektronik ve sağlık alanında daha hızlı bir gelişmeyi gerektirmektedir. Bu alanlara uçak ve uzay endüstrisinin katılmasıyla yeni nesil malzeme ihtiyaçları her geçen gün artmaktadır. Bu yeni nesil malzemelerde aranan en temel özellik çok fonksiyonlu olabilme özelliğidir. Bu nedenle eş zamanlı olarak iki veya daha fazla fonksiyonu bir arada gerçekleştirebilen malzemelerin sentezi ve yapısal tanımlanması günümüzün en önemli çalışma alanlarından birisi olmuştur. Aynı zamanda diğer bir çalışma alanı ise modern insanın hızlı yaşam gereksinimini sağlayabilecek şekilde bu yüksek fonksiyonlu malzemeleri daha hızlı ve ılımlı sentez koşulları ile üretilmesidir. Bu sayede ileri teknoloji polimerleri olarak bilinen polibenzimidazoller, poliamitler, poliaramitler, polieterimitler gibi polimerler yerini nisbeten daha kolay sentezlenen ve özellikleri değiştirilebilir poliüretanlar gibi polimerlere bırakmaktadır. Böylece ilgili teknolojik alanlarda fonksiyonel poliüretan kullanımları yaygınlaşmaktadır. Bu tür poliüretanlara bu çok fonksiyonellik özelliği hibrit malzemeler ve kompozit kimyasındaki gelişmeler ile kazandırılabilinir. Uygun katkı maddesi seçimi, katkı maddesi miktarının ayarlanması, matriks ve katkı maddesi arasındaki etkileşimler kullanılarak matriks olarak kullanılan polimerlerin özellikleri düzenlenebilir. Katkı maddesi kaynaklı yeni bir çok özellik polimerik malzemelere kazandırılabilir. Katkı maddesinin yapı ve çeşidine uygun olarak özellikle, termal, kimyasal ve mekanik kararlı, aşınma direnci yüksek, ayrıca iyileştirilmiş elektriksel özelliklere sahip pek çok yeni nesil kompozit malzeme literatürde bulunmaktadır. Bu tür kompozitlerde katkı maddesi olarak SiO_2, ZrO, TiO_2, Al_2O_3, B_2O_3, Fe_3O_4 ve diğer ferritler ile kil türü katkılar oldukça sık kullanılmaktadır. Ancak her geçen gün pek çok yeni katkı maddesi türü kompozitlerde denenmektedir. Bu türlerden bir taneside, bir metaloksit ana merkez ve farklı anyonik ligantların düzenli olarak bağlanması ile oluşmuş polioksometalatlardır (POM). Üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde polioksometalatlar son yıllarda önemli bir araştırma konusu olmuştur. Bu özellikleri sayesinde kimya, biyokimya, fizik, kataliz malzeme birimi ve yeni malzeme üretimi gibi pek çok önemli alanda yüksek bir uygulama potansiyeline sahiptir.



(a) **(b)** **(c)**

Şekil 1.1. Polioksometalat temel yapıları; a) Keggin yapısı b) Lindqvist yapısı c) Dawson yapısı.

Günümüzde pek çok farklı yapıda polioksometalat sentezlenmiştir (Şekil 1.1.) ve söz konusu yapılarında bulundurdukları ana merkez atom ve merkez metaloksitin özelliklerine bağlı olarak POM'lar katalizör, indirgen, aktivatör ve elektriksel yalıtkanlık gibi pek çok özelliği aynı anda sunabilme gibi önemli bir avantaja sahiptirler.

İlgili tez kapsamında benzer bir amaç dahilinde çok fonksiyonlu polioksometalat – poliüretan (POM-PU) kompozitleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu kompozitler polioksometalat türü ve miktarı değiştirerek elde edilen ürünün işlenilebilirliği, Tg sıcaklık kontrolü, bozunma sıcaklığı ve en önemli özellik olarak düşük dielektrik özelliği araştırılmıştır. Bu çalışma kapsamında kobalt, bakır ve nikel atomları taşıyan üç farklı yapıda polioksometalat sentezlenirken, poliüretan yapısı üç farklı izosiyanat kullanılarak çeşitlendirilmiştir. Böylece elde edilen POM-PU kompozitlerinin yapı özellik ilişkisi incelenmiştir. Uygun polioksometalat ve uygun katkı, günümüz elektronik teknolojisinin ihtiyaç duyduğu yüksek enerji depolama kapasitesine sahip düşük dielektrik özellikli polioksometalat – poliüretan kompozitleri sentezlenmiş ve yapısal olarak tanımlanmışlardır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Polioksometalatlar (POM)

Birden çok metal atomu içeren oksoanyona polioksometalat denir [1-2]. Geçiş metallerinin ilk bölümünde bulunan elementlerin okso küme bileşikleri, hızlı büyüyen bileşik sınıfları içinde yer alır. Polioksometalatlar (POM) ile ilgili ilk veriler Berzelius'a (1826) kadar uzanır.[3] Bu tür bileşikler, Werner ile diğer saygın koordinasyon kimyacılarına meydan okuyan önemli kavramsal ve deneysel unsurlar içerirler [4]. Son zamanlarda modern yüksek çözünürlüklü ve ileri teknoloji ürünü cihazların bulunması bu tür bileşiklerin sayısını arttırmıştır. Son yirmi-yirmi beş yılda rapor edilen POM içeren bileşiklerin (kimya, fizik, biyoloji ve malzeme bilimi/mühendisliği) bilimsel yayınlarının sayısı, hızla artış göstermektedir [4-5].

Polioksometallerin genel formülü: $[X_xM_mO_y]^{(-q)}$

X = hetero atom, B, Al, Si, P, As, Fe, Mn, Co, Cu, Zn

M = bağlayıcı atom: ara oksijen atomları yolu ile hetero atomları bağlar

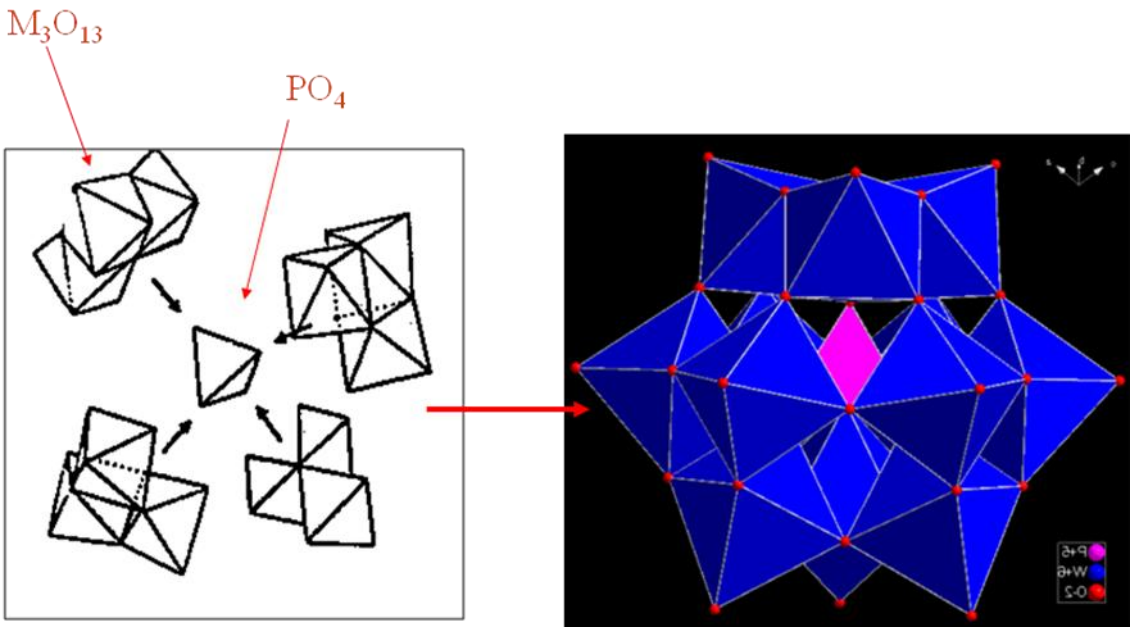
Mo, W, V, Ta, Nb, Os

-q = -3 ile -8 arası

Bağlayıcı atomlar için kriterler:

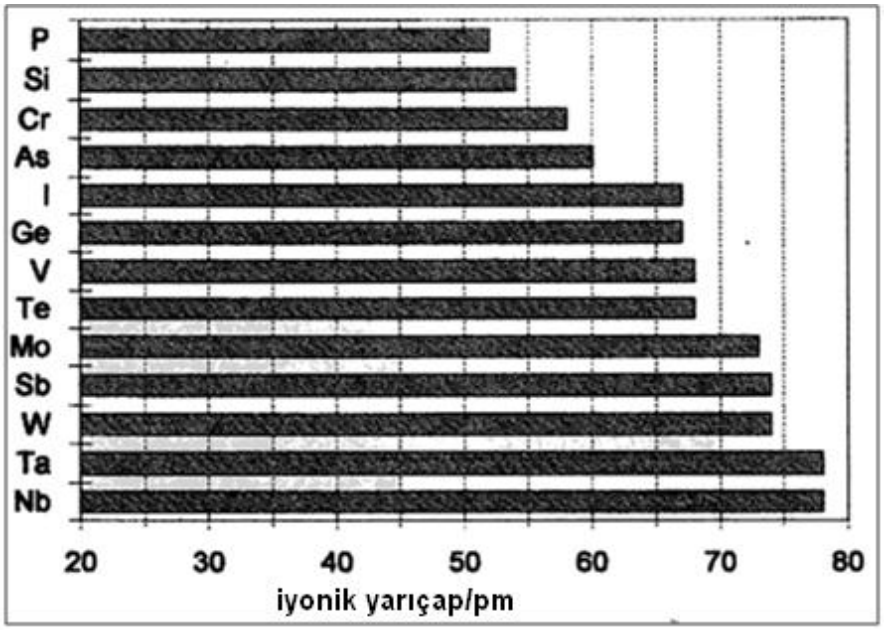
- Yüksek yük (+5, +6) ve küçük boyut,
- İyonik çap : 0.53 Å < r < 0.70 Å,
- 4 – 6 genişleyebilir koordinasyon numarası,
- Paylaşılmayan oksijen atomlarıyla çift bağ yapabilmelidir

Literarürde bir hacimli oksoanyona bağlı farklı geçiş metallerinin bağlanması ile oluşmuş pek çok yapı bulunur. Bunların ilk bulunanı $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ anyonu taşıyan amonyum fosfomolibdattır. Bu yapı fosfotungsdat anyonuna benzer ve bu tür polioksomolibdatlara Keggin yapısı adı verilir. Genel Keggin yapısı şekil 2.1'de verilmiştir.



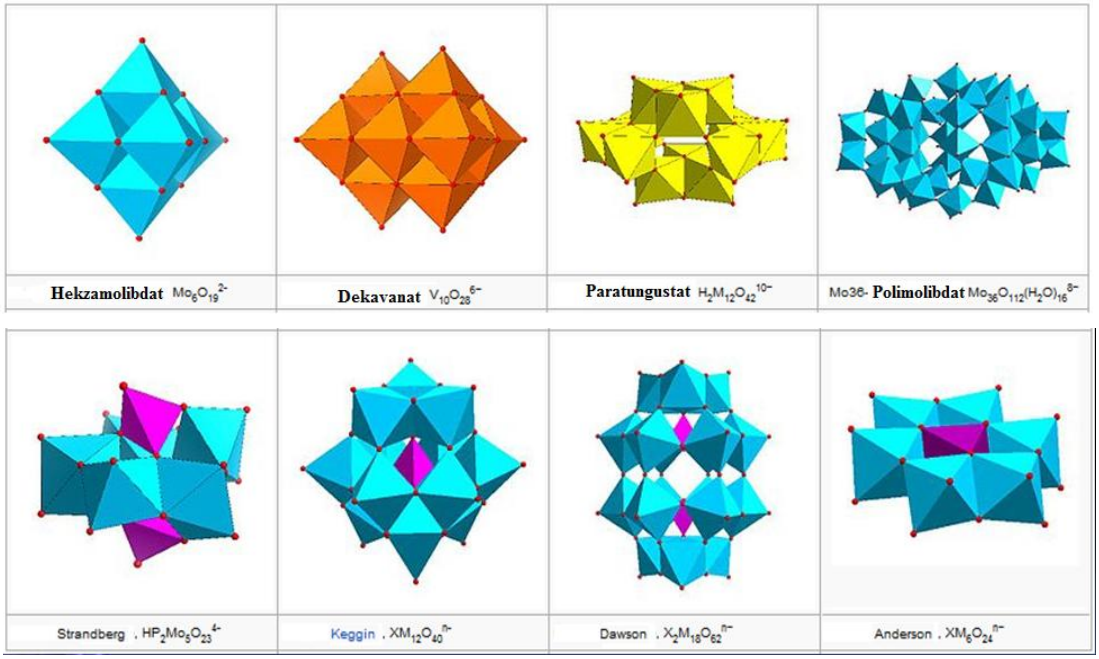
Şekil 2.1. Keggin yapısı.

Polioksomtalatlarda merkezde bulunan oksianyonun çapı büyüdükçe daha fazla yan grup bağlanmış ve böylece yeni hacimli türler literatüre girmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Polioksometalatlarda merkez atomlar ve iyonik çapları [6].

Polioksometalatlarda merkez atomun değişmesi ile literatüre Dawson, Lindqvist ve Anderson gibi yüksek koordineli yapılar dahil olmuştur[7]. Bu yapılar şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Polioksometalat yapıları.

Zaman geçtikçe bu bileşikler daha kapsamlı bir şekilde geliştirilebilmiştir. POM bileşikleri hemen hemen bütün elzem moleküler özellikleri sayesinde malzeme bilimi, tıp ve kataliz alanlarında araç olarak kullanılabilen bir sınıf halini almaya devam etmektedir [6-8]. POM içeren bileşiklerin sayıları rasyonel sentez metotlarıyla arttırılabilmektedir [9-10]. Bu elzem moleküler özellikleri, kendine has molekül yapıları, büyüklük, biçim, yük yoğunluğu, redoks potansiyeli, asitlik ve çözünürlük gibi özelliklerdir. Karşıt iyon seçimini doğru yaparak polioksometalatların sulu ortamdan hidrokarbonlara kadar geniş bir çözücü yelpazesi içerisinde çözünürleştirilebilmeleri mümkündür[11] .

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Şekil 2.4. Polioksometalat yapısında kullanılan metal ve ametaller.

Polioksometalatların iskelet yapısına periyodik cetvelin büyük bir çoğunluğunu kapsayan metal ya da ametaller katılabilmektedir (şekil 2.4). Polioksometalatlardaki bir veya birkaç metal merkezi p-, d- ve/veya f- blok elementleri ile yer değiştirerek diğer bir sınıf bileşik olan heteropolioksometalatların (HPOM) yanı sıra organik/inorganik fonksiyonel gruplarla, hatta organometalik gruplarla etkileşerek yeni tür moleküller oluşturabilirler [12]. Belirtilen bu alanlar, pratik olarak kullanışlı uygulama alanlarına sahip POM yapıları ile özellikleri arasındaki ilişkilerin bir sonucudur.

Geçiş metallerinin bazıları aynı yükseltgenme basamağı ve aynı grup numarasına sahip metal olmayan elementler ile uyumluluk gösterir: V (VB) ve P (VA) ile VO_4^{-3} ve PO_4^{-3}; Cr (VIB) ve S (VIA) ile CrO_4^{-2} ve SO_4^{-2}; Mn (VIIB) ve Cl (VIIA) ile MnO_4^- ve ClO_4'de olduğu gibi. Bu benzerlik polianyonlara ($Cr_2O_7^{-2}$) kadar uzatılabilir. Fakat metal anyonlar ile metal olmayan anyonların oluşturduğu oksoanyonların davranışları arasındaki farklılıklar, genelde benzerliklerden daha önemlidir. Oysa ki polifosforik ve polisülfirik asitler yalnızca dehidratlaşma şartlarında zorlukla oluşurken, bazı metal oksoanyonlarının polimerizasyonu, asitliğin değiştirilmesiyle kendiliğinden gerçekleşir[13]. Örneğin kromat iyonu, pH düşürüldüğünde protonlanma ve/veya dimerleşme reaksiyonları gerçekleştirir. Vanadyum gibi diğer metaller daha karmaşık kimyasal yapıya sahiptir. Vanadat iyonu VO_4^{-3}, oldukça bazik çözeltilerde oluşur[14]. pH düşürülürken protonlanma ve dehidratasyon kendiliğinden gerçekleşir. Böylece divanadat ve trivanadat iyonları

oluşur. Ayrıca düşük pH noktasında hidratlaşmış V_2O_5 çökelinceye kadar polimerleşme devam eder. Vanadyum(V)oksit çökeleğinin sulu çözeltilerden oluşumu gibi diğer metal oksitler de (MoO_3 ve WO_3 gibi) benzer davranış gösterir, fakat benzerleri olan ametal oksitler (P_2O_5 ve SO_3 gibi) gösterdikleri higroskopik davranışlarda kesinlikle farklılıklar içindedirler[15]. Nb_2O_5 ve Ta_2O_5 beyazdırlar ve kimyasal olarak inerttirler. Bunlar asitler tarafından güçlükle etkileşirler fakat HF ile floro kompleksleri oluştururlar. Eğer pentaoksitler NaOH ile etkileştirilirse neobatlar ve tantalatlar oluşur. Bunlar sırasıyla pH 7 ve 10 da çökelirler. Çözelti ortamında sadece $[M_6O_{19}]^{-2}$ isopolianyonları bilinmektedir. Ana grup elementlerinin oksitleri olan fosfatlar, silikatlar ve boratların tümü polimerleşerek çok sayıda izopolianyonik türler oluşturma eğilimindedir. Benzer biçimde d-bloğunun diğer elementlerinden olan molibdatlar ve tungsdatlar polimerleşerek çok sayıda izopolianyonik türler oluştururlar.

Vanadat, molibdat ve tungstat iyonlarının izopolianyonik türleri, çok ileri derecede ilgi çeken kimyasal türlerdir. Büyük miktarlarda şekillendiği kabul edilir. Polimerleşmenin ilk basamağında metalin koordinasyon sayısı 4 ten 6 ya yükselerek, tetrahedral yapıdan oktahedral yapıya geçişi söz konusudur. Kısaca basit yapı birimi tetrahedral değil oktahedral olmuştur. Ayrıca bu polihedral yapıların bağlanma biçimleri de basit zincir oluşumu şeklinde değil, köşe-paylaşımı (tepe-paylaşımı), kenar-paylaşımı ve çok nadir olarak yüzey-paylaşımı şeklinde gerçekleşir. Sonuç olarak, küçük küme olarak adlandırılabilecek oktahedral ve/veya kare piramit ve/veya tetrahedral kümelerden oluşan benzersiz polianyonlar, metal oksit bileşikler içerisinde farklı bir sınıf olarak yerini alır. Polioksoanyon kümesinde oktahedrallerin kenar paylaşımı gerçekleştiğinde, metal atomlarının birbirini elektrostatik itmesiyle oktahedral yapı düşük derecede mükemmellikten saparak kararlı hale gelebilir. Polimerleşmenin daha ileriki safhalarında bu itmeleri göz önünde tutabilmek oldukça zordur. Sonuçta büyük metal iyonlarına sahip oktahedral birimlerin kenar paylaşımı itmeyi arttıracağından, merkez metal atomunun/iyonunun çapı azaldıkça, polioksoanyondaki oktahedral birim sayısı artar. Örneğin; metalik yarıçaplar şöyledir: V^{+5}(54pm)<W^{+6}(58pm)≈Mo^{+6}(60pm) <Nb^{+5} (64pm)=Ta^{+5}(64pm) ve polianyonların kenar paylaşımları ile uyumludur. Bu tür polioksometalatlar pek çok uygulamada denenmektedir[16-20].

İlk gözlemlenen polioksometalat bundan yüz yıl önce yerli Amerikan halkının İdaho şelalesinde gördüğü gizemli mavi sudur. Günümüzde bu olay molibdenin doğada oksitlenmesiyle oluşan molibden mavisi olarak düşünür. POM kimyası Berzelius'un amonyum molibdat ile fosforik asidi 19. Yüzyılın başlarında karıştırmasıyla başladı. Bu reaksiyon günümüzde 12-molybdenumphosphate $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ olarak bilinir ve bu reaksiyon Svanberg and Struve tarafından sulu fosforözün volimetrik ve gravimetrik ölçümlerinde temel bir örnek olarak kullanıldı. 1862'de Marignac tungstosilikatlar hakkında geniş bir çalışma yaptı ve $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ anyonunun iki izomerik formunu gözlemledi. Onun çalışmaları bu alan ışık tuttu ve bu alanın hızlı gelişmesini sağladı. 750 tane POM bu alandaki ilerlemeyi göstermektedir ve 20. Yüzyılın başlarında yeni tuzlar bulunmuştur. Bunun yanında onların yapıları gizemini korumuştur.

Bu yapıları anlama teşebbüsü ilk defa Miolati ve Pizzighelli tarafından polioksometalatlara Werner koordinasyon teorisini uygulayarak başlamıştır[21]. Polioksometalatlarda metalik merkez ve fosforöz, silikon ve aliminyum merkezler arasında 6:1 ve 12:1 oran içermeleri çok yaygındır. Miolati ve çalışma arkadaşları özellikle 6 olan Werner kordinasyon sayıları polioksometalatlar yapılarını tanımlamak için ilk defa gözlemledi ve bu çalışmaları bir araya getirdi. Bu formülasyon Miolati'nin amaçları altında en yaygın metal merkezli olmayan asitlerin gözlemleriyle başladı.(H_3PO_4, H_4SiO_4 gibi) Bu sunulan formül ile literatüre bir çok yeni su molekülü altı oksijen atomunun formülü sunulana kadar eklendi ve kuramsal yeni asitlere ulaşıldı. Bu oksijen atomları MoO_4^{2-}, $Mo_2O_7^{2-}$, WO_4^{2-} ve $W_2O_7^{2-}$ tarafından POM oluşturarak yerlerini aldılar.

Son yirmi yıl boyunca Miolati ve Pizzighelli'nin çalışmaları Rosenheim tarafında ele alındı ve incelendi[21]. Onların POM yapıları deneysel verilerle desteklenen ilk çalışma oldu ve 1950'e kadar Miolati-Rosenheim teorisi olarak bilindi. Bunun yanında asid temelli POM'larda çeşitli çelişkiler vardı ve bunlar henüz doğrulanmamıştı.

POM yapı kimyasında en büyük buluş Pauling önerilerinden meydana geldi ve Miolati-Rosenheim teorisine 1929 yılında ilk alternatif fikri önerdi[22]. Pauling Rosenheim yapısını kabul etti fakat Mo^{6+} ve W^{6+} 'nın oksijen ligandları ile

oktahedral kordinasyonunun kristal yarıçapının eşleştiğinin farkına vardı[23]. Bu yapı onun önerilerine dayandırıldı ve $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ için $[XO_4]^{4-}$ tetrahedral ünitenin on iki tane $[MoO_6]^{6-}$ ve $[WO_6]^{6-}$ oktahedral ünite tarafından sarıldığına dayandırıldı. Onun önerileri ile oluşan bu formülasyon deneysel veriler ile ve asit temelli POM özellikleri ile onaylandı. Bu yapının en göze çarpan özelliği oktahedral ünitelerin sadece yapının köşelerinde olarak düşünülmesiydi. $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ 'nin X-Ray görüntüleri Pauling 'in önerilerini doğruladı[22]. Fakat yıllar sonra oktahedral ünitelerin köşelerde oluşu doğrulandı ve yeni yapılar gözlemlendi[23].

Spektroskopik teknikler sayesinde 1940 ve 1950'ler boyunca yeni yapılar tanımlandı. Daha sonra $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ anyonu Keggin, $[M_6O_{19}]^{n-}$ anyonu Lindqvist, $[XM_6O_{24}]^{n-}$ Anderson-Evans ve $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$anyonu Wells-Dawson olarak tanımlandı[24-28].

X-Ray, infrared ve diğer spektroskopik teknikler kullanılarak standart POM'lar tanımlandı ve sayısız yapı gün yüzüne çıkartıldı. Sonraki yarım yüzyılda ise POM hakkında sayısız deney verileri toplandı ve günümüzde polioksometalatların belirli bir yapı ile metal oksitlerin bir ailesi olduğu ispatlandı.

2.1.1. Polioksometalatların özellikleri

Polioksometalatlar geniş bir alan olan koordinasyon kimyası bileşiklerinden inorganik moleküller ailesindendir. Polioksometalatlar genellikle merkezlerinde çeşitli metal atomları ve bu metal atomlarına direk yada terminal şeklinde bağlı ligantlardan oluşur. Dört metal merkezlerden daha az olan birleşme genellikle polioksometalat olarak düşünülmez fakat yayınlanan yeni yapılar ve yapı çeşitleri polioksometalatları açıkça tanımamızı sağlıyor [3-4].

Polioksometalatların metal merkezleri (M) katılıcı atomlar olarak bilinir ve genellikle molibden, tungsten, vanadyum ve bu elementlerin karışımındandır. Buna ilaveten birçok diğer d grubu metal atomları ve bazı geçiş metallerinde vardır. Bu merkez genellikle en yüksek oksidasyon basamağıdır. (W^{6+}, Mo^{6+}, V^{5+} v.b) Bu sebeple son d yörüngecinde elektron bulunmaz. Bu metalik merkez son zamanlarda brom, azot, flor ve sülfür ile de rapor edilmesine rağmen genellikle oksijen

atomlarıyla oluşmuş ligandlar tarfından çevrelenmiştir[8-12]. Merkez metal atomu ve oksijen dışındaki atomlara hetero atom denilir ve X ile gösterilir. Polioksometalatlar çok çeşitlidir ve periyodik tablodaki hemen hemen her element hetero atom olarak yapıda bulunabilir fakat genellikle geçiş metalleri olan demir, bakır, nikel, zirkonyum, rutenyum v.b. gibi ve p-blok elementleri olan fosfor, silisyum ve alüminyum dur[5]. Polioksometalatların yapıları hetero atomun kordinasyonuna bağlı olarak hem tetrahedral hemde oktahedral olabilir. Yapıdaki hetero atomlara göre polioksometalatlar genellikle ikiye ayrılır:

a) Polioksometalat yapısında başka atom bulunmayan isopolianyonlar ($[M_nO_y]^{p-}$) (Lindqvist yapı)

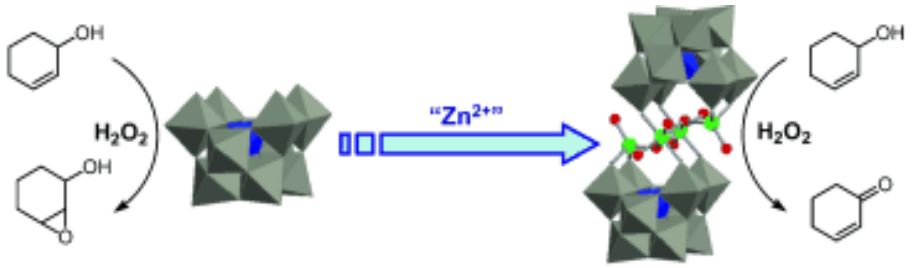
b) bir veya daha çok hetero atom bulunan heteropolianyonlar ($[X_zM_nO_y]^{p-}$) (Anderson-Evans, Keggin ve Wells-Dawson yapısı)

Polioksometalat yapıları her zaman aynı görünmesinin aksine, metal merkez atomu veya hetero atomları değiştirerek farklı yapılar gözlemlenebilir[8]. Yaklaşık iki yüz yıldır periyodik tablodaki neredeyse bütün elementler denenmiş ve farklı yapılar gözlemlenmiştir. Bu yapılarda redoks, manyetik ve bazlık özellikleri tespit edilmiş ve bu özellikler üzerinde çalışılmaya başlanmıştır.

2.1.1.1. Polioksometalatların redoks özellikleri

Polioksometalat yapılarında merkez metal atomu yüksek oksidasyon basamağına sahiptir ve konfigürasyonu genellikle d^0 veya d^1 ile biter. Bu metal atomu O^{2-} ligandı ile büyük yapılar oluşturur. Bu yüzden polioksometalat yapıların yüzeyleri genellikle metal oksit yapılarına benzer fakat onların suda çözünmesi homojen katalizlerde büyük avantajdır. Bu yüzden bu yapılar oksit yüzeyler ile aynı özelliklerdedirler[5].

Bütün polioksometalatların yükleri hetero atomlara ve merkez metalin yüküne bağlıdır. Bu merkez metal genellikle +4 ve +6 değerlik alır fakat merkez metal indirgenmeye bağlı olarak değerliği değişebilir. Polioksometalat bileşikleri O^{2-} ligantları yüzünden genellikle negatif değerlik alırlar. Şekil 2.5'te 3-hidroksi siklo hegzen üzerinde gerçekleştirilen bir çalışmada katalizör olarak polioksometalatların kullanımı gösterilmiştir.



Şekil 2.5. 3-hidroksi siklo hegzen'in POM katalizörlüğünde yükseltgenmesi.

Metal merkezler en dış kabuktaki elektronları kabul edebildiği için polioksometalat yapıları güçlü bir yükseltgendir. Çünkü değerlik d yörüngeleri neredeyse hepsinde boştur. Bu boş yörüngeler metalin geometrik yapısını genelde bozmadan birçok elektron alabilirler. Bu alınan elektronlar metalin d yörüngecinde bulunur ve polioksometalatların geçiş elektronlarının karakteristik renk özellikleri yüzünden genellikle metalik elektronlar ya da mavi elektronlar diye isimlendirilir. Son yıllarda yapılan yayınlara gösteriyor ki polioksometalat yapıları içerisinde bir çok metalik elektron bulunuyor.

2.1.1.2. Polioksometalatların bazlık özelliği

Polioksometalatlar kuvvetli asitlerdir ve düşük pk_a değerine sahiptirler fakat bazı durumlarda yapılarına proton alabilirler[5]. Polioksometalatlarda metal merkezin çevresinde oluşan oksijen çemberi yapının asidik ve bazik özelliklerini tamamen tanınmamasına sebep olur. Bunun sebebi değişik kimyasal koşullarda metal oksijen bağının özelliklerinin değişmesidir.

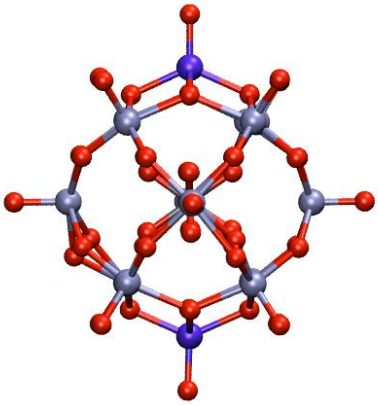
Polioksometalat sentezlerinde asit ve baz özellikleri temel rol oynar. Hem reaksiyon hemde kararlılıkları için önemlidir. Düşük pH değerliliklerinde yapı büyürken yüksek pH değerliliklerinde yapı genellikle bozulur.

2.1.1.3. Polioksometalatların manyetik özellikleri

Polioksometalatlar indirgen özellikleri sayesinde meydana gelen çeşitli manyetik özelliklere sahiptirler. Bu özellik moleküler manyetik aletmiş gibi büyük bir potansiyelden meydana gelir. Polioksometalatların redoks aktiviteleri ligand temelli polioksometalatların büyük kuvvetlerinden biridir. Özellikle manyetik

özellikleri elektron konfigürasyonlarından ve yük dağılımlarından kaynaklanarak elde edilebilinir ve kontrol edilebilinir.

$[PMo_{12}O_{40}(VO)_2]^{n-}$ bileşiği önemli şekilde model alınmış ve tanımlanmış en iyi örnektir.(Şekil 2.6) Keggin yapısındaki redoks çekirdeği iki tane V=O türü tarafından sarılmıştır ve ve her içerik ½ spinine sahiptir. Bu spinler yükün değişmesi yüzünden ve redoks özelliklerinin elektriksel olarak yönlendirilmesi tarafından merkez çekirdekteki elektron boyunca çift olabilir.



Şekil 2.6. $[PMo_{12}O_{40}(VO)_2]^{n-}$ X-Ray görüntüsü tungsten açık mavi, vanadyum mor, oksijen kırmızı.

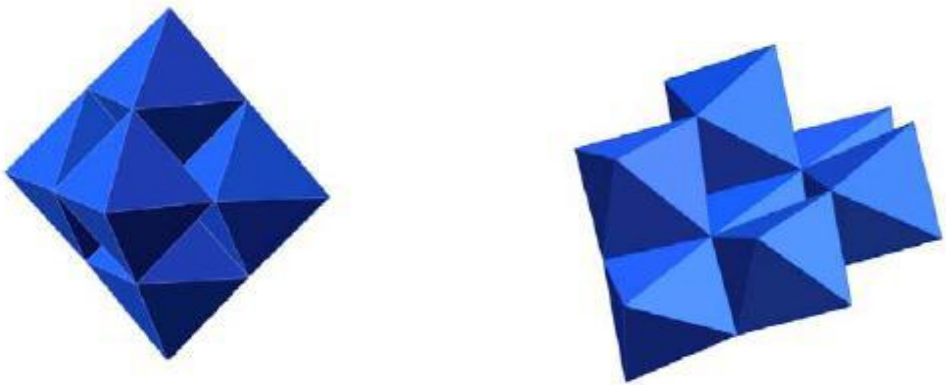
Son yıllarda birçok manyetik polioksometalat literatüre girdi. Son zamanlarda Prof. Coronado'nun grubu tarafından bir çok önemli manyetik polioksometalat sentezlendi ve ilk polioksometalat temelli manyetik molekül ise mononükleer lantanittir.

2.1.2. Polioksometalatların sınıflandırılması

Polioksometalatlar genel olarak 3 gruba ayrılır[5].

2.1.2.1. İsopolianyonlar (IPAs)

Sadece tek tip yüksek değerlikli Grup 5 veya Grup 6 geçiş metal iyonlarının oksitleridir. Genel formülleri $[M_xO_y]^{q-}$ olup bu bileşikler literatürde isopolianyonlar olarak adlandırılır. İsopolianyonlar sulu ve susuz ortamda hazırlanabilirler. İsopolianyonlara bazı örnekler Şekil 2.7'da gösterilmiştir.



A B

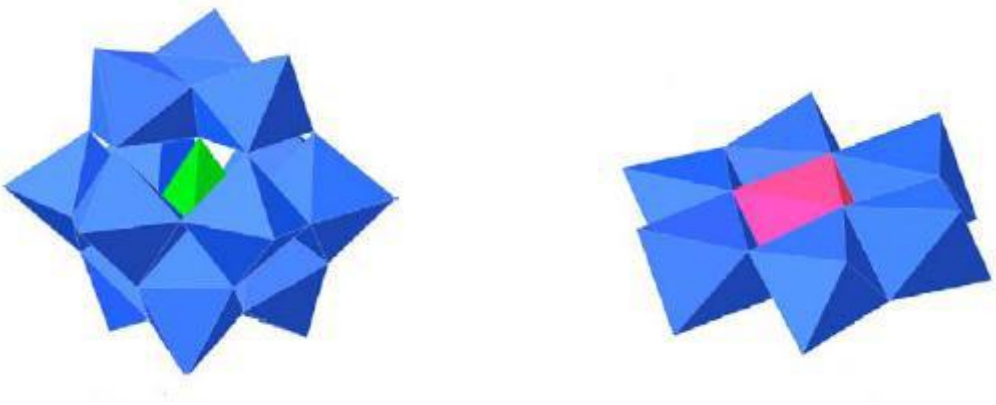
Şekil 2.7. A. $[M_6O_{19}]^{n-}$ (Lindqvist yapı), B. $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ (Lindqvist yapı)

Lindqvist yapısının genel formülü $[M_6O_{19}]^{n-}$, (M=Nb, Ta, Mo, W) dir. Lindqvist yapı üç çeşit metal oksijen bağı içerir. Merkez oksijen atomu altı metal atomuna bağlıdır ve oktahedral yapıya sahiptir. Her metal atomu üçlü bağ vasıtasıyla terminal oksoligandlar tarafından çevrilidir ve komşu metal atomları ile dört oksoligandı paylaşır. Bu hekza-metalat oktahedral simetri gösterir. Lindqvist anyonlar $[M_6O_{19}]^{n-}$, (M=Nb, Ta, Mo, W) bir simetri gösterir ve oksit yüzeyler için ideal bir model olarak görülür[29].

2.1.2.2. Heteropolianyonlar (HPAs)

Genel formülleri $[X_rM_mO_y]^{q-}$ şeklindedir. Burada X hetero atom olarak tanımlanır. Bu formüllendirmede bir veya birden çok p, d, f-blok elementi içeren hetero atom olabilir. Ayrıca diğer iyonlarıda içerebilir. Tipik olarak bir heteropolianyon ‘ek atomlar’ olarak adlandırılan tek tip geçiş metal atomunun yüksek atomik oranını ve hetero atomların diğer türlerinin daha küçük oranını içerir. Geçiş metalleri ve 60’dan fazla metal olmayan element dahil olmak üzere bir çok atom hetero atom olarak görev yapabilirler.

Aynı zamanda heteropolianyonlar heteropolioksometalatlar olarakta adlandırılırlar. Heteropolianyonlar sulu ve susuz ortamda hazırlanabilirler. Heteropolianyonlara bazı örnekler Şekil 2.8’de verilmiştir.



A B

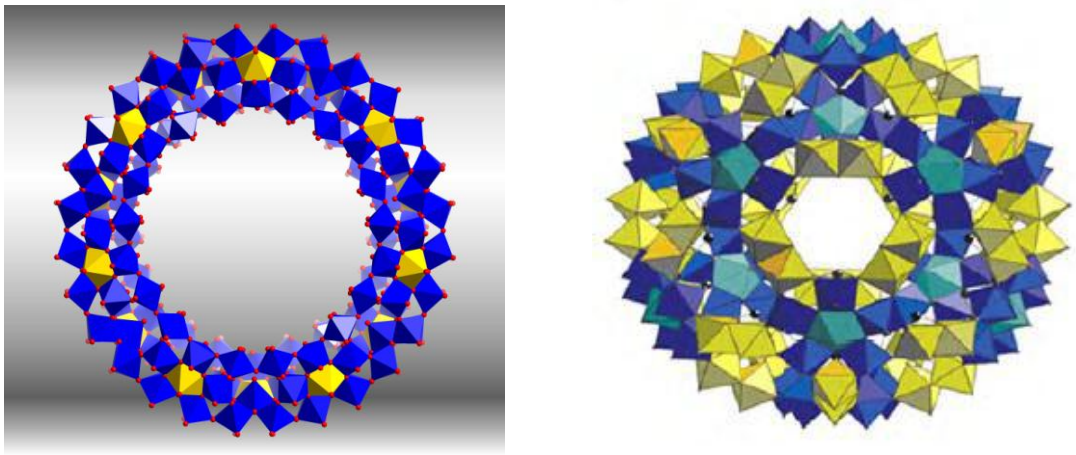
Şekil 2.8. A. $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (Keggin yapı), B. $[XM_6O_{24}]^{n-}$ (Anderson yapı)

İlk ve en çok bilinen polioksometalat yapısı Keggin yapısıdır[5]. Keggin yapılarının hepsi tetrahedral yapısındadır. Merkezinde 12 tane MO_6 oktahedral üniteyle çevrelenmiş XO_4 tetrahedral bir ünite bulunur. Bu ünitenin üç köşesinde dört grup M_3O_{13} (M=W, Mo) ünitesi bulunur. Bu M_3O_{13} grupları merkezdeki XO_4 ünitesine bağlıdır ve aynı zamanda bu üniteler uygun şekilde birbirlerine bağlıdır. Bu yapıdaki X temel grup elementleri P(V), Si(IV), Al(III), Ge(IV) vb. veya geçiş metalleri Fe(III), Co(II), Co(III), Cu(I), Cu(II) vb' dir. Keggin yapısında genel oran bir hetero atoma 12 grup iken (1:12), Dowson da bu oran 2:18 'dır. Keggin yapısı önemli ölçüde yapısal bozunmaya uğramaksızın elektron-indirgenme süreci geçirebilir. Polytungsten serisi anyonlar $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ (X = P, Si, Fe, Co ve H_2; n = 3, 4, 5, 6) suyun foto indirgenmesinde önemli ölçüde çalışıldı ve $O_2.[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ mevcut kolloidal platinyumda H_2 oluşumu için çok etkilidir. $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ bir veya iki elektron indirgeyerek heteropoli mavi anyonu oluşturur ve bu anyon oldukça kararlı ve aynı zamanda uzun süre mevcut durumunu koruyabilir.

2.1.2.3. Molibden mavisi ve molibden kahverengisi indirgenmiş POM kümeleri

1783 yılında Scheele tarafından bildirilen molibden mavisi türleri bu sınıfın ilk örneğidir.[30] Bu türler, molibden mavisi çözeltisinden kristallenen halka şeklinde çok çekirdekli küme bileşiğinin (Mo_{154}) , Müller ve arkadaşları tarafından

1995 yılında sentezi ve yapısal karakterizasyonu tanımlayana kadar büyük ölçüde bilinmemektedir. Yine Müller tarafından 1998 yılında ilk küresel nano yapılı Keplerate küme bileşiği $[Mo_{132}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}]$'dir. Bu yapılar Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



A. B.

Şekil 2.9. A. Keplerat $[Mo_{132}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}]$, B. (Mo_{154})

2.1.3. Polioksometalatların temel yapı üniteleri

Genellikle polioksometalat yapılar MO_n tarafından oluşur ve buradaki n metal koordinasyon sayısını gösterir. n=7 olması durumda beşgen çift piramit ve n=4 olması durumunda düzgün dört yüzlü olması muhtemel olmasına rağmen en yaygın olanları MO_6 oktahedral yapısı ve MO_5 kare piramit yapısıdır. MO_n yapılarının oluşumu merkez metalin iyon çapına ve yüküne bağlıdır. Metal/ligand iyon çapı ve iyon yükü arasındaki oran tetrahedral yapı MO_4, kare piramit MO_5, oktahedral yapı MO_6 ve beşgen çift piramit MO_7 gibi yapıları oluşturur. (Tablo 2.1)

Sadece iyon yükleri ve iyon çapları MO_n üniteleri için önemli değildir. Metal merkezin oluşturduğu pi-metal-oksijen bağıda polioksometalat yapısını direk etkiler. Deneysel olarak görüldü ki MO_n ünitelerin şekli geometrik merkezdeki metale bağlı değildir. Bu şekil metalin d orbitalleri ile oksijen ligandlarının p orbitalleri arasındaki bir etkileşim sonucudur. Bu etkileşim polioksometal yapısının kararlılığı için çok önemlidir ve onların nasıl oluştuğunun göstergesidir.

Tablo 2.1. Polioksometalatlarda Metal/ligand iyon çapı ve iyon yükü arasındaki oran.

Metal Merkez M^{p+}	İyon çapı (A)	Kordinasyon Sayısı (MO_n)
W^{6+}	0,60	6
Mo^{6+}	0,59	4, 6, 7
V^{5+}	0,54	4, 5, 6, 7
Ta^{5+}	0,64	6
Nb^{5+}	0,64	6

A B

Şekil 2.10. Top ve çubuk (A) ve çokgen (B) MO_6 POM yapısını gösterir. Metal merkez buz mavi ve oksijenler kırmızıdır.

Bazı araştırmacılar oktehedral ünite olan MO_6 ünitelerinin polioksometalatların temelli olduğunu iddia ediyorlar (Şekil 2.10). Bu üniteler organik kimyadaki $–CH_2$- üniteleri gibi temel ünitelerdir. Gözlemlenen polioksometalat yapılarında MO_6 üniteleri kolaylıkla tanımlanabilir. Bu polioksometalat yapıları oktahedral üniteler arasında kenarlardan ve köşelerden bir araya gelerek oluşabilir. Teorik olarak bu üniteler kenarlardan, köşelerden veya yüzeyden bir araya gelebilir (Şekil 2.11) fakat metal merkezlerin birbirlerini itmesi yüzünden yüzey birleşimi oldukça zordur. Diğer bir yandan metallerin köşe veya kenarlardan bir araya gelmesi bu birbirlerini itme gücünü oldukça azaltır.

A B C

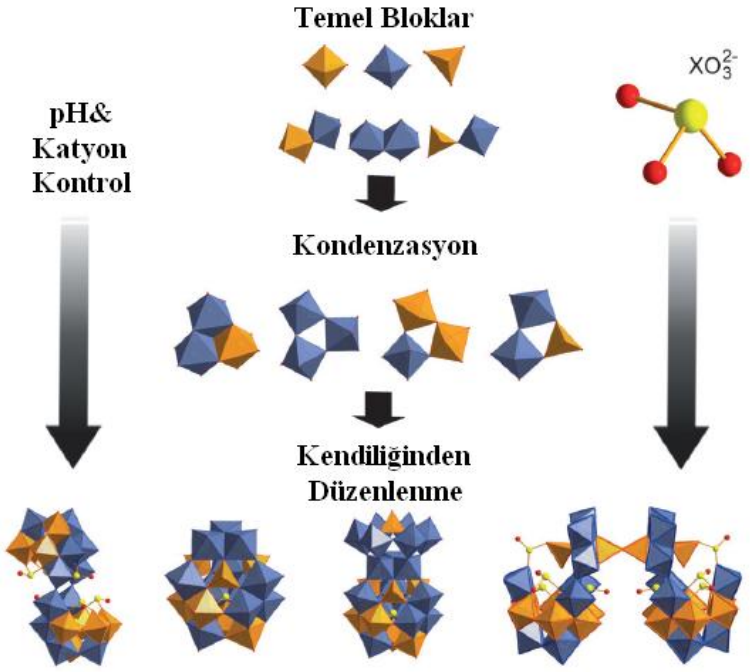
Şekil 2.11. A) Köşe birleşimi B) Kenar birleşimi C) Yüzey birleşimi

Şekil 2.11' deki yapılar sadece köşe ve kenar bileşimine sahiptirler. Lindqvist ve Anderson-Evans anyonları altı adet MO_6 ünitesinin köşeleriyle birleşmesiyle oluşur. Bütün polioksometalat yapılarında aynı sayıda MO_6 ünitesi bulunmasına rağmen farklı şekillerde birbirleriyle etkileşirler. Diğer bir yandan Lindqvist yapısı oktahedral şeklindeyken Anderson-Evans yapısı düzdür.

Keggin anyonunun merkezindeki hetero atom olan $(XO_4)^{n-}$ yaklaşık küre şeklindedir. Bu yapı oniki adet MO_6 ünitesinden oluşur ve bu üniteler bir kafes gibi $(XO_4)^{n-}$'yi sarar. Wells-Dawson yapısı ise elips şeklindedir ve iki adet hetero atom bulunur. Bu iki adet hetero atomu ise onsekiz adet MO_6 ünitesi köşelerinden birleşerek bu yapıyı oluşturur. Bunlar polioksometalatlar için sadece birkaç önemli yapı olup MO_6 ünitelerinin değişik şekilde bir araya gelerek oluşturduğu başka yapılarda literatürde mevcuttur.

2.1.4. Polioksometalatların genel sentez yöntemleri

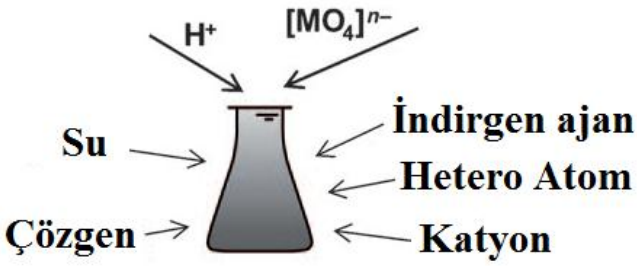
Polioksometalatlar sıklıkla basit birkaç adımda veya sadece bir adımda sentezlenebilir[5]. Şekil 2.12'de POM sentezindeki birkaç alternatif yöntem özetlenmiştir. Temelde POM sentezleri küçük ve basit ünitelerin kendi kendine ve kuvvetli etkileşimler ile düzenlenmesine bağlıdır.



Şekil 2.12. POM sentez yöntemleri.

Polioksometalat sentezleri çözünmemiş $Y_m(MO_n)$ tuzu içeren bir karışım sayesinde hazırlanır. Bu tuz sayesinde MO_6 asidik üniteleri bir araya toplanır ve çözeltinin pH'ı düşer. HPO_4^{2-} veya SO_4^{2-} gibi diğer türlerin varlığı yapıdaki hetero atomun oluşumunu sağlar.

Polioksometalatlar tek çekirdekli metalat türleri ve yığın oksitler arasında geniş bir aralığı kapsar. Hetero atom şablonlar, heterometalik merkezler, tamamlanmamış yapı blokları, protonasyon durumu, katyonlar ve ligantların hepsi tüm yapıyı önemli ölçüde etkilemektedir. Yapı ilkeleri tamamen deneysel olarak temellendirilmiştir ve sentezlerde metalatların pH'a bağlı özelliklerinin değerlendirilmesinde sıklıkla temel başlangıç noktası olabilir. Genellikle yaklaşımlar, çeşitli molibdat ve tungstat oksoanyonları içeren (vanadatlar yüksek pH'larda senteze eğilimlidir) sulu çözeltinin asitlendirmesinden oluşan, POM merkezli basit kümeleri üretmek için kullanılırlar. POM sistemleri binlerce kombinasyonda olası yapısal şekillere sahip kompleks yapılar olmaları nedeniyle, her bir yapı taşı, mümkün izomerlerin bir dizisini kabul edebilir. Sentetik olarak yeni bir POM grubu üretmenin yolu, bir ya da birkaç adım gerektiren çok basit sentetik uygulamalardır (Şekil 2.13). Örneğin, bir sodyummolibdat çözeltisinin asitlendirilmesi, çözeltinin pH'ının azalması, çekirdekliliğinin artması metal oksit parçalarını meydana getirecektir. Bunun anlamı geleneksel olarak POM kümelerinin su ortamında sentezlerinin standart olduğu ve basit metal katyonların varlığında gerçekleşebildiğidir. Bununla birlikte bu yaklaşım organik katyonlara ve çözgen sistemi sulu/organik çözgen karışımına kadar genişletilebilir (örneğin su/CH_3CN karışımı gibi)



Şekil 2.13. POM kümelerinin sentezi/izolasyonunda sıklıkla ayarlanabilir parametreler

Bazı kümelerin sentezindeki çok önemli sentez değişkenleri;

1) Konsontrasyon / Metal oksit anyonun türü,

2) pH ve asidin türü,

3) İyonik kuvvet (elektrolitin tipi ve konsantrasyonu),

4) Hetero atom türü / konsantrasyonu,

5) Eklenen ligantların varlığı,

6) İndirgen madde (özellikle Mo sistemleri olduğu durumlarda),

7) Reaksiyon ısısı ve işlemler gibi diğer ana parametreler (örn: mikrodalga, hidrotermal, geri kaynatma)

Özellikle polioksometalatların sentezlerinde son zamanlardaki gelişmeler, yeni POM sistemlerinin araştırılması için kullanılabilir:

i) Protonlanmış organik amonyum katyonlarının kullanımı, yeni POM kümeleri, hibritler ve yapı malzemelerini birleştiren bir ters katyon kalıp etkisinde sonuçlanır.

ii) Karışık çözgen stratejilerinin uygulamaları yeni kümelerin ayrılmasına öncülük edebilir örneğin, sülfit içeren polioksomolibdat ve $[(P_2O_7)W_{17}O_{51}]^{4-}$ gibi.

iii) POM merkezli koordinasyon polimerlerin sentezinde özellikle hidrotermal işlem daha popüler ve kontrol edilebilir hale gelmiştir. Fakat mikrodalga temelli sentezlerin geleneksel hidrotermal sentezlerden daha öngörülebilir olduğu kanıtlanabilir.[5]

iv) Çözgen/Katyon gibi iyonik sıvıların kullanımı, polioksometalatların yönlendirilmiş birleşmesi için yöneltilen türlerdir. Bu yeni bir konseptir ve günümüzde yalnız bir örneği vardır. Yüksek polariteleri nedeniyle iyonik sıvılar yönlendirilmiş bir araya gelme için büyük bir potansiyele sahiptir ve bu alan gelişmeye açıktır.[31]

2.1.5. Polioksometalatların uygulama alanları

Özellikle kuvvetli yükseltgen özelliğinden dolayı büyük önem arzeden bu

bileşikler literatürde aşağıdaki uygulama alanlarında kullanılmaktadır [30-35].

- Kataliz
- Polimerik kompozitlerde katkı maddesi
- Elektronik uygulamaları
- Tıp alanında uygulamaları
- Sensör teknolojisinde uygulamaları,

gibi uygulamaların yanı sıra iyonik iletkenlik, katalitik oksidasyon, fotokromik yanıt, tek-molekül manyetizasyonu, fotokimyasal kataliz, anti-retroviral aktivite, koordinasyon kimyası, moleküler elektronik aletler, büyük molekül için yapı ünitesi, kovalent modifikasyon için başlangıç noktası gibi yeni uygulamalarda denenmektedir.

Polioksometalatların birçok uygulama alanları vardır. Geleneksel olarak polioksometalatların uygulamaları en çok katalitik aktivitelerinin üzerindedir fakat birçok farklı uygulamalarıda vardır. Her yıl çok sayıda patent polioksometalatların indikatörlerde geniş bir kullanım alanı sayesinde ve modern sanayi proseslerinde kullanılmasından dolayı alınır.

Analitik kimyada polioksometalatlar element analizinde ele alınır ve birçok element anlık uygulamalar ile daha doğru tanımlanır. Oluşumları ve indirgen özellikleri fosfat, arsenik, silisyum gibi elementlerin kalorimetrik ve gravimetrik analizleri için temeldir.

Biyokimyada polioksometalatlar proteinlerin ve alkoloidlerin tanınmasında bir reaktif olarak kullanılır. Biyokimyadaki kullanımına en önemli örnek kalorimetrik kolestrol tanımında kullanılan $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ dir.

Polioksometalatların bir diğer uygulama alanları ise heterojen katalizör olarak geniş bir şekilde kullanılmalarıdır. Polioksometalat gibi katalizörler hidrokarbon oksidasyonu, olefin polimerizasyonu, epoksidazyon, moleküler oksijen aktivasyonu, su oksidasyonu ve birçok sanayi prosesi gibi çok geniş alanlarda kullanılır.

Son zamanlarda ve umut vadeden bir uygulama alanı ise medikal uygulamalarıdır. Son günlerde birçok polioksometalat virüs, tümör gibi hastalıkların tedavisinde kullanılır. Yine de hala polioksometalatların hücre içerisinde kullanımlarında ile büyük bir başarı gösterilmiştir[36].

2.2. Kompozit Malzemeler

Son yarım yüzyıla damgasını vuran polimer kompozitler, bugün endüstride dallarına hâkimiyeti yanında, sosyo-ekonomik ortamında vazgeçilmez bir parçası olmuştur. Tüm hava, kara ve deniz taşıtlarının çoğu unsurları, tekstil, boya, inşaat, elektrik-elektronik, gıda, ambalaj, tıp ve diğer birçok alanda polimer kompozit günlük hayatımıza girmiş bulunmaktadır. Bu hızlı yayılımın kökeni, polimer kompozitlerin organik kimyasal temel yapılarından kaynaklanmaktadır. Tıpkı yeryüzünde organik yaşamı oluşturan organik yapıların olağanüstü çeşitliliği ve bu çeşitliliğin yarattığı özellik farklılık zenginliği gibi, insanoğlunun zekası ile polimerik kompozitlerede bu farklılıkları yansıtarak adeta kendi yöntemleri ile doğayı yeniden yaratma çabası içine girmektedir. Şüphesiz bu çaba beraberinde bir ekonomik güçte oluşturduğu için çılgın bir yarış içinde ivme kazanmaktadır. Bazı örnek polimer nanokompozitler atmosferik koşullara çok uzun süre dayanıklı rüzgar tribün gövdeleri, hava-uzay araçlarının dış yüzeyleri, hatta nano fiberden böcek öldüren ilaçsız tahtalar dahi yapılmaktadır[37].

Kompozit malzeme tanımı, temel olarak iki veya daha fazla malzemenin bir arada kullanılmasıyla oluşturulan ve meydana geldiği malzemelerden farklı özelliklere sahip yeni tür malzemeleri belirtmek için kullanılmaktadır. Malzemelerin birbirleri arasında ara yüzey bağlantısı meydana getirecek şekilde oluşturdukları kombinasyona kompozit malzeme denmektedir. Oluşan bu kombinasyon iki malzemeden farklı mühendislik özellikleri gösterir. Şöyle ki hem mekanik hem de fiziksel özellikleri gelişmiş yeni bir karışım oluşturur. Kompozitlerin sadece yapısal özellikleri nedeni ile değil aynı zamanda elektriksel, çevresel ve termal özellikleri nedeni ile de kullanım alanları geniştir[38].

Kompozit malzemeler yeni bulunan bir malzeme grubu olmayıp, doğada var olan yapılardan hareketle, farklı özelliklere sahip malzemelerin birleştirilmesi sonucu elde edilmektedir. Bu tanıma göre küçük parçacıklar halinde karbon içeren demir de kompozit malzeme sınıfına girecektir. Ancak perlitik yapıdaki çelik ferrit ve SEMentit tabakaların düzenli dizilişine sahip olması nedeni ile mikro kompozit olarak kabul edilir. Bu durumda doğabilecek tartışmaları önlemek amacı ile kompozit malzemeler iki veya daha fazla malzemenin makroskobik düzeyde bileşimi

şeklinde tanımlanır.

Malzemeler genellikle; Metaller, Seramikler ve Organik Malzemeler olmak üzere üç temel gruba ayrılırlar. Bu üç grubun birbirlerine göre üstün ve zayıf yönleri vardır. Bu üç ana grubun yanında, iki veya daha fazla sayıdaki aynı veya farklı gruptaki malzemelerin, en iyi özelliklerini bir araya toplamak yada ortaya yeni bir özellik çıkartmak amacıyla bu malzemelerin mikro ve makro seviyede birleştirilmesiyle oluşan kompozit malzemelerde başlıca amaç, bileşenlerin hiç birinde tek başına mevcut olmayan bir özelliğin elde edilmesidir[39]. Diğer bir deyişle amaçlanan doğrultuda bileşenlerin daha üstün özelliklere sahip bir malzeme üretilmesi hedeflenmektedir.

2.2.1. Kompozit malzemelerin özellikleri

Kompozitler, özellikle polimer kompozitler yüksek mukavemet, boyut ve termal kararlılık, sertlik, aşınmaya karşı dayanıklılık gibi özelliklerle pek çok avantajlar sunarlar. Ayrıca bazı kompozit malzemeler dayanıklılık ve sertlik yönünden metallerle yarışabilecek olmasına rağmen çok daha hafiftir.

Bir kompozit malzeme ;

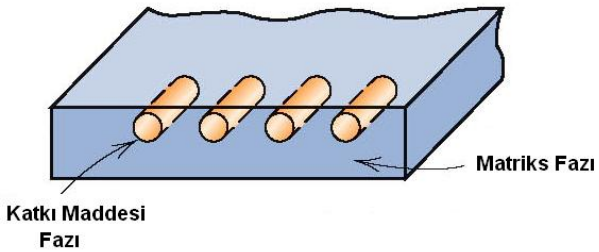
- Farklı kimyasal yapıya sahip, birbirleri içinde çözünmemiş, bileşenlerden meydana gelmiş,
- İki veya daha fazla kristal, molekül veya faz yapılarının bir arada bulunduğu,
- İçerdiği malzemelerin üç boyutlu olarak birleşmesinden oluşmuş,
- Kendisini meydana getiren bileşenlerin tek başına sahip olamayacakları özelliklerden daha iyi özelliklere sahip bir yapıdadır.

Yukarıda verilen bilgiler ışığında bir tanımlama yapmak gerekirse ‘Bir kompozit malzeme temel olarak birbiri içerisinde çözünmeyen ve birbirinden farklı şekil ve malzeme kompozisyonuna sahip iki veya daha fazla bileşenin karışımında veya birleşmesinde oluşan bir malzeme sistemidir’ tanımı, bütün kompozit malzemeleri kapsayacak bir tanım oluşturacaktır. Bu malzemeler belirli uygulama

alanları için üstün mekanik ve fiziksel özellikler elde etmek amacıyla belli spesifik konfigürasyonda değişik fazdaki malzemelerin bir araya getirilmesi ile oluşan malzemeler olduklarından çok fazlı malzeme olarak da adlandırılırlar.

2.2.2. Kompozit malzemelerin bileşenlerin görevleri

Bir kompozit malzeme takviye malzemesi ve bu takviye malzemesinin etrafını sararak kuvvetli bir şekilde bağ oluşturan matriks malzemesinden oluşur.



Şekil 2.14. Kompozit malzemenin temel bileşenleri.

Matriksin asıl görevi içindeki takviye elemanlarını bir arada tutarak onların malzeme üzerine gelen gerilmelere en üst düzeyde karşı koyabilmesi için düzenlenen yerleşimlerini muhafaza etmektir. Kompozit malzemeye gelen tüm yükler matriks yoluyla takviye elemanına aktarılır. Matriks aynı zamanda kullanılan takviye malzemelerini birbirinden izole ederek kompozit malzemeye daha fazla destek verebilmelerini sağlar[37-40]. Genelde katı malzeme olan takviye malzemelerin her birinin matriks içerisinde ayrı bir girdi gibi davranmaları toplamda oluşturdukları destekten daha fazla destek üretmelerini sağlar. Böylece malzeme üzerindeki çatlaklar birbiri üzerinde temas eden takviye elemanları üzerinde ilerleyemez.

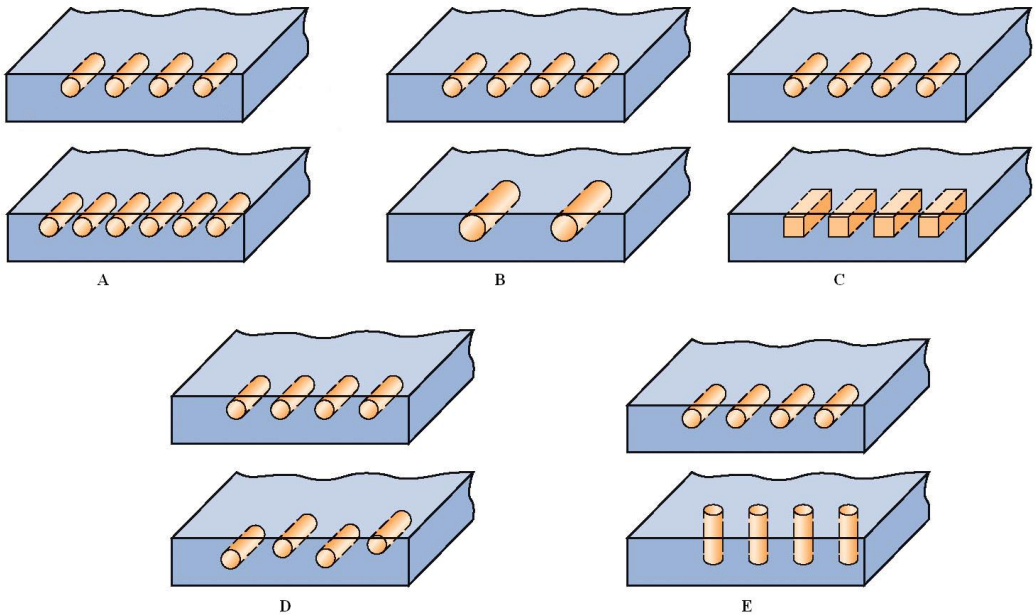
Matriksin, içinde bulunan takviye malzemesini aşınmalara karşı, çevresel etkilere karşı ve korozif etkilere karşı korunması gerekmektedir. Kırılmış takviye elemanları, içinde oluşan çatlakların durmasını veya yavaşlamasını sağlayan bir etki göstermesi gerekmektedir.

Matriks, takviye elemanı ile etkin bir bağ gücü oluşturarak kompozit

malzemenin mukavemetini artırıcı yönde etki oluşturmaktadır.

Bir kompozit malzemede takviye malzemesinin en önemli görevi, matriks içerisinde tekdüze olarak dağılıp, matriksin maruz kaldığı gerilmeleri destekleyerek kompozit malzemenin mukavemetini arttırmaktır [41](Şekil 2.15).

Bir takviye elemanı matriks ile reaksiyon verip istenmeyen ürünler oluşturmaktadır. Takviye malzemesi ve matriksin termal genleşmeleri birbirinden farklı olmamalıdır. Maruz kaldıkları ısı değişimlerinde birbirlerini zayıflatıcı etki göstermemelidir.



Şekil 2.15. Takviye elemanının boyut ve konumu.

Kompozit malzemeler bileşenlerinin içerdiği özgün özellikleri bir malzemede toplayarak önemli bir üstünlük meydana getirmektedirler. Günümüzde kompozit malzemeler, kullanıldıkları ortamdaki zor çalışma şartlarına içerdikleri üstün özelliklerle uyum sağlayabilmesi amacıyla üretilmektedir. Bir malzemeden beklenen üstün özellikler yüksek dayanım, yüksek rijitlik, yüksek yorulma dayanımı, mükemmel aşınma direnci, yüksek sıcaklık kapasitesi, yüksek korozyon direnci, yüksek ısı iletkenliği, şekillendirilebilirlik, düşük yoğunluk, çekicilik, estetik görünüm gibidir[42]. Uygun matriks ve takviye elemanı çifti, üretim tekniği, bileşenlerin mukavemet özellikleri ve diğer faktörler göz önüne alınarak üretim yapılırsa bir kompozit malzemede yukarıdaki belirtilen özelliklerin tümünü bir arada

elde etmek mümkündür.

Uygun matriks ve takviye elemanı seçiminde, sistemin mekanik ve fiziksel özellikleri üzerindeki etkisi büyüktür. Bir kompozit malzeme içerisinde matriks tarafından yükün takviye elemanlarına iletilmesi için matriks ile takviye elemanları arasındaki ara yüzey bağının da kuvvetli olması gerekmektedir[40-42]. Ara yüzey bağının kuvvetli olması ise çiftlerin uyumuna ve matriksin ıslatabilirlik özelliğine bağlıdır. Bunun yanında üretim tekniği seçimi dışında, takviye elemanlarının matriks içerisinde homojen dağılımı da matriks alaşımı ve takviye elemanının uygun seçimine bağlıdır.

Yukarıda belirtilen malzemelerden beklenen üstün özellikleri sağlayabilen kompozitlerin bu özelliklere ek olarak klasik malzemelere göre belirgin olumlu yönleri aşağıdaki gibidir.

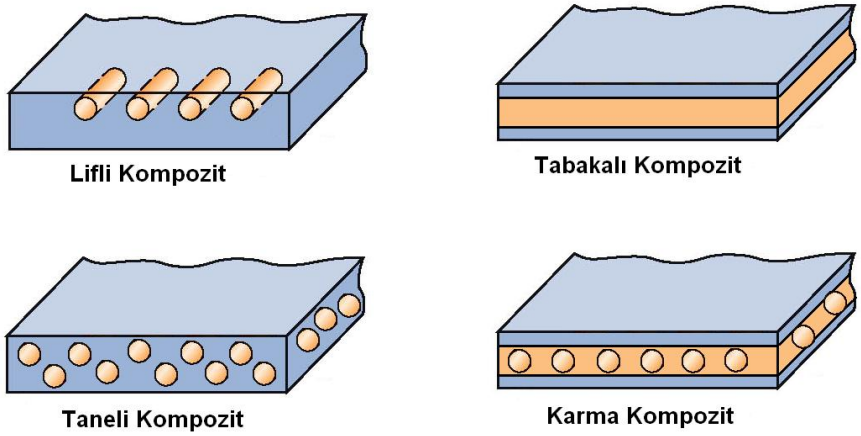
- Yüksek dayanımın ağırlığa oranındaki azalma
- Amaçlanan işe uygun malzeme tasarımının gerçekleştirilebilmesi
- Korozyona dayanım ile uzun ömür
- Üretim ucuzluğu
- Termal veya elektrik iletkenliğinde artış

Yukarıda belirtilen üstün özelliklerin yanında bazı kompozit malzemelerin olumsuz yönleri de mevcuttur. Bunlar aşağıdaki gibidir:

- Üretim güçlüğü
- Pahalı olması
- İşlenme problemi
- İşlenme maliyetinin yüksek oluşu
- Gerekli yüzey pürüzlülüğünün elde edilmesinin güçlüğü
- Diğer malzemeler gibi geri dönüşümünün olmayışı

2.2.3. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

Yapılarında çok sayıda farklı malzeme kullanılabilinen kompozitlerin gruplandırılmasında kesin sınırlar çizmek mümkün olmamakla birlikte yapıdaki malzemelerin formuna göre bir sınıflama yapmak mümkündür (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Kompozit malzeme türleri.

2.2.3.1. Taneli kompozit

Bir matriks malzeme içinde başka bir malzemenin parçacıklar halinde bulunması ile elde edilirler. İzotrop yapılardır. Yapının mukavemeti parçacıkların sertliğine bağlıdır. En yaygın tip plastik matriks içinde yer alan metal parçacıklardır. Metal parçacıklar ısıl ve elektriksel iletkenlik sağlar. Metal matriks içinde seramik parçacıklar içeren yapıların, sertlikleri ve yüksek sıcaklık dayanımları yüksektir. Uçak motor parçalarının üretiminde tercih edilmektedirler.

2.2.3.2. Lifli (elyaflı) kompozit

Bu kompozit tipi ince elyafların matriks yapıda yer almasıyla meydana gelmiştir. Elyafların matriks içindeki yerleşimi kompozit yapının mukavemetini etkileyen önemli bir unsurdur. Uzun elyafların matriks içinde birbirlerine paralel şekilde yerleştirilmeleri ile elyaflar doğrultusunda yüksek mukavemet sağlanırken,

elyaflara dik doğrultuda oldukça düşük mukavemet elde edilir, iki boyutlu yerleştirilmiş elyaf takviyelerle her iki yönde de eşit mukavemet sağlanırken, matriks yapısında homojen dağılmış kısa elyaflarla ise izotrop bir yapı oluşturmak mümkündür. Elyafların mukavemeti kompozit yapının mukavemeti açısından çok önemlidir. Ayrıca, elyafların uzunluk/çap oranı arttıkça matriks tarafından elyaflara iletilen yük miktarı artmaktadır[43]. Elyaf yapının hatasız olması da mukavemet açısından çok önemlidir.

Kompozit yapının mukavemetinde önemli olan diğer bir unsur ise elyaf matriks arasındaki bağın yapısıdır. Matriks yapıda boşluklar söz konusu ise elyaflarla temas azalacaktır. Nem absorbsiyonu da elyaf ile matriks arasındaki bağı bozan olumsuz bir özelliktir.

2.2.3.3. Tabakalı kompozit

Tabakalı kompozit yapı, en eski ve en yaygın kullanım alanına sahip olan tiptir. Farklı elyaf yönlenmelerine sahip tabakaların bileşimi ile çok yüksek mukavemet değerleri elde edilir. Isıya ve neme dayanıklı yapılardır. Metallere göre hafif ve aynı zamanda mukavemetli olmaları nedeniyle tercih edilen malzemelerdir[44]. Sürekli elyaf taviyeli tabakalı kompozitler uçak yapılarında, kanat ve kuyruk grubunda yüzey kaplama malzemesi olarak çok yaygın bir kullanıma sahiptirler.

Ayrıca, uçak yapılarında yaygın bir kullanım alanı olan sandviç yapılar da tabakalı kompozit malzeme örneğidirler. Sandviç yapılar, yük taşımayarak sadece izolasyon özelliğine sahip olan düşük yoğunluklu bir çekirdek malzemenin alt ve üst yüzeylerine mukavemetli levhaların yapıştırılması ile elde edilirler.

2.2.3.4. Karma kompozit

Aynı kompozit yapıda iki yada daha fazla elyaf çeşidinin bulunması olasıdır. Bu tip kompozitlere hibrid kompozitler denir. Bu alan yeni tip kompozitlerin geliştirilmesine uygun bir alandır. Örneğin, kevlar ucuz ve tok bir elyaftır ancak

basma mukavemeti düşüktür. Grafit ise düşük tokluğa sahip, pahalı ancak iyi basma mukavemeti olan bir elyaftır. Bu iki elyafın kompozit yapısında hibrid kompozitin tokluğu grafit kompozitten iyi, maliyeti düşük ve basma mukavemetide kevlar elyaflı kompozitten daha yüksek olmaktadır.

2.2.4. Kompozit malzeme türleri

Kompozit malzemeler özelliklerine ve içerdikleri bileşiklere göre pek çok sınıflandırma yöntemine tabi olabilirler. Yapılabilecek en genel sınıflandırma aşağıdaki gibidir[42-45].

- Polimer matriksli kompozit malzemeler
- Seramik matriksli kompozit malzemeler
- Metal matriksli kompozit malzemeler

2.2.4.1. Polimer matriksli kompozit malzemeler

Liflerle pekiştirilmiş polimer kompozitler endüstride çok geniş kullanma alanına sahiptir. Pekiştirici olarak cam, karbon, kevlar ve boron lifleri kullanılır. Polimer kompozitlerde kullanılan en önemli bağlayıcı malzeme polyester ve epoksidir. Pekiştirici liflerin miktarı arttıkça kompozitin mukavemeti yükselir. Polimer kompozitlerin en önemli özellikleri yüksek özgül mukavemet(mukavemet / özgül ağırlık) ve özgül elastisite modülüdür[38]. Dolayısıyla bu özelliklerden dolayı diğer malzemelere üstün durumdadırlar. Örneğin yüksek mukavemetli çeliklerde özgül mukavemetin 110 Nm / gr olmasına karşın cam lifi – polyesterlerde 620 Nm/gr dır. Diğer taraftan karbon lifi epokside 700 Nm/gr ve kevlar epokside 886 Nm/gr dır. Diğer taraftan karbon liflerinin özgül elastisite modülü alüminyumunkinin 5 katı kadardır. Bu üstünlüklerinden dolayı polimer kompozitler uçak ve uzay endüstrisinde alüminyum alaşımlarına tercih edilir. Özellikle hafif olmaları, kolay işlenebilir olmaları ve istenilen özelliğe göre değiştirilebilmeleri nedeni ile polimer matriks kompozitler ilgili alanlarda en çok tercih edilen kompozit türleridir.

2.2.4.2. Seramik matriksli kompozit malzemeler

Bu amaçla yapısal ve fonksiyonel nitelikli yüksek teknoloji seramikleri kullanılmaktadır. Başlıcaları Al_2O_3, SiC, Si_3N_4, B_4C, CBN, TiC, TiB, TiN, AIN' dir. Bu bileşikler değişik yapılarda olup amaca göre bir yada birkaçı beraber kullanılarak seramik matriksli kompozitler elde edilir. Sandviç zırhlar, çeşitli askeri amaçlı parçalar imali ile uzay araçları bu ürünlerin başlıca kullanım yerleridir.

2.2.4.3. Metal matriksli kompozit malzemeler

Bir metalik fazın bazı takviye malzemeleri ile eritme vakum emdirme, sıcak presleme ve difüzyon kaynağı gibi ileri teknikler uygulanarak MMC'ler elde edilirler. MMC'ler daha çok uzay ve havacılık alanlarında, mesela uzay teleskobu, platform taşıyıcı parçalar, uzay haberleşme cihazlarının reflektör ve destek parçaları vs. yerlerde kullanılır[39-42].

2.2.5. Kompozit malzemelerin sağladığı faydalar

Bazı kompozitlerin özel olarak yapılması nedeniyle aşağıdaki özelliklerin bir kısmına sahip kompozitler üretilebilmektedir.

- Yüksek Mukavemet: Kompozitler yüksek mukavemet değerleri sağlayan malzemeler arasında en etkin olanlardan birisidir.
- Hafiflik : Kompozitler birim alan ağırlığında hem takviyesiz plastiklere, hemde metallere göre daha yüksek mukavemet değerleri sunmaktadır.
- Tasarım Esnekliği: Kompozitler bir tasarımcının aklına gelebilecek her türlü karmaşık, basit, geniş, küçük, yapısal, estetik, dekoratif ya da fonksiyonel amaçlı olarak tasarlanabilir.
- Yüksek Dielektrik Direnimi: Kompozitlerin göze çarpan elektrik yalıtım özellikleri bir çok bileşenin üretimi konusunda açık bir tercih nedenidir.
- Korozyon Dayanımı: Kompozitlerin antikorozif özelliği diğer üretim

malzemelerinde üstün olan niteliklerinden biridir.

- Kalıplama Kolaylığı: Kompozit ürünler çelik türündeki geleneksel malzemelerde karşılaşılan bir çok parçanın birleştirilmesi ve sonradan monte edilmesi işlemini tek parçada kalıplama olanağı ile ortadan kaldırmaktadır.

- Yüzey Uygulamaları: Kompozit ürünlerde kullanılan polyester reçine özel pigment katkıları ile renklendirilmek suretiyle amaca uygun kendinden renkli olarak da üretilebilmektedir.

- Şeffaflık Özelliği: Kompozitler cam kadar ışık geçirgen olabilir. Tam şeffaf olması durumunda ışığı yayması sayesinde yayılan ışığın önem kazandığı seralarda ve güneş kolektörü yapımında önemli avantajlar sağlar.

- Beton Yüzeylere Uygulama İmkanı: Beton yüzeylere kompozitler mükemmel yapışır. Özellikle betonun gözenekli olması nedeniyle kompoziti oluşturan ana malzemelerden polyester reçinenin beton gözeneklerinden sızması ve beton kütle içinde sertleşmesinden dolayı mükemmel bir yapışma sağlanır.

- Demir Yüzeyler Uygulama İmkanı: Demir yüzeydeki pas ve yağ kalıntıları temizlendikten sonra kompozitlerle kaplanabilir. Bu sayede demir ve çelik yüzeyler kompozitlerle kaplanarak korozyon etkilerinden korunmaktadır.

- Yanmazlık Özelliği: Kompozitlerin alev dayanımı kullanılan polyesterin özelliğine bağlıdır. Özellikle halojenürlerin, borun ve bazı metallerin kullanımı aleve dayanıklılığını arttırmaktadır. Alev dayanım özelliğinin arandığı yerde alev dayanımlı polyester kullanılmaktadır.

- Yüksek Sıcaklık Dayanımı: Kompozit ürünler termoset plastikler grubundan polyester reçineler ile yapıldığı için yumuşamaz ve şekil değiştirmez. Yüksek sıcaklık dayanıklılığından kullanılan polyester reçinenin cinsine bağlıdır.

- Kompozitler İçine Farklı Maddeler Gömülebilir: Kompozitler içine demir, ahşap, halat, tel, mukavva, poliüretan sert köpük gibi malzemeler gömülerek mekanik özellikleri farklılaştırılabilir.

- Tamir Edilebilirlik Özelliği: Tamir izlerinin görünmemesi için onarım işleminin

bir kalıp üzerinde yapılması ya da onarımdan sonra zımpara veya boya yapılması gerekir.

- Kompozitler Kesilip Delinebilir: Kompozitler tahta gibi kolayca kesilir, delinir, zımparalanır. Bu amaçla kullanılan aletlerin sert çelik veya elmas uçlu olması halinde daha iyi sonuç alınmaktadır.
- Farklı mekanik özellikler elde etmek için farklı katmanlarda ve farklı bileşimlerle kompozit malzeme imal edilebilir.
- Kompozit malzemeler kimyasallara, korozyona ve hava şartlarına dayanıklılık gösterir.
- Karmaşık parçaların tek olarak üretilebilmesinden dolayı parça sayısının azalmasını sağlarlar. Böylece ara birleştirme detay parçalarının azalmasıyla üretim süresi kısalmaktadır.

2.2.6. Kompozit malzemelerin dezavantajları

Kompozit malzemelerin avantajlarının yanında dezavantajları da bulunmaktadır. Bu dezavantajlar :

- Genel olarak pahalı olması
- Lamine edilmiş kompozitlerin özellikleri her zaman ideal değildir, kalınlık yönünden düşük dayanıklılık ve katlar arası düşük kesime dayanıklılık özelliği bulunmaktadır.
- Malzemenin kalitesi üretim yöntemlerinin kalitesine bağlıdır, standartlaştırılmış bir kalite yoktur.
- Kompozitler genelde kırılgan malzeme olmalarından dolayı kolaylıkla zarar görürler ve onarılmaları da yeni problemler yaratabilir.
- Sıcak kurutma gerekmektedir.
- Kompozitler onarılmadan önce çok iyi temizlenmeli ve kurutulmalıdır. Bazı durumlarda bu oldukça güçtür.

- Bazı kurutma teknikleri uzun zaman alabilmektedir.

Günümüzde en çok kullanılan kompozitlerden biri betondur. Çimento ve kumdan meydana gelen malzeme matriks çelik çubuklar ile desteklenir. Bir diğer tanınmış kompozit ise kerpiçtir[38]. Çamur ve samanın karıştırılması ile oluşturulan bu malzeme oldukça eskiden beri bilinen beklide insanlık tarihinin en eski yapı malzemesidir.

Kompozit malzemeler teknolojisi bugün hızla gelişmektedir ve hemen hemen her gün piyasaya yeni ürünler sunulmaktadır. Artan talep ve üretim doğrultusunda maliyeti düşen kompozitler klasik endüstriyel malzemelere karşı sağladığı pek çok fiziksel ve kimyasal avantajlar sayesinde hafif yapıların ve konstrüksiyonlarının temel malzemesi olmaya adaydırlar.

2.2.7. Nanokompozitler

Nanokompozitler üstün fiziksel, ısıl, ve diğer benzersiz özellikler göstererek yüksek performans uygulamalarında kullanılan malzemelerdir. Montmorilonit kil gibi nanoparçacıklar saf polimere eklendiğinde hemen hemen bütün performans özelliklerini geliştirir. Nanoparçacıklarla güçlendirilen polimerlerin mukavemeti, iletkenliği, gaz geçirgenliği, şeffaflık ve yanmazlık gibi özellikleri iyileştirilerek, modifiye edilmemiş polimerlere göre daha çeşitli alanlarda polimer bazlı malzemelerin kullanılmasını imkânlı kılmaktadır.

2.2.8. Polimerik nanokompozitler

Polimerik nanokompozit malzemeler bir polimer ana faz içerisinde katkı boyutları 1-100 nm aralığında olan yeni bir sınıf malzeme grubunu oluşturmaktadır. Bu tür malzemeler geleneksel mikro ve makro kompozitlere oranla oldukça yüksek özellikler gösterirler. Bu özellikler yüksek modülus, yüksek mekanik direnç, ısıl kararlılık, düşük gaz geçirgenlik ve biyobozunur polimerlerin kullanılması ile artan biyobozunurluk özellikleridir [46-47]. Son 15 yıllık süre içerisinde polimer nanokompozit malzemelerin önem kazanmasının bir nedeni ise mikro yapının başka

tür malzemelere göre üstün özellikler göstermesi ve geliştirilmiş özelliklerinin başka yapı grupları ile elde edilmesinin imkansız olmasıdır [48]. Polimer nanokompozitlerin en önemi tarafı, iyileştirilmiş mekanik ve termal özelliklerini çok düşük katkı maddesi derişimlerinde kullanılsalar dahi (yaklaşık 3 %) gösterebilmeleridir [10].

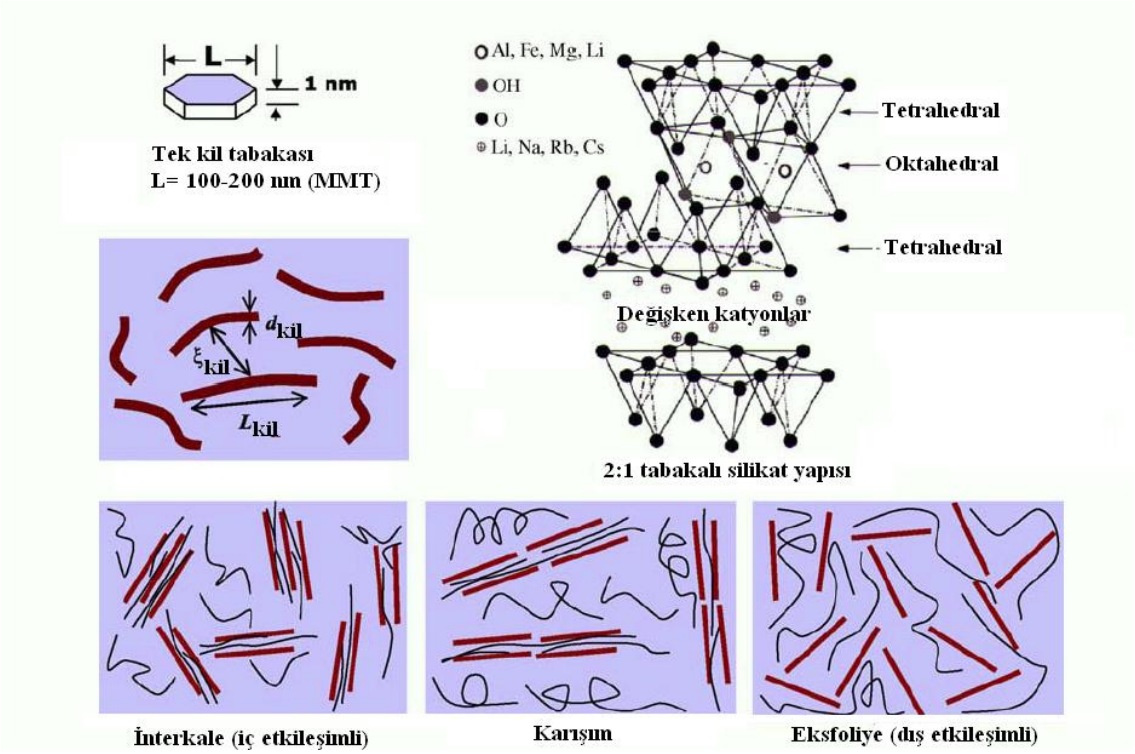
Polimer nanokompozitler yapılarında bulundurdukları katkı maddesine göre oldukça fazla çeşide sahiptir. Katkı maddeleri olarak, SiO_2, TiO_2, MnO_2, ZrO_2, Al_2O_3 ve Fe_2O_3 gibi nanopartiküller olabileceği gibi farklı kil mineralleri de kullanılabilir. Ancak genelde en çok rastlanılan türler polimer-kil,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

2.2.8.1. Polimer-kil nanokompozitler

Polimer-kil nanokompozitler 1-100 nm boyut aralığına sahip olup üstün termal ve mekanik özellikler gösteren yeni bir malzeme grubudur. Killer oktahedral ve tetrahedral tabakaların bir araya gelmesi ile kurulmuş bileşiklerdir. Bu tabakaların kalınlığı yaklaşık 1 nm ve yatay uzunlukları ise 30 nm kadardır. Ancak bazı özel türlerde bu yatay uzunluk birkaç mikron yada daha fazla olabilir. Bu boyutlar genellikle nanometre boyutunda olduğu için, bu killerin bir polimer ana faz içerisinde dağıtılması ile oluşan kompozitlere de nanokompozitler denir. Killerin yapısındaki tabakaların aralarında Ca^{+2}, Fe^{+2}, Na^{+}, Mg^{+2} veya Al^{+3} gibi iyonlar bulunur ve bu iyonlar kilin özelliğini etkiler. Nano boyuta getirilmiş olan anorganik malzemenin (kil) organik kökenli bir polimer matriks içinde dağıtılması ile elde edilen bu malzemeler, düşük termal genleşme özelliğine sahiptir. Ayrıca hem organik yapıyı oluşturan hem de anorganik yapıyı oluşturan killere göre daha iyi termal kararlılık gösterirler. Hem daha yüksek sıcaklıklara dayanır hem de daha az kütle kaybına uğrarlar [49]. Kil olarak genellikle 2:1 sınıfı killer ya da fillosilikatlar kullanılır. Bu tür kil yapıları arasında en çok montmorillonitler, hektoritler ve saponitler tercih edilirler .

Bu tür poliimid kil nanohibritlerinin üretimine ilişkin ilk çalışma Toyota araştırma grubu tarafından gerçekleştirlen Naylon-6 içerisinde smektit grubu killerin

yayılmasıdır [50]. Bu hibrit malzemelerde poliamit ile kil arasında tam bir kimyasal bağ olmamasına rağmen poliamitin termal özellikleri iyileşmiştir. Bu tür hibrit malzemelerde daha çok van der Waals ve iyonik türden etkileşimler söz konusudur. Bu etkileşimlerin artması hibrit malzemenin termal ve mekanik özelliklerinin daha da çok artması anlamına gelir. Bu tür hibritlerin kurulmasında daha çok tabakalı yapıya sahip olan ve tabakaları arasında değişebilir katyonlar içeren killer tercih edilir.

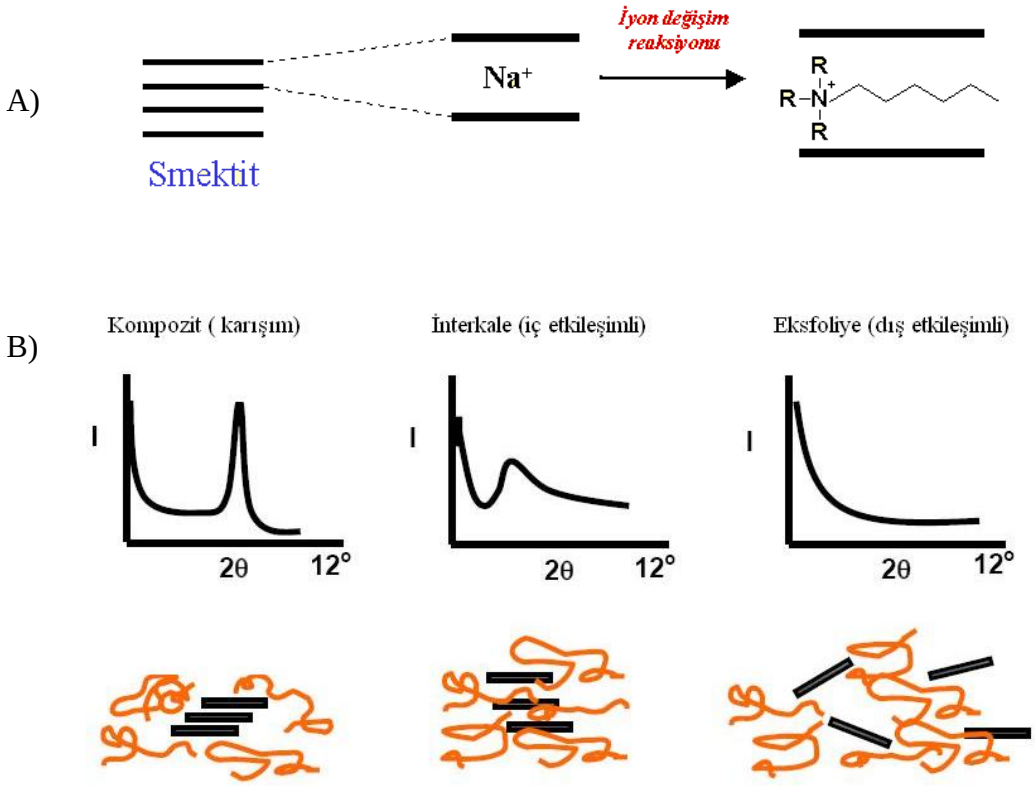


Şekil 2.17. Montmorillonit mineralinin birim katmanı ve polimer-kil nanokompozitlerin şematik gösterimi.

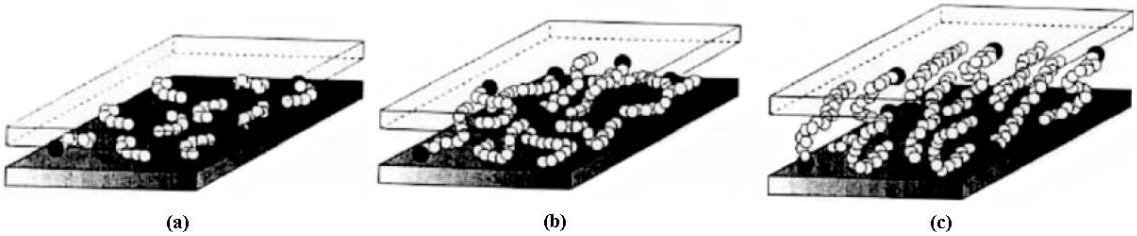
Literatürde en fazla olarak 2:1 tabaka yapısına sahip olan montmorillonit (Şekil 2.17) türü hibritler mevcuttur [46-49]. Bunun nedeni şekilden de görüldüğü gibi 2:1 türü tabakalı killerin tabakaları arasında su bulunmaktadır. Bu nedenle şişebilen bir kil türü olan 2:1 türü killerin bağlanma özellikleri tabakaları arasında bulundurduğu iyonların niteliğine göre değişmektedir. Örneğin tabakalar arasında Ca^{+2} iyonları varken katmanlar birbirine yakınken, Na^{+} iyonları varken katmanlar arası boşluk genişler ve tabakalar arasındaki serbest hidroksil gruplarına bir

polimerin (poliimidin) bağlanması mümkün olmaktadır. Bu iyonlar, kilin organik olarak modifiye edilebilmesi durumunda ortamdaki organik katyonlar ile yer değiştirebilmektedir. Bu yer değiştirmenin sonucunda tabakaların polaritesi değişmekte ve sonuç olarak tabakaların arası genişlemektedir (Şekil 2.17). Genişlemiş bir yapıya sahip killer hibrit malzeme sentezi için potansiyel oluşturmaktadır.

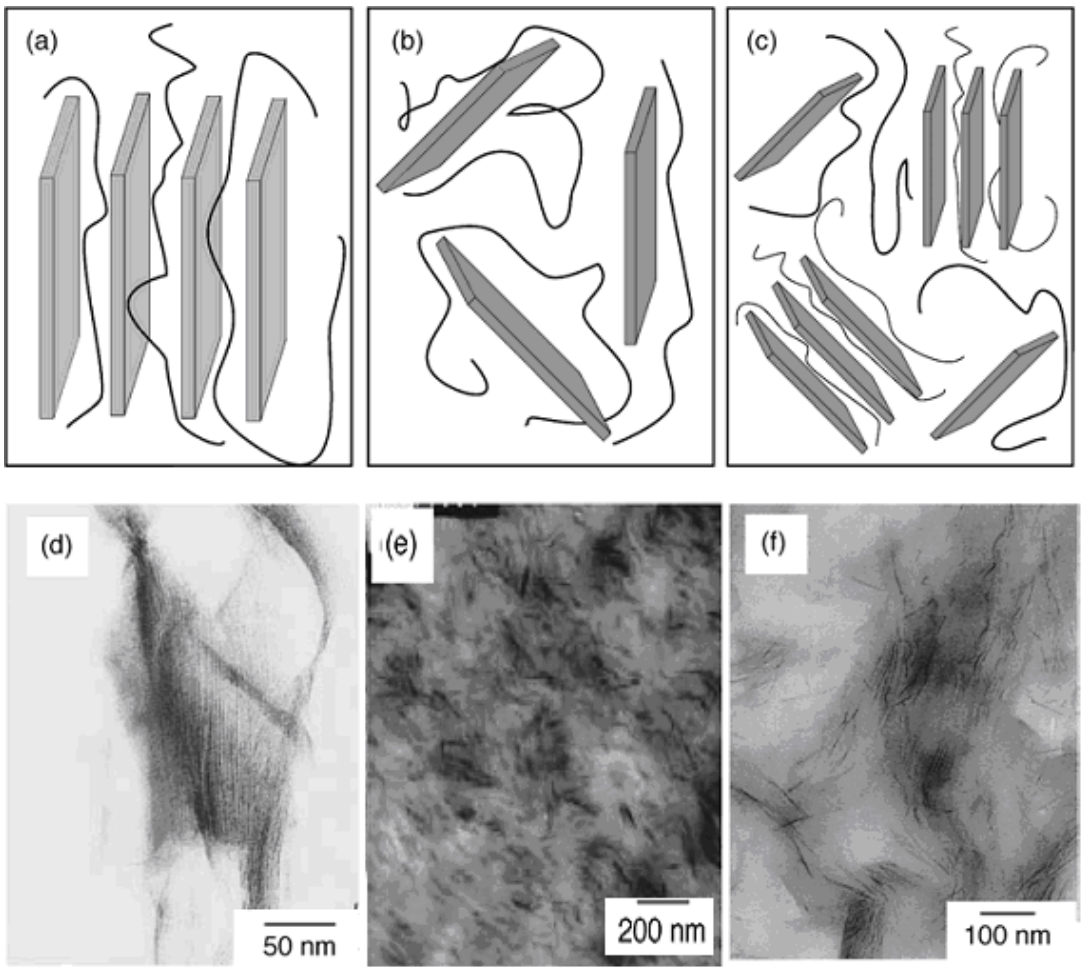
Bazen tabakalar arasına bazı organik polar gruplar sokularak tabakaların arası açılır. Bu şekilde tabakaları genişletilmiş olan killere organo modifiye killer adı verilir. Bu killerde, tabakalar arasına giren organik grubun iyonik etkisine ve büyüklüğüne göre tabakalar arası boşluk da değişir. Bu boşlukların genişlemesi en iyi olarak X-ray spektrumları ile belirlenebilir. Şekil 2.18' de bu değişim kil tabakalarına ait olan 001 pikinin değişimi ile görülmektedir [51].



Şekil 2.18. A) Smektitte iyon değişimi ile tabakaların açılması. B) Kil minerallerinde tabakalar arası genişlemeyi gösteren X-ray spektrumlarının şekilsel gösterimi.

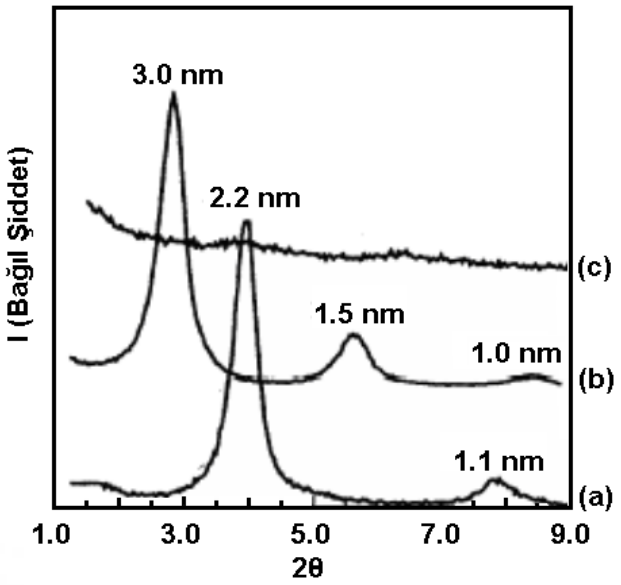


Şekil 2.19. Kil tabakalarının (a) kısa, (b) orta ve (c) uzun molekül yapısına sahip alkil amonyum bileşikleri ile genişlemesi [46].



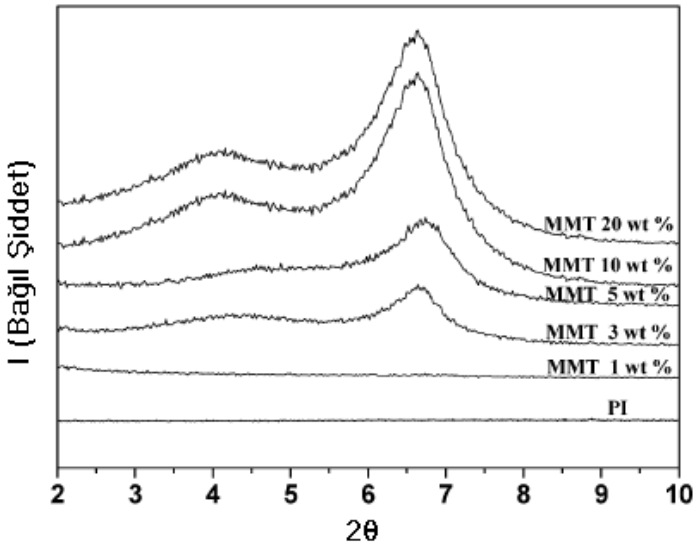
Şekil 2.20. Polimer-kil ağ yapıların (PCN) şematik gösterimi (a) interkale, (b) eksfoliye, (c) Karışım, (d) İnterkale PS-hektorit, (e), eksfoliye Naylon-MMT, (f) Karışım epoksi-MMT (%10 kil).

Kil yapısında tabakaların arasına giren iyon ya da organik bileşiğin büyüklüğüne göre kil yapısında bir genişleme meydana gelmektedir. Modifiye killerin polimer matriks içindeki dağılımları temelde üç farklı yapı gösterir. Bunlar (a) tabakaların yeterince genişlemediği ve aralarına polimerin yeterince giremediği faz-ayrışık yapılar, (b) tabakaların iyice genişlediği ve aralarına polimerin kolayca dağıldığı interkalasyon yapılar ve (c) tabakalı yapının parçalanarak polimer matriks içerisinde homojen olarak tamamen dağıldığı exfolidiye yapılardır (Şekil 2.20). Bunlara ait şematik gösterimler ve X-ray spektrumları şekilde görülmektedir (Şekil 2.21). Buradan exfolidiye yapıların daha amorf karakterli olduğu anlaşılmaktadır.



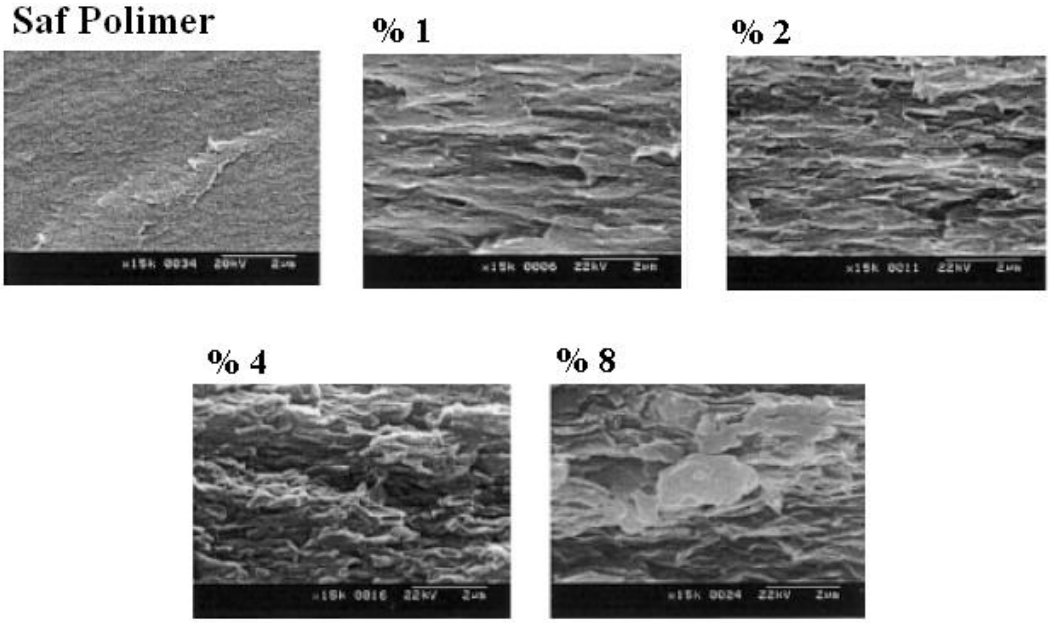
Şekil 2.21. X-ray pikleri a)Faz-ayrışık yapı, b) İnterkalasyon yapı, c)Exfolidiye yapı (floro modifiye hektorit örneği) [10].

Kil-polimer hibrit nanokompozitlerinde kil miktarı arttıkça kile ait 001 pikinin boyutu artmaya başlar. Özellikle % 3 kil içeren hibritlerde bu pik belirginleşir ve kil oranı arttıkça büyür. Ayrıca bu pikin değeri kil oranı arttıkça yaklaşık 0,5-1 θ kadar kayar. Bu değişim Şekil 2.22'de açıkça görülmektedir. Bunun en büyük nedeni kil tabakalarında artan kil miktarı ile dağılımın değişmesidir [51].



Şekil 2.22. Kil-poliimid hibrit malzemelerinde 001 pikinin kil miktarındaki artış ile değişmesi [19].

Zhang ve arkadaşları artan kil miktarına bağlı olarak kil tabakalarının polimer ana kısım içerisinde toplanarak aglomere olduklarını görmüşlerdir [52]. Burada toplanarak aglemerasyonlara uğrayan kil grupları yapının homojenliğini bozmaktadır.

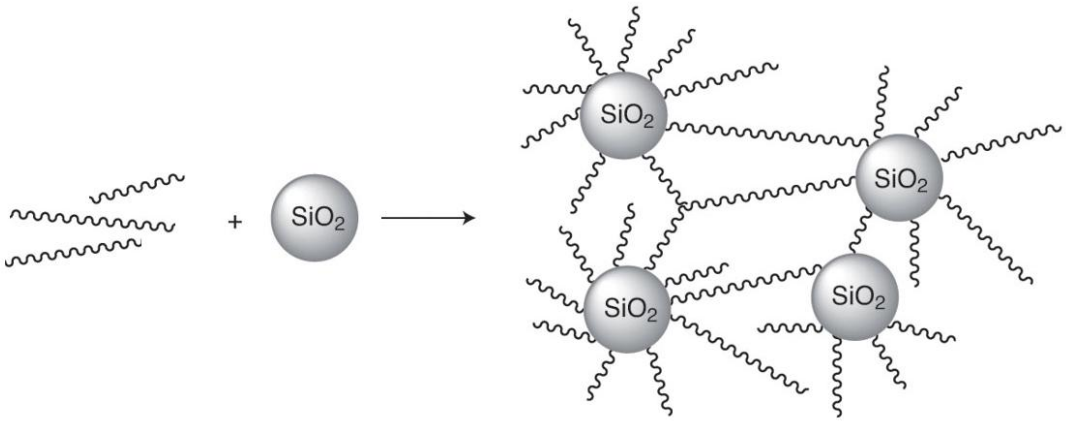


Şekil 2.23. Saf polimer ve % 1, 2, 4 ve 8 oranlarda kil içeren hibrit malzemelere ait SEM görüntüleri [52]

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

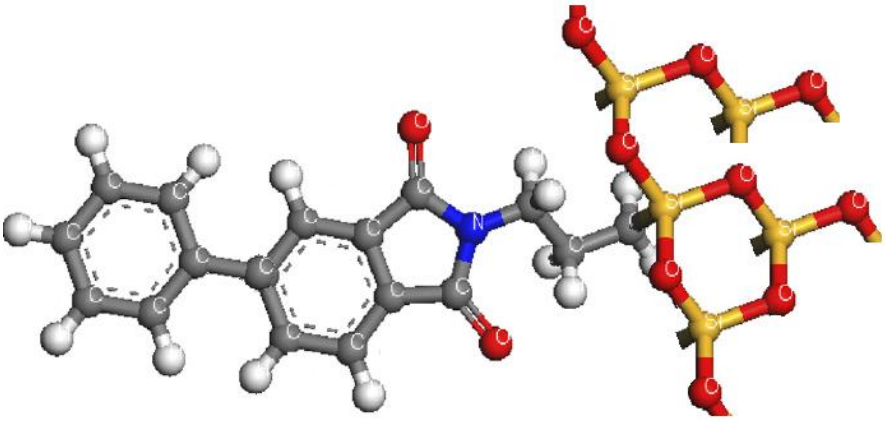
2.2.8.2. Polimer-silika nanokompozitler

Polimer-silika nanokompozitler, yüksek modülus, yüksek sertlik, düşük termal genişleme katsayısı, alev dayanımı ve düşük gaz geçirgenliği gibi eşsiz mekanik ve fiziksel özellikleri ile artan bir ilgi toplamaktadır. Temel olarak bu tür nanokompozitler diğer pek çok kompozitin tersine ikincil etkileşimlerle olan bir tutunma değil, organik kısım ile silika kısmın kovalent bir bağ ile bağlanmasını içerir.

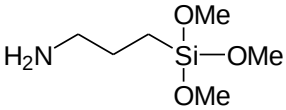


Şekil 2.24. Polimer-Silika kompozitlerinin genel sentezi.

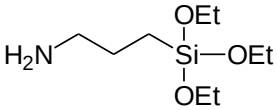
Bu bağ, yapıda faz ayrımını büyük oranda ortadan kaldırarak dayanıklılık sağlar. Şekil 1.12' da bu tür hibrit nanokompozitlerde polimer ile silika yapıların kovalent etkileşimi görülmektedir [53]. Bu bağlanma esnasında polimer ile silika yapının kovalent bir bağ ile bağlanmasını sağlayacak önemli bağlayıcı ajanlar kullanılır. Bunların en önemlileri 3-aminopropiltrietoksisilan ve *p*-aminofeniltrimetoksisilandır (Şekil 2.25).



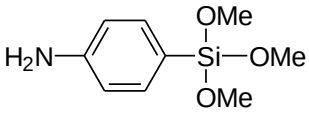
3-aminopropiltrimetoksisilan



3-aminopropiltrietoksisilan



p-aminofeniltrimetoksisilan



Şekil 2.25. Polimer-silika hibrit yapılarında polimer ile silika yapıların kovalent etkileşimi ve bu etkileşimi sağlayabilen bağlayıcı ajanlar

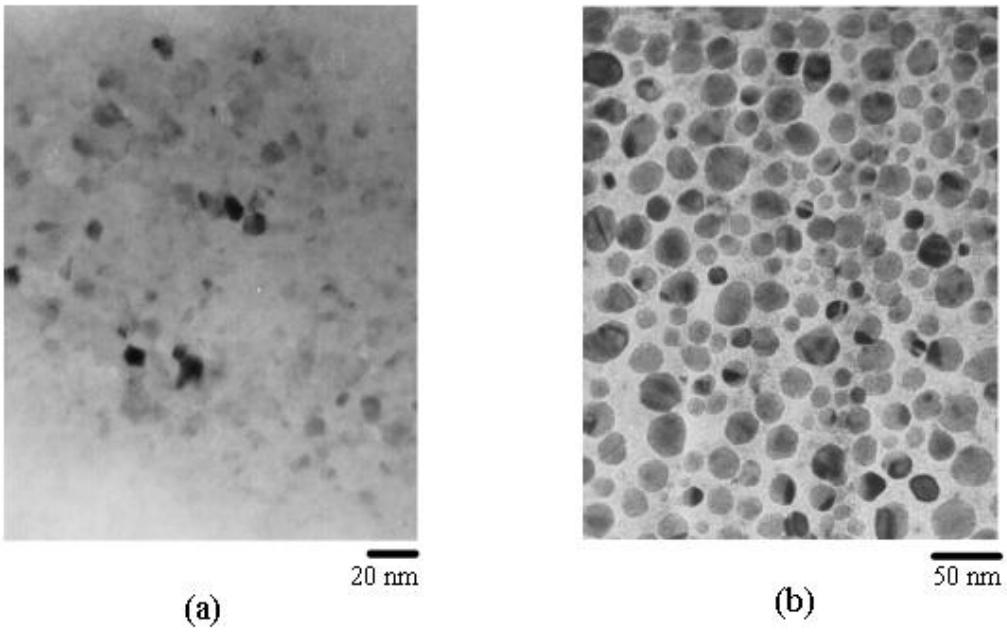
Polimer-silika hibrit nanokompozitlerin hazırlanmasında sol-jel, çözelti ve eriyik karıştırma olmak üzere üç temel yöntem kullanılmaktadır. Polimer-silika hibrit nanokompozitlerinin Sol-Jel yaklaşımla hazırlanan hibrit malzemelere seramerler adı da verilir. İlk kez Wilkes ve arkadaşları [54] tarafından hazırlanmıştır. Ancak daha sonra Schmidt ve arkadaşları [55] tarafından hazırlanan ORMOSİL ya da ORMOSERler adı verilen hibritler de, bu sınıfa dahil edilmiştir. Sol-jel yöntemi ile hazırlanan hibrit malzemeler iç içe ilişkili ve kimyasal olarak bağlı sistemler olarak ayrılabilir. İç içe ilişkili sistemlerde organik-anorganik yapılar arasında kovalent karakterli bir kimyasal bağ yoktur. Burada bu bileşenler birbirlerine ikincil etkileşimler ile bağlıdır. Özellikle organik ve anorganik sistemler arasında kuvvetli hidrojen bağları vardır. Bazı polimerler yapılarında silanol grupları ile etkileşebilecek hidroksil, karbonil, amid ve benzer özellikte diğer gruplar bulundurur.

Polimer-silika nanokompozitlerinin çözelti yaklaşımı ile hazırlanması: Polimerlerin tabakalı silikalarla yapmış oldukları nanokompozitler geleneksel polimerler ile kıyaslandığında daha iyi özelliklere sahiptir. Bu tür polimer silika nanokompoziteleri bir polimerin polimerizasyonu esnasında modifiye bir silikatın katılması ile moleküler düzeyde etkileşimler sayesinde elde edilir [56].

Nanokompozit alanında yapılan en son çalışmalarda Giannelis ve arkadaşları direkt polimer eriyiklerini kullanmışlardır. Bu çalışmalarda kimyasal modifiye tabakalı silikalar polimer eriyiği ile karıştırılır ve elde edilen karışım bir müddet sıcakta karıştırıldıktan sonra sistem soğutularak hibrit malzeme elde edilmiştir. Bu işlem sırasında silika tabakaları arasına giren polimer homojen bir yapı oluşturmaktadır. Bu işlem genellikle polistiren, poliamid, polietilenglikol, polyester, polikarbonatlar ve polifosfazenler gibi polimerlerin hibritlerini hazırlamak için tercih edilir [55-57].

2.2.8.3. Polimer-TiO_2 nanokompozitler

Polimer metaloksit nanokompozitleri içerisinde polimer-silika nanokompozitler yaygın olmasına rağmen ileri teknolojilere yatkınlık bakımından polimer-TiO_2 nanokompozitleri daha önemlidir.

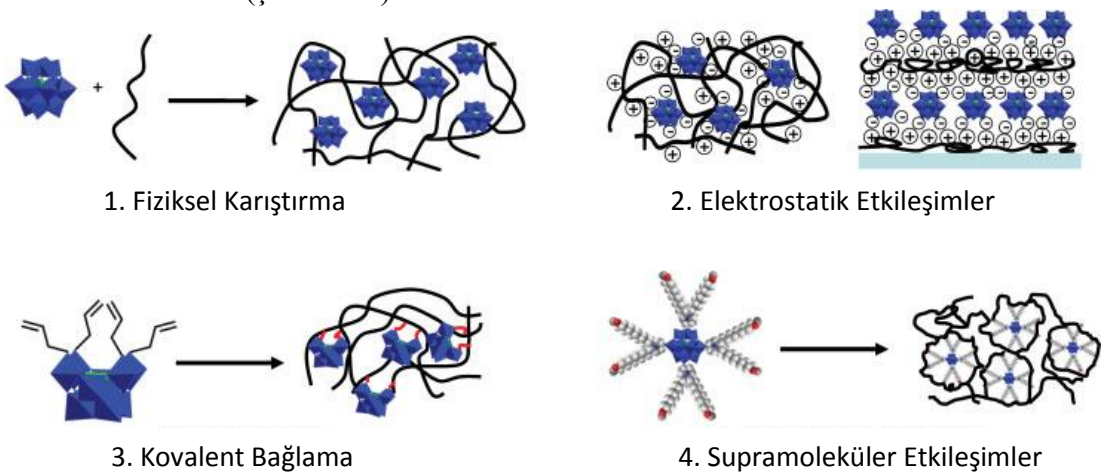


Şekil 2.26. a) %1 ve b) %5 TiO_2 içeren poliimid-TiO_2 nanokompozitlerinin TEM görüntüleri.

Solar enerji dönüşümleri, piller, katalizörler ısıl kararlı seramikler ve kendi kendini temizleyen fotokatalitik sistemler gibi pek çok ileri teknolojik uygulama alanları mevcuttur [58]. Polimer metaloksit nanokompozitler içerisinde TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3, ve bazı magnetik metal oksitler yaygın olarak kullanılırlar [59]. Genellikle polimer-silika nanokompozitlerinin sol-jel metodu ile hazırlanırlar. Çünkü hidroliz ve dehidrasyon mekanizması silikadakine benzer. Polimer olarak poliimidler, polieterketona ve polisülfonlar bu tür hibritlerde çok sık karşımıza çıkar. Bu tür polimer kompozitlerinde genellikle partiküler düzenli ve çok küçük boyutludur(Şekil 2.26).

2.2.8.4. Polimer-Polioksometalat nanokompozitler

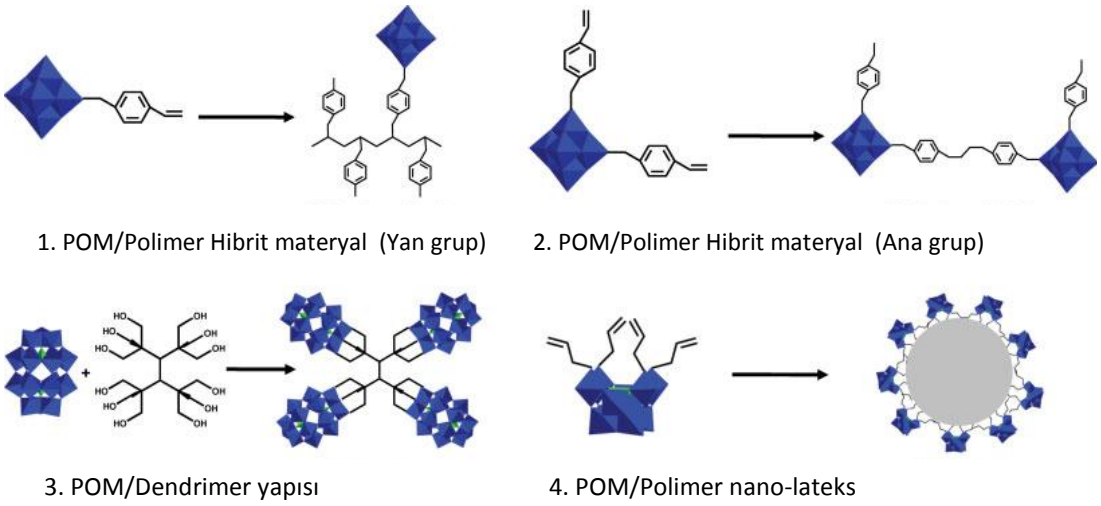
Çok geniş bir uygulama alanına sahip olmasına rağmen günümüz literatüründe polioksometalat kompozitleri oldukça az yer kaplamaktadır. Özellikle polimerik – POM kompozitler daha kısıtlı bir yere sahiptir. Bunun temelde iki nedeni söz konusudur. Birincisi POM yapısının kompleksliği, ikincisi ise kompozit hazırlama işlemleri sırasında POM'ların temel bütünlüğünün korunmasının zor olmasıdır. Buna rağmen bazı önemli uygulamalarda POM kompozitleri görmekteyiz. Özellikle elektronik ve kataliz endüstirisi uygulama alanlarının başında gelmektedir. Temel olarak polimer-POM kompozitleri, fiziksel karıştırma, elektrostatik etkileşimler, kimyasal bağlama ve in-situ polimerizasyon teknikleri ile sentezlenmektedir (şekil 2.27).



Şekil 2.27. Polimer-POM kompozit sentez yöntemleri.

Temel olarak POM kompozitleri incelendiğinde iki tür kompozit çeşidi karşımıza çıkmaktadır. Bunlardan birincisi ve daha sık karşılaşılan seramik matriks kompozit, ikincisi ve daha kısıtlı bir alana sahip olan polimer matriks kompozittir. Ana matriksin polimer olduğu bu kompozit türünde genellikle polivinilalkol, polietilenglikol, polianilin, poliimit, poliamid, poliamin ve nafyon türü birkaç katılma polimeri uygulanmıştır. Bu çalışmalarda özellikle elektronik endüstrisi için poliimid, poliamid ve polianilin türü polimerler denenirken polivinil alkol ve polietilenglikol gibi matriksler medikal uygulamalar için tercih edilmiştir. Nafyon türü polimerler ile gerçekleştirilen POM kompozitler ise yakıt pili hücrelerinde uygulanmıştır. İlgili tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen poliüretan-POM kompozitlerine ise literatürde rastlanılmamıştır.

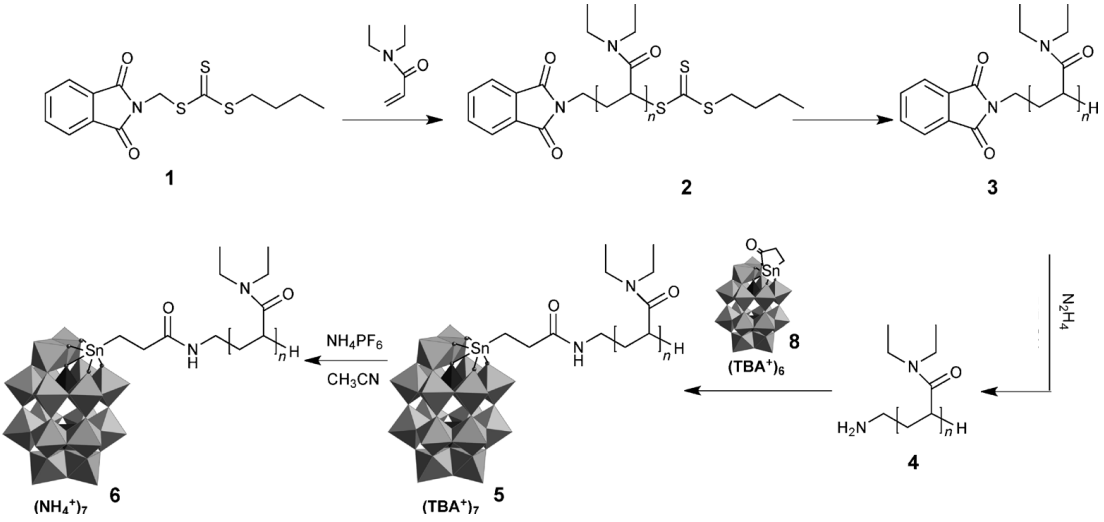
POM'ların daha önceki bölümlerde de aktarıldığı gibi pek çok karakteristik özelliği bulunmaktadır. Bu özellikler arasında özellikle yükseltgen bir yapıya sahip olduğundan dolayı katalizör özelliği oldukça dikkat çekmektedir.



Şekil 2.28. Polimer-POM kompozit sentezine ait dört farklı yaklaşım.

Kishore ve arkadaşları bu katalitik özelliği kullanarak bir polianilin-POM kompoziti sentezlemiştir.[60] Hazırlana POM-polianilin kompoziti sıfır değerlikli nanopartiküllerin sentezinde başarı ile uygulanmış 3-9 nm düzgün partiküler dağılıma sahip gümüş ve altın nanopartiküller sentezlenmiştir. Diğer bir çalışma ise termoresponsiv bir kompozit olarak polidietilakrilamit kompozitleri

hazırlanmıştır.[61] Raft polimerizasyon tekniği ile gerçekleştirilen bu çalışma şekil 2.29'da şematize edilmiştir. Öncelikle ftalimit temelli bir başatıcı üzerinde bir polimer sentezlenmiş ve kovalent kalay bağları üzerinden vanadyum temelli polioksometalata bağlanmıştır. Matriks olarak kullanılan polimerin temel özelliğinden kaynaklı olarak farklı farklı sıcaklıklarda hacimsel tepkiler verebilen termoresponsiv bir kompozit malzeme elde edilmiştir. Yapıdaki POM katkısı elde edilen özelliğin hassaslığını arttırmakta ve yanıt süresini kısaltmaktadır. Böylece sıcaklık değişimlerine 5 saniye gibi kısa bir sürede yanıt veren bir malzeme elde edilmiştir.

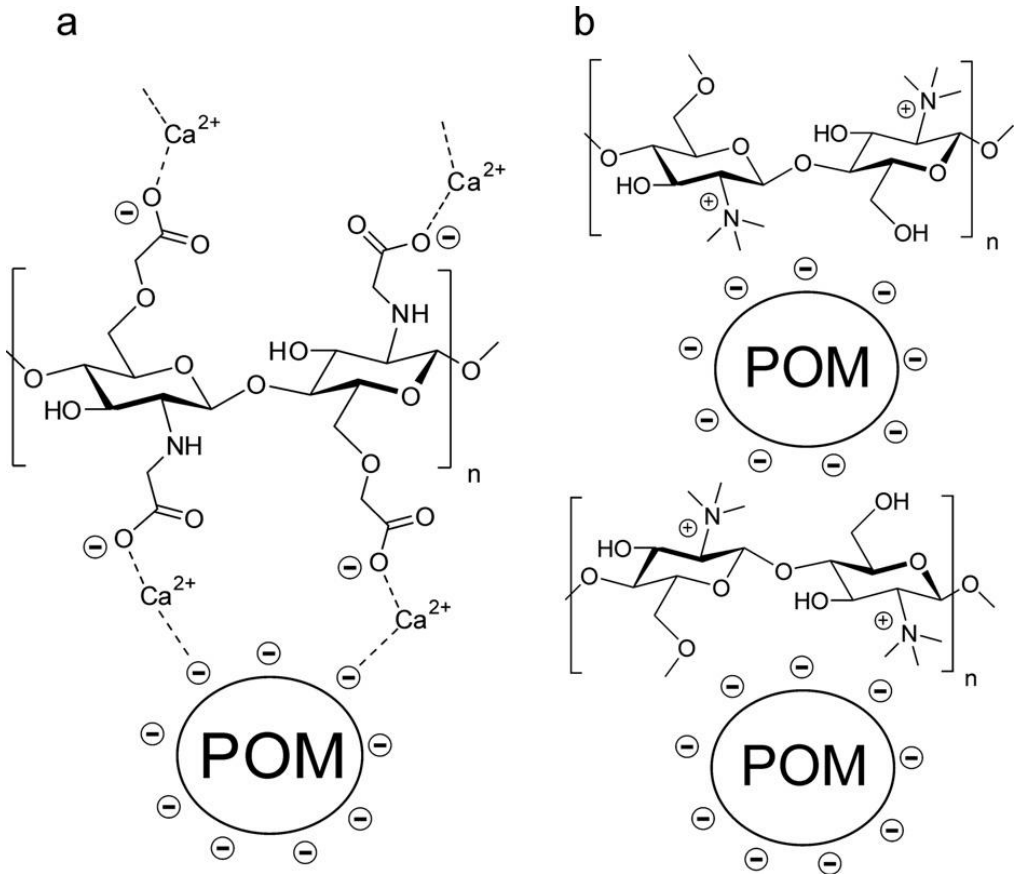


Şekil 2.29. Raft polimerizasyon tekniği ile polidietilakrilamit-POM kompozit sentezi[61]

Guo ve arkadaşları ise nafyon matrikse sahip POM kompozitleri sentezlemişlerdir.[62] Elde edilen filmlerin yüzey morfolojileri, geçirgenlikleri ve yapısal karakterizasyonları yapıldıktan sonra proton iletken membran olarak uygulanabilirlikleri incelenmiştir. 2,5 volt bir gerilimle 32 saat boyunca lineer olarak sunabilen yakıt pilleri elde edilmiştir. Bu yakıt pilinin diğer muadillerinde önemli farkta aktivasyon süresinin kısa olması ayrıca bir katalizöre ihtiyaç olmamasıdır.

Poliüretan kompozitler ise medikal alanlarda denenmiştir. Özellikle ilaç salınım sistemlerde, biyodegretasyon ve biyouyumlu polimerler ile gerçekleştirilmiş çalışmalar literatürde bulunmaktadır.[63-64] Geisberger ve arkadaşları bu konsept

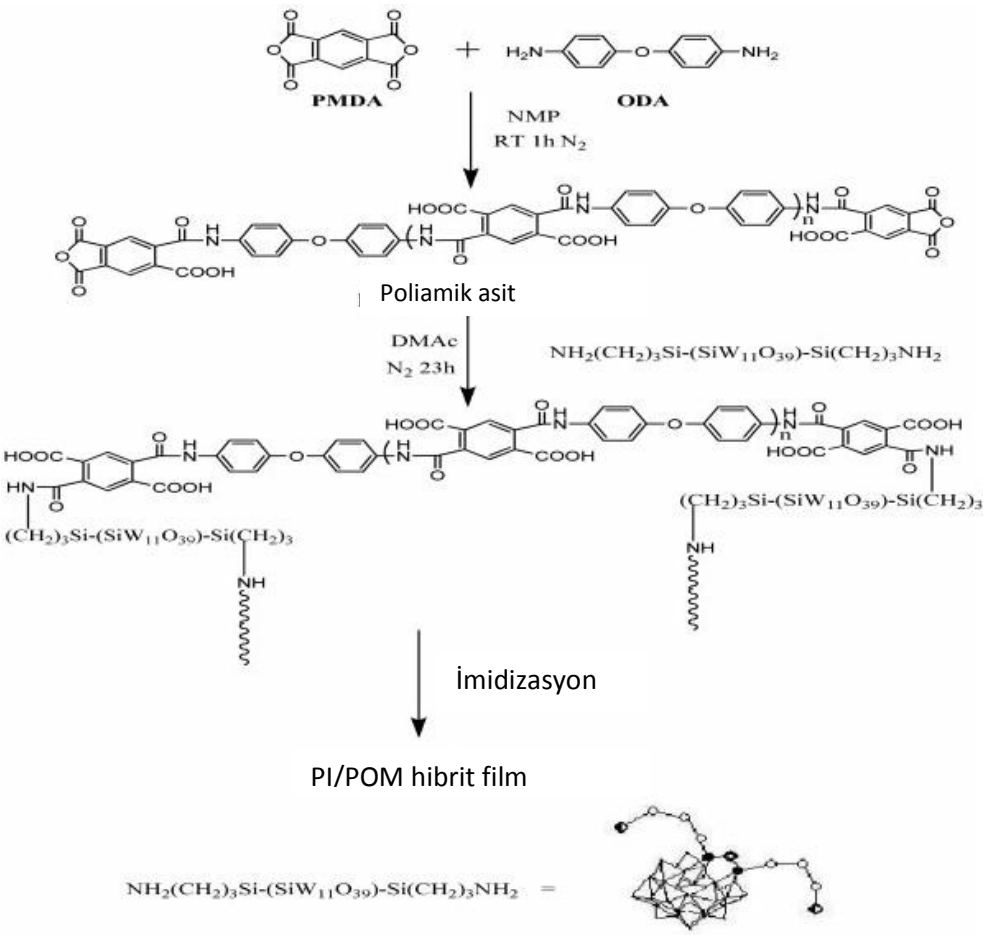
dahilinde polikarboksimetilselilöz-POM kompozitleri hazırlanmış ve ilaç absorblayıcı mebran olarak ilgili kompoziti denemişlerdir.[63] Bir antikanser ilacını helacell hücreleri üzerinde salınımı invitro denemeleri ile ispatlanmıştır. İkinci saate maksimum salınım düzeyine çıkmıştır ve 7 saat boyunca bu düzeyini korumuştur. İşlem sonrası hücre canlılıklarını incelendiğinde kanser hücresindeki sayının yaklaşık %78 azaldığını saptamıştır.



Şekil 2.30. Polikarboksimetilselilöz-POM kompozitleri. (a) Ca iyon katkılı polikarboksimetilselilöz-POM kompozitleri ve (b) kuaterner amonyum tuzu temelli polikarboksimetilselilöz-POM kompozitleri.

Chen ve arkadaşları tarafından polietilenglikol-POM kompozitleri gerçekleştirilmiştir.[64] Hormon temelli ilaçlarla ilgili kompozitler invitro testlerde denenmiştir. Elde edilen POM kompoziti hiçbir stetoksit etki göstermeksizin %85 ilaç salınım özelliği gösterdiği belirlenmiştir. İlgili çalışma kapsamında Keggin

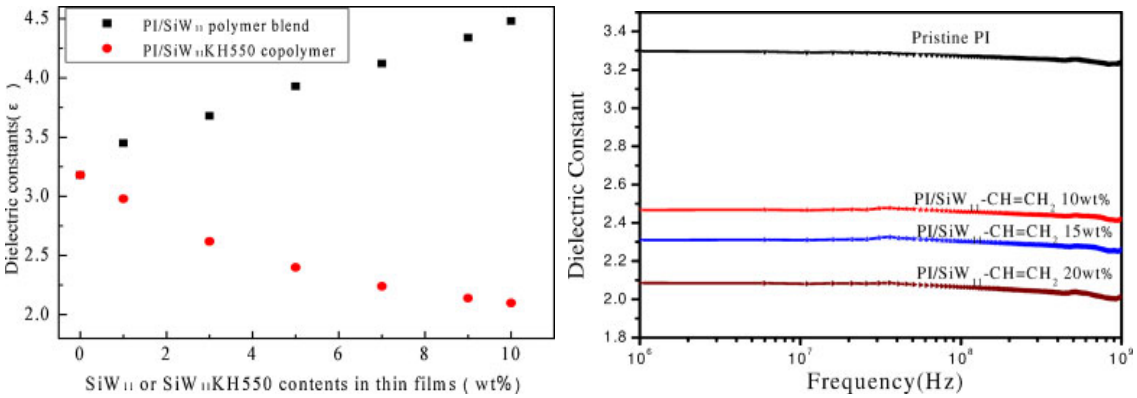
yapısına sahip fosfomolibdik bir POM tercih edilmiştir. Böylece daha küçük boyutlu bir nanokompozit elde edilmiştir.



Şekil 2.31. Poliimit temelli Polimer-POM kompoziti sentezi[65].

Tan ve arkadaşları ise dielektrik özelliğini düşürerek yüksek enerji depolama kapasitesine sahip elektronik malzemelerin hazırlanmasında poliimidleri matriks malzeme olarak kullanmışlardır [65].

İlgili çalışma kapsamında %5, %10, %15, %20 oranında POM katkılanarak dielektrik ölçümleri gerçekleşmiştir. Bu ölçümler sonucunda 3,2 değerinde 2,1 değerine kadar dielektrik ölçümünde düşüş elde etmiş olup yüksek sıcaklığa dayanıklı bir kompozit olarak kullanılacağı belirtilmiştir.



Şekil 2.32. Poliimit temelli Polimer-POM kompozitlerine ait dieletrik ölçüm sonuçları [65].

2.9. Kompozitlerin Kullanım Alanları

Günümüzde kompozit malzemelerin kullanım alanı çok geniş boyutlara ulaşmıştır. Kompozit malzemelerin başlıca kullanım alanları ve bu alanlarda sağlanan avantajlar şu şekilde sıralanabilir:

Şehircilik: Bu alanda kompozitler, toplu konut yapımında, çevre güzelleştirme çalışmalarında (heykel, banklar, elektrik direkleri v.s.) kullanılmaktadır. Üreticinin çok sayıda standart ürünü kısa zamanda imal edebilmesi, montajdan tasarruf ve ucuz maliyet imkanları, kullanıcıya da yüksek izolasyon kapasitesi, hafiflik ve yüksek mekanik dayanım imkanları sağlamaktadır.

Ev Aletleri: Masa, sandalye, televizyon kabinleri, dikiş makinesi parçaları, saç kurutma makinesi gibi çok kullanılan ev aletlerinde ve dekoratif ev eşyalarında kompozit malzemeler kullanılmaktadır. Bu şekilde komple ve karışık parça üretimi, montaj kolaylığı, elektriksel etkilerden korunum ve hafiflik gibi avantajlar sağlamaktadır.

Elektrik ve Elektronik Sanayi: Kompozitler, başta elektriksel izolasyon olmak üzere her tür elektrik ve elektronik malzemenin yapımında kullanılmaktadır.

Havacılık Sanayi: Havacılık sanayisinde kompozitler, gün geçtikçe daha geniş bir uygulama alanına sahip olmaktadır. Planör gövdesi, uçak modelleri, uçak

gövde ve iç dekorasyonu, helikopter parçaları ve uzay araçlarında başarıyla kullanılmaktadır. Daha hafif malzemeyle atmosfer şartlarına dayanım ve yüksek mukavemet sağlanmaktadır[37].

Otomotiv Sanayi: Bu alanda kompozitlerden oluşan başlıca ürünler; otomobil kaportası parçaları, iç donanımı, bazı motor parçalan, tamponlar ve oto lastikleridir[52].

İş Makinaları: İş makinalarının kapakları ve çalışma kabinleri yapımında da kompozit malzemeler kullanılmaktadır. Bu şekilde üretimde kullanılan parça sayısı azaltılabilmekte, tek parça üretim mümkün olmaktadır. Ayrıca elektrik izolasyon malzemelerinden de tasarruf sağlanmaktadır.

İnşaat Sektörü**:** Cephe korumaları, tatil evleri, büfeler, otobüs durakları, soğuk hava depoları, inşaat kalıpları birer kompozit malzeme uygulamalarıdır. Tasarım esnek ve kolay olmakta, nakliye ve montajda büyük avantajlar sağlamaktadır. İzolasyon problemi çözülmekte ve bakım giderleri azalmaktadır.

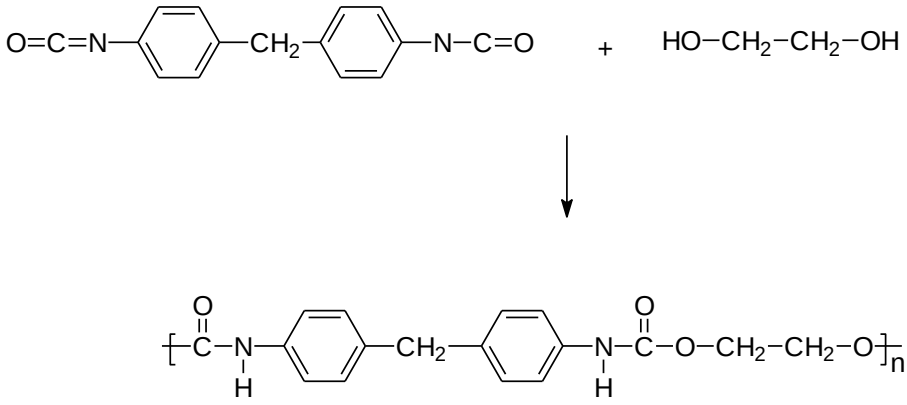
Tarım Sektörü: Seralar, tahıl toplama siloları, su boruları ve sulama kanalları yapımında kompozitler özel bir öneme sahiptirler. Kompozit malzemelerden yapılan bu örnekler istenirse ışık geçirgenliği, tabiat şartlarına ve korozyona dayanıklılık, düşük yatırım ve kolay montaj gibi avantajlar sağlamaktadır.

2.3. Poliüretanlar

2.3.1. Poliüretanlar hakkında genel bilgi

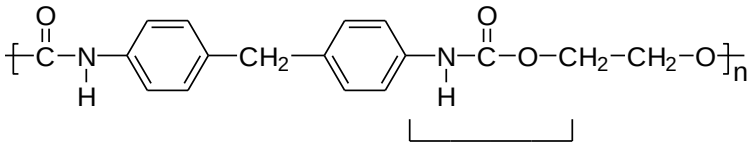
Poliüretanlar ticari polimer olarak kullanılan en önemli polimer sınıfını oluşturmaktadır. İlk kez Dr. Otto Bayer tarafından 1937 yılında üretilmiştir. İzosiyanat gruplarının (-N=C=O) polihidroksi gruplarıyla (-OH) gerçekleştirdiği tüm kompleks reaksiyon ürünleri poliüretan olarak adlandırılır. Bu reaksiyon Şekil 2.33'de gösterilmektedir.

Reaksiyon sırasında hidroksil gruplarının hidrojen atomları, izosiyanat gruplarının azot atomlarına aktarılır. Böylece poliüretan zinciri yalnızca karbon atomlarından değil aynı zamanda oksijen ve azot atomlarından da oluşmuş olmaktadır. Kimyasal açıdan bakıldığında poliüretanlar, üretan grubunun (-NH-CO-O-) yanında eter, ester, amid ve üre gibi farklı fonksiyonel gruplarıda içerirler.



Şekil 2.33. Poliüretan sentez tepkimesi.

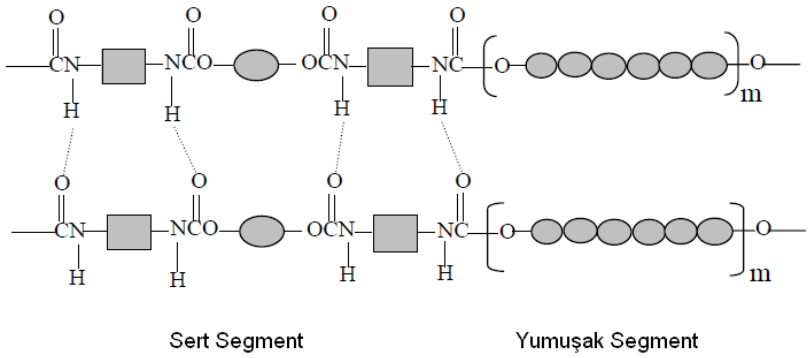
Poliüretanların en basit yapısı Şekil 2.34'de gösterildiği gibi lineer zincirlidir. Burada ''n'' tekrar eden grup sayısını göstermektedir.



Şekil 2.34. Lineer poliüretan zinciri

Poliüretanlar adım büyümeli polimerizasyon prosesleri ile sentezlenir. Bu proseste polimerin zincir uzunluğu reaksiyon ilerledikçe artar. Poliüretan zincirleri lineer veya termoplastik poliüretanlarda olduğu gibi hafifçe dallı olabilir. Bunun yanında termoset ürünler oluşturma eğilimiyle çapraz bağlı ağsı yapıya sahip olabilirler.

Poliüretanlar birbiri içine karışmış yumuşak ve sert kısımdan oluşan parçalı bir yapıya sahiptir. Şekil 2.35'de görüldüğü gibi yumuşak kısım poliester veya polieter gibi poliollerden oluşurken sert kısım izosiyanat ve zincir uzatıcıdan oluşur. Yumuşak kısmın camsı geçiş sıcaklığı sert kısma göre daha düşüktür ve yapıya esneklik özelliği kazandırır. Bu iki yapısal bileşenin oranına bağlı olarak son ürünün mekanik özellikleri geniş bir aralıkta değişmektedir.



Şekil 2.35. Poliüretanların yapısal bölümleri.

Poliüretanların yapısal ve mekanik özelliklerini etkileyen bir diğer önemli parametre ise çapraz bağlanma miktarıdır. Yapıdaki çapraz bağlanma oranı arttıkça uygulanan kuvvete karşı gösterilen dirençte artma malzemenin uzama miktarında ise azalma meydana gelir. Bu nedenle son üründe istenilen özelliklere ulaşmak için sert ve yumuşak kısmın oranı ve çapraz bağlanma miktarı uygun olarak belirlenmelidir. Örneğin yumuşak ve oldukça esnek poliüretan fiberlerin üretimi için uygun sert ve yumuşak kısım oranı, sert ve dayanıklı poliüretanların üretimi için bu oranın yanında kovalent veya iyonik bağlanma yolu ile gerçekleştirilebilen çapraz bağlanma miktarı ve yumuşak ve esnek poliüretanların üretimi için seçici çapraz bağlanma miktarı belirlenmelidir.

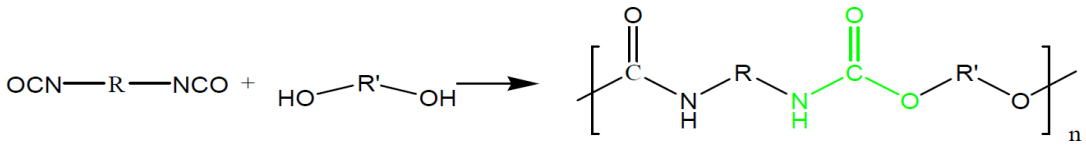
Poliüretanların mükemmel mekanik özelliklere karşı ısı direnci oldukça zayıftır. İstenilen mekanik özellikleri 80 – 90 ˚C'ye kadar koruyabilmektedir. Termal bozunma ise 250 ˚C'nin üzerinde başlamaktadır. Poliüretanların yapısındaki çapraz bağlanma miktarı arttıkça, malzemenin sıcaklık dayanıklılığı da artmaktadır. Bunun yanında poliüretanların sıcaklık dayanıklılığının arttırılması için ana zincire imid gibi heterosiklik grupların ilave edilmesi de mümkündür. Böylece yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı olan imid poliüretan yapısına daha iyi termal özellikler kazandırmış olur.

Poliüretan üretiminde kullanılan ham maddeler izosiyanatlar, polioller ve zincir uzatıcılar olmak üzere üç grupta sınıflandırılabilir. Elastomerler, köpükler ve kaplayıcılar gibi özel ürünler üretiminde su, şişirme ajanı, katalizör, yapı düzenleyici ve çözücü gibi bir takım tamamlayıcı maddeler kullanılır. Geniş spekturumda

malzeme özellikleri ham madde seçimi, formülasyon ve üretim yönteminin seçimi ile elde edilir. Böylece son ürünün çeşitliliği sağlanmış olur.

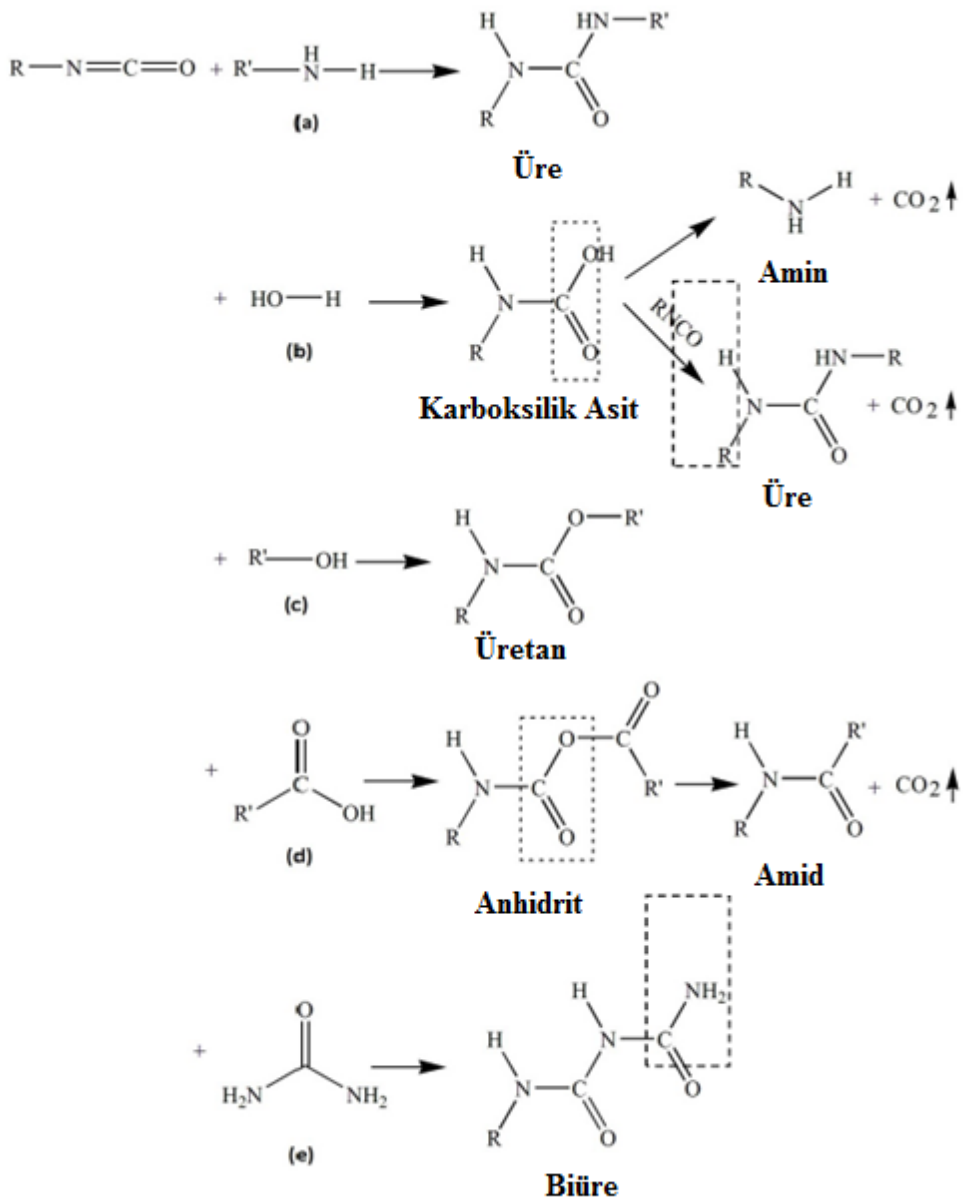
2.3.2. Poliüretanların sentezi

Poliüretanlar karbonik asit türevleridir. Poliüretanlar için kullanılan en eski terim karbamik asitten karbamik asit, polikarbamın yerini alan bir esterdir. Poliüretanlar bikloroformat ile diaminin kondenzasyon polimerizasyonu ile ve diizosiyanat ve iki ya da daha fazla hidroksi bileşiklerinin katılma polimerizasyonu ile yada diğer bileşiklerin sahip olduğu aktif hidrojen atomları ile oluşur. Son metot ise hiçbir ara ürün oluşmadığı için sanayide çok önemlidir.



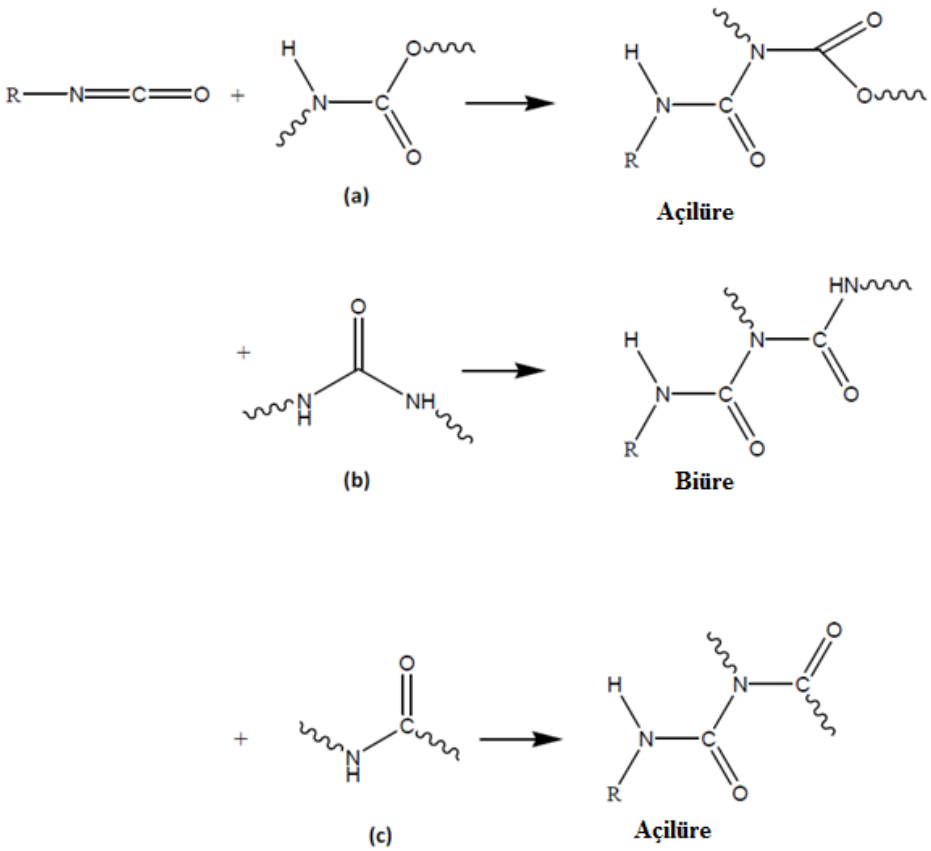
Şekil 2.36. Poliüretan sentezi genel şeması.

İzosiyanat reaksiyonları elyaftan kauçuğa kadar bir çok önemli ürün için kullanılır. Genellikle izosiyanat reaksiyonları iki alt grupta incelenebilinir. Bunlar aktif hidrojen içeren bileşikler ile eklemeli reaksiyonla ve kendi kendine eklemeli reaksiyonla oluşurlar. Bu reaksiyonlardan bazıları da CO_2 poliüretan köpük oluşumunda ortaya çıkar.



Şekil. 2.37. İzosiyanat ve amin grubu arasındaki bağlanma çeşitleri.

Wurts 1848 yılında temel izosiyanat reaksiyonunu keşfetti. Wurts izosiyanatların R-N=C=O yapısında olduğunu buldu ve buradaki R'nin alkil veya aril grubu olduğunu keşfetti. Aynı zamanda izosiyanatların oda sıcaklığında aktif hidrojen atomu içeren bileşikler ile reaksiyona girdiğini göstererek yapısal olarak farklı karakterizasyon yöntemleri ile bu yapıları ispatlamıştır.

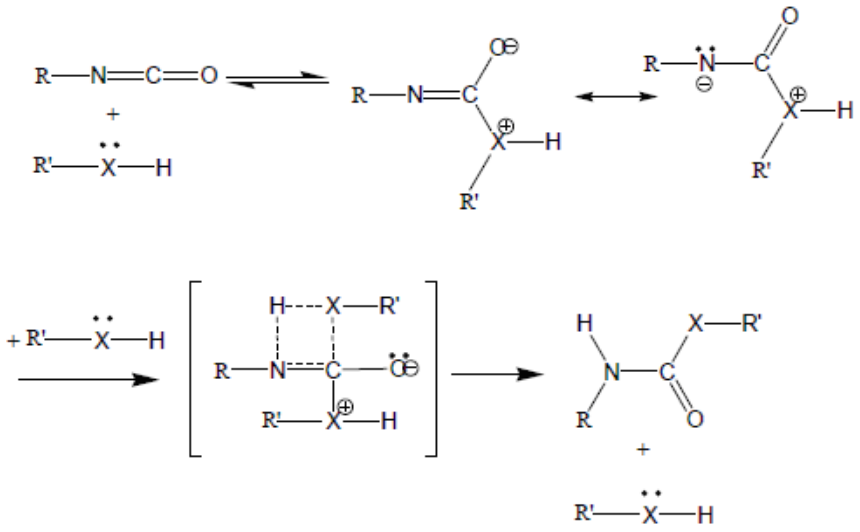


Şekil 2.38. Açilüre ve biüre yapılarının oluşumu.

Diizosiyanatlar ile dioller reaksiyona girdiği zaman lineer ve dallanmış poliüretanlar oluştuğunu gözlemledi. Bu lineer ve dallanmış poliüretanlar aynı zamanda üç veya daha fazla izosiyanat grubu içeren bileşiklere ile dioller reaksiyona girdiğinde de oluştuğu gözlemlendi. Fakat bu poliüretanların ticari önemini sınırladı.

İzosiyanat ve aktif hidrojene sahip bileşiklerin reaksiyonları katalizör olmadan da gerçekleşebilir. İzosiyanatların kendi kendine gerçekleşen reaksiyonları genellikle aktif hidrojene sahip bileşiklerin reaksiyonu kadar hızlı gerçekleşmez.

Aktif hidrojen atomu içeren bileşiklerin izosiyanatlarla katalizörsüz ortamdaki reaksiyonları şekildeki gibidir.



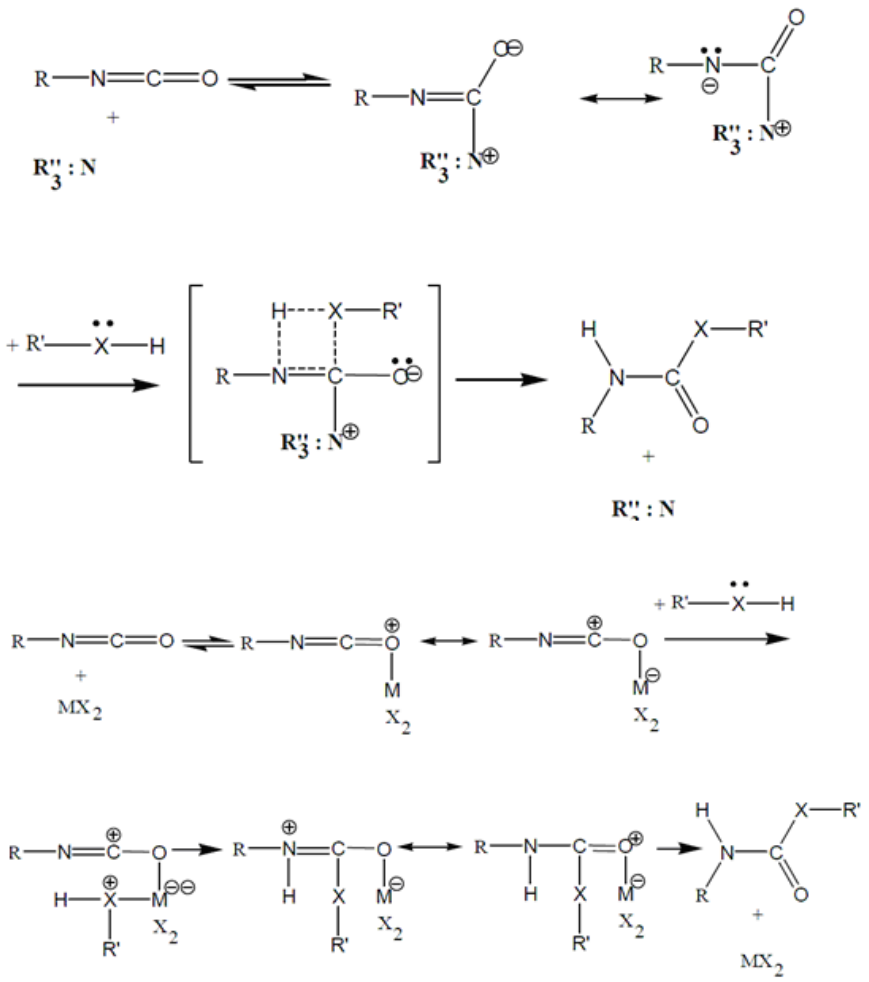
Şekil 2.39. Katalizörsüz ortamda izosiyanat tepkimeleri.

Katalizörsüz ortamdaki reaksiyonda nükleofilik aktif hidrojen atomu izosiyanattaki elektrofilik karbon atomuna saldırır ve hidrojen –NCO grubuna eklenir. –NCO grubu elektron çekici bir grup olduğundan reaksiyon sola doğru hızlanır. Aromatik izosiyanatlar alifatik izosiyanatlardan daha aktif iken, -NCO'nun sterik etkisi yapının aktivitesini düşürür.

Katalizörsüz ortamda izosiyanat ile aktif hidrojen atomu içeren bileşiklerin reaksiyon sıraları;

Alifatik amin - Aromatik amin - Primer alkol - Su - Sekonder alkol - Fenol - Karboksilik asit - Üre - Amid - Üretan 'dır

Katalizörlü ortamda reaksiyon, izosiyanatların katalizörlü ortamdaki reaksiyonları katalizöre çok duyarlıdır. Bir çok izosiyanat türü farklı katalizörlerle katalizlenebilir. Bir çok ticari uygulama reaksiyonu katalizörlü ortamda gerçekleşiyor. Tersiyer aminler ve metal bileşikler genellikle reaksiyon katalizörlü ortamda gerçekleşir. Mekanizma katalizörsüz ortamdaki reaksiyona kısmen benzemektedir. Tersiyer amin ve metal tuzların katalizörlü ortamda reaksiyonları şekildeki gibidir.



Şekil 2.40. Amin katalizörlüğünde izosiyanat tepkimeleri.

Metal tuzları genellikle daha az etkilendiği için bu reaksiyon daha çok kendi kendine gerçeklen bir reaksiyondur.

2.3.3. Poliüretanların kullanım alanları

Poliüretanlar modern hayatta pek çok alanda kullanılırlar. Bunlar otomotiv sektöründen tıbba kadar oldukça geniş bir alanda kullanım olanağı bulan polimer sınıfını temsil etmektedirler. Poliüretanlar mobilya, kaplama, yapıştırıcı, yapı malzemesi, fiber, boya, elastomer, yapay organ ve çeşitli tıbbi alet üretiminde kullanılmaktadır.

Sahip olduğu pek çok mükemmel özellikten dolayı birçok polimer

malzemenin yerini almaktadır. Örneğin otomotiv sektöründe düşük yoğunluğu ve yüksek esneklik özelliği nedeniyle araba koltukları ve iç dolgu malzemelerinde lateks kauçuğu yerine poliüretan köpükler kullanılmaktadır. Su, yağ ve çözücü direncinin iyi olması nedeniyle pek çok plastik malzemeye alternatif olmaktadır.

Poliüretanlar geniş bir alanda kullanıma sahip olmasının ana nedeni yapısal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Sentez sırasında kullanılan hammaddelerde yapılan değişiklikler ile istenilen mekanik ve fiziksel özelliklere sahip malzemeler üretilebilmektedir. Bunun yanında film, hidrojel ve köpük gibi değişik şekillerde ve farklı su geçirgenliği, şişme oranı ve yapısal özellikte poliüretan üretimi mümkündür.

Poliüretanlar mükemmel mekanik ve fiziksel özelliklerinin yanı sıra kan ve doku uyumluluklarının da çok iyi olması nedeni ile tıbbi alanda oldukça önemli bir yere sahiptir. Özellikle kardiyovasküler alanda sonda, yapay kalp kapakçıkları ve damar protezlerinde yapay organ olarak ve yara örtü malzemesi uygulamalarında kullanılırlar. Bunu yanında pek çok tıbbi aletin üretilmesinde de kullanılmaktadır.

Poliüretanlar tıp alanındada plastik materyaller olarak yoğun bir şekilde uygulama alanı bulmaktadır. Mükemmel kan uyumu ve fiziksel özellikleri nedeniyle poliüretanlar (PU), pek çok tıbbi ve medikal uygulamanın vazgeçilmezi durumundadır. Ancak bunun yanında her geçen gün yapılarının çeşitlendirilerek farklı uygulamalarda kullanılması gündeme gelmektedir. Özellikle biyouyumluluğu ve dayanıklılığı nedeniyle yüksek direnç gerektiren elastik özellikli termoplastikler olarak yaygın kullanıma sahiptirler. Yine kan koagülasyon kaskatının başlamasında önemli rol oynayan protein absorbsiyonun tıpta uygulama alanı bulunan bir çok materyale göre düşük olması kan uyumluluğu açısından çok önemli bir avantajdır. Bugün poliüretanlar suni organlar, beslenme hortumları, cerrahi boşaltım hortumları, kalp-damar sistemi için balonlar, diyaliz parçaları, non-alerjik eldivenler, implantlar, stentler ve yara iyileştirici örtülerinin üretilmesinde polimerik malzemeler olarak öne çıkmaktadırlar. Yapılan araştırmalarda Amerika'daki poliüretan temelli medikal marketin yaklaşık 10 milyon doları bulduğu rapor edilmiştir. Mükemmel kan uyumu ve fiziksel zenginlikleri nedeniyle PU'lar, çeşitli uygulamalarda biyomalzeme olarak kullanılır. Polimerlerin biyouyumluluğunu değerlendirmek amacıyla çeşitli parametreler öne sürülmüştür. Bunlar; deri tahrişi, kan uyumluluğu, hücre toksititesi

ve kanserojen olup olmadığıdır. Bu parametrelerin herhangi birinin başarısızlığı vücudun biyomalzemeyi reddetmesine yol açar. Malzeme biyouyumluluk testini geçtikten sonra antibakteriyel davranışı izlenir. Yara örtüsü malzemesi seçimi yapılırken proteinleri adsorbe etmek yerine onları püskürten, suyun adsorbsiyonuna yol açan böylelikle proteinlerin adsorbsiyonunu engelleyen hidrofilik malzeme seçilmelidir. Poliüretan sentezindeki morfolojik çeşitlilik yapıdaki poliollerin değiştirilmesi ya da modifikasyonu ile sağlanmakta ve polioller ise sentetik ve doğal olmak üzere iki baslık altında incelenmektedir.

2.4. Dielektrik Malzemeler

Endüstride ve çağdaş insanın yaşamında önemli yer tutan polimerik maddeler çok değişik yapılar ve özellikler gösterirler. Yaygın olarak kullanılan polimerlerin büyük çoğunluğu günlük kullanım plastikleridir. Bu tür plastiklerde aranan temel özellikler dayanıklılık, hafiflik, esneklik ve düşük fiyat avantajlarıdır. Ancak yüksek teknolojik alanlarda da polimerlerin oldukça geniş bir kullanım alanı mevcuttur. Özellikle yüksek sıcaklık, yüksek mekanik direnç, yalıtkanlık hatta elektriksel iletkenlik gerektiren alanlarda bile polimerler rahatlıkla kullanılabilir. Bu alanların dışında bazı polimerlerin üstün optik özellikleri vardır. Bu polimerlerden uçak camları, güvenlik camlarının iç katmanları yapılır[66-68]. Bazı polimerlerin ise yararlılığı bu maddelerin elektriksel özelliklerine dayanır. Bu tür polimerler, elektriksel yalıtkan, dielektrik kapasitörü ya da mikrodalga aygıtlarının parçalarında kullanılırlar. Polimerik maddeler ısı yalıtkanı olarak da kullanılırlar. Bu durumda termal özellikler önem kazanır.

Polimerler ile ilgili dielektrik çalışmalar 1958 yılında başlamıştır. Polimerlerin elektrik endüstrisinde kullanımları, moleküler hareketlilik ve relaksasyon süreleri ile ilgili dielektrik özelliklerin incelenmesi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır [69].

Pek çok çalışmada; polimer malzeme olarak seçilen Silikon, PVC ve Polietilen, EVA'nın dielektrik özelliklerinin frekans ve sıcaklıkla değişimleri incelenmiştir. Seçilen polimerler, mükemmel elektriksel özelliklere sahiptir ve

yalıtkan mukavemetleri yüksektir. Bu malzemeler genelde, kablo kılıf malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, seçilen polimerler %100 saf halleri ve çeşitli katkılar eklenerek kullanılmıştır. Katkı malzemeleri eklenmesinin amacı, bu malzemelerin dielektrik özelliklerini ne ölçüde değiştirdiğini incelemektir.

2.4.1. Polimerler ve dielektrik özellikler.

Materyale, dışardan bir elektrik alan uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahipse "dielektrik" olarak sınıflandırılır. Dielektrik sabiti (Permitivite ya da elektriksel geçirgenlik) bir alanın etkisi altında dış elektrik bölgede ne kadar enerji saklandığını ve malzeme içerisinde ne kadar enerji kaybolduğunu gösterir. Materyalin dielektrik sabiti iki elektrik yük arasındaki eletrostatik kuvveti azaltan bir miktardır[70].

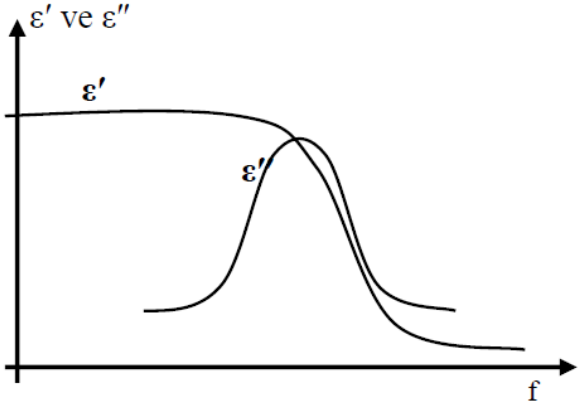
Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler, ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Bunun için kondansatör yapımında kullanılırlar. Yalıtkan olarak kullanılmalarının nedeni, elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir[71].

Mikrodalga bölgesinde kullanılan malzemelerin kalitesinin ve özelliklerinin bilinmesi oldukça önemlidir. Ortamları belirleyen özellikler manyetik geçirgenlik (μ), elektriksel geçirgenlik (ε) ve iletkenlik (σ) şeklinde sıralanabilir. Yüksek frekanslarda malzemelerin magnetik özellikleri serbest uzaydan çok az farklılık gösterirler. Diğer yandan elektriksel özelliklerin, çalışılan frekans aralığına göre çok geniş bir değişim alanı vardır[70]. Polarizasyon, elektrik izolasyon malzemelerinin bir özelliğidir ve onların yapısından kaynaklanır. Bir elektrik alanın etkisinde bulunan her polimer, belirli derecede polarize olmaktadır. Bir malzemede, polarizasyon olayının derecesini, ε (Dielektrik sabiti) göstermektedir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve dış elektrik alanın etkisi ile yönlenen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır.

Polimerlerin dielektrik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle,

dielektrik sabitinin ve dielektrik kayıpların, frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir. Polimerlerin dielektrik sabiti genelde, 1.9-2.0'dan büyüktür ve frekanstan ve sıcaklıktan etkilenmektedir. Bu konuda yapılan araştırmalara ve bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre dielektrik sabiti, frekans yükseldikçe azalmakta, yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır[72].

2.4.2. Dielektrik relaksasyon (durulma) ve dielektrik kayıplar.



Şekil 2.41. Polar bir dielektriğin, dielektrik relaksasyonu.

Her polarizasyon etkisi, rezonans frekansı veya relaksasyon frekansı karakteristiğine sahiptir. Rezonans etkisi, genelde elektronik veya atomik polarizasyonda görülmektedir. Dielektrik relaksasyon, moleküllerin iç yapılarına ve dielektriğin moleküllerinin yapısına veya moleküler düzenine bağlı olarak yönelme polarizasyonu ile ilişkilidir [69]. Relaksasyon zamanı, dielektrikte bulunan moleküllerin hareketinin ölçüsüdür. Relaksasyon zamanı, elektrik alanın bir periyot içinde değişim yapması sonucunda, o periyot içinde dipolün yönelme yapması için geçen süre olarak da tanımlanabilir. Relaksasyon frekansı, malzemenin rezonans frekansına karşılık gelir. Elektrik alanın frekansı, relaksasyon frekansından küçük olduğu zaman kutuplanma kolaylıkla oluşur ve elektrik alanı izler. Bu durumda dielektrik kayıplar, ihmal edilecek kadar azdır. Frekans artarak relaksasyon bölgesine ulaşınca, kutuplanma alana uymakta zorlanır ve faz farkı artar. Bu durumda kayıplarda maksimum olur. Frekans artmaya devam ederse, kutuplanma oluşmaz ve dielektrik sabiti hızla azalır (Şekil 2.41). Kutuplanma oluşmadığı anda ise, dielektrik

kayıp olmayacaktır[69]. Yapılan deneysel çalışmalarda, bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin sıcaklık ve frekansla değişimleri incelenmiştir. Deneylerde kullanılan numuneler, ilk önce %100'lük saf halleri ile, daha sonra çeşitli katkı maddeleri katılarak ölçüm işlemleri yapılmıştır. Kullanılan numuneler ve katkı yüzdeleri çizelge 1'de verilmiştir. Numuneler disk şeklinde plakalardan oluşmaktadır. Bu plakaların çapı 9.2 cm(test cihazının elektrotlarının çapı 9.2 cm olduğu için), kalınlığı ise 1 mm'den küçüktür. Her bir plakanın alanı:

$$A(\text{numunenin alanı}) = (9.2)2.\pi / 4 \quad (1)$$

ifadesi ile hesaplanmıştır. Numune kalınlıkları, 0.001mm duyarlıkta kalınlık ölçen bir düzenle ölçülmüştür. Bu çalışmalarda dielektrik sabitlerinin ölçümünde, HP 4192A Empedans / Kazanç– Faz Analizörü test cihazı kullanılmıştır. Bu nedenle ortam şartlarının deney düzeneğine etkisi yoktur.

Dielektrik sabiti, katı malzemelerin (Örneğin yalıtkanlar ve polimerler gibi) en önemli özelliklerinden biridir. Çünkü dielektrik sabiti ölçümleri, kimyasal analiz tekniklerinden daha kolaydır. HP 4192A Impedace / Gain – Phase Analyzer kullanılması, katı malzemelerin dielektrik sabitlerinin ölçülmesi için bir metotdur. Bu metotda, katı malzemelerin dielektrik sabitlerinin ölçümü, C (kapasitans) ve D (Kayıp faktörü) değerlerine dayanarak bulunmaktadır. Disk içine yerleştirilen katı malzemenin dielektrik sabiti, aşağıdaki denklemlerle hesaplanmıştır (Şekil 2.42).

$$\varepsilon = \varepsilon_0 . \varepsilon_r = (t / A) . C \quad [F/m]$$

$$\varepsilon_r = \frac{t.C}{A.\varepsilon_0} = \frac{t.C}{\pi.(d/2)^2.\varepsilon_0}$$

ε : Dielektrik sabiti

ε_0 : Boşluğun dielektrik sabiti (8.854x10-12)

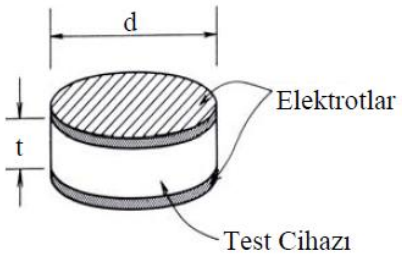
ε_r : Test cihazının bağıl dielektrik sabiti

t : Numunenin kalınlığı [m]

A : Numunenin alanı [m2]

C : Numunenin kapasitansı [F]

d : Numunenin çapı [m]



Şekil 2.42. Dielektrik Ölçümünde kullanılan numune kesiti. (d: numune çapı, t: numunenin kalınlığı)

Genellikle bağıl dielektrik sabiti εr , ana parametredir ve "dielektrik sabiti" olarak bilinmektedir. Elektrik alan şiddeti, katı materyal boyunca değiştiği zaman polarizasyon değişimi elektrik alan değişiminde daha yavaştır. Bu da etki sonrası dielektrik olarak bilinmektedir ve zamanın bir fonsiyonu olarak şu şekilde ifade edilmektedir.

$$Ø(t) = (1/\tau) . et/\tau$$

Burada τ dielektrik relaksasyon zamanı, t ise zamandır. Bu durumda dielektrik sabiti kompleks formda yazılacak olursa,

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - \varepsilon''$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_r . \cos\delta = \frac{t.C}{A.\varepsilon_0}.\cos\left(\tan^{-1} D\right)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_r . \sin\delta = \frac{t.C}{A.\varepsilon_0}.\sin\left(\tan^{-1} D\right)$$

$$\tan\delta = D = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r}$$

ε* : Kompleks dielektrik sabiti

ε′ : Kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı

ε″ : Kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmı

tan δ : Dağılım (Kayıp) faktörü

D : Test edilen numunenin dağılım faktörü τ'yu kullanarak da ε′ ve ε″ hesaplanabilir.

$$\varepsilon' = \varepsilon_{r\infty} + (\varepsilon_{r0} - \varepsilon_{r\infty}).\frac{1}{1+\omega^2\tau^2}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_{r0} - \varepsilon_{r\infty}).\frac{1}{1+\omega^2\tau^2}$$

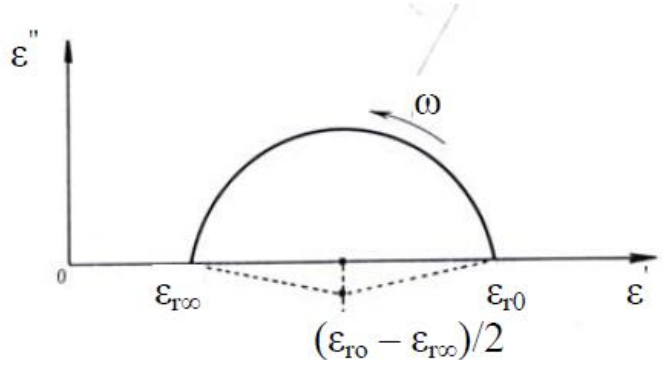
ε_{r0} : Frekansın sıfır olduğu durumdaki dielektrik sabiti

$\varepsilon_{r\infty}$: Frekansın sonsuz olduğu durumdaki dielektrik sabiti

Bu denklemler göstermektedir ki, ε′ ve ε″ frekansın bir fonsiyonudur. Frekansa bağlı bu etki "Dielektrik dağılımı" adını alır. Aşağıda verilen denklemler, Debye eşitliğinden türetilir. Bu türetilen denklemlerin grafiği de Cole-Cole eğrisi olarak adlandırılır (Şekil2.43).

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_{r0} + \varepsilon_{r\infty}}{2}\right)^2 + \varepsilon''^2 = \left(\frac{\varepsilon_{r0} - \varepsilon_{r\infty}}{2}\right)^2$$

ε_{r0} ve ε_r, ε′ ve ε″ 'nün ölçülen değerlerini kullanarak Cole-Cole eğrisinden hesaplanır.



Şekil 2.43. Dielektrik dağılımının belirlenmesinde kullanılan Cole-Cole eğrisi.

HP 4192A, çeşitli nedenlerden kaynaklanan hataları (Test fikstürünün

dağılma edmitansı ve kalıntı impedansı gibi), kompanzasyon fonsiyonunu kullanarak yok etmektedir. HP 4192A, C (Kapasitans) ve D (Kayıp faktörü) değerlerini hassas bir şekilde ölçebilmek için ASP (Auto Sequence Programme) programını kullanır. Bu HP 4192A'nın iç programlama fonksiyonudur. Bu program sayesinde dielektrik sabiti hesaplanabilir. Dışardan bir kompüter kullanılarak Cole-Cole eğrileri ve frekans karakteristikleri çizdirilir

2.5. Polioksometalat ve Polioksometalat-Polimer Kompozitlerinin Analiz Yöntemleri

Polioksometalatlar, karmaşık ünitelerin birleşmesi ile oluşmuş kompleks bileşikler olması nedeni ile basit moleküllere göre analizleri ve fiziksel özelliklerinin tespiti de daha zordur. Tüm yapının aydınlatılması pek çok tekniğin aynı anda yorumlanması ile mümkündür. Bu nedenle bilinen pek çok instrümental analiz tekniği, polioksometalat yapı analizlerinde ve fiziksel özelliklerinin tespitinde bir arada kullanılmaktadır [73]. Özellikle yeni ve güçlü analiz yöntemlerinin bulunması ile bu yapıların doğru olarak çözümlenmesi mümkün olmaktadır. Polioksometalat analizinde kullanılan cihazlar ve bu cihazların kullanıldığı analitik amaçlar tablo 2.1'de özetlenmiştir.

Tablo 2.1. Polioksometalat yapı ve özellik tespiti alanında kullanılan analitik cihazlar ve kullanım amaçları.

Analitik Amaç	Cihaz ve Teknik
Moleküler etkileşim ve termodinamik	NMR, ITC, DSC, QCM, yüzey plazmon rezonans spektroskopisi
Yapısal analiz	NMR, FT-IR, x-ray, MS, MALDİ-TOF, ATR-FTIR, Raman
Yüzey ve tekstür analizi	SEM, TEM, AFM, STM, BET, XPS, DLS, SLS
Fiziksel özelliğinin belirlenmesi	GPC, UV, BAS, viskozimetre
Saflaştırma ve ayırma	HPLC, kapiler elektroforez.

2.5.1. Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR)

Moleküller üzerlerine belirli dalga boyunda bir ışın düşürüldüğü zaman molekülde titreşim, dönme veya elektronik özeliklerinde değişimler meydana gelir. Elektronik geçişleri UV spektroskopisi incelerken, titreşim ve dönme seviyelerindeki değişimleri infrared spektroskopisi inceler [74]. Titreşim ve dönme geçişlerinin enerjisi elektronik geçişlerden çok daha düşüktür. Bu nedenle bu geçişlere neden olan ışınlar IR ışınlarıdır. IR spektrofotometreleri dalga boyuna veya dalga sayısına karşı absopsiyonu veya geçirgenliği kaydeder. Standart spektrofotometreler 2.5-25 μm aralığını kapsar. 400-4000 nm aralığında bir spektrum elde edilir. Bu spektrumun 400-1200 nm arasına parmak izi bölgesi denilir ve bu bölgede molekülün kendine has titreşimleri gözlenir. 1200-4000 arasında ise moleküldeki grupların ayrı ayrı titreşimleri gözlenir. IR ışını üç ayrı kısma ayrılır[74]. Bunlar: 12500-4000 cm^{-1} bölgesine yakın IR, 4000-400 cm^{-1} bölgesine orta IR ve 400-40 cm^{-1} bölgesine de uzak IR denilir. Bunlardan yakın ve uzak IR bölgeleri yapı analizi için pek fazla kullanılmaz. Genellikle orta IR kullanılır. Madde IR ışınını absorpladıkça iki tür moleküler titreşim hareketi gözlenir: gerilme titreşmesi ve eğilme titreşmesi. Gerilme titreşmesinden molekülde eksenleri boyunca uzama ve kısalmaların olduğu anlaşılır. Simetrik ve asimetrik gerilme olarak iki tipi mevcuttur. Eğilme titreşimlerinden ise aynı bir atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketleri anlaşılır. Eğilme titreşimleri düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere iki türlüdür. Bunlardan düzlem içi eğilme titreşimleri makaslama ve sallanmadır. Düzlem dışı eğilme titreşimleri ise dalgalanma ve burulmadır. [75]

Infrared Absorpsiyon Spektroskopisi, yapısal analizde evrensel olarak uygulanan hızlı, ekonomik ve fazla örnek gerektirmeyen bir yöntemdir. Bu teknik o kadar çok yönlüdür ki hem kristal yapı çalışmalarının fiziksel parametrelerinin incelenmesinde hem de iki madde arasındaki ilişkiyi ve saflığı kontrol etmede oldukça yaygın olarak kullanılır. Her bir maddenin IR spektrumu o madde için karakteristiktir. Bu nedenle erime noktası, kaynama noktası, kırılma indisi gibi özellikleri maddenin tanınmasında kullanılır [74]. IR'nin kullanım alanları şunlardır:

a) Yapı tayini: IR spektrumu o madde için karakteristik pikler verir; böylece spektrumu alınan maddede hangi grupların olduğu, dolayısı ile maddenin

yapısını anlaşılması kolaydır. Ayrıca madde yapısının değişmesi ile karakteristik piklerin yerinin de değişmesi önemlidir. Örneğin C=O grubuna ait pik 1900-1600 cm^{-1} arasındadır. Bu pikin nerede geleceği tam olarak molekülün yapısına bağlıdır.

b) Kalitatif analiz: Toplam IR spektrumu her bir madde için karakteristiktir ve şimdiye kadar binlerce maddenin spektrumu alınarak kataloglar hazırlanmıştır. Maddenin spektrumu bu kataloglardaki ile karşılaştırılarak tanımı yapılabilir.

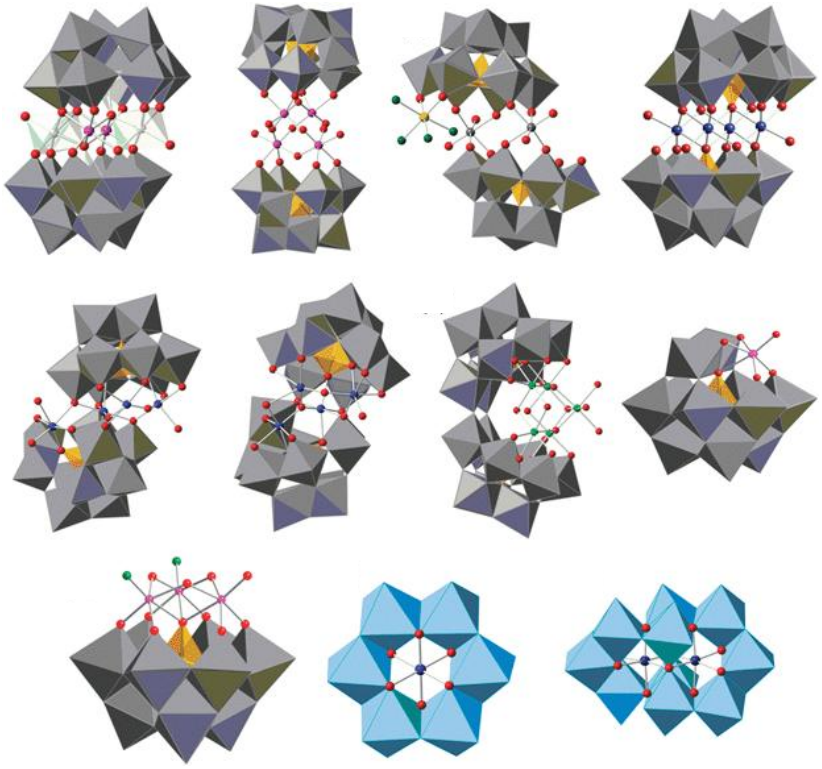
c) Hidrojen bağının bulunması: Karakteristik grup pikleri eğer molekülde hidrojen bağları mevcut ise daha yüksek dalga boylarına kayar. Ayrıca pikin kalınlığı da artar. Çoğu zaman pik ince bir çizgiden kalın bir banda dönüşür.

d) Atomlar arasındaki bağ açı ve uzunluklarının belirlenmesi: IR teorisinde olduğu gibi titreşim hareketinin frekansı kuvvet sabitleri ile orantılıdır. Kuvvet sabitlerinden ise bağ uzunluklarını ve bağ açılarını hesaplama olanağı vardır.

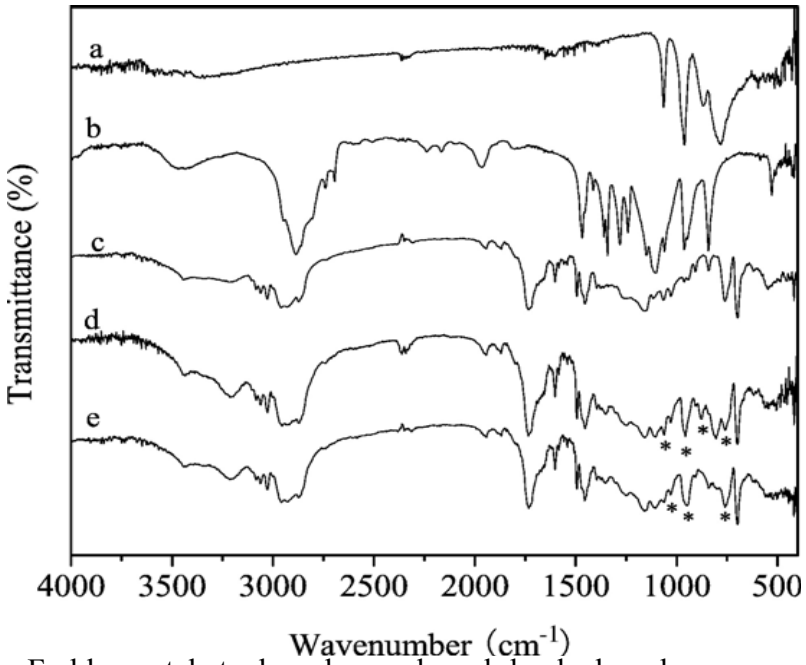
e) Saflık kontrolü: Madde safsızlık içerdiği zaman saf maddenin spektrumundan farklı bir spektrum verir. Bazı piklerin sivriliği kaybolur ve bazı yeni pikler gözlenir. [73]

İnfrared spektrofotometrelerinin kayıt hızı düşüklüğü, dalga boyu kalibrasyonu ve duyarlılığın azlığı gibi bazı dezavantajları söz konusudur. Spektrum kaydı dakikalar aldığı için hızlı işlemlere, örneğin kromotografi kolonu çıkışındaki maddelere uygulanamaz. Günümüzde, infrared spektrum kaydı için yeni bir yöntem olan Michelson interferometresi kullanılır. İnterferogramın fourier dönüşümünü yapmak amacı ile bir bilgisayardan faydalanılır. Fourier transform infrared spektrofotometrelerinin eski yönteme göre pek çok faydaları vardır. Her dalga boyunu tek tek taramadığı için spektrum saniyelerde alınır. Yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir. Spektrum dijital olarak kaydedildiği için spektrumlar çakıştırılarak kıyaslama yapılabilir [75]. Polioksometalat sentezinde önemli olan uygun yapının oluşup oluşmadığının belirlenmesidir. Bu saptamanın yapılabilmesi için özellikle FT-IR cihazı NMR ile birlikte en temel tekniktir. İki temel alanda kullanılır; birincisi istenilen monomerik ve polimerik yapıların doğruluğunun tespiti, ikincisi bağlı olan ligantların konum ve sayısını saptamada kullanılır. Aynı temel yapı ünitelerini içeren pek çok POM sentezlenebilir. Buda sentez sonrası yapı

aydınlatılmasını oldukça zorlaştırır. Örneğin Şekil 2.44'de aynı yapı ünite ve elementlere ait pek çok POM yapısı görülmektedir [76].



Şekil 2.44. Biyodizel üretimi ve sulu ortamlarda çalışabilen polioksimetalat yapılı oksidasyon katalizörleri.



Şekil 2.45. Farklı metal tuzlarından yola çıkılarak hazırlanan supramoleküler polimerler ile serbest ligandın FTIR spektrumları (a: POM, b; %1, c; %3, d; %5 ve e; %10 POMs katkılı kompozit)

Şekil 2,45'te farklı metal tuzlarından yola çıkılarak hazırlanan polioksometalat kompozitlerinin ve serbest POM bileşiğinin FTIR spektrumları görülmektedir. İlgili spektrumlar incelendiğinde gerek POM yapısının karakterizasyonunda gerekse de kompozit yapısının ispatında FTIR spektrometri tekniğinin önemi anlaşılmış olur[77].

2.4.2. Ultraviyole /görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi

Ultraviyole/görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-780 nm dalga boyu aralığındaki elektromagnetik ışınların kullanıldığı yapı tayininde, kalitatif ve kantitatif analizde yaygın olarak kullanılan metottur. "Elektronik spektroskopi" de denir. Çünkü, bu metot veya metotlar topluluğu maddede bulunan elektronik geçislerle ilgilidir. Moleküler absorpsiyon spektroskopi b cm ışın yoluna sahip ışık geçirgen bir kapta bulunan bir çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Normal olarak absorbans, absorpsiyon yapan analitin derişimi ile aşağıdaki eşitlikte belirtildigi gibi değişir:

$$A = -\log T = \log \frac{Po}{P} = \varepsilon bc$$

Bu eşitlik ***Beer Yasası'nın*** matematiksel gösterimidir. Bağıntı aşağıdaki şekilde açıklanabilir. Absorplayıcı bir madde blogu (katı, sıvı veya gaz) düsünelim. P_o gücünde paralel monokromatik bir ışın demeti, blok yüzeyine dik olarak düşmektedir ve n tane absorplayıcı atom, iyon veya molekül içeren b uzunlugundaki maddeden geçerken absorpsiyon sonucu ışın gücü *P* değerine düşer[78].

Moleküler absorpsiyon spektroskopisinde molar absorptiviteler çok önemlidir. Bunlar sıfırdan 200'e kadar değişebilir ve ε ile gösterilir. Molar absorptiviteleri 10^3 den küçük olan moleküllere düşük şiddetli moleküller denir. Bunlar yasaklanmış geçişlerden meydana gelir.

$M + h\nu \rightarrow M^*$

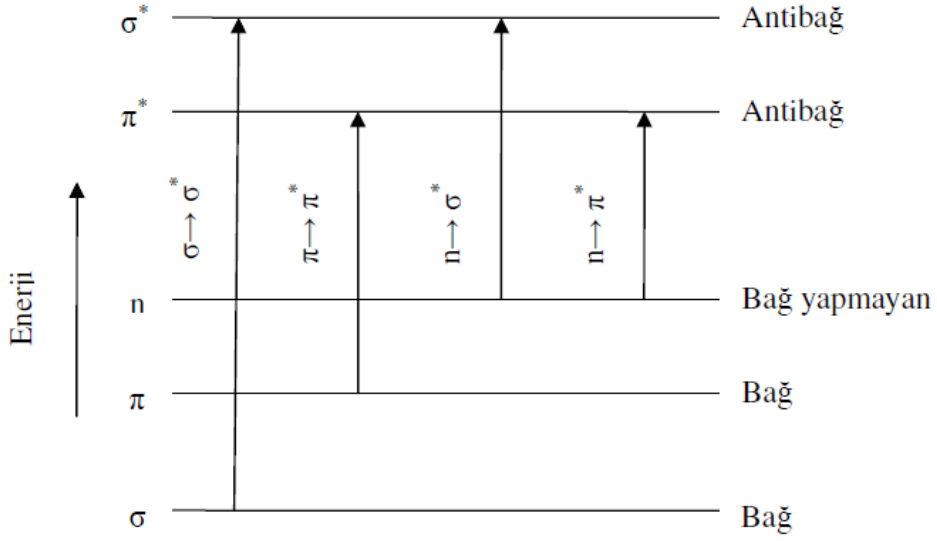
Ultraviyole / görünür alanlarda ışın(hν) absorplayan bir iyon veya molekül (M), önce uyarılmış hale gelir. Absorpsiyon yapan molekül bir üst enerji seviyesine çıkar. Uyarılan tür (M*) bu halde yaklaşık 10^{-8} s kalır ve absorpladığı ışın enerjisini

ortama vererek temel haline döner. Bir molekülde temel halle uyarılmış hal arasındaki enerji farkına geçiş enerjisi denir. Bir maddenin absorplaması, bağ elektronları üzerinden gerçekleşir. Bu nedenle her absorpsiyon piki üzerinde çalışılan maddenin kimyasal bir bağını temsil eder. Buna göre moleküler absorpsiyon spektroskopisi maddede bulunan fonksiyonel grupları tespit etmede kullanılır. Bütün bunların da ötesinde, ultraviyole/görünür bölge spektroskopisi yardımıyla absorpsiyon yapan maddeler kantitatif olarak tayin edilebilir. Kantitatif tayinlerde elektronik geçislerden yararlanılır. Elektronik geçişler üç çeşittir.

1) σ,π ve n elektronik geçişi
2) d ve f elektronları geçişi
3) Yük aktarma kompleksleri elektronları geçişi

σ,π ve n geçisleri daha çok organik bileşiklerde görülür. Bu geçişler moleküler orbital teorisine göre açıklanır. Moleküler orbitaller bağ ve karşı bağ olmak üzere iki tanedir. Elektronun enerji almadan önce içinde bulunduğu orbitale bağ orbitali, enerji aldıktan sonra içinde bulunduğu orbitale de karşı bağ orbitali denir. Uyarılmış halde bir molekülün bağ elektronlarından bir tanesi karşı bağ orbitaline geçer[79].

π orbitali, π bağları elektronlarının içinde bulunduğu, n orbitaliyse ortaklanmamış elektron çiftlerinin içinde bulunduğu orbitaldir. σ ve π orbitallerinin karşı bağ orbitalleri olduğu halde, n orbitalinin karşı bağ orbitali yoktur. Sigma orbitalinde bulunan elektronlara sigma (σ) elektronları denir. Beş molekül orbitalinden elektronlarını en kuvvetli tutan σ orbitali ve sırasıyla, π, n, π^* ve σ^* orbitalleridir.



Şekil 2.46. Molekül orbitallerinin bagıl enerji seviyeleri ve bu enerji seviyeleri arasında muhtemel geçişler

Molekül veya iyonlarda bulunan elektronlar kendilerine uygun ışın enerjisini absorplayarak bu seviyelerin birinden ötekine geçerler. Bu geçişler sınırlıdır. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçisinde σ bağ orbitalinde bulunan bir elektron uygun bir ışın enerjisini absorplayarak σ* karşı bağ orbitaline geçer. Bu geçiş için geçerli enerji çok büyüktür ve sadece vakum ultraviyole bölge ışınlarıyla (dalga boyu 185 nm'den daha küçük olan ışınlardır) gerçekleşebilir. Günlük işlerde kullanılan ultraviyole görünür bölge spektroskopisiyle $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri hiçbir zaman gözlenmez.

$\pi \rightarrow \pi^*$ geçisi $\sigma \rightarrow \sigma^*$'den daha düşük enerjili dalga boyu aralığı 150-250 nm olan ışınlarla gerçekleşir. Ancak böyle absorpsiyon piklerinden büyük çoğunluğu 200 nm'nin altındaki dalga boylarında meydana gelir. Geçişlerin absorptiviteleri 150-2500 M^{-1} cm^{-1} dir.

$n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri organik moleküllerde n veya π elektronlarının π* uyarımlı düzeyine geçişinde gözlenir. Bu dalga boylarına rutin olarak kullanılan cihazlarla kolaylıkla erişilebilir. Bu işlemler için gerekli enerjiler, absorpsiyon piklerini deneysel olarak elverişli spektral bölgeye (200-700 nm) getirir.

$n \rightarrow \pi^*$ uyarılmalarına ait geçişlerin molar absorptiviteleri 10–100 M^{-1} cm^{-1} dir. Buna karşılık $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin molar absorptiviteleri 1000 ile 10000 M^{-1} cm^{-1} arasındadır.

d ve f elektronlarıyla ilgili absorpsiyon spektrumları farklıdır. Bu farkın nedeni: d orbitalleri (3d, 4d, 5d) ile ilgili geçişler geçiş elementleri katyonlarında görülür ve bunların buhar halindeki absorpsiyon spektrumları keskin piklerden meydana gelirken, çözelti halindeki spektrumları, geniş piklerden meydana gelir.

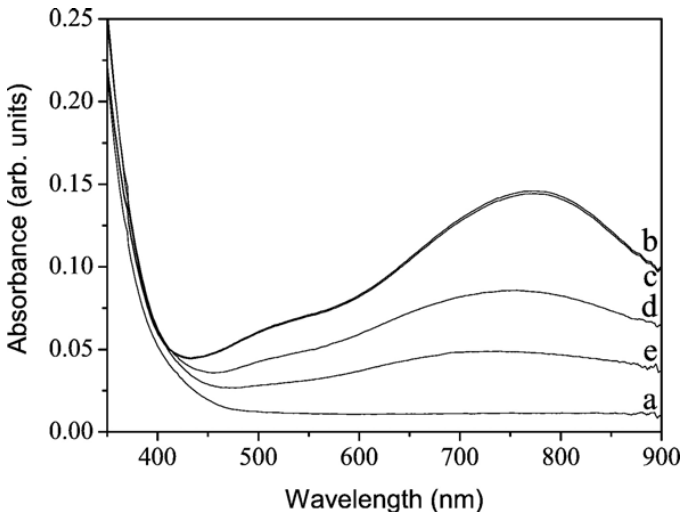
f orbitalleriyle ilgili absorpsiyonlarda lantanit ve aktinit elementleri katyonlarında görülür ve çözelti ortamındaki absorpsiyon pikleri, geçiş metallerininkinin tersine çok keskindir.

Yük aktarma komplekslerinden meydana gelen absorpsiyonlara yük aktarma kompleksleri denir. Çok şiddetli pikler verirler. Bunların molar absorptiviteleri (ε), genellikle 10000'den daha büyüktür.

Yük aktarma komplekslerinin büyük çoğunluğu inorganik komplekslerdir. Bunlara örnek olarak demir (III) iyonunun tiyosiyanatla (SCN-) yaptığı kompleks verilebilir. Kompleks bir fotonun absorplanmasıyla tiyosiyanattaki bir elektron, demir (III) iyonunun bir orbitaline aktarılır. Bunun sonucu bir uyarılmış hal ortaya çıkar. Uyarılmış halde demir (III) iyonu ve nötral tiyosiyanat radikali (SCN) bulunur. Diğer elektronik uyarılmalarda olduğu gibi çok kısa bir süre sonra demir iyonu ve tiyosiyanat iyonu meydana gelir. Bazen de uyarılmış kompleks dissosiye olur ve fotokimyasal yükseltgenme ve indirgenme ürünleri meydana gelir. Bir kompleksin yük aktarma kompleksi olabilmesi için komponentlerinden birinin elektron donörü, diğerinin elektron akseptörü olması ve absorpsiyon olabilmesi için donörün vereceği elektronun akseptör tarafından alınması ve alınan elektronun da büyük ölçüde akseptöre ait olan bir orbitale yerleşmesi gerekir.

UV-visible titrasyonları terpiridin ligantının demirden çinkoya kadar olan 1.sıra geçiş metalleriyle vermiş olduğu kompleksleşme tepkimelerini takip etmek için uygulanır. Ticari olarak kolay bulunabilmeleri ve supramoleküler sistemleri oluşturmada kullanılabilmeleri gibi avantajlarından dolayı metal iyonları, hidrat tuzları şeklinde kullanılırlar. Yapılarında su olduğundan dolayı higroskopik özellik göstermezler. Stok çözeltileri kolay hazırlanır ve tüm tuzlar ligantı da çözen asetonitrilde kolay çözünür. Asetonitril, ligantla yarışmalı olarak bağlayıcı özellik görmesinden ve ek olarak ligant değişiminin daha keskin bir şekilde olmasını sağladığından dolayı seçilmiştir. Dahası protik değildir yani piridin ünitelerinin protonlanmasını veya hidrojen bağı oluşturmasını önler.

Şekil 2.47'de farklı oranlarda POM katkılanarak elde edilmiş polimerik kompozitlerin UV spektrumları görülmektedir. Bu spektrumlardan da görüldüğü gibi bir kompozitte POM oranı arttıkça o kompozitin geçirgenliği düşmektedir. Ayrıca belirgin bir derişimden sonrada POM molekülüne ait temel geçişler spektruma hakim olmaktadır. Böylece yapıya ve yapının uygunluğuna ait pek çok bilgi elde edilmektedir.



Şekil 2.47. Farklı oranlarda POM katkılanarak elde edilmiş polimerik kompozitlerin UV spektrumları. (a; %1, c; %3, d; %5 ve e; %10 POMs katkılı kompozit)

2.4.5. Termal analiz yöntemleri

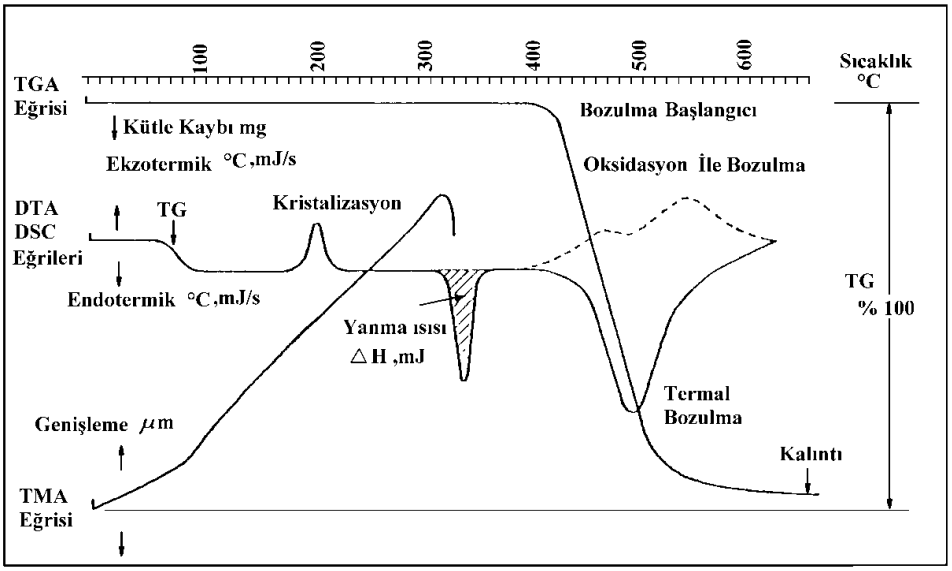
Termal analiz, bir örneğe ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü teknik yöntemleri ifade eder. Termal analiz cihazlarının ölçüm prensibi, analiz edilmek istenen madde üzerine sıcaklığın belli bir program altında verilmesi, verilen sıcaklığa bağlı olarak madde üzerindeki değişmelerin belli tayin sistemleri ile ölçülmesi ve sıcaklığa karşı bu değişimin grafiğe geçirilmesidir[81].

Maddeler ısıtıldıklarında veya soğutulduklarında yapılarında çeşitli fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelir [82]. Bu değişimler;

- Maddenin fiziksel hal değişimleri
- Maddenin kimyasal formunun değişmesi

- Yapıdaki uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaşmasından dolayı ağırlık kayıpları
- Gazlar ile etkileşip tepkime vermeleri ve bu nedenle olan ağırlık artışları
- Absorpsiyon ve desorpsiyon
- Sıcaklıkla maddenin boyutlarındaki değişim (genişleme, büzülme, vb.)
- Sıcaklığa bağlı olarak maddenin elektriksel direncindeki değişmelerdir.

Bu değişimler madde ısıtılırken diferansiyel termal analizör, termogravimetrik analizör, diferansiyel taramalı kalorimetre ve termal mekanik analizör gibi farklı cihazlar tarafından ölçülür[83].



Şekil 2.48. Termal analiz eğrileri (termogramlar).

Polimerler termal kararlı polimerler oldukları için termal analiz poliimidlerde daha önemlidir. Termal analiz ile polimerlerin termal bozulma sıcaklığı (T_d), bozulma başlangıç sıcaklığı (IDT), camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve bir polimerin termal kararlılığı ile yakından ilgili olan % 10' luk kütle kayıp sıcaklığı ile % kalıntı miktarı belirlenir [84].

Diferansiyel termal analizde (DTA), örnek ile termal olarak inert olan bir referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Termal eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilir. Örnek ile referans maddesi arasında sıcaklık farkı aşağıdaki durumlarda söz konusudur[85].

a) Örnekte belirli sıcaklıkta bir kimyasal tepkime varsa

b) Bir faz değişimi söz konusu ise
c) Madde bozuluyorsa
d) Maddeden çözgen veya küçük bir molekül ısı ile uzaklaşıyorsa

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

Termogravimetri (TG) yönteminde, sıcaklık artışına karşılık örneğin kütlesindeki değişim ölçülür. Sonuçta bir sıcaklık-kütle eğrisi veya sıcaklık-% kütle kaybı eğrisi elde edilir. Polimerlerin termal bozulma sıcaklıklarının belirlenmesinde termogravimetrik analiz, DTA kadar çok tercih edilir.Bu teknik ile polimerlerin belirli sıcaklıklardaki bozulma miktarları, bozulma başlangıç miktarı, % 10' kütle kayıp sıcaklığı ve % kalıntı miktarı gibi önemli bilgiler elde edilir [86].

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yönteminde, örnek ile referans maddesinde aynı sıcaklık programı uygulanırken örnekte veya referansta bir değişiklik olması durumunda örneğe veya referansa dışarıdan sıcaklık eklenerek her iki maddenin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. DSC eğrileri bu eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilmesi ile elde edilir. Bu eğride oluşan piklerin altında kalan alan, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısı ile doğru orantılıdır. Pik yüksekliği tepkime hızı ile doğru orantılıdır. DSC yalnız entalpi değişiminin olduğu olaylara karşı değil aynı zamanda örnek ile referansın ısı kapasiteleri arasındaki farka karşıda çok duyarlıdır. Bu nedenle polimerler için çok önemli olan polimerlerin camsı geçiş sıcaklığının (Tg) belirlenmesinde kullanılır. Ayrıca polimer hibrit malzemelerinin direkt olarak ısı kapasitelerinin ölçülmesinde kullanılırlar[81].

Termal analizler supramoleküler kimyada özellikle ligant ve kompleks kararlılığının belirlenmesinde kullanılır. Ayrıca elde edilen supramoleküler polimerin termal davranışlarının incelenmesinde de oldukça faydalıdır.

2.5.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının merceklerle değiştirilerek, daha küçük

ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı oluşu gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma imkânının olmayışı nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye itmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir.

Elektrooptik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), bu amaca hizmet eden cihazlardan birisidir. Taramalı Elektron Mikroskobu, birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımı yanında, mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk ticari taramalı elektron mikroskobu 1965'de kullanılmaya başlanmış, bundan sonra teknik gelişmeler birbirini izlemiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

SEM' in çalışma prensibini; Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 2.49) Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan

dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

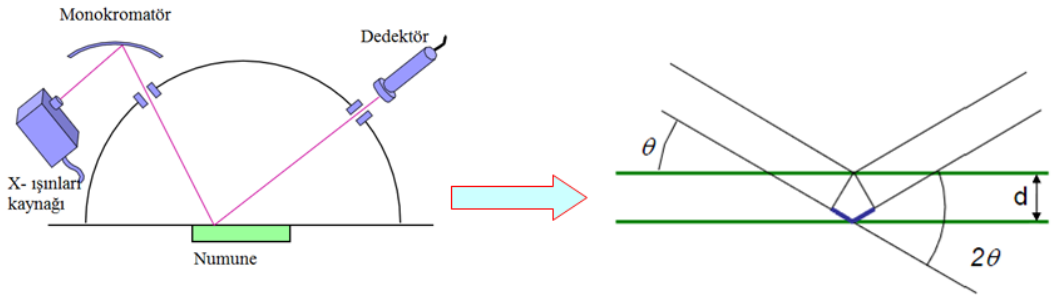
Şekil 2.49. Bir Taramalı Elektron Mikroskopisinin şematik gösterimi.

2.5.5. X- ışınları toz kırınımı yöntemi (XRD)

X-ışınımı kırınımı yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X- ışınlarının karakteristik bir düzen içerisinde kırınması temeline dayanır. Bu kırınım pikleri her bir kristalin faz için bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. Kristalin üzerine gönderilen X- ışınları Bragg yasasına göre kırınıma uğramaktadır. Şekil 2.50'de şematik olarak bu kırınım açıklanmaktadır.

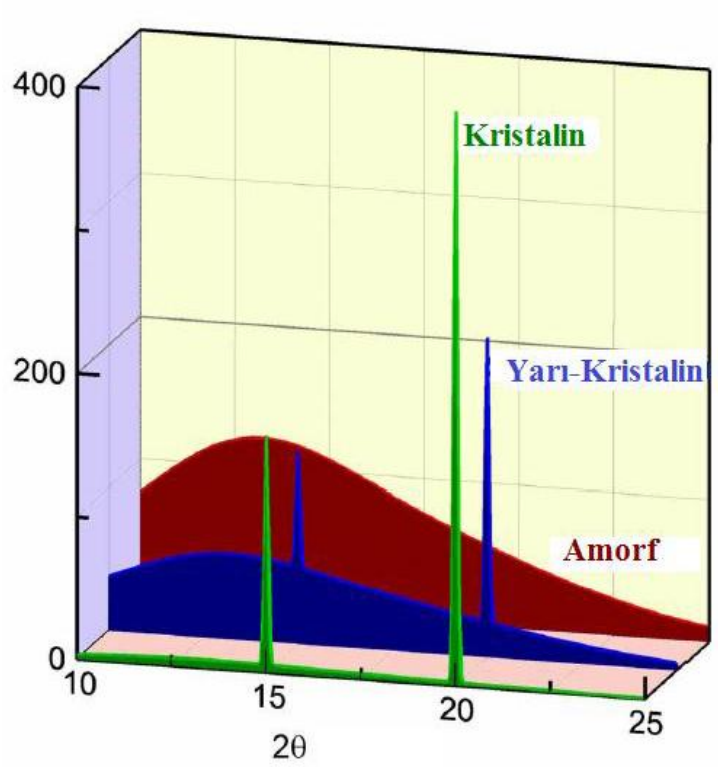
Kristal yapısı bilinmeyen bir numunenin küçük bir kristali X ışın demetine yerleştirilirse, X ışınları numunenin arkasına yerleştirilmiş bir fotoğraf film üzerine numune tarafından kırınıma uğrayarak yansır. Film üzerindeki çizgilerin pozisyonu kristal kafes yapısı ile ilgilidir ve X ışını kırılma verisine bir referanstır. Böylece yapı

aydınlatılır. Şekil 2.50'dea XRD cihazının temel çalışma prensibi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.50. Bragg kırınımı ve XRD cihazının temel bileşenleri.

X- ışını kırınım analiz yöntemi, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi (toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasını sağlar. Katı maddelerin büyük çoğunluğu kristal yapıdadır. Kristal yapılar ise düzlem yüzeylerinin sınırladığı üç boyutlu şekillerdir. Yüzeylerin kesiştiği yerlerdeki açılar, belli maddenin karekteristik özelliği olarak sayılabilir. İdeal bir kristal, özdeş yapı taşlarının uzayda dizilişi ile oluşturulur. XRD yönteminde, kırınım desenleri genelde otomatik cihazlarla elde edilmektedir. Kaynak olarak uygun filtreleri bulunan bir X-ışını tüpü kullanılır. Toz halindeki örnek numune tutucuya yerleştirilir. Numune tutucu kristallerin yönlenmesindeki gelişigüzelliği arttırmak için döndürülür. Absorpsiyon veya emisyon spektrumunun elde edilmesinin benzeri bir şekilde otomatik olarak taranmak suretiyle kırınım desenleri de elde edilir. Bilinmeyen bir malzemenin toz kırınım desenlerinden yararlanarak tanımlanması, sinyallerin θ, veya 2θ, cinsinden pozisyonlarına ve bağıl şiddetelerine bağlıdır. Kırınım açısı 2θ, belli bir grup düzlemler arası açıklık tarafından belirlenir. Bragg eşitliği yardımıyla bu düzlemler arası uzaklık (d) mesafesi kaynağın bilinen dalga boyundan ve ölçümün yapıldığı açıdan hesaplanır. Çizgi şiddetleri her bir düzlem kümesindeki atomik yansıtma merkezlerinin türüne ve sayısına bağlıdır. Şekil 2.51'de XRD ile elde edilen spektrumların genel yorumlanması şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.51. XRD spektrumlarının genel gösterimi.

XRD yöntemi daha çok ağır elementlerden oluşan katı inorganik ve kristal halindeki maddelerin araştırılmasında kullanılır. Bu yöntem, metaller, süper iletkenler, seramikler, alaşımlar, katı çözeltiler, heterojen katı karışımlar, çelik kaplama malzemeleri, korozif maddeler, safsızlık katkılanmış yarı iletkenler, maden analizleri, toprak analizleri, çimento, pigment, inorganik polimerler, faz termogramlarının ve faz dönüşümlerinin incelenmesi gibi bir çok konuda kullanım alanını kapsamaktadır.

2.5. Amaç

Bu çalışmanın konusunu oluşturan polioksometalat (POM) nanoteknolojiden tıpa kadar pek çok önemli alanda uygulaması olan bir tür metal oksit bileşiğidir. Yapısal olarak metal oksit yapılarının direkt bazı organik gruplara bağlanması ile elde edilirler. Polioksometalatlar akıllı malzeme teknolojisinde devrim niteliğinde bazı gelişmeleri beraberinde getirmiş, özellikle elektronik, optoelektronik ve sensör teknolojisinde kullanılmaya başlanmıştır.

Bu çalışmada amaç geliştirilmiş dielektrik özelliklere sahip Polioksometalat-poliüretan kompozitlerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonudur. Ancak çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilecek olan her bir polimerik kompozitin dielektrik özellikleri belirlenerek polimer ve polioksometalat yapısı açısından tüm değişimler yorumlanacaktır. Bu amaçla gerçekleştirilecek olan çalışma üç ana kısımdan oluşmaktadır.

- Çalışmada kullanılacak özellikle hidrotermal teknik ile Keggin yapısında polioksometalatların farklı geçiş metalleri kullanılarak hazırlanması ve yapılarının aydınlatılması,
- Faklı diizosiyanatlar kullanılarak poliüretan yapılarının eldesi,
- Sentezi ve yapısal tanımlanması gerçekleştirilen polioksometalatların poliüretan kompozitlerinde katkı maddesi olarak kullanılmasıdır.

Çalışmanın üçüncü bölümünde sentezi tamamlanan kompozit malzemeler aşağıdaki özelliklerine göre incelenecektir.

a. Farklı miktarlarda polioksometalat katkısı ile hazırlanan POM-poliüretan kompozitlerinin yapısal ve termal özelliklerinin belirlenmesi gerçekleştirilecektir. Termal kararlılık, Tg ve kütle kaybı değerleri belirlenecektir.

b. Elde edilen POM ve POM-poliüretan kompozitlerinin SEM görüntüleri alınarak, yüzey morfolojisinin incelenecektir.

c. POM-poliüretan kompozitlerinin dielektrik özellikleri test edilecektir.

Bu çalışma kapsamında hazırlanan poliüretan temelli kompozitler, yüksek sızdırmazlık özellikleri yanında kullanılan polimerin ve polioksometalatın yapısına

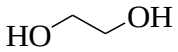
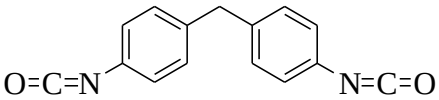
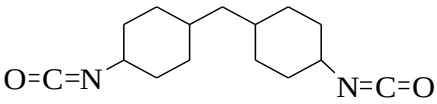
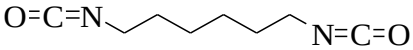
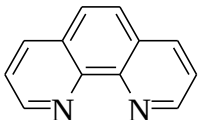
bağlı olarak; esneklik, kimyasal ve termal dayanım, kolay şekillendirilebilme, hızlı adezyon ve düşük maliyet gibi pek çok özelliği de kazanacağı beklenmektedir. Bu tez kapsamında polimer olarak tercih edilen poliüretanlar üç farklı diizosiyanat ve Cu, Ni, ve Co olmak üzere üç farklı metal atomu bulunduran polioksometalat kullanılarak çeşitlendirilecektir. Elde edilen kompozitler ve polioksometalatlar elektronik ve optoelektronik gibi alanlarda kullanılabilmesi için yapı-özellik etkileri yorumlanacaktır.

3.MALZEME VE METOD

3.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereç ve Kimyasal Maddeler

3.1.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

Tablo 3.1.Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.

Adı	Formülü	Kullanım Amacı
Etilenglikol %99.8, MA:62.07 g/mol d:1.113 g/ml K.N.:197,3°C		Monomer sentez reaktifi
4,4′-Metilenbis(fenil izosiyanat) %99, M_A : 250.25 g/mol		Monomer sentez reaktifi
4,4′-Metilenbis(siklohegzil isosiyanat) %99, M_A : 262.35 g/mol		Monomer sentez reaktifi
Hekzametilen diizosiyanat %99, M_A : 168.19 g/mol		Monomer sentez reaktifi
Bakır asetat M_A :199,65 g/mol	$Cu(CH_3COO)_2.H_2O$	POM sentez reaktifi
Kobalt Asetat M_A :177,02 g/mol	$Co(CH_3COO)_2.4H_2O$	POM sentez reaktifi
Nikel (II) klorür M_A :237,70 g/mol	$NiCl_2.6H_2O$	POM sentez reaktifi
1,10-Fenantrolin %97, MA : 179.01 g/mol		POM sentez reaktifi
Sodyum Hidroksit	NaOH	Baz

Mutlak etanol %99.8, MA:46.07 g/mol d:0.789 g/ml K.N.:78°C	CH_3CH_2OH	Çözücü
Metanol %99.9, MA:32.04 g/mol d:0.791 g/ml K.N.:64.7°C	CH_3OH	Çözücü

3.1.2. Deneyel çalışmada kullanılan araç-gereçler

Elde edilen yeni bileşiklerin karakterizasyonunda aşağıdaki teknikler kullanılmıştır:

- Bileşiğin fiziksel özelliklerinin tespiti (çözünürlük, dış görünüş, vb.)
- Infrared Spektroskopisi (FTIR)
- Elemental Analiz (CHNS analizi)
- Termogravimetrik Analiz (TGA)
- Diferansiyel Termal Analiz (DTA)
- Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)
- X-Işını spektroskopisi(XRD toz)
- Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Sentezlenen monomer ve polimerlerin yapısal karakterizasyonu için Perkin Elmer 283 model FTIR, Agilent 1100 HPLC-GPC ve Bruker 300 NMR spektroskopisi cihazları kullanıldı. Hibrit polimerlerin karakterizasyonu için Perkin Elmer 283 model FTIR ve yüzey özellikleri için Leo EV40 SEM cihazı kullanıldı. Çalışma kapsamında termal analizler Shimadzu 50 Diferansiyel Termal Analizör, Shimadzu 60 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Shimadzu 50 Termogravimetrik Analizör ile gerçekleştirildi. Elementel analizör olarak LECO 96-CNOS elementel analiz tayin cihazı kullanılmıştır.

Bu analizler sırasında FTIR ölçümleri 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ve ATR yüzey tarama sistemi ile gerçekleştirildi. Bazı malzemeler için ise KBr peletler ile analiz gerçekleştirildi.

Termal analizler 10°C/dak. ısıtma hıızı ile numunelerde %10'luk kütle kaybı değerleri ve 800°C'de kalıntı değerleri TGA ile belirlendi. Ayrıca bozulma sıcaklıkları başlangıç değerleri ve termal bozulma sıcaklıkları DTA ile saptandı. Polimerlere ait camsı geçiş sıcaklıklarının saptanmasında kullanılan DSC termal analizleri, diğer ölçümlerden farklı olarak 5°C/dak. ısıtma hızında gerçekleştirildi. DSC kalibrasyonu indiyum ve çinko standartları ile yapıldı. DTA ve DSC analizlerinde referans olarak α-Al_2O_3 kullanıldı. Örnek miktarı ise DTA ve TGA'da 10 mg, DSC analizlerinde 5 mg olacak şekilde tartım yapıldı. DTA ve TGA analizleri elde edilen kompozitlerin gerçek termal kararlılıklarını saptamak amacı ile sabit hava atmosferinde gerçekleştirilirken, DSC analizleri 10 mL/dk akış hızında azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

3.2. Ön Hazırlıklar ve Saflaştırmalar

3.2.1. Reaktiflerin saflaştırılması

Tez kapsamında kullanılan reaktifler özellikle %99 saflıkta tercih edildi. Aksi takdirde reaktiflerde bulunan safsızlıklar gerçekleştirilen polioksometalat bileşiklerinin sentezi sırasında bozucu etkiler oluşturabilir. Genellikle toz reaktiflerin kurutulması sırasında toz reaktifler 120-125°C' de 24 saat vakum etüvünde tutuldu ve sürekli desikatör içinde muhafaza edildi.

Ligant olarak kullanılan 1,10-fenantrolin vakumda distillenerek saflaştırıldı. DMF gibi çözgenler CaO üzerinde kurutuldu ve moleküler elek ile muhafaza edildi.

3.2.2. Polimerler için genel testler

Polimerler DTA, DSC, TGA, FTIR, X-Ray ve GPC ölçümlerinden sonra diğer fizikokimyasal testler olan; yoğunluk ve çözünürlük testleri yapıldı. Poliüretan türü polimerler, zincirler arası kuvvetli ikincil etkileşimlere sahip oldukları için kimyasallara ve çözgenlere karşı dayanıklıdırlar ve çözünmezler. Bu nedenle polimerler üzerine yapılan pek çok çalışma polimer zinciri üzerine çözünürlüğü artırıcı gruplar takmak ve genel organik çözücülerde çözünebilen polimerlerin sentez edilmesi üzerine odaklanmıştır.

- *2*-metil-1-pirolidon (NMP)
- *N*,*N*-dimetilasetamit (DMAc)
- Dimetilsülfoksit (DMSO)
- *N*,*N*-Dimetilformamit (DMF)
- Tetrahidrofuran (THF)
- Sülfürik asit (H_2SO_4)

Bu çalışma sırasında çözgen olarak, NMP, DMAc, DMSO, DMF, THF ve H_2SO_4 kullanıldı. Önce elde edilen polimerden 0.2 g tartıldı ve 10 mL istenen

çözgende oda sıcaklığında çözünürlüğü kontrol edildi. Eğer çözünüyorsa (++) şeklinde işaretlendi. Çözünme yoksa (- -) şeklinde işaretlendi. Çözünme olmadığı durumlarda sıcaklık artırılarak sıcakta çözünmenin olup olmadığı denendi. Eğer sıcakta çözünme varsa (+ -) şeklinde işaretlendi.

Sentezi gerçekleştirilen poliüretan ve POM-poliüretan kompozitlerinin yoğunlukları ise farklı derişimler de NaCl çözeltilerinde yüzdürme metodu kullanılarak belirlendi.

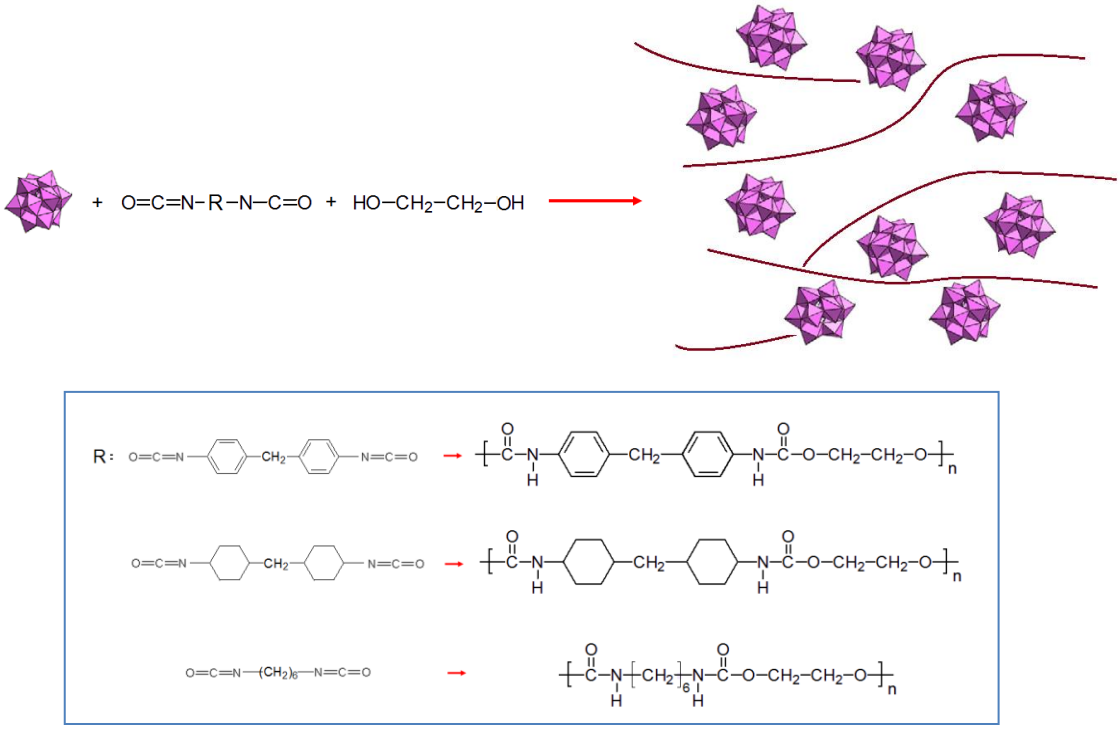
3.3. Polioksometalat Sentezleri

Bu çalışmanın yürütülmesi boyunca kullanılan bütün kimyasallar, herhangi bir saflaştırma yapılmadan, alındığı gibi kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar, ticari kaynaklardan (Sigma, Aldrich, Fluka, Alfaeaser, Merck) temin edilmiştir. Bu reaktifler ile POM sentezleri hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlendi. Hidrotermal reaksiyonlar 23 ml'lik teflonlar içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme otoklavı içerisinde (Resim 3.1) ve isolab programlı bir elektrik fırını yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.1 (a) Teflon reaksiyon kabı ve kapağı (b) Basınca dayanıklı asit sindirme kabı ve parçaları (c) Deneye hazır, kapalı reaksiyon kabı.

4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

Çalışma kapsam elektronik endüstrisinde alternatif olabilecek düşük dielektrik özelliğine sahip polimerik kompozitlerin sentezi için öncelikle katkı maddesi olabilecek farklı büyüklük ve morfolojide polioksometalatlar hazırlanmıştır. Polioksometalat yapısı olarak Keggin yapısı tercih edilmiştir. Keggin yapısında amonyum hepta molibdat ile hazırlanan polioksoanyonun, fenantrolin ligantı ile koordine edilmiş üç farklı metal iyonu ile yük dengesi sağlanmıştır. Elde edilen bu polioksometalatlar x-ray ve FTIR teknikleri ile yapısal olarak karakterize edildikten sonra farklı oranlarda (%1, %3, %5 ve %10) poliüretan sentez ortamına katkılanarak in-situ olarak polimerik kompozite dönüştürülmüştür.



Şekil 4.1. PU-POM kompozit sentezi.

Tablo 4.1. Deneysel çalışmada kullanılan monomerler ve kısa kodları.

Grubu	Metal içeriği	Diizosiyanat Türü	Kısa Kodu
Co-POM	Co-Mo	HMDI	Co-HMDI-POM
	Co-Mo	DPMI	Co-DPMI-POM
	Co-Mo	DHDI	Co-DHDI-POM
Cu-POM	Cu-Mo	HMDI	Cu-HMDI-POM
	Cu-Mo	DPMI	Cu-DPMI-POM
	Cu-Mo	DHDI	Cu-DHDI-POM
Ni-POM	Ni-Mo	HMDI	Ni-HMDI-POM
	Ni-Mo	DPMI	Ni-DPMI-POM
	Ni-Mo	DHDI	Ni-DHDI-POM

Şekil 4.1'de şematize edilmiş olan PU-POM kompozit sentezleri sonucunda üç farklı POM kullanılarak dokuz farklı kompozit yapısı elde edilmiştir. Sentezi gerçekleştirilmiş olan PU-POM yapıları Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

4.1. Polioksometalat Yapılarının Sentezi

Tez kapsamında daha düzenli ve morfolojiler elde edebilmek için sıcaklık, basınç ve pH kontrollü bir sistem olan hidrotermal sentez yöntemi kullanılmıştır. Temel değişken sıcaklık olarak belirlenip, öncelikle farklı sürelerde gerçekleştirilen deneylerle en yüksek saflıkta ve en uygun yapıda POM sentezleri gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak 6 gün reaksiyon süresi optimum reaksiyon süresi olarak seçilmiştir. Çalışma kapsamında piridin, bipiridin, 4-nitrofenantrolin ve 1,10-fenantrolin gibi birkaç bağlayıcı ligant denenmiş olup en uygun bağlayıcı ligantın 1,10-fenantrolin olduğu sonucuna varılmıştır.

4.1.1 Co-POM sentezi

Amonyum hepta molibdat (1,5 mmol), $Co(NO_3)_2.6H_2O$ (0,75 mmol), 1,10-fenantrolin (3 mmol), $(C_2H_5)_4NCl$ (3 mmol) ve 0,1 M H_2SO_4 (5 ml) karışımı, 23 ml'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine koyuldu. Ağzı sıkıca kapatılmış olan bu kap, daha sonra 180°C de 6 gün süreyle Isolab programlı elektrik fırınına yerleştirildi. Reaksiyon kabı fırından çıkarıldıktan sonra soğuması için 4 saat oda sıcaklığında bekletildi. Reaksiyondan koyu kahverengi prizmatik kristaller, mavi iğne şeklinde kristaller Cu-POM sarı renkli reaksiyon çözeltisinden süzülerek ayrıldı. Kristaller ve toz madde soğuk su ile dikkatlice yıkandıktan sonra oda sıcaklığında ve açık havada kurutuldu.

4.1.2. Cu-POM sentezi

Öncelikle $CuAc_2.4H_2O$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ ve o-fenantrolin 5:15:3 oranında 9 ml su içerisinde çözüldü. Oluşan çözeltinin pH değeri, 2M NaOH kullanılarak 5-6'ya ayarlandı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 40 dk karıştırıldıktan sonra sıcaklık 200 °C'a ayarlanarak 6 gün boyunca yüksek basınçlı teflon kap içerisinde

manyetik karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve etanolle yıkanarak saflaştırıldı. Vakum etüvünde 40°C'da kurutuldu.

4.1.3. Ni-POM sentezi

Stokiyometrik miktarda $NiAc_2.4H_2O$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ ve o-fenantrolin 9 mL saf su içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımının pH değerini 5-6 aralığına ayarlamak amacıyla 2M NaOH kullanıldı. Asitliği ayarlanmış reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 35 dk karıştırıldıktan sonra reaksiyonun gerçekleşmesi için 200°C'da 6 gün boyunca teflon kap içerisinde manyetik olarak karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışımdan ürünün saflaştırılması, etanolle birkaç kez yıkama yapılarak sağlandı. Elde edilen ürün vakum etüvünde 40°C'da kurutuldu.

4.2. Polioksometalat-Poliüretan Kompozitlerin Sentezi

Dört adet 50 ml'lik erlen alınarak içerisine Hekzametilen diizosiyanat (0,0125 mol) ve etilen glikol (0,0125 mol) konuldu. Her bir erlenin içerisinde bulunan maddenin kütlece %1, %3, %5, %10'u kadar polioksometalat eklenerek 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. 24 saat sonunda yağ banyosunda 90 ^{o}C de 24 saat refluks edildi. Elde edilen ürün süzülerek ayrıldı ve oluşan ürün oda sıcaklığında kurutuldu.

Diğer PU-POM kompozitleri benzer yöntem ile, yine farklı oranlarda Ni, Co ve Cu içeren POM yapıları kullanılarak sentezlenmiştir. Tüm bu yapıların karakterizasyonları öncelikle elementel analiz, FTIR ve X-ray spektroskopisi teknikleri ile gerçekleştirilmiş olup, yüzey özellikleri SEM tekniği ile sağlanmıştır. Elde edilen POM ve PU-POM yapılarının termal kararlılıkları ise DTA ve TGA yöntemleri ile sağlanmıştır. PU-POM yapılarının katkı miktarına bağlı olarak camsı sıcaklığındaki değişimler ise DSC tekniği ile sağlanmıştır. Hazırlanan her bir kompozit 10 mm olacak şekilde pelet haline getirilerek dielektrik özellikleri ölçülerek, saf polimerler ile kıyaslanmıştır.

4.3. Polioksometalat-Poliüretan Kompozitlerin Dielektrik Özelliklerinin Belirlenmesi

Ni, Co ve Cu iyonları içeren farklı yapıdaki POM bileşiklerinden in-situ polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan ve oda sıcaklığında katkısız halde empedans analizör cihazı ile test edilen poliüretan-POM kompozitlerinin dielektrik özelliklerinin (dielektrik sabiti ve AC iletkenlik) frekans ile değişimleri, 1 kHz ile 2 MHz frekans aralığında, incelendi. Bu analizler sırasında öncelikle her bir numune 0,5 g olarak tartıldı. 10 ton basınç uygulanarak 10 mm çapında silindirik olarak pelet haline getirildi. Hazırlanan peletlerin her iki yüzü 80 nm olacak şekilde Au-Pd ile kaplanarak iletken haline getirilmiştir. Her bir numunenin dielektrik sabiti ölçümleri, oda sıcaklığında HP4294A Precision Impedance Analyzer, cihazı ile 0 Hz 1000 KHz aralığında ±0,08% impedans hassasiyetinde olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

İlgili çalışma kapsamında öncelikle Keggin yapısında üç farklı metal iyonu kullanılarak POM'lar hazırlamıştır. POM yapıları öncelikle FTIR, elementel analiz ve x-ray spektrumları ile karakterize edilmiştir. Ayrıca katkı maddesi olarak kullanılacak olan bu POM yapılarının yüzey özellikleri SEM tekniği ile görüntülenmiştir. Hazırlanan bu POM yapıları %1, %3, %5 ve %10 olacak şekilde in-situ olarak sentez esnasında yapısal olarak farklı poliüretanlara katkılanarak POM-poliüretan kompozitleri sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm polimerik kompozitler monomerler ile saf poliüretan yapısı ile kıyaslamalı olarak FTIR, elementel analiz ve x-ray spektrumları ile analizlendi. Yine saf poliüretan yapıları ile kıyaslamalı olarak ve artan katkı miktarlarına bağlı olarak SEM ve termal analizleri gerçekleştirildi. Termal analizleri DTA, TGA ve DSC ile gerçekleştirilerek polimerik kompozitlerin termal kararlılıkları, kütle kayıpları ve kalıntı miktarları ile camsı geçiş sıcaklıkları belirlendi.

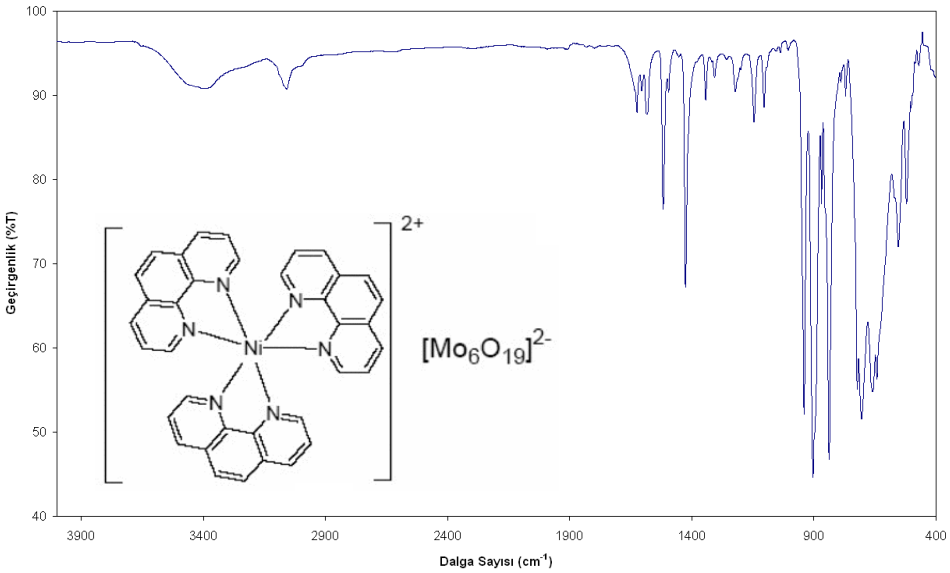
5.1 POM Yapılarının Karakterizasyonu.

POM bileşikleri kristallerinin şekli prizmatiktir. Renkleri ise bağlı olan hetero atoma göre değişmektededir. Cu-POM krem rengi, Co-POM, açık turuncu ve Ni-POM koyu gri turuncu renklidir. Su, etil alkol, aseton, asetonitril gibi sıklıkla kullanılan çözücülerde çözünmemektedir. Tez kapsamında üç farklı yapıda polioksometalat sentezlenmiş olup yapısal olarak FTIR, elementel analiz ve X-ray spektroskopileri ile karakterizasyonları gerçekleştirildi.

5.1.1. Ni-POM yapısının karakterizasyonu

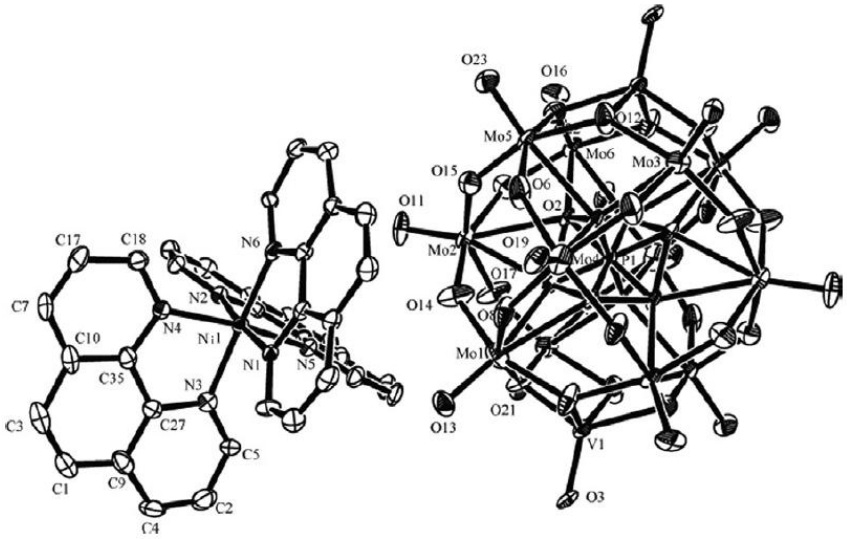
Hidrotermal sentez şartları kullanılarak $NiCl_2$ tuzundan yola çıkıp sentezi gerçekleştirilen Ni-POM yapısı temel olarak X-Ray spektroskopisi ile ve FTIR spektroskopisinin elementel analiz sonuçları ile beraber yorumlanması sonucunda yapısal olarak tanımlanmıştır. İnfrared analizinde öncelikle 1054, 950, 878 ve 807 cm^{-1}'de sırasıyla P-O, Mo-O_d, Mo-O_b-Mo ve Mo-O_c-Mo gerilme titreşimleri açık bir

şekilde görülmektedir. Bunun haricinde 790 cm^{-1}'de Ni-O ve 894 cm^{-1}'de ise Ni-N bağları net bir şekilde görülmektedir. İlgili infrared spektrumu incelendiğinde O_d terminal oksijen, O_b bağlayıcı oksijen, O_c köprü oksijeni olmak üzere görülür ve O_d ve O_c iki oktahedralin köşesinden paylaşılmaktadır. Bu piklere ve bu piklerin konumuna göre ilgili POM yapısının istenildiği şekilde elde edildiği açıktır. Ayrıca tüm POM yapılarında kullanılan fenantrolin ligantının karakteristik piki 1420-1627 cm^{-1}'de açıkça görülmektedir. Buda ligantın varlığını bize ispatlamaktadır. İlgili POM yapısının elementel analiz sonuçları incelendiğinde hesaplanan değerler C, 29.22; H, 1.62; N, 5.69 ve bulunan değerler C, 29.50; H, 1.63; N, 5.66'dır. Bu elementel analiz sonuçlarından görüleceği gibi istenilen yapı elde edilmiştir.

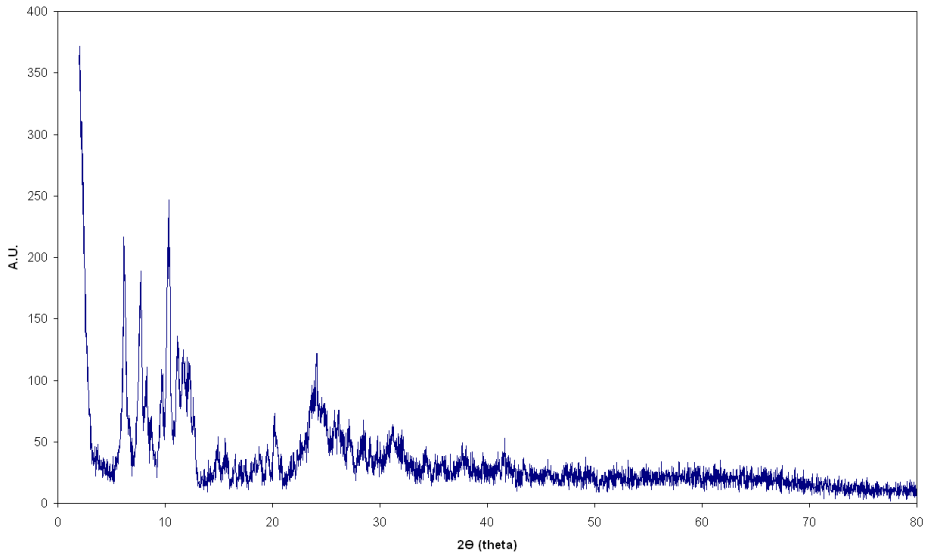


Şekil 5.1. Ni-POM yapısı ve bu yapıya ait FTIR spektrumu.

Ni-fenantrolin yapısının ileri analizi X-Ray difraksiyon analizi ile gerçekleştirilmiş olup Sha ve arkadaşlarının çalışmasınada benzer olarak ilgili ortep diyagramı şekil 5.2'de verilmiştir. Bu yapıya göre tek bir α-Keggin merkezi $PMo_{12}O_{40}$ olarak verilebilir ve vanadyum oksit üniteleri bu yapıya bağlanmıştır. Bu polioksoanyon Ni-fenantrolin kompleksi ile yük dengesi oluşturmaktadır. Böylece ideal POM kararlı bir formda elde edilmiştir. Elde edilen yapıda her polioksoanyona bir adet nikel kompleksi eşlik etmektedir.



Şekil 5.2. Ni-POM yapısına ait ORTEP çizimi.

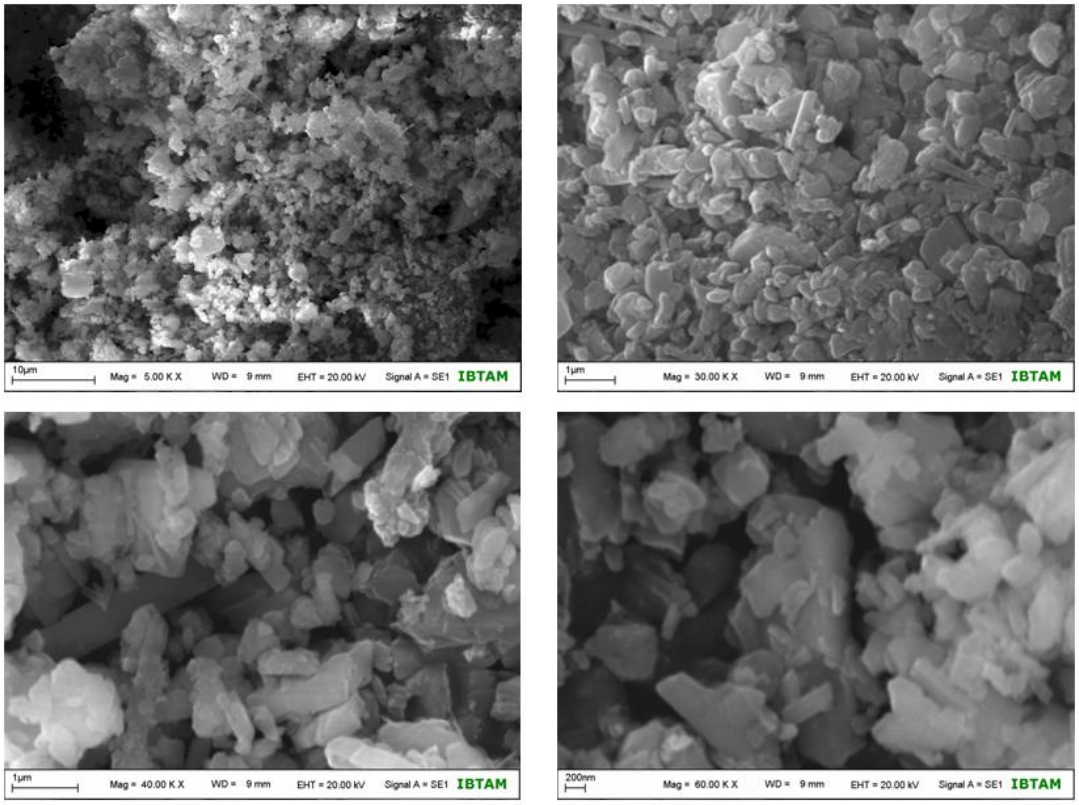


Şekil 5.3. Ni-POM yapısına ait X-ışınları spektrumu.

Şekil 5.3'te Ni-POM yapısına ait toz x-ray spektrumu görülmektedir. Spektrum incelendiğinde 7.6, 8.1 ve 10.9 da görülen pikler ince ve keskin olarak elde edilen POM kristalinin saflığını ve triklinik yapısını ispatlamaktadır.

Çalışma kapsamında elde edilen POM yapılarının yüzey ve mikro yapı özellikleri SEM analizi ile gerçekleştirildi. Ni-POM yapısına ait SEM görüntüleri Şekil 5.4'te görülmektedir. Bu görüntülerde küçük çubuk şeklinde bir morfoloji

görülmektedir. Yapı oldukça homojen olup safsızlık içermeyen tek düze bir formasyon söz konusudur.

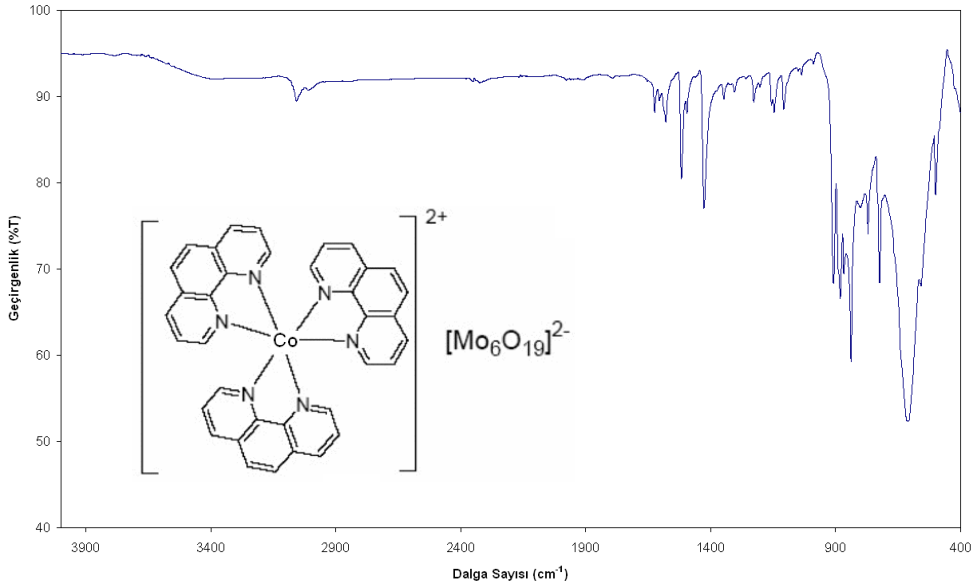


Şekil 5.4. Ni-POM yapısının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

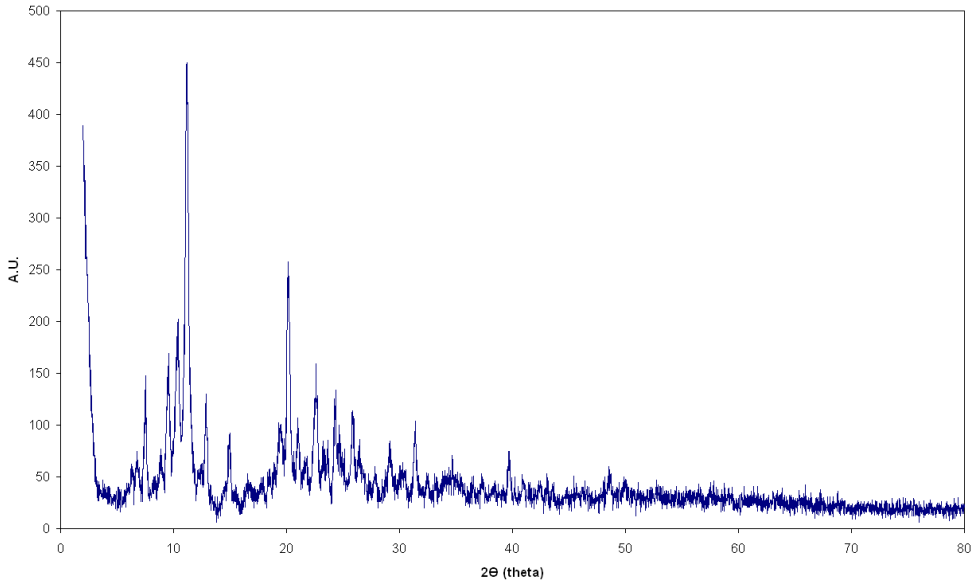
5.1.2. Co-POM yapısının karakterizasyonu

Bu çalışma esnasında sentez sonuçlarının ilk aşamada irdelendiği analitik teknik FTIR spektroskopisidir. Bu teknik yardımıyla bileşiğin içeriği ve yapısı ön bilgiler elde edilir. Eğer bileşiğin yeni bir bileşik olduğu kanısına varılırsa, diğer analitik yöntemlerle karakterizasyona devam edilir. Bu nedenle sentezlenen Co-POM bileşiğinin yapısal karakterizasyonu öncelikle infrared ve elementel analiz datalarıyla gerçekleştirilmiştir. Co-POM yapısına ait infrared spektrumu Şekil 5.5'te verilmiştir. İnfrared spektrumunda temel pik olarak Co-O piki 756 cm^{-1}'de geniş bir bant olarak görülmektedir. Yine diğer kuvvetli bantlar Mo-O arasında sırasıyla 1056, 950, 885 ve 802 cm^{-1}'de v_{as}(P-O), v_{as}(Mo-O_d), v_{as}(Mo-O_b-Mo) ve V_{as}(Mo-O_c-Mo) olarak görülmektedir. Yine yapıdaki fenantrolin ligantından kaynaklı olarak 1426 ve 1625 cm-1'de iki temel fenantrolin piki yapıyı ispatlamaktadır. Yapıya ait elemen anliz

hesaplanan C, 29.22; H, 1.62; N, 5.68 ve bulunan değerler C, 29.55; H, 1.72; N, 5.16' olarak elde edilmiştir. İlgili elementel analiz sonucuna göre beklenen yapı uyumludur.



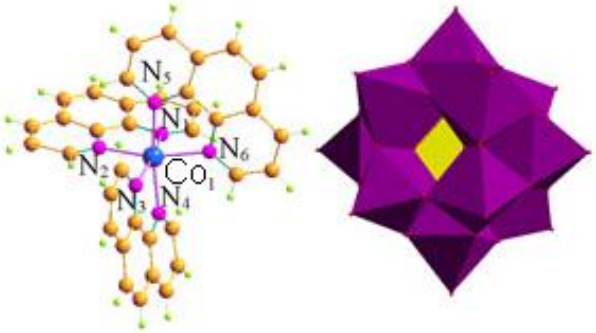
Şekil 5.5. Co-POM yapısı ve bu yapıya ait FTIR spetrumu.



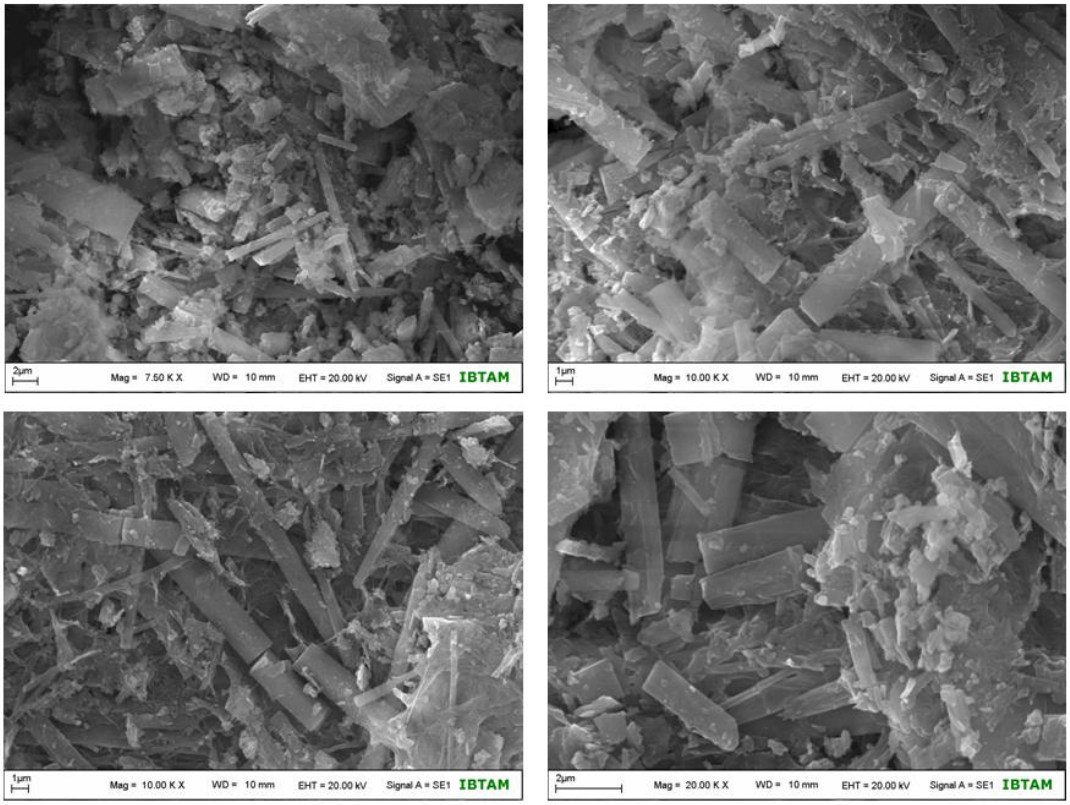
Şekil 5.6. Co-POM yapısına ait X-ışınları spektrumu.

Co-POM yapısına ait X-ray spektrumu Şekil 5.6'da verilmiştir. Bu spektrumda 7.2, 8.6 ve 10.9'da temel POM yapısı pikleri görülmektedir. Bu pikler yapının triklinik kristal örgüde olduğunu ve dolayısı ile literatürle orantılı olarak

Keggin yapısını ispatlamaktadır. Bu sonuçlara orantılı olarak Co-POM yapısına ait önerilen moleküler ve POM yapısı şekil 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.7. Co-POM yapısına ait önerilen moleküler ve POM yapısı.

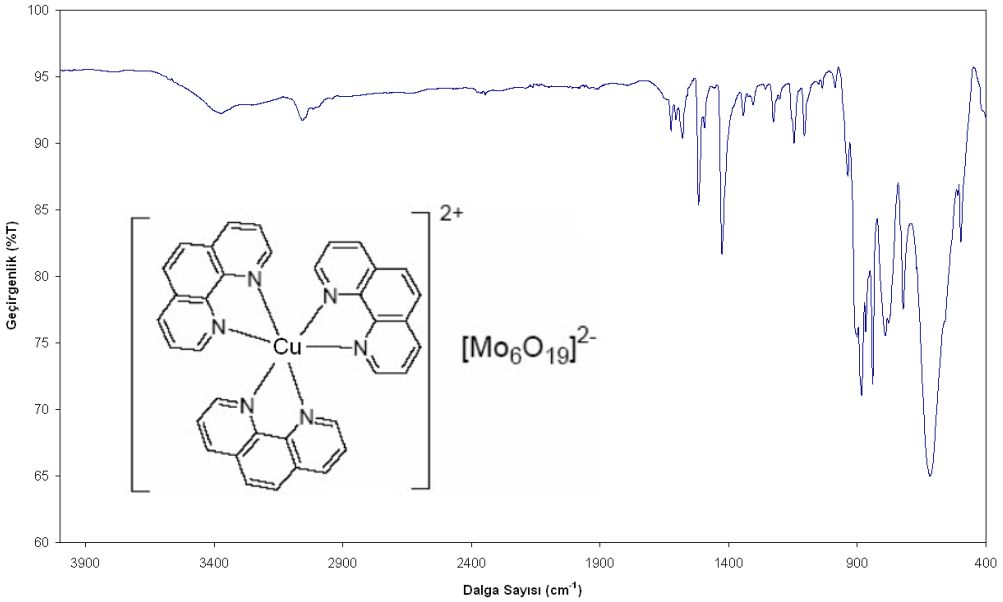


Şekil 5.8. Co-POM yapısının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

Co-POM yapısına ait SEM görüntüleri incelendiğinde ince çubuk morfolojisi görülmektedir. Bu morfolojinin sentez süresi ile arttığı ve tüm yapıya hakim olduğu söylenebilir. Çok yüksek büyütmelerde kısmi kümeleşmeler söz konusudur.

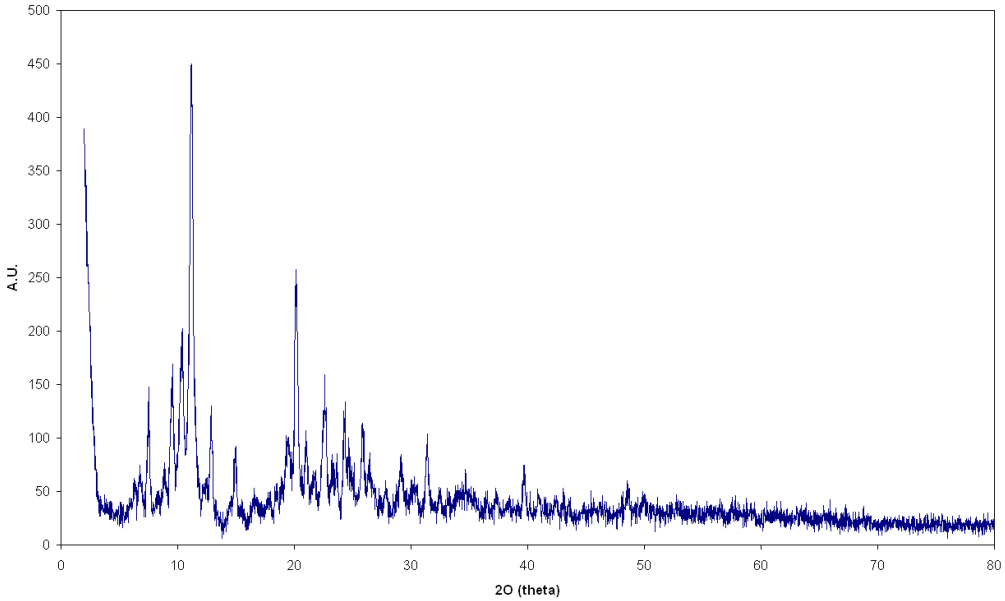
5.1.3. Cu-POM yapısının karakterizasyonu

Bakır asetat tuzu kullanılarak hidrotermal sentez şartlarında elde edilmiş olan Cu-POM yapısı $[Cu(phen)_3]_2[PMo^6{}_7Mo^5{}_8O_{40}V^4O]$ kapalı formülüne sahip olup fenantrolin ligantı kullanılarak yük dengesi elde edilmiştir. Keggin yapısında olup oldukça hacimli bir moleküldür. Yapısal karakterizasyonu elementel analiz, infrared ve X-Ray spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. İnfrared spektroskopisi şekil 5.9'da verilmiştir. Öncelikle 1428-1623 cm^{-1} de fenantrolin ligantına ait pikler ve bu ligantın varlığını göstermektedir. Metal oksijen bağları ise 1058 cm-1 P-O simetrik gerilme titreşimi, 953 cm-1 Mo-O gerilme titreşimi, 878 cm-1 Mo-O-Mo asimetrik gerilme titreşimi ve köprü konumundaki metal oksijen bağları için 813 cm-1 de Mo-O-Mopikleri bulunmaktadır. 790 cm-1 de ise Cu-O asimetrik gerilme titreşimini net bir şekilde görmekteyiz. Element analizi ise analizlenen C, 29.28; H, 1.68; N, 5.48 hesaplanan C, 29.13; H, 1.61; N, 5.66 olarak istenilen yapıyı doğrulamaktadır.



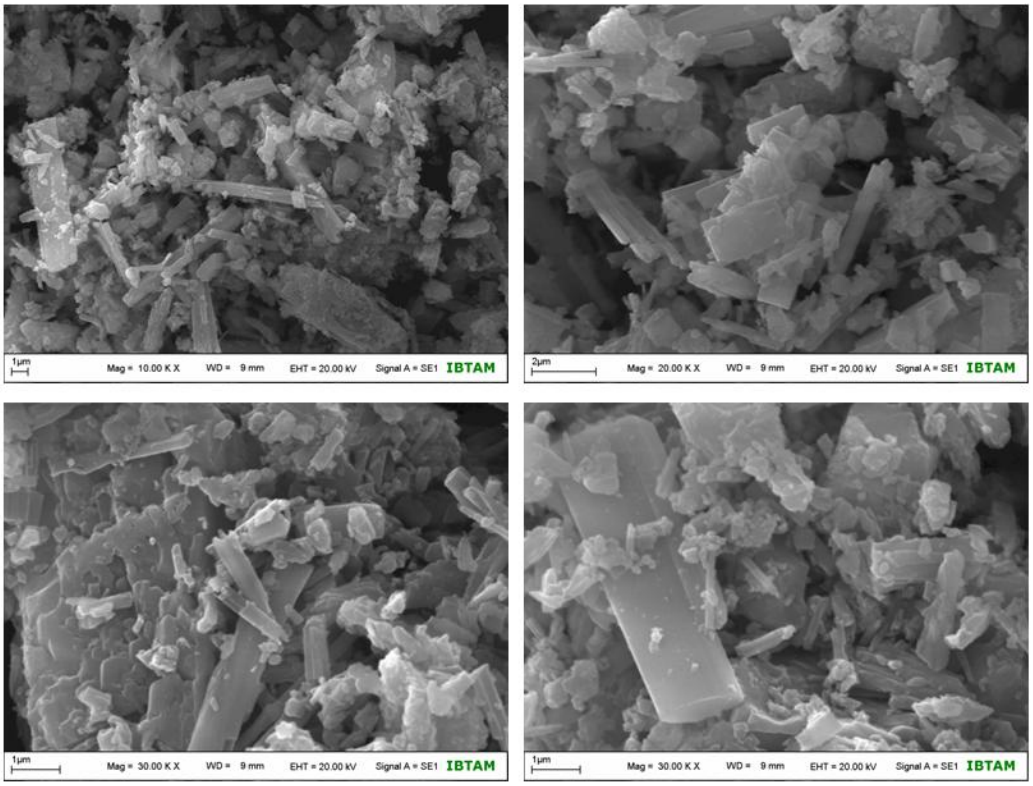
Şekil 5.9. Cu-POM yapısı ve bu yapıya ait FTIR spetrumu.

Şekil 5.10'da verilen X-Ray spektrumu incelendiğinde 7.5, 8.9, 11 ve 20 Å iki temel pik görülmektedir. Bu pikler yapının Keggin yapısı olduğunu doğrulamaktadır. Elde edilen tüm bulgular Sun ve arkadaşlarının ilgili referansı ile uyum içerisindedir ve temel ortep diyagramı şekildedir.



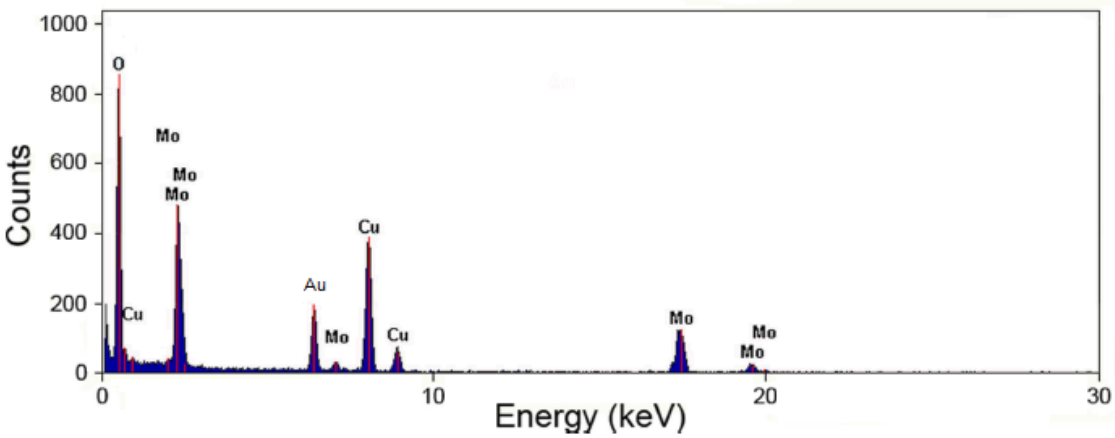
Şekil 5.10. Cu-POM yapısına ait X-ışınları spektrumu.

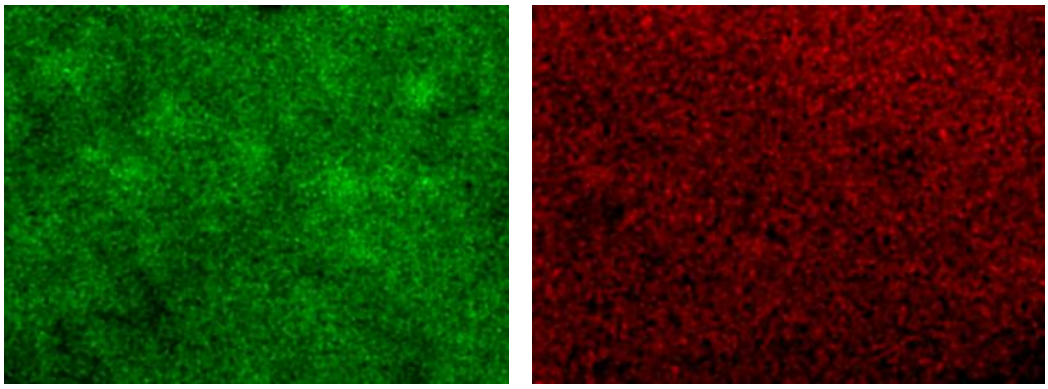
Cu-POM bileşiğinin SEM görüntüleri şekilde verilmiştir. Bu görüntülerden görüldüğü gibi oldukça homojen ve düzgün bir dağılım olduğu görülmektedir. İlgili polioksometalatın kompozitlerinde de bu morfolojinin korunduğu görülmektedir.



Şekil 5.11. Cu-POM yapısının farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

Ayrıca SEM analizi ile EDAX spektrumu alınarak Cu-POM yapısına ait Cu ve Mo atomlarının homojen dağılımı ile tüm molekülün elementel dağılımı elde edilmiştir. Bu analiz sonuçları şekil 5.12'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre POM yapısı Cu, Mo ve O atomlarından oluşmaktadır ve Cu ile Mo atomları yapıda oldukça homojen olarak dağılmıştır. Bu analizin sonucu elde edilmek istenen yapının homojen ve saf olarak elde edildiğini bize ispatlamaktadır.





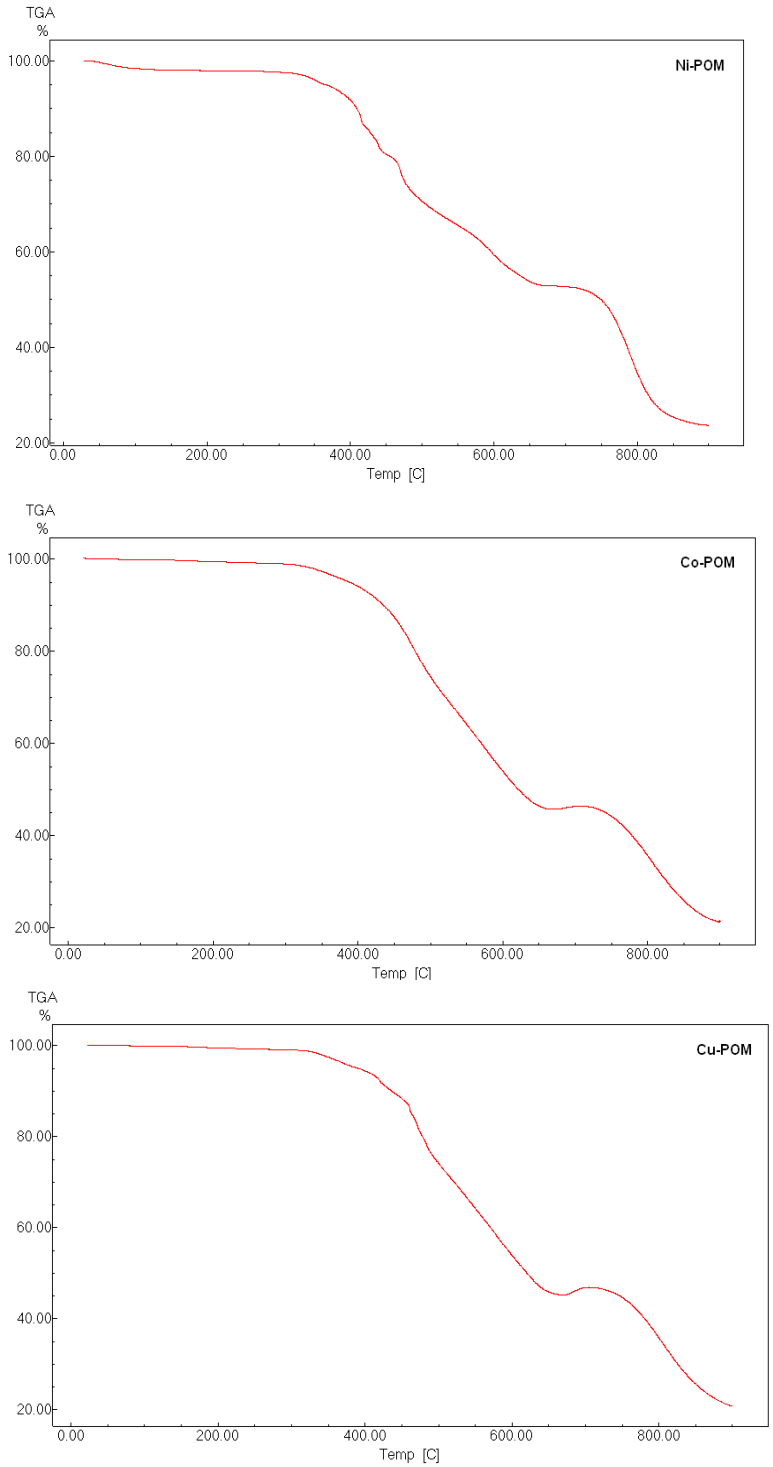
Cu **Mo**

Şekil 5.12. Cu-POM yapısına ait SEM-EDAX spektrumu ve Cu ve Mo atomlarının mapping görüntüsü

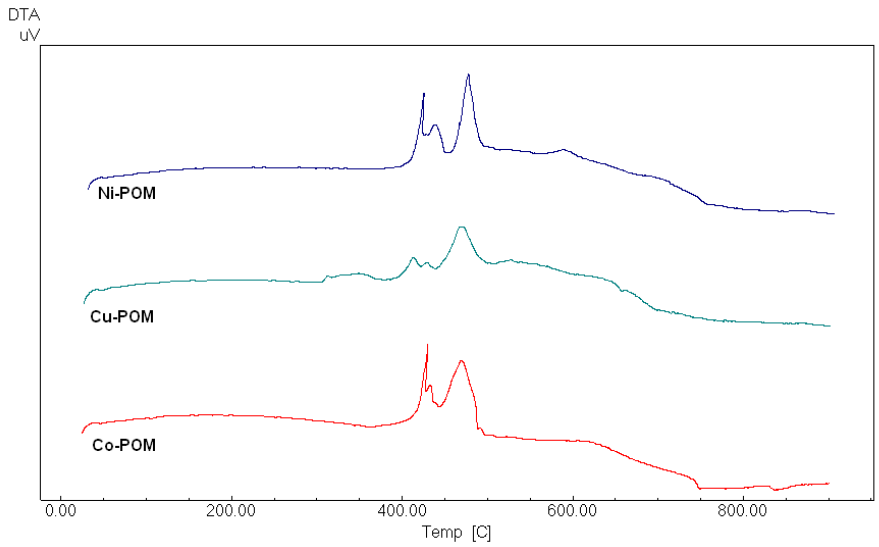
5.1.4. POM yapılarının termal kararlılıklarının belirlenmesi

Sentezi gerçekleştirilen POM yapıları kullanım alanlarındaki ısıl problemlerin belirlenmesi ve kompozit sentezleri sırasındaki ısıl işlemler açısından gerekli bilgilerin sağlanması nedeni ile termal yönden incelenmiştir. Özellikle

polioksometalat yapılarının termal kararlılıkları bozulma pik sıcaklılıkları ve 800°C'de % kalıntı miktarları tespit edilmiştir. Bu analizler DTA ve TGA analizleri ile gerçekleştirilmiş olup sonuçları şekil 5.13 ve şekil 5.14'te görülmektedir.



Şekil 5.13. POM yapılarına ait TGA termogramları.



Şekil 5.14. POM yapılarına ait DTA termogramları.

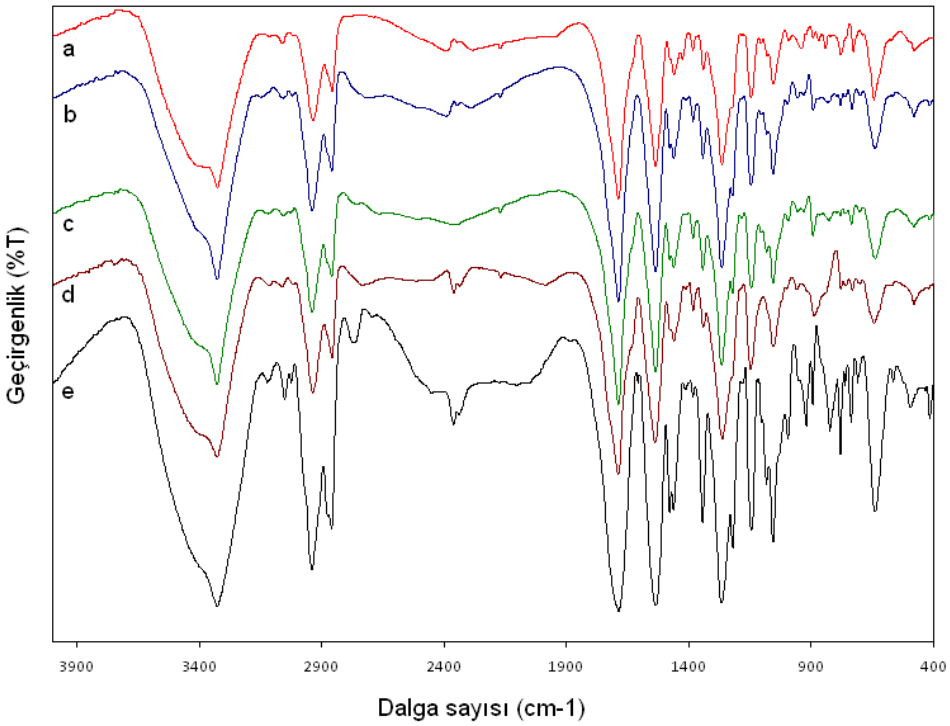
POM yapılarının TGA termogramları incelendiğinde yapıların kararlılıklarının oldukça yüksek olduğu, Ni-POM yapısının 352, Co-POM yapısının 335 ve Cu-POM yapısınında 328°C'ye kadar termal kararlı olduğunu görmekteyiz. DTA termogramlarında ise tüm POM yapılarında üç temel ekzoterm görülmektedir.

5.2. Hegzametilendiizosiyanat Temelli Alifatik Poliüretan-POM Kompozitlerin Karakterizasyonu

5.2.1. Ni-HMDI-POM kompozitlerin karakterizasyonu

Farklı oranlarda nikel temelli POM (%1, %3, %5, %10) içeren hekzametilen diizosiyanat kullanılarak elde edilmiş poliüretan kompozitlerinin yapısal karekterizasyonu infrared, elementel analiz, SEM ve XRD teknikleriyle gerçekleşmiş olup termal özellikleri DSC, TGA, DTA ile belirlenmiştir. Şekil 5.15'de verilmiş olan infrared spektrumu incelendiğinde hem poliüretan yapısına ait hemde POM yapısına ait karakteristik gerilme titreşimlerini görmekteyiz. Özellikle tüm kompozit spektrumlarında 3325 cm^{-1} ve 3332 cm^{-1} dalga boyu aralığında N-H gerilme titreşimi açıkça görmekteyiz. Ayrıca 1710 cm^{-1} üretan bağı karakteristik C=O titreşimini görmekteyiz. 2800 – 2900 cm^{-1} dalga boyu aralığında hekzametilen diizosiyanat gruplarından gelmiş olan alifatik C-H gerilme titreşimi görülmektedir. Yine infrared

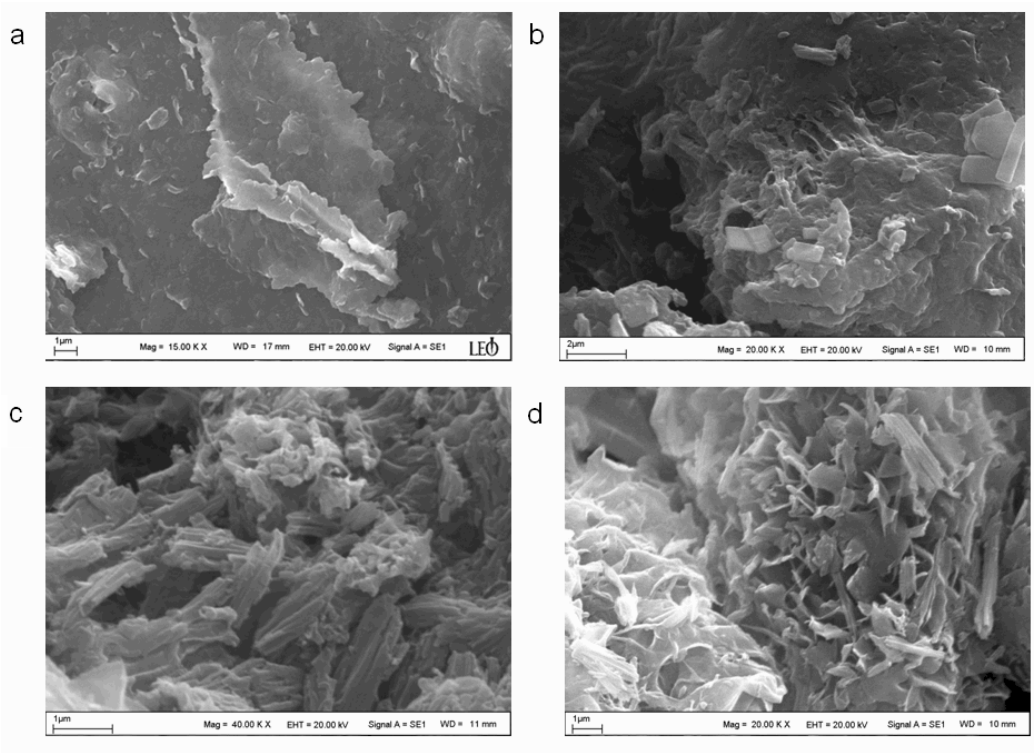
spektrumunda 1272 cm^{-1} dalga boyunda eterik C-O-C pikini net bir şekilde görmekteyiz. Spektrumda temel olarak görülen bu pikler yapının arzu edildiği gibi poliüretan yapısı verdiğini göstermektedir. Saf poliüretan yapısında pikler oldukça şiddetli ve keskin, N-H piki ise oldukça geniştir. Ancak POM katkısıyla beraber piklerin keskinlikleri azalmakta ve serbest H bağı etkileşimi azaldığı için N-H bağının genliği düşmüştür. Yine POM yapısından kaynaklı olan birkaç temel pik belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. Özellikle 1440 cm^{-1} dalga boyunda yapıdaki fenantrolin gruplarından kaynaklı C-N gerilme titreşimini görmekteyiz. Yine Ni-O ve Mo-O temelli pikler 845 cm^{-1} dalga boyunda görmekteyiz.



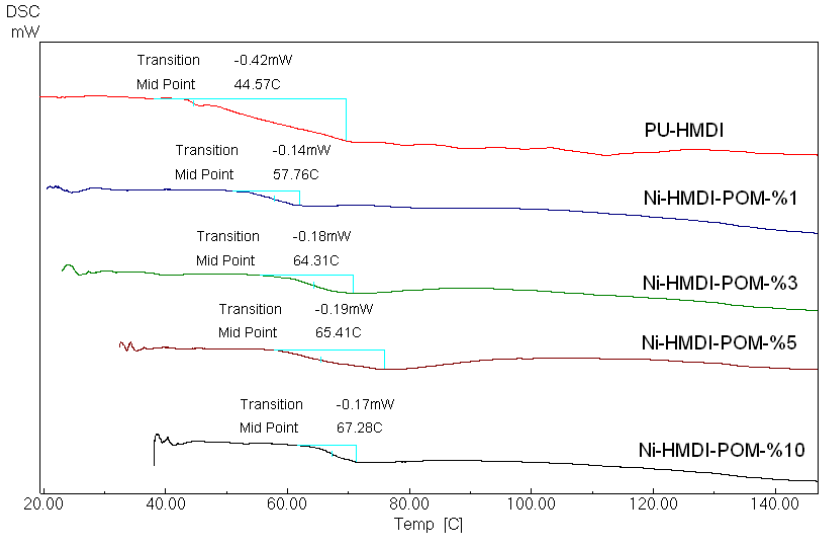
Şekil 5.15. Ni-HMDI-POM poliüretanlara ait FTIR spektrumları. (a: PU-HMDI, b: Ni-HMDI-POM-%1, c: Ni-HMDI-POM-%3, d: Ni-HMDI-POM-%5, e: Ni-HMDI-POM-%10)

Yapısal olarak elementel analiz dataları da incelendiğinde artan POM miktarına bağlı olarak element analiz değerindeki uyumun arttığını görmekteyiz. Bu POM'un elementel analiz sırasında yanma ve oksidasyon basamağını kolaylaştırıcı etkisinden kaynaklanmaktadır. Nikel temelli POM'un şekil 5.16'da verilen SEM görüntüleri de incelendiğinde oldukça küçük çaplı iğne yapısı gösterdiği görülmektedir. Bu temel yapı POM'ların kompozitlerine yansımış olup bütün SEM

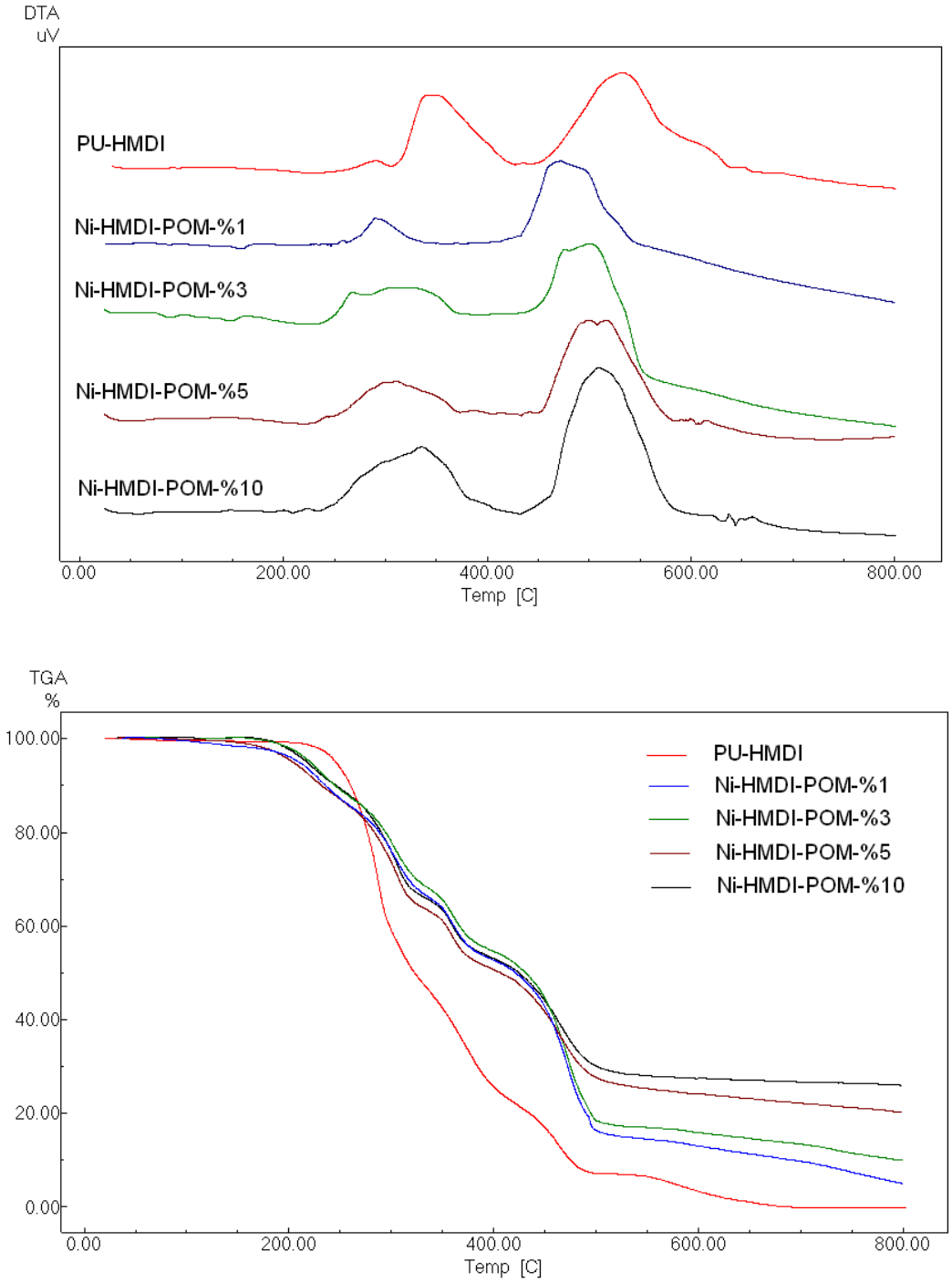
görüntülerinde oldukça net görülmektedir. Temel katkı miktarları arttıkça kompozitlerin fragmental yapısı artmaktadır ve polimer gözenekliliği dolayısıyla büyümektedir. Kompozit yapısında nikel temelli POM'un oldukça küçük olmasından kaynaklı olarak kısmi agremerasyonlar tespit edilmiştir. Buda belli bölgelerde kümeleşmeler oluşturmaktadır.



Şekil 5.16. Ni-HMDI-POM kompozitlerine ait SEM görüntüleri. (a: PU-HMDI, b: Ni-HMDI-POM-%1, c: Ni-HMDI-POM-%5, d: Ni-HMDI-POM-%10)



Şekil 5.17. Ni-HMDI-POM kompozitlerine ait DSC termogramları ve Tg değerleri



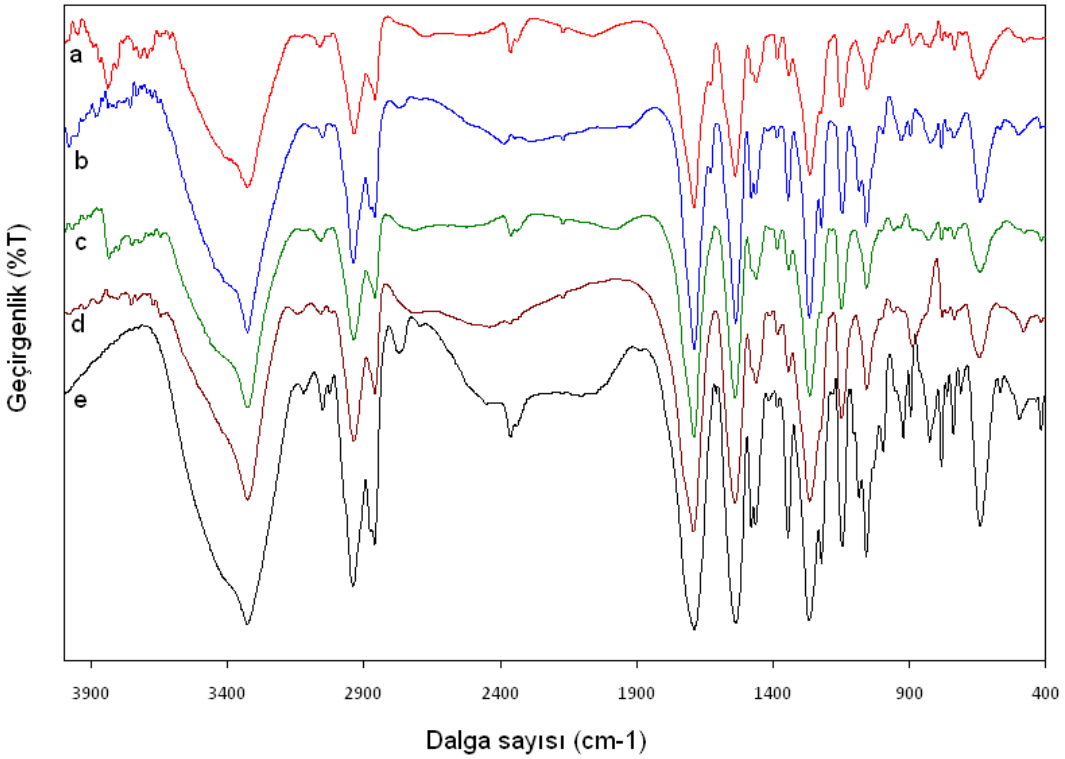
Şekil 5.18. Ni-HMDI-POM poliüretanlara ait DTA ve TGA termogramları

HMDI temelli aromatik karakter içermeyen poliüretanların ve poliüretan kompozitlernin termal özellikleri TGA, DTA ve DSC termogramlarından belirlendi ve şekil 5.16, şekil 5.17 ve şekil 5.18'de verilmiştir. Bu termogramlardan görüldüğü gibi bu poliüretanların genel itibarı ile aromatik homologlarına benzediği görülmekle beraber daha düşük termal kararlılık gösterdiği anlaşılmaktadır. Ayrıca DSC

termogramlarında görüldüğü gibi aromatik homologlarından daha düşük Tg değeri göstermektedir.

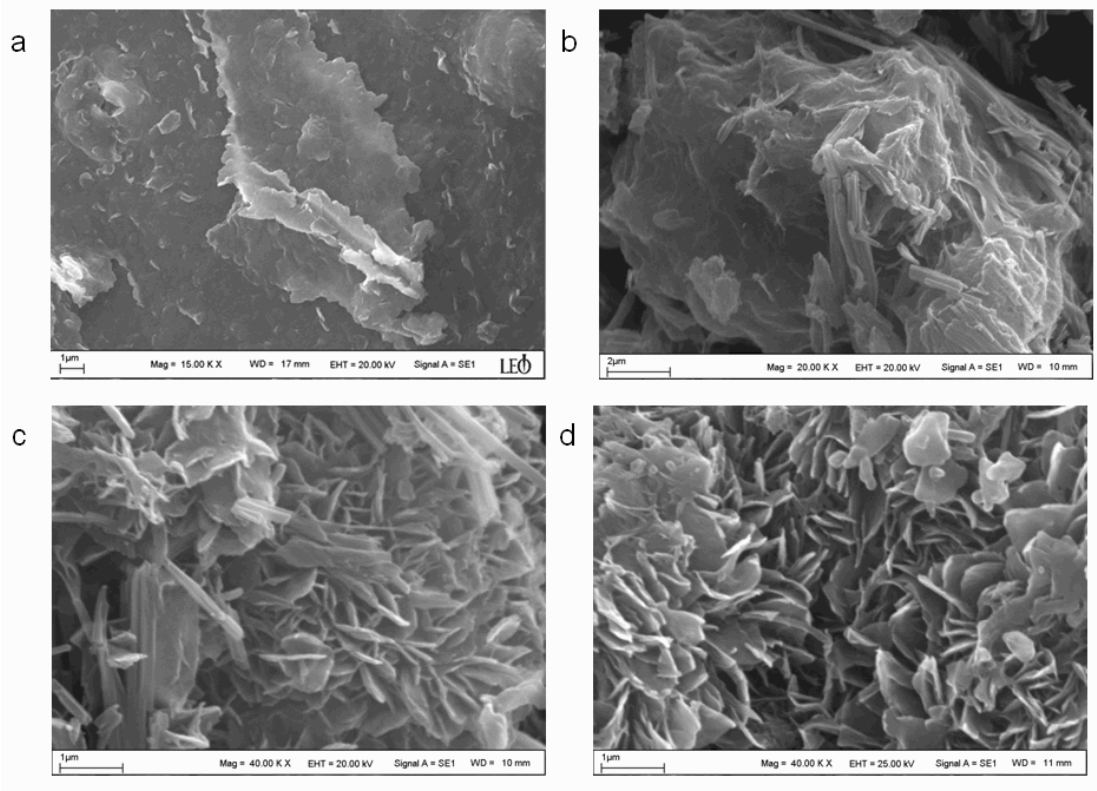
Ni-HMDI-POM kompozitlerine ait DSC termogramları ve Tg değerleri şekil 5.16'da verilmiştir. Bu veriler incelendiğinde poliüretan yapısına POM katkılanması ile polimerin zincirler arası etkileşimleri POM molekülleri arasından olmakta ve polimer daha sert ve rijit bir hal almaktadır. Bu nedenle polimerik kompozitlerde artan katkı miktarı ile polimerin Tg değeri artmaktadır. Ni-HMDI-POM poliüretanlara ait DTA termogramları ve TGA termogramları incelendiğinde ise artan katkı miktarı ile beraber polimerin termal kararlılığı düşmekte, fakat yüzde kalıntı miktarı artmaktadır.(Şekil 5.17, Şekil 5.18)

5.2.2. Co-HMDI-POM kompozitlerin karakterizasyonu



Şekil 5.19. Co-HMDI-POM poliüretanlara ait FTIR spektrumları. (a: PU-HMDI, b: Co-HMDI-POM-%1, c: Co-HMDI-POM-%3, d: Co-HMDI-POM-%5, e: Co-HMDI-POM-%10)

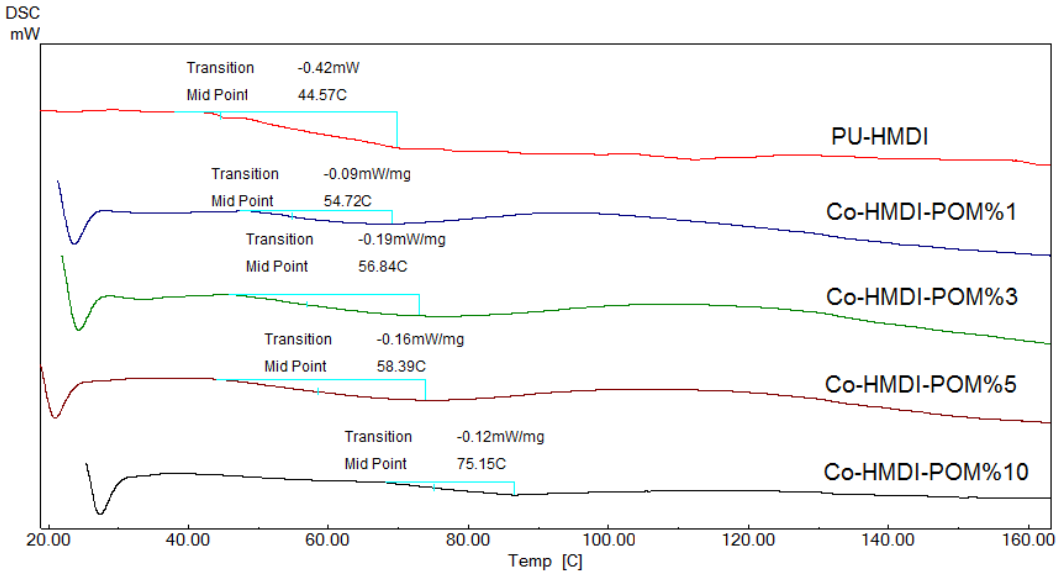
Co-HDMI-POM kompozitine ait infrared spektrumları saf poliüretanla kıyaslanmış olarak şekil 5.19'da verilmiştir. İlgili spektrumlar incelendiğinde 3320 cm^{-1}'de bulunan N-H gerilme titreşimi, 2964 – 2870 cm^{-1}'de C-H gerilme titreşimi 1697 cm^{-1} de üretan karbonil piki 1556 cm^{-1}'de üretan bağı C-N piki net bir şekilde görülmektedir. Artan POM miktarına bağlı olarak pik şiddetleri kısmen düşmektedir. Yine yapıdaki artan POM miktarına bağlı olarak alifatik C-H titreşimlerinin yanında aromatik C-H titreşimlerinide görmekteyiz. Yine Co-O ve Mo-O pikleride 849 cm^{-1}'de görülmektedir. Sentezler sonrası elde edilen spektrumlarda diğer bir ayrıntı ise 1200 cm^{-1}'de karakteristik izosiyanat pikinin görülmemesidir. Buda tüm izosiyanatların poliüretana dönüştüğünü bize ispatlamaktadır.



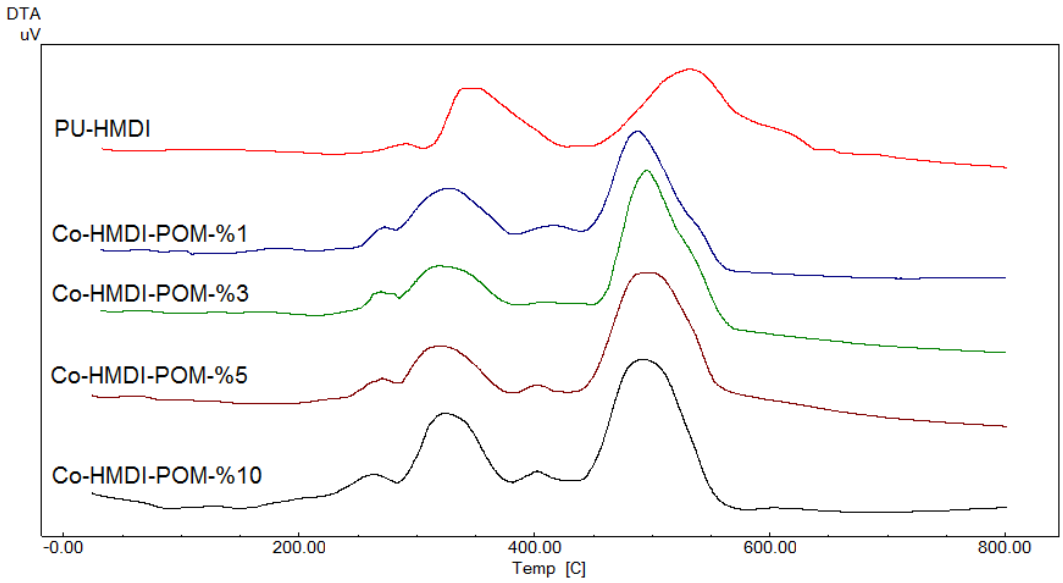
Şekil 5.20. Co-HMDI-POM kompozitlerine ait SEM görüntüleri. (a: PU-HMDI, b: Co-HMDI-POM-%1, c: Co-HMDI-POM-%5, d: Co-HMDI-POM-%10)

Yapısal olarak elde edilen tüm poliüretanlar elementel analiz ile de doğrulanmaktadır. Sonuç olarak beklenen elementel analiz değerlerinin bulunan değerler ile oldukça yakın olduğu görülmektedir. İlgili poliüretan kompozitlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde saf poliüretan yapısının oldukça düzgün bir tekstür

arz ettiğini, kompozitlerde ise katkı maddesi ve bileşenlerden etkilenerek bu yapının daha gözenekli ve tabakalı olduğu görülmektedir. Yine katkı maddesi artışına bağlı olarak bu tabakalı ve gözenekli yapınında arttığı tespit edilmiştir. Tüm poliüretan kompozitlerinde Co temelli POM yapılarından kaynaklı plate yapısı görülmektedir. Tüm katkı oranlarında temel bir aglemerasyon olmayıp katkı maddesi yapıya homojen olarak dağılmıştır.

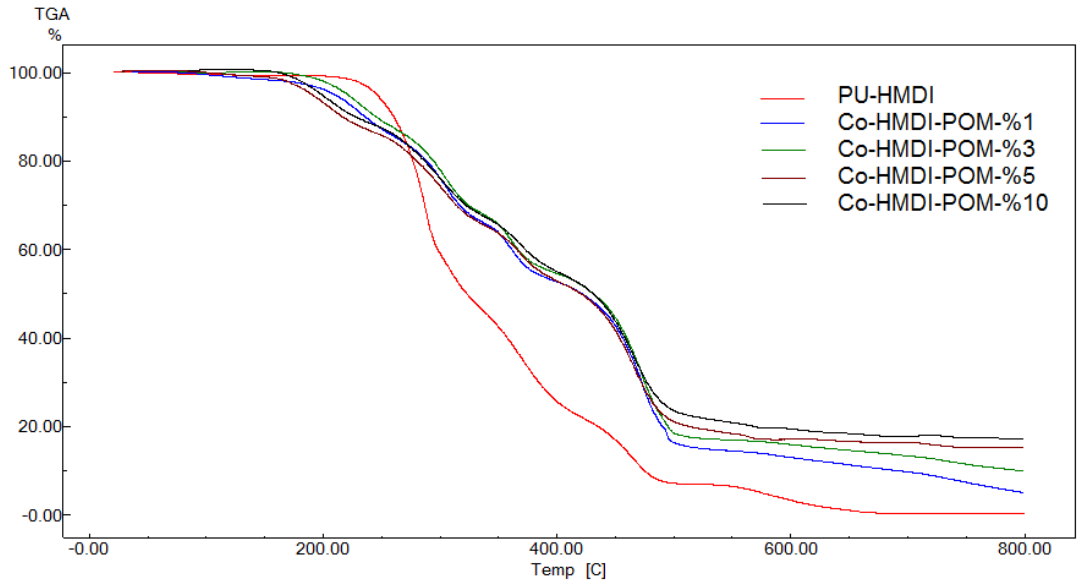


Şekil 5.21. Co-HMDI-POM kompozitlerine ait DSC termogramları ve Tg değerleri



Şekil 5.22. Co-HMDI-POM poliüretanlara ait DTA termogramları

Co-HMDI-POM polimerik kompozitlerine ait termal analizleri sabit hava atmosferinde 10°C/dak ısıtma hızı ile DTA, TGA ve DSC analizleri ile gerçekleştirildi. Bu analiz sonuçları şekil5.21, şekil 5.22 ve şekil 5.23'da verilmiştir. DTA ve TGA analizleri incelendiğinde POM miktarı arttıkça polimerin termal kararlılığı azalmakta buna bağlı olarak yapının esnekliği azalmaktadır. Özellikle Tg değerleri artan POM miktarı ile artış göstermekte ve yaklaşık olarak 80°C'ye kadar yaklaşmaktadır.

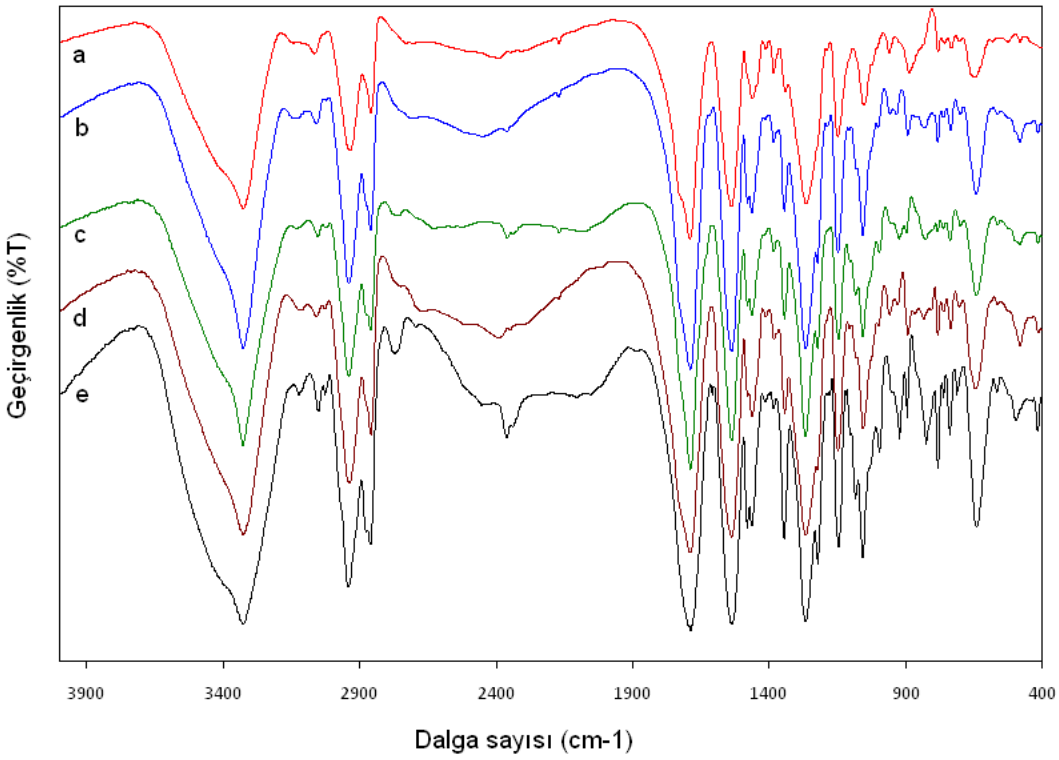


Şekil 5.23. Co-HMDI-POM poliüretanlara ait TGA termogramları

5.2.3. Cu-HMDI-POM kompozitlerin karakterizasyonu

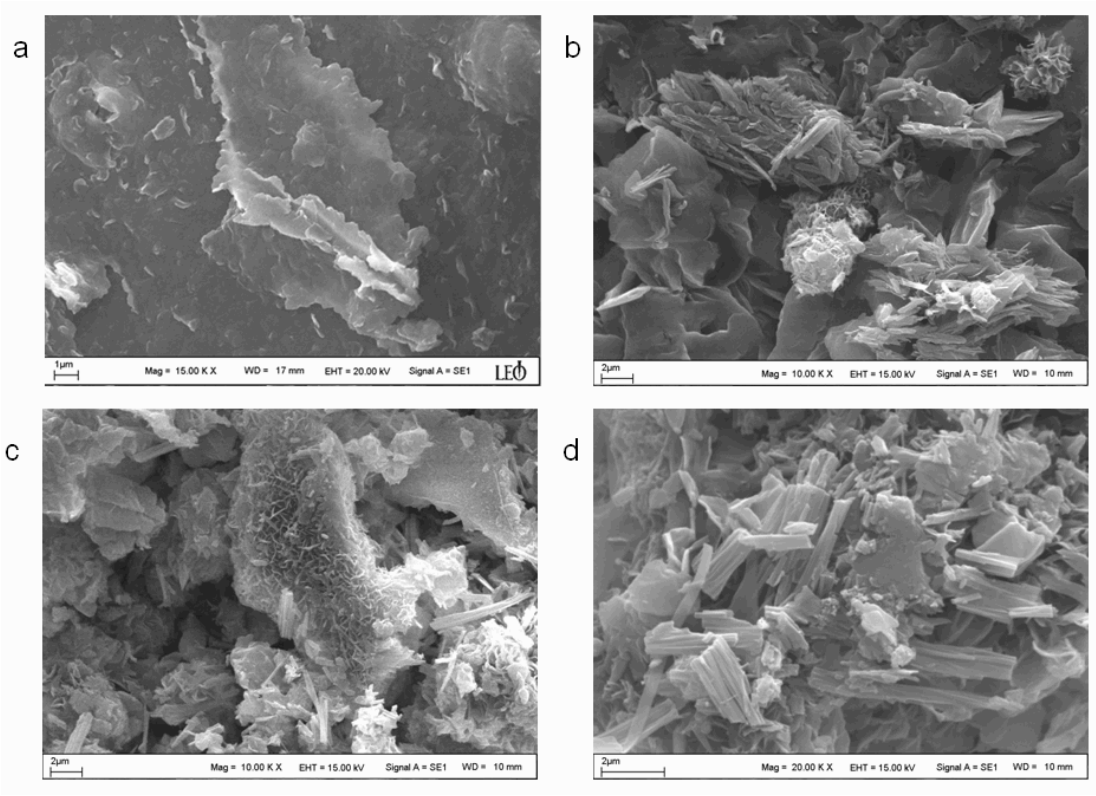
Cu-HMDI-POM kompozitinin infrared spektrumları şekil 5.24'te verilmiştir. İlgili spektrumlar incelendiğinde sırasıyla 3300 – 3600 cm^{-1} N-H gerilme titreşimi, 2826 – 3910 cm^{-1} alifatik C-H gerilme titreşimi, 1698 cm^{-1} üretan bağı C=O simetrik gerilme titreşimi, 1272 cm^{-1} C-O-C eterik gerilme titreşimi ve 1550 cm^{-1} üretan bağı C-N simetrik gerilme titreşimi pikleri görülmektedir. Bu pikler kıyaslamalı olarak verilen saf poliüretana ait spektrumda da açıkça görülmektedir. Bu da yapının poliüretan oluşumunu ispatlamaktadır. Yapıda POM katkısına bağlı olarak Cu-O ve Mo-O 842 cm^{-1} piki görülmektedir. Yine POM katkısından kaynaklı olarak 845 cm^{-1} aromatik C-H gerilme titreşimi ve yine 1446 cm^{-1} aromatik C-N gerilme titreşimleri

yapıdaki fenantrolin ligatını da açıkça göstermektedir. Tüm bu infrared spektrumları element analizi ile de uyum içinde bulunmaktadır. Teorik olarak hesaplanan element analiz değerleri deneysel verilerle uyum arz etmektedir.

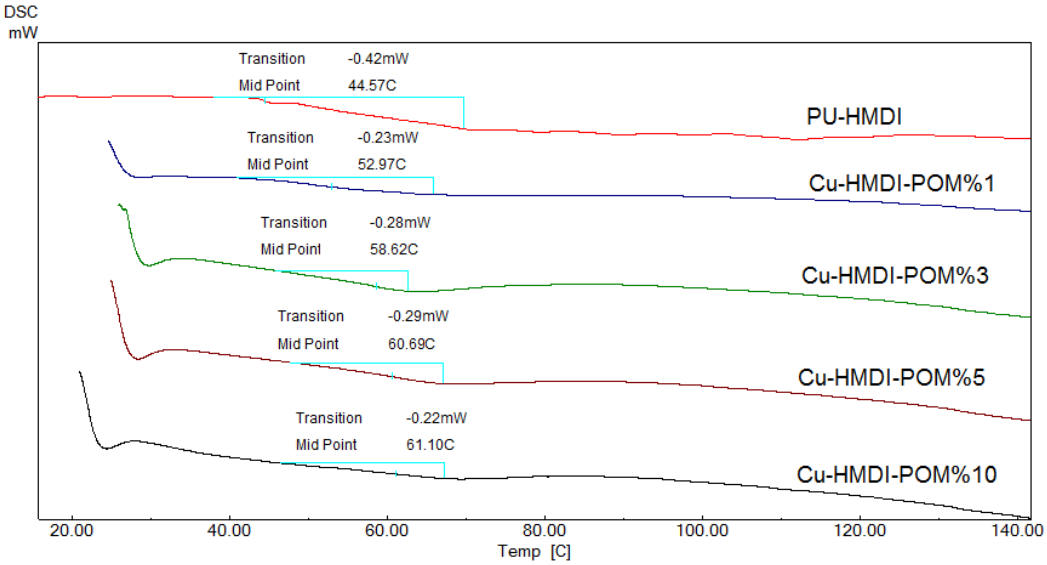


Şekil 5.24. Cu-HMDI-POM poliüretanlara ait FTIR spektrumları. (a: PU-HMDI, b: Cu-HMDI-POM-%1, c: Cu-HMDI-POM-%3, d: Cu-HMDI-POM-%5, e: Cu-HMDI-POM-%10)

Şekil 5.25'de hekzametilen diizosiyanat ve etilen glikolden elde edilen saf poliüretan ve farklı katkılama oranlarına ait SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde bütün katkı oranlarında oldukça homojen bir dağılım söz konusudur. %10'luk kompozitte artan POM miktarına bağlı olarak POM varlığı belirlenmektedir. Düşük katkılama oranlarında homojen bir dağılım söz konusu iken yüksek katkılama oranlarında kısmi aglemerasyonlar ve POM kümeleşmeleri belirginleşmektedir. Saf poliüretan yapısı oldukça düzgün ve pürüzsüz iken, POM katkısı ile yapının yüzey pürüzlülüğü artmaktadır. Böylece daha kırılgan ve tabakalı bir polimer yüzeyi elde edilmektedir.



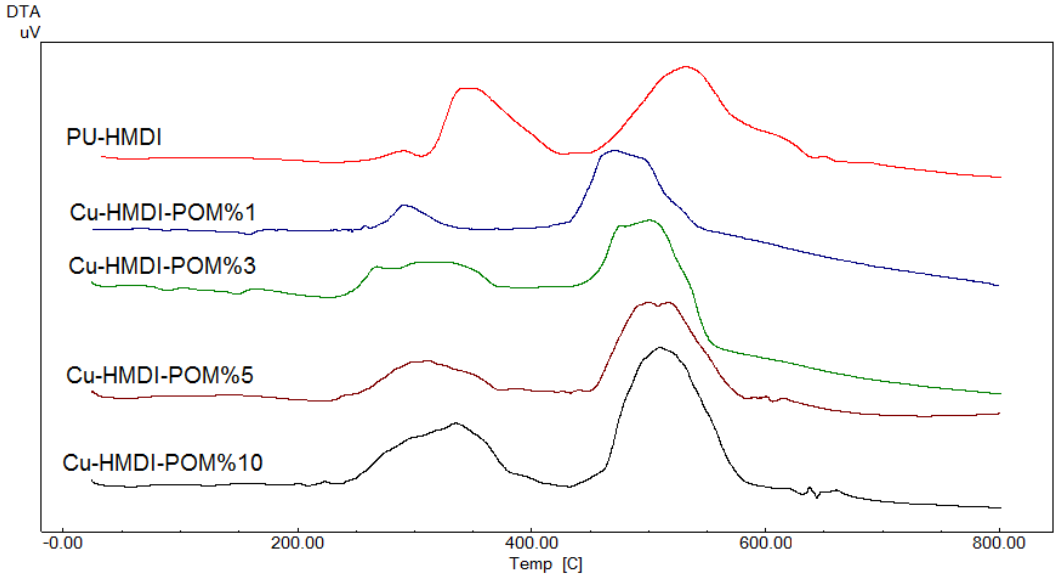
Şekil 5.25. Cu-HMDI-POM kompozitlerine ait SEM görüntüleri. (a: PU-HMDI, b: Cu-HMDI-POM-%1, c: Cu-HMDI-POM-%5, d: Cu-HMDI-POM-%10)



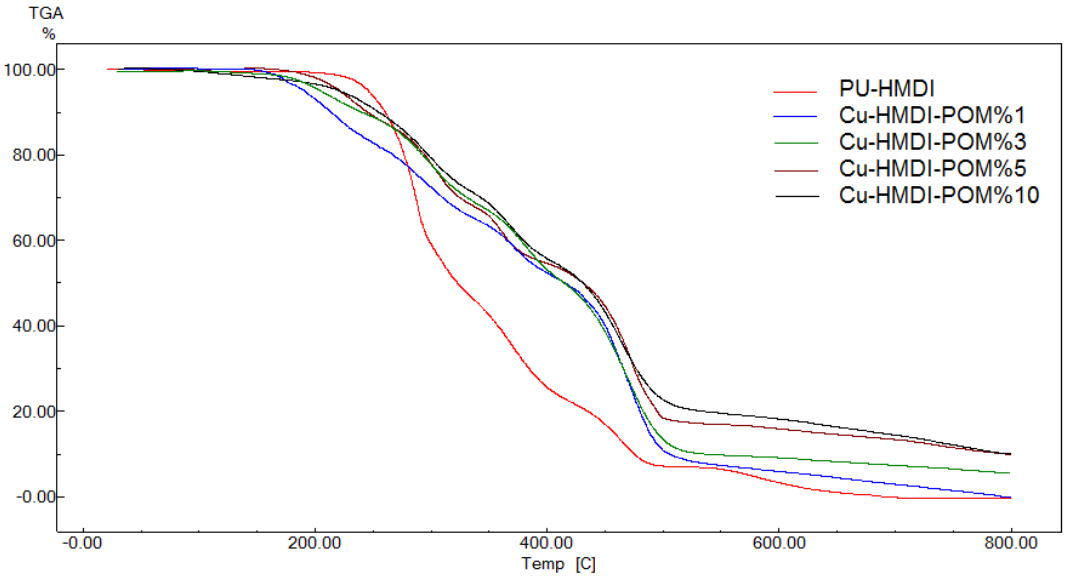
Şekil 5.26. Cu-HMDI-POM kompozitlerine ait DSC termogramları ve Tg değerleri.

Polimerlerin ve Cu-HMDI-POM kompozitlerinin Tg değerlerini belirleyebilmek için 20-140 ^{o}C arasında 10 ^{o}C/dk lık ısıtma hızıyla 25mL/dk akış hızı

ile azot gazı atmosferinde DSC termogramları kaydedilmiştir. Buradaki termogramlar şekil 5.26'da gösterilmektedir. Polimerik kompozit yapısına giren POM bileşiği polimer zincirleri arasında çapraz bağlayıcı ajan gibi görev yaptığı için polimer zincir hareketliliğini düşürmekte ve polimer Tg değeri yükselmektedir. Bu nedenle saf PU-HMDI yapısının 44.57°C olan Tg değeri %1, %3, %5 ve % 10 POM katkı içerdiği zaman sırası ile 52.97, 58.62, 60.69 ve 61.10°C değerleri ile düzenli bir artış göstermiştir.



Şekil 5.27. Cu-HMDI-POM poliüretanlara ait DTA termogramları

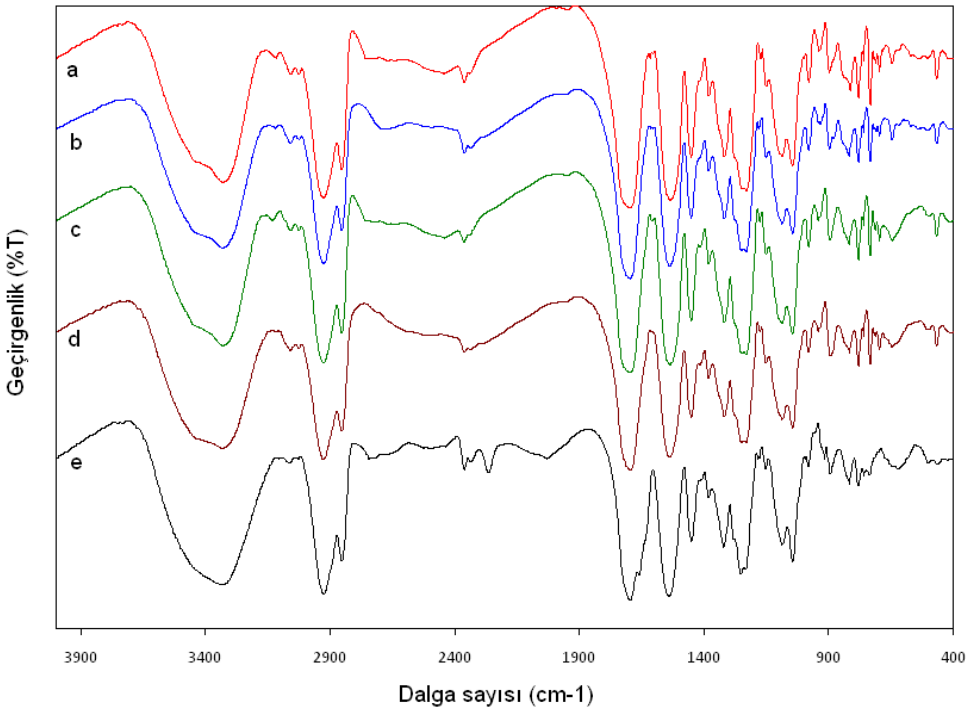


Şekil 5.28. Cu-HMDI-POM poliüretanlara ait TGA termogramları

Etilen glikol ve eş molar olacak şekilde hegzametilendiizosiyanat (HMDI) bileşiği yanında farklı oranlarda bakır iyonları içeren POM bileşiğinin birlikte polimerizasyonundan elde edilen polimerik kompozitlerin TGA termogramları incelendiğinde üç temel kütle kaybı söz konusudur. Bu kütle kayıplarından birincisi 200-300°C arasında görülür ve yapısaki lineer alifatik grupların degredasyonundan kaynaklanır. İkinci kütle kaybı 350-400°C arasındadır ve POM yapısının bozunmasından kaynaklanır. Son kütle kaybı ise 400-500°C arasında olup polimerik yapının degredasyonunu kapsamaktadır. Hegzametilendiizosiyanat temelli polimerlere ve polimerik kompozitlere ait DTA termogramı incelendiğinde gözlenen üç ekzotermik pik TGA termogramıyla örtüşmektedir.

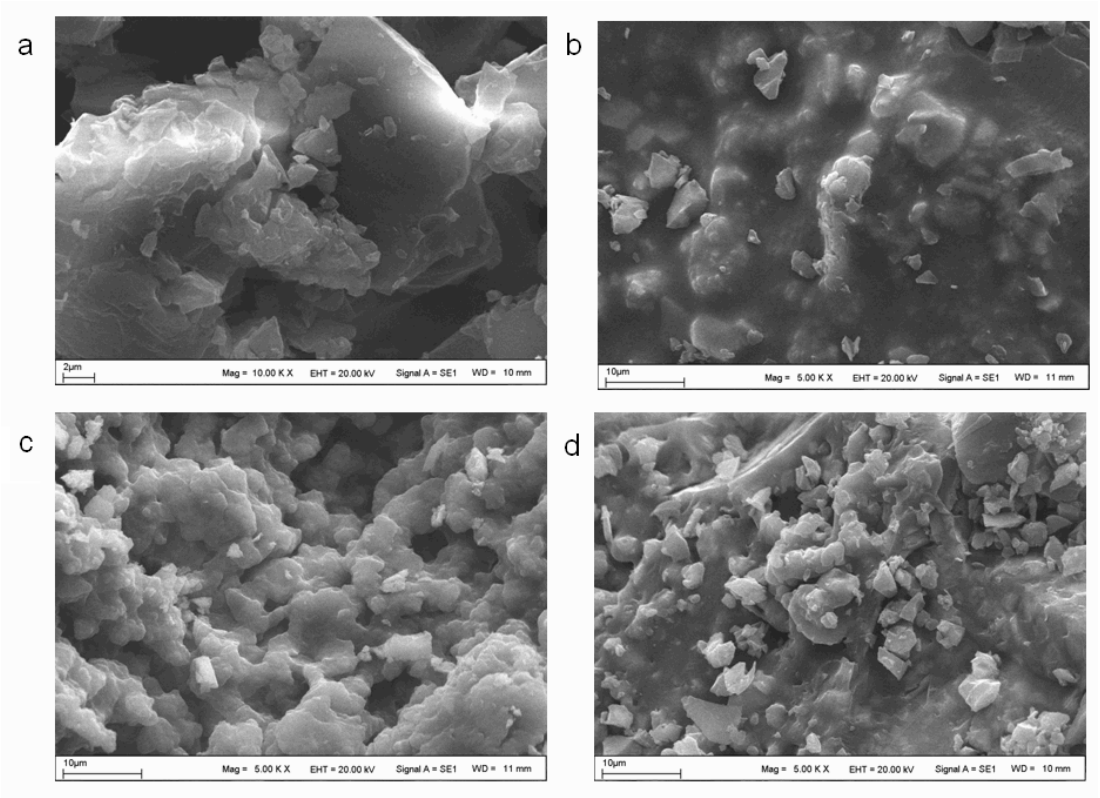
5.3. 4,4'-Diizosiyanodisiklohekzilmetan temelli POM-poliüretan kompozitlerin karakterizasyonu

5.3.1. Ni-DHDI-POM kompozitlerin karakterizasyonu



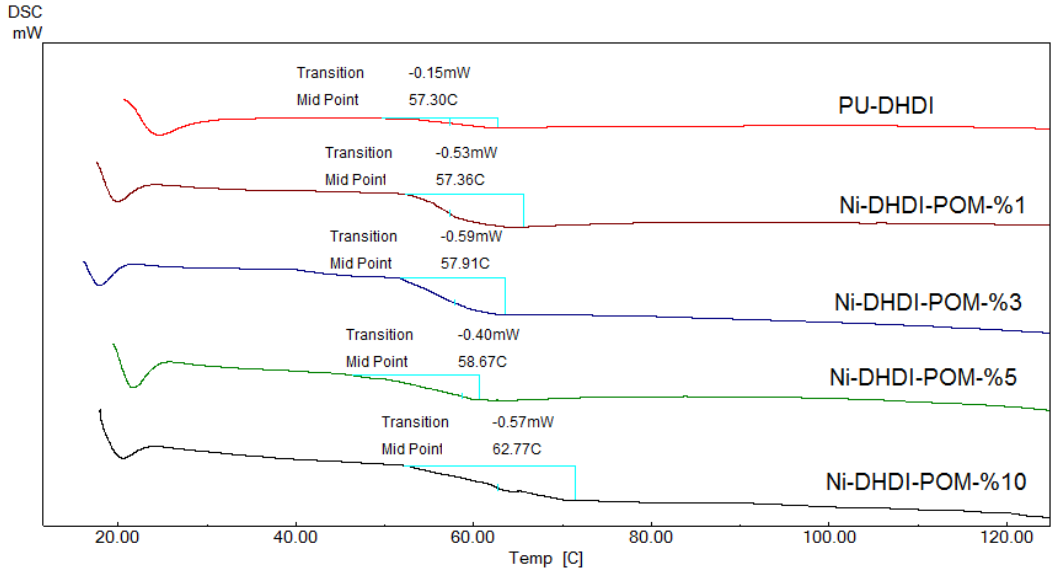
Şekil 5.30. Ni-DHDI-POM poliüretanlara ait FTIR spektrumları(a: PU-DHDI, b: Ni-DHDI-POM-%1, c: Ni-DHDI-POM-%3, d: Ni-DHDI-POM-%5, e: Ni-DHDI-POM-%10)

Ni-DHDI-POM kompozitlerin ait IR spektrumları şekil 5.30'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde 3320 cm^{-1}' de N-H gerilme titreşimlerini görmekteyiz. Yine 2954 cm^{-1}' de üçlü bir pik olarak diizosiyanattan kaynaklanan alifatik C-H gerilme titreşimlerini görmekteyiz. Karbonil gruplarına ait gerilme titreşimleri üretan karbonil C=O asimetrik gerilme titreşimi olarak 1716 cm^{-1}'da görmekteyiz. 1532 cm^{-1}' de C-N gerilme titreşimini açıkça görmekteyiz. Etilen glikol yapısının bağlanması sırasında oluşan C-O-C eterik gerilme titreşimini 1740 cm^{-1}' de ve daha serbest olan diolün bağlanmasını ise 1273 cm^{-1}' de eterik bir gerilme titreşimi olarak açıkça görmekteyiz. Aromatik fenilik grupların CH gerilme titreşimlerini ise 774 ve 825 cm^{-1}' de POM yapısındaki fenantrolin gruplarından kaynaklı olarak görmekteyiz. Tüm bu veriler istenilen yapıların uygun olduğunu bize ispatlamaktadır.



Şekil 5.31. Ni-DHDI-POM kompozitlerine ait SEM görüntüleri.(a: PU-DHDI, b: Ni-DHDI-POM-%1, c: Ni-DHDI-POM-%5, d: Ni-DHDI-POM-%10)

Şekil 5.31'de Ni-DHDI-POM kompozitlerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerde saf poliüretan yapısı oldukça düz ve sıkı bir yüzey özelliği gösterirken POM kompozitlerinde POM moleküllerinin polimerik yapı içine düzgün bir dağılım ile yerleştiğini görmekteyiz. Bu sayede yapının yüzeyi daha tabakalı ve katmanlı bir hal almıştır.

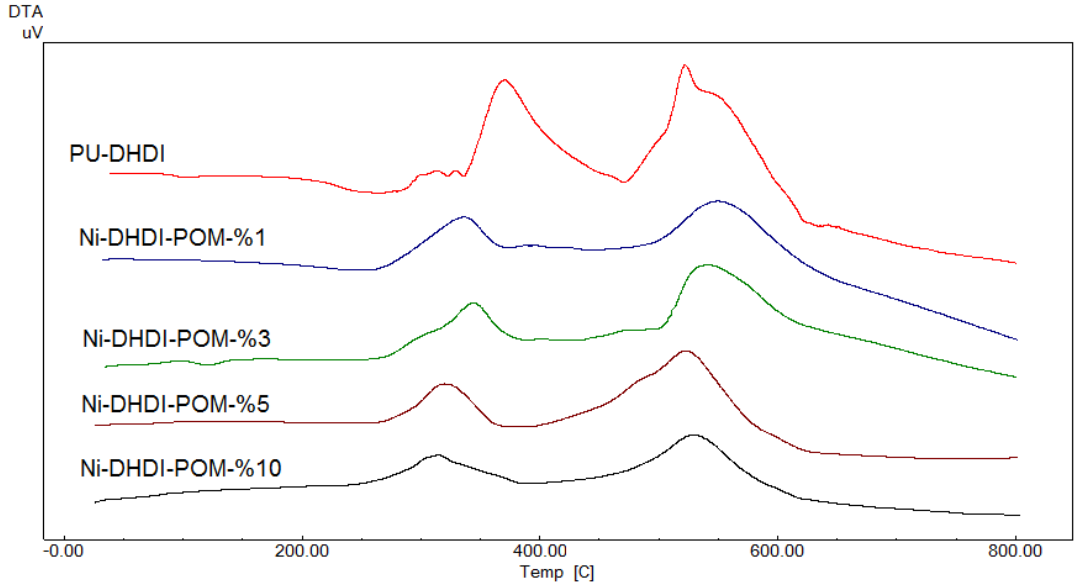


Şekil 5.32. Ni-DHDI-POM kompozitlerine ait DSC termogramları ve Tg değerleri

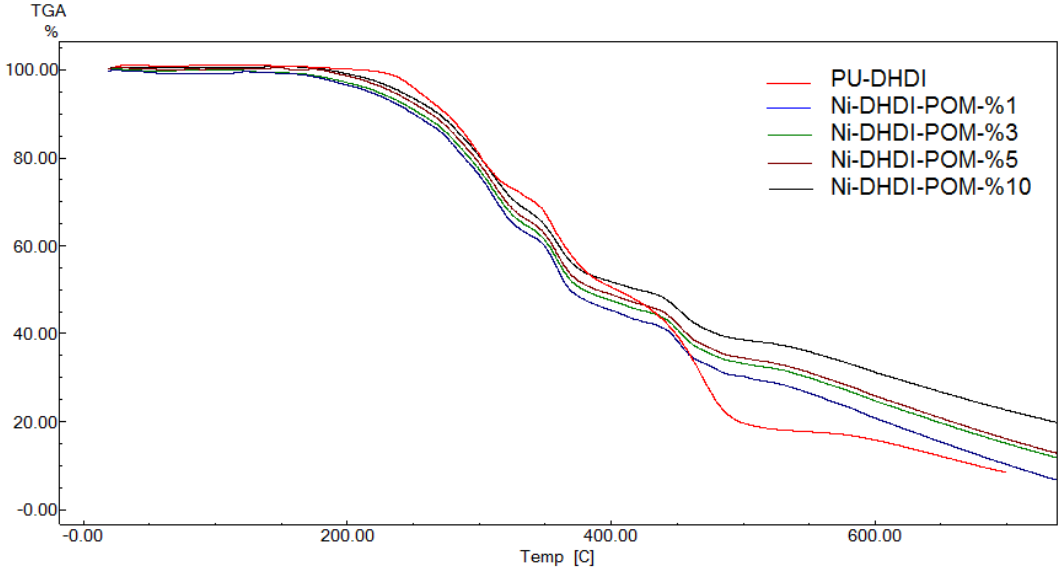
Şekil 5.32'deki DSC termogramlarında PU-DHDI saf polimerinde ve bu polimere ait polimerik kompozitlerde Tg geçişleri net olarak görülmektedir. Artan POM katkısı ile polimerin Tg değeride düzenli olarak artış göstermiştir. Bu artış POM yapısı ile polimer zincirleri arasında belirgin bir etkileşimin bulunduğunu ispatlamaktadır.

Polimerik kompozitlerin SEM görüntülerinde görüldüğü gibi polimer yapısı arasına yükseltgen özellikli POM gruplarının girişim etkisinden kaynaklı olarak POM artışına bağlı olarak polimerin termal kararlılığı oldukça fazla düşmektedir. Şekil 5.33 ve şekil 5.34'de verilen DTA ve TGA termogramları bu değişimleri açık bir şekilde göstermektedir. Bu termogramlar incelendiğinde özellikle TGA termogramında üç farklı kütle kaybı söz konusudur. Birinci kütle kaybı polimer yapısındaki POM polimer etkileşimleri ile alifatik $-CH_2-$ gruplarının kırılmasından

kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda yüzey hidroksillerinin su elimine edecek şekilde uzaklaşması da bu esnada gerçekleşir. İkinci kütle kaybı POM grubunun degredasyonundan oluşur. Özellikle diizosiyanat yapısındaki alifatik halkanın parçalanması son kütle kaybını oluşturur. Şekil 5.34' de verilen DTA termogramı bu termogramı desteklemektedir.



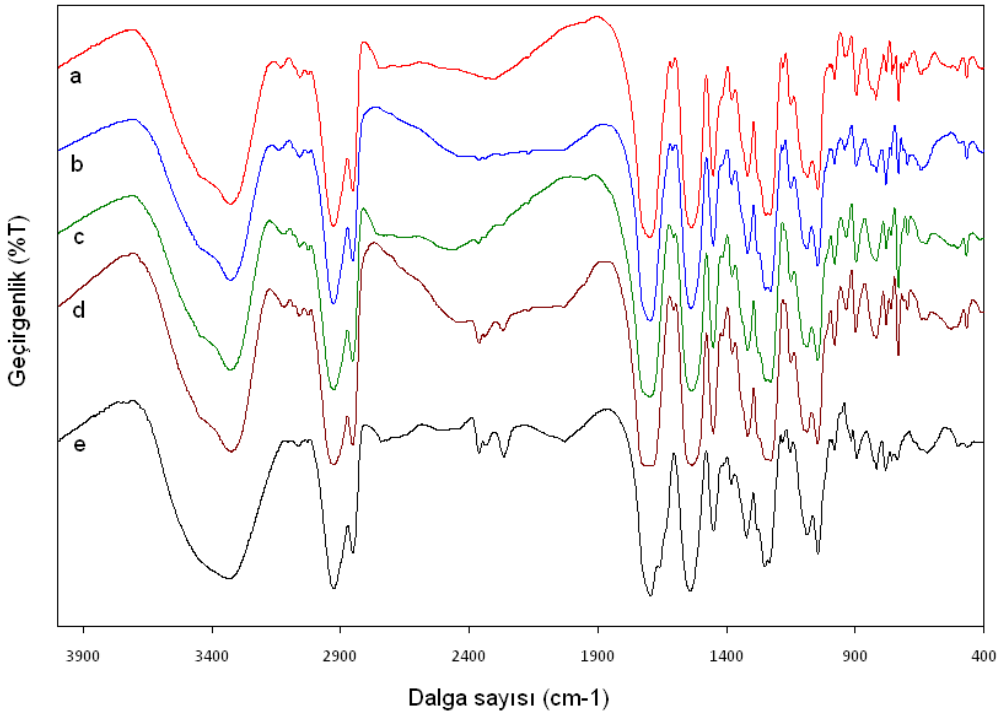
Şekil 5.33. Ni-DHDI-POM poliüretanlara ait DTA termogramları.



Şekil 5.34. Ni-DHDI-POM poliüretanlara ait TGA termogramları.

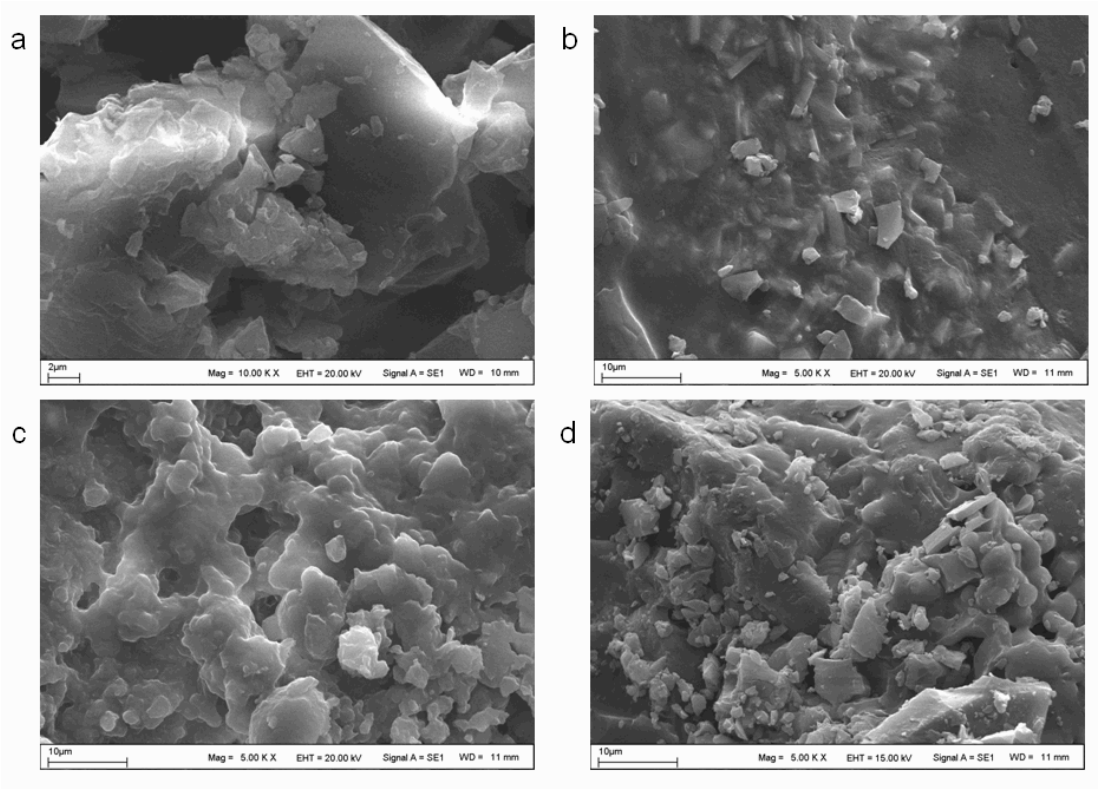
5.3.2. Co-DHDI-POM kompozitlerin karakterizasyonu

Farklı oranlarda Co-POM kullanılarak sentezlenen poliüretan kompozitlerine ait FTIR spektrumları şekil 5.35'de verilmiştir. Burada 3290-3500 cm^{-1} OH ve NH, 2870 cm^{-1} –CH, 1724 cm^{-1}'de karbonil fonksiyonel gruplarını, 1600-1650 cm^{-1}'de –NH deformasyon pikini ve aromatik C=C (ferantrolin gruplarından kaynaklanan) titreşimlerini görmekteyiz. 1530, 1320-1440, 1222 ve 1064 cm^{-1}'de sırası ile N-O, -C-H deformasyon, alifatik siklohegzil halkasına bağlı üretan bağı ve –C=O gerilme titreşimlerini görmekteyiz. 2270 cm^{-1}'de bulunan serbest izosiyanat pikinin kaybolması ve bu piklerin oluşması bize poliüretan yapısını ispatlamaktadır.

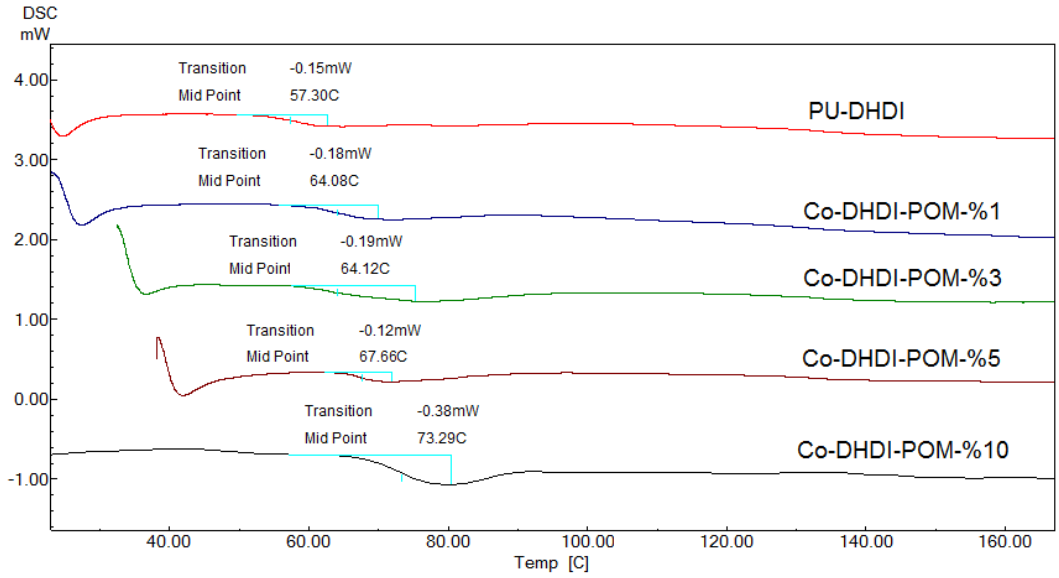


Şekil 5.35. Co-DHDI-POM poliüretanlara ait FTIR spektrumları. (a: PU-DHDI, b: Co-DHDI-POM-%1, c: Co-DHDI-POM-%3, d: Co-DHDI-POM-%5, e: Co-DHDI-POM-%10)

Co-POM yapısal olarak ince uzun çubuksu yapıya sahiptir. Bu yapının polimerik kompozitte bulunması polimerik yapının yüzey özelliklerini değiştirir. Şekil 5.36'da bu değişimi SEM görüntülerinden net bir şekilde görmekteyiz. Yapıdaki POM miktarı arttıkça yapının kırılgan özelliği artmaktadır.



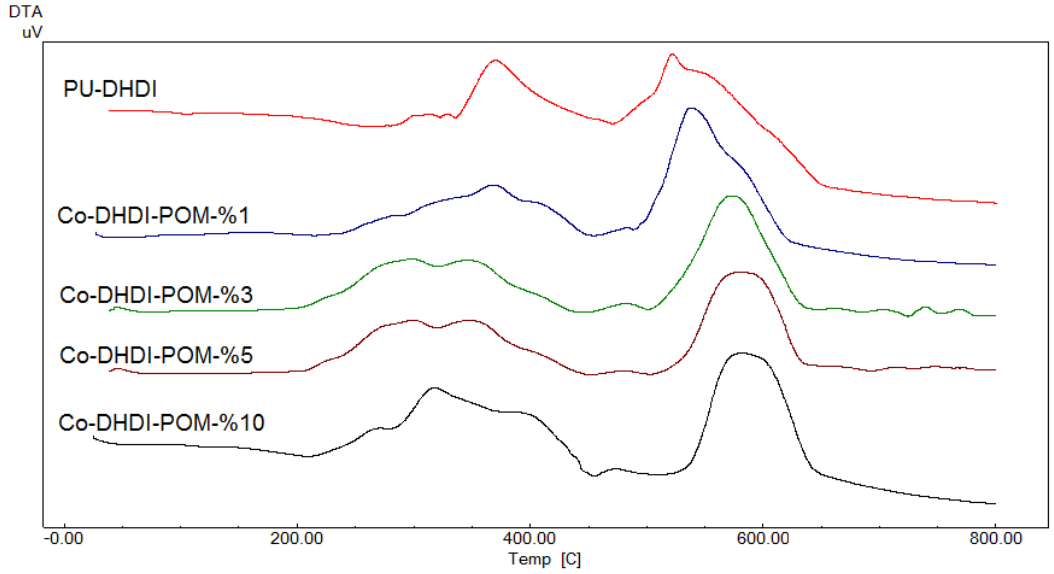
Şekil 5.36. Co-DHDI-POM kompozitlerine ait SEM görüntüleri. (a: PU-DHDI, b: Co-DHDI-POM-%1, c: Co-DHDI-POM-%5, d: Co-DHDI-POM-%10)



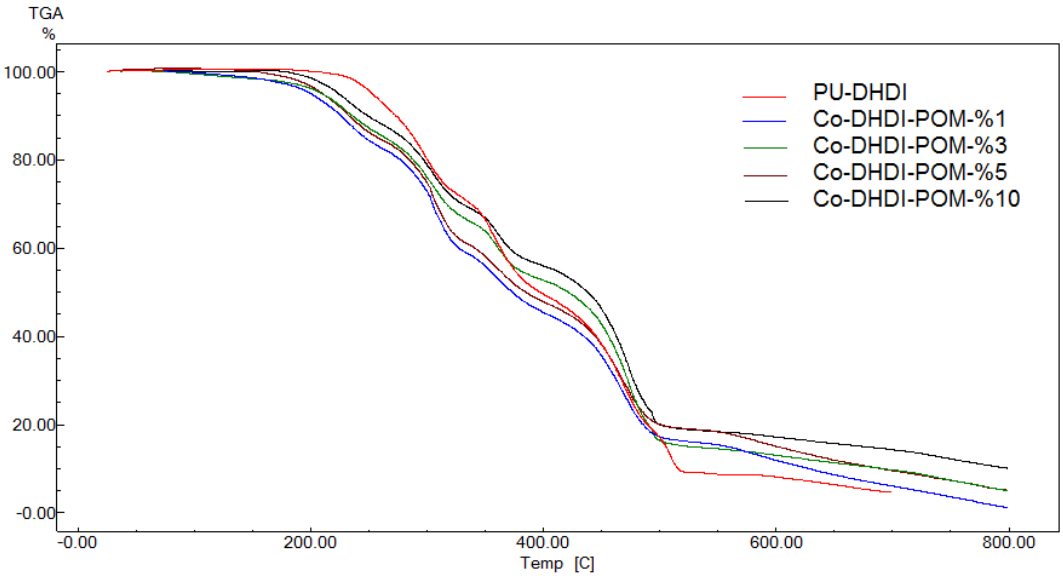
Şekil 5.37. Co-DHDI-POM kompozitlerine ait DSC termogramları ve Tg değerleri.

Co-POM içeren polimerlerin DSC termogramları incelendiğinde ise Tg değerlerinde belirgin bir artış söz konusudur. Saf polimer yapısını Tg değeri

57.30°C'dir ancak tüm kompozitler bu değerin üzerinde Tg değerine sahiptir. %1'lik kompozit 64,08°C, %3'lük kompozit 64.12°C, %5'lik kompozit 67,66°C Tg değerine sahip iken %10'luk kompozit 73,29°C Tg değeri göstermektedir.



Şekil 5.38. Co-DHDI-POM poliüretanlara ait DTA termogramları



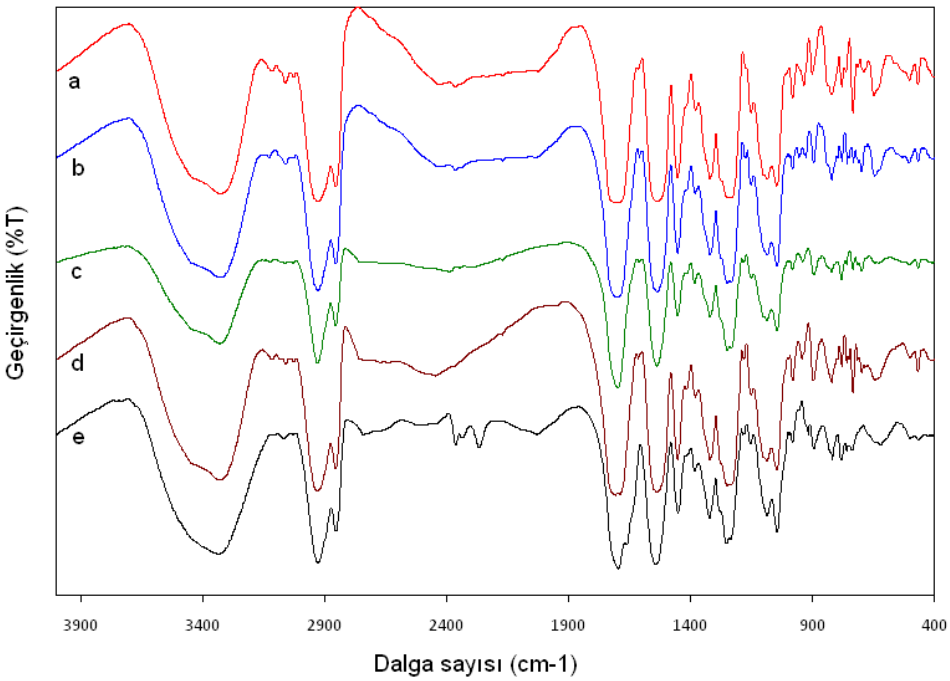
Şekil 5.39. Co-DHDI-POM poliüretanlara ait TGA termogramları

Co-DHDI-POM poliüretan kompozitlerine ait termal değişimler DTA ve TGA termogramları ile görüntülenmiştir. Şekil 5,38 ve şekil 5.39'da Co-POM içeren polimerlere ait termogramlar verilmiştir. TGA termogramı incelendiğinde DTA ile paralellik gösterecek şekilde üç temel kütle kaybı söz konusudur. Birinci kütle kaybı

POM-polimer etkileşimlerinin ve alifatik bağlarının eterik köprülerden kırılması, ikinci kütle kaybı POM yapılarının parçalanması, son kütle kaybı ise diizosiyanat grubunun parçalanmasıdır. Ancak DTA termogramında, ilk iki kütle kaybı değeri birbirine oldukça yakın yer almakta ve benzer karakterde tek pik görünümlü bir omuz piki olarak ayrılmaktadır.

5.3.3. Cu-DHDI-POM kompozitlerin karakterizasyonu

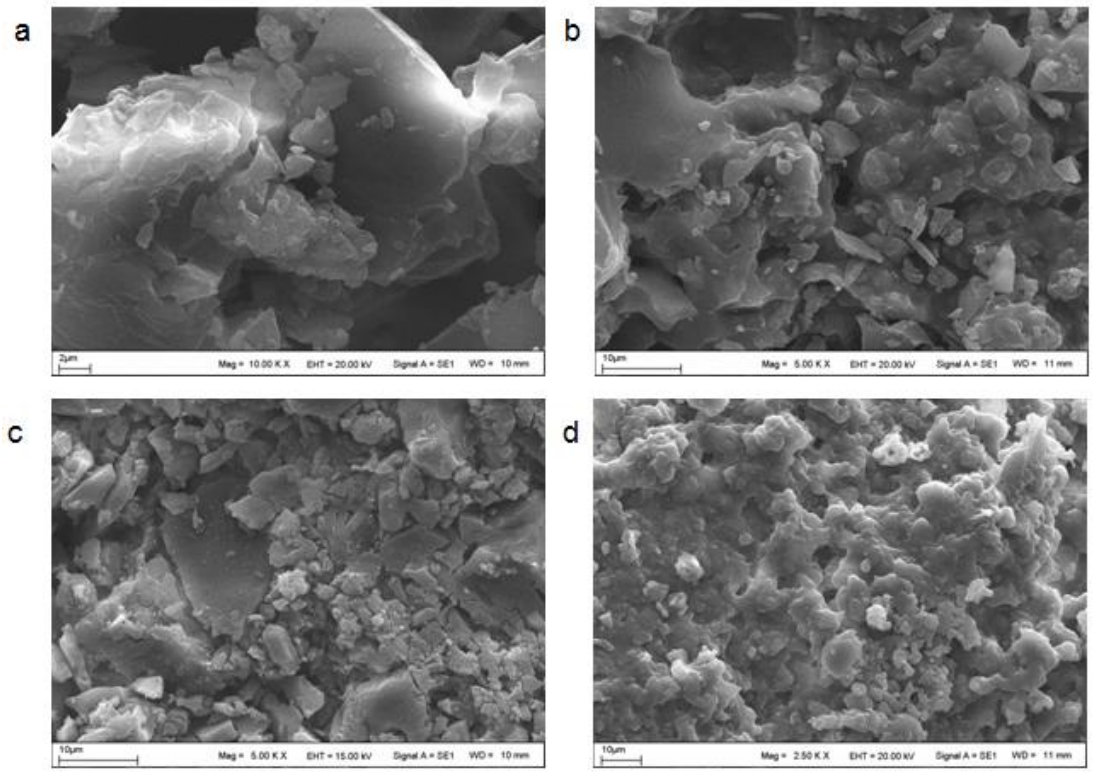
Cu-POM kullanılarak sentezlenen poliüretan kompozitlerine ait FTIR spektrumları şekil 5.40'da verilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde özellikle üretan bağının oluşumu ve monomerik olan serbest izosiyanat pikinin kaybolduğu görülmüştür. Tüm oranlarda 2280 cm^{-1} civarında herhangi bir pikin bulunmayışı poliüretan yapısının oluştuğunun ve ortamda serbest izosiyanat grubunun kalmadığının bir göstergesidir.



Şekil 5.40. Cu-DHDI-POM poliüretanlara ait FTIR spektrumları. (a: PU-DHDI, b: Cu-DHDI-POM-%1, c: Cu-DHDI-POM-%3, d: Cu-DHDI-POM-%5, e: Cu-DHDI-POM-%10)

Polimerik bağın oluşumunu gösteren eterik bağlar 1274 cm^{-1}'de açıkça görülmektedir. Bu piklerin haricinde yapıda bulunan ve bağlayıcı unsur olan üretan bağından kaynaklı 1716 cm^{-1}' de karbonil gerilme titreşimi, 3200-3400 cm^{-1}' de üretan bağı N-H gerilme titreşimi ve 1584 cm^{-1}' de C-N-O gerilme titreşimi net bir şekilde görülmektedir.

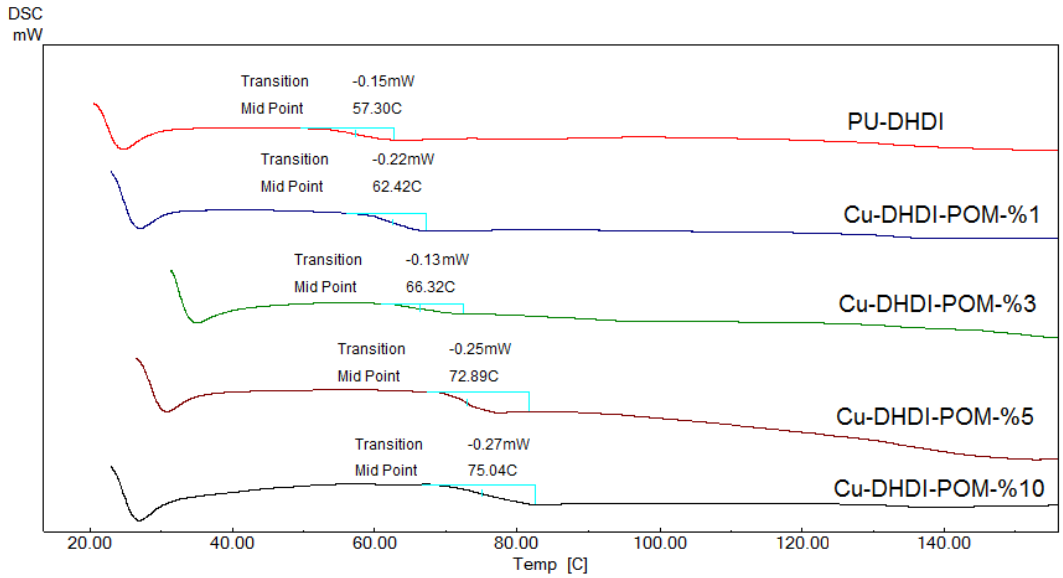
Cu-POM yapısının polimerik kompozitte bulunması polimerik yapının yüzey özelliklerini değiştirir. Şekil 5.41'da bu değişimi SEM görüntülerinden net bir şekilde görmekteyiz. Yapıdaki POM miktarı arttıkça yapının parçalı özelliği artmaktadır.



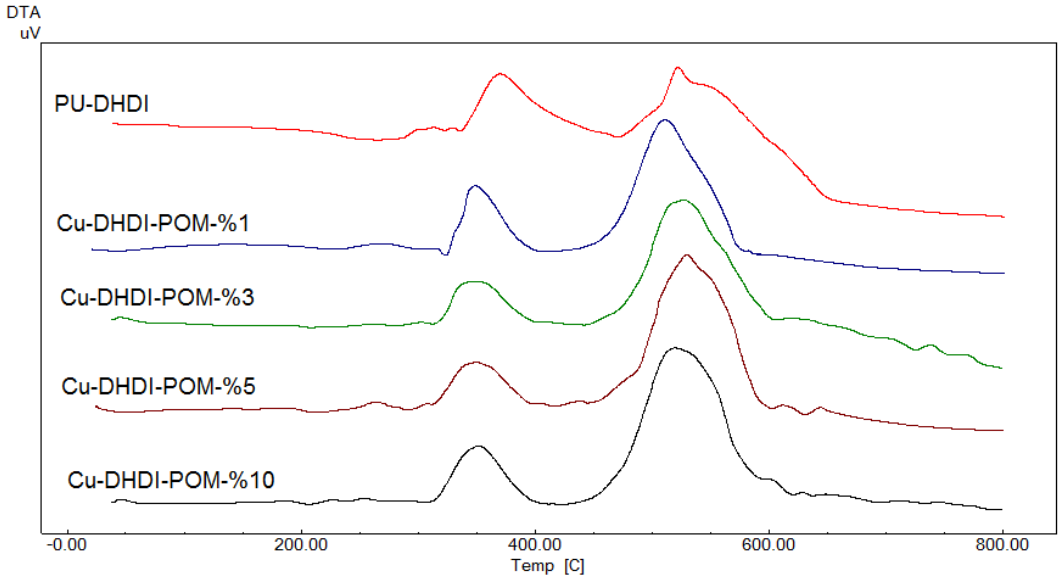
Şekil 5.41. Cu-DHDI-POM kompozitlerine ait SEM görüntüleri. (a: PU-DHDI, b: Cu-DHDI-POM-%1, c: Cu-DHDI-POM-%5, d: Cu-DHDI-POM-%10)

%1, %3, %5 ve %10 oranlarında Cu-POM içeren polimerlerin DSC termogramları incelendiğinde ise Tg değerlerinde belirgin bir artış söz konusudur. Saf polimer yapısını Tg değeri 57,30°C'dir ancak tüm kompozitler bu değerin üzerinde Tg değerine sahiptir. %1'lik kompozit 62,42°C, %3'lük kompozit 66,32°C,

%5'lik kompozit 72,89°C Tg değerine sahip iken %10'luk kompozit 75,04°C Tg değeri göstermektedir.



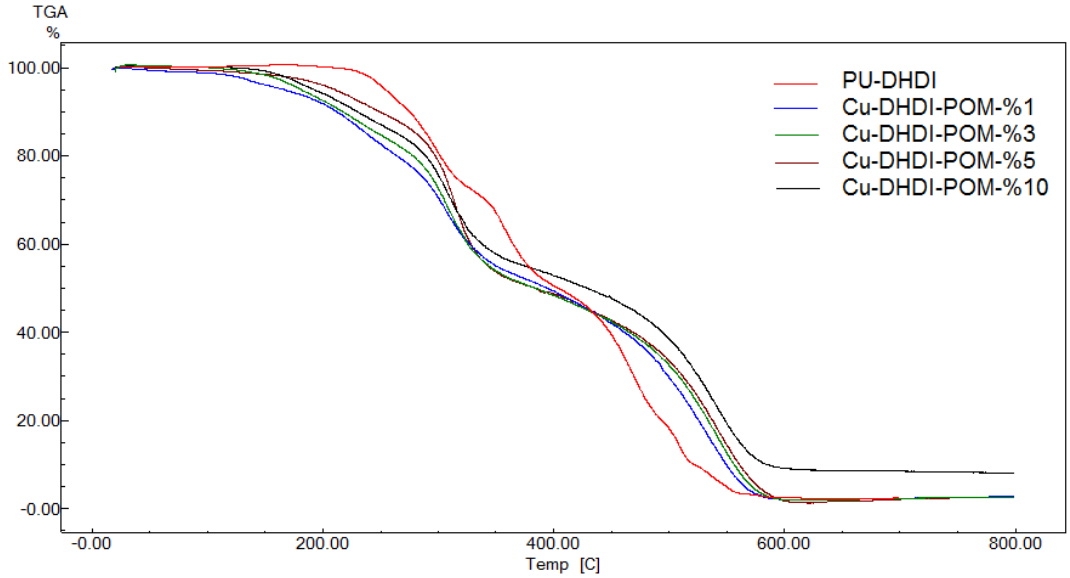
Şekil 5.42. Cu-DHDI-POM kompozitlerine ait DSC termogramları ve Tg değerleri.



Şekil 5.43. Cu-DHDI-POM poliüretanlara ait DTA termogramları

Şekil 5.43 ve şekil 5.44'de verilmiş olan DTA ve TGA spektrumları incelendiğinde iki temel kütle kaybı görülmüştür. Birincisi polimer yapısındaki CH_2 gruplarının ve bu gruplara bağlı eterik ünitelerin parçalanmasını gösterir. İkinci temel

kütle kaybı ise polimerik yapının degredasyonudur. Saf polimer ile kıyaslandığında polimerik kompozitlerin termal kararlılıklarının düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni POM moleküllerinin yapısal olarak oksidasyon katalizörü olması ve polimer yapısının oksidasyonunu kolaylaştırmasıdır.



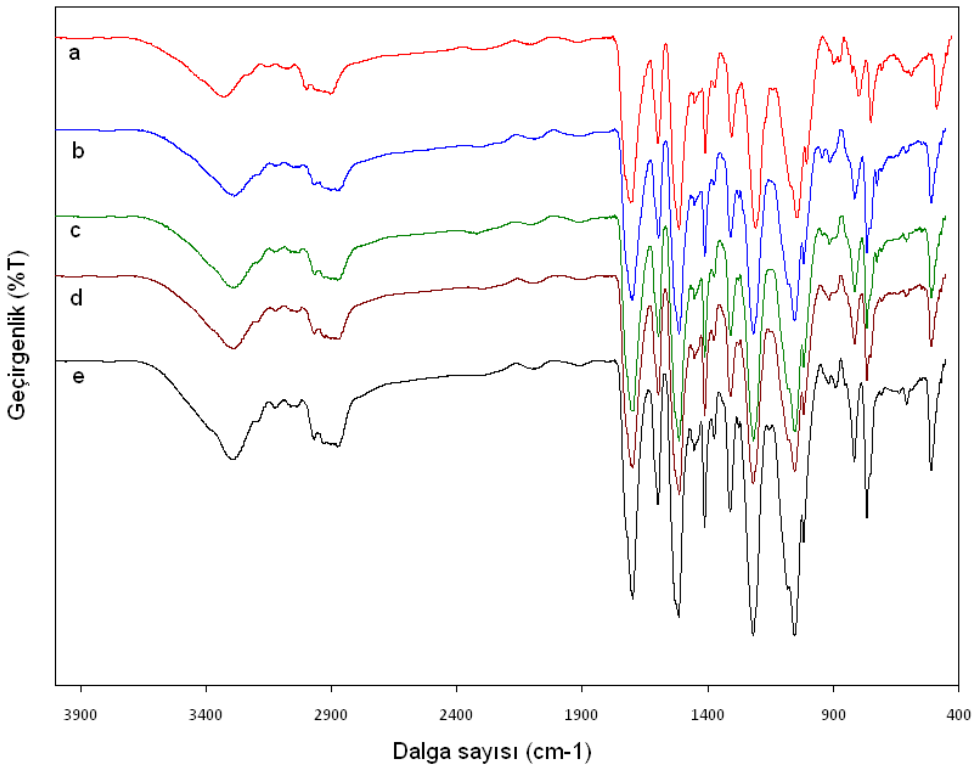
Şekil 5.44. Cu-DHDI-POM poliüretanlara ait TGA termogramları

5.4. 4,4′-Metilenbis(fenilizosiyanat) Temelli POM-Poliüretan Kompozitlerin Karakterizasyonu

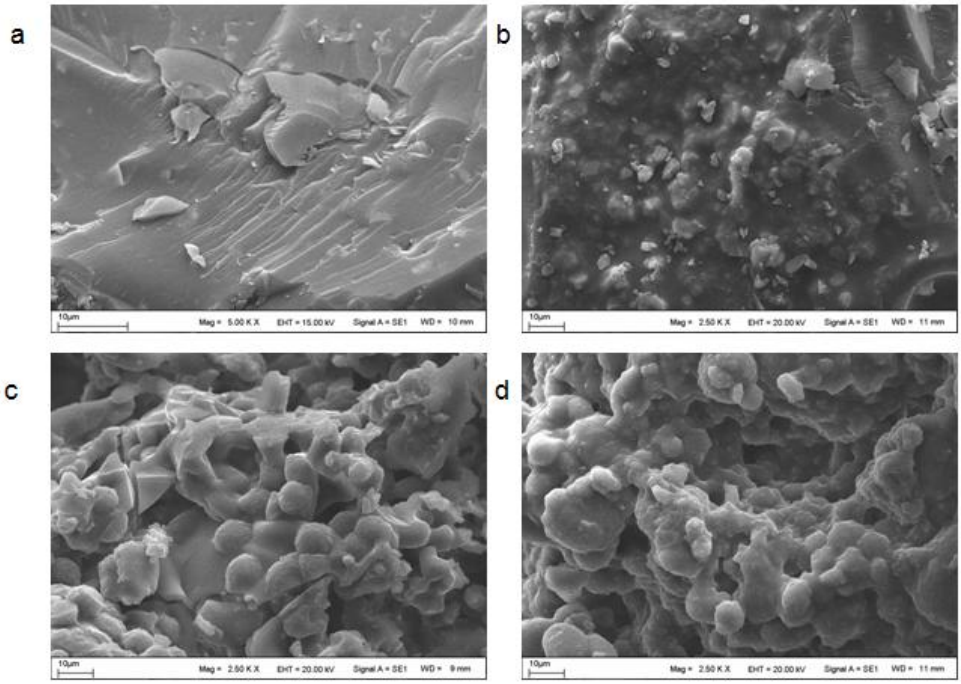
Tez çalışması kapsamında 4,4′-Metilenbis(fenilizosiyanat) kullanılarak alifatik poliüretanlar hazırlanmıştır. Bu sentezlerde diol kaynağı olarak etilen glikol kullanılmıştır. Temel sentez stratejisinde, seçilen monomerler dimetil sülfoksit (DMSO) içerisinde çözünerek izosiyanat ile ile 80-90°C'de 6 saat refluks edilerek polimerler hazırlanmıştır. Ayrıca polimerleşme sırasında Ni, Co ve Cu içeren POM yapıları farklı oranlarda katkılanarak, farklı morfolojide polimerik kompozitler hazırlanıp dielektrik özelliklerindeki değişimler kıyaslamalı olarak belirlenmiştir. Poliüretan membranların hazırlanmasında çözücü döküm yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen poliüretanların karakterizasyonunda FTIR, Elemental analiz ve NMR tekniklerinden faydalanılmıştır. Termal özellikleri DTA, TGA ve DSC ile 10°C/dk ısıtma hızında belirlenmiştir.

5.4.1. Ni-DPMI-POM kompozitlerin karakterizasyonu

Aromatik yapılı izosiyanat ile etilenglikol kullanılarak hazırlanmış olan poliüretan ve bu poliüretanın Ni-POM kompozitlerine ait FTIR spektrumları şekil 5.45'de gösterilmiştir. Bu spektrum incelendiğinde yapısal olarak hem aromatik yapılı diizosiyanatlar hem de POM gruplarından kaynaklanan pikleri $-CH_2-CH_2-O-$ piklerinin yanında görmekteyiz. Bu nedenle özellikle spektrumun 650-1750 cm^{-1} arasında pek çok pik bulunmaktadır. Yaklaşık 1715 cm^{-1}'de karbonil piki üretan bağındaki C=O grubundan kaynaklı olarak görülmektedir. Yine üretan bağı C-N titreşimi 1530 ve 1440 cm^{-1}'de görülmekte ve yapıdaki üretan bağını ispatlamaktadır. 1274 cm^{-1}' de C-O-C eterik pikini görmekteyiz. Bu pik diol bağlantı noktasından kaynaklanmaktadır. Özellikle fenantrolin grubunun aromatik yapısında ise 825 cm^{-1}' de aromatik C-H gerilme titreşimi ve C=C piki 1220 cm^{-1}' de görülmektedir. Ayrıca diizosiyanat yapısından kaynaklı alifatik $-CH_2-$ grubu 2800-2900 cm^{-1}' de üçlü bir pik grubu olarak beklenen yapıyı doğrulamaktadır.

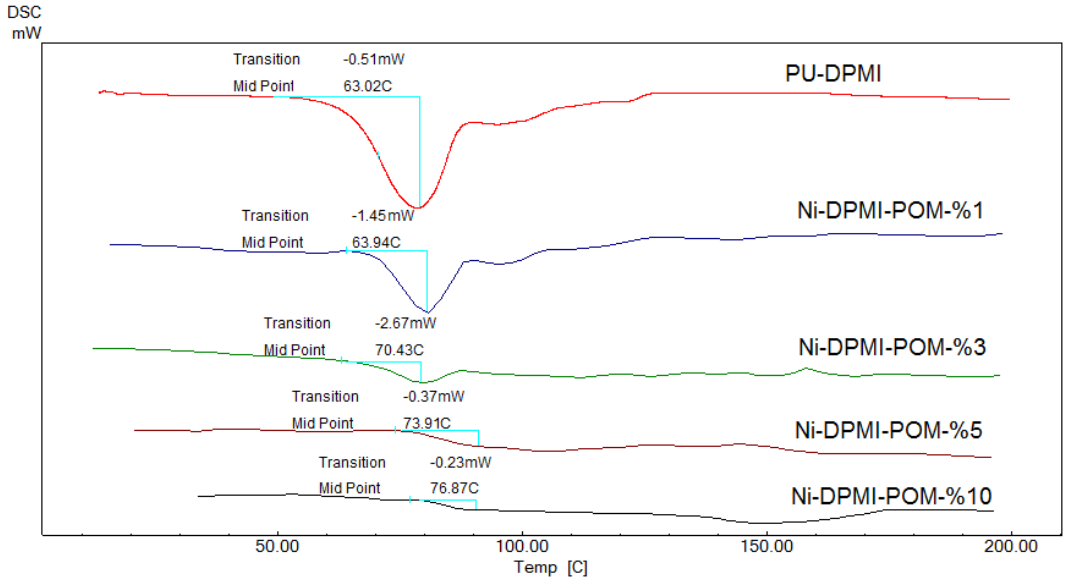


Şekil 5.45. Ni-DPMI-POM poliüretanlara ait FTIR spektrumları. (a: PU-DPMI, b: Ni-DPMI-POM-%1, c: Ni-DPMI-POM-%3, d: Ni-DPMI-POM-%5, e: Ni-DPMI-POM-%10)

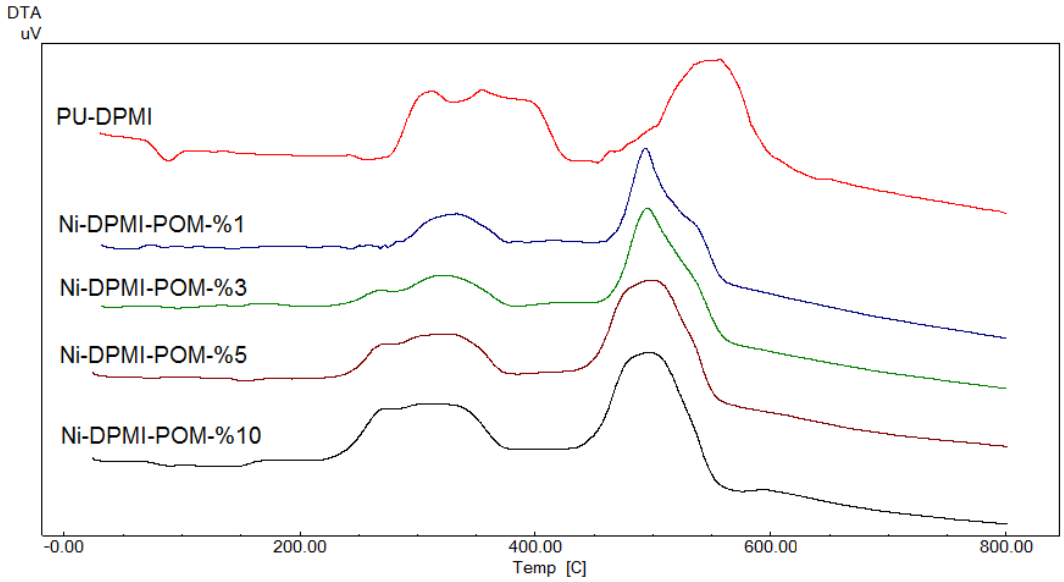


Şekil 5.46. Ni-DPMI-POM kompozitlerine ait SEM görüntüleri. (a: PU-DPMI, b: Ni-DPMI-POM-%1, c: Ni-DPMI-POM-%5, d: Ni-DPMI-POM-%10)

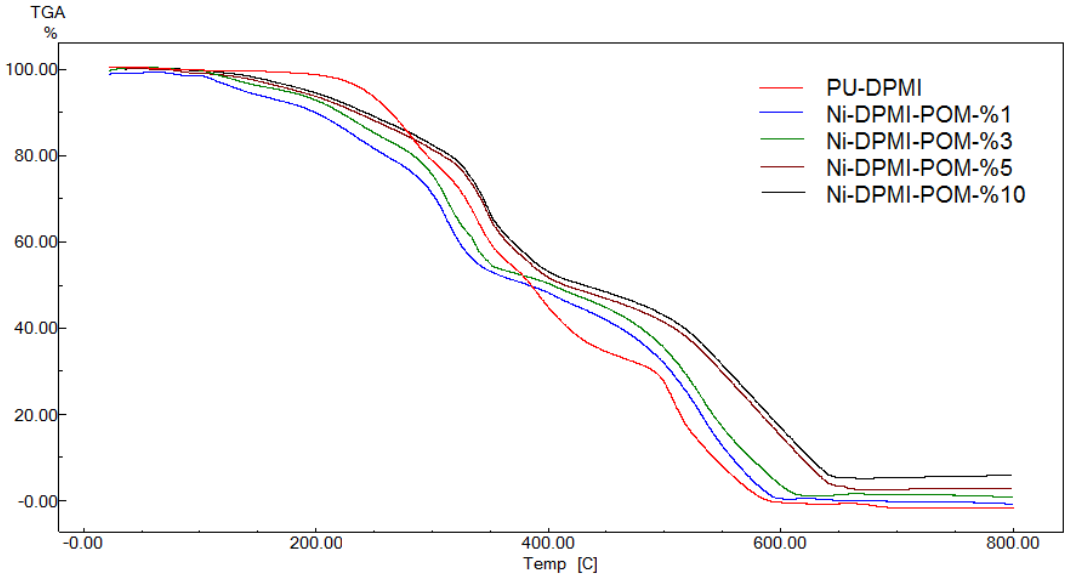
Şekil 5.46'da PU-DPMI, Ni-DPMI-POM-%1, Ni-DPMI-POM-%5 ve Ni-DPMI-POM-%10 yapılarına ait SEM görüntüleri verilmiştir. Bu SEM görüntülerinde saf poliüretanların pürüzsüz ve düzgün bir yüzey morfolojisine sahip olduğu ancak POM moleküllerinin katkılanması ile yüzeyin düzgün yapısının bozulduğunu görmekteyiz.



Şekil 5.47. Ni-DPMI-POM kompozitlerine ait DSC termogramları ve Tg değerleri



Şekil 5.48. Ni-DPMI-POM poliüretanlara ait DTA termogramları



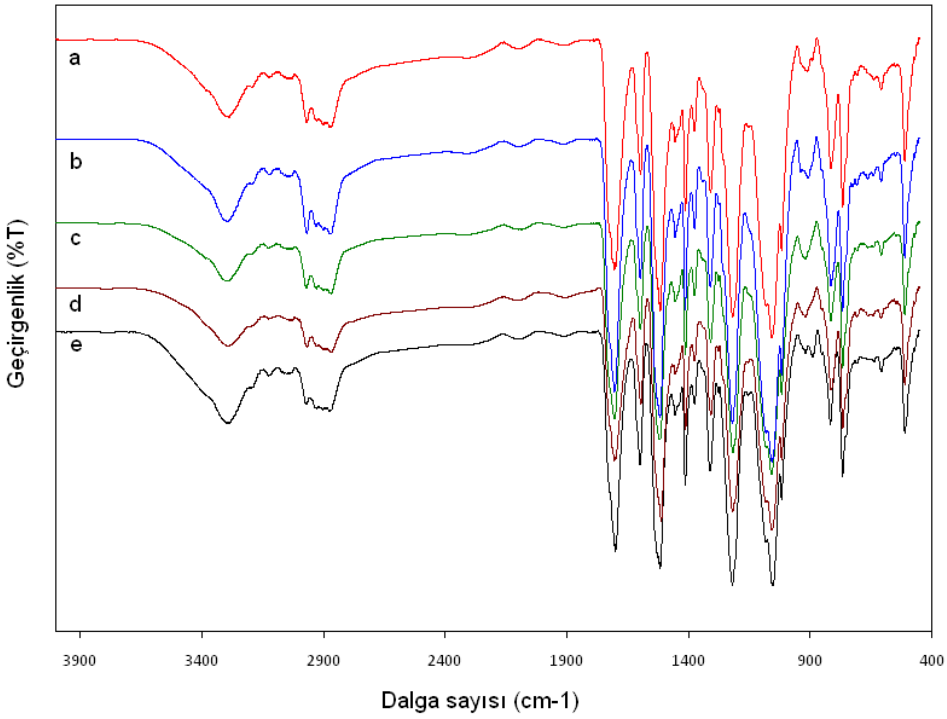
Şekil 5.49. Ni-DPMI-POM poliüretanlara ait TGA termogramları

Ni-DHDI-POM poliüretan kompozitlerine ait termal değişimler DTA ve TGA termogramları ile görüntülenmiştir. Şekil 5,48 ve şekil 5.49'de Co-POM içeren kompozitlere ait termogramlar saf poliüretan yapısı (PU-DPMI) ile kıyaslamalı olarak verilmiştir. TGA termogramı incelendiğinde DTA ile paralellik gösterecek şekilde iki temel kütle kaybı söz konusudur. Birinci kütle kaybı POM-polimer

etkileşimlerinin ve alifatik bağlarının eterik köprülerden kırılması, ikinci kütle kaybı POM yapılarının parçalanması ve diizosiyanat grubunun parçalanmasıdır.

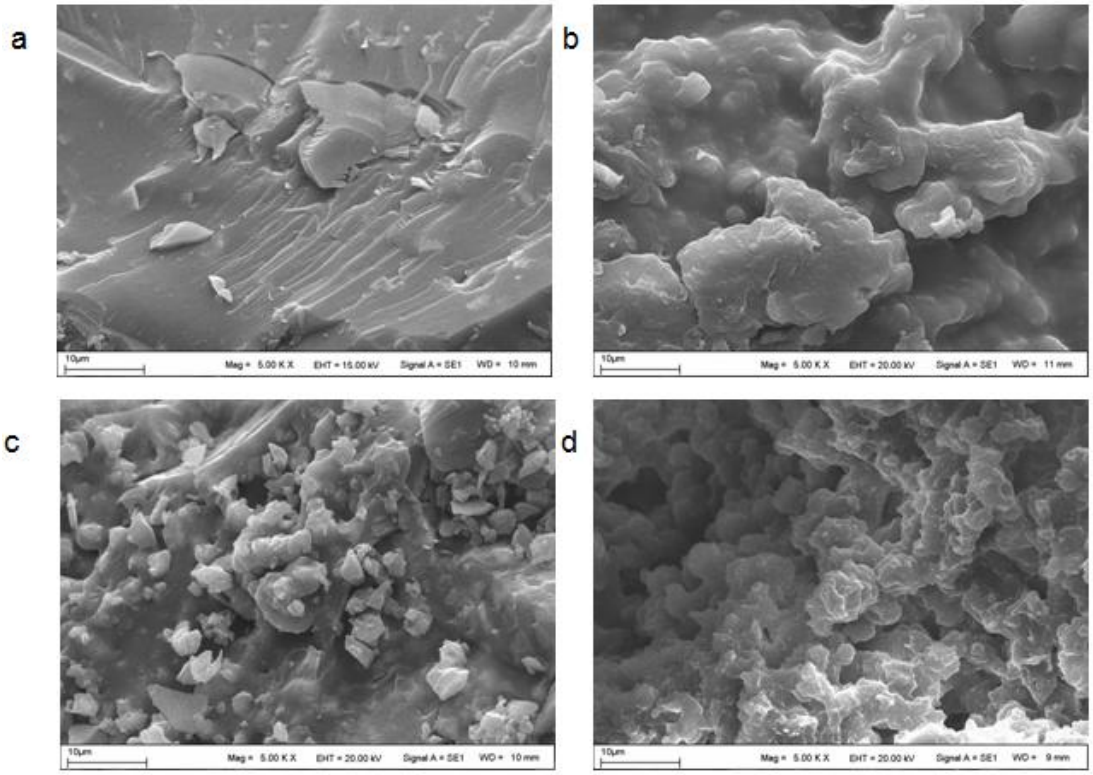
5.4.2. Co-DPMI-POM kompozitlerin karakterizasyonu

Difonksiyonel diizosiyanat kullanımıyla yine difonksiyonel diollerin polimerizasyona sokulması sonucunda düzgün lineer karakterli poliüretanlar elde edilir. Bu çalışma kapsamındada difonksiyonel izosiyanatlar ile etilen glikol etkileşiminden lineer karakterli poliüretanlar hazırlanmıştır. Bu yapıların POM grupları ile katkılanması sonucunda poliüretan-POM kompozitleri elde edilmiştir. Bu yapıların fonksiyonel olarak incelenmesi IR spektrumlarıyla gerçekleştirilmiş olup Şekil 5.50'da verilmiştir. Bu datalar incelendiğinde 2200 cm^{-1}'de serbest izosiyanat pikinin tamamen kaybolduğu bu nedenle de polimerizasyon dönüşümünün % 100 gerçekleştiğini görmekteyiz. Bu olay polimerde monomer kalıntısın bulunmadığının da bir ispatıdır.



Şekil 5.50. Co-DPMI-POM kompozitlerinin FTIR spektrumu. (a: PU-DPMI, b: Co-DPMI-POM-%1, c: Co-DPMI-POM-%3, d: Co-DPMI-POM-%5, e: Co-DPMI-POM-%10)

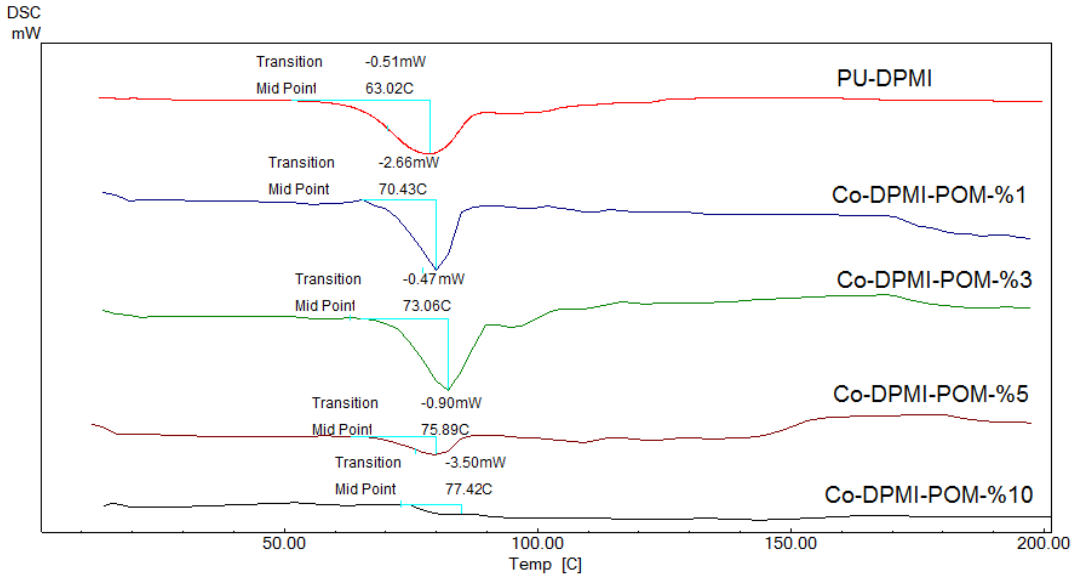
Yine Co-POM taşıyan poliüretan kompozitlerin IR spektrumları incelendiğinde 3290-3500 cm^{-1}'de N-H gerilme titreşimini görmekteyiz. Yine 2890-3950 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşimini görmekteyiz. 825 cm^{-1}'de bulunan pik para fonksiyonel benzen gruplarına ait karakteristik bir piktir ve fenantrolin gruplarının yapıya girdiğini bize kısmen ispatlamaktadır. 1718 cm^{-1}' de C=O üretan karbonil gerilme titreşimini görmekteyiz. 1530, 1440 ve 1064 cm^{-1}' de ise sırasıyla N-O, N-C ve C-H pikleri verilmektedir. Son olarak diol kaynağından kaynaklı eterik pik 1273 cm^{-1}' de gelmektedir.



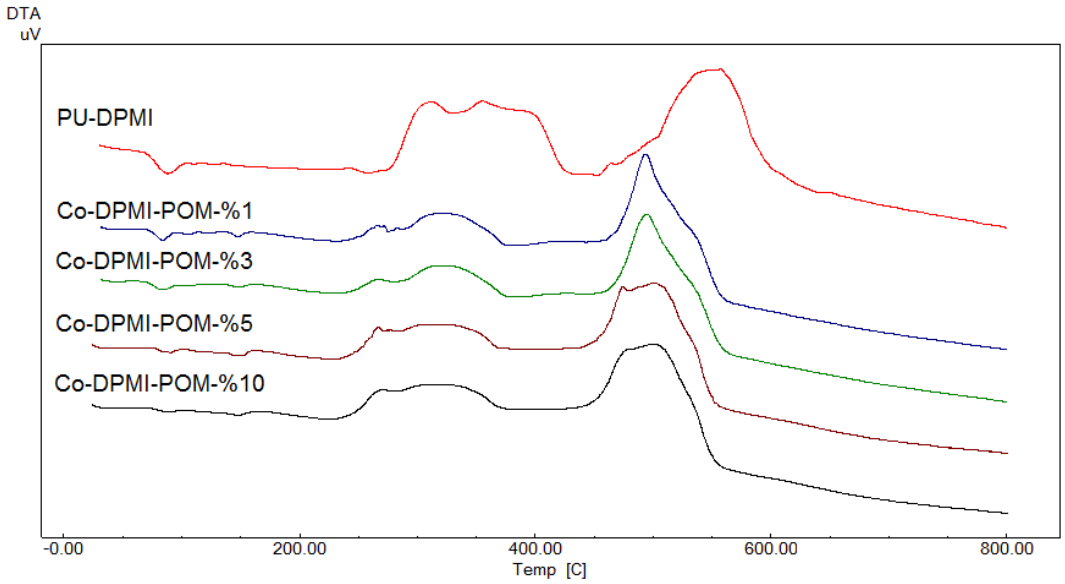
Şekil 5.51. Co-DPMI-POM kompozitlerine ait SEM görüntüleri. (a: PU-DPMI, b: Co-DPMI-POM-%1, c: Co-DPMI-POM-%5, d: Co-DPMI-POM-%10)

Sentezi gerçekleştirilen PU-DPMI ve DPMI-POM kompozitlerinin yüzey özellikleri SEM tekniği ile incelenmiştir. Bu incelemelerde PU-DPMI polimerinin temel özelliği olan adhesiv özelliğinden kaynaklı olarak katkılanan maddeleri oldukça iyi bir şekilde sardığını görmekteyiz. Diger izosiyanatlar olan hegzametilendiizosiyanat ve 4,4'-Diizosiyanodisiklohekzilmetan ile hazırlanan poliüretan kompozitlerinde katkı maddesi ile matriks arasında çok iyi bir tutunurluk

bulunmamaktadır. Bu nedenle bu kompozitlerin SEM görüntülerinde katkı maddesini dağılmış bir şekilde matriksten ayrı bir şekilde görmekteyiz. Fakat 4,4′-metilenbis(fenilizosiyanat) kullanılarak hazırlanmış olan kompozitlerin SEM görüntülerinde matriks katkı maddesini sararak tek bir bütün gibi görünmektedir. Sadece katkı maddesi olan POM miktarı arttıkça polimerin yüzey pürüzlülüğü artmaktadır.

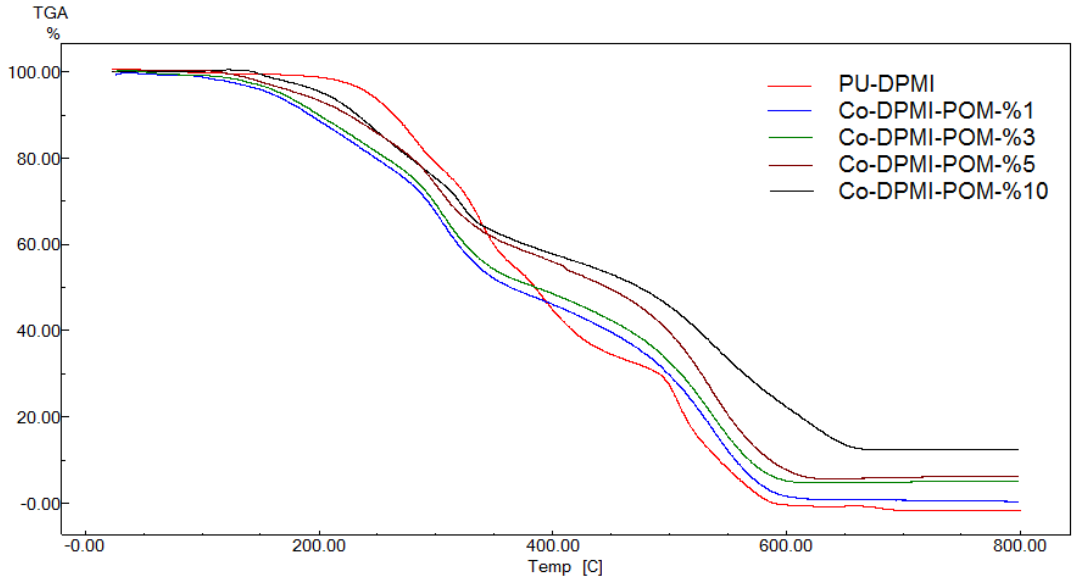


Şekil 5.52. Co-DPMI-POM kompozitlerine ait DSC termogramları ve Tg değerleri.



Şekil 5.53. Co-DPMI-POM poliüretanlara ait DTA termogramları.

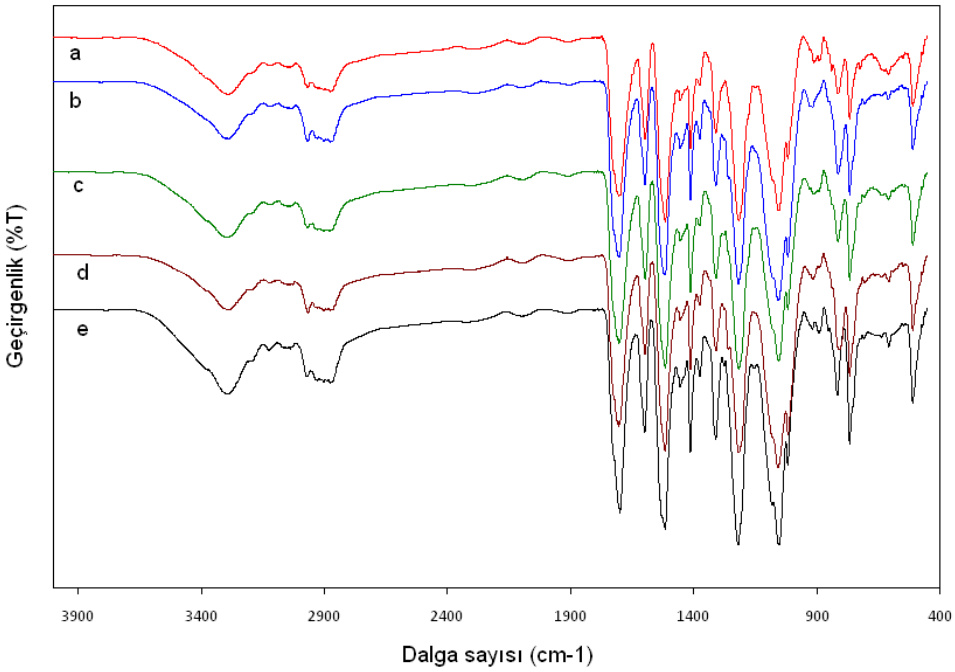
Co-POM içeren polimerlerin termal özellikleri DTA, TGA ve DSC termogramlarıyla incelenmiş ve elde edilen termogramlar şekil 5.52, şekil 5.53 ve şekil 5.54'de verilmiştir. Diğer poliüretan yapılardan farklı olarak 4,4′-metilenbis(fenilizosiyanat) kullanılarak hazırlanmış polimerik kompozitlerde Tg değeri oldukça yüksektir. Saf polimerin Tg değeri 63.02°C'dir. Şekil 5.52'de görüldüğü gibi, polimerik yapıya Co-POM katkısı ile malzemenin Tg değeri 77.42°C değerine kadar artmaktadır. Öyleki % 1 gibi çok küçük bir katkılama miktarında bile çok yüksek bir Tg değeri artışı gözlenmiştir.



Şekil 5.54. Co-DPMI-POM poliüretanlara ait TGA termogramları.

Saf polimer yapısına Co-POM katkılanması ile sadece malzemenin Tg değeri değişmez kompozitin termal kararlılık ve bozulma başlangıç değerleride değişir. Artan katkı miktarlarında termal stabilitede büyük bir düşüş gözlenmemektedir. Bunun nedeni polimer zincir etkileşimlerinin zincirler arasına giren katkı ile düşmesi ve POM moleküllerinin oksidatif bozunmayı katalizlemesinden kaynaklıdır. Bu değişim TGA ve DTA termogramlarında açıkça görülmektedir. Yine aynı nedenden kaynaklı olarak polimerin yapısal esnekliğinde azalma olmakta ve polimer daha sert bir hal almaktadır.

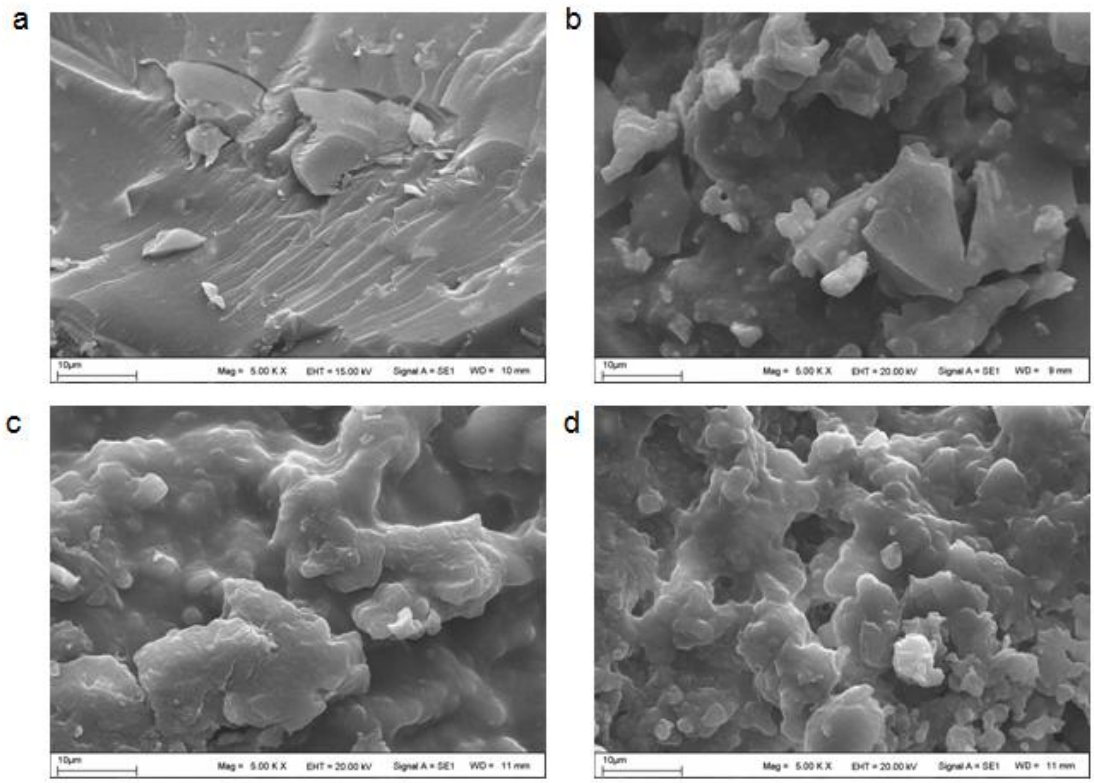
5.4.3. Cu-DPMI-POM kompozitlerin karakterizasyonu



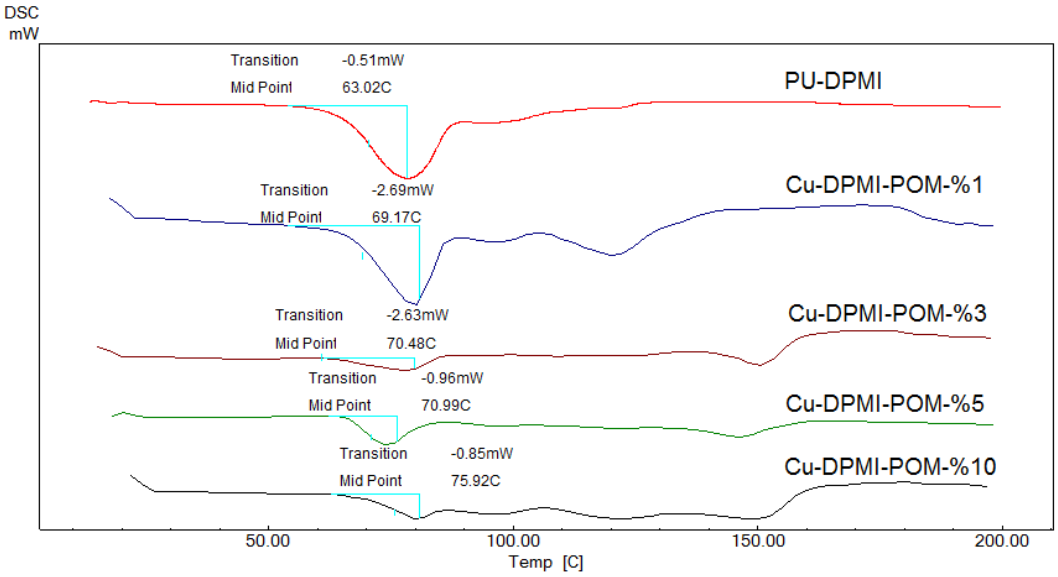
Şekil 5.55. Cu-DPMI-POM poliüretanların FTIR sonuçları. (a: PU-DPMI, b: Cu-DPMI-POM-%1, c: Cu-DPMI-POM-%3, d: Cu-DPMI-POM-%5, e: Cu-DPMI-POM-%10)

Cu-POM ve PU-DPMI ile sentezlenen poliüretan kompozitlerin kimyasal yapısı FTIR spektrumları ile doğrulanmıştır. FTIR spektrumunda, 2940 cm^{-1}'de N-H bağına ve 1720 cm^{-1}'de C=O bağına özgü pikler polimerde üretan bağlarının oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca 2800-3000 cm-1 de CH ve CH ve 1500 cm civarındaki H-N-C=O amid gruplarının gerilme titreşim piklerini görmekteyiz. POM grubu üzerinde yer alan fenantrolin yapısından kaynaklanan aromatik karakterli C-H gerilme titreşimleri 825 cm^{-1}'de görülmektedir. Bu piklerin POM miktarı ile artmaktadır.

Cu-DPMI-POM kompozitlerinin SEM görüntüleri şekil 5.56'da verilmiş olup Co-DPMI-POM kompozitlerinin SEM görüntülerine benzemektedir. Bu görüntülerde özellikle kompozit yapısı katkı maddesi ve matriks bütünlüğünü göstermektedir. Katkı miktarı arttıkça yüzey pürüzlülüğü artmakta fakat matriks katkı maddelerinin yüzeyini düzgün bir şekilde kaplamaktadır.



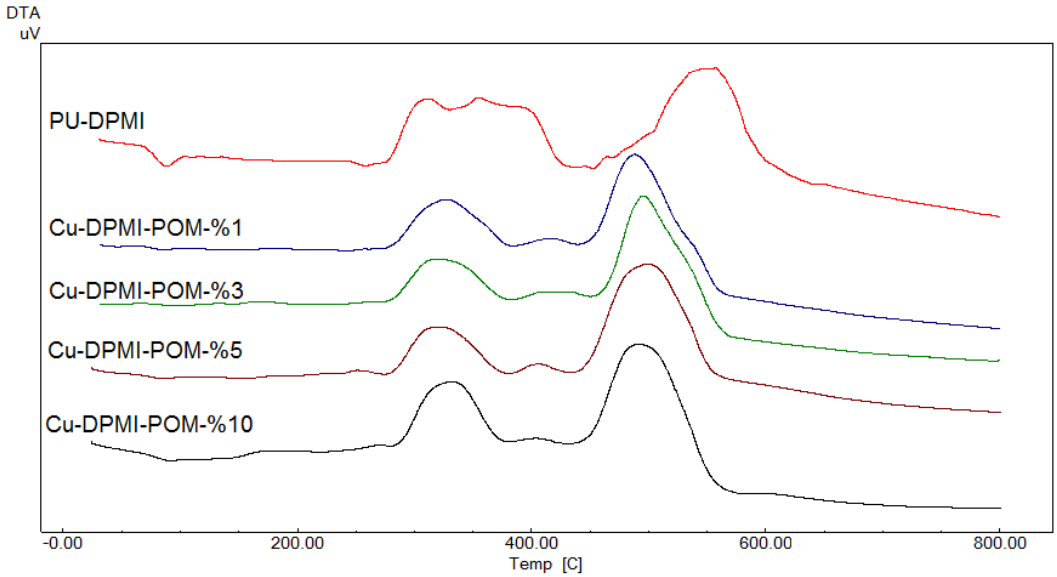
Şekil 5.56. Cu-DPMI-POM kompozitlerine ait SEM görüntüleri. (a: PU-DPMI, b: Cu-DPMI-POM-%1, c: Cu-DPMI-POM-%5, d: Cu-DPMI-POM-%10)



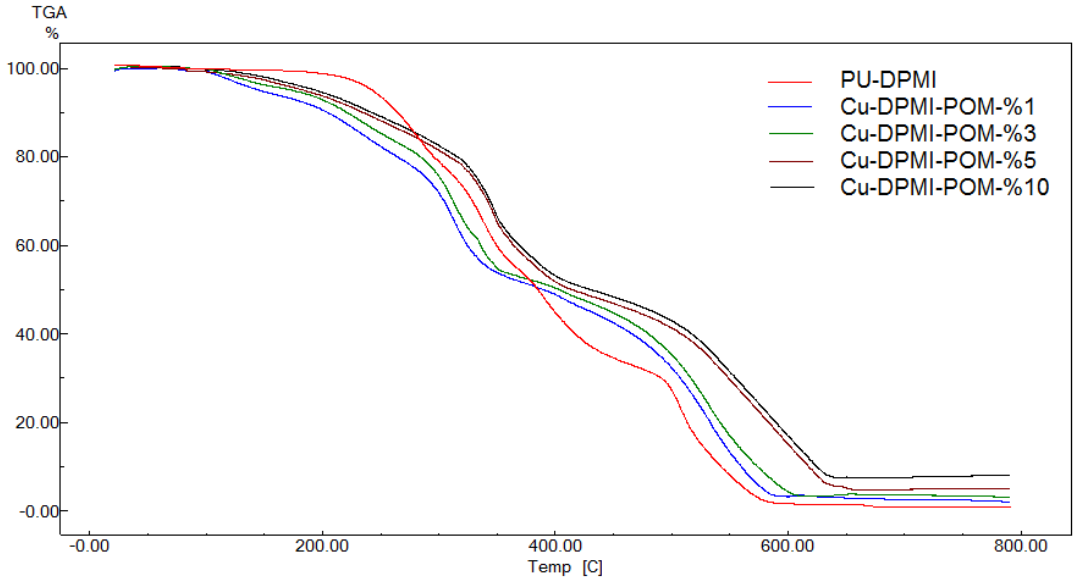
Şekil 5.57. Cu-DPMI-POM kompozitlerine ait DSC termogramları ve Tg değerleri

Cu-DPMI-POM kompozitlerine ait DSC termogramları ve Tg değerleri şekil 5.57'de verilmiştir. %1, %3, %5 ve %10 oranlarında Cu-POM içeren polimerlerin

DSC termogramları incelendiğinde ise Tg değerlerinde belirgin bir artış söz konusudur.



Şekil 5.58. Cu-DPMI-POM poliüretanlara ait DTA termogramları



Şekil 5.59. Cu-DPMI-POM poliüretanlara ait TGA termogramları

Farklı oranlarda (%1, %3, %5 ve %10) Cu-POM üniteleri taşıyan polimerik kompozitlerde termal kararlılık DTA ve TGA teknikleri ile incelendi ve elde edilen termogramlar şekil 5.58 ile şekil 5.59'da verilmiştir. Bu termogramlarda katkı maddesi miktarı arttıkça polimerin termal kararlılığında kısmi bir azalma olmakta

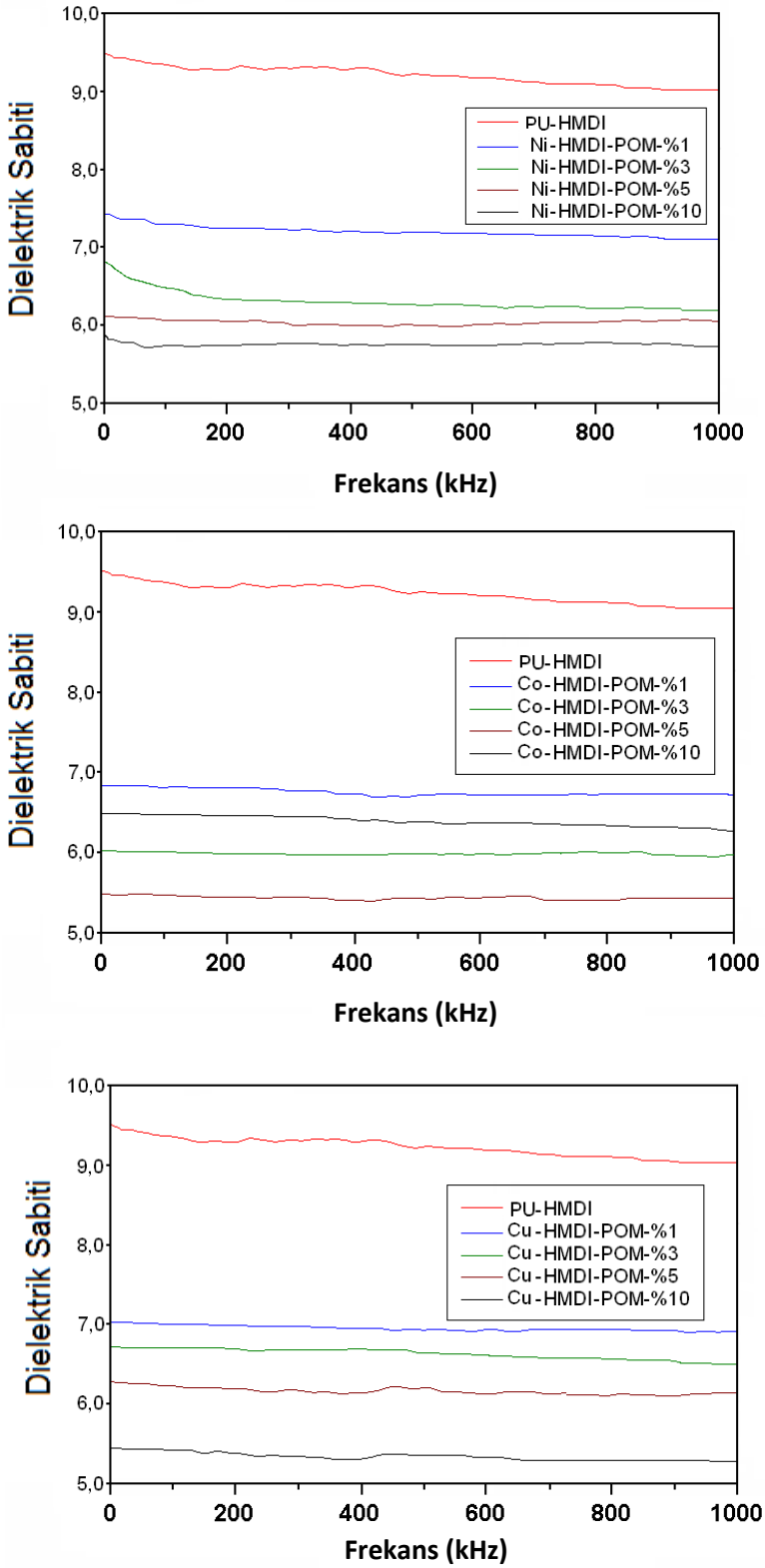
fakat 800°C'deki % kalıntı miktarında net bir artış olmaktadır. Bu artış POM yapısındaki inorganik katkıdan kaynaklanmaktadır.

5.5. PU-POM Kompozitlerinin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi

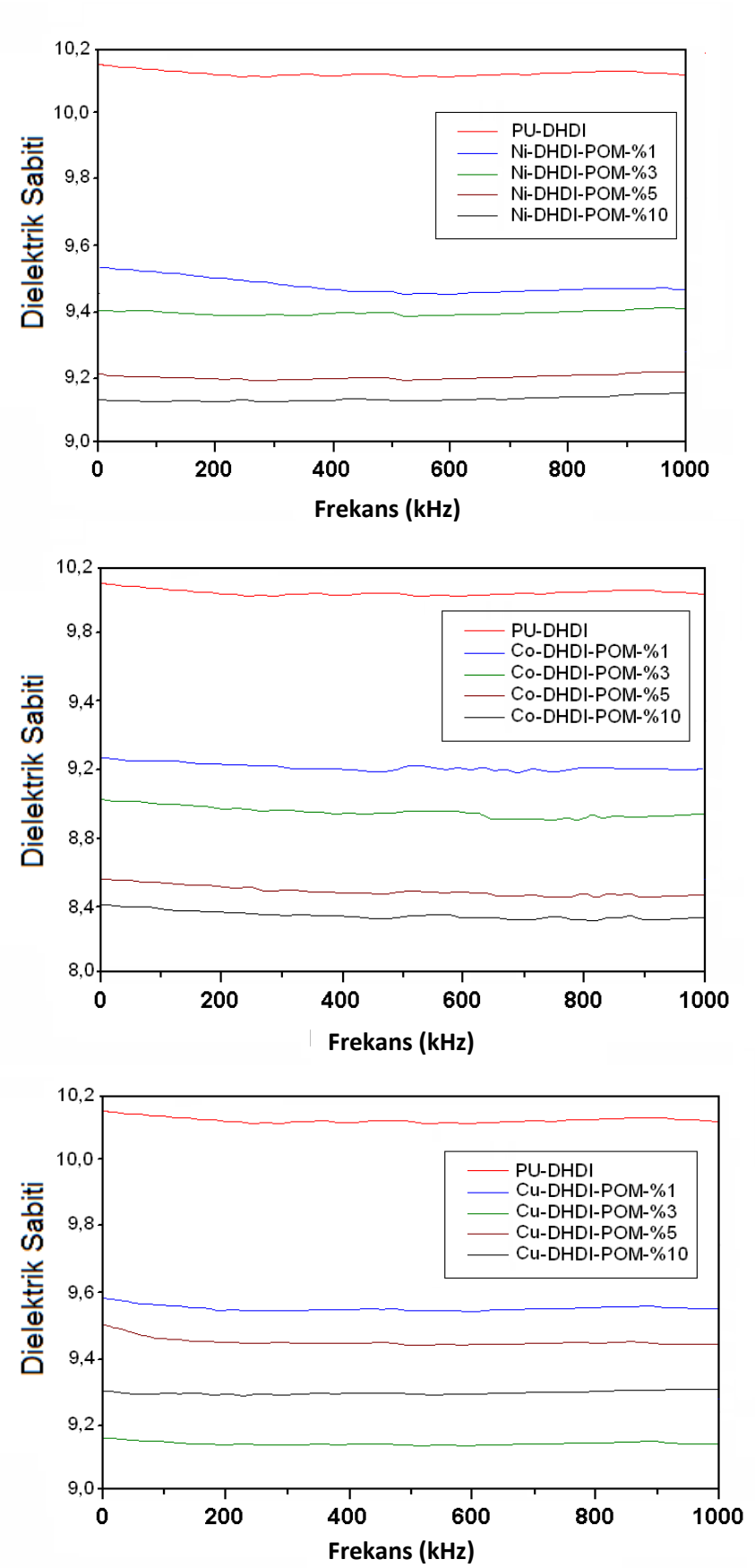
Çalışma kapsamında hazırlanan farklı katkı oranlarında hazırlanan poliüretan kompozitlerine ait dielektrik özelliklerin frekans ile değişimi ölçülmüş ve saf poliüretanlar ile kıyaslamalı olarak şekil 5.60, şekil 5.61 ve şekil 5.62'de verilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde poliüretan kompozitlerin dielektrik özelliklerinin saf poliüretanlara göre düşük olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada, uygun enerji depolama yeteneğine sahip poliüretan yapısında kondansatörler hazırlamak için kullanılabilecek materyallerin %100 saf matriks malzemesi ve farklı kimyasal kompozisyonlardan kurulmuş POM katkılar eklenerek hazırlanmış türleri kullanılmıştır. Katkı malzemeleri eklenmesinin amacı, bu malzemelerin dielektrik özelliklerini ne ölçüde değiştirdiğini incelemektir. Polimerik yapılarda dielektrik özellikleri etkileyen üç önemli faktör çapraz bağ yoğunluğu bu olaydan kaynaklanan polimerik yapının sertleşmesi, polarlanabilirlik ve serbest hacimdir. Sentezi gerçekleştirilen poliüretan kompozitlerinde öncelikle farklı diizosiyanatlardan hazırlanan poliüretanların polarlanabilirlik ve H-bağı yapma yeteneklerine göre dielektrik sabitleri 9,0 ile 10,5 arasında gözlenmiştir. Yapıya POM katkılanması ile polimerlerin morfolojileri ve serbest hacim değerleri değişmiş ve bu değişim polimerik kompozitlerin dielektrik sabitlerinin değişmesine yol açmıştır. Bu değişim artan katkı miktarı ile dahada belirgin bir hal alarak saf polimere göre dielektrik sabitinin düşmesine yol açmıştır. Gruplar arası bir değerlendirme yapıldığında hegzametilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanmış olan kompozitlerde SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi serbest hacim değeri oldukça büyüktür ve bu nedenle kompozitin dielektrik sabiti çok düşüktür. 4,4'-Diizosiyanodisiklohekzilmetan ile hazırlanan poliüretan kompozitlerinde katkı maddesi ile matriks arasında çok iyi bir tutunurluk bulunmamaktadır. Bu nedenle bu kompozitlerin dielektrik sabiti yaklaşık 1,5 kadar olmaktadır. Fakat 4,4′-metilenbis(fenilizosiyanat) kullanılarak hazırlanmış olan kompozitlerin SEM

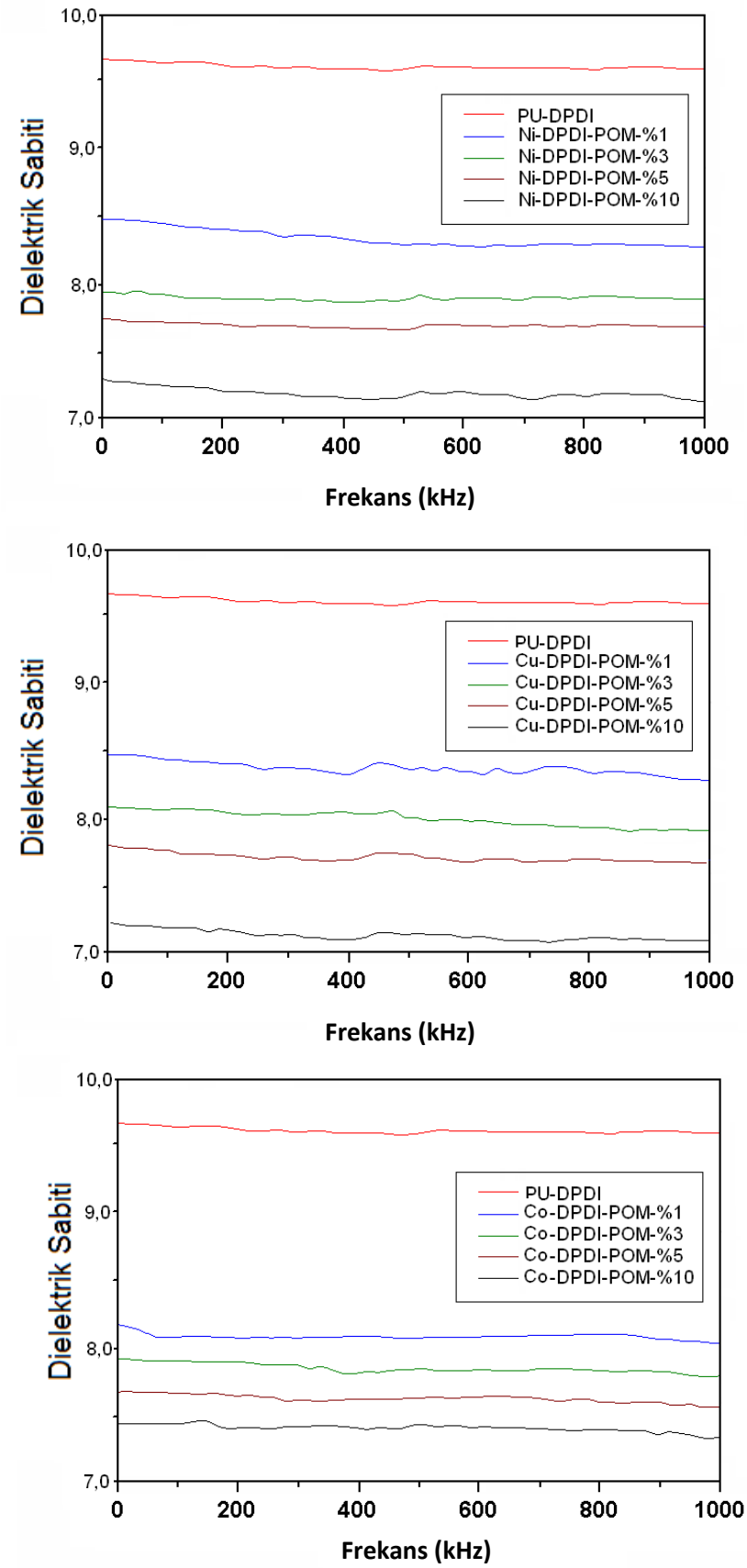
görüntülerinde matriks katkı maddesini sararak tek bir bütün gibi görünmektedir. Bu tür kompozitlerdede dielektrik sabiti sadece 1 civarında değişmektedir.



Şekil 5.60. Hegzametilendiizosiyanat (HMDI) kullanılarak hazırlanmış olan kompozitlerin dielektrik değişimleri



Şekil 5.61. 4,4'-Diizosiyanodisiklohekzilmetan (DHDI) kullanılarak hazırlanmış olan kompozitlerin dielektrik değişimleri



Şekil 5.62. 4,4′-metilenbis(fenilizosiyanat) (DPDI) kullanılarak hazırlanmış olan kompozitlerin dielektrik değişimleri

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez kapsamında Co, Ni ve Cu tuzları kullanılarak fenantrolin ligantı eşliğinde üç farklı yapıda POMs sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu sentezler sonucu elde edilen yapılar incelendiğinde elde edilen POMs'ların kararlılıklarının oldukça yüksek olduğu ve termal olarak 300-350 ˚C'ye kadar kararlılıklarını koruduğu görülmüştür. Yapısal olarak karakterizasyonları FTIR, element analizi ve X-Ray ile gerçekleştirilmiş olup hacimsel olarak oldukça büyük bir hacme sahiptirler. Yapısal olarak hacimli ve karalı bileşikler literatürde oldukça sık olarak polimerik yük depolama malzemesi katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Bu nedenle bu çalışma kapsamında elde edilmiş POMs bileşiklerinde gerek hacimsel uygunluklarından dolayı gerekse kimyasal kararlılıklarından dolayı dielektrik malzemeler kullanılabilir niteliktedirler. Tezin genel amacını oluşturan bu düşünce gereğince elde edilen her bir POMs üç farklı poliüretan için katkı maddesi olarak kullanılmış ve düşük dielektrik özelliklerine sahip poliüretan-POMs kompozitleri elde edilmiştir. Bu kompozitlerin sentezleri insitü olarak poliüretan sentezi sırasında POMs molekülünün katkılanması ile gerçekleşmiş olup farklı oranda POMs katkılanması ile POMs katkı miktarının dielektrik özelliğine etkiside ayrıca değerlendirilmiştir. Sonuç olarak POMs katkı miktarı arttıkça polimer zincirleri arasında bulunan serbest hacim bölgeleri artacağı için dielektrik özelliği düşecektir. İlgili kompozit malzemenin bu düşüşünün yanı sıra polimerik zincirlerin ikinci etkileşimleri artan serbest hacme bağlı olarak azalacağından dolayı termal kararlılıkta da kısmi bir azalış söz konusu olacaktır. Ancak polimer-polimer etkileşimlerininde yerine polimer-katkı etkileşimlerininde kurulması yapının sertleşmesine ve elastik özelliklerini kaybetmesi sonucunda Tg değerinin yükselmesine neden olacaktır. Bu değişim bir dezavantaj gibi görülmesine rağmen bu tür malzemelerde ileri elektronik uygulamalarında (kondansatör üretimi gibi) büyük avantaj sağlar. Özellikle üretim sırasında yüksek Tg sıcaklığına sahip olan polimerik kompozit malzeme camsı ve kırılgan bir özellik olmaktan uzaktır ve üretim sırasında mekanik etkilerden zarar görmez.

Çalışma kapsamında üç farklı metal temelli POMs hazırlanmıştır. Bu yapılar birbiri içerisinde kıyaslandığında üç adet fenantrolin ligantını bağlayan ligant temelli POMs hacimsel olarak daha büyük olduğu için daha düşük katkı miktarlarında bile

dielektrik özelliklerini daha düşük tutmaktadır. Bir plastiğin dielektrik sabiti elektrik alanı içinde bu plastiğin elektrostatik enerjiyi depolama kabiliyetinin bir ölçüsüdür. Bu nedenle bu kabiliyeti arttırabilmek amacıyla literatür çözümleri polimerin yalıtkanlık özelliğini arttırmak, polimer yapısı arası boşlukları büyütmek, florlu grup taşıyan polimerik yapılar sentezlemek ve makroporoz silisyum dioksit katkılayarak gerçekleştirilebilir. Ancak akademik maksatlı olarak zeolit, ferrosen, karbon nanotüp ve fulleren benzeri hacimli katkılar taşıyan düşük dielektrik malzemeleri bulunmaktadır. Bu çalışma kapsamında literatürden farklı olarak hiç denenmemiş bir katkı türü ile polimer zincirlerinin etkileşimini azaltacak ve serbest hacmini arttıracak POMs türü katkılar tercih edilmiştir. Gerçekleştirilen çalışma bu sebeple literatüre katkı sağlayan orijinal bir çalışma olup ileri çalışmalarda hacimsel olarak daha büyük POMs yapıları yada Keggin yapısının dışında Dawson ve Lindqvist POMs benzer amaç için denenebilir. Diğer bir alternatif ise kullanılan polimer türünün başkalaşmasıdır. Çünkü bir polimer türünün dielektrik sabiti içi bu plastikle dolu kondansatör kapasitesi ile aynıdır. Kondansatör plakaları arasında yerleştirilen plastiğin polarımına bağlıdır. Yani dielektrik sabitinin büyüklüğü dielektrik plastik polarım kolaylığı ile ölçülür. Kutupsal bağları olmayan malzemelerin dielektrik sabiti düşüktür. Bunlar frekans ve sıcaklıklardan bağımsız olup polarımları sadece distorsuyan polarımından ibarettir. Bu nedenle farklı plastiklerde farklı distorsuyumlar oluşacağı için ve farklı polimerlerin yalıtkanlık özellikleri farklı olacağından dolayı benzer amaç için bakalit, poliimit, poliamit ve polibenzimidazollerde denenebilir. Bu polimerlerin seçim nedenlerinden bir tanesi de yük depolama işlemlerindeki ısınma problemi ve bu problemin malzemeye verdiği zararı elimine etmektir. Bu sebeple genellikle yüksek sıcaklığa dayanıklı yalıtkan özellikli polimerlere POMs türü katkılar yapıldığında dielektrik özelliği düşürülerek elektronik ve optielektronik cihazlarda kullanım olasılığı sağlanmış olur.

KAYNAKLAR

[1] Long L., Tsunashima R. Cronin L., (2010) Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 1736 – 1758.

[2] Putaj P., Lefebvre F., (2011) Polyoxometalates containing late transition and noble metal atoms, *Coordination Chemistry Reviews*, 255, 1642–1685.

[3] Jian F.F., Wang X., Wang J., Xiao H., Zhuang R.R., (2010) A new method for the synthesis of organic–polyoxometallate hybrid compounds, *Polyhedron* 29, 886–896.

[4] Gouzerh P., Proust A., (1998) Organic and Organometallic Derivatives of Polyoxometalates, *Main-Group Element Chem. Rev.*, 98, 77-111.

[5] Yamase T., Pope M.T., (2002) *Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design*, New York.

[6] Sigmon G.E., UnruH D.K., Ling J., Weaver B., Ward M., Pressprich L., A. Simonetti, Burns P.C., (2009) Symmetry versus Minimal Pentagonal Adjacencies in Uranium-Based Polyoxometalate Fullerene Topologies *Angew. Chem.*, 121, 2775 – 2778.

[7] Borrs J.J., Coronado E., Muller A., Pope M.T., (2003) *Polyoxometalate Molecular Science Kluwer*, Dordrecht.

[8] Pope M.T., Müller A., (2001) *Polyoxometalate Chemistry: From Topology Via Self AsSEMbly to Applications, Kluwer Academic Publishers*, Netherlands.

[9] Miras H.N., Yan J., Long D.L., Cronin L., (2012) Engineering polyoxometalates with emergent properties, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 7403-7430.

[10] Sartorel A., Carraro M., Scorrano G., Zorzi R.D., Geremia S., McDaniel N.D., Bernhard S., Bonchio M., (2008) Polyoxometalate Embedding of a Catalytically Active tetra-Ruthenium(IV)-oxo-core by Template-Directed Metalation of $[\gamma\text{-}SiW_{10}O_{36}]^{8-}$. *Am. Chem. Soc.*, 130, 5006–5007.

[11] Long D. L., Burkholder E., Cronin L., (2007) Polyoxometalate clusters to designer materials and devices *Chem. Soc. Rev.* 36, 105–121.

[12] Ritchie C., Streb C., Thiel J., Mitchell S.G., Miras H.N., Long D.L., Boyd T., Peacock R.D., McGlone T., Cronin L., (2008) Reversible Redox Reactions in

an Extended Polyoxometalate Framework Solid *Angew. Chem*., 120, 6987–6990.

[13] John M., Breen J.M., Wolfgang Schmitt, (2008) Hybrid Organic–Inorganic Polyoxometalates: Functionalization of V^{IV}/V^{V} Nanosized Clusters to Produce Molecular ,Capsules, *Angewandte Chemie* 120, 7010-7014.

[14] Patro T.U., Harikrishnan G., Misra A., Khakhar D.V., (2008) Formation and characterization of polyurethane—vermiculite clay nanocomposite foams, *Polym. Eng. Sci.* 48, 1778-1782.

[15] McCleverty J.A., Meyer T.J., (2004) High Nuclearity Clusters: Iso and Heteropolyoxoanions and Relatives: *L. Cronin, Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 7, Elsevier, Amsterdam, , pp. 1–56.

[16] Seydibeyoglu M.O., Oksman K., (2008) Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose, *Compos. Sci. Technol*., 68, 908-914.

[17] Samir M.S.A., Alloin F., Sanchez J.Y., Kissi N.E., Dufresne A., (2004) Cross-Linked Nanocomposite Polymer Electrolytes Reinforced with Cellulose Whiskers, *Macromolecules* 37, 1386-1394.

[18] Siqueira G., Bras J. and Dufresne A., (2009) Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites, *Biomacromolecules* 10, 425-432.

[19] Niu J.Y., Ma P.T., Niu H.Y., Li J., Zhao J.W., Song Y., Wang J.P., (2007) Giant Polyniobate Clusters Based on $[Nb_7O_{22}]^{9-}$ Units Derived from a Nb_6O_{19} Precursor, *Chem. Eur. J.*, 13, 8739–8748.

[20] Tsunashima R., Long D.L., Miras H. N., Gabb D., Pradeep C. P., Cronin L., (2010) Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems, *Angew. Chem.*, 122, 117 – 120.

[21] Geisberger G., Paulus S., Gyenge E.B., Maake C., Patzke, G.R. (2011). Targeted delivery of polyoxometalate nanocomposites. *Small*, 7, 2808–2814.

[22] Schadler L.S., (2004) ‘‘Polymer-based and Polymer/filled Nanocomposites’’ in: Nanocomposite Science and Technology, Ajayan P.M., Schadler L.S., Braun P.V., Eds., Wiley-VCH, Weinheim p. III/77.

[23] Kohan M., (1995) ‘‘Nylon Plastics Handbook’’, Hanser Publishers, Cincinnati.

[24] Pope M.T., (2001) ‘‘Polyoxometalate Chemistry: From Topology Via Self-asSEMbly To Applications’’, Springer, Heidelberg.

[25] Borras-Almenar J.J., Coronado E., Müller A., Pope M.T., (2004). Polyoxometalate molecular science. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer.

[26] Keggin J.F., (1934) Proceedings of the Royal Society of London , 144, 75.

[27] Bradley A.J., Illingworth J.W., (1986) Proceedings of the Royal Society of London , 157, 113.

[28] Anderson J.S., (1987) Constitution of the Poly-acids, *Nature*, 140, 850-853.

[29] Bontchev R.P., Nyman M., (2007) Copper-Linked Hexaniobate Lindqvist Clusters－Variations on a Theme, *Inorg. Chem.*, 46, 4483–4491.

[30] Nohra B., Moll H., Marleny L., Albelo R., Mialane P., Marrot J., (2011) Polyoxometalate-Based Metal Organic Frameworks (POMOFs): Structural Trends, Energetics, and High Electrocatalytic Efficiency for Hydrogen Evolution Reaction, *J. Am. Chem. Soc*., 133, 13363–13374.

[31] Klemperer G., Wall C. G., (1998) Polyoxoanion Chemistry Moves toward the Future: From Solids and Solutions to Surfaces, *Chem. Rev.*, 98, 297-306.

[32] Katsoulis D.E., (1998) A Survey of Applications of Polyoxometalates, *Chem. Rev.*, 98, 359-387.

[33] Katsoulis D.E., Keryk, J.R., (1995) Abstract ACS National Meeting, Inorganic Chemistry Section, Aug 20-24, , Chicago.

[34] Geisberger, G., Paulus, S., Carraro, M., Bonchio, M., Patzke, G. R. (2011). Synthesis, characterisation and cytotoxicity of polyoxometalate/carboxymethyl chitosan nanocomposites. *Chemistry – A European Journal*, 17, 4619–4625.

[35] Ishikawa A., Ito Y., Okamoto H., Kudo T., Miyauchi K., (1991) U.S. Patent 5035478 A, 1991; Chem. Abstr., 116, 224352.

[36] Rhule J.T., Hill C.L., Judd D.A., (1998) Polyoxometalates in Medicine, *Chem. Rev.* 98, 327-357.

[37] Fluetsch A., Schroeder T., Gruetter M.G., Patzke G.R. (2011). HIV-1 protease inhibition potential of functionalized polyoxometalates. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 21, 1162–1166.

[38] Chen X.G., Park H.J. (2003). Chemical characteristics of O-carboxymethyl chitosans related to the preparation conditions. *Carbohydrate Polymers*, 53, 355–359.

[39] Gan Y.X., (2009) Effect of Interface Structure on Mechanical Properties of Advanced Composite Materials, *Int. J. Mol. Sci.*, 10, 5115-5134.

[40] Ooi Y.S., Zakaria R., Mohamed A.R., Bhatia S., (2004) Synthesis of composite material MCM-41/Beta and its catalytic performance in waste used palm oil cracking, *Applied Catalysis A: General* 274 15–23.

[41] Buasri A., Singpracha C., Junprasert C., Chotwatcharin T., (2008) Synthesis and Characterization of Sol-Gel Processed Organic/Inorganic Composite Materials, *Kasetsart J. (Nat. Sci.)* 42, 367–372.

[42] Ziębowicz B., Dziekonska M., Dobrzanski L.A., (2011) Properties and structure of the functional composite materials - Nd-Fe-Co-B powder bonded with polymer, *Polymer*, 52(2) 74-81.

[43] Gao F., (2011) Clay/polymer composites: the story, *Meterials today*, 50-55.

[44] Ray S.S., Okamoto M., (2003) Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.* 28, 1539–1641.

[45] Chawla K.K., (1998) *Composite Materials: Science and Engineering (Materials Research and Engineering)*, Shipringer Science, Birmingham.

[46] Ray S.S., Okamoto M., (2003) Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1539–1641.

[47] Ludwigs S., Steiner U., Kulak A.N., Lam R., Meldrum F.C., (2006) Bioinspired Polymer–Inorganic Hybrid Materials, *Adv. Mater.* 18, 2270–2273.

[48] Chang J-H., Park K., Cho M. D., (2013) Yang H. S., Ihn K. S., Preparation and characterization of polyimide nanocomposites with different organomontmorillonites, *Poly. Eng. Sci.*, 41(9), 1514-1520.

[49] Biswas M., Ray S.S., (2001) Recent progress in synthesis and evaluation of polymer–montmorillonite nanocomposites. *Adv. Polym. Sci.*, 155, 167–221.

[50] Okada A., Kawasumi M., Usuki A., Kojima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., (1990) Synthesis and properties of nylon-6/clay hybrids. In: Schaefer DW, Mark JE, editors. Polymer based molecular composites. MRS Symposium Proceedings, Pittsburgh, 171. p. 45–50.

[51] Chen G., Yao K., Zhao J., (1999) Montmorillonite clay/poly(methyl methacrylate) hybrid resin and its barrier property to the plasticizer within poly(vinyl chloride) composite. *J. Appl. Polym. Sci.*, 73, 425–430.

[52] Chang J.H., Park D.K., Ihn K.J., (2002) Polyimide Nanocomposite with a Hexadecylamine Clay: Synthesis and Characterization, *J. Appl. Polym. Sci*., 84, 2294–2301.

[53] Ray S.S., Biswas M., (1999) Preparation and evaluation of composites from montmorillonite and some heterocyclic polymers: 3. A water dispersible nanocomposite from pyrrole–montmorillonite polymerization system. *Mater. Res. Bull.*, 35, 1187–1194.

[54] Huang H.H., Orler B., Wilkes G.B., (1987) Structure-property behavior of new hybrid materials incorporating oligomeric species into sol-gel glasses. III: Effect of acid content, tetraethoxysilane content, and molecular weight of poly(dimethylsiloxane), *Macromolecules*, 20, 1322-1330.

[55] Schmidt H., Scholze H., Kaiser A., (1984) Principles of Hydrolysis and Condensation Reaction of Alkoxysilanes, *J. Non-Cryst. Solids* 63, 1-11.

[56] Avadhani C.V., Chujo Y., (1997) Polyimide–Silica Gel Hybrids Containing Metal Salts: Preparation via the Sol–Gel Reaction, *Appl. Organomet. Chem.*, 11, 153–161.

[57] Shang Z., Lu C., Gao L., (2006) Preparation and properties of ternary polyimide/SiO2/polydiphenylsiloxane composite films, *Polym. Int.*, 55, 1277–1282.

[58] Chang C.M., Chang C.L., Chang C.C., (2006) Synthesis and Optical Properties of Soluble Polyimide/Titania Hybrid Thin Films, *Macromol. Mater. Eng.*, 291, 1521–1528.

[59] Klabunde J.K., (2001) *Nanoscale Materıals In Chemıstry, A John Wiley & Sons*, Inc., Publication, New York.

[60] Kishore P.S., Viswanathan B., (2008) Thirukkallam Kanthadai Varadarajan, Synthesis and Characterization of Metal Nanoparticle Embedded Conducting Polymer–Polyoxometalate Composites, *Nanoscale Res Lett*, 3, 14–20.

[61] Rieger J., Antoun T., Lee S.H., Chenal M., Pembouong G., (2011) Synthesis and Characterization of a Thermoresponsive Polyoxometalate – Polymer Hybrid, 18(11), 3355-3361.

[62] Guo D.J., Fu S.J., Tan W., Dai Z.D., (2010) A highly porous nafion membrane templated from polyoxometalates-based supramolecule composite for ion-exchange polymer-metal composite actuator, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 10159–10168.

[63] Geisberger G., Gyenge E.B., Maake C., Patzke G.R., (2013) Trimethyl and carboxymethyl chitosan carriers for bio-active polymer–inorganic Nanocomposites, *Carbohydrate Polymers* 91, 58– 67.

[64] Chen J., Ai L.M., Feng W., Xiong D.Q., Liu Y., Cai W.M., (2007) Preparation and photochromism of nanocomposite thin film based on polyoxometalate and polyethyleneglycol, *Materials Letters* 61, 5247–5249.

[65] Tan L., Liu S., Zeng F., Ling Z., Zhao J., (2010) Polyimide/polyoxometalate copolymer thin films: synthesis, thermal and dielectric properties, 21(6), 435-441.

[66] Yuxing R., Davud C. L., (2008) Properties and Microstructures of Low-Temperature Processable Ultralow-Dielectric Porous Polyimide Films, *Journal of Electronic Materials*, 37(7), 21-28.

[67] Baysal, B., (1981) *Polimer Kimyası*, ODTÜ, Ankara.

[68] Smythc.P., (1955). *Dielectric Behaviour and Structure*, Princeton University, ABD.

[69] Ion B. ve Popescu M., (1984) *Physics of Solid Dielectrics*, Elsevier Science, Publishers, Amsterdam.

[70] Von H.A.R., (1954) *Dielektrik Materials and Applicatıons*, The Massachusetts Institute of Technology.

[71] Ghosh A, Banerjee S. (2008) Thermal, mechanical, and dielectric properties of novel fluorinated copoly (imide siloxane) s. *J Appl Polym Sci*, 109, 2329–2340.

[72] Bai Y., Cheng Z.Y., Bharti V., Xu H.S., Zhang Q.M. (2000) High-dielectric-constant ceramic-powder polymer composites. *Applied Physics Letters*, 76(25), 3804-3806.

[73] Gündüz T., (2002) "İ*nstrümental Analiz*", Gazi Kitabevi, Ankara.

[74] Schubert U.S., Hien O., Eschbaumer C., (2000) Functionalized polymers with metal complexing segments: a simple and high-yield entry towards

2,2':6',2''-terpyridine-based oligomers, *Macromol. Rapid Commun.*, 21, 1156–1161.

[75] Arkles B., Othmer I.K., (1982) *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol 20, wiley, New York.

[76] Burnworth M., Rowan S. J., Weder C., (2012) Structure–Property Relationships in Metallosupramolecular Poly(p-xylylene)s, *Macromolecules*, 45(1), 126–132.

[77] Erdik E., (1993) *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Gazi Büro Kitapevi, Ankara.

[78] Kumpfer J.R., Jin J., Rowan S.J., (2010) Stimuli-responsive europium-containing metallo-supramolecular polymers, *J. Mater. Chem.*, 20, 145-151.

[79] Kricheldorf H. R., Nuyken O., Swift G., (2005) *Handbook of polymer synthesis*, Marcel Dekker, New York.

[80] Wild A., Schlutter F., Pavlov G.M., Friebe C., Festag G., Winter A., Hager M.D., Cimrova V., (2010) Ulrich S. Schubert, p-Conjugated Donor and Donor–Acceptor Metallo-Polymers, *Macromol. Rapid Commun.*, 31, 868–874.

[81] Dodd J.W., Tonge K.H., Currell B.R., (1987) *Thermal Methods.* John Willey and Sons, Great Britain.

[82] Pope M.I., Judd M.D., (1980) *Differantial Thermal Analysis*, Heyden-Son Ltd. Great Britain.

[83] Keattch C.J, Dollimore D., (1975) *An Introduction To Thermogravimetriy*, 2nd Ed. Whitefriars Press Ltd. U.K.

[84] Schmatloch S., VandenBerg A.M.J., Alexeev A.S., Hofmeier H., Schubert U.S., (2003) Soluble High-Molecular-Mass Poly(ethylene oxide)s via Self-Organization, *Macromolecules*, 36(26), 9943–9949.

[85] Gonzalez N., Mugica A., Jose M., Berridi F., (2006) Application of high resolution thermogravimetry to the study of thermal stability of poly(vinyl chloride) resins, *Polymer Degradation and Stability* 91, 629-633.

[86] Maria C., Machado N., Nunes L.M., Pinheiro C.D., Machado J.C., Souza A.G., (1999) Kinetic study of the thermal decomposition on bis(dialkyldithiocarbamate) Cd(II) complexes by isothermal and non-isothermal thermogravimetry, *Thermochimica Acta*, 328, 201-207.

[87] Young R.J., (1989) *Introduction to Polymers*, Chapman & Hall Ltd. New York

[88] Goldstein J.I., Newbury D. E., Echlin P., Joy D.C., (1992) *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York: Plenum Press.

[89] Goodhew P., Humpherys J., Beanland R., Humphereys F.J., Beanland R., (2001) *Electron Microscopy and Analysis,* Taylor and Francis, London.

[90] Campbell D., Pethrick R.A., White J.R., (2000) *Polymer characterization: physical techniques,* ed. S. Thornes., U.K.: Cheltenham. 481.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: İlhan KÜÇÜK

Doğum Yeri ve Tarihi: Malatya, 02 Ekim 1986

Adres: Ferhadiye Mh. A. Kadir Eriş Sok. No:11/A MALATYA

E-Posta: kckilhan@gmail.com

Lisans: İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 2006-2011.

TEZDEN DÜZENLENMİŞ YAYIN VE SUNUMLAR

1 Cengız A, Köytepe S, Küçük İ, Seçkın T. Fonksiyonel Poliüretanların Monosakkaritlerden Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Uygulaması, IV. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, 5-8 Eylül 2012, Çanakkale, Türkiye.

2 Küçük İ, Kaya B, Köytepe S, Ateş B, Seçkin T. Ksiloz içeren Biyouyumlu ve Biyobozunur Poliüretanların Hazırlanması ve Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi, IV. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, 5-8 Eylül 2012, Çanakkale, Türkiye.

3 Kucuk I, Vural S, Koytepe S, Seckin T, Adiguzel I. Synthesis and characterization of polyoxomethalate/polyurethane composite as low dielectric material. European Polymer Congress, EPF 2013, 16-21 June 2013, Pisa Italy.

4 S. Köytepe, M.H. Demirel, İ. Küçük, İ.Özcan, T. Seçkin Synthesis of Star shape metallosupramolecular polymers based on terpyridine containing polyimides, 44th World Chemistry Congress, 11-16 August 2013 İstanbul, Turkey