

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

**ALFA SİLANLAR İLE İÇ İÇE GEÇMİŞ POLİMERİK AĞ (IPN)
YAPILARININ OLUŞTURULMASI**

Burcu BECER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

2014

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

**ALFA SİLANLAR İLE İÇ İÇE GEÇMİŞ POLİMERİK AĞ (IPN)
YAPILARININ OLUŞTURULMASI**

BURCU BECER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından
2013.02.0121.024 nolu proje ile desteklenmiştir.

2014

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

**ALFA SİLANLAR İLE İÇ İÇE GEÇMİŞ POLİMERİK AĞ (IPN)
YAPILARININ OLUŞTURULMASI**

Burcu BECER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez .../.../2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

Yrd. Doç. Dr. Murat AKARSU

Yrd. Doç. Dr. Şerafettin YALTKAYA

ÖZET

ALFA SİLANLAR İLE İÇ İÇE GEÇMİŞ POLİMERİK AĞ (IPN) YAPILARININ OLUŞTURULMASI

Burcu BECER

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

MAYIS 2014, 67 Sayfa

Bu çalışmada tetraetoksisilan (TEOS) ile farklı silan yapılarının karışımları asit katalizörü kullanılarak su ile hidroliz edilip stok çözeltiler oluşturulmuştur. Bu sistem üzerine dietilenglikol dimetakrilat (DEGDMA) veya diürethan dimetakrilat (UDMA) organik matriks eklenip tert-amil peroksi 2-etil heksanoat (Trigonox 121), 1- hidroksi sikloheksil fenil keton (Irgacure 184) ve fenil bis (2,4,6- trimetilbenzoil) fosfin oksit (Irgacure 819) radikal başlatıcıları kullanılarak polimerler elde edilmiştir. Çalışma içerisinde iki farklı yöntem ile polimer oluşturulmuştur. İlk yöntem ile sertleştirme işlemi, hem polimerlere form kazandırmak hem de kontrollü basınç sağlayabilmek için şırıngalar içerisine yapılmış, (7-10 bar basınç yapabilen) basınç kabini içerisinde farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilmiştir. İkinci yöntemde ise teflon kalıp içerisinde UV ışığına maruz bırakılarak iç içe geçmiş polimerik ağ (IPN) yapıları oluşturulmuştur. Sistemler 3-metakriloksipropiltrimetoksisilan (MPTS), metakriloksimetil metildimetoksisilan (XL 32), metakriloksimetil trimetoksisilan (XL33), metakriloksimetil metildietoksisilan (MDES) olmak üzere bir γ -silan ve üç farklı α -silan kullanılarak da yapılmış ve oluşturulan sistemler karşılaştırılmıştır.

Oluşturulan sistemlerde bağlanmanın incelenmesi için FT-IR ve ^{13}C NMR cihazları kullanılmıştır. Oluşan polimerlerin termal kararlılıklarının belirlenmesi için Termogravimetrik Analiz/ Diferansiyel Termal Analiz (TGA/DTA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazları ve hassas olarak yüzey sertliğinin ölçülmesi için ise mikrosertlik cihazı kullanılmıştır. SEM görüntüleri alınarak polimer yapılarının oluşumları incelenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Alfa-silan, IPN, serbest radikal polimerizasyon, FTIR, ^{13}C NMR, TGA/DTA, DSC, SEM.

JÜRİ: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ (Danışman)

Yrd. Doç. Dr. Murat AKARSU

Yrd. Doç. Dr. Şerafettin YALTKAYA

ABSTRACT

COMPOSING THE INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS STRUCTURES BY ALPHA-SILANES

Burcu BECER

M.Sc. Thesis in Department of Chemistry
Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ
May 2014, 67 pages

In this study, mixtures of different silane structures and the TEOS (tetraethoxysilane) were hydrolyzed using acid catalyzator and water, so the stock solutions were created. Diethylene glycol dimethacrylate (DEGDMA) and diurethane dimethactylate (UDMA) organic matrixes were added on these system and obtained polymers by using T121, I184 and I819 radical initiators. During the study, polymer was formed by two different methods. The first curing process is to give form to the polymers and also provide controlled pressure, was made into syringes and in pressure cabin (capable of 7-10 bar pressure) and then was carried out at several temperatures and times. Secondly, the IPN systems were composed by exposure the prepared mixtures to UV lights in the Teflon molds. The systems were made by using one γ -silane and three different α -silanes respectively 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane (MPTS), methacryloxymethyl methyldimethoxysilane (XL 32), methacryloxymethyl trimethoxysilane (XL 33), methacryloxymethyl methyldiethoxysilane (MDES) and finally the composing systems were compared.

FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy) and ^{13}C NMR was used to investigate the bonding of generated systems. To determine the thermal stabilization of the prepared polymers, Thermogravimetric Analysis/ Differential Thermal Analysis (TGA/DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) devices and to measure accurately the surface hardness, microhardness tester was used. The formation of the polymers structure was studied by SEM images.

KEYWORDS: Alpha-silanes, IPN, free radical polymerization, FTIR, ^{13}C NMR, TGA/DTA, DSC, SEM.

COMMITTEE: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ (Supervisor)

Assist. Prof. Dr. Murat AKARSU

Assist. Prof. Dr. Şerafettin YALTKAYA

ÖNSÖZ

Polimer sistemleri hemen her alanda kendine kullanım yeri bulmuş, diğer materyallere göre fazlaca üstün özellikleri olan malzemelerdir. Bu başlık içerisinde iç içe geçmiş polimerik ağ yapılar (IPN'ler) genel olarak kopolimer yapılarına benzemektedir. Yaklaşık yüzyıl önce ilk polimer karışımı yapısının Aylsworth tarafından keşfedilmesinden sonra, uzun bir süre bu konuda çalışma yapılmadığı için yavaş bir gelişme göstermiştir. Ancak 1960 yılında IPN tanımı yapıldıktan sonra gelişmeler hızla artmıştır.

Kullanım alanlarına bakıldığında otomotivden medikale çok çeşitli alanlarda kullanılmak üzere malzemeler geliştirilmiştir. İyon değiştirici reçineler, lastik, conta, hortum gibi malzemeler, tel ve kablo yalıtım malzemesi, kalıp yapımı, yapay diş ve yanık sargısı gibi uygulamaları vardır.

Bu çalışmada literatürdeki boşluğu doldurmak açısından bu zamana kadar yapılmış IPN yapılarının içerisinde yer almamış α -silanların kullanımı gerçekleştirilmiştir. Organik-inorganik hibrit yapıların matriks oranlarının ayarlanması ile sertliklerindeki değişimler incelenmiştir.

Tez çalışmalarım için bana araştırma fırsatı tanıyan ve destekleyen Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ'a, çalışmalarım esnasında bana her konuda yardımcı olan ve beni yönlendiren Yrd. Doç. Dr. Murat AKARSU'ya, gerek bilgi gerekse de manevi desteklerinden dolayı Doç. Dr. Meltem ASİLTÜRK'e ve Yrd. Doç. Dr. Nadir KİRAZ'a, yüksek lisansım boyunca her konuda yanımda olan manevi kardeşim Zerin YEŞİL'e, desteklerini hep hissettiğim Yrd. Doç. Dr. Esin BURUNKAYA'ya, Ömer KESMEZ'e, Ahmet ve Merve GENÇER'e, Mesude KEŞÇİ'ye ve bu çalışmayı 2013.02.0121.024 proje numarası ile destekleyen Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne ve en önemlisi de bugünlere gelmemde her konuda desteklerini aldığım babam Gökhan BECER, annem Müzeyyen BECER ve kardeşim Burçin BECER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
ÖNSÖZ	III
İÇİNDEKİLER	IV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ	IX
1. GİRİŞ	1
1.1. İç İç Geçmiş Polimerik Ağ Yapılar (IPN)	3
1.2. IPN Yapıların Tarihsel Gelişimi	3
1.3. IPN ve Polimer Karışımlar Arasındaki İlişki	5
1.3.1. IPN yapılarının çeşitleri	6
1.3.1.1. Ardışık iç içe geçmiş polimerik ağ yapılar	8
1.3.1.2. Eş zamanlı iç içe geçmiş polimerik ağ yapılar (SIN)	9
1.3.2. IPN ve SIN sentezinde dikkate alınması gereken özel durumlar	10
1.3.3. IPN morfolojisi ve yapıyı etkileyen faktörler	11
1.3.4. IPN özellikleri	11
1.3.5. Fiziksel ve mekanik davranışlar	12
1.3.5.1. Genel özellikler	12
1.3.5.2. Camsı geçiş ve viskoelastik davranışlar	12
1.4. Sol-Jel Yöntemi.....	14
1.4.1. Sol-jel tepkimeleri	14
1.5. Organofonksiyonel Silanlar.....	18
1.5.1. Organofonksiyonel silanlar ile bağlanma kimyası	19
1.6. Serbest Radikal Başlatıcılar	23
1.6.1. Aşamalı polimerizasyon.....	23
1.6.2. Katılma polimerizasyonu	23
1.6.2.1. Anyonik polimerizasyon.....	24
1.6.2.2. Katyonik polimerizasyon.....	24
1.6.2.3. Serbest radikal polimerizasyonu.....	24
2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI	28
3. MATERYAL ve METOT	30
3.1. Materyal	30
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	30
3.1.2. Kullanılan cihazlar	32
3.2. Metot	33
3.2.1. İnorganik matriksin hazırlanması.....	33
3.2.1.1. XL 32 kullanılarak hazırlanan inorganik matriks	33
3.2.1.2. XL 33 kullanılarak hazırlanan inorganik matriks	33
3.2.1.3. MDES kullanılarak hazırlanan inorganik matriks	33
3.2.1.4. MEMO kullanılarak hazırlanan inorganik matriks	33
3.2.2. IPN yapıların elde edilmesi	34
3.2.2.1. Isı ile polimerizasyon yöntemi.....	34
3.2.2.2. UV ile polimerizasyon yöntemi.....	36

4. BULGULAR	40
4.1. FTIR Spektrumları	40
4.2. ¹³ C NMR Analizleri.....	45
4.3. DSC Analizleri	50
4.4. TGA/DTA Analizleri	53
4.5. Mikrosertlik Ölçümleri.....	56
4.6. SEM Analizleri.....	57
5. TARTIŞMA	61
6. SONUÇ	63
7. KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

ABS	: Akrilonitril-bütadien-stiren
AIBN	: Azo bis izo bütironitril
DEGDMA	: Dietilenglikol dimetakrilat
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FA	: Formik asit
FT-IR	: Fourier Dönüşüm İnfrared Spektroskopisi
g	: Gram
HIPS	: Yüksek etkili polistiren
IEN	: İç içe geçmiş elastomer ağ
IPN	: İç içe geçmiş polimerik ağ
MDES	: (Metakriloksimetil) metildietoksisilan
MEMO	: 3-metakriloksipropil trimetoksisilan
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
PEX	: Çapraz bağlanmış polietilen
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SIN	: Eş zamanlı iç içe geçmiş polimerik ağ
TEOS	: Tetraetoksisilan
TGA/DTA	: Termogravimetrik Analiz/Diferansiyel Termal Analiz
UDMA	: Üretan dimetakrilat
UV	: Ultraviyole
XL32	: (Metakriloksimetil) metildimetoksisilan
XL32	: (Metakriloksimetil) trimetoksisilan

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. IPN yapılarının şekilsel gösterimi	3
Şekil 1.2. İki polimerin 6 temel kombinasyonu a) polimer karışımı, zincirler arasında bağ yok; b) graft polimer; c) blok polimer; d) AB-graft polimer; e) IPN; f) yarı-IPN (semi-IPN). a-b-c yapıları termoplastik; d-e-f yapıları termoset.....	7
Şekil 1.3. (a) katenan (b) rotaksan ve (c) dendrimer yapılarının genel gösterimi	8
Şekil 1.4. Ardışık IPN yapılarının oluşum basamakları	8
Şekil 1.5. Eşzamanlı IPN yapılarının oluşum basamağı.....	9
Şekil 1.6. a) 48,8/51,2 PEA/PS; b) 47,1/52,9 PEA/PMMA yapılarının depolama ve kayıp modül grafikleri	13
Şekil 1.7. a) 75/25 poli(etil akrilat)/poli(metil metakrilat) ve b) 50/50 poli(etil akrilat)/polistiren yapılarının elektron mikroskopisi.....	13
Şekil 1.8. Asit ve baz katalizli hidroliz tepkimeleri	16
Şekil 1.9. Organofonksiyonel silanların genel gösterimi	18
Şekil 1.10. Si atomundaki reaksiyon için, iki farklı fonksiyonellik gösteren organofonksiyonel silanların örnekleri: hidroliz edilebilir alkoksi grupları ve organofonksiyonel grup	19
Şekil 1.11. Organofonksiyonel silanların hidroliz-kondenzasyonu ve inorganik yüzeye kovalent bağlanması.....	20
Şekil 1.12. Bir inorganik cam, mineral, metal substrat ve bir organik polimer arasındaki ara fazda organofonksiyonel silan tarafından oluşturulmuş IPN yapısı.....	20
Şekil 1.13. Propilen köprüsüne sahip γ -silanlar ile metilen köprüsüne sahip α -silanların yapı karşılaştırılması	21
Şekil 3.1. Çelik basınç kabini	36
Şekil 3.2. Polimerlerin hazırlanışı.....	36
Şekil 4.1. A10 sistemine ait FTIR spektrumu.....	40
Şekil 4.2. A8 sistemine ait FTIR spektrumu.....	41
Şekil 4.3. B8 sistemine ait FTIR spektrumu	42

Şekil 4.4. C8 sistemine ait FTIR spektrumu	43
Şekil 4.5. D8 sistemine ait FTIR spektrumu.....	44
Şekil 4.6. A10 sisteminin ¹³ C NMR spektrumu.....	45
Şekil 4.7. A8 sisteminin ¹³ C NMR spektrumu.....	46
Şekil 4.8. B8 sisteminin ¹³ C NMR spektrumu.....	47
Şekil 4.9. C8 sisteminin ¹³ C NMR spektrumu.....	48
Şekil 4.10. D8 sisteminin ¹³ C NMR spektrumu	49
Şekil 4.11. A10 sisteminin DSC grafiği	50
Şekil 4.12. A8 sisteminin DSC grafiği	51
Şekil 4.13. B8 sisteminin DSC grafiği	51
Şekil 4.14. C8 sisteminin DSC grafiği	52
Şekil 4.15. D8 sisteminin DSC grafiği	52
Şekil 4.16. A10 sisteminin TGA/DTA grafiği	53
Şekil 4.17. A8 sisteminin TGA/DTA grafiği	54
Şekil 4.18. B8 sisteminin TGA/DTA grafiği	54
Şekil 4.19. C8 sisteminin TGA/DTA grafiği	55
Şekil 4.20. D8 sisteminin TGA/DTA grafiği	56
Şekil 4.21. A10 sisteminin A) 10 µm skalalı B) 2 µm skalalı C) 2 µm skalalı (daha fazla büyütme) D) 20 µm skalalı SEM görüntüleri	57
Şekil 4.22. A8 sisteminin A) 20 µm skalalı B) 2 µm skalalı C) 10 µm skalalı D) 20 µm skalalı (farklı bölgeden) SEM görüntüleri	58
Şekil 4.23. B8 sisteminin SEM görüntüleri A) 20 µm skalalı B) 2 µm skalalı C) 2 µm skalalı (daha fazla büyütme) D) 20 µm skalalı	58
Şekil 4.24. C8 sisteminin A) 20 µm skalalı B) 10 µm skalalı (daha fazla büyütme) C) 2 µm skalalı D) 10 µm skalalı SEM görüntüleri.....	59
Şekil 4.25. D8 sisteminin A) 10 µm skalalı B) 1 µm skalalı C) 20 µm skalalı D) 2 µm skalalı SEM görüntüleri.....	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Mulkikomponent polimerik materyallerin gelişimi	4
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve özellikleri	30
Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar ve çalışmalardaki kullanım alanları.....	32
Çizelge 3.3. IPN yapılarının oluşturulması için belirlenen inorganik ve organik matriks yüzde oranları.....	34
Çizelge 3.4. Hazırlanan sistemlerin içerik tablosu.....	35
Çizelge 3.5. Analiz için kullanılan sistemler	39
Çizelge 4.1. Sistemlerin Vickers yöntemi ile mikrosertlik değerleri.....	56

1. GİRİŞ

Çok fazlı polimerler daha iyi kimyasal ve fiziksel özellikli ürünler elde etmek için polimer endüstrisinde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Mekanik olarak karıştırılmış polimerler ile çoğunlukla graft (aşı) ve blok kopolimerler kullanılmaktadır. Karışım polimerler ile iki polimer arasında kalıcı kimyasal bağ eksikliğinden dolayı faz stabilite problemleri yaşanmıştır. Graft (aşı) ve blok kopolimerler genellikle termoplastik polimerlere uygulanmaktadır. Bir iç içe geçmiş polimerik ağ (IPN) yukarıda belirtilen türlerden farklıdır. Genellikle iç içe geçmiş veya dolanmış zincirli iki polimer ağının faz dağılımını artıracak ve böylece son ürünün mekanik özelliklerini geliştireceği düşünülür (Yang ve Lee 1987).

İç içe geçmiş polimerik ağlar (IPN'ler), bir ağ formu içinde iki çapraz bağlı polimerin özelliklerinin derinlemesine birleştirilebildiği polimer karışımları teknolojisinin bir dalı olarak hızlı bir gelişim göstermişlerdir. Tanım gereği, bir IPN yapısı en az bir polimer ağı sentezlendiğinde ve/veya çapraz bağ ile aynı ortamda diğer bir polimere bağlandığında elde edilir. Sentez süresince reaksiyon bileşenleri iyi bir şekilde karıştırıldığı sürece, termodinamik uyumsuzluk ağ bölümlerinin kalıcı kenetlenmesiyle aşılabilir ve faz ayrımı sınırlı olan IPN'ler elde edilir. Mekanik özellikleri geliştirilmiş polimerik malzemelerin IPN yapıları ile elde edilebileceği bildirilmiştir (Hsieh vd 1999).

IPN olarak bilinen malzemeler çapraz bağlı birinci polimerin hazırlanması, daha sonra ikinci monomerin ve çapraz bağlayıcının ağ içerisinde şişmesi ve in situ olarak ikinci monomerin polimerizasyonu aşamaları ile elde edilir. IPN'ler ağ yapısındaki bileşenlerin özelliklerini birleştirdiği için kapsamlı çalışmaların konusu olmuştur (Simic vd 2008).

İç içe geçmiş polimerik ağlar (IPN'ler) ile çok sayıda teknolojik uygulama mümkün olduğu için çoğu araştırmacının ilgi konusu olmuştur. Çapraz bağlı sistemlerin her biri için radikal ve katyonik mekanizmaların kombinasyonu ile polimerizasyon gibi farklı polimerizasyon modlarının seçilmesi iki polimer ağının arasında oluşabilecek kopolimerizasyon ve aşılama reaksiyonlarını önlemek için amaçlanmıştır (Kayaman-Apohan vd 2005).

İç içe geçmiş polimerik ağlar (IPN'ler) genellikle kısmi uyumluluk ve moleküler relaksasyonda geniş bir dağılım sergilerler. Termal geçişlerin daha kapsamlı bir sıcaklık aralığına sahip olması sönümleme malzemeleri olarak uygulamaya uyumlu olduğunu göstermektedir. IPN'ler mükemmel sönümleme özellikleri göstermektedir (Shih vd 2003)

Multikomponentli polimerik malzemelerin farklı tipleri arasında IPN'ler geniş camsı geçiş bölgeleri olduğu için sıcaklık ses ve titreşim sönümleyici olarak çok kullanışlılardır. Literatürde poliüretan/vinil ester reçine, polibütadien/akrilik temelli polimer, polibütadien/stiren, poli(eterüretan)/poli(etil metakrilat), poliüretan/polistiren, poliüretan/poli (metil metakrilat) gibi çeşitli çalışmalar IPN içeren farklı polimer matrislerinin sönümleyici karakterini bildirmişlerdir. Pratik sönümleme uygulamaların gereksinimlerini karşılamak için, iyi sönümleme malzemeleri en az 60–80 °C sıcaklık

aralığında yüksek kayıp faktörü gösterebilmelidir (Trakulsujaritchok ve Hourston 2006).

IPN'ler ikinci polimer ağı oluşması süresince karışımın entropisi oldukça düştüğünden dolayı karakteristik morfoloji sergilerler ve genellikle faz ayrımı meydana gelir. IPN'lerde faz ayrımı öncelikle bileşenlerin karışabilirliğine, çapraz bağ yoğunluğuna, sıcaklık ve basınç dahil olmak üzere reaksiyon koşullarına ve ağ oluşumunun bağıl reaksiyon hızlarına bağlıdır. Eğer iki karışmayan polimer IPN haline getirilirse, iki polimerin camsı geçiş sıcaklıkları düşük sıcaklığa doğru kayar (Kiguchi vd 2004).

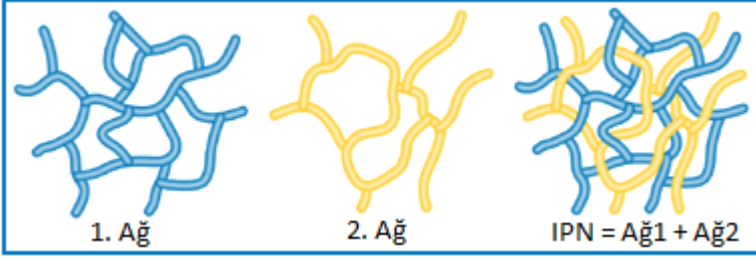
IPN'ler, levha kalıplama bileşikler (SMCs), seçici/geçirgen membranlar, dental dolgular, ses ve titreşim sönümleyici, sert kauçuk ve plastik malzemeler, iyon değiştirici reçineler, termoset malzemeler için mukavemet arttırıcı, rimplast (IPN modifiyeli silikon) termoplastikler, basınca karşı duyarlı yapıştırıcı, kaplama malzemeleri ve yapay eklemler gibi çok geniş kullanım alanları olan önemli malzemelerdir (Yoo ve Cohen 2006).

Literatürde yapılan çalışmalar içerisinde akrilat ve üretan temelli sistemler genel olarak organik fazı oluştururken, SiO₂ ve PDMS türü silanlar ise inorganik fazı oluşturmaktadır. Akrilat/akrilat veya akrilat/üretan sistemler en çok çalışılan sistemlerdir ve bunlar içerisinde silan içeren sistemler küçük bir yüzdeyi içermektedir.

Bu çalışmada da silan temelli olarak oluşturulan IPN'ler açısından yenilik olarak alfa silanlar kullanılmıştır. İnorganik matriks olarak XL32/TEOS (A) , XL33/TEOS (B), MDES/TEOS (C), MEMO/TEOS (D) 1:1 (n/n) oranında karıştırılmış ve FA/Si = 1/25, OR/H₂O = 1,5 oranları sabit tutularak sistem hidroliz edilmiştir. Her inorganik matriks için DEGDMA ve UDMA olmak üzere iki farklı organik matriks kullanılarak, organik matriks/inorganik matriks oranları 0/100 – 25/75 – 50/50 – 75/25 – 100/0 olan karışımlar hazırlanmış, önce Trigonox 121 başlatıcısı kullanılarak kapalı ortamda 2 bar basınç altında 70°C sıcaklık uygulanarak polimerleştirilmiştir. Karakterizasyona uygun polimerler elde edilmediği için ikinci olarak Irgacure 184 ve Irgacure 819 olmak üzere iki farklı başlatıcı kullanılarak UV ışığı altında polimerizasyon yapılmıştır. Elde edilen polimerler için FTIR, ¹³C NMR, DSC, TGA/DTA analizleri yapılmış, SEM görüntüleri incelenmiş ve mikrosertlik cihazı ile sertlikleri ölçülmüştür. Alfa silanlar oldukça reaktif ve buna bağlı olarak da uygulama alanı çok geniş bileşiklerdir. Çalışmanın amacı gama-silanlar (propilen köprüsüne sahip silanlar) ile alfa-silanlar (metilen köprüsüne sahip silanlar) kullanılarak oluşturulan IPN'lerin yapısal ve mekanik özelliklerinin incelenmesi ile bu konudaki literatür eksikliğinin giderilmesidir.

1.1. İç İçe Geçmiş Polimerik Ağ Yapılar (IPN)

IPN yapıları, iki veya daha fazla birbirine yakın pozisyonda sentezlenmiş ve iç içe girmiş ağ yapısındaki polimerler olarak tanımlanabilir. Bu nedenle birbiri içine girme durumunun farklı türleri vardır. IPN terimi tek bir moleküler topolojiden ziyade bütün bir malzeme sınıfını temsil eder. Bu yapıda iki polimer birbiri varlığında sentezlenebilir veya çapraz-bağ ile birbirlerine bağlanabilir (Utracki 2002).



Şekil 1.1. IPN yapılarının şekilsel gösterimi

Çoğu IPN moleküler ölçeğin içine giremez; ancak hassas olarak 10 nm boyutlara ayrılmış fazlar olursa girebilirler. Çoğu IPN mikroskobik ölçüde sürekli olan sistem formundaki fazların iki veya daha fazla olduğu durum anlamına gelen çift fazlı süreklilik sergiler (Utracki 2002).

1.2. IPN Yapıların Tarihsel Gelişimi

IPN yani “iç içe geçmiş polimerik ağ” yapıları Staundinger’in 1920’de “Makromoleküler Hipotez”ini açık bir şekilde ifade etmesinden önce yaklaşık olarak 1900’lü yılların başlarına kadar dayanmaktadır (Staudinger 1920).

Önceleri insanlar polimer karışımlarını ve kompozitleri doğal mazlemelerden yapmışlardır. En eski örneklerden biri çamurdan yapılan tuğlaları kuvvetlendirmek amacıyla içerisine saman eklenmesidir. En eski polimer karışımları ise nişastanın kağıt yapımına dahil edilmesidir. 1900 yıllarının sonlarına doğru tekerlek yapımı için doğal kauçuk içerisine çinko oksit ve başka birçok bileşen karıştırılmıştır.

IPN yapısı, literatürde neredeyse bu konuda hiç tanınmayan Jonas Aylsworth tarafından 1914’te keşfedilmiştir (Aylsworth 1914). Fenol-formaldehit kompozisyonu ile doğal kauçuk ve kükürdü birleştirmiştir. Bu malzeme ardışık bir iç içe geçmiş ağ yapısıdır. Ancak Aylsworth patentini polimer zinciri kavramından çok önceleri yazdığı için, IPN ya da polimer karışımı gibi terminoloji kullanmamıştır. Çizelge 1.1 polimer karışımları, blok kopolimerler ve IPN’lerin tarihsel gelişimini özetlemektedir.

Çizelge 1.1. Mulkikomponent polimerik materyallerin gelişimi

KONU	KEŞFEDEN	YIL	REFERANS
Kauçuğun vulkanizasyonu	Goodyear	1844	(Goodyear 1844)
İlk sentetik polimer(BAKALİT)	Baekeland	1912	(Baekeland 1912a 1912b)
IPN yapısı	Aylsworth	1914	(Aylsworth 1914)
Makromoleküler hipotez	Staudinger	1920	(Staudinger 1920)
Aşı kopolimerler	Ostromislensky	1927	(Iwan 1927)
Nicel düzensiz sargı modeli	Guth ve Mark	1937	(Guth ve Mark 1934)
Blok kopolimerler	Dunn ve Melville	1952	(Carothers 1937a, 1937b)
Yüksek etkili polistiren (HIPS) ve akrilonitril-bütadien-stiren (ABS)	Amos, McCurdy ve McIntire	1953	(Dunn ve Melville 1952)
Homo-IPNs	Millar	1960	(Amos ve Lloyd 1954)
Termoplastik Elastomerler	Holden ve Milkovich	1966	(Millar 1960)
Likit Kristalin Polimerler	Kwolek	1966	(Geoffrey ve Ralph 1966)
AB Çaprazbağlı Kopolimerler	Bamford, Dyson ve Eastmond	1967	(Bamford ve Dyson 1967)
Ardışık IPNs	Sperling ve Friedman	1969	(Sperling ve Friedman 1969)
Lateks iç içe geçmiş elastomer ağlar (IENs)	Frisch, Klempner ve Frisch	1969	(Frisch ve Klempner 1969)
Reptation Teorisi	de Gennes	1971	(de Gennes 1971)
Eş zamanlı iç içe geçmiş ağlar	Sperling ve Arnts	1971	(Sperling ve Arnts 1971)
Termoplastik IPNs	Davison ve Gergen	1977	(Davison ve Gergen 1977)

Leo Beakeland'ın fenol ve formaldehiti amonyak içerisinde ısıtmasıyla oluşan çapraz bağlı yapıya "Bakalit" ismini vermesi ise 1912 yıllarına kadar dayanmaktadır. Bu ürün ticari olarak üretilmiş ve kullanılmıştır. Ancak bu yapı için de Aylsworth'de olduğu gibi polimer karışımlarından bahsedilmemiştir.

Bu icattan birkaç yıl önce de Thomas Edison gramafonu icat etmiştir. İlk şekli makara gibi olan gramafonu daha sonraları fenolik bir malzeme kullanarak plak haline dönüştürmüştür. Ancak bunun en büyük dezavantajı kırılabilir olmasıdır. Tam da bu sıralarda Edison'un da şefi olan Aylsworth fenol-formaldehit reçinelerine akla gelebilecek bütün malzemeleri ekleyerek onu sertleştirmeye çalışmıştır. En sağlam malzeme olarak doğal kauçuk ve kükürt karışımını bulmuş ancak bu bileşim 1929 yılına kadar gizli kalmıştır.

H. Staundinger'in oğlu, J.J.P. Staundinger çalışmalarına 1940'ların başında başlamış ve 1951 yılında patent ile sonuçlandırmıştır. Estetik sebepler için transparan plastik kaplamaların yüzeylerinin düzleştirilmesi için IPN'leri kullanmışlardır. Geliştirilen ürün polistiren ve polimetilmetakrilattan yapılmış pürüzsüz yüzeyli bir malzemedir. Fikir, nispeten kaba yüzeyli bir plastiği alıp, kendi monomeri ile şişirmek ve tekrar polimerleştirmektir.

IPN'lerin bir sonraki bağımsız buluşu 1955 de Solt tarafından yapılmıştır. Solt süspansiyon boyutundaki partikülleri ve iki ağır karşılıklı yüklü olmasını kullanarak katyonik-anyonik iyon değiştiren reçineleri keşfetmiştir. "Aynı partikül üzerinde her iki yük de bulunuyorsa ve bu iki yük yanyana ama aralarında bir boşluk varsa, iyon değişim verimi geliştirilebilir" düşüncesi ile bu sistemi hazırlamışlardır. Böylece mikrofaz dağılımı bu buluşun çalışması için çok önemli olmuştur.

"İç içe geçmiş polimer ağ" yani IPN terimi 1960'larda Millar tarafından türetilmiştir. Daha büyük bir süspansiyon-polimerize polistirenden iyon-değişim partikülleri yaptığı çalışmada kullanmıştır. Ayrıca Millar bu başlık altında ilk bilimsel çalışmayı yapan kişidir (Craver ve Carraher 2000).

"İç içe geçmiş polimerik ağ" alanı Frisch ve arkadaşları, Lipartov ve Seregava, Sperling ve Friedman tarafından geliştirilmiştir. Frisch, IPN'leri katenanların makromoleküler eşleri olduğunu düşünmüştür. Katenanlar, fiziksel olarak zincir bağlantıları gibi birbirine bağlı iç içe geçmiş halkalı yapılar içermektedir. Sperling ise IPN'leri mekanik karıştırmaya ihtiyaç olmadan iyi ayrılmış faz alanlarının üretim metodu olarak geliştirmiştir (Paul ve Newman 1978).

1.3. IPN ve Polimer Karışımlar Arasındaki İlişki

Topolojik açıdan bakıldığında, IPN'ler polimer karışımlarıyla, blok, aşı (graft) ve çaprazbağlı kopolimerler ile çok yakından ilgilidir. Bir IPN diğer çoklu polimer sistemlerinden üç yolla ayırt edilebilir;

- (1) Çözgen varlığında bir IPN şişer ancak çözünmez.
- (2) Yayılma ve akış engellenmiştir.
- (3) Karşılıklı uyumsuzluk sonucu IPN'ler karakteristik yapı sergilerler (Gupta ve Srivastava 1994).

Bir polimer karışımı, aralarında kimyasal bağ bulunmayan iki polimer karışımı olarak tanımlanabilir. Bir aşı kopolimer (graft kopolimer) polimer 1'in varlığında monomer 2'nin polimerizasyonu ile hazırlanan bir ürünü ifade etmektedir. Aşı kopolimerler iki faza aynı anda bağlanarak susuz bir yüzey aktif madde gibi davranabilirler.

Çoğu IPN bir polimerin diğerinin varlığında polimerizasyonunu içerdiği için genel olarak aşı kopolimerleridir. Bir veya her iki polimer de çapraz bağ içerdiği için bunlar özel yapılardır (Paul ve Newman 1978).

Elbette ki iki polimerden yapılmış çeşitli kompozisyondaki bütün malzemeler birbirleri ile ilişkilidir. IPN'ler, serbest radikal kimyasının bir sonucu olarak iki polimer arasında birçok graft oluşabileceği için rastgele graftlar başlığı altındadır. Bu malzemelerde bir ağ genellikle diğer ağın varlığında polimerleştiği için, bazı graftları önlemek zordur ve bazen bu istenen bir durumdur. Ancak bir IPN (veya SIN) bir graft kopolimerden farklıdır. Çünkü IPN'lerin morfolojisi ve mekanik davranışları graft polimerlerden daha fazla çapraz bağlar ile kontrol edilmektedir (Sperling 2004).

İki polimerden meydana gelen malzemelerin çoğu, bazı ölçülerde faz ayrımı sergiler. Bu durum iki yüksek molekül ağırlıklı malzeme karışımının çok küçük entropisinden ve iki farklı kimyasal yapının karışımının çok ani ısı çıkışlarından kaynaklanır (Sperling 2004).

Basit polimer karışımlarında, kompleks için birçok yol ve nispeten iyi ayrılmış morfolojiler geliştirilmesine rağmen karışımlar kısmen daha basit olma eğilimindedir. Blok kopolimer alan boyutu büyük oranda tek blokların molekül ağırlıklarıyla ve alan şekli iki bloğun kısmi oranları ile kontrol edilir (Sperling 2004).

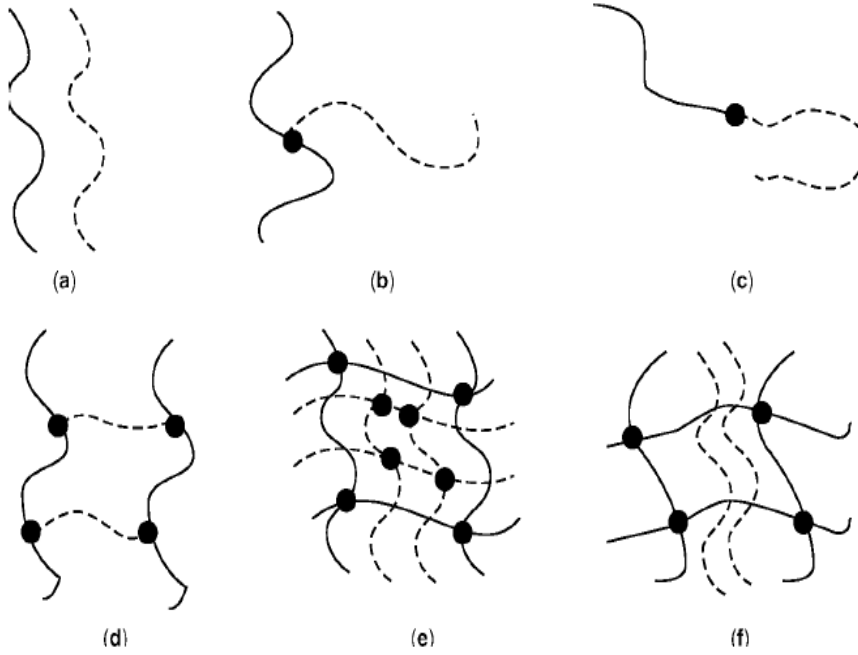
1.3.1. IPN yapılarının çeşitleri

İki veya daha fazla polimer karıştırıldığında multikomponentli polimer materyali denen bir bileşim ortaya çıkar. İki tür polimer molekülünü karıştırmak için birçok yol vardır.

Şekil 1.2 IPN'lerin de içinde olduğu bu yöntemlerin bazılarını göstermektedir. (a) şeklinde gösterildiği gibi, iki polimerin birbirleri ile reaksiyona girmeden karıştırılması ile "blend" yani polimer karışımlar oluşur. (b) şeklinde gösterilen yapıda, ikinci polimer ilk polimerin gövdesine bağlanmıştır ve bu da "graft" yani aşı kopolimer denilmiştir. (c) şeklinde olduğu gibi iki polimer uç uca bağlanırsa bu yapıya blok kopolimer denilmektedir (Ünlü bazı üç blok kopolimerlerde biri de polistiren-polibütadien-polistiren yapısıdır. Modern ayakkabıların çoğunun tabanlarını oluşturan yapıdır, kaymaya dayanıklı, uzun ömürlü malzeme olarak kullanılmaktadır).

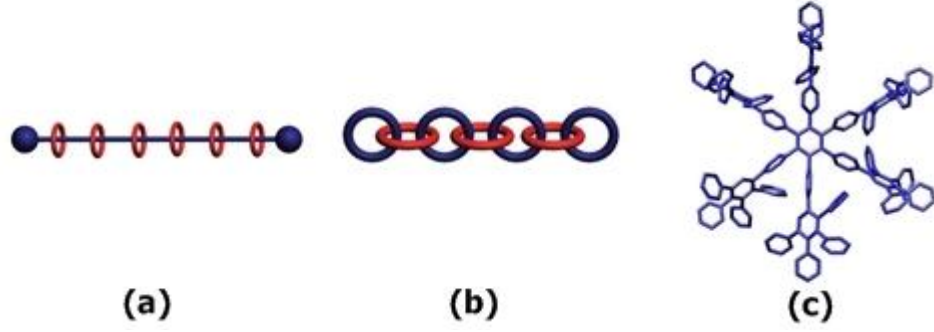
- (d) yapısına AB-graft kopolimer denilir ve tok polimerlerin elde edilmesinde kullanılır.
 (e) yapısı ise ikinci monomerin ilk ağ yapısı içerisinde doğru şiştiği siyah noktalarla gösterilen yerlerden çapraz bağ ile polimerize olduğu bir IPN'dir.
 (f) kompozisyonu da bir polimerin çapraz bağlı olduğu diğerinin ise lineer olduğu bir yarı-IPN'dir.

Bu nedenle, bir IPN'in tanımı en az birinin sentezlendiği ve/veya aynı anda diğerine çapraz bağlarla bağlandığı, iki veya daha fazla polimer ağının bir kombinasyonudur. (a) (b) ve (c) kompozisyonları termoplastik yani sıcaklık ile akışkan hale gelebilen yapılardır. (d) (e) ve (f) kompozisyonlarına ise termoset adı verilir çünkü ısıtıldıklarında akışkan hale geçmezler (Sperling 2011).



Şekil 1.2. İki polimerin 6 temel kombinasyonu a) polimer karışımı, zincirler arasında bağ yok; b) graft polimer; c) blok polimer; d) AB-graft polimer; e) IPN; f) yarı-IPN (semi-IPN). a-b-c yapıları termoplastik; d-e-f yapıları termoset

Elbette, birçok ilgili yapı ve/veya daha karmaşık topolojiler düşünülebilir. Basit bir ifadeyle, üç veya daha fazla polimer Şekil 1.2.'deki herhangi bir topolojide aynı anda bulunabilir. Bazı oldukça farklı malzemeler, bir polimer zincirinin halkalar ile çevrenmesinden oluşan polirotaksanları, zincir formunda iç içe geçmiş bir seri halkadan oluşan katenanları ve dendrimerleri içermektedir (Şekil 1.3). İkincisi yani katenanlar çok dallanmış, bir merkezden çıkan ve çok sayıda terminal grup içeren fraktal benzeri yapılardır. Polirotaksanlar, katenanlar ve dendrimerler genellikle tek faz polimerleridir ve davranışları Şekil 1.2'de gösterilen yapılardan oldukça farklıdır (Sperling 2004).



Şekil 1.3. (a) katenan (b) rotaksan ve (c) dendrimer yapılarının genel gösterimi

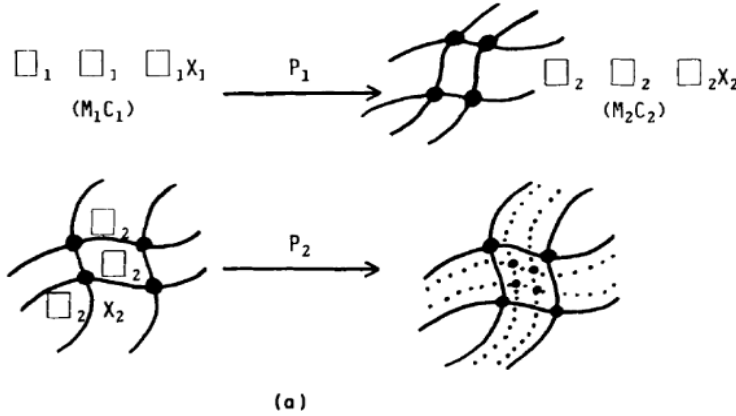
Çoğu yönden IPN'ler blok kopolimerlerle yakından ilişkilidir. Blok kopolimer sistemlerinde bloğun uzunluğu etki alanının boyutunu belirler. Buna bağlı olarak çapraz bağ seviyesi (çapraz bağlar arası zincir uzunluğu) IPN'lerin etki alanını belirlemede büyük rol oynar. Çapraz bağlar arasındaki kısa bloklar veya kısa zincir bölümleri birçok koşul altında küçük etki alanına neden olur. Ancak bazı önemli farklılıklar vardır. Kısa blok uzunlukları önemlidir çünkü bileşen polimerler arasında karışabilirliği arttırırlar (Utracki 2002).

Sentezlenme açısından bakıldığında IPN'ler iki çeşittir; Ardışık IPN'ler ve eşzamanlı IPN'ler. Ancak farklı yollarla oluşturulabilirler. En önemli IPN materyallerinin tanımları şu şekildedir:

Şekil 1.4 ve Şekil 1.5'de IPN sentezinin iki temel metodu ana hatlarıyla gösterilmektedir. Kutular monomerleri ve altlarındaki sayılar polimer 1 veya polimer 2'nin oluşturulacağını gösterir.

1.3.1.1. Ardışık iç içe geçmiş polimerik ağ yapılar

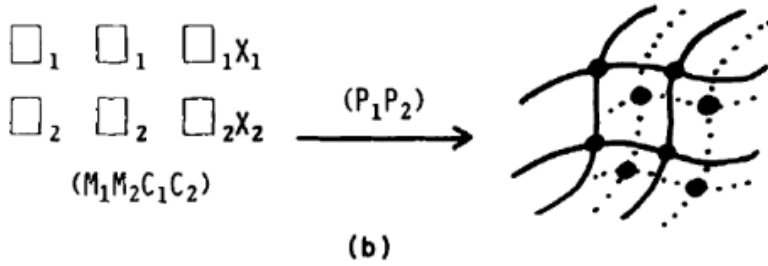
Birinci polimer ağı yapılır. Monomer 2 ile çapraz bağlayıcı ve aktivatör, birinci polimer ağının içine eklenir ve olduğu yerde polimerleştirilir. Ardışık IPN'ler diğer ağı takip eden bir ağın sentezlendiği çoğu materyali içerir.



Şekil 1.4. Ardışık IPN yapılarının oluşum basamakları

1.3.1.2. Eşzamanlı iç içe geçmiş polimerik ağ yapılar (SIN)

Monomer veya öncü polimer ile çapraz bağlayıcı ve iki ağın aktivatörü karıştırılır. Reaksiyon eşzamanlı olarak ama reaksiyona hiç müdahale etmeden yürütülür. Şekil 1.5'deki örnek, zincir ve polimerizasyon kinetiğinin basamaklarını gösterir. İki reaksiyonun oranı eşit olmalıdır. Eğer bir polimer veya diğeri daha hızlı reaksiyon verirse farklı fiziksel ve mekanik özellikler gösteren farklı morfolojiye sahip yapılar oluşabilir. Eş zamanlı ve ardışık IPN'lere ek olarak birkaç metod daha vardır (Sperling 2004).



Şekil 1.5. Eşzamanlı IPN yapılarının oluşum basamağı

➤ Lateks IPN

IPN'ler lateks formunda üretilirler, çoğu kez de çekirdek-kabuk yapısında olurlar. Bir mikro-IPN'den oluşan her bir partikülün, emülsiyon polimerizasyonu ile oluşturduğu polimerlerdir. Çoğunlukla bir monomer ve çapraz bağlayıcı polimerleştirilir, daha sonra üzerine polimerleştirilmiş ikinci monomer ve çapraz bağlayıcı eklenir. Eklenen monomer oranına bağlı olarak polimerizasyon oranına göre, iç içe geçme ve/veya çekirdek-kabuk yapısının çeşitli dereceleri ile sonuçlanır. Kısacası iki farklı lateksin karıştırıldığı ve sonra iki polimerin de çapraz bağlandığı film formlarının oluşturulduğu bir dönüşümdür. Bu dönüşüm bazen iç içe geçmiş elastomer ağ (IEN) olarak adlandırılır.

➤ Gradyan IPN

Malzemenin bütün bileşimi ve/veya çapraz bağ yoğunluğu makroskobik ölçüde bölgeden bölgeye farklılık gösterir. Bu malzemeleri hazırlamanın bir yolu ikinci monomer karışımı birinci polimer ağının içerisinde kısmi şişme yapar ve difüzyonal denge yer almadan önce hızlı polimerizasyon yapılır. Özetle gradyan IPN'ler makroskobik seviyede bölgeden bölgeye çeşitlilik gösteren, materyallerin çapraz bağ yoğunluğuna veya bütün kompozisyona göre değişen materyallerdir.

➤ Termoplastik IPN

Bu materyaller kimyasal çapraz bağlardan daha çok fiziksel çapraz bağlar içeren IPN'ler ve polimer karışımları arasındaki hibritlerdir. Bu nedenle bu materyaller termoplastik elastomere benzer şekilde yüksek sıcaklıklarda akıcı hale geçerler ve bu sıcaklıklarda IPN'ler gibi çapraz bağ yaparlar. Çapraz bağ çeşitleri blok kopolimer şekilleri, iyonik grupları ve yarı kristallikleri içerir.

➤ Yarı-IPN

Şekil 1.2f de gösterildiği gibi, bir yarı-IPN bir çapraz bağlı polimer ve bir lineer polimerden oluşur. Eğer ardışık bir sentez yapılıyorsa, birinci veya ikinci polimerin çapraz bağlanmasına bağlı olarak sırasıyla yarı-I IPN ve yarı-II IPN olarak isimlendirilir. Bir veya daha fazla polimerin çapraz bağlandığı ve bir veya daha fazla polimerin lineer veya dallanmış olduğu bileşimler yarı-IPN'lerdir. Homo IPN'ler ise büyük ölçüde aynı çapraz bağlı polimerlerden oluşan iki ağdan meydana gelir.

1.3.2. IPN ve SIN sentezinde dikkate alınması gereken özel durumlar

Çoğu IPN ve SIN sentezi, anyonik polimerizasyon gibi ara sıra kullanılan yöntemlere rağmen zincir ve basamak polimerizasyonuna dayanmaktadır. Elbette, uygun çapraz bağlayıcılar, başlatıcılar ve benzerleri eklenmelidir.

Pek çok IPN ve SIN sentezinde, faz ayrışması yönü haricinde polimerizasyon süresince iki malzeme arasındaki etkileşim göz ardı edilmiştir. Ancak şüphesiz ki gerçek sistemlerde daha fazla ya da daha az ölçüde bazı etkileşimler vardır. Örneklerle açıklamak gerekirse;

➤ Ardışık bir IPN'de, -dien temelli birinci polimer ve stiren gibi bir ikinci monomer ile serbest radikal polimerizasyonu aracılığıyla polimerleştirilirse, bazı graft bölümler oluşacaktır. Elbette bu graft bölümler, yüksek etkili polistiren (HIPS) ve akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) malzemelerindeki ara yüzey bağlanmaları için önemlidir.

➤ Birinci polimer bir akrilik ise, kararsız hidrojen ayrılabilmesi için başka türlü bir graft bölüme sebep olabilir.

➤ Bir SIN polimerizasyonunda polimerlerden birinin yüksek viskozitesi faz morfolojisini veya diğer özelliklerini değiştirebilir.

➤ Polimerlerden birinin camsılaşması diğer bileşenin polimerizasyonunu yavaşlatabilir veya durdurabilir.

Kimyasal etkileşimlerin bazı spesifik araştırmaları şu şekildedir;

Tabka ve Widmaier serbest radikal başlatıcı AIBN'in Sn(II) ve Sn(IV) organotin poliüretan katalizörleri ile etkileşimini çalışmışlardır. Araştırmacılar metilmetakrilatin radikal polimerizasyonunda AIBN üzerine Sn(II) oktaat'ın sinerjistik bir etkisi olduğunu, reaksiyon hızını arttırdığını ve jelasyon zamanını kısalttığını bulmuşlardır. AIBN ile kalay atomunun ciddi bir deaktivasyonu olsa da, Sn(IV) organotin katalizörü kullanımının ölçülebilir bir etkisi yoktur.

Michal'chuk ve çalışma arkadaşları epoksi ve alilik oligomerlerin oluşumu sırasında mobilitenin değişimini araştırmışlardır. Pulse NMR spektroskopisi kullanılarak, SIN oluşumunda reaktif grupların tamamen dönüşümü için karşılıklı engeller ile sonuçlanmış ve buna bağlı olarak IPN'lerdeki yapı bozukluklarında bir artış olmuştur. Bu durum beklenenin aksine son üründe daha iyi moleküler mobilitelerle sonuçlanmıştır (Sperling 2004).

1.3.3. IPN morfolojisi ve yapıyı etkileyen faktörler

Çoğu IPN ve ilgili malzemeler faz dağılımını göstermek için günümüze kadar araştırılmıştır. Ancak bu fazla miktar, boyut, şekil, ara yüzlerin keskinliği ve devamlılık derecelerine göre değişiklikler göstermektedir. Bütün bu yönler malzemelerin morfolojilerini oluşturur ve çok sayıda olası varyasyonları malzeme özelliklerinin çoğunu kontrol eder (Thomas ve Sperling 1978).

Morfolojinin bazı yönleri kullanılan osmiyum tetraoksit renklendirme metodu sadece karbon-karbon çifte bağları içeren polimerler için çok başarılıdır (ve çoğu malzeme kolaylıkla çalışmaz). Morfolojinin diğer yönleri, faz sürekliliği ve arafaz karakteristikleri gibi, elektron mikroskobu ile kimyasal ve mekanik testlerin bilgilerini birleştirerek en iyi şekilde belirlenebilir (Thomas ve Sperling 1978).

IPN'lerin yapılarını kontrol eden faktörler şimdilerde oldukça açıktır; bunlar polimerlerin kimyasal uyumlukları, ara yüzey gerilimi, ağların çapraz bağ yoğunlukları, polimerizasyonu metodu ve IPN bileşimini içerir. Bu faktörler birbirleri ile ilişkili olabildikleri gibi, bağımsız olarak da çeşitlendirilebilir (Thomas ve Sperling 1978).

1.3.4. IPN Özellikleri

Farklı türden bir polimerin önceden var olan yüksek düzeyde çapraz bağlanmış ağının üzerine bir polimerin çapraz bağlanmasıyla iki iç içe geçmiş ağdan oluşan bir jelin, stres-gerginlik davranışları ölçülerek ve elastik modülü ile kırılma noktası özellikleri karşılaştırılarak, elastik ve mekanik özellikleri artmıştır.

ABD patent verilerine göre katı ve gerilme birimi başına hesaplanan gerçek gerilme, PGA/PAA IPN'ler ayrı ayrı polimer ağları veya kopolimerden daha kuvvetli olduğunu göstermiştir. Maksimum kuvvet PEG/PAA kopolimerinden çoğu zaman daha yüksek olduğu için, IPN formunun gerilme direnci üzerine etkisi lineer değildir. Elastik modül ve gerilme direnci molekül ağırlığı değiştirilerek modifiye edilebilir.

➤ *Oksijen geçirgenliği*; ilk ağ olarak PEG, ikinci ağ olarak poliakrilikasitin kullanıldığı IPN hidrojenleri $95,5 \pm 28,5$ Barrer oksijen geçirgenliğine sahiptir.

➤ *Şekil hafızası*; eğer malzemeler bozulabiliyor, geçici bir şekle sabitlenebiliyor ve orijinal kalıcı şekline sadece ısı ve ışık gibi dış etkenlere maruz kaldığında düzelebiliyorsa, şekil yani hafıza özelliği gösterdiği söylenebilir

➤ *Denge su içeriği*; IPN'ler çözünmeden çözgen içerisinde şişebilirler. Hidrojellerin su içeriği kuru ağırlığın şişmiş ağırlığa oranı açısından değerlendirilmiştir. Kuru hidrojel tartılır ve sonra fosfat tamponlu tuzlu su içinde bekletilir. Düzenli aralıklarla şişmiş jel kaldırılır, silkelenerek kurutulur ve tartılır (Yin vd 2008).

Denge su içeriğinin yüzdesi, hidrojinin kuru ve şişmiş ağırlıklarından hesaplanır:

$$WC = \frac{w_s - w_d}{w_s} \times 100 \quad (1.1)$$

WC: Water content (su içeriği)
Ws: Swollen Weight (Jelin şişmiş ağırlığı)
Wd: Swollen Dry (Jelin kuru ağırlığı)

➤ *Optik berraklık*: ışık geçirgenliği yüzdesi 90% olarak bulunur ve refraktif index 1,35 olarak belirlenmiştir.

IPN sistemlerin son ürünün faz stabilitesini arttırdığı bilinmektedir. Ayrıca termodinamik uyumsuzluk, ağ segmentlerinin kalıcı kenetlenmesiyle aşılabilir. IPN'ler yüksek ısıl stabiliteye sahiptir ve iyi dielektrik özellikler sağlarlar. Radar saydamlığı vardır. Besin maddesi geçirgenliğine sahiptir.

1.3.5. Fiziksel ve mekanik davranışlar

1.3.5.1. Genel özellikler

IPN'lerin özellikleri;

- a) Bileşen polimerlerin özelliklerine
- b) Faz morfolojisine
- c) Fazlar arası etkileşimlere bağlıdır.

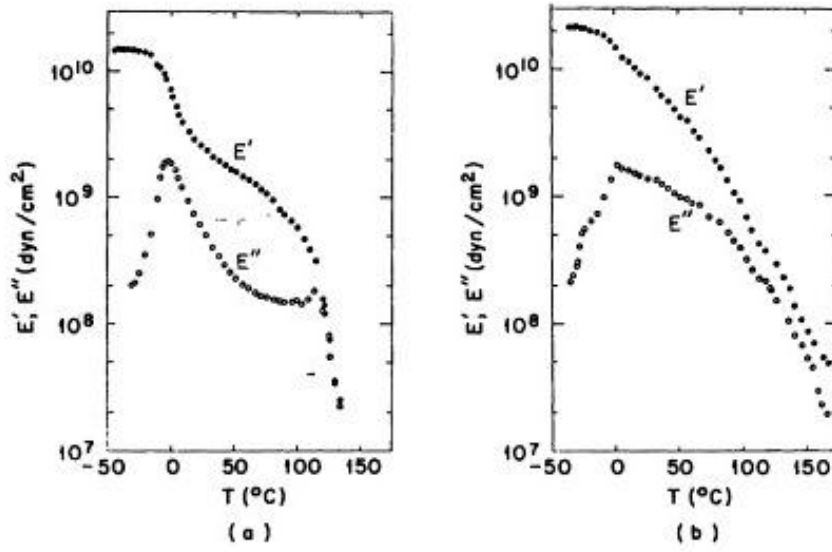
Diğer iki bileşenli malzemeler gibi, IPN'lerin yoğunluk gibi bazı özellikleri bileşen polimerlerin özelliklerinin basit bir ortalamasıdır. Ancak hassas yoğunluk ölçümlerinde beklenenin üstünde veriler elde edilebilir. Bunun da camsı ve kauçuğumsu zincirlerin içiçe geçmesi veya kısmi karışımından kaynaklandığı söylenmiştir.

Diğer yandan, optik geçirgenlik basit ortalama olmaktan tamamen farklıdır. İki amorf, transparan polimerin IPN'i puslu ve yarı saydam olur. Çünkü faz alanları farklı kırılma indisine ve farklı ışık dağılımına sahiptir. Daha az uyumlu IPN'lerde faz ayrımı beyaz, opak malzeme olarak sonuç verir. Çünkü etki alanlarının büyüklüğü ile saçılma miktarı da artar.

1.3.5.2. Camsı geçiş ve viskoelastik davranışlar

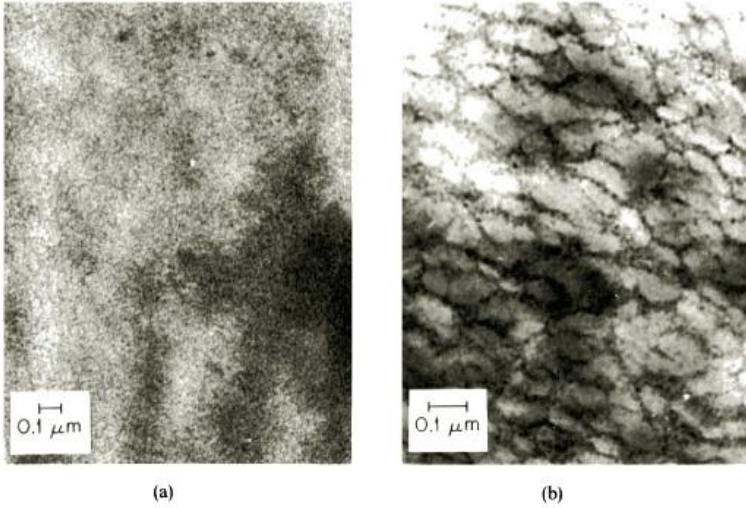
İki polimer bir faz dağılımlı karışım oluşturduğunda her biri camsı geçiş özelliğini korur. Genel olarak geçişler karıştırılarak genişletilmiş veya yeri değiştirilmiş olabilir ve tabiki karşılıklı çözünürlükleri sınırında sadece tek bir geçiş gözlenir.

PEA-PS ve PEA-PMMA IPN'leri için kayıp ve depolama modülü, sıcaklığın ve kompozisyonun bir fonksiyonu olarak Şekil 1.6'da gösterilmektedir.



Şekil 1.6. a) 48,8/51,2 PEA/PS ; b) 47,1/52,9 PEA/PMMA yapılarının depolama ve kayıp modül grafikleri

PS yerine PMMA koyulduğunda, artan çekim kuvvetleri nedeniyle iki polimer daha uyumlu olmuştur. Uyumsuz polimer çiftlerinin camsı geçiş davranışları Şekil 1.6a'da gösterilmiştir. Sıcaklıkla modül değişimlerinin gösterildiği Şekil 1.6b'de çok iyi moleküler karışımı göstermektedir. Hiçbir IPN eşdeğerindeki rastgele bir kopolimere benzer şekilde yani tek ve keskin bir camsı geçiş davranışı göstermez. Aynı materyallerin elektron mikroskopisi (Şekil 1.7) mekanik verileri doğrulamaktadır ve bariz bir şekilde faz alan boyutlarını göstermektedir.



Şekil 1.7. a) 75/25 poli(etil akrilat)/poli(metil metakrilat) ve b) 50/50 poli(etil akrilat)/polistiren yapılarının elektron mikroskopisi

1.4. Sol-jel Yöntemi

Sol-jel terimi, koloidal süspansiyonların jelleştirilmesi ile katı bir fazın oluşumu anlamına gelmektedir (Sanchez ve Livage 1990). Bu terimleri daha da açmak istersek; kolloid, van-der waals kuvvetleri ve yüzey yükleri tarafından etkileşimlerin baskınlaştırıldığı ve yerçekimi kuvvetlerinin ihmal edildiği oldukça küçük(1-1000nm) disperse süspansiyona denir. Disperse faz oldukça küçük ki çözücü moleküllerinin koloidal taneciklere devamlı ve gelişigüzel vurmalarından brownian hareket sergiler. Koloidal taneciklerin dibe çökmeden çözültide asılı durmaları brownian hareket ile açıklanabilir.

Sol; sıvı içerisinde katı parçacıkların koloidal süspansiyonuna denir. Aerosol, gaz içerisinde parçacıkların koloidal süspansiyonudur ve emülsiyon ise bir sıvı içerisinde diğer sıvı damlacıklarının süspansiyonudur (Brinker ve Scherer 1990). Kolloidlerin bütün bu tipleri seramik malzemelerinin yapıldığı partiküllerin veya polimerlerin üretilmesi için kullanılır. Soler çözücü-partikül etkileşimlerine göre liyofobik (zayıf çözücü-partikül etkileşimi) ve liyofilik (güçlü çözücü-partikül etkileşimi) olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Jel; sıvı içeren bir katıdır, yani katı ile sıvının oldukça iyi karıştığı bir ağ yapısıdır. Tüm soler jele dönüştürülemez. Jel oluşumu için güçlü çözücü-partikül etkileşimi olması önemli bir kriterdir (Turner 1991).

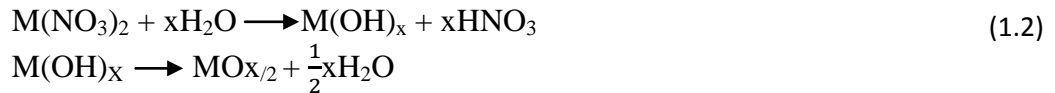
1.4.1. Sol-jel tepkimeleri

Yöntemin temelini, anorganik polimerizasyon tepkimeleri ile sol'ün jel fazı olarak isimlendirilen asit ve baz katalizör varlığında metal oksitlerin birbirine bağlanması sonucu ağ oluşumu daha da ötesi polikondenzasyon oluşumu oluşturur (Brinker vd 1988).

Sol-jel prosesinde kolloidin hazırlanması için başlangıç maddesi olarak metal alkoksit ve metal tuzları kullanılır. Örneğin alüminyum oksit için yaygın kullanılan başlangıç maddesi karbon içermeyen $Al(NO_3)_3$ inorganik tuzlar ve $Al(OC_4H_9)_3$ gibi organik bileşiklerdir.

Sol-jel prosesinin ilk basamağı, bir metal tuzun sulu solüsyonundan veya bir metal alkoksitinden sol hazırlamaktır. Bu basamağı hidroliz reaksiyonları takip etmektedir.

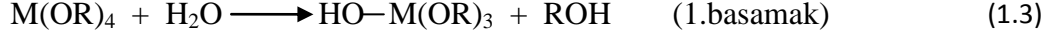
Metal tuzların metal oksitlere dönüşümünü gösteren hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları genel gösterimleri:



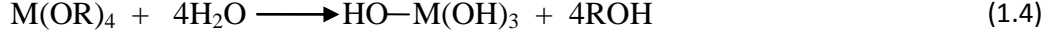
Sol-jel araştırmalarında çok yaygın olarak kullanılan başlangıç maddesi sınıfı alkoksitlerdir. Alkoksitlerin kullanılmasının üç önemli nedeni vardır:

1. Destilasyon ile safsızlıklarından kolayca ayrılabilen uçucu bileşiklerdir.
2. Alkol gibi organik çözücülerde çözünürler.
3. Isıtma veya hidroliz ile oksitlenirler.

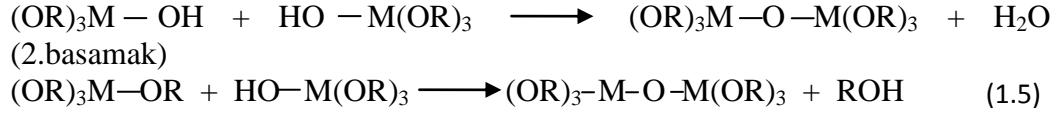
Popüler başlangıç maddelerinden metal alkoksitler yukarıda sayılanların dışında su ile hızlıca reaksiyon verirler. Ve bu reaksiyon hidroksil iyonları metal atomlarına atak yaptığından hidroliz olarak adlandırılır. Bu reaksiyon aşağıda gösterildiği gibidir:



Su ve katalizör miktarına bağlı olarak alkoksit gruplarının(-OR) tamamı hidroliz olabilir:



Veya $M(OR)_{4-n}(OH)_n$ şeklinde formülize edildiği gibi -OR gruplarının bir kısmı hidroliz olabilir. Kısmen hidroliz olmuş moleküller kondenzasyon reaksiyonu ile birbirleri ile bağlanabilirler:



Doğası gereği kondenzasyon su veya alkol gibi küçük molekül açığa çıkarır. Reaksiyonun bu tipi daha büyük moleküllerin oluşumunu devam ettirir ve bu moleküller polimerizasyon süreci ile gittikçe büyür.

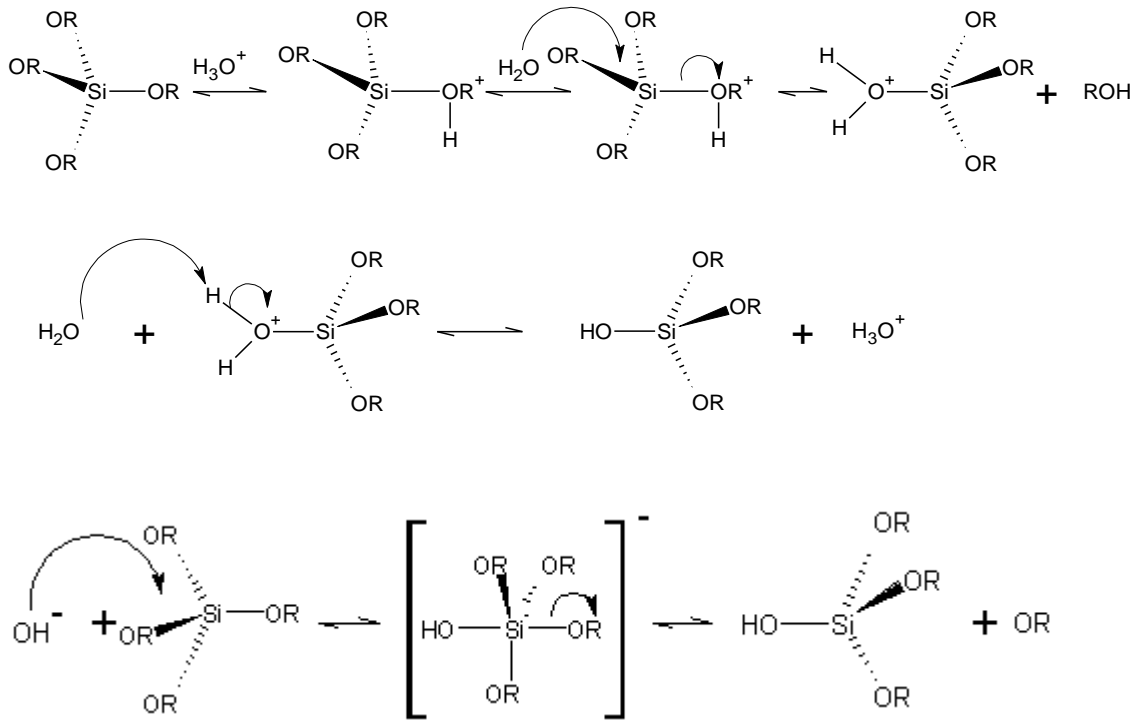
Metal alkoksitlerin reaktifliği, metal atomunun elektronegatifliğine ve doymamışlığına bağlıdır. Düşük elektronegatifliği ve koordinasyon sayısının tamamen dolu olması nedeniyle silisyum alkoksitler, yaygın olarak kullanılan diğer tetravalent metal alkoksitlerle kıyaslandığında oldukça düşük reaktiviteye sahiptir (Sanchez ve Ribot 1994).

Bazı tetravalent alkoksitlerin reaktiflik sıralaması aşağıdaki gibidir;



Metal alkoksitlerden silikon alkoksit hidrolize karşı oldukça karardır. Dolayısıyla hidroliz basamağı olarak isimlendirilen 1.basamak asit veya baz kullanımını gerektirir. Özetle katalizör olarak bazın kullanıldığı durumda hidroliz reaksiyonu su molekülündeki oksijen atomunun metal atomuna nükleofilik saldırısı ile 5 koordinasyon sayısına sahip silikon atom ihtiva eden SN2 mekanizması üzerinden gerçekleşir.

Diğer taraftan katalizör olarak asit kullanımı söz konusu olduğunda oksijen atomunun protonlanmasıyla ilişkili sınırlayıcı basamağı içeren SN1 mekanizması vasıtasıyla ilerler. Asidik katalizör baz katalizörden daha hızlı hidrolize yol açar. Sonuç olarak jel ağları için farklı final yapılarına neden olur (Nedelec 2007). Aşağıda sırasıyla asit ve baz katalizli hidroliz reaksiyonları yer almaktadır:



Şekil 1.8. Asit ve baz katalizli hidroliz tepkimeleri

Asidik koşullar altında -OR grubunun protonlanması gerçekleşir ve bu basamak oldukça hızlıdır. Protonlanmış -OR grubu merkez metal atomunun elektron yoğunluğunu düşüreceğinden elektrofilik karakterini arttırarak su molekülündeki oksijen atomunun nükleofilik saldırısını kolaylaştırır. Bazik koşullarda su molekülü ayrışması artarak hidroksil anyonu oluşur. Oluşan bu hidroksil anyonu nükleofilik olarak silisyum metaline saldırarak -OR grubunun ayrılmasını sağlar.

Su ve alkol karşılımları içerisinde yer alan alkoksi silanların hidroliz ve kondenzasyonları için amonyum hidroksit ve sodyum hidroksit baz katalizör, hidroklorik asit ve nitrik asit asit katalizör olarak kullanılır.

Hidroliz sırasında, peptizasyon da gerçekleşir. Peptizasyon çöktülerin bir çözücü yardımı ile dağıtılmasıdır. Böylece sol hazırlanmış olur. Peptizasyon bir dekoagülasyon olayıdır. Koagülasyon ise koloidal tanelerin elektrik yükünün sıfır olması sonucu büyüyerek çökmeleridir. Peptizasyonda kullanılan en uygun maddeler elektrolitlerdir. Elektrolitler taneciklere belli bir yük vererek kolloidlerin kararlı olmalarını sağlarlar.

Bir çökelti, negatif yüklü bir koloidal çözelti oluşturuyorsa OH⁻ iyonlarıyla (bazlarla), pozitif yüklü bir koloidal çözelti oluşturuyorsa H⁺ iyonlarıyla (asitlerle) peptitleştirilebilir. Eklenecek asit miktarı karışımın pH değeri ile ayarlanabilir. Çözeltiye verilen elektrolit gereğinden az veya çok olursa peptitleşme meydana gelmez. Gereğinden fazla verilen elektrolit, tanecikleri yüksüz bırakarak peptitleşmeyi önler. Az miktarda elektrolit çözeltiye verilirse, bu miktarın verdiği yük de yeterli olmayacağından çökelti durumu devam eder.

Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile polimerize oksit yapı oluşur. Çözeltideki polimerler kondenzasyon reaksiyonu ile büyürler. Bir süre sonra tek ve büyük bir polimer kütlesi bütün çözeltiyi kaplar. Bu nokta sol'den jelle geçiş noktasıdır. Çözeltinin viskozitesinin artışından belli olur. "Jel", katı ve sıvı faz arasında bir fazdır. Amorf ve amorfya yakın olup katı görünümündedir.

Oluşan jelin uygun ısı işlemlerden geçirilmesiyle tasarlanan malzemeye (cam, seramik) ulaşılır. Sol-jel yöntemi ile hazırlanan jeller kolloidal ve polimerik olmak üzere iki türdür:

➤ Kolloidal jeller: Kolloidal sistemler, birbiri içinde çözünmeyen farklı iki faz içerir. Bunlar; sürekli sistemler içinde askıda kalan sıvı, katı ve gaz fazlardır. Bu fazlardan çoğunlukta olanı ana faz, diğeri ise çok ince tanelerden oluşan disperse fazdır. Disperse faz, ana faz içerisinde homojen bir dağılım gösterir. Kolloidal olarak kullanılan taneciklerin boyutu 500 nm'nin altındadır.

➤ Polimerik jeller: Polimerik oksit jeller tamamen alkoksitlerin kullanıldığı sistemlerdir. Bu sistemlerde jelleşme, su ilavesi ile önce kısmen hidrolize olan metal alkoksitlerin sonradan polimerleşmesi ve oluşan polimerlerin tüm sistemi sarması sonucu oluşur.

Özetle; başlangıçta hammadde olarak inorganik metal tuzları ve metal alkoksitler gibi metal organik bileşikler kullanılır. Sol-jel prosesinde, hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonu sonucu sol yapı ardından jel elde edilir. Çözeltinin erken gelişen jelleşme reaksiyonlarını veya tanecik oluşum reaksiyonlarını ayarlamak üzere gereken miktarda baz veya asit katalizörü eklenir. Çözeltilerdeki tanecikler arasındaki uzaklıkların kısaltılması, var olan uzaklıkların korunması ve monodisperse taneciklerin çökeltilmesi ile aglomerasyonun önlenmesi için sol-jel iyi bir metottür.

Hidroliz ve kondenzasyon hızı, son ürünün parçacık boyutunu etkiler. Hidroliz ve kondenzasyon hızını etkileyen faktörlere değinilecek olursa;

➤ Elektronegatiflik: Metal atomlarının koordinasyon sayısı ile ilgili bir özellik olup, bu sayı arttıkça elektronegatiflik artar. Örnek olarak; $Ti(OEt)_4$ bileşiği $Si(OEt)_4$ ile karşılaştırıldığında hidrolizi beş katı daha hızlıdır. Buna bağlı olarak, silikon oksit için jelleşme süresi titanyum oksitin jelleşme süresinden çok daha fazladır.

➤ Alkoksit gruplarının sterik etkisi: Metal alkoksitlere bağlı -OR grubunun boyutu arttıkça hidroliz hızı azalır. Daha küçük boyuttaki OR gruplarının, su moleküllerine yönelmesi daha kısa zamanda gerçekleşir.

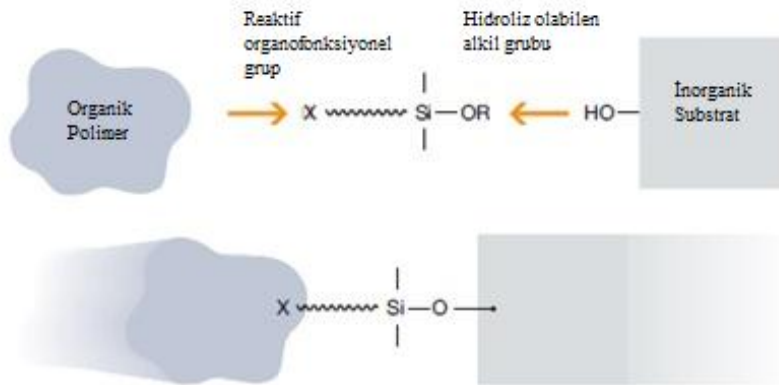
➤ Metal alkoksitlerin molekül yapısı: Merkezdeki metal iyonunun koordinasyon sayısı arttıkça hidroliz hızı düşer. Alkoksitler, oligomer oluşturmaya yönelirler. Buna bağlı olarak hidroliz hızı düşer. Bu reaksiyonlarda daha çok tercih edilen farklı oksitleri (TiO_2 , Al_2O_3 gibi) olduğu için n-Bütoksit ve n-Propoksittir. Bunlar geniş alkoksil grupları içerdiğinden, oligomer oluşumunu engellemez.

➤ **pH:** Hidroliz ve kondenzasyon olayları çözeltilerin pH'sından etkilenir. Asidik ortamda, kondenzasyon, hidrolize göre daha yavaştır. Yapılan bir çalışmada asit katalizli hidrolizde az dallanmış uzun polimer zincirler oluşurken, baz katalizli hidrolizde çok dallanmış kısa polimer zincirlerinin oluştuğu belirlenmiştir. Oluşan çapraz bağlantı zayıftır. pH arttıkça, gözenek hacmi ve oksit yüzey alanı artar. pH artışı, gözenek boyutunda da artışa neden olur.

1.5. Organofonksiyonel Silanlar

Organik ve silikon kimyası arasındaki sinerji 50 yıldan daha uzun bir süredir araştırılmaktadır ve bugün birçok uygulamada gerekli olan birçok organofonksiyonel silanın gelişmesini sağlamıştır (de Buyl 2005).

IPN yapılarının sentezinde çok fazla uygulaması olmayan organofonksiyonel silanlar, bir reaktif organik grubun fonksiyonelliği ile tek bir moleküldeki bir alkil silanın inorganik fonksiyonelliğini birleştiren hibrit bileşiklerdir. Bu özelliği ile organofonksiyonel silanlar organik polimerler ve inorganik materyaller arasında moleküler köprü olarak kullanılabilir.



Şekil 1.9. Organofonksiyonel silanların genel gösterimi. ("Wacker-Geniosil Silanes-Organofunctional Catalog" 2011)

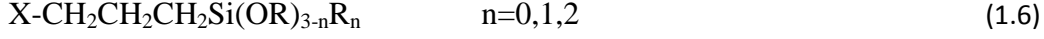
Organofonksiyonel silanlar silisyum atomları üzerinde 2 farklı reaktif grup taşıyan moleküller olduklarından dolayı çok çeşitli malzemelerle reaksiyona girebilirler. (örneğin; kovalent bağlar üzerinden organik yüzeyler ve organik reçinelerle veya bu malzemeler arasında bir polimerik geçiş tabakası ile)

Bağlama maddeleri olarak organofonksiyonel silanların değeri, cam elyaf (fiberglass) ile güçlendirilmiş kompozit geliştirilmesi sırasında 1940'larda keşfedilmiştir.

Bu tür silanlar için, mürekkeplerde, kaplamalarda ve dolgu macunlarında adhezyonu arttırmak veya plastiklerde ve kauçuklarda çapraz bağlanmaya izin verilmesi için katkı maddesi olarak kullanılması daha sonraları keşfedilmiştir (de Buyl 2005).

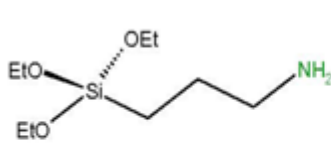
1.5.1. Organofonksiyonel silanlar ile bağlanma kimyası

Organofonksiyonel silanların tipik moleküler yapısı şu şekildedir:

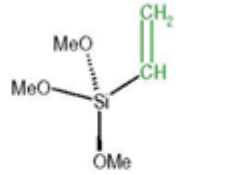


Metoksi, etoksi veya asetoksi grupları gibi -OR grupları hidroliz edilebilir gruplardır. X grubu, epoksi, amino, metakriloksi veya sülfido gibi organofonksiyonel gruptur. Si-alkil gruplarının varlığı, düşük yüzey gerilimi ve iyi ıslatma özelliği sağlar.

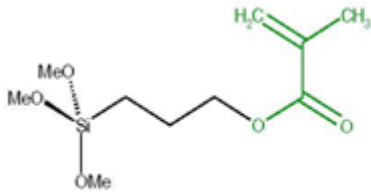
Silanların alkoksi grupları nemin varlığı ile reaktif silanol formuna hidroliz olurlar. Bu gruplar ya kendi kendilerine reaksiyon vererek oligomerik siloksan formuna geçerler ya da inorganik substrat ile reaksiyon verirler. Hidroksil grupları neredeyse bütün mineral ve metalik yüzeylerde mevcut olduğu için silan genellikle kondenzasyon reaksiyonuna uğrar ve kovalent olarak inorganik substrata bağlanır.



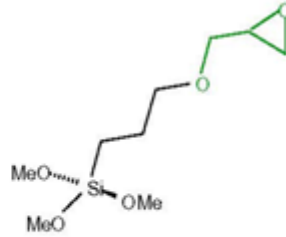
Amino-silan
 γ -Aminopropiltrioksisilan



Vinil-silan
Viniltrimetoksisilan



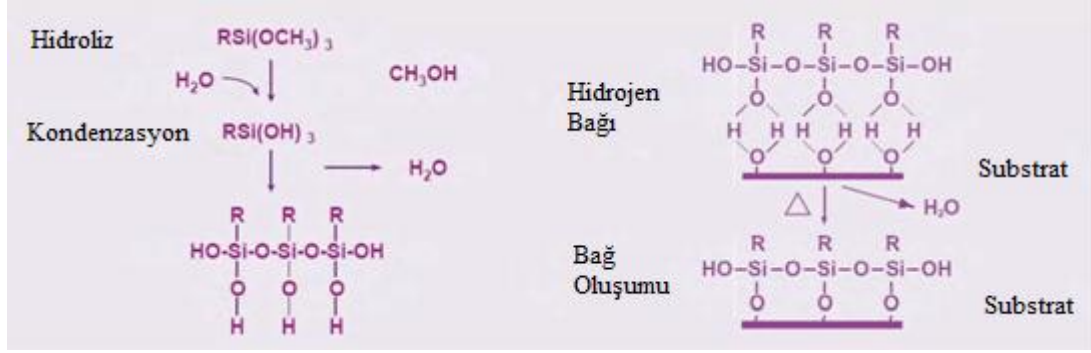
Metakriloksi-silan
 γ -Metakriloksipropiltrimetoksisilan



Epoksi-silan
 γ -Glisidoksipropiltrimetoksisilan

Şekil 1.10. Si atomundaki reaksiyon için, iki farklı fonksiyonellik gösteren organofonksiyonel silanların örnekleri: hidroliz edilebilir alkoksi grupları ve organofonksiyonel grup (de Buyl 2005)

Bu yüzey iyileştirilmesi, bağlanma ve inorganik-organik malzemeler arasında olduğu gibi çok farklı yüzeylerin kimyasal olarak birleştirilmesine izin verir.

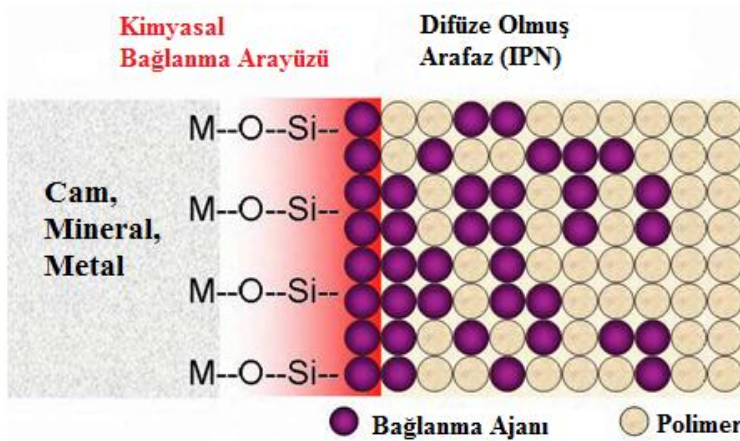


Şekil 1.11. Organofonksiyonel silanların hidroliz-kondenzasyonu ve inorganik yüzeye kovalent bağlanması (de Buyl 2005)

Organofonksiyonel silanların köprü oluşturma özellikleri genellikle 3 uygulama alanı için önemlidir:

- 1) Çok çeşitli substratlar için kaplamanın tutunmasını, yapışkanlığını ve sızdırmazlığını geliştirir.
- 2) İnorganik doldurucuların organik reçinelere kimyasal olarak bağlanmasına olanak sağlar ve uyumluluğu geliştirir.
- 3) Nemle kürenen yapıştırıcılar ve sızdırmazlık ürünleri, boyalar, vernikler ve termoplastikler gibi organik polimerler için çapraz bağlayıcı olarak işlev görür ("Wacker-Geniosil Silanes-Organofunctional Catalog" 2011).

Organofonksiyonel silanların özelliklerinin reçine ile tepkimeye giren silan üzerindeki uygun gruplar ile reçinenin reaktivitesinin eşleşmesi gerekir (epoksi veya amino grupları epoksi reçinelerle reaksiyon verir, amino grupları fenolik reçinelerle veya bir metakrilat grubu doymamış polyester reçineler üzerindeki stiren grupları ile reaksiyon verir). Ayrıca organofonksiyonel silan, bitişik-komşu reçinenin çözünürlük parametresi ile ara yüzeyde düzgün bir geçiş sağlamak için eşleşmelidir. Ara faz sınırında bir iç içe geçmiş ağ oluşumu önemlidir ve muhtemelen termoplastik polimerlerle birlikte gözlenen geliştirilmiş adezyonu da açıklar.



Şekil 1.12. Bir inorganik cam, mineral, metal substrat ve bir organik polimer arasındaki ara fazda organofonksiyonel silan tarafından oluşturulmuş IPN yapısı (de Buyl 2005)

Organik polimerlerin organofonksiyonel silanlara bağlanma mekanizması polimerlerin kendileri gibi değişkendir.

En önemli mekanizmalar;

➤ Endcapping: Burada, silanların organofonksiyonel grubu başlangıç maddesinin terminal fonksiyonel grubu ile kovalent bağ oluşturarak reaksiyon verir.

➤ Radikal aşılama: Doymamış silanlar, vinil veya metakriloksisilanlar gibi, radikal aşılama reaksiyonu ile polimer halkasına bağlanabilir.

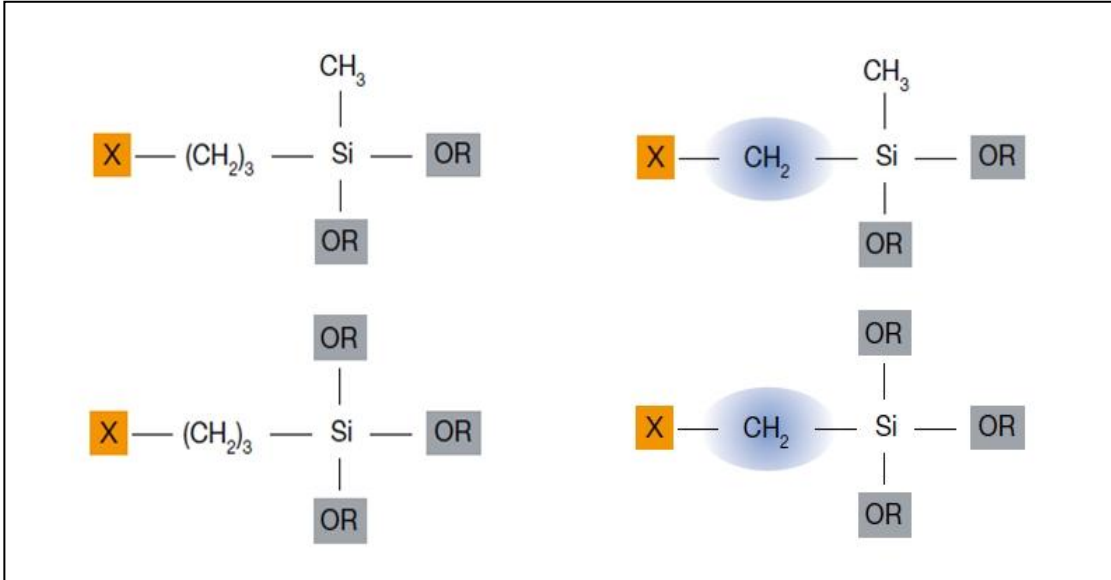
➤ Kopolimerizasyon: Silanların polimerleşebilen organofonksiyonel grupları (metakriloksi veya vinilsilan gibi) polimer oluşumu esnasında halkaya birleştirilir.

Bütün bu 3 yöntem silan modifiyeli polimerlerle yapılır. Bu polimerler Si-alkoksi gruplarının geri kalanının çapraz bağlanması aracılığıyla stabil siloksan bağlarını oluşturur. Benzer şekilde dolduruculara veya diğer inorganik yüzeylere de bağlanabilir ("Wacker-Geniosil Silanes-Organofunctional Catalog" 2011).

Çoğu varolan organofonksiyonel silanlar silikon atomu ile fonksiyonel grup arasında propilen grubuna sahip trialkoksisilanlardır. Propilen grubuna sahip dialkoksisilanlar da mevcuttur fakat trialkoksisilanlar kadar pratikte önemleri yoktur.

α -silanlar, silisyum atomu ile fonksiyonel grup arasında alışılmış propilen köprüsü yerine metilen köprüsüne sahip olan yapıları ile oldukça reaktif ve buna bağlı olarak da uygulama alanı çok geniş bileşiklerdir.

Bu bileşiklerin reaktif olma durumu fonksiyonel grup ile Si atomunun elektron etkileşimlerinden kaynaklanır ve sadece tek bir boşluk bulunması halinde görülebilir. Bu olgu α -efekti olarak adlandırılır.



Şekil 1.13. Propilen köprüsüne sahip γ -silanlar ile metilen köprüsüne sahip α -silanların yapı karşılaştırılması

Silikon atomuna bağlı, yani bir metilen köprüsü ile ayrılan bir pozisyonda olan nitrojen veya oksijen gibi bir elektron verici grup silikon atomunun alkoksi gruplarını aktive eder. Böylece bu gruplar nükleofillere karşı daha iyi reaktiviteye sahip olur ve bu da suyun eklenmesiyle daha hızlı bir şekilde hidroliz olmalarından anlaşılır.

Doymamış silanlar, özellikle de vinil ve metakriloksisilanlar, kopolimerizasyon veya aşılama reaksiyonları aracılığı ile polimer zincirine birleştirilebilir ve ayrıca bunlar organik polimerler için önemli çapraz bağlayıcılardır. Suyun varlığında silanların alkoksi grupları silanol grubu formuna hidroliz olur. Bu silanol grupları arasındaki kondenzasyon reaksiyonları siloksan ağını oluşturur ("Wacker-Geniosil Silanes-Organofunctional Catalog" 2011).

Organofonksiyonel silanlar mineral dolgu iyileştirilmesi, çapraz bağlanma ve adezyon destekleyici olarak üç alanda büyük fayda sağlarlar.

➤ Mineral Dolgu İyileştirilmesi

Mineral dolgular, organik polimerlerin, termoplastiklerin veya termosetlerin kuvvetlendirilmesi için giderek daha önemli hale gelen düzenleyicilerdir. Fakat mineral dolgu maddelerinin yüzeylerindeki hidroksil grupları hidrofildir ve bu organik gruplarla uyumsuzluk oluşturur. Organofonksiyonel silanlar dolgu maddelerini daha uyumlu olmasını ve polimer içinde daha kolay dağılmasını sağlamak için dolgu maddelerinin yüzeyine uygulamak için idealdir. Yüzeyinde hidroksil grubu olan alüminyum veya silikon içeren her minerale organofonksiyonel silanlar ile muamele edilebilir (silika, cam boncuk, kuartz, kum, talk, mika veya doğal kalsiyum silikat vb).

Bunlar dolgu maddelerinin dispersiyonunu kolaylaştıracak ve polimere yapışarak ıslanmayı arttıracaktır. Bu da düşük dolgu maddesi/polimer karışım viskozitesi ve gelişmiş mekanik özelliklerle sonuçlanır.

➤ Çapraz Bağlanma

Polimerler ve polimerik kompozitler, mühendislik malzemeleri olarak artan bir dikkat çekiciliğe sahiptir. Düşük maliyet ve düşük yoğunluk, ekstrüzyon ya da enjeksiyonla kalıplama işlemleri kullanılarak kolay birleştirme ve korozyonla ilgili sorunların doğal olarak olmayışından dolayı metal veya metal alaşımları ile karşılaştırıldığında oldukça rekabetçi ürünlerdir.

Bu tür plastiklerin performansını arttırmanın bir yolu onları bazı derecelerde çapraz bağlamaktır. Organofonksiyonel silanların kullanıldığı en bilinen örnek, polietilenin çapraz bağlanması ile oluşan çapraz bağlı PE veya PEX'dir. Başlatıcı olarak peroksit kullanılarak, PE zincirleri üzerine vinil-fonksiyonlu alkoksi silanların aşılması ile elde edilir. Vinil grupları PE omurgasına aşılana ve alkoksi silanların grupları da ısı ve neme maruz kaldığında PE zincirleri arasında ardışık bir çapraz bağlanmaya olanak sağlar. Başlıca uygulama yerleri çeşitli özellikteki borular, tel ve kabloların korunması alanlarındadır.

Benzer olarak, çapraz bağlanma termoplastik vulkanizasyonda mekanik özelliklerin geliştirilmesinde, dinamik vulkanizasyon işlemi boyunca ve silanların çapraz bağlayıcı, adezyon düzenleyici ve ara madde olarak dolgu maddelerinin in situ üretilmesi gibi önemli roller oynadığı yerlerde kullanılır.

➤ Adezyon düzenleyici

Organofonksiyonel silanlar yüzey modifikasyonları için kullanılırlar. Katkı maddeleri olarak, iyi yüzey ıslanmasını sağlayan düşük yüzey gerilimleri, farklı yüzeylerle olan reaktiviteleri, etkileşim yaratmadaki kabiliyetleri ve substrat ile adhesiv yüzey arasında uygun bir geçiş ara fazı oluşturması sayesinde benzemeyen malzemeler arasında adezyonu geliştirebilirler (de Buyl 2005).

1.6. Serbest Radikal Başlatıcılar

Polimerizasyon yöntemleri iki ana başlık altında toplanabilir:

- 1)Aşamalı (Kondenzasyon) polimerizasyon
- 2)Katılma polimerizasyonu

1.6.1. Aşamalı Polimerizasyon

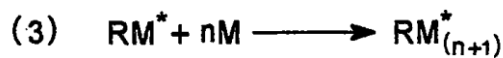
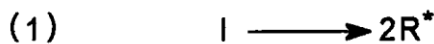
Aşamalı polimerizasyon, kondenzasyonu polimerizasyonu adı ile de bilinir. Bunun nedeni ise polimerizasyonun aynen bir kondenzasyonu reaksiyonu gibi yürümesine dayanır. Bu polimerizasyonda benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel monomerler genellikle küçük bir molekülü açığa çıkararak birleşir ve oligomerleri oluşturur. Bu oligomerler de ya monomerlerle ya da diğer oligomerlerle birleşerek polimerleri meydana getirirler.

1.6.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonundaki monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirlerini oluştururlar. Bu polimerizasyonda, stiren, etilen, vinilklorür gibi dien veya doymamış bağlar içeren monomerler kullanılır.

Zincir polimerizasyonu, serbest radikaller, anyonik veya katyonik sistemler üzerinden yürüyebilir. Tüm bu zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli ortak özelliği, polimer zincirinin çok kısa sürede (0,1 sn gibi) yüksek molekül ağırlığına ($10^5 - 10^7$ gibi) ulaşabilmesidir.

Katılma polimerizasyonunun mekanizması aşağıda verildiği gibidir:



Burada **I** başlatıcıyı, **R*** aktif merkezi ve **M** monomeri gösterir. Ucunda aktif bir merkezi bulunan polimer zinciri ise **RM_(n+1)** ile gösterilmiştir. Polimerizasyon, ortamında bulunan diğer aktif merkezler ile şartlara göre değişik oranlarda sonlanır.

Başlatıcı sistemler; anyonik, katyonik ve serbest radikal olmak üzere üç grupta toplanır. Bu sistemleri belirleyen, monomere bağlı olan süstitüe gruplarıdır.

1.6.2.1. Anyonik Polimerizasyon

Stiren, metil metakrilat, vinilklorür ve akrilonitril gibi kuvvetli elektronegatif grupları içeren monomerler anyonik polimerizasyon verebilirler. Başlatıcı seçimini, monomerde bulunan süstitüe gruplarının elektron çekme yeteneği belirler.

Bu tür reaksiyonlar protik ortamda gerçekleşir. Ortam aprotik ise, “yaşayan polimerler” olarak adlandırılan polimerler elde edilir. Yaşayan polimerler, ortamdaki monomerler bittiği halde sonlanmazlar, ortama tekrar monomer ilave edildiğinde polimerizasyona devam ederler.

1.6.2.2. Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerleşmede üç tür başlatıcı kullanılır.

- Klasik mineral asitleri: HCl, H₂SO₄, HClO₄, H₃PO₄, Cl₃CCOOH bu gruba girer.
- Lewis asitleri ve Friedel Craft'ın katalizörleri: Bu sınıfa AlCl₃, BF₃, TiCl₄, SnCl₄, R₃Al, PF₅ girer.
- Kararlı karbenyum tuzları: (C₇H₇)⁺PF₆⁻ ve (C₆H₅)₃C⁺SnCl₆⁻ bu grubun üyesidirler.

Polimerizasyonun ilerleme (çoğalma) hız sabiti ve mekanizması, monomerin yapısına (rezonans, sterik ve polar etkilerine), karşı iyon türüne, çözücüye (polarlığa ve hidrojen bağı verebilme yeteneğine) ve sıcaklığa bağlıdır.

1.6.2.3. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonlar radikalik mekanizma üzerinden yürürler. Polimerizasyondaki radikaller, etkin bir başlatıcının ısısal, fotokimyasal veya radyasyon ile kovalent bağlarının homolitik olarak parçalanması sonucunda oluşturulur. Oluşan bu radikallerin aktiviteleri, monomerlerin sahip oldukları aktivitelerinden daha yüksek olduklarından dolayı monomerler ile tepkimeye girerek aktif bir merkez üretirler ve zincir reaksiyonu başlatırlar.

Serbest radikal polimerizasyonu üç ayrı aşamadan oluşur:

a) **Başlama aşaması**

Bu aşama iki ayrı reaksiyondan oluşur. İlk reaksiyonda başlatıcı (I), homolitik olarak parçalanarak bir çift serbest radikali (R[•]) verir.



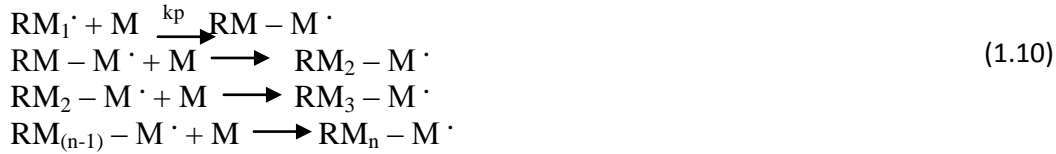
Burada dikkat edilmesi gereken nokta, başlatıcının etkisinin çok ender olarak %100'e ulaşmasıdır. Bunun nedeni ise kafes etkisi olarak bilinen ve başlatıcının uğramış olduğu homolitik parçalanması sonunda oluşan serbest radikallerin daha birbirinden uzaklaşmadan birbiriyle tekrar birleşmesidir.

Başlama basamağının ikinci reaksiyonunda ise serbest radikal, sahip olduğu çiftleşmemiş elektron yapısı nedeniyle çift bağı taşıyan vinil tipindeki monomere katılarak bir aktif merkezi meydana getirir.



b) İlerleme aşaması

Bu aşamada M ile gösterilen monomerlerin, $RM\cdot$ ile gösterilen aktif merkeze teker teker katılmasıyla polimerler ortaya çıkar.



c) Sonlanma aşaması

Sonlanma aşamasının değişik şekilleri vardır. Bunlardan bir tanesi "birleşme ile sonlanma"dır.

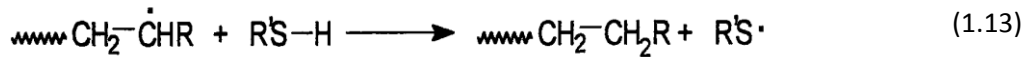


Diğer bir sonlanma şekli de orantısız sonlanmadır.



Bu tür sonlanma ile polimerlerden bir tanesi çift bağına sahip olurken, diğeri protonu kopararak tek bağına sahip olur.

Üçüncü bir sonlanma türünü zincir transfer reaksiyonları oluşturur. Bu tür bir sonlanma için genellikle merkaptanlardan (RSH) faydalanılır.



Oluşan aktif merkez ($\text{R}'\text{S}\cdot$) ise başka bir monomer ile reaksiyona girip yeni bir zincirin oluşmasını sağlar.

Transfer reaksiyonları merkaptanlar gibi transfer reaktantlar ile sınırlı değildir. Başka monomere, polimer zincirlerine, başlatıcıya, çözücüye ve safsızlıklara da transfer reaksiyonlar gerçekleşebilir.

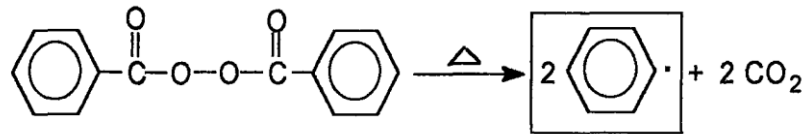
Genellikle monomerler, başlatıcıların oluşturdukları serbest radikaller ile çabuk reaksiyon verir ve polimerizasyon işlemini başlatırlar. Yine de bazı durumlarda, büyüyen zincirler, bir başlatıcı molekülüne atak ederek polimerizasyonu sonlandırabilir. Böylece polimerlerin molekül ağırlığı düşer.

Başlatıcının oluşturduğu serbest radikaller, polimerizasyonu başlatabilecek etkiye sahip olmalıdır. Bazı radikaller, monomerlerin çift bağlarına katılacaklarına, bir molekülden hidrojen koparırlar (dialkilperoksit veya peresterler bunu tercih ederler). Böyle bir hidrojenin koparılması ise graft polimerizasyonuna yol açabilir.

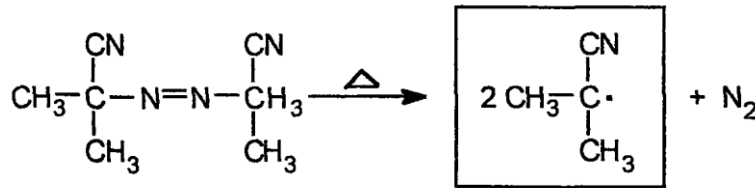
Serbest radikal oluşum yöntemleri:

➤ Başlatıcının Isısal Bozunumu

Bu yöntem organik peroksitlere, hidroperoksitlere, azo ile diazo bileşiklerine uygulanır. Örneğin benzoilperoksit (BPO) ısıtıldığı zaman iki tane fenil radikalinin yanısıra karbondioksit gazı açığa çıkar.



İkinci örnek olarak, kararsız azo grubu içeren bileşiklerden kısaca AIBN olarak da bilinen 2,22-azo (bis izobutironitril)'in ısısal bozunması verilebilir.



➤ Redoks Reaksiyonlar

Redoks reaksiyonları, özellikle emülsiyon polimerizasyonunu uygulayan sanayi sektöründe önemli bir yer kapsar. Örneğin sentetik kauçuk üretiminde çok fazla kullanılmaktadır. Çünkü bu işlem düşük sıcaklıkta gerçekleşebilir. Redoks polimerizasyonu ile radikalleri oluşturabilmek için gerekli aktivasyon enerjisi 40 kJ/mol'dur. Oysa ısısal polimerizasyonda bu miktar 130kJ/mol'ü bulur.

Redoks reaksiyonunun başlama aşamasında polimerizasyonu başlatabilecek aktiviteye sahip bir tek serbest radikal oluşur. Genellikle elektron transferi iki ayrı molekül arasında gerçekleşmesine karşın, bazen aynı molekülün içinde de gerçekleşebilir.

Geçiş metal türevlerinin kullanılması durumunda elektron transfer basamağında bir radikal oluşurken, metalin yükseltgenme fazı değişir. Geçiş metali içermeyen sistemlerde ise hem yükseltgenme hem de indirgenme bileşenleri bir çift radikali oluştururlar.

➤ **Fotokimyasal Reaksiyonlar**

Bazı monomerler ışığı doğrudan absorblayarak radikal türlerini üretebilir. Birçok vinil bileşiği üzerinde yapılan çalışmalar, monomerden radikal oluşturulabildiklerini göstermiştir.



Bu parçacıklar, monomer moleküller ile etkileşerek uzun zincirlere dönüşebilirler. UV ile aydınlatıldığında polimerizasyon ve kopolimerizasyon veren bazı monomerler şunlardır; Allil metakrilat, stiren, metil metakrilat, baryum akrilat, tetrafloroetilen.

Monomerlerin aydınlatarak doğrudan radikal oluşumunun ve absorpsiyon karakterinin yeterli olmamasından dolayı teknik uygulamalarda pek önemli bir alana sahip değildir.

Fotobaşlatıcılar, radikal polimerizasyonu için iki gruba ayrılırlar:

- 1) Molekül içi (intramoleküler) bağ yarılmasına uğrayan fotobaşlatıcılar (örneğin; asetofenon türevleri)
- 2) Hidrojen veren ile alan moleküller arası (intermoleküler) fotobaşlatıcılar (örneğin; benzofenon, benzil ve kinon türevleri)

2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI

Literatürde karşılaşılan çalışmalar genel olarak poliüretan, poliester, epoksi, akrilat veya bunların kombinasyonları üzerine IPN sistemlerinin oluşturulması üzerinedir. Az sayıda da silan içeren sistemlerle IPN yapılarının oluşturulması çalışılmıştır.

Hsieh ve arkadaşları 2-hidroksietil metakrilat terminalli poliüretan (HPU) ve farklı eter tip polioller ile elde edilmiş poliüretanların IPN'lerini eşzamanlı çözelti polimerizasyonu ile hazırlamışlardır. Kim ve arkadaşları poliüretan ve polistiren veya polimetilmetakrilatlardan oluşmuş eşzamanlı IPN sistemlerin sentezi ve morfolojisini çalışmışlardır ve bu çalışmanın devamında da yoğunluğunu ve camsı geçiş sıcaklıklarını da çalışmışlardır. Yoon ve arkadaşları bir seri poliüretan ve poliakrilat IPN sistemlerini çalışmışlardır. Djomo ve arkadaşları ile Morin ve arkadaşları da ayrıca poliüretan-polimetilmetakrilat sistemlerini çalışmışlardır. Hutchinson ve arkadaşları ise bir seri poliüretan-poliester IPN'leri geliştirmişlerdir.

IPN üzerine yapılan bahsedilen çalışmalar yapıların morfolojisi ve fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Lee ve arkadaşları ise poliüretan-poliester IPN polimerizasyonlarını infrared kullanarak incelemişlerdir. Ve üretan polimerizasyonun kinetiği bulk ve çözelti ortamında aynı olmadığını söylemişlerdir. Matsumoto ve arkadaşları da poliüretan ağ oluşumuna yol açan çapraz bağlanma reaksiyonları, poliüretan ağları ve lineer polimetakrilatları içeren yarı-IPN'lerin reaksiyon mekanizmaları ve hem poliüretan hem de polimetakrilat ağı içeren eşzamanlı IPN reaksiyon mekanizmaları çalışmıştır.

Diğerlerine göre farklı bir çalışma olan doymamış poliester/epoksi temelli karbonsiyahı içeren IPN sistemler Shih ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. IPN yapılarının karbon siyahı eklenerek yüksek sıcaklıklarda parlama direnci geliştirilmiş ve bozunma süreçlerini inhibe edilmiştir.

Akrilatlı bileşikler kullanarak UV-sertleştirme yapılan IPN sistemleri de literatürde mevcuttur. Kayama-Apohan ve arkadaşları akrilatlı üretan oligomerleri taşıyan Bisfenol A veya 6F Bisfenol A temelli ve üretan oligomer içeren vinileterle fonksiyonlandırılmış polidimetilsiloksan temelli eşzamanlı IPN sentezini tanımlamışlardır. Bu sistemlere UV-sertleştirme işlemi uygulanmış ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Simić ve arkadaşları ise dallanmış poliester ve 2-etilhekzil akrilat bulunan IPN sistemlerini üretmişler ve ısı ile UV sertleştirme işlemleri uygulayarak çift yönlü kürleme ile IPN sistemlerinin oluşabileceğini bildirmişlerdir.

Silan sistemlerini kullanarak IPN yapılarının oluşturulmasında farklı örnekler literatürde mevcut değildir. Taylandlı bilim adamları Trakulsujaritchok ve arkadaşları eşzamanlı poliüretan/polietilmetakrilat IPN sistemi 70PUR/30PEMA kompozisyon oranında tek seferde sentezlemişlerdir. Bu sistem içerisine dolgu maddesi olarak silika katılması camsı geçiş sıcaklığı, dinamik-mekanik özellikleri ve mekanik-termal özellikleri açısından IPN'in özelliklerine etkisini çalışmışlardır. Jackson ve arkadaşlarının sentezlediği organik-inorganik IPN yapıları, sol-jel yöntemiyle sentezlenmiş SiO₂ inorganik fazına ve poli-2-hidroksietil akrilat organik fazına sahiptir.

Ayrıca tetrakis(2-akriloksi-etoksi silan) ilavesi de çalışılmış ve fazlar arasındaki karışımı desteklediği görülmüştür. Jensen ve arkadaşları bir epoksi-silan IPN modelini fiber matriksli ara fazda bulunan moleküler yapıları taklit etmek için sentezlemiştir. Oluşturdukları bu IPN yapılarının viskoelastik özelliklerini incelemiştir. Yoo ve arkadaşları polidimetilsiloksan PDMS kullanarak IPN sistemleri oluşturmuşlar ve bunların mekanik, tokluk ve genişleme özelliklerini incelemiştir.

Peterson ve arkadaşları kendi kendini iyileştiren yüzeylerde IPN'lerin kullanımını araştırmışlar ve değişen lineer polimer yüzdesine bağlı olarak IPN yapılarının sıcaklıkla kendi kendine iyileşmenin oluşup oluşmayacağını bildirmişlerdir. IPN yapılarının polimerizasyonu için radikal başlatıcı kullanmışlardır.

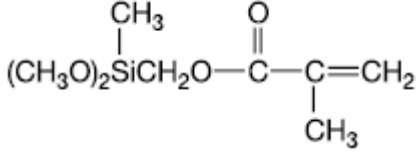
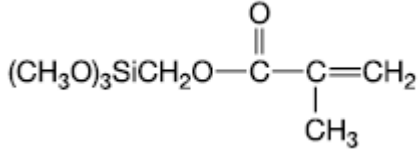
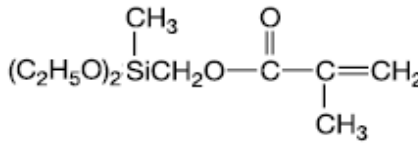
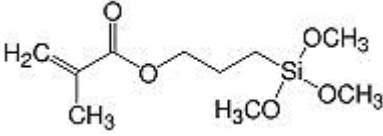
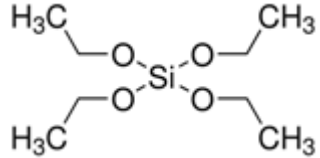
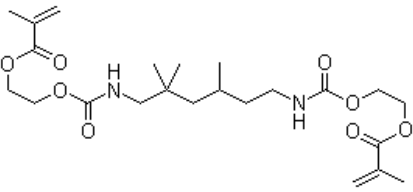
3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Çalışmalar sırasında kullanılan kimyasallar ve özellikleri Çizelge 3.1 'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Kimyasal Adı	Kısa Adı	Kimyasal Formülü	Saflık	Üretici Firma
(Metakriloksimetil) metildimetoksisilan	XL-32		% 97	Wacker
(Metakriloksimetil) trimetoksisilan	XL-33		% 96	Wacker
(Metakriloksimetil) metildietoksisilan	MDES		% 97	Abcr
3-Metakriloksipropil trimetoksisilan	MEMO		% 98	Aldrich
Tetraetoksisilan	TEOS		% 99.9	Evonik
Üretan dimetakrilat	UDMA		% 99.9	Evonik

Çizelge 3.1'in devamı

Dietilen glikol dimetakrilat	DEGDMA		% 100	Aldrich
Formik asit	FA		% 100	Merck
Hidroklorik asit	HCl	H — Cl	% 37	Merck
Nitrik asit	HNO ₃		% 65	Merck
Fenil bis (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfin oksit	Irgacure 819		-	Ciba
1- Hidroksi sikloheksil fenil keton	Irgacure 184		-	Ciba
Tert- amil peroksi 2- etil hekzanoat	Trigonox 121		% 95	Akzo Nobel

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Çalışmalar sırasında ihtiyaç duyulan ve oluşan ürünlerin karakterizasyonları için kullanılan cihazlar Çizelge 3.2. 'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan cihazlar ve çalışmalardaki kullanım alanları

Cihazın Adı	Markası	Çalışmalardaki kullanım
UV etüvü	Yerli (Yaptırıldı)	UV ile IPN üretiminde kullanıldı.
Etüv	Heraus	Isı ile IPN üretiminde kullanıldı.
Magnetik Karıştırıcı	Variomag Multipoint	Magnetik karıştırma işleminde kullanıldı.
Terazi	Precisa XB 620 M	Tartım işlemlerinde kullanıldı.
Basınç kabini	Yerli (Yaptırıldı)	Isı ile polimerizasyon için kullanıldı.
Ultrasonik Banyo	Bandelin Sonorex RK 106 S	Stok çözeltilerin homojen hale getirilmesi için kullanıldı.
Mikrosertlik Cihazı	Buehler	Elde edilen polimerlerin hassas olarak sertliklerinin ölçülmesi için kullanıldı.
FT-IR Spektrofotometresi	Bruker Tensor 27 model FT-IR Spektrofotometresi	Hazırlanan karışımların ve elde edilen polimerlerin karakterizasyonunda
DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)	PerkinElmer DSC-4000	IPN'lerin karakterizasyonu için kullanıldı.
¹³ C NMR	Bruker Superconducting FT.NMR Spectrometer Avance TM 300 MHz WB	IPN'lerin karakterizasyonu için kullanıldı.
TGA/DTA	Perkin Elmer Pyris 1	IPN'lerin karakterizasyonu için kullanıldı.
SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)	LEO 1430	IPN'lerin yüzey karakterizasyonu için kullanıldı.

3.2. Metot

3.2.1. İnorganik matriksin hazırlanması

İnorganik matriksleri hazırlamak için dört farklı akrilat içeren silan yapısı kullanılmıştır. Kullanılan α -silanlar; metakriloksimetil metildimetoksisilan (XL 32), metakriloksimetil trimetoksisilan (XL33), metakriloksimetil metildietoksisilan'dır. Aralarındaki farklılıkları kıyaslamak için kullanılan diğer bir silan ise γ -silan sınıfına ait olan metakriloksipropil trimetoksisilan (MPTS)'dir. Bütün sistemlerin içerisinde inorganik bir ağ yapısının oluşabilmesi için akrilat fonksiyonlu silan ile 1:1 (n/n) oranda TEOS kullanılmıştır. Katalizör olarak kullanılan formik asit miktarı sabit olarak FA/Si=1/25 olarak tutulmuştur. Hidroliz için gerekli su miktarı ise OR/H₂O = 1,5 olarak ayarlanmıştır.

3.2.1.1. Metakriloksimetil metildimetoksisilan (XL 32) kullanılarak hazırlanan inorganik matriks

16,34 g (0,08 mol) XL 32 tartılıp üzerine 16,64g (0,08 mol) TEOS eklenir ve manyetik karıştırıcının üzerine alınır. 0,29 g (0,0064 mol) formik asit ile 5,76 g (0,32 mol) H₂O ayrı bir yerde karıştırılır ve damla damla karıştırıcı üzerindeki silan karışımına ilave edilir. Hidrolizin tamamlanması için bir gece karışmaya bırakılır.

3.2.1.2. Metakriloksimetil trimetoksisilan (XL 33) kullanılarak hazırlanan inorganik matriks

17,62 g (0,08 mol) XL 33 tartılıp üzerine 16,64g (0,08 mol) TEOS eklenir ve manyetik karıştırıcının üzerine alınır. 0,29 g (0,0064 mol) formik asit ile 6,72 g (0,37 mol) H₂O ayrı bir yerde karıştırılır ve damla damla karıştırıcı üzerindeki silan karışımına ilave edilir. Hidrolizin tamamlanması için bir gece karışmaya bırakılır.

3.2.1.3. Metakriloksimetil metildietoksisilan (MDES) kullanılarak hazırlanan inorganik matriks

18,59 g (0,08 mol) metakriloksimetil metildietoksisilan tartılıp üzerine 16,64g (0,08 mol) TEOS eklenir ve manyetik karıştırıcının üzerine alınır. 0,29 g (0,0064 mol) formik asit ile 5,76 g (0,32 mol) H₂O ayrı bir yerde karıştırılır ve damla damla karıştırıcı üzerindeki silan karışımına ilave edilir. Hidrolizin tamamlanması için bir gece karışmaya bırakılır.

3.2.1.4. Metakriloksipropil trimetoksisilan (MEMO) kullanılarak hazırlanan inorganik matriks

19,87 g (0,08 mol) metakriloksipropil trimetoksisilan (MEMO) tartılıp üzerine 16,64g (0,08 mol) TEOS eklenir ve manyetik karıştırıcının üzerine alınır. 0,29 g (0,0064 mol) formik asit ile 6,72 g (0,37 mol) H₂O ayrı bir yerde karıştırılır ve damla damla karıştırıcı üzerindeki silan karışımına ilave edilir. Hidrolizin tamamlanması için bir gece karışmaya bırakılır.

3.2.2. IPN yapıların elde edilmesi

Hazırlanan inorganik matrisler Çizelge 3.3.'de belirtilen oranlarda organik matrisler ile karıştırılmıştır. IPN yapılarının oluşturulması için radikal polimerizasyon türleri içerisinde ilk önce ısı ile polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem ile oluşturulacak polimerler için DEGDMA ve UDMA olmak üzere iki farklı organik matris seçilmiştir. Ancak elde edilen polimerlerin sonuçları karakterizasyon testleri için uygun olmadığından diğer bir teknik olan UV ile polimerizasyon yöntemi kullanılarak IPN yapılar oluşturulmuştur. Bu yöntem ile oluşturulacak polimerler için sadece UDMA organik matris olarak seçilmiştir.

Çizelge 3.3. IPN yapılarının oluşturulması için belirlenen inorganik ve organik matris yüzde oranları

		ORGANİK	İNORGANİK
DEGDMA	1.SİSTEM	0	100
	2.SİSTEM	25	75
	3.SİSTEM	50	50
	4.SİSTEM	75	25
	5.SİSTEM	100	0
UDMA	6.SİSTEM	0	100
	7.SİSTEM	25	75
	8.SİSTEM	50	50
	9.SİSTEM	75	25
	10.SİSTEM	100	0

XL 32 kullanılarak hazırlanan inorganik stoktaki toplam katı miktarı % 45 olarak hesaplanmış ve bu sistem "A" olarak kısaltılmıştır. XL 33 kullanılarak hazırlanan sistemde ise katı oranı % 41 olarak hesaplanmış ve bu sistem "B" olarak belirlenmiştir. Aynı şekilde MDES sisteminin katı oranı % 42'dir ve "C" denilmiştir. Son olarak MEMO içeren sistemin toplam katı oranı ise % 44 olarak hesaplanmış ve bu sisteme de "D" sistemi denmiştir.

3.2.2.1. Isı ile polimerizasyon yöntemi

Isı ile polimerizasyon yöntemi kullanılarak elde edilmek istenen polimer yapılar için uygun olan başlatıcılar arasında denemeler yapılmıştır. En iyi sonucun ağırlıkça % 1,1 Trigonox 121 (T 121) eklenerek polimerleştirilen sistemlerde olduğu görülmüş ve bütün polimerler bu oran üzerinden hazırlanmıştır.

Inorganik matris miktarları belirlenirken katı oranları esas alınmıştır. Kısaltmaları yapılan sistemler Çizelge 3.3. 'deki sıra takip edilerek içerisine eklenecek organik matris ve radikal başlatıcı miktarları hesaplanmıştır. Buna göre Çizelge 3.4 'de verilen ağırlıklarda inorganik ve organik matrisler homojen olana kadar karıştırılmıştır. Daha sonra üzerine belirlenen miktarlardaki başlatıcılar eklenip 5 dakika süre ile karıştıktan sonra, ucu yakılarak kapatılmış 10ml'lik plastik şırıngalar içerisine 8 g tartılmış ve çözelti piston ile içeride hava boşluğu kalmayacak şekilde sıkıştırılmıştır.

Çizelge 3.4. Hazırlanan sistemlerin içerik tablosu

	Sistemin Adı	İnorganik matriks	Organik matriks	Trigonox 121
(XL32)	A1 Sistemi	10 g	-	0,11 g
(XL32+DEGDMA)	A2 Sistemi	10 g	1,5 g	0,13 g
(XL32+DEGDMA)	A3 Sistemi	10 g	4,5 g	0,16 g
(XL32+DEGDMA)	A4 Sistemi	5,9 g	8 g	0,15 g
(DEGDMA)	A5 Sistemi	-	10 g	0,11 g
(XL32)	A6 Sistemi	10 g	-	0,11 g
(XL32+UDMA)	A7 Sistemi	10 g	1,5 g	0,13 g
(XL32+UDMA)	A8 Sistemi	10 g	4,5 g	0,16 g
(XL32+UDMA)	A9 Sistemi	5,9 g	8 g	0,15 g
(UDMA)	A10 Sistemi	-	10 g	0,11 g
(XL33)	B1 Sistemi	10 g	-	0,11 g
(XL33+DEGDMA)	B2 Sistemi	10 g	1,5 g	0,13 g
(XL33+DEGDMA)	B3 Sistemi	10 g	4,5 g	0,16 g
(XL33+DEGDMA)	B4 Sistemi	5,9 g	8 g	0,15 g
(DEGDMA)	B5 Sistemi	-	10 g	0,11 g
(XL33)	B6 Sistemi	10 g	-	0,11 g
(XL33+UDMA)	B7 Sistemi	10 g	1,5 g	0,13 g
(XL33+UDMA)	B8 Sistemi	10 g	4,5 g	0,16 g
(XL33+UDMA)	B9 Sistemi	5,9 g	8 g	0,15 g
(UDMA)	B10 Sistemi	-	10 g	0,11 g
(MDES)	B1 Sistemi	10 g	-	0,11 g
(MDES +DEGDMA)	B2 Sistemi	10 g	1,5 g	0,13 g
(MDES +DEGDMA)	B3 Sistemi	10 g	4,5 g	0,16 g
(MDES +DEGDMA)	B4 Sistemi	5,9 g	8 g	0,15 g
(DEGDMA)	B5 Sistemi	-	10 g	0,11 g
(MDES)	B6 Sistemi	10 g	-	0,11 g
(MDES +UDMA)	B7 Sistemi	10 g	1,5 g	0,13 g
(MDES +UDMA)	B8 Sistemi	10 g	4,5 g	0,16 g
(MDES +UDMA)	B9 Sistemi	5,9 g	8 g	0,15 g
(UDMA)	B10 Sistemi	-	10 g	0,11 g
(MEMO)	D1 Sistemi	10 g	-	0,11 g
(MEMO+DEGDMA)	D2 Sistemi	10 g	1,5 g	0,13 g
(MEMO+DEGDMA)	D3 Sistemi	10 g	4,5 g	0,16 g
(MEMO+DEGDMA)	D4 Sistemi	5,9 g	8 g	0,15 g
(DEGDMA)	D5 Sistemi	-	10 g	0,11 g
(MEMO)	D6 Sistemi	10 g	-	0,11 g
(MEMO+UDMA)	D7 Sistemi	10 g	1,5 g	0,13 g
(MEMO+UDMA)	D8 Sistemi	10 g	4,5 g	0,16 g
(MEMO+UDMA)	D9 Sistemi	5,9 g	8 g	0,15 g
(UDMA)	D10 Sistemi	-	10 g	0,11 g

Sistemler hazırlandıktan sonra Şekil 3.1’de görülen çelikten yapılmış 10 bar basınca dayanıklı kapalı sistem içerisine yerleştirilip, kapağı iyice sıkılarak kapatılmıştır. Kabin içerisinde inert bir atmosfer oluşturmak için birkaç kez N2 gazı geçirilerek oksijen molekülleri içeriden süpürülmüştür. En son 2 bar N2 gazı doldurularak 70°C sıcaklıkta 24 saat süre ile bekletilmiştir.



Şekil 3.1. Çelik basınç kabini

3.2.2.2. UV ile polimerizasyon yöntemi

UV ile polimerizasyon yöntemi kullanılarak yapılması planlan IPN’ler için Irgacure 184 ve Irgacure 819 olmak üzere iki farklı UV başlatıcı kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiler kesit ölçüleri 50x20x7 mm olan teflon kalıp içerisinde polimerleştirilmiştir. Polimerleşmenin yeterli düzeyde olduğu UV başlatıcı miktarını belirlemek için ağırlıkça % 0.2, % 0.4 ve % 0.5 oranlarında başlatıcı eklenerek sadece UDMA içeren sistem üzerinden deneme yapılmış ve en iyi sonucun ağırlıkça % 0.5 başlatıcı eklenerek 2 dakika süre ile UV ışığına maruz bırakılan örneklerde olduğu görülmüştür. Diğer sistemler de aynı oran ve süre kullanılarak polimerleştirilmiştir. Şekil 3.2’de polimerin hazırlanışı gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Polimerlerin hazırlanışı

UV polimerizasyon için;

A6 Sistemi; 10 g (0,018 mol Si(C=C) içeren XL 32-inorganik matriks) tartılır ve üzerine ağırlıkça %5'e denk gelen 0,05 g Irgacure 184 eklenir. Aynı işlem ayrı bir kaptaki Irgacure 819 için aynı miktarla ile tekrarlanır. Homojen karışıma kadar beklenir. Teflon kalıbın içerisine tamamen doldurulan karışım, üst yüzeyin tamamen düz olması ve polimerleşme esnasında ortamdaki oksijenden etkilenmemesi için yüzey, sıvı içerisinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde, şeffaf lam ile kapatıldı.

A7 Sistemi; 10,5g (0,021 mol Si(C=C) içeren XL 32-inorganik matriks) tartılır üzerine 3,29 g (0,007 mol) UDMA ve ağırlıkça %5'e denk gelen 0,068 g Irgacure 184 eklenir. Aynı işlem ayrı bir kaptaki Irgacure 819 için aynı miktarlar ile tekrarlanır. Homojen karışıma kadar beklenir. Teflon kalıbın içerisine tamamen doldurulan karışım, üst yüzeyin tamamen düz olması ve polimerleşme esnasında ortamdaki oksijenden etkilenmemesi için yüzey, sıvı içerisinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde, şeffaf lam ile kapatıldı.

A8 Sistemi; 8,16 g (0,015 mol Si(C=C) içeren XL 32-inorganik matriks) tartılır üzerine 7,06 g (0,015 mol) UDMA ve ağırlıkça %5'e denk gelen 0,076 g Irgacure 184 eklenir. Aynı işlem ayrı bir kaptaki Irgacure 819 için aynı miktarlar ile tekrarlanır. Homojen karışıma kadar beklenir. Teflon kalıbın içerisine tamamen doldurulan karışım, üst yüzeyin tamamen düz olması ve polimerleşme esnasında ortamdaki oksijenden etkilenmemesi için yüzey, sıvı içerisinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde, şeffaf lam ile kapatıldı.

A9 Sistemi; 3,5 g (0,007 mol Si(C=C) içeren XL 32-inorganik matriks) tartılır üzerine 9,88 g (0,021 mol) UDMA ve ağırlıkça %5'e denk gelen 0,067 g Irgacure 184 eklenir. Aynı işlem ayrı bir kaptaki Irgacure 819 için aynı miktarlar ile tekrarlanır. Homojen karışıma kadar beklenir. Teflon kalıbın içerisine tamamen doldurulan karışım, üst yüzeyin tamamen düz olması ve polimerleşme esnasında ortamdaki oksijenden etkilenmemesi için yüzey, sıvı içerisinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde, şeffaf lam ile kapatıldı.

A10 Sistemi; 10 g (0,022 mol) UDMA tartılır ve üzerine ağırlıkça %5'e denk gelen 0,05 g Irgacure 184 eklenir. Aynı işlem ayrı bir kaptaki Irgacure 819 için aynı miktarlar ile tekrarlanır. Homojen karışıma kadar beklenir. Teflon kalıbın içerisine tamamen doldurulan karışım, üst yüzeyin tamamen düz olması ve polimerleşme esnasında ortamdaki oksijenden etkilenmemesi için yüzey, sıvı içerisinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde, şeffaf lam ile kapatıldı.

B6 Sistemi; 10 g (0,018 mol Si(C=C) içeren XL 33-inorganik matriks) tartılır ve üzerine ağırlıkça %5'e denk gelen 0,05 g Irgacure 184 eklenir. Aynı işlem ayrı bir kaptaki Irgacure 819 için aynı miktarla ile tekrarlanır. Teflon kalıbın içerisine tamamen doldurulan karışım, üst yüzeyin tamamen düz olması ve polimerleşme esnasında ortamdaki oksijenden etkilenmemesi için yüzey, sıvı içerisinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde, şeffaf lam ile kapatıldı.

B7 Sistemi; 10,84g (0,021 mol Si(C=C) içeren XL 33-inorganik matriks) tartılır üzerine 3,29 g (0,007 mol) UDMA ve ağırlıkça %5'e denk gelen 0,071 g Irgacure 184 eklenir. Aynı işlem ayrı bir kaptaki Irgacure 819 için aynı miktarlar ile tekrarlanır. Homojen karışıma kadar beklenir. Teflon kalıbın içerisine tamamen doldurulan karışım, üst yüzeyin tamamen düz olması ve polimerleşme esnasında ortamdaki oksijenden etkilenmemesi için yüzey, sıvı içerisinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde, şeffaf lam ile kapatıldı.

B8 Sistemi; 7,74 g (0,015 mol Si(C=C) içeren XL 33-inorganik matriks) tartılır üzerine 7,06 g (0,015 mol) UDMA ve ağırlıkça %5'e denk gelen 0,074 g Irgacure 184 eklenir. Aynı işlem ayrı bir kaptaki Irgacure 819 için aynı miktarlar ile tekrarlanır. Homojen karışıma kadar beklenir. Teflon kalıbın içerisine tamamen doldurulan karışım, üst yüzeyin tamamen düz olması ve polimerleşme esnasında ortamdaki oksijenden etkilenmemesi için yüzey, sıvı içerisinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde, şeffaf lam ile kapatıldı.

B9 Sistemi; 3,61 g (0,007 mol Si(C=C) içeren XL 33-inorganik matriks) tartılır üzerine 9,88 g (0,021 mol) UDMA ve ağırlıkça %5'e denk gelen 0,067 g Irgacure 184 eklenir. Aynı işlem ayrı bir kaptaki Irgacure 819 için aynı miktarlar ile tekrarlanır. Homojen karışıma kadar beklenir. Teflon kalıbın içerisine tamamen doldurulan karışım, üst yüzeyin tamamen düz olması ve polimerleşme esnasında ortamdaki oksijenden etkilenmemesi için yüzey, sıvı içerisinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde, şeffaf lam ile kapatıldı.

C6 Sistemi; 10 g (0,018 mol Si(C=C) içeren MDES-inorganik matriks) tartılır ve üzerine ağırlıkça %5'e denk gelen 0,05 g Irgacure 184 eklenir. Aynı işlem ayrı bir kaptaki Irgacure 819 için aynı miktarlar ile tekrarlanır. Homojen karışıma kadar beklenir. Teflon kalıbın içerisine tamamen doldurulan karışım, üst yüzeyin tamamen düz olması ve polimerleşme esnasında ortamdaki oksijenden etkilenmemesi için yüzey, sıvı içerisinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde, şeffaf lam ile kapatıldı.

C7 Sistemi; 11,09 g (0,021 mol Si(C=C) içeren MDES-inorganik matriks) tartılır üzerine 3,29 g (0,007 mol) UDMA ve ağırlıkça %5'e denk gelen 0,072 g Irgacure 184 eklenir. Aynı işlem ayrı bir kaptaki Irgacure 819 için aynı miktarlar ile tekrarlanır. Homojen karışıma kadar beklenir. Teflon kalıbın içerisine tamamen doldurulan karışım, üst yüzeyin tamamen düz olması ve polimerleşme esnasında ortamdaki oksijenden etkilenmemesi için yüzey, sıvı içerisinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde, şeffaf lam ile kapatıldı.

C8 Sistemi; 7,92 g (0,015 mol Si(C=C) içeren MDES-inorganik matriks) tartılır üzerine 7,06 g (0,015 mol) UDMA ve ağırlıkça %5'e denk gelen 0,075 g Irgacure 184 eklenir. Aynı işlem ayrı bir kaptaki Irgacure 819 için aynı miktarlar ile tekrarlanır. Homojen karışıma kadar beklenir. Teflon kalıbın içerisine tamamen doldurulan karışım, üst yüzeyin tamamen düz olması ve polimerleşme esnasında ortamdaki oksijenden etkilenmemesi için yüzey, sıvı içerisinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde, şeffaf lam ile kapatıldı.

C9 Sistemi; 3,7 g (0,007 mol Si(C=C) içeren MDES-inorganik matriks) tartılır üzerine 9,88 g (0,021 mol) UDMA ve ağırlıkça %5'e denk gelen 0,068 g Irgacure 184 eklenir. Aynı işlem ayrı bir kaptaki Irgacure 819 için aynı miktarlar ile tekrarlanır. Homojen karışıma kadar beklenir. Teflon kalıbın içerisine tamamen doldurulan karışım, üst yüzeyin tamamen düz olması ve polimerleşme esnasında ortamdaki oksijenden etkilenmemesi için yüzey, sıvı içerisinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde, şeffaf lam ile kapatıldı.

D6 Sistemi; 10 g (0,018 mol Si(C=C) içeren MEMO-inorganik matriks) tartılır ve üzerine ağırlıkça %5'e denk gelen 0,05 g Irgacure 184 eklenir. Aynı işlem ayrı bir kaptaki Irgacure 819 için aynı miktarla ile tekrarlanır. Homojen karışıma kadar beklenir. Teflon kalıbın içerisine tamamen doldurulan karışım, üst yüzeyin tamamen düz olması ve polimerleşme esnasında ortamdaki oksijenden etkilenmemesi için yüzey, sıvı içerisinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde, şeffaf lam ile kapatıldı.

D7 Sistemi; 11,43 g (0,021 mol Si(C=C) içeren MEMO-inorganik matriks) tartılır üzerine 3,29 g (0,007 mol) UDMA ve ağırlıkça %5'e denk gelen 0,074 g Irgacure 184 eklenir. Aynı işlem ayrı bir kaptaki Irgacure 819 için aynı miktarlar ile tekrarlanır. Homojen karışıma kadar beklenir. Teflon kalıbın içerisine tamamen doldurulan karışım, üst yüzeyin tamamen düz olması ve polimerleşme esnasında ortamdaki oksijenden etkilenmemesi için yüzey, sıvı içerisinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde, şeffaf lam ile kapatıldı.

D8 Sistemi; 8,16 g (0,015 mol Si(C=C) içeren MEMO-inorganik matriks) tartılır üzerine 7,06 g (0,015 mol) UDMA ve ağırlıkça %5'e denk gelen 0,076 g Irgacure 184 eklenir. Aynı işlem ayrı bir kaptaki Irgacure 819 için aynı miktarlar ile tekrarlanır. Homojen karışıma kadar beklenir. Teflon kalıbın içerisine tamamen doldurulan karışım, üst yüzeyin tamamen düz olması ve polimerleşme esnasında ortamdaki oksijenden etkilenmemesi için yüzey, sıvı içerisinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde, şeffaf lam ile kapatıldı.

D9 Sistemi; 3,81 g (0,007 mol Si(C=C) içeren MEMO-inorganik matriks) tartılır üzerine 9,88 g (0,021 mol) UDMA ve ağırlıkça %5'e denk gelen 0,068 g Irgacure 184 eklenir. Aynı işlem ayrı bir kaptaki Irgacure 819 için aynı miktarlar ile tekrarlanır. Homojen karışıma kadar beklenir. Teflon kalıbın içerisine tamamen doldurulan karışım, üst yüzeyin tamamen düz olması ve polimerleşme esnasında ortamdaki oksijenden etkilenmemesi için yüzey, sıvı içerisinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde, şeffaf lam ile kapatıldı.

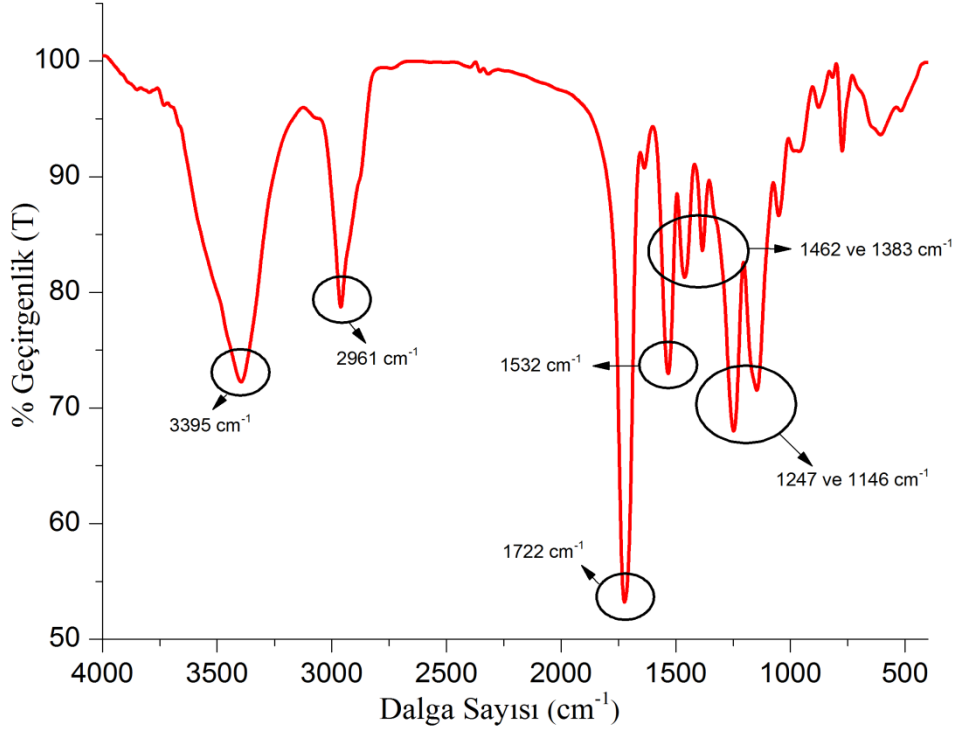
Çizelge 3.5. Analiz için kullanılan sistemler

	Sistemin Adı	İnorganik Matriks	Organik Matriks	Radikal Başlatıcı
(UDMA)	A10 Sistemi	-	10 g	0,05 g
(XL32+UDMA)	A8 Sistemi	8,16 g	7,06 g	0,076 g
(XL33+UDMA)	B8 Sistemi	7,74 g	7,06 g	0,074 g
(MDES +UDMA)	C8 Sistemi	7,92 g	7,06 g	0,075 g
(MEMO+UDMA)	D8 Sistemi	8,16 g	7,06 g	0,076 g

4. BULGULAR

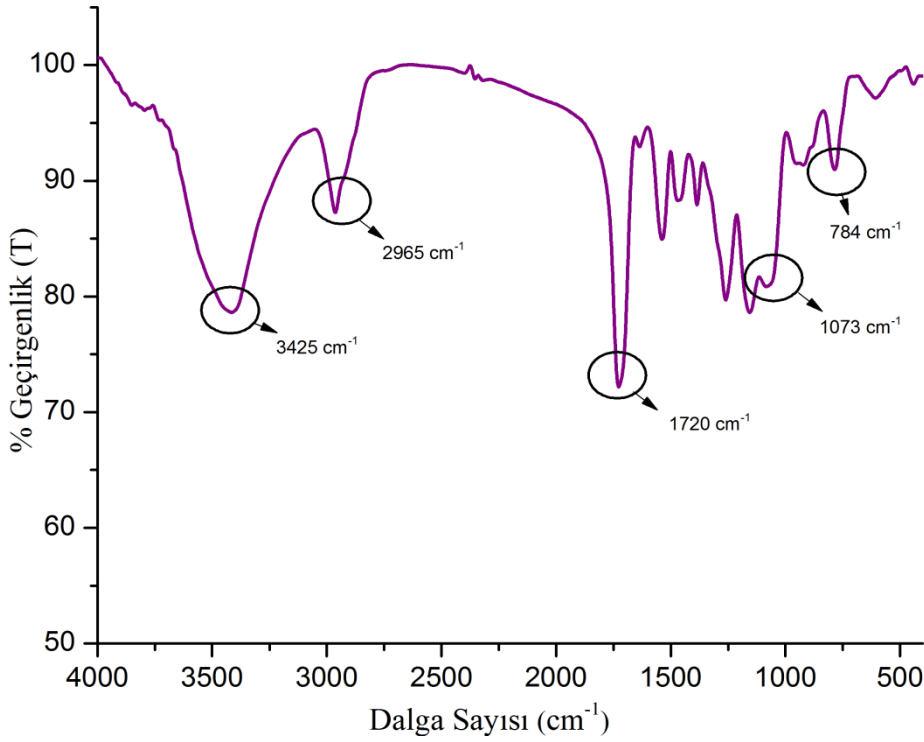
4.1. FTIR Spektrumları

Alfa-silanlar ve UDMA kullanılarak UV ışığı altında radikal polimerizasyon ile elde edilen iç içe geçmiş polimerik ağ yapıların bağlanma karakterizasyonu için FTIR analizi yapılmıştır.



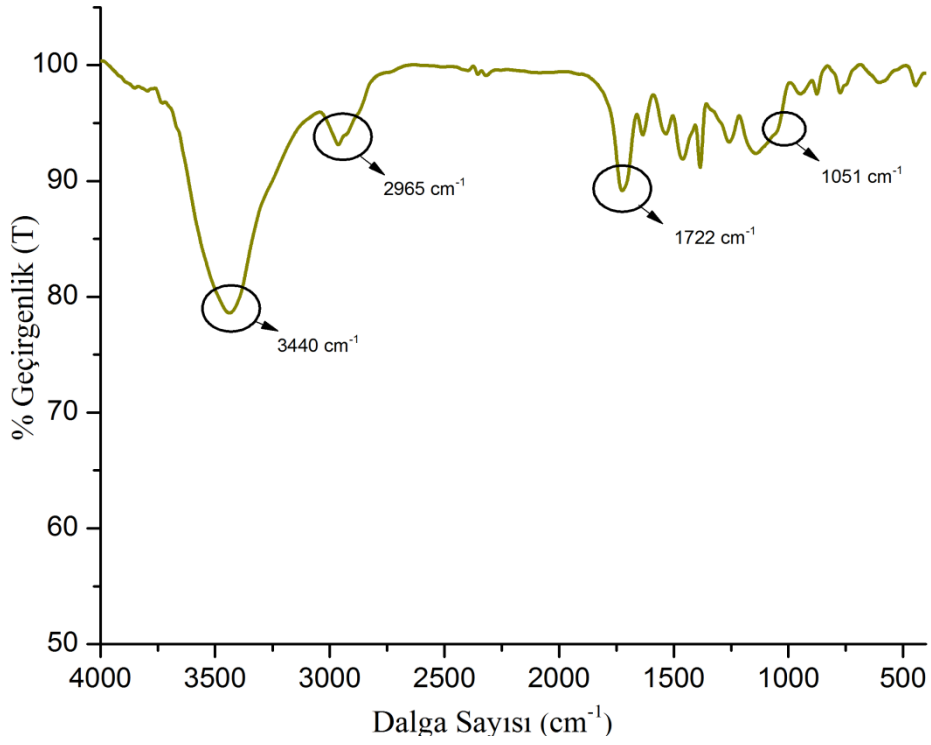
Şekil 4.1. A10 sistemine ait FTIR spektrumu

A10 sistemi sadece organik matris UDMA'yı içeren sistemdir. UDMA'nın yapısına bakıldığında elde edilmesi gereken ilk pik 3395 cm^{-1} 'de gelen N-H gerilmesine ait piktir. Ayrıca yapı içerisinde N-H bağının sekonder amid olarak bulunduğu göz önüne alındığında 1532 cm^{-1} 'de amid II bandı gözlemlenmiştir. 2961 cm^{-1} 'de C-H gerilmelerine ait kuvvetli bir pik görülmektedir. 1722 cm^{-1} 'de ester yapısına ait C=O gerilmesine ait pik gözlenmiştir. 1462 ve 1383 cm^{-1} 'de gözlenen pikler yapı içerisinde aynı aralıklarda pik veren C-H eğilmelerine ve C-N gerilmelerine aittir. 1247 ve 1146 cm^{-1} 'de gelen kuvvetli ikili pik C-C(=O)-O gerilmesine ait karakteristik piktir.



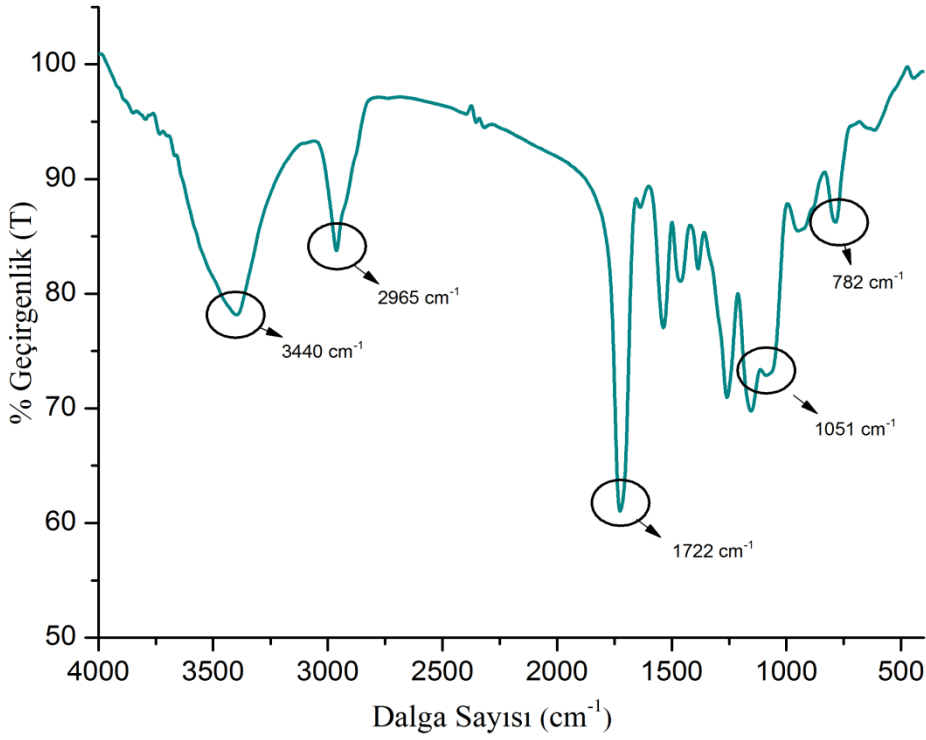
Şekil 4.2. A8 sistemine ait FTIR spektrumu

A8 sistemi XL 32-TEOS inorganik matriks ile molce 1:1 oranda UDMA'yı içeren sistemdir. 3425 cm^{-1} 'de gelen N-H gerilmesine ait piktir. Ayrıca yapı içerisinde N-H bağının sekonder amid olarak bulunduğu göz önüne alındığında 1500 cm^{-1} civarında amid II bandı gözlemlenmiştir. 2965 cm^{-1} 'de C-H gerilmelerine ait kuvvetli bir pik görülmektedir. 1720 cm^{-1} 'de ester yapısına ait C=O gerilmesine ait pik gözlenmiştir. 1400-1500 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler yapı içerisinde aynı anda bulunan C-H eğilmelerine ve C-N gerilmelerine ait piklerdir. 1250 ve 1100 cm^{-1} aralığında gelen kuvvetli ikili pik C-C(=O)-O gerilmesine ait karakteristik piktir. 784 cm^{-1} deki pik XL 32 içerisinde hidrolize veya polimerleşmeye uğramayan Si-CH₃ bağını gösteren piktir. Saf organik matriksten farklı olarak 1073 cm^{-1} de omuz şeklinde gözlenen pik bir miktar Si-O-Si bağlarının oluştuğunu göstermektedir.



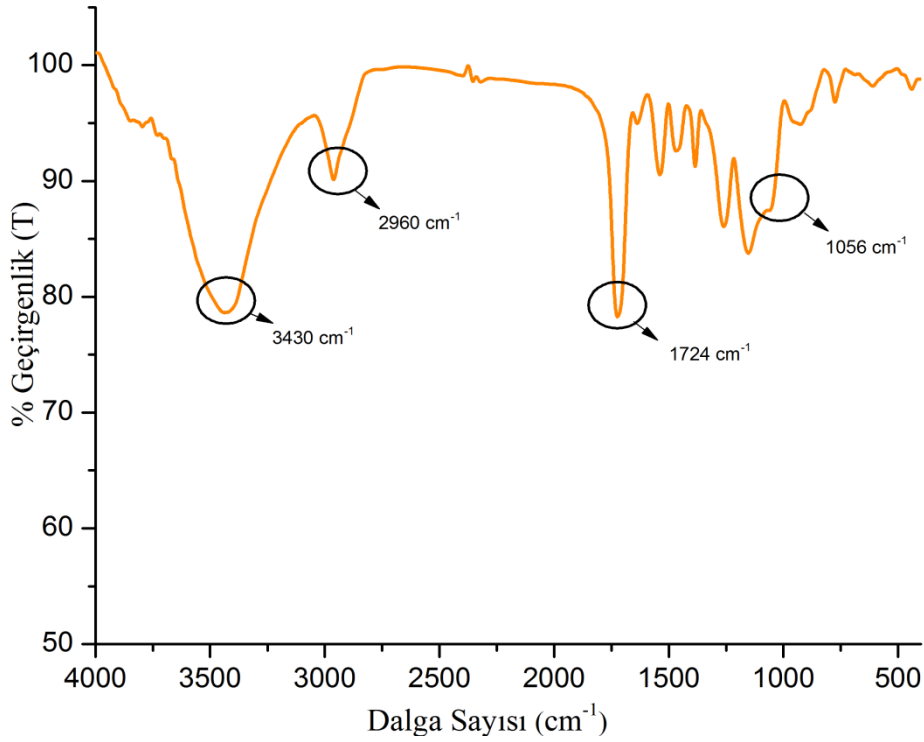
Şekil 4.3. B8 sistemine ait FTIR spektrumu

B8 sistemi XL 33-TEOS inorganik matriks ile molce 1:1 oranda UDMA'yı içeren sistemdir. 3440 cm^{-1} 'de gelen N-H gerilmesine ait piktir. Ayrıca yapı içerisinde N-H bağının sekonder amid olarak bulunduğu göz önüne alındığında 1500 cm^{-1} civarında amid II bandı gözlemlenmiştir. 2965 cm^{-1} 'de C-H gerilmelerine ait kuvvetli bir pik görülmektedir. 1722 cm^{-1} 'de ester yapısına ait C=O gerilmesine ait pik gözlenmiştir. $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen pikler yapı içerisinde aynı anda bulunan C-H eğilmelerine ve C-N gerilmelerine ait piklerdir. 1250 ve 1100 cm^{-1} aralığında gelen kuvvetli ikili pik C-C(=O)-O gerilmesine ait piktir. Saf organik matriksten farklı olarak 1073 cm^{-1} de omuz şeklinde gözlenen pik bir miktar Si-O-Si bağlarının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.4. C8 sistemine ait FTIR spektrumu

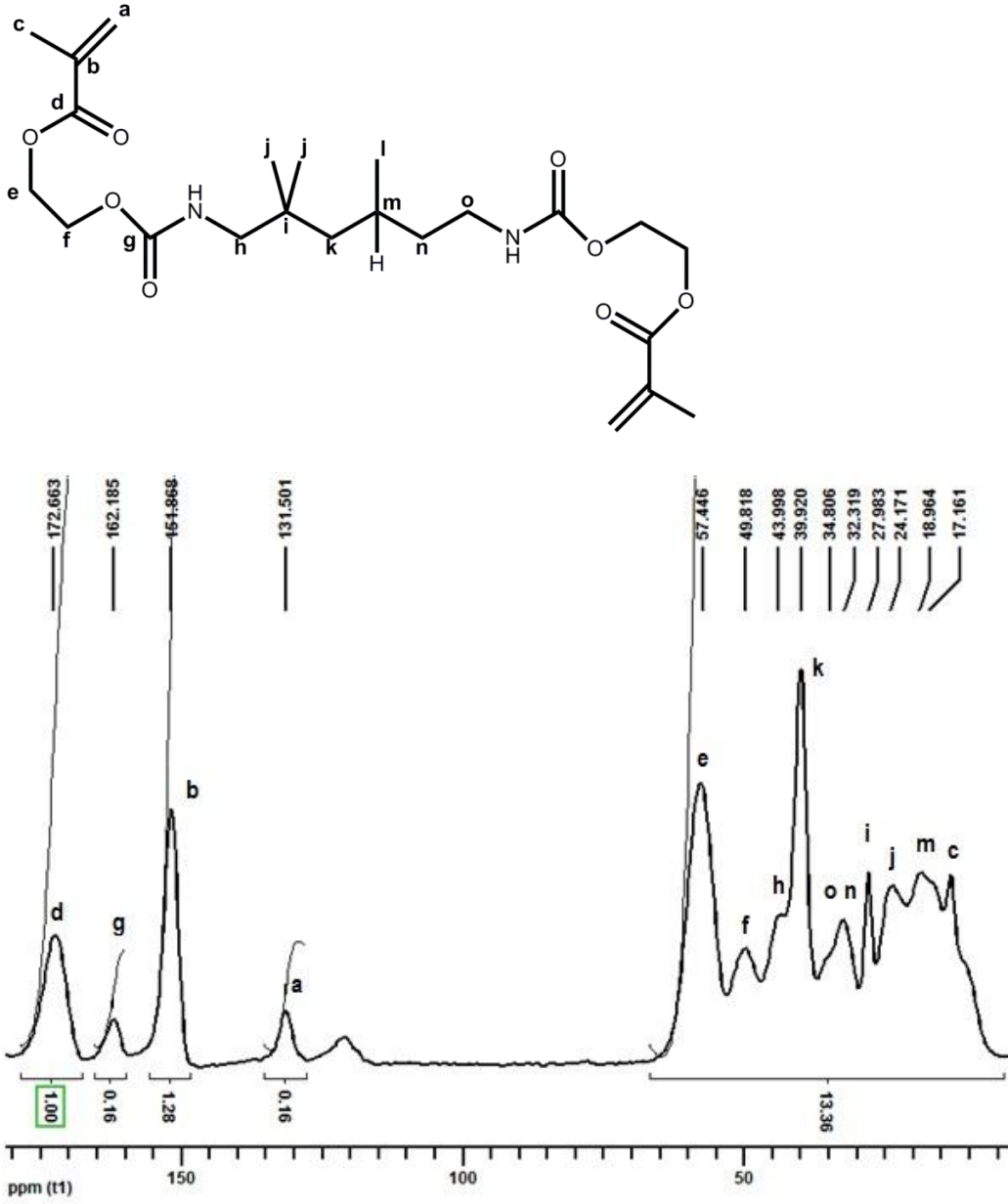
C8 sistemi MDES-TEOS inorganik matriks ile molce 1:1 oranda UDMA'yı içeren sistemdir. 3440 cm^{-1} 'de gelen N-H gerilmesine ait piktir. Ayrıca yapı içerisinde N-H bağının sekonder amid olarak bulunduğu göz önüne alındığında 1500 cm^{-1} civarında amid II bandı gözlemlenmiştir. 2965 cm^{-1} 'de C-H gerilmelerine ait kuvvetli bir pik görülmektedir. 1722 cm^{-1} 'de ester yapısına ait C=O gerilmesine ait pik gözlenmiştir. 1400-1500 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler yapı içerisinde aynı anda bulunan C-H eğilmelerine ve C-N gerilmelerine ait piklerdir. 1250 ve 1100 cm^{-1} aralığında gelen kuvvetli ikili pik C-C(=O)-O gerilmesine ait piktir. 782 cm^{-1} deki pik XL 32 içerisinde hidrolize veya polimerleşmeye uğramayan Si-CH₃ bağını gösteren piktir. Saf organik matriksten farklı olarak 1051 cm^{-1} de omuz şeklinde gözlenen pik bir miktar Si-O-Si bağlarının oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.5. D8 sistemine ait FTIR spektrumu

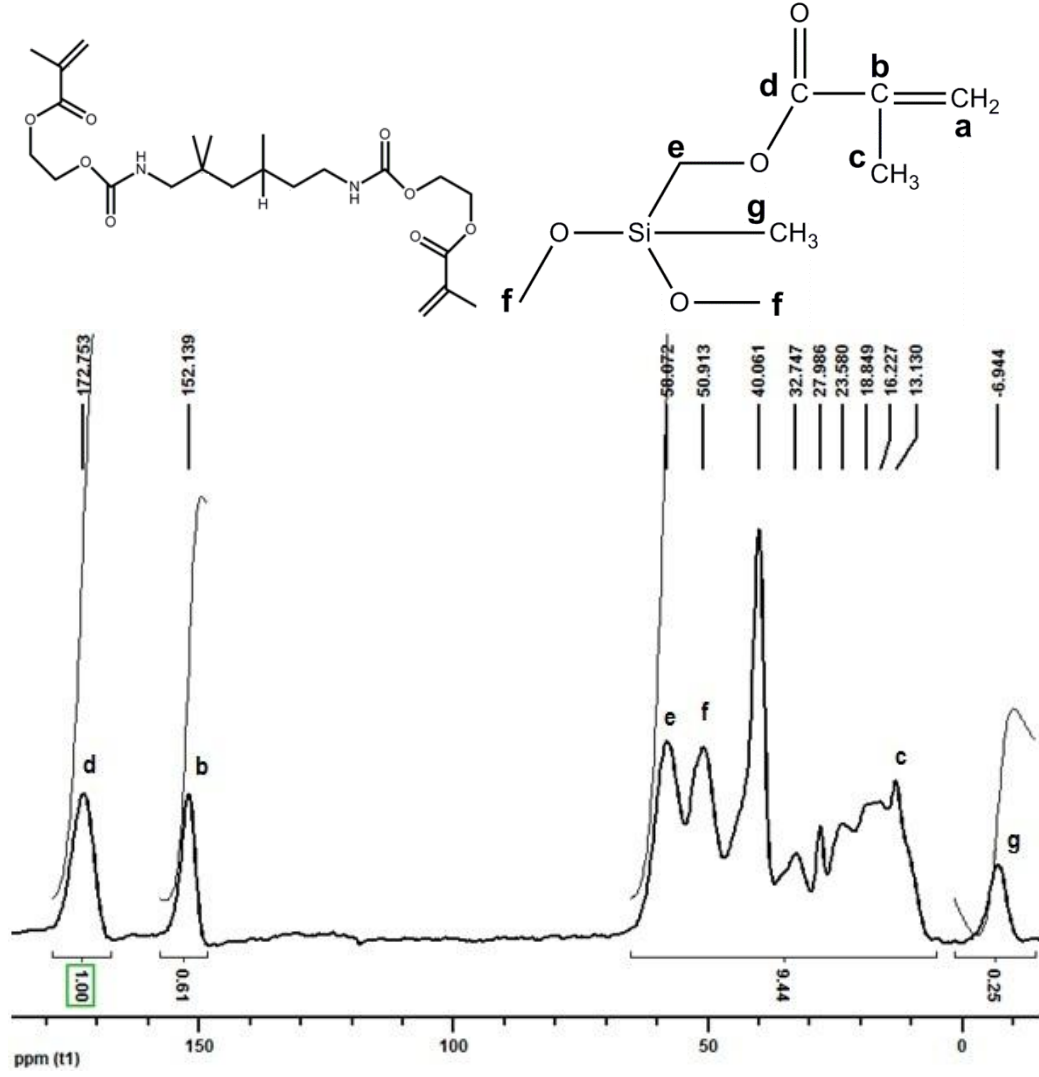
B8 sistemi MEMO-TEOS inorganik matriks ile molce 1:1 oranda UDMA'yı içeren sistemdir. 3430 cm^{-1} 'de gelen N-H gerilmesine ait piktir. Ayrıca yapı içerisinde N-H bağının sekonder amid olarak bulunduğu göz önüne alındığında 1500 cm^{-1} civarında amid II bandı gözlemlenmiştir. 2960 cm^{-1} 'de C-H gerilmelerine ait kuvvetli bir pik görülmektedir. 1724 cm^{-1} 'de ester yapısına ait C=O gerilmesine ait pik gözlenmiştir. $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen pikler yapı içerisinde aynı anda bulunan C-H eğilmelerine ve C-N gerilmelerine ait piklerdir. 1250 ve 1100 cm^{-1} aralığında gelen kuvvetli ikili pik C-C(=O)-O gerilmesine ait piktir. Saf organik matriksten farklı olarak 1056 cm^{-1} de omuz şeklinde gözlenen pik bir miktar Si-O-Si bağlarının oluştuğunu göstermektedir.

4.2. ^{13}C NMR Analizleri



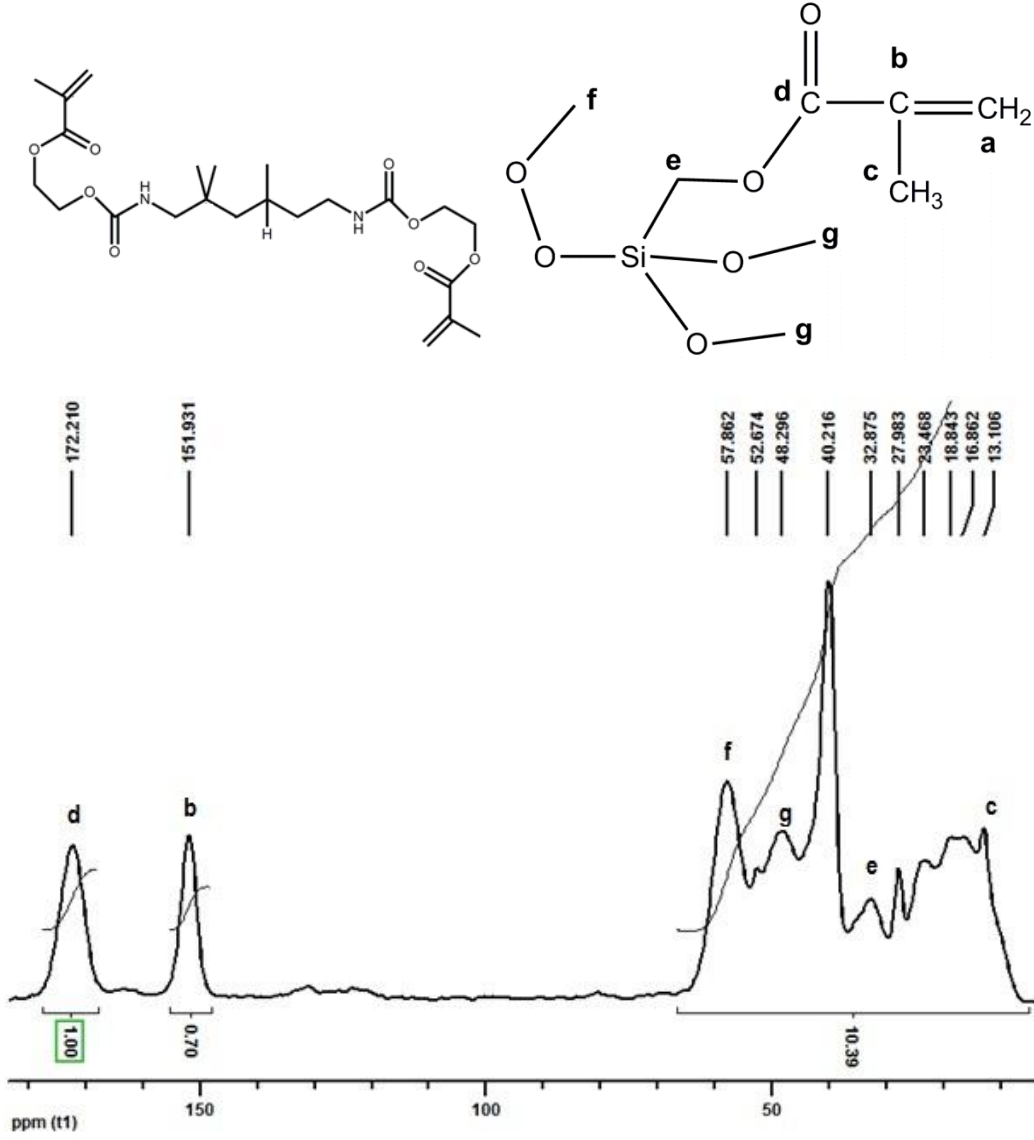
Şekil 4.6. A10 sisteminin ^{13}C NMR spektrumu

A10 sistemi sadece organik matriks UDMA'yı içeren sistemdir. ^{13}C NMR sonuçları üst kısımda verilen moleküler yapı formülü üzerinde karbonlara karşılık gelen ppm değerleri harfler ile işaretlenmiştir. 131.5 ve 151.8 ppm de gelen pikler C=C çift bağıni temsil etmektedir. 131.5 ppm de gelen pik polimerleşen uç olduğu için hala ortamda var olması polimerleşmeden kalan bir miktar fonksiyonel grup olduğunu göstermektedir. Polimerleşmemiş miktarın hesaplanması tartışma kısmında verilmiştir.



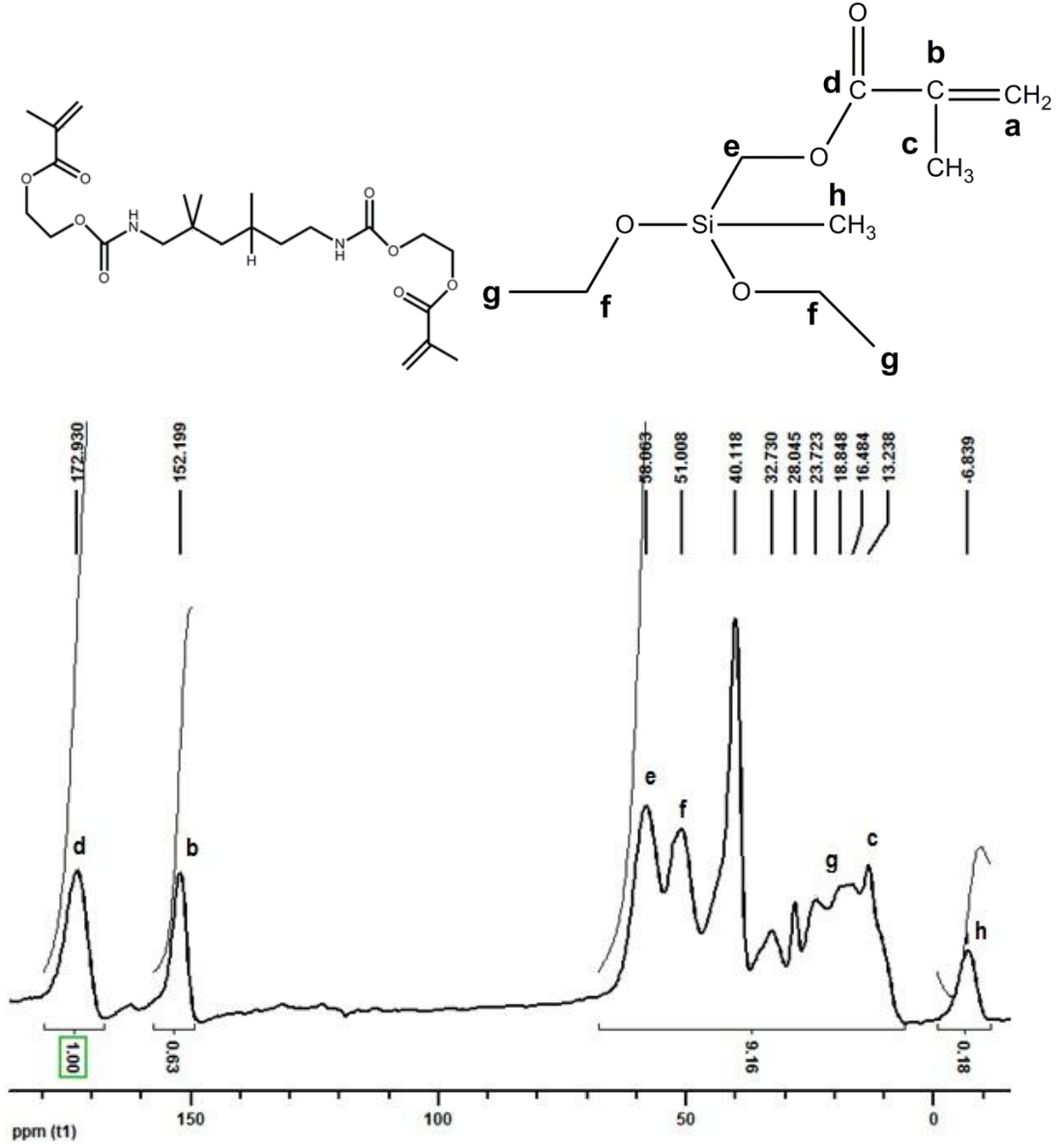
Şekil 4.7. A8 sisteminin ^{13}C NMR spektrumu

A8 sistemi inorganik matriks olarak XL32'yi organik matriks olarak UDMA'yı içeren sistemdir. ^{13}C NMR sonuçları üst kısımda verilen moleküler yapı formülü üzerinde karbonlara karşılık gelen ppm değerleri harfler ile işaretlenmiştir. 0 ppm altında -6.9 ppm değer veren tek yapı Si-CH₃ bağındaki karbon atomudur. TMS sıfır kabul edildiği için bu değer negatif bölgede gelmesi mümkündür. "a" ile işaretlenmiş karbonun spektrumda gözükmemesi polimerleşmenin tamamen bittiğini göstermektedir.



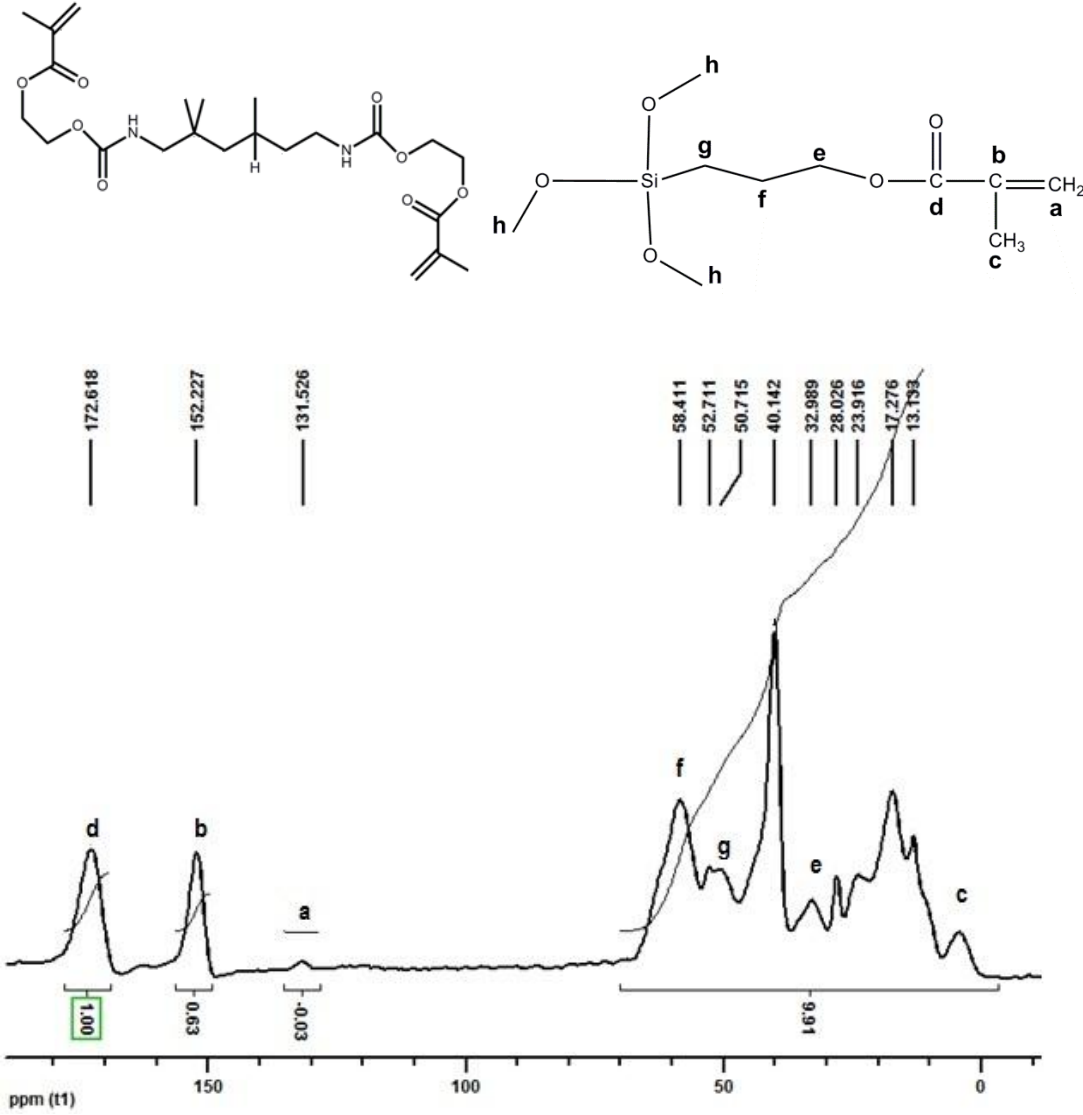
Şekil 4.8. B8 sisteminin ^{13}C NMR spektrumu

B8 sistemi inorganik matriks olarak XL33'ü organik matriks olarak UDMA'yı içeren sistemdir. ^{13}C NMR sonuçları üst kısımda verilen moleküler yapı formülü üzerinde karbonlara karşılık gelen ppm değerleri harfler ile işaretlenmiştir. "a" ile işaretlenmiş karbonun spektrumda gözükmemesi polimerleşmenin tamamen bittiğini göstermektedir.



Şekil 4.9. C8 sisteminin ^{13}C NMR spektrumu

C8 sistemi inorganik matriks olarak MDES'i organik matriks olarak UDMA'yı içeren sistemdir. ^{13}C NMR sonuçları üst kısımda verilen moleküler yapı formülü üzerinde karbonlara karşılık gelen ppm değerleri işaretlenmiştir. "a" ile işaretlenmiş karbonun spektrumda gözükmemesi polimerleşmenin tamamen bittiğini göstermektedir. 0 ppm altında -6.8 ppm değer veren tek yapı A8 sisteminde de olduğu gibi Si-CH₃ bağındaki karbon atomudur.

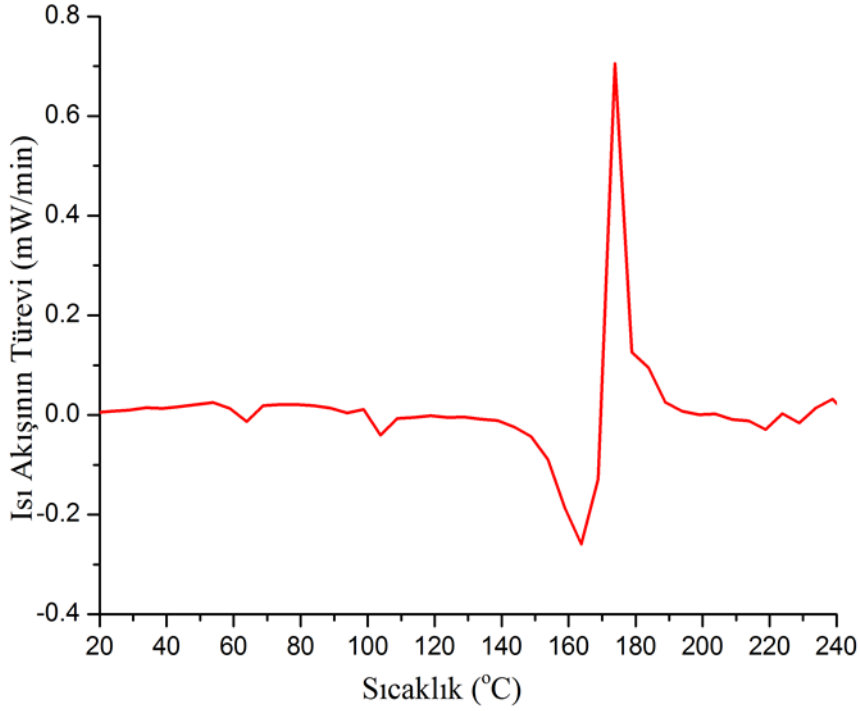


Şekil 4.10. D8 sisteminin ¹³C NMR spektrumu

C8 sistemi inorganik matriks olarak MEMO'yu organik matriks olarak UDMA'yı içeren sistemdir. ¹³C NMR sonuçları üst kısımda verilen moleküler yapı formülü üzerinde karbonlara karşılık gelen ppm değerleri işaretlenmiştir. 131.5 ppm'de gözlenen küçük pik ortamda polimerleşmeden kalan C=C çift bağlarının olduğunu göstermiştir. Polimerleşmemiş miktarın hesaplanması tartışma kısmında verilmiştir.

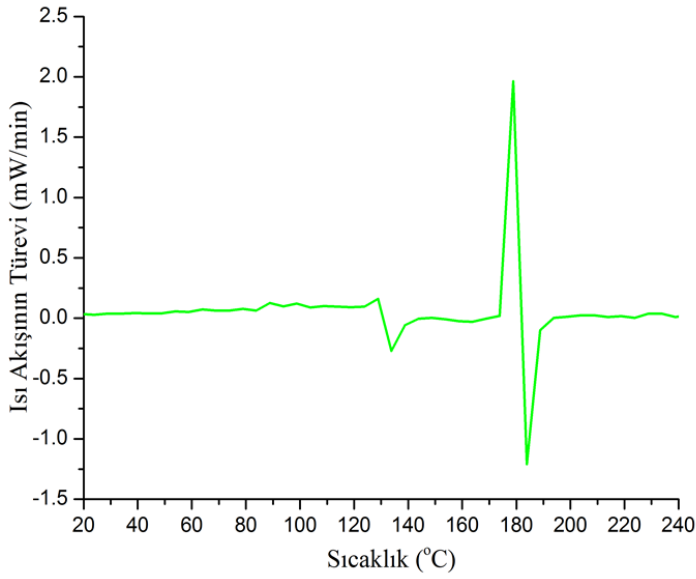
4.3. DSC Analizleri

DSC analizi ekzotermik ve endotermik prosesler esnasında meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimler ile ilgili kalitatif ve kantitatif bilgi sağlayan bir termal analiz yöntemidir. Hazırlanan polimerlerde saf organik yapı ile alfa-silan içeren yapıların Tg değerlerindeki değişimleri izlemek amacıyla bu analiz yapılmıştır.



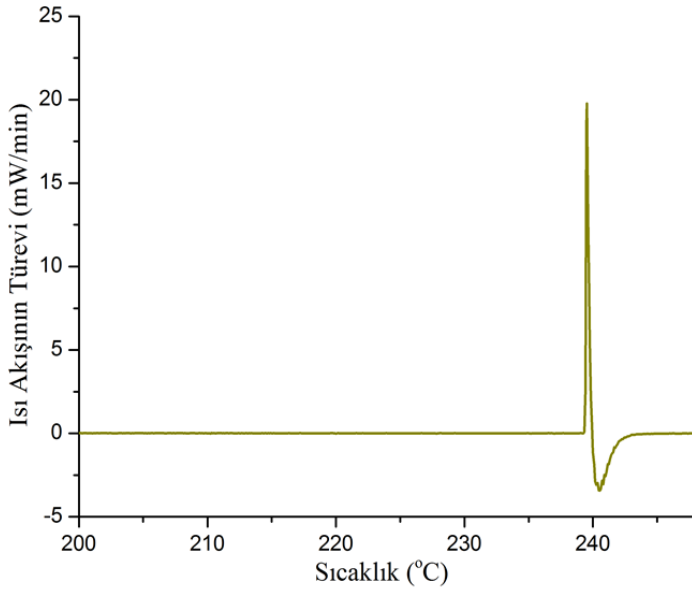
Şekil 4.11. A10 sisteminin DSC grafiği

Şekil 4.11’de görölen DSC grafiği sadece UDMA içeren sisteme aittir. Bu sistemde 60 °C, 105 °C ve 165 °C yakınlarında ekzotermik değişimler gözlenmiştir. 145 °C ile 200 °C arasındaki değişim kullanılarak polimerin Tg sıcaklığı 170 °C bulunmuştur. Özgöl ısı kapasitesi değeri ise 0,165 J/g °C dir.



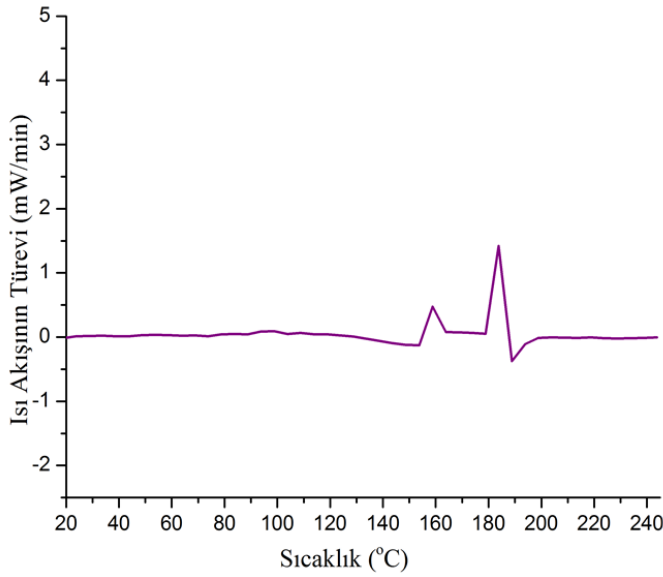
Şekil 4.12. A8 sisteminin DSC grafiği

Şekil 4.12’de görülen DSC grafiği sadece XL32/UDMA içeren sisteme aittir. Bu sistemde 130 °C ve 180 °C yakınlarında iki değişim gözlenmiştir. Bu sistem içerisinde iki farklı monomer iki ayrı polimer oluşturmuştur. 127 °C ile 140 °C arasındaki değişim kullanılarak ilk polimerin Tg sıcaklığı 132 °C bulunmuştur. Özgül ısı kapasitesi değeri ise 0,460 J/g °C dir. 176 °C ile 190 °C arasındaki değişim kullanılarak ikinci polimerin Tg sıcaklığı 180 °C bulunmuştur. Özgül ısı kapasitesi değeri ise 0,226 J/g °C dir.



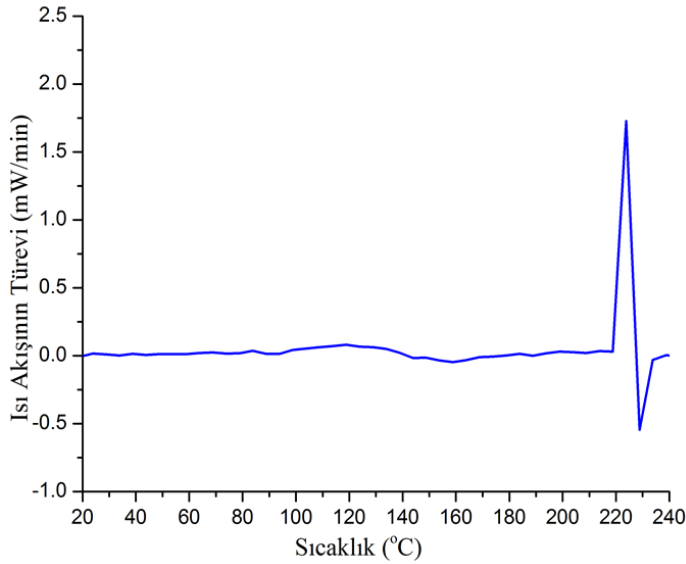
Şekil 4.13. B8 sisteminin DSC grafiği

Şekil 4.13’de görülen DSC grafiği sadece XL33/UDMA içeren sisteme aittir. Bu sistemde sadece 240 °C yakınlarında tek bir değişim gözlenmiştir. Bu sistem içerisinde iki farklı monomer olmasına rağmen tek Tg geçişi elde edilmiştir. 238 °C ile 245 °C arasındaki değişim kullanılarak ilk polimerin Tg sıcaklığı 240 °C bulunmuştur. Özgül ısı kapasitesi değeri ise 0,729 J/g °C dir.



Şekil 4.14. C8 sisteminin DSC grafiği

Şekil 4.14'de görülen DSC grafiği sadece MDES/UDMA içeren sisteme aittir. Bu sistemde 160 °C ve 180 °C yakınlarında iki değişim gözlenmiştir. Bu sistem içerisinde iki farklı monomer iki ayrı polimer oluşturmuştur. 152 °C ile 166 °C arasındaki değişim kullanılarak ilk polimerin Tg sıcaklığı 157 °C bulunmuştur. Özgül ısı kapasitesi değeri ise 0,885 J/g °C dir. 180 °C ile 200 °C arasındaki değişim kullanılarak ikinci polimerin Tg sıcaklığı 185 °C bulunmuştur. Özgül ısı kapasitesi değeri ise 0,226 J/g °C dir.

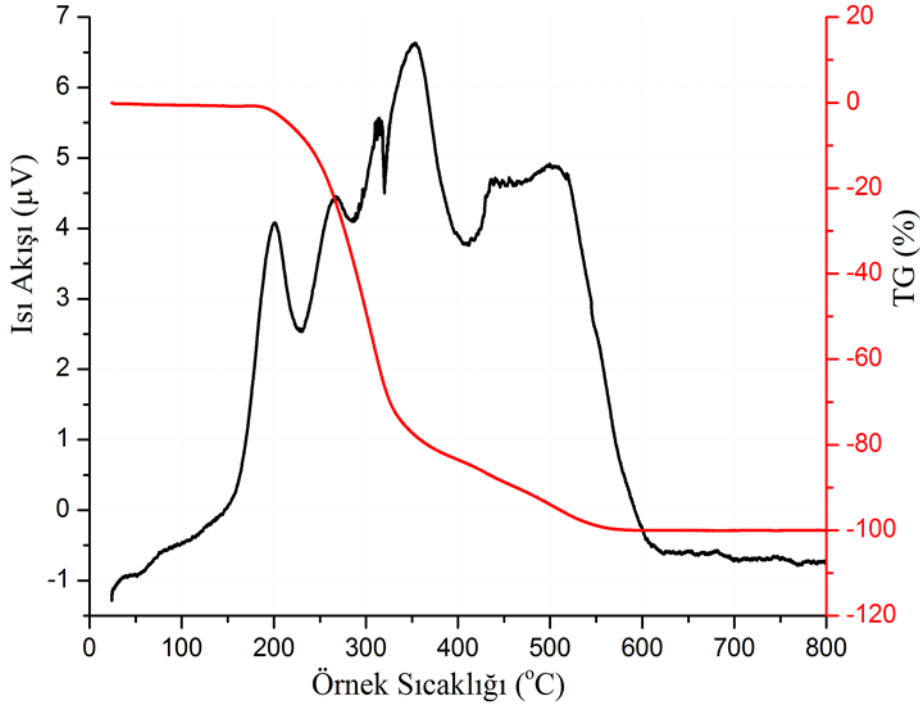


Şekil 4.15. D8 sisteminin DSC grafiği

Şekil 4.15'de görülen DSC grafiği sadece MEMO/UDMA içeren sisteme aittir. Bu sistemde sadece 230 °C yakınlarında tek bir değişim gözlenmiştir. Bu sistem içerisinde iki farklı monomer olmasına rağmen tek Tg geçişi elde edilmiştir. 222 °C ile 234 °C arasındaki değişim kullanılarak ilk polimerin Tg sıcaklığı 224 °C bulunmuştur. Özgül ısı kapasitesi değeri ise 0,273 J/g °C dir.

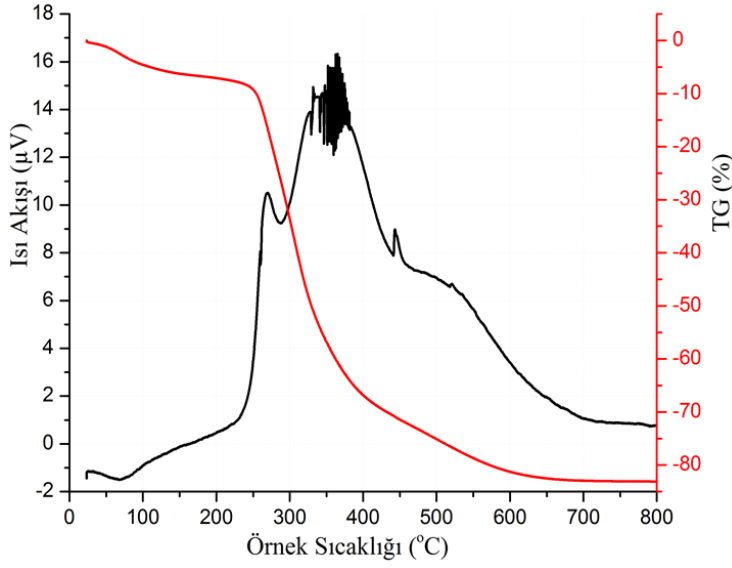
4.4. TGA/DTA Analizleri

Bu analiz yöntemi eş zamanlı bir tekniktir. Numunenin sıcaklık artışı ile kütlesindeki değişimine bağlı olarak malzemenin termal kararlılığı belirlenmek amacı ile bu analiz yapılmıştır.



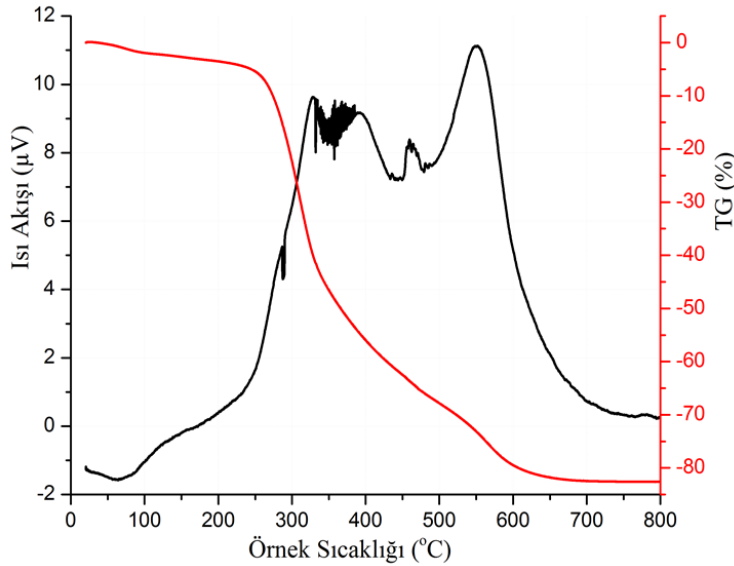
Şekil 4.16. A10 sisteminin TGA/DTA grafiği

200 °C civarında kütle kayıpları başlamıştır. Bu kütle kayıpları yapı içerisindeki sekonder amid gruplarının bu sıcaklıkta degrade olması ile ilişkilidir.(Huang vd., 2000) En fazla bozunmanın görüldüğü sıcaklık 350 °C yakınlarıdır. 300 °C - 400 °C arasında organik ve inorganik matris içerisinde bulunan metakrilat yapıları termal olarak bozunmaktadır (Ferriol, Gentilhomme, Cochez, Oget ve Mieloszynski, 2003). 550 °C - 600 °C arasında tamamen organik gruplar ortamdaki uzaklaşmışlardır.



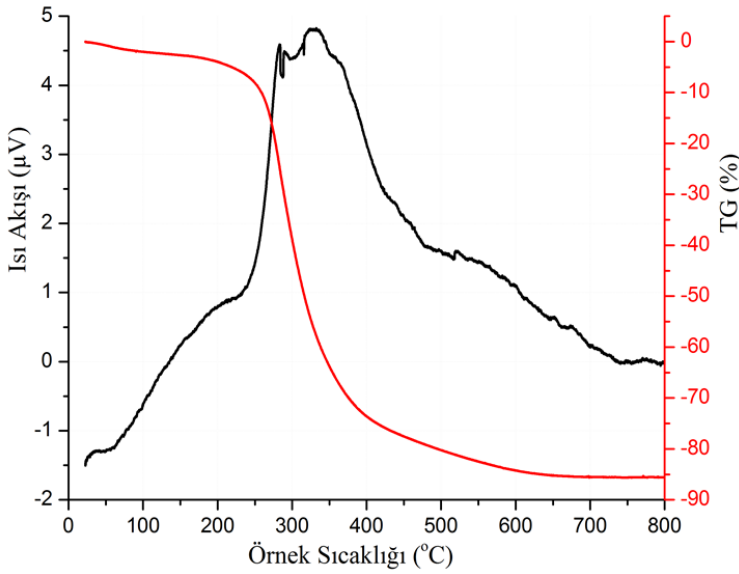
Şekil 4.17. A8 sisteminin TGA/DTA grafiği

100 °C’de yapı içerisinde bulunan suyun uzaklaşmasından kaynaklı kütle kaybı gözlenmiştir. 240 °C de kütle kayıpları başlamıştır. Bu kütle kayıpları yapı içerisindeki sekonder amid gruplarının bu sıcaklıkta degrade olması ile ilişkilidir. En fazla bozunmanın görüldüğü sıcaklık 350 °C yakınlarıdır. 300 °C - 400 °C arasında organik ve inorganik matriks içerisinde bulunan metakrilat yapıları termal olarak bozunmaktadır. 550 °C’den sonra tamamen organik gruplar ortamdaki uzaklaşmışlardır. 600 °C den sonraki kütle kaybı inorganik matriksten gelen silisyumların sıcaklığın ve havanın etkisi ile dönüşmüş olduğu SiO₂ gruplarının en son olarak bozunduğunu göstermektedir.



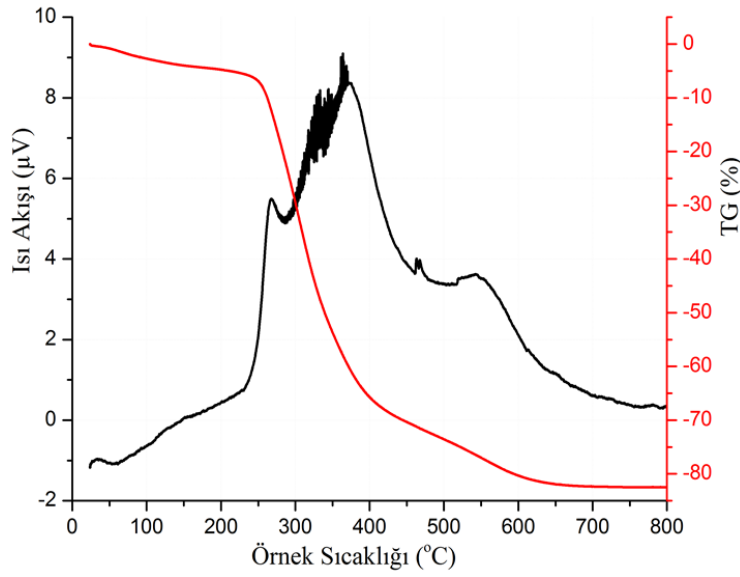
Şekil 4.18. B8 sisteminin TGA/DTA grafiği

100 °C'de yapı içerisinde bulunan suyun uzaklaşmasından kaynaklı kütle kaybı gözlenmiştir. 240 °C de kütle kayıpları başlamıştır. Bu kütle kayıpları yapı içerisindeki sekonder amid gruplarının bu sıcaklıkta degrade olması ile ilişkilidir. En fazla bozunmanın görüldüğü sıcaklık 330 °C yakınlarıdır. 300 °C - 400 °C arasında organik ve inorganik matriks içerisinde bulunan metakrilat yapıları termal olarak bozunmaktadır. 450 °C ile 500 °C arasında diğer sistemlerin haricinde bir bozunma gerçekleşmiştir ve 550 °C'den sonra organik grupların tamamen ortamdaki uzaklaşmaları çok yüksek bir kütle kaybı ile gerçekleşmiştir. 600 °C den sonraki arasındaki kütle kaybı inorganik matriksten gelen silisyumların sıcaklığın ve havanın etkisi ile dönüşmüş olduğu SiO₂ gruplarının en son olarak bozunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.19. C8 sisteminin TGA/DTA grafiği

100 °C'de yapı içerisinde bulunan suyun uzaklaşmasından kaynaklı kütle kaybı gözlenmiştir. 250 °C de kütle kayıpları başlamıştır. Bu kütle kayıpları yapı içerisindeki sekonder amid gruplarının bu sıcaklıkta degrade olması ile ilişkilidir. 300 °C - 400 °C arasında organik ve inorganik matriks içerisinde bulunan metakrilat yapıları termal olarak bozunmaktadır. 550 °C'den sonra tamamen organik gruplar ortamdaki uzaklaşmışlardır. 600 °C den sonraki kütle kaybı inorganik matriksten gelen silisyumların sıcaklığın ve havanın etkisi ile dönüşmüş olduğu SiO₂ gruplarının en son olarak bozunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.20. D8 sisteminin TGA/DTA grafiği

100 °C’de yapı içerisinde bulunan suyun uzaklaşmasından kaynaklı kütle kaybı gözlenmiştir. 250 °C de kütle kayıpları başlamıştır. Bu kütle kayıpları yapı içerisindeki sekonder amid gruplarının bu sıcaklıkta degrade olması ile ilişkilidir. 300 °C - 400 °C arasında organik ve inorganik matriks içerisinde bulunan metakrilat yapıları termal olarak bozunmaktadır. 550 °C’den sonra tamamen organik gruplar ortamdaki uzaklaşmışlardır. 600 °C den sonraki kütle kaybı inorganik matriksten gelen silisyumların sıcaklığın ve havanın etkisi ile dönüşmüş olduğu SiO₂ gruplarının en son olarak bozunduğunu göstermektedir.

4.5. Mikrosertlik Ölçümleri

Malzemeler üzerinde yapılan sertlik ölçümleri Çizelge 4.1. de verilmiştir. Sertlik ölçüm birimi Vickers’tir. Ölçülen sertlik değerleri ile mekanik özellikler arasındaki ilişkiyi belirlemek için bu ölçümler alınmıştır. Vickers sertlik yönteminde baskı elemanı olarak tepe açısı 136° olan elmas kare piramit kullanılır. F yükü ile malzemeye bastırılan piramit ucun bıraktığı dikdörtgen izin köşegenleri ölçülerek hesaplanan ortalama köşegen uzunluğu ile sertlik değerleri elde edilir.

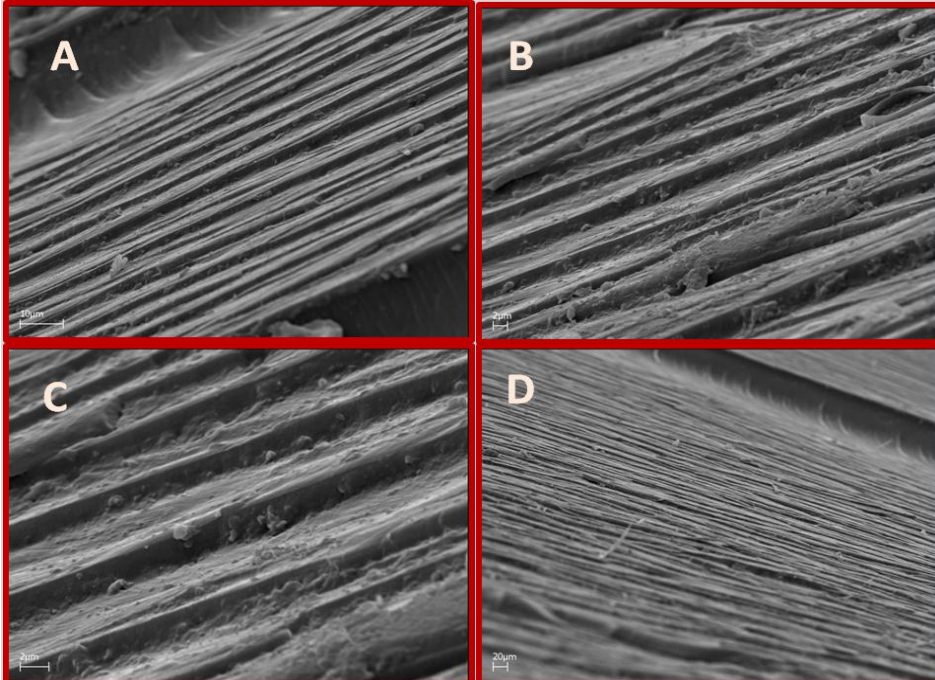
Çizelge 4.1. Sistemlerin Vickers yöntemi ile mikrosertlik değerleri

İNORG:ORG(n/n)	500 g	1000 g	2000 g
A-10 sistemi	8,50	8,90	8,80
A-8 sistemi	4,40	4,50	6,70
B-8 sistemi	3,00	4,20	9,20
C-8 sistemi	7,50	8,40	15,00
D-8 sistemi	6,73	5,95	10,05

Vickers sertliği y¼ke bağlı değildir. Y¼k 500g, 1000g ve 2000g olarak üç farklı değerde ölç¼lm¼şt¼r. A-10 sistemi sadece UDMA içeren sistemdir. A-8, B-8 ve C-8 sistemleri alfa-silanlar ile elde edilen IPN'ler iken D-8 sistemi gama-silanla elde edilen sistemdir. Sistemler arasında en iyi sertlik ölç¼m¼ veren C-8 sistemi yani MDES/UDMA karışımıdır.

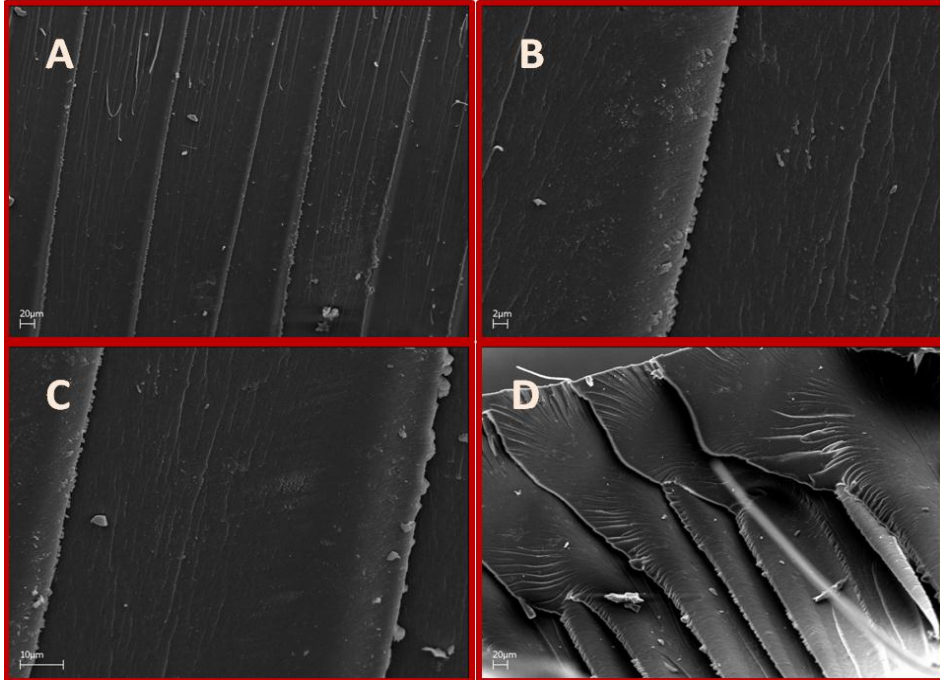
4.6. SEM Analizleri

SEM analizleri genel olarak topografi, morfoloji, Şekil-boyut, bileşim ve kristalografik bilgi amaçları ile yapılmaktadır. Taramalı elektron mikroskobu yüksek çöz¼n¼rl¼kl¼ resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromagnetik lenslerle inceltilen elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etme imkânı sunar. Mikroskopta oluşturulan resimler, elektron demetinin malzeme ile olan etkileşiminden ortaya çıkan ışımalar veya geri yansıyan elektronlar sayılarak oluşturulur.



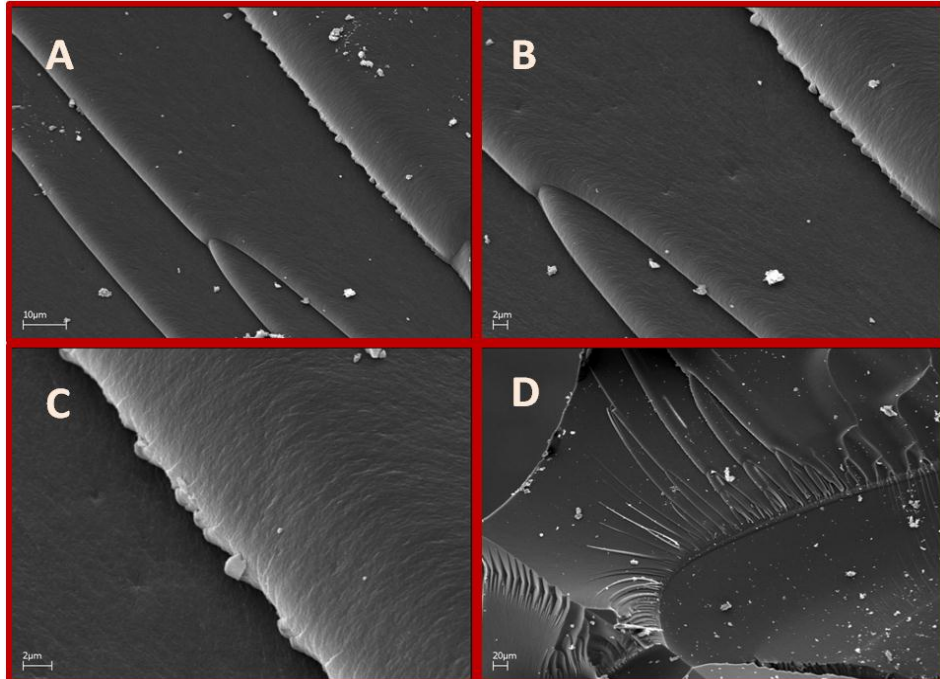
Şekil 4.21. A10 sisteminin A) 10 µm skalalı B) 2 µm skalalı C) 2 µm skalalı (daha fazla büy¼tme) D) 20 µm skalalı SEM görünt¼leri

Şekil 4.21'de A10 sisteminin yani sadece UDMA olan sistemin SEM görünt¼s¼ mevcuttur. Görünt¼ler farklı büy¼tme oranlarında ve polimerin yan kesit alanından alınan görünt¼lerdir. Polimerlerin üst y¼zeylerinden verimli görünt¼ler elde edilemediği için rastgele kırılmış bir alandan görünt¼leri alınmıştır.



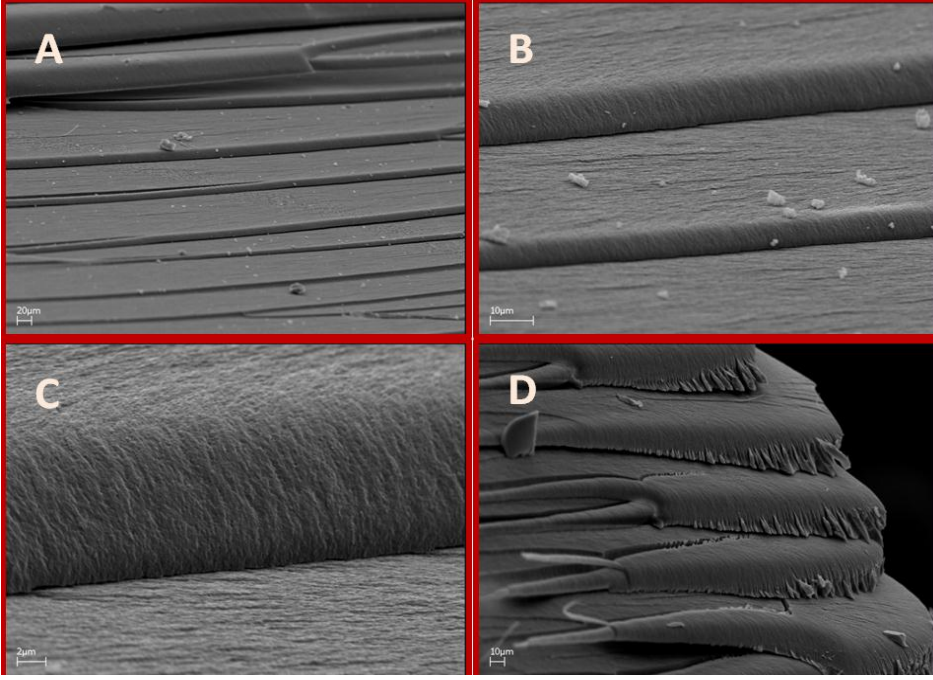
Şekil 4.22. A8 sisteminin A) 20 µm skalalı B) 2 µm skalalı C) 10 µm skalalı D) 20 µm skalalı (farklı bölgeden) SEM görüntüleri

Şekil 4.22’de A8 sisteminin yani XL32 inorganik matriks ve UDMA organik matriks içeren sistemin SEM görüntüsü mevcuttur. Görüntüler farklı büyütme oranlarında ve polimerin yan kesit alanından alınan görüntülerdir. Polimerlerin üst yüzeylerinden verimli görüntüler elde edilemediği için rastgele kırılmış bir alandan görüntüleri alınmıştır.



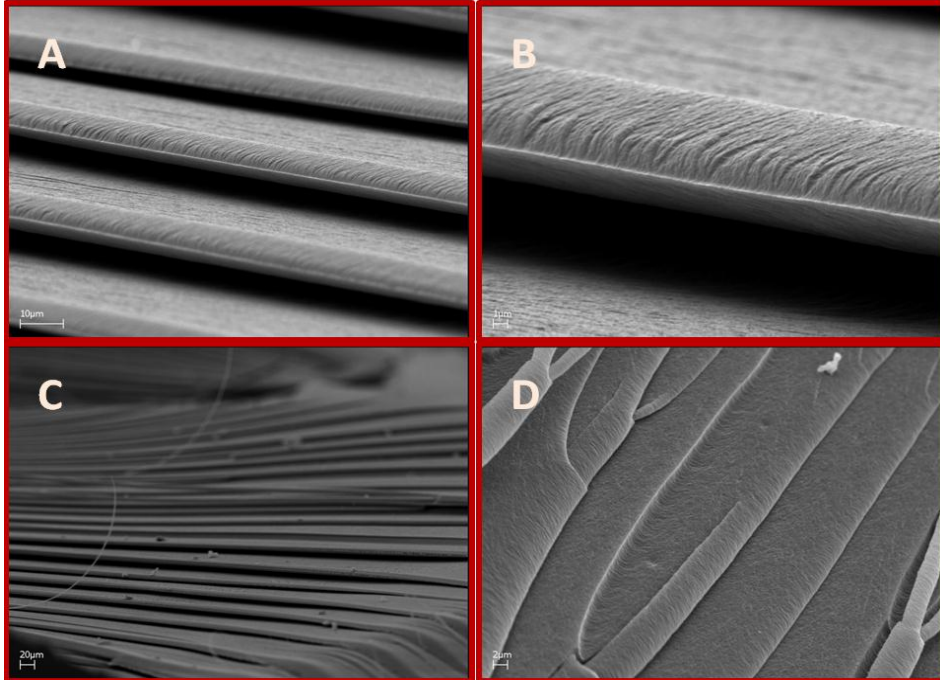
Şekil 4.23. B8 sisteminin SEM görüntüleri A) 10 µm skalalı B) 2 µm skalalı C) 2 µm skalalı (daha fazla büyütme) D) 20 µm skalalı SEM görüntüleri

Şekil 4.23’de B8 sisteminin yani XL33 inorganik matriks ve UDMA organik matriks içeren sistemin SEM görüntüsü mevcuttur. Görüntüler farklı büyütme oranlarında ve polimerin yan kesit alanından alınan görüntülerdir. Polimerlerin üst yüzeylerinden verimli görüntüler elde edilemediği için rastgele kırılmış bir alandan görüntüleri alınmıştır.



Şekil 4.24. C8 sisteminin A) 20 µm skalalı B) 10 µm skalalı (daha fazla büyütme) C) 2 µm skalalı D) 10 µm skalalı SEM görüntüleri

Şekil 4.24’de C8 sisteminin yani MDES inorganik matriks ve UDMA organik matriks içeren sistemin SEM görüntüsü mevcuttur. Görüntüler farklı büyütme oranlarında ve polimerin yan kesit alanından alınan görüntülerdir. Polimerlerin üst yüzeylerinden verimli görüntüler elde edilemediği için rastgele kırılmış bir alandan görüntüleri alınmıştır.



Şekil 4.25. D8 sisteminin A) 10 µm skalalı B) 1 µm skalalı C) 20 µm skalalı D) 2 µm skalalı SEM görüntüleri

Şekil 4.25’de D8 sisteminin yani MEMO inorganik matriks ve UDMA organik matriks içeren sistemin SEM görüntüsü mevcuttur. Görüntüler farklı büyütme oranlarında ve polimerin yan kesit alanından alınan görüntülerdir. Polimerlerin üst yüzeylerinden verimli görüntüler elde edilemediği için rastgele kırılmış bir alandan görüntüleri alınmıştır.

5. TARTIŞMA

Bütün sistemler yapılan analizlere göre değerlendirildiğinde A10 sistemi (sadece UDMA içeren sistem) FTIR analizine bakıldığında 1630 cm^{-1} yakınlarında sivri pik gözlenmediği için C=C çift bağlarının ortamda olmadığı ve tamamen polimerleşmenin olduğu düşünülmüştür. Ancak ^{13}C NMR analizine bakıldığında C=C çift bağlarının pik verdiği (Assumption ve Mathias 2003) yani 131.5 ppm de gelen pik ortamda bir miktar polimerleşmeden kalan çift bağların olduğunu göstermiştir. Karbonil karbonunun verdiği pik integrasyonda 1.00 olarak alındığında C=CH₂ ait piklerin integrasyonu sırasıyla 1.28 ve 0.16 olduğu görülmüştür. Ortamda polimerleşmeden kalan birimi simgeleyen uç karbon miktarı anlamlı rakamlarla ifade edilirse %16 lık bir kısmı oluşturmaktadır. XL 32 içeren A8 sisteminin FTIR grafiğine bakıldığında polimerleşmenin C=C çift bağı üzerinden ilerlediği sonucu çıkarılabilir. Çünkü çift bağ bölgesinde $\nu(\text{C}=\text{C})$ ait pik gözlenmemiştir. ^{13}C NMR spektrumuna bakıldığında da çift bağ yapısındaki karbonların karakteristik pikleri gözlenmemiştir. XL 33 içeren B8 ve MDES içeren C8 sistemlerinin de FTIR grafikleri incelendiğinde A8 sistemi ile aynı sonuçlar elde edilirken MEMO içeren D8 sisteminin ^{13}C NMR analizine bakıldığında integrasyon sonucu % 3 kadar polimerleşmeden kalan çift bağların olduğu belirlenmiştir.

DSC grafikleri incelendiğinde sadece UDMA içeren sistemde camsı geçiş sıcaklığının $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ olduğu görülmüştür. UDMA içerisine XL32 eklendiğinde bu sıcaklık değeri $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar kaymıştır. Ayrıca ikinci bir geçişin de gözlendiği bu sistemde ortamda hidroliz kondenzasyon sonucu oluşan yapılardan kaynaklandığı düşünülmektedir. XL 33 içeren sistemde ise bu değer $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar kaydığı gözlenmiştir ve sadece tek geçiş elde edilmiştir. MDES sisteminde $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ de gözlenen camsı geçiş sıcaklığı ana polimere aittir ve $157\text{ }^{\circ}\text{C}$ de gözlenen ikinci geçiş ise hidroliz kondenzasyon sonucu oluşan yapılardan kaynaklandığı düşünülmektedir. MEMO sisteminde de XL 33 de olduğu gibi tek geçiş $224\text{ }^{\circ}\text{C}$ de gözlenmiştir. Silanların yapılarına bakıldığında silisyuma bağlı bir metil iki alkoksi grubu içeren XL 32 ve MDES sistemlerinde iki farklı geçiş gözlenmiştir. Alkil gruplarının elektron verici karakterde olması ve silisyum üzerindeki elektron yoğunluğunu artırması sonucu -OH gruplarını kondenzasyona zorlaması ile silanların bir kısmının kendi aralarında polimerleşmesini sağlamıştır. Böylece iki farklı polimer yapısı olduğundan iki farklı geçiş gözlenmiştir.

TGA/DTA analizleri incelendiğinde A10 sistemi yapı tamamen organik olduğu için $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar %100 bir bozunmaya uğramıştır. Ancak silanlı sistemlere bakıldığında, A8 sistemi için $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki bozunma miktarı %83 olarak gözlenmiştir. Polimer karışımı içerisindeki silisyum miktarına bağlı olarak, sıcaklık ve oksijenin etkisiyle oluşan SiO₂ yapısı bu sıcaklığın daha üzerinde bozunma gösterdiği için kalan miktar bunu simgelemektedir. Teorik olarak hesaplanan oluşması gereken SiO₂ miktarı %15 iken, grafik sonuçları %17 kadar miktarın bozunmadan kaldığını göstermiştir. B8 sistemi için değerlendirme yapıldığında, teorik olarak oluşması gereken SiO₂ miktarı % 14 iken grafik sonuçları %17,5 olarak göstermektedir. C8 sistemi için, teorik miktar %14 iken grafik sonuçları % 14,5 ve D8 sistemi için de teoride %13 oluşması gereken miktar %17,5 olarak gözlenmiştir. Sapma değerleri düşük olduğu için bunun sistemler içerisindeki safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülebilir.

SEM görüntüleri sadece UDMA içeren sistem ile diğer sistemler arasındaki yapısal farklılıkları ortaya koymaktadır. Saf UDMA sistemi dışındaki silan içeren sistemler organik/inorganik matriksler arasındaki yapısal farklılıklardan dolayı katmanlar halinde gözlemlenmiştir. İki monomer ne kadar uyumlu ise o kadar homojen polimerler elde edilir. Bütün sistemlerin homojen yapıya sahip olması uyumluluğun kanıtıdır.

Vickers mikrosertlik ölçme yönteminde yüzeyde oluşturulan dikdörtgen izin köşegenlerinin uzunluğu üzerinden hesaplama yapılır. Sistemlerin sertlik değerleri incelendiğinde en iyi sonucu MDES vermiştir. Trialkoksi silanların, alkil-dialkoksi silanlara göre daha hızlı hidroliz/kondenzasyon reaksiyonu verdikleri bilinmektedir (Brinker 1988). İki alkoksi grubu içeren sistemler arasında yani XL32 ve MDES karşılaştırıldığında ise XL32'nin metoksi grupları MDES'in etoksi gruplarına göre daha hızlı hidroliz/kondenzasyon reaksiyonları verir. Çünkü etoksi gruplarının zincir uzunluğu nedeniyle sterik etki oluşur. Hızlı hidroliz/kondenzasyona uğrayan metoksi grupları daha lineer yapıya sahip polimerler oluşturur. Etoksi gruplarının reaksiyonları daha yavaş olduğu için daha dallanmış bir yapıda polimer yapısı oluştururlar. Dallanmış yapılar lineer yapılara göre daha sert yapıya sahip olduklarından dolayı oluşturulan sistemler içerisinde de MDES içeren sistem daha sert polimer oluşturmuştur.

6. SONUÇ

IPN malzemeler ilk keşfedildiği andan itibaren bilim insanlarının geliştirmeye devam ettiği bir tür organik/inorganik hibrit polimerlerdir. Nerede kullanılacağına bağlı olarak IPN malzemelerin farklı özelliklere sahip olması beklenir. Kullanım alanlarından bazıları; levha kalıplama bileşimi, seçici geçirgen membranlar, dental dolgular, ses ve titreşim sönümleyiciler, dayanıklı/sert kauçuk ve plastik malzemeler, iypn değiştirici reçine, termoset malzemeler için darbe etkisi düzenleyici, Rimplast termoplastikler, basınç duyarlı yapıştırıcı, kaplama malzemeleri, yapay eklemler vb gibi çok geniş alanlarda kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasının amacı alfa fonksiyonel silanların değişik organik bileşikler ile kombine edilmesiyle iç içe geçmiş polimerik ağ (IPN) elde edilmesidir. Elde edilen yeni IPN malzemelerinin yapıları araştırılmış ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma ile bu konudaki literatür eksikliğinin giderilmesi hedeflenmektedir.

IPN yapılarının sentezinde çok fazla uygulaması olmayan organofonksiyonel silanlar, bir reaktif organik grubun fonksiyonelliği ile tek bir moleküldeki bir alkil silanın inorganik fonksiyonelliğini birleştiren hibrit bileşiklerdir. Bu özelliği ile organofonksiyonel silanlar organik polimerler ve inorganik materyaller arasında moleküler köprü olarak kullanılır.

UV ışığı ile polimerize edilen sistemlerin mekanik özellikleri hakkında yüksek oranda bir bilgi edinilmiştir. FTIR grafikleri bazı piklerin polimerizasyon sonrası ortaya çıkması veya kaybolması halinde polimerizasyonun devamlılığı açısından bilgi verir ve bu grafiklere de ¹³C NMR destekleyici görevi görmüştür. FTIR ve ¹³C NMR analizleri incelendiğinde alfa-silanların reaktif özellikleri sebebiyle tamamen polimerizasyonlarını tamamladıkları ancak sadece UDMA veya gama-silan içeren sistemlerde ortamda polimerize olmadan kalmış çift bağların olduğu gözlenmiştir.

Termal analiz yöntemleri ile polimerlerin termal kararlılıkları incelenmiştir. UDMA sisteminin içerisine eklenen silanlar ile camsı geçiş sıcaklığı bütün sistemlerde artmıştır. Ancak XL 32 ve MDES içeren sistemde ek olarak bir geçiş daha gözlenmiştir. Bu da metil grubunun alkoksi gruplarını indükte etmesi ile ikinci bir fazın oluşması sonucu ortaya çıkmıştır.

Mikrosertlik ölçümü ve SEM görüntülerinin alınması gibi fiziksel olarak yapılan analizlerde gözlenenler diğer yapı özellikleri belirleme teknikleri destekler niteliktedir. SEM görüntüleri yapıların homojen olduklarını, mikrosertlik ise MDES içeren sistemin diğerlerine göre daha sert olduğunu bize göstermektedir.

Yapılan çalışmanın literatüre yenilik katılacak yönü silan sistemlerinin organik matriks içinde yer almasıdır. Bu bileşiklerin γ -fonksiyonel olanlar ile karşılaştırıldığında daha reaktif olması fonksiyonel grup ile Si atomunun elektron etkileşimlerinden kaynaklanır ve sadece tek bir boşluk bulunması halinde görülebilir. Bu olgu α -efekt olarak adlandırılır. Yapılan literatür taramalarında α -fonksiyonel silanların kullanıldığı IPN yapıların incelendiğine rastlanılmamıştır.

7. KAYNAKLAR

- Amos, J.L., Lloyd, M.J. and Ray, M.O. 1954. Method of making linear interpolymers of monovinyl aromatic compounds and a natural or synthetic rubber. U.S. 2,694,692.
- Assumption, H. J. and Mathias, L. J. 2003. Photopolymerization of urethane dimethacrylates synthesized via a non-isocyanate route. *Polymer*, 44(18): 5131-5136.
- Aylsworth, J.W. 1914. Plastic composition. U.S. 1,111,284.
- Baekeland, L.H. 1912a. Method of uniting objects. U.S. 1,019,406.
- Baekeland, L.H. 1912b. Composite cardboard. U.S. 1,019,407.
- Bamford, C. H., Dyson, R. W. and Eastmond, G. C. 1967. Studies in network formation. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 16(4): 2425-2434.
- Brinker, C. J. 1988. HYDROLYSIS AND CONDENSATION OF SILICATES - EFFECTS ON STRUCTURE. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1-3): 31-50.
- Carothers, W.H. 1937a. Fiber and method of producing it. U.S. 2,071,251.
- Carothers, W.H. 1937b. Linear condensation polymers. U.S. 2,071,250.
- Craver, Clara D. and Carraher, Charles E. 2000. *Applied polymer science : 21st century* (1st ed.). Amsterdam Netherlands, Elsevier, New York.
- Davison, S. and Gergen, W.P. 1977. Blends of certain hydrogenated block copolymers: Google Patents.
- de Buyl, F. 2005. Silicones in Industrial Applications. (Organo-Functional Silanes), 88.
- de Gennes, P. G. 1971. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. *The Journal of Chemical Physics*, 55(2): 572-579.
- Dunn, A. S. and Melville, H. W. 1952. Synthesis of 'Block' Copolymers. *Nature*, 169(4304): 699-700.
- Ferriol, M., Gentilhomme, A., Cochez, M., Oget, N. and Mieloszynski, J. L. 2003. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves. *Polymer Degradation and Stability*, 79(2): 271-281.

- Frisch, H. L., Klempner, Daniel, and Frisch, K. C. 1969. A topologically interpenetrating elastomeric network. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 7(11): 775-779.
- Geoffrey, H. and Ralph, M. 1966. Block polymers of monovinyl aromatic hydrocarbons and conjugated diens. U.S. 3,265,765.
- Goodyear, C. 1844. Improvement in India-Rubber fabrics. U.S. 3,633.
- Gupta, N. and Srivastava, A. K. 1994. Interpenetrating Polymer Networks - a Review on Synthesis and Properties. *Polymer International*, 35(2), 109-118.
- Guth, E. and Mark, H. 1934. Zur innermolekularen, Statistik, insbesondere bei Kettenmolekiilen I. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 65(1): 93-121.
- Hsieh, T. T., Hsieh, K. H., Simon, G. P. and Tiu, C. 1999. Interpenetrating polymer networks of 2-hydroxyethyl methacrylate terminated polyurethanes and polyurethanes. *Polymer*, 40(11): 3153-3163.
- Huang, Liyan, Shi, Yi, Chen, Liusheng, Jin, Xigao, Liu, Ronghua, Winnik, Mitchell A. and Mitchell, David. (2000). Thermal decomposition of amide and imide derivatives of maleated polyethylene. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38(4): 730-740.
- Iwan, O. 1927. Process for manufacturing plastic compositions and products obtained thereby. U.S. 1,613,673.
- Kayaman-Apohan, N., Demirci, R., Cakir, M. and Gungor, A. 2005. UV-curable interpenetrating polymer networks based on acrylate/vinylether functionalized urethane oligomers. *Radiation Physics and Chemistry*, 73(5): 254-262.
- Kiguchi, T., Aota, H. and Matsumoto, A. 2004. Approach to ideal simultaneous interpenetrating network formation via topological cross-links between polyurethane and polymethacrylate network polymer precursors. *Macromolecules*, 37(22): 8249-8255.
- Millar, J. R. 1960. 263. Interpenetrating polymer networks. Styrene-divinylbenzene copolymers with two and three interpenetrating networks, and their sulphonates. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 1311-1317.
- Nedelec, J. M. 2007. Sol-gel processing of nanostructured inorganic scintillating materials. *Journal of Nanomaterials*, 2007: 8.
- Paul, Donald R. and Newman, Seymour. 1978. Interpenetrating Polymer Networks *Polymer Blends*, Academic Press, Vol 2, pp. 2-31, New York.

- Sanchez, C. and Livage, J. 1990. SOL-GEL CHEMISTRY FROM METAL ALKOXIDE PRECURSORS. *New Journal of Chemistry*, 14(6-7): 513-521.
- Sanchez, C. and Ribot, F. 1994. DESIGN OF HYBRID ORGANIC-INORGANIC MATERIALS SYNTHESIZED VIA SOL-GEL CHEMISTRY. *New Journal of Chemistry*, 18(10): 1007-1047.
- Shih, Y. F., Jeng, R. J. and Wei, K. M. 2003. Carbon black containing interpenetrating polymer networks based on unsaturated polyester/epoxy III: thermal and pyrolysis analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70(1): 129-141.
- Simic, S., Dunjic, B., Tasic, S., Bozic, B., Jovanovic, D., & Popovic, I. (2008). Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks with hyperbranched polymers through thermal-UV dual curing. *Progress in Organic Coatings*, 63(1): 43-48.
- Sperling, L. H. 2004. *Encyclopedia of polymer science and technology* (Vol. 10).
- Sperling, L. H. 2011. History of Interpenetrating Polymer Networks Starting with Bakelite-Based Compositions. *100(Plus) Years of Plastics, Leo Baekeland and Beyond*, 1080: 69-82.
- Sperling, L. H. and Arnts, R. R. 1971. Simultaneous interpenetrating networks. *Journal of Applied Polymer Science*, 15(9): 2317-2319.
- Sperling, L. H. and Friedman, D. W. 1969. Synthesis and mechanical behavior of interpenetrating polymer networks: Poly(ethyl acrylate) and polystyrene. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 7(2): 425-427.
- Staudinger, H. 1920. Über Polymerisation. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 53(6): 1073-1085.
- Thomas, D. A. and Sperling, L. H. 1978. Chapter 11 - Interpenetrating Polymer Networks. In D. R. Paul & S. Newman (Eds.), *Polymer Blends*, Academic Press (pp. 1-33).
- Trakulsujaritchok, T. and Hourston, D. J. 2006. Damping characteristics and mechanical properties of silica filled PUR/PEMA simultaneous interpenetrating polymer networks. *European Polymer Journal*, 42(11): 2968-2976.
- Turner, C. W. 1991. SOL-GEL PROCESS - PRINCIPLES AND APPLICATIONS. *American Ceramic Society Bulletin*, 70(9): 1487-1490.
- Utracki, L. A. 2002. *Polymer blends handbook*. Kluwer Academic Publishers, Vol. 1, pp. 417. Dordrecht, Boston.
- Wacker-Geniosil Silanes-Organofunctional Catalog. 2011. Wacker.

Yang, Y. S., and Lee, L. J. 1987. POLYMERIZATION OF POLYURETHANE POLYESTER INTERPENETRATING POLYMER NETWORK (IPN). *Macromolecules*, 20(7): 1490-1495.

Yoo, S. H., Cohen, C. and Hui, C. Y. 2006. Mechanical and swelling properties of PDMS interpenetrating polymer networks. *Polymer*, 47(17): 6226-6235.

ÖZGEÇMİŞ

Burcu BECER 1988 yılında İstanbul Üsküdar'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2006 yılında girdiği Çanakkale Üniversitesi Bayramiç Meslek Yüksek Okulu Gıda Teknolojisi Bölümünden 2008 yılında ve onu takiben aynı yılda girdiği Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünden 2011 yılında Kimyager olarak mezun oldu. 2012 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Halen aynı üniversitede yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir. Uluslararası SCI kapsamındaki dergilerde yayınlanmış-kabul edilmiş üç çalışması ve ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve özeti bildiri kitabında yayınlanan bir bildirisi vardır.