

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

174380

HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZATRİENDEN
POLİDİKLOROFOSFAZEN VE TÜREVLERİNİN
ELDESİ

Alper CAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof.Dr.Adem KILIÇ

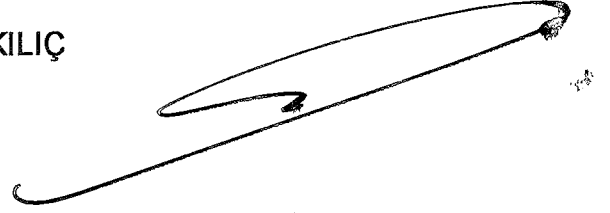
GEBZE
2003

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMENTASYON MERKEZİ

Alper CAN'ın tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 01.04.2003 tarih ve 2003/11 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRI

ÜYE : Prof.Dr.Adem KILIÇ
(Tez Danışmanı)



ÜYE : Prof.Dr.Vefa AHSEN



ÜYE : Yrd.Doç.Dr.Ahmet ÇAPOĞLU

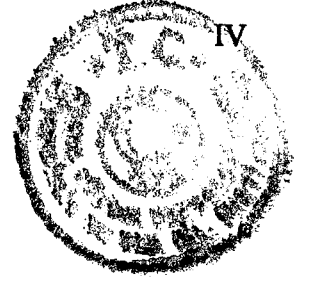


ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
02.05.2003 tarih ve 2003/11 sayılı kararı.

İmza / Mühür


ÖZET



Bu çalışmada, ilk olarak heksaklorosiklotrifosfazatrien(trimer)'in polimerizasyonu ile polidiklorofosfazen bileşiği sentezlenerek, daha sonra bu polimer ile 2,2'-dihidroksibifenil ve 3-amino 1-propanol bileşiklerinin reaksiyonları sonucunda polidiklorofosfazen polimerinin türevleri elde edildi. Elde edilen ürünlerin yapıları aydınlatıldı.

Trimer 250°C sabit sıcaklıkta ve vakumda polimerleştirildi. Polimer ürün olan polidiklorofosfazen ile 2,2' dihidroksibifenil bileşiğinin reaksiyonunda, polidiklorofosfazenin fosforu üzerindeki klor atomlarının HCl şeklinde ayrılması ile P-O bağları oluşmuştur. Aynı yöntemle ilk defa bu tez kapsamında yapılan çalışmada, 3-amino 1-propanol bileşiği polidiklorofosfazene bağlanmıştır.

Bu çalışmada hazırlanan bileşiklerin yapıları; FT-IR, GPC, TGA, DTA, DSC yöntemleri ile yapılan incelemelerden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

SUMMARY

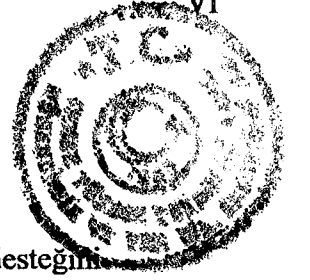


In this thesis, at first, hexachlorocyclotriphosphazatrien was polymerized to polydichlorophosphazene. After that, 2,2'-dihydroxibiphenyl and 3-amino 1-propanol ligands were react with polydichlorophosphazene. And so two different derivatives of polydichlorophosphazene were synthesised. All the productes were analysed and identified.

Hexachlorocyclotriphosphazatrien was polymerized under vacuum and 250°C constant temperature. The result of reaction between the main product polydichlorophosphazene and 2,2'-dihydroxibiphenyl, chlor atoms where binding to phosphore atoms in polydichlorophosphazene have left as HCl. With same way, 3-amino 1-propanol was binded to polydichlorophosphazene. Last reaction was achived at first in this thesis.

The synthesed polymeric structures were characterized by FTIR, GPC, DSC, DTA, TGA analyzes.

TEŞEKKÜR



Bu konuyu tez çalışması olarak öneren ve çalışmalarım süresince desteğini esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Adem KILIÇ'a teşekkür ederim.

Ayrıca bu tez çalışmalarım sırasında, bana çok çok büyük maddi ve manevi destek sağlayan anne ve babama, uzaklarda da olsa her an varlığını ve yardımlarını hissettiğim sevgili eşim Yrd. Doç Dr. Hatice CAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında yardımlarından dolayı Arş. Grv. Serkan YEŞİLOT'a, İTÜ'den sayın hocalarım Prof. Dr. Ümit TUNCA ve Prof. Dr. Gürkan HIZAL'a teşekkürü bir borç bilirim.



İÇİNDEKİLER DİZİNİ



ÖZET	
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	xii

1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	5
2.1.Bazı Anorganik Polimerler	5
2.2 Anorganik Polimerlerin Sınıflandırılması	7
2.2.1 İki Bağlantılı Polimerler	7
2.2.2. Üç Bağlantılı Polimerler	8
2.2.3 Karışık İki ve Üç Bağlantılı Polimerler	8
2.2.4 Dört Bağlantılı Polimerler	9
2.3 Anorganik Polimerlerin Sentezi	10
2.3.1 Basamaklı Büyüme ile Polimer Sentezi	10
2.3.2 Zincir Polimerizasyonu	11
2.3.3 Halka Açılma Polimerizasyonu	12
2.4 Anorganik Polimerlerin Karakterizasyonu	12
2.4.1 Ortalama Moleküler Ağırlığı	12
2.4.2 Ortalama Moleküler Ağırlıklarının Karakterizasyon Metodları	12
2.4.2.1 GPC Metodu	12
2.4.2.2 Viskozite	15
2.4.2.3 Kütle Spektroskopisi	15
2.4.3 Cam Geçiş Sıcaklığının Ölçülmesi	15
2.4.4 Termogravimetrik Analiz (TGA)	16
2.4.5 Polimerik Maddelerin Spektroskopik Karakterizasyonu	17
2.5 Fosfazenler	17



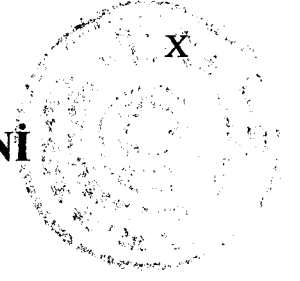
2.5.1 Fosfazen Bileşiklerinin Tarihsel Gelişimi	17
2.5.2 Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Sentezi	18
2.6 Polifosfazenler	20
2.6.1 Polifosfazenler	21
2.6.2 Polifosfazenlerin Tarihi	21
2.6.3 Polifosfazen Reaksiyonları	23
2.6.3.1 Makromoleküler Süstitüsyon Metodu	23
2.6.3.2 Organometalik veya Organo Grubu Bulunduran Halkalı Polifosfazenlerin Polimerizasyonu	26
2.6.3.3 Kondenzasyon Reaksiyonu ile Poliorganofosfazenlerin Sentezi	27
2.6.4 Halka Açılma Polimerizasyonun Mekanizması	28
2.6.5 Küçük Molekül Modelleri	30
2.6.6 Polifosfazenin Moleküler Yapısı	31
2.6.6.1 Yan Grupların Düzeni	31
2.6.6.2 Makromoleküler Şekil	31
2.6.6.3 Polifosfazende Bağ Oluşumu	32
2.6.6.4 İskelet Yapının Esnekliği	33
2.6.7 Polifosfazenlerin Kullanım Alanları	34
2.6.7.1 Biyomedikal Madde Olarak Kullanımı	34
2.6.7.2 Genel Kullanım Alanları	35
3. MATERYEL VE YÖNTEMLER	39
3.1 Kullanılan Maddeler	39
3.2 Karakterizasyonda Kullanılan Aletler	39
3.2.1 Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi	39
3.2.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	39
3.2.3 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	40
3.2.4 Gel Permeation Kromatografi (GPC)	40
4. DENEYSEL BÖLÜM	41
4.1. Genel İşlemler	41
4.2 Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Polimerleşmesiyle Polidiklorofosfazen Polimerinin Sentezi	41
4.3 Polidiklorofosfazenin 2,2'dihidroksibifenil Türevinin Sentezi	42



4.4 Polidiklorofosfazenin 3-Amino,1-Propanol Türevinin Sentezi	43
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	45
5.1 (1) ve (2) Nolu Bileşiklerin Yapı Analizi	46
5.2 (3) Nolu Bileşiğin Yapı Analizi	48
5.3 (4) Nolu Bileşiğin Yapı Analizi	48
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	60



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ



En	Erime Noktası
Tg	Camı Geçiş Sıcaklığı
THF	Tetrahidrofur
UV-Vis	Mor Ötesi-Görünür Bölge
IR	Kırmızı Ötesi
DSC	Differential Scanning Calorimetry
GPC	Gel Permeation Chromotography
TGA	Termal Gravimetric Analysis



ŞEKİLLER DİZİNİ



Şekil

2.1. S ₈ Molekülünün Yapısı	
2.2. Tipik Kalkojen Polimeri Ağ Yapısı.	8
2.3. Katyonların Yapıya Katılmasıyla Bor Oksit Ağ Yapısı Bağlantısında Değişme	9
2.4. Fosfor Oksinitrürün Dört Bağlantılı Ağ Yapısı	10
2.5. Bir GPC Cihazının Şematik Gösterimi	14
2.6. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Yapısı	18
2.7. Trimerin Sentezi	20
2.8. Organo Metalik Bileşiklerin Önce Halkalı Trimere Bağlanması ve Ardından Polimerizasyonu	27
2.9. Kondenzasyon Reaksiyonu İle Poliorganofosfazen Sentezine Örnek	28
2.10. Halka Açılma Polimerizasyonu Mekanizması	29
2.11. Azot Fosfor Bağ Oluşumu	33
4.1. Hekzaklorosiklofosfazatrienin Polimerizasyonu	41
4.2. 2-2'dihidroksibifenil Türevinin Sentezlenmesi	42
4.3. 3-amino 1-propanol Türevinin Sentezlenmesi	43
5.1. (1) ve (2) Nolu Bileşikler	45
5.2. (3) Nolu Bileşik	46
5.3. (4) Nolu Bileşik	48

ÇİZELGELER DİZİNİ



Cizelge

2.1 Polifosazenin Tarihsel Gelişimi

38

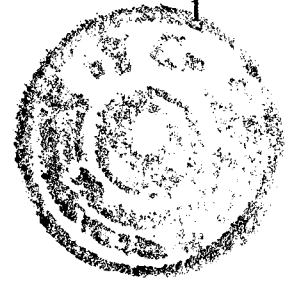
SPEKTRUMLAR DİZİNİ

Spektrum

Sayfa

5.1. (1) Nolu Bileşiğin FTIR Analizi	50
5.2. (2) Nolu Bileşiğin FTIR Analizi	51
5.3. (3) Nolu Bileşiğin TGA Analizi	52
5.4. (3) Nolu Bileşiğin DSC Analizi	53
5.5. (3) Nolu Bileşiğin GPC Analizi	54
5.6. (4) Nolu Bileşiğin FTIR Analizi	55
5.7. (4) Nolu Bileşiğin TGA ve DTA Analizi	56
5.8. (4) Nolu Bileşiğin GPC Analizi	57

1.GİRİŞ



Polimer kimyasının ürünleri, başka bir deyişle polimerik malzemeler, günlük hayatımızın vazgeçilmez bir parçası olup büyük bir çeşitliliğe sahiptirler. Sentetik plastik ve elastomerlerin çoğunluğu organik kökenlidir. Ana zincirleri karbon atomundan oluşan bu polimerler çoğunlukla petrol kimyasallardan elde edilen, üretim kapasiteleri yüksek, işlenmeleri kolay, maliyetleri düşük, sert ve hafif malzemelerdir. Ancak oksijen ve azot ortamında bozunmaları organik çözücülere ve sıcaklığa olan duyarlılıkları, bu malzemelerin kullanımı sırasında problemlere neden olmaktadır. Organik polimerlerin sahip olduğu bu dezavantajlar ve petrole bağlı olmaksızın üretim arayışları “anorganik polimerleri” gündeme getirmektedir.

Polimer kimyası ve teknolojisi, molekül ve malzeme biliminin ana alanlarından birini oluşturmaktadır. Bu alan, elektronik teknolojisinden tıbbı, film, fiber, elastomer ve diğer yapı malzemelerine kadar yaşamın her alanında etkisini hissettirmektedir. Günlük hayatta kullandığımız pek çok malzemede polimer kimyasının ürünlerini bulmak mümkündür. Sentetik elyaftan yapılmış giyisiler, otobüslerde çay servislerinde kullanılan polistiren fincanlar, polietilen şişeler, teflon kaplı tencereler, plastik poşetler, polimer esaslı boyalar, epoksi tutkallar, sentetik kauçuk, poliüretan köpükler... geçmiş kırk yıl göz önüne alındığında pamuk, odun, ve metalin yerini sentetik polimerlerin alması teknolojik devrim olarak değerlendirilmektedir.

Bugün kullanılan sentetik plastiklerin ve elastomerlerin hemen hemen hepsi organik polimerlerdir. Ana zincirleri karbon atomundan oluşan bu polimerler, çoğunlukla petrolden daha ender olarak da bitkilerden, hayvanlardan ve mikroorganizmalardan elde edilirler.. Bunlar doğrusal ya da dallanmış karbon ana zincirlerine sahip çok büyük molekülleri içerirler. Örneğin polietilen molekülleri, her karbon atomuna iki hidrojen atomunun bağlandığı uzun zincirlerden oluşur. Polistiren de benzer bir yapıya sahiptir. Tek fark, karbon atomundaki bir hidrojenin

yerine fenil halkasının yerleşmiş olmasıdır. Polipropilen, nylon 66, poli(metil metakrilat) ve poli(etilenterftalat) da doğrusal zincirlere sahip diğer polimerlerdir.

Organik polimerlerin büyük önemine karşılık, araştırmalar giderek organik bileşenler kadar anorganik bileşenler de içeren polimerlere doğru kaymaktadır. Her ne kadar çabaların çoğu bu alanla ilgili yeni bir kimyanın oluşturulması yönündeysede, polisiloksanlar gibi bazı alanlarda hem bilim hem de teknoloji yeterince gelişmiş durumdadır. Öteki alanlarda da bilim ilerledikçe, teknolojik atılımlarda hızlanmaktadır.

Yüzlerce organik polimer, günümüzde zaten üretilirken, bilim adamlarının anorganik yapıda makromolekül sentezlemeye çalışmalarının temelde üç nedeni vardır; ilk olarak bugünkü polimerlerin çoğu, özellikleri açısından, bilim adamları ve tıpçıların aradıkları “ideal” malzemeye tam anlamı ile yaklaşmıyorlar. Örneğin organik ana zincire sahip polimerlerin çoğu, zaman içinde oksijen veya ozonla temas sonucu, istenen özelliklerini kaybetmekte. Pek çok organik polimer, genelde zehirli dumanlar çıkararak yanar. Ayrıca mor ötesi ışınlarla ve gama ışınına maruz kalınca bozunurlar. 150°C üzerinde bozunma ya da erimeye uğramadığından uzun süre ısıtılabilen çok az organik polimer bulunur. Bozunma oluştuğunda karbon atomlarıyla atmosferik oksijen tepkimeye girer. Organik polimerlerin pek çoğu ya kabul edilemeyecek kadar düşük sıcaklıklarda yumuşarlar, ya da hidrolik sıvılarda çözünür veya şişerler. Bu yüzden otomobil ve uçaklarda sızdırmazlık gerektiren aksamın yapımında (örneğin conta vb.) tercih edilmezler. Ayrıca çok az organik polimer, geniş sıcaklık aralığında esnek ya da kauçuğumsu olur. Naylon şeritler içeren otomobil lastiklerinin soğuk sabahlarda şişmesinin nedeni de budur. Kuzey kutbunda ya da uçaklarda polimerlerin sertliği ve kırılganlığı ciddi sorunları ortaya çıkarır. Mor ötesi ışınlarla uzun süre maruz kalan uzay mekiğinde, tekstil endüstrisinde yanmaya dayanıklı kumaşlarda, yapay organların yapılması için gerekli olan cihazlarda, uygun polimerlere gereksinim vardır. Çevresel açıdan bakıldığında, pek az organik polimerin biyosferde kabul edilebilir bir hızda bozunduğunu görürüz. Polimer kimyacılarının çoğu bu problemleri kökünden çözebilmek için farklı polimer yapılarına gereksinim olduğunu düşünmektedir. İkinci neden ise; petrol kaynaklarının giderek azalması sonucu bir gün organik polimerlerin artık elde edilemeyeceğinden korkulmasıdır. Genelde kabul edilen

görüş, anorganik polimerlerin, bu problemlerin çoğunu veya tümünü önleyeceği yolundadır. Bu da anorganik polimerler üzerindeki ilginin artmasına neden olmaktadır.

Anorganik iskelet yapıya sahip polimerleri araştırma isteğinin giderek artmasının bir başka nedeni ise, bu polimerlerin, tümüyle organik olan karıştlarına göre var olan ya da istenilen farklılıklarıdır. Anorganik elementler polimerlerde karbon atomlarına göre oldukça farklı özelliklerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Ana zincirinde karbon atomu yerine azot, fosfor, silisyum ve oksijen atomları içeren bu polimerlerde atomlar arasındaki bağların daha uzun ve kuvvetli oluşu, yapının serbest radikal ataklarına karşı kararlılığını sağlar. Ayrıca anorganik elementler çok değişik değerler alabildiğinden, polimer zincirine bağlanabilen yan grup sayısı ve türü geniş bir aralıkta değiştirilebilir. Böylelikle polimerin esnekliği çözücülere karşı davranış ve işlenebilirlik özellikleri istenilen şekilde ayarlanabilir [Allcock, 1974].

Uzun zincirli sentetik polimerlerin çoğu, ısıtıldıklarında özelliklerini değiştirirler. Bütün doğrusal polimerler düşük sıcaklıklarda cam benzeri sert yapıdadırlar. Isıtıldıklarında camsı halden kauçuğumsu hale geçerler. Bu değişimin olduğu sıcaklık “camsı geçiş sıcaklığı” olarak bilinir. Yüksek sıcaklıklarda polimer lastiğe benzer bir şekilde yumuşar, sonunda da erir. Eğer madde kristalimsi bir polimer ise ve birbirine yakın zincirler düzenli bir şekilde istiflenmişse, belirli bir sıcaklıkta eriyerek viskoz bir sıvı haline geçer. Polimer ana zincirlerinin çapraz bağlanması sonucunda ise yüksek erime sıcaklığına sahip sert yapılar elde edilir.

Polimerler arasındaki gözlemlenebilir farklılıklar; camsı geçiş sıcaklığı, kristallenme dereceleri ve erime özelliklerinin değişikliği şeklinde ortaya çıkar. Ana zincire bağlı farklı yan grupların varlığı, bu farklılıkların büyümesine neden olur. Yan grup yapısını değiştirerek ya da karbon zincirinde oksijen ya da azot atomlarının varlığıyla polimerlerde şaşırtıcı bir değişim yapılabilir.

Temel olarak anorganik zincirler, organik polimerlerle aynı ısısal geçişlere sahiptir. Örneğin; düşük sıcaklıklarda camlaşırlar, camsı geçiş sıcaklığı üzerinde kauçuğumsu olurlar ve sonuçta viskoz hale geçer ve erirler. Ayrıca aşırı çapraz bağlı zincirler yüksek erime noktasına sahip sert kalıplara benzerler. Aynı zamanda

anorganik polimerler oksitlenerek bozunmaya organik polimerlerden daha dirençlidirler.

Bazı anorganik polimerler çok uzun zamandır kullanılmaktadırlar. Tekrarlanan silikat birimlerinden oluşan cam, kaya, tuğla, beton ve seramikler anorganik polimerlerin doğadaki örnekleridir. Cam elyaflar, tekstil ürünlerinin imalinde kullanılırlar. Kaya, beton ve seramiklerin işlenebilmesi ancak çok yüksek sıcaklıklarda mümkün ve bu yapılar çarpmaya karşı dirençli ve esnek değildirler. Dolayısı ile modern teknolojinin gereksinmelerinin pek çoğunu karşılayamadıklarından kullanımları sınırlıdır.

Yararlı anorganik polimerlerin geliştirilmesinde ilk olarak ana grup elementleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Özellikle bor, silisyum, azot, kükürt, fosfor, kalay, oksijen, antimon, arsenik, selenyum ve tellürden anorganik polimerler sentezi konusunda çalışmalar yapıldı [Potin,1991].

Sentezlenen ilk anorganik polimerler polisülfür olup, ticari açıdan bir önemi bulunmaz. Ana zincirinde silisyum ve oksijen atomları içeren polisiloksan ise, üretilen ilk ticari öneme sahip anorganik polimerdir. Ana zinciri azot ve fosfor atomlarından oluşan polifosfazenler, adaptasyonlarının kolaylığı nedeni ile çok farklı uygulamalar için makromolekül kimyasında özel bir yere sahiptirler.

Sentezlenen anorganik polimer sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Bunlardan pek çoğu ticari olarak üretilirken, diğer bir kısmının da uygulama alanları araştırılmakta ve ticari üretime uygunlukları değerlendirilmektedir. Yakın bir gelecekte bu polimerlerin, organik benzerlerini gölgede bırakacağı açıktır.



2.GENEL BİLGİLER

2.1.Bazı Anorganik Polimerler

Polimerik kükürt (Polisülfür)

Kükürt oda sıcaklığında rombik kükürt olarak adlandırılan kararlı bir yapıya sahiptir. Rombik kükürt, sekiz kükürt atomunun oluşturduğu bir halkadır. Bu halkalı yapı 113°C de eriyerek sarı kırmızı renkli bir sıvıya dönüşür. 159°C nin üzerinde artan sıcaklıkla sıvı kükürdün viskozitesi artar. Bu diğer sıvılarda gözlenenin tam tersi bir davranıştır ve halkanın açılarak uzun zincirlere dönüşmesi şeklinde gerçekleşen polimerleşme tepkimesinin sonucudur. Polimerleşmeyle artan molekül ağırlığına bağlı olarak viskozite artar. Eriyik halindeki kükürt suya boşaltıldığında polimer fiberleri oluşur. Ancak oluşan bu polimer, oda sıcaklığında kararlı değildir ve uzun zincirler tekrar halkalı yapıya dönüşür. Dolayısıyla polimerik kükürt yapısının ticari açıdan bir önemi bulunmaz [J.E. Marc,1992].

Polisiloksan

Genel olarak yapısında silisyum-oksijen bağından oluşmuş bir ana zincir ve buna bağlı olarak çeşitli yan gruplar içeren polimerler “polisiloksan” ya da “silikon polimerler” olarak adlandırılır. Si-O ana zinciri çok sayıda ilginç özelliğin kaynağıdır. Silikon polimerlerin en şaşırtıcı özelliği çok geniş sıcaklık aralığında esnek olmaları ve kauçuk benzeri davranış göstermeleri. Camsı geçiş sıcaklıkları 130 °C dir. Silikon kauçukları -60 °C ile 250 °C arasında esnektirler. Gerçekten de silikon polimerleri en esnek moleküller olarak bilinirler. Silikon polimerler fazlaca viskoz ya da zamk kıvamında sıvılardır. Bu sıvıların çapraz bağlanması ile silikon kauçuk elde edilir. Silikonun son derece esnek olması sonucu silikon kauçukların oksijen geçirgenliği çok yüksektir. Bu nedenle başta kontakt lensler olmak üzere pek çok tıbbi cihazlarda kullanılırlar. Otoklavlarda sterillenebilmeleri, silikon dışında hiç

bir Őeye yapışmamaları ve doku uyumluluklarının çok yüksek olması bu polimerleri tıbbi uygulamalarda aranan yapılar haline getirmiş durumdadır. Silikon polimerleri suyu güçlü biçimde iterler. Silikon polimerlerinin en ünlüsü Si atomuna iki metil grubunun bağlandığı poli (dimetilsiloksan) dır [Inorganic Polimers, 1995].

Silikon polimerleri, günümüzde teknolojinin olduğu her yerde kullanılmaktadır. Silikon polimerler farklı görünüm ve özelliklerde hazırlanarak kullanıma sunulur. Akışkanlar, kauçuklar (elastomerler) ve reçineler bunlara örnek olarak verilebilir.

Silikon akışkanlar yüksek sıcaklıklarda kararlı olmaları ve ısıyı iyi iletmelerinden dolayı çeşitli ısı iletim ortamlarında, yağ banyolarında kullanılırlar. Metal ve ametal malzemelerin yüzeyinde sürtünme etkilerini ortadan kaldırıcı ve yağlayıcı olarak da kullanılırlar. Dielektrik özelliklerinden dolayı kapasitörlerde ve köpük önleyici olarak fermentörlerde kullanım alanı bulurlar. Özel amaçlı boya üretimi bir diğer kullanım alanıdır. Deriyle kusursuz uyumları dolayısı ile el kremlerinde deri yüzeyinden su kaybını engelleyici olarak ve optik özellikleri nedeni ile fotokopi makinalarında toner olarak kullanılırlar [Inorganic Technology,1997].

Silikon kauçuklar vücut ile de gösterdikleri mükemmel uyuma bağlı olarak tıp alanında tercih edilirler. Kolay şekle girebilmeleri ve fiziksel özelliklerinin kolaylıkla değiştirilebilmeleri nedeni ile kalıplanarak istenilen şekle sokulabilirler. Plastik cerrahide çeşitli protezlerin yapımı, yanık ve yara tedavisi tıp alanındaki önemli uygulamalardan bazılarıdır. Dinamik strese dayanıklı olduklarından büro cihazlarının yapımında ve otomobil sanayiinde, izolasyonun gerektiği her yerde kullanılırlar.

Silikon reçineler ise, özellikle duvar kaplamalarında ve boya sanayiinde yüzeyleri nemden korumada kullanılırlar. Silikon reçineleri içeren boyaların üzeri çizilmez ve üzerine herhangi bir yazı yazılmaz. Boyalara antikoroziyel nitelik kazandırır. Elektronik malzemelerin nem, toz ve kimyasallardan korunması amacı ile silikon reçineler kullanılır.

Endüstriyel olarak 1940 lardan bu yana silikon üretimi yapılmaktadır. Silikon polimerler yüksek sıcaklıklardaki mükemmel dayanımları, mor ötesi ışınlama bozunmamaları, yüzey özellikleri ve iyi dielektrik nitelikleri dolayısı ile her geçen gün organik kaynaklı polimerlerin yerini almaktadır.

2.2 Anorganik Polimerlerin Sınıflandırılması

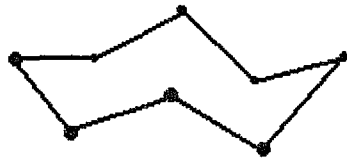
N.H.Ray anorganik polimerleri bağlanmalarına göre sınıflamıştır. Sınıflamada, esas alınan atoma (örneğin silikon polimerlerinde Si atomu) bağlanmış diğer atomların sayısı o polimerin sınıfını belirler. Örneğin; Si atomu iki bağ yapmış ise o polimer iki bağlantılı polimer olarak adlandırılır [Ray N.H. 1978].

2.2.1 İki Bağlantılı Polimerler

Kükürt, selenyum ve tellür elementleri, birbirine bağlanıp uzun zincirli homopolimer oluşturma eğilimine sahip olduklarından dolayı kalkojenler olarak adlandırılırlar. Kükürdün homopolimer oluşturma yeteneği karbonunkine göre ikinci sırada yer alır.

İki bağlantılı polimerlere örnek olarak; polimerik sülfür, polimerik kükürt, polimerik tellür, lineer polifosfatlar, polifosfazenler, polikarbonlar verilebilir.

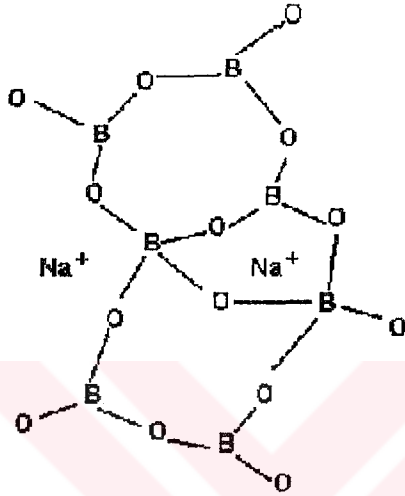
Kükürdün kararlı şekli oda sıcaklığında siklo-okta-kükürt, S_8 (taç yapısında) ve 114°C de erir.



Şekil 2.1..S₈ molekülünün yapısı

Bu sınıfa örnek olarak borat camları, boro fosfat camları verilebilir. Bor oksit üç bağlantılı bir örgü polimerdir. Polimerik camlar; metal oksitlerin veya metal karbonatların bor oksit ile gerçekleştirilen reaksiyonunda oluşurlar. Bu amaçla çinko, kadmiyum, kurşun, bizmut, talyum ve lantan oksitleri gibi bütün alkali, toprak alkali metal ve oksitleri de kullanılır. Metal oksitleri bor oksite ilave edildikleri zaman dört bağlantılı ve kanyonlar tarafından dengelenen, belli oranda

negatif bor atomları oluşur. Bundan dolayı polimerik borat camları üç ve dört bağlantılı karışık ağ yapılı polimerler olarak tanımlanır. Borat camları düşük yumuşama özelliğine sahip olduklarından geniş bir kullanıma sahiptirler. Bunlar diğer camlara yapıştırıcı özellik verirler. Örneğin bunlar televizyon tüplerinin imalinde dolgu camı olarak ve diğer camların içinde seramik bileşenleri olarak kullanılırlar.



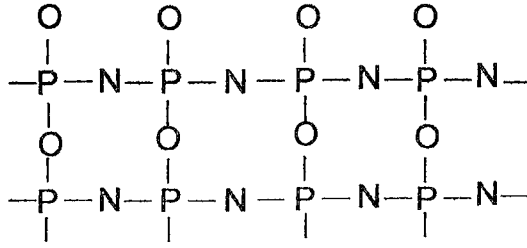
Şekil 2.3 .Katyonların yapıya katılmasıyla bor oksit ağ yapısı bağlantısında değişme

2.2.4 Dört Bağlantılı Polimerler

Bu sınıfa örnek olarak camsı silika ve silikat camları verilebilir. Silikat camlarının genel yapı birimi, bütün kristal silikatlarda olduğu gibi tetrahedral SiO_4 grubudur. Silikatların yapısını kabaca, aynı büyüklükteki silisyum, oksijen ve diğer atomları temsil etmek üzere, sembollerle tanımlamak alışkanlık haline gelmiştir. Bu kabulün, ağ yapısında farklı atomların istiflenmesi, yapıdaki serbest uzayın oranı ve moleküllerin teşekkülüne bağlı bir görsel etkisi yoktur. Silika ağ yapısının bağlı olarak gevşek istiflenmesi; sıkıştırılabilirliği ve geçirgenliği gibi fiziksel özellikleri bakımından önemlidir.

Bir diğer bağ sayısı dört olan polimer ailesi fosfor oksinitrürdür. İlk kez Gerhard tarafından fosforilamitin kısmi kondenzasyon ürünü olan fosforilimidoamitin alev kızgınlığına kadar ısıtılmasıyla hazırlanmıştır

[Gerhard,1946]. Beyaz bir toz şeklinde ele geçer. 1000°C in üzerinde bir sıcaklıkta saf (PON)_x saydam bir cam oluşturmak üzere erir.



Şekil 2.4 Fosfor oksinitrürün dört bağlantılı ağ yapısı

2.3 Anorganik Polimerlerin Sentezi

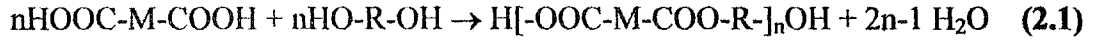
Anorganik polimerlerin sentezinde çok değişik sentetik metodlar kullanılır. Bunlar uygulanan sentez yöntemine göre; basamaklı, zincir ve halka açılması olarak adlandırılırlar. Ayrıca polimerizasyon prosesine göre de sınıflama yapılır (solüsyon, emülsiyon, faz transferi gibi).

2.3.1 Basamaklı Büyüme ile Polimer Sentezi

Pek çok sayıda lineer polimer bu yolla sentezlenir. Bu polimerizasyon yönteminde ilk olarak kondenzasyon reaksiyonu olur, ardından ikinci adım eklenme ile sonuçlanır ki bunun için basamaklı gelişim söz konusu olduğundan bu yönteme basamaklı büyüme ile polimer sentezi denir.

Basamaklı kondenzasyon polimerizasyonunda, su ya da diğer küçük moleküller, polimerizasyon esnasında sürekli zincirden ayrılırlar. Bu küçük moleküllerin sürekli olarak genişleyen zincir halkasından ayrılması, polimerizasyon reaksiyonuna entropik açıdan pozitif yönde katkıda bulunur. Polimer oluşumu ile oluşan negatif entropinin karşılığı ayrılan küçük moleküllerin pozitif entropisi ile verilir dolayısı ile reaksiyon polimer yönünde ilerler.

Basamaklı büyüme polimerizasyonunda suyun ayrılmasına örnek olarak esterleşme reaksiyonu verilebilir (2.1).

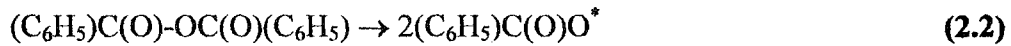


Burada M metal iyonu ve karboksilik asit koordine haldedir.

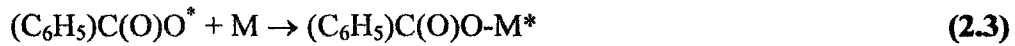
2.3.2 Zincir Polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonu genelde katılma polimerizasyonu olarak anılır. Fakat bazı katılma reaksiyonları özel olarak basamaklı polimerizasyon sınıfına girdiğinden zincir polimerizasyonu terimi daha çok tercih edilir. Zincir bir radikal ya da iyonik bir başlatıcı ile uzatılır. Polimerizasyona uğratılacak monomerin doyurulmamış olması şarttır. Zincir polimerizasyonu basamaklı polimerizasyon oranla daha fazla moleküler kütleye sahip ürünler verir.

Zincir polimerizasyonu dört tip reaksiyon sınıfına ayrılır; zincir başlangıç, zincir genişleme, zincir transferi ve zincir sonlanması. Zincir başlangıcı herhangi bir radikal veya başlatıcı iyonla sağlanır. Radikal başlatıcılı reaksiyona en basit örnek olarak benzoil peroksitteki peroksidin termal bozunması verilebilir (2.2).



Radikal başlatıcı monomer (M) ile etkileşir



Bu zincir başlama basamağı yüzlerce binlerce zincirin gelişimine yol açar. Bu reaksiyon bir sonlandırıcı ile ya da zincir transferi ile bitirilir.

2.3.3 Halka Açılma Polimerizasyonu

Tarihsel olarak değerlendirildiğinde ilk anorganik halka açılma polimerizasyonu elementel kükürt üzerinde çalışılmıştır. Altı klor atomu içeren ve halka yapısında olan fosfazenden halka açılması polimerizasyonu reaksiyonu ile ele geçen polidiklorofosfazen eski bir geçmişe sahip ve iyi bilinen bir polimerdir. Halkalı yapıdaki bileşikler çeşitli yollar ile halka açılmasına uğrayarak polimerize olurlar.

2.4 Anorganik Polimerlerin Karakterizasyonu

2.4.1 Ortalama Moleküler Ağırlığı

Tüm kimyasal moleküller tipik ve kesin bir moleküler kütleye sahiptirler. Çözünebilir makromoleküller de, farklı sentez metodlarına göre değişik moleküler kütle dağılımına sahiptirler. Makromolekülün moleküler ağırlığı, moleküler ağırlık ölçüm metodlarına göre farklı değerler alır. Polimerik maddeler için ortalama moleküler ağırlık kavramı daha gerçekçidir.

Moleküler ağırlık ölçüm tekniklerine bağlı olarak, moleküler kütle belli bir aralıkta bulunur. Yani değişik ölçüm teknikleri ile farklı ortalama moleküler ağırlıklar bulunur.

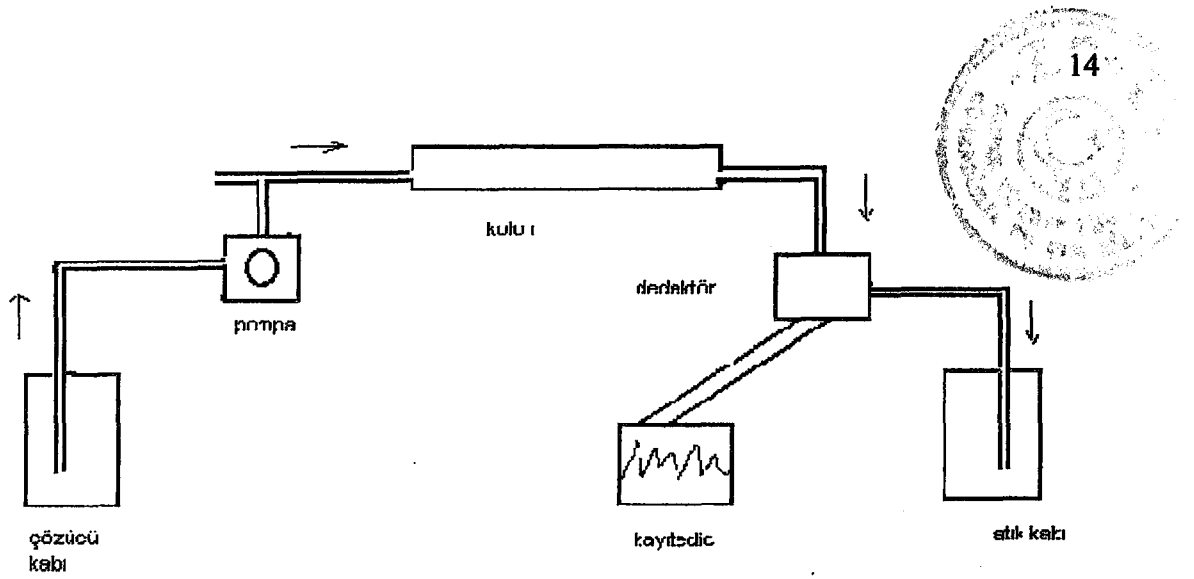
2.4.2 Ortalama Moleküler Ağırlıklarının Karakterizasyon Metodları

2.4.2.1 GPC Metodu

GPC metodu polimerik maddelerin ortalama moleküler ağırlıklarının tayininde en yaygın metoddur. Bu metodun temeli; büyük moleküller ile küçük moleküllerin

ayrılması esasına dayanmaktadır. Çapraz bağlı jel halinde çok ufak gözeneklere sahip bir ayırıcı madde üzerinden geçen polimerik maddedeki büyük moleküller jel tabakasına diffüzlenemezler. Küçük moleküller ise madde tarafından alıkonulur. Böylece; kolona giren daha büyük boyuttaki moleküller kolonu çok daha çabuk terkedecek, küçük moleküller ise kolondaki özel madde tarafından absorblanacağından, kolonu daha geç terk edecektir. Makromoleküller bu şekilde küçük moleküllerden ayrılıp dedektör tarafından analizlenir ve pik olarak yazıcıdan çıktı alınır. GPC cihazı basitçe; çözücü tankı, sabit basınç sağlayan bir pompa, kolon, dedektör, sonuçları kağıda döken yazıcı ve atıkların toplandığı bir toplama şişesi ana bölümlerinden oluşur. Çözücü tankından gelen çözücü pompa yardımı ile sabit bir basınçta kolona girer. Kolon içerisinde değişik moleküler kütle ağırlıkları için hazırlanmış farklı gözeneklilikte jel tabakalar vardır. Ortalama moleküler ağırlığı tayinine başlamadan önce alet bilinen bir madde ile kalibre edilir. Kolon içindeki jel maddeler değiştirilerek farklı gözenek büyüklüklerinde çalışmalar yapılabilir. Kolon içinde kullanılan çapraz bağlı jel madde genelde polistiren bileşiğidir. Nedeni ise bu polimerik maddenin pek çok çözücü ile reaksiyona girmemesidir. Önemli olan bir nokta kolon içindeki maddenin çözücüler ile etkileşimi olamamasıdır. Örneğin çapraz bağlı olmayan polistiren çözücüler ile reaksiyona girer dolayısı ile çapraz bağlı olan polistiren tercih edilir. Dedektör tipik bir sensörden oluşmuş bir cihazdır. Bunun yanında ultraviyole monokromatik bir sensör olabilir.

Eğer cihaz hassas bir şekilde bilinen bir polimer ile kalibre edilmiş ve analizi yapılacak polimerin de ortalama moleküler ağırlığı kalibrasyon polimerine benzer moleküler ağırlığa sahip ise o halde gayet sağlıklı sonuçlar elde edilebilir.



Şekil 2.5 Bir GPC cihazının şematik gösterimi

Şekil 2.5 de GPC cihazının basit bir şematik gösterimi vardır. GPC analizinde bir takım sorunlar çıkabilmektedir. En yaygın problemlerin başında, metal ihtiva eden polimerler için polimeri çözebilecek çözücülerin bulunması zorluğudur. Metal içeren polimerleri, kolon için istenen şekilde yeterli miktarda çözebilecek çözücülerini bulmak oldukça zordur.

GPC analizi sonucunda elde edilen eğrinin karmaşık olmasında başka bir problemdir (tek pikten ziyade bir kaç pikin oluşmasıdır). Polimer yanında trimer, tetramer, ya da heksamer oluşmuş ise pik yeterince keskin ve düzgün olabilir. Ancak iki yada daha fazla farklı yapıda halkalı polimer oluşmuş ise bu durumda eğriler daha karmaşık olabilir.

Bir diğer yaygın problem ise, diğer tüm kromatografi aletlerinde görülen kolondaki aşırı yüklenme sonucu polimerin kolonda adsorblanmasıdır. Aşırı yükleme, düşük çözünürlüğe sahip metal içeren polimerlerin GPC analizinde problem çıkarmaz, ancak bazı polisiloksanlar ile problem çıkarabilir.

Tüm bu problemleri halledebilmek için günümüzde daha karmaşık çok boyutlu ve çoklu detektörler kullanılmaktadır.

2.4.2.2 Viskozite

Polimerik moleküllerin tane büyüklüğü viskozitelerini belirleyen faktördür. Polimerik molekül büyüklüğü polimerin kütlesine direkt yansır. Viskozite ölçümü polimerik türlerin kütle ve büyüklükleri hakkında çarpıcı sonuçlar verir. Viskozite ölçmek için kullanılan cihazların kolay uygulanabilirliğide bu metodu oldukça avantajlı kılar. İki tür yaygın olarak kullanılan viskozimetre alet olup bunlar; Oswald ve Ubbelohde viskozitemetreleridir. Basitçe aletlerde sabit bir sıcaklık sağlayan banyo düzeneği ve kronometreli iyi bir saat bulunur. Saatin amacı düşen ilk damla ile ikinci damlanın düştüğü damla arasındaki zaman farkını bulup ortalama düşme sürelerinin hesaplanmasıdır. Sıvının viskozitesi sıcaklık değişimine duyarlıdır. Bu duyarlılıktan dolayı viskozite ölçümleri esnasında sabit bir sıcaklık sağlayan banyo sisteminin kullanılması sonuçları çok daha güvenilir yapacaktır.

2.4.2.3 Kütle Spektroskopisi

Kütle spektroskopisi metodu, polimerik maddenin moleküler kütlesinin hesaplanmasında en geleceği parlak bir metod olarak yirmibirinci yüzyıla damgasını vurmuştur.

2.4.3 Cam Geçiş Sıcaklığının Ölçülmesi

Cam geçiş sıcaklığı bir polimerin sert camsı halden esnek hale geçtiği sıcaklık olarak tarif edilir. Bütün doğrusal polimerler düşük sıcaklıklarda cam benzeri sert yapıdadırlar. Isıtıldıklarında camsı halden kauçuğumsu hale geçerler. Bu değişimin olduğu sıcaklık “cam geçiş sıcaklığı” olarak adlandırılır.

Cam geçiş sıcaklığını ölçmeye yarayan aletlerden biri “penetrometre” dir. Oldukça karmaşık bir yapısı vardır. Cam geçiş sıcaklığı için bulduğu değerler, diğer metodlara oranla daha gerçekten uzaktır.

Bir diğ er alet de “dilatometre” dir. Hacim genişlemesi esasına göre cam geçiş sıcaklığını verir. Bu metod da pek tatmin edici değildir.

DTA(Differential thermal analysis) metodu cam geçiş sıcaklığını ölçmede kullanılan oldukça popüler bir metoddur. Polimerik maddenin az bir miktarı sabit bir hızda yavaşça ısıtılır. Aynı zamanda inert bir madde örneğin alümina da aynı hızda ısıtılır. Bu şekilde iki örnek arasında bir sıcaklık farkı olur. Polimerik madde cam geçiş sıcaklığına yaklaştıkça ekzotermik değişim sonucunda DTA eğrisinde hemen bir ani bükülme meydana gelir. Bu keskin bükülme noktası polimerik maddenin cam geçiş sıcaklığına karşılık gelir.

DSC (Differential scanning calorimetry) metoduda en yaygın kullanılan bir metoddur. Buda DTA metodundaki gibi iki örnek kullanır. Biri polimer, diğ eri inert referans maddesi ayrı olarak sabit bir artışla ısıtılır. Burada ısıtmanın hızı oldukça önemlidir. DTA ya benzer bir şekilde pikin ani bükülme noktası cam geçiş sıcaklığına karşılık gelir.

2.4.4 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Polimerik maddenin termal kararlılığı ve bozunma sıcaklığı gibi karakteristik  zellikleri TGA metodu ile tayin edilebilir. TGA analizi, azot atmosferi ya da argon atmosferi altında yapılır. Bunun nedeni, söz konusu atmosferlerde çalışılırken, oksidatif bozunma elimine edileceğinden, daha yüksek termal kararlılık sonuçları elde edilmesidir. TGA dan çıkan sonlar, analizi yapılan polimerik maddenin termal davranışını ortaya koyar. Çok az bir numune ile sonuçlar alınabilir. Isıtma periyodu ayarlanabilir. Örneğin dakikada 10 derecelik bir artış ile ya da 20 v.s. analiz yapılabilir. Polimerin farklı sıcaklıklardaki bozunma pikleri, aynı zamanda o sıcaklıktaki madde yüzdesini de verebilmektedir.

2.4.5 Polimerik Maddelerin Spektroskopik Karakterizasyonu

Spektroskopik metodlardan ilki NMR analizidir. En yaygın olarak proton NMR ı kullanılır. Bilhassa kondenzasyon polimerizasyonlarında polimerizasyonun gerçekten oluşup oluşmadığı kesinlikle belirlenebilir. Diğer farklı çekirdek NMR ları kullanılsa da, daha az duyarlı ve daha sınırlı sonuçlar vermektedir.

NMR yöntemi ile bir kopolimerde bulunan iki komponentin oranları bulunabilir. Ayrıca IR, Raman, Mössbauer, ESR, X-ışını fotoelektron spektroskopileri karakterizasyonda kullanılmaktadır.

2.5 Fosfazenler

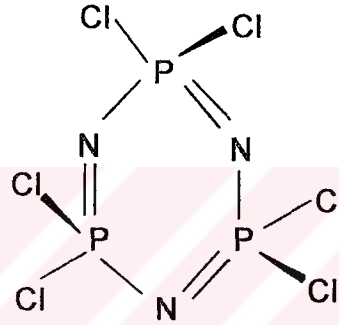
2.5.1 Fosfazen Bileşiklerinin Tarihsel Gelişimi

İlk fosfazen bileşiği, fosforpentaklorürün amonyak ile etkileşimi sonucu hazırlanmış klorofosfazenlerdir $(NPCl_2)_n$. Bu reaksiyon ilk defa Liebig ve Wöhler ile Rose tarafından 1834 yılında yapılmıştır[Allcock, 1972]. Başlıca reaksiyon ürünü fosfamdır $(NPNH)_n$, fakat Liebig ve Wöhler çok az miktarda hekzaklorosiklotrifosfazatrien $(NPCl_2)_3$ izole edebilmişlerdir. Bu bileşik beyaz, kristal katı haldedir. Su buharı destilasyonu ile distillenebilir ve sıcak asit ile veya baz ile bozunma olmaksızın ısıtılabilir. Bundan on yıl sonra Gerhardt ve Laurent analizler sonucu doğru ampirik formülü bulmuş ve yapının $NPCl_2$ olduğunu göstermişlerdir. Bundan sekiz yıl sonra da Gladstone ve Holmes ve arkasından Wichelhaus buhar yoğunluğu ölçümlerini kullanarak molekül formülünün gerçekte $(NPCl_2)_3$ olduğunu göstermişlerdir[Allcock, 1972]. Fosfazen kimyasının büyümesi 19. yüzyılın sonlarında gerçekleşmiştir. Gladstone, Besson, Rosset, Couldridge ve özellikle Stokes ilk olarak halkalı yapı olan $(NPCl_2)_3$ yapısını önermişlerdir. Stokes daha yüksek halkalı homologların bir serisini de $(NPCl_2)_{4-7}$ tanımlamıştır. Klorofosfazenlerin “anorganik kauçuğa” termal polimerizasyonu ve bunun yüksek sıcaklıktaki ve düşük basınçtaki ardışık depolimerizasyonunu tanımlamıştır. Stokes,

ayrıca klorofosfazenlerin “metafosfimik asitlere” hidroliz reaksiyonları üzerinde de çalışmıştır.

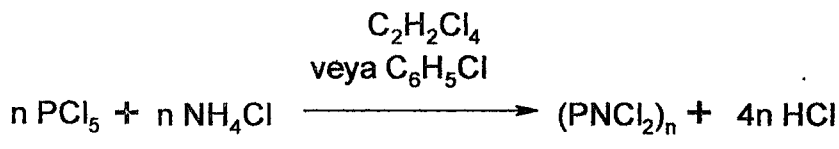
Trimerin yapısı Brockway ve Bright tarafından da incelenmiştir. 1943 yılında yapılan bir elektron difraksiyon çalışmasının sonuçlarını kullanmışlardır[Allcock, 1972].

2.5.2 Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Sentezi



Şekil 2.6 Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin yapısı

Genel formülü $(NPCl_2)_3$ şeklinde olan fosfonitrilik klörürler, ilk olarak 1834 yılında J.Von Liebig tarafından amonyak ile fosforpentaklörürün reaksiyonundan elde edilmiştir. J.Von Liebig den sonra fosfazenler üzerinde çalışan Stokes amonyum klörür ile fosforpentaklörürün reaksiyonundan trimerden heptamere kadar halkalı ve polimerik fosfonitrilik klörür türevleri hazırlamış ve izole etmiştir. Ayrıca Stokes, hekzaklorosiklotrifosfazatrieni 250 °C de ve kapalı bir tüpte polimerizasyona uğratarak ilk inorganik kauçuk olan polidiklorofosfazeni de sentezlemiştir. [Toy, 1960]

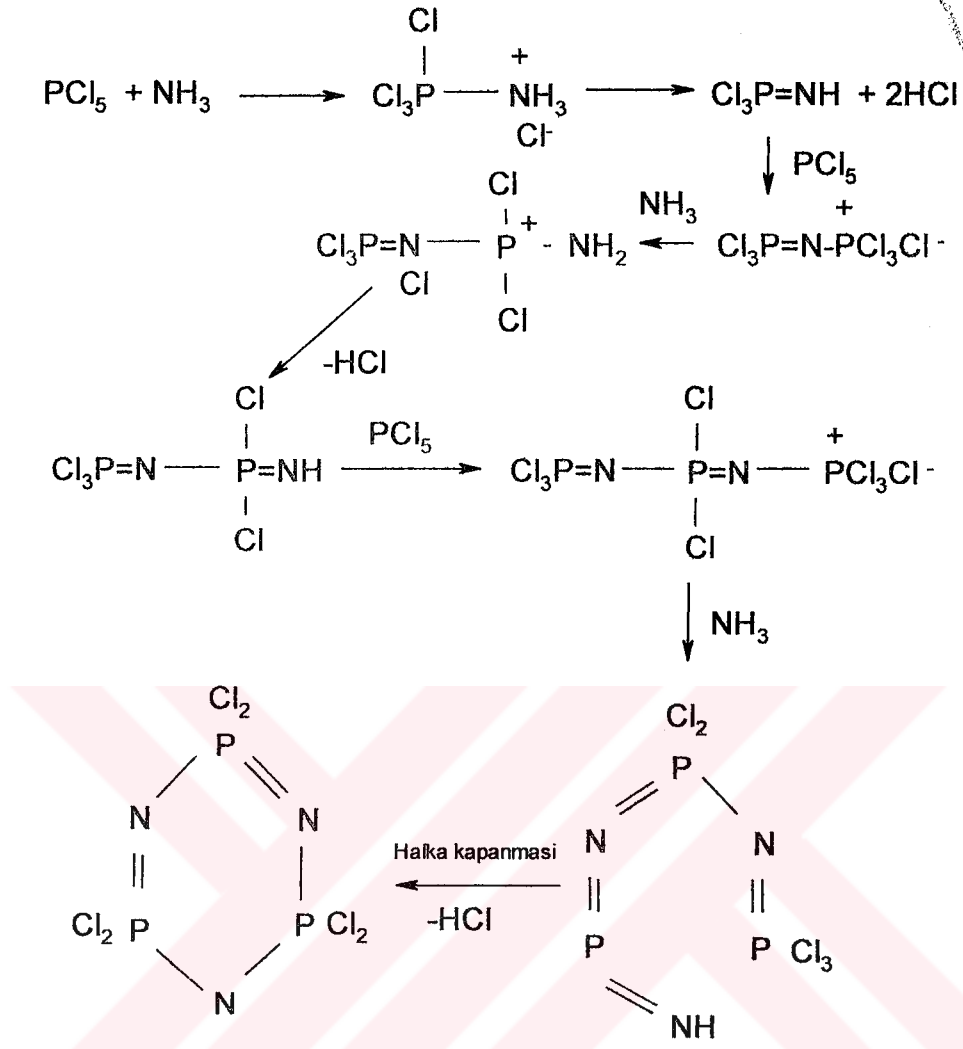


(2.4) reaksiyonuna göre, fosforpentaklorür ile amonyumklorürün reaksiyonundan $(\text{NPCl}_2)_n$ türevlerinin bir karışımı ele geçer. Bu karışım içerisinde bulunan trimer ve tetramer petrol eteri veya benzen ile ekstrakte edilerek ayrılır ve kristallendirme ile saflaştırılır. Şartlar iyi ayarlanırsa ağırlıklı olarak beyaz kristaller halinde bulunan trimer (Şekil 2.6) (e.n. 114°C) elde edilir.

Siklofosfazenler, ayrıca fosfor halojenürlerin aminolizi ile de kolaylıkla elde edilirler. Bu türdeki reaksiyonların bir çoğunda reaksiyon mekanizmasını kesin olarak belirlemek güçtür.

Fosforpentaklorür ve amonyağın reaksiyonundan iki farklı bileşik tipi meydana gelir. Bunlar halkalı fosfazenler ve lineer fosfazenlerdir. Halkalı yapı veya lineer yapı isteğe göre reaksiyon şartları değiştirilerek zenginleştirilebilir. Yapılan çalışmalarda lineer yapının, 20 fosfor atomu bulunduran bileşiğe kadar sentezi yapılmıştır. Halkalı yapıda ise $\text{N}_7\text{P}_7\text{Cl}_{14}$ ve $\text{N}_8\text{P}_8\text{Cl}_{16}$ yapıları izole edilmiş ve saflaştırılmıştır. Daha yüksek üyeli (n:9-17) yapılar içinde dolaylı kanıtlar vardır. Halkalı fosfazenler, çözücü ekstraksiyonu, fraksiyonlu destilasyon, kromatografi gibi metodlar ile ayrılabilir. PCl_5 ve NH_3 arasındaki reaksiyon üzerinde pek çok

çalışma yapıldığı halde mekanizma tam olarak aydınlatılamamıştır [Walker, 1972].



Şekil 2.7 Trimerin sentezi

2.6 Polifosfazenler

2.6.1 Polifosfazenler

Polifosfazenler anorganik makromoleküllerin en büyük sınıfını oluştururlar. Bu polimerlerin en azından 300 farklı türü sentezlenmiştir. Polifosfazenler, günümüzde bilinen sentetik organik makromoleküllerin sahip olduğu kimyasal ve fiziksel özelliklerin çeşitliliğine sahiptir. Bu özellikleri organikler kadar

iyidir. Polimer ana zinciri, birbirini izleyen fosfor ve azot atomlarından ve her fosfora bağlanan iki klor atomu grubundan oluşur. Yan gruplar organik, organometalik veya anorganik olabilir. Her polimer tipik olarak 15.000 veya daha fazla tekrarlanan birimden oluşur.

Polifosfazen kimyasının en önemli özelliği, yan grupların çok geniş yapılarda olabilme durumudur. Farklı yan gruplar farklı özellikler üretirler. Karakteristikler; elastomerlerden camsılara, suda çözünebilirlerden hidrofobik(su sevmez) polimerlere, biyoinertlerden biyoaktif materyallere, elektriksel yalıtkandan iletkenlere v.s. değiştirilebilir.

Polifosfazenlerin bir başka ilginç özelliği ise, iki basit anorganik bileşiğin – fosforpentaklorür ve amonyumdiklorür- tepkimesi sonucu oluşmalarıdır. Bu iki bileşik kararlı, beyaz katılardır. 114 ve 128° C lerde erirler. Erimiş bileşik 250° C de bir kaç saat ısıtıldığında şeffaf bir polimer kauçuğa dönüşür. Anorganik kauçuk olarak bilinen bu ürün (diğer adıyla polidiklorofosfazen) havanın oksijeni ile tepkimeye girerek fosforik asit, amonyak ve hidroklorik asite parçalanır; dolayısı ile kullanılamaz.. Moleküldeki klor atomları; başka organik gruplar ile yer değiştirebildiği ve çok çeşitli kullanılabilir polifosfazen yapısının sentezini mümkün kıldığı için klor atomlarının çabuk reaksiyona girebilmeleri bir avantaj olarak değerlendirilebilir.

Polifosfazenler çeşitli organik bileşiklerin ayrılmasında membran (zar) olarak, uçak ve otomobillerde O-Ring ve sızdırmazlık elemanı olarak kullanılırlar. İletken polifosfazenlerden, şarj edilen pillerde yararlanılırken, yalıtkan polifosfazenlerden, elektrik kablosu kaplamasında ve yalıtım köpüğü yapımında faydalanılır.

2.6.2 Polifosfazenlerin Tarihi

Bu alandaki ilk çalışmaların yaklaşık bundan 150 yıl öncelerine kadar dayanır. Wohler ve Rose adlı araştırmacılar 1834 yılında, fosfor pentaklorürün amonyakla reaksiyona girdiğinde, kararlı,beyaz ve kristal halde (yeterli derecede verimle) bir madde oluşturduğunu gözlemlemişlerdir Daha sonra çeşitli araştırmacılar tarafından yapılan makalelerde, bu maddenin doğası ile ilgili sorular dile getirilmiş, ve yapıya

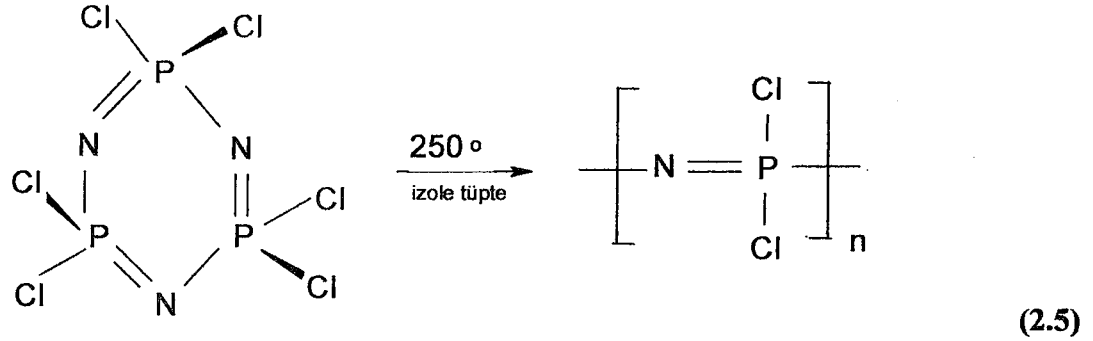
ait kimyasal formülün $(NPCl_2)_3$ olduğu sonucuna varılmıştır. Fakat bu polimer ile ilgili ciddi araştırmalar son 50-60 yıl içerisinde yapılmıştır. Anorganik polimerler konusunda ilk çarpıcı çalışmalar Amerikalı kimyacı Stokes tarafından trimerin halkalı yapıda olduğu saptanarak yapılmıştır. Stokes aynı zamanda trimerin tetramer, pentamer gibi türevlerinin olduğunu göstermiştir [Stokes, 1895][Stokes,, 1898]. Stokes elde ettiği ve yapısını aydınlatığı trimeri ısıtarak kauçuğa benzer bir madde elde etmiş ve anorganik kauçuk olarak tanımlama yapmıştır. Aynı zamanda elde ettiği bu anorganik kauçukları tekrar ısıttığında trimer veya tetramere dönüştüğünü (Depolimerizasyon) gösterebilmiştir. Tüm çalışmaları sırasında atmosferik korozyona engel olmak için başlangıç maddelerini susuz hale getirmiştir.

Polifosfazenler üzerinde 1960 lı yıllarda Allcock, Kugel ve Valan ilk çalışmalarına başlamışlar ve günümüze dek pek çok çalışmalara imza atmışlardır. Bu üç kişinin ilk yayınlarının sonuçları kısaca şöyledir;

a-) Anorganik kauçuğun ana eksikliği (hidrolitik kararsızlığı) polimerin hidrolize olan aşırı duyarlılığı aslında bir avantajdır. Hidrolitik hassasiyet, P-Cl bağlarının yüksek reaktivitesini göstermektedir. Bu da klor atomlarının kolaylıkla, hidrolitik olarak kararlı organik gruplarla değiştirilebileceği reaksiyonlara işaret etmektedir. Böylece, halojenofosfazen yapısı bir makromoleküler ara madde olarak kullanılarak, çok değişik özelliklerde kararlı organik polimer türevleri elde edilebilir. Örneğin suya karşı tepkisiz organometalik bileşikler ile klor atomları yer değiştirirse polimer hidrolize dayanıklı yada istemsiz hale getirilebilir. Bu şekilde halojenik polimere istenen özellikler yer değiştirme reaksiyonu ile verebilir ve organik polimerler gibi geniş bir alanda kullanım alanı sağlanabilir.

b-) fakat bundan önce, poli(diklorofosfazen)'i organik çözücülerde çözünebilecek şekilde hazırlamak için bir yöntemin bulunması gerekmektedir. Stokes'un polimerinin organik çözücülerde şiştiği fakat çözünmediği bilinmektedir. Bu, çapraz bağlı polimerlerin bir özelliğidir. Şişmiş polimer ile yapılan deneyler yer değiştirme reaksiyonlarının mümkün olduğu görüşünü desteklemekte, fakat çapraz bağlar nedeni ile yer değiştirme hiç bir zaman tam olmamaktadır. Bu nedenle çapraz bağlanmaya yol açmayan bir polimerizasyon mekanizmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Çözüm, heksaklorosiklotrifosfazenin mekanik özelliklerinin incelendiği bir çalışma

sonucunda bulunmuştur. Sıcaklık, zaman ve trimer saflığı dikkatli kontrol edilirse ve polimerizasyon %70 tamamlanmadan önce durdurulursa doğrusal polimer elde edilmektedir. Bu yapı organik çözücülerde tamamen çözünmektedir. Yapı daha fazla ısıtılırsa, Stokes tarafından tanımlanan “anorganik kauçuk” elde edilmektedir.



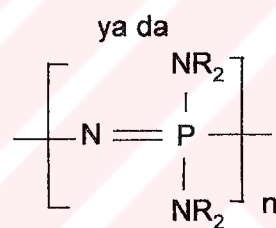
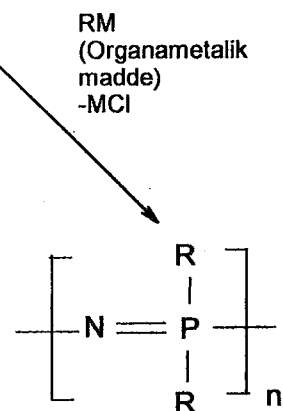
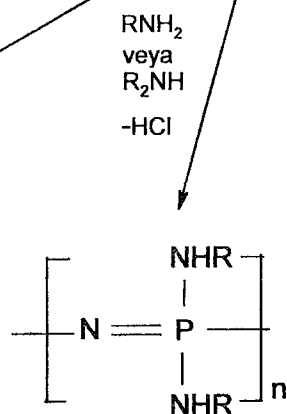
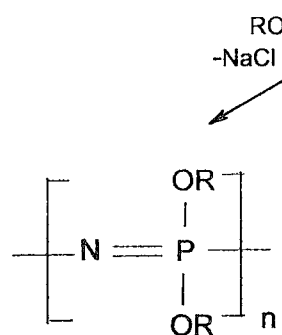
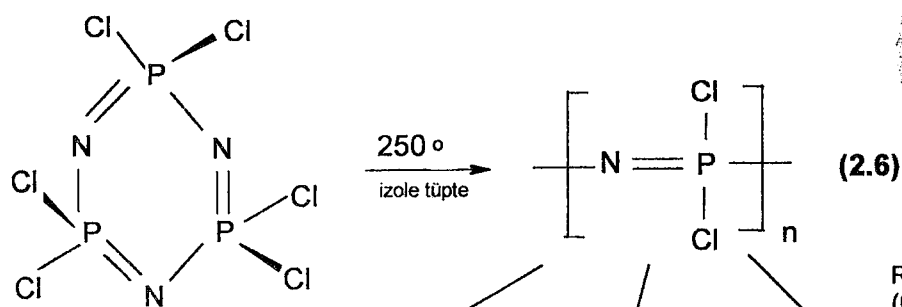
(2.5) eşitliğinde trimerin basitçe polimere dönüşü gösterilmiştir. Buradan daha ileri bir ısıtma çapraz bağlı anorganik polimerin oluşumuna yol açar.

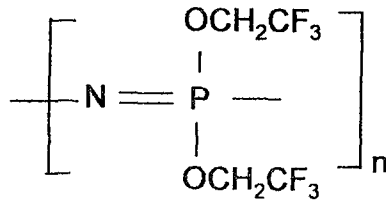
c-) uygun bir çözücünde çözündüğünde, poli(diklorofosfazen), iyi bir makromoleküler reaktif olarak davranmaktadır. Alkollerin veya fenollerin sodyum tuzları gibi organik nükleofiller ile veya primer ve sekonder aminlerle muamele edildiğinde, klor atomlarının tamamı, organik birimlerle değiştirilmektedir. Bu polimer türevleri hidrolitik olarak kararlıdır ve ilginç, kullanışlı özelliklere sahiptirler. Günümüzde bu yöntem, üretim için kullanılmaktadır.

2.6.3 Polifosfazen Reaksiyonları

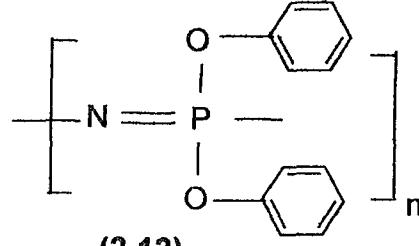
2.6.3.1 Makromoleküler Sübstitüsyon Metodu

Hekzaklorosiklotrifosfazen dikkatlice saflaştırılır. Atmosferik korozyondan iyice izole edilir ve eriyik fazda 210-250°C aralığında polimerizasyona bırakılır. Polidiklorofosfazenin benzen, toluen ya da THF deki çözeltisi nükleofiller ile hızla reaksiyona girer. Bu nükleofillere örnek sodyum trifloroetoksit verilebilir.

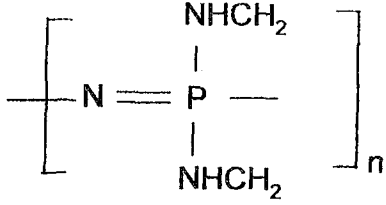




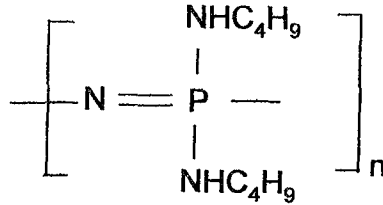
(2.11)



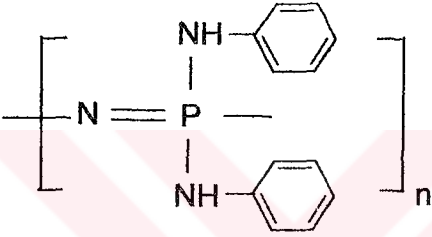
(2.12)



(2.13)



(2.14)

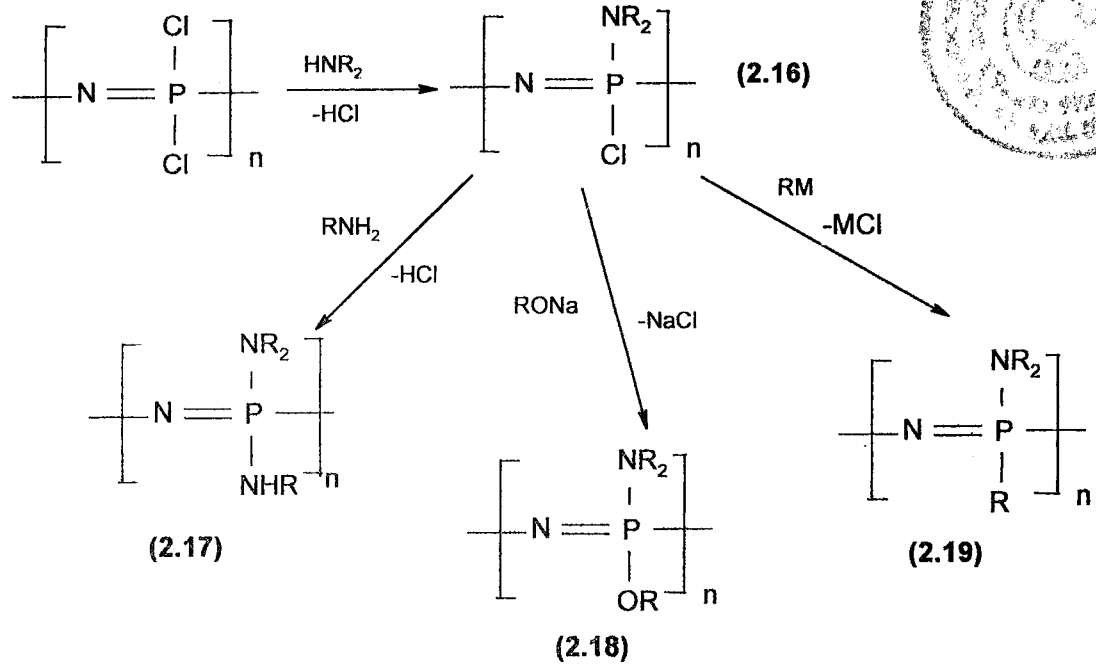


(2.15)

(2.11) de gösterilen polifosfazen türevi ilk kararlı poli(organofosfazen) türevi olarak sentezlenmiştir.[Allcock, 1965], [Allcock,Kugel, Valan,1966]. (2.12) etoksi grubu polifosfazen, (2.7) fenoksi gruplu polifosfazen olarak sentezlenmişlerdir.

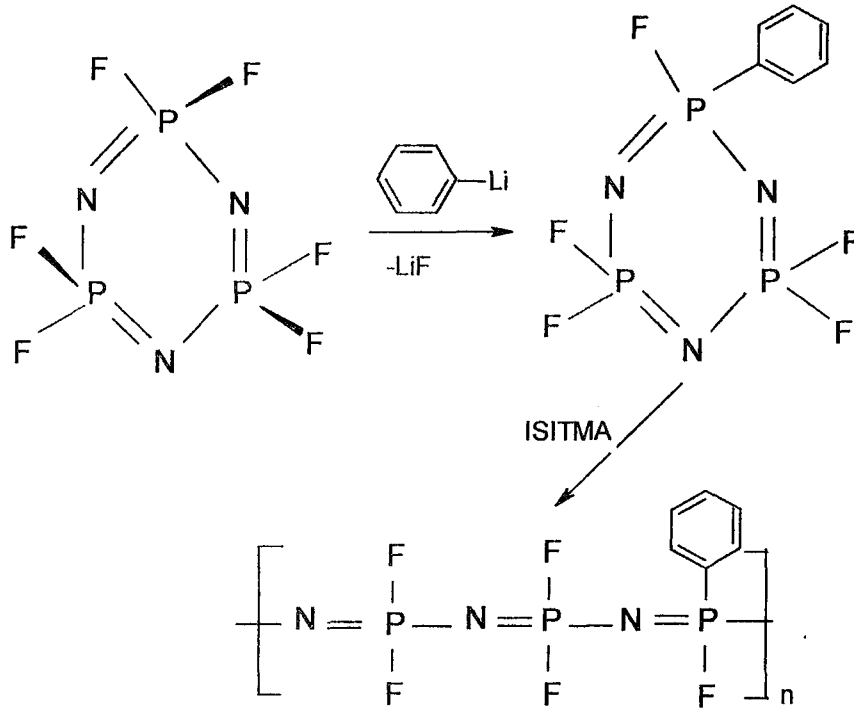
(2.8) ve (2.10) de poli(aminofosfazen) türevlerinin yapıları verilmiştir. Amin grubu ile sentezlenen diğer örnekler de (2.13), (2.14), (2.15) de gösterilmiştir[Allcock, Kugel, 1966].

Bir başka metod ile de iki ya da daha fazla farklı organik grup aynı anda veya ard arda bir tek makromoleküle takılabilir. Düşük bir reaksiyon hızı uygulaması ile geniş gruplar kontrollü bir biçimde polimere takılabilir.



2.6.3.2 Organometalik veya Organo Grubu Bulunduran Halkalı Polifosfazenlerin Polimerizasyonu

Genellikle küçük moleküller içeren (flor, klor) fosfazenlerle yapılan organometalik süstitüsyon reaksiyonları, benzeri olan yüksek polimerlerin reaksiyonlarına oranla daha kolaydır. Bir örnek ile bu metodun avantajı şöyle açıklanabilir; yüksek polimerik durumdaki polifosfazen ile organometalik bir maddenin (örneğin organolityum) reaksiyonu sonucunda, fazla sayıda halojen ile organometalik madde yerdeğiştirme reaksiyonu verecek ve bu işlem oldukça verimsiz ve uzun bir metod olacaktır. Ancak halkalı yapıdaki trimere önce organometalik ligandın takılmasının ardından polimerizasyonunun yapılması hem verimi artıracak hem de yüksek polimer ile olan reaksiyona oranla çok daha kolay olmasını sağlayacaktır [Allcock, 1980]. Şematik gösterimi aşağıdadır Şekil (2.8)

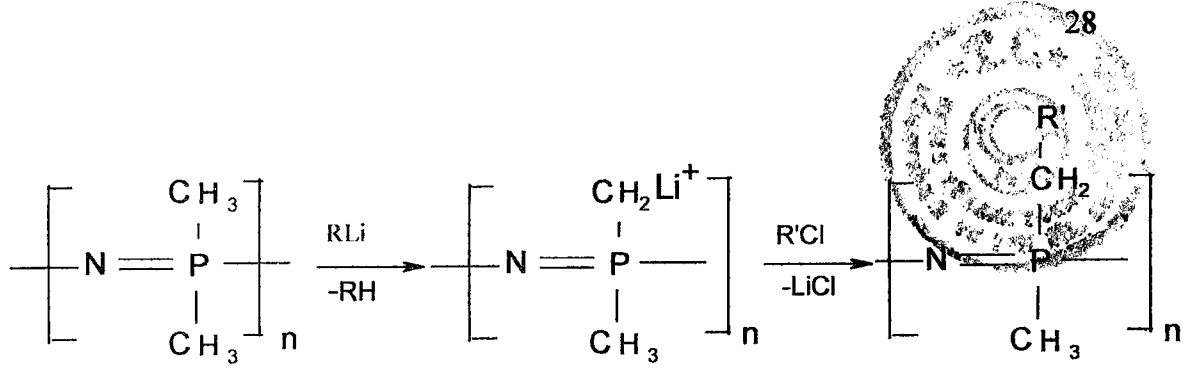


Şekil 2.8 Organo metalik bileşiklerin önce halkalı trimere bağlanması ve ardından polimerizasyonu

Aynı zamanda bu metodun da bazı zorlukları vardır; örneğin, halkalı trimere bir ya da iki organik veya organometalik ligand takılı olduğu türevi ile, beş ya da dört klor veya flor atomu takılı olduğu haldeki polimerizasyonu, $(\text{NPCl}_2)_3$ yada $(\text{NPF}_2)_3$ nin polimerizasyonları kadar kolay olacaktır. Fakat daha fazla örneğin altı metil grubu takılı trimerik yapının polimerizasyonu ise mümkün değildir. Genellikle bu madde ısıtıldığında tetramere dönüşür[Allcock, Patterson, 1977].

2.6.3.3 Kondenzasyon Reaksiyonu ile Poliorganofosfazenlerin Sentezi

Kondenzasyon reaksiyonları temel olarak halkalı trimerin sentezine benzer. Fosfor pentaklorit ile amonyağın hidrojen klörür ayrılması ile oluşan kondenzasyon reaksiyonuna benzer bir polimerizasyon reaksiyonu şematik olarak şöyle gösterilebilir; şekil (2.9)



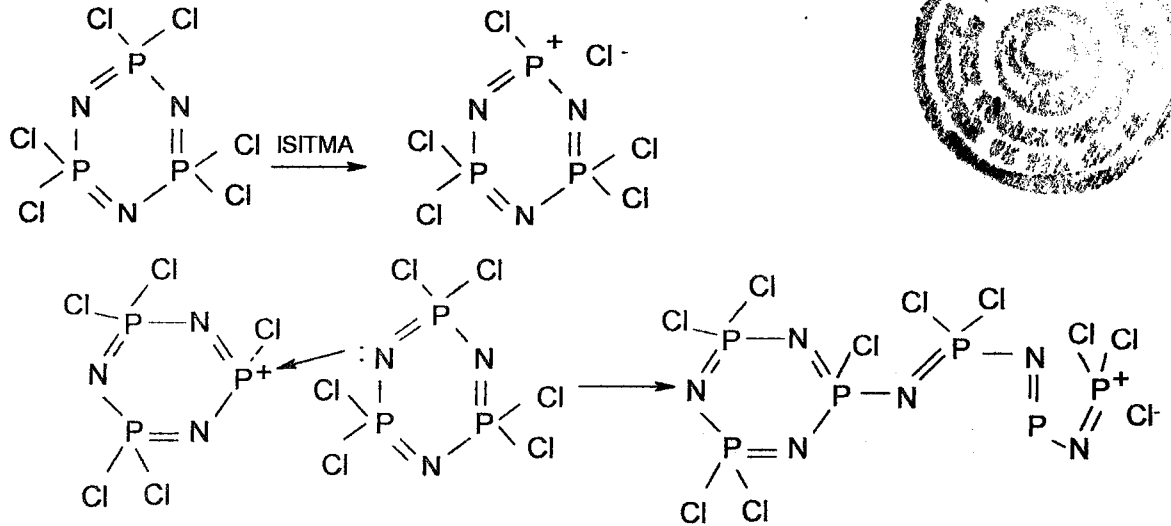
Şekil 2.9 Kondenzasyon reaksiyonu ile poliorganofosfazen sentezine örnek

2.6.4 Halka Açılma Polimerizasyonun Mekanizması

Polimerizasyon esnasında aşağıdaki maddeler gözlemlenmiştir;

- a-) Polimerizasyonda halojenlerin bağlı olduğu fosfor atomu üzerinden reaksiyonlar yürütmektedir.
- b-) İyonlar polimerizasyon prosesinde aktif rol oynamaktadırlar. İyonik iletkenlik (erimiş $[\text{NPCl}_2]$ nin) polimerizasyon sıcaklık aralığına ulaşıncaya kadar düşük seyretmekte ancak bu noktadan sonra ani bir artış göstermektedir.
- c-) Ürünlerin saflığı, polimerizasyon üzerinde etkin bir katalitik etki yapmaktadır.
- d-) Flor bağlı trimerin polimerizasyon sıcaklığı (350°C) klor bağlı olana göre daha yüksektir.

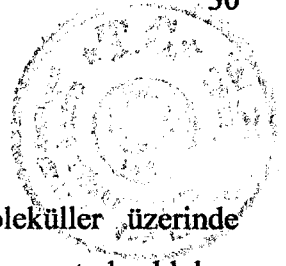
Yukarıdaki gözlemlerin sonucunda polimerizasyon için aşağıdaki şematik mekanizma önerilmiştir:Şekil 2.10



Şekil 2.10 Halka açılma polimerizasyonu mekanizması

Bu mekanizmada polimerizasyon iyonik atomlar üzerinden yürümektedir. Trimer, ısıtıldığında P-Cl bağının iyonizasyonu sonucu halkalı yapıda fosfozenyum iyonuna dönüşür. Fosfozenyum iyonu daha sonra katyonik başlatıcı rolünü üstlenir. Bu hali ile bir diğer trimer molekülündeki azot atomuna saldırarak, halka açılmasını ve zincir oluşumunu başlatır. Ticari uygulamalarda bor triklörür kataliz olarak kullanılır [Sennet, Hagnaurer, Singler, 1983]. Bor triklörürün fonksiyonu klor atomunun fosfor atomundan ayrılmasını sağlamaktır. Bu mekanizma önermesi aynı zamanda, neden flor atomu içeren trimerin, klor atomu içeren trimere oranla daha yüksek sıcaklıkta polimerize olduğunda açıklar. Bunun nedeni; P-F bağının termal kopması, P-Cl bağına oranla daha fazla enerjiye gereksinim duyar. Bu mekanizma önermesi ayrıca, yukarıda bahsedilen tüm grupların organik hacimli ligandlar olması durumunda polimerizasyonunun neden mümkün olamayacağını açıklar.

Trimerin yapısını göz önüne alarak, trimerdeki fonksiyonel gruplar (fosfor atomuna bağlı) birbirlerine, polimerik yapıdakilere oranla daha uzaktırlar. Bu durum trimerik yapının polimerik yapıya oranla daha kararlı olması anlamındadır.



2.6.5 Küçük Molekül Modelleri

Pekçok kimyacı polimeri çalışmadan önce küçük moleküller üzerinde araştırmalar yapar ve sonra bulgularını polimere uygular. Bu metod oldukça geleneksel ve pratiktir. Küçük moleküller, polimerlere oranla, genelde daha kolay sentezlenir, saflaştırılır ve karakterize edilirler. Fosfazen kimyasında da aynı durum yapılmış önce küçük moleküller üzerinde çalışılmış ve elde edilen bilgiler ışığında polimere geçilmiştir.

Çalışmalarda halkalı trimerin, süstitüsyon reaksiyonları, reaksiyon mekanizması, NMR spektroskopisi ve X-ışını analizleri yapılmış ve bu analizler polimerik çalışmalara yön vermiştir.

Küçük moleküller üzerindeki model çalışmaları reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması için son derece faydalıdır. Örneğin, OCH_2CF_3 grupları bağlı polifosfazen türevindeki, OCH_2CF_3 grubunun polimere ne şekilde bağlandığı, aynı fosfor atomuna mı yoksa farklı fosfor atomuna mı takıldığı tam olarak aydınlatılamamıştır.

Bir sentetik makromolekülün moleküler yapısının belirlenmesi oldukça güçtür. X ışınları analizi polimerik maddenin yapısı hakkında çok sınırlı bilgiler verir. X ışınları analizi ile aynı zamanda bağ uzunlukları ve bağ açıları ile ilgili kritik verileri elde etmek oldukça güçtür[Allcock, Lampe, 1990]. Bununla birlikte, aynı verileri, halkalı trimer, tetramer yada kısa zincirli polifosfazen oligomerlerinden tek kristal X ışını analizi ile elde etmek mümkündür. Elde edilen verilerin ileride yüksek polimerlerin yapısını aydınlatmakta kullanılması mümkündür.

Gerçi halkalı trimer ya da tetramer yüksek polimer için her zaman iyi bir reaksiyon ya da yapı modeli olacaktır diye bir şart beklenmez. Çünkü trimer ya da tetramerden elde edilen bilgiler yüzde yüz yüksek polimerin yapısını tam anlamı ile verecek demek değildir. Fakat modelden elde edilen veriler, çalışmalara güzel bir başlangıç noktası olacaktır.



2.6.6 Polifosfazenin Moleküler Yapısı

Yüksek polimerik yapının moleküler yapısının bulunması küçük moleküllere oranla oldukça karmaşıktır. Örneğin; aynı örnek içindeki farklı polimer molekülleri, farklı zincir uzunluklarına sahiptir. İlave olarak, eğer yapıda farklı gruplar bağlı ise bu grupların moleküle bağlanmaları zincirden zincire farklılıklar gösterecektir. Örneğin, zincirin bazı bölgelerine tek tip grup bağlı iken, diğer bölgelere her iki farklı grup rastgele ya da düzenli şekilde bağlanabilir [Allcock, Lampe, 1990]. Moleküler yapı analizinde öncelikli iş, zincirin yapısı yani zincire bağlanmaların ne şekilde olduğu araştırılmalıdır. Küçük moleküller üzerindeki model çalışmaları bu ilk analiz hakkında çok sınırlı bilgiler verir. Üç farklı teknik (NMR, IR, ve fiber tip X ışını analizi) ile yapılabilen analizler, polimerik maddenin moleküler yapısı hakkında yeterince yararlı veriler vermektedir.

2.6.6.1 Yan grupların düzeni

Yan gruplar belirli bir düzende moleküle bağlanmamış olabilirler. Hatta iki farklı grup olduğunda iş daha çok karışır. Ancak ^{31}P NMR ile yan grupların yapıları tahmin edilebilmektedir. Bunun için ilk adım olarak NMR ve mikroanaliz sonuçları ile yan grupların oranları bulunur. İkinci adımda ise, detaylı NMR analizi sonucunda konfigürasyonu tahmin edilir.

2.6.6.2 Makromoleküler şekil

Bir makromolekülün zincir konformasyonu, ana zincirdeki bağların yaptığı açılar yardımıyla belirlenir. Normalde, 0° , 180° açıları bir trans-trans düzlemsel konformasyonu ifade eder. Diğer bükülme açıları çok değişik zincir konformasyonlarına yol açar. Pekçok polimerde bükülme açıları iki faktöre bağlıdır:

- a) Aynı zincir üzerindeki birbirine yakın yan grupların birbirlerini itme ve çekmeleri.

- b) Çok sayıda zincirin bir tek mikrokristal bölgesine toplanması sonucu ortaya çıkan kuvvet.

Eğer zincirde organik tipte π - π çift bağ varsa π - π çift bağının getirdiği cis-trans engellemesinden dolayı ek bir etki söz konusudur. Pekçok polimerde, bu etkileri tam olarak tahmin etmek zor olduğu için zincir konformasyonu belirlemek oldukça güçtür. Fakat polifosfazenlerde bunu yapmak daha kolaydır.

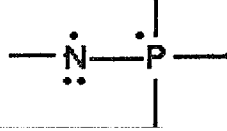
İlk olarak, polifosfazenlerde yan gruplar, ana zincire bir atom ara ile dizilirler. İkinci olarak, bu polimerin yapısı tekrarlanan tek ve çift bağlardan oluşan şekliyle gösterilse de, bağların bükülme özellikleri açısından ele alındığında, bütün ana zincir bağları, tekli bağ gibi davranırlar. Bu nedenle, bir polifosfazenin konformasyonu, birbirine yakın fosfor atomlarına bağlı yan grupların birbirlerini itme ve çekme eğilimleri cinsinden ele alınabilir. Tabi ki bu şekilde hesaplama sonucu elde edilen sonuçlar bir polimerin konformasyonunu ifade etmez. En başta, komşu polimer molekülleri arasındaki kuvvetler bu hesaplamalarda ihmal edilir. Deneysel sonuçlar X-ışını fiber kırınımı yöntemiyle elde edilebilir. Bu yöntemde, bir mikrokristalin polimerden elde edilen, gerilmiş fiber boyunca bir X-ışını demeti geçirilir. Böylece bir kırınım deseni elde edilir.

2.6.6.3 Polifosfazende Bağ Oluşumu

X ışını difraksiyonu çalışmaları ile tanımlanan trimerik fosfonitrilik klörürün yapısı herbir fosfor atomuna iki klor atomu bağlı bir düzlemde birbirlerine alternatif olarak fosfor ve azot atomları içeren altı üyeli halkalı bir yapıdır. Tetramer de halka büyüklüğü ve şekli hariç trimerin yapısına benzer.

Trimerin iskelet yapısında fosfor dört koordinatlı ve beş değerlikli, azot atomu ise iki koordinatlı ve üç değerliklidir. Fosforun beş tane dış kabuk elektronlarından dört tanesi azot ve klor atomları ile oluşan sigma bağları için kullanılmıştır. Azotun beş tane L-kabuğu elektronlarından iki tanesi fosfor ile sigma bağ oluşumunda kullanılmıştır [Allcock, 1968].

Trimer halka sisteminin yapısı üzerine teorik ve deneysel çalışmalardan sonra Allcock halkanın “sahte aromatik” yapı olduğuna karar vermiştir. Bu halkalar π -bağlarının kurduğu iskelet yapısı sayesinde kararlıdır. Bu π -bağları her bir fosfor atomunda sonlanır. Trimerin elektronik yapısı hala araştırılmaktadır.



Şekil 2.11 Azot fosfor bağ oluşumu

Azot atomundan iki elektron çiftlenmemiş orbitale gider ise ve elektron çiftleri sigma bağı yaparsa şekilde(Şekil 2.11)de görüldüğü gibi bir elektron azot atomunda bir elektron da fosfor atomunda ortaklanmamış durumdadır.

Bu elektronlar çiftlenmeden kalmaz. Azot atomundaki çiftlenmemiş elektron $2p_z$ orbitaline yerleşir, fosfor atomundaki çiftlenmemiş elektron ise $3d$ orbitaline yerleşir. Böylece π bağları her üç atom üzerinde oluşur.

2.6.6.4 İskelet yapının esnekliği

Makromoleküler esneklik o molekülün cam geçiş sıcaklığı ile açıklanır [Allcock, Lampe, 1990]. Bu sıcaklığın altında, polimer camsı özellik gösterir. Sıcaklık cam geçiş sıcaklığının üzerine çıkarsa, molekül içi dönme hareketleri ve gerginlik artar. Bu halde polimer yarı sıvı halde olur ki buna elastomer denir. Yüksek cam geçiş sıcaklığına sahip polimerler, düşük cam geçiş sıcaklığına sahip olanlara oranla, bağ dönmesine daha dirençlidirler.

Polifosfazenler, cam geçiş sıcaklıkları ile diğer polimerlerden oldukça farklıdır. Bu fark çok düşük cam geçiş sıcaklığına sahip olmalarından dolayıdır. Örneğin; $(NPCl_2)_n$ nin T_g değeri $-66^\circ C$, $(NPF_2)_n$ nin ise $-96^\circ C$ dir.

Eğer yan gruplar oldukça geniş moleküller ise ve fazlaca esnekliğe sahip değiller ise, o halde cam geçiş sıcaklıkları da yükselir. Örneğin, $(\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)$ grubu içeren polifosfazen türevinin cam geçiş sıcaklığı $+93^\circ\text{C}$ dir.

İşte bu halden dolayı polifosfazenler çok işlevsel özelliğe sahip olup, uygun gruplar takılarak, esnek, mikrokristal film, fiber yapıda polimer ya da yüksek cam geçiş sıcaklığına sahip türevler sentezlenebilir.

2.6.7 Polifosfazenlerin Kullanım Alanları

2.6.7.1 Biyomedikal madde olarak kullanımı

Sentetik polimerin tıptaki kullanımı oldukça geniştir. Kan damarlarında, kalp kapakçıklarında, dializ membranlarında, lenslerde, ameliyat dikiş iplikleri yapımında kullanılmaktadır. Anorganik-organik polimerler sınıfının bir üyesi olan poli(organosiloksan) yıllardır protez kalp kapakçığı olarak kullanılmaktadır.

Poliorganofosfazenlerin en temel avantajı farklı organik grupların polifosfazen zincirine yerleştirilebilmelerindendir. Böylece, istenilen biyomedikal özelliğe sahip malzemeler, farklı organik grupların takılması ile yapılabilir.

Fluoroalkoksi ve ariloksi türevleri hayvanlar üzerinde yapay organ olarak denenmiş ve her hangi bir uyumsuzluğa rastlanmamıştır [Wadle, Gourlay, Rice, 1978]. Bu tip polifosfazenler, bu denemeler sonucunda kardiyovasküler sistemde (kalp kapakçığı, damar, kalp pompası) başarı ile uygulanmıştır.

Platin komplekslerinden $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ en iyi tanınan anti tümör aktiviteye sahip bileşiktir. İlaç suda kolaylıkla çözünmektedir. Her ilacın olduğu gibi bu ilacın yan etkileri mevcut olup, böbreklere zarar vermektedir. Bir takım çalışmalar ile bu zararlı yönü ortadan kaldırılmaya çalışılmaktadır.



Buradaki amonyak kompleksinin, bir fosfazen polimeri üzerinde takılarak uygulaması çalışmaları yapılmıştır [Allcock, Allen, O'Brien, 1977]. (Polimerin ismi poli[bis(metilamino)fosfazen] dir). $\text{P}(\text{Cl})_2$ ile koordinasyon bileşiği vermiş halde. Bu kompleksin antitümörük etki gösterdiği saptanmış ve üzerinde çalışmalar halen devam etmektedir.

Polifosfazenler çeşitli organik bileşiklerin ayrılmasında membran olarak, uçak ve otomobillerde O-ring ve sızdırmazlık elemanı olarak kullanılırlar. İletken polifosfazenlerden, şarj edilebilen pillerde yararlanılırken, yalıtkan polifosfazenler, elektrik kablosu kaplanmasında ve yalıtım köpüğü olarak kullanılırlar.

Polifosfazenlerin, öteki anorganik polimerlere göre üstün taraflarından biri de vücut sıvılarında ($\text{pH}=7.5$) hidroliz sonucu vücut için zehirli olmayan küçük moleküllere parçalanmalarıdır. Etanol, amonyak ve fosforik asit gibi parçalanma ürünleri, metabolizasyon ve ya boşaltım yoluyla uzaklaştırılır.

Polifosfazene bağlanan bir takım gruplar yardımı ile sıvı kristal özellik gösteren maddeler de sentezlenmiştir [Beres, Schneider, Desper, Singler, 1979]. Sıvı kristal olarak sentezlenen polifosfazen türevleri ile; lensler, güçlü optik cihazlar yapılmıştır.

2.6.7.2 Genel kullanım alanları

1) **İzolatör olarak:** Bu tür polimerler iskelet hareketliliğine dayanabilen esnek organik yan gruplar içerir. Bahsi geçen yan gruplar daha çok küçük hacimli metoksi, etoksi, propiloksi, bütoksi ve metoksietoksi gibi organik gruplardır. Dikkat edileceği üzere bu grupların iskeletin esnekliğine etki edecek önemli bir büyüklüğe sahip olmadıkları görülür. Ayrıca burada polimer zincirinin bu gruplarla karışık sübstitüe edilmesi gerekir. Bu sayede zincir içi düzenlenme artırılmakta daha çok serbest hacim sağlanmakta ve makromoleküler düzenlenmeye yardımcı olunmaktadır. Bunların hazırlanmasında genellikle organik eterlerin sodyum tuzu karışımlarının polidiklorofosfazenle reaksiyonu (yani makromoleküler sübstitüsyon)

kullanılmaktadır. Bu tür elastomerler genellikle fabrikasyon sırasında çapraz bağlıdır ve elastomere uygunluğu artırıcı tamamlayıcılar içerirler. Çok düşük sıcaklıklarda bile esnek olmaları hidrokarbon çözücüler, yağlar, hidrolitik sıvılara karşı dayanıklılıkları ve yanmazlıklarından dolayı bu polimerler ileri otomotiv uygulamalarında oldukça sıkça kullanılmaktadır.

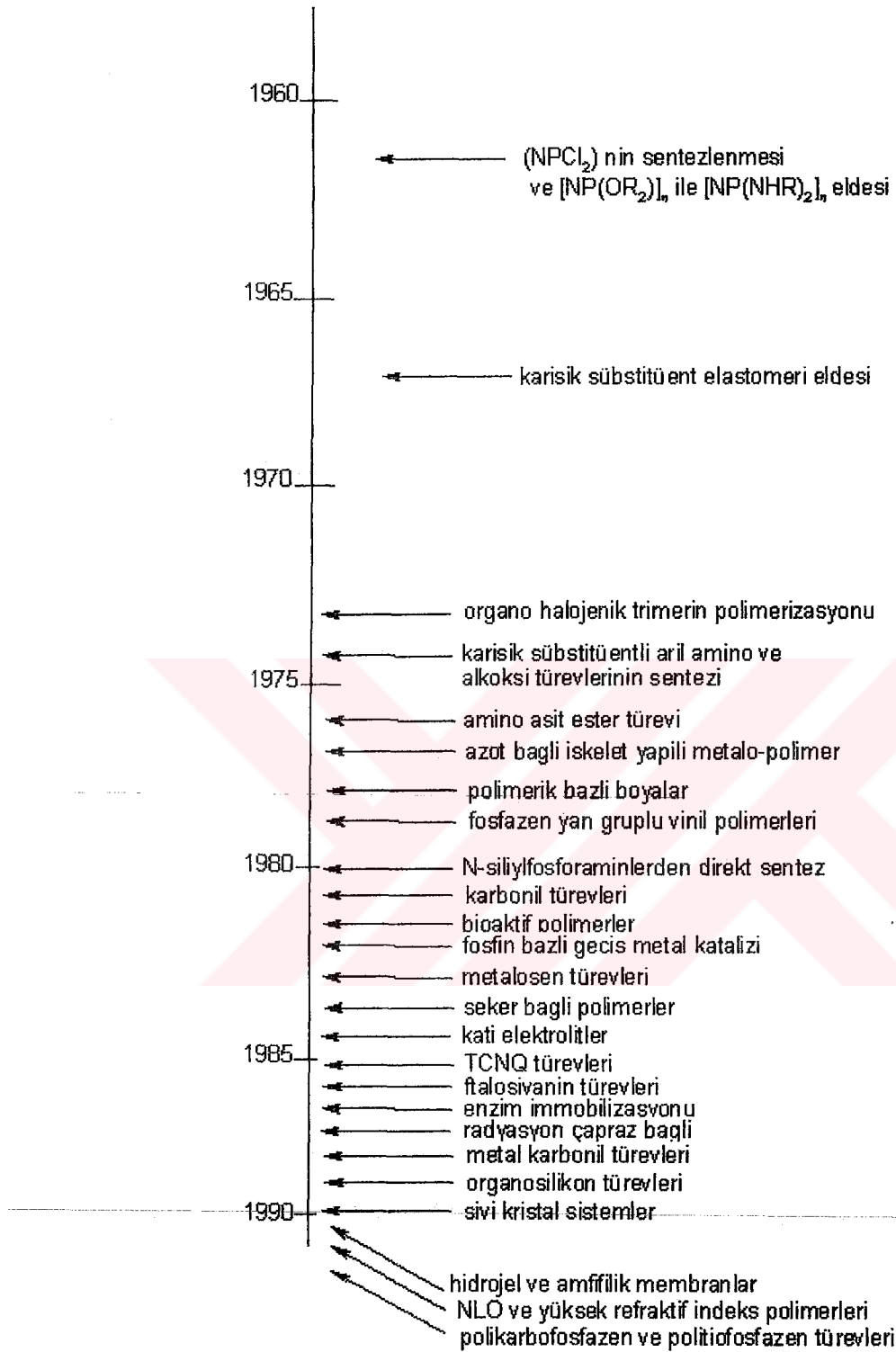
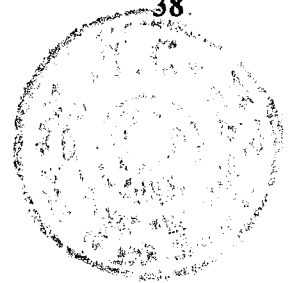
2) **Lityum pil teknolojisinde:** Yukarıda bahsettiğimiz yan gruplara dahil edebileceğimiz özel bir yan grup metoksietoksidir. Kısaca gösterimi MEE olan bileşiğin organik yan grubu lityum batarya yapımında oldukça önemli rol oynar. Poli[bis(metoksietoksi)] fosfazen (MEEP) esnek polimer zinciri ve yan grup üzerindeki eterik bağlar nedeni ile Li + veya Ag + iyonlarını taşıyabilmektedir. Bu pillerin yapımında kullanılan lityumtriflatat veya gümüştriflatat tuzları yan grup üzerindeki oksijenler tarafından taşınmaktadır. Bu sayede hafif ağırlıklı yüksek enerji yoğunluklu ve defalarca şarj edilebilen piller yapılabilmektedir. Teorik olarak sıvı elektrolit yerine film kullanılması ile yapılan pillerin belirli bir büyüklük sınırlaması yoktur.

3) **Tekstil ipleri veya fiber uygulamalarında:** İyi tekstil fiberleri veya film formundaki polimerler oda sıcaklığının altında bir Tg ile mikrokristalinite, dayanıklılık, şeffaflık ve bazen erime ile fabrikasyona uygun olmalıdır. Klasik organik polimerler bu ihtiyaçlara cevap verebilmektedir. Polifosfazenlerin karışık sübstitüe edilmiş türleri kristalin özellik göstermesine rağmen, tektip sübstitüe polifosfazenler mikrokristalinite özelliği gösterirler (örneğin: OCH_2CF_3 , Oph , $\text{OC}_6\text{H}_4\text{R-P}$). Bahsedilen bu tek tip sübstitüe polifosfazenlerin çoğu film veya fiber formunda fabrikasyona oldukça uygundur.

4) **Biyomedikal malzeme olarak:** Fosfazen monomerine bakılırsa azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinden dolayı hidrofilik olduğunu söylemek mümkündür. Bir polifosfazende ise yan gruplar sayesinde polimerin hidrofilik veya hidrofobik özellik göstermesi sağlanabilir. Örnek olarak $-\text{NHCH}_3$, MEE, glukozil ve gliseril gibi gruplar kendileri zaten hidrofiliktir ve polimere suda çözünbilme yeteneği kazandırır. Bunun yanında $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ veya $-\text{OC}_6\text{H}_5$ gibi gruplar hem hidrofobik olmalarından hem de iskelet azotunu yeterince perdelemelerinden dolayı organik çözücülerde iyi bir çözünme sağlamaktadırlar. Bu iki polimerin hayvanlarda implantasyon testleri yapılmış ve en az doku tespiti gözlemlenmiştir. Bu nedenle tıbbi yapay protezlerin yapımında, kalp pilinin kaplanması ve diğer implantasyona müsait bölgelerde kullanılmaya elverişlidir.

—Bir ariloksi fosfazenin sülfürik asitle muamele edilmesi sonucu, aril grubuna —
 SO_3H grubunun bağlandığı sülfonik asit gruplu fosfazen elde edilebilir. Fakat bu
sırada reaksiyon koşullarını, polimerin derişik asit içinde çözünmesini ve ardından
gelecek zincir kırılmasını önlemek için, dikkatli kontrol etmek gerekir. Burada
bahsettiğimiz olay bir polimerin kan veya vücut dokusuna uygunluğunu sağlamak
açısından çok önemlidir. Çünkü doğru koşullarda sülfolanmış ariloksi fosfazen doku
ve kana karşı uygunluk gösterebilir.

Polifosfazenlerin biyolojik uygulamalarından biri de seçici geçirgen zar
özelliliğidir. Burada yine hidrofobiklik ve hidrofillik önemlidir. Yukarıda açıklanan
metil amino grubu hidrofillik, trifloroetoksi veya feniloksi grubu ise hidrofobiktir.
Dolayısı ile polifosfazen zinciri üzerine süstitüe edilen bu grupların oranını
değiştirerek polimerin bazı grupları geçirmemesi bazılarını ise seçimli olarak
geçirmesi sağlanabilir. Böylece biyolojik membranda olduğu gibi hidrofobik
moleküller polimerin hidrofobik bölgesinden geçmeyi hidrofillik bölgeye tercih
ederler. Çizelge 2.1 de polifosfazenin kronolojik gelişimi görölmektedir.



Çizelge 2.1 Polifosazenin tarihsel gelişimi

3. MATERYEL VE YÖNTEMLER

3.1 Kullanılan Maddeler

<u>Adı</u>	<u>Üretici Firma</u>	<u>Katalog No</u>	<u>Saflığı</u>
Fosfonitrilik Klörür(trimer)	Fluka Ltd	16575	%98
n-Hekzan	Merck Ltd	104373	%99
Tetrahidrofuran	Merck Ltd	108107	%99
Alüminyum Klörür	Merck Ltd	801082	%98
2,2 dihidroksibifenil	Merck Ltd	820154	%96
Potasyum Karbonat	Merck Ltd	159706	%99
Propanol	Merck Ltd	100996	%99
Petrol Eteri	Merck Ltd	101769	%99
3-Amino 1 propanol	Fluka Ltd	09290	%98

3.2 Karakterizasyonda Kullanılan Aletler

3.2.1 Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi

Sentezlenen polimerlerin IR spektrumları, FTIR Winfirst Satalitte spektroskopisi kullanılarak çekilmiştir.

3.2.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

Sentezlenen polimerlerin camısı geçiş sıcaklıkları (T_g) DuPont model 910 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazında, azot atmosferinde, 10 °C/dak ısıtma hızı uygulanarak ölçüldü. Belirtilen camısı geçiş sıcaklıkları, sıvı azot ile yapılan şok soğutmadan sonra iki aşamada elde edilen değerlerdir.(–70-1000°C ölçüm aralığı)

3.2.3 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Polimerlerin termal kararlılıklarını belirlemek amacıyla DuPont model 951 Termal Gravimetrik Analiz cihazı kullanıldı. Örneklerin termogramları hava atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızı uygulanarak kaydedildi. Shimadzu DT-40 model DTA-TG cihazı kullanıldı.

3.2.4 Gel Permeation Kromatografi (GPC)

HT 6e= Etkin molekül ağırlığı aralığı 5000-1x10⁷

HR2= Etkin molekül ağırlığı aralığı 500-20000

Kolon dolgu maddesi: Yüksek oranda çapraz bağlı Stren-divinilbenzen kopolimer partikülleri

Standart: Polistiren

Dedektör: RI, Waters 410 Models

Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının hesaplanmasında özellikleri yukarıda verilen GPC sistemi kullanıldı. Sıcaklık 25-300 °C arasında, azot atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızı uygulanarak kaydedildi.

4. DENEYSEL BÖLÜM



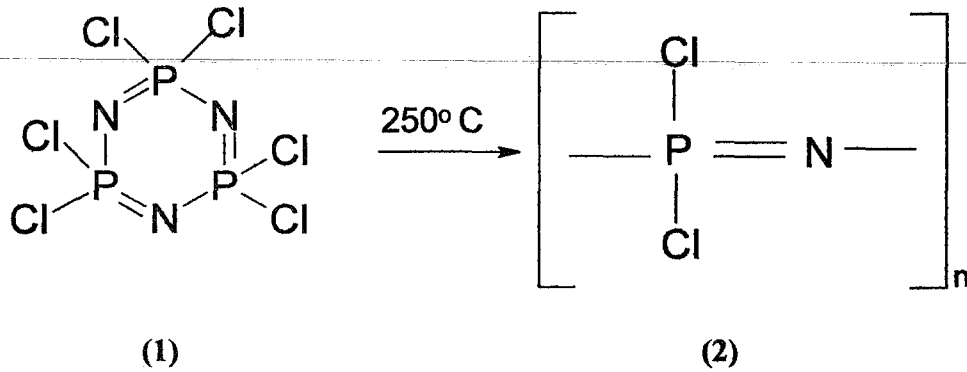
4.1. Genel İşlemler

Bütün deneyler kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon atmosferinde yapıldı. Cam malzemeler, içlerinde bulunan havada olabilecek eser miktardaki su buharını uzaklaştırmak için bek alevinde kızdırılıp içinden argon gazı geçirildi, argon gazı ile dolu iken soğutulduktan sonra kullanıldılar.

Kuru THF hazırlanması:

Reaksiyon sırasında çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran, %27 K, %73 Na içeren alaşım üzerinde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve havanın neminden etkilenmesini önlemek için argon atmosferinde saklandı. Reaksiyondan önce argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

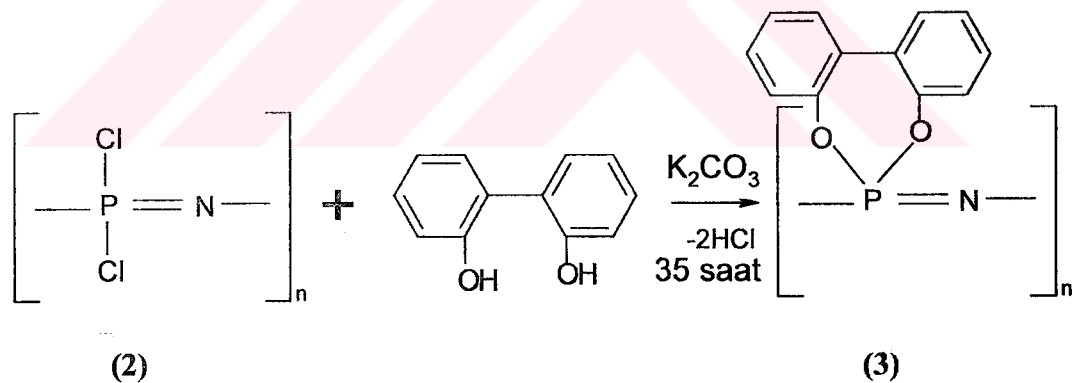
4.2 Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Polimerleşmesiyle Polidiklorofosfazen Polimerinin Sentezi



Şekil 4.1 Hekzaklorosiklofosfazatrienin polimerizasyonu

Trimer kullanılmadan önce hekzanda yeniden kristallendirilerek saflaştırıldı. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (4.0 gr) ve AlCl_3 (0.25 gr) 250 ml iki ağızlı yuvarlak dipli reaksiyon balonuna konulur. Bu işlemler argon atmosferinde yapılır. Balonun ağzına uygun bir adaptör yerleştirilerek vakum (0.01 mmHg) uygulanır. Sıkıca ağzı kapatılan balon, sıcaklığı kontrol edilebilen bir etüv içerisine 250°C sabit sıcaklıkta dört saat bekletilir. Bu süre sonunda etüvden çıkarılan cam balon oda sıcaklığına soğumaya bırakılır. Balon sıcak iken içindeki karışım saydam ve jel kıvamındadır. Zamanla soğudukça katı bir hal alır. Cam balon argon atmosferi altında açılır ve önceden hazırlanmış THF (100ml) ilave edilir. Bir saat süreyle çalkalayıcıda orta hızda çalkalama sonucunda reaksiyon karışımı sarımsak viskoz bir çözelti halinde ele geçer. Çapraz bağlı polimer ve reaksiyona girmemiş trimer THF de çözünemez. Çalkalama bittikten sonra çözelti süzülür süzüntüde sadece polimer kalır. THF uzaklaştırılarak polimer ele geçer.

4.3 Polidiklorofosfazenin 2,2'-dihidroksibifenil Türevinin Sentezi

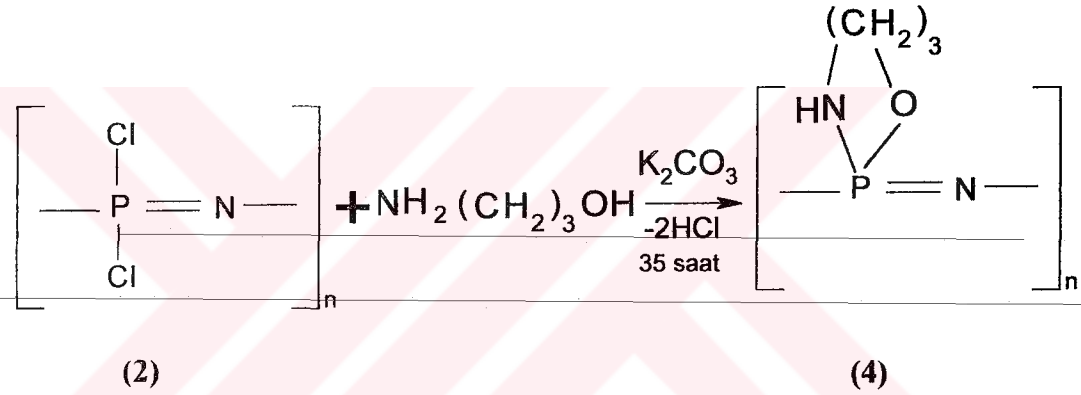


Şekil 4.2 2-2'-dihidroksibifenil türevinin sentezlenmesi

Polidiklorofosfazen $[\text{NPCl}_2]_n$ (1.85 g, 16 mmol), 300 ml THF de çözöldü. THF de çözölmüş 2,2-dihidroksibifenil (4.5 gr 24 mmol) ve K_2CO_3 (8.8 gr, 63.8 mmol) çözeltiye ilave edildi. Karışım iki boyunlu bir cam balonda manyetik karıştırıcı ile 35 saat geri soğutucu altında 45°C de karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon karışımı oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletildikten sonra 1.5 litre bidistile suyun içine dököldü. Kırmızı bir çökelti oluşumu gözlemlendi. Bu çökelti süzöldü iki defa 1.5 litrelik su ile yıkandı. Daha sonra yıkanmış olan çökelti 200 ml THF içinde çözöldü.

Çözelti, çok küçük partiküllerin uzaklaşması için vakumda G3 sinterli filtreden süzüldü. Süzüntü tekrar 1.5 litre suyun içine dökülerek çalkalandıktan sonra viskoz çözelti elde edildi. Bu viskoz çözelti önce THF/2-propanol ve sonra THF/petrol eteri karışımlarına sırası ile döküldü. Böylece yeniden bir çökelti elde edildi. Ele geçen çok az miktarda kırmızı çökelti önce oda sıcaklığında kısmen vakum uygulanarak 70 °C de çalışan etüvde iki cam saati arasında 7 gün bekletilerek kurutuldu.

4.4 Polidiklorofosfazenin 3-Amino,1-Propanol Türevinin Sentezi



Şekil 4.3 3-amino 1-propanol türevinin sentezlenmesi

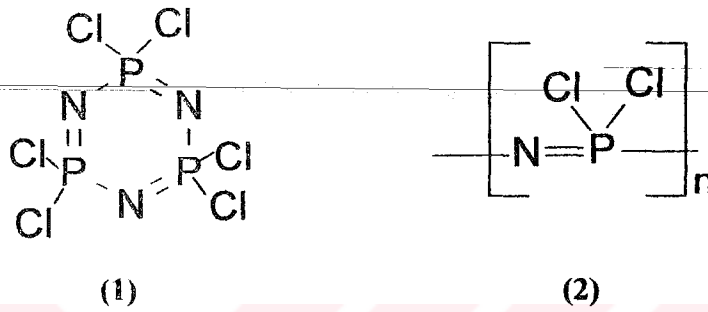
Polidiklorofosfazen $[\text{NPCl}_2]_n$ (1.85 g, 16 mmol), 300 ml THF de çözöldü. THF de çözülen 3-amino 1 propanol (4.5 gr 24 mmol) ve K_2CO_3 (8.8 gr, 63.8 mmol) çözeltiye ilave edildi. Reaksiyon iki boyunlu bir cam balonda manyetik karıştırıcı ile 35 saat geri soğutucu altında yaklaşık 45°C de karıştırıldı. Bu süre sonunda, reaksiyon karışımı oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletildikten sonra 1.5 litre bidistile suyun içine döküldü. Kırmızı bir çökelti oluştu. Bu çökelti süzöldü iki defa 1.5 litrelik su ile yıkandı. Daha sonra yıkanmış olan çökelti 200 ml THF içinde çözüldü. Çözelti, çözünmeyen tanecikleri ayırmak için vakumda filtre edilip tekrar 1.5 litre suyun içine dökölerek çalkalandı, viskoz çözelti oluştu. Bu viskoz çözelti önce THF/2-propanol ve sonra THF/petrol eteri karışımlarına sırası ile döküldü. Böylece yeniden bir çökelti elde edildi. Ele geçen çok az miktarda kırmızı çökelti

nce oda sıcaklığında kısmen vakum uygulanarak ve 70 °C de çalışan etüvde iki saat camı arasında 7 gün bekletilerek kurutuldu.



5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

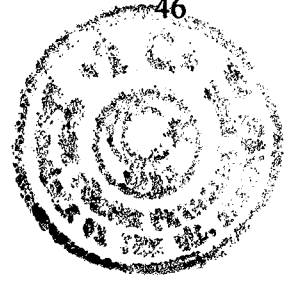
5.1 (1) ve (2) Nolu Bileşiklerin Yapı Analizi



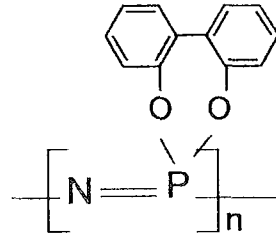
Şekil 5.1 (1) ve (2) nolu bileşikler

Çalışmada kullanılan trimer (1) $(\text{NPCl}_2)_3$, sentezlenmiş olan polidiklorofosfazen $(\text{NPCl}_2)_n$ (2) yapılarına ait FT-IR spektrumları $400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında kaydedildi.

Trimerin FT-IR analizinde 1190 ve 1220 cm^{-1} de yer alan bandlar s(P-N) yapısını göstermektedir (Spektrum 5.1). Polidiklorofosfazenin FT-IR analizine göre; temel IR bandları 1230 cm^{-1} dalgaboyunda s(P-N) (s=stretching ; gerilme); 680 cm^{-1} dalga boyunda ise (P-N) dir (Spektrum 5.2).



5.2 (3) Nolu Bileşiğin Yapı Analizi



(3)

Şekil 5.2 (3) nolu bileşik

Polifosfazenin 2,2'-dihidroksibifenil türevinin GPC analizi sonucunda, polimerin (3) ortalama moleküler ağırlığı (M_w değeri) 435553 olarak tespit edildi (Spektrum 5.5). Bu bulunan sonuç literatürde verilen ortalama moleküler ağırlık değerine yakındır [Gabino A. Carriedo, 1996].

Elde edilen polimerik türeve uygulanan ikinci analiz TGA analizidir. TGA analizi polimerik maddelerin termal davranışlarının belirlenmesinde sıkça kullanılan bir metodur. Genelde yüksek sıcaklıklara dayanabilen polimerler istenir. TGA diyagramlarına bakılarak, polimer malzemenin çeşitli sıcaklıklardaki davranışı tespit edilebilir.

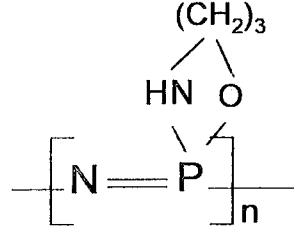
Sentezlenen 2,2 dihidroksibifenil türevi bağlanmış polifosfazen polimerinin TGA termogramı kaydedildi. TGA analizi yapılırken analiz şartları belirlenebilir. Belirlenebilen bu şartlar; analizin yapılacağı sıcaklık aralığı ve sıcaklık artırma zaman aralığı ve derecesidir. (3) nolu polifosfazen türevi için ısıtma aralığı olarak 25-800°C sıcaklık aralığı seçildi, ısıtma hızı ise 1°C/10 dakikadır.

Polimer 25°C tan itibaren ısıtılmaya başlandı. 25°C sıcaklıktan 150°C ye kadar yavaş bir kütle kaybına uğradığı görüldü. 150°C civarında polimer başlangıç kütlelerinin yaklaşık %2.2340'lık kısmını kaybetti. TGA termogramında görülen kesikli çizgili eğri türevsel kütle yüzdesini gösterir. Devamlı çizgi ile görülen ise, polimerin sıcaklığa bağlı olarak değişen kütle yüzdesidir. Yatay koordinatta sıcaklık, düşeyde ise ağırlık yüzdesi vardır. 150°C sıcaklığa kadar hafif bir kütle

kaybına uğrayan polimer, bu sıcaklıktan sonra çok daha hızlı kütle kaybına uğramıştır. 150-280°C aralığında, kütle kaybı %17.3777 olmuştur. 280°C sıcaklıktan sonra kütle kaybı, 150-280°C aralığındaki kadar hızlı bir kayıp yerine daha yavaş olarak devam etmiştir. 280°C den 620°C sıcaklığa gelinceye kadar %19.0503'lük bir kütle kaybı daha gerçekleşmiştir. 620°C'den 800°C'ye kadar devam eden kütle kaybı ise %9.3969 olmuştur. Tüm bu değerler termogramda açıkça görülebilmektedir. Termogramın gösterdiği sonuca göre 800°C sıcaklığa gelindiğinde halen %51.9158'lik kütle varlığını sürdürmektedir (Spektrum 5.3).

Polifosfazenin 2,2'-dihidroksibifenil türevi için uygulanan bir diğer analiz DSC analizidir. Bu analiz ile polimerin camsı geçiş sıcaklığı belirlenmiştir. Polimer nümunesinin DSC analizi 25-200°C aralığında yapılmış olup her bir dakikada 5°C sıcaklık artışı olarak ayarlandı. DSC diyagramına göre ilk bükülme noktası 159.2 °C bulundu ve 175.6°C sıcaklıkta bir pik verdi. Bu pik polimerin camsı geçiş sıcaklığını verir ki o değer 175.6°C dir (Spektrum 5.4).

5.3 (4) Nolu Bileşiğin Yapı Analizi



(4)

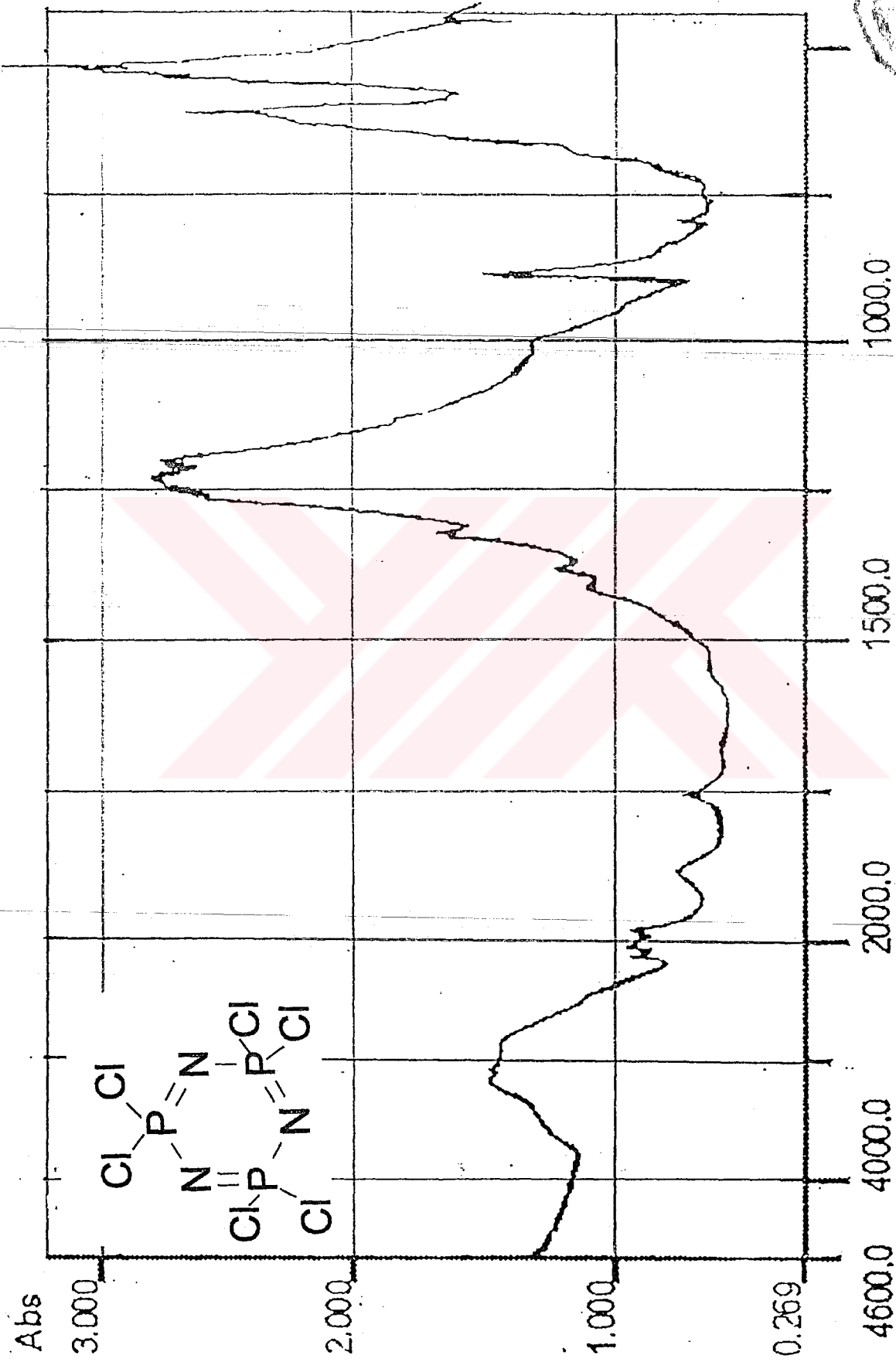
Şekil 5.3 (4) nolu bileşik

3-amino-1-propanol ligandının polidiklorofosfazene ne şekilde bağlandığı FT-IR analizi ile belirlenmeye çalışıldı. FT-IR analizine göre; 3-amino-1-propanol türevinin (P=N) gerilimi, 1300 cm^{-1} e kaymıştır (Spektrum 5.6). Bu değer polidiklorofosfazen için 1280 cm^{-1} görülür. Buna göre (P=N) piki sola kaymıştır. Polidiklorofosfazene bağlanacak ligandın yani 3-amino-1-propanolün açık formülü; $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ dır. Ligand polidiklorofosfazene üç türlü bağlanabilir. Bunlardan birincisi; azot atomu üzerinden bağlanarak -OH grubunun serbest kalması, ikinci bağlanma ise -OH üzerinden olup - NH_2 grubunun serbest kalması, üçüncü bağlanma -OH ve - NH_2 grubularının fosfor atomuna bağlanması ile olabilir (Şekil 5.3). Birinci bağlanma olasılığında -OH grubu serbest olduğundan; IR de 3000 cm^{-1} de şiddetli OH piki görülmeliydi ancak görülmediğinden spektrumda 400-2869 aralığı verilmiştir (Spektrum 5.6). İkinci bağlanma olasılığı -OH üzerinden olan ve - NH_2 grubunun serbest olma olasılığı; - NH_2 (H bağı yok) grubu $3550\text{-}3420\text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf pik $1640\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ 'de (N-H düzlem içi eğilmesi) şiddetli pik verir. Her iki pik görülmedi. Üçüncü bağlanma olasılığı -ki FT-IR analizi üçüncüyü doğrulamakta- türevin bağlanma şeklidir (Şekil 5.3). P-O-R fonksiyonlu grubu $1100\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ arasında pik verir FT-IR analizinde bu aralıktaki pik görülmektedir. Ayrıca -NH eğilmesi $1490\text{-}1580$ (zayıf) aralığında pik verir ki burada da zayıf bir pik mevcuttur.

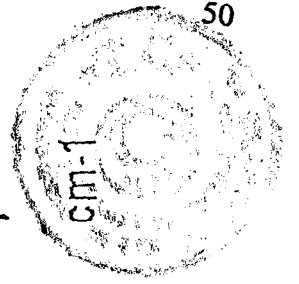
(4) nolu bileşiğe uygulanan GPC analizi sonucunda ortalama molekül ağırlığı 97531 olarak tespit edilmiştir. Bu değer oldukça yüksek bir ortalama moleküler ağırlık değeridir (Spektrum 5.8).

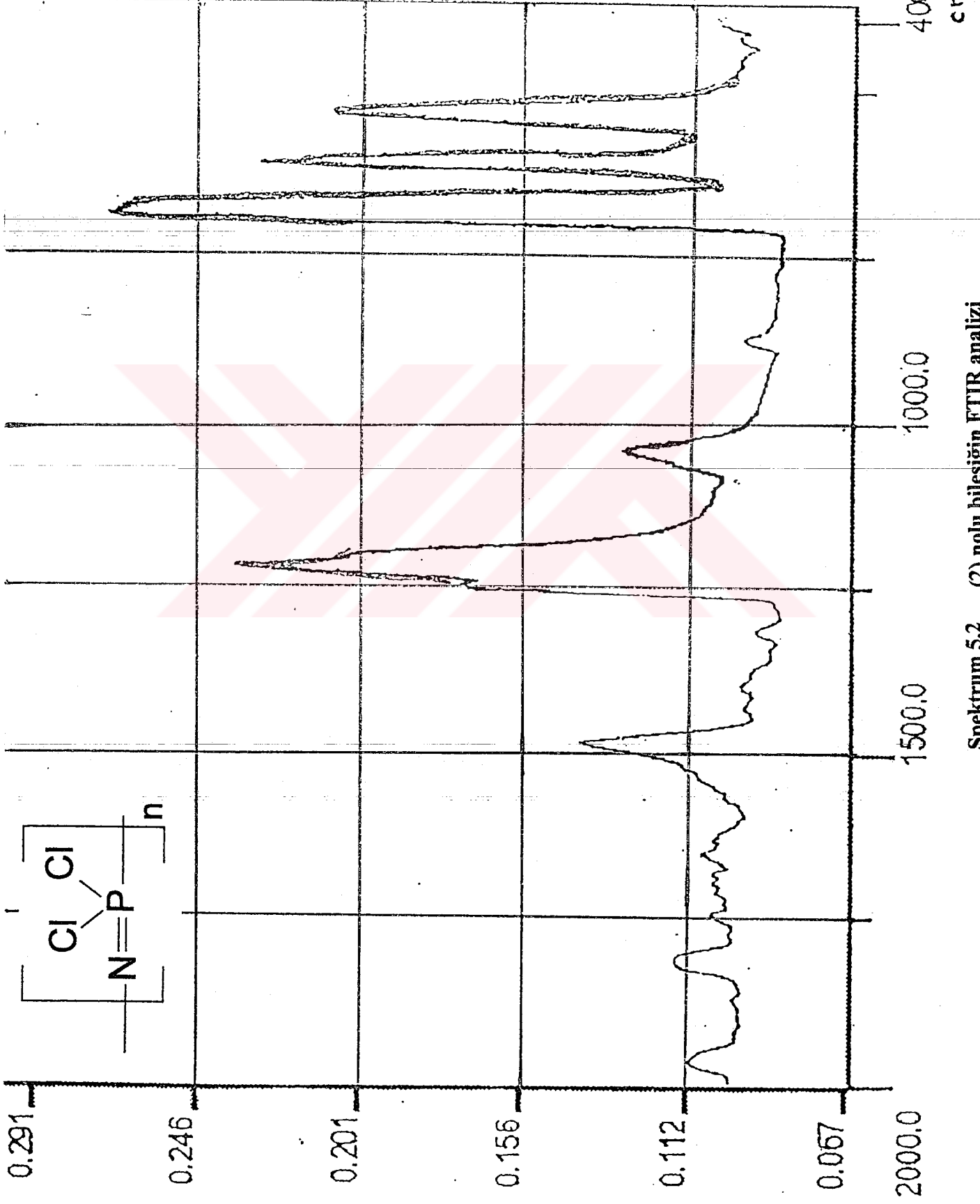
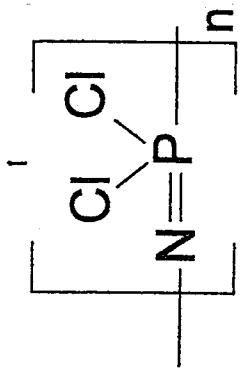
(4) nolu polimer türevine TGA analizi uygulandı. TGA analizi için termal inceleme sıcaklık aralığı 25-1000°C arası olarak seçildi. Spektrumda 300 ile 1000°C aralığının görülmemesinin nedeni; yaklaşık 400°C sıcaklığına kadar çok önemli bir termal kütle kaybının görülmemesidir. Bu nedenle spektrumda sıcaklık aralığı olarak 300-1000°C arasındaki kısım görülmektedir. 3-amino-1-propanol polifosfazen türevinin ilk termal bozunma sıcaklığı 422°C olarak tesbit edildi. 480°C sıcaklıktan sonra oldukça şiddetli kütle kaybı görüldü. 480°C den 600°C sıcaklığa gelindiğinde başlangıç kütlelerinden yaklaşık %70'lik kısım bozunmuş geriye %30'luk bir kütle kalmıştır. 737°C sıcaklıkta geriye kalan kütle miktarı %20 civarındadır. 852°C sıcaklığa gelindiğinde ise toplam başlangıç kütlelerinin yaklaşık %90'ı bozunmuş geriye bu sıcaklığın üstünde %10'luk bir kütle kalması görülmüştür (Spektrum 5.7).

DTA analizinde ilk bükülme sıcaklık noktası olarak 469°C olduğu gözlemlenmiş olup 476°C'de minimum yapmış olup camsı geçiş sıcaklığı olarak tespit edilmiştir (Spektrum 5.7).

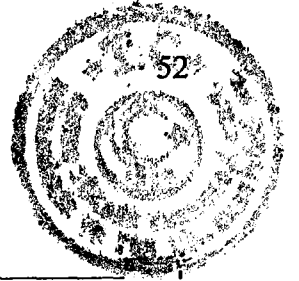


Spektrum-5.1 (1) nolu bileşğin FTIR analizi

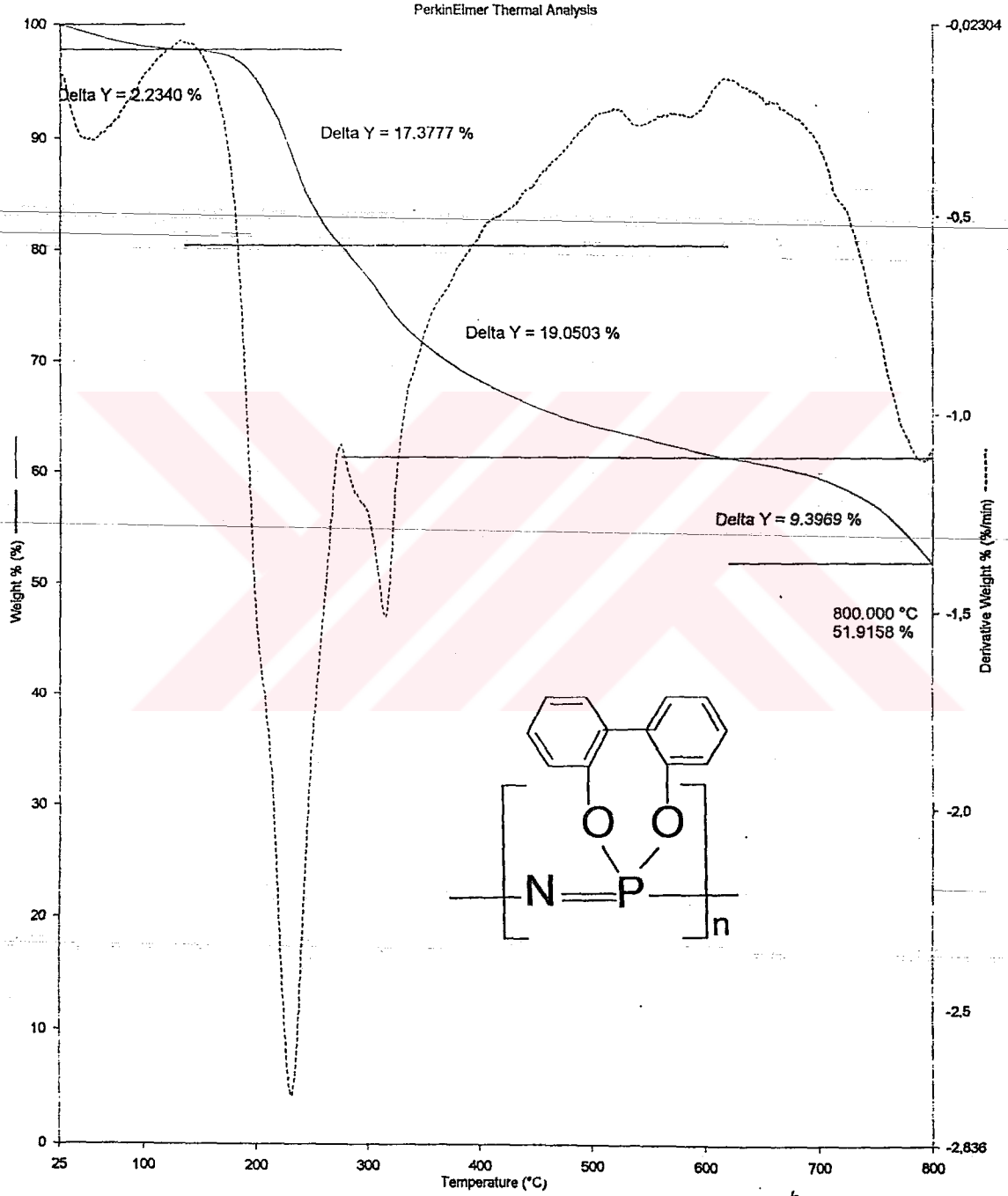




Spektrum 5.2 (2) nolu bileşenin FTIR analizi



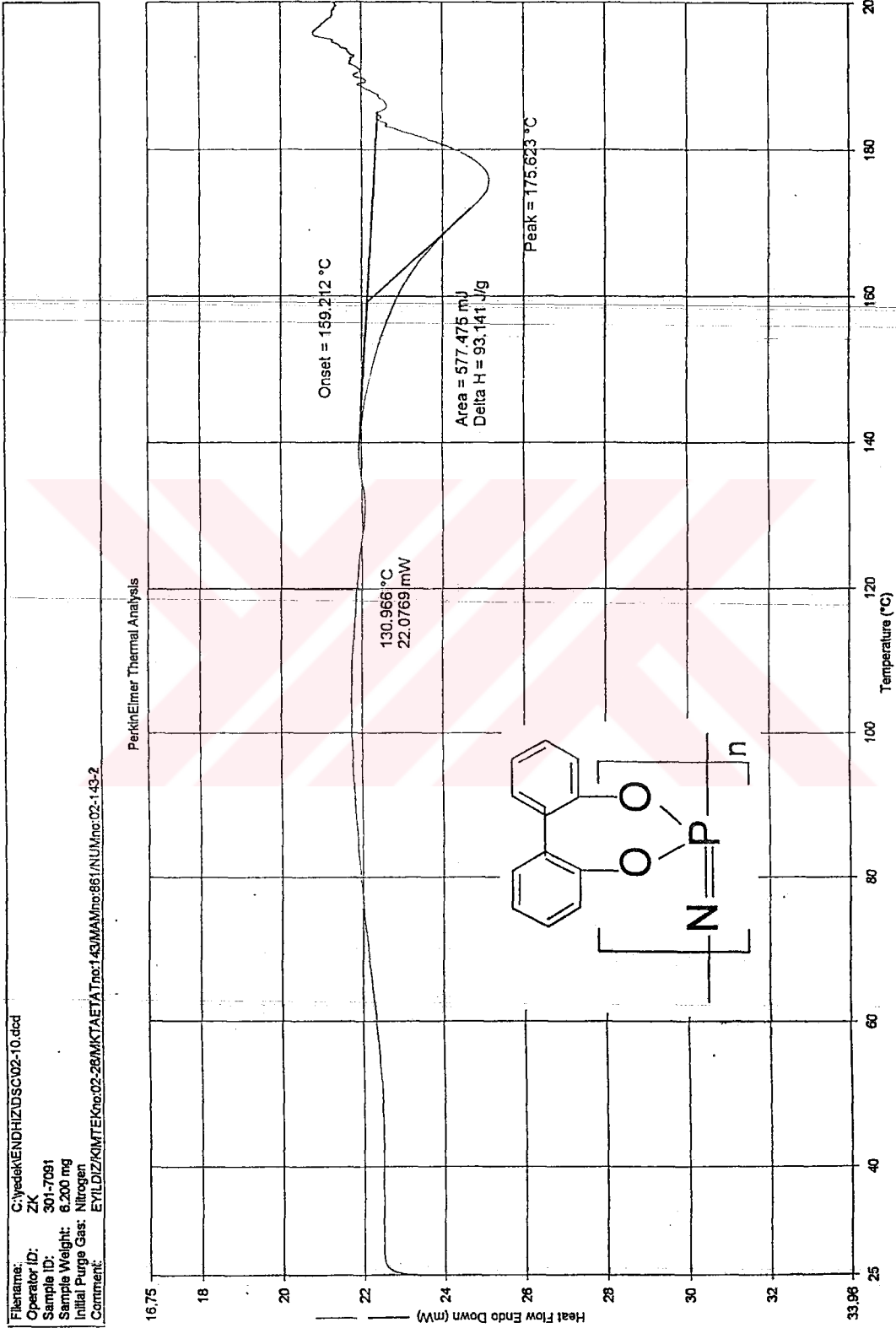
Filename: C:\yedek\ENDHIZITGA\02-27.tg1d
Operator ID: ZK
Sample ID: 301-7091
Sample Weight: 8.160 mg
Initial Purge Gas: Nitrogen
Comment: EYILDIZ/52H5301/KIMTEKno:02-26/MKTAETATno:143/MAMno:861/NUMno:02-143-2



1) Heat from 25.00°C to 850.00°C at 10.00°C/min

23.01.2002 15:00

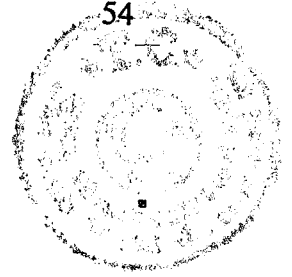
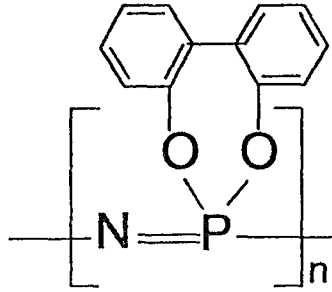
Spektrum 5.3 (3) nolu bileşğin TGA analizi



Heat from 20.00°C to 200.00°C at 5.00°C/min

Spektrum 5.4 (3) nolu bileşimin DSC analizi

22.01.2002 16:48:29



Polymer Laboratories
PL GPC Software

16:29 Wed Mar 06 2002

Unknown : run85.001
Bifenilt0rev2

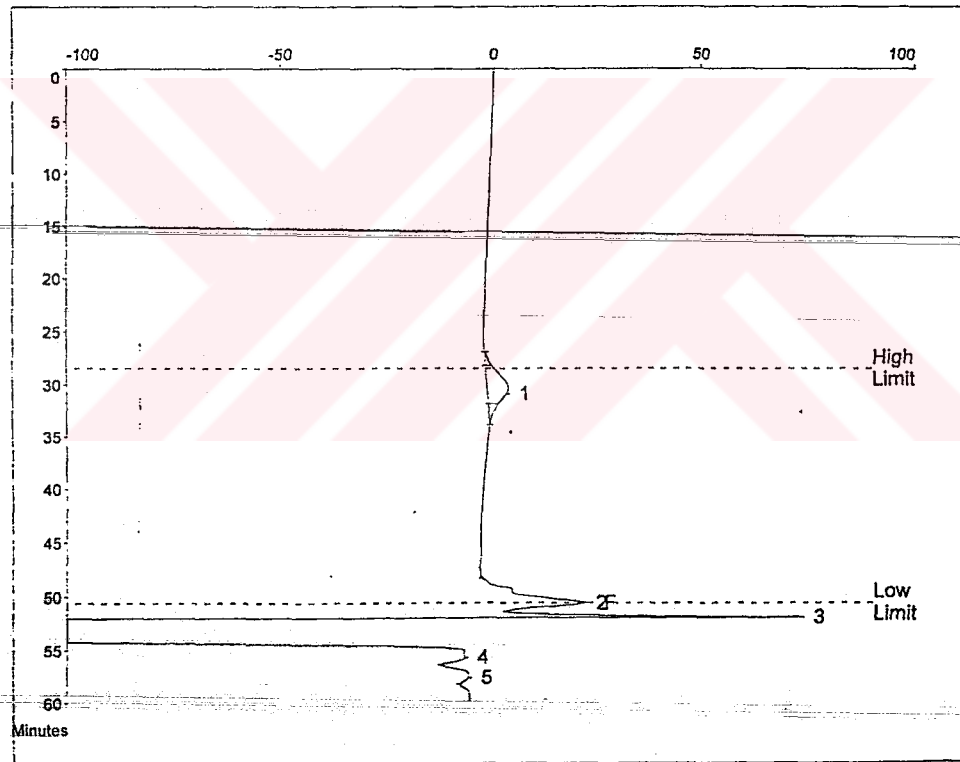
Acquired : 16:18 Wed Mar 06 2002
Operator : POLYMERLAB

Concentration :
Injection Volume :
Solvent : THF
Column Set : WATERS HR 5E, 4E, 3, 2 narrowbore

Detector : Agilent 1100 RI detector
Temperature : 30
Flow Rate : 0.300
Standards : Polystyrene standards

Method : 4
Comments : BHT marker

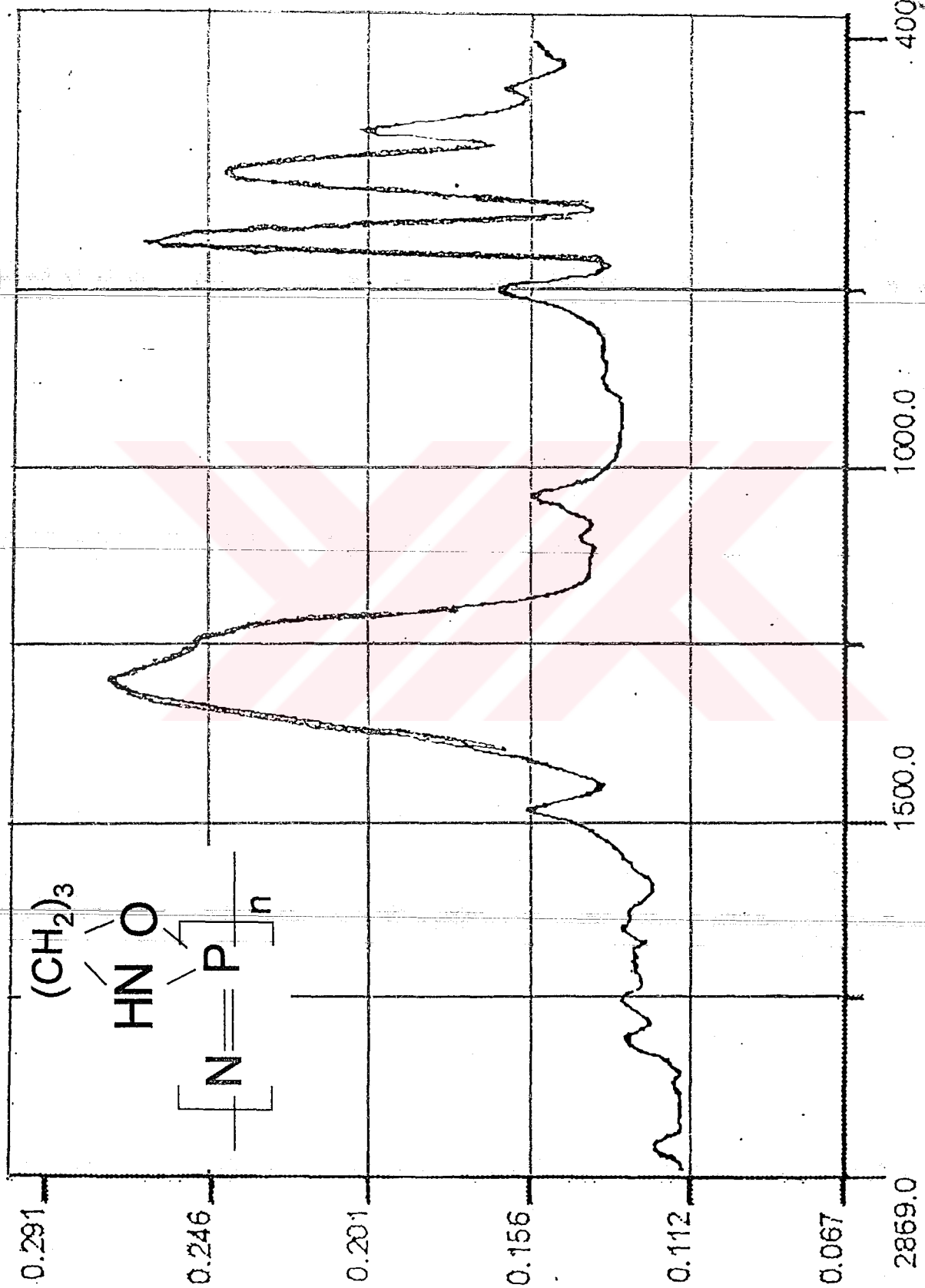
Calibration Using : Narrow Standards
Calibration Limits : 28.47 to 50.60 Mins
Flow Rate Marker : found at : 50.61
Broad Peak Start : 26.92 End : 33.84 Mins
Curve Used : 4th Order Polynomial
Last Calibrated : Tue Mar 05 17:16:18 2002
In Standards at : 50.53 Mins



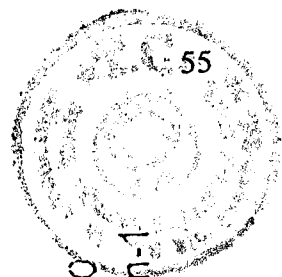
Molecular Weight Averages

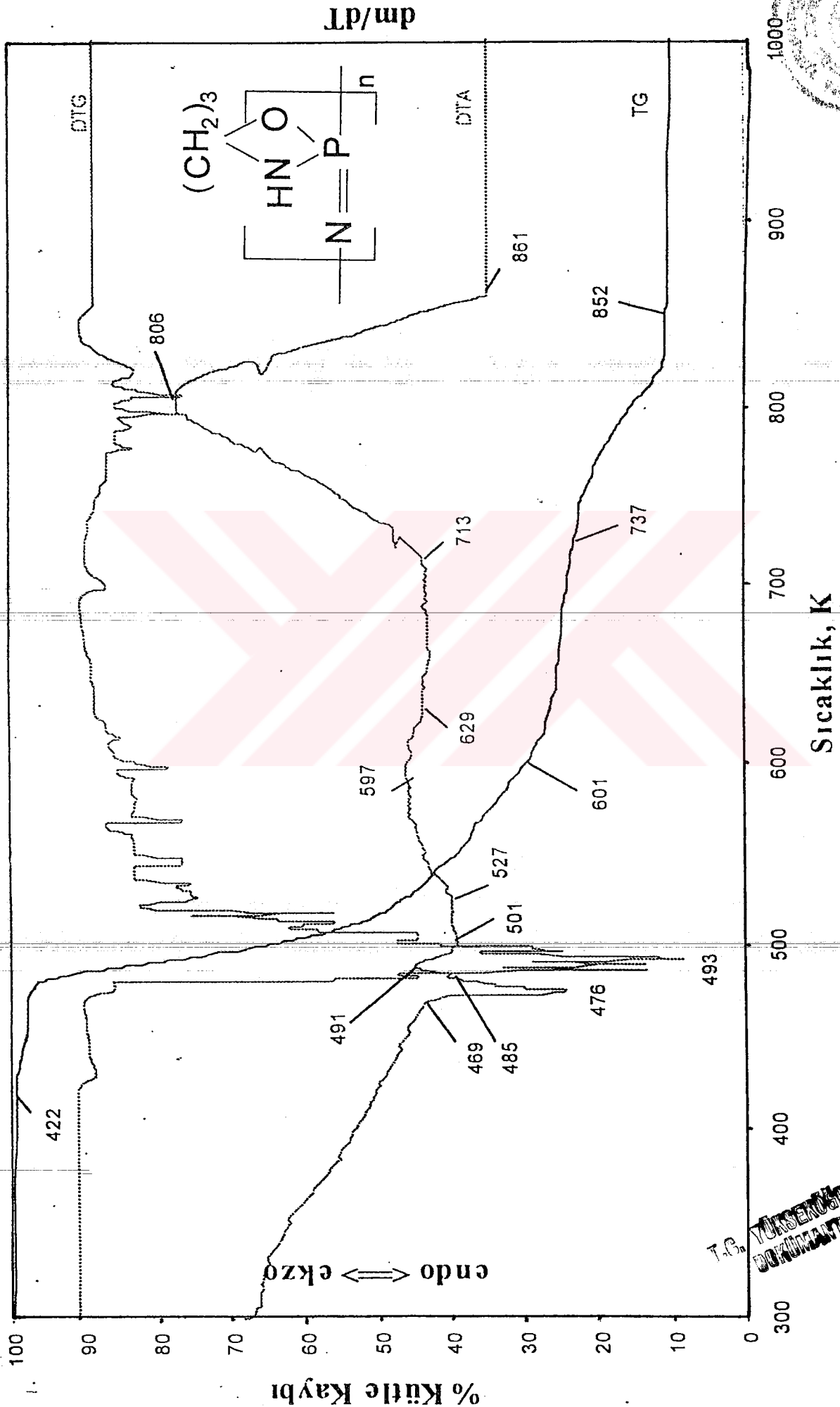
Mp =	288662	Mz =	910329
Mn =	230135	Mz+1 =	1612859
Mw =	435553	Mv =	389813
Polydispersity =	1.893	Peak Area =	780410

Spektrum 5.5 (3) nolu bileşğin GPC analizi



Spektrum 5.6 (4) nolu bileşimin FTIR analizi





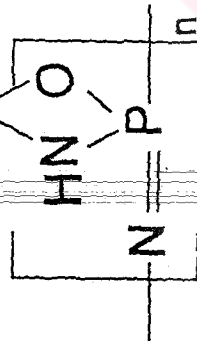
Spektrum 5.7 (4) nolu bileşenin TGA ve DTA analizi



T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

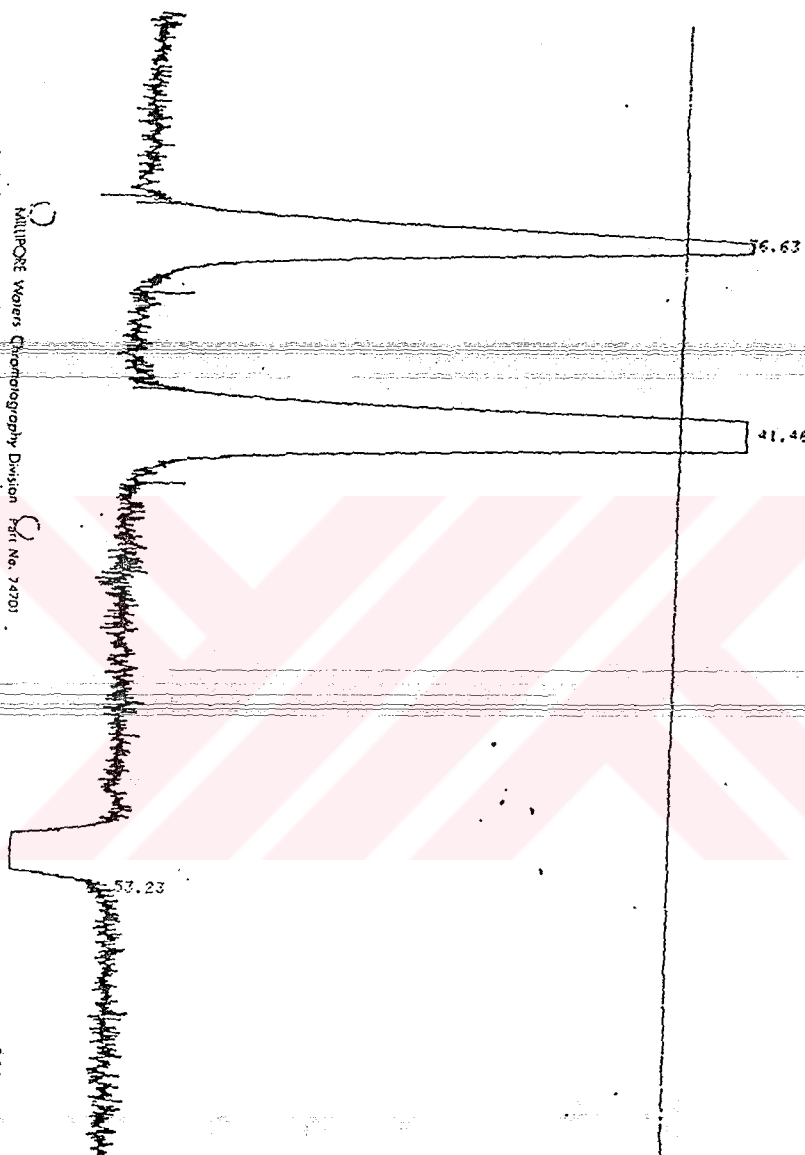


(CH₂)₃



MILLIPORE Waters Chromatography Division Cat No. 74701

025



Spektrum 5.8 (4) nolu bileşigin GPC analizi

SAMPLE NO. 01
NO. OF INJ. 1
PUN TIME 01:00
SENSITIVITY -128
FLOW RATE 0.7
INJ. TEMP. 75C
PUMP TEMP. 45C
INJ. REMAIN. 0
START MODE

INJ. VOLUME 050
EQUIL. DELAY 00:00
SCALE FACTOR 40
MAX PRESS. 100
COLUMN TEMP. 75C
DEGAS TEMP. OFF

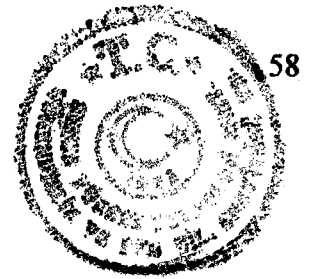
PRESSURE 12.0
COLUMN

CHART 1.00 CM/MIN
DETECTOR 2.700
PUN #4
SOLVENT

35
438.042
CALC #0
OFF ID: 10007

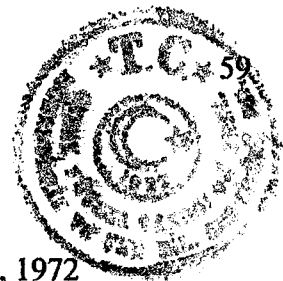
EXTERNAL STANDARD QUANTITATION

PEAK#	AMOUNT	RT	EXP RT	AREA	PF
3	4803.60000	29.63		746945 L	0.643100E1
7	33758.40000	36.63		6274920 L	0.538000E1
9	58969.30000	41.46		12552080 L	0.462800E1
TOTAL	97531.30000				



KAYNAKLAR

- 1-)Allcock, H.R. (ed), 1995,Inorganic Polymers, Allyn and Bacon, Newyork, N.Y, 61-140
- 2-)Allcock, H.R., Fuller, T.J., Mack, D.P., 1977, Synthesis of Poly[(amino acid alkyl ester)phosphazenes], Macromolecules, **10**,824-830
- 3-)Allcock, H.R., Kugel, R.L.i 1965, Synthesis of High Polymeric Alkoxy and Aryloxyphosphonitriles, J. Am. Chem. Soc. **87**, 4216-4217
- 4-)Allcock, H.R., Fuller, T.J., 1982, Hydrolysis Pathways for Aminophosphazenes, Inorg. Chem., **21**, 515-521
- 5-)Pope, E.J. A., Asami, M., Mackenzie, J.D.J.Matter.Res.1989, **4(4)**, 1018-1026
- 6-)Potin, PH., Jaeger, R.De., 1991, Polyphosphazenes: Synthesis, Structures, Properties Applications, Eur. Poly. J. 27, 4-5, 341-348
- 7-)Allcock, H.R., Kugel, R.L., Valan, K.J. Inorg. Chem. 1966, **5(10)**, 1709-1715
- 8-)Ferris, Kim. F., Risser, S.M. Chem. Phys. Letter 1990, **174(3,4)**, 333-337
- 9-)Allcock H.R., Chem. And Eng. News., **22**,68,1968
- 10-)Allcock H.R., Fuller, T.J., 1980, Phosphazene High Polymers with Sterodial Side Groups, Macromolecules, **13**, 1338-1345
- 11-)Langer, R., Vacanti, JP., 1993, Tissue Engineering, Science, **260**, 920-929
- 12-)Takayanagi, M., Katayose, T. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1981, **19**, 1133-1145



13-)Allcock H.R., Science 1992, **255**, 1106-1112

14-)Allcock H.R., Phosphorus-Nitrogen Compounds, Academic, New York, 1972
Chap.16

15-)Allcock H.R. Mang, M.N., Dembek, A.A., Wynne, K.J. Macromolecules 1989,
22, 4179

16-)Jurek, M.J., McGrath, J.E., Polym. Prep. 1985, **26(2)**, 283-284

17-)Tanio, N., Irie, M. Jpn. J. Apply. Phys. 1994, **33(7A)**, 3942-3946

18-)Sinta, R. Gaudiana, R.A., Minns, R.A., Rogers,H.G. Macromolecules
1985,**18**,1058

19-)Gabino A. Carriedo, Lucia Fernandez-Catuxo, F.J. Garcia Alonso, Paloma
Gomez Elipe, Pedro Gonzales Macromolecules, 1996, **29**, 5320-5325



ÖZGEÇMİŞ

1971 yılı Sivas doğumlu. İlkokul dördüncü sınıftan itibaren tahsil hayatının tamamı İstanbul'da geçti. 1992 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. Özel sektörde; polimer, cam sanayii, boya sanayii gibi çeşitli dallarda çalıştı. 2000 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde Kimya Bölümünde Yüksek Lisansa başladı.

