

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

**FOSFİN OKSİT İÇEREN YENİ POLİİMİD SİLİKA
HİBRİT MALZEMELERİN GAZ AYIRMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Canan KIZILKAYA

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR**

İstanbul 2010

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOSFİN OKSİT İÇEREN YENİ POLİİMİD SİLİKA
HİBRİT MALZEMELERİN GAZ AYIRMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Canan KIZILKAYA
(141202620060070)

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ORGANİK KİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR

İstanbul 2010

ÖNSÖZ

Doktora çalışmam süresince, aktarmış olduğu bilgi birikimleri, destek ve anlayışından dolayı tez danışmanım Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR' e,

Tez aşaması sürecinde verdiği fikirler ve yakın ilgisinden dolayı Prof. Dr. Nilhan Kayaman APOHAN'a, göstermiş oldukları tüm ilgi ve yardımlarından dolayı Doç.Dr. M. Vezir KAHRAMAN'a ve Dr. Sevim KARATAŞ'a

Bu çalışma kapsamında hazırladığım membranların gaz geçirgenliklerinin ölçümü ve dinamik-mekanik analizlerinin yapılmasında değerli katkılarını gördüğüm Yard. Doç. Dr. Ali DURMUŞ'a,

Bu yoğun süreç içerisinde beni destekleyen, sabır ve anlayış gösteren İzomas Şirketler Grubu Başkanı Gürbüz ARIBURNU'na,

Tüm eğitim, mesleki ve özel yaşantım boyunca bana maddi ve manevi büyük destek veren sevgili anneme ,

İçtenlikle teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Eylül 2010

Canan KIZILKAYA

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
YENİLİK BEYANI.....	v
SEMBOLLER.....	vi
KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER.....	viii
TABLolar	ix
BÖLÜM I. GİRİŞ ve AMAÇ.....	1
I.1.GİRİŞ.....	1
I.2.AMAÇ.....	2
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER.....	4
II.1. GENEL BİLGİLER.....	4
II.2. POLİİMİD SENTEZ YÖNTEMLERİ.....	4
II.2. 1. Klasik İki Basamaklı Sentez Yöntemi.....	4
II. 2. 2. Poliamik Asit Sentez Aşaması.....	5
II.2.2.1. Monomer Yapısı ve Reaktivitesi.....	7
II.2.2.2. Çözücü ve Reaksiyon Koşulları.....	11
II.2.2.3. Yan Reaksiyonlar	11
II.2.3.Poliamik Asidin İmidizasyon Reaksiyonları.....	13
II.2.3.1. Termal (Kütle) İmidizasyonu.....	13
II.2.3.2. Kimyasal İmidizasyon.....	14
II.2.3.3. Çözelti İmidizasyonu.....	16
II.3. POLİİMİDLERİN YAPI VE ÖZELLİK İLİŞKİSİ.....	17
II.3.1. Poliimidlerin Kullanım Alanları.....	19
II.3.1.1. Gaz Ayırma İşlemleri Uygulamaları.....	19

II.3.1.2. Elektronik Paketleme İşleminde Kullanımı.....	19
II.3.1.3. Polimerik Yapıştırıcı Olarak Kullanımı.....	20
II.3.1.4. Proton Yer Değiştiren Membran Uygulamaları.....	20
II.4. FOSFİN OKSİT İÇEREN POLİMİDLER.....	20
II.5. SOL JEL YÖNTEMİ VE ÖZELLİKLERİ.....	23
II. 6. MEMBRAN TEKNOLOJİSİ.....	25
II.6.1. Membranların Sınıflandırılması.....	27
II. 6.2. Gaz Ayırma Uygulamalarında Polimerik Membran Seçimi.....	31
II.6.3. Membran Esaslı Gaz Ayırma Prosesleri ve Prensipleri.....	34
II.6.3.1. Knudsen Difüzyonu.....	35
II.6.3.2. Yüzey Difüzyonu ile Seçici Yüzey Adsorpsiyonu.....	35
II.6.3.3. Ultra Mikro Gözenekli Moleküler Elek Mekanizması.....	35
II.6.3.4. Çözünme-Difüzyon Mekanizması.....	36
BÖLÜM III. ÇALIŞMALAR.....	45
III.1. DENEYDE KULLANILAN MALZEMELER.....	45
III.2. MONOMERLERİN SENTEZİ.....	53
III. 2.1. Trifenil Fosfin Oksit (TPPO) Sentezi.....	53
III.2.2. Bis (3- Nitrofenil) Fenil Fosfin Oksidin (BNPPO) Sentezi.....	53
III.2.3. Bis(3-Amino Fenil) Fenil FosfinOksit (BAPPO) Sentezi.....	56
III.2.4. Bis (4-Florofenil)Fenil Fosfin Oksit (BFPPO) Sentezi.....	56
III.2.5. Bis(3-(m-Aminofenoksi) Fenil) Fenil Fosfin Oksit (m-BAPPO) Sentezi.....	57
III.2.6. Sol- Jel Karışımlarının Hazırlanması.....	59

III. 2.7. Çeşitli Poliimidlerin Sentezi.....	59
III.2.7.1. Kopoliimid Sentezi.....	59
III.2.7.2. Hibrit Kopoliimid Sentezi.....	62
III.2.7.3. Hibrit Homopoliimid Sentezi.....	63
III.3. SERBEST FİMLERE UYGULANAN TEST YÖNTEMLERİ	
III.3.1. Fourier Transform infrared (FTIR) Spektroskopisi.....	65
III.3.2. Nükleer Magnetik Resonans (NMR) Spektroskopisi.....	65
III.3.3. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	65
III.3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	65
III.3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy) (SEM) ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS).....	65
III.3.6. Temas Açısı Ölçümleri.....	65
III.3.7. Gerilme Şekil Değiştirme Testleri.....	66
III.3.8. Dinamik Mekanik Analiz (DMA).....	66
III.3.9. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI).....	66
III.3.10. Gaz Geçirgenlik Ölçümleri.....	66
BÖLÜM IV. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	67
IV.1. MONOMERLERİN KARAKTERİZASYONU	
IV.1.1. Bis (3- Nitro Fenil) Fenil Fosfin Oksit (BNPPO) Karakterizasyonu.....	67
IV.1.2. Bis (3-Amino Fenil) Fenil Fosfin Oksit (BAPPO) Karakterizasyonu.....	71
IV. 1.3. Bis (4-Florofenil)Fenil Fosfin Oksit (BFPPO) Karakterizasyonu.....	73
IV.1.4. Bis (3-(m-Aminofenoksi) Fenil)Fenil Fosfin Oksit (m-BAPPO) Karakterizasyonu.....	74
IV.2. KOPOLİİMİDLERİN KARAKTERİZASYONU.....	82
IV.2.1. ATR-FTIR Analizi.....	82
IV.2.2. SEM Analizi.....	84
IV.2.3. TGA Analizi.....	87
IV.2.4. DSC Analizi.....	90

IV.2.5.DMA Analizi.....	92
IV.2.6. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI).....	95
IV. 2.6. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi.....	97
IV.2.7. Yüzey Özellikleri-Temas Açısı (Contact Angle).....	99
IV.2.8. Gaz Geçirgenlik Ölçümleri.....	101
IV. 3. HİBRİT KOPOLİİMİDLERİN	
KARAKTERİZASYONU.....	103
IV.3.1. ATR-FTIR Analizi.....	103
IV.3.2. SEM Analizi.....	105
IV.3.3. TGA Analizi.....	109
IV.3.4. DSC Analizi.....	111
IV.3.5. DMA Analizi.....	113
IV.3.6. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI).....	116
IV. 3.7. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi.....	117
IV.3.8. Yüzey Özellikleri-Temas Açısı (Contact Angle).....	119
IV.3.9. Gaz Geçirgenlik Ölçümleri.....	121
IV. 4. HİBRİT HOMOPOLİİMİDLERİN	
KARAKTERİZASYONU.....	123
IV.4.1. ATR-FTIR Analizi.....	123
IV.4.2. SEM Analizi.....	125
IV.4.3. TGA Analizi.....	127
IV.4.4. DSC analizi.....	130
IV.4.5. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI).....	131
IV.4.6. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi.....	132
IV4.7. Yüzey özellikleri-Temas Açısı (Contact Angle).....	133
BÖLÜM V. SON DEĞERLENDİRMELER ve ÖNERİLER.....	135
KAYNAKLAR.....	139
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

FOSFİN OKSİT İÇEREN YENİ POLİİMİD SİLİKA HİBRİT MALZEMELERİN GAZ AYIRMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Aromatik poliimidler, mükemmel termal ve kimyasal kararlılıkları, üstün mekanik özellikleri nedeniyle son dönemlerde gaz ayırma işlemlerinde kullanılan en önemli membran materyalleri olarak dikkat çekmektedirler. Özellikler endüstriyel uygulamalarda amaca yönelik farklı yapılarda tasarlanabilen kopoliimidler , hibrit poliimidler bu malzemelere olan ilgiyi artırmıştır.

Bu çalışmanın başlangıcında fosfin oksit grubu içeren BAPPO ve m-BAPPO monomerleri sentezlenerek FT-IR, NMR ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Daha sonra BAPPO, m-BAPPO, DDS diaminleri ile BTDA, 6FDA dianhidritlerden çıkılarak NMP içerisinde dört farklı PAA çözeltisi sentezlenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında bu çözeltilerden termal (bulk) imidizasyon yöntemi ile kopoliimid filmler hazırlanmıştır. İkinci aşamada ise GOTMS ve TEOS'dan çıkılarak hazırlanan sol-jel karışımından bu çözeltilere belirli oranlarda ilave edilerek %5 SiO₂ içeren hibrit kopoliimid filmler sentezlenmiştir. Çalışmanın üçüncü kısmında ise BAPPO ve BTDA den çıkılarak hazırlanan PAA çözeltisine sol-jel karışımından belirli oranlarda (%5,10,15,20) ilave edilerek hibrit homopoliimidler sentezlenmiştir.

Elde edilen bu üç grup malzemenin öncelikle FT-IR spektroskopisi ile yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Daha sonra termal özellikleri sırasıyla termal gravimetrik analiz (TGA) ,diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), dinamik mekanik analiz (DMA), sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) yöntemleri ile incelenmiştir. Malzemelerin morfolojileri, mekanik özellikleri, film yüzeylerinin hidrofobikliği SEM, tensilon ve temas açısı cihazları ile belirlenmiştir. Hazırlanan membranlardan O₂, N₂ ve CO₂ saf gazlarının geçirgenlikleri ölçülerek ideal seçicilik değerleri hesaplanmıştır

Hazırlanan fosfin oksit içerikli poliimid malzemelerin gösterdikleri mükemmel termo-oksidatif karalılık, yüksek alev direnci , üstün mekanik özellikleri ile birlikte geçirgenlik-seçicilik değerleri de dikkate alındığında endüstrinin özellikle yüksek performansın gerektiği alanlarında uygulama imkanı bulunacağı düşünülmüştür.

Eylül 2010

Canan KIZILKAYA

ABSTRACT

INVESTIGATION OF GAS SEPARATION PROPERTIES OF PHOSPHINE OXIDE CONTAINING NEW POLYIMIDE SILICA HYBRID MATERIALS

Aromatic polyimides have attracted much attention over the last decades as the basic materials for preparing gas separation membranes due to their excellent thermal and chemical stability, high mechanical properties. Especially goal oriented in industrial applications can be designed in different copolyimids and hybrid polyimides have increased the interest in these materials.

At the beginning of this work, phosphine oxide group containing monomers, BAPPO and m-BAPPO, were synthesized and characterized by FT-IR, NMR and mass spectroscopy methods. Afterwards, four different PAAs were synthesized by the reaction of diamines such as BAPPO, m-BAPPO, DDS with dianhydride such as BTDA, 6FDA in NMP. The first stage of this study, copolyimide films were prepared from this solutions by the thermal(bulk) imidization technique. Secondly, 5%SiO₂ containing hybrid copolyimide films were synthesized by added to this solution from particular proportions of sol gel mixture, was prepared from TEOS and GOTMS. The third stage of this study, hybrid homopolyimide films were synthesized by incorporation of particular proportions ((%5,10,15,20) sol gel mixture into the PAA solution, was prepared from BAPPO and BTDA.

Primarily, the structural characterization of obtained three group materials was carried out with FT-IR spectroscopy. Then, their thermal properties were examined by Thermo-gravimetric analyses (TGA), Differential scanning calorimetry (DSC), Limiting oxygen index (LOI) methods, respectively. Morphologies, mechanical properties of materials, hydrophobicity of film surfaces were determined by scanning electron microscopy (SEM), tensilon, contact angle devices. O₂, N₂ and CO₂ pure gases permeability of prepared membranes were measured and calculated ideal selectivity values.

Prepared phosphine oxide containing polyimide materials for their excellent thermo-oxidative equilibrium, high flame resistance, superior mechanical characteristics and permeability-selectivity values take into consideration, when the industry, especially the high performance needed in the areas of practice opportunities will be found were considered.

September 2010

Canan KIZILKAYA

YENİLİK BEYANI

FOSFİN OKSİT İÇEREN YENİ POLİİMİD SİLİKA HİBRİT MALZEMELERİN GAZ AYIRMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada, yanmayı geciktirici fosfin oksit gruplarını yapısında bulunduran diammin monomerleri sentezlenerek H-NMR, ¹³C-NMR, ³¹P-NMR, FT-IR spektroskopik yöntemleri ile kimyasal yapıları karakterize edilmiştir. Bu monomerlerden yola çıkılarak çeşitli kopoliimidler, hibrit kopoliimidler ve hibrit homopoliimidler sentezlenmiştir. Hazırlanan bu ürünlerin termal, mekanik, gaz geçirgenlik-seçicilik, yüzey özellikleri incelenmiştir. Fosfin oksit içerikli poliimid malzemelerin gösterdikleri mükemmel termo-oksidatif karalılık, yüksek alev direnci, üstün mekanik özellikleri ile birlikte geçirgenlik-seçicilik değerleri de dikkate alındığında endüstrinin özellikle yüksek performansın gerektiği alanlarında uygulama imkanı bulunacağı düşünülmüştür. Bu çalışmanın bir bölümü uluslararası bir dergide yayınlanmış (Kizilkaya, C.; Karataş, S.; Kayaman-Apohan, N.; Güngör, A.: “Synthesis and Characterization of Novel Polyimide/SiO₂ Nanocomposite Materials Containing Phenylphosphine Oxide via Sol-Gel Technique” *Journal of Applied Polymer Science*, 115 (2010) 3256–3264) olup diğer bölümleri ile ilgili makale hazırlıkları devam etmektedir.

Eylül, 2010

Prof. Dr. Atilla GÜNGÖR

Canan KIZILKAYA

SEMBOLLER

T_g	:Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı
T_m	:Polimerlerin erime sıcaklığı
T_c	:Polimerlerin kristalizasyon sıcaklığı
V_S	:Polimerlerin spesifik hacmi
V_F	:Polimerlerin serbest hacmi
P	:Geçirgenlik katsayısı
E_a	:Elektron afinitesi
k_r	:Hız sabitleri
pKa	:Bazlık değerleri
F	:Ayrırma faktörü
M	:Molekül ağırlığı
ΔX	:Potansiyel farkı
l	:Membran kalınlığı
J	:Molar akı
L_i	:Oransal faktör, membrana uygulanan belli bir kuvvete karşı difüzyon ortamı olarak membranın gösterdiği direncin bir ölçüsüdür.
∂ C_i/ ∂ X	:Gaz moleküllerinin membran kesiti boyunca konsantrasyon gradyeni
Di	:Çözünmüş gaz moleküllerinin membran içindeki difüzivitesi
S	:Gazların çözünürlük katsayısı
p_i	:Çözünmüş gaz moleküllerinin membran matriksi içindeki kısmi basıncı
C_i	: Çözünmüş gaz moleküllerinin membran matriksi içindeki konsantrasyonu
P	:Geçirgenlik
D	:Difüzyon katsayısı
k_D	:Henry sabiti (cm ³ (STP). cm ⁻³ .bar ⁻¹)
a	:Aktivite
P_i	:i bileşenin buhar basıncını,
P^o	:Doygun buhar basıncını
φ_i	:i bileşenin hacimsel oranını
V_i	:i bileşenin molar hacmini (m ³ /kmol)

X	:Flory-Huggins etkileşim parametresi
C_D	:Henry bölgesinde adsorplanan gaz miktar
C_H	:Langmuir bölgesinde adsorplanan gaz miktar
C_H'	:Doygunluk sabiti (cm ³ (STP).cm ⁻³)
b	:Boşluk afinite sabiti (bar ⁻¹)

KISALTMALAR

BTDA	: Benzofenon-3,3-4,4-tetrakarboksilik Dianhidrid
6FDA	: 4,4 (Heksafloroizopropiliden) difitalik Dianhidrid
NMP	: N-Metilpirolidon
DMF	: N-N-dimetilformamid
NMP	: N-Metilpirolidon (1-Metil-2-Pirolidon)
DMAc	: N-N-Dimetilasetamid
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
NMR	: Nükleer Magnetik Resonans
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
BTDA	: 3,3',4,4'-Benzofenontetrakarboksilik Dianhidrit
BFPPPO	: 4,4'-Bis(Florofenil)Fenil Fosfinoksit
6FDA	: 4,4'-Hekzafloroizopropilidene Bis (Ftalik Anhidrit)
m-DDS	: 3,3'- Diaminodifenil Sülfon
TPP	: Trifenilfosfin
TPPO	: Trifenilfosfin Oksit
BNPPO	: Bis (3-nitrofenil) Fenil Fosfin Oksit
s-BNPPO	: Bis (3-nitrofenil) 3-Sodyum Sülfon Fenil Fosfinoksit
s-BAPPO	: Bis (3-aminofenil) 3-Sodyum Sülfon Fenil Fosfinoksit
Pd/C	: Palladyum/ Karbon
THF	: Tetrahidrofuran
TEOS	: Tetraetilortosilikat
GPTMS	: 3-Glisidiloksipropil trimetoksisilan
TPPO	: Trifenil Fosfin Oksit
BNPPO	: (3- Nitrofenil) Fenil Fosfin Oksidin
BAPPO	: Bis(3-Amino Fenil) Fenil FosfinOksit
BFPPPO	: (4-Florofenil)Fenil Fosfin Oksit
m-BAPPO	: Bis(3-(m-Aminofenoksi) Fenil) Fenil Fosfin Oksit
LOI	: Sınırlayıcı Oksijen İndeksi

ŞEKİLLER

	<u>SAYFA NO</u>
Şekil II.1 DuPont Tarafından Hazırlanan Kapton® Poliimidi.....	4
Şekil II.2 Klasik İki Aşamada Poliimid Sentezi.....	6
Şekil II.3 Diaminin Dianhidritle Reaksiyona Girerek Poliamik Asit Oluşum Mekanizması.....	7
Şekil II.4 Poliamik Asitin Yan Reaksiyonları.....	12
Şekil II.5 Kimyasal İmidizasyon İçin Önerilmiş Reaksiyon Mekanizması.....	15
Şekil II.6 Çözelti İmidizasyonu Mekanizması.....	17
Şekil II.7 Fosfin Oksit İçeren Çeşitli Dianhidrit ve Daiminler.....	22
Şekil II.8 Metal Alkoksitlerin Hidroliz ve Kondenzasyon Reaksiyonları.....	24
Şekil II.9 Bir Membranla Ayrılmış İkili Faz Sistemi.....	25
Şekil II.10 Membran Esaslı Gaz Ayırmanın Tarihsel Gelişimi.....	27
Şekil II.11 Yapılarına Göre Membran Çeşitleri.....	28
Şekil II.12 Membran Ayırma Proseslerinin Partiküllerin veya Moleküllerin Büyüklüklerine Göre Sınıflandırılması.....	29
Şekil II.13 Membran Modülleri.....	30
Şekil II.14 Amorf Bir Polimer İçin Sıcaklığın Bir Fonksiyonu Olan Spesifik Hacim.....	32
Şekil II.15 O ₂ /N ₂ Seçiciliğinin O ₂ Geçirgenliğine Göre Değişimi.....	34
Şekil II.16 Seçici Membran Esaslı Gaz ve Buhar Ayrımı İçin Dört Genel Mekanizma.....	36
Şekil II.17 Çözünme-Difüzyon Mekanizmasına Göre Gazların Membrane Yüzeyinden Geçışı.....	37
Şekil II.18 İdeal ve İdeal Olmayan Sistemlerin Adsorpsiyon İzotermi.....	43
Şekil II.19 Dual-Mode Adsorpsiyon modelini oluşturan iki bileşeni: Henry Kanunu ve Langmuir Adsorpsiyonu.....	43
Şekil III.1 Trifenil Fosfinin Oksidasyon Reaksiyonu.....	53

Şekil III.2	Trifenil Fosfin Oksidin Nitrolama Reaksiyonu.....	54
Şekil III.3	Trifenil Fosfin Oksidin Nitrolama Reaksiyonu Ürünleri.....	55
Şekil III.4	Bis(3-Amino Fenil) Fenil Fosfin Oksit (BAPPO) Sentezi.....	56
Şekil III.5	Bis(4-Floro Fenil) Fenil Fosfin Oksit (BFPPPO) Sentezi.....	57
Şekil III.6	Bis(3-(m-Aminofenoksi) Fenil) Fenil Fosfin Oksit (m-BAPPO) Sentezi.....	58
Şekil III.7	Sol-jel Mekanizması.....	59
Şekil III.8	Hazırlanan Dört Farklı Kopoliimidin Kimyasal Yapıları.....	61
Şekil III.9	BAPPO/DDS-BTDA-SiO ₂ Hibrit Kopoliimidin Kimyasal Yapısı.....	62
Şekil III.10	Hibrit Homopoliimid Sentezi.....	64
Şekil III.11	Gaz Geçirgenlik Test Sistemi.....	67
Şekil IV.1	BNPPO'in FT-IR Spektrumu.....	68
Şekil IV.2	BNPPO'in ¹ H –NMR Spektrumu.....	69
Şekil IV.3	BNPPO'in Kütle Spektrumu.....	70
Şekil IV.4	BAPPO FT-IR Spektrumu.....	71
Şekil IV.5	BAPPO ¹ H –NMR Spektrumu.....	72
Şekil IV.6	Bis (4-Florofenil)Fenil Fosfin Oksit (BFPPPO) in FT-IR Spektrumu.....	73
Şekil IV.7	Bis (3-(m-Aminofenoksi) Fenil)Fenil Fosfin Oksit (m-BAPPO) in FT-IR Spektrumu.....	74
Şekil IV.8	Bis (3-(m-Aminofenoksi) Fenil)Fenil Fosfin Oksit (m-BAPPO) in ¹ H –NMR Spektrumunun Bir Bölümü.....	75
Şekil IV.9	Bis (3-(m-Aminofenoksi) Fenil)Fenil Fosfin Oksit (m-BAPPO) in ¹ H –NMR Spektrumu(δ 9.20 - δ 1.00 ppm Arası).....	77
Şekil IV.10	Bis (3-(m-Aminofenoksi) Fenil)Fenil Fosfin Oksit (m-BAPPO) in ¹³ C –NMR Spektrumu.....	78
Şekil IV.11	Bis (3-(m-Aminofenoksi) Fenil)Fenil Fosfin Oksit (m-BAPPO) in APT Spektrumu.....	80

Şekil IV.12 Bis (3-(m-Aminofenoksi) Fenil)Fenil Fosfin Oksit (m-BAPPO) in ³¹ P Spektrumu.....	81
Şekil IV.13 Kopoliimidlerin ATR-FTIR Spektrumları.....	83
Şekil IV.14 BAPPO +BTDA +DDS Kopoliimidine Ait SEM Analiz Fotoğrafları.....	85
Şekil IV.15 m-BAPPO +BTDA +DDS Kopoliimidine Ait SEM Analiz Fotoğrafları.....	86
Şekil IV.16 Kopoliimidlerin Hava Atmosferinde Çekilmiş TGA Grafikleri.....	89
Şekil IV.17 BAPPO + BTDA + DDS Kopoliimidine Ait Temogramı.....	DSC 90
Şekil IV.18 BAPPO + 6FDA + DDS Kopoliimidine Ait DSC Temogramı.....	91
Şekil IV.19 m-BAPPO + BTDA + DDS Kopoliimidine Ait DSC Temogramı.....	91
Şekil IV.20 m-BAPPO + 6FDA + DDS Kopoliimidine Ait DSC Temogramı.....	91
Şekil IV.21 BAPPO + BTDA + DDS Kopoliimidine Ait DMA Temogramı.....	93
Şekil IV.22 BAPPO + 6FDA + DDS Kopoliimidine Ait DMA Temogramı.....	93
Şekil IV.23 m-BAPPO + BTDA + DDS Kopoliimidine Ait DMA Temogramı.....	94
Şekil IV.24 m-BAPPO + 6FDA + DDS Kopoliimidine Ait DMA Temogramı.....	94
Şekil IV.25 Kopoliimidlerin Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) Değerleri.....	96
Şekil IV.26 Kopoliimidlerin Sıcaklığa Bağlı Modül Değerleri.....	98
Şekil IV.27 Kopoliimidlerin Temas Açısı Grafiği.....	99
Şekil IV.28 Kopoliimidlere Ait Temas Açısı Fotoğrafları.....	100
Şekil IV.29 Hibrit -Kopoliimidlerin ATR-FTIR Spektrumları.....	104

Şekil IV.30	BAPPO +6FDA +DDS+%5SiO ₂ Hibrit Kopoliimidine Ait SEM-EDX Analizi.....	105
Şekil IV.31	BAPPO +BTDA +DDS+ %5SiO ₂ Hibrit Kopoliimidine Ait SEM Analiz Fotoğrafları.....	106
Şekil IV.32	m-BAPPO +BTDA +DDS+ %5SiO ₂ Hibrit Kopoliimidine Ait SEM Analiz Fotoğrafları.....	107
Şekil IV.33	BAPPO +6FDA +DDS+ %5SiO ₂ Hibrit Kopoliimidine Ait SEM Analiz Fotoğrafları.....	108
Şekil IV.34	Hibrit Kopoliimidlerin Hava Atmosferinde Çekilmiş TGA Grafikleri.....	110
Şekil IV.35	BAPPO + BTDA + DDS + %5SiO ₂ Hibrit Kopoliimidine Ait DSC Temogramı.....	111
Şekil IV.36	BAPPO + 6FDA + DDS + %5SiO ₂ Hibrit Kopoliimidine Ait DSC Temogramı.....	112
Şekil IV.37	m-BAPPO + BTDA + DDS + %5SiO ₂ Hibrit Kopoliimidine Ait DSC Temogramı.....	112
Şekil IV.38	m-BAPPO + 6FDA + DDS + %5SiO ₂ Hibrit Kopoliimidine Ait DSC Temogramı.....	112
Şekil IV.39	BAPPO + BTDA + DDS + %5SiO ₂ Hibrit Kopoliimidine Ait DMA Temogramı.....	114
Şekil IV.40	BAPPO + 6FDA + DDS + %5SiO ₂ Hibrit Kopoliimidine Ait DMA Temogramı.....	114
Şekil IV.41	m-BAPPO + BTDA + DDS + %5SiO ₂ Hibrit Kopoliimidine Ait DMA Temogramı.....	115
Şekil IV.42	m-BAPPO + 6FDA + DDS + %5SiO ₂ Hibrit Kopoliimidine Ait DMA Temogramı.....	115
Şekil IV.43	Hibrit Kopoliimidlerin Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) Değerleri.....	116
Şekil IV.44	Hibrit Kopoliimidlere Sıcaklığa Bağlı Modül Değerleri.....	118
Şekil IV.45	Hibrit Kopoliimidlere Sıcaklığa Bağlı Temas Açısı Grafiği.....	119
Şekil IV.46	Hibrit Kopoliimidlere Ait Temas Açısı Fotoğrafları.....	120
Şekil IV.47	Hibrit Homopoliimidlerin ve Saf Poliimidin	

ATR-FTIR Spektrumları.....	124
Şekil IV.48 BAPPO + BTDA %5 SiO ₂ Poliimidine Ait SEM Analiz Fotoğrafi.....	125
Şekil IV.49 BAPPO + BTDA %10 SiO ₂ Poliimidine Ait SEM Analiz Fotoğrafi.....	125
Şekil IV.50 BAPPO + BTDA %15 SiO ₂ Poliimidine Ait SEM Analiz Fotoğrafi.....	126
Şekil IV.51 BAPPO + BTDA %15 SiO ₂ Poliimidine Ait SEM-EDX Analiz Fotoğrafi (20 kVx50.000 0.5 m).....	126
Şekil IV.52 Hibrit Homopoliimidlerin ve Saf Poliimidin Hava Atmosferinde Çekilmiş TGA Grafikleri.....	129
Şekil IV.53 Hibrit Homopoliimidlerin ve Saf Poliimidin Toplu DSC Termogamları.....	130
Şekil IV.54 Hibrit Homopoliimidlerin ve Saf Poliimidin Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) Değerleri.....	131
Şekil IV.55 Hibrit Homopoliimidlerin ve Saf Poliimidin Temas Açısı Grafiği.....	133
Şekil IV.56 Hibrit Homopoliimidlere ve Saf poliimide Ait Temas Açısı Fotoğrafları.....	134

TABLolar

SAYFA NO

Tablo II.1	4,4'-Oksidianilin'e (4,4'-ODA) Karşı Aromatik Dianhidritlerin Elektron Afinitesi ve Log Hız Sabiti Değerleri.....	9
Tablo II.2	Piromellitik Dianhidrite (PMDA) Karşı Aromatik Diaminlerin Reaktivitesi (log Hız Sabiti) ve Baziklik pKa Değerleri	10
Tablo II.3	Membran Ayırma Proseslerinin İtici Güçlere Göre Sınıflandırılması.....	28
Tablo III.1	Kopoliimidlerin Sentezinde Kullanılan Monomer ve Çözücü Kompozisyonları.....	60
Tablo III.2	Hibrit Kopoliimidlerin Sentezinde Kullanılan Poliamik Asit ve Sol-Jel Miktarları.....	62
Tablo III.3	Hibrit Homopoliimid Sentezinde Kullanılan Poliamik Asit ve Sol-Jel Miktarları.....	63
Tablo IV.1	m-BAPPO' e Ait FT-IR Analizi Sonuçları.....	74
Tablo IV.2	Kopoliimidlerin TGA Analiz Değerlendirmeleri.....	88
Tablo IV.3	Kopoliimidlerin DSC Analiz Değerlendirmeleri.....	90
Tablo IV.4	Kopoliimidlerin DMA Analiz Değerlendirmeleri.....	92
Tablo IV.5	Kopoliimidlerin Yanması İçin Gerekli Minimum Oksijen Miktarı Yüzdesi.....	96
Tablo IV.6	Kopoliimid Filmlerin Mekanik Özellikleri.....	98
Tablo IV.7	Kopoliimidlerin Temas Açısı Değerleri.....	99
Tablo IV.8	Kopoliimidlerin Gaz Geçirgenlik ve Seçicilik Değerleri.....	102
Tablo IV.9	Hibrit Kopoliimidlerin TGA Analiz Değerlendirmeleri.....	109
Tablo IV.10	Hibrit Kopoliimidlerin DSC Analiz Değerlendirmeleri.....	111
Tablo IV.11	Hibrit Kopoliimidlerin DMA Analiz Değerlendirmeleri.....	113
Tablo IV.12	Hibrit Kopoliimidlerin Yanması İçin Gerekli Minimum Oksijen Miktarı Yüzdesi.....	116
Tablo IV.13	Hibrit Kopoliimid Filmlerin Mekanik Özellikleri.....	118
Tablo IV.14	Hibrit Kopoliimidlerin Temas Açısı Değerleri.....	119

Tablo IV.15 Hibrit Kopoliimidlerin Gaz Geçirgenlik ve Seçicilik Değerleri.....	122
Tablo IV.16 Hibrit Homopoliimidlerin TGA Analiz Değerlendirmeleri.....	128
Tablo IV. 17 Hibrit Homopoliimidlerin ve Saf Poliimidin Yanması İçin Gerekli Minimum Oksijen Miktarı Yüzdesi.....	131
Tablo IV.18 Hibrit Homopoliimid ve Saf Poliimid Filmlerin Mekanik Özellikleri.....	132
Tablo IV.19 Hibrit Homopoliimidlerin ve Saf Poliimidin Temas Açısı Değerleri.....	133

BÖLÜM I

GİRİŞ VE AMAÇ

I.1. GİRİŞ

Membranlar bir karışımdaki bazı bileşenlerin diğerlerine göre daha hızlı geçtiği, iki fazı ayıran seçici geçirgen bariyerler olarak tanımlanabilir. Son yıllarda özellikle gaz ayırma proseslerinde kullanımlarının artması ile birlikte, üstün niteliklere sahip membran malzemelerinin üretimine yönelik çalışmalar önem kazanmıştır. Endüstriyel uygulamalarda bir membranın yüksek geçirgenlik ve seçicilik, termal, mekanik ve kimyasal dayanıklılık göstermesi ile birlikte uzun ömürlü olması istenir.

Poliimidler, üstün termal ve kimyasal kararlılıkları, mükemmel mekanik ve elektriksel özellikleri, yüksek enerjili ışınlarla karşı olan dirençleri nedeni ile yüksek performanslı polimerler sınıfında yer alırlar. Bu özelliklerinden dolayı gaz ayırma membranları, elektronik paketlenme malzemeleri, polimerik yapıştırıcı, PEM (proton exchange membrane) olarak elektrik- elektronik, gaz ayırma, uzay ve havacılık gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Günümüzde endüstrideki proses şartlarına uygun poliimid membranların hazırlanmasına yönelik pek çok araştırma yapılmaktadır. Bu doğrultuda çeşitli kopolyimidlerin yanı sıra hibrit ve kompozit poliimidler de geliştirilmeye çalışılmaktadır.

Organik-inorganik hibrit sistemleri, organik ve inorganik bileşenlerin sistematik olarak tasarlanarak, malzeme özelliklerinin geliştirilmesinden dolayı yeni nesil ileri teknolojik materyallerin en önemli sınıfını oluşturmaktadır. Sol-jel tekniği, organik-inorganik esaslı hibrid malzemelerin hazırlanmasında kullanılan genel bir yöntemdir. Bu yöntemde; inorganik bileşen olarak Si, Ti, Zr, Al gibi metal alkoksitler kullanılmakta olup, bunların hidrolizini takiben kondenzasyon reaksiyonları sonucunda camsı ağ yapıları oluşturulur. Fonksiyonel grup içeren oligomerlerin termal veya fotopolimerizasyon teknikleri ile, oluşan camsı ağ yapılarla polimerik matriks içinde kovalent bağlanmaları sağlanarak hibrid malzemeler hazırlanır. Hibrit malzemelerin özellikleri; organik ve inorganik bileşenlerin yapısına, konsantrasyonuna ve bu iki fazın birbiriyle etkileşmesine

bağlıdır. Poliiimidler poliamik asitten çıkılarak sentezlenebilmelerinden dolayı özellikle sol-jel yöntemi için çok uygun malzemelerdir. Sol jel tekniğiyle hazırlanan polimid-silika hibrit malzemeler mükemmel gaz seçicilik, yüksek ısı direnci ve yanma geciktirici özelliklere ve düşük dielektrik sabiti değerlerine sahiptirler. Bu nedenle de bu tür malzemeler yüksek performansın gerektiği endüstriyel uygulamalarda büyük önem taşırlar.

Fosfor bazlı yanma geciktirici katkı maddelerinin toksik olmamaları ve çok etkili olmaları, bu katkı maddelerine olan ilgiyi arttırmıştır. Ancak bu katkı maddelerinin zamanla polimer matriks içinde göç etmeleri nedeniyle polimerik yapıda gözlenen ve arzu edilmeyen olumsuzluklara bağlı olarak, günümüzde bu tür katkıların yerine, yanmazlığı sağlayan grupların direkt olarak polimer matrikse bağlanması tercih edilen yöntem olmuştur. Son yirmi yılda yapılan akademik çalışmalarda fosfor grupları çeşitli polimerlerin (polyesterler, poliamidler, polikarbonatlar, poliarileneterler, poliiimidler) ana zincirine (back bone) yerleştirilerek, yanma geciktirici özellik polimere doğrudan kazandırılmıştır. Bu polimerler mükemmel alev direnci, alt tabaka ile iyi yapışma, diğer polimerler ile iyi karışabilirlik ve iyi mekanik özelliklere sahiptirler.

I.2. AMAÇ

Geleneksel yöntemlerle yapılan gaz ayırma işlemleri kimya endüstrisinde oldukça fazla enerji tüketimine sebep olmaktadır. Membran ayırma prosesleri bu yöntemler ile karşılaştırıldıklarında oldukça düşük enerji tüketimi sağlarlar. Ayrıca, kontrollerinin kolaylığı, modüler ve güvenli olmaları nedeniyle de varolan endüstriyel proses ve ekipmanlara kolayca uygulanabilirler.

Aromatik poliiimidler, mükemmel termal ve kimyasal kararlılıkları ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle son dönemlerde gaz ayırma işlemlerinde kullanılan en önemli membran materyalleri olarak dikkat çekmektedirler. Özellikler sol-jel yöntemiyle hazırlanan poliiimid-silika hibrit malzemelerinden üretilen membranların yüksek seçicilik özelliğine sahip olmaları bu malzemelere olan ilgiyi arttırmıştır.

Bu çalışmada, yanmayı geciktirici fosfin oksit gruplarını yapısında bulunduran diamin monomerleri sentezlenerek ¹H-NMR., ³¹P-NMR, FT-IR spektroskopik yöntemleri ile kimyasal yapıları karakterize edilecektir. Bu monomerlerden yola

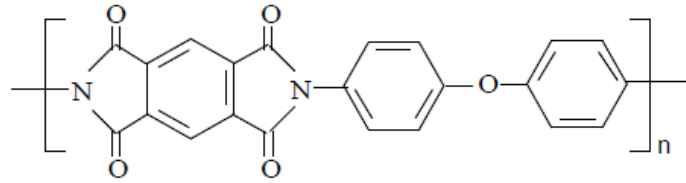
ıkılarak çeşitli kopoliimidler, hibrit kopoliimidler ve hibrit homopoliimidler hazırlanacaktır. Hazırlanan bu ürünlerin termal, mekanik, gaz geçirgenlik-seçicilik, yüzey özellikleri incelenecektir.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1. GENEL BİLGİLER

Poliimidler, aromatik ya da siklo alifatik dianhidrit ve diaminlerin ya da bunların türevlerinin kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenen ve polimer ana zinciri üzerinde tekrarlanan heterosiklik halkalı imid grupları içeren yüksek performanslı polimerlerdir. İlk olarak 1908 yılında Bogert ve Renshaw tarafından sentezlenen poliimidler ancak 1960' ların başlarında DuPont tarafından Kapton ticari adı altında piyasaya sunulmuştur [1-4]. Poliimidler, üstün termal kararlılıkları, yüksek mekanik dayanımları, mükemmel elektriksel özellikleri ve kimyasal dirençlerinin yanı sıra gaz taşınım özellikleri ile hem bilimsel hem de ticari olarak büyük önem taşımalarından dolayı özellikle yüksek performansın gerekli olduğu uzay ve havacılık uygulamalarında, otomotiv, elektrik, elektronik, paketlenme ve membran endüstrisinde geniş kullanım alanına sahiptirler[5-10].



Şekil II.1 DuPont Tarafından Hazırlanan Kapton® Poliimidi [11]

II.2. POLİİMİD SENTEZ YÖNTEMLERİ

II. 2. 1. Klasik İki Basamaklı Sentez Yöntemi

Aromatik poliimidlerin sentezinde en yaygın kullanılan yöntemlerden biri çözünebilir ve işlenebilir poliamik asit ara ürünü oluşumu üzerinden gerçekleştirilen iki basamaklı sentez yöntemidir. İlk basamakta aromatik diamin, N-metilpirolidon (NMP), dimetilasetamid (DMAc) ya da dimetilsülfoksit (DMSO) gibi polar aprotik çözücüler içerisinde çözülür. Bu çözelti içerisinde, tetrakarboxilik dianhidrit yavaş

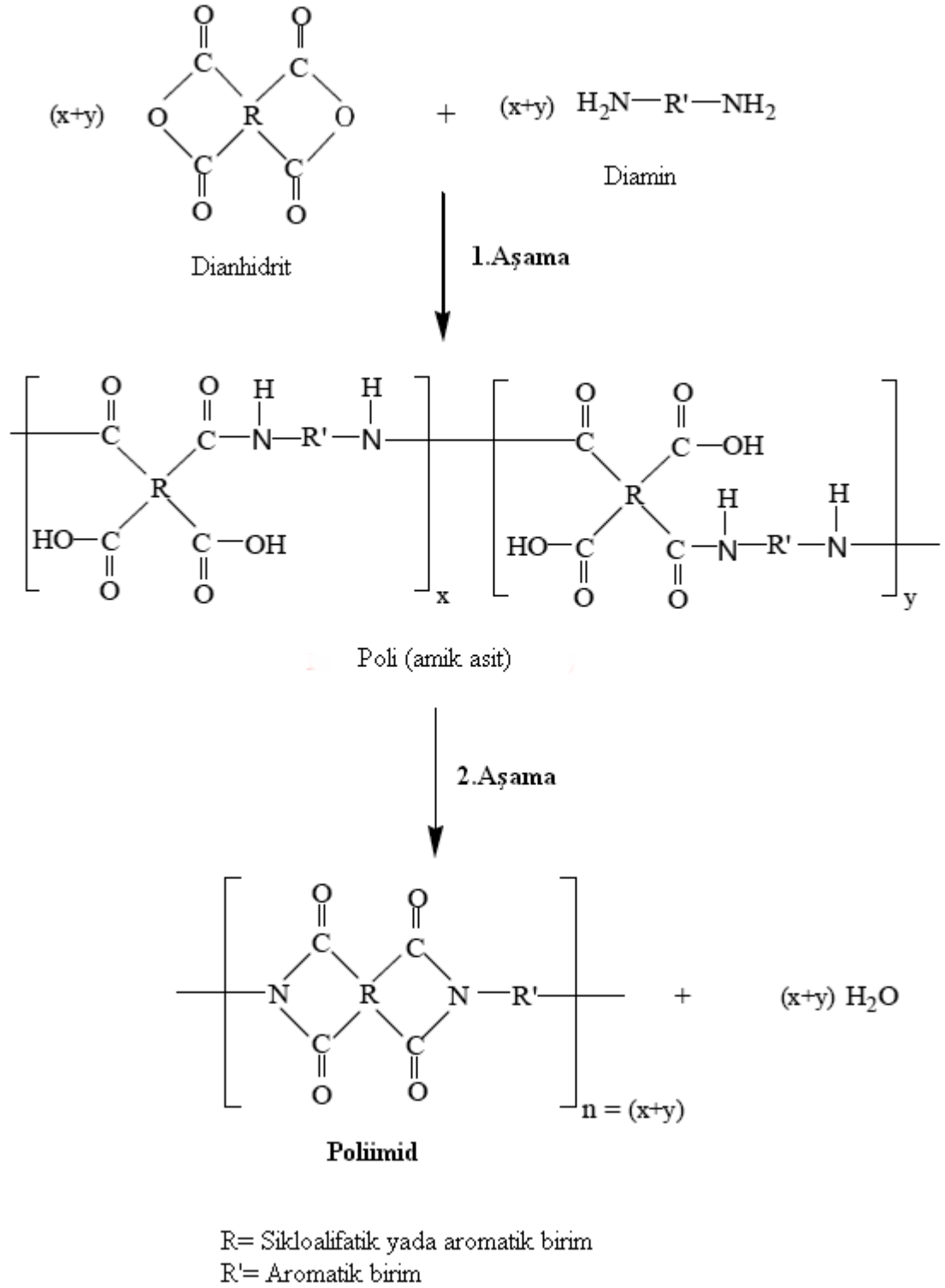
yavaş ilave edilerek oda sıcaklığında poliamik asit elde edilir. Monomerlerin reaktivitelerine bağlı olarak 24 saat ya da daha kısa sürede yüksek molekül ağırlıklı izomerik poliamik asit oluşumu tamamlanır. İkinci basamak siklodehidratasyon (imidizasyon) reaksiyonu ile poliamik asit halkasının kapanması şeklinde tamamlanır [12]. Halka kapanması reaksiyonu termal (bulk), kimyasal ya da çözelti imidizasyonu yöntemiyle gerçekleşir. Termal imidizasyon reaksiyonunda, reaksiyon çözücüsünde çözülmüş halde bulunan yüksek molekül ağırlıklı poliamik asit uygun bir yüzeye dökülüp kademeli olarak yüksek sıcaklıklara ısıtılarak halka kapanması gerçekleşir. Kimyasal imidizasyon yönteminde ise karboksilik asit anhidritler gibi kimyasal su çekici reaktifler kullanılır. Çözelti imidizasyonunda ise oluşan su, azeotropik karışım oluşturan çözücülerin ilavesiyle ortamdan uzaklaştırılarak halka kapanması sağlanır. İki basamaklı poliimid sentez yöntemine ait ayrıntılı reaksiyon şeması Şekil II.2 de gösterilmiştir.

II. 2. 2. Poliamik Asit Sentez Aşamaları

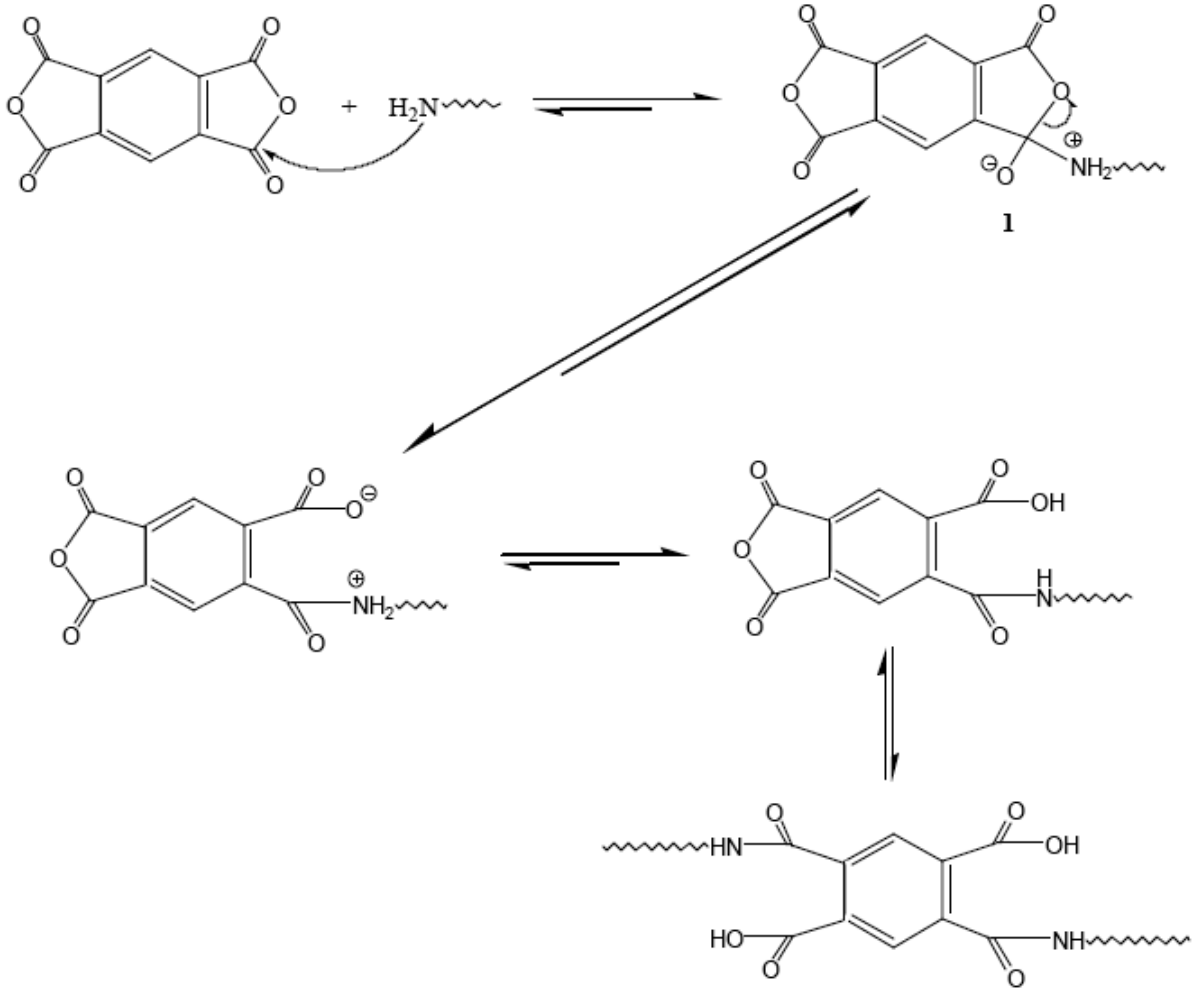
Poliamik asit oluşumu DMAc ya da NMP gibi dipolar aprotik çözücü içindeki diamin bileşiğine dianhidritin eklenmesiyle oda sıcaklığında gerçekleşen bir reaksiyondur. Reaksiyon amin grubunun, anhidrit grubunun karbonil karbonuna nükleofilik olarak etki ederek komşu karboksilat grubunu uzaklaştırıp halka açılmasının sağlanmasıyla gerçekleşir. Şekil II.3 de bu reaksiyonun bir denge reaksiyonu olduğu gözleniyor. Ancak ileri reaksiyon hızı geri reaksiyon hızından yüksek tutularak reaksiyonun poliamik asit oluşumu yönünde ilerlemesi ve bu sayede de yüksek molekül ağırlıklı poliamik asit oluşması sağlanabilir. Polikondenzasyon reaksiyonu ile yüksek molekül ağırlıklı doğrusal poliamik asit oluşumu için gerekli parametreler aşağıda verilmiştir[13]:

1. Monomer çok yüksek saflıkta olmalıdır (> %99,9).
2. Monomer kullanımı stokiometrik olarak bire bir olmalıdır.
3. Monomerler iki fonksiyonel gruplu olmalı ve reaktif gruplar birbirleriyle karşılıklı gelebilmeli.
4. Reaksiyon süresinin uzunluğu yüksek oranda dönüşüm için yeterli olmalı.
5. Yan reaksiyonlar minimum olmalı ya da hiç olmamalı.

Yayınlanan pek çok çalışmada reaksiyon hızına monomer-yapı, sıcaklık, çözücü ve yan reaksiyonlar gibi birçok faktörün nasıl etki ettiği araştırılmıştır. Aşağıda bu konulardan kısaca bahsedilmiştir.



Şekil II .2 Klasik İki Aşamada Poliimid Sentezi [14]



Şekil II.3 Diaminin Dianhidritle Reaksiyona Girerek Poliamik Asit Oluşum Mekanizması [11]

II.2.2.1. Monomer Yapısı ve Reaktivitesi

Aromatik tetrakarboksilik asit anhidritin fitalik anhidrit grupları aminlere karşı yüksek elektrofilik açılma ajanlarıdır [15]. Elektrofilik karakterin artması sonucu orta bölgesindeki karbonil grupları elektronları kuvvetli bir şekilde çekebilme gücüne sahip olurlar[9]. Ancak hemen hemen bütün tetrakarboksilik asit anhidritlerin iki fitalik anhidrit kısmı arasında bulunan köprü grupları ya da atomlar karbonil karbonlarının elektron çekebilme gücünü etkilemektedir. Dianhidritin nükleofilden gelen elektron çiftini alabilme yeteneğine bağlı olan reaktivitesi ile elektron afinitesi (E_a) arasında önemli bir ilişki bulunmaktadır. Tablo II.1 de ODA'nın açılmasına göre hesaplanan bir dizi aromatik dianhidritin elektron afinitesi (E_a) ile reaksiyon hız sabitinin logaritmik değerlerinin ($\log k_r$) karşılaştırılması gösterilmiştir [16]. Bu

tabloya göre PMDA en yüksek elektron afinitesine sahip olması nedeniyle diğer anhidritlerin içinde en reaktif olanıdır. Bu durumda bir nükleofille ilk önce reaksiyon verebilecek anhidrit de PMDA dir. BTDA ve DSDA’ de bulunan elektron çekici karbonil ve sülfon köprü grupları anhidrit karbonil grubunun elektron yoğunluğunu düşürerek nükleofilin katılabilmesi için daha pozitif bir çevre sağlarlar. Diğer taraftan ODPA’ nın aromatik halkalarına bağlı oksijen atomu, halkalara elektron vererek anhidrit karbonunu elektron afinitesini düşürüp nükleofilin katılmasını zorlaştırır.


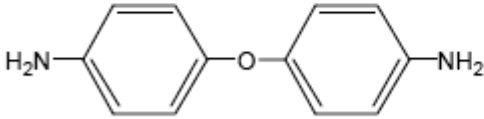
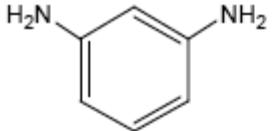
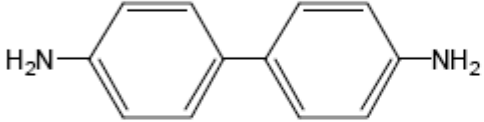
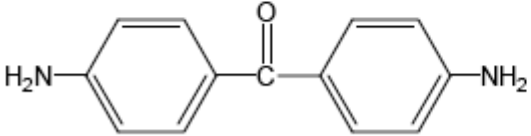
Diamin monomerlerinin nispi nükleofiliteyi onların bazikliği ile karşılaştırılmıştır [17-19]. PMDA ile reaksiyona giren bir dizi aminin bazlık (pKa) değerleri ile hız sabitleri (k_r) arasındaki ilişki Tablo II.2 de gösterilmiştir. P-PDA ve ODA gibi bazlık değeri büyük olan aminler yüksek reaksiyon hızına sahiptirler. Elektron çekici köprü gruplarının da aminlerin açılma hızlarını etkilediği görülmüştür. Örneğin 4,4'-diaminobenzofenonun hem açılma hızı hem de pKa değeri elektron çekici karbonil gruplarından dolayı oldukça düşüktür.

Kontrollü denge şartlarında monomer reaktivitesi poliamik asit sentezi için önemlidir. Poliamik asit oluşumunda kullanılan diamin ve dianhidrit düşük reaktiviteli ise molekül ağırlığı düşük, yüksek reaktiviteli ise molekül ağırlığı yüksek olur.

Tablo II.1 4,4'-Oksidianilin'e (4,4'-ODA) Karşı Aromatik Dianhidritlerin Elektron Affinitesi ve Log Hız sabiti Değerleri [16]

Dianhidritler	E_a , eV	Log k_r
<p>(PMDA)</p>	0.85	0.78
<p>(DSDA)</p>	0.52	1.05
<p>(BTDA)</p>	0.48	0.49
<p>(BPDA)</p>	0.21	0.13
<p>(ODPA)</p>	0.18	-0.06

Tablo II.2 Piromellitik Dianhidrite (PMDA) Karşı Aromatik Diaminlerin Reaktivitesi (log Hız Sabiti) ve Baziklik pKa Değerleri [17]

Diaminler	pK _a	Log k _r
 (p-PDA)	6.08	2.12
 (4,4'-ODA)	5.20	0.78
 (m-PDA)	4.80	0
 	4.60	0.37
 	3.10	-2.15

II.2.2.2. Çözücü ve Reaksiyon Koşulları

Poliamik asit sentezinde kullanılan çözücü ve reaksiyon sıcaklığının poliamik asit oluşumu üzerinde önemli etkisi vardır. Poliamik asitin oluşumunun ekzotermik olması nedeniyle yüksek molekül ağırlıklı poliamik asit ancak düşük sıcaklıklarda elde edilebilir. Sıcaklığın molekül ağırlığı üzerine etkisi incelendiğinde, poliamik asit oluşumu sırasında sıcaklığın yükselmesinin molekül ağırlığının düşmesine neden olduğu tesbit edilmiştir [20].

Poliamik asit oluşumunda NMP, DMSO ve DMAc gibi dipolar aprotik amid çözücüler kullanılır. Brekner'e göre NMP poliamik asitle kompleks oluşturur ve reaksiyona girmeyen dianhidritin karbonil grubunun elektron yoğunluğu azaltılarak daha elektrofilik hale getirir [21]. Böylelikle nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile denge poliamik asit oluşumu yönünde ilerler ve yüksek molekül ağırlıklı poliamik asit elde edilir. Koton'a göre diaminin reaktifliği dianhidrit ile reaksiyona girdiğinde azalır [22]. Böylelikle kısmen reaksiyona giren diaminin sonraki reaksiyonları yavaşlar ve bu durum poliamik asidin molekül ağırlığına etki eder. Bu nedenle yüksek bazik özellikli NMP gibi çözücülerin yüksek molekül ağırlıklı poliamik asit oluşumunda önemli etkileri vardır [23].

Monomerlerin reaksiyon ortamına eklenme sırası, yöntemi, hızı ve çözeltilerdeki monomer konsantrasyonu da poliamik asidin molekül ağırlığını etkilemektedir. Diaminin önce çözücüde çözülüp, dianhidritin katı halde bu çözeltiliye eklenmesiyle en yüksek molekül ağırlığına ulaşıldığı görülmüştür. Monomer ekleme sırasının molekül ağırlığına olan etkisi, olabilecek yan reaksiyonların engellenmesine bağlanmıştır. Dianhidritler, su ve amid tipi çözücülerdeki safsızlıklarla reaksiyona girdikleri için, dianhidriti daha hızlı reaksiyona gireceği amin çözeltilisine katı halde eklenmesinin yan reaksiyonları en aza indirdiği tespit edilmiştir [24].

II.2.2.3. Yan Reaksiyonlar

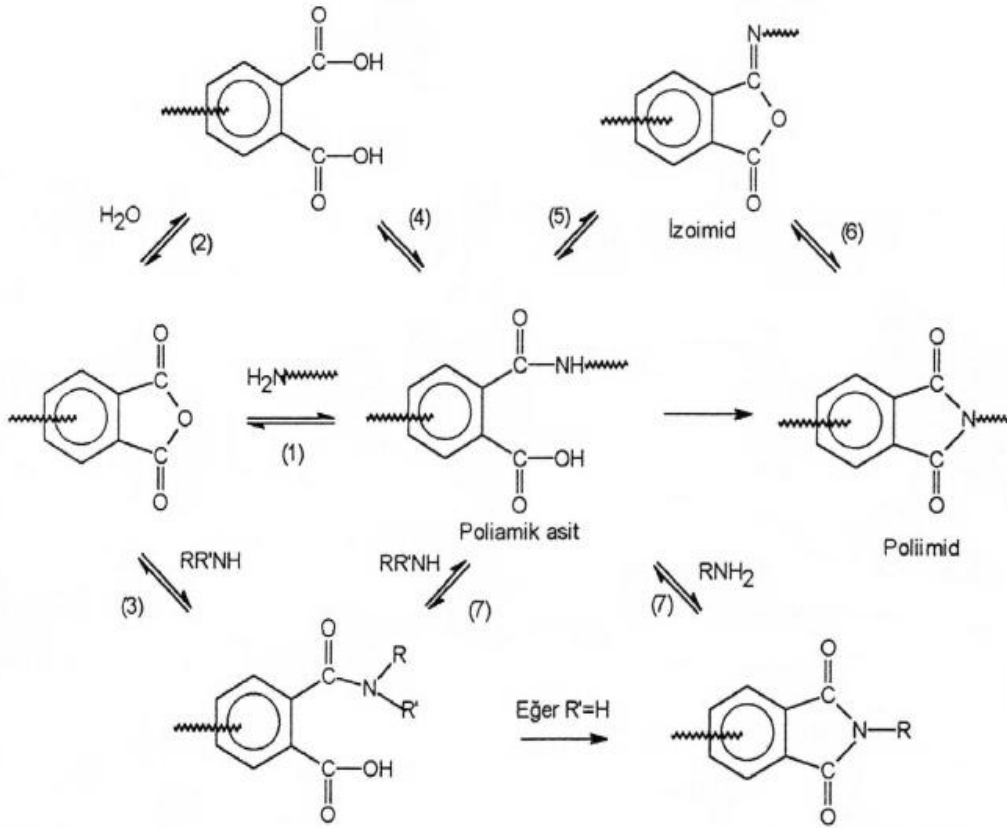
Poliamik asit sentezinde oluşan yan reaksiyonlar istenilmeyen yan ürünlerin oluşmasına yol açabildikleri gibi, aynı zamanda son ürünün molekül ağırlığı ve dağılımı üzerinde de oldukça etkilidirler. Poliamik asit oluşum reaksiyonundaki en önemli etkin yan reaksiyonlar Şekil II.4 de gösterilmiştir. Bunlar;

- a) Poliamik asidin molekül içi halka kapanması ile tekrar dianhidrite dönüşmesi (1),
- b) Su ile hidroliz olması (2,4),

c) Reaksiyon çözücüsünde bulunan amin safsızlıkları ile etkileşmesi (3,7),

d) Halka kapanması ile izoimid veya imide dönüşmesi (5,6),

Bu yan reaksiyonların oluşumu minimum düzeyde tutularak istenilen molekül ağırlığında poliamik asit elde etmek mümkündür. Bu amaçla reaksiyon çözücüsü ve monomerler içerisindeki nemin yanı sıra reaksiyon esnasında oluşan suyun da uzaklaştırılması gerekir. Bu durumun sağlanması genellikle çözücülerin kurutucu ajanlar üzerinden destillenmesi, monomerlerin kurutulması ve reaksiyon sırasında azeotropik ajanların kullanılması ile mümkündür [12,25].



Şekil II. 4 Poliamik Asitin Yan Reaksiyonları [25]

II.2.3. Poliamik Asidin İmidizasyon Reaksiyonları

Aromatik dianhidrit ve diaminlerden kondenzasyon tepkimeleri sonucu elde edilen poliamik asidin imidizasyon reaksiyonları termal, kimyasal ve çözelti imidizasyonları olmak üzere üç grupta toplanır.

II.2.3.1. Termal (Kütle) İmidizasyonu

Termal imidizasyon poliamik asidin poliimide dönüşümünde kullanılan en yaygın yöntemdir. Poliamik asit uygun bir yüzey üzerine dökülerek inert atmosfer ya da vakum altında etüvde ısıtılır. İmidizasyon sırasında açığa çıkan su ve çözücü uzaklaştırılarak halka kapanma reaksiyonu tamamlanır ve poliimid film elde edilir. Termal imidizasyonda ısıtma işlemi çoğunlukla aşağıda belirtilen ısıtma koşullarında gerçekleştirilir.

- 1) 80°C'de 1 saat
- 2) 100°C'de 1 saat
- 3) 200°C'de 1 saat
- 4) 300°C'de 1 saat

Daha sonra fırın sıcaklığı 300°C den oda sıcaklığına (25°C) düşürülerek soğutma işlemi tamamlanır.

İmidizasyonda en yüksek dönüşüm, malzemenin T_g değerinin üzerindeki bir reaksiyon sıcaklığına çıkıldığı zaman sağlanır. Polimer zincirleri T_g değerinin üzerindeki bir sıcaklıkta serbest bir şekilde hareket edebilmektedir. Bu nedenle tüm su ve çözücü kalıntıları bu sıcaklıkta polimerik yapı içerisinde kolaylıkla uzaklaşabilmektedir [26].

Tipik poliamik asit/ NMP sistemi için oda sıcaklığından 350 °C ye kadar olan aşamalarda uçucu maddelerin buharlaşma davranışı şu şekildedir:

- Ortam sıcaklığından 150 °C civarlarına kadar çoğunlukla çözücü buharlaşır.
- 150 °C 'den 250 °C arasındaki sıcaklık aralığında imidizasyon meydana geldiği için çözelti ile birlikte suyun buharlaşması maksimum derecededir.
- 250 °C ve üstündeki aralıkta çözücü tamamen uzaklaşır ve imidizasyon tamamlanır [27].

En kritik sıcaklık bölgesi 150 °C ile 250 °C arasındadır. Bu sıcaklık aralığında çözücü uzaklaşması ve maksimum imidizasyon eş zamanlı oluşur. Bu da polimer

filmi içerisinde maksimum gerilmeleri oluşturur ve büyük oranda çekmelere neden olur [4].

Sanayi uygulamalarında özellikle poliamik asidin termal imidizasyonu en çok kullanılan yöntemlerdendir. Çünkü termal işlemlerin maliyeti düşük ve verimliliği yüksektir. Aynı zamanda sistemin hızlı bir şekilde kurulabilir ve kolay kontrol edilebilir olması da bu tür uygulamalarda önemli avantajlar sağlar [27].

II.2.3.2. Kimyasal İmidizasyon

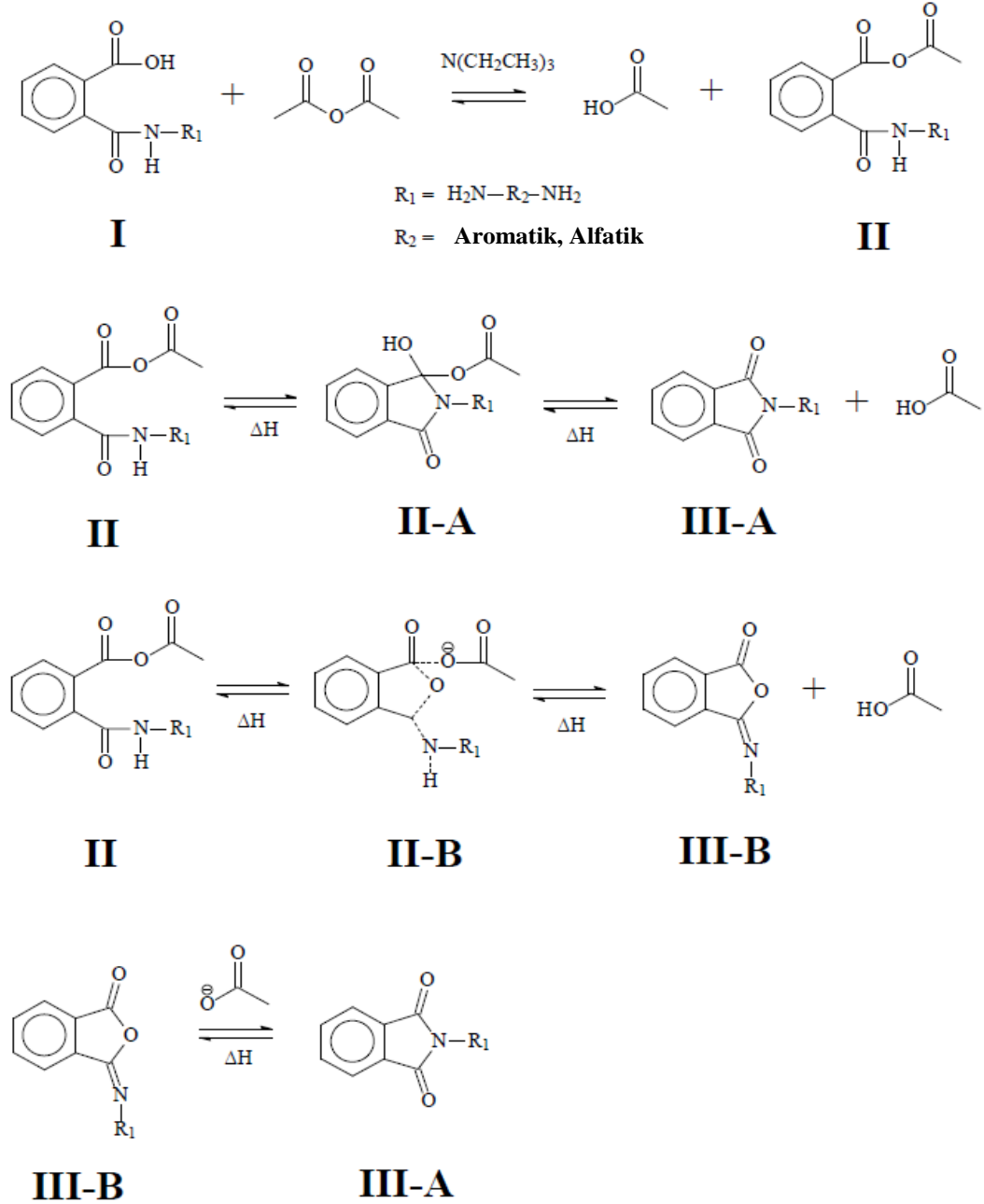
Kimyasal imidizasyonla poliimid oluşumunda izlenen yol aktivasyon enerjisinin düşürülerek 100°C nin altındaki sıcaklıklarda poliamik asit halkasının kapatılması şeklindedir [28,29]. Bu teknikte bir nem çekici ajan ve bir katalizör kullanılır. Nem çekici ajan olarak asetik anhidrit ya da asit karakterli bir anhidrit, katalizör olarak ise trietilamin veya piridin kullanılır. Asit ve katalizör arasındaki sitokiyometrik mol oranı 4 (asit/katalizör), asit ve anhidrit oranı ise 7 (asit/anhidrit) dir.

Reaksiyonda poliamik asit, amin katalizörlüğünde asetik anhidritle tepkimeye girerek bir ara birleşik oluşturur. Daha sonra bu ara bileşikteki anhidrit karbonilin amid azot atomu ile nükleofilik olarak yer değiştirmesinden imidler, amid oksijen atomu ile yer değiştirmesinden izoimidler oluşur. Bu mekanizmada oluşan ürünün türü kullanılan katalizör ve asit ile bu asit ve katalizör arasındaki sitokiyometrik orana bağlıdır. Genellikle, katalizör olarak trietilamin kullanıldığında imid, piridin kullanıldığında ise yüksek konsantrasyonlarda izoimid oluşur. Poliizoimidler termal olarak ya da reaktif ortam koşullarında poliimide dönüştürülebilirler[30].

Kimyasal sentezde en önemli unsur izoimid oluşumunu kontrol etmektir. Ortamda oluşan izoimid kolayca hidroliz olup amik aside dönüşebilir ve poliamik asit bozunarak tekrar diamin ve dianhidride dönüşebilir. Bu yüzden çözüldüden çöktürülerek alınan poliimidin yüksek sıcaklıklarda (>150) kurutulması ile oluşan izoimidler imide çevrilir.

Kimyasal imidizasyon kalıplama tozlarının üretimi için kullanılan bir tekniktir. İşlemin karmaşıklığı ve tehlikeli reaktiflerin kullanılmasına ihtiyaç duyulması nedeni ile ticari boyutlarda üretim için tercih edilen bir yöntem değildir. Bununla birlikte, bu tip imidizasyon işlemi sırasında suyun açığa çıkmaması nedeni ile termal olarak sertleştirme sırasında gözlenen hidrolitik parçalanmadan kaynaklanan molekül

ağırlığı düşüğü gözlenmez. Aynı zamanda düşük reaksiyon sıcaklıklarında çalışılmasından dolayı çapraz bağların ve dallanmaların olmadığı daha fazla çözünür poliimid oluşumu bu tekniğin en önemli avantajlarından [28].



Şekil II.5 Kimyasal İmidizasyon İçin Önerilmiş Reaksiyon Mekanizması [30]

II.2.3.3. Çözelti İmidizasyonu

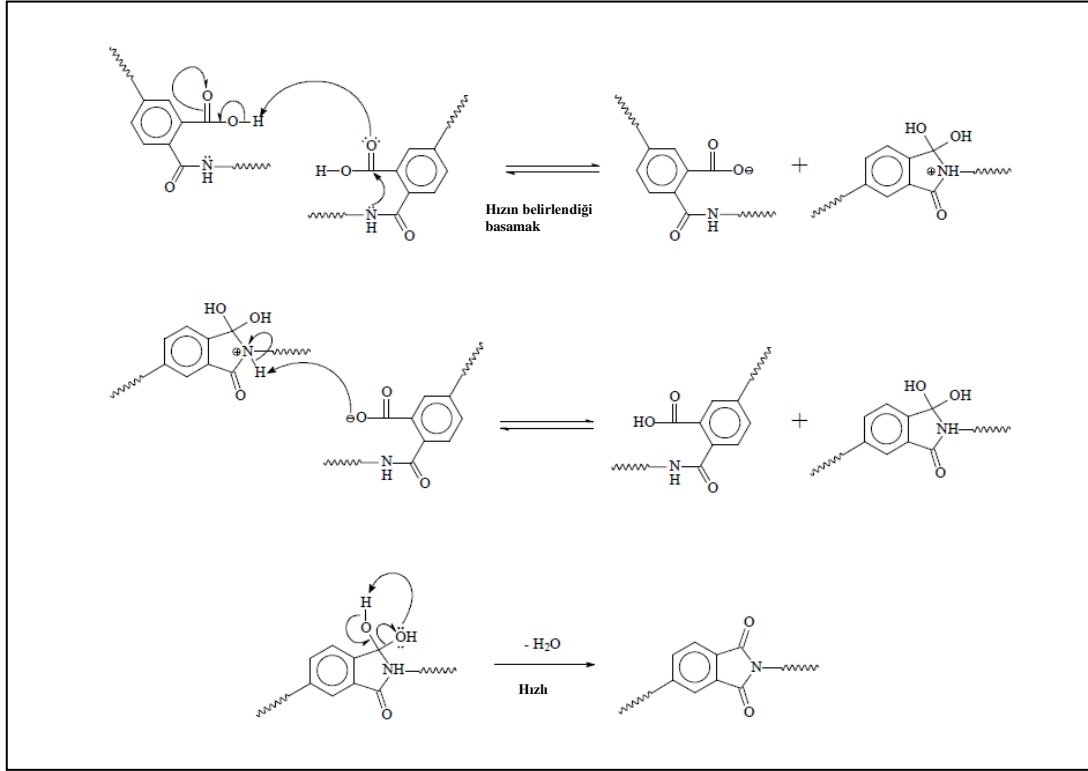
Çözelti imidizasyon tekniği iki aşamalı bir sentez yöntemidir. İmidizasyonun aynı reaktörde (one-pot) olması açısından termal ve kimyasal imidizasyon yöntemlerinden farklılık gösterir. Bu yöntemle, imidizasyon prosesi süresince çözeltide kalabilen, düz zincirli, termoplastik ve tamamen imidleşmiş çözünebilen poliimidler elde edilmektedir. Sentezin birinci aşaması olan poliamik asit sentezi termal ve kimyasal imidizasyon yöntemlerinden farklı değildir. Çözücü sistemi olarak NMP ve DMSO gibi polar aprotik çözücüler kullanılmakta, ancak bunlara orto diklorobenzen (ODCB), sikloheksil pirolidon (CHP), toluen, ksilen gibi azeotropik çözücüler eklenmektedir. Kullanılan ikili çözücü sistemindeki azeotropik çözücü oranı % 15-20' dir. Sentezin ikinci aşaması olan imidizasyon, aynı reaktörde 140–190°C sıcaklıkta 24 saat tutularak gerçekleştirilmektedir (Şekil II.6).

Halka kapanması (imidizasyon) esnasında açığa çıkan su, azeotropik çözücü vasıtasıyla taşınmakta ve bir Dean-stark tuzağında toplanmaktadır. Reaksiyon sonunda elde edilen poliimid çözelti halinde saklanabildiği gibi, uygun bir çözücüden çöktürülerek elde edilen lifli görünüme sahip polimer vakumda kurutularak da saklanabilmektedir. Bu yöntemde imidizasyon kantitatif olmakta, termal imidizasyonda karşılaşılan moleküller arası imid bağları oluşması veya serbest radikal üzerinden yürüyen çapraz bağlanma gibi çözünebilirliği azaltan yan reaksiyonlar oluşmamaktadır [25].

Termal çözelti imidizasyon tekniği ile hazırlanan çözülebilir, amorf poliimidlerin avantajları aşağıda verildiği gibi sıralanabilir:

- Homojen çözelti imidizasyonunda reaksiyon aynı reaktördedir.
- Poliimid çözeltileri poliamik asitlerle karşılaştırıldığında hidrolitik olarak çok daha kararlıdır. Bundan dolayı ortam şartlarında uzun zaman saklanabilirler.
- Bu teknik ile elde edilen poliimidler uygun bir polar çözücü ile tekrar çözülüp, film dökme yöntemiyle kaplama yapılabilir.
- Poliimid filmler ısı uygulanarak şekillendirilebilirler, şekillendirilme sırasında su çıkışı olmadığından dolayı filmde hava boşluğu ve çekme oluşmaz.
- Amorf poliimidler şeffaftır ve izotropik fiziksel özelliklere sahiptir.
- Poliamik asit filmlerinin termal kütle imidizasyonu sırasında Tg değerinde bir artma ve eş zamanlı olarak molekül hareketliliğindeki azalma ile tamamen bir imidleşme meydana gelmez. Fakat çözelti imidizasyonunda, sıcaklık artışı ile

reaksiyon için yeterli zincir hareketliliği sağlandığından imidleşmemiş amik asit grupları %1 den daha azdır [12].



Şekil II.6 Çözelti imidizasyonu mekanizması [31]

II.3. POLİİMİDLERİN YAPI VE ÖZELLİK İLİŞKİSİ

Aromatik poliiimidler yüksek camsı geçiş sıcaklığı, mükemmel termo-oksidatif kararlılığa ve mekanik özelliklere sahip üstün polimerik malzemeler olarak tanımlanırlar [26, 32]. Bu özellikler, aromatik ana zincir bağları ve heterosiklik imid yapılarından kaynaklanmaktadır. Polimerlerin genelinde olduğu gibi poliiimidlerin özellikleri de kimyasal yapı, ortalama molekül ağırlığı ve molekül ağırlık dağılımı gibi üç temel karakteristikle kontrol edilir [12].

Eğer dikkatli bir şekilde tasarlanmaz ise poliiimidler kolay bulunabilen çözücülerde çözünemezler. Çözünebilirliği sağlamak için sıkça başvurulan yöntemlerden biri; m-fenilen diamin gibi zincir simetrisi içerisinde bükülmelere neden olabilecek monomerleri kullanmaktır. Bu monomerler, yapısal düzeni bozduğundan rijitlik azalmakta ve çözünebilirlik artmaktadır. Çözünebilirliği artırmanın diğer bir yöntemi ise polimer ana zinciri üzerine eter, sülfon, karbonil,

alkil ve fosfin oksit gibi esnek gruplar bağlamaktır. Bu gruplar kristalin bölgelerin oluşmasını engelleyerek rijitliği düşürür ve çözünebilirliği artırır [26].

Genellikle poliimidler amorf yapılar oluşturmaya meyilli malzemelerdir. Çoğunlukla kısmen kristalin olarak elde edilirler. Kısmi kristalin poliimidler amorf poliimidlerle kıyaslandığında birçok avantaja sahiptirler. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz;

- Yüksek servis sıcaklığı
- Düşük oksijen geçirgenliği
- Düşük su absorpsiyonu
- Yüksek termo-oksidatif kararlılık

Kısmi kristalin yapıdaki poliimid zincirleri sıkı paket yapıda olmaları nedeni ile rijit davranışlar gösterirler. Fakat birçok uygulamada kristalin yapı istenmez. Kristalin yapının oluşmasını engellemek için zincir yapısında modifikasyonlar ve çeşitli düzeylerde moleküler tasarımlar yapılır. Öncelikle, bu düzeni bozmak için esnek bağlar kullanılır. Poliimid zinciri boyunca oluşmuş asimetrinin varlığı kristalin yapının oluşmasını engellemektedir. Bunlara ek olarak hacimli alkil yan grupları da poliimid zinciri boyunca oluşabilecek kristaliteyi engeller.

Tüm polimerlerde olduğu gibi molekül ağırlığı poliimidlerin özellikleri üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Çok yüksek molekül ağırlığına sahip polimerde, zincirlerin birbirlerine çok sık dolaşması daha yüksek camsı geçiş sıcaklığının oluşumuna neden olur. Aynı zamanda yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerin viskoziteleri de yüksek olup bu durum zincir hareketliliğinin düşük olmasından kaynaklanır ve kristalin yapının oluşmasına da engel teşkil eder [33].

Poliimidlerin en önemli özelliklerinden biri de yüksek sıcaklıklardaki kararlılıklarıdır. Genellikle poliimidler yük taşıyan sistem uygulamalarından ziyade, koruyucu film ve kaplama uygulamalarında kullanılırlar. Bazı yük taşıyan sistem uygulamalarında birincil yük taşıyan yapı değildirler. Genellikle yapıştırıcı ve elyaflar ile takviye edilmiş kompozitlerde kullanılırlar. Poliimidlerin önemli bir polimer sınıfı oluşturmalarında mükemmel termal kararlılığa sahip olmalarının etkisi çok büyüktü. Çoğu poliimidler 200 °C nin üzerinde camsı geçiş sıcaklığına sahiptir. Bazı poliimidler ise 400 °C ye kadar termal kararlılık gösterirler. Termal kararlılığın artırılması sonucunda elde edilen yüksek sıcaklıktaki erime viskozitesi poliimidin proses edilebilmesini zorlaştırmaktadır.

Poliimid zincirinde uç grupların kapatılması yüksek sıcaklıkta termal kararlılığın sürekliliği için oldukça önemlidir. Stokiyometrik miktardan fazla kullanılan dianhidrit ve ya diamin ile sentezlenen poliimidlerde polimer zinciri fazla kullanılan monomerle sonlanacaktır. Kullanılan bu yöntemle anhidrit son gruplarına sahip poliimidin amin son grupları ile sonlandırdan daha kararlı olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte anhidrit grupları hidrolizle bozunacağı tahmin edilmektedir. Son grupların monofonksiyonel zincir sonlandırıcılarla sonlandırılmasının yüksek sıcaklıkta termal kararlılık açısından daha iyi olacağı düşünülmektedir [4].

II.3.1 Poliimidlerin Kullanım Alanları

Poliimidler çeşitli üstün özelliklere sahip olduklarından dolayı gaz ayırma membranları, elektronik paketleme malzemeleri, polimerik yapıştırıcı, proton yer değiştiren membran olarak ve ayrıca uzay ve havacılık sektöründe kritik uygulama alanları bulmuştur.

II.3.1.1 Gaz Ayırma İşlemleri Uygulamaları

Gaz ayırma işlemlerinde membran olarak kullanılacak polimerik malzemelerin, mekanik , seçicilik ve geçirgenlik özelliklerinin oldukça iyi olması beklenir. Membranlarda kullanılan polimerlerde serbest hacmin artması ile gaz geçirgenliği artmakta fakat seçicilik özelliği kötüleşmektedir. Poliimidler çok iyi mekanik özelliklere sahiptirler. Poliimidlerin yapıları orta seviyede gaz geçirgenliği ve seçiciliğine sahip olacak şekilde tasarlanabilir. Poliimidlerin ana zinciri üzerine poli(dimetil siloksan) gibi grupların bloklar ya da graft şekilde eklenmesi ile de seçicilik ve geçirgenlik özelliklerinin her ikisinin de geliştirilmeleri sağlanmıştır[34].

II.3.1.2. Elektronik Paketleme İşleminde Kullanımı

Elektronik paketleme malzemeleri düşük dielektrik sabitine, termal kararlılığa, yüksek camısı geçiş sıcaklığına, kimyasal dirence, düşük genleşme katsayısına, düşük modüle, yüksek kopma uzamasına ve alt malzemeler ile iyi yapışma özelliklerine sahip olmalıdır. Poliimdlar sayılan bu özelliklerin birçoğuna sahiptir. Flor içeren poliimidlerin dielektrik sabitleri oldukça düşüktür. Çapraz bağlı, flor içeren poliimidler lineer poliimidlerin tüm avantajlarına ek olarak çözücülere karşı dirençli

olmaları nedeni ile büyük ilgi görmektedirler. Şekillendirme sırasında polimer zincirlerinin yönlenmesinden sakınılarak özelliklerin yöne bağımlılığının önüne geçilmelidir [35].

II.3.1.3. Polimerik Yapıştırıcı Olarak Kullanımı

Poliimidlerin birçoğu çok yüksek Tg değerine ve iyi mekanik özelliklere sahiptirler. Poliimidler diğer malzemeler ile kuvvetli moleküler etkileşimden dolayı iyi yapıştırma sağlamaktadırlar. Ayrıca çapraz bağlanma ile de poliimid yapıştırıcıların, çözücülere olan direnci arttırılabilmektedir [36].

II.3.1.4. Proton Yer Değiştiren Membran Uygulamaları

Sülfolanmış poliimidler iyi mekanik ve termal özelliklere sahip olduklarından dolayı proton yer değiştiren membran uygulamaları için ideal malzemelerdir. Bu polimerler yüksek sıcaklıkta su tutma özelliğinden dolayı yüksek sıcaklıkta proton iletebilmektedirler. Poliimidler diğer sülfolanmış monomerlerle birleştirilerek modifiye edilebilmektedirler. Sülfonasyon oranı ve zincir yapısı sülfolanmış monomer kullanılarak kontrol edilebilmektedir.

II.4. FOSFİN OKSİT İÇEREN POLİMİDLER

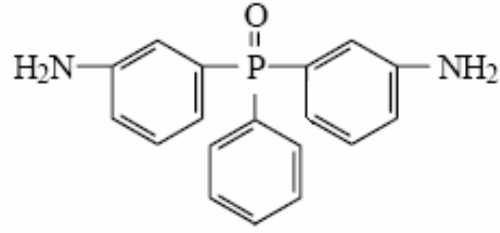
Fosfor içeren polimerler diğer birçok polimerle karşılaştırıldığı zaman oldukça yeni bir polimer sınıfını oluşturmaktadır. Bu polimerler mükemmel alev direnci ve üstün mekanik özelliklerinden dolayı büyük ilgi uyandırmışlardır. Ayrıca fosfonil bağ grubunun moleküler simetriyi bozmasından dolayı, fosfor içeren polimerlerin birçoğu amorfudur ve çoğu organik çözücüde çözünebilirler [37].

Akademik ve endüstriyel amaçla laboratuarlarda çok sayıda fosfor içeren polimerler sentezlenmiş olmasına rağmen bunlardan özellikle poliaryl eter, poliimid, epoksi gibi polimer türlerini kapsayan fosfor içerikli yüksek performanslı malzemeler termal ve kimyasal kararlılıkları, üstün mekanik özellikleri, mükemmel yanma geciktirici davranışları nedeniyle büyük önem taşırlar.

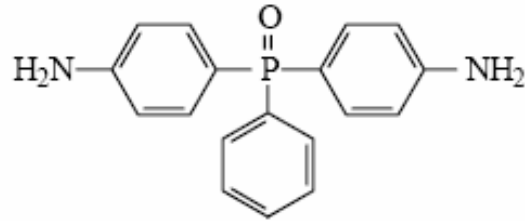
Fosfor içeren polimerler, fosfor katkıları ile polimerlerin karışım yapılması ya da sentez aşamasında polimer ana zinciri üzerine fosfor grubu bağlanması ile elde edilirler. Fosfinoksit grupları hidrolitik olarak kararlı fosfor karbon bağları içerirler. Bunun sonucunda oluşan polimerik malzemelerin termal oksidatif kararlılığı,

çözünürlüğü, diğer polimerlerle karışabilirliği ve alev direnci özellikleri artar. Fosfin oksit içeren polimerler çok yüksek kül (char) verimi oluştururlar. Kül oluşumunun alev direnci için çok önemli olduğu göz önüne alınmalıdır. Çünkü oluşan kül, altındaki polimeri yalıtmakta, alevin beslenmesini ve içeriye hava girişini engellemektedir. Bundan dolayı fosfin oksit içeren polimerler kendi kendini söndürme özelliğine sahiptir [4].

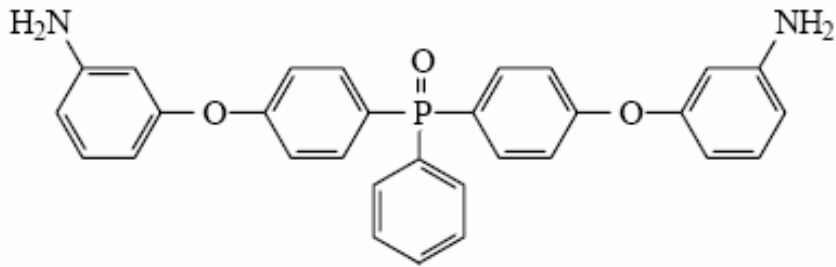
Bilindiği gibi birçok poliimid yarı kristalin yapıya ve yüksek erime sıcaklığı değerlerine sahip olup bu nedenle şekillendirilmeleri zordur. Poliimid zincir yapısına fosfor bağları ilavesi ile sentezlenen polimerlerin, yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde çözünebilirliği artarken, erime sıcaklığı değerlerinde de önemli düşüşler sağlanır. Bu yöntemle fosfor içeren birçok poliimidin çözelti imidizasyonu tekniği ile hazırlanması mümkün hale gelir [35]. Fosfin oksit grubu içeren poliimidler fosfor içeren diaminler veya dianhidritlerin kullanılmasıyla elde edilirler. Poliimid sentezinde başarılı bir şekilde kullanılan birkaç fosfinoksit içeren diamin ve dianhidrit örnek olarak Şekil II.7 de verilmiştir.



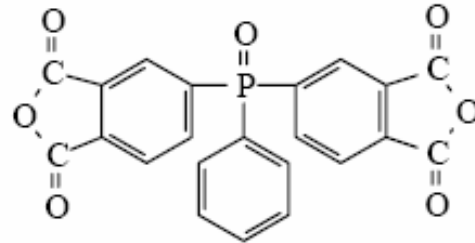
Bis(3-aminofenil) fenil fosfinoksit



Bis(4-aminofenil)fenil fosfinoksit



Bis(3-aminofenoksi-4-fenil)fosfin oksit



Bis(3,4-dikarboksifenil) fenil fosfinoksit

Şekil II.7 Fosfin Oksit İçeren Çeşitli Dianhidrit ve Diaminler

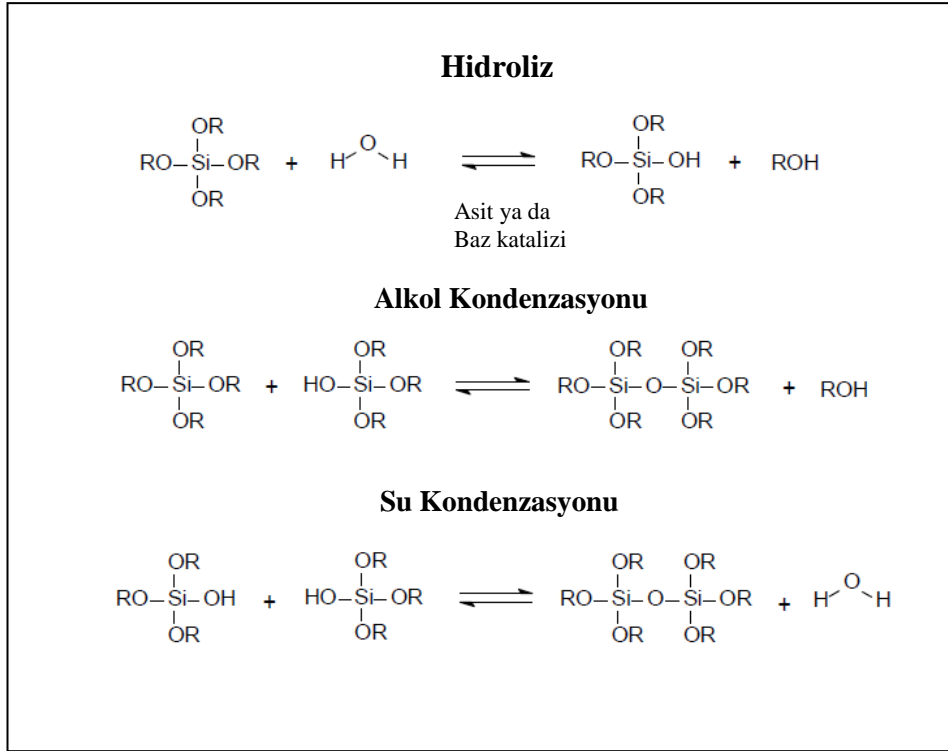
II.5 SOL JEL YÖNTEMİ VE ÖZELLİKLERİ

Sol jel yönteminin malzeme teknolojisindeki önemi son 20 yıldır hızla artmaktadır. Metal alkoksit monomerlerinden, çeşitli inorganik ağların oluşturulduğu bu yöntem, ilk kez 1800'lerde keşfedilmiş ise de, 1930'ların başlarından itibaren üzerinde daha kapsamlı çalışılmaya başlanmıştır. 1970'lerde monolitik inorganik jellerin, yüksek sıcaklıkta erime yöntemi kullanılmadan, düşük sıcaklıklarda oluşturulması ve camlara dönüştürülmesi ile bu konuya olan ilgiyi yeniden gündeme gelmiştir. Bu proses sayesinde, istenilen özelliklere (sertlik, optik geçirgenlik, kimyasal dayanıklılık, gözeneklilik ve kimyasal direnç) sahip homojen inorganik oksit malzemeler, inorganik camlara dönüşüm için gerekli olan yüksek erime sıcaklığına ihtiyaç duyulmadan, oda sıcaklığında elde edilebilmektedir. Ayrıca jelleşmiş çözeltinin viskozitesine ve jelleşme şartlarına bağlı olarak elde edilen ürünler ; fiberler, monolitler, ince- kalın film tabakaları ve tozlar gibi çeşitli formlarda oluşturularak, optik, koruyucu ve gözenekli filmler, optik kaplamalar, dielektrik ve elektronik kaplamalar, süper iletkenler, destek fiberler, dolgular ve katalizörler gibi özel uygulama alanlarında kullanılabilir [38].

Metal alkoksitlerin hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları, sol jel üretiminde temel kimyasal mekanizmayı oluşturur. Jelleşme noktasında hidroliz ve kondenzasyon hızları farklı polimer yapılarına sebep olmaktadır. Metal alkoksitlerin hidrolitik polikondenzasyon reaksiyonları, kullanılan alkoksit bileşiklerin türüne, bunların oranlarına, reaksiyon ortamında kullanılan katalizöre (pH), suya, reaksiyon süresine ve sıcaklığa bağlı olarak farklı dağılım gösterirler [39]. Bu parametrelerden her biri, farklı terminal bağlı ve boyutlu, doğrusal, tekrar tekrar oluşan ya da oldukça dallanmış yapılara sahip polimerik yapılar oluşturarak ağ yapısını önemli bir biçimde etkilerler .

Günümüzde sol-jel tekniği ile çeşitli (organik- inorganik ve inorganik- organik) hibrit malzemelerin geliştirilmesine yönelik yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu teknik ile hibrit malzemeleri hazırlanmasında inorganik bileşen olarak kullanılan Si, Ti, Zr, Al gibi metal alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucunda camsı ağ yapı oluşturulur. Fonksiyonel yapı içeren organik kısım, bahsedilen camsı ağ yapı ile termal, fotopolimerizasyon v.s gibi farklı teknikler ile polimerleştirilerek aralarında kimyasal bağlanma sağlanır. Bu tip hibrit materyallerin hazırlanması ile inorganik maddelerin yüksek ısı direnci, mekanik ve optik özellikleri ile organik

polimerlerin esneklik, kolay işlenebilirlik, çözünürlük gibi özelliklerini bir matriks içinde bir araya getirilmektedir.

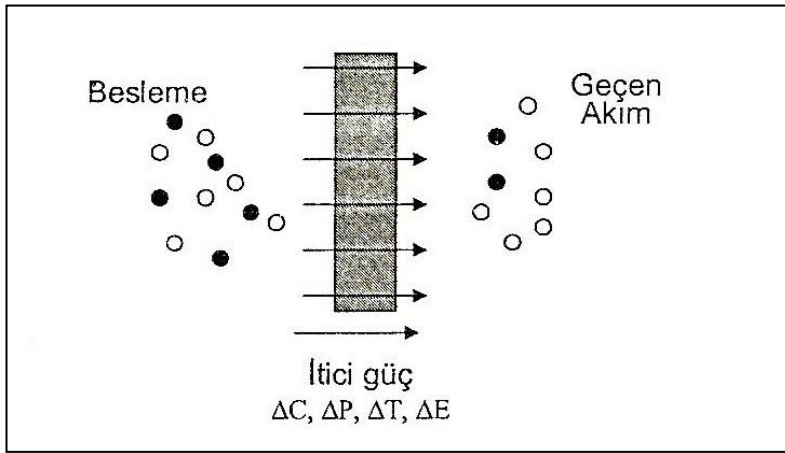


Şekil II. 8 Metal Alkoksitlerin Hidroliz ve Kondenzasyon Reaksiyonları

Aromatik poliimidler, üstün termal kararlılıkları, mükemmel mekanik ve elektriksel özellikleri, yüksek enerjili ışınlarla karşı olan dirençleri nedeni ile yüksek performanslı polimerler olarak tanımlanırlar. İleri teknoloji malzemeleri olan aromatik poliimidler; sivil ve askeri amaçlı uzay-havacılık, elektronik ve otomotiv sanayilerinde, metal ve kompozitlerin yapıştırılmasında, dış etkenlerden korunmasında, yapıştırıcı sistem ve kaplama malzemesi olarak, yarı iletken uygulamalarda ve kompozit malzemelerde polimer matriks olarak önemli uygulama alanlarına sahiptir. Poliimidler, poliamik asitten çıkılarak sentezlenebilmelerinden dolayı özellikle sol-jel yöntemi için çok uygun malzemelerdir. Sol jel tekniğiyle hazırlanan polimid-silika hibrit malzemeler mükemmel gaz seçicilik, yüksek ısı direnci ve üstün optik ve mekanik özellikler, düşük dielektrik sabiti değerlerine sahiptirler.

II. 6 MEMBRAN TEKNOLOJİSİ

Membran terimi genel olarak iki faz arasında bulunan ve bir itici güç ile partiküllerin, moleküllerin ya da iyonların büyüklük, şekil, kimyasal bileşim, elektriksel yük v.b. özelliklerine bağlı olarak seçimli geçişini sağlayan çok ince bir tabakadır. İtici güç basınç, kimyasal potansiyel, elektrik potansiyeli ve sıcaklık farkı olabilir. Şekil II.9 da görüldüğü gibi birinci faz besleme veya üst akım fazı, ikinci faz ise geçen akım veya alt akım fazı olarak ifade edilir. Ayırma, membranın besleme karışımında bir bileşenin diğer bileşenden (veya bileşenlerden) membran kesiti boyunca daha hızlı geçme özelliğiyle gerçekleşir [40].



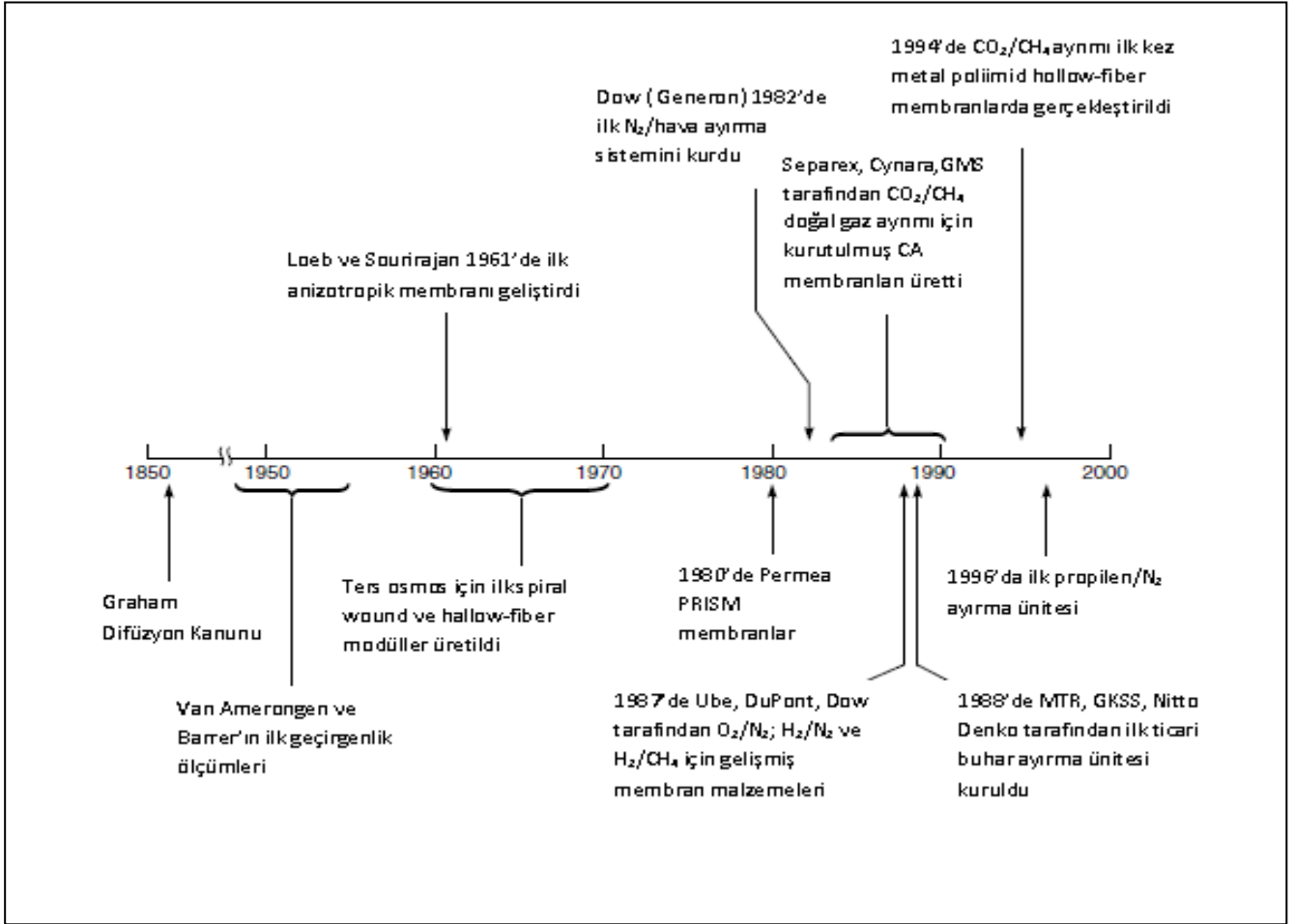
Şekil II. 9 Bir Membranla Ayrılmış İkili Faz Sistemi [41]

Membran teknolojisinin gaz ayırma alanındaki endüstriyel uygulamalarının son 30 yılda büyük bir artış göstermesine rağmen bu konuda çalışmaların tarihçesi çok eski yıllara dayanmaktadır. Membran esaslı gaz ayırma ile ilgili ilk çalışmalar 1830'da Mitchell tarafından rapor edilmiştir. Mitchell doğal kauçuk membranlardan gazların geçtiklerini ve her gaz için akının farklı olduğunu ispatlamıştır [42]. 1866'da Graham geçirgenlik prosesini anlamada ikinci önemli adımı atarak yoğun polimerik membranlardan geçişin çözünme – difüzyon mekanizmasına dayandığını ortaya koymuştur [43]. Graham doğal kauçuksu membranların kullanılmasıyla atmosferik havanın %21'den %41 oranında oksijence zenginleştirilebileceğini göstermiştir. Ancak bu gelişmeler yeteri kadar ince membranların hazırlanamaması sebebi ile laboratuvar çalışmalarıyla sınırlı kalmış, ilk gerçek ticari uygulama atılımları 1960'larda gözlenmiştir. 1960 yılında Loeb-Sourirajan ters osmoz prosesi

için hazırladıkları asimetrik selüloz asetat membranlarını 1970 yılında gaz ayırma uygulamalarında kullanmışlardır. Bu membranlar teknik olarak başarılı olmalarına karşın küçük çaplı, tıp amaçlı oksijence zenginleştirilmiş hava üniteleri dışında kullanılmamışlardır [44,45].

1980'lerin başında Monsanto membran esaslı gaz uygulama alanında bir devrim yaparak 'yüzey kusurları kapatılmış' membran kavramını ortaya atmıştır. Bu kavramı da ilk olarak silikon kauçuk ile kaplanmış polisülfon lifler üzerinde uygulayarak amonyak akımından H₂ gazını ayırmaya çalışmıştır [46,47]. Monsanto membran teknolojisine farklı bir yönden yaklaşmış ve membranın üzerini ince bir film tabakasıyla kaplama yoluna gitmiştir. Böylece asimetrik membranların yüzey kusurları giderilmiş ve kendine özgü çözünme-difüzyon seçiciliğine sahip yüzeyin altında gerçekleşen Knudsen difüzyon ve viskoz akış elimine edilmiştir.

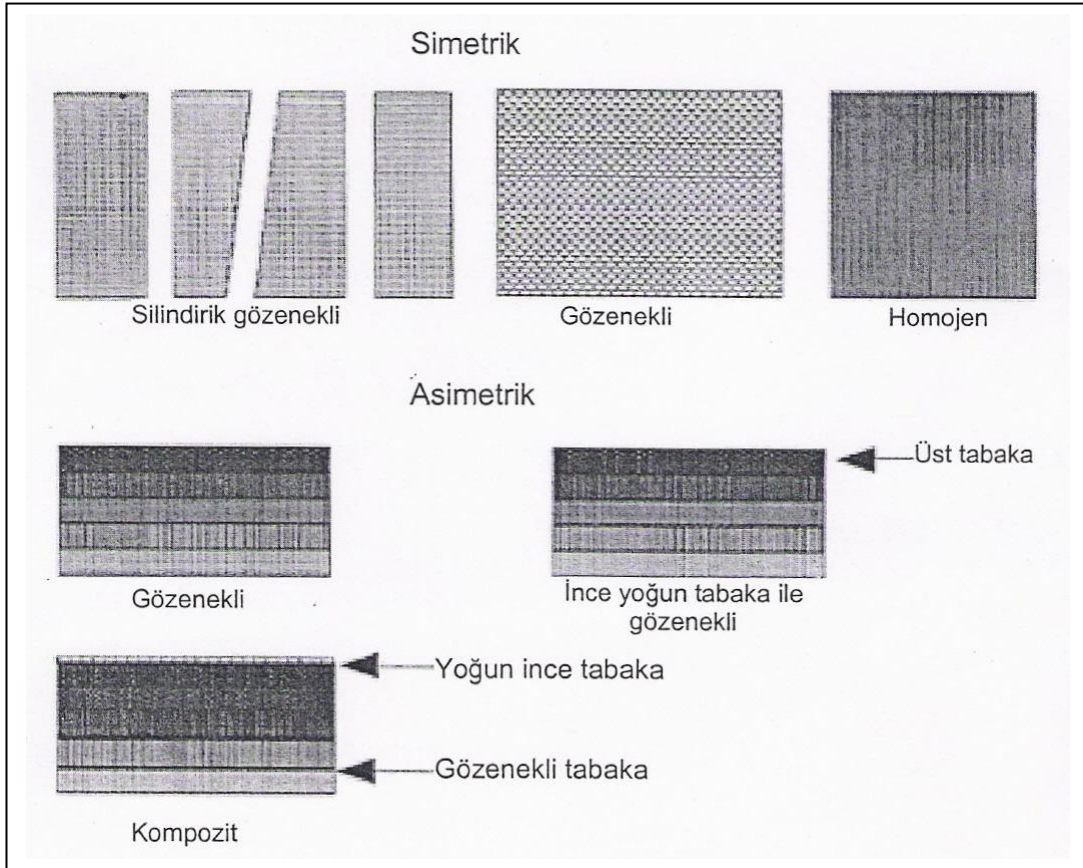
Monsanto hidrojen ayırma amaçlı membran (Prism[®]) üretimi için kurulan ilk ticari kuruluş olmuştur. Hidrojen gazının amonyak akımından ayırma uygulamaları ekonomik açıdan çok ilgi çekmiş ve bu doğrultuda birkaç yıl içinde buna benzer birçok tesis kurulmuştur. [46,47]. Monsanto'nun başarısı diğer şirketleri kendi membran teknolojilerini geliştirmeleri yönünde teşvik etmiştir. 1980'lerin ortalarında Cynara, Separex ve Grace membran sistemleri doğal gazdaki metandan karbon dioksidi ayıran membranları üreten firmalar olarak bu piyasada yer almışlardır. 1990'lara doğru Dow (Generon) poli(4-metil-1-penten) membranlar kullanarak ilk defa havadan azot ayırma uygulamalarının gerçekleştirmiştir. Şekil II.10' da membran esaslı gaz ayırma alanında günümüze kadar gelen önemli gelişmeler gösterilmektedir. Polimerik materyallerdeki ve membran teknolojilerindeki yeni gelişmeler ve endüstrinin artan talebi bu alandaki gelişmelerin hız kazanması sağlamaktadır.



Şekil II. 10 Membran Esaslı Gaz Ayırmanın Tarihsel Gelişimi [48]

II.6.1 Membranların Sınıflandırılması

Membranlar yapılarına göre simetrik ve asimetric olarak sınıflandırılabilirler. Bu iki membran tipi arasındaki fark asimetric membranlarda gözenek boyutlarındaki değişikliklerden kaynaklanır. Asimetric membranlarda üst tabakadaki gözeneklerin boyutu alt tabakadakilerle karşılaştırıldığında farklılıklar gözlenmektedir. Üst tabakanın tamamen gözeneksiz olması veya farklı malzemedeki yapılmış olması da mümkündür. Farklı malzemelerin kullanıldığı membranlar kompozit membranlar olarak ifade edilir. Simetrik membranlarda gözenekler ya uzun kanallar formunda ya da sünger yapıda olabilir. Simetrik membranlar da tamamen gözeneksiz de (homojen filmler gibi) olabilir. Bununla birlikte membranların kesitinde yapısal bir farklılık yoktur [41].



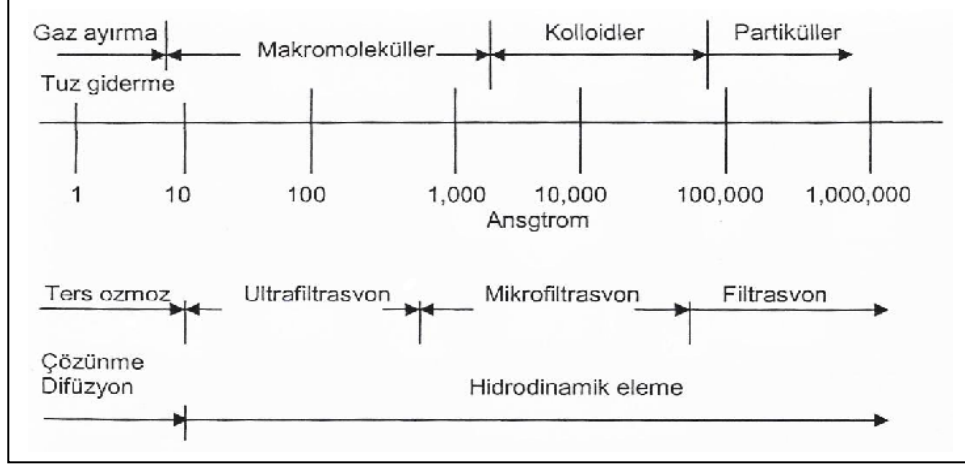
Şekil II. 11 Yapılarına Göre Membran Çeşitleri [41]

Bir membranın içinden geçiş olabilmesi için membranın alt tarafı ile üst tarafı arasında bir kütle akışı olması gerekir. Bu kütle akışı itici bir güçle sağlanır. Membran proseslerinde kullanılan bu itici güçler konsantrasyon farkı, basınç farkı, elektriksel potansiyel farkı olarak tanımlanır. Membran ayırma proseslerinin itici güçlere göre sınıflandırılması Tablo II.3 de verilmiştir.

Tablo II.3 Membran Ayırma Proseslerinin İtici Güçlere Göre Sınıflandırılması [41]

Basınç farkı	Konsantrasyon farkı	Elektriksel potansiyel farkı
Mikrofiltrasyon	Pervaporasyon	Elektrodiyaliz
Ultrafiltrasyon	Gaz ayırma	Elektro osmoz
Ters osmoz	Diyaliz	
	Sıvı membranlar	

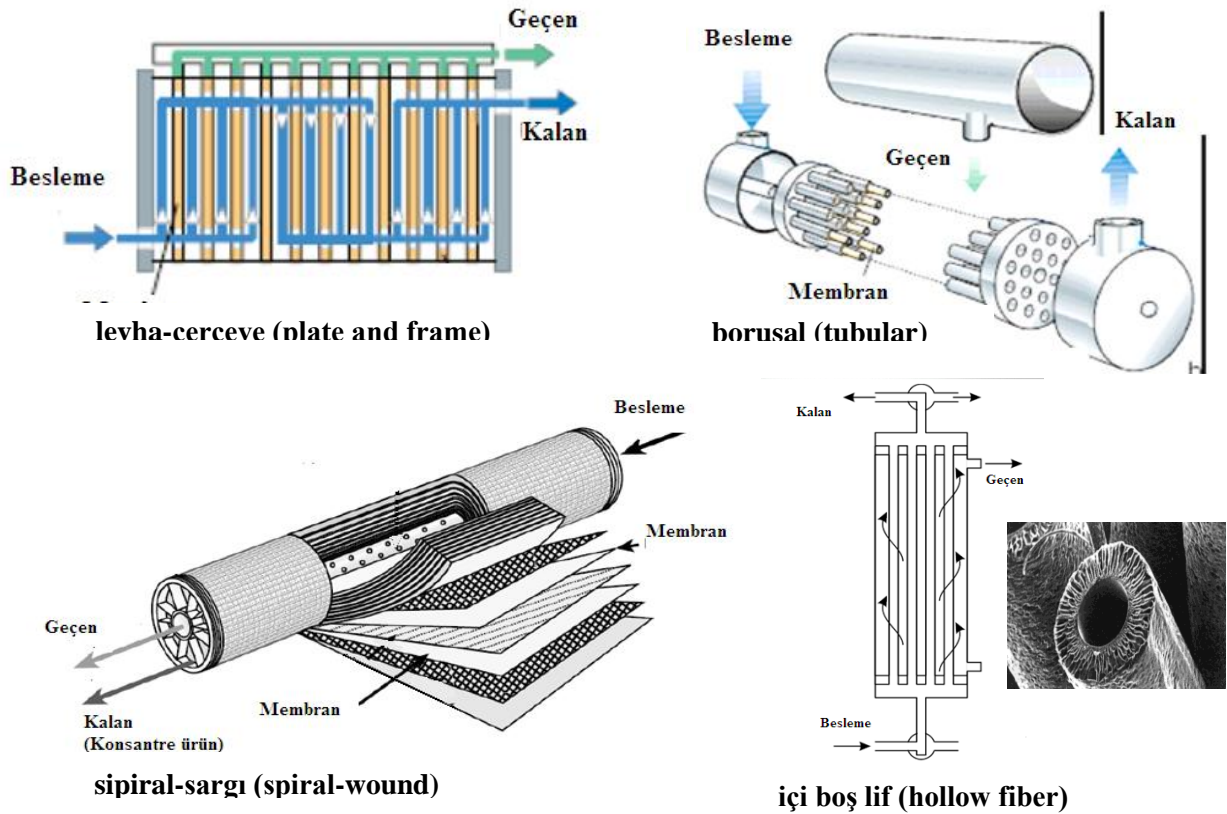
Membranlar daha basit olarak moleküler düzeyde birer filtre sayılabilir. Membran proseslerinin ayrılacak olan partiküllerin veya moleküllerin büyüklüklerine göre sınıflandırılması Şekil.II.12 de sunulmuştur.



Şekil II.12 Membran Ayırma Proseslerinin Partiküllerin veya Moleküllerin Büyüklüklerine Göre Sınıflandırılması [49]

Membranlar, gözenekli, yoğun (gözeneksiz), sıvı (taşıyıcı) membranlar olarak ayırma prensiplerine göre de sınıflandırılabilirler. Gözenekli membranlarda gözenek boyutları ayrılacak moleküllerin büyüklüğüne göre belirlenir. Eğer molekül büyüklüğü membranın gözenek boyutundan yeterince büyükse yüksek seçicilik elde etmek mümkündür. Bu tip membranlar büyük moleküllerin (emülsiyon damlacıkları, proteinler gibi) bir çözücünden ayrılması gereken proseslerde (ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon) kullanılır. Bu membranlarda taşınım mekanizması bir çeşit eleme prensibine dayanır. Yoğun membranlarla ise aynı veya benzer büyüklükteki gaz veya sıvı moleküllerin ayrılması sağlanır. Ayırma özellikleri, ayrılacak madde ve membran malzemesi arasındaki afinite farkına ve membran içindeki taşınım hızları arasındaki farka göre (çözünme-difüzyon modeli) belirlenir. Pervaporasyon ve gaz ayırma prosesleri bu prensibe göre çalışır. Taşıyıcı membranlar ise gözenekli bir destek (genellikle bir mikrofiltrasyon membranı) içinde molekülleri ayırmadan sorumlu bir taşıyıcı sıvı faz içeren membranlardır. Bu membranlarla yüksek seçiciliklere ulaşılabilir, ancak bu membranların stabilite problemleri bulunmaktadır [50].

Membran proseslerinin daha verimli olarak çalışabilmesi için polimer uygunluğu, kirlenme, çalışma sıcaklığı, besleme basıncı, akış şekli gibi etkilerin yanısıra daha geniş yüzey alanlarını içeren uygun modül tasarımına da ihtiyaç vardır. Modül tasarımları genelde düz tabaka ve borusal olmak üzere iki tip membran konfigürasyonuna dayanmaktadır. Membran teknolojisindeki gelişmeler 1960’larda ticari olarak yaygınlaşmayı sağlayan düşük maliyetli yeni membran modüllerinin bulunması ile gerçekleşmiştir. En eski tasarım, basit bir filtrasyon teknolojisine dayanan düz çerçeve şeklinde levhalardır. Aynı zamanda membran alanını büyütme amacıyla çok sayıda ince tüp şeklinde membranlar içeren sistemler geliştirildi. Bu modüllerden levha-çerçeve (plate and frame) modülü küçük ölçekli veya laboratuvar uygulamalarında, borusal (tubular) sistemler de membran kirliliğinin önemli olduğu birkaç ultrafiltrasyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Ticari ölçekte maliyetleri oldukça fazla olan bu sistemler yerini spiral-sargı (spiral-wound) veya içi boş lif (hollow fiber) modüllerine bırakmıştır [41,51] Levha-çerçeve ve spiral-sargı modülleri düz membran, borusal, kapiler, içi boş lif modülleri ise borusal membran konfigürasyonuna dayanarak yapılmaktadır. Bir sistem tek bir modül içerdiği gibi birden fazla modül de içerebilir.



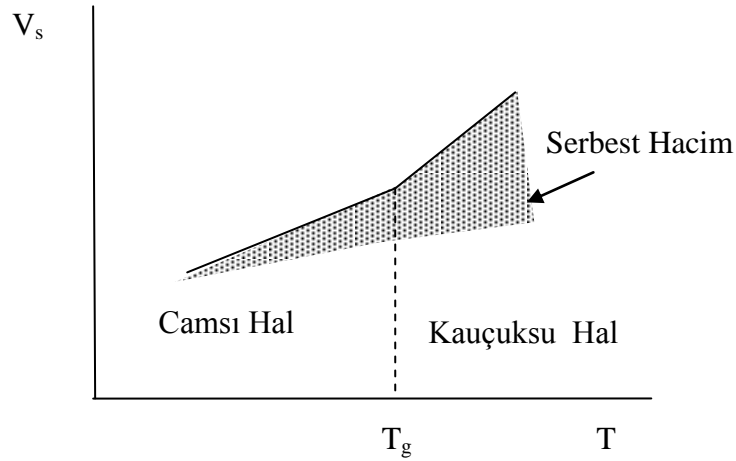
Şekil II. 13 Membran Modülleri

II. 6. 2 Gaz Ayırma Uygulamalarında Polimerik Membran Seçimi

Belirli bir uygulama için membran malzemesinin seçimi farklı kriterlerin göz önüne alınmasını gerektirir. Polimer seçimi gözenekli membranların ayırma performansı açısından o kadar da önemli değildir, fakat bu seçim kesinlikle kimyasal ve ısıl kararlılık, adsorpsiyon ve ıslanabilirlik gibi yüzey özelliklerini etkiler. Bunun tersine yoğun membranlar söz konusu olduğunda seçilen polimerik malzemeler, özellikle bu polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı ve kristalinitesi membranın ayırma performansını etkileyen en önemli parametrelerdir. Bu parametreler, zincir elastikiyeti, zincir etkileşimi ve molekül ağırlığı gibi yapısal faktörlerle belirlenir.

Gözenekli olmayan polimerik membranların gaz ve buhar geçirgenlikleri polimerin kauçuksu veya camsı oluşuna göre değişir. Bu hal sınırı camsı geçiş (T_g) sıcaklığıyla belirlenir. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde polimerler kauçuksu davranış gösterirken bu sıcaklığın altında camsı özellik gösterirler. Kristalinite düzenli ve sert çapraz bağ yapısını ifade eder ve arttıkça moleküllerin çözünürlüğü azalır ve taşınım hızları düşer. Çünkü moleküller geçiş için kristal yapı yerine amorf bölgeyi tercih ederler. Amorf bir polimer ısıtıldığında, polimerin camsı halden kauçuksu hale geçtiği bir sıcaklık görülür. Camsı halde polimer zincirlerinin hareketi çok sınırlıdır, çünkü segmentler ana zincir etrafında dönemezler. Sıcaklık arttıkça yan zincirler veya ana zincir etrafındaki birkaç segment hareketlenebilir. Ancak polimer yoğunluğunun azalmasından dolayı bu hareketlenme sınırlı bir marjinal değişimdir. Ancak camsı geçiş sıcaklığında ısıl enerji, zincirler arasındaki etkileşimin üstesinden gelebilecek kadar yüksektir. Bunun için camsı geçişi belirleyebilecek önemli parametreler zincir elastikiyeti ve zincir etkileşimidir [41].

Bir polimerin spesifik hacmi (V_s) ile serbest hacminin (V_F) sıcaklıkla ilişkisi Şekil.II. 14 de gösterilmiştir. Spesifik hacim, başlangıçta 0 K'de iç içe geçmiş moleküllerin termal genleşme ile yarattıkları hacim veya daha basit olarak camsı polimerlerin yapısında bulunan zincirlerinin tam olarak hareket edemedikleri ve moleküllerin dolduramadığı mikro boşluklar olarak tanımlanır. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde ise zincirlerin hareketliliği sıcaklıkla artar ve mikro boşluklar yok olur. Serbest hacim kavramı azot, helyum ve oksijen gibi etkileşime girmeyen küçük moleküllerin taşınmasını anlamak için çok önemlidir. Organik buhar gibi etkileşime giren penetrantlarda ise segmentlerin hareketi penetrant konsantrasyonuna bağlıdır.



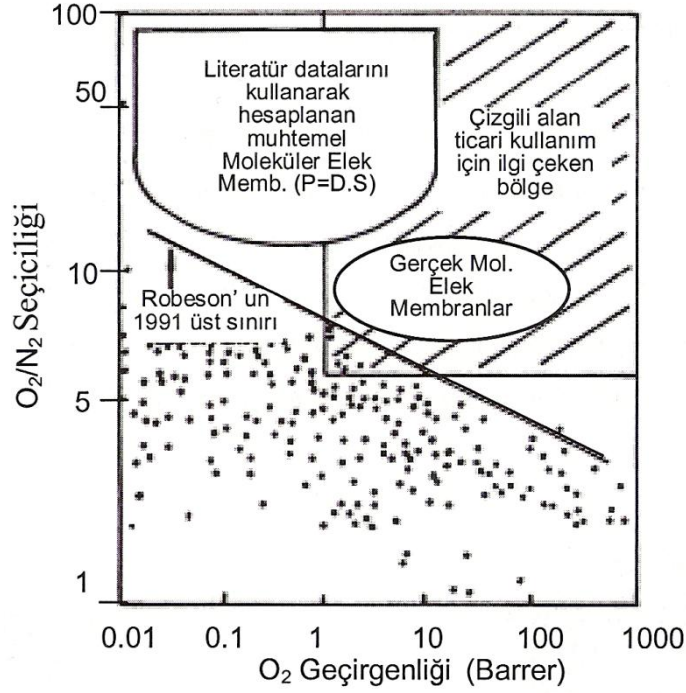
Şekil II. 14. Amorf Bir Polimer İçin Sıcaklığın Bir Fonksiyonu Olan Spesifik Hacim [41]

Kauçuksu polimerler, yüksek derecede zincir hareketliliğine sahiptirler ve içlerinde gazların çabuk çözünmesini sağlarlar. Bunun sonucu olarak, bir gaz ve bir kauçuksu polimerin arasında çözünürlük dengesinin kurulması için geçen süre difüzyon için geçen süreye kıyasla daha kısadır. Örneğin O_2 'nin silikon kauçuk içinde geçirgenliği (610 Barrer), camsı bir polimer olan poliakrilonitrilin içindeki geçirgenliğinden (0.0002 Barrer) 1 milyon kat büyüktür. [52].

Camsı polimerler gaz ayırmada kauçuksu polimerlerden daha yüksek seçicilik gösterirken düşük geçirgenlik özelliğine sahiptirler. Ancak son 10 yıla kadar kabul edilen bu durum poliviniltrimetilsilan (PVTMS) ve homologları ile diğer bazı camsı polimerlerin sentezlenmesi ve gaz geçirgenliklerinin incelenmesi sonucu değişmiştir. Günümüzde ise hem en az geçirgen (poliakrilonitril) hem de en çok geçirgen (poli-1-trimetilsil-1-propin, PTMSP) polimerler camsı polimerlerdir. Gerçekte camsı polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı ne kadar yüksekse serbest hacmi de o kadar büyüktür. Çok yüksek geçirgenliğe sahip camsı polimerler çok geçirgen kauçuksu polimerlerin seviyesinde serbest hacim fraksiyonuna sahip olabilirler. Bu serbest hacim dengede olmayan (non-equilibrium) ve iç içe geçmiş mikro gözenekli bir ağ şeklindedir [53]. Özellikle yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip (azot atmosferinde $335^\circ C$) PTMSP diğer hidrokarbon esaslı polimerler içinde en yüksek serbest hacme sahiptir. Ayrıca diğer camsı polimerler içinde de en yüksek geçirgenlik ve en düşük seçicilik (özellikle O_2/N_2 seçiciliği) gösteren polimerdir.

Literatürde bulunan çok sayıdaki çalışma [54-57] polimerik membran malzemelerinin özellikleri ile geçirgenlikleri arasındaki ilişkiyi çeşitli bağıntılarla açıklamaya çalışmıştır. Bu bağıntılar kullanılarak tahmini geçirgenliklerin hesaplanabilmesi yeni polimerlerin geliştirilmesinde oldukça önemlidir. Bu bağıntılar hem gazın hem de polimerin doğal yapısını ve ikisi arasındaki etkileşim faktörünü göz önüne alan grup katkılarının kullanıldığı hesaplama yöntemlerini içermektedir.

25 yıldan daha fazla bir zamanda, birçok polimerlerin gaz ayırma özellikleri ölçülmüş bütün araştırma çabaları ilk nesil polimerlerinden daha yüksek geçirgenlik ve seçiciliğe sahip polimerlere yönelmiştir. Robeson [58] yoğun bir literatür çalışması sonucunda endüstriyel olarak ayrılması önemli olan O_2/N_2 , H_2/N_2 , He/N_2 , H_2/CH_4 , CO_2/CH_4 v.b. gaz karışımlarının geçirgenlik verilerini grafiğe geçirerek bu gaz çiftlerinin geçirgenlik/seçicilik ilişkisini ortaya koyan grafikler elde etmiştir. Şekil II.15 çeşitli polimerler için oksijen geçirgenlik katsayısına karşılık, O_2/N_2 seçiciliğini log-log grafik şeklinde gösterilmektedir. Genelde yüksek O_2 geçirgenliğine sahip polimerler düşük O_2/N_2 seçicilikleri gösterirken, düşük geçirgenliğe sahip polimerlerin yüksek seçiciliklere sahip oldukları görülmektedir. Şekil II.15 de O_2/N_2 ayrımı için gösterilen grafik Robeson grafiği olarak bilinir ve CO_2/CH_4 , H_2/N_2 ayrımı gibi çeşitli gaz ayırma uygulamaları için benzer grafikler hazırlanabilmektedir. Bütün bu grafiklerde doğrusal bir üst sınır çizgisi bulunmaktadır. Koros v.d. [59-60] Robeson'un rapor ettiği verileri kullanarak bu grafikleri modifiye etmişlerdir. Çapraz çizgili bölge oksijen –azot ayrımı için ticari açıdan önemli olan bölgeyi göstermektedir. Genelde üst sınır çizgisinin üzerindeki bu bölgeye zeolit ve karbon moleküler elek membranlar ile bazı poliimid membranlar çıkabilmektedir. Ayrıca poliimidlerin ısıl ve kimyasal kararlılıklarının çok yüksek olması, çapraz bağlanma yapılarak geçirgenlikte az bir düşüşle seçiciliklerinin artırılabilmesi ve yüksek ürün basıncına karşı membranın gaz ayırma özelliklerini koruyabilmesi ticari uygulamalar için poliimid membranları son yıllarda çekici kılmaktadır.



Şekil II. 15 O₂/N₂ Seçiciliğinin O₂Geçirgenliğine Göre Değişimi [58, 60]

II.6.3 Membran Esaslı Gaz Ayırma Prosesleri ve Prensipleri

Membran esaslı gaz ayırma, konsantrasyon farkına dayanan bir prosesdir. Belirli bir basınçta bir gaz karışımı belli bir besleme debisinde membran içinden geçirildiğinde, geçirgenliği yüksek bileşen membranın daha düşük basınçlı tarafına geçerken (geçen akım) diğer bileşen yüksek basınçlı tarafta kalacaktır (kalan akım). Genel olarak seçici membranlar içindeki gaz ve buhar taşınımı dört mekanizma ile gerçekleşir. [61]

1. Knudsen difüzyonu
2. Yüzey difüzyonu ile seçici yüzey adsorpsiyonu
3. Ultramikrogözenekli moleküler elek mekanizması
4. Çözünme-difüzyon mekanizması

II.6.3.1. Knudsen Difüzyonu

50- 100 Å büyüklüğünde gözenekli olan membranlarla gerçekleşir. Bu mekanizmada daha hızlı hareket eden düşük molekül ağırlıklı gaz gözenek duvarına çarparak hız kazanır ve difüzyon gerçekleşir (Şekil II.16.a) [61] . Gözenek duvarına çarpma oranı, geçen gazın molekül ağırlığı oranının kareköküne eşittir ve bu durumda ayırma faktörü iki gaz bileşenin molekül ağırlıklarının oranının karekökü ile ters orantılıdır (F , ayırma faktörü= $1/(M_A / M_B)^{1/2}$). Bu mekanizma molekül ağırlığında küçük farklar olduğunda anlamlı bir ayırma yapmaz. Knudsen difüzyonu düşük seçiciliklerinden dolayı, izotop zenginleştirme dışında ticari olarak rağbet görmez.

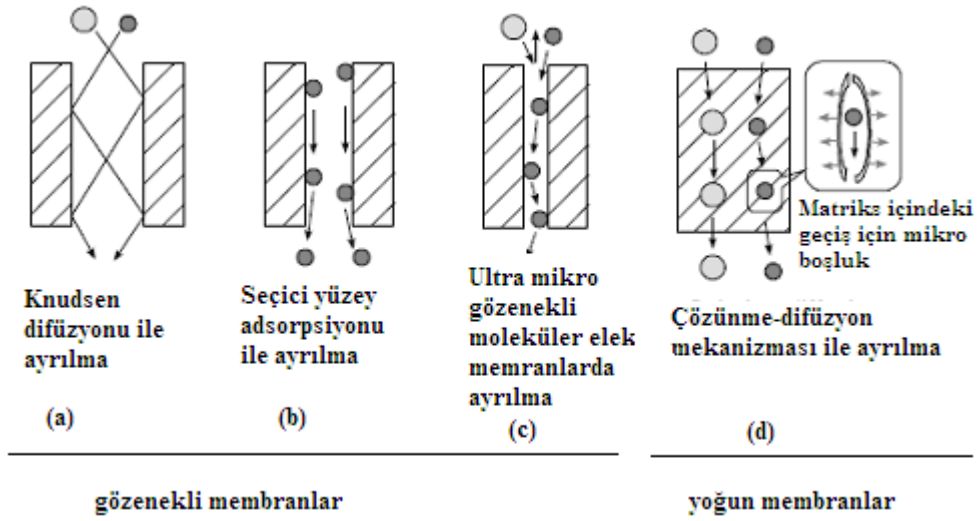
II.6.3.2. Yüzey Difüzyonu ile Seçici Yüzey Adsorpsiyonu

Bu tür membranda daha çok yoğunlaşabilen gazlar özellikle de hidrokarbon buharları için, yüzey adsorpsiyonu gözeneklerin iç yüzeyinde gerçekleşir. Bu tip ayırmalar özellikle buhar/gaz ayırımı için kullanılır. Çünkü daha çok yoğunlaşan polar moleküller (buhar), önce yüzeyde adsorplanır ve membran boyunca düşük basınç tarafına doğru yüzey difüzyonu ile taşınır ve daha az yoğunlaşabilen, küçük moleküllerin(gazların) Knudsen difüzyonuna engel olarak yüksek basınç tarafında kalması sağlanır (Şekil II.16.b). Böylelikle daha çok yoğunlaşabilen daha büyük moleküle sahip bileşenlere karşı yüksek seçicilik elde edilebilir. Bu tip nano gözenekli seçici yüzey adsorpsiyon membranına ait çalışma Rao ve Sircar [62] tarafından rapor edilmiştir. Gözenek büyüklükleri 5-7 Å olan membranlar polivinilidenin karbonizasyonundan yapılmıştır. Seçici yüzey adsorpsiyon membran malzemesi olarak sıkıştırılmış karbon peletler, Vycon camı, alüminyum, silika ve büyük gözenekli zeolitler de verilebilir.

II.6.3.3. Ultra Mikro Gözenekli Moleküler Elek Mekanizması

Bu membranlarda ayırma 7 Å dan daha küçük gözenek büyüklüğüne sahip karbon moleküler elek (CMS) ve zeolit membranlarla yapılır. Bu tip membranlarda ayırma esas olarak en küçük molekülün yüksek difüzyon hızına sahip olmasına göre gerçekleşir (Şekil II.16.c) [61]. Fakat adsorpsiyon özellikleri O₂ ve N₂ (3,46 ve 3,64) gibi birbirine çok yakın büyüklükteki moleküller için de kullanılabilir. Laboratuvar ölçekli uygulamalarda oldukça yüksek geçirgenlik değerlerine sahip bu membranlar,

katı bir yapıdadırlar. Bu yapıları sayesinde, yüksek basınç veya sıcaklık gibi elverişsiz koşullardaki çalışmalarda polimerik membranlarda görülen plastikleşme moleküler elek membranlarda görülmez, membranın kararlı yapısı bozulmaz. Günümüzde etkin olarak kullanılan en ince moleküler elek membranın kalınlığı polimerik membranlarda olduğu gibi yaklaşık 0.1 μ dir. Kırılgan yapıları ve üretim maliyetlerinin çok yüksek olması nedeniyle bu membranların henüz ticari olarak kullanılması gerçekleşmemiştir.

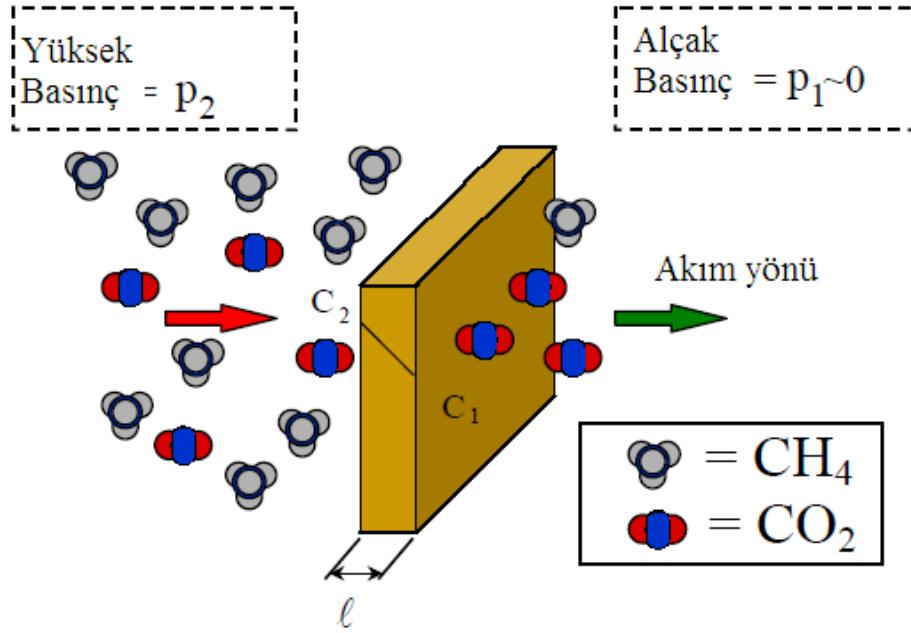


Şekil II.16 Seçici Membran Esaslı Gaz ve Buhar Ayrımı İçin Dört Genel Mekanizma [61]

II.6.3.4. Çözünme-Difüzyon Mekanizması

Günümüzde kullanılan gaz ve buhar ayırma ile pervaporasyon membranlarının çoğu 1866 yılında Graham [63] tarafından önerilen çözünme difüzyon prensibine göre ayrılır. Bu membranlarda gaz önce membran yüzeyi boyunca adsorplanır, yani malzeme içinde çözünür (Şekil II.16.d). Daha sonra adsorplanan gaz bir konsantrasyon gradyenti boyunca membran kesitinde difüze olur ve en sonunda membranın ürün tarafında desorplanır. Dolayısıyla kütle transfer hızının, membranın iki tarafı arasındaki konsantrasyon farkına bağlı olduğu çözünme difüzyon membranlarında ayırma iki faktöre dayanır:

1. Gaz moleküllerinin polimer tarafından seçici adsorpsiyonu (çözünürlük)
2. Çözünmüş gaz moleküllerinin membran kesiti boyunca hareketliliği (difüzyon).



Şekil II.17 Çözünme-Difüzyon Mekanizmasına Göre Gazların Membrane Yüzeyinden Geçişi [64].

Membranda moleküllerin bir taraftan diğer tarafa hareketi için itici bir kuvvet gereklidir.

$$\text{İtici Kuvvet} = \frac{\text{Potansiyel Farkı}}{\text{Membran Kalınlığı}} = \frac{\Delta X}{l}$$

(II.1)

Bir membran boyunca gaz moleküllerinin taşınımı Fick Kanununa (Eşiklik II.2) göre gerçekleşir ve gaz molekülleri için yatışkın halde molar akı,

$$J_i = -L_i \frac{\partial X}{\partial l}$$

(II.2)

$J_i = Ak_i$, belirli bir zamanda belirli bir alandan geçen madde miktarı, L_i = oransal faktör olup membrana uygulanan belli bir kuvvete karşı difüzyon ortamı olarak membranın gösterdiği direncin bir ölçüsüdür.

Bu formül Fick'in I. Kanunununna göre düzenlendiğinde L_i yerine D_i , $\partial X/ \partial l$ yerine $\partial C_i/ \partial X$ konulursa;

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial X}$$

(II.3)

Burada $\partial C_i/ \partial X$ konsantrasyon gradyeni aynı zamanda difüzyon için itici gücü, D_i ise difüziviteyi gösterir. Gazların membrana difüzyonu sırasında kütle transfer hızı, membrandaki konsantrasyon gradyenti ile değişir. Konsantrasyon, ideal durumlarda basınç farkı ile orantılı olarak arttığından çözünürlük (S) sabit kalır. Henry Kanunu'na uyan bu tip sistemlerde, beslenen gazın, membran matriksi içindeki kısmi basıncı (p_i) ile konsantrasyonu (C_i) arasındaki ilişki doğrusaldır:

$$C_i = S \cdot p_i$$

(II.4)

Difüzivite küçük moleküllü gazlar için yüksektir çünkü bu moleküllerin hareketliliği fazladır. Çözünürlük ise en kolay yoğunlaşabilen molekülden yanadır. Termodinamik bir parametre olan çözünürlük, denge koşullarında membran tarafından adsorplanan ve membrana nüfuz etmiş bileşen miktarıdır. Difüzivite, gazın membran içinden ne kadar hızlı geçtiğini gösteren bir kinetik parametredir. Membran içinde hareket edebilecek molekül sayısı çözünen molekül sayısına bağlı olduğundan geçirgenlik bu iki faktörün toplam etkisiyle belirlenir.

Geçirgenlik= Çözünürlük x Difüzyon

$$P = S \times D$$

(II.5)

Böylece bir membranın geçirgenlik katsayısı, sabit sıcaklıkta birim zamanda, birim basınç farkında birim membran alanında geçen gazın miktarı olarak tanımlanabilir ve birimi Barrer'dir ($1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$) [65].

Kararlı akış şartlarında bu iki kanun birleştirildiğinde geçirgenlik,

$$P = \frac{J.l}{(p_1 - p_2)}$$

(II.6)

Burada besleme tarafındaki ($x=0$) gazın kısmi basıncı p_1 , ürün tarafındaki ($x= l$) basınç p_2 ve membran kalınlığı l ile gösterilmiştir. Eşitlikten görüldüğü üzere gazın membran içindeki geçirgenliği P , membran kalınlığı ile doğru, basınç farkı ile ters orantılıdır.

Geçirgenlik moleküllerin polimer film içinden geçişini tanımlar ve geçirgenlik katsayısı P ,

$$P = \frac{(\text{membrandan geçen madde miktarı}). (\text{film kalınlığı})}{(\text{membran alanı}). (\text{zaman}). (\text{film boyunca basınç düşüşü})}$$

(II.7)

ile tanımlanır. Geçirgenlik katsayısı polimerin hem kimyasal yapısı hem de morfolojisi ile değişir. Yoğunluk, polimer yapısındaki serbest hacmin bir ölçüsüdür. Yoğunluk ve kristalinite arttıkça geçirgenlik azalır.

Bir membranın ayırma özellikleri geçirgenliği ve seçiciliği ile ifade edilir. A ve B gibi ikili bir gaz karışımında membranın ideal seçiciliği, saf gaz geçirgenliklerinin birbirine oranıdır [66]. İdeallik durumunda ve permeat basıncı 0'a yakınken bir gaz karışımı için yapılan geçirgenlik deneyinde belirlenen ayırma faktörü ideal seçiciliğe eşittir.

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B}$$

(II.8)

$$\alpha_{AB} = \frac{[D]_A [S]_A}{[D]_B [S]_B}$$

(II.9)

Bu eşitlikte P_A ve P_B ikili bir karışımında A ve B nin geçirgenliklerini ifade eder. Hareketlilik seçiciliği ve çözünürlük seçiciliği birbirine yakın değerler aldıklarında ayırma zorlaşır. Özellikle gaz karışımlarının kullanılması durumunda gerçek

seçicilikler elde edilecektir. Saf gazlarla ölçülen ideal seçicilik, gerçek seçicilikten her zaman büyüktür. Özellikle gaz karışımlarının camsı polimerlerdeki geçirgenliği, gaz-gaz, gaz-polimer etkileşimlerinden, karışımın beslemedeki oranlarından etkilenmektedir [67].

$$\alpha_{\text{GERÇEK}} < \alpha_{\text{IDEAL}}$$

(II.10)

Küçük molekül boyutuna ve yüksek kritik sıcaklığa sahip gaz molekülleri daha yüksek geçirgenliğe sahiptirler. Küçük molekül boyutuna sahip moleküller membran içinde daha büyük difüzyon katsayısı, yüksek kritik sıcaklıktaki moleküller ise daha yüksek çözünürlük verirler. Gazlar içinde en yüksek difüzyon katsayısına sahip H₂ ile yüksek çözünürlüklü CO₂' in ayrılması difüzyon seçiciliğinin baskın olmasından dolayı kolaydır. Diğer yandan kritik sıcaklığı ortam sıcaklığına yakın olan, yüksek çözünürlük ve düşük difüziviteye sahip CO₂ ile H₂'nin ayrılması difüzyon ve çözünürlük seçiciliklerinin yakın olmasından dolayı zordur [68].

Kritik sıcaklık, molekül boyutları birbirine yakın olan gazların ayırımında önem kazanır. O₂/N₂ ayırımında kritik sıcaklığı 154K olan O₂, N₂ (T_c=126K) göre daha kolay yoğunlaşabilir ve çözünürlüğü azotunkinden fazladır. Böylece benzer hareket seçiciliğine sahip moleküllerin ayrılması, çözünürlük seçiciliğiyle sağlanabilir. Ancak süperkritik gazların ayrılması gerektiği bazı uygulamalarda yüksek çözünürlüğe sahip polimerler, özellikle polimer camsı halde ise, yapısını bozarak (plastize etkisi) hareket seçiciliğinin kaybına sebep olur ve çözünürlük esaslı ayırma uygun olmayabilir. Çözünürlük seçiciliği gaz ayırımında bir diğer kontrol eden faktör olmasına rağmen, selüloz asetat membranlarıyla CO₂ ayırımı hariç, birçok ayırmada membran malzemesinin seçici geçirgenlik özelliği hareketlilik seçiciliğine bağlıdır [61,69].

Basit gazların polimer içindeki çözünürlükleri çok düşük olduğundan Henry Kanunu, difüzyon katsayıları sabit kabul edildiğinden Fick Kanunu ile idealize edilebilirler. Ancak organik buhar ve sıvıların polimer matriksiyle olan etkileşimleri, yüksek çözünürlük özelliklerinden dolayı ideal kabul edilemezler ve yukarıda bahsedilen ilk kurala da uymazlar. Bu durumda hem çözünürlük hem de difüzyon katsayısı konsantrasyonun bir fonksiyonu haline gelir. Yüksek çözünürlük polimer zincirinin esnekliğini arttırdığından difüziviteyi de etkileyerek geçirgenliğin artmasına, seçiciliğin azalmasına sebep olur. Birbiriyle etkileşebilen polimer ve

moleküllerde, difüzyon katsayıları genel olarak çok yüksektir. Bu şekilde difüzyon katsayısı, konsantrasyon artışıyla artar [41].

II.6.3.4.1 Gazların ve Sıvıların Polimer İçinde Çözünme ve Difüzyonları

Tek bileşenli sistemlerde, bir gazın veya sıvının bir polimer içinde çözünmesi (adsorplanması) gaz ve sıvının basıncı, aktivitesi ve polimerle olan etkileşimine bağlıdır.

Düşük basınçlarda kauçuksu polimerde, polimer ile çok az etkileşen gazlar için çözünme Henry Kanunu ile tanımlanır. Bu ilişki basınç yerine aktivite kullanılması halinde polimerle az etkileşime giren sıvı ve organik buhar için de geçerlidir.

$$C_i = k_D \cdot p_i \text{ (gazlar için)}$$

(II.11)

$$C_i = k_D \cdot a_i \text{ (sıvılar ve organik buharlar için)}$$

(II.12)

Burada k_D , Henry sabitini ($\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1}$) göstermektedir.

Daha yüksek basınçlarda ve aktivitelere komponentler polimerle güçlü bir şekilde etkileşime girerler. Organik buhar ve sıvıların, polimerdeki çözünürlükleri Flory-Huggins termodinamiği ile tanımlanabilir [41]. Bu teoriye göre, yapıya giren moleküllerin polimer matrisi içindeki aktiviteleri,

$$\ln a_i = \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right) = \ln \varphi + \left(1 - \frac{V_i}{V_p} \right) \cdot \varphi + x \varphi_p^2$$

(II.13)

şeklindedir. Bu eşitlikte P_i , bileşenin buhar basıncını, P^0 , doymuş buhar basıncını, φ_i , i bileşenin hacimsel oranını, V_i , i bileşenin molar hacmini (m^3/kmol), x , Flory-Huggins etkileşim parametresini ifade eder.

Bu durumda çözünmeyi etkileşim parametresi belirler. Bu parametre büyük değerler aldığı anda ($x > 2$), polimer ve beslenen ürün molekülleri arasında etkileşim zayıftır. Buna karşın $0.5 < x < 2$ değerleri arasında olduğunda etkileşim güçlüdür ve bu nedenle geçirgenliğin yüksek olması beklenir [41].

Bir gaz karışımının polimerik membranlardaki geçirgenlik davranışı iki farklı modelle açıklanır:

- Dual-mode adsorpsiyon modeli
- Serbest hacim modeli

Eğer geçiş sistemi camsı bölge içinde gerçekleşiyorsa, geçirgenlik davranışı dual adsorpsiyon modeli ile analiz edilebilir, eğer kauçuksu polimer söz konusu ise taşınım serbest hacim modeline göre açıklanır.

İdeal sistemlerde difüzyon ve çözünürlük katsayısı konsantrasyona bağlı olmadığından adsorpsiyon izotermi lineerdir. Polimerdeki gaz konsantrasyonu uygulanan basınçla doğru orantılı artar. (Şekil II.18.a). Bu davranış genellikle kauçuksu polimerlerden basit gazların geçişi ile gözlenir. Camsı polimerlerde camsı geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda ayırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Camsı polimerlerde gazların difüzyonu kauçuksu polimere göre daha kompleksdir. Bunun sebebi ise sıcaklık camsı geçiş sıcaklığının altına düştüğünde yapının homojen olmayışından kaynaklanmaktadır. Camsı polimerlerdeki bu heterojenlik Henry kanunundan sapmaya neden olur. Bu saptamalardan dolayı camsı polimerde adsorpsiyon izotermi doğrusal olmadığından bu fark iki adsorpsiyon mekanizmasının (Henry ve Langmuir) olduğu varsayılan dual-mode adsorpsiyon modeli ile açıklanır (Şekil II.18.b). Dual-mode adsorpsiyon mekanizmasına göre polimerin yoğun bölgelerinde Henry adsorpsiyonu gerçekleşirken polimer matrisinde bulunan moleküler düzeydeki mikro boşluklarda ise Langmuir adsorpsiyonu gerçekleşir [70]. Bu durumda membranda adsorplanan madde miktarı Henry (C_D) ve Langmuir (C_H) bölgelerinde adsorplanan gaz miktarlarının toplamı şeklinde aşağıdaki eşitlikte açıklanır.

$$C_D = k_D \cdot p$$

(II.14)

$$C_H = \frac{C_H' \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p}$$

(II.15)

Dual-mode adsorpsiyon modelinde polimer içindeki gazın konsantrasyonu bu iki adsorplama şeklinin toplamı olarak aşağıdaki eşitlikle verilebilir:

$$C = C_D + C_H$$

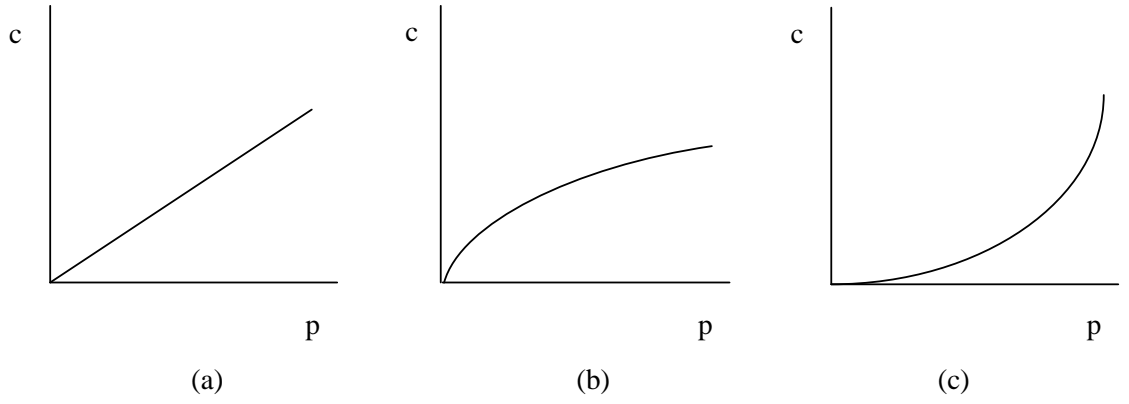
(II.16)

veya

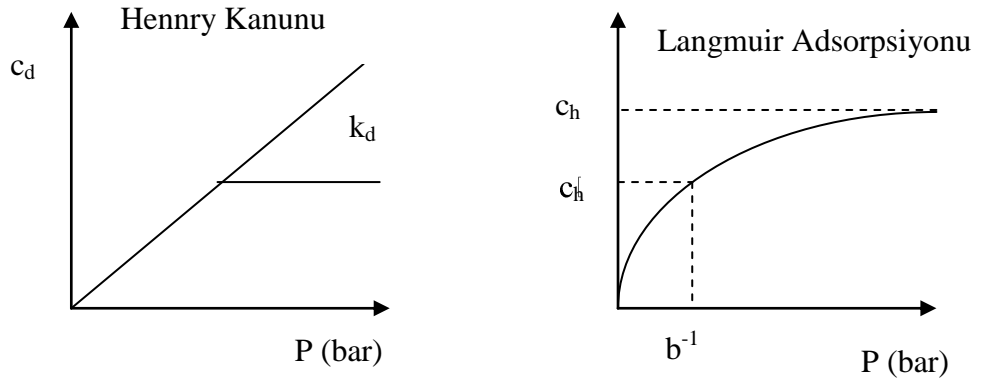
$$C = k_D \cdot p + \frac{C_H' \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p}$$

(II.17)

Burada b, boşluk afinite sabitini (bar^{-1}), C_H' , doygunluk sabitini ($\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-3}$) göstermektedir.



Şekil II.18 İdeal ve İdeal Olmayan Sistemlerin Adsorpsiyon İzotermleri [41]



Şekil II.19 Dual-Mode Adsorpsiyon Modelini Oluşturan İki Bileşeni: Henry Kanunu ve Langmuir Adsorpsiyonu [41].

Henry Kanunu ve Langmuir adsorpsiyonu ile elde edilen izotermi Şekil II.19 gösterilmektedir. Kauçuksu polimerde, polimerle organik buhar arasındaki etkileşim çok kuvvetli olduğundan adsorpsiyon izotermi Şekil II.18.c deki halini alır. İdeal olmayan bu adsorpsiyon davranışı daha önce bahsedilen serbest hacim modeli ve Flory-Huggins termodinamiği ile açıklanır.

Sıcaklık artışı gazların difüzyonunu, aktivasyon enerjilerinin pozitif olması nedeniyle ($E_d > 0$) arttırmaktadır. Gazlar için adsorpsiyonun ekzotermik bir proses olması nedeniyle ($\Delta H_s < 0$) sıcaklık arttıkça çözünürlük bütün gazlar için düşer. Geçirgenliğin çözünürlük ve difüzyona bağlı olması ve $E_d + \Delta H_s$ in pozitif olması nedeniyle sıcaklık arttıkça geçirgenlik artmaktadır [71].

Basıncın gaz taşınım özelliklerine etkisi incelendiğinde, basınç arttıkça difüzyon katsayısı artarken, adsorpsiyon katsayısının düştüğü görülür. Wang [72], poliimidlerle O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 gazları ile yaptığı çalışmalarında difüzyondaki artışın CO_2 gazı için diğer gazlardan daha fazla olduğunu belirtmiş, bunun nedeni olarak da yüksek basıncın polimer ile CO_2 arasındaki polarite etkileşimlerini azaltması olduğunu söylemiştir. Wang difüzyon katsayısının basınç artışı ile artmasını Koros ve Paul tarafından geliştirilen tutuklanma (immobilization) teorisi ile açıklamıştır. Bu teoriye göre, düşük basınçlı ortamlarda gaz Henry bölgelerine kıyasla Langmuir bölgelerinde daha kolay adsorplanırken basınç artışı ile Langmuir bölgelerinin doyumluğa ulaşmasından dolayı bu durum tersine dönmektedir. Tutuklanma teorisine göre Henry bölgelerinde adsorplanan gaz moleküllerinin daha yüksek difüzyon katsayısına sahip olmasının basınç artışının difüzyonu arttırmasına neden olduğu belirtilmiştir. Chung'un poliimidlerle yaptığı çalışmada basınç artışının adsorpsiyon (çözünürlük) katsayısında en fazla düşüşe, CO_2 gazında sebep olduğu söylenmiştir [73].

BÖLÜM III

ÇALIŞMALAR

III.1. DENEYDE KULLANILAN MALZEMELER

Metil Alkol

Üretici Firma : Merck

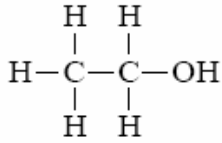
Molekül Formülü: CH₃OH

Molekül Ağırlığı: 32.049 g/mol

Kaynama Noktası: 64,7 °C /760 mm/Hg

Saflığı: >% 99.5

Etil Alkol



Üretici Firma: Merck

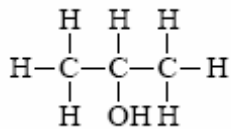
Molekül Formülü: C₂H₅OH

Molekül Ağırlığı: 46.07 g/mol

Kaynama Noktası: 78.5 °C / 760mm Hg

Saflığı: % 95

İzopropil Alkol



Üretici Firma: Fisher Scientific

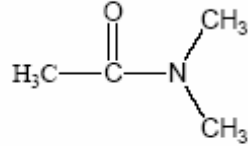
Molekül Formülü: (CH₃)₂CHOH

Molekül Ağırlığı: 60,01 g/mol

Kaynama Noktası: 82,4 °C

Safılığı: % 99.5

N,N-Dimetilasetamid (DMAc)



Üretici Firma: Riedel de Haen

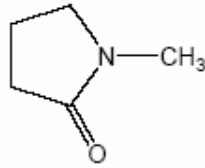
Kaynama Noktası : 164-166 °C /760 mm Hg

Molekül Formülü: CH₃CON(CH₃)₂

Molekül Ağırlığı : 87,12 g/mol

Safılığı : % 99

1-Metil-2-Pirolidon (NMP)



Üretici Firma: ISP

Molekül Formülü: C₅H₉ON

Molekül Ağırlığı: 99,13 g/mol

Kaynama Noktası: 205 °C /760 mm Hg

Safılaştırma işlemi: NMP, azot atmosferi altında P₂O₅ üzerinde yaklaşık 12 saat karıştırıldı. 3 saat kadar geri dönüşümlü olarak kaynatıldıktan sonra, vakum altında destillenerek saflaştırıldı. Destillenen NMP, kapalı bir kap içerisine konularak moleküler elek üzerinde saklandı.

Sülfürik Asit

Üretici Firma : Merck
Molekül Formülü: H₂SO₄
Molekül Ağırlığı: 98.07 g/mol
Saflığı: % 98

Nitrik Asit

Üretici Firma: Riedel De Haen
Molekül Formülü : HNO₃
Molekül Ağırlığı: 63.01 g/mol
Saflığı: % 70

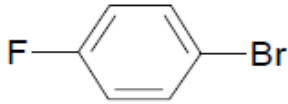
Potasyum Karbonat

Üretici Firma: Aldrich Chemical
Molekül Formülü: K₂CO₃
Molekül Ağırlığı: 138.21 g/mol
Erime Noktası: 891 °C
Saflığı : % 99

Palladyum/ Karbon (Pd/C)

Üretici Firma: Aldrich Chemical
Molekül Formülü: %10 Pd/C

P-Bromo Floro Benzen :



Üretici Firma: Aldrich Chemical
Molekül Formülü: C₆H₄BrF
Molekül Ağırlığı: 175g/mol
Yoğunluk: 1,593g/ ml
Saflığı : % 99

Magnezyum:

Üretici Firma : Riedel-de Haen

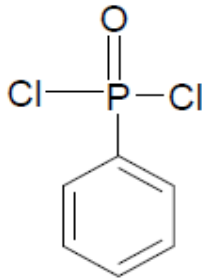
Molekül Formülü : Mg

Molekül Ağırlığı: 24,31

Erime Noktası: 659 °C

Safılığı: % 99,

Diklorofenilfosfinoksit:



Üretici Firma: Merck

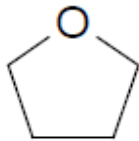
Molekül Formülü: C₆H₅Cl₂OP

Molekül Ağırlığı: 194,99g/mol

Yoğunluk: 1,397-1,399 g/ml

Safılığı : % 98

Tetrahidrofuran(THF):



Üretici Firma: Fluka

Molekül Formülü : C₄H₈O

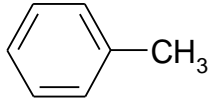
Molekül ağırlığı: 72,11g/mol

Yoğunluk: 0,88g/ml

Safılığı: % 99

Saflaştırılma işlemi: Metalik sodyum teli üzerinde kurutulduktan sonra, destillenerek kullanıldı.

Toluen



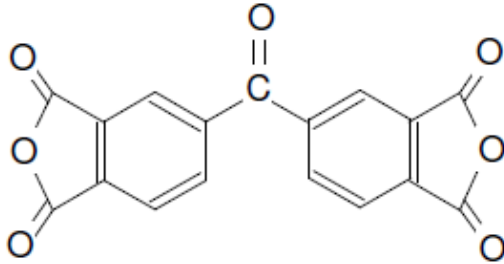
Üretici Firma: Merck

Molekül Formülü: C₇H₈

Molekül ağırlığı: 92,13 g/mol

Kaynama noktası: 110,6°C

3,3',4,4'-Benzofenontetrakarboksilik Dianhidrit (BTDA)



Üretici Firma : Aldrich Chemical

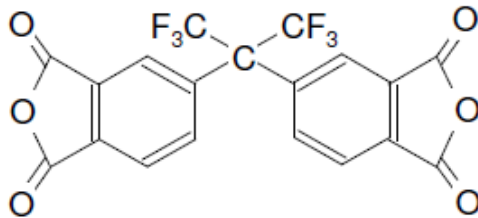
Molekül Formülü : C₁₇H₆O₇

Molekül Ağırlığı : 322,23 g/mol

Erime Noktası : 224-226 °C

Saflığı : > % 99

4,4'-Hekzafloroizopropilidene bis (ftalik anhidrit) (6FDA)



Üretici Firma : Aldrich Chemical

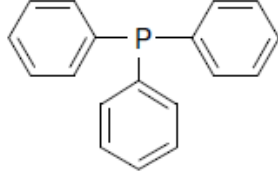
Molekül Formülü : C₁₉H₆F₆O₆

Molekül Ağırlığı : 444,8 g/mol

Erime Noktası: 247 °C

Saflığı : > % 99

Trifenilfosfin



Üretici Firma : Aldrich Chemical, Henkel

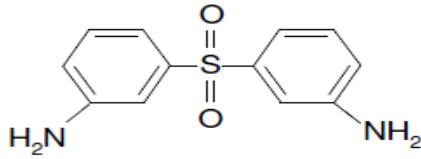
Molekül Formülü : C₁₈H₁₅P

Molekül Ağırlığı : 262,29 g/mol

Erime Noktası: 79-81 °C

Saflığı: % 99

3,3'- Diaminodifenil Sülfon (m-DDS)



Üretici Firma : Aldrich Chemical

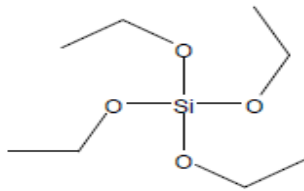
Molekül Formülü : C₁₂H₁₂N₂O₂S

Molekül Ağırlığı : 248,3 g/mol

Erime Noktası: 173 °C

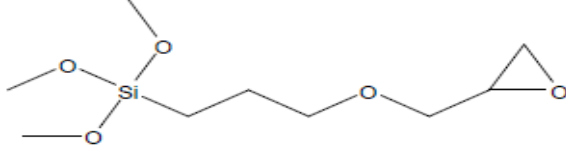
Saflığı: % 97

Tetraetilortosilikat(TEOS)



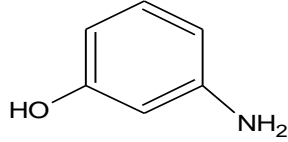
Üretici Firma : Merck
Molekül Formülü : $C_8H_{20}O_4Si$
Molekül Ağırlığı : 208.33 g/mol
Kaynama Noktası: 166-169 °C
Yoğunluk: 0.94 g/mol

3-Glisidiloksipropil trimetoksisilan(GPTMS)



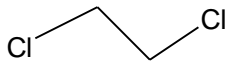
Üretici Firma : Merck
Molekül Formülü : $C_9H_{20}O_5Si$
Molekül Ağırlığı : 236.34 g/mol
Kaynama Noktası: 120°C
Yoğunluk: 1.07 g/ml

3-Amino fenol



Üretici Firma : AcrosOrganics
Molekül Formülü : C_6H_7ON
Molekül Ağırlığı : 109.13 g/mol
Erime Noktası: 121-124°C
Saflığı: % 99

1,2 Dikloretan



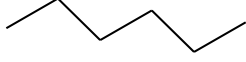
Üretici Firma : AcrosOrganics
Molekül Formülü : $C_2H_4Cl_2$

Molekül Ağırlığı : 98.96 g/mol

Kaynama Noktası: 81-85°C

Yoğunluk: 1.25 g/ml

Hekzan



Üretici Firma : AcrosOrganics

Molekül Formülü : C₆H₁₄

Molekül Ağırlığı : 86.17 g/mol

Kaynama Noktası: 69 °C

Yoğunluk: 0.659 g/ml

Sodyumbikarbonat

Üretici Firma : AcrosOrganics

Molekül Formülü : NaHCO₃

Molekül Ağırlığı : 84 g/mol

Erime Noktası: 270 °C

Hidroklorik asit

Üretici Firma : Alfaesar

Molekül Formülü : HCl

Molekül Ağırlığı : 36.46 g/mol

Kaynama Noktası: 57 °C

Dikloro Metan

Üretici Firma: Aldrich Chemical

Molekül Formülü: CH₂Cl₂

Molekül Ağırlığı: 84,93g/mol

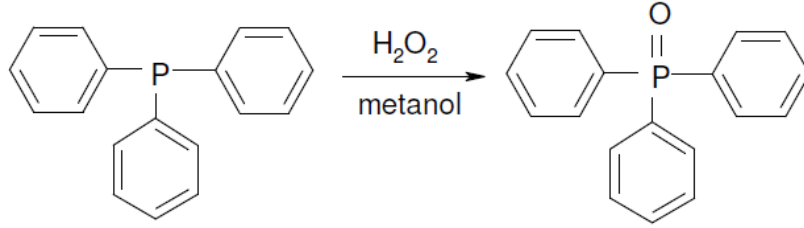
Kaynama Noktası: 39,8- 40 °C

Saflığı: % 99,6

III.2. MONOMERLERİN SENTEZİ

III. 2.1. Trifenil Fosfin Oksit (TPPO) Sentezi

Trifenil fosfin oksit (TPPO) sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılacak olan trifenil fosfin (TPP) ticari olarak sağlanmıştır. TPP'in hidrojen peroksit (H_2O_2) ile oksidasyonundan elde edilmiştir.

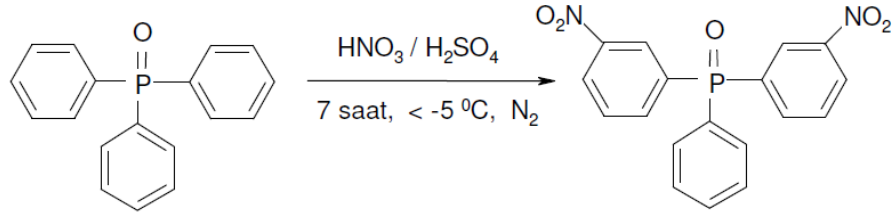


Şekil III.1 Trifenil Fosfinin Oksidasyon Reaksiyonu

2 litrelik balon içerisine 200 g (0.763 mol) trifenil fosfin (TPP), 325 ml hidrojen peroksit (%35) ve 400 ml metanol yüklendi. Manyetik karıştırıcı ile yaklaşık 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen berrak çözelti 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sonra çözelti soğumaya bırakıldı ve yaklaşık 12 saat sonra beyaz kristallerin oluştuğu görüldü. Elde edilen kristaller süzülerek ayrıldı ve etüvde $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ de kurutuldu. Trifenil fosfin ve H_2O_2 nin oluşturduğu kompleksi bozmak için etüvde $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 48 saat daha bekletildi. Kompleks tamamen bozulduktan sonra trifenil fosfin oksit etil alkolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Maddenin saflığı erime noktasına bakılarak belirlendi. Elde edilen maddenin EN: $155\text{-}158\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve verim % 82,5 dir.

III.2.2 Bis (3- Nitrofenil) Fenil Fosfin Oksidin (BNPPO) Sentezi

Bis-(3-nitrofenil) fenilfosfin oksit (BNPPO), Şekil III.2' de gösterildiği gibi trifenil fosfin oksidin (TPPO) kontrollü olarak elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonu ile nitrik asit/sülfürik asit (HNO_3 / H_2SO_4) karışımı ile nitrolanması ile elde edildi.



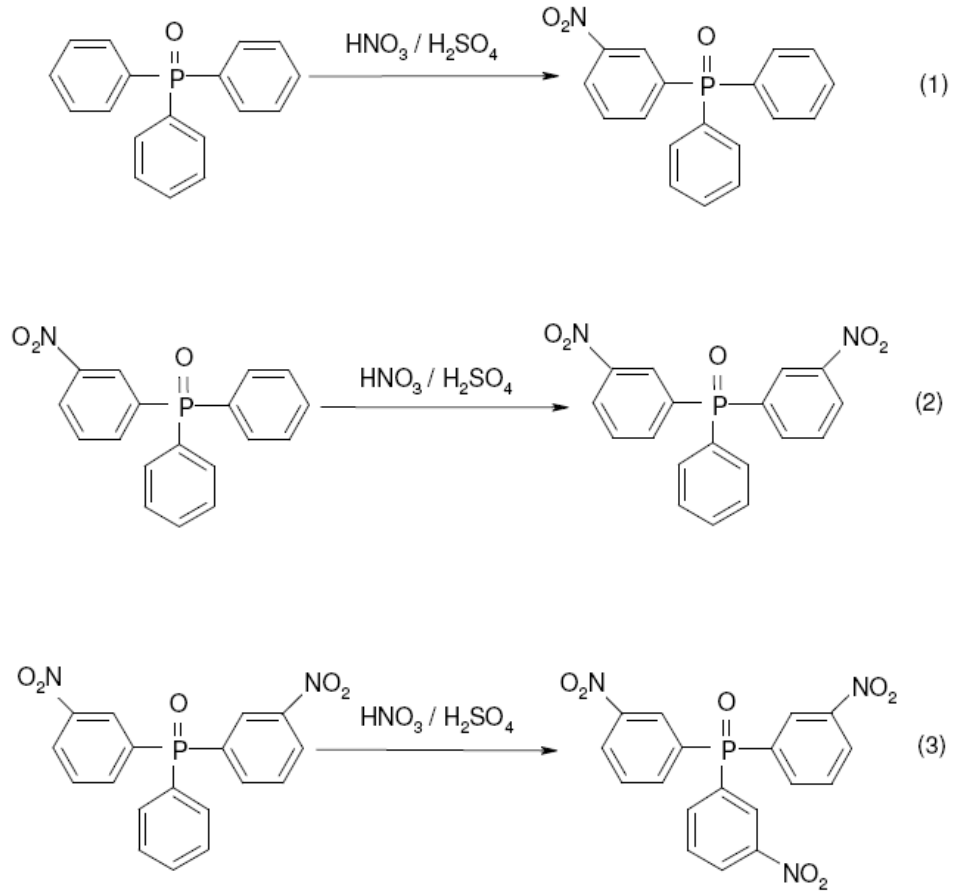
Şekil III.2 Trifenil Fosfin Oksidin Nitrolama Reaksiyonu

Nitrolama reaksiyonunda sıcaklık kontrolü çok önemli olup reaksiyon sıcaklığı, izopropil alkol ve kuru buz karışımından elde edilen banyo ile maksimum $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ olacak şekilde ayarlandı. Azot girişi, damlatma hunisi ve mekanik karıştırıcı ile donanmış üç boyunlu iki litrelik balon izopropil alkol ve kuru buz karışımının bulunduğu banyo içine yerleştirildi. Balon içerisine ilk önce 150 g (0.539 mol) TPPO konularak, üzerine derişik sülfürik asit (350 ml) damlatma hunisi ile dikkatli bir şekilde ilave edildi. TPPO tamamen çözünene kadar karıştırıldı.

Buz banyosu içerisine yerleştirilmiş ayrı bir kapta 97.03 g (1.078 mol) nitrik asit (%70) ve 195 ml sülfürik asit karıştırılarak soğutuldu. Bu karışım damlatma hunisi içerisine konulup çok yavaş olarak damla damla balona ilave edildi. Ayrıca damlatma işlemi sırasında damlatma hunisinin de soğutulmasına dikkat edildi. Sülfürik asit, nitrik asit karışımının balona ilave işlemi 4 saat sürdü. İlave işleminden sonra reaksiyon 3 saat daha $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ nin altında karıştırıldı. Nitrolama reaksiyonunda kullanılan toplam nitrik asit miktarı mol olarak, trifenil fosfin oksitin mol sayısının iki katı ve toplam sülfürik asit miktarı ise ağırlıkça nitrik asit miktarının 10 katı olacak şekilde ayarlandı.

Asit karışımının ilavesi sırasında çözeltinin rengi açık sarıdan, sırası ile koyu sarıya ve kahverengiye döndü. Reaksiyon sonunda oluşan ürün buz-su karışımı üzerine dökülerek çöktürüldü. Buz eridiğinde dibe çöken sakızımsı kütle üzerindeki su dekante edilerek ayrıldı. Ayrılan katı madde dikloro metanda çözüldü (pH: 1-2). Dikloro metan çözeltisi sırasıyla 3 kez destile su, 3 kez %5 lük NaHCO_3 çözeltisi ile yıkandı (pH: 9-10) ve tekrar 3 kez destile su ile pH : 6,5 oluncaya kadar yıkandı. Açık sarı renkli CH_2Cl_2 fazı sodyum sülfat (Mg_2SO_4) üzerinde kurutuldu. Evaporatörde CH_2Cl_2 düşük vakumda çekilerek uzaklaştırıldı. Elde edilen katı madde etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Saflaştırmada maddenin etanoldeki çözünürlüğü mononitro > dinitro > trinitro şeklindedir. Etanol içerisindeki trinitro bileşiğinin diğerlerine kıyasla çözülebilirliği çok azdır. Mononitro bileşiğinin

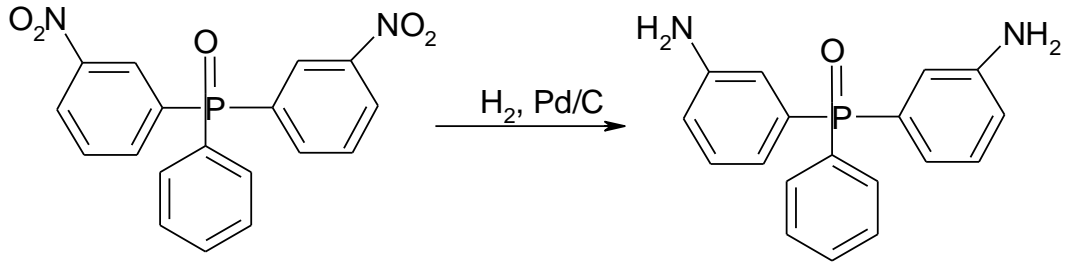
çözünürlüğü ise diğerlerine kıyasla çok fazladır. Saflaştırılacak ürüne etanol eklenerek kaynama sıcaklığında 3 saat kaynatıldı, yaklaşık 50 °C ye soğutulduğunda çözünmeyen kısım süzülerek ayrıldı. Ayrılan kısmın erime noktasına bakılarak bu maddenin trinitro olduğu tespit edildi (EN: 238-242 °C) Geride kalan etanol çözeltisi tekrar soğutulduğunda elde edilen kristaller 3 kez daha kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen açık sarı renkli kristaller (dinitro) vakum etüvünde 80 °C de 12 saat kurutuldu ve erime noktasının 133 °C olduğu görüldü. Reaksiyon % 65 verimle gerçekleşti.



Şekil III.3 Trifenil Fosfin Oksidin Nitrolama Reaksiyonu Ürünleri

III.2.3. Bis(3-Amino Fenil) Fenil FosfinOksit (BAPPO) Sentezi

1 lt lik sıcaklık ve basınç kontrollü, mekanik karıştırıcılı Parr reaktörü içerisine; 500 ml saf metanol (>99.5) ve 20 g BNPPPO yüklendi. Reaktör içerisinden azot gazı geçirilerek içerdeki hava ötelendi ve ortam azot gazı ile doyurulduktan sonra reaktör içerisine 0,5 g Pd/C ilave edildi. Azot gazı ortamdaki uzaklaştırılarak, reaktör basıncı 60 psi olana kadar sisteme hidrojen gazı gönderildi. Reaktör sıcaklığı 50 °C ye ayarlandı ve mekanik karıştırıcı ile sürekli karışma sağlandı. Reaktör iç basıncında düşme olduğunda sisteme hidrojen gazı gönderilerek basınç 60 psi da tutuldu. Basıncın düşmesi H₂ gazının kullanıldığını ve -NO₂ gruplarının indirgenildiğini göstermektedir. Reaktör içindeki basınç sabitlendikten sonra, reaksiyon belirlenen sıcaklıkta 36 saat devam etti. Reaktör sıcaklığı oda sıcaklığına getirildi ve basınç tahliye edildi. Metanol çözeltisi Cellite® üzerinden birkaç kez süzülerek Pd/C ayrıldı, bir sonraki aşamada metanol evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen parlak turuncu renkli katı madde dikloretan da kristallendirildi. Erime noktası 212 °C tespit edildi ve reaksiyon %60 verimle gerçekleşti. Ürünün saflığı FT-IR, ¹H-NMR ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile belirlendi.

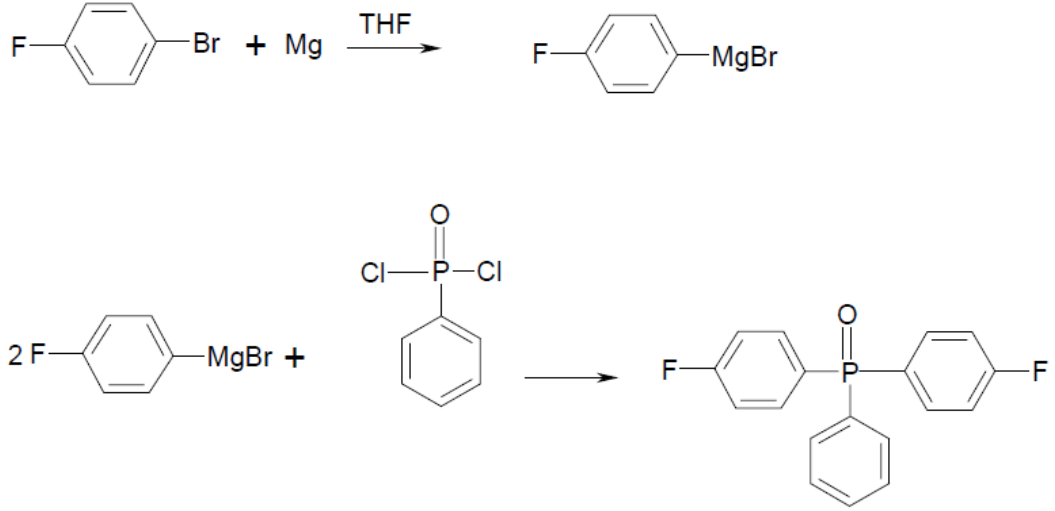


Şekil III.4 Bis(3-Amino Fenil) Fenil FosfinOksit (BAPPO) Sentezi

III.2.4. Bis (4-Florofenil)Fenil Fosfin Oksit (BFPPPO) Sentezi

Azot girişi, mekanik karıştırıcı, geri soğutucu ve damlatma hunisiyle donatılmış üç boyunlu 2000 ml bir cam balon içerisine; 32,7g (1,345mol) rendelenmiş magnezyum metali ve 1,5 lt kurutulmuş ve destillenmiş THF eklendi. Daha sonra 238,95g (1,365mol,150ml) parabromo floro benzen damlatma hunisinden yavaş yavaş reaksiyon balonuna damlatıldı. Yaklaşık 2 saatlik damlatma işlemi boyunca sistemden sürekli olarak azot gazı geçirilerek karıştırıldı. Parabromo florobenzen ilavesi bittikten sonra 2 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan Grignard reaktifi üzerine damlatma hunisinden 97 ml (132,77g,0,68 mol)

diklorofenil fosfinoksit yaklaşık 2 saat boyunca damla damla ilave edildi. İlavenin ardından bir gece boyunca azot altında karışmaya bırakıldı. Reaksiyon sonucu oluşan sarı renkli çözeltiliye asidik olana kadar % 10 'luk H_2SO_4 çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Bu ilave sırasında reaksiyona girmemiş Mg'ların asitle reaksiyona girerek çöktüğü gözlemlendi. Daha sonra saf su ilave edilerek çöken tuzun suda çözünmesi sağlandı. Elde edilen karışım eter ile 3 kez ekstrakte edildi ve bütün eterli fazlar toplandı. Eterli faz %10'luk $NaHCO_3$ çözeltisiyle ekstraksiyon yapılarak nötrleştirildi. Bu işlemin ardından birkez daha suyla yıkama işlemi gerçekleştirildi. Eter fazı susuz sodyum sülfat ilave edilerek kurutuldu ve eter evaporatörde uzaklaştırıldı. Geriye kalan kahverengimsi katı kısım hacimce (30/70) oranında THF ve hekzan karışımı ile kristalizasyon işlemine tabi tutuldu. Daha sonra bu kristaller vakum etüvünde düşük sıcaklıkta kurutuldu. Elde edilen beyaz kristallerin erime noktasının 127-128 °C olduğu tespit edildi. Reaksiyon % 60 verimle gerçekleşti.

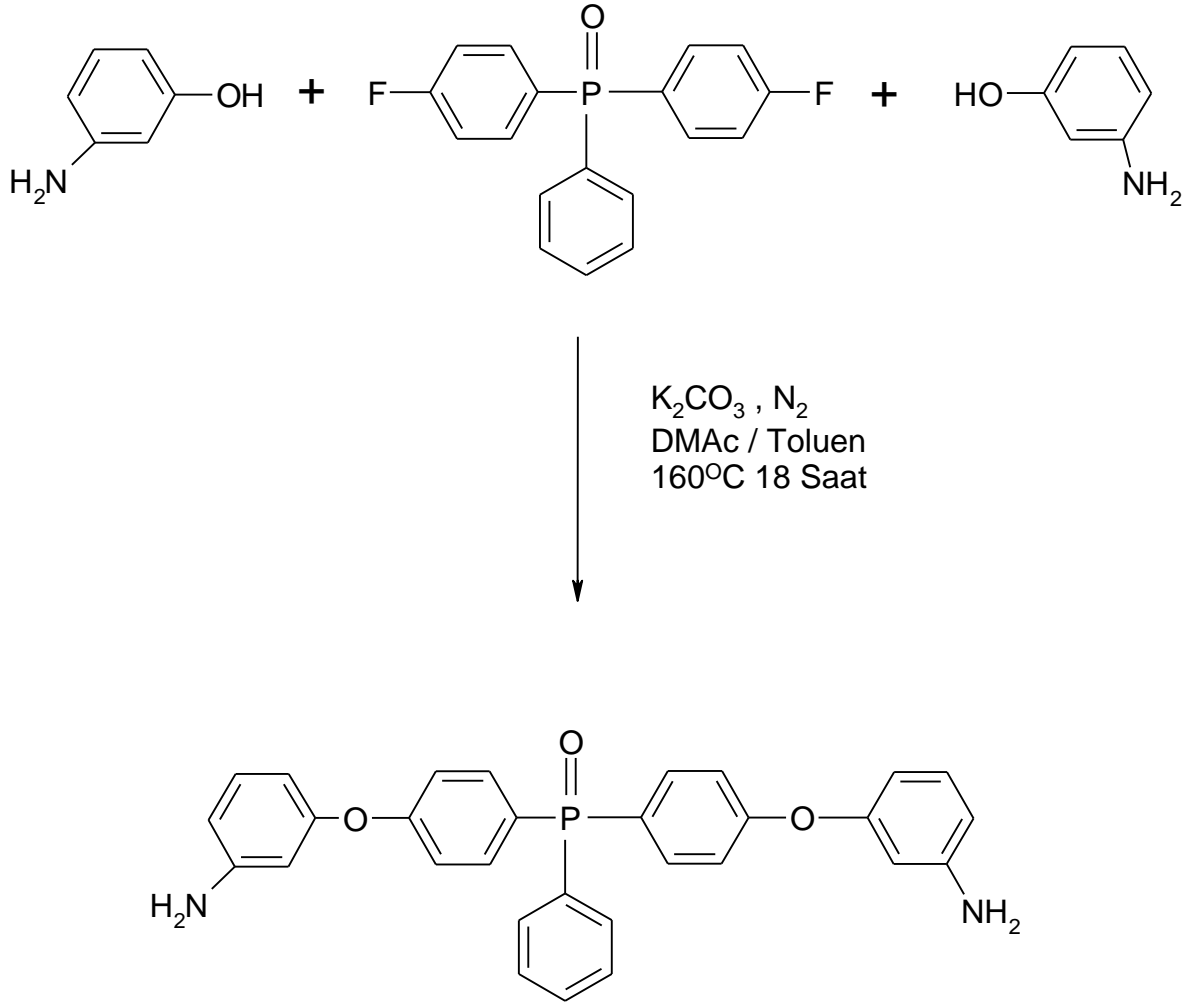


Şekil III.5 Bis (4-Floro Fenil)Fenil Fosfin Oksit (BFPPPO) Sentezi

III.2.5. Bis(3-(m-Aminofenoksi) Fenil) Fenil Fosfin Oksit (m-BAPPO) Sentezi

Azot giriş, manyetik karıştırıcı, Dean-Stark tuzağı ve geri soğutucu ile donatılmış 500 ml lik balon içerisinde azot gazı geçirilerek bek alevi ile tüm düzenek kurutuldu. Oda sıcaklığında balon içerisine 10,93 g (0,100 mol) m-amino fenol, 15 g (0,0477 mol) BFPPPO ve 15,82 g (0,115 mol) K_2CO_3 ilave edildi ve sistem

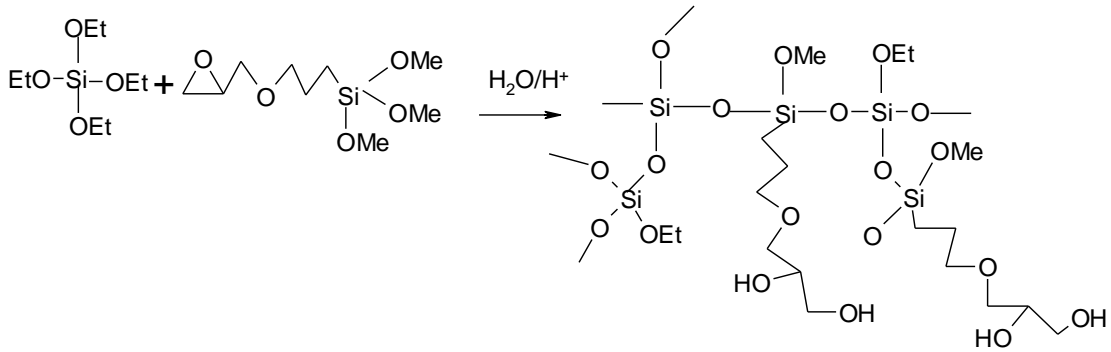
azot altında 30 dakika karıştırıldı. Dean –Stark tuzağına toluen doldurulduktan sonra sisteme 32 ml toluen ile 97 ml DMAc ilave edildi. Silikon yağı içindeki düzenegin sıcaklığı 160°C ye çıkarılarak reaksiyona 18 saat bu sıcaklıkta devam edildi. Daha sonra toluenin tamamı uzaklaştırılarak düzenek soğumaya bırakıldı. Elde edilen ürün 2 kez DMAc ile çözülüp yeniden kristallendirildi ve 2 kez de etanolde çözülüp suda çöktürülerek saf m-BAPPO elde edildi. m-BAPPO Teflon® kap içine dökülerek 120°C de vakum etüvünde 24 saat kurutulduktan sonra toz haline getirildi. Kırık beyaz renkli kristallerin erime noktası 89-92°C tespit edildi. Reaksiyon %70 verimle gerçekleşti.



Şekil III.6 Bis(3-(m-Aminofenoksi) Fenil) Fenil Fosfin Oksit (m-BAPPO) Sentezi

III.2.6. Sol- Jel Karışımlarının Hazırlanması

İçinde manyetik karıştırıcı bulunan cam bir şişeye 8.7 g (0.042 mol) TEOS, 2.25 g (0.010 mol) GOTMS, 1.77 g (0.098 mol) H₂O, 2.21 g (0.048 mol) EtOH ilave edildi. Hızla karıştırılan karışıma, pH 2 olana kadar HCl (0.075g) (0.002 mol) ilave yapıldıktan sonra oda sıcaklığında 30 dakika daha karıştırılarak, kısmi hidroliz edildi.



Şekil III.7 Sol-Jel Mekanizması

III. 2.7. Çeşitli Poliimidlerin Sentezi

III.2.7.1. Kopoliimid Sentezi

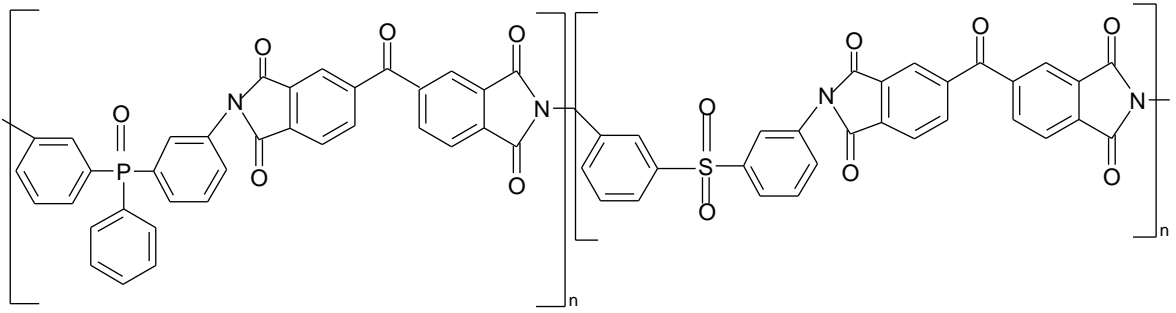
Bu çalışmada BAPPO, m-BAPPO, DDS diaminler ile BTDA, 6FDA dianhidritlerden çıkılarak BAPPO/DDS-BTDA (0.5/0.5), BAPPO/DDS-6FDA (0.5/0.5), m-BAPPO/DDS-BTDA (0.5/0.5), m-BAPPO/DDS-6FDA (0.5/0.5) dört farklı kopoliimid sentezlendi . Tablo III.1 de bu sentezlerde kullanılan monomerler ve çözücüler ile ilgili reçeteler verilmiştir.

Kopoliimid sentezleri termal imidizasyon yöntemiyle gerçekleştirildi. Manyetik karıştırıcı, azot girişi ile donatılmış 100 ml lik iki boyunlu bir balon önce hızlı bir azot gazı geçişi altında bek alevi ile kurutuldu. Sistem soğuduktan sonra diamin ilave edildi ve ardından NMP eklenerek diamin çözünene kadar karıştırıldı. Daha sonra dianhidrit yavaş yavaş ilave edildi ve reaksiyon düzeneği oda sıcaklığında azot atmosferi altında 24 saat süre ile karışmaya bırakıldı. Elde edilen poliamik asit çözeltisi cam plakalar üzerine dökülerek etüvde sırasıyla 80 °C , 150 °C, 200 °C, 300 °C sıcaklıklarda 1'er saat tutularak imidizasyon gerçekleştirildi. Oda sıcaklığına kadar soğutulan etüvden çıkarılan poliimid film ile kaplı plakalar 50-60

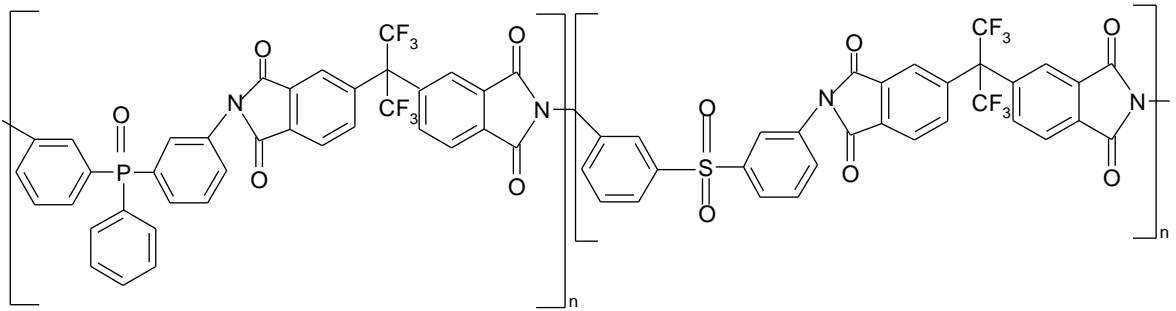
°C deki su banyosuna daldırılarak filmlerin yüzeyden hasarsız olarak ayrılması sağlandı.

Tablo III.1 Kopoliimidlerin Sentezinde Kullanılan Monomer ve Çözücü Kompozisyonları

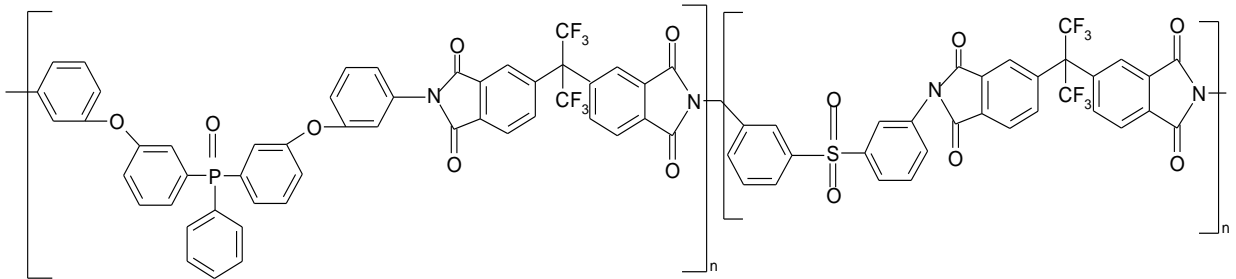
Kopoliimidler	BAPO (g)	m- BAPPO (g)	DDS (g)	BTDA (g)	6FDA (g)	NMP (ml)
BAPPO/DDS- BTDA	0.6160		0.4966	1.2888		12.5
BAPPO/DDS- 6FDA	0,6160		0.4966		1.777	15
m-BAPPO/DDS- BTDA		0.985	0.4966	1.2888		14.5
m-BAPPO/DDS- 6FDA		0.985	0.4966		1.777	13



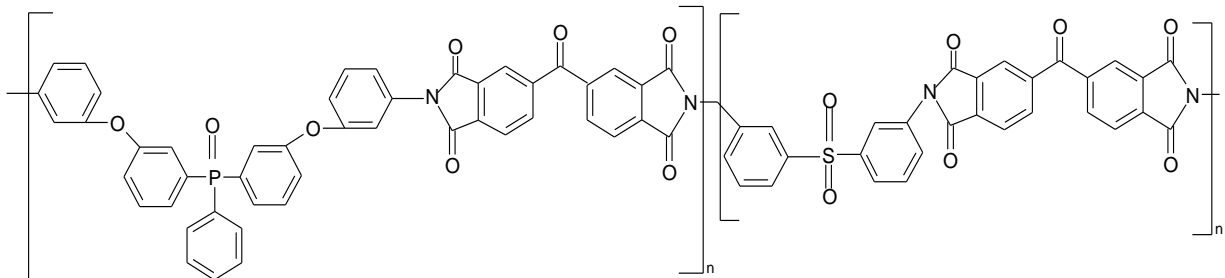
BAPPO/DDS-BTDA



BAPPO/DDS-6FDA



m-BAPPO/DDS-6FDA



m-BAPPO/DDS-BTDA

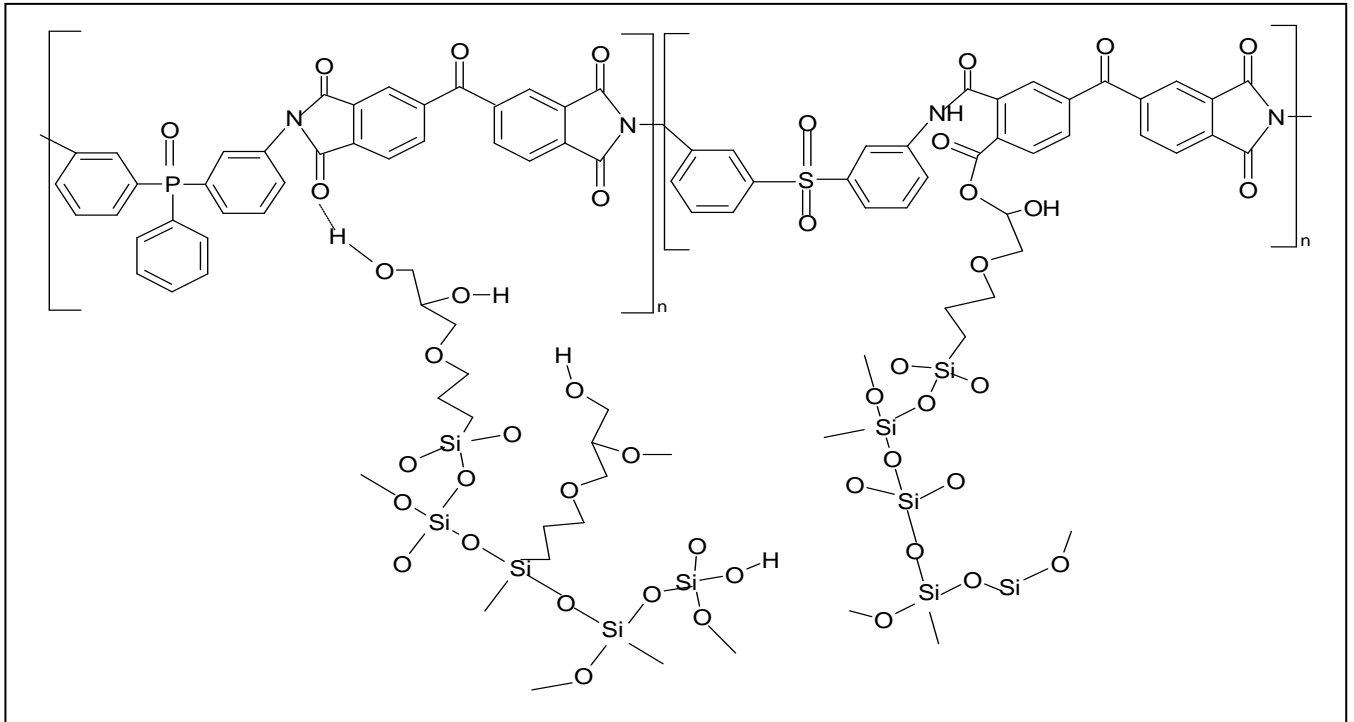
Şekil III.8 Hazırlanan Dört Farklı Kopoliimidin Kimyasal Yapıları

III.2.7.2 Hibrit Kopoliimid Sentezi

Çalışmanın bu bölümünde %5 SiO₂ içeren kopoliimid hibrit filmler sentezlendi. Bu amaçla yukarıda sentezlenen formülasyonların poliamik asitleri içine hazırlanan sol-jel karışımından belirli oranda eklenerek hibrit çözeltiler elde edildi. Bu çözeltiler cam plakalar üzerine dökülerek yine yukarıda açıklandığı gibi termal (bulk) imidizasyon yöntemiyle etüvde sırasıyla 80 °C , 150 °C, 200 °C, 300 °C sıcaklıklarda 1'er saat tutularak imidizasyon gerçekleştirildi. Oda sıcaklığına getirilmiş etüvden çıkarılan poliimid film kaplanmış plakalar 50-60 °C deki su banyosuna daldırılarak hibrit filmlerin yüzeyden hasarsız olarak ayrılması sağlandı.

Tablo III.2 Hibrit Kopoliimidlerin Sentezinde Kullanılan Poliamik Asit ve Sol-Jel Miktarları

Poliamik Asit	Poliamik asit miktarı (g)	Sol jel miktarı (g)
BAPPO/DDS- BTDA	3	0.1282
BAPPO/DDS- 6FDA	3	0.1282
m-BAPPO/DDS- BTDA	3	0.1282
m-BAPPO/DDS- 6FDA	3	0.1282



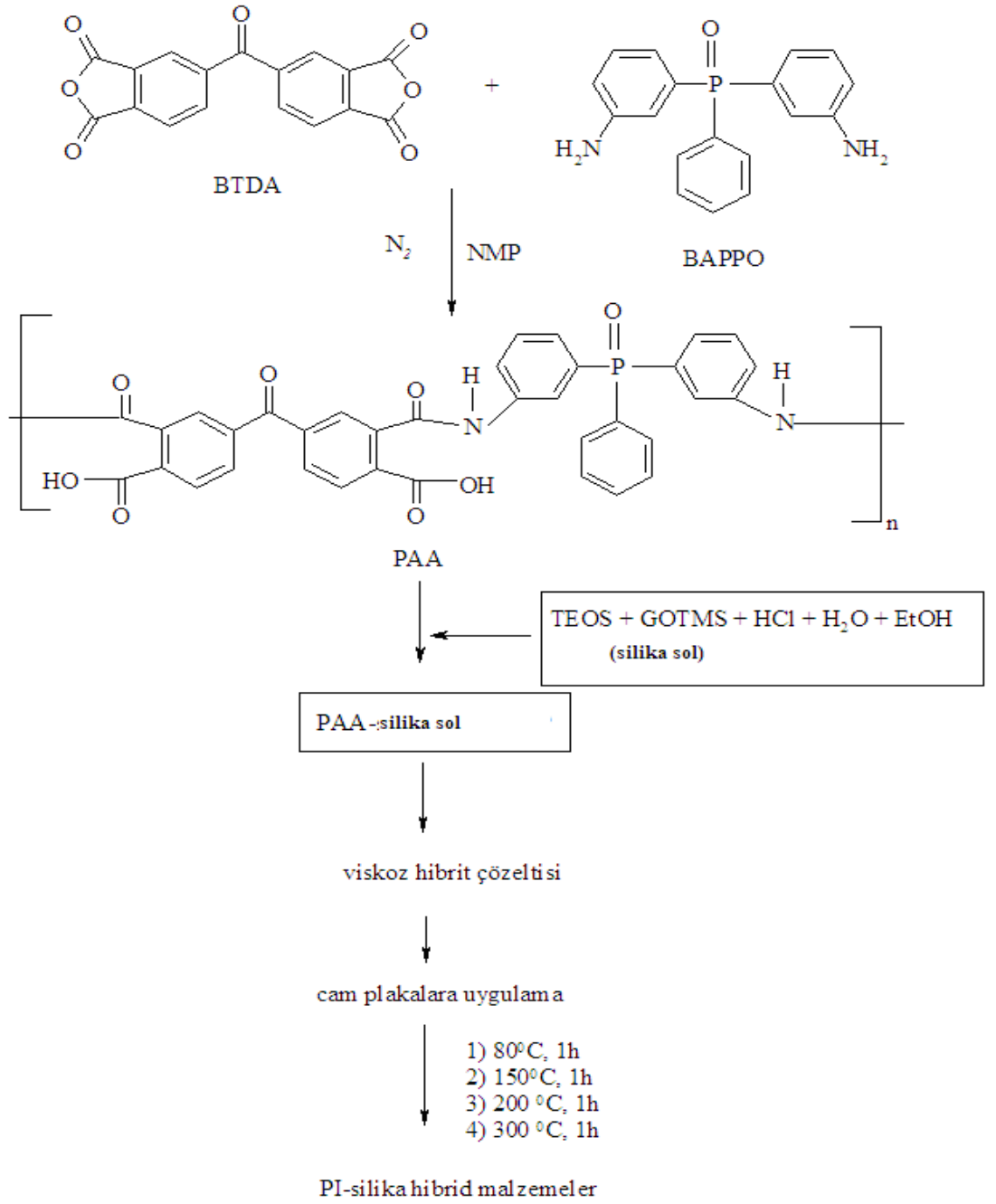
Şekil III.9 BAPPO/DDS-BTDA-SiO₂ Hibrit Kopoliimidin Kimyasal Yapısı

III.2.7.3 Hibrit Homopoliimid Sentezi

Çalışmanın bu kısmında BAPPO ve BTDA den çıkılarak katı içeriği %20 (w/v) olan bir homopoliamik asit çözeltisi hazırlandı ve yukarıda hazırlana sol-jel karışımından belirli oranlarda (%5,10,15,20) bu çözeltiliye ilave edildi. Elde edilen hibrit çözeltiler cam plakalar üzerine dökülerek 80 °C, 150 °C, 200 °C ve 300 °C de birer saat ısıtılarak imidizasyon işlemi gerçekleştirildi ve kaplanmış plakaların 50-60 °C deki su banyosuna daldırılmasıyla cam kalıptan çıkarılarak hibrit homopoliimid filmler elde edildi.

Tablo III.3 Hibrit Homopoliimid Sentezinde Kullanılan Poliamik Asit ve Sol-Jel Miktarları

Hibrit Homopoliimid	Poliamik asit çözeltisi (g)	Sol jel çözeltisi (g)	% SiO₂	% PI
BAPPO-BTDA-0	10g	0	0	100
BAPPO-BTDA-5	10g	0,437	5	95
BAPPO-BTDA-10	10g	0,92	10	90
BAPPO-BTDA-15	10g	1,465	15	85
BAPPO-BTDA-20	10g	2,075	20	80



Şekil III.10 Hibrit Homopoliimid Sentezi

III.3. Serbest Filmlere Uygulanan Test Yöntemleri

III.3.1. Fourier Transform infrared (FTIR) Spektroskopisi

Hazırlanan monomer ve polimerlerin fonksiyonel grup analizi FT-IR spektrofotometrisi kullanılarak gerçekleştirildi. Spektrumlar Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR Spektrometre cihazı ile 400-4000 cm^{-1} aralığında kaydedildi.

III.3.2. Nükleer Magnetik Resonans (NMR) Spektroskopisi

CDCl_3 içinde çözülen monomerlerin proton (^1H), karbon (^{13}C), fosfor 31 (^{31}P) nükleer magnetik rezonans spektroskopisi çalışmaları Varian 600MHz spektrometre cihazı ile yapılmıştır.

III.3.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Hazırlanan polimerik malzemelerin termo-oksidatif kararlılıklarını ölçmek amacıyla, Perkin Elmer STA 6000 model TGA cihazı kullanılmıştır. Ölçümler hava atmosferinde 10 $^{\circ}\text{C}$ /dak ısıtma hızıyla 30 $^{\circ}\text{C}$ -750 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkları arasında yapılmıştır.

III.3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Sentezlenen polimerlerin termal geçiş sıcaklığı Perkin-Elmer Diamond DSC cihazı kullanılarak tanımlandı. Hazırlanan polimerik filmlerden 10mg ağırlığında kullanılarak alüminyum kapsül içerisinde numuneler hazırlandı. Sistem 30 $^{\circ}\text{C}$ den başlayarak 400 $^{\circ}\text{C}$ ye kadar 10 $^{\circ}\text{C}$ /dakika hızla ısıtıldı. 400 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktan şok soğutma uygulanarak 50 $^{\circ}\text{C}$ ye soğutuldu ve ısıtma çevrimi bir kez daha tekrarlandı. Tg değeri olarak endoterm pikinin orta noktası alındı.

III.3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy) (SEM) ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS)

Serbest filmlerin kırık yüzeyleri altın kaplanarak The Philips marka XL30 ESEM-FEG/EDAX model cihaz ile morfolojik incelemeleri yapıldı.

III.3.6. Temas Açısı Ölçümleri

Temas açısının ölçümlerinde kamera ile donatılmış Krüss marka FM41 (Seri No:20001606) model temas açısı ölçüm cihazı kullanıldı. Analizler oda sıcaklığında yapıldı. Her bir örnek için en az üç ölçüm yapıldı ve sonuçların ortalamaları

kullanıldı. Sonuçlarla bağlantılı olarak kaplamanın hidrofobik veya hidrofolik özelliği belirlendi.

III.3.7. Gerilme Sekil Değişirme Testleri

Hazırlanan poliimid filmlerin germe-gerilme mukavemetlerini ve % uzama değerlerini ölçmek amacıyla Zwick Z010 model Universal Tensile Tester tensilon cihazı kullanıldı. Deneyleerde çekme hızı 2 mm/dak olarak ayarlandı.

III.3.8. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Hazırlanan serbest filmlerin termal geçiş sıcaklığı ve elastik modülü SII Nanotechnology marka, ExStar 6000 model DMA cihazı kullanılarak tanımlandı. Hazırlanan polimerik filmlerden 10mm X 20mm boyutlarında örnekler kullanılarak yapılan analizde ısıtma programı 30°C den başlayarak 450 °C ye kadar 5 °C/dakika hızla gerçekleştirildi. Örneklere salınımlı olarak 1 Hz frekansla, 10 µm'lik uzama uygulandı.

III.3.9. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI)

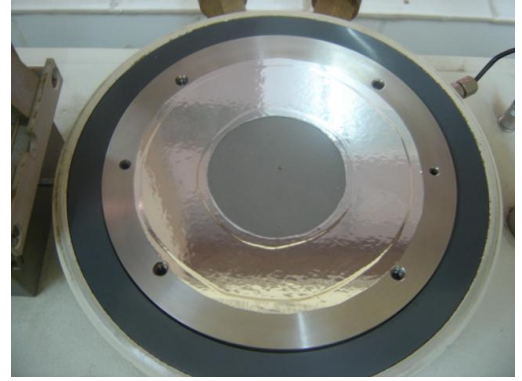
LOI değeri bir materyalin yanmaya devam etmesi için gereksinim duyduğu % oksijen miktarı olarak tanımlanır. Hazırlanan poliimid filmlerin LOI değerleri ASTM D2863-08 test standardına uygun olarak FTT (Fire Testing Technology) tipi cihaz ile belirlenmiştir.

III.3.10. Gaz Geçirgenlik Ölçümleri

Filmlerin gaz geçirgenlik değerleri, Brugger marka, GDP-C 2000 model gaz geçirgenlik test sistemindeki ölçümlerle belirlenmiştir. Cihaz, “sabit hacim - değişken basınç” prensibine göre (ASTM D1434) çalışmakta ve farklı ölçüm metodlarına göre filmlerin gaz geçirgenlik (P), difüzyon (D) ve test gazının filmdeki çözünürlük (S) değerlerini hesaplayabilmektedir. Test numunesinin D ve S değerlerinin bulunmasında “zaman gecikmesi” (*time-lag*) yöntemi esas alınmıştır. Filmlerin ölçüm tarafındaki basınç artışının kararlı hale gelmesi için geçen süre ve filmlerin kalınlık değerleri göz önüne alınarak D ve S değerleri hesaplanabilmektedir.

Tüm gaz geçirgenlik ölçümleri, yüksek saflıkta oksijen (O_2), azot (N_2) ve karbondioksit (CO_2) kullanılarak, oda şartlarındaki nem ortamında ve test hücresi

etrafındaki ısıtma-soğutma ceketinden devrettirmeli banyo ile su dolaştırılarak sabit sıcaklıkta (25°C) yapılmıştır. Test edilecek örnekten hazırlanan üç ayrı filmde alınan üç adet test numunesinin ölçümü yapılmış ve gaz geçirgenlik değeri (P) ortalama değer olarak, standart sapma ile birlikte verilmiştir. Test filmlerinin kalınlıkları, film üzerindeki 12 farklı noktada ölçülerek ortalama değer alınmıştır. Testlerde kalınlık farklanmasının $\pm\%5$ sınırı içinde olduğu filmler kullanılmıştır. Ayrıca tek bir filmdeki kalınlık farklanmasını minimuma indirmek için, test örneğinin yüzey alanı alüminyum ($P=0$) folyo ile maskelenerek küçültülmüştür.



Şekil III.11 Gaz Geçirgenlik Test Sistemi

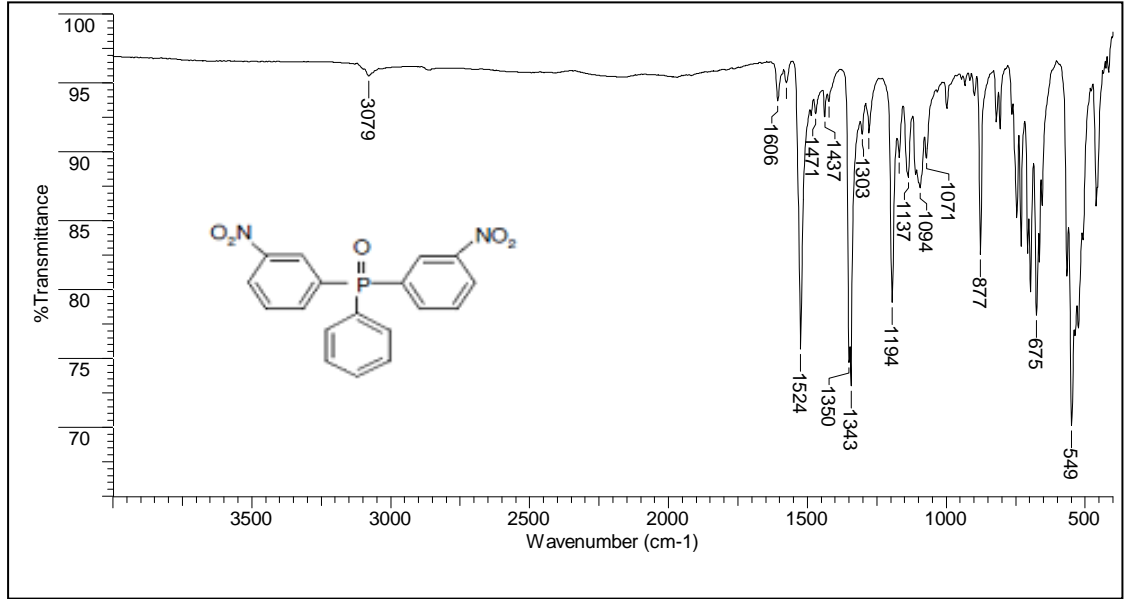
BÖLÜM IV

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

IV.1. MONOMERLERİN KARAKTERİZASYONU

IV.1.1. Bis (3- Nitro Fenil) Fenil Fosfin Oksit (BNPPO) Karakterizasyonu

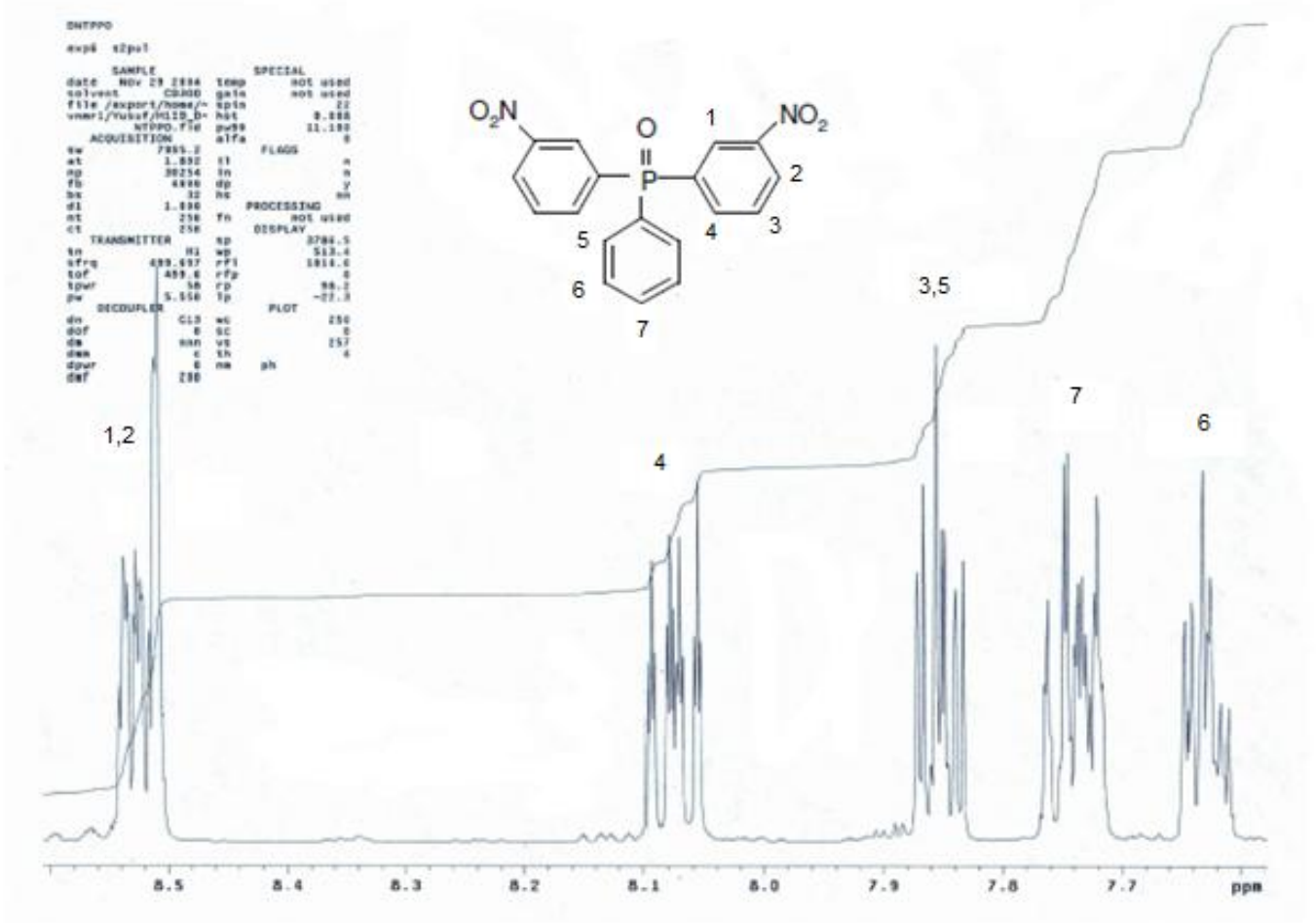
Bis (3- nitro fenil) fenil fosfin oksit (BNPPO), Trifenil fosfin oksidin (TPPO) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ karışımı ile nitrolanmasından elde edilmiştir (Şekil IV.1). Fosfin oksit grubunun kuvvetli elektron çekici etkisi nedeniyle elektrofilik aromatik nitrolama reaksiyonu meta pozisyonlarında olmaktadır. Reaksiyonda her mol TPPO için 2 mol HNO_3 kullanılarak stokiyometrik olarak kontrol edilmiştir.



Şekil IV.1 BNPPO'in FT-IR Spektrumu

BNPPO in Şekil IV.1' de verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3079cm⁻¹ karakteristik aromatik C-H gerilme pikini, 1606 cm⁻¹ ve 1573 cm⁻¹ aromatik C=C gerilme pikleri, 1524 cm⁻¹ asimetrik gerilme -N=O ve 1350 cm⁻¹ simetrik -N=O

gerilme pikleri, 1437 cm^{-1} aromatik C-P gerilemesi, 1274 cm^{-1} -P=O gerilme piki gözlenmiştir.

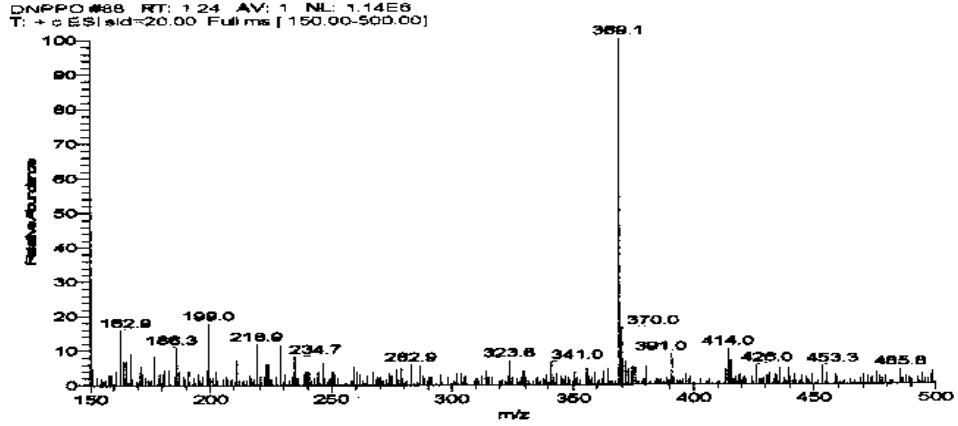


Şekil IV.2 BNPPPO'in ^1H -NMR Spektrumu

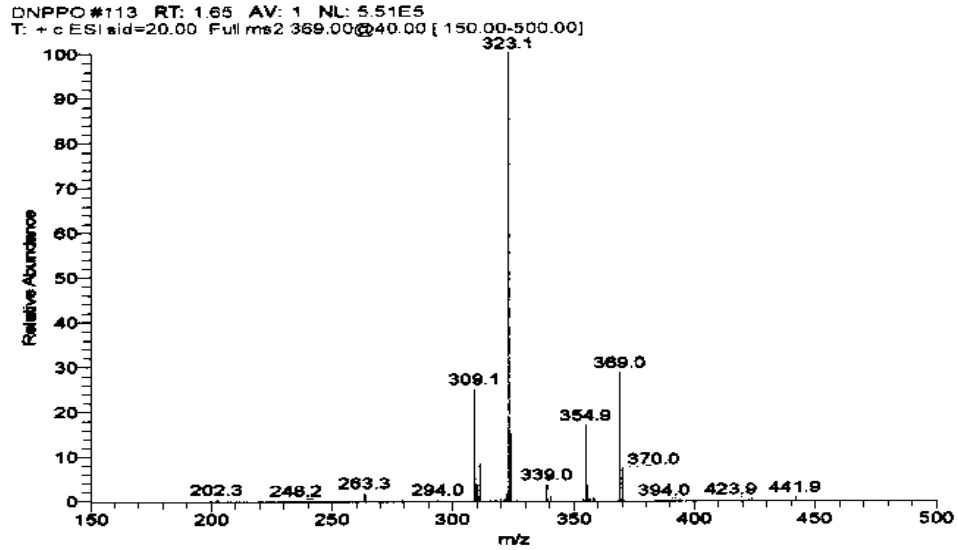
Benzen halkasına elektron çekici nitro ve fosfin oksit gruplarının bağlanması ile halkadaki elektron yoğunluğu azalacağından halkanın perdelenmesi de azalacaktır. Sonuçta, tüm protonların kimyasal kayma değerleri, aşağı alana doğru kayacaktır. Aynı zamanda nitro ve fosfin oksit gruplarının elektronlarını en fazla çektiği orto grupları para ve meta gruplarına göre daha düşük alanda yer alacaklardır. BPPO in Şekil IV.2'de verilen ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde 7 farklı aromatik proton piki gözlenmiştir. Bunlar; δ 8.50- δ 8.55 ppm (tekli ve ikili pikler 2H) , δ 8.05- δ 8.10 ppm (dörtlü pik 1H), δ 7.82- δ 7.88 ppm (çoklu pik 2H), δ 7.72- δ 7.78 (çoklu pik 1H), δ 7.60- δ 7.66 (çoklu pik 1H) pikleri olup sentezlenen yapının doğruluğunu kanıtlamaktadırlar.

BNPPO'nin kütle spektrumu (Şekil IV.3) incelendiğinde kimyasal iyonizasyon sonucu oluşan piklerden sağlanan m/z oranları sırasıyla 369, 323, 245 ve 199 olup sentezlenen bileşiğin molekül ağırlığına karşılık gelmektedir.

BNPPO bileşiğinin spektroskopik analizi sonucunda alınan veriler, sentezlenen bileşiğin yapısını desteklemektedir.



POZITIF(BNPPO)

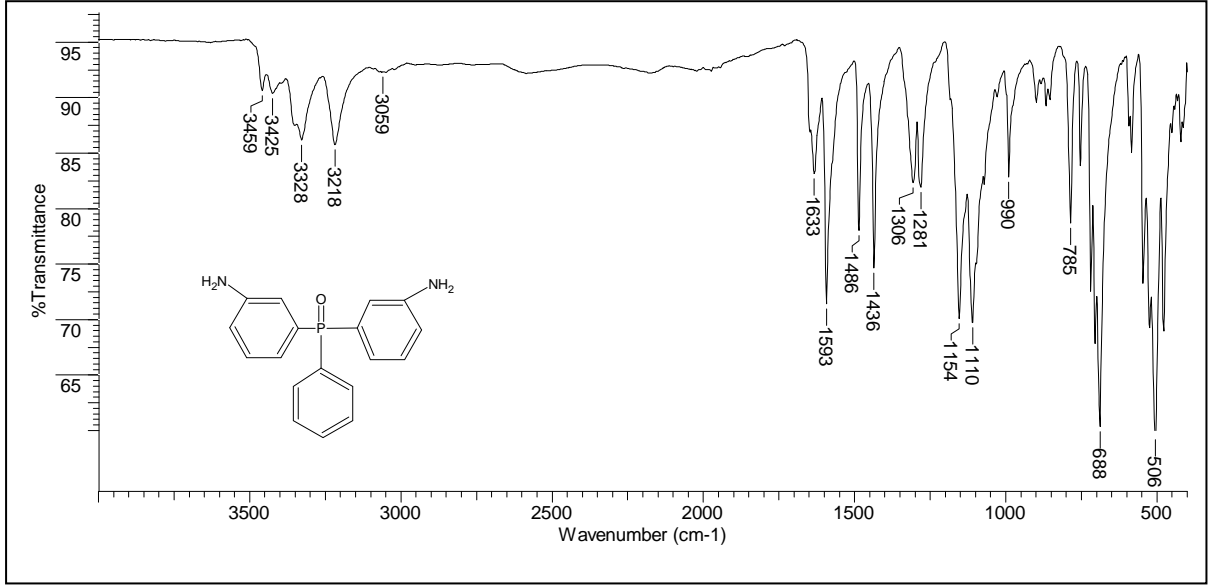


POZITIF(BNPPO)MS/MS

Şekil IV.3 BNPPO'nin Kütle Spektrumu

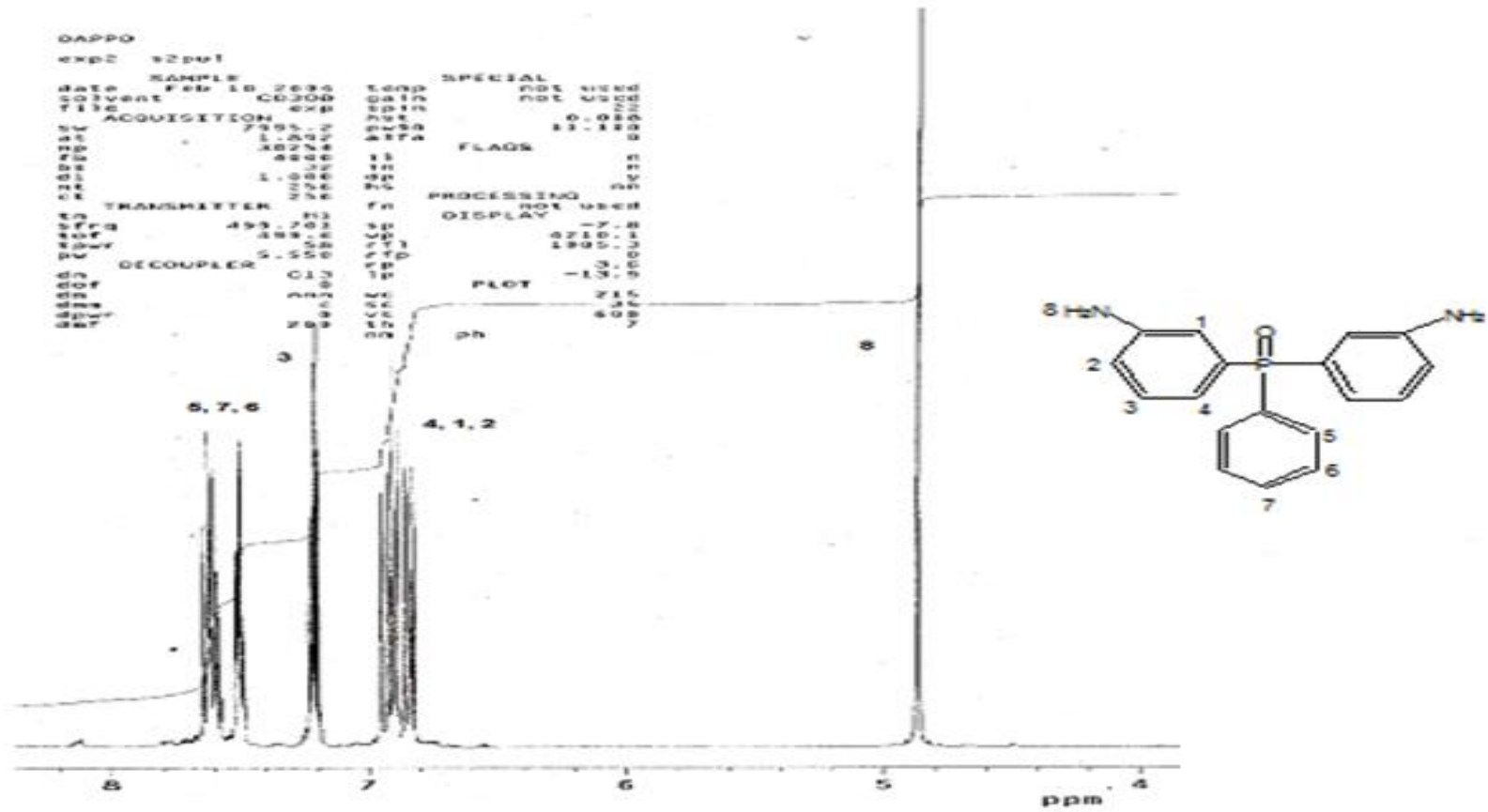
IV.1.2. Bis (3-Amino Fenil) Fenil Fosfin Oksit (BAPPO) Karakterizasyonu

BAPPO bileşiminin Şekil IV.4.' de verilen FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3323 cm^{-1} karakteristik –NH asimetrik gerilme ve 3213 cm^{-1} –NH simetrik gerilme pikleri, 3051 cm^{-1} aromatik C-H gerilme, 1629 cm^{-1} –NH düzlem içi gerilme piki, 1434 cm^{-1} aromatik C-P gerilme piki, 1303 cm^{-1} P=O gerilme piki, 1276 C-N gerilme pikleri belirlenmiştir.



Şekil IV.4. BAPPO FT-IR Spektrumu

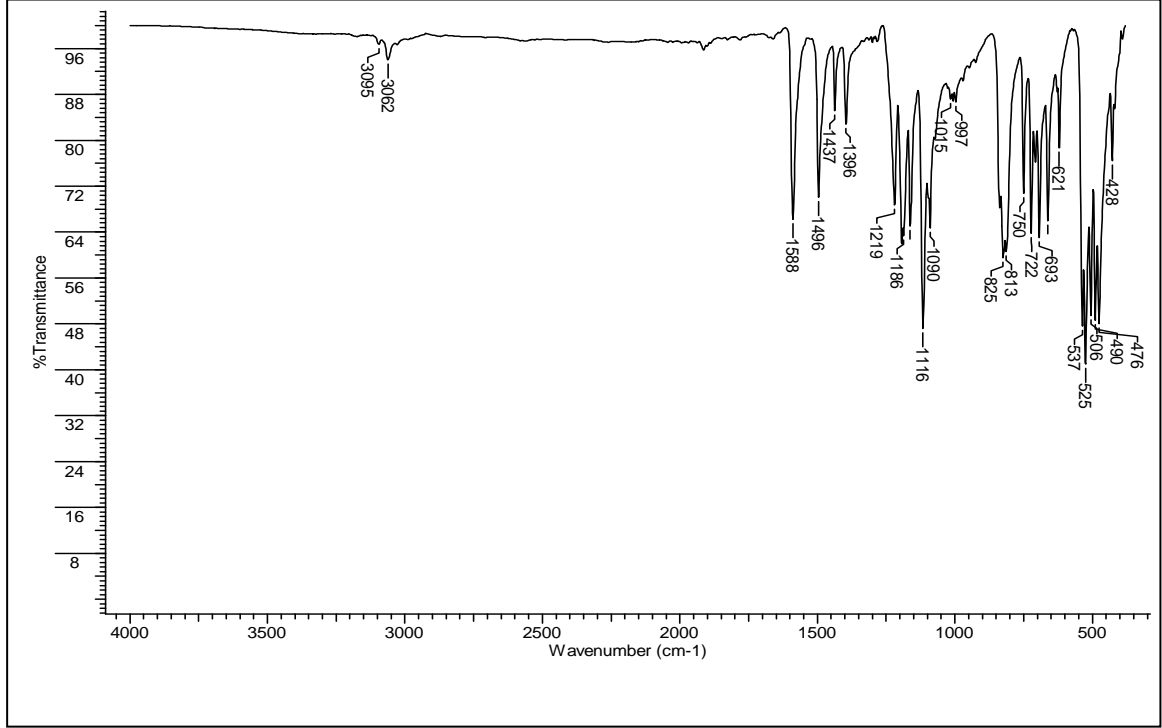
BAPPO' in Şekil IV.5.'de verilen ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde δ 7.7 - δ 6.8 ppm de aromatik proton pikleri ve δ 4,8- δ 5,0 ppm de amin grubuna ait pik gözlenmiştir. Tüm bu veriler doğrultusunda sentezlenen yapının doğruluğu kanıtlanmıştır.



Şekil IV.5 BAPPO ¹H-NMR Sepektrumu

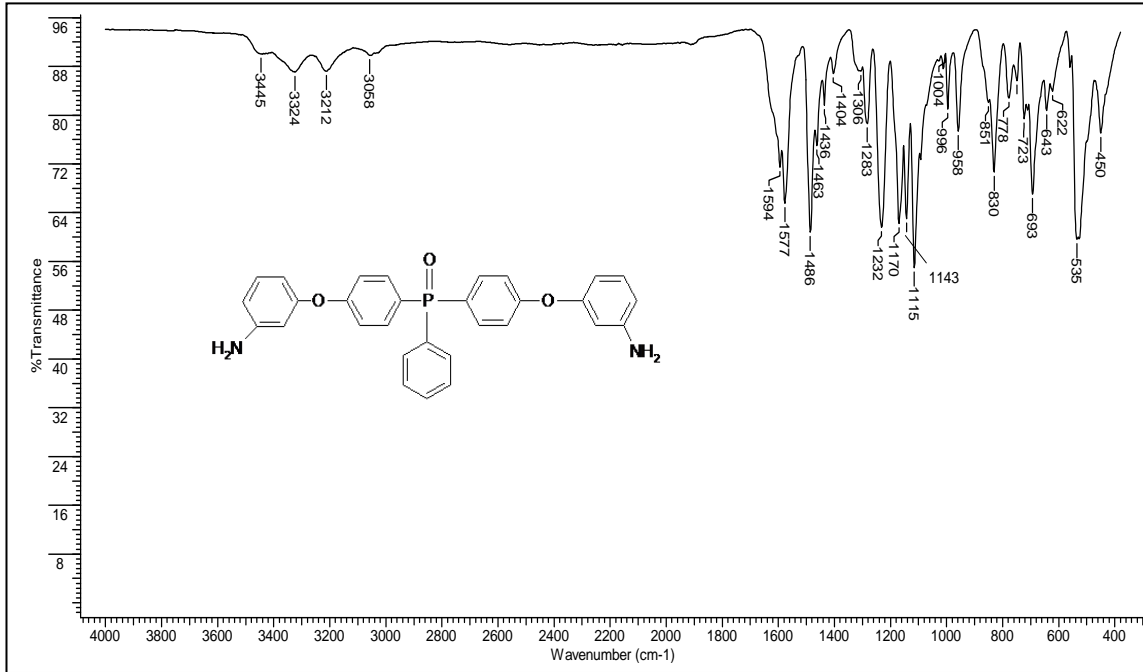
IV. 1.3. Bis (4-Florofenil)Fenil Fosfin Oksit (BFPPPO) Karakterizasyonu

Şekil.IV.6'da gösterilen BFPPPO yapısına ait FT-IR spekturumu incelendiğinde 3062 cm^{-1} 'de aromatik (-C-H), 1437 cm^{-1} (C-P), 1186 cm^{-1} 'de (P=O), 1219 'da (C-F), ve $1496\text{-}1588\text{ cm}^{-1}$ civarında aromatik (C=C) gerilme pikleri sentezlenen yapının doğruluğunu kanıtlamıştır.



Şekil IV. 6 Bis (4-Florofenil)Fenil Fosfin Oksit (BFPPPO) in FT-IR Spekturumu

VI.1.4. Bis (3-(m-Aminofenoksi) Fenil)Fenil Fosfin Oksit (m-BAPPO) Karakterizasyonu

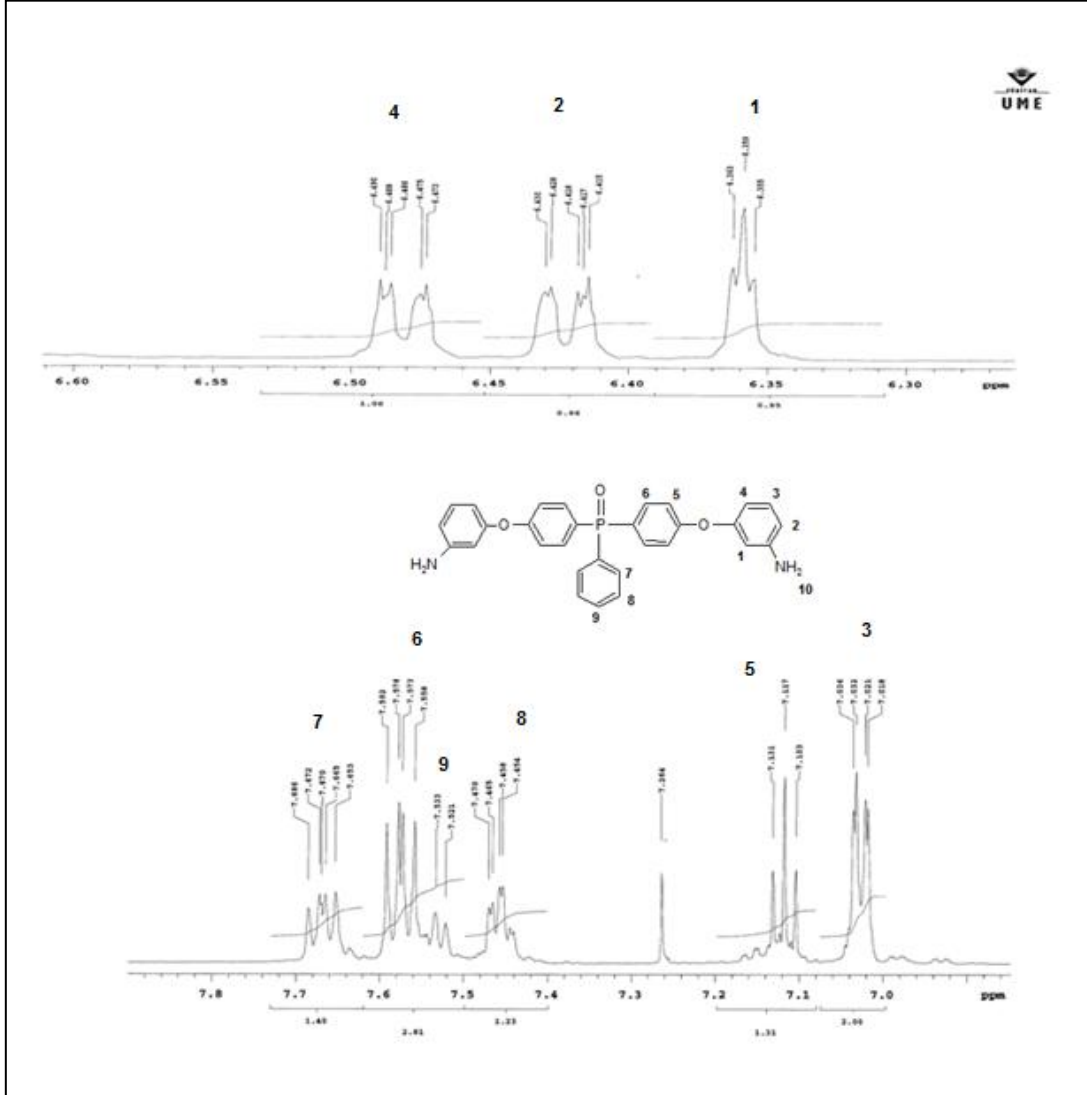


Şekil IV.7 Bis (3-(m-Aminofenoksi) Fenil)Fenil Fosfin Oksit (m-BAPPO) in FT-IR Spektrumu

Şekil.IV.7’de gösterilen m-BAPPO yapısına ait FT-IR spekturumu incelendiğinde Tablo II.1 de verilen sonuçlar sentezlenen yapının doğruluğunu kanıtlıyor.

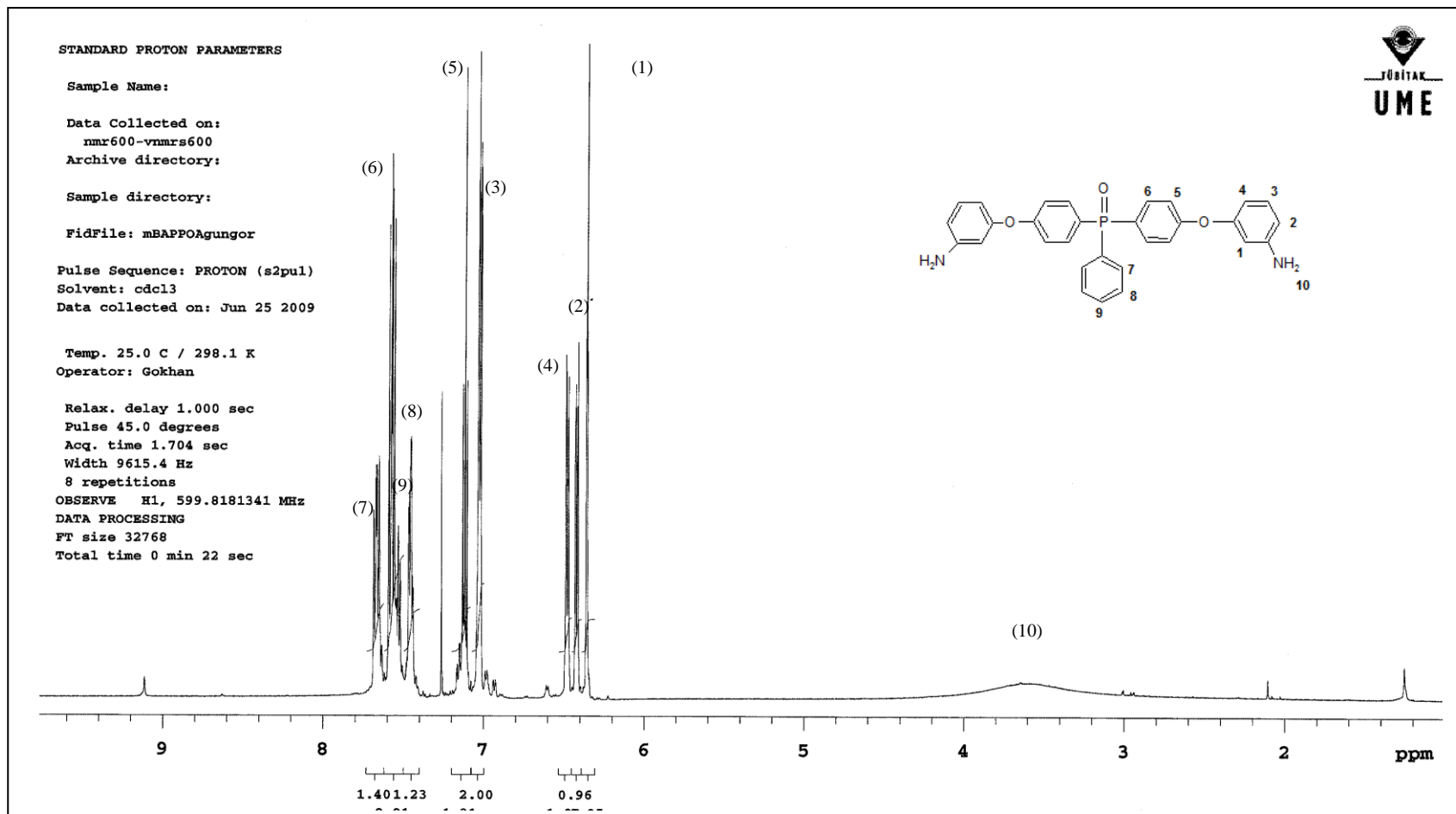
Tablo IV.1 m-BAPPO’ e ait FT-IR Analizi Sonuçları

<u>Frekans (cm⁻¹)</u>	<u>Titreşim</u>
3058	Aromatik C-H gerilmesi
830	Düzlemdışı C-H eğilmesi
1143,1115	Düzlem içi C-H eğilmesi
1577, 1486	Aromatik C-C gerilmesi
1232	Asimetrik C-O-C gerilmesi
1170	P=O gerilmesi
1436, 996	P- Aril gerilmesi
3445, 3324	N-H gerilmesi (primer amin)
1594	N-H gerilmesi (primer amin)
1283	C-N gerilmesi

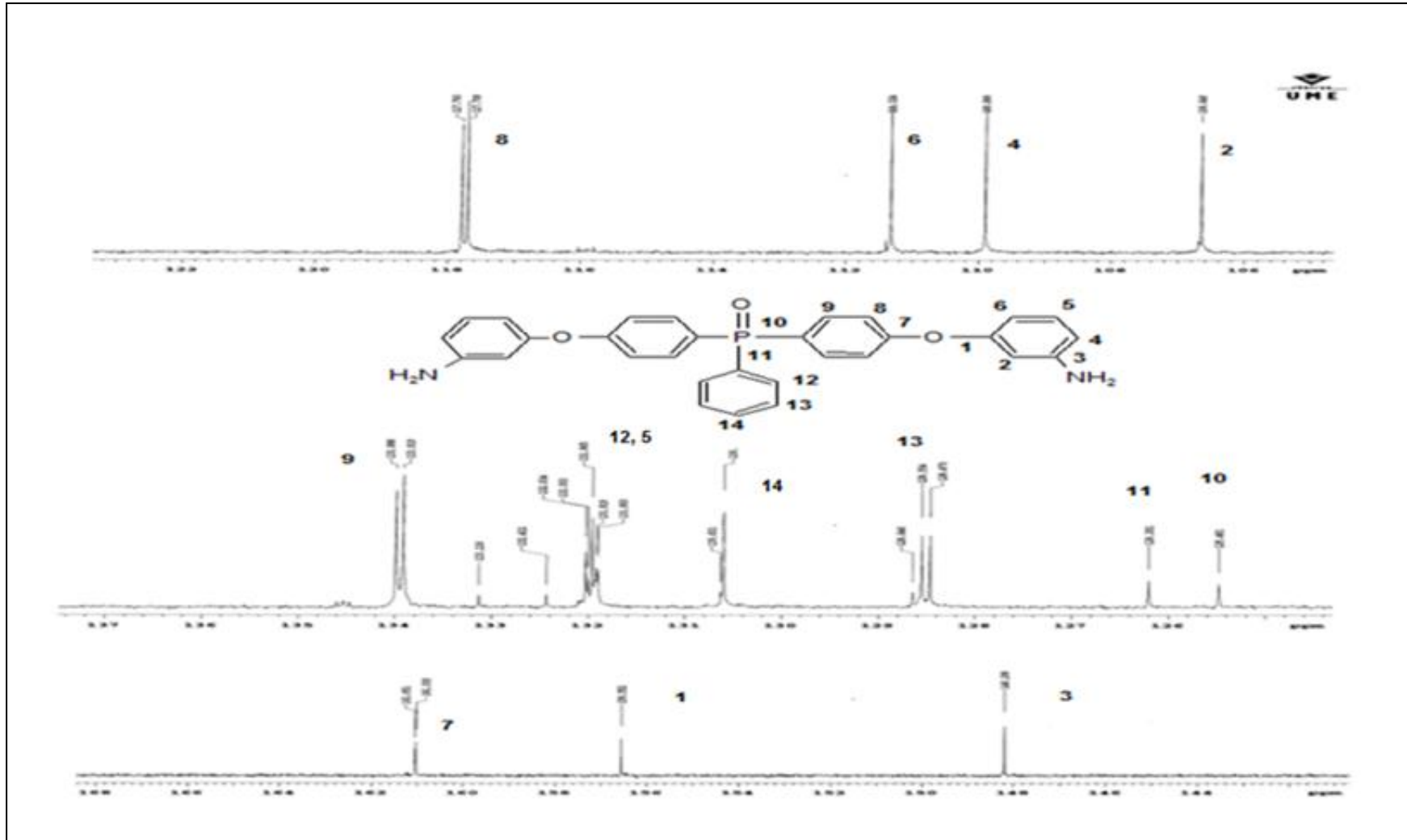


Şekil IV. 8 Bis (3-(m-Aminofenoksi) Fenil)Fenil Fosfin Oksit (m-BAPPO) in ^1H – NMR Spektrumunun Bir Bölümü

Şekil IV. 8' de detaylı olarak gösterilen ^1H -NMR spektrumunda incelendiğinde amin ve eter gruplarının elektron verici özelliğinden dolayı perdeleme artacak ve protonların kimyasal kayma değerleri yüksek alana kayacaktır. Tüm bunlar göz önüne alındığında $\delta 7.70\text{-}\delta 7.64$ ppm, $\delta 7.60\text{-}\delta 7.52$ ppm, $\delta 7.48\text{-}\delta 7.42$ ppm, $\delta 7.26$ ppm $\delta 7.14\text{-}\delta 7.10$ ppm, $\delta 7.06\text{-}7.00$ ppm $\delta 6.60\text{-}\delta 6.46$ ppm, $\delta 6.44\text{-}\delta 6.41$ ppm, $\delta 6.37\text{-}\delta 6.35$ ppm de gözlenen yarılmalar ürünün yapısının doğruluğu hakkında bilgi vermektedir.



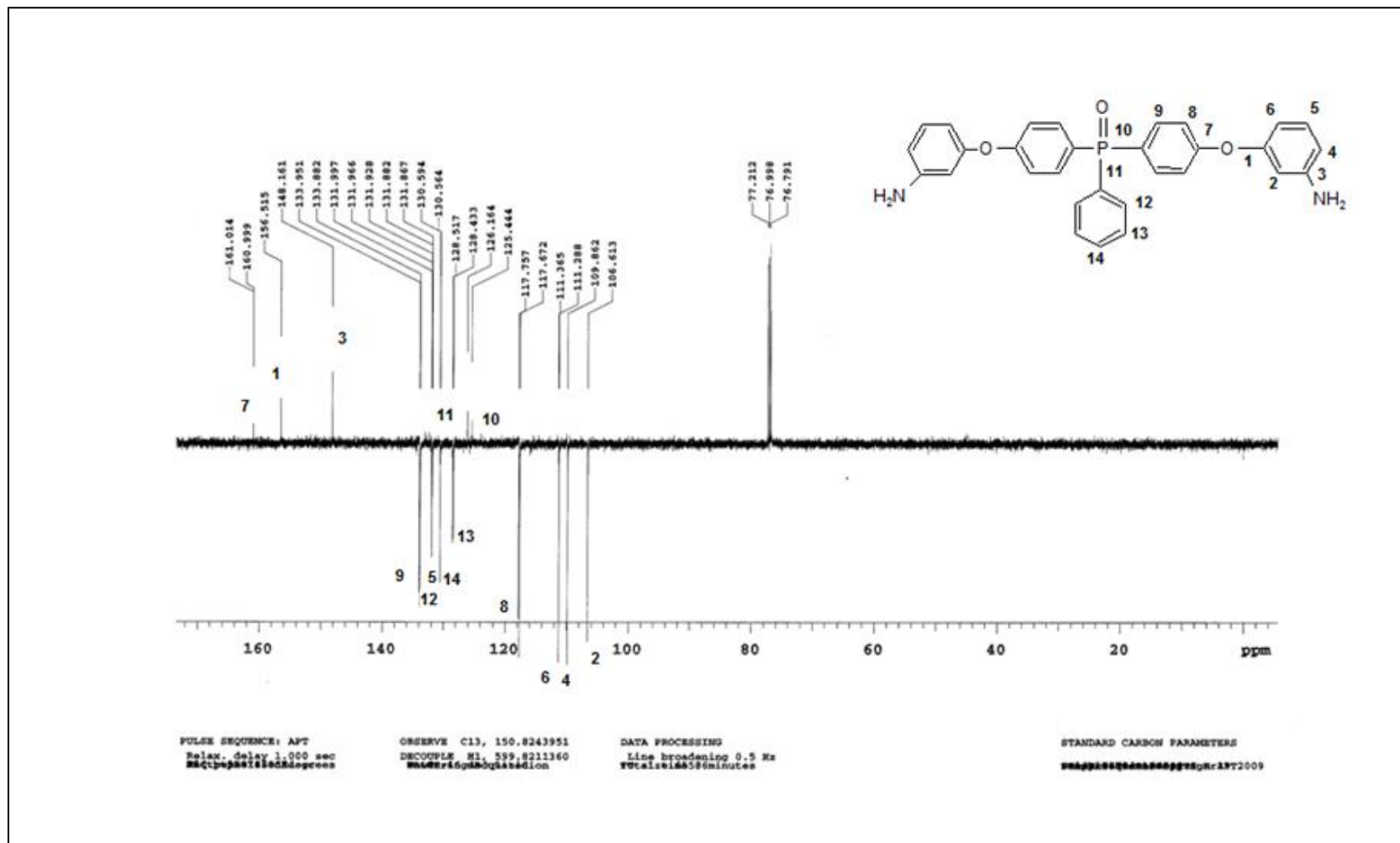
Şekil IV.9 Bis (3-(m-Aminofenoksi) Fenil)Fenil Fosfin Oksit (m-BAPPO) in ^1H -NMR Spektrumu(δ 9.20 - δ 1.00 ppm arası).



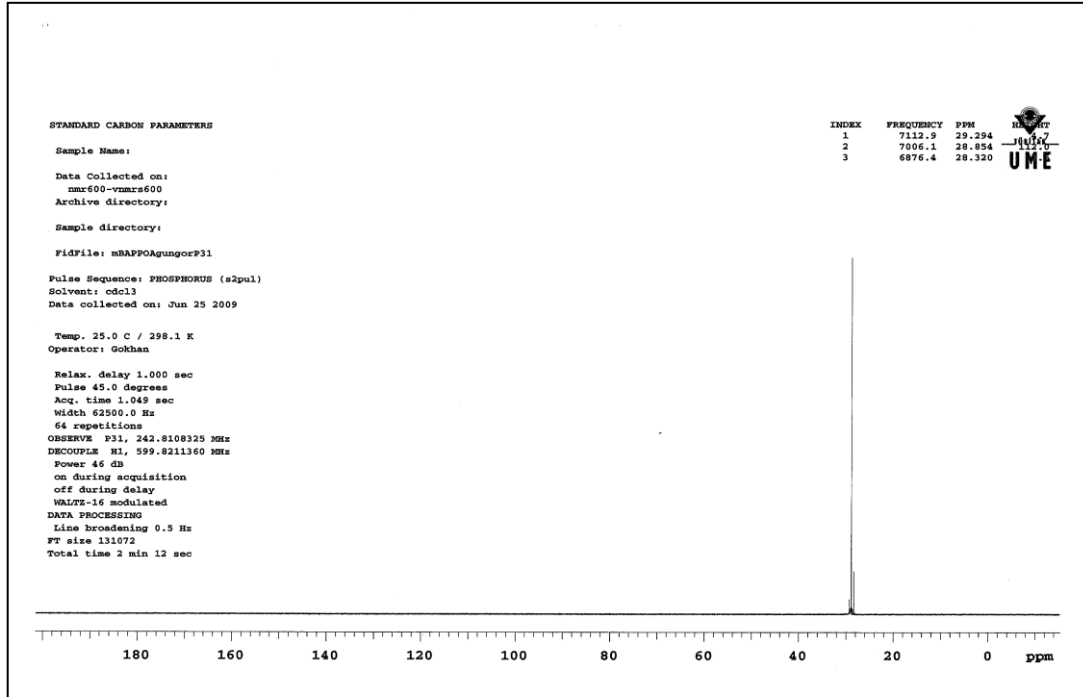
Şekil IV. 10 Bis (3-(m-Aminofenoksi) Fenil)Fenil Fosfin Oksit (m-BAPPO) in ^{13}C -NMR Spektrumu

Aromatik karbonların kimyasal kayma değerleri ile elektron yoğunluğu arasında doğrudan bir bağlantı vardır. Karbon atomu üzerinde elektron yoğunluğu artınca, o atom üzerinde perdeleme de o oranda artar ve kimyasal kayma değerleri, ¹H- NMR'da olduğu gibi, yukarı alana kayar. Elektron yoğunluğu azalınca da tam tersi gözlenir. ArO ve NH₂ grupları elektron verici olup orto ve para karbon atomlarının rezonans değerlerini yukarı alana kaydırırken, ipso ve meta karbon atomlarının rezonans değerlerini ağağı alana kaydırırlar. Bu nedenle de Şekil IV. 10 da görüldüğü gibi amin ve eter bağına göre orto ve para konumlardaki 2,4,6 ve 8 numaralı karbon atomları daha yukarı alanlarda rezonans olurken 1,3,7 numaralı karbon atomları da ipso konumunda olmalarında dolayı düşük alanda rezonans olmuşlardır.

Şekil IV. 11 de m-BAPPO ya ait bir APT spektrumu gözlenmektedir. Bu spektrum sayesinde de metin (CH) ve kuarter karbonları (C) kolaylıkla birbirlerinden ayırt edilmiştir. Ayrıca Şekil IV. 12 de ki ³¹P spektrumunda δ 29 ppm de gözlenen tekli fosfor pikle birlikte sentezlenen yapının doğruluğunu kanıtlanmıştır.



Şekil IV. 11 Bis (3-(m-Aminofenoksi) Fenil)Fenil Fosfin Oksit (m-BAPPO) in APT Spektrumu

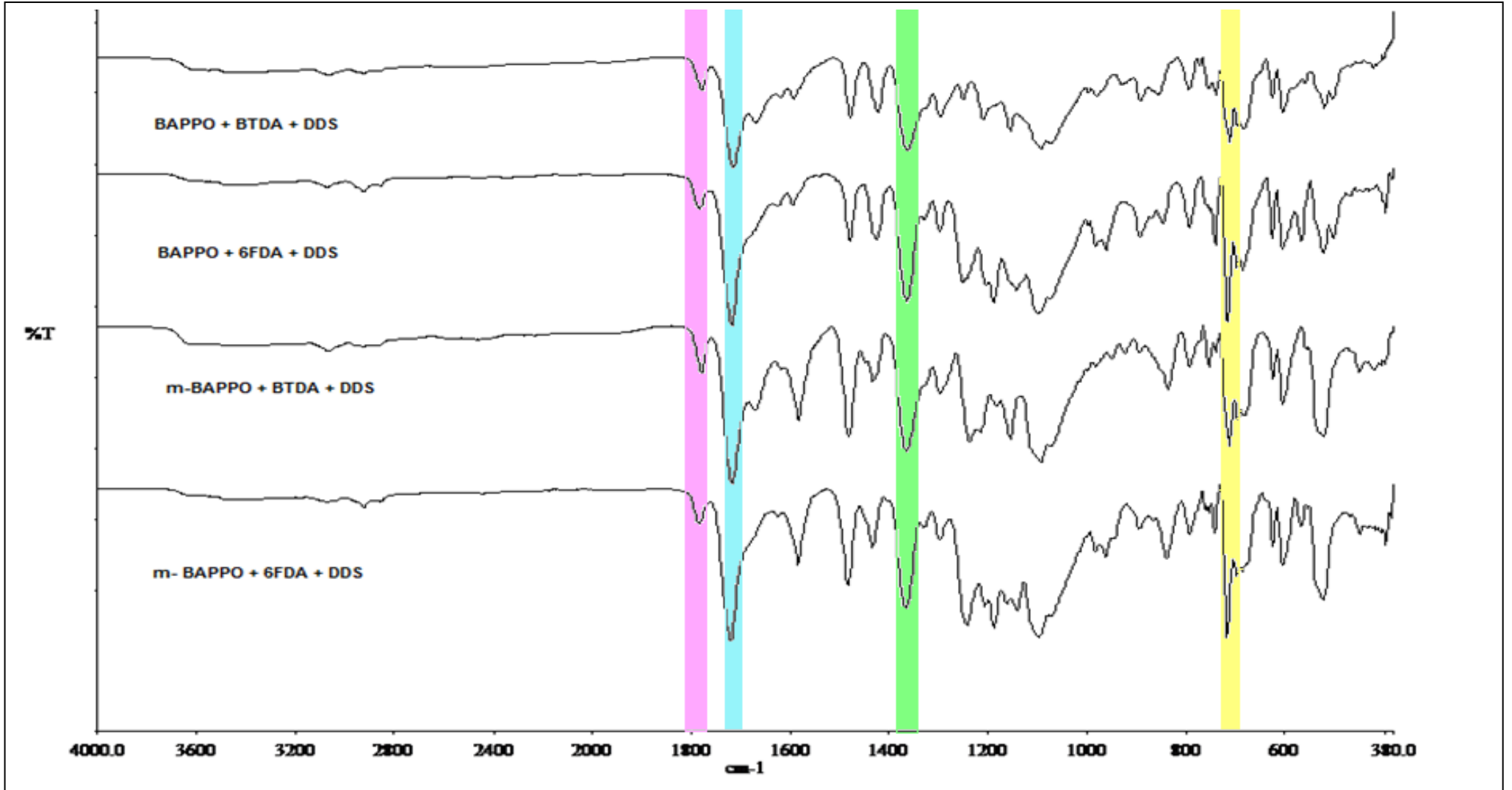


Şekil IV. 12 Bis (3-(m-Aminofenoksi) Fenil)Fenil Fosfin Oksit (m-BAPPO) in ^{31}P Spektrumu

IV.2. KOPOLİİMİDLERİN KARAKTERİZASYONU

IV.2.1. ATR-FTIR Analizi

Termal (bulk) imidizasyon yöntemiyle hazırlanan dört farklı kopoliimidin yapı karakterizasyonları hakkında bilgi veren ATR-FT-IR analizleri Şekil IV. 13 de gösterilmiştir. Buna göre $1778-1783\text{ cm}^{-1}$ de C=O simetrik gerilmesi, $1716-1720\text{ cm}^{-1}$ de C=O asimetrik gerilmesi, $1363-1367\text{ cm}^{-1}$ de C-N gerilmesi, $713-718\text{ cm}^{-1}$ de imid halkasının bükülme titreşimi imidizasyon işlemlerinin gerçekleştiğine işaret etmektedir [74-77]. Diğer yandan BTDA içeren kopoliimidlerin benzofenon karbonili (C=O) 1670 cm^{-1} de, 6FDA içeren kopoliimidlerin C-F grubuna ait çoklu gerilme bantları ise 1203 cm^{-1} ve $1300-1100\text{ cm}^{-1}$ aralığında tespit edilmiştir[77-80].



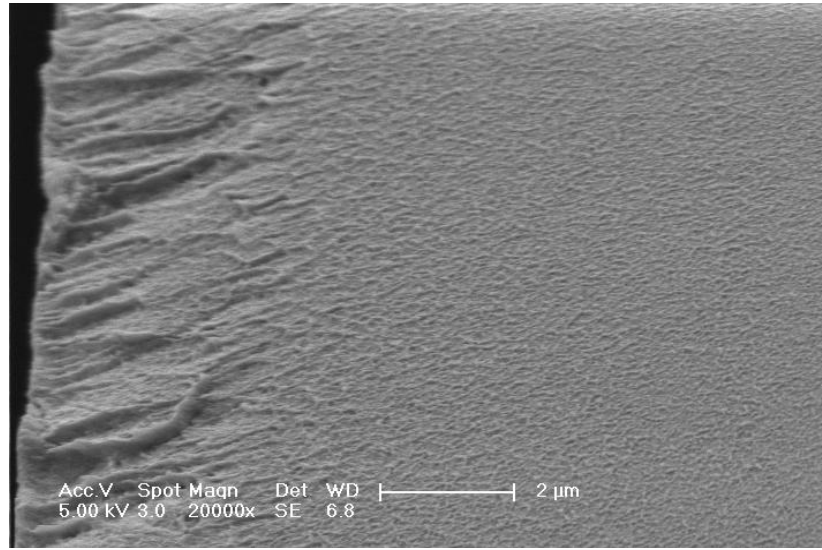
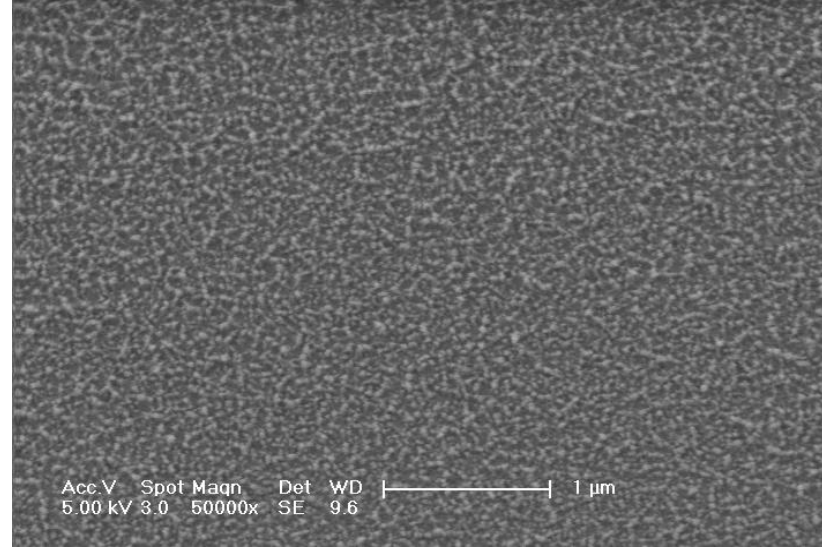
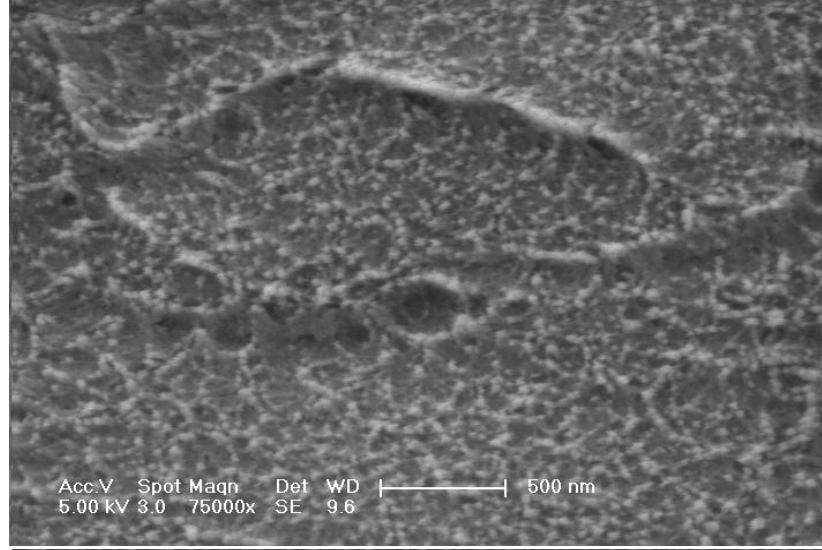
Şekil IV. 13 Kopoliimidlerin ATR-FTIR Spektrumları

IV.2.2. SEM Analizi

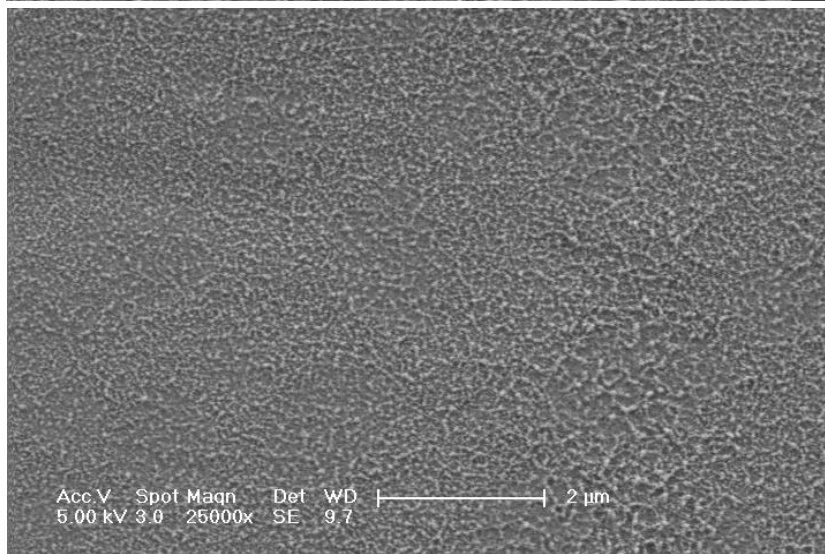
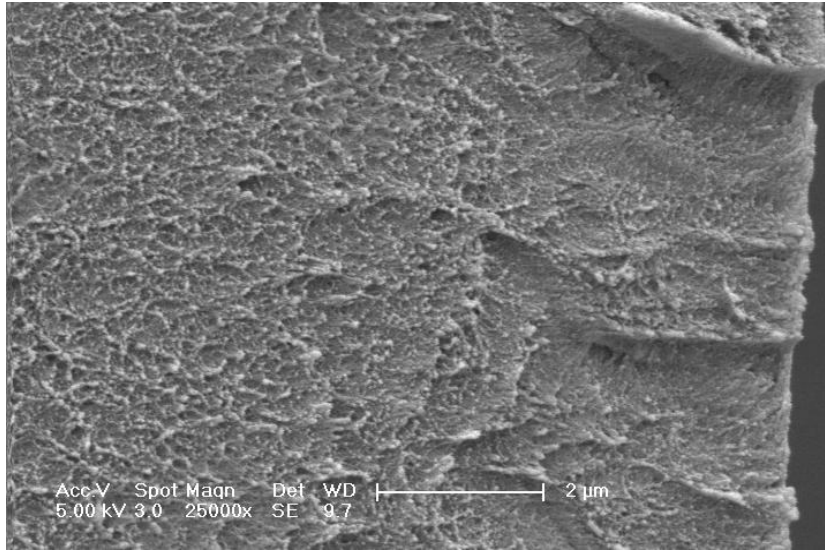
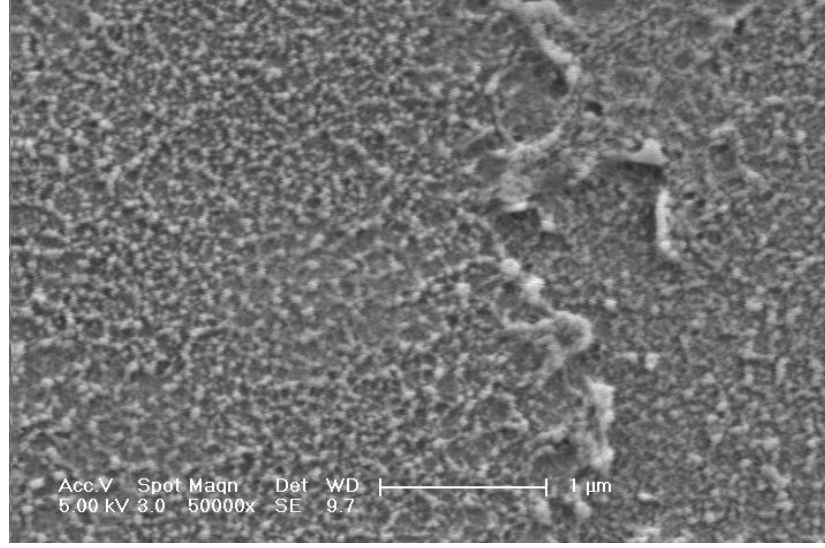
Kopoliimid filmlerin morfolojileri kırık yüzeyleri altın kaplanarak taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

Bazlık değeri (pKa) büyük olan aminler yüksek reaksiyon hızına sahiptirler. Elektron çekici köprü gruplarının da aminlerin açillenme hızlarını etkilediği görülmüştür. Örneğin 4,4'-diaminobenzofenonun hem açillenme hızı hem de pKa değeri elektron çekici karbonil gruplarından dolayı oldukça düşüktür. Kontrollü denge şartlarında monomer reaktivitesi poliamik asit sentezi için önemlidir. Poliamik asit oluşumunda kullanılan diamin ve dianhidrit düşük reaktiviteli ise molekül ağırlığı düşük, yüksek reaktiviteli ise molekül ağırlığı yüksek olur. Çok yüksek molekül ağırlığına sahip polimerde, zincirlerin birbirlerine çok sık dolaşması daha yüksek camısı geçiş sıcaklığının oluşumuna neden olur [7,11,12].

Çalışmamızda kullandığımız DDS'in yapısında bulunan sülfon grupları yüksek elektron çekici özelliklerinden dolayı amin gruplarının nükleofilik etkisini düşürerek reaktivitesini oldukça zayıflatır. Sentezlediğimiz BAPPO ve m-BAPPO ise DDS den daha reaktif olduklarından PAA sentezi esnasında daha hızlı reaksiyon vereceklerdir. Bu durum, polimer zincir uzunluklarını ve de zincire katılan monomer çeşitlerini etkileyeceğinden nano boyutlu faz ayrımı şeklinde yapıların oluşması beklenecektir. Hazırladığımız kopoliimidlerin kırık yüzeylerinden çekilen SEM görüntülerinin nedenini bu şekilde açıklamak mümkündür. Ayrıca DMA analizinde görülebilecek birden fazla Tg değeri de malzemedeki nano faz ayrımını destekleyecektir.



Şekil IV.14 BAPPO +BTDA +DDS Kopoliimidine Ait SEM Analiz Fotoğrafları



Şekil IV.15 m-BAPPO +BTDA +DDS Kopoliimidine Ait SEM Analiz Fotoğrafları

IV.2.3. TGA Analizi

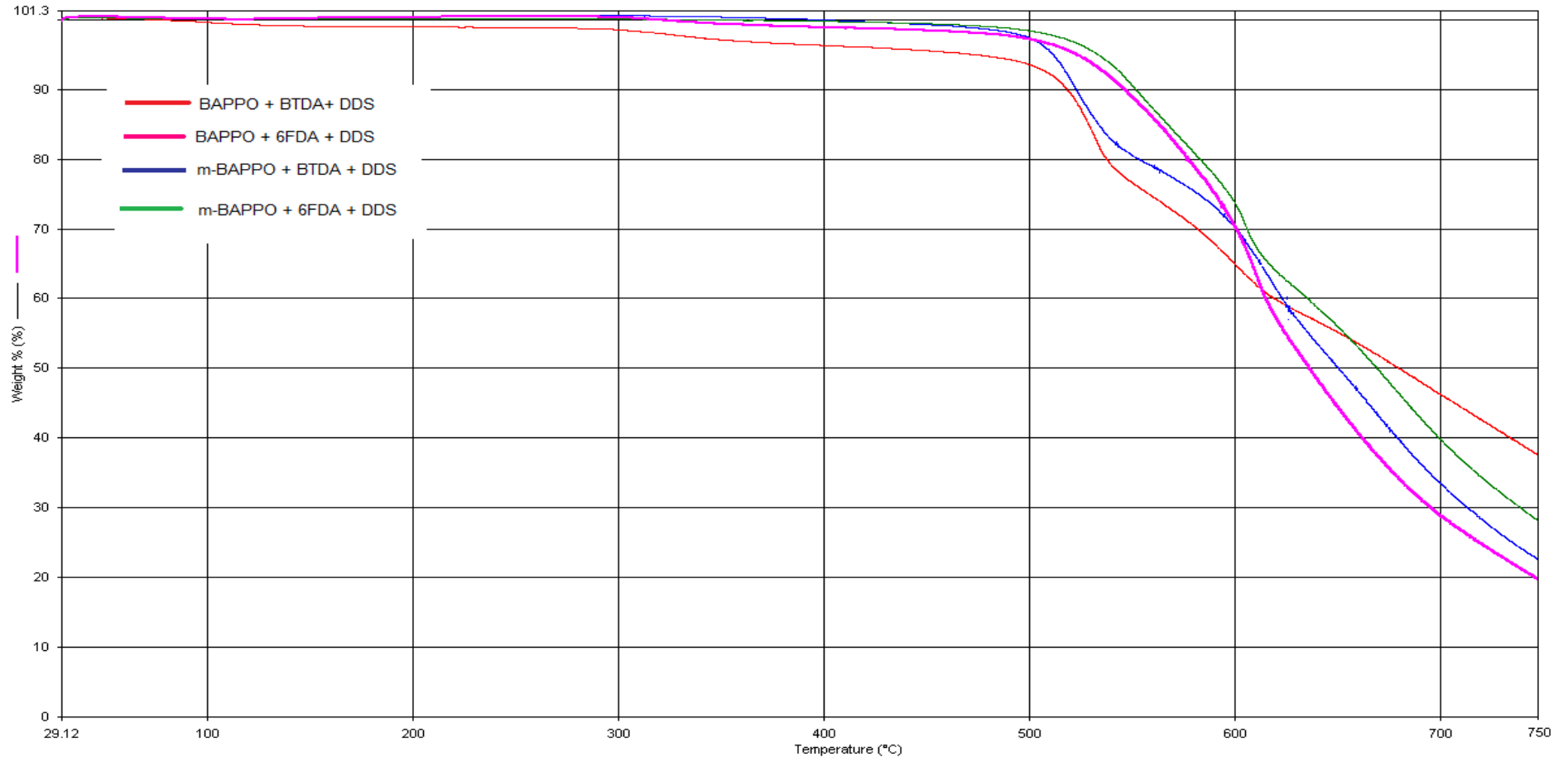
Sentezlenen kopoliimidlerin termal kararlılığı TGA analizi ile belirlendi. Numuneler TGA cihazında 30°C den 750 °C ye 10 °C/dakika hızla hava atmosferi altında ısıtılarak Şekil IV. 16. da görülen termogramlar elde edildi. Bu doğrultuda kopoliimidlerin termal kararlılıklarını değerlendirmek için %5 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklıklar ile 750 °C de geriye kalan % kül miktarı dikkate alındı.

Poliimidler sahip oldukları aromatik ana zincir bağları ve heterosiklik imid yapıları dolayısıyla termal kararlılığı yüksek polimerik malzemelerdir. Bu çalışmada poliimid ana zincirine fosfin oksit grupları bağlanarak termal özelliklerin daha da iyileştirilmesi amaçlanmıştır. TGA sonuçlarından da görüldüğü gibi hazırlanan kopoliimid filmlerin %5 bozunma sıcaklık değerleri 480°C-534 °C aralığında olup oldukça yüksektir. Bunun nedenleri hem poliimidlerin bahsedilen yapısal özellikleri hem de ana zincire bağlanan fosfin oksit gruplarının hidrolitik olarak kararlı fosfor - karbon bağları içermeleridir. Ayrıca 6FDA monomerine ait hacimli $-C(CF_3)_2-$ gruplarının da termal kararlılığı arttırdığı bilinmektedir. Bu konuda R.H. Vora, Coats ve Redfern metodu ile dinamik TGA (hava) verilerini de kullanarak bir dizi kinetik çalışma yapmıştır. Yüksek sıcaklık ve hava atmosferinde yapılan bu izotermal oksidatif kütle kaybı çalışmaları sonucunda polimerik yapı içerisindeki $(-C(CF_3)_2-)$ gruplarının ısıl parçalanma için gerekli aktivasyon enerjisi seviyesini yükselterek termal kararlılığı artırdığını açıklamıştır [81]. Tablo IV.2 deki BTDA ve 6FDA bazlı kopoliimidlere ait %5 kütle kayıplarının olduğu sıcaklık değerleri arasındaki farkları da bu yorumlar ile açıklamak mümkündür.

Diğer yandan kopoliimid filmlerin 750°C deki kül miktarları % 20-37 aralığında tespit edilmiştir. Bu değerler oldukça yüksek olup sebebi ise ana zincirdeki fosfin oksit grubunun organik kısım ile birlikte yanarak kaplamanın üzerinde bir tabaka oluşturması ve bu arada oksijen ile de teması keserek yanmayı geciktirmesidir.

Tablo IV. 2 Kopoliimidlerin TGA Analiz Değerlendirmeleri

<u>Kopoliimidler</u>	% 5 Kütle Kaybı (°C)	% Kül Miktarı
BAPPO + BTDA + DDS	480	37
BAPPO + 6FDA + DDS	523	20
m- BAPPO + BTDA + DDS	509	22
m- BAPPO + 6FDA + DDS	534	28



Şekil IV. 16 Kopoliimidlerin Hava Atmosferinde Çekilmiş TGA Grafikleri

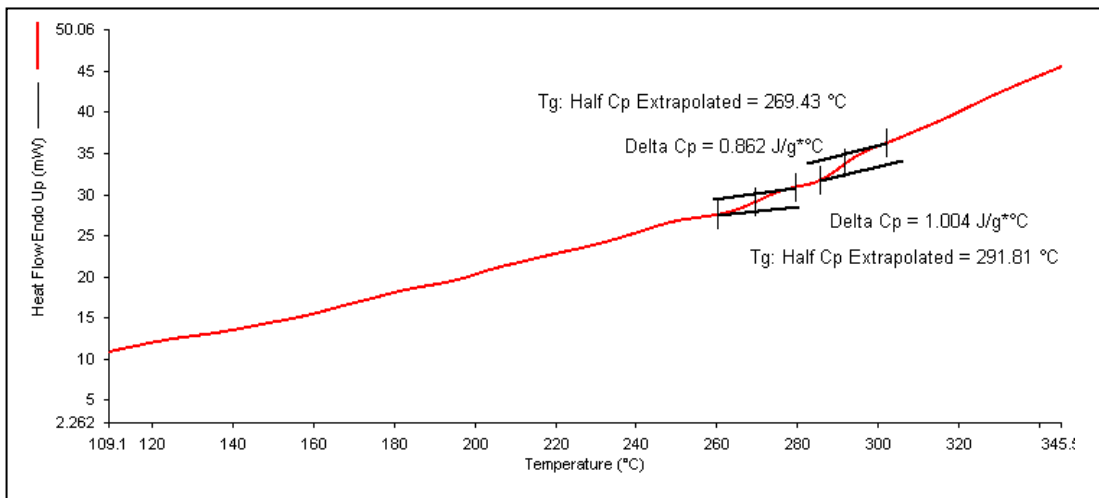
IV.2.4. DSC Analizi

Sentezlenen kopoliimidlerin termal geçiş sıcaklığı Perkin-Elmer Diamond DSC cihazı kullanılarak tanımlandı. Hazırlanan polimerik filmlerden 10mg ağırlığında kullanılarak alüminyum kapsül içerisinde numuneler hazırlandı. Numuneler 30°C den başlayarak 400 °C ye kadar 10 °C/dakika hızla ısıtıldı. 400 °C sıcaklıkta şok soğutma uygulanarak 50°C ye soğutuldu ve ısıtma çevrimi bir kez daha tekrarlandı. Tg değeri olarak 2.ısıtma sonucu elde edilen endoterm pikinin orta noktası alındı.

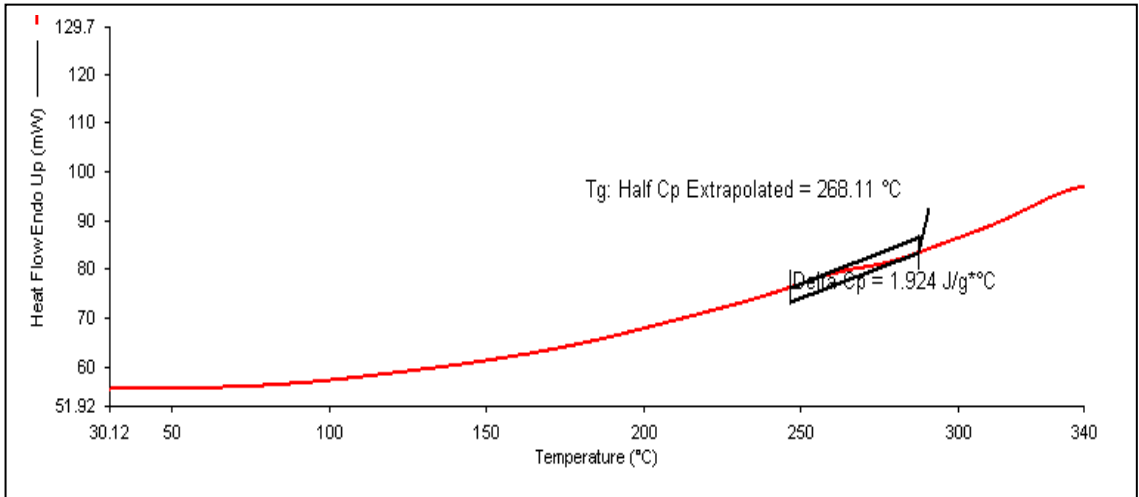
Hazırlanan kopoliimid filmlerin yüksek çapraz bağ yoğunluğu nedeniyle DSC cihazı ile Tg değerleri çok net belirlenememiştir ve bu nedenle de DMA analiz cihazı ile ölçümler tekrarlanmıştır. DSC termogramlarında bulduğumuz sonuçların yaklaşık değerlerine DMA analizinde de rastlanmıştır.

Tablo IV. 3 Kopoliimidlerin DSC Analiz Değerlendirmeleri

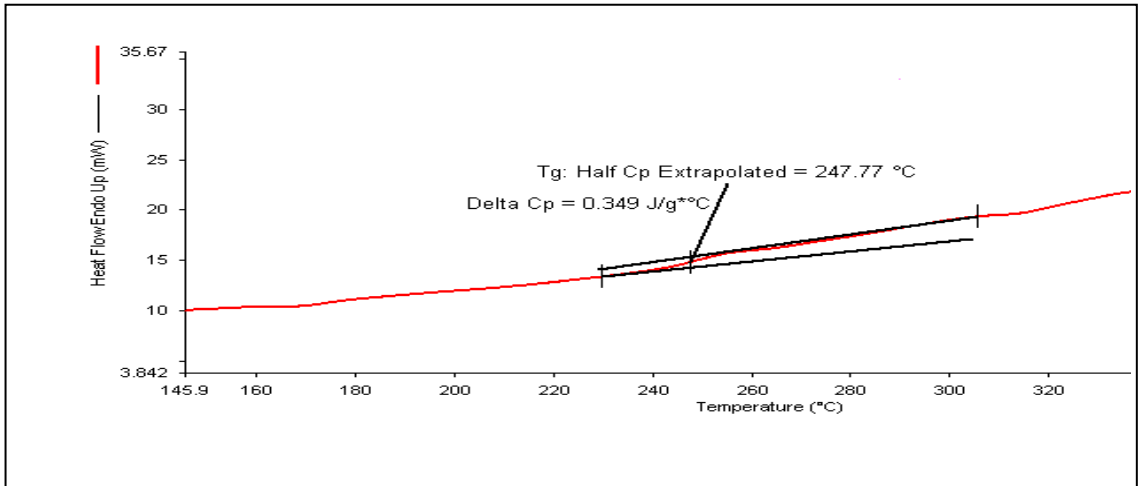
<u>Kopoliimidler</u>	<u>Tg (°C)</u>
BAPPO + BTDA + DDS	291
BAPPO + 6FDA + DDS	268
m- BAPPO + BTDA + DDS	247
m- BAPPO + 6FDA + DDS	296



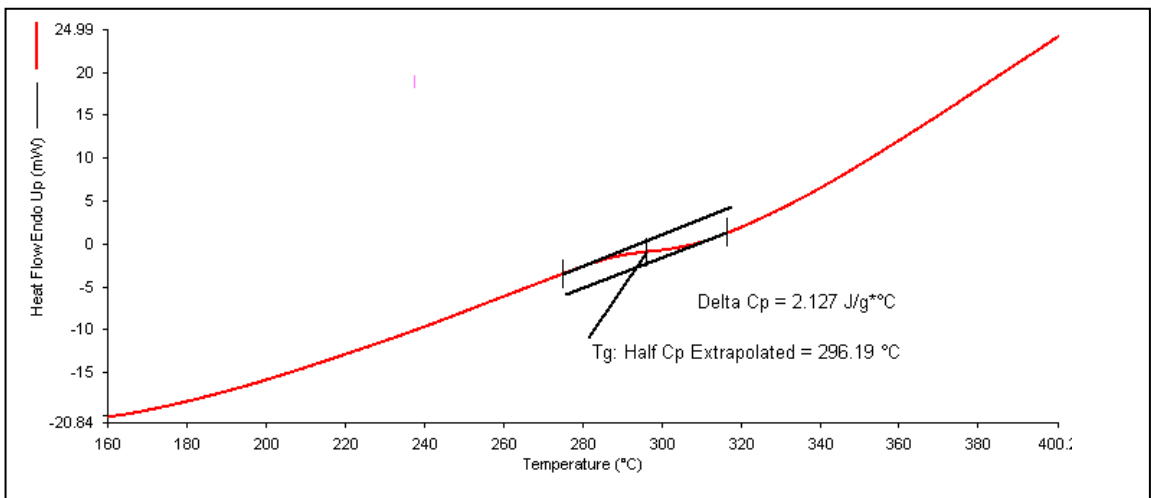
Şekil IV.17 BAPPO + BTDA + DDS Kopoliimidine Ait DSC Temogramı



Şekil IV.18 BAPPO + 6FDA + DDS Kopoliimidine Ait DSC Temogramı



Şekil IV.19 m-BAPPO + BTDA + DDS Kopoliimidine Ait DSC Temogramı



Şekil IV.20 m-BAPPO + 6FDA + DDS Kopoliimidine Ait DSC Temogramı

IV.2.5. DMA Analizi

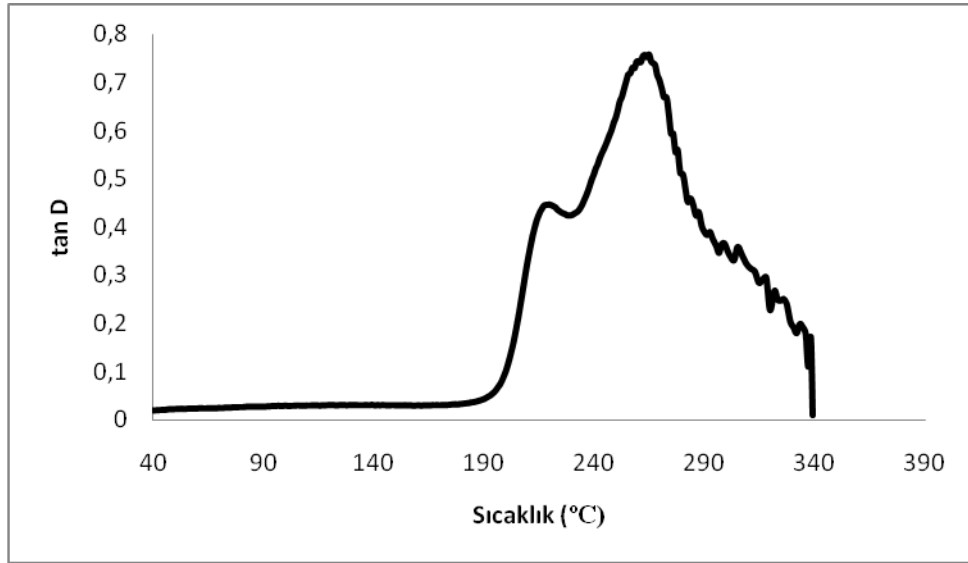
Sentezlenen kopoliimidlerin termal geçiş sıcaklığı SII Nanotechnology marka, ExStar 6000 model DMA cihazı kullanılarak tanımlandı. Hazırlanan polimerik filmlerden 10mm X 20mm boyutlarında örnekler kullanılarak yapılan analizde ısıtma programı 30°C den başlayarak 450 °C ye kadar 5 °C/dakika hızla gerçekleştirildi.

Hazırlana kopoliimidlerin SEM görüntülerinde nano boyutlu faz ayrımları görülmüştür. Bu durum kullanılan monomerlerin reaktivite farklılıklarından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle de polimerik zincire katılan monomer çeşitlerinde ve zincir uzunluklarında farklılıklar oluşmakta ve malzemeye ait birden fazla Tg değerinin gözlenmesi beklenmektedir. DMA analizleri bu düşüncüyü doğrular düzeyde olup birden fazla Tg değeri gözlenmiştir.

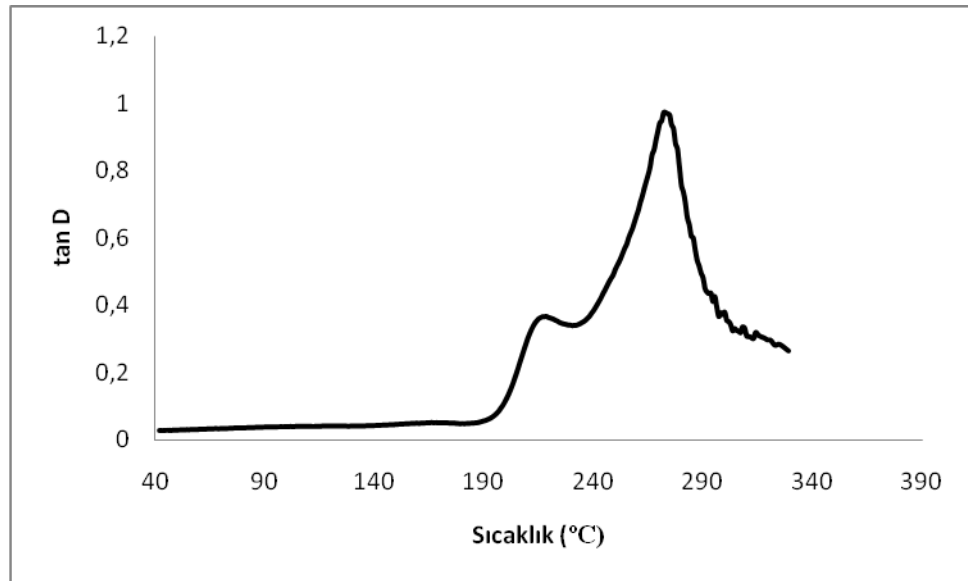
Tablo IV.4. de verilen DMA analizlerinde 6FDA içerikli malzemelerin BTDA içerikli olanlardan daha yüksek Tg değerlerine sahip oldukları görülmüştür. Hacimli -C(CF₃)₂- grupları komşu fenil halkalarının bükülme hareketini engelleyerek poliimid zincirinin sertlik derecesini arttırdığından dolayı 6FDA bazlı malzemelerin daha yüksek Tg ye sahip olması beklenen bir durumdur. Diğer taraftan Tablo IV.4 de m-BAPPO serisinin BAPPO serisine göre daha düşük Tg değeri gösterdiği de dikkati çekmektedir. Bu durum ise eter (-O-) bağlarının polimer zincirinin esnekliğini arttırmasından kaynaklanmaktadır. Esnek zincir yapıları düşük Tg değerlerine sebep olurlar.

Tablo IV. 4 Kopoliimidlerin DMA Analiz Değerlendirmeleri

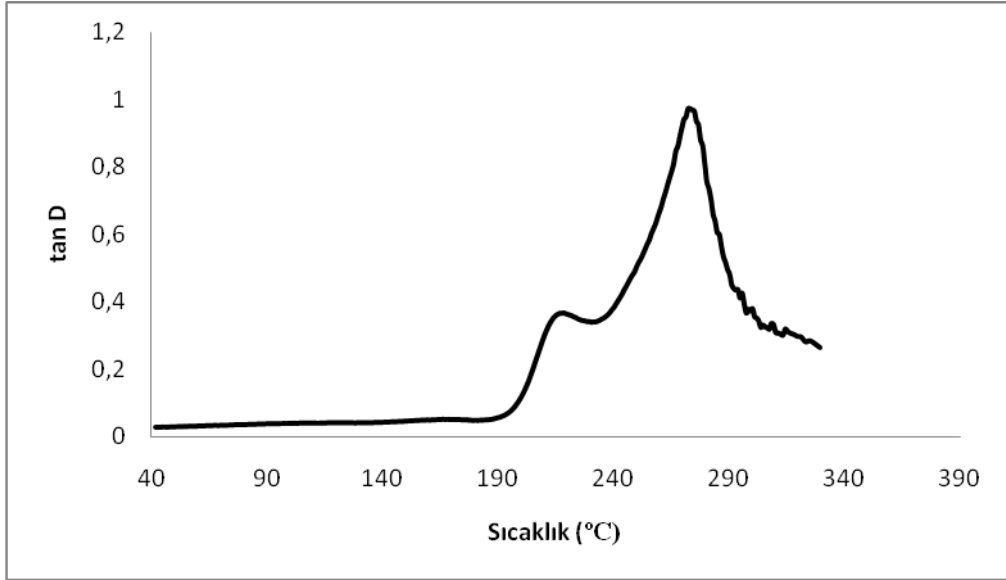
<u>Kopoliimidler</u>	Tg (°C)		
	1.	2.	3.
BAPPO + BTDA + DDS	220	265	299
BAPPO + 6FDA + DDS	218	272	301
m- BAPPO + BTDA + DDS	175	238	275
m- BAPPO + 6FDA + DDS	209	245	



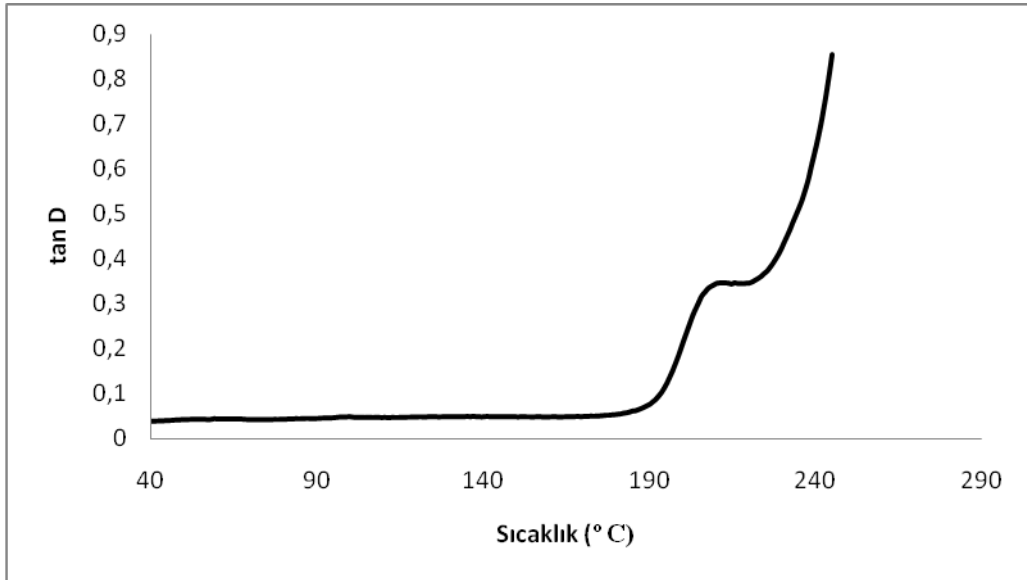
Şekil IV.21 BAPPO + BTDA + DDS Kopoliimidine Ait DMA Temogramı



Şekil IV.22 BAPPO + 6FDA + DDS Kopoliimidine Ait DMA Temogramı



Şekil IV.23 m- BAPPO + BTDA + DDS Kopoliimidine Ait DMA Temogramı



Şekil IV.24 m- BAPPO + 6FDA + DDS Kopoliimidine Ait DMA Temogramı

IV.2.6. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI)

Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI), oksijen – azot atmosferi içerisinde bir alevi başlatmak ve arttırmak için gerekli olan minimum oksijen konsantrasyonunun ölçüsüdür. Bir başka deyişle, LOI değeri, bir malzemenin yanması için gerekli minimum oksijen miktarıdır. LOI testi, malzemelerin yanmasını devam ettireceği atmosferde minimum oksijen miktarını belirler.

$$\text{LOI Formülü : } \% \text{ LOI} = \text{O}_2 \text{ Hacmi} * 100 / (\text{O}_2 \text{ Hacmi} + \text{N}_2 \text{ Hacmi})$$

Genel olarak, LOI değeri 25'ten büyük malzemeler yani, yanmaları için %25 O₂ gereken malzemeler, havada kendi kendini söndüren malzemelerdir. Yanmaya karşı dirençlidirler. En düşük LOI değerli malzemeler ise kolayca tutuşup, yanarlar. Yapılan çalışma sonucunda hazırlanan kopoliimid filmlerle ilgili yanmanın bir ölçüsü olan LOI değerleri Tablo IV.5 de gösterilmiştir.

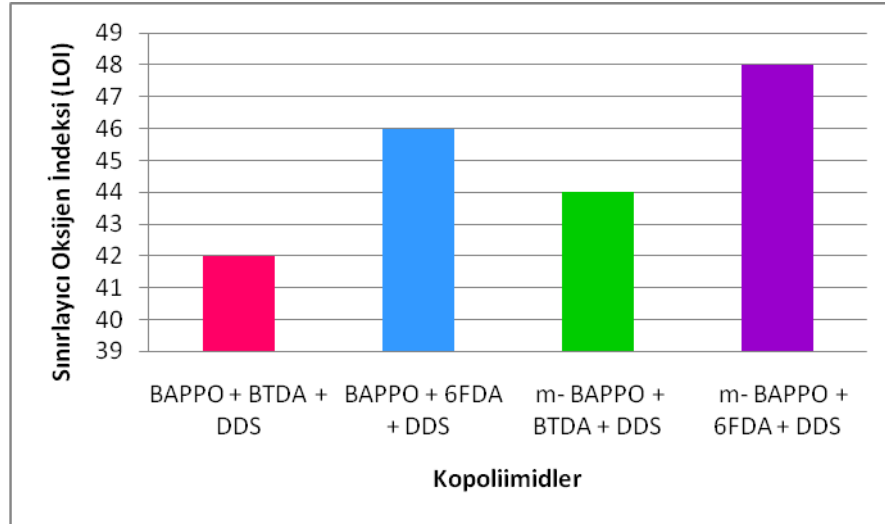
Poliimidler mükemmel termal kararlılıklarının yanında yüksek alev direnci de gösterirler. Bu malzemelere çeşitli katkıların ilavesi, ana ya da yan zincirlerine farklı grupların eklenmesiyle alev dirençleri daha da artırılabilir. Fosfin oksit içeren polimerler çok yüksek kül (char) verimi oluştururlar. Kül oluşumu alev direnci için çok önemli olup altındaki polimeri yalıtmakta, alevin beslenmesini ve içeriye hava girişini engellemektedir. Bundan dolayı fosfin oksit içeren polimerler kendi kendini söndürme özelliğine sahip olup yüksek alev direnci sağlarlar. Bu doğrultuda Sponton ve arkadaşları LOI değeri 32,2 olan bir çeşit epoksiye %1.7 oranında fosfor içeren bileşikten ilave ettiklerinde yeni LOI değeri 43.7 olmuştur. Wang ise LOI değeri 25.8 olan PET in yapısına bis 4-karboksifenil fenilfosfin oksit bileşiğinden %5 oranında katarak LOI değerinin 31.6 ya yükseltmeyi başarmıştır. Liu BTDA-4DDS poliimidine ait LOI değerini 38 bulmuşken biz de BTDA-3DDS'e BAPPO i de ilave ettiğimizde LOI değerini 42 olarak gözlemledik. [82-86].

Diğer yandan halojen içeren katkı maddeleri de alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Yanma esnasında açığa çıkan halojen radikalleri gaz fazında oluşan diğer OH ve H radikalleri ile birleşerek alev geciktirici etki ederler. Fakat flor bağlarının oldukça kararlı olması nedeniyle flor radikalleri ya da hidrojen florür şeklinde parçalanmaları fazla mümkün olmadığından ticari ürünlerde çoğunlukla tercih edilmezler. Ancak Hibshman ve arkadaşları florlu poliimidlerin (6FDA bazlı) 470°C - 580°C aralığında CF₃ ve HF oluşturarak parçalandıklarını tespit edilmişlerdir. Bununla birlikte yanmayı geciktirmek amacıyla eklenen ürünlerin

parçalanma sıcaklığının polimerik malzemenin parçalanma sıcaklığı ile aynı ya da daha düşük olması gerektiği fikrini de dikkate aldığımızda, termal kararlılığı yüksek 6FDA bazlı kopolimidlerde yüksek sıcaklıkta oluşan HF gazının yanan yüzeyin etrafını sararak oksijen ile temasını kestiğini ve böylece BTDA bazlı ürünlerden daha yüksek LOI değerlerine ulaşıldığı söylenebilir [87-89].

Tablo IV. 5 Kopolimidlerin Yanması İçin Gerekli Minimum Oksijen Miktarı Yüzdesi

<u>Kopoliimidler</u>	<u>Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI)</u>
BAPPO + BTDA + DDS	42.0
BAPPO + 6FDA + DDS	46.0
m- BAPPO + BTDA + DDS	44.0
m- BAPPO + 6FDA + DDS	48.0



Şekil IV. 25 Kopolimidlerin Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) Değerleri

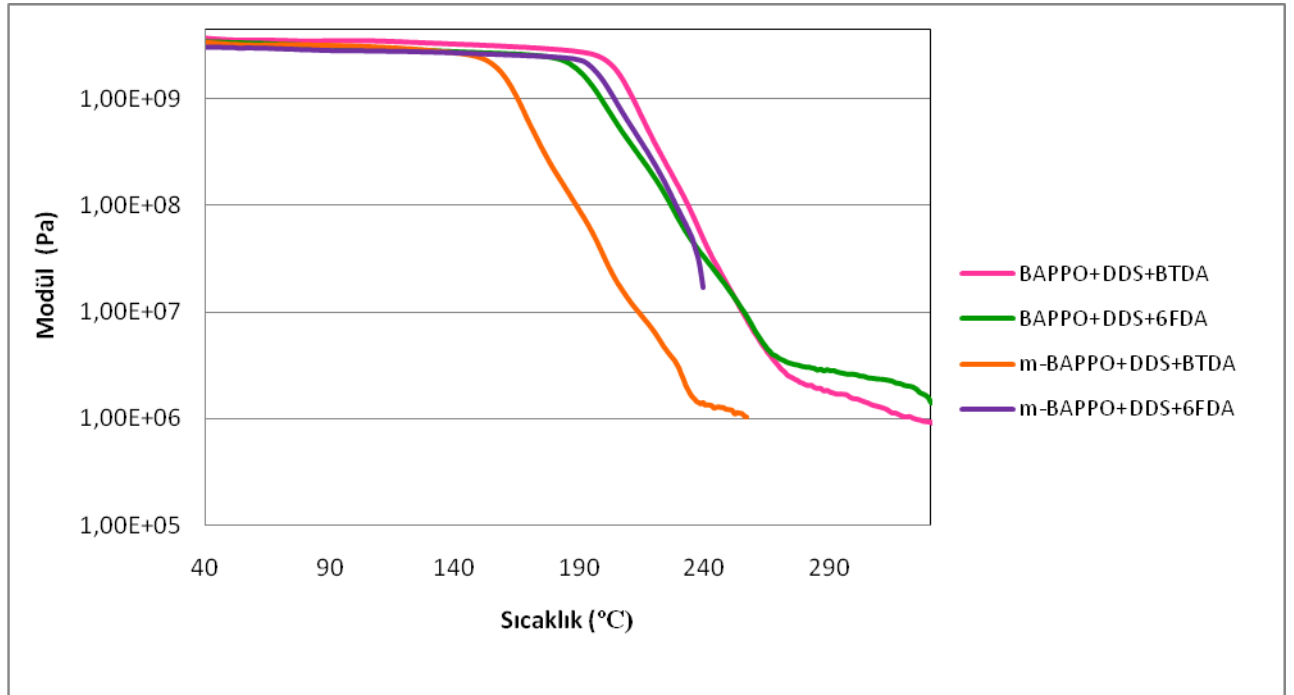
IV. 2. 7. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi

Cam yüzeylere dökülen kopoliimid formülasyonlarının termal imidizasyonu sonucu oluşan film tabakaları 50-60 °C sıcaklıktaki su banyosunda cam yüzeyinden çıkarılarak 115 °C de vakum etüvünde 24 saat kurutulmuştur.. Elde edilen filmlerin mekanik özellikleri oda sıcaklığında tensilonda yapılan çekme-kopma (stres-strain) ölçümleri ve DMA analizi ile belirlendi. Yapılan bu ölçümlerin sonunda kopma mukavemeti, kopma anındaki yüzde uzama miktarı ve 40 °C ve 100 °C de ki elastik modüllerine ilişkin veriler Tablo IV. 6. daki gibi düzenlenmiştir.

Tablo IV.6. incelendiğinde modül değerlerinin 40 °C de 3,75- 3,12 GPa, 100 °C de 3,54-2,87 GPa aralığında, kopma mukavemetlerinin 518-195MPa aralığında, kopmadaki uzama miktarının ise %1.46-%3.92 aralığında olduğu gözlenmektedir. Kopoliimid filmlerin mekanik özelliklerini gösteren bu değerler arasında çok fazla bir fark olmadığı tespit edilmiştir. Burada 6FDA bazlı kopoliimidlerin modülleri çok az düşerken kopma mukavemetleri ve yüzde kopma miktarlarında da BTDA bazlılara göre hafif artışlar görülmüştür. -C(CF₃)₂- gruplarının komşu fenil halkalarının bükülme hareketini engellemelerinden dolayı 6FDA bazlı poliimid zincirlerinin sertlik derecesinin daha yüksek olması ve bununla beraber hacimli -C(CF₃)₂- gruplarının zincirlerin paketlenmesini zorlaştırarak serbest hacmi artması modülün düşmesine sebep olmaktadır. Aynı zamanda da çekme ile zincirlerin elektronegatif florların da etkisiyle bir düzene girmesi kopma mukavemetinin ve %kopma değerinin artması sağlamaktadır. m-BAPPO bazlı kopoliimidin BTDA bazlı olana göre mekanik özelliklerinde çok az miktarda gözlenen düşüşünün sebebi ise esneklik sağlayan eter (-O-) gruplarının paketlenmeyi zorlaştırarak zincirlerin düzene girmesini güçleştirmesindedir. Sonuç olarak edilen kopoliimid filmlerin mukavemetlerinin oldukça iyi olduğu söylenebilir.

Tablo IV. 6 Kopoliimid Filmlerin Mekanik Özellikleri

<u>Kopoliimidler</u>	Modül (GPa)		Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopmadaki uzama miktarı (%)
	40°C	100°C		
BAPPO + BTDA + DDS	3,75	3,54	316	2,48
BAPPO + 6FDA + DDS	3,54	3,16	518	3,92
m- BAPPO + BTDA + DDS	3,47	3,12	200	1,46
m- BAPPO + 6FDA + DDS	3,12	2,87	226	1,62



Şekil IV. 26 Kopoliimidlerin Sıcaklığa Bağlı Modül Değerleri

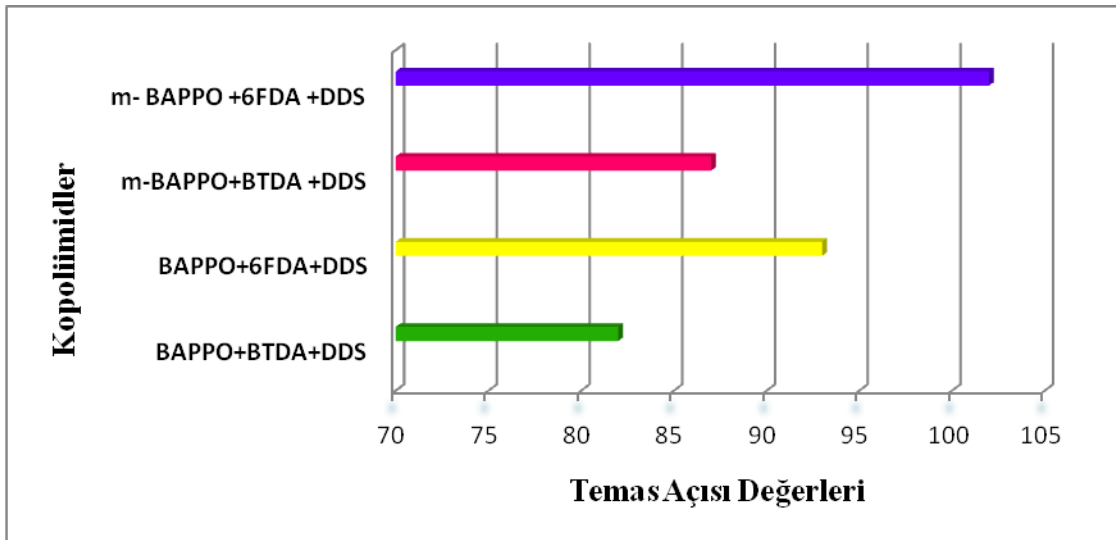
IV.2.8. Yüzey özellikleri-Temas Açısı (Contact Angle)

Cama kaplanmış kopolimid mazemelerinin yüzeyine polar bir çözücü olan su damlatılarak temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo IV. 7. de gösterilmiştir.

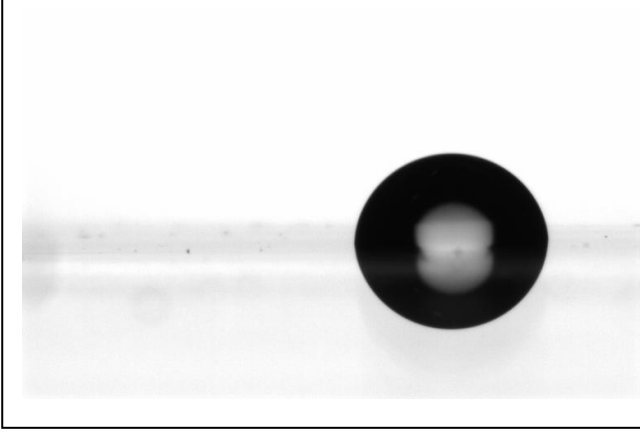
Eter (-O-) bağlarının hidrofobik özelliğinden dolayı m-BAPPO bazlı kaplamaların temas açısı değerleri BAPPO bazlı olanlara göre daha yüksektir. Bununla birlikte $-C(CF_3)_2-$ gruplarının da hidrofobik özellik göstermeleri nedeniyle 6FDA içerikli kaplamaların da temas açısı değerlerinde artış gözlenir. Bu durumda mBAPPO +6FDA +DDS kopolimidini temas açısı en yüksek kaplama olup hidrofobluk özelliği en mükemmel malzemedir.

Tablo IV.7 Kopolimidlerin Temas Açısı Değerleri

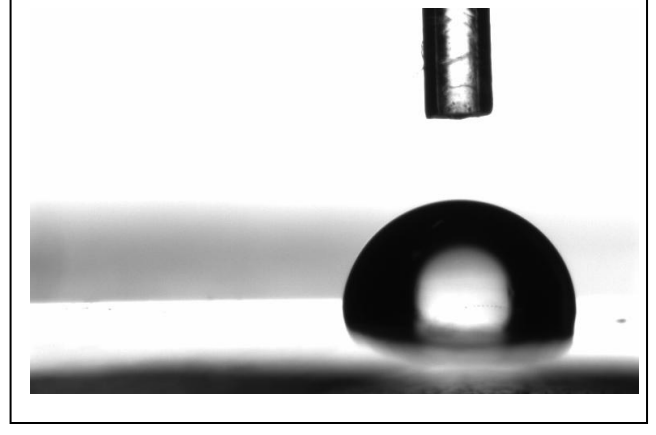
<u>Kopoliimidler</u>	<u>Temas Açısı Değerleri</u>
BAPPO + BTDA + DDS	82
BAPPO + 6FDA + DDS	93
m- BAPPO + BTDA + DDS	87
m- BAPPO + 6FDA + DDS	102



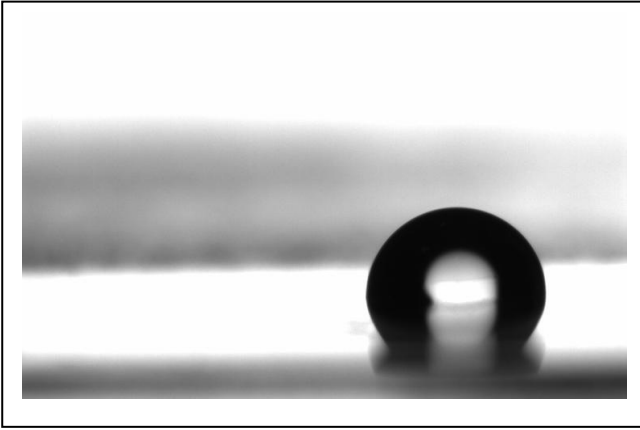
Şekil IV. 27 Kopolimidlerin Temas Açısı Grafiği



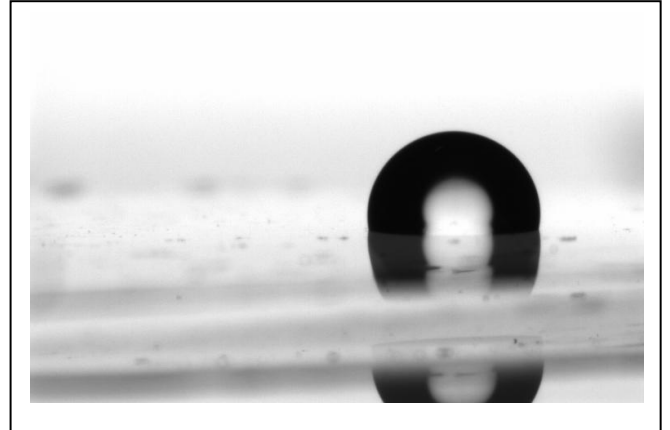
a)BAPPO + BTDA + DDS



b)BAPPO + 6FDA + DDS



c) m- BAPPO + BTDA + DDS



d) m- BAPPO + 6FDA + DDS

Şekil IV.28 Kopoliimidlere Ait Temas Açısı Fotoğrafları

IV.2.8. Gaz Geçirgenlik ve Seçicilik Analizi

Tablo IV.8 dikkate alındığında öncelikle 6FDA içerikli kopoliimidlerin O₂ ve CO₂ gazı geçirgenlikleri ile beraber O₂/N₂ , CO₂/N₂ seçiciliklerinin de arttığı gözlenmektedir. 6FDA monomerinin poliimid membranlarda gaz geçirgenliğini ve seçiciliğini arttırdığı daha önce yapılan bir çok çalışma ile de kanıtlanmıştır. Stern ve grubu [38] 1989 yılında 6FDA bazlı polimidlerin PMDA bazlı olanlara kıyasla aynı O₂ ve CO₂ geçirgenlik değerlerinde, 6FDA bazlı polimide bulunan -C(CF₃)₂- gruplarının mobilitayı sınırladıklarından dolayı, daha yüksek CO₂/CH₄ ve O₂/N₂ seçiciliklerine sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Tanaka ve arkadaşları çalışmalarında florlu ve florsuz poliimidleri karşılaştırmışlar ve florlu polimerlerin yapılarında bulunan -C(CF₃)₂- gruplarından dolayı O₂/N₂ ve CO₂/CH₄ ayırımında florsuz olanlara kıyasla (BPDA, PMDA ve BTDA bazlı poliimidler) daha yüksek geçirgenlik ve seçicilik değerleri verdiğini söylemişlerdir [41]. Hirayama ve arkadaşları 32 çeşit 6FDA, PMDA ve BPDA bazlı poliimidler sentezlemişlerdir. Diamin veya dianhidrid kısma -C(CF₃)₂- grupları eklemenin gaz geçirgenliğini arttırdığı sonucunu elde etmişlerdir [47].

6FDA bazlı polimidlerin yüksek geçirgenlik ve bu geçirgenlik değerine göre yüksek seçicilik verme nedeni aşağıdaki gibi açıklanabilir [45];

- Hacimli -C(CF₃)₂ - grubu zincir içi etkileşimi azaltıp serbest hacmi arttırmaktadır.

- Geçirgenlik artışında aromatik poliimidlerde görülen yük transfer kompleksi (CTC) oluşumu önemlidir. -C(CF₃)₂- grupları polimerin dianhidrid kısmından elektronları iterek CTC oluşumunu azaltmaktadırlar. Zayıf CTC oluşumu da serbest hacimde artış sağlayarak gaz geçirgenliğini arttırmaktadır.

- -C(CF₃)₂- grupları komşu fenil halkalarının bükülme hareketini engellemektedir. Bu durum 6FDA bazlı poliimid zincirlerinin sertlik derecesini artırarak Tg nin yüksek olmasını sağlar. Tg değerleri arttıkça polimerlerde seçiciliğin de arttığı bilinmektedir.

- Polimer zincirinde -C(CF₃)₂- grupları içeren karbon atomlarının eğilip burulmalarından dolayı polimer zincirlerinin aldığı heliks konfigürasyon polimere yüksek seçicilik kazandırmaktadır.

Ayrıca Tablo IV.8 e göre m-BAPPO ve BAPPO monomerlerinin etkisi karşılaştırıldığında, m-BAPPO bazlı kopolimidlerin 6FDA içerikli olanlarında O₂, N₂, CO₂ geçirgenliklerinin ve CO₂/ N₂ seçiciliğinin oldukça arttığı görülmüştür. Aynı diamine sahip 6FDA bazlı poliimidlerin segmental hareketliliği BTDA bazlı poliimidlerinkinden düşüktür. Bu da 6FDA polimidinin zincir sertliğinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Ancak -O- grupları 6FDA bazlı poliimid de segmentlerin hareketliliğini biraz artıracağından geçirgenlik ve seçicilik değerleri de artmıştır diyebiliriz. Ancak zincir hareketliliğinin 6FDA poliimidinden fazla olan BTDA poliimidinde -O- grupları segmental hareketliliği çok daha fazla attıracağından bununla birlikte serbest hacim ve T_g değerini de düşüreceğinden bu sefer olumsuz bir etki göstererek seçiciliğin ve geçirgenliğin düşüşüne neden olmuştur.

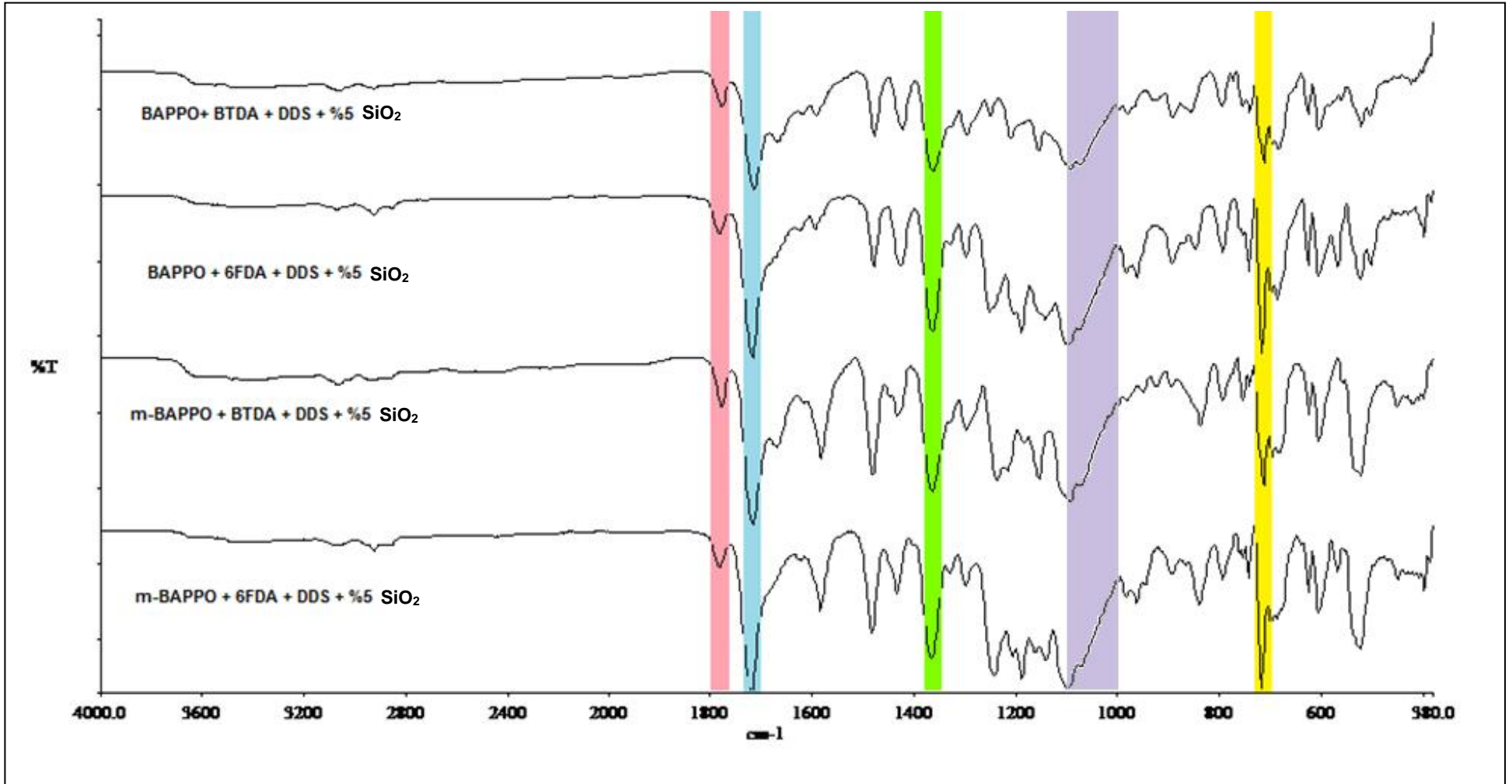
Tablo IV.8 Kopolimidlerin Gaz Geçirgenlik ve Seçicilik Değerleri

Kopolimidler	P_{O2}	P_{N2}	P_{CO2}	α_{O2/N2}	α_{CO2/N2}
BAPPO + BTDA + DDS	0.231	0.062	0.252	3.73	4.06
BAPPO + 6FDA + DDS	0.310	0.046	0.365	6.74	7.93
m- BAPPO + BTDA + DDS	0.166	0.101	0.197	1.64	1.95
m- BAPPO + 6FDA + DDS	0.405	0.084	1.137	4.82	13.54

IV. 3. HİBRİT KOPOLİİMİDLERİN KARAKTERİZASYONU

IV.3.1. ATR-FTIR Analizi

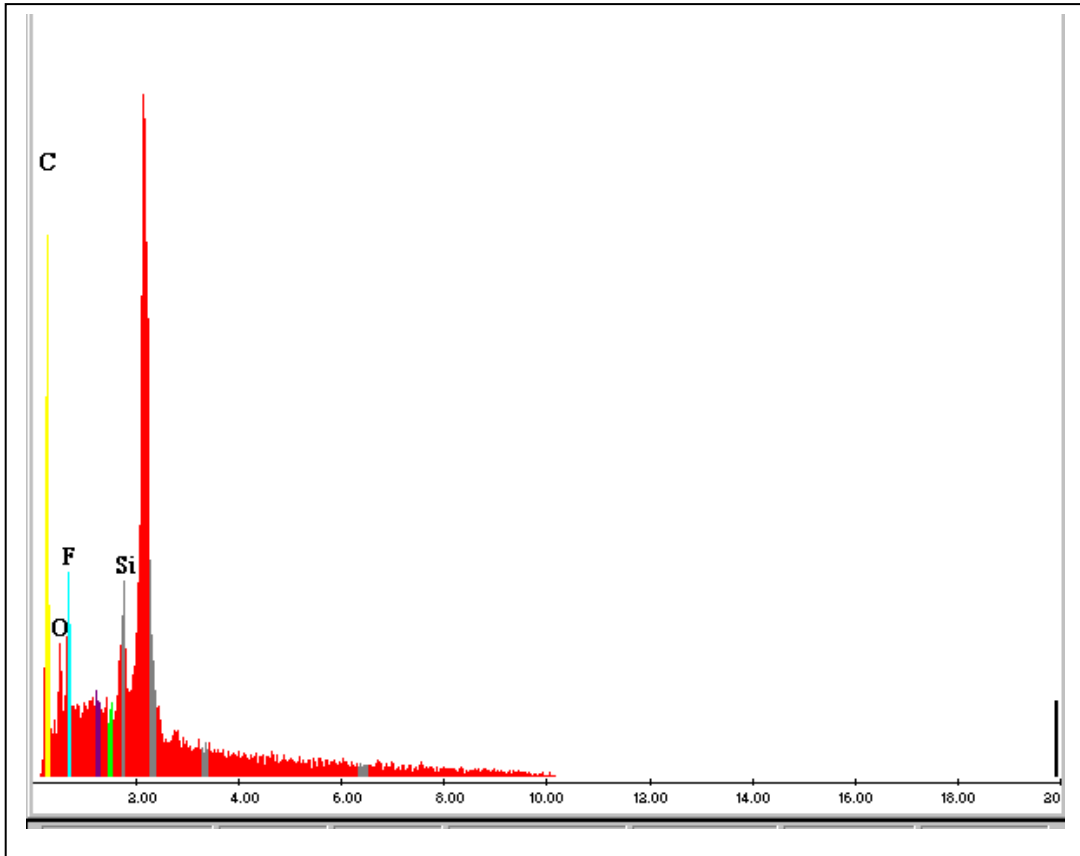
Termal (bulk) imidizasyon yöntemiyle hazırlanan dört farklı hibrit kopoliimidin yapı karakterizasyonları hakkında bilgi veren ATR-FT-IR analizleri Şekil IV. 29 da gösterilmiştir. Buna göre $1779-1784\text{ cm}^{-1}$ de C=O simetrik gerilmesi, $1718-1720\text{ cm}^{-1}$ de C=O asimetric gerilmesi, $1363-1366\text{ cm}^{-1}$ de C-N gerilmesi, $713-719\text{ cm}^{-1}$ de imid halkasının bükülme titreşimi imidizasyon işlemlerinin gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Poiimid matrikse inorganik bileşenlerin katıldığı ise $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen Si-O-Si titreşim bantları ile kanıtlanmıştır [78-81].



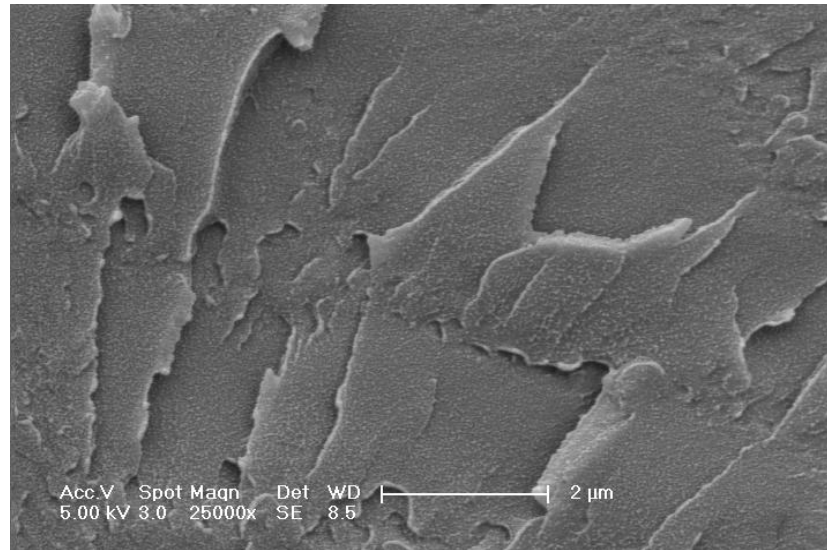
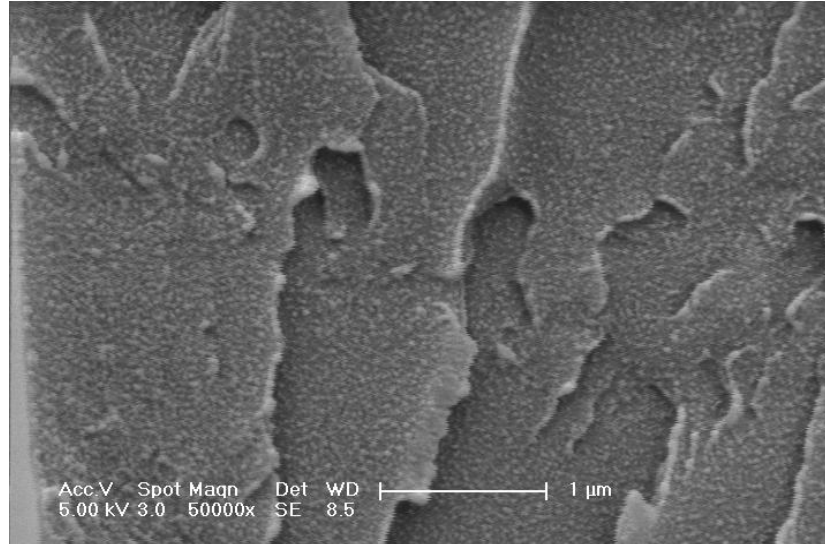
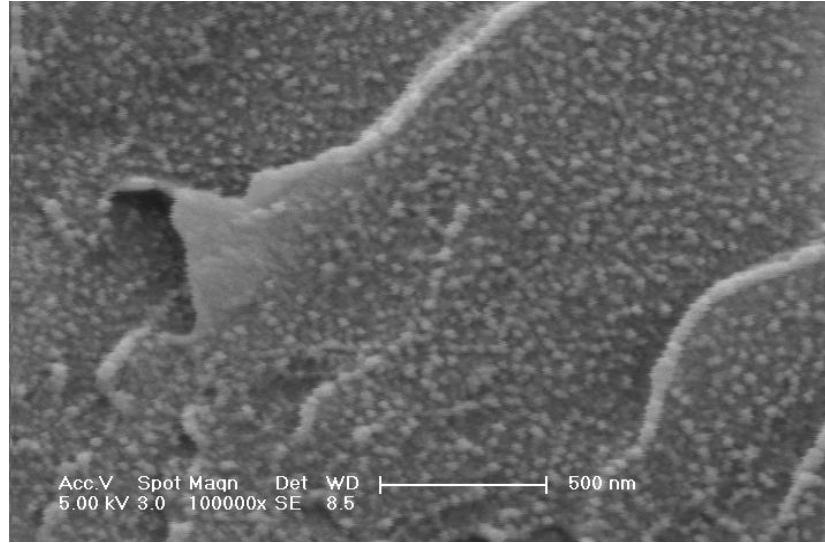
Şekil IV. 29 Hibrit -Kopoliimidlerin ATR-FTIR Spektrumları

IV.3.2. SEM Analizi

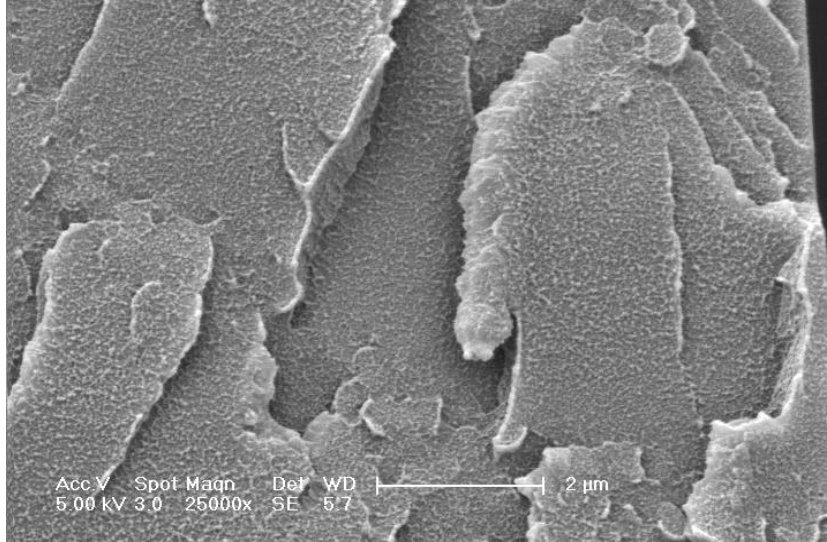
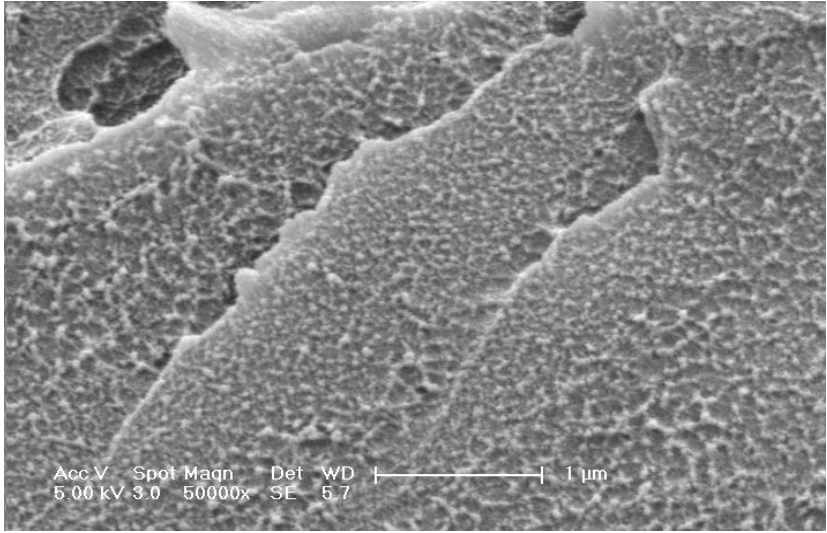
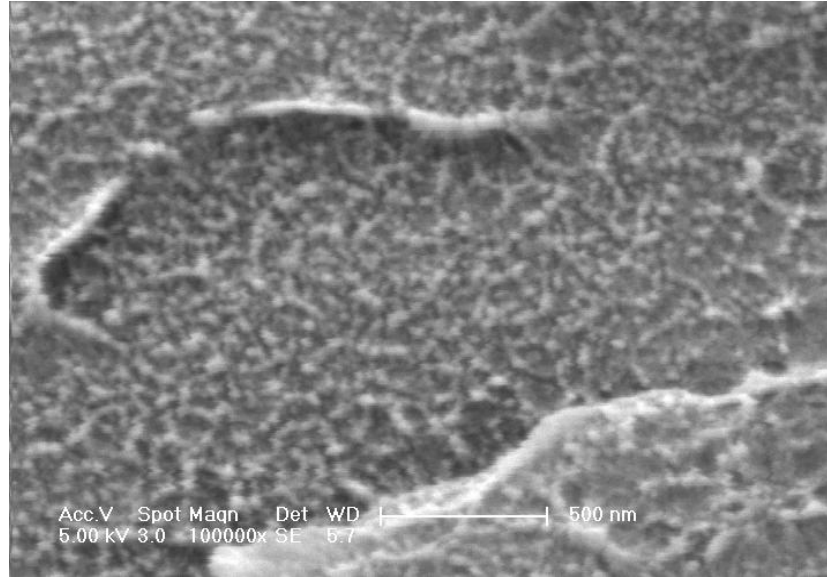
Bölüm IV.2.2 de hazırladığımız kopoliimid malzemelerin morfolojilerinden bahsederken, monomerlerin reaktivite farklılıklarından dolayı nano boyutlu faz ayrımları olduğunu belirtmiş ve bu durumu da SEM fotoğraflarıyla göstermiştik. Hazırladığımız hibrit kopoliimid malzemelerde ise kopoliimid yapısından kaynaklanan , nano boyutta dağılmış partüküllerden oluşan yapılar içerisinde silika partüküllerini ayırt etmek mümkün değildir. Bu durum da silika partüküllerinin yine nano boyutta, homojen ve organik kısım ile uyum içerisinde olduklarını göstermektedir. BAPPO-6FDA-DDS-%5SiO₂ malzemesinin SEM EDS spektrumu da bize malzeme içerisindeki silika varlığını ispatlamaktadır. Diğer yandan SEM fotoğrafları incelendiğinde silika ilavesiyle kırık yüzeylerde gözlenen tabaka çokluğu hazırlanan hibrit kopoliimid malzemelerin kopolimidlerden daha kırılğan olduğunu gösteriyor.



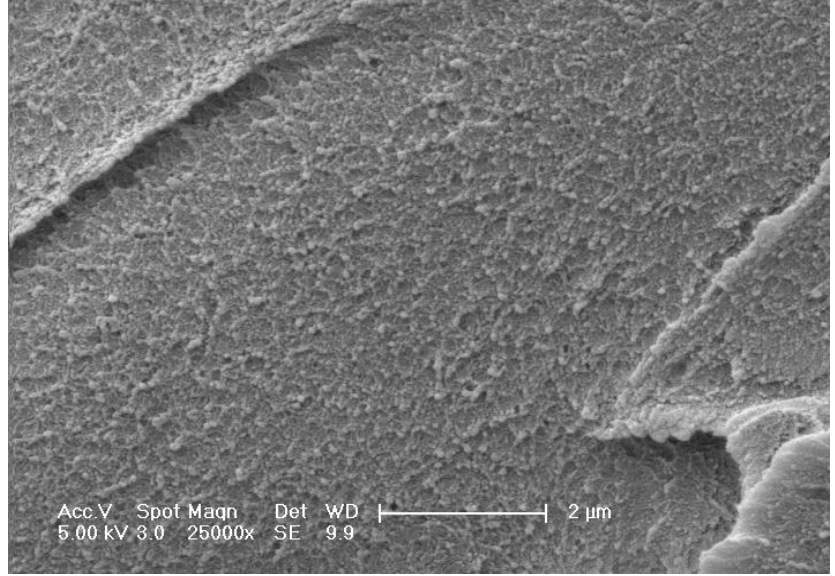
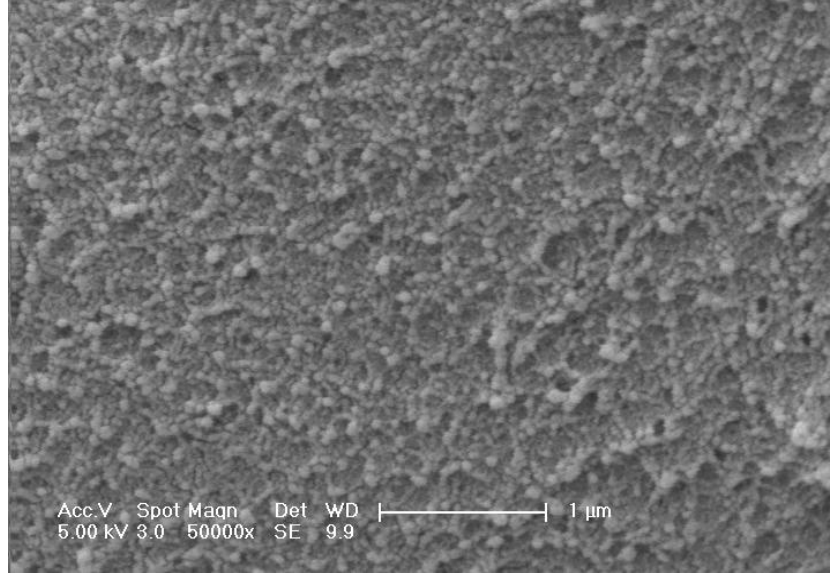
Şekil IV.30 BAPPO +6FDA +DDS+ %5 SiO₂ Hibrit Kopoliimidine ait SEM-EDS Analizi



Şekil IV.31 BAPPO+BTDA+DDS+%5SiO₂ Hibrit Kopoliimidine Ait SEM Analiz Fotoğrafları



Şekil IV.32 m-BAPPO+BTDA+DDS+%5SiO₂ Hibrit Kopoliimidine Ait SEM Analiz Fotoğrafları

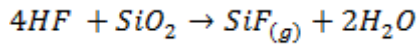


Şekil IV.33 BAPPO +6FDA +DDS+%5SiO₂ Hibrit Kopoliimidine Ait SEM Analiz Fotoğrafları

IV. 3.3. TGA Analizi

Sentezlenen hibrit kopoliimidlerin termal kararlılığı TGA analizi ile belirlendi. Numuneler TGA cihazında 30°C den 750 °C ye 10 °C/dakika hızla hava atmosferi altında ısıtılarak Şekil IV. 34 de görülen termogramlar elde edildi. Bu doğrultuda hibrit kopoliimidlerin termal kararlılıklarını değerlendirmek için %5 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklıklar ile 750 °C de geriye kalan % kül miktarı dikkate alınarak Tablo II. 9 düzenlendi.

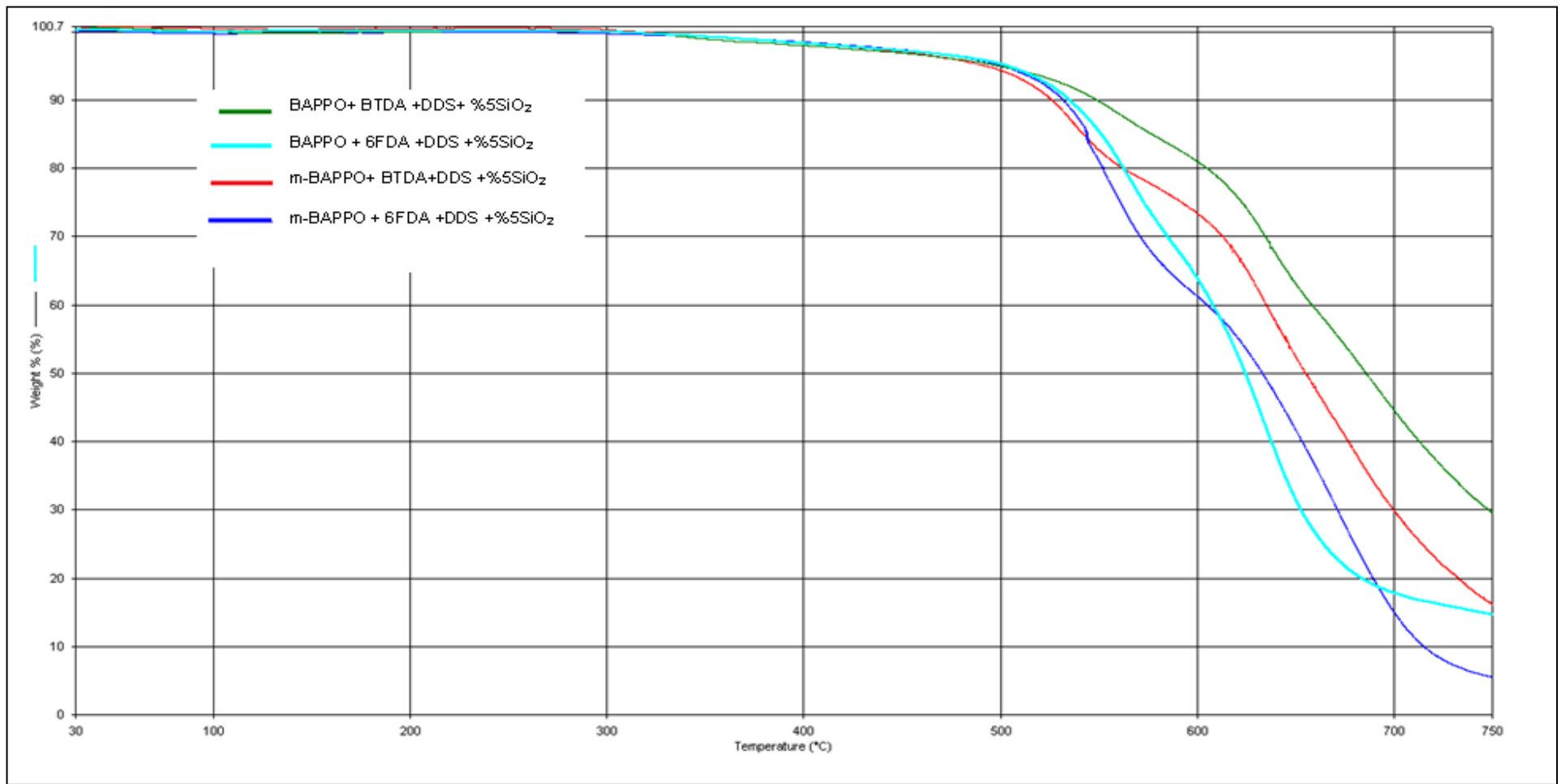
Tablo II. 9 da görüldüğü gibi hibrit kopoliimidlerin %5 kütle kayıplarının tespit edildiği sıcaklık değerleri 501°C-517°C aralığındadır. Bu değerler dikkate alındığında hazırlanan hibrit malzemelerin yüksek termal kararlılığa sahip oldukları söylenebilir. Bu arada 6FDA ve BTDA içerikli malzemelerin %5 kütle kaybı sıcaklık değerleri arasında fazla bir fark dikkati çekmezken % kül miktarları karşılaştırıldığında belirgin bir fark gözlenmektedir. Bu durumun açıklanmasına ilişkin yapılan araştırmalarımızda Hibshman [89] ve arkadaşlarının florlu poliimidler üzerinde yaptıkları bir çalışma dikkatimizi çekti. Burada TGA-MS analizi sonucunda florlu poliimidlerin 470°C - 580°C aralığında CF₃ ve HF oluşturarak parçalandıkları tespit edilmiştir. Bu görüşten yola çıkarak ;



denklemini dikkate alındığında hibrit yapılarıdaki SiO₂ gruplarının HF ile reaksiyona girerek SiF gazı oluşturmak suretiyle ortamdan uzaklaştığı ve dolayısıyla da 6FDA içerikli hibrit malzemelerin % kül miktarlarının azaldığı sonucuna varılabilir. Aynı zamanda SiO₂ gruplarının HF tarafından parçalanması ile de 6FDA içeren hibrit malzemelerin termal kararlılığında da düşüş gözlenmektedir.

Tablo IV.9 Hibrit Kopoliimidlerin TGA Analiz Değerlendirmeleri

<u>Hibrit Kopoliimidler</u>	% 5 Kütle Kaybı (°C)	% Kül Miktarı
BAPPO + BTDA + DDS + %5 SiO₂	517	34
BAPPO + 6FDA + DDS + %5 SiO₂	504	15
m- BAPPO + BTDA + DDS + %5 SiO₂	503	30
m- BAPPO + 6FDA + DDS + %5 SiO₂	501	6



Şekil IV. 34 Hibrit Kopoliimidlerin Hava Atmosferinde Çekilmiş TGA Grafikleri

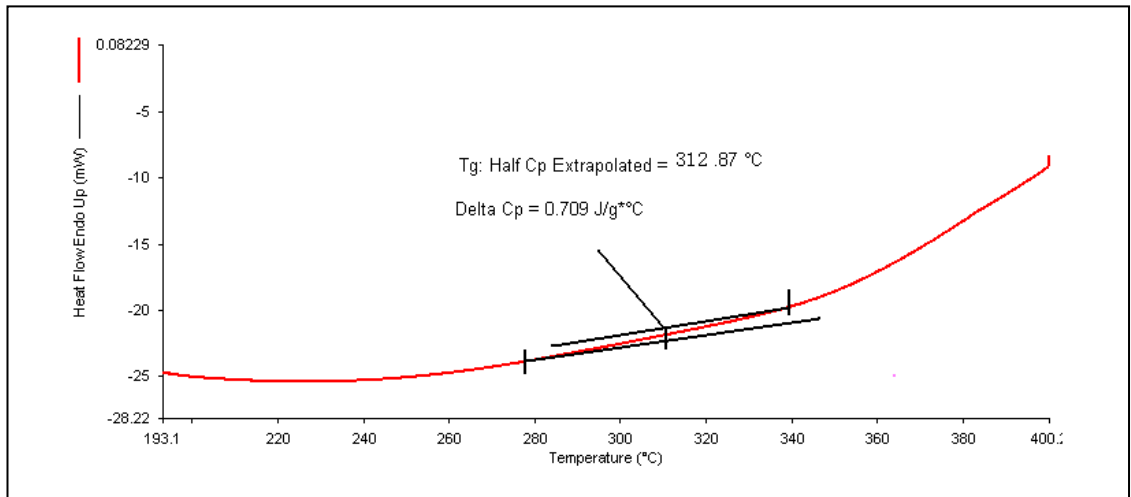
IV.3. 4. DSC Analizi

Sentezlenen hibrit kopoliimidlerin termal geçiş sıcaklığı Perkin-Elmer Diamond DSC cihazı kullanılarak tanımlandı. Hazırlanan polimerik filmlerden 10mg ağırlığında kullanılarak alüminyum kapsül içerisinde numuneler hazırlandı. Numuneler 30°C den başlayarak 400 °C ye kadar dakikada 10 °C hızla ısıtıldı. 400 °C sıcaklıktan şok soğutma uygulanarak 50°C ye soğutuldu ve ısıtma çevrimi bir kez daha tekrarlandı. Tg değeri olarak 2.ısıtma sonucu elde edilen endoterm pikinin orta noktası alındı.

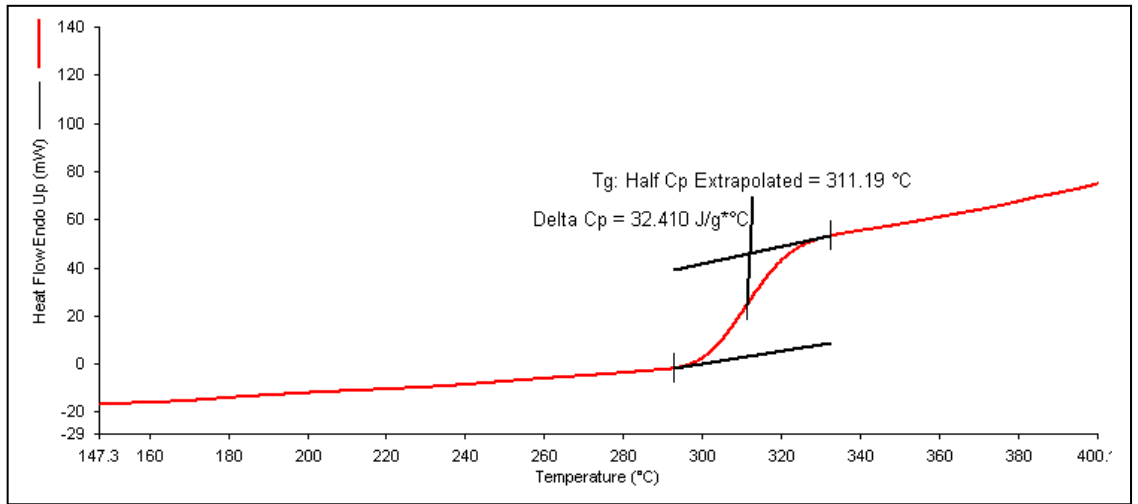
Hibrit kopoliimid filmlerin silka ilavesiyle daha da artan yüksek çapraz bağ yoğunluğu nedeniyle DSC cihazı ile Tg değerleri çok net belirlenememiştir ve bu nedenle de DMA analiz cihazı ile ölçümler tekrarlanmıştır.

Tablo IV.10 Hibrit Kopoliimidlerin DSC Analiz Değerlendirmeleri

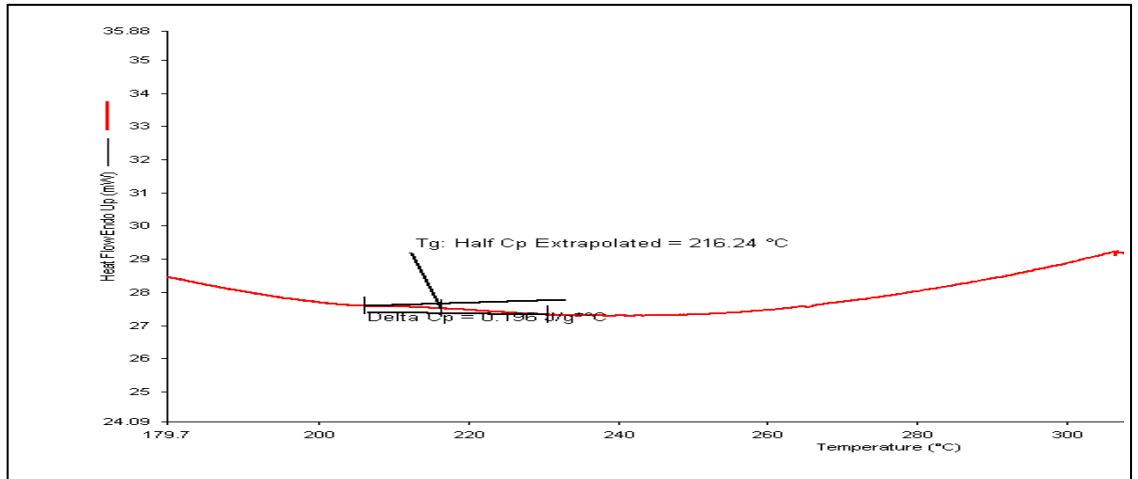
<u>Hibrit Kopoliimidler</u>	<u>Tg (°C)</u>
BAPPO + BTDA + DDS+ %5SiO₂	312
BAPPO + 6FDA + DDS+ %5SiO₂	311
m- BAPPO + BTDA + DDS+ %5SiO₂	216
m- BAPPO + 6FDA + DDS+ %5SiO₂	185



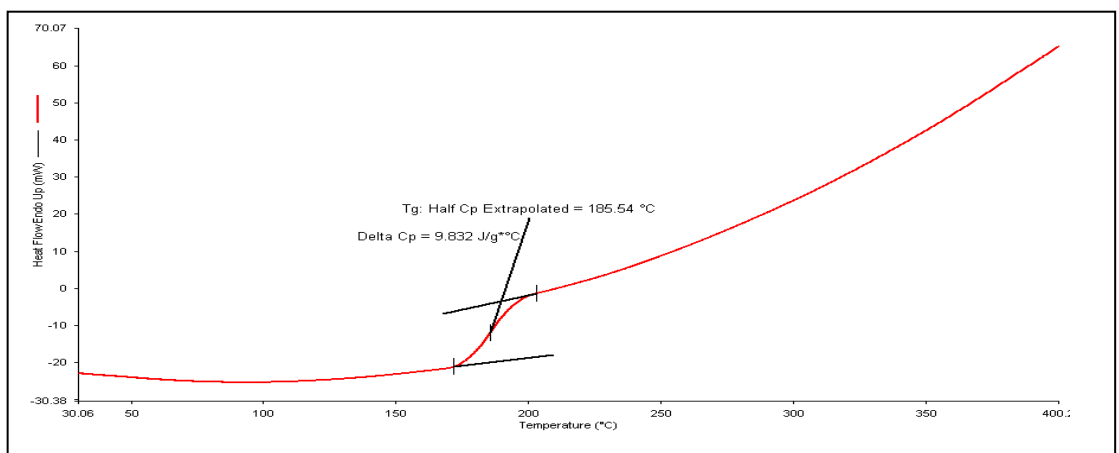
Şekil IV.35 BAPPO + BTDA+DDS+%5SiO₂ Hibrit Kopoliimidine Ait DSC Temogramı



Şekil IV.36 BAPPO + 6FDA + DDS + %5SiO₂ Hibrit Kopoliimidine Ait DSC Temogramı



Şekil IV.37 m-BAPPO + BTDA + DDS + %5SiO₂ Hibrit Kopoliimidine Ait DSC Temogramı



Şekil IV.38 m-BAPPO + 6FDA + DDS + %5SiO₂ Hibrit Kopoliimidine Ait DSC Temogramı

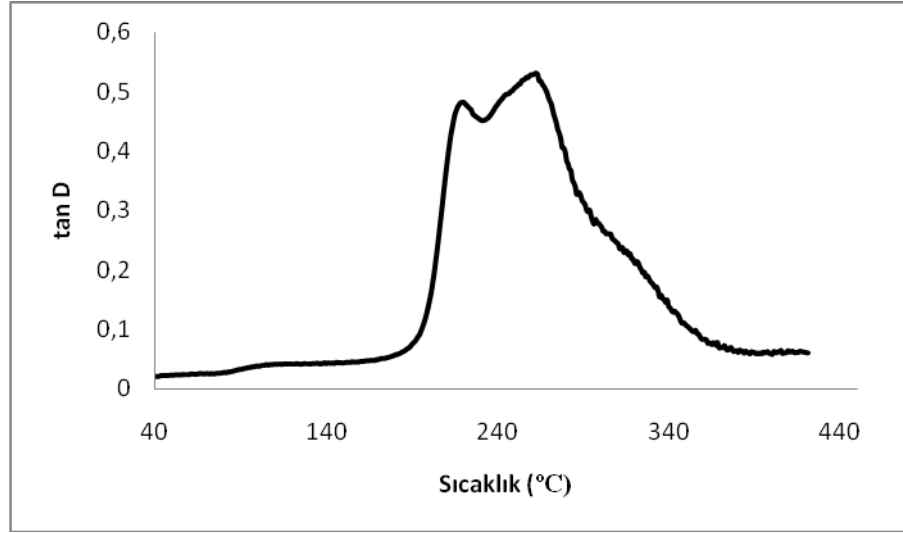
IV. 3. 5. DMA Analizi

Sentezlenen hibrit kopoliimidlerin termal geçiş sıcaklığı SII Nanotechnology marka, ExStar 6000 model DMA cihazı kullanılarak tanımlandı. Hazırlanan polimerik filmlerden 10mm X 20mm boyutlarında örnekler kullanılarak yapılan analizde ısıtma programı 30°C den başlayarak 500 °C ye kadar 5 °C/dakika hızla gerçekleştirildi.

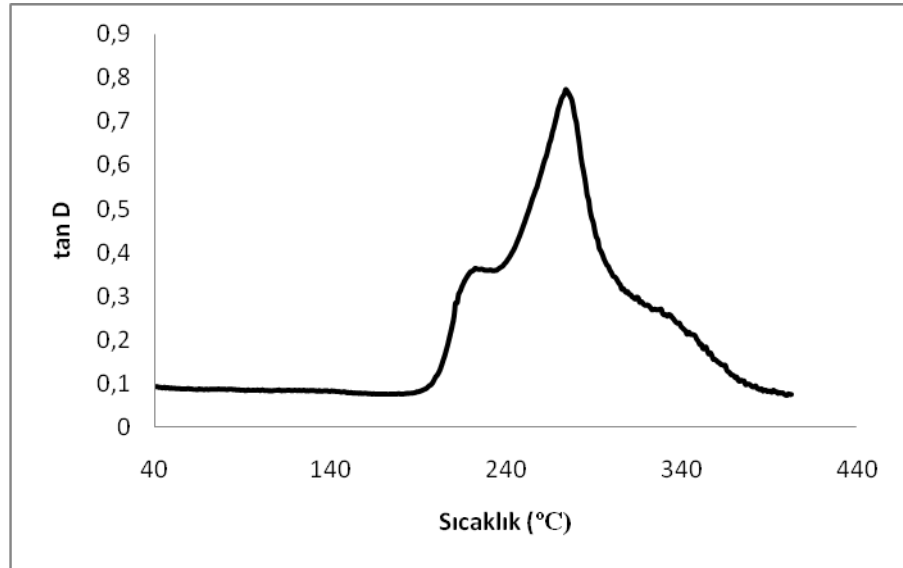
Hazırlanan hibrit kopoliimidlerde SEM görüntülerinde nano boyuttaki silica partiküllerin yanında ana malzemeden ileri gelen nano boyutlu faz ayrımlarında vardır. Bu nedenle malzemeye ait birden fazla Tg değerinin gözlenmesi beklenmektedir. Silika ilavesiyle malzemelerde çapraz bağ yoğunluğu artacak ve zincir hareketliliği azalacaktır. Bu durum da daha yüksek Tg değerlerinin gözlenmesine sebep olacaktır. Yine m-BAPPO serisinde bulunan eter (-O-) grupları zincire esneklik kazandıracığından Tg değerlerini BAPPO serisine göre daha düşük ölçülecektir.

Tablo IV. 11 Hibrit Kopoliimidlerin DMA Analiz Değerlendirmeleri

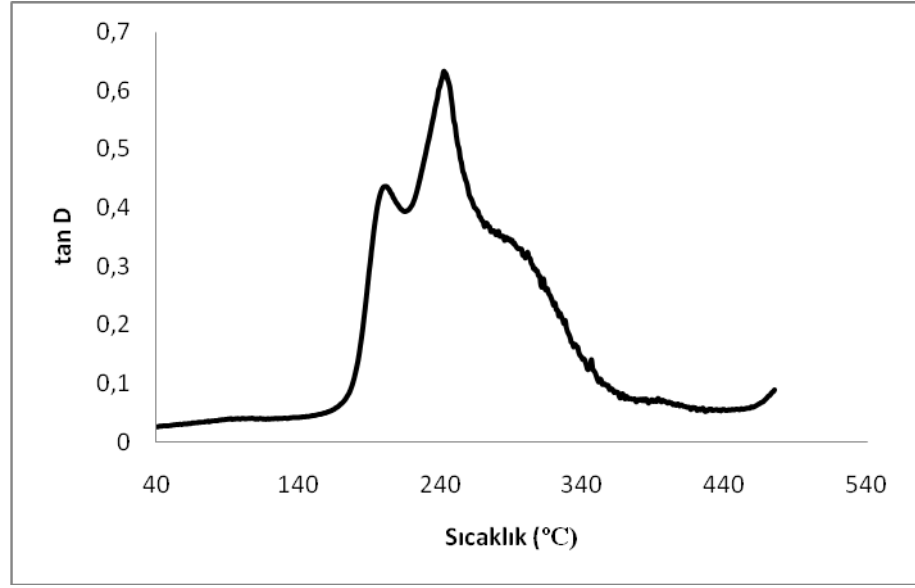
<u>Hibrit Kopoliimidler</u>	Tg (°C)		
	1.	2.	3.
BAPPO + BTDA + DDS + %5SiO₂	220	263	311
BAPPO + 6FDA + DDS + %5SiO₂	217	274	323
m- BAPPO + BTDA + DDS + %5SiO₂	201	242	301
m- BAPPO + 6FDA + DDS + %5SiO₂	220	257	-



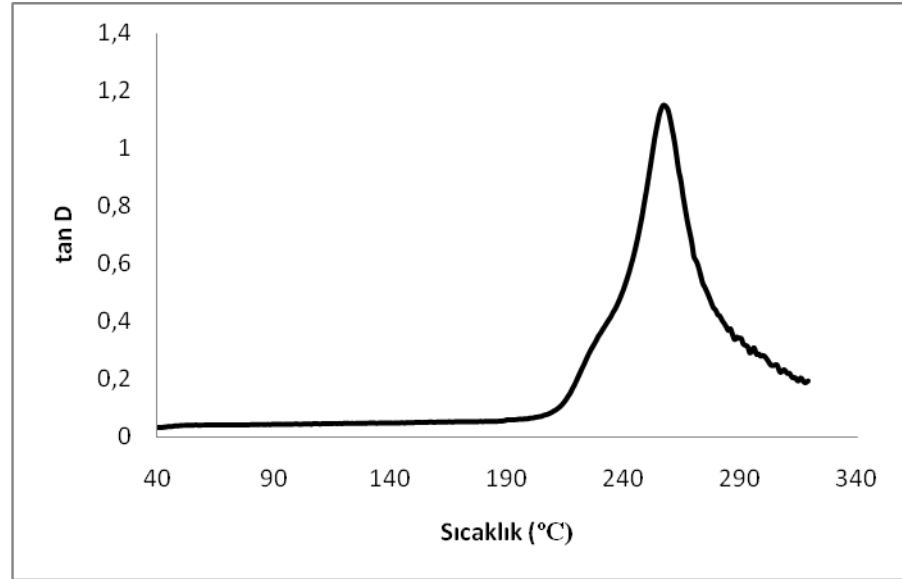
Şekil IV.39 BAPPO + BTDA+DDS+%5SiO₂ Hibrit Kopoliimidine ait DMA Temogramı



Şekil IV.40 BAPPO + 6FDA+DDS+%5SiO₂ Hibrit Kopoliimidine ait DMA Temogramı



Şekil IV.41 m-BAPPO + BTDA + DDS + 5% SiO₂ Hibrit Kopoliimidine ait DMA Temogramı



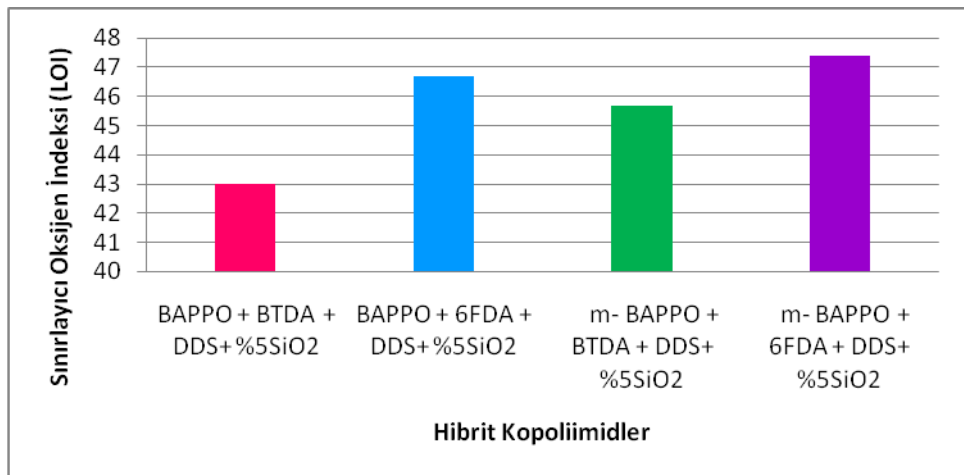
Şekil IV.42 m-BAPPO + 6FDA + DDS + 5% SiO₂ Hibrit Kopoliimidine ait DMA Temogramı

IV.3. 6. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI)

Hazırlanan hibrit kopoliimid filmlerle ilgili yanmanın bir ölçüsü olan LOI değerleri Tablo IV.12 de gösterilmiştir. Bölüm IV.2. 6'da da belirtildiği gibi hazırladığımız fosfin oksit içeren kopoliimid malzemelerin alev direnci oldukça yüksektir. Bu kopoliimid malzemeler içerisinde silika ilavesiyle hazırlanan hibrit kopoliimidlerin de LOI değerleri az da olsa artış göstermektedir. Silika içeren kompozitlerde, malzemenin yanması esnasında silika yapıları yüzeye göç ederek burada bir kül tabakası meydana getirir ve altındaki polimeri yalıtır. Böylelikle alevin beslenmesi ve içeriye hava girişi engellendiğinden yüksek alev direnci sağlanmış olur. Bu doğrultuda Liu [83] ve arkadaşları hazırladıkları poliimid malzeme içerisinde %10- 28 oranında silika ilave ettiklerinde saf poliimide 36 olan LOI değerinin 44 e kadar yükseldiğini belirlemişlerdir. Lin [84] ve arkadaşlarının buna benzer yaptıkları bir çalışmada ise epoksi içerisindeki SiO₂ oranının %5 den %20 e yükseltilmesiyle LOI değerlerinin de 21 den 28 e çıktığı tespit edilmiştir.

Tablo IV.12. Hibrit Kopoliimidlerin Yaması İçin Gerekli Minimum Oksijen Miktarı Yüzdesi

<u>Hibrit Kopoliimidler</u>	<u>Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI)</u>
BAPPO + BTDA + DDS+ %5SiO₂	43.0
BAPPO + 6FDA + DDS+ %5SiO₂	46.7
m- BAPPO + BTDA + DDS+ %5SiO₂	45.2
m- BAPPO + 6FDA + DDS+ %5SiO₂	47.4



Şekil IV.43 Hibrit Kopoliimidlerin Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) Değerleri

IV. 3. 7. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi

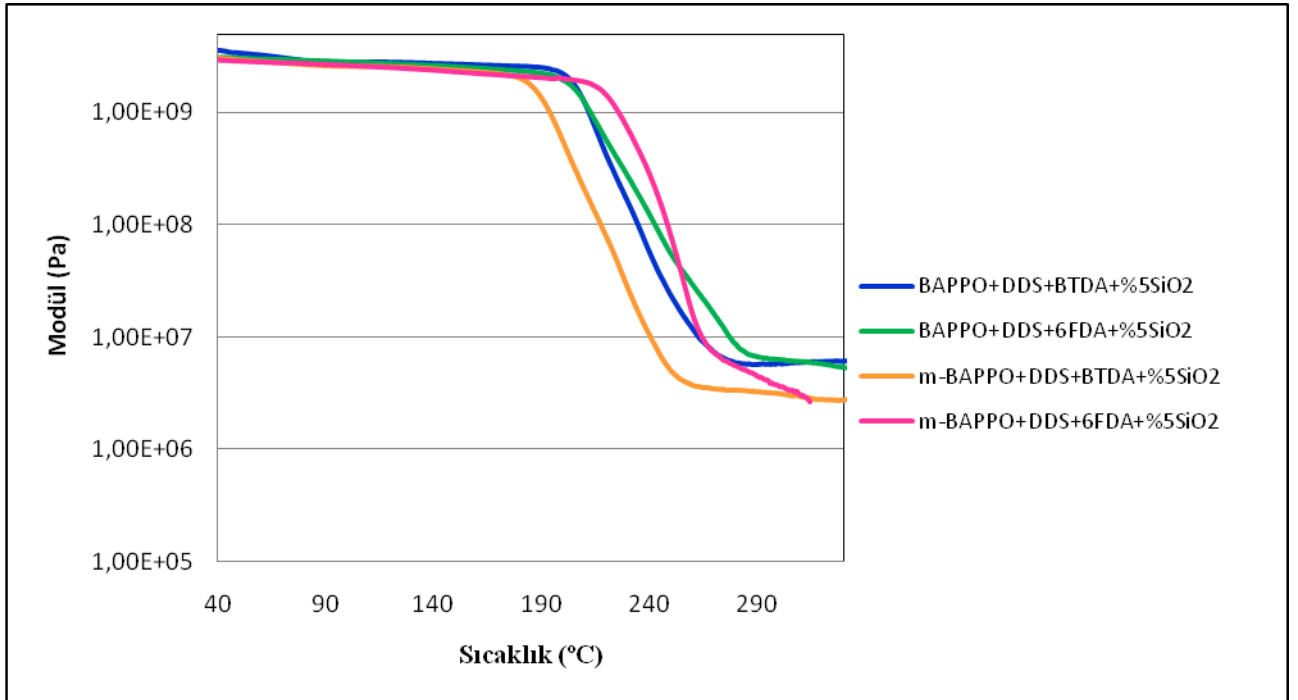
Hazırlanan hibrit kopoliimid filmlerin mekanik özellikleri tensilonda yapılan çekme-kopma (stres-strain) ölçümleri ve DMA analizi ile belirlendi. Yapılan bu ölçümlerin sonunda kopma mukavemeti, kopma anındaki yüzde uzama miktarı ve 40 °C ve 100 °C de ki elastik modüllerine ilişkin veriler veriler Tablo IV. 13. deki gibi düzenlendi.

Tablo IV.13. incelendiğinde modül değerlerinin 40 °C de 3, 56- 2,95 GPa, 100 °C de 2,87-2,60 GPa aralığında, kopma mukavemetlerinin 267-149 MPa aralığında, kopmadaki uzama miktarının ise %1.43-%3.32 aralığında olduğu gözlenmektedir. Hibrit kopoliimid filmlerin mekanik özelliklerini gösteren bu değerler arasında çok fazla bir fark olmadığı tespit edilmiştir. Bölüm IV.2.7 de kopoliimidlerin mekanik özellikleri ile ilgili yaptığımız yorum bu bölüm için de geçerlidir. Yani, 6FDA bazlı kopoliimidlerin modülleri çok az düşerken kopma mukavemetleri ve yüzde kopma miktarlarında da BTDA bazlılara göre hafif artışlar görülmüştür. -C(CF₃)₂- gruplarının komşu fenil halkalarının bükülme hareketini engellemelerinden dolayı 6FDA bazlı poliimid zincirlerinin sertlik derecesinin daha yüksek olması ve bununla beraber hacimli -C(CF₃)₂- gruplarının zincirlerin paketlenmesini zorlaştırarak serbest hacmi artması modülün düşmesine sebep olmaktadır. Aynı zamanda da çekme ile zincirlerin elektronegatif florların da etkisiyle bir düzene girmesi kopma mukavemetinin ve %kopma değerinin artması sağlamaktadır. m-BAPPO bazlı kopoliimidin BTDA bazlı olana göre mekanik özelliklerinde çok az miktarda gözlenen düşüşünün sebebi ise esneklik sağlayan eter (-O-) gruplarının paketlenmeyi zorlaştırarak zincirlerin düzene girmesini güçleştirmesidir. Sonuç olarak edilen hibrit kopoliimid filmlerin mukavemetlerinin oldukça iyi olduğu söylenebilir.

Bununla birlikte mekanik özelliklerde kopoliimidlere göre gözlenen çok ufak miktardaki düşüşün sebebi olarak; silika ilavesi ile çapraz bağ yoğunluğunun artması ve daha rijit malzemelerin oluşması söylenebilir. Bu malzemelerin kopoliimidlere göre daha rijit olduğu SEM fotoğraflarında da görülmektedir.

Tablo IV. 13 Hibrit Kopoliimid Filmlerin Mekanik Özellikleri

Hibrit Kopoliimidler	Modül (GPa)		Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopmadaki uzama miktarı (%)
	40 °C	100 °C		
BAPPO + BTDA + DDS + %5 SiO₂	3,56	2,79	149	1,43
BAPPO + 6FDA + DDS + %5 SiO₂	3,36	2,87	267	3,32
m- BAPPO + BTDA + DDS + %5 SiO₂	3,04	2,60	178	1,37
m- BAPPO + 6FDA + DDS + %5 SiO₂	2,95	2,62	189	1,98



Şekil IV.44 Hibrit Kopoliimidlerin Sıcaklığa Bağlı Modül Değerleri

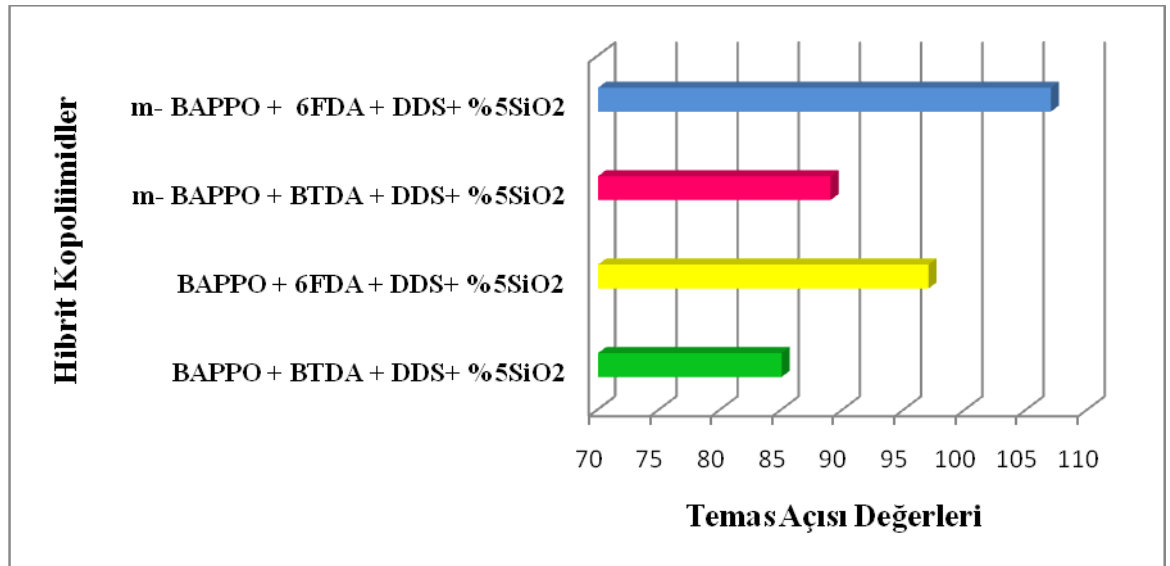
IV. 3.8. Yüzey Özellikleri-Temas Açısı (Contact Angle)

Cama kaplanmış hibrit kopolimid mazemelerinin yüzeyine polar bir çözücü olan su damlatılarak temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo IV. 14. de gösterilmiştir.

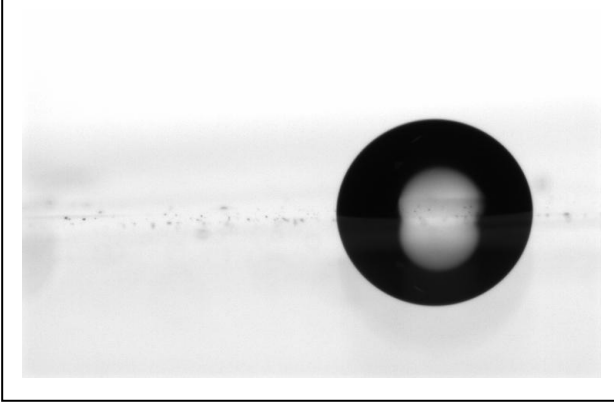
Tablo IV. 14. de hibrit kopoliimidlere ait temas açısı değerleri görülmektedir. Burada 6FDA bazlı malzemelerin hidrofobik özellik gösterdiği , m-BAPPO bazlı ürünlerin ise temas açısı değerlerinin BAPPO bazlılardan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Tüm bu durumlar daha önce de bölüm IV.2.8.de anlatıldığı gibi hidrofobik eter (-O-) ve $-C(CF_3)_2-$ gruplarından kaynaklanmaktadır. Ancak hibrit kopoliimidlerin temas açısı değerlerinin kopoliimidlerden bir miktar daha yüksek olduğu da dikkati çekmekte olup bunun nedeni ise polimerik matris içinde dağılmış olan hidrofobik Si-O-Si bağlarıdır.

Tablo IV.14 Hibrit Kopoliimidlerin Temas Açısı Değerleri

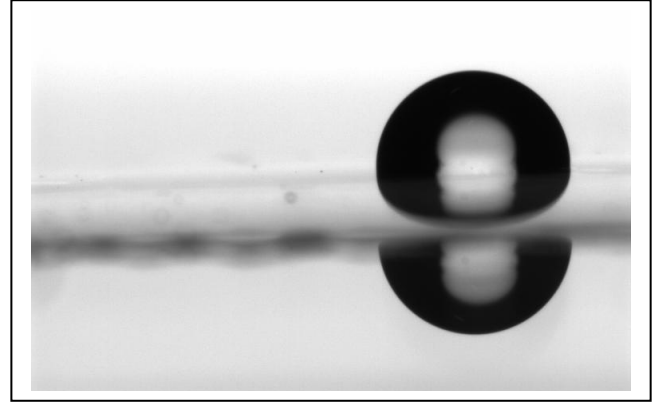
<u>Hibrit Kopoliimidler</u>	<u>Temas Açısı Değerleri</u>
BAPPO + BTDA + DDS+ %5SiO ₂	85
BAPPO + 6FDA + DDS+ %5SiO ₂	97
m- BAPPO + BTDA + DDS+ %5SiO ₂	89
m- BAPPO + 6FDA + DDS+ %5SiO ₂	107



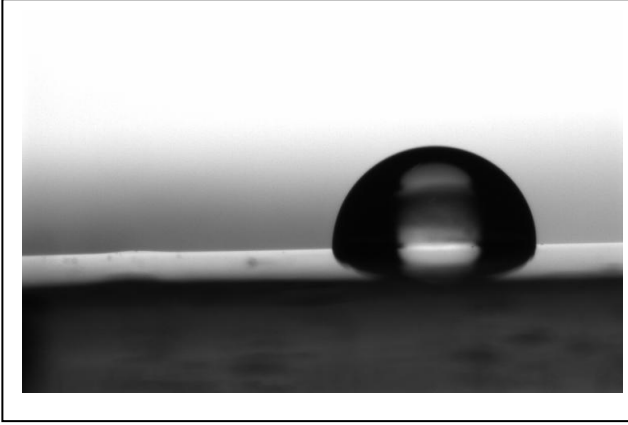
Şekil IV. 45 Hibrit Kopoliimidlerin Temas Açısı Grafiği



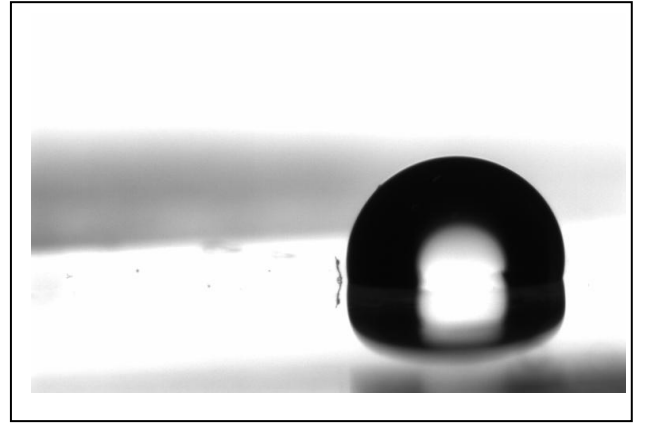
a) BAPPO + BTDA + DDS+ %5SiO₂



b) BAPPO + 6FDA + DDS+ 5SiO₂



c) m- BAPPO + BTDA + DDS+ %5SiO₂



d) m- BAPPO+6FDA+ DS+%5SiO₂

Şekil IV. 46 Hibrit Kopoliimidlere Ait TemasAaçısı Fotoğrafları

IV.3.9 Gaz Geçirgenlik ve Seçicilik Analizi

Hibrit kopoliimid malzemelerde silika grupları polimer ana zinciri ile kovalent ya da hidrojen bağları oluştururken diğer yandan kendi aralarında da kondenzasyon sonucu çapraz bağlar meydana getirirler. Bu doğrultuda hazırlanan malzemelerin geçirgenlik seçicilik değerlerini incelediğimizde m-BAPPO/BTDA serisinin BAPPO/BTDA serisine göre geçirgenlik değerleri azalırken seçiciliğinin arttığını görürüz. Burada yapıya –O-Ph- gruplarının eklenmesi bir taraftan zincir hareketliliğın artırırken diğer taraftan da hem çapraz bağlar hem de yapıdaki fenil gruplarının sayısının artması, zincirleri birbirine yaklaştırarak serbest hacim azaltacak ve aynı zamanda polimer zincirini daha sert bir yapıya kavuşturacaktır . BAPPO/6FDA ve m-BAPPO/6FDA serileri için de ufak bir farkla benzer yorumu yapabiliriz. Bu fark CO₂ geçirgenlik değerinin m-BAPPO/6FDA grubunda daha yüksek olmasıdır. Bunun nedeni ise –O- bağlarının CO₂ ile etkileşiminin yüksek olmasından dolayıdır.

Kooliimidler ile hibrit kopoliimidler karşılaştırıldığında BTDA/BAPPO bazlı yapılarda silika içeriğinin artmasıyla geçirgenlik artarken seçicilik azalmıştır. BTDA /m-BAPPO da ise silika ilavesiyle hem geçirgenlik hem de seçicilik artmıştır. Geçirgenliğin atmasında silika ilavesiyle serbest hacmin bir miktar artması etkili olmuştur diyebiliriz. Ancak m-BAPPO grubunda yapıya eklenen –O-Ph- grupları hem zincir yoğunluğunu attırdığından hem de çapraz bağların da yine zincirin hareketini kısıtlayıp ona sert bir yapı kazandırdığından seçicilik değerleri daha yüksek olmuştur.

6FDA /BAPPO bazlı yapıya silika ilavesiyle serbest hacim bir miktar artmış ve O₂ve N₂ geçirgenlikleri artarken CO₂ geçirgenliği azalmıştır bunun sebebi çapraz bağlı yapılardan dolayı CO₂ gruplarının -C(CF₃)₂- grupları ile polar polar etkileşimde bulunamaması olarak düşünülebilir.

6FDA/m-BAPPO serisinde ise silika ilavesiyle hem O₂ hem de CO₂ geçirgenliği azalırken N₂ geçirgenliği artmıştır. Bunun sebebi yine çapraz bağların oksijen ve karbondioksit gazlarının -C(CF₃)₂- ve –O- grupları ile etkileşimlerinin engellenmesi olarak düşünülebilir.

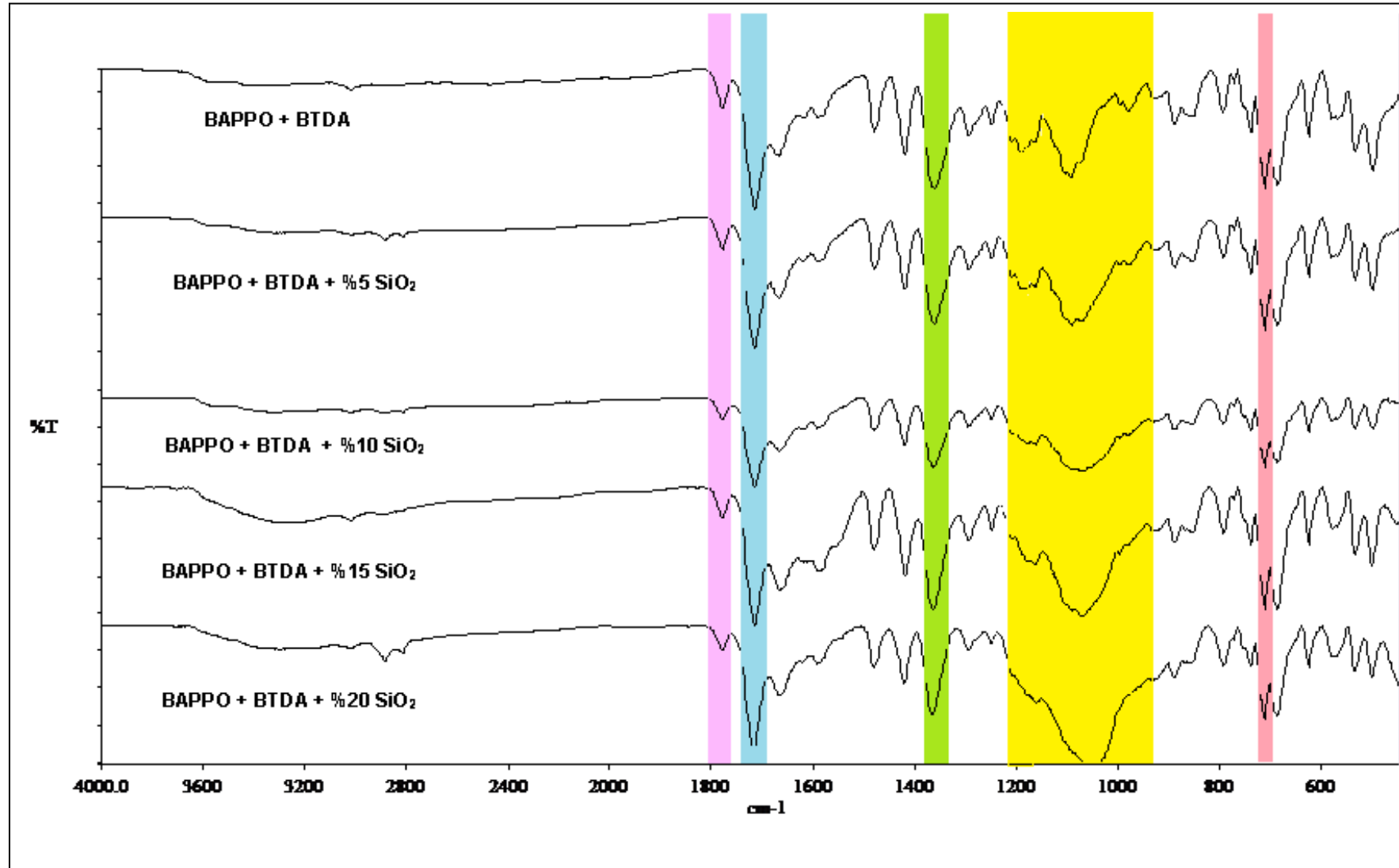
Tablo IV.15 Hibrit Kopoliimidlerin Gaz Geçirgenlik ve Seçicilik Değerleri

Hibrit Kopoliimidler	P_{O2}	P_{N2}	P_{CO2}	α_{O2/N2}	α_{CO2/N2}
BAPPO + BTDA + DDS + %5 SiO₂	0.206	0.182	0.429	1.14	2.36
BAPPO + 6FDA + DDS + %5 SiO₂	0.229	0.104	0.232	2.20	2.23
m- BAPPO + BTDA + DDS + %5 SiO₂	0.183	0.111	0.372	1.65	3.35
m- BAPPO + 6FDA + DDS + %5 SiO₂	0.165	0.093	0.366	1.78	3.94

IV. 4. HİBRİT HOMOPOLİİMİDLERİN KARAKTERİZASYONU

IV. 4.1. ATR-FTIR Analizi

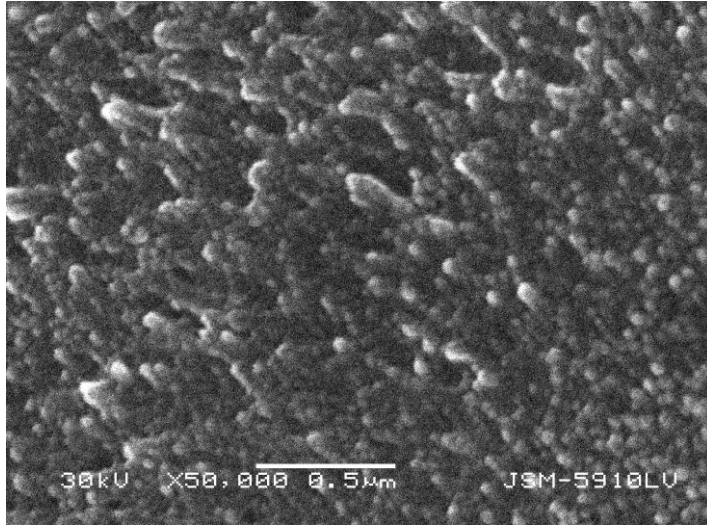
Bu çalışma kapsamında silika oranı % 5, 10, 15 ve 20 olmak üzere toplam 4 adet hibrit homopoliimid film hazırlanmıştır. Elde edilen filmlerin ATR-FT-IR spektrumları alınarak silika içermeyen homopoliimid malzeme ile kıyaslanmıştır. Buna göre 1778cm^{-1} de C=O simetrik gerilmesi, 1715 cm^{-1} de C=O asimetrik gerilmesi, 1362 cm^{-1} de C-N gerilmesi, 712 cm^{-1} de imid halkasının bükülme titreşimi imidizasyon işlemlerinin gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Poliimid matrikse silika ilavesiyle, poliimidin karakteristik pikleri yanı sıra inorganik kısımdan ileri gelen $950\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ ve 423 cm^{-1} de gittikçe güçlenen Si-O-Si titreşim bantları gözlemlenmiştir[94-97].



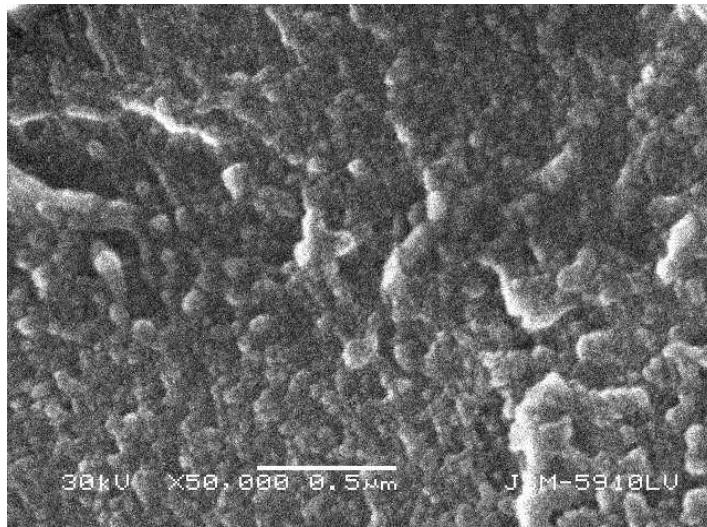
Şekil IV .47 Hibrit Homopoliimidlerin ve Saf Poliimidin ATR-FTIR Spektrumları

IV.4.2. SEM Analizi

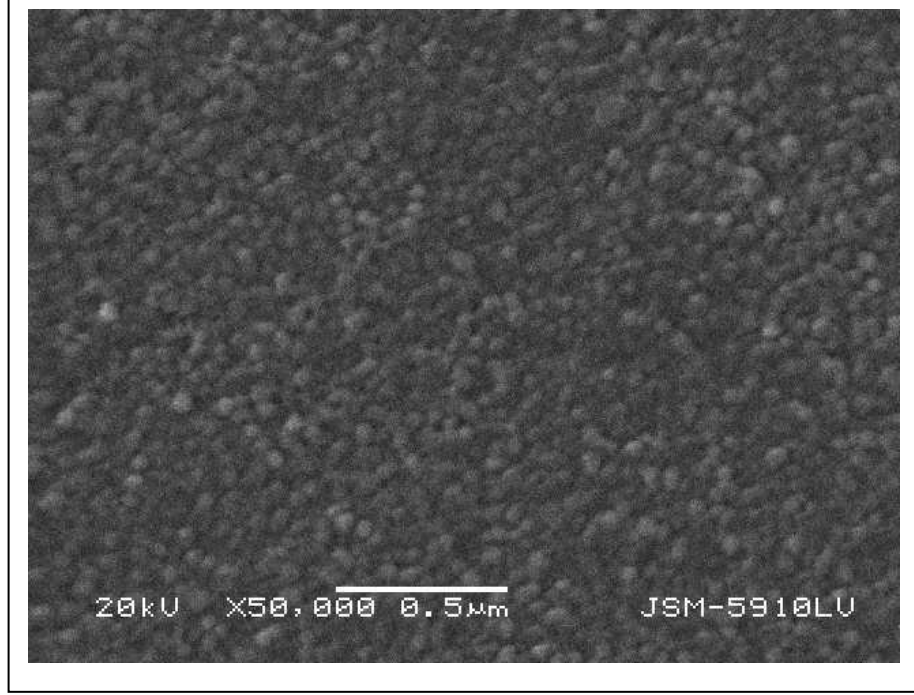
Şekil. 48 , 49 ve 50’de görüldüğü gibi PI-silika hibritlerinin morfolojileri kırık yüzeyden SEM analizi ile yapılmıştır. Şekil.48 (PI-silika 5)’te 50 - 57 nm boyutundaki silika pariküllerinin PI matrikste homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Şekil 49 (PI-silika 10) ve 50 (PI-silika 15)’te de poliimid matrikste silika içeriği arttıkça silika partiküllerinin boyutunun sırasıyla 32-51 nm ve 32-40 nm arasında gittikçe daha da azaldığı belirlenmiştir. SEM sonuçları bize organik kısım olan PI matriksin ve inorganik kısmının iyi bir uyum içinde olduğunu ve silika partiküllerinin nano boyutta homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Ayrıca SEM-EDX sonuçları da yine silika partüküllerinin yapı içerisinde homojen dağıldığını göstermektedir.



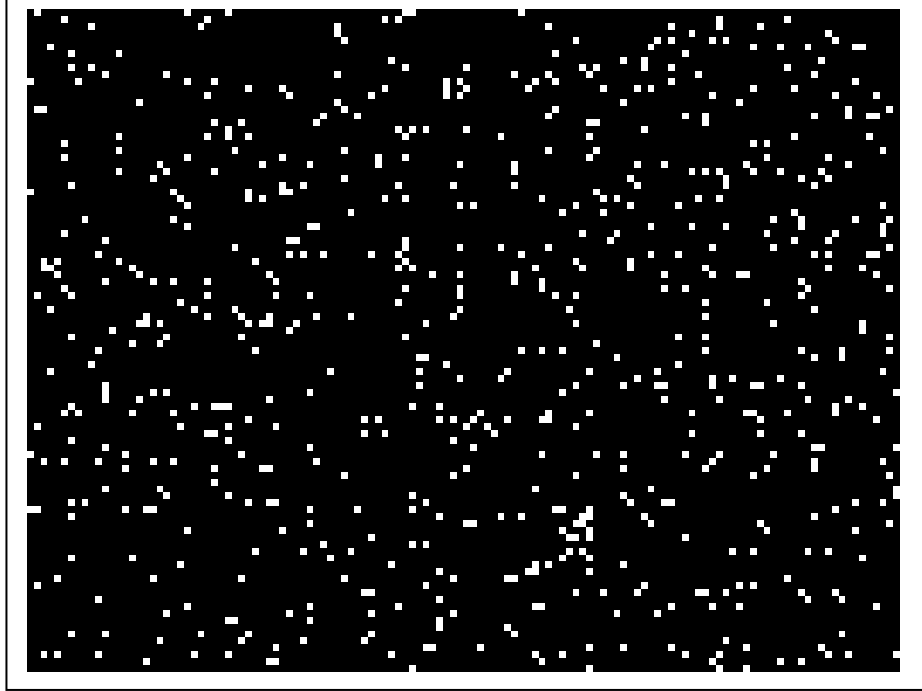
Şekil IV. 48 BAPPO + BTDA %5 SiO₂ Poliimidine Ait SEM Analiz Fotoğrafi



Şekil IV. 49 BAPPO + BTDA %10 SiO₂ Poliimidine Ait SEM Analiz Fotoğrafi



Şekil IV.50 BAPPO + BTDA %15 SiO₂ Poliimidine Ait SEM Analiz Fotoğrafi



Şekil IV.51 BAPPO + BTDA %15 SiO₂ Poliimidine Ait SEM-EDX Analiz Fotoğrafi (20 kVx50.000 0.5 m)

IV. 4.3. TGA Analizi

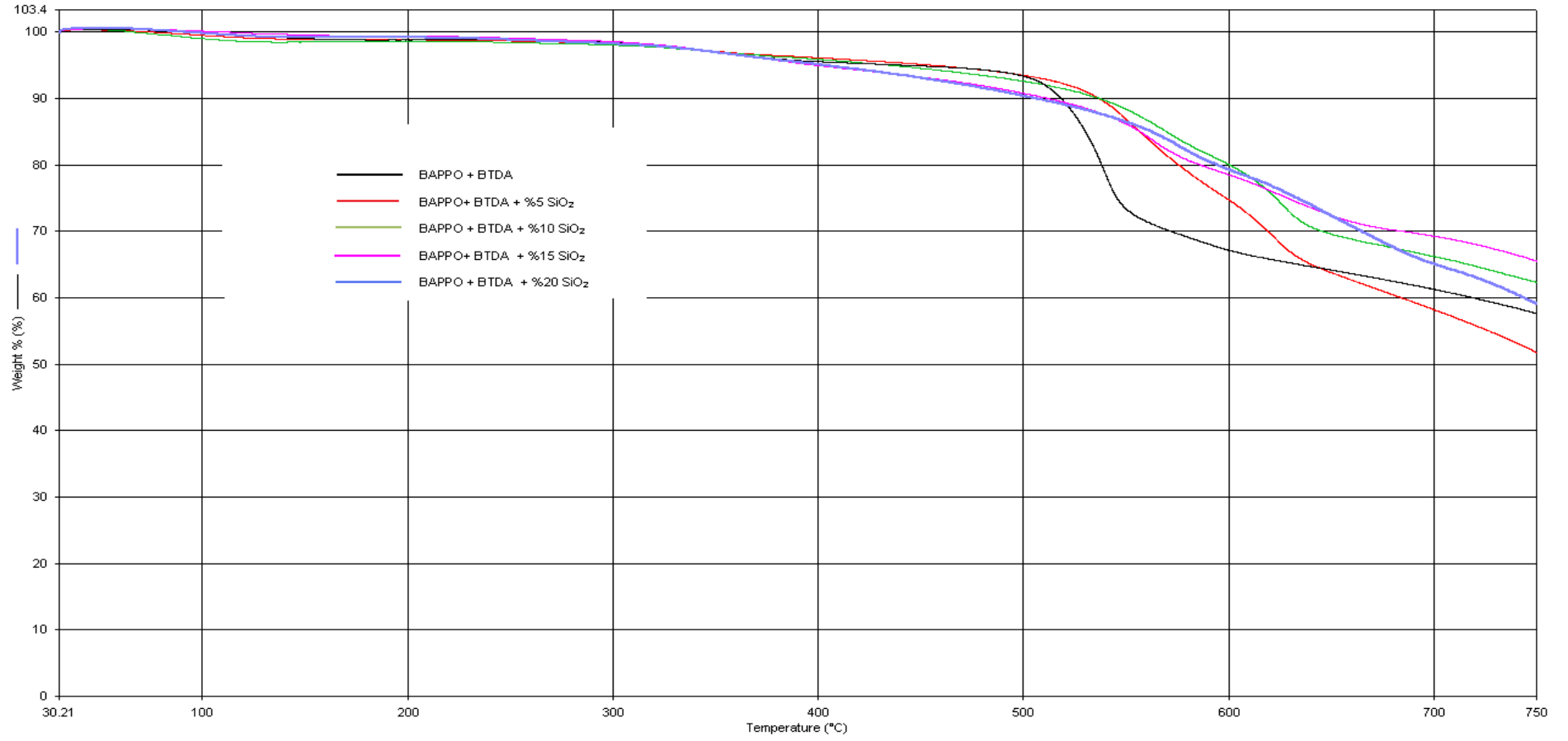
Sentezlenen hibrit homopoliimidlerin termal kararlılığı TGA analizi ile belirlendi. Numuneler TGA cihazında 30°C den 750 °C ye 10 °C/dakika hızla hava atmosferi altında ısıtılarak Şekil IV. 52 de görülen termogramlar elde edildi. Bu doğrultuda hibrit homopoliimidlerin termal kararlılıklarını değerlendirmek için %5 kütle kaybının meydana geldiği sıcaklıklar ile 750 °C de geriye kalan % madde miktarı dikkate alınarak Tablo II. 16 düzenlendi.

Tablo IV.16 de %5 kütle kayıplarının tespit edildiği sıcaklık değerleri incelendiğinde; saf poliimide göre %10, %15, %20 SiO₂ içeren malzemelerin termal yolla parçalanmalarının daha hızlı olduğu görülmüştür. Bu durumun nedeni ise tamamen kondanse olmamış silika bağlarının yüksek sıcaklıklarda kondenzasyonunu tamamlarken su ve etanol çıkışının olmasıdır. Ancak termogramlardan da görüldüğü üzere maximum kütle kayıpları dikkate alındığında SiO₂ içeriğinin artmasıyla termal kararlılığın yükseldiği tespit edilmiştir. Bu durum da Z. Ahmad ve arkadaşlarının belirttiği gibi kondenzasyon reaksiyonlarının tamamlanması ile organik kısım ve silika yapıları arasında oluşan yoğun çapraz bağlar sonucunda termal kararlılığın artması şeklinde açıklanabilir. [97-100].

Homopoliimidlerle kopolimidler karşılaştırıldıkları zaman poliimid ana zinciri üzerindeki fosfin oksit içeren grubun artmasıyla termal kararlılığın düştüğü gözlenmektedir. Bunun nedeni ise H. Zhuang'ın da tezinde belirttiği gibi P-C bağının (bağ enerjisi 272 kJ/mol) aromatik C-C bağından (bağ enerjisi 317 kJ/mol C₆H₅-CH₃ için) biraz daha zayıf olması nedeniyle daha kolay parçalanabilir olmasıdır. Poliimid ana zinciri üzerindeki fosfin oksit grubunun artmasıyla kül miktarı artmakta buna ilave olarak silika içeriğinin atması da durumu pozitif yönde etkilemektedir [4, 97].

Tablo IV.16 Hibrit Homopoliimidlerin TGA Analiz Değerlendirmeleri

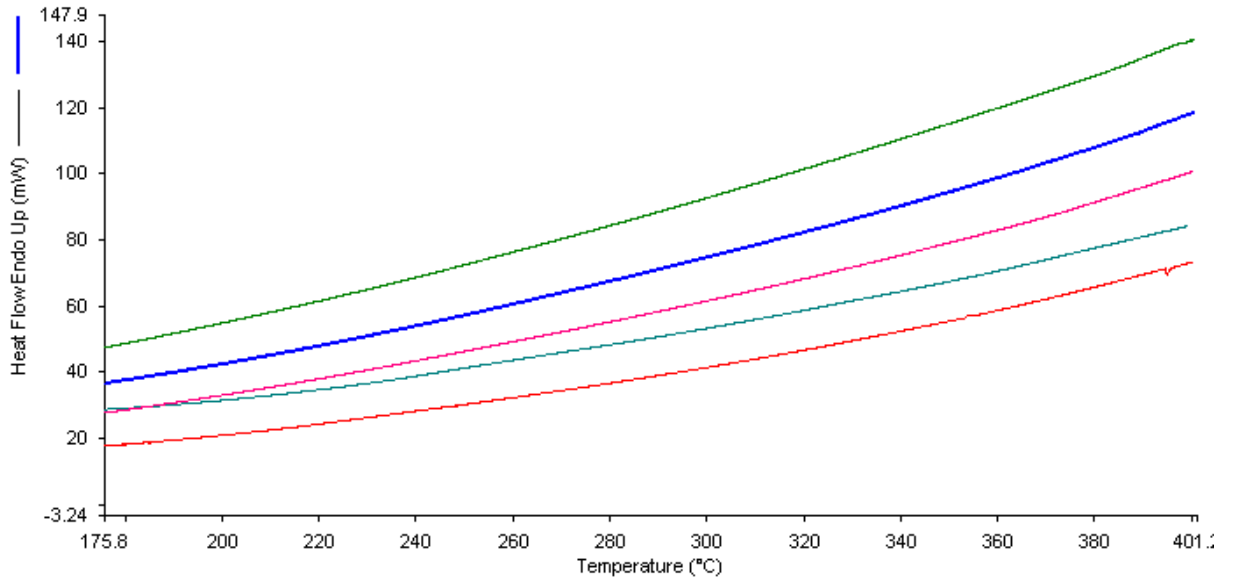
<u>Hibrit Homopoliimidler</u>	%5 Kütle Kaybı (°C)	Maksimum Kütle Kaybı (°C)	% Kül Miktarı
BAPPO + BTDA	455	537	58
BAPPO + BTDA + %5 SiO₂	461	573	52
BAPPO + BTDA + %10 SiO₂	445	577	62
BAPPO + BTDA + %15 SiO₂	413	584	66
BAPPO + BTDA + %20 SiO₂	410	610	59



Şekil IV.52 Hibrit Homopoliimidlerin ve Saf Poliimidin Hava Atmosferinde Çekilmiş TGA Grafikleri

IV.4.4. DSC Analizi

Sentezlenen hibrit homopoliimidlerin ve saf poliimidin termal geçiş sıcaklığı Perkin-Elmer Diamond DSC cihazı kullanılarak tanımlandı. Hazırlanan polimerik filmlerden 10mg ağırlığında kullanılarak alüminyum kapsül içerisinde numuneler hazırlandı. Numuneler 30°C den başlayarak 400 °C ye kadar 10 °C/dakika hızla ısıtıldı. 400 °C sıcaklıktan şok soğutma uygulanarak 50°C ye soğutuldu ve ısıtma tekrarlandı. Ancak çapraz bağ yoğunluğunun çok yüksek olduğu bu malzemelerin DSC cihazı ile çekilen termogramlarda Şekil IV. 53 de görüldüğü gibi Tg değerlerinin gözlenmesi mümkün olmamıştır.



Şekil IV. 53. Hibrit Homopoliimidlerin ve Saf Poliimidin Toplu DSC Termogramları

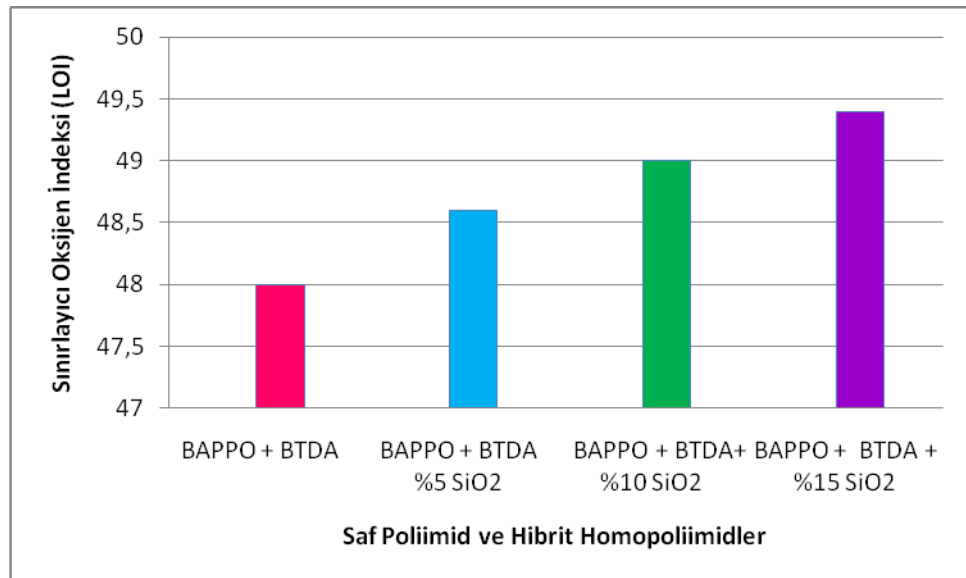
IV.4.5. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI)

Hazırlanan hibrit kopoliimid filmlerle ilgili yanmanın bir ölçüsü olan LOI değerleri Tablo IV.17da gösterilmiştir.

Tablo IV. 17. da görüldüğü gibi hazırlanan PI ve hibrit poliimid malzemelerin LOI değerleri kopoliimid ve hibrit kopoliimidlere göre daha yüksektir. Bu durumun sebebi ise homopoliimidlerdeki fosfor oranının daha yüksek olmasıdır. Ayrıca silka ilavesinin artmasıyla da LOI değerlerinde bir miktar artış görülmüştür. Silika ilavesi ile LOI değerlerinin yükselebileceği konusunda bölüm IV.3.6. da daha önceden bilgi verilmiştir.

Tablo IV. 17. Hibrit Homopoliimidlerin ve Saf Poliimidin Yanması İçin gerekli Minimum Oksijen Miktarı Yüzdesi

<u>Hibrit Homopoliimidler</u>	<u>Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI)</u>
BAPPO + BTDA (Kontrol)	48.0
BAPPO + BTDA %5 SiO₂	48.6
BAPPO + BTDA+ %10 SiO₂	49.0
BAPPO + BTDA + %15 SiO₂	49.4
BAPPO + BTDA + %20 SiO₂	-



Şekil IV. 54. Hibrit Homopoliimidlerin ve Saf Poliimidin Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) Değerleri

IV.4. 6. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi

Hazırlanan hibrit homopoliimid filmlerin mekanik özellikleri tensilonda yapılan çekme-kopma (stres-strain) ölçümleri ile belirlendi. Yapılan bu ölçümlerin sonunda kopma mukavemeti, kopma anındaki yüzde uzama miktarı ve Young modülüne ilişkin veriler Tablo IV. 18 daki gibi düzenlendi.

Tablo IV.18'den de görüldüğü gibi hibrit malzemelerin modülü içerdiği silika oranı ile düzenli olarak artmaktadır. Fakat, malzemelerin çekme mukavemeti ve uzama yüzdesinin silika içeriği ile azaldığı görülmektedir. Bu durum, organik-inorganik network'ün oluşumu sırasındaki çapraz bağ oranının artmasından kaynaklanabilir. Bütün bu sonuçlar bize, polyimid-silika hibrit malzemelerin ,saf polyimid ile karşılaştırıldığında sert ve güçlü olduğunu göstermektedir. Fakat, hibrit malzemenin silika içeriği % 20'den yukarı olduğunda, hibrit malzemenin daha kırılgan olduğu tesbit edilmiştir.

Tablo IV. 18 Hibrit Homopoliimid ve Saf Poliimid Filmlerin Mekanik Özellikleri

<u>Hibrit Kopoliimidler</u>	Modül (GPa)	Kopma Mukavemeti (MPa)	Kopmadaki uzama miktarı (%)
BAPPO + BTDA	1,910	763	6,47
BAPPO + BTDA + %5 SiO₂	2,257	743	5,10
BAPPO + BTDA + %10 SiO₂	2,375	518	4,70
BAPPO + BTDA + %15 SiO₂	2,515	80	2,30
BAPPO + BTDA + %20 SiO₂	-	-	-

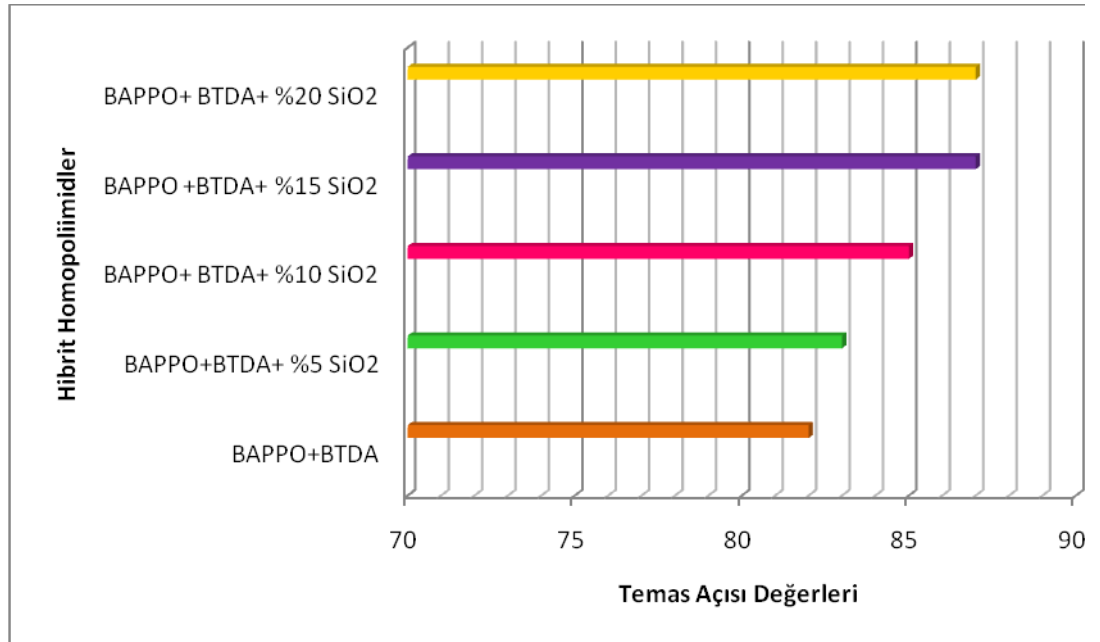
IV.3.7. Yüzey özellikleri-Temas Açısı (Contact Angle)

Cama kaplanmış hibrit homopolimid mazemelerinin yüzeyine polar bir çözücü olan su damlatılarak temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo IV. 19 da gösterilmiştir.

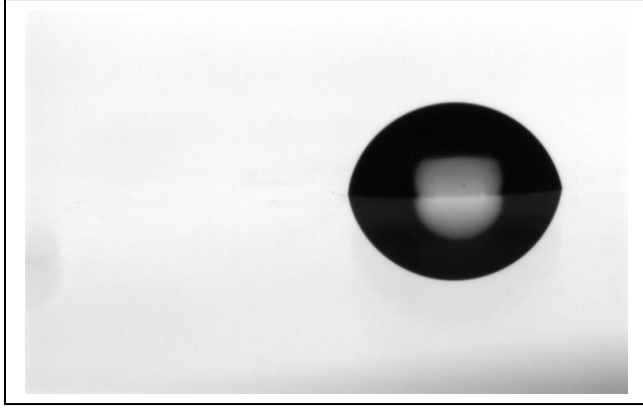
Temas açısı değerleri poliimid içerisindeki silika oranının artmasıyla yükselmiştir.

Tablo IV. 19 Hibrit Homopoliimidlerin ve Saf poliimidin Temas Açısı Değerleri

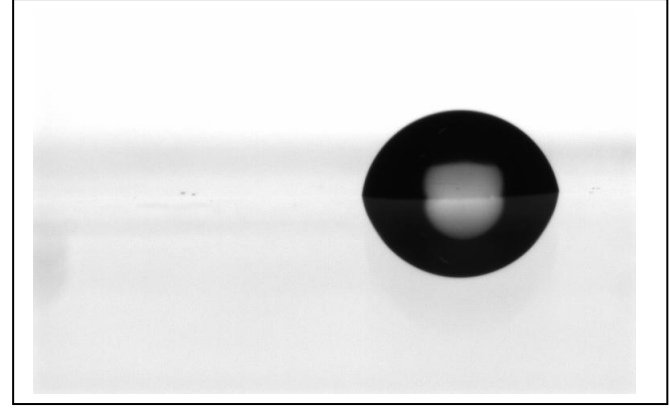
<u>Hibrit Homopoliimidler</u>	<u>Temas Açısı Değerleri</u>
BAPPO + BTDA (Kontrol)	82
BAPPO + BTDA %5 SiO₂	83
BAPPO + BTDA+ %10 SiO₂	85
BAPPO + BTDA + %15 SiO₂	87
BAPPO + BTDA + %20 SiO₂	87



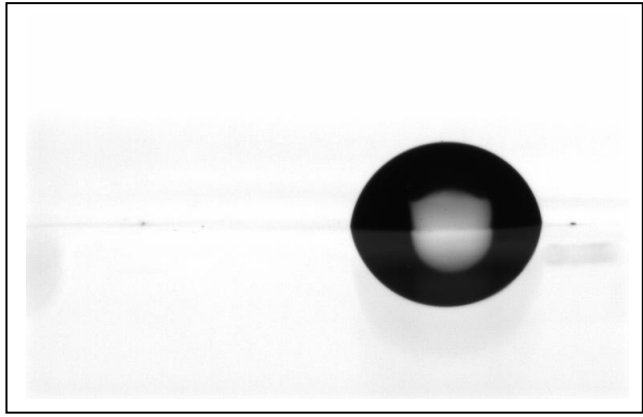
Şekil IV.55 Hibrit Homopoliimidlerin ve Saf Poliimidin Temas Açısı Grafiği



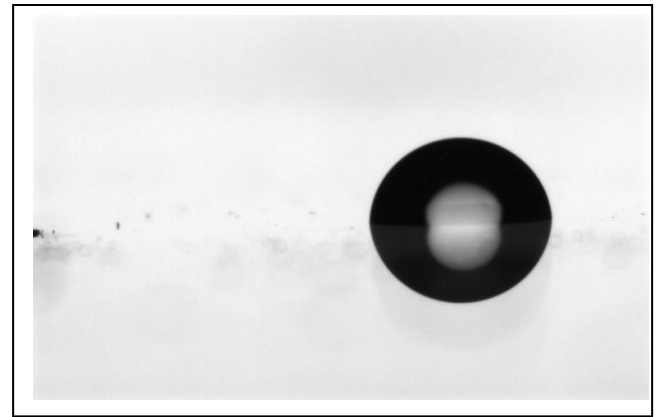
a) BAPPO + BTDA



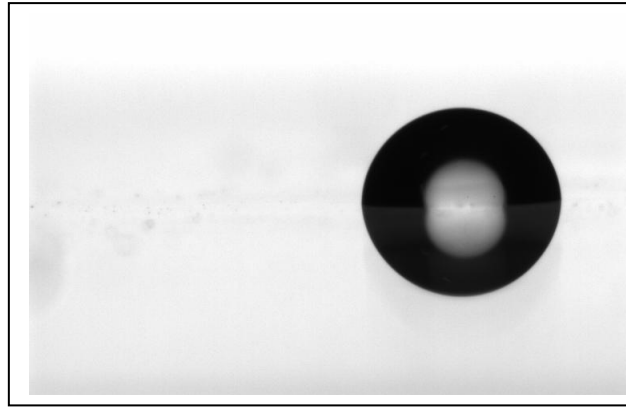
b) BAPPO + BTDA + %5SiO₂



c) BAPPO + BTDA + %10SiO₂



d) BAPPO + BTDA + 15SiO₂



e) BAPPO + BTDA + %20SiO₂

Şekil IV. 56 Hibrit Homopoliimidlere ve Saf Poliimide Ait Temas Açısı Fotoğrafları

BÖLÜM V

SON DEĞERLENDİRMELER VE ÖNERİLER

Bu çalışmada fosfin oksit grubu içeren çeşitli poliimidler sentezlenerek gaz ayırma uygulamalarına yönelik karakterizasyonları yapılmıştır. Başlangıçta fosfin oksit grubu içeren BAPPO ve m-BAPPO olmak üzere iki monomer sentezlenmiştir. Sentezlenen monomerlerin yapıları ATR-FTIR, H^1 -NMR, C^{13} -NMR, P^{31} -NMR ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

BAPPO, m-BAPPO, DDS diaminleri ve BTDA , 6FDA dianhidritlerinden yola çıkılarak dört farklı kopoliimid sentezlenmiştir. Termal (bulk) imidizasyon yöntemiyle hazırlanan dört farklı kopoliimidin yapı karakterizasyonları hakkında bilgi veren ATR-FTIR analizlerine göre imidizasyon işleminin gerçekleştiği tespit edilmiştir. Malzemelerin morfolojileri SEM analizi ile incelendiğinde gözlenen nano boyutlu faz ayrımlarının sebebinin kullanılan monomerlerin reaktivite farklıklarından kaynaklandığı düşünülmüştür. Sentezlenen kopoliimidlerin termal kararlılığı TGA analizi ile belirlenmiştir. Filmlerin %5 bozunma sıcaklık değerleri 480°C-534 °C, 750°C deki kül miktarları % 20-37 aralığında tespit edilmiştir. Bu değerler kopoliimid malzemelerin yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu ispatlamıştır. DMA analizinde birden fazla Tg değeri gözlenmiş olup BAPPO+6FDA+DDS serisi en yüksek Tg değerlerini göstermiştir. Fosfin oksit içerikli malzemelerin LOI değerleri %42-48 aralığında tespit edilmiş olup 6FDA ilavesiyle bu değerlerin daha da yükseldiği tespit edilmiştir. Kopoliimid filmlerin mekanik özellikleri incelendiğinde elastik modül değerlerinin 40° C de 3.72-3.12, 100° C de 3.54-2.87 GPa, kopma mukavemetlerinin 518-195MPa, kopmadaki uzama miktarının ise %1.46-%3.92 aralığında olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar bize hazırladığımız kopoliimid malzemelerin oldukça sağlam olduğunu kanıtlamıştır. Cam plakalara kaplanmış malzemelerin yüzeyine polar bir çözücü olan su damlatılarak temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Eter (-O-) ve $C(CF_3)_2$ gruplarının hidrofobik özelliğinden dolayı m-BAPPO ve 6FDA içerikli malzemelerin temas açısı değerleri oldukça yüksek tespit edilmiş olup mBAPPO +6FDA +DDS kopoliimidi 102° lik temas açısı

değeri ile hidrofobik özelliği en mükemmel malzeme olmuştur. Gaz geçirgenlik ölçümleri sonucunda 6FDA içerikli kopoliimidlerin O₂ ve CO₂ gazı geçirgenlikleri ile beraber O₂/N₂ , CO₂/N₂ seçiciliklerinin de arttığı gözlenmiştir. Ayrıca m-BAPPO ve BAPPO monomerlerinin etkisi karşılaştırıldığında, m-BAPPO bazlı kopoliimidlerin 6FDA içerikli olanlarında O₂, N₂, CO₂ geçirgenliklerinin ve CO₂/ N₂ seçiciliğinin oldukça arttığı görülmüştür.

Çalışmanın ikinci bölümünde %5 SiO₂ içeren kopoliimid hibrit filmler sentezlenmiştir. Termal (bulk) imidizasyon yöntemiyle hazırlanan dört farklı hibrit kopoliimidin yapı karakterizasyonları hakkında bilgi veren ATR-FTIR analizleri imidizasyon işlemlerinin gerçekleştiğini doğrulamıştır. Poiimid matrikse inorganik bileşenlerin katıldığı ise 1000-1100 cm⁻¹ aralığında gözlenen Si-O-Si titreşim bantları ile kanıtlanmıştır. Bu malzemelerin SEM fotoğraflarında, kopoliimid yapısından kaynaklanan nano boyutta dağılmış partiküllerden silika yapılarını ayırt etmek mümkün olmamıştır. Ancak BAPPO-6FDA-DDS-%5SiO₂ malzemesinin SEM EDS grafiği bize malzeme içerisindeki silika varlığını ispatlamıştır. Bu durum da silika partiküllerinin yine nano boyutta, homojen ve organik kısım ile uyum içerisinde olduklarını göstermiştir. TGA analiz sonuçlarında da hibrit kopoliimidlerin %5 kütle kayıplarının tespit edildiği sıcaklık değerleri 501°C-517°C aralığındadır. Bu değerler dikkate alınarak hazırlanan hibrit malzemelerin yüksek termal kararlılığa sahip oldukları söylenmiştir. Aynı zamanda 6FDA içerikli hibrit malzemelerin % kül miktarlarının oldukça azaldığı görülmüş ve bu durum SiO₂ gruplarının HF tarafından parçalanarak SiF₆ gazının oluşmasına bağlanmıştır. DMA analizleri incelendiğinde silika ilavesiyle Tg değerlerinin yükseldiği 6FDA bazlı ürünlerin BTDA bazlılara göre daha yüksek Tg değerleri gösterdiği tespit edilmiştir. Hazırlanan hibrit kopoliimid filmlerle ilgili yanmanın bir ölçüsü olan LOI değerleri incelendiğinde silika ilavesiyle bu değerlerde bir miktar artışın gözlemlendiği tespit edilmiştir. Mekanik özellikler incelendiğinde modül değerlerinin 40 °C de 3, 56- 2,95 GPa, 100 °C de 2,87-2,60 GPa, kopma mukavemetlerinin 267-149 MPa, kopmadaki uzama miktarının ise %1.43-%3.32 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte mekanik özelliklerde gözlenen çok ufak miktardaki düşüşün sebebi olarak; silika ilavesi ile çapraz bağ yoğunluğunun artması ve daha rijit malzemelerin oluşması söylenmiştir. Temas açısı ölçümlerinden 6FDA bazlı malzemelerin hidrofobik özellik gösterdiği , m-BAPPO bazlı ürünlerin ise temas açısı değerlerinin BAPPO

bazlılardan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ancak hibrit kopoliimidlerin temas açısı değerlerinin kopoliimidlerden bir miktar daha yüksek olduğu da dikkati çekmiş ve bu durumun polimerik matriks içinde dağılmış olan hidrofobik Si-O-Si bağlarından kaynaklandığı düşünülmüştür. Gaz geçirgenlik ölçümlerinde m-BAPPO/BTDA serisinin BAPPO/BTDA serisine göre geçirgenlik değerleri azalırken seçiciliğinin arttığı görülmüştür. BAPPO/6FDA ve m-BAPPO/6FDA serileri için de ufak bir farkla benzer yorum yapılmıştır. Bu fark CO₂ geçirgenlik değerinin m-BAPPO/6FDA grubunda daha yüksek olmasıdır. Bunun nedeni ise -O-bağlarının CO₂ ile etkileşiminin yüksek olmasından dolayıdır. Kooliimidler ile hibrit kopoliimidler karşılaştırıldığında BTDA/BAPPO bazlı yapılarda silika içeriğinin artmasıyla geçirgenlik artarken seçicilik azalmıştır. BTDA /m-BAPPO da ise silika ilavesiyle hem geçirgenlik hem de seçicilik artmıştır. 6FDA /BAPPO bazlı yapıya silika ilavesiyle serbest hacim bir miktar artmış ve O₂ve N₂ geçirgenlikleri artarken CO₂ geçirgenliği azalmıştır .6FDA/m-BAPPO serisinde ise silika ilavesiyle hem O₂ hem de CO₂ geçirgenliği azalırken N₂ geçirgenliği artmıştır.

Bu çalışmanın üçüncü kısmında silika oranı % 5, 10, 15 ve 20 olmak üzere toplam 4 adet hibrit homopoliimid film hazırlanmıştır. Elde edilen filmlerin ATR-FTIR spektrumları alınarak imidizasyon işlemlerinin gerçekleştiği doğrulanmıştır. Poliimid matrikse silika ilavesiyle, poliimidin karakteristik pikleri yanı sıra inorganik kısımdan ileri gelen 950-1250 cm⁻¹ ve 423 cm⁻¹ de gittikçe güçlenen Si-O-Si titreşim bantları da gözlenmiştir. PI-silika hibrit filmlerin morfolojileri kırık yüzeyden SEM analizi ile yapılmıştır. SEM sonuçları bize organik kısım olan PI matriksin ve inorganik kısmın bir uyum içinde olduğunu ve silika partiküllerinin nano boyutta homojen olarak dağıldığını göstermiştir. TGA analizi ile %5 kütle kayıplarının tespit edildiği sıcaklık değerleri incelendiğinde; saf poliimide göre %10, %15, %20 SiO₂ içeren malzemelerin termal yolla parçalanmalarının başlangıçta daha hızlı olduğu görülmüştür. Ancak termogramlardan da görüldüğü üzere maximum kütle kayıpları dikkate alındığında SiO₂ içeriğinin artmasıyla termal kararlılığın yükseldiği tespit edilmiştir. Homopoliimidlerle kopolimidler karşılaştırıldıkları zaman poliimid ana zinciri üzerindeki fosfin oksit içeren grubun artmasıyla termal kararlılığın düştüğü gözlenmiştir. Poliimid ana zinciri üzerindeki fosfin oksit grubunun artmasıyla kül miktarı artarken buna ilave olarak silika içeriğinin atması da durumu pozitif yönde etkilemiştir. PI ve hibrit homopoliimid malzemelerin LOI değerlerinin içerdikleri

fosfor oranının artması ile kopoliimid ve hibrit kopoliimidlere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Hibrit malzemelerin modülü içerdiği silika oranı ile düzenli olarak artmıştır. Fakat, malzemelerin çekme mukavemeti ve uzama yüzdesinin silika içeriği ile azaldığı görülmüştür. Bütün bu sonuçlar bize, poliimid-silika hibrit malzemelerin ,saf poliimid ile karşılaştırıldığında sert ve güçlü olduğunu göstermiştir. Ancak, % 20 silika içerikli malzemenin oldukça kırılğan olduğu tespit edilmiştir. Temas açısı değerleri poliimid içerisindeki silika oranının artmasıyla da yükselmiştir.

Sonuç olarak hazırlanan fosfin oksit içerikli poliimidler ve hibrit poliimidler gösterdikleri mükemmel termal, mekanik özellikler ile birlikte geçirgenlik ve seçicilikleri de dikkate alındıklarında oldukça yüksek performanslı membran malzemeleri olarak düşünülebilirler .

KAYNAKLAR

- [1] Bogert, M. T. ; Renshaw, R. R.: *J. Am. Chem. Soc.*, 30 (**1908**) 1135.
- [2] Sroog, C. E., Endrey, A. L., Abramo, S. V., Edwards C. E., Olivier, K. L.: *J. Polym. Sci.*, 3 (**1965**) 1373.
- [3] Mittal, K. L.: “*Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications*”, Vols.1and 2, Plenum, New York, (**1984**).
- [4] Zhuang, H.: “Synthesis and Characterization of Aryl Phosphine Oxide Containin Thermoplastic Polyimides and Thermosetting Polyimides with Controlled, Reactivity”, *PhD Thesis*, Blacksburg, Virginia, (**1998**) 1-166.
- [5] Jeong, K.U.; Kim, J.J.; Yoon, T.H.: “Synthesis and Characterization of Novel Polyimides Containing Fluorine and Phosphine Oxide Moieties”, *Polymer*, 42 (**2001**) 6019-6030.
- [6] Hsiao, S.-H.; Chen, Y.-J.: “Structure-Property Study of Polyimides Derived From PMDA and BPDA Dianhydrides with Structurally Different Diamines”, *European Polymer Journal*, 38 (**2002**) 815-828.
- [7] Ratta, V.; Ayambem, A.; McGrath, J.E.; Wilkes, G.L.: “Crystallization and Multiple Melting Behavior of a New Semicrystalline Polyimide Based on 1,3- Bis(4-aminophenoxy)benzene (TPER) and 3,3',4,4'-Biphenonetetracarboxylic Dianhydride (BTDA)”, *Polymer*, 42 (**2001**) 6173-6186.
- [8] Wilson, D.; Stenzenberger, H. D.; Hergenrother, P.: *Polyimides*, Blackie & Son Ltd., Glasgow and London, (**1990**).
- [9] Ghosh, M. K.; Mittal, K. L.: *Polyimides, Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, New York, (**1996**).
- [10] Feger, C.; Khojasteh M. M.; McGrath, J. E.: *Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization*, Elsevier, Amsterdam, (**1989**).
- [11] Gündüz, N.: “Synthesis and Characterization at Sulfonated Polyimides as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells” *PhD Thesis*, Blacksburg, Virginia (**2001**) 4-307.

- [12] Dunson L.D. : “Synthesis and Characterization of Thermosetting Polyimide Oligomers for Microelectronics Packaging” *PhD Thesis*, Blacksburg, Virginia, (2000) 6-46.
- [13] McGrath, J.E. “*Polymers, Synthesis*” Encyclopedia of Physical Science and Technology, Vol. 13; Academic Press: (1992).
- [14] Çakır, M. “Fosfın Oksit İçeren Yeni Polimerlerin Sentezi ve Membran Uygulamaları” *Doktora Tezi*, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, (2006) 1-34.
- [15] Carey, F.A.; Sundberg, R.J. *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Ed., Part A: Structure and Mechanisms; Plenum Press: (1993).
- [16] Svetlichnyi, V.M.; Kalnins, K.; Kudryavtsev, V.V.; Koton, M.M.:*Dokl. Akad. Nauk SSSR*, (1977), 237- 693.
- [17] Zubkov, V.A.; Koton, M.M.; Kudryavtsev, V.V.; Svetlichnyi, V.M. :*Zh. Org.Khim*, (1981), 17(8), 1501.
- [18] Ardashnikov, A.YA.; Kardash, I.YE.; Pravednikov, A.N.: *Polym. Sci. USSR* (1971), 13(8),2092.
- [19] Koton, M.M.; Kudryavtsev, V.V.; Adrova, N.A.; Kalnin’sh, K.K.; Dubnova, A.M.;Svetlichnyi, V.M. *Polym. Sci. USSR* (1974), 16(9), 2411.
- [20] Kaas, R.L.: *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*(1981), 19, 2255.
- [21] Brekner, M.J.; Feger, C.: *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*,(1987) 25, 2005.
- [22] Koton, M.M.; Kudriavtsev, V.V.; Svetlichny, V.M.: *Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications*, 1 & 2. Ed. Mittal, K.L., Plenum, New York, (1984).
- [23] Solomin, V.A., Kardash, I.E., Snagovskii, Y.S., Messerle, P.E., Zhubanov, B.A. and Pravendnikov, Dokl. Akad. Nauk USSR, English transl. 236 ((1977) 510.
- [24] Farr, I. V.: “Synthesis and characterization of novel polyimide gas separation membrane material systems”, *PhD Thesis*, Blacksburg, Virginia,(1999) 4-32.
- [25] Güçlü, H.: “ Aromatik Poliimid ve Poliamidler” *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (1996) 22-34.

- [26] Mecham, J.B.: "Direct Polymerization of Sulfonated Poly(arylene ether) Random Copolymers and Poly(imide) Sulfonated Poly(arylene ether) Segmented Copolymers: New Candidates for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Material Systems", *PhD Thesis*, Blacksburg, Virginia, (2001) 24-38.
- [27] Volksen, W.: "Condensation Polyimides: Synthesis, Solution Behavior, and Imidization Characteristics", *Advances in Polymer Science*, 117 (1994) 113-114
- [28] Huang, S.J.; Hoyt, A.E. *TRIP* (1995), 3, 262.
- [29] Meyer, G.W.; Heidbrink, J.L.; Franchina, J.G.; Davis, R.M.; Gardner, S.; Vasudevan, V.; Glass, T.E.; McGrath, J.E.: *Polymer*, (1996), 37, 5077.
- [30] Cornelius C. J.: "Physical and Gas Permeation Properties of a Series of Novel Hybrid Inorganic-Organic Composites Based on a Synthesized Fluorinated Polyimide", *PhD Thesis*, Blacksburg, Virginia, (2000) 7-26
- [31] Kim, Y.J.; Glass, T.E.; Lyle, G.D.; McGrath, J.E.: *Macromolecules*, (1993), 26(6), 1344.
- [32] Adrova, N.A.; Bessonov, M.I.; Laius, L.A.; Rudakov, A.P.: "Polyimides a New Class of Heat-Resistant Polymers", Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, Israel, (1969) 37-38.
- [33] Tan, B.: "Synthesis and Characterization of Phenylethynyl Endcapped Polyetherimide Oligomers", *PhD Thesis*, Blacksburg, Virginia, (1997) 5-41
- [34] Sullivan, D.M.: "Ultrathin, Selective Polyimide Membranes Prepared from Layered Polyelectrolytes", *PhD Thesis*, Michigan State University, Michigan, USA, (2004) 15-21
- [35] Wang, S.: "Phosphorus-Containing Polymers, Their Blends and Hybrid Nanocomposites with Poly(hydroxy ether), Metal Chlorides and Silica Colloids", *PhD Thesis*, Blacksburg, Virginia, (2000) 25-50.
- [36] Parvatareddy, H.: "Durability of Polyimide Adhesives and Their Bonded Joints for High Temperature Applications", *PhD Thesis*, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, (1997) 19-20.

- [37] Riley, D.J.: “Synthesis and Characterization of Phosphorus Containing Poly(arylene ether)s”, *PhD Thesis*, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, (1997) 21-30.
- [38] Kızılkaya, C.: “Sol Jel Tekniğiyle Pleksiglas üzerine Sikloalifatik Epoksi Akrilat Kaplama” *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006, 4-12
- [39] Günay, V.: “Sol-Gel Processing of Fibre Reinforced Glass and Glass Ceramic Matrix Composites”, *PhD Thesis*, University of Sheffield. (1990) 24-57.
- [40] Atalay-Oral, Ç.: “Zeolit Katkılı Polimerik Gaz Ayırma Membranlarında Taşınım Mekanizmalarının İncelenmesi”, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul (2003) 24-85.
- [41] Mulder, M.: “*Basic Principles of Membrane Technology*”, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers. (1996) 15-78.
- [42] Mitchell, J. K.: “On a new practice in acute and chronic rheumatism”, *J. Med. Sci.*, 13 (1831) 36.
- [43] Graham, T.: “On the absorption and dialytic separation gases by colloid septa.” Part 1. Action of septum of caoutchouc, *Phil Mag.* (1866), 324-401.
- [44] Loeb, S.; Sourirajan, S.: “Sea Water Demineralization by Means of An Osmotic Membrane”, *Adv. Chem. Ser.*, (1962) 38, 117.
- [45] Gantzel, K.; Merten, U.: “Gas separation with high flux cellulose acetate membranes”, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, (1970) 9-331.
- [46] Henis, J.M.S., Tripodi, M.K.: “Multicomponent Membranes for Gas Separation”, *U.S. Patent*, No. 4230463. (1980).
- [47] Henis, J.M.S.; Tripodi, M.K.: “Composite Hollow Fiber Membranes for Gas Separations” The Resistance Model Approach, *J. Memb. Sci.*, 8 (1981) 233-246
- [48] Baker, R.W.: “Future Directions of Membrane Gas Separation Technology”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002) 1393-1411.
- [49] Humphery, J. L.; Keller, G.E.: “Membrane Processes”, Chapter 5 in *Separation Process Technology*, Mc Graw-Hill, USA (1997), 225-287

- [50] Duval, J.-M.: "Adsorbent Filled Polymeric Membrane, Application to Pervaporation and Gas Separation", *Ph.D. Thesis*, University of Twente, Enchede, Netherlands (1993) 34-67.
- [51] Baker, R. W.: "Membrane and Module Preparation, in Membrane Separation Systems" A Research Need Assessment, Chapter 1, W.J. Koros, R. W. Baker, E.L. Cussler, W. Eykamp, R.L. Riley and H. Strathmann Eds., United States Department of Energy, Report No: DOE/ER / 30133-H1, V2,1-1. (1990).
- [52] Matson, S.L.; Lopez, J.; Quinn, J.A.: "Separation of gases with synthetic membranes", *Chem.Eng.Sci.*, 384 (1983) 503-524.
- [53] Volkov, V.V.: "Free volume structure and transport properties of glassy polymers-materials for separating membranes", *Polym.J.*, 235 (1991) 457-466.
- [54] Salame, M.: "Prediction of gas barrier properties of high polymers", *Polym. Eng. Sci.*, 26 (1986) 1543.
- [55] Bicerano, J.: "Prediction of Polymer Properties", Marcel Dekker, New York. (1993).
- [56] Lee, W.M.: "Selection of barrier materials from molecular structure", *Polym. Eng. Sci.*, 20 (1980) 65.
- [57] Park J.Y.; Paul D.R.: "Correlation and Prediction of Gas Permeability in Glassy Polymer Membrane Materials via a Modified Free Volume Based Group Contribution Method", *J. Membr. Sci.* 125 (1997) 23-39.
- [58] Robeson, L.M.: "Correlation of Separation Factor versus Permeability for Polymeric Membranes", *J. O. Membr. Sci.*, 62 (1991) 165-185.
- [59] Koros, W.J.: "Membranes for the 21st century": *a look ahead., presented at the Sixth Annual Meeting of North American Membrane Society*, Boulder, CO. (1994).
- [60] Zimmerman, C.M.; Singh, A.; Koros, W.J.: "Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations", *Journal of Membrane Science*, 137 (1997) 145-154.
- [61] Koros, W.J.: "Membranes: learning a lesson from nature", *Chem. Eng. Prog.* October, (1995) 68-81

- [62] Rao, M.B ; Sircar, S.: “ Nanoporous Carbon Membranes for Separation of Gas Mixtures by Selective Surface Flow”, *J. Membr. Sci.* 85 (1993) 253 .
- [63] Graham, T.: “On the absorption and dialytic separation gases by colloid septa.” Part 1. Action of septum of caoutchouc, *Phil Mag.*, (1866), 324-401.
- [64] De Quang V. : “Formation and Characterization of Asymmetric Carbon Molecular Sieve and Mixed Matrix Membranes for Natural Gas Purification”, *Ph.D thesis*, The University of Texas at Austin (2001) 25-45.
- [65] Wijmans, J.G; Baker, R.W. : “The Solution-diffusion Model”: A Review, *J. Membr.Sci.* 107 (1995) 1.
- [66] Koros, W.J.; Coleman, M.R.; Walker, D.R.B.: “Controlled permeability polymer membranes”, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 22 (1992) 47-89.
- [67] Dhingra, S.S.; Marand E.: “Mixed gas transport study through polymeric membranes”, *J. Memb. Sci.*, 141 (1998), 45-63.
- [68] Koros, W.J.; Chern, R.T.: “Separation of Gaseous Mixtures Using Polymer Membranes”, Chap. 20 in *Handbook of Separation Process Technology*, R.W. Rousseau (Ed.), John Wiley&Sons, NewYork, (1987) 862-953.
- [69] Chern, R. T.; Koros, W.J.; Hopfenberg, H. B.; Stannett, W. T.: “Material selection for membrane-based gas separations”, *Materials Science of Syntetic Membranes*, D.R. Lloyd Ed., ACS Sym, 269 (1985) 25-46.
- [70] Boom, J.: “Transport through zeolite filled polymeric Membranes”, *Ph.D. Thesis*, University of Twente, Enchede, Netherlands. (1994) 16-27.
- [71] Raymond, R.Z.; Gregory, K.F.: “Theory”, Chap. 3 in *Membrane Handbook*, Eds: Winston, W.S., Kamalesh, K.S., Chapman&Hall.
- [72] Wang, R.; Chan, S.S.; Liu, Y.; Chung, T.S.: “Gas Transport Properties of poly (1,5-naphthalene-2,2-bis (3,4-phthalic) hexafluoropropane) diimide (6FDA-1,5-NDA) dense Membranes”, *J. O. Membrane Sci.* 199 (2002) 191-202.

- [73] Wang R. Cao C. ;Chung, T.S.: “A Critical Review on Diffusivity and The, Characterization of Diffusivity of 6FDA-6FpDA Polyimide membranes for Gas Separation”, *J. O. Membrane Science*, 198 (2002) 259- 271.
- [74] Kwak S. M.; Yeon J. H.; Yoon T. H.: “Synthesis and Characterization of Polyimides from Bis(3-aminophenyl)-4-(1-adamantyl)phenoxyphenyl Phosphine Oxide Journal of Polymer Science”, *Part A: Polymer Chemistry*,. 44 (2006) 2567–2578
- [75] Zhu, Y.; Zhao, P.; Cai, X.; Meng, W.-D.; Qing, F.-L.: “Synthesis and characterization of novel fluorinated polyimides derived from bis[4-(40-aminophenoxy)phenyl]-3,5- bis(trifluoromethyl)phenyl phosphine oxide”, *Polymer* 48 (2007) 3116-3124.
- [76] Lee, C.W.; Kwak, S.M.; Yoon, T.H.: “Synthesis and characterization of polyimides from bis (3-aminophenyl)-2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethylphenyl phosphine oxide (mDA7FPPO)” ,*Polymer* ,47 (2006) 4140–4147.
- [77] Jeong, K.U.; JO, Y.-J.; Yoon, T.-.: “ *Synthesis and Characterization of Novel Polyimide from bis-(3-Aminophenyl)-4-(trifluoromethyl)phenyl Phosphine Oxide*” *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 39 (2001) , 3335–3347 .
- [78] Ahn, T.-K.; Kim, M., Choe, S.: “Hydrogen-Bonding Strength in the Blends of Polybenzimidazole with BTDA- and DSDA-Based Polyimides” *Macromolecules* 30 (1997) , 3369-3374.
- [79] Fang, X.; Wang Z.; Yang, Z.; Gao, L.; Li, Q.; Ding, M.: “Novel polyimides derived from 2,3,3,4- benzophenonetetracarboxylic dianhydride”, *Polymer* 44 (2003) 2641–2646.
- [80] Xiao, S.; Feng, X. Robert Y.; Huang M.: “ Synthesis and Properties of 6FDA-MDA Copolyimide Membranes: Effects of Diamines and Dianhydrides on Gas Separation and Pervaporation Properties”, *Macromol. Chem. Phys.* 208 (2007), 2665–2676.
- [81] Vora, RH: “Designing of molecular architecture, synthesis and properties of the next generation of state-of-the-art high- erformance thermoplastic fluoro-poly(ether amide)s, (6F-PEA), fluoro-poly(ether amide-imide)s

- (6F-PEAI), and their co-polymers” *Materials Science and Engineering B* 168 (2010), 71–84
- [82] Lewin, M.; Weil, E. D.: “Mechanisms and modes of action in flame retardancy of polymers”, *Fire retardant materials*, Edited by A R Horrocks and D Price CRC Press, (2001) 31-57
- [83] Liu, J.; Gao, Y.; Wang F.; Wu, M.: “Preparation and Characteristics of Nonflammable Polyimide Materials”, *Journal of Applied Polymer Science*, 75 (2000) 384–389 .
- [84] Lin C.-H.; Feng, C.- C.; Hwang; T.- Y.: “Preparation, thermal properties, morphology, and microstructure of phosphorus-containing epoxy/SiO₂ and polyimide/SiO₂ nanocomposites” *European Polymer Journal*, 43 (2007) 725–742
- [85] Wang, L.-S.; Wang, X.-L.; Yan, G.-L.: “Synthesis, characterisation and flame retardance behaviour of poly(ethylene terephthalate) copolymer containing triaryl phosphine oxide”, *Polymer Degradation and Stability* 69 (2000) 127-130 .
- [86] Sponton, M. ; Ronda, J.C.; Galia, M.; Cadiz, V.: “Development of flame retardant phosphorus- and silicon-containing polybenzoxazines” *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 145–150
- [87] Liu, Y.-L.; Hsiue, G.H.; Lan, C.-W.; Kuo, J.-K.; Jeng, R. J.; Chiu, Y.-S.: “Synthesis, Thermal Properties, and Flame Retardancy of Phosphorus Containing Polyimides”, *J Appl Polym Sci*, 63 (1997) 875–882.
- [88] Döring, M.: “Halogenfreie Flammenschutzmittel für Kunststoffe Duromere (thermosets)”Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie (2008)
- [89] Hibshman, C.; Cornelius, C.J.; Marand, E.: “The gas separation effects of annealing polyimide–organosilicate hybrid membranes”, *Journal of Membrane Science* 211 (2003) 25–40
- [90] Al-Kandary, S.; Ali, A. A. M.; Ahmad Z.: “Morphology and Thermo-Mechanical Properties of Compatibilized Polyimide-Silica Nanocomposites” *Journal of Applied Polymer Science*, 98(2005) 2521–2531 .

- [91] Chen, B.-K.; Fang, Y.-T.; Cheng, J.-R.; Tsay, S.-Y.: “Effects of Meta and Para Diamines on the Properties of Polyetherimide Nanocomposite Films Prepared by the Sol-Gel Process” *Journal of Applied Polymer Science*, 105 (2007) 1093–1100.
- [92] Zhu, Z.-K.; Yang, Y.; Yin J.; Qi, Z.-N.: “Preparation and Properties of Organosoluble Polyimide/Silica Hybrid Materials by Sol–Gel Process” *Journal of Applied Polymer Science*, 73 (1999) 2977–2984 .
- [93] Shang, X.-Y.; Zhu, Z.-K.; Yin, J.; Ma, X.-D. “Compatibility of Soluble Polyimide/Silica Hybrids Induced by a Coupling Agent” *Chem. Mater.* 14 (2002), 71-77.
- [94] Yang, C.-P.; Su, Y.-Y.; Hsiao, S.-H.: “Synthesis and Properties of Low-Color Polyimide/Silica Hybrid Films” *Journal of Applied Polymer Science*, 104 (2007) 4046–4052
- [95] Huang, Y.; Gu, Y.: “New Polyimide–Silica Organic–Inorganic Hybrids”, *Journal of Applied Polymer Science*, 88 (2003) 2210–2214.
- [96] Zhong, S.-H; Li, C.-F.; Xiao; X.-F.: “Preparation and characterization of polyimide–silica hybrid membranes on kieselguhr–mullite supports”, *Journal of Membrane Science* 199 (2002) 53–58.
- [97] Kizilkaya, C.; Karataş, S.; Kayaman-Apohan, N.; Güngör, A.: “Synthesis and Characterization of Novel Polyimide/SiO₂ Nanocomposite Materials Containing Phenylphosphine Oxide via Sol-Gel Technique” *Journal of Applied Polymer Science*, 115 (2010) 3256–3264 .
- [98] Ahmad, Z.; Sagheer, F. A.; Arbash, A. A.; Ali, A.A.M.: “Synthesis and characterization of chemically cross-linked polyimide–siloxane hybrid films”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (2009) 507–517.
- [99] Park, H. B.; Kim, J. H.; Kim, J. K.; Lee, Y. M.: “Morphology of a Poly(imide siloxane) Segmented Copolymer/Silica Hybrid Composite” *Macromol. Rapid Commun.* 23 (2002) 9.
- [100] Yang, C.-P.; Su, Y.-Y.; Hsiao, S.-H.: “Synthesis and Properties of Low-Color Polyimide/Silica Hybrid Films”, *Journal of Applied Polymer Science*, 104 (2007) 4046–4052 .

ÖZGEÇMİŞ

Canan Kızılkaya, 1973 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. Ocak-1998'de Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği (Almanca) Bölümünden mezun oldu. 1998-2002 tarihleri arasında çeşitli özel eğitim kurumlarında Fen Bilgisi ve Kimya Öğretmenliği yaptı. 2004-2006 yılları arasında Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Organik Kimya Anabilim Dalı'nda "Sol Jel Tekniğiyle Pleksiglas Üzerine Sikloalifatik Epoksi Akriyat Kaplama" konusunda yüksek lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl yine aynı enstitüde doktora programına kabul edildi ve bu dönemde İzomas Şirketler Grubu bünyesindeki ACE Yapı Teknolojileri AR-GE A.Ş. de çalışmaya başladı .Halen Prof. Dr. Atilla Güngör'ün danışmanlığında fosfin oksit içeren yeni poliimid silika hibrit malzemelerin gaz ayırma özelliklerinin incelenmesi konusunda çalışmalarını sürdürmektedir