

## Silikon Bazlı Organik Polimer Polimetil-Siloksan (PMSQ)'ın Seramik Üretiminde Kullanımı

İsrafil KÜÇÜK<sup>1, 2</sup>, Şenol AVCI<sup>3</sup>, Recep ARTIR<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Firat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Kampüs, Elazığ, Türkiye.

<sup>2</sup> University College London, Faculty of Eng., Dept. Mechanical Engineering, London, U.K.

<sup>3</sup> Bilecik Üniv., Gölpaazarı Meslek Yüksekokulu, Gölpaazarı-Bilecik, Türkiye.

<sup>4</sup> Marmara Üniv. Müh. Fakültesi Metalurji ve Malz. Müh. Böl. Göztepe Kampüsü-Kadıköy, İstanbul, Türkiye.

e-posta: ikucuk@firat.edu.tr, senol.avci@bilecik.edu.tr, recep.artir@marmara.edu.tr

Geliş Tarihi:22.10.2012; Kabul Tarihi:11.11.2013

### Özet

#### Anahtar kelimeler

SiOC; Polimetil-siloksan; Seramik Üretimi; Organik Polimerler; Piroлиз

Literatürde, geleneksel poli-siloksanların (silikon bazlı) büyük bir çoğunluğunun, ana zinciri oluşturan bağlarının ayrıştırılmasının zorluğundan dolayı, seramik malzeme üretiminde kullanılması yaygın olarak yer almamaktadır. Bu polimer malzemeler genellikle, sağlık, elektronik sanayi ve savunma sanayi gibi alanlarda yaygın kullanıma sahiptir. Fakat son yıllarda, nispeten düşük sıcaklıklarda elde edilen çeşitli poli-siloksan polimerlerin seramik üretiminde kullanılması ile ilgili gelişmeler kaydedilmiştir. Polimetil-siloksan (PMSQ) polimeri kullanılarak, silikon oksit-karbon (SiOC) seramik malzemesi elde edilebilmektedir. Elde edilen bu ürün dayanıklılığı yüksek olup, tıpta, refrakter sanayinde ve mühendislikte çeşitli uygulamalar kullanılmaktadır. Bu çalışmada, organik polimer olarak bilinen ve kullanılan (PMSQ) malzemenin seramik malzemeye dönüştürülmesinde kullanılan yöntemler, elde edilen seramik yapıların karakterizasyonu, mekanik özellikleri, avantajları ve dezavantajları ve kullanım alanları incelenmiştir.

## Fabrication of Ceramics via Silicon Based Organic Polymer: Polymethylsilsesquioxane

### Abstract

Generally, most of the conventional polysiloxanes (silicone resins) are crucial to be used as ceramic precursors owing to their main chain decompositions. These polymers have comprehensive application areas such as medicine, electronics, and defense industry. In recent years, however, diverse types of polysiloxanes with high ceramic yields, which formed dense cross-linking at relatively low temperatures, were developed. Silicon oxide carbon (SiOC) ceramic materials was synthesized by using the Polymethylsilsesquioxane (PMSQ) as a ceramic precursor. Not only the obtained ceramic materials were high strength, but also they can be used in medicine, refractory industry and engineering applications. In this study, the aim is to investigate PMSQ polymer, its conversion methods to ceramics, characterization of fabricated ceramics, mechanical properties, advantages and disadvantages and application areas.

#### Key words

SiOC;  
Polymethylsilsesquioxane;  
Ceramic fabrication;  
Organic polymers;  
Pyrolysis

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Genel formülasyonu  $[RSiO_{1.5}]_n$  (R organik polimer atomunun yeri) olan Poli-organik siloksan (Polyorganosilsesquioxanes-POSSO) polimerler, ana kimyasal bağ yapısının ayrıştırılmasının zorluğundan dolayı, geleneksel poli-siloksan (silikon bazlı-silikon reçine) polimerlerin birçoğunun, seramik malzeme üretiminde kullanılması zor bir uygulama olarak bilinmektedir.<sup>[1, 2-7]</sup> Öyle ki POSSO polimerlerinin sahip olduğu Si-O bağının yüksek enerji seviyesi ve kendine özgü ısı bozulma özelliği,

bu malzemelerin yüksek termal kararlılık ve malzeme dayanıklılığını etkilemektedir.<sup>[1]</sup> Buna bağlı olarak, POSSO bazlı polimerlerin yüksek sıcaklık dirençli olanlarının tasarımı, tepkime veren oligo-siloksanların yapılarının kontrolünün belirlenmesi ve yüksek çapraz bağlı ağların yapıları ve bu tip polimerlerin termal dayanımları arasındaki ilişkiyi belirlemek, poli-organosiloksan teknolojisi ve kimyanın ilgi alanında önemli bir yer tutmaktadır.<sup>[1]</sup> Fakat son yıllarda, nispeten düşük sıcaklıklarda elde edilen çeşitli poli-siloksan polimerlerin seramik üretiminde kullanılması ile

ilgili gelişmeler kaydedilmiştir.<sup>[8-13]</sup> Yüksek iç sıcaklık dengesi sınırlı olan polimerlerdeki oksijenin yapıda bulunmasına rağmen, bu tür polimerler 1673 K sıcaklık değerinin altında seramik hammaddesi olarak umut veren malzemelerdir. Silikon alkoksitler, polisilanlar ve polikarbosilanlar ile karşılaştırıldığında, poli-siloksan hammaddeler, oksijen ve nem açısından yüksek kararlılık, düşük maliyetli ve ergime durumu özelliği olarak viskoelastik özellikleri ile daha avantajlıdır.

PMSQ polimerleri, poli-organik siloksan grubu üyesi olarak bilinmekte ve  $-(\text{MeSi}(\text{O})_{1.5})_x$  kimyasal formülü ile sembolize edilmektedir.<sup>[1,14]</sup> PMSQ polimerlerinin önemli özellikleri sırasıyla, kapsül malzemesi olarak kullanılabilmesi, başka sıvılar ile karışmaması, kimyasal olarak kararlı, biyoyuymululuk özelliği olup kimyasal bozunma özelliğinin az olması, toksik etkisinin olmaması, iyi mekanik özelliklerine sahip olması, ilaç aktarım uygulamalarında kimyasal ve fiziksel özelliklerinin yüksek olması ve cam geçiş sıcaklığının 80 ilâ 120 °C aralığında olmasıdır.<sup>[15]</sup> Bu önemli özelliklerinden dolayı, bu polimerler, hava ortamında yüksek sıcaklıkta dayanıklılık<sup>[16]</sup> gerektiren, çeşitli farklı malzemeler ile iyi yapışma özelliğine sahip<sup>[17]</sup>, sıvı kristal gibi davranabilen<sup>[18]</sup> ve kıvılcıma dirençli plastikler<sup>[19]</sup>, seramik malzemeler<sup>[19-23]</sup>, dielektrik kaplamalar<sup>[24-26]</sup>, hibrit organik inorganik kompozitler<sup>[27,28]</sup> gibi endüstrinin çeşitli alanlarında, yol inşaatı, endüstriyel bina inşaatı<sup>[29,30]</sup> ve hatta ilaç sanayinde<sup>[31-34]</sup> artan bir uygulama alanına sahiptir. Öte yandan, PMSQ polimerleri, seramik yapıcı hammadde olma özelliğine sahip bir malzeme olup,  $(\text{SiO}_x\text{C}_y)$  silisyum karbür seramiklerinin üretiminde kullanılmaktadır.<sup>[7,14,15]</sup> Ayrıca, yine karbon lif üretiminde kullanılan siyah cam (70%  $\text{SiO}_2$  / 20%  $\text{SiC}$  / 10% C) kompozit malzemelerinin ana faz yapısında<sup>[35]</sup> ve siyah cam liflerinin üretiminde<sup>[36]</sup> kullanılmaktadır. PMSQ polimerlerinin seramikleştirilmesi işlemine piroliz işlemi adı verilmektedir. Bu polimer grubu için piroliz işlemi yaklaşık 1000 °C sıcaklık civarında yüksek sıcaklıklarda yapılabilmektedir.<sup>[37,15]</sup> Piroliz işlemine tabi tutulmuş olan PMSQ malzemenin kimyasal kompozisyonu,  $\text{SiO}_{1.5}\text{C}_{0.68}$ ' dir.<sup>[7]</sup>

Kim ve arkadaşları, silikon bazlı polimerlerin yüksek seramik akma sınırı ve uygun şekillenebilirlik özellikleri üzerine dikkati çekmişlerdir. Yaptıkları bir çalışmada, seramik hammaddesi olarak silikon bazlı polimer kullanılarak gözenekli amorf yapıda Si-O-C seramik malzemeler üretmişlerdir.<sup>[38-40]</sup> Elde edilen bu seramik yapısı hem başlı başına önemli bir seramik malzeme olmakla birlikte, kompozit seramik malzeme üretimi içinde önemli bir hammadde olarak kullanılabilir. Dahası, nispeten düşük maliyeti dolayısıyla silikon bazlı seramikler, mikron veya nano-boyutta silikon karbür tozların endüstriyel olarak üretilmelerinde hammadde olarak önemli bir umut içermektedir. Silika ile karşılaştırılacak olunursa eğer, karbon termal indirgeme yöntemi ile SiC seramiklerin kullanım alanları için bu polimerler geniş yer tutmaktadır. Silika bazlı seramiklerdeki O/Si oranı doğal yapısında düşüktür ve dahası karbon ortamlarla kolaylıkla karışım sağlanabilmektedir.

Bu çalışmada, siloksan bazlı bir polimer olan PMSQ polimerinin SiOC seramiği olarak üretilme yöntemleri, gerek polimerin gerekse de elde edilen seramik yapıların karakterizasyonu, mekanik özellikleri, uygulama alanları ve faydalı ve eksik tarafları anlatılmıştır.

## 2. Üretim Yöntemleri

### 2.1.Çözelti Hazırlanması:

Polimer malzemelerden seramik malzeme üretimi temel olarak bir kimyasal dönüşüm işlemidir. Bu işlemde, polimer yapıdaki sıvı çözeltinin hazırlanması işlemin ilk ve en önemli aşamasını oluşturmaktadır. Çözeltinin çözücü sıvı içindeki çözünme miktarı, çözücünün cinsi, çözünme süresi elde edilen nano boyuttaki ürünlerin oluşumunu etkilemektedir. Polimetil-siloksan malzemeler için çözelti hazırlama işlemi şöyle gerçekleştirilmektedir. Çözelti hazırlanmasında çözücünün seçimi önemli bir yer tutmaktadır. Luo ve arkadaşları, PMSQ polimerlerini çözebilen çözücü seçimi için TEAS grafikleri yardımı ile uygun solvent tespit edilebilmektedir.<sup>[43]</sup> PMSQ için var olan TEAS grafiğine göre, başta etanol olmak üzere sırasıyla, metanol, aseton, metil asetat, benzen ve n-propanol, vs. solventler uygun çözücü olarak

kullanılmışlardır.<sup>[43]</sup> Yapılan bir çalışmada, Yoğunluğu  $1240 \text{ kgm}^{-3}$  olan PMSQ malzeme %99.7 saflıktaki etanol çözücü ile manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 300 saniye süre ile karıştırılıp, ağırlıkça %10-70 konsantrasyonlardaki PMSQ polimer çözeltileri elde edilmiştir. Elde edilen çözeltilerin viskoziteleri (Akışkanlığı) U-tüp yöntemi ile  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  (oda sıcaklığında) ölçülerek şekillendirme işlemine göre uygun fiziksel özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir.

## 2.2. Şekillendirme Yöntemleri ve Piroliz İşlemi:

Seramik nano malzeme üretiminde birçok farklı üretim yöntemi günümüzde mevcuttur. Fakat doğal polimer malzemelerden çeşitli işlemler ile seramik malzeme üretimi son yıllarda araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Bu yöntemlerle nano seramik malzeme üretimi kullanılan polimer malzemenin kimyasal yapısına ve tipine göre değişmektedir.<sup>[44]</sup> PMSQ polimerlerinden seramik malzeme üretim yöntemleri sırasıyla, elektrohidrodinamik atomizasyon (EHD), ergiterek presleme (melt pressing), elektro-püskürtme (electrospraying) yöntemi ve sol-jel yöntemidir.

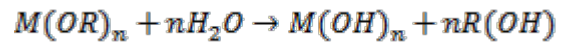
Elektrohidrodinamik atomizasyon yöntemi, nano boyutta seramik malzeme üretimi için son 10 yıldır kullanılan bir yöntem olup, akışkan bir ortamdan jet oluşumunu sağlayarak, yüzey geriliminden kaynaklanan kuvvetleri ortadan kaldırarak uygun seramik yapısını meydana getirmektedir. Böylece, nano veya nano boyuta yakın polimerik yapıyı içeren malzemeler jet'in aktığı noktadan damlacıklar halinde oluşma imkânı bulur. Yöntemin önemli prensipleri, elektrik alan kullanılarak nano boyutta malzemeyi (PMSQ) polimer yapıda elde etmek ve daha sonra bu polimeri piroliz ile şeklinin bozulmadan seramik haline getirilmesidir. Bu yöntemde sistemi etkileyen parametreler sırasıyla, sıvının konsantrasyonu, uygulanan voltaj ve sıvı akış hızıdır. Bu yöntemin en büyük avantajı elde edilen nano malzemelerin boyutlarının eş düzeyde olmasıdır. Elektrohidrodinamik atomizasyon yöntemi kendi içinde de kullanılan enjektör (needle) tasarımına göre, zıt yönlü (co-axial) ve eş yönlü (flow focusing) enjektör olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Yöntemin bir diğer özelliği de

elde edilen nano boyuttaki PMSQ malzemelerin katılaşmasını sağlayan toplayıcı (collector) sıvının içeriğidir. PMSQ polimerlerin katılaşmasında literatürde en yaygın kullanılan sıvı, saf sudur. Polimer su ile temas ettiği anda katılaşmaya başlamaktadır. Bir başka önemli özellik ise, sıvının toplandığı ortam ile enjektör arasındaki düşme mesafesidir. Bu mesafe, polimerin nano boyutta elde edilirken şekillenmesini etkilemektedir. Nangrejo ve Arkadaşları, EHD atomizasyon yönteminde 10-20 mm bir düşme mesafesinin PMSQ nanoboyutta polimer parçacıkların eldesi için yeterli olduğunu tespit etmişlerdir.

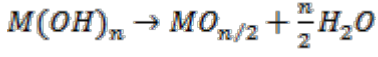
Diğer bir yöntem ise Narisawa ve arkadaşlarının Silisyum karbür üretimi için kullanmış oldukları ergiterek presleme (melt pressing) metodudur. Bu yöntemde, öncelikli olarak polimer çözeltisi hazırlanır. Daha sonra, dondurma kurutma (freze dryer) işlemi ile polimerin katılaşması ve tane yapısını alması beklenilir. Akabinde,  $573 \text{ K}$  sıcaklıkta sıcak presleme ile yapı iyileştirmesi yapılır. Bu işlem sonrasında levha şeklinde bir yapı elde edilmiş olur.

Bir diğer yöntem elektro-püskürtme (electrospraying) yöntemi ile seramik malzeme üretimidir. Luo ve arkadaşları PMSQ polimerlerinin şekillendirilip lifli yapı elde edilmesi ile ilgili olarak çeşitli çalışmalar yapmıştır. Genel olarak, elektro-püskürtme yöntemi, elektrohidrodinamik atomizasyon yöntemine benzemekle birlikte, kullanılan sıvı çözeltilerin yoğunluklarının yüksek seviyelerde (ağırlıkça =>50%) olması esasına dayanmaktadır.

Polimerlerden seramik malzeme üretim yöntemlerinden en çok bilineni ve yaygın olanı sol-jel yöntemidir. Bu yöntemde, çözelti veya koloidal eriyik olarak, hidroliz, yoğunlaşma (condensation), buharlaşma (akışkan bir sıvı ile) ve jel geçişi (cam oluşumu) gibi sol-jel etkileşimini sağlayan bir sıvı içeren kimyasal işlemler bütünüdür. Genel olarak kimyasal reaksiyonlar 1. ve 2. denklemlerdeki gibi gerçekleşmektedir:



Hidrolizasyon (1. denklem)



Polimer yoğunlaşması (condensation) (2. denklem) Burada yer alan M ve  $M(OR)_n$  sırasıyla metal ve metal alkil kökünü sembolize etmektedir.

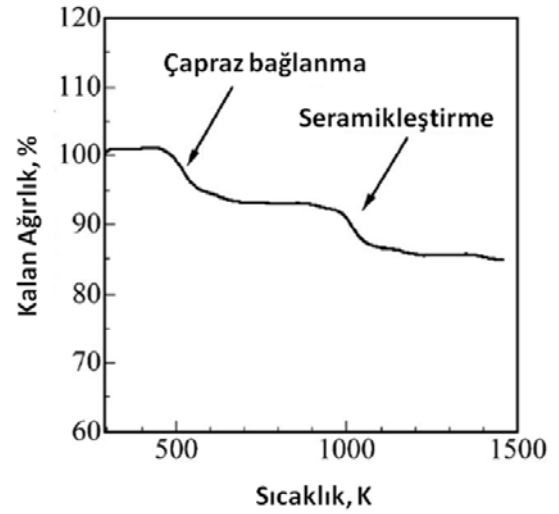
Şekillendirme yöntemlerinin ardından, polimer yapıyı seramik malzemeye dönüştürmek için önemli olan aşamanın gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Bu işleme piroliz işlemi adı verilmektedir. Bu işlem sıcaklığın kimyasal yapıya etkisini esas alan bir yöntemdir. Piroliz işlemi yapılmadan önce, nano polimer parçacıkların 1N amonyaklı sulu çözeltide suya daldırılarak (immersing), çapraz bağlı yapıda olması sağlanmalı daha sonra alümina bir kap içerisinde Azot (N<sub>2</sub>) gaz korumalı fırın içinde 1200 °C sıcaklıkta tutulmalıdır. Bu işlemin gerçekleştirilmesi sırasında, ilk ortam sıcaklığı oda sıcaklığı olmakla birlikte daha sonra 2 °C/dak. sıcaklık artışı ile belirtilen sıcaklık elde edilmelidir. Bu işlem 3600 saniye boyunca uygulanmalıdır. Akabinde, tekrardan oda sıcaklığına 5 °C/dak. sıcaklık azalışıyla dönülmelidir. 1200°C sıcaklıkta yapılan bir piroliz işleminde %25 oranında bir lineer küçülme beklenmektedir.

### 3. Si-O-C Seramiklerinin Karakterizasyonu

PMSQ polimerleri kimyasal olarak kararlı ve reaktif olmayan polimerler olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca bu malzeme, hidrofobik yapılarından dolayı, düşük oranlarda nem içermektedirler. Bu polimerlerden elde edilen SiOC seramikleri de dayanıklı ve kararlı bir yapıdadırlar.<sup>[50]</sup> PMSQ polimerlerinin piroliz işlemi sırasındaki ve Si-O-C seramiklerinin karakterizasyonu için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları sırasıyla, termogravimetrik analiz, Arşimed yöntemiyle yoğunluk ölçümü, optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu analizleri, EDS ve XRD, FT-IR ile kimyasal analiz, ZETA potansiyeli ölçümü, geçirimli elektron mikroskobu ile yapı analizidir.

Polimer yapıdan seramik yapıya dönüşümü analiz etmenin en önemli yöntemlerinden birisi termogravimetrik analiz yöntemleridir.<sup>[7]</sup> Resim 1'deki çalışmada Narisawa ve arkadaşları, PMSQ

polimerinin Si-O-C seramiğine dönüşümü sırasındaki termogravimetrik değişimi göstermişlerdir. Bu grafiğe göre, ilk ağırlık kaybı, 200-300 °C aralığında gözlemlenmiş olup, PMSQ polimerlerinin, geleneksel plastiklerin birçoğundan daha yüksek bir bozulma sıcaklığına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu sıcaklık aralığındaki tam ağırlık kaybı hızı (absolute mass loss rate), % 5 - 6 aralığında olup çok düşüktür. İkinci ağırlık kaybı, 700-800 °C aralığında gözlemlenmiştir. Seramik dönüşüm noktası 1000 °C' de %83 ağırlık değerindedir.

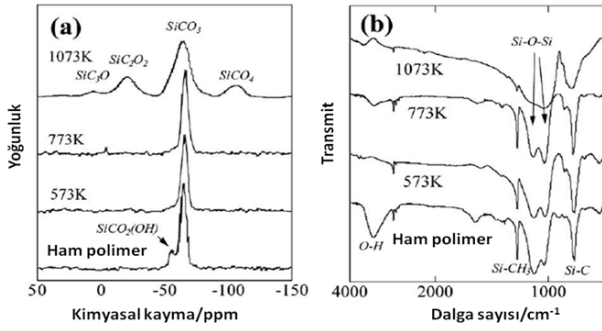


Resim 1. Argon gaz akış ortamında PMSQ oluşumunun başlangıcını gösteren TG eğrisi.

Resim 2' de yer alan seramikleştirme işlemi sırasında a) <sup>[51]</sup>Si NMR, b) IR için PMSQ polimerlerinin spektral analizleri çeşitli sıcaklıklarda piroliz edilen PMSQ için uygulanmıştır. Orijinal olan <sup>10</sup>Si NMR spektrumu -57 ppm bükülme noktalı -65 ppm'de T (SiCO<sub>3</sub>) ortamdaki ana sinyal değeridir. Buradaki bükülme T<sup>2</sup> (CSi/(OSi)<sub>2</sub>(OH)) sinyalini artık silanol grubuna göre asiste etmektedir. 300 °C'de kurutma işlemi yapıldıktan sonra, bu T<sup>2</sup> sinyali kaybolmaktadır. Polimerin yapısındaki çapraz bağlanma, silanol grupları arasındaki dehidrasyon reaksiyonu tarafından aynı anda gerçekleşmektedir. 1000 °C sıcaklıkta, M (SiC<sub>3</sub>O) (7 ppm), D (SiC<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (-21 ppm) ve Q (SiO<sub>4</sub>) (-107 ppm) sinyalleri görünürken, T (SiCO<sub>3</sub>) sinyali genişlemektedir. SiOC amorf seramik yapısı oluştuğunda, tekil silikon atomlarının kimyasal çevreleri de bu yüzden tekrardan şekillenmektedir.

Düzenli seramik hammadde polimerleri, bu sıcaklık aralığında seramikleştirme işlemi metan ve hidrojenin dönüşümü ile birlikte gerçekleştirilmektedir.

Öte yandan, elde edilen SiOC seramiklerin bağ yapılarının analizi için FT-IR analizlerinin yapılması önemlidir. Sıcaklık uygulama işlemi sırasında, FT-IR spektrumu değişimi <sup>51</sup>Si NMR spektrumundaki değişimle tamamen örtüşmektedir.<sup>[44]</sup> O-H absorpsiyonu, 300 °C de kurutma işlemi sırasında görülmemektedir. 1000 °C sıcaklıkta Si-CH<sub>3</sub> absorpsiyonu gözle görülür bir seviyede azalırken, Si-O-Si ve Si-C absorpsiyonlarında genişlemeler gözlemlenmiştir.



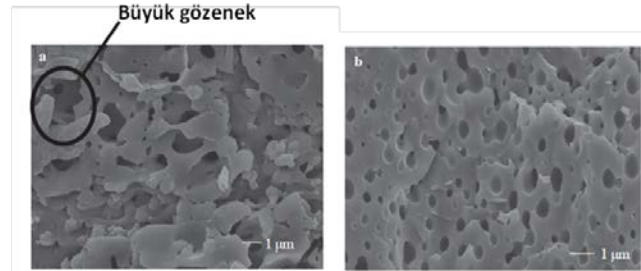
**Resim 2.** Seramikleştirme işlemi sırasında a) Si NMR, b) IR için PMSQ polimerlerinin spektral analizleri

Gerek <sup>10</sup>Si NMR gerekse de IR spektral analizleri orijinal ve ısı işlemine tabi tutulan silikon bazlı polimerin PMSQ polimeri olduğunu göstermektedir. PMSQ polimerlerinin farklı zincir yapıları, tekil (monomer) yapılarından itibaren hidroliz koşullarına bağlı olarak değiştirilebilmektedir. PMSQ polimerlerinin seramikleştirilmesi ve çeşitli alko-oksitler veya besleyiciler ile dönüştürülmesi çeşitli çalışmalar ile incelenmiştir.

Nano boyuttaki seramik malzemelerin görünen yoğunluk ölçümünün yapılması, ağırlık hacim oranının tanımlanması açısından önemli bir işlemdir. Gerek seramiklerin gerekse de polimerlerin yoğunluk analizlerinde Arşimed yöntemi literatürde yaygın olarak kullanılan geleneksel bir yöntemdir.

Elde edilen seramik yapıların görüntülü karakterizasyonu, ileri teknoloji mikroskopları ile

yapılmaktadır. Bu görüntüleme yöntemlerinden en yaygın olarak kullanılanı, Taramalı elektron mikroskopudur (SEM). Nano boyutta elde edilmesi öngörülen gerek polimer gerekse seramik yapıdaki malzemeler iletken özellikle değildir. Bu malzemelerin görüntülerinin alınabilmesi için iletkenlik özelliği kazanmaları gerekmektedir. Bu maksatla, elmas veya altın kaplama inceleme işlemi öncesinde gerçekleştirilmelidir. SEM incelemelerinde düşük voltajlar polimer veya seramik malzemelere zarar vermesin diye tercih edilmektedir. Genel olarak, yapılan araştırmalarda 3-5 kV aralığında voltaj uygulanmaktadır. Bu mikroskop yardımı ile elde edilen nano boyuttaki seramiklerin yüzey ve şekil görünüşleri, boyutları tespit edilebilmektedir. Nangjero ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, nano boyuttaki parçacıkların piroliz işlemi sonucunda şekil ve yüzey morfolojileri incelenmiş ve piroliz işleminin polimer malzemeden seramik malzeme üretilmesi sırasında bu özellikleri nasıl etkilediği tespit edilmiştir. Buradaki çalışmada, parçacıklarda, işlem sonrasında nano parçacık yapısının korunduğu fakat yüzey çatlaklarının varlığı gözlemlenmiştir. Çatlak oluşumunun önlenmesi için uygun sıcaklık ve işlem sürelerinin uyarlanması önemli olduğu tespit edilmiştir. (Resim 3)



**Resim 3.** 1200 °C'de polimer parçacığın piroliz işlemi sonrasında elde edilen seramik kapsül yapısının taramalı elektron mikroskopu görüntüsü. (a) yüzey, (b) kesit ara yüzeyi.

Görüntüleme yöntemleri ile karakterizasyon işleminde kullanılan bir diğer ileri teknoloji mikroskopu ise, Geçirimli elektron mikroskopudur (TEM). Bu mikroskop yardımıyla, seramik parçacıkların gerek iki boyutlu boyut analizi gerekse de içyapı analizi gerçekleştirilebilmektedir.

Bir diğer önemli karakterizasyon yöntemi ise, ZETA potansiyeli ölçümüdür. PMSQ polimerlerinden elde edilen SiOC seramiklerin yüzey yük dağılımı analizi

için yapılır. Yüzey yük dağılımı nano boyutta seramik malzemelerin topaklanma eğilimlerini gösteren önemli bir karakterizasyon yöntemidir.

Nano boyutta seramik parçacık karakterizasyonunda bir diğer önemli analiz yöntemi ise elde edilen parçacıkların boyutlarının eş düze olup olmadığının tespitidir. Bunun için lazer yardımı ile boyut dağılım analizi yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Nangjero ve arkadaşları, küresel yapıda elde ettikleri SiOC seramiklerin boyutlarını ~3.0 - 3.7 mm aralığında elde etmişlerdir.

#### 4. Mekanik Özellikleri

PMSQ polimer malzemelerden elde edilen SiOC seramik malzemeler, fiziksel ve mekanik özellikleri tıbbi ve mühendislik uygulamalarda kullanılmak için ısıya dayanıklı, sürünme direnci yüksek ve sertlik değerleri iyi olan malzemelerdir.<sup>[53]</sup>

#### 5. Uygulama Alanları

PMSQ polimerlerden elde edilen SiOC seramikler çeşitli medikal cihaz teknolojisi (kan teması açısı ölçme cihazında), ilaç sanayi, kozmetik endüstrisi<sup>[54, 55]</sup>, doku mühendisliği, biyoteknoloji, ortopedik uygulamalar, gıda ve endüstriyel alanlarda kullanımı son derece yaygındır.<sup>[56, 57]</sup>

#### 6. Avantaj ve Dezavantajları

Polimerlerin seramik malzemelere dönüştürülmesinin işlem mekanizmaları açısından avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Bu çalışmada incelemiş olduğumuz PMSQ polimerlerinin ise, geleneksel poli-siloksan (silikon bazlı) grubu üyesi olmasından dolayı, ana zinciri oluşturan bağlarının ayrıştırılmasının zorluğu bilinmekte ve bundan dolayı seramik üretiminde kullanılması bazı araştırmacılara göre önerilmemektedir.<sup>[44]</sup> Dahası, bu polimerler seramiklere dönüştürülmeleri işlemleri sırasında düşük akma özelliği gösterebilirler ve saflaştırma kolaylığı ve işlenebilirlik özelliklerini çok karmaşık olan çapraz bağlı kimyasal yapılarından dolayı sınırlı olması diğer bir dezavantajdır.

Öte yandan PMSQ polimerlerinin SiOC seramik malzeme üretiminde kullanılmasının önemli

avantajları da mevcuttur. Bunlar, PMSQ polimerleri ile gözenekli yapıda Si-O-C seramikleri elde etmek mümkündür.<sup>[38-40]</sup> Kimyasal bağ yapısı itibarıyla, çeşitli seramik kompozitlerin hammaddesi olarak kullanılabilir. PMSQ polimerlerinden Si-O-C seramikler üretmek maliyet açısından diğer yöntemlere göre daha ucuzdur. İçerdiği O/Si oranı düşüktür bundan dolayı karbotermal işlemlerde rahatlıkla kullanılabilir.

#### 7. Tartışma ve Sonuç

Sonuç olarak, polimetil-siloksan (PMSQ) polimerlerden SiOC seramiklerin elde edilmesi ve ürünlerin kendi başına veya başka seramikler veya elementler ile birleşik yapılar oluşturularak diğer seramik ürünlerin üretilmesindeki rolünün önemi anlaşılmıştır. Polimerlerden seramik üretmek için güncel kullanılan teknolojiler bu çalışma ile tespit edilmiş, bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları tartışılmıştır. Ayrıca, polimerlerden seramik malzeme üretirken ileri teknoloji karakterizasyon yöntemlerinden uygun olanlar bu çalışmada örnekleriyle açıklanarak belirtilmiştir.

#### 8. Kaynaklar

- Ahmad Z, Huang J, Edirisinghe MJ, Jayasinghe SN, Best SM, Bonfield W, Brooks RA, Rushton N. 2006. Electrohydrodynamic print-patterning of nano-hydroxyapatite. *J. Biomed. Nanotechnol.* **2**, 201–207.
- Antonucci, S. H. Dickens, B. O. Fowler, et al., *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **110**, 541 (2005).
- Arinushkin, B. I. D'yachenko, V. P. Rybalko, et al., *USSR Inventor's Certificate No. 1 756 945*, *Byull. Izobret.*, No. 31 (1992).
- Baney in *Ultrastructure Processing of Ceramics. Glasses. And composites*, edited by L. L. Hench and D. R. Ulrich, (Wiley-Interscience, 1984) pp 245-255.
- Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, and T. Suzuki, 1995. Silsesquioxanes. *Chem. Rev.* **95**, 1409-1430.
- Bauer, H.-J. Glasel, U. Decker, et al. 2003. Trialkoxysilane grafting onto nanoparticles for the preparation of clear coat polyacrylate systems with excellent scratch performance *Prog. Org. Coat.* **47**, 147-153.
- Blum, Y.D., Macqueen, D.B. and Kleebe, H.-J. 2005. Synthesis and characterization of carbon-enriched silicon oxycarbides *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 143-149.
- Bocangera R, Gaonkar AG, Barrero A, Loscertales IG, Pechack D, Marquez M. 2005. Production of cocoa butter microcapsules using an electrospray process.

- J. Food Sci.* **70**, E492–497.
- Burns, R. B. Taylor, Y. Xu, et al. 1992. High-temperature chemistry of the conversion of siloxanes to silicon carbide. *Chem. Mater.* **4**, 1313-1323.
- Camino, G., Lomakin, S.M. and Lazzari, M. 2001. Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects. *Polymer*, **42**, 2395-2402.
- Chang, M.W., Stride, E. and Edirisinghe, M. 2010. A new method for the preparation of monoporous hollow microspheres, *Langmuir*, **26(7)**, 5115–5121.
- Chang, M.W., Stride, E. and Edirisinghe, M. 2011. Stimulus-responsive liquids for encapsulation storage and controlled release of drugs from nano-shell capsules, *J. R. Soc. Interface*, **8**, 451–456.
- Cheng CJ, Chu LY, Xie R. 2006. Preparation of highly monodisperse W/O emulsions with hydrophobically modified SPG membranes. *J. Colloid. Interface. Sci.* **300**, 375–382.
- Chia SM, Wan ACA, Quek CH, Mao HQ, Xu X, Shen L, Ng ML, Leong KW, Yu H. 2002. Multi-layered microcapsules for cell encapsulation. *Biomaterials.* **23**, 849–856.
- Chiara, G., Ferroni L., Favero L., Stellini E., Stomaci D., Sivoletta S., Bressan E. and Zavan B. 2012. Nanostructured Biomaterials for Tissue Engineered Bone Tissue Reconstruction, *Int. J. Mol. Sci.*, **13**, 737-757.
- Colombo, P. And Modesti, M. 1999. Silicon Oxycarbide Ceramic Foams from a Pre ceramic Polymer. *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 573-578.
- Cross SE, Innes B, Roberts MS, Tsuzuki T, Robertson TA, McCormick P. 2007. Human skin penetration of sunscreen nanoparticles: in-vitro assessment of a novel micronized zinc oxide formulation. *Skin. Pharmacol. Phys.* **20**, 148–154.
- Enterosorption*, Ed. by N. A. Belyakov (Tsentr Sorbtionnykh Tekhnologii, Leningrad, 1991) [in Russian].
- Hennige, J. Hauélt, H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, and T. Windmann. 1999. Shrinkage-free ZrSiO<sub>4</sub>-ceramics: Characterisation and Applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 2901-2908.
- Huwitz, F.I. and Meador, M.A.B. 1999. Tailoring silicon oxycarbide glasses for oxidative stability. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **14**, 75-86.
- Kamiya, O. Makoto, T. Yoko. 1986. *J. Noncryst. Sol.*; **3**, 208 (1986).
- Kanawung K, Panitchanapan K, Puangmalee SO, Utok W, Kreua-ongarjnukool N, Rangkupan R, Meechaisue C, Supaphol P. 2007. Preparation and characterization of polycaprolactone/ diclofenac sodium and poly(vinylalcohol)/tetracyclinhydrochloride fiber mats and their release of the model drugs. *Polym. J.* **39**, 369–378.
- Kamaritskii, A. M. Ton'shin, and V. N. Spektor, in *Electronics of Organic Materials*, Ed. by A. A. Ovchinnikov (Nauka, Moscow, 1985), p. 118.
- Kim, Y.W., Kim, S.-H., Xu, X., Choi, C.H., Park, C.B. and Kim, H.D. 2002. Fabrication of Porous Pre ceramic Polymers Using Carbon Dioxide. *J. Mater. Sci. Lett.*, **21**, 1667-1669.
- Kim, Y.W., Kim, S.H., Wang, C. and Park, C.B. 2003. Fabrication of Microcellular Ceramics Using Gaseous Carbon Dioxide. *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 2231-2233.
- Kim, Y.W., Kim, S.H., Kim, H.D. and Park, C.B. 2004. Processing of Closed-Cell Silicon Oxycarbide Foams from a Pre ceramic Polymer. *J. Mater. Sci.*, **39**, 5647-5652.
- Kireev, V. V., D'yachenko, B. I. and Rybalko, V. P. 2008. The structure and thermooxidative transformations of polymethylsilsesquioxanes. *Polymer Science, Ser. A*, **50(4)**, 394–402.
- Kolyadina, O. A., Murinov, Yu. I., Voronkov, M. G., Pozhidaev, Yu. N. 2000. Russian chemical bulletin. Thermodynamic characteristics of hydrocarbon and chloroalkane adsorption by polymethylsilsesquioxane. **49**, 2000-2002
- Laine, R.M. and Babonneau, F. 1993. Pre ceramic polymer routes to silicon carbide. *Chem. Mater.*, **5(3)**, 260-279.
- Lewis, C.N. 1958. The pyrolysis of dimethylpolysiloxanes. *J. Polym. Sci.*, **33**, 153-159.
- Lewis, C.N. 1959. The pyrolysis of dimethylpolysiloxanes. II. *J. Polym. Sci.*, **37**, 425-429.
- Levashov, A. V., Khmel'nitsky, Yu. L., Klyachko, N. L., Chernyak, V. A. & Martinek, K. 1982. Enzymes entrapped into reversed micelles in organic solvents: Sedimentation analysis of the protein—aerosol OT-H<sub>2</sub>O-Octane system. *J. Colloid Interface Sci.* **88**, 444 - 457.
- Liabau, V., Hauser, R. And Riedel, R. 2004. Amorphous SiBCO ceramics derived from novel polymeric precursors. *C.R. Chimie*, **7**, 463-469.
- Lipatova, S. V. Sat'yanov, S. G. Derkach, et al. 2004. *Bez. Tr. Prom-sti*, No. 4, 34.
- Liu, Y., Tianhong C., Ramana K.S., Philip J.C., Michael J. V., Jost G. 2003. Novel approach to form and pattern sol-gel polymethylsilsesquioxane-based spin-on glass thin and thick films, *Sensors and Actuators B*, **88**, 75–79.
- Luo, M. Nangrejo, M. Edirisinghe, 2010, A novel method of selecting solvents for polymer electrospinning,

- Polymer, **51**, 1654–1662.
- Ma J, Shi L, Shi Y, Luo S, Xu J. 2002. Pyrolysis of polymethylsilsequioxane. *J. App. Polymer. Sci.* **85**, 1077–1086.
- Mikhal'chuk, V. V. Kireev, V. I. Natrusov, et al. 1996. *Transp. Stroit.*, Nos. 11–12, 25.
- Moysan C, Riedel R, Harshe R, Rouxel T, Augereau F. 2007. Mechanical characterization of a polysiloxane-derived SiOC glass. *J. Euro. Ceram. Soc.* **27**, 397–403.
- Nangrejo, Z. Ahmad, E. Stride, M. Edirisinghe and P. Colombo, 2008, Preparation of Polymeric and Ceramic Porous Capsules by a Novel Electrohydrodynamic Process. *Pharmaceutical Development and Technology*, **13**, 425–432.
- Narisawa, M., Yasuda, H., Mori, R., Mabuchi, H., Oka, K. and Kim, Y.W. 2008. Silicon carbide particle formation from carbon black – polymethylsilsequioxane mixtures with melt pressing. **116(1)**, 121-125.
- Peterson KP, Peterson CM, Pope EJA. 1998. Silica sol-gel encapsulation of pancreatic islets. *Proc. Soc. Experim. Biol. Med.* **218**, 365–369.
- Renlund, G.M., Prochazka, S. And Doremus, R.H. 1991. Silicon oxycarbide glasses: Part I. Preparation and chemistry. *J. Matel. Res.*, **6**, 2716-2722.
- Rahul Ramesh Harshe, 2004, Synthesis and Processing of Amorphous Si(Al)OC Bulk Ceramics: High Temperature Properties and Applications, Darmstadt, Germany, Department of Materials Science Darmstadt University of Technology.
- Schmider, Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde (Albert-Ludwigs Univ., Freiburg, 2006).
- Soraru GD, Modena S, Guadagnino E, Colombo P, Egan J, Pantano C. 2002. Chemical durability of silicon oxycarbide glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 1529–1536.
- Thomas, T.H., Kendrick, T.C. 1969. Thermal analysis of polydimethylsiloxanes. I. Thermal degradation in controlled atmospheres. *J. Polym. Sci.: Part A-2*, **7**, 537-549.
- Thomas, T.H., Kendrick, T.C. 1970. Thermal analysis of polysiloxanes. II. Thermal vacuum degradation of polysiloxanes with different substituents on silicon and in the main siloxane chain. *J. Polym. Sci.: Part A-2*, **8**, 1823-1830.
- Tereshchenko, A. V. Shevchuk, V. V. Shevchenko, et al. 2006. Alkoxysilyl derivatives of polyhedral oligosilsequioxanes containing amino and hydroxyl groups and sol-gel hybrid materials on their basis. *Polymer Science, Ser. A* **48**, 1248-1256.
- Ton'shin, B. A. Kamaritskii, and V. N. Spektor. 1983. The Technology, Structure, and Properties of Organosilicon Dielectrics-polyorganosilasesquioxanes. *Russ. Chem. Rev.*, **52 (8)**, 775–803.
- Uchimara, S. *Eur. Pat. Appl. EP 312,280--CA 111:1 56040j.*
- Wilson, A.M., Zank, G., Eguchi, K., Xing, W., Yates, B. And Dahn, J.R. 1997. Polysiloxane Pyrolysis. *Chem. Mater.*, **9**, 1601-1606.
- White, D. A., Oleff, S. M., Boyer, R. D., Budringer, P. A., Fox, J. R. 1987. Preparation of silicon carbide from organosilicon gels: I. Synthesis and characterization of precursor gels. *Adv. Cer. Mat.*, **2**, 45.
- Wilson, G. Zank, K. Eguchi, et al. 1997. Polysiloxane Pyrolysis. *Chem. Mater.*, **9**, 1601-1607.
- Yu, T. K. S. Wong, X. Hu, and K. Pita. 2003. The Comparison of Thermal and Dielectric Properties of Silsesquioxane Films Cured in Nitrogen and in Air. *Chem. Phys. Lett.* **380**, 111-116.
- Zhuo R, Colombo P, Pantano C, Vogler EA. 2005. Silicon oxycarbide glasses for blood-contact applications. *Acta. Biomater.* **5**, 583–589.
- Xie JW, Wang CH. 2007. Encapsulation of proteins in biodegradable polymeric microparticles using electrospray in the Taylor Cone-Jet mode. *Biotechnol. Bioengine.* **97**, 1278–1290.