
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

ORGANOMETALİK TUZLAR İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CAMSI POLİMERLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Melike ÇAĞLAYAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAYIS 2015

MELİKE ÇAĞLAYAN tarafından hazırlanan "ORGANOMETALİK TUZLAR İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CAMSI POLİMERLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Fizikokimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Bekir SARI
Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi ...……

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Başkan: Prof. Dr. Günay KİBARER
Kimya Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi ……...

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Üye: Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA
Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi ……...

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

Tez Savunma Tarihi: 18/05/2015

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

…….…….

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Melike Çağlayan

ORGANOMETALİK TUZLAR İLE MODİFİYE EDİLMİŞ CAMSI POLİMERLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Melike ÇAĞLAYAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2015

ÖZET

Bu çalışmada, önce bir diamin ve benzoik asit türevi kullanılarak ligand sentezlendi. Ardından bu ligand ile uygun geçiş metali iyonlarından özgün organometalik tuzlar sentezlendi. Uygun çözücüler kullanılarak, polistiren (PS) ve poli(metil metakrilat) (PMMA)'ın şeffaf, camsı filmleri döküldü. Sonra PS'e ve PMMA'a organometalik tuzlar katkılanarak renkli kompozit filmleri hazırlandı. Daha sonra, optimize edilmiş oranda hazırlanan saydam ve tekdüze PS/PMMA blend filmi, sentezlenen organometalik tuzlar ile katkılanarak modifiye edildi. Katkısız PS ve PMMA filmleri, organometalik tuzlar ile modifiye edilmiş kompozit filmleri ile kıyaslanarak karakterize edildi. Sentezlenen ligandın ve metal komplekslerinin yapısal analizleri LC-MS, ^{1}H-NMR, FTIR, UV-GB, element analizi ve XRD ile belirlendi. Ligand ve metal komplekslerinin oda sıcaklığındaki ve farklı sıcaklıklardaki iletkenlikleri dört nokta tekniği ile ölçüldü. Sentezlenen komplekslerin manyetik özellikleri manyetik duyarlılık testleri ile incelendi ve oktahedral yapıda oldukları bulundu. Filmlerin morfolojik özellikleri SEM ve AFM ile, ısıl geçişleri ve kararlılıkları DSC ve TGA ile, mekanik özellikleri çekme-germe testleri ile, optik özellikleri ise refraktometre ile karakterize edildi. Sonuçta PS, PMMA ve PS/PMMA esaslı, Co(II), Ni (II), Cu (II) ve Cr (III) içeren organometalik tuzlar ile modifiye edilmiş, yeterli ısıl kararlılığa ve kalıcı renklere sahip, saydam ve katlanabilir özgün kompozit filmleri elde edildi.

Bilim Kodu : 201.1.117

Anahtar Kelimeler : Camsı polimerler, organometalik tuz, metal kompleksi, kompozit, blend

Sayfa Adedi : 123

Danışman : Prof. Dr. Bekir SARI

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF GLASSY POLYMERS MODIFIED WITH ORGANOMETALLIC SALTS

(M. Sc. Thesis)

Melike ÇAĞLAYAN

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2015

ABSTRACT

In this study, firstly, ligand was synthesized by using a diamine and a benzoic acid derivative. Afterwards unique organometallic salts were synthesized from appropriate transition metal ions and the ligand. Transparent and glassy films of polystyren (PS) and poly (methyl methacrylate) (PMMA) were casted by using proper solvents. Then, the colored composite films of PS and PMMA were prepared through doping of organometallic salts. Later, optimized ratio prepared in a transparent and uniform PS/PMMA blend film was modified with the synthesized organometallic salts. Non-doping PS and PMMA films were compared with the modified composite films with organometallic salts and characterized. Structural analyses of the synthesized ligand and organometallic salts were determined by LC-MS, ^{1}H-NMR, FTIR, UV-Vis and XRD. The conductivities of ligand and metal complexes at room temperature and different temperatures were measured by four probe technique. Magnetic properties of the synthesized complexes were studied by magnetic susceptibility tests and found that they have octahedral structures. Morphological properties of the films by SEM and AFM, their thermal transitions and stabilities by DSC and TGA, their mechanical properties tensile strength test and their optical properties by refractometry were characterizied. As a result, PS, PMMA and PS/PMMA-based modified with organometallic salts containing Co (II), Ni (II), Cu (II) and Cr (III), have adequate thermal stabilities and permanent colors, transparent and foldable, orginal composite films were obtained.

Science Code : 201.1.117
Key Words : Glassy polymers, organometallic salt, metal complex, composite, blend
Page Number : 123
Supervisor : Prof. Dr. Bekir SARI

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana gerek akademik bilgileri ile destek, gerekse hayata yaklaşımlarıyla örnek olan ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı saygıdeğer hocam Prof. Dr. Bekir Sarı'ya, tezimin daha da olgunlaşmasını sağlayan, her zaman güler yüzle yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer Prof. Dr. Nurşen Sarı hocama,

Çalışma ortamında her zaman yanımda olan desteklerini ve bana olan inançlarını eksiltmeyen laboratuvar arkadaşlarım kimyager Melike Kayabaş'a ve kimyager Sevilay Sarıtaş'a,

Ayrıca yardımlarından ve manevi desteklerinden dolayı aynı laboratuvarı paylaştığımız diğer tüm çalışma arkadaşlarıma ve kimya bölümünde bulunan bütün diğer dallardaki kimyager arkadaşlarıma,

Bu zorlu ve güzel yüksek lisans serüveninde, hayatım boyunca beni hiç bir zaman yalnız bırakmayan canım kardeşim Ece Çağlayan'a,

Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan aileme ve dostlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ xii

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xiii

RESİMLERİN LİSTESİ xv

SİMGELER VE KISALTMALAR xvii

1. GİRİŞ 1

2. GENEL BİLGİLER 3

2.1. Polimerlerin Tarihçesi ve Önemi 3

2.2. Camsı Polimerler 5

2.2.1. Camsı polimerlerin kullanım alanları 6

2.3. Polikarbonat (PC) 6

2.3.1. PC uygulamaları 7

2.4. Poli (metil metakrilat) 7

2.4.1. PMMA'nın temel özellikleri 8

2.4.2. PMMA uygulamaları 8

2.5. Polistiren (PS) 9

2.5.1. Kullanım yerleri 9

2.6. Kompozit Malzemeler 11

2.6.1. Kompozit teknolojisinin gelişimi 12

2.6.2. Kompozit malzemelerinin sağladığı yararlar 13

Sayfa

2.6.3. Kompozit malzemelerin kusurları 15
2.6.4. Kompozit türleri ve sınıflandırılması 15
2.7. Geçiş Metalleri 16
2.7.1. Geçiş metallerinin genel özellikleri 16
2.7.2. Geçiş metallerinde değerlik 16
2.7.3. Geçiş metallerinde renk 17
2.8. Kompleks Bileşikler 17
2.8.1. Koordinasyon bileşiklerinde izomeri 18
2.9. Metal Kompleksleri ve Polimerlerin Modifikasyonu 20
3. MATERYAL VE METOT 25
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler, Cihazlar ve Teknikler 25
3.1.1. Kimyasal maddeler 25
3.1.2. Aletler, Cihazlar ve Teknikler 26
3.2. Ligand Sentezi 32
3.3. Kobat Kompleksi Sentezi 32
3.4. Nikel Kompleksi Sentezi 33
3.5. Bakır Kompleksi Sentezi 34
3.6. Krom Kompleksi Sentezi 35
3.7. Polistiren Filmlerinin Hazırlanması 36
3.7.1. Kobalt kompleksi ile modifiye edilmiş PS filminin hazırlanması 37
3.7.2. Nikel kompleksi ile modifiye edilmiş PS filminin hazırlanması 37
3.7.3. Bakır kompleksi ile modifiye edilmiş PS filminin hazırlanması 37
3.7.4. Krom kompleksi ile modifiye edilmiş PS filminin hazırlanması 37
3.8. Poli(metil metakrilat) Filmlerinin Hazırlanması 38

Sayfa

3.8.1. Kobalt kompleksi ile modifiye edilmiş PMMA filminin hazırlanması..... 38

3.8.2. Nikel kompleksi ile modifiye edilmiş PMMA filminin hazırlanması..... 38

3.8.3. Bakır kompleksi ile modifiye edilmiş PMMA filminin hazırlanması..... 38

3.8.4. Krom kompleksi ile modifiye edilmiş PMMA filminin hazırlanması 38

3.9. Polistiren/Poli(metil metakrilat) Blend Filmlerinin Hazırlanması 39

3.9.1. Kobalt kompleksi ile modifiye edilmiş PS/PMMA blend filminin hazırlanması 39

3.9.2. Nikel kompleksi ile modifiye edilmiş PS/PMMA blend filminin hazırlanması 39

3.9.3. Bakır kompleksi ile modifiye edilmiş PS/PMMA blend filminin hazırlanması 39

3.9.4. Krom kompleksi ile modifiye edilmiş PS/PMMA blend filminin hazırlanması 40

3.10. Polikarbonat, Polikarbonat/Poli (metil metakrilat) Blend Filminin Hazırlanması 40

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA..... 41

4.1. Yapısal Analiz Sonuçları 41

4.1.1. Ligandın sıvı kromatografi-kütle spektroskopisi (LC-MS) analiz sonuçları 41

4.1.2. Ligandın ^{1}H-NMR sonuçları 42

4.1.3. Ligand ve komplekslerin FTIR analizi sonuçları..... 44

4.1.4. Ligand ve komplekslerin UV-GB analizi sonuçları 46

4.1.5. Ligand ve komplekslerin element analizi sonuçları 50

4.1.6. Ligand ve komplekslerin X-ışını kırınımı (XRD) analizi sonuçları..... 51

4.1.7. Ligand ve komplekslerin verim ve yığın yoğunluk tayini sonuçları..... 52

4.2. İletkenlik ve Manyetik Analiz Sonuçları 53

4.2.1. Ligand ve komplekslerin sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümü sonuçları..... 53

Sayfa

4.2.2. Ligand ve komplekslerin manyetik duyarlılık tayini sonuçları 55

4.3. Morfolojik Analiz Sonuçları 58

4.3.1. Modifiye edilmiş PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi sonuçları 58

4.3.2. Modifiye edilmiş PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerinin atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizi sonuçları 64

4.4. Isıl Analiz Sonuçları 72

4.4.1. Ligand ve komplekslerin erime noktası tayini 72

4.4.2. Modifiye edilmiş PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerinin diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi sonuçları 72

4.4.3. Modifiye edilmiş PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerinin termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları 76

4.5. Mekanik Analiz Sonuçları 81

4.5.1. Modifiye edilmiş PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerinin çekme-germe testi sonuçları 81

4.6. Optik Analiz Sonuçları 85

4.6.1. Modifiye edilmiş PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerinin refraktometri analizi sonuçları 85

4.7. Elde Edilen Filmlerin Fotoğrafları 87

4.7.1. PS filmleri 87

4.7.2. PMMA filmleri 90

4.7.3. PS/PMMA blend filmleri 93

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 97

KAYNAKLAR 101

EKLER 109

EK-1. PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerine ait SEM-EDS sonuçları 110

EK-2. PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerine ait TGA eğrileri 118

Sayfa

ÖZGEÇMİŞ 123

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler 25

Çizelge 3.2. Polimerlerin çözünürlük listesi 36

Çizelge 4.1. Ligandın ve metal komplekslerinin UV-GB spektrumunda görülen maksimum soğurma dalga boyları 47

Çizelge 4.2. Ligandın ve metal komplekslerinin hesaplanan ve ölçülen element analizi sonuçları 50

Çizelge 4.3. Ligandın ve metal komplekslerinin verim ve yığın yoğunluk değerleri 52

Çizelge 4.4. Ligandın ve metal komplekslerinin sıcaklık-iletkenlik değerleri 53

Çizelge 4.5. Ligandın ve metal komplekslerinin X_g, X_m, manyetik moment, eşlenmemiş elektron değerleri ve geometrileri 55

Çizelge 4.6. PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerinin Rq değerleri 65

Çizelge 4.7. Ligandın ve metal komplekslerinin erime noktası değerleri 72

Çizelge 4.8. PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerinin T_g değerleri 73

Çizelge 4.9. PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerinin termogravimetrik analiz değerleri 77

Çizelge 4.10. PS ve modifiye edilmiş PS filmlerinin çekme-germe deneylerinin sonuçları 82

Çizelge 4.11. PMMA ve modifiye edilmiş PMMA filmlerinin çekme-germe deneylerinin sonuçları 83

Çizelge 4.12. PS/PMMA ve modifiye edilmiş PS/PMMA blend filmlerinin çekme-germe deneylerinin sonuçları 84

Çizelge 4.13. Filmlerin oda sıcaklığında ve 40^0C'de tayin edilen kırılma indisleri 86

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Polikarbonat sentez tepkimesi 6

Şekil 2.2. Poli(metil metakrilat) sentez tepkimesi 7

Şekil 2.3. Polistirenin sentez mekanizması 10

Şekil 2.4. Polistiren izomerleri 10

Şekil 2.5. Kompleks oluşum reaksiyonu 18

Şekil 2.6. Re(II) merkezli kompleksin kristalografi görüntüsü 21

Şekil 2.7. Çalışılan komplekslerin oktahedral yapısı (M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)) 22

Şekil 2.8. Habth (A) ve Hhbth (B) ligandlarının yapısı 22

Şekil 2.9. Polistirene takılı Schiff bazı 23

Şekil 2.10. PS@P(Py-PyCOOH)@Ni' e ait çekirdek/kabuk mikroküreleri sentezinin prosedürü 24

Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü 27

Şekil 3.2. Ligand sentezinin tepkimesi 32

Şekil 3.3. Kobalt kompleksine ait sentez tepkimesi 33

Şekil 3.4. Nikel kompleksine ait sentez tepkimesi 34

Şekil 3.5. Bakır kompleksine ait sentez tepkimesi 35

Şekil 3.6. Krom kompleksine ait sentez tepkimesi 36

Şekil 4.1. Ligandın kütle spektrumu 41

Şekil 4.2. p-HBA'nın ^{1}H-NMR spektrumu 42

Şekil 4.3. Sentezlenen ligandın ^{1}H-NMR spektrumu 43

Şekil 4.4. p-HBA'nın ve ligandın FTIR spektrumları 44

Şekil 4.5. Ni ve Co komplekslerinin FTIR spektrumları 45

Şekil 4.6. Cu ve Cr komplekslerinin FTIR spektrumları 45

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.7. Ligandın UV-GB spektrumu 47

Şekil 4.8. Co kompleksinin UV-GB spektrumu 47

Şekil 4.9. Ni kompleksinin UV-GB spektrumu 48

Şekil 4.10. Cu kompleksinin UV-GB spektrumu 48

Şekil 4.11. Cr kompleksinin UV-GB spektrumu 49

Şekil 4.12. Metal komplekslerinin XRD difraktogramı 51

Şekil 4.13. Metal komplekslerinin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişim grafikleri 54

Şekil 4.14. Co Kompleksinin 3 boyutlu modeli 56

Şekil 4.15. Ni Kompleksinin 3 boyutlu modeli 56

Şekil 4.16. Cu Kompleksinin 3 boyutlu modeli 57

Şekil 4.17. Cr Kompleksinin 3 boyutlu modeli 57

Şekil 4.18. PS filmlerinin DSC eğrileri 74

Şekil 4.19. PMMA filmlerinin DSC eğrileri 75

Şekil 4.20. Blend filmlerinin DSC eğrileri 76

Şekil 4.21. PS, PMMA ve PS/PMMA blend filmlerinin TGA eğrileri 78

Şekil 4.22. PS ve OMT ile modifiye edilmiş PS filmlerinin TGA eğrileri 78

Şekil 4.23. PMMA ve OMT ile modifiye edilmiş PMMA filmlerinin TGA eğrileri 79

Şekil 4.24. Blend, Co-Blend ve Cu-Blend filmlerinin TGA eğrileri 80

Şekil 4.25. Blend, Ni-Blend ve Cr-Blend filmlerinin TGA eğrileri 80

Şekil 4.26. PS filmlerine ait gerilim-gerinim eğrileri 83

Şekil 4.27. PMMA filmlerine ait gerilim-gerinim eğrileri 84

Şekil 4.28. Blend filmlerine ait gerilim-gerinim eğrileri 85

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 4.1. PS filmlerine ait SEM fotoğrafları: a) PS (2,500x - 10,000x) b) Co-PS (2,500x – 10,000x -10,000x) c) Ni-PS (2,500x - 5,000x - 10,000x) d) Cu-PS (5,000x – 5,000x- 10,000x) e) Cr-PS(2,500x-2,500x-10,000x) ... 59

Resim 4.2. PMMA filmlerine ait SEM fotoğrafları: a) PMMA (2,500x - 10,000x) b) Co-PMMA (2,500x - 10,000x -10,000x) c) Ni-PMMA (2,500x - 5,000x – 10,000x) d) Cu-PMMA (5,000x-5,000x- 10,000x) e) Cr-PMMA(2,500x – 2,500x - 10,000x)..... 61

Resim 4.3. Blend filmlerine ait SEM fotoğrafları: a) PS/PMMA (2,500x - 10,000x) b) Co-PS/PMMA (2,500x - 10,000x -10,000x) c) Ni-PS/PMMA (2,500x – 5,000x - 10,000x) d) Cu-PS/PMMA (5,000x-5,000x-10,000x) e) Cr-PS/PMMA (2,500x - 2,500x - 10,000x)..... 63

Resim 4.4. PS filmlerine ait 10 μm x 10 μm'de alınmış 2 boyutlu, 3 boyutlu ve faz görüntüleri: a) PS b) Co-PS c) Ni-PS d) Cu-PS e) Cr-PS 66

Resim 4.5. PMMA filmlerine ait 10 μm x 10 μm'de alınmış 2 boyutlu, 3 boyutlu ve faz görüntüleri: a) PMMA b) Co-PMMA c) Ni-PMMA d) Cu-PMMA e) Cr-PMMA..... 68

Resim 4.6. Blend filmlerine ait 10 μm x 10 μm'de alınmış 2 boyutlu, 3 boyutlu ve faz görüntüleri: a) PS/PMMA b) Co-PS/PMMA c) Ni-PS/PMMA d) Cu-PS/PMMA e) Cr-PS/PMMA 70

Resim 4.7. a) PS, b) katlanabilir PS filmlerin fotoğrafları 77

Resim 4.8. a) Co-PS, b) Co-PS saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları..... 88

Resim 4.9. a) Ni-PS, b) Ni-PS saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları 89

Resim 4.10. a) Cu-PS, b) Cu-PS saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları..... 89

Resim 4.11. a) Cr-PS, b) Cr-PS saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları 90

Resim 4.12. a) PMMA, b) katlanabilir PMMA filmlerin fotoğrafları 90

Resim 4.13. a) Co-PMMA, b) Co-PMMA saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları c) Co-PMMA katlanabilir fotoğrafı..... 91

Resim 4.14. a) Ni-PMMA, b) Ni-PMMA saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları 92

Resim 4.15. a) Cu-PMMA, b) Cu-PMMA saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları 92

Resim 4.16. a) Cr-PMMA, b) Cr-PMMA saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları 93

Resim **Sayfa**

Resim 4.17. a) PS/PMMA, b) katlanabilir PS/PMMA blend filmlerinin fotoğrafları 93

Resim 4.18. a) Co-PS/PMMA, b) Co-PS/PMMA saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları 95

Resim 4.19. a) Ni-PS/PMMA, b) Ni-PS/PMMA saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları 95

Resim 4.20. a) Cu-PS/PMMA, b) Cu-PS/PMMA saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları 96

Resim 4.21. a) Cr-PS/PMMA, b) Cr-PS/PMMA saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları 96

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklamalar**
Å	Angstrom
E_a	Aktifleşme enerjisi
k	Boltzmann sabiti
m/m	Kütlece
M_A	Mol kütlesi
n_i	Yük taşıyıcı türlerin sayısı
^oC	Derece Celsius
S	Siemens
T	Mutlak sıcaklık
T_b	Başlangıç bozunma sıcaklığı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_{mak}	Maksimum bozunma sıcaklığı
T_s	Bozunmanın sonlandığı sıcaklık
V	Potansiyel, gerilim
X_g	Gram manyetik duyarlılık
X_m	Molar manyetik duyarlılık
n	Eşlenmemiş elektron sayısı
θ	Yansıyan ışının tabaka ile yaptığı açı (teta)
λ	Dalga boyu
μ	Manyetik duyarlılık
σ	İletkenlik
σ_o	İletkenlik sabiti

Kısaltmalar	Açıklamalar
^{1}H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
AC	Alternatif akım
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
BKM	Bozunmadan kalan madde
DC	Doğru akım
DMSO	Dimetil sülfoksit
DMSO-d_6	Dötero dimetil sülfoksit
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
EDA	Etilendiamin
EDS	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
ES	Elektro sprey
FTIR	Fourier transform infrared spektrometresi
L_B	Ligand
LC-MS	Sıvı kromatografi-kütle spektroskopisi
MEK	Metil etil keton
O_h	Oktahedral
OMT	Organometalik kompleks tuzu
p-HBA	Para-hidroksibenzoik asit
PC	Polikarbonat
PMMA	Poli (metil metakrilat)
PS	Polistiren
Rq	Yüzey pürüzlülüğünün karesi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TeCA	1,1,2,2 Tetrakloroetan
THF	Tetrahidrofuran
TGA	Termogravimetrik analiz
UV-GB	Ultraviyole-görünür bölge
XRD	X-Işını kırınımı

1. GİRİŞ

Günümüzde çok iyi bilinen camsı polimerler ilk olarak 1950'lerin başında selüloz esterlerin yerine kullanılmak için üretilmiştirler ve 1975 yılında ilk sentetik termoplastikler olarak sentezlenmişlerdir. En önemli camsı polimerlerden biri olan polistiren (PS) 20. yüzyılın sonlarında üretildi. Selüloz esterlere göre daha kırılgan olmasına rağmen çok geniş kullanım alanlara sahip olmuştur çünkü çok ucuz ve işlenmesinin kolaydır. Ayrıca kırılgan yapısı plastikleştirici maddeler katarak önlenebilmektedir. PS hem pratik uygulamalarda hem de camsı polimerlerin fiziksel özelliklerinin bilimsel çalışmalarda kullanılması açısından önem arz etmektedir. Son 40 yılda camsı polimerlerin kullanımı dikkat çekecek ölçüde arttı. Poli(metil metakrilat) (PMMA)'nın optik özelliklerinin mükemmelliği ile birlikte ısıl biçimlendirme ve kalıplama uygulamaları genişletildi. Polikarbonat (PC) ise saydamlığı ve dayanıklılığı ile öne çıkmış önemli bir camsı polimerdir [1].

Bu yüksek lisans çalışması kapsamında öncelikle etilen diamin ve p-hidroksibenzoik asit'ten çıkılarak oluşturulan kondenzasyon ürünü ligandın, bazı geçiş metali tuzları kullanılarak organometalik kompleksleri (OMT) sentezlendi. Daha sonra optimize edilmiş koşullarda dökülen PC, PMMA yalın polimerleri ile PC/PMMA blendinin kobalt metali ile hazırlanmış organometalik tuz (OMT) katkılanarak renkli fakat şeffaf olmayan filmleri elde edildi. Bunun üzerine bir başka camsı polimer olan PS ile film dökümlerine devam edildi. PS ve PMMA ile dökülen filmlerin hepsi 4 farklı metal kompleksleri ile modifiye edildi. Bütün filmler renkli ve şeffaf olarak yekpare şekilde petri kabından alınabildi. Elde edilen yeni ve özgün, renkli camsı polimer filmlerinin, fiziksel, yapısal, mekanik, ısıl, morfolojik ve spektroskopik analizlerle belirlenen özellikleri, kendi aralarında ve katkı yapılmadan elde edilen camsı polimer filmlerininki ile karşılaştırılarak değerlendirildi, yaygın etki ve katma değerleri belirlendi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerin Tarihçesi ve Önemi

Sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretiminin başlamasından önce insanlar dokuma veya giyinme gibi gereksinimlerini yün, pamuk, jüt, keten gibi doğal liflerin işlenmesiyle sağlamışlar, günlük hayatta yararlandıkları eşya ve malzemelerin yapımında çelik, cam, odun, taş, tuğla, çimento gibi maddeler kullanılmıştır [1].

Polimerik ürünlerden biri olup, bugünde çok kullanılan maddelerden biri olan kauçuğun kullanımı 5000 yıl öncesinde dayanır. Başlangıçta sıvı olan kauçuğun özsuyu (lateks) uzun zincirli moleküller içerir. Kızılderililer bu özsuyu ile ayaklarını kapladıktan sonra havadaki oksijenin etkisi ile bazı noktalardan bu moleküller birbirlerine bağlanırlar. Bu bağlanmalar nedeniyle artık moleküller birbirlerinden kolayca ayrılamazlar. Böylece sıvıdan katı duruma geçilir. Fakat bu katı biraz özeldir. Bu katı yapı içerisinde küçük moleküler hareket edebilirler ve tüm yapıda hareketlidir. Yapının bir balık ağı gibi davrandığı düşünülebilir. Bu nedenle bu yapı kısmen katı kısmen sıvı gibi davranırlar. Bu madde kauçuk olarak adlandırılır. Bununla beraber bu kauçuk ayakkabı bir gün içerisinde dağılır. Çünkü havadaki oksijen ilk olarak molekülleri birbirine bağlamasına karşın bir süre sonra oksijen, zincirleri kesmeye başlar. Bir gün sonunda yapı dağılır [2].

Çinliler ’in 1400'lü yıllarda yaptıkları, balmumuna daldırılmış kumaştan şemsiye , daha sonra “Direkt Kaplama” olarak isimlendirilecek işlemin tarihteki ilk uygulamasıydı. Kumaşın tamamıyla farklı bir malzemeyle kaplanarak (birleştirilerek) işlevini daha iyiye götürme fikri böyle oluştu.

Bugün kullandığımız PVC ve PU gibi polimerlerin atası 1839 yılında Goodyear tarafından üretildi. Goodyear, kükürtle vulkanize edilmiş kauçuk olan Libonit’i üretti. 1849 yılında Charles Goodyear kauçuk ağacının öz suyunu kükürt ile kaynattığında esnek, sağlam siyaha yakın bir madde elde etti. Goodyear'ın bu buluşu halen üretimdedir, fakat o yıllarda henüz polimer kavramı ortaya atılmamıştı.

Polimerlerin ikinci büyük grubu olan plastiklerin ilk ürünü, 1868 de Amerika'da John Wesley Hyatt tarafından pamuk selülozunu nitrik asit ve kamfor ile etkileştirilerek hazırlanan yarı sentetik polimerdi.

1900'lü yıllarda İtalya'da Direkt Kaplama işlemiyle mezure üretildi. Takip eden yıllarda 1. Dünya Savaşı esnasında Almanlar ilk U-Boat modelini ürettiler. Ancak dış etkenlere karşı son derece dayanıksızdı.

1920-1930 yılları arasında Alman kimyacı H. Staudinger "Makromolekül" hipotezini ortaya attı ve deneysel olarak ispatladı. İşte bu tarihten sonra polimer kimyası dünyada bir devrim yarattı.

1960'lı yıllarda kumaş ve plastik özelliklerini aynı anda içeren bir yapıdan bahsedilmeye başlandı. Yüzey, doğal deri efekti verirken sağlamlığını kumaş sağlıyordu. Bu yıllarda "Transfer Kaplama" ortaya çıktı. O yıllarda kullanılan transfer kâğıtları en fazla 100 ºC'a dayanıklıydı. Teknolojinin ve malzeme bilgisinin gelişimiyle suni deri uygulamaları bugünkü halini aldı [3].

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken malzemelerdir.

Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür. Bu değerlendirmeler ışığında polimer kimyası, kimya yanında yukarıda sözü edilen çoğu bilim alanını kapsayan ayrı bir bilim disiplini olarak gözükmektedir.

Son yüzyıl özellikle sentetik polimerlerle ilgili bilim ve teknolojisinin çok hızlı gelişimine tanık olmuştur. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde polimer teknolojisi büyüme hızı %10'dan fazladır.

Önümüzdeki yıllarda dünyada yıllık polimer üretiminin 300-400 milyon ton olması ve polimerik malzemelerin birçok uygulamalarda diğer malzemelerin yerine alternatif malzemeler olarak kullanılması beklenmektedir.

Polimer kimyasında karşılaşılan en önemli sorun, küçük mol kütleli maddelere yönelik kimyasal ve fiziksel temel kuram veya tekniklerin, iri ve karmaşık yapıdaki polimer molekülleri üzerine uygulanmasındaki güçlüktür [1].

2.2. Camsı Polimerler

Camsı polimerler; amorf yapıya sahip termoplastik polimerlerdir. Oda sıcaklığında kırılgan olup mükemmel optik özelliklere sahip, geçirgenliği yüksek malzemelerdir [4]. Tıbbi filmler, toplama torbaları, kateterler, IV bileşenler, cerrahi aletler, dikiş iplikleri, küçük şişeler ve ampuller, eldiven, şırıngalar, ambalaj ve implantlar gibi tıbbi cihaz uygulamalarında kullanılır [5]. Paketleme işlemlerinde, elektrik/elektronik uygulamalarda, oyuncaklarda, ev eşyalarında, otomobil sektöründe, spor malzemelerinde, endüstri alanında kullanımları yaygındır [6-10].

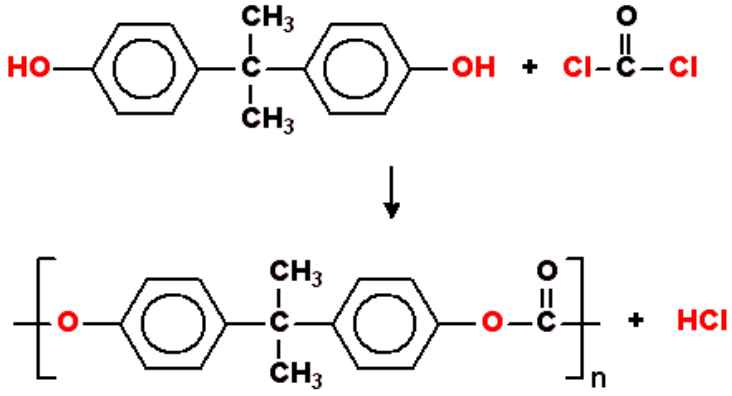
Polistiren (PS); ısı yalıtım değeri oldukça yüksek; kolay şekil alabilen; asitlere, alkalilere ve suya karşı çok dayanıklı; ucuz bir polimerdir. Homopolimeri kırılgan, zayıf ısıl direnç, çözücülere karşı direnci düşük, birçok kimyasal saldırıya açık bir yapısı vardır. Poli (metil metakrilat) (PMMA); bakır sertliğindedir; iklim şartlarına karşı dirençlidir; mükemmel su ve ısıl dayanımı vardır; oldukça kararlı fiziksel, kimyasal, optik ve elektrik özelliklere sahiptir. Mineral yağlarına, seyreltik asitlere, alifatik hidrokarbonlara, aldehitlere karşı oldukça dayanıklıdır ancak derişik asitlere, alkollere, esterlere, aromatik ve halojenlenmiş hidrokarbonlara, ketonlara, bitkisel yağlara ve oksitleyici maddelere karşı direnci düşüktür.

2.2.1. Camsı polimerlerin kullanım alanları

1. Tıp
2. Petrokimya
3. Yüksek ısı-alev kullanılan fırınlarda
4. Kaynak vb. işlerde
5. Akıllı pencerelerde
6. Gözlük camlarında
7. Elektrokromik özelliklere sahip camlarda
8. Sensörlerde
9. Zararlı ışınların absorbsiyonunda
10. Alevde element analizi için gözlüklerde
11. Işık yayan organik diyotlarda

2.3. Polikarbonat (PC)

Çok iyi bilinen camsı polimerlerden polikarbonat (PC); yüksek darbe dayanımı, iyi ısı yalıtımı, düşük nem kapma oranı ve ısıya karşı yüksek dirence sahiptir fakat kuvvetli asitlere, bazlara, esterlere, alifatik hidrokarbonlara, aromatik hidrokarbonlara, halojenlenmiş hidrokarbonlara, ketonlara ve oksitleyici maddelere karşı direnci oldukça düşüktür. Ayrıca aldehitlere de uzun süre maruz bırakıldıklarında yapılarında bozulma başlar.



Şekil 2.1. Polikarbonat sentez tepkimesi

2.3.1. PC uygulamaları

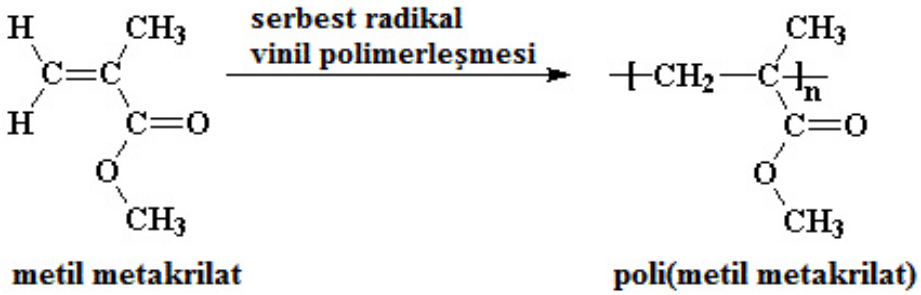
Tüketim ürünleri olarak; su şişelerinde, yüksek sıcaklık pişirme kaplarında, emniyet gözlüklerinde, CD'lerde DVD'lerde kullanılır. *Sağlık hizmetlerinde* ise çok iyi sterilize edilebildiğinden tıpta kullanım alanı oldukça yaygındır. *Otomotiv sektöründe* siper camları ve genellikle aydınlatma muhafazaları olarak kullanılır. Yüksek fiyatlı olduğundan *paketlemede* kullanımı sınırlıdır. Cephe kaplama panelleri olarak *konstrüksiyon* sektöründe kullanılır.

2.4. Poli(metil metakrilat) (PMMA)

PMMA, yüksek saydamlıkta termoplastik bir polimer olup metil metakrilat monomerinin polimerizasyonuyla elde edilir. Saydamlığı, estetik ve çizilme dayanıklılığından dolayı**,** PMMA, cama göre hafif bir alternatiftir. Bazen akrilik cam olarak da adlandırılmaktadır. Eğer daha yüksek saydamlık, UV direnci ve/veya çizilmeye karşı dayanıklılığa ihtiyaç duyuluyorsa ve yüksek darbe özellikleri hayati öneme haiz değilse**,** PMMA, polikarbonata (PC) bir alternatif olarak kullanılabilir.

PMMA, ilk olarak Rohm ve Haas Şirketi tarafından 1933 yılında üretildi.

PMMA, enjeksiyon, ekstrüzyon ve şişirme kalıplama için tasarlanmış olan termoplastik pelet olarak mümkün olmaktadır.



Şekil 2.2. Poli(metil metakrilat) sentez tepkimesi

2.4.1. PMMA'nın temel özellikleri:

Olağanüstü optik özellikler, saydamlık ve parlak görünüm, kalıplaşmışlık ve boyutsal sağlamlık, sertlik ve çizilmeye karşı dayanıklılık, güneş ışınlarına (ultraviyole radyasyonu) ve hava etkisiyle aşınmaya karşı mükemmel direnç olarak sıralanabilir.

PMMA özel nitelikler ve etkiler elde etmek için:

- Darbe modifiyesi
- Gıdaya uygunluk
- Tıbbi uygulamalar için uygunluk
- UV saydamlık
- İleri kimyasal direnç
- Gama sterilizasyonuna karşı direnç
- Mat ve buzlu yüzey

Yukarıda belirtilen özellikler, otomotiv, aydınlatma, kozmetik ve tıbbi endüstriler için PMMA'nın tercih edilen polimer olmasını sağlamaktadır. Ayrıca PMMA, yuvarlak katı form içinde veya metakrilat boncuk polimerler içinde polimerize edilebilmektedir.

2.4.2. PMMA uygulamaları

Tüketim ürünlerinde kullanım alanı sınırlıdır; bunlar arasında dekorasyon, ışıklandırma düzenekleri ve akvaryumlar, ayrıca masalar, lavobalar ve mutfak eviyeleri sayılabilir. PMMA, insan vücudunda bazı implantların yapımında, optik lenslerin üretiminde kullanılır. PMMA, ilk olarak savaş uçaklarındaki paraşütlerin yapımında kullanılmıştır. Ayrıca *otomotiv sanayiinde* aydınlatma sistemlerinde kullanılır, araç ön camı yapımında kullanılmaz. Paketleme endüstrisinde, kozmetik dalı haricinde, kullanımı çok azdır. *Konstrüksiyon endüstrisinde* ise güneş ışığı için geleneksel camın yeri almıştır [11].

2.5. Polistiren (PS)

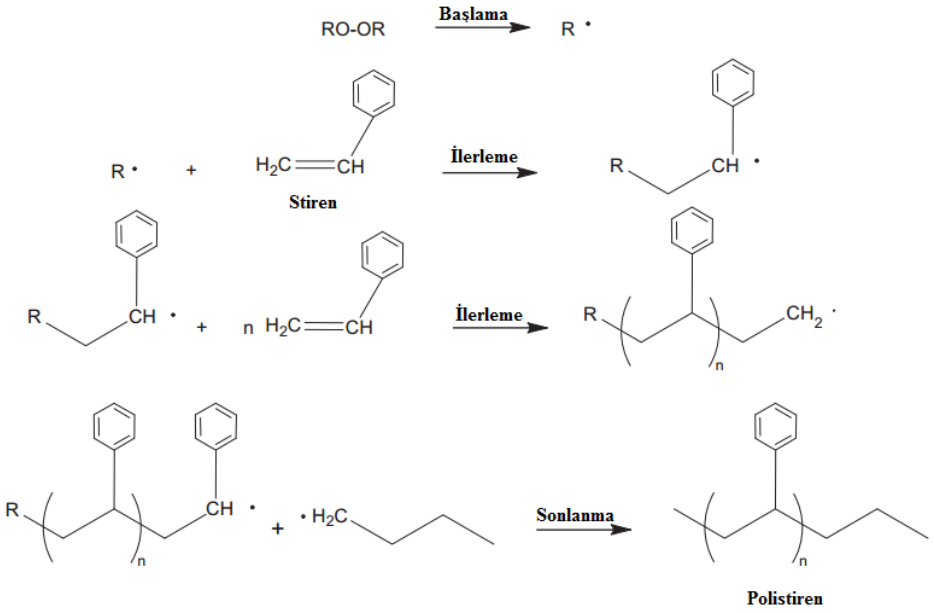
Polistiren günlük hayatta birçok durumda karşılaşılabilecek yaygın olarak kullanılan, köklü plastik türüdür. Son zamanlarda yayınlanan çalışmada, pazar araştırma enstitüsü Ceresana polistiren için küresel pazarın gelişimini inceleyip analiz etti. Küresel talebin önümüzdeki yıllarda daha yüksek büyüme oranlarında artması beklenmektedir. Büyüme oranları, ancak bir bütün olarak ekonomi için beklenenden daha düşük olacaktır. Dünya polistiren pazarının gelişimi küresel ekonominin gelecekteki gelişimi ile yakın ilişki halindedir. Talep gelişiminin en önemli belirleyicileri şunlardır: Özellikle gelişmekte olan ülkelerde artan özel tüketim kombinasyonu ile birlikte yaşanan nüfus artışı, kentleşme, ev yapılarında değişiklik ve giderek artan orta sınıf nüfusudur.

Küresel ekonomi önümüzdeki birkaç yıl içinde geri kazanmaya devam edecek ve böylece polistiren tüketimi orta dereceli artış için genel bir çerçeve sağlayacaktır. Henüz polistiren diğer standart plastiklerden teknolojilerdeki değişiklikler nedeniyle dinamik olarak gelişen süreçler talep görmemekte ve yükselmemektedirler. Ceresana Pazar araştırmacıları polistiren için küresel talep artışının ortalama olarak yılda %2,3 olarak tahmin ediyorlar.

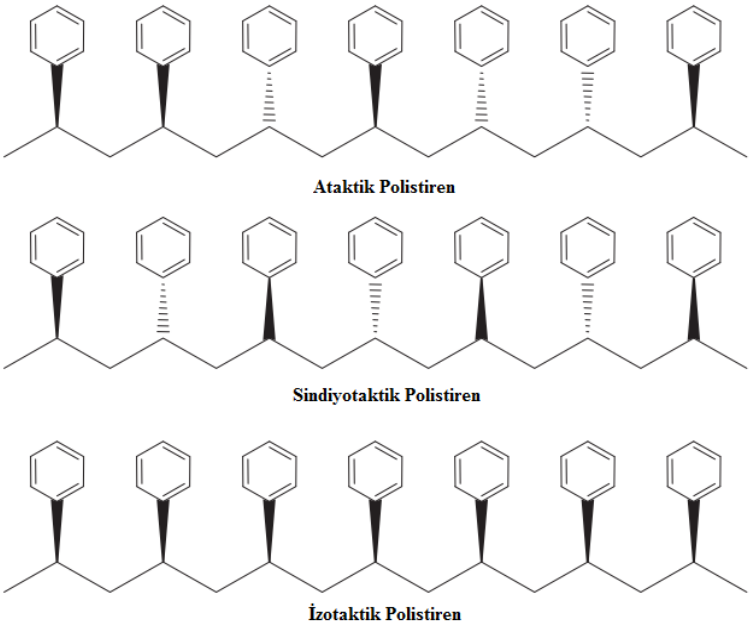
Bu dünya çapında hazırlanan en kapsamlı rapor sadece Ceresana'de kullanılabilir ve ilk defa mevcut durumu ve gelecekteki gelişimi ile ilgili olarak tam bir şeffaflık sunmaktadır. Bu pazarın detaylı bir analiz yapılmasına değer olduğunu sadece polistiren ile elde ettiği gelirlerle 2020 yılında 26 milyar dolara ulaşabileceği gerçeği ile belirginleşmektedir [12].

2.5.1. Kullanım yerleri:

PS, izolasyon malzemesi olarak, ince cidarlı kaplarda, soğutma kulelerinde, boru köpük, kauçuk, çeşitli aletler, otomobil parçaları, paneller ve elektronik aletlerin plastik aksamlarında yaygın olarak kullanılır. Tek kullanımlık bardak, tabak, yoğurt kapları, ayran kaplarında sıklıkla kullanılır. Genetik ve moleküler biyolojinin en temel uygulamalarından biri olan hücre kültürlerinde kullanılan kapların yapısında bulunur [13].



Şekil 2.3. Polistirenin sentez mekanizması



Şekil 2.4. Polistiren izomerleri

2.6. Kompozit Malzemeler

İstenen amaç için tek başlarına uygun olmayan farklı iki veya daha fazla malzemeyi istenen özellikleri sağlayacak şekilde belirli şartlar ve oranlarda fiziksel olarak, makro yapıda bir araya getirilerek elde edilen malzemeye kompozit malzeme denir.

İçyapıları çıplak gözle incelendiğinde (makroskobik muayene) yapı bileşenlerinin seçilip ayırt edilmesi mümkündür. Yapılarında birden fazla sayıda fazın yer aldığı klasik alaşımlar ise makro ölçüde homojen olmalarına rağmen mikro ölçüde (mikroskobik muayene ile seçilebilen) heterojen malzemelerdir.

Kompozit malzemelerde yapıyı oluşturan bileşenler birbiri içinde çözünmezler, kimyasal olarak inert davranırlar. Ancak özellikle metalik sistemlerde düşük oranlarda bile olsa, bir miktar çözünme bileşenler arasında kompozit özelliklerini etkileyebilen ara yüzey reaksiyonları görülebilir.

Elyaflı kompozit malzemelerde çekirdek olarak kullanılan bir elyaf malzeme bulunmakta, bu malzemenin çevresinde hacimsel olarak çoğunluğu oluşturan bir matriks malzeme bulunmaktadır. Bu iki malzeme grubundan, elyaf malzeme kompozit malzemenin direnç ve yük taşıma özelliğini, matriks malzeme ise plastik deformasyona geçişte oluşabilecek çatlak ilerlemelerini önleyici rol oynamakta ve kompozit malzemenin kopmasını geciktirmektedir. Matriks olarak kullanılan malzemenin bir amacı da lifsi malzemeleri yük altında bir arada tutabilmek ve yükü lifler arasında homojen olarak dağıtmaktır. Böylece elyaf içeren kompozitlerde plastik deformasyon gerçekleştiğinde ortaya çıkacak çatlak ilerlemesi olayının önüne geçilmiş olur [14].

2.6.1. Kompozit teknolojisinin gelişimi

Kompozit malzemelerin bilinen en eski ve en geniş kullanım alanı inşaat sektörüdür. Saman ile liflendirilmiş çamurdan yapılan duvarlar ilk kompozit malzeme örneklerindendir. Bugün taş, kum, kireç, demir ve çimento ile oluşturulan kompozit malzeme evlerimizi oluşturmaktadır.

Kompozit malzemeye en güncel örneklerden biri de kâğıttır. Selüloz ve reçineden oluşan kâğıt, günümüzde yaşamımızın her alanında eşsiz bir kullanım aracı olarak insanlığın hizmetine sunulmuştur.

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

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

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

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

Havacılık Sanayi: Havacılık sanayisinde kompozitler, gün geçtikçe daha geniş bir uygulama alanına sahip olmaktadır. Planör gövdesi, uçak modelleri, uçak gövde ve iç dekorasyonu, helikopter parçaları ve uzay araçlarında başarıyla kullanılmaktadır. Daha hafif malzemeyle atmosfer şartlarına dayanım ve yüksek mukavemet sağlanmaktadır.

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

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

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

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

2.6.2. Kompozit malzemelerin sağladığı yararlar

1. *Yüksek mukavemet:* Kompozitler yüksek mukavemet değerleri sağlayan malzemeler arasında en etkin olanlardan birisidir.
2. *Hafiflik:* Kompozitler birim alan ağırlığında hem takviyesiz plastiklere, hem de metallere göre daha yüksek mukavemet değerleri sunmaktadır.
3. *Tasarım esnekliği:* Kompozitler bir tasarımcının aklına gelebilecek her türlü karmaşık, basit, geniş, küçük, yapısal, estetik, dekoratif ya da fonksiyonel amaçlı olarak tasarlanabilir.
4. *Boyutsal kararlılık:* Çeşitli mekanik, çevresel baskılar altında termoset kompozit ürünler şekillerini ve işlevselliklerini korumaktadırlar.
5. *Yüksek dielektrik direnimi:* Kompozitlerin göze çarpan elektrik yalıtım özellikleri, birçok komponentin üretimi konusunda açık bir tercih nedenidir.
6. *Korozyon dayanımı:* Kompozitlerin antikorozif özelliği, diğer üretim malzemelerinden üstün olan niteliklerinden biridir.

7. *Kalıplama kolaylığı:* Kompozit ürünler, çelik türündeki geleneksel malzemelerde karşılaşılan birçok parçanın birleştirilmesi ve sonradan monte edilmesi işlemini tek parçada kalıplama olanağı ile ortadan kaldırmaktadır.
8. *Yüzey uygulamaları:* Kompozit ürünlerde kullanılan poliester reçine, özel pigment katkıları ile renklendirilmek suretiyle, amaca uygun kendinden renkli olarak da üretilebilir.
9. *Şeffaflık özelliği:* Kompozitler, cam kadar ışık geçirgen olabilir. Tam şeffaf olması nedeni ile ışığı yayması sayesinde, diffüze ışığın önem kazandığı seralarda ve güneş kolektörü yapımında önemli avantaj sağlar.
10. *Beton yüzeylere uygulama imkânı:* Beton yüzeylere, kompozitler mükemmel yapışır. Özellikle, betonun gözenekli olması nedeniyle, kompoziti oluşturan ana malzemelerden poliester reçinenin beton gözeneklerinden sızması ve beton kütle içinde sertleşmesinden dolayı mükemmel bir yapışma sağlanır.
11. *Ahşap yüzeylere uygulama imkânı:* Kompozitler ahşap yüzeylere yapışma özelliğine sahiptir. Ancak ahşabın kuru olması ve stiren ihtiva eden poliester reçine ile iyi bir şekilde emdirilmesi gerekir.
12. *Demir yüzeylere uygulama imkânı:* Demir yüzeydeki pas ve yağ kalıntıları temizlendikten sonra kompozitlerle kaplanabilir. Bu sayede demir ve çelik yüzeyler, kompozitlerle kaplanarak korozyon etkilerinden korunmaktadır.
13. *Yanmazlık özelliği:* Kompozitlerin alev dayanımı, kullanılan poliesterin özelliğine bağlıdır. Alev dayanım özelliğinin arandığı yerlerde "alev dayanımlı" poliester kullanılmalıdır.
14. *Kompozitler sıcaklıktan etkilenmez:* Kompozit ürünler, termoset plastikler grubundan poliester reçineler ile yapıldığı için yumuşamaz ve şekil değiştirmez. Isı dayanıklılığı kullanılan poliester reçinenin cinsine bağlıdır.
15. *Kompozitler içine farklı malzemeler gömülebilir:* Kompozitler içine demir, ahşap, halat, tel, mukavva, poliüretan sert köpük gibi malzemeler gömülerek mekanik özellikleri farklılaştırılabilir.
16. *Tamir edilebilirlik özelliği:* Tamir izlerinin görünmemesi için, onarım işleminin bir kalıp üzerinde yapılması, ya da onarımdan sonra zımpara veya boya yapılması gerekir.
17. *Kompozitler kesilip delinebilir:* Kompozitler, tahta gibi kolayca kesilir, delinir, zımparalanır. Bu amaçla kullanılan aletlerin sert çelik veya elmas uçlu olması halinde daha iyi sonuç alınmaktadır [15].

2.6.3. Kompozit malzemelerin kusurları

Bütün bu olumlu yanların dışında kompozit malzemelerin uygun olmayan yanları da şu şekilde sıralanabilir:

1. Kompozit malzemelerdeki hava zerrecikleri malzemenin yorulma özelliklerini olumsuz etkilemektedir.
2. Kompozit malzemeler değişik doğrultularda değişik mekanik özellikler gösterirler.
3. Aynı kompozit malzeme için çekme, basma, kesme ve eğilme mukavemet değerleri farklılıklar gösterir.
4. Kompozit malzemelerin delik delme, kesme türü operasyonları liflerde açılmaya neden olduğundan, bu tür malzemelerde hassas imalattan söz edilemez.

Görüldüğü gibi kompozit malzemeler, bazı dezavantajlarına rağmen çelik ve alüminyuma göre birçok avantaja sahiptir. Bu özellikleri ile kompozitler otomobil gövde ve tamponlarından deniz teknelerine, bina cephe ve panolarından komple banyo ünitelerine, ev eşyalarından tarım araçlarına kadar birçok sanayi kolunda problemleri çözümleyecek bir malzemedir [16].

2.6.4. Kompozit türleri ve sınıflandırılması

Kompozit malzemeler yapılarını oluşturan malzemeler ve yapım metotlarına göre iki ayrı şekilde sınıflandırılmıştır [17]. Bunları sıralayacak olursak;

1. Yapılarını oluşturan malzemelere göre kompozitler
1.1. Plastik - plastik kompozitler
1.1.1. Termoplastikler
1.1.2. Termoset plastikler
1.2. Plastik – cam elyaf kompozitler
1.3. Plastik – metal elyaf kompozitler
1.4. Plastik – köpük kompozitler
1.5. Metal matriksli kompozitler
1.6. Seramik kompozitler
1.7. Kâğıt

2. Yapım şekillerine göre kompozitler
2.1. Karışık malzeme ve sinterleme
2.2. Yüzey kaplamaları
2.3. Lif takviyesi
3. Karbon elyaf üretimi

2.7. Geçiş Metalleri

Geçiş metalleri periyodik çizelgenin d bloğu olarak adlandırılan bölgesinde yer alır. Bu metallerin sık rastlanan değerliklerinde kısmen dolu d orbitalleri vardır.

2.7.1. Geçiş metallerinin genel özellikleri

Her geçiş metali çoğunlukla birden fazla değerlikte bulunabilir. Bileşikleri genellikle renklidir ve bileşiklerinin çoğu paramanyetiktir. Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikleri veya iyonlar oluşturabilirler. Metalin kendisi veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterir.

2.7.2. Geçiş metallerinde değerlik

Geçiş metallerinin sahip olabilecekleri değerliklerin çok çeşitli olması d orbitallerindeki elektronları verebilmelerinde ileri gelmektedir. Periyodik cetvelde geçiş metallerinin her sırası incelendiğinde, sıraların orta bölgesindeki geçiş metallerinin çok daha fazla sayıda değişik değerliklere sahip olabildiği görülmektedir.

Değerlik konusunda dikkat çeken bir diğer nokta ise ikinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinde yüksek değerliklerin daha kararlı olmasıdır. Bu yüksek değerlikler, basit iyon bileşiklerinden çok kovalent moleküler veya makromoleküler yapılarda görülmektedir. Birinci sıra geçiş metallerinde genellikle 2+ veya 3+ yüklü iyonlar ve daha yüksek değerliği olan okso iyonlar oluşur. İkinci ve üçüncü sıra geçiş metallerinin düşük değerlikli bileşiklerinde genellikle metal-metal bağları vardır.

2.7.3. Geçiş metallerinde renk

Geçiş metallerinin hidratlaşmış iyonları genellikle renklidir. Ancak d^0 ve d^{10} yapısındaki iyonlar renksizdir.

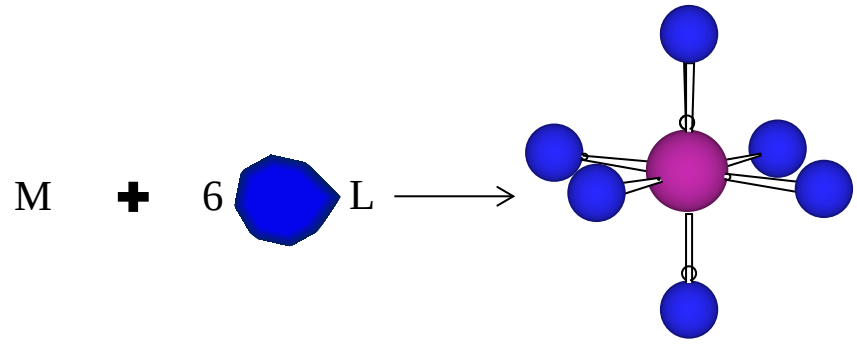
Elektron geçişleri başlıca iki türdür. Bunlardan birincisinde metalin d orbitallerinin birindeki elektron, yine metalin diğer bir d orbitaline geçer. Böyle geçişlere *d-d geçişi* denir. d-d geçişlerinde, atomdan atoma elektron göçü söz konusu değildir.

İkinci tür elektron geçişlerine *yük aktarımı geçişi* denir. Bu geçişler iki türdür. Birincisinde metal ağırlıklı bir orbitalden ligand ağırlıklı bir orbitale *(M → L)* elektron geçişi olur. Diğerinde ise ligand ağırlıklı bir orbitalden metal ağırlıklı bir orbitale *(L → M)* elektron geçişi olur. Yük aktarımı geçişlerinde atomların başlangıç ve son hallerindeki yüklerinde önemli ölçüde değişiklik olur.

2.8. Koordinasyon Bileşikleri

Koordinasyon kimyası alanında modern çalışmalar, Alfred Werner ve Sophus Mads Jorgensen ile başlamıştır. Werner 1893'te 26 yaşındayken klasik koordinasyon teorisini önerdi. Werner 1913 yılında kimya Nobel ödülü alan ilk anorganik kimyacıdır. Koordinasyon bileşikleri, bir metal katyonunun inorganik ve organikiyonlarla veya polar inorganik ve organik moleküllerle verdiği katılma ürünleridir [18, 19].

Koordinasyon bileşiği oluşum reaksiyonu, ortaklaşa kullanılmak üzere merkez atomunun elektron çifti alıcı, ligandların ise elektron çifti verici oldukları dikkate alınırsa, bir Lewis asit-baz reaksiyonu (Şekil 2.3) olarak düşünülebilir. Oluşan M-L bağının koordine kovalent bağ olduğu kabul edilir. Çünkü ortaklaşa kullanılan her iki elektron da ligand tarafından sağlanmıştır [20].



Lewis Asidi	Lewis Bazı	Koordinasyon Bileşiği
(elektron çifti alıcı)	(elektron çifti verici)	(Lewis Tuzu)

Şekil 2.5. Kompleks oluşum reaksiyonu

Günümüzde suların sertliğinin giderilmesinde, radyoaktif metallerin uzaklaştırılmasında, enzim inhibisyonunda, metal iyonlarının titrasyonunda, kâğıt kromatografisinde, amino asitlerin nicel tayinlerinde, metallerin saf olarak elde edilmesinde, peroksitlerin ve C vitamininin stabilize edilmesinde, bitkilerdeki bazı metal eksikliklerinin giderilmesinde koordinasyon bileşikleri kullanılmaktadır. Koordinasyon bileşiklerinin, biyolojik sistemlerde de önemi her geçen gün artmaktadır. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmadaki etkinliğinin anlaşılması, bu bileşiklerin araştırılmasına olan ilgiyi artırmaktadır [18, 21].

2.8.1. Koordinasyon bileşiklerinde izomeri

Kapalı formülleri aynı fakat yapıları ve özellikleri farklı maddelere *izomer* adı verilir. Komplekslerdeki izomeri *stereoizomerleri* ve *yapı izomerleri* olarak iki genel sınıfa ayrılırlar.

Stereoizomerlik:

Kapalı formülleri ve atomların birbirlerine göre bağlanma sıraları aynı, fakat atomların uzaydaki düzenlenmeleri farklı olan moleküllerdir. Enantiyomerler ve diyastereoizomerler olarak iki grupta incelenirler.

Yapısal izomerlik:

Aynı kapalı formüle sahip bileşiklerde, atomların birbirine bağlanma sıralarındaki farklılıktan kaynaklanmakta olup, beş izomer türü içerir. Bunlar,
Hidrat izomerliği; kristal haldeki $CrCl_3.6H_2O$ molekülü ele alındığında $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ mor renge sahiptir, $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2.H_2O$ ise mavimsiyeşil bir renge $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl.2H_2O$ ise yeşil renge sahiptir bunun nedeni farklı su moleküllerinin birinci koordinasyon küresinin içinde/dışında olmasıdır.

İyonlaşma izomerliği; birinci koordinasyon küresinin içindeki iyonlarla dışındaki iyonların yer değişmesinden kaynaklanmaktadır. $[PtBr(NH_3)_3]NO_2$ ve $Pt(NO_2)(NH_3)_3]Br$ örnek olarak verilebilir.

Koordinasyon izomerliği; bu tür bileşiklerde hem katyon, hem de anyon kompleks yapıdadır. İzomerlik, ligandların farklı dağılımından kaynaklanmaktadır. Örneğin, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}[CuCl_4]^{2-}$ ve $[Cu(NH_3)_4]^{2+}[ZnCl_4]^{2-}$ bileşikleri birbirilerinin koordinasyon izomeridir.

Polimerleşme izomerliği; basit formülün, atom sayıları tam sayılı katlarına arttığı halde, polimerleşmede olduğu gibi basit formülde gösterilen birim tekrarlanmamaktadır. $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$'nin polimerleşme izomeri $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$'dir. İkinci kompleks birinci kompleksin dimeri değildir ve birinci izomer nötr bir molekül olduğu halde, ikincisi iyonik yapıdadır.

Bağlanma izomerliği; ambidentat ligandlar, birden farklı verici atoma sahip ligandlardır ve merkez atomuna farklı donör atomları ile bağlanabilirler. Böylece $[Co(ONO)(NH_3)_5]Cl$ *nitrito* izomeri (-O'den bağlı) ve $[Co(NO_2)(NH_3)_5]Cl$ *nitro* izomeri (-N'den bağlı) gibi izomerler oluşur.

Stereoizomerlik:

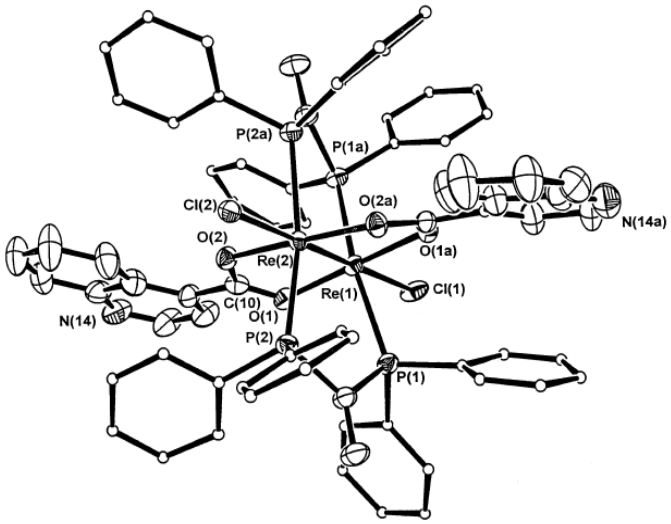
Stereoizomerler, kapalı formülleri ve atomların birbirlerine göre bağlanma sıraları aynı fakat atomların uzaydaki düzenlenmeleri farklı olan moleküllerdir. Enantiyomerler ve diyastereoizomerler olarak iki grupta incelenirler [22-26].

2.9.Metal Kompleksleri ve Polimerlerin Modifikasyonu

Benzoik asit türevinin kullanıldığı ilk metal kompleksi üzerine olan çalışmaların 1980 yıllarında başladığı ve ilk benzoik asit içerikli Schiff bazı ve kompleksleri üzerine olan çalışmanın 1981 yılında Bembi ve Tendon [27] tarafından yapılmıştır. Bu araştırmacılar o-, m- ve p-aminobenzoik (AB) asitinin indirgenmesi ile hazırlanan Schiff bazlarının Cr(III) iyonu ile olan kompleksleşmenin iç-küre mekanizması ile oluştuğunu açıklamışlardır. İç-küre mekanizması ile oluşan komplekslerin oluşum hızlarına orto, meta ve para konumlarının etkilerini inceleyen araştırmacıların, para-AB>meta-AB>orto-AB düzenindeki bir sıraya sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bu sıralamanın, aromatik yapıda bulunan $–NH_2$'nin sterik etkisinden kaynaklanabileceğini ifade etmişlerdir.

Benzoik asit türevlerini içeren kompleksler üzerine yapılan çalışmaların, hem ağır metaller hem de geçiş metalleri ile olduğu kaynaklarca görülmektedir [28-29]. 1990'lı yılların ortalarına kadar ağırlıklı olarak karakterizasyon üzerine olan çalışmaların, 2000'li yıllara gelindiğinde farklı alanlara uygulanabilirlikleri de araştırıldığı görülmektedir. Örneğin, sol-jel ya da kondenzasyon yöntemlerini kullanarak hazırlanan benzoik asit türevli toprak elementlerini içeren komplekslerin, lüminesans veya fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi araştırmaların artık çeşitlenmeye başladığını göstermektedir [30-31].

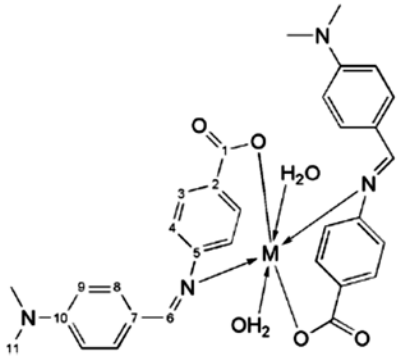
Benzoik asit türevlerini içeren kompleksler üzerine yapılan çalışmaların ağırlıklı olarak karakterizasyon üzerinedir. 2002 yılındaki, 4-(difenil fosfino)benzoik asit içeren bazı ligandlarla Pd(II), Au(I) ve Re(II) merkez atomlu komplekslerini sentezleyen Kuang ve arkadaşları [32], iki çekirdekli olan Re(II) kompleksinin kristalografi (Şekil 2.4) çalışmasını yaparak geometrik yapısını aydınlatılabilmesi, koordinasyon kimyasında önemli bir yer tutmaktadır.



Şekil 2.6. Re(II) merkezli kompleksin kristalografi görüntüsü

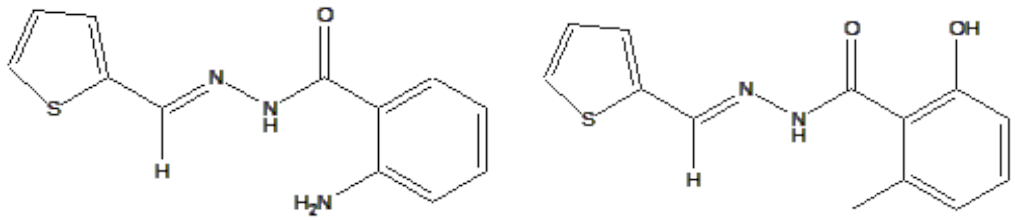
İlk polimer destekli benzoik asit türevlerinin çalışıldığı, 2003 yılında Chang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarında görülmektedir [33]. o-aminobenzoik asit ve 2,4-dihidroksi benzaldehit'ten hazırlanan grubun polistirene takılması ile hazırlanan polimerik yapıya Cu(II), Co(III), Ni(II) ve Mn(II) iyonları ile etkileştirerek katalitik özelliği araştıran araştırmacıların, Mn(II) içeren destek polimerin katalitik özelliğinin daha üstün olduğunu belirtmişlerdir.

Benzoik asit türevlerinin kullanılmaya devam edildiği 2010 yılına kadar olan çalışmaların genellikle çeşitli metal iyonları ile olan kompleksler üzerine olduğu çalışmalarda, karakterizasyon tekniklerini geliştirdikleri görülmektedir. Nitekim; 2011 yılında, Kumar ve Ghose; Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) metallerinin, aspartik asit ve benzoik asitle hazırladıları komplekslerin; FTIR, X-ışını kırınımı, TGA ve manyetik ölçüm sonucunda oktahedral geometrik yapıda olduğunu önermişlerdir [34]. 2013 yılında, Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metal iyonları ile aromatik aldehit ve aminlerin kondenzasyon tepkimesi ile elde edilen 4(4-(dimetilamino)benzilidenamino)benzoik asit Schiff bazlarının 6 (altı) farklı geçiş metal kompleksleri Khana ve arkadaşları tarafından (Şekil 2.5) sentezlenmiştir [35]. Komplesklerin karakterizasyonu için, UV/GB, FT IR, NMR, MS, toz XRD, TGA ve SEM gibi spektral yöntemlerden faydalanmışlardır. Sentezlenen tüm komplekslerin oktahedral geometrik yapıda olduğunu söyleyen araştırmacılar, sentezlenen komplekslerin anti-bakterial ve anti-mantar olarak etkili olduklarını ifade etmişlerdir.



Şekil 2.7. Çalışılan komplekslerin oktahedral yapısı (M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)

Vinod ve Pooja Singh tarafından [36], Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri ile 2-amino benzoik asit tiyofen-2-ilmetilen hidrazit (Habth) ve 2-hidroksi benzoik asit tiyofen-2-ilmetilen hidrazit (Hhbth) ligandları (Şekil 2.5) kullanılarak sekiz yeni kompleks sentezlemişlerdir. Elementel analiz, molar iletkenlik, manyetik duyarlılık ölçümleri, elektronik, IR, NMR, ESR spektrumları ve ısıl çalışma (TGA ve DTA) ile kompleksin yapıları incelenmiştir. İki dişli ligand olarak davranan Habth, kullanıldığında bütün metaller C-O^- ve >C=N^- grupları üzerinden kompleks oluşturmuştur. Hhbth ligandının ise Co(II) ve Ni(II) metallerine iki dişli ligand olarak C-O^- ve >C=N^- grupları üzerinden kompleks oluştururken, Cu(II) ve Zn(II) metallerine karşı ise üç dişli ligand olarak ve >C=N^{--} ve >C=O^{--} gruplarıyla kompleks oluşturduğu gözlenlenmiştir.

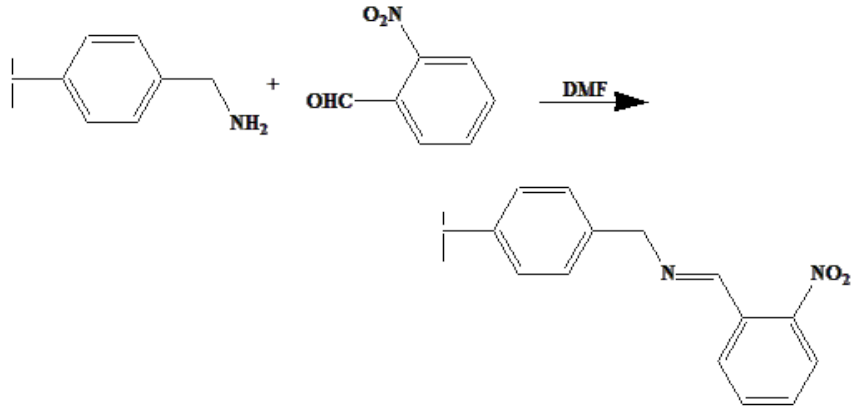


(A) (B)

Şekil 2.8. Habth (A) ve Hhbth (B) ligandlarının yapısı

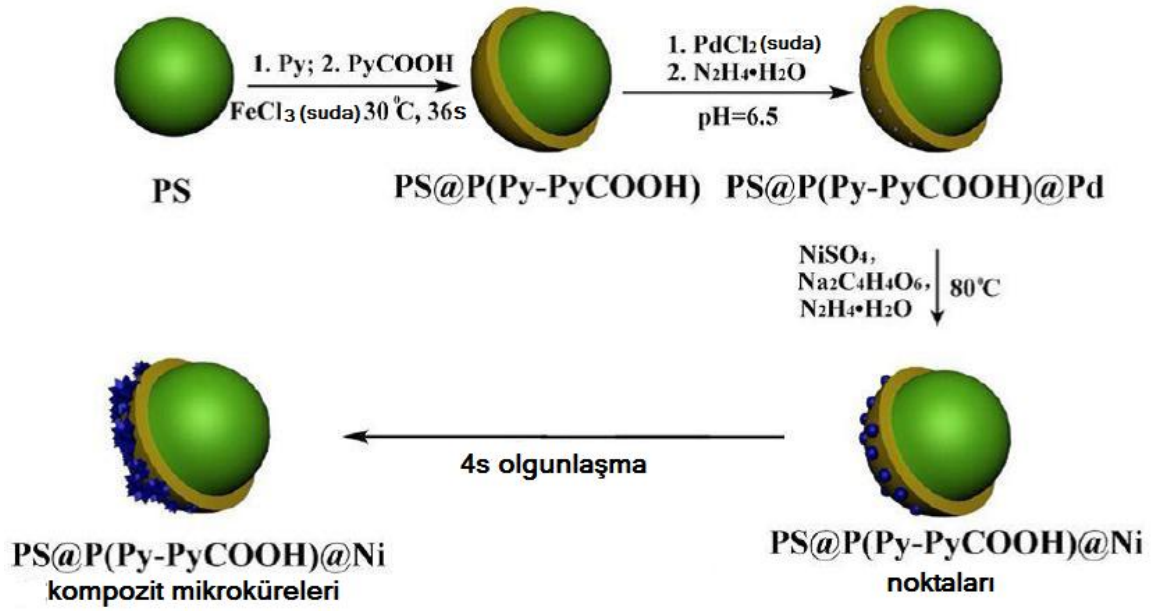
İyon seçiciliği üzerine çalışan Kumar ve John [37]; Co(II), Fe(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Dioksouranyum(VI) metalleri ile 2-nitrobenzaldehitden hazırlanan Schiff bazlarını polistirene tutulmasını sağlamışlardır (Şekil 2.7). Element analizi ile 1:2 metal: ligand oranını tespit eden araştırmacılar, metal seçicilik üzerine olan araştırmacıların sonucunda

ve en iyi seçiciliğin Cu(II)'nin verdiğini tespit etmişlerdir. İyon seçiciliğinin, pH ve diğer iyonların birbirileriyle etkileşimleri ile ligandın çeşitliliği gibi farklı parametrelere bağlı olduğunu vurgulanmıştır.



Şekil 2.9. Polistirene takılı Schiff bazı

Son 10 yıldır, iletken polimerlerin kompozit küreleri ve nano boyut ile mikro boyut arasında olan nano metallerin birlikte kullanımı dikkat çekici hale gelmiştir. Bu birliktelik sayesinde; iletken polimerlerin mekanik dayanımlarının, optik ve elektriksel özelliklerinin, metallerin manyetik özellikleri kullanılarak, daha da iyileştirilmesini sağlamıştır [38-40]. Polimerler ve anorganik metallerin ara yüzeyindeki fazın modifikasyonu kompozit mikro-yapılar oluşturmak için önemlidir ve bununla ilgili birçok çalışma yapılmıştır [41−53]. Zhang ve ark. yaptığı bir çalışmada PS/PPy/nano-Ag kompozit parçacıkları şablonlaştırılmış PS lateks parçacıkları kullanılarak yerinde yükseltgenme-indirgenme polimerleşmesi ile sentezlenmiştir [54]. Bir diğer benzer çalışma da ise [55] PS, PPy ve Ni kompozitleri Zhang ve ark. nın çalışmasında olduğu gibi kimyasal yöntemle sentezlenerek mikroküreler (Şekil 2.8) oluşturulmuştur.



Şekil 2.10. PS@P(Py-PyCOOH)@Ni' e ait çekirdek/kabuk mikroküre lerin sentezinin prosedürü

Literatür incelendiğinde, bu tez çalışmasına benzer çalışmaların olmadığı, yapılan çalışmaların genellikle Schiff bazlı-kompleks niteliğinde olduğu görülmüştür. Özellikle blend polimerler ve organometalik komplekslerden oluşan kompozit çalışmalarına henüz literatürde rastlanılmamıştır. Bu durum da tez çalışmasının özgünlüğünü ortaya koymaktadır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler, Cihazlar ve Teknikler

3.1.1. Kimyasal maddeler

Deneylerde kullanılan kimyasalların listesi, maddelerin özellikleri ve temin edilen firmalarla birlikte Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	*Temin Edilen Üretici Firma*
Poli(metil metakrilat) ($\overline{M}_w$: 97,000, d: 1,15 g/cm^3)	Sigma-Aldrich
Polikarbonat ($\overline{M}_w$: 45,000, d: 1,20 g/cm^3)	Sigma-Aldrich
Polistiren ($\overline{M}_w$: 280,000, d: 1,05 g/cm^3)	Sigma-Aldrich
1,1,2,2 Tetrakloroetan (d: 1,59 g/mL, %98 saflıkta)	Sigma-Aldrich
Metanol (d: 0,792 g/mL, ≥ %99 saflıkta)	DOP
Dimetil sülfoksit (d: 1,10 g/mL, ≥ %99 saflıkta)	DOP
Bakır (II) klorür dihidrat (d: 2,54 g/mL, ≥ %99 saflıkta)	BDH
Krom (III) klorür hekzahidrat (d: 1,85 g/mL, ≥ %99 saflıkta)	J. T. Baker
Kobalt (II) klorür hekzahidrat (d: 1,90 g/mL, ≥ %99 saflıkta)	Carlo Erba
Nikel (II) klorür hekzahidrat (d: 1,92 g/mL, ≥ %99 saflıkta)	Merck
4-hidroksibenzoik asit (d: 1,46 g/mL, ≥ %99 saflıkta)	BDH
Etilendiamin (d: 2,07 g/mL, ≥ %99,5 saflıkta)	Sigma-Aldrich

3.1.2. Aletler, cihazlar ve teknikler

Vakum etüvü

Sentezlenen kompleksler ve dökülen polimer filmler, 150 mbar'a kadar inebilen Heraeus Marka D-6450 Model (Hanau, Germany) vakum etüvünde kurutuldu.

Terazi

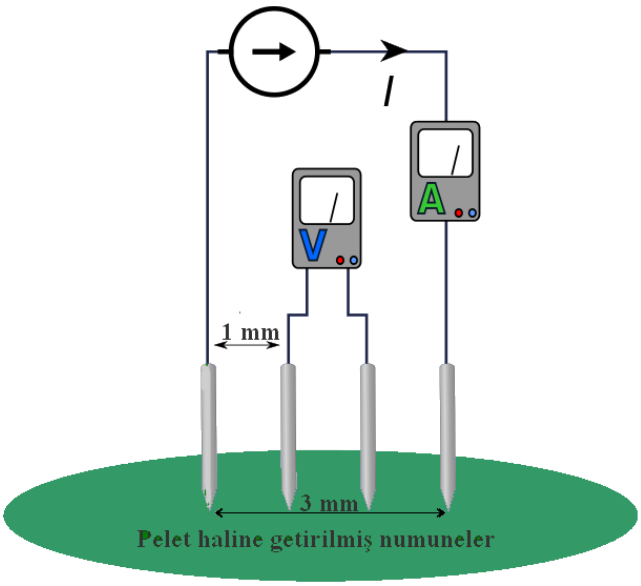
Deneylerde 0,01 g duyarlılıkta 220 g kapasiteli tartım yapabilen Precisa Marka 320XB 220A Model (Dietikon, Switzerland) terazi kullanıldı.

Dijital kumpas

İletkenlik ve yoğunluk ölçümleri için pelet haline getirilen örneklerin kalınlıkları milimetre cinsinden Black & Decker Marka (Towson, Maryland, United States) dijital kumpas ile ölçüldü.

Dört nokta iletkenlik ölçer (four probe) cihazı ve iletkenlik ölçümü

Pelet haline getirilen kompozitlerin iletkenlik ölçümleri; doğru (DC) veya alternatif akım (AC) kullanılarak iki nokta veya dört nokta tekniği ile gerçekleştirilebilir. DC ölçümlerinde net yük sadece polimerin içinden geçtiği halde, AC ölçümlerinde elektriksel iletkenlik değişebilen bir elektrik alan frekansının fonksiyonu olarak ölçülür. En sık kullanılan teknik Van Der Pauw tarafından geliştirilen dört nokta tekniğidir. Bu teknikte sıkıştırılarak pelet haline getirilen ve böylece belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan polimerlere dört adet elektrot yerleştirilir. İkisine belirli potansiyeller uygulanırken diğer ikisinden akım ölçülür (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü

Metal komplekslerinin iletkenliği Eş. 3.1 ile hesaplanabilir [56].

$$\sigma = \frac{1}{\frac{\pi}{\ln 2} \times d \times k \times \frac{V}{I}} \tag{3.1}$$

σ: İletkenlik (S/cm) V: Polimere uygulanan potansiyel

d: Pelet kalınlığı (mm) I: Pelet içinden geçen akım

k: düzeltme katsayısı

Sentezlenen komplekslerin iletkenlikleri dört nokta tekniği kullanılarak ölçüldü. Peletlerin kalınlıkları dijital kumpas ile ölçüldü. 0,065 g standart kütledeki numunelerin 5 ton cm^{-2} basınç altında sıkıştırılıp 1,3 cm çapında, 0,65-0,83 mm kalınlıklarında peletleri hazırlandı. Hazırlanan örneklerin DC iletkenlikleri prop aralığı 1 mm, prop çapı 0,1 mm olan FPP-470 model, bilgisayar destekli dört nokta iletkenlik ölçer cihazı ile 0-80ºC sıcaklığında iletkenlik ölçümleri yapıldı. Sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri de dört nokta tekniği kullanılarak yapıldı. -4-80ºC sıcaklık aralığında ilekenlik ölçümü yapabilen bilgisayar kontrollü cihaz ile belirlenen sıcaklıklarda iletkenlikler ölçülerek grafiğe alındı. Bu şekilde sıcaklık-iletkenlik değişimleri gözlendi.

Yığın yoğunluk ölçümleri

Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin yoğunlukları; ligand ve metal komplekslerinin kütleleri ve hacimleri belirlenerek hesaplandı. Ligand ve metal kompleksi numuneleri 0,065 g standart kütlede tartıldı ve 5 ton cm^{-2} basınç altında sıkıştırılarak 1,3 cm çapında peletler haline getirildi. Pelet haline getirilen örneklerin kalınlıkları (h) dijital kumpas ile ölçüldü. Silindirin hacmini veren $V = \pi r^2 h$ formülünden peletlerin hacmi g/cm^3 cinsinden hesaplandı. Peletler tartılarak kütleleri belirlendi. $d = \frac{m}{V}$ formülü kullanılarak örneklerin yığın yoğunlukları hesaplandı.

Gouy terazisi

Örneklerin manyetik duyarlılık (gram manyetik suseptibilite) ölçümleri Sherwood Marka, Scientific MKI Model (St Louis, UK) Gouy Terazisi ile oda sıcaklığında yapıldı. İnce toz haline getirilen örnekler, boyu 7 cm, çapı 0,3 cm olan cam tüp içine 1,5 cm'den az olmamak üzere konuldu. Sonra bu tüp manyetik alandan uzak tutulan Gouy terazisinin ölçüm deliğine yerleştirildi ve sabit bir değer okunana kadar beklenerek en az 5 kere ölçümler tekrarlanarak, ölçümlerin ortalaması ile "R" değerleri kaydedildi. Gram manyetik duyarlılık (χ_g) Eş.3.2 ile hesaplandı [57].

$$X_g = \frac{C_{kal} l(R - R_0)}{m10^9} \tag{3.2}$$

Bu eşitlikte,

χ_g: gram manyetik duyarlık ($cm^3\ g^{-1}$),

C_{kal}: kalibrasyon sabiti 1002/ ($R_{standart} - R_0$)

l: cam tüpteki numune boyu (cm),

R: numunenin ölçüm değeri,

R_0: boş tüpün ölçüm değeri,

m: numune kütlesi (g)'ni ifade etmektedir.

Molar manyetik duyarlılık:

Eş. 3.2'den maddelerin özgül manyetik duyarlılığı (X_g) hesaplandı ve Eş.3.3'te verilen eşitlikte yerine koyularak molar manyetik duyarlılığı (X_m) hesaplandı.

$$X_m = X_g.M \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte,

M: Ortalama molar kütleyi,

Xm: Molar manyetik duyarlılığı (cm^3/mol) ifade etmektedir.

Eş.3.4'ten yararlanarak numunelerin manyetik momentleri(μ) yani Bohr Magneton değerleri hesaplandı.

$$\mu = 2{,}84\sqrt{X_M.T} \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte,

μ: manyetik momenti,

T: Mutlak sıcaklığı (K) ifade etmektedir.

Son olarak, bulunan manyetik momentler(μ) kullanılarak numunelerin eşlenmemiş elektron (n) sayıları Eş.3.5 kullanılarak hesaplandı.

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \quad (3.5)$$

Bu eşitlikte,

n:eşleşmemiş elektron sayısını ifade etmektedir.

<u>Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)</u>

Örneklerin FTIR spektrumları Nicolet 6700 FTIR (USA) spektrometre kullanılarak 525–4000 cm^{-1} aralığında alınmıştır.

<u>Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (^{1}H-NMR)</u>

Elde edilen ligandın ^{1}H-NMR spektrumu Bruker 300 (300 MHz) NMR spektrometresi ile çözücü olarak DMSO-d_6 kullanılarak oda sıcaklığında alındı.

Ultraviyole-görünür bölge (UV-GB) spektrometresi

Örneklerin UV-GB ölçümleri Shimadzu Marka UV-1800 Model (Japan) spektrometre kullanılarak 250-1100 nm dalga boyları aralığında alındı.

Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı

Örneklerin ısıl bozunmaları ve kütle kayıpları; $N_{2(g)}$ atmosferinde, 10℃ dk^{-1} ısıtma hızında, 30-900℃ sıcaklık aralığında, Perkin Elmer-Pyris model TGA cihazı ile incelendi.

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı

Örneklerin ısıl geçişleri; $N_{2(g)}$ atmosferinde, 10℃ dk^{-1} ısıtma hızında, 55-200℃ sıcaklık aralığında, Perkin Elmer Diamond model DSC cihazı ile incelendi.

Element analizi cihazı

Sentezlenen ligandın ve metal komplekslerin %C, %H ve %N içerikleri ODTÜ Merkezi Laboratuvarda, LECO, CHNS-932 model element analizi cihazı ile tayin edildi.

X-Işını kırınımı cihazı (XRD)

Sentezlenen ligandın ve metal komplekslerin XRD spektrumları ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda, Rigaku Marka Ultima-IV Model (Japan) X-Işını Kırınım Cihazı ile dalga boyu 1,54018 Å olan Cu K_{α} ışınları ile 2°/dakika tarama hızında 10-60° aralığında alındı.

Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM-EDS)

Altın kaplanmış PS, PMMA, blendleri ve modifiye edilmiş polimer filmlerin yüzey fotoğrafları ve EDS sonuçları ise ODTÜ Merkezi Laboratuvarda QUANTA 400F model SEM cihazı ile alındı.

EDS sistemi numunenin yüzeyine yüksek enerjili elektronlar göndererek numune yüzeyinden elektronlar koparır. İçteki orbitallerden koparılan atomlar kararlıklarını kaybederler. Tekrar karalı hale gelebilmek için dış orbital elektronları iç orbitalleri doldururken bir miktar enerji kaybederler. Bu kaybedilen enerji X-ışını şeklinde ortaya çıkar. Yayılan X-ışını, element yoğunluğuna göre EDS difraktogramında ortaya çıkar.

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

PS, PMMA, blendlerine ve düzgün bir film halinde elde edilebilen modifiye edilmiş polimer filmlerine ait AFM görüntüleri, Vecoo MultiMode V model Atomik Kuvvet Mikroskobuyla tapping modunda, 241-336 kHz frekans aralığında Vecoo marka RTESP7 model Si uç ile elde edildi.

Çekme-germe cihazı

Polimer ve kompozit filmlerinin çekme-germe testleri, Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Bölümünde bulunan INSTRON 4411 Model 5 kN çekme-germe cihazı ile 1 mm/dak çekme hızında gerçekleştirildi.

Sıvı kromotografisi-kütle spektroskopisi (LC-MS)

Kütle spektrumları Waters ACQUITY ultra performans Liquid kromotografi sistemi ile kombine Micromass LCT Premier TM XE TOF-MS ve elektro sprey iyonizasyon (ESI) cihazı ile Gazi Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Merkez Laboratuvarında alındı.

Erime noktası cihazı

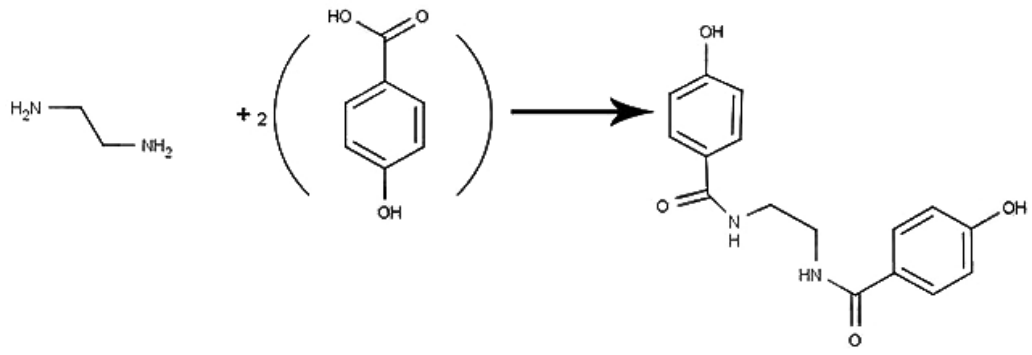
Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Elektro ısıl 9100 erime noktası cihazı ile belirlendi.

Refraktometre

Filmlerin kırılma indisleri Abbe Refraktometresi 2 WA-J ile oda sıcaklığında ve 40ºC sıcaklıkta ölçülerek kaydedildi.

3.2. Ligand Sentezi

Geri soğutucu altında 5 mL metanolde 3,0 g p-hidroksibenzoik asit (p-HBA) katısı çözüldü (0,022 mol). 5 mL 1, 1, 2, 2 tetrakloroetan (TeCA) içerisine 0,73 mL etilendiamin (EDA) eklendi (0,011 mol), faz oluşumu gözlendi; üzerine 3 mL metanol eklenerek çözeltinin homojen olarak dağılması sağlandı. Geri soğutucu altındaki p-HBA çözeltisinde EDA çözeltisi eklendi ve 85°C de 1 saat manyetik karıştırıcılı geri soğutucu altında bekletildi. Berrak çözelti sıcakken süzüldü. Tepkimenin tamamlandığı ve çıkış maddelerinin ortamda kalmadığı İTK ile kontrol edildi. Süzüntü oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. 48 saat sonra oluşan kristaller süzülerek alındı. Elde edilen ürün vakum etüvünde, 70°C'de 48 saat boyunca kurutuldu. Bu işlemler sonucunda %90 verimle 4-hidroksi-N-[2-[(4-hidroksibenzoil)amino]etil]benzamit dihidrat ($L_B.2H_2O$) elde edildi.

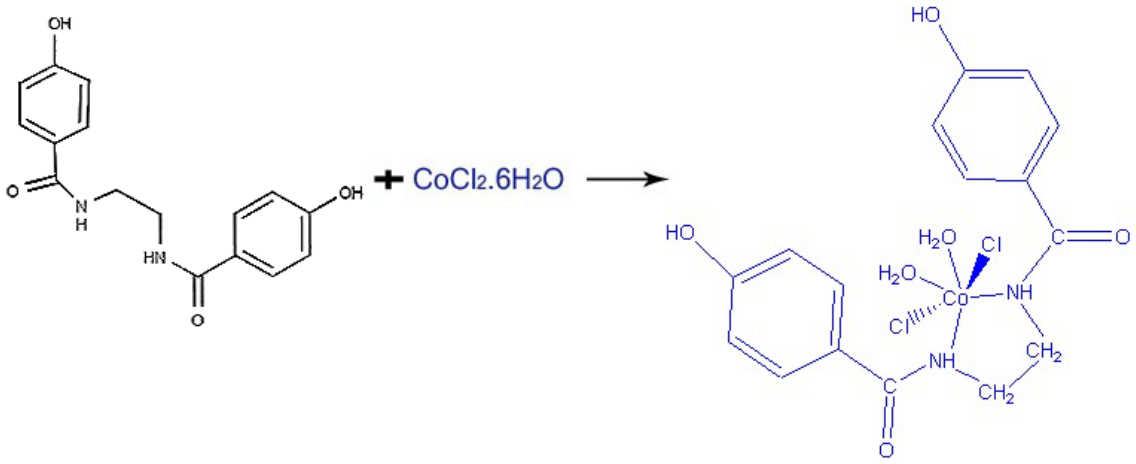


Şekil 3.2. Ligand sentezinin tepkimesi

3.3. Kobalt Kompleksi Sentezi

Geri soğutucu altında 5 mL metanolde 3,0 g p-HBA katısı çözüldü (0,022 mol). 5 mL TecA içerisine 0,73 mL EDA eklendi (0,011 mol), faz oluşumu gözlendi; üzerine 3 mL metanol eklenerek çözeltinin homojen olarak dağılması sağlandı. Geri soğutucu altındaki p-HBA çözeltisinde EDA çözeltisi eklendi ve 86°C de 1 saat manyetik karıştırıcılı geri soğutucu altında bekletildi. Berrak çözelti sıcakken süzüldü. Süzüntü geri soğutucu altına konuldu ve üzerine sıcak 5 mL metanolde çözülmüş 2,617 g $CoCl_2.6H_2O$ tuzu eklendi (0,011 mol). Sıcak metanol ile beherde kalan kısım yıkanarak tüm tuz çözeltisi ile ligand 1,5 saat boyunca 80°C'de geri soğutucu altında tepkimeye sokuldu. 1,5 saat sonunda oluşan mavi çözelti alındı ve deriştirilerek oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. 48

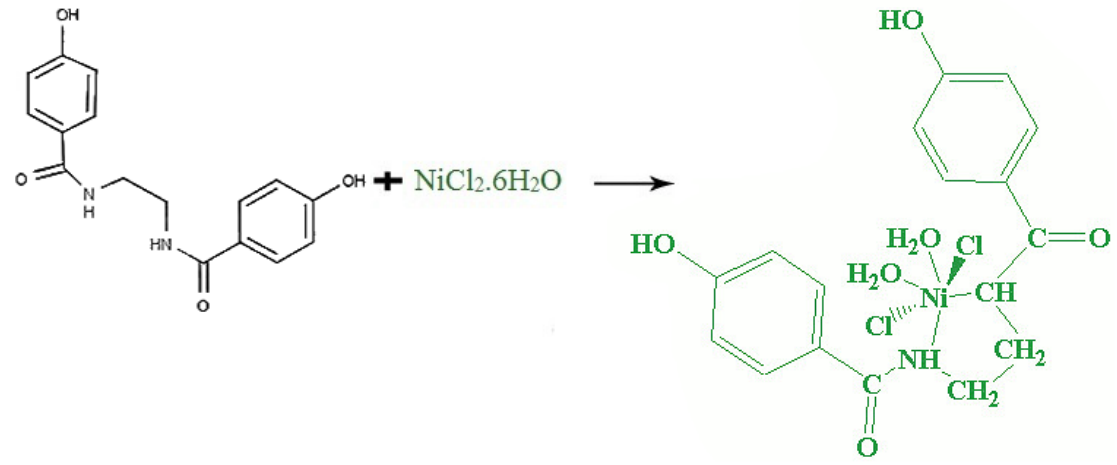
saat sonra oluşan kristaller süzülerek alındı. Elde edilen ürün vakum etüvünde, 75°C'deki etüvde 48 saat kurutuldu. Bu işlemler sonucunda %97 verimle $[CoL_B(H_2O)_2Cl_2].2H_2O$ kompleksi elde edildi.



Şekil 3.3. Kobalt kompleksine ait sentez tepkimesi

3.4. Nikel Kompleksi Sentezi

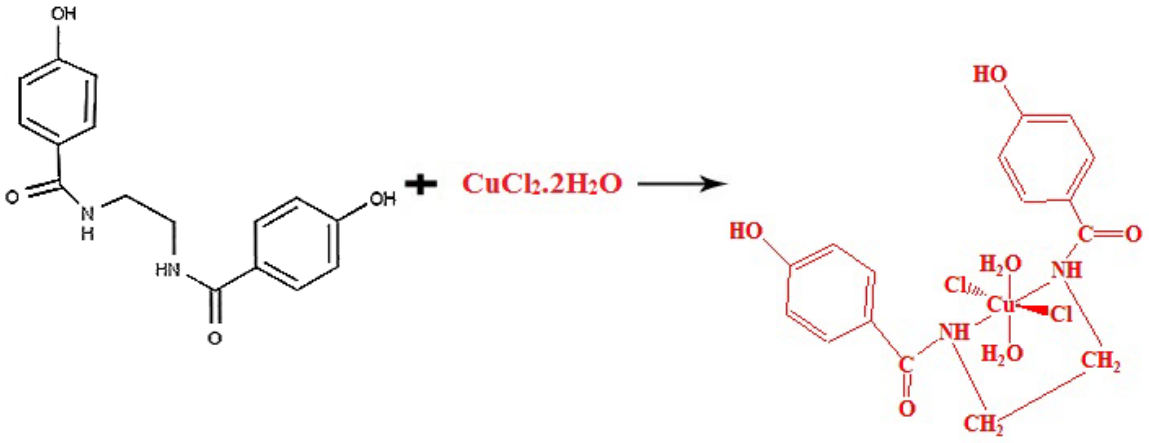
Geri soğutucu altında 5 mL metanolde 3,0 g p-HBA katısı çözüldü (0,022 mol). 5 mL TeCA içerisine 0,73 mL EDA eklendi (0,011 mol), faz oluşumu gözlendi; üzerine 3 mL metanol eklenerek çözeltinin homojen olarak dağılması sağlandı. Geri soğutucu altındaki p-HBA çözeltisinde EDA çözeltisi eklendi ve 83°C de 1 saat manyetik karıştırıcılı geri soğutucu altında bekletildi. Berrak çözelti sıcakken süzüldü. Süzüntü geri soğutucu altına konuldu ve üzerine sıcak 5 mL metanolde çözülmüş 2,6 g $NiCl_2.6H_2O$ tuzu eklendi (0,011 mol). Sıcak metanol ile beherde kalan kısım yıkanarak tüm tuz çözeltisi ile ligand 1,5 saat boyunca 82°C'de geri soğutucu altında tepkimeye sokuldu. 1,5 saat sonunda oluşan koyu uçuk yeşil çözelti alındı ve deriştirilerek oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. 48 saat sonra oluşan kristaller süzülerek alındı. Elde edilen ürün vakum etüvünde, 75°C'deki etüvde 48 saat kurutuldu. Bu işlemler sonucunda %98 verimle $[NiL_B(H_2O)_2Cl_2].2H_2O$ kompleksi elde edildi.



Şekil 3.4. Nikel kompleksine ait sentez tepkimesi

3.5. Bakır Kompleksi Sentezi

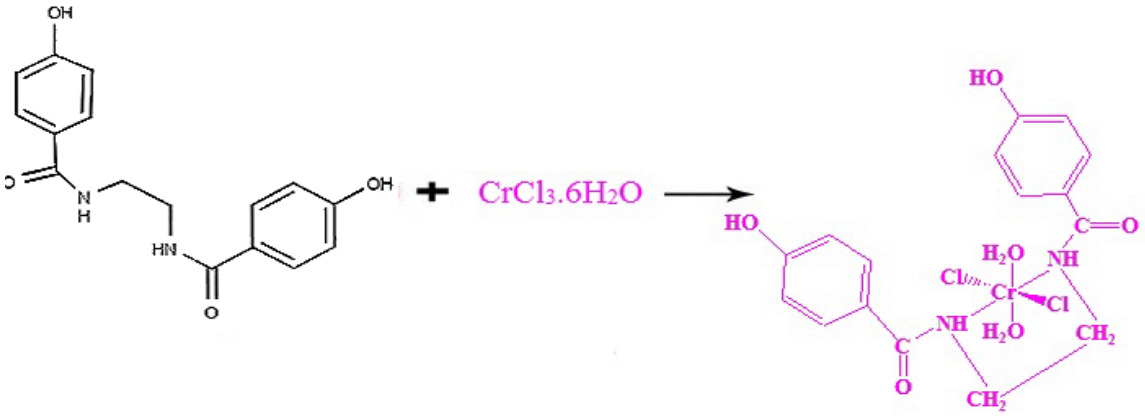
Geri soğutucu altında 5 mL metanolde 3,0 g p-HBA katısı çözüldü(0,022 mol). 5 mL TeCA içerisine 0,73 mL EDA eklendi (0,011 mol), faz oluşumu gözlendi; üzerine 3 mL metanol eklenerek çözeltinin homojen olarak dağılması sağlandı. Geri soğutucu altındaki p-HBA çözeltisinde EDA çözeltisi eklendi ve 83°C de 1 saat manyetik karıştırıcılı geri soğutucu altında bekletildi. Berrak çözelti sıcakken süzüldü. Süzüntü geri soğutucu altına konuldu ve üzerine sıcak 5 mL metanolde çözülmüş 1,875 g $CuCl_2.2H_2O$ tuzu eklendi (0,011 mol). Sıcak metanol ile beherde kalan kısım yıkanarak tüm tuz çözeltisi ile ligand 1,5 saat boyunca 79°C'de geri soğutucu altında tepkimeye sokuldu. 1,5 saat sonunda oluşan yeşil çözelti alındı ve deriştirilerek oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. 48 saat sonra oluşan kristaller süzülerek alındı. Elde edilen ürün vakum etüvünde, 75°C'deki etüvde 48 saat kurutuldu. Bu işlemler sonucunda %96 verimle $[CuL_B(H_2O)_2Cl_2].2H_2O$ kompleksi elde edildi.



Şekil 3.5. Bakır kompleksine ait sentez tepkimesi

3.6. Krom Kompleksi Sentezi

Geri soğutucu altında 5 mL metanolde 3,0 g p-HBA katısı çözüldü (0,022 mol). 5 mL TeCA içerisine 0,73 mL EDA eklendi (0,011 mol), faz oluşumu gözlendi; üzerine 3 mL metanol eklenerek çözeltinin homojen olarak dağılması sağlandı. Geri soğutucu altındaki p-HBA çözeltisinde EDA çözeltisi eklendi ve 81°C de 1 saat manyetik karıştırıcılı geri soğutucu altında bekletildi. Berrak çözelti sıcakken süzüldü. Süzüntü geri soğutucu altına konuldu ve üzerine sıcak 5 mL metanolde çözülmüş 2,93 g $CrCl_3.6H_2O$ tuzu eklendi (0,011 mol). Sıcak metanol ile beherde kalan kısım yıkanarak tüm tuz çözeltisi ile ligand 1,5 saat boyunca 78°C'de geri soğutucu altında tepkimeye sokuldu. 1,5 saat sonunda oluşan koyu yeşil çözelti alındı ve deriştirilerek oda sıcaklığında kristallendirilmeye bırakıldı. 48 saat sonra oluşan kristaller süzülerek alındı. Elde edilen ürün vakum etüvünde, 75°C'deki etüvde 48 saat kurutuldu. Bu işlemler sonucunda %97 verimle $[CrL_B(H_2O)_2Cl_2].2H_2O.Cl$ kompleksi elde edildi.



Şekil 3.6. Krom kompleksine ait sentez tepkimesi

3.7. Polistiren Filmlerinin Hazırlanması

Farklı çözücü ve çözücü karışımlarında çözülerek dökülen PS filmlerinden homojen olanlarından 1, 1, 2, 2 tetrakloroetan (TeCA) içerisindeki PS filmleri tercih edilmiştir (Bkz. Çizelge 3.1). Bunun nedeni; blend filmlerini ve organometalik tuzları en iyi çözen ortak bir çözücü seçimi yapılmasıdır. Modifiye edilmiş filmler dâhil film kalınlıkları 0,12-0,16 cm aralığında ölçüldü.

Çizelge 3.2. Polimerlerin çözünürlük listesi

Çözücü / Polimer	*TeCA*	*$CHCl_3$*	*C_2H_5OH*	*CH_2Cl_2*	*C_2Cl_4*	*MEK*	*THF*
PC	++	++	-	-	-	-	-
PS	++	-	-	-	-	++	++
PMMA	++	-	δ^+	-	δ^+	++	-

++ : iyi çözündü, δ^+ : kısmı çözündü, - : çözünmedi

3.7.1. Kobalt kompleksi ile modifiye edilmiş PS filminin hazırlanması

0,3 g PS ve 0,1 g sentezlenmiş olan kobalt kompleksi (Co-OMT) hacimce 1:3 DMSO: TeCA içerisinde 60°C' de çözüldü. Elde edilen berrak, mavi renkli çözelti 5 cm'lik petri kaplarına döküldü. 1 hafta boyunca oda koşullarında çözücünün uzaklaşarak saydam film oluşturması beklendi. Yekpare, saydam ve mavi renkli filmler elde edildi.

3.7.2. Nikel kompleksi ile modifiye edilmiş PS filminin hazırlanması

0,3 g PS ve 0,1 g sentezlenmiş olan nikel kompleksi hacimce 1:3 DMSO: TeCA içerisinde 60°C' de çözüldü. Elde edilen berrak, yeşil renkli çözelti 5 cm'lik petri kaplarına döküldü. 1 hafta boyunca oda koşullarında çözücünün uzaklaşarak saydam film oluşturması beklendi. Yekpare, saydam ve açık yeşil renkli filmler elde edildi.

3.7.3. Bakır kompleksi ile modifiye edilmiş PS filminin hazırlanması

0.3 g PS ve 0,1 g sentezlenen bakır kompleksi hacimce 1:3 oranında dimetil sülfoksit (DMSO): 1, 1, 2, 2 tetrakloroetan (TeCA) çözücü karışımı içerisinde 60°C' de çözülerek berrak, sarı renkli çözeltisi elde edildi. Elde edilen bu çözelti 5 cm'lik petri kaplarına döküldü, 1 hafta boyunca oda koşullarında çözücünün uzaklaşarak renkli, saydam film oluşturması beklendi. Yekpare, saydam ve altın sarısı filmler elde edildi.

3.7.4. Krom kompleksi ile modifiye edilmiş PS filminin hazırlanması

0,3 g PS ve 0,1 g sentezlenmiş olan krom kompleksi hacimce 1:3 DMSO: TeCA içerisinde 60°C' de çözüldü. Elde edilen berrak, koyu yeşil renkli çözelti 5 cm'lik petri kaplarına döküldü. 1 hafta boyunca oda koşullarında çözücünün uzaklaşarak saydam film oluşturması beklendi. Yekpare, saydam ve koyu yeşil renkli filmler elde edildi.

3.8. Poli (metil metakrilat) Filmlerinin Hazırlanması

PS filmlerinde olduğu gibi PMMA filmleri dökülürken çözücü seçimine dikkat edilmiştir. PMMA filmlerin renklendirilmesi aşamasında saydam ve homojen filmler elde etmek için uygun çözücü olarak TeCA tercih edildi ve PMMA'nın saydam ve yekpare filmleri elde edildi. Modifiye edilmiş filmler dâhil film kalınlıkları 0,30-0,60 cm aralığında ölçüldü.

3.8.1. Kobalt kompleksi ile modifiye edilmiş PMMA filminin hazırlanması

0,3 g PMMA ve 0,1 g sentezlenmiş olan kobalt kompleksi hacimce 1:3 DMSO: TeCA içerisinde 60°C' de çözüldü. Elde edilen berrak, yeşil renkli çözelti 5 cm çapında cam petri kaplarına döküldü. 1 hafta boyunca oda koşullarında çözücünün uzaklaşarak saydam film oluşturması beklendi. Yekpare, saydam ve açık yeşil renkli filmler elde edildi.

3.8.2. Nikel kompleksi ile modifiye edilmiş PMMA filminin hazırlanması

0,3 g PMMA ve 0,1 g sentezlenmiş olan nikel kompleksi hacimce 1:3 DMSO: TeCA içerisinde 60°C' de çözüldü. Elde edilen berrak, yeşil renkli çözelti 5 cm'lik petri kaplarına döküldü. 1 hafta boyunca oda koşullarında çözücünün uzaklaşarak saydam film oluşturması beklendi. Yekpare, saydam ve açık yeşil renkli filmler elde edildi.

3.8.3. Bakır kompleksi ile modifiye edilmiş PMMA filminin hazırlanması

0,3 g PMMA ve 0,1 g sentezlenmiş olan bakır kompleksi hacimce 1:3 DMSO: TeCA içerisinde 60°C' de çözüldü. Elde edilen berrak, sarı renkli çözelti 5 cm'lik petri kaplarına döküldü. 1 hafta boyunca oda koşullarında çözücünün uzaklaşarak saydam film oluşturması beklendi. Yekpare, saydam ve sarı renkli filmler elde edildi.

3.8.4. Krom kompleksi ile modifiye edilmiş PMMA filmlerin hazırlanması

0,3 g PMMA ve 0,1 g sentezlenmiş olan krom kompleksi hacimce 1:3 DMSO: TeCA içerisinde 60°C' de çözüldü. Elde edilen berrak, koyu yeşil renkli çözelti 5 cm'lik petri kaplarına döküldü. 1 hafta boyunca oda koşullarında çözücünün uzaklaşarak saydam film oluşturması beklendi. Yekpare, saydam ve koyu yeşil renkli filmler elde edildi.

3.9. Polistiren/ Poli (metil metakrilat) Blend Filmlerinin Hazırlanması

PMMA ve PS filmlerinde de olduğu gibi her iki polimeri de iyi çözen ve bu polimerlerin diğer çözücülerine göre buhar basıncı kısmen düşük olan TeCA kullanıldı. Farklı oranlarda filmleri dökülen blendin en iyi oranı olarak 0,3: 0,2 g PMMA: PS olduğu tespit edildi. Bu orandaki PS/PMMA filminin daha saydam olduğu ve elle muayenede çekme-germe direncinin daha iyi olduğu anlaşıldı. Modifiye edilmiş filmler dâhil film kalınlıkları 0,20-0,45 cm aralığında ölçüldü.

3.9.1. Kobalt kompleksi ile modifiye edilmiş PS/PMMA blend filmlerin hazırlanması

0,3 g PMMA, 0,2 g PS ve sentezlenmiş olan kobalt kompleksi hacimce 1:3 DMSO: TeCA içerisinde 60°C' de çözüldü. Elde edilen berrak koyu mavi çözelti 5 cm çapında cam petri kaplarına döküldü. 1 hafta boyunca oda koşullarında çözücünün uzaklaşarak saydam film oluşturması beklendi. Yekpare, saydam ve yeşil renkli blend filmleri elde edildi.

3.9.2. Nikel kompleksi ile modifiye edilmiş PS/PMMA blend filmlerin hazırlanması

0,3 g PMMA, 0,2 g PS ve sentezlenmiş olan nikel kompleksi hacimce 1:3 DMSO: TeCA içerisinde 60°C' de çözüldü. Elde edilen berrak mor çözelti 5 cm'lik petri kaplarına döküldü. 1 hafta boyunca oda koşullarında çözücünün uzaklaşarak saydam film oluşturması beklendi. Yekpare, saydam ve açık yeşil renkli blend filmleri elde edildi.

3.9.3. Bakır kompleksi ile modifiye edilmiş PS/PMMA blend filmlerin hazırlanması

0,3 g PMMA, 0,2 g PS ve sentezlenmiş olan bakır kompleksi hacimce 1:3 DMSO: TeCA içerisinde 60°C' de çözüldü. Elde edilen berrak turuncu çözelti 5 cm'lik petri kaplarına döküldü. 1 hafta boyunca oda koşullarında çözücünün uzaklaşarak saydam film oluşturması beklendi. Yekpare, saydam ve sarı renkli blend filmleri elde edildi.

3.9.4. Krom kompleksi ile modifiye edilmiş PS/PMMA blend filmlerin hazırlanması

0,3 g PMMA, 0,2 g PS ve sentezlenmiş olan krom kompleksi hacimce 1:3 DMSO: TeCA içerisinde 60°C'de çözüldü. Elde edilen berrak yeşil çözelti 5 cm'lik petri kaplarına döküldü. 1 hafta boyunca oda koşullarında çözücünün uzaklaşarak saydam film oluşturması beklendi. Yekpare, saydam ve koyu yeşil blend filmleri elde edildi.

3.10. Polikarbonat, Polikarbonat/Poli (metil metakrilat) Blend Filmlerinin Hazırlanması

Bir diğer camsı polimer PC filmleri hazırlanırken tıpkı PS ve PMMA filmlerinin hazırlanması gibi PC filmleri de uygun çözücüde çözülerek hazırlandı. Aynı şekilde PS/PMMA blendleri gibi PC/PMMA blendleri hazırlandı ve her iki filmde sentezlenen kobalt metal kompleksi ile modifiye edildi. Fakat PC ile hazırlanan filmler opak ve dayanıksız olduğundan tercih edilmedi. Bu sebeple, PC esaslı filmlerden vazgeçilerek tez çalışmasına PS ve PMMA esaslı filmler ile devam edildi.

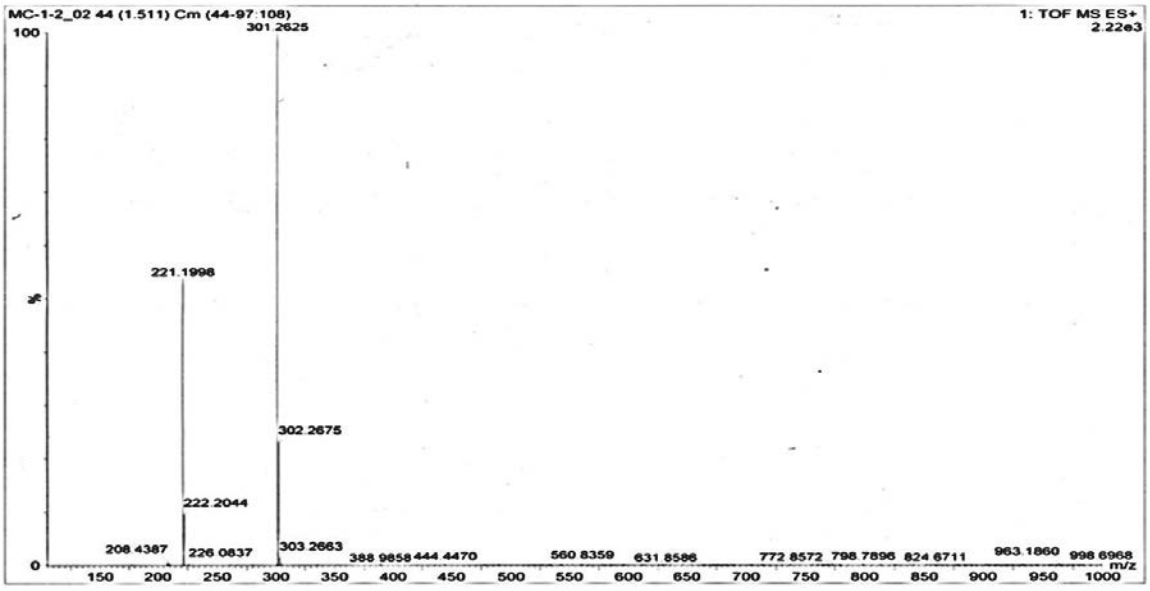
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1. Yapısal Analiz Sonuçları

Molekül yapısı bilinmeyen bir organik molekülün yapısal formülünü tayin etmek için birçok yöntem kullanılır. Bileşiğin molekül formülünün saptanmasında *kütle spektroskopisi (MS*), karbon zincirleri hakkında bilgi edinilmesinde ^{1}*H-NMR*, bileşikteki bazı fonksiyonel grupların bulunmasında *FTIR spektroskopisi*, yapıdaki elektronik geçişlerin saptanmasında *UV-GB spektroskopisi*, Bileşiğin içerisindeki elementlerin tayin edilmesinde *element analizi*, kristal yapı tayini için *X-Işını Kırınımı (XRD)* ve sentezlenen yapının özelliklerinin belirlenmesinde bazı yöntemler kullanılarak yeni sentezlenen yapısı bilinmeyen bir bileşiğin özellikleri belirlenebilir.

4.1.1. Ligandın sıvı kromatografi-kütle spektroskopisi (LC-MS) analizi sonuçları

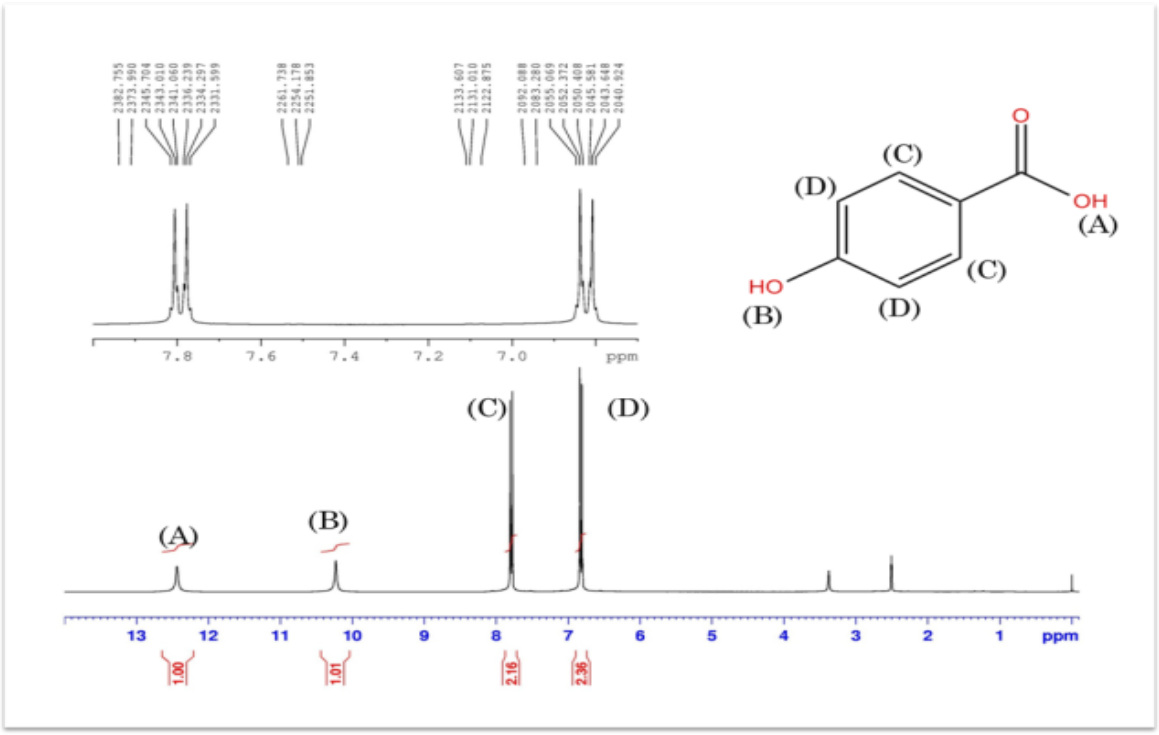
Sentezlenen ligandın kütle spektrumu LC-MS (ES) yöntemine göre alınmıştır ve Şekil 4.1'de kütle spektrumu görülmektedir. Ligandın teorik olarak hesaplanan mol kütlesi 300 g mol^{-1}'dür. Liganda ait moleküler iyon piki, $[M-H]^{+}$ 301,26 (%100,0) da temel pik olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.1. Ligandın kütle spektrumu

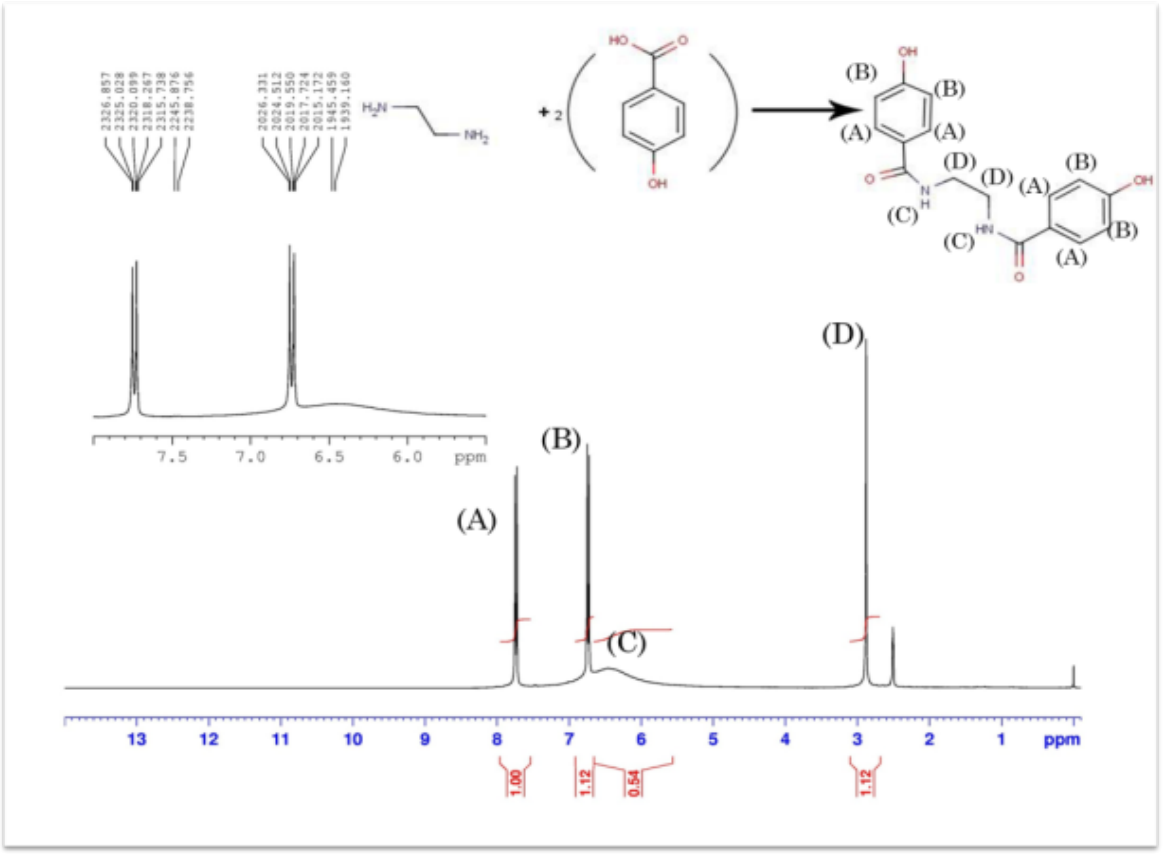
4.1.2. Ligandın ^{1}H-NMR sonuçları

p-hidroksi benzoik ve etilediaminin kondenzasyonuyla sentezlenen ligandın sentezini desteklemek için çıkış maddelerinden farklı kimyasal çevrelere sahip protonların ve benzer protonlara ait değişen kayma değerleri ^{1}H-NMR ile belirlendi. Dötero DMSO (DMSO-d_6) çözücüsü içinde alınmış p-HBA ve ligandın ^{1}H-NMR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.2'de ve Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.2. p-HBA'nın ^{1}H-NMR spektrumu

Ligandın sentezinde kullanılan p-HBA, DMSO-d_6 çözücüsü içinde çözülerek ^{1}H-NMR alındı. Alınan spektrum incelendiğinde fenil halkasında bulunan C-H protonlarına ait kimyasal kayma değerinin 6,5-7 ppm aralığında ve 7,5-8 aralığında olduğu görülmektedir. Farklı çevrelere sahip olduğundan fenil gruplarındaki C-H protonları farklı kayma göstermiştir. Karboksilik asitte bulunan hidroksil iyonunun protonuna ait kimyasal kayma değerleri 10,5-11 ppm aralığında, para konumunda bulunan hidroksil iyonunun protonuna ait kimyasal kayma değerleri ise 12,5-13 ppm aralığında gözlenmiştir.

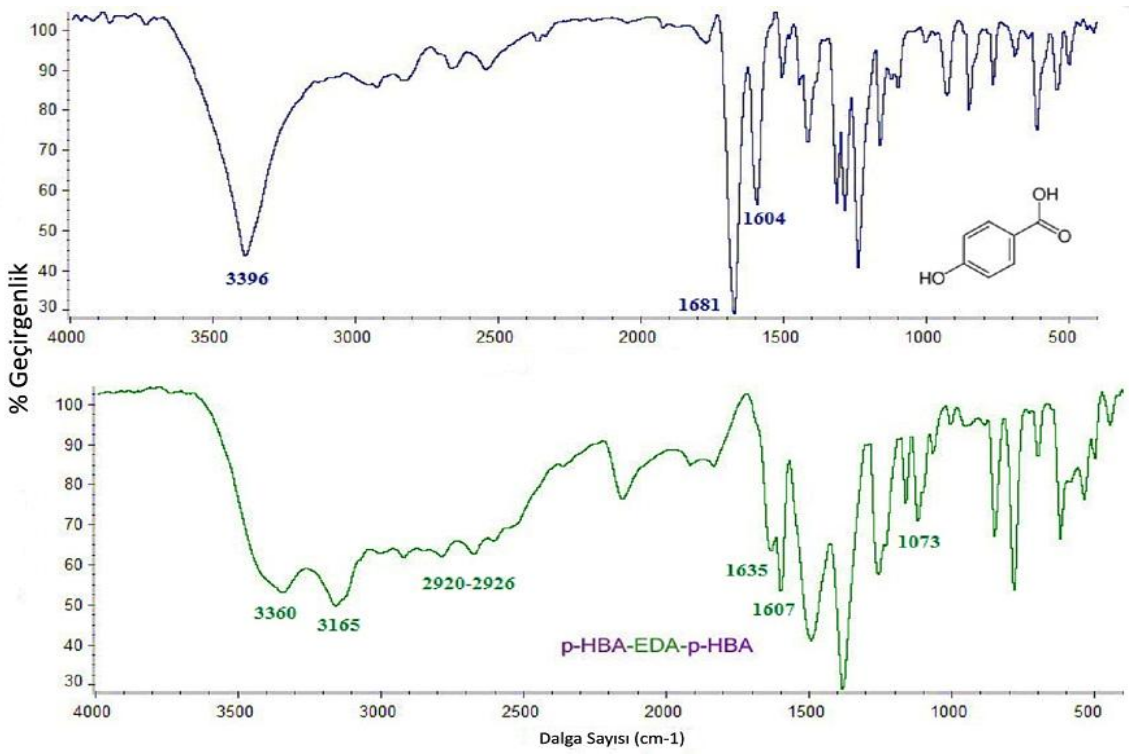


Şekil 4.3. Sentezlenen ligandın ^{1}H-NMR spektrumu

Sentezlenen ligandın da DMSO-d_6 çözücüsü içinde ^{1}H-NMR alındı. Spektrumlar incelendiğinde metil protonlarına ait kimyasal kayma değerinin 2,5-3 ppm aralığında, yaklaşık 6,5 ppm'de gözlenen kimyasal kaymanın amit grubundaki azota bağlı protona ait olduğu belirlenmiştir. Fenil halkasında bulunan C-H protonlarına ait kimyasal kayma değerinin 6,5-7 ppm aralığında ve 7,5-8 aralığında olduğu görülmektedir. Ligandda da olduğu gibi farklı çevrelere sahip olduğundan fenil gruplarındaki C-H protonları farklı kayma göstermiştir. Bazı ^{1}H-NMR'da çözücü etkisi, çözücü kirliliği gibi durumlardan kaynaklı zayıf olan fenil halkasına bağlı hidroksil iyonları gözlenemeyebilir [58].

4.1.3. Ligand ve komplekslerin FTIR analizi sonuçları

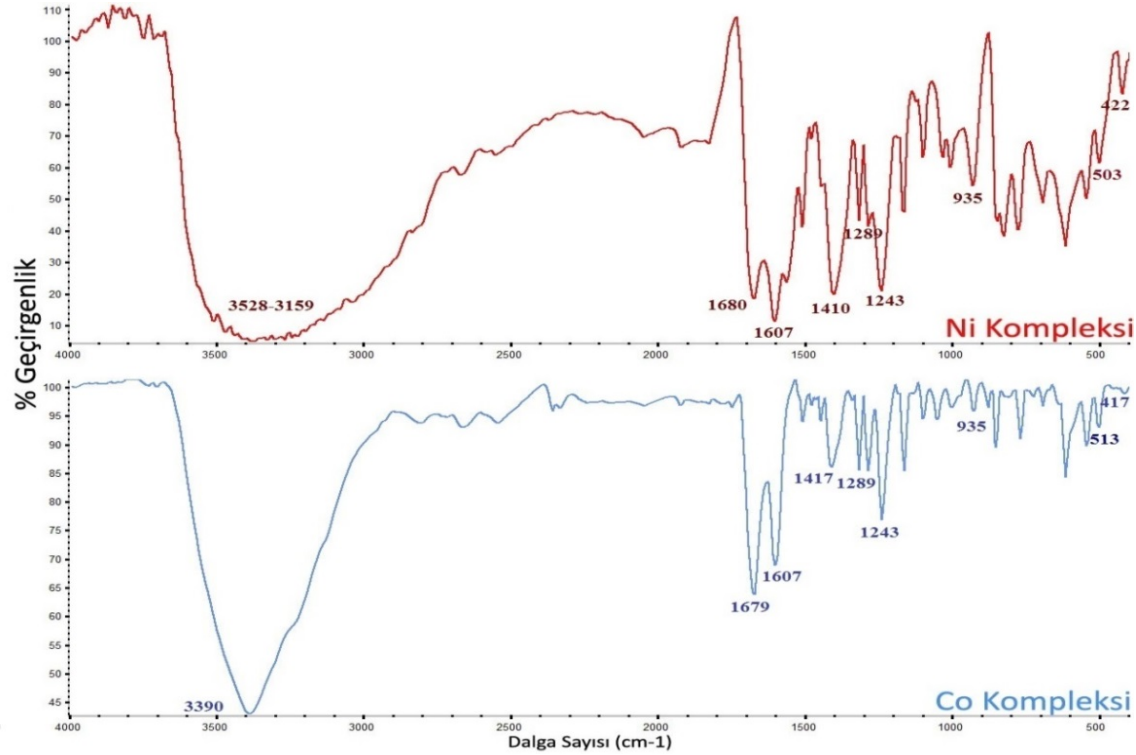
Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de p-HBA'ya ait FTIR spektrumu ve ligand ve metal komplekslerinin başarıyla elde edildiğine dair FTIR spektrumları görülmektedir.



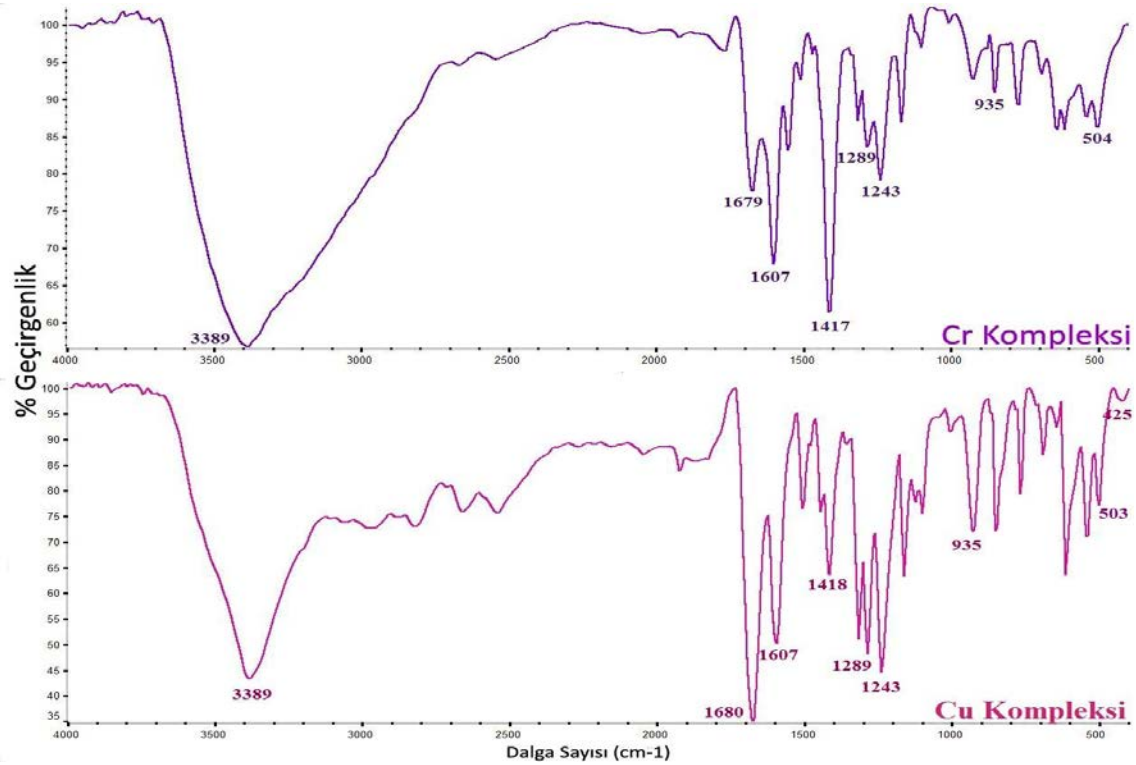
Şekil 4.4. p-HBA'nın ve ligandın FTIR spektrumları

p-HBA'ya ait spektrum incelendiğinde 3396 cm^{-1}'deki güçlü bant fenolik grubun υ(O–H) gerilmesine, 1681 cm^{-1} karboksilik asitteki υ(C=O) bağına ait gerilme bantları, 1604 cm^{-1}'de aromatik yapıya bağlı υ(C=O) gerilmesine denk geldiği görülmektedir.

Sentezlenen liganda ait spektrumda ise p-HBA'da var olan 3360 cm^{-1}'deki güçlü bant fenolik grubun υ(O–H) gerilmesi, 1607 cm^{-1}'de aromatik halkaya bağlı υ(C=O) gerilmesi görülmektedir fakat yeni oluşan bağlardan dolayı kaymalar gözlenmektedir. p-HBA ile EDA'nın kondenzasyonuyla oluşan ligandda etilendiamine bağlı olarak yeni amin, amit ve alifatik CH_3 grupları gözlenmektedir ve şu şekilde sıralanmaktadırlar: 3165 cm^{-1} orta veya şiddetli ikincil aminlere ait υ(N–H) gerilmesi, 2920–2926 cm^{-1}'de orta şiddete metilen υ(C–H) gerilmesine ait, 1635 cm^{-1}'de υ(C=O) amit I bandı ve amit II bandı, 1073 cm^{-1}'de alifatik υ(C–N) gerilmesi.



Şekil 4.5. Ni ve Co komplekslerinin FTIR spektrumları



Şekil 4.6. Cr ve Cu komplekslerinin FTIR spektrumları

Şekil 4.4 ve 4.5 ‘te bulunan metallere ait spektrumlar incelendiğinde; 3390 cm^{-1}’de komplekste bulunan sudaki υ(O–H) gerilmesi, 1679 cm^{-1}’de υ(C=O) amit I bandı ve amit II bandı, 1607 cm^{-1}’de υ(C=O) gerilmesi, 1417 cm^{-1}’de υ(C–O) metal etkileşimleri [59], 1289 cm^{-1}’de, 935 cm^{-1}’de kristal su titreşimleri [60], 1243 cm^{-1}’de υ(N-H) düzlem içi yana sallanma değerleri her metal için yaklaşık aynı yerlerde görülmektedir. Ancak her metal için metal-oksijen ve metal-azot etkileşimlerine ait bantlar farklı değerlerde gözlenmektedir.

Ni kompleksi için υ(M-O) etkileşimi 503 cm^{-1}’de, υ(M-N) metal etkileşimi 422 cm^{-1} de gözlenirken, Co, Cr ve Cu kompleksine ait aynı etkileşimler sırasıyla şu değerlerde gözlenmektedirler; 513 cm^{-1}, 417 cm^{-1}; 504 cm^{-1}, 423 cm^{-1}; 503 cm^{-1}, 425 cm^{-1} [61].

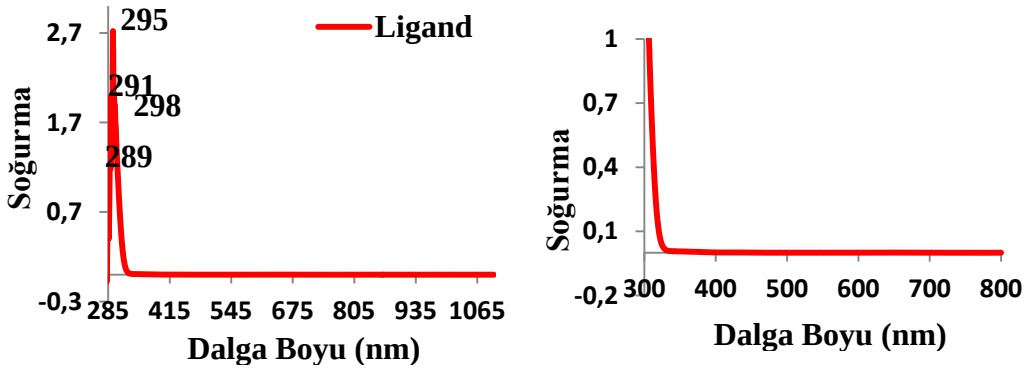
Ligand ve metal komplekslerinde 1607 cm^{-1}’de υ(C=O) gerilmesi aynı yerde gözlenirken, liganda υ(C=O) amit I bandı ve amit II bandı 1635 cm^{-1} gözlenen bu bant kompleksleşme sonucunda 1679 cm^{-1} değerine kaymıştır. Ayrıca ligand spektrumunda metal bağları ile ilgili bantlar gözlenmemiştir. Bu da sentezlenen metal komplekslerinin oluşumunu desteklemektedir.

4.1.4. Ligand ve komplekslerin UV-GB analizi sonuçları

Ligandın ve metal komplekslerinin DMSO içinde $1{,}0x10^{-3}$ M derişimde çözeltileri hazırlanarak UV-GB spektrumları alındı ve elektronik geçişleri incelendi. Çizelge 4.1’de Ligandın ve metal komplekslerinin UV-GB spektrumunda görülen maksimum soğurmadaki dalga boyları listelenmiştir. Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de yer alan ligand ve metal komplekslerine ait UV-GB spektrumları ayrı ayrı incelendi ve yorumlandı.

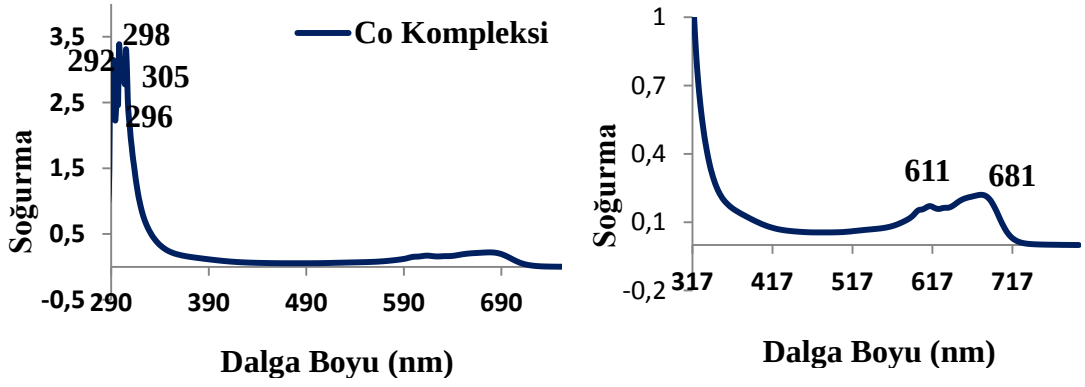
Çizelge 4.1. Ligandın ve metal komplekslerinin UV-GB spektrumunda görülen maksimum soğurma dalga boyları

Numune Adı	*n→π* (nm)*	*π→π* (nm)*	*d-d (nm)*	*Renk[62]*
Ligand	297, 299, 301	291, 295	-	Açık sarı, toz
Co-OMT	298, 305	292, 296	611, 681	Çelik mavisi, toz
Ni-OMT	297, 303	288	420, 685, 781	Yeşil-sarı, toz
Cu-OMT	303, 324, 327	294	935	Malahit yeşili, toz
Cr-OMT	301, 303, 307	295	446, 622, 994	Koyu yeşil, toz



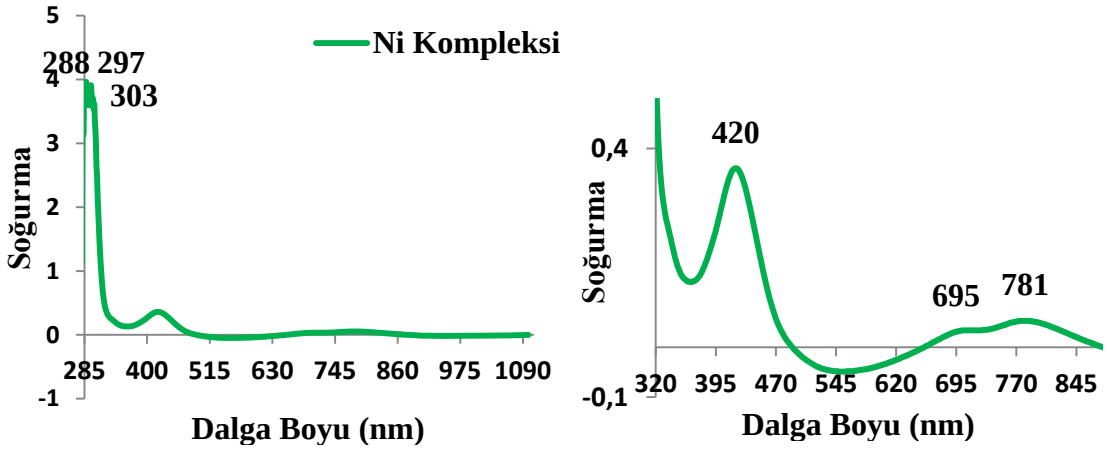
Şekil 4.7. Ligandın UV-GB spektrumu

Şekil 4.7'de bulunan ligand UV spektrumu incelendiğinde 289, 291, 295, 298 nm'de ligandda bulunan fenol, amit ve karboksilik yapılarının n→π* ve π→π* geçişlerine ait soğurma değerleri gözlenmektedir. Ligandda herhangi bir metal geçişi olmadığından 300 ile 800 nm arası herhangi bir pik gözlenmemiştir.



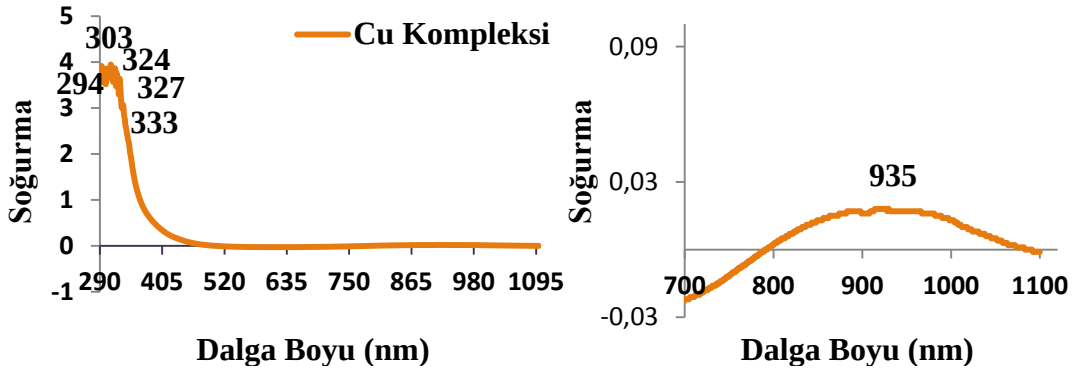
Şekil 4.8. Co kompleksinin UV-GB spektrumu

Şekil 4.8'deki Co kompleksinin spektrumu incelendiğinde ise 289, 292, 296, 298 pikleri ligand ile aynı yerde gözükmektedir fakat metalin bağlanmasıyla n→π* ve π→π* geçişlerinde kaymalar olmuştur. 305 nm'de yeni bir pik gözlenmiştir ve bu Metal→Ligand/Ligand→Metal yük transferi geçişlerini kanıtlamaktadır. 611 ve 681 nm'de ise metale ait d→d geçişlerine ait bantlar gözlenmektedir.



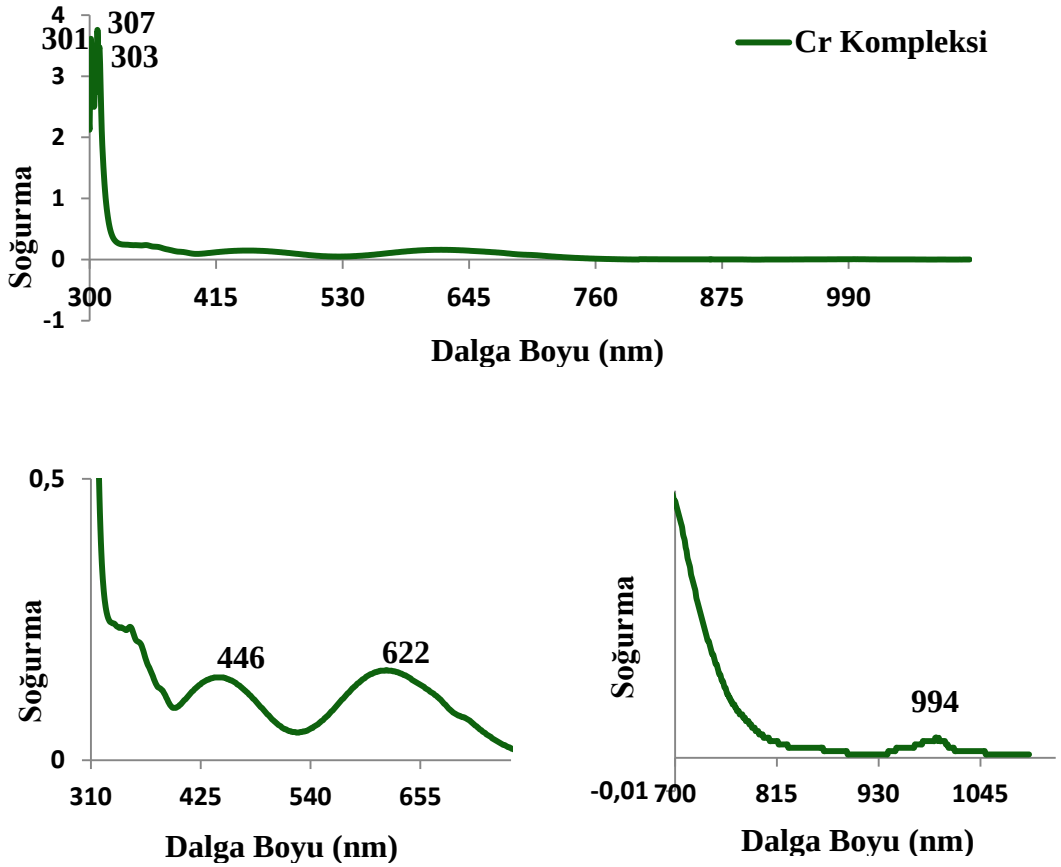
Şekil 4.9. Ni kompleksinin UV-GB spektrumu

Şekil 4.9'daki Ni kompleksinin spektrumu incelendiğinde ise ligandda da görülen n→π* ve π→π* geçişlerine ait 297, 288 pikleri metalin bağlanmasıyla kaymıştır. 303 ve 420 nm'de yeni bir pik gözlenmiştir ve bu Metal→Ligand/Ligand→Metal yük transferi geçişlerini kanıtlamaktadır. 685 ve 781 nm'de ise metale ait d→d geçişlerine ait bantlar gözlenmektedir.



Şekil 4.10. Cu kompleksinin UV-GB spektrumu

Şekil 4.10'daki Cu kompleksinin spektrumu incelendiğinde n→π* ve π→π* geçişlerine ait 294 pikin metalin bağlanmasıyla liganddaki pike göre kayma gösterdiği görülmektedir. 303, 324, 327 ve 333 nm'de yeni bir pikler gözlenmiştir ve bu Metal→Ligand/Ligand→Metal yük transferi geçişlerini kanıtlamaktadır. 935 nm'de ise metale ait d→d geçişine ait bant gözlenmektedir.



Şekil 4.11. Cr kompleksinin UV-GB spektrumu

Şekil 4.11'deki Cr kompleksinin spektrumu incelendiğinde ise ligandda da görülen n→π* ve π→π* geçişlerine ait 295, 301 piklerin metalin bağlanmasıyla kaydığını göstermektedir. 303, 307 ve 446 nm'de gözlenen yeni soğurma pikleri M→L/L→M yük transferi geçişlerini kanıtlamaktadır. 622 ve 994 nm'de ise metale ait d→d geçişlerine ait bantlar gözlenmektedir.

4.1.5. Ligand ve komplekslerin element analizi sonuçları

Sentezlenen ligandın ve metal komplekslerinin teorik olarak mol kütleleri hesaplandı ve bileşimlerin yapısı aydınlatmak amacıyla element analizleri yapıldı. Teorik olarak hesaplanan ligandın, Cr, Cu, Co ve Ni komplekslerinin mol kütleleri sırasıyla 300 g/mol, 531,5 g/mol, 506,5 g/mol, 502,0 g/mol ve 501,7 g/mol ’dür. Sentezlenen bileşiklerin teorik olarak hesaplanan %C, %H ve %N içerikleri ve deneysel olarak elde edilen ürünlerin element analizi sonucu bulunan veriler Çizelge 4.2’de verilmiştir.

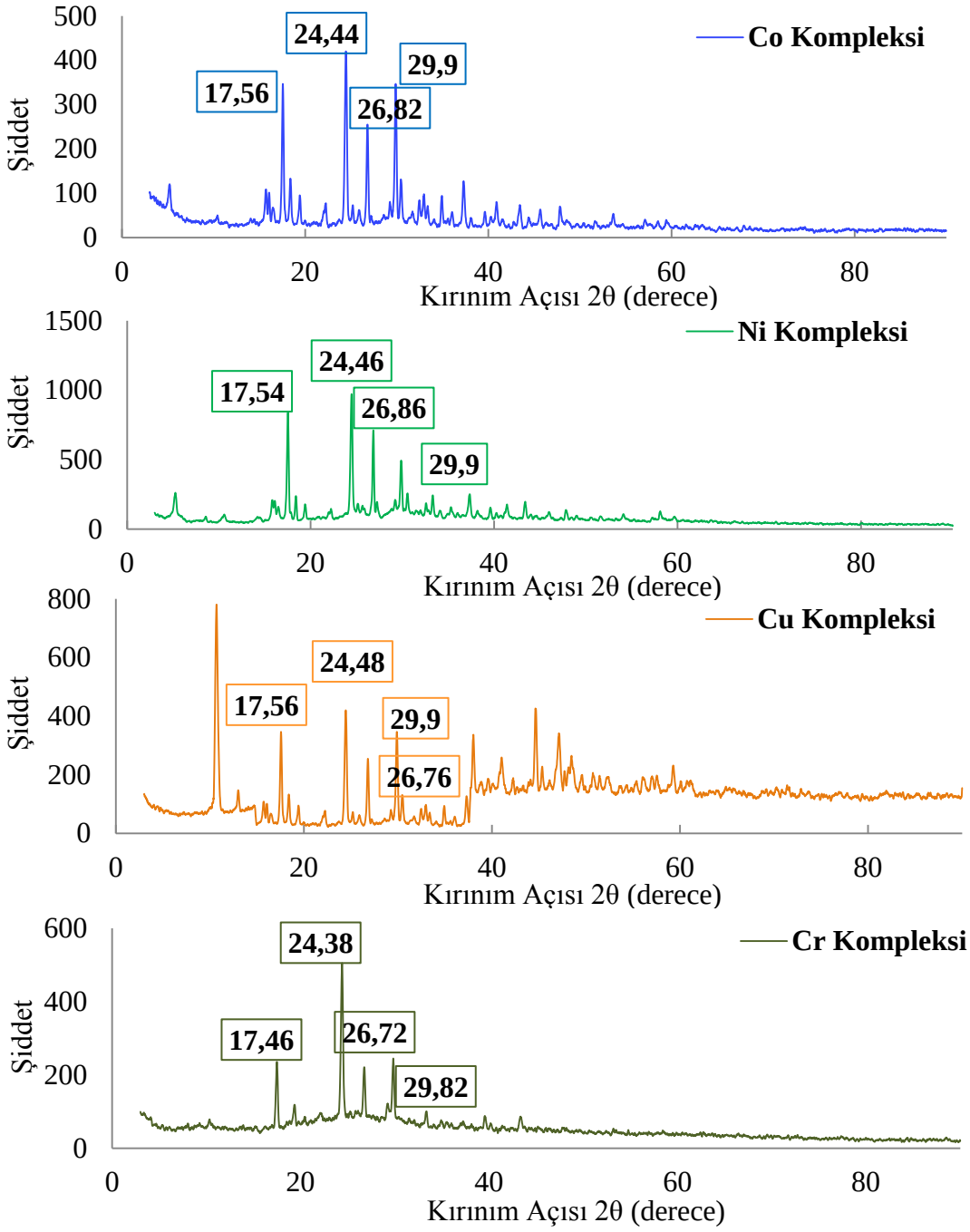
Çizelge 4.2. Ligandın ve metal komplekslerinin hesaplanan ve ölçülen element analizi sonuçları

Numune Adı	*Element Analizi*					
	%C		*%H*		*%N*	
	Deneysel	*Teorik*	*Deneysel*	*Teorik*	*Deneysel*	*Teorik*
Ligand	56,42	57,10	6,52	6,50	7,09	7,50
Co-OMT	37,09	37,90	3,81	4,70	5,03	5,50
Ni-OMT	37,39	38,20	4,04	4,80	4,82	5,60
Cu-OMT	39,09	38,80	4,07	4,85	4,54	5,60
Cr-OMT	39,48	38,30	4,20	4,79	3,19	4,56

Çizelge 4.2 incelendiğinde, deneysel ve teorik değerler arasındaki farklar için her kompleksdeki %C için sırasıyla %0,68, %0,81, %0,81, %0,29 ve %1,18; %H için sırasıyla %0,02, %0,89, %0,76, %0,78, %0,59 ve %N için ise sırasıyla %0,41, %0,47, %0,78, %1,06, %1,37 olarak hesaplandı. Bu farklar küçük olup bu da ligand ve komplekslerinin başarı ile sentezlendiğini göstermektedir.

4.1.6. Ligand ve komplekslerin X-ışını kırınımı (XRD) analizi sonuçları

Komplekslerin X-ışını kırınımı analizleri 0-80º arasında alınmıştır ve Şekil 4.12'de sırasıyla Co, Ni, Cu ve Cr komplekslerinin difraktogramları verilmiştir.



Şekil 4.12. Metal komplekslerinin XRD difraktogramı

Literatürde yer alan p-HBA'ya ait XRD desenine incelendiğinde en yüksek şiddetteki 2θ değerleri şu şekilde sıralanmaktadır: 21,7°, 24,0°, 26,3°, 29.4°, 37,1°, 39,2°, 43,4° [63]. Komplekslerin XRD desenleri incelendiğinde p-HBA'de bulunan desenlerle benzer derecelerde (24,0°, 26,3°, 29.4°) şiddet verdikleri gözlenmiştir. Ayrıca literatürde bir diğer bileşen EDA için verilen karakteristik kırınım değeri 17,40°'de gözlenmektedir [64]. Bu değerde komplekslerin XRD difraktogramlarında farklı kayma değerleri ile yer almaktadır.

Ek olarak komplekslerde bulunan metallere göre farklı yerlerde oluşan 0-10° arasında 2θ değerleri de komplekslerin özgül değerlerini göstermektedir. Piklerin keskin olması bileşiklerin kristal yapıya sahip olduklarını göstermektedir.

4.1.7. Ligand ve komplekslerin verim ve yığın yoğunluk tayini sonuçları

Sentezlenen ligandın ve komplekslerin yüzde verim ve yığın yoğunluk değerleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Ligandın ve metal komplekslerinin verim ve yığın yoğunluk değerleri

Numune Adı	*Verim (%/g)*	*Yığın Yoğunluk (ρ) (g/cm^3)*
$L_B.2H_2O$ (L_B:$C_{16}H_{16}N_2O_4$)	90/3,02	1,28
$[CrL_B(H_2O)_2Cl_2].2H_2O.Cl$	97/2,68	1,13
$[CuL_B(H_2O)_2Cl_2].2H_2O$	96/1,82	1,38
$[CoL_B(H_2O)_2Cl_2].2H_2O$	97/1,71	1,48
$[NiL_B(H_2O)_2Cl_2].2H_2O$	98/2,92	1,49

Kondenzasyon yöntemi ile sentezlenen ligandın ve template yöntemiyle sentezlenen metal komplekslerin verimleri oldukça yüksek değerde bulundu.

Metallere göre değişen yığın yoğunluk değerlerinin sebebi olarak metal komplekslerinin kristal yapılarındaki değişiklik olarak gösterilebilir. Kristal boyutu küçüldükçe yığın yoğunluk değeri artmaktadır. Ayrıca komplekslerdeki metaller arası boşluk azaldıkça yığın yoğunluk değeri de artar. Bu bilgilere göre; Ni<Co<Cu<Cr komplekslerinin tanecik boyutlarını sıralayabiliriz.

4.2. İletkenlik ve Manyetik Analiz Sonuçları

4.2.1. Ligand ve komplekslerin sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümü sonuçları

Sentezlenen ligandın ve komplekslerin iletkenlikleri 0-80^{0}C arasında ölçüldü ve değerleri Çizelge 4.4'de ve grafikleri de Şekil 4.13'te verildi.

Çizelge 4.4. Ligandın ve metal komplekslerinin sıcaklık-iletkenlik değerleri

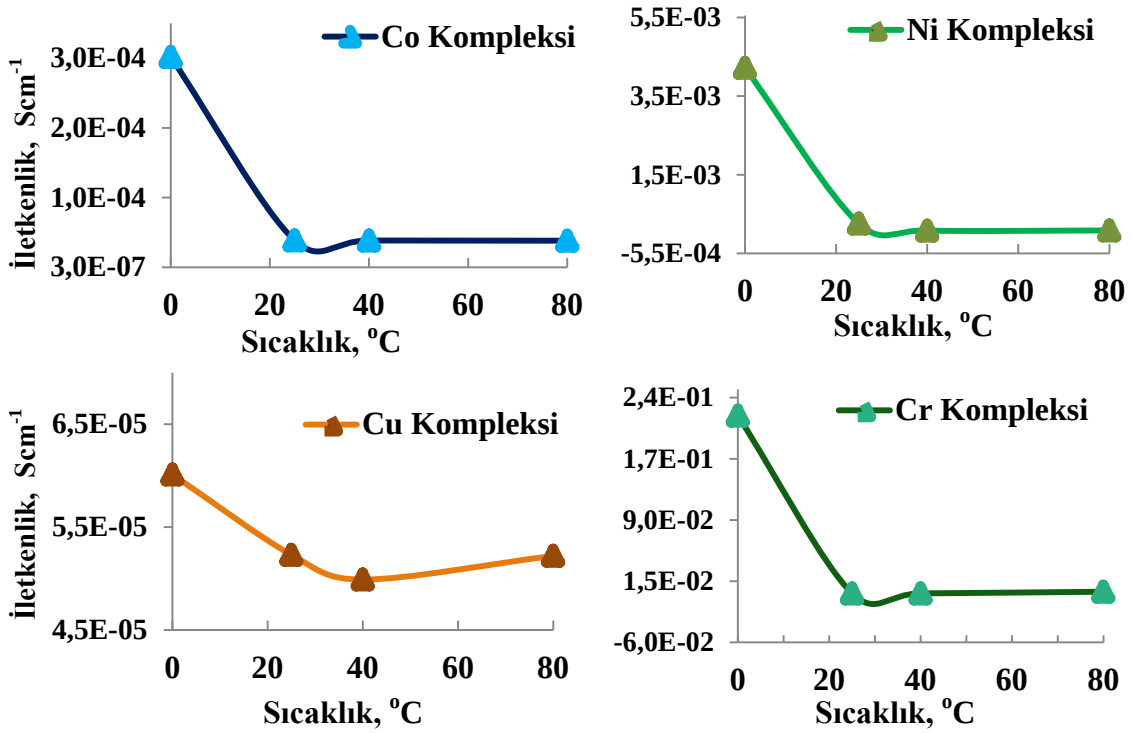
Numune Adı	*İletkenlik, Scm^{-1} (0 ^{0}C)*	*İletkenlik, Scm^{-1} (25 ^{0}C)*	*İletkenlik, Scm^{-1} (40 ^{0}C)*	*İletkenlik, Scm^{-1} (80 ^{0}C)*
$L_B.2H_2O$ (L_B:$C_{16}H_{16}N_2O_4$)	2,40 x 10^{-6}	2,20 x 10^{-6}	1,89 x 10^{-6}	1,92 x 10^{-6}
$[CoL_B(H_2O)_2Cl_2].2H_2O$	3,02 x 10^{-4}	3,90 x 10^{-5}	3,88 x 10^{-5}	3,85 x 10^{-5}
$[NiL_B(H_2O)_2Cl_2].2H_2O$	4,17 x 10^{-3}	2,08 x 10^{-4}	3,25 x 10^{-5}	3,31 x 10^{-5}
$[CuL_B(H_2O)_2Cl_2].2H_2O$	6,01 x 10^{-5}	5,23 x 10^{-5}	4,99 x 10^{-5}	5,22 x 10^{-5}
$[CrL_B(H_2O)_2Cl_2].2H_2O.Cl$	2,18 x 10^{-1}	1,04 x 10^{-4}	1,01 x 10^{-4}	2,13 x 10^{-3}

Komplekslerin iletkenlik göstermesinin sebebi olarak geçiş metallerinin kısmen dolu d orbitallerinde elektronlarının bulunması ve elektronların spininden ileri gelen manyetik momentin dış manyetik alandan etkilenmesini, elektronların orbitallere dağılımı gösterilebilir.

Komplekslerin iletkenlik değerlerinin 10^{-5}-10^{-1} S cm^{-1} aralığında olması orbitallerinde çiftlenmemiş elektronların bulunduğunu ve komplekslerin paramanyetik özellikte olduğunu göstermektedir [65].

Cr ve Ni komplekslerinin iletkenlik değerlerinin yüksek olması kristal yapıda yinelenen paramanyetik atomların çiftlenmemiş elektronları paralel spinli olarak yönlendirdiğini, birbirine paralel olan spin manyetik moment vektörlerinin bileşkesinden daha kuvvetli bir manyetik alan oluşturduğunu yani ferromanyetik maddeler olabileceklerini göstermektedir.

Co ve Cu kompleksleri incelendiğinde ise görülen daha düşük iletkenlik kristal yapıdaki paramanyetik atomlar, spin manyetik momentleri birbirinin etkisini yok edecek şekilde dizilmiş olabileceğini yani antiferromanyetik özellikte olabileceğini göstermektedir [66].



Şekil 4.13. Metal komplekslerinin iletkenliklerinin sıcaklıkla değişim grafikleri

Tüm komplekslerin iletkenlikleri 0ºC'de iken en yüksek değerdedir ve sıcaklık arttıkça iletkenlik değerlerinde bir düşüş gözlenmiştir. İletkenlik oda sıcaklığında biraz artmış daha sonra artan sıcaklıkla iletkenlik değerleri hemen hemen sabitlenmiştir. Özellikle 20 ve 30 ºC'a kadar olan iletkenlikler metalik özellik göstermektedir. OMT katkılı polimer kompozit filmlerinin iletkenlikleri, filmler prop uçlarına temas ederken kırıldığı için dört nokta tekniği ile ölçülemedi.

4.2.2. Ligand ve komplekslerin manyetik duyarlılık tayini sonuçları

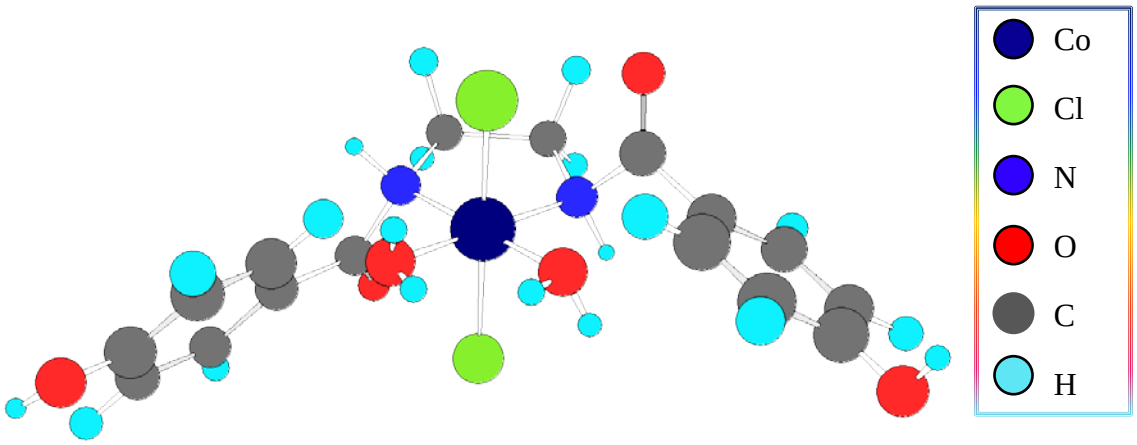
Sentezlenen ligandın ve metal komplekslerinin hesaplanan X_g, X_m, manyetik moment, eşlenmemiş elektron değerleri ve geometrileri değerleri Çizelge 4.5'de verilmiştir. Chem3D ile çizilmiş geometrik yapıları Şekil 4.14'te, Şekil 4.15'te, Şekil 4.16'da, Şekil 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Ligandın ve metal komplekslerinin X_g (gram manyetik duyarlılık), X_m (molar manyetik duyarlılık), μ (manyetik moment), n (eşlenmemiş elektron değerleri) ve geometrileri

Numune Adı	X_g ($cm^3\ g^{-1}$)	X_m ($cm^3\ mol^{-1}$)	*μ*	*n*	*Geometri*
$L_B.2H_2O$ (L_B:$C_{16}H_{16}N_2O_4$)	$-5{,}18 \times 10^{-7}$	$-1{,}55 \times 10^{-4}$	-	-	-
$[CoL_B(H_2O)_2Cl_2].2H_2O$	$5{,}40 \times 10^{-6}$	$2{,}74 \times 10^{-3}$	2,57	1	O_h
$[NiL_B(H_2O)_2Cl_2].2H_2O$	$9{,}10 \times 10^{-6}$	$4{,}57 \times 10^{-3}$	3,32	2	O_h
$[CuL_B(H_2O)_2Cl_2].2H_2O$	$8{,}63 \times 10^{-6}$	$4{,}6 \times 10^{-3}$	3,33	2	O_h
$[CrL_B(H_2O)_2Cl_2].2H_2O.Cl$	$1{,}26 \times 10^{-5}$	$6{,}3 \times 10^{-5}$	3,84	3	O_h

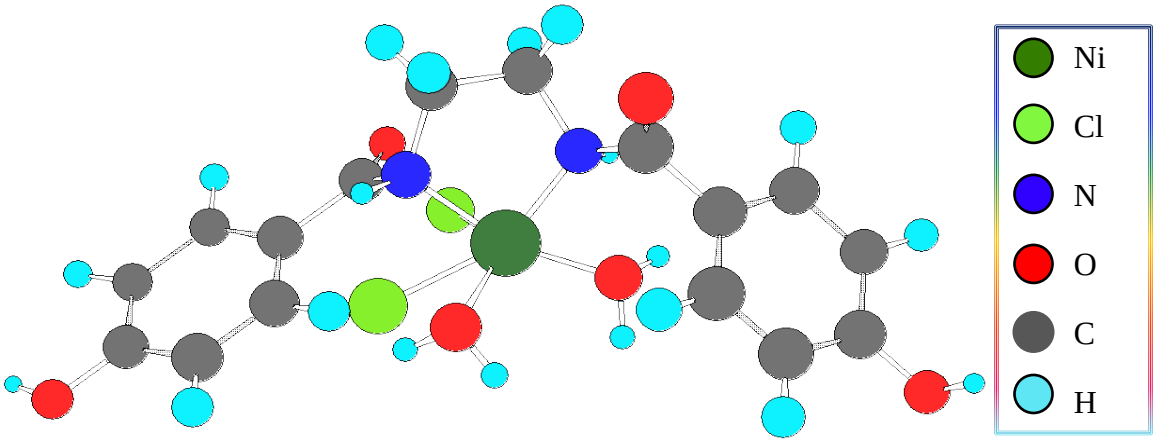
Ligandda metal bulunmadığı için manyetik yönelim göstermemektedir, bu yüzden X_g değeri negatif çıkmıştır ve manyetik momenti ve diğer parametreleri hesaplanamadı. X_g değeri (-) çıkan ligand diyamanyetik, X_g değeri (+) çıkan metal komplekslerinin paramanyetik özellik gösterdiği anlaşıldı [67]. Bu sonuçların iletkenlikten elde edilen değerlerle uyumlu olduğu anlaşıldı.

Çizelge 4.5'te verilen metal komplekslerine ait değerler "3.1.2. Aletler Cihazlar ve Teknikler" kısmında yer alan 3.2, 3.3, 3.4 ve 3.5'teki eşitliklerden yararlanılarak X_g , X_m, manyetik moment, eşlenmemiş elektron değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan manyetik moment değerlerine ve eşlenmemiş elektron değerleri dikkate alınarak geometrik yapıları belirlenmiştir [68-70].



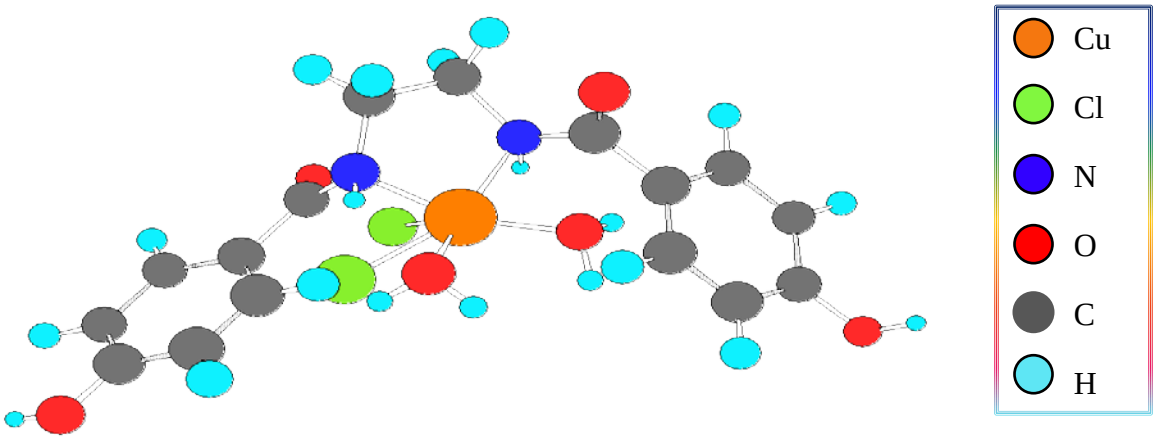
Şekil 4.14. Co Kompleksinin 3 boyutlu modeli

Co kompleksi için hesaplanan 2,57 BM değeri ve 1 eşlenmemiş elektron sayısı Co kompleksinin içerisinde bulunan metalin 2+ değerlikli olduğunu ve kesinlikle oktahedral yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.14'te olası geometrinin üç boyutlu hali verilmiştir. Koyu mavi renk ile Co^{2+} metalini, açık mavi renkler –NH grubunun N'unu, açık yeşil renkler Cl iyonunu, gri renkler C'ları, kırmızılar O'ini ve turkuaz renklerde H'leri temsil etmektedirler.



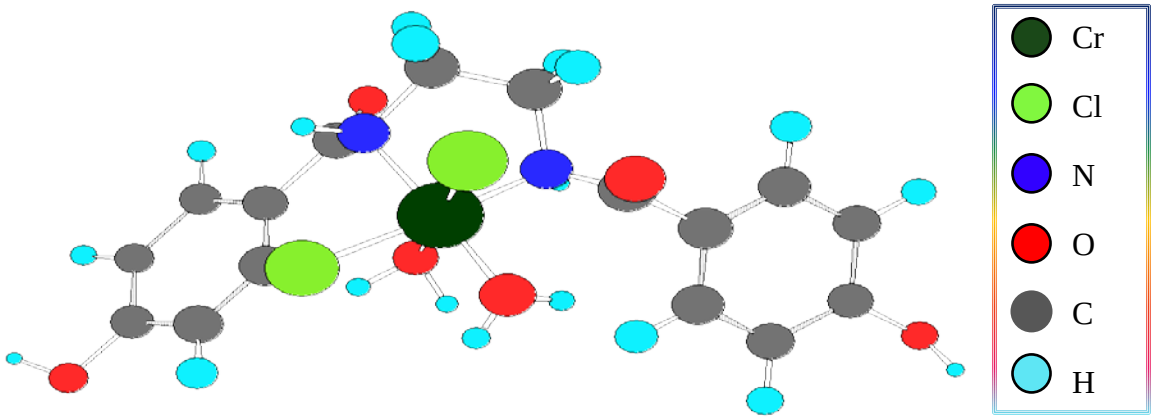
Şekil 4.15. Ni Kompleksinin 3 boyutlu modeli

3,32 BM momentum değeri ve 2 eşlenmemiş elektron sayısı Ni atomunun oktahedral yapıya sahip olduğunu kanıtlamaktadır. Şekil 4.15'de verilen üç boyutlu yapıdaki açık mavi, açık yeşil, gri, kırmızı ve turkuaz renkler Co kompleksinde belirtildiği gibi aynı elementleri simgelemektedir. Kompleks içindeki Ni ise koyu yeşil renk belirtmektedir.



Şekil 4.16. Cu Kompleksinin 3 boyutlu modeli

3,33 BM değeri ve 2 eşlenmemiş elektron sayısı komplekste bulunan bakırın Cu^{2+} d^9 konformasyonunda bulunduğunu ve manyetik momente sahip olması ayrıca d^{10} konformasyonunda ve tetrahedral yapıda olmadığını kesinlikle kanıtlamaktadır. Şekil 4.16'daki üç boyutlu kompleks tasarımında açık mavi, açık yeşil, gri, kırmızı ve turkuaz renkler Co ve Ni komplekslerinde belirtildiği gibi aynı elementleri simgelerken, turuncu renk Cu'ı temsil etmektedir.



Şekil 4.17. Cr Kompleksinin 3 boyutlu modeli

3,84 BM ve 3 eşlenmemiş elektron Cr'un 3+ değerlikte olduğunu kanıtlamakla beraber yapısında oktahedral olduğunu göstermektedir. Bunlar göze alındığında oluşturulan üç boyutlu tasarım Şekil 4.17'de verilmiştir. Tasarımdaki renkler ise diğer komplekslerde de belirtildiği gibi açık mavi, açık yeşil, gri, kırmızı ve turkuaz renkler sırasıyla N'u, Cl'u, C'u, O'i ve H'i ve haki yeşil renkse Cr^{3+}'u temsil etmektedir.

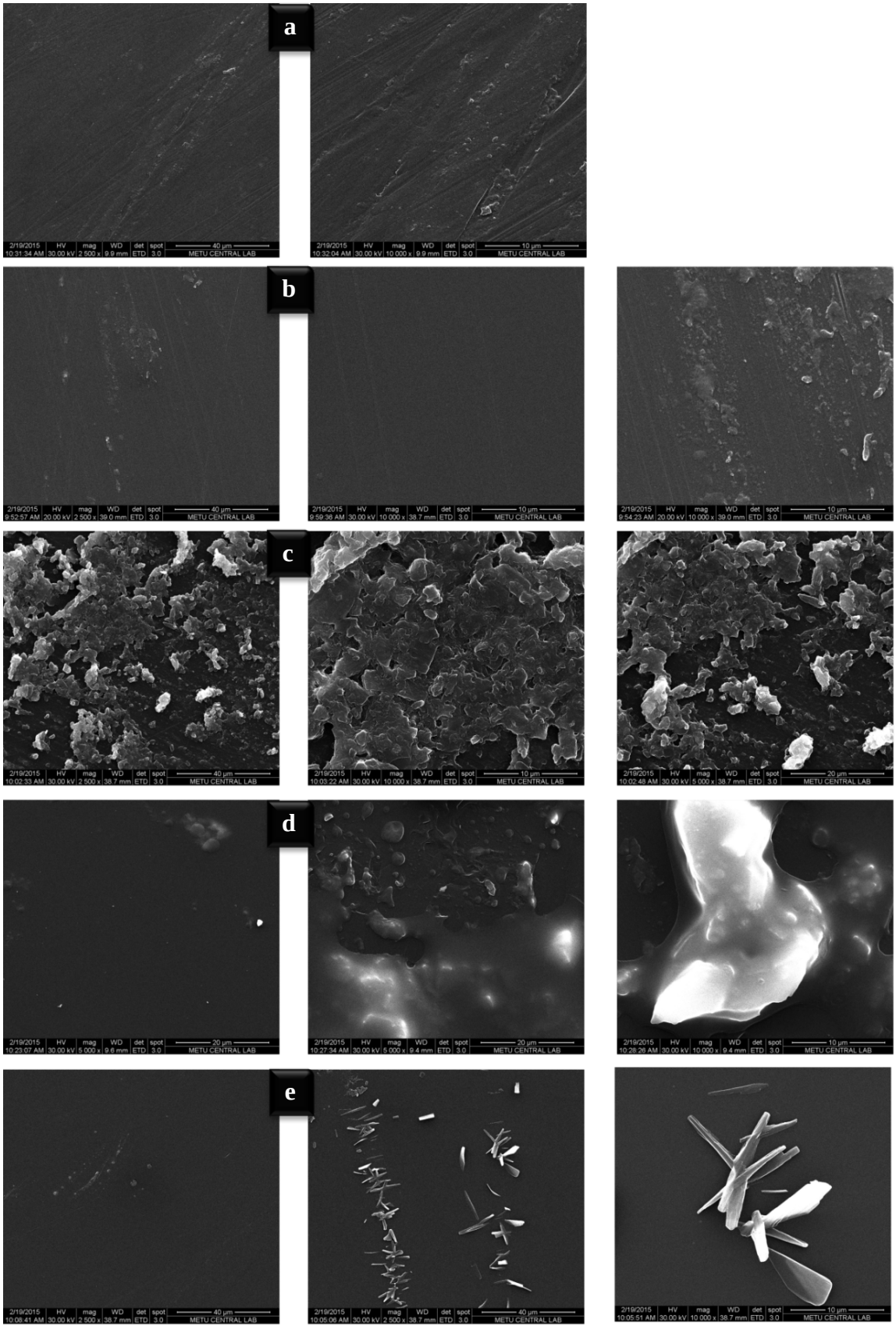
4.3.Morfolojik Analiz Sonuçları

Yüzeylerin kimyasal özellikleri ve yüzey morfolojisi ve topolojisi birleştiğinde malzemelerin madde miktarı ile değişen özellikleri gibi birçok özelliği yorumlanabilir. *SEM* ile yapıdaki metallerin polimerik yüzey içerisindeki dağılımları saptanırken ayrıca element analizi de mümkündür. *AFM* ile aşınma, yapışma, temizleme, çürüme, kapiler davranış, pürüzlendirme, sürtünme, kayganlaştırma, kaplama ve cilalama gibi işlemlerin malzeme üzerindeki sonuçları da incelenebilmektedir.

4.3.1. Modifiye edilmiş PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi sonuçları

Modifiye edilmiş PS, PMMA ve PS/PMMA blend filmlerinin SEM analizi sonuçları ile filmlerin yüzey morfolojisindeki değişikler incelendi. Bütün polimerlere ait SEM görüntüleri kendi içinde karşılaştırılmak üzere Resim 4.1'de, Resim 4.2'de ve Resim 4.3'te verilmektedir. Her bir film için kendisine uygun daha net görüntülerin alınabildiği büyütmeler ile SEM görüntüleri verildi.

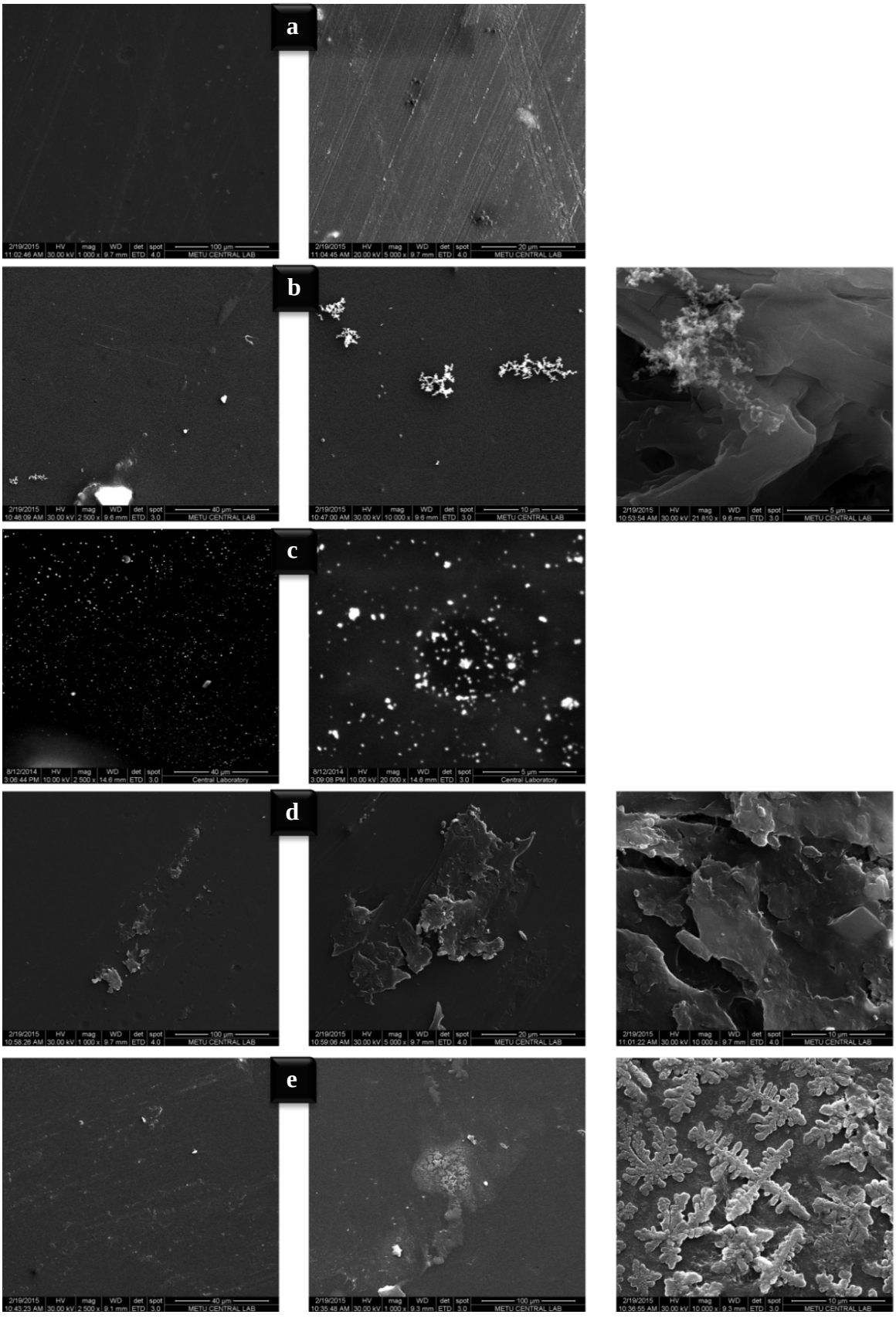
Ayrıca SEM-EDS çalışmasıyla da filmlerin içinde bulunan elementel yapılar incelendi. EDS sonucu ortaya çıkan veriler EK-1'de verildi. Analizin yapıldığı bölgedeki metal yoğunluğu düşük olduğu için metallerin difraktogramda değerleri düşük bulundu. Metal bulunma yoğunluğu metalin ligand içerisinde oktahedral yapıda bulunmasından kaynaklı olarak azalmaktadır.



Resim 4.1. PS filmlerine ait SEM fotoğrafları: a) PS (2,500x - 10,000x) b) Co-PS (2,500x -10,000x -10,000x) c) Ni-PS (2,500x - 5,000x - 10,000x) d) Cu-PS (5,000x - 5,000x - 10,000x) e) Cr-PS(2,500x - 2,500x - 10,000x)

Resim 4.1'de PS filminin (a) ve farklı OMT'ler (b, c, d, e) ile modifiye edilmiş PS filmlerinin farklı büyütmelerde alınmış SEM fotoğrafları yer almaktadır. SEM fotoğraflarında görüldüğü üzere bütün filmlerdeki dağılımlar yekpare şekilde olup kristallerin daha yoğun bulunduğu alanlarda ise polimere gömülü olduğu görülmektedir. Resim 4.1.c'de yer alan Ni-OMT ile modifiye edilmiş PS'nin diğerlerine göre daha yığın halde olduğu görülmektedir. Fakat bu durum dağılımının yekpare morfolojik iç yapıya sahip olmasını etkilememiştir.

Elde edilen kompozit filmlerindeki anizotropik yönelimler, SEM fotoğraflarında görülmektedir (Resim 4.1). Bu özellikte filmlerin ısıl veya mekanik yüklemelere karşı doğrultuya ve yöne göre farklı mekanik davranışlar göstermelerini sağlamaktadır. Bu tür malzemelerin her yönde elastisite modülleri değişmektedir ($E_{0^\circ} \neq E_{45^\circ} \neq E_{90^\circ}$) [71]. Bu da yırtılmanın hangi yönde olacağını ve enine düşük modüle sahip olmasını, yüksek ısıl genleşme katsayısına sahip olmasını etkilemektedir [72]. Özellikle modifiye edilmemiş PS filminde bu yönelim daha net bir şekilde görülmektedir. PS filmlerindeki bu yönelimler tek yönlü (unidirectional), 0º şeklindedir [73].



Resim 4.2. PMMA filmlerine ait SEM fotoğrafları: a) PMMA (1,000x -5,000x)
b) Co-PMMA (2,500x-10,000x-21,810x) c) Ni-PMMA (2,500x-20,000x)
d) Cu-PMMA (1,000x-5,000x-10,000x) e) Cr-PMMA(1,000x-2,500x-10,000x)

PS filmlerinde olduğu gibi PMMA filmlerinde de anizotropik yönelimler Resim 4.2'de görülmektedir. Modifiye edilmemiş PMMA'nın SEM fotoğrafında (Resim 4.2.a) bu yönelme PS olduğu gibi daha net görünmektedir. Ancak PS filmlerinden farklı olarak PMMA'daki yönelme küçük demet (lif), ±30º sarmal lif sarma şeklinde görülmektedir [73].

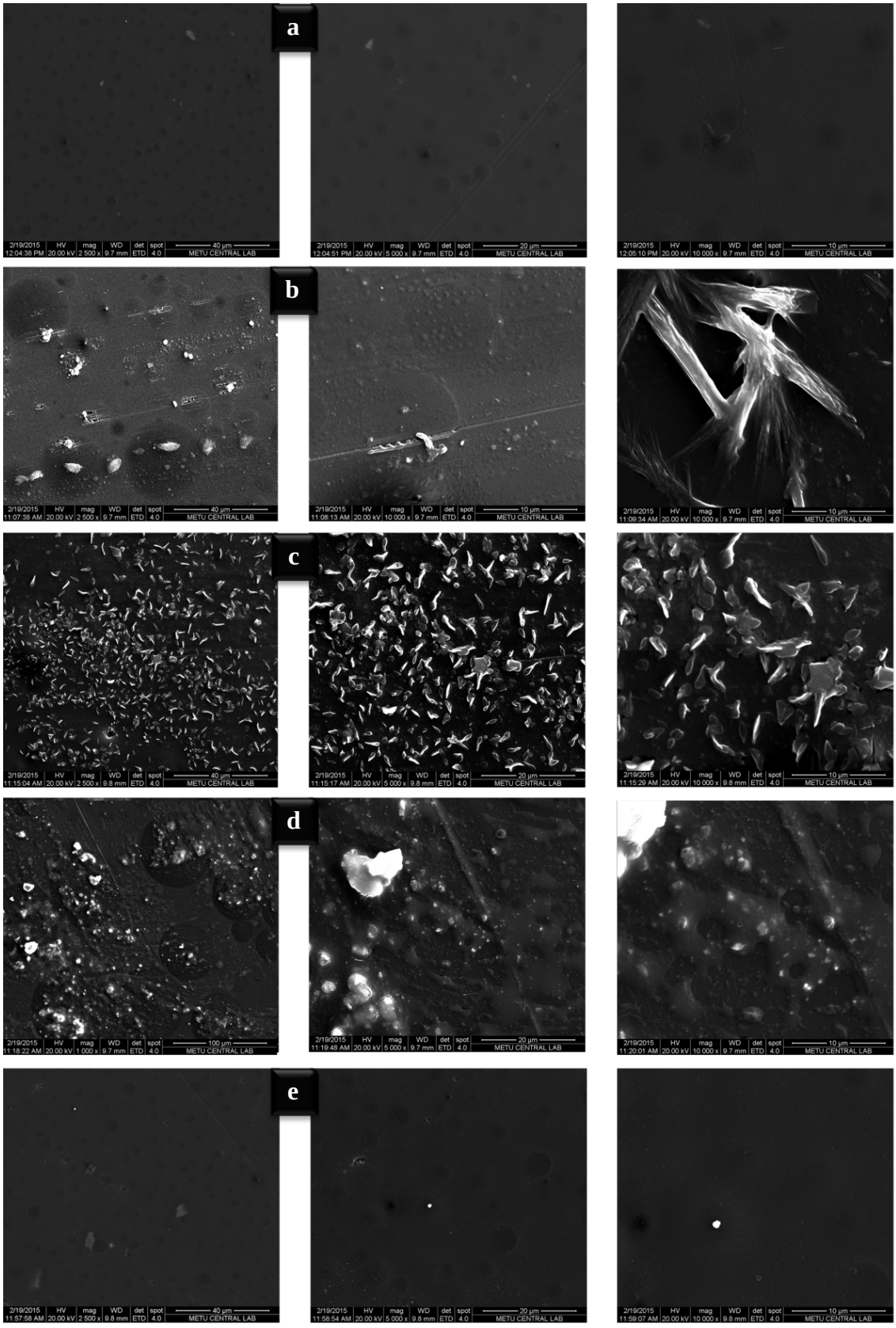
Co-OMT ile modifiye edilmiş PMMA'nın SEM fotoğrafları incelendiğinde (Resim 4.2.b) kristal yapıların kar tanelerine benzediği ve 21,810x büyütmede bu yapıların polimere gömülü oldukları görülmektedir. Metal kompleksine ait tuzun polimer içerisinde homojen dağıldığı görülmektedir.

Ni-OMT ile modifiye edilmiş PMMA'nın SEM fotoğrafları incelendiğinde (Resim 4.2.c) ise yapının galaksiye benzediği söylenebilir. Polimer filminde bulunan tuzların dağılımının homojen ve çok küçük parçacıklar halinde olduğu açıkça görülmektedir.

Cu-PMMA'nın SEM fotoğrafları (Resim 4.2.d) ise farklı şekilde dağılım göstermektedir. SEM fotoğraflarından anlaşıldığı gibi yığınların içerisinde bulunan metal komplekslerine ait parçacık boyutlarının çok küçük olduğu görülmektedir.

Cr-OMT ile modifiye edilmiş PMMA'nın SEM fotoğraflarındaki (Resim 4.2.e) metal kompleksleri yakından incelendiğinde bu komplekslerin kar tanesine benzer kristaller oluşturduğu görülmektedir.

SEM fotoğrafları incelendiğinde homopolimerlere (PS, PMMA) kompleksler katkılandıkça heterojen fazlar oluşturmakta ve iki fazlı yapılar açıkça görülmektedir. Komplekslerdeki yapı farklılığına göre de SEM'deki morfolojik yapıların değiştiği anlaşılmaktadır.



Resim 4.3. Blend filmlerine ait SEM görüntüleri: a) PS/PMMA(2,500x - 5,000x - 10,000x) b) Co-PS/PMMA (2,500x-10,000x-10,000x) c) Ni-PS/PMMA (2,500x-5,000x- 10,000x) d) Cu-PS/PMMA(1,000x-5,000x-5,000x) e) Cr-PS/PMMA(2,500x-5,000x - 10,000x)

Resim 4.3'de görülen SEM fotoğraflarında hemen hemen tamamında açıkça blend oluşumu görülmektedir. PS/PMMA blendine ait deniz-ada tipi yapılar modifiye edilmemiş blend filmi ve modifiye edilmiş blend filmlerin her birinde gözlemlenmiştir. 2:3 oranında dökülen PS: PMMA filmlerinde dairesel yapıdaki alanların yani PS filmlerinin daha az olmasına karşın PS filmlerini saran PMMA filminin daha yoğun olduğu görülmektedir.

Birbiri ile tam olarak karışmayan blend sistemlerinde, polimerlerden birinin çekim kuvveti diğerinden daha fazladır ve bu bileşen suyu seven alt-yapıyı oluşturur. Diğeri ise hava ile temas eden yüzeyi oluşturur bu da suyu sevmeyen kısımdır. Üst tabakada kalan polimer kararsızlaşır ve topaklanarak damla şeklini alır [74]. PS/PMMA blend filminde ise suyu seven kısım PMMA yani ana matriksi (denizi), PS ise suyu sevmeyen üst tabaka yani adaları oluşturur. Metal kompleksinin bu yapıya girmesiyle ada-deniz yapısı azalmıştır. Çünkü metal kompleksleri polimerlerin daha iyi karışmasını sağlar.

Blend filmindeki anizotropik yönelimler daha çok PS filmlerindeki gibi tek yönlüyken, sentezlenen metal komplekslerinin dağılımları PMMA filmlerinkine benzemektedir. Blend filmlerinde metal kompleksleri daha küçük boyutta ve PS ve PMMA filmlerine göre daha iyi bir dağılım göstermiştir. Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda blend filmi oluşturularak PS ve PMMA filmlerinin iyileştirildiği düşünülebilir.

4.3.2. Modifiye edilmiş PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerinin atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizi sonuçları

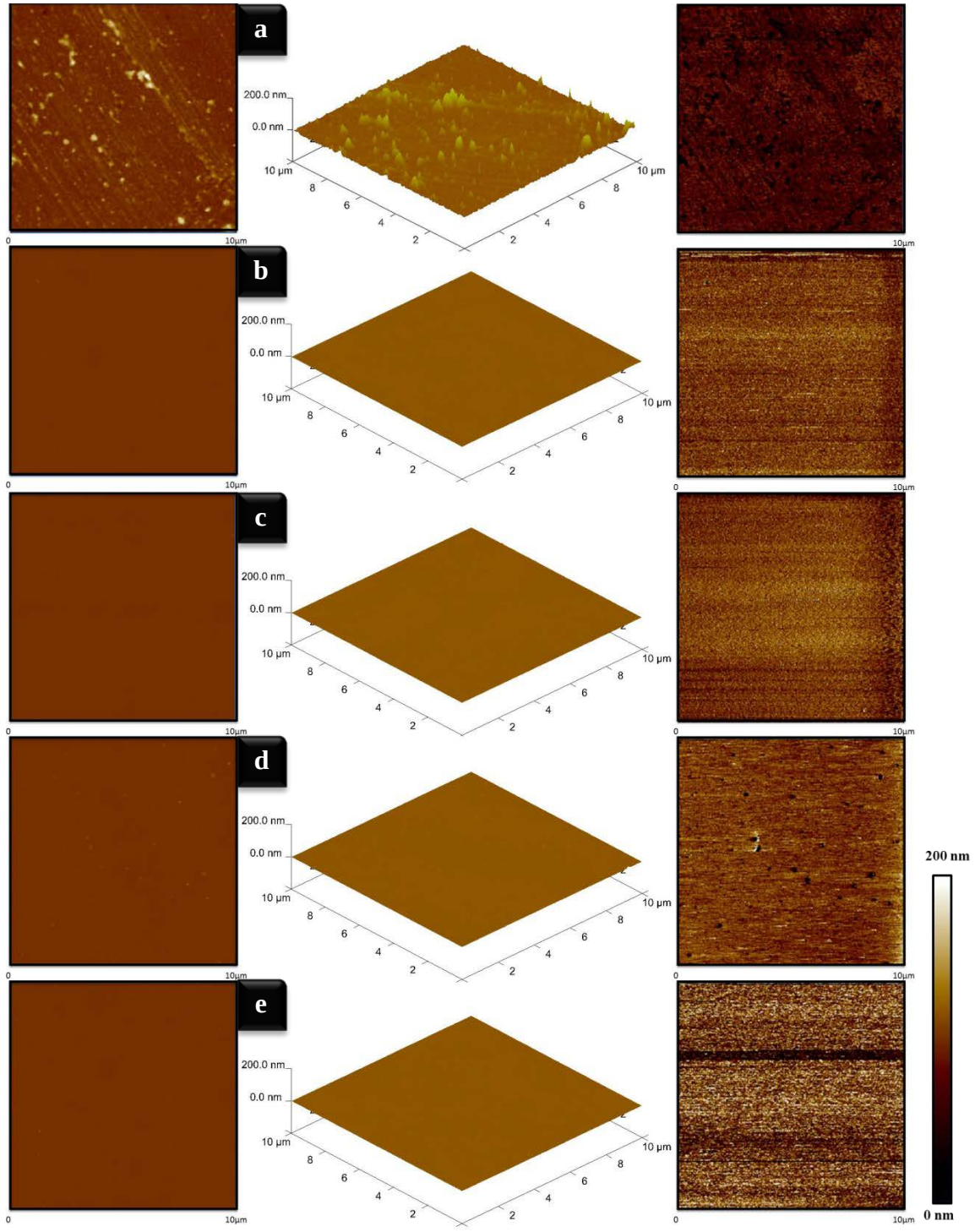
AFM, malzemelerin nano ölçekte tanımlanmasını ve bazı fiziksel özelliklerini belirlemede kullanılan yöntemlerden biridir. AFM ile film yüzeylerinin pürüzlülükleri değerlendirilebilirken ayrıca tanecik boyutu da ortalama olarak hesaplanabilir. Bütün filmler için vurma yöntemi ile AFM incelemesi yapılmıştır. AFM ölçümleri için 1x1 μ^2, 5x5 μ^2 ve 10x10 μ^2 boyutları tercih edilmiştir. Birbiri ile kıyaslandığında yakın olan pürüzlülüğün karesinin (Rq) değerleri o film için daha doğru sonuç verdiğinden üç ayrı alanda da alınan AFM görüntülerine ait Rq değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Ayrıca küçük ölçekler pürüzlülük çeşitlerini inceleme de daha etkili iken, büyük ölçekte numunenin yüzeyinin daha geniş alanda tanınmasını sağlamaktadır [75].

Vurma yöntemi ile tarama sırasında taramayı sağlayan ucun bağlı olduğu konsolun salınımı ile faza ait haritalama sistemi oluşturulur ve böylece örnek ile ilgili kompozisyon, yapışma, sürtünme, viskoelastiklik gibi özellikler tayin edilebilir. Faz görüntüleri ayrıtlara dikkat çeker ve büyük ölçekli yükseklik değişimlerinden etkilenmez. Böylece topografyada gizlenmiş olan ince ayrıntılar gözlenebilir. Faz görüntüleri genellikle yüzeye zayıf bağlı olan yapılar veya polimer, ince film gibi yumuşak yüzeye sahip örnekler için alınır [76,77]. PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerine ait AFM görüntüleri sırasıyla Resim 4.4'te, Resim 4.5'te ve Resim 4.6'da 2 boyutlu, 3 boyutlu ve faz görüntüleri ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 4.6. PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerinin Rq değerleri

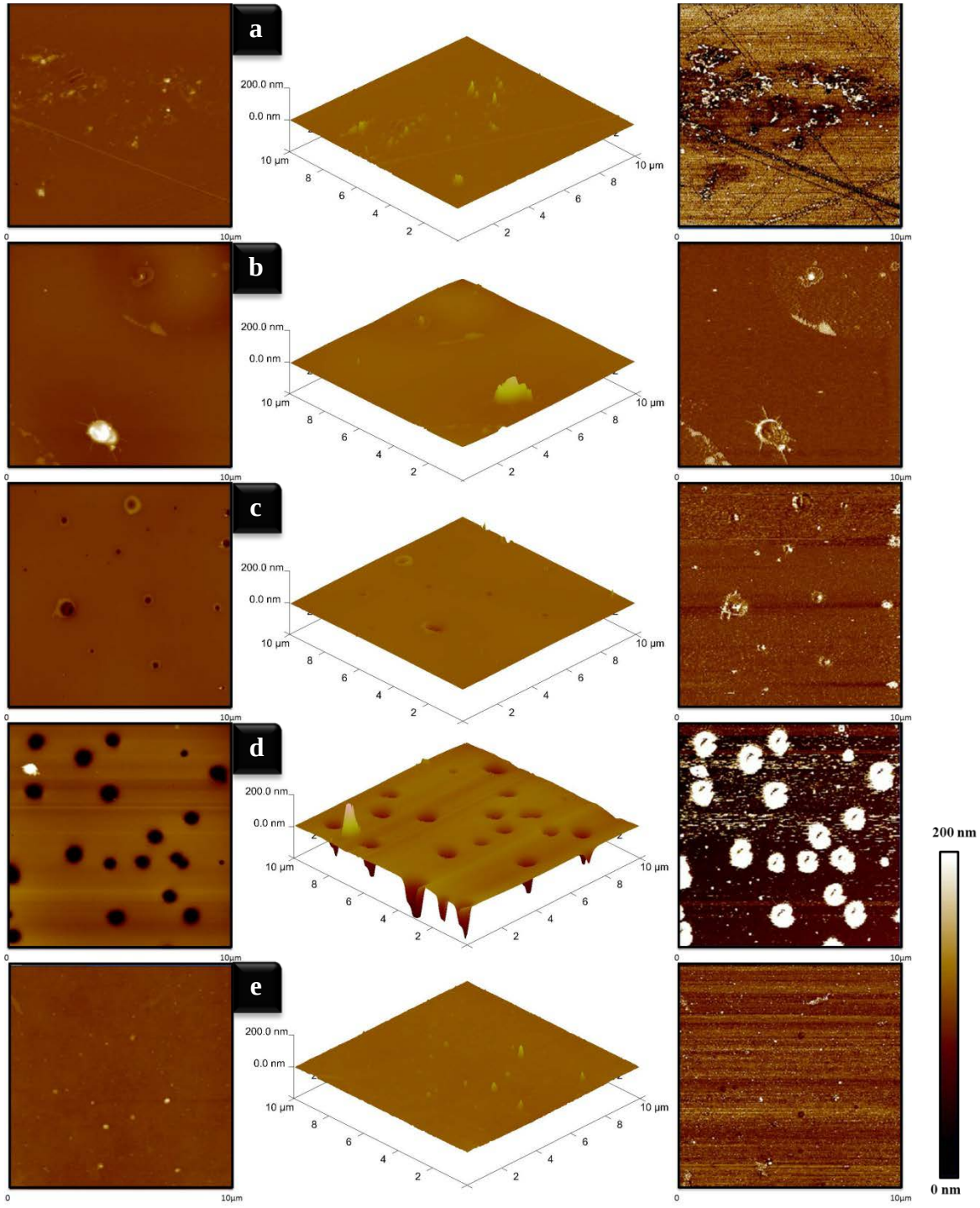
	Rq(nm)		
Polimer Filmleri	*1x1 μ^2*	*5x5 μ^2*	*10x10 μ^2*
PS	4,43	7,42	8,80
Co-PS	0,27	0,35	0,38
Ni-PS	0,30	0,35	0,40
Cu-PS	0,50	0,70	0,66
Cr-PS	0,31	0,44	0,50
PMMA	0,41	3,50	3,44
Co-PMMA	0,52	2,13	8,67
Ni-PMMA	0,40	2,30	3,23
Cu-PMMA	25,7	34,5	32,6
Cr-PMMA	1,78	3,79	2,84
PS/PMMA	1,24	6,6	16,0
Co-PS/PMMA	0,70	1,86	2,04
Ni-PS/PMMA	1,59	5,17	6,86
Cu-PS/PMMA	0,98	1,19	4,65
Cr-PS/PMMA	1,99	4,91	13,3

Çizelge 4.6 incelendiğinde PS filmlerinin en düşük pürüzlüğe sahip olduğu görülmektedir. PMMA filmlerinde Cu-OMT ile modifiye edilmiş film hariç diğer filmler blend filmlerine göre daha az pürüzlülüğe sahiptir. Genel olarak incelendiğinde filmlerin pürüzlülüğünün çok az olduğu göze çarpmaktadır. Pürüzlülüğün az olması camsı polimerlerin saydamlığının değişmediğini de gösteren bir diğer parametre olarak ele alınabilir.



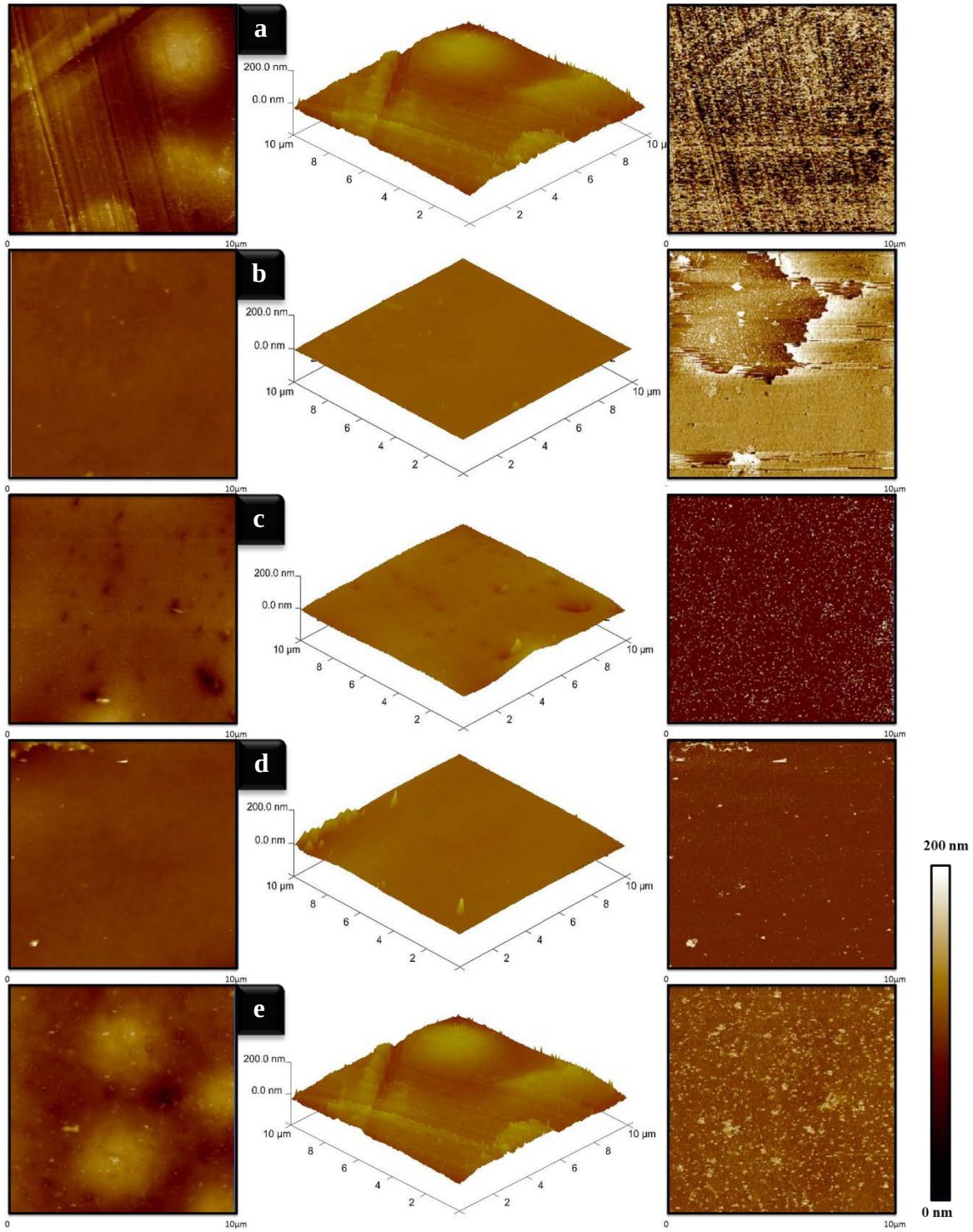
Resim 4.4. PS filmlerine ait 10 µm x 10 µm'de alınmış 2 boyutlu, 3 boyutlu ve faz görüntüleri: a) PS b) Co-PS c) Ni-PS d) Cu-PS e) Cr-PS

PS filmlerine ait topoğraf görüntüleri incelendiğinde, Resim 4.4, modifiye edilmiş PS filmlerinin modifiye edilmemiş PS filmine göre daha pürüzsüz olduğu görülmektedir. Bunun nedeni OMT kristallerinin PS filminin yüzeye yapışkanlığını azaltarak, petri kabından çıkarken oluşan yüzey pürüzlülüklerini engellemesi olarak düşünülebilir. Faz diyagramları incelendiğinde topoğraf görüntülerinde net olarak görülemeyen farklı fazların yarattığı renklenmeler dikkat çekmektedir. Daha koyu renklere sahip yerlerin daha sert ve filmin OMT içeren kısımlarına ait olduğu ön görülebilir. Topoğraf filmlerin yükseklikleri hakkında bilgi verirken faz ise etkileşimler hakkında bilgi vermektedir.



Resim 4.5. PMMA filmlerine ait 10 µm x 10 µm'de alınmış 2 boyutlu, 3 boyutlu ve faz görüntüleri: a) PMMA b) Co-PMMA c) Ni-PMMA d) Cu-PMMA e) Cr-PMMA

Resim 4.5’te yer alan PMMA filmlerine ait AFM görüntülerinde filmlere eklenen metal komplekslerinin etkileri daha net şekilde görülmektedir. Katılan metal komplekslerinin polimer filmi içindeki dağılımı orantılı olarak gözlemlenmektedir. Cu-OMT ile modifiye edilen PMMA filminin yüzey pürüzlülüğü yüksek olmasına rağmen polimer içinde iyi bir dağılım göstermektedir. Farklı OMT’ler farklı yönde pürüzlülük yaratabilmektedir. Bazıları dökülen filmin hava ile temas eden yüzeyinden yukarı doğru yaratırken, bazıları ise filmde gömülü halde oluşumlar meydana getirerek aşağıya doğru çukurlar oluşturabilmektedir. Resim 4.5.c’de, Resim 4.5.d’de AFM görüntüleri yer alan Ni-OMT ve Cu-OMT ile modifiye edilmiş PMMA filmlerinde ikinci bahsedilen gibi bir durum söz konusudur. Faz diyagramında beyaz bölgeler yoğunluklu olarak metal komplekslerinin bulunduğu bölgeler olarak ele alınabilir.



Resim 4.6. Blend filmlerine ait 10 µm x 10 µm'de alınmış 2 boyutlu, 3 boyutlu ve faz görüntüleri: a) PS/PMMA b) Co-PS/PMMA c) Ni-PS/PMMA d) Cu-PS/PMMA e) Cr-PS/PMMA

Blend filmlerine ait AFM görüntüleri incelendiğinde morfolojik olarak farklı iki polimerden kaynaklı renk farklılıkları görülmektedir. SEM görüntülerinde de bahsedildiği gibi deniz-ada modeli topoğraf görüntülerine de yansımıştır. Ada olarak tanımlanan PS filmlerinin yükseltisi ana matriks olan PMMA göre daha fazladır. Bütün AFM görüntülerinde metal komplekslerinin çok iyi bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca faz görüntülerinde farklı polimerlerin cihazın silikon ucuyla etkileşimlerden dolayı oluşan farklı renklenmeler yani ucun her bir polimer yüzeyde farklı açı yapmasından kaynaklı oluşan açı değişimlerine ait renklenmeler gözlenebilmektedir. Bunun yanı sıra metal komplekslerinin de uçla etkileşiminden kaynaklanan açısal renklenmeler faz görüntüsünde görülmekte ve dağılımın yüzeyin her yerine neredeyse eşit olduğu anlaşılmaktadır. Polimer içindeki metal kompleksleri faz görüntüsünde beyaz noktalar halinde bulunduğu vurgulanabilir.

Bütün PS, PMMA ve PS/PMMA polimerlerine ait AFM görüntülerine incelendiğinde SEM fotoğraflarında da olduğu gibi anizotropik yönlenmeler dikkat çekmektedir. Özellikle modifiye edilmemiş polimer filmlerine ait AFM görüntülerinde net olarak bu yönelimler görülmektedir. Her iki farklı morfolojik analizde de filmlerin özelliklerinin benzerlikleri göze çarpmaktadır.

4.4. Isıl Analiz Sonuçları

Isıl analiz, bir örneğin bir fiziksel özelliğindeki değişimi, sabit bir ısıtma hızında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak sürekli ölçen bir grup teknik için verilen genel bir addır. Bir Isıl ölçümün en tanıdık örneklerinden biri olan *erime noktasının* tayini ile sentezlenen yeni bileşiklere ait özgül katı-sıvı değişim sıcaklıkları, *Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)*, programlı olarak artan sıcaklık boyunca örnek ile referans madde arasındaki enerji farkını ölçerek, *Termogravimetri Analizi (TGA)* sıcaklığın fonksiyonu olarak numunenin ağırlık değişimlerini kaydederek numunelerde oluşan ısıl değişiklikler tayin edilebilmektedir.

4.4.1. Ligand ve komplekslerin erime noktası tayini

Çizelge 4.7'de sentezlenen ligandın ve metal komplekslerinin erime noktası değerleri listelenmiştir.

Çizelge 4.7. Ligandın ve metal komplekslerinin erime noktası değerleri

Numune Adı	$L_B.2H_2O$	Cr-OMT	Cu-OMT	Co-OMT	Ni-OMT
E.N. ,ºC	105	202	229	238	>400

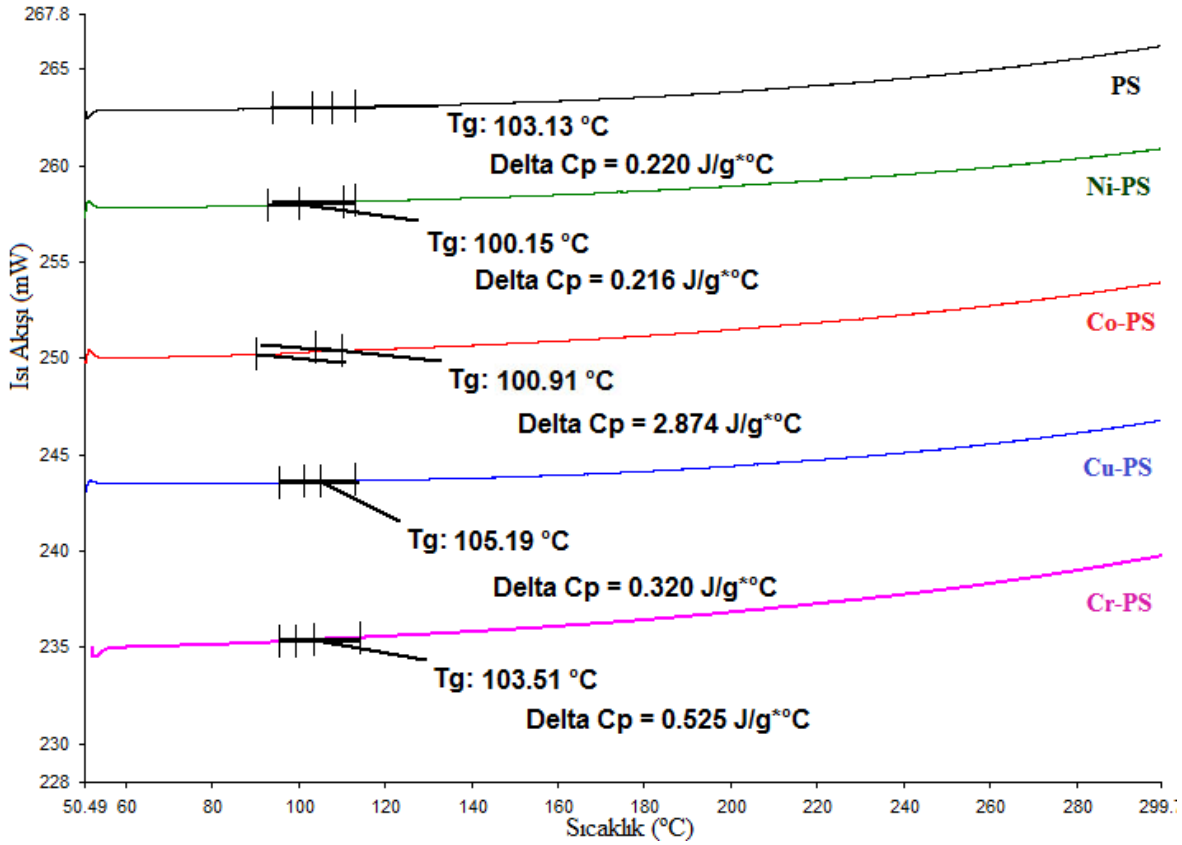
4.4.2. Modifiye edilmiş PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerinin diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi sonuçları

Elde edilen bütün filmlerin DSC analizi sonucu tespit edilen camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir. Endo ısıl geçişlerin gözlendiği DSC eğrileri PS filmleri, PMMA filmleri ve blend filmleri kendi aralarında karşılaştırmalı olarak Şekil 4.18'de, Şekil 4.19'da ve Şekil 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerinin T_g değerleri

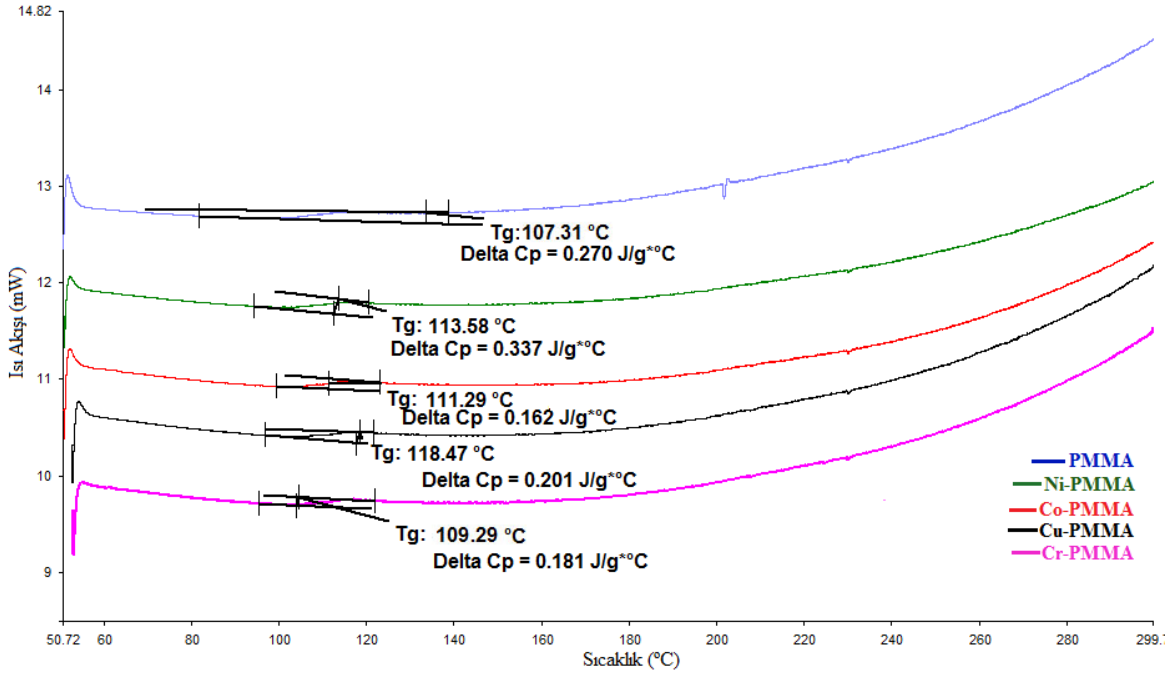
Polimer Filmler	*T_g (°C)*
PS	103,13
Ni-PS	100,15
Co-PS	100,91
Cu-PS	105,19
Cr-PS	103,51
PMMA	107,31
Ni-PMMA	113,58
Co-PMMA	111,29
Cu-PMMA	118,47
Cr-PMMA	109,29
PS/PMMA	105,56
Ni-PS/PMMA	100,60
Co-PS/PMMA	106,58
Cu-PS/PMMA	113,39
Cr-PS/PMMA	104,15

Çizelge 4.8'de yer alan verilere göre T_g değerleri sırasıyla PS, PMMA ve PS/PMMA filmleri için sıralandığında Cu>Cr>PS>Co>Ni, Cu>Ni>Co>Cr>PMMA ve Cu>Co>PS/PMMA>Cr>Ni şeklinde bir sıralama oluşur. Bu sıralamalar dikkate alındığında Cu-OMT ile modifikasyonun ısıl kararlılığını daha da arttırdığı ve böylece T_g değerinin arttığı görülmektedir. Genelleme yapılamasa da Ni-OMT ile yapılan modifikasyonun filmlerin T_g değerlerini biraz düşürdüğü gözlenmektedir.



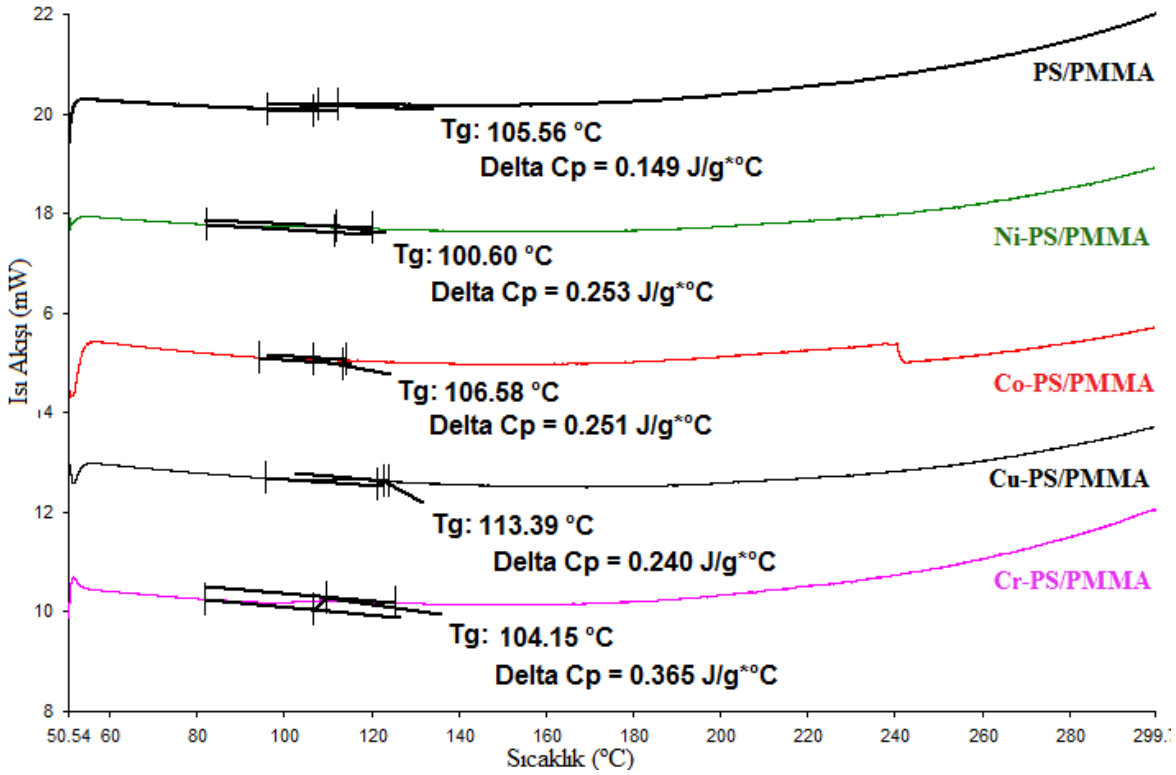
Şekil 4.18. PS filmlerinin DSC eğrileri

Şekil 4.18'deki DSC eğrisinde en üste yer alan modifiye edilmemiş PS filminin T_g değerine incelendiğinde literatürdeki toz PS'nin T_g'sinden (100°C) de yüksek olduğu gözlenmiştir [77]. Ayrıca PS filmleri kendi aralarında incelendiğinde Cu-OMT ve Cr-OMT ile modifiye edilen PS filmlerinin T_g değerleri bir kaç derecede olsa artmıştır. Bu durum PS filmlerinin ısıl kararlılığının artırıldığını göstermektedir. Öte yandan PS filmiyle kıyasla T_g değerini bir kaç derece düşüren Ni-OMT ve Co-OMT PS filmlerinin kullanım alanlarını daraltmamaktadır.



Şekil 4.19. PMMA filmlerinin DSC eğrileri

PMMA filmlerine ait DSC eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.19) katkısız PMMA filminin literatürdeki [77] değerden (105°C) daha yüksek bir T_g değerine sahip olduğu ve OMT katkılarının PMMA filminin ısıl kararlılığını artırdığı görülmektedir. Bunlara bağlı olarak T_g değerlerinin artmasıyla oda sıcaklığında PMMA filmlerinin kırılganlığının arttığı sonucuna ulaşıldı.



Şekil 4.20. Blend filmlerinin DSC eğrileri

Blend filmlerinin T_g değerleri incelendiğinde (Şekil 4.20) PS ve PMMA filmlerine ait T_g değerlerinin arasında kaldığı ve bu değerlerin daha çok PMMA filmlerine ait T_g değerlerine yakın olduğu görülmektedir.

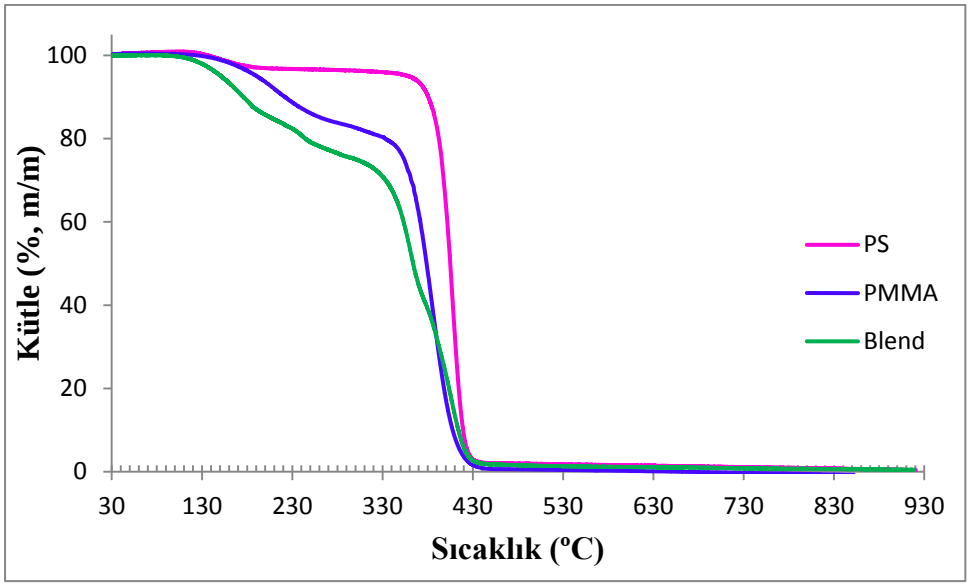
4.4.3. Modifiye edilmiş PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerinin termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları

PS, PMMA ve PS/PMMA termogravimetrik analizi sonuçları, bu üç polimerin modifiye edilmemiş filmlerine ait karşılaştırmalı TGA eğrisi Şekil 4.21'de, polimerlerin OMT ile modifiye edilmiş hallerinin kendi aralarında karşılaştırmalı TGA eğrileri ise Şekil 4.22'de, Şekil 4.23'te, Şekil 4.24'te ve Şekil 4.25'te verilmiştir. Ayrıca tüm filmlere ait TGA eğrileri tek olarak da EK 2'de verilmektedir. Çizelge 4.9'da ise başlangıç bozunma sıcaklığı (T_b), maksimum bozunma sıcaklığı (T_{mak}), bozunmanın tamamlandığı sıcaklık (T_s) ve 920°C'de bozunmadan kalan madde miktarları (BKM) verilmiştir.

Çizelge 4.9. PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerinin termogravimetrik analiz değerleri

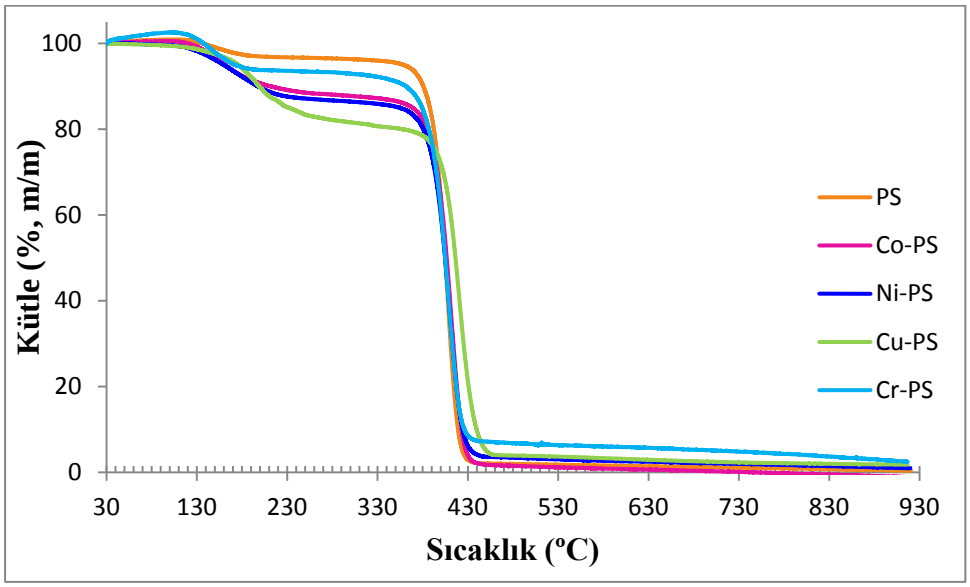
Polimer Kompozit Filmi	*Bozunma Sıcaklığı, (^oC)*			*920°C'de BKM (%, m)*
	T_b	T_{mak}	T_s	
PS	390	411	418	0,00
Co-PS	388	412	428	0,00
Ni-PS	390	407	425	0,93
Cu-PS	408	426	441	1,80
Cr-PS	394	408	428	2,48
PMMA	367	386	411	0,39
Co-PMMA	350	381	406	2,70
Ni-PMMA	350	381	403	0,00
Cu-PMMA	350	369	412	0,47
Cr-PMMA	352	375	395	0,00
PS/PMMA	343	380	423	0,44
Co-PS/PMMA	356	382	406	3,47
Ni-PS/PMMA	347	373	391	5,29
Cu-PS/PMMA	351	378	406	5,82
Cr-PS/PMMA	354	397	409	1,81

TGA eğrileri incelendiğinde, 190°C'nin altında, filmlerin yapısına hapsolmuş çözücüler TeCA'nın (kn.147°C) ve DMSO'nun (kn.189°C) uzaklaşmaya başladığı ve ayrıca OMT'lerde bulunan kristal suyun uzaklaştığı söylenebilir. Bununla birlikte 100°C'nin altında polimer yapısında absorblanmış nem, monomer gibi düşük mol kütleli birimlerin uzaklaşmasından kaynaklanan kütle kayıpları da mevcuttur. Yapısal olarak bozunmaların başladığı sıcaklıklar Çizelge 4.9'da verilmiştir. TGA eğrileri incelendiğinde bu veriler incelendiğinde kompozit içinde OMT ve polimerlerin tek basamakta eş zamanlı olarak bozundukları görülmektedir. Bozunmadan kalan madde miktarları PS'de ve PMMA'da neredeyse 0'a yaklaşırken blend filmlerinde bu oran biraz daha artmıştır. Bu durum filmlerin blend olarak ısıl kararlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca katkılanan metal kompleksi tuzlarının, filmlerin kararlılığını arttırdığı da görülmektedir [78,79].



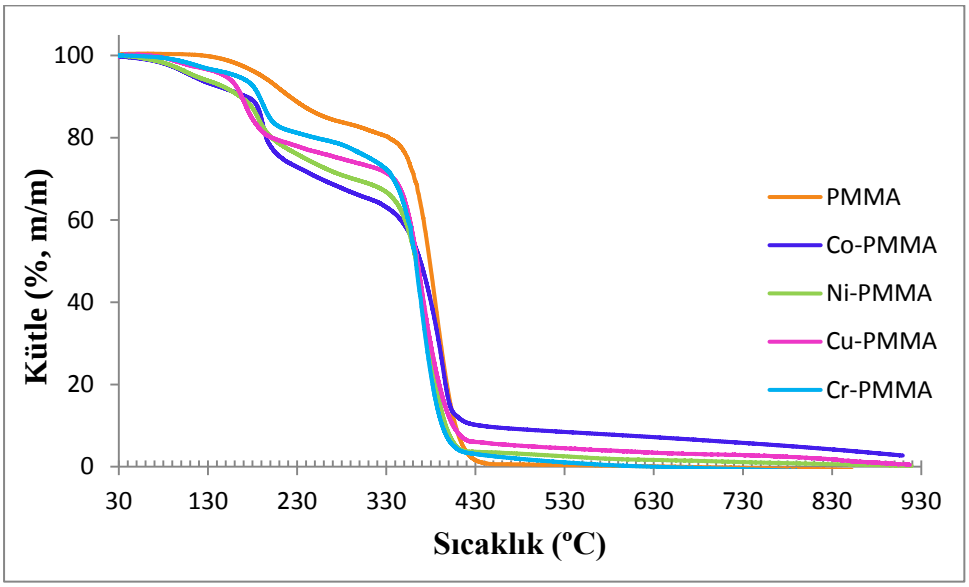
Şekil 4.21. PS, PMMA ve PS/PMMA blend filmlerinin TGA eğrileri

Modifiye edilmemiş üç polimer filminin Şekil 4.21'de yer alan TGA eğrisi incelendiğinde PS filminin PMMA ve PS/PMMA blend filmlerine göre ısıl olarak daha kararlı olduğu görülmektedir. Başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla 411, 386 ve 380ºC olan PS, PMMA ve blend filmlerinin ısıl kararlılıklarının yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca blend filminin eğrisinin PS ve PMMA filmlerinin arasında yer aldığı görülmektedir.



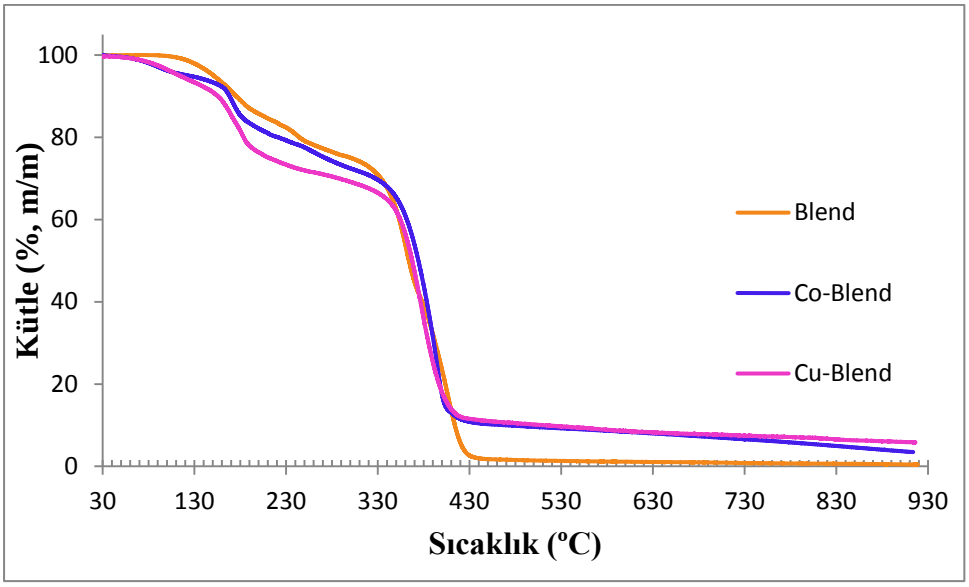
Şekil 4.22. PS ve OMT ile modifiye edilmiş PS filmlerinin TGA eğrileri

Şekil 4.22 incelendiğinde Cu-OMT (408ºC) ile modifiye edilmiş PS filminin ısıl kararlılığın en iyi olduğu ve Cr-OMT (394ºC) ile modifiye edilen PS filminin ikinci en yüksek T_b değerinde sahip olduğu ve 920ºC'deki bozunmadan kalan madde miktarının arttığı görülmektedir. Ayrıca Çizelge 4.9'da bunlarda sayısal olarak belirtilmiştir. Cr-OMT ve Ni-OMT ile modifiye edilmiş PS filmlerinin bozunma sıcaklıkları bir miktar azalsa da filmlerin ısıl kararlılıklarını fazlaca etkilememektedir.

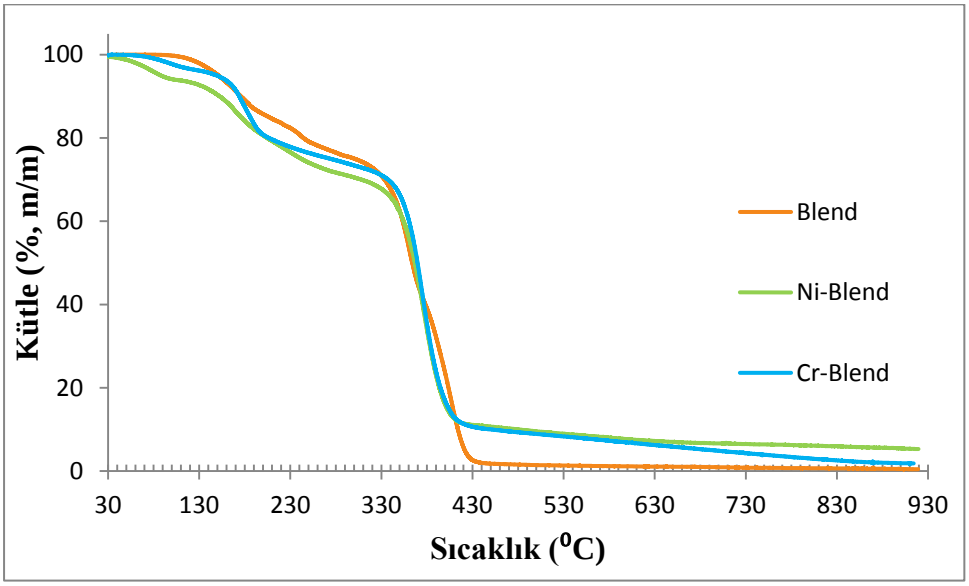


Şekil 4.23. PMMA ve OMT ile modifiye edilmiş PMMA filmlerinin TGA eğrileri

Modifiye edilmiş PMMA filmlerinin başlangıç bozunma sıcaklıklarının hepsinin yaklaşık 350ºC olduğu Şekil 4.23'de görülmektedir. Ayrıca Cu-OMT (%2,70) ve Co-OMT (%0,47) ile modifiye edilen filmlerde bozunmadan kalan miktarlarının arttığı gözlenmektedir.



Şekil 4.24. Blend, Co-Blend ve Cu-Blend filmlerinin TGA eğrileri



Şekil 4.25. Blend, Ni-Blend ve Cr-Blend filmlerinin TGA eğrileri

Şekil 4.24 ve Şekil 4.25 incelendiğinde modifiye edilmemiş blend filmine göre metal tuzları ile modifiye edilmiş filmlerin ısıl kararlılıkları artmıştır. Ayrıca bozunmadan kalan miktarlarında da artış gözlenmiştir. Blend filmlerinde en iyi ısıl kararlıklara Co-OMT (356ºC) ve Cr-OMT (354ºC) ile modifiye edilmiş filmlerin olduğu gözlendi.

4.5. Mekanik Analiz Sonuçları

Polimer malzemelerin mekanik özellikleri sıcaklığa karşı oldukça duyarlı olduğundan zamana bağlı değişimleri birbirinden farklılık gösterir. Belli hız ve kuvvet ile çekilen uzatılan numunenin uzama miktarı ve % uzama miktarı, uygulanan maksimum gerilme dayanımı tespit edilir. *Çekme-germe* deneylerinde belirlenen karakteristikler polimer malzemelerin kendi aralarında karşılaştırılabilmesinde ve kalite kontrolü değerlendirilmesinde kullanılabilir.

4.5.1. Modifiye edilmiş PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerinin çekme-germe testi sonuçları

Filmleri dökülen polimerlerin mekanik özellikleri hakkında bilgi edinmek için çekme-germe testleri yapılmıştır. Yekpare filmi elde edilebilmesine rağmen Cu-OMT ile modifiye edilmiş PS filminin çekme-germe testi yapılamamıştır. Oda sıcaklığında kırılganlığının yüksek olması filmin çekme-germe makinesine takıldığında uzamaya başlar başlamaz kırılmasına neden olmuştur. Her bir film seti için gruplandırılmış halde analiz sonuçları tablo halinde ve gerilim-gerinim eğrileri olarak sırasıyla Çizelge 4.10-4.12'de ve Şekil 4.26-4.28'de verilmiştir.

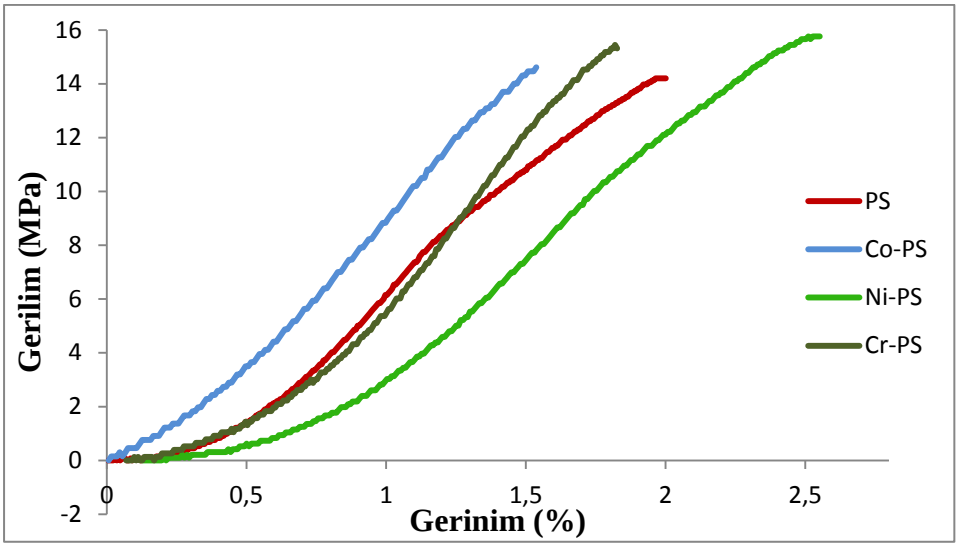
Modifikasyonla birlikte filmlerin dayanıklılıkları ile ilgili değişiklikler de gözlemlenmiştir. PS filmleri incelendiğinde (Şekil 4.26), Ni-OMT ile modifiye edilen Ni-PS filmi oda sıcaklığında %2,55 uzama gösterirken, Co-OMT ile modifiye edilen Co-PS filminin aynı sıcaklıkta %1,53 uzama ile daha sert fakat biraz daha kırılgan yapıya sahip olduğu görüldü. Çizelge 4.10 incelendiğinde, mekanik dayanımı en iyi olan filmin; 15,77 MPa maksimum gerilim ile %2,55 maksimum gerinime sahip olan ve 16,3 J'luk enerji absorplayan Ni-PS filmine ait olduğu görülmektedir.

PMMA filmlerinde (Şekil 4.27), PMMA elastomerik yapılara benzer bir eğri gösterirken OMT katkısından sonra esnek plastiklerin eğrilerine benzer sonuçlar göstermişlerdir [80, 81]. Çizelge 4.11 incelendiğinde, en yüksek gerilim değerine 10,98 MPa ile Cu-PMMA filminin, en yüksek gerinime %2,74 ile Ni-PMMA filminin ve en fazla absorplanan enerjiye 21,31 J ile Cr-PMMA filminin sahip olduğu görülmektedir.

Blend filmlerine ait çekme-germe sonuçları Çizelge 4.12'de ve Şekil 4.28'de verilmiştir. PS filminde de olduğu gibi Ni-OMT ile modifiye edilen PS/PMMA blend filminin mekanik özelliklerinin daha iyi olduğu görülmektedir. PS/PMMA blend filmlerinin çekme-germe sonuçları incelendiğinde (Çizelge 4.12), en yüksek gerilimin 18,64 MPa, en yüksek gerinimin %2,39 ve en fazla absorplanan enerjinin de 22,41 j değerleri ile Ni-Blend'ine ait olduğu açıkça görülmektedir. Bu sonuçlara göre, blend filmlerinin mekanik özelliklerinin OMT katkılı PS ve PMMA filmlerininkinden genel olarak daha iyi olduğu, OMT modifikasyonu ile film özelliklerinin iyileştirildiği görülmektedir.

Çizelge 4.10. PS ve modifiye edilmiş PS filmlerinin çekme-germe deneylerinin sonuçları

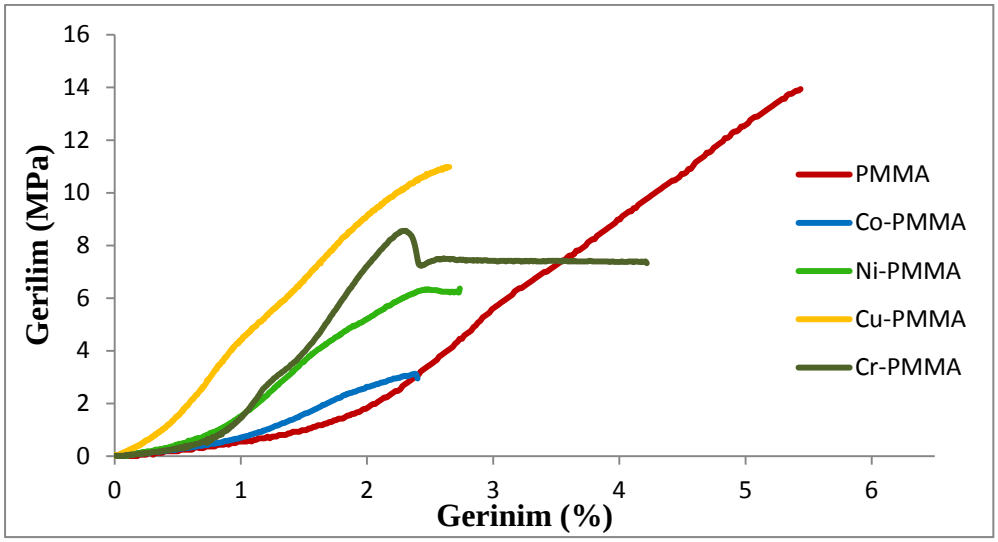
Filmlerin Bazı Parametreleri ve İncelenen Özellikleri	*PS ve Modifiye Edilmiş PS Filmleri*				
	PS	*Co-PS*	*Ni-PS*	*Cu-PS*	*Cr-PS*
Filmin Kalınlığı (mm)	0,16	0,13	0,16	0,17	0,12
Filmin Eni (mm)	10,83	6,65	7,88	6,04	8,38
İki Çene Arasındaki Uzaklık (mm)	27,05	16,65	20,23	15,56	23,43
Maksimum Kuvvet (N)	25,10	12,64	20,27	-	15,53
Maksimum Uzama (mm)	0,54	0,26	0,52	-	0,43
Maksimum Gerilim (MPa)	14,21	14,62	15,77	-	15,45
Maksimum Gerinim (%)	2,00	1,53	2,55	-	1,82
Absorblanan Enerji (J)	12,75	10,37	16,27	-	10,83



Şekil 4.26. PS filmlerine ait gerilim-gerinim eğrileri

Çizelge 4.11. PMMA ve modifiye edilmiş PMMA filmlerinin çekme-germe deneylerinin sonuçları

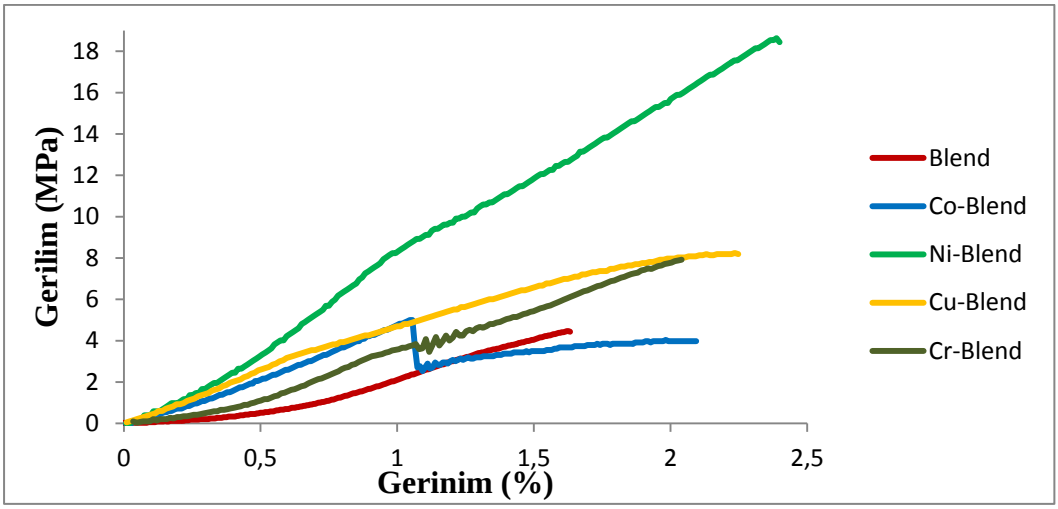
Filmlerin Bazı Parametreleri ve İncelenen Özellikleri	*PMMA ve Modifiye Edilmiş PMMA Filmleri*				
	PMMA	*Co-PMMA*	*Ni-PMMA*	*Cu-PMMA*	*Cr-PMMA*
Filmin Kalınlığı (mm)	0,34	0,59	0,50	0,32	0,50
Filmin Eni (mm)	6,93	8,47	8,39	7,98	11,14
İki Çene Arasındaki Uzaklık (mm)	11,34	14,84	21,31	22,23	20,74
Maksimum Kuvvet (N)	29,62	15,66	26,72	28,59	42,01
Maksimum Uzama (mm)	0,50	0,35	0,58	0,59	0,87
Maksimum Gerilim (MPa)	13,94	3,13	6,37	10,98	7,40
Maksimum Gerinim (%)	5,44	2,38	2,74	2,65	4,21
Absorblanan Enerji (J)	28,83	3,08	8,48	15,27	21,31



Şekil 4.27. PMMA filmlerine ait gerilim-gerinim eğrileri

Çizelge 4.12. PS/PMMA ve modifiye edilmiş PS/PMMA blend filmlerinin çekme-germe deneylerinin sonuçları

Filmlerin Bazı Parametreleri ve İncelenen Özellikleri	*PS/PMMA ve Modifiye Edilmiş PS/PMMA Filmleri*				
	Blend	*Co-Blend*	*Ni-Blend*	*Cu-Blend*	*Cr-Blend*
Filmin Kalınlığı (mm)	0,39	0,25	0,20	0,34	0,45
Filmin Eni (mm)	11,10	10,92	6,71	7,09	8,46
İki Çene Arasındaki Uzaklık (mm)	27,33	17,97	15,06	12,81	13,54
Maksimum Kuvvet (N)	19,73	8,86	25,01	19,88	30,14
Maksimum Uzama (mm)	0,44	0,38	0,36	0,29	0,28
Maksimum Gerilim (MPa)	4,47	3,99	18,64	8,25	7,92
Maksimum Gerinim (%)	1,61	2,09	2,39	2,26	2,04
Absorblanan Enerji (J)	2,85	6,16	22,41	11,02	7,40



Şekil 4.28. Blend filmlerine ait gerilim-gerinim eğrileri

4.6.Optik Analiz Sonuçları

Optik yöntemlerde ışığın madde tarafından absorblanması ve yayılması gibi basit özellikler kullanılır. *Refraktometri* ile her ortamın kırılma indisinin farklı olması prensibini kullanarak, derişim ve madde miktarı gibi tayinleri yapılabilmektedir.

4.6.1. Modifiye edilmiş PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerinin refraktometri analizi sonuçları

PS, PMMA ve PS/PMMA filmleri TeCA 'da, modifiye edilmiş polimer filmleri ise DMSO/TeCA karışımında çözünerek önce oda sıcaklığında sonra hazırlanan çözeltilerle ısıtılarak ölçüm yapıldı. Isıtma işleminden sonra refraktometrenin sıcaklığı kendi termometresiyle ölçülerek kaydedildi. Elde edilen veriler Çizelge 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.13. Filmlerin oda sıcaklığında ve 40^0C'de tayin edilen kırılma indisleri

Numune	*20°C*	*% Derişim*	*40°C*	*% Derişim*
DMSO	1,4745	73,60	1,4690	71,66
TeCA	1,4895	79,50	1,4815	76,66
TeCA + DMSO	1,4792	75,50	1,4710	72,30
PS	1,4912	83,00	1,4800	75,80
Co-PS	1,4825	76,70	1,4690	71,50
Ni-PS	1,4675	71,30	1,4630	69,00
Cu-PS	1,4740	73,50	1,4600	67,66
Cr-PS	1,4800	75,90	1,4750	73,66
PMMA	1,4898	79,30	1,4780	75,00
Co-PMMA	1,4780	75,10	1,4750	74,66
Ni-PMMA	1,4810	76,40	1,4720	72,56
Cu-PMMA	1,4775	75,00	1,4730	73,00
Cr-PMMA	1,4785	75,30	1,4770	74,80
PS/PMMA	1,4908	80,00	1,4790	75,70
Co-PS/PMMA	1,4810	76,40	1,4770	74,80
Ni-PS/PMMA	1,4805	76,00	1,4772	74,90
Cu-PS/PMMA	1,4800	75,90	1,4762	74,40
Cr-PS/PMMA	1,4795	75,66	1,4760	74,30

Sıcaklığın değişmesiyle cismin yoğunluğu değiştiğinden, kırılma indisi de değişmektedir. Sıcaklığın artmasıyla genellikle hacim genleşmesi olduğundan, ışık yolundaki elektron sayıları ve dolayısıyla ışıkla elektronlar arasındaki etkileşme azalır. Bunun sonucu ışığın o madde içindeki hızı artar ve kırılma indisi küçülür [82]. Yapılan kırılma indisi ölçümlerinin sonuçları teorik bilgilerle karşılaştırıldığında uyumlu olduğu ve sıcaklık arttığında kırılma indisinin küçüldüğü Çizelge 4.9'da da verilmiş olan verilerden görülmektedir. Ayrıca aşağıda verilen sıcaklık ile kırılma indisi arasındaki bağlantıdan yararlanarak sıcaklık ile yapılan ölçümlerle oda sıcaklığında yapılan ölçümlerin yakınlığı incelendiğinde, teorik ve deneysel verilerin birbirine yakın olduğu görülmektedir.

$n_D^{20} = n_D^t + 0.00040(t - 20^0C)$ (4.1)

Bu formüldeki kısaltmaların karşılığı ve birimleri aşağıdaki gibidir:

n_D^{20}: 20^0C'deki kırılma indisi

n_D^t: t^0C'deki kırılma indisi

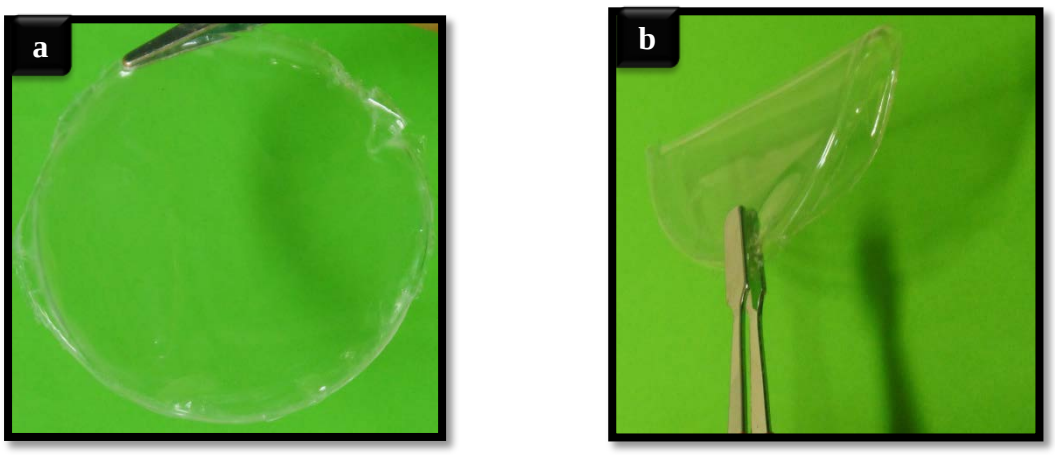
t: Ölçümün yapıldığı sıcaklık (^{0}C)

4.7. Elde Edilen Filmlerin Fotoğrafları

PS'ın, PMMA'nın ve PS/PMMA blendinin yalın ve metal kompleksleriyle modifiye edilmiş filmleri yekpare ve saydam şekilde elde edilmiştir. Her polimere ve blendlerine ait filmlerin fotoğrafları başlık 4.7.1'de, 4.7.2'de ve 4.7.3'te ayrıntılı şekilde verilmiştir. Ayrıca tüm filmlerin katlanabilir özelliğe sahip olması dikkat çekmektedir fakat her OMT için sadece Co-Polimer ikilisi için çekilen fotoğraflar ilgili başlıklar altında verilmiştir.

4.7.1. PS filmleri

TeCA içerisinde çözünmüş PS granüllerinden elde edilmiş film fotoğrafları Resim 4.7.a'da ve Resim 4.7.b'de verilmiştir.



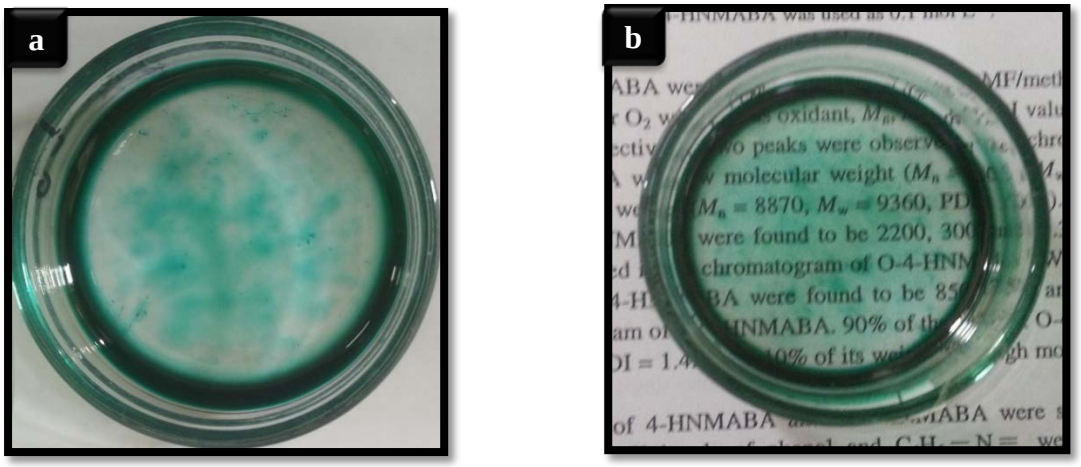
Resim 4.7. a) PS, b) katlanabilir PS filmlerin fotoğrafları

Resim 4.7.a'da da görüldüğü gibi PS filmleri şeffaf, homojen ve yekpare şekildedir. Ayrıca elde edilen PS filmlerinin katlanabilir olduğu, darbe direncine dayanıklı olduğu da Resim 4.7.b'de görülmektedir. Bahsedilen bu özelliklerini uzun süre muhafaza edebildikleri ve filmin petri kabından alınmasından itibaren 1 yıl sonra dahi özelliklerini yitirmediği tespit edilmiştir.

Metal kompleksleri ile modifiye edilmiş PS filmleri saydamlıklarını büyük ölçüde korumuş ve metal komplekslerinin kristal yapısına göre farklı renklenmeler göstermiştir. Farklı renklenmelere sahip modifiye edilmiş PS filmleri Resim 4.8.a'da, Resim 4.9.a'da, Resim 4.10.a'da ve Resim 4.11.a'da görülmektedir. Ayrıca modifiye edilmiş PS filmleri diğer filmlerinde olduğu gibi saydamlığını korumuştur. Yer yer daha koyu renklenmelerin olmasına rağmen her yerde saydamlığını koruduğu Resim 4.8.b'de, Resim 4.9.b'de, Resim 4.10.b'de ve Resim 4.11.b'de daha da anlaşılır şekilde görülmektedir.

Kobalt kompleksi ile modifiye edilmiş PS filmleri

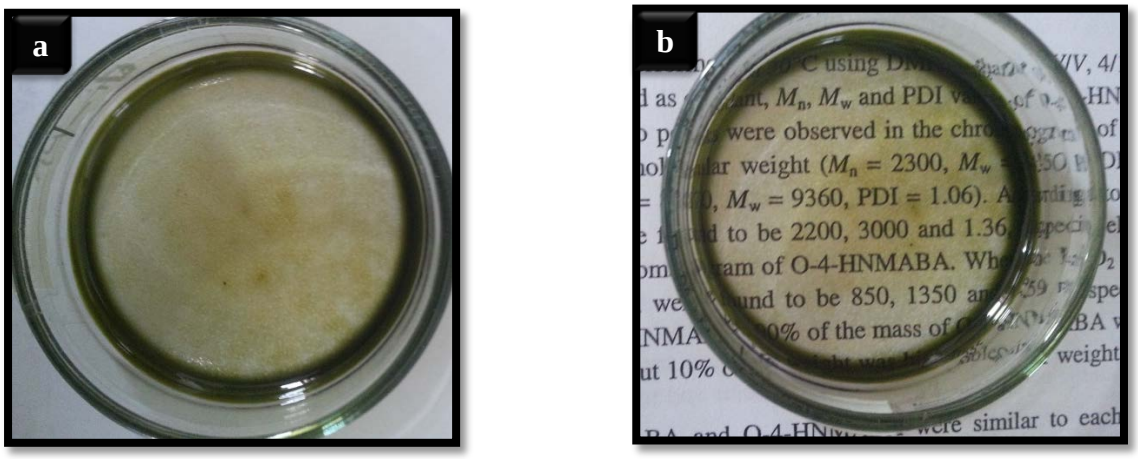
Kobalt kompleksi ile modifiye edilen PS filmleri mavi-yeşil arası bir renge sahip ve saydamlığını kaybetmedikleri görülmüştür.



Resim 4.8. a) Co-PS, b) Co-PS saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları

Nikel kompleksi ile modifiye edilmiş PS filmleri

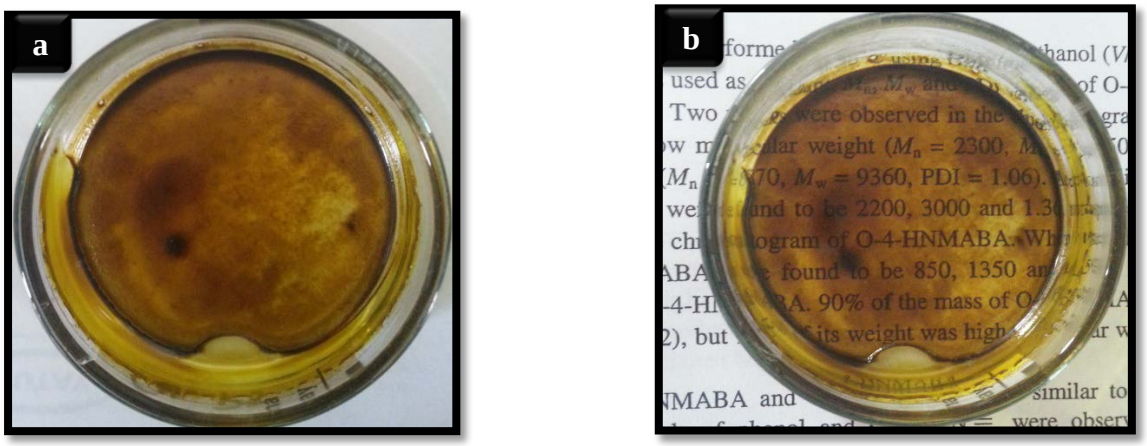
Nikel kompleksi ile hazırlanan PS filmleri koyu yeşil renklenmeye sahip ve saydamdırlar.



Resim 4.9. a) Ni-PS, b) Ni-PS saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları

Bakır kompleksi ile modifiye edilmiş PS filmleri

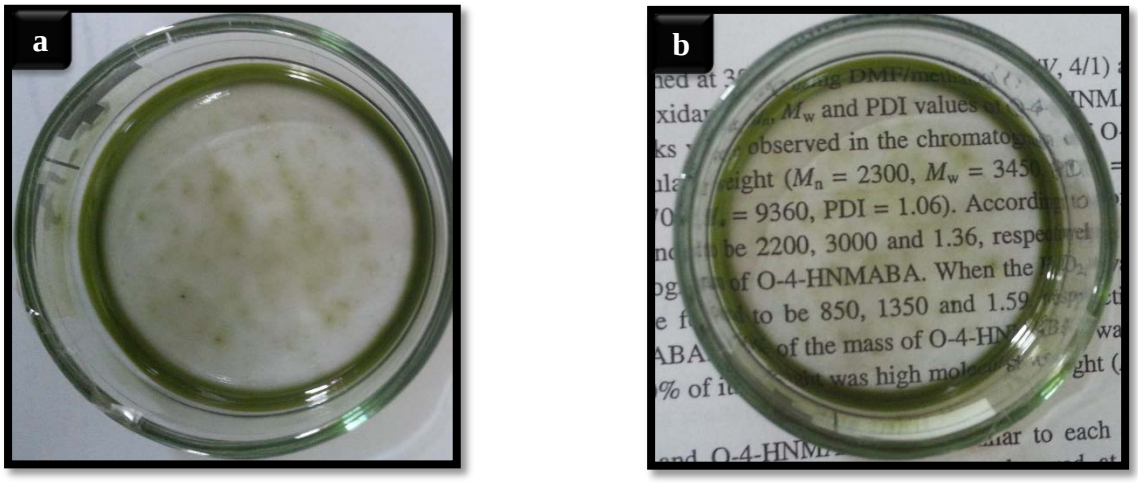
Cu-PS filmleri sarı ila turuncu arası bir renklenmeye sahiptir. Yer yer renklenmenin yoğunlukları farklılık göstermektedir.



Resim 4.10. a) Cu-PS, b) Cu-PS saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları

Krom kompleksi ile modifiye edilmiş PS filmleri

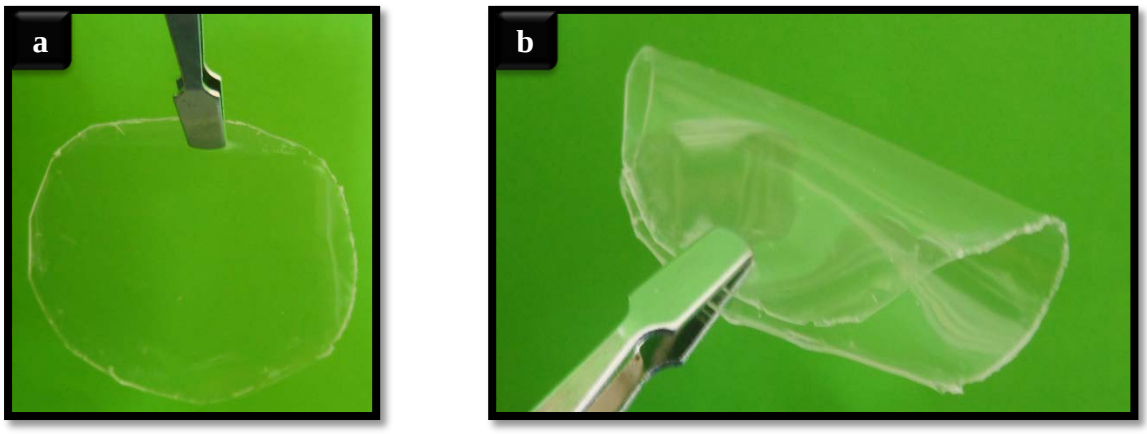
Cr-PS filmleri ise nefti yeşil rengi olarak tanımlayabileceğimiz bir renklenmeye sahiptir.



Resim 4.11. a) Cr-PS, b) Cr-PS saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları

4.7.2. PMMA filmleri

Toz PMMA'ın TeCA içerisinde çözülerek elde edilen film fotoğrafları Resim 4.12.a'da ve Resim 4.12.b'de verilmiştir.



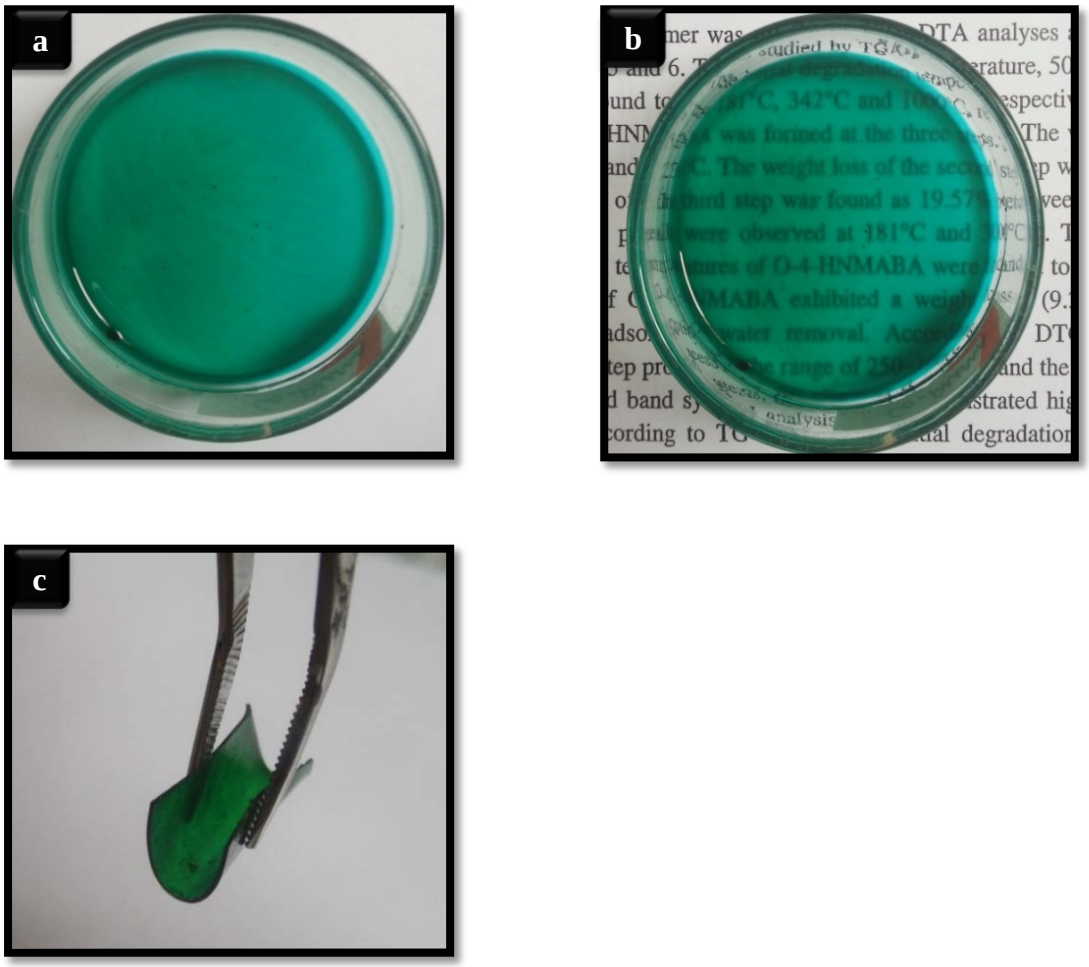
Resim 4.12. a) PMMA, b) katlanabilir PMMA filmlerin fotoğrafları

Tıpkı PS filmlerde olduğu gibi PMMA filmleri de dayanıklı, yekpare ve saydam şekilde elde edilmişlerdir ve 1 yıldan fazla süre geçmesine rağmen aynı esnekliği ve mukavemeti göstermektedirler.

Modifiye edilmiş PMMA filmleri PS filmlerine göre daha homejen renklenmeye sahiptirler ve aynı oranda filmler dökülmesine rağmen PMMA filmlerinde daha fazla renklenme görülmüştür ve daha koyu renkte filmler elde edilmiştir. Resim 4.13.b'de, Resim 4.14.b'de, Resim 4.15.b'de ve Resim 4.16.b'de de görüldüğü üzere tüm filmlerin altında bulunan yazılar okunmaktadır.

Kobalt kompleksi ile modifiye edilmiş PMMA filmleri

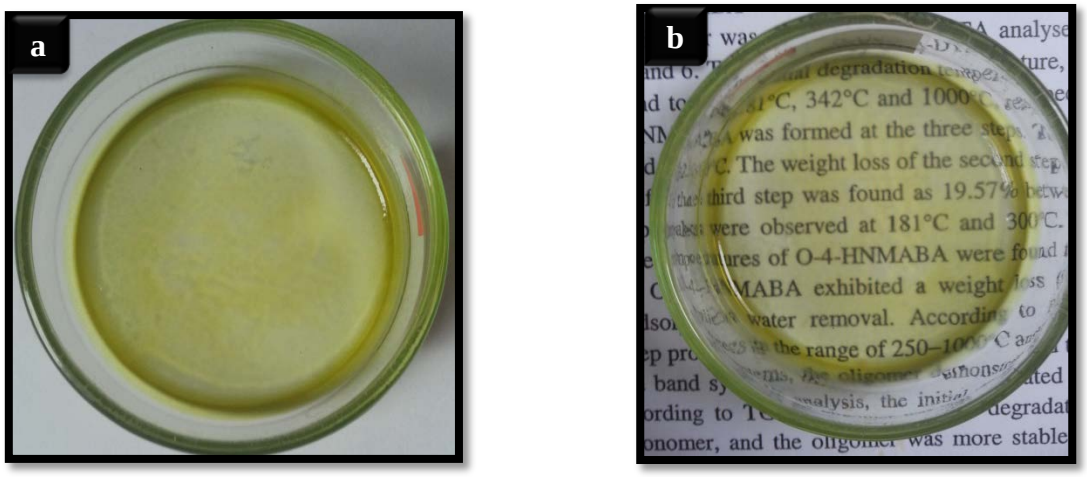
Kobalt kompleksi ile modifiye edilmiş PMMA filmleri su yeşili renginde olup homojen ve saydam bir yapıdadır.



Resim 4.13. a) Co-PMMA, b) Co-PMMA saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları
c) Co-PMMA katlanabilir fotoğrafı

Nikel kompleksi ile modifiye edilmiş PMMA filmleri

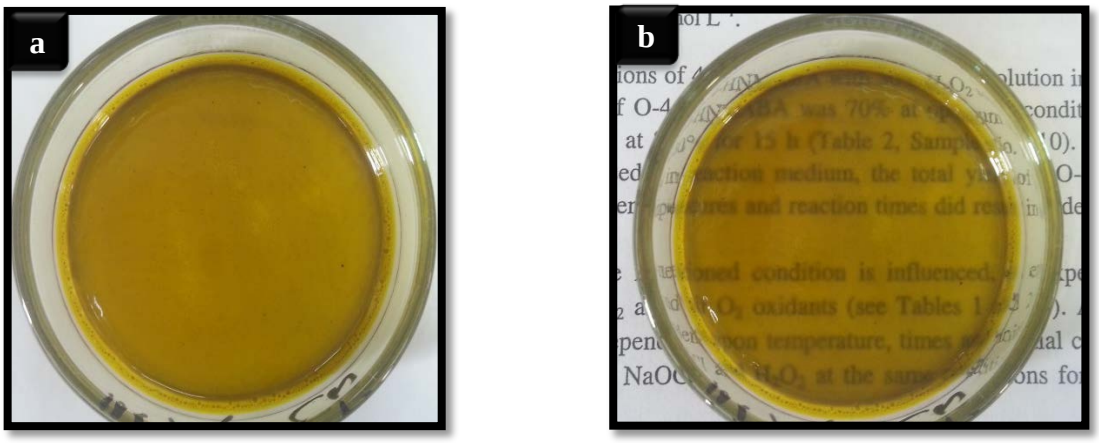
Ni-OMT/PMMA filmleri; sarı renklenmeye sahip, büyük ölçüde homojen ve saydamlığı yüksektir.



Resim 4.14. a) Ni-PMMA, b) Ni-PMMA saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları

Bakır kompleksi ile modifiye edilmiş PMMA filmleri

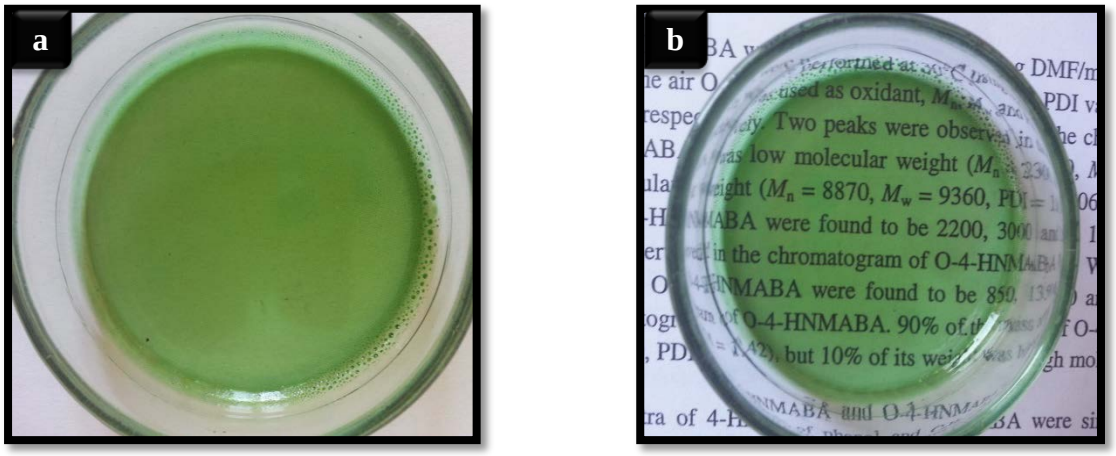
Cu-OMT ile doplanmış PMMA filmleri sarı ve homojen, saydam filmler olarak elde edilmiştir.



Resim 4.15. a) Cu-PMMA, b) Cu-PMMA saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları

Krom kompleksi ile modifiye edilmiş PMMA filmleri

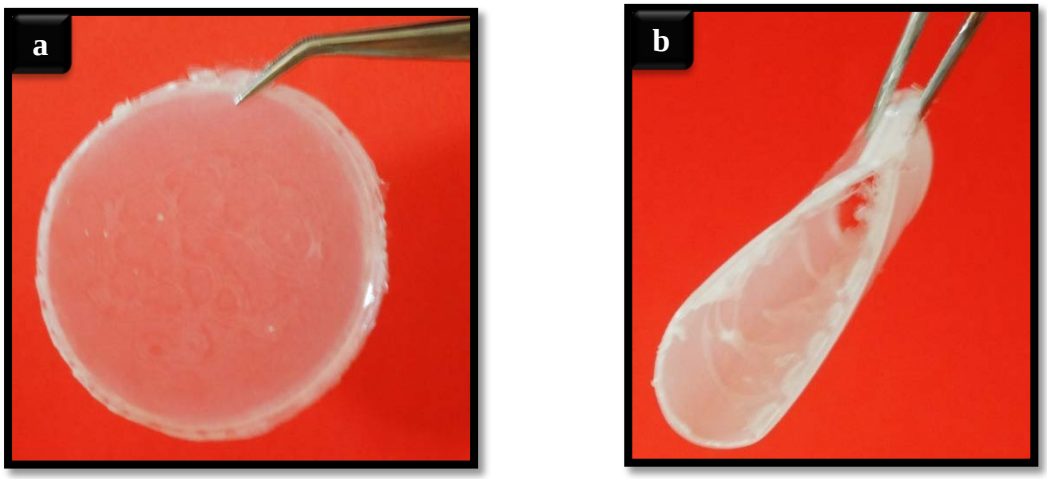
Yeşil renge sahip Cr-PMMA filmleri saydam ve homojen renklenmeye sahiptirler.



Resim 4.16. a) Cr-PMMA, b) Cr-PMMA saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları

4.7.3. PS/PMMA blend filmleri

Toz PMMA ve granül PS 0,3:0,2 g oranında TeCA içerisinde çözülerek elde edilen film fotoğrafları Resim 4.17.a'da ve Resim 4.17.b'de verilmiştir.



Resim 4.17. a) PS/PMMA, b) katlanabilir PS/PMMA blend filmlerinin fotoğrafları

Blend film PS ve PMMA filmlerine göre daha opak fakat dayanıklılığı daha fazla olan filmlerdir. Aynı şekilde uzun süre yapısında bir değişiklik olmadan ve dayanıklılığını yitirmeden muhafaza edilebilmektedir. Resim 4.17.b'de kırılmaya karşı dirençli ve katlanabilir olduğu görülmektedir.

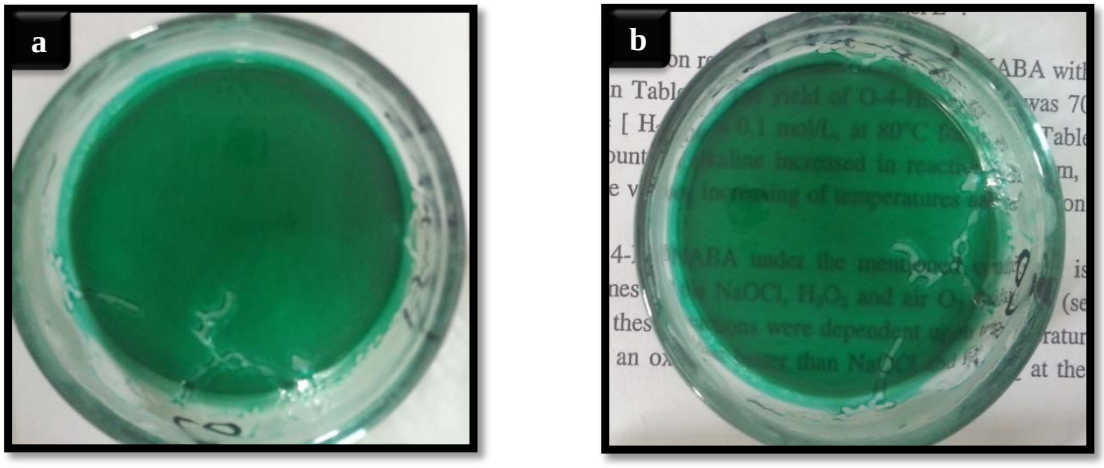
Resim 4.18.a'da, Resim 4.19.a'da, Resim 4.20.a'da ve Resim 4.21.a'da tuzlar ile modifiye edilmiş filmlerin sadece PS/PMMA içeren filmlere göre daha saydam olduğu görülmektedir. OMT modifikasyonu polimer filmlerin camsı özelliklerini iyileştirmektedir. Bu da blend filmlerinde açıkça görülmektedir.

Modifiye edilmiş blend filmleri de tıpkı PS-OMT ve PMMA-OMT içeren filmlerde olduğu gibi yekparedir. Ayrıca blend filmleri PS filmlerine göre daha homojen ve kuvvetli renklenmeye sahiptir. Böylece PS filmlerinin de özellikleri iyileştirilmiştir ve Resim 4.18.a'da, Resim 4.19.a'da, Resim 4.20.a'da ve Resim 4.21.a'da görülebilmektedir.

Resim 4.18.b'de, Resim 4.19.b'de, 4.20.b'de ve 4.21.b'de görüldüğü gibi blend filmlerinin PS filmlerine göre iyileştiği hatta Ni-PMMA'da olan az renklenmenin ve yer yer homojen dağılmayan filminde daha saydam bir film oluşturduğu gözlenmektedir.

Kobalt kompleksi ile modifiye edilmiş PS/PMMA blend filmleri

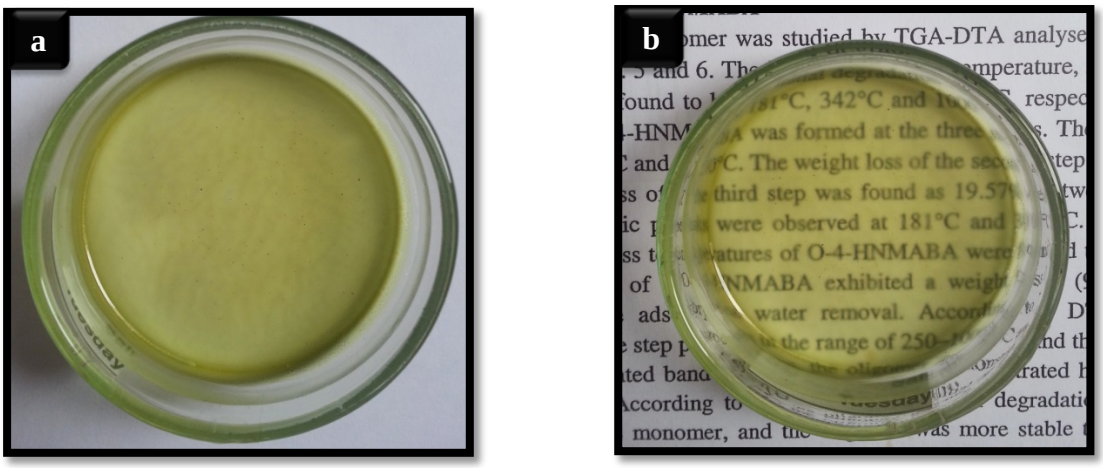
Co-Blend filmlerinin bir bölgesinde oluşan farklı renklenmeye rağmen geri kalan tüm yerlerde homojen renk dağılımı gözlenmektedir. Bu farklılığın PS'den kaynaklı olduğu söylenebilir. PS ve PMMA filmleri de dikkate alındığında PS'nin yapıya girmesiyle filmlerde homojenliğin biraz da olsa azaldığı görülmektedir.



Resim 4.18. a) Co-PS/PMMA, b) Co-PS/PMMA blendlerinin saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları

Nikel kompleksi ile modifiye edilmiş PS/PMMA blend filmleri

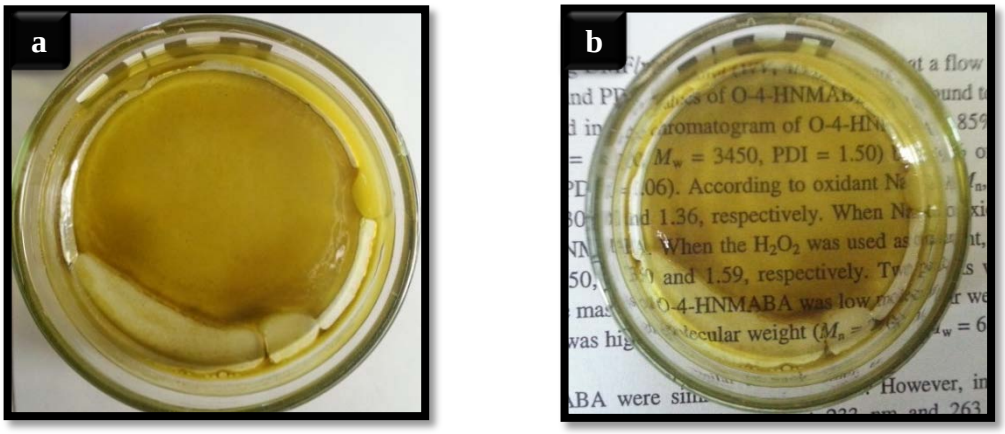
Nikel ile modifiye edilmiş filmlerin tamamen homojen dağıldığı söylenebilir ve Resim 4.19.b'de görüldüğü üzere filmin altında bulunan yazılar tamamı net bir şekilde okunabilmektedir.



Resim 4.19. a) Ni-PS/PMMA, b) Ni-PS/PMMA blendlerinin saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları

Bakır kompleksi ile modifiye edilmiş PS/PMMA blend filmleri

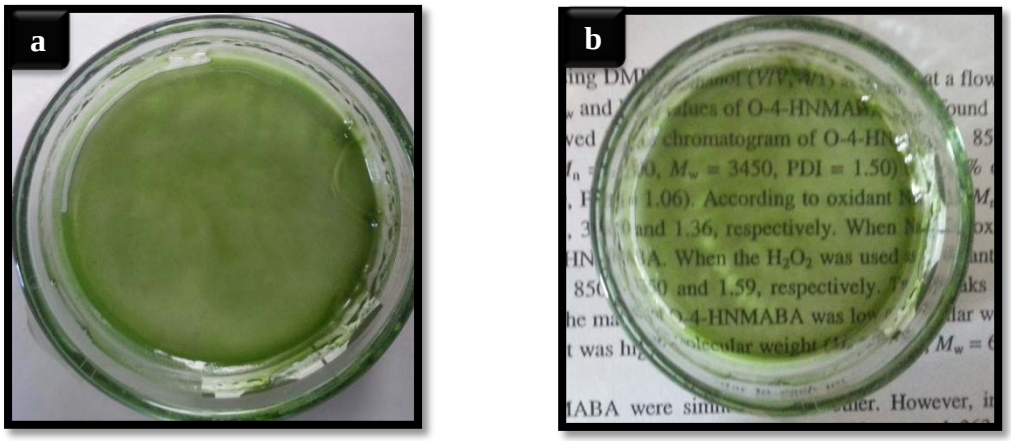
Cu-OMT ile modifiye edilmiş blend filmindeki kenarda oluşan boşluğa PS polimeri ile PMMA polimerinin birbirine karışmayan polimer olması neden olduğu öne sürülebilir.



Resim 4.20. a) Cu-PS/PMMA, b) Cu-PS/PMMA blendlerinin saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları

Krom kompleksi ile modifiye edilmiş PS/PMMA blend filmleri

Cr-OMT ile modifiye edilmiş filmler içinde Co-OMT ve Cu-OMT ile modifiye edilmiş filmler için yapılan yorumlar yapılabilir.



Resim 4.21. a) Cr-PS/PMMA, b) Cr-PS/PMMA blendlerinin saydamlığını gösteren filmlerin fotoğrafları

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bu çalışmada, öncelikle organometalik tuzların sentezinde kullanılacak ligand sentezi p-HBA ve EDA kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ligandın LS-MS ve ^{1}H-NMR yöntemleri ile amit sentezi doğrulandı. Organometalik tuzların sentezi için ligand sentez yöntemi uygun bulundu.

2. Organometalik tuzların sentezleri template yöntemi ile gerçekleştirildi. 4 farklı ağır metal tuzu kullanılarak sentezlenen organometalik tuzların yapısal analizleri ^{1}H-NMR, FTIR, UV-GB, element analizi ve XRD ile yapıldı.

3. Diğer yandan saydam polimer filmleri dökmek için farklı çözücüler denenerek en iyi sonuç veren çözücü olarak TeCA seçildi ve bu filmler organometalik tuzlar ile katkılanarak modifiye edildi.

4. FTIR analizi ile elde edilen ligand ve metal komplekslerinin yapısında bulunan bağların varlığı kanıtlandı.

5. UV-GB analizinde ligand için fenol, amit ve karboksil bağlarının $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait soğurma değerleri gözlendi. Metal tuzlarından kaynaklanan kaymalar nedeni ile aynı geçişler için metal komplekslerinde farklı değerler gözlendi. Ayrıca ligandda rastlanmayan Metal→Ligand/Ligand→Metal yük transferi geçişlerine ve d→d geçişlerine metal komplekslerine rastlandı.

6. Element analiz ile ligand ve metal komplekslerinin, teorik olarak hesaplanan ve deneysel olarak tayin edilen bileşikte bulunan %C, %H ve %N değerleri karşılaştırıldı. Böylece bileşiklerin mol kütleleri hakkında bilgi edinildi.

7. X-ışını kırınımı yöntemi ile metal komplekslerinin kristal yapıya sahip oldukları belirlendi.

8. Yapı analizlerinde son olarak verim ve yığın yoğunluk tayinleri yapılarak sentezlenen ligand ve komplekslerin verimleri ve artan yığın yoğunluğa bağlı olarak komplekslerinin tanecik boyutlarının Ni<Co<Cu<Cr sırasında azaldığı belirlendi.

9. Elde edilen ligand ve metal komplekslerinin iletkenlik değerleri karşılaştırıldı. 0-80^{0}C arasında ölçülen organometalik tuzların peletlerinin iletkenlik değerleri yarı-iletken malzemelerin iletkenlik aralığında bulundu. Yüksek iletkenliğe sahip Ni-OMT'nin ve Cr-OMT'nin ferromanyetik, Co-OMT'nin ve Cu-OMT'nin ise antiferromanyetik oldukları tespit edildi.

10. Gouy terazisi kullanılarak ligand ve metal komplekslerinin manyetik duyarlılık değerleri hesaplandı. Ligandda manyetik yönlenmeye neden olacak bir element/bileşik olmadığı için manyetik momenti ölçülemedi. Metal komplekslerinin manyetik moment değerlerinden yararlanılarak eşlenmemiş elektron sayıları bulundu ve böylece kristallerin geometrik yapısı aydınlatıldı.

11. SEM ile morfolojik yapıları incelenen filmlerin anizotropik yönelmelere sahip oldukları gözlendi. PS filmlerinde bu yönelimlerin tek yönlü (unidirectional), 0º iken PMMA filmlerinde ise küçük demet(lif), ±30º sarmal lif şeklinde olduğu anlaşıldı. Blend filmlerindeki yönelmeler de PS filmlerinkine benzemektedir ve blend filmlerinde ada-deniz şeklinde polimerlerin oluşturduğu film yapıları gözlendi. SEM fotoğraflarından metal komplekslerinin bütün filmlerin içerisindeki dağılımlarının iyi olduğu görüldü. Ayrıca SEM-EDS analizi ile incelenen filmlerde bulunan metal kompleksleri hakkında bilgi edinildi.

12. AFM fotoğrafları incelendiğinde; SEM fotoğraflarında olduğu gibi anizotropik yönelimler görüldü. Blend için bahsedilen ada-deniz modeli daha belirgin olarak görüldü. Yüzey pürüzlülük değerleri filmler için oldukça düşük bulundu. Bu durum filmlerin içerisinde metal kompleksi tuzlarının iyi bir dağılıma sahip olduğunu göstermektedir.

13. Ligand ve metal komplekslerinin erime noktaları tayin edildi.

14. Bütün polimer filmlerinin camsı geçiş sıcaklıkları DSC yöntemi ile tespit edildi ve sırası ile PS, PMMA ve blend filmlerine ait T_g değerleri Cu>Cr>PS>Co>Ni, Cu>Ni>Co>Cr>PMMA ve Cu>Co>PS/PMMA>Cr>Ni şeklinde sıralandı.

15. Termogravimetrik analizlerden örneklerin ısıl kararlıkları hakkında fikir edinildi.

16. Mekanik dayanımlarını ve modifikasyonların filmler üzerindeki etkilerini görmek için çekme-germe testleri yapıldı. Camsı polimerlerin çekme-germe testine dayanıklılığı fazla olması beklenmediğinden, sadece modifikasyonun bu dayanımları ne kadar etkilediği tartışıldı. Genel olarak modifiye edilmiş filmlerin dayanımlarının daha fazla olduğu belirlendi.

17. Oda sıcaklığında ve sıcaklıkla yapılan refraktif indeks ölçümlerinin teorik hesaplamalarla uyumlu olduğu görüldü.

18. Elde edilen tüm filmlerin saydam, farklı tuzlara göre farklı polimerler içinde farklı renklenmelere sahip, yekpare ve serbest şekilde petriden alınabildiği gözlendi.

19. OMT ile modifiye edilmiş özgün kompozit filmlerin özellikle renkli camların kullanılabileceği her alanda potansiyel kullanımlara sahip olabileceğini öneriyoruz.

KAYNAKLAR

1. Saçak, M. (2012). *Polimer Kimyası* (Beşinci Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi.

2. Badoz, J., Gennes, P. G. (2003). *Kırılgan Nesneler* (Beşinci Baskı). Çeviri: Hazaryan, A. Ankara: Tübitak Yayınları.

3. Pişkin E. (1987). *Polimer Teknolojisine Giriş* (Birinci Baskı) İstanbul: İnkılap Kitabevi.

4. Haward, R. N., Young, R.J. (1997). *The Physics of Glassy Polymers* (İkinci Baskı). London: Chapman & Hall.

5. Sastri, V. R. (2010). *Commodity Thermoplastics: Polyvinyl Chloride, Polyolefins, and Polystyrene*. Plastics in Medical Devices (Birinci Baskı). USA:Elsevier.

6. İnternet: UL IDES. Polycarbonate (PC) Uses. URL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fplastics.ides.com%2Fgenerics%2F25%2Fpolycarbonate-pc&date=2015-05-29 Son Erişim Tarihi: 13.05.2015.

7. İnternet: UL IDES. Acrylic Uses. URL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fplastics.ides.com%2Fgenerics%2F3%2Facrylic&date=2015-05-29 Son Erişim Tarihi: 13.05.2015.

8. İnternet: UL IDES. Polystyrene (PS) Uses. URL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fplastics.ides.com%2Fgenerics%2F43%2Fpolystyrene-ps+&date=2015-05-29 Son Erişim Tarihi: 13.05.2015.

9. İnternet: Dynalab Corp. Acrylic Resistance..URL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.dynalabcorp.com%2Ftechnical_info_polycarbonate.asp+&date=2015-05-29 Son Erişim Tarihi: 13.05.2015.

10. İnternet: Dynalab Corp. Acrylic Resistance. URL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.dynalabcorp.com%2Ftechnical_info_acrylic.asp&date=2015-05-29 Son Erişim Tarihi: 13.05.2015.

11. İnternet: Resinex. Plastics & Elastomers. URL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.resinex.com.tr%2Fpolimer-+++++turleri%2Fpmma.html&date=2015-05-29 Son Erişim Tarihi: 13.05.2015.

12. İnternet: Plastik & Ambalaj Teknolojisi. "Makaleler- Polistiren". URL: http://www.plastik-ambalaj.com/tr/component/content/article/160-plastik-ambalaj-makale/makale2/1170-polistiren Son Erişim Tarihi: 13.05.2015.

13. İnternet: Metkim. PS-Polistiren. URL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.metkimplastik.com.tr%2Fhammadde-ps.asp&date=2015-05-29 Son Erişim Tarihi: 13.05.2015.

14. Haris, B. (1999). *Engineering Composite Materials*. London: The Institute of Metals.

15. Parratt, N. J., Potter, K.D. (1980). *Advances in Composite Materials* (Proc ICCM3) (Birinci Baskı) Editörler: Bunsell, A. R., Bathias, C., Martrenchar, A., Menkes, D., Verchery, G. Oxford: Pergamon, 313-326

16. Gümüşderelioğlu, M. (2004). Kompozit Malzemeler. *Bilim ve Teknik Dergisi Yeni Ufuklara*. Ankara: TÜBİTAK.

17. Arslan, N., Kaman, M.O. (2002). Alüminyum, Kağıt ve Cam Elyaf Petek Yapılı Kompozitlerin Üretim Teknikleri ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması. *DEÜ Fen ve Mühendislik Dergisi* (Dördüncü Cilt). İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi.

18. Huheey, J. E., Keither E.A., Keither, R. L. (1993). *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity* (Dördüncü Baskı). London : Pearson.

19. Gündüz, T. (2005). *Koordinasyon Kimyası* (Üçüncü Baskı). Ankara: Gazi Kitapevi.

20. Ölmez, H., Yılmaz, V.T. (2004). *Anorganik Kimya* (Üçüncü Baskı). Samsun: Marmara Kitap Merkezi.

21. Tunalı N.K, Özkar S. (1999). *Anorganik Kimya*. Ankara: Gazi Kitapevi.

22. Shriver, D. F., Atkins, P. W. (2003). *Anorganik Kimya* (Üçüncü Baskı). (Editörleri: Özkar, S., B. Çetinkaya, B., Gül, A., Gök, Y.) Ankara: Bilim Yayıncılık.

23. Petrucci, R. F., Harwood, W. S., Herring, F.G., Madura. J. D. (2007). *General Chemistry: Principles and Modern Applications* (Dokuzuncu Baskı). New Jersey: Pearson.

24. Holleman, A. F., Wiberg, E., Wiberg W. (2001). *Inorganic Chemistry* (Birinci Baskı). London: Academic Press.

25. Atkins, P., Jones, L. (2008). *Chemical Principles: The Quest for Insight* (Dördüncü Baskı). Londra: W. H. Freeman and Company.

26. Shriver, D., Weller, M., Overton, T., Rourke, J., Armstrong, F. (2014). *Inorganic Chemistry* (Altıncı Baskı). London: Oxford.

27. Bembi, R., Tandon, O.P. (1981). Electron transfer reactions in metal ammine complexes—III: Reduction of amino benzoic acid and their Schiff base substituted petaammine Cr(III) complexes by Cr(II). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 43(2), 309–314.

28. Amıraslanov, I., Musaev, F.N., Mamedov, K. S. (1982). An x-ray structural study of complexes of p-aminobenzoic acid with metals. X. the crystal-structure of Barium-Chloride p-aminobenzoate $Ba(H_2NC_6H_4COO)Cl$. *Journal of Structural Chemistry*, 23(2), 267-269.

29. Rzaczynska, Z., Brzyska, W. (1989). Complexes of Y, La, and lanthanides with meta-aminobenzoic acid. *Monatshefte Fur Chemie*, 120 (3), 231-236.

30. Yan, B., Zhang, H. J., Wang, S.B. (1997). Luminescence properties of the ternary terbium complexes with (ortho and para) aminobenzoicacids and 1,10-phenanthroline incorporated in silica matrix by a sol-gel method. *Chinese Chemical Letters*, 8(7), 633-636.

31. Yan, B. Zhang, H. J., Wang, S.B. (1998). Photophysical properties of some binary and ternary complexes of rare earth ions withaminobenzoic acids and 1,10-phenanthroline. *Monatshefte Fur Chemie*, 129(2), 151-158.

32. Kuang,S., Fanwick, P. E., Walton, R. A. (2002). Complexes derived from 4-(diphenylphosphino)benzoic acid and related ligands that contain mixed-metal assemblies of palladium(II) or gold(I) in combination with the multiply bonded dirhenium(II) unit. *Inorganica Chimica Acta*, 338, 219–227.

33. Chang, Y., Wang, Y. P., Zha, F. (2003). Preparation and catalytic activity of polymer-supported 2,4-dihydroxybenzaldehyde-o-aminobenzoic acid complexes. *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, 40(9), 889-896.

34. Ghose, R., Kumar, R. (2011). Powder diffraction study of some mixed ligand complexes of Mn(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II), and Cd(II). *Powder Diffraction*, 26, 82-87.

35. Khana, M. I., Khan, A., Hussain, I.,Khan, M.A., Gul, S., Iqbal, M., Rahman, I.U., Khuda, F. (2013). Spectral, XRD, SEM And Biological Properties Of New Mononuclear Schiff Base Transition Metal Complexes. *Inorganic Chemistry Communications*, 35, 104–109.

36. Singh, V. P., Singh, P. (2013). Synthesis, Spectral Characterization And Thermal Studies Of Co(II), Ni(II), Cu(II) And Zn(II) Complexes With 2-Amino Benzoic Acid-And 2-Hydroxy Benzoic Acid Thiophen-2-Ylmethylene Hydrazide. *Journal of Molecular Structure*, 1035, 363–370.

37. Kumar, K. G., John, K. S. (2006). Complexation And Ion Removal Studies of A Polystyrene Anchored Schiff Base. *Reactive & Functional Polymers*, 66, 1427–1433.

38. Wu, G., More, K. L., Johnston, C. M., Zelenay, P. (2011). High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived From Polyaniline, Iron, and Cobalt. *American Physical Society*, 332 (6028), 443−447.

39. Zhang, Y., Wang, H., Kräemer, S., Shi, Y., Zhang, F., Snedaker,M., Ding, K., Moskovits, M., Snyder, G. J., Stucky, G. D. (2011). Surfactant-free synthesis of Bi2Te3-Te micro-nano heterostructure with enhanced thermoelectric figure of merit. *ACS Nano*, 5(4), 3158−3165.

40. Yang, C., Liu, P., Wang, T. (2011). Well-Defined Core-Shell Carbon Black/Polypyrrole Nanocomposites for Electrochemical Energy Storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(4), 1109−1114.

41. An, Z. G., Pan, S.L., Zhang, J. J. (2009). Facile Preparation and Electromagnetic Properties of Core-Shell Composite Spheres Composed of Aloe-like Nickel Flowers Assembled on Hollow Glass Spheres. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 2715–2721.

42. Chen, M., Zhou, J., Xie, L., Gu, G. X., Wu, L.M., (2007). Facile Fabrication Method of PS/Ni Nanocomposite Spheres and Their Catalytic Property. *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (32), 11829 -11835.

43. Li, J.Y., Xiong, S.L., Pan, J., Qian, Y.T. 2010. "Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Properties of Urchin-Like Core−Shell Copper Oxide Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 9645−9650.

44. Claro, P. C., Castez, M.F., Schilardi, P. L., Luque, N. B., Leiva, E.P., Salvarezza, R.C. (2008). Spontaneous Nanoripple Formation on Metallic Templates. *ACS Nano*, 2, 2531−2539.

45. Mangeney, C., Bousalem, S., Connan, C., Vaulay, M. J., Bernard, S., Chehimi, M.M. (2006). Latex and Hollow Particles of Reactive Polypyrrole: Preparation, Properties, and Decoration by Gold Nanospheres. *Langmuir*, 22, 10163−10169.

46. Xuan, S. H., Wang, Y. X., Leung, K. C., Shu, K. (2008). Synthesis of Fe3O4@Polyaniline Core/Shell Microspheres with Well-Defined Blackberry-Like Morphology. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 18804−18809.

47. Du, J. J., Jing, C.Y. (2011). Preparation of Thiol Modified Fe3O4@Ag Magnetic SERS Probe for PAHs Detection and Identification. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 17829−17835.

48. Song, D, Zhou, J. D., Jiang, W., Zhang, X. J., Yan, Y., Li, F. S. (2009). A Novel Activation For Electroless Plating On Preparing Ni/PS Microspheres. *Material Letters*, 63, 282−284.

49. Zhu, J. H., Pallavkar, S., Chen, M. J., Yerra, N., Luo, Z., Colorado, H.A., Lin, H., Haldolaarachchige, N., Khasanov, A., Ho, T. C., Young, D. P., Wei, S., Guo, Z. (2013). Magnetic Carbon Nanostructures: Microwave Energy-Assisted Pyrolysis vs. Conventional Pyrolysis. *Chemical Communications*, 49, 258−260.

50. Zhang, X., Wei, S., Haldolaarachchige, N., Colorado, H. A., Luo, Z., Young Da., P., Guo, Z. (2012). Magnetoresistive Conductive Polyaniline–Barium Titanate Nanocomposites with Negative Permittivity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 15731−15740.

51. Chen, X., Wei, S., Gunesoglu, C., Zhu, J., Southworth, C. S., Sun, L., Karki, A.B., Young, D.P.,Guo, Z. (2010). Electrospun Magnetic Fibrillar Polystyrene Nanocomposites Reinforced with Nickel Nanoparticles. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211, 1775−1783.

52. Zhu, J., Wei, S., Haldolaarachchige, N., Young, D. P., Guo, Z. (2011). Electromagnetic Field Shielding Polyurethane Nanocomposites Reinforced with Core–Shell Fe–Silica Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 15304−15310.

53. Wei, S., Wang, Q., Zhu, J., Sun, L. I., Lin, H., Guo, Z. (2011). Multifunctional Composite Core–Shell Nanoparticles. *Nanoscale*, 3, 4474−4502.

54. Zhang, J. R., Qiu, T., Yuan, H. F., Shi, W. Z., Li, X. (2011). Synthesis And Characterization of Novel Ag-Polypyrrole@Poly(Styrene-Co-Methacrylic Acid) Nanocomposite Particles. *Materials Letters*, 65, 790−792.

55. Wenzhe, L., Qiu, T., Wang, L., Ren, S., Zhang, J., He, L., Li X. (2013). Preparation and Electromagnetic Properties of Core/Shell Polystyrene@Polypyrrole@Nickel Composite Microspheres. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(3), 883-91.

56. Syed, A. A., Dinesan, M. K. (1991). *Review: polyaniline-a novel polymeric material*. Talanta, 38, 815-837.

57. Road, A. (1993). *Magnetic Susceptibility Balance*. London :Christison Scientific Equipment Ltd., East Gateshead Industrial Estate.

58. Bekiroğlu, S. (2003). *Hydroxy Protons in Structural Analysis of Carbohydrates by NMR Spectroscopy and Computational Methods*. Upsala: SLU Service.

59. Patil, R. M., Prabhu, M. M. (2010). Synthesis And Characterisation Of Co (II), Ni (II) And Cu (II) Complexes With Sodium Salt Of p-methoxyisonitrosoacetophenone. *International Journal of Chemistry Science*, 8, 52-100

60. Nakamoto, K. (1964). *Infrared Spectra Of Inorganic And Coordination Compounds* (Beşinci Baskı). New York/ Chichester/ Weinheim/ Brisbane/ Singapore/ Toronto: A Wiley-Interscience Publication, 156.

61. Nakamoto, K. 1964. *Infrared Spectra Of Inorganic And Coordination Compounds* (Beşinci Baskı). New York/ Chichester/ Weinheim/ Brisbane/ Singapore/ Toronto: A Wiley-Interscience Publication, 146-147

62. İnternet: Rapid Tables. "RGB Color Codes Chart". URL: http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.rapidtables.com%2Fweb%2Fcolor%2FRGB_Color.htm&date=2015-05-29 Son Erişim Tarihi: 24.05.2015.

63. Rzokee, A. A., Ahmad, A. (2014). Synthesis, spectroscopic studies and thermal analysis of charge-transfer complex of 2,2-bipyridine with 4-hydroxybenzoic acid in different polar solvents. *Journal of Molecular Structure*, 2, 46-76.

64. Bhusari, G. S., Umare, S. S., Chandure, A. S. (2013). Synthesis, characterization and biodegradation studies of poly(ester-urethane)s. *Emerging Materials Research*, 1-10.

65. Lide, D. R. (2003). Magnetic Susceptibility of The Elements and Inorganic Compounds. *Handbook of Chemistry and Physics* (Seksendöründüncü Baskı). USA: CRC Press.

66. Kittel, C. (2005). Ferromagnetism and Antiferromagnetism. *Introduction to Solid State Physics* (Sekizinci Baskı) . USA: John Wiley & Sons.

67. Gök, A., Sarı, B., Talu, M. (2004). Synthesis and characterization of Conducting Substituted Polyanilines.*Synthetic Metals,* 142, 41-48.

68. Figgis, B. N., Lewis, J., Lewis, J., Wilkins, R. G. (1960). *Modern Coordination Chemistry* (Birinci Baskı). New York: Interscience Publishers, 400-454

69. Angelici, R. J. (1977). *In Synthesis and Technique In Inorganic Chemistry* (Birinci Baskı). USA: W.B. Saunders

70. Housecroft, C. E., Sharpe, A. G. (2008). *In Inorganic Chemistry* (Üçüncü Baskı). London: Pearson.

71. Campbell, F. C. (2010). *Structural Composite Materials*. USA: ASM International, 4

72. Wang, R. Zheng, S., Zheng, G. Y. (2011). *Polymer Matrix Composites and Technology*. USA: Woodhead Publishing, 523.

73. Campbell, F. C. (2010). *Structural Composite Materials*. USA: ASM International, 2

74. Huang, C., Moosmann, M., Jin, J., Heiler, T., Walheim, S., Schimmel, T. (2012). Polymer Blend Lithography: A Versatile Method to Fabricate Nanopatterned Self-Assembled Monolayers. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 3, 620–628.

75. Yao, N., Wang, Z. L. (2005). Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications. *Handbook of Microscopy for Nanotechnology* (Birinci Baskı). New York: Kluwer Academic Publishers

76. Yao, N., Wang, Z. L. 2005. Polymer Characterization with the Atomic Force Microscope. *Handbook of Microscopy for Nanotechnology* (Birinci Baskı). New York: Kluwer Academic Publishers

77. Mark, E. J. (1999). *Polymer Data Handbook* (Birinci Baskı). New York : Oxford University Press.

78. Latha, S., Kaniappan, K. (2011). Certain Investigations on the Formulation and Characterization of Polystyrene /Poly (methyl methacrylate) Blends. *International Journal of ChemTech Research*, 3(2), 708-717

79. Sivakumar, M., Subadevi, R., Rajendran, S., Wu, N. L., Lee, J. Y. (2006). Electrochemical Studies on [(1−x)PVA–xPMMA] Solid Polymer Blend Electrolytes Complexed with $LiBF_4$. *Materials Chemistry and Physics*, 97, 330–336.

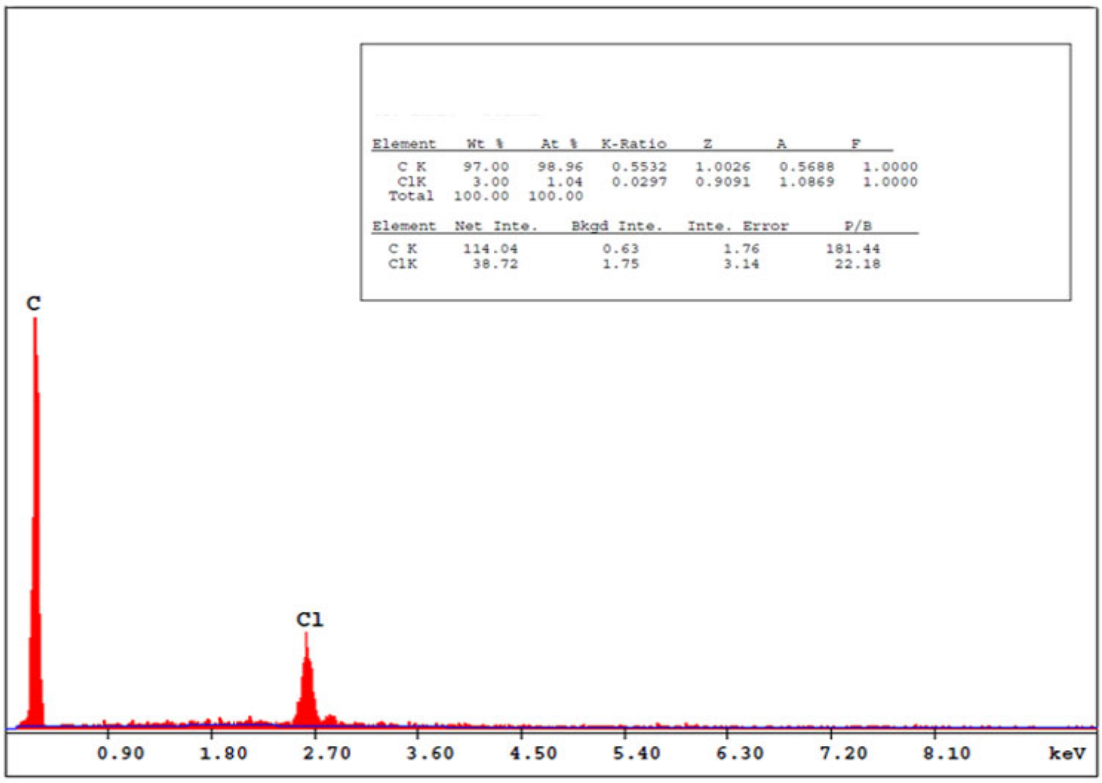
80. Rudin, A. (1999). *The Elements of Polymer Science and Engineering* (İkinci Baskı). New York: Academic Press, 24-27.

81. Carswell, T. S., Nason, H. K. (1944). *Symposiumon Plastics*. Philadelphia: American Society for Testing Materials.

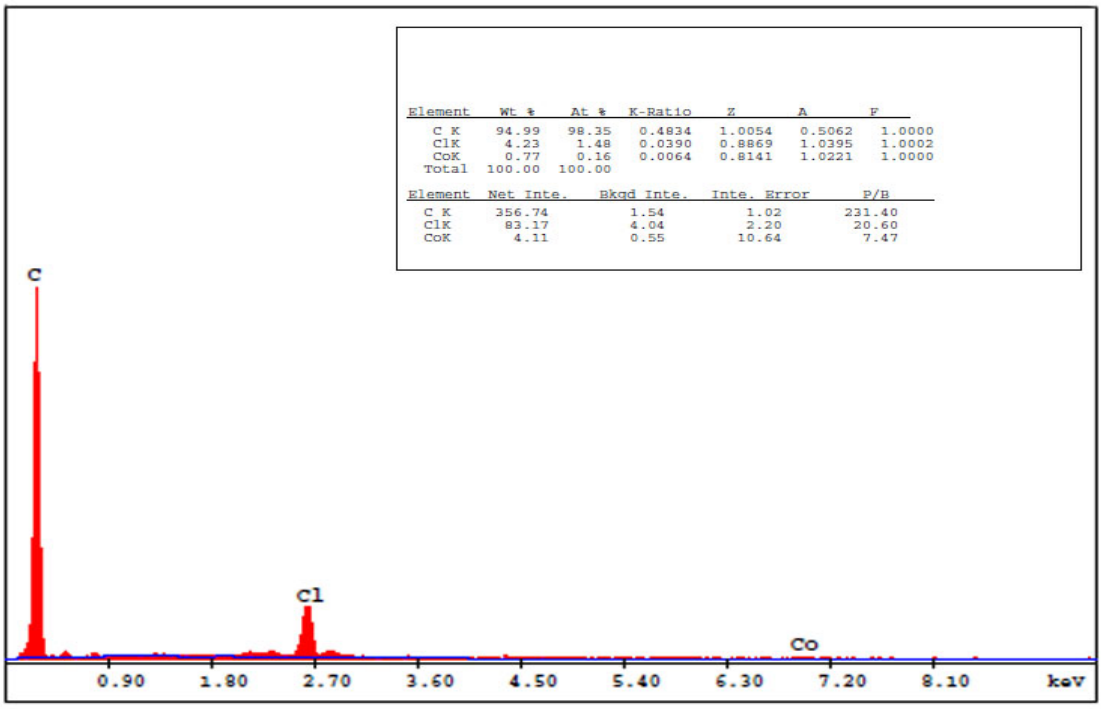
82. Barrow G. M. (1979). *Physical Chemistry* (Dördüncü Baskı) New York: McGraw-Hill.

EKLER

EK-1. PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerine ait SEM-EDS sonuçları

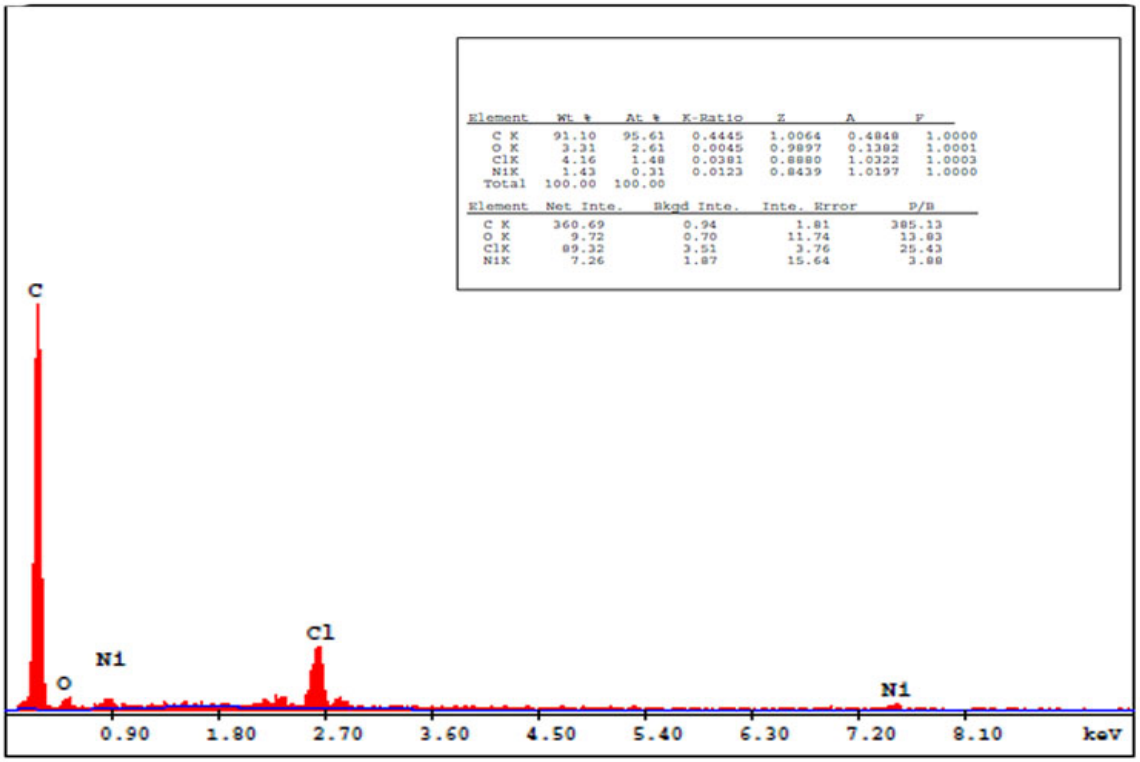


Şekil 1.1. PS filmine ait SEM-EDS görüntüsü

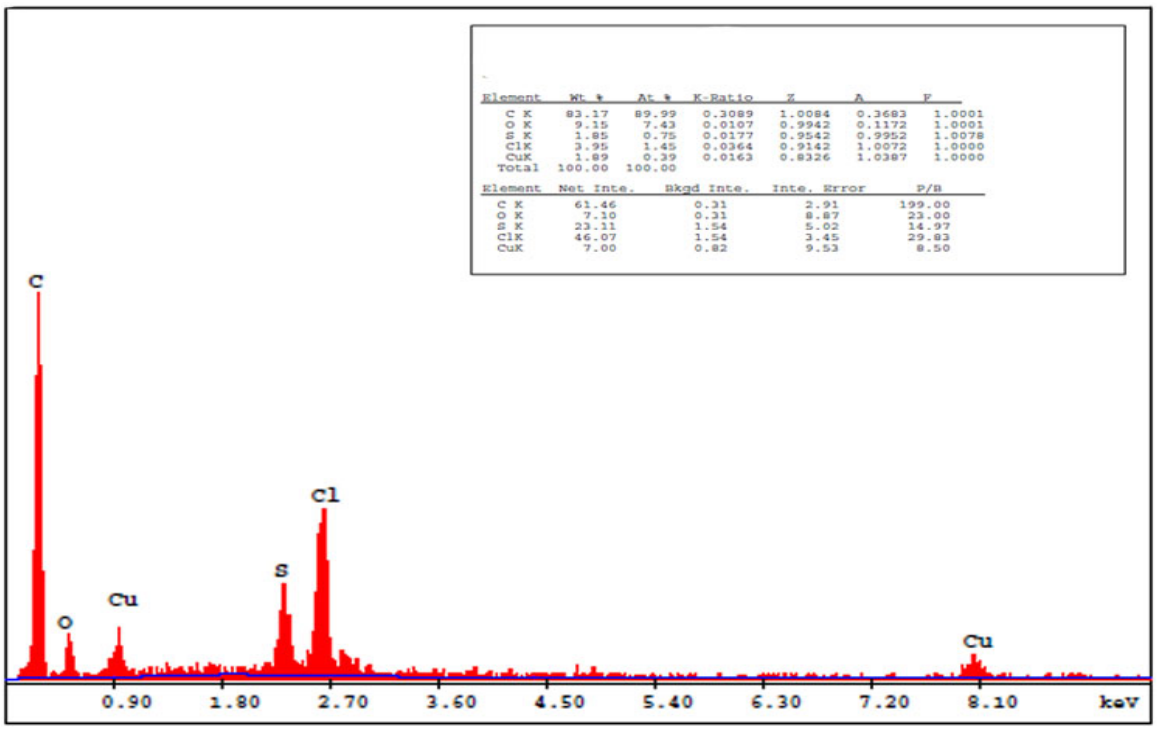


Şekil 1.2. Co-PS filmine ait SEM-EDS görüntüsü

EK-1. (Devam) PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerine ait SEM-EDS sonuçları

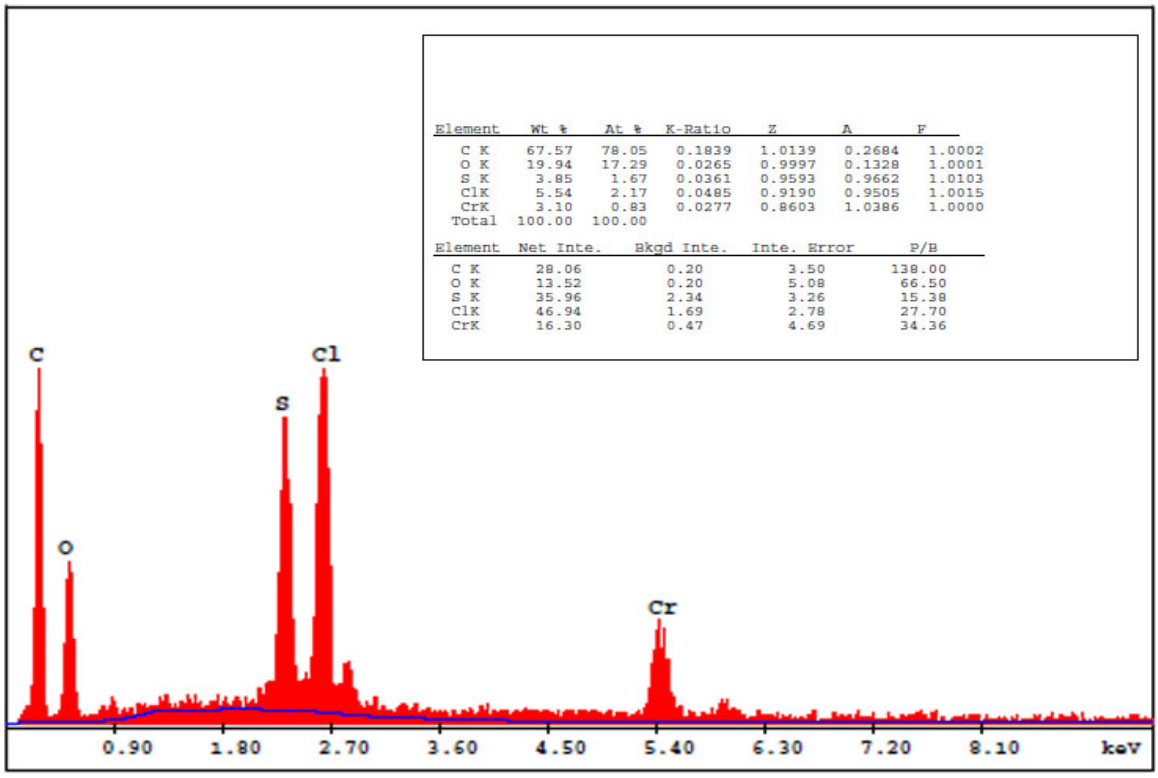


Şekil 1.3. Ni-PS filmine ait SEM-EDS görüntüsü

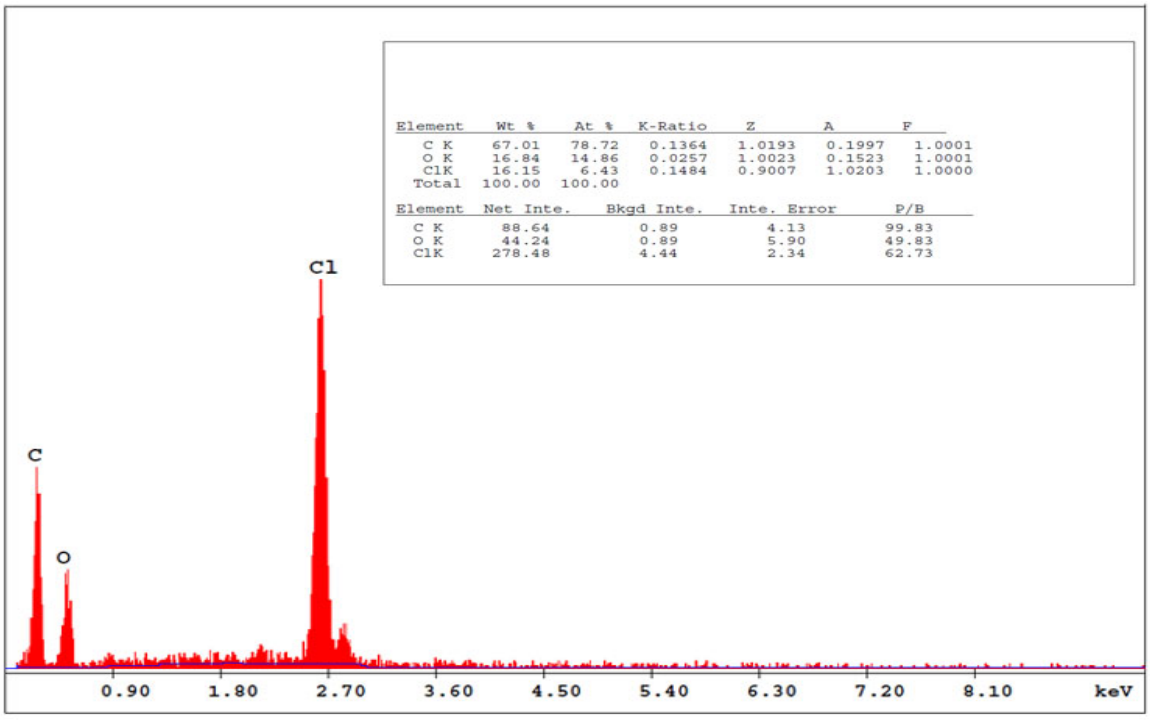


Şekil 1.4. Cu-PS filmine ait SEM-EDS görüntüsü

EK-1. (Devam) PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerine ait SEM-EDS sonuçları

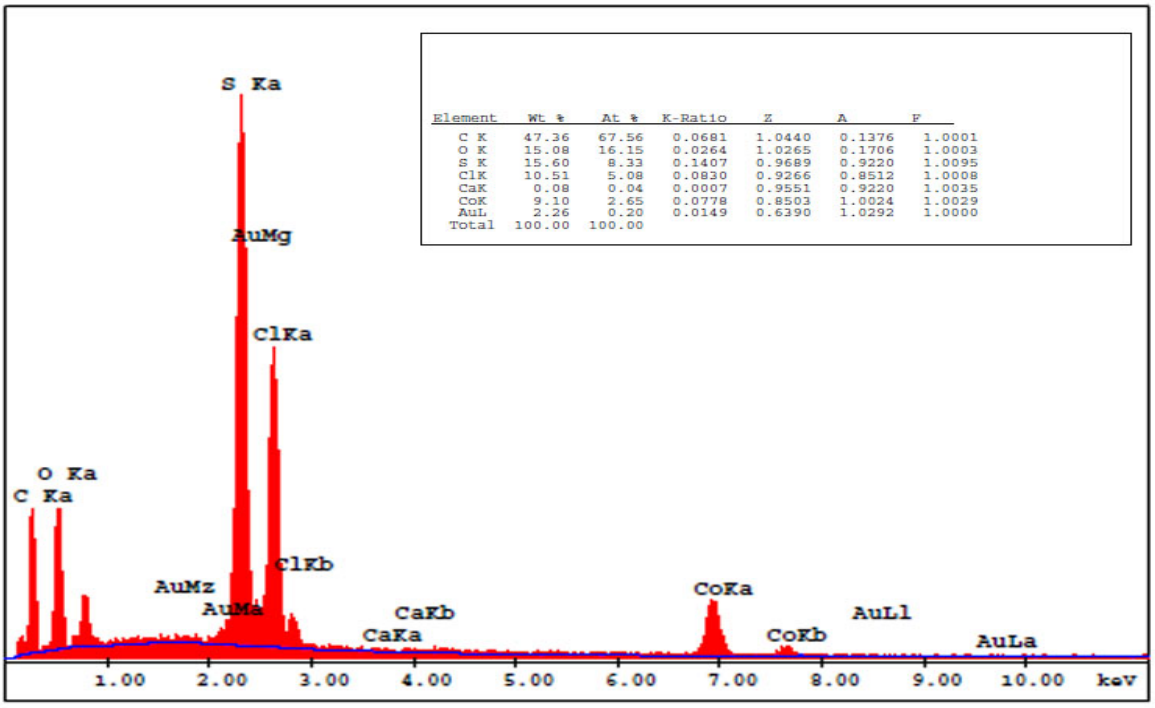


Şekil 1.5. Cr-PS filmine ait SEM-EDS görüntüsü



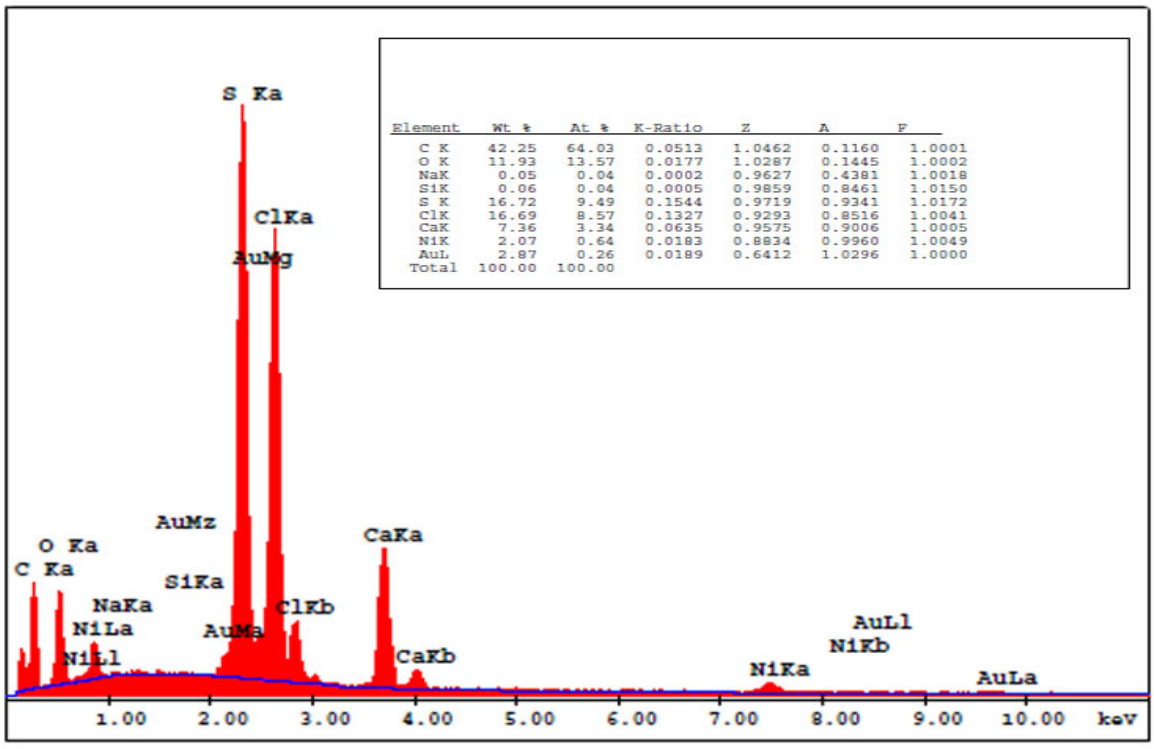
Şekil 1.6. PMMA filmine ait SEM-EDS görüntüsü

EK-1. (Devam) PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerine ait SEM-EDS sonuçları



Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	47.36	67.56	0.0681	1.0440	0.1376	1.0001
O K	15.08	16.15	0.0264	1.0265	0.1706	1.0003
S K	15.60	8.33	0.1407	0.9689	0.9220	1.0095
ClK	10.51	5.08	0.0830	0.9266	0.8512	1.0008
CaK	0.08	0.04	0.0007	0.9551	0.9220	1.0035
CoK	9.10	2.65	0.0778	0.8503	1.0024	1.0029
AuL	2.26	0.20	0.0149	0.6390	1.0292	1.0000
Total	100.00	100.00				

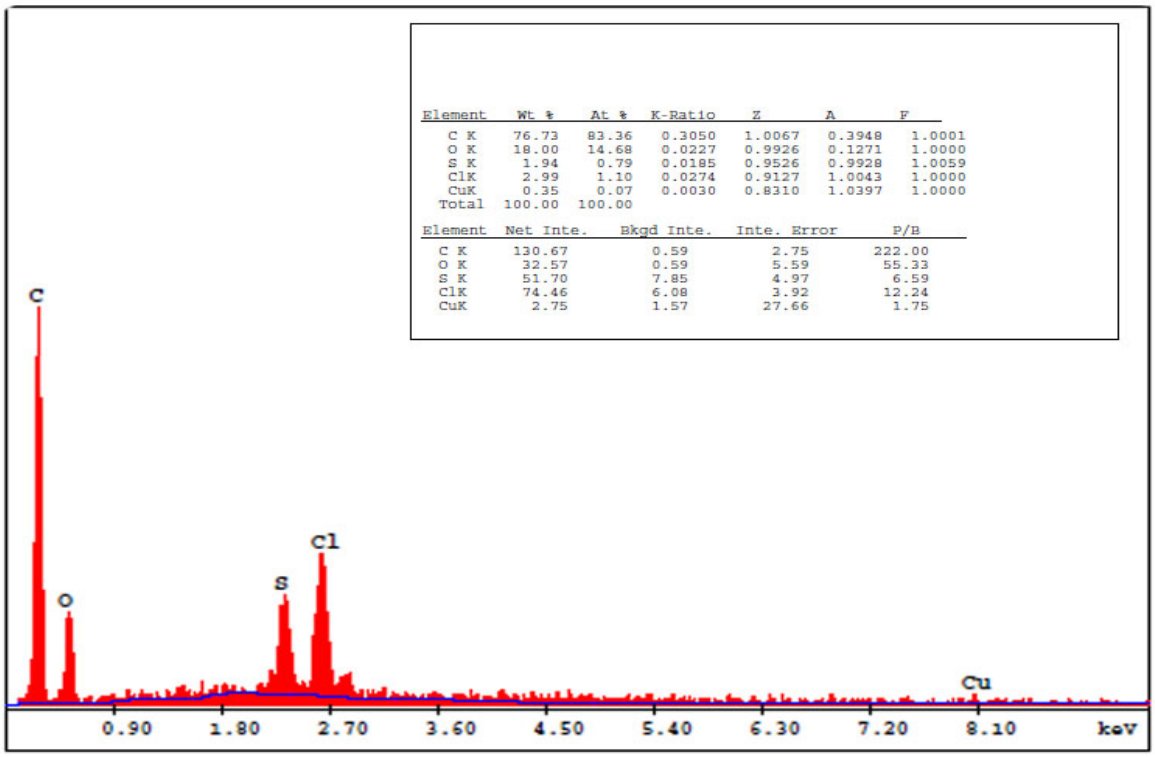
Şekil 1.7. Co-PMMA filmine ait SEM-EDS görüntüsü



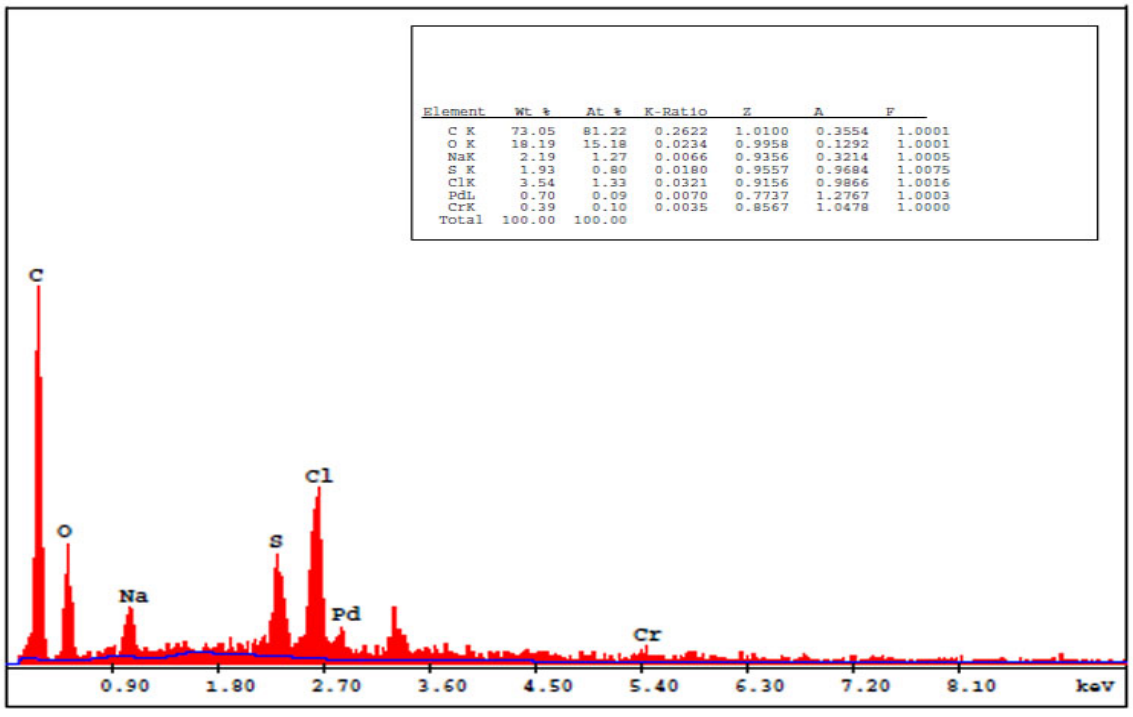
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	42.25	64.03	0.0513	1.0462	0.1160	1.0001
O K	11.93	13.57	0.0177	1.0287	0.1445	1.0002
NaK	0.05	0.04	0.0002	0.9627	0.4381	1.0018
SiK	0.06	0.04	0.0005	0.9859	0.8461	1.0150
S K	16.72	9.49	0.1544	0.9719	0.9341	1.0172
ClK	16.69	8.57	0.1327	0.9293	0.8516	1.0041
CaK	7.36	3.34	0.0635	0.9575	0.9006	1.0005
NiK	2.07	0.64	0.0183	0.8834	0.9960	1.0049
AuL	2.87	0.26	0.0189	0.6412	1.0296	1.0000
Total	100.00	100.00				

Şekil 1.8. Ni-PMMA filmine ait SEM-EDS görüntüsü

EK-1. (Devam) PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerine ait SEM-EDS sonuçları

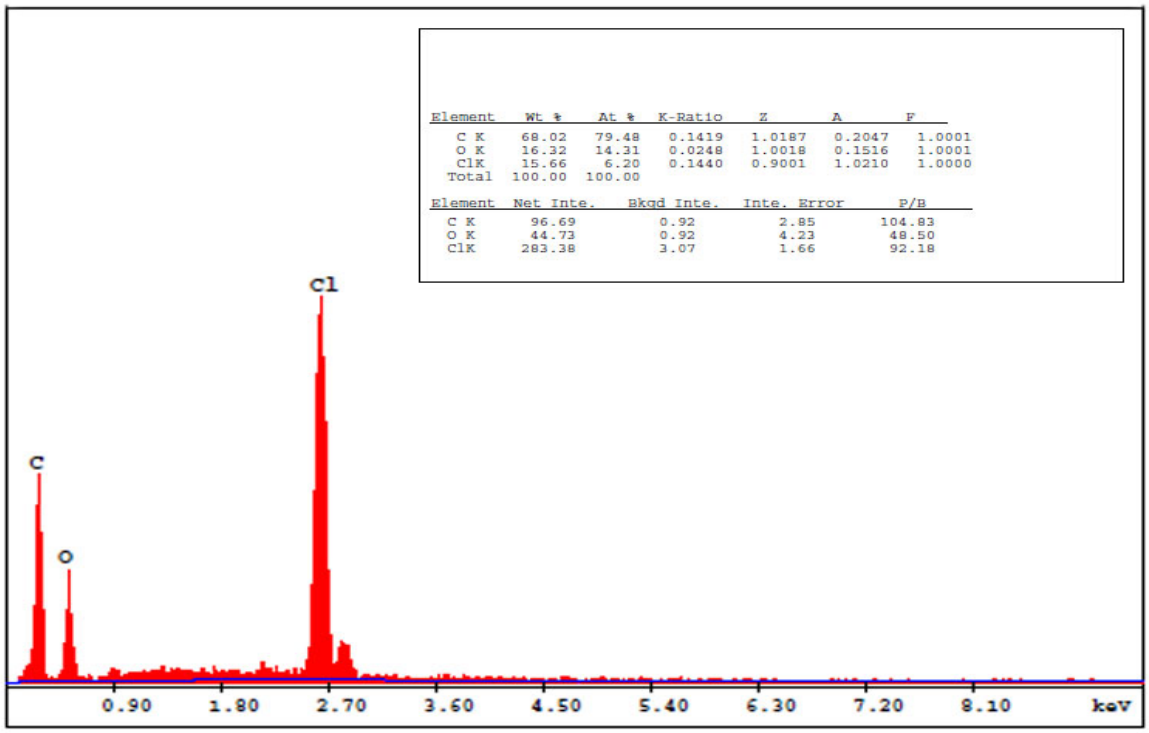


Şekil 1.9. Cu-PMMA filmine ait SEM-EDS görüntüsü

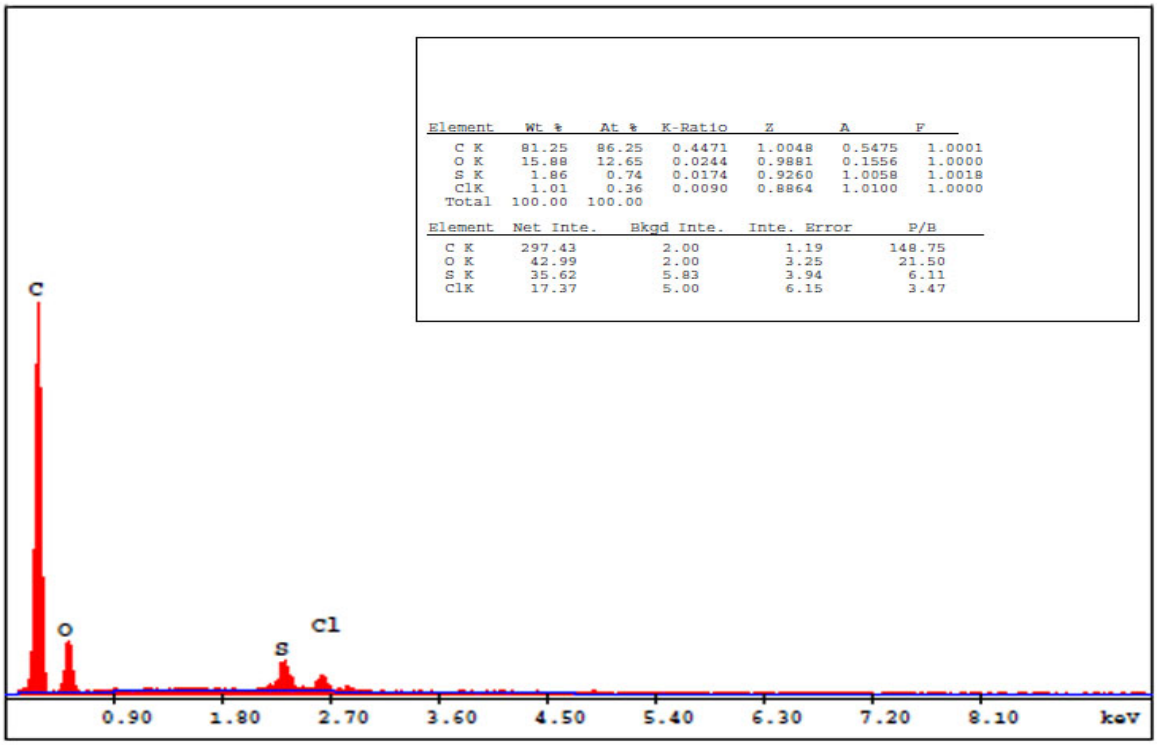


Şekil 1.10. Cr-PMMA filmine ait SEM-EDS görüntüsü

EK-1. (Devam) PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerine ait SEM-EDS sonuçları

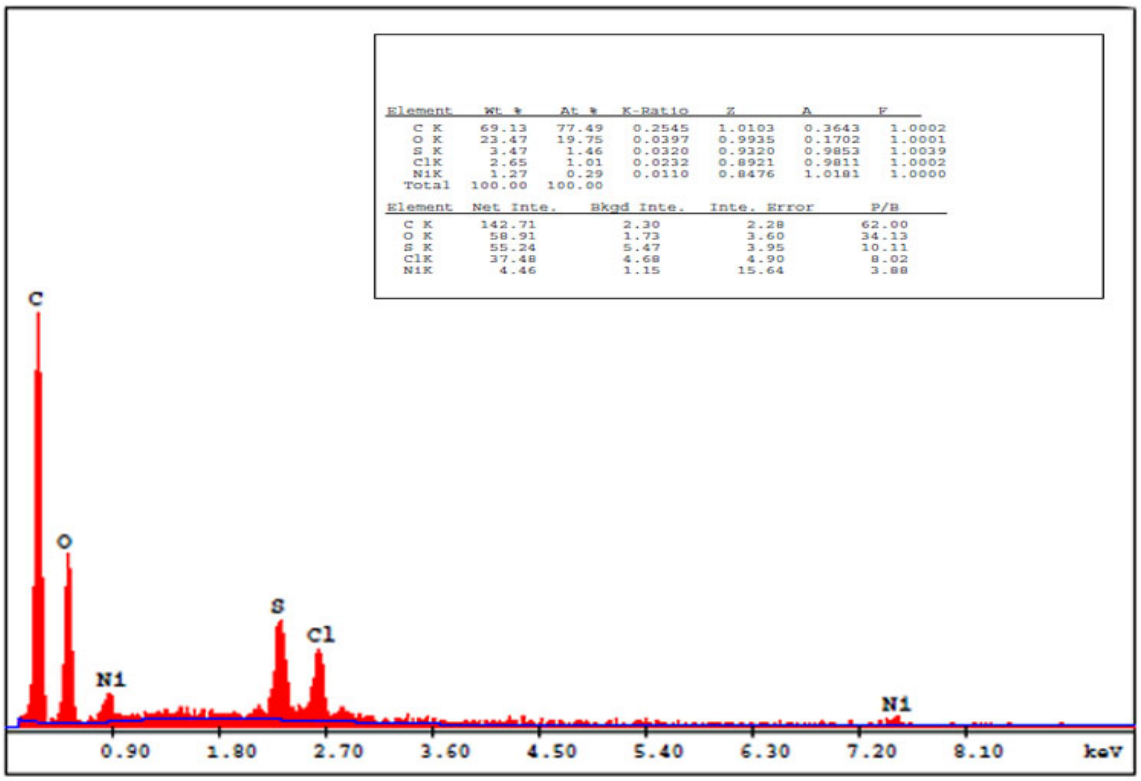


Şekil 1.11. Blend filmine ait SEM-EDS görüntüsü

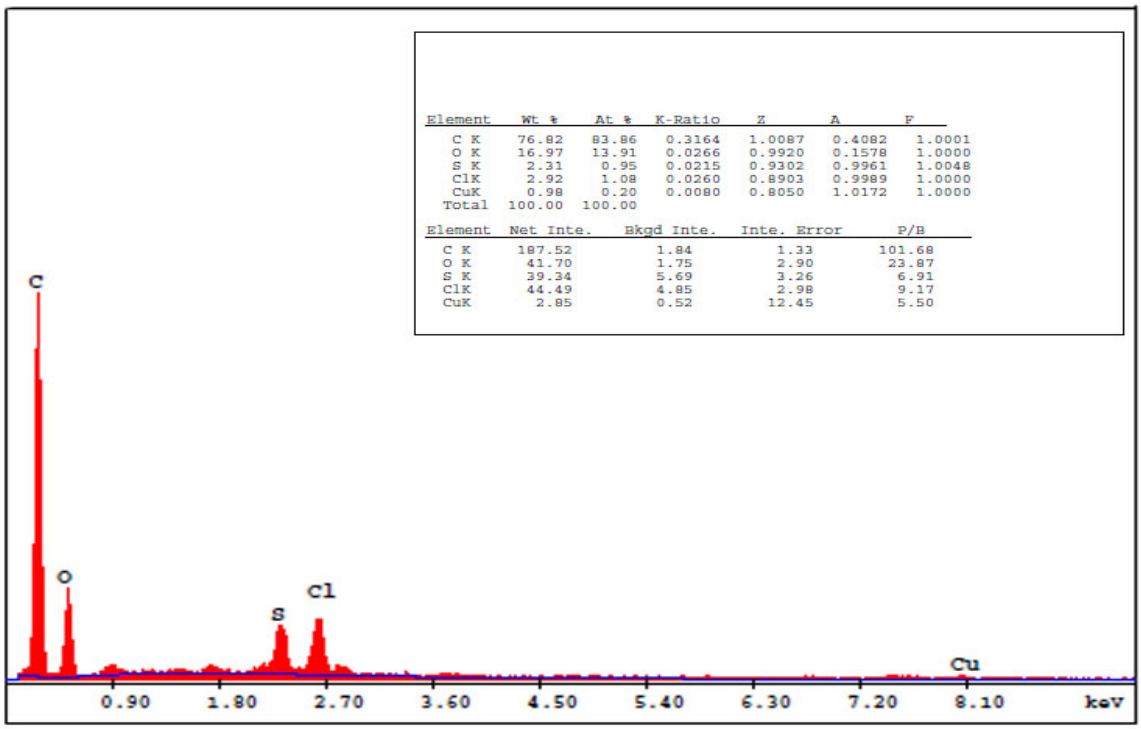


Şekil 1.12. Co-Blend filmine ait SEM-EDS görüntüsü

EK-1. (Devam) PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerine ait SEM-EDS sonuçları

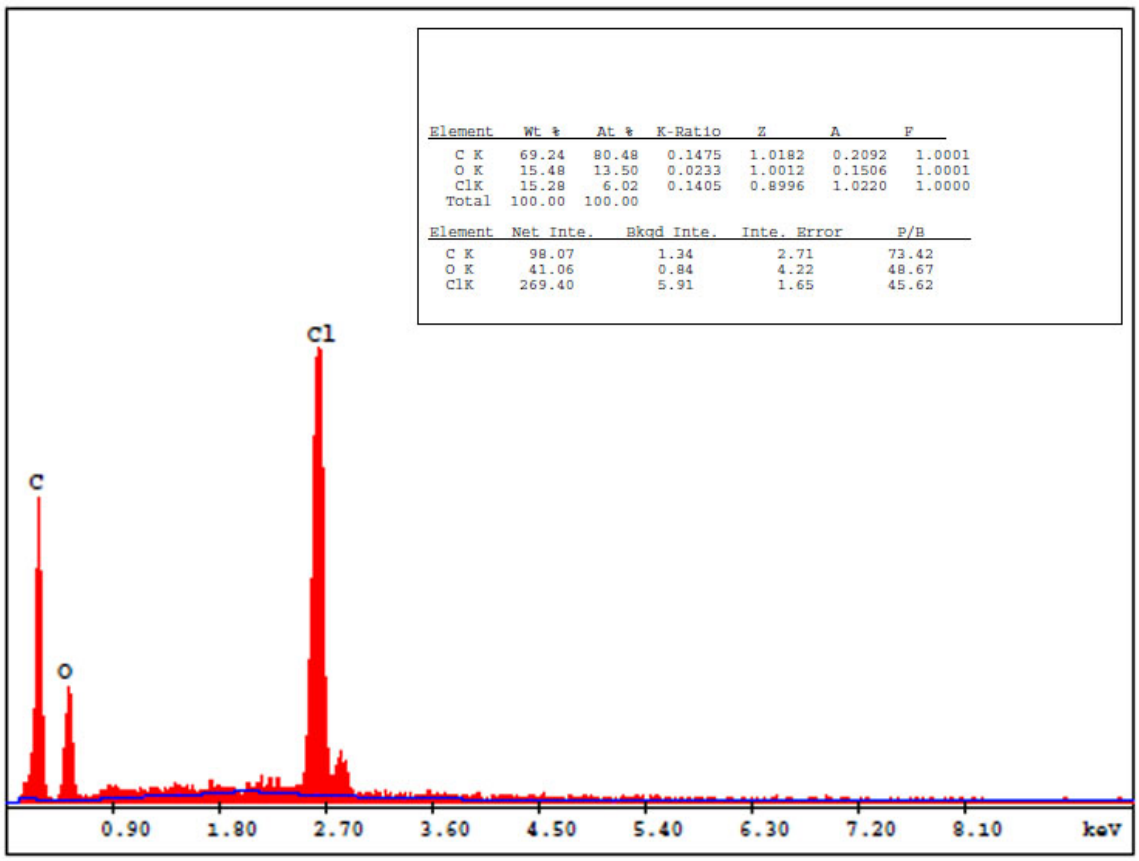


Şekil 1.13. Cu-Blend filmine ait SEM-EDS görüntüsü



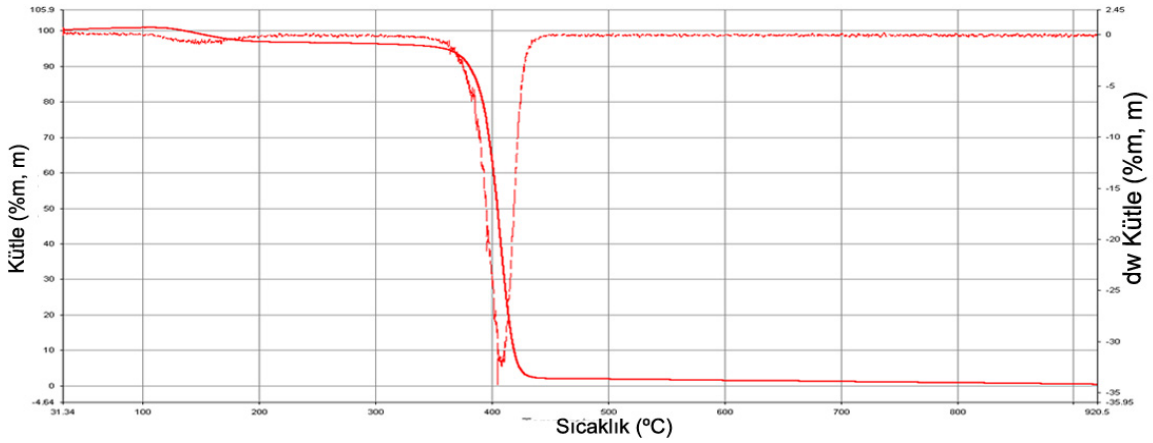
Şekil 1.14. Cu-Blend filmine ait SEM-EDS görüntüsü

EK-1. (Devam) PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerine ait SEM-EDS sonuçları

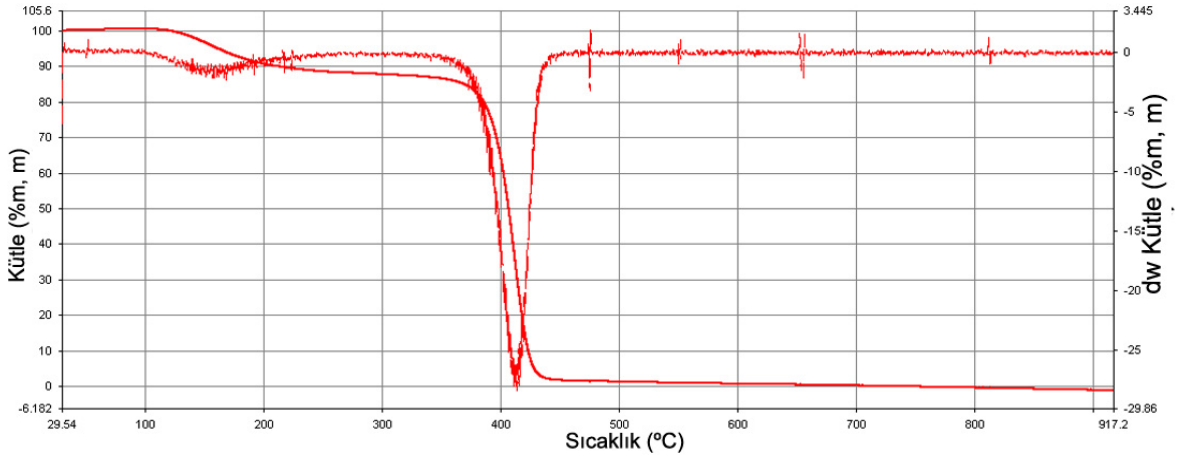


Şekil 1.15. Cr-Blend filmine ait SEM-EDS görüntüsü

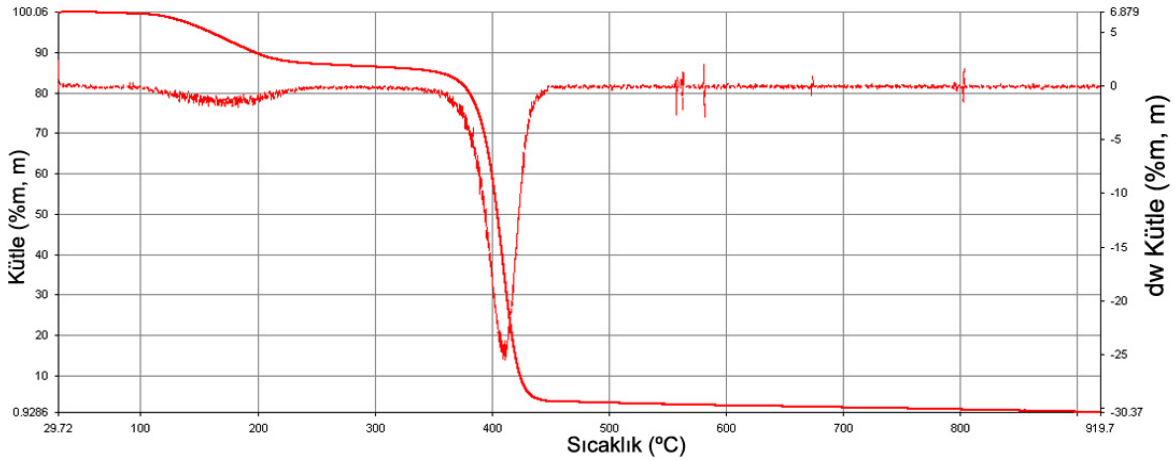
EK-2. PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerine ait TGA eğrileri



Şekil 2.1. PS filmine ait TGA eğrisi

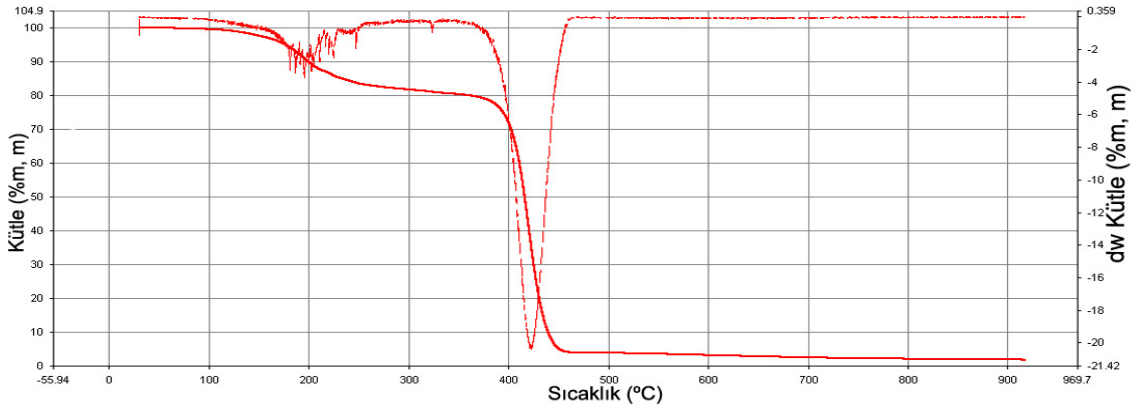


Şekil 2.2. Co-PS filmine ait TGA eğrisi

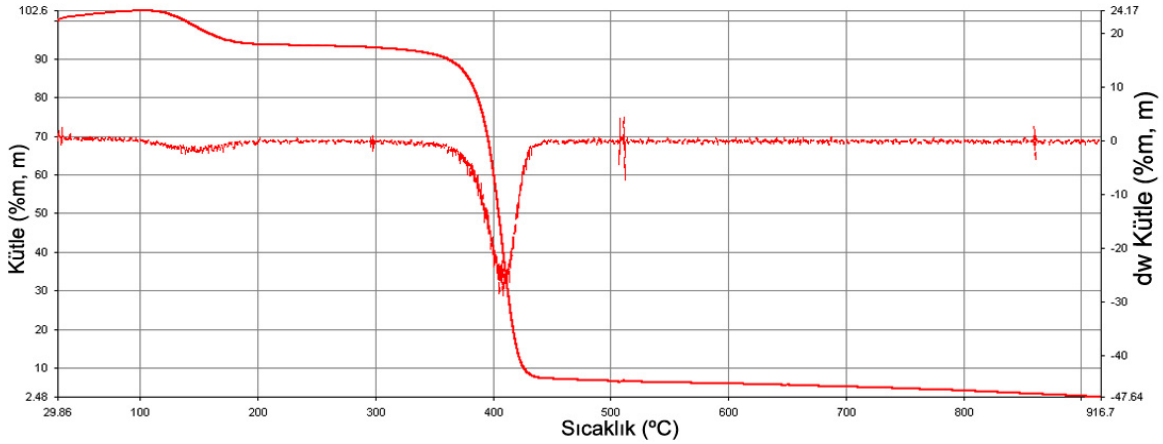


Şekil 2.3. Ni-PS filmine ait TGA eğrisi

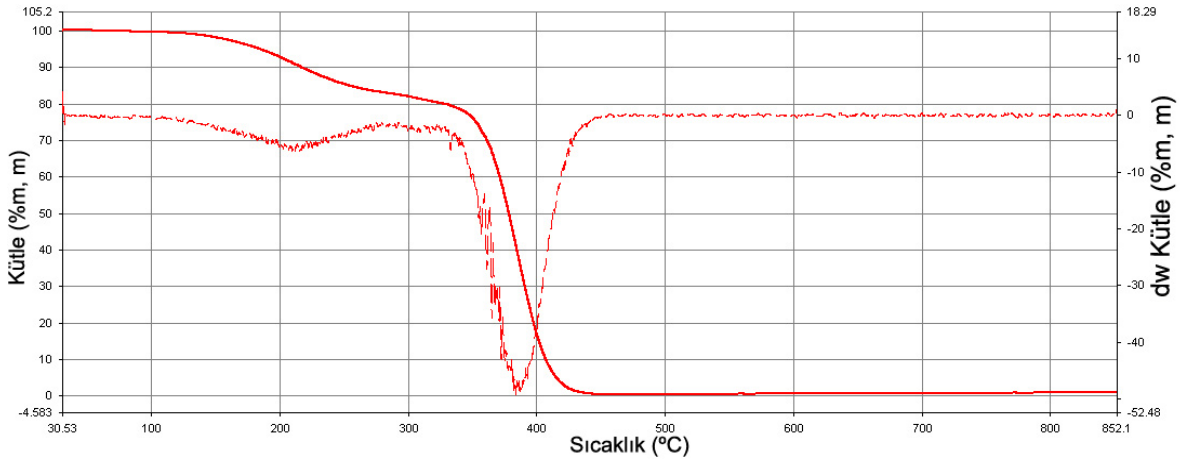
EK-2. (Devam) PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerine ait TGA eğrileri



Şekil 2.4. Cu-PS filmine ait TGA eğrisi

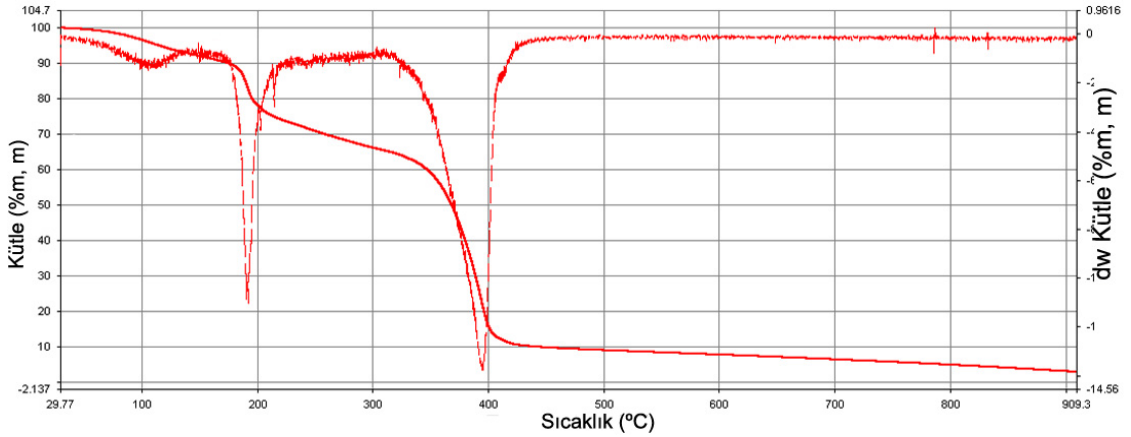


Şekil 2.5. Cr-PS filmine ait TGA eğrisi

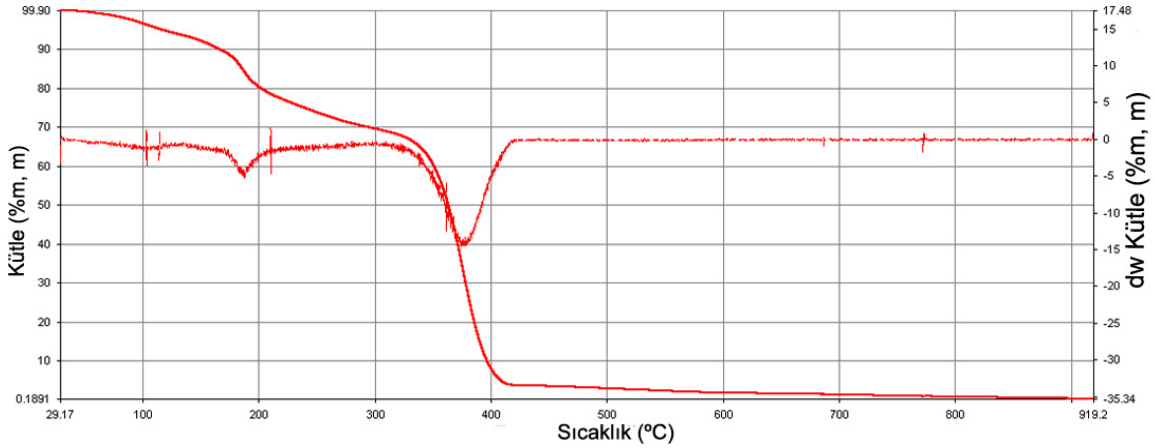


Şekil 2.6. PMMA filmine ait TGA eğrisi

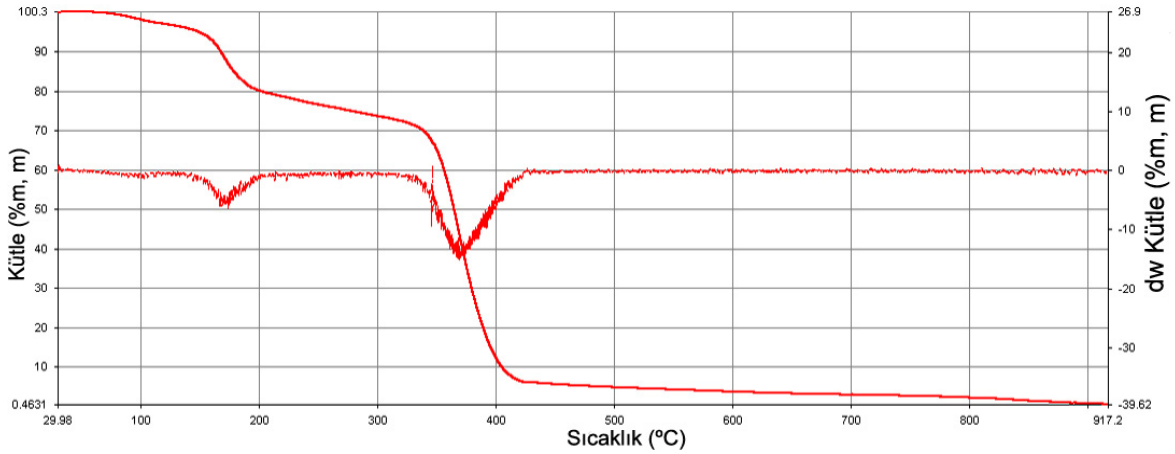
EK-2. (Devam) PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerine ait TGA eğrileri



Şekil 2.7. Co-PMMA filmine ait TGA eğrisi

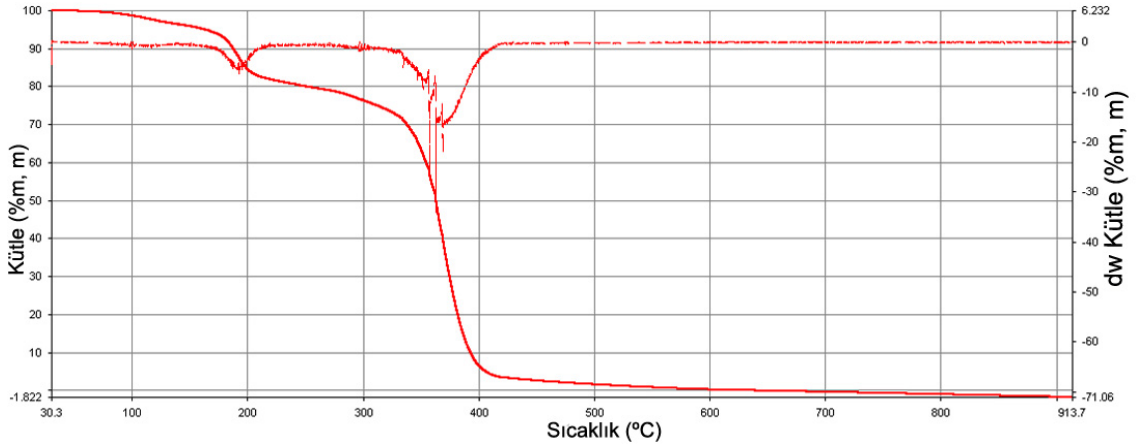


Şekil 2.8. Ni-PMMA filmine ait TGA eğrisi

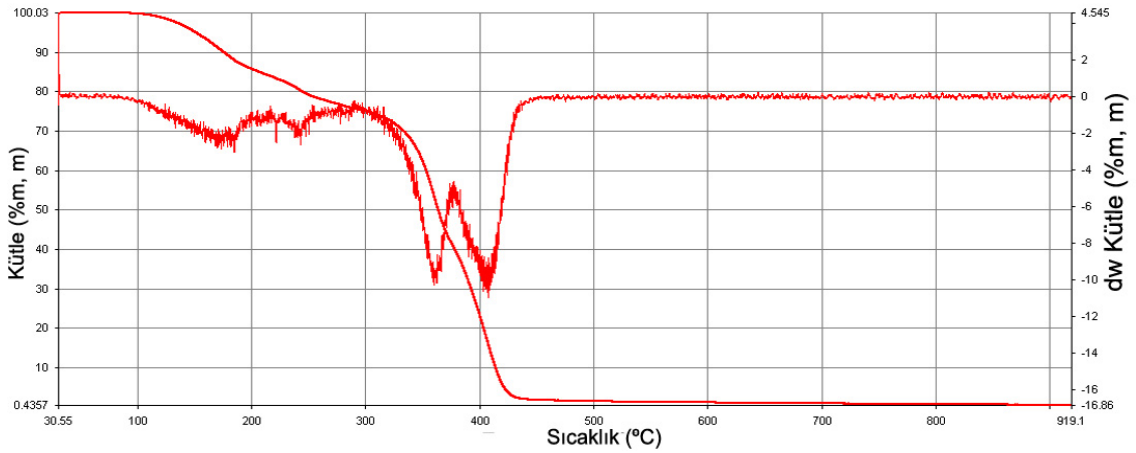


Şekil 2.9. Cu-PMMA filmine ait TGA eğrisi

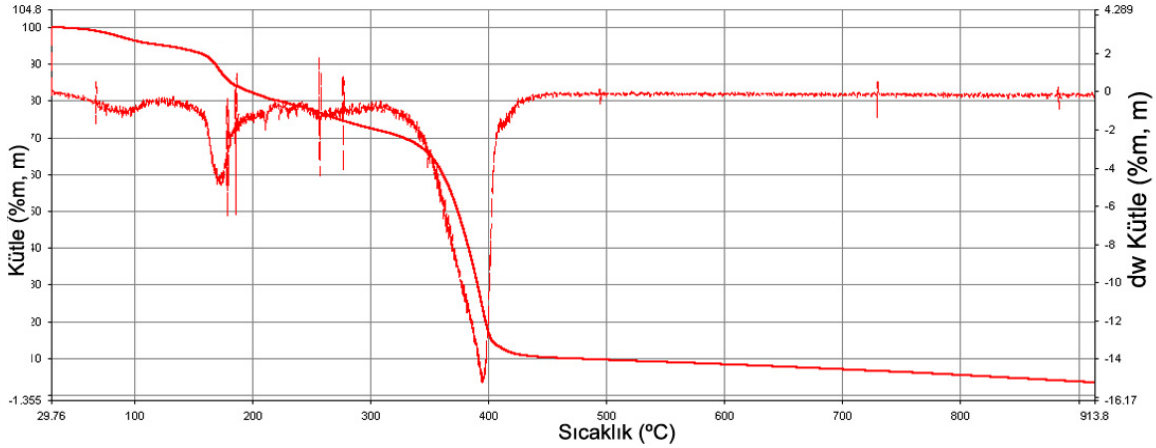
EK-2. (Devam) PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerine ait TGA eğrileri



Şekil 2.10. Cr-PMMA filmine ait TGA eğrisi

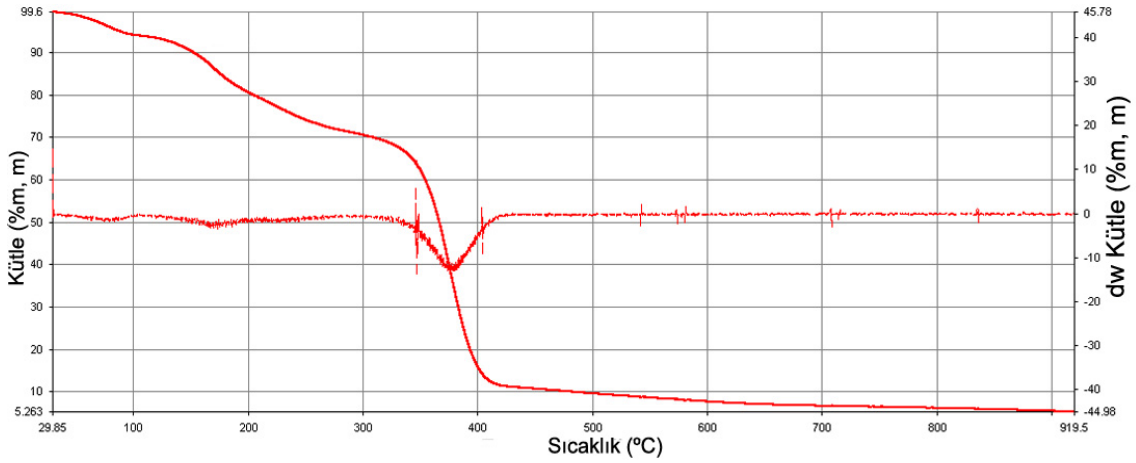


Şekil 2.11. Blend filmine ait TGA eğrisi

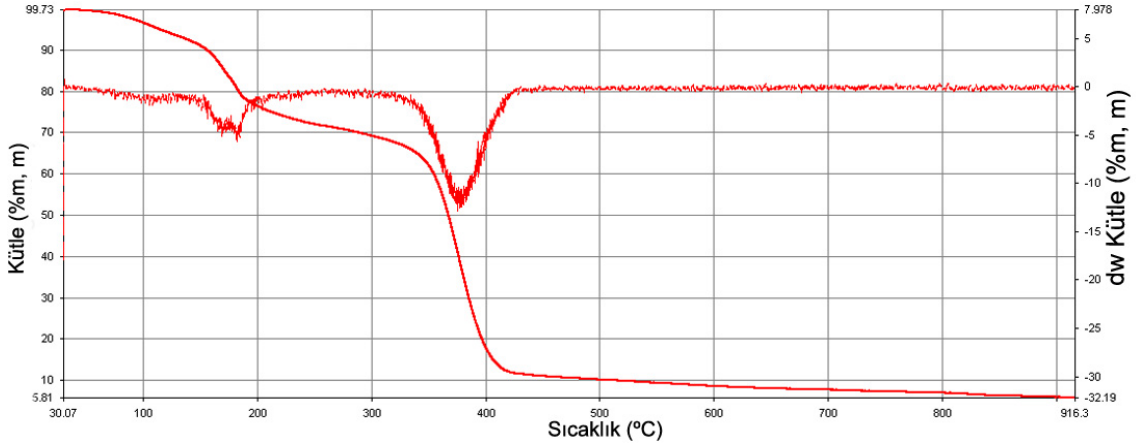


Şekil 2.12. Co-Blend filmine ait TGA eğrisi

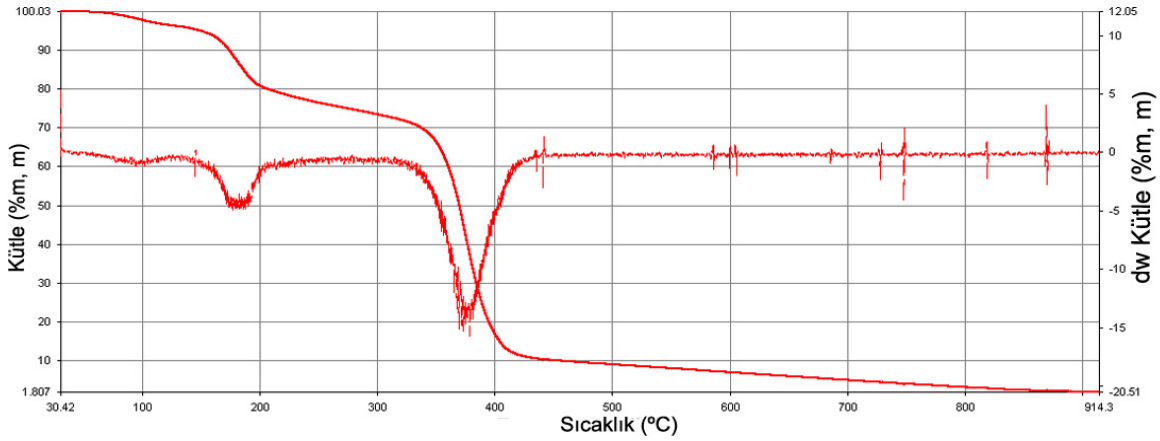
EK-2. (Devam) PS, PMMA ve PS/PMMA filmlerine ait TGA eğrileri



Şekil 2.13. Ni-Blend filmine ait TGA eğrisi



Şekil 2.14. Cu-Blend filmine ait TGA eğrisi



Şekil 2.15. Cr-Blend filmine ait TGA eğrisi

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : ÇAĞLAYAN, Melike

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 25.09.1988, Ankara

Medeni hali : Bekâr

Telefon : 0 (533) 721 08 02

E-posta : cglyn.melike@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	2015
Lisans	Anadolu Üniversitesi İşletme Bölümü	2013
Lisans	Hacettepe Üni. Fen Fak. Kimya Bölümü	2011
Lise	Kocatepe Mimar Kemal Lisesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2013-2014	Gazi Üniversitesi	Öğrenci Asistanlığı

Yabancı Dil

İngilizce, Almanca

Kongre

1. Çağlayan M., Sarı B., "Organometalik Tuzlar ile Modifiye Edilmiş Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu", *V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat 2014.

Hobiler

Spor yapmak, müzik dinlemek, doğaçlama yapmak, robot yapmak



GAZİ GELECEKTİR...