

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

**BİTKİSEL KÖKENLİ POLİÜRETANLARIN
ELEKTROLİT ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Murat DEMİR**

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Dr.Öğr.Üyesi Kemal KARADENİZ

Haziran 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİTKİSEL KÖKENLİ POLİÜRETANLARIN
ELEKTROLİT ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Murat Demir


Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 12/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

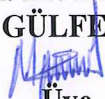
Dr. Öğr. Üyesi Kemal
KARADENİZ

Jüri Başkanı



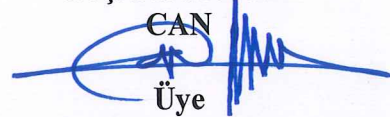
Prof. Dr. Mustafa
GÜLFEN

Üye



Doç. Dr. Mustafa
CAN

Üye



BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Murat DEMİR

Haziran, 2019

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın her aşamasında ilgi, hoőgörü ve manevi desteğini esirgemeyen beni yönlendiren değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Kemal KARADENİZ'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tüm deneysel çalıőmalarım boyunca destek, her türlü malzeme ve madde konularında yardımını esirgemeyen, Sn.Yakup alıkoğlu'na Sn.Aynur Özşeker'e, Sn. Ertuęrul Yeőilbaę'a ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tüm çalıőmalarım sırasında yaőadığım sıkıntı ve zorluklarda yardımını hiçbir zaman esirgemeyen Sn. Av. Elif Şahin'e ve aileme en içten samimiyetimle teşekkür ederim. İsimlerini sayamadığım ancak tezimin oluşum aşamasında yardımlarına başvurduğum diğer çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
1.1. Literatür Araştırması Özeti	2
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Polimer Elektrolit	4
2.1.1. Taşıdıkları iyon yüküne göre polimer elektrolitler	5
2.1.1.1. Proton ileten polimer elektrolitler	5
2.1.1.2. Alkali iyon ileten polimer elektrolitler.....	6
2.1.2. Polimer elektrolit çeşitleri.....	7
2.1.2.1. Katı polimer elektrolit.....	7
2.1.2.1.1. PEO (poli(etilen oksit)) bazlı elektrolitler.....	8
2.1.2.1.2. PAN (poliakrilonitril) bazlı elektrolitler.....	9
2.1.2.1.3. PMMA (poli (metil metakrilat)) bazlı elektrolitler	9

2.1.2.1.4. PVdF (poli(vinilidin florid)) bazlı polimer elektrolitler	9
2.1.2.2. Polimer jel elektrolit.....	9
2.2. Polimerlerde İletkenlik	10
2.2.1. İyonik iletkenlik.....	14
2.3. Poliüretanlar... ..	15
2.3.1. Poliüretan uygulamaları.....	17
2.3.2. Poliüretan reaksiyonları için temel bileşenler.....	18
2.3.2.1. İzosiyanat	18
2.3.2.1.1. İzosiyanat polimerizasyonu.....	19
2.3.2.2. Polioller	20
2.3.2.2.1. Poliester polioller	20
2.3.2.2.2. Polieter polioller	20
2.3.2.2.3. Zincir uzatıcılar (chain extanted)	21
2.4. Biyo Bazlı Poliüretan Elektrolit	22
2.4.1. Trigliserid yağ bazlı poliüretanlar.....	22
2.4.1.1. Bitkisel bazlı polioller.....	23
2.5. Soya Yağı ve Polimerizasyonu	25
2.6. Soya Bazlı Polioller.....	26
BÖLÜM 3.	
MATERYAL METOT	28
3.1. Kullanılan Materyal, Yöntemler ve Analizler	28
3.2. Deneysel Çalışmalar	29
3.2.1. Soya yağının epoksitlendirilmesi.....	29
3.2.2. Tiyoglikolik asit bazlı polioller sentezi (PTGA).....	29
3.2.3. Glikolik asit bazlı polioller sentezi (PGA).....	30
3.2.4. PGA ve PTGA'dan poliüretanların sentezi	31
3.2.5. Poliüretan polimer elektrolitlerin hazırlanması	32
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL BULGULAR	34

4.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopi.....	34
4.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi.....	39
4.3. X-Ray Kırınım Analizi (XRD).....	41
4.4. İyonik İletkenlik	43
BÖLÜM 5.	
SONUÇ VE ÖNERİLER	49
KAYNAKLAR.....	50
ÖZGEÇMİŞ	57

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
ESBO	: Epoxidized soy based oil
FTIR	: Infrared Spektroskopisi
GA	: Glikolik asit
MDI	: 4,4-metilenebis (fenilizosiyanat)
PGA	: Glikolik asit bazlı poliol
PTGA	: Tiyoglikolik asit bazlı poliol
PUEGA	: Glikolik asit bazlı poliüretan elektrolit
PUETGA	: Tiyoglikolik asit bazlı poliüretan elektrolit
PUGA	: Glikolik asit bazlı poliüretan
PUTGA	: Tiyoglikolik asit bazlı poliüretan
TGA	: Tiyoglikolik asit
XRD	: X-Ray Kırınım Analizi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Polimer elektrolit ve polielektrolit yapıları.....	5
Şekil 2.2. İyon taşınımı için önerilen mekanizmalar	6
Şekil 2.3. Polimer matrisinde iyonik taşınım.	10
Şekil 2.4. Konjüge çift bağ.....	11
Şekil 2.5. Poliasetilen zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu [43].....	12
Şekil 2.6. İletken (a), yarı iletken (b) ve yalıtkan (c) maddelerde band aralığı	12
Şekil 2.7. Polimer zincirleri arası yük atlaması.	13
Şekil 2.8. Farklı ortamlarda çözünmüş iki tuzun karşılaştırılması.....	14
Şekil 2.9. Polimer zincirlerinin hareketliliği ve sıklık arasındaki ilinti eğrisi [52]...	15
Şekil 2.10. Üretan yapısı	15
Şekil 2.11. Poliüretanın Şematik gösterimi [55]	16
Şekil 2.12. Diizosiyanat Yapıları.....	19
Şekil 2.13. İzosiyanatlardan dimer oluşumu.....	19
Şekil 2.14. Trimer izosiyanat oluşumu.....	19
Şekil 2.15. Poliester polioller oluşum reaksiyonu.....	20
Şekil 2.16. Polieter polioller.....	21
Şekil 2.17. Sert kısımdaki hidrojenlerin zincir uzatıcı etilen glikol ile temasları.....	21
Şekil 2.18. Trigliserit.....	22
Şekil 2.19. Doğal olarak oluşan hidroksile ve epoksidize yağ asitlerinin yapıları. ...	23
Şekil 2.20. Bitkisel yağ bazlı poliollere ortak yollar.....	25
Şekil 2.21. Soya yağı Olası polimerizasyon reaksiyonu.....	26
Şekil 3.1. ESBO'nun halka açma reaksiyonları PTGA ve PGA oluşumu	30
Şekil 3.2. PUTGA, PUGA sentezi için önerilen rota	32
Şekil 3.3. Li ⁺ iyonu ve PUGA, PUTGA arasında önerilen kompleks oluşumu	33
Şekil 4.1. PUGA IR Verileri.....	35

Şekil 4.2. PUEGA-%5 IR Verileri	35
Şekil 4.3. PUEGA-%10 IR Verileri	36
Şekil 4.4. PUEGA-%30 IR Verileri	36
Şekil 4.5. PUTGA IR Verileri	37
Şekil 4.6. PUETGA -%5 IR Verileri	37
Şekil 4.7. PUETGA -%10 IR Verileri	38
Şekil 4.8. PUETGA -%30 IR Verileri	38
Şekil 4.9. PUGA ve PUTGA DSC Grafiği.....	39
Şekil 4.10. PUEGA %30 DSC Grafiği.....	40
Şekil 4.11. PUETGA %30 DSC Grafiği	40
Şekil 4.12. PUTGA ve PUGA XRD Grafiği	41
Şekil 4.13. PUEGA-%30 XRD Grafiği	42
Şekil 4.14. PUETGA-%30 XRD Grafiği	42
Şekil 4.15. PUETGA-%5 Ait İyonik İletkenlik Grafiği.....	44
Şekil 4.16. PUEGA-%10 Ait İyonik İletkenlik Grafiği	45
Şekil 4.17. PUEGA-%20 Ait İyonik İletkenlik Grafiği	45
Şekil 4.18. PUEGA-%30 Ait İyonik İletkenlik Grafiği	46
Şekil 4.19. PUETGA-%5 Ait İyonik İletkenlik Grafiği.....	46
Şekil 4.20. PUETGA-%10 Ait İyonik İletkenlik Grafiği.....	47
Şekil 4.21. PUETGA-%20 Ait İyonik İletkenlik Grafiği.....	47
Şekil 4.22. PUETGA-%30 Ait İyonik İletkenlik Grafiği.....	48

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Bazı Seçilmiş Polimerler ve Kimyasal Özellikleri	8
Tablo 4.1. PUEGA'nın Çeşitli Konsantrasyonlarda Oda Sıcaklığındaki İletkenliği..	43
Tablo 4.2. PUETGA'nın Çeşitli Konsantrasyonlarda Oda Sıcaklığındaki İletkenliği	44

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Polimer elektrolit, iyonik iletkenlik, glikolik-tiyoglikolik asit, bitkisel kökenli poliüretan elektrolit

Bu çalışmada, epoksilenmiş soya yağının epoksi halka açılması yapılarak biyo kökenli polioller ve üretilen polioller kullanılarak poliüretan elektrolitler sentezlenmiştir. Elde edilen biyo kökenli poliollerden poliüretan eldesinde iyonik iletkenliği artırma adına lityum perklorat LiClO_4 tuzu eklenmesiyle sentezlenen biyo bazlı poliüretan elektrolitler ilk kez bildirilmiştir. Halka açılması tiyoglikolik asit (TGA) ve glikolik asit (GA) ile yapılarak poliüretan sentezinde kullanılmıştır. Tiyoglikolik asit ile elde edilen PTGA ve glikolik asit ile elde edilen PGA 4,4'-metilenbis(fenil izosiyanat)(MDI) ile reaksiyona sokularak biyo kökenli poliüretanlar ve ayrıca aynı reaksiyona lityum perklorat LiClO_4 tuzunun değişik derişim oranlarında ilavesiyle biyo kökenli farklı poliüretanlar sentezlenmiştir. Bu bileşikler FT-IR, XRD, DSC ile yapıları belirlendi ve iletkenlik ölçümü paralel plaka kapasitör metodu ile 4Hz-8MHz aralığında ölçüldü. Aynı poliöl/MDI oranına sahip %0, %5, %10, %20, %30 lityum perklorat LiClO_4 tuzu içeren poliüretanlarda lityum perklorat oranı arttıkça iletkenliğin arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek lityum perklorat derişime sahip PGA bazlı poliüretan elektrolitin iletkenlik değeri $4,8 \times 10^{-7}$ S/cm, PTGA bazlı poliüretan elektrolitin iletkenlik değeri $1,45 \times 10^{-6}$ S/cm olarak ölçülmüş iletkenliğin PTGA bazlı poliüretan elektrolitte daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

INVESTIGATION OF ELECTROLYTE PROPERTIES OF BIO-BASED POLYURETHANES

SUMMARY

Keywords: Polymer electrolyte, ionic conductivity, glycolic-thioglycolic acid, vegetable based polyurethane electrolyte.

In this study, epoxised soybean oil was made to the epoxy ring and bio-based polyols were synthesized and polyurethane electrolytes are synthesized using the obtained polyols. To increase ionic conductivity of bio-based polyurethane electrolytes, lithium perchlorate LiClO_4 additive bio-based polyurethane electrolytes have been synthesized and reported for the first time. It was used in polyurethane synthesis by making the ring opening with thioglycolic acid (TGA) and glycolic acid (GA). Bio-derived polyurethanes were obtained by reacting with 4,4'-methylenebis (phenyl isocyanate) (MDI) with PTGA, PGA and in addition, different bio-based polyurethane was synthesized by the addition of lithium perchlorate LiClO_4 salt at different concentration rates in the same reaction. The structures of these compounds were determined with FT-IR, Xrd, DSC and conductivity measurements were made in the range of 4Hz-8MHz by using the parallel plate capacitor method. Same polyol/MDI ratio %0, %5, %10, %20, %30 lithium perchlorate LiClO_4 salt containing polyurethane has been observed to increase conductivity as the rate of lithium perchlorate increased. PGA based polyurethane electrolyte conductivity with the highest lithium perchlorate concentration was measured as $4,8 \times 10^{-7}$ S/cm, PTGA $1,45 \times 10^{-6}$ S/cm. It was observed that the conductivity of TGA based polyurethane was higher than that of GA-based polyol.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Teknolojinin hızla gelişmesi ve dünya nüfusundaki artış enerji ve hammaddeye duyulan bağımlılığı daha üst seviyeye taşımaktadır. Talebin bu kadar büyük olmasının yanında kullanım yoğunluğuna bağlı olarak doğal kaynakların azalması muadil olabilecek hammadde arayışına sebep olmuştur. Kimya sanayiinin gelişmesiyle polimer alanındaki çalışmalar artmış ve bu talebe cevap verebilecek ürünlerin elde edilmesi mümkün görülmüştür. Polimerlerde işlenebilme ve maliyet avantajlarının yanı sıra iletken özelliğe sahip olabilmeleri onları günlük yaşamda, bilimsel çalışmalarda ve endüstride kullanılan materyallerin yapı taşlarından biri haline getirmiştir.

Polimer türevi olan poliüretanlar genellikle petrol bazlı polioller ve izosiyanatlardan yapılırlar ve yaygın uygulamalara sahiptir. Polioller poliüretan sentezinde önemli bir bileşendir. Yenilenebilir malzemelerin kullanımı küresel sürdürülebilirliğe ve küresel ısınma gazlarının azalmasına katkıda bulunur. Bitkisel ve hayvansal kökenli yağlar kimya endüstrisinde yenilenebilir hammaddelerin mevcut tüketiminin en büyük oranını paylaşmaktadır. Daha doğal olarak yararlı yenilenebilir malzemelerden biri doğal yağlardır. Soya yağı, hazırlanmış sebze bazlı polioller için kullanılan daha çok yönlü, daha az maliyetli, yenilenebilir ve çevre dostu bir bileşendir. Soya bazlı polioller de potansiyel olarak düşük maliyetli malzemelerdir ve çevre üzerindeki etkileri azdır.

Polimerler başlangıçta yalıtkan olarak bilinsede üzerinde yapılan çalışmalar neticesinde polimerlerin iletkenlik özelliklerinin geliştirilebileceği anlaşılmıştır. Polimerlerin elektrolit özellik kazanmalarıyla, polimer elektrolitler meydana gelmiştir. Aynı şekilde bir polimer türevi olan poliüretanlardan da poliüretan polimer elektrolitler elde edilmiştir. Bunlarla ilgili olarak detaylı bilgi ikinci bölümde paylaşılacaktır.

1.1. Literatür Araştırması Özeti

Bhadra ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada; farklı metodlar kullanarak polianilini (PANI) toz, nanofiber ve ince film halinde sentezlemişlerdir. PANI için elektriksel iletkenlik mekanizması, iletkenliği etkileyen faktörler ve mümkün uygulama alanlarını tartışmışlardır. Sonuç olarak; elde edilen PANI'lerin özelliklerinin hazırlama metoduna bağlı olarak değiştiği ayrıca heterojen sistemlerde PANI'nin bir kısmının kristal bir kısmının ise amorf bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Kristal yapıda olanların metalik özellik gösterdiği ve iletkenliklerinin elektronların delokalizasyonu (elektron π - sisteminin konjugasyon uzunluğu) veya polaronların oluşumundan sonra yüklerin taşınımı ile gerçekleştiği gözlenmiştir. Metalik kısmı çevreleyen amorf kısımlarda PANI iletkenliğinin azaldığı ve iletkenliğinin molekül ağırlığı, oksidasyon seviyesi, moleküler diziliş, kristalinite yüzdesi ve doping derecesine bağlı olduğu görülmüştür. Farklı çeşitlerde dopantlar kullanarak PANI iletkenliği ve işlenebilirliğinin geliştirilebileceğini ve PANI'nin kimyasal ve elektriksel özellikleri nedeni ile elektronik, termoelektrik, kimyasal, elektrokimyasal, membran ve sensör olmak üzere daha birçok alanda kullanılabileceğini belirtmişlerdir [Bhadra ve ark., 2009].

Choi ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada; yeni bir CP aktüatör (iletken polimer erişim düzeneği) tamamen polimerik olarak iki polipirol (PPy) film elektrot arasına poliüretan (PU) bazlı katı bir polimer elektrolit (SPE) yerleştirerek oluşturmuşlardır. Bunun için önce uygun bir metodla üç çeşit PU elastomeri sentezlemişlerdir. Daha sonra çözelti dökme (casting) metodu ile farklı $Mg(ClO_4)_2$ konsantrasyonlarında SPE filmler hazırlamışlardır. Oksidant olarak $FeCl_3$ kullanarak SPE filmlerin üzerine PPy'nin kimyasal polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Ancak bu metodun diğer kimyasal yöntemlerden farkı PPy'nin polimerizasyonunun yığın değil, yüzey polimerizasyonu olarak gerçekleştirilmesidir. Elde edilen PU ve SPE filmlerin karakterizasyonu için FTIR ve DSC analizlerini uygulamışlardır. Sonuç olarak; tuz konsantrasyonunun artışı ile tüm CP aktüatörlerin yerdeğişiminin azaldığı görülmüştür. Bunun nedenini camsı geçiş sıcaklığının (T_g) artışı ile SPE filmin bükülebilirliğinin azalmasına bağlamışlardır. Aktüatördeki maksimum yerdeğişiminin

ağırlıkça % 5 tuz konsantrasyonunda gerçekleştiği görülmüştür. Bu çalışma ile yeni CP aktüatörün havadaki çalışmaları için uygun olduğunu belirtmişlerdir.

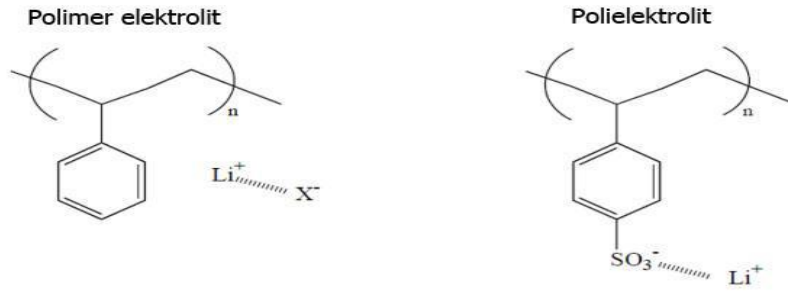
Wong ve arkadaşları (2014) Yeni biyo-bazlı polimer elektrolit, ana şarj taşıyıcısı olarak LiClO_4 ile sentezlendi. Başlangıçta, poliüretan- LiClO_4 polimer elektrolitleri prepolimerizasyon yöntemi ile farklı NCO/OH oranları ile sentezlenmiş ve pu1, PU2, PU3 ve PU4 olarak etiketlenmiştir. FT-IR, DSC, SEM testleri uygulanmıştır. Bu araştırma, poliüretandaki NCO içeriğinin, bu polimer elektrolitin iyonik iletkenliğini etkilemede önemli bir rol oynadığını kanıtlamaktadır.

İbrahim ve arkadaşları (2015) yenilenebilir bir kaynak olarak hint yağı bazlı polimer poliüretan, elektrokimyasal cihazlar için polimer elektrolit bir uygulama olarak sentezlemişlerdir. Poliüretan, bir polimer elektrolit filmi oluşturmak için LiI ve NaI ile farklı ağırlıklarda eklenmiştir. Filmler, zayıflatılmış toplam yansıma-Fourier dönüşümü Kızılötesi spektroskopisi, dinamik mekanik analiz, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, doğrusal süpürme voltametri ve aktarım sayısı ölçümü ile karakterize edilmiş. Bu karakterizasyonlar ile hintyağı bazlı poliüretan polimer elektrolitlerin elektrokimyasal cihazlar için alternatif membran olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğunu göstermişlerdir.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimer Elektrolit

Bünyesinde mevcut olan serbest iyonlar vasıtasıyla iyon ileten malzemelere elektrolit denir. Kimyasal yapılarına göre inceleme yapıldığında elektrolitler organik ve inorganik olmak üzere iki ayrı şekilde gruplandırılır. İnorganik elektrolitler mekanik deformasyonlara karşı yetersiz bulunmaları sebebiyle organik/inorganik ortak sistemlerine yönelimi arttırmıştır. Organik ve inorganik elektrolitlerin her ikisi kendi içlerinde proton ve alkali iyon iletenleri olmak üzere iki ayrı gruba ayrılır. Organik elektrolitlerin çoğunluğunu polimer elektrolitler oluşturur. İlgili tuzların bu işlem için müsait matriks içerisine eklenerek iletkenlik özelliği kazandırılmasıyla oluşturulan elektrolit sistemlere polimer elektrolitler denilmektedir [1,2]. Polimer elektrolit performansını iyon taşıma matriksini oluşturması sebebiyle büyük ölçüde polimer kısım belirler. Polimer zincirlerinin hareketliliği polimer elektrolitin iletim davranışını etkilemektedir [3]. Polimer elektrolitte, iletkenliğin ortam ve alt ortam şartlarında yüksek olması [4], mekanik mukavemet açısından güven vermesi, termal ve elektrokimyasal stabiliteye sahip olması ve elektrot ile uyumlu bu tür çalışmalara uygulanabilir olması arzu edilen özellikleridir [5,6]. Mevcut hallerine göre polimer elektrolitler, polielektrolit ve polimer elektrolitler olacak şekilde iki gruba ayrılır. Polielektrolitte iyon verme ya da iyon değişimi işlemlerini sağlayan bölgeler yapısında hazır olarak bulunurken polimer elektrolitte ise gerekli tuzun polimer yapıda çözünmesi neticesinde iyon aktarımı gerçekleşmektedir.



Şekil 2.1. Polimer elektrolit ve polielektrolit yapıları [1,2]

Polimer elektrolit ve polielektrolit yapıları Şekil 2.1.'de görsel olarak belirtilmiştir [1,2].

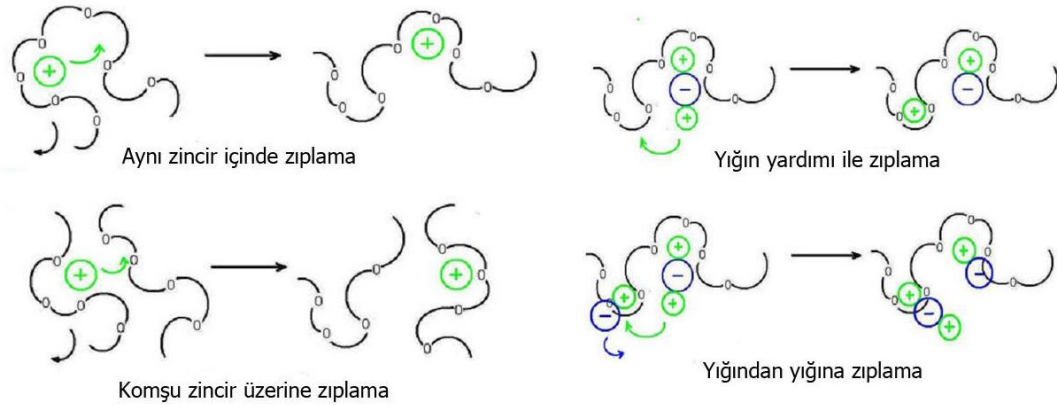
2.1.1. Taşıdıkları iyon yüküne göre polimer elektrolitler

Taşıdıkları iyon yüklerine göre polimer elektrolitler proton ileten ve alkali iyon ileten polimer elektrolitler olarak ikiye ayrılır.

2.1.1.1. Proton ileten polimer elektrolitler

Proton, elektronik kabuk bulunmayan tek iyon olduğu için benzersizdir. Bu nedenle, ortamının elektron yoğunluğu ile güçlü bir şekilde etkileşime girer. Proton taşıma fenomenlerinin geniş çeşitliliğe sahip olması proton iletim mekanizmalarının açıklanması adına ilgi uyandırmıştır. Bu elektrolit türünde yükü taşıyan kısım polimere kovalent olarak bağlıdır. Buradan da bir polielektrolit yapının olduğu anlaşılmaktadır. En iyi iletkenlik gösterenler içinde sülfonik asit bulunduranları olarak söylenebilir. Bunlara örnek olarak; Perflorosülfonik asit (Nafion), Poli (2-akrilamido 2-metil propan sülfonik asit) (PAMPSA), polisitiren sülfonik asit (PSS), polipolietilen sülfonik asit (PESA) verilebilir. Kimyasal ve elektrokimyasal stabilite ,iyon iletimi ,yüzeyler arası kontakt ve kolay pigment ekleme gibi özelliklerin hepsini barındırması dolayısıyla, Poli (2-akrilamido 2-metil propan sülfonik asit) (PAMPSA) diğerlerinden daha önemli bir konumdadır [7]. Bu konuda PAMPSA'ya yüzeyler arası kontakt ve

kolay pigment ekleme dışındaki diğer özellikleri göstermesi dolayısıyla en yakın Nafion® dan bahsedilmelidir. Diğer ismi geçen polielektrolitlerde ise kimyasal ve elektrokimyasal stabilite konusunda yetersizlikler mevcuttur [8].



Şekil 2.2. İyon taşınımı için önerilen mekanizmalar [2]

Şekil 2.2.'de aynı veya komşu zincir üzerine ya da zincir üzerindeki yığınlara zıplama yapılmasıyla hareket edilmesi görsel olarak belirtilmiştir [2].

2.1.1.2. Alkali iyon ileten polimer elektrolitler

Alkali iyon ileten polimer elektrolitleri proton iletenlere göre ayrı kılan özellik polimer matrisinde gerekli tuzun çözümüyle iyonik iletkenliğe sahip olmasıdır. Bu durumdan bir polielektrolit yapı değil de polimer elektrolit bir yapının mevcut olduğu anlaşılmaktadır. Çok sayıda matris bulunmasına rağmen en çok çalışma Polietilen oksit (PEO) adına yapılmıştır. İyonik tuzların içinde çözünmesiyle alkali iyon ileten polimer elektrolit elde edilir [9,10]. NaSCN, KCF₃SO₃, LiClO₄ gibi tuzlar kullanılabilir. Bu bileşimler için lityum içerikli tuzlar yine daha ön plandadır. Polimer bazda iletim adına mekanizma konusundaki belirsizlik devam etsede bu konu hakkında yapılmış öneriler mevcuttur.

2.1.2. Polimer elektrolit çeşitleri

Polimer elektrolitlerden ;

- katı polimer elektrolit
- jel polimer elektrolit

olarak iki başlık altında bahsedebiliriz.

2.1.2.1. Katı polimer elektrolit

Katı polimer elektrolit polar polimer matrisinde inorganik tuzlar çözünmesi ile oluşur. Yüksek enerji yoğunluklu piller, elektrokromik cihazlar, sensörler ve yakıt hücreleri gibi modern uygulamalardaki polimer elektrolit seçiminde yapısal morfolojik ve elektriksel özellikler belirleyici olmuştur [11,12].

Polimer elektrolit için ana polimer seçimi iki faktöre bağlanmıştır. Bunlardan birincisi kordinasyonu oluşturmak için yeterli büyüklükte bir elektron donör kuvveti ile polar grupların mevcut olması. İkincisi ise bağ rotasyonlarına düşük şekilde engel olunmasıdır [13]. Polimer elektrolit hem kristal hem amorf bölgeden oluşmaktadır. İyon taşınımı genel olarak kristal bölgeye nazaran amorf bölgede gerçekleşmesine karşın polimer elektrolitte kullanılan polimerler ve materyaller yarı kristalindir [14,15].

Amorfluklarına, yapılarına ve camsı geçiş sıcaklıklarına göre polimerleri karakterize edebiliriz [16]. Camsı geçiş sıcaklığını üstünde hareketli durumda olan polimer zincirleri bu sıcaklığın altında rijit halde ve hareketsizdirler. Camsı geçiş sıcaklığı değeri üstü bütün polimerler amorf yapıdadır. Bu bilgilere göre Tablo 2.1.'de seçilmiş belirli polimerlerin yapı ve bazı özellikleri paylaşılmıştır.

Tablo 2.1. Bazı Seçilmiş Polimerler ve Kimyasal Özellikleri[17]

Polimer	Tekrar eden birimler	Camsı Geçiş Sıcaklığı, T _g (°C)	Erime Noktası, T _m (°C)
Poli(etilen oksit)	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n -$	-64	65
Poli(propilen oksit)	$-(\text{CH}(-\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_n -$	-60	-
Poli[bis(metoksi etoksietoksit)-fosfozin]	$-[\text{N}=\text{P}(-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3)_2]_n -$	-83	-
Poli(dimetiloksan)	$-\text{[SiO}(-\text{CH}_3)_2]_n -$	-127	-40
Poli(akrilonitril)	$-(\text{CH}_2\text{CH}(-\text{CN}))_n -$	125	317
Poli(metil metakrilat)	$-(\text{CH}_2\text{O}(-\text{CH}_3)(-\text{COOCH}_3))_n -$	105	-
Poli(vinil klorit)	$-(\text{CH}_2\text{CHCl})_n -$	82	-

Yaygın olarak kullanılan polimer elektrolit matriksleri polimer matrisinin lityum metaliyle birleşmesi sonucu oluşan batarya sistemleri sıvı iletken matrislere göre daha viskoz yapıdadır. Performans ve mekanik özellik açısından daha az sorun yaşandığı söylenebilir. İletim performansı açısından matriks içinde tuzların yeterince çözünmemesi ya da kristallenmesi olumsuz etki yaratır. İletimi arttırma adına amorf polimer elektrolitlere segmentel hareketi arttıracak yumuşatıcılar katılabilir [18,19,20].

2.1.2.1.1. PEO (poli(etilen oksit)) bazlı elektrolitler

Yüksek molekül ağırlıklı poli(etilen oksit) (PEO) ve lityum tuzları örneğin LiClO, LiAsF ve LiBF arasındaki komplekslerin şarj edilebilir lityum içeren pillerde iyonik iletken ortam olarak verimli bir şekilde kullanılabilir [21,22]. PEO bazlı polimerlerin lityum tuzlarını çözebilmeleri polimer zincir üzerindeki oksijen atomlarının elektron donörü gibi davranıp lityum iyonlarına koordine olmasından kaynaklanmaktadır [23,24,25,26].

2.1.2.1.2. PAN (poliakrilonitril) bazlı elektrolitler

Akrilonitril yapı olarak yüksek mol kütleye sahip polimer verebilen bir monomer yapısıdır. Radikal zincir polimerizasyonu ile poliakrilonitril polimeri oluşturulabilir. Polimer yapısı yüksek sıcaklıklarda fiziki tahribata uğramayıp erimezken kimyasal yapısında değişiklikler meydana gelmektedir [27].

2.1.2.1.3. PMMA (poli (metil metakrilat)) bazlı elektrolitler

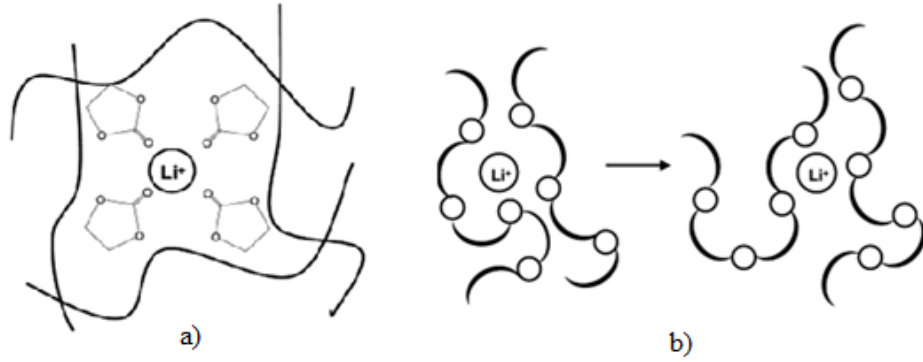
Akrilik asitin bulunmasıyla türetilen metakrilik asitin metanolle reaksiyonu sonucu metil metakrilat ve bu eldenin polimerizasyonu ile PMMA üretilmiştir. En eski polimer yapılarıdır. Yığın ve radikal katılmanın yanı sıra anyonik mekanizmalarda polimerleşmesi mümkündür [28].

2.1.2.1.4. PVdF (poli(vinilidin florid)) bazlı polimer elektrolitler

Poli (viniliden florür) (PVDF), yüksek mekanik mukavemete ve yüksek asidik, kimyasal ve termal dirençlere sahip bir polimerdir [29,30]. Yine diğer bahsi geçen matris sistemler gibi yumuşatıcı katkısıyla iletkenliğinde artış gözlemlendiği çalışmalar bulunmaktadır.

2.1.2.2. Polimer jel elektrolit

Jel polimer elektrolitler bir polimer-tuz sisteminin belirli miktarda sıvı plastikleştirici veya çözücüyle birleştirilmesi sonucu oluşur [31]. Sıvı bir plastikleştirici veya çözücü uygulanması sebebiyle, lityum iyonlarının taşınması polimer zincirin segmentel hareketiyle etkin şekilde gerçekleşmezken şişmiş jel veya sıvı kısımda gerçekleşmektedir.



Şekil 2.3. Polimer matrisinde iyonik taşınım [31]

- a) Jel polimer elektrolitlerde,
b) Polimer elektrolitlerde

Jel polimer elektrolitte birçok matriksle çalışılmıştır. Genel olarak tek bir matrikse dayanan jeller arzu edilen özellikleri içerebilmektedir. Örneğin PAN tabanlı elektrolitler, lityum metal anotlarla temas ettikten sonra şiddetli pasivasyona maruz kalır [32]. PMMA tabanlı elektrolitler, düşük mekanik mukavemet sergilemektedir, PVC tabanlı elektrolitler, düşük iyonik iletkenliği ve lityum metal anotlara karşı uyumludur ve P(VDF-HFP) poli (viniliden florür-Co-heksafluoropropilen) dahil olmak üzere PVDF tabanlı elektrolitler Lityum metal anotlarla zayıf arayüzey özellikleri sergiler ve lityum ile flor arasında bir reaksiyon oluşması, güvenlik tehlikelerinden sorumlu olan LiF oluşumuna neden olur [33,34]. Yaygın olarak kullanılan polimer matrislerin özelliklerini iyileştirmek için karıştırma, kopolimerizasyon, çapraz bağlama ve birleştirme metodları kullanılabilir [35,36,37,38].

2.2. Polimerlerde İletkenlik

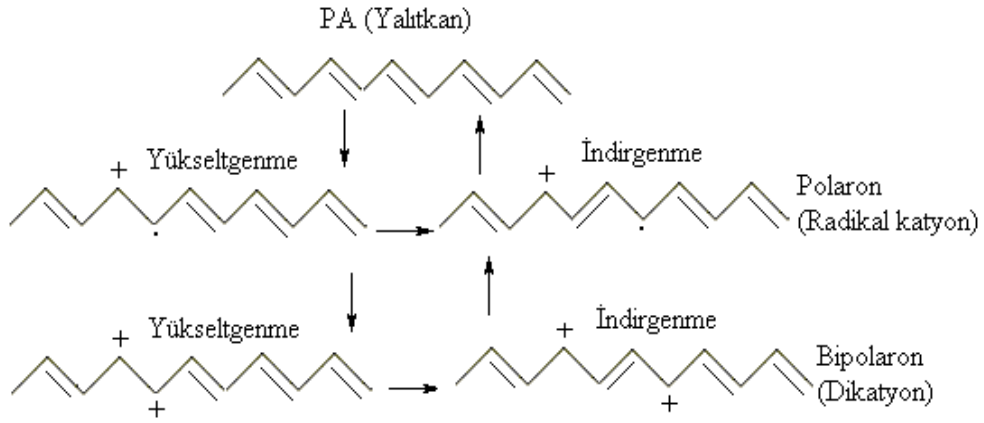
Yakın geçmişe kadar karbon bazlı polimerler iletim sağlamasından daha çok yalıtkan olması sebebiyle kullanılmaktaydı. İletken olarak metaller tercih edilmekteydi. Fakat zaman içinde metalin ağır ve pahalı olmasının yanı sıra korozyona uğraması yeni fikirlerin ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Polimer içerisine metal tuzları eklenmesiyle kazandırılacak iyonik iletkenliğin yanı sıra polimer içerisinde iyonik tuz

çözülmesiyle iyonik iletkenlik kazandırılması zaman içerisinde oluşturulmuş fikirlerdir. İletken özellik gösterebilmesi adına elektronların izlenen yol boyunca aktarımı için ilgili fonksiyonel gruplar bulunur. Zincir iskeleti boyunca ardışık tek ve çift bağ içeren yapılar bu grupları barındırabilir ve bu şekildeki yapılara iletken polimer denilir. İkili bağlar bir sigma (σ) bağı ve gezici olan bir pi (π) bağından meydana gelir. Bunlara konjuge çift bağlar denir. Şekil 2.4.'te konjuge çift bağ yapısı gösterilmiştir.



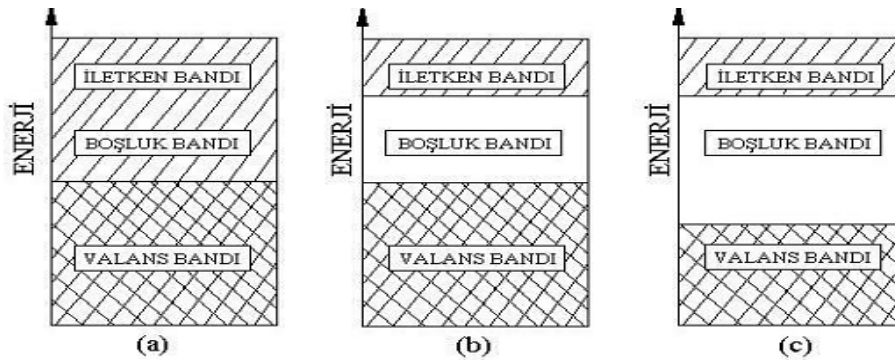
Şekil 2.4. Konjuge çift bağ

Bu durumdaki yapımında iletkenliği yeterli olmaz o yüzden katkı maddesi eklenerek iletkenlik yükseltilmeye çalışılır. Katılan madde elektron ve çukur bölge sayısını artırır. Çukur bölge komşu taraftan gelen elektronla doldurulduğunda yeni bir çukur bölge oluşur ve iletim bu şekilde sağlanır [39,40]. Konjuge çift bağ yapıları polimerlerde elektronik uyarı relaksasyona sebebiyet vermektedir. İki şekilde olan relaksasyonun birincisi zincir boyunca tek düze şekilde olurken ikincisi lokal olarak yapısal deformasyona neden olur. Bunlar sonucunda hata merkezleri olarak bilinen solitonlar oluşmaktadır [41]. Elektrokimyasal olarak ya da katkı maddesi ilavesiyle katkılamamanın aşırı olması durumunda polaron konsantrasyonu artarsa kendi arasında etkileşim sonucu polaronlar bipolaronları oluşturur. Bipolaronik hatalar solitonlardan farklı olarak başka zincirlere de atlama yapabilirler [42]. Şekil 2.5.'te Poliasetilen zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu gösterilmektedir.



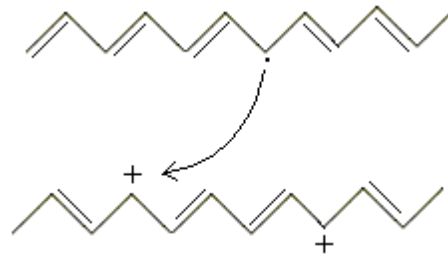
Şekil 2.5. Poliasetilen zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu [43]

Elektronik iletkenliğe band kuramıyla farklı bir yorum gelmiştir. Bağ oluşumu aşamasında meydana gelen enerji düzeylerinden birisi boş olan antibağ orbitali diğeri ise iki elektronlu bağ orbitalidir. Antibağ enerji düzeyleri daha yüksek olduğundan bağ orbitalleri enerji olarak antibağ enerjisine yükselebilir. Yeni elektron eklenen moleküle yeni bir bağ ve antibağ enerji düzeyi eklenmiş olur. Bu mantıkla bakıldığında molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin arttığı fakat orbital enerji düzeyleri arasındaki farkın azaldığı söylenebilir. Artan bağ orbitalleriyle bütün gibi görünen bir enerji bandı oluşur. Bu banda valens bandı denilir. Valens bandındaki elektronlar kolayca yer değiştirebilir. Aynı şekilde antibağlarda iletkenlik bandını oluşturur. İletkenlik ve valens bandı arasındaki boşluğa band eşiği burayı aşmak için gereken enerjiye de band eşik enerjisi denir. Yalıtkan ve iletkenlerde bulunan band aralığı Şekil 2.6.'da gösterilmektedir.



Şekil 2.6. İletken (a), yarı iletken (b) ve yalıtkan (c) maddelerde band aralığı

Elektriksel iletkenlikten çiftlenmemiş elektronlar yetkilidir. Çiftlenmemiş elektronlar valens ya da iletkenlik bandı ya da band eşiğinde yeni enerji düzeyinde bulunabilir. Gerekli enerjiye sahip olan valens bandının en tepesinde bulunan elektronlar band eşiğini aşarak iletkenlik bandının en taban kısmındaki enerji seviyelerinde yer alırlar. Bahsi geçen bağ eşiği yalıtkanlarda aşılamayacak derecede büyüktür. Bant eşik enerjisi yarı-iletkenlerde, yalıtkanlardan küçük iletkenlerden ise büyüktür. Yarı-iletken polimerlerde ısı ve ışık nedeniyle serbest haldeki elektronlar iletkenlik bandının en taban düzeyine geçmeleri mümkündür çünkü band eşikleri buna müsaittir. Polimerle yapılan elektron alışverişide serbest elektron oluşturma seçeneklerindedir. Polimere uygun yöntemlerle elektron verilmesi ya da alınması işlemine doplama denilmektedir. Bu işlemlerde kullanılan kimyasallara dopant adı verilir. Doplama yük taşıyıcıları miktarını artırır. Band eşik enerjisi polimere elektron verilmesiyle düşer. Maliyeti göz önüne alınarak en çok tercih gören doplama işlemleri gaz fazında olan, çözelti ortamında olan ve elektrokimyasal doping yöntemleridir. Genel olarak doping yöntemiyle iletkenlik sağlanmaya çalışılırken p-tipi doping yükseltgenme n-tipi doping indirgenme olarak adlandırılır. Dopantlar ya kuvvetli indirgen ya da kuvvetli yükseltgenlerdir [44,45]. Bir başka bahsi geçen kavram hopping olayıdır. Bu olayda yüklerin zincirden zincire hareketine dikkat çekilir. Yükseltgenme ve indirgenmeyle polimer zincirdeki iyonik yükün molekülden moleküle atlamasını anlatmaktadır. Transferler zincir, blok ve moleküller arasında olabilmektedir. Birbirine yakın konumdaki nötral ve yüklü solitonların etkileşmesiyle elektron kusurlu bölgeye atlamaktadır. Şekil 2.7.'de gösterilmektedir.

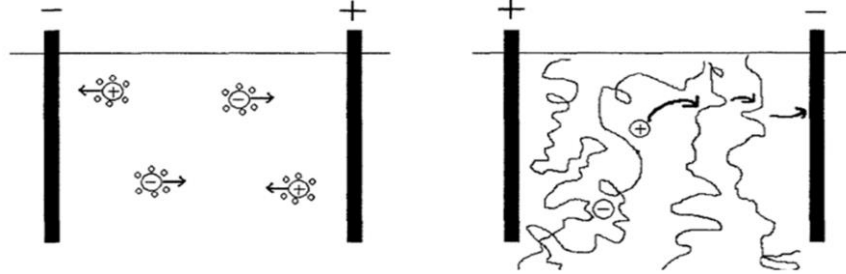


Şekil 2.7. Polimer zincirleri arası yük atlaması [44]

Nötral solitonlar yüklü olanlara göre kolayca hareketlenebilir [44].

2.2.1. İyonik iletkenlik

Tipik olarak, iyonik iletkenlik, etkili mobil iyon sayısı, temel elektrik yükü ve iyon hareketliliği ile orantılıdır [46]. Mobil iyonların etkili sayısı (serbest iyonlar), polimer konakçıdaki tuzun ayrışma derecesine bağlıdır. Genel olarak, kuru katı polimer elektrolitlerdeki iyon taşınımının, sadece cam geçiş sıcaklığının (T_g) üzerindeki amorf bölgelerde meydana geldiği ve zincirlerin segmental hareketinin iyonik iletkenlikte önemli bir rol oynadığı kabul edilmiştir [47,48]. NaCl nin elektrik iletim mekanizmasına dayalı bu çeşit polimerin iyonik iletim mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

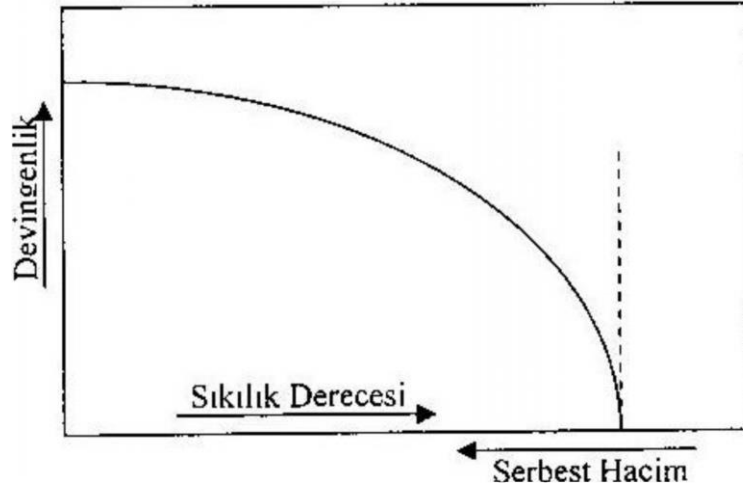


Şekil 2.8. Farklı ortamlarda çözünmüş iki tuzun karşılaştırılması

Şekil 2.8.'de sulu çözeltideki NaCl tuzunun iyonik iletkenliğinin polimerde çözünmüş bir tuzun iyonik iletkenliği ile karşılaştırılması gösterilmiştir [44]. Bu şartları da alçak kristalinite ve camsı geçiş sıcaklığı barındıran polimerler sağlar. Elektron verici bölgelere sahip ve tuzla kuvvetsiz bağ yapan polimer belli başlı tuzlarda katı çözücü olarak görev alabilirler. İletkenlik adına en büyük unsur tuzun iyonlarına ayrılabilmesidir [49]. Ortam elektrolitine ait anyon ve katyonların kuvvetli olmayacak şekilde bağlandığı polimer zinciri grupları polimerin ısı nedeniyle yaptığı hareketlenmelerle taşınacaklardır. Bu taşıma iyon aktarımı gibi gerçekleşecektir. Şayet elektriksel potansiyel etkisi olursa difüzyon tek yönlü olur [50].

PALS tekniğiyle iyonik iletkenlik mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır. PALS tekniği molekülün yapısındaki kusur ve boşlukları belirlemek için kullanılan yöntemdir. Boşluk hacmi/toplam hacim oranının camsı geçiş sıcaklığındaki farklılıkları göz önüne alınır [51]. Serbest hacim kesri nicelikleri hesaplanarak

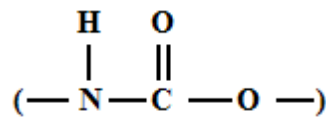
iletkenlik bulguları ve boşluk kesri arasında bağıntı kurulmaya çalışılır. Serbest hacim amorf polimerlerin hal değişim çalışmaları incelenirken sıklık derecesini belirleme adına ortaya çıkmıştır.



Şekil 2.9. Polimer zincirlerinin hareketliliği ve sıklık arasındaki ilişki eğrisi [52]

2.3. Poliüretanlar

Organik bir polimer olan poliüretanlarla ilgili ilk çalışmalar 1937 yılına dayanmaktadır. Alman bilim insanı Otto Bayer ve arkadaşları sıvı polieter ve sıvı izosiyanattan çoklu katma prensibiyle poliüretan elde etmişlerdir [53].

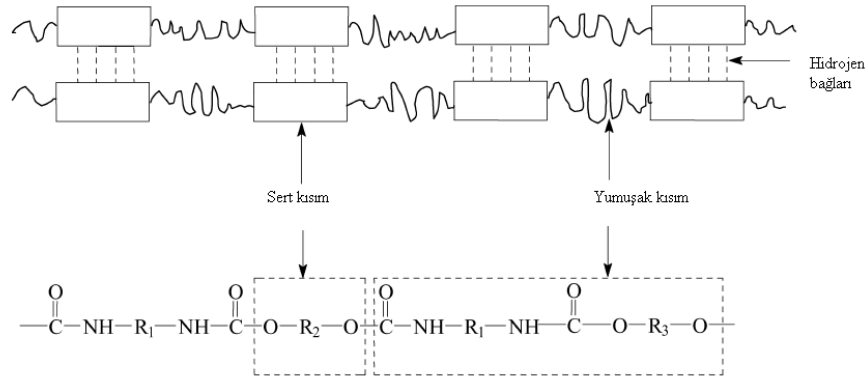


Şekil 2.10. Üretan yapısı

Maliyetlerindeki uygunluk ve kolay eldesi gibi sebepler göz önünde bulundurulunca polieter polioller poliüretan eldesinde hızla polester poliollerin yerini almışlardır. Yüksek molekül ağırlıklı poliüretanların üretimi için, reaktanlar olarak en az iki fonksiyonlu iki gruba ihtiyaç vardır [54]:

1) İzosiyanat grupları (poliizosiyanatlar) ile bileşikler ve

2) Aktif hidrojen atomları (polyethers, polyesterler, vb. bileşikler.)



Şekil 2.11. Poliüretanın Şematik gösterimi [55]

Poliüretan kimyası, İzosiyanat gruplarının aktif hidrojen içeren bileşiklerle reaksiyonlarına dayanır. İzosiyanatlar, bir veya daha fazla yüksek reaktif İzosiyanat grubuna sahip bileşiklerdir ($-N=C=O$). Bu gruplar, karbondan daha elektronegatif olan atomlara bağlı hidrojen atomları ile kolayca reaksiyona girerler [54].

Poliüretanlar izosiyanat olan sert ve polieter ya da poliester olan yumuşak iki bölgeden meydana gelmektedir. Katkı maddesi olarak eklenmesi yapı dayanıklılığını güçlendirmektedir. Bilindiği üzere termoplastik yapılar ısındığında yumuşayıp soğuduğunda sertleşmektedir. Termoplastik poliüretan yapıda sert ve yumuşak olmak üzere iki farklı ortam bulunmasından ısınma ve soğumada moleküller arası çekim kuvvetleri farklı ortamlar olmasından dolayı mikrofaz ayrım söz konusu olacaktır.

Moleküller arası etkileşim kuvveti yüksek olan grup içeren kısmın diğer kısımlardan uzamsal ayrılığı mikrofaz etki olarak tanımlanmaktadır. Poliüretanın yapısında sert kısımlar yumuşak bölgede dağınık halde bulur ve bu sert kısımlar çapraz bağlayıcı olarak davranarak yumuşak bölgelerle üretan bağları oluşturmuşlardır. Bu üretan bağları hidrojen bağları oluşturmuştur. Hatta sert bölgenin bir kısmı yumuşak bölge içinde çözülmüş haldedir. Kısa uzunluktaki diol ve izosiyanatlarla meydana getirilen poliüretanların çok sayıda üretan bağları olur. Bundan dolayı $-NH$ ve $C=O$ arasında yüksek miktarda hidrojen bağı bulunur. Yukarıda bahsi geçen aksine uzun yapıdaki diol ve izosiyanatla meydana gelen poliüretanın üretan bağ sayısında sertliğide düşüktür.

Elastomer kabiliyetinde belirleyici olan molekül ağırlığı, poliöl çeşidi, sert ve yumuşak bölge oranlarıdır [56,57].

2.3.1. Poliüretan uygulamaları

Poliüretanlar modern yaşamda birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Otomobil endüstrisinden ilaca kadar yaygın uygulamaları vardır. Mobilya, kaplamalar, yapıştırıcılar, köpükler, lifler, boya, elastomerler, yapay organ ve çeşitli tıbbi ekipmanların üretiminde kullanılırlar [58]. Yapıları, onları bu tür çeşitli uygulamalarda kullanılmaya uygun hale getirir. Poliüretanlar, sentezde kullanılan hammaddenin türünü değiştirerek farklı mekanik ve fiziksel özelliklerle elde edilebilir. Poliüretanlar günlük hayatımızda kullandığımız ürünlerin çoğunda bulunabilir. Mobilya, şilte, yatak takımı, halı dolgusu ve ev aletleri gibi birçok tüketici ürünü de dahil olmak üzere çeşitli ve yaygın uygulamalara sahiptirler [59]. Poliüretan, dayanıklı ve yaralanmayı önleyen masa üstü ve panel çevresine korunaklı kenarlar dökmek için mobilya yapımında da kullanılır. Bunlar okul, hastane ve banka mobilyalarında kullanılır. Günümüzün poliüretanları, geniş bir uygulama yelpazesinde iyi biyo uyumluluk, eğilme dayanıklılığı, yüksek mukavemet, yüksek aşınma direnci ve işleme çok yönlülüğü sağlamak için formüle edilmiştir. Bu nedenle, bir dizi tıbbi cihaz uygulamasında kullanılırlar. Bu özellikler, kardiyovasküler cihazlar, diyaliz cihazları, alerjik olmayan eldivenler, tıbbi giysiler, hastane yatakları ve cerrahi perdeler gibi çeşitli enjeksiyon kalıplı cihazlar da dahil olmak üzere tıbbi cihaz üreticileri tarafından sürekli olarak bulunan yeni uygulamaları desteklemede önemlidir. Tıbbi cihazlarda en yaygın kullanımı kısa vadeli implantlardır. Maliyet etkinliği, uzun ömür, tokluk ve yüksek stres/gerilme özellikleri gibi avantajların arzu edildiği çeşitli kullanımlar için uygundur. Rahatlıkları nedeniyle hastalar poliüretan tıbbi cihazları diğer malzemelerden daha kullanmayı tercih ederler. Ayrıca indwelling kateterler ve vasküler erişim gibi birçok yumuşak elastomerik tıbbi uygulamada kullanılırlar. Yumuşak poliüretanlar diğer yumuşak malzemelerden daha güçlü olduğundan, elastomerik tıbbi uygulamalar için benzersiz malzemelerdir [60].

Biyomedikal poliüretanlar, yeni cerrahi implantların ortaya çıkmasıyla bazı akut ve kronik sağlık zorluklarını ortadan kaldırmanın yolunu açabilir. Poliüretanlar, iyi biyo

uyumlulukları ve mekanik özellikleri nedeniyle kardiyovasküler ve diğer biyomedikal alanlarda popülerdir. Bu poliüretanların çoğu, tokluk, yırtılma direnci ve aşınma direnci ile birlikte elastomerik özelliklere sahiptir. Genellikle yapay kalp ve kalp pili kurşun yalıtımı gibi uygulamalarda kullanılmışlardır [61].

Ticari poliüretan ürünler genellikle sıvı izosiyanat bileşenlerinin sıvı poliol reçine bileşenleri ile reaksiyonları ile oluşur. Poliüretan köpük işleminde, süreçte iki büyük reaksiyon gerçekleşir:

- 1) poliüretan yapının üç boyutlu ağını oluşturmak için polimerizasyon reaksiyonu
- 2) poliüretan yapıyı polimerizasyon reaksiyonundan genişletmek için gaz üreten reaksiyondur [54].

2.3.2. Poliüretan reaksiyonları için temel bileşenler

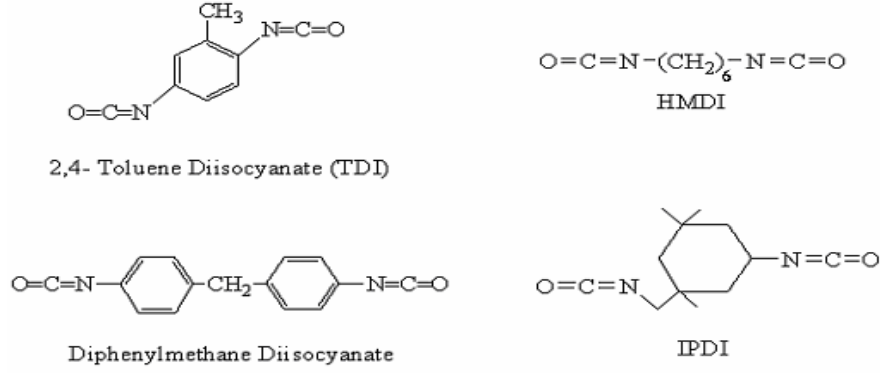
2.3.2.1. İzosiyanat

İzosiyanatlar, aromatik veya alifatik olabilen segmentli poliüretan elastomerlerdeki benzersiz ve temel monomerlerdir. Aromatik izosiyanatlar, ışıktaki alifatik izosiyanatlardan daha az stabildir. Böylece, alifatik izosiyanatlar poliüretan kaplamaları geliştirmek için kullanılır. Ayrıca, bir izosiyanat grubunun reaktivitesi de stereokimyaya bağlıdır [62,63,64,65].

Aromatik diizosiyanatlarla oluşturulan poliüretanlar ışıkla etkileşince sarı, alifatik diizosiyanatlarla meydana getirilen poliüretanlar ise olağan haldedir. İzosiyanatların ana kimyasal özelliği, alkoller, fenoller ve aminler gibi nükleofillere karşı yüksek reaktivitesidir. Bununla birlikte, bazı durumlarda bu yüksek reaktivite, özellikle neme karşı sorun yaratabilir [66].

Poliüretan endüstrisinde tercih gören en önemli aromatik izosiyanatlar TDI ve MDI'dir. Bununla ilgili olarak Şekil 2.12.'de Toluen diizosiyanat (TDI) ve difenilmetan diizosiyanat (MDI) ve başka önemli aromatik izosiyanatlar yer almaktadır [67,68].

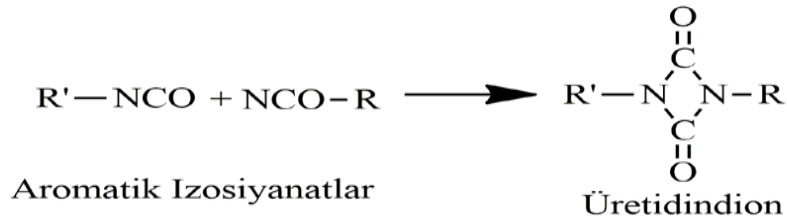
Poliüretanın özellikleri aslında poliöl tercihiyle belli olmasına rağmen, diizosiyanat belirlenirken etkil ve aynı zamanda uygulamaya müsait özellikte olmalıdır. Diizosiyanat tercihi, ışığa maruz bırakıldığında poliüretanın stabilitesinde yansır.



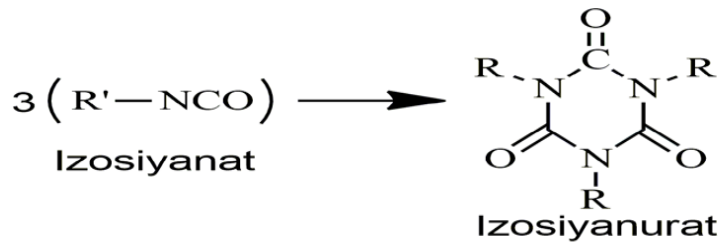
Şekil 2.12. Diizosiyanat Yapıları

2.3.2.1.1. İzosiyanat polimerizasyonu

İzosiyanatlar ortamda bilhassa bazik katalizör bulunması durumunda dimer ve trimer yapıları oluşturur [69].



Şekil 2.13. İzosiyanatlardan dimer oluşumu [69]



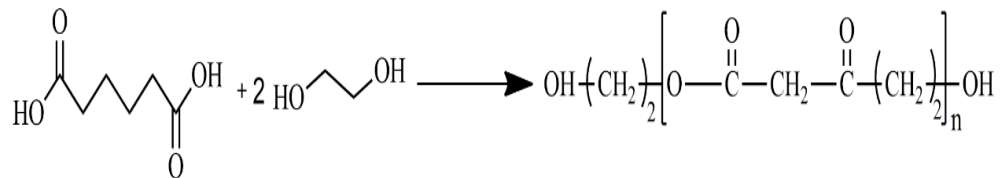
Şekil 2.14. Trimer izosiyanat oluşumu [69]

2.3.2.2. Polioller

Poliüretan polimer için ikinci temel bileşen polioldür. Polioller hidroksil uç grupları olan bileşiklerdir. Daha düşük molekül ağırlıklı bileşikler zincir uzatıcılar veya çapraz bağlayıcılar olarak hareket ederken, daha yüksek moleküler ağırlıklı polioller poliüretanların oluşumunun asıl temelidir. Bu yüksek molekül ağırlıklı polioller esas olarak iki ürün sınıfından elde edilir bunlar polieterler ve polyesterlerdir [67]. Poliollerin üretimi ağırlıklı olarak petrol ürünlerinden gerçekleşir. Fakat zaman içindeki maliyetleri ve doğa adına olan zararları göz önüne alındığında bu konuda çeşitli alternatifler aranması kaçınılmaz olmuştur. Yapılan araştırmalarla biyo bazlı poliollerin doğaya daha az zararlı olduğu ve maliyetinin daha düşük olduğu görülmüştür [70].

2.3.2.2.1. Poliester polioller

Poliester polioller önceleri çok tercih edilsede maliyetlerini yüksek oluşu sebebiyle zaman içinde kullanım yönü polieter poliollere dönmüştür. Şekil 2.15.'de poliester poliol oluşumu gösterilmiştir.

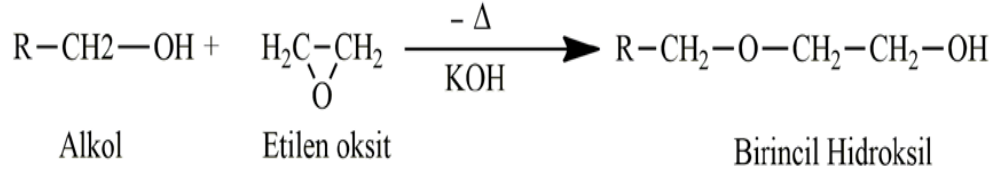


Şekil 2.15. Poliester poliol oluşum reaksiyonu

Poliesterlerin adipik asit ile etilen glikol, 1,4-bütadiendiol, 1,6-hekzandiol gibi diollerden eldesi sağlanır [69].

2.3.2.2.2. Polieter polioller

Polieter polioller şuan daha çok tercih edilen poliol çeşitidir. Oluşumu Şekil 2.16.'da gösterilmektedir.

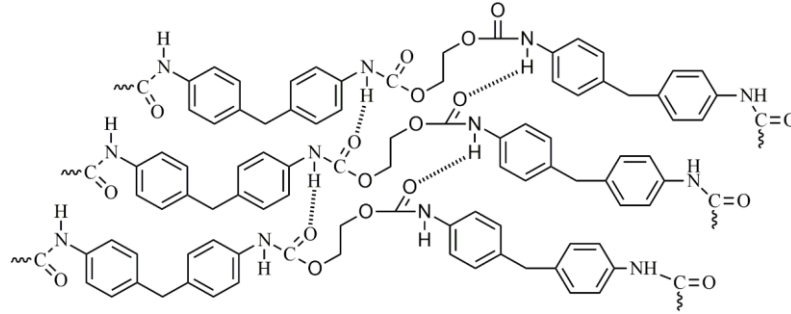


Şekil 2.16. Polieter polioller

Polieter polioller köpük çalışmalarında çokça kullanılmıştır. Günümüzde halen bu yönde çalışmalar devam etmektedir [71].

2.3.2.2.3. Zincir uzatıcılar (chain extant)

Zincir uzatıcılar, poliüretan sentezi sırasında prepolimer türlerini bağlamak için kullanılan düşük molekül ağırlıklı monomerlerdir [63,64]. Zincir uzatıcı ve diizosiyanat sert bölgenin özelliklerinin belirlenmesinde belirgin öneme sahiptir.



Şekil 2.17. Sert kısımdaki hidrojenlerin zincir uzatıcı etilen glikol ile temasları

Zincir uzatıcıları alkol ve amin olarak gruplandırmakta mümkündür. Aminler aktif NH grubu içerirler. Aminler aktif NH gruplarıyla izosiyanatların NCO gruplarıyla reaksiyon verip üre oluştururlar [72].

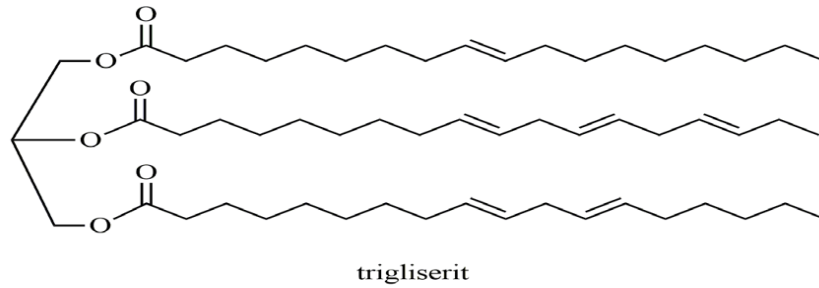
2.4. Biyo Bazlı Poliüretan Elektrolit

2.4.1. Trigliserid yağ bazlı poliüretanlar

Poliüretan üretimi için yerli bitkisel yağlar ürünlerinden elde edilen poliollerin kullanımı, sadece petrokimya yem stoklarının yükselen maliyetleri değil, aynı zamanda çevre dostu ürünler için geliştirilmiş bir kamu arzusu olarak 2004 civarında dikkat çekmeye başladı [73].

Doğal yağ trigliseritleri, boyalar, kaplamalar, yağlayıcılar vb. için bir hammadde olarak uzun süre kullanılmıştır. Son yıllarda, bu doğal yağlardan yapısal polimerik malzemelerin sentezi önemli ölçüde geliştirilmiştir.

Doğal yağlar (bitki yağları ve deniz balık yağları), doymamış yağ asidi yan zincirlerine sahip bir trigliserid yapısına sahiptir. Çoklu C-C bağları, biyolojik yağları biyopolimerlerin hazırlanması için doğal kökenli ideal monomerleri yapar.



Şekil 2.18. Trigliserit

Yağ asitlerinin trigliseritleri olan bitki yağları, poliüretanlar gibi üretim polimerik materyallerinin kullanımı gibi mükemmel özelliklere sahiptir. Biyobazlı poliüretanlar, bitki yağı poliollerinin ve dizosiyanatların yoğunlaşma polimerizasyonu ile hazırlanır.

Üretan polimerlerin çoğu, düşük termomekanik ve fiziksel özelliklere sahip hafifçe çapraz bağlı malzemelerdir.

Daha yüksek basınç dayanımı ve oksidatif ve termal stabiliteye sahip sert poliüretanlar, hidroksile soya yağı, gliserol ve izosiyanatlardan hazırlanır. Literatürde hint yağı ve

çeşitli alifatik ve aromatik diizosiyanatlardan hazırlanan bazı poliüretanlar örnekleri vardır [74].

Ayrıca, soya fasulyesi yağından gelen poliüretanlar iyi termal, oksidatif ve hava stabilitesine sahiptir ve kompozit malzemelerde matris olarak kullanılabilir [75]. Poliüretanda belirleyici kısım ağırlıklı olarak polioller olduğu için bitkisel bazlı poliollerden bahsedilecektir.

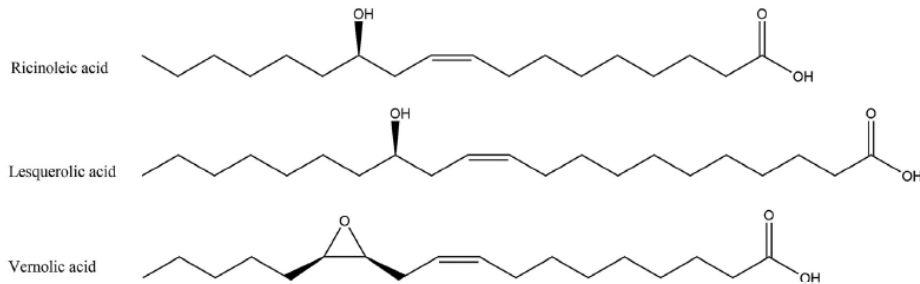
2.4.1.1. Bitkisel bazlı polioller

Polioller üzerinde çalışma yakın geçmişe dayanır. Polioller hidroksiller, aktif metilenler ve çift bağlar bakımından zengindir.

Bu fonksiyonel gruplar çeşitli kimyasal modifikasyonlara maruz kalabilir; bununla birlikte, yıllar geçtikçe, araştırmalar esas olarak poliüretanların köpükler, yağlayıcılar, kozmetik, yapıştırıcılar, plastikleştiriciler ve kaplamalar gibi uygulamalarla sentezine ve karakterizasyonuna odaklanmıştır.

Polioller, bitkisel yağların önemli türevlerinden birini oluşturur. Oleokimyasal polioller olarak daha iyi bilinen, genellikle uzun alifatik zincirlerden oluşur, başta hidroksiller, çift bağlar, aktif metilen grupları ve sıklıkla $-OCH_3$, $-Cl$, $-Br$, $-COOH$ ve oksiran halkası olmak üzere birçok fonksiyonel grubu içerir.

Ricinoleik ve lesquerollic asitler, bitkisel yağların en bol bileşen (- OH içeren) yağ asitleri. Diğer örnekler de bir hidroksil grubu içeren strophantus, coriaria, kakule impatiens, sebastiana commersoniana ve cappariz zeylanica'dır.



Şekil 2.19. Doğal olarak oluşan hidroksile ve epoksidize yağ asitlerinin yapıları.

Hint yağı poliüretanlar yapmak için kullanılabilir, çünkü yüksek oranda risinoleik asit içeriğinden dolayı trigliserit başına ortalama 2.7 hidroksil işlevselliğine sahiptir. Lesquerella yağı doğal olarak hidroksil grupları içerir, ancak endüstriyel uygulamalar için potansiyeli sınırlı yetiştirme ile engellenir.

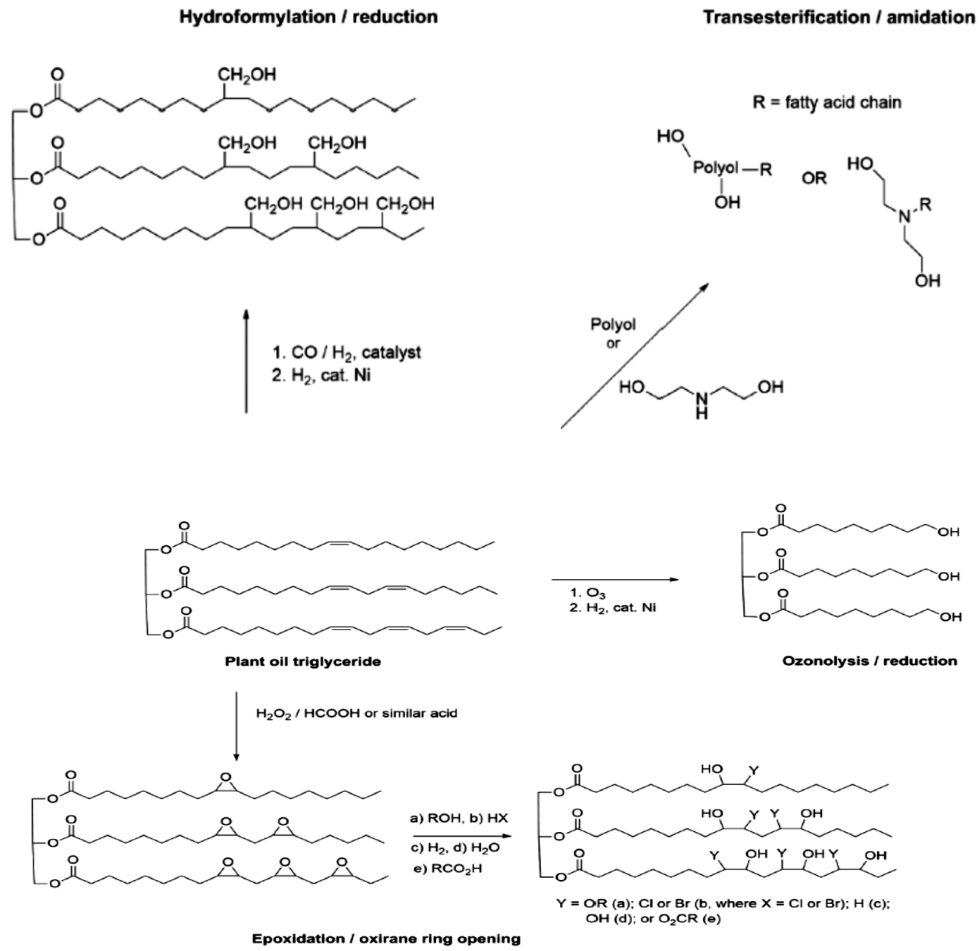
Lesquerella yağı doğal olarak hidroksil grupları içerir, ancak endüstriyel uygulamalar için potansiyeli sınırlı yetiştirme ile engellenir. Diğer tüm bitki yağları, karbon-karbon çift bağlarının veya ester gruplarının hidroksillere dönüştürülmesini gerektirir. Farklı yöntemlerle oluşturulan polioller yapıları, poliollerin reaktivitesinin yanı sıra ortaya çıkan poliüretanların malzeme özelliklerini de önemli bir rol oynayabilir.

Örneğin, birincil hidroksil grupları, ikincil hidroksillere göre izosiyanatlar ile daha reaktiftir.

Hidroformilasyon, polioller yapısına ek bir karbon atomu eklerken, ozonoliz azalmış moleküler ağırlıklara sahip polioller verir.

Ozonoliz tarafından oluşturulan polioller hariç, çoğu bitki yağı bazlı polioller, iç plastikleştiriciler olarak hareket edebilen sarkan zincirler içerir.

Bitki yağı bazlı poliollerin hidroksil işlevselliği-molekül başına ortalama hidroksil grubu sayısı-polioller oluşum rotasına, bitki yağının doymamasına ve reaksiyonun derecesine göre değişebilir [76].

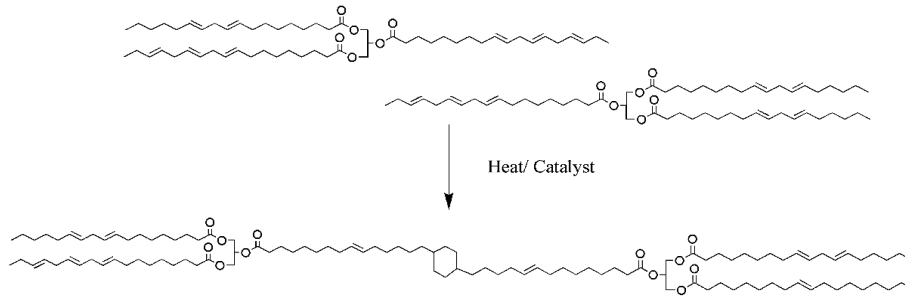


Şekil 2.20. Bitkisel yağ bazlı poliollere ortak yollar.

2.5. Soya Yağı ve Polimerizasyonu

Soya yağı ortalama 4.74 karbon-karbon π -molekül başına bağlar ve böylece, diels-Alder reaksiyonu, farklı trigliseridlerin yağ asidi grupları arasında reaksiyon olduğunda dimerizasyon, trimerizasyon ve daha yüksek oligomerizasyon derecelerine neden olabilir.

Doymamış asit konjuge olmayan bir asit ise, ısı yapısını konjuge ortama kaydırmak mümkündür. Konjuge paylar daha reaktiftir. Isı bodying sıcaklıklarında çift bağlar göç eder ve konjuge dienler oluşur.



Şekil 2.21. Soya yağı Olası polimerizasyon reaksiyonu

2.6. Soya Bazlı Polioller

Birçok ticari soya bazlı polioller genellikle moleküldeki epoksi grup içeriğinin hidrolizi ile epoksidize soya fasulyesi yağından türetilir.

Soya fasulyesi yağı yenilenebilir bir kaynak olduğundan, arzda bol miktarda ve nispeten düşük maliyetle, polioller üretmek için alternatif bir kaynak haline gelmiştir.

Püskürtme poliüretan uygulamalarında standart petrol poliollerinin yaklaşık %40'ı artık geleneksel poliollerden yaklaşık %20 ila %30 daha düşük maliyetli soya yağı bazlı poliollerle değiştirildi.

Soya yağı bazlı polioller artık poliüretan pazarında ticari olarak mevcuttur ve giderek daha fazla araştırmacı ve şirket bu alanda yer almaktadır.

Soya yağı, petrol bazlı monomerler etrafında tasarlanmış tipik polimer formülasyonlarında nispeten reaktif değildir; soya yağı işlevselleştirilmelidir.

Soya fasulyesi yağındaki karbon-karbon çift bağları, hidroksil gruplarına dönüştürülebilir reaktif moietlerdir. Soya fasulyesi yağından soya bazlı polioller geliştirmek için çeşitli çalışmalar yayınlandı.

Poliüretan uygulamaları için epoksi halka açma ozonolizi, hidroformilasyon, halojenasyonlar, esterifikasyon ve transesterifikasyonlar ile epoksidasyon takibi gibi farklı reaksiyonlar değerlendirilmektedir [77].

BÖLÜM 3. MATERYAL METOT

3.1. Kullanılan Materyal, Yöntemler ve Analizler

Epoksidize soya yağı ve 4,4-metilenebis(fenil İzosiyanat)(MDI), sodyum sülfat anhidrit ve sodyum bikarbonat, aseton Merck KGaA, Almanya'dan satın alındı. Tiyoglikolik asit (%98), glikolik asit (%98), perklorik asit (%30), lityum perklorat (LiClO_4), buzul asetik asit (%99.85), hidrojen peroksit (H_2O 'da %30 w/w), toluen, metilen klorür Sigma-Aldrich'ten satın alındı.

Sentezlenen bileşiklerin FTIR spektrumları elmas kristale sahip ATR ekipmanı ile Shimadzu IR prestige-21 spektrumu cihazında $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ arasında 4 cm^{-1} çözünürlükte 25 tarama aralığında yapılmıştır. Elde edilen datalar IR solution ve Perkinelmer yazılımı ile işlenmiştir. Hidroksil numarası ASTM D-1957-86 metoduna göre belirlenmiştir. Bu metoda göre piridin içerisinde asetik anhidrit polioller gruplarındaki hidroksil gruplarının esterleşmesinde kullanılmış ve serbest asetik asit kantitatif olarak KOH ile titre edilerek bulunmuştur.

DSC deneyleri, Mettler Toledo DSC1 200W üzerinde gerçekleştirildi. Yaklaşık 3 mg numune alüminyum kap ($40\text{ }\mu\text{L}$) içerisine konularak $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ile $60\text{ }^\circ\text{C}$ arasında ısıtma soğutma oranı $10\text{ }^\circ\text{C dk}^{-1}$ ve azot akışı 50 ml dk^{-1} olacak şekilde ayarlanarak yapılmıştır.

Kristal özelliklerini ölçmek için Cu-K radyasyonu ile bir X-ray difraktometre (XRD-Rigaku D / MAX 2000) kullanıldı.

Sentezlenen malzemelerin iyonik iletkenlikleri, Hioki IM3536 LCR METER cihazı üzerinde paralel plaka kapasitör metodu ile $4\text{Hz-}8\text{MHz}$ aralığında ölçüldü.

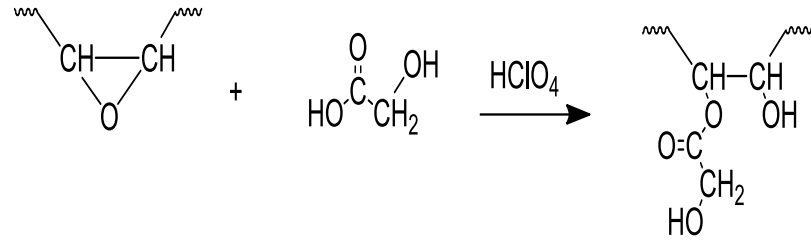
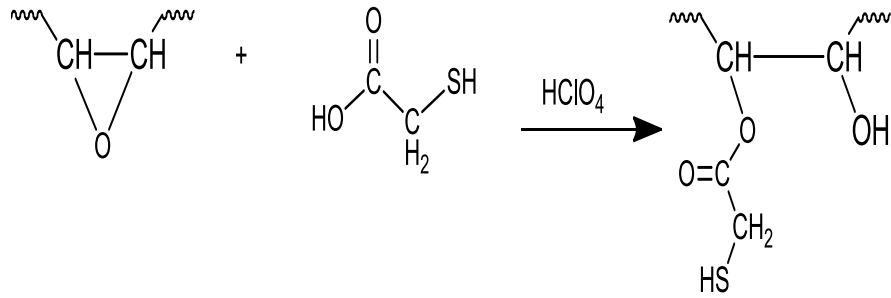
3.2. Deneysel Çalışmalar

3.2.1. Soya yağının epoksitlendirilmesi

Üç boyunlu bir balona 0,25 mol soya yağı konuldu, azot atmosferinde üzerine 0,85 mol glasiyel asetik asit ilave edildi, 0,42 mol amberlit ve 80 ml toluen eklenerek reflüks sisteminde 55°C'ye kadar ısıtıldı. Daha sonra yavaş yavaş 1,4 mol %30'luk H₂O₂ eklenerek 55°C'de 8 saat süreyle karıştırıldı. Elde edilen bileşik destile su ile pH 7.0'a ayarlandı. Su fazı ve organik faz birbirinden ayrıldı. Organik faza susuz sodyum sülfat ilave edilerek bekletildi. Daha sonra sodyum sülfat süzülerek ayrıldı. Organik fazın çözücüsü olan toluen vakum ile uzaklaştırıldı. Reaksiyon verimi % 91 olarak hesaplandı. Elde edilen epoksi soya yağının hidroksil numarası 14 mg KOH/g ve oksiran oksijeni ağırlıkça %6.2 olarak hesaplandı.

3.2.2. Tiyoglikolik asit bazlı polioli sentezi (PTGA)

36 g, (0.039 mol) epoksi soya yağı 3 boyunlu balonun içerisine konuldu. Üzerine 18 g, (0.195 mol) tiyoglikolik asit ilave edildi. Balon geri soğutucuya bağlandı. Boyunlardan birine termometre ötekisine azot gaz girişi ve diğerine de damlatma hunisi bağlandı. Azot atmosferinde ve geri soğutucuya bağlı sistem 120°C'ye ısıtılarak reflüks edildi. Damlatma hunisine konulmuş olan (2,63 g, 0,027 mol) %30'luk perklorik asit damla damla ilave edilerek sistem 120°C'de 18 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandı ve oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra artan perklorik asiti çıkarmak için elde edilen bileşik diklormetan ile çözüldü. Su ile pH 7'ye ayarlandı. Organik ve su fazı birbirinden ayrıldı. Organik faz içerisine susuz sodyum sülfat eklendi ve kurutuldu. Daha sonra sodyum sülfat süzülerek ayrıldı ve diklormetan evaporatöre bağlanarak uzaklaştırılıp viskoz sıvı tiyoglikolik bazlı polioli (PTGA) elde edildi.

PGA Sentezi**PTGA Sentezi**

Şekil 3.1. ESBO'nun halka açma reaksiyonları PTGA ve PGA oluşumu

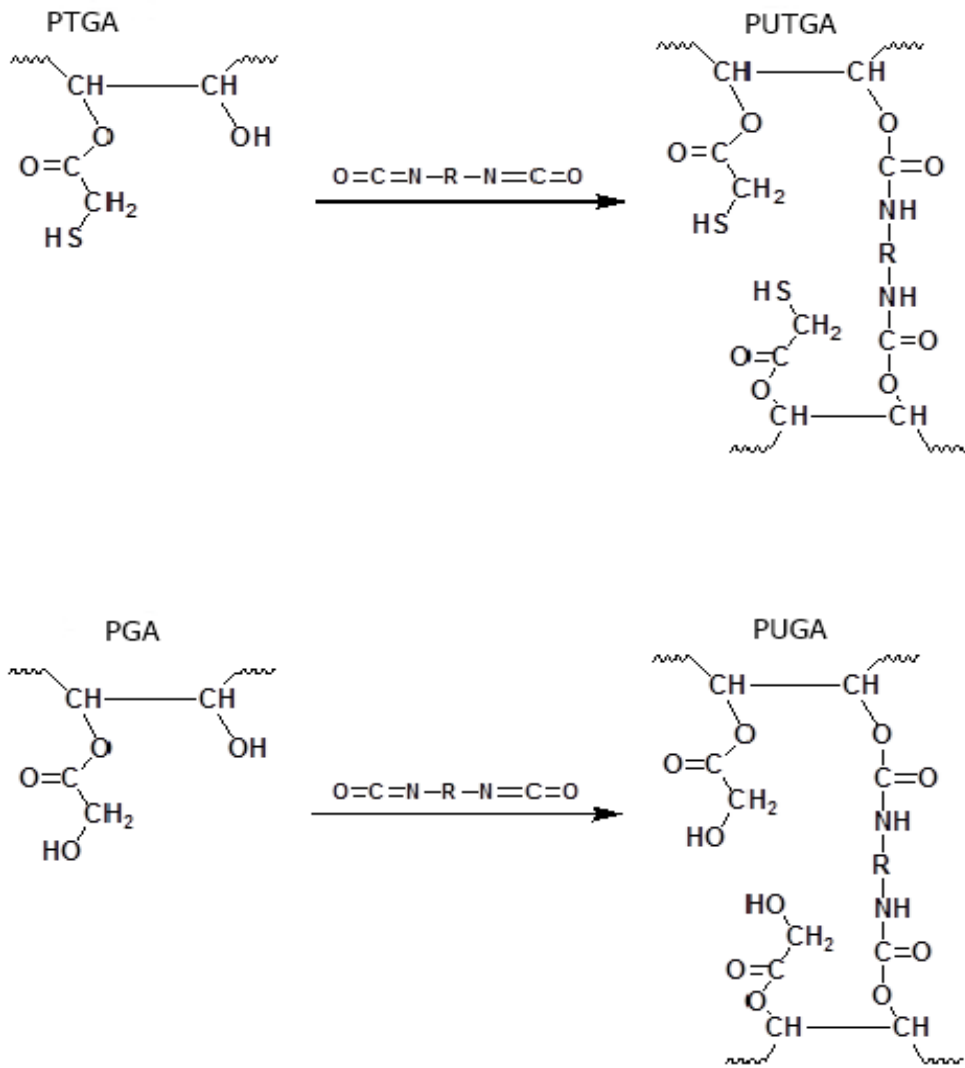
3.2.3. Glikolik asit bazlı polioliol sentezi (PGA)

36 g, (0.039 mol) epoksi soya 3 boyunlu balona konuldu. Üzerine 12.6 g, (0.165 mol) glikolik asit tartılıp 100 ml etil asetatda çözüldü ve balona konuldu. Balon geri soğutucuya bağlandı. Boyunlara sırasıyla termometre, azot gaz girişi ve damlatma hunisi bağlandı. Damlatma hunisi içine 1,95 g, (1,05 mol) %30'luk perklorik asit konularak sistem sıcaklığı 77°C'ye ayarlandı. Sıcaklık 77°C'ye ulaştığında perklorik asit damla damla eklendi. Reaksiyon 16 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon sona ermesinden sonra 50 ml etil asetat eklendi. Üzerine 0,5 M sodyum bikarbonat çözeltisi ilave yapılarak oluşan bileşik nötrale edildi. Su ve organik faz birbirinden ayrıldı. Organik faza sodyum sülfat eklenerek bekletildi. Daha sonra sodyum sülfat süzülüp ayrıldı ve çözücünün evaporatörle uzaklaştırılmasıyla glikolik asit bazlı polioliol (PGA) elde edildi. 36 g, (0.039 mol) epoksi soya 3 boyunlu balona konuldu. Üzerine 12,6 g, (0.165 mol) glikolik asit tartılıp 150 ml etil asetatda çözüldü ve balona konuldu. Balon geri soğutucuya bağlandı. Boyunlara sırasıyla termometre, azot gaz girişi ve damlatma hunisi bağlandı. Damlatma hunisi içine 1,95

g, (1,05 mol) %30'luk perklorik asit konularak sistem sıcaklığı 77°C'ye ayarlandı. Sıcaklık 77°C'ye ulaştığında perklorik asit damla damla eklendi. Reaksiyon 16 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon sona ermesinden sonra 50 ml etil asetat eklendi. Üzerine 0,5 M sodyum bikarbonat çözeltisi ilave yapılarak oluşan bileşik nötrale edildi. Su ve organik faz birbirinden ayrıldı. Organik faza sodyum sülfat eklenerek bekletildi. Daha sonra sodyum sülfat süzülüp ayrıldı ve çözücünün evaporatörle uzaklaştırılmasıyla glikolik asit bazlı poliöl (PGA) elde edildi.

3.2.4. PGA ve PTGA'dan poliüretanların sentezi

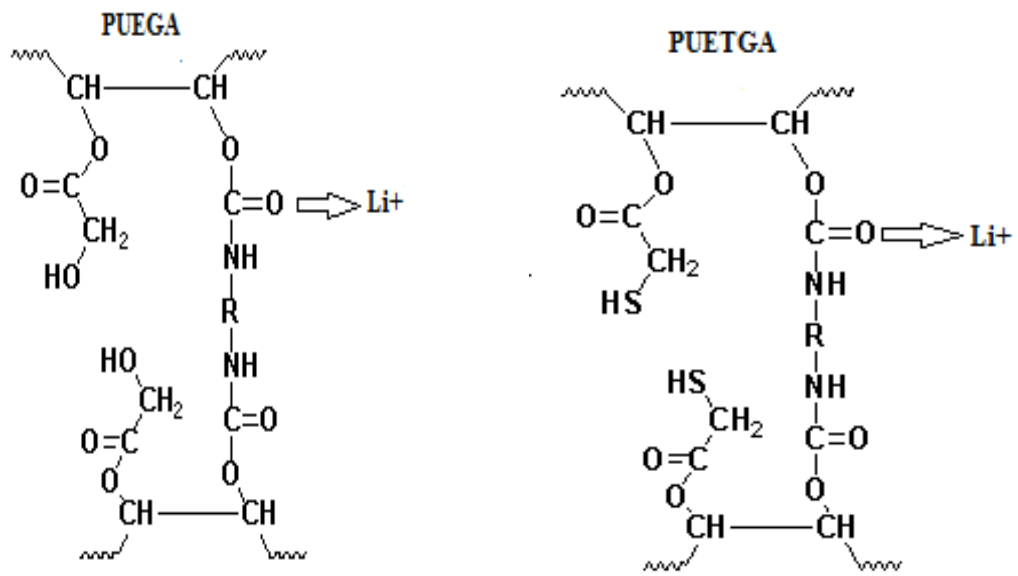
Glikolik asit bazlı poliüretan (PUGA) ve tiyoglikolik asit bazlı poliüretan (PUTGA) 4,4-metilenebis (fenilizosiyanat) (MDI) ile 70°C'de sırasıyla PGA ve PTGA ile karıştırılarak hazırlanmıştır. 1 g poliöl, 0.10 g MDI ile 3 dakika karıştırıldı ve karışım temiz cam plakalara döküldü ve 60°C'de 5 dakika boyunca kabarcıkları çıkarmak için vakum altında bırakıldı.



Şekil 3.2. PUTGA, PUGA sentezi için önerilen rota

3.2.5. Poliüretan polimer elektrolitlerin hazırlanması

1 g PGA ve 0.1 g MDI, bir cam kaptaki 15 saniye karıştırıldı ve daha sonra asetonda çözülmüş LiClO₄ çözeltisi (%5 ile %30) ilave edildi ve 15 saniye daha karıştırıldı. Bundan sonra karışım bir cam plaka üzerine döküldü, böylece 1 mm'den daha az kalınlığa sahip ince bir film oluşturacak ve tam çapraz bağlantı için oda sıcaklığında bırakıldı. Böylece glikolik asit bazlı poliüretan polimer elektrolit (PUEGA) elde edilmiş oldu. Tiyoglikolik asit bazlı poliüretan polimer elektrolit (PUETGA) içinde benzer işlem PTGA ile uygulandı.



Şekil 3.3. Li^+ iyonu ve PUEGA, PUETGA arasında önerilen kompleks oluşumu

BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR

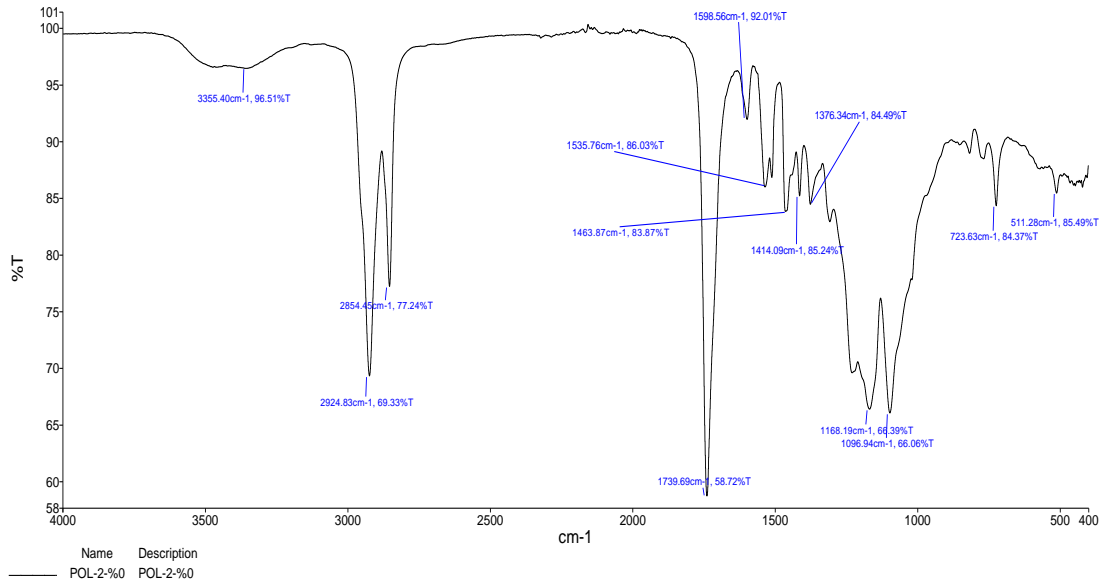
4.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopi

FTIR analizi, fonksiyonel poliüretan grupları ile LiClO₄ tuzu arasındaki etkileşimi incelemek için yapıldı. Spectra, 4 cm⁻¹ spektral çözünürlükte 25 tarama için 650-4000 cm⁻¹ tarama aralığında bir elmas kristali olan ATR cihazı ile donatılmış bir shimadzu IR prestige-21 spektrofotometresinde kaydedildi. Veriler IR çözüm yazılımı kullanılarak toplandı ve işlendi.

Poliüretanların FTIR spektrumları aşağıda gösterilmiştir. 1730-1740 cm⁻¹'deki pik, poliüretanların ve poliüretan elektrolitlerin karbonil gerdirme titreşimlerine atfedildi ve 3326-3355, 1210-1217, 1096 cm⁻¹'de ortaya çıkan zirveler sırasıyla N-H, C-N ve C-O gerdirme titreşimlerine atfedildi.

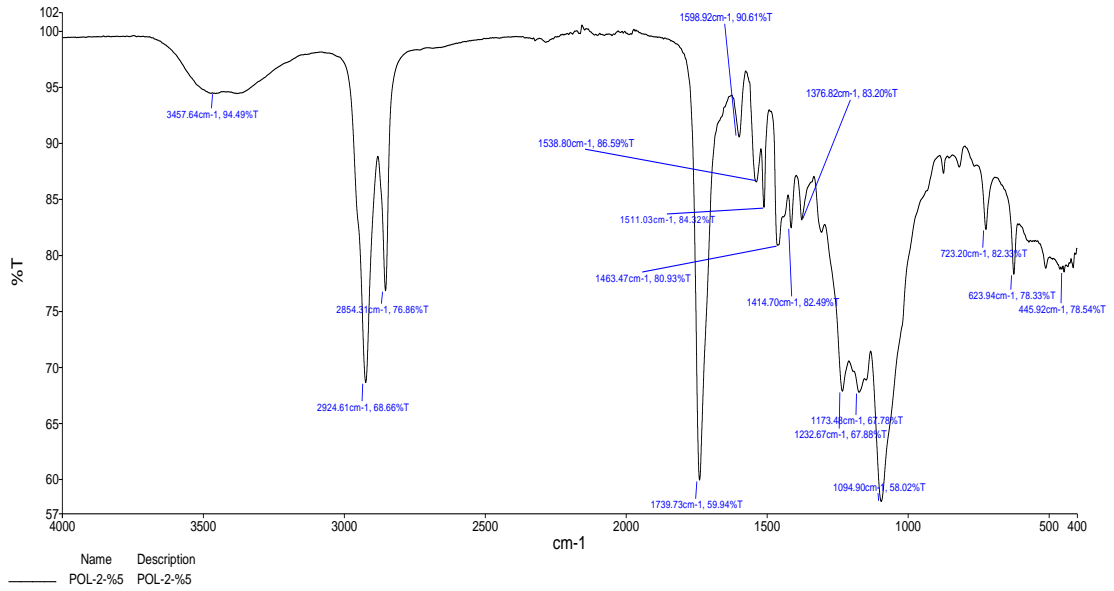
Poliüretanların C = O ve N-H germe titreşimleri sırasıyla 1596-1601 ve 1512-1520 cm⁻¹'de ortaya çıktı [78]. NCO zirvelerinin 2250-2270 cm⁻¹'de kaybolması, tam polimerizasyonu önermektedir [79]. Sunulan poliüretan elektrolitlerin FTIR spektrumlarına gelince, 3326-3335 cm⁻¹'deki N-H germe titreşim zirveleri, serbest N-H'nin üretildiğini ve daha az sert segmentli hidrojen bağının kaldığını gösteren daha yüksek sayılara (3550-3570 cm⁻¹) kaymıştır. Li⁺ katyonlar ile C=O poliüretan grubu arasındaki koordinasyonun bir diğer göstergesi, tuz konsantrasyonu arttıkça bu gruba ait tepe yoğunluklarının azalmasıdır [80].

PUGA



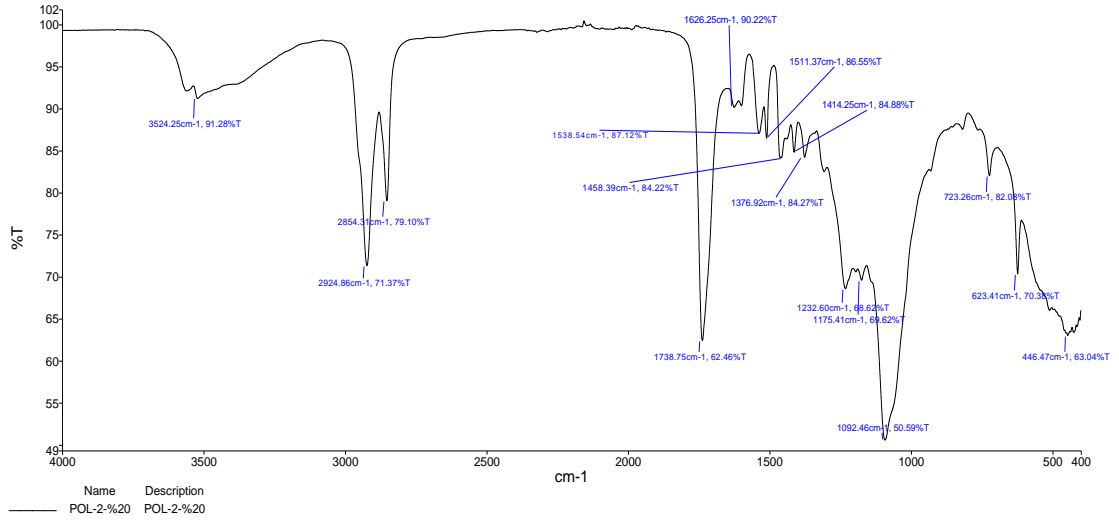
Şekil 4.1. PUGA IR Verileri

PUEGA-%5



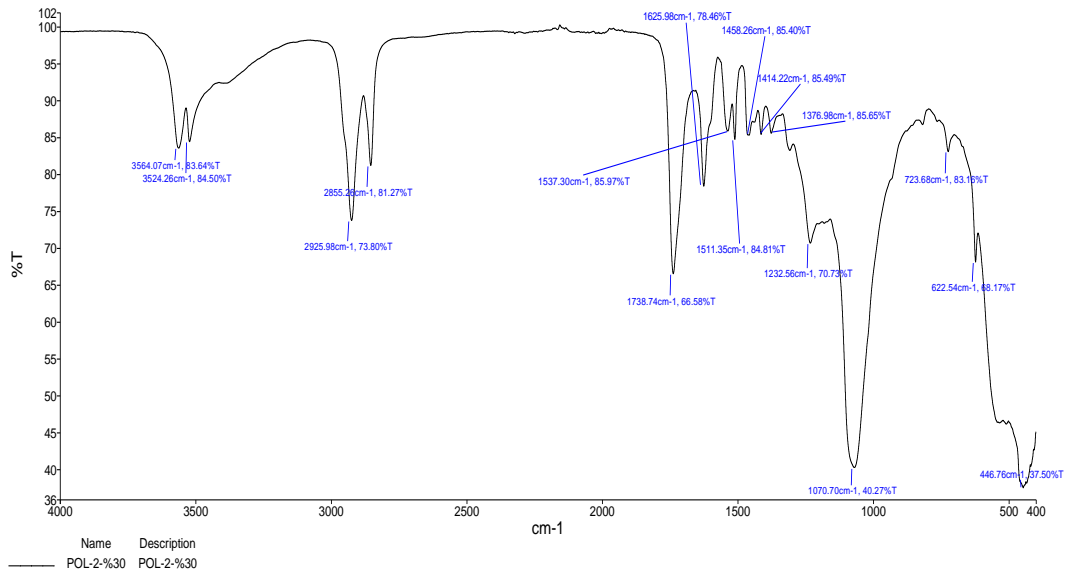
Şekil 4.2. PUEGA-%5 IR Verileri

PUEGA-%10



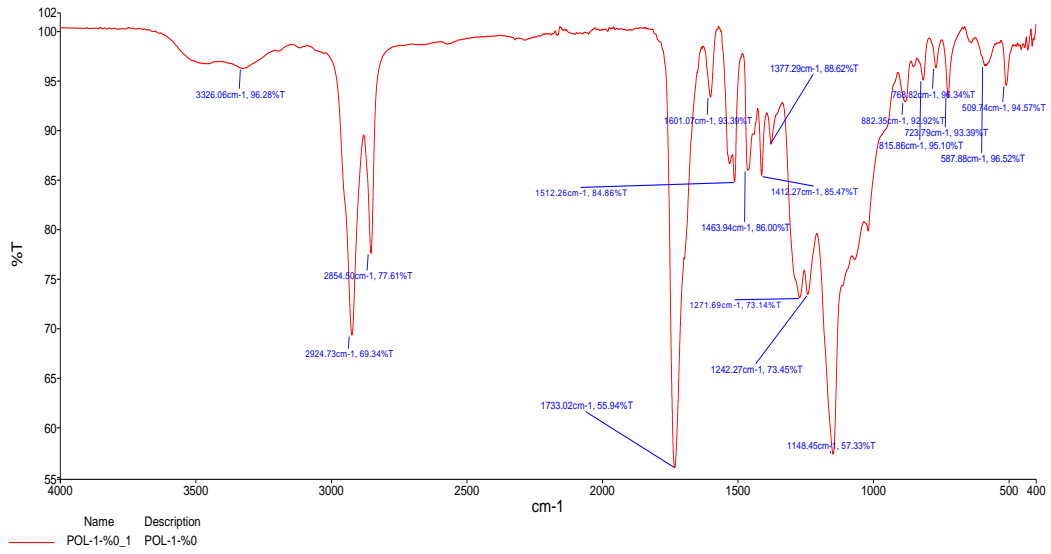
Şekil 4.3. PUEGA-%10 IR Verileri

PUEGA-%30



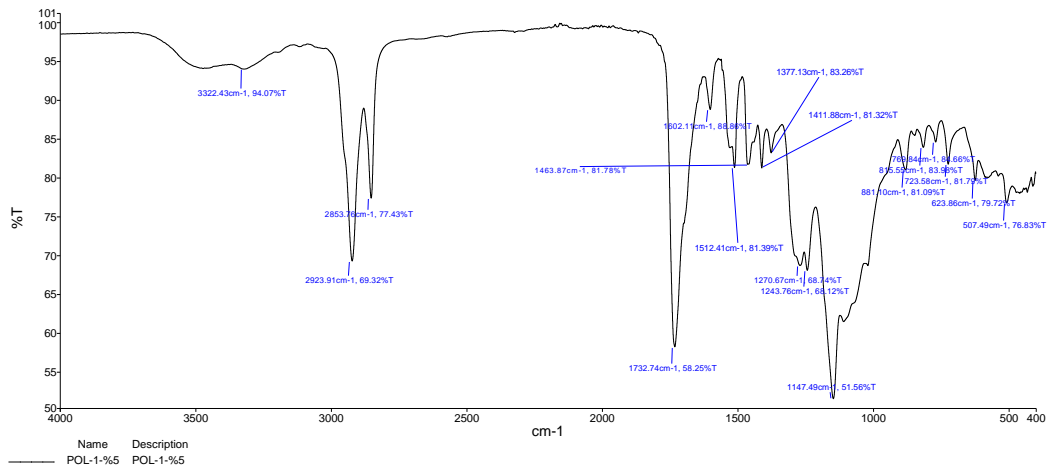
Şekil 4.4. PUEGA-%30 IR Verileri

PUTGA



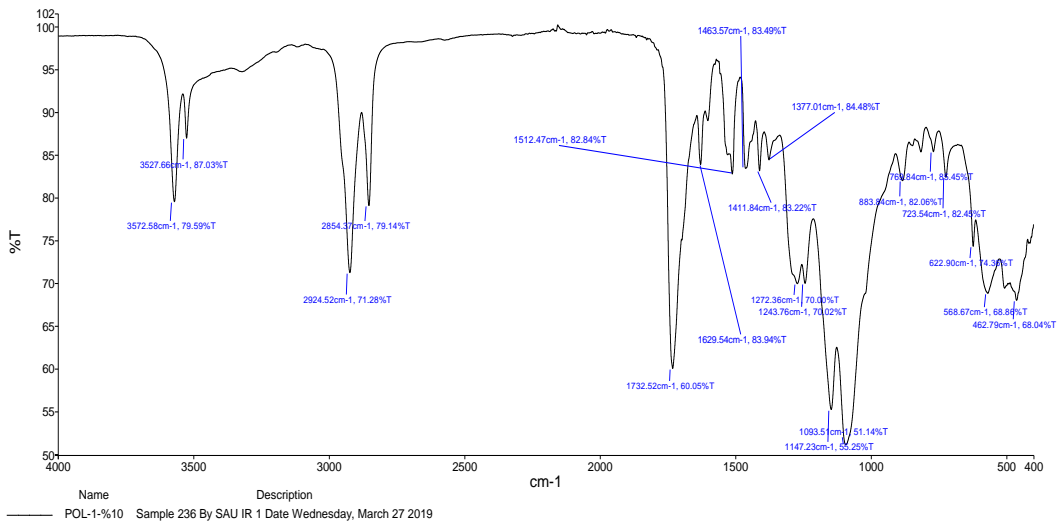
Şekil 4.5. PUTGA IR Verileri

PUETGA-%5



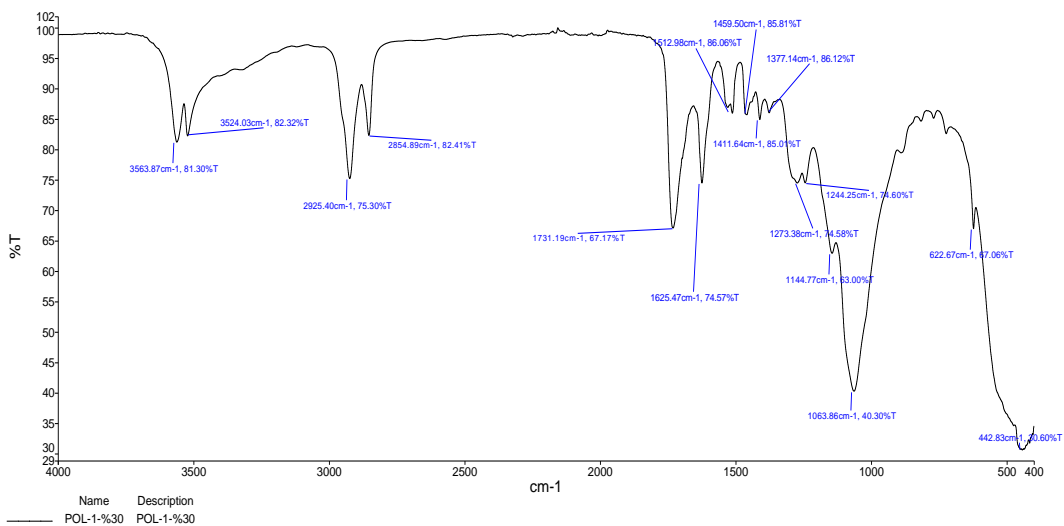
Şekil 4.6. PUETGA -%5 IR Verileri

PUETGA-%10



Şekil 4.7. PUETGA -%10 IR Verileri

PUETGA-%30

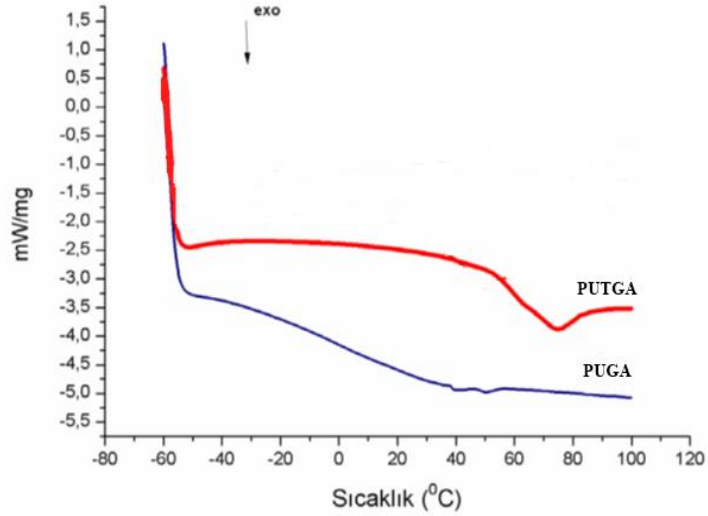


Şekil 4.8. PUETGA -%30 IR Verileri

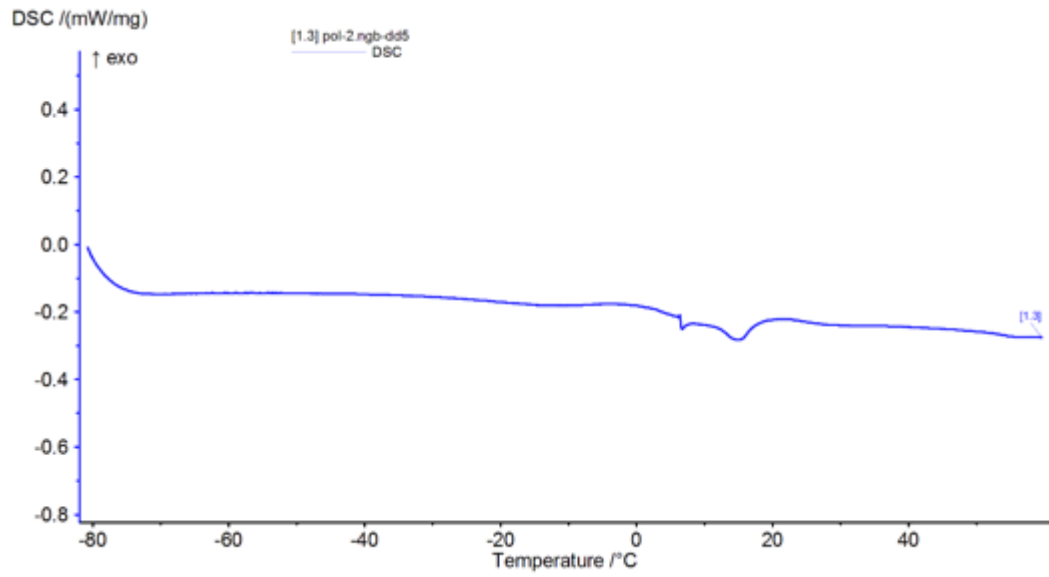
4.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

DSC analizi, mettler Toledo DSC1 200W kullanılarak endotermik süreçte örneklerin faz geçişini kaydetmek için kullanıldı. 3 mg numuneler 40 µl'lik alüminyum tavalarda tartıldı ve önce 90 °C'ye soğutuldu ve daha sonra 50 ml/dak akış ve 10°C /dak sabit ısıtma hızı ile azot atmosferinde 40°C'ye ısıtıldı.

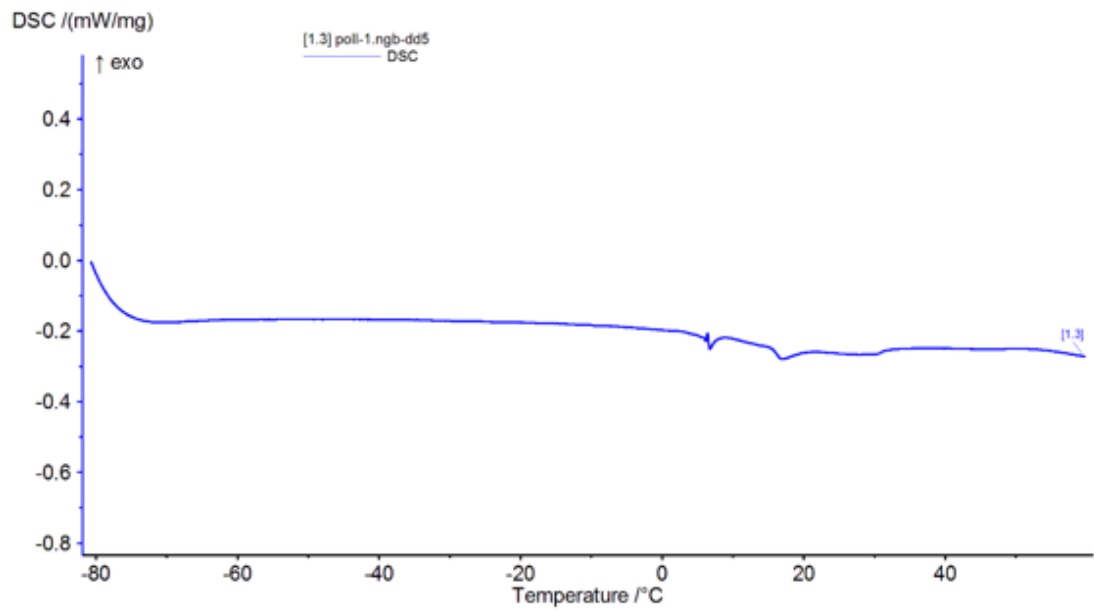
DSC eğrilerinden sırasıyla tuzsuz poliüretanlar, PUGA ve PUTGA' nın camsı geçiş sıcaklıklarının (Tg) 38°C ve 32°C olduğunu görüyoruz. Ana polimer yapısında tuzun plastikleştirme etkisine bağlı tuz ilavesi ile sırasıyla Tg değerlerinin daha düşük değerlere, 12°C ve 10°C'ye kaydığını gözlemledik. Plastikleştirme, Li⁺ kation ve C=O grubu [81] arasındaki koordinasyon bağına bağlı olarak NH ile karbonil grubunun oksijen atomu arasındaki zayıflamış hidrojen bağının sonucudur.



Şekil 4.9. PUGA ve PUTGA DSC Grafiği



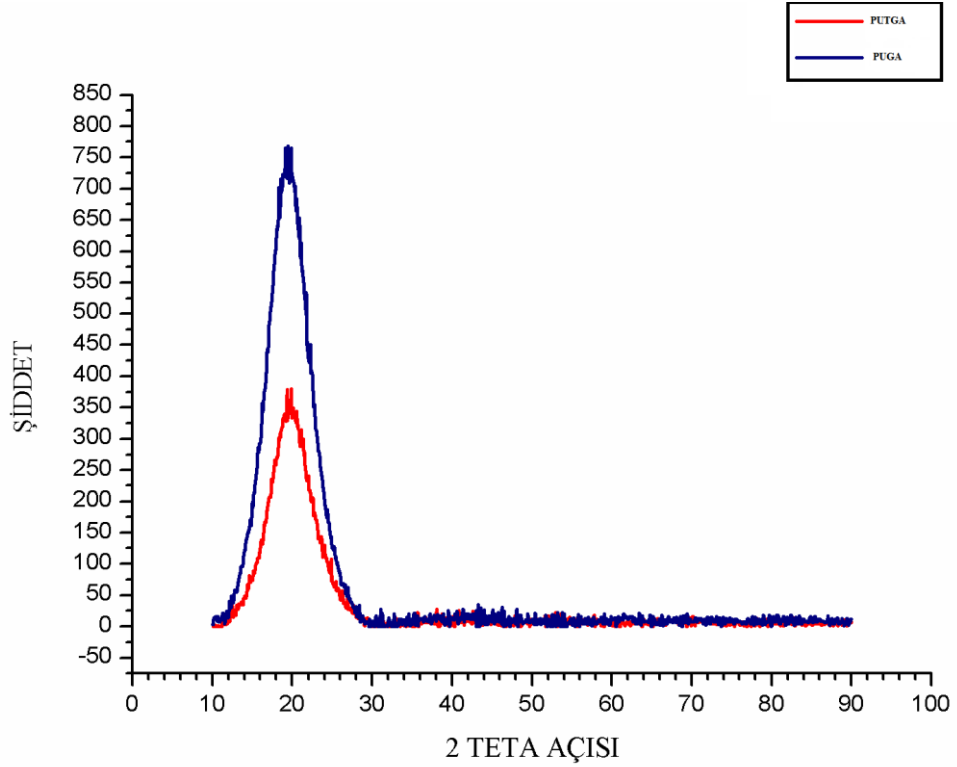
Şekil 4.10. PUEGA %30 DSC Grafiği



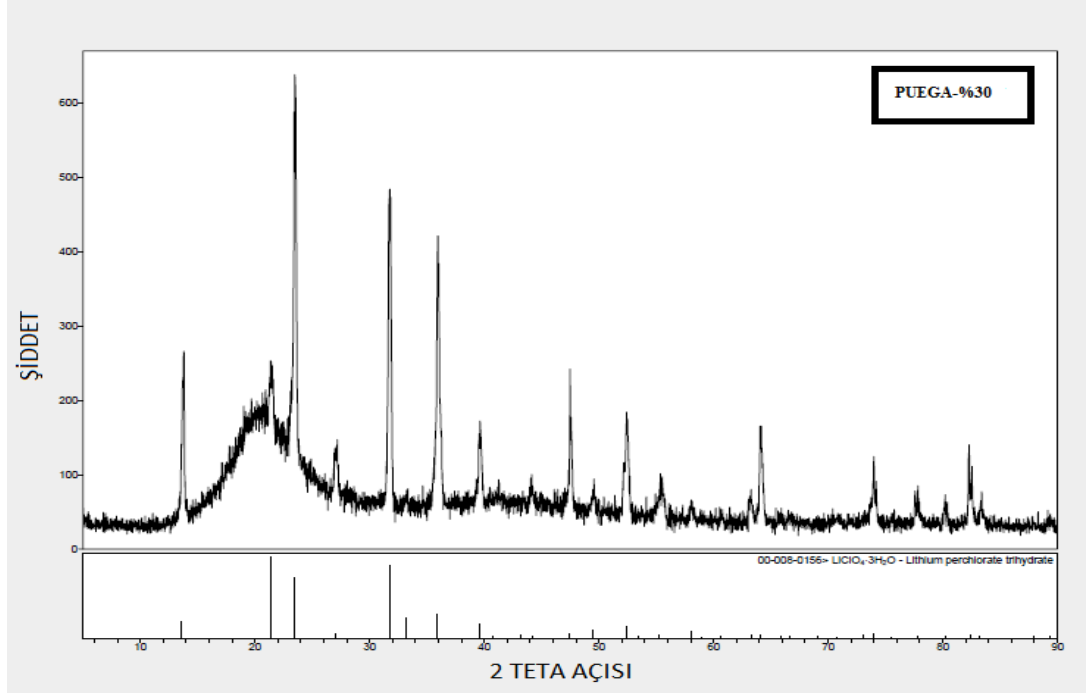
Şekil 4.11. PUETGA %30 DSC Grafiği

4.3. X-Ray Kırınım Analizi (XRD)

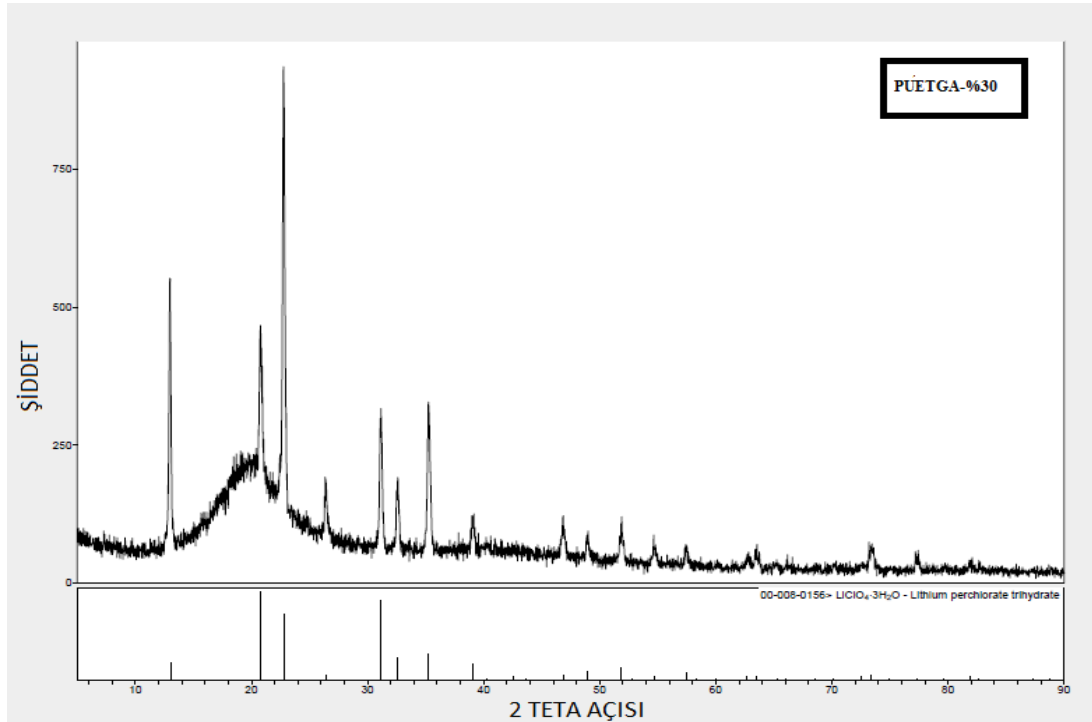
Cu-K radyasyonlu X-ışını difraktometresi (XRD-Rigaku d/MAX 2000), lityum tuzu ile elektrolit formundan sonra poliüretanların kristal veya amorf fazlarının değişimlerini görmek için kullanıldı. X-ışını kırınım analizi, poliüretan elektrolitlerin yapısını ve kristallliğini belirlemek için kullanılır. XRD analizi yapılarak Li⁺ ve polimer matrisi arasındaki koordinasyon bağının etkisi araştırıldı. XRD kristallogramından gördüğümüz gibi, lityum tuzunun katılması nedeniyle, lityum içermeyen polimere kıyasla poliüretan elektrolitlerin amorf karakteri arttırıldı.



Şekil 4.12. PUTGA ve PUGA XRD Grafiği



Şekil 4.13. PUEGA-%30 XRD Grafiği



Şekil 4.14. PUETGA-%30 XRD Grafiği

4.4. İyonik İletkenlik

PUETGA ve PUEGA iyonik iletkenlik ölçümü, 100 mV'de 4 Hz ila 8 MHz frekans aralığında EIS kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirildi. İki paslanmaz çelik elektrot arasına 0,7-1,3 mm kalınlığında numuneler yerleştirildi. PUEGA ve PUETGA'nın iyonik iletkenliği (σ) aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır. İletkenlik ölçüm veriler göz önüne alındığında poliüretan elektrolitlerdeki LiClO_4 konsantrasyonu arttıkça iyonik iletkenliğinde arttığı görülmektedir. Bu durum PUEGA ve PUETGA'ya ait farklı LiClO_4 derişimlerdeki iletkenliklerini gösterir tablolarda açıklanmaktadır.

$$\sigma = \frac{l}{(R_b \times A)}$$

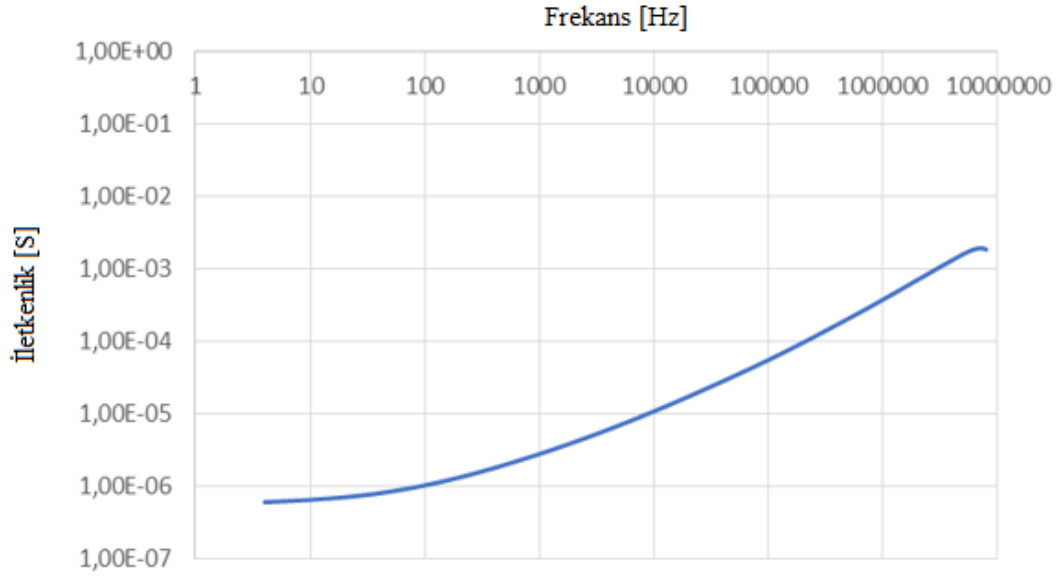
(l = film kalınlığı, A = filmin temas alanı, R_b = kütle direnci)

Tablo 4.1. PUEGA'nın Çeşitli Konsantrasyonlarda Oda Sıcaklığındaki İletkenliği

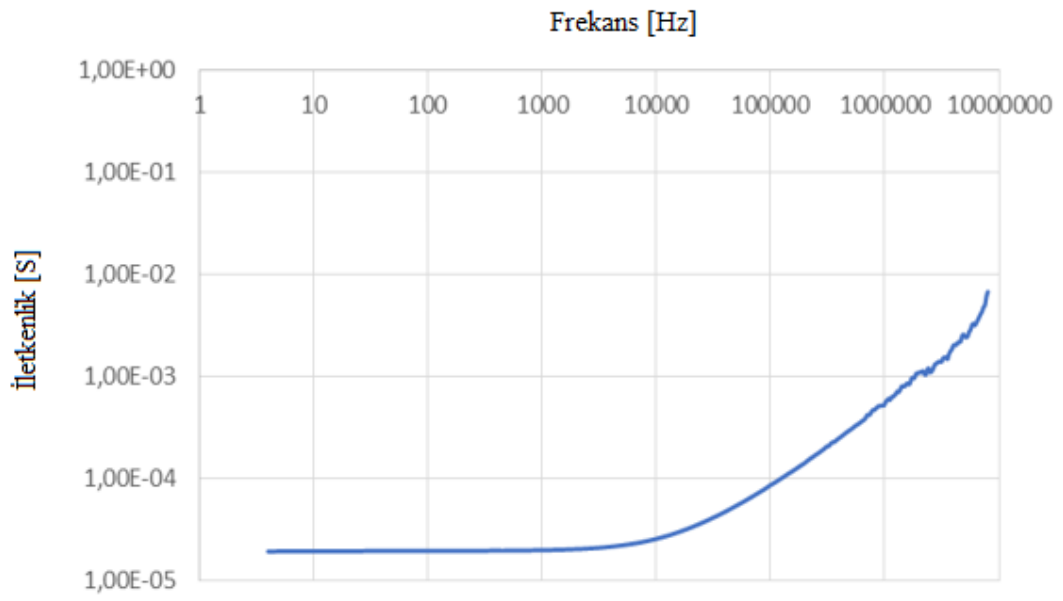
LiClO ₄ (Ağırlıkça %)	iyonik iletkenlik (σ), S.cm ⁻¹	
	DC	AC
0	2,95x10 ⁻¹¹	3,33x10 ⁻⁹
5	1,15x10 ⁻⁷	1,27x10 ⁻⁵
10	1,87x10 ⁻⁷	1,90x10 ⁻⁵
20	2,58x10 ⁻⁷	2,68x10 ⁻⁵
30	4,8x10 ⁻⁷	5,55x10 ⁻⁵

Tablo 4.2. PUETGA'nın Çeşitli Konsantrasyonlarda Oda Sıcaklığındaki İletkenliği

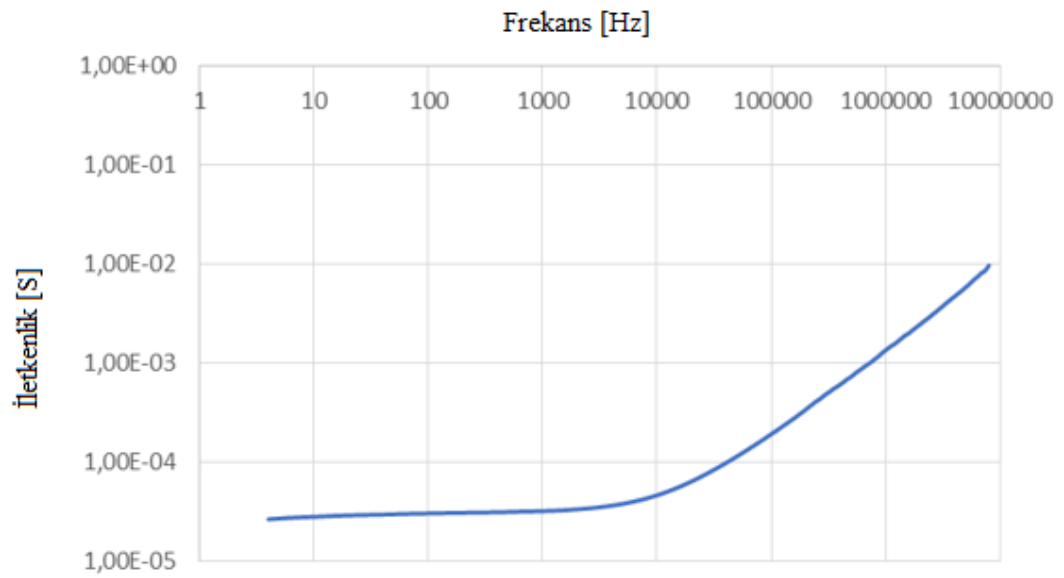
LiClO ₄ (Ağırlıkça %)	iyonik iletkenlik (σ), S.cm ⁻¹	
	DC	AC
0	2,70x10 ⁻¹¹	3,28x10 ⁻⁹
5	5,8x10 ⁻⁹	5,90x10 ⁻⁷
10	1,84x10 ⁻⁸	3,97x10 ⁻⁶
20	3,95x10 ⁻⁸	5,6x10 ⁻⁶
30	1,45x10 ⁻⁶	6,3x10 ⁻⁴



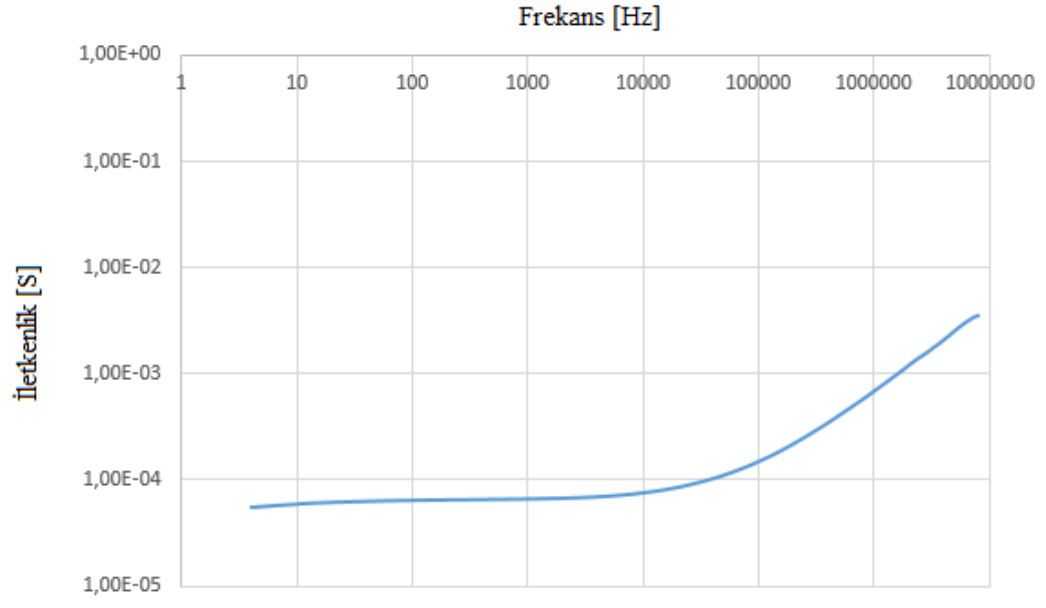
Şekil 4.15. PUETGA-%5 Ait İyonik İletkenlik Grafiği



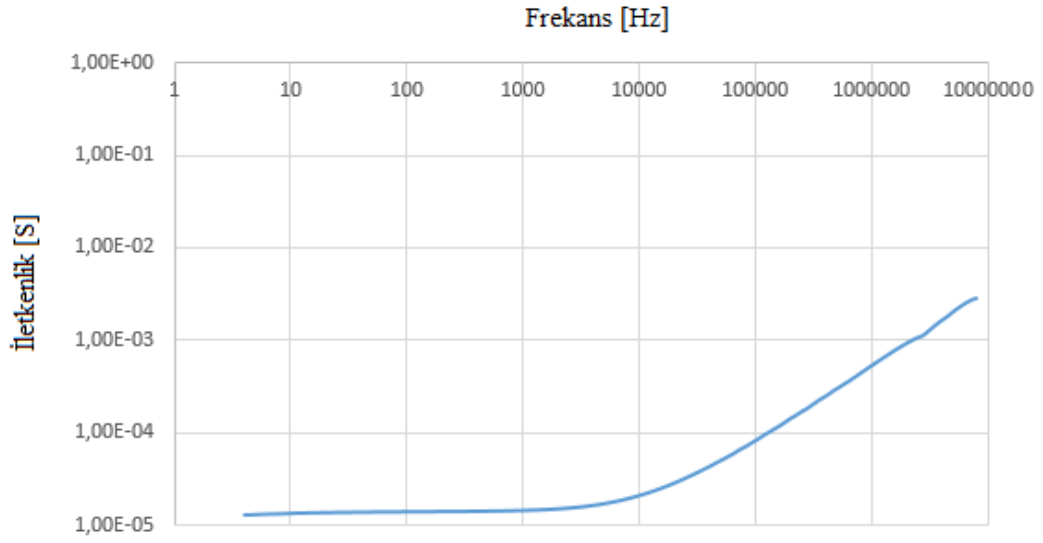
Şekil 4.16. PUEGA-%10 Ait İyonik İletkenlik Grafiği



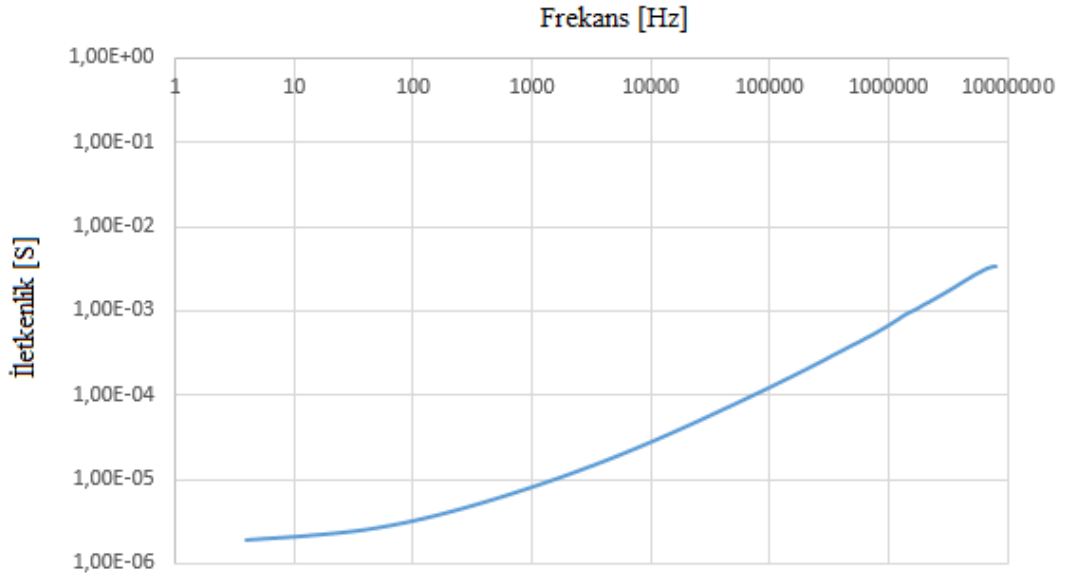
Şekil 4.17. PUEGA-%20 Ait İyonik İletkenlik Grafiği



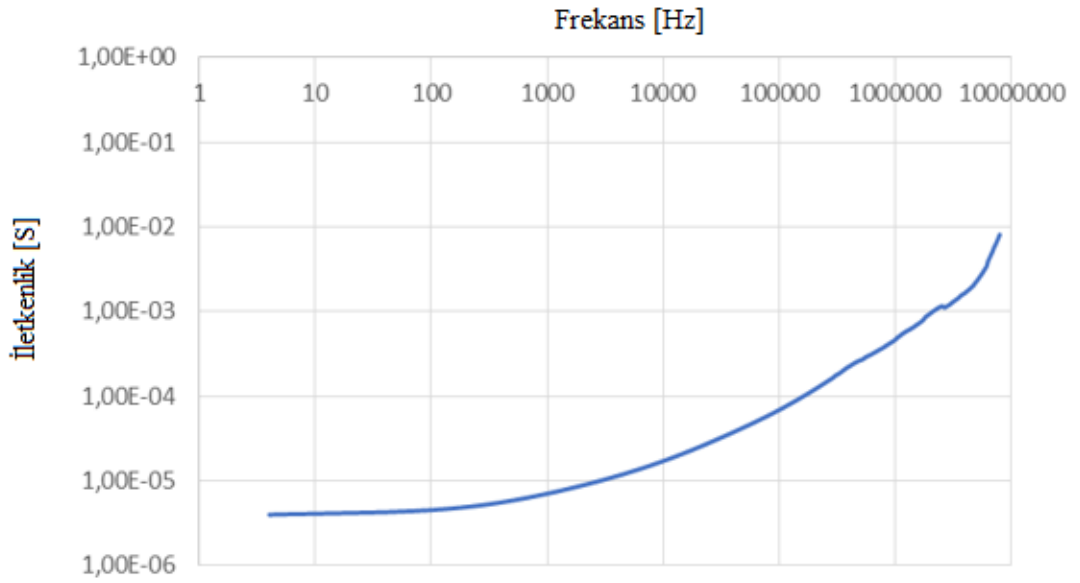
Şekil 4.18. PUEGA-%30 Ait İyonik İletkenlik Grafiği



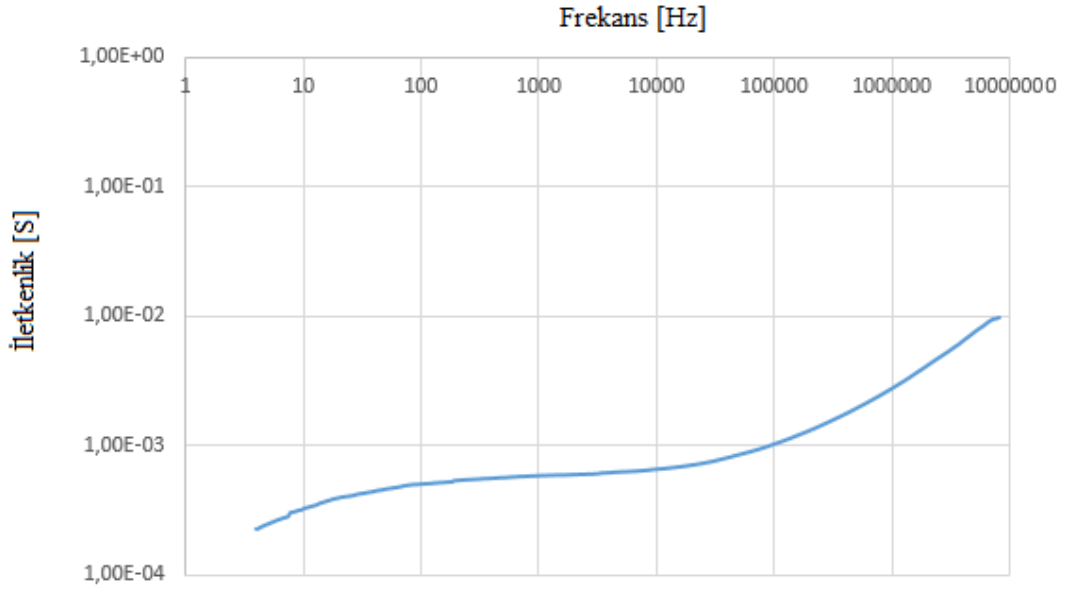
Şekil 4.19. PUETGA-%5 Ait İyonik İletkenlik Grafiği



Şekil 4.20. PUETGA-%10 Ait İyonik İletkenlik Grafiği



Şekil 4.21. PUETGA-%20 Ait İyonik İletkenlik Grafiği



Şekil 4.22. PUETGA-%30 Ait İyonik İletkenlik Grafiği

BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Soya yağının epoksilendirilmesiyle iki farklı polioller elde edilmiştir. Glikolik asit bazlı polioller (PGA) ve MDI bileşiminden glikolik asit bazlı poliüretan (PUGA) elde edilmiştir. PGA ve MDI bileşimi esnasında farklı oranlarda LiClO₄ eklenerek değişik oranlarda (%5 ile %30 arasında değişen) glikolik asit bazlı poliüretan elektrolitler (PUEGA) elde edilmiştir. Tiyoglikolik asit bazlı polioller (PTGA) ve MDI bileşiminden tiyoglikolik asit bazlı poliüretan (PUTGA) elde edilmiştir. PGA ve MDI bileşimi esnasında farklı oranlarda LiClO₄ eklenerek değişik oranlarda (%5 ile %30 arasında değişen) tiyoglikolik asit bazlı poliüretan elektrolitler (PUETGA) elde edilmiştir.

Elde edilen poliollerde halka açılması karboksil asit grupları ve tiol grupları üzerinden gerçekleşti, hidroksil grupları ise reaksiyona katılmadı. Elde edilen poliüretan ve poliüretan elektrolitlere FT-IR, DSC ve XRD testleri uygulanarak maddelerin karakterizasyonları sağlandı.

Yapılan iyonik iletkenlik testi paralel plaka kapasitör metoduyla gerçekleştirildi. Yapılan analizde elde edilen bilgiler lityum perklorat oranı arttıkça iyonik iletkenliğin arttığını bize göstermiştir. PGA da iyonik iletkenlik olarak PUEGA-%30 > PUEGA-%20 > PUEGA-%10 > PUEGA-%5 tir. Aynı şekilde PTGA da iyonik iletkenlik olarak PUETGA-%30 > PUETGA-%20 > PUETGA-%10 > PUETGA-%5 tir. En yüksek lityum perklorat derişime sahip PUEGA-%30 ve PUETGA-%30 nın kendi içindeki değerlendirmesinde iyonik iletkenlik değerleri sırasıyla $4,8 \times 10^{-7}$ S/cm ve $1,45 \times 10^{-6}$ S/cm' dir. PUETGA-%30' un iyonik iletkenliğinin PUEGA-%30'dan yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Monk P., Mortimer R., *Electrochromism and Electrochromic Devices*, Cambridge University Press, New York, 978-0-511-50806-6, 2007.
- [2] Granqvist C. G., *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Amsterdam, 0-444-89930-8, 1995.
- [3] Susan, K. Effect of LiClO₄ on the structure and mobility of PEO-based solid polymer electrolytes. *Macromolecules*, 42, 2142–2156, 2009.
- [4] Tillmann, S. D., P. Isken, and A. Lex-Balducci, "Gel polymer electrolyte for Lithium-ion batteries comprising cyclic carbonate moieties," *Journal of Power Sources*, vol. 271, pp. 239-244, 2014.
- [5] Çelik, S. Ü. and Bozkurt, A., "Polymer electrolytes based on the doped comb-branched copolymers for Li-ion batteries," *Solid State Ionics*, vol. 181, pp. 987-993, 2010.
- [6] Manuel, J., Ahn, G. S. C. J.-H., Ryu, H.-S., Ahn, H.-J., Kim, K.-W., and Nah, C., "Electrochemical performance of electrospun poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-based nanocomposite polymer electrolytes incorporating ceramic fillers and room temperature ionic liquid," *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 1347-1354, 2010.
- [7] Friestad K., Hagen G., Grillone A., *Electrochemical Properties of a Proton Conducting Polymer*, *Ionics*, 3, 214-222, 1997.
- [8] Randin J. P., *Ion-Containing Polymers as Semisolid Electrolytes in WO₃-Based Electrochromic Devices*, *Electrochemical Science and Technology*, 129(6), 1215-1220, 1982.
- [9] Malinauskas, A., *Chemical deposition of conducting polymers*, *Polymer* 42, 3957-3972, 2001.
- [10] Aussawasathien, D., *Electrospun conducting nanofiber-based materials and their characterizations*, *Doktora Tezi*, The Graduate Faculty of The University of Akron, 2006.

- [11] Aziz, S.B., Abidin, Z.H.Z., Innovative method to avoid the reduction of silver ions to silver nanoparticles (Ag_s/Ag₀) in silver ion conducting based polymer electrolytes, *Phys. Scripta* 90 035808, 2015.
- [12] Zang, L., Luo, J., Guo, J., Liu, H., Ru, J., Preparation and characterization of poly(ethylene glycol)/organo-vermiculite nanocomposite polymer electrolytes, *Polym. Bull.* 65 669e680, 2010.
- [13] Aziz, S.B., Liş ion conduction mechanism in poly (ε-caprolactone)-based polymer electrolyte, *Iran. Polym. J.* 22 877e883, 2013.
- [14] Aziz, S.B., Abidin, Z.H.Z., Ion-transport study in nanocomposite solid polymer electrolytes based on chitosan: electrical and dielectric analysis, *J. Appl. Polym. Sci.* 2015.
- [15] Aziz, S.B., Abidin, Z.H.Z., Electrical conduction mechanism in solid polymer electrolytes: new concepts to Arrhenius equation, *J. Soft Matter* 2013.
- [16] www.doi.org., Erişim Tarihi : 29.03.2019.
- [17] T.C.Milli Eğitim Bakanlığı MERGEP (Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi), “Polimerlerin Fiziksel Özellikleri 2”, Plastik Teknolojisi, Ankara, 2006.
- [18] Bierwagen, G. P. Film coating technologies and dhesion. *Electrochimica acta*, 37(9), 1471-1478, 1992.
- [19] Kato, Y. Hasumi, K. Yokoyama, S. Yabe, T. Ikuta , Uchimoto , H. Wakihara, Y. M. *Solid State Ionics* 150 355, 2002.
- [20] Watanabe, M. Kanba, M. Matsuda, H. Mizoguchi, K. Shinohara, I. Tsuchida, E. Tsunemi, K. *Makromol. Chem.-Rapid. Commun.* 2, 741, 1981.
- [21] Hao, X. Yub, M. Cui, Z. Xu, X. Wang Q. and Jiang, M. “The Effect of Temperature on the Synthesis of BN Nanocrystals,” *Journal of Crystal Growth*, Vol. 241 No. 1-2, pp. 124-128, 2002.
- [22] Bonino, F. Ottaviani, M. Scrosati, B. *Electrochem. Soc.* 135-12, 1988.
- [23] F. Croce, B. Scrosati, G. Mariotto, *Chem. Mater.* 4 1134, 1992.
- [24] Fenton, D. E.; Parker, J. M.; Wright, P. V. *Polymer*, 14, 589, 1973.
- [25] Gray, F. M. *Polymer Electrolytes*; Royal Soc. Chem., , p 175 pp, 1997.

- [26] MacCallum, J. R.; Vincent, C. A.; Editors. *Polymer Electrolyte Reviews, Vol. 1*; Elsevier Applied Science, p 351 pp, 1987.
- [27] Saçak, M. Polimer Teknolojisi. Gazi Kitapevi, 431 s., Ankara, 2005.
- [28] Choi, S. S., Y. S. Lee, C. W. Joo, S. G. Lee, J. K. Park, K. S. Han.. Electrospun PVDF Nanofiber Web as Polymer Electrolyte or Separator. *Electrochim Acta*. 50 (2–3): 339-343, 2004.
- [29] Gao, K., X. Hu, C. Dai, T. Yi.. Crystal Structures of Electrospun PVDF Membranes and Its Separator Application for Rechargeable Lithium Metal Cells. *Materials Science and Engineering: B*. 131:100-105, 2006.
- [30] Nogueira, A.F., Longo C., De Paol M.-A., Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives, *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 1455-1468, 2004.
- [31] Wang, Z. Huang, B. Huang, H. Chen, L. R. Xue and F. Wang, *Electrochim. Acta*, 41, 1443–1446, 1996.
- [32] Saikia, D. and Kumar, A. "Ionic conduction in P (VDF-HFP)/PVDF–(PC+DEC)–LiClO₄ polymer gel electrolytes." *Electrochimica acta* 49.16: 2581-2589,2004.
- [33] H. S. Choe, J. Giaccai, M. Alamgir and K. M. Abraham,*Electrochim. Acta*, 40, 2289–2293, 1995.
- [34] Song, Y. Y. Wang and Wan, C. C. *Power Sources*, J. 77, 183–197. A. M. Stephan, *Eur. Polym. J.*, 2006, 42, 21–42, 1999.
- [35] Baskakova, Y. V. Yarmolenko, O.V. and. Efimov, O. N, *Russ.Chem. Rev.* 81, 367–380, 2012.
- [36] Li, G. C. Li, Z. H. Zhang, P. H. Zhang, P. and Wu, Y. P. *Pure Appl. Chem.* 80, 2553–2563, 2008.
- [37] Saçak, M. Polimer Kimyası.Gazi Büro Kitabevi, 423-441, Ankara, 2004.
- [38] Aydın, Y. “İletken Polimerlerin İçerisinde Enzim Tutuklamasıyla Yapılan Biyosensörler”, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2-3-4 s.,2012.
- [39] Kaya, M. İletken polimer/p-Si diyortlarının üretimi ve elektriksel özellikleri Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Ün., Fen Bilimleri Ens., Kayseri, Türkiye, 2007.

- [40] Can, F. Glukoz Oksidaz Enziminin İletken Polimerlere İmmobilizasyonu Ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay, 2010.
- [41] Aydın, A. Prolün Elektrokimyasal Polimerizasyonuna Organik Asit Etkilerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2002.
- [42] Saçak, M..Polimer Kimyası.Gazi Büro Kitabevi, 423-441, Ankara, 2004.
- [43] Randriamahazaka, H., Noel, V., Guillerez, S. ve Chevrot, C. Interpenetratingorganic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585, 157-16, 2005.
- [44] Young, W., Kuan, S. W.-F and Epps, T. H. J. *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*,52, 1–16, 2014.
- [45] Berthier, C., Gorecki, W., Minier, M., Armand, M. B.,Chabagno, J. M. and Rigaud, P. *Solid State Ionics*, , 11, 91–95, 1983.
- [46] Borodin, O. and Smith, G.D. *Macromolecules*, 39, 1620–1629. Aydın Y, “İletken Polimerlerin İçerisinde Enzim Tutuklamasıyla Yapılan Biyosensörler”, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2-3-4 s.,2012.
- [47] Şahmetlioğlu, E., “İletken Aşı Kopolimerlerin Sentezi ve Bunların Enzim Tutuklama Matrisleri Olarak Kullanımları”, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2004.
- [48] Coskun, B. “Polimer-iyonik tuz elektrolitlerinin iletkenliklerinin iletkenlik-serbest hacim ilişkilerinin pozitron yokolma ömür spektroskopisi ile incelenmesi”, T.C. Marmara Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 33 s., 2009.
- [49] Coskun, B., “Polimer-iyonik tuz elektrolitlerinin iletkenliklerinin iletkenlik-serbest hacim ilişkilerinin pozitron yokolma ömür spektroskopisi ile incelenmesi”, Marmara Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 12-13 s., 2009.
- [50] www.urethanestechology.blogspot.com.,_Erişim Tarihi 30.03.2019.
- [51] Lovering, E. G.; Laidler, K. J., “Kinetic Studies of Some Alcohol–Isocyanate Reactions”, *Can J Chem*, 40(1), 31, 1962.

- [52] Njuguna, J., ve Pielichowski, L., Review Recent developments in polyurethane-based conducting composites, *Journal of Materials Science*, 39, 4081 – 4094, 2004.
- [53] Njuguna, J., ve Pielichowski, L., Review Recent developments in polyurethane-based conducting composites, *Journal of Materials Science*, 39, 4081 – 4094, 2004.
- [54] Sen, A. K., *Coated Textiles, Principles and Applications*, technomic publications, ISBN No:1-58716-023-4, 2001.
- [55] Sekkar, V., Devi, K.A. and Ninan, K.N., Rheo-kinetic Evaluation on the Formation of Urethane Networks Based on Hydroxyl-Terminated Polybutadiene, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 79, 1869-1876, 2001.
- [56] www.polyurethane.org, Erişim Tarihi : 31.03.2019.
- [57] www.polyurethane.org, Erişim Tarihi : 31.03.2019.
- [58] Liu, Z., Wu, X., Yang X., Liu, D., Jun, C., Sun, R. and Liu, X., Li, F., 2005.
- [59] Synthesis and Characterization of Novel Blood-Compatible Soluble Chemically Cross-Linked Polyurethanes with Excellent Mechanical Performance for Biomedical Applications, *Biomacromolecules*, 6, 1713-1721.
- [60] Lee, I. J., R. M. Shieh, H. H. Chang and D. Y. Chao, On the study of a PV maroon HFM pigment based polyurethane ionomer. *Journal of Applied and Polymer Science*. 60: 2265-2271, 1996.
- [61] Randall, D. and S. Lee., *The Polyurethane Book*. John Wiley & Sons, U.K. Szycher, M. 1999. *Szycher's Hand Book of Polyurethanes*, CRC Press, Washington, D.C, 2002.
- [62] Oertel, G., *Polyurethane Hand Book*, 2nd Ed., Hanser, New York, 2003.
- [63] Sadoun, T., and Clouet, G., Polymers and copolymers of vinyl monomers with blocked isocyanate groups: Synthesis and characterization, *Pure Appl. Chem.*, A29(10), 939-952, 1992.
- [64] Kricheldorf, H.R., Nuyken, O. Swift, G., *Handbook of Polymer Synthesis*, Marcel Dekker, U.S.A, 2005.
- [65] www.azom.com, Erişim Tarihi : 31.03.2019.

- [66] Joshi, P.V., "Studies on Synthesis & Characterization of Thermoplastic Roy G. S., Novel Approaches for Synthesis of Polyols from Soy Oils, Faculty of Forestry University of Toronto, 2009.
- [67] Madden, J. P., Baker, G. K. ve Smith, C. H., A Study of Polyether-Polyol-and Polyester-Based Rigid Urethane Foam System, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971.
- [68] Negim, M. E. S., Khatib, M. J., Faizova, E., Shilibekov, S. ve Mussylmanbek, S., The Effect of Diamine Extender on the Properties of Polyurethane Dispersions, Middle-East Journal of Scientific Research 16 (7): 890-895, 2013.
- [69] Niemeyer, Timothy; Patel, Munjal and Geiger, Eric, September, 2006.
- [70] "A Further Examination of Soy-Based Polyols in Polyurethane Systems". ', Salt Lake City, UT: Alliance for the Polyurethane Industry Technical Conference. Retrieved on 2007-08-01.
- [71] Mohanty, A., K., Misra, M. and Drzal, L.,T., Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, Taylor & Francis Group LLC, Boca Raton, 2005.
- [72] Husic, S., Javni, I., and Petrovic, Z., S., Thermal and mechanical properties of glass reinforced soy-based polyurethane composites, Composites Science and Technology, 65, 19–25, 2005.
- [73] Garrison, T & Kessler, M., Plant oil-based polyurethanes. Bio-based plant oil polymers and composites, 2006.
- [74] www.ptonline.com., Erişim Tarihi : 30.03.2019.
- [75] Parker, E. E. Bodying catalyst for drying oils. 2669573-1954. Ionescu, M.; Petrović, Z.; Wan, X., Ethoxylated Soybean Polyols for Polyurethanes. Journal of Polymers and the Environment, 15, 237-243, 2007.
- [76] MacCallum, J. R.; Vincent, C.A.; Editors. Polymer Electrolyte Reviews-2; Elsevier Applied Science, p 338 pp., 1989.
- [77] Bozdoğan, F., Tiyek, İ., Akrilik Lif Üretiminde Koagülasyon Banyosunun Önemi, Journal of Engineering Sciences 11 (3) 319-323, 2005.
- [78] Osman, A. F., Edwards, G. A., Schiller, T. L., Andriani Y., Jack, K. S., et al. Structure –Property Relationships in Biomedical Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites. Macromolecules;45: 198-210. doi: 0.1021ma202189e, 2012.

- [79] Cui, S., Luo, X., Li, Y., Synthesis and properties of polyurethane wood adhesives derived from crude glycerol-based polyols. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 2017; 79: 67-72. doi: 10.1016/j.ijadhadh, 2008.
- [80] Dubey S. P., Thakur, V., Krishnaswamy S, Abhyankar H., Marchante V. et al. Progress in environmental-friendly polymer nanocomposite material from PLA:Synthesis, processing and applications. *Vacuum* 2017;146:655-653. doi: 10.1016/j.vacuum.07.009, 2017.
- [81] Harych, A., Jedrzekiewicz D., Ejfler J. Bio- and chemocatalysis cascades as a bridge between biology and chemistry for green polymer synthesis. *Cellular & Molecular Biology Letters*; 22:28, 1-14. doi: 10.1186/s11658-017-0061-1, 2017.

ÖZGEÇMİŞ

Murat Demir, 31.01.1990' da Sakarya'da doğdu. İlk orta ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. 2008 yılında Ali Dilmen Lisesi'nden mezun oldu. 2010 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümünü 2015 yılında bitirdi. 2015'da Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.