

**CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ TÜR POLİ(ÜRETAN-İMİD)LERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE  
FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Ali AVCI**

**Anabilim Dalı : Kimya**

**Programı : Fizikokimya**

**MANİSA 2015**

**CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ TÜR POLİ(ÜRETAN-İMİD)LERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE  
FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Ali AVCI**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 09 Aralık 2014**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Ocak 2015**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Kamil ŞİRİN**

**Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Yüksel ABALI**

**Doç. Dr. Osman DAYAN**

**Prof. Dr. Mehmet BALCAN**

**Prof. Dr. Mehmet UĞURLU**

**MANİSA 2015**

## İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMALAR LİSTESİ.....	x
TEŞEKKÜR.....	xi
ÖZET.....	xii
ABSTRACT.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. POLİÜRETANLAR VE POLİİMİDLER.....	3
2.1. POLİÜRETANLAR.....	3
2.1.1. Poliüretan Sentezinde Kullanılan Maddeler.....	4
2.1.2. Poliüretan Kullanım Alanları ve Çeşitleri.....	7
2.1.3. Poliüretanlar ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	9
2.2.1. Poliimidlerin Sentezi.....	14
2.2.3. Poliimidler ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	24
2.3. Modifiye Poliimidler.....	29
2.3.1. Poli(üretan-imid)ler.....	29
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	33
3.1. MATERYAL.....	33
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	33
3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Ölçüm Tekniği.....	33
3.2. YÖNTEM.....	36
3.2.1. BPDA'dan Türetilen Diol-1 ve Diol-2 Bileşiklerinin Sentezi.....	36
3.2.2. BPDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid) Bileşiklerinin Sentezi.....	36

3.2.3. 6FDA'dan Türetilen Diol-3 ve Diol-4 Bileşiklerinin Sentezi.....	38
3.2.4. 6FDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid) Bileşiklerinin Sentezi.....	38
3.2.5. PMDA'dan Türetilen Diol-5 ve Diol-6 Bileşiklerinin Sentezi .....	40
3.2.6. PMDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid) Bileşiklerinin Sentezi.....	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	42
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Fiziksel Özellikleri ve Çözünürlük Testleri .....	42
4.2. Sentezlenen Maddelerin Yapısal Karakterizasyonu .....	44
4.2.1. Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları.....	44
4.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Spektrumları.....	56
4.3. Sentezlenen Maddelerin Optiksel Özellikleri.....	86
4.3.1. Sentezlenen Polimerlerin Floresans Ölçümleri .....	86
4.3.2. Sentezlenen Maddelerin UV-Vis Ölçümleri .....	99
4.4. Sentezlenen Maddelerin SEC Analizi .....	105
4.4.1. BPDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid)'lerin SEC Analizleri.....	105
4.4.2. 6FDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid)'lerin SEC Analizleri .....	106
4.4.3. PMDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid)'lerin SEC Analizleri .....	106
4.5. Termal Analizler .....	107
4.5.1. BPDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid)'lerin TG Analizleri .....	107
4.5.2. 6FDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid)'lerin TG Analizleri.....	109
4.5.3. PMDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid)'lerin TG Analizleri .....	111
4.6. Sentezlenen Polimerlerin DSC Analizleri .....	115
4.6.1. BPDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid)'lerin DSC Analizleri .....	115
4.6.2. 6FDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid)'lerin DSC Analizleri .....	116
4.6.3. PMDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid)'lerin DSC Analizleri.....	118
4.7. Sentezlenen Polimerlerin SEM Analizleri .....	120
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	127
KAYNAKLAR .....	129
ÖZGEÇMİŞ .....	139

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Poliüretanın sert ve yumuşak segmentleri .....	4
Şekil 2. Poliüretan sentezinde kullanılan alifatik izosiyanatlar .....	5
Şekil 3. Poliüretan sentezinde kullanılan aromatik izosiyanatlar .....	5
Şekil 4. Hücresel poliüretan sünger yapısı .....	6
Şekil 5. Kromofor grubun sentez şeması .....	10
Şekil 6. İzosorbid türevi poliüretanların sentez şeması .....	10
Şekil 7. Floren grubu içeren poliüretanın (P1) sentez şeması .....	11
Şekil 8. Floren grubu içeren poliüretan kopolimerlerinin sentez şeması .....	11
Şekil 9. Poliüretan, azometin grubu içeren poliüretan ve polifenol türevlerinin sentez şeması ..	12
Şekil 10. Sentezlenen poliüretan bileşiklerine ait eksitasyon ve emisyon spektrumları. Slit: $\lambda_{Ex}$ : 3nm, $\lambda_{Em}$ : 3nm. ....	12
Şekil 11. İki basamaklı poliimid sentez şeması .....	14
Şekil 12. Poliamik asidin oluşumu .....	15
Şekil 13. Termal imidizasyon mekanizması .....	16
Şekil 14. Tiyoanhidridten poliimid sentezi .....	17
Şekil 15. Dimetilamino gruplarından tek basamaklı poliimid sentezi .....	18
Şekil 16. Diizosiyanatlardan poliimid sentezi .....	19
Şekil 17. Maleimid türü poliimid oluşumu .....	20
Şekil 18. Poliimidlere en çok rastlanılan uç gruplar .....	21
Şekil 19. Nükleofilik aromatik sübstitüsyon ile poliimid sentezi .....	21
Şekil 20. Aminopropilsiloksan ile yapılan trans imidizasyon reaksiyonu .....	22
Şekil 21. Diels-Alder tepkimesi ile poliimid sentezi .....	23
Şekil 22. Aromatik foto katılmalar ile poliimid sentezi .....	24
Şekil 23. Yang ve arkadaşları tarafından sentezlenen poliimidler .....	25
Şekil 24. Li ve arkadaşları tarafından sentezlenen poliimidler .....	26
Şekil 25. Zhang ve arkadaşları tarafından sentezlenen poliimidler .....	27
Şekil 26. Grucela-Zajac ve arkadaşları tarafından sentezlenen poliimid ve kopolimidlerin sentez şeması .....	28
Şekil 27. Polimerlerin NMP çözücüsü içerisinde 366 nm dalga boyunda uyarıldıklarındaki fotoğrafları .....	28

Şekil 28. Mehdipour-Ataei ve Keshavarz tarafından sentezlenen poli(üretan-imid)ler .....	30
Şekil 29. Lee ve arkadaşları tarafından sentezlenen poli(üretan-imid)ler .....	31
Şekil 30. Hajipour ve Omidian tarafından sentezlenen poli(üretan-imid)ler .....	32
Şekil 31. Mallakpour tarafından sentezlenen L-tirozin türevi poli(üretan-imid)ler .....	32
Şekil 32. Elde edilen Diol-1 bileşiği ve poli(üretan-imid) türevlerinin kısaltılmış isimleri ile birlikte sentez şeması .....	37
Şekil 33. Elde edilen Diol-2 bileşiği ve poli(üretan-imid) türevlerinin kısaltılmış isimleri ile birlikte sentez şeması .....	37
Şekil 34. Elde edilen Diol-3 bileşiği ve poli(üretan-imid) türevlerinin kısaltılmış isimleri ile birlikte sentez şeması .....	39
Şekil 35. Elde edilen Diol-4 bileşiği ve poli(üretan-imid) türevlerinin kısaltılmış isimleri ile birlikte sentez şeması .....	39
Şekil 36. Elde edilen Diol-5 bileşiği ve poli(üretan-imid) türevlerinin kısaltılmış isimleri ile birlikte sentez şeması .....	41
Şekil 37. Elde edilen Diol-6 bileşiği ve poli(üretan-imid) türevlerinin kısaltılmış isimleri ile birlikte sentez şeması .....	41
Şekil 38. BPDA, Diol-1 ve Diol-2'nin FT-IR Spektrumu.....	44
Şekil 39. TDI, HMDI, PDI'nın FT-IR Spektrumu.....	45
Şekil 40. P-1, P-2, P-3'ün FT-IR Spektrumu .....	46
Şekil 41. P-4, P-5, P-6'nın FT-IR Spektrumu .....	47
Şekil 42. 6FDA, Diol-3 ve Diol-4'ün FT-IR Spektrumu .....	48
Şekil 43. P-10, P-11 ve P-12'in FT-IR Spektrumu .....	49
Şekil 44. P-10, P-11 ve P-12'in FT-IR Spektrumu .....	50
Şekil 45. PMDA, Diol-5 ve Diol-6'nın FT-IR Spektrumu.....	52
Şekil 46. P-13, P-14 ve P-15'in FT-IR Spektrumu .....	53
Şekil 47. P-16, P-17 ve P-18'in FT-IR Spektrumu .....	54
Şekil 48. Diol-1'in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	56
Şekil 49. Diol-1'in <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	57
Şekil 50. Diol-2'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	58
Şekil 51. Diol-2'nin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	59
Şekil 52. P-1'in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	60
Şekil 53. P-2'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	61
Şekil 54. P-3'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	62
Şekil 55. P-4'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	63
Şekil 56. P-5'in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	64
Şekil 57. P-6'nın <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	65
Şekil 58. Diol-3'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	66

Şekil 59. Diol-3'ün <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	67
Şekil 60. Diol-4'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	68
Şekil 61. Diol-4'ün <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	69
Şekil 62. P-7'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	70
Şekil 63. P-8'in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	71
Şekil 64. P-9'un <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	72
Şekil 65. P-10'un <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	73
Şekil 66. P-11'in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	74
Şekil 67. P-12'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	75
Şekil 68. Diol-5'in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	76
Şekil 69. Diol-5'in <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	77
Şekil 70. Diol-6'nın <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	78
Şekil 71. Diol-6'nın <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu .....	79
Şekil 72. P-13'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	80
Şekil 73. P-14'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	81
Şekil 74. P-15'in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	82
Şekil 75. P-16'nın <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	83
Şekil 76. P-17'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	84
Şekil 77. P-18'in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	85
Şekil 78. Elektromanyetik spektrum .....	86
Şekil 79. P-1, P-2 ve P-3'ün DMF çözücüsünde ait farklı dalga boyları ve konsantrasyonlardaki emisyon spektrumları .....	89
Şekil 80. P-4, P-5 ve P-6'nın DMF çözücüsünde ait farklı dalga boyları ve konsantrasyonlardaki emisyon spektrumları .....	90
Şekil 81. P-7, P-8 ve P-9'un DMF çözücüsündeki farklı dalga boyları ve konsantrasyonlardaki emisyon spektrumları .....	93
Şekil 82. P-10, P-11 ve P-12'nin DMF çözücüsündeki farklı dalga boyları ve konsantrasyonlardaki emisyon spektrumları .....	94
Şekil 83. P-13, P-14 ve P-15'in DMF çözücüsündeki farklı dalga boyları ve konsantrasyonlardaki emisyon spektrumları .....	97
Şekil 84. P-16, P-17 ve P-18'in DMF çözücüsündeki farklı dalga boyları ve konsantrasyonlardaki emisyon spektrumları .....	98
Şekil 85. P-1, P-2 ve P-3'e ait absorpsiyon spektrumları .....	99
Şekil 86. P-4, P-5 ve P-6'ya ait absorpsiyon spektrumları .....	100
Şekil 87. P-7, P-8 ve P-9'a ait absorpsiyon spektrumları .....	101
Şekil 88. P-10, P-11 ve P-12'ye ait absorpsiyon spektrumları .....	102
Şekil 89. P-13, P-14 ve P-15'e ait absorpsiyon spektrumları .....	103

Şekil 90. P-16, P-17 ve P-18'e ait absorpsiyon spektrumları.....	104
Şekil 91. P-1, P-2 ve P-3'e ait TG eğrileri .....	108
Şekil 92. P-4, P-5 ve P-6'e ait TG eğrileri .....	109
Şekil 93. P-7, P-8 ve P-9'e ait TG eğrileri .....	110
Şekil 94. P-10, P-11 ve P-12'e ait TG eğrileri .....	111
Şekil 95. P-13, P-14 ve P-15'e ait TG eğrileri .....	112
Şekil 96. P-16, P-17 ve P-18'e ait TG eğrileri .....	113
Şekil 97. P-1, P-2 ve P-3'e ait DSC eğrileri.....	115
Şekil 98. P-4, P-5 ve P-6'e ait DSC eğrileri.....	116
Şekil 99. P-7, P-8 ve P-9'e ait DSC eğrileri.....	117
Şekil 100. P-10, P-11 ve P-12'e ait DSC eğrileri.....	117
Şekil 101. P-13, P-14 ve P-15'e ait DSC eğrileri.....	118
Şekil 102. P-16, P-17 ve P-18'e ait DSC eğrileri.....	119
Şekil 103. P-1 (A and B), P-2 (C and D) ve P-3'e (E and F) ait SEM görüntüleri .....	120
Şekil 104. P-4 (A and B), P-5 (C and D) ve P-6'ya (E and F) ait SEM görüntüleri .....	121
Şekil 105. P-7 (A and B), P-8 (C and D) ve P-9'a (E and F) ait SEM görüntüleri .....	122
Şekil 106. P-10 (A and B), P-11 (C and D) ve P-12'ye (E and F) ait SEM görüntüleri .....	123
Şekil 107. P-13 (A and B), P-14 (C and D) ve P-15'e (E and F) ait SEM görüntüleri .....	124
Şekil 108. P-16 (A and B), P-17 (C and D) ve P-18'e (E and F) ait SEM görüntüleri .....	125



**ÇİZELGE LİSTESİ**

Çizelge 1. En çok kullanılan polieter poliol türleri.....	6
Çizelge 2. BPDA'dan türetilen polimerlere ait çözünürlük tablosu .....	42
Çizelge 3. 6FDA'dan türetilen polimerlere ait çözünürlük tablosu .....	43
Çizelge 4. PMDA'dan türetilen polimerlere ait çözünürlük tablosu .....	43
Çizelge 5. BPDA'dan türetilen poli(üretan-imid) bileşiklerine ait floresans verileri.....	88
Çizelge 6. 6FDA'dan türetilen poli(üretan-imid) bileşiklerine ait floresans verileri .....	92
Çizelge 7. PMDA'dan türetilen poli(üretan-imid) bileşiklerine ait floresans verileri .....	96
Çizelge 8. BPDA'dan türetilen poli(üretan-imid)lere ait SEC analizi verileri .....	105
Çizelge 9. 6FDA'dan türetilen poli(üretan-imid)lere ait SEC analizi verileri .....	106
Çizelge 10. PMDA'dan türetilen poli(üretan-imid)lere ait SEC analizi verileri.....	107
Çizelge 11. Sentezlenen polimerlerin termal bozunma verileri .....	114

**KISALTMALAR LİSTESİ**

<b>Simge</b>	<b>Açıklama</b>
BPDA	Benzofenon-3,3',4,4'-tetrakarboksilik dianhidrit
PMDA	Piomellitik dianhidrit
6FDA	4,4'-(hegzaflorozopropiliden)diftalik anhidrit
2APE	2-(4-aminofenil)etanol
3APA	3-aminobenzil alkol
TDI	2,4-toluen diizosiyanat
PDI	1,4-fenilen diizosiyanat
HMDI	1,6-hegzametilen diizosiyanat
DMF	N,N-dimetil formamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
NMP	1-metil-2-pirolidon
THF	Tetrahidrofuran
CCl <sub>4</sub>	Karbon tetraklorür
TMS	Tetrametilsilan
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
TGA	Termogravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
SEC	Size Exclusion Chromatography (Büyükölçek Ayırma Kromatografisi)
CV	Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri)
<i>E<sub>g</sub></i>	Optik Bant Boşluğu
<i>E'<sub>g</sub></i>	Elektrokimyasal Bant Boşluğu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
T <sub>g</sub>	Camsı Geçiş Sıcaklığı
M <sub>w</sub>	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
M <sub>n</sub>	Sayıcı Ortalama Molekül Ağırlığı
PDI	Heterojenlik İndeksi

## TEŞEKKÜR

Doktora tezi çalışmalarımın yürütülmesi süresince desteğini esirgemeyen kıymetli hocam, tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Kamil ŞİRİN'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, "*Yeni tür poli(üretan-imid)lerin sentezi, karakterizasyonu ve fizikokimyasal özellikleri*" (2012-119 no'lu BAP projesi) konulu proje tarafından desteklenmiştir. Çalışmaya yaptıkları maddi desteklerinden dolayı Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkür ederim.

Tez İzleme Komitesinde bulunarak, çalışmalarımın hazırlanmasında emeği geçen hocalarım Prof. Dr. Yüksel ABALI ve Doç. Dr. Osman DAYAN'a teşekkür ederim. Ayrıca, tez çalışmalarım sırasında göstermiş olduğu her türlü destek için Yrd. Doç. Dr. Kadir AY'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim çok değerli eşim ve aileme teşekkür ederim.

Ali AVCI

**ÖZET****YENİ TÜR POLİ(ÜRETAN-İMİD)LERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ali AVCI  
Celal Bayar Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi  
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Kamil ŞİRİN

Poliüretanlar ilgi çekici özelliklerinden dolayı polimerik materyallerin önemli sınıfından biridir. Poliüretan ürünleri; kaplama, yapıştırıcı, yapı malzemesi, köpük, mobilya ve sentetik deri gibi birçok endüstriyel alanda uygulama bulmaktadır. Ayrıca, mühendislik malzemesi olarak her geçen gün daha önemli hale gelmektedir. Ne yazık ki, geleneksel poliüretanların düşük termal dayanımı kullanımlarını sınırladığı bilinmektedir. Araştırmacılar poliüretanların termal kararlılıklarını artırmak için çeşitli yollar denemişlerdir. Termal kararlılığı artırmada en çok kabul edilen strateji; poliüretanın yapısına azometin, üre, epoksi, diasetlen ve imid gibi heterosiklik gruplar eklenerek gerçekleştirilen kimyasal modifikasyondur.

Poliimidler kayda değer ısı direnci ve mükemmel mekanik, elektriksel, kimyasal ve dayanıklılıklarından dolayı yüksek performanslı polimerlerin bir sınıfını temsil etmektedir. Poliimid terimi ana zincirinde imid grubu içeren polimer çeşitleri için kullanılmaktadır. Poliimidler; uzay araştırmaları, mikroelektronikler, optoelektronikler ve kompozitlerde yaygınca uygulama bulmaktadır. Poliimid ana zincirine üretan biriminin ilavesiyle elde edilen poli(üretan-imid)ler yeterli esneklikleri, iyi termal, mekanik ve elektriksel özellikleriyle göze çarpmaktadır. Poli(üretan-imid)ler uzay endüstrisinde yüksek sıcaklıklarda yaygınca kullanılmaktadır. Kimyasal ve fiziksel özelliklerini ve yapılarını anlamak için çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Dahası, termal kararlılıkları şimdiye kadar çalışılmıştır. Ancak, poli(üretan-imid)lerin floresans özellikleri hakkında şimdiye kadar az sayıda çalışma yapılmıştır. Bu nedenle, poli(üretan-imid)lerin bu özelliklerine katkıda bulunmak amacıyla araştırmaya ihtiyaç vardır.

Bu çalışmada yeni tür poli(üretan-imid) bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen poli(üretan-imid) bileşikleri FT-IR, NMR ve SEC teknikleriyle karakterize edildi. Elde edilen polimerlerin morfolojileri SEM analizleriyle, optiksel özellikleri UV-vis ve floresans spektroskopisi yöntemleriyle, çözünürlükleri çeşitli çözücüler içerisindeki çözünme testiyle, termal davranışları TG-DTA ve DSC ölçümleriyle belirlendi. TGA analizi sonuçlarına göre, sentezlenen polimerlerin ilk bozunma sıcaklıklarının 120-310 °C aralığında olduğu gözlemlendi. Aromatik diizosiyanatlardan türetilen poli(üretan-imid)lerin alifatik diizosiyanatlardan türetilenlere göre daha yüksek ilk bozunma sıcaklığına sahip olduğu belirlendi. Termal bozunma verileri, poli(üretan-imid)lerin termal dayanımının geleneksel poliüretanlara göre daha yüksek olduğunu gösterdi. DSC verileri incelendiğinde poli(üretan-imid)ler için camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) değerlerinin 110-202 °C aralığında olduğu belirlendi. Elde edilen materyallerin floresans özellikleri DMF' deki çözelti formlarında belirlendi. Sentezlenen polimerler çözelti formunda mavi-yeşil renkte emisyon gösterdi. Floresans ölçümleri çeşitli konsantrasyonlardaki çözeltilerde maksimum PL şiddetini elde etmek için optimum konsantrasyonlarda uygulandı. Ayrıca uyarılma dalga boyunun floresans şiddeti üzerine etkisi araştırıldı. Sonuç olarak; sentezlenen polimerler, iyi termal ve floresans özelliklerinden dolayı termal yönden dayanıklı ışık yayan materyal olarak kullanım potansiyeline sahiptir.

**Anahtar Kelimeler:** Poli(üretan-imid), poliüretan, poliimid, floresans spektrumu, termal analiz.

**ABSTRACT****SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND INVESTIGATION OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF NEW POLY(URETHANE-IMIDE)S**

Ali AVCI  
Celal Bayar University  
Graduate School of Science and Engineering  
Chair for Chemistry Thesis of Ph.D. of Science  
Advisor: Assist. Prof. Dr. Kamil ŞİRİN

Polyurethanes (PUs) are one of the important classes of polymeric materials with many appealing properties. Their products have various industrial applications such as coatings, adhesives, construction, foams, furniture and synthetic leathers etc. They are becoming increasingly important as engineering materials. Unfortunately, the conventional PU is known to exhibit poor thermal stability that limits their applications. Researchers have attempted in various ways to focus on improving the thermal stability of PU. The most accepted strategy for the enhancement of thermal stability of PUs is a chemical modification in the structure by introducing thermally stable heterocyclic groups such as azomethine, urea, epoxy, diacetylene, and imide.

Polyimides (PI) represent a class of high performance polymers with remarkable heat resistance and excellent mechanical, electrical, chemical and durability properties. The term of polyimides is used for a variety of polymers containing the imide structure in the backbone and PI have been widely used in many applications such as such as aerospace, microelectronics, optoelectronics, composites. Insertion of urethane moieties in the PI backbone has been attempted, resulting in an imide-modified PU (i.e., polyurethane-imide, PUI), which is a type of organic polymer characterized by its outstanding sufficient flexibility and good thermal, mechanical and electrical properties. It has been widely applied in aerospace fields at elevated temperatures. Various studies have been performed to understand their both chemical and physical properties and structures. Moreover, their thermal stabilities have been studied thus

far. However, only a few studies have been reported on fluorescence properties of poly(urethane-imide)s (PUIs) up till now. Thus, these properties of PUIs still need to be researched for new contributions.

In this study, the new poly(urethane-imide)s (PUIs) were synthesized. The synthesized poly(urethane-imide)s were characterized by FT-IR, NMR, and SEC techniques. The morphology of the obtained polymers were determined by SEM analysis, optical properties by UV-vis and fluorescence spectroscopy methods, solubilities by solubility tests in various solvents, thermal behaviors by TGA-DTA and DSC measurements. TGA results showed that PUIs have between 120–310 °C onset temperatures. The PUIs derived from aromatic diisocyanates had relatively higher initial degradation temperatures as compared to aliphatic diisocyanate. Thermal degradation values show that PUIs have higher stability than conventional PU. According to the DSC data, the glass transition temperatures ( $T_g$ ) of the synthesized polymers are found between 110-202 °C. Fluorescence properties of the synthesized materials were determined in solution forms in DMF. All of the polymers can emit yellow-green light in solution. Fluorescence measurements were carried out in various concentrated solutions to determine the optimum concentrations to obtain the maximal PL intensities. In addition, the effect of excitation wavelength on fluorescence intensity was investigated. Consequently, because of the fine thermal and fluorescence properties, the synthesized polymers are potential candidates for thermally stable light-emitting materials.

**Keywords:** Poly(urethane-imide), polyurethane, polyimide, fluorescence spectrum, thermal analysis

## 1. GİRİŞ

Polimerler; iyi mekanik ve termal özelliklerine ek olarak kolay şekillendirilebilen, çok farklı amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan dayanıklı ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu iyi özelliklerinden dolayı kimyacıların yanı sıra birçok alandaki araştırmacının da ilgisini çeken malzemelerdir. Doğal polimerler sanayide birçok alandaki ihtiyaçları karşılasa da, kullanım amacına uygun olarak yeni türde polimerlerin hazırlanması oldukça önemlidir (Saçak, 2006).

Sentetik polimerlerin tasarım ve hazırlanması kullanılacağı yer göz önünde bulundurularak gerçekleştirilir. Bir yerde kullanımı uygun olan bir polimer başka yerde ihtiyaca cevap veremeyebilir. Dolayısıyla günlük hayatın her alanına giren polimerlerin ihtiyaç duyulan özellikleri karşılayacak şekilde tasarlanarak sentezlenmesi ve kullanıma sunulması önemli bir konudur (Yıldırım, 2012).

Günümüzde pencere çerçevesinde kullandığımız poli(vinilklorür) (PVC), dış dolgularında kullandığımız poli(metilmetakrilat) türü polimerler, ticari olarak satılan suların saklanmasında kullanılan poli(etilen tereftalat) (PET), ayrıca çok farklı alanlarda kullandığımız diğer plastik malzemeler polimerlerle ne kadar içli dışlı yaşadığımızı açıkça göstermektedir. Organik polimerlerden poliüretanlar otomobil sektöründe kaplama malzemesi olarak, poliesterler tekstil sektöründe yeni tür liflerin üretiminde, polifenoller ise ısı yönden dayanıklı, yarı iletken ve antimikrobiyal özelliklere sahip çeşitli malzemelerin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar (Yıldırım, 2012). Bununla yanısıra, uzay araştırmalarında kullanılan uzay gemileri gibi araçların atmosferden geçerken oluşan yüksek ısıdan etkilenmemesi için dış kaplamasında ısıya ve yanmaya karşı çok dayanıklı malzemelerin kullanılması gerekir. Bu da yine termal yönden yüksek dayanıklılığa sahip polimerik malzemelerin üretilmesiyle mümkündür (Espir ve Serin, 2006).

Poliüretanlar(PUs), hem günlük hayatta hem de endüstride geniş uygulama bulan çok yönlü materyallerden birisidir. Poliüretanlar; medikal, otomotiv, yapıştırıcılar ve endüstriyel alanlarda yaygın bir şekilde uygulama alanına sahiptir (Kaya et al, 2011).

Son yıllarda teknolojik malzemelerde kullanılan polimerler arasında bulunan poliimidler; yüksek termal dayanımları, iyi mekanik ve elektriksel özellikleri nedeniyle, özellikle yarı iletken materyallerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca, metal ve kompozitlerin



yapıştırılmalarında yapıştırıcı ve kaplama olarak, sivil ve askeri amaçlı olarak kullanılan elektronik malzemeler üretiminde, elyaf ve uzay endüstrilerinde de kullanılmaktadır (Deligöz, 2002).

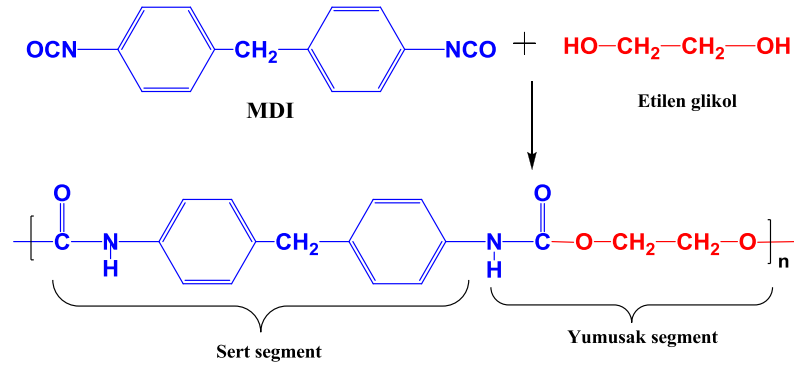
Bu çalışmada; yeni tür poli(üretan-imid) bileşikleri sentezlenmiştir. Poli(üretan-imid) bileşiklerinin sentezi, poliüretan ana zincirine eklenen imid bağı sayesinde elde edilen materyalin termal özelliklerini iyileştireceği düşünülerek gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin iyi termal özellikleri sayesinde uzay endüstrisi ve termal yönden kararlı malzemeler üretiminde ümit verici materyaller olması hedeflenmiştir. Elde edilen polimerlerin iyi termal özelliklerinin yanı sıra yapısındaki üretan grubundan dolayı esnek yapı kazanarak iyi mekaniksel özellik gösterip, teknolojik materyallerde geniş kullanım alanı bulacağı düşünülmüştür. Ayrıca sentezlenen polimerlerin fotoluminesans (PL) özellikleri çözelti formlarında incelenmiş ve ışık saçan diyotların yapımında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Öte yandan, polimerlerin sentezinde aromatik ve alifatik olmak üzere farklı diizosiyanat bileşikleri kullanılarak; yapısal farklılıkların morfolojik, ısısal ve optiksel özelliklerin üzerine etkisinin araştırılması hedeflenmiştir.

## 2. POLİÜRETANLAR VE POLİİMİDLER

### 2.1. POLİÜRETANLAR

Günümüzde ticari olarak çok kullanılan ve polimerik malzemelerin en önemli sınıflarından birini oluşturan poliüretanlar (PU), ilk kez 1937 yılında Dr. Otto Bayer tarafından üretilmiştir (Ionescu, 2005). Poliüretanlar, yapılarında üretan grupları içeren kopolimerlerdir. Genel olarak bir diol ile bir diizosiyanat bileşiğinin katılma polimerizasyonu reaksiyonuyla oluşurlar. Monomer olarak dioller ve diizosiyanatların kullanıldığı reaksiyonlarda, elde edilen polimerler zincirleri lineer yapıdadır. Trioller ve triizosiyanatların kullanımında ise dallanmış ve çapraz bağlı yapıda polimerler oluşmaktadır. Bu reaksiyonlar genellikle hızlı ve oda sıcaklığında gerçekleşmektedir (Mutlu, 2008).

Poliüretanlar, sentezlerinde kullanılan monomerlerin yapıları yada kullanılan zincir uzatıcıların zincir yapısına bağlı olarak farklı özellikler gösterebilir (Zlatanic et al, 2004). Sentezde kullanılan diizosiyanatın, diolün ve çözücünün tipi reaksiyonun hızını etkiler, bu da elde edilen polimerin özelliklerini değiştirebilir. Örneğin, kullanılan diollerin aromatik yada alifatik yapıda olmasına bağlı olarak poliüretanın özelliklerinde değişiklik gözlenir. Poliüretanlar, esnek ve sert kısımlardan meydana gelen blok kopolimerler olarak da düşünülebilir. Poliollerden oluşan esnek kısımlar poliüretana elastomerik özellik kazandırmaktadır. Poliüretanın fiziksel ve mekanik özellikleri, büyük ölçüde esnek ve sert segmentlerin malzemenin yapısındaki dağılımına bağlıdır. Esnek ve sert segmentler arasındaki dağılım oranını değiştirilerek polimerik malzemenin mekanik ve fiziksel özellikleri isteğe göre modifiye edilebilir (Kricheldorf et al, 2005; Mutlu, 2008). 4,4'-difenilmetan diizosiyanat (MDI) ile etilen glikol monomerlerinden oluşan poliüretanın sert ve yumuşak segmentleri Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir.



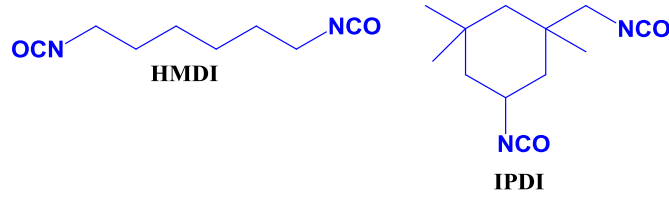
**Şekil 1.** Poliüretanın sert ve yumuşak segmentleri

Kullanılan diolün molekül ağırlığı düşük ise sert malzeme, yüksek ise esnek elastomer malzemeler elde edilir. Sert ve yumuşak segmentlerin birbirine dağılma derecesi önemlidir ve bu nedenle ortaya iki fazlı morfoloji çıkar. Bu özellik poliüretanları diğer elastomerlerden farklı kılmaktadır (Saunders ve Frisch, 1962).

Poliüretanların yapısal ve mekanik özelliklerini değiştiren bir diğer önemli parametre ise polimerin zincirleri arasındaki çapraz bağlanma oranıdır. Yapıdaki çapraz bağlanma oranı arttıkça elde edilen materyalin mekaniksel dayanımında artma ve malzemenin uzama miktarında ise azalma meydana gelir. Bu sebeple, sert-yumuşak segmentlerin oranı ve çapraz bağlanma miktarı, son ürün olarak hedeflenen malzemenin özelliklerine uygun olarak belirlenmelidir (Tsai, 1998).

### 2.1.1. Poliüretan Sentezinde Kullanılan Maddeler

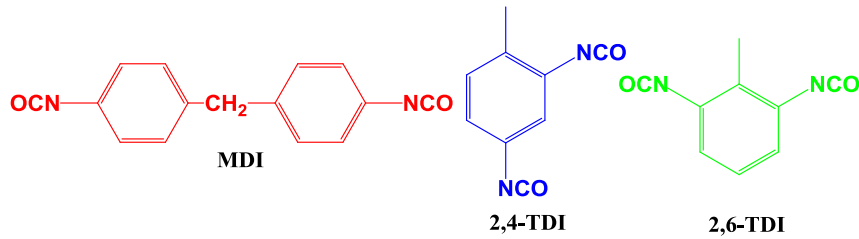
**İzosiyanatlar**, 1849 yılında Wurtz tarafından sentezlenmiştir. İki veya daha fazla -NCO grubu içeren izosiyanatlar poliüretan sentezi için gereken ana bileşenlerden biridir. Molekülün kimyasal yapısına aromatik, alifatik ve sikloalifatik olmak üzere üç farklı gruba ayrılır. Bunlar içerisinde en önemli grubu, aromatik yapıdakiler oluşturur. Bunun nedeni, aromatik yapıdaki izosiyanatların diğer iki gruba göre kimyasal açıdan daha aktif olmaları ve ticari olarak daha kolay bulunabilmeleridir (Tamer, 2007; Çalış, 2007).



**Şekil 2.** Poliüretan sentezinde kullanılan alifatik izosiyanatlar

Alifatik yapıdaki izosiyanatların reaktivlikleri, aromatik izosiyanatlardan daha düşüktür. Ancak, kalay, kurşun, bizmut, çinko, demir, kobalt gibi çeşitli metal katalizörler kullanarak aromatik izosiyanatların reaktivliklerine erişilebilir.

Poliüretanın sert segmentinde bulunan aromatik izosiyanatlar, daha sıkı bir polimer zinciri ve dolayısıyla yüksek erime noktasına sahip poliüretan oluşumuna sebep olurlar. Toluen diizosiyanat (TDI) ve 4,4'-Difenilmetan diizosiyanat (MDI) poliüretan sentezinde en çok kullanılan aromatik izosiyanatlardır. Aromatik izosiyanatlar ve bunlardan elde edilen poliüretanlar ışığa karşı kararlı yapıda değildirler ve zamanla renkleri sararmaktadır (Yücedağ, 2006).



**Şekil 3.** Poliüretan sentezinde kullanılan aromatik izosiyanatlar

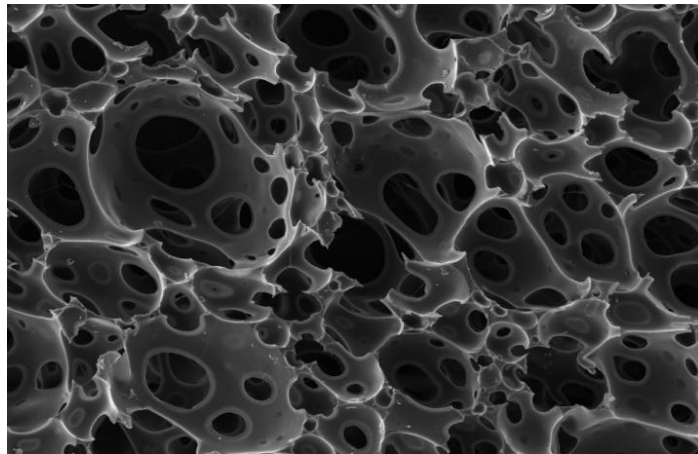
**Polioller**, yapısında iki veya daha fazla hidroksil grubu taşıyan moleküllerdir. Polioller olarak en fazla yapısında eter ve ester grubu içerenler kullanılmaktadır. Poliüretan sentezinde kullanılan poliollerin molekül ağırlıkları 200-10.000 g/mol arasında değişmektedir. Yapısında eter grubu içeren poliollerle yüksek kalitede poliüretan köpükler ve elastomerler üretilir. En önemli eter grubu içeren polioller; polietilen glikol (PEG), polipropilen glikol (PPG), politetrametilen glikol (PTMEG) ve polibütlen oksit glikoldür. Bu bileşiklerin yapıları Çizelge 1'de gösterilmektedir (Oğian, 2004; Ferguson ve Petrovic, 1976).

**Çizelge 1.** En çok kullanılan polieter poliol türleri

Poliol	Kısaltması	Kimyasal yapısı
Polietilen glikol	PEG	$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$
Polipropilen glikol	PPG	$\text{HO}-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O})_n-\text{H}$
Politetrametilen glikol	PTMEG	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$

**Zincir uzatıcılar**, poliüretan sentezinde ikincil bileşen olmalarına karşın son ürünün özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynarlar. Poliüretan sentezinde, zincir uzatıcı olarak düşük molekül ağırlıklı alifatik ve aromatik olabilen diol ve diaminler kullanılır. Diaminler kullanıldığında, poliollere göre daha üstün fiziksel özelliklere sahip poliüretan elde edilir. Diğer yandan alifatik zincir uzatıcı kullanarak aromatik zincir uzatıcılar kullanımına göre daha yumuşak ve orta mukavemetli ürünler üretilebilir (Hoşgör, 2011; Gültekin, 2006).

**Köpürtme ajanları**, poliollerin içine karıştırılan ve elde edilecek malzemenin köpük haline gelmesini sağlayan maddedir. Malzemenin köpük halinde olması, poliüretanlara yalıtım özeliği vermekte ve hafif olmasını sağlamaktadır. Köpürtücü ajan polioün ile karıştırılmadığı durumlarda, hücresel olmayan bir ürün oluşur ve bu ürüne elastomer adı verilmektedir. Bu nedenle gözenekli poliüretan sünger yapısını elde edebilmek için köpürtücü ajan kullanımı zorunludur (Akovalı, 1984). Şekil 4' de hücresel poliüretan sünger yapısı gösterilmektedir.

**Şekil 4.** Hücresel poliüretan sünger yapısı

Poliüretan köpüğün şişmesini sağlayan çeşitli metotlar vardır. Bunlar:

- a) Poliöl ve izosiyonatın reaksiyon ortamına, su katılarak CO<sub>2</sub>'in oluşması sağlanması ve poliüretan köpük eldesi.
- b) Suya göre düşük sıcaklıkta buharlaşan halojenli hidrokarbonların, köpürtücü ajan olarak poliollere eklenmesi sonucu poliüretan köpük üretimi.
- c) Reaksiyon ortamına hava dâhil edilerek, şişirme işleminin yapılması ve köpük eldesidir.

**Katalizörler**, gerektiğinde poliüretan sentezinde kullanılan ve proseste önemli rol oynayan kimyasallardır. Katalizörün cinsi ve miktarı; reaksiyon hızını belirlemektedir. Katalizörler, poliüretanın sert yada esnek olmasında da önemli bir paya sahip olmaktadır. Poliüretan sentezinde kullanılan katalizörler organik metal tuzları ve tersiyer aminler olmak üzere iki türdür. Genellikle iki katalizörün karışımı kullanılmaktadır. Çünkü reaksiyon esnasında şişmeyi tersiyer aminler sağlarken, organik metal tuzlar da ortamının jelimsi bir hal almasını sağlamaktadır. Yaygın olarak kullanılan tersiyer amin katalizörleri; trietilendiamin, dimetiletanolamin, tetrametilbütandiamin ve trietilamindir. Organik metal tuzlarına örnek olarak ise dibutil kalay dilaurat ve kalay oktoat verilebilir. Katalizörler, reaksiyona giren ham maddelerin toplamının % 0,1-0,5 oranında kullanılmalıdır. Fazla kullanıldığında viskozitenin artışı çok hızlı olacağından uygulama problemlerine yol açar (Hoşgör, 2011; Çobanoğlu, 2008).

### 2.1.2. Poliüretan Kullanım Alanları ve Çeşitleri

Poliüretanlar farklı formlarda ve özelliklerde sentezlenebildiklerinden dolayı geniş bir uygulanma alanına sahiptirler. Poliüretanlar, yapışkanlar, kaplama malzemeleri, elastik ve sert köpükler, sertleştiriciler, elastomerler, fiberler, termoset reçineler, termoplastik kalıp bileşenleri olarak çeşitli uygulama alanlarına sahiptir. Farklı türdeki poliüretanlar farklı biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Yumuşak ve sert segmentlerden oluşan poliüretanlar biyolojik ortamda kararlılıklarını korumalarından ve yüksek dayanıklılık ve mukavemet göstermelerinden dolayı yaygın olarak damar ve deri nakillerinde, kan filtrelerinde, yapay kalp, kalp kapakçığı ve kateter uygulamalarında kullanılmaktadır (Özdemir, 2001; Weibel et al, 2007).

**Poliüretanlar çeşitleri**; köpükler, elastomerler, termoplastikler, poliüretan kaplamalar olmak üzere 4 grupta toplanmıştır (Kamacı, 2010).

**Poliüretan köpükler**, farklı kalıplar kullanılarak çok farklı şekillerde üretilmektedir. Esnek poliüretan köpükler, yataklar ve oturma grupları gibi birçok alanda kullanılabilirler. Türkiye poliüretan endüstrisinde rijit diye adlandırılan sert poliüretan köpükler ise mükemmel ısı yalıtım kapasiteleriyle, binalarda ısı yalıtım malzemeleri olarak büyük önem arz etmektedir. İnşaat, beyaz eşya ve otomotiv sektörlerinde önemli miktarlarda kullanılmaktadır (Akovalı, 1984).

**Esnek poliüretan köpükler**, tek aşamalı diizosiyanat ile poliollerin köpük yapıcı maddeler varlığında polimerleştirilmesi ile elde edilmektedir. Poliollerin bileşeni olarak polieterler ve esnek zincirli poliesterler kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan polioller yaklaşık 3000 molekül ağırlıklı gliserin ve propilenoksit esaslı polieterlerdir. Çapraz bağlanma için hidroksil gruplarının ve primer hidroksil gruplarının sayısı önemli olmaktadır. Primer hidroksil grupları sekonder hidroksillerden daha hızlı reaksiyon vermektedirler. Ayrıca primer hidroksillerle oluşan üretanların termal kararlılığı diğerlerinin daha fazla olmaktadır.

Poliüretan köpük yapımında kullanılan başlıca izosiyanat bileşiği toluen diizosiyanattır. Polimerleşme sırasında üretan oluşturan izosiyanat, hidroksil reaksiyonu ve amin oluşturarak CO<sub>2</sub> açığa çıkaran izosiyanat- su reaksiyonu yanında allofonat ve biüret reaksiyonları da yer almaktadır. Bu reaksiyonlar, çapraz bağlanma yoğunluğunu önemli ölçüde etkilemektedir. Toluene diizosiyanat polietertriol ve sudan gelen toplam aktif hidrojene eşdeğer miktarda kullanılır. Tipik bir polipropilenoksit triol için 100 kısım polioller karşılık 46 kısım toluene diizosiyanat katılması yeterlidir (Kamacı, 2010; Charler, 2006).

**Sert poliüretan köpükler**, esnek köpüklere göre yapım tekniği açısından oldukça benzerdir. En önemli farklılık kullanılan poliollerin bileşenindedir. Sert yapının oluşması için molekül başına üçten fazla hidroksil grubu içeren polieterler kullanılmaktadır. Bu polieterler pentaeritritol, sorbitol gibi maddeler kullanılarak hazırlanmaktadır. Üç hidroksilli polieterler kullanılacaksa molekül ağırlıklarının çok küçük olması gerekmektedir. Böylece sert köpüklerde esnek köpüklere oranla çok daha yüksek çapraz bağlanma yoğunluklarına ulaşılmaktadır. İzosiyanat monomeri olarak toluene diizosiyanattan daha az uçucu olan difenilmetan diizosiyanat kullanılmaktadır (Kamacı, 2010; Charler, 2006).

**Poliüretan elastomerler**, reaktif bir sıvı karışımın karıştırılıp bir kalıba dökülmesiyle elde edilmektedirler. Bu malzemeler yüksek aşınma dirençlerinin yanı sıra yağ, petrol ve polar olmayan solventlere karşı da dayanıklıdır. Çeşitli kauçuk uygulamalarında ve merdanelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Poliüretan elastomer fiberler ise iki ana yöntemle elde edilmektedir. Birinci solvent (genellikle solvent olarak DMF denilen dimetil formamin kullanılmaktadır) ile spin edilerek ya da belli ekstruderlerde eritme prosesine tabi tutularak

yapılmaktadırlar. Genellikle solvent yöntemi kullanılmakta olup, bu yöntemde kendi içerisinde iki gruba ayrılmaktadır. Birincisinde poliüretan hazır halde solventte çözülüp sisteme ilave edilirken, diğerinde ise polioller ve izosiyanatların DMF içerisinde ilave edilip poliüretan elde edilmesine dayanmaktadır (Kamacı, 2010; Charler, 2006).

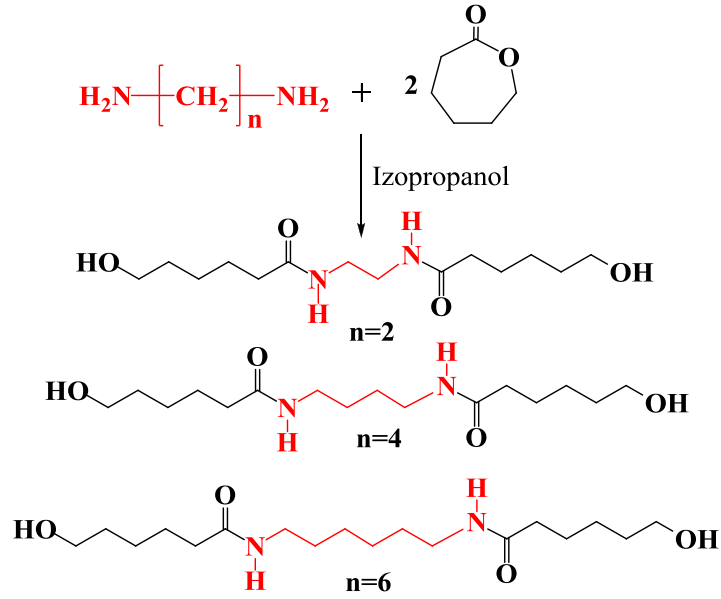
**Poliüretan termoplastikler**, poliüretanların dünya pazarındaki büyük bir kısmını oluşturur ve yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bunlar granüller halinde enjeksiyon kalıplamada yada ekstrüderler kullanılarak eriyik prosesle şekillendirilmektedir. Bu polimerler yüksek mukavemet ve yüksek aşınma direncinin yanı sıra çevre direnci denilen solvent ve benzeri etkilerden de etkilenmeyerek çok önemli bir polimer grubunu oluşturmaktadır. Kablo ve hortum gibi uygulamalarda, ayakkabılar ve yüksek aşınmalı mühendislik uygulamaları kullanım alanlarından bazılarıdır (Kamacı, 2010; Lokensgard, 2003).

**Poliüretan kaplamalar**, boru hatlarının korozyona karşı korunmasında, suni deride, esnek tekstil kaplamalarında ve film yapıştırıcılarında da kullanılmaktadır. Boya ve kaplamalarda poliüretan çok yüksek aşınma direnci ile havacılık ve otomotiv sektörünün en önemli hammaddelerinden biri olmaktadır. Ahşap yapılarda ve kompozitlerinde ise bağlayıcı olarak da kullanılmaktadır (Kamacı, 2010; Lokensgard, 2003).

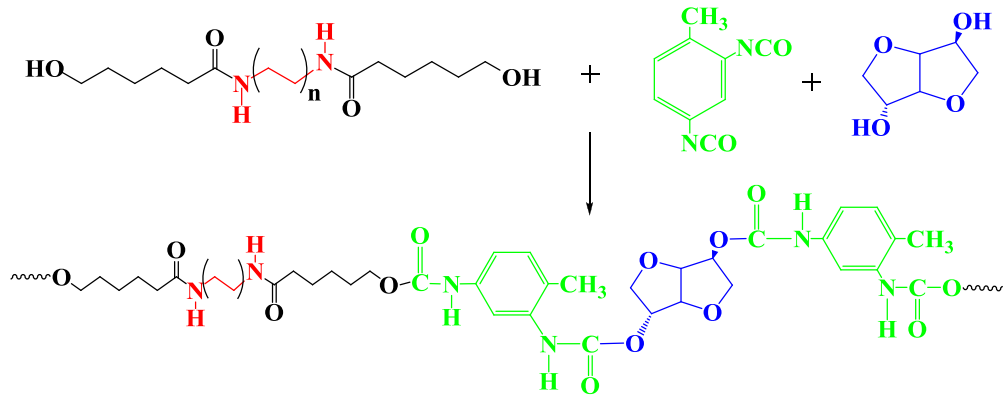
### 2.1.3. Poliüretanlar ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Varkey ve Sreekumar tarafından 2010 yılında yapılan çalışmada, anazincirinde kiral izosorbid birimi ve amido diol kromofor grubu içeren bir seri poliüretan sentezlenmiştir. Tüm polimerler 260-300 nm arasında absorpsiyon bandlarına ve 260-270 nm aralığında da  $\lambda_{max}$  değerine sahiptir. Elektronik eksitasyon ve emisyon değerleri sırasıyla 300-310 nm ve 400-410 nm aralığında olduğu görülmüştür. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının ( $T_g$ ) 60-120 °C arasında olduğu belirlenmiştir. Polimerlerin XRD ölçümlerinden amorf yapıda oldukları ve iletkenlik ölçümlerinden de yalıtkan oldukları görülmüştür. Polimerler, termal ve optiksel özelliklerinden dolayı çeşitli malzemelerin üretiminde kullanılmaya adaydır (Varkey et al, 2010).



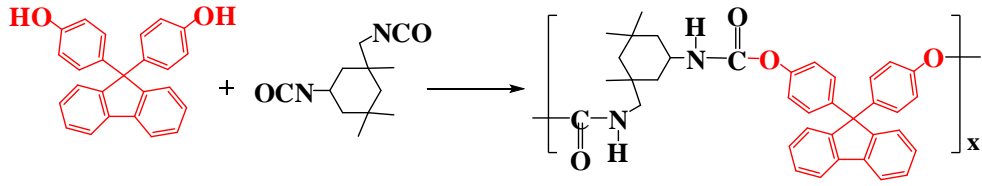


Şekil 5. Kromofor grubun sentez şeması

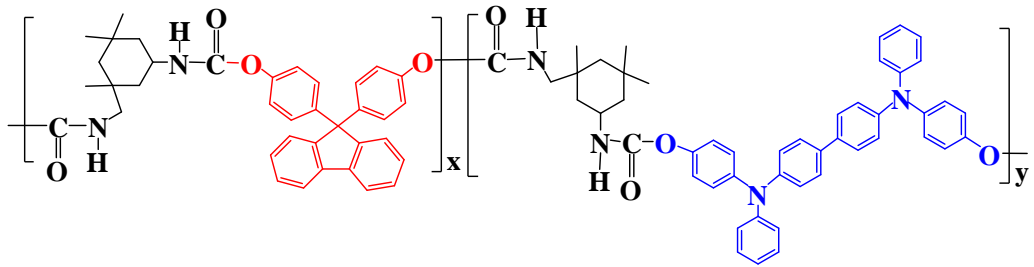


Şekil 6. İzosorbid türevi poliüretanların sentez şeması

Chuang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada floren grubu ve trifenilamin grubu içeren poliüretan ve bu polimerlerin kopolimer türevlerini sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünlerin kimyasal yapıları  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi, kütle spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleriyle doğrulanmıştır. Elde edilen polimerlerden P1'in hole-transport materyali olarak fosforesans PLED uygulamalarında kullanılabileceği düşünülmektedir (Chuang, 2012).

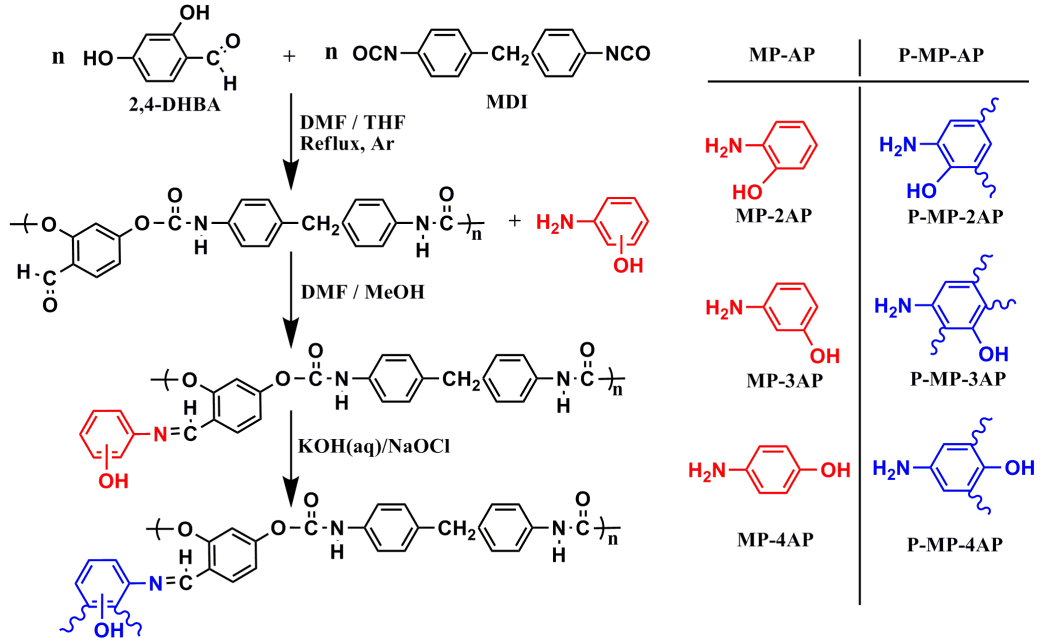


**Şekil 7.** Floren grubu içeren poliüretanın (P1) sentez şeması

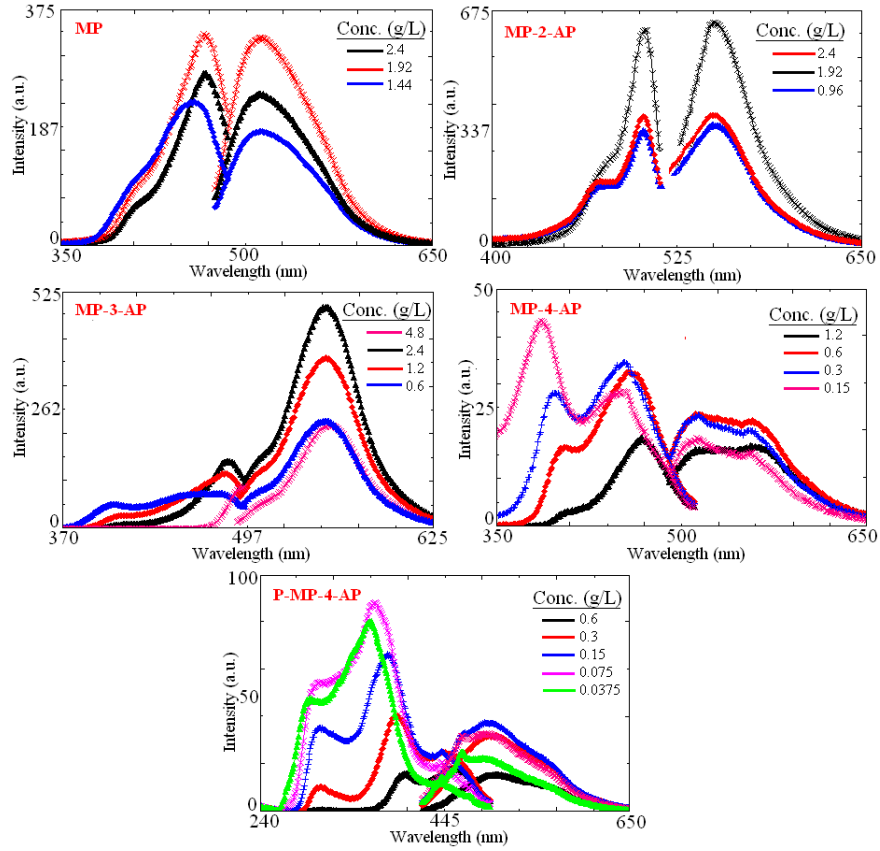


**Şekil 8.** Floren grubu içeren poliüretan kopolimerlerinin sentez şeması

Kaya ve Avcı tarafından 2012 yılında yapılan çalışmada yeni tür poliüretan, azometin grubu içeren poliüretanlar ve polifenol türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin yapıları FT-IR, UV-vis,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve SEC analizleriyle doğrulanmıştır. TG ve DSC teknikleriyle termal analizleri gerçekleştirilmiştir. Floresans ölçümleri DMF çözücüsü içerisinde alınmıştır. Maksimum Floresans şiddetini belirlemek için farklı konsantrasyonlarda ölçümler gerçekleştirilmiştir. En yüksek floresans şiddetini P-MP-2AP kodlu polimer gösterdiği belirlenmiştir (Kaya ve Avcı, 2012).



Şekil 9. Poliüretan, azometin grubu içeren poliüretan ve polifenol türevlerinin sentez şeması



Şekil 10. Sentezlenen poliüretan bileşiklerine ait eksitasyon ve emisyon spektrumları. Slit:  $\lambda_{Ex}$ : 3nm,  $\lambda_{Em}$ : 3nm.

## 2.2. POLİİMİDLER

Poliimidler, dianhidritlerin diaminlerle 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 (Bogert, 1908; Sroog, 1965; Mittal, 1984; Zhuang, 1998). Poliimidler, yüksek termal kararlılıkları, çok iyi mekanik dayanımlarının yanı sıra mükemmel dielektriksel özellikleri, düşük nem absorpsiyonu ve radyasyon dayanımı nedeniyle ileri teknoloji malzemeleri arasında yer almaktadır. 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 (Deligöz, 2002; Jeong, 2001; Hsiao, 2002, Ratta et al, 2001; Wilson, 1990; Ghosh ve Mittal, 1996, Feger et al, 1989; Kızılkaya, 2010).

Aromatik monomerlerden sentezlenen aromatik poliimidler yüksek performanslı polimerlerin en önemli sınıflarından biridir. Aromatik poliimidler mükemmel elektriksel, termal ve yüksek sıcaklıklardaki mekanik özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklıklarda izolatör, kaplama, yapışkan ve yüksek performanslı kompozitler için matris olarak çok sayıda uygulama alanı bulmaktadır. Bununla beraber bu polimerlerin çoğunun çözünmez ve eritilemez oluşu büyük bir dezavantajdır (Paşahan, 2008; Kim et al, 1993; Tamai et al, 1998).

Poliimidler ışınlandırmaya ve mekanik biçim değiştirmelerine ve çözücü etkilerine karşı büyük bir direnç gösterirler. Poliimidler:

- a) Isıya karşı dayanıklıdırlar.
- b) Havaya ve oksijene (oksidasyona) karşı dayanıklıdırlar.
- c) Kolay çözünmezler.
- d) Mekanik etkilere (vurma, çarpma, basma, germe vb.) karşı dayanıklıdırlar.
- e) Asidik hidrolize uğramazlar.
- f) Bakterilere karşı dayanıklıdırlar.
- g) Elektriksel iletkenlik gösterirler (Köytepe, 2000; Paşahan, 2008).

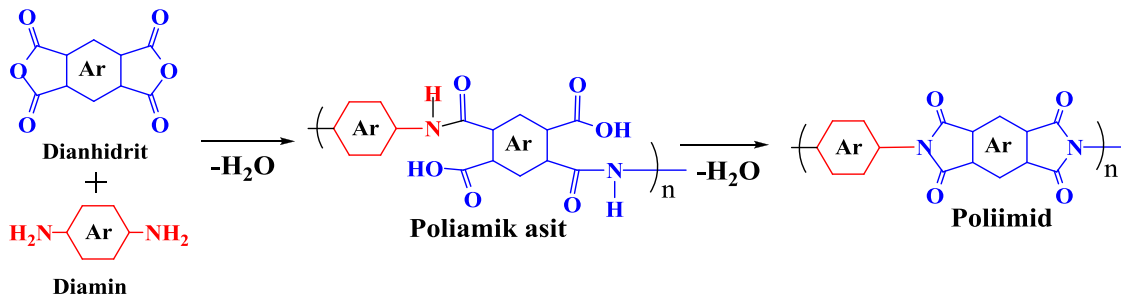
### 2.2.1. Poliimidlerin Sentezi

Poliimidler genellikle kondensasyon tepkimeleri ile hazırlanırlar. Diaminler ile tetrakarboksilik anhidritlerin polikondensasyonu ile sentezlenen polimidlerin sentez metotları çeşitlilik göstermektedir. Bu yöntemler arasında genel olanları:

- ✓ İki basamaklı poliimid sentezi
- ✓ Tek basamaklı poliimid sentezi

#### 2.2.1.1. İki Basamaklı Poliimid Sentezi

Poliimid sentezi iki basamakta gerçekleştirilir. İlk basamakta dimetilformamit (DMF), dimetilasetamit (DMAc) ya da dimetilsülfoksit (DMSO) gibi polar çözücüler içerisinde diamin çözülür ve imidizasyondan kaçınmak için düşük sıcaklıklarda ( $\sim 50^\circ\text{C}$ ) çözeltiye dianhidrit eklenir. Reaksiyon egzotermik ve hızlıdır ve reaksiyon poli(amikasit)'in viskoz bir çözeltisinin oluşmasıyla sonlanır. İkinci basamakta ise poli(amik asit) imidizasyonu gerçekleşir (Takekoshi, 1996).



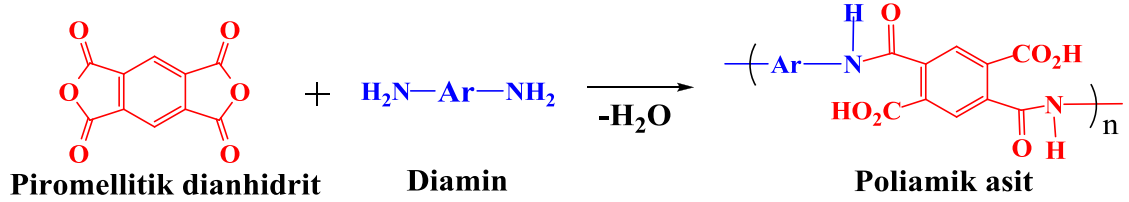
**Şekil 11.** İki basamaklı poliimid sentez şeması

Bu yöntemde doğrudan bir poliimid oluşmadığı için iki basamaklı olarak isimlendirilmiştir. Yöntemde; ilk basamakta poliamik asit elde edilir ve ikinci basamakta poliimid oluşumu gerçekleşir. Bu yöntem ticari olarak öneme sahip olan Kapton'un sentezinde de yaygınca kullanılmaktadır. İki basamaklı yöntemde gerçekleşen iki ana basamak bulunmaktadır.

#### a) Poli(amikasit) Oluşumu

Bir dianhidrit ile bir diamin *N,N* dimetil asetamid gibi polar aprotik bir çözücü içerisinde eklendiğinde uygun sıcaklıkta poli(amik asit) hızlı bir şekilde oluşmaktadır. Amino grubu anhidrit

üzerindeki karbonil karbonuna nükleofilik saldırınca anhidrit halkası açılarak amik asit oluşumu gerçekleşmektedir. Bu denge tepkimesinde, ileri yöndeki tepkime geri yöne olan tepkimeden daha hızlıdır. Aminlerin açılasyon tepkimeleri ekzotermiktir. İleri yöndeki tepkime dipolar çözücüler içersinde ikinci dereceden gerçekleşirken ve geri tepkime ise birinci derecedendir. Bu sebeple denge hali düşük sıcaklıklarda ve yüksek monomer derişimlerinde yüksek molekül ağırlıklı PAA oluşturur (Ghosh ve Mittal, 1996).

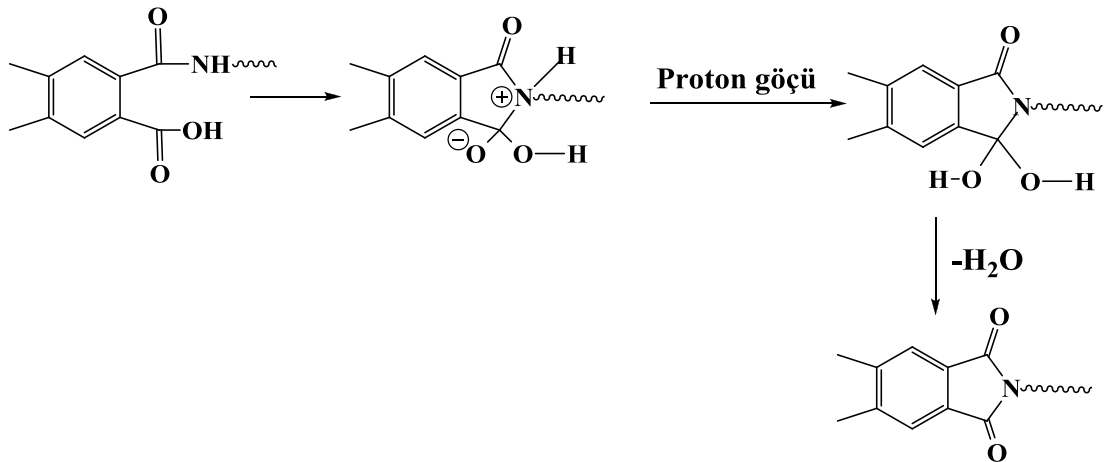


**Şekil 12.** Poliamik asidin oluşumu

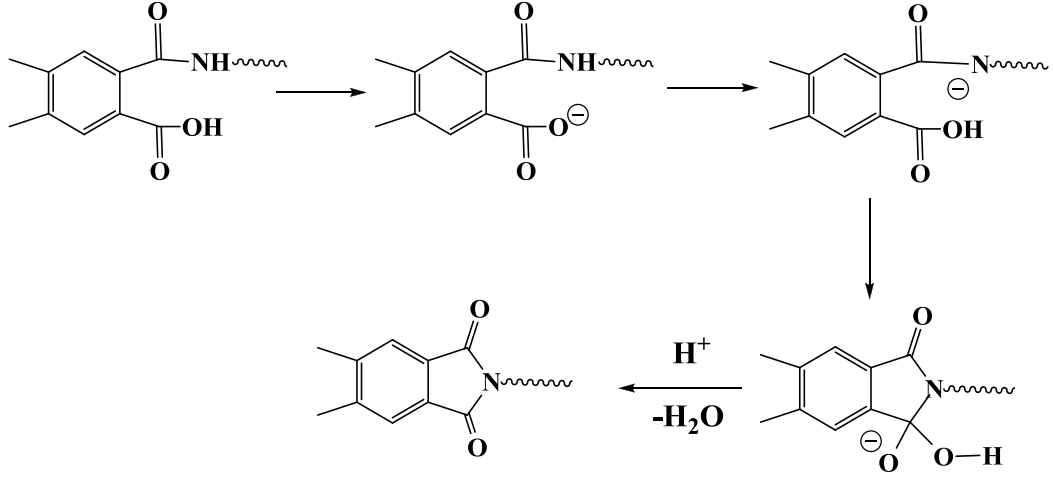
### b) Poli (amik asit)'lerin Termal İmidizasyonu

Poliimid sentezinin ikinci aşamasında en yaygın olarak kullanılan yöntem poliamik asidin termal imidizasyonudur. Bu yöntemde poliamik asit çözeltisi bir yüzeye uygulanarak ya da direkt olarak (yaklaşık 250-400 °C) ısıtılarak halkanın kapanması ile poliimid elde edilir. Termal imidizasyon oluşumu hakkında iki farklı mekanizma önerilmiştir. Önerilen mekanizmalar Şekil 13'te gösterilmiştir.

#### Mekanizma 1



## Mekanizma 2

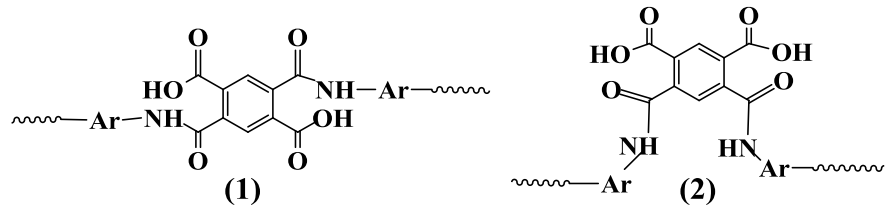


Şekil 13. Termal imidizasyon mekanizması

Bu işlem, ısı ile poliamik asit yapısından su eliminasyonunu sağlar ve poliimid elde edilir. Termal imidizasyon üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda bu işlemin iki basamaklı olarak gerçekleştiği ve birinci basamakta özellikle 150 °C' da çok yüksek tepkime hızına ulaşıldığı diğer basamakta ise bu hızın düştüğü görülmüştür (Brink et al, 1994).

Bu düşüşün nedeni genel olarak şöyle sıralanabilir.

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



- ii. İmidizasyon işlemi çözücü varlığında daha kolay ilerler. Isıtma süresi ilerledikçe çözücü oranı giderek düşmekte ve imidizasyon yavaşlamaktadır.
- iii. Poliamik asit oluşumu sırasında olan bazı yan tepkimeler ile bir miktar anhidrite ve amine geri dönüşüm olmaktadır. Sonuçta bu gruplar imidizasyon işlemi sırasındaki işlemi yani halka oluşum basamağını yavaşlatmaktadır. Ancak bu gruplar da tepkime

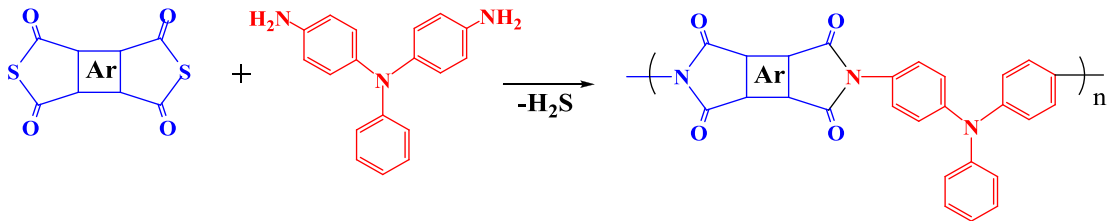
süresinin uzatılması ile tekrar tepkimeye sokulmaktadır. Bu nedenle poliimid sentezinde tepkime süresi önemlidir ve mümkün olduğu kadar uzun tutulmalıdır.

- iv. Bir poliimid sentezi sırasında tepkime ilerledikçe polimerin camsı geçiş sıcaklığı artar ve polimer kauçuğumsu halden camsı hale geçer. Hızdaki azalmanın nedeni camsı halde moleküler hareketliliğin azalmasıdır (Takekoshi, 1996).

### 2.2.1.2. Poliimidlerin Tek Basamaklı Yüksek Sıcaklık Çözelti Polimerizasyonu

Organik çözücülerde çözünebilir poliimidler tek aşamalı yöntemle sentezlenebilirler. Bu yöntemle, dianhidrit ve daimin, kaynama noktası yüksek bir çözücünde 180-200 °C'de ısıtılarak poliimid elde edilir. Bu şartlarda, zincir büyümesi ve imidizasyon eş zamanlı olarak olmaktadır. İmidizasyon reaksiyonu sonucu çıkan su çözülden destillenerek uzaklaştırılır. En yaygın olarak kullanılan çözücüler nitrobenzen,  $\alpha$ -kloronaftalen, m-kresol veya diğer fenollerdir. Tek aşamalı sentez metodu özellikle reaktivitesi düşük dianhidritlerin ve diaminlerin polimerizasyonunda etkili bir yöntemdir (Yamanaka et al, 2000).

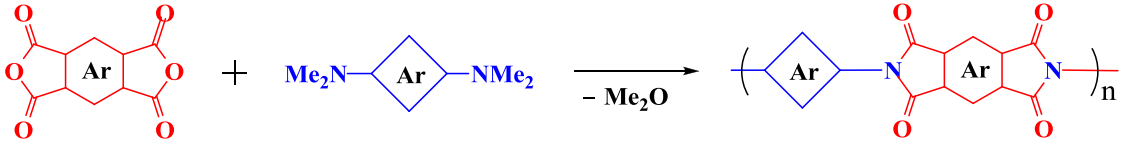
Oishi ve arkadaşları, 1992 yılında çözünebilir poliimid hazırlamak için yeni bir metod önermişlerdir. 4,4'-Diamino trifenilamin ve onunla tepkimeye girmek üzere PMDA, BTDA, DSDA ve BPDA'nın tiyoanhidrit analogunu kullanarak azot atmosferi altında 140 °C'de poliimidleri hazırlamışlardır. Bu metodla sentezlenen poliimidler, çözünür olduklarından ve tek basamaklı polimerizasyonla elde edildiklerinden bu konudaki ilk çalışmalardır. Ayrıca bu metodla sentezlenen poliimidler 300 °C'nin üzerine ısıtıldıklarında daha az çözünür olmakta ve mekanik dayanımları iyileşmektedir (Köytepe, 2007).



**Şekil 14.** Tiyoanhidritten poliimid sentezi

Bu metodun bir diğer avantajı ise tepkime ortamında suyun oluşmamasıdır. Çünkü poliimid sentezi esnasında oluşan su poliimidi çöktürür ve bu nedenle istenilen molekül ağırlığına ulaşamaz. Bu da termal ve mekanik dayanımın düşük kalması demektir, oysa bu metotta tepkime esnasında  $H_2S$  oluşmakta ve bu da poliimidin çökmesine engel olmaktadır. Bunun sayesinde istenilen polimer büyüklüğüne ulaşılabilir.





**Şekil 15.** Dimetilamino gruplarından tek basamaklı poliimid sentezi

Seçkin ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, dimetilamino eliminasyonuna dayanan yeni tek basamaklı poliimid sentezi önermişlerdir. Bu yöntemde poliimid sentezinde diamino bileşikleri yerine dimetilamino grupları kullanılarak su eliminasyonu engellenmiştir. Bu sayede, polimerizasyon kontrol edilmiş ve istenilen molekül ağırlığına ulaşılmıştır. Ayrıca polimerleşme sürdürüldükçe polidisperslik indeksi küçülmekte ve daha dayanıklı poliimidler elde edilmektedir. Tepkime esnasında kaynama noktası oldukça düşük olan dimetil eter eliminasyonu olmakta ve bu türün hızlı bir şekilde ortamdaki uzaklaşmasıyla, ard arda gerçekleşen denge tepkimeleri zinciri olan imidizasyon sürecinde dengenin ürünler yönüne kaymasını sağlamaktadır. Buna bağlı olarak, tepkime verimi diğer poliimid sentez yöntemlerine göre daha yüksek olmaktadır (Köytepe, 2007).

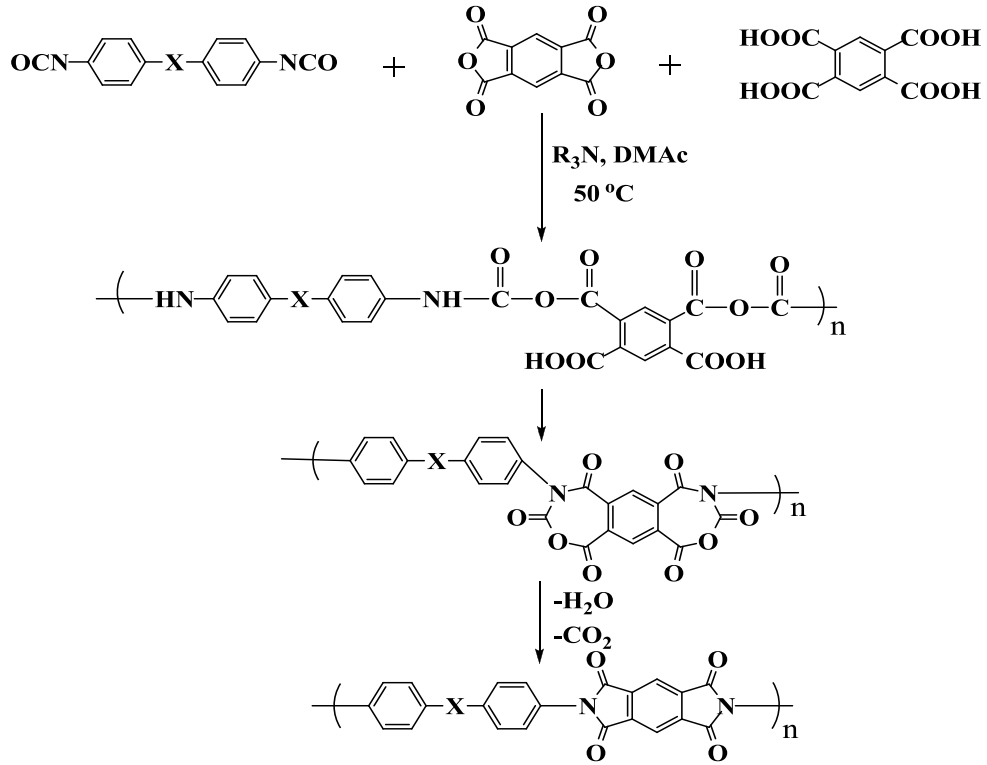
### 2.2.1.3. Poliimid Sentezinde Alternatif Metotlar

Poliimidlerin en yaygın kullanılan sentez yöntemi dianhidritler ile diaminlerin kondenzasyon reaksiyonu olmasına rağmen, bazı farklı sentez yöntemleri de bulunmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları monomerlerin yapılarından kaynaklanan zorunluluklardan ortaya çıkmasına rağmen çoğu daha iyi özelliklere sahip poliimid arayışının bir ürünüdür.

#### a) Diizosiyanat ve Anhidritlerden Poliimid Sentezi

Poliimidler; diizosiyanatlarla tetra asitler ve diğer dianhidritlerin kondenzasyon reaksiyonu ile de sentez edilebilirler. Bu tür sentez esnasında CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O kaybı gerçekleşir. Bu metotta diğer sentez metodlarından farklı olarak hem dianhidrit hem de tetraasit bir arada kullanılır. En ideal ürünü (en esnek ve kararlı) elde etmek için; uygun asit/anhidrit oranını kullanmak gerekmektedir. En esnek filmleri yapmak için; asit/anhidrit oranını 1/1 veya 1/4 almak gereklidir. Oluşan ürünün viskozitesi 0.5-1.2 dL/g arasında değişir ve ürün hava içinde 550 °C' ye dayanıklıdır. TGA ile yapılan ölçümlerde 550 °C' de sadece %10' luk bir kütle kaybı gözlenmektedir. Ürünün çekme dayanımı yaklaşık 69 Mpa (10000 psi) ve uzaması yaklaşık olarak %8'dir. Bu malzemeler eritilebilir ve kalıplanabilir özelliktedir. Yani elde edilen ürün toz

halinde ısıtılırsa homojen olarak eritilebilir. Film formları oldukça esnektir ve kolay kırılmaz (Köytepe, 2000).

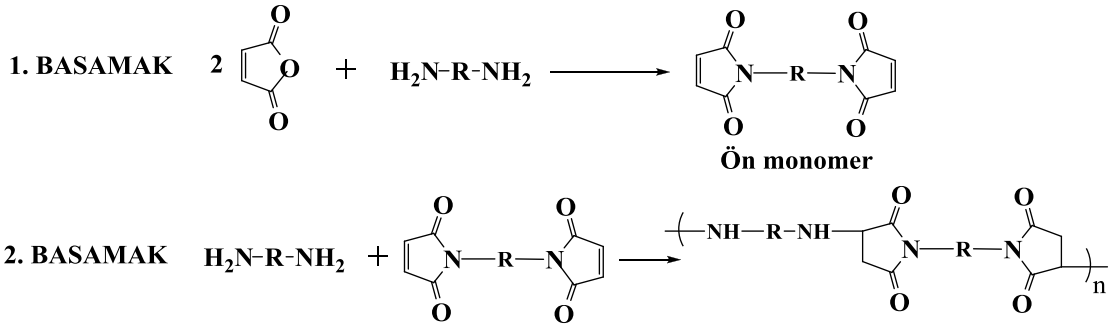


**Şekil 16.** Diizosiyanatlardan poliimid sentezi

Üzerinde ne kadar çok çalışılmış olsa da diizosiyanatlar kullanılarak gerçekleştirilen poliimid sentezinin mekanizması henüz tam olarak açıklanamamıştır. Ancak tepkime gerçekleşirken alınan NMR dataları tepkimenin  $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de altı üyeli imid-anhidrit yolu ile olduğunu göstermektedir. Daha üst sıcaklıklara ısıtma esnasında karbon dioksit uzaklaşması (ayrılması) başlar ve sonuç olarak poliimid oluşumu gerçekleşir.

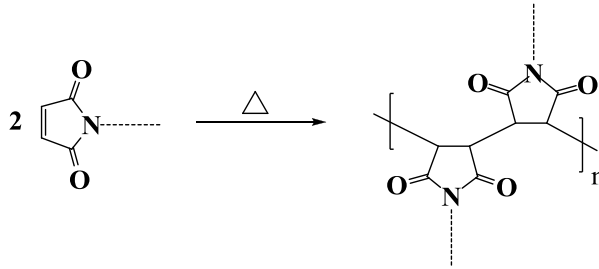
### b) Maleimid Türü Poliimidlerin Sentezi

Poliimid sentezinde bir metod da, bir poliimid sınıfı olan maleimidlerin sentezine aittir. Maleimid grubu bulunan poliimidlerin imidleşmesi ayrı bir basamakta gerçekleştirilir. Yani önce maleik asit diamini ile reaksiyonu sonucu ön monomer sentezlenir. İkinci basamakta ise, elde edilen ön monomerin diamini ile tepkimesi sonucu poliimid elde edilir. Daha net olarak açıklayacak olursak: Poliaminobismaleksimidler; maleimidin bir dianhidrit ile kapatılarak elde edilen oligomerden Michael katılmasıyla polimerleştirilmesinden elde edilir (Cassidy, 1976).



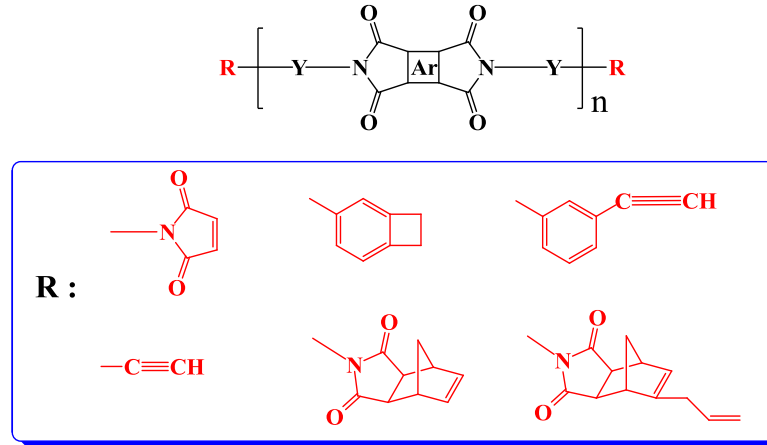
**Şekil 17.** Maleimid türü poliimid oluşumu

Diğer bir tepkime ise sonlandırılmış maleimid oligomerinin kendi kendine katılması ile gerçekleştirilir. Bu tepkime ısı ile sağlanan bir tepkimedir. Bu tepkime ile elde edilen ürünlerde yüksek mekanik dayanım, sertlik ve çözünmezlik durumu söz konusudur. Bu sentezin ısı işlem basamağı aşağıda gösterilmektedir.



### c) Katılma Tepkimesi ile Poliimid Sentezi

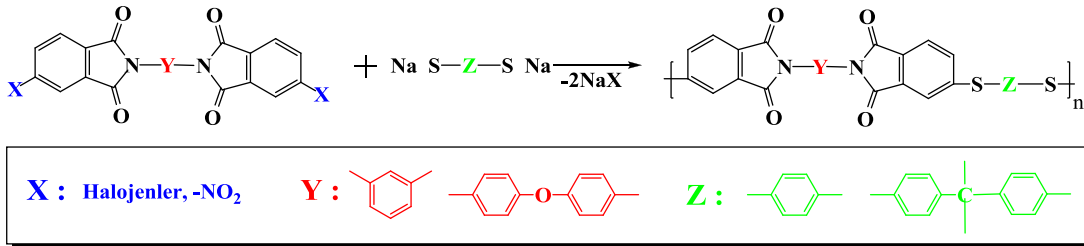
Katılma tepkimesiyle poliimid eldesi, reaktif uç grubu olan imid oligomerlerinden katılma polimerizasyonu ile elde edilirler. Katılma poliimidlerinin sentezinin ilk basamağında, reaktif grupla sonlandırılmış düşük molekül ağırlığına sahip ve çözülebilir bir öncül polimer hazırlanır. İkinci basamakta ise bu hazırlanan öncül polimer radikalik ya da termal yöntemler kullanılarak polimerleştirilir ve oldukça sağlam yapılı poliimidler elde edilir. Kullanılan reaktif son gruplar genellikle norbornen, maleimid, asetilen, asetilenik ve benzosiklobutendir.



Şekil 18. Poliimidlerde en çok kullanılan uç gruplar

#### d) Nükleofilik Aromatik Sübstitüsyon ile Poliimid Sentezi

Poliimidlerin sentezi için alternatif yöntemlerden birisi de nükleofilik aromatik sübstitüsyon tepkimeleridir. Ticari olarak kullanılan, Ultem adı verilen poliimid de bu yöntem ile hazırlanmaktadır. Bu yöntem ile poliimid eldesi için bis-aromatik halo yada nitro grupları dipolar aprotik çözügenler içerisinde bisfenol veya bistiol tuzları ile tepkimeye sokulurlar. Bu tepkimenin genel olarak gösterimi aşağıdaki şekilde verilmektedir. Son ürünün kararlılığı için ortamda oluşan tuzun uzaklaştırılması gerekmektedir. Ayrıca bisfenol tuzları oksijene karşı hassas oldukları için inert atmosfer sağlanmalıdır.



Şekil 19. Nükleofilik aromatik sübstitüsyon ile poliimid sentezi

#### e) Ester-asit Yöntemi ile Poliimid Sentezi

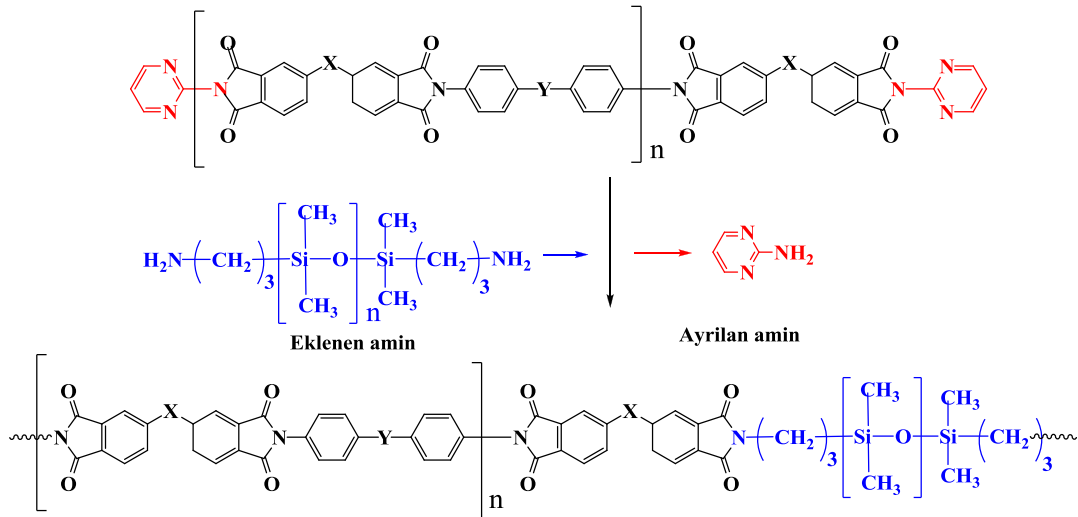
Ester asit metoduyla poliimid sentezi, poliimid sentezleri arasında sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, dianhidrit molekülü metanol yada etanol gibi bir alkol ile ön bir tepkimeye sokulur. Bu tepkime sonucunda öncül bir monomer olan ester-asit oluşur. Bu

tepkime, trietilamin gibi tersiyer aminler ile katalizlenebilir. Bu tepkimeye ilişkin en önemli mekanizma olan alkoller ile anhidrit açılma mekanizmasını Yamanaka ve arkadaşları çalışmalarında rapor etmişlerdir. Bu çalışmaya göre ester-asidin oluşma oranı genellikle anhidrit grubunda köprü görevi gören moleküle bağlıdır ve alkolün yapısından bağımsızdır. Burada önemli olan, farklı anhidrit gruplarının elektron ilgisinin, tepkimenin hızı ve verimini etkilemesidir. Bu yöntemde ester-asit gruplarını düşündüğümüzde benzer anhidrit gruplarına oranla daha çözünür ve daha az toksikdirler. Ayrıca nemden de daha az etkilenirler. Esas olarak esterleştirme kararsız anhidrit yapısını kararlı hale getirme ya da bir nevi koruma işlemidir. Bu polimerleşme işlemi daha kontrollü yapabilmemize olanak sağlar. Bu yöntem ticari bir poliimid türü olan PMR-15 reçinesinin üretim yöntemidir (Yamanaka et al, 2000).

Yüksek sıcaklıklarda ester-asit yapısı kaybolarak fonksiyonel anhidrit yapısı tekrar oluşur. Bu esnada ise oluşabilecek bazı istenmeyen yan reaksiyonlar önlenmiş olur. Böylece hassas dianhidrit grupları kolaylıkla poliimid sentezinde kullanılabilir.

#### f) Trans İmidizasyon

Yüksek mol kütleli homo ve kopolimerler transimidizasyon yöntemi ile sentezlenebilir. Şekil 20' de görüldüğü gibi bir aminopropilsiloksan yada aromatik veya alifatik diamin yer değiştirebilir.



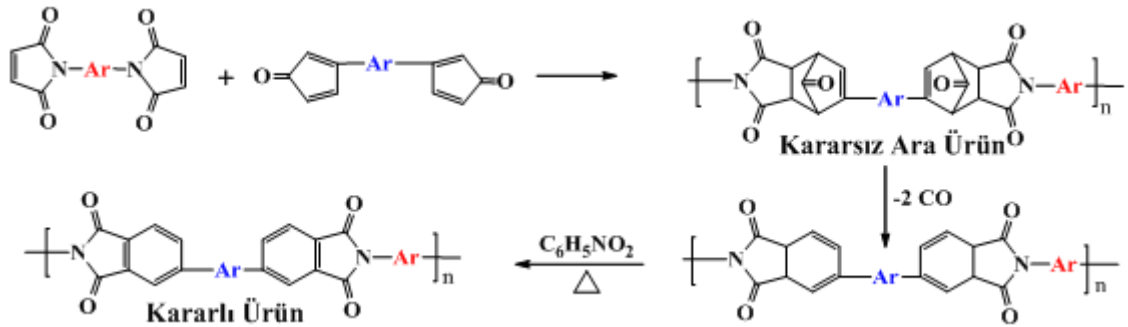
**Şekil 20.** Aminopropilsiloksan ile yapılan trans imidizasyon reaksiyonu

Bu yöntem kullanılarak yüksek molekül ağırlığına sahip polimer elde edebilmek için, mutlaka tepkime esnasında ayrılan ürün ve diaminin bazlıkları farklı olmalıdır. Tepkime sırasında var olan poliimid çözeltilisine eklenecek olan diaminin  $\text{pK}_b$  değeri poliimidin yapısında

var olan diamin grubunun  $pK_b$  değerinden daha yüksek olmalıdır. Ancak bu tepkimede, denge başlangıç maddesi lehinde olsa bile ortama eklenecek bazı katalizörler ile bu durum değiştirilebilir. Bu katalizörler genellikle çinko, kurşun ve kadmiyum tuzlarıdır (Kricheldorf et al, 2005). Takekoshi ve arkadaşları transimidizasyon üzerine yaptıkları çalışmalarda 2-aminopiridin'in yaygın olarak kullanılan diaminler için transimidizasyona uygun olduğunu göstermişlerdir (Takekoshi ve Terry, 1994).

### g) Diels-Alder Tepkimesi ile Poliimid Sentezi

Polifenilenlerden poliimidlerin sentezi Diels-Alder tepkimesi ile yapılabilir. Bu yöntemle elde edilen substitüentsiz poliimidler çok iyi çözünürlük gösterirler. Ancak R, Ar bağlı olanların çözünürlükleri daha azdır. Diels-Alder tepkimesi ile aynı poliimidin sentezinde iki farklı (yol) yaklaşım söz konusudur. Birinci yöntemde önce imid fonksiyonlu monomer elde edilir. Sonra Diels-Alder tepkimesine tabi tutulur. Tabi önce bir diamin ile maleik anhidrit etkileştirilerek A bisdienofil elde edilir. Daha sonra bu monomer çift bağ bulunduran halkalı diğer bir bileşik ile Diels-Alder tepkimesine tabi tutularak polimerleştirilir (Köytepe, 2000).

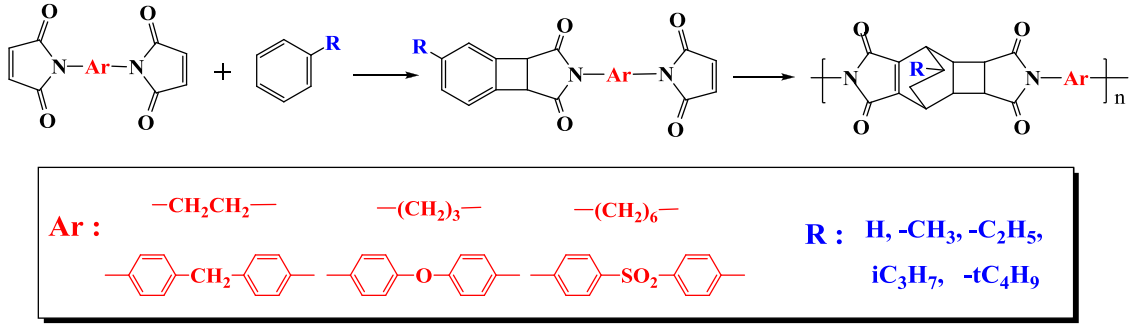


**Şekil 21.** Diels-Alder tepkimesi ile poliimid sentezi

Bu yöntemde elde edilen ürünün düşük molekül ağırlıkta olması problemidir ve kantitatif hidrojenasyon eksikliği vardır. Ayrıca ürünün viskozitesi düşüktür ve erime sıcaklığında beklenmedik bir termal bozulma gerçekleşir. Yine de bu bozulma diğer tüm ticari malzemelerden daha yüksektir. Bu tür poliimidler TGA' da azot veya argon atmosferde termal bozulma 300 °C' de başlar 500 °C' de biter. Yapıdaki aromatik gruplar arttıkça termal bozulma sıcaklığı da artar. 530 °C' de %7'lik bir kütle kaybı olur. 600 °C' de %30 olan kütle kaybı, 800 °C' de maksimum olur (Köytepe, 2000).

### h) Aromatik Foto Katılmalarla Poliimid Sentezi

Poliimidler, bismaleimid ile alkil benzen veya benzenin foto katılmasıyla sentezi nadir kullanılan bir yöntemdir. Bu harika yaklaşımda 2+2 ve 2+4 halka katılma işlemleri ile aşırı rigid fonksiyonlu ana zincirler elde edilir.



**Şekil 22.** Aromatik foto katılmalar ile poliimid sentezi

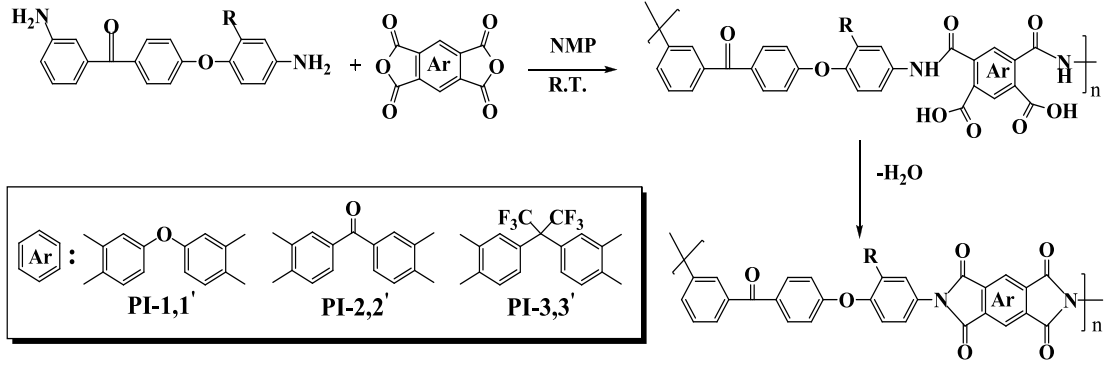
Bu yöntemle elde edilen polimerler açık sarı (parlak) veya beyaz renktedir. Polimerler kırılğan filmler halinde veya toz halinde elde edilebilir. Ayrıca bu polimerlerin çözünürlükleri çok düşüktür. Tepkime verimi ise sentezlenecek imidin yapısına ve monomerlerin aktivitesine göre % 10-95 arasında değişkenlik gösterir.

Bu malzemeler diğer poliimid türleri arasında en yüksek termal ve mekanik dayanıma sahiptir. Çünkü yapılarında yüksek oranda rigid ve aromatik gruplar içerirler. Bozunma sıcaklıkları yaklaşık olarak  $510\text{ }^\circ\text{C}$ ' de başlar ve tam bozulma  $950\text{ }^\circ\text{C}$ ' yi bulabilir. Sentezi 2.5 mL asetofenon ile karıştırılmış aşırı miktardaki (100 mL) benzene 0.02 mol bismaleimid katılarak elde edilen bu karışım yaklaşık 30-40 saat 450 watt UV ışığı altında karıştırılarak gerçekleştirilir. Oluşan ürün asetonla yıkanır ve vakumda kurutulur. Bu yöntemle oda sıcaklığında bile poliimidler hazırlanabilir (Deligöz, 2002; Köytepe, 2000).

#### 2.2.3. Poliimidler ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Yang ve arkadaşları 2010 yılında asimetrik diaminlerin (3-amino-4'-(4-amino-2-triflorometilfenoksi)-benzofenon ve 3-amino-4'-(4-aminofenoksi)-benzofenon) farklı aromatik tetrakarboksilik asit dianhidritlerle reaksiyonu sonucunda yeni poliimidler sentezlemiştir. Sentezledikleri polimidleri çözünürlük testleri, viskozite ölçümleri, mekaniksel testler, FT-IR ve termogravimetrik analizlerle karakterize etmişlerdir. Poliimidlerin özgül viskoziteleri 0.54-0.77 dL/g aralığında değiştiği belirlenmiştir. Sentezlenen poliimidlerin %10 kütle kayıpları  $573\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin

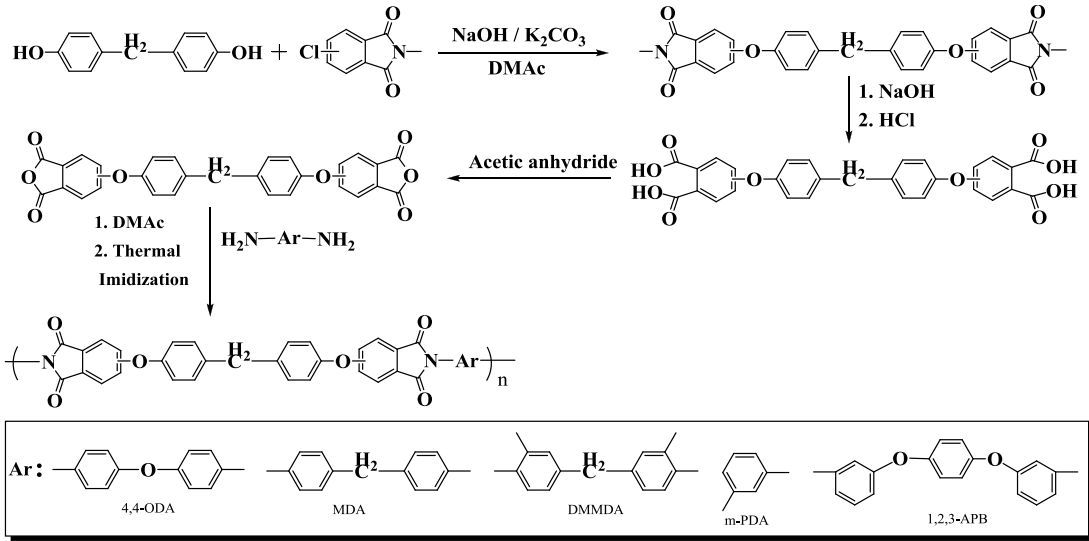
üzerinde gerçekleşmiş ve camsı geçiş sıcaklıkları 222-251 °C arasında olduğu görülmüştür. Bu özelliklerdeki polimerler gelişmiş materyallerin uygulamasında kullanımına adaydır (Yang et al, 2010).



**Şekil 23.** Yang ve arkadaşları tarafından sentezlenen poliimidler

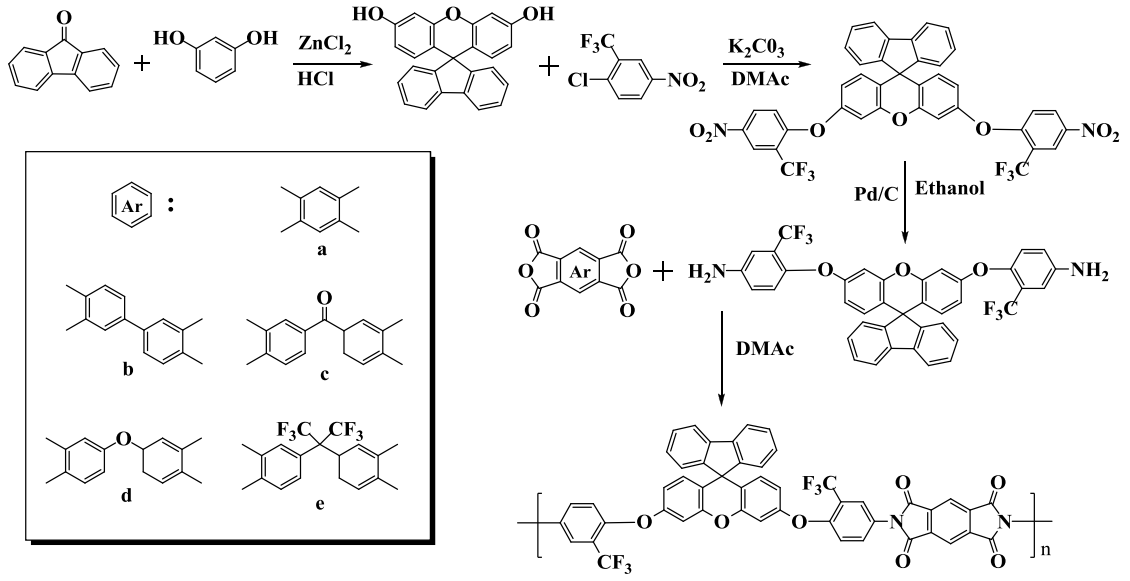
Li ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada izomerik (4,4'-metliendifenoksil) bis (ftalik anhidrit)ler (BPFDA) sentezlenmiş ve sentezlenen moleküllerin yapıları IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarıyla aydınlatılmıştır. Daha sonra izomerik BPFDA'lar ve aromatik diaminlerin reaksiyonu ile poliimidler hazırlanmıştır. 3,3'- BPFDA'dan türetilen poliimidler oda sıcaklığında organik çözücülerde çözünürken, 4,4'-BPFDA'dan türetilenler yüksek sıcaklıklarda bile kısmen çözünmektedirler. Poliimidlerin %5'lik kütle kayıpları 430-550 °C aralığında gerçekleştiği belirlenmiştir. Dinamik mekanik termal analiz (DMTA) sonuçlarına göre, 3,3'- BPFDA'in türevi olan poliimidlerin camsı geçiş sıcaklıklarının 4,4'-BPFDA'in türevi olanlara göre 10-20 °C daha yüksek olduğu görülmüştür. XRD sonuçlarından ise tüm poliimidlerin amorf yapıda olduğu gözlenmiştir (Li et al, 2011).





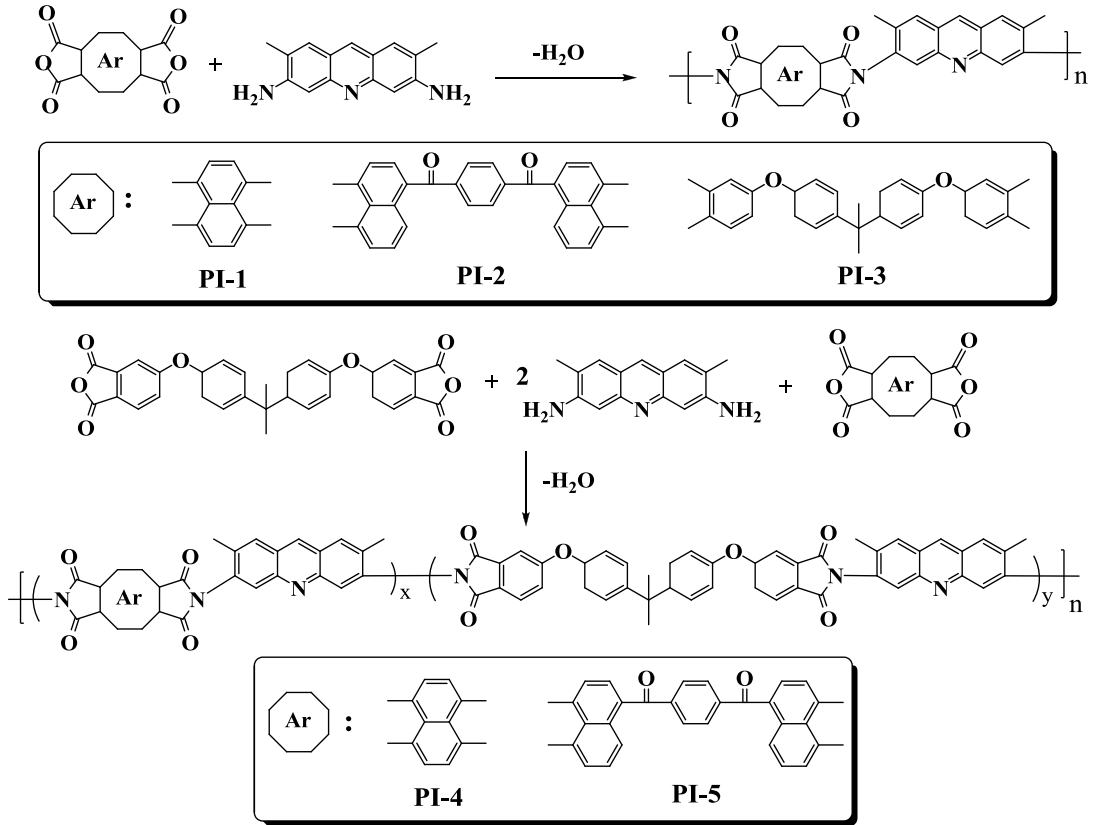
**Şekil 24.** Li ve arkadaşları tarafından sentezlenen poliimidler

Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, ticari olarak bulunan farklı aromatik tetrakarboksilik dianhidritlerin diamin ile reaksiyonu sonucu yeni poliimidler sentezlenmiştir. Elde edilen poliimidlerin çoğu N-metil-2-pirolidon, N,N-dimetil asetamid ve m-kresol çözcülerinde çözüldüğü belirlenmiştir. Tüm poliimidlerden şeffaf, esnek ve dayanıklı filmler yapılabilmektedir. Poliimidlerin nem absorpsiyonları %0.35-0.64 aralığında olduğu ve dielektrik sabitleri ise 1 kHz'de 2.63-3.09 arasında değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca poliimidlerin mükemmel termal kararlılık gösterdiği, %10'luk kütle kayıplarının 540 °C'nin üzerinde gerçekleştiği, camısı sıcaklıklarının ( $T_g$ ) ise 274-323 °C aralığında olduğu gözlenmiştir (Zhang et al, 2011).

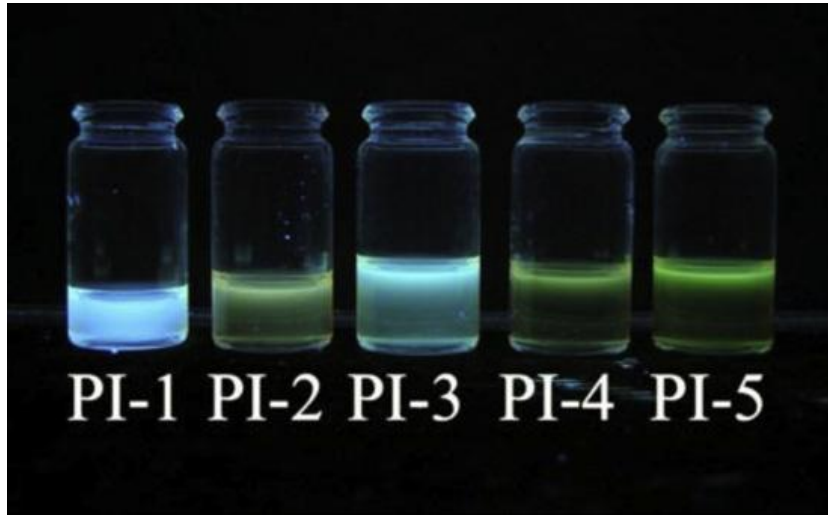


**Şekil 25.** Zhang ve arkadaşları tarafından sentezlenen poliimidler

Grucela-Zajac ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada, 2,7-dimetilakridin-3,6-diaminin üç farklı aromatik dianhidritle reaksiyonu sonucu yeni poliimid ve kopolimidler sentezlenmiştir. Sentezledikleri polimerlerin camısı geçiş sıcaklıklarının ( $T_g$ ) 209-331 °C aralığında olduğu belirlenmiştir. Polimerlerin optik absorpsiyon ve fotoluminesans (PL) özelliklerini çözelti ve poli(metil metakrilat) ile blendleri halinde katı olarak ölçmüşlerdir. NMP'deki çözeltisi halinde alınan ölçümlerde polimerlerin mavi veya yeşil ışık yaydıkları ve maksimum emisyon dalga boyunun ise 438-512 nm aralığında olduğu belirlenmiştir. Poliimidlerin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri (CV) ve diferansiyel puls voltametri (DPV) yöntemleriyle araştırmışlardır. Bu ölçüler sonucunda elektrokimyasal band boşluklarının 1.36-2.34 eV aralığında olduğu belirlenmiştir (Grucela-Zajac, 2012).



**Şekil 26.** Grucela-Zajac ve arkadaşları tarafından sentezlenen poliimid ve kopolyimidlerin sentez şeması



**Şekil 27.** Polimerlerin NMP çözücüsü içerisinde 366 nm dalga boyunda uyarıldıklarındaki fotoğrafları

### 2.3. Modifiye Poliimidler

Aromatik poliimidlerin yukarıda belirtilen üstün özelliklerine rağmen, bilinen organik çözücülerde çözünmemeleri, yüksek camsı geçiş sıcaklığına ve erime noktasına sahip olmaları gibi nedenlerden dolayı birçok alanlardaki kullanımları sınırlı kalmıştır. Bunun sonucu olarak, poliimidlerin sahip oldukları bu üstün özellikleri değiştirmeksizin, işlenebilirlik ve çözünürlüklerini iyileştirmek için çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bunun için iki yöntem sıkça kullanılmaktadır (Kim et al, 1993; Tamai et al, 1998; Grubb et al, 2002; Yin et al, 1998; Inoue et al, 1996; Spiliopoulos ve Mikroyannidis, 1998; Hisao ve Liou, 1998; Tamai et al, 1998; Chen et al, 2001).

- 1) Polimer yapısında esneklik sağlayıcı gruplar (fenil, sülfon, eter v.b.) veya hacimli yan grupların (alkilen, anisil vb.) yer almasını sağlamak (Chen et al, 2001; Kurita et al, 1990; Zuo et al, 1998; Yeganeh et al, 2000).
- 2) Poli(amid-imid), poli(eter-imid), poli(ester-imid), poli(azometin-imid)ve poli(üretan-imid) yapısındaki kopolimerlerin üretilmesi.

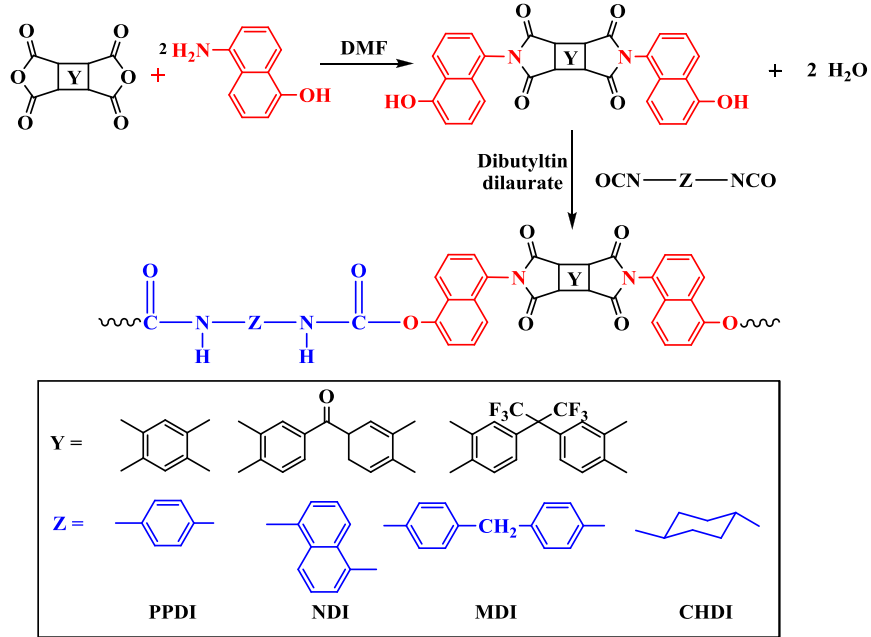
#### 2.3.1. Poli(üretan-imid)ler

Poli(üretan-imid)ler, polimerin ana zinciri üzerinde üretan ve imid grupları içeren polimerlerdir. Poli(üretan-imid) hazırlamak için çeşitli girişimlerde bulunulmuştur. İzosiyanat uç grubu içeren poliüretan prepolimerinin asit dianhidrit ile reaksiyonu yaygınca kullanılmıştır (Zuo et al, 1998; Yeganeh et al, 2000; Yeganeh ve Shamekhi, 2004; Nair et al, 1998). Diğer metod ise izosiyanat uç grubu içeren poliüretan prepolimerinin poli(amik asit) ile reaksiyonudur. Son zamanlarda imid grubunun poliüretan yapısına eklemek için farklı stratejiler geliştirilmiştir. Bir başka metod, asit dianhidritin aminoetanol ile reaksiyonundan elde edilen hidroksil grubuyla sonlanan imid monomerinin izosiyanat bileşikleriyle reaksiyonu sonucu poli(üretan-imid) eldesidir (Zuo et al, 1997; Gnarajan et al, 2000; Lin et al, 1999; Chen et al, 2001; Zuo ve Takeichi, 1999).

##### 2.3.1.1. Poli(üretan-imid)ler ile ilgili yapılan çalışmalar

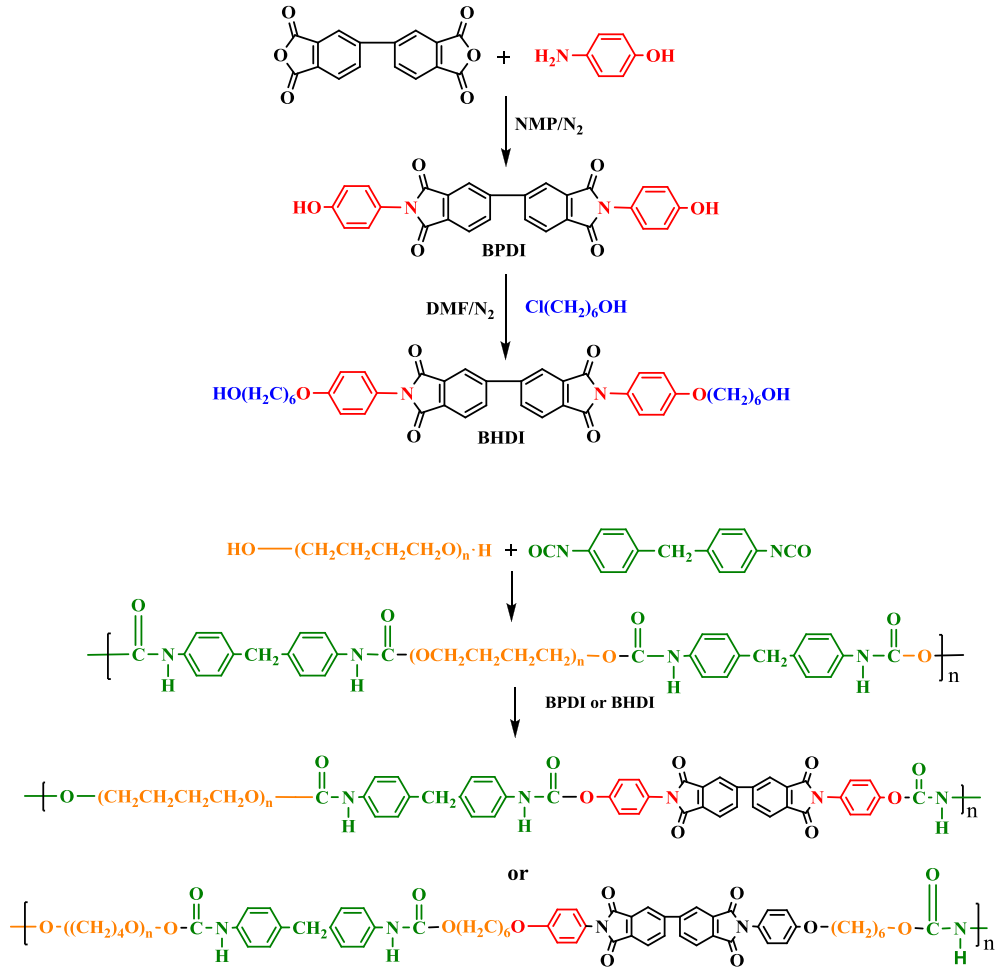
Mehdipour-Ataei ve Keshavarz tarafından 2003 yılında yapılan çalışmada aromatik dianhidritlerin 5-amino-1-naftol ile kondenzasyon reaksiyonuyla imid grupları içeren yeni dioller sentezlenmiştir. Sentezlenen diimid-dinaftollerin farklı diizosiyanat bileşikleriyle reaksiyonu sonucunda yeni poli(üretan-imid)ler (PUIs) sentezlenmiştir. Elde edilen polimerler FT-IR, NMR

ve elemental analiz teknikleriyle karakterize edilmiştir. Çözünürlükleri, çözelti viskoziteleri, termal dayanıklılıkları gibi fiziksel özellikleri de incelenmiştir. Sentezlenen polimerlerin yapılarındaki imid grubundan dolayı tipik poliüretanlara göre daha iyi termal kararlılık gösterdikleri belirlenmiştir (Mehdipour-Ataei ve Keshavarz, 2003).



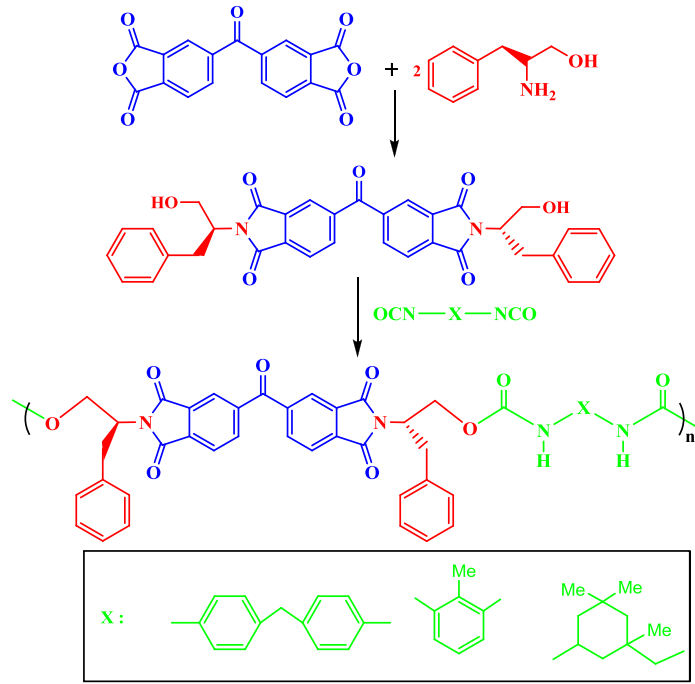
**Şekil 28.** Mehdipour-Ataei ve Keshavarz tarafından sentezlenen poli(üretan-imid)ler

Lee ve arkadaşları tarafından 2000 yılında yapılan çalışmada yeni tip N,N'-bis(4-hidroksifenil)-3,4,3',4'-bifenildikarboksiimid (BPDI) ve N,N'-bis[4-(6-hidroksiheksiloksi) fenil]-3,4,3',4'-bifenildikarboksiimid (BHDI) bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen diol bileşikleri 4,4'-difenilmetan diizosiyanat bileşiği ve poli(oksitetrametilen) glikol (Mw 1000) ile reaksiyona sokularak poliüretan bileşikleri sentezlenmiştir. BHDI bileşiğinden türetilen poliüretanlar BPDI'den türetilenlere göre daha yüksek sıcaklıklarda bozunduğunu belirlemişler. % 50'nin üzerinde sert segment içeren BHDI'den türetilen poliüretanların nematik sıvı kristal davranış gösterdiğini belirlemişlerdir. Poliüretanlardaki sert segmentin artmasıyla camsı geçiş sıcaklığının daha yükseldiğini ve gerilme dayanımının arttığını gözlemlemişlerdir (Lee et al, 2000).



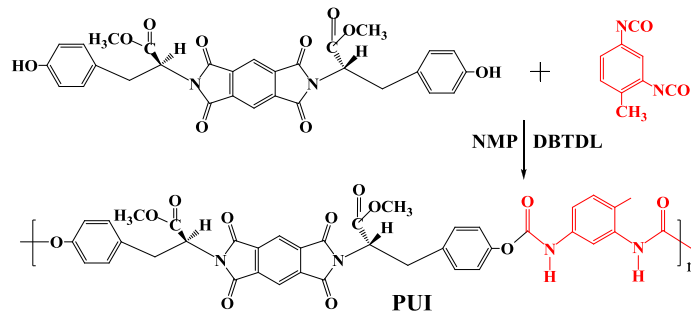
**Şekil 29.** Lee ve arkadaşları tarafından sentezlenen poli(üretan-imid)ler

Hajipour ve Omidian tarafından 2010 yılında yapılan çalışmada L-fenilalaninol ile 4,4'-karbonildifthalik dianhidritin susuz asetik asitteki reaksiyonuyla yeni N,N'-(4,4'-karbonildiftaloyl)bis-(L-fenilalanin)diol bileşiği sentezlenmiştir. Sentezledikleri bileşik FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  teknikleriyle karakterize edilmiştir. Elde edilen kiral diol bileşiğinin farklı diizosiyanatlarla reaksiyonuyla yeni poli(üretan-imid) bileşikleri elde edilmiştir. Sentezledikleri polimerler de FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ , DSC ve TGA teknikleriyle karakterize edilmiştir. Polimerlerin N,N-dimetilasetamid, NMP, N,N-dimetilformamid, dimetil sülfoksit ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibi aprotik-polar çözücülerde çözüldüğü belirlenmiştir. Termal analizler sonucunda polimerlerin 265 °C'de %10'luk kütle kaybının gerçekleştiğini ve camsı geçiş sıcaklıklarının ise 130-160 °C arasında olduğu gözlenmiştir (Hajipour ve Omidian, 2010).



**Şekil 30.** Hajipour ve Omidian tarafından sentezlenen poli(üretan-imid)ler

Mallakpour tarafından yapılan çalışmada L-tirozin'den türetilen optikçe aktif biyobozunur poli(üretan-imid) (PUI) sentezlenmiştir. PUI/titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) biyanocompozitler (BNC)s hazırlamak için yüksek şiddette ultrason kullanılmıştır. PUI/ $\text{TiO}_2$  BNC'ler Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi, XRD, TEM, SEM ve AFM mikroskoplarıyla karakterize edilmiştir. Termal özelliklerini incelemek amacıyla termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetriyle (DSC) analizleri gerçekleştirilmiştir. TEM ve SEM analizi sonucunda nanopartiküllerin PUI matrisinde heterojen biçimde dağıldığı görülmüştür. TGA/DSC analizleriyle yeni biyanokompozitlerin termal dayanımının arttığı doğrulanmıştır. UV-vis ölçümlerinden elde edilen biyanokompozitlerin saf PUI'lere göre daha yüksek absorbansa sahip olduğu belirlenmiştir (Mallakpour, 2012).



**Şekil 31.** Mallakpour tarafından sentezlenen L-tirozin türevi poli(üretan-imid)ler

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. MATERYAL

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Benzofenon-3,3',4,4'-tetrakarboksilik dianhidrit (BPDA), piromellitik dianhidrit (PMDA), 4,4'-(hegzaflorozopropiliden)diftalik anhidrit (6FDA), 2-(4-aminofenil)etanol (2APE) ve 3-aminobenzil alkol (3APA) Merck firmasından temin edilip diol bileşiklerinin sentezinde reaktif olarak kullanıldılar. 2,4-toluen diizosiyanat (TDI), 1,4-fenilen diizosiyanat (PDI)ve 1,6-hegzametilen diizosiyanat (HMDI) Merck firmasından temin edilip polimer sentezlerinde reaktif olarak kullanıldı. N,N-dimetil formamid (DMF)Merck firmasından temin edilerek sentezlenen diol bileşikleri ve polimerlerin sentezlenmesinde çözücü olarak kullanıldı. Dimetil sülfoksit (DMSO), 1-metil-2-pirolidon (NMP), tetrahidrofuran (THF), Toluen, Ksilen, CCl<sub>4</sub> ve n-hegzan Merck firmasından temin edilerek sentezlenen polimerlerin çözünürlük testlerinde kullanıldı.

##### 3.1.2.Kullanılan Cihazlar ve Ölçüm Tekniği

###### 3.1.2.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR)

Perkin Elmer Spectrum-One model spektrofotometre, yapılan reaksiyonların takibi için kullanılmıştır. Reaksiyon sonucunda oluşan ürünlere bağlı olarak molekülün yapısında meydana gelen değişiklikler (yeni bağ oluşumu ve bağların kaybolması) bu yöntemle kolaylıkla belirlenmiştir. Elde edilen spektrumlardan sentezlenen ürünlerin fonksiyonel gruplarına ait pikler belirlenerek çıkış maddeleriyle kıyaslamalı olarak yapısal karakterizasyon gerçekleştirilmiştir.

###### 3.1.2.2. <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi

Bruker Avance DPX-400 model NMR cihazından alınan veriler sonucunda, çıkış bileşiklerinin ve sonuç ürünlerinin yapıları ayrıntılı olarak aydınlatılmıştır. Ölçümler DMSO-*d*<sub>6</sub> (dötero-dimetilsülfoksit) çözücü varlığında 25 °C'de TMS (teterametil silan) iç standart kullanılmasıyla alınmıştır.



### 3.1.2.3. Termogravimetrik analiz (TGA)

Perkin Elmer SII 7300 termal analiz sistemi kullanılarak yapılan ölçümlerde moleküllerin sıcaklığa karşı kütle kayıpları belirlenmiştir. Yapılan ölçümler, azot atmosferinde, 20-1000 °C arasında, sıcaklığın dakikada 10 °C artırılması ile yapılmıştır. TGA ve DTG (TGA'nın 1. türev eğisi) eğrilerinden yararlanılarak moleküllerin maksimum kütle kayıplarının hangi sıcaklıklarda gerçekleştiği ( $T_{max}$ ), ilk olarak hangi sıcaklıkta bozunmaya başladıkları ( $T_{on}$ ), %20 kütle kaybının ( $T_{20}$ ) ve %50 kütle kaybının ( $T_{50}$ ) hangi sıcaklıklarda gerçekleştiği gibi, moleküllerin sıcaklığa karşı davranışları ile ilgili birçok veri tespit edilmiştir.

### 3.1.2.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Sentezlenen polimerlerin DSC analizleri Perkin Elmer Pyris Sapphire DSC marka cihazlar kullanılarak gerçekleştirildi. DSC analizleri alüminyum kapsüller içerisinde 30-400 °C arasında, dakikada 10 °C'lik artışla, N<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleştirildi.

### 3.1.2.5. Büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC)

Shimadzu VP-10A model cihaz kullanılarak yapılan ölçümlerde polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve buna bağlı olarak heterojenlik indeksi (PDI) değerleri belirlenmiştir. SEC analizleri için, 3,3 mm x 30 cm boyutunda SGX kolon (100 Å ile 7 nm çap aralığında dolgu materyali içeren), yürütücü faz olarak DMF/MeOH (v/v, 4/1, 0,4 ml/dak hızında) karışımı, polistiren standart ve refraktif indeks dedektör (RID) kullanılmıştır. Tüm ölçümler 25 °C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

### 3.1.2.6. Mor ötesi-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis)

Perkin Elmer precisely Lambda 35 UV-VIS Spectrophotometer, sentezlenen moleküllere ait çözelti fazındaki absorpsiyon geçişlerinin hangi dalga boyunda gerçekleştiğinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Ölçümler 1 cm x 1 cm x 4 cm boyutunda kuartz küvetlerde alınmış, çözücü olarak ise DMF kullanılmıştır.

### 3.1.2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Sentezlenen polimerlerin yüzey morfolojileri SEM görüntüleri kullanılarak analiz edildi. Elektron mikroskop görüntüleri Philips XL-305 FEG SEM cihazı kullanılarak İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsünde elde edildi. Analiz toz örnekler kullanılarak gerçekleştirildi.

### 3.1.2.8. Floresans Spektrofotometresi

Perkin Elmer LS 55 Fluorescence spectrometer model floresans spektrofotometre, sentezlenen moleküllerin belli dalga boyunda uyarılmaları sonucunda meydana gelen emisyon geçişlerine ait bantların gözlenmesinde kullanılmıştır. Sentezlenen polimerlerin floresans ölçümleri, DMF çözücüsü içinde farklı konsantrasyonlardaki çözeltileri hazırlanarak ve farklı dalga boylarında ışıkla uyarılmalarıyla gerçekleştirildi. Uyarım ve ışınma slit aralığı 5 nm ve 3 nm olarak ayarlandı.

Kurutma işlemlerinde cam malzemeler ve kimyasal maddelerin kurutulması için VWRDRY-Line etüv, Celal Bayar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı, Manisa

Karıştırma ve ısıtma işlemleri için Heidolph ve IKA marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcılar, Celal Bayar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı, Manisa.

Tartımlar için "SARTORIUS AX224" markalı elektronik terazi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı, Manisa.

Deney Düzenekleri ve Cam malzemeler, Celal Bayar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı, Manisa

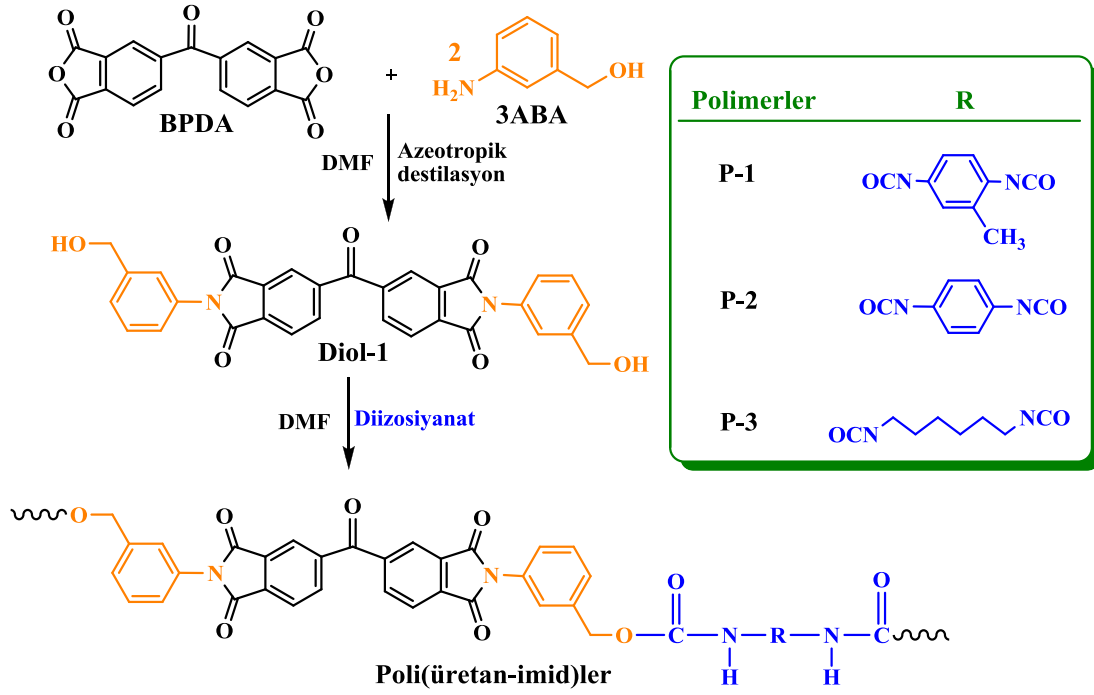
## 3.2. YÖNTEM

### 3.2.1. BPDA'dan Türetilen Diol-1 ve Diol-2 Bileşiklerinin Sentezi

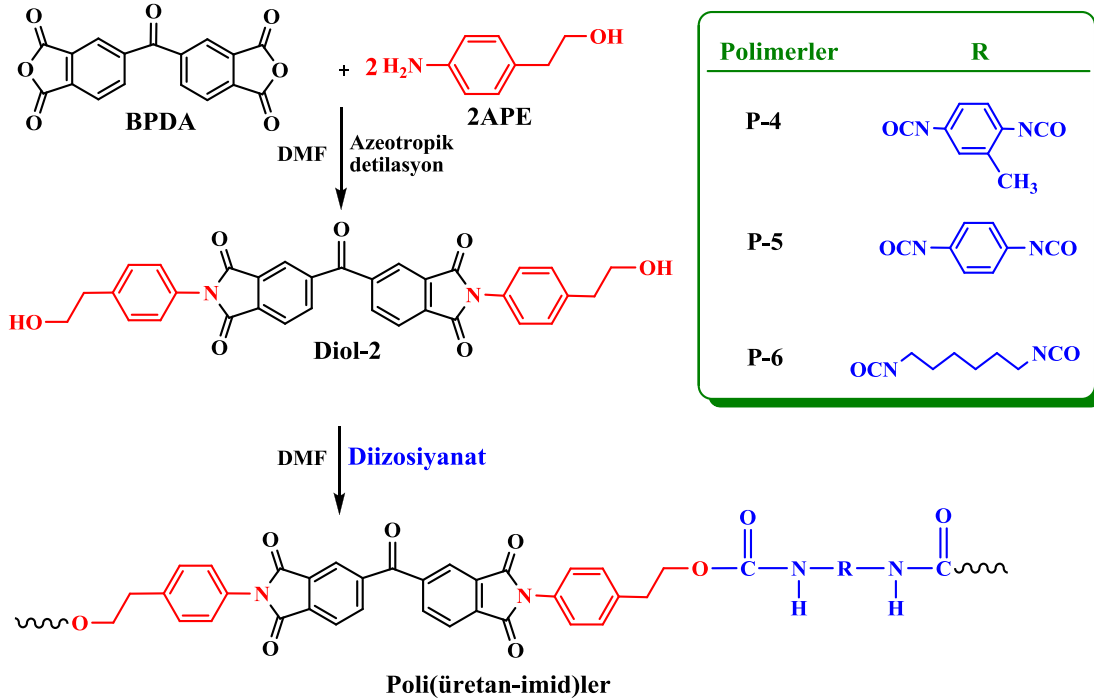
Dianhidrit ve aromatik amin türü bileşiklerin kondenzasyon reaksiyonuyla argon gazı altında sentezlendiler. Reaksiyonlar 250 ml.'lik reaksiyon balonlarında, 30 ml DMF çözültisi içerisinde 5 saat boyunca geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile ortam sürekli karıştırılarak reflüks edilmek suretiyle gerçekleştirildi. Reaksiyonlarda dianhidrit bileşiği olarak Benzofenon-3,3',4,4'-tetrakarboksilik dianhidrit ( $1 \times 10^{-2}$  mol) ve aromatik amin bileşikler olarak 2-(4-aminofenil)etanol ( $2 \times 10^{-2}$  mol) ve 3-aminobenzil alkol ( $2 \times 10^{-2}$  mol) kullanıldı. Reaksiyon esnasında çözülti halindeki diol bileşikler petri kaplarına alınarak çözücülerini uçuruldu. Daha sonra reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerini uzaklaştırmak için elde edilen ürünler metanol ile yıkanarak etüvde  $75^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat boyunca kurutuldu. Reaksiyon verimleri Diol-1 ve Diol-2 için sırasıyla %90 ve 88 olarak hesaplandı. Diol bileşiklerine ait reaksiyon şemaları ve elde edilen ürünlerin isim ve kısaltmaları Şekil 32 ve Şekil 33'de gösterilmektedir (Tang et al, 2013; Chen et al, 2009).

### 3.2.2. BPDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid) Bileşiklerinin Sentezi

Reaksiyonlar 250 ml'lik reaksiyon balonlarında, argon gazı altında, 3 saat süre ile  $70^{\circ}\text{C}$ 'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak 25 ml DMF'de çözülmüş diol bileşiklerinin ( $1 \times 10^{-2}$  mol)'ünün 15 ml DMF çözülmüş 2,4-toluen diizosiyanat, 1,4-fenilen diizosiyanat, 1,6-hegzametilen diizosiyanat ( $1 \times 10^{-2}$  mol) bileşikler ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu poli(üretan-imid) bileşiklerinin sentezi gerçekleştirildi. Safsızlıkları uzaklaştırmak için, elde edilen poliüretanlar metanol, asetonitril ve saf su ile yıkandı ve  $75^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat kurutuldu. Reaksiyon verimleri P-1, P-2, P-3, P-4, P-5 ve P-6 için sırasıyla %84, 89, 87, 85, 82 ve 88 olarak hesaplandı. Elde edilen polimerlere ait reaksiyon şemaları ve elde edilen ürünlerin isim ve kısaltmaları Şekil 32 ve Şekil 33'de verildi (Tang et al, 2013; Chen et al, 2009).



**Şekil 32.** Elde edilen Diol-1 bileşiği ve poli(üretan-imid) türevlerinin kısaltılmış isimleri ile birlikte sentez şeması



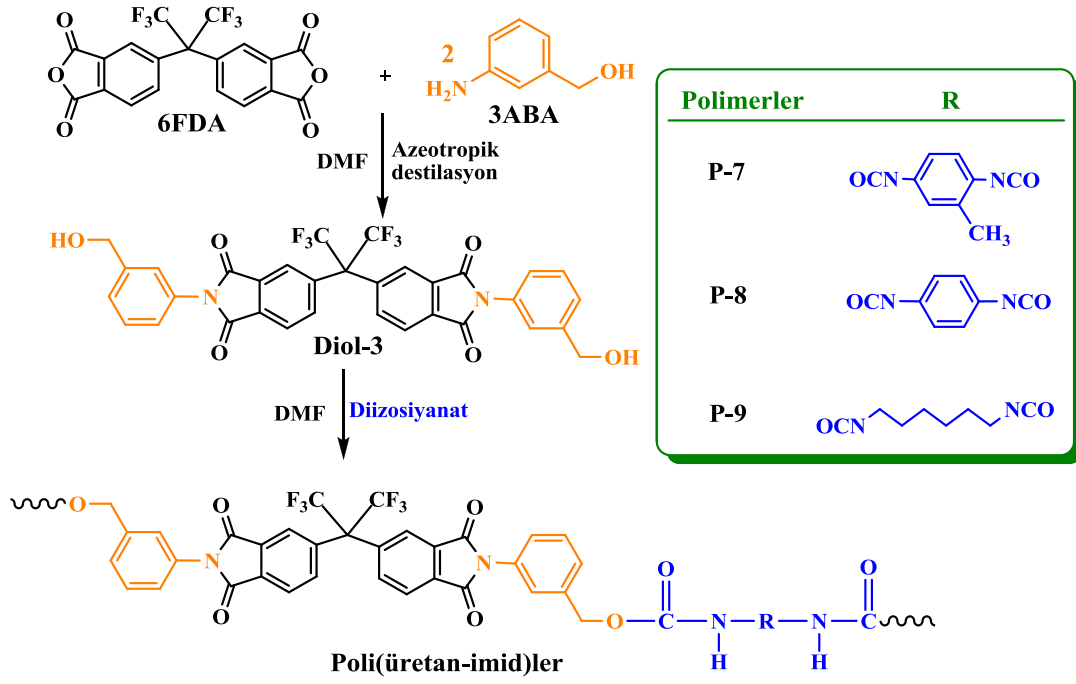
**Şekil 33.** Elde edilen Diol-2 bileşiği ve poli(üretan-imid) türevlerinin kısaltılmış isimleri ile birlikte sentez şeması

### 3.2.3. 6FDA'dan Türetilen Diol-3 ve Diol-4 Bileşiklerinin Sentezi

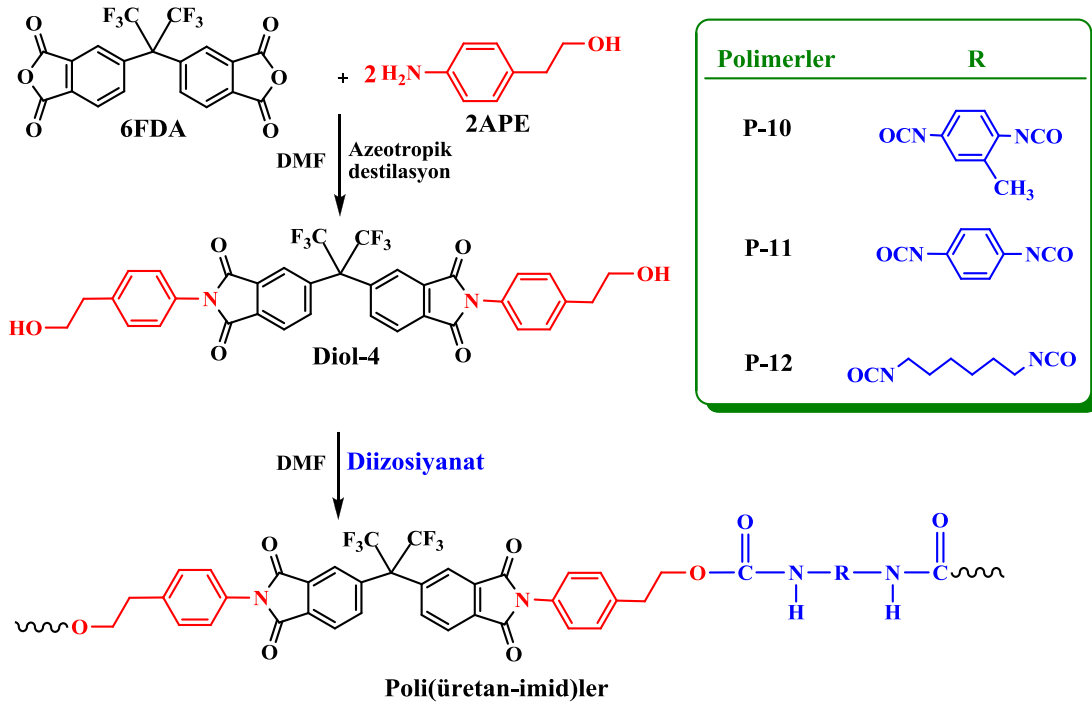
Dianhidrit ve aromatik amin türü bileşiklerin kondenzasyon reaksiyonuyla argon gazı altında sentezlendiler. Reaksiyonlar 250 ml.'lik reaksiyon balonlarında, 30 ml DMF çözeltisi içersinde 5 saat boyunca geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile ortam sürekli karıştırılarak reflüks edilmek suretiyle gerçekleştirildi. Reaksiyonlarda dianhidrit bileşiği olarak 4,4'-(hegzaflorozopropiliden)diftalik anhidrit (6FDA) ( $1 \times 10^{-2}$  mol) ve aromatik amin bileşikleri olarak 2-(4-aminofenil)etanol ( $2 \times 10^{-2}$  mol) ve ve 3-aminobenzil alkol ( $2 \times 10^{-2}$  mol) kullanıldı. Reaksiyon esnasında çözelti halindeki diol bileşikleri petri kaplarına alınarak çözücüleri uçuruldu. Daha sonra reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerini uzaklaştırmak için elde edilen ürünler metanol ile yıkanarak etüvde  $75^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat boyunca kurutuldu. Reaksiyon verimleri Diol-3 ve Diol-4 için sırasıyla %87 ve 86 olarak hesaplandı. Diol bileşiklerine ait reaksiyon şemaları ve elde edilen ürünlerin isim ve kısaltmaları Şekil 34 ve Şekil 35'de gösterilmektedir (Tang et al, 2013; Chen et al, 2009).

### 3.2.4. 6FDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid) Bileşiklerinin Sentezi

Reaksiyonlar 250 ml'lik reaksiyon balonlarında, argon gazı altında, 3 saat süre ile  $70^{\circ}\text{C}$ 'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak 25 ml DMF'de çözülmüş diol bileşiklerinin ( $1 \times 10^{-2}$  mol)'ünün 15 ml DMF çözülmüş 2,4-toluen diizosiyanat, 1,4-fenilen diizosiyanat, 1,6-hegzametilen diizosiyanat ( $1 \times 10^{-2}$  mol) bileşikleri ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu poli(üretan-imid) bileşiklerinin sentezi gerçekleştirildi. Safsızlıkları uzaklaştırmak için, elde edilen poliüretanlar metanol, asetonitril ve saf su ile yıkandı ve  $75^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat kurutuldu. Reaksiyon verimleri P-7, P-8, P-9, P-10, P-11 ve P-12 için sırasıyla %86, 84, 82, 87, 85 ve 83 olarak hesaplandı. Elde edilen polimerlere ait reaksiyon şemaları ve elde edilen ürünlerin isim ve kısaltmaları Şekil 34 ve Şekil 35'de verildi (Tang et al, 2013; Chen et al, 2009).



**Şekil 34.** Elde edilen Diol-3 bileşiği ve poli(üretan-imid) türevlerinin kısaltılmış isimleri ile birlikte sentez şeması



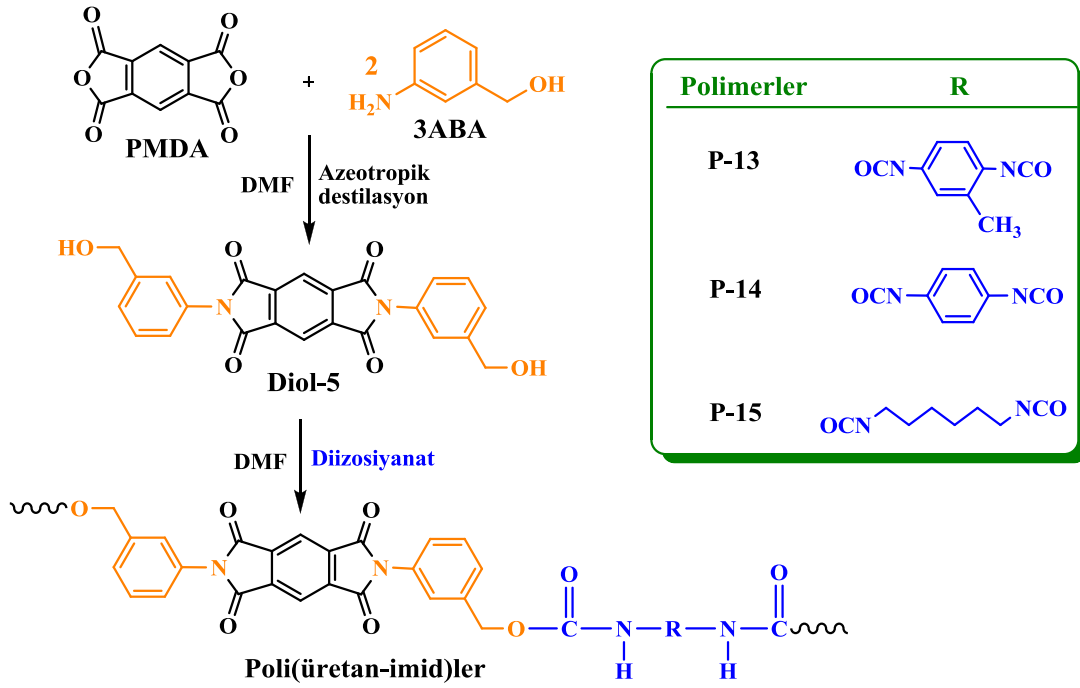
**Şekil 35.** Elde edilen Diol-4 bileşiği ve poli(üretan-imid) türevlerinin kısaltılmış isimleri ile birlikte sentez şeması

### 3.2.5. PMDA'dan Türetilen Diol-5 ve Diol-6 Bileşiklerinin Sentezi

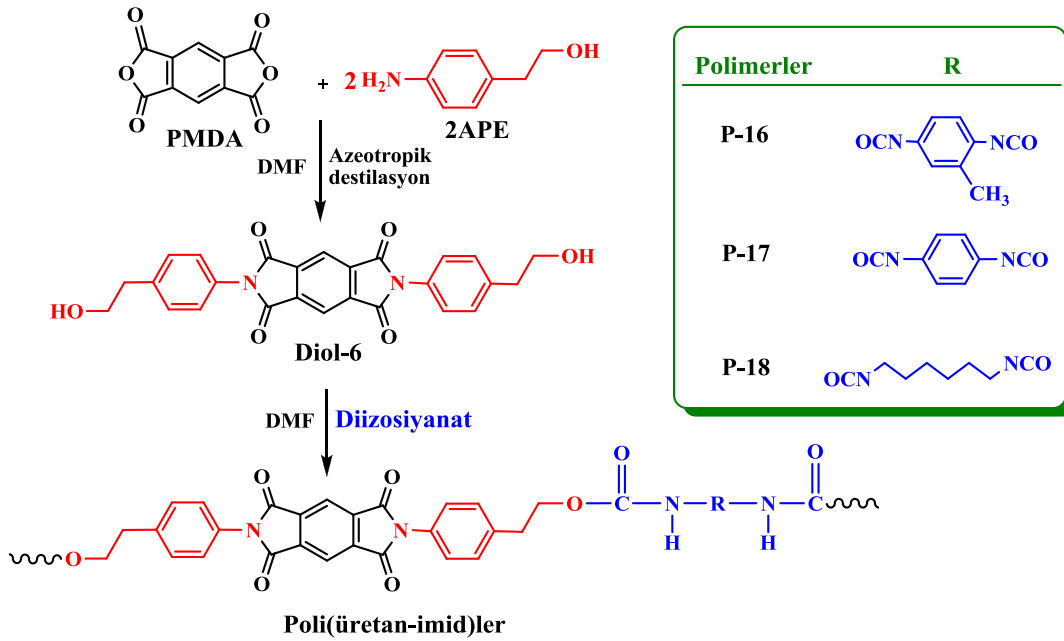
Dianhidrit ve aromatik amin türü bileşiklerin kondenzasyon reaksiyonuyla argon gazı altında sentezlendiler. Reaksiyonlar 250 ml.'lik reaksiyon balonlarında, 30 ml DMF çözeltisi içerisinde 5 saat boyunca geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile ortam sürekli karıştırılarak reflüks edilmek suretiyle gerçekleştirildi. Reaksiyonlarda dianhidrit bileşiği olarak Piromellitik dianhidrit (PMDA) ( $1 \times 10^{-2}$  mol) ve aromatik amin bileşikleri olarak 2-(4-aminofenil)etanol ( $2 \times 10^{-2}$  mol) ve 3-aminobenzil alkol ( $2 \times 10^{-2}$  mol) kullanıldı. Reaksiyon esnasında çözelti halindeki diol bileşikleri petri kaplarına alınarak çözücüleri uçuruldu. Daha sonra reaksiyona girmeyen başlangıç maddelerini uzaklaştırmak için elde edilen ürünler metanol ile yıkanarak etüvde 75 °C'de 24 saat boyunca kurutuldu. Reaksiyon verimleri Diol-5 ve Diol-6 için sırasıyla %84 ve 88 olarak hesaplandı. Diol bileşiklerine ait reaksiyon şemaları ve elde edilen ürünlerin isim ve kısaltmaları Şekil 36 ve Şekil 37'de gösterilmektedir (Tang et al, 2013; Chen et al, 2009).

### 3.2.6. PMDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid) Bileşiklerinin Sentezi

Reaksiyonlar 250 ml.'lik reaksiyon balonlarında, argon gazı altında, 3 saat süre ile 70 °C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak 25 ml DMF'de çözülmüş diol bileşiklerinin ( $1 \times 10^{-2}$  mol)'ünün 15 ml DMF çözülmüş 2,4-toluen diizosiyanat, 1,4-fenilen diizosiyanat, 1,6-hegzametilen diizosiyanat ( $1 \times 10^{-2}$  mol) bileşikleri ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu poli(üretan-imid) bileşiklerinin sentezi gerçekleştirildi. Safsızlıkları uzaklaştırmak için, elde edilen poliüretanlar metanol, asetonitril ve saf su ile yıkandı ve 75 °C'de 24 saat kurutuldu. Reaksiyon verimleri P-13, P-14, P-15, P-16, P-17 ve P-18 için sırasıyla %85, 87, 83, 88, 87 ve 84 olarak hesaplandı. Elde edilen polimerlere ait reaksiyon şemaları ve elde edilen ürünlerin isim ve kısaltmaları Şekil 36 ve Şekil 37'de verildi (Tang et al, 2013; Chen et al, 2009).



**Şekil 36.** Elde edilen Diol-5 bileşiği ve poli(üretan-imid) türevlerinin kısaltılmış isimleri ile birlikte sentez şeması



**Şekil 37.** Elde edilen Diol-6 bileşiği ve poli(üretan-imid) türevlerinin kısaltılmış isimleri ile birlikte sentez şeması



## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Fiziksel Özellikleri ve Çözünürlük Testleri

Sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri 25 °C' de, deney tüplerinde 1 mg örnek ve 1 mL çözücü kullanılarak gerçekleştirilmiş ve yapılan çözünürlük denemelerinin sonuçları Çizelge 2, Çizelge 3 ve Çizelge 4'de verildi.

Çözünürlük testi denemeleri sonuçlarına göre elde edilen poli(üretan-imid)lerin sadece NMP, DMF ve DMSO gibi polaritesi yüksek çözücülerde tamamen çözündükleri, toluen, ksilen, CCl<sub>4</sub> ve n-hegzan'da ise hiç çözünmedikleri bulunmuştur. THF'de ise sadece 6FDA'dan türetilen polimerlerin kısmen çözündükleri gözlenmiştir.

**Çizelge 2.** BPDA'dan türetilen polimerlere ait çözünürlük tablosu

Polimerler	DMSO	DMF	NMP	THF	Toluen	Ksilen	CCl <sub>4</sub>	n-hegzan
P-1	+	+	±	-	-	-	-	-
P-2	+	+	+	-	-	-	-	-
P-3	+	±	±	-	-	-	-	-
P-4	+	+	+	-	-	-	-	-
P-5	+	+	+	-	-	-	-	-
P-6	+	±	+	-	-	-	-	-

+ çözünür, ± kısmen çözünür, - çözünmez.

**Çizelge 3.** 6FDA'dan türetilen polimerlere ait çözünürlük tablosu

Polimerler	DMSO	DMF	NMP	THF	Toluen	Ksilen	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	n-hegzan
P-7	+	+	+	±	-	-	-	-	-
P-8	+	+	+	±	-	-	-	-	-
P-9	+	+	+	±	-	-	-	-	-
P-10	+	+	+	±	-	-	-	-	-
P-11	+	+	+	±	-	-	-	-	-
P-12	+	+	+	±	-	-	-	-	-

+ çözünür, ± kısmen çözünür, - çözünmez.

**Çizelge 4.** PMDA'dan türetilen polimerlere ait çözünürlük tablosu

Polimerler	DMSO	DMF	NMP	THF	Toluen	Ksilen	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	n-hegzan
P-13	+	+	+	-	-	-	-	-	-
P-14	+	+	+	-	-	-	-	-	-
P-15	+	+	+	-	-	-	-	-	-
P-16	+	+	+	-	-	-	-	-	-
P-17	+	+	+	-	-	-	-	-	-
P-18	+	+	+	-	-	-	-	-	-

+ çözünür, ± kısmen çözünür, - çözünmez.

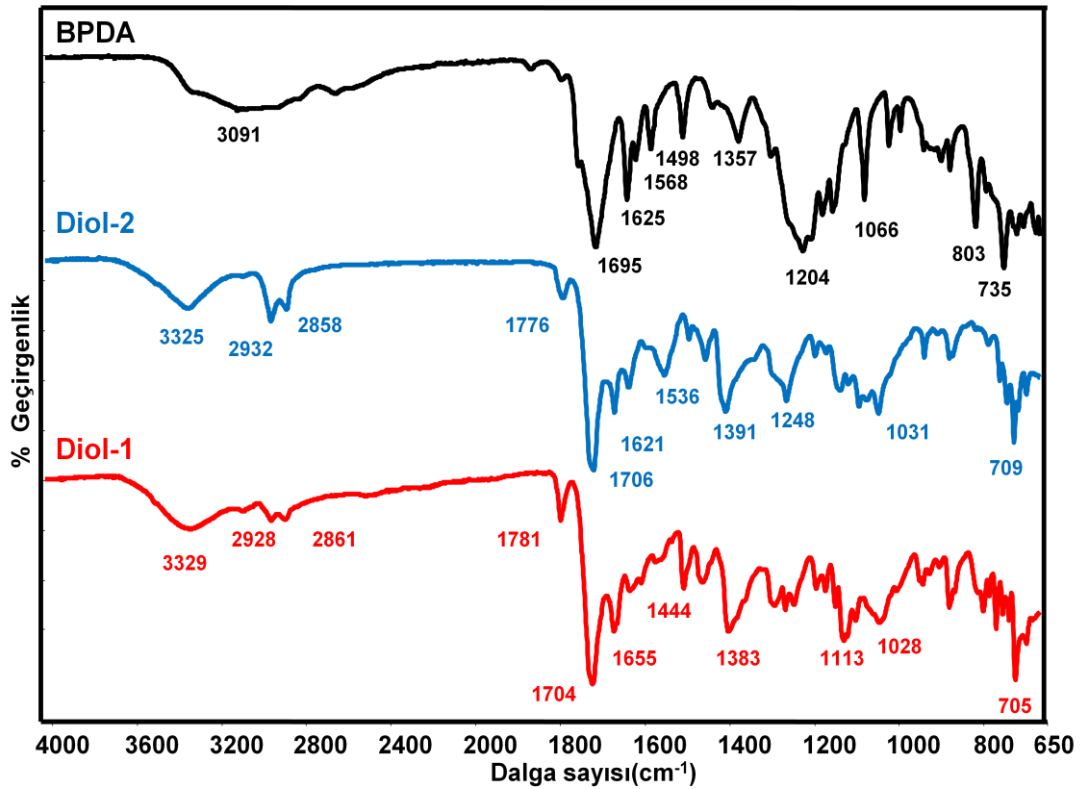
## 4.2. Sentezlenen Maddelerin Yapısal Karakterizasyonu

### 4.2.1. Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları

Sentezlenen tüm maddelerin FT-IR spektrumları az miktar numunenin KBr ile pelet haline getirilmesi suretiyle ölçüldü. Elde edilen spektrumlardan sentezlenen ürünlerin fonksiyonel gruplarına ait pikler belirlendi, çıkış maddeleriyle kıyaslamalı olarak yapısal karakterizasyon gerçekleştirildi. Elde edilen FT-IR spektrumları aşağıda verildi.

#### 4.2.1.1. BPDA'dan Türetilen Bileşiklerin FT-IR Analizleri

BPDA, Diol-1 ve Diol-2 bileşiklerine ait FT-IR spektrumları Şekil 38'de verilmektedir.



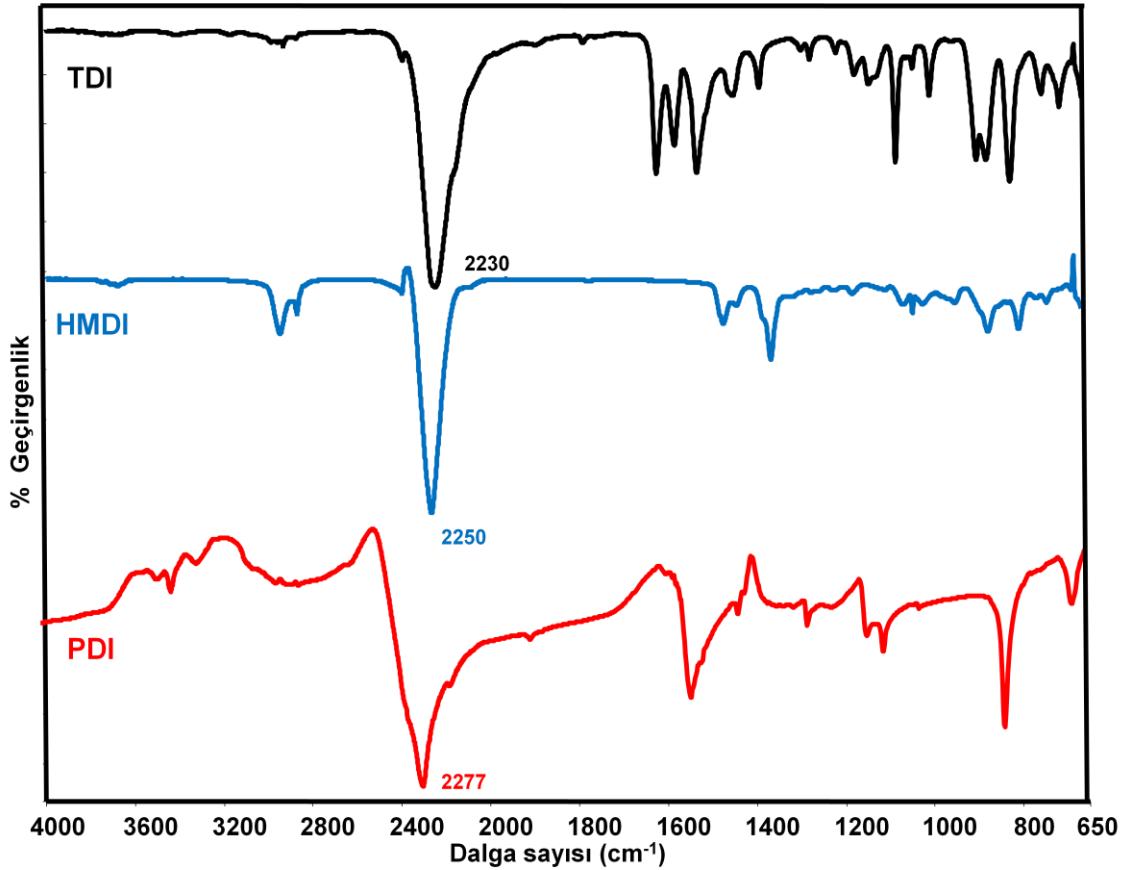
Şekil 38. BPDA, Diol-1 ve Diol-2'nin FT-IR Spektrumu

Diol-1'in IR spektrumunda imid grubuna ait karakteristik pikler 1781, 1704 ve 705  $\text{cm}^{-1}$ 'de, -OH grubu gerilme titreşimi ise 3329  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Alifatik -CH gerilme titreşimleri ise 2928 ve 2861  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Mehdipour-Ataei ve Keshavarz, 2003).

Diol-2'nin IR spektrumunda imid grubuna ait karakteristik pikler 1776, 1706 ve 709  $\text{cm}^{-1}$ 'de, -OH grubu gerilme titreşimi ise 3325  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Aromatik -CH gerilme titreşimi 3071, alifatik -CH gerilme titreşimleri ise 2932 ve 2858  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Mehdipour-Ataei ve Keshavarz, 2003).

Diol-1 ve Diol-2 bileşiklerine ait IR spektrumlarında amin piklerinin gözlenmemesi ve karakteristik imid piklerinin ortaya çıkması imid grubu içeren bileşiklerin oluştuğunu göstermektedir.

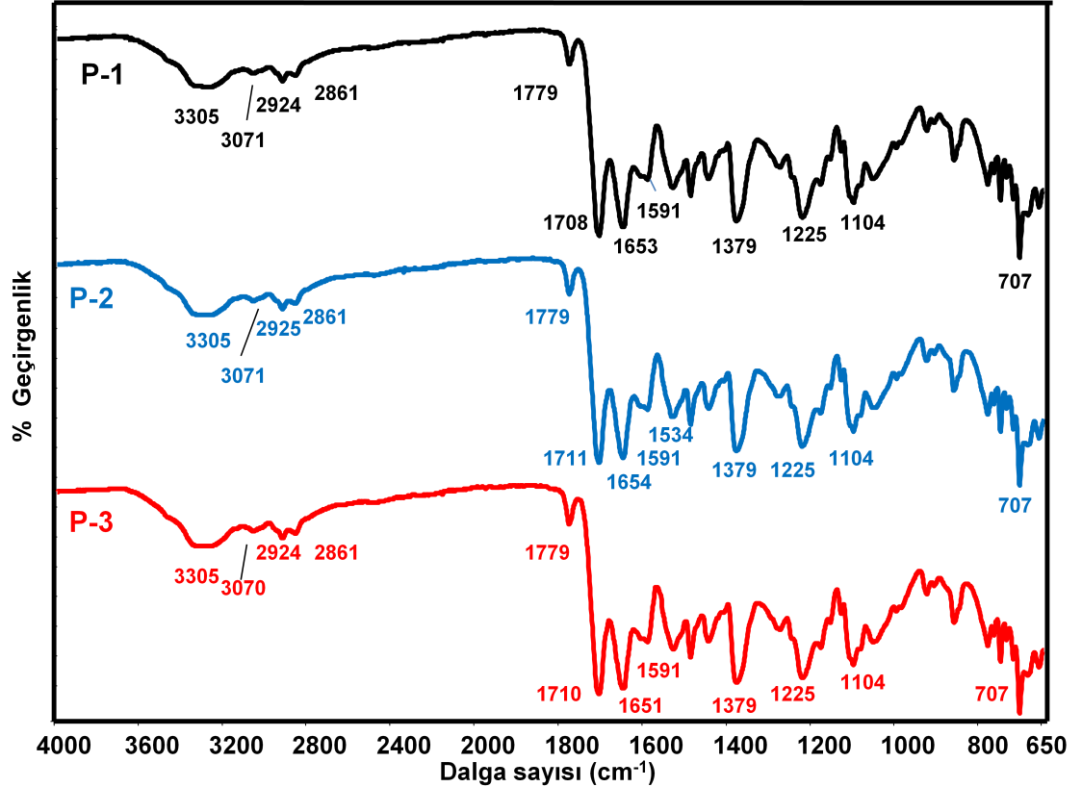
Poliüretan sentezinde kullanılan TDI, HMDI ve PDI kodlu diizosiyanat bileşiklerine ait FT-IR spektrumu Şekil 39'da verilmektedir.



Şekil 39. TDI, HMDI, PDI'in FT-IR Spektrumu

Diizosiyanat bileşiklerine ait spektrumlarında 2230-2277  $\text{cm}^{-1}$  aralığında izosiyanat(-N=C=O) grubuna ait karakteristik pik açıkça görülmektedir (Kaya ve Avcı, 2012).

P-1, P-2 ve P-3 polimerlerine ait FT-IR spektrumları Şekil 40'da verilmektedir.



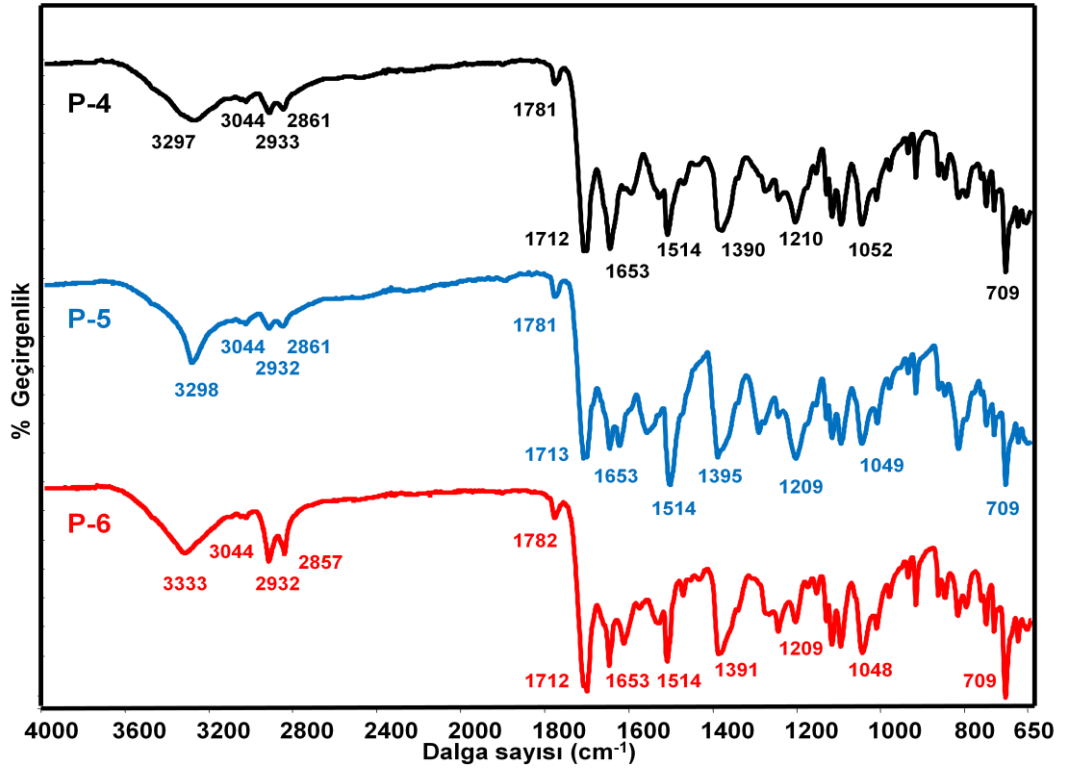
Şekil 40. P-1, P-2, P-3'ün FT-IR Spektrumu

P-1'in IR spektrumunda imid grubu karakteristik pikler 1779, 1708 ve 707  $\text{cm}^{-1}$ 'de, -NH grubu gerilme titreşimi ise 3305  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Üretan bağındaki karbonile (-C=O) ait gerilme titreşimi 1653  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik -CH gerilme titreşimi 3071  $\text{cm}^{-1}$ , alifatik -CH gerilme titreşimleri 2924 ve 2861  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Issam ve Ismail, 2006; Kausar et al, 2010; Kausar et al, 2013; Kogiso ve Inoue, 2010; Qiu et al, 2009, Gaina, 2002).

P-2'nin IR spektrumunda imid grubu karakteristik pikler 1779, 1711 ve 707  $\text{cm}^{-1}$ 'de, -NH grubu gerilme titreşimi ise 3305  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Üretan bağındaki karbonile (-C=O) ait gerilme titreşimi 1653  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik -CH gerilme titreşimi 3071  $\text{cm}^{-1}$ , alifatik -CH gerilme titreşimleri 2925 ve 2861  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Issam ve Ismail, 2006; Gnanarajan et al, 2001; Mehdipour-Ataei et al, 2004; Kausar et al, 2010; Kausar et al, 2013; Kogiso ve Inoue, 2010).

P-3'ün IR spektrumunda imid grubu karakteristik pikler 1779, 1710 ve 707  $\text{cm}^{-1}$ 'de, -NH grubu gerilme titreşimi ise 3305  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Üretan bağındaki karbonile (-C=O) ait gerilme titreşimi 1653  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik -CH gerilme titreşimi 3070  $\text{cm}^{-1}$ , alifatik -CH gerilme titreşimleri 2924 ve 2861  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Issam ve Ismail, 2006; Gnanarajan et al, 2001; Mehdipour-Ataei et al, 2004; Kogiso ve Inoue, 2010; Qiu et al, 2009, Gaina, 2002).

P-4, P-5 ve P-6 polimerlerine ait FT-IR spektrumları Şekil 41'de verilmektedir.



Şekil 41. P-4, P-5, P-6'nın FT-IR Spektrumu

P-4'ün IR spektrumunda imid grubu karakteristik pikler 1781, 1712 ve 709  $\text{cm}^{-1}$ 'de, -NH grubu gerilme titreşimi ise 3297  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Üretan bağındaki karbonile (-C=O) ait gerilme titreşimi 1653  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik -CH gerilme titreşimi 3044  $\text{cm}^{-1}$ , alifatik -CH gerilme titreşimleri 2933 ve 2861  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Issam ve Ismail, 2006; Gnanarajan et al, 2001; Mehdipour-Ataei et al, 2004; Kausar et al, 2010; Qiu et al, 2009, Gaina, 2002).

P-5'in IR spektrumunda imid grubu karakteristik pikler 1781, 1713 ve 709  $\text{cm}^{-1}$ 'de, -NH grubu gerilme titreşimi ise 3298  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Üretan bağındaki karbonile (-C=O) ait gerilme titreşimi 1653  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik -CH gerilme titreşimi 3044  $\text{cm}^{-1}$ , alifatik gerilme titreşimleri 2932

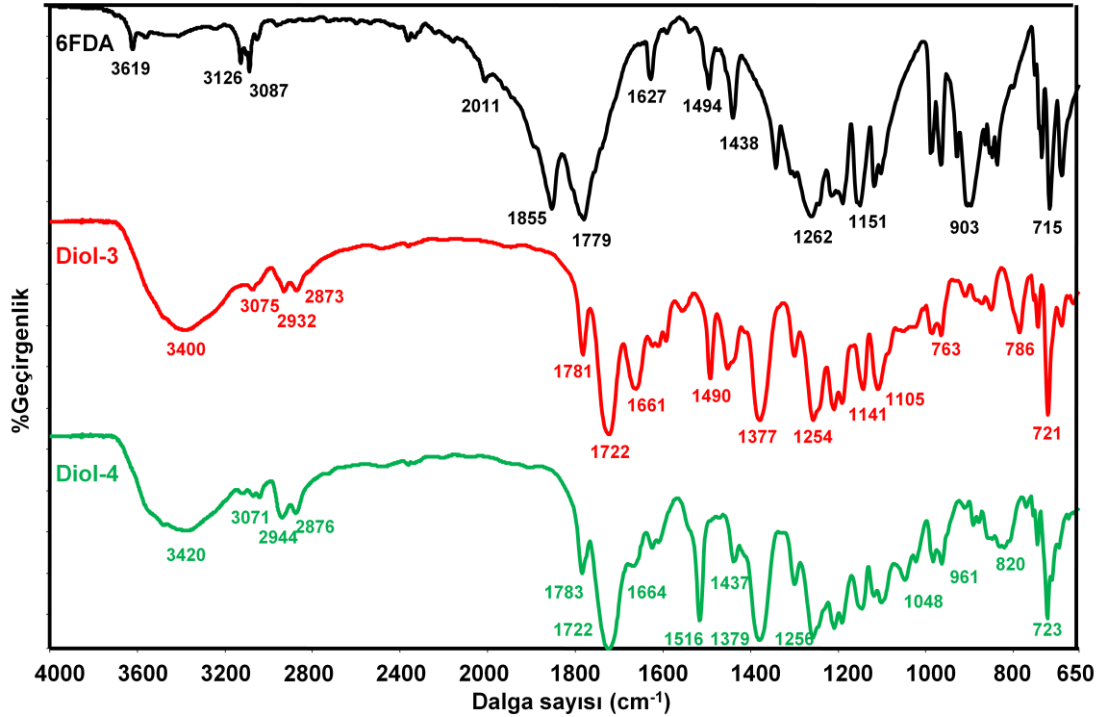
ve 2861  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Issam ve Ismail, 2006; Gnanarajan et al, 2001; Mehdipour-Ataei et al, 2004; Kausar et al, 2010; Kausar et al, 2013).

P-6'nın IR spektrumunda imid grubu karakteristik pikler 1782, 1712 ve 709  $\text{cm}^{-1}$ 'de, -NH grubu gerilme titreşimi ise 3333  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Üretan bağındaki karbonile (-C=O) ait gerilme titreşimi 1653  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik -CH gerilme titreşimi 3044  $\text{cm}^{-1}$ , alifatik gerilme titreşimleri 2932 ve 2861  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Issam ve Ismail, 2006; Kausar et al, 2010; Kausar et al, 2013; Kogiso ve Inoue, 2010; Qiu et al, 2009, Gaina, 2002).

Sentezlenen poli(üretan-imid) bileşiklerinin IR spektrumlarında hidroksil (-OH) grubuna ait pik ve ~2200'lerdeki izosiyanat (-N=C=O) grubuna ait pikin bulunmaması, üretan birimindeki -NH grubuna ait ve üretan karboniline ait yani gerilme titreşiminin ortaya çıkması poliüretan bileşiğinin oluştuğunu gösterir.

#### 4.2.1.2. 6FDA'dan Türetilen Bileşiklerin FT-IR Analizleri

6FDA, Diol-3 ve Diol-4 bileşiklerine ait FT-IR spektrumları Şekil 42'de verilmektedir.



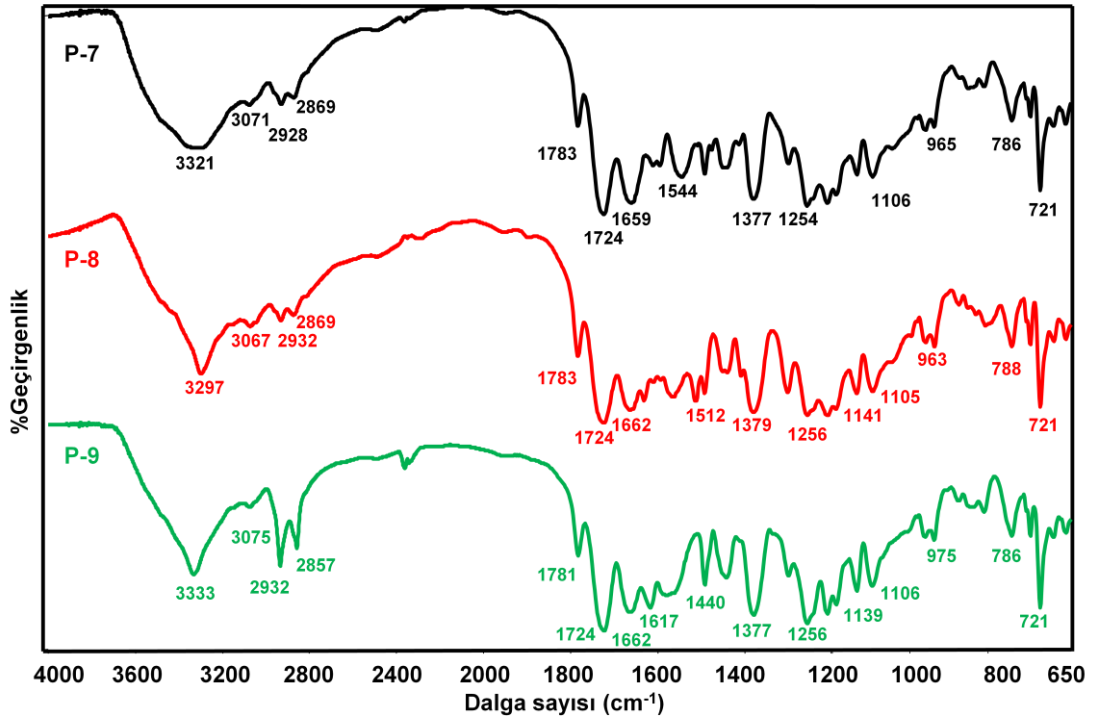
Şekil 42. 6FDA, Diol-3 ve Diol-4'ün FT-IR Spektrumu

Diol-3'ün IR spektrumunda imid grubuna ait karakteristik pikler 1781, 1728 ve 721  $\text{cm}^{-1}$ 'de, -OH grubu gerilme titreşimi ise 3400  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Aromatik -CH gerilme titreşimi 3075, alifatik -CH gerilme titreşimleri ise 2932 ve 2873  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Mehdipour-Ataei ve Keshavarz, 2003).

Diol-4'ün IR spektrumunda imid grubuna ait karakteristik pikler 1783, 1722 ve 723  $\text{cm}^{-1}$ 'de, -OH grubu gerilme titreşimi ise 3420  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Aromatik -CH gerilme titreşimi 3071, alifatik -CH gerilme titreşimleri ise 2944 ve 2876  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Mehdipour-Ataei ve Keshavarz, 2003).

Diol bileşiklerine ait IR spektrumlarında imid gruplarına ait karakteristik piklerin bulunması ve amin grubuna ait piklerin gözlenmemesi öngörülen diol bileşiklerinin oluşumunu desteklemektedir.

P-7, P-8 ve P-9 bileşiklerine ait FT-IR spektrumları Şekil 43'de verilmektedir.



Şekil 43. P-10, P-11 ve P-12'in FT-IR Spektrumu

P-7'nin IR spektrumunda imid grubu karakteristik pikler 1783, 1724 ve 721  $\text{cm}^{-1}$ 'de, -NH grubu gerilme titreşimi ise 3321  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Üretan bağındaki karbonile (-C=O) ait gerilme titreşimi 1659  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik -CH gerilme titreşimi 3071  $\text{cm}^{-1}$ , alifatik -CH gerilme titreşimleri

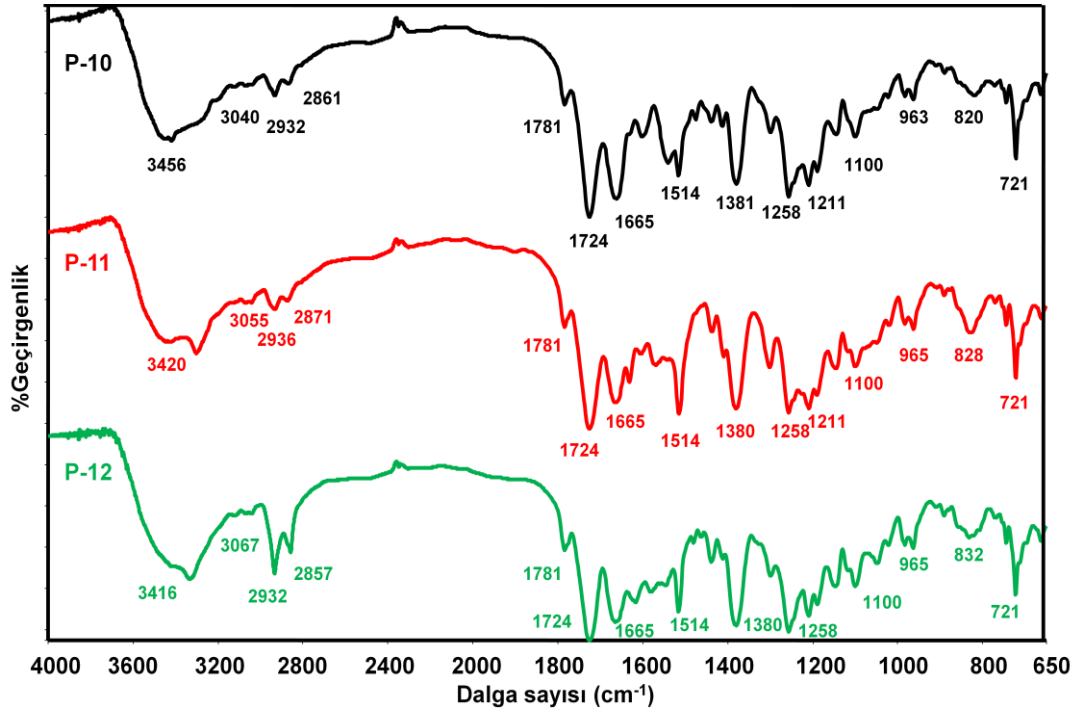


2928 ve 2869  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Issam ve Ismail, 2006; Gnanarajan et al, 2001; Mehdipour-Ataei et al, 2004; Kausar et al, 2010; Kausar et al, 2013; Kogiso ve Inoue, 2010; Qiu et al, 2009, Gaina, 2002).

P-8'in IR spektrumunda imid grubu karakteristik pikler 1783, 1724 ve 721  $\text{cm}^{-1}$ 'de, -NH grubu gerilme titreşimi ise 3297  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Üretan bağındaki karbonile (-C=O) ait gerilme titreşimi 1662  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik -CH gerilme titreşimi 3067  $\text{cm}^{-1}$ , alifatik -CH gerilme titreşimleri 2932 ve 2869  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Issam ve Ismail, 2006; Gnanarajan et al, 2001; Mehdipour-Ataei et al, 2004; Kausar et al, 2010; Kausar et al, 2013; Kogiso ve Inoue, 2010; Qiu et al, 2009, Gaina, 2002).

P-9'un IR spektrumunda imid grubu karakteristik pikler 1781, 1724 ve 721  $\text{cm}^{-1}$ 'de, -NH grubu gerilme titreşimi ise 3305  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Üretan bağındaki karbonile (-C=O) ait gerilme titreşimi 1662  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik -CH gerilme titreşimi 3075  $\text{cm}^{-1}$ , alifatik -CH gerilme titreşimleri 2932 ve 2857  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Issam ve Ismail, 2006; Gnanarajan et al, 2001; Mehdipour-Ataei et al, 2004; Kausar et al, 2010; Kausar et al, 2013; Kogiso ve Inoue, 2010; Qiu et al, 2009, Gaina, 2002).

P-10, P-11 ve P-12 bileşiklerine ait FT-IR spektrumları Şekil 44'de verilmektedir.



Şekil 44. P-10, P-11 ve P-12'in FT-IR Spektrumu

P-10'un IR spektrumunda imid grubu karakteristik pikler 1781, 1724 ve 721  $\text{cm}^{-1}$ 'de, -NH grubu gerilme titreşimi ise 3456  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Üretan bağındaki karbonile (-C=O) ait gerilme titreşimi 1665  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik -CH gerilme titreşimi 3040  $\text{cm}^{-1}$ , alifatik -CH gerilme titreşimleri 2932 ve 2861  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Issam ve Ismail, 2006; Gnanarajan et al, 2001; Mehdipour-Ataei et al, 2004; Kausar et al, 2010; Kausar et al, 2013; Kogiso ve Inoue, 2010; Qiu et al, 2009, Gaina, 2002).

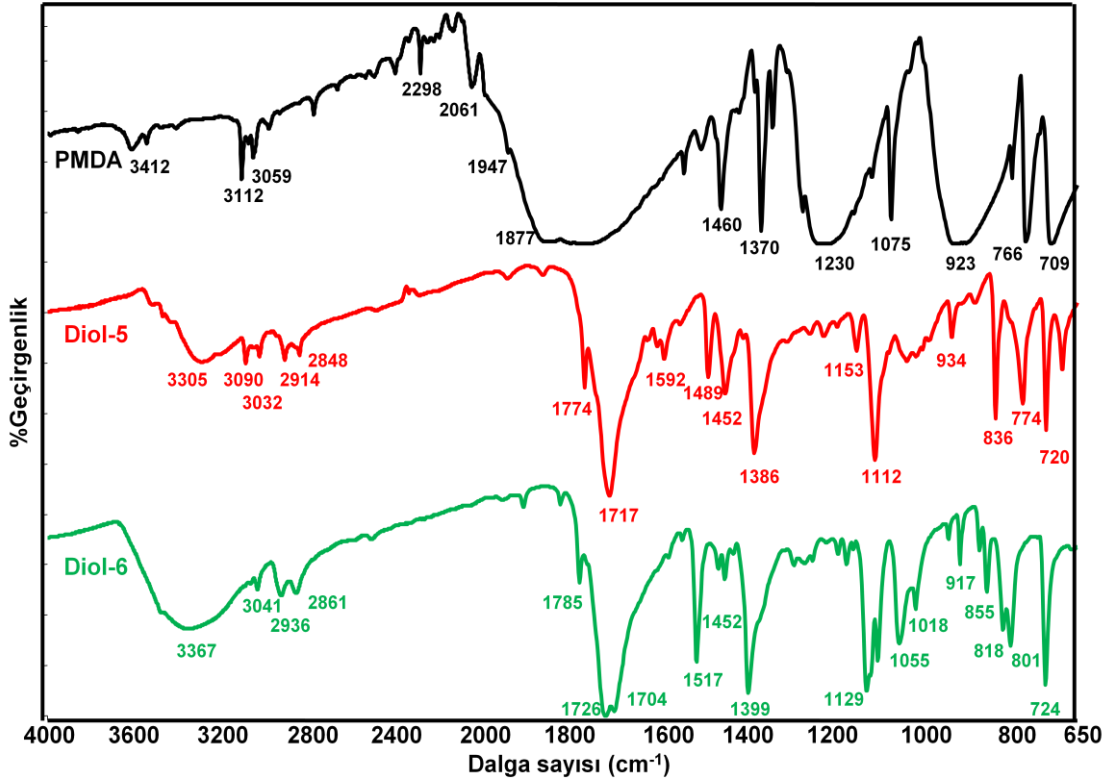
P-11'in IR spektrumunda imid grubu karakteristik pikler 1781, 1724 ve 721  $\text{cm}^{-1}$ 'de, -NH grubu gerilme titreşimi ise 3420  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Üretan bağındaki karbonile (-C=O) ait gerilme titreşimi 1665  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik -CH gerilme titreşimi 3055  $\text{cm}^{-1}$ , alifatik gerilme titreşimleri 2936 ve 2871  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Issam ve Ismail, 2006; Gnanarajan et al, 2001; Mehdipour-Ataei et al, 2004; Kausar et al, 2010; Kausar et al, 2013; Kogiso ve Inoue, 2010; Qiu et al, 2009, Gaina, 2002).

P-12'nin IR spektrumunda imid grubu karakteristik pikler 1781, 1724 ve 721  $\text{cm}^{-1}$ 'de, -NH grubu gerilme titreşimi ise 3416  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Üretan bağındaki karbonile (-C=O) ait gerilme titreşimi 1665  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik -CH gerilme titreşimi 3067  $\text{cm}^{-1}$ , alifatik gerilme titreşimleri 2932 ve 2857  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Issam ve Ismail, 2006; Gnanarajan et al, 2001; Mehdipour-Ataei et al, 2004; Kausar et al, 2010; Kausar et al, 2013; Kogiso ve Inoue, 2010; Qiu et al, 2009, Gaina, 2002).

Sentezlenen poli(üretan-imid) bileşiklerinin IR spektrumlarında hidroksil (-OH) grubuna ait pik ve ~2200'lerdeki izosiyanat (-N=C=O) grubuna ait pikin bulunmaması, üretan birimindeki -NH grubuna ait ve üretan karboniline ait gerilme titreşiminin ortaya çıkması poliüretan sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.

#### 4.2.1.3. PMDA'dan Türetilen Bileşiklerin FT-IR Analizleri

PMDA, Diol-5 ve Diol-6 bileşiklerine ait FT-IR spektrumları Şekil 45'de verilmektedir.



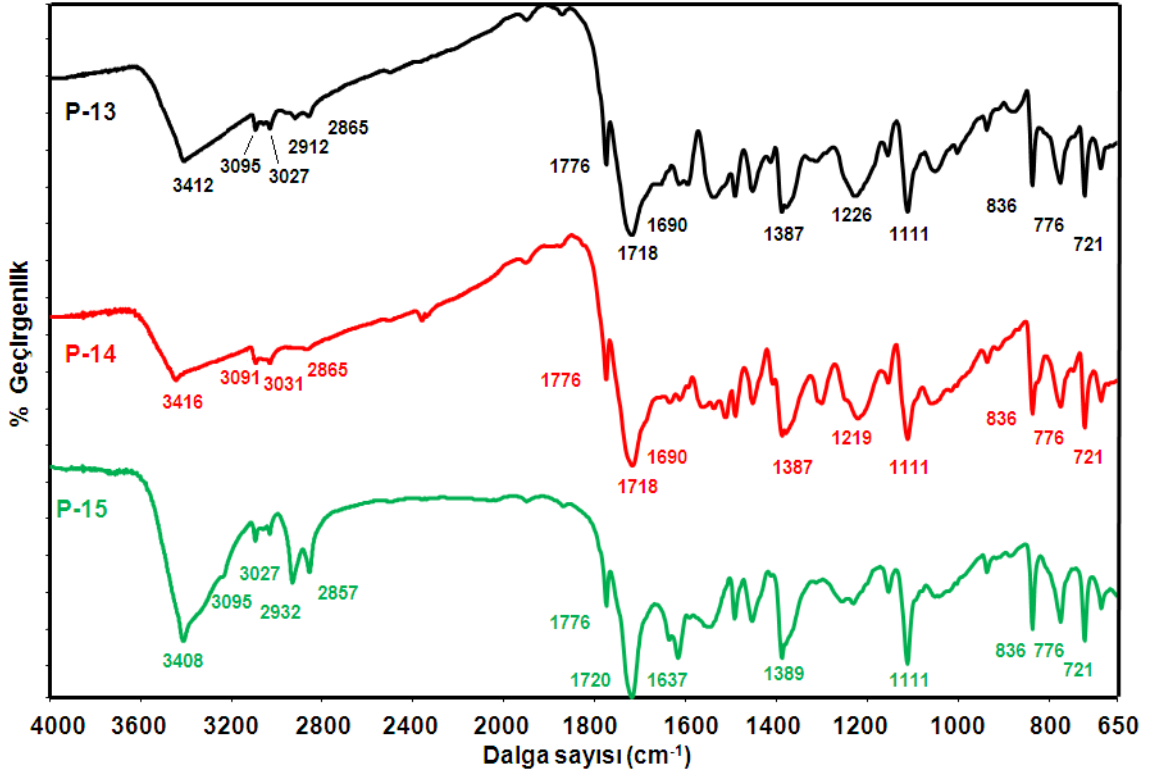
Şekil 45. PMDA, Diol-5 ve Diol-6'nın FT-IR Spektrumu

Diol-5'in IR spektrumunda imid grubuna ait karakteristik pikler 1774, 1717 ve 720  $\text{cm}^{-1}$ 'de, -OH grubu gerilme titreşimi ise 3305  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Aromatik -CH gerilme titreşimleri 3090 ve 3032  $\text{cm}^{-1}$ 'de, alifatik -CH gerilme titreşimleri ise 2914 ve 2848  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Mehdipour-Ataei ve Keshavarz, 2003).

Diol-6'nın IR spektrumunda imid grubuna ait karakteristik pikler 1785, 1726 ve 724  $\text{cm}^{-1}$ 'de, -OH grubu gerilme titreşimi ise 3367  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Aromatik -CH gerilme titreşimi 3041, alifatik -CH gerilme titreşimleri ise 2936 ve 2861  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Mehdipour-Ataei ve Keshavarz, 2003).

Diol-5 ve Diol-6 bileşiklerine ait IR spektrumlarında amin piklerinin gözlenmemesi ve karakteristik imid piklerinin ortaya çıkması imid grubu içeren bileşiklerin oluştuğunu göstermektedir.

P-13, P-14 ve P-15 bileşiklerine ait FT-IR spektrumları Şekil 46'da verilmektedir.



Şekil 46. P-13, P-14 ve P-15'in FT-IR Spektrumu

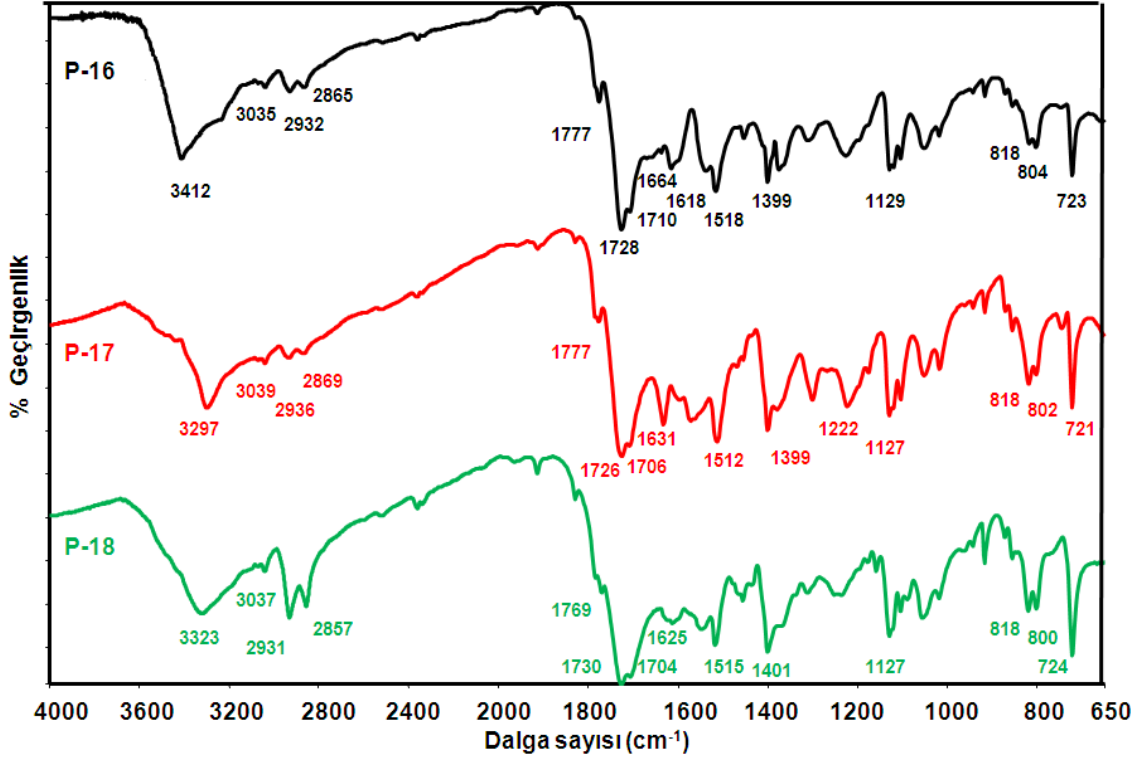
P-13'ün IR spektrumunda imid grubu karakteristik pikler 1776, 1718 ve 721  $\text{cm}^{-1}$ 'de, -NH grubu gerilme titreşimi ise 3412  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Üretan bağındaki karbonile (-C=O) ait gerilme titreşimi 1690  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik -CH gerilme titreşimleri 3095 ve 3027  $\text{cm}^{-1}$ , alifatik gerilme titreşimleri ise 2912 ve 2865  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Issam ve Ismail, 2006; Gnanarajan et al, 2001; Mehdipour-Ataei et al, 2004; Kogiso ve Inoue, 2010; Qiu et al, 2009, Gaina, 2002).

P-14'ün IR spektrumunda imid grubu karakteristik pikler 1776, 1718 ve 721  $\text{cm}^{-1}$ 'de, -NH grubu gerilme titreşimi ise 3416  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Üretan bağındaki karbonile (-C=O) ait gerilme titreşimi 1690  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik -CH gerilme titreşimleri 3091 ve 3031  $\text{cm}^{-1}$ , alifatik gerilme titreşimi 2865  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Issam ve Ismail, 2006; Gnanarajan et al, 2001; Mehdipour-Ataei et al, 2004; Kausar et al, 2010; Kausar et al, 2013; Gaina, 2002).

P-15'in IR spektrumunda imid grubu karakteristik pikler 1776, 1720 ve 721  $\text{cm}^{-1}$ 'de, -NH grubu gerilme titreşimi ise 3408  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Üretan bağındaki karbonile (-C=O) ait gerilme

titreşimi  $1637\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik  $-\text{CH}$  gerilme titreşimleri  $3097$  ve  $3027\text{ cm}^{-1}$ , alifatik gerilme titreşimleri  $2932$  ve  $2857\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Issam ve Ismail, 2006; Gnanarajan et al, 2001; Mehdipour-Ataei et al, 2004; Kausar et al, 2010; Kausar et al, 2013; Kogiso ve Inoue, 2010; Qiu et al, 2009, Gaina, 2002).

P-16, P-17 ve P-18 bileşiklerine ait FT-IR spektrumları Şekil 47'de verilmektedir.



Şekil 47. P-16, P-17 ve P-18'in FT-IR Spektrumu

P-16'nın IR spektrumunda imid grubu karakteristik pikler  $1777$ ,  $1728$  ve  $723\text{ cm}^{-1}$ 'de,  $-\text{NH}$  grubu gerilme titreşimi ise  $3412\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Üretan bağındaki karbonile ( $-\text{C}=\text{O}$ ) ait gerilme titreşimi  $1664\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik  $-\text{CH}$  gerilme titreşimleri  $3035\text{ cm}^{-1}$ , alifatik gerilme titreşimleri  $2932$  ve  $2865\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Issam ve Ismail, 2006; Gnanarajan et al, 2001; Mehdipour-Ataei et al, 2004; Kausar et al, 2010; Kausar et al, 2013; Kogiso ve Inoue, 2010; Qiu et al, 2009, Gaina, 2002).

P-17'nin IR spektrumunda imid grubu karakteristik pikler  $1777$ ,  $1726$  ve  $721\text{ cm}^{-1}$ 'de,  $-\text{NH}$  grubu gerilme titreşimi ise  $3297\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Üretan bağındaki karbonile ( $-\text{C}=\text{O}$ ) ait gerilme titreşimi  $1631\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik  $-\text{CH}$  gerilme titreşimleri  $3039\text{ cm}^{-1}$ , alifatik gerilme titreşimleri  $2932$  ve  $2869\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Issam ve Ismail, 2006; Gnanarajan et al, 2001; Mehdipour-Ataei

et al, 2004; Kausar et al, 2010; Kausar et al, 2013; Kogiso ve Inoue, 2010; Qiu et al, 2009, Gaina, 2002).

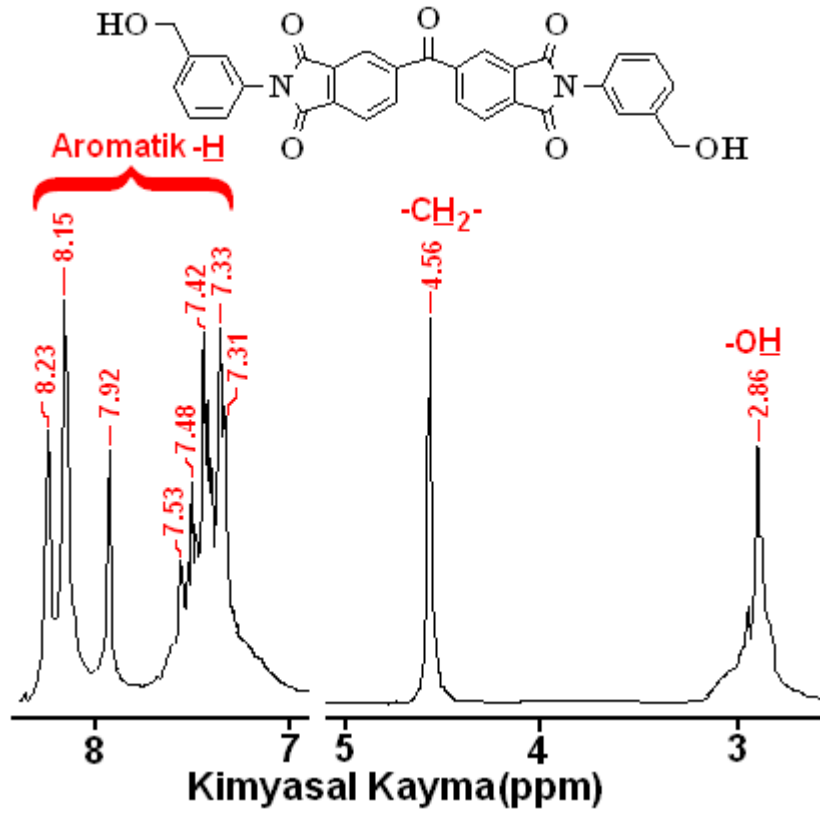
P-18'in IR spektrumunda imid grubu karakteristik pikler 1769, 1730 ve 724  $\text{cm}^{-1}$ 'de, -NH grubu gerilme titreşimi ise 3323  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Üretan bağındaki karbonile (-C=O) ait gerilme titreşimi 1625  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik -CH gerilme titreşimleri 3037  $\text{cm}^{-1}$ , alifatik gerilme titreşimleri 2931 ve 2857  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Issam ve Ismail, 2006; Gnanarajan et al, 2001; Mehdipour-Ataei et al, 2004; Kausar et al, 2010; Kausar et al, 2013; Kogiso ve Inoue, 2010; Qiu et al, 2009, Gaina, 2002).

Sentezlenen poli(üretan-imid) bileşiklerinin IR spektrumlarında hidroksil (-OH) grubuna ait pik ve ~2200'lerdeki izosiyanat (-N=C=O) grubuna ait pikin bulunmaması, üretan birimindeki -NH grubuna ait ve üretan karboniline ait gerilme titreşiminin ortaya çıkması poliüretan sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.

#### 4.2.2.Sentezlenen Bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumları

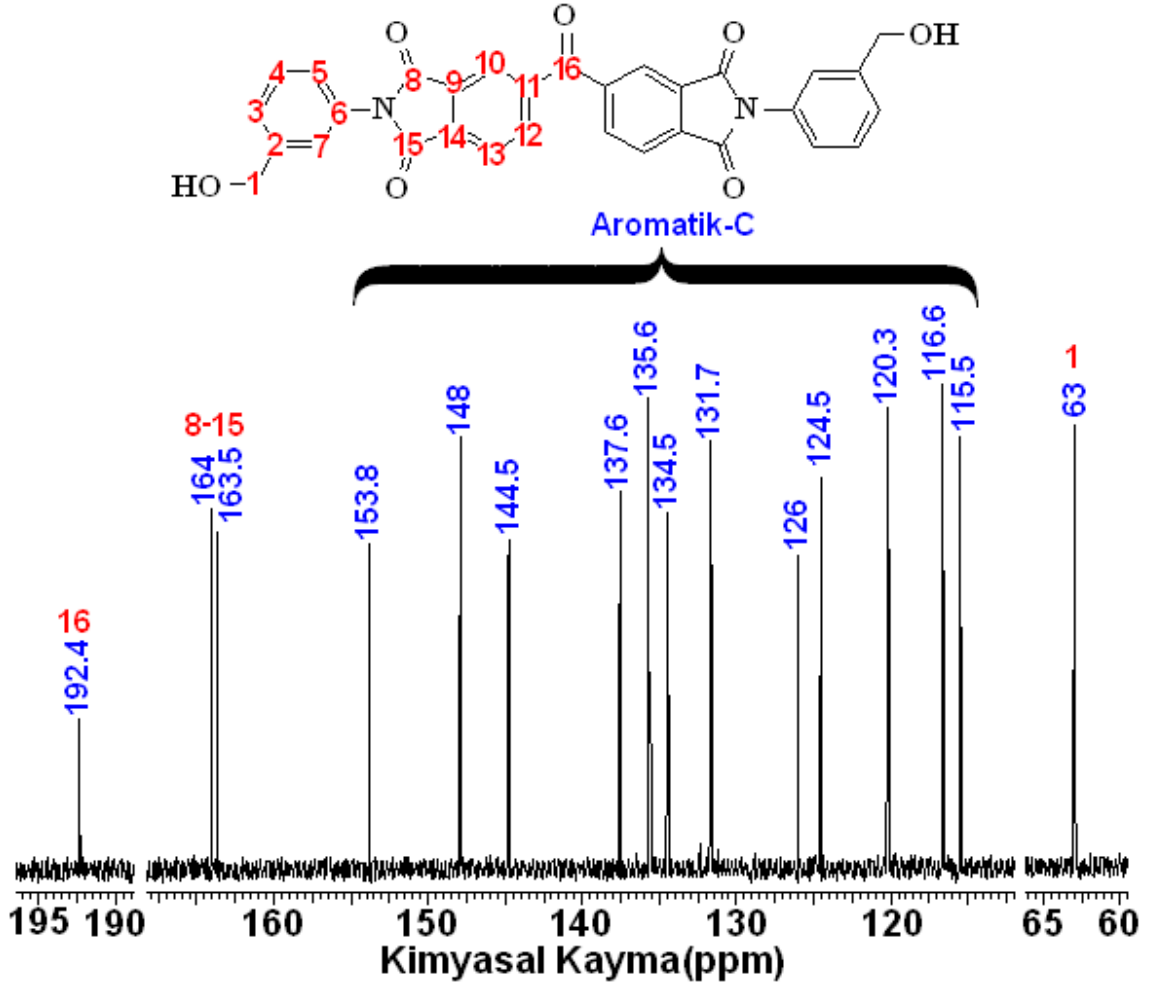
$^1\text{H-NMR}$  spektrumları Bruker AC FT-NMR cihazıyla  $25^\circ\text{C}$ 'de çözücü olarak  $\text{DMSO-d}_6$  kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı.

##### 4.2.2.1. BPDA'dan Türetilen Bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ Analizleri



Şekil 48. Diol-1'in  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

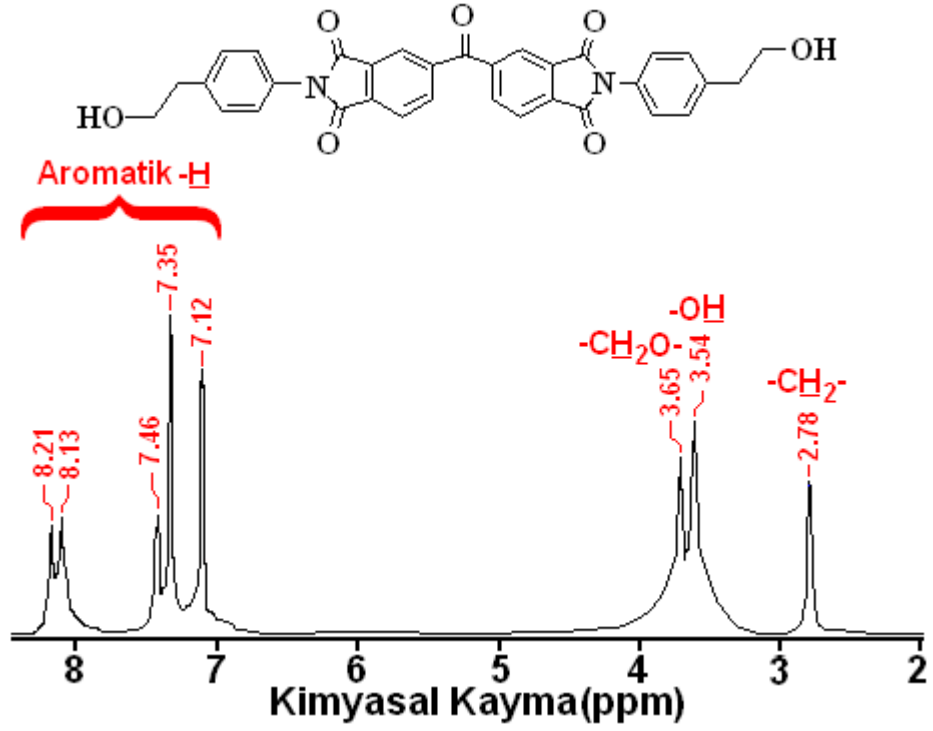
Diol-1'e ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 48'de verildi. Diol-1'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda yapıdaki hidroksil grubundaki ( $-\text{OH}$ ) protona ait bant 2.86 ppm'de, aromatik protonlar ise 7.31-8.23 ppm arasında gözlemlendi. Alifatik  $-\text{CH}_2-$  gruplarına ait protonlar ise 4.56 ppm'de gözlemlendi. Diol-1'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda hidroksil grubuna ait pikinin görülmesi ve amin pikinin olmaması diol bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 49.** Diol-1'in  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

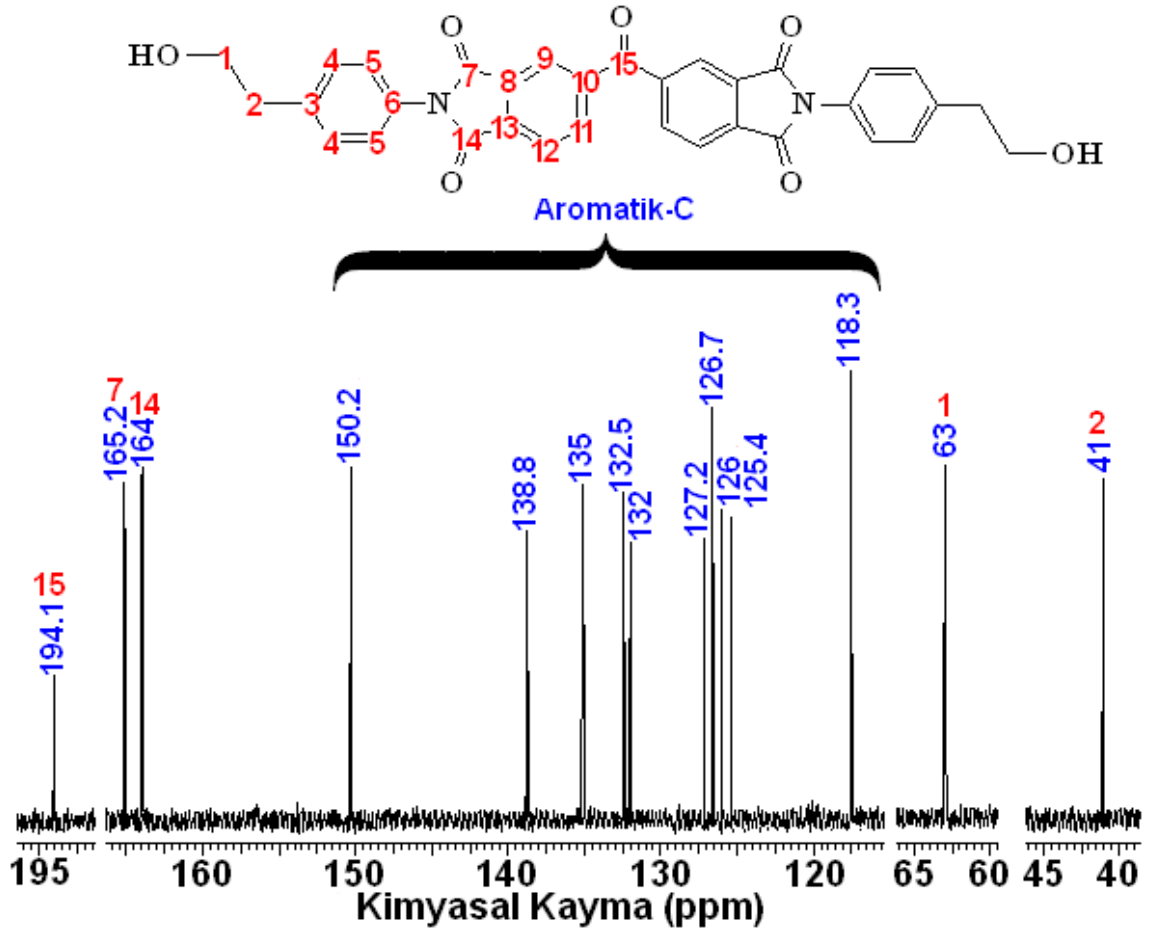
Diol-1'e ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu Şekil 49'da verildi. Diol-1 bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda yapıdaki karbonil grubuna ait ( $-\text{C}=\text{O}$ ) karbon atomunun piki 192,4 ppm, imid halkasında bulunan karbonil gruplarına ait karbonların pikleri ise 164 ppm ve 163.5 ppm'de gözlemlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 115.5-153.8 ppm arasında gözlemlendi. Alifatik karbon atomuna ( $-\text{CH}_2\text{O}-$ ) ait bant 63 ppm'de gözlemlendi. Elde edilen veriler hedeflenen diol bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.





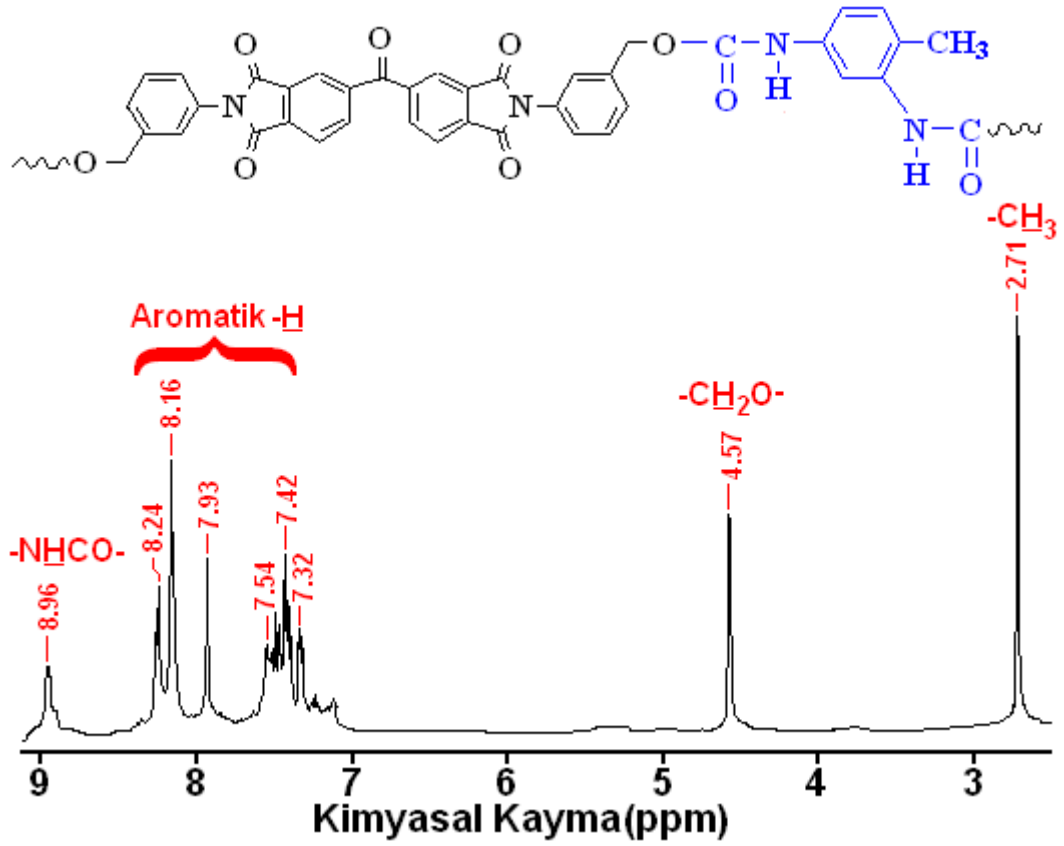
**Şekil 50.** Diol-2'nin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

Diol-2'ye ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 50'de verildi. Diol-2'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda yapıdaki hidroksil grubundaki ( $-\text{OH}$ ) protona ait bant 3.54 ppm'de, aromatik protonlar ise 7.12-8.21 ppm arasında gözlemlendi. Alifatik  $-\text{CH}_2\text{O}-$  ve alifatik  $-\text{CH}_2-$  gruplarına ait protonlar ise sırasıyla 3.65 ve 2.78 ppm'de gözlemlendi. Diol-2'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda hidroksil grubuna ait pikinin görülmesi ve amin pikinin olmaması diol bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.



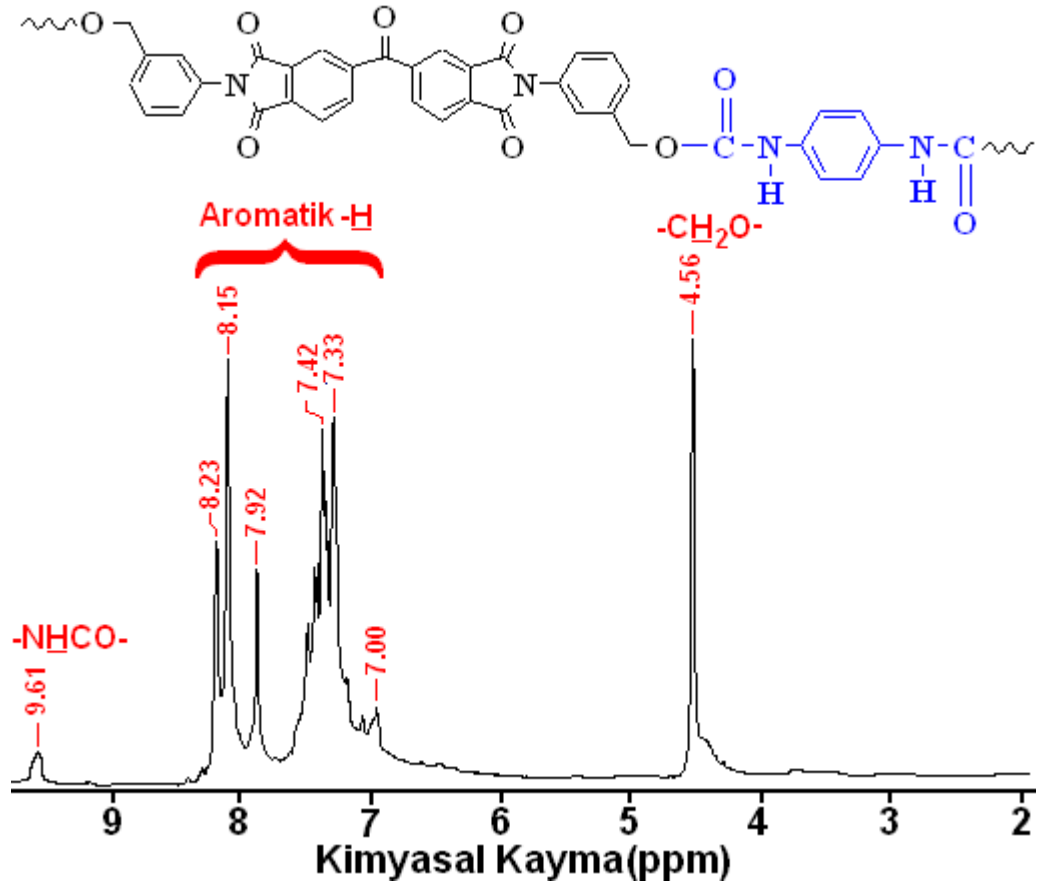
Şekil 51. Diol-2'nin <sup>13</sup>C-NMR Spektromu

Diol-2'e ait <sup>13</sup>C-NMR spektromu Şekil 51'de verildi. Diol-2 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektromunda yapıdaki karbonil grubuna ait ( $\text{-C=O}$ ) karbon atomunun piki 194,1 ppm, imid halkasındaki karbonil gruplarına ait karbana atomlarının pikleri ise 165.2 ppm ve 164 ppm değerlerinde gözlemlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 118.3-150.2 ppm arasında gözlemlendi. Alifatik karbon atomlarına ait bantlar ise ( $\text{-CH}_2\text{-O-}$ ) 41 ppm ve ( $\text{-CH}_2\text{-}$ ) 63 ppm'de gözlemlendi. Elde edilen veriler hedeflenen diol bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.



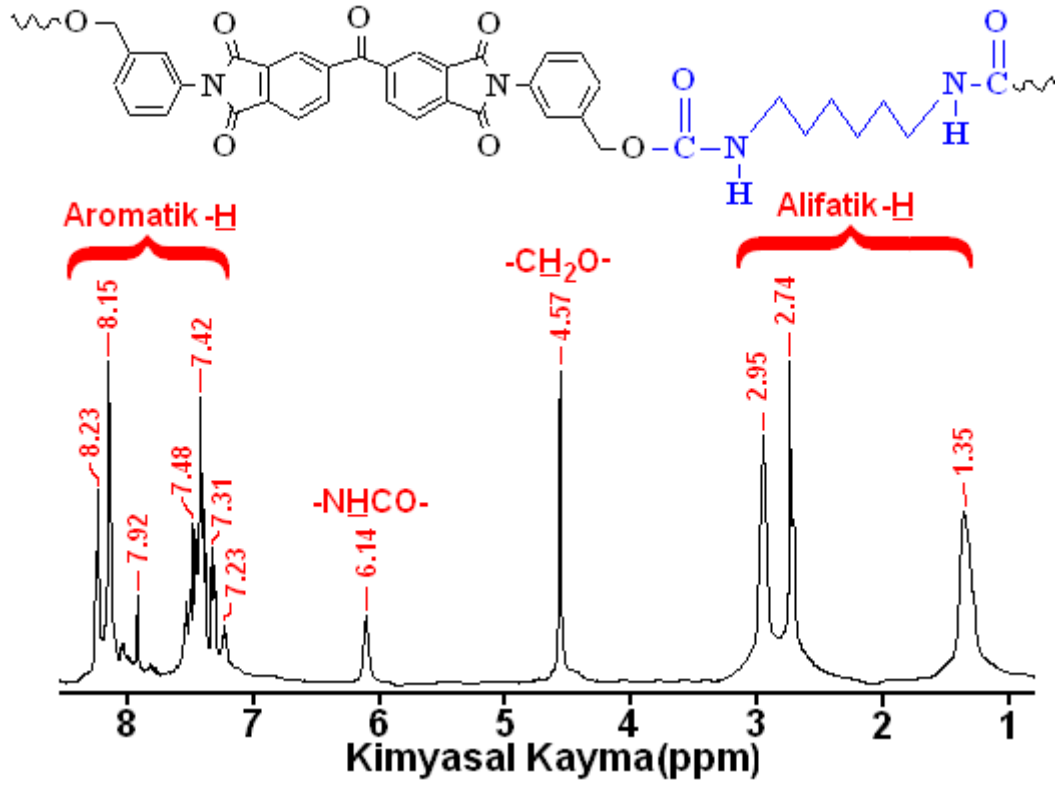
Şekil 52. P-1'in <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

P-1'e ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 52'de verildi. P-1'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda yapıdaki ürean grubundaki (-NHCO) protona ait bant 9.86 ppm'de, aromatik protonlar ise 7.32-8.24 ppm arasında gözlemlendi. Alifatik -CH<sub>2</sub>O- ve alifatik -CH<sub>3</sub> gruplarına ait protonlar ise sırasıyla 4.57 (Tekli, 2H) ve 2.71 (Tekli, 3H) ppm'de gözlemlendi. P-1'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda hidroksil grubuna ait pikinin görülmemesi ve ürean pikinin olması hedeflenen poli(ürean-imid) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Kaya ve Avcı, 2012; Kaya et al, 2011; Kaya ve Kamacı, 2012).



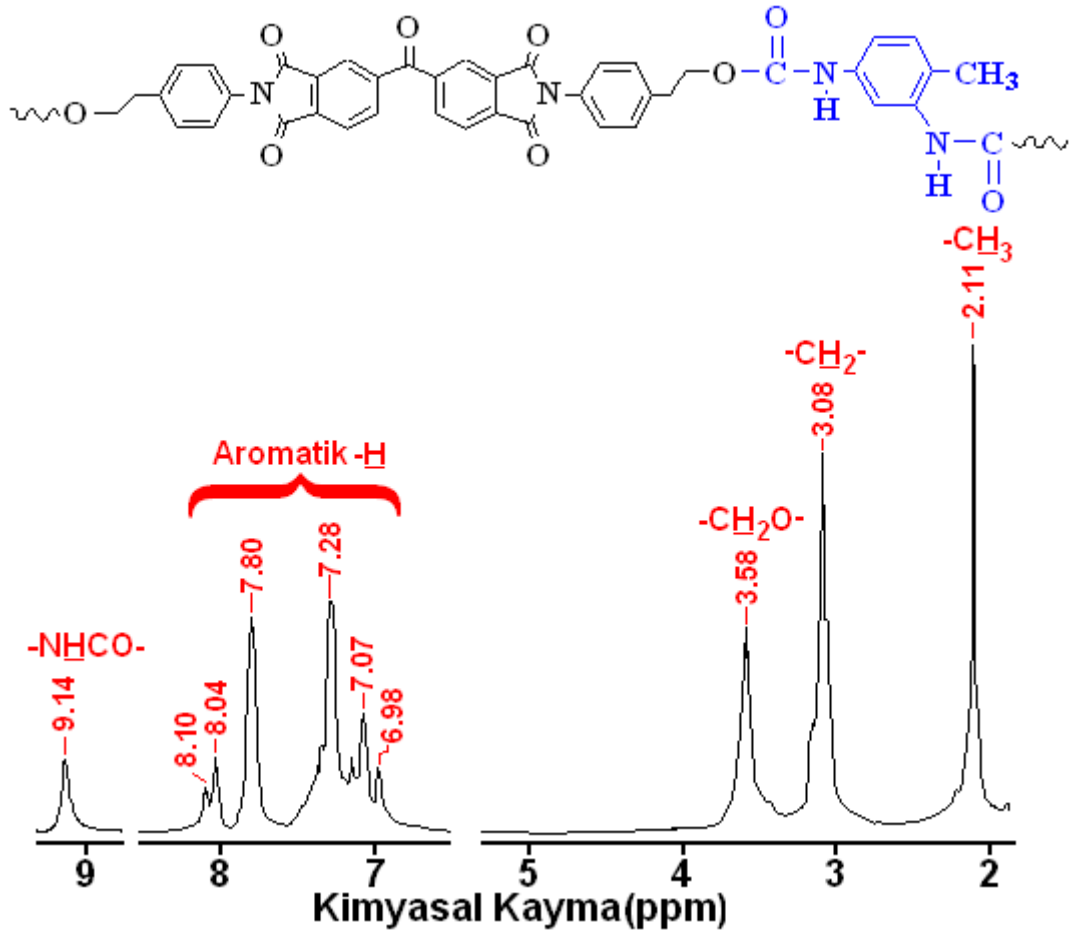
**Şekil 53.** P-2'nin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

P-2'ye ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 53'de verildi. P-2'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda yapıdaki üretan grubundaki (-NHCO) protona ait bant 9.61 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar 7.00-8.23 ppm arasında, alifatik -CH<sub>2</sub>O- grubuna ait protonlar ise 4.56 (Tekli, 2H) ppm'de görüldü. P-2'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda hidroksil grubuna ait pikin görülmemesi ve üretan pikinin olması hedeflenen poli(üretan-imid) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Kaya ve Avcı, 2012; Kaya et al, 2011; Kaya ve Kamacı, 2012).



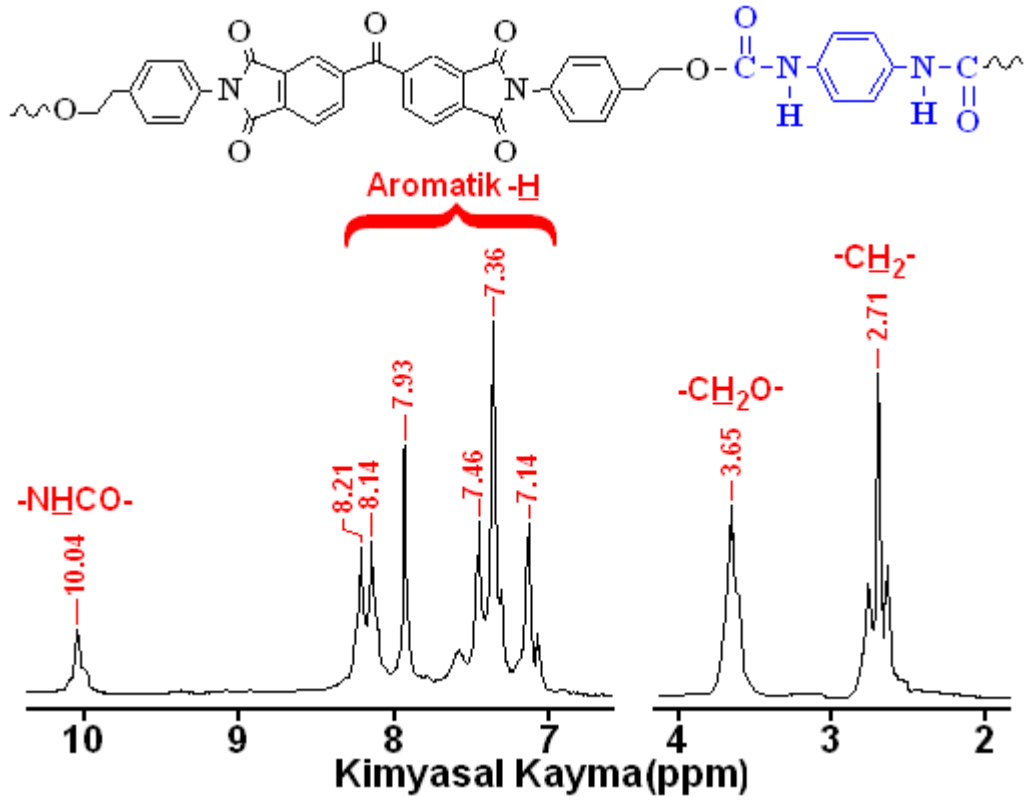
Şekil 54. P-3'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

P-3'e ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 54'de verildi. P-3'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda yapıdaki ürethan grubundaki (-NHCO) protona ait bant 6.14 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar 7.23-8.23 ppm arasında, alifatik -CH<sub>2</sub>O- grubuna ait protonlar ise 4.57 (Tekli, 2H) ppm'de gözlemlendi. Diğer alifatik protonlar ise 1.35-2.95 ppm arasında gözlemlendi. P-3'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda hidroksil grubuna ait pikin görülmemesi ve ürethan pikinin olması poli(ürethan-imid) bileşiğinin başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir (Kaya ve Avcı, 2012; Kaya et al, 2011; Kaya ve Kamacı, 2012).



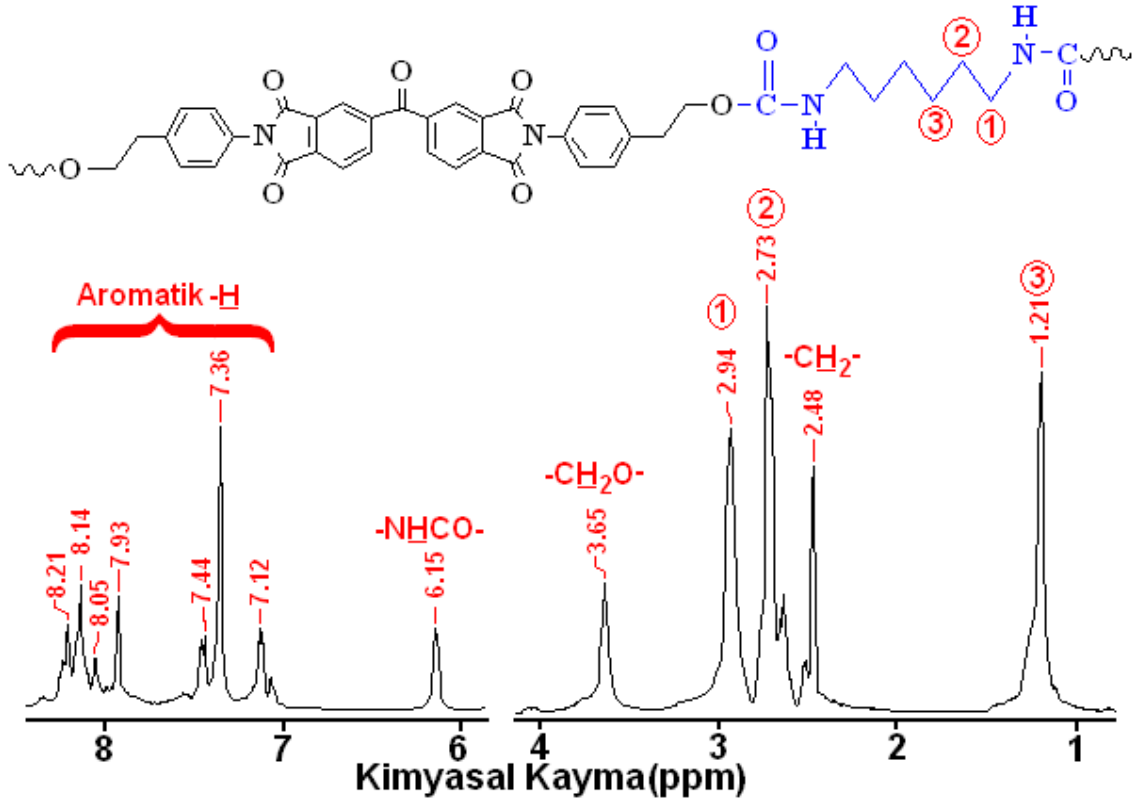
Şekil 55. P-4'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

P-4'e ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 55'de verildi. P-4'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda yapıdaki üretan grubundaki (-NHCO) protona ait bant 9.14 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 6.98-8.10 ppm arasında, alifatik protonlar ise 2.11-3.58 ppm arasında gözlemlendi. P-4'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda hidroksil grubuna ait pikin görülmemesi ve üretan pikinin olması poli(üretan-imid) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Kaya ve Avcı, 2012; Kaya et al, 2011; Kaya ve Kamacı, 2012).



Şekil 56. P-5'in <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

P-5'e ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 56'da verildi. P-5'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda yapıdaki üretan grubundaki (-NHCO) protona ait bant 10.04 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7.14-8.21 ppm arasında gözlemlendi. Alifatik -CH<sub>2</sub>O- ve alifatik -CH<sub>2</sub>- gruplarına ait protonlar ise sırasıyla 3.65 (Tekli, 2H) ve 2.71 (Triplet, 3H) ppm'de gözlemlendi. P-5'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda hidroksil grubuna ait pikin görülmemesi ve üretan pikinin olması poli(üretan-imid) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Kaya ve Avcı, 2012; Kaya et al, 2011; Kaya ve Kamacı, 2012).

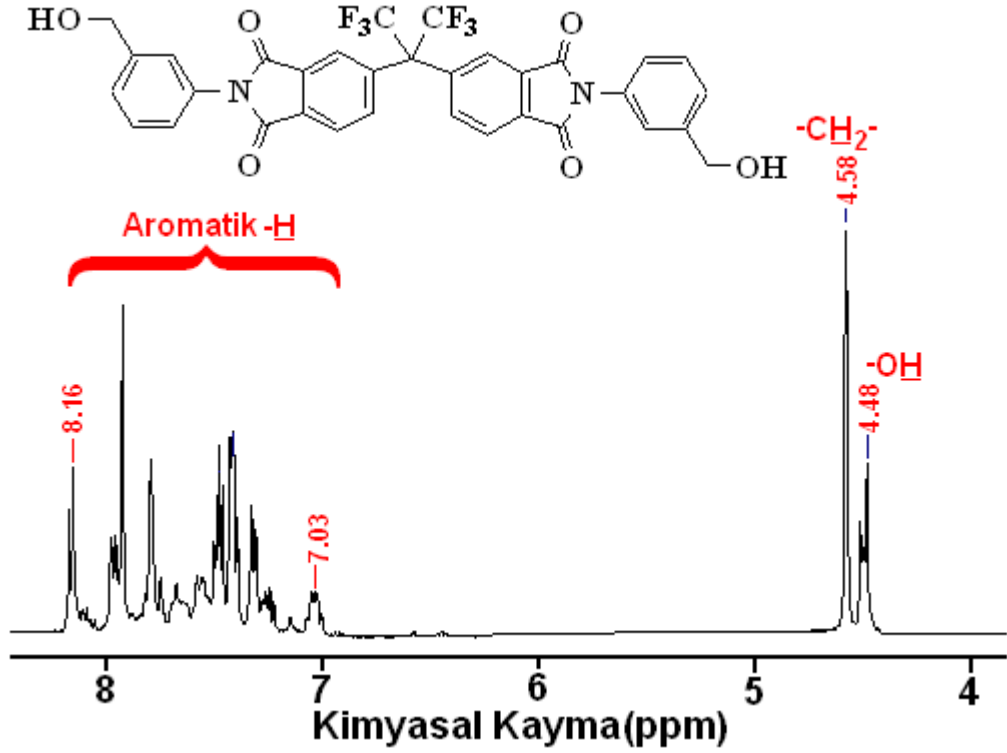


Şekil 57. P-6'nin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

P-6'ya ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 57'de verildi. P-6'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda yapıdaki ürean grubundaki (–NHCO) protona ait bant 6.15 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7.12-8.21 ppm arasında gözlemlendi. Alifatik –CH<sub>2</sub>O– grubuna ait protonlar 3.65 ppm'de ve diğer alifatik protonlar da 1.21-2.94 ppm aralığında gözlemlendi. P-6'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda hidroksil grubuna ait pikin görülmemesi ve ürean pikinin olması poli(ürean-imid) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Kaya ve Avcı, 2012; Kaya et al, 2011; Kaya ve Kamacı, 2012).

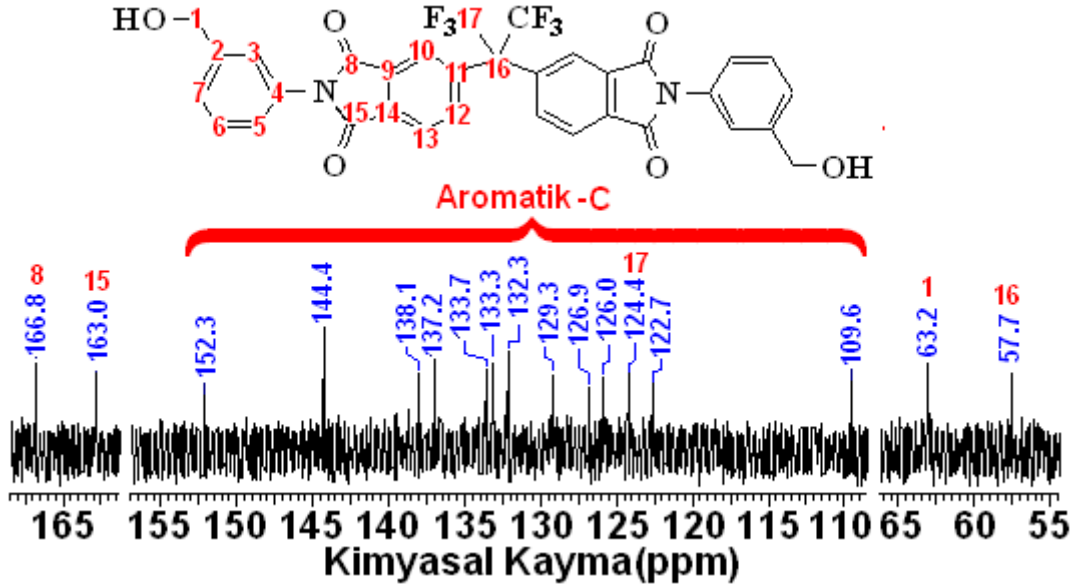


#### 4.2.2.2. 6FDA'dan Türetilen Bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ Analizleri



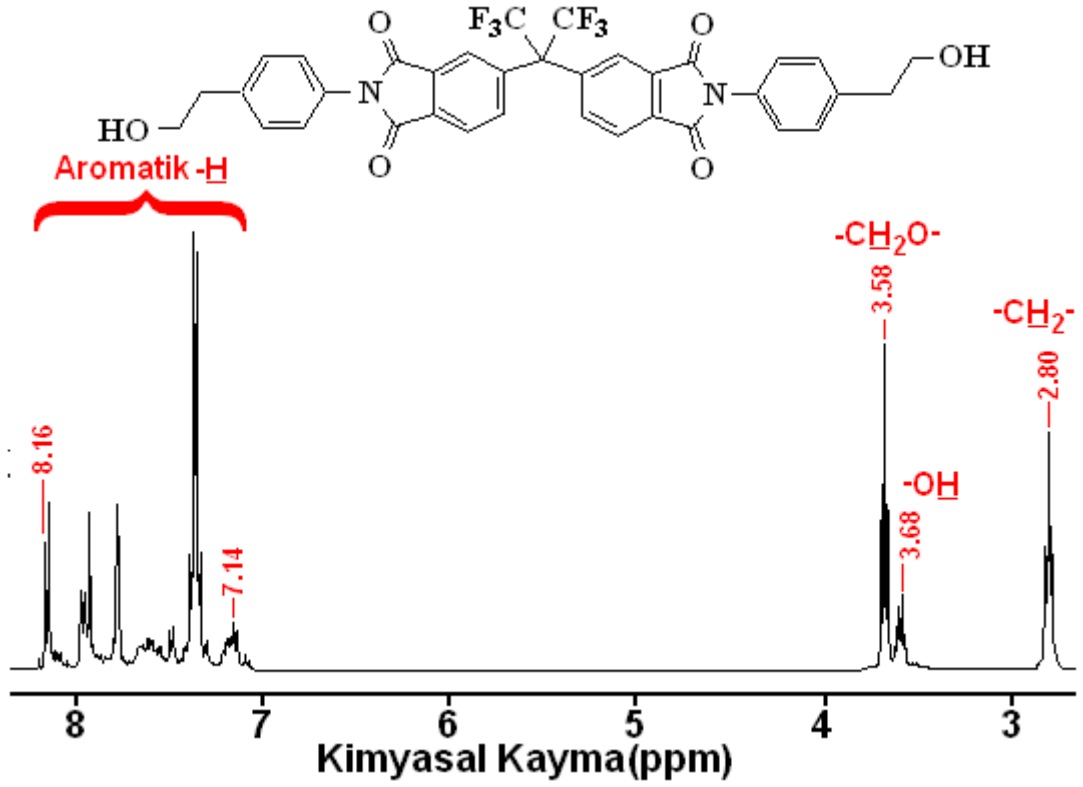
Şekil 58. Diol-3'ün  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

Diol-3'e ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 58'de verildi. Diol-3'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda yapıdaki hidroksil grubundaki ( $-\text{OH}$ ) protona ait bant 4.48 ppm'de, aromatik protonlar ise 7.03-8.16 ppm arasında gözlemlendi. Alifatik  $-\text{CH}_2-$  grubuna ait pik ise 4.58 ppm'de gözlemlendi. Diol-3'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda hidroksil grubuna ait pikin görülmesi ve amin pikinin olmaması diol bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.



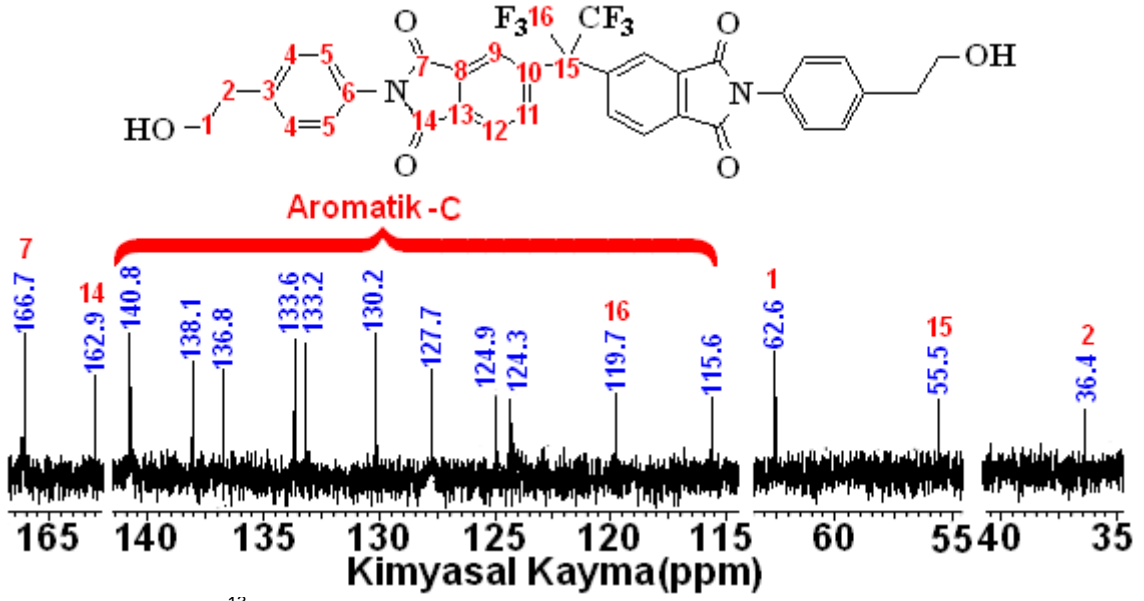
**Şekil 59.** Diol-3'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

Diol-3'e ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu Şekil 59'da verildi. Diol-3 bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda yapıdaki  $-\text{CF}_3$  karbon atomunun piki 124.4 ppm, imid halkasında bulunan karbonil gruplarına ait karbonların pikleri ise 166.8 ppm ve 163.0 ppm'de gözlemlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 122.7-152.3 ppm arasında gözlemlendi. Alifatik karbon atomlarına ait bantlar da 57.7 ve 63.2 ppm'de gözlemlendi. Elde edilen veriler hedeflenen diol bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.



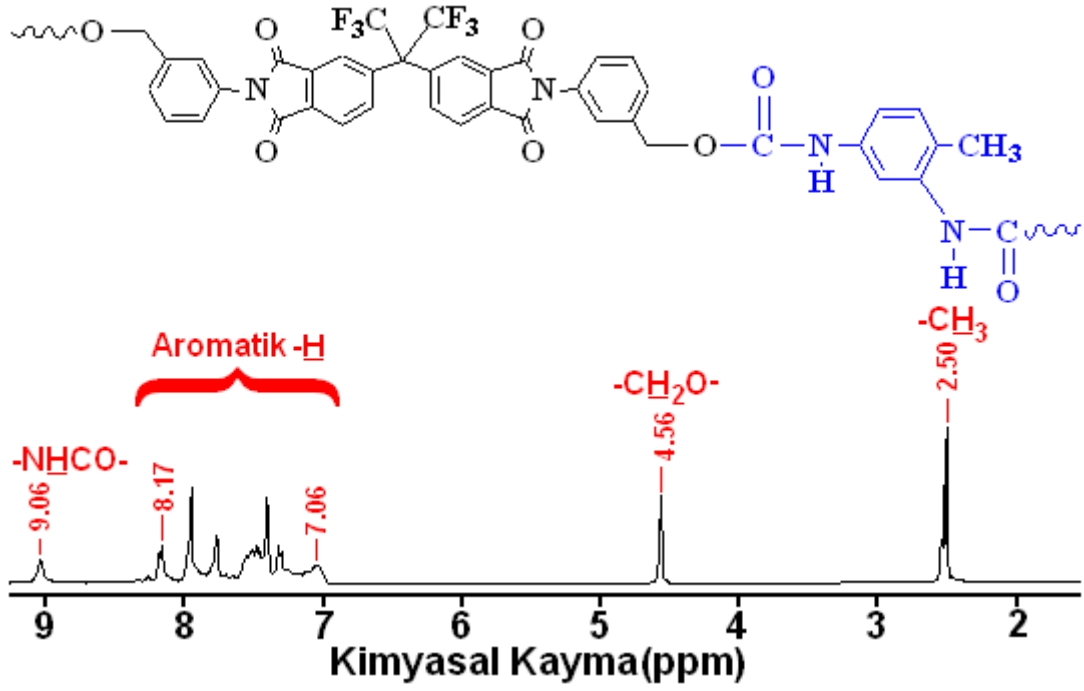
Şekil 60. Diol-4'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

Diol-4'e ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 60'da verildi. Diol-4'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda yapıdaki hidroksil grubundaki (-OH) protona ait bant 3.68 ppm'de, aromatik protonlar ise 7.14-8.16 ppm arasında gözlemlendi. Alifatik -CH<sub>2</sub>O- ve alifatik -CH<sub>2</sub>- gruplarına ait protonlar ise sırasıyla 3.58 ve 2.80 ppm'de gözlemlendi. Diol-4'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda hidroksil grubuna ait pikinin görülmesi ve amin pikinin olmaması diol bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.



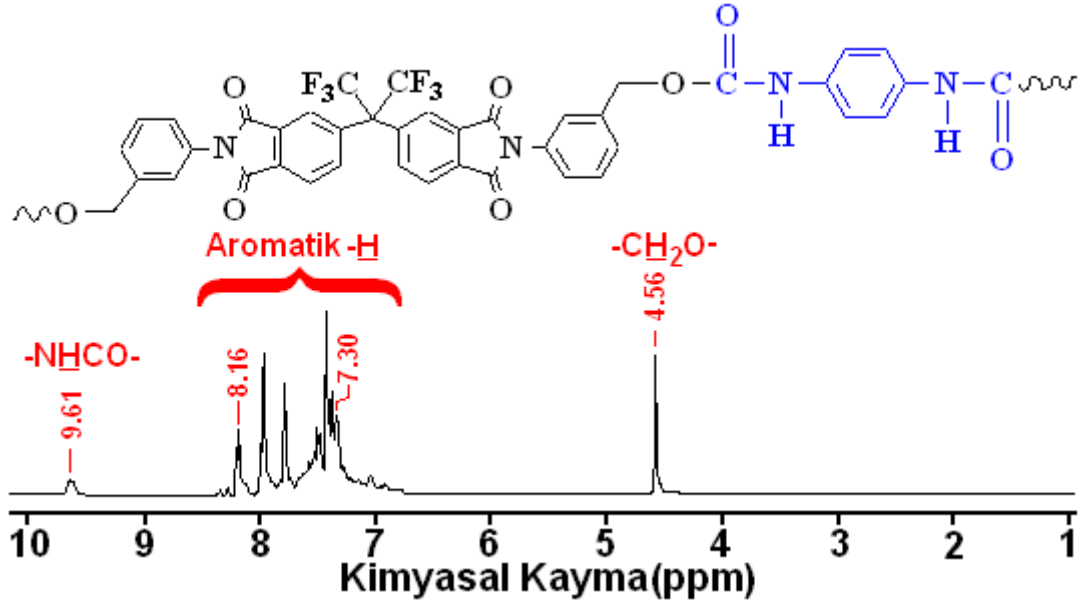
Şekil 61. Diol-4'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

Diol-4'e ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu Şekil 61'da verildi. Diol-4 bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda yapıdaki  $-\text{CF}_3$  karbon atomunun piki 119.7 ppm, imid halkasında bulunan karbonil gruplarına ait karbonların pikleri ise 166.7 ppm ve 162.9 ppm'de gözlemlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 115.6-140.8 ppm arasında gözlemlendi. Alifatik karbon atomlarına ait bantlar da 36.4-62.6 ppm aralığında gözlemlendi. Elde edilen veriler hedeflenen diol bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.



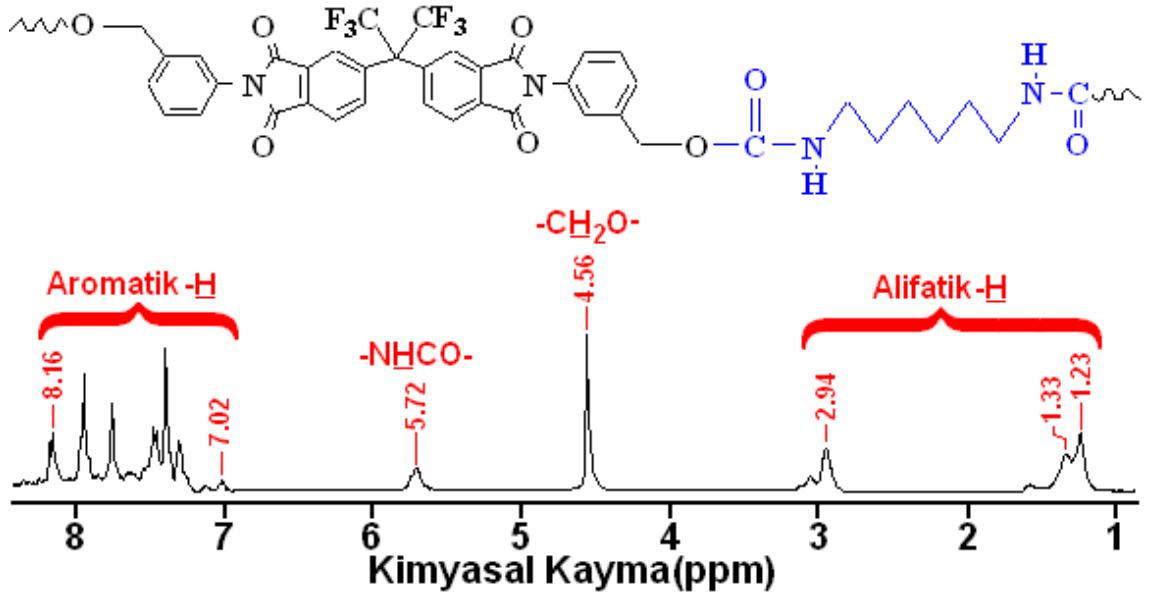
Şekil 62. P-7'nin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

P-7'ye ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 62'de verildi. P-7'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda yapıdaki üretan grubundaki (-NHCO) protona ait bant 9.06 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7.06-8.17 ppm arasında, alifatik protonlar ise 4.56-2.50 ppm arasında gözlemlendi. P-7'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda hidroksil grubuna ait pikin görülmemesi ve üretan pikinin olması poli(üretan-imid) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Kaya ve Avcı, 2012; Kaya et al, 2011; Kaya ve Kamacı, 2012).



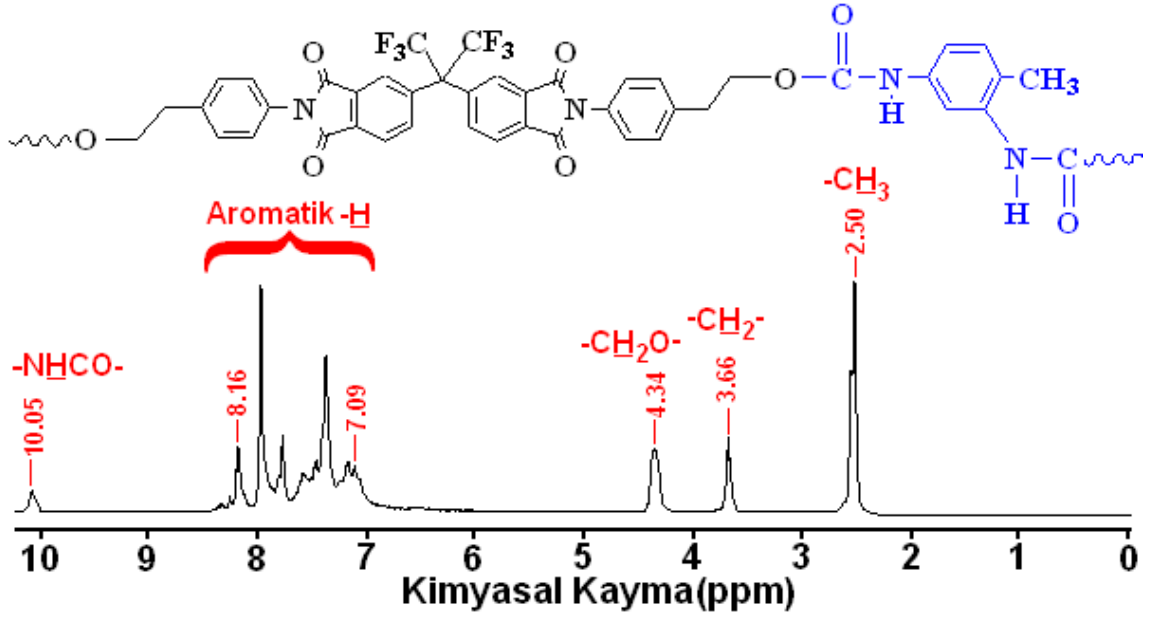
Şekil 63. P-8'in  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

P-8'e ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 63'de verildi. P-8'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda yapıdaki üretan grubundaki ( $-\text{NHCO}$ ) protona ait bant 9.61 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7.30-8.16 ppm arasında gözlemlendi. Alifatik  $-\text{CH}_2\text{O}-$  protonlarına ait pik ise 4.56 ppm'de gözlemlendi. P-8'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda hidroksil grubuna ait pikin görülmemesi ve üretan pikinin olması poli(üretan-imid) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Kaya ve Avcı, 2012; Kaya et al, 2011; Kaya ve Kamacı, 2012).



**Şekil 64.** P-9'un  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

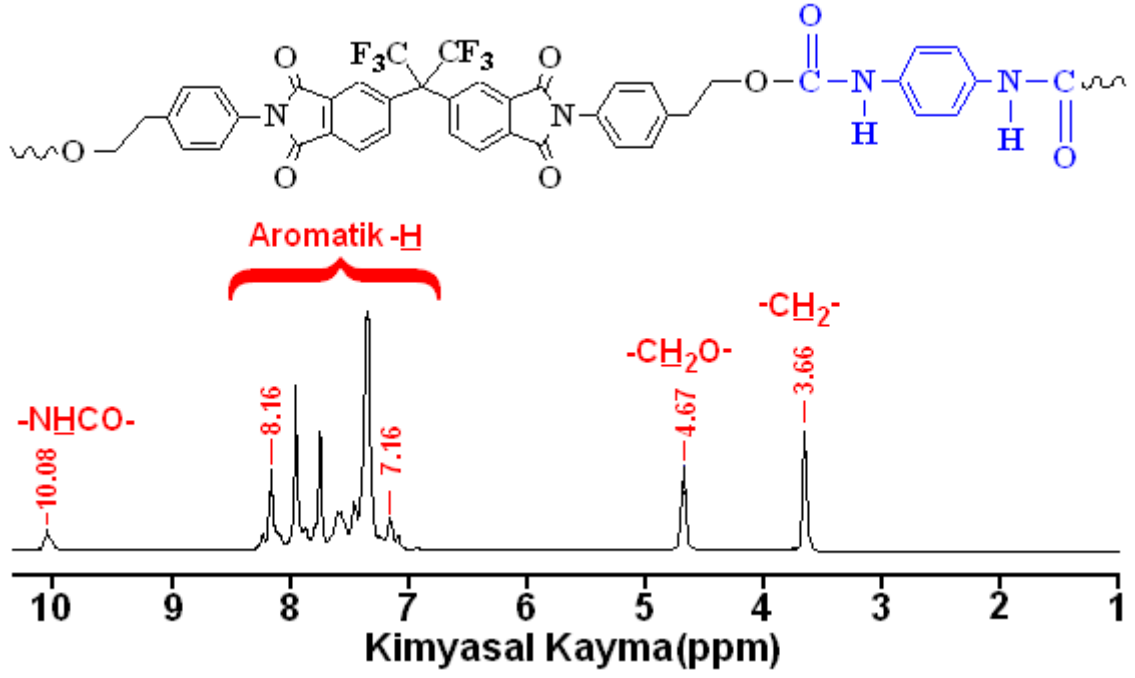
P-9'a ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 64'de verildi. P-9'un  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda yapıdaki üretan grubundaki ( $-\text{NHCO}$ ) protona ait bant 5.72 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7.02-8.16 ppm arasında gözlemlendi. Alifatik  $-\text{CH}_2\text{O}-$  grubuna ait protonlar 4.56 ppm'de ve diğer alifatik protonlar da 1.23-2.94 ppm aralığında gözlemlendi. P-9'un  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda hidroksil grubuna ait pikin görülmemesi ve üretan pikinin olması poli(üretan-imid) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Kaya ve Avcı, 2012; Kaya et al, 2011; Kaya ve Kamacı, 2012).



Şekil 65. P-10'un <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

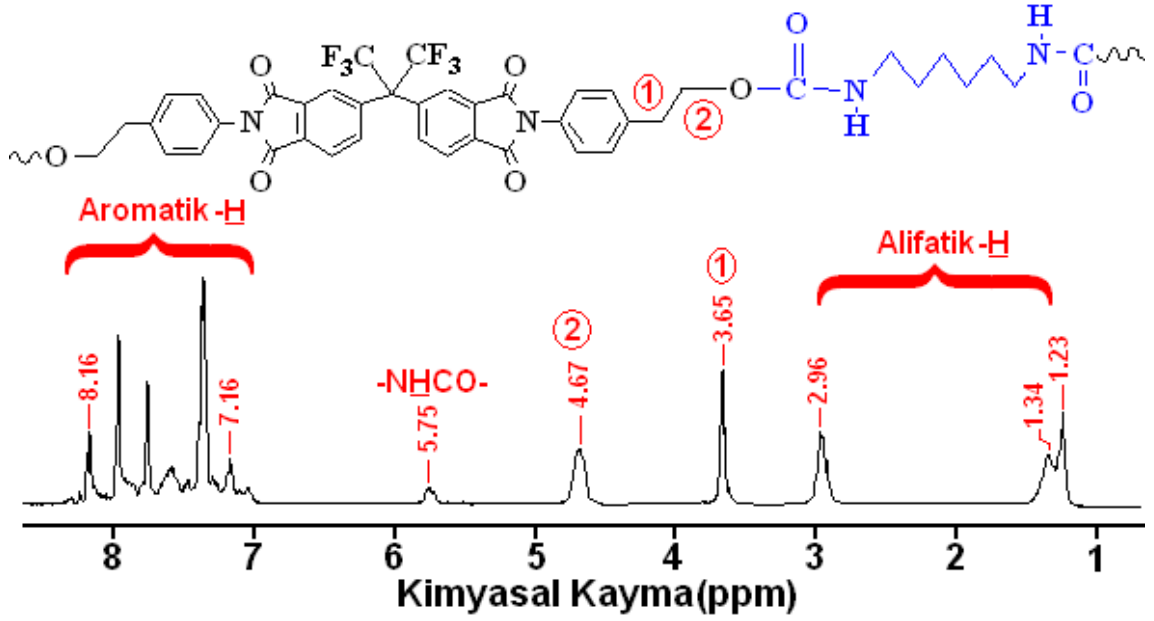
P-10'a ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 65'de verildi. P-10'un <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda yapıdaki üretan grubundaki (-NHCO) protona ait bant 10.05 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7.09-8.16 ppm arasında, alifatik protonlar ise 4.34-2.50 ppm arasında gözlemlendi. P-10'un <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda hidroksil grubuna ait pikin görülmemesi ve üretan pikinin olması poli(üretan-imid) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Kaya ve Avcı, 2012; Kaya et al, 2011; Kaya ve Kamacı, 2012).





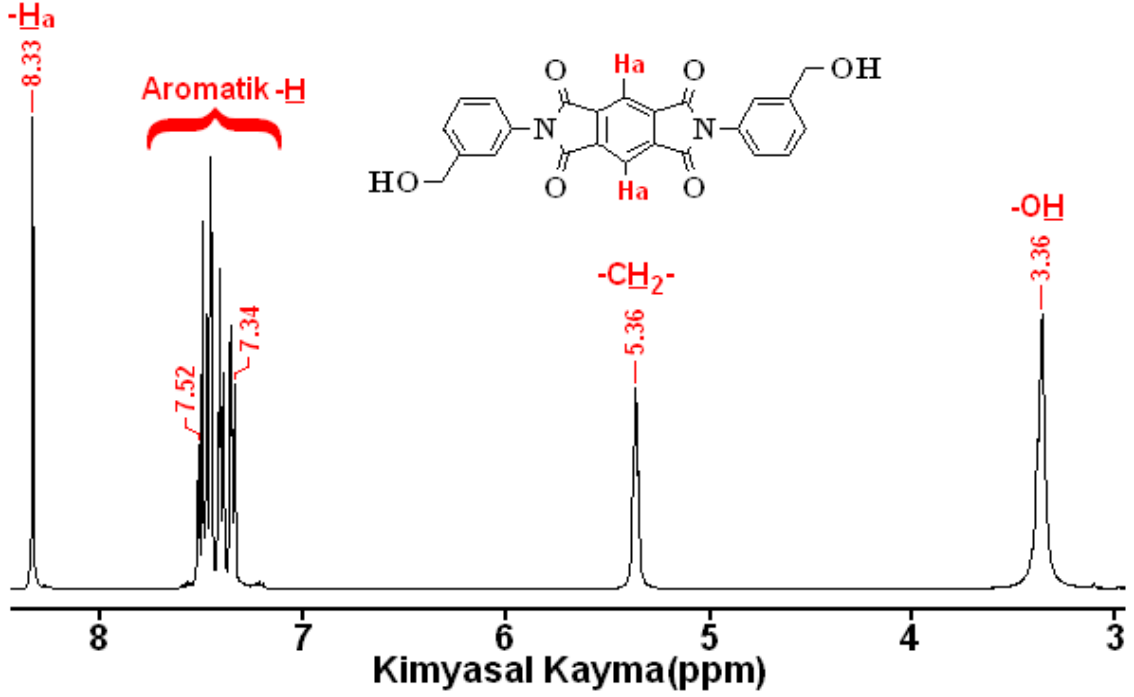
Şekil 66. P-11'in <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

P-11'e ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 66'da verildi. P-11'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda yapıdaki üretan grubundaki (-NHCO) protona ait bant 10.08 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7.16-8.16 ppm arasında gözlemlendi. Alifatik -CH<sub>2</sub>O- ve -CH<sub>2</sub>- protonlarına ait pikler ise sırasıyla 4.67 ve 3.66 ppm değerlerinde gözlemlendi. P-11'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda hidroksil grubuna ait pikin görülmemesi ve üretan pikinin olması poli(üretan-imid) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Kaya ve Avcı, 2012; Kaya et al, 2011; Kaya ve Kamacı, 2012).

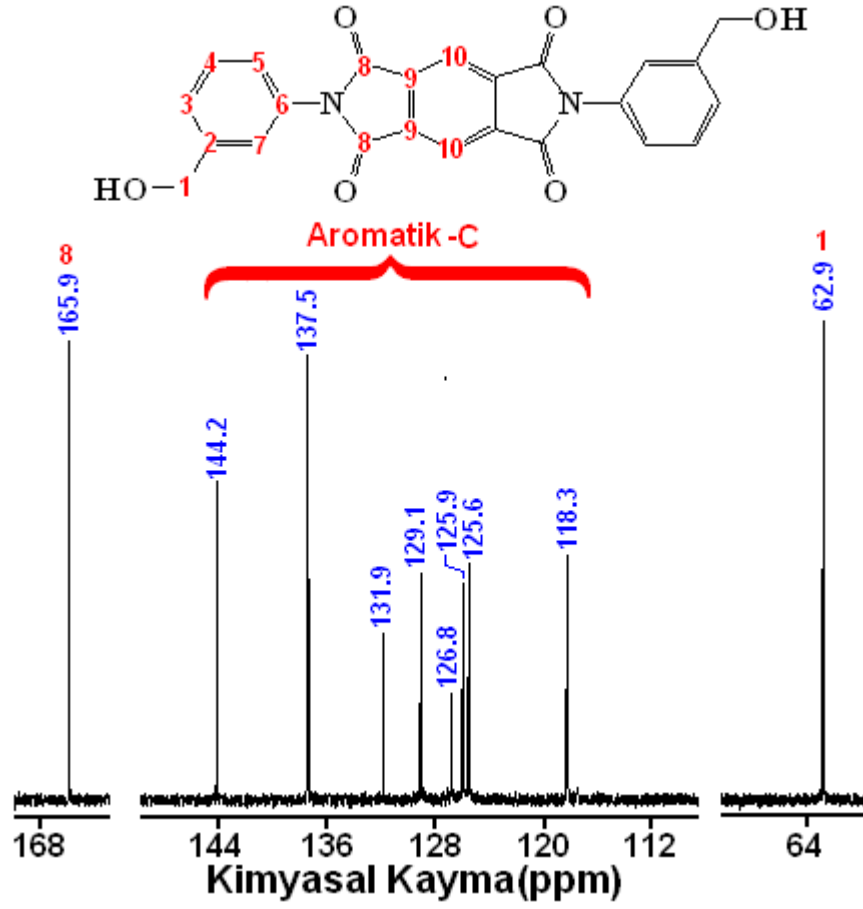


Şekil 67. P-12'nin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

P-12'ye ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 67'de verildi. P-12'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda yapıdaki üretan grubundaki (-NHCO) protona ait bant 5.75 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7.16-8.16 ppm arasında gözlemlendi. Alifatik -CH<sub>2</sub>O- grubuna ait protonlar 4.67 ppm'de ve diğer alifatik protonlar da 1.23-3.65 ppm aralığında gözlemlendi. P-12'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda hidroksil grubuna ait pikin görülmemesi ve üretan pikinin olması poli(üretan-imid) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Kaya ve Avcı, 2012; Kaya et al, 2011; Kaya ve Kamacı, 2012).

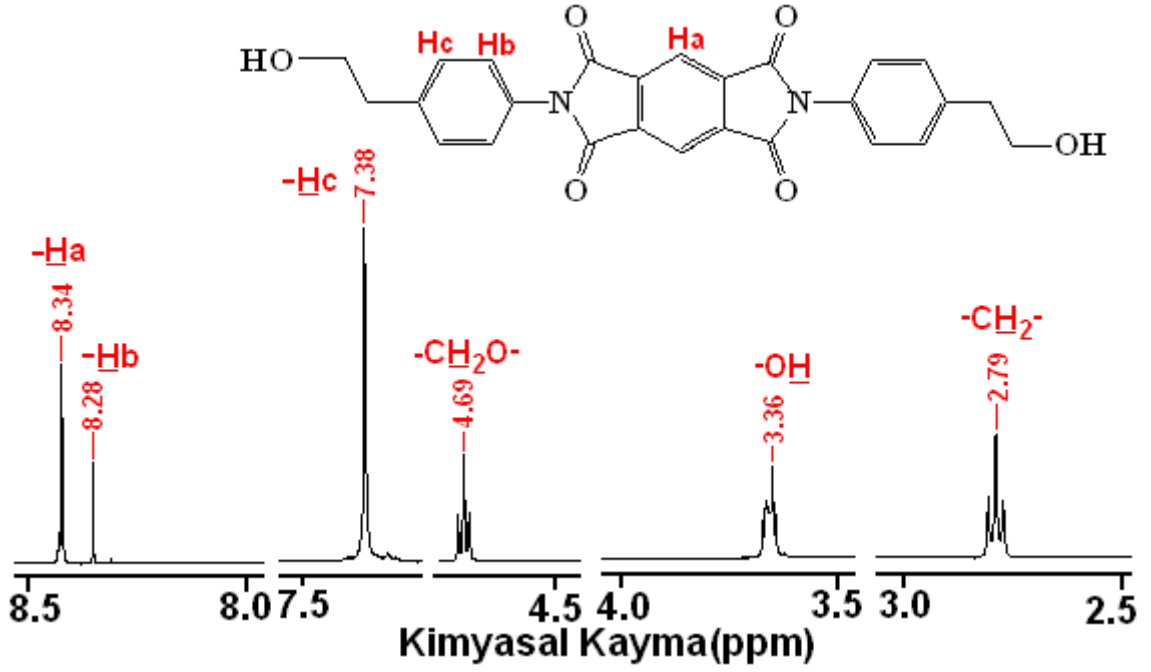
4.2.2.3. PMDA'dan Türetilen Bileşiklerin  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  AnalizleriŞekil 68. Diol-5'in  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

Diol-5'e ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 68'de verildi. Diol-5'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda yapıdaki hidroksil grubundaki ( $-\text{OH}$ ) protona ait bant 3.36 ppm'de, aromatik  $-\text{H}_a$  protonuna ait bant 8.33 ppm'de, diğer aromatik protonlar ise 7.34-7.52 ppm arasında gözlemlendi. Alifatik  $-\text{CH}_2\text{O}-$  ve alifatik  $-\text{CH}_2-$  gruplarına ait protonlar ise sırasıyla 3.65 ve 2.78 ppm'de gözlemlendi. Diol-5'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda hidroksil grubuna ait pikinin görülmesi ve amin pikinin olmaması diol bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.



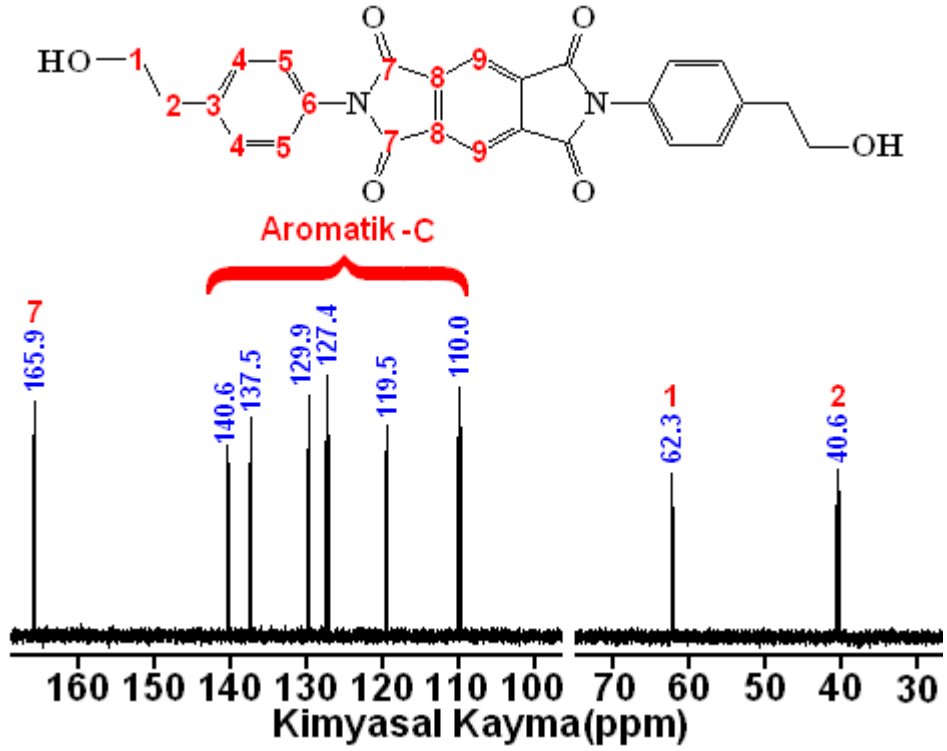
Şekil 69. Diol-5'in  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

Diol-5'e ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu Şekil 69'da verildi. Diol-5 bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda yapıdaki imid halkasında bulunan karbonil grubuna ait ( $-\text{C}=\text{O}$ ) karbon atomunun piki 165.9 ppm, alifatik karbon atomuna ( $-\text{CH}_2\text{O}-$ ) ait bant ise 62.9 ppm'de gözlemlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 144.2-118.3 ppm arasında gözlemlendi. Elde edilen veriler hedeflenen diol bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.



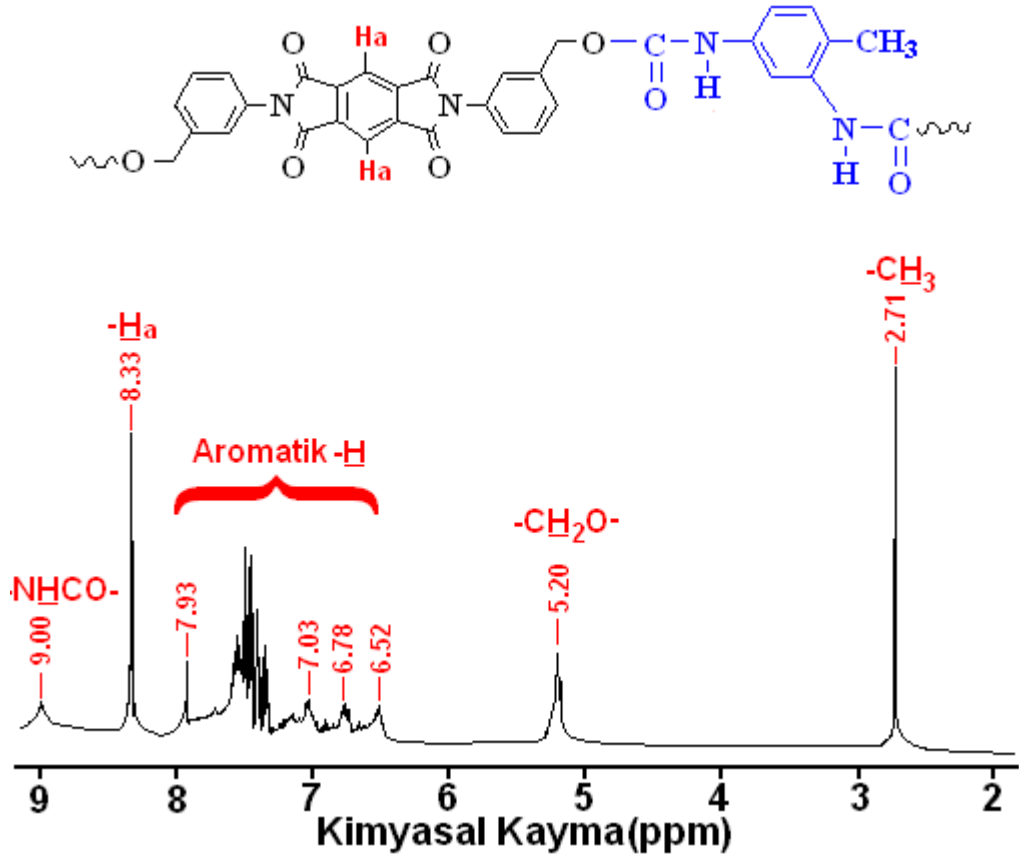
Şekil 70. Diol-6'nın <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

Diol-6'ya ait <sup>1</sup>H-NMRspektrumu Şekil 70'de verildi. Diol-6'nın <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda yapıdaki hidroksil grubundaki (-OH) protona ait bant 3.36 ppm'de, aromatik -Ha, -Hb ve -Hc protonlarına ait bantlar sırasıyla 8.34, 8.28 ve 7.38 ppm değerlerinde gözlemlendi. Alifatik -CH<sub>2</sub>O- ve alifatik -CH<sub>2</sub>- gruplarına ait protonlar ise sırasıyla 4.69 ve 2.79 ppm'de gözlemlendi. Diol-6'nın <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda hidroksil grubuna ait pikinin görülmesi ve amin pikinin olmaması diol bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.



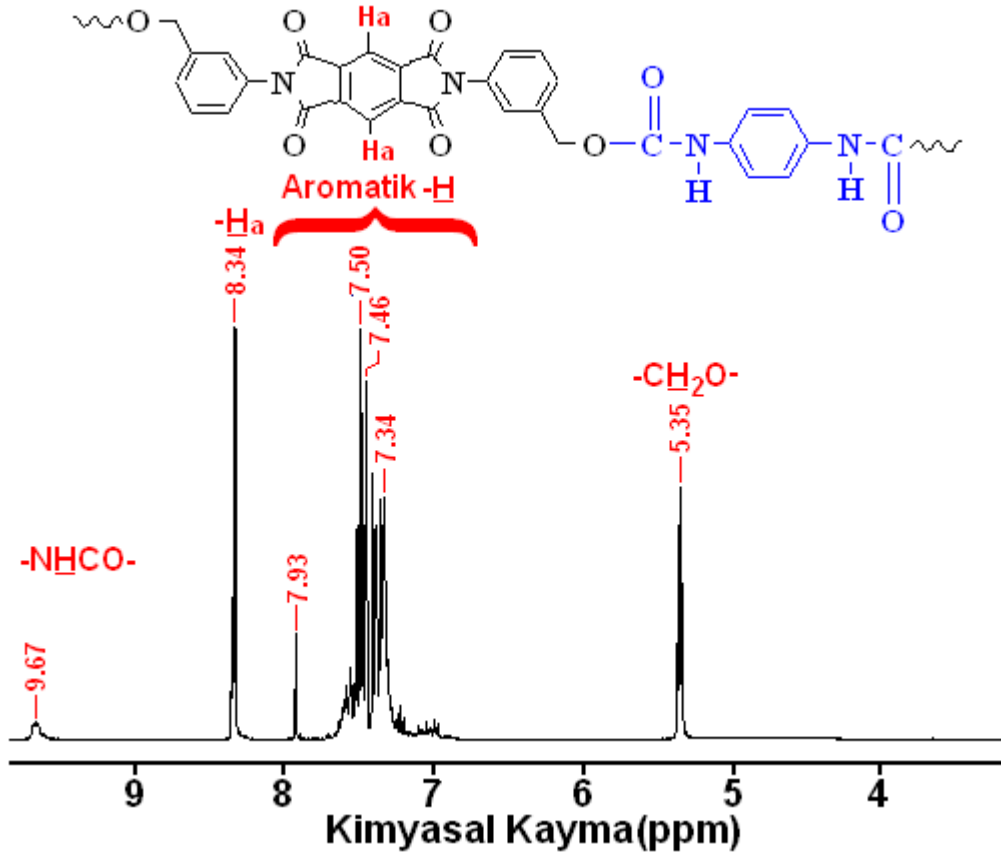
Şekil 71. Diol-6'nın  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

Diol-6'ya ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu Şekil 71'de verildi. Diol-6 bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda yapıdaki imid halkasında bulunan karbonil grubuna ait ( $-\text{C}=\text{O}$ ) karbon atomunun piki 165.9 ppm, alifatik  $-\text{CH}_2\text{O}-$  ve alifatik  $-\text{CH}_2-$  karbonlarına ait pikler ise sırasıyla 62.3 ppm ve 40.6 ppm'de gözlemlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 140.6-110.0 ppm arasında gözlemlendi. Elde edilen veriler hedeflenen diol bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 72. P-13'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

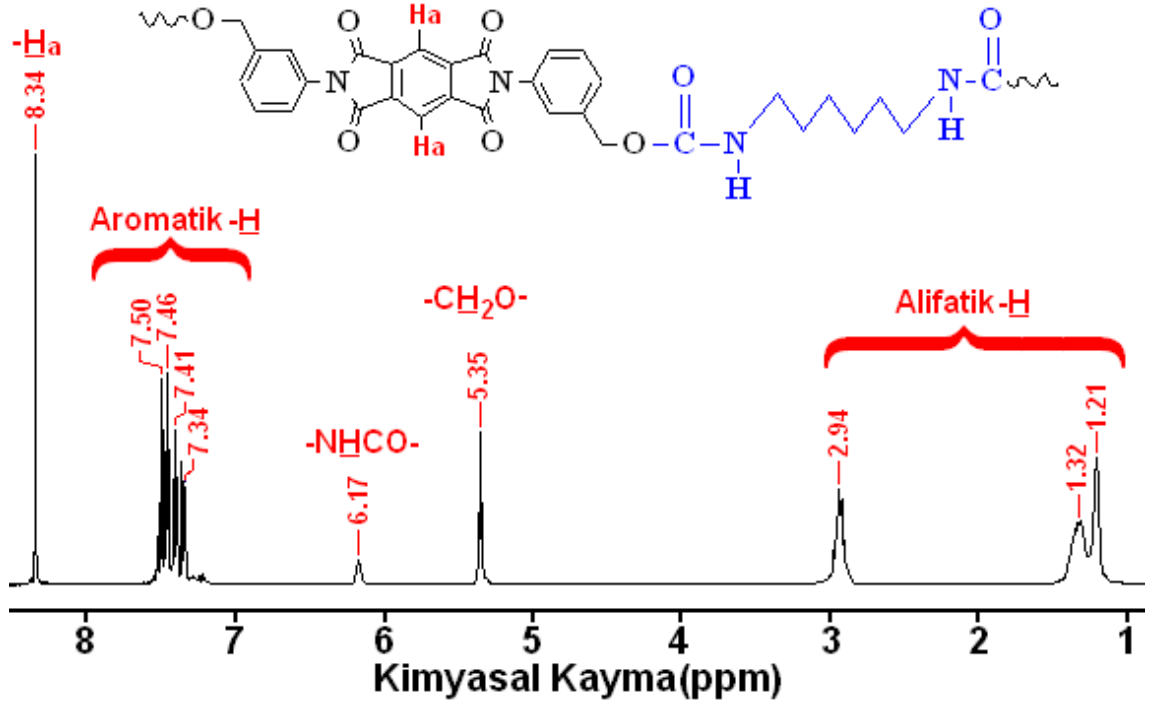
P-13'e ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 72'de verildi. P-13'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda yapıdaki üretan grubundaki (-NHCO) protona ait bant 9.00 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik -H<sub>a</sub> protonuna ait pik ise 8.33 ppm'de görülmüştür. Diğer aromatik protonlar 7.93-6.52 ppm arasında gözlemlendi. Alifatik -CH<sub>2</sub>O- ve alifatik -CH<sub>3</sub> gruplarına ait protonlar ise sırasıyla 5.20 ve 2.71 ppm'de gözlemlendi. P-13'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda hidroksil grubuna ait pikin görülmemesi ve üretan pikinin olması hedeflenen poli(üretan-imid) bileşiğinin oluşumunu desteklemektedir (Kaya ve Avcı, 2012; Kaya et al, 2011; Kaya ve Kamacı, 2012).



Şekil 73. P-14'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

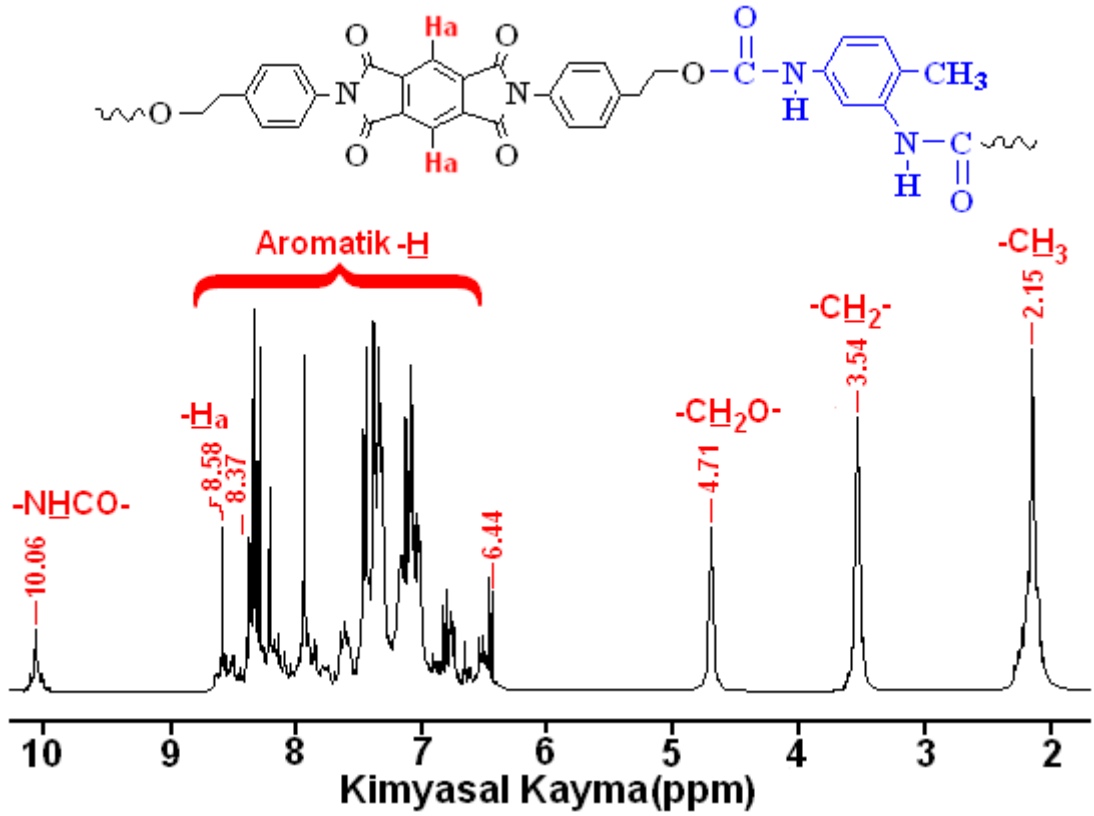
P-14'e ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 73'de verildi. P-14'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda yapıdaki üretan grubundaki (-NHCO) protona ait bant 9.67 ppm'de, aromatik -H<sub>a</sub> protonuna ait pik ise 8.34 ppm'de görülmüştür. Diğer aromatik protonlar 7.93-7.34 ppm aralığında, alifatik (-CH<sub>2</sub>O-) protonlara ait pik ise sırasıyla 5.35 ppm'de gözlemlendi. P-14'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda hidroksil grubuna ait pikin görülmemesi ve üretan pikinin olması poli(üretan-imid) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Kaya ve Avcı, 2012; Kaya et al, 2011; Kaya ve Kamacı, 2012).





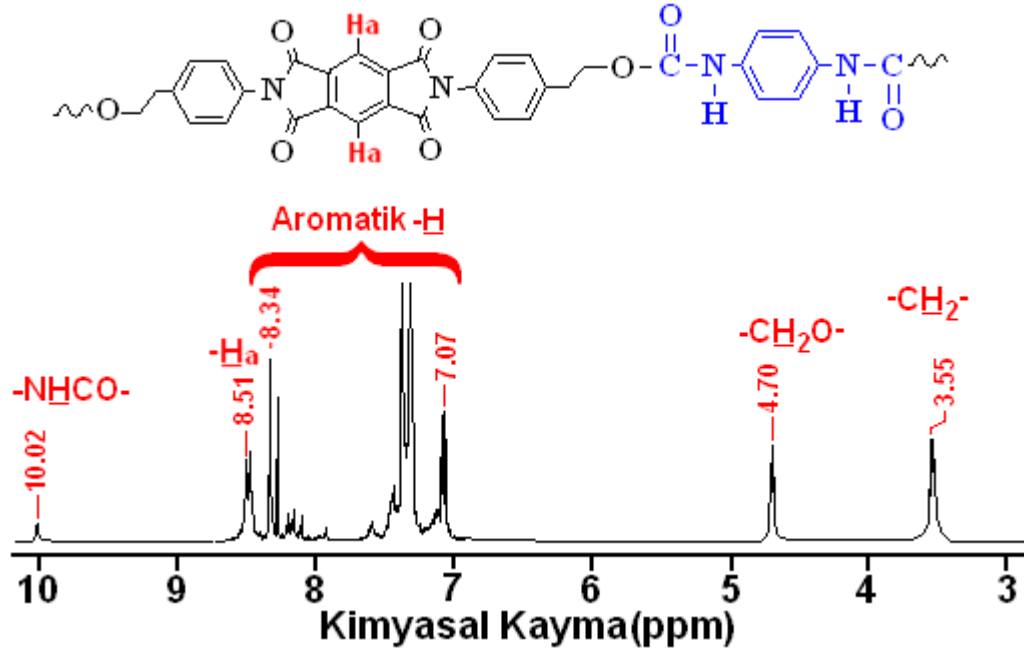
Şekil 74. P-15'in <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

P-15'e ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 74'de verildi. P-15'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda yapıdaki üretan grubundaki (-NHCO) protona ait bant 6.17 ppm'de, aromatik -H<sub>a</sub> protonuna ait pik ise 8.34 ppm'de görülmüştür. Diğer aromatik protonlar 7.50-7.34 ppm aralığında gözlemlendi. Alifatik (-CH<sub>2</sub>O-) protonlar 5.35 ppm'de ve diğer alifatik protonlar da 2.94-1.21 ppm aralığında gözlemlendi. P-15'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda hidroksil grubuna ait pik görülmemesi ve üretan pikinin olması poli(üretan-imid) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Kaya ve Avcı, 2012; Kaya et al, 2011; Kaya ve Kamacı, 2012).



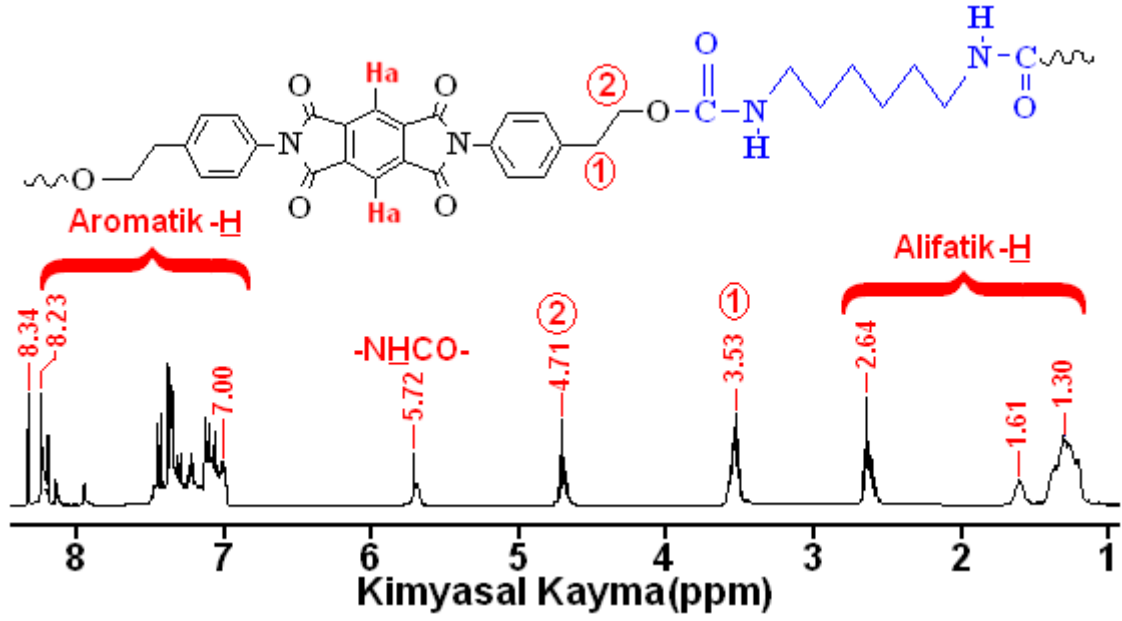
Şekil 75. P-16'nin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

P-16'ya ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 75'de verildi. P-16'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda yapıdaki üretan grubundaki (-NHCO) protona ait bant 10.06 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik -H<sub>a</sub> protonuna ait pik ise 8.58 ppm'de görülmüştür. Diğer aromatik protonlar 8.37-6.44 ppm arasında gözlendi. Alifatik protonlar ise 4.71-2.15 ppm aralığında gözlendi. P-16'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda hidroksil grubuna ait pikin görülmemesi ve üretan pikinin olması hedeflenen poli(üretan-imid) bileşiğinin oluşumunu desteklemektedir (Kaya ve Avcı, 2012; Kaya et al, 2011; Kaya ve Kamacı, 2012).



Şekil 76. P-17'nin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

P-17'ye ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 76'da verildi. P-17'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda yapıdaki üretan grubundaki (-NHCO) protona ait bant 10.02 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik -H<sub>a</sub> protonuna ait pik ise 8.51 ppm'de görülmüştür. Diğer aromatik protonlar 8.34-7.07 ppm arasında gözlemlendi. Alifatik -CH<sub>2</sub>O- ve -CH<sub>2</sub>- protonlarına ait pikler sırasıyla 4.70 ve 3.55 ppm'de gözlemlendi. P-17'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda hidroksil grubuna ait pikin görülmemesi ve üretan pikinin olması hedeflenen poli(üretan-imid) bileşiğinin oluşumunu desteklemektedir (Kaya ve Avcı, 2012; Kaya et al, 2011; Kaya ve Kamacı, 2012).



Şekil 77. P-18'in <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

P-18'e ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 77'de verildi. P-18'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda yapıdaki ürean grubundaki (-NHCO) protona ait bant 5.72 ppm'de, aromatik -H<sub>a</sub> protonuna ait pik ise 8.34 ppm'de görülmüştür. Diğer aromatik protonlar 7.00-8.23 ppm aralığında gözlemlendi. Alifatik protonlar ise 4.71-1.30 ppm aralığında gözlemlendi. P-18'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda hidroksil grubuna ait pikin görülmemesi ve ürean pikinin olması poli(ürean-imid) bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir (Kaya ve Avcı, 2012; Kaya et al, 2011; Kaya ve Kamacı, 2012).

### 4.3. Sentezlenen Maddelerin Optiksel Özellikleri

#### 4.3.1. Sentezlenen Polimerlerin Floresans Ölçümleri

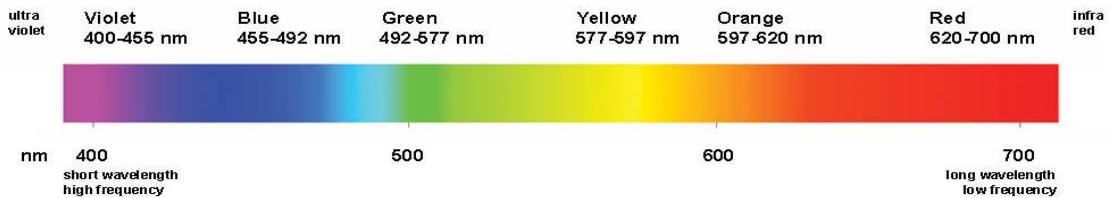
Sentezlenen polimerlerin DMF çözücüsündeki farklı dalga boylarında ve konsantrasyonlardaki uyarılarak elde edilen uyarılma ve emisyon şiddeti değerleri, Perkin Elmer LS 55 Fluorescence spectrometer cihazı kullanılarak ölçüldü.

P-1, P-2, P-3, P-4, P-5, P-6, P-7, P-8, P-9, P-10, P-12, P-14, P-15, P-17 ve P-18 kodlu polimerlerin floresans ölçümleri 5 nm slit genişliğinde alınmıştır. P-11, P-13 ve P-16 kodlu polimerlerin ölçümlerinde slit genişliği 5 nm olarak kullanıldığında floresans şiddeti 1000'i aştığından görüntülenememektedir. Bu nedenle ölçümleri slit genişliği 3 nm'de ölçümler alınmıştır.

Organik moleküllerin floresans özelliklerini kimyasal yapı, deney şartları vb. birçok faktör etkilemektedir. Çalışmamızda uyarılma dalga boyunun ve polimer konsantrasyonunun floresans üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin floresans ölçümleri DMF çözücüsünde alındı. DMF çözücüsünde her bir bileşiğin emisyon dalga boyları belirlendi. Bu emisyon dalga boylarından yararlanarak da uyarılma dalga boyunun spektrumu analizinden uyarılmanın en yüksek olduğu dalga boyları belirlendi. Daha sonra uyarılma dalga boylarından yararlanılarak emisyon dalga boyu spektrumu gözlemlendi ve yayılımın en yüksek olduğu dalga boyları bulundu. Yayılım floresans şiddetleri ( $I_{Em}$ ) belirlendi.

Maddenin absorpladığı ışık enerjisiyle üst seviyeye geçen elektron temel haline geçerken enerjinin bir kısmını titreşim hareketi ya da ısı enerjisi olarak açığa çıkarır. Buna bağlı olarak absorpladığı ışığın enerjisinden daha düşük enerjide yani daha büyük dalga boyunda ışımaya yapar. Dolayısıyla dalga boyunda meydana gelen değişimin büyüklüğü (**Stoke's kayması**) ısı enerjisi ya da titreşim hareketleri nedeniyle kaybolan enerjiyi ifade eder.



Şekil 78. Elektromanyetik spektrum

#### 4.3.1.1.BPDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid)'lerin Floresans Ölçümleri

BPDA'dan türetilen poli(üretan-imid) bileşiklerinin floresans spektrumları Şekil 79 ve Şekil 80'de verildi. Maksimum uyarılma ve emisyon şiddetinin gözleendiği dalga boyu ve konsantrasyonda ölçülen değerler ise Çizelge 5'te özetlendi.

P-1 polimerinin DMF çözücüsünde alınan floresans spektrumları Şekil 79'da verilmiştir. Floresans spektrumları incelendiğinde P-1 polimerinin floresans şiddetinin konsantrasyon ve uyarılma dalga boyunun değişmesiyle değiştiği gözlenmiştir. Emisyon dalga boyunda ise kayda değer bir değişiklik oluşmamıştır ve yeşil ışık yaydığı gözlenmiştir. 2.5 g/L konsantrasyon ve 470 nm uyarılma şiddetinde maksimum floresans ( $I_{Em}$ : 586) gösterdiği belirlenmiştir.

P-2 polimerinin DMF çözücüsünde alınan floresans spektrumları Şekil 79'da verilmiştir. Floresans spektrumları incelendiğinde P-2 polimerinin floresans şiddetinin konsantrasyon ve uyarılma dalga boyuyla değiştiği gözlenmiştir. Yayınım dalga boyunda ise bir değişiklik oluşmamıştır. Düşük şiddette mavi ışık yaydığı gözlenmiştir. 2.5 g/L konsantrasyon ve 400 nm uyarılma şiddetinde maksimum floresans ( $I_{Em}$ : 46) gösterdiği belirlenmiştir.

P-3 polimerinin DMF çözücüsünde alınan floresans spektrumları Şekil 79'da verilmiştir. Floresans spektrumları incelendiğinde P-3 polimerinin floresans şiddetinin konsantrasyon ve uyarılma dalga boyuyla değiştiği gözlenmiştir. Yayınım dalga boyunda ise bir değişiklik oluşmamıştır. Düşük şiddette mavi-yeşil ışık yaydığı gözlenmiştir. 2 g/L konsantrasyon ve 425 nm uyarılma şiddetinde maksimum floresans ( $I_{Em}$ : 156) gösterdiği belirlenmiştir.

P-4 polimerinin DMF çözücüsünde alınan floresans spektrumları Şekil 80'de verilmiştir. Floresans spektrumları incelendiğinde P-4 polimerinin floresans şiddetinin konsantrasyon ve uyarılma dalga boyuyla değiştiği gözlenmiştir. Yayınım dalga boyunda ise bir değişiklik oluşmamıştır ve yeşil ışık yaydığı gözlenmiştir. 0.5 g/L konsantrasyon ve 465 nm uyarılma şiddetinde maksimum floresans ( $I_{Em}$ : 196) gösterdiği belirlenmiştir.

P-5 polimerinin DMF çözücüsünde alınan floresans spektrumları Şekil 80'de verilmiştir. Floresans spektrumları incelendiğinde P-5 polimerinin floresans şiddetinin konsantrasyon ve uyarılma dalga boyuyla değiştiği gözlenmiştir. Yayınım dalga boyunda ise bir değişiklik oluşmamıştır. Düşük şiddette turuncu ışık yaydığı gözlenmiştir. 2.5 g/L konsantrasyon ve 470 nm uyarılma şiddetinde maksimum floresans ( $I_{Em}$ : 24) gösterdiği belirlenmiştir.

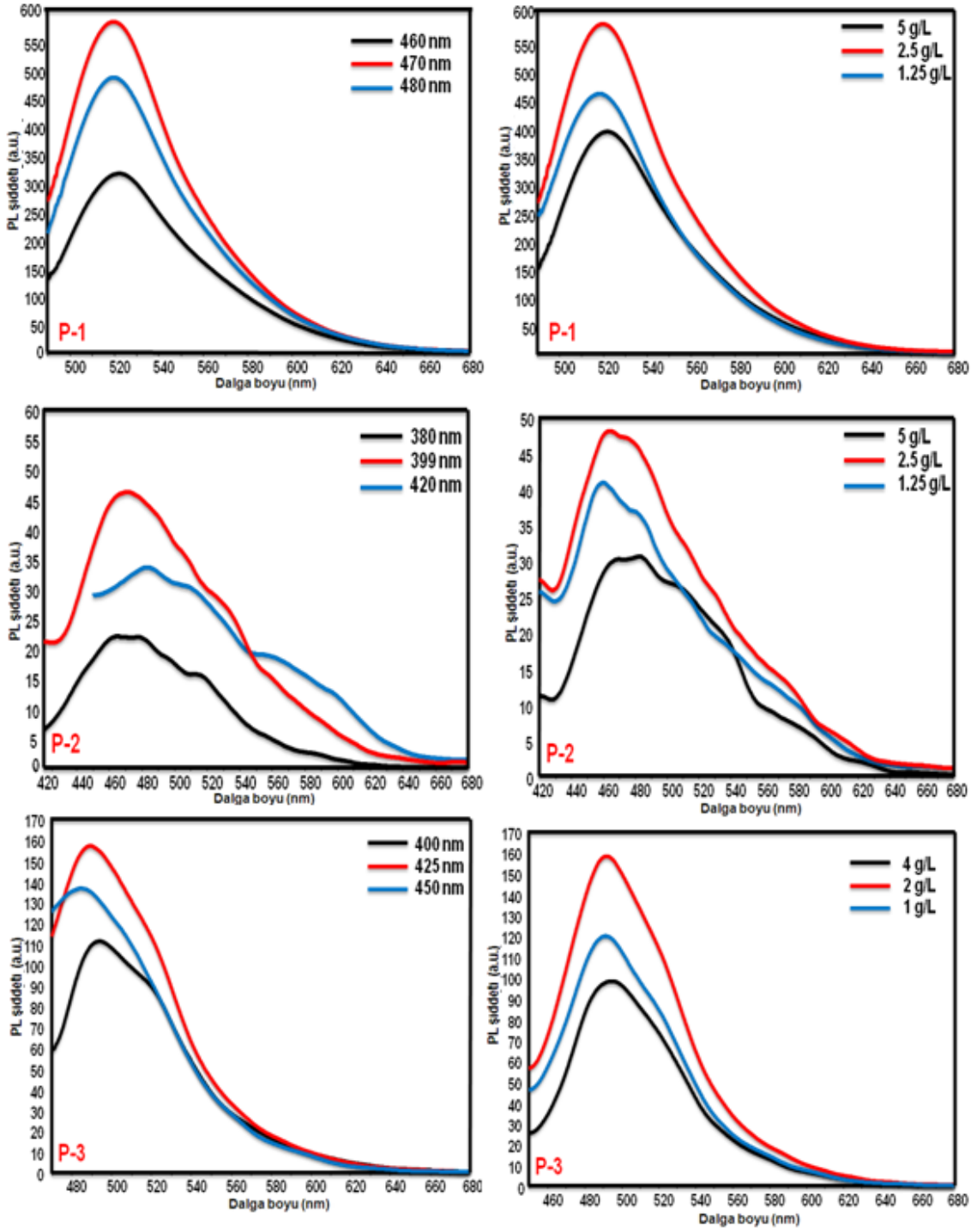
P-6 polimerinin DMF çözücüsünde alınan floresans spektrumları Şekil 80'de verilmiştir. Floresans spektrumları incelendiğinde P-6 polimerinin floresans şiddetinin konsantrasyon ve uyarılma dalga boyuyla değiştiği gözlenmiştir. Yayınım dalga boyunda ise bir değişiklik

oluşmamıştır. Düşük şiddette yeşil ışık yaydığı gözlenmiştir. 5 g/L konsantrasyon ve 470 nm uyarılma şiddetinde maksimum floresans ( $I_{Em}$ : 84) gösterdiği belirlenmiştir.

**Çizelge 5.** BPDA'dan türetilen poli(üretan-imid) bileşiklerine ait floresans verileri

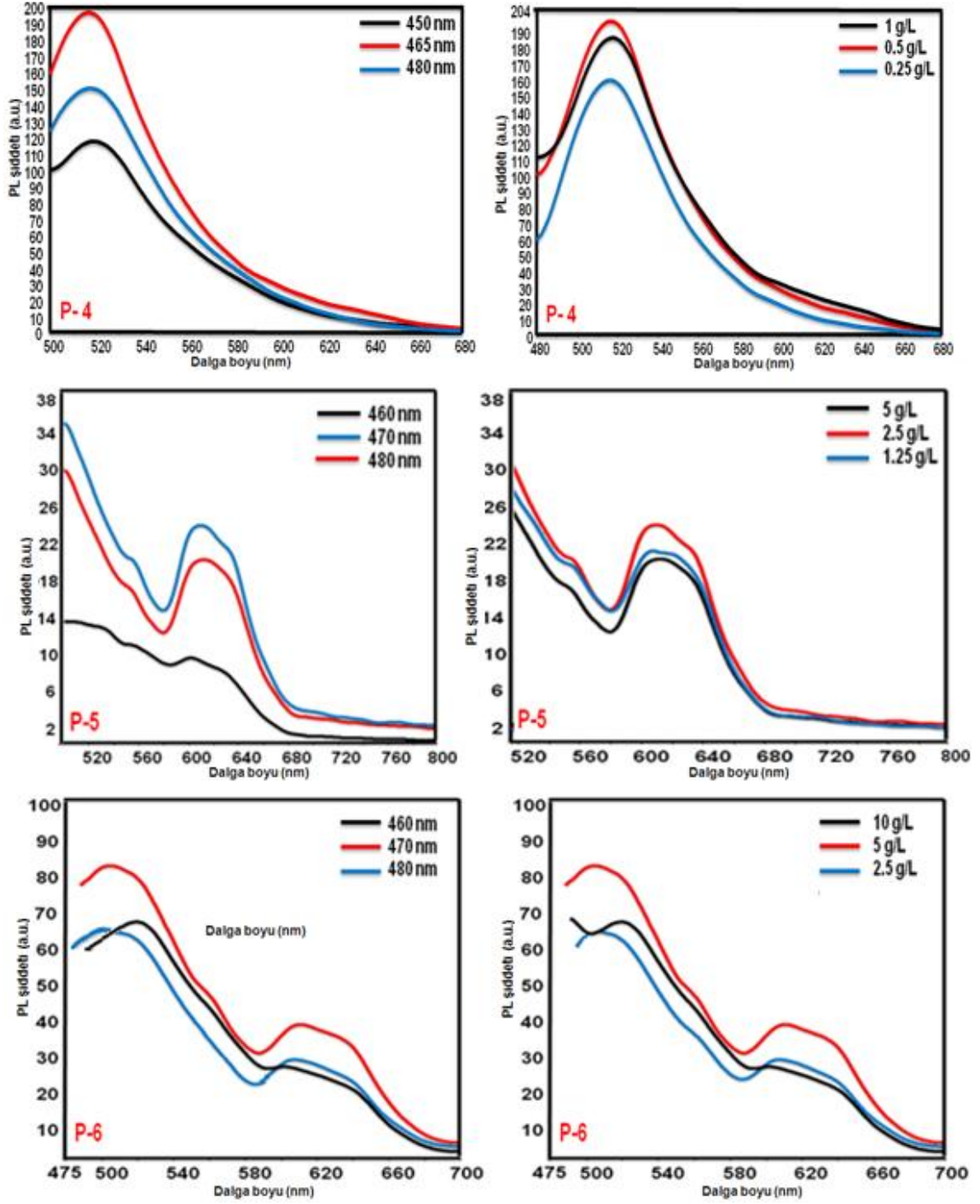
Polimerler	Kons. (g/L)	<sup>a</sup> $\lambda_{Ex}$	<sup>b</sup> $\lambda_{Em}$	<sup>c</sup> $\lambda_{max(Ex)}$	<sup>d</sup> $\lambda_{max(Em)}$	<sup>e</sup> $I_{Ex}$	<sup>f</sup> $I_{Em}$	<sup>g</sup> $\Delta\lambda_{ST}$	Slit genişliği
P-1	2.5	470	526	467	522	560	586	55	5
	2.5	460;480			522;525		322;500		5
P-2	2.5	400	563	406	470	30	46	64	5
	2.5	380;420			470;483		32;44		5
P-3	2	425	515	424	489	130	156	65	5
	2	400;450			484;494		136;111		5
P-4	0.5	465	525	466	515	265	196	49	5
	0.5	450;480			515;518		119;152		5
P-5	2.5	470	515	456	608	29	24	152	5
	2.5	460;480			605;610		10;20		5
P-6	5	470	520	453	506	79	84	53	5
	5	460;470			520;500		68;66		5

<sup>a</sup> Uyarım dalga boyu, <sup>b</sup> Yayınım dalga boyu, <sup>c</sup> Maximum uyarım dalga boyu, <sup>d</sup> Maximum yayınım dalga boyu, <sup>e</sup> Maksimum uyarım şiddeti, <sup>f</sup> Maksimum yayınım şiddeti, <sup>g</sup> Stoke's kayması.



**Şekil 79.** P-1, P-2 ve P-3'ün DMF çözücüsünde ait farklı dalga boyları ve konsantrasyonlardaki emisyon spektrumları





**Şekil 80.** P-4, P-5 ve P-6'nın DMF çözücüsünde ait farklı dalga boyları ve konsantrasyonlardaki emisyon spektrumları

#### 4.3.1.2. 6FDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid) bileşiklerinin Floresans Ölçümleri

6FDA'dan türetilen poli(üretan-imid) bileşiklerinin floresans spektrumları Şekil 81 ve Şekil 82'de verildi. Maksimum uyarılma ve emisyon şiddetinin gözlemlendiği dalga boyu ve konsantrasyonda ölçülen değerler ise Çizelge 6'da özetlendi.

P-7 polimerinin DMF çözücüsünde alınan floresans spektrumları Şekil 81'de verilmiştir. Floresans spektrumları incelendiğinde P-7 polimerinin floresans şiddetinin konsantrasyon ve uyarılma dalga boyunun değişmesiyle değiştiği gözlemlenmiştir. Emisyon dalga boyunda ise kayda değer bir değişiklik oluşmamıştır ve mavi ışık yaydığı gözlemlenmiştir. 5 g/L konsantrasyon ve 390 nm uyarılma şiddetinde maksimum floresans ( $I_{Em}$ : 893) gösterdiği belirlenmiştir.

P-8 polimerinin DMF çözücüsünde alınan floresans spektrumları Şekil 81'de verilmiştir. Floresans spektrumları incelendiğinde P-8 polimerinin floresans şiddetinin konsantrasyon ve uyarılma dalga boyuyla değiştiği gözlemlenmiştir. Emisyon dalga boyunda ise kayda değer bir değişiklik oluşmamıştır ve mavi ışık yaydığı gözlemlenmiştir. 5 g/L konsantrasyon ve 390 nm uyarılma şiddetinde maksimum floresans ( $I_{Em}$ : 382) gösterdiği belirlenmiştir.

P-9 polimerinin DMF çözücüsünde alınan floresans spektrumları Şekil 81'de verilmiştir. Floresans spektrumları incelendiğinde P-9 polimerinin floresans şiddetinin konsantrasyon ve uyarılma dalga boyuyla değiştiği gözlemlenmiştir. Yayınım dalga boyunda ise kayda değer bir değişiklik oluşmamıştır ve mavi ışık yaydığı gözlemlenmiştir. 10 g/L konsantrasyon ve 380 nm uyarılma şiddetinde maksimum floresans ( $I_{Em}$ : 309) gösterdiği belirlenmiştir.

P-10 polimerinin DMF çözücüsünde alınan floresans spektrumları Şekil 82'de verilmiştir. Floresans spektrumları incelendiğinde P-10 polimerinin floresans şiddetinin konsantrasyon ve uyarılma dalga boyuyla değiştiği gözlemlenmiştir. Yayınım dalga boyunda ise kayda değer bir değişiklik oluşmamıştır. Uyarım dalga boyuna göre mavi-yeşil ışık yaydığı gözlemlenmiştir. 2.5 g/L konsantrasyon ve 370 nm uyarılma şiddetinde maksimum floresans ( $I_{Em}$ : 202) gösterdiği belirlenmiştir.

P-11 polimerinin DMF çözücüsünde alınan floresans spektrumları Şekil 82'de verilmiştir. Floresans spektrumları incelendiğinde P-11 polimerinin floresans şiddetinin konsantrasyon ve uyarılma dalga boyuyla değiştiği gözlemlenmiştir. Yayınım dalga boyunda ise kayda değer bir değişiklik oluşmamıştır ve yeşil ışık yaydığı gözlemlenmiştir. 5 g/L konsantrasyon ve 480 nm uyarılma şiddetinde maksimum floresans ( $I_{Em}$ : 608) gösterdiği belirlenmiştir.

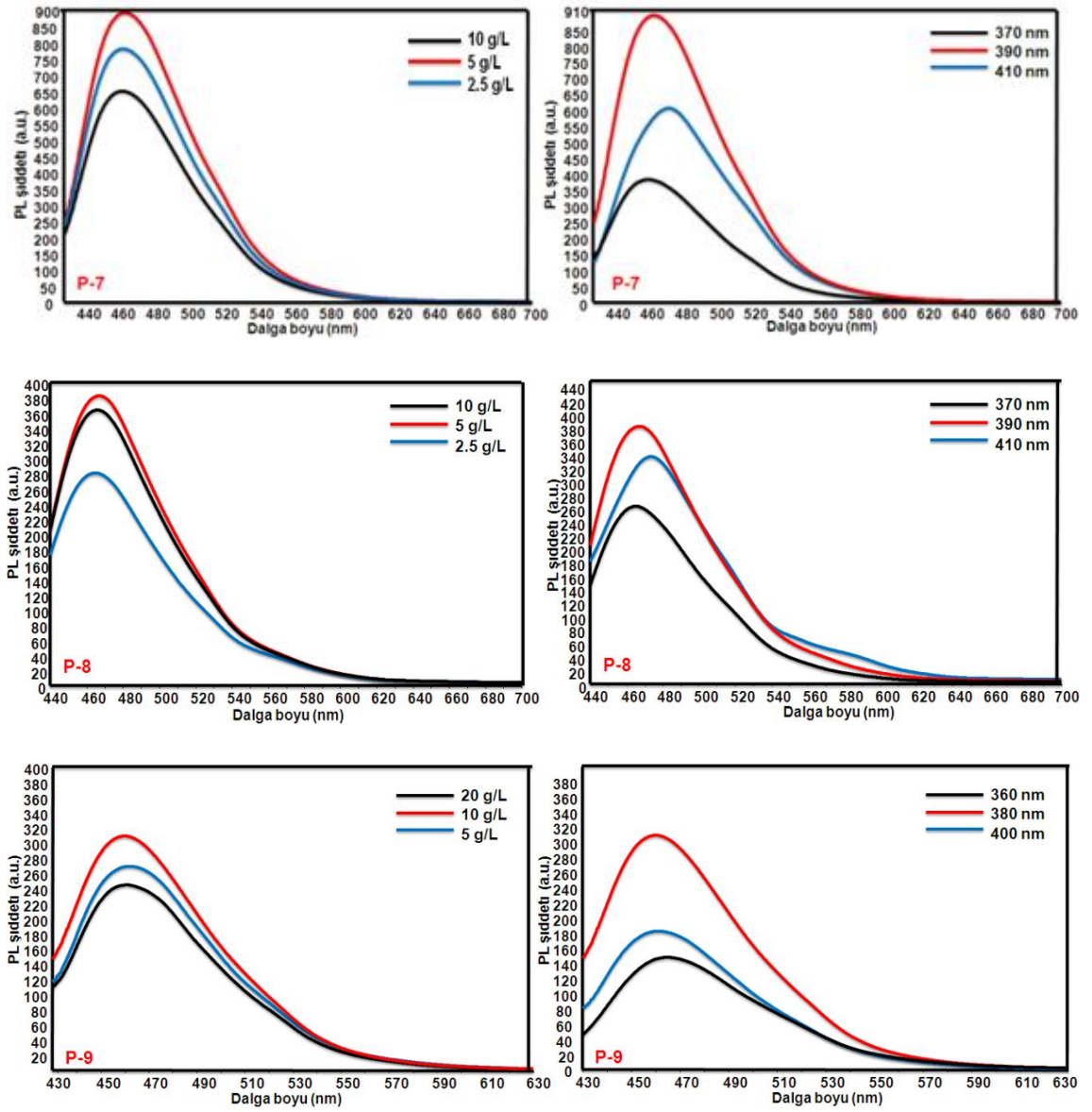
P-12 polimerinin DMF çözücüsünde alınan floresans spektrumları Şekil 82'de verilmiştir. Floresans spektrumları incelendiğinde P-12 polimerinin floresans şiddetinin konsantrasyon ve

uyarılma dalga boyuyla değiştiği gözlenmiştir. Kayda değer floresans özellik göstermediği ve mavi-yeşil ışık yaydığı gözlenmiştir. 5 g/L konsantrasyon ve 390 nm uyarılma şiddetinde maksimum floresans ( $I_{Em}$ : 91) gösterdiği belirlenmiştir.

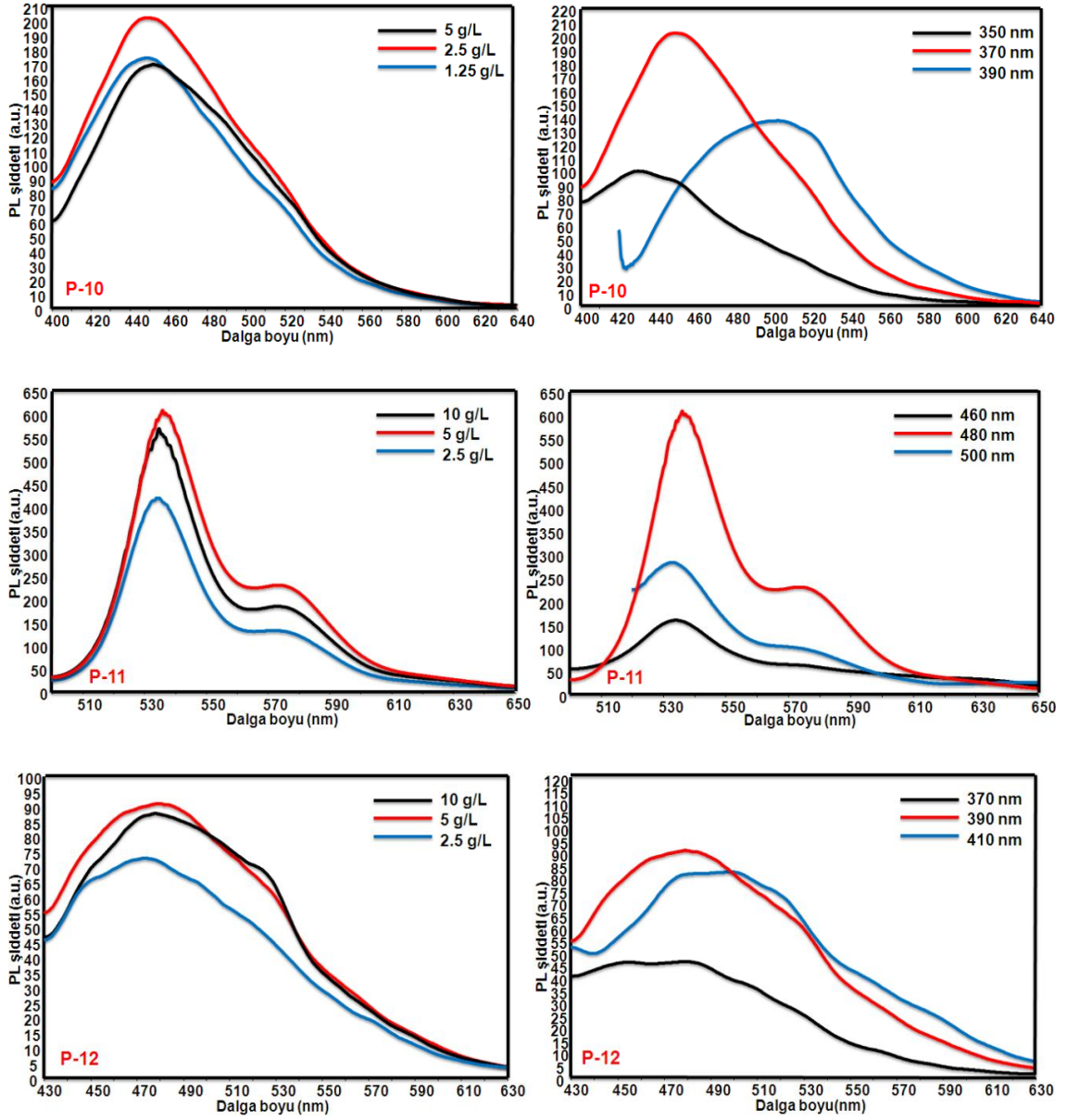
**Çizelge 6.** 6FDA'dan türetilen poli(üretan-imid) bileşiklerine ait floresans verileri

Polimerler	Kons. (g/L)	<sup>a</sup> $\lambda_{Ex}$	<sup>b</sup> $\lambda_{Em}$	<sup>c</sup> $\lambda_{max(Ex)}$	<sup>d</sup> $\lambda_{max(Em)}$	<sup>e</sup> $I_{Ex}$	<sup>f</sup> $I_{Em}$	<sup>g</sup> $\Delta\lambda_{ST}$	Slit genişliği
P-7	5	390	460	392	465	878	893	73	5
	5	370;410			462;474		381;604		5
P-8	5	390	460	391	467	375	382	76	5
	5	370;410			465;473		264;337		5
P-9	10	380	460	390	461	246	309	71	3
	10	360;400			465;461		148;183		3
P-10	2.5	370	450	385	449	209	202	64	5
	2.5	350;390			430;501		100;137		5
P-11	5	400	480	395	536	93	608	41	3
	5	380;420			534;533		159;283		3
P-12	5	390	480	342	479	84	91	137	5
	5	370;410			478;498		46;82		5

<sup>a</sup> Uyarım dalga boyu, <sup>b</sup> Yayınım dalga boyu, <sup>c</sup> Maximum uyarım dalga boyu, <sup>d</sup> Maximum yayınım dalga boyu, <sup>e</sup> Maksimum uyarım şiddeti, <sup>f</sup> Maksimum yayınım şiddeti, <sup>g</sup>Stoke's kayması.



**Şekil 81.** P-7, P-8 ve P-9'un DMF çözücüsündeki farklı dalga boyları ve konsantrasyonlardaki emisyon spektrumları



**Şekil 82.** P-10, P-11 ve P-12'nin DMF çözücüsündeki farklı dalga boyları ve konsantrasyonlardaki emisyon spektrumları

#### 4.3.1.3. PMDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid) bileşiklerinin Floresans Ölçümleri

PMDA'dan türetilen poli(üretan-imid) bileşiklerinin floresans spektrumları Şekil 83 ve Şekil 84'te verildi. Maksimum uyarılma ve emisyon şiddetinin gözlemlendiği dalga boyu ve konsantrasyonda ölçülen değerler ise Çizelge7'de özetlendi.

P-13 polimerinin DMF çözücüsünde alınan floresans spektrumları Şekil 83'de verilmiştir. Floresans spektrumları incelendiğinde P-13 polimerinin floresans şiddetinin konsantrasyon ve uyarılma dalga boyuyla değiştiği gözlenmiştir. Yayınım dalga boyunda ise kayda değer bir değişiklik oluşmamıştır. Polimerin yeşil ışık yaydığı belirlenmiştir. 2.5 g/L konsantrasyon ve 470 nm uyarılma şiddetinde maksimum floresans gösterdiği ( $I_{Em}$ : 633) belirlenmiştir.

P-14 polimerinin DMF çözücüsünde alınan floresans spektrumları Şekil 83'de verilmiştir. Floresans spektrumları incelendiğinde P-14 polimerinin floresans şiddetinin konsantrasyon ve uyarılma dalga boyuyla değiştiği gözlenmiştir. Polimerin düşük floresans özellik gösterdiği görülmüştür. 1.25 g/L konsantrasyon ve 400 nm uyarılma şiddetinde maksimum floresans ( $I_{Em}$ : 52) gösterdiği belirlenmiştir.

P-15 polimerinin DMF çözücüsünde alınan floresans spektrumları Şekil 83'de verilmiştir. Floresans spektrumları incelendiğinde P-15 polimerinin floresans şiddetinin konsantrasyon ve uyarılma dalga boyuyla değiştiği gözlenmiştir. Yayınım dalga boyunda ise kayda değer bir değişiklik oluşmamıştır. Polimerin yeşil ışık yaydığı belirlenmiştir. 2.5 g/L konsantrasyon ve 420 nm uyarılma şiddetinde maksimum floresans ( $I_{Em}$ : 654) gösterdiği belirlenmiştir.

P-16 polimerinin DMF çözücüsünde alınan floresans spektrumları Şekil 84'de verilmiştir. Floresans spektrumları incelendiğinde P-16 polimerinin floresans şiddetinin konsantrasyon ve uyarılma dalga boyuyla değiştiği gözlenmiştir. Yayınım dalga boyunda ise kayda değer bir değişiklik oluşmamıştır ve yeşil ışık yaydığı belirlenmiştir. 2.5 g/L konsantrasyon ve 460 nm uyarılma şiddetinde maksimum floresans ( $I_{Em}$ : 464) gösterdiği belirlenmiştir.

P-17 polimerinin DMF çözücüsünde alınan floresans spektrumları Şekil 84'de verilmiştir. Floresans spektrumları incelendiğinde P-17 polimerinin floresans şiddetinin konsantrasyon ve uyarılma dalga boyuyla değiştiği gözlenmiştir. Düşük şiddette emisyon gösterdiği ve turuncu ışık yaydığı belirlenmiştir. 10 g/L konsantrasyon ve 460 nm uyarılma şiddetinde maksimum floresans ( $I_{Em}$ : 39) gösterdiği belirlenmiştir.

P-18 polimerinin DMF çözücüsünde alınan floresans spektrumları Şekil 84'de verilmiştir. Floresans spektrumları incelendiğinde P-18 polimerinin floresans şiddetinin konsantrasyon ve uyarılma dalga boyuyla değiştiği gözlenmiştir. Polimerin düşük şiddette emisyon yaptığı ve

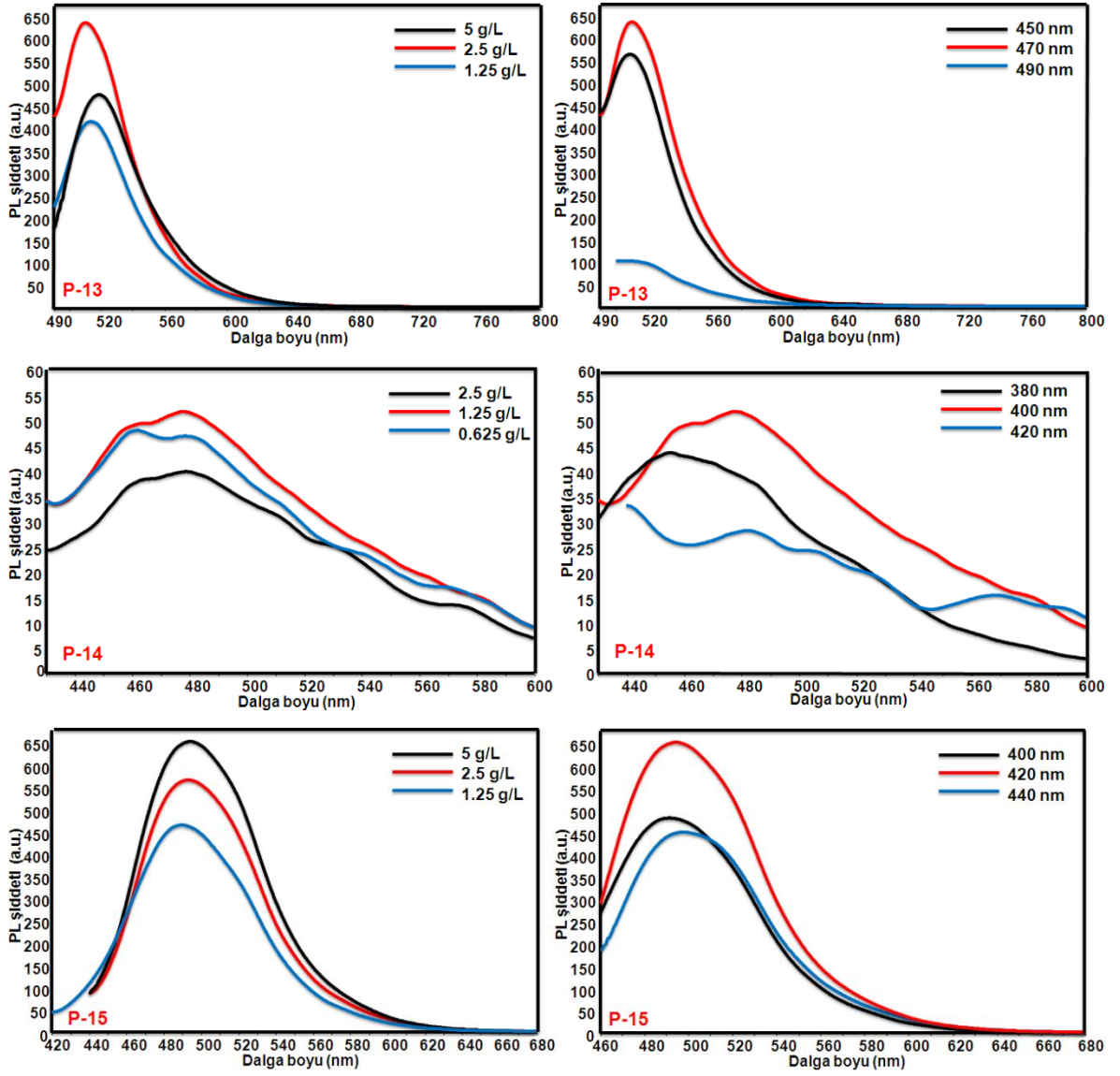
yeşil-sarı-turuncu renkleri arasından emisyon yaptığı belirlenmiştir. 5 g/L konsantrasyon ve 430 nm uyarılma şiddetinde maksimum floresans ( $I_{Em}$ : 57) gösterdiği belirlenmiştir.

Sentezlenen poli(üretan-imid) bileşikleri arasında en şiddetli floresansı P-13, en düşük floresansı ise P-5 göstermiştir. Floresans şiddetinin yüksek oluşu, molekülün UV ya da görünür alandaki ışımayı soğurmasının yüksek olduğunu gösterir. En yüksek Stoke's kaymasını P-5, P-17 ve P-18'de gözlenirken, en düşük Stoke's kayması P-11 kodlu polimerde gözlenmiştir. Sentezlenen poli(üretan-imid)lerin genel olarak mavi-yeşil ışık yaydıkları belirlenmiştir.

**Çizelge 7.** PMDA'dan türetilen poli(üretan-imid) bileşiklerine ait floresans verileri

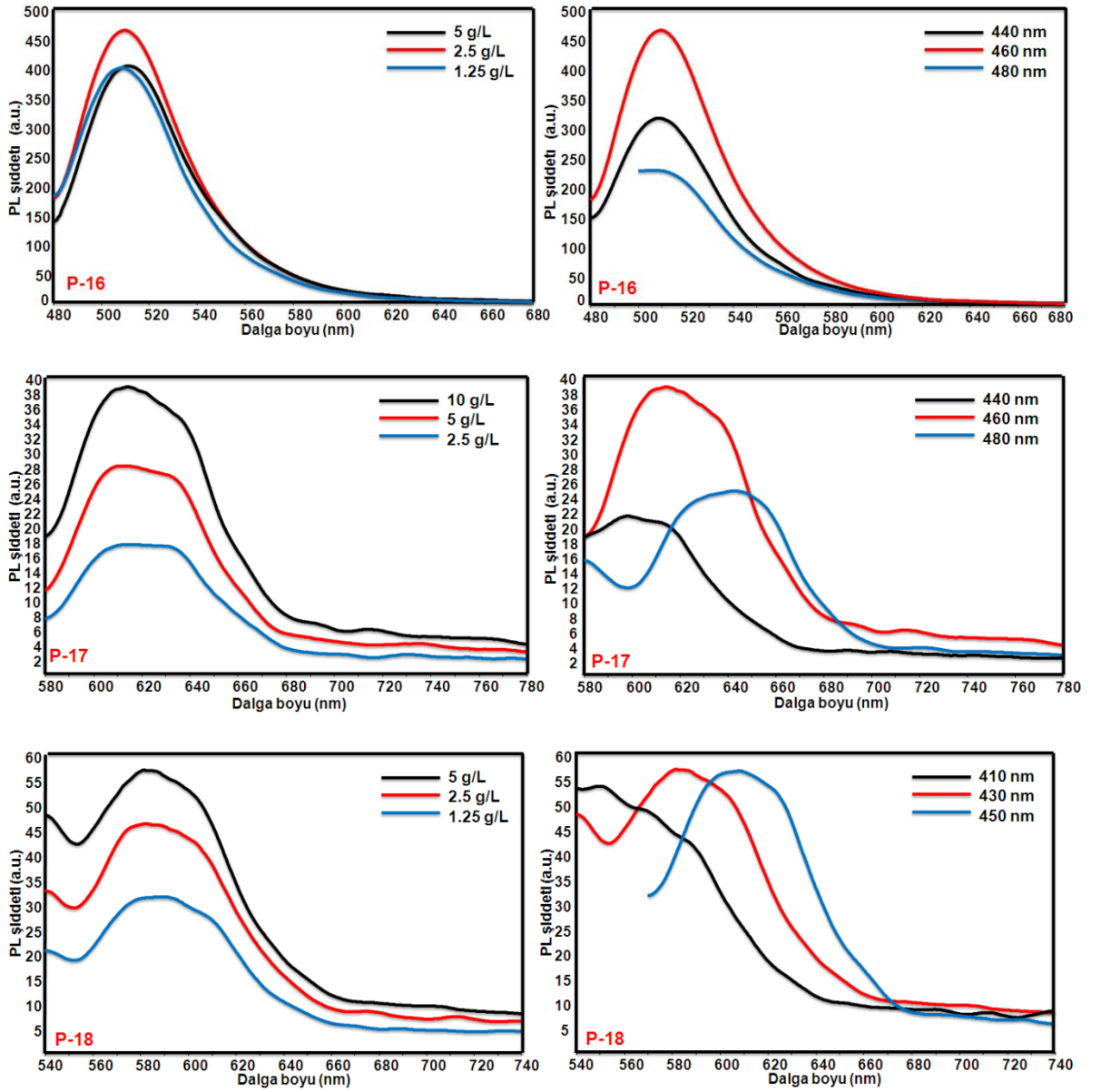
Polimerler	Kons. (g/L)	<sup>a</sup> $\lambda_{Ex}$	<sup>b</sup> $\lambda_{Em}$	<sup>c</sup> $\lambda_{max(Ex)}$	<sup>d</sup> $\lambda_{max(Em)}$	<sup>e</sup> $I_{Ex}$	<sup>f</sup> $I_{Em}$	<sup>g</sup> $\Delta\lambda_{ST}$	Slit genişliği
P-13	2.5	470	520	462	510	634	633	48	3
	2.5	450;490			509;509		561;101		3
P-14	1.25	400	490	398	477	47	52	79	5
	1.25	380;420			454;482		43;28		5
P-15	2.5	420	500	420	494	631	654	74	5
	2.5	400;440			491;497		485;452		5
P-16	2.5	460	510	463	510	455	464	47	3
	2.5	440;480			509;509		315;226		3
P-17	10	460	640	475	614	37	39	139	5
	10	440;480			598;643		21;25		5
P-18	5	430	600	443	582	57	57	139	5
	5	410;450			550;608		53;57		5

<sup>a</sup> Uyarım dalga boyu, <sup>b</sup> Yayınım dalga boyu, <sup>c</sup> Maximum uyarım dalga boyu, <sup>d</sup> Maximum yayınım dalga boyu, <sup>e</sup> Maksimum uyarım şiddeti, <sup>f</sup> Maksimum yayınım şiddeti, <sup>g</sup> Stoke's kayması.



**Şekil 83.** P-13, P-14 ve P-15'in DMF çözücüsündeki farklı dalga boyları ve konsantrasyonlardaki emisyon spektrumları





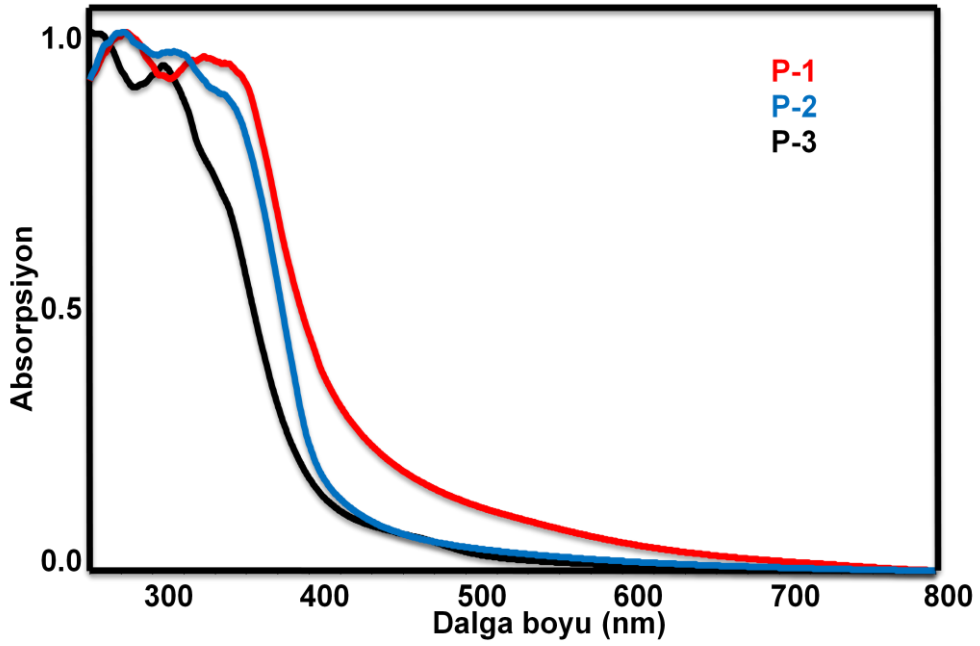
**Şekil 84.** P-16, P-17 ve P-18'in DMF çözücüsündeki farklı dalga boyları ve konsantrasyonlardaki emisyon spektrumları

### 4.3.2. Sentezlenen Maddelerin UV-Vis Ölçümleri

Sentezlenen poli(üretan-imid) polimerlerinin UV-vis spektral analizi DMF çözücüsünde kullanılarak 25°C'de gerçekleştirildi. UV spektrumlarından sentezlenen bileşikler için  $\lambda_{\max}$  değerleri hesaplandı.

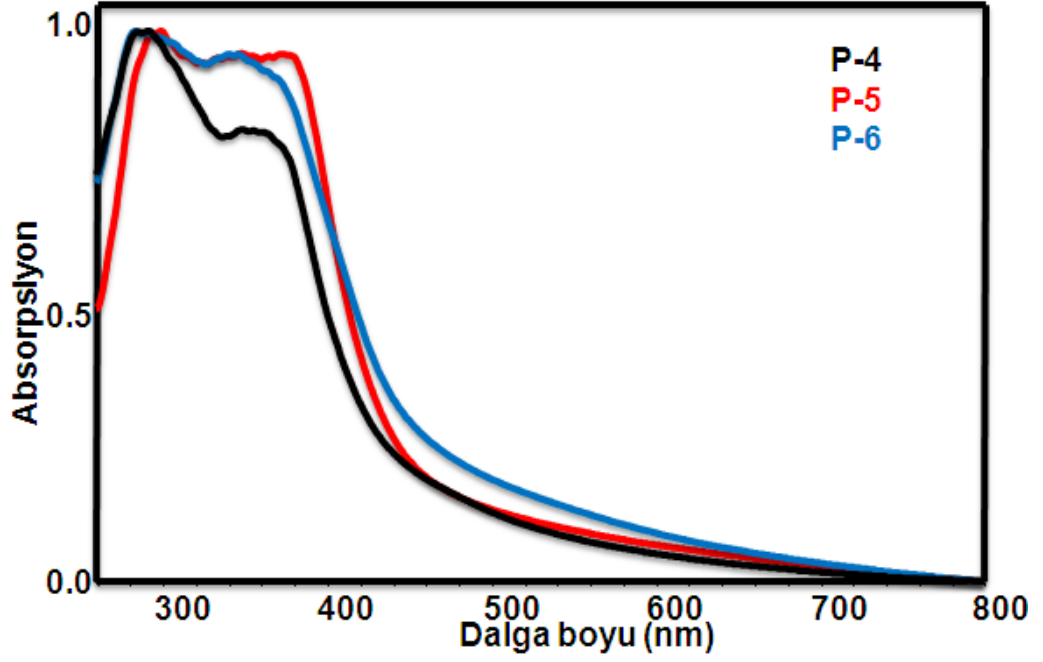
#### 4.3.2.1. BPDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid)'lerin UV-Vis Ölçümleri

P-1, P-2 ve P-3'e ait absorpsiyon spektrumları Şekil 85'te verilmiştir. Sentezlenen P-1'e ait  $\lambda_{\max}$  değerleri 283 nm, P-2'ye ait  $\lambda_{\max}$  değerleri 281 nm, P-3'e ait  $\lambda_{\max}$  değerleri ise 267 nm olarak bulundu. Polimerlerin yapısındaki aromatik halkadan dolayı oluşan  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait pikler ise 306-331 nm aralığında gözlemlendi.



Şekil 85. P-1, P-2 ve P-3'e ait absorpsiyon spektrumları

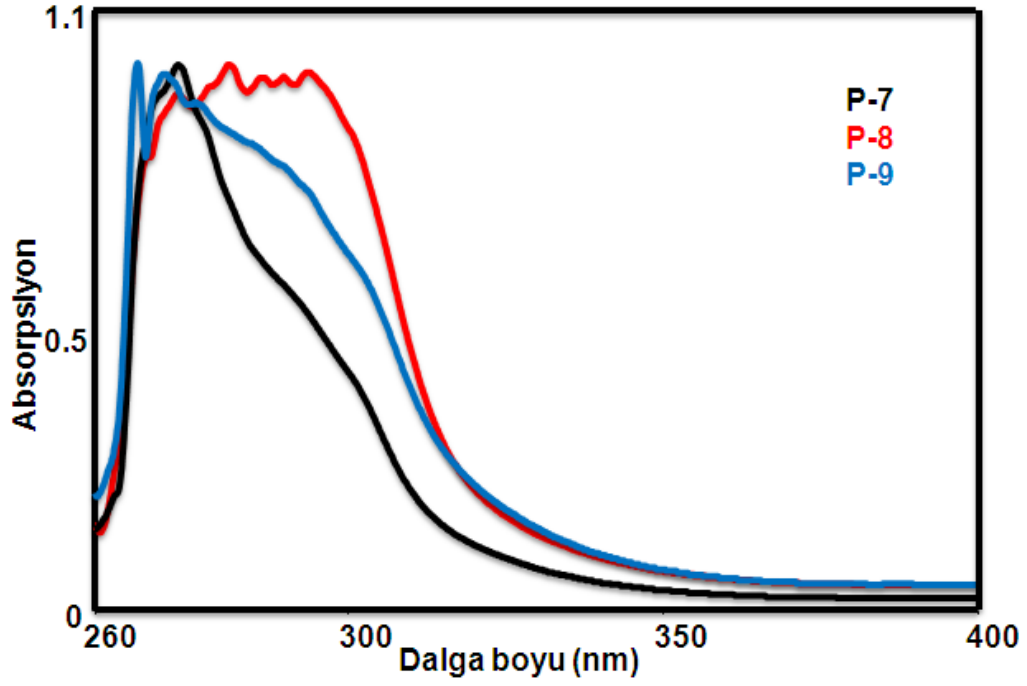
P-4, P-5 ve P-6'ya ait absorpsiyon spektrumları Şekil 86'da verilmiştir. Sentezlenen P-4'e ait  $\lambda_{\max}$  değerleri 233 nm, P-5'e ait  $\lambda_{\max}$  değerleri 234 ve 294 nm, P-6'ya ait  $\lambda_{\max}$  değerleri ise 240 nm olarak bulundu.



Şekil 86. P-4, P-5 ve P-6'ya ait absorpsiyon spektrumları

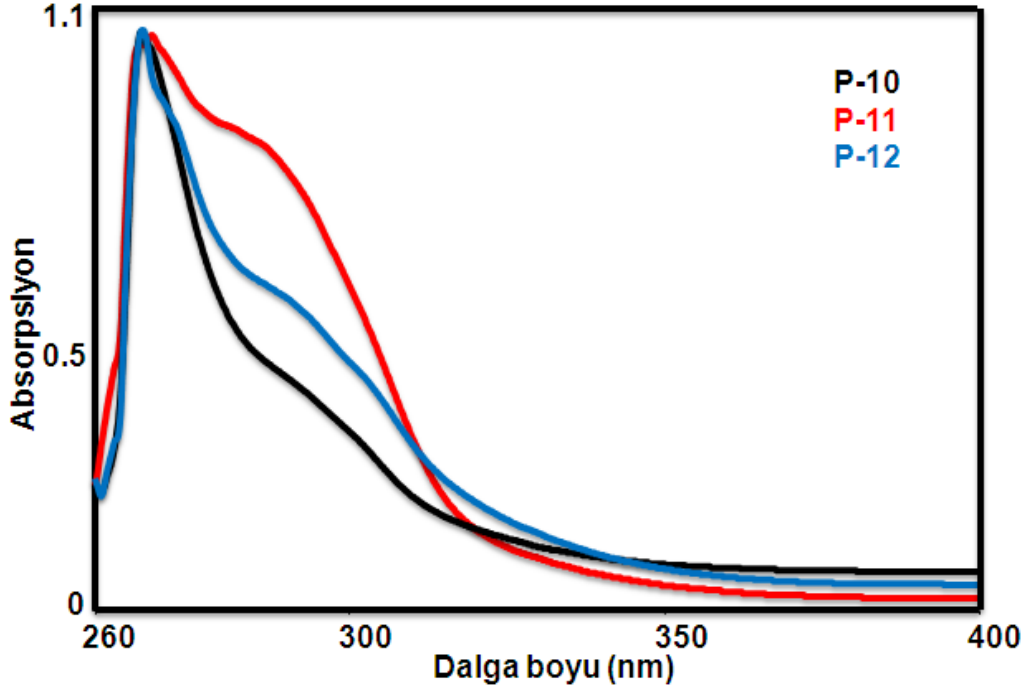
#### 4.3.2.2. 6FDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid)'lerin UV-Vis Ölçümleri

P-7, P-8 ve P-9'a ait absorpsiyon spektrumları Şekil 87'de verilmiştir. Sentezlenen P-7'e ait  $\lambda_{\max}$  değerleri 273 ve 277 nm, P-8'e ait  $\lambda_{\max}$  değerleri 268, 273, 281, 286, 289 ve 294 nm, P-9'e ait  $\lambda_{\max}$  değerleri ise 266, 271 ve 277 nm olarak bulundu.



Şekil 87. P-7, P-8 ve P-9'a ait absorpsiyon spektrumları

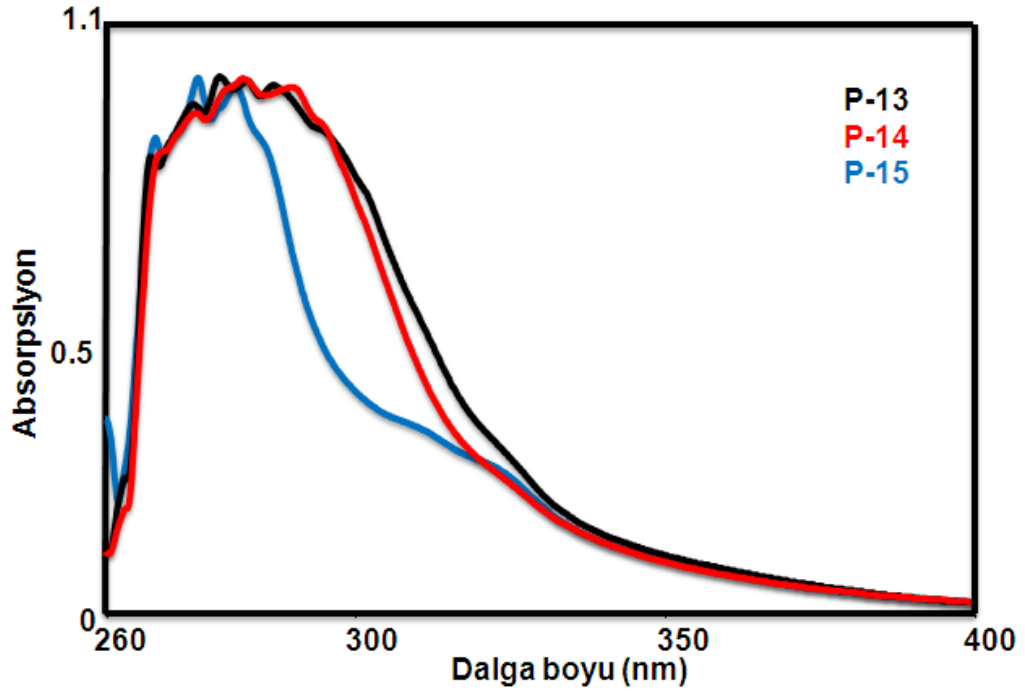
P-10, P-11 ve P-12'ye ait absorpsiyon spektrumları Şekil 88'de verilmiştir. Sentezlenen P-10'a ait  $\lambda_{\max}$  değerleri 267 ve 268 nm, P-11'e ait  $\lambda_{\max}$  değerleri 267, 269 ve 288 nm, P-12'ye ait  $\lambda_{\max}$  değerleri ise 269 ve 272 nm olarak bulundu.



Şekil 88. P-10, P-11 ve P-12'ye ait absorpsiyon spektrumları

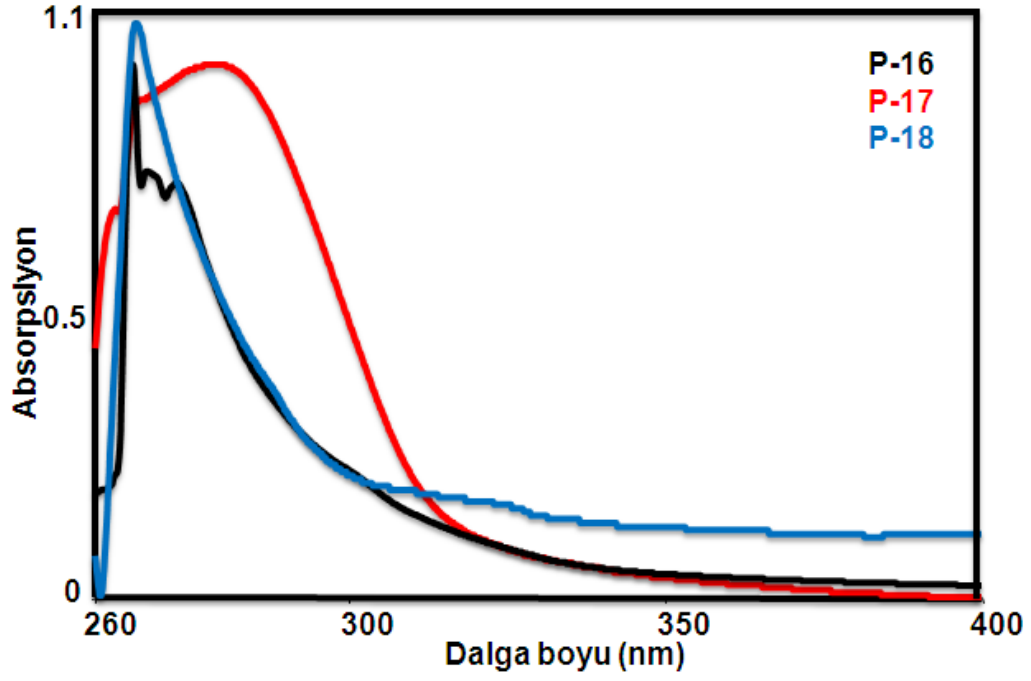
#### 4.3.2.3. PMDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid)'lerin UV-Vis Ölçümleri

P-13, P-14 ve P-15'a ait absorpsiyon spektrumları Şekil 89'da verilmiştir. Sentezlenen P-13'e ait  $\lambda_{\max}$  değerleri 267, 274, 278, 283, 287 ve 295 nm, P-14'e ait  $\lambda_{\max}$  değerleri 269, 274, 282 ve 290 nm, P-15'e ait  $\lambda_{\max}$  değerleri ise 268, 275, 280, 286 ve 323 nm olarak bulundu.



Şekil 89. P-13, P-14 ve P-15'e ait absorpsiyon spektrumları

P-16, P-17 ve P-18'a ait absorpsiyon spektrumları Şekil 90'da verilmiştir. Sentezlenen P-16'ya ait  $\lambda_{\max}$  değerleri 266, 268 ve 273 nm, P-17'ye ait  $\lambda_{\max}$  değerleri 263, 267 ve 279 nm, P-18'e ait  $\lambda_{\max}$  değeri ise 266 nm olarak bulundu.



Şekil 90. P-16, P-17 ve P-18'e ait absorpsiyon spektrumları

Sentezlenen bileşiklere ait UV-Vis spektrumlarında 260-300 nm civarlarında gözlenen absorpsiyon pikleri benzendeki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerini, 300-500 nm aralığında görülen pikler ise üretan gruplarındaki  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerini temsil eden absorpsiyon değerleridir (Avcı, 2010).

#### 4.4. Sentezlenen Maddelerin SEC Analizi

Polimerlerin ortalama mol kütlelerinin belirlenmesi için polimerlere SEC analizi yapıldı. Analizde yürütücü faz olarak DMF kullanıldı. Cihaz polistiren standartlarıyla kalibre edilerek sonuçlar standartlardan elde edilen kalibrasyon grafiği üzerinden yapılan hesaplamalarla alındı. Dedektör olarak bir refraktif indeks dedektörü (RID) kullanıldı. Sentezlenen poli(üretan-imid) bileşiklerinin SEC analizi sonuçları Çizelge 8, Çizelge 9 ve Çizelge 10'da özetlendi.

##### 4.4.1. BPDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid)'lerin SEC Analizleri

P-1'in sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $38600 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $47490 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,23 olarak bulundu. P-2'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $31290 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $45680 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,46 olarak bulundu. P-3'ün sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $27880 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $42390 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,52 olarak bulundu. P-4'ün sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $41050 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $50900 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,24 olarak bulundu. P-5'in sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $35800 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $48680 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,36 olarak bulundu. P-6'nın sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $39600 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $44350 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,12 olarak bulundu.

**Çizelge 8.** BPDA'dan türetilen poli(üretan-imid)lere ait SEC analizi verileri

Polimerler	$M_w$	$M_n$	PDI
P-1	47490	38600	1.23
P-2	45680	31290	1.46
P-3	42390	27880	1.52
P-4	50900	41050	1.24
P-5	48680	35800	1.36
P-6	44350	39600	1.12



#### 4.4.2. 6FDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid)'lerin SEC Analizleri

P-7'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $18900 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $24700 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,31 olarak bulundu. P-8'in sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $20150 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $26300 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,30 olarak bulundu. P-9'un sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $22700 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $29300 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,29 olarak bulundu. P-10'un sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $26400 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $30150 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,14 olarak bulundu. P-11'in sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $19800 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $24300 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,23 olarak bulundu. P-12'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $18200 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $21750 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,20 olarak bulundu.

**Çizelge 9.** 6FDA'dan türetilen poli(üretan-imid)lere ait SEC analizi verileri

Polimerler	$M_w$	$M_n$	PDI
P-7	24700	18900	1.31
P-8	26300	20150	1.30
P-9	29300	22700	1.29
P-10	30150	26400	1.14
P-11	24300	19800	1.23
P-12	21750	18200	1.20

#### 4.4.3. PMDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid)'lerin SEC Analizleri

P-13'ün sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $25600 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $30200 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,17 olarak bulundu. P-14'ün sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $30400 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $35300 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,16 olarak bulundu. P-15'in sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $28800 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $34550 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,20 olarak bulundu. P-16'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve

polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 36350 g mol<sup>-1</sup>, 41700 g mol<sup>-1</sup> ve 1,15 olarak bulundu. P-17'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M<sub>n</sub>), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M<sub>w</sub>) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 31900 g mol<sup>-1</sup>, 38670 g mol<sup>-1</sup> ve 1,21 olarak bulundu. P-18'in sayıca ortalama molekül ağırlığı (M<sub>n</sub>), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M<sub>w</sub>) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 33500 g mol<sup>-1</sup>, 39380 g mol<sup>-1</sup> ve 1,18 olarak bulundu.

**Çizelge 10.** PMDA'dan türetilen poli(üretan-imid)lere ait SEC analizi verileri

Polimerler	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	PDI
P-13	30200	25600	1.17
P-14	35300	30400	1.16
P-15	34550	28800	1.20
P-16	41700	36350	1.15
P-17	38670	31900	1.21
P-18	39380	33500	1.18

Elde edilen SEC analizi sonuçları, hedeflenen poli(üretan-imid) yapılarının oluşumunu desteklemektedir.

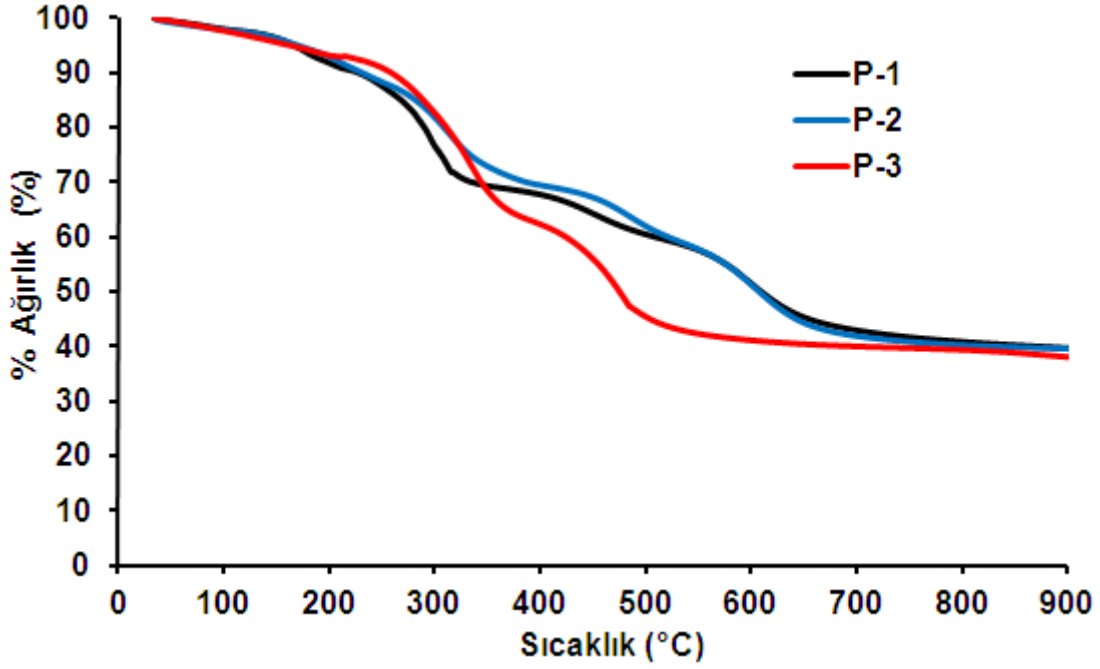
#### 4.5. Termal Analizler

##### 4.5.1. BPDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid)'lerin TG Analizleri

BPDA bileşiğinden çıkılarak sentezlenen polimerlere ait TG eğrileri Şekil 91, Şekil 92'de verildi. Elde edilen TG verileri ise Çizelge 11'de özetlendi. Poli(üretan-imid) bileşiklerinin ilk bozunma basamağında ana zincirindeki üretan grupları bozularak yapıdan ayrılmakta, daha sonraki basamakta ise yapıdaki imid grubunun bozunması meydana gelmektedir (Deligöz, 2002).

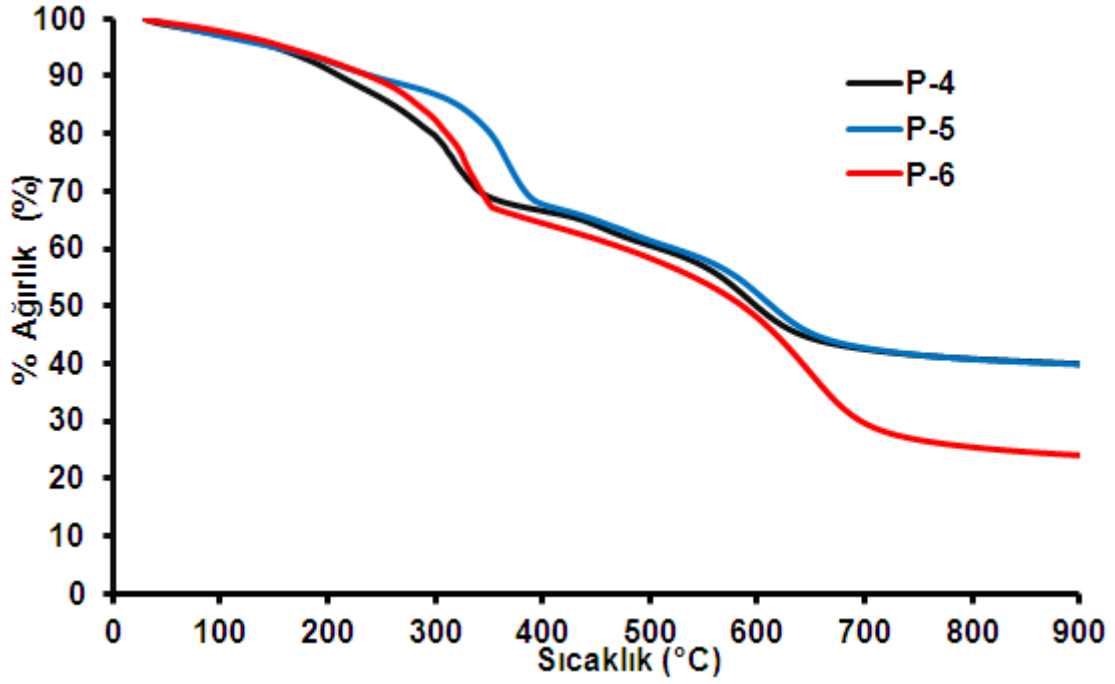
P-1'in TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 230 °C, 302 °C ve 641 °C olarak belirlendi. 900 °C'deki % kalıntı miktarının ise %44 olduğu bulundu. P-2'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 245 °C, 328 °C ve 635 °C olarak belirlendi. 900 °C'deki % kalıntı miktarının ise %44 olduğu bulundu. P-3'ün TG eğrisinde gözlenen ilk

bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 223 °C, 332 °C ve 518 °C olarak belirlendi. 900 °C'deki % kalıntı miktarının ise %42 olduğu bulundu.



Şekil 91. P-1, P-2 ve P-3'e ait TG eğrileri

P-4'ün TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 261 °C, 323 °C ve 656 °C olarak belirlendi. 900 °C'deki % kalıntı miktarının ise %46 olduğu bulundu. P-5'in TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 310 °C, 368 °C ve 655 °C olarak belirlendi. 900 °C'deki % kalıntı miktarının ise % 45 olduğu bulundu. P-6'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 285 °C, 329 °C ve 618 °C olarak belirlendi. 900 °C'deki % kalıntı miktarının ise % 29 olduğu bulundu.

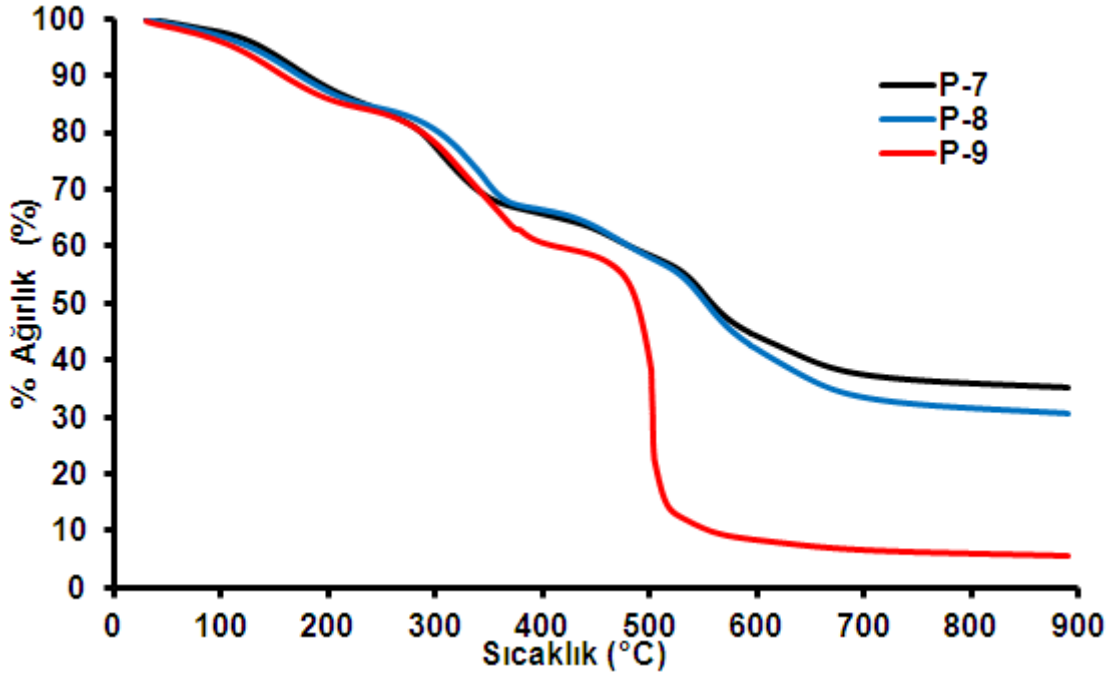


Şekil 92. P-4, P-5 ve P-6'e ait TG eğrileri

#### 4.5.2. 6FDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid)'lerin TG Analizleri

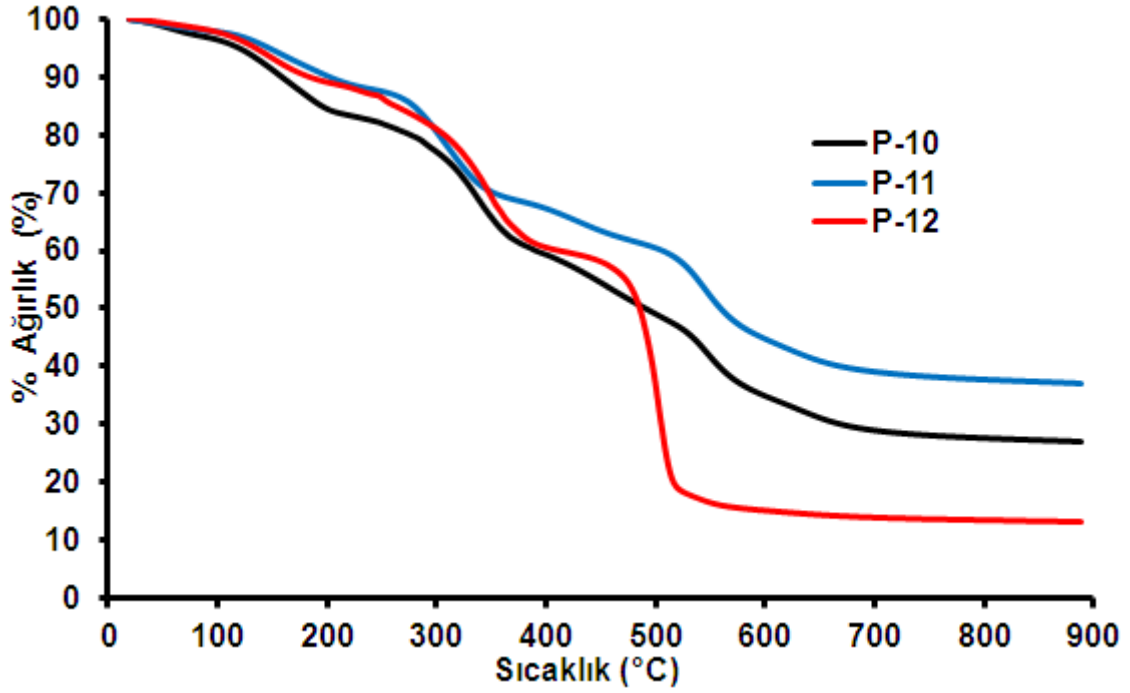
6FDA bileşiğinden çıkılarak sentezlenen polimerlere ait TG eğrileri Şekil 93, Şekil 94'te verildi. Elde edilen TG verileri ise Çizelge 4.10'da özetlendi.

P-7'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 134 °C, 301 °C ve 574 °C olarak belirlendi. 900 °C'deki % kalıntı miktarının ise %38 olduğu bulundu. P-8'in TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 126 °C, 321 °C ve 561 °C olarak belirlendi. 900 °C'deki % kalıntı miktarının ise %34 olduğu bulundu. P-9'un TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 120 °C, 306 °C ve 491 °C olarak belirlendi. 900 °C'deki % kalıntı miktarının ise %9 olduğu bulundu.



**Şekil 93.** P-7, P-8 ve P-9'e ait TG eğrileri

P-10'un TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 127 °C, 300 °C ve 520 °C olarak belirlendi. 900 °C'deki % kalıntı miktarının ise %30 olduğu bulundu. P-11'in TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 128 °C, 314 °C ve 578 °C olarak belirlendi. 900 °C'deki % kalıntı miktarının ise %40 olduğu bulundu. P-12'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 121 °C, 322 °C ve 490 °C olarak belirlendi. 900 °C'deki % kalıntı miktarının ise %16 olduğu bulundu.

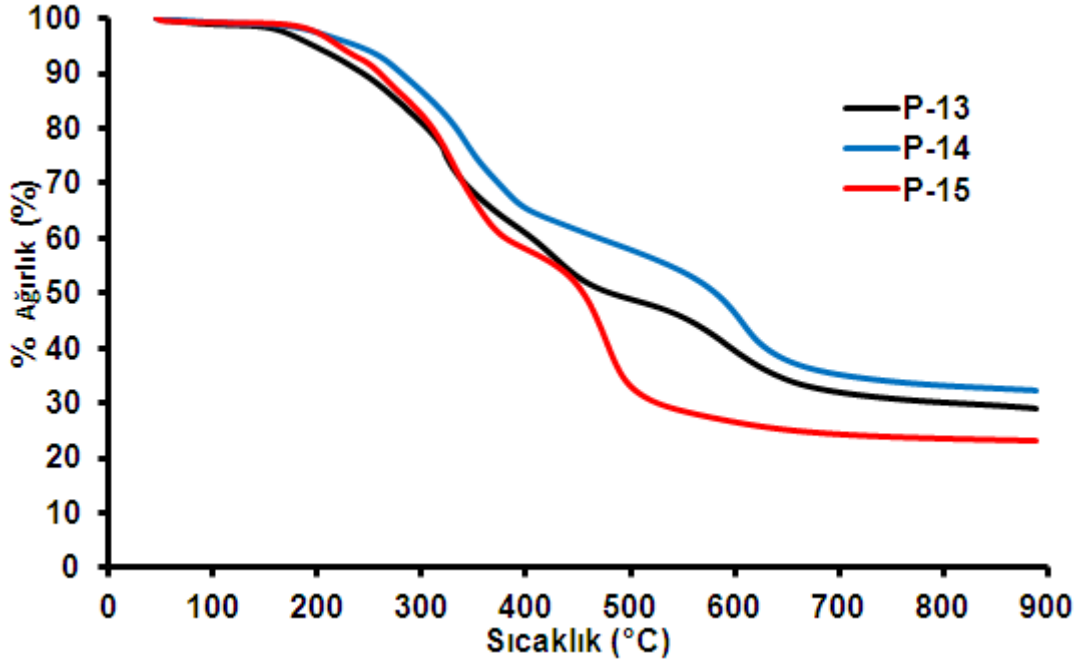


Şekil 94. P-10, P-11 ve P-12'e ait TG eğrileri

#### 4.5.3. PMDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid)'lerin TG Analizleri

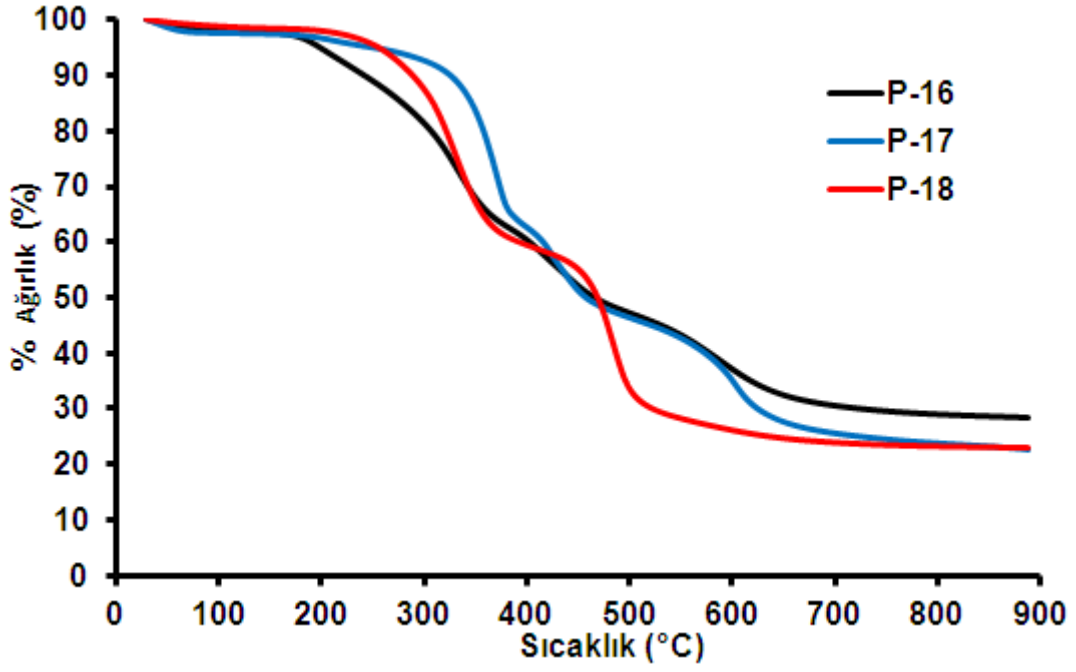
6FDA bileşiğinden çıkılarak sentezlenen polimerlere ait TG eğrileri Şekil 95, Şekil 96'da verildi. Elde edilen TG verileri ise Çizelge 4.10'da özetlendi.

P-13'ün TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 214 °C, 305 °C ve 480 °C olarak belirlendi. 900 °C'deki % kalıntı miktarının ise %31 olduğu bulundu. P-14'ün TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 260 °C, 322 °C ve 580 °C olarak belirlendi. 900 °C'deki % kalıntı miktarının ise %33 olduğu bulundu. P-15'in TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 221 °C, 309 °C ve 454 °C olarak belirlendi. 900 °C'deki % kalıntı miktarının ise %24 olduğu bulundu.



**Şekil 95.** P-13, P-14 ve P-15'e ait TG eğrileri

P-16'nın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 261 °C, 313 °C ve 505 °C olarak belirlendi. 900 °C'deki % kalıntı miktarının ise %31 olduğu bulundu. P-17'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 330 °C, 361 °C ve 489 °C olarak belirlendi. 900 °C'deki % kalıntı miktarının ise %26 olduğu bulundu. P-18'in TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 270 °C, 326 °C ve 474 °C olarak belirlendi. 900 °C'deki % kalıntı miktarının ise % 25 olduğu bulundu.



Şekil 96. P-16, P-17 ve P-18'e ait TG eğrileri

Elde edilen veriler sentezlenen poli(üretan-imid)lerin termal kararlılığının geleneksel poliüretanlara göre daha yüksek olduğu gözlemlendi (Mishra et al., 2015; Prasath et al, 2004; Chen et al, 2012). Polimerlerin 110-120 °C'ye kadar ısıtıldıklarında gözlenen kütle kaybının literatürde de olduğu gibi absorplanan nem ya da çözücüden oluşan kütle kaybı olduğu düşünülmektedir (Kaya ve Bilici, 2006; Aydın ve Kaya, 2013). Beklenildiği gibi aromatik diizosiyanatlardan türetilen polimerlerin ilk bozunma sıcaklıkları ve 1000 °C'deki kalıntılarının alifatik diizosiyanattan türetilenlere göre daha yüksek olduğu belirlendi.



**Çizelge 11.** Sentezlenen polimerlerin termal bozunma verileri

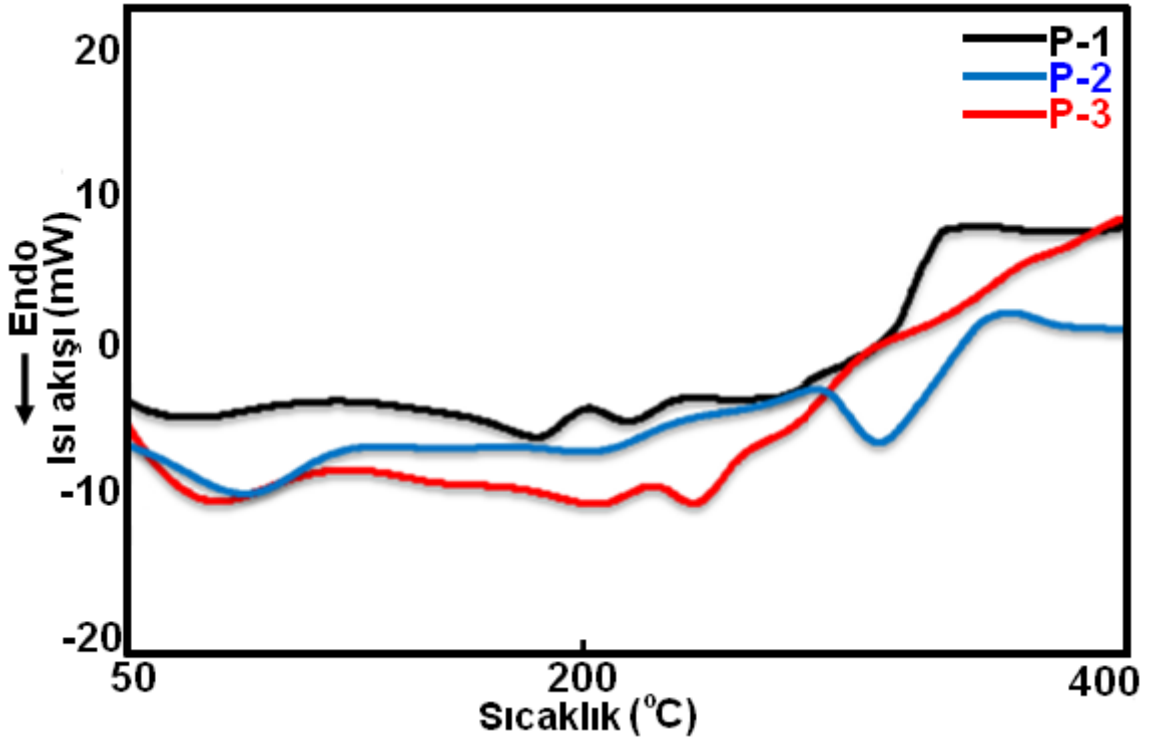
Polimer	<sup>a</sup> T <sub>on</sub>	<sup>b</sup> T <sub>max</sub>	<sup>c</sup> T <sub>20</sub>	<sup>d</sup> T <sub>50</sub>	<sup>e</sup> Kalıntı (%)	<sup>f</sup> Çözücü (%)	<sup>h</sup> T <sub>g</sub>
P-1	230	180, 286, 450, 598	302	641	44	4	169
P-2	245	300, 485, 601	328	635	44	4	135
P-3	223	166, 324, 482	332	518	42	6	130
P-4	261	308, 458, 588	323	656	46	6	136
P-5	310	360, 465, 602	368	655	45	5	138
P-6	285	323, 484, 633	329	618	29	5	134
P-7	134	166, 302, 464, 549	301	574	38	3	120
P-8	126	164, 343, 467, 556	321	561	34	3	114
P-9	120	174, 326, 500	306	491	9	3	110
P-10	127	163, 337, 450, 547	300	520	30	3	116
P-11	128	160, 303, 431, 546	314	578	40	3	125
P-12	121	148, 405, 501	322	490	16	3	117
P-13	214	321, 428, 591	305	480	31	2	193
P-14	260	341, 609	322	580	33	1	194
P-15	221	217, 331, 475	309	454	24	1	176
P-16	261	334, 429, 590	313	505	31	3	184
P-17	330	367, 423, 601	361	489	26	3	202
P-18	270	330, 486	326	474	25	2	175

<sup>a</sup>İlk bozunma sıcaklığı, <sup>b</sup>Maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklık, <sup>c</sup>% 20'lik kütle kaybının olduğu sıcaklık, <sup>d</sup>% 50'lik kütle kaybının olduğu sıcaklık, <sup>e</sup>900 °C'deki yüzde kalıntı, <sup>f</sup>Absorplanan nem yada çözücüden oluşan kütle kaybı, <sup>h</sup>Camsı geçiş sıcaklığı.

#### 4.6. Sentezlenen Polimerlerin DSC Analizleri

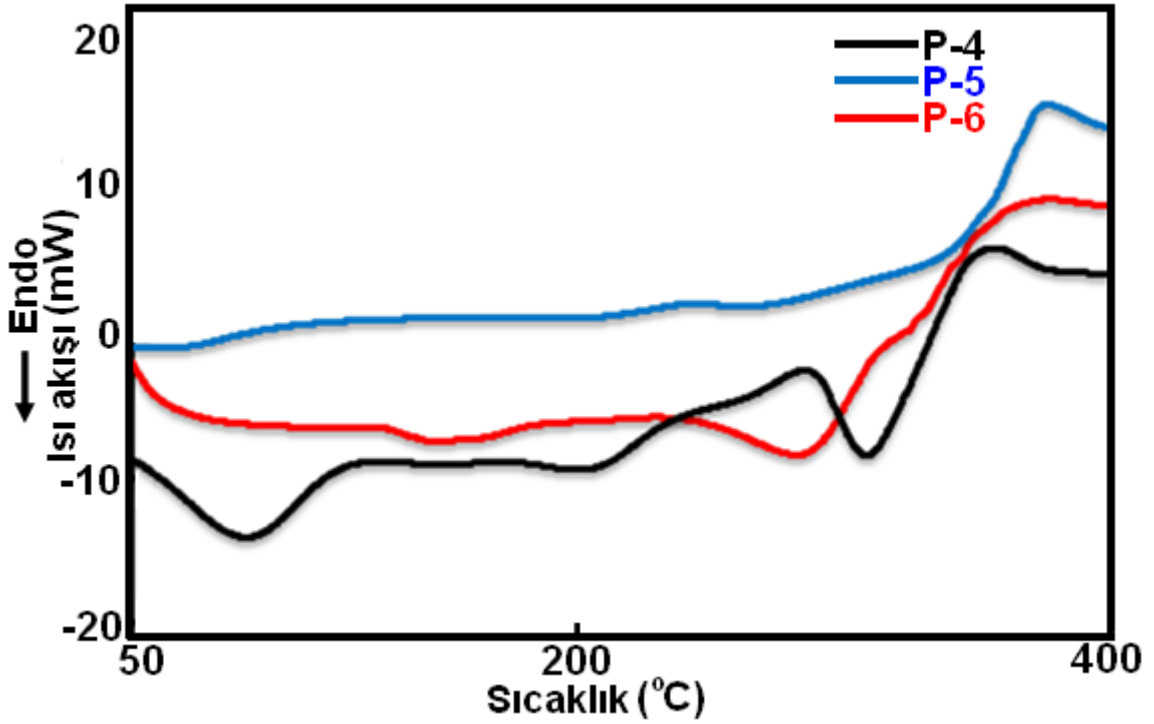
##### 4.6.1. BPDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid)'lerin DSC Analizleri

Sentezlenen P-1, P-2 ve P-3 polimerlerinin DSC eğrileri Şekil 97'de kıyaslamalı olarak verildi ve bu polimerlerin DSC verileri ise Çizelge 11'de özetlendi. Sentezlenen P-1, P-2 ve P-3 polimerlerinin DSC analizi sonuçlarına göre camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) sırasıyla 169 °C, 135 °C ve 130 °C olarak bulundu.



Şekil 97. P-1, P-2 ve P-3'e ait DSC eğrileri

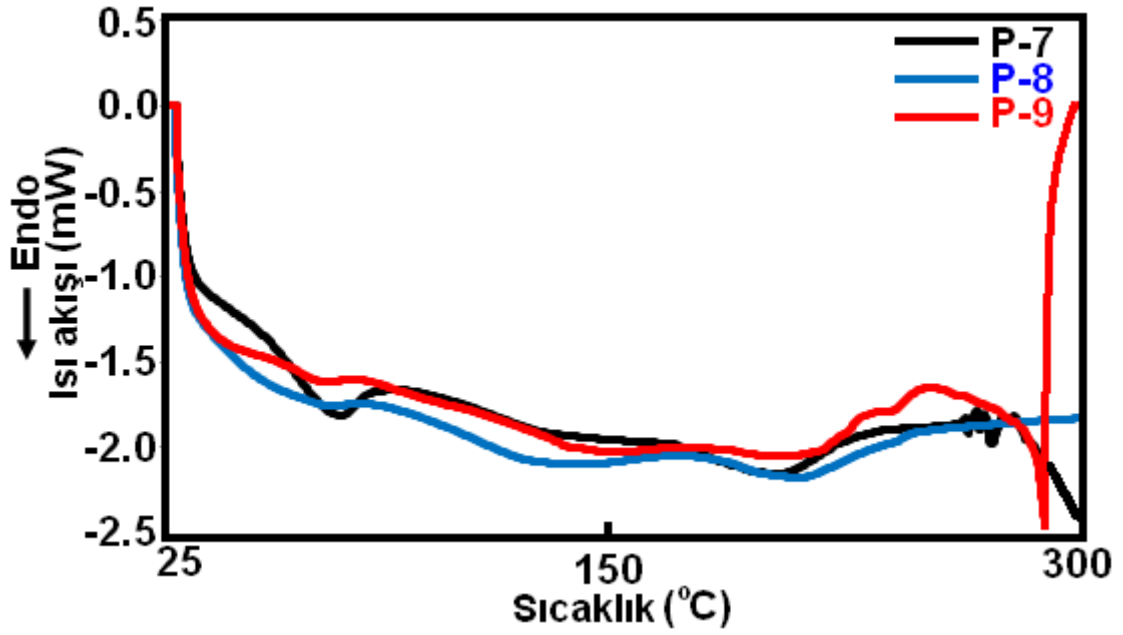
Sentezlenen P-4, P-5 ve P-6 polimerlerinin DSC eğrileri Şekil 98'de kıyaslamalı olarak verildi ve bu polimerlerin DSC verileri ise Çizelge 4.10'da özetlendi. Sentezlenen P-4, P-5 ve P-6 polimerlerinin DSC analizi sonuçlarına göre camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) sırasıyla 136 °C, 138 °C ve 134 °C olarak bulundu.



Şekil 98. P-4, P-5 ve P-6'e ait DSC eğrileri

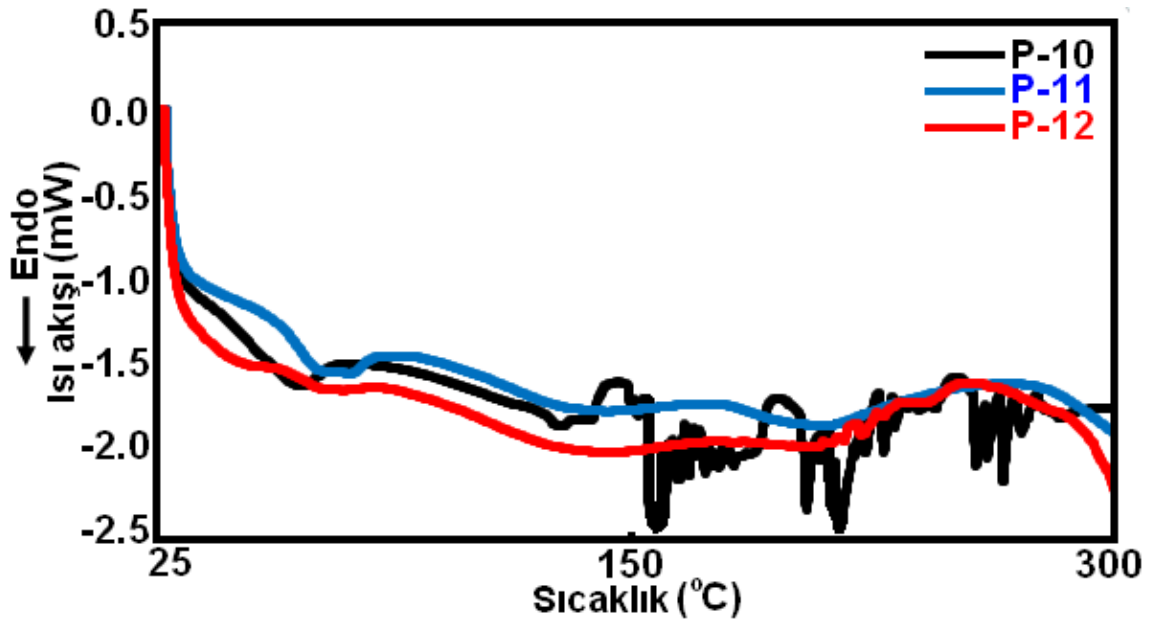
#### 4.6.2. 6FDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid)'lerin DSC Analizleri

Sentezlenen P-7, P-8 ve P-9 polimerlerinin DSC eğrileri Şekil 99'da kıyaslamalı olarak verildi ve bu polimerlerin DSC verileri ise Çizelge 11'de özetlendi. Sentezlenen P-7, P-8 ve P-9 polimerlerinin DSC analizi sonuçlarına göre camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) sırasıyla 120 °C, 114 °C ve 110 °C olarak bulundu.



Şekil 99. P-7, P-8 ve P-9'e ait DSC eğrileri

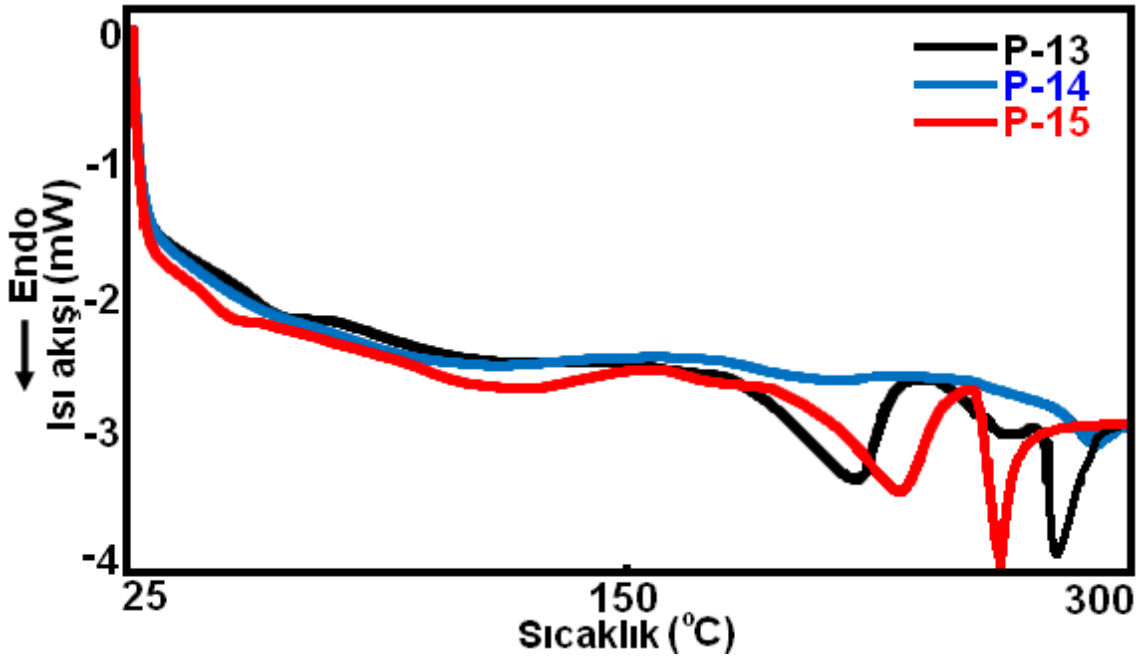
Sentezlenen P-10, P-11 ve P-12 polimerlerinin DSC eğrileri Şekil 100'de kıyaslamalı olarak verildi ve bu polimerlerin DSC verileri ise Çizelge 4.10'da özetlendi. Sentezlenen P-10, P-11 ve P-12 polimerlerinin DSC analizi sonuçlarına göre camı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) sırasıyla 116 °C, 125 °C ve 117 °C olarak bulundu.



Şekil 100. P-10, P-11 ve P-12'e ait DSC eğrileri

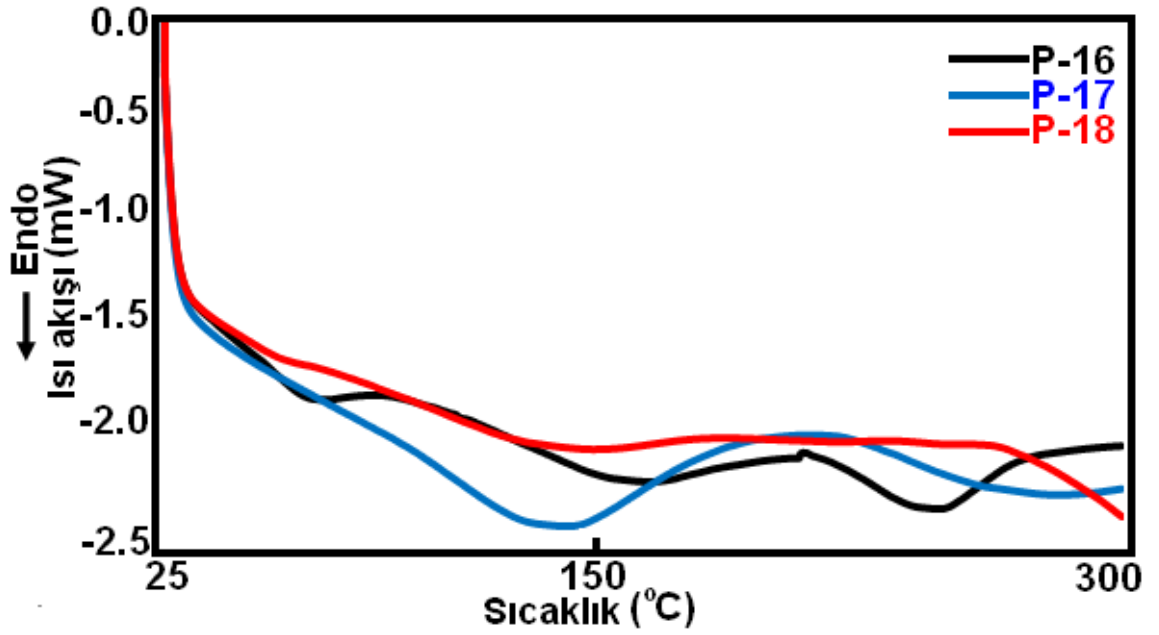
#### 4.6.3. PMDA'dan Türetilen Poli(üretan-imid)'lerin DSC Analizleri

Sentezlenen P-13, P-14 ve P-15 polimerlerinin DSC eğrileri Şekil 101'de kıyaslamalı olarak verildi ve bu polimerlerin DSC verileri ise Çizelge 4.10'da özetlendi. Sentezlenen P-13, P-14 ve P-15 polimerlerinin DSC analizi sonuçlarına göre camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) sırasıyla 193 °C, 194 °C ve 176 °C olarak bulundu.



Şekil 101. P-13, P-14 ve P-15'e ait DSC eğrileri

Sentezlenen P-16, P-17 ve P-18 polimerlerinin DSC eğrileri Şekil 102'de kıyaslamalı olarak verildi ve bu polimerlerin DSC verileri ise Çizelge 4.10'da özetlendi. Sentezlenen P-16, P-17 ve P-18 polimerlerinin DSC analizi sonuçlarına göre camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) sırasıyla 184 °C, 202 °C ve 175 °C olarak bulundu.

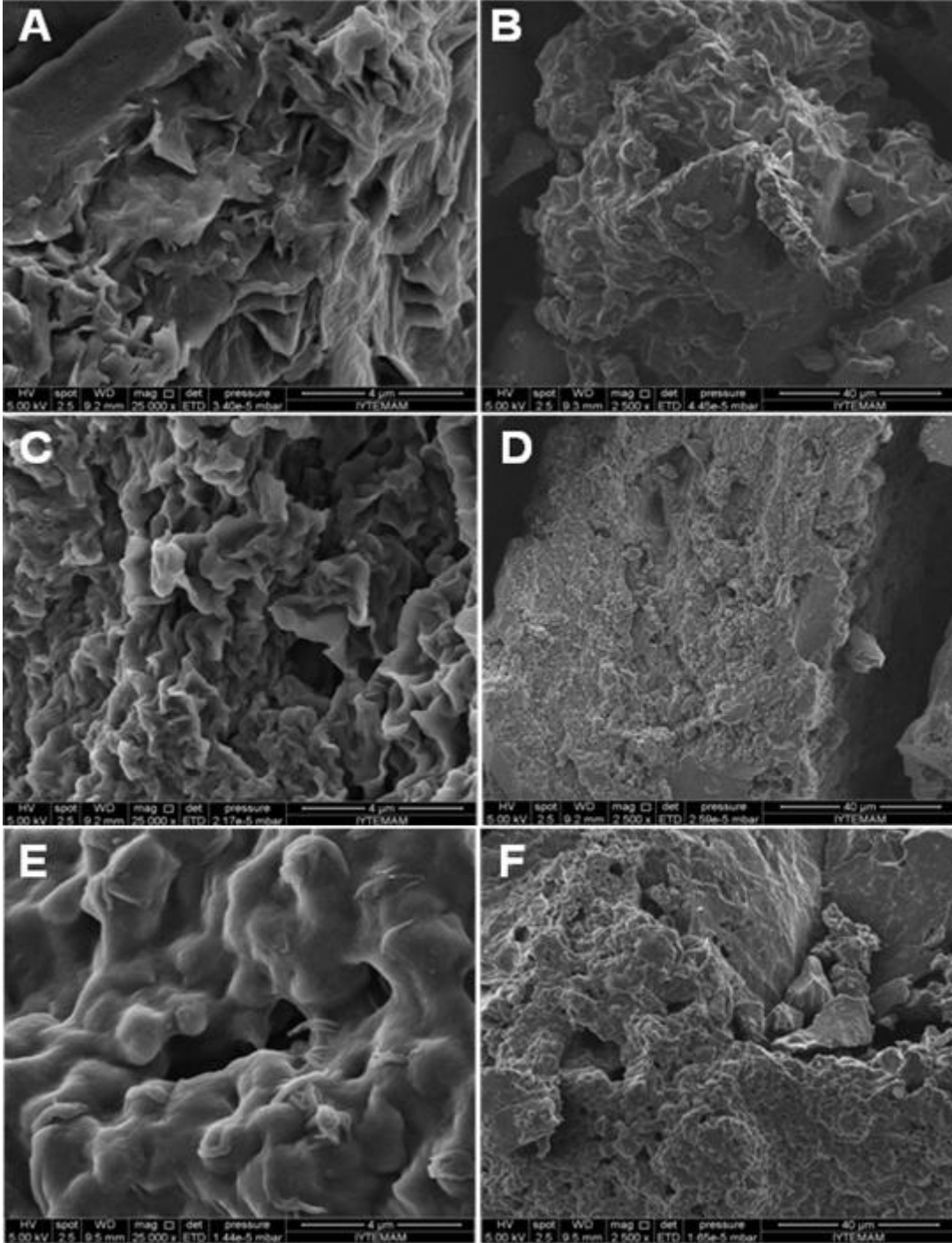


Şekil 102. P-16, P-17 ve P-18'e ait DSC eğrileri

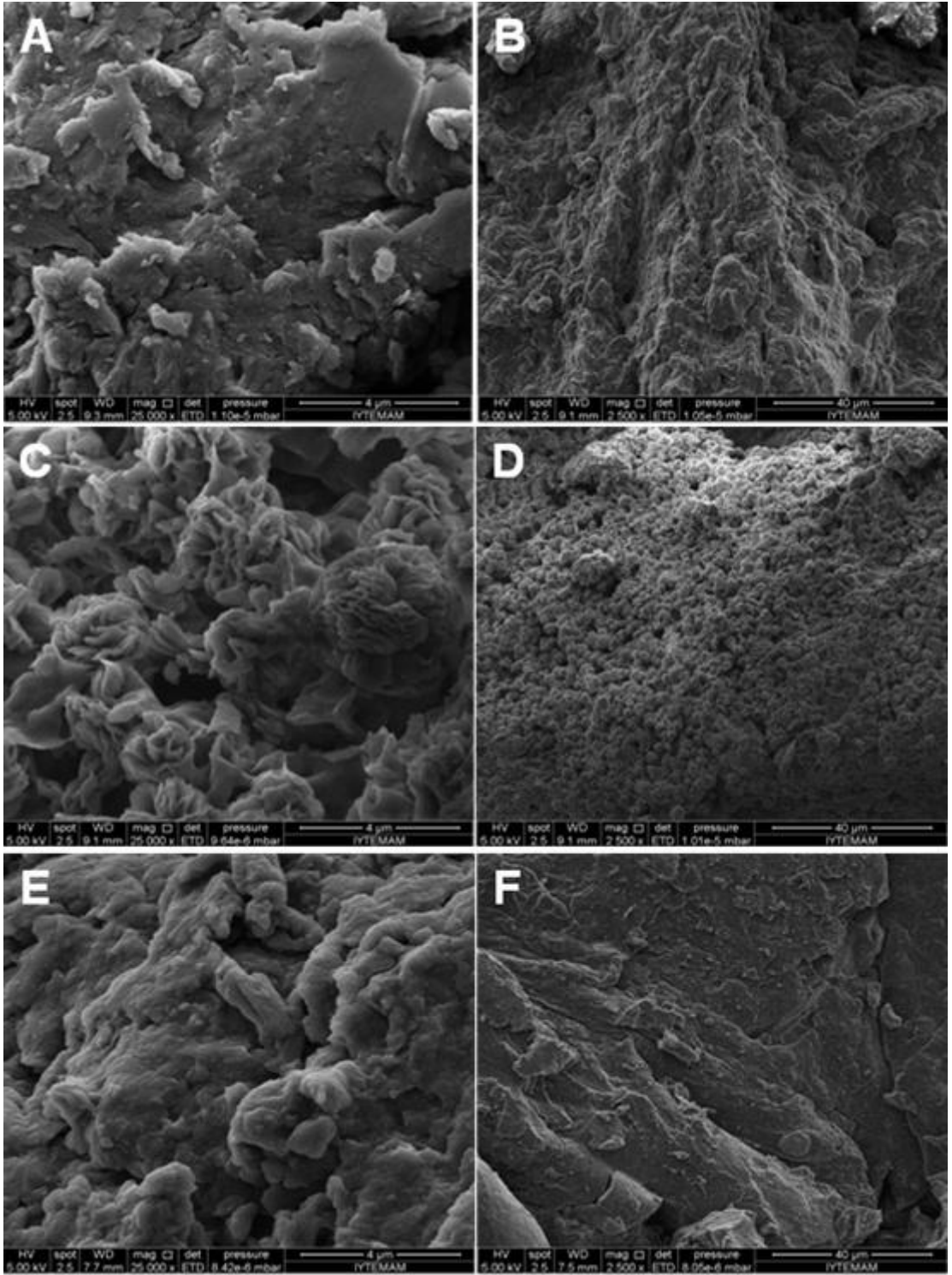
DSC sonuçları genel olarak değerlendirilecek olursa; beklenildiği gibi aromatik diizosiyanat olan TDI ve PDI kullanılarak sentezlenen polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının ( $T_g$ ) alifatik diizosiyanat olan HMDI kullanılarak sentezlenen polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarından daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca PMDA'dan türetilen 6 adet polimerin camsı geçiş sıcaklıklarının diğer iki dianhidritten (BPDA ve 6FDA) türetilen polimerlere kıyasla daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni ise PMDA'nın yapısındaki aromatik halkanın polimer zincirine kazandırdığı sertliktir.

#### 4.7. Sentezlenen Polimerlerin SEM Analizleri

Sentezlenen poli(üretan-imid) bileşiklerine ait SEM görüntüleri Şekil 103-108'de verilmektedir.

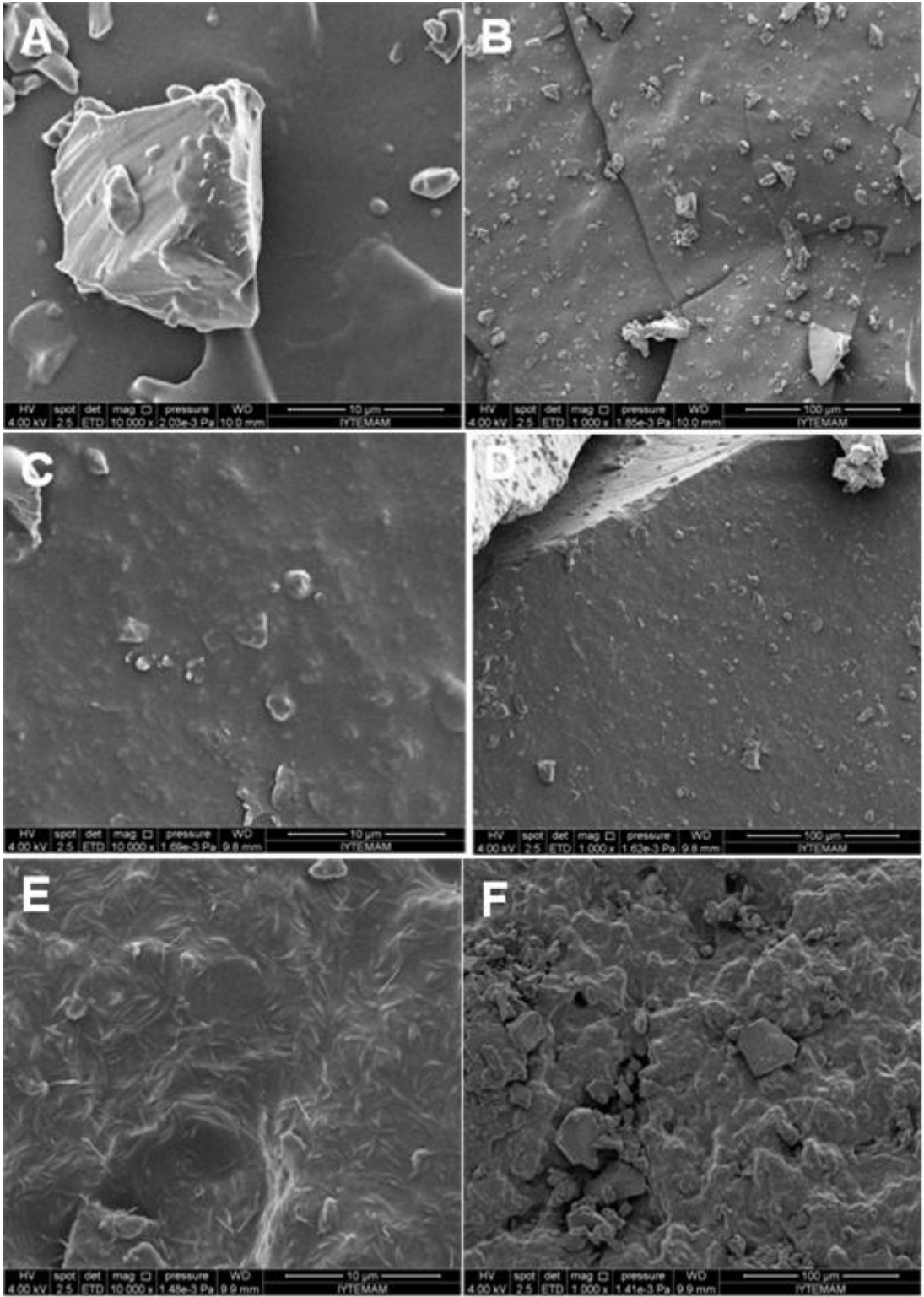


Şekil 103. P-1 (A and B), P-2 (C and D) ve P-3'e (E and F) ait SEM görüntüleri

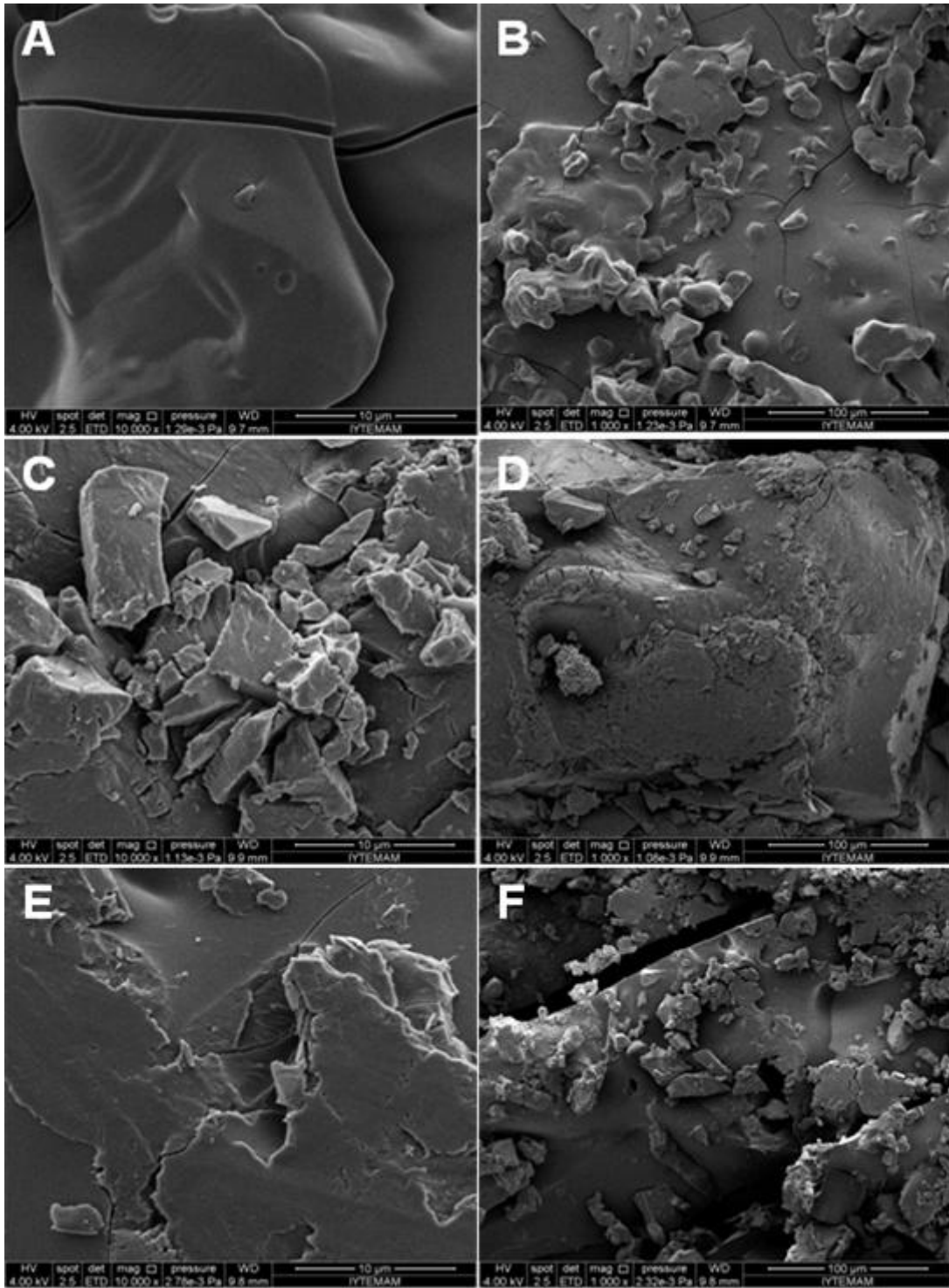


Şekil 104. P-4 (A and B), P-5 (C and D) ve P-6'ya (E and F) ait SEM görüntüleri

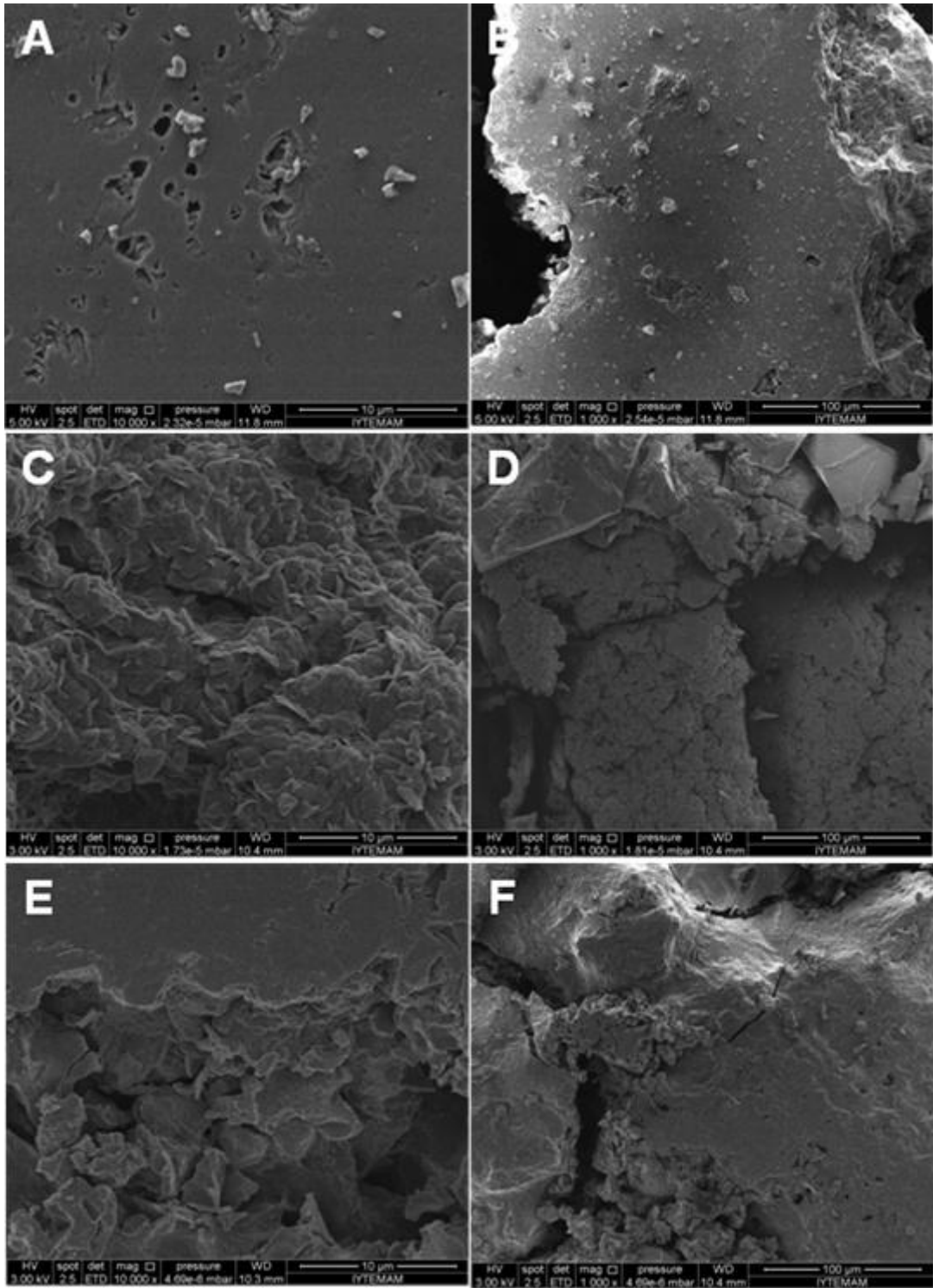




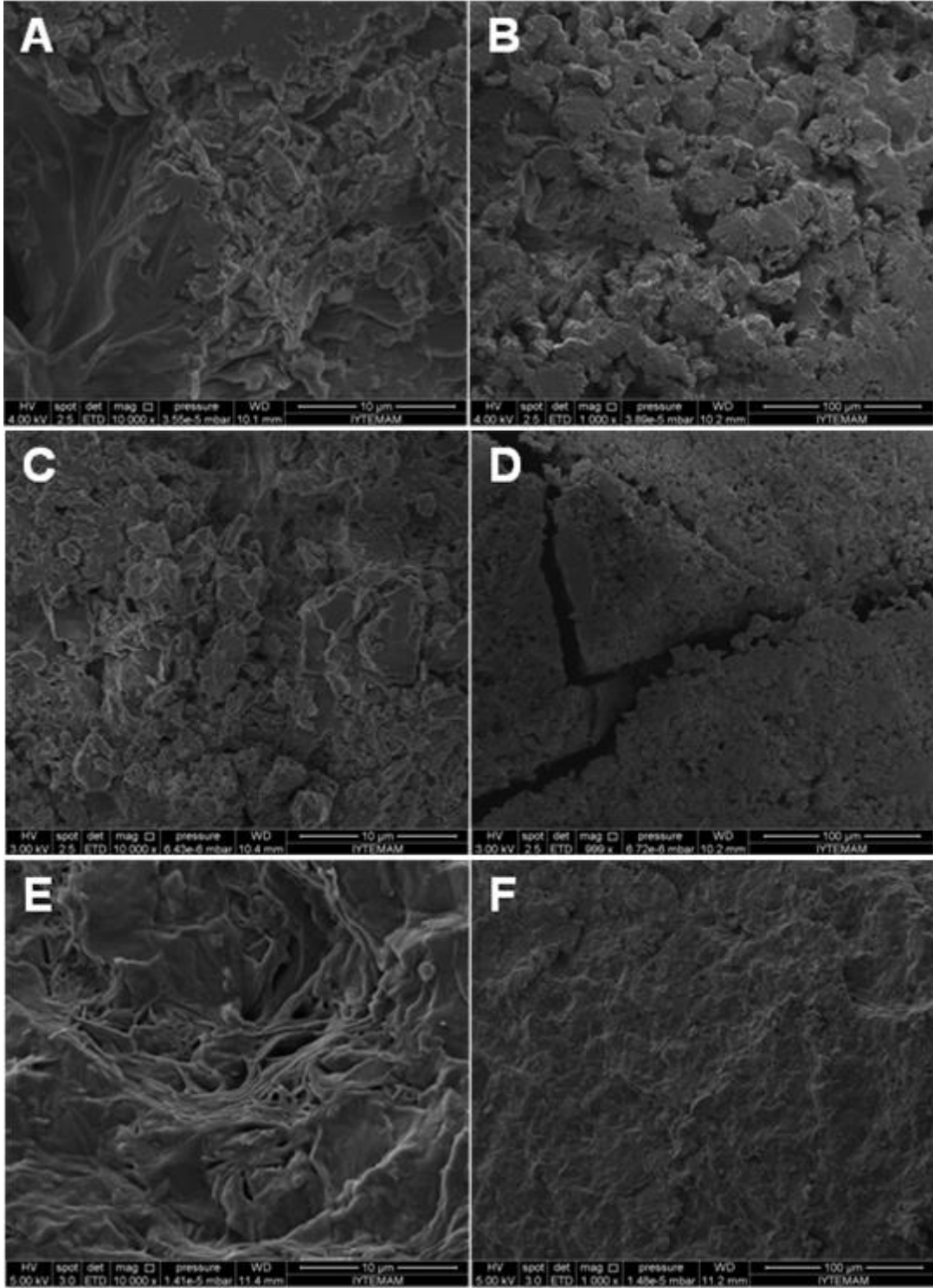
Şekil 105. P-7 (A and B), P-8 (C and D) ve P-9'a (E and F) ait SEM görüntüleri



**Şekil 106.** P-10 (A and B), P-11 (C and D) ve P-12'ye (E and F) ait SEM görüntüleri



Şekil 107. P-13 (A and B), P-14 (C and D) ve P-15'e (E and F) ait SEM görüntüleri



Şekil 108. P-16 (A and B), P-17 (C and D) ve P-18'e (E and F) ait SEM görüntüleri

Fotoğraflar incelendiğinde, aromatik yapıda olan 2,4-toluen diizosiyanat ve 1,4-fenilen diizosiyanat bileşiklerinden türetilen polimerlerindaha keskin yüzeylere sahip partiküllerden oluştuğu, alifatik yapıdaki diizosiyanat bileşiği olan 1,6-hegzametilen diizosiyanat'tan türetilen polimerlerin ise daha pürüzsüz (smooth) bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Bu da polimerlerin kimyasal yapısının yüzey morfolojisi üzerinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Poliüretanlar (PUs), medikal, otomotiv, yapıştırıcılar ve endüstriyel alanlarda yaygın bir şekilde uygulama alanına sahiptir. Mobilya, kaplama, yapıştırıcılar yapı malzemeleri, fiberler, boyalar ve dolgu malzemeleri gibi çeşitli alanlarda kullanılabilir (Saçak, 2006). Termal yönden kararlı polimer elde edebilmek için birçok çalışma yapılmıştır (Deligöz H, 2002; Avcı, 2010).

Poliüretanların en büyük eksikliklerinden birisi düşük termal dayanımlarıdır. Kabul edilebilir mekaniksel özellikleri yitirmeleri 80 °C'nin üzerinde gerçekleşir (Fabris, 1976). Poliüretanların termal kararlılıklarını artırma girişimleri uzun zamandan beri yapılmaktadır (Chantarasiri et al, 2004; Senthilkumar, 2005).

Bu çalışmada üç farklı dianhidrit ve iki farklı hidroksil amin bileşiği kullanılarak imid grubu içeren altı adet diol monomeri sentezlendi. Sentezlenen diol monomerleri de üç farklı diizosiyanat bileşiğiyle reaksiyona sokularak literatürde olmayan onsekiz adet poli(üretan-imid) kopolimeri sentezlendi.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapısal karakterizasyonu FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR ölçümleriyle gerçekleştirildi. Ayrıca, sentezlenen polimerlerin SEC analizleriyle ortalama mol kütleleri belirlendi. SEC analizi sonuçları ve diğer karakterizasyon yöntemleri hedeflenen poli(üretan-imid) bileşiklerinin oluşumunu desteklemektedir.

Poliimidler, zincirler arası kuvvetli etkileşimlere sahip olduklarından birçok kimyasala karşı dayanıklıdır ve çözünürlükleri sınırlıdır. Bu nedenle, poliimidlerin organik çözücülerde çözünürlüğünü artırmak için birçok çalışma yapılmıştır (Deligöz, 2002).

Sentezlenen polimerlerin farklı çözücülerde çözünürlük testleri gerçekleştirildi. Elde edilen poli(üretan-imid) bileşiklerinin yapısındaki esnek üretan grupları sayesinde poliimidlere göre daha fazla çözünür oldukları görüldü. Yapılan testlerde, sentezlenen polimerlerin genellikle DMSO, DMF ve NMP gibi polaritesi yüksek çözücülerde çözüldüğü belirlendi. Elde edilen polimerlerin çözünürlüklerinin düşük olması dezavantaj gibi gözükse de, kimyasal açıdan dirençli materyallerin kullanımını gerektiren yerlerde uygulama alanı bulabileceği düşünülmektedir.

Polimerlerin yüzey morfolojileri SEM analizleriyle belirlenmiştir. Aromatik diizosiyanat kullanılarak sentezlenen polimerlerin görüntüleri daha keskin yapıdayken, alifatik diizosiyanattan türetilen polimerlerinki ise keskin olmayan yapıdadır. Buda kimyasal yapının morfoloji üzerinde etkisi olduğunu açıkça göstermektedir.

Sentezlenen polimerlerin floresans ölçümleri DMF çözücüsünde gerçekleştirilmiştir. Floresans şiddetine konsantrasyonun ve uyarılma dalga boyunun etkisi araştırılmıştır. Yapılan ölçümler, konsantrasyon ve uyarılma dalga boyunun floresans şiddeti üzerine etkisi olduğunu göstermiştir. Bu iki değişken değiştirildiğinde polimerlerin emisyon şiddetinde değişimler olmasına karşın emisyon dalga boylarında kayda değer değişme görülmemiştir. Polimerlerin floresans ölçüm sonuçlarına göre en şiddetli floresansı P-13, en düşük floresansı ise P-5 göstermiştir. Floresans şiddetinin yüksek oluşu, molekülün UV ya da görünür alandaki ışığı soğurmasının yüksek olduğunu gösterir. Elde edilen poli(üretan-imid) bileşiklerinin genel olarak mavi-yeşil ışık yaydıkları görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre sentezlenen polimerlerin ışık yayan diyotların yapımında kullanılabileceği düşünülmektedir.

Polimerlerin termal karakterizasyonları TGA-DTA ve DSC analizleriyle gerçekleştirildi. TGA analizi sonuçlarına göre polimerlerin termal yönden oldukça kararlı oldukları gözlemlendi. P-4 Polimerinin en yüksek termal dayanıma, P-9 polimerinin ise en düşük termal dayanıma sahip olduğu görüldü. Beklenildiği gibi, aromatik yapıdaki diizosiyanat bileşiklerinden (TDI ve PDI) türetilen polimerlerin alifatik yapıdaki diizosiyanat bileşiğinden (HMDI) türetilenlere göre daha yüksek termal dayanım gösterdiği belirlenmiştir. Literatürdeki çalışmalarda sentezlenen geleneksel poliüretanlar 500-600 °C'ye kadar ısıtıldıklarında kütlelerinde neredeyse %100'lük kayıp gözlenirken, sentezlenen poli(üretan-imid)lerde ise aynı sıcaklıkta yaklaşık %40-50'lik kütle kaybı olduğu görülmüştür (Sheng et al, 2015, Wang et al, 2014). Elde edilen poli(üretan-imid) materyallerinin geleneksel poliüretanlara göre termal dayanımlarının iyileştiği açıkça gözlenmiştir (Prasath et al, 2004; Chen et al, 2012). DSC analiziyle polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) belirlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre polimerlerin  $T_g$  değerleri 110-202 °C arasında değişmektedir. Elde edilen sonuçlardan, kimyasal yapının ve molekül ağırlıklarının camsı geçiş sıcaklığı üzerine etkisi açıkça görülmektedir. Molekül ağırlığı yüksek olan ve aromatik diizosiyanatlardan türetilen polimerlerin  $T_g$  değerlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen poli(üretan-imid)lerin iyi termal kararlılıklarından dolayı sıcaklığa dayanıklı malzemelerin üretiminde kullanılabilmek potansiyeline sahiptir.

**KAYNAKLAR**

Akovalı, G. (1984). Temel ve Uygulamalı Polimer, ODTÜ yayını, Ankara.

Avcı, A. (2010). İmin grubu içeren poliüretanların sentezi ve karakterizasyonu, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Aydın, A. ve Kaya, İ. (2013). Syntheses, characterizations and electrochromic applications of polymers derived from carbazole containing thiophene rings in side chain with electrochemical and FeCl<sub>3</sub> methods, Organic Electronics, 14, 730–743.

Bogert, M.T. ve Renshaw, R.R. (1908). 4-amino-o-phthalic acid and some of its derivatives, Journal of American Chemical Society, 30, 1135-1144.

Brink, M.H., Bandom, D.K., Wilkes, G.L. ve McGrath, J.E. (1994). Synthesis and characterization of a novel '3F'-based fluorinated monomer for fluorine-containing polyimides, Polymer, 35, 5018-5023.

Cassidy, P.E. ve Syrinek, A. (1976). Polyimidines, a new class of polymers. I. Phenylated polypyromellitimidines, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 14(6),1485-1493.

Chantarasiri, N., Damrongkosit, T., Jangwong, W., Sridaeng, D. ve Suebphan, S. (2004). Synthesis, characterization and thermal properties of metal-containing polyurethane-ureas from hexadentate Schiff base metal complexes, European Polymer Journal, 40, 1867–1874.

Charler, H. (2006). Handbook of Plastics Technologies, Technology Seminars, Lutherville, Maryland.

Chen, J., Zhang, J., Zhu, T., Hua, Z., Chen, Q. ve Yu, X. (2001). Blends of thermoplastic polyurethane and polyether–polyimide: preparation and properties, Polymer, 42, 1493-1500.

Chen, R.S., Cheng, Y.L. ve Chang, K.W. (2009). synthesis and properties of novel poly(urethane-imide) dispersions based on 2,2-bis[n-(3-hydroxyphenyl)phthalimidy]hexafluoropropane, Journal of Applied Polymer Science, 111, 517–524.



Chen, S. ve Wang, Q. (2012). Tingmei Wang, Preparation, tensile, damping and thermal properties of polyurethanes based on various structural polymer polyols: effects of composition and isocyanate index, *Journal of Polymer Research*, 19:9994.

Chuang, C.N., Kuo, C.H., Cheng, Y.S., Huang, C.K., Leung, M.K. ve Hsieh, K.H. (2012). Synthesis and characterization of fluorene-derived PU as a thermo cross-linked hole-transporting layer for PLED, *Polymer*, 53, 2001-2007.

Crawford, R.J. (2001). *Plastics Engineering*, Department of Mechanical, Aeronautical and Manufacturing Engineering, The Queen's University of Belfast.

Çalış, T. (2007). Poliüretan-kil Nanokompozit Sentezi ve Karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Çobanoğlu, E. (2008). Otomotiv endüstrisinde yer alan poliüretan parçaların üretiminde kullanılan kalıpların yüzey özelliklerinin geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Deligöz H. (2002). Modifiye poliimidler ve uygulamaları, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi.

Fabris, H.J. (1976). *Advances in Urethane Science and Technology*; Technomic Publishing: Westport, CT.

Feger, C., Khojasteh, M.M. ve McGrath, J.E. (1989). *Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization*, Elsevier, Amsterdam.

Ferguson, J. ve Petrovic, Z. (1976). Thermal stability of segmented polyurethanes, *European Polymer Journal*, 12, 177-181.

Gaina, V. ve Gaina, C. (2002). Synthesis and characterization of poly(ester-urethane-imide)s by diels-alder polyaddition, *Polymer Plastic Technology and Engineering*, 41(3), 523–540.

Ghosh, M.K. ve Mittal, K.L. (1996). *Polyimides, Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, New York.

Gnanarajan, T.P., Iyer, N.P., Nasar, A.S. ve Radhakrishnan, G. (2001). Poly(urethane-imide)s from blocked polyurethane prepolymer and pyromellitic dianhydride: effect of alkali metal alkoxides and phenoxides and substituents on the blocking agent in the polymerization reaction *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, 38(8), 807–820.

Gnarajan, T.P., Nasar, A.S., Iyer, N.P. ve Radhakrishnan, G. (2000). Synthesis of poly(urethane-imide) using aromatic secondary amine-blocked polyurethane prepolymer, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38 (22), 4032–4037.

Grubb, T.L., Ulary, V.L., Smith, T.J., Tullos, G.L., Yağcı, H., Mattahias, L.J. ve Langsam, M. (1999). Highly soluble polyimides from sterically hindered diamines, *Polymer*, 40, 4279-4288.

Grucela-Zajac, M., Filapek, M., Skorka, L., Gasiorowski, J., Glowacki, E.D., Neugebauer, H. ve Schab-Balcerzak, E. (2012). Thermal, optical, electrochemical, and electrochromic characteristics of novel polyimides bearing the Acridine Yellow moiety, *Materials Chemistry and Physics*, 137, 221-234.

Güçlü, H. (1997). Aromatik poliiimid ve poliamidler, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Gültekin, G. (2006). Yaraörtü malzemesi uygulamaları için yağ asidi temelli poliüretan filmlerin üretimi, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Hajipour, A. ve Omidian, F. (2010). Synthesis and characterization of novel chiral poly(imide - urethane) derived from N,N'-(4,4'-carbonyl-diphthaloyl)-bis- (L-phenylalanine)diol with different diisocyanates, *High Performance Polymers*, 22, 550–566.

Hisao, S-H. ve Liou, G-S. (1998). Synthesis and properties of poly(ether imide)s derived from 2,6-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)naphthalene dianhydride and aromatic diamines, *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 36 (10), 1657-1665.

Hoşgör, Z. (2011). Fosfin Oksit İçeren Poliüretan-silika Nanokompozitler ve Kaplama Performanslarının İncelenmesi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Hsiao, S.H. ve Chen, Y.J. (2002). Structure-property study of polyimides derived from pmda and bpda dianhydrides with structurally different diamines, *European Polymer Journal*, 38, 815-828.

Inoue, H., Sasaki, Y. ve Ogawa, T. (1996). Properties of copolyimides prepared from different tetracarboxylic dianhydrides and diamines, *Journal of Applied Polymer Science*, 62, 2303-2310.

Ionescu, M. (2005). *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Rapra Technology Limited.

Issam, A.M. ve Ismail, J. (2006). Improvement of thermal stability of new heteroaromatic poly(azomethine urethane)s, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 1198–1204.

İspir, E., Serin, S. (2006). Polisiloksanlar ve Kullanım Alanları. *KSÜ. Fen ve Mühendislik Dergisi*, 9(2), 46-51.

Jeong, K.U., Kim, J.J. ve Yoon, T.H. (2001). Synthesis and Characterization of Novel Polyimides Containing Fluorine and Phosphine Oxide Moieties, *Polymer*, 42, 6019-6030.

Kamacı, M. (2010). Alifatik diizosiyanat bileşiğinden türetilen poli(azometin-üretan)ların sentezi ve karakterizasyonu, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Kausar, A., Zulfiqar S., Ahmad, Z. ve Sarwar, M.I. (2010). Studies on novel thermally stable segmented polyurethanes based on thiourea-derivative diols, *Polymer Degradation and Stability* 95, 2281-2288.

Kausar, A., Zulfiqar, S. ve Sarwar, M.I. (2013). High performance segmented polyurethanes derived from a new aromatic diisocyanate and polyol, *Polymer Degradation and Stability*, 98, 368-376.

Kaya, İ. ve Avcı, A. (2012). Synthesis, characterization, and thermal degradation of new aromatic poly(azomethine-urethane)s and their polyphenol derivatives, *Journal of Polymer Research*, 19:9780.

Kaya, İ. ve Avcı, A. (2012). Synthesis, characterization, and thermal stability of novel poly(azomethine-urethane)s and polyphenol derivatives derived from 2,4-dihydroxy benzaldehyde and toluene-2,4-diisocyanate, *Materials Chemistry and Physics*, 133 (1) 269-277.

Kaya, İ. ve Bilici, A. (2006). Synthesis, characterization and thermal degradation of oligo-2-[(4-hydroxyphenyl) imino methyl]-1-naphtol and oligomer-metal complexes, *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, 43 (4-5), 719-733.

Kaya, İ. ve Kamacı, M.(2012). Novel Poly(azomethine-urethane)s and their polyphenol derivatives derived from aliphatic diisocyanate compound: synthesis and thermal characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 876–887.

Kaya, İ., Yıldırım, M., Kamacı, M. ve Avcı, A. (2011). New poly(azomethine-urethane)s including melamine derivatives in the main chain: synthesis and thermal characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 3027–3035.

Kızılkaya, C. (2010). Fosfin oksit içeren yeni poliimid silika hibrit malzemelerin gaz ayırma özelliklerinin incelenmesi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Kim, Y.J., Glass T.E., Lyle, G.D. ve McGrath, J.E. (1993). Kinetic and mechanistic investigations of the formation of polyimides under homogeneous conditions, *Macromolecules*, 26, 1344-1358.

Kogiso, T. ve Inoue, S. (2010). Synthesis and Properties of Elastic Polyurethane-Imide, *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 242–248.

Köytepe, S. (2000). Poliimid-kil hibrit materyallerin sentezi ve fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

Köytepe, S. (2007). Hibrit Poliimidlerin Piridin Temelli Monomerlerden Sentezlenmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Kricheldorf, H.R., Nuyken, O., ve Swift, G.(2005). *Handbook of Polymer Synthesis*, Marcel Dekker, U.S.A Seader J.D., Henley J.E., *Separation Process Principles*, John Wiley & Sons, Inc.

Kurita, K., Mikawa, N., Koyoma, Y. ve Nishimura, S-I. (1990). Polymers based on p-aminophenol. 6. Facile synthesis of the simplest wholly aromatic poly(imide-ester) by pyrolytic polymerization of monomers containing preformed ester linkages, *Macromolecules*, 23 (10), 2605-2609.

Lee, T., Lee, D. ve Kim, H. (2000). Synthesis and properties of liquid crystalline polyurethane elastomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 577–585.

Liaw, D.J. ve Liaw, B-Y. (2001). Synthesis and characterization of new polyamide-imides containing pendent adamantyl groups, *Polymer*, 42, 839-845.

Li, Y., Wang, Z., Li, G., Ding, M. ve Yan, J. (2012). Synthesis and properties of polyimides based on isomeric (4, 4'-methylenediphenoxyl) bis (phthalic anhydride)s (BPFDA)s *J Polym Research*, 19:9772.

Lin M.F., Shu, Y.C., Tsen, W.C. ve Chuang, F.S. (1999). Synthesis of polyurethane–imide (PU–imide) copolymers with different dianhydrides and their properties, *Polymer International*, 48(6), 433–445.

Lokensgard, E. (2003). *Industrial Plastics Theory and Applications*, Eastern Michigan University, Michigan.

Mallakpour, S. (2012). Exploration on structural morphology and properties of novel poly(urethane-imide)/TiO<sub>2</sub> bionanocomposites derived from L-tyrosine based diol, *Designed Monomers and Polymers*, 15(6), 533–545.

Mehdipour-Ataei, S., Sarrafi, Y. ve Hatami, M. (2004). Novel thermally stable polyimides based on flexible diamine: synthesis, characterization, and properties, *European Polymer Journal*, 40, 2009–2015.

Mehdipour-Ataei, S. ve Keshavarz.S. (2003). Synthesis and characterization of novel diimide–dinaphthols and resulting poly(urethane–imide)s, *Polymer International*, 52, 1487–1492.

Mittal, K.L. (1984). *Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications*, Volumes 1-2, Plenum, New York.

Mishra V.K. ve Patel K.I. (2015). Nonionic Diol Modified UV-Curable Polyurethane Dispersions: Preparation and Characterization, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36, 351–362.

Mutlu, H.B. (2008). Hint Yağı Temelli Poliüretan Hidrojel Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Nair, P.R., Nair, C.P.R. ve Francis, D.J. (1998). Imide modified polyurethane, syntheses, termal and mechanical characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 70 (8), 1483–1491.

Odian, G. (2004). *Principles of Polimerization*, 4th Edition, Hoboken, N.J. Wiley-Interscience, New York.

Özdemir, Y. (2001). *Surface Modification and Biocompatibility Studies of Polyurethane Membranes*, Middle East Technical University, Master Thesis.

Paşahan, A. (2008). *Enzim İmmobilizasyon Ortamı Olarak Poliimid Modifiye Elektrotların hazırlanması, karakterizasyonu ve optimizasyonu*, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Prasath, R.A., Nanjundan, S., Pakula, T., ve Klapper, M. (2004). Synthesis and characterization of calcium containing poly(urethane-ether)s, *European Polymer Journal*, 40, 1767–1778.

Qiu F., Yang, D., Cao, G., Zhanga, R. ve Li, P. (2009). Synthesis, characterization, thermal stability and thermo-optical properties of poly(urethane-imide), *Sensors and Actuators B*, 135, 449–454.

Ratta, V., Ayambem, A., McGrath, J.E. ve Wilkes, G.L. (2001). 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, 6173-6186.

Saçak, M. (2006). *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.

Saunders, J.H., ve Frisch, K.C. (1962). *Poliurethanes; Chemistry and Technology*, Interscience Publishers, New York.

Senthilkumar, N., Raghavan, A. ve Sultan Nasar, A. (2005). Novel metal-containing polyurethane elastomers prepared using tetradentate schiff base metal complexes, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206, 2490–2500.

Sheng, Y., Jiang, P., Zhang, D. ve Hua, J. (2015). Synthesis and characterization of sustainable polyurethane modified by cyclic polysiloxane, *Journal of Applied Polymer Science*, doi: 10.1002/app.41277.

Spiliopoulos I.K. ve Mikroyannidis J.A. (1996). Soluble, Rigid-Rod Polyamide, Polyimides, and Polyazomethine with Phenyl Pendent Groups Derived from 4,4''-Diamino-3,5,3'',5''-tetraphenyl-*p*-terphenyl, *Macromolecules*, 29 (16), 5313-5319.

Spiliopoulos, I.K. ve Mikroyannidis, J.A. (1998). Rigid-Rod Polyamides and Polyimides Derived from 4,3''-Diamino-2',6'-diphenyl- or Di(4-biphenyl)-*p*-terphenyl and 4-Amino-4''-carboxy-2',6'-diphenyl-*p*-terphenyl, *Macromolecules*, 31 (2), 522-529.

Sroog, C.E., Endrey, A.L., Abramo, S.V., Edwards C.E. ve Olivier, K.L. (1965). Aromatic polypyromellitimides from aromatic polyamic acids, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 3, 1373-1390.

Takekoshi, T. (1996). Polyimides- Fundamentals and Applications, Ed. Ghosh, M.K. and Mittal K.L., Chapter 2, Marcel Dekker, New York, 1-12.

Takekoshi, T. ve Terry, J.M. (1994). High-temperature thermoset polyimides containing disubstituted acetylene end groups, *Polymer*, 35, 4874-4880.

Tamai, S., Yamashita, W. ve Yamaguchi, A. (1998). Preparation and properties of processable polyimides having bulky pendent ether groups, *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 36 (6), 971-978.

Tamai, S., Yamashita, W. ve Yamaguchi, A. (1998). Thermo-Oxidatively Stable Polyimides and Their Chemical Structures, *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 36 (11), 1717-1723.

Tamer, N. (2007). Termoplastik poliüretan hazırlanması ve polimer harmanlarında kullanımı, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Tang, Q., Ai, Q., He, J., Li, X. ve Yang, R. (2013). Synthesis and characterization of thermally stable poly(urethane-imide)s based on novel diols-containing imide and alkynyl groups, *High Performance Polymers*, 25(7), 798-812.

Tsai, Y.M., Yu, T.L., ve Tseng, Y.H. (1998). Physical properties of crosslinked polyurethane, *Polymer International*, 47, 445-450.

Varkey, E.C. ve Sreekumar, K. (2010). Isosorbide based chiral polyurethanes: optical and thermal studies, *Journal of Materials Science*, 45, 1912–1920.

Wang, C.Q, Lv, H.N., Sun, J. ve Cai, Z.S. (2014). Flame retardant and thermal decomposition properties of flexible polyurethane foams filled with several halogen-free flame retardants, *Polymer Engineering and Science*, 54 (11), 2497-2507.

Weibel, D.E., Vilani, C., Habert, A.C. ve Achete, C.A. (2007). Surface Modification of Polyurethane Membranes Using Acrylic Acid Vapour Plasma and its Effects on the Pervaporation Processes. *Journal of Membrane Science*, 293, 124–132.

Wilson, D., Stenzenberger, H. D. ve Hergenrother, P. (1990). *Polyimides*, Blackie & Son Ltd., Glasgow and London.

Yamanaka, K., Jikei, M. ve Kakimoto, M. (2000). Synthesis of Hyperbranched Aromatic Polyimides via Polyamic Acid Methyl Ester Precursor, *Macromolecules*, 33 (4), 1111-1114.

Yang, F., Li, Y., Bu, Q., Zhang, S., Ma, T. ve Zhao, J. (2010). Characterizations and thermal stability of soluble polyimide derived from novel unsymmetrical diamine monomers, *Polymer Degradation and Stability*, 95, 1950-1958.

Yang, Y., Yang, X., Zhi, Z., Lu, L. ve Wang, X. (1997). preparation and characterization of 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride–pyromellitic dianhydride alternating polyimides, *Journal of Applied Polymer Science*, 64(8), 1585-1593.

Yeganeh, H., Barikani, M. ve Khodabadi, F.N. (2000). Synthesis and properties of novel thermoplastic poly(urethane-imide)s, *European Polymer Journal*, 36, 2207–2211.

Yeganeh, H. ve Shamekhi, M.A. (2004). Poly(urethane-imide-imide), a new generation of thermoplastic polyurethane elastomers with enhanced thermal stability, *Polymer*, 45, 359–365.

Yıldırım M. (2012). Poli(aminotiyazol)ler ve Azometin Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

Yin, J., Ye, Y-F. ve Wang, Z.G. (1998). Study on preparation and properties of polyimides containing long flexible chains in the backbone, *European Polymer Journal*, 34(12), 1839-1843.



Yücedağ, F. (2006). Antibakteriyel poliüretan film üretimi ve karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi.

Zhang, S.J., Bub, Q.Q., Li, Y.F., Gong, C.L., Xu, X.Y. ve Li, H. (2011). High organosolubility and optical transparency of novel polyimides derived from 2',7'-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)-spiro (fluorene-9,9'-xanthene), *Materials Chemistry and Physics*, 128, 392–399.

Zlatanovic, A., Cava, C., Zhang, W., ve Petrovic, Z.S. (2004). Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils, *Journal of Polymer Science; Part B: Polymer Physics*, 42, 809-819.

Zhuang, H. (1998). Synthesis and Characterization of Aryl Phosphine Oxide Containin Thermoplastic Polyimides and Thermosetting Polyimides with Controlled, Reactivity, PhD Thesis, Blacksburg, Virginia, 1-166.

Zuo, M. ve Takeichi, T. (1997). Novel method for the preparation of poly(urethane–imide)s and their properties, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 35 (17), 3745–3753.

Zuo, M. ve Takeichi, T. (1999). Preparation and characterization of poly(urethane–imide) films prepared from reactive polyimide and polyurethane prepolymer, *Polymer*, 40, 5153–5160.

Zuo, M., Xiang, Q. ve Takeichi, T. (1998). Preparation and properties of novel poly(urethane-imide)s, *Polymer*, 39, 6883–6889.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Ali AVCI  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 1986 - İnegöl  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**e-mail** : [avciali@hotmail.com](mailto:avciali@hotmail.com), [aavci@cbu.edu.tr](mailto:aavci@cbu.edu.tr)

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi	2004-2008
Y. Lisans	Kimya/Fizikokimya	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi	2008-2010
Doktora	Kimya/Fizikokimya	Celal Bayar Üniversitesi	2010-2015

### **SCI-Expanded Tarafından Taranan Dergilerde Yayınlanan Makaleleri:**

1. İ. Kaya, M. Yıldırım, and **A. Avci**, Synthesis and characterization of fluorescent polyphenol species derived from methyl substituted aminopyridine based Schiff bases: The effect of substituent position on optical, electrical, electrochemical, and fluorescence properties, SYNTHETIC METALS, 160 (9-10) 911-920 (2010).
2. İ. Kaya, M. Yıldırım, **A. Avci**, and M. Kamacı, Synthesis and Thermal Characterization of Novel Poly(azomethine-urethane)s Derived from Azomethine Containing Phenol and Polyphenol Species, MACROMOLECULAR RESEARCH, 19 (3) 286-293 (2011).
3. İ. Kaya, M. Yıldırım, M. Kamacı and **A. Avci**, New Poly(azomethine-urethane)s including melamine derivatives in the main chain: Synthesis and thermal characterization, JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, 120 (5) 3027-3035 (2011).
4. İ. Kaya and **A. Avci**, Synthesis, characterization, and thermal stability of novel poly(azomethine-urethane)s and polyphenol derivatives derived from 2,4-dihydroxy benzaldehyde and toluene-2,4-diisocyanate, MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, 133 (1) 269-277 (2012).
5. İ. Kaya and **A. Avci**, Synthesis, characterization, and thermal degradation of new aromatic poly(azomethine-urethane)s and their polyphenol derivatives, JOURNAL OF POLYMER RESEARCH, 19 (2), 9780 (2012).
6. İ. Kaya, **A. Avci**, and Ö. Gültekin, Syntheses and characterization of poly(iminophenol)s derived from 4-bromobenzaldehyde: thermal, optical, electrochemical and fluorescent properties, CHINESE POLYMER JOURNAL SCIENCE, 30(6) 796-807 (2012).
7. K. Şirin, M. Yavuz, M. Çanlı, **A. Avci**, and F. Doğan, Improving the mechanical, physical, thermal, and morphological properties of isotactic polypropylene with Dialkylperoxide, JOURNAL OF POLYMER MATERIALS, 30 (4) 381-396 (2013).

8. İ. Kaya, **A. Avci**, F. Kolcu, and S. Çulhaoğlu, Synthesis, characterization, optical, and electrochemical properties of thermal stable novel poly(azomethine-ether)s, DESIGNED MONOMERS & POLYMERS, 17 (5) 481-490 (2014).
9. İ. Kaya, A. Erçağ, **A. Avci**, and S. Çulhaoğlu, Synthesis and characterization of novel oligomer Schiff bases derived from 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1, 2, 4-triazole and their reactions with VO(IV), Cu(II) ions: Their some electrical properties, JOURNAL OF INORGANIC AND ORGANOMETALLIC POLYMERS AND MATERIALS, 24 (4) 665-675 (2014).
10. **A. Avci** and K. Şirin, Thermal, fluorescence, and electrochemical characteristics of novel poly(urethane-imide)s, DESIGNED MONOMERS & POLYMERS, 17 (4) 380-389 (2014).
11. **A. Avci** and K. Şirin, Fluorescence, thermal, electrochemical, and morphological properties of new poly(urethane-imide)s: synthesis and characterization, JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE, PART A PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 51 (6) 488-498 (2014).
12. İ. Kaya, **A. Avci**, and K. Temizkan, Synthesis of thermally stable and low band gap poly(azomethine-urethane)s containing fluorene unit in the backbone, KOREAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, Doi:10.1007/s11814-014-0252-7.

***Ulusal bilimsel toplantılarda yayınlanmış bildiriler:***

1. İ. Kaya, M. Yıldırım ve **A. Avci**, Metil sübtitüe aminopiridin temelli Schiff bazlarından türetilen floresans özellikli polifenol türlerinin sentez ve karakterizasyonu, 3. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi, PS-22, Kocaeli Üniversitesi (2010).
2. İ. Kaya, M.Yıldırım, M. Kamacı ve **A. Avci**, Fenol ve Polifenol Temelli Poli(azometin-üretan)lar: Sentez ve Termal karakterizasyon, 3. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi, PS-23, Kocaeli Üniversitesi (2010).
3. K. Şirin, Ö. Çengel, **A. Avci**, M. Yavuz ve R. İşler, The Effect Of Peroxides On Low Density Polyethylene And Investigation Of Mechanical And Physical Properties, 25.Uluslararası Katılımlı Ulusal Kimya Kongresi, PP-24, Atatürk Üniversitesi (2011).
4. K. Şirin, Ö. Çengel, **A. Avci** ve R. İşler, The Effect Of Peroxides On Low Density Polyethylene And Investigation Of Thermal Properties, 25.Uluslararası Katılımlı Ulusal Kimya Kongresi, PP-25, Atatürk Üniversitesi (2011).
5. İ. Kaya ve **A. Avci**, 2,4-bis(bromometil)-1,3,5-trimetilbenzenden Türetilen Yeni Poli(azometin-eter)lerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Çeşitli Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, 4. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, PSK-123, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi (2012).
6. **A. Avci** ve K. Şirin, Yeni Poli(üretan-imid)lerin Sentezi, Karakterizasyonu, Termal ve Floresans Özelliklerinin İncelenmesi, 1. Ulusal Organik Kimya Kongresi, PS-160, Sakarya Üniversitesi (2013).
7. **A. Avci** ve K. Şirin, İmid grubu İçeren Yeni Tür Poliüretanların Floresans, Termal ve Elektrokimyasal Özellikleri, 1. Ulusal Organik Kimya Kongresi, PS-161, Sakarya Üniversitesi (2013).

**Projeler:**

1. Ana zincirinde Fluoren molekülü içeren yeni tür Schiff bazı sübstitüentli oligofenollerin sentezi ve bazı özelliklerinin incelenmesi, TÜBİTAK, TBAG-107T414 (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu), **Yardımcı araştırmacı**, 2007-2009.
2. Yeni tür poli(üretan-imid)lerin sentezi, karakterizasyonu ve fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi, CBÜ-Bilimsel Araştırma Projesi-2012-119, **Yardımcı araştırmacı**, 2013-2014.
3. Termoplastik polimerler üzerine peroksit etkisi ve reolojik davranışlarının incelenmesi, CBÜ-Bilimsel Araştırma Projesi-2012-111, **Yardımcı araştırmacı**, 2013-devam ediyor.

**Ödüller:**

Bilimsel Yayın Teşvik Ödülü, TÜBİTAK-2010 (1 adet)

Bilimsel Yayın Teşvik Ödülü, TÜBİTAK-2011 (2 adet)

Bilimsel Yayın Teşvik Ödülü, TÜBİTAK-2012 (2 adet)

Bilimsel Yayın Teşvik Ödülü, TÜBİTAK-2014 (2 adet)

2012 Yılı Yayın Performans Ödülü, Celal Bayar Üniversitesi-2013

2013 Yılı Yayın Performans Ödülü, Celal Bayar Üniversitesi-2014