

**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARBON NANOTÜPLERİN İYONİK KARAKTERLİ YÜKSEK DALLANMIŞ  
KOPOLİMERLERLE SU İÇERİSİNDE DİSPERSE EDİLMESİ VE  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Merve ÜN  
145101003**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. İ. Gökhan TEMEL**

**HAZİRAN 2016**

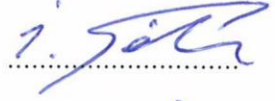


YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 145101003 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Merve ÜN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**KARBON NANOTÜPLERİN İYONİK KARAKTERLİ YÜKSEK DALLANMIŞ KOPOLİMERLERLE SU İÇERİSİNDE DİSPERSE EDİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Doç. Dr. İ. Gökhan TEMEL**  
Yalova Üniversitesi



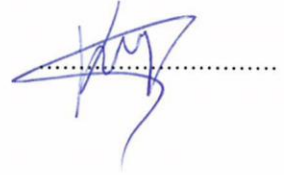
**Jüri Üyeleri :** **Doç. Dr. İ. Gökhan TEMEL**  
Yalova Üniversitesi



**Yrd. Doç. Dr. M. Arif KAYA**  
Yalova Üniversitesi



**Doç. Dr. Demet KARACA BALTA**  
Yıldız Teknik Üniversitesi



**Teslim Tarihi :** 13 Mayıs 2016  
**Savunma Tarihi :** 2 Haziran 2016



*Canım Aileme,*





## ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım boyunca yaptığım araştırma ve deneylerde laboratuvar olanaklarının kapılarını sonuna kadar açan Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'ne ve desteklerini esirgemeyen Polimer Mühendisliği Bölümü'nün saygıdeğer akademisyenlerine,

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, sabrını, hoşgörüsünü ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, umutsuzluğa kapıldığım her an bana güç veren, benim için her zaman yol gösterici olan, tez danışmanım, değerli hocam Doç. Dr. İ. Gökhan TEMEL'e,

214M134 nolu TÜBİTAK projesinde çalışma imkanı vererek beni destekleyen, hoşgörüsü ve yardımseverliğiyle her zaman yanımda olan Doç. Dr. Kadriye TUZLAKOĞLU'na,

Jüri olarak tezimi değerlendiren Doç. Dr. Demet KARACA BALTA ve Yrd. Doç. Dr. Mehmet Arif KAYA'ya, yardımlarını ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Doç. Dr. Didem SALOĞLU ve Doç. Dr. M. Atilla TAŞDELEN'e, deneysel analizler sırasında yardımları ve tavsiyeleriyle tezime bulunduğu katkıdan dolayı Uzm. Dr. Nurcan KARACA'ya,

Yüksek lisans eğitimim boyunca 214M134 nolu projede bursiyer olarak destek aldığım TÜBİTAK'a,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yardıma ihtiyaç duyduğum her an yanımda olan ve varlıklarıyla çalışmalarımı daha güzel hale getiren meslektaşlarım; Seçil BABAĞLU, H. Çağdaş ASLAN, Mehmet KAYA, Tolga YİRMİBEŞOĞLU, Zehra Betül AHİ, Reyhan ÖZDOĞAN, Serhat ORAN ve Arş. Gör. Emre TEKAY'a

Eğitim hayatım boyunca bana olan inançları ve sevgileriyle her zaman yanımda olan, aldığım kararlarda her daim beni destekleyen ve bu yolun sonuna kadar gitme cesareti veren annem Nuray, babam Hüseyin, kardeşim Hande ÜN'e ve bu günlere gelmemi sağlayan herkese, tüm katkılarından ötürü sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir. (Proje No: 2015/YL/063)

Haziran 2016

Merve Ün  
Polimer Mühendisi





## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Tezin Amacı .....	3
<b>2. GENEL BİLGİLER.....</b>	<b>5</b>
2.1 Işık.....	5
2.2 Elektromanyetik Spektrum.....	8
2.3 Absorpsiyon Prensibi .....	10
2.4 Beer Lambert Yasası .....	12
2.5 Elektronik Olarak Uyarılmış Haller .....	14
2.6 Elektronik Olarak Uyarılmış Hal Orbitalerinin Yapısı .....	15
2.7 Elektronik Geçişler.....	16
2.8 Jablonski Diyagramı.....	17
2.9 Fotobaşlatılmış Radikal Polimerizasyon .....	19
2.9.1 Başlama .....	20
2.9.2 Çoğalma .....	21
2.9.3 Sonlanma.....	21
2.10 Fotobaşlatıcı Sistemleri .....	22
2.10.1 Fotobaşlatıcıların sınıflandırılması .....	23
2.10.1.1 I. tip fotobaşlatıcılar .....	24
2.10.1.2 II. tip fotobaşlatıcılar .....	26
2.11 Dallanmış Polimerler.....	28
2.12 Dendrimerler ve Özellikleri .....	30
2.13 Yüksek Dallanmış Polimerler .....	33
2.13.1 Yüksek dallanmış polimerlerin sentez yöntemleri.....	35
2.13.1.1 Tek monomer yöntemi .....	35
2.13.1.2 Çift monomer yöntemi .....	42
2.13.2 Yüksek dallanmış polimerlerin özellikleri .....	44
<b>3. KARBONNANOTÜPLER .....</b>	<b>47</b>
3.1 Nanotüplerin Tarihçesi .....	47
3.1.1 Karbon.....	50
3.1.2 Grafit .....	50
3.1.3 Elmas.....	52
3.1.4 Fulleren .....	53
3.2 Karbon Nanotüpler .....	54
3.3 Karbon Nanotüpün Yapısı.....	56
3.4 Karbon Nanotüp Türleri .....	58

3.4.1 Tek duvarlı karbon nanotüpler .....	59
3.4.2 Çok duvarlı karbon nanotüpler .....	59
3.5 Karbon Nanotüplerin Özellikleri .....	60
3.5.1 Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri .....	61
3.5.2 Karbon nanotüplerin ısı özellikleri .....	63
3.6 Karbon Nanotüplerin Kullanım Alanları .....	64
<b>4. DENEYSEL BÖLÜM .....</b>	<b>67</b>
4.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler .....	67
4.2 Kullanılan Cihazlar ve Yardımcı Gereçler .....	67
4.3 Amin Bazlı Yüksek Dallanmış Kopolimerlerin Fotopolimerizasyon Yöntemi ile Sentezi .....	67
4.4 Yüksek Dallanmış Kopolimerlerin Menshutkin Klik Kimyası Kullanılarak 1-(Bromoasetil) Piren ile Modifikasyonu .....	68
4.5 Piren Fonksiyonel Yüksek Dallanmış Kopolimerlerin Karbon Nanotüplerle $\pi$ - $\pi$ Etkileşimler Yardımıyla Modifikasyonu .....	69
4.6 Piren Bağlı Yüksek Dallanmış Kopolimer Modifiye Karbon Nanotüp Yapısının Asidik Ortamda Dispersiyonu .....	70
<b>5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>71</b>
5.1 Yüksek Dallanmış Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu .....	71
5.2 Yüksek Dallanmış Kopolimerlere Floresans Aktif Piren Yapılarının Bağlanması ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi .....	73
5.3 Yüksek Dallanmış Kopolimerlerin Karbon Nanotüplere Bağlanması ve Isıl Özelliklerinin İncelenmesi .....	75
5.4 Karbon Nanotüplere Bağlanmış Yüksek Dallanmış Kopolimerlerin Çeşitli Çözücülerde Dağılım Özelliklerinin İncelenmesi .....	77
<b>6. SONUÇ .....</b>	<b>79</b>
<b>7. KAYNAKLAR .....</b>	<b>81</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>85</b>

## KISALTMALAR

<b>BP</b>	: Benzofenon
<b>CNT</b>	: Karbon nanotüp
<b>D-5</b>	: Eşdeğer başlatıcı konsantrasyonunda ve molce %5 DEAEMA kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimer
<b>D-20</b>	: Eşdeğer başlatıcı konsantrasyonunda ve molce %20 DEAEMA kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimer
<b>D-50</b>	: Eşdeğer başlatıcı konsantrasyonunda ve molce %50 DEAEMA kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimer
<b>D-100</b>	: Eşdeğer başlatıcı konsantrasyonunda ve molce %100 DEAEMA kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimer
<b>D-5-Py</b>	: Molce %5 DEAEMA kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimerin 1-(Bromoasetil) piren ile modifiye edilmiş hali
<b>D-20-Py</b>	: Molce %20 DEAEMA kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimerin 1-(Bromoasetil) piren ile modifiye edilmiş hali
<b>D-50-Py</b>	: Molce %50 DEAEMA kullanılarak sentezlenen fotobaşlatılmış yüksek dallanmış kopolimerin 1-(Bromoasetil) piren ile modifiye edilmiş hali
<b>D-5-Py-CNT</b>	: Fonksiyonel D-5-Py yüksek dallanmış kopolimerinin karbon nanotüp bağlanarak modifiye edilmiş hali
<b>D-20-Py-CNT</b>	: Fonksiyonel D-20-Py yüksek dallanmış kopolimerinin karbon nanotüp bağlanarak modifiye edilmiş hali
<b>D-50-Py-CNT</b>	: Fonksiyonel D-50-Py yüksek dallanmış kopolimerinin karbon nanotüp bağlanarak modifiye edilmiş hali
<b>DEAEMA</b>	: 2- (Dietilamino) etil metakrilat
<b>DMF</b>	: Dimetilformamid
<b>FT-IR</b>	: Fourier Dönüşümlü Infrared
<b>GPC</b>	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
<b>HCl</b>	: Hidroklorik asit
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
<b>MMA</b>	: Metil metakrilat
<b>Py</b>	: 1-(Bromoasetil) piren
<b>TGA</b>	: Termal Gravimetrik Analiz
<b>THF</b>	: Tetrahidrofur
<b>UV</b>	: Ultraviyole



## ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Çizelge 2.1</b> : Bazı organik kromoforların absorpsiyon bantları. ....	11
<b>Çizelge 2.2</b> : Zincir yapılarına göre dallanmış polimerlerin yapıları.....	29
<b>Çizelge 2.3</b> : Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyon ile gerçekleştirilen polimerizasyon türleri ve kullanılan monomerler. ....	39
<b>Çizelge 3.1</b> : KNT'lerin mekanik özellikleri ve bilinen bazı malzemelerle karşılaştırılması .....	62
<b>Çizelge 5.1</b> : DEAEMA ve MMA monomerlerinin farklı % mol oranlarında kloroform içerisindeki fotopolimerizasyon sonuçları .....	72



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1 : Yüksek dallanmış polimerlerin mimari yapısı .....	2
Şekil 1.2 : A <sub>3</sub> ve B <sub>2</sub> kondenzasyon monomerleri tarafından sentezlenen yüksek dallanmış bir polimerin reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi .....	2
Şekil 2.1 : Elektromanyetik radyasyonun dalga hareketi. ....	6
Şekil 2.2 : Elektromanyetik dalga.....	7
Şekil 2.3 : Görünür Bölge Spektrum Aralığı.....	8
Şekil 2.4 : Elektromanyetik spektrum .....	9
Şekil 2.5 : Beer-Lambert yasasının şematik gösterimi .....	13
Şekil 2.6 : Atomik orbitallerde elektron dizilişleri.....	15
Şekil 2.7 : Moleküler bağ orbitalleri.....	16
Şekil 2.8 : Elektronik uyarılma diyagramı (Jablonski Diyagramı).....	18
Şekil 2.9 : Fotobaşlatılmış polimerizasyonun genel şeması .....	20
Şekil 2.10 : Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması..	21
Şekil 2.11 : Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma aşaması .	21
Şekil 2.12 : Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması.....	22
Şekil 2.13 : Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma aşaması .....	22
Şekil 2.14 : I. Tip bir fotobaşlatıcı olan Benzoinin radikal oluşturma mekanizması	25
Şekil 2.15 : II. Tip bir fotobaşlatıcının fotopolimerizasyonu başlatma mekanizması ve oluşturduğu ürünler .....	27
Şekil 2.16 : Bir dendrimer gösterimi .....	30
Şekil 2.17 : Dendrimer, dendron ve jenerasyon sayısı gösterimi .....	32
Şekil 2.18 : Dendrimerlerde jenerasyon sayısının üç boyutlu gösterimi .....	32
Şekil 2.19 : Yüksek dallanmış polimer gösterimi.....	34
Şekil 2.20 : Bazı AB <sub>n</sub> tip monomerlerin yapıları.....	36
Şekil 2.21 : AB <sub>n</sub> tipi monomerlerin homopolimerizasyonu ile sentezlenen yüksek dallanmış polimerlerin şematik gösterimi .....	36
Şekil 2.22 : Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyonu ile .....	37
Sentezlenen yüksek dallanmış polimerin şematik gösterimi .....	37
Şekil 2.23 : Halka açılma polimerizasyonunda kullanılan monomer yapıları.....	40
Şekil 2.24 : Halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenen yüksek dallanmış polimerin şematik gösterimi.....	41
Şekil 2.25 : AB <sub>2</sub> monomerinin üretilmesi ve epoksi fonksiyonlu yüksek dallanmış poli(hidroksieter)'in proton transfer polimerizasyonu ile sentezi.....	42
Şekil 2.26 : A <sub>2</sub> tipi monomere örnek .....	42
Şekil 2.27 : B <sub>3</sub> tipi monomere örnek .....	43
Şekil 2.28 : A <sub>2</sub> ve B <sub>3</sub> kondenzasyon monomerleri tarafından elde edilen bir yüksek dallanmış polimerizasyon mekanizmasının şematik gösterimi .....	44
Şekil 3.1 : Taramalı Tünelleme Mikroskobu.....	48
Şekil 3.2 Fulleren yapısı .....	49

Şekil 3.3 : Grafitin kristal yapısı .....	51
Şekil 3.4 : Elmasın ideal kristal kafes yapısı .....	52
Şekil 3.5 : C <sub>60</sub> molekülünün bağ yapısı .....	53
Şekil 3.6 : C <sub>70</sub> molekülünün sembolik yapısı .....	54
Şekil 3.7 : Karbon nanotüp yapısı.....	54
Şekil 3.8 : Lazer Buharlaşması .....	55
Şekil 3.9 : A) grafit, B) grafen levha C) karbon nanotüp .....	56
Şekil 3.10 : Karbon Nanotüpün Kafes Yapısı.....	57
Şekil 3.11 : Tek katmanlı karbon nanotüplerin katlanış şekillerine göre çeşitleri.....	58
Şekil 3.12 : Tek Duvarlı ve Çok Duvarlı Nanotüpler .....	58
Şekil 3.13 : Tek duvarlı karbon nanotüplerin şematik yapısı .....	59
Şekil 3.14 : Çok duvarlı karbon nanotüplerin şematik görüntüsü .....	60
Şekil 3.15 : Tek Duvarlı Nanotüpün Elastikiyeti.....	63
Şekil 3.16 : Yalıtılmış Tek Duvarlı Nano Tüplerin Hesaplanan Termal İletkenliği..	64
Şekil 3.17 : Karbon nanotüplerin kullanım alanları.....	66
Şekil 4.1 : Amin bazlı yüksek dallanmış kopolimerlerin UV polimerizasyonla tek kademedede sentezi.....	68
Şekil 4.2 : Yüksek Dallanmış Kopolimerlerin Menschutkin Klik Kimyası kullanılarak 1-(Bromoasetil) piren ile modifikasyonu. ....	69
Şekil 4.3 : Piren modifiye yüksek dallanmış kopolimerlerin karbon nanotüplere $\pi$ - $\pi$ etkileşimlerle tutunması. ....	69
Şekil 5.1 : Amin bazlı yüksek dallanmış kopolimerlerin UV polimerizasyonla tek kademedede senteziyle elde edilen D-5 kopolimerin 1H NMR spektrumu.....	71
Şekil 5.2 : Yüksek dallanmış kopolimerler ve bu kopolimerlerin 1-(Bromoasetil) piren ile modifiye edilmiş kopolimerlerinin UV spektrum grafikleri. ....	73
Şekil 5.3 : D-5 (4.5 mg/mL) ve D-5-Py kopolimerlerinin floresans spektrum grafikleri $\lambda_{(uyarılma)}=320$ nm.....	74
Şekil 5.4 : D-20 (2 mg/mL) ve D-20-Py kopolimerlerinin floresans spektrum grafikleri $\lambda_{(uyarılma)}=320$ nm. ....	74
Şekil 5.5: D-50 (3.5 mg/mL) ve D-50-Py kopolimerlerinin floresans spektrum grafikleri $\lambda_{(uyarılma)}=320$ nm .....	75
Şekil 5.6 : Yüksek dallanmış kopolimerlerin 1-(Bromoasetil) piren ile modifiye edilmiş ve modifiye kopolimerlere karbon nanotüp bağlanmış yapılarının TGA grafiği .....	76
Şekil 5.7 : Karbon nanotüplere bağlanmış yüksek dallanmış kopolimerlerin ve saf karbon nanotüpün çeşitli çözücülerde dağılma davranışları (0.6 mg/mL).....	77
Şekil 5.8 : D-20-Py-CNT ve D-50-Py-CNT'nin Su/ HCl ortamında süreye bağlı dağılım davranışları.....	78



# **KARBON NANOTÜPLERİN İYONİK KARAKTERLİ YÜKSEK DALLANMIŞ KOPOLİMERLERLE SU İÇERİSİNDE DİSPERSE EDİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

## **ÖZET**

Son yıllarda yüksek dallanmış polimerler farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle ilgi çekmeye başlamıştır. Yüksek dallanmış polimerler, çok farklı fonksiyonel gruplar içerebilen mimarileri nedeniyle pek çok üstün özelliklere sahip yapılardır. Yüksek çözünürlük ve düşük viskozite gibi özellikleri sebebiyle hem akademik çalışmalarda hem de endüstriyel alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Bu çalışmada sentezlenen tersiyer amin fonksiyonuna sahip yüksek dallanmış kopolimerlere bağlanan piren fonksiyonitesi sayesinde kopolimerlerin karbon nanotüplere tutunması sağlanmıştır. Daha sonra iyonik karakter kazandırılmış yüksek dallanmış kopolimerler ile karbon nanotüplerin su içerisinde disperse edilmesi ve karakterizasyonu sağlanmıştır.

Bu amaçla ilk adım olarak metil metakrilat monomeri (MMA) ile amin bazlı bir monomer olan 2- (Dietilamino) etil metakrilat (DEAEMA) monomerinin, II. Tip bir fotobaşlatıcı olan benzofenon (BP) varlığında UV ile polimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve yüksek dallanmış polimerler elde edilmiştir. Burada kullanılan 2- (Dietilamino) etil metakrilat monomerlerinin yan zincirlerinde bulunan tersiyer amin gruplarının kuvvetli birer hidrojen verici olmaları nedeniyle polimerizasyon esnasında polimer omurgası üzerinde dallanma noktaları oluşturulabilmekte ve bu sayede yüksek dallanmış polimerik yapılar elde edilebilmektedir. İkinci adım olarak fotopolimerizasyon yöntemiyle sentezlenen yüksek dallanmış kopolimerler 1- (Bromoasetil) piren molekülleriyle modifiye edilerek kopolimerlere piren fonksiyonitesi kazandırılmıştır.

Son olarak ise fonksiyonel yüksek dallanmış polimerlerin karbon nanotüp partiküllerine fiziksel etkileşimler sonucu tutunmaları sağlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen polimer modifiye karbon nanotüplerin organik çözücüler içerisinde çok daha iyi dağılabildiği gözlenmiştir. Hidrofobik karaktere

sahip kopolimerler ve karbon nanotüpler, yapıya HCl eklenmesi sonucu asit ile amin fonksiyonallikleri kuaternize edilerek kopolimerlere bağı karbon nanotüplerin hidrofilik karakter kazanmaları sağlanmıştır. Böylece su içerisinde disperse olabilen karbon nanotüpler elde edilmiştir.

Yapılan çalışmalarda, çeşitli konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler kullanılarak yüksek dallanmış polimerler sentezlenmiştir. DEAEMA monomeri molce % 5, %20, %50 ve %100' lük oranlarda dört farklı çözelti şeklinde hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin polimerizasyonu gerçekleştirilerek % dönüşümleri hesaplanmıştır. Elde edilen yüksek dallanmış polimerler ve bunların modifiye hallerinin jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), nükleer manyetik rezonans ( $^1\text{H}$  NMR), UV-Visible spektrofotometre, termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleri ile karakterizasyonları yapıp sonuçları incelenmiştir.

# **DISPERSION OF CARBON NANOTUBES VIA IONIC HYPERBRANCHED COPOLYMERS IN WATER USING $\pi$ - $\pi$ STACKING INTERACTIONS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES**

## **SUMMARY**

In recent years, hyperbranched polymers have been attractive because of their various physical and chemical properties. Hyperbranched polymers have many superior properties due to architectural structures which can contain many different functional groups. These materials have begun to use both in academic studies and industrial areas owing to features such as high solubility and low viscosity. In this study, synthesized tertiary amine functional hyperbranched copolymers possessing pyrene functional groups attached onto carbon nanotubes surface. Afterwards, it is aimed to disperse of carbon nanotube via ionic hyperbranched copolymers in water and characterize with several techniques.

For this purpose, in the first step photopolymerization reaction was carried out with methyl methacrylate (MMA) and amine based monomer 2-(Diethylamino) ethyl methacrylate (DEAEMA) in the presence of a Type II photoinitiator (BP) and hyperbranched copolymeric structures were obtained. Because these monomers named 2-(Diethylamino) ethyl methacrylate which have tertiary amine groups in their structures are strong hydrogen donors, branched points can be formed on the polymer backbone during the photopolymerization reaction. Secondly hyperbranched polymers were possessed functionality via modification with 1-(Bromoacetyl) pyrene.

Finally, it was provided to attach functional hyperbranched polymers onto carbon nanotubes surface with the physical interactions. After the studies, it was observed that polymer- modified carbon nanotubes had much better dispersions in organic solvents. The copolymers and carbon nanotubes which have hydrophobic properties were hydrophilically modified by quaternization with HCl and resulting carbon nanotubes were dispersible in aqueous media.

In these studies, hyperbranched copolymers were synthesized using various monomer concentrations. DEAEMA was prepared as four different feed ratios which have been 5%, 20%, 50% and 100% moles respectively. After polymerizations, conversion percentages were calculated by gravimetrically. Besides, hyperbranched polymers were investigated by Gel- Permeation Chromatography (GPC), Proton Nuclear Magnetic Resonance ( $^1\text{H}$  NMR), UV-Visible Spectrophotometer and Thermal Gravimetric Analysis (TGA).

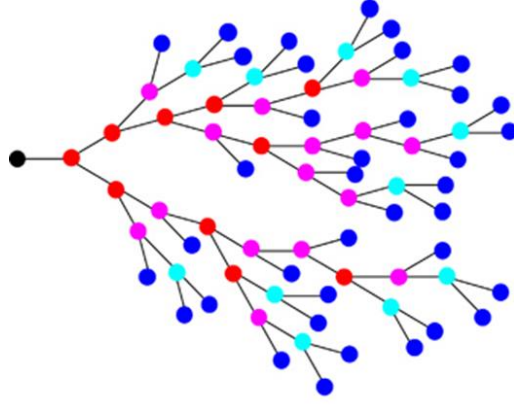


## 1. GİRİŞ

Son yıllarda kompleks yapıya ve üstün mimariye sahip makromoleküllerin hazırlanması üzerine yapılan çalışmalar giderek artmaktadır. Özellikle bu grupta yer alan yüksek dallanmış polimerler üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle ilgi çekmektedir. Polimerdeki dallanmış yapı, malzemenin fiziksel özelliğini ve işlenebilirliğini etkileyen önemli faktörlerdir. Geleneksel lineer polimerlerle karşılaştırıldıklarında, dallanmış polimerler yüksek segment yoğunluklarından dolayı çok daha farklı bir yapıya sahiptirler. Bu da malzemenin mekanik, kristalin ve viskoelastik özelliklerini etkileyen önemli faktörlerdendir.

Yüksek dallanmış polimerler çok sayıda fonksiyonel gruba sahip dallanmış makromoleküller olarak tanımlanmaktadır. Yüksek dallanmış polimerler ve kopolimerleri dendrimerlerle aynı ailede yer alırlar. Mimarı yapı olarak dendrimerlere benzemelerine rağmen, düzensiz yapıları sebebiyle bunlardan ayrılırlar. Öte yandan dendrimerlere göre sentezleri daha kolay ve ucuzdur. Son on yıla kadar, yüksek dallanmış polimerlerle ilgili yapılan çalışmaların çoğu dendrimerlerin sentezi ile sınırlı kalmaktaydı. Ancak son on yıldır yüksek dallanmış polimerler ayrı bir sınıf olarak kabul edilmiş ve bunların özelliklerinin incelenmesi üzerine yapılan çalışmalar artış göstermiştir. Yüksek dallanmış polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinin yanı sıra, yüksek fonksiyonallığa sahip yüksek dallanmış polimerlerin sentezi için yeni yöntemler geliştirilmeye başlanmıştır.

Yüksek dallanmış polimerlerin tarihçesine bakıldığında; ilk olarak 19.yüzyılın sonlarına doğru Berzelius'un gliserol ve tartarik asidi kullanarak sentezlediği reçine sonucu keşfedilmiştir. Daha sonra çeşitli çalışmalarla geliştirilen yüksek dallanmış polimerler; günümüzde ilaç salım sisteminden kaplamalara, biyomalzemelerden nanoteknolojik uygulamalara kadar çok geniş bir uygulama alanına sahiptir.



**Şekil 1.1** : Yüksek dallanmış polimerlerin mimari yapısı

Yüksek dallanmış polimerler, özellikle endüstriyel uygulamalarda avantaj sağlayan pek çok özelliğe sahiptir. En önemli özelliklerinden biri; aynı molekül ağırlığına sahip diğer polimerlere oranla düşük çözelti viskozitesine sahip olmalarıdır. Yapılan araştırmalar sonucunda yüksek dallanmış polimerlerin viskozitelerinin, dallanma derecesine bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Başka bir deyişle; dallanma derecesi arttıkça genellikle viskoziteleri düşmektedir. Bu nedenle yüksek dallanmış polimerlerin viskozitesi bulunduğu ortama göre değişiklik gösterebilmektedir.



**Şekil 1.2** : A<sub>3</sub> ve B<sub>2</sub> kondenzasyon monomerleri tarafından sentezlenen yüksek dallanmış bir polimerin reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi

Basamaklı polimerizasyonun yanı sıra katılma polimerizasyonu ile de yüksek dallanmış polimer ve kopolimerler elde edilebilmektedir. Ancak çift bağların hızlı şekilde polimerleşmesi sistemin kontrolünü ve çözünebilen dallanmış polimerlerin eldesini zorlaştırmaktadır. Katılma polimerizasyonunun kontrol edilememesi metal

katalizörleriyle sentezlenebilen kontrollü mimariye sahip yüksek dallanmış polimerik yapıların araştırılmasına neden olmuştur. Bu tip polimerizasyonlarda radikal konsantrasyonu ve reaksiyon hızı ayarlanabildiği için yüksek dallanmış polimerlerin sentezi rahatlıkla gerçekleştirilmektedir. Ancak bu yöntemde de reaksiyonların oda sıcaklığının üstünde gerçekleştirilmesi ve metal katalizörün reaksiyon sonrasında ürünlerden uzaklaştırılması gerekliliği bir dezavantaj olarak görülmektedir (Matyjaszewski ve Tsarevsky, 2014)

Günümüzde gerek endüstride gerekse laboratuvar çalışmalarında daha az enerji gereksinimine sahip ve zararlı kimyasalların kullanımını gerektirmeyen yöntemler daha fazla tercih edilmektedir. UV ile polimerizasyon (fotopolimerizasyon) reaksiyonları ise düşük enerjiyle, oda sıcaklığında daha kısa sürede çok çeşitli geometriye ve fonksiyonel özelliklere sahip polimer ve kopolimerlerin sentezine olanak sağlayan, endüstride ve polimer biliminde yaygın olarak kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir (Fouassier, 1995).

Fotopolimerizasyon reaksiyonları çeşitli moleküllerin ışık ile uyarıldıktan sonra ya reaktif parçacıklar oluşturarak zincir reaksiyonlarına sebep olmasına (fotobaşlatıcılar, transfer ajanları vb.) ya da uyarılan moleküllerin yan reaksiyonlarla çeşitli ürünlerin oluşumuna sebep olan (dimerleşme, kenetlenme, ayrılma vb.) bir yöntemdir. UV ile polimerizasyon reaksiyonları sayesinde çok çeşitli homopolimerler, blok kopolimerler, lineer ve dallanmış polimerler, fonksiyonel polimerler sentezlenebilir ve bu polimerler çeşitli akademik ve endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir (Fouassier 1995; Yagci 2010).

## **1.1 Tezin Amacı**

Bu çalışmada sentezlenen tersiyer amin fonksiyonuna sahip yüksek dallanmış kopolimerlere bağlanan piren fonksiyonallitesi sayesinde kopolimerlerin karbon nanotüplere bağlanması amaçlanmıştır. Bu bağlanma işlemi literatürde en kolay yöntem olarak tanımlanan, piren molekülleri ile çok duvarlı karbon nanotüp yüzeyleri arasındaki fiziksel etkileşimler yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

Polimerizasyon sistemlerinde kullanılan amin içerikli akrilatlar ve metakrilatlar yan zincirlerinde bulunan tersiyer amin gruplarının kuvvetli birer hidrojen verici olmaları nedeniyle geleneksel monomerlere oranla bazı avantajlar sunmaktadır. Bu yapıların

polimerizasyon esnasında polimer omurgası üzerinde dallanma noktaları oluşturarak, yüksek dallanmış polimer yapılarının fotopolimerizasyon yöntemiyle tek kademede sentezinin sağlanması en büyük avantajlardan biri olarak görülmektedir.

Çalışmada amin bazlı metakrilat fonksiyonlitesine sahip 2- (Dietilamino) etil metakrilat monomeri ile metil metakrilat monomerinin aynı koşullarda farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltileri ile elde edilen yüksek dallanmış polimerin % dönüşümleri ve moleköl ağırlıkları incelenmiştir. Daha sonra elde edilen yüksek dallanmış kopolimerler 1-(Bromoasetil) piren molekülleriyle modifiye edilerek piren fonksiyonlitesi kazandırılmıştır. Fonksiyonel yüksek dallanmış kopolimerlerin çok katmanlı karbon nanotüp yüzeylerine fiziksel olarak bağlanmaları sağlanmıştır. Son olarak da; yapıya eklenen asit ile amin fonksiyonlileri kuarternize edilerek kopolimerlere bağlı karbon nanotüplerin hidrofilik karakter kazanmaları sağlanmıştır. Böylece su içerisinde kararlı dağılıma sahip karbon nanotüpler elde edilmiştir.



## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Işık

İnsanoğlu yüzyıllar boyunca ışığın doğasını anlamaya çalışmışlar ve bununla ilgili pek çok teori ortaya atmışlardır.17. yüzyılda Avrupa'da ışıkla ilgili genel düşünce, ışık kaynağından göze bir şey taşındığı veya yayıldığı şeklindeydi. Bu düşünce tarzı iki sonucun ortaya çıkmasına sebep oldu. Bunlardan birincisi; ışığın bir doğru boyunca çok hızlı hareket eden küçük zerreciklerden ibaret olduğu düşüncesiydi. İkinci hipotez ise; ışığı bir dalga şeklinde kabul etmekteydi. Ancak bu ilk fikirler uygun matematik metotlarının ve deney tekniklerinin yetersiz olması sebebiyle ilerleme gösterememiştir.

İlk olarak Isaac Newton (1643-1727)' un ortaya attığı optik bilim dalı ile ışığın bilimsel olarak incelenmesine başlandı. Newton beyaz güneş ışığının kırmızıdan mora kadar tam bir renkler grubundan ibaret olduğunu keşfetti.

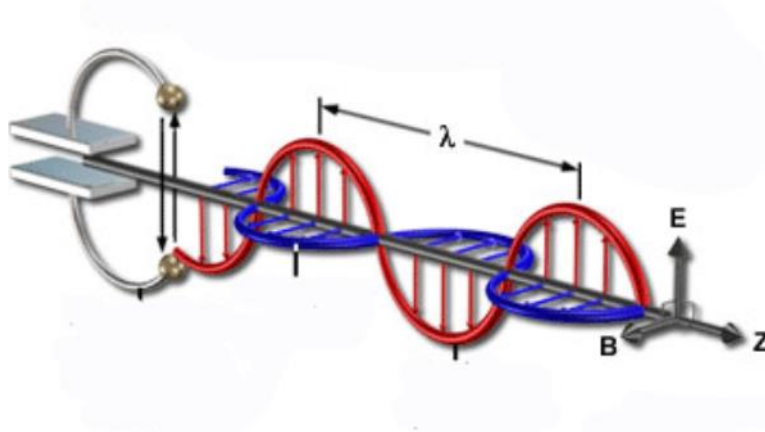
Newton ile aynı dönemde yaşayan Christian Huygens (1629-1695) yaptığı çalışmalar sonucu ışığın dalgalar halinde hareket ettiğini ortaya atmış ve Huygens prensibi olarak adlandırılan basit bir ilke ile ışığın yansıma, kırılma ve tam yansımasını açıklamıştır.

1864'te İngiliz bir fizikçi J. Clerk Maxwell, manyetik ve elektrik olayları aynı anda açıkladı. 1800'lerin sonlarına doğru Heinrich Hertz, elektromanyetik dalgalar üzerine deneyler yapmış ve bunların sonucunda elektromanyetik dalgaların ışık dalgaları ile aynı özelliğe sahip ve daha büyük dalgaboylarına sahip olduklarını ispatlamıştır. Bunlar gibi birçok fizikçi, ışığın bir elektromanyetik radyasyon olduğunu ortaya koymuştur.

Kabul edilen bu dalga teorisine göre; ışık doğrusal dalgalar halinde yayılan elektromanyetik ışıma verilen isimdir.

Elektromanyetik dalga, maddesel bir ortamda veya boşlukta hareket eden elektrik ile manyetik alan dalgalarının ortak adıdır. Bu teoriye göre, elektromanyetik dalganın,

dalganın hareket ettiği yöne ve birbirlerine dik olan bir manyetik bir de elektrik alanı bulunmaktadır (Wayne, 1970).



**Şekil 2.1 :** Elektromanyetik radyasyonun dalga hareketi.

Işık belli bir enerjiye sahip ve sinüsoidal dalgalar halinde hareket eden bir radyasyon şeklindedir (Skoog ve Leary 1992). Elektromanyetik ışınım dalga ve tanecik olmak üzere iki karaktere sahip yapılardır. Işığın tanecik özelliği Planck'ın siyah cisim ışınması kanunundan sonra Einstein'in fotoelektrik olayı ile de açıklanmıştır (McQuarrie 1983).

Işığın Dalga Özelliği: Işığın dalga modeli ilk defa 1801'de Thomas Young tarafından sağlanmıştı. Işık elektriksel ve manyetik alanlardan oluşan ve ortamda dalga ilerleme yönüne 90°'lik bir yönde salınan bir elektriksel kuvvet alanı olarak düşünülebilir. Uzayda dalga hareketiyle yayılan elektrik ve manyetik vektörlere sahip olan bir ışın; dalganın boyu, frekansı, hızı ve şiddeti gibi parametrelere sahiptir.

Dalgaboyu birbirini takip eden iki dalganın tepe veya çukur noktaları arasındaki mesafe olarak adlandırılır ve  $\lambda$  ile sembolize edilmektedir. Elektromanyetik radyasyonun frekansı ise belirli bir noktadan geçen dalga sayısı olarak ifade edilir ve  $\nu$  ile gösterilir. Dalganın frekansı, ışığın yayıldığı ortama bağlı olmayıp sadece ışık kaynağının cinsine bağlıdır (Wayne, 1970).

Işığın yayılma hızı aşağıdaki denklemlerle ifade edilir:

$$c = \lambda \nu \quad (2.1)$$

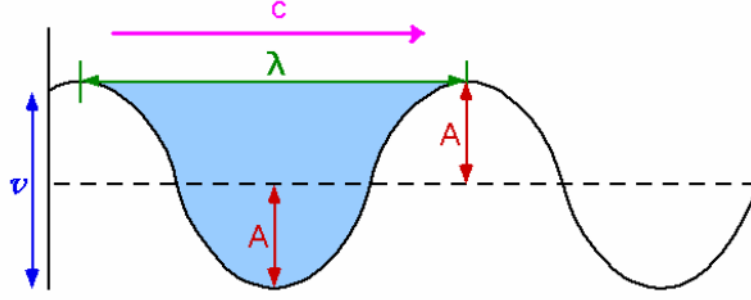
Bu denklemde ifade edilen;

$c$  = Işımanın yayılma hızı

$\lambda$  = Dalgaboyu

$\nu$  = Frekans

şeklinde açıklanabilir.



**Şekil 2.2** : Elektromanyetik dalga

Işığın Tanecik Özelliği: Işığın tanecik özelliği, Thomas Hobbes ve Pierre Gassendi tarafından ışığın hızı ve enerjisi ile doğrusal yönde hareket eden küçük ve ayırık parçacıkları olarak tanımlanmıştır. Bu modele göre, ışık foton adı verilen çok küçük enerji paketçiklerinden meydana gelmiştir. Bir fotonun enerjisi ışının frekansına bağlıdır ve Einstein-Planck bağıntısı ile açıklanır.

Einstein-Planck formülüne göre;

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\nu \text{ J.foton}^{-1} \quad (2.2)$$

$E$  = Fotonların her birinin enerjisi

$h$  = Planck sabiti ( $6,6256 \times 10^{-34}$  J.s.foton<sup>-1</sup>)

$\nu$  = Işığın frekansı (s<sup>-1</sup>)

$c$  = Işık hızı ( $2,9979 \times 10^8$  m.s<sup>-1</sup>)

$\lambda$  = Işığın dalgaboyu (m)

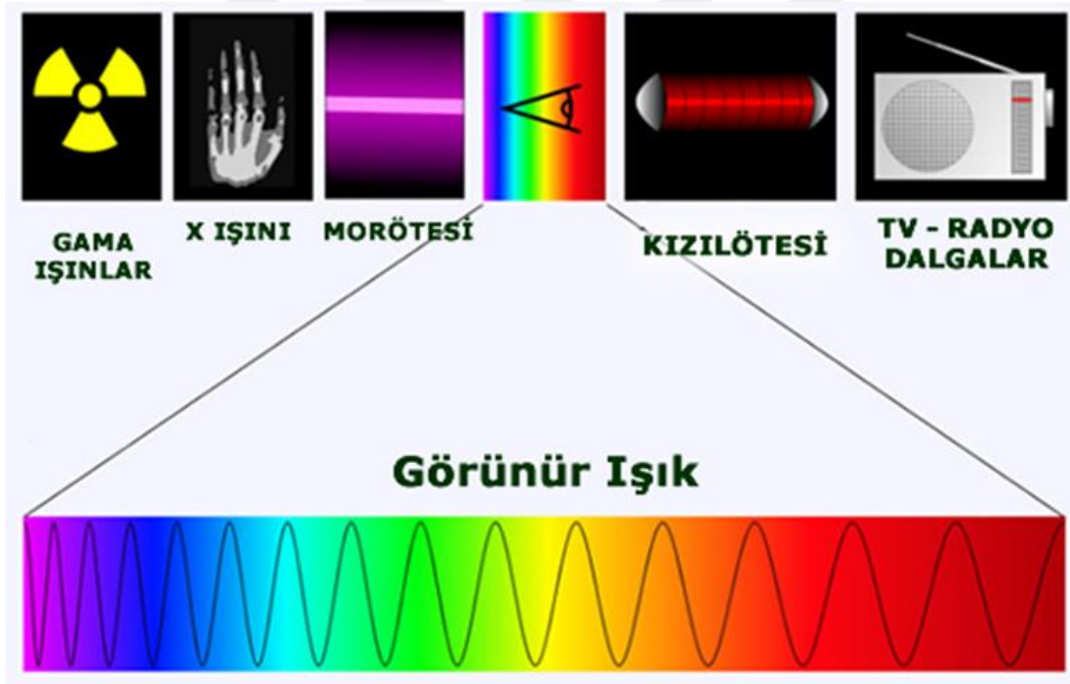
$\nu$  = Dalga sayısı (m<sup>-1</sup>)

$A$  = Dalga şiddeti

Einstein-Planck eşitliği kullanılarak belirli dalgaboyu ve belirli geçişler için gerekli enerji miktarlar hesaplanabilir. Işık bir enerjidir ve enerji miktarı frekansıyla doğru orantılıdır.

## 2.2 Elektromanyetik Spektrum

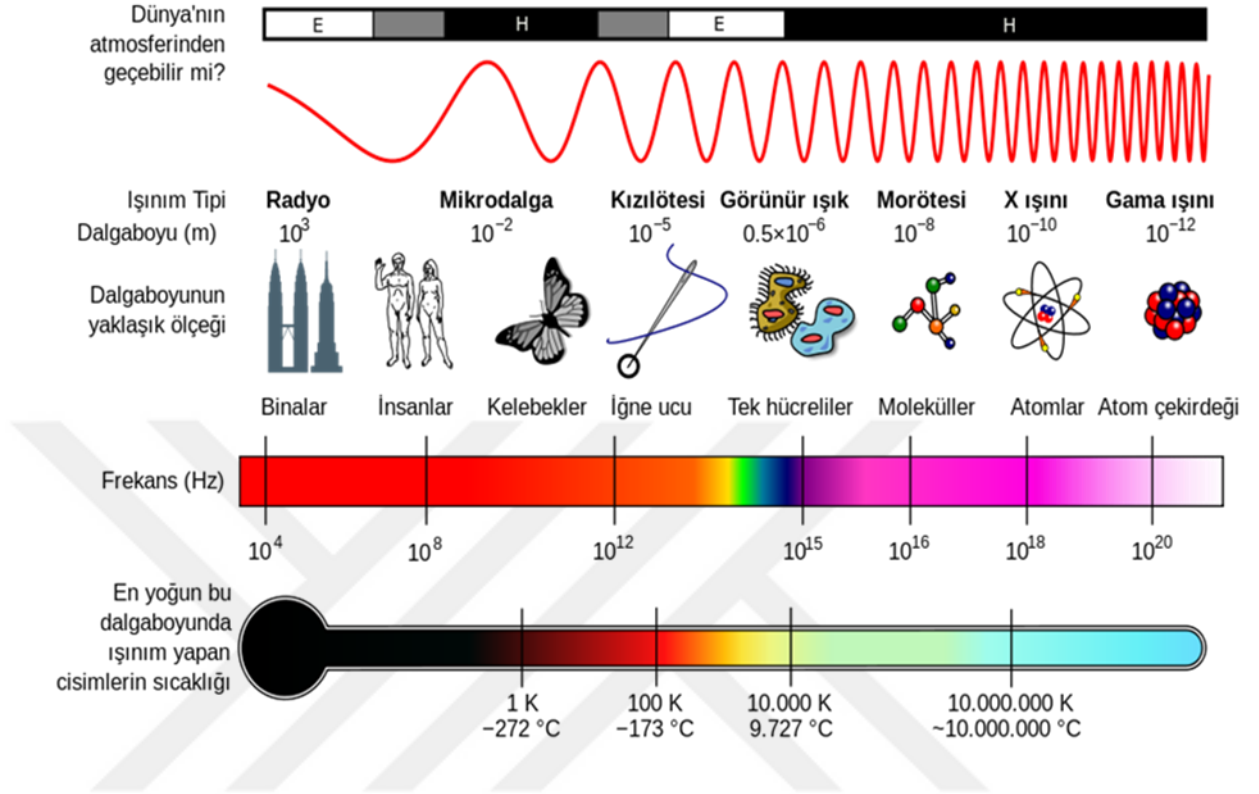
Elektromanyetik spektrum, dalga boylarına ve sahip olduğu enerjilere göre düzenlenmiş tüm elektromanyetik dalgaların bir bütünüdür. Elektromanyetik spektrumda yer alan ışımaların enerji sıralaması büyükten küçüğe doğru, gama ışınları, X-ışınları, UV ışınları, görünür bölge ışınları, kızılötesi ışınları, mikrodalga ışınları ve radyo dalgaları şeklindedir. Ancak insan gözü bu ışınları hepsini algılayamaz. İnsan gözünün duyarlılığı mor ışıktan ( $\lambda = 400$  nm) başlayıp gökkuşağı renklerinden geçerek kırmızı ışığa kadar gidebilir ( $\lambda = 800$  nm). 400-800 nm dışındaki dalgaboylarında yayılan ışınlar insan gözü tarafından görülemezler.



Şekil 2.3 : Görünür Bölge Spektrum Aralığı

Elektromanyetik dalgaların dalga boylarını ölçmek için en temel birim mikrondur. Elektromanyetik dalgaların spektrumu dalga boylarına göre bölümlere ayrılmıştır. En kısa dalgalar, dalga boyları  $10^{-6}$  mikron veya daha az olan gama ışınlarıdır.

En uzun dalgalar kilometrelerce dalga boylarına sahip radyo dalgalarıdır. Görünür aralık, spektrumun 0,4 mikrondan (mavi) 0,7 mikrona (kırmızı) kadar olan bölgesini kapsar.



Şekil 2.4 : Elektromanyetik spektrum

Elektromanyetik radyasyon yani ışık, foton olarak adlandırılan partiküllerden meydana gelir. Bu partiküllerin Planck eşitliği ile hesaplanan kesin enerji miktarları vardır ve ışık ancak bu enerji miktarlarında absorbe edilebilir (Guillet, 1985).

$$E = hv = hc/\lambda = hc \nu \quad \text{J. foton}^{-1} \quad (2.3)$$

E = Fotonların her birinin enerjisi

h = Planck sabiti ( $6,6256 \times 10^{-34}$  J.s.foton<sup>-1</sup>)

$\nu$  = Işığın frekansı (s<sup>-1</sup>)

Planck eşitliği ile belirli dalgaboyu ve belirli geçişler için gerekli enerji miktarları hesaplanabilir. Yüksek frekansa sahip elektromanyetik dalgalar, yüksek enerjiye ve kısa dalgaboyuna; düşük frekanslı elektromanyetik dalgalar ise düşük enerjiye ve uzun dalgaboyuna sahiptirler.

Elektromanyetik spektrumda dalgalıbyu 100 – 400 nm arasında değişen ışınlar UV veya mor ötesi ışınlar olarak adlandırılırlar. Güneş, UV radyasyonunun birincil doğal kaynağıdır. Ultraviyole (UV) ışık; görünür ışığın dalgalıbyundan daha kısa, X-ışınının dalgalıbyundan ise daha uzun dalgalıbyuna sahip bir elektromanyetik radyasyondur.

Ultraviyole ışık dalgalıbyuna göre şöyle sınıflandırılır;

UVA (315-380 nm)

UVB (315-280 nm)

UVC (280-100 nm)

### 2.3 Absorpsiyon Prensibi

Bir fotokimyasal reaksiyon uygun dalgalıbyundaki elektromanyetik ışının bir molekül tarafından absorplanması şeklinde gerçekleşir. Işığı absorplayan moleküller elektronik olarak uyarılmış hale dönüşür ve reaksiyon başlatma kapasitesine sahip bir başlatıcı haline gelirler. Ancak gelen ışığın dalgalıbyuna bağlı olarak bütün moleküller fotonları absorplayamazlar. Bir foton absorpsiyonunun oluşması için enerjisinin elektronik geçiş için gereken enerji ile çakışması gerekmektedir.

Fotokimyada “Grotthus ve Draper” tarafından formüle edilmiş iki temel kanun vardır. Birinci kanuna göre “bir molekül tarafından absorplanan ışık o molekülde fotokimyasal değişim oluşturabilir.” İkinci kanuna göre ise; “bir molekül tarafından absorplanan ışık bir kuvantum işlemdir ve temel işlemin kuvantum veriminin toplam değeri bire eşit olmalıdır”.

Fotopolimerizasyon uygulamalarında UV veya görünür bölge fotonlarının absorpsiyonu için absorplayıcı moleküller üzerinde uygun kromofor gruplar gereklidir. “Kromofor” ışığın absorpsiyonundan sorumlu bir atom veya atomlar grubu olarak tanımlanabilir. Işığın yayınımindan sorumlu atom veya atomlar grubuna ise “lumofor” adı verilir. Tipik organik kromofor ve lumoforlar genellikle; C=C, C=O ve aromatik gruplardır. Aydınlatma sonucu dalgalıbyu kısa olan fotonların enerjisi artarken, dalgalıbyu uzun olan fotonların enerjisinde düşüş gözlenir (Dietliker, 1991).

**Çizelge 2.1** : Bazı organik kromoforların absorpsiyon bantları (Turro, 1991).

<b>Kromofor</b>	$\lambda_{\text{maks.}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{maks.}}$	<b>Geçiş Tipi</b>
<b>C-C</b>	< 180	1000	$\sigma, \sigma^*$
<b>C-H</b>	< 180	1000	$\sigma, \sigma^*$
<b>C=C</b>	180	10000	$\pi, \pi^*$
<b>C=C-C=C</b>	220	20000	$\pi, \pi^*$
<b>Benzen</b>	260	200	$\pi, \pi^*$
<b>Naftalen</b>	310	200	$\pi, \pi^*$
<b>Antrasen</b>	380	10000	$\pi, \pi^*$
<b>C=O</b>	280	20	$n, \pi^*$
<b>N=N</b>	350	100	$n, \pi^*$
<b>N=O</b>	660	200	$n, \pi^*$
<b>C=C-C=O</b>	350	30	$n, \pi^*$
<b>C=C-C=O</b>	220	20000	$\pi, \pi^*$

Formülasyonlar içerisindeki organik moleküller ışığın absorpsiyonundan sorumlu değildir ve gelen ışık genellikle reaktif radikallerin oluşumuna yol açmaz. Bundan dolayı monomer karışımlarına, ışık enerjisini absorplayan ve bu enerjiyi kimyasal enerjiye çevirerek reaktif türler oluşturan fotoaktif maddelerin (fotobaşlatıcı) eklenmesi gereklidir. Eğer bu formülasyonda bulunan diğer bileşenler, fotobaşlatıcıyla aynı dalgaboyunda ışığı absorpluyorsa, o zaman fotobaşlatıcı ile diğer aynı dalgaboyunda absorpsiyon yapan bileşenler arasında bir yarış meydana gelir ve bu olay başlatıcı radikallerin etkinliğini azaltır veya tamamen yok eder. Bu yüzden, reaksiyon sırasında kullanılan lambanın yayılım spektrumu ile fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumunun üstüste çakışması kritik önem taşımaktadır (Dietliker,1991).

Formülasyondaki diğer bileşenlerin çoğunun konsantrasyonu fotobaşlatıcı konsantrasyonundan daha yüksektir. Pigmentler başlatıcı sistemlerinde belirtilen aralıklarda çok güçlü absorpsiyon yaparlar. Bu nedenle fotobaşlatıcıya en çok zarar verebilecek bileşenler pigmentlerdir. Diğer yandan pigmentler; kürleşmiş sistemlere istenilen rengi vermesi açısından faydalı bir bileşendir (Dietliker,1991).

Kuantum verim değeri “ $\Phi$ ”, bir fotokimyasal reaksiyonun oluşumunu anlamak yonunden onem taşır. Işık kuvantlarının absorplanması sonucunda çeşitli kimyasal ve fiziksel durumlar ortaya çıkmaktadır.

$$\Phi_i = \frac{\text{Reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan foton sayısı}} \quad (2.4)$$

Eğer;

$\Phi = 1$  ise, absorplanan her foton fotokimyasal bir reaksiyona yol ağar.

$\Phi < 1$  ise, diğer reaksiyonlar ana reaksiyonla yarış halindedir.

$\Phi > 1$  ise, bir zincir reaksiyonu geręekleřmektedir.

Sonuç olarak ışığın etkin bir şekilde absorplanabilmesi ve fotokimyasal reaksiyonun meydana gelebilmesi için; reaksiyona giren molekül istenilen dalga boylarında absorpsiyon yapabilecek bir kromoforik gruba sahip olmalı ve absorpsiyondan sonra, enerji transferi ile uyarılmış hale geğebilmelidir. Diğer bir yandan reaksiyona giren diğer bileşenler tarafından ışığın absorbe edilmemesi gerekmektedir. Bu nedenle formülasyona, diğer bileşenlerin absorpsiyon yapamadığı dalga boylarında ışığı absorplayan fotobaşlatıcılar ilave edilmelidir. Bu özellikle, pigment içeren sistemlerde onemlidir. Bu yüzden fotokimyasal reaksiyonlar belirtilen dalga boylarında geręekleřmeli ve buna uygun olarak lamba seçimi yapılmalıdır.

## 2.4 Beer Lambert Yasası

Homojen sistemlerde monokromatik ışığın absorpsiyonu genellikle Beer-Lambert yasası ile açıklanır (Guillet, 1985). Işık ile başlatılmış polimerizasyonun ilk aşamasında, ışık enerjisi fotobaşlatıcı tarafından absorbe edilmektedir. Bu nedenle fotobaşlatıcının absorpsiyon spektrum aralığı ile ışık kaynağının yaydığı ışığın spektrum aralığının aynı bölgede olması gerekir (Ranby ve Rabek, 1975).

Kantitatif fotokimyada örneğin absorpladığı ışık miktarının bilinmesi zorunludur (Cowan, 1976). Kuartz bir küvet içinde çözelti halinde bulunan bir maddenin aydınlatıldığı düşünülürse, gelen ve geçen ışık yoğunluğu arasındaki fark absorpsiyonu vermektedir. Maddenin absorpsiyonuna karşı gelen ışığın dalgaboyu grafiği çizilirse bir absorpsiyon spektrumu elde edilir (Dietliker, 1991).



Temel olarak ışık kaynağından çıkan  $I_0$  şiddetindeki monokromatik ışık, kalınlığı  $l$  cm olan bir tüpte bulunan çözeltilerdeki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında gelen ışığın şiddeti azalır ve tüpü  $I_t$  şiddetinde terk eder. Moleküllerin seçilen dalga boyundaki ışığı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert-Beer kanunu ile hesaplanır. Bu eşitlik sayesinde maddenin ışığı absorbe edip etmediği tespit edilebilir. Diğer yandan maddenin ışığı absorplama derecesini ölçmek ve bundan yararlanarak derişimi saptamak açısından Beer-Lambert yasası büyük önem taşır. Bir reaksiyon tüpünün yüzeyine düşen ışığın şiddeti  $I_0$ , tüpten geçen ışığın şiddeti  $I_t$  ile gösterilirse, ortamın geçirgenliği veya geçirgenlik oranı;

$$T = I_t / I_0 \quad (2.5)$$

bağıntısı ile verilir (Oğian, 1981).

Ortamdan geçen ışık şiddeti ise Beer- Lambert yasası ile hesaplanmaktadır.

$$I_t = I_0 \times 10^{-\epsilon \cdot [c] \cdot l} \quad (2.6)$$

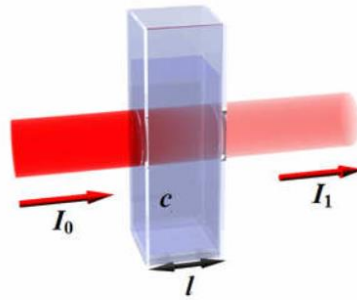
$I_t$  = Geçen ışık yoğunluğu

$I_0$  = Gelen ışık yoğunluğu

$\epsilon$  = Molar absorpsiyon katsayısı

$[c]$  = Molar konsantrasyon ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$l$  = cm olarak uzunluk (ışık etkisinde bırakılan ortamın kalınlığı).



**Şekil 2.5** : Beer-Lambert yasasının şematik gösterimi

Beer-Lambert eşitliği, örneğin içinden geçen ışık şiddetinin ( $I_t$ ), yol uzunluğu ( $l$ ) ve örnek konsantrasyonunun ( $c$ ) artması sonucu azalacağını gösterir.

Eşitliğin düzenlenmesi ile  $I_t / I_0$  oranını veren genel bir denklem elde edilmektedir;

$$-\ln(I_t/I_0) = -\log T = \varepsilon \cdot c \cdot l = A \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte A absorbans, T ise transmittans olarak ifade edilir.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (2.8)$$

Molar absorptivite katsayısı “ $\varepsilon$ ” belli bir molekülün foton ile etkileşimi sırasında absorplayacağı ışık kuvantlarının olasılığının bir ölçüsü olarak tanımlanabilir. Lambert-Beer yasasında molar absorpsiyon katsayısı kullanılan maddeye özgü bir katsayı olup, ışığın dalgaboyuna bağlı olarak değişir. Bu katsayı tüpün kalınlığından, konsantrasyondan ve ışık şiddetinden bağımsızdır (Pappas, 1987).

Homojen bir karışımda birden fazla absorplayıcı parçacık bulunursa, Lambert-Beer kanunu aşağıdaki eşitliğe dönüştürülerek hesaplama yapılabilir:

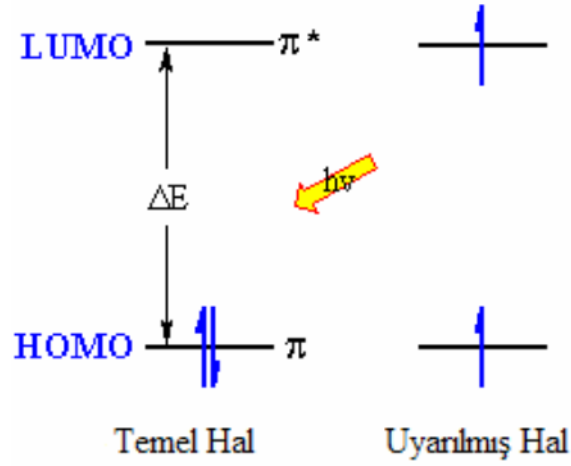
$$I_t/I_0 = 10 - [\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + \dots + \varepsilon_i c_i]^{-1} \quad (2.9)$$

## 2.5 Elektronik Olarak Uyarılmış Haller

Uyarılmadan önce moleküller en düşük enerji seviyesi olarak bilinen temel halde bulunur. Temel hal elektronların en düşük enerjili molekül orbitallerine (MO) yerleşmesi sonucu karakterize edilirler (Dewar ve Dougherty, 1975).

Her bir moleküler orbitalde ters spinli en fazla iki elektron bulunabilir. Elektronik olarak uyarılmış bir molekül en az, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki enerji farkına eşit enerjiye sahip bir fotonu absorplamalıdır.

Bir molekül tarafından bir fotonun absorpsiyonu gerçekleştiğinde enerji, bir elektronun ya bağ-yapıcı ya da bağ yapmayan moleküler orbitalden karşı-bağ moleküler orbitale geçmesi için kullanılır. Uyarılmış molekülün orbitallerindeki elektronlar HOMO’dan LUMO’ya çıkarak elektronların temel halden uyarılmış hale geçişleri gerçekleşir. Elektronik halin enerjisi, temel hal enerjisi ile uyarılmış enerjisi arasındaki farka eşittir.



**Şekil 2.6 :** Atomik orbitallerde elektron dizilişleri.

$$\Delta E = E(LU) - E(HO) \quad (2.10)$$

Moleküler Orbital Teorisi'nde iki atom arasındaki kimyasal bağın, bağ, anti-bağ ve bağ yapmayan orbitallerden meydana geldiği varsayılmaktadır. Işığa duyarlı gruplar için, bağ moleküler orbitalleri genellikle  $\pi$  orbitalleri, bağ yapmayan moleküler orbitalleri ise n orbitalleridir. Bağ yapmayan bir orbital için ön koşul, çiftleşmemiş bir çift elektronu bulunan bir heteroatom (oksijen veya azot gibi) içermesidir. Bir bağ moleküler orbitali, bir bağ yapmayan orbitalden daha düşük enerjiye sahipken anti-bağ orbitali ise en yüksek enerjiye sahiptir (Dietliker, 1991).

## 2.6 Elektronik Olarak Uyarılmış Hal Orbitallerinin Yapısı

Moleküler sistemin uyarılması, molekülün elektronik yapısının tekrar düzenlenmesine sebep olur. Fotokimyada 5 tip moleküler orbital yapısı vardır.

Bunlar:

- a- Sigma bağlanma orbitalleri (  $s, \sigma$  )
- b- Sigma anti bağlanma orbitalleri (  $s^*, \sigma^*$  )
- c- Pi bağlanma orbitalleri (  $\pi$  )
- d- Pi anti bağlanma orbitalleri (  $\pi^*$  )
- e- Bağ yapmayan orbitaller ( n )

## 2.7 Elektronik Geçişler

Organik bir molekülde absorpsiyondan sorumlu olan elektronları; bağ elektronları ( $\pi$  ve  $\sigma$  bağ orbitallerindeki elektronlar) ve oksijen, kükürt, azot, halojen vb. atomların etrafında bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri oluşturur (n bağ yapmayan orbitaldeki elektronlar).

Organik moleküllerde dört tür elektronik geçiş vardır. Bu geçişler;

$$\sigma \rightarrow \sigma^*$$

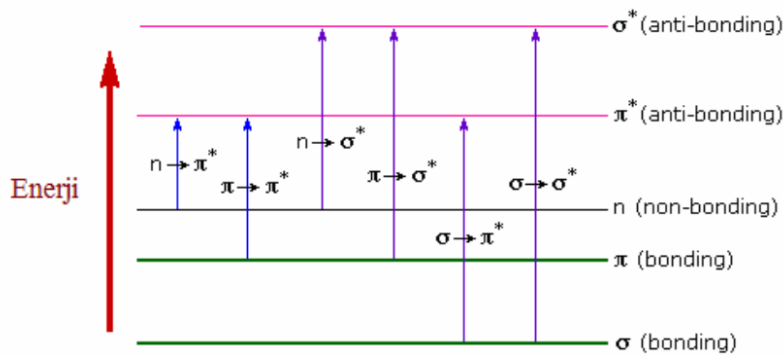
$$\pi \rightarrow \pi^*$$

$$n \rightarrow \sigma^*$$

$$n \rightarrow \pi^*$$

orbitallerinde meydana gelmektedir. Bütün moleküller  $\delta$  bağlarına sahiptir.  $\pi$  veya  $\pi^*$  orbitalleriyle ilgili geçişler için yapıda çifte bağların bulunması gerekir. Bu geçişler farklı dalga boylarında meydana gelir. Örneğin;  $\delta \rightarrow \delta^*$  geçişleri 180 nm'den daha küçük dalga boylarında meydana gelir ve yüksek enerji gerektirir. Bu yüzden, UV sistemlerinde bu geçiş gerçekleşmez (Dietliker, 1991).

Sonuç olarak UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi elektronik absorpsiyon spektroskopisi gibi düşünülebilir. Yaygın olarak kullanılan başlatıcılar; radyasyon sertleştirmesinde karşılaşılan fotosensitizer ve ışığa duyarlı gruplar için, bağ moleküler orbitalleri genellikle p orbitalleri, bağ yapmayan orbitaller ise n orbitalleridir. Genellikle, elektronlar bu orbitallerden  $p^*$  anti-bağ orbitaline yükselir. Işığın absorpsiyonu elektronun p veya n-bağ orbitalinden,  $p^*$  orbitaline yükselmesine neden olabilir (Cowan ve Drisko, 1976).



Şekil 2.7 : Moleküler bağ orbitalleri

Orbital türleri şunlardır;

**$\sigma \rightarrow \sigma^*$  Geçişleri:** Bir molekülde  $\sigma$  bağ orbitalindeki bir elektron, vakum UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak anti bağ orbitaline uyarılır. Bu durumda  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişi meydana gelmiş olur. Diğer elektronik geçişlere kıyasla,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , geçişleri için gereken enerji oldukça yüksektir.

**$n \rightarrow \sigma^*$  Geçişleri:** Bu geçişler ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde (bağ yapmayan orbitalde bulunan elektronlar) gözlenir. Genelde bu geçişler  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve absorpsiyon piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır. Bu tip absorpsiyona özgü molar absorptivite düşük veya orta şiddetlidir ve çoğunlukla  $100-3.000 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  aralığında yer alır.

**$n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  Geçişleri:** Bu geçişler 200-700 nm arasındaki spektral bölgede absorpsiyon yaptıklarından UV-Vis spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişlerin her ikisi de,  $\pi^*$  orbitallerini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir. Bu doymamış absorplayıcı merkezler kromofor olarak adlandırılır.

Bu iki absorpsiyon tipi arasındaki bir diğer karakteristik fark ise, çözücü piklerinin dalgaboyuna etkisidir.  $n \rightarrow n^*$  geçişlerindeki pikler, genellikle çözücünün artan polarlığıyla daha düşük dalga boylarına kayar (hipsokromik veya maviye kayma). Her zaman olmasa bile çoğu kez  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri için karşıt eğilim (batokromik veya kırmızıya kayma) geçerlidir (Hornig 1992).

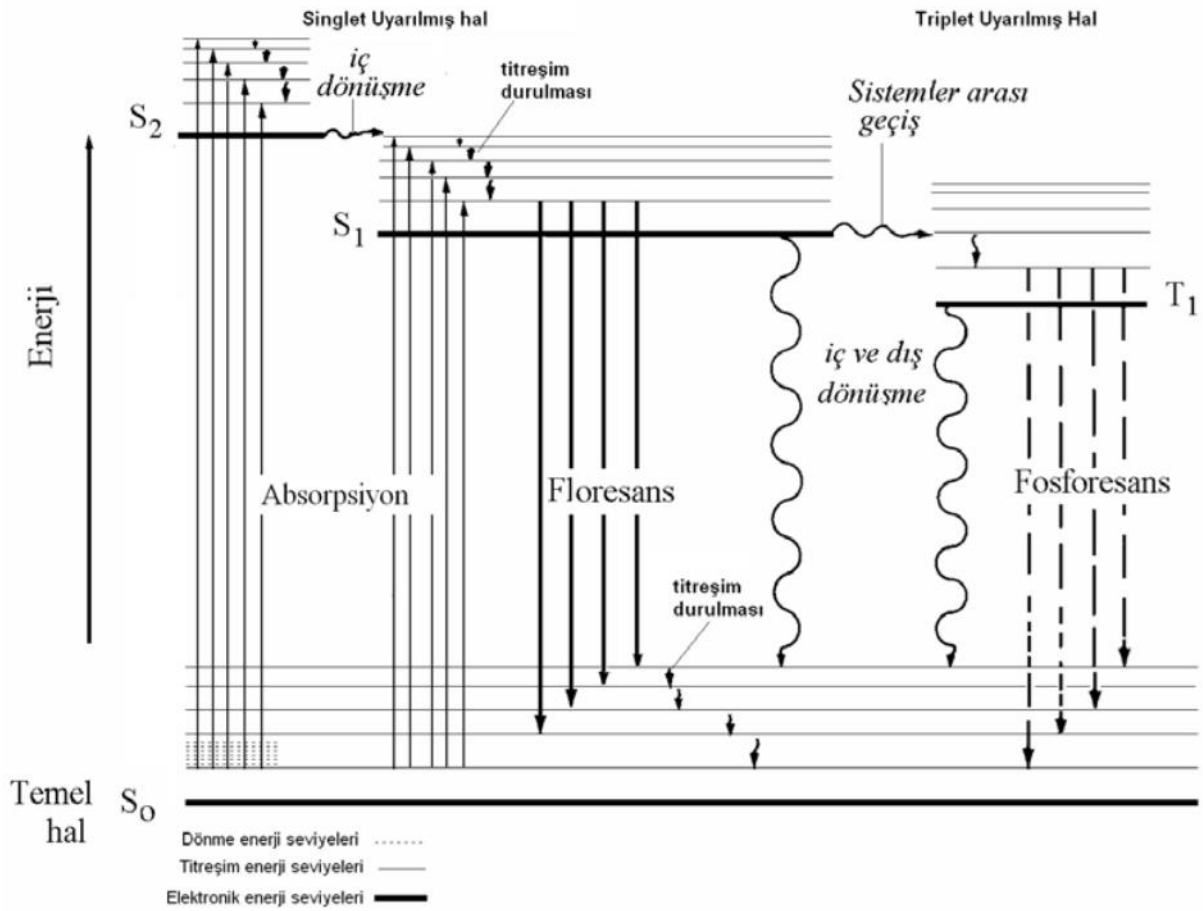
## 2.8 Jablonski Diyagramı

Bir atom veya moleküldeki bütün elektronlar en düşük enerji seviyesinde yani temel halde bulunmak isterler. Temel halde bulunan bir molekül bir ışık kaynağı tarafından aydınlatıldığında eğer ışığı absorplarsa singlet veya triplet gibi uyarılmış hallere geçer. Uyarılmış bir molekülün enerjisi; ışımali geçişler, ışımalsız geçişler ve fotokimyasal reaksiyonlar olmak üzere üç temel işlemde kullanılır.

Çözeltideki uyarılmış moleküller için olası foto fiziksel geçişleri açıklayan en temel diyagram Jablonski diyagramıdır. Bu diyagramda çeşitli enerji seviyeleri yer alır. En alt ve en üstte yer alan enerji seviyeleri “ana enerji seviyeleri”, aralarda bulunanlar ise “titreşim seviyeleri” olarak adlandırılır. Titreşim seviyeleri her bir elektronik hal

ile ilişkilendirilir. Singlet elektronik haller  $S_0$  (temel elektronik hal),  $S_1$ ,  $S_2$ ...vs. olarak gösterilirken, triplet haller  $T_1$ ,  $T_2$ ...vs. olarak ifade edilmektedir. Bir molekül gelen ışığı absorplayarak uyarılmış hale dönüşür ve üst enerji seviyelerine doğru çıkar.

Absorpsiyon diğer geçişlere kıyasla çok daha hızlı gerçekleşir (10-15s). Absorpsiyona karşılık gelen dikey oklar en düşük titreşimsel enerji seviyesi  $S_0$ 'dan başlamaktadır, çünkü moleküllerin büyük çoğunluğu bu seviyede oda sıcaklığında bulunur. Bir fotonun absorpsiyonu, molekülü  $S_1, S_2, S_3$ ... gibi titreşimsel enerji seviyelerine çıkarabilmektedir (Lakowicz, 1999).



**Şekil 2.8 :** Elektronik uyarılma diyagramı (Jablonski Diyagramı)

Uyarılmış bir molekül ( $S_1, S_2, S_3, \dots, S_n$ ) üst enerji seviyelerine çıktığı zaman çok kısa bir süreliğine çıktığı yerde kalır. Daha sonra aşağı doğru iner ve bu iniş esnasında aldıkları enerjii ya ısı ya da ışık olarak yayarlar. Enerji seviyeleri arasındaki bu iniş esnasında molekülün uyarılmış singlet hale ( $S_1$ ) uğrama zorunluluğu vardır. Örneğin;

molekül  $S_1$ 'den daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılmışsa,  $S_0$ 'a inmek için mutlaka önce  $S_1$ 'e inmelidir. Molekül  $S_1$ 'den sonra ancak  $S_0$  hale gelebilir.

Birinci uyarılmış triplet halin enerjisi ( $T_1$ ), gelen singlet halin enerjisinden ( $S_1$ ) daha düşüktür. Triplet hale doğrudan uyarılma olasılığı çok düşüktür, çünkü bu işlem multiplisitede bir değişmeyi gerektirir. Bu nedenle düşük olasılıklı bir geçiş olması nedeniyle “yasaklanmış” denilmektedir.

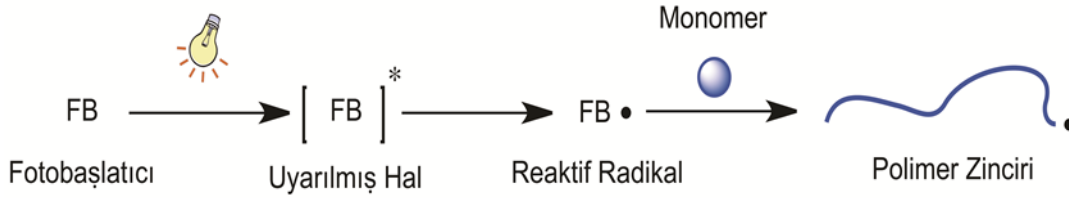
Işık absorpsiyonu sonucu oluşan uyarılmış bir molekül almış olduğu enerjiyi tamamen veya kısmen ısı yoluyla da atabilir. Bir molekülün elektronik enerji düzeyleri, titreşim enerji düzeylerinin üst üste çakışmasına olanak sağlayacak kadar yakın ise, Jablonski Diyagramı'nda iki uyarılmış singlet enerji için gösterilen ve fazla enerjinin ısı şeklinde atıldığı “iç dönüşüm (IC)” olayı gerçekleşir. Aynı şekilde ışımasız yolla uyarılmış singlet halde bulunan bir molekülün spin çevrilmesiyle düşük enerjili uyarılmış triplet hale geçmesine “sistemler arası geçiş (ISC)” adı verilir.

Uyarılmış bir atom veya molekülün kararlılığı düşüktür ve fazla olan enerjisini atarak temel hale geri dönme eğilimindedir. Bu atom veya moleküller temel hale dönerken fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını ışık halinde atabilir. Bu olaya genel olarak “lüminesans” adı verilir. Fazla enerjinin tümü ışık şeklinde atılıyorsa, yayılan ışığın enerjisi uyarılmış ve temel enerji düzeyleri arasındaki enerji farkına eşittir. Uyarılmış bir singlet sistemden temel haldeki singlet sisteme geçiş sırasında ortaya çıkan ışığa “floresans” denir. Uyarılmış triplet sistemden temel haldeki singlet sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa ise “fosforesans” adı verilir (Fouassier, 1995; Kemp, 1987)

## **2.9 Fotobaşlatılmış Radikal Polimerizasyon**

Fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonu; polimerizasyonun fotokimyasal bir olayla başlatıldığı bir zincir reaksiyonu olarak kabul edilir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler veya kopolimerler bu polimerizasyon yardımıyla kolayca üretilirler. Bu formülasyonlarda, başlatıcı parçacığın oluşumunu sağlayan birinci reaksiyon adımı bir fotokimyasal reaksiyondur. Polimerizasyonun kendisi ise bir termal zincir reaksiyonudur. Polimerizasyona uğrayan formülasyon bileşikleri fotoreaktif olmadıklarından polimerizasyonun gerçekleşebilmesi için, ışığı absorplayacak ve uyarılmış halden reaksiyon verecek bir bileşiğin formülasyona ilave edilmesi

gereklidir. Aydınlatma ile aktif türleri oluşturan molekül veya moleküler sistemler radikal fotobaşlatıcılar olarak adlandırılır. Başlatıcı radikaller; ya doğrudan fotokimyasal bir reaksiyon tarafından ya da birincil fotokimyasal reaksiyonu izleyen hızlı bir termal reaksiyonla üretilirler (Pappas, 1987).



**Şekil 2.9 :** Fotobaşlatılmış polimerizasyonun genel şeması

Serbest radikal polimerizasyonu olarak da isimlendirilen fotobaşlatılmış radikalik polimerizasyonunun en önemli özelliği; gelen ışığı absorplayıp parçalanarak aktif türlerin oluşumunu sağlayan fotobaşlatıcıların varlığıdır. Fotobaşlatıcıların oluşturduğu bu radikallerin ortamda bulunan monomerlerin çifte bağlarına atak etmesi sonucu reaksiyon başlar. Bu katılmayla meydana gelen monomerik radikalik merkezin başka bir monomerin çifte bağıyla reaksiyona girmesi şeklinde devam eden reaksiyon sonucu polimer zincirleri büyüyerek devam eder ve böylece yüksek molekül ağırlıklarına kadar çıkılabilir.

Bu reaksiyonlar için üç ayrı adım vardır;

1. Başlama
2. Çoğalma
3. Sonlanma

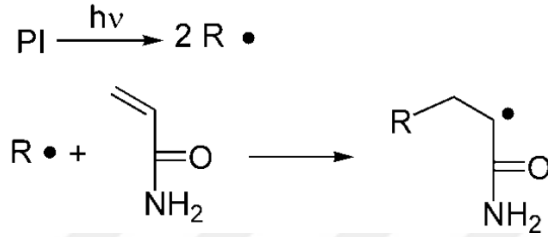
### 2.9.1 Başlama

Bir fotokimyasal reaksiyonun başlama aşaması fotobaşlatıcının aydınlatılarak parçalanması ve oluşan radikallerin birinci monomere katılması aşamalarını kapsar. Fotobaşlatıcılar aydınlatılma sonucu uyarılmış hal üzerinden homolitik parçalanmaya uğrayan ve monomerlerden daha aktif bir yapıya sahip olan radikallerdir. Fotokimyasal reaksiyonlarda fotobaşlatıcılar uygun dalgaboyundaki elektromanyetik ışını absorplayarak uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış hale geçen radikaller parçalanarak reaksiyonu başlatmak için gerekli olan aktif türleri meydana getirirler.



Oluşan bu radikaller ortamda bulunan monomerlerin çifte bağlarına atak ederek polimerizasyon reaksiyonunu başlatır.

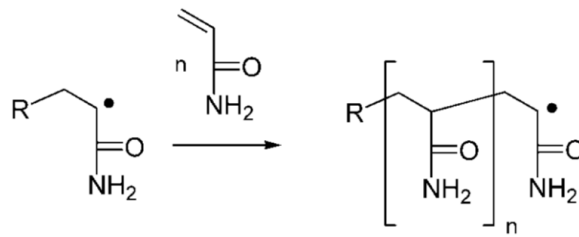
Etkin başlatıcılar aydınlatıldığı veya kimyasal bir tepkimeye girdiği zaman homolitik parçalanmaya uğrayan ve aynı zamanda monomerlerden aktif radikaller üretebilen bileşikler olarak tanımlanırlar. Başlama aşaması; başlatıcıdan bir birincil radikal üretilmesi ve bu radikalın monomerin çifte bağına katılarak bir başlatıcı radikal (birincil radikal) oluşturmasını sağlayan bir seri reaksiyon olarak tanımlanır (Solomon, 1995).



**Şekil 2.10 :** Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun başlama aşaması

### 2.9.2 Çoğalma

Fotobaşlatıcıların oluşturduğu radikallerin ortamda bulunan monomerlerin çifte bağlarına atak etmesi sonucu başlayan reaksiyon, bu katılmayla oluşan monomerik radikalik merkezin başka bir monomerin çifte bağıyla reaksiyona girmesi şeklinde devam ettiği basamaktır. Kısaca mevcut monomerlerin çok hızlı bir şekilde mevcut radikalik merkezlere katılması ile aktif polimer zincirlerinin büyüdüğü adımdır.



**Şekil 2.11 :** Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun çoğalma aşaması

### 2.9.3 Sonlanma

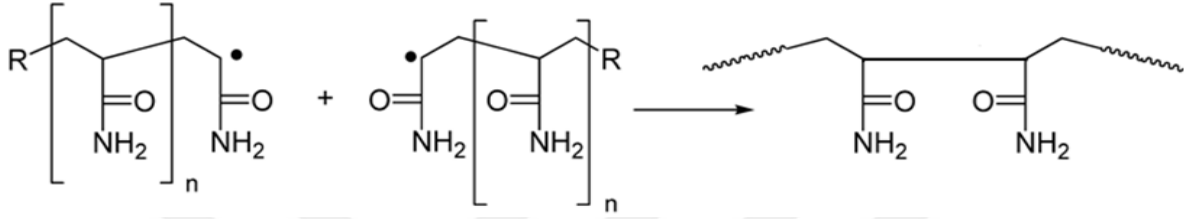
Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması, radikallerin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliğini kaybetmeleri nedeniyle bir noktada durur. Başka bir deyişle sonlanma adımında aktif polimer zincirleri ortamda bulunan herhangi bir

molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirirler ve ölü polimer zincirine dönüşürler. Sonlanma adımı çok düşük konsantrasyonlarda gerçekleşen çok hızlı bir işlemdir.

İki tip sonlanma reaksiyonu vardır:

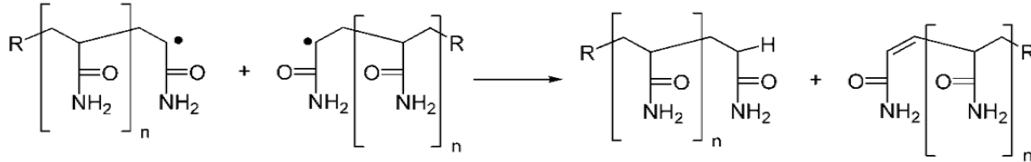
- Birleşerek sonlanma
- Orantısız sonlanma

Birleşerek sonlanmada büyüyen polimer zincirlerindeki iki radikalin birleşmeleriyle baş-baş düzeninde yapılar meydana gelir.



**Şekil 2.12** : Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun birleşme ile sonlanma aşaması

Orantısız sonlanmada bir radikal zincirinin sonundaki radikalin ortamda bulunan ikinci bir radikal zincirindeki karbon atomunun komşu karbon atomuyla etkileşmesi sonucu hidrojen radikal göçü meydana gelir. Sonuç olarak iki radikalik polimer zincirinde de sonlanma gerçekleşmiş olur.



**Şekil 2.13** : Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonunun orantısız sonlanma aşaması

## 2.10 Fotobaşlatıcı Sistemleri

Fotobaşlatıcılar ışığı absorplayarak reaktif türler oluşturan moleküllerdir. Fotobaşlatıcılar kimyasal bir reaksiyonda yalnız başlarına kullanılabilen ya da bir veya birden fazla yardımcı molekül gerektirebilen yapılardır. Yardımcı başlatıcılar reaksiyonun bir parçası olup, reaktif türlerin oluşmasında görev alan ve ışığı absorbe etmeyen yapılardır. (Dietliker, 1991).

Fotopolimerleşebilen monomerler veya monomer karışımlarında, başlatıcı parçacığın oluşumunu sağlayan ilk reaksiyon aşaması bir fotokimyasal reaksiyondur. Polimerizasyonun kendisi ise bir termal zincir reaksiyondur. Polimerizasyona uğrayan formülasyon bileşikleri fotoreaktif olmadıklarından polimerizasyonun gerçekleşebilmesi için, ışığı absorplayacak ve uyarılmış halden reaktif türler oluşturarak reaksiyonu başlayacak bir bileşiğin formülasyona ilave edilmesi gereklidir. Işık ile radikalleri oluşturabilen molekül veya moleküler sistemler radikalik fotobaşlatıcılar olarak adlandırılır. Başlatıcı radikaller; ya doğrudan fotokimyasal bir reaksiyon tarafından ya da birincil fotokimyasal reaksiyonu izleyen hızlı bir ısıl reaksiyonla üretilirler (Pappas, 1987).

Fotopolimerizasyon reaksiyonlarında, tüm işleme ismini vermiş olmasına karşın ışığın oynadığı rol sadece ilk aşamadaki absorpsiyonu ve başlatıcı radikalın oluşmasıyla sınırlıdır. Bu nedenle fotobaşlatıcılar formülasyondaki en düşük hacime sahip olmalarına rağmen polimerizasyon sistemlerinde büyük rol oynamaktadırlar. Fotobaşlatıcılar ışığın absorplanmasıyla polimerizasyonu başlatan bir molekül veya molekül kombinasyonu olarak tanımlanabilir. Burada en önemli nokta, seçilen fotobaşlatıcının absorpsiyon özelliklerinin ışın kaynağının emisyon dalgaboyu ile çakışmasıdır (Yağcı vd., 2010). Fotokürleştirilebilen sistemlerde, fotobaşlatıcılar genellikle kürleştirme hızını, sararmayı ve maliyeti etkiler.

### **2.10.1 Fotobaşlatıcıların sınıflandırılması**

UV ışını ile başlatılan fotopolimerizasyon reaksiyonları için, UV ışınının absorpsiyonu ile parçalanarak polimerizasyon için gerekli serbest başlatıcı radikalleri oluşturabilen fotobaşlatıcılar gereklidir.

Fotobaşlatıcılar kullanıldıkları polimerizasyon sisteminin türüne göre serbest radikal, katyonik ve anyonik fotobaşlatıcılar olarak sınıflandırılırlar. Serbest radikallerle başlatılan polimerizasyon sistemlerinde iki tip fotobaşlatıcı kullanılmaktadır. Bu fotobaşlatıcılar, başlatıcı radikalinin olduğu proses tipine göre I. tip ve II. tip fotobaşlatıcılar olmak üzere ikiye ayrılırlar.

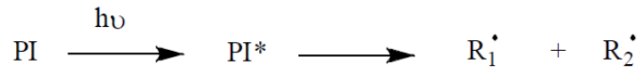
Birinci tip fotobaşlatıcılarda; fotobaşlatıcı gelen ışığı absorbe ederek uyarılmış duruma geçer. Daha sonra fotobaşlatıcıda meydana gelen molekül içi parçalanma ile aktif türler oluşturulur. İkinci tip fotobaşlatıcılar da gelen ışığın etkisiyle uyarılmış duruma geçerler. Ancak başlatıcı radikal oluşturmazlar. Bunlar kendilerine hidrojen

verebilen ve yardımcı başlatıcı olarak adlandırılan maddelerle etkileşime girerek serbest radikallerin H taşıyıcı üzerinde oluşmasını sağlarlar. Enerji transferini sağlayan bu tip fotobaşlatıcılar fotosensitizer, H taşıyıcı maddeler ise yardımcı başlatıcı olarak tanımlanmaktadır.

### 2.10.1.1 I. tip fotobaşlatıcılar

I. Tip fotobaşlatıcılar gelen ışığı absorplayarak uyarılmış duruma geçen ve yapısında meydana gelen molekül içi parçalanma ile reaksiyon başlatma kabiliyetine sahip radikallerin oluşmasını sağlayan başlatıcılardır.

I.Tip fotobaşlatıcılar aydınlatma sonucunda C–C, C–Cl, C–O, veya C–S bağlarında homolitik bağ bölünmesine uğrayarak, reaksiyonu başlatacak radikali oluştururlar. (Nguyen ve West, 2002). Bu tip bir bölünmenin oluşabilmesi için fotoaktif molekülün uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden büyük olması gerekir (Mishra ve Yağcı, 1998).

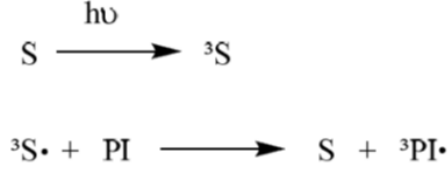


I. Tip fotobaşlatıcılar genellikle uygun substitüentleri içeren aromatik veya poliaromatik karbonil bileşikleridir. Bu yapılar direkt olarak fotoparçalanarak reaktif türler üretebilmekte ve aromatik karbonil grubu kromofor grup olarak da davranabilmektedir. Karbonil grubuna göre fonksiyonel grubun yapısı ve moleküldeki yeri parçalanma hakkında bilgi verir. Karbonil grubuna komşu bağda bölünme gerçekleşiyorsa “ $\alpha$ -bölünmesi” olarak adlandırılır. Eğer bağ  $\beta$  pozisyonunda ise “ $\beta$ -bölünmesi” adını alır. Fotobaşlatıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, “I.Tip Norrish reaksiyonu” olarak adlandırılan ve karbonil grubu ile alkil grubu karbon-karbon bağının  $\alpha$ -bölünmesidir. (Dietliker, 1991).

$\alpha$ -bölünmesi sonucu oluşan iki radikal parçacığında genellikle biri reaktiftir. Bölünme reaksiyonu, ketonun sistemler arası geçiş (ISC) ile oluşmuş uyarılmış triplet halinden çok hızlı bir şekilde oluşur. Bu nedenle, I. tip fotobaşlatıcılar göreceli olarak daha kısa triplet ömre sahiptirler. Bu sebeple, bölünme reaksiyonu oksijenin olumsuz etkisinden etkilenmez (Davidson,1999).

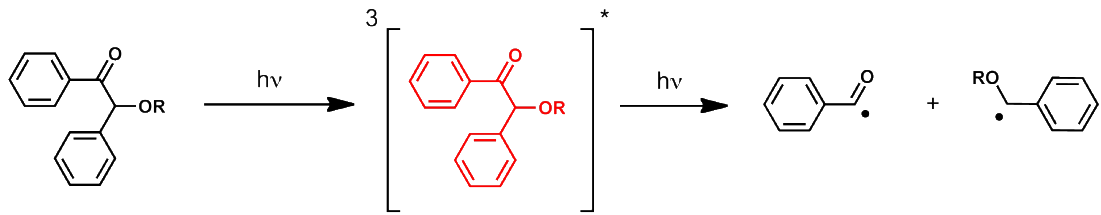
Bölünebilen bir bileşiğin absorpsiyon karakteristiği uygun değilse (yüksek enerjili dalgaboyunda absorblama gibi) “uyarıcı (sensitizer)” kullanılır. Sensitizer gelen ışığı

absorplayarak enerjiyi fotobaşlatıcıya transfer eder. Bu olay kısmende olsa ekzotermiktir, yani sensitizerın triplet enerjisi başlatıcıminkinden daha büyüktür (Yağcı,1998).



Yüksek başlatma etkinlikleri ve termal kararlılıklarının yüksek olması sebebiyle alkilaril ketonlar unimoleküler fotobaşlatıcıların en önemlilerindedir. Benzoin ve türevleri, benzil ketaller, amino asetofenon türevleri, açılıfosfin oksitler diğer aromatik ketonlara göre daha iyi absorpsiyon karakteristigine sahiptir ve yüksek dalgaboylarında kolayca kullanılabilirler.

Benzoin ve türevleri ilk kullanılmaya başlanan I. tip fotobaşlatıcı sistemlerindedir ve radyasyonla sertleştirmede çok etkili yapılardır. Benzoin ve özellikle eterleri renksiz katı maddeler olup çok kolay çözünürler. Bu başlatıcılar uzak UV bölgede  $\lambda = 300-400 \text{ nm}$  ( $\epsilon \geq 1000-2000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) arasında kuvvetli absorpsiyon özelliğine sahiptir ve radikal oluşumunda kuantum verimleri yüksektir. Bununla beraber triplet ömürleri kısadır. Böylece çok hızlı reaksiyon verebilirler, formülasyonda ve ortamda bulunan oksijenden çok daha az etkilenirler (Fouassier, 1995; Davidson, 1999).



**Şekil 2.14 :** I. Tip bir fotobaşlatıcı olan Benzoinin radikal oluşturma mekanizması

Oluşan benzil radikali akrilat, metakrilat ve stiren polimerizasyonunu etkin bir şekilde başlatmaktadır.  $\alpha$ -süstitüe benzoil radikalının başlatmadaki rolü tartışılrsa da bu radikalın reaktif olmadığı ve zincir sonlandırıcı davranışına sahip olduğu gözlenmiştir (Davidson, 1999).

### 2.10.1.2 II. tip fotobaşlatıcılar

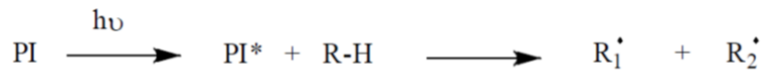
Bazı moleküllerin uyarılmış halleri I. tip ayrılma reaksiyonu vermez, çünkü uyarılma enerjileri bağın kırılması için yeterli olamamaktadır. Bu durumda uyarılmış fotobaşlatıcı, diğer bir molekülle bimoleküler reaksiyon sonunda aktif radikalleri oluşturur. Bu tip fotobaşlatıcılar “II. tip fotobaşlatıcı” olarak adlandırılır (Aydin, Arsu ve Yagci, 2005).

II. tip fotobaşlatıcıyla radikal oluşumu için iki temel reaksiyon bulunmaktadır.

- a. Uyarılmış başlatıcı tarafından hidrojen abstraksiyonu
- b. Fotoindüklenmiş elektron transferi

Başlatıcı ve yardımcı başlatıcının tipine göre reaksiyon bu iki yoldan birini takip eder. UV uyarılma ile birlikte benzofenon ve tiyokzanton türevleri gibi aromatik ketonlar; ketil radikali ve dönor radikal oluşturmak için H verici molekülden hidrojen abstraksiyonu yaparlar. (Nguyen ve West, 2002). Hidrojen abstraksiyonu üç temel faktöre bağlıdır. Bunlar; ketonun triplet hal konfigürasyonu, ketonun triplet hal enerjisi, ve karbon-hidrojen bağının kuvvetidir. Burada triplet enerjinin, kırılacak karbon-hidrojen bağ enerjisini yenebilmesi için yeterince yüksek olması gerekmektedir.

Aşağıda yardımcı başlatıcı ile uyarılmış ketonların (fotobaşlatıcı) hidrojen abstraksiyon reaksiyonu görülmektedir (Davidson,1999).



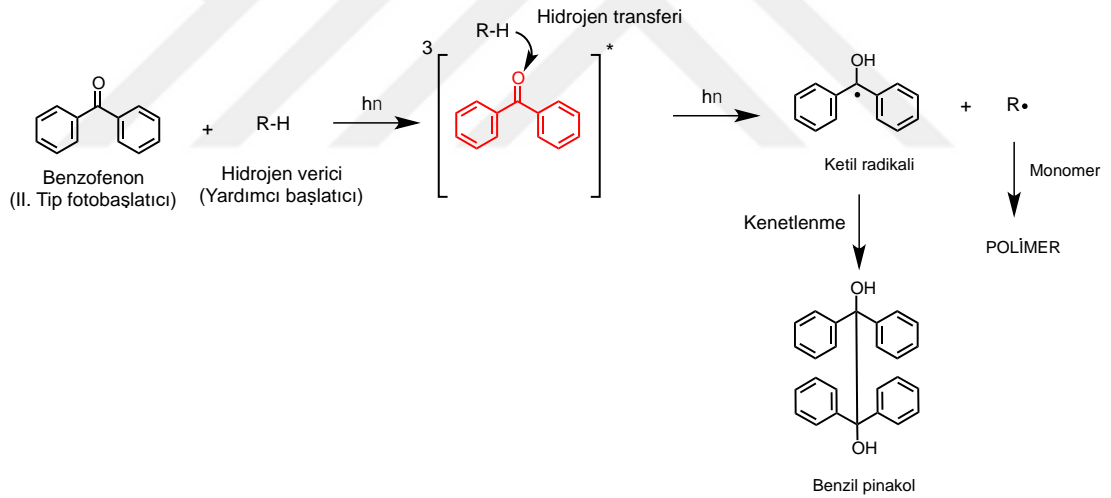
Fotoindüklenmiş elektron transferi ise daha genel bir yöntemdir ve uyarılmış triplet diaril ketonlar  $\alpha$ -bölünmesine uğrarlar (Dietliker, 1991).

Fotopolimerizasyon reaksiyonunu başlatabilecek radikal merkezi oluşturmak için fotobaşlatıcı, yardımcı başlatıcı ile bimoleküler yapılar tepkime için gereklidir. İndirgenme ürünlerini veren bimoleküler reaksiyon sonucunda, yardımcı başlatıcı üzerinde oluşan radikalik merkez ile fotopolimerizasyonu başlatır. Benzofenon ve tiyokzanton gibi II. tip fotobaşlatıcıların üzerinde oluşan radikallerin sterik engeller nedeniyle başlatıcı yeteneğine sahip olmadığı bilinmektedir.

Fotoindirgenme esnasında kullanılan yardımcı başlatıcılara örnek olarak; alkoller, eterler, tiyoller ve aminler verilebilmektedir. Polimerizasyon uygulamalarında yardımcı başlatıcı seçimi büyük önem taşır. Fiyatlarının uygun olmaları ve yüksek etkiye sahip olmaları gibi avantajları nedeniyle genellikle aminler tercih edilir. Uyarılmış karbonil tripletleri, alkol ve eterlerden daha çok aminlere karşı reaktiftirler (Mishra ve Yağcı, 1998).

II. tip fotobaşlatıcılar, I. tip fotobaşlatıcılara göre fotopolimerizasyonu daha yavaş başlatırlar. Bunun sebebi ise bu başlatıcıların bimoleküler bir reaksiyon mekanizmasına sahip olmasıdır. Bu sistemler, uyarılmış triplet halin söndürülmesinden daha çabuk etkilenirler (Yağcı vd.,2010).

Tiyokzanton, benzofenon, kamforkinon antrakininon, ketokumarin ve 1,2-diketon türevleri yardımcı başlatıcı ile beraber fotopolimerizasyon reaksiyonunu başlatmada kullanılan II. tip fotobaşlatıcılara birer örnektir.



**Şekil 2.15 :** II. Tip bir fotobaşlatıcının fotopolimerizasyonu başlatma mekanizması ve oluşturduğu ürünler

### **Benzofenon ve türevleri**

Bimoleküler başlatma sistemlerinde benzofenon ve türevleri sıklıkla kullanılan aromatik ketonlar sınıfında yer alırlar. Endüstriyel anlamda yaygın olarak kullanılan sistem bir tersiyer amin ve benzofenon kombinasyon bileşimidir. Burada genellikle yardımcı başlatıcı olarak alifatik aminler kullanılırlar. Çünkü benzofenonlarla yapılan deneyler sonucunda benzofenondan oluşan ketyl radikalinin sterik engeller

nedeniyle reaksiyonu başlatma yeteneğine sahip olmadığı görülmüştür. Bunun için *N*-metil grubu içeren ve çok reaktif olan aminler kullanılır (Dietliker, 1991).

Benzofenon II. Tip fotobaşlatıcı grubunda yer aldığı için fotopolimerizasyon reaksiyonlarında hidrojen verici bir yardımcı başlatıcı ile birlikte kullanılır. Benzofenonun triplet haline yardımcı başlatıcı olarak reaksiyonda yer alan tersiyer aminden H transferi gerçekleşir. Böylece aminde oluşan karbon merkezli radikal serbest radikal polimerizasyonunu başlatarak uygun monomerlerin bu aktif uçlara bağlanmasını sağlar.  $\alpha$ -Aminoalkil radikalleri özellikle akrilatların polimerizasyonu için uygundur. Stiren polimerizasyonunda daha az etkilidir.

Ketil radikali rezonans kararlılığından ve sterik nedenlerden dolayı nadiren çifte bağa katılır. Bunun yerine sonlanma reaksiyonlarını verir. Ayrıca ketil radikalleri zincir sonlandırıcı olarak da rol oynar. Zincirin ketil radikali tarafından sonlandırılmasına engel olmak için onyüm tuzları veya bazı bromo bileşikleri kullanılabilir (Yağcı, 1998).

## **2.11 Dallanmış Polimerler**

Polimerler bağ yapılarına göre; lineer, dallanmış ve ağ yapılı polimerler olarak üç gruba ayrılır. Lineer polimer hiçbir dallanmanın olmadığı düz zincirlerdir. Dallanmış polimerler ise ana zincire bağlanmış yan-dal zincirlerin bulunduğu yapılardır. Graft kopolimerler dallanmış polimerlere örnektir. Ağ (network) polimerler ise, difonksiyonlu monomerler yerine polifonksiyonlu monomerler kullanıldığında meydana gelen yapılardır. Ağ polimerler ayrıca çapraz bağlı polimerleri de kapsarlar.

Dallanmış polimerler yapısal özellikleri ve mimarilerindeki formlar nedeniyle son yıllarda büyük ilgi çekmektedir. Dallanmış polimerlerin mimarileri incelendiğinde polimer zincirlerinin birbirlerine birden fazla dal noktasından bağlı olduğu görülmektedir. Bu sayede daha yoğun ve karmaşık yapıya sahip polimerler elde edilebilmektedir. Bu yapı polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini, zincir sonu ve tekrarlayan ünitelerin değişik karakteristik özelliklerini etkilemektedir.


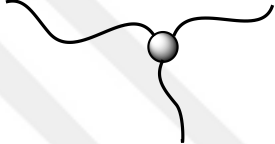
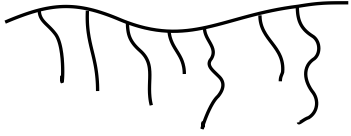
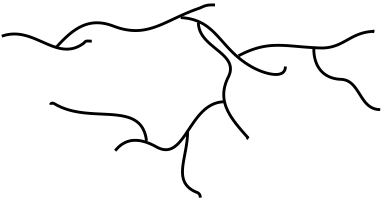
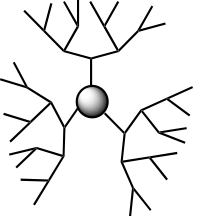
“Polimer Mimarileri” kavramı ilk olarak 1980 ve 1990 yıllarında star ve graft polimer yapılarının yardımıyla anlaşılmaya başlanmıştır. Günümüzde ise dallanmış polimerler, makromoleküler ve malzeme tasarımı alanında önemli yer bulmuştur.



Dallanmış polimerler zincir yapılarına göre şu şekilde sınıflandırılırlar;

- Dendrimerler
- Yıldız polimerler
- Fırça tipi polimerler
- Yüksek dallanmış polimerler

**Çizelge 2.2 : Zincir yapılarına göre dallanmış polimerlerin yapıları**

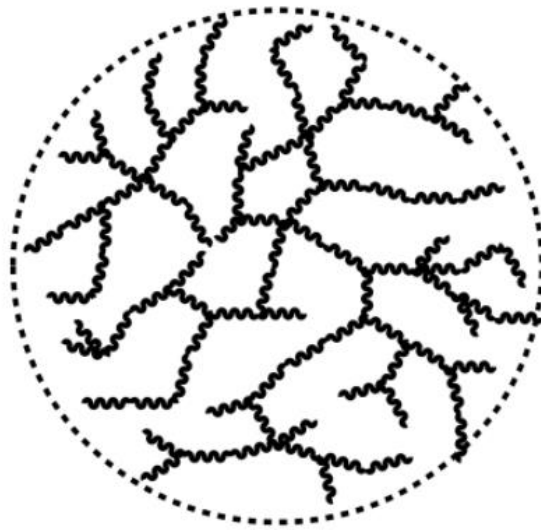
Zincir Yapılarına Göre Dallanmış Polimerler	Yapısı
Dallanmış Polimerler	
Yıldız Tipi Polimerler	
Fırça Tipi Polimerler	
Yüksek Dallanmış Polimerler	
Dendrimerler	

Yıldız polimerler; çok sayıda doğrusal polimer zincirinin tek bir dallanma noktasına bağlı bulunduğu yapılardır. Bir diğer deyişle farklı molekül ağırlığına sahip kolların tek bir merkeze bağlanmasıyla meydana gelen polimerlerdir. Fırça tipi polimerler ise; ana zincir üzerinde tekrarlayan birimlerin uzun ve dallı bir yapı oluşturduğu polimerlere verilen addır. Bu yapıların dışında, dendrimerler ve yüksek dallanmış polimer yapıları da mevcuttur. Bu polimerler daha fazla dallanmış olmaları ve çok fazla fonksiyonel yapı barındırmaları sebebiyle önem kazanmışlardır. Dendrimerler genellikle arka arkaya sıralanmış makromoleküllerdir ve her zaman düzenli bir yapıya sahiplerdir. Yüksek dallanmış polimerler de dallanmış polimerlerin karakteristik özelliklerini gösterirler. Bunlar ana zincire bağlanmış çok uzun ve dallı yan zincirlerin bulunduğu yapılardır. Dendrimerlere benzemesine rağmen dendrimerlerden farklı olarak düzensiz büyüme gösterirler.

Dallanmış polimerler için birçok sentez yöntemi mevcuttur. Fakat en çok kullanılan polimerizasyon yöntemleri, yaşayan polimerizasyonlar olarak nitelendirilen anyonik, katyonik ve serbest radikalik polimerizasyondur.

## 2.12 Dendrimerler ve Özellikleri

Dendrimerler ya da dendirik molekül, doğaları ve fonksiyonellikleri kolaylıkla değiştirilebilen ve kontrol edilebilen, basit dallı monomer birimlerinden adım adım oluşturulan, üç boyutlu sentetik moleküle verilen isimdir (Tomalia 2004).



Şekil 2.16 : Bir dendrimer gösterimi

Polimer kimyası ve teknolojisi geniş bir kullanım alanına sahip olan lineer polimerler üzerinde yoğunlaşmıştır. Ancak son zamanlarda, yüksek dallanmış makromoleküllerin geleneksel polimerlere oranla oldukça farklı özelliklere sahip oldukları keşfedilmiştir. Bu üstün özelliklerin polimerlerin uygulama alanları üzerinde büyük etkisi vardır (Klajnert vd. 2001).

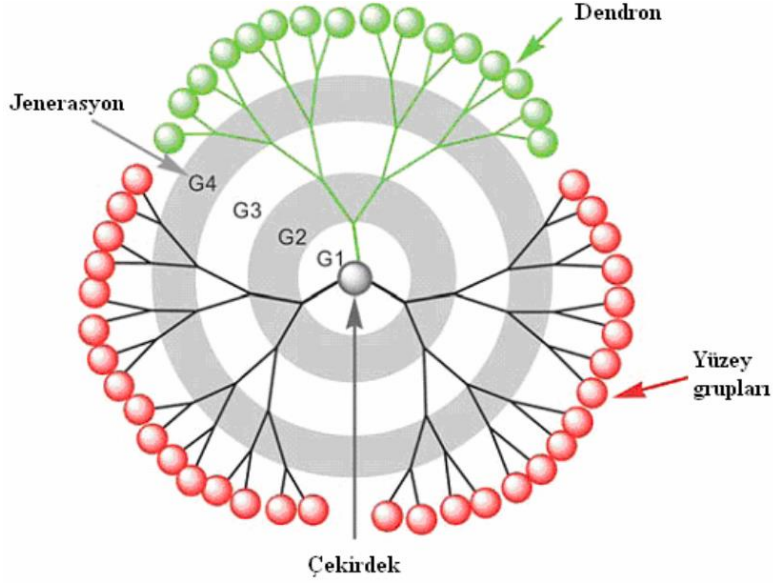
İlk dendrimerler 1978 yılında Vögtle tarafından sentezlenmiştir. Vögtle ilk cascade moleküllerini (PAMAMs) sentezlemiş, fakat sentezlenen bu molekül dallanmış bir yapıya sahip olması nedeniyle pek ilgi çekmemiştir. 1985’de Tomalia ve arkadaşları poliamidoamin (PAMAM) dendrimerini sentezleyerek bu yapıyı “starburst dendrimer” olarak adlandırmışlardır. 1991 yılında ise Jean Frenchet tarafından sentezlenen dendrimer elde edilmiştir. Dendrimerlerin birçok farklı alanda kullanım sunması sebebiyle; bu konu üzerinde yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır.

Dendrimerler küre ya da oval olarak şekillenmiş çok dallı makromoleküllerdir. Klasik polimerlerin aksine uzun yada spiral şekilde ve düşük polidispersiteye sahip, merkezi çekirdek etrafında dallanmalar gösteren üç boyutlu yapılardır. Çekirdekteki fonksiyonel gruplar sayesinde dallanma yoluyla oluşan ağaç benzeri bu moleküllerin dış yüzeyine eklenen fonksiyonel grupların artması ya da değiştirilmesi ile moleküle istenen şekil verilebilmektedir. Dendrimerler sahip oldukları düşük polidispersiteleri, üç boyutlu yapıları ve istenen şekilde tasarlanabilmeleri nedeniyle özellikle tıp alanında geniş bir kullanım alanına sahiptirler.

Tipik dendrimer makromolekülleri üç kısımdan meydana gelmektedir (Pushkar vd. 2006, Sakthivel vd. 2003).

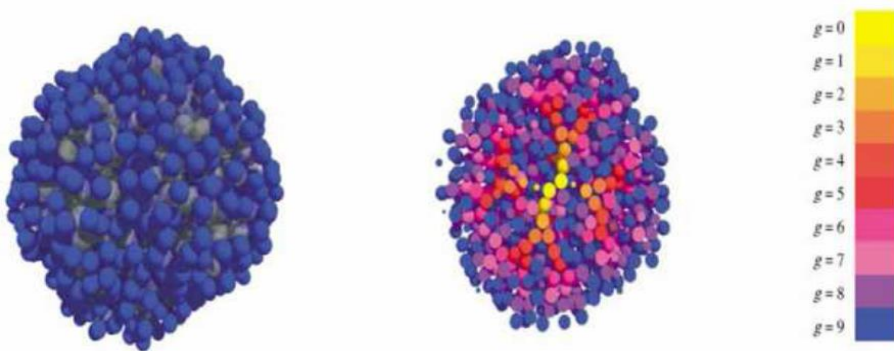
1. Bir atomik grup veya bir tek atom içeren bir merkezi çekirdek.
2. Çekirdekten başlayarak dağılan, jenerasyon sayısı denilen tekrarlamalı birimlerden oluşan dallar.
3. Makromoleküllerin dış kısımlarında bulunan fonksiyonel uç gruplar (Kumar vd. 2010).

Dendrimerlerin düzenli bir şekilde dallanmaları bu birimlerin dendritik şekillerinin oluşmasını sağlar. Dendrimerlerin üçgen şeklinde büyüyen parçalarına “dendron” adı verilir. Dendronlar bir çekirdekle dendrimer oluşturmak üzere kimyasal olarak aktif bir odak noktasına sahip yapılardır (Klajnert vd. 2001).



**Şekil 2.17 :** Dendrimer, dendron ve jenerasyon sayısı gösterimi

Dendrimerlerin büyüklüğü; gerçekleştirilen tekrarlama döngüsünün sayısını ifade eden jenerasyon sayısı ( $G$ ) kavramıyla gösterilir. Jenerasyon sayısı çekirdekten dış yüzeye doğru ilerleyen dallanma noktaları sayısının hesaplanması sonucu tespit edilebilir. Bağlanma noktası olmayan bir dendrimer sıfırıncı jenerasyon ( $G_0$ ) olarak adlandırılır. Çekirdek molekülün reaktif grup içeren monomer ile reaksiyonu sonucu birinci jenerasyon dendrimer ( $G_1$ ) elde edilir. Daha fazla monomer ile reaksiyonu gerçekleştirebilmek için molekülün yüzey grupları aktive edilir. Bu işlemlerin sırayla tekrarlanması sonucu daha yüksek jenerasyon sayısına sahip dendrimerler elde edilir (Klajnert vd. 2001).



**Şekil 2.18 :** Dendrimerlerde jenerasyon sayısının üç boyutlu gösterimi

Dendrimerlerin moleküler yapısından dolayı, geleneksel lineer polimerlerle karşılaştırıldıklarında önemli bazı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Lineer zincirler esnek bir sarmal şeklinde bulunurken, dendrimerler sıkıca paketlenmiş küre

formunda bulunurlar. Bu tür özellikler dendrimerlerin reolojik özelliklerini büyük oranda etkiler. Dendrimer çözeltileri, lineer polimerlerden daha düşük viskoziteye sahiptir (Fréchet 1994). Dendrimerlerin gerçek viskozitesi moleküler kütle artmasıyla, dördüncü jenerasyona kadar artış gösterir. Bundan sonra jenerasyon büyümesiyle sapmalar gözlenir (Mourey vd. 1992). Bu özellikleri itibarıyla dendrimerler lineer polimerlerden farklılık gösterirler. Lineer polimerlerde moleküler ağırlığı arttıkça görünür viskozite de artar (Klajnert vd. 2001).

Dendrimerler, yüksek oranda monodispers molekül ağırlığı dağılımı göstermesi, spesifik boyutları ve şekli, oldukça fonksiyonel uç gruplara sahip olması gibi eşsiz özellikleri nedeniyle klasik polimerlerden ayrılırlar (Kumar vd. 2010). Dendritik polimerlerde yüzey gruplarının türü ve sayısındaki değişiklikler sayesinde çözünürlük, çeşitli yüzeylere yapışma, kimyasal tanınma, elektrokimyasal ve lüminesans gibi özellikleri değiştirilebilir. Bu değişiklikler çeşitli uygulamalara imkan sağlamaktadır. (Pitois vd. 2001).

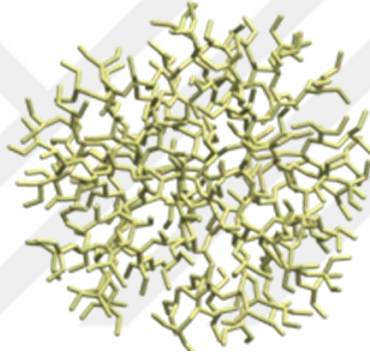
Dendrimerler polimer kimyası ile moleküler kimya arasında yer alan makromoleküllerdir. Dendrimer yapılar adım adım kontrollü sentezlerinden dolayı moleküler kimya alanına girerken, monomerlerin tekrarlamalı yöntemlerle bir araya gelmesi nedeniyle polimer kimya alanına da dahil olmaktadır (Kumar vd. 2010). Üstün yapıları ve özellikleri nedeniyle dendrimerler son zamanlarda bilim adamlarının ve teknoloji uzmanlarının ilgisini çekmektedirler (Tomalia vd. 1985).

### **2.13 Yüksek Dallanmış Polimerler**

Yüksek dallanmış polimerler dendrimerler ile aynı ailede yer alırlar. Yüksek dallanmış polimerlerle ilgili daha önce yapılan çalışmaların çoğu dendrimerlerin sentezi ile sınırlı kalmıştır. Fakat son on yıldır yüksek dallanmış polimerler ayrı bir sınıf olarak kabul edilmiş ve bunlarla ilgili yapılan çalışmalar artmıştır. Yüksek dallanmış polimerler fiziksel ve kimyasal yapıları sayesinde geleneksel lineer polimerlere oranla birçok üstün özelliklere sahiptir. Bu ilginç özellikler çok farklı fonksiyonel grup içeren mimarilerinden kaynaklanmaktadır. Yüksek dallanmış polimerlerin düşük erime viskozitesi ve iyi çözünürlük gibi özellikleri nedeniyle hem akademik açıdan hem de endüstrideki kullanımları açısından büyük ilgi

çekmektedirler. Yüksek dallanmış polimerler eşsiz yapısal özellikleri nedeniyle çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır.

Yüksek dallanmış polimerlerin kullanım alanlarından bir diğeri de, polimerin termal stabilizasyonunu ve yüzey modifikasyon reolojisini artırmak amacıyla lineer polimerlerin içerisinde katkı malzemesi olarak kullanılmasıdır. Bu polimerlerin başka bir kullanım alanını da kaplamalar ve reçine yapımı oluşturur. Bu uygulamalara ek olarak yüksek dallanmış polimer yapılarında yer alan fonksiyonel gruplar ve moleküler oluşumlar sayesinde bazı küçük değişiklikler yapılarak nanoneknoloji uygulamaları için kullanılır hale getirilebilmektedir. Örneğin; sensör cihazları için ince film yapılarında, nanoköpüklerde, özel katkılar için taşıyıcı malzeme olarak ve katalitik türler olarak kullanılabilirler.



**Şekil 2.19 :** Yüksek dallanmış polimer gösterimi

1940’larda, Flory ilk olarak “dallanma derecesi” ve “yüksek dallanmış türler” terimlerini ortaya atmıştır. Flory istatistiksel mekaniği kullanarak üç boyutlu polimerlerde molekül ağırlığı dağılımı ile jelleşme esnasındaki multifonksiyonel dallanmaları anlamaya çalışmıştır. Ancak tüm bu çalışmalar çift fonksiyonlu  $A_2$  monomeri ile üç fonksiyonlu  $B_3$  monomerinin polikondenzasyonu üzerine kuruludur. Çünkü polimerizasyon derecesi kritik noktaya yaklaştıkça bu jelleşme gerçekleşir. Daha sonra jelleşme olmadan polikondenzasyonla yüksek dallı polimer sentezi teorisi 1952 yılında Flory’nin çalışması olarak rapor edilmiştir. Burada bir A fonksiyonel grubuna sahip olan monomer ile iki veya daha fazla B fonksiyonel grubuna sahip monomerin polimerizasyonu ile yüksek dallı polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Ancak “yüksek dallanmış polimer” terimi ilk kez Kim ve Webster’in mükemmel çözünürlüğe sahip yüksek dallı polimeri sentezlemesiyle 1988’de kullanılmıştır.

Dallanmış polimerler genellikle  $AB_n$  monomerlerinin polimerizasyonu ile üretilir. Mükemmel dallanmış polimerler ise dendrimerlerin tekrarlanan sentetik yolları ile sentezlenir. Ancak dendrimerlerin sentezi pürifikasyon gerektirir ve bu da maliyet açısından dezavantaj oluşturur. Bu nedenle yüksek dallanmış polimerlerin eldesi için daha etkin ve çok aşamalı sistem içermeyen bir sentez yöntemi araştırılmıştır. Çok düzenli ve kontrol edilebilir molekül ağırlığına sahip dendrimerler ile yüksek dallanmış polimerler, molekül ağırlığı özelliklerinde ve dallanma faktörlerinde polidispers özelliğe sahiptirler. Yüksek dallanmış polimerlerin aksine dendrimerlerin sentezleri adım adım ve farklı yaklaşımlar ile gerçekleştirilebilmektedir.

### **2.13.1 Yüksek dallanmış polimerlerin sentez yöntemleri**

#### **2.13.1.1 Tek monomer yöntemi**

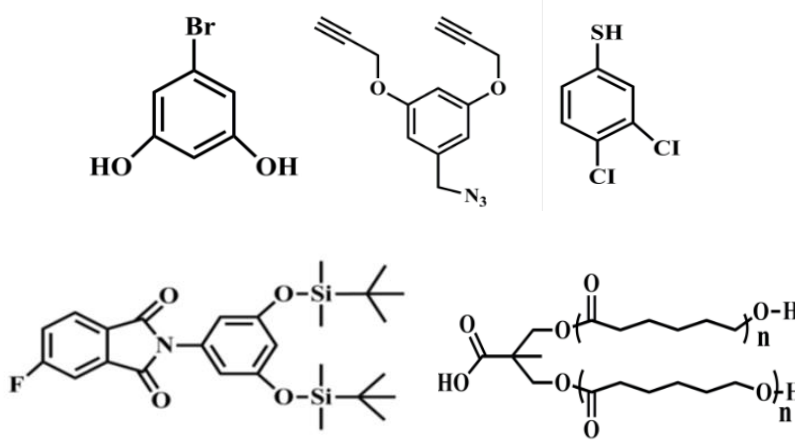
Yüksek dallanmış polimerlerin sentez yöntemleri iki gruba ayrılır Bunlardan ilki tek monomer metodudur.(SMM) Bu yöntemde yüksek dallanmış yapılar  $AB_n$  yapıları monomerlerin polimerizasyonu ile sentezlenir. Tek monomer metodu (SMM) da kendi içerisinde dört gruba ayrılır;

- $AB_n$  monomerlerinin polikondenzasyonu
- Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyonu (SCVP)
- Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan halka açılma polimerizasyonu
- Proton transfer polimerizasyonu (PTP)

Yüksek dallanmış polimerleri sentezlemek için kullanılan yöntemlerden ikincisi ise çift monomer metodudur.(DMM) Bu yöntemde iki monomer veya iki farklı tip monomer doğrudan polimerizasyona sokularak yüksek dallanmış polimerler elde edilir.

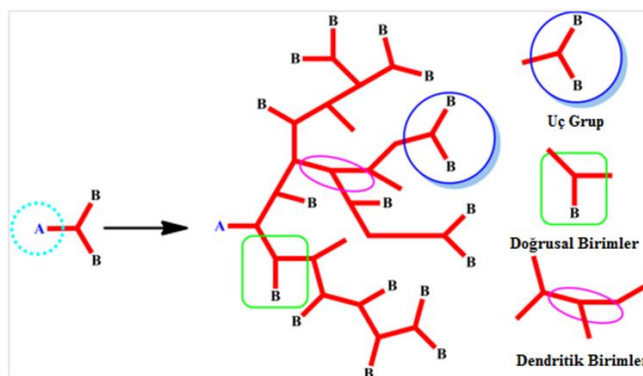
#### **$AB_n$ monomerlerinin polikondenzasyonu**

Bu yöntemde  $AB_n$  monomerlerinin tek basamaklı polikondenzasyonu ile yüksek dallanmış polimerlerin sentezi gerçekleştirilir.  $n \geq 2$  olmak koşulu ile  $AB_n$  tipi monomerlerde A ve B fonksiyonel uçları birbirleri ile reaksiyona girebiliyor olmalıdır.



Şekil 2.20 : Bazı AB<sub>n</sub> tip monomerlerin yapıları

AB<sub>n</sub> monomerlerinin polikondenzasyonu sisteminin bir takım avantaj ve dezavantajları vardır. Bu sistemin önemli bir avantajı, basamaklı polimerizasyonun özellikleri ile gerçekleşmesidir. Dezavantajları ise, reaksiyon esnasında çapraz bağlanma gibi istenmeyen yan reaksiyonların oluşması ve saflaştırma adımında jelleşme görülebmesidir. Basamaklı büyüme polikondenzasyonunun dezavantajları bulunmasına rağmen pek çok fonksiyonalliteye sahip yüksek dallanmış polimerlerin tek adımda sentezlenmesine olanak sağlaması açısından önemlidir. Bu yöntemle yüksek dallanmış polifenil, polieter, poliester, poliamid ve polikarbonatların sentezi gerçekleştirilebilmektedir. Bunların yanı sıra yine AB<sub>n</sub> monomerlerinin polikondenzasyonu ile yüksek dallanmış poliüretan, polikarboksilan, poliamid ve poli(asetofenon) elde edilebilir. Burada dallanma noktaları kontrol edilerek, en fazla üç B ünitesi içeren bazı monomerler kullanılarak yüksek dallanmış polimer sentezi gerçekleştirilebilir.

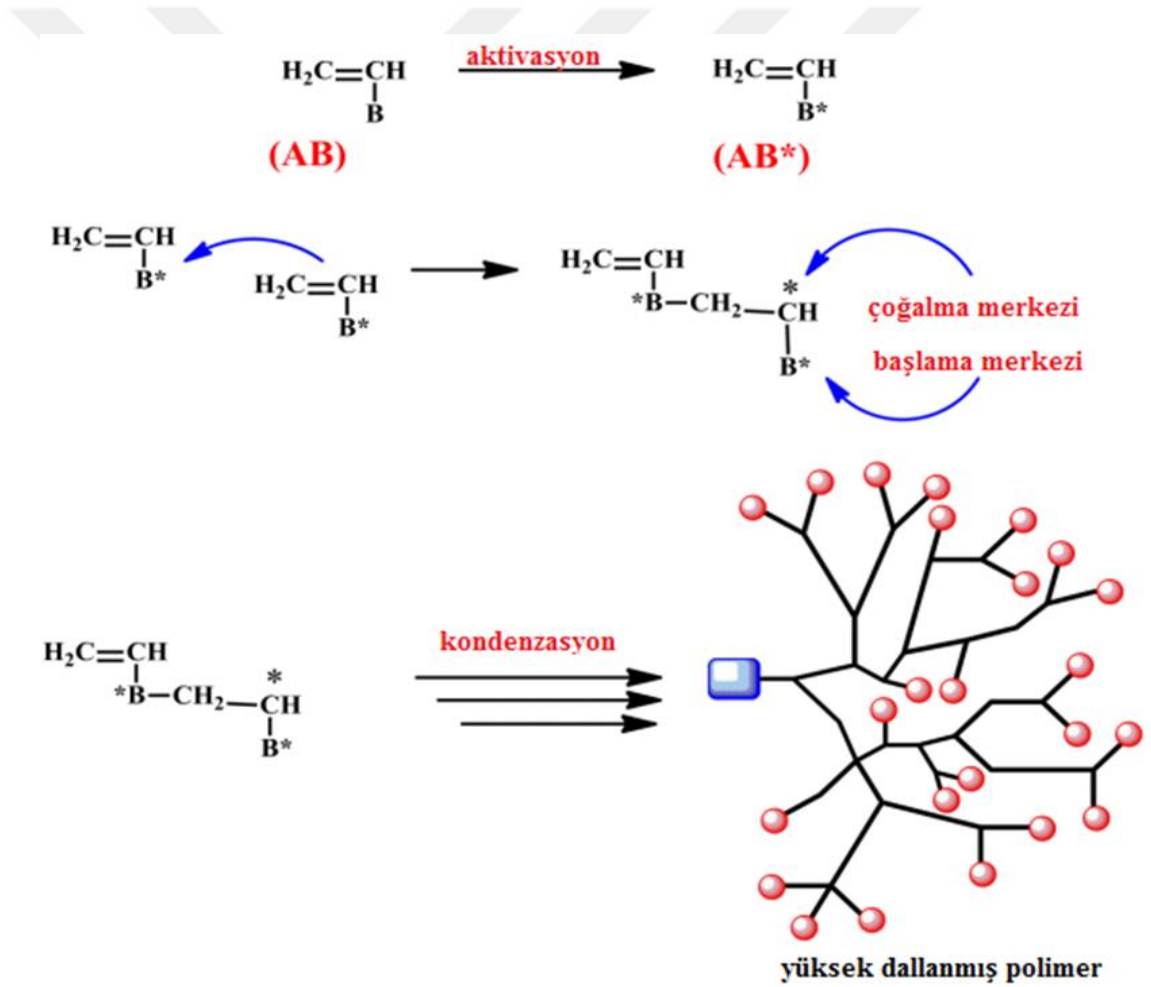


Şekil 2.21 : AB<sub>n</sub> tipi monomerlerin homopolimerizasyonu ile sentezlenen yüksek dallanmış polimerlerin şematik gösterimi



## Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyonu

Bu yöntem ilk olarak 1995 yılında Frechet ve arkadaşları tarafından ortaya atılmıştır. Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyonunda, katyonik polimerizasyon yardımıyla fonksiyonel AB vinil monomerleri kullanılarak bütün bir karbon omurgası ile yüksek dallanmış polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle SnCl<sub>4</sub> varlığında 3-[(1-kloroetil)etenil] benzen olarak adlandırılan vinil monomerlerinin katyonik olarak polimerizasyonu sağlanır. Bu reaksiyonda vinil grubu AB monomerlerinin iki fonksiyonlu B grubu olarak hareket eder ve B\* radikali oluşturmak için aktive edilir. Böylece B\* radikali, monomerdeki A vinil grubunu başlatır.

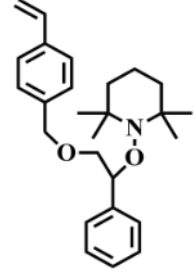
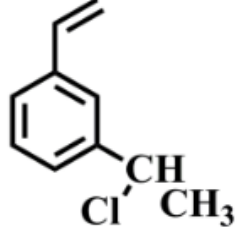
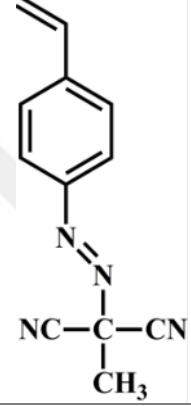
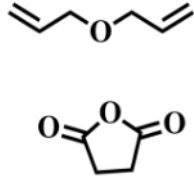
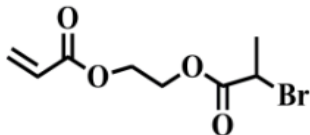
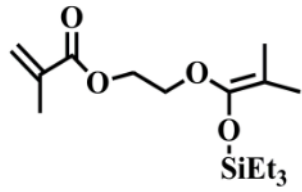


Şekil 2.22 : Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyonu ile Sentezlenen yüksek dallanmış polimerin şematik gösterimi

Bir alkil halojenür grubu, vinil ve başlatıcı ile birlikte dimer oluşturmak için harekete geçebilir. Vinil grubunun büyümesi ile oluşan dimer, AB<sub>2</sub> monomeriyle reaksiyon verebilir ve yüksek dallanmış polimer üretebilir. Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken ilk şart, çok fonksiyonlu polimerizasyonun tersinir olmasıdır. Böylece bütün B grupları molekül içi ve moleküller arası transferlerle aktif hale gelebilir. Potansiyel büyümede ve polimerizasyon derecesindeki artış etkili bir biçimde gerçekleşen molekül içi ve moleküller arası transferler ile sağlanmaktadır. Yüksek dallanmış polimerlerdeki dallanma derecesi, kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyonu ile hesaplanır.

Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyonunun zincir uzaması, başlama ve çoğalma aşamalarında farklılık gösterir. Bu yöntem, polikondenzasyon polimerizasyonuna oranla daha düşük dallanma derecesi gösterir. Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyonun diğer dezavantajları ise; jelleşme ve yan reaksiyon oluşumu, dar bir molekül ağırlığı dağılımına sahip olmaması ve dallanma derecesinin NMR'la belirlenmesi sırasında bazı zorluklar yaşanması şeklinde sıralanabilir. Burada jelleşme ve çapraz bağlamayı önlemek, molekül ağırlığı dağılımını ve zincir sonlarını kontrol etmek amacıyla, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ve grup transfer polimerizasyonu (GTP) gibi diğer yaşayan serbest radikal polimerizasyon prosedürleri kullanılır. Bu amaçla yapılan çalışmalardan biri olan Hawker ve arkadaşlarının çalışmaları sonucunda, TEMPO başlatıcısı yardımıyla serbest radikal polimerizasyon stratejileri kullanılarak, yüksek dallanmış polistiren sentezi gerçekleştirilmiştir.

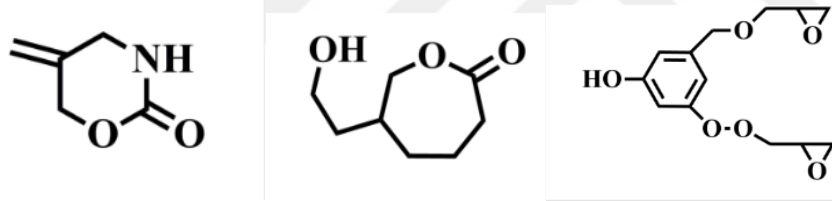
**Çizelge 2.3 :** Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan vinil polimerizasyon ile gerçekleştirilen polimerizasyon türleri ve kullanılan monomerler.

Polimerizasyon Tipi	Monomer Yapısı
Yığın Polimerizasyon (130 °C)	
Anyonik ve Katyonik Polimerizasyon (SnCl <sub>4</sub> Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> 20'den 15 °C'ye)	
Fotopolimerizasyon (UV lamba altında 20°C'de)	
Kopolimerizasyon (50°C'de 24 saat)	
ATRP (benzen içinde 24 °C'de 26 saatte)	
Grup Transfer Polimerizasyonu (25°C'de)	

### Kendiliğinden kondenzasyona uğrayan halka açılma polimerizasyonu

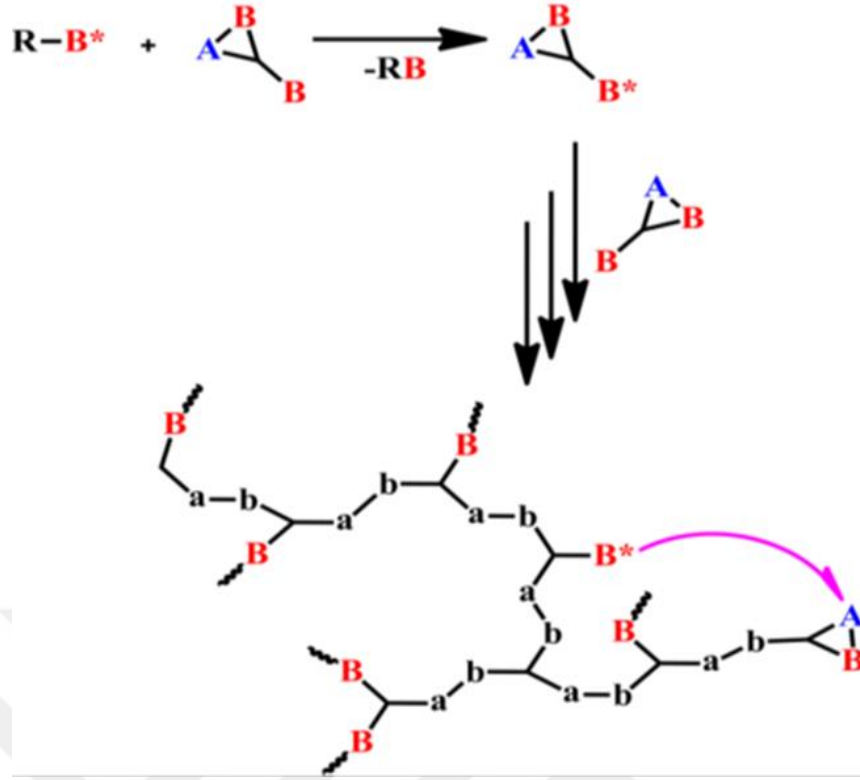
AB<sub>n</sub> monomerlerinin yüksek dallanmış halka açılma polimerizasyonu ilk kez Suzuki tarafından ortaya atılmıştır. Bu sistem, karakteristik dallanma ünitelerinin aksine, AB<sub>n</sub> monomerlerinin reaksiyonları ile sentezlenir. Bu reaksiyon sırasında çoğalma yardımıyla dallanma noktaları oluşturulur. Yüksek dallanmış poliaminlerin, poliesterin ve polieterlerin sentezi bu sistem yardımıyla gerçekleştirilebilir.

Suzuki yaptığı çalışmalar sonucunda; yüksek dallanmış poliaminlerin paladyum ile katalize edilmiş bir siklik karbamattan halka açılma polimerizasyonu ile elde edildiğini göstermiştir. Yüksek dallanmış poliaminlerin sentezinin reaksiyon mekanizması, bir diamin üretilmesi için p-alil paladyum kompleksinin elektrofilik saldırısı üzerine, başlatıcı türlerinin primer amine atağı sonucu gerçekleşir. Bu reaksiyonda 5,5-dimetil-6-etenilperhidro-1,3-oksazin-2-on AB<sub>n</sub> monomeri olarak kullanılmıştır. Bis-(dibenzilidenaseton) paladyum (Pd(dba)<sub>2</sub>) katalizör, bis (difenilfosfino) etan (DPPE) ise bir ligand olarak kullanılmıştır.



Şekil 2.23 : Halka açılma polimerizasyonunda kullanılan monomer yapıları

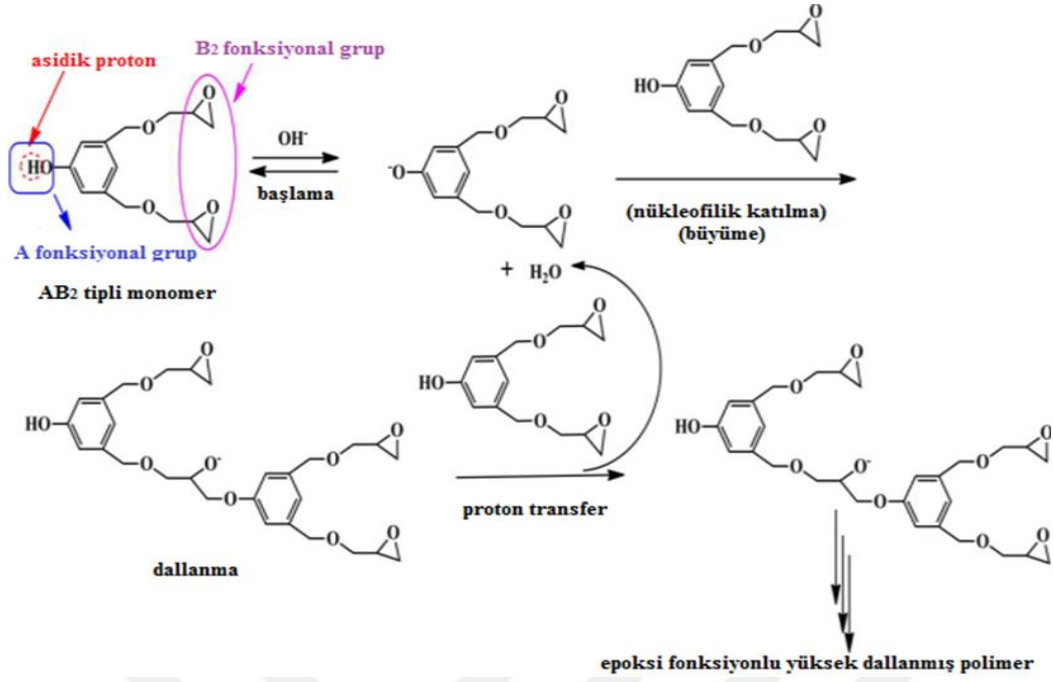
Frey ve arkadaşları 1999 yılında AB<sub>2</sub> monomeri olarak glisidölü kullanarak bir çalışma ortaya atmışlardır. Bu çalışma ile glisidolden anyonik halka açılma polimerizasyonu ile yüksek dallanmış poligliserol eldesi sağlanmıştır. AB<sub>n</sub> monomeri, yüksek polidispersiteyi önlemek ve yüksek molekül ağırlığına ulaşmak amacıyla reaksiyona yavaş yavaş ilave edilmiştir. Hult ve arkadaşları ise; 3-etil-3-(hidroksimetil) oksetanın katyonik halka açılma polimerizasyonu ile yüksek dallanmış alifatik poliester sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu yöntemde polimerizasyon 120°C'de, termal başlatıcı yardımıyla bulk içinde gerçekleştirilmiştir. Yine yüksek dallanmış polieter sentezi için ε-kaprolakton bir AB<sub>n</sub> monomeri olarak kullanılarak halka açılma polimerizasyonu metodu ile sentezlenmiştir.



Şekil 2.24 : Halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenen yüksek dallanmış polimerin şematik gösterimi

### Proton transfer polimerizasyonu

Proton transfer polimerizasyonu yöntemi, Fred ve Chang tarafından yüksek dallanmış polimerlerin eldesi için uygulanabilir bir yöntem olarak ortaya atılmıştır. Bu yaklaşıma göre; polimerizasyonda kullanılacak monomerler  $AB_2$  tipinde olmalı ve asidik bir proton içermelidirler. Bu sistemde A başlatıcı olarak davranır ve  $H^+$ 'da monomerden aktif türlerin üretilmesi için çalışır. Aktif nükleofilik tür, dimerden anyonik bir yan grup vermek amacıyla monomerin B grubuna katılır. Bu nükleofilik tür, anyonik yan gruptan daha reaktiftir. Çünkü B grubunun anyonik yan grubu monomerden bir proton transfer etmiştir. Bu reaksiyon yardımı ile yeni bir nükleofil ve aktif olmayan bir dimer yapısı elde edilir. Bu proton transfer polimerizasyonu metodu ile yüksek dallanmış polimerlerin sentezleri gerçekleştirilebilmektedir.

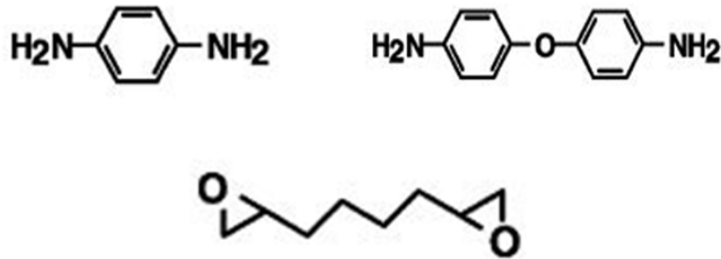


Şekil 2.25 : AB<sub>2</sub> monomerinin üretilmesi ve epoksi fonksiyonlu yüksek dallanmış poli(hidroksieter)'in proton transfer polimerizasyonu ile sentezi

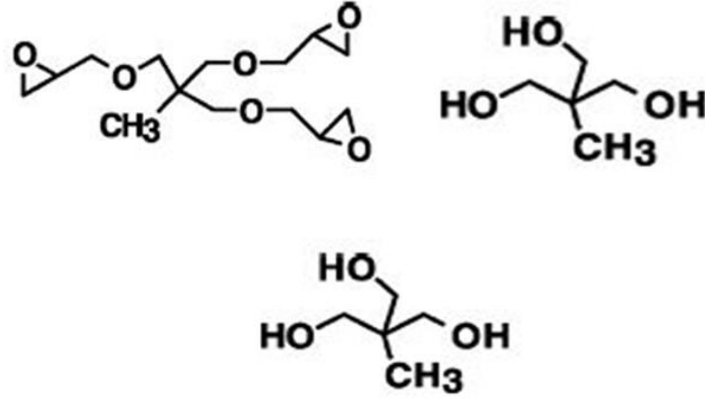
### 2.13.1.2 Çift monomer yöntemi

#### A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub> monomerleri methodu

Çift monomer metodu ile yüksek dallanmış polimerin eldesinde iki farklı monomerin polimerizasyonu üzerinde durulur. Çift monomer yöntemi A<sub>2</sub> + B<sub>3</sub> yöntemi olarak bilinir ve A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub> monomerlerinin polikondenzasyonu ile gerçekleştirilir. Çift monomer methodu farklı monomer çiftlerinin reaksiyona girerek yüksek dallanmış polimerler üretmesi temeline dayanmaktadır.



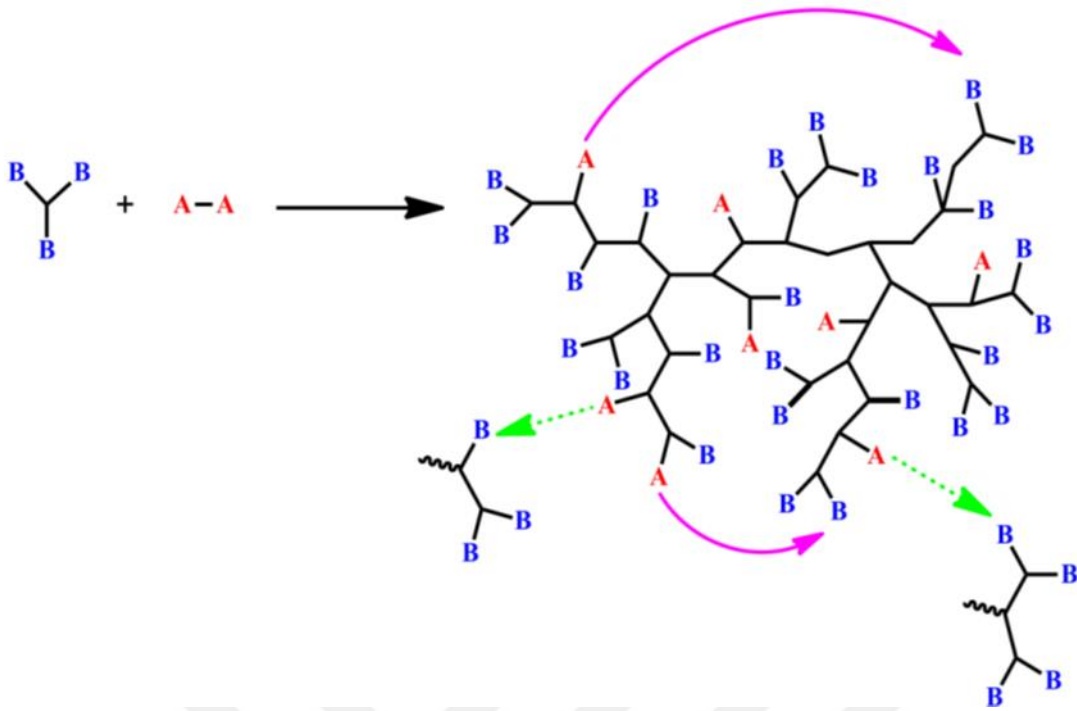
Şekil 2.26 : A<sub>2</sub> tipi monomere örnek



Şekil 2.27 : B<sub>3</sub> tipi monomerlere örnek

Bu yöntem ilk olarak Kakimoto ve arkadaşları tarafından, çözünebilir yüksek dallanmış poliamin sentezlenemek amacıyla, polar bir çözücü içerisinde bir diamin ve trimesik asidin polikondenzasyon reaksiyonu sonucu gerçekleştirilmiştir. Öte yandan Moreover Voit ve arkadaşları da başka bir çalışmada, p-fenilen diamin ve trimesik asit monomerlerini direkt polikondenzasyonuyla aromatik yüksek dallanmış poliamid sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu iki çalışmanın aksine, Rannard tarafından yüksek dallanmış alifatik polikarbonatlar ve üreler incelenmiştir. Bu çalışmaya göre yüksek dallanmış polikarbonat eldesi için bir triol ve bir B<sub>3</sub> monomeri kullanılmıştır. Benzer şekilde yüksek dallanmış poliüre eldesi için ise; triamin olan bir B<sub>3</sub> monomeri kullanılmıştır.

A<sub>2</sub> + B<sub>3</sub> monomerleri methodu basit bir yöntem olmasında karşın, bazı dezavantajlara sahiptir. En önemli dezavantajları; reaksiyon sırasında jelleşme görülmesi ve çözülme bazı dallanmış yapıların oluşma ihtimalidir. Bu olumsuzlukları engellemek için birtakım çalışmalar yapılmıştır. Örneğin, çözünebilir yüksek dallanmış polimer eldesi için polimerizasyon esnasında çökme ve jelleşmeyi engellemek amacıyla, polimerizasyon durdurularak özel bir katalizör ve yoğunlaşma sağlayacak bir madde ilave edilebilmektedir.



**Şekil 2.28** :  $A_2$  ve  $B_3$  kondenzasyon monomerleri tarafından elde edilen bir yüksek dallanmış polimerizasyon mekanizmasının şematik gösterimi

### 2.13.2 Yüksek dallanmış polimerlerin özellikleri

Yüksek dallanmış polimerler düşük viskozite ve yüksek çözünürlük gibi üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle son yıllarda ilgi çekmeye başlamıştır. Özellikle endüstriyel uygulamalarda sağladıkları avantajlar nedeniyle ilaç taşıma sistemlerinden biyobozunur malzemelere, kaplamalardan boya uygulamalarına kadar çok geniş bir kullanım alanına sahiptirler. En önemli fiziksel özelliklerinden biri aynı molekül ağırlığına sahip diğer polimerlere göre düşük çözelti viskozitesine sahip olmalarıdır. Yüksek dallanmış polimerlerdeki viskozite, dallanma derecesi ile ilgilidir. Dallanma derecesi arttıkça viskozite değerinde düşme gözlenir. Bu nedenle yüksek dallanmış polimerlerin viskozitesi çeşitli ortamlara göre değişebilir. Öte yandan bu polimerler termal açıdan incelendiklerinde amorf özelliklere sahip oldukları görülür.

Son zamanlarda yüksek dallanmış polimerlerin termal özellikleri ve camsı geçiş sıcaklık ( $T_g$ ) değerleri hakkında bazı çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda özellikle camsı geçiş sıcaklığını büyük ölçüde etkileyen, son grupların kimyasal yapıları üzerinde durulmuştur. Örneğin dendritik moleküllerde artan uç grupların



sayısı camsı geçiş sıcaklığını azaltırken; aynı zamanda artan dallanma noktalarının sayısını ve uç grup polaritesini arttırır. Dendrimerlerden farklı olarak, yüksek dallanmış polimerlerin Tg değerleri mimarilerinden bağımsızdır ancak uç grup fonksiyonallitesi ve özelliklerine bağlıdır.

Yüksek dallanmış polimerlerin mekanik ve reolojik özellikleri ise küresel mimarilerine bağlıdır. Bu polimerlerde hidrojen bağı gibi bazı moleküller arası bağların varlığı yüksek dallanmış makromoleküller arasında bağlantı kurulmasını sağlar. Bu da yüksek dallanmış polimerlerin mekanik ve reolojik özelliklerini arttırır. Yüksek dallanmış polimerlerin dezavantajlarından biri ise zincir dolaşıklıklarıdır. Çünkü bu yapılar polimerlerin zayıf mekanik özellikler sergilemelerine neden olur ve termoplastik olarak kullanılmalarını engeller.



### 3. KARBONNANOTÜPLER

#### 3.1 Nanotüplerin Tarihçesi

Nano terimi Yunanca'da çok küçük, cüce anlamına gelen “nanos” sözcüğünden gelmektedir. Genel anlamıyla bakıldığında ise “nanoteknoloji” atomları ve molekülleri tek tek işleme ve yeniden düzenleme yoluyla kullanışlı malzeme, araç ve sistem yaratma bilimi anlamına gelmektedir. Günümüzde ise nano terimi metrenin milyarda birini ifade ederken kullanılır ve bir nanometre yaklaşık olarak on hidrojen atomunun genişliğine eşittir.

Nanoteknoloji, nano ölçekteki yapıların fiziksel, kimyasal, biyolojik malzeme ve sistemleri ile ilgilenir. Nano ölçekte belli işlevi olabilecek yapıları kontrollü bir şekilde üretebilmek ve işlevlerini gerçekleştirecek nano ebatlarda aygıt yapabilmek ve bu aygıtları günlük hayatımızda kullanılabilir hale getirmek nanobilim ve nanoteknolojinin hedeflerindedir.

Nanoteknolojinin ortaya çıkışı ünlü fizikçi Richard Feynman'ın 1959 yılında “There is plenty of room at the bottom” başlıklı semineri ile gerçekleşmiştir. Bu konuşmasında Feynman; cihazların moleküler boyutlarda üretilebileceğinin, nano yapıların ölçülebileceğinin ve yeni amaçlar doğrultusunda kullanılabilceğinin altını çizmiştir. Feynman 24 ciltlik ansiklopedinin bir toplu iğnenin başı büyüklüğünde alana sığdırılabileceğine inanıyordu ve bu düşüncelerinin gerçekleşmesi için o zamanki teknolojinin yeterli olmayacağına ama gelişen teknoloji ile bunun mümkün olabileceğine inanıyordu. Bu yüzden elektron mikroskobundan daha iyi bir mikroskoba ihtiyaç duyacaklarını söylüyordu.

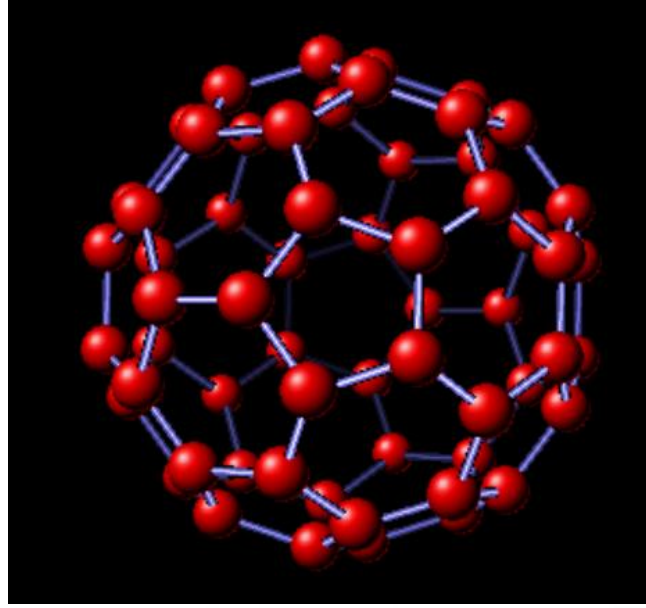
Feynman'ın öngördüğü düşünceler 1980 yılına kadar gerçekleşmemiştir. 1980'li yılların başında nano yapıların bazı fiziksel özelliklerini ölçmek ve nano ölçekte malzeme üretmek amacı ile kullanılacak bazı yöntemler ve aygıtlar geliştirilmiştir. Böylece Feynman'ın öngörülleri hakkında ilk adım atılmıştır.

1981 yılında IBM tarafından geliştiren “Taramalı tünelleme mikroskobu” (Scanning Tunelling Microscope, STM) küçük boyutlardaki çalışmalara odaklanan araştırmacıların problemlerinin çözülmesine ve araştırmaların sonuçlanmasına yardımcı olmuş ve 1986 yılında Nobel Fizik Ödülüne layık görülmüştür. Daha sonra bunun bir türevi olan “Atomik kuvvet mikroskobu” (Atomic Force Microscope, AFM) geliştirilmiştir. Feynman’ın bahsetmiş olduğu araçlar olan taramalı tünelleme mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobunun 1980 yılında geliştirilmesi ve eş zamanlı olarak gelişen bilgisayar kapasiteleri; nano skalasında ölçüm ve modelleme yapılmasını mümkün kılmıştır.



**Şekil 3.1 :** Taramalı Tünelleme Mikroskobu

1985 yılında Rice Üniversitesi’nde Richard Smalley ve çalışma arkadaşları tarafından 60 karbon atomunun simetrik biçimde sıralanmasıyla oluşan futbol topu şeklindeki bir yapıya sahip olan “fulleren” molekülü keşfedilmiştir. Elde edilen bu fulleren yapı 1 nanometre büyüklüğüne sahip, çelikten daha güçlü fakat daha hafif, elektrik ve ısıyı ileten bir yapıya sahiptir. 1996 yılında fulleren yapısını keşfeden araştırmacılar Nobel Kimya Ödülüne layık görülmüştür. Fulleren yapısal mimarisi nedeniyle futbol topu şekline benzetilmiş ve “Bucky-Balls“ adını almıştır. Bu keşiften sonra birçok araştırmacı sıcak karbon buharını yoğunlaştırarak futbol topu şeklindeki molekülleri elde etmeye çalışmıştır; bu çalışmalardan farklı şekil ve boyutlarda küreye benzer yapılar elde edilmiştir.



**Şekil 3.2** Fulleren yapısı

1991 yılında elektron mikroskobu uzmanı Sumio Iijima fullerenlerin ark buharlaşması sentezi sırasında katoda biriken malzemeyi incelerken karbon nanotüpleri keşfetmiştir. Karbon nanotüpler fulleren molekülünün esnetilmiş bir şekli olup belirli koşullar altında sıçrayan bir fulleren molekülünün iki yarısıyla birleşmektedir. Kısa süre sonra Iijima'nın laboratuvarlarında ark-buharlaşma koşulları değiştirilerek daha büyük miktarlarda nanotüp yapıları elde edilmiştir.

Karbonun genel yapıları; grafit, elmas, karbon nanofiberler, camsı karbon, siyah karbon, karbin, karbolitler, amorf karbon, sıvı karbon, fulleren ( $C_{60}$ ) ve karbon nanotüpler şeklindedir. Grafit plakalar halindeki karbon atomları birbirleri ile  $sp^2$  şeklinde bağlıdır. Elmas atomları ise birbirleri ile  $sp^3$  şeklinde bağlanmış bilinen en iyi kristal yapıdır. Elmas ve grafit doğal olarak bulunabildikleri gibi laboratuvar ortamında da üretilebilirler. Sert bir yapıya sahip olmasından dolayı yaygın bir kullanım alanına sahiptirler. Karbon fiberler içi dolu silindir şeklinde ve farklı kesit yapılarında bulunabilen bir karbon türüdür. Ayrıca bu yapılar yüksek mekanik dayanım özelliklerine sahiptirler. Camsı karbon, gözenekli yapıda olan ve hazırlanış şartlarına göre farklı özellikler gösterebilen sert bir malzemedir. Gözenekli yapıda yüzey alanı geniştir ve açık bağlı karbon atomlarının miktarı fazladır. Siyah karbon ise genellikle hidrokarbonlardan hidrojen çıkarılması ile elde edilen karbon topağı şeklindeki yapılardır.

### 3.1.1 Karbon

Periyodik tablonun altıncı elementi olan karbon yeryüzündeki en önemli ve en bol bulunan maddelerden biridir. Karbon tek veya diğer elementlerle oluşturduğu kombinasyonlarla normal şartlar altında katı ve gaz fazında bulunabilir. Protein, lipid, hidrokarbon ve polimer gibi organik bileşiklerin temel elementidir. 1985 yılına kadar saf kristal karbon allotropunun elmas ve grafit olmak üzere yalnızca iki formu biliniyordu.

Karbon kelimesi Latince’de kömür anlamına gelen “charcoal” kelimesinden gelmektedir. Ancak günümüzde karbon kömürden çok daha fazlasını ifade etmektedir. Yüksek mukavemetli fiberler, en iyi yağlayıcılardan biri olan grafit, en mukavemetli kristal ve en sert malzeme olan elmas gibi malzemelerin hepsi karbondan yapılmıştır. Fakat halen karbon hakkında pek çok şey bilinmemekte ve karbon üzerine yapılan araştırmalar büyük bir hızla devam etmektedir.

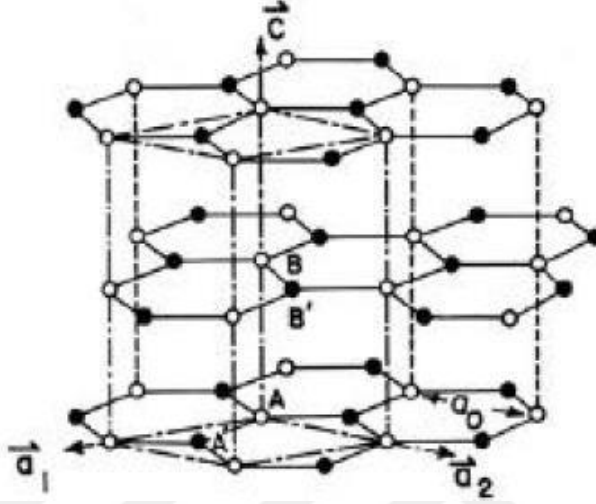
Karbon atomlarından oluşan malzemeler, karbon atomlarının kendi aralarındaki bağlanma geometrisine göre çok farklı fiziksel ve kimyasal özellikler sergilerler. Karbon atomunun böyle bir özelliğe sahip olmasının sebebi 6 tane elektrona sahip olmasıdır. Elektronlarından ilk ikisinin bağlanmaya hiç etkisinin olmaması, ayrıca ilk iki elektron ile geri kalan elektronların enerjileri arasındaki farkın büyük olması karbonun farklı yapılar oluşturabilmesini sağlamaktadır. Karbon birçok elementle oluşturduğu yapılarla periyodik tablonun en fazla kullanım alanına sahip elementidir ve özellikleri atomlarının çekirdek etrafındaki dizilişleri ile doğrudan ilgilidir.

### 3.1.2 Grafit

Aynı maddenin değişik kristal biçimlerine allotrop adı verilir. Karbonun allotropları elmas ve grafitir. Elmasın yapısında her karbon atomu, dört başka karbon atomuna bağlanarak üç boyutlu bir yapı oluşturur. Grafitte ise karbon atomları, üst üste yığılmış geniş yassı levhalar oluşturacak biçimde iki boyutlu düzlemde birbirine bağlanmıştır. Karbon atomunun belirgin kendine özgü bir yapısı ya da biçimi olmayan allotropuna amorf karbon denir. Kömür amorf karbon grubuna girer.

Grafitin bileşimi saf karbon olup hegzagonal bir yapıya sahiptir. İlk çağlardan beri bilinen bu malzemeye, Alman minerolog A.G. Werner tarafından 1789 yılında, eski Yunanca’da yazmak anlamına gelen “Graphein” kelimesinden gelen grafit adı

vermiştir. Grafit paralel olarak istiflenmiş tabakalardan meydana gelmektedir. Her bir tabaka içerisindeki karbon atomları üç karbon atomu ile bağ kurar ve böylece hegzagonal bir yapı meydana getirir. Grafit saf karbonun katı yapısının bir formudur. Anizotropiktir ve yüksek ısı iletkenliğe sahiptir. Grafitin kristal yapısı Şekil 3.3'de verilmektedir.



Şekil 3.3 : Grafitin kristal yapısı

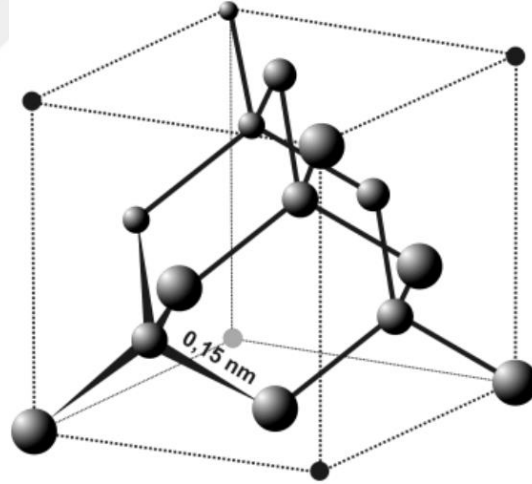
Grafit ısıya karşı dayanıklı bir malzemedir ve bol oksijenli ortamda  $620-670^{\circ}\text{C}$ 'de yanmaktadır. Normal atmosfer ortamında  $3500^{\circ}\text{C}$ 'de erimekte ve  $4500^{\circ}\text{C}$ 'de ise buharlaşmaktadır. Grafitin yoğunluğu ise  $2,26\text{ g/cm}^3$ 'dür. Bu özellikler göz önüne alındığında refrakter malzeme olarak grafit en uygun malzemelerden biridir. Bir diğer yandan grafitin buharlaşma ısısı pek çok metalinkinden yüksektir. Grafiti buharlaştırmak için gerekli olan enerjinin çok fazla olmasından ötürü roketlerin nozzle gibi yapılarının dizaynında avantaj sağlar.

Grafitte her bir karbon atomu aynı düzlemde bulunan diğer üç atoma altıgen halkalar oluşturacak şekilde bağlanır. Oluşan ağ iki boyutludur ve bu şekilde meydana gelen tabakalar birbirine zayıf Van der Waals bağları ile bağlanır. Bu yüzden tabakalar birbiri üzerinden kolayca kayar. Grafit bir yarı metaldir, elektrik akımını kolayca iletir, çok yüksek sıcaklıklara dayanabilir.

### 3.1.3 Elmas

Elmas yeryüzünde bilinen en sert malzemedir. Tetrahedral yapıya sahip olan elmasın her karbon atomu dört komşu atoma kovalent bağ ile bağlanmaktadır. Grafitin aksine iki boyutlu değil üç boyutlu yapıya sahiptir. Çok yüksek ısı iletkenliğe ve yüksek erime noktasına sahip elmasın güçlü bir yapısı vardır.

Elmas, tüm katı malzemeler içerisinde en yüksek termal iletkenliğe sahip malzeme olarak tanımlanır. termal iletkenliği bakırın yaklaşık beş katıdır. Her ikisi de karbon atomlarından oluşan grafit ve elmasın özelliklerinin birbirinden farklı olmasının sebebi bu malzemelerin kristal yapılarıdır. Öyle ki elmas tabiattaki en sert malzeme iken, grafit ise mükemmel bir yağlayıcı malzemedir. Elmas yüzey merkezli kübik yapının özel bir şekli olan ve karbon atomlarının tetrahedral olarak bağlandığı özel bir yapıya sahiptir. Elmasın yoğunluğu  $3,52 \text{ g/cm}^3$  civarındadır. Erime sıcaklığı grafitte benzer şekilde  $3500 \text{ }^\circ\text{C}$  civarındadır. Hidrojenli ortamda  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ' e kadar çok yüksek vakum altında ise  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar kararlıdır. Simetrik kübik yapısına sahip elmasın yoğunluğu grafitten %56 daha yüksektir.



Şekil 3.4 : Elmasın ideal kristal kafes yapısı

Elmasın yapısındaki elektronlar karbon atomları arasında sıkıca bağlı şekilde bulunurlar. Bu elektronlar ultraviyole bölgede ışığı absorbe ederken görünür veya infrared bölgede ışığı absorbe etmezler. Bu yüzden elmas insan gözüne parlak görünür. Ayrıca yüksek bir kırılma indeksine sahip olduğundan tek kristalli büyük elmas değerli bir taştır. Elmas termal iletkenliği çok yüksek bir malzemedir. Ancak grafitin aksine elmasın elektrik iletkenliği çok düşüktür.



### 3.1.4 Fulleren

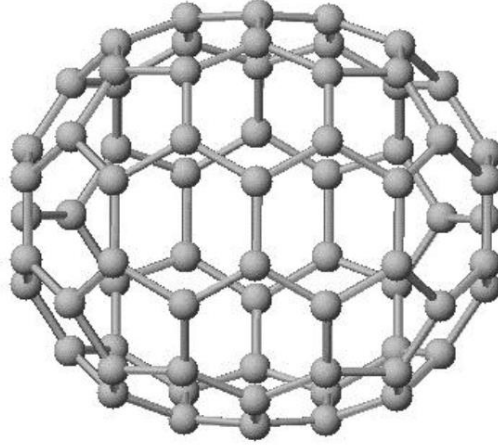
Richard Smalley tarafından 1985 yılında keşfedilen fulleren ( $C_{60}$ ) altmış karbon atomunun beşgen ve altıgen atom bağlarından oluşan, futbol topuna benzer yapıya sahip bir moleküldür. Karbon atomları  $sp^2$  dizilişindedirler, fakat grafitin aksine yüzeyde sıralanmamışlardır. Yapıdaki  $sp^2$  bağlarının gerginliği  $C_{60}$  için yeni özellikler oluşturmaktadır. Grafit yarı metal iken, fulleren yarı iletkenidir.

Fullerenler, karbon atomlarından oluşan kapalı kafes yapısına sahip moleküllerdir. Fulleren kafesinde her bir atomun üç yakın komşusu vardır. Karbon sayısı  $n$  olmak üzere  $3n/2$  tane bağ, 12'si beşgen ve kalanı altıgen olmak üzere toplam  $n/2 + 2$  tane beşgen ve altıgen molekül yüzeyini oluşturmaktadır.  $C_{20}$  fullerenlerin en küçük üyesidir ve sadece 12 beşgenden oluşur. Fulleren moleküllerinde karbon atomları birbirlerine güçlü  $\sigma$  ve  $\pi$  bağları ile bağlıken, kristal içerisindeki fulleren molekülleri ise zayıf Van der Waals bağları ile bağlıdır.



Şekil 3.5 :  $C_{60}$  molekülünün bağ yapısı

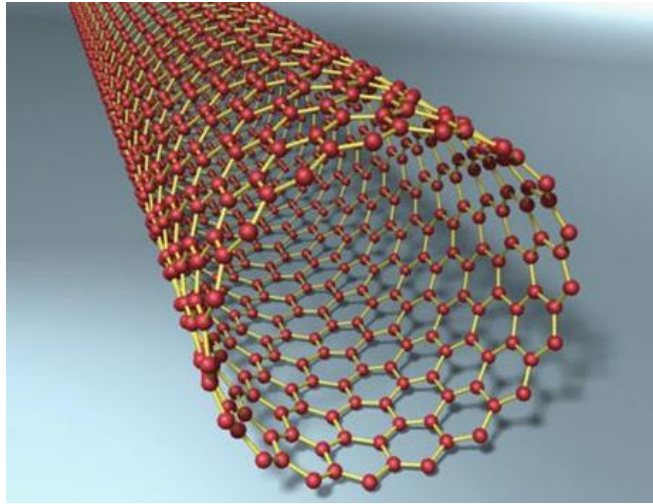
Şuan en çok üzerinde durulan fulleren molekülleri  $C_{60}$  ve  $C_{70}$  yapılarıdır. Fulleren çeşitleri arasında en karalı yapıya sahip olanı  $C_{60}$  molekülüdür. Molekül yapısı 12 beşgen ve 20 altıgenden oluşur. Her bir karbon atomu biri çift olmak üzere 3 bağa sahiptir.  $C_{60}$  molekülü 30 tane çift 60 tane tek bağ olmak üzere 90 bağa sahiptir. Öte yandan  $C_{60}$  molekülü yüksek miktarda sıkıştırılabilirliğe sahiptir. Bu yönüyle grafitin altıgenlerine dik doğrultudaki sıkıştırılabilirliğine benzemektedir. Yapılan direnç ölçümleri sonuçları  $C_{60}$  molekülünün yalıtkan olduğunu ortaya koymuştur.  $C_{60}$  molekülünden sonra en kararlı ikinci yapı  $C_{70}$  molekülüdür. Molekül 70 karbon atomunun, 12 beşgen ve 25 altıgen yapıda bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Karbon atomları  $C_{60}$ 'a benzer şekilde tek ve çift bağlarla bir birine bağlanmaktadır.



Şekil 3.6 : C<sub>70</sub> molekülünün sembolik yapısı

### 3.2 Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler, nanoteknoloji uygulamalarında önemli bir yere sahip olan yapılardır. Kendilerine özgü yapıları ve üstün özellikleri nedeniyle karbon nanotüpler, bilim adamları ve araştırmacıların oldukça dikkatini çeken nano yapılardır. Günümüzde karbon nanotüpler üzerine yapılan araştırmalarda; nanotüplerin sentezlenmeleri, oluşum mekanizmaları, yapıları ve özellikleri araştırılırken, diğer yandan da kontrol edilebilen, ucuz ve seri üretilebilen nanotüplerin üretimi amaçlanmaktadır. Karbon nanotüplerin üretimi günümüzde pahalıya mal olmakta, fakat gün geçtikçe daha seri üretim ile ilgili çalışmalar artmakta ve böylece maliyeti düşmektedir.



Şekil 3.7 : Karbon nanotüp yapısı

1985 yılında, Richard Smalley'in ortaya attığı, karbon atomlarının 60'lı gruplar halinde birbirlerine bağlanmasıyla oluşan fulleren kütesine birkaç kobalt veya nikel atomu eklendiğinde şekil değiştirerek, kimyasal olarak kararlı ve duvar kalınlığı bir nanometre boyutundaki nanotüp şekline dönüşürler. Ancak “nanotüp” kavramı ilk olarak 1991 yılında ortaya çıkmıştır. Grafen düzlemi denilen örülü yapının bir silindir şekline sarılması ve uçlarının küresel bir silindir kapağı şeklinde kapatılmasıyla oluşturulur.

Nanotüp şeklindeki moleküller ilk olarak 1991 yılında elektron mikroskobu uzmanı Sumia Iijima'nın fullerenlerin ark-buharlaşma sentezi sırasında katodda biriken malzemeyi araştırması ile bulunmuştur. Kısa bir süre sonra Thomas Ebbeson ve Pulickel Ajayan çeşitli ark-buharlaşma koşulları altında büyük miktarlarda nanotüp üretilebileceğini göstermiştir. Ama standart ark-buharlaşma metodu ancak çok katmanlı tüplerin üretimine olanak sağlamaktaydı. Daha sonra yapılan çalışmalar sonucunda, grafit elektrotuna kobalt gibi bazı metallerin eklenmesi sonucunda tek katmanlı mükemmel nanotüplerin üretimi gerçekleştirilmiştir.

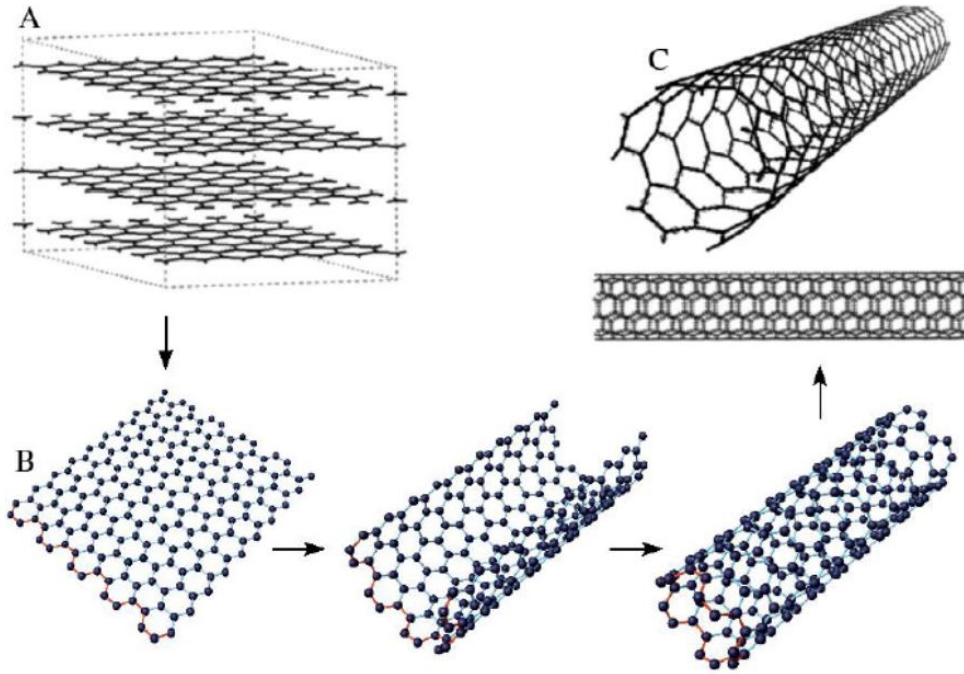
1993'de tek katmanlı nanotüplerin sentezlenmesi, karbon nanotüplerin gelişmesinde büyük rol oynamıştır. 1996 yılında Rice Üniversitesi'nde bir araştırma grubunun tek katmanlı nanotüp elde edebilmek için daha etkili bir yol bulması ile nanotüpler üzerine yapılan deneysel çalışmaların önü açılmıştır (Thess 1996). Bu tüpler 1200°C fırında karbonun lazer buharlaştırılması ile elde edilmiştir. Daha sonra Montpellier Üniversitesinden Catherine Journet, Patrick Bernier ve çalışma arkadaşları karbon ark buharlaşma metoduyla iyonlaşmış karbon plazmasından tek katmanlı nanotüp elde etmişlerdir. Çok katmanlı karbon nanotüplerin elde edilmesi için katalizör gerekmezken, tek katmanlı karbon nanotüpler ancak katalizör varlığında elde edilebilmektedir.



**Şekil 3.8 : Lazer Buharlaşması**

### 3.3 Karbon Nanotüpün Yapısı

Karbon nanotüpler en basit şekilde nanometre çaplı, mikrometre boylu borusal yapılardır. Başka bir deyişle nanotüpler, yapısal açıdan bakıldığında tek ya da daha çok grafen (grafitin tek bir katmanı) levhadan yapılmış içi boş silindirik yapılar şeklinde ifade edilebilir. Nanotüplerin boyları çaplarından 1000 kat daha büyüktür. Bu nedenle bu malzemeler tek boyutlu olarak kabul edilir. Karbon nanotüplerin çapları 0,4 nm ile 100 nm arasında değişebilmektedir. Boylarının ise birkaç santimetre olduğu rapor edilmiştir. Karbon nanotüpler duvar sayılarına göre tek duvarlı karbon nanotüpler ve çok duvarlı karbon nano tüpler şeklinde ikiye ayrılırlar.

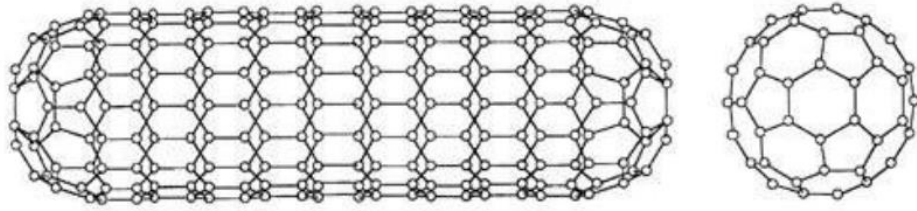


Şekil 3.9 : A) grafit, B) grafen levha C) karbon nanotüp

Karbon nanotüplerde esasen  $sp^2$  bağı vardır. Fakat yapısındaki dairesel eğrilik, kuantum boyut etkisine sebep olmaktadır. Karbon nanotüplerdeki C=C bağı açıları düzlemselliğini kaybetmiştir. Dairesel eğrilik sebebiyle  $\sigma$ - $\pi$  yeniden hibritleşmesi meydana gelmiştir. Bu durum karbon atomlarının hibritleşmesinin artık sadece  $sp^2$  hibriti olmadığını ve belli oranda  $sp^3$  hibritinin de mevcut olduğunu göstermektedir. Bu hibritleşmede  $\sigma$  bağı, düzlemin biraz daha dışında olmasına karşın  $\pi$  bağı tüpün dış kısmında daha delokalize halde bulunmaktadır. Tüpün eğrilik yarıçapının azalması ile  $sp^3$  hibritinin oranında artma meydana gelmektedir. Bu etki  $C_{60}$  fulleren

molekölü için de benzerlik göstermektedir. Eğrilik yarıçapı 0,35 nm olan C<sub>60</sub> fulleren molekülündeki sp<sup>3</sup> hibritinin oranı % 30'dur. Bu durum, bir taraftan tek duvarlı karbon nanotüpün yüzeyini grafene göre kimyasal ve biyolojik olarak daha aktif yaparken, diğer taraftan tek duvarlı karbon nanotüpe çok yönlü ve eşsiz elektronik özellikler kazandırmaktadır. Aynı zamanda, tüpü grafitten daha mukavemetli hale getirmektedir.

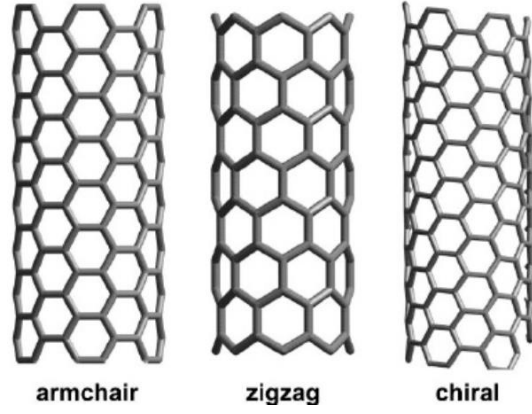
Karbon nanotüpler silindir şeklindeki bir karbon allotropu olarak düşünülebilir. Yapısında sırf karbon atomu içeren bu yapılar buldukları zamandan bu yana birçok araştırmanın kaynağı olmuştur. Karbon nanotüpleri kıvrılmış grafit yüzeyi gibi düşünebiliriz. Beyaz kâğıdı grafit olarak düşünürsek, boylamasına kıvrırıp elde ettiğimiz silindir de karbon nanotüp yapısını oluşturur. Uçları açık ya da kapalı olabilir. Düzgün karbon nanotüp yapılarda atomlar grafitlerde olduğu gibi birbirleri ile sp<sup>2</sup> şeklinde bağlanır. Yapıdaki atomlar sadece altıgen geometri oluşturur ve her atomun sadece üç komşusu bulunur.



**Şekil 3.10** : Karbon Nanotüpün Kafes Yapısı

Nanotüpler; koltuk tipi nanotüp, zikzak tipi nanotüp ve kiral tipi nanotüp olmak üzere üç şekilde oluşum gösterirler. Ayrıca mukavemet artışı amacıyla üst üste birden fazla sarım yapılarak çok duvarlı nanotüp yapılar da elde edilebilir. Çok hafif olması, yüksek elastiklik modülüne sahip olması ve bilinen en dayanıklı fiber olmaları karbon nanotüplerin en önemli özelliklerindedir.

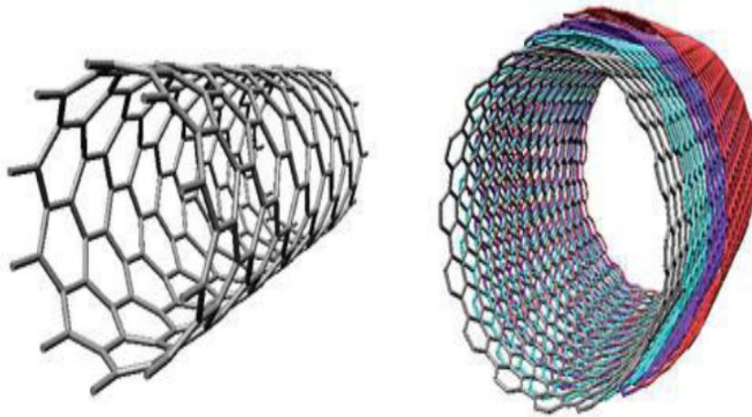
Karbon nanotüpler tesadüfen keşfedilmiş olmasına rağmen büyük ilgi çekmekte ve dünyanın dört bir yanında yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda karbon nanotüplerin nano ölçekte birçok fiziksel, kimyasal, yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin olduğu ortaya çıkmıştır.



**Şekil 3.11 :** Tek katmanlı karbon nanotüplerin katlanış şekillerine göre çeşitleri

### 3.4 Karbon Nanotüp Türleri

Karbon nanotüpler en basit haliyle nanometre ölçeğinde çapa sahip, karbondan yapılan tüp şeklindeki malzemelerdir. Karbon nanotüpler farklı boyda, kalınlıkta olabilecekleri gibi çok katmanlı ve spiral gibi farklı yapılarda bulunabilirler. Karbon nanotüpler tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüpler olmak üzere iki çeşittir. Tek bir grafit plakasının silindir şeklinde kıvrılmasıyla meydana gelen ve 1-5 nm çapa sahip olan nanotüpler tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT) olarak adlandırılır. Ortak eksenli tüplerin bir araya gelmesiyle elde edilen iç çapı 1.5-15 nm, dış çapı 2.5-30 nm olan nanotüpler ise çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) olarak adlandırılırlar. Bu iki karbon nanotüp aynı grafit katmandan oluşmalarına rağmen elektriksel özellikleri, geometrilerine göre değişir, metal ve yarıiletken olabilirler.

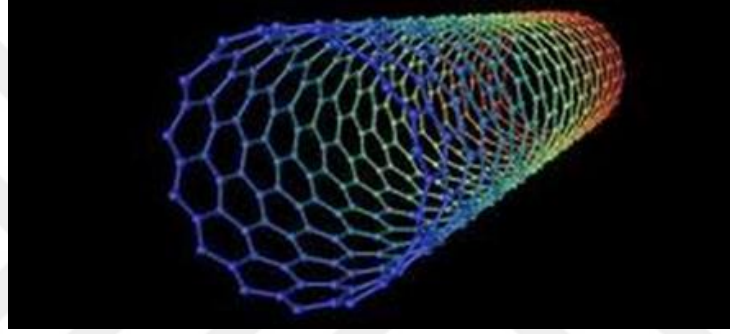


**Şekil 3.12 :** Tek Duvarlı ve Çok Duvarlı Nanotüpler



### 3.4.1 Tek duvarlı karbon nanotüpler

Tek duvarlı karbon nanotüpler (TDKNT) her iki ucu kapalı grafit tüpleri şeklinde bulunur. 1-2 nm aralığında değişen çap değerlerine sahiptir. Ancak zeolit gözenekleri içerisinde sentezlenmeleri sonucu 0.4 nm'ye kadar küçük çaplı TDKNT'lerin üretimine olanak sağlamıştır. TDKNT'ler genellikle altıgen paketlenmiş kristalli demetler halinde bulunurlar. Bu demetler birbirlerine Van der Waals kuvvetleri ile tutunurlar ve 100-500 TDKNT içerebilirler. Çok duvarlı karbon nanotüplerle karşılaştırıldığında daha esnek özellik gösteren tek duvarlı karbon nanotüpler bükülebilir, düzleştirilebilir veya kırılmadan küçük daireler haline getirilebilir. Bağ yapıları zigzag ve koltuk olmak üzere iki şekilde oluşmaktadır.



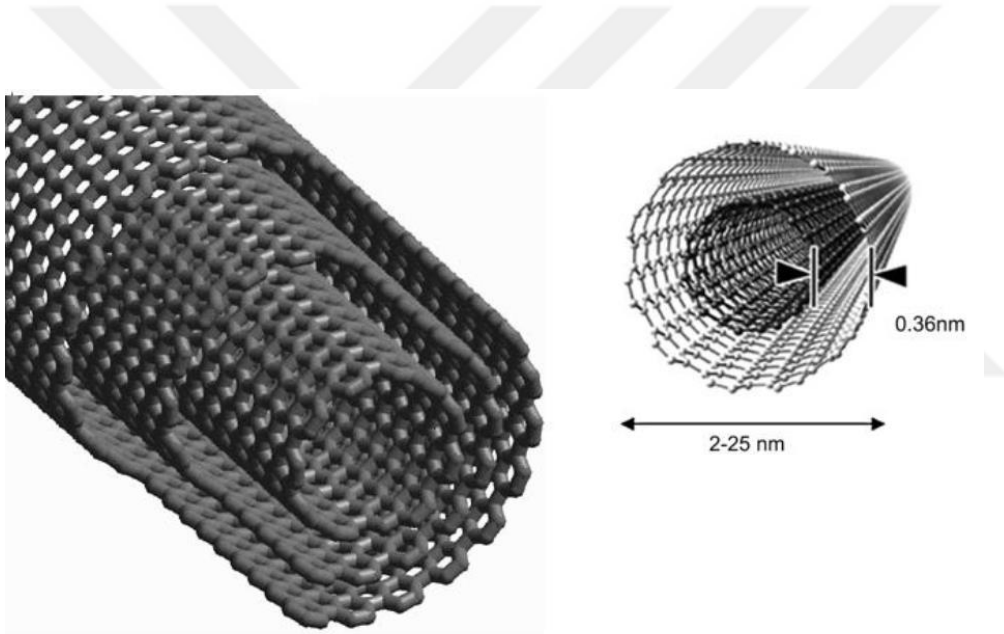
Şekil 3.13 : Tek duvarlı karbon nanotüplerin şematik yapısı

### 3.4.2 Çok duvarlı karbon nanotüpler

Çok duvarlı karbon nanotüpler farklı çaplara sahip ortak merkezli tek duvarlı karbon nanotüpler olarak düşünülebilir. Diğer bir deyişle, çok duvarlı karbon nanotüpler ikiden fazla grafen çepere sahip nanotüplerdir. Bu yapıların çapları ve uzunlukları tek duvarlı karbon nanotüplerinkine göre çok farklıdır ve buna bağlı olarak özellikleri arasında da büyük farklılıklar gözlenir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin iç çapları 0,4 nm'e kadar inebilmektedir ve beraber ortalama çapları 5 nm civarındadır. Dış çapları ise 15 nm civarındadır. Teorik hesaplamalar çok duvarlı karbon nanotüplerde duvarlar arasındaki mesafenin 0,339 nm olacağını göstermiştir. Ayrıca yapılan hesaplamalar çok duvarlı karbon nanotüplerde komşu duvarlar arası etkileşimin az olduğunu ve dolayısı ile duvarların biri birinden bağımsız dönme ve ötelenme hareketi yapabileceğine işaret etmektedir.

Çok duvarlı karbon nanotüplerde (iç içe geçmiş karbon tüplerinde) iki tüp arasındaki uzaklık genellikle tüpü oluşturan karbon atomları arasındaki bağ uzaklığından

fazladır. Eğer iç içe geçmiş tüplerde, tüplerin duvarları arasındaki uzaklık, karbon atomlarının bağ yapmalarına olanak verecek kadar azsa (0.15 nm), karbon atomları birbirleriyle ( $sp^3$  gibi) bağlanır, başka bir deyişle, her karbon atomunun dört bağı komşusu bulunmaktadır. Bu şekilde oluşan çok duvarlı tüp yapısına “karbon nanoçubuk” adı verilir. Çubuklar içi tamamen boş veya içi kısmen dolu tüp yapılardan oluşmaktadır. Bu yapıların esnekliğı tüplere göre daha azdır. Ayrıca tek duvarlı tüplerden farklı mekanik ve elektronik özellikler gösterirler. Karbon nanohalkaların, karbon nanotüplerin iki ucu birleştirilerek halka “toroid” şeklinde yapıların oluşturulması da söz konusu olmaktadır. Bu yapılar üzerindeki çalışmalar şimdilik yalnızca teorik düzeyde kalmakla birlikte, deneysel olarak da kısa zamanda yapılabileceklerine kuşkusuz olarak bakılmaktadır.



Şekil 3.14 : Çok duvarlı karbon nanotüplerin şematik görüntüsü

### 3.5 Karbon Nanotüplerin Özellikleri

Karbon nanotüpler; şekilleri, boyutları ve üstün fiziksel özellikleriyle eşsiz moleküllerdir. Karbon nanotüp yapısı silindir şekline yuvarlatılmış grafit levha şeklindedir. Bu üstün özellikli moleküllerin fiziksel özellikleri ile ilgili araştırmalar ise halen devam etmektedir. Nanotüplerin anlaşılmasını zor kılan etkenler; elektronik, termal ve nanotüplerin farklı çeşitlerine bağılı olarak değışebilen yapısal özellikleridir. Nanotüpleri daha ilginç hale getiren başka bir özelliğı ise, tek duvarlı



karbon nanotüplerin (TDKNT) yanı sıra çok duvarlı karbon nanotüplerin (ÇDKNT) de bulunmasıdır.

Karbon nanotüplerin başlıca özellikleri şu şekilde sıralanmaktadır:

- Yüksek elektrik iletkenliği
- Çok yüksek gerilme kuvveti
- Bükülebilirlik
- Yüksek elastiklik
- Yüksek termal iletkenlik
- Düşük termal genleşme katsayısı
- İyi elektron emisyon etki alanı
- Yüksek uzunluk/çap oranı

### **3.5.1 Karbon nanotüplerin mekanik özellikleri**

Karbon nanotüpler üstün mekanik özellikleri nedeniyle birçok uygulamada tercih edilir bir malzemeler haline gelmiştir. Çelikten daha hafif ve 100 kat daha güçlü bilinen en güçlü fiberdir. Karbon nanotüp bu özelliğini kafes yapısını bir arada tutan güçlü karbon-karbon bağlarından almaktadır. Her karbon atomu kovalent bağ ile diğer üç karbon atomuna bağlanır. Mekanik özellikler, nanotüplerin yapısına bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Küçük çaplı karbon nanotüpler, geleneksel mikron boyutlu grafit fiberlere kıyasla önemli mekanik özelliklere sahiptirler. Bu nanotüplerin en dikkat çekici özellikleri; yüksek esneklik, yüksek dayanıklılık ve yüksek sertlikleridir. Özellikle, tek duvarlı karbon nanotüpler, çelikten daha katıdır ve fiziksel kuvvetlerden gelecek hasarlara karşı çok dirençlidirler. Baskı altında kolayca kırılan karbon fiberlerin aksine, kuvvet uygulandığında elastikiyet sağlayan tek yapıya sahiptirler. Bu özellikleri nedeniyle karbon nanotüplerin, yakın bir zamanda uzay teknolojisi uygulamalarında kullanılan karbon fiberlerin yerini alması beklenmektedir.

Üstün fiziksel özelliklerinden dolayı karbon nanotüpler çalışmalarda yoğun olarak işlenmektedir. Nanodışlı, nanoprobe elektron dağıtıcı vb. uygulamalarının yanı sıra karbon nanotüpler üstün fiziksel özellikleri nedeniyle dolgu malzemesi olarak da tercih edilmektedir. Karbon nanotüpler esnek ve basınç altında kırılmaya dayanıklı olmaları nedeniyle, tek başlarına ya da diğer özellikleri ile birleştirilerek

kullanılabilmektedir. Örneğin, bu moleküllerin az miktarda plastiğe katılması ile plastiğin elektriksel olarak iletken olması sağlanmaktadır. İletken plastikler ise, otomotiv sektöründe elektriksel olarak yüklü boya imal etmede kullanılmaktadır. Bu elektrostatik boya, sprey boya yöntemine göre daha fazla boya tasarrufu sağlamaktadır.

Çizelge 3.1’de özet halinde verilmiş mekanik özellikler incelendiğinde nanotüplerin mekanik özelliklerinin dayanıklılığı ile bilinen çelikten çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Hatta kurşun geçirmez malzeme imalatında yaygınca kullanılan keklar® liflerinin mekanik özellikler bile karbon nanotüp ile kıyaslanamayacak derecede düşüktür.

**Çizelge 3.1 : KNT’lerin mekanik özellikleri ve bilinen bazı malzemelerle karşılaştırılması**

Malzeme	Young modülü (tpa)	Çekme mukavemeti (GPa)	Kopma uzaması (%)
<b>TDKNT</b>	~1 (1-5 aralığı)	13-53d	-
<b>Koltuk TDKNT</b>	0.94 <sup>k</sup>	126.2 <sup>k</sup>	23.1
<b>Zigzag TDKNT</b>	0.94 <sup>k</sup>	94.5 <sup>k</sup>	15.6-17.5
<b>Kiral TDKNT</b>	0.92	-	-
<b>ÇDKNT</b>	0.8-0.9 <sup>d</sup>	150	-
<b>Paslanmaz Çelik</b>	~0.2	~0.65-1	15-50
<b>Kevlar®</b>	~0.15	~3.5	~2
<b>Kevlar®<sup>k</sup></b>	0.25	29.6	-

d: deneysel veriler k: kuramsal tahmin

Karbon nanotüpler fiziksel kuvvete karşı oldukça dirençlidirler. Nanotüpün uç bölgesi üzerine baskı yapıldığında eğilme gözlenebilir fakat uç hasar görmez. Kuvvet kaldırıldığında ise nanotüp eski orijinal haline geri döner. Şekil 3.15’de görüldüğü gibi karbon nanotüp üzerine dikey olarak kuvvet uygulandığında eğilip bükülme gözlenmektedir. Ancak kuvvet kaldırıldığında nanotüp orijinal şekline geri dönmektedir.



Şekil 3.15 : Tek Duvarlı Nanotüpün Elastikiyeti

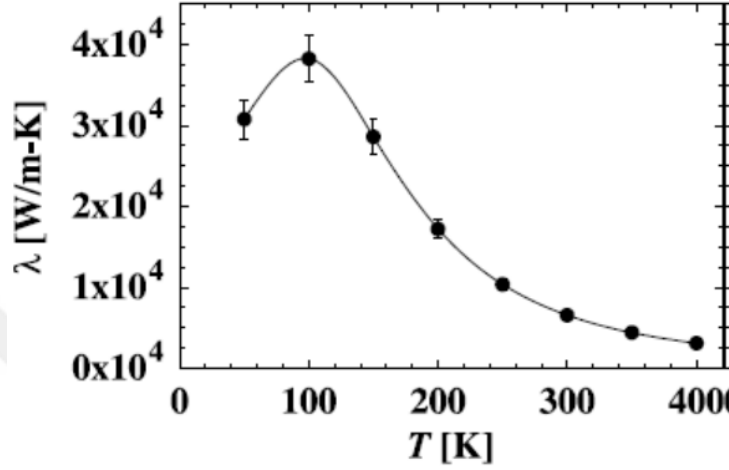
### 3.5.2 Karbon nanotüplerin ısı özellikleri

Karbon nanotüpler yalnızca mekanik ve elektriksel özellikleri ile değil termal özellikleri ile de büyük ilgi çekmektedirler. Mekanik dayanımı, hafifliği, elektrik ve termal özellikleri gibi dikkat çekici özellikleri karbon nanotüpleri geniş bir uygulama alanına sahip olmasını sağlamıştır. Elektronik ve mekanik cihaz boyutlarının mikron ve nano seviyeye düşmesi ile bu bileşenlerin termal iletkenlik özelliklerini tespit etmek oldukça önemli hale gelmiştir.

Karbon nanotüpler polimerlere ve organik sıvılara yayılarak çok yüksek elektrik ve termal iletkenlik gösterirler. Öte yandan; karbon nanotüpler az miktarda plastiğe katılarak, plastikleri elektriksel olarak iletken hale getirebilmektedir. İletken plastikler özellikle otomotiv sektöründe elektriksel olarak yüklü boya üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Karbon nanotüplerin ısı iletkenlikleri deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır. Yapılan teorik çalışmalar tek duvarlı karbon nanotüplerin termal iletkenliğinin çok yüksek olduğunu göstermiştir. Oda sıcaklığında TDKNT'ün termal iletkenlik değerinin 6600 W/mK olduğu gözlenmiştir. Bu değer grafitin ve elmasın termal iletkenlik değerlerinin çok üstünde bir değerdir. Şuan bilinen malzemeler içerisinde termal iletkenliği en yüksek olan malzeme elmadır. Elmasın oda sıcaklığındaki iletkenliği 2000 W/mK'dir. TDKNT'ün termal iletkenliğinin çok yüksek olmasının sebebinin; bir boyutlu nano yapıda foton ortalama serbest yolunun fazla olması şeklinde açıklanabilmektedir. Teorik olarak TDKNT'deki foton ortalama yolunun birkaç mikrometreye ulaştığı düşünülmektedir.

Yalıtılmış tek duvarlı nanotüpün termal iletkenliğinin teorik olarak hesaplamasının sonucu şekil 3.16’de gösterilmektedir. İletkenlik değerinin 100 K sıcaklığında 37000 W/mK’lik maksimum değere ulaştığı gözlenmektedir. Ölçülen bu değer şimdiye dek ölçülen en büyük termal iletkenlik değeri (41000 W/mK; izotropik saf elmasın 104 K’deki değeri) ile karşılaştırılabilir. Oda sıcaklığındaki 6600 W/mK olan termal iletkenliği oda sıcaklığındaki saf elmasın termal iletkenliğinden daha fazladır.



**Şekil 3.16 :** Yalıtılmış Tek Duvarlı Nano Tüplerin Hesaplanan Termal İletkenliği

### 3.6 Karbon Nanotüplerin Kullanım Alanları

Karbon nanotüpler üstün yapısal özellikleri nedeniyle hem endüstriyel çalışmalarda hem de akademik araştırmalarda çok fazla uygulama alanına sahip malzemelerdir. Nanotüplerin yüksek mekanik, elektriksel, termal özellikleri sayesinde bazı nano/makro sistemlerin teknik karakteristiklerini geliştirmede gelecek vadede malzemeler olduğu düşünülmektedir. KNT’lerin sentezi, saflaştırılması ve karakterizasyonu uygun alanlarda kullanımları için başlangıç adımını oluştururken, sonraki adımı kompozit üretimi ve diğer nanoteknoloji sistemleri için fonksiyonlaştırma oluşturmaktadır.

Son yıllarda nanoteknolojinin her alanında kayda değer ilerlemeler meydana gelmiştir. Örneğin; nano parçacıklar, nano katmanlı yapılar, elektrik, optik, mekanik nano cihazlar, nano yapıları biyolojik malzemelerin geliştirilmesi gibi pek çok çalışmalar yapılmıştır. Plastik kadar esnek ancak çelikten daha sert ve çok yüksek enerji iletimini sağlayan karbon nanotüpler endüstriyel bir devrim olarak

düşünülmektedir. Örneğin; polimerlerin yapısına katılan nanotüpler, otomobillerde plastik parçaların mekanik mukavemetini arttırmak ve normalde yalıtkan olan maddeleri iletken hale getirmek amacıyla kullanılmaktadır. Başka bir örnek olarak; bilgisayar teknolojisinde işlemcileri ve bellekleri oluşturan transistörlerdeki silikonun yerini nanotüplerin alması planlanmaktadır.

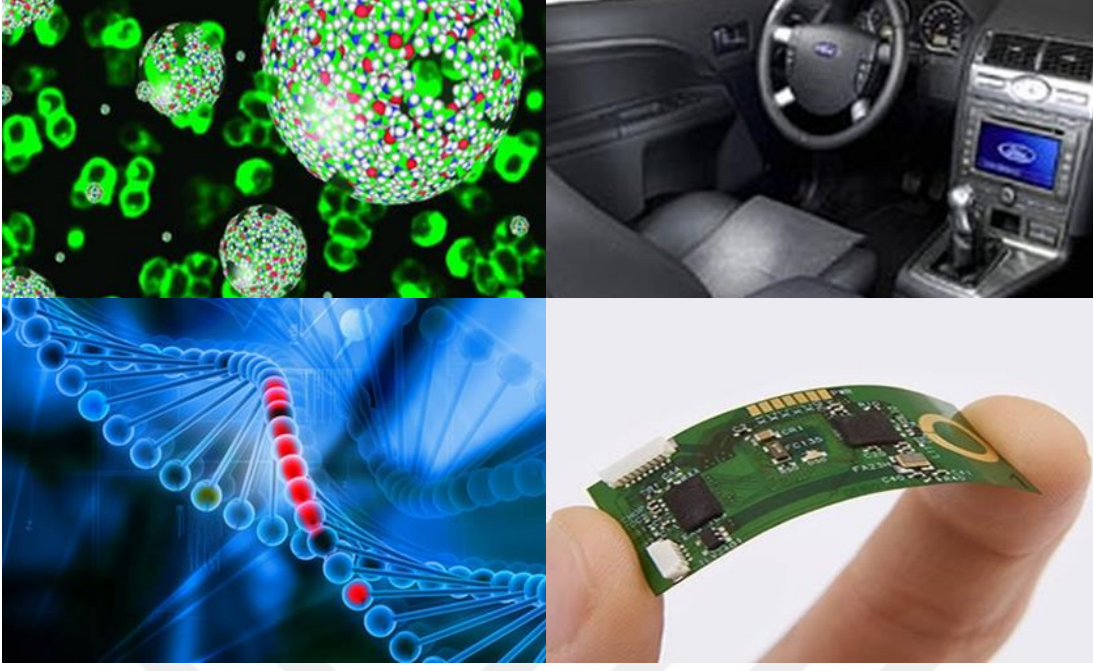
Karbon nanotüpler üzerine yapılan akademik ve deneysel çalışmalar devam ederken, bazı çalışmalar sonucunda nanotüplerin ticari uygulamalarına geçilmiştir. Endüstriyel uygulamalarına başlansa da karbon nanotüplerin büyük çaplı ticari uygulamaları için biraz daha zamana ihtiyaç vardır.

Nanotüplerin ve nanoteknolojinin bilişim ve iletişim, elektronik, biyoteknoloji, tıp, savunma, tekstil, makine, inşaat vb. alanlardaki çalışmaları gelecek uygulamaları için büyük önem taşımaktadır. Endüstriyel uygulamalarının günümüzde kısıtlı olmasına rağmen, yapılan deneysel çalışmalar sonucunda nanotüplerin özelliklerinin kullanılabilirliği ispatlandığı için gelecekte yaygın bir kullanım alanına sahip olacağı öngörülmektedir.

Nanoteknolojinin potansiyel kullanım alanları aşağıda yer almaktadır:

- Mikrosensörlerin, mikromakinaların, optoelektronik elemanların imalatı ve uygun şekilde bir araya getirilmesinde,
- Lazer yapımında,
- Trafik sensörü olarak uçak ve otomobilleri tanımada
- Medikal alanlarda, mikro cerrahide, ilaç endüstrisinde,
- DNA modifikasyonunda,
- Kozmetik sanayide,
- Su tutmayan giysi üretiminde,
- Güneş pillerinde,
- Bilgisayar teknolojisinde, kapasitör, transistör ve foto diyot yapımında

uygulama alanları bulunmaktadır.



Şekil 3.17 : Karbon nanotüplerin kullanım alanları

## **4. DENEYSEL BÖLÜM**

### **4.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler**

Deneysel çalışmalarda monomer olarak metil metakrilat (MMA %99, Merck) ve 2-(Dietilamino) etil metakrilat (DEAEMA, %99, Sigma-Aldrich) bazik alümina kolondan geçirilerek kullanılmıştır. Benzofenon (BP, %99, Sigma-Aldrich) etanolden kristallendirilerek kullanılmıştır. 1-(Bromoasetil) piren (%97, Sigma-Aldrich), karbon nanotüp (CNT, Baytubes, çok duvarlı), kloroform (CHCl<sub>3</sub>, Merck), hekzan (Merck) dimetilformamid (Merck) ve tetrahidrofuran (THF, % 99,8, J.T. Baker) hiçbir saflaştırma prosedürü uygulanmadan kullanılmıştır.

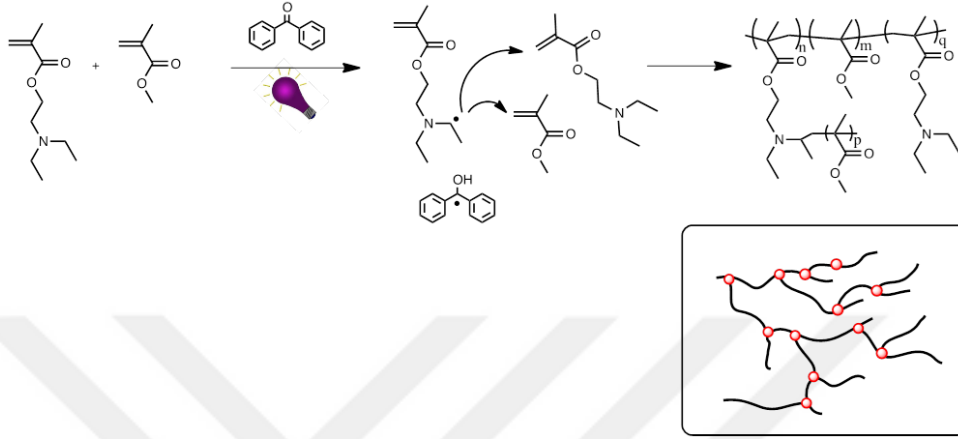
### **4.2 Kullanılan Cihazlar ve Yardımcı Gereçler**

UV-Visible spektrumları Hitachi U-2900 spektrofotometresi, floresans spektrumları ise Hitachi F-4500 floresans spektrofotometresi kullanılarak ölçülmüştür. <sup>1</sup>H NMR ölçümleri, Bruker 500 Mhz cihazında çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> kullanılarak alınmıştır. Jel geçirgenlik kromatografisi (Viscotek GPC) ölçümleri, 1 mL/dk akış hızında mobil faz olarak THF ile birlikte üç yüksek çözünürlüklü kolon (G2000H HR, G3000H HR ve G4000H HR) kullanılarak, refraktif indeks (RI) ve ışık saçınım (LS) dedektörleri varlığında yapılmıştır. Molekül ağırlıklarının belirlenmesi için lineer polistiren standartları kullanılmıştır. TGA ölçümleri, Seiko TG/DTA 6300 cihazında 30 °C ile 750 °C aralığında, 10 °C/dk ısıtma hızında ve azot atmosferi altında yapılmıştır. Fotopolimerizasyonlar için, 8 W' lık ve 350 nm dalgaboyunda ışık yayan 18 adet UV lamba bulunan hava soğutmalı fotoreaktör kullanılmıştır.

### **4.3 Amin Bazlı Yüksek Dallanmış Kopolimerlerin Fotopolimerizasyon Yöntemi ile Sentezi**

MMA ve DEAEMA monomerleri belirlenen miktarlarda Pyrex tüplerin içerisine eklendi. Bu karışımın üzerine fotobaşlatıcı olarak benzofenon tartılarak ilave edildi. Son olarak da monomer karışımlarına kloroform eklenerek homojen olarak karışması

sağlandı. Daha sonra tüp içerisindeki karışımdan 10 dakika süre ile azot gazı geçirilerek fotoreaktörde 2 saat süreyle aydınlatıldı. 2 saatin sonunda tüp fotoreaktörden alınarak 50 mL heksanda çöktürüldü. Filtre edilen polimer vakum altında kurutulduktan sonra dönüşümleri hesaplandı. Gerçekleştirilen reaksiyonun öngörülen polimerizasyon mekanizması Şekil 4.1’de görülmektedir.



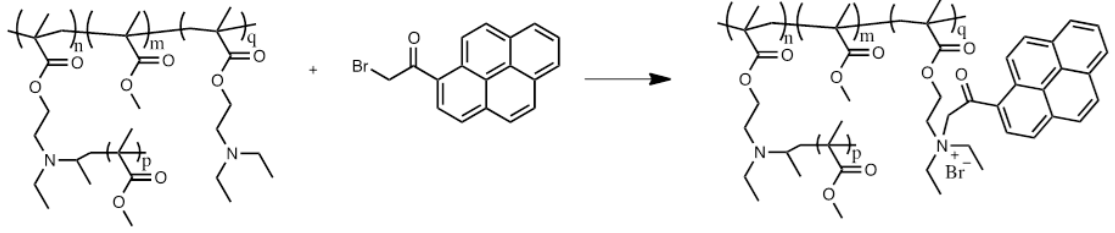
**Şekil 4.1 :** Amin bazlı yüksek dallanmış kopolimerlerin UV polimerizasyonla tek kademedeki sentezi.

#### 4.4 Yüksek Dallanmış Kopolimerlerin Menshutkin Klık Kimyası Kullanılarak 1-(Bromoasetil) Piren ile Modifikasyonu

Fotopolimerizasyon ile elde edilen yüksek dallanmış kopolimerler, ikinci adımda 1-(Bromoasetil) piren molekülleriyle modifiye edilerek piren fonksiyoneli kazandırılmıştır. Dallanmış kopolimer 0.2 g tartılarak üzerine 2 mL DMF eklendi ve polimer tamamen çözünene kadar karıştırıldı. Bu karışıma 0.04 g 1-(Bromoasetil) piren ilave edildi. 1-(Bromoasetil) pirenin eklenmesiyle tüp içerisinde koyu sarı renkli bir çözelti elde edildi. Bu çözelti hava atmosferinde ve oda sıcaklığında 24 saat karışmaya bırakıldı. Reaksiyon sonunda çözelti renginin koyu kırmızıya döndüğü görüldü. Çözeltideki DMF’ in tamamı döner buharlaştırıcıda tamamen uçurulduktan sonra kalan katı maddeye 3 mL THF eklenerek katı polimerin tamamının çözünmesi sağlandı. Elde edilen bu çözelti, soğuk heksanda yavaş yavaş çöktürüldü. Bu çöz-çöktür işlemi bir kez daha tekrarlanarak reaksiyona girmemiş olan piren yapıları ortamdan uzaklaştırıldı. Daha sonra süzülen malzeme vakum etüvünde kurularak tartıldı.



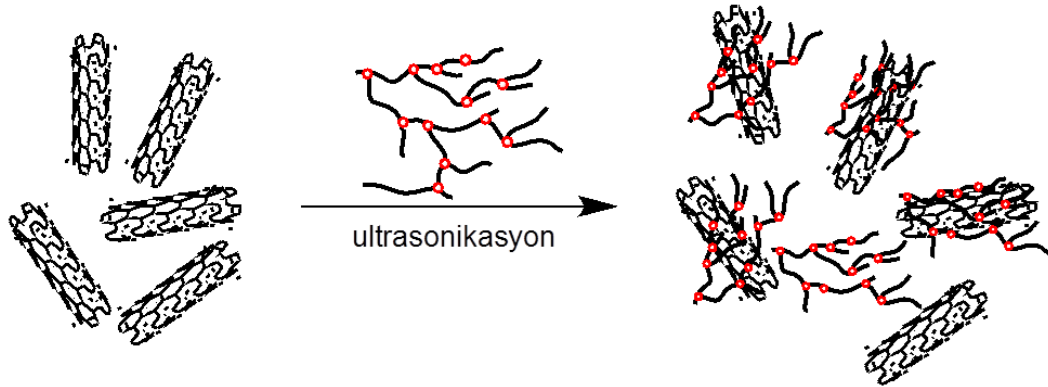
Tüm kopolimerlerin modifikasyonu ağırlıkça aynı miktarlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.2 :** Yüksek Dallanmış Kopolimerlerin Menshutkin Klık Kimyası kullanılarak 1-(Bromoasetil) piren ile modifikasyonu.

#### 4.5 Piren Fonksiyonel Yüksek Dallanmış Kopolimerlerin Karbon Nanotüplerle $\pi$ - $\pi$ Etkileşimler Yardımıyla Modifikasyonu

Elde edilen piren fonksiyonel dallanmış kopolimerler 0.08 g tartılarak cam balona alındı. Üzerine 10 mL THF eklenerek polimerin tamamen çözünmesi sağlandı. Polimer çözüldükten sonra 0.04 g karbon nanotüp tartılarak cam balona ilave edildi. Ağız kapatılan cam balon günde 2 defa 5'er dakika süre ile ultrasonik banyoya tutularak karbon nanotüplerin çözücü içerisinde daha fazla dağılması sağlandı ve karıştırıcıya alınan cam balon ışıktan korunarak 4 gün süreyle karışmaya bırakıldı. 4 günün sonunda karıştırıcıdan alınan karışım teflon membran yardımıyla vakumlanarak süzüldü ve bağlanmamış kopolimerlerin uzaklaştırılması sağlandı. Süzme işlemi sırasında membran üstünde kalan katı maddeye 10 mL temiz THF ile yıkama işlemi uygulandı. Elde edilen modifiye karbon nanotüp örnekleri oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu.



**Şekil 4.3 :** Piren modifiye yüksek dallanmış kopolimerlerin karbon nanotüplere  $\pi$ - $\pi$  etkileşimlerle tutunması.

#### **4.6 Piren Bağlı Yüksek Dallanmış Kopolimer Modifiye Karbon Nanotüp Yapısının Asidik Ortamda Dispersiyonu**

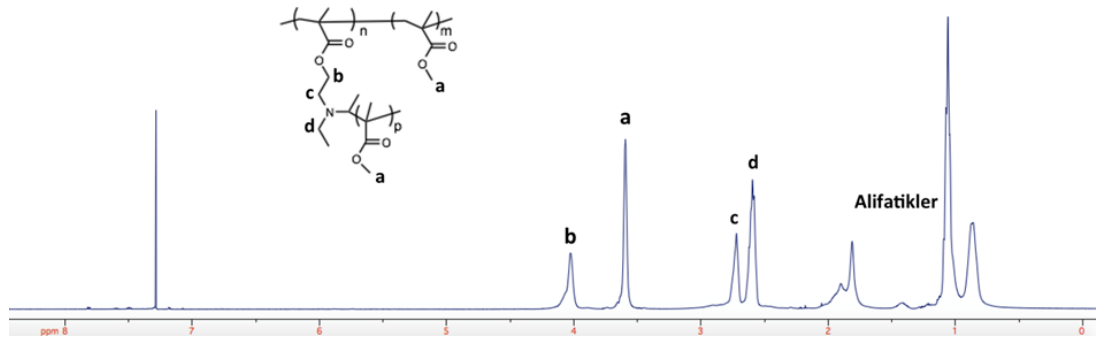
Piren ile modifiye edilerek karbon nanotüplere bağlanan dallanmış kopolimer tartılarak tüpe eklendi. Daha sonra üzerine su ilave edilerek tüpün ağzı kapatıldı. Bir süre ultrasonik banyoda tutulan modifiye karbon nanotüpler su içerisinde herhangi bir şekilde dağılma göstermedi. Daha sonra tüpe 2-3 damla HCl eklenerek tekrar ultrasonik banyoda 5 dakika süre ile karıştırıldı.



## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 5.1 Yüksek Dallanmış Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

II. tip ticari bir fotobaşlatıcı olan benzofenon varlığında MMA ve DEAEMA monomerleri kullanılarak dallanmış kopolimerler tek kademede başarıyla sentezlenmiştir. Şekil 4.1’de görülen polimerizasyon mekanizmasına göre benzofenonun doğası gereği tersiyer amin gruplarından hidrojen abstraksiyonu sonucu DEAEMA monomerlerinde ve/veya lineer kopolimerin DEAEMA segmentlerinde reaktif radikaller oluşturması sonucu, ortamdaki monomerler yan zincirlerden büyüyerek yüksek dallanmış kopolimerler oluşturmaktadırlar. Kopolimerizasyonun karakterini belirlemek için monomer ve komonomerin farklı oranlarında (DEAEMA:MMA=5:95/ 20:80/ 50:50/ 100:0 % mol) polimerizasyonları gerçekleştirilmiş ve monomerlerin reaktivite oranları  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarından hesaplanmıştır. Şekil 5.1’de %5 DEAEMA /%95 MMA oranındaki yüksek dallanmış kopolimerin  $^1\text{H}$  NMR’ı görülmektedir.



**Şekil 5.1 :** Amin bazlı yüksek dallanmış kopolimerlerin UV polimerizasyonla tek kademede senteziyle elde edilen D-5 kopolimerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

DEAEMA ve MMA’ nın fotopolimerizasyonu sonucunda oluşan yüksek dallanmış kopolimerlerin  $^1\text{H}$  NMR hesaplamalarına göre monomer reaktivite oranlarının ( $r_{\text{MMA}}=1$ ,  $r_{\text{DEAEMA}}=1$ ) olduğu ve polimerizasyonun ideal kopolimerizasyon karakteri gösterdiği tespit edilmiştir (Çizelge 5.1). Öte yandan, DEAEMA miktarı

arttikça polimerizasyon dönüşümünün orantılı olarak azaldığı açıkça görülmektedir. DEAEMA monomerinin yapısında bulunan tersiyer amin grubunun fotopolimerizasyonda zincir transferi arttırıcı etkisi olduğu bilinmektedir. Çalışmada da artan amin miktarı transferi arttırmakta ve polimerizasyon sırasında zincir oluşumunu yavaşlatmaktadır. Literatürdeki bir çok çalışmada zincir transferinin baskın olduğu durumlarda molekül ağırlıklarının düştüğü rapor edilmiştir. Ancak polimer ana zincirindeki DEAEMA segmentlerinin varlığı sayesinde transferlerin yine bu yapılara olması sayesinde büyüyen zincirler dal şeklinde ilerlediklerinden dolayı molekül ağırlıklarında ciddi artışlar görülmektedir. Çizelge 5.1'e bakıldığında gerçek molekül ağırlığını temsil eden LS dedektör sonuçları, DEAEMA miktarı arttikça polimer molekül ağırlığının da hızlı bir şekilde yükseldiğini göstermektedir. Bununla birlikte, refraktif indeks (RI) ve ışık saçınım (LS) dedektörlerinden elde edilen Mn değerlerinin arasındaki farkın büyük olması yapının dallanma miktarının DEAEMA miktarının arttırılmasıyla yükseldiğini göstermektedir. Dallanmış polimerlerin lineer yapıdaki polimerlere oranla daha farklı fiziksel özelliklerinin bulunması sebebiyle, lineer olmayan makromoleküller GPC kolonlarını daha geç terk etmekte ve bu da dallanmış polimerlerin Mn (GPC-RI) değerlerinin gerçek değerlerin çok altında çıkmasına sebep olmaktadır. Bu yüzden  $R_M$  değerlerinde 1'den 0'a yaklaştıkça, dallanma miktarının arttığı tespit edilmiştir.

**Çizelge 5.1** : DEAEMA ve MMA monomerlerinin farklı % mol oranlarında kloroform içerisindeki fotopolimerizasyon sonuçları

Ürün	DEAEMA <sup>a</sup> (% mmol)	Polimerdeki DEAEMA <sup>b</sup> (% mmol)	Dönüşüm <sup>c</sup> (%)	$M_n$ (GPC-RI) <sup>d</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_n$ (GPC-LS) <sup>e</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$R_M$ <sup>f</sup>
D-5	5	4.9	65	5720	18100	0.31
D-20	20	20	57	6100	21000	0.29
D-50	50	49	33	10000	104000	0.096
D-100	100	100	<2	-	-	-

<sup>a</sup> MMA=1 mL, reaksiyon süresi 2 saat, BP miktarı=% 1 mmol

<sup>b</sup> <sup>1</sup>H NMR ile hesaplanmıştır.

<sup>c</sup> Gravimetrik olarak hesaplanmıştır.

<sup>d</sup> Lineer PS standartlarına göre kalibre edilmiş GPC' nin RI dedektörüne göre hesaplanmıştır.

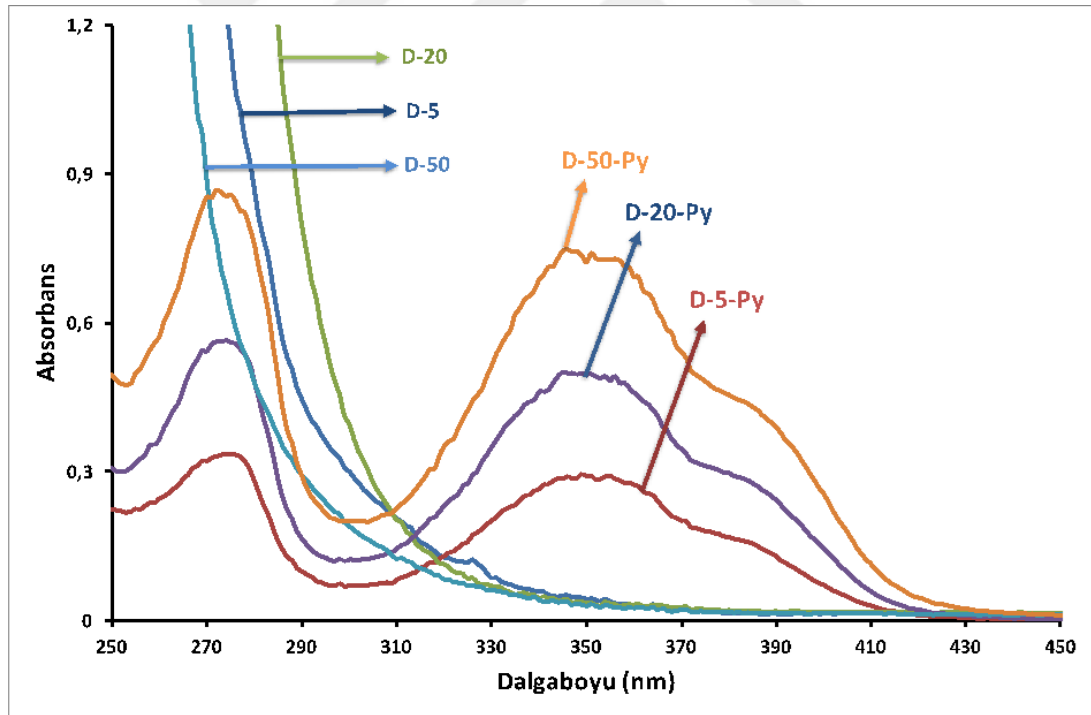
<sup>e</sup> GPC' nin LS dedektörüne göre hesaplanmıştır.

<sup>f</sup>  $R_m = M_n$  (GPC-RI) /  $M_n$  (GPC-LS)

## 5.2 Yüksek Dallanmış Kopolimerlere Floresans Aktif Piren Yapılarının Bağlanması ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Farklı kompozisyonlara sahip tersiyer amin bazlı yüksek dallanmış polimerlere 1-(Bromoasetil) piren molekülü ağırlıkça aynı olacak şekilde Menshutkin Kimyası kullanılarak, kopolimerler modifiye edilmişlerdir (Şekil 4.2). Reaksiyona girmemiş piren moleküllerinin uzaklaştırılması için elde edilen kopolimerler çöz çöktür yapılarak saflaştırılmışlardır. Piren bağlanmış polimerlerin fotofiziksel özelliklerinin aydınlatılması için UV-vis spektrofotometre ve floresans spektrometre kullanılmıştır.

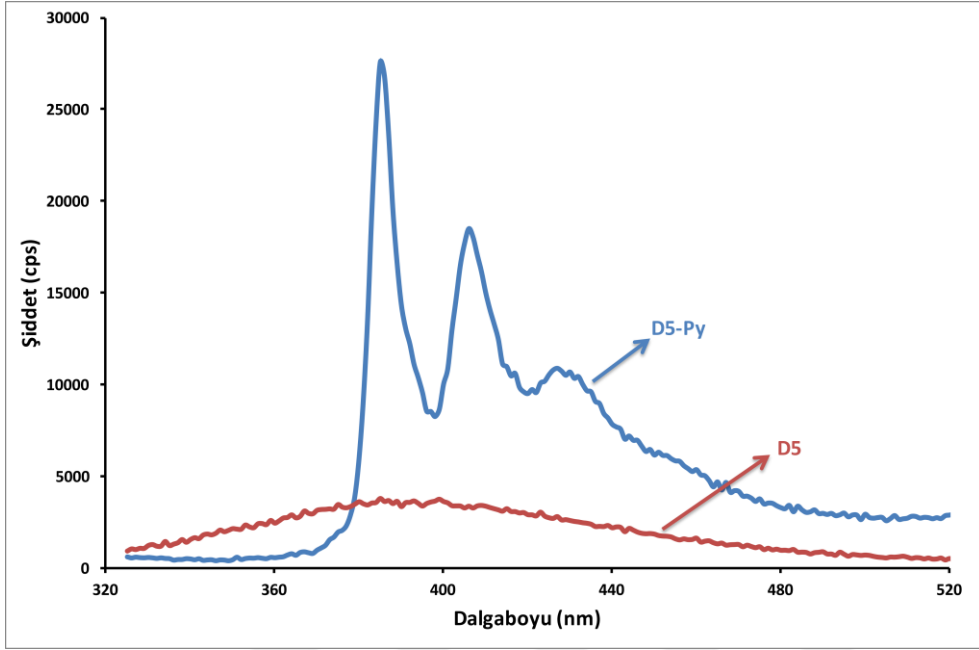
Şekil 5.2’de piren ile modifiye edilmeden önce ve edildikten sonraki yüksek dallanmış kopolimerlerin absorpsiyon grafikleri görülmektedir. Piren bağlı olmayan kopolimerlerin 350 nm’den sonra herhangi bir absorpsiyon pikine sahip olmadıkları, ancak piren bağlı yapıların 430 nm’ ye kadar absorpsiyon özelliği taşıdıkları tespit edilmiştir. Ayrıca kopolimer içerisinde bulunan DEAEMA miktarı ile doğru orantılı olarak piren molekülünün bağlı olduğu absorpsiyon değerlerinden görülmektedir.



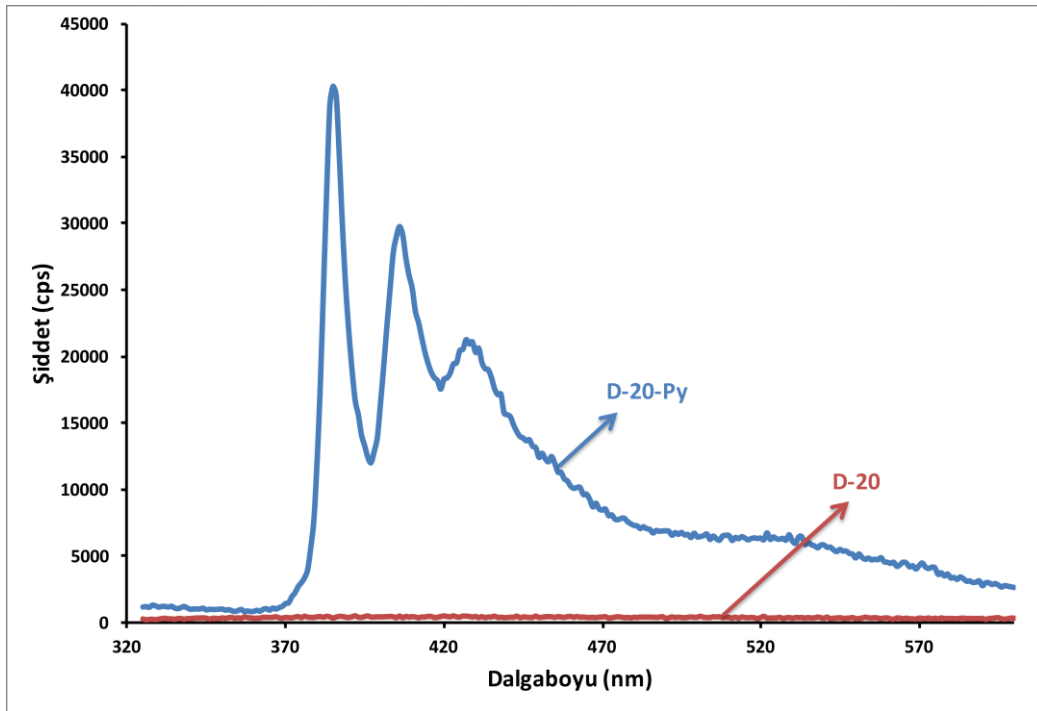
Şekil 5.2 : Yüksek dallanmış kopolimerler ve bu kopolimerlerin 1-(Bromoasetil) piren ile modifiye edilmiş kopolimerlerinin UV spektrum grafikleri.

Tüm kopolimerler ve piren modifiye kopolimerlerin floresans grafikleri incelendiğinde, piren modifiye dallanmış kopolimerlerin 360-480 nm arasında piren

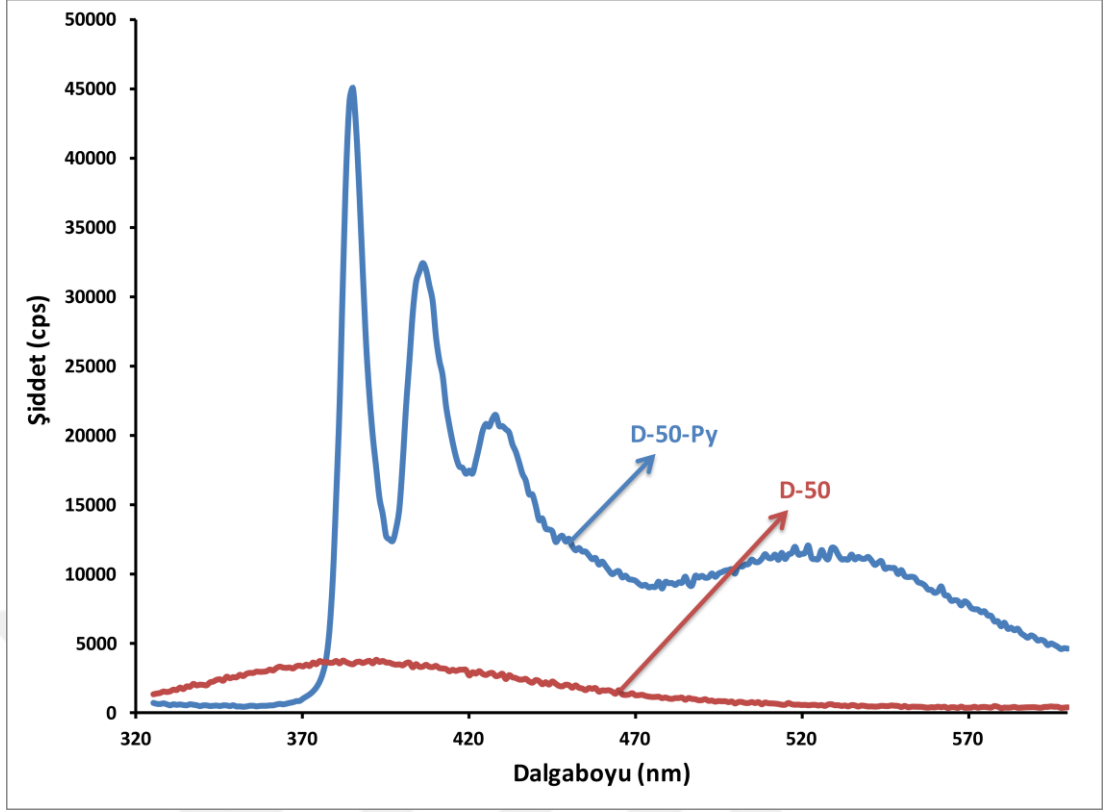
molekülüne ait karakteristik floresans yayını piklerini sergiledikleri görülmektedir (Şekil 5.3, 5.4 ve 5.5). Öte yandan, piren bağlanmamış dallanmış kopolimerlerde beklendiği gibi herhangi bir floresans piki gözlenmemiştir.



Şekil 5.3 : D-5 (4.5 mg/mL) ve D-5-Py kopolimerlerinin floresans spektrum grafikleri  $\lambda_{\text{uyarılma}}=320$  nm.



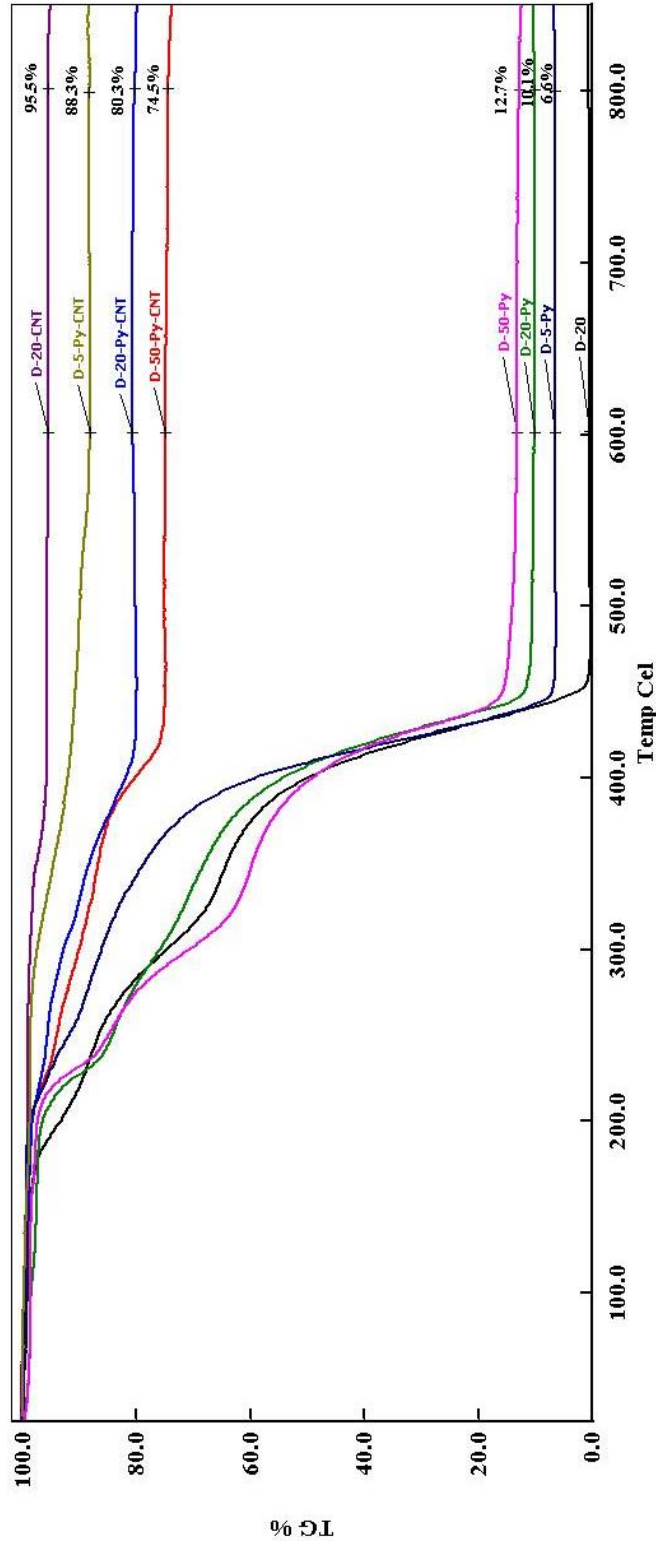
Şekil 5.4 : D-20 (2 mg/mL) ve D-20-Py kopolimerlerinin floresans spektrum grafikleri  $\lambda_{\text{uyarılma}}=320$  nm.



Şekil 5.5: D-50 (3.5 mg/mL) ve D-50-Py kopolimerlerinin floresans spektrum grafikleri  $\lambda_{\text{uyarılma}}=320$  nm

### 5.3 Yüksek Dallanmış Kopolimerlerin Karbon Nanotüplere Bağlanması ve Isıl Özelliklerinin İncelenmesi

Piren modifiye edilmiş ve edilmemiş tüm dallanmış kopolimerler deneysel kısımda bahsedilen prosedüre bağlı kalınarak karbon nanotüplerle  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri kullanılarak modifiye edilmişlerdir. Elde edilen karbon nanotüp örneklerinin ısıl dayanımlarının belirlenebilmesi için TGA cihazı kullanılarak azot atmosferinde dakikada  $10^{\circ}\text{C}$  sıcaklık arttırımı ile ısıl özellikleri incelenmiştir. Piren bağlı olmayan kopolimerlerin  $450^{\circ}\text{C}$ ' den sonra tamamının bozunduğu açıkça görülmektedir (D-20). Bununla birlikte, piren modifikasyonu uygulanan dallanmış polimerlerin yapılarında hem aromatik hem de iyonik yüklerin bulunması sebebiyle  $450^{\circ}\text{C}$ ' den sonra kütle kaybına uğramadıkları ve piren miktarı arttıkça kül miktarının da doğru orantılı olarak arttığı gözlenmiştir (D-5-Py, D-20-Py, D-50-Py). Piren modifiye edilmiş ve edilmemiş kopolimerlerin karbon nanotüplerle olan ürünleri incelendiğinde, piren bağlanma derecesi yükseldikçe ısıl kararlılığın yükseldiği tespit edilmiştir (D-5-Py-CNT, D-20-Py-CNT, D-50-Py-CNT).



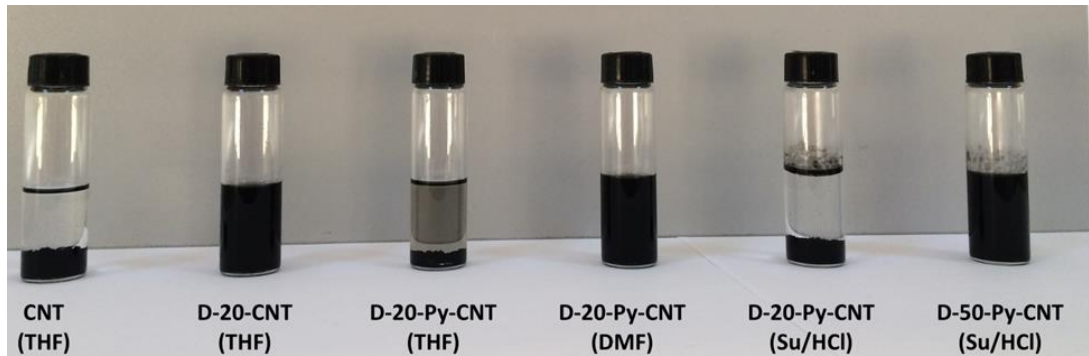
**Şekil 5.6 :** Yüksek dallanmış kopolimerlerin 1-(Bromoasetil) piren ile modifiye edilmiş ve modifiye kopolimerlere karbon nanotüp bağlanmış yapılarının TGA grafiği



#### 5.4 Karbon Nanotüplere Bağlanmış Yüksek Dallanmış Kopolimerlerin Çeşitli Çözücülerde Dağılma Özelliklerinin İncelenmesi

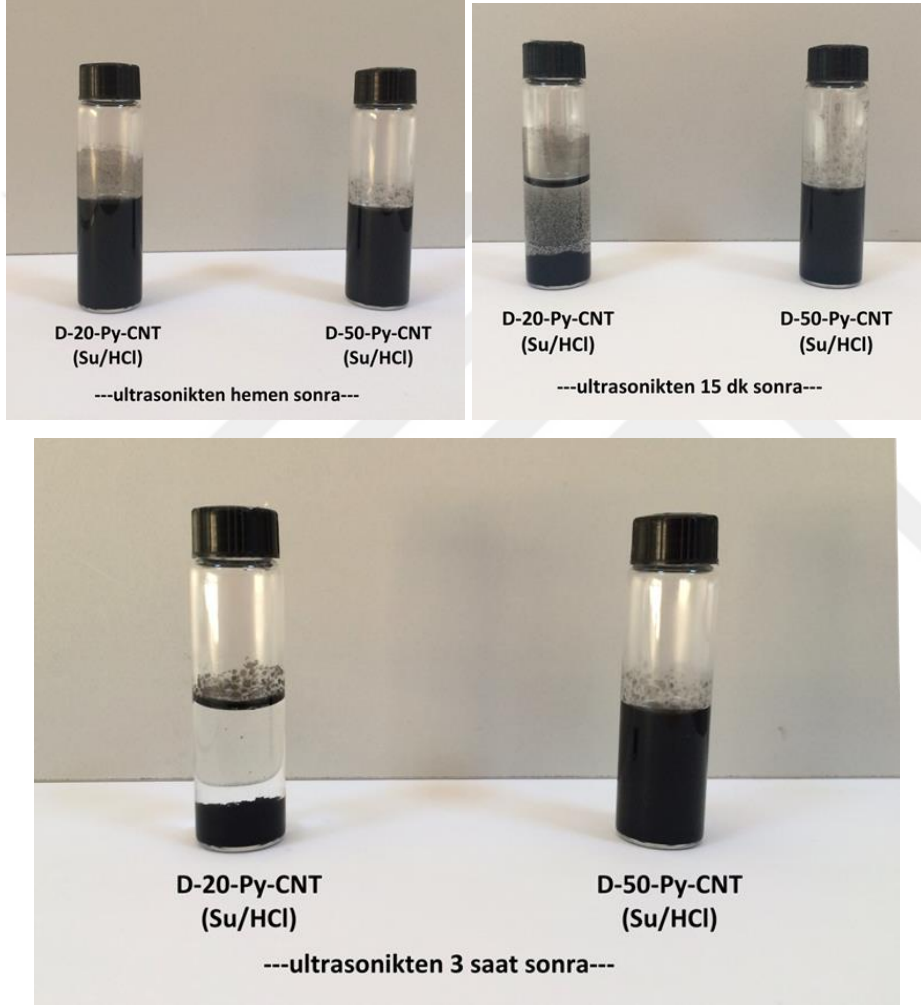
Dağılma özelliklerinin belirlenebilmesi için tüm örnekler eşit miktarda tartılarak eşit miktarda çözücü ile ultrasonik banyoda 5'er dakika karıştırılmışlardır (3 mg/5mL). Ultrasonik banyoda karıştırma işleminden 1 saat sonra örnekler fotoğraflanmıştır. Şekil 5.7'de görüldüğü gibi modifiye edilmemiş karbon nanotüpün THF'deki çözeltisi kararlı bir dağılma göstermediği için saf karbon nanotüpte çökme gözlenmiştir. D-20-CNT örneğinin ise yapısında iyonik yapılar bulunmamasından dolayı DMF'e göre daha apolar olan THF içerisinde kararlı bir dağılım sergilediği tespit edilmiştir. Pirenle modifiye edilmiş dallanmış kopolimerle hazırlanan karbon nanotüp örneği D-20-Py-CNT ise DMF içerisinde kararlı bir dağılım göstermekteyken, aynı örneğin THF içindeki çözeltisinde büyük oranda çökme görülmüştür. Bunun sebebi olarak piren modifikasyonu sonrası yapıdaki iyonik karakterlerin baskın olması ve bu yapının polar çözücülerle daha iyi etkileşimi sonucu DMF içinde çok daha kararlı dağılım gösterdiği düşünülmektedir.

Fakat D-20-Py-CNT örneğinin yapısındaki iyonik karakter su içinde dağılmasında etkili olmazken, düşük pH ortamındaki su içerisinde de kararlı bir dağılım gözlenmemiştir. Öte yandan amin bileşimi ve piren miktarı (dolayısıyla iyon miktarı) daha yüksek olan D-50-Py-CNT örneği düşük pH ortamında üstün bir dağılma ve kararlı bir dağılım sergilemiştir. Düşük pH'ta 1-(Bromoasetil) piren ile kuaternize olmamış tersiyer aminlerin HCl ile kuaternizasyonu ile yapıdaki iyonik karakter miktarı hızla artmakta ve D-50-Py-CNT örneği su içerisinde kararlı bir dağılım göstermektedirler.



Şekil 5.7 : Karbon nanotüplere bağlanmış yüksek dallanmış kopolimerlerin ve saf karbon nanotüpün çeşitli çözücülerde dağılma davranışları (0.6 mg/mL).

D-20-Py-CNT ve D-50-Py-CNT'nin Su/ HCl ortamında süreye bağlı dağılım davranışları Şekil 5.8' de görülmektedir. Molce % 20 DEAEMA segmenti içeren piren modifiye karbon nanotüp (D-20-Py-CNT) asidik sulu çözelti içerisinde 15 dakika sonrasında kararlılığını kaybederken, D-50-Py-CNT örneği ultrasonik karıştırma işleminden 3 saat sonrasında bile kararlı dağılım göstermeye devam etmektedir.



**Şekil 5.8 :** D-20-Py-CNT ve D-50-Py-CNT'nin Su/ HCl ortamında süreye bağlı dağılım davranışları.

## 6. SONUÇ

Fonksiyonel gruplar içeren çeşitli monomerler II. Tip bir fotobaşlatıcı varlığında yüksek dallanmış kopolimerlerin sentezine sebep olmaktadır. Elde edilen bu kopolimerler tek kademedede başarıyla sentezlenmişler ve GPC, <sup>1</sup>H NMR, TGA, UV ve floresans spektrometre ile karakterize edilmişlerdir. <sup>1</sup>H NMR sonuçlarına göre DEAEMA ve MMA monomerleri ideal kopolimerizasyon karakteri sergilemekte ve benzofenon varlığında istenilen kompozisyonda dallanmış kopolimerlerin sentezlenebileceğini göstermektedirler. Sentezlenen amin bazlı dallanmış kopolimerler, Menshutkin Kimyası kullanılarak oda sıcaklığında piren halojenürlerle kolaylıkla modifiye edilebilmektedirler. TGA sonuçlarına göre elde edilen iyonik karakterli piren modifiye dallanmış kopolimerler ve bu kopolimerlerin karbon nanotüp ürünleri yüksek ısı dayanıma sahiptirler. Modifiye edilmiş karbon nanotüpler polar çözücülerde kararlı dağılım gösterirken aynı zamanda düşük pH ortamlarında sulu çözeltilerde de dağılabilme özelliği gösterebilmektedirler. Ancak su içerisindeki bu kararlı dağılımın, DEAEMA segmentlerinin %50 ve üzerinde olduğu kopolimerlerde mümkün olduğu tespit edilmiştir.



## 7. KAYNAKLAR

- Andrews R.**, 2001. Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.Cilt 26, sayı.3, Sf.145-249.
- Aydin, M, Arsu, N, Yagci, Y.**, 2005. Mechanistic study of photoinitiated free radical polymerization using thioxanthone thioacetic acid as one-component type II photoinitiator, Macromolecules, 38 (10): 4133-4138.
- Bektas, S., Ciftci, M., Yagci, Y.**, 2013. Hyperbranched Polymers by Visible Light Induced Self-Condensing Vinyl Polymerization and Their Modifications, Macromolecules, 46:6751-6757.
- Bozdemir S. B.**, 2013. Synthesis and characterization of bromo-functional hayperbranched polymers by self condensing vinyl polymerization under visible light and modification, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Cowan D.O., Drisko R.L.**, 1976. Elements of Organic Photochemistry, Plenum Press, NewYork and London.
- Davidson R.S.**, 1999. Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing, SITA Technology Ltd., London.
- Dewar, M. J. S., Dougherty, R. C.**, 1975. The PMO Theory of Organic Chemistry, Plenum Press, New York.
- Dietliker K.**, 1991. Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints, Vol.III Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polimerization, Ed.P.T.Oldring, SITA.
- Doğan N.**, 2013. Karbon nanotüplerin ısı analizi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Enginol B.**, 2009. N,N-Dietiloamin bağlı benzofenon türevi tek bileşenli fotobaşlatıcı sentezi, karakterizasyonu ve fotopolimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Fouassier, J.P.**, 1995. Photopolymerization and Photocuring, Munich, Hanser Publishers.
- Gao, C., Yan, D.**, 2003. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications, Prog. Polym. Sci., 29 (2004)c183–275.
- Guillet, J.**, 1985. Polymer Photophysics and Photochemistry, Cambridge University Press, Cambridge.
- Güler Ö.**, 2011. Mekano-termal yöntem ile karon nanotüp üretimi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Karkare M.**, 2008. Nanotechnology Fundamentals and Applications, I.K. International, New Delhi.
- Keçici Z.**, 2014. Yüksek dallanmalara sahip kopolimerlerin serbest radikal polimerizasyonla sentezlenmesi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yalova.
- Kemp W.**, 1987. Organic Spectroscopy, Second Eddition, Mac Millan.
- Klajnert B. and Bryszewska M.**, 2001. Dendrimers: Properties and applications, Acta Biochimica Polonica, Vol.48, pp.199-208.
- Kumar P., Meena K.P., Kumar P., Choudhary C., Thakur D.S. and Bajpayee P.**, 2010. Dendrimer: A Novel polymer for drug delivery, Vol. 1(6), pp.252-269.
- Lakowicz, J. R.**, 1999. Principles of Fluorescence Spectroscopy, Kluwer Academic/Plenum, New York.
- Matyjaszewski, K., Tsarevsky, N. V.**, 2014. Macromolecular Engineering by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), J. Am. Chem. Soc., 136, 6513-6533
- McQuarrie, Donald, A.**, 1983. Quantum Chemistry, Will Valley, California.
- Mishra M.K., Yagci Y.**, 1998. Handbook of Radical Vinyl Polymerization, Chapter 7, New York.
- Mutlu A.**, 2009. 4- [Fenil(2,4,6 Trimetilbenzoil) fosforil]-9H-Tiyokzanten-9-on başlatıcısının sentezi ve fotopolimerizasyondaki etkinliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Nguyen T. N., West, J. L.,** 2002. Photopolymerizable hydrogels for tissue engineering applications, *Biomaterials*,(23), 4307-14.
- Odian G.,** 1981. Principles of Polymerization, Wiley-Interscience Press.
- Pappas S.P.,** 1987. UV Curing Science and Technology, Vol. I, Technology Marketing Corporation, Standford, C.A.
- Pierson O.H.,** 1993. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes Properties, Processing and Applications, Noyes Publication, New Jersey.
- Pitois, C., Wiesmann, D., Lindgren, M. and Hult A.,** 2001. Functionalized fluorinated hyperbranched polymers for optical waveguide applications, *Adv. Mater.*, Vol.13, pp.1483-1487.
- Pushkar S., Philip A., Pathak K., Pathak D.,** 2006. Dendrimers: Nanotechnology Derived Novel Polymers in Drug Delivery, *Indian J. Pharm. Educ. Res.*, Vol.40 (3), pp.153-158.
- Rabek J.F.,** 1996. Photodegradation of Polymers, Springer, Berlin and New York.
- Ranby B., Rabek F.J.,** 1975. Photodegradation Photo-Oxidation and Photostabilization of Polymers, John Wiley and Sons, London.
- Sakthivel T., Florence, A.T.,** 2003. Adsorption of Amphipathic Dendrons on Polystyrene Nanoparticles, *Int. J. Pharm.*, Vol.254, pp.23-26.
- Segawa Y., Higashihara T., Ueda M.,** 2012. Synthesis of hyperbranched polymers with controlled structure, *Polym. Chem.*, 2013, 4, 1746.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A.,** 1992. Principles of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing, Fort Worth.
- Solomon, D., Moad, G.,** 1995. The Chemistry of Free Radical Polymerization, Elsevier Science.
- Temel, G., Arsu, N.,** 2009. One- pot synthesis of water soluble polymeric photoinitiator via thioxanthone and sulfonation process, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 202, 63-66.

- Temel G., Arsu N., ve Yagci Y.,** 2006. Polymeric Side Chain Thioxanthone Photoinitiator for Free Radical Polymerization, *Polymer Bulletin*, 57:51-56.
- Temel G., Aydogan B., Arsu N., Yagci Y.,** 2009. Synthesis of block and star copolymers by photoinduced radical coupling process, *Journal of Polymer Science Part 47(11)*, 2938-2947.
- Tomalia D.A.,** 2004. Birth of New Macromolecular Architecture: Dendrimers as Quantized Building Blocks for Nanoscale Synthetic, *Aldrichimica ACTA, Organic Chemistry*, Vol.37, pp.39-57.
- Tomalia D.A., Baker H., Dewald J.R., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P.,** 1985. A new class of polymers: Starburst-dendritic macromolecules, *Polym. J.*, Vol.17, pp.117-132.
- Turro N.J.,** 1991. *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, N.Y.
- Yağci Y., Jockusch S., Turro N.J.,** 2010. Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities, *Macromolecules*, 43, 6245–6260.
- Yan D., Gao C., Frey H.,** 2011. *Hyperbranched polymers synthesis, properties and applications*, John Wiley and Sons, USA.
- Zheng Y., Li S., Wenga Z., Gao C.,** 2015. Hyperbranched polymers: advances from synthesis to applications, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 4091.
- Wayne R.P.,** 1970. *Photochemistry*, University Lectures, London.





## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad:** Merve Ün

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Niğde, 1990

**Adres:** Dere Mahallesi, Mine Sokak No: 3/5 Merkez-YALOVA

**E-Posta:** merveun90@gmail.com

**Lisans:** Polimer Mühendisliği, Yalova Üniversitesi

## TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Un M., Temel G., 2016, Karbon nanotüplerin iyonik karakterli yüksek dallanmış kopolimerlerle su içerisinde disperse edilmesi ve özelliklerinin incelenmesi. 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Ağustos, 23-26, 2016, İzmir/TÜRKİYE