İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER KOMPOZİTLERDEN FİLM OLUŞUMU VE OKSİJEN GEÇİRGENLİĞİ

DOKTORA TEZİ

Önder YARGI

Anabilim Dalı : Fizik

Programı : Fizik Mühendisliği

KASIM 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER KOMPOZİTLERDEN FİLM OLUŞUMU VE OKSİJEN GEÇİRGENLİĞİ

DOKTORA TEZİ
Önder YARGI
(509042104)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14 Eylül 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 24 Kasım 2010

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Önder PEKCAN (KADİR HAS Ü)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. GalipTEPEHAN (KADİR HAS Ü)
Prof. Dr. Yusuf YAĞCI (İTÜ)
Prof. Dr. Gönül Özen (İTÜ)
Prof. Dr. Nergis ARSU(YTÜ)

KASIM 2010

ÖNSÖZ

Öncelikle, doktora çalışmlarımda kendilerinden çok şey öğrendiğim tez danışmanım Prof. Dr. Önder PEKCAN ve Yrd. Doç. Dr. Şaziye UĞUR'a, bu tezin oluşumunda gösterdikleri profesyonel yönlendirme, motivasyon ve destek için çok teşekkür ederim.

Ayrıca, Araş. Gör. Dr. Ali GELİR ve Spektroskopi Laboratuvarındaki grup arkadaşlarıma çalışmalarımdaki tüm destekleri için teşekkür ederim.

Tez izleme komitemde bulunan Prof. Dr. Yusuf YAĞCI ve Prof. Dr. Gönül ÖZEN'e bu araştırma boyunca ayırdıkları zaman, çok yararlı görüş ve önerileri için teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, eğitim hayatım boyunca gösterdikleri sonsuz destek ve anlayış için Ailemin tüm fertlerine ve sevgili eşim Leman ile kızım Neslihan'a çok teşekkür ederim.

Eylül 2010 Önder YARGI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **iii**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
KISALTMALAR ..... **vii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **ix**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
2. TEORİK VARSAYIMLAR **7**
2.1 Film Oluşumu Modelleri 11
2.1.1 Parçacık deformasyonu ve boşlukların kapanması (void closure) modeli 11
2.1.2 Kaynaşma (Healing) ve interdifüzyon (Interdiffusion) modeli 12
2.1.3 Uzun zaman ölçeğinde zincir difüzyonu 15
2.1.4 Sızma teorisi 17
2.1.5 Küçük moleküllerin difüzyon modeli 22
3. IŞIK SAÇILMASI **25**
4. FLORESANS TEKNİK **29**
4.1 Floresans Sönümleme 33
4.1.1 Çarpışma (dinamik) ile olan sönümleme 34
5. DENEYSEL ÇALIŞMA **37**
5.1 Kararlı Durum Floresans Spektrometresi 37
5.2 UV-Visible Spektrometresi 39
5.3 AFM (Atomic Force Miscrospe), Atomik Kuvvet Mikroskop 41
5.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) 43
5.5 Kullanılan Malzemeler 44
5.5.1 Lateks filmler 44
5.5.1.1 Polistren (PS) 45
5.5.1.2 Poly (*N*-isopropylacrylamide) PNIPAM 46
5.5.1.3 Kil(Modified Na-Acitvated Bentonite, MNaLB) 47
5.5.1.4 Çok duvarlı karbon nanotüp (Multi Walled Nano Tubes; MWNT) 49
5.5.2 Kompozit filmlerin hazırlanması 50
6. VERİLER VE TARTIŞMA **53**
6.1 Latekslerin Film Oluşum Davranışları 53
6.1.1 Isıtma ve soğutma hızlarının saf PNIPAM film oluşumuna etkisi 53
6.1.2 Sabit ısıtma ve soğutma hızında PS/PNIPAM kompozit film oluşumu 61
6.1.3 Isıtma ve soğutma hızlarının %10 PS katkılı PS/PNIPAM kompozit film oluşumuna etkisi 73
6.1.4 PS/KİL Kompozit filmlerinin film oluşum davranışının incelenmesi 80
6.1.5 PS/MWNT Kompozitlerinin film oluşumu davranışının incelenmesi 86
6.1.5.1 PS/MWNT Kompozitlerinin elektiriksel iletkenlikleri 96

6.2 Polimer Kompozitlere Küçük Moleküllerin(Oksijen) Difüzyonu 98
6.2.1 PS/PNIPAM Kompozit filmlerine oksijen difüzyonu 99
6.2.2 PS/KİL Kompozit filmlerine oksijen difüzyonunun incelenmesi..... 104
6.2.3 PS/MWNT Kompozit filmine oksijen difüzyonu..... 108
6.3 Kompozit Filmlerin Oksijen Difüzyonuna Sıcaklık Etkisi 112
6.3.1 PS/PNIPAM Kompozit filmlerin oksijen difüzyonuna sıcaklığın etkisi 112
6.3.2 PS/KİL Kompozit filmlerin oksijen difüzyonuna sıcaklık etkisi 117
6.3.3 PS/MWNT Kompozit filmlerin oksijen difüzyonuna sıcaklık etkisi..... 121
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... 125
KAYNAKLAR.....**133**
ÖZGEÇMİŞ.....141

KISALTMALAR

SSF :Steady State Fluorescence
PS :Polistren
PNIPAM :Poly N- Isopropyl acrylamide
P :Piren
MWNT :Multi walled carbon nanotube
MNaLB: :Modified Na-Activated Bentonite
PVP :Poly Vinyl Prolidone
CNT: :Carbon Nanotube
PT: :Photon Transmission

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 6.1 : Boşluk kapanması (void closure) (ΔH_h) ve boşlukların yeniden düzenlenmesi (void reconstruction) (ΔH_c) için hesaplanılan aktivasyon enerjileri.....60
Çizelge 6.2 : Deneysel olarak hesaplanan aktivasyon enerjileri.....86
Çizelge 6.3 : Deneysel olarak hesaplanan aktivasyon enerjileri.....91
Çizelge 6.4 : Deneysel olarak hesaplanan Difüzyon katsayıları (D), Sönümleme sabiti (k_q) ve film kalınlıkları (d).....107
Çizelge 6.5 : Deneysel olarak hesaplanan Difüzyon katsayıları, (D), film kalınlıkları (d) ve sönümleme sabitleri, k_q.....111
Çizelge 6.6 : Deneysel olarak hesaplanan difüzyon katsayıları(D)..**.**.....114
Çizelge 6.7 : Deneysel olarak hesaplanan aktivasyon enerjileri**.**.....117
Çizelge 6.8 : Deneysel olarak hesaplanan Difüzyon katsayıları (D), Sönümleme sabiti (k_q).....119
Çizelge 6.9 : Deneysel olarak hesaplanan Aktivasyon enerjileri**.**.....120
Çizelge 6.10 : Deneysel olarak hesaplanan Difüzyon katsayıları (D)**.**.....123
Çizelge 6.11 : Deneysel olarak hesaplanan Aktivasyon enerjileri**.**.....124

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Sert latekslerden (high-Tg) film oluşum aşamaları: (a) çözücü içerisinde lateks dağılımı, (b) çözücünün buharlaşmasından sonra parçacıkların yakın teması ve (c) Tg'nin üzerinde tavlamadan sonra mekanik olarak rijit (sert) filmlerin oluşması. 4
Şekil 2.1 : Polimer bir yapıya örnek: Polietilen (PE) (Akyüz, 1998)..... 8
Şekil 2.2 : Lineer Polimere bir örnek 8
Şekil 2.3 : Dallanmış polimere bir örnek..... 9
Şekil 2.4 : Çarpraz bağlı polimere bir örnek..... 9
Şekil 2.5 : Zincirlerin parçacık-parçacık arayüzeyinden interdifüzyonu; (a)- tavlamadan önce, (b)- tavlamadan sonra. 14
Şekil 2.6 : Parçacık–parçacık ara yüzeyinde, kaynaşmadan önce, donör ve akseptör etiketli olan iki polimer konsantrasyonundan oluşan polimer zincir şekillenimlerinin değişime bağlı olarak ara yüzeyin kaynaşması ve polimer zincir difüzyonunun, τ_τ 'e bağlı olarak şematik görünümleri.....15
Şekil 2.7 : Donör ve Akseptör etiketli olan iki polimer konsantrasyonlarının değişimi 16
Şekil 2.8 : Kare latis üzerinde perkolasyonun şematik şekli. Siyah noktalar, monomerleri temsil etmektedir. $p<p_c$'de birkaç küçük küme oluşur. p_c'nin üzerinde sonsuz bir makromolekül (ağ) oluşur. p bağ oluşma olasılığıdır. 18
Şekil 2.9 : sonsuz uzunlukta lineer bir zincirin sembolik resmi 18
Şekil 2.10 : Polimere küçük molekül difüzyonunu gösteren sembolik resim.....23
Şekil 3.1 : x_0 kalınlığında içinde saçıcı merkezlerin bulunduğu bir dilimden geçen ışığın saçılması. 28
Şekil 4.1 : Jablonski diyagramı…….…….. 29
Şekil 4.2 : Benzen ve değişik gösterimleri…….31
Şekil 5.1 : Tipik bir kararlı durum floresans spektrometrenin şeması……...38
Şekil 5.2 : (a) Film oluşumu ve difüzyon deneylerinde kullanılan kuvatz tüp ve filmin pozisyonu. (b) Filmin gelen ışığa göre pozisyonu, gelen ışık (I_0), saçılan ışık (I_s) ve Floresans şiddeti (I_F) nin filmin yüzeyinden yansıması……...38
Şekil 5.3 : Cary-100 UV- Spektrofotometresinin optik düzeneği……..39
Şekil 5.4 : Gelen ışık I_0 ve filmden geçen(transmitans) ışık şiddeti I_{tr}…….....40
Şekil 5.5 : AFM çalışma prensibinin kısa özetini gösteren şematik resim……....41
Şekil 5.6 : Stirenden Polisitren elde edilişi……....44
Şekil 5.7 : Saf Polisitrenin AFM resmi…….…….45
Şekil 5.8 : PNIPAM kimyasal Formülü…….45
Şekil 5.9 : Saf NaLB nin SEM resmi…….48
Şekil 5.10 : Saf MWNT nin TEM resmi……..……49
Şekil 5.11 : PVP kimyasal formülü……..……49

Şekil 6.1 : PNIPAM filmlerinin ısıtmadan (a) önce ve (b) sonra AFM ile çekilmiş resimleri. 54
Şekil 6.2 : Boşlukların kapanması ve boşlukların yeniden düzenlenmesini gösteren sembolik resim. (R_0 , r_0) boşlukların ilk yarıçapını göstermektedir..... 54
Şekil 6.3 : PNIPAM Filmlerinden geçen ışık şiddeti I_{tr} nin ısıtma ve soğutma süreçleri boyunca a-18.0, b-9.4, c-4.7, d-3.0 $^oC/dak$ 'lık sıcaklık değişim hızları için tavlama sıcaklığına göre grafiği. 55
Şekil 6.4 : Isıtma ve soğutma süreçleri boyunca PNIPAM film oluşumunu gösteren sembolik resim. 56
Şekil 6.5 : PNIPAM filmlerin Isıtma süreçleri boyunca a- 18.0, b- 9.4, c- 4.7, d- 3.0 $^oC/dak$ I_{tr} nin $\ln T^{-1}$ e göre grafiği. Doğruların eğiminden "boşluk kapanması (void closure)" enerjileri ΔH_{h1} ve ΔH_{h2} hesaplanmıştır. 58
Şekil 6.6 : PNIPAM filmlerin soğutma süreçleri boyunca a- 18.0, b- 9.4, c- 4.7, d- 3.0 $^oC/dak$ I_{tr} nin $\ln T^{-1}$ e göre grafiği. Doğruların eğiminden "boşlukların yeniden düzenlenmesii (void reconstruction)" enerjileri ΔH_c hesaplanmıştır. 59
Şekil 6.7 : PS-PNIPAM filmlerinin ısıtma ve soğutma süreçleri boyunca 2.3 ^{o}C/dak hız oranında I_{tr} nin, sıcaklığa göre (T) göre çizilmiş grafikleridir. 62
Şekil 6.8 : 2.3^{o}C/dak hız oranında histerisiz eğrisi arasında kalan alanın PS konsantrasyonuna göre değişimi. 65
Şekil 6.9 : Saçılan ışık şiddetinin (I_{sc})-%PS ye göre değişimi 65
Şekil 6.10 : Filmden geçen ışık şiddetinin doğal logaritmasının kütle kesrinin doğal logaritmasına göre değişimi. 67
Şekil 6.11 : Isıtma işlemi sürecinde için $\ln I_{tr}$-T^{-1} grafikleri ve bu grafiklerin Denklem 5.2'ye göre fitleri. Düz doğruların eğimleri ise boşluk kapanması (void closure) aktivasyon enerjileri ΔH_1 ve ΔH_2. 68
Şekil 6.12 : Soğutma işlemi için $\ln I_{tr}$-T^{-1} grafikleri ve bu grafiklerin denklem 5.2 ye göre fitleri. Düz doğruların eğimleri ise boşlukların yenien düzenlenmesi (void reconstruction) aktivasyon enerjileri ΔH_{11} ve ΔH_{22} 69
Şekil 6.13 : Boşluk kapanması (void closure) için aktivasyon enerjileri (a) ΔH_1 ve (b) ΔH_2 nin PS konsantrasyonuna göre değişimi. 71
Şekil 6.14 : Boşlukların yeniden düzenlenmesii (void reconstruction) enerjileri (a) ΔH_{11} ve (b) ΔH_{22} nin PS konsantrasyonuna göre değişimi. 72
Şekil 6.15 : Isıtma ve Soğutma süreçleri için T_v nin PS konsantrasyonuna göre değişimi. 73
Şekil 6.16 : %10 PS katkılı filmin (a) boşlukların kapanmasından önce (b) boşlukların yeniden düzenlenmesinden sonraki AFM ile çekilmiş resimleri. 74
Şekil 6.17 : %10 PS katkılı filimden farklı ısıtma-soğutma hız oranlarında geçen Işık, I_{tr} nin sıcaklığa göre grafiği. 75
Şekil 6.18 : $(I_{tr})_{max}$ ın farklı ısıtma hız oranlarına göre değişiminin grafiği. 76
Şekil 6.19 : Isıtma-soğutma süreçleri boyunca hysteresis eğrileri arasında kalan alanın hız oranlarına göre grafiği. 77
Şekil 6.20 : Isıtma hız oranlarına göre aktivasyon enerjileri (a) ΔH_1 ve (b) ΔH_2. 78
Şekil 6.21 : Isıtma Hız oranlarının T_v ye göre değişimi (boşluk kapanması (void closure) temperature). 80

Şekil 6.22 : %5 MNaLB konsantrasyonundaki film için geçen ışık siddeti I_{tr} nin sıcaklığa göre değişim grafiği. 81
Şekil 6.23 : Geçen ışığın maksimum şiddetinin % MNaLB ye göre değişim grafiği. 82
Şekil 6.24 : 100 ^{o}C de 10 dak tavlanan (a) %0 (b) %7 (c) %20 ve (d) %30 MNaLB katkılı filmlerin AFM resimleri. 83
Şekil 6.25 : 170 ^{o}C de 10 dak tavlanan (a) %0 (b) %7 (c) %20 ve (d) %30 MNaLB katkılı filmlerin AFM resimleri. 84
Şekil 6.26 : % (0, 5, 10 ve 20) MNaLB katkılı filmler için LnI_{tr} nin T^{-1} e göre çizilmiş grafikleri. 85
Şekil 6.27 : Minimum film oluşumu T_0, MNaLB konsantrasyonlarına göre grafiği. 86
Şekil 6.28 : (a) PS'nin SEM resmi (b) MWNT'nin SEM resmi. 88
Şekil 6.29 : Geçen ışık (I_{tr})' nin tavlama sıcaklığına gore değişim grafiği. 89
Şekil 6.30 : Ln(I_{tr}) nin T^{-1} göre grafiği. Doğruların eğiminden ΔH ve ΔE aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. 91
Şekil 6.31 : (a) Maksimum Transmitansın (I_{tr})-%MWNT ye göre değişimi (b) Log $(I_{tr})_{max}$ ın log (R-R_c) ye göre grafiği. 92
Şekil 6.32 : (a) 100 ^{o}C de tavlanan %15 MWNT katkılı filminin SEM resmi (b) Isıtmadan sonra 150 ^{o}C. 93
Şekil 6.33 : (a) Şaçılan ışık şiddeti I_{sc}' nin, %MWNT' ye göre değişimi (b) I_{sc}, nin doğal logaritmasının, (R-R_c) nin doğal logaritmasına göre değişimi. Düz eğrinin eğimi Denklem 6.7 deki kritik üstel β yi vermektedir. 95
Şekil 6.34 : (a) Yüzey öz iletkenliğnin kütle kesrine bağlı değişimi (b) düz eğrinin eğimi Denklem 6.8'deki kritik üstel β yi vermektedir. 97
Şekil 6.35 : Piren'in Floresans şiddeti, I_p nin zamanla değişimi. 99
Şekil 6.36 : Belirli zamanlardaki filme uygulanan oksijen difuzyonunu gösteen sembolik resim. 101
Şekil 6.37 : Normalize edilmiş floresans şiddetin doğal logaritmasının, zamanla değişimi. 103
Şekil 6.38 : Difüzyon katsayılarının PS konsantrasyonuna göre değişimi. 103
Şekil 6.39 : (a) Saf PNIPAM filmi (b) %10 PS katkılı PS/PNIPAM kompozit filmi 104
Şekil 6.40 : Normalize edilmiş floresans şiddetinin zamanla değişimi. 105
Şekil 6.41 : Normalize floresans şiddetin doğal logaritmasının, oksijen difüzyon zamanına göre değişimi. 106
Şekil 6.42 : Difüzyon katsayılarının % MNaLB oranına göre grafiği. 107
Şekil 6.43 : % 0-20-50 kil katkılı PS/KİL filmlerin ısıtılmadan önceki çekilmiş AFM resimleri. 108
Şekil 6.44 : Floresans şiddetinin zamanla değişimi. 109
Şekil 6.45 : Normalize edilmiş floresans şiddetin doğal logaritmasının, zamanla değişimi. 110
Şekil 6.46 : (a)% 0 MWNT katkılı PS-MWNT filminin SEM resmi (b) % 40 MWNT katkılı PS-MWNT filminin SEM resmi. 112
Şekil 6.47 : Normalize edilmiş Floresans şiddetinin sıcaklığa bağlı olarak zamanla değişimi. 113
Şekil 6.48 : Floresans şiddetinin doğal logaritmasının (a) 24 ^{o}C, (b) 50 ^{o}C ve (c) 70 ^{o}C de zamanla değişimi. 114
Şekil 6.49 : (a) Difüzyon katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimideğişimi.(b) Çizelge 6.6'daki Difüzyon katsayılarının logaritmasının T^{-1} göre çizilmiş eğrilerinden elde edilen eğimler 115

Şekil 6.50 : Normalize edilmiş Floresans şiddetinin sıcaklığa bağlı olarak zamanla değişimi. 117
Şekil 6.51 : Floresans şiddetinin doğal logaritmasının (a) 24 ^{o}C, (b) 40 ^{o}C ve (c) 70 ^{o}C de zamanla değişimi. 118
Şekil 6.52 : Difüzyon katsayılarının % 0, 5 ve % 20 MNaLB katkısı için sıcaklığa göre değişim grafiği. 119
Şekil 6.53 : Çizelge 6.8'deki Difüzyon katsayılarının logaritmasının T^{-1} göre çizilmiş eğrilerinden elde edilen eğimler..... 120
Şekil 6.54 : Normalize edilmiş Piren emisyon şiddetinin sıcaklığa bağlı olarak zamanla değişimi..... 121
Şekil 6.55 : Floresans şiddetinin doğal logaritmasının (a) 24 ^{o}C, (b) 50 ^{o}C ve (c) 60 ^{o}C de zamanla değişimi. 122
Şekil 6.56 : (a) Difüzyon katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimi**.**(b) Çizelge 6.11 deki Difüzyon katsayılarının logaritmasının T^{-1} göre çizilmiş eğrilerinden elde edilen eğimler 124

POLİMER KOMPOZİTLERDEN FİLM OLUŞUMU VE OKSİJEN GEÇİRGENLİĞİ

ÖZET

Bu tez çalışması saf bir lateks film ile üç farklı kompozit sistemden oluşmaktadır. Birinci bölümde, saf PNIPAM ile PS/PNIPAM, PS/MWNT ve PS/MNaLB kompozit filmlerinin film oluşum mekanizmaları incelenmiş ve kompozitlerin dağılımını anlamak için sızma modeli uygulanmıştır.İkinci bölümde ise kararlı durum floresans ölçümleri ile bu kompozit filmlere küçük moleküllerin(oksijen) difüzyon süreci incelenmiştir.

Saf PNIPAM Poly(N-isopropylacrylamide) parçacıklarının film oluşum davranışını anlamak için foton geçirgenlik tekniği kullanılmıştır ve geçen ışık şiddeti, I_{tr}, ısıtma ve soğutma süreçleri boyunca izlenmiştir. Isıtma ve soğutma süreci boyunca I_{tr} deki yükselme ve düşme boşlukların kapanması (boşluk kapanması (void closure)) ve boşlukların tekrar oluşması (boşlukların yeniden düzenlenmesi (void reconstruction)) mekanizmaları ile açıklanmış ve karşılık gelen aktivasyon enerjileri, ΔH_h ve ΔH_c, hesaplanmıştır. Burada ΔH_h ve ΔH_c değerleri sırasıyla ısıtma ve soğutma işlemleri için "boşluk kapanması (void closure)" ve "boşlukların yeniden düzenlenmesi (void reconstruction)" aktivasyon enerjilerini göstermektedir. Düşük ısıtma hızları için ortalama ΔH_h değeri 4.0 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bununla birlikte yüksek ısıtma hızlarında ise iki farklı aktivasyon enerjisi gözlenmiştir. Bu durum yüksek hız oranlarında iki farklı şekilde veya iki basamaklı olarak "boşluk kapanması (void closure)" işleminin gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer bir yandan soğuma süreci boyunca ΔH_c (≈ 0.18 kJ/mol) değerinin ΔH_h değerinden çok daha küçük olduğu görülmüştür. Bu durum ise yeniden yapılanma boyunca akışkanın geriye dönüş boşlukların yeniden düzenlenmesi için gereksinim duyduğu enerjinin, boşlukların doldurulması boşluk kapanması için ihtiyaç duyulan enerjiden çok daha küçük olduğunu göstermektedir.

(PS) lateks katkılı Poly *N*-Isopropylacrylamide (PNIPAM) kompozit filmlerin de film oluşumu aynı foton geçirgenlik tekniği kullanılarak çalışılmıştır. Film oluşumu boyunca geçen ışık şiddeti, I_{tr} takip edilmiştir. Isıtma-soğutma döngüleri boyunca I_{tr} deki yükselme ve düşme "boşluk kapanması" ve "boşlukların yeniden düzenlenmesi" mekanizmaları ile açıklanmıştır ve bu süreçlere karşılık gelen aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. PNIPAM latisi içinde PS parçacıklarının dağılımını anlamak için sızma modeli kullanılmıştır.

Bu çalışmada ikinci bir kompozit sistem olarak PS lateks filmine çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWNT) katıldığı PS/MWNT kompozit filmleri incelenmiştir. Polystrene (PS) lateks filmin film oluşum mekanizmasına ve elektiriksel özelliklerine MWNT yapılarının etkisi, optik geçirgenlik tekniği ve elektiriksel iletkenlik ölçümleri kullanılarak incelenmiştir. 170 ^{o}C de tavlanan filmlerin içindeki MWNT(%4) yapıların miktarı belirli bir kütle kesrine ulaştığında, perkolasyon

teorisi uygulanarak bulunan yüzey iletkenliklerinde keskin bir artış gözlemlenmiştir. Bu kütle kesri iletkenliğin sızma eşik değeri (R_c) olarak tanımlanmıştır. İletkenliğin kütle kesrine bağlı kritik davranışı incelendiğinde İletkenlik ölçümlerinde kütle kesrinin bir kuvveti olan kritik üstel 2.27 olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu değer sızma teorisindeki 2 değerine oldukça yakındır. Bu kompozit film için I_{tr} deki yükselme sırasıyla "void closure" ve "interdiffusion" süreçleri ile açıklanmış ve film oluşum aşamaları modellendirilerek karşılık gelen aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Bu çalışmada üçüncü kompozit sistem olarak, nano boyutlu polystyrene (PS) lateks/MNaLB (modified Na activated bentonite), kompozitleri incelenmiştir. Bu kompozitlerin film oluşumu foton geçirgenlik (UVV) tekniği kullanılarak araştırılmıştır. Filmler oda sıcaklığında farklı konsantrasyonlardaki piren (P) etiketli PS parçacıkları ve MNaLB'nin karışımından hazırlanmıştır. Bu filmler PS nin cam geçiş (T_g) sıcaklığının üzerinde 10 dakika boyunca tavlanmıştır. Kompozit filmlerin saydamlığını görmek için foton geçirgenlik tekniği ve tavlanan filmlerin yapısındaki fiziksel değişimi görmek için atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. Kompozit filmlerdeki sızma eşik değeri %20 MNaLB katkısında görülmüştür. Bu oranın altında "boşluk kapanması (void closure)" mekanizması gözlenmiştir. Bu oranın üzerinde ise film oluşumu gözlenememiştir. "boşluk kapanması (void closure)" aşaması film oluşumunu açıklamak için modellendirilmiş ve karşılık gelen aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. MNaLB oranının yükselmesi boşlukların kapanması için gerekli olan aktivasyon enerjilerini düşürmüştür.

Kompozit filmlerin film oluşumu çalışmasından sonra, polistren-kil kompozit filmlerine oksijen difüzyonu ölçümü için kararlı durum floresans (SSF) metodu uygulanmıştır. Kompozit filmler Piren etiketli Polistren(PS) lateks ve MNaLB(kil) karışımından oluşan farklı komposizyonlarda ve oda sıcaklığında hazırlanmıştır. MNaLB katkısının oksijen difüzyonuna etkisini görebilmek için yedi farklı MNaLB konsatrasyonunda, % (0, 5, 10, 10, 30, 50 ve 60), film hazırlanmış ve ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır. Fickian difüzyonu yaptığı varsayılan oksijenin difüzyon katsayıları, D, floresans sönümleme metodu kullanılarak belirlenmiş ve MNaLB katkısının artmasıyla $7.4x10^{-10}$ dan $26.9x10^{-10}$ cm^2s^{-1}'e kadar yükselmiştir.

PS/PNIPAM ve PS/MWNT filmlerinin oksijen difüzyonu da aynı yöntem kullanılarak takip edilmiştir. Sonuçlar, D değerlerinin film içindeki PNIPAM ve MWNT oranına bağlı olduğunu göstermiş ve bunların oranı arttıkça oksijen difüzyonunun hızlandığı gözlemlenmiştir.

Ayrıca, oksijen difüzyonuna sıcaklık etkisini görebilmek için başka bir deney yapılmıştır. Filmler PS/PNIPAM, PS/MNaLB ve PS/MWNT karışımından hazırlanmıştır. 24-70 ^{0}C sıcaklık aralığında filmlere oksijen difüzyonu kararlı durum floresans tekniği kullanılarak gözlemlenmiştir. Bu kompozit filmlerin oksijen difüzyon katsayıları (D) ve ilgili aktivasyon enerjileri belirlenip karşılaştırılmıştır. Sonuçlar PNIPAM, MNaLB ve MWNT oranının ve sıcaklığın oksijen difüzyonunu hızlandırdığını, PNIPAM, MNaLB oranının yükselmesinin ve MWNT oranın azalmasının ise oksijen difüzyonuna bağlı olan aktivasyon enerjisini(ΔE_D) düşürdüğünü göstermektedir.

FILM FORMATION FROM POLYMER COMPOSITES AND OXYGEN PENETRATION

SUMMARY

This thesis contains studies on a pure latex and three different composite systems. In first part, film formation behavior of pure PNIPAM, PS/PNIPAM, PS/MWNT and PS/MNaLB composite films were investigated and percolation model was used to understand distrubition of composites. Secondly, small molecules(oxygen) diffusion into these composite films were monitored with steady state fluorescenece (SSF) measurements.

Photon transmission technique was employed to understand film formation behaviour of Pure (PNIPAM Poly(N-isopropylacrylamide)) microgel particles and transmitted photon intensity I_{tr} was monitored during heating-cooling cycles. Here ΔH_h and ΔH_c values represent (void closure) and (void reconstruction) activation energies during heating and cooling process, respectively. The averaged ΔH_h value was found to be 4.0 kjoule/mol at low heating rates. However for high heating rates two different activation energies in two different regions were observed. These results indicate that (void closure) process can be accomplished in two stages at higher heating rates with much lower energy than the (void closure) at lower heating rates. On the other hand during cooling, activation energies ΔH_c (0.18 kJ/mol) were found to be much smaller than ΔH_h, which may predict that back flow needs lower energy during reconstruction of voids (void closure).

Film formation from polystrene (PS) latex doped Poly *N*-Isopropylacrylamide (PNIPAM) particles was studied with the same photon transmission technique. The transmitted light intensity, I_{tr} was monitored during fim formation process. The increase and decrease in I_{tr} during heating-cooling cycles were explained by (void closure) and (void reconstruction) processes. The corresponding activation energies were measured during the reversible film formation process. Percolation model was used to interpret the distrubition of PS particles in PNIPAM lattice.

In this study, PS/MWNT films were used as a second composite system. The effect of multi-walled Carbon nanotube (MWNT) on film formation behavior and electrical conductivity properties of Polystrene (PS) latex film was investigated by using photon transmission technique and electrical conductivity measurements. The surface conductivity of annealed films at 170 ^{0}C was measured and found to increase dramatically above a certain fraction of MWNT (4 wt %) following the percolation theory. This fraction was defined as percolation threshold of conductivity, R_c. The conductivity scales with the mass fraction of MWNT as a power law with exponent 2.27, extremely close to the value of 2.0 predicted by percolation theory. In addition, the increase in I_{tr} during annealing was explained by (void closure) and interdiffusion processes, respectively. Film formation stages were modeled and the corresponding activation energies were measured.

In this study as a third composite system, Film formation from composites of polystyrene (PS) nanoparticles and modified Na activated bentonite (MNaLB), were studied by photon transmission (UVV) techniques. The films were prepared from a mixture of Piren (P)-labeled PS particles and MNaLB at various compositions at room temperature. These films were annealed at elevated temperatures above the glass transition (T_g) temperature of polystyrene for 10 min. Evolution of transparency of the composite films was monitored by using photon transmission intensity, I_{tr}. Atomic force microscopy (AFM) was used to detect the variation in physical structure of annealed composite films. The nanocomposite films exhibited a percolation threshold at 20 wt.% MNaLB content. Below this fraction film formation stage was observed which is known as void closure. Above this fraction no film formation was detected and related activation energies were determined. Activation energies decreased as the percent of MNaLB increased.

After studying film formation from composite films, fluorescence technique is proposed for the measurement of the diffusion coefficient of oxygen into polystyrene-clay composite films. The composite films were prepared from Piren (P)-labeled polystyrene latexes (PS) and (MNaLB) clay at various compositions at room temperature. Measurements were performed at room temperature for seven different MNaLB content (0, 5, 10, 20, 30, 50 and 60 wt%) films to evaluate the effect of MNaLB content on oxygen diffusion. The diffusion coefficients, D of oxygen were determined by the fluorescence quenching method by assuming Fickian transport and were found to be increased from 7.4×10^{-10} to 26.9×10^{-10} $cm^2 s^{-1}$ with increasing MNaLB content.

Oxygen diffusion of PS/PNIPAM and PS/MWNT films was monitored by using the same method. The results showed that D values are strongly dependent on PNIPAM and MWNT content in the film. The results showed that diffusion of oxygen was accelerated by increase in PNIPAM and MWNT fraction.

In addition, another experiment was employed to see effect of temperature to oxygen diffusion into composite films. Films were prepared from PS/PNIPAM, PS/MNaLB and PS/MWNT mixtures. Steady state fluorescence technique was used to study oxygen diffusion into these films over the temperature range of 24-70 ^0C The oxygen diffusion (D) coefficients and related activation energies in these composite films were determined and compared. The results showed that diffusion of oxygen was accelerated by both increase in fraction and temperature. The decrease in the activation energy associated with the oxygen diffusion process (ΔE_D) is observed with increase in PNIPAM, MNaLB and decrease in MWNT fraction.

1. GİRİŞ

Polimer lateksler, yapışkan, mürekkep, boya, kaplama, ilaç dağıtım sistemleri ve filmlerden kozmetiğe kadar geniş bir alanda kullanılmaktadır[1]. Bu uygulamaların bir çoğunda lateksler taşıyıcı yüzeyinde ince polimer filmler oluştururlar. Genellikle saf lateksler koruyucu tabakalar olarak kullanılır. Kompozit yapıdaki lateksler ise, polimer-polimer kompozitleri, kaplama endüstrisi için oldukça kullanışlılardır. Kaplamaların dış etkilere ve neme karşı dayanıklılığı kaplamanın kalitesini belirler. Lateks parçacıklarda diğer bütün polimerler gibi katı durumdan kauçuksu duruma geçiş sıcaklığı olarak tanımlanan camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altında katı durumdadırlar. Lateksler üretilme yöntemine bağlı olarak suda ya da uygun organik bazlı çözücülerde dağılırlar. Lateks parçacıklar uygun çözücü içinde dağıtıldıktan sonra oluşan dispersiyon düz bir zemin üzerine damlatıldığında, çözücü buharlaştıktan sonra optikçe geçirgen bir film elde ediliyorsa bu tip latekslere "yumuşak lateks" (soft latex) denir. Eğer çözücü buharlaştıktan sonra latekslerde bir deformasyon meydana gelmiyor ve zemin üzerinde toz lateks parçacıklardan oluşan opak bir film oluşuyorsa bu tip latekslere de "sert lateks" (hard latex) denir. Yumuşak latekslerden oluşturulan dispersiyonlara Düşük-T_g Lateks Dispersiyonlar (Low-T_g Latex Dispersions) ve sert latekslerden oluşturulanlara ise Yüksek-T_g Lateks Dispersiyonlar (High-T_g Latex Dispersions) denir. Yumuşak latekslerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) oda sıcaklığında veya bunun altında bir değerde iken sert latekslerde bu değer oda sıcaklığının oldukça üzerindedir.

Saf latekslerin kuru filmleri zayıf mekanik özelliklere sahiptirler[2,3–6]. Bu filmlerin mekaniksel özelliklerini iyileştirmek için iki veya daha fazla farklı cam geçiş sıcaklığına sahip (T_g) polimer içeren kompozit lateks sistemler [7,8] tasarlanmıştır. Aynı zamanda bu kompozit filmlerin bariyer özellikleri saf lateks filmlere göre daha uygundur [9,10]. Bu kompozit filmlerde, düşük cam geçiş sıcaklığına sahip (yumuşak) lateks sürekli bir faz oluştururken, yüksek cam geçiş sıcaklığına sahip (sert) lateks sayesinde filme istenen mekaniksel veya optiksel özellikler kazandırılabilir. Film oluşum işlemlerinde, film oluşumunu hızlandırmak için

çoğunlukla ortama plastikleştirme görevi yapan, çevreye zararlı uçuçu çözücüler eklenir. Sert/yumuşak lateks karışımları, çözücülere duyulan gereksinimi ortadan kaldırdıkları için, çevreye daha az zarar verirler.

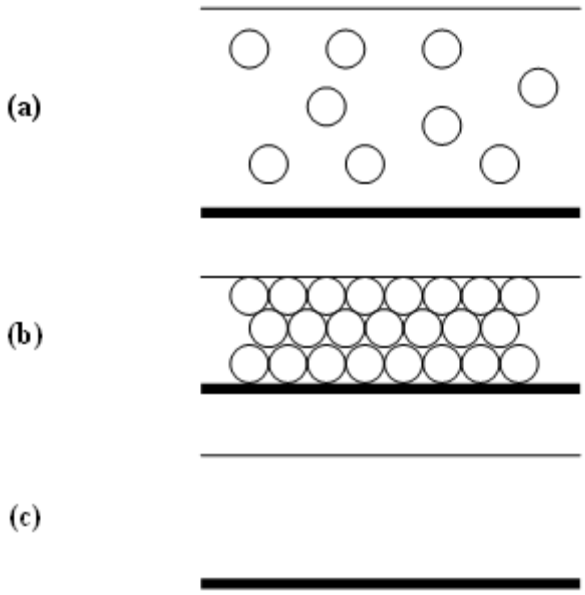
Polimer filmler organik çözücü, su, oksijen ve diğer aşındırıcı maddelere karşı direnç göstermelerinden dolayı tercih edilirler. Son yıllarda polimerlerin inorganik ve/veya sentetik bileşikler ile karıştırılması ile yeni malzemeler (kompozit filmler) üretmeye yönelik çalışmalar oldukça ilgi çekmektedir. Bu kompozit filmler yüksek ısı direncine, mekanik dayanıklılığa ve darbeye karşı dirence sahip olmakla birlikte zayıf elektiriksel iletkenliğe ve oksijen, su buharı gibi gazlara karşı düşük geçirgenliğe sahip olabilmektedirler [11-15]. Lateks film içine katılan organik parçacıklar büyük boyuta sahip oldukları ve karışımı oluşturan diğer moleküllerle arasındaki ara yüzeyde etkileşme olmadığı için oluşan kompozit malzemeler doldurulmuş polimerler olarak da adlandırılır. Bunlarla ilgili çalışmalar, filmlerin optik, elektiriksel ve mekanik özelliklerini içeren kaplama özelliklerinin incelenmesi alanında yoğunlaşmıştır[16-17]. Seramik-polimer kompozit mikroyapılar ile kaplamaların özelliklerini ve mikroyapılarını incelemek üzere bazı çalışmalar yapılmıştır. Burada önemli olan nokta kompozitlerdeki bir seramik fazın polimer matrisinde birbirine bağlı ağ oluşturmasıdır. Dispersiyon ile hazırlanmış seramik ve polimer kaplama süreci ve mikroyapısının gelişimi son yıllarda ilgi odağı haline gelmiştir[18-19]. Bunların yanında kolloidal seramikler, sol-jelden türetilmiş seramik ve polimerlerde kaplama sistemleri olarak çalışılmıştır. Toyota'nın araç tamponlarına yönelik geliştirdiği "montromrillonit kili" takviyeli hibridler ile polimer nano kompozitler yeni bir kompozit sınıfı olarak literatüre girmiştir Polimer nanokompozitlerin dolgu maddesi nano boyutta olup polimer içerisine dağıtılmıştır. Ayrıca bu tür polimer nanokompozitler geleneksel kompozitlerle karşılaştırıldığında işçilik açısından maliyeti düşük ve yüksek üretim kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Düşük miktarda dolgu olarak kullanılan nano boyuttaki inorganik veya organik tozlar polimerin yapısını ve özelliğini olumlu yönde etkilemekte, bükülmezlik ve tokluğu artmaktadır. Ayrıca elektiriksel geçirgenlik özelliği azalmakta, ürünün ateşe karşı direnci ve ısıya karşı kararlılığı artmaktadır.

Lateks film oluşumunu çalışmak için birçok deneysel teknik uygulanmıştır. Geçirgen elektron mikroskobu "transmission electron microscopy" (TEM), kurutulmuş filmlerin yapısını incelemekte kullanılan en genel tekniktir [20-21]. Yüzey merkezli

kübik paketlenme ile uyumlu olan hegzagon şeklindeki yapılar genellikle yüksek ölçüde düzenlenmiş filmlerde gözlenir. Bu filmler tavlandığı zaman, bazen yapının tamamen ortadan kalktığı gözlemlenir ve bu geniş çapta polimer zincirlerinin difüzyonundan ibarettir. Kurutulmuş filmlerin yapısını çalışmak için freze fracture TEM (FFTEM) kullanılmıştır [22]. Küçük açılı nötron saçılması "small-angle neutron scattering" (SANS) ise moleküler seviyede film oluşumu için kullanılmıştır [23]. Sperling ve arkadaşları tarafından SANS kullanılarak, sıkıştırılarak kalıplanmış polistren filmleri üzerine kapsamlı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Direkt ışımasız enerji transferi (DET) metodu, yumuşak [24-25] ve boya etiketli sert polimerik parçacıkların [26] film oluşum mekanizmalarını araştırmak için kullanılmıştır. Kararlı durum floresans "steady state fluorescence" (SSF) tekniği ile (DET) tekniği birleştirilerek, boya etiketli poly(metil metakrilat) (PMMA) lateks sistemlerinde kaynaşma ve interdifüzyon işlemlerini anlamak için kullanılmıştır [27-29]. Son zamanlarda UV-Visible tekniği ile film oluşumu süresince geçen ışık şiddetini gözlemleyerek PMMA ve polistren (PS) parçacıklarının film oluşumu çalışılmıştır [30-31].

Latex film terimi genellikle yumuşak latex yani düşük cam geçiş sıcaklığına sahip parçacıkların film oluşum süreci için kullanılır. Latex filmlerin oluşumunda suyun buharlaşmasına eşlik eden kuvvetler parçacıkları sıkıştırmaya ve şeffaf boşluksuz bir film formunu almalarını sağlarlar. Filmlerimizin hazırlanışı ise birkaç basamaktan oluşmaktadır. Yumuşak latekslerde film oluşumu boyunca deneysel olarak üç farklı adım gözlenir [32]; ilk adımda, suyun buharlaşması ile birlikte kolloid parçacıkların konsantrasyonu artar ve parçacıklar arasındaki uzaklıkta düzgün bir azalma olur, film içindeki boşluklar parçacıkların kayması ile dolar ve küresel parçacıklar sıkı paketlenir. Eğer parçacıklar yumuşak ise polihedronlara bozunurlar. Bununla birlikte, sert lateksler bu aşamada bozunmadan kalırlar. İkinci adımda, yumuşak parçacıkların tavlanması ile parçacık-parçacık sınırlarından karşılıklı difüzyon meydana gelir. Sert lateks sisteminin tavlanması ilk once boşluk kapanmasına neden olur. Daha sonra, parçacıkların bozunması ile (birleşme) boşluk içermeyen bal-peteğine benzer bir yapı ile sonuçlanır. Üçüncü adımda, daha fazla tavlama sonucunda sırasıyla kaynaşma ve interdifüzyon [33-34] işlemleri gerçekleşir. Sonunda, belli koşullar altında polimer zincirleri parçacıklar arasındaki sınırdan difüz olur ve homojen, sürekli bir film oluşur. Şekil 1.1'de film oluşum evreleri şematik olarak gösterilmiştir.

Sulu lateks parçacık dağılımlarından hazırlanan polimer filmler [35], kaplama olarak yaygın şekilde kullanılırlar. Lateks filmler herhangi bir işlem uygulanmadan önce mekanik olarak zayıftır. Ancak filmler cam geçiş sıcaklığının (T_g) üstündeki sıcaklıklarda kurutulur ve/veya tavlanırsa dayanıklılığı artar. Dayanıklıktaki bu artış, lateks parçacıklarının ve orijinal sınırın her iki tarafında düğümlerin oluşmasından kaynaklanır.



Şekil 1.1 : Sert latekslerden (high-Tg) film oluşum aşamaları: (a) çözücü içerisinde lateks dağılımı, (b) çözücünün buharlaşmasından sonra parçacıkların yakın teması ve (c) Tg'nin üzerinde tavlamadan sonra mekanik olarak rijit (sert) filmlerin oluşması.

Filmlerin belirli bir sıcaklıkta ve belirli bir süre tavlanması, viskoz akıştan dolayı, parçacıklar arasındaki boşlukların kapanmasına neden olur**.** Filmlerin bu sıcaklığın üzerinde tavlanması parçacık-parçacık arayüzeyinde interdifüzyonu başlatır ve bu arayüzey boyunca polimer zincirleri gevşer (relaxation) [34-35]. Bu işlem aynı zamanda dengeleme (equilibration) olarak adlandırılır ve sürecin sonunda parçacık arayüzeyleri (sınırları) kaybolur. Daha yüksek sıcaklıklarda tavlama sonucunda ise lateks filmler mekanik olarak güçlü (sağlam) ve optik olarak geçirgen (transparan) olurlar [36-37]. Polimerlerlere başka bir polimer katılarak elde edilen kompozit filmlerde gaz difüzyonunun (sızmasının) azaltılmasını sağlamak mümkündür. Bu gazlardan en yaygın olanı oksijendir. Polimer filmlerde oksijen difüzyon oranını belirlemek için genellikle spektroskopik teknik kullanılmıştır. Örneğin, Poly (methyl methacrylate) (PMMA) içine difüz eden oksijenin difüzyon katsayılarını belirlemek

için fosforesans sönümleme yöntemi kullanılmıştır [38]. Bu yöntemde başlangıçta oksijenden arındırılmış olan ve floresans özelliği olan molekül içeren malzemeler (filmler) açık havaya maruz kaldığında belirli bir zaman sonra bu malzemelerden alınan floresans şiddetinin düştüğü görülmektedir. Bu olay floresans özelliği olan molekülün uyarılmış durumunun oksijen ile etkileşerek sönümlenmesi olarak bilinir [39].

Cox, Cox-Dunn ve MacCallum-Rudkin ise sırasıyla poly(dimethyl siloxane) [40], poly(dimethyl siloxane) [41] ve polystyrene [42] nin floresans sönümleme yoluyla belirlenen oksijen difüzyon katsayılarını düzlemsel tabakalar için hesaplamışlardır. Bu çalışmalarda floresans özelliği olan molekülün filmin içinde homojen bir şekilde dağıldığını varsayarak, bu floresans molekülün oksijen tarafından sönümlenmesini zamana bağlı olarak izlemişlerdir. Stern-Volmer [40-41] ilişkisini kullanarak bazı durumlarda emisyon ışık şiddetinin zamana bağlı grafiğinin yerine, konsantrasyonun zamana bağlı grafiklerini çizmişlerdir. Winnik and Manners [43-44] ise zamana bağlı olarak yaptıkları deneylerinde oksijenin polimer filme girmesi ve çıkmasıyla beraber emisyon ışık şiddetindeki değişimi izlemişler ve teorik değerlendirmelerini Stern-Volmer sönümleme kinetiğini Fick'in difüzyon yasalarına dayandırarak yapmışlardır. Daha önce bizim çalışma grubumuzda yapılan bazı çalışmalarda kararlı durum floresans (steady state, SSF) ve foton geçirgenlik (photon transmission, PT) teknikleri kullanılarak ısıl işlem sürecinin ve film kalınlığının [45] difüzyona olan etkisi araştırılmıştır.

Bu çalışmada Polystrene-Poly *N*-Isopropylacrylamide (PS-PNIPAM), kil-polystrene (MNaLB-PS) ve çok duvarlı nanotüp (Multi walled nanotube)-polystrene (MWNT-PS) olmak üzere üç ayrı kompozit sistem ele alınmıştır. Filmlerin optik geçirgenliği, geçen ışık şiddeti (I_{tr}) takip edilerek çalışılmıştır. Piren (P) etiketli polisitren (PS) nin floresans emisyon şiddetleri (I_p) ise tavlama adımlarından sonra piren (P) molekülleri uyarılarak takip edilmiştir.

Bu tez çalışmasının amacı, foton geçirgenlik (UV-visible) tekniği kullanarak kompozit polimerlerin film oluşum davranışlarını incelemek ve bu filmlere oksijen gazı gibi küçük moleküllerin düfüzyon davranışlarını anlamaktır. Film oluşum davranışlarını açıklamak için daha ilerideki bölümlerde anlatılmak üzere iki farklı teorik model olan "boşluk kapanma" (void closure) ve "interdifüzyon" (interdiffusion) modelleri kullanılmıştır. Oksijen gazı difüzyon deneylerinde

difüzyon katsayılarının (D) belirlenmesi için floroprobun (Piren) emisyon şiddeti zamana bağlı olarak takip edilmiştir. Çalışma da sönümleme durumu Stern-Volmer denklemi ile modellenmiş ve şiddetin zamana bağlı olarak değişen grafiğine yapılan fit ile kompozit filmlerin difüzyon katsayıları elde edilmiştir.

Ayrıca bu tez çalışmasında karbon nanotüplerin yüksek elektirik iletkenliği göstermesinden dolayı MWNT/PS kompozit filmlerin elektiriksel iletkenlik özellikleri araştırılmıştır. Bazı karbon nanotüpler bakırdan daha iletkendirler [46]. Yalıtkan polimere karbon nanotüp eklenmesiyle elde edilen kompozitlerde karbon nanotüplerin katkı miktarı "sızma eşiği" olarak bilinen kritik bir değeri aştığında yalıtkan polimer elektiriksel olarak iletken hale gelirler. Malzemenin yalıtkan halden iletken hale geçmeye başladığı "sızma eşik" (percolation threshold) değeri, elektiriksel iletkenliğin eklenen karbon nanotüp miktarına bağlı olarak meydana gelen değişim verilerinden tespit edilir. Polimer-karbon nanotüp kompozitler ilk olarak 1994 yılında Ajayan ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır[47].

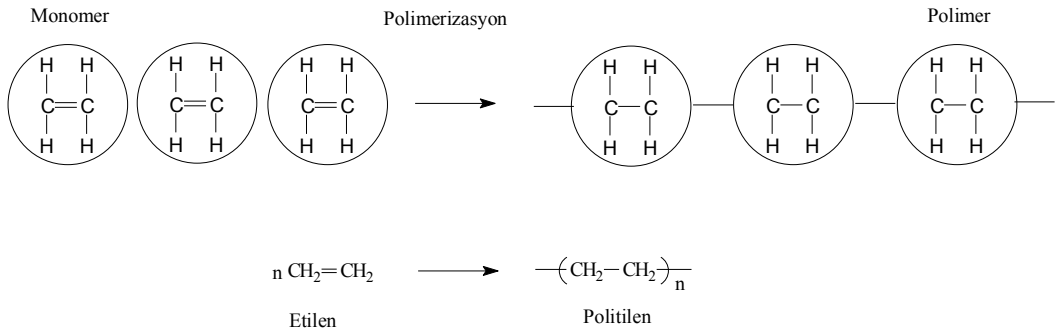
2. TEORİK VARSAYIMLAR

Polimerler çok eski zamanlardan bu yana insanoğlunun yaşamında kullanılan malzemelerdir. Günümüzde çeşitli amaçlarda (boru ve elektrik kabloları üretiminde, araba ve uçakların yedek parça üretiminde, vb.) kullanılmaktadır. Bu kadar geniş bir kullanım alanları olan polimerlerin yapılarında kullanım alanlarına bağlı olarak çeşitli dış faktörlerin (UV ışınları, nem, sıcaklık, yük, vb.) etkisiyle bozunmalar oluşabilmekte ve bu da polimerin yaşam süresini önemli derecede etkilemektedir. Dolayısıyla, kullanım alanlarına bağlı olarak polimerlerden daha iyi performans (yani dayanım) elde edebilmek amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Kaynaklarda polimerlerin özelliklerine ve kullanım şartlarına bağlı olarak dayanımlarını arttırılması için geliştirilen birçok yöntemden bahsedilmektedir. Bu yöntemlerin başlıcaları elektrik ve mekanik dayanımları arttırmak için polimerlere katılan dolgu maddelerinin etkisi, lineer zincirli polimerde yönlenmenin etkisi, çapraz bağ yoğunluğunun etkisi, vb. olarak sıralanabilir. Polimer kelimesi Yunanca'da çok anlamına gelen "polus" ve parça anlamına gelen "meros" kelimelerinden türetilmiş "çok parça" anlamına gelen bir kelimedir. Polimerlere bazen yüksek moleküllü bileşikler ya da makromoleküller de denilmektedir. Bu, polimerlerin molekül kütlelerinin çok büyük olmasıyla ilgilidir. Polimerlerin molekül kütleleri on ve yüz binlerle hatta bazı hallerde milyonlarla ifade edilebilir.

Polimerler, canlı ve cansız doğada çok yaygın olarak kullanılan maddelerdir. İnsanlar yüzyıllar boyunca bu maddelerden bileşimleri ve yapıları hakkında yeterli bilgilere sahip olmadan barınma, beslenme, ulaşım, giyinme hatta eğlence gibi çeşitli amaçlar için kullanılmışlardır. En basitinden polimerlerin kullanımına örnek olarak gıda malzemelerinin taşınması ve depolanması, terilen bir takım elbise, poliester bir gömlek, polistiren bir diş fırçası, saydam bir plastik boru, röntgen filmi, vb. verilebilir. Hatta son zamanlarda canlı organizmaya uyumlu bazı polimerlerden mavi kan adıyla yapay kan yapma, hücre geliştirme çalışmaları bile vardır.

Bütün bunlara rağmen polimerlerle ilgili birçok malzemeyi kullanırken günlük konuşmalarımızda polimerin adı bile geçmez. Onun yerine daha çok plastik veya

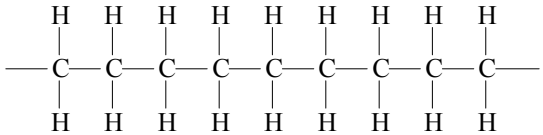
naylon sözcükleri geçer. Plastik kelime olarak şekillenebilen ve kalıplanabilen malzeme anlamına gelir. Polimer kimyasında ve teknolojisinde plastik terimi ile kastedilen bu değildir. İçine polimer ile birlikte amaca uygun katkı malzemelerinden (anti-oksidant, renklendirici, plastikleştirici, kayganlaştırıcı, vb.) oluşan polimerik malzemenin kalıplanarak şekillendirilmiş kullanıma hazır haline plastik denir. Polimerlerin temel yapı taşları monomerlerdir. Monomerler genellikle çiftli bağ yapabilen moleküllerdir ve bunlar uc uca eklenerek polimer zincirlerini oluştururlar. Monomer birimlerinden başlayarak makromoleküllerin oluşmasına yol açan tepkimelerin tümüne ise polimerleşme tepkimesi ya da sadece polimerleşme denir Oluşan polimere yeteri kadar büyüyemediyse bu polimerlere oligomer, yeteri kadar büyüyebildiyse makromolekül denir. Aynı türden monomerlerin oluşturduğu polimerler homopolimerler, farklı türden monomerlerin oluşturduğu polimerler ise heteropolimerler veya kopolimerler olarak adlandırılırlar.



Şekil 2.1 : Polimer bir yapıya örnek: Polietilen (PE).

Polimerler, zincirlerin fiziksel yapısına göre doğrusal (lineer), dallanmış zincirli ve çapraz bağlı polimerler olarak üç grupta toplanırlar.

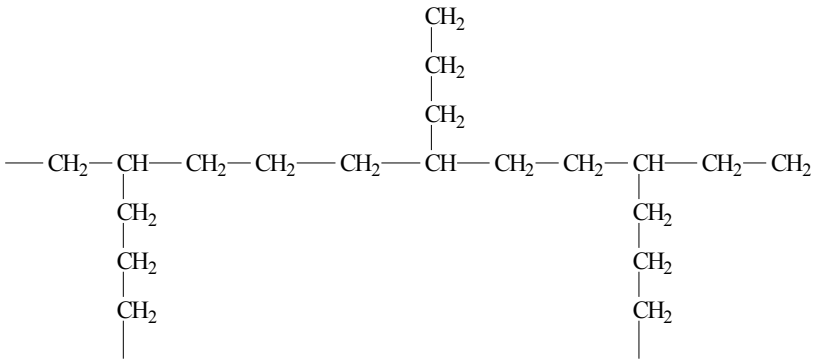
Doğrusal (lineer) Polimerler, genelde düz zincirli bir polimerin ana iskeleti birbirine tek bağlarla bağlanmış aynı cins atomlardan meydana gelir.



Şekil 2.2 : Lineer Polimere bir örnek.

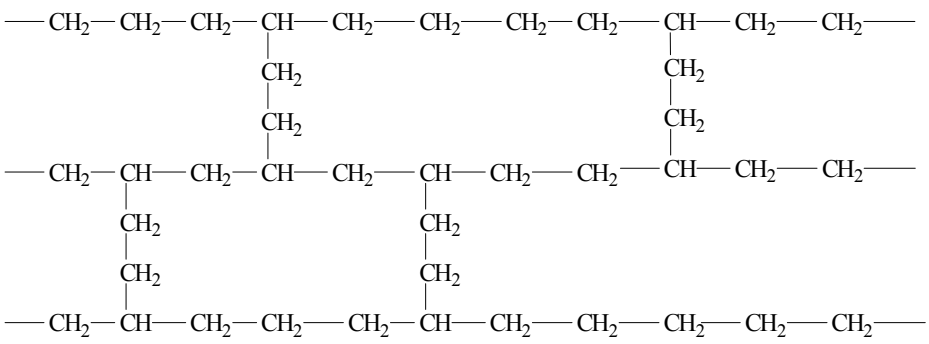
Eğer ikiden fazla sayıda bağ yapabilen monomerlerde varsa bu durumda oluşan polimer zinciri doğrusal değil dallanmış polimer zinciridir Dallanmış zincirli bir polimerde, ana iskeleti oluşturan esas atom aynı anda kendi cinsinden atomlar ile

kovalent bağ yapmaktadır. Örneğin, dallanmış PE'de karbon atomu aşağıda görüldüğü gibi en az diğer üç karbon atomu ile kovalent bağ yapmıştır.



Şekil 2.3 : Dallanmış polimere bir örnek.

Dallanmış polimer zinciri oluşan sistemlerde eğer monomer derişimleri belli bir değerden büyükse, polimer zincirlerinin dalları birbirleriyle karşılaşıp zincirlerin birbirlerine bağlanmalarına neden olurlar. Bu bağlanmaların sonucunda ağ yapı meydana gelir. İkiden fazla sayıda bağ yapabilen monomerler, polimer zincirlerinin birbirlerine bağlanmalarına neden olduklarından jellerde çapraz bağlayıcı olarak adlandırılırlar. Polimerik jeller, bulunduğu kabın bir ucundan diğer ucuna kadar uzanan ve birbirlerine çapraz bağlayıcı moleküller ile bağlanmış olan uzun polimer zincirleri tarafından oluşturulmuş ağ yapılardır. Polimerleşme sırasında meydana gelen dalların her iki ucu farklı iki zincire bağlanabilir. Bu durumda bir dal iki farklı ana zinciri birbirine bağladığı için oluşan polimere çapraz bağlı polimer denir. Çarpraz bağlı polimere örnek olarak bu tez çalışmasında da kullanılan Poly-N Isopropyl acrylamide (PNIPAM) gösterilebilir. Aşağıda PE molekülünde çapraz bağların bağlantı noktaları ve çapraz bağlanmanın şekli açıkça görülmektedir.



Şekil 2.4 : Çarpraz bağlı polimere bir örnek.

Polimerler sentez yöntemlerine görede sınıflandırılabilir. Örneğin, ester oluşumu gibi bir kondenzasyon reaksiyonu ile sentez edilen polimerler *kondenzasyon polimerleri* olarak adlandırılır. Eğer, sentez reaksiyonu bir çift bağ açılması ve monomerlerin birbirine, zincir halkaları gibi, katılmasıyla oluşuyorsa bu polimerlere *zincir* veya *katılma* polimerleri denir.

Polimerler işlenme şekillerine, başka bir deyişle ısıya veya çözücülere karşı gösterdikleri davranışlara göre termoplastik ve termoset polimerler olarak ikiye ayrılırlar. *Termoplastikler*, ısı ve basınç altında yumuşar, akarlar ve böylece çeşitli formlarda şekillendirilebilirler. Bunlar doğrusal yapıdadırlar ve tekrar tekrar eritilip şekillendirilebilirler. Yüksek oranda çapraz bağ içeren polimerler ısıtıldıkları zaman termoplastikler gibi yumuşamazlar ve erimezler, hatta tersine sertleşirler. Sıcaklık daha da arttırılırsa doğrudan ısısal bozunmaya uğrarlar. Yani fiziksel olarak parçalanırlar. Bu nedenle, ısıtılınca sertleşen polimerlere ısı ile sertleşen anlamına gelen *termoset* polimerler denir.

Polimerler fiziksel durumlarına göre amorf, kristalin ve çekilerek yönlendirilmiş (oriyente edilmiş) polimerler olarak sınıflandırılabilir. Amorf polimerlerde, polimer zincirleri yapısal bir düzen göstermez. Moleküller arasında kendi kendini tekrar eden, düzenli boşluklar ve mesafeler yoktur. Kristalin polimerlerde ise polimer zincirlerinin bazı bölümleri bir araya gelerek düzenli bir biçimde dizilebilmekte ve moleküller arasında kendi kendini tekrar eden, düzenli boşluklar ve mesafeler oluşabilmektedir. Böylece, polimer yapı içinde üç boyutlu düzenli yapılar meydana gelebilmektedir. Zincir uzunluğu nedeniyle, polimerler diğer küçük molekül ağırlıklı ve kristal yapıdaki klasik organik maddelerin tam düzenli yapısına ulaşamazlar. Zincir dolanmaları, üst üste binmeler, vb. gibi nedenlerle kristallenme derecesi yüksek polimerlerde bile belirli miktarda amorf bölgeler bulunmaktadır. Polimerler temelde iki tip reaksiyon mekanizması ile meydana gelirler. Bunlardan biri kondenzasyon polimerizasyonudur. Bu reaksiyon tipinde çiftli fonksiyonel grup içeren farklı tipteki iki monomer etkileşip birbirlerine bağlanarak uzun zincirleri oluşturur. Bu reaksiyon sonucu küçük moleküller yan ürün olarak çıkar. İkinci tip reaksiyon ise katılma reaksiyonudur veya serbest radikal polimerizasyonudur. Bu reaksiyon tipinde monomerler uc uca eklenerek polimer zincirlerini oluştururlar. Bu tip polimerizasyonun 3 aşaması vardır. Bunlar başlama, büyüme ve sonlanma aşamalarıdır. Başlama aşamasında monomerler bazı etkilerle radikal haline gelirler

ve monomerlere bağlanarak zincire takılan monomerleri radikal haline getirirler. Başlangıçtaki radikal oluşturma süreci fiziksel veya kimyasal etki ile olabilir. Mesela reaksiyon ortamına basınç uygulamak, hızlı karıştırmak, ısıtmak veya başlatıcı molekül olarak bir katalizör kullanmak bu etkilere örnek olarak verilebilir. Büyüme aşamasında ise radikal haline gelen monomerlerin diğer monomerleri bağlayarak zincirin büyümesini sağladığı aşamadır. Sonlanma aşamasında ise polimer zincirinin ucundaki monomerin radikal özelliğini kaybederek büyümesinin sonlanmasıdır. Sonlanma aşaması ya ucunda radikal halde monomer olan iki zincirin reaksiyona girerek sonlanması veya bu radikal haldeki monomere bağlandığında radikal özelliğini yok edecek başka bir molekülün bağlanması ile gerçekleşir [48].

2.1 Film Oluşumu Modelleri

2.1.1 Parçacık deformasyonu ve boşlukların kapanması (void closure) modeli

"Boşluk kapanması (void closure)" kinetiği film oluşumunu açıklamak için uygun bir yöntemdir[50]. Küresel yapıdaki boşlukların yarıçapının büzülmesinin ya da küçülmesinin ortamın vizkozitesi ile ilişkisi aşağıdaki bağıntıdan görülebilir[50].

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{\gamma}{2\eta}\left(\frac{1}{\rho(r)}\right) \qquad \textbf{(2.1)}$$

Bu bağıntıda γ yüzey enerjisini gösterirken, *t* zamanı belirtir. Yüzey gerilimi boşluk yarıçapında düşmeye neden olur. $\rho(r)$, burada göreli yoğunluktur. Yani *r* nin büyük değerleri için $\rho(r)$ düşerken, *r* sıfıra giderken $\rho(r)$ yükselir. Eğer viskozite belirli bir zaman içinde sabit bir değer gösteriyorsa yukarıdaki denklem

$$t = -\frac{2\eta}{\gamma}\int_{r_0}^{r}\rho(r)dr \qquad \textbf{(2.2)}$$

Halini alır. Burada r_0, $t=0$ anında boşluğun yarıçapıdır. Sıcaklık etkisiyle kaynaşmaya başlayan polimer malzemenin makromoleküler bir şekilde etkileşimi sonucu polimer zincirinin segment halindeki yapıları bir denge konumundan diğerine geçmeye başlar. Bu durumda hacim yeterince büyümeye başlar ve tabiî ki bir potansiyel bariyeriyle karşılaşılır. Bu bariyerin yüksekliği ise ΔG serbest aktivasyon enerjisiyle açıklanabilir (Frenkel-Erying Teorisi) [51-53]. Viskozitenin serbest enerjiye bağlı ifadesi ise

$$\eta = \frac{N_o h}{V} \exp(\Delta G / kT) \qquad \textbf{(2.3)}$$

Burada N_0 Avogadro sayısı, h planck sabiti, V molar hacim, k ise boltzman sabitidir. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ olduğu bilinir. O halde

$$\eta = A \exp(\Delta H / kT) \qquad \textbf{(2.4)}$$

şeklinde yazılabilir. Burada ΔH akışkanın aktivasyon enerjisi olmak üzere, yani akışkanın bir sıçrama hareketi yapabilmesi için verilmesi gereken enerjidir. ΔS ise akışkanın entropisini gösteriyor. Denklem (2.2) ve (2.4) ün düzenlenmesi sonucu

$$t = -\frac{2A}{\gamma} \exp(\frac{\Delta H}{kT}) \int_{r_0}^{r} \rho(r) dr \qquad \textbf{(2.5)}$$

Denklemi elde edilir. Burada A sıcaklığa bağlı olmayan bir sabit değerdir. Bu denklemde film oluşumu boyunca parçacıklar arasındaki boşlukların eşit boyutta ve boşluk sayılarının sabit kaldığını varsayarak (i.e. $\rho(r) \infty r^{-3}$) denklem (2.5) integre edildiğinde

$$t = \frac{2AC}{\gamma} \exp(\frac{\Delta H}{kT})(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_0^2}) \qquad \textbf{(2.6)}$$

Oluşur. C burada göreli yoğunluğa, $\rho(r)$ bağlı bir sabittir.

2.1.2 Kaynaşma (Healing) ve İnterdifüzyon (Interdiffusion) modeli

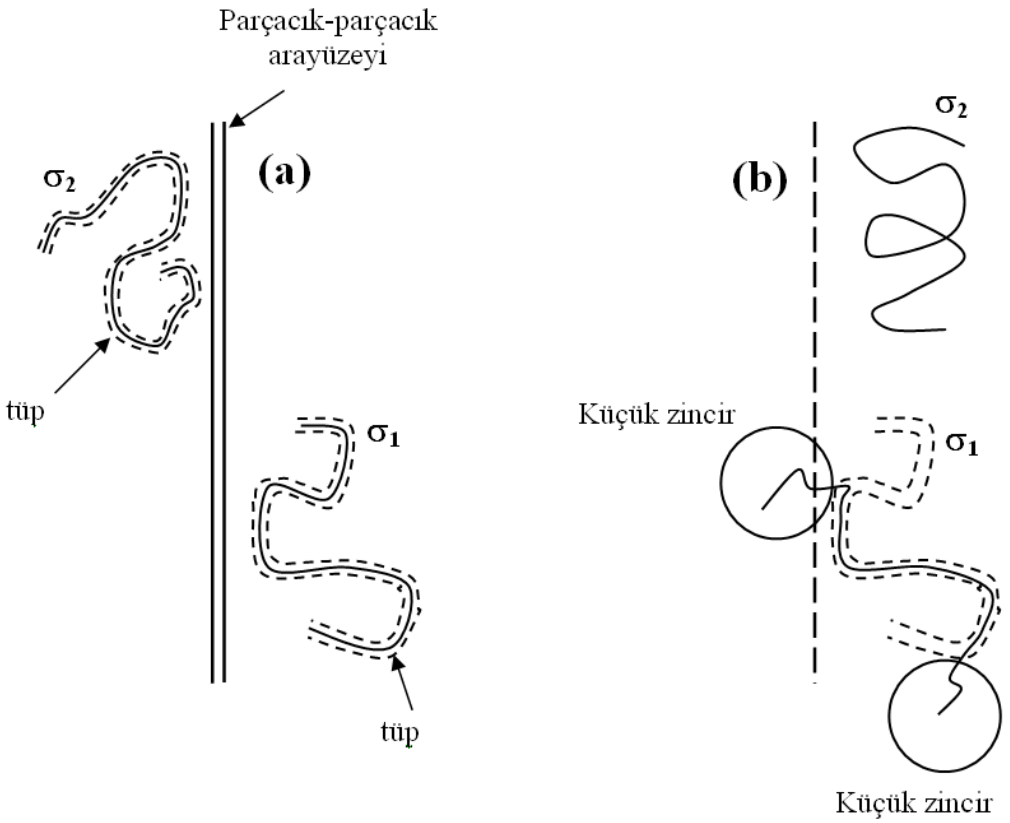
Boşluk kapanma işlemi tamamlandıktan sonra film oluşumu mekanizmasını polimer zincirlerinin interdifüzyonu olarak bilinen polimer-polimer ara yüzeydeki kaynaşma takip eder. Aynı tür iki tür polimer blok, camsı geçiş sıcaklıklarının üzerinde bir sıcaklıkta yüz yüze değdirilerek ara yüzeyler kaynaşır. Ara yüzeyde zincirlerin difüzyonu, bilinen anlamda zincirlerin kütle merkezinin ötelenmesi değil, ara yüzeyde bulunan zincirlerin içinde bulunduğu şekillenimden çıkıp, yeni bir şekillenime girerken ara yüzeyi kesmeleri ile olmaktadır ve bu "healing" olarak adlandırılmaktadır. Uzun polimer zincirlerinden oluşan bir zincirde polimer-polimer ara yüzeylerinin kaynaşması "sürüngen modeli" ile açıklanmaktadır. Bu model Prager-Tirrell'in (PT), polimer-polimer arayüzeyini kesen zincir yoğunluğunu hesaplamak için geliştirdikleri bir modeldir[54-55]. Bu yazarlar, polimer-polimer

arayüzeyinde konfigürasyonel relaksasyonu açıklayabilmek için de Gennes'in "sürüngen (reptation)" modelini [54] kullandılar. Sürüngen modeli, zincirlerin birbirine dolaşık olduğu bir sistemde zincir kütle merkezinin öteleme hareketini açıklayan en uygun modeldir.

Bu modelde her bir polimer zinciri diğer komşu polimer zincirlerinin oluşturduğu hipotetik bir tüpün içerisindeymiş gibi düşünülür. Bu modelde zincir ileriye doğru gittiğinde başı, geriye doğru gittiğinde ise kuyruğu yönünü gelişi güzel olarak seçmektedir. Zincir tüpün içinde ν frekansı ile ileri ve geri salınım hareketi yapmaktadır. Burada zincirin hareketini belirleyen parametre tüpün içinden çıkan net segment sayısıdır. Polimer zincirinin tüpün içinden çıkması bir boyutta difüzyondur ve tüpün içinden çıkan segmentlerin difüzyon katsayısı $\nu/2$'dir. Herhangi bir t anında tüpün bir ucundan çıkan segment sayısı n ve n+dn, tüpün içine giren segment sayısı Δ ve $\Delta + d\Delta$ arasında olma olasılığının bir boyutlu difüzyon denklemindeki çözümü kullanılarak ara yüzeyi kesen polimer zincir yoğunluğu

$$\sigma(t)/\sigma(\infty) = 2\pi^{-1/2}\left[\tau^{1/2} + 2\sum_{k=0}^{\infty}(-1)^n\left[\tau^{1/2}\exp(-k^2/\tau) - \pi^{-1/2}erfc(k/\tau^{1/2})\right]\right] \qquad \textbf{(2.7)}$$

Olarak hesaplanmıştır. Şekil 2.5, tüpten kurtulan zincirlerin parçacık-parçacık arayüzeyini kaynaştırması göstermektedir.



Şekil 2.5 : Zincirlerin parçacık-parçacık arayüzeyinden interdifüzyonu; (a)- tavlamadan önce, (b)- tavlamadan sonra.

Küçük τ değerleri için Denklem 2.7' deki toplam terimi çok küçüktür ve ihmal edilebilir. Böylece indirgenmiş zaman $\tau = 2vt/N^2$ bakımından ara yüzeyi kesen toplam zincir yoğunluğu aşağıdaki gibi yazılır [56].

$$\sigma(t)/\sigma(\infty) = 2\pi^{-1/2}\tau^{1/2} \qquad \textbf{(2.8)}$$

v : difüzyon katsayısı yani bir parçanın(segmentin) ileri-geri hareketinin frekansıdır.

N: polimer zincirinin serbest kalan(segment) sayısıdır[56].

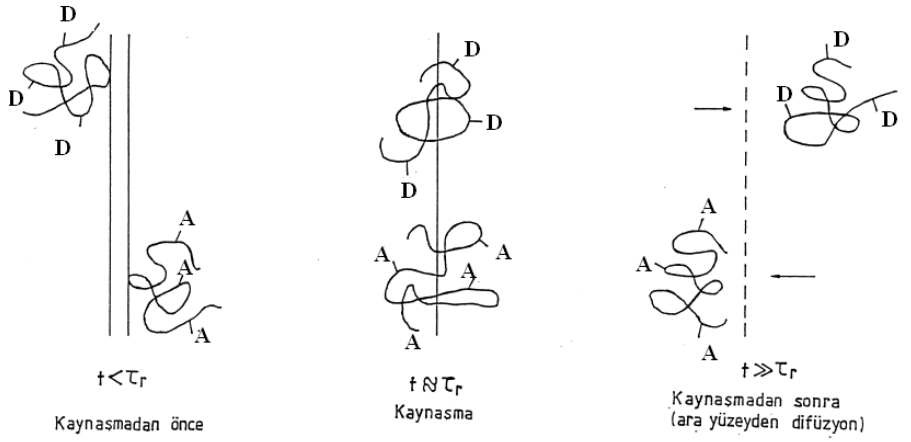
PT modelinin arayüzeyi kesen zincir yoğunluğu ifadesi ile sonuçlarımızı karşılaştırmak için, doğrusal difüzyon katsayısının Arrhenius bağıntısı kullanılarak $\sigma(t)/\sigma(\infty)$ ifadesinin sıcaklığa bağlılığı modellenebilir:

$$v = v_0 \exp(-\Delta E/kT) \qquad \textbf{(2.9)}$$

Burada ΔE sıcaklık aralığına bağlı polimer zincirinin belkemiği (backbone) hareketi için aktivasyon enerjisidir. Denklem 2.8 ve 2.9 birleştirildiğinde,

$$\sigma(t)/\sigma(\infty) = R_0 \exp(-\Delta E/2kT) \qquad \textbf{(2.10)}$$

Bağıntısı elde edilir. Burada $R_0 = (8\nu_0 / \pi N^2)^{1/2}$ sıcaklıktan bağımsız bir katsayıdır. Sürüngen modelinde iki tane zaman ölçeği vardır, bunlardan birincisi zincirin küçük ölçekli salınım hareketidir ve τ_e ile gösterilir. İkincisi ise zincirin bir tüpün içinden çıkıp, yeni bir tüp oluşturması için geçen süre olup τ_τ ile gösterilir. Polimer-polimer ara yüzeylerinin kaynaşmasında zaman ölçeği oldukça önemlidir ve kaynaşma τ_e < t < τ_τ zaman aralığında gerçekleşir. t > τ_τ için Şekil 2.6'da görüldüğü gibi zincirin kütle merkezi ara yüzeyde geçmektedir.



Şekil 2.6 : Parçacık–parçacık ara yüzeyinde, kaynaşmadan önce, donör ve akseptör etiketli olan iki polimer konsantrasyonundan oluşan polimer zincir şekillenimlerinin değişime bağlı olarak ara yüzeyin kaynaşması ve polimer zincir difüzyonunun, τ_τ 'e bağlı olarak şematik görünümleri.

t >> τ_τ için polimer zincir difüzyonu küçük molekül difüzyonu gibi görülür ve klasik difüzyon ifadesine uyar.

2.1.3 Uzun zaman ölçeğinde zincir difüzyonu

Difüzyon süresinin, polimer zincirinin bir şekillenimden çıkıp yeni bir şekillenime girmesi için gereken süreden uzun olduğu durumda, klasik difüzyon geçerlidir. Klasik difüzyonda bir boyutta konsantrasyon değişimi,

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \qquad \textbf{(2.11)}$$

Difüzyon eşitliği ile verilir[57]**.** Burada D, polimer zincirinin kütle merkezinin difizyon katsayısıdır. Difüzyon zamanına bağlı olarak floresans etiketli polimer

molekül yoğunluğu C(x, t) ile gösterilirse, Difüzyon için Şekil 2.7' de gösterildiği gibi sınır şartlarından,

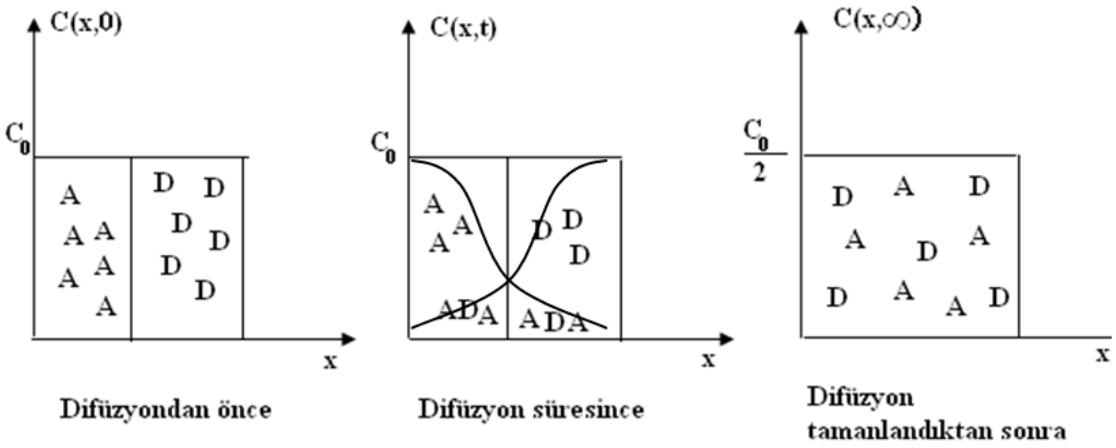
$$C(x,0) = \left\{ \begin{matrix} 0, x > 0 \\ C_0, x < 0 \end{matrix} \right\}$$

$$C(-\infty, t) = C_0$$

$$C(+\infty, t) = 0$$

$t \geq 0$ için denklemin diferansiyel denklemin çözümü,

$$C(x,t) = \frac{1}{2} C_0 \left\{ erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right\} \qquad \textbf{(2.12)}$$



Şekil 2.7 : Donör ve Akseptör etiketli olan iki polimer konsantrasyonlarının değişimi

Şekil 2.7'de difüzyondan önce donör ve akseptör konsantrasyonu C_0 iken difüzyon tamamlandıktan sonra $C_0/2$ olmaktadır.

Tirell ve arkadaşları aynı özellikleri taşıyan C_0 konsantrasyonunda donör ve akseptör etiketli olan iki polimer blok ara yüzeyinde polimer zincir difüzyonuna bağlı olarak akseptör emisyon şiddeti I(t) nin aşağıdaki gibi artacağını önermişlerdir[58]:

$$I(t) - I(0) = I_0 \alpha \int_{-\infty}^{\infty} C_D(x,t) C_A(x,t) dx \qquad \textbf{(2.13)}$$

$$= I_0 \alpha \int_{-\infty}^{\infty} C_D(x,t)(C_0 - C_D(x,t)) dx \qquad \textbf{(2.14)}$$

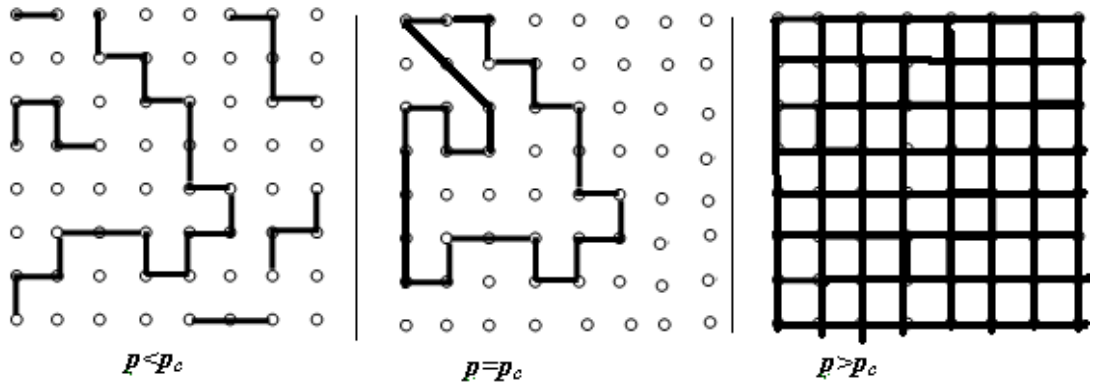
Burada I(0) başlangıçtaki akseptör şiddeti, I_0 filmin üzerine gelen ışığın şiddeti, α ise deney koşullarına bağlı bir sabittir. Denklem 2.12, Denklem 2.14'de yerine yazılıp integral alındıktan sonra,

$$I(t) - I(0) = 0.165 I_0 \alpha C_0^{\,2} \sqrt{Dt} \qquad \textbf{(2.15)}$$

İfadesi elde edilir.

2.1.4 Sızma teorisi

Bir akışkanın bir ortamda rasgele dağılımının genel bir durumu üzerine ilk olarak Broadbent ve Hammersely tarafından perkolasyon teorisi geliştirilmiştir[59]. Bir meyve bahçesi içinde başlayan bir bitki hastalığının bir ağaçtan başka bir ağaca yayılımını inceleyen bir bakış açısı geliştirmişlerdir. Ağaçlar bir kare latisin kesişme noktalarına dikilmiştir. Bu durum ise kare latis üzerinde "site percolation" olarak ifade edilir. Şekil 2.8'de iki boyutlu bir latis üzerinde sızma teorisi tasvir edilmiştir. Sonsuz sayıda nokta (site) ve bağ (bond) içeren bu periyodik latiste her bir monomerin bu periyodik latisin köşelerini rastgele doldurduğu ve iki komşu latis noktası arasındaki bağlanma olasılığının *p* olduğu fikrine dayanılmaktadır. Buradaki *p* ile ifade edilen bağlanma olasılığını, dönüşüm faktörü ile ifade edilebilir, yani bir anda sistemdeki bağ sayısının, oluşabilecek maksimum bağ sayısına oranı olarak tanımlanır[60-61]. Birbirine en yakın dolu noktalar (veya bağlar) küme oluşturmaktadır. *p* arttıkça bu kümelerin ortalama büyüklüğü artar. Bu bağlanmaların belli bir değerinin altında yapıda sadece küçük kümeler oluşur. *p*'nin belli bir kritik değeri olan $p=p_c$' de latisin bir ucundan diğer ucuna uzanan bir sızma kümesi oluşur.



Şekil 2.8 : Kare latis üzerinde perkolasyonun şematik şekli. Siyah noktalar, monomerleri temsil etmektedir. $p<p_c$'de birkaç küçük küme oluşur. p_c'nin üzerinde sonsuz bir makromolekül (ağ) oluşur. p bağ oluşma olasılığıdır.

Perkolasyon teorisinin bir boyutta çözümü bazı bağıntılar kullanılarak daha yüksek boyutlara genellenmektedir[62]. Perkolasyon teorisinin bir boyutta çözümünü anlamak amacıyla sabit uzaklıklarla yerleştirilmiş noktaların oluşturduğu, sonsuz uzunluktaki bir lineer zincir üzerinde "nokta (site) perkolasyonunu" inceleyelim.



Şekil 2.9 : sonsuz uzunlukta lineer bir zincirin sembolik resmi.

Bu latiste her nokta p olasılığı ile dolu yani aralarında boş nokta bulunmayan birbirine komşu dolu noktalardan oluşan bir gruptur. Bu grupta kümeleri birbirinden ayırmak için Şekil 2.9'un ortasındaki yedi dolu latis noktası dolu, bu noktaların komşu olduğu sağ ve sol uçtaki iki noktayı ise boş olarak tanımlamak durumundayız. Bu zincirde iki noktanın birden dolu olma olasılığı p^2, üç noktanın dolu olma olasılığı p^3 ve yedi nokatnın p^7 dir. Birbirinden istatistik olarak bağımsız olan kümenin iki uçlarındaki iki noktanın boş olma ihtimali (1-p) dir. Böylece herhangi bir latis noktasının bu yedili kümenin sol ucu olma olasılığı $p^7(1-p)^2$ dir.

Zincirin boyu L iken, yedili kümenin toplam sayısı $Lp^7(1-p)^2$ olur. Latis noktası başına küme sayısı $p^7(1-p)^2$ dir. Bu şekilde küme sayısı, latis boyutu L den bağımsız ve sabit bir noktanın bu kümenin sol ucunda olma olasılığına eşittir.

s tane noktadan meydana gelen kümelerin latis noktası başına sayısını n_s ile gösterirsek,

$$n_s=p^s(1-p)^2 \qquad \textbf{(2.16)}$$

bağıntısı yazılabilir. $p<1$ için kümelerin büyklüğü s sonsuza giderken küme sayısı üstel olarak sıfıra gitmektedir. Bu zincir üzerinde keyfi olarak seçilmiş bir noktanın s kümesinin bir parçası olma ihtimali $n_s s$ dir. $p=1$ için zincirin bütün noktaları dolu olacağından bütün zincir bir tek küme oluşturacaktır. Birden küçük her p için zincir üzerinde dolu olmayan noktaların oluşturduğu bazı açıklıklar olacaktır. L sonsuza giderken (1-p)L büyüklüğüde sonsuza gidecektir. Bu yüzden $p<1$ için zincir üzerinde en azından bir tane boş nokta bulunacaktır. Diğer bir deyişle p birden küçükse perkolasyon küme oluşmayacaktır. Yani perkolasyon sızma eşiği 1 dir.

P_c=1 **(2.17)**

Bu yüzden bir boyutta $p<p_c$ bölgesini gözlemek mümkün değildir. Herhangi bir noktanın, boyu s olan bir kümeye ait olma olasılığı $n_s s$ idi. Komşuları boş olan tek bir dolu noktanında boyu L olan bir küme oluşturduğunu göz önünde bulundurarak, rastgele seçilmiş bir dolu noktanın herhangi bir kümeye ait olma olasılığının p olduğ u kolayca anlaşılır ve aşağıdaki gibi yazılır.

$$\sum_{s=1}^{\infty} n_s s = p \qquad \textbf{(2.18)}$$

Rastgele seçilmiş bir latis noktasının bir sonlu s kümesine ait olma olasılığı $n_s s$ ve bu noktanın herhangi bir sonlu kümeye ait olma olasılığı

$$\sum_{s} n_s s \qquad \textbf{(2.19)}$$

Şeklinde gösterilir.

Rastgele seçilmiş bir dolu latis noktasının dahil olduğu kümenin s tane latis noktasından düşmüş olması ihtimali,

$$W_S = \frac{n_s s}{\sum_s n_s s} \qquad \textbf{(2.20)}$$

Denklemi ile verilir. O halde rastgele seçilmiş bir latis noktasının ait olduğu kümenin ortalama büyüklüğü aşağıdaki gibi verilir:

$$S = \sum w_s s = \sum_s \frac{n_s s^2}{\sum n_s s} \qquad \textbf{(2.21)}$$

Bu ortalama küme büyüklüğünün açık bir şekilde hesabı,

Denklem 2.21 de payda p ye eşittir. Pay ise

$$(1-p)^2 \sum s^2 p^2 = (1-p)^2 (p\frac{d}{dp})^2 \sum_{s=1}^{\infty} p^2 \qquad \textbf{(2.22)}$$

Şeklindendir. Buradan,

$$S = \frac{1+p}{1-p}, \ (p<p_c) \qquad \textbf{(2.23)}$$

Bulunur. $p \to p_c$ sızma eşiğine yaklaşırsa ortalama küme büyüklüğü ıraksamaktadır. Perkolasyon eşiğinin üzerinde sonsuz bir küme varsa bunun altında çok büyük kümeler oluşacaktır. Bu sebeple p_c nin biraz altında küme büyüklükleri üzerinden uygun ortalama alınırsa küme büyüklüğü oldukça büyük olur. Dolu bir latis noktasından r kadar uzakta olan bir noktanın aynı kümeye ait olma olasılığı "bağıntı fonksiyonu" $\rho(r)$ olarak tanımlanır. r=0 için $\rho(0) = 1$ ve r=1 için $\rho(1) = p$ olacaktır. r uzaklığında bir nokta için bu nokta ve orjin(r=0) arasındaki (r-1)'inci nokta dolu olmak zorundadır. Böylece,

$$\rho(r) = p^r \qquad \textbf{(2.24)}$$

olur.

p<1 için r sonsuza giderken bağıntı fonksiyonu üstel olarak sıfıra gider.

$$\rho(r) = e^{r/\xi} \qquad \textbf{(2.25)}$$

Buarada ξ sonlu kümeye ait olan nokta çiftleri arasındaki uzaklıktır ve "bağıntı uzunluğu" olarak bilinir. Buradan

$$\xi = -\frac{1}{\ln p} \qquad \textbf{(2.26)}$$

Olarak bulunur ve p, p_c ye yakın iken

$$\xi = \frac{1}{|p_c - p|} \qquad \textbf{(2.27)}$$

Bağıntısı elde edilir. Bu bağıntıda ln(1-x)=-x (küçük x ler için) açılımı kullanılmıştır. Görüldüğü gibi ξ, p=p_c de ıraksamaktadır. s latis noktası olan bir kümenin tek boyuttan küme uzunluğu (s-1) dir. s yeterince büyükse (s-1), s in yanında ihmal edilebilir. Bu durumda ortalama uzunluk ξ, ortalama küme büyüklüğü s ile orantılıdır. Bir boyutta bulunan $(p-p_c)^{-1}$ ifadesi, bazı yaklaşımlardan sonra Şekil 2.8'de gibi iki boyutlu bir latis üzerinde tekrar düzenlenmiştir[60]. Sonsuz sayıda nokta (site) ve bağ (bond) içeren bu periyodik latiste her bir monomerin bu periyodik latisin köşelerini rastgele doldurduğu ve iki komşu latis noktası arasındaki bağlanma olasılığının p olduğu durumda perkolasyon olasılığının ($P_\infty(p)$) kritik nokta (p_c) yakınında;

$$P_{\infty}(p) \approx (p - p_c)^{\beta} \qquad \textbf{(2.28)}$$

Şeklinde ($p>p_c$ ve $p \rightarrow p_c$ için) bir kuvvet yasası ile verilmektedir [62]. Basit kübik bir latiste site-perkolasyon modeli için p_c=0.31, bond-perkolasyon modeli için p_c=0.25 olarak bulunmuştur[64]. Burada β kritik üstür. Monte Karlo simülasyon yöntemi ile β kritik üs üç boyutta[63] 0.42±0.02, seri açılım metodu[64] ile 0.45±0.02 olarak bulunmuştur.

Nanotüp-kompozitlerinin elektiriksel iletkenliğini etkileyen birçok faktör vardır. Birçok çalışma grubu multi-walled nanotüp (MWNT) ve single-walled nanotüp (SWNT) için elektiriksel direnci hesaplamışlardır [65]. Gojny [66] son zamanlarda yaptığı calismasinda MWNT lerin SWNT lere göre daha iyi bir dağılımının olmasından dolayı MWNT lerin elektiriksel iletkenliğinin daha fazla olduğunu gözlemlemiştir. Nanotüp kompozitlerinin ölçülen elektiriksel iletkenlikleri sızma eşik değerinin üzerinde 10^{-5} den 10^{-2} S/m ye kadar değişmektedir[67].

Bir kompozitin elektiriksel iletkenliği önemli ölçüde iletken fazın hacim kesrine bağlıdır. Düşük hacim kesirlerinde iletkenlik saf haldeki matrisin iletkenliğine çok yakın olmaktadır. Belirli bir hacim kesrine ulaşıldığında ise kompozitin iletkenliği aniden artar. Bu olay sızma olarak bilinir ve sızma teorisiyle (percolation theory) açıklanabilir. Yalıtkan içindeki iletken malzemenin sızma eşik değeri iletken fazın geometrik şekline de bağlıdır. Küçük boyutta ve uzunluğu çapına göre fazla büyük (uzunluk/çap) olan malzemeler sızma eşik değerini düşürmektedir[68]. Hazırlanan matrisin işlem tekniği, nanotüpün tipi, sızma eşik değerini ağırlıkça % 0.001 den %10 a kadar değiştirmektedir[69]. Birbirinden farklı boyutlarda karbon nanotüplerin uzunluklarının çaplarına oranı oldukça büyük (100–10,000) olması sebebiyle birçok araştırmacı düşük elektiriksel sızma eşik değerleri bulmuşlardır.

Kompozitlerin elektiriksel iletkenlikleri nanotüp hacim kesrinin artmasıyla birlikte artış göstermiştir. Kompozitteki karbon nanotüplerin dalgali ya da kıvrımlı bir yapıda olması nanotüplerin baskın bir özelliğidir. Dalgalı yapıdaki nanotüpler düz yapıdaki nanotüplere gore daha çok kontak noktalarına sahip olmalarından dolayı sızma eşik değerleri düz yapıdaki CNT lere gore daha yüksek olmaktadır[70]Yi[71] ,Du[72] çalışmasında, polimer matrisi içinde aynı konsantrasyondaki sıralı düz yapıda bir nanotüpün, daha düzensiz sıralı yapıda olmayan bir nanotüpe gore daha düşük elektiriksel iletkenliğe sahip olduğunu göstermiştir. Ancak nanotüplerin sıralı

olmayan yapısının elektiriksel iletkenliği artırıcı yöndeki katkısı özellikle düşük konsantrasyondaki nanotüpler için etkili olmaktadır. Yüksek konsantrasyonlardaki CNT lerde sıralı ya da sırasız yapının iletkenliğe çok fazla etkisi olmamaktadır. Berhan ve Sastry dalgalı yapıdaki nanotüplerin sızma eşik değerine etkisini araştırmak için Fisher[72] in yaklaşık sinüsoidal şekildeki bir nanotüpünü model almışlardır. Shi[73] ise helis şeklindeki nanotüpü incelemiştir. Bütün bunların sonucunda ulaşılan sonuç ise CNT lerin dalgalı yapısı sızma eşik değerini yükseltmekte fakat elastik sertliği düşürmektedir.

Elektronun tünelleme hareketi yapabilmesi için komşu nanotüpler arasındaki uzaklığın minimum olması gerekmektedir. Monte Carlo similasyonlarından elde edilen bilgiye göre bu uzaklık en az 1.8 nm olmalıdır[74].

Tünelleme hareketi yapan elektronun öz direnci eksponansiyel bir şekilde değişmektedir ve aşağıdaki gibi verilmektedir[75]**.**

$$\rho_c = ae^{bZ} \qquad \textbf{(2.29)}$$

Burada a ve b birer sabit olmak üzere, Z en yakın komşu nanotüpler arasındaki mesafeyi göstermektedir. Bu bağıntıdan görüldüğü gibi nanotüp mesafesi azaldıkça öz direnç değeri küçülmektedir. öz iletkenlik(conductivity) değerleri öz dirence bağlı olarak aşağıdaki formda yazılır:

$$\sigma = 1/\rho_c \qquad \textbf{(2.30)}$$

Öz direnç iletkenlik ile ters orantılı olarak değiştiğinden dolayı öz direncin küçülmesi iletkenlik değerini arttırmaktadır.

2.1.5 Küçük moleküllerin difüzyon modeli

Bu çalışmada, polimer filmlere küçük moleküllerin (oksijen) difüzyonunu açıklamak için Enscore ve diğerleri[76] tarafından geliştirilen ve Case I (Fickian) (normal difüzyon) kinetiğini içeren basit bir model kullanıldı. Fickian difüzyonunda (case I) sınırlayıcı adım çözücü moleküllerinin polimer matrisine difüzyonudur. Bu tür rastgele difüzyonda, polimer segmentlerinin mobilitesi difüz eden parçacıkların sızmasına karşı bir direnç göstermez Crank tarafından Fick denklemlerinin belli sınır koşulları altında çözümünü içerir[77].

Difüzyon gelişi güzel hareket vasıtasıyla bir sisteme olan net madde transferidir. Difüzyon hızı konsantrasyon gradienti ile orantılıdır, orantı sabitine difüzyon katsayısı denir. J difüzyon hızı ve x konsantrasyon gradienti boyunca olan eksen ise

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x} \qquad \textbf{(2.31)}$$

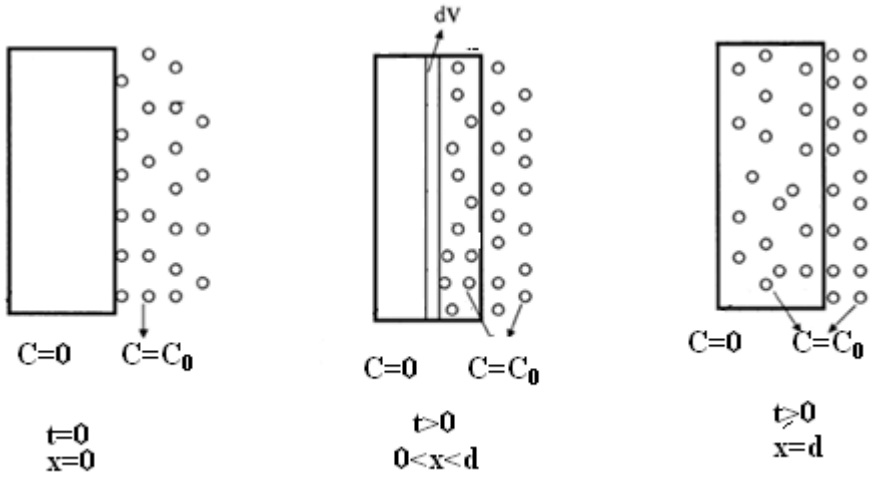
Burada D difüzyon katsayısı olup (cm^2/s) birimindedir ve difüzyon olayının bir ölçüsüdür, C ise madde konsantrasyonudur. Bu ifade Fick'in 1. yasası olarak bilinir ve deneysel olarak birçok sistemdeki difüzyon olayını temsil eder. Eğer difüzyon katsayısı konsantrasyondan bağımsız ise Fick 2. yasası aşağıdaki gibi yazılır:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C \qquad \textbf{(2.32)}$$

Fick'in 1. ve 2. yasasına uyan difüzyona Fickian Difüzyonu denir.
Kullandığımız filmler için difüzyonun sadece kalınlık boyunca olduğunu varsayıp diğer yönlerdeki difüzyonu ihmal edersek, Case I (Fickian) modeli, belli sınır koşulları için, Crank[77] tarafından verildiği gibi tek yönlü difüzyon denklemi

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad \textbf{(2.33)}$$

şeklinde yazılır. Bu denklem, Şekil 2.10'da görüldüğü gibi sonsuz büyük çözücü haznesine yerleştirilen bir polimer film için,



Şekil 2.10 : Polimere küçük molekül difüzyonunu gösteren sembolik resim.

sabit D (zamandan ve konsantrasyondan bağımsız) katsayısı ve Denklem 2.34 deki sınır koşulları altında,

$C=0 \quad x=0 \quad t=0$
$C=C_0 \quad x=d \quad t\geq 0$
$C=0 \quad 0<x<d \quad t=0$
$C=C_0 \quad x=0 \quad t>0$
$C=C_0 \quad 0<x<d \quad t>0$ **(2.34)**

çözülürse, t anında filmin herhangi bir noktasındaki C konsantrasyonu:

$$C = C_0 \frac{x}{d} - \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{d} \exp\left(- \frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{d^2} \right) \quad \textbf{(2.35)}$$

Burada d filmin kalınlığıdır ve filmin yüzeyleri 0 ile d arasında yerleşmiştir. C_0 denge durumundaki konsantrasyondur ve bir anda kurulur. Filmin kenarlarından olan difüzyon ihmal edilir.

3. IŞIK SAÇILMASI

Bir ortamın opaklığı saçılan ışık tarafından oluşturulur. Rayleigh, ışığı soğurmayan taneciklerin ışık saçılımına ilişkin aşağıdaki bağıntıyı türetmiştir.

$$-\frac{dI}{dl} = \tau I \qquad \textbf{(3.1)}$$

Burada, τ ortamın bulanıklığıdır (turbidite). Aslında bu özellik soğurma spektrometresinde Beer-Lambert kanununda tanımlanan ışığın sönüm katsayısı ile aynı anlamdadır. Genellikle, gelen ışığın şiddeti I_0, d kalınlığında bir ortamdan geçiyorsa, saçılma sonucunda şiddeti I_{tr}'ye azalır. Ortamın opaklığı Lambert yasası ile verilir[78]:

$$\frac{I_{tr}}{I_0} = \exp(-\tau d) \qquad \textbf{(3.2)}$$

Burada opaklık (τ), gelen ışık demetinin, 1 cm kalınlıklı bir ortam boyunca geçerken tüm yönlerde saçılan kesri olarak belirlenir. I_{tr}/I_0 geçen ışık veya saydamlık (geçirgenlik) olarak bilinir. Genelde opaklık $\tau=(\varepsilon+\kappa)c$ olarak verilir. ε ve κ sırasıyla molar ve imajiner absorbsiyon katsayısı, c ise molar konsantrasyondur. ε genelde gözlenen ışığın dalgaboyuna, sıcaklığa ve ortamın doğasına bağlıdır. Bu yüzden ışığın gerçek absorbsiyonunu temsil eder, yani ışık bir sistem tarafından absorblandığında enerjisi termal veya elektronik enerjiye transfer olur. Molar absorbsiyon katsayısı, ε ortamdaki parçacıkların boyutunu içermez. Parçacıkların boyutu, ışık absorbsiyonunu saçılma veya yansıma şeklinde dolaylı olarak etkiler.

Normalde ışık sadece, dalgaboyu ortamdaki bir parçacığın boyutundan büyük **(λ>r)** ise saçılır. Eğer ışığın dalgaboyu parçacık boyutundan çok daha küçük **(λ << r)** ise ışık yansıtılır. Parçacıkların boyutu **(r >> λ)** ise, dalgaboyundan bağımsız olarak, ışık saçılmadan ziyade yansıtılır. Eğer parçacıklar çok büyük ise, bu parçacıklardan yansıma artar, bu ise saçılan ışığın azalmasına neden olur. Maddenin optiksel özellikleri, ışığın madde ile etkileşmesine bağlı olarak belirlenir. Bu etkileşme sonucu, madde saydam, yarı saydam veya mat görünebilir. Eğer bir madde ışığı

saçmadan geçiriyorsa saydamdır, ışığı hiç geçirmiyorsa, opaktır. Yarı saydam madde, bu ikisinin arasındadır. Işığı geçirir ama bakıldığında arkasındaki nesne net olarak görünmez. Bunun nedeni, maddenin içinden geçen ışığın difüzyonudur. Işığın difüzyonu, madde içindeki saçıcı merkezlerden ışığın saçılması sonucu oluşur. Eğer yüzey pürüzlü ise, ışığın bir kısmı yüzeyden geriye doğru saçılır ve saçılan ışığın toplamı artar. Işığın madde içindeki saçılması, kristal veya amorf yapıda bulunmasına bağlı olmakla beraber, içinde boşluklar olmasınada bağlıdır. Eğer ε=0 ise sistem molar absorbsiyona sahip değildir.

Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde tavlanan lateks filmlerde lateks parçacıklar, kolayca akarak boşlukları doldurur ve böylece bu filmlerde lateks parçacıklar arasında boşluk kalmadığına inanılır. Burada filmlerin opaklığı, lateks film içinde oluşan çatlak veya gözenek gibi kusurların varlığı ile açıklanabilir [79]. Bu çatlakların ve gözeneklerin boyutu, ışığın lateks filmden yansımasına veya saçılmasına neden olurlar. Boyutları ışığın dalgaboyundan daha büyük veya daha küçük olabilir ve her iki durumda da (yansıma ve saçılma) Denklem 3.2'ye göre geçen ışığın şiddetini (I_{tr}) azaltırlar. Deneylerimizde, 345 nm'den büyük dalgaboylarında filmler absorbsiyon yapmazlar, yani bu dalgaboylarında lateks filmler ışığı ya saçarlar veya yansıtırlar.

Rayleigh ışık saçılmasına göre saçılan ışık şiddeti, ışığı saçan objenin, bu tez kapsamında lateks parçacıklar arasındaki boşluklar, hacminin karesi ile yani küre yarıçapının altıncı kuvveti ile orantılı olarak değişmektedir. Dolayısıyla filmden geçen ışık şiddetinin boşluk yarıçapı ile aşağıdaki gibi orantılı olduğu yazılabilir:

$$I_{tr}^{1/3} \propto r^{-2} \qquad \textbf{(3.3)}$$

Yukarıdaki orantılılığı Bölüm 2.2.1'de verilen Denklem 2.6'da yerine konulup r_0^{-2} nin , r^{-2} ye göre çok küçük olduğu kabulu ile aşağıdaki denklem yazılabilir:

$$t = \frac{2AC}{\gamma} \exp(\frac{\Delta H}{kT}) I_{tr}^{1/3} \qquad \textbf{(3.4)}$$

Denklem 3.4 düzenlenirse,

$$I_{tr}(T) = S(t) \exp(-\frac{3\Delta H}{kT}) \qquad \textbf{(3.5)}$$

denklemi elde edilir. Burada $S(t) = (\gamma t / 2AC)^{1/2}$ olarak tanımlanır ve sıcaklığa bağlı değildir. Son olarak her iki tarafın doğal logaritmasını alarak,

$$\ln I_{tr}(T) = \ln S(t) - \frac{3\Delta H}{kT} \qquad \textbf{(3.6)}$$

denklemine ulaşırız. Bu denklem bize geçen ışığın şiddetinden faydalanarak viskoz akışın aktivasyon enerjisini (ΔH) hesaplamamıza olanak tanır. Bu tez çalışmasında deneyden elde edilen sıcaklık-geçirgenlik verileri Denklem 3.6'ya fit edilerek doğrunun eğiminden aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Rayleigh küresel yapıdaki parçacıklar için geçerli olan ve gelen ışık ile saçılan ışık şiddeti arasında bir ilişki kuran aşağıdaki bağıntıyı öne sürmüştür[80].

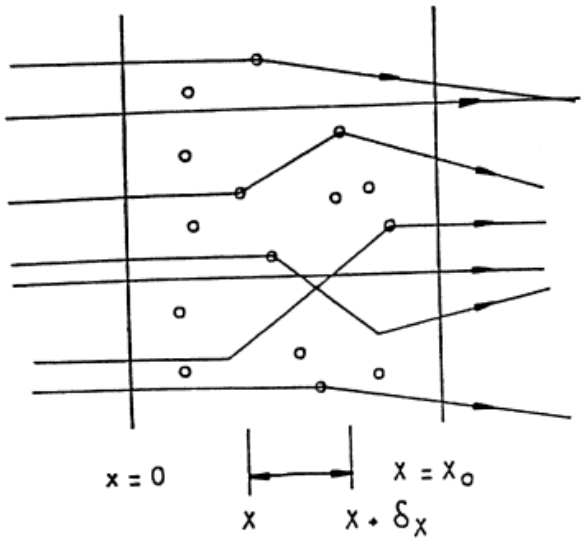
$$I_{sc} = I_0 k v^2 \lambda^{-\eta} c \qquad \textbf{(3.7)}$$

burada *k* değeri ortamın kırılma indisi ve parçacık kırma indisiyle ilgilidir. *c* ortamda saçılım yapan parçacık derişimini, *v* tek bir parçacığın hacmini ve λ gelen ışığın dalga boyunu temsil etmektedirler. Rayleigh'in bu denklemi gelen ışığın dalga boyunun 0.1 katından daha büyük olmayan parçacık boyutları için (40-70 nm) bir ortamın opaklık durumunu belirler[80]. Bu durumda saçılan ışık şiddeti I_{sc} dalga boyunun ¼ üncü kuvveti(η =4) ile ters orantılı olarak değişmektedir.

Bir ortamın kırılma indisi, fotonun boşlukta aldığı yol ile ortamda aldığı yol uzunluklarının birbirinden farklı olmasıyla ilişkilidir. Yani ışığın ortamdaki hızı küçükse(ortam içinde aldığı yol) kırılma indisi büyüktür.

Geçen ışık şiddetinin ya da fotonların saçılmayanlarının kesrini film içinde gidilen ortalama serbest yol ile ilişkisini görebilmek amacıyla Şekil 3.1 çizilmiştir.

Yüzeyden saçılmanın olmadığı bir durumda, x_0 kalınlığında içinde saçıcı merkezlerin bulunduğu bir dilimin üzerine I_0 şiddetinde ışık gelmektedir.



Şekil 3.1 : x_0 kalınlığında içinde saçıcı merkezlerin bulunduğu bir dilimden geçen ışığın saçılması.

Dilimin içinde fotonun x ile $x+\delta x$ arasında saçılma olasılığı $\delta x/l_s$ dir. Burada l_s, bir fotonun saçılmada aldığı ortalama serbest yoldur ve saçıcı merkezlerin konsantrasyonuyla ters orantılıdır[81]**.** Fotonun saçılmama olasılığı,

$$p(x) = 1 - \frac{\delta x}{l_s} \qquad \textbf{(3.8)}$$

Fotonun saçılmada $x+\delta x$ yolunu alma olasılığı,

$$p(x+\delta x) = p(x)p(\delta x) = p(x)(1 - \frac{\delta x}{l_0}) \qquad \textbf{(3.9)}$$

$p(x+\delta x)$ ifadesi Taylor serisine açılıp Denklem 3.8'de yerine yazılır ve x=0 iken $p(0)=1$ koşulu kullanılırsa, bir fotonun film içinden geçerken saçılmama olasılığını veya başka bir ifadeyle, geçen fotonların saçılmayanlarının kesri(geçen ışık),

$$p(x_0) = e^{-x_0/l_s} \qquad \textbf{(3.10)}$$

Olarak hesaplanmış olur. Bir fotonun saçılmaya uğrayarak filmi geçme olasılığı(saçılan ışık) ise,

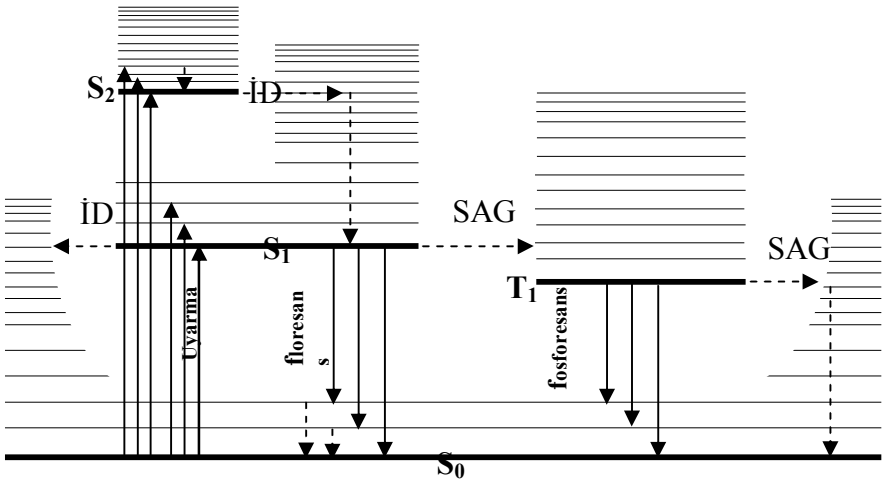
$$1 - p(x_0) = 1 - e^{-x_0/l_s} \qquad \textbf{(3.11)}$$

şeklinde verilir.

Pekcan ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmadada benzer şekilde, lateks filmden geçen ışık şiddeti Rayleigh ışık saçılmasına göre açıklanmıştır[82]**.**

4. FLORESANS TEKNİK

Dışarıdan ışık vererek bir molekülü daha yüksek enerjili bir duruma uyarmak mümkündür. Uyarılan bu molekül aldığı enerjiyi çeşitli yollarla kaybederek kararlı olduğu minimum enerjili durumuna dönecektir. İlk önce Alexander Jablonski tarafından bu durumu 1935 de Şekil 4.1'deki gibi enerjinin olası kaybedilme mekanizmaları Jablonski diyagramı kullanılarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : Jablonski diyagramı.

Şekil 4.1'de koyu çizgiler ilgili elektronik enerji düzeylerini, diğer çizgiler ise titreşim enerji düzeylerini temsil etmektedir. Geçişlere ait sürekli çizgiler ışımalı, kesikli çizgiler ise ışımasız geçişlere karşılık gelmektedir. Üzerinde herhangi bir ibare yazmayan ışımasız geçişler molekülün enerjisini titreşim yoluyla kaybettiğini göstermektedir. Yukarıdaki geçişlere ait kısa açıklamalar aşağıda yapılmıştır.

Uyarma: Taban durumunda bulunan (S_0) bir elektrona enerji vererek daha yüksek enerjili bir duruma getirmektir. Zaman ölçeği 10^{-15}s civarındadır.

İç Dönüşüm (İD): Enerji düzeyleri arasında meydana gelen ışımasız geçiştir. Zaman ölçeği 10^{-11}-10^{-9}s mertebesindedir. Çözelti ortamında daha etkilidir. S_1 ve S_0 arasındaki enerji aralığı S_2 ve S_1 arasındaki enerji aralığına göre daha büyük olduğundan dolayı S_1 den S_0 a geçiş, S_2 den S_1 e geçişe göre daha az etkilidir.

Sistemler Arası Geçiş (SAG): Farklı yozluk derecesine sahip ($T_i \rightarrow S_j$), aynı enerjili titreşim enerji düzeyleri arasında meydana gelen ışımasız geçiştir. Zaman ölçeği 10^{-10}-10^{-8}s mertebesindedir. Bu geçişten sonra titreşim enerji düzeyleri arasında ışımasız geçiş, gecikmiş floresans veya fosforesans geçişleri meydana gelir.

Floresans (izinli geçiş): Floresans, bir molekülün uyarılmış durumundan salınan fotondur. Taban durumdaki bir molekül, belli dalgaboylu bir ışık ile ışınlanarak uyarılmış duruma geçer. Ancak uyarılmış durumda kalış süresi genellikle çok kısa olduğundan, molekül uyarma enerjisini ısı ve floresans olarak salarak veya her ikisini birlikte yaparak geri döner. Emisyon türünü göstermesi açısından durum katlılığı(multiplicity) önemli rol oynar. Aynı katlılığa yani aynı spin yönelimine sahip olunulan durumlarda floresans adını alır. Genellikle floresans birinci uyarılmış (S_1) singlet durumla taban singlet (S_0) enerji düzeyleri arasında meydana gelen ışımalı geçiştir. Zaman ölçeği 10^{-10}-10^{-7}s arasındadır. Genellikle fotonları yayılmasında S_1 den S_0 a olan geçişler floresans olarak adlandırılır. 0-0 geçişleri ise absorpsiyon ve floresans için aynıdır. Bununla birlikte titreşim relaksasyonu sonucu enerji kaybında dolayı floresans spektrumu, absorpsiyon spektrumuna göre daha yüksek dalga boylarına doğru kayma eğilimi gösterir. Stokes kuralına göre floresans dalga boyu absorbsiyon dalga boyundan daha yüksek olmalıdır. İlk absorbsiyon bandının maksimumu ile floresansın maksimumu arasındaki boşluk stokes kayması olarak bilinir.

Gecikmeli Floresans:

S_1 ve T_1 arasında enerji farkı küçük olduğunda ve T_1 in yaşam süresi yeterince uzun olduğunda, $T_1 \rightarrow S_1$ geçişi olmaktadır. T_1 durumundaki iki molekülün çarpışması sonucu oluşan enerji ile bu moleküllerden birinin S_1 durumuna dönmesi sağlanabilir. Bu durum ise P-tipli gecikmeli floresansa neden olur. İlk kez Piren ile gözlenen[83] bu duruma Triplet-Triplet sönümlenmesi denir.

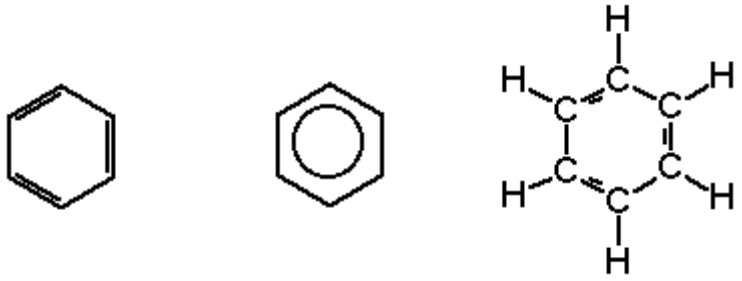
Fosforesans (izinsiz geçiş): Yozlaşmış enerji düzeyleri (triplet enerji düzeyleri) arasında meydana gelen ışımalı geçiştir. Yani emisyonun başlangıç ve bitiş durumların spinleri farklı ise ($\Delta S \geq 1$), oluşan emisyona fosferasans denmektedir. Zaman ölçeği 10^{-6}-1s arasındadır. Özellikle katı haldeki örneklerde ve düşük sıcaklıklarda daha verimli gözlemlenir.

Floresans Şekil 4.1'de gösterildiği gibi genellikle S_1 enerji düzeyinden S_0 enerji düzeyine olan ışımalı bir geçiştir. Ancak nadir olarak bazı moleküllerde, mesela indol, diğer S düzeylerinden geçişler de gözlemlenmektedir.

Floresans üzerine ilk ciddi çalışmalar Stokes ve Becquerel tarafından 19. yüzyılda gerçekleştirilmiş ve floresans terimi ilk olarak Stokes tarafından 1853 yılında yayınladığı makalesinde tanımlanmıştır. Bu bilim adamlarının moleküllerin spektroskopik özellikleri üzerine yaptıkları öncü çalışmalar diğer bilim adamları tarafından devam ettirilerek günümüzde oldukça yoğun bir şekilde çalışılan bir bilim dalı haline gelmiştir.

Floresans çalışmalarında moleküllerin uyarma spektrumu oldukça önemlidir ve ilk olarak 1905 yılında L. Nichols tarafından gözlemlenmiştir. Uyarma ve floresans spektrumlarının birbirlerinin ayna simetrisi oldukları 1907 yılında L. Nichols ve E. Merrit tarafından ortaya çıkarılmıştır. Floresans moleküllerin fotokimyasal teorisi ise ilk olarak 1918 yılında J. Perrin tarafından oluşturulmuştur. 1919 yılında Stern ve Volmer floresans sönümleme üzerinde oldukça başarılı çalışmalar yapmışlar sönümleme üzerine bugün bile oldukça kullanılan önemli modeller oluşturmuşlardır. Floresans spektroskopisinin temelini oluşturan bu öncü çalışmaların üzerine birçok çalışma yapılmış ve bu çalışmalar günümüzde de devam etmektedir.

Floresans spektroskopisine dayalı çalışmalar floresans olarak aktif bir molekülün varlığını gerektirir. Bu moleküller daha çok aromatik hidrokarbonlardır ve floresans karakterleri sahip oldukları elektron sistemi ve çevrimsel yapıdaki çift bağların ardışık olarak yer değiştirmesinden (delokalizasyon) kaynaklanmaktadır. Şekil 4.2 aromatik hidrokarbonların en basit yapıda olanlarından benzen görülmektedir. Bu şekle baktığımızda bazı karbonlar arasında çift bağ vardır. Bu çift bağlar belli bir yönde sürekli olarak yer değiştirirler yani delokalizedirler.



Şekil 4.2 : Benzen ve değişik gösterimleri.

Bir moleküllerin floresans kabiliyetleri kuantum verimleri ile ölçülür. Kuantum verimi; molekül tarafından yayımlanan foton sayısının absorbsiyon esnasında yuttuğu foton sayısına oranıdır bu durumu daha iyi anlamak için yaşam süresini yani floresans molekülün uyarılmış durumdaki bekleme süresini biraz daha iyi açıklamalıyız.

Floresans yaşam zamanı, aromatik molekülün taban duruma dönmeden önce uyarılmış urumda harcadığı ortalama zamandır. Başlangıçta uyarılmış durumdaki floroforların sayısına N_0 dersek, zamanla bu sayıda bir azalma olacaktır. Bu azalmanın nedenleri ise floresans emisyonu ve diğer ışımasız geçişlerdir. N_0 daki azalmanın zamanla değişimi şu eşitlikle gösterilebilir.

$$\frac{dN(t)}{dt} = -(\Gamma + k)N(t) \qquad \textbf{(4.1)}$$

Burada N(t), t zamanındaki uyarılmış molekül sayısı, Γ, k sırasıyla ışımalı(floresans) ve ışımasız geçiş olasılıklarıdır. Burada k olası bütün ışımasız geçişleri göstermektedir.

t=0 da $N(t)=N_0$ olduğu kabul edilerek bu denklem integre edildiğinde; aşağıdaki eşitliğe ulaşılır.

$$N(t) = N_0 e^{\frac{-t}{\tau}} \qquad \textbf{(4.2)}$$

Burada $\tau = (\Gamma + k)^{-1}$ uyarılmış durumdaki floresans molekülün yaşam süresidir. Işımasız geçişlerin olmadığı (k=0) durumdaki ömre gerçek yaşam zamanı denir ve aşağıdaki gibi gösterilir.

$$\tau_0 = 1/\tau \qquad \textbf{(4.3)}$$

Organik moleküller için singlet durumlar için yaşam süresi piko saniyelerden nano saniyelere kadar değişirken, triplet durumlarda bu biraz daha fazladır yani mikro saniyelerden saniyelere kadar değişmektedir. Floroforlardan elde edilen emisyonun değeri uyarılan florofor adedi ile orantılı olduğu düşünülürse, toplam emisyon şiddetinin zamanla değişimi şu şekilde verilebilir:

$$I(t) = Ae^{\frac{-t}{\tau}} \qquad \textbf{(4.4)}$$

Burada A, exponansiyel öncesi sabittir.

Floresans kuantum verimi, salınan foton sayısının absorblanan foton sayısına oranıdır. Sabit bir I_0 uyarma ışığı ile uyarılmış moleküllerin konsantrasyonu $[F^*]$ için hız denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\frac{d[F^*]}{dt} = I_0 - (\Gamma + k)[F^*] \qquad \textbf{(4.5)}$$

Kararlı durumda $\frac{d[F^*]}{dt}$=0 dır. Floresans emisyon şiddeti $I = \Gamma[F^*]$ olduğundan floresans kuantum verimi;

$$\varphi = \frac{I}{I_0} = \frac{\Gamma}{\Gamma + k} = \frac{\tau}{\tau_0} \qquad \textbf{(4.6)}$$

ile verilir. Işımasız bozunma hızı (k), ışımalı bozunma hızından ($k \ll \Gamma$) küçük ise $\varphi = 1$ olur.

Stokes kayıplarından dolayı verim daima birden küçüktür. Dış sönme (quenching) olması durmunda, dinamik sönme için $\frac{I_0}{I} = \frac{\tau}{\tau_0}$ dır.

4.1 Floresans Sönümleme

Daha öncedende belirtildiği gibi floresans emisyonu, elektronik olarak uyarılmış bir molekülün singlet uyarılmış durumdan taban duruma ışımalı geçiş yapmasıdır. Sönme durumu, ışımalı geçiş olasılığını azaltan bütün çift moleküllü işlemlere denir ve floresans şiddetinin azalmasına neden olur. Floresans molekülün etrafındaki diğer moleküller ile olan etkileşmeleri de floresans karakterini etkiler. Bu etkileşmeler elbette moleküllerin içinde bulundukları ortamın parametrelerine bağlıdır. Moleküller arası etkileşmeler floresans aktif molekülün hem floresans şiddetinin azalmasına hem de dalgaboyunun kaymasına neden olabilir ve bu etki floresans sönümleme olarak tanımlanır. Bu işlemler şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$F^* \xrightarrow{k,\Gamma} F$$
$$F^* + Q \xrightarrow{k_q[Q]} F + Q^*$$

F; floresans molekülünü, Q; söndürücü molekülünü, * işareti ise uyarılmış durumu temsil eder. Γ, k ve k_q ise sırasıyla ışımalı ve ışımasız sönümleme hız sabitlerini gösterir. Birçok sönümleme tipi vardır. Bunlar uyarılmış durum reaksiyonları, kompleks oluşumu, enerji transferi ve çarpışma nedeni ile olan sönümleme olarak bilinmektedir. Çarpışma nedeni ile olan sönümlemenin temelde iki şekli vardır: statik ve dinamik sönümlemedir.

Dinamik sönümleme durumunda floroforun uyarılmış durumdaki yaşam süresi boyunca sönümleyici moleküller aromatik moleküllere doğru veya birbirlerine doğru hareket etmektedirler. Eğer karşılaşırlarsa florofor uyarılmış durumdan taban duruma dönerken ışıma yapmadan döner. Statik sönümleme durumunda ise florofor ile sönümleyici madde birleşerek bir kompleks oluşturur. Bu kompleks floresans özelliğe sahip değildir. Bu sönümleme durumu viskozun durumuna bağlıdır. Çok viskoz ise difüzyon yavaş olur dolayısıyla sönüm engellenmiş olur. Solvent viskozitesi arttıkça difüzyon yavaşlayacak ve sönme olayı azalacaktır. En çok bilinen ve bütün floroforları söndürebilen söndürücü oksijendir. Sönümleme deneylerinde yaygın olarak kullanılan florofor-sönümleyicilerden bazıları, bromide (Br^-), iodide (I^-), oksijen, acrylamide, Succinimide, IO_3^-, Tl^+ ve Cs^+ şeklindedir[83]. Çarpışma ile olan sönümlemede, oksijen paramanyetik durumda olduğunda florofor madde sistemler arasında geçiş yaparak triplet duruma geçer. Bazı sönümleyici maddeler ise, uyarılmış durumdaki florofordan bir elektronun verilmesine sebep olmaktadır. Bu sönümleyici maddelerden bazıları ise Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} ve Ms^{2+} olarak bilinmektedir[83].

4.1.1 Çarpışma (dinamik) ile olan sönümleme

Dinamik sönme (collasional quenching) floresans molekülünün ve söndürücünün difüz etmek için serbest oldukları bir ortamda(çözelti) meydana gelir. Bir floresans molekülünün gözlenen floresans şiddeti, onun uyarılmış durumdaki konsantrasyonu ile orantılıdır. Dinamik sönümleme olasılıklı bir durum olduğundan, söndürücünün olması durumunda floresans şiddetinin (I) söndürücü olmadığı durumdaki floresans şiddetine (I_0) oranı, şu şekilde yazılır[83];

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_q[Q]} \qquad \textbf{(4.7)}$$

Bu denklemde k_q çift moleküllü sönüm katsayısı, [Q]; söndürücü konsantrasyonudur. Dinamik sönme uyarılmış durumdaki floroforların sayısını azaltan bir durum olduğu için, söndürücünün olduğu durumda zamanı (τ)ve söndürücünün olmadığı durumda yaşam zamanı (τ_0) aşağıdaki eşitliklerle verilebilir:

$$\tau_0 = (\Gamma)^{-1}$$
$$\tau = (\Gamma + k_q[Q])^{-1} \qquad \textbf{(4.8)}$$

Denklem 4.7 ve 4.8'den yola çıkarak floresans şiddeti ve yaşam zamanı arasında bir azalma olduğunu gösteren ilişki aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q\tau_0[Q] = 1 + k_D[Q] \qquad \textbf{(4.9)}$$

Bu eşitlik söndürücünün olduğu ve olmadığı durumda floresans şiddetleri arasındaki ilişkiyi veren ve dinamik sönmeyi tanımlayan Stern-Volmer denklemidir[84].
Burada $k_D = k_q\tau_0$ Stern-Volmer sönüm katsayısını göstermektedir.

Bir floresans molekülünün bir söndürücü molekül ile çarpışma frekansı (z),

$$z = k_0[Q] \qquad \textbf{(4.10)}$$

İle verilir. Burada k_0 difüzyon kontrollü çift moleküllü hız sabitidir. Bu sabitin değeri aşağıdaki Smoluchowski-Einstein[84] denkleminden hesaplanılmaktadır.

$$k_q = \frac{4\pi N_A (D_P + D_q) pR}{1000} \qquad \textbf{(4.11)}$$

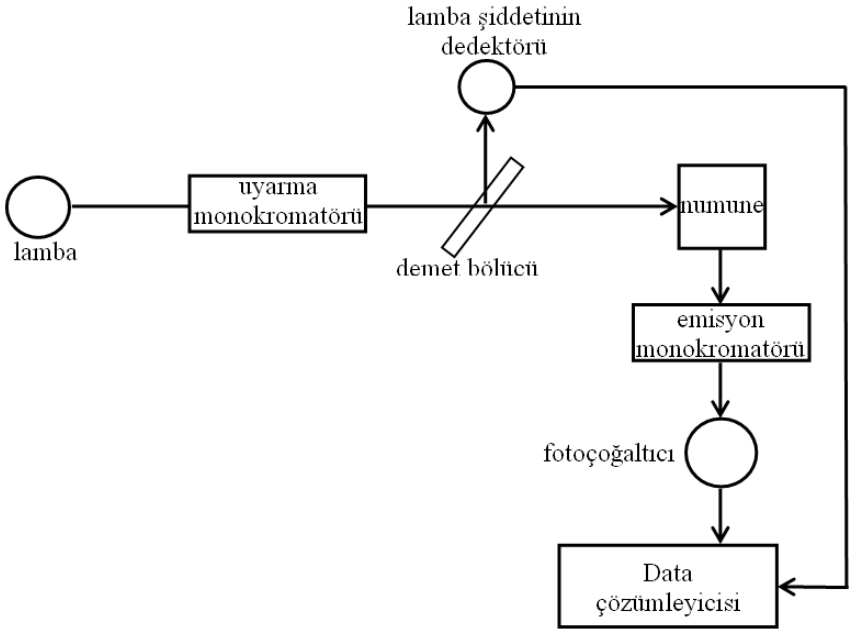
Burada D_P ve D_q sırasıyla floresans maddenin ve sönümleyici (quencher) maddenin difüzyon katsayılarını göstermektedir. p çarpışma başına sönümleme olasılığını göstermektedir. R çarpışma alanının yarıçapını (R_P+R_q), göstermektedir. N_A ise Avagadro sayısıdır. Kritik sönme uzaklığı 2-100 A^o arasında değişen birçok sönme mekanizması vardır[85]. Bizim çalışmamızda, söndürücünün serbest olarak hareket edebileceği bir ortamda söndürücü molekül olan oksijen polistren matrisindeki floresan moleküle (Piren) doğru hareket etmektedir ve çarpışma ile olan dinamik sönümleme gerçekleşmektedir. Bu sönümleme ile birlikte Piren floresans şiddeti düşmektedir ve bu floresans eğrisi Stern-Volmer denklemine uymaktadır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Kararlı Durum Floresans Spektrometresi

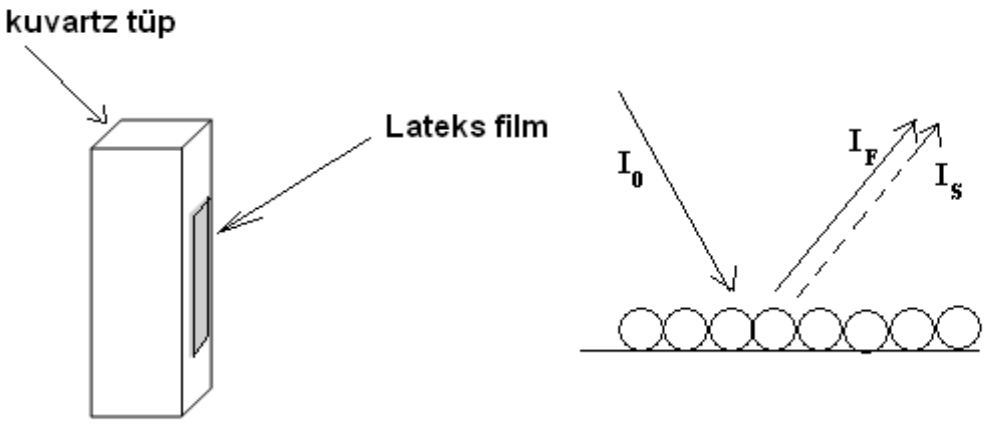
Şekil 5.1'de tipik bir floresans spektrometrenin yapısı görülmektedir. Spektrometrenin dedektörü uyarma ışığı demetinin geliş doğrultusuna dik olacak şekilde yerleştirilmiştir. Bunun en önemli sebebi yüksek şiddetli uyarma ışığının nispeten daha zayıf şiddetli olan emisyon ışığını spektrumda örterek bilgi kaybını engellemektir. Uyarma kaynağı olarak, geniş bir dalgaboyu aralığında emisyon yapan xenon lamba kullanılır. Bir uyarma monokromatörü ile xenon lambadan yayılan ışık demeti içinden istenilen dalgaboyu seçilebilir. Eğer monokromatör band aralığı dar alınırsa dalgaboyu seçimindeki hassasiyet artar, ancak ışık şiddeti zayıflar. Diğer bir monokromatör ise uyarma ışık demetinin malzeme ile etkileşmesi sonucu malzemeden yayılan ışık demetini dalgaboylarına göre ayrıştırmak için dedektörün önüne yerleştirilir.

Floresans emisyon ölçümleri, uyarma dalgaboyu (λ_{ex}) sabit tutulup emisyon monokromatörünün dalgaboyları tarayarak her bir dalgaboyundaki emisyon şiddetinin ölçülmesi ve dalgaboyuna göre bu şiddetlerin çizilmesi şeklinde gerçekleştirilir. Floresans uyarma spektrumunde ise emisyon dedektörü belli bir dalgaboyunda (λ_{em}) sabit tutulup bu kez uyarma monokromatörünün dalgaboyları taraması sağlanır ve ilgili dalgaboyu aralığındaki her bir dalgaboyunun uyarma değeri ölçülür.



Şekil 5.12 : Tipik bir kararlı durum floresans spektrometrenin şeması.

Film oluşumu ve oksijen difüzyonu deneylerini takip etmek için, kararlı durum floresans ölçümleri, Perkin Elmer LS-50 spektrometresi kullanılarak 8 nm'lik uyarma ve emisyon yarık genişliklerinde yapılmıştır. Film oluşumu ve difüzyon deneyleri 1x1 cm kuvartz tüp içerisinde gerçekleştirilmiştir. IR bölgede yaygın olarak kullanılan kuvartz küvetler çok düşük optik absorbsiyon özelliklerine sahip olduğu gibi, Bir çok kimyasal bileşimlere (özellikle asit) ve yüksek sıcaklıklara karşıda dayanıklılık göstermektedirler. Filmler bu tüpün bir kenarına tutturularak pirenin uyarma dalgaboyu olan 345 nm dalgaboylu ışık ile aydınlatılmıştır. Film oluşumu ve difüzyon deneylerinde kullanılan (a) tüp içindeki filmin pozisyonu ve (b) gelen ışığa göre konumu Şekil 5.2'de gösterilmiştir.



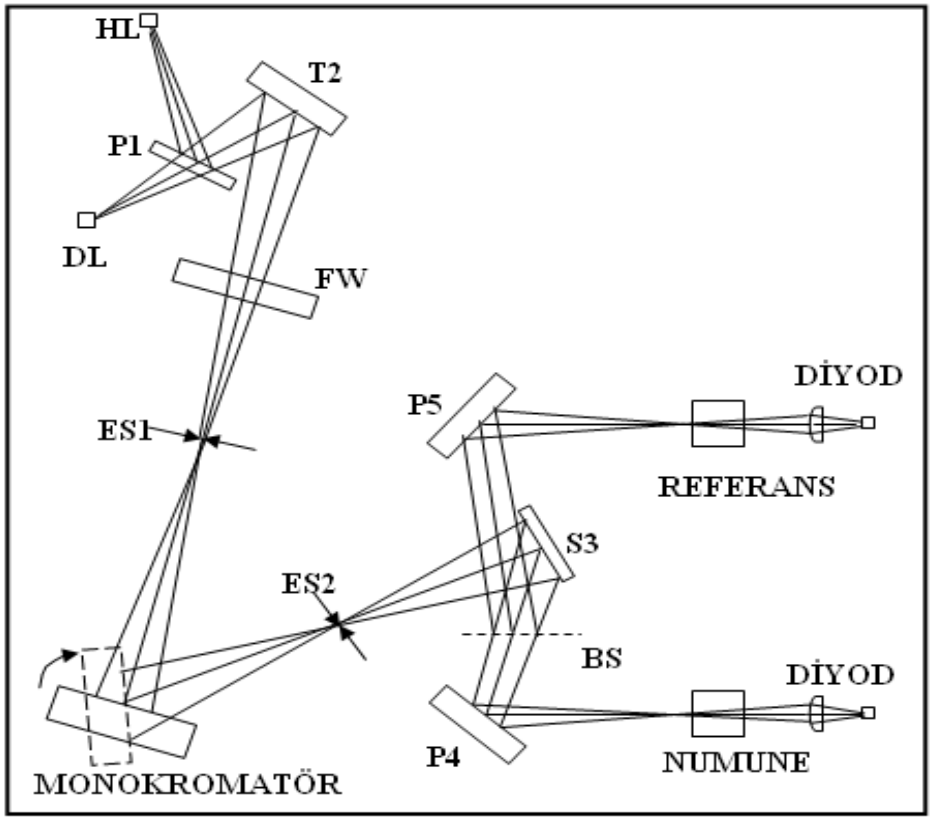
Şekil 5.13 : (a) Film oluşumu ve difüzyon deneylerinde kullanılan kuvatz tüp ve filmin pozisyonu. (b) Filmin gelen ışığa göre pozisyonu, gelen ışık (I_0), saçılan ışık (I_s) ve Floresans şiddeti (I_F) nin filmin yüzeyinden yansıması.

Tüm difüzyon deneyleri boyunca, 395 nm'deki piren floresans şiddetindeki (I_P) değişim, spektrometrenin "time drive" modu ile zamanın fonksiyonu olarak sürekli şekilde kaydedilmiştir.

5.2 UV-Visible Spektrometresi

Lateks filmlerin optik geçirgenlik deneyleri "Carry 100 bio UV-Visible (UVV) spectrometer" kullanılarak gerçekleştirildi. Çalışmamızda kullanılan filmlerden geçen ışığın şiddeti (I_{tr}), UV spektrometre ile, 300-400 nm aralığında taranmış ve 345 nm'ye karşılık gelen dalgaboyunda I_{tr} şiddetinde ani bir çöküş görülmüştür. Bu durum film içindeki piren (P) moleküllerinin 345 nm'de güçlü şekilde absorbsiyon yapmasından kaynaklanır. Bu nedenle, sadece P moleküllerinin absorbsiyon yapmadığı 400 nm dalgaboyuna karşılık gelen I_{tr} şiddetinin değişimi takip edilmiştir. Bütün UV ölçümleri için iki tarafı saydam standart kuvartz küvetler kullanılmıştır.

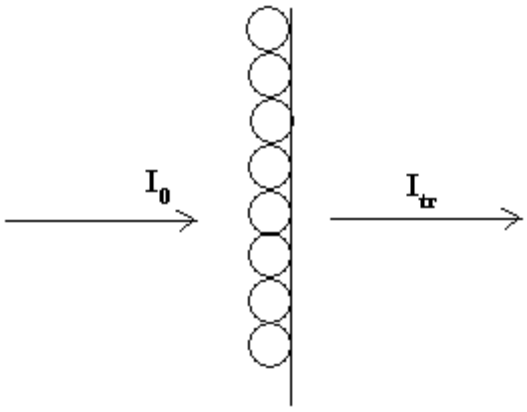
Şekil 5.3'de aygıtın basitçe çalışma sistemi görülmektedir. Aygıtın ölçüm bölmesi içerisinde iki adet kuvars küvet yuvası bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesi referans diğeri ise örnek yuvasıdır. Işık kaynağından çıkan 1 cm yüksekliğinde ve 1 mm genişliğindeki I_o şiddetli ışık demeti örnek ve referans üzerinden geçerek diğer taraftaki fotodiyodlara ulaşır. Numune üzerinden geçen ışık şiddeti I_{tr} zamanın ya da dalga boyunun fonksiyonu olarak takip edilebilir ve sonuçlar eşzamanlı olarak UV spektrometreye bağlı bilgisayara aktarılır.



Şekil 5.14 : Cary-100 UV- Spektrofotometresinin optik düzeneği.

UV spektrometresinin çalışma aralığı 190–1100 nm'dir. Spektrofotometrede kaynak olarak döteryum lamba ve halojen lamba kullanılmaktadır. Döteryum lamba UV bölgesi ölçümleri (190 nm -326 nm) için, halojen lamba ise görünür bölge ve üstü ölçümleri (326 nm–1100 nm) için kullanılmaktadır. Monokramatör 1053 çizgi/mm'lik bir konkav holografik ızgaraya sahiptir. Düzlemsel ayna, P1, bir mekanik kol yardımıyla hareket edebilmektedir. P1 iç pozisyonda olduğunda döteryum lambadan (DL) gelen ışık bloke olur ve halojen lambadan (HL) gelen ışık toroidsel ayna T2 üzerine yansıtılır. Belirlenmiş bir dalgaboyundaki kaynak değişimi, P1 aynasının pozisyonuna göre, monokromatör ile eşzamanlı olarak gerçekleşir. Monokromatör, kaynak değişimi bitene kadar kendi etrafında döner. Kaynak lambadan çıkan ışık demeti T2 den yansıyarak FW filtresi boyunca geçerek giriş yarığı ES1 üzerine odaklanır ve ES1'den geçerek monokromatöre ulaşır. Monokromatör yardımıyla çıkış yarığı ES2 üzerine odaklanan ışık demeti çıkış yarığından geçerek küresel ayna S3'e ulaşır. S3'den yansıyan ışık demeti demet bölücü (BS) üzerine yansıtılır. BS bu ışık demetinin %50'sini düzlemsel ayna P5 üzerine yansıtır geri kalan %50'si ise P4 düzlemsel aynasına ulaşır. P4 aynası ışık demetini örnek küveti üzerine odaklar ve daha sonra ışık demeti basit bir konveks

lens yardımıyla örnek fotodiyod dedektörü üzerine odaklanır. P5 aynası ışık demetini referans küveti üzerine odaklar ve daha sonra ışık demeti basit bir konveks lens yardımıyla referans fotodiyod dedektörü üzerine odaklanır. Ölçümü yapılacak malzeme veya karışım birden fazla bileşen içerebilir. Ölçüm esnasında belirli bileşenlere ait bilgiler alınmak istendiğinde referans bölmesine ölçümde etkisinin gözlenmesi istenmeyen malzeme ya da karışım konarak taban düzeltmesi (back correction) yapılmalıdır. Deneylerde lateks filmler ince camların yüzeyine kaplandığından, ışık yalnız filmden değil, camdan da etkilenir. Buda film içerisinde meydana gelen değişim ile birlikte camın etkisinin de gözlenmesi anlamına gelir. Bu hatayı yok etmek için, ölçümlerden önce, çalışılan dalga boyu aralığı için aygıta taban düzeltmesi yapılmıştır. (yani boş cam üzerinden geçerek fotodiyoda ulaşan ışık şiddetini I_0=1 olarak alınmıştır) ve referans olarak boş cam kullanılarak camın ölçümler üzerindeki etkisi kaldırılmıştır. UV ölçümlerinde kullanılan filmin gelen ışığa göre pozisyonu Şekil 5.4'de gösterilmiştir.



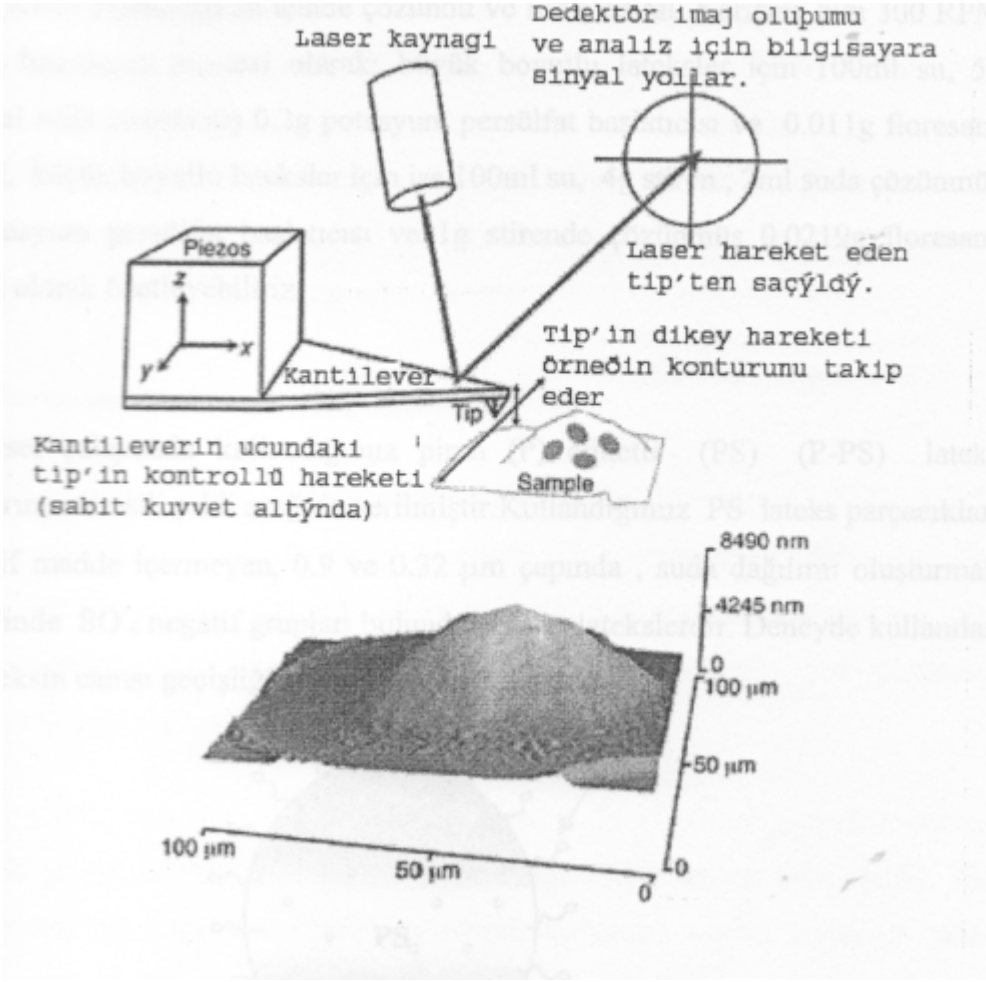
Şekil 5.15 : Gelen ışık I_0 ve filmden geçen(transmitans) ışık şiddeti I_{tr}.

5.3 AFM (Atomic Force Miscrospe), Atomik Kuvvet Mikroskop

Bu çalışmada kullanılan filmlerin birçoğunda filmlerin fiziksel değişimini incelemek için, SPM-J500-J3 Shimadzu marka AFM (atomik kuvvet mikroskobu) kullanılmıştır. STM (taramalı tünelleme mikroskobu) ve AFM yüzey üstünde veya içerisndeki atomların görüntülenmesini sağlar. STM ve AFM de kullanılan ilkelerin çeşitlemesi ile yüzey görüntüleme işlemini gerçekleştiren sistemler çoğunlukla SPM(taramalı prob mikroskop) olarak adlandırılılır.

AFM, seramik veya yarı iletken bir ucun yüzeyi taraması fonograf iğnesinin bir plağı taramasına benzer olarak çaşlışmaktadır. Bu uç kantilever şekilli bir kol üzerinde yer

alır. Ucun yüzey tarafından itilip çekilmesi, kantilever kolu saptırır. Sapmanın boyutu kantileverin en ucundan eğik bir açıyla yansımakta olan bir lazer tarafından okunur. Sapmanın miktarı, kantileverin ucundan eğik bir açıda yansıyan lazer tarafından tespit edilir. Lazerin sapması, ucun yüzey üzerindeki yerinin grafiğini, yüzeyin topografisini oluşturan yükselti alçaltı analizini Şekil 5.5 verir. AFM, ucun yüzeye tam teması (contact mode) veya yüzey boyunca küçük vuruşlar gerçekleştirmesi (tapping mode) ile çalışabilir. AFM elektronik, telekominikasyon, biyolojik, kimyasal, otomotiv, uzay ve enerji endüstrilerini etkileyen geniş bir yelpazedeki teknolojide, işlem çözümlemelerinde ve malzeme problemlerinde kullanılmaktadır. İncelenen malzemelere ince ve kalın film kaplamaları, seramikler, kompozitler, camlar, sentetik ve biyolojik zarlar, metaller, polimerler ve yarı iletkenler dahildir.



Şekil 5.16 : AFM çalışma prensibinin kısa özetini gösteren şematik resim[140].

5.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM)

Çalışmamızda kullanılan filmlerin büyük çoğunluğunun resimleri AFM ile çekilmiş olmasına rağmen bazı filmlerde Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) kullanılarak resimler alınmıştır. Bu sebepten dolayı TEM ve SEM in genel özelliklerinin bilinmesinde fayda vardır.

Elektron Mikroskobu 1931 yılında Almanya'da elektron ışınlarının manyetik bobinler tarafından odaklanması ile ilk elektron mikroskobu yapılmıştır. Elektron mikroskobu yüksek vakum bölgesinde yer alır; hava molekülleri tarafından saptırılamaz. Elektron mikroskopları iki çeşittir. Bunlar: Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM): Bu mikroskopta elektron ışını çok ince bir örneğe yönlendirilir. Elektron mikroskobunda, projeksiyon mercekleri olarak adlandırılan mercekler gerçek görüntüyü flouresans ya da fotografik film üzerine düşürmelidir, çünkü gözümüz elektron görüntüsünü doğrudan göremez. Tem için kullanılan örnekler çok ince olmalıdır. 10-20nm (100 atom kalınlığı) kadar ince örnekler özel yöntemlerle hazırlanabilmektedir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Daha kalın örnekler elektron ışınlarının yüzeyden yansıması ile incelenebilir. Bu inceleme SEM ile yapılabilmektedir. Elektron ışını örnek yüzeyine odaklanır ve örnek yüzeyini taramaya başlar. Işının örnek yüzeyini taramaya başlamasıyla yüzeyden yansıyan elektronlar örneğe göre birkaç yüz volt pozitif voltajda tutulan anot ile toplanır. Toplayıcı anottaki akım yükseltilir ve katot ışın tüpündeki mikroskop ışını ile eşzamanlı olarak taranan elektron ışınlarını değiştirmek için kullanılır. Bu nedenle katot ışın tüpü örneğin oldukça büyütülmüş olan görüntüsünü alır. SEM 'in ayırma gücü 10nm mertebesindedir.

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Çalışma prensibi olarak; Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve

Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasında kullanılan filmlerin SEM, TEM ve AFM kullanılarak çekilmiş olan resimleri yeri geldiğinde gösterilecektir.

5.5 Kullanılan Malzemeler

5.5.1 Lateks filmler

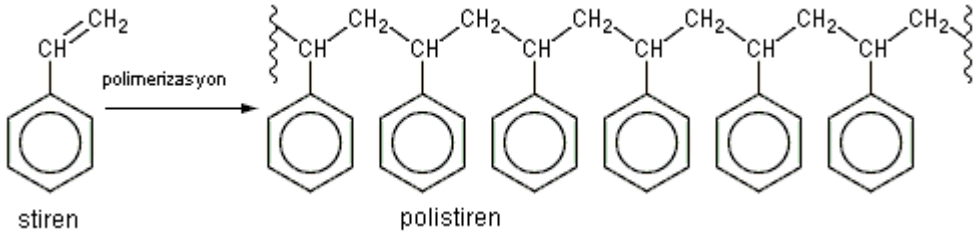
Lateksler, sıvı bir faz içinde çoğunlukla ayrık küresel polimer parçacıklar içeren kolloid dağılımlar [86] olup, yapıştırıcılar, mürekkepler, kaplamalar, ilaç dağıtım sistemleri, tıbbi analiz cihazları, döşeme cilası, filmler ve köpük yataklarından kozmetiğe kadar geniş bir alanda kullanılmaktadırlar [87]. Lateksler esas olarak monomer, yüzey aktif madde (surfactant) ve bir başlatıcının su veya bir çözücü içerisinde karışımı ile sentezlenir [86, 87]. Yüzey aktif maddeler su veya çözücü içinde dağılımı sağlar. Yüzey aktif madde içermeyen latekslerde mevcuttur. Kullanılan başlatıcıya bağlı olarak bunların su içinde dağılımı mümkündür [88]. Suda dağılmayan latekslere "nonaqueous latex" denir ve bunlar yüzey aktif maddeye bağlı olarak uygun organik çözücülerde dağılırlar. Çözücünün uygunluğu; parçacığın içindeki polimere göre kötü, kabuktaki polimere (yüzey aktif madde) göre iyi olması anlamındadır. Böyle bir çözelti içinde, kabuktaki polimer zincirleri arasında sterik bariyerler oluşmasından dolayı, parçacıklar birbirinden uzaklaşır [89,90].

Lateks parçacıklardan film oluşumu karmaşık, çok-aşamalı ve büyük ölçüde kolloid parçacıkların özelliklerine bağlıdır. Genelde camsı geçiş sıcaklığı (T_g) kuruma

sıcaklığının üzerinde olan kolloid parçacıkların sulu veya su içermeyen ortamlardaki dağılımları "sert lateks dağılımları (high-T_g)" olarak adlandırılır [91]. T_g sıcaklığı kuruma sıcaklığının altında olan kolloid parçacıkların sulu dağılımı "yumuşak lateks dağılımı (low-T_g)" olarak adlandırılır [92-94].

5.5.1.1 Polistren (PS)

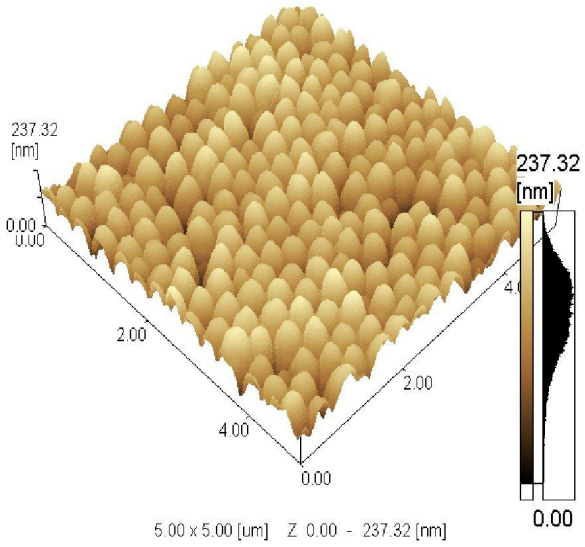
Polisitren, monomer haldeki stirenden polimerizasyon ile üretilen bir polimerdir. Petrolden elde edilir.



Şekil 5.17 : Stirenden Polisitren elde edilişi.

Bu çalışmada kullanılan polistren lateks, stirenin dallanmış yapıdaki formundan oluşan bir polimerdir. Plastik endüstrisinde daha çok (PS) kısaltması ile kullanılır. Oda sıcaklığında, polistiren katı halde bir termoplastiktir, fakat enjeksiyon veya ekstrüzyon yolu ile işlenirken yüksek sıcaklıklarda eriyik hale getirilir. Daha sonra soğutularak tekrar katılaşması sağlanır. Yoğunluğu 1.05 gr/ml dir. Rigit ve köpük olabilen, çok yönlü ve amaçlı kullanılan bir plastiktir. Oldukça sert, kırılgan ve parlaktır. Nispeten düşük erime noktasına sahip çok pahalı olmayan bir malzemedir.

PS parçacıkları yüzey aktif emülsiyon polimerizasyon ile hazırlanmıştır. Polimerizasyon işlemi azot girişi ve mekanik karıştırıcısı olan sıcaklık kontrollü bir kap içinde yapılmıştır. Karıştırma işlemi 400 RPM ve polimerizasyon sıcaklığı 70 $^{\circ}$C olarak ayarlanmıştır. 100 ml su ve 5g sytrene reaksiyon kabı içerisinde karıştırılmıştır. 2ml su içinde 0.1g Potassium peroxodisulfate (KPS) çözülüp reaksiyon kabına eklenerek polimerizasyon başlatıldı ve 18 saat boyunca polimerizasyon işlemi devam ettirildi. Bu çalışmada kullandığımız latekslerden PS parçacıkları Piren (P) floresans molekülü ile etiketlenmiştir ve camsı geçiş sıcaklığı 105°C olduğundan sert latekstir ve oda sıcaklığında su bazlı durumdadır. Şekil 5.7'de bu çalışmada kullanılan PS latekslerin AFM (atomic force microscope) resmi görülmektedir.

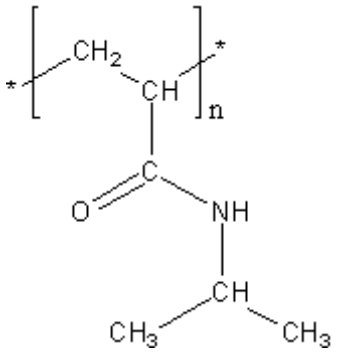


Şekil 5.18 : Saf Polisitrenin AFM resmi.

Parçacıkların şekilleri küresel ve ortalama parçacık boyutu hepsinde çok benzer bir şekilde 320 nm olarak görülmektedir.

5.5.1.2 Poly (*N*-isopropylacrylamide) PNIPAM

Bu çalışmada kullanılan ikinci bir lateks, Poly (*N*-isopropylacrylamide) PNIPAM parçacıkları çarpraz bağlı (cross-linked) colloidal parçacıklardır ve iyi bir çözücü içinde şişerler [95-98].



Şekil 5.19 : PNIPAM kimyasal Formülü.

PNIPA, PNIPAAm, PNIPAA veya PNIPAm olarak gösterilirler ve ilk olarak 1950 yılında sentezlenmiştir.

PNIPAM parçacıkları arasındaki etkileşim, çözücünün kalitesine bağlıdır ve parçacıklar üzerindeki yükler tarafından kontrol edilebilir. Genellikle bu PNIPAM dağılımları ile faz geçişlerinin belirlenmesi üzerinde çalışılmıştır. PNIPAM parçacıkları suda şişme özelliği gösterirler [95-98]. Otomotiv yüzey kaplamalarında

ve ilaç dağıtım sistemlerinde kullanılır [99-100]. PNIPAM mikro jel parçacıkları oda sıcaklığında şişerler fakat yaklaşık 34 ^{o}C civarında hacimsel olarak tersinir bir faz geçişi gözlenir ve parçacıklar büzülme ya da çökmeye uğrarlar [101].

PNIPAM'ın polimerizasyon işlemi çökelme yoluyla sentezlenmiştir. N-isopropylacrylamide (NIPAM) hexane ve toluene, 60/40 (v/v), karışımları kullanarak saflaştırılmıştır. Methylene bisacrylamide (MBA) ise çarpraz bağ yapacak monomer olarak kullanılmıştır. Polimerizasyon için (1.2g) NIPAM, (0.059g) MBA ve başlatıcı olarak (0.018g) KPS kullanılmıştır. Menuier [102-103] tarafından yazılan bu tarifte çok hafif bir modifiye yapılmıştır. Floresans molekül (piren) miktarı 0.0054g olarak değiştirilmiştir. Bütün kimyasallar önce deiyonize suda çözünmüştür. Polimerizasyon işlemi 50ml'lik deiyonize su içeren reaksiyon kabı içinde, azot altında ve 70^{o}C'de gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon 100 ml'lik, dört-kolye cam reaktörü içinde 200 rpm de gerçekleştirilmiştir. Son dönüşüm ise gravimetrik olarak gerçekleştirilmiş olup % 98.5 olarak elde edilmiştir.

5.5.1.3 Kil(Modified Na-Acitvated Bentonite, MNaLB)

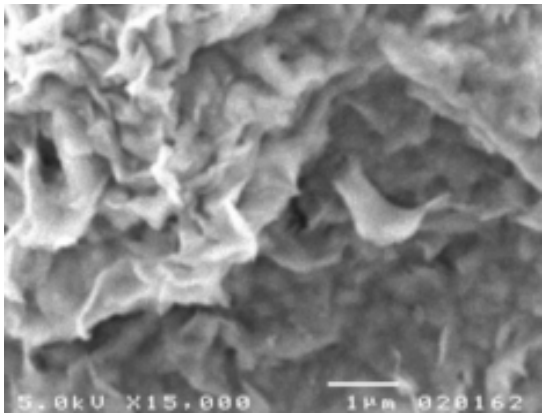
Kil, doğal bir hammaddedir. Kilin minerallerinin yapılarının farklı olmasından dolayı tek bir kimyasal formülle belirtilemez. Başlıca kil mineralleri olarak kaolinit, hallosit, illit, bedelit, vermikülit ve monmorillonit sayılabilir. Bugün ana minerali montmorillonit olan killere "bentonit" adı verilmektedir. Ana minerali Na-M olanlara sodyum bentonit (Na-B), ana minerali Ca-M olanlara ise kalsiyum bentonit (Ca-B) denilmektedir. Bentonit içinde ikinci kil minerali olarak genellikle illit bulunmaktadır. Bentonitler suda kuvvetli kolloidal özellik göstermektedirler. Kolloidal karakterlerini etkileyen başlıca faktörler, kil partiküllerinin boyutları, elektirik yükü ve partikülleri kuşatan su şeridinin kalınlığıdır. Bentonit, bünyesinde tuttuğu suyu 100-150 ^{0}C gibi düşük sıcaklıkta kaybedebilir. Bentonitin düşük sıcaklıkta tuttuğu su kilin fiziksel ve kimyasal karakteristiğini kontrol eden en önemli faktörlerden biridir. Öğütülerek toz haline getirilen bentonit su ile karıştırılınca konsantrasyonuna göre kolloidal süspansiyon, jel ya da plastik-macun kıvamında olabilir. Örneğin suya %1-2 oranında katıldığında kolloidal görünümünde olan bentonit konsantrasyon 1/15 i aştığında jel, 1/6'yı aştığında plastik macun görünümündedir. Bir kilin ticarette gerçek bir bentonit sayılması için kendi hacminin hiç olmazsa beş katı şişmesi gerekir. Ticarette iyi kaliteli sayılan bentonitlerde şişme

değerleri 12-15 arasındadır. Bu da bentonitin kendi ağırlığının 5-6 katı suyu absorblamasına karşılık gelmektedir. Şişme olayı tersinirdir. Yani bentonit kurutulabilir ve kullanılan suyun saf olması şartı ile de istenildiği kadar tekrar şişebilir. Kil mineralleri çok küçük partikülleri içermesi sebebiyle yani etkin temas yüzeyinin çok geniş olması sebebiyle üstün bir absorbsiyon yeteneğine sahiptir. Killerin birçok kullanım alanı vardır. Bunlardan bazıları: killer yağı absorbe etme özelliklerinden dolayı sabun sanayinde, bünyesinde fazla miktarda su tutmasından dolayı yangın söndürücü olarak, seramik hamurunun mukavemetini artırmak için seramik sanayisinde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan ve doğal bir bentonit olan NaLB, Türkiyedeki Lalapaşa-Edirne'deki Bensan şirketinde bulunan bentonite tortularından elde edilmiştir. %4 (w/w) $NaHCO_3$ çözeltisi ile (% 35 nem) kil kimyasal işleme tabi tutulmuştur. NaLB, 24 saat boyunca distile su içinde ve oda sıcaklığında karıştırılarak dağıtılmıştır (% 6 NaLB stok dağılımı). Bu arada NaLB nin doğal pH değeri 10.7 olarak ölçülmüştür. Benzyldimethyltetradecyl ammonium chloride (BDTDACl) suda 20 mmol/l konsantrasyon oranında dağıtılmıştır. 5 ml BDTDACl stok çözeltisi, 6.25 ml % 6 NaLB stok dağılımı ve 1.25 ml disitile su karıştırılmıştır. Elde edilen yeni dağılım % 3 NaLB + 8 mmol/l BDTDACl elde etmek için bir gece ve yüzey aktif maddenin adsorbsiyon zamanı için uygun olan 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Bunun sonucunda kil (MNaLB) dağılımı elde edilmiştir ve 0.0141g/ml oranında MNaLB elde etmek için seyreltilmiştir. NaLB nin hydrophilic silikat bir yüzeyi vardır. Buna organik malzeme BDTDACl eklenerek organophilic bir yüzeye dönüştürülmektedir.

Bentonit killerin ortalama parçacık boyutları (OPB) sedimentasyon tekniği ile belirlenmiştir. Ortalama parçacık boyutu 50-0.4 μm aralığında ölçülmüştür ve NaLB nin ortalama parçacık boyutu 10 μm olarak ölçülmüştür. Kilin modifikasyonundan sonra ise OPB si 10–0.4 μm aralığında ve örneğin ortalama parçacık boyutu 1 μm olarak belirlenmiştir. BDTDACl [104, 105] eklenmesiyle 10 μm üzerinde kil görülmemiştir. Diğer bir deyişle parçacık boyutunun düşmesiyle beraber, parçacıkların yüzey alanı artmıştır. BDTDACl büyük kil topluluklarını parçalamaya yardımcı olmaktadır. Bunun sonucunda ise MNaLB nın NaLB ye göre daha etkili yüzey özellikleri oluşmaktadır. Şekil 5.9'da NaLB nın (300 A°) altın ile Edwards S 150B sputter coater cihazında kaplandıktan sonra taramalı elektron mikroskobunda (SEM) ile çekilmiş olan resmi görülmektedir.

Bazı polimerler zayıf mekanik özelliklere sahiptir. Bu sebepten dolayı polimerlere organik ya da inorganik bazı kompozitler ilave edilerek mekanik özellikler güçlendirilir. Bu kompozitler yüksek ısı direncine, mekanik dayanıklılığa, zayıf elektiriksel iletkenliğe, ya da düşük oksijen gazı veya su buharı geçirgenliğine sahip olmaktadırlar [106-107]. Son yıllarda polimer/kil kompozitleri oldukça ilgi görmeye başlamış, ve özellikle polistrene-kil kompozitlerinden film çalışmaları yapılmıştır [108-113]**.** Benzer konudaki çalışmalar grubumuzda da son zamanlarda başlamış ve polystyrene/Na-montmorillonite kompozitlerinden oluşan filmlerin film oluşum süreçleri kararlı durum floresans (SSF) ve (UVV) teknikleri kullanılarak incelenmiştir [114-115].



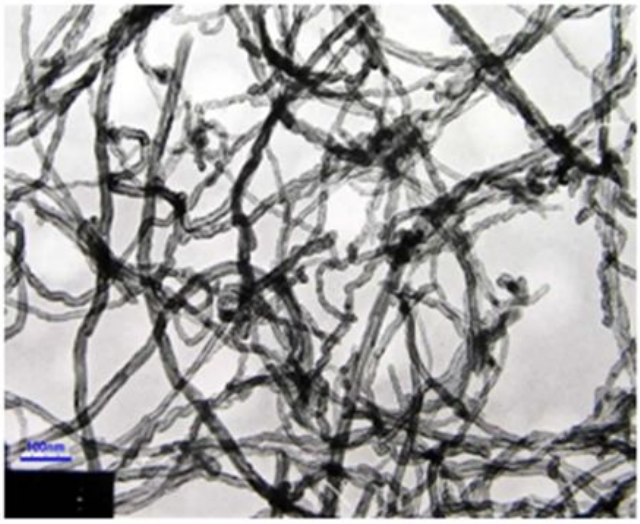
Şekil 5.20 : Saf NaLB nin SEM resmi.

5.5.1.4 Çok duvarlı karbon nanotüp (Multi Walled Nano Tubes; MWNT)

Son zamanlarda MWNT/polimer nano kompozitleri ilgi çekici mekanik [116], termal [117] ve elektiriksel [117] özelliklerinden dolayı oldukça geniş bir alanda araştırılmaktadır. Günümüzde ise karbon nanotüplerin birçok kullanım alanı vardır. Bunlardan bazıları; biosensörler, iletkenlik aracı, alan etkili transistör ve nano kompozitlerdir [118]. Polimerik ya da seramik kompozitler aşırı düşük elektriksel yoğunluklarından dolayı (10^{-10}–10^{-15} S/m) genellikle iletken olmayan malzemelerdir. İletken olmayan malzemeler içine iletken malzemelerin dağıtılmasıyla iletken bir malzeme elde edilebilir. Sandler [119] ve Moisala karbon nanotüplerin bakır kablolardan 1000 kere daha fazla elektrik akımı taşıma kapasitesine sahip olduğunu bulmuşlardır [120]. MWNT, 10-30 μm uzunluğunda iç yarıçapı 5-10 nm, dış yarıçapı 20-30 nm ve yoğunluğu 2.1 g/cm^3'tür.

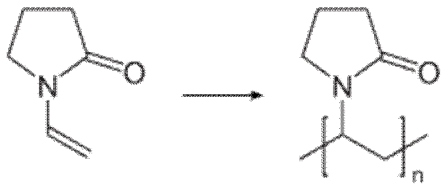
Çalışmamızda kullandığımız MWNT stok çözeltisi aşağıdaki şekilde hazırlanmıştır: Nano tüpler deiyonize su içinde oran olarak 10 birim MWNT ye karşılık 1-2 birim

polyvinylpyrrolidone (PVP) eklenerek ultrasonik titreştiricide 3 saat tutularak dağıtılmıştır. PVP karbon nano tüpleri dağıtmak için iyi bir çözücüdür. Şekil 5.10'da bu çalışmada kullanılan MWNT nin TEM resmi görülmektedir [121].



Şekil 5.21 : Saf MWNT nin TEM resmi

Karbon nanotüpleri dağıtmak için kullanılan çözücülerden sodium dodecyl benzene sulfonate, PVA (Poly vinyl alcohol) ve PVP (Polyvinylpyrrolidone) bunlardan bazılarıdır. Bizim deneyimizde MWNT leri dağıtmak üzere kullanılması için bu çözücülerden PVP nin daha iyi bir çözücü olduğu önerilmiştir[121]. PVP su bazlı bir polimerdir ve *N*-vinylpyrrolidone nun monomerinden elde edilmiştir.



Şekil 5.22 : PVP kimyasal formülü.

PVP bol sayıda çarpraz bağdan oluşmaktadır ve molekül formülü $(C_6H_9NO)_n$ olarak verilmektedir. Yoğunluğu 1,2 g/cm³ ve cam geçiş sıcaklığı 110-180 ^{0}C arasında değişmektedir.

5.5.2 Kompozit filmlerin hazırlanması

Çalışmamızda kullanılan lateks filmler şu şekilde hazırlanmıştır: P-etiketli PS lateks parçacıkları, bir deney tüpünde saf su içerisinde dağıtılmıştır. Hazırlanan kompozit filmlerde PS'nin konsantrasyonunun diğer malzemenin konsantrasyonuyla eşit

olması sağlanmıştır. PS-PNIPAM kompozitleri içinde PS parçacıklarının konsantrasyonu 0.029 $g.ml^{-1}$ iken PS-MNaLB içinde 0.015 $g.ml^{-1}$ ve PS-MWNT içinde ise 0.023$g.ml^{-1}$ dir.

Bu karışımdan, 2.5x0.8 cm^2 ebatlarında cam levhalar üzerine belli sayıda damlatılmış ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruma işleminden sonra elde edilen toz halindeki filmler, PS'nin cam geçiş sıcaklığının (T_g=105 ^{0}C) üstünde tavlanmışlardır. Film numunelerinin kalınlığı, film kaplanmadan önce ve sonra tartılarak bulunmuştur. Bu çalışmada film kalınlığı cam yüzeylere damlatılan lateks miktarı değiştirilerek ayarlanmıştır.

PS-PNIPAM içindeki PS lerin ortalama çapı 900nm iken, PS-MNaLB içindeki PS lerin ortalama çapı 320 nm ve MWNT içindeki PS latekslerin ortalama çapı ise 400 nm dir.

6. VERİLER VE TARTIŞMA

Bu tez saf bir lateks ve üç ayrı kompozit film sisteminin çalışmasını içermektedir: Birinci bölümde, saf PNIPAM, PS/PNIPAM, PS/MWNT ve PS/MNaLB kompozit filmlerinin film oluşum mekanizmaları ve bu kompozit filmlerin kritik nokta civarındaki davranışları sızma (percolation) modeli ile incelenmiştir. İkinci bölümde ise bu kompozit filmlere oksijen gazının difüzyon süreci incelenmiştir.

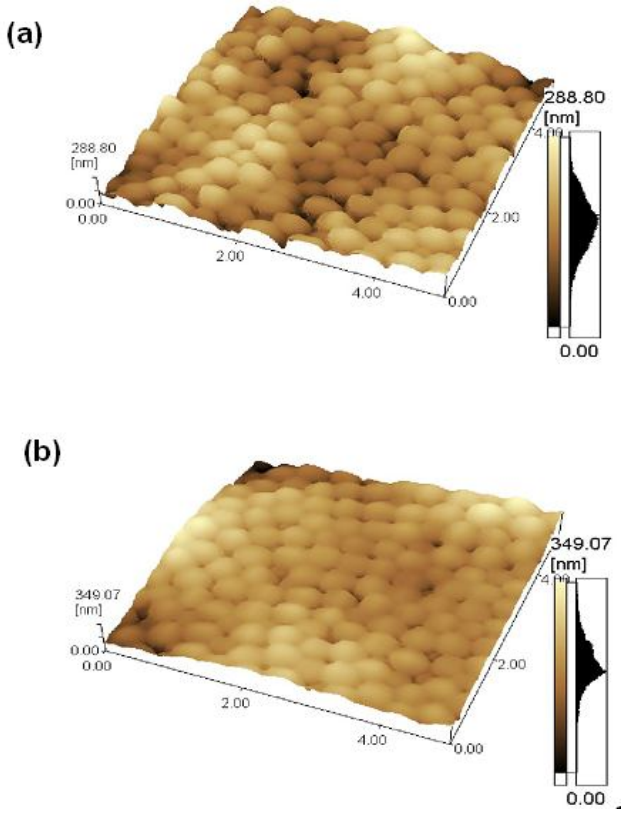
6.1 Latekslerin Film Oluşum Davranışları

6.1.1 Isıtma ve soğutma hızlarının saf PNIPAM film oluşumuna etkisi

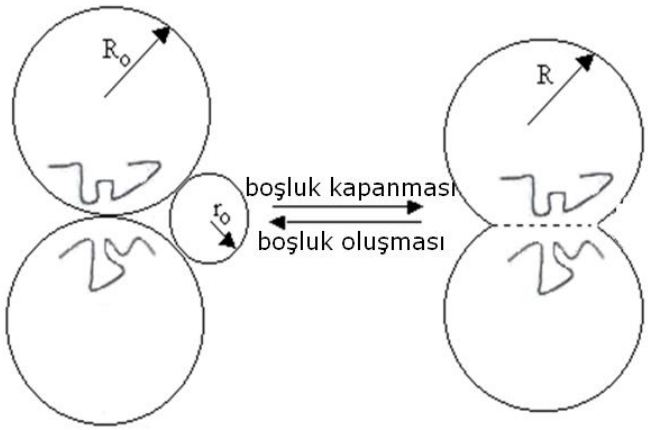
Bu çalışmada farklı ısıtma ve soğutma hız oranları için nano boyuttaki saf PNIPAM mikrojel parçacıklarının tersinir film oluşum süreci incelenmiştir [122]. Isıtma ve soğutma süreçleri boyunca geçen ışığın şiddeti (I_{tr}), foton geçirgenlik metodu kullanılarak izlenmiştir. Geçirgenlikteki yükselme boşluk kapanması, düşme ise boşlukların yeniden oluşumu modeli ile açıklanmış ve ilgili aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Bölüm 5.5.2'de belirtildiği gibi hazırlanan filmler 10 ^{o}C'den 100 ^{o}C'ye kadar beş farklı hız oranında (18.0, 9.4, 4.7, 3.1, 2.3 ^{o}C/dak) ısıtılmış ve soğutulmuştur. Bütün UV ölçümleri 400 nm'de, iki tarafı saydam standart kuvartz küvetler kullanılarak yapılmıştır. I_{tr} ölçümündeki hata oranı oldukça düşük olup %1-2 arasında değişmektedir.

Şekil 6.1 (a) ve (b)'de ısıtmadan önce ve sonra PNIPAM filmin AFM resmi verilmiştir. Şekil 6.1 (a)'da filmin ısıtılmasından önce küresel parçacıklar arasındaki boşluklu yapı görülmektedir. Şekil 6.1 (b)'de ise filmin ısıtılma sürecinde kaynaşmaya başlayan küreciklerin arasındaki boşlukların sayısında ve boyutlarında bir azalma görülmektedir. Isıtmadan sonra ise film tekrar soğutulduğunda film başlangıç durumundaki boşluklu yapısına tekrar geri dönmektedir. Bu süreçle ilgili sembolik bir çizim Şekil 6.2'de verilmiştir. Isıl işlemin uygulanmasıyla birlikte küresel yapıdaki polimerik parçacıklar boşluklara doğru viskoz bir akış gösterirler. Bunun sonucunda parçacıklar arasındaki boşluklar küçülerek filmin homojenliği yani süreklilik gösteren saydam yapısı artar. Frenkel modeli [51-53] sıcaklığa bağlı olarak

yerdeğiştirmiş hacmin yeniden eşit şekilde dağıldığını, yüzeylerin küresel şekillerini koruduğunu fakat yarıçaplarının daha büyük dolayısıyla film içindeki boşlukların yarı çapınında daha küçük olduğunu öngörmektedir.

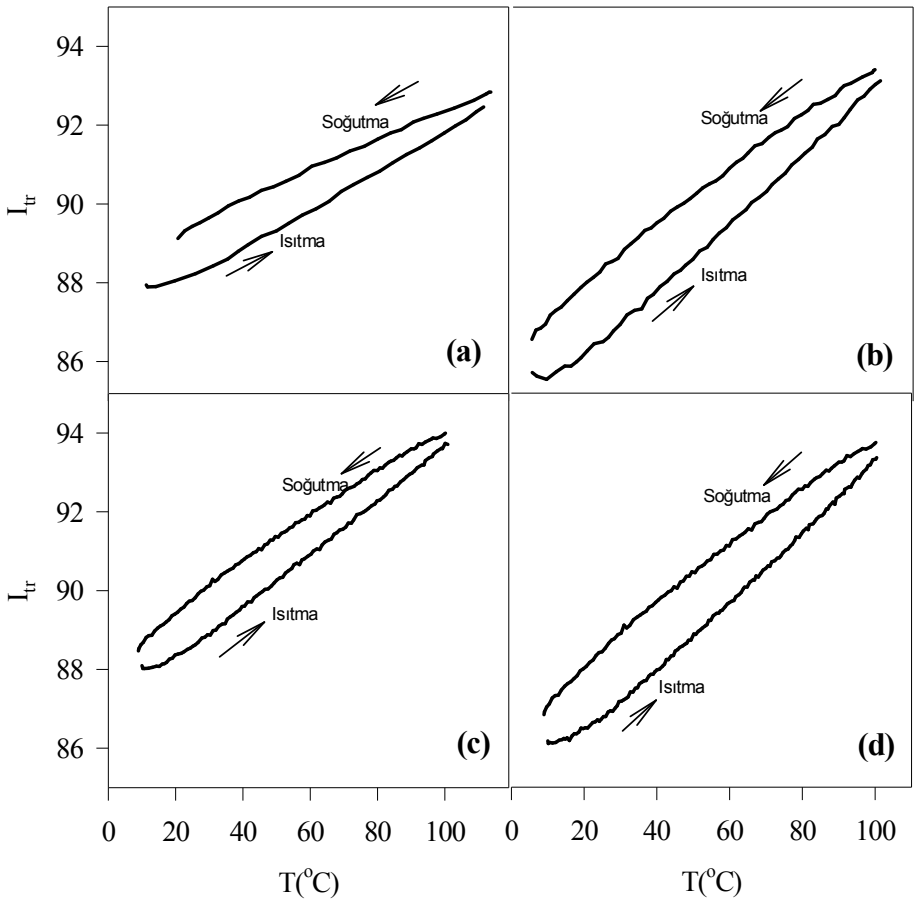


Şekil 6.1 : PNIPAM filmlerinin ısıtmadan (a) önce ve (b) sonra AFM ile çekilmiş resimleri.



Şekil 6.2 : Boşlukların kapanması ve boşlukların yeniden düzenlenmesini gösteren sembolik resim. (R_0 , r_0) boşlukların ilk yarıçapını göstermektedir.

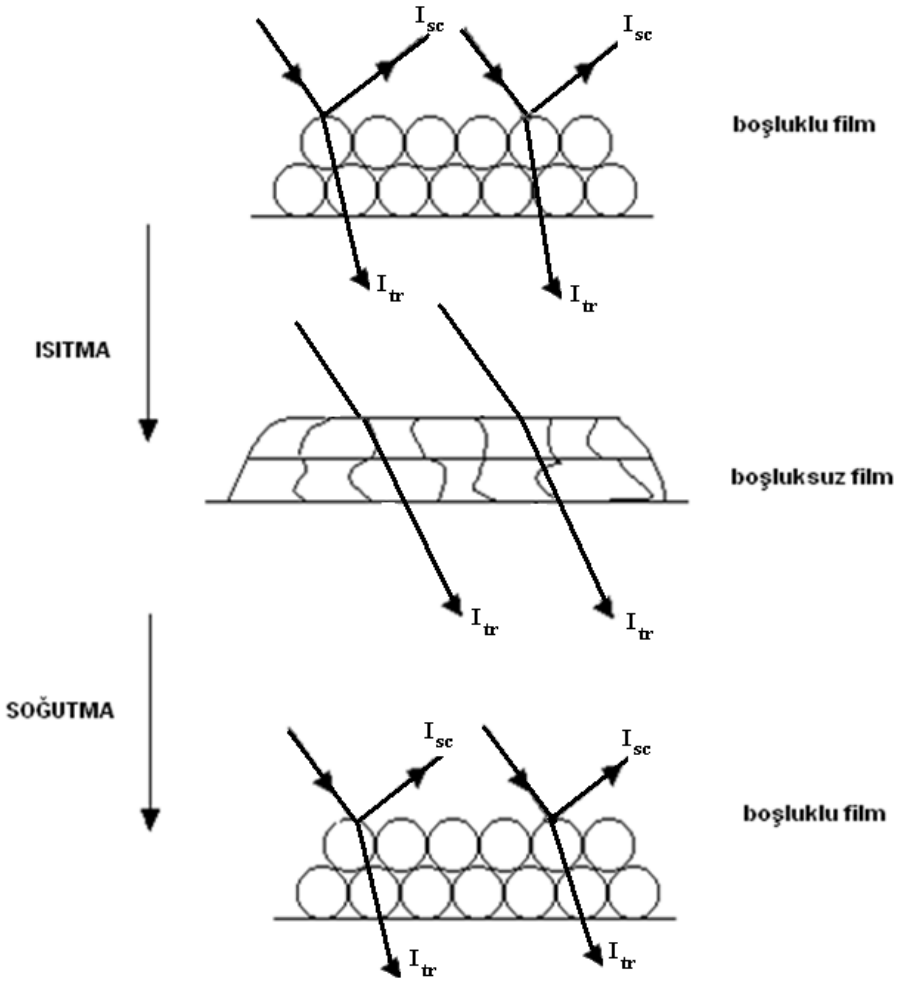
Şekil 6.3'de PNIPAM filmleri için (18.0, 9.4, 4.7, ve 3.0)^{o}C/dak sıcaklık değişim hızlarında ısıtma ve soğutma süreçleri boyunca I_{tr}'nin sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi filmler yüksek sıcaklıklara doğru tavlandıkça I_{tr} artmakta, tersine soğutulurken de I_{tr} azalmaktadır. Bu grafiklerdeki diğer önemli bir nokta ise ısıtma ve soğutma eğrilerinin bütün farklı sıcaklık değişim hızları için bir histerisiz yaptığıdır.



Şekil 6.3 : PNIPAM Filmlerinden geçen ışık şiddeti I_{tr} nin ısıtma ve soğutma süreçleri boyunca a-18.0, b-9.4, c-4.7, d-3.0 $^{o}C/dak$ 'lık sıcaklık değişim hızları için tavlama sıcaklığına göre grafiği.

Bölüm 3'te bahsedildiği gibi film içindeki boşluklar saçıcı merkez noktaları gibi davranırlar. Boşlukların boyutu ile saçılma şiddeti arasında doğrudan bir ilişki vardır (Denklem 3.7). Boşlukların boyutunun küçülmesi saçılmayı azaltarak, fotonun lateks film içindeki yolculuğu boyunca ortalama serbest yolununun daha fazla artmasına sebep olur. Ortalama serbest yolun büyümesi filmden geçen ışığın şiddeti I_{tr}'nin

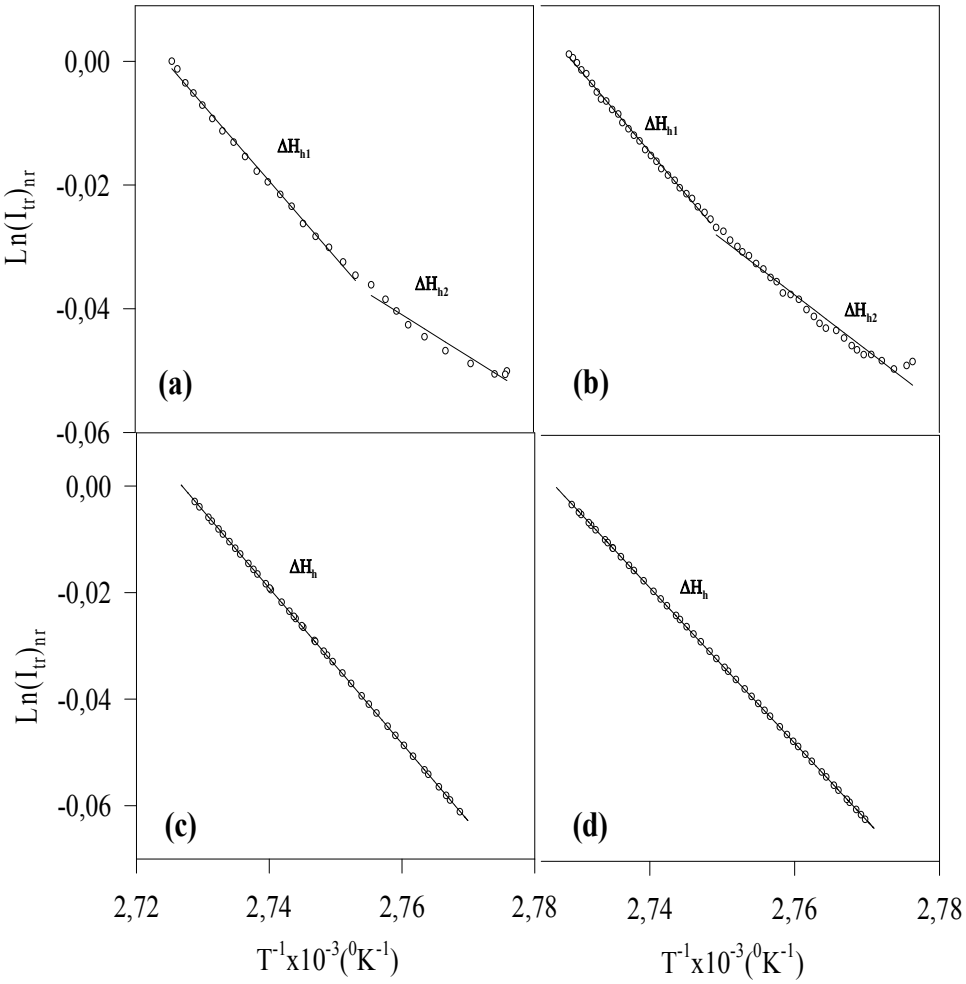
artmasına sebep olur. Bu durum Şekil 6.3'de ısıtma süresince açıkça görülmektedir. Diğer bir yandan PNIPAM filme uygulanan ısıtma işleminden hemen sonra film mevcut durumdaki sıcaklığından oda sıcaklığına kadar soğutulduğunda I_{tr} tekrar düşmeye başlamakta ve hemen hemen ilk durumdaki I_{tr} değerine geri dönmektedir. Başka bir ifadeyle, filmin soğumaya başlamasıyla birlikte kaybolan boşluklar yeniden oluşmaya başlamakta ve filmden geçen ışık şiddeti, saçılmaya bağlı olarak, tekrar düşmektedir. Soğuma sonunda geçirgenliğin yaklaşık olarak ilk değerine geliyor olması film oluşum sürecinin tersinir olduğunu göstermektedir. Bu süreçle ilgili sembolik bir çizim Şekil 6.4'de verilmiştir.



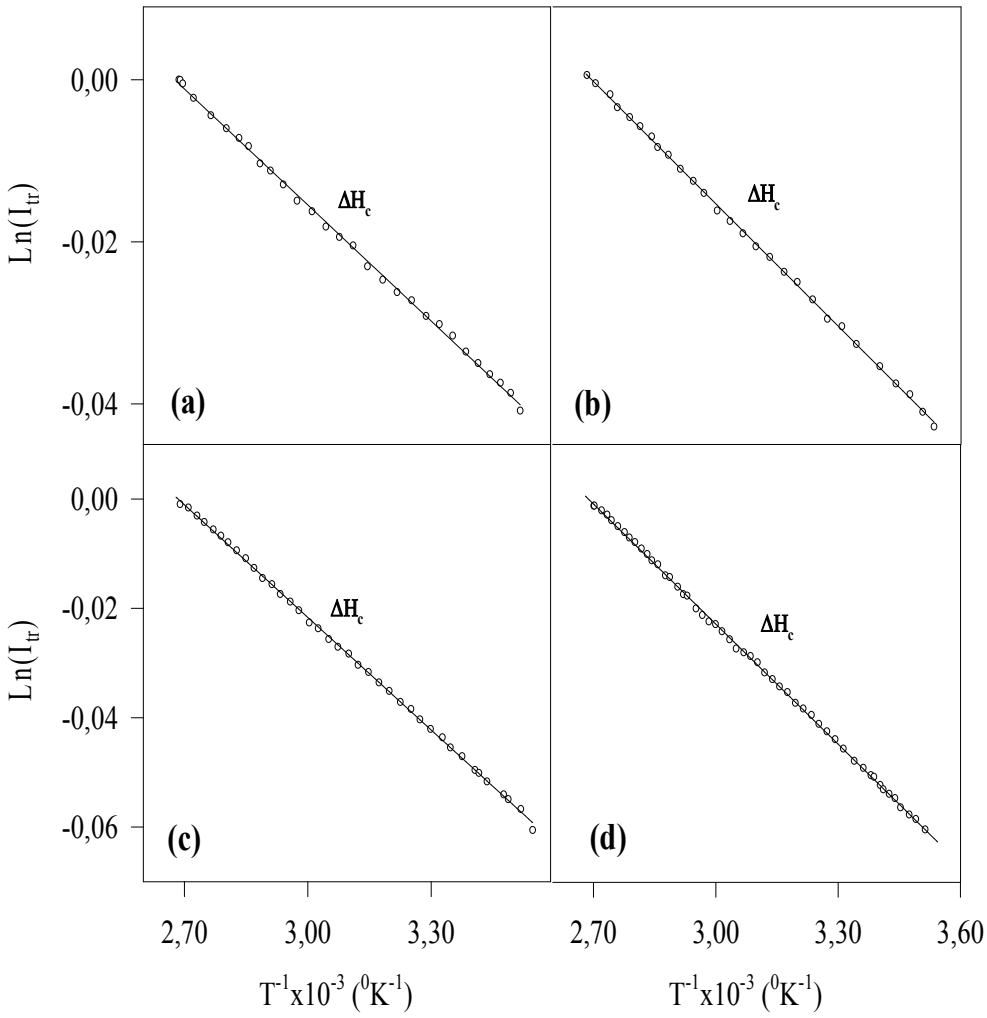
Şekil 6.4 : Isıtma ve soğutma süreçleri boyunca PNIPAM film oluşumunu gösteren sembolik resim.

Şekil 6.3'e bakıldığında ısıtma süreci ile soğutma sürecinin aynı yolları izlemediğini dolayısıyla ısıl işlem çevriminde bir histerisiz olduğunu açıkça görebiliriz. Özellikle ısıtma sürecinin başında I_{tr}'deki değişim yavaş, soğutma sürecinin sonunda ise hızlı

olduğu görülmektedir. Isıtma sürecinde lateks parçacıklar birbirlerine temas ettikleri yüzey bölgelerinde şekil değişikliği meydana getirmeye çalışacaklardır (Şekil 6.4). Şekil 6.3'de ısıtma sürecinin düşük sıcaklık bölgelerinde bu işlemin daha yavaş olduğu belli bir sıcaklıktan sonra ise neredeyse doğrusal bir şekilde ilerlediği görülmektedir. Bu bize boşlukların kapanma hızının başlangıçta yavaş ve daha sonra arttığını göstermektedir. Soğutma sürecinde ise özellikle soğutma sürecinin sonuna doğru I_{tr}'deki değişimin artması başlangıçta boşlukların yeniden oluşma hızının sona doğru arttığını göstermektedir. Isıtma ve soğutma süreçlerindeki bu farklılıklar histerisizin kaynağını teşkil etmektedir. Çünkü herhangi bir T sıcaklığında ısıtma ve soğutma süreçlerindeki boşlukların kapanma ve yeniden oluşum hızlarının farklılığından dolayı, ısıtma sürecindeki boşluk kesri (void fraction) soğutma sürecindeki boşluk kesrinden daha büyük olacaktır. Bu ise ısıtma sürecinde aynı T sıcaklığında daha fazla ışığın saçılarak geçirgenliğin azalması anlamına gelmektedir.
Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'da farklı hız oranları için sırasıyla ısıtma ve soğutma süreçleri boyunca $\ln I_{tr}$ nin T^{-1}e göre değişimi görülmektedir. Şekil 6.5 boşlukların kapanması, Şekil 6.6 ise boşlukların yeniden oluşması süreçlerine karşılık gelmektedirler.



Şekil 6.5 : PNIPAM filmlerin Isıtma süreçleri boyunca a- 18.0, b- 9.4, c- 4.7, d- 3.0 $^{o}C/dak$ $ln\,I_{tr}$ nin T^{-1} e göre grafiği. Doğruların eğiminden "boşluk kapanması (void closure)" enerjileri ΔH_{h1} ve ΔH_{h2} hesaplanmıştır.



Şekil 6.6 : PNIPAM filmlerin soğutma süreçleri boyunca a- 18.0, b- 9.4, c- 4.7, d- 3.0 $^{o}C/dak$ I_{tr} nin $\ln T^{-1}$ e göre grafiği. Doğruların eğiminden "boşlukların yeniden düzenlenmesıı (void reconstruction)" enerjileri ΔH_c hesaplanmıştır.

Bütün ısıtma ve soğutma süreçleri için hesaplanılan ΔH değerleri Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Boşluk kapanması (void closure) (ΔH_h) ve boşlukların yeniden düzenlenmesi (void reconstruction) (ΔH_c) için hesaplanılan aktivasyon enerjileri.

Isıtma ve Soğutma hız oranları (^oC/dak)	18	9.4	4.7	3.0	2.3
ΔH_{h1} (kjoule/mol)	0.21	0.24	-	-	-
ΔH_{h2} (kjoule/mol)	0.11	0.16	4.04	4.04	4.04
ΔH_c (kjoule/mol)	0.14	0.16	0.19	0.20	0.20

Burada ΔH_h ve ΔH_c değerleri sırasıyla ısıtma ve soğutma süreçlerinde boşlukların kapanması ve boşlukların yeniden oluşması için gerekli olan aktivasyon enerjilerini göstermektedir. Düşük sıcaklık değişim hızları için ortalama ΔH_h değeri 4.0 kjoule/mol ve yüksek sıcaklık değişim hızları için ise 0.1 – 0.24 kjoule/mol arasında bir değere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Dikkat edilirse yüksek sıcaklık değişim hızlarındaki aktivasyon enerjisi daha düşüktür. Bunun nedeni yüksek sıcaklık değişim hızlarında birim zamanda sisteme (filme) verilen enerji miktarının daha fazla olmasıdır. Bu durumda lateks parçacıklarının enerjileri çok hızlı bir şekilde artmakta ve birbirlerine doğru akarken (hareket ederken) karşılaştıkları potansiyel bariyerini rahatça aşabilmektedirler. Bu aktivasyon enerjisinin azalması anlamına gelmektedir ve Çizelge 6.1'den bu açık olarak görülmektedir.

Diğer bir dikkat çekici nokta ise yüksek sıcaklık değişim hızlarında iki farklı aktivasyon enerjisinin gözlemlenmiş olmasıdır. Bu durum, lateks film yapısının sıcaklık değişimine verdiği cevap açısından açıklanabilir. Yüksek sıcaklık değişim hızlarında lateks parçacıklar sıcaklık değişimine iki farklı şekilde cevap vermektedirler. Özellikle düşük sıcaklıklarda lateks parçacıklar ısıtma sonucu aldıkları enerji ile akmakta ve var olan boşluklu film yapısında titreşim hareketi yapmaktadırlar. Bu titreşim hareketinin kaynağı enerjileri hızlı artan lateks parçacıkların birbirleriyle yaptıkları elastik çarpışmalardır. Belli bir sıcaklık değerinden sonra lateks parçacıkların birbirlerine doğru akıp film içindeki boşlukların küçülmesiyle lateks parçacıklar birbirlerine sıkıca temas etmeye başlayacaklardır. Bu noktadan sonra artık titreşim hareketleri çok azalacağından parçacık deformasyonları daha baskın olmaya başlayacaktır (Şekil 6.2). Bu ise farklı bir enerji bölgesine karşı gelmektedir. Düşük sıcaklık hız değişimlerinde ise lateks parçacıklarının enerji değişimleri dolayısıyla akmaları oldukça yavaş olmaktadır. Bu

yüzden titreşimler oldukça zayıf ve sadece akmaya bağlı bir aktivasyon enerjisi baskın olarak gözlemlenmektedir.

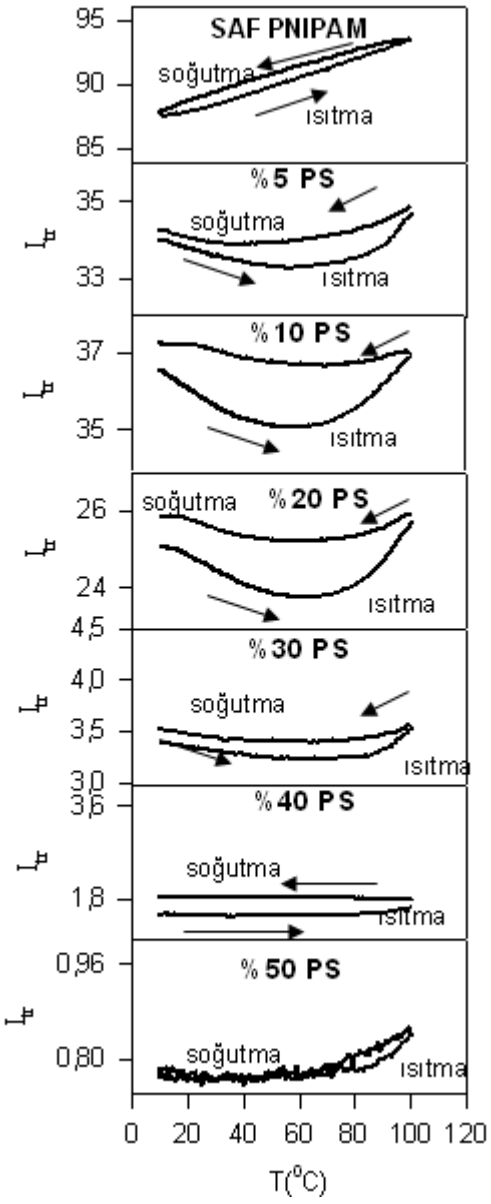
Diğer bir yandan soğuma süreci boyunca aktivasyon ΔH_c enerjisinin ΔH_h den çok daha küçük olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, boşlukların tekrar oluşması için gerekli olan enerjinin, boşlukların kapanması için gerekli olan enerjiden daha küçük olduğunu göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda lateks parçacıkları birbirlerine sıkıca temas ederek şekil deformasyonlarına uğradıklarını yukarıdaki paragraflarda bahsetmiştik. Bu aynen şişmiş haldeki iki balonun birbirlerine sıkıca değdirildiği anda meydana gelen şekil deformasyonu gibi düşünülebilir. Sistemi soğutmaya başladığımızda lateks parçacıkların üzerindeki şekil deformasyonuna neden olan kuvveti kaldırmaya başlamış oluruz. Nasıl ki birbirine sıkıca temas ettirilen balonların üzerindeki kuvvet kaldırılır kaldırılmaz balonlar birbirlerini itiyorlarsa, lateks parçacıklarda soğutulurken birbirlerini iterek eski boşluklu film yapısına doğru bir gidiş olur. Bu süreç için gerekli olan enerji çok doğal olarak ısıtılırken gerekli olan enerjiden daha küçük olacaktır ve gözlemlerimiz bu varsayım ile oldukça uyumludur.

PNIPAM lateks film için aktivasyon enerjisi Çizelge 6.1'den görüldüğü gibi yaklaşık 4 kJ/mol civarında bulunmuşur. Bu değer polimer zincirleri için literatürde verilen değerlerden, polystrene (lineer polimer) için 117 kJ/mol, poly (vinyl chloride) için 146 kJ/mol, poly (vinyl acetate) için 251 kJ/mole [123] düşüktür. Bunun en önemli sebebi aktivasyon enerjisinin lateks parçacıklarının yapısına bağlı olarak değişmesidir. Lateks parçacıklarının yapısındaki çapraz bağlayıcı yoğunluğu, polar grupların varlığı, vs. lateks filmin elastisitesini dolayısıyla aktivasyon enerjisini belirler.

6.1.2 Sabit ısıtma ve soğutma hızında PS/PNIPAM kompozit film oluşumu

Bu çalışmada öncekinden farklı olarak ortalama parçacık boyutu 900 nm olan polystrene (PS) ile ortalama parçacık boyutu 320 nm olan PNIPAM parçacıklarının karışımı ile hazırlanan kompozit filmlerin film oluşum süreçleri incelenmiştir [124]. Bu durum için foton geçirgenlik tekniği kullanılmış ve I_{tr}, film oluşum süreci boyunca gözlemlenmiştir. Filmler Bölüm 5.5.2'de anlatıldığı gibi, PS ve PNIPAM parçacıklarının kompozitinden oluşan yedi farklı konsantrasyon oranında %(0, 5, 10, 20, 30, 40 ve 50) hazırlanmıştır. Hazırlanan filmler sabit bir sıcaklık değişim hızında

(2.3 ^{o}C/dak) 10^{o}C'den 100^{o}C'ye kadar ayrı ayrı ısıtılıp soğutulmuştur. I_{tr}'deki yükselme ve düşme boşlukların kapanması ve boşlukların yeniden oluşması modeli ile açıklanmıştır. Ayrıca film oluşumu süreci boyunca aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve PS parçacıklarının PNIPAM parçacıklarının içindeki dağılımını yorumlamak için sızma teorisi uygulanmıştır.



Şekil 6.7 : PS-PNIPAM filmlerinin ısıtma ve soğutma süreçleri boyunca 2.3 ^{o}C/dak hız oranında I_{tr} nin, sıcaklığa göre (T) göre çizilmiş grafikleridir.

Şekil 6.7'ye bakıldığında PNIPAM lateks filme PS eklenmesinin sonucunda I_{tr}'de belirgin bir düşme görülmektedir ve saf haldeki PNIPAM hariç %40 PS katkılı filme kadar ışık geçirgenliği ısıtma ve soğutma süreçleri boyunca bir minimumdan geçmektedir. %50 PS katkılı film hariç diğer filmlerde saf PNIPAM filminde olduğu

gibi histerisiz davranışı görülmektedir. Aynı zamanda I_{tr} soğutma süreci sonunda hemen hemen ilk değerine geldiğinden dolayı kompozit filmler tersinir film olarak kabul edilebilirler.

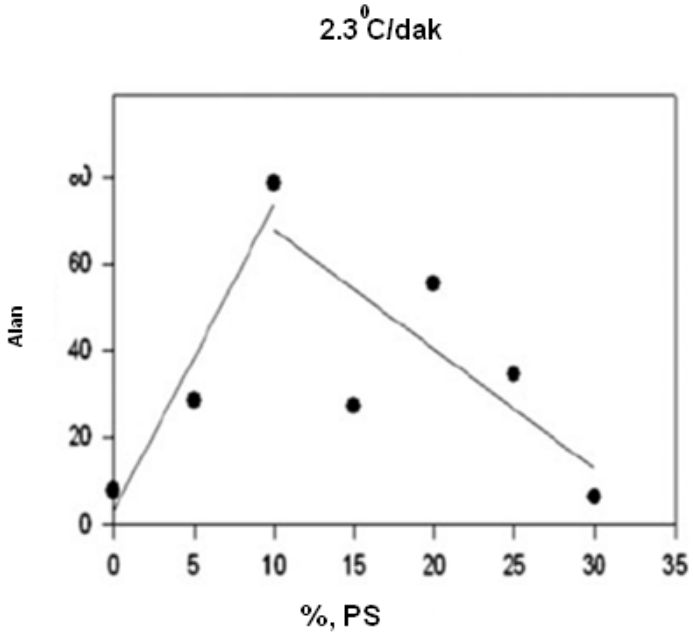
PS'nin PNIPAM lateks filmlerine eklenmesiyle meydana gelen geçirgenlikteki bu düşme şu şekilde açıklanabilir: Bölüm 3'te verilen Denklem 3.7'ye göre saçılan ışık şiddeti kırılma indisi, parçacık boyutu ve boşlukların konsantrasyonu ile orantılıdır. PNIPAM filmine PS katkılandırdığımız zaman kırılma indisi artacaktır. Aynı zamanda PS eklenmesi ile faz ayrışmasından dolayı boşluk kesrinin büyümeside beklenen bir sonuçtur. Bunlarla beraber PS parçacıklarının boyutunun 900 nm olduğu bilgisini de kullanarak saçılan ışık şiddetinin saf PNIPAM filmine göre daha da artacağı sonucuna varılabilir. Saçılan ışık şiddetinin artması geçen ışık şiddetinin azalması anlamına gelir ki bu sonuç Şekil 6.7'de açıkça görülmektedir.

%40 PS katkılı filme kadar ışık geçirgenliği ısıtma ve soğutma süreçleri boyunca bir minimumdan geçmesinin en önemli sebebi PS ve PNIPAM parçacıkları arasında meydana gelen faz ayrışmasıdır. Belli bir sıcaklığa kadar PS parçacıkları bir araya gelerek büyük kümeler oluştururlar (agregasyon). PS parçacıklarının bu davranışı, başka bir film sistemi için literatürde yapılan bir çalışmada aynı şekilde gözlemlenmiştir[125]. Büyük kümelerin oluşması ile faz ayrışması oluşur ve aynı zamanda büyük kümeler arasındaki boşlukların boyutu artarak kompozit filmdeki boşluk kesri büyür[125]. Bu ise saçılan ışık şiddetinin artarak I_{tr}'nin azalmasına neden olur. Belli bir sıcaklıktan sonra ise parçacıklar boşluklara doğru akmaya zorlanarak boşluk boyutları küçülmektedir. Bu ise faz ayrışımının azalarak homojen film oluşumuna doğru bir gidiş anlamına gelir. Boşluk boyutlarının küçülerek homojen film oluşumu sürecinde saçılan ışık şiddeti azalacağından I_{tr} tekrar artacaktır. Dolayısıyla başlangıçta faz ayrışımından dolayı azalan I_{tr}, belli bir sıcaklıkta minimumdan geçerek homojen film oluşumuyla tekrar artacaktır. Bu durum Şekil 6.7'de açıkça görülmektedir.

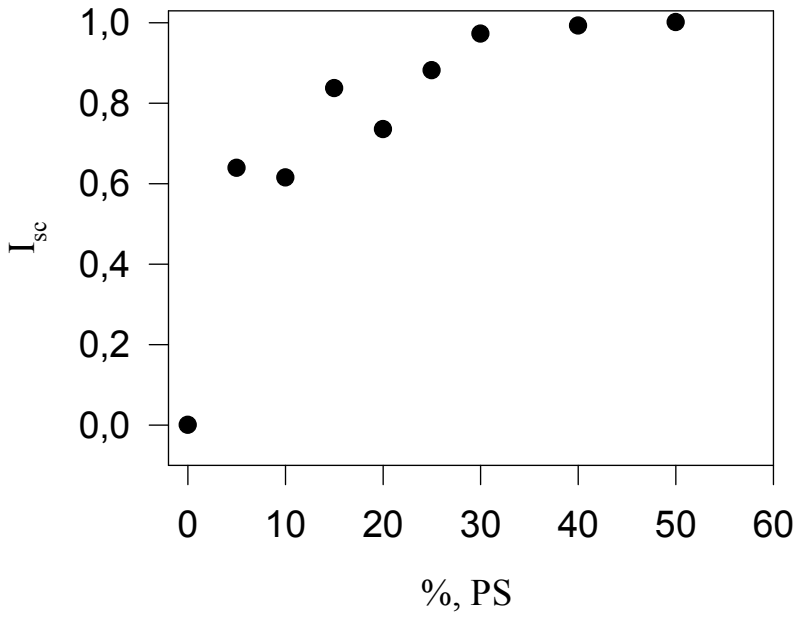
PS katkılı kompozit filmlerde (özellikle %40 PS katkılandırmaya kadar) ısıtma süreci boyunca belli bir sıcaklık bölgesinde açıkça gözlemlenen parçacıkların kümelenme eğiliminin soğutma sürecinde çok fazla olmadığı Şekil 6.7'den açıkça görülmektedir. Çünkü soğutma sürecinde I_{tr}'deki değişim ısıtma sürecine göre oldukça azdır. Bir miktar düşme ve minimumdan geçme gözlemlenmesi ısıtma sürecine göre daha az kümelenme olduğunu gösterir. Soğutma sürecinde daha az kümelenme olmasının

nedeni parçacıkların birbirlerine akarak oluşturdukları homojen film yapısının, soğutulurken parçacıkların homojen film yapısından çıkarak kümelenmek üzere geri akmalarına gösterdiği dirençtir. Bu dirençten dolayı kümelenme soğutma sürecinde oldukça az olmaktadır. Isıtma ve soğutma süreçlerindeki özellikle kümelenme eğilimlerindeki bu farklılıklar histerisizin kaynağını teşkil etmektedir. Çünkü herhangi bir T sıcaklığında ısıtma ve soğutma süreçlerindeki kümelenmelerin farklı olmasından dolayı ısıtma sürecindeki boşluk kesri (void fraction) soğutma sürecindeki boşluk kesrinden daha büyük olacaktır. Bu ise ısıtma sürecinde aynı T sıcaklığında daha fazla ışığın saçılarak geçirgenliğin azalması anlamına gelir ve bu yüzden Şekil 6.7'de gözlemlenen histerisiz meydana gelir.

Farklı oranlardaki PS konsantrasyonları için bu histerisizlerin alanlarının grafikleri Şekil 6.8'de gösterilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi ısıtma ve soğutma süreçleri boyunca I_{tr}'nin histeresiz çevrimleri farklı alanlara sahiptir. %10 PS katkılama değerine kadar bu alan artmaktadır. Bunun en önemli sebebi %10 PS katkılama değerine kadar ısıtma süreci boyunca kümelenme miktarının artmasıdır. Bu PS konsantrasyonuna kadar kümelere dahil olan PS miktarı artacak ve dolayısıyla daha büyük kümeler oluşacaktır. Bu büyük kümeler arasında meydana gelen daha büyük boyuttaki boşluklar ışık saçılmasını arttıracak ve I_{tr}'nin daha da düşmesine neden olacaklardır. Böylece ısıtma ve soğutma süreçleri arasındaki I_{tr} farkı büyüyecektir.
%10'dan daha fazla PS katkılarında hem I_{tr} hem de alan değeri azalmaktadır (Şekil 6.7 ve Şekil 6.8). Bu katkı değerinden sonra filmde PNIPAM'a göre daha büyük parçacık boyutuna sahip olan PS parçacıklarının (900nm) etkisi baskın hale gelecektir. Foton geçirgenliği deneylerini gerçekleştirdiğimiz 400nm'lik dalgaboyununun parçacık boyutuna göre küçük olması sebebiyle, gönderilen ışığın daha çok yansıma eğiliminde olacağı [116], dolayısıyla tüm sıcaklık skalası boyunca I_{tr}'nin azalacağı Şekil 6.7'den de görüldüğü gibi aşikardır. Bu katkı değerinden sonra ışık çoğunlukla yansıma yaptığından dolayı film içinde meydana gelen kümelenmeye bağlı faz ayrışmasını verimli bir şekilde gözlemlemek artık mümkün olamamaktadır. Isıtma ve soğutma süreci boyunca parçacık boyutu değişmediğinden ve faz ayrışmasını verimli bir şekilde gözlemlemek artık mümkün olmadığından dolayı histerisiz alanı azalacaktır ki Şekil 6.8'den bu sonuç açıkça görülmektedir. % 30 PS katkısından sonra ise I_{tr} neredeyse yansımadan dolayı sıfıra gitmektedir.



Şekil 6.8 : 2.3°C/dak hız oranında histerisiz eğrisi arasında kalan alanın PS konsantrasyonuna göre değişimi.



Şekil 6.9 : Saçılan ışık şiddetinin (I_{sc})-%PS ye göre değişimi.

Filmden saçılan ışık şiddeti I_{sc}'nin PS konsantrasyonuna göre grafiği ise Şekil 6.9'da gösterilmiştir. Bu şekilden de görüldüğü gibi %30 PS konsantrasyonunun üzerinde I_{sc} oldukça yüksek değerlere gitmektedir. Bu durum ise PS'nin PNIPAM latisi içindeki dağılımı ile açıklanabilir. Bu dağılım sızma teorisi ise açıklanmıştır.

PS'nin PNIPAM latisi içinde örgüyü işgal etme olasılığı ya da kütle kesri olarak ifade edilen *R* değeri aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$R = \frac{M_{PS}}{M_{PS}+M_{PNIPAM}} \qquad \textbf{(6.1)}$$

Burada M_{PS} ve M_{PNIPAM} film içindeki PS ve PNIPAM ağırlıklarını göstermektedir. PNIPAM latise PS eklenmesiyle birlikte latisin içinde belirli kümelenmeler oluşacaktır. Yani PS, PNIPAM'ın içinde her yerde eşit dağılamayacaktır. Bu kümelenme durumuna bağlı olarak homojen yapının bozulması sebebiyle oluşacak boşluklar filmden geçen ışık şiddetini değiştirecektir. Rayleigh ışık saçılma teorisinde bahsedildiği gibi saçıcı merkezler (boşluklar) tarafından gelen ışık şaçılır. PS katkılı kompozit filmde gelen ışığın herhangi bir boşlukla etkileşme olasılığı (P_b) PS miktarı ile orantılıdır.

$$P_b(R) = (R - R_c)^{\beta} \qquad \textbf{(6.2)}$$

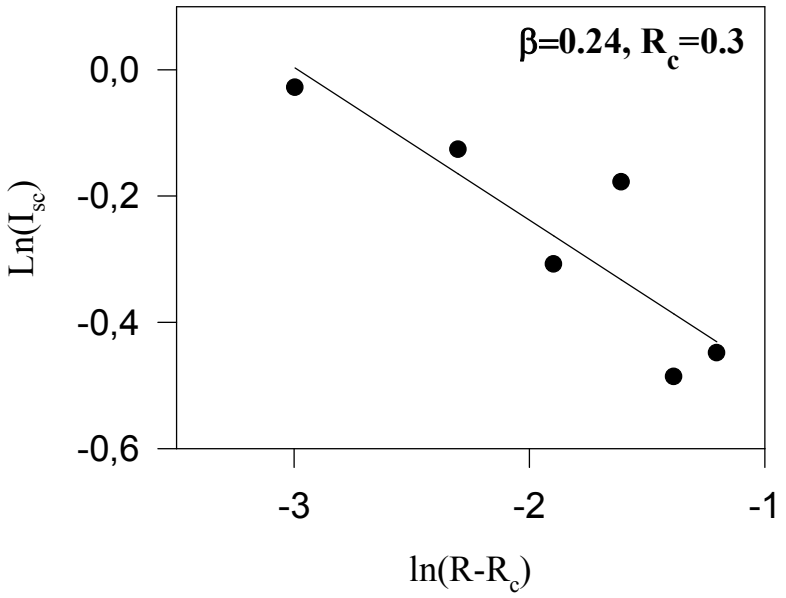
Bu denklemdeki *R*, PS parçacıklarının kütle kesrini R_c ise kritik kütle kesrini göstermektedir. Kritik kütle kesri, filmde küçük kümelerin birbirlerine sızarak filmin bir ucundan diğer ucuna kadar uzanan PS kümesinin kütle kesrini ifade eder. Saçılan ışık şiddetinin boşlukların sayısı ve boyutları ile doğru orantılı olduğu bilgisini kullanarak yukarıdaki denklemi aşağıdaki gibi yazmamız mümkün olabilir.

$$I_{sc}(R) = (R - R_c)^{\beta} \qquad \textbf{(6.3)}$$

Bu denklem PNIPAM latisi içinde PS dağılımını açıklayan sızma modelidir. $R<R_c$ iken filmin optik geçirgenliğinin kütle kesrine (*R)* göre değişimi hakkında bilgi verir. *R*, R_c ye yaklaştığında yoğunluk artışı nedeniyle artan dalgalanmalar yüzünden I_{tr} düşmeye başlamaktadır. *R* değeri R_c ye ulaştığında ise artık latis içindeki kümelenme durumu maksimuma ulaşmıştır ve PS parçacıkları bir uçtan bir uca uzanmaktadırlar. Şekil 6.9'a bakıldığında %30 PS katkısında $(I_{tr})_{max}$ en düşük değerine gelir.

Bu çalışmada bulduğumuz R_c=0.30 değeri basit kübik latis için nokta perkolasyon modelinin öngördüğü p_c=0.31 değerine oldukça yakındır. Denklem 6.3'ün logaritması alınıp Şekil 6.9'a fit yapılarak elde edilen Şekil 6.10'daki grafiğin eğiminden kritik üstel β değeri hesaplanabilir. Bu çalışmada β=0.24 olarak bulunmuş ve bu sonuç nokta perkolasyonunun ön gördüğü 0.24 değeri ile aynıdır. Bu sonuçlardan homojen film oluşumunun üç boyutlu latis noktalarını işgal eden PS

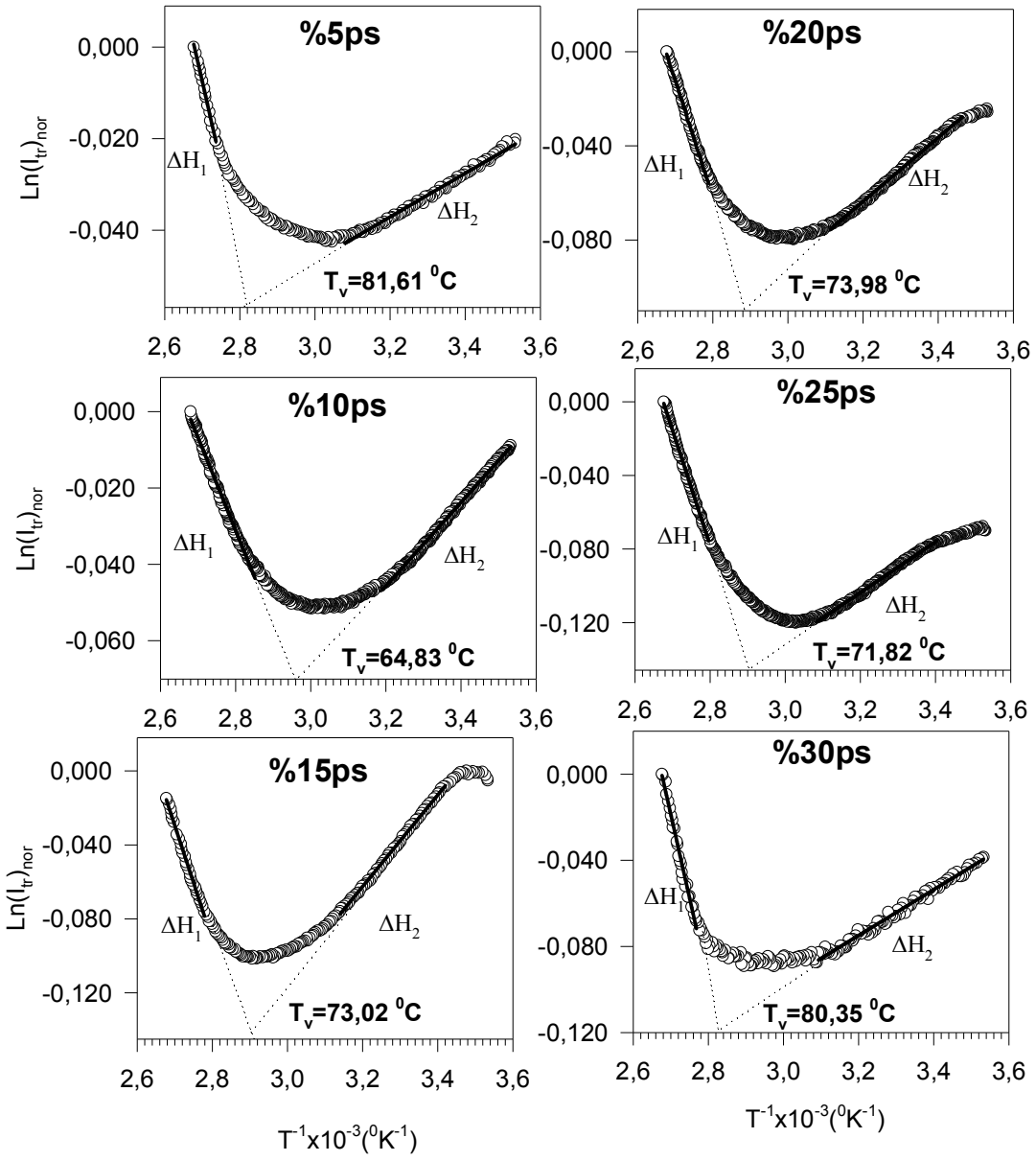
molekülleri tarafından geciktirilerek ışığın film içine girme olasılığının düşürüldüğü ve homojen film oluşumunun bu teknikle gözlemlenmesinin R_c'den küçük PS katkılarında mümkün olabileceği sonucuna varılmıştır.



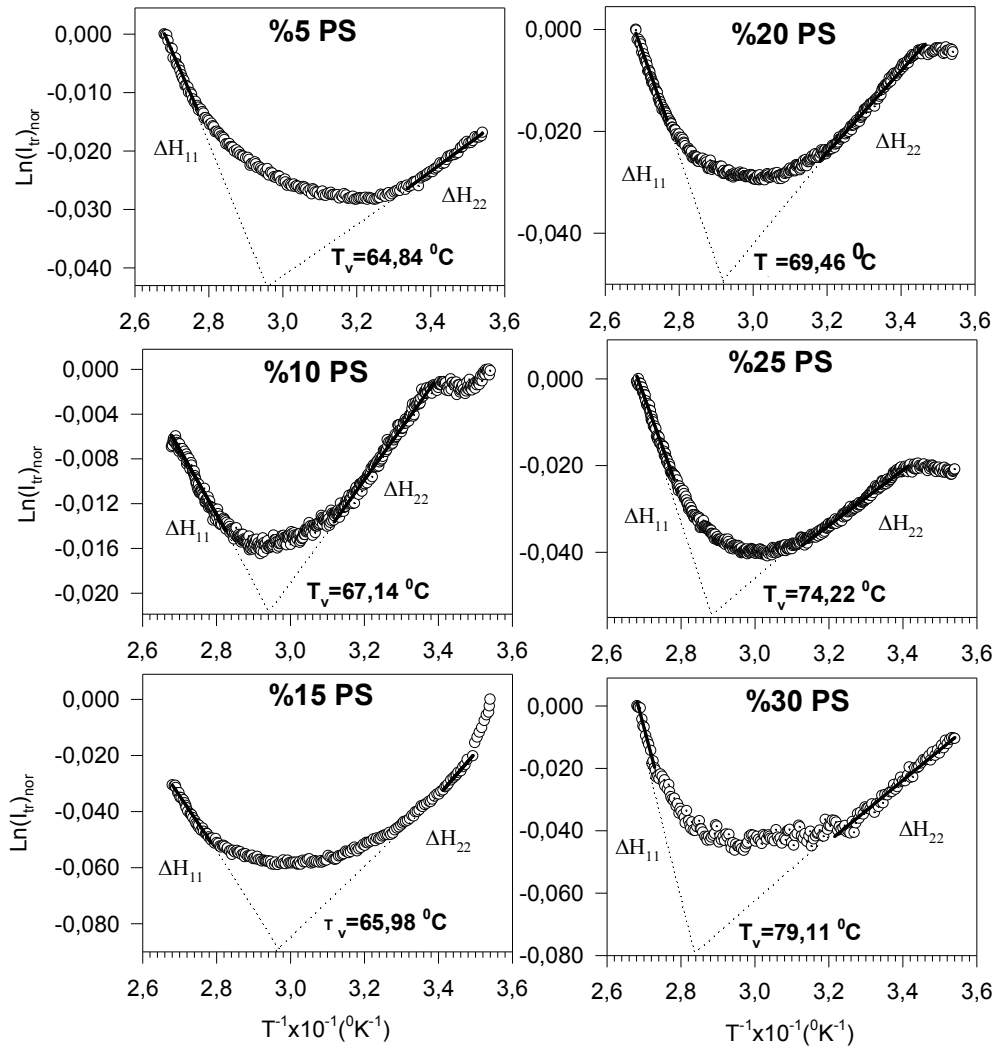
Şekil 6.10 : Filmden geçen ışık şiddetinin doğal logaritmasının kütle kesrinin doğal logaritmasına göre değişimi.

Isıtma ve soğutma durumlarındaki viskoz akış aktivasyon enerjilerinin saf PNIPAM filminde olduğu gibi hesaplanabilmesi için Şekil 6.11 ve 6.12'de görülen ısıtma ve soğutma işlemi süresince $\ln I_{tr}$-T^{-1} grafikleri kullanılmıştır. Bu şekillerde görülen aktivasyon enerjileri ($\Delta H_1, \Delta H_2$ ısıtma süresince ve ΔH_{11}, ΔH_{22} soğutma süresince), her bir grafikteki verilerin ayrı ayrı Denklem 6.3'e fit edilmesi sonucu hesaplanmıştır. Yine Şekil 6.11 ve 6.12'de faz ayrışmasından sonra film oluşumunun başladığı sıcaklık olan T_v, değeri gösterilmiştir.

Burada ısıtma ve soğutma süreçlerinin her biri için iki farklı aktivasyon enerjisinin gözlemlenmesi PS-PNIPAM filmleri için film oluşumunun iki aşamada gerçekleştiğini göstermektedir. Daha öncede bahsedildiği gibi birinci aşamada faz ayrışması meydana gelmektedir. Bu aşamaya karşılık gelen aktivasyon enerjileri ısıtma ve soğutma süreçlerinde sırasıyla ΔH_2 ve ΔH_{22}'dir. İkinci aşamada ise mikroküreciklerin birbirlerine kaynaşmaya başlayarak boşlukların kapanması ile homojen film meydana geldiği aşamadır. Bu aşamaya karşılık gelen aktivasyon enerjileri ise ısıtma ve soğutma süreçlerinde sırasıyla ΔH_1 ve ΔH_{11}'dir.



Şekil 6.11 : Isıtma işlemi sürecinde için $\ln I_{tr}$-T^{-1} grafikleri ve bu grafiklerin Denklem 5.2'ye göre fitleri. Düz doğruların eğimleri ise boşluk kapanması (void closure) aktivasyon enerjileri ΔH_1 ve ΔH_2.

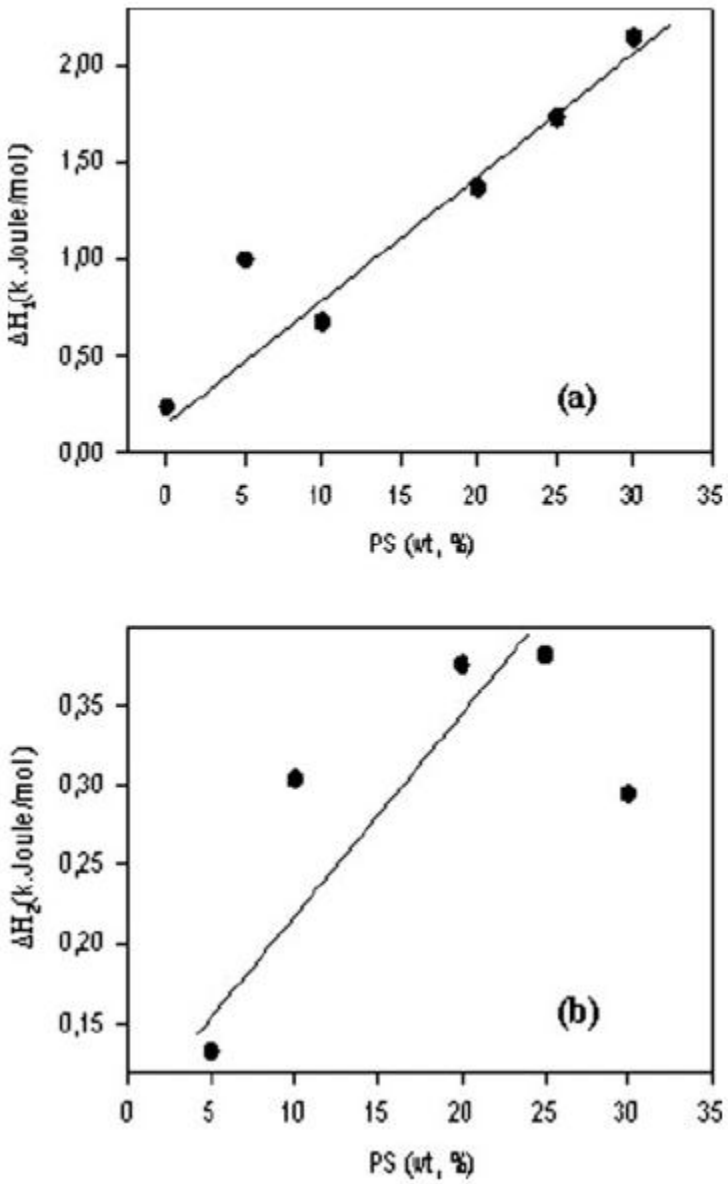


Şekil 6.12 : Soğutma işlemi için $\ln I_{tr}$-T^{-1} grafikleri ve bu grafiklerin denklem 5.2 ye göre fitleri. Düz doğruların eğimleri ise boşlukların yenien düzenlenmesi (void reconstruction) aktivasyon enerjileri ΔH_{11} ve ΔH_{22} .

Şekil 6.13'te ısıtma süresince ΔH aktivasyon enerjilerinin mutlak değerlerinin PS konsantrasyonlarına göre çizilmiş grafikleri görülmektedir. Şekil 6.13(a)'da daha önce bahsedilen iki aşamalı film oluşumunun ikinci aşaması olan boşlukların kapanarak homojen filmin oluştuğu aşamaya ait aktivasyon enerjilerinin mutlak değerlerini PS konsantrasyonuna göre değişimi verilmiştir. Filme eklenen PS miktarı arttıkça aktivasyon enerjisi artmakta olduğu bu grafikten açıkça görülmektedir. Bunun en önemli sebebi PS parçacıklarının kümelenmeleri sonucunda faz ayrışımına neden olmaları ve kaynaşma sürecini geciktirip zorlaştırmalarıdır. PS miktarı arttıkça kümelerin boyutlarının artması sonucunda bu kümelerdeki parçacıkların akarak homojen film oluşturmaları oldukça zor olmakta buda aktivasyon enerjisinin artmasına neden olmaktadır. Bu aktivasyon enerjisinin Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'den

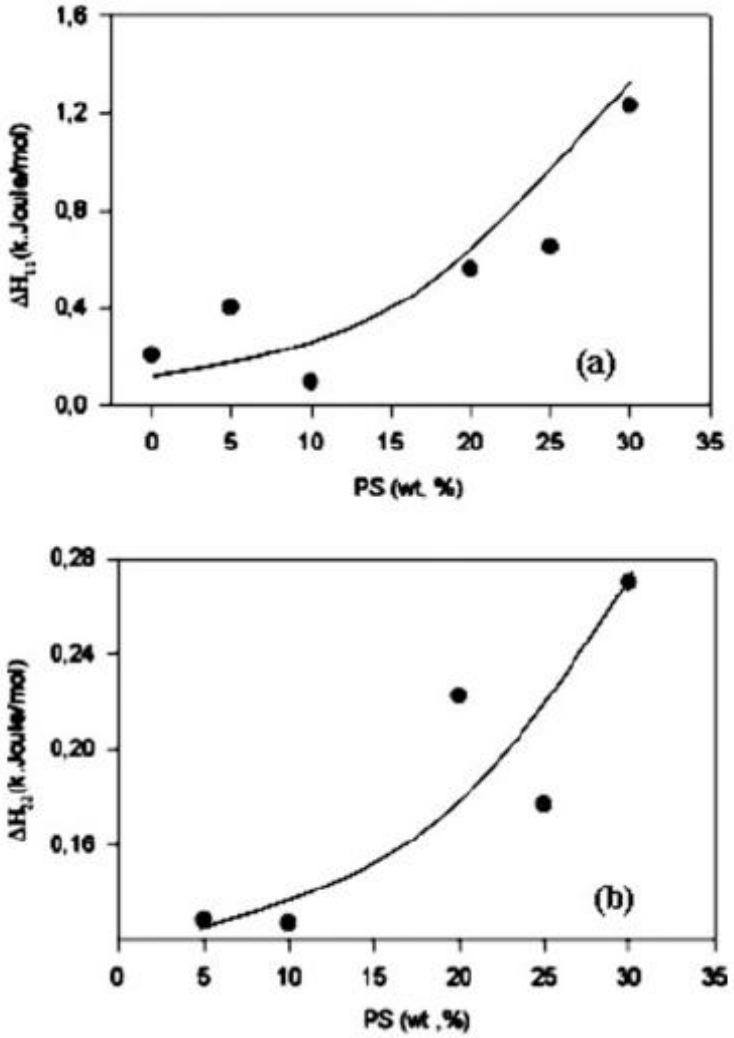
görüleceği gibi negatif olduğuna dikkat edilmelidir. Faz ayrışımından sonra parçacıklar akarak homojen film oluşturular. Homojen film daha kararlı bir yapıdır ve bu yüzden bu durumun enerjisi faz ayrışımının baskın olduğu başlangıç durumunun enerjisinden daha düşüktür. Yani bu aşamada sistem kararsız (yüksek enerjili) bir durumdan kararlı (düşük enerjili) bir duruma doğru gitmektedir ve bu yüzden sistem dışarıya enerji vermektedir. Dolayısıyla bu ekzotermik bir süreç olup aktivasyon enerjisi negatiftir.

Şekil 6.13(b)'de ise iki aşamalı film oluşumunun birinci aşamasındaki aktivasyon enerjisinin PS konsantrasyonuyla değişimi görülmektedir. Bu aşama PS miktarı arttıkça kümelenme miktarı artarak yapıdaki faz ayrışması belirgin hale gelmektedir. Kümelenme miktarının artmasından dolayı homojen film oluşumu zorlaşmakta ve aktivasyon enerjisi artmaktadır. Bu aşamada yapıya PS kattıkça kümelenme miktarı arttığından film yapısı PS katkısı olmayan (düşük enerjili) filme göre daha düzensiz (yüksek enerjili) bir hale gelir. Sistemin enerjisi arttığından bu süreç endotermik bir süreçtir ve aktivasyon enerjisini pozitiftir. Bu sonuç Şekil 6.11'de açıkça görülmektedir. Isıtma süresince yapılan bu yorumlar soğutma süresince meydana gelen ve Şekil 6.14'de verilen sonuçlar içinde geçerlidir.



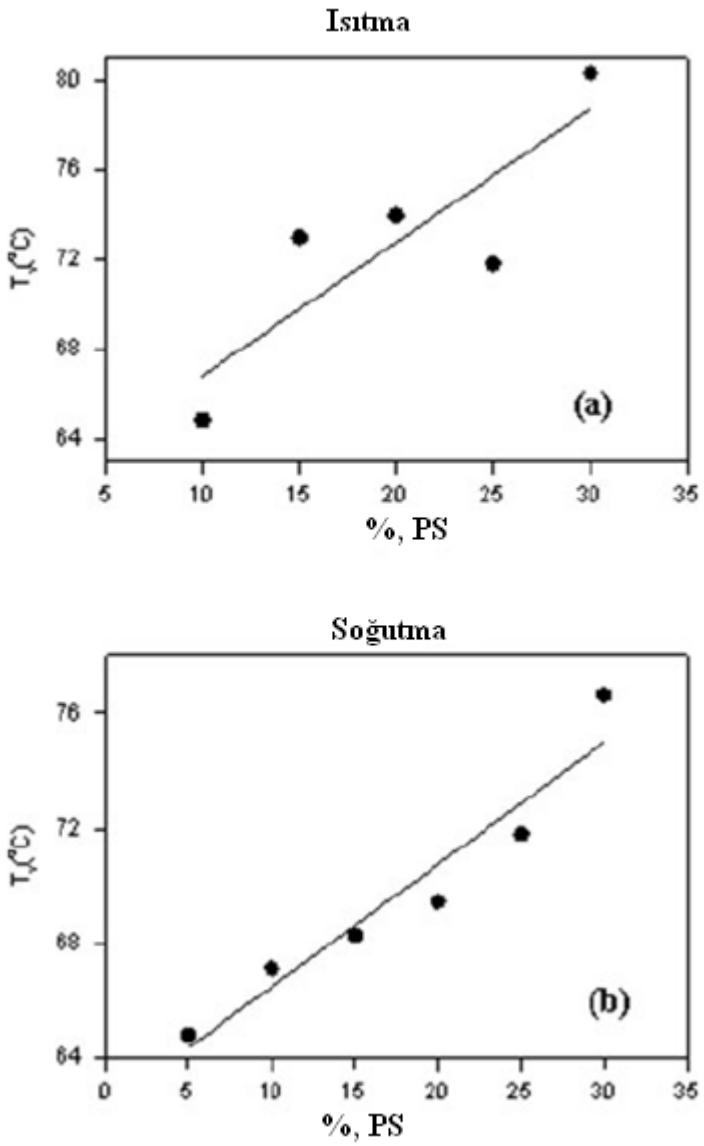
Şekil 6.13 : Boşluk kapanması (void closure) için aktivasyon enerjileri (a) ΔH_1 ve (b) ΔH_2 nin PS konsantrasyonuna göre değişimi.

Şekil 6.14'de soğutma süresince ΔH aktivasyon enerjilerinin PS konsantrasyonlarına göre çizilmiş grafikleri görülmektedir. Burada da daha önce ısıtma süresince bahsettiğimiz davranışlar açıkça görülmektedir.



Şekil 6.14 : Boşlukların yeniden düzenlenmesi (void reconstruction) enerjileri (a) ΔH_{11} ve (b) ΔH_{22} nin PS konsantrasyonuna göre değişimi.

Şekil 6.15 (a)'da ise PS konsantrasyonuna göre boşlukların kapanmaya başladığı T_v sıcaklıklarının grafikleri verilmiştir. Bu sıcaklık değeri T_v PNIPAM latisine PS eklenmesiyle birlikte artmaktadır. Daha önce bahsettiğimiz gibi PNIPAM lateksi içindeki PS konsantrasyonu arttıkça kümelenmelerin artması sonucu faz ayrışımı daha belirgin hale gelmektedir. Bu ise parçacıkların birbirlerine doğru akarak homojen film oluşumu için gerekli olan sıcaklığın, T_v, şekilden de açıkça görüldüğü gibi artmasına sebep olur.

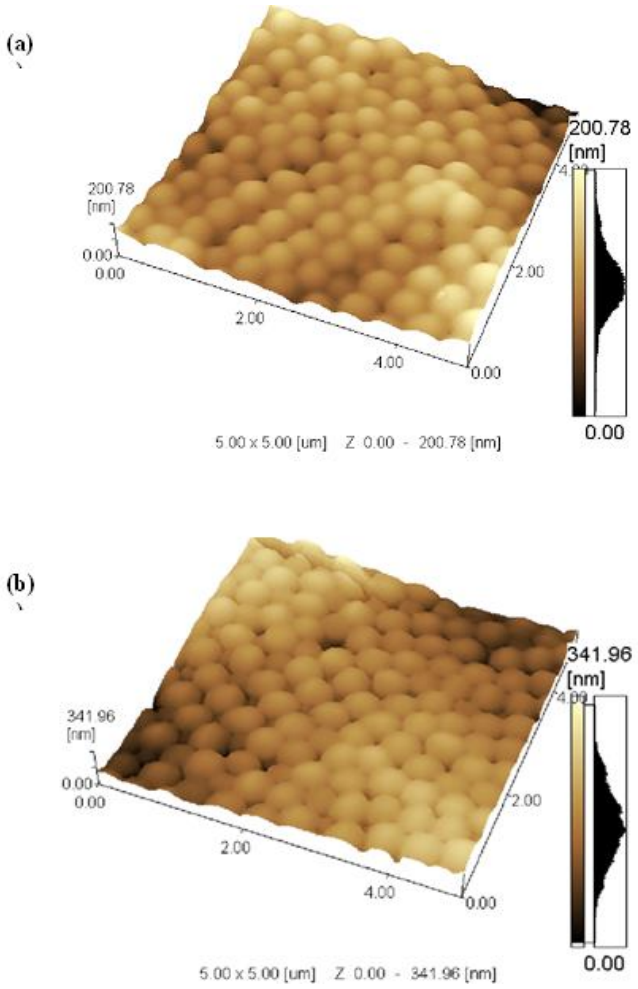


Şekil 6.15 : Isıtma ve Soğutma süreçleri için T_v nin PS konsantrasyonuna göre değişimi.

6.1.3 Isıtma ve soğutma hızlarının %10 PS katkılı PS/PNIPAM kompozit film oluşumuna etkisi

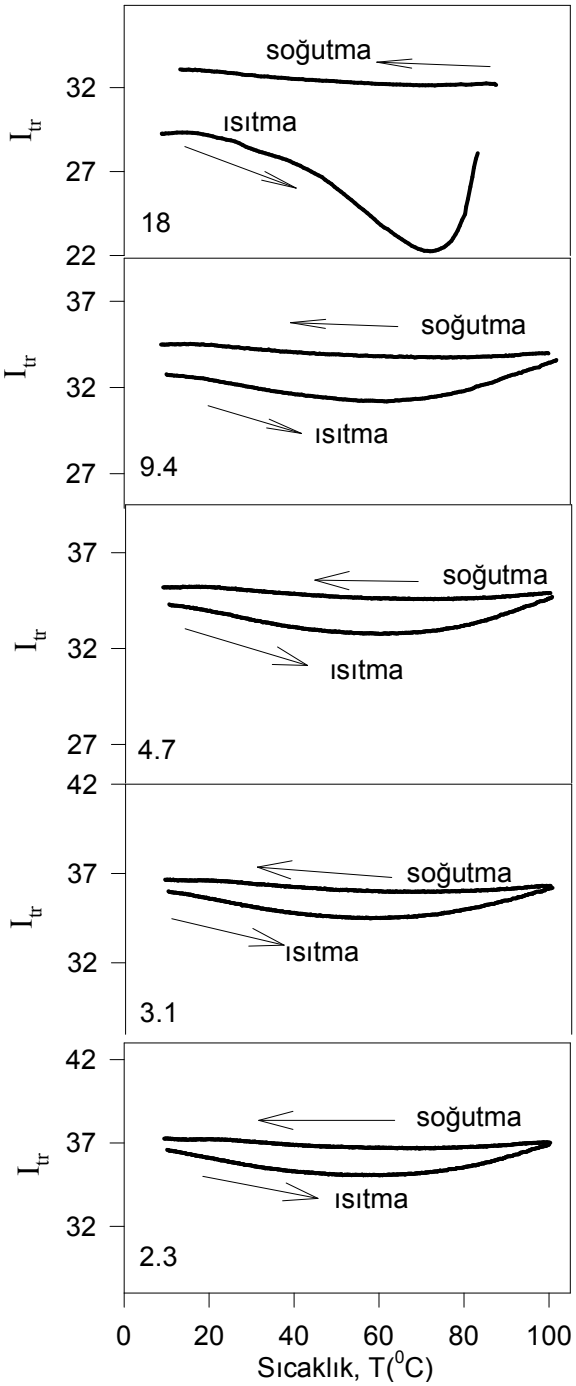
Çalışmamızın bu kısmında farklı ısıtma ve soğutma hızlarının %10 PS katkılı PS/PNIPAM kompozit filmin film oluşumuna olan etkisi incelenmiştir. Önceki bölümlerde PS/PNIPAM kompozit filmlerinde ısıtma ve soğutma durumunda filmlerin foton geçirgenliğinin sıcaklığa göre değişiminde bir histerisiz meydana geldiğini ve en büyük histerisiz alanının %10 PS katkılı filmde olduğunu gözlemlemiştik. Histerisizin en belirgin bir biçimde gözlemlendiği bu katkı oranı için 10 ^{o}C ile 100 ^{o}C arasında, beş ayrı ısıtma ve soğutma hız oranında (18.0, 9.4, 4.7, 3.1, 2.3) ^{o}C/dak film oluşumunun incelenmesi amaçlanmıştır [126]. %10 PS katkılı

filmin ısıtmadan önce ve sonra AFM ile çekilmiş resimleri Şekil 6.16'da verilmiştir. Bu şekle baktığımızda ısıtılma sonucu lateks parçacıkların birbirlerine akarak daha homojen bir film oluşturduklarını görmekteyiz.



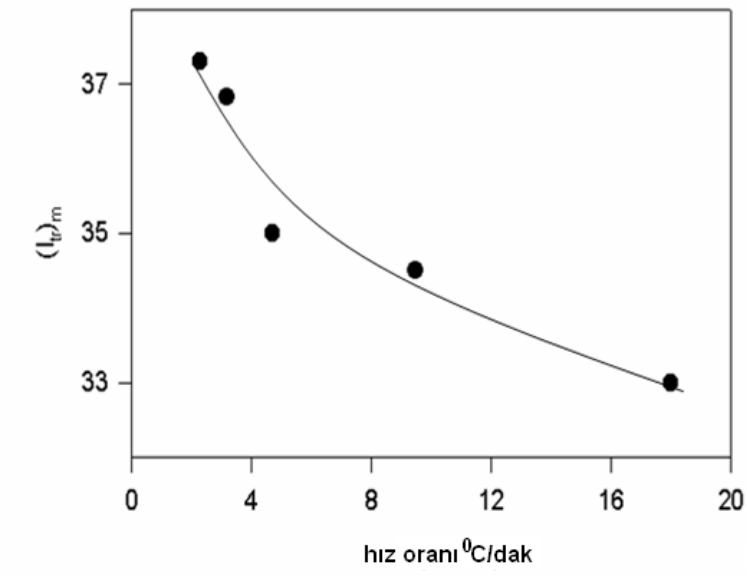
Şekil 6.16 : %10 PS katkılı filmin (a) boşlukların kapanmasından önce (b) boşlukların yeniden düzenlenmesinden sonraki AFM ile çekilmiş resimleri.

Şekil 6.17, %10 PS-PNIPAM filminin beş farklı ısıtma ve soğutma hız oranlarında (18.0, 9.4, 4.7, 3.1, 2.3) ^{o}C/dak I_{tr}'nin, sıcaklığa göre çizilmiş grafikleri verilmiştir.



Şekil 6.17 : %10 PS katkılı filimden farklı ısıtma-soğutma hız oranlarında geçen Işık, I_{tr} nin sıcaklığa göre grafiği.

Şekil 6.17'de verilen grafiklere baktığımızda daha önceki gözlemlerimize paralel olarak ısıtma ve soğutma çevrimi sonunda I_{tr} yaklaşık aynı değerine geldiğinden tersinir bir film oluşumunun meydana geldiğini söyleyebiliriz. Yine bir çevrim boyunca histerisiz oluştuğuda bu grafiklerden açıkça görülmektedir. Özellike ısıtma süreci boyunca I_{tr}'nin bir minimumdan geçtiği ve yüksek ısıtma hızında bu minimumun daha belirgin olduğu da önemli sonuçlardandır.



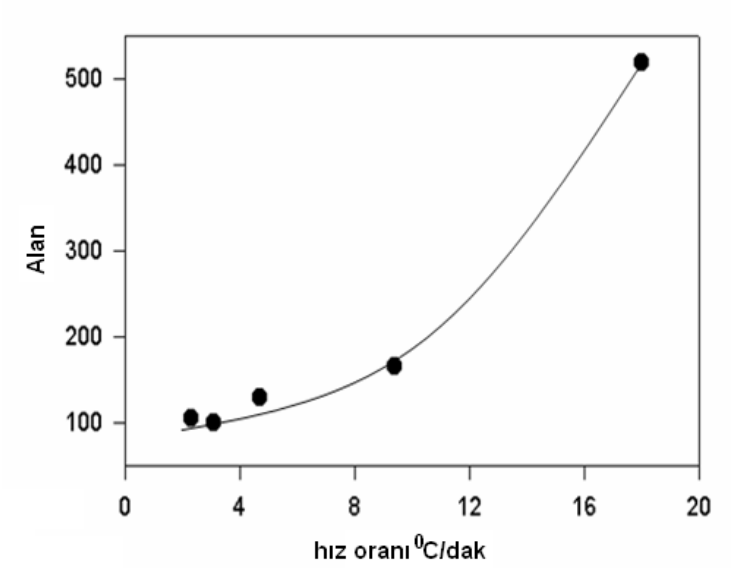
Şekil 6.18 : $(I_{tr})_{max}$ ın farklı ısıtma hız oranlarına göre değişiminin grafiği.

Şekil 6.18'de ısıtma süresince filmden geçen ışık şiddetinin ısıtma hızına göre değişimi görülmektedir. Bu şekilden açıkça görüldüğü gibi yüksek ısıtma hızlarında geçen ışık şiddeti belirgin bir şekilde düşmektedir. Özellikle düşük sıcaklıklarda lateks parçacıklar ısıtma sonucu aldıkları enerji ile akmakta ve var olan boşluklu film yapısında titreşim hareketi yapmaktadırlar. Bu titreşim hareketinin kaynağı enerjileri artan lateks parçacıkların birbirleriyle yaptıkları elastik çarpışmalardır. Bölüm 3'de saçılma teorisinden bahsederken saçılan ışık şiddetinin boşluk derişimi ve boyutu ile orantılı olduğundan bahsedilmişti. Bu titreşim hareketleri film içinde boşluk derişimi ve boyutunu etkilemektedir. Bunun sonucunda ise titreşim hareketlerinin artması ile ışığın saçılmasının da artması beklenir. Yüksek ısıtma hızlarında titreşim daha fazla olacağından, bu ısıtma hızlarında saçılmanında fazla olmasını, dolayısıyla geçirgenliğinde azalmasını bekleriz. Bu Şekil 6.18'den açıkça görülmektedir.

Şekil 6.17'de verilen grafiklerde özellikle ısıtma sürecinde görülen minimumların kaynağı lateks parçacıklarının sıcaklık değişimine verdikleri iki farklı cevap ile açıklanabilir. Önceki paragrafta da bahsedildiği gibi düşük sıcaklıklarda lateks parçacıklar ısıtma sonucu aldıkları enerji ile akmakta ve var olan boşluklu film yapısında titreşim hareketi yapmaktadırlar. Belli bir sıcaklık değerine kadar bu titreşim hareketleri saçılmayı arttırarak geçirgenliğin azalmasına neden olmaktadırlar. Bu sıcaklık değerinden sonra lateks parçacıkların birbirlerine doğru akıp film içindeki boşlukların küçülmesiyle lateks parçacıklar birbirlerine sıkıca temas etmeye başlayacaklardır. Bu noktadan sonra artık titreşim hareketleri çok

azalacağından film homojen bir yapıya doğru gidecektir. Bu ise geçirgenliğin artması anlamına gelir. Isıtma süresince karşılaşılan bu iki davranış geçirgenliğin bir minimumdan geçmesine neden olur. Yüksek ısıtma hızında bu minimumun daha belirgin olması, birim zamanda lateks parçacıkların daha fazla enerji almalarından dolayı daha fazla titreşim yapmaları ve dolayısıyla saçılmayı arttırarak geçirgenliği daha da düşürmesinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 6.17'ye bakıldığında ısıtma süreci ile soğuma sürecinin aynı yolları izlemediğini dolayısıyla ısıl işlem çevriminde bir histerisiz olduğunu açıkça görebiliriz. Özellikle ısıtma sürecinde titreşim hareketlerinin artması ile I_{tr} azalmakta, daha sonra ise parçacıkların birbirlerine sıkı teması sonucu titreşimler azalarak homojen bir filme doğru gidiş meydana gelmektedir. Bu aşamada ise I_{tr} artmaktadır. Soğuma sürecinde ise I_{tr}'de çok fazla bir değişim oluşmamaktadır. Bu süreçte film içindeki parçacıklar sıcaklık değişiminden çok fazla etkilenmemektedirler. Isıtma ve soğutma süreçlerindeki bu farklılıklar histerisizin kaynağını teşkil etmektedir.

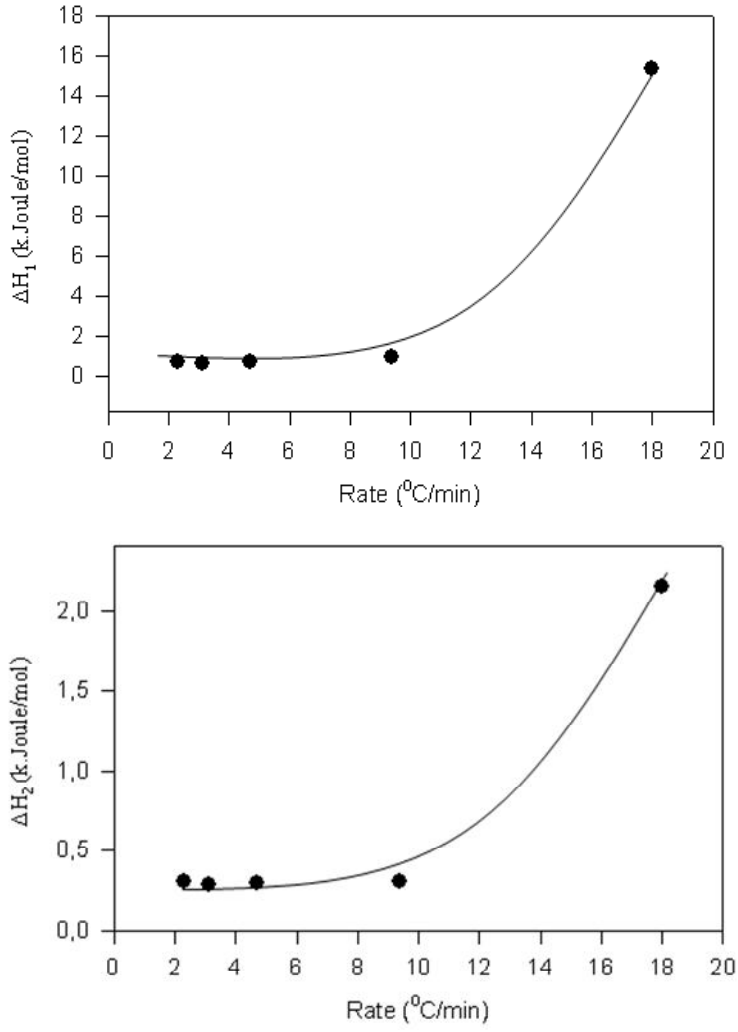


Şekil 6.19 : Isıtma-soğutma süreçleri boyunca hysteresis eğrileri arasında kalan alanın hız oranlarına göre grafiği.

Şekil 6.17'de farklı hızlardaki ısıtma ve soğutma süreçleri boyunca I_{tr}'nin histerisiz döngüleri farklı alanlara sahiptir ve bu alanların sıcaklık değişim hızına göre değişimleri Şekil 6.19'da verilmiştir. Bir önceki paragrafta histerisizin kaynağından bahsederken özellikle ısıtma süreci boyunca titreşim hareketlerinden dolayı I_{tr}'nin düştüğünden bahsetmiştik. Isıtma hızı arttığında birim zamanda sisteme (filme) verilen enerji miktarı arttığından titreşim hareketleri daha fazla olacaktır. Bu ise

saçılmanın artarak geçirgenliğin azalmasına ve ısıtma-soğutma süreçleri arasındaki farkın artmasına neden olmaktadır. Böylece hız arttıkça histerisiz alanı büyümektedir ve bu durum Şekil 6.19'da açıkça görülmektedir.

Şekil 6.20'de ısıtma süreçleri boyunca ΔH aktivasyon enerjilerinin mutlak değerlerinin ısıtma hızlarına göre değişimleri görülmektedir. Daha önce bahsedildiği gibi film oluşum süreci iki aşamadan meydana gelmektedir. Birinci aşamada belli bir sıcaklığa kadar faz ayrışımı meydana gelerek boşluklu yapı oluşmakta, ikinci aşamada ise belli bir sıcaklıktan sonra mikroküreciklер kaynaşıp homojen bir film oluşturmaktadır. ΔH_2 birinci aşamadaki, ΔH_1 ise ikinci aşamadaki aktivasyon enerjileridir.



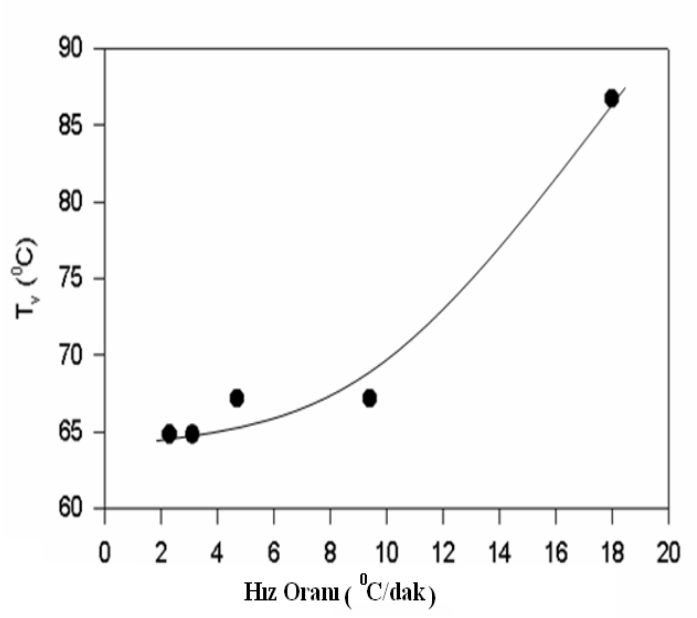
Şekil 6.20 : Isıtma hız oranlarına göre aktivasyon enerjileri (a) ΔH_1 ve (b) ΔH_2.

ΔH_1 ve ΔH_2'yi karşılaştırdığımızda homojen film oluşumu için gerekli olan aktivasyon enerjisinin (ΔH_1) faz ayrışması için gerekli olan aktivasyon enerjisinden (ΔH_2) daha büyük olduğunu görmekteyiz. Bunun en önemli sebebi kümelenmelerden dolayı meydana gelen faz ayrışımı sonrası, kümelerdeki parçacıkların akarak homojen film oluşturmalarının daha fazla enerjiye ihtiyaç duymalarındandır.

Isıtma hızlarına göre aktivasyon enerjisi değişimlerine baktığımızda 18 ^{o}C/dak'lık ısıtma hızına kadar her iki aşamadaki aktivasyon enerjilerinin ısıtma hız değişimlerinden neredeyse etkilenmediğini görmekteyiz. 18 ^{o}C/dak'lık ısıtma hızında ise aktivasyon enerjilerinde önemli bir artış meydana gelmiştir. Bu bize yüksek ısıtma hızlarında faz ayrışımının daha fazla meydana geldiğini göstermektedir ki bu sonuç Şekil 6.18'den de açıkça görülmektedir. Faz ayrışımı sonrası, kümelerdeki parçacıkların akarak homojen film oluşturmaları için daha fazla enerjiye ihtiyaç duymaktadırlar ve bu yüzden aktivasyon enerjisi artmaktadır.

Şekil 6.17'ye baktığımızda ΔH_1'in (homojen film oluşum süreci, yüksek sıcaklık) negatif, ΔH_2'nin (faz ayrışım süreci, düşük sıcaklık) ise pozitif olduğu görülmektedir. Bu homojen film oluşum sürecinin ekzotermik, faz ayrışımı sürecinin ise endotermik olduğunu gösterir. Çünkü faz ayrışımı sürecinde sistem daha karasız bir faza doğru gittiğinden sistemin enerjisi artar. Homojen film sürecinde ise sistem daha kararlı bir faza doğru gittiğinden sistemin enerjisi azalır.

Isıtma süreçleri boyunca T_v'nin ısıtma hızlarına göre değişimi Şekil 6.21'de görülmektedir. Bu şekile baktığımızda 18 ^{o}C/dak'lık ısıtma hızına kadar T_v'nin ısıtma hız değişimlerinden çok fazla etkilenmediğini görmekteyiz. 18 ^{o}C/dak'lık ısıtma hızında ise önemli bir artış meydana gelmiştir. Çünkü bu ısıtma hızında daha fazla faz ayrışımının meydana geldiğini önceki paragraflarda açıklamıştık. Bu faz ayrışımındaki önemli artış homojen film oluşumunu zorlaştırmakta ve sıcaklığın yüksek değerlere kaymasına neden olmaktadır.



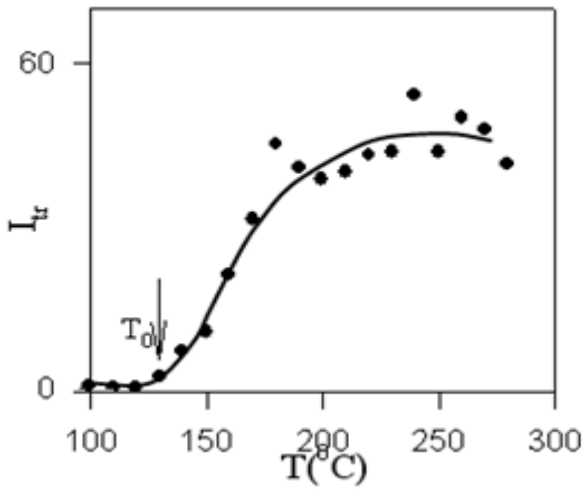
Şekil 6.21 : Isıtma Hız oranlarının T_v ye göre değişimi (boşluk kapanması (void closure) temperature).

6.1.4 PS/KİL Kompozit filmlerinin film oluşum davranışının incelenmesi

Bu çalışmada nano boyuttaki yüzey-aktif polystyrene (PS) ve kil (MNaLB) kompozitlerinin film oluşumu davranışı "Photon transmission" (PT) yani foton geçirgenlik tekniği kullanılarak incelenmiştir[127]. Piren (P) etiketli PS parçacıkları ve (MNaLB) kil den oluşmuş kompozit filmleri farklı konsantrasyon oranlarında ve oda sıcaklığında hazırlanmıştır. Bu filmler polystrene'nin cam geçiş sıcaklığının (T_g) üzerinde ve 10 dakika boyunca tavlanmıştır. Kompozit filmlerin saydamlığını gözlemlemek için filmden geçen ışık şiddeti I_{tr} ölçülmüştür. Tavlanmış kompozit filmlerin fiziksel yapısını görmek için Atomic force microscopy (AFM) kullanımıştır. Nanokompozit filmlerinin ağırlıkça %20 MNaLB oranındaki kritik bir değerde perkolasyon gösterdiği gözlenmiştir. Bu oranın altında film oluşumu gözlenirken bu oranın üzerinde film oluşumu gözlenmemiştir. Bu bölgelerdeki film oluşumu ise "boşluk kapanması (void closure)" olarak adlandırılmaktadır. Bununla birlikte, Ağırlıkça %(0-20) arasındaki MNaLB katkılı fimlerde minimum film oluşumu sıcaklığı veya bir başka ifadeyle, boşlukların kapanması (void closure) için gerekli olan sıcaklık değeri T_0, belirlenmiştir. Boşlukların kapanması için gerekli olan aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Kompozit film içindeki MNaLB oranı yükseldikçe aktivasyon enerjilerinin düştüğü gözlenmiştir.

Filmin saydamlığını görebilmek için geçen ışığın şiddeti, I_{tr} ölçülmüştür. Şekil 6.22'de I_{tr}, minimum film oluşum sıcaklığı olarak ifade edilen T_0 sıcaklığının üzerinde hızlı bir yükseliş göstermiştir.

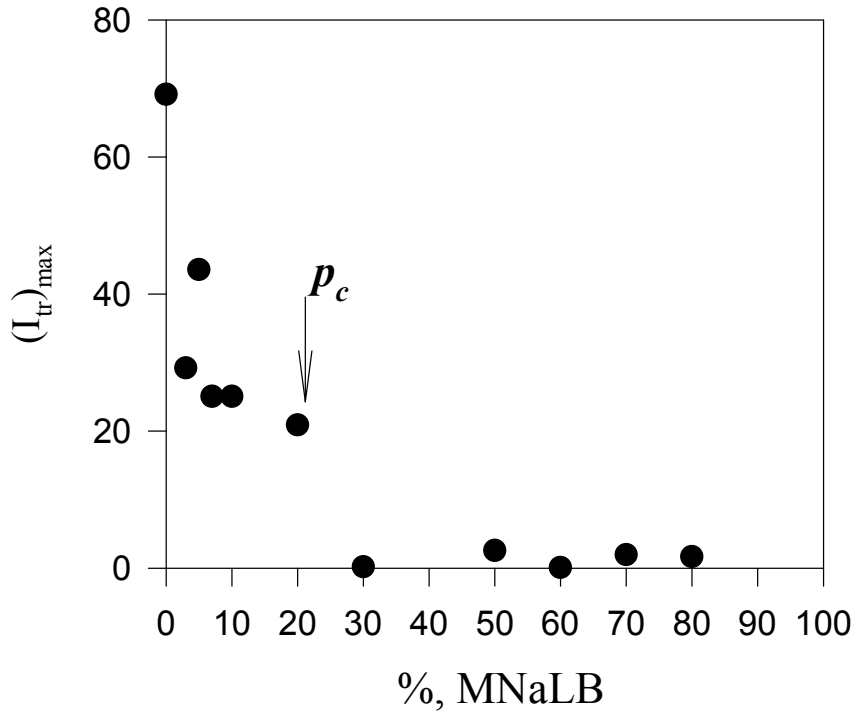
Sekiz farklı MNaLB katkılı % (0, 3, 5, 7, 10, 20, 30 ve 50) filmler için önceki çalışmamızla aynı şartlarda ve polystrene'nin cam geçiş sıcaklığının (T_g) üzerinde 10 dak boyunca 100 ^oC den 280 ^oC ye kadar değişen sıcaklık aralıklarında tavlanmıştır.. Her tavlama dan sonra filmin I_{tr} değerleri ölçülmüştür ve bu değerler %5 MNaLB katkısı için Şekil 6.22'de görülmektedir.



Şekil 6.22 : %5 MNaLB konsantrasyonundaki film için geçen ışık siddeti I_{tr} nin sıcaklığa göre değişim grafiği.

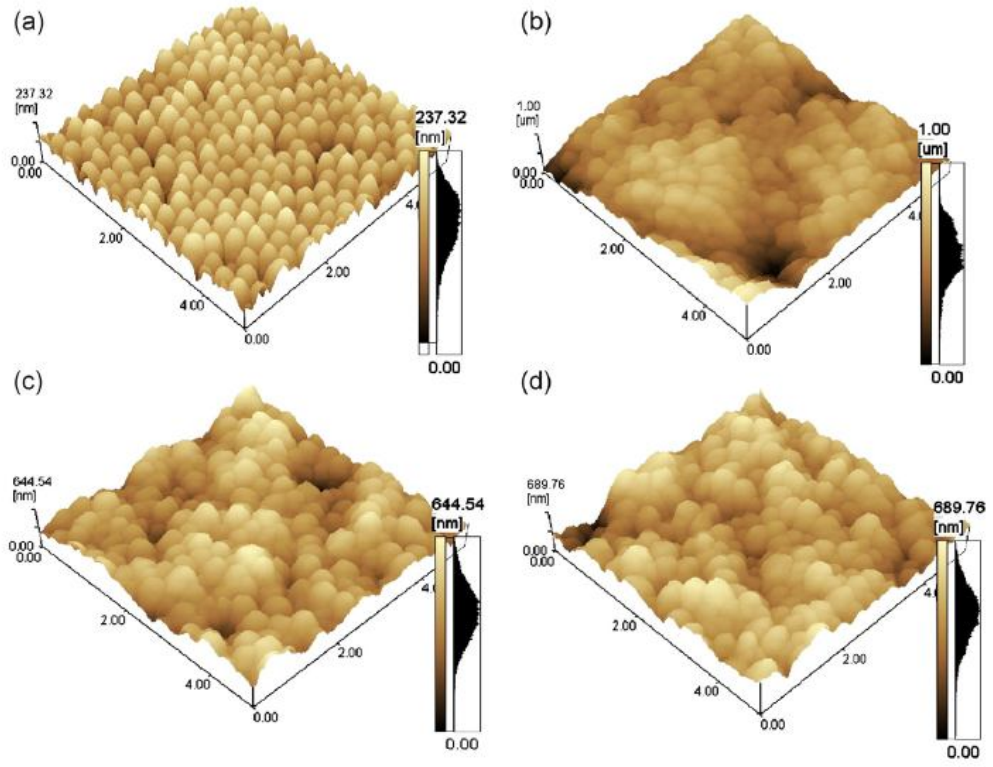
Şekil 6.22'den görüldüğü gibi belirli bir sıcaklığın üzerinde filmden geçen ışığın şiddeti artmaktadır. Bu sıcaklığa minimum film oluşum sıcaklığı (T_0) denmektedir. T_0'ın üzerinde I_{tr}'nin yükselmesi kompozit filmin belirli bir sıcaklığın üzerinde saydam bir hale gelmesiyle açıklanabilir. Kompozit filmin tavlanmasıyla beraber filmin içindeki PS lateks akarak parçacıklar arasındaki boşluklar dolar. Bu boşlukların dolmasının sonucunda daha saydam hale gelen filmden geçen ışığın şiddeti de artar. Bu durum "boşluk kapanması (void closure)" mekanizması ile açıklanmıştır.

Şekil 6.23'de MNaLB konsantrasyonunun $(I_{tr})_{max}$'a göre çizilmiş grafiğine bakıldığında kil konsantrasyonunun artmasıyla birlikte, $(I_{tr})_{max}$ önce düşmeye başlar ve daha sonra %20 değerinde ani bir düşme daha görülür. %30 MNaLB katkısının üzerinde ise film oluşumu süreçleri uygulanması pek mümkün değildir.



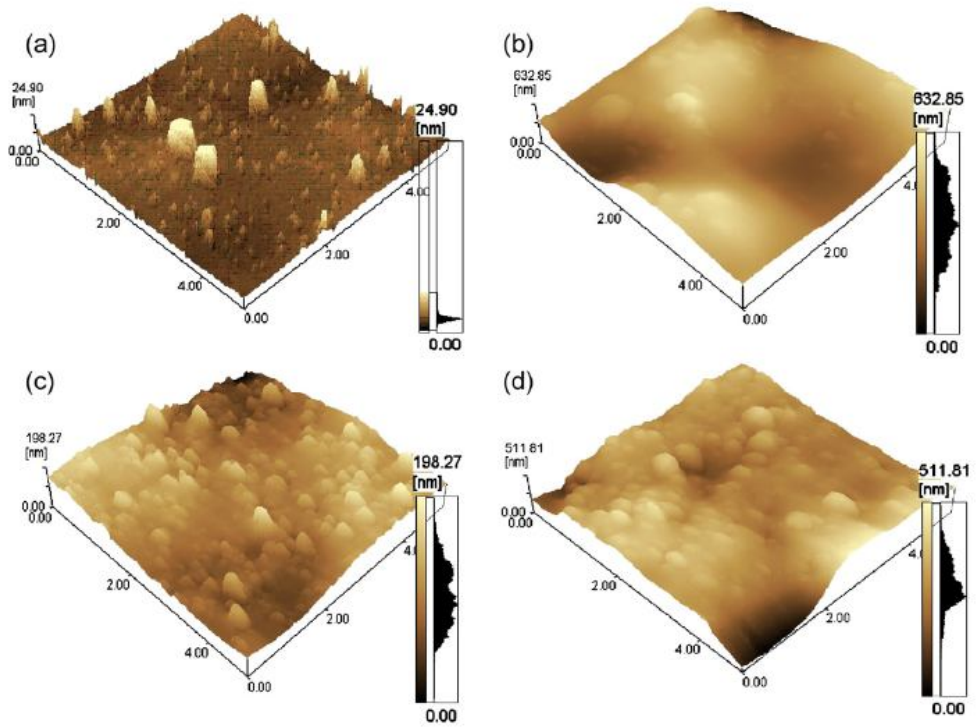
Şekil 6.23 : Geçen ışığın maksimum şiddetinin % MNaLB ye göre değişim grafiği.

%20 kil oranı polimer matrisi içinde MNaLB sızma eşik (p_c) değeridir. Bu eşik değerinin üzerinde film tamamem opak iken bu değerin altında saydamdır. MNaLB parçacıklarının boyutları görünür ışığın dalga boyuna göre daha büyük olduğundan dolayı ışığın saçılmasına sebep olur. Bütün bu sonuçlar sistemde ki MNaLB nin film oluşumunu geciktirdiğini göstermektedir. Bu sonuçları desteklemek için filmlerin AFM resimleri çekilmiştir. 100 ^{o}C ve 170 ^{o}C de tavlanmış %(0, 7, 20 ve 30) kil katkılı filmlerin AFM resimleri Şekil 6.24 ve 6.25'de gösterilmiştir.



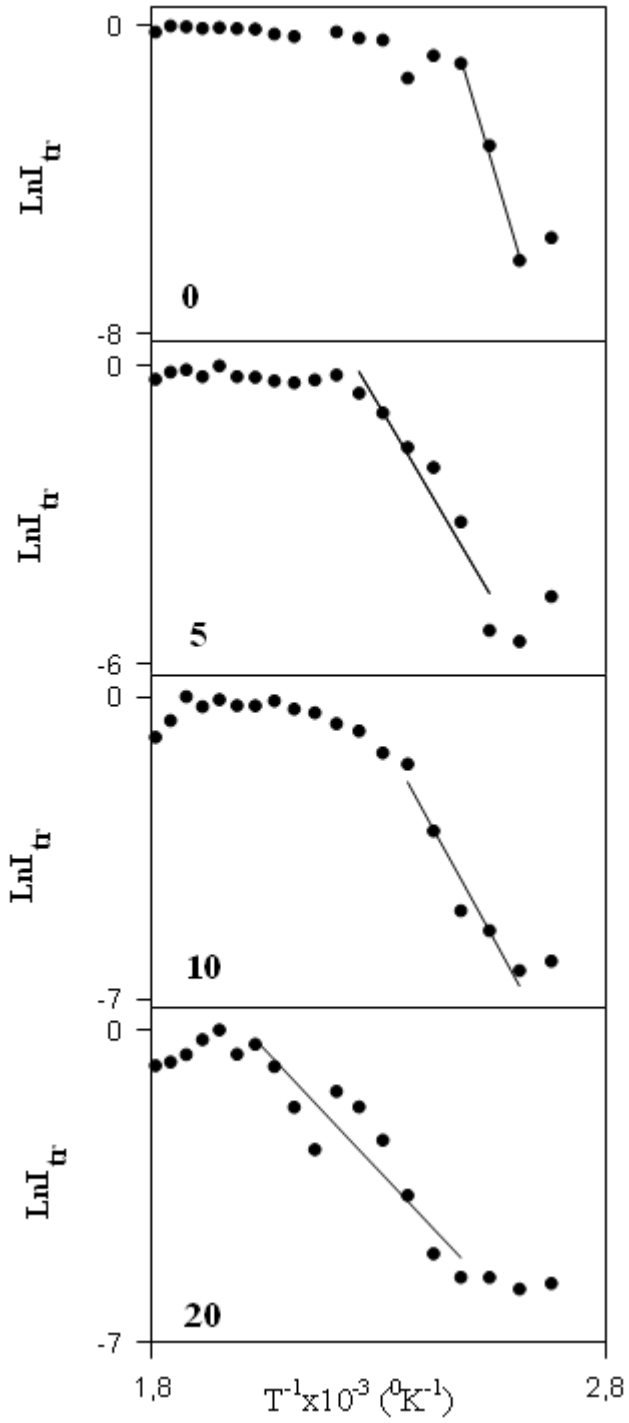
Şekil 6.24 : 100 ^{o}C de 10 dak tavlanan (a) %0 (b) %7 (c) %20 ve (d) %30 MNaLB katkılı filmlerin AFM resimleri.

Şekil 6.24 (a)'da saf haldeki PS'nin resmine bakıldığında herhangi bir parçacık deformasyonu görülmemektedir. Diğer yandan Şekil 6.24 (b) %7, (c) %20 ve (d)'de % 30 kil katkılı filmin üzerinde ise bazı kalıntılar görülmektedir. Bu filmlerin 170 ^{o}C' de tavlanmış durumu için çekilen resmi ise Şekil 6.25'de görülmektedir.



Şekil 6.25 : 170 ^{o}C de 10 dak tavlanan (a) %0 (b) %7 (c) %20 ve (d) %30 MNaLB katkılı filmlerin AFM resimleri.

Şekil 6.25 (a) ve (b)'ye bakıldığında PS lerin birbiriyle kaynaştığı görülmektedir. Lateksin mikro yapısı tamamen kaybolmuştur. Film homojen ve mekanik olarak güçlü durumdadır. %20 ve %30 kil katkılı filmlerde ise bazı kalıntılar görülmektedir. Muhtemelen %20 ve %30 kil katkılı filmlerde kil etkisinden dolayı PS tamamen dağılmamaktadır. %30'da ise film tamamen MNaLB ile kaplanmıştır. Bu resimlerden de görüldüğü gibi %20 değeri kritik bir değerdir. %(0-20) aralığında sıcaklıkla beraber T_0'ın üzerinde transmitanstaki artış "boşluk kapanması (void closure)" modeli ile açıklanabilir. Şekil 6.26'da LnI_{tr}'nin T^{-1}'e göre çizilmiş grafiği görülmektedir.



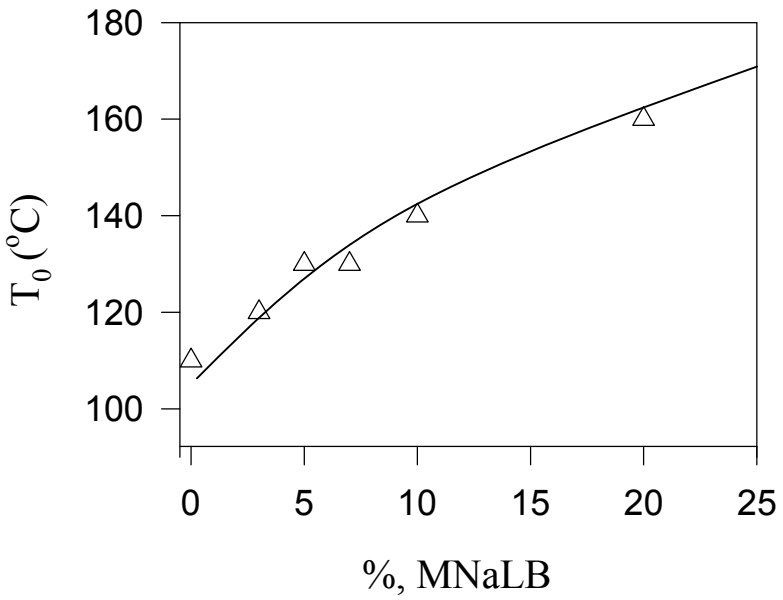
Şekil 6.26 : % (0, 5, 10 ve 20) MNaLB katkılı filmler için LnI_{tr} nin T^{-1} e göre çizilmiş grafikleri.

Şekil 6.26'deki grafiğin eğiminden ΔH_{tr} aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır ve bu değerler Çizelge 6.2'de ayrıca belirtilmiştir.

Çizelge 6.2 : Deneysel olarak hesaplanan aktivasyon enerjileri

%, MNaLB	0	3	5	7	10	20	30
ΔH_{tr}(kcal/mol)	26,2	12,2	10,3	10,4	12,6	7,1	-

MNaLB katkısı arttıkça aktivasyon enerjisi düşmektedir. Ortamdaki kil varlığı viskoz akışı düşürmekte ve aktivasyon enerjisi de düşük çıkmaktadır. Bu yüzden %30 kil katkısının altındaki değerler için boşluk kapanması (void closure) uygulanmaktadır.



Şekil 6.27 : Minimum film oluşumu T_0, MNaLB konsantrasyonlarına göre grafiği.

Şekil 6.27'de T_0 değerleri MNaLB katkısının artmasıyla birlikte artmaktadır. Bu durum MNaLB'nin film oluşumunu geciktirdiğini göstermektedir.

6.1.5 PS/MWNT kompozitlerinin film oluşumu davranışının incelenmesi

Bu çalışmada elektiriksel iletkenliği düşük, optikçe geçirgenliği yüksek olan lateks filmlere karbon nanotüp ilavesinin, filmin bu özellikleri üzerindeki etkisinin deneysel olarak çalışılması amaçlanmıştır. Bu amaçla ortalama parçacık boyutu 900 nm olan su bazlı polistren (PS) lateksler ile Bölüm 5.5.1.5 de anlatılan çok duvarlı karbon nanotüplerden (MWNT) hazırlanan PS/MWNT kompozit filmlerinin, film oluşum davranışı foton geçirgenlik tekniği kullanılarak araştırılmıştır ve buna ek olarak

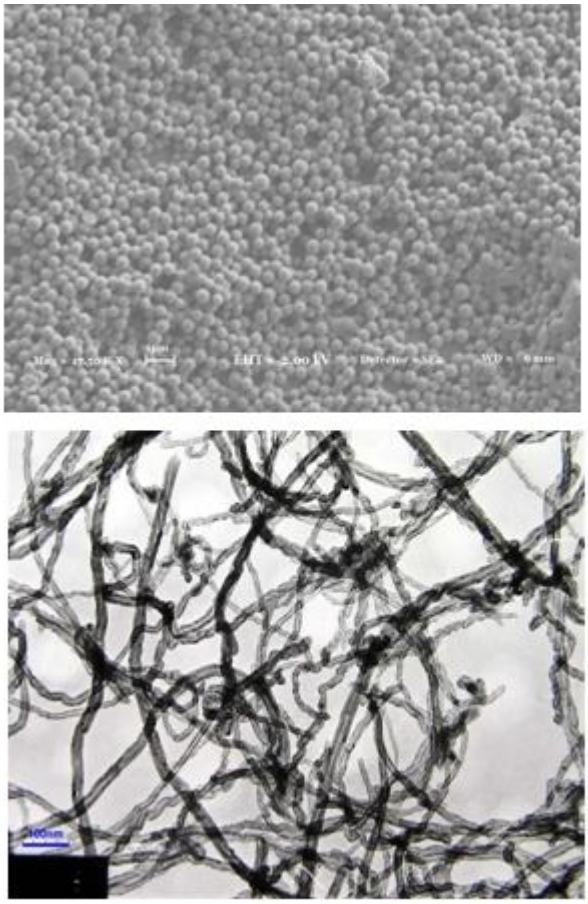
MWNT'lerin elektiriksel özellikleri ayrıca araştırılmıştır[128] ve filmin bu özelliklerinin kritik perkolasyon (sızma) aralıklarının belirlenmesi de amaçlanmıştır. Sudaki polistren (PS) çözeltisinin miktarı 15 g/L olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin kütle oranları (mass fraction):

$$R = \frac{PS}{PS + MWNT} \qquad \textbf{(6.4)}$$

Denklem 6.4 yardımıyla hesaplanmıştır. Ağırlıkça %(0–20) aralığında değişen MWNT ve PS dağılımından, 2.5x3 cm^2 alanındaki bir cam levhaya eşit sayıda damlalar damlatılıp, 60 ^oC sıcaklıkta fırında suyun buharlaşmasına izin verilmiştir. Kurumadan sonra farklı oranlardaki MWNT katkılarından oluşan MWNT/PS kompozit filmleri 100 ^oC den 270 ^oC'ye kadar değişen sıcaklıklarda PS'nin cam geçiş sıcaklığı üzerinde 10 dakika süre ile tavlanmıştır. Kullanılan camlar film dökülmeden önce ve filmler kurutulduktan sonra ayrı ayrı tartılarak film kalınlıkları 6-10 μm olarak belirlenmiştir.

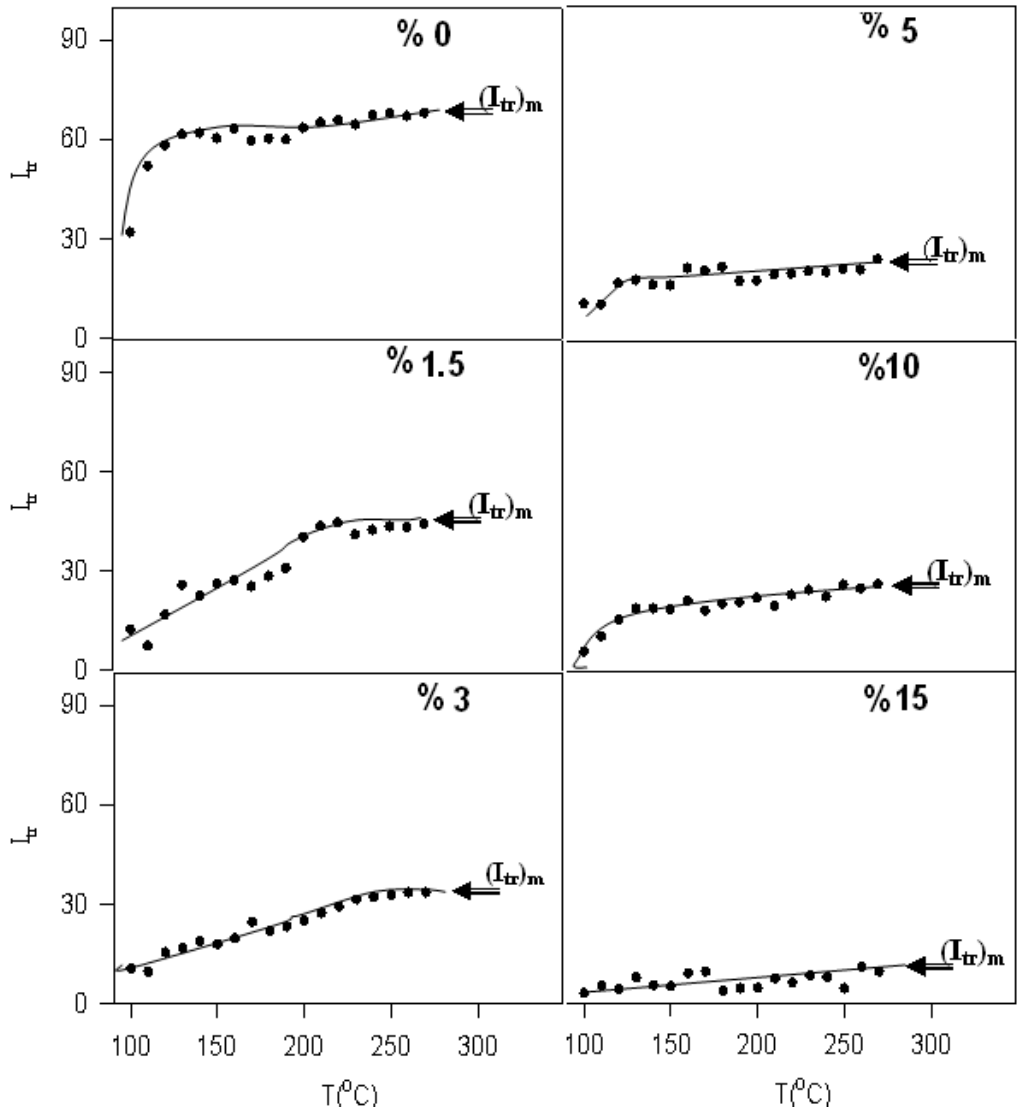
Foton geçirgenlik tekniği ile kompozit filmlerden geçen ışığın şiddeti (I_{tr}), polistren matrisi içindeki karbon nanotüp katkısına bağlı olarak incelenmiştir ve PS latisi içindeki MWNT dağılımını yorumlamak amacıyla sızma (percolation) modeli uygulanmıştır.

Elektiriksel iletkenlik ölçümleri iki prob metodu ile "Keithley Model 6517a Electrometer" cihazı kullanırak ölçülmüştür. Yüzeyden alınan iletkenlik ölçümleri için 2.5x3 cm^2 boyutunda cam bir levha üzerindeki filmler kullanılmıştır. Elektirik kontağını sağlamak amacıyla gümüş bir kâğıt kullanılarak 170 ^oC'de tavlanmış filmlerin iletkenlik ölçümleri alınmıştır. 100V gerilim ve 15s (kararlı hale gelmesi için) bekleme süresiyle ölçümler alınmıştır. Ölçümde hata oranını minimuma indirgeyebilmek için ölçümler dört farklı doğrultuda pek çok defa tekrarlanmıştır ve elde edilen verilerin ortalaması alınmıştır. MWNT/PS nano kompozitlerinden hazırlanmış filmlerde MWNT katkısının artmasıyla birlikte elektiriksel iletkenliğin de arttığı gözlenmiştir. %4 MWNT katkılı filmin elektiriksel iletkenliğinde keskin bir artış görülmüştür. Ayrıca ısıtma boyunca I_{tr}'deki artışı açıklamak için "boşluk kapanması (void closure)" ve "interdiffusion" modelleri kullanılarak ilgili aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.



Şekil 6.28 : (a) PS'nin SEM resmi (b) MWNT'nin SEM resmi.

(SEM) resimleri "LEO Supra VP35 FESEM" cihazı kullanılarak çekilmiştir. % (0, 1.5, 3, 5, 10 ve 15) MWNT katkılı filmler için transmitansın (I_{tr}), sıcaklığa göre değişiminin grafiği Şekil 6.29'da görülmektedir.



Şekil 6.29 : Geçen ışık (I_{tr})' nin tavlama sıcaklığına gore değişim grafiği.

Daha önceki saf PNIPAM ve PS/MNaLB filmlerinde olduğu gibi burada da sıcaklığın artmasıyla birlikte bütün filmlerden geçen ışığın şiddeti de artmaktadır. Tüm MWNT katkılı filmlerde tavlama sıcaklığının artmasıyla filmden geçen ışık şiddeti artarken %15 katkılı filmden geçen ışık şideti sıcaklıkla birlikte değişmemektedir. Bu durum ise homojen film oluşumunun bu katkı değeri için gerçekleşmediğini ve kompozit film içindeki MWNT'nin ışığı perdelediğini göstermektedir. Daha önce açıklandığı gibi filmden geçen ışık şiddetinin yükselmesi, tavlama sıcaklığına bağlı olarak filmlerin saydamlık özelliğinin artmasından dolayı olmaktadır. I_{tr}'nin maksimum olduğu sıcaklık kaynaşma sıcaklığı (healing temperaure) T_h olarak adlandırılmaktadır ve T_h sıcaklığına kadar olan kısımdaki film oluşumu, "boşluk kapanması (void closure)" modeli ile açıklanmaktadır[127, 128-131] Sıcaklıkla birlikte PS akışkan bir forma dönüşerek akmaya başlamakta ve buna

bağlı olarak parçacıklar arasındaki boşluklarda dolmaya başlamaktadır. Daha pürüzsüz ve homojen bir forma giren filmin içinde foton çok fazla saçılmaya uğramadan film içinde daha çok gezinme fırsatı bulur. Sonuç olarak, fotonun film içindeki gezintinsin bir sonucu olarak ortalama serbest yolun büyümesi filmden geçen ışık şiddetinin de artmasına neden olur. T_h'den sonraki bölge için ise "interdiffusion" modeli uygulanmıştır. T_h değerinin üzerinde tavlama sıcaklığının arttırılmasıyla PS parçacıklarının arasındaki parçacık-parçacık ara üzeyleri kaynaşmaya başlar, kaynaşan bu yüzeylerden karşılıklı olarak polimer zincirleri difüz ederler. Artan zincir yoğunluğunun geçen ışık şiddeti ile orantılı olduğu varsayılır.

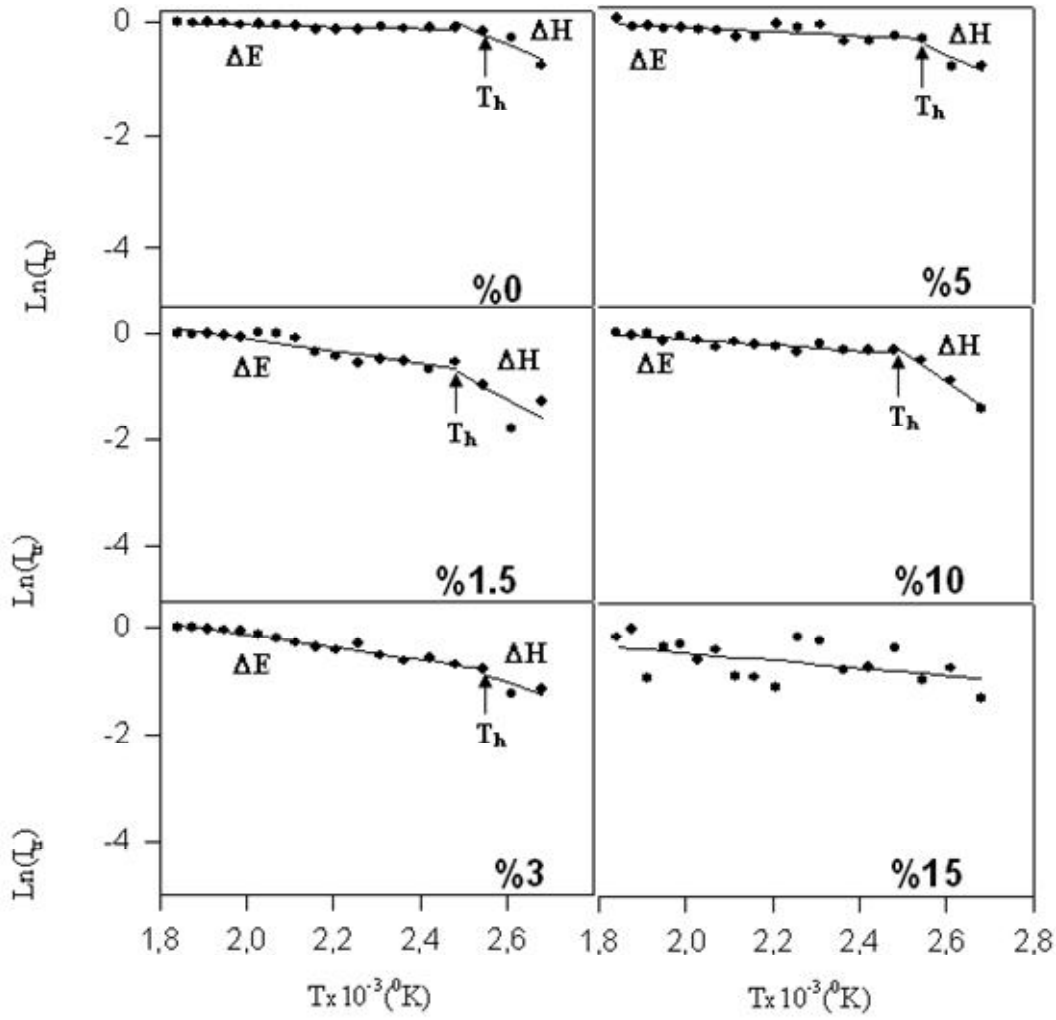
Daha önceden de bahsedildiği gibi Denklem 2.10'da zincir yoğunluğunun geçen ışık şiddeti ile orantılı olmasından dolayı bu ilişkinin yeni durumu;

$$I_{tr} / I_{tr}(\infty) = R_0 - \exp(\Delta E / 2k_b T) \qquad \textbf{(6.5)}$$

Şeklinde yazılabilir ve bu denklemin doğal logaritması alındığında son hali aşağıdaki gibi olur:

$$\ln(I_{tr}) = \ln(R_0) - (\Delta E / 2k_b T) \qquad \textbf{(6.6)}$$

Şekil 6.30'da gösterilen grafikte T_h değerine kadar olan veriler Denklem 6.6'ya ve T_h den sonraki verilerinde Denklem 3.6'ya fit edilmesiyle birlikte, grafiğin eğiminden akışkanın aktivasyon enerjisi ΔH ve polimer zincirlerinin aktivasyon enerjisi ΔE hesaplanılmış ve bu değerler Çizelge 6.3'de gösterilmiştir.



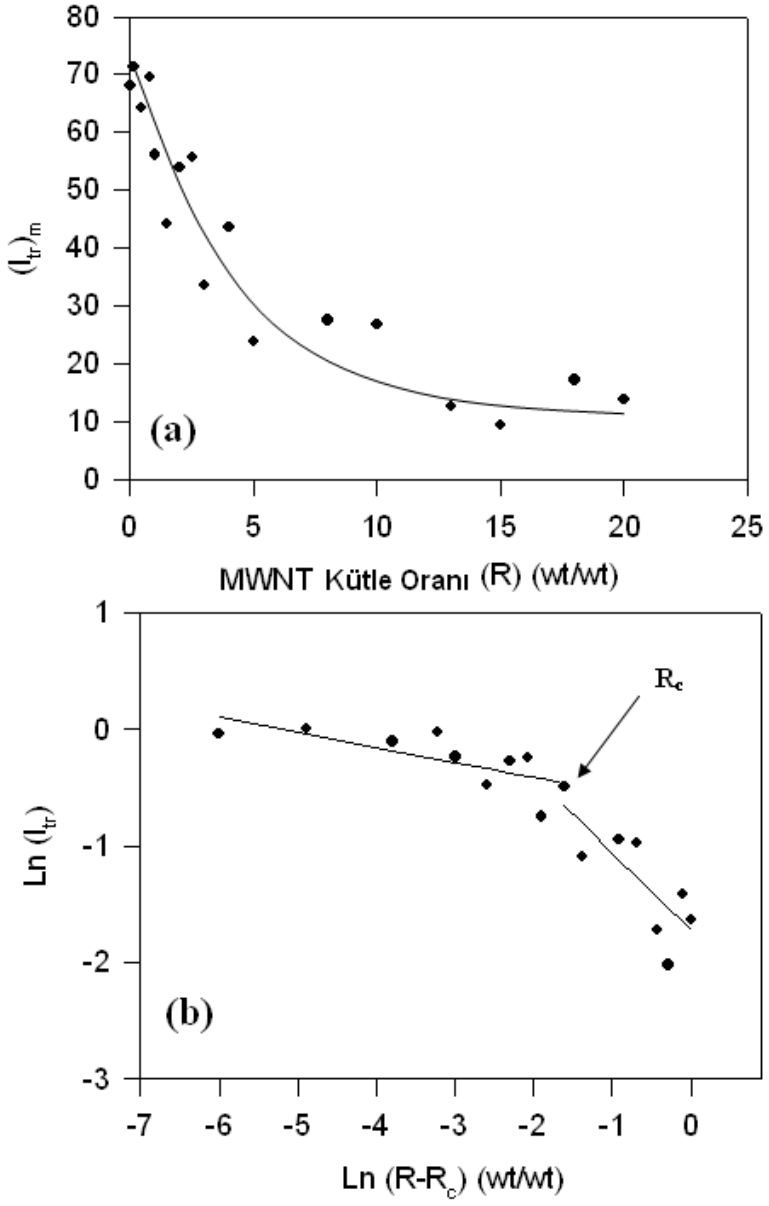
Şekil 6.30 : $Ln(I_{tr})$ nin T^{-1} göre grafiği. Doğruların eğiminden ΔH ve ΔE aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Çizelge 6.3 : Deneysel olarak hesaplanan aktivasyon enerjileri.

MWNT (%)	0	1.5	2	3	4	5	10	15
ΔH (kcal/mol)	2.1	3.0	1.1	1.8	0.8	2.2	3.7	-
ΔE (kcal/mol)	0.7	4.6	8.6	4.6	5.5	1.4	2.1	-

Çizelge 6.3'e bakıldığında, MWNT katkılı filmlerin birçoğu için ΔE değerleri ΔH değerlerinden daha büyük olarak görülmektedir. Bu durum polimer zincirlerinin difüzyonu için ihtiyaç duyulan enerjinin viskoz akışın enerjisine göre daha büyük olduğunu göstermektedir. Polimer zincirlerinin geçişlerini MWNT parçacıklarının perdelemesi ile tek bir zincirin bu zorluğu aşması bulk yapıya göre daha çok enerji gerektirir. Ayrıca ΔE değerleri % 2-3 MWNT katkılı film civarında maksimum yaparken ΔH değerleri %4 MWNT civarında yani hemen hemen aynı nokta etrafında

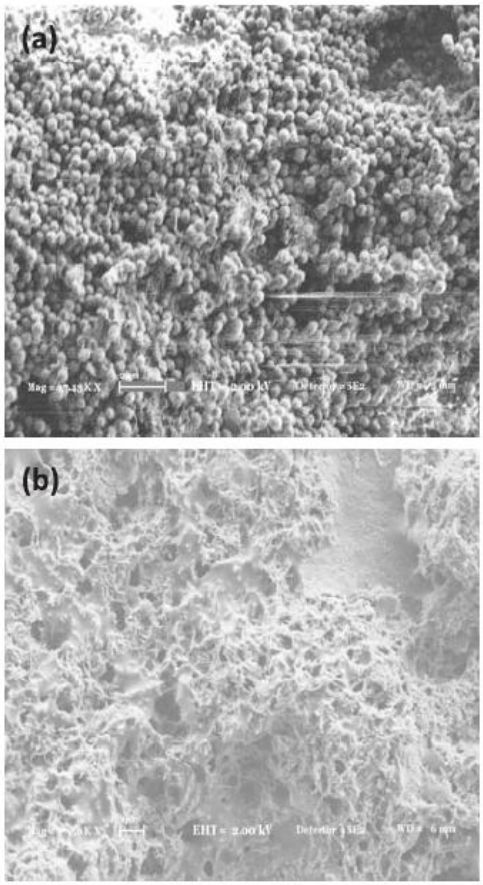
minimum yapmaktadır. Bu değerler kompozit film içindeki optik geçirgenliğin kritik perkolasyon aralığını göstermektedir. PS latisi içindeki MWNT'lerin dağılımını geçen ışık şiddetine bağlı olarak görebilmek için perkolasyon aralığı araştırılmıştır.



Şekil 6.31 : (a) Maksimum Transmitansın (I_{tr})-%MWNT ye göre değişimi (b) Log $(I_{tr})_{max}$ ın log $(R-R_c)$ ye göre grafiği.

Şekil 6.31 (a)'da filmin içindeki MWNT katkısının artmasıyla birlikte filmler üzerinden geçen ışık şiddeti hızla düşmektedir ve %10 ve %15 civarında filmler üzerinden hemen hemen hiç ışık geçmemektedir. Işık şiddetindeki bu azalma tavlamayla birlikte homojen olarak dağılan zincirlerin arasına MWNT'lerin eklenmesiye birlikte kompozit yapı içersinde iki farklı kırılma indisine sahip ortamın oluşmasıyla açıklanabilir. Işık kompozit film içerisinde ilerlerken farklı kırılma

indisli MWNT ile karşılaştığında saçılmaya uğramaktadır. MWNT konsantrasyonu arttıkça film içindeki saçıcı merkez sayısıda artmaktadır ve bu sebeple filmlerin optik geçirgenlikleri buna bağlı azalmaktadır. (I_{tr}) değerlerinin minimum olduğu değer %15 MWNT katkılı filmde görülmektedir. Bu filmden geçen ışığın şiddetinin minimum olmasının sebebini daha iyi anlamak amacıyla iki ayrı sıcaklıkta tavlanmış filmin SEM resmi çekilmiştir.



Şekil 6.32 : (a) 100 ^{o}C de tavlanan %15 MWNT katkılı filminin SEM resmi (b) Isıtmadan sonra 150 ^{o}C.

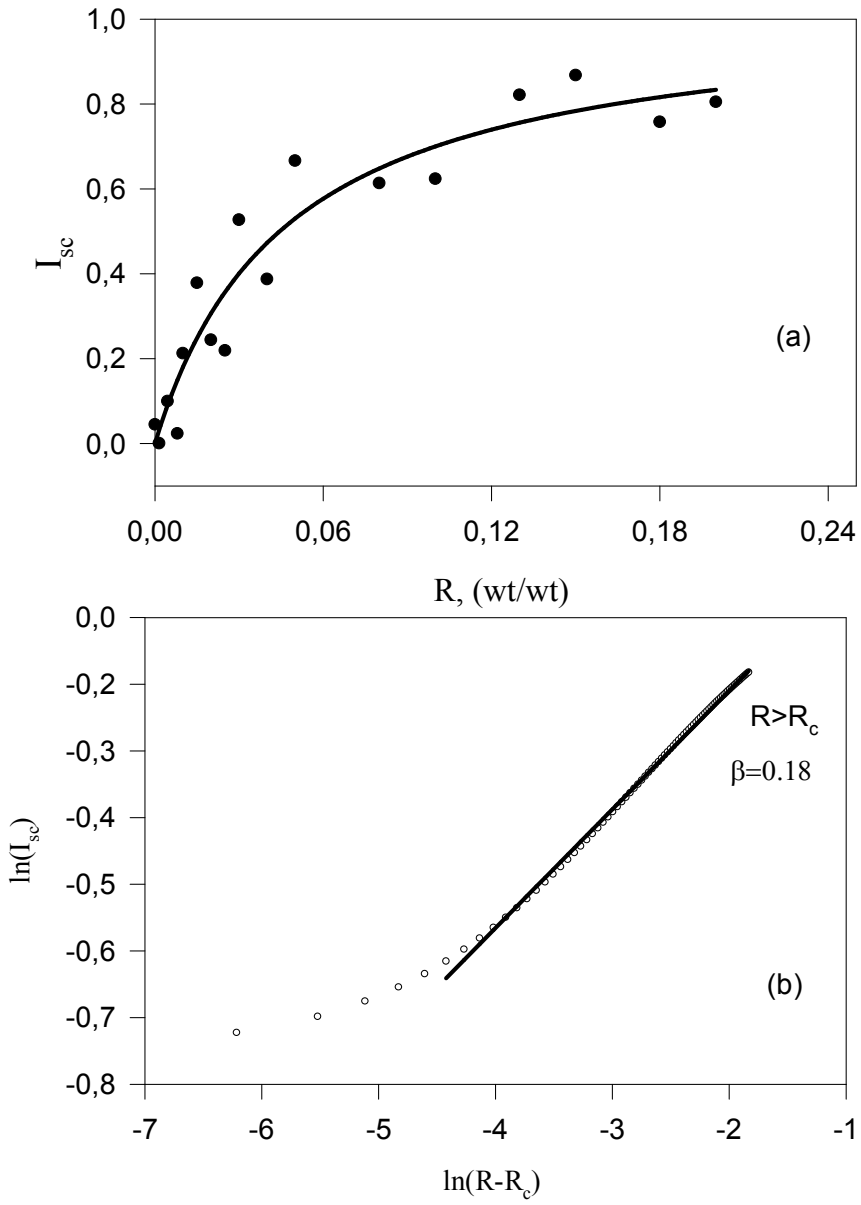
Şekil 6.32 (a)'da 100 ^{o}C'de tavlanan %15 MWNT katkılı filminin SEM resmi görülmektedir. Burada PS parçacıkları orjinal küresel yapısını korumaktadır. Isıtmadan sonra Şekil 6.32 (b)'de ise parçacıkların artık kaynaştığı görülmektedir. Kaynaşmadan sonra ortaya daha net çıkan ağ yapıdaki dallanmalardan dolayı ışığın çoğu saçılmaktadır.

Şekil 6.32 (b) I_{tr}'nin doğal logaritmasının R-R_c'nin doğal logaritmasına göre değişimi görülmektedir. Bu grafikte oldukça düşük bir MWNT oranı için kompozit sistemin perkolatif bir yapı gösterdiği görülmektedir. Eğer R perkolasyon teorisindeki örgü

işgal etme olasılığı, p olarak varsayılırsa perkolasyon eşik değeri p_c'de R_c'ye karşılık gelir. R değerinin R_c'ye yaklaşması MWNT'lerin bir uçtan diğer bir uca en fazla küme oluşturduğu durumu göstermektedir. Perkolasyon olasılığının saçılma ışık şiddeti I_{sc} ile orantılı olduğu varsayılarak perkolasyon denklemini optik geçirgenlik verilerimiz için,

$$I_{sc}(R) = I_0(R - R_c)^{\beta} \qquad \textbf{(6.7)}$$

şeklinde düzenlenebilir. Bu denklem PS matrisi içinde MWNT dağılımı için perkolasyon modelini temsil eder. Burada R, PS matrisi içinde MWNT'lerin örgüyü işgal etme olasılığı ve R_c'de bunun kritik eşik değeridir. R arttıkça yoğunluk ve konsantrasyon dalgalanmaları nedeniyle saçılan ışık şiddeti I_{sc}'de artar.



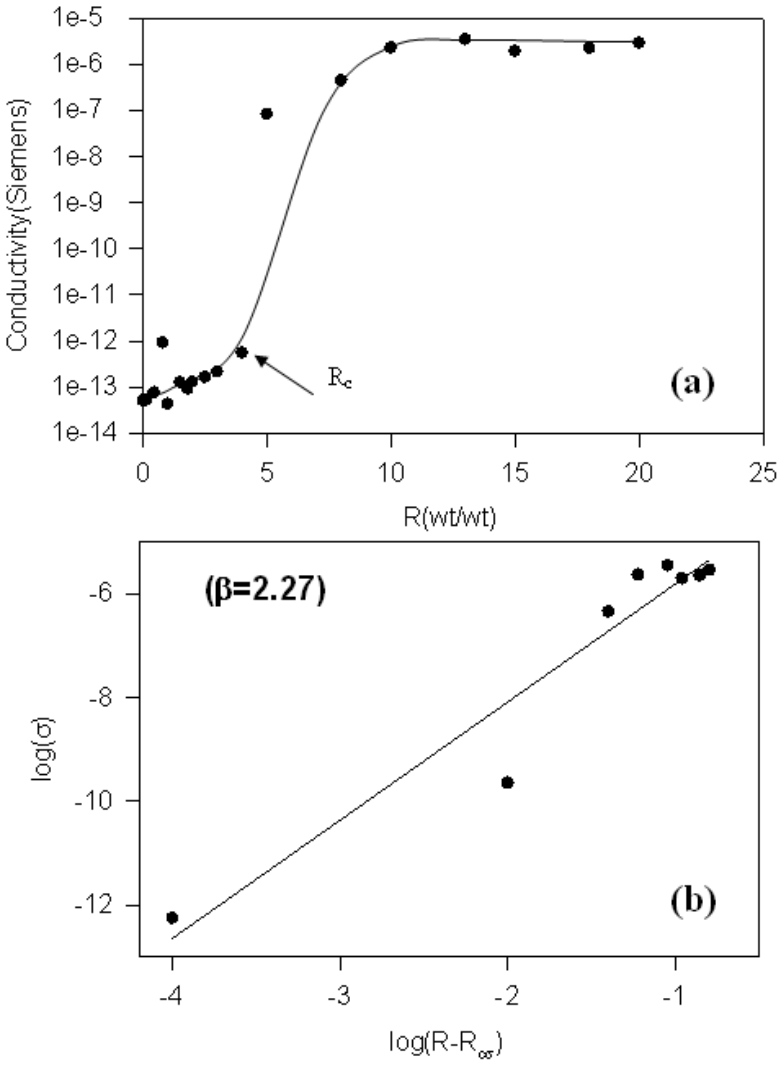
Şekil 6.33 : (a) Şaçılan ışık şiddeti I_{sc}' nin, %MWNT' ye göre değişimi (b) I_{sc}' nin doğal logaritmasının, (R-R_c) nin doğal logaritmasına göre değişimi. Düz eğrinin eğimi Denklem 6.7 deki kritik üstel β yi vermektedir.

Şekil 6.33'den görüldüğü gibi tüm filmler için saçılan ışık şiddeti %4'lük MWNT katkısının üzerinde artış göstermişir. Bu davranış PS latisi içinde MWNT'nin perkole olmasının yani, bu katkı değerinde MWNT'nin PS latisi içinde bir uçtan bir uca bağlanarak film içinde MWNT'nin daha baskın olduğunun bir göstergesidir. Bu katkı değerinden sonra filme gelen ışığın saçılması giderek artmaktadır. Şekil 6.33 (b) ise Denklem 6.7'nin logaritmasının Şekil 6.33 (a)'daki verilere fit edilmiş halini göstermektedir. Grafiğin eğimleri ise kritik üstel olan β=0.18'ı vermektedir. R_c=0.04 (%4 MWNT) değerinin üzerinde bağ perkolasyon modelindeki değerden

çok uzak bir değer değildir. Basit kübik latiste bağ perkolasyon değeri β=0.25 dir[63]. Aradaki fark örneklerin hazırlanması ve ölçümlerden kaynaklanabilir.

6.1.5.1 PS/MWNT kompozitlerinin elektiriksel iletkenlikleri

Bu çalışmada kullanılan polimer içerisinde MWNT konsantrasyonu arttıkça belli bir konsantrasyon değerinden sonra geçen akımda oldukça ciddi bir artış meydana gelmektedir. Bu durum nanotüpler üzerinden elektronun tünellemesi ile açıklanabilir[132]. MWNT konsantrasyonu arttıkça MWNT'ler birbirlerine yeterince yaklaşmakta ve belli bir konsantrasyon değerinden sonra elektron dalga fonksiyonlarının örtüşmesi mümkün olmaktadır. Bu örtüşme sonucunda elektron, yasak enerji aralığı boyunca normalde mümkün olmayan hareketi gerçekleştirerek (tünelleme) akımın dramatik bir şekilde artmasına neden olmaktadır.
Bu çalışmada MWNT/PS filmlerindeki karbon nanotüplerin elektiriksel iletkenliğe katkısını görebilmek amacıyla sızma eşik aralığı ayrıca araştırılmıştır.



Şekil 6.34 : (a) Yüzey öz iletkenliğnin kütle kesrine bağlı değişimi (b) düz eğrinin eğimi Denklem 6.8'deki kritik üstel β yi vermektedir.

Şekil 6.34'den de görüldüğü gibi PS örgüsü içinde MWNT ilavesi iletkenliği %4 civarında hızla artırmaktadır. Yani yalıtkan bir yapıdan daha iletken bir karaktere geçiş olmaktadır. Klasik perkolasyon teorisine göre kompozit bir yapının elektiriksel iletkenliği kütle kesri cinsinden Denklem 6.8'deki gibi üstel bir ifade ile temsil edilir[133].

$$\sigma = \sigma_0 (R - R_{c\sigma})^{\beta_\sigma} \qquad \textbf{(6.8)}$$

$R \rangle R_{c\sigma}$ için geçerli olan Denklem 6.8'de, MWNT hacim kesri *R*, iletkenliğin sızma eşik değeri $R_{c\sigma}$, kritik exponansiyel β_σ ve elektiriksel iletkenlik σ (Siemens) ile gösterilmektedir. σ_0 ise MWNT' lerin öz iletkenliğini göstermektedir. PS latisi

içinde MWNT nin sızma eşik değerini hesaplamak için Denklem 6.8 in logaritması alındığında aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\log(\sigma) = \log(\sigma_0) + \beta_\sigma log|R-R_c| \quad \textbf{(6.9)}$$

Şekil 6.34 (b) Denklem 6.9'a fit edilince kritik üstel olan β_σ=2.27 olarak bulunmuştur. Bu denklemdeki β_σ, değeri latisin boyutuna bağlıdır [59]**.** Üç boyutlu örgü sistemleri için teorik kritik üsteller 1.6-2.0 aralığında ve deneysel olarak elde edilen β_σ değerleride 1.3'ten 3'e kadar değişmektedir[134].Elde ettiğimiz β_σ=2.27 değeri teorik ve deneysel değerlerle uyum içerisindedir.

6.2 Polimer Kompozitlere Küçük Moleküllerin(Oksijen) Difüzyonu

Oksijenden arındırılmış florofor (floresans içerikli malzemeler) tekrar oksijene maruz bırakılırsa floresans şiddet düşer. Bu olay floroforun uyarılmış durumunun oksijen ile sönümlenmesi olarak bilinir. Floroforun floresans şiddetinin oksijenden etkileniyor olması, özellikle polimer yapıdaki filmlerde oksijen difüzyonun gözlemlenmesi açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır.

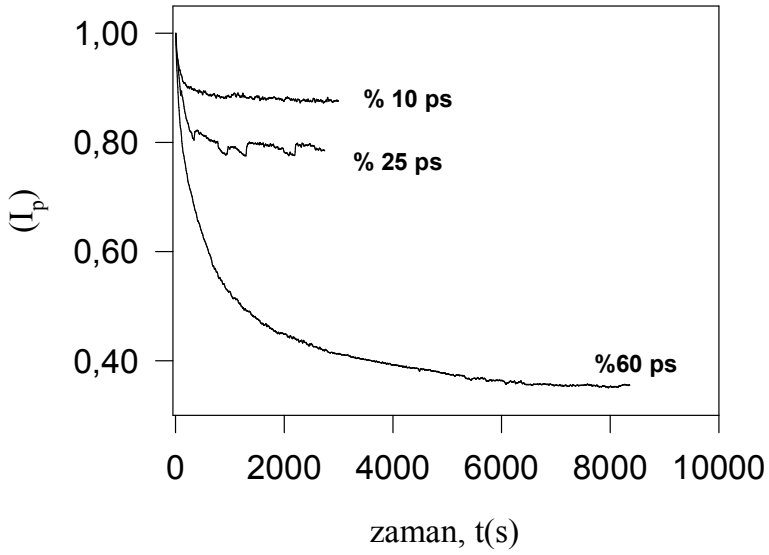
Polimer filmlere oksijen gibi küçük moleküllerin difüzyonunu açıklamak için Enscore ve diğerleri [65] tarafından geliştirilen ve Case I (Fickian, normal difüzyon) kinetiğini içeren bir model kullanılmıştır. Bu bölümde kullanılan filmlerin birbirleriyle özdeş olabilmeleri için Bölüm 5.5.2'de anlatıldığı gibi aynı şartlarda hazırlanmıştır.

Oksijen difüzyonu deneylerini takip etmek için, kararlı durum floresans ölçümleri, Perkin Elmer LS-50 spektrometresi kullanarak yapılmıştır. Uyarma ve emisyon yarık genişliklerinin her ikisi de 8 nm'de sabit tutulmuştur. Difüzyon deneyleri 1x1 cm kuvars tüp içerisinde gerçekleştirilmiştir. Filmler tüpün bir kenarına tutturulmuştur Başlangıçta filmlerin yüzeyinde mevcut durumda bulunan oksijenin arındırılması için film yüzeyine belirli bir basınç altında azot gazı verilerek filmler oksijenden arındırılmıştır. Daha sonra oksijenden arındırılan filme tekrar oksijenin girmesine izin verilmiştir. 345 nm dalgaboylu ışık ile uyarılan Piren'in 395 nm de bulunan floresans şiddetindeki (I_P) değişim, spektrometrenin "time drive" modu ile zamanın fonksiyonu olarak sürekli şekilde kaydedilmiştir ve bütün ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır.

Çalışmanın bu kısmında filmin içinde homojen bir şekilde dağıldığını kabul ettiğimiz floroforun (Piren) oksijen ile sönümlenmesi zamana bağlı olarak izlenmiştir. Difüzyon katsayıları (D) belirlemek için ise emisyon ışık şiddeti deneyin başından sonuna kadar zamana bağlı olarak izlenmiştir. Deney sonunda alınan zamana bağlı sönümleme verileri Stern-Volmer kinetiğine göre incelenmiş ve ışık şiddetinin zamana göre grafiği fit edilerek oksijen difüzyon katsayıları hesaplanmıştır.

6.2.1 PS/PNIPAM Kompozit filmlerine oksijen difüzyonu

Bu çalışmada kullanılan filmler daha önce film oluşum davranışlarıda incelenen ve floresans özellik gösteren Piren etiketli PS ve PNIPAM karışımından oluşan kompozit filmlerdir. Oksijen difüzyonuna kompozit filmi oluşturan polimerlerin oranlarının etkisini görmek için altı farklı PNIPAM/PS oranında % (95/5, 90/10, 85/15, 75/25, 60/40 ve 40/60) film hazırlanmıştır. Şekil 6.35'te oksijene maruz kalan farklı oranlarda PS içeren filmlerin floresans emisyon şiddetinin zamana bağlı grafiği görülmektedir. Grafikten de görüldüğü gibi oksijenin filme difüz etmesiyle birlikte Piren şiddeti düşmektedir. Burada PS oranı arttıkça difuzyon hızı azalmaktadır.



Şekil 6.35 : Piren'in Floresans şiddeti, I_p nin zamanla değişimi.

Konsantrasyon terimleri difüz olan madde miktarı cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$M = \int_{v} CdV \qquad \textbf{(6.10)}$$

Floresans içerikli malzemenin uyarılmış durumunun oksijen ile sönümlenmesini ifade etmek için kullanılan modelde, Bölüm 2.2.5 bahsedildiği gibi Crank tarafından Fick denklemlerinin belirli sınır koşulları altında çözülmesiyle elde edilen Denklem 2.33, Denklem 6.10'a yerleştirilip bir tabakanın hacmi üzerinden integre edilip çözüldüğünde aşağıdaki denklem elde edilir [126].

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(- \frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{d^2} \right) \qquad \textbf{(6.11)}$$

Burada M_t ve M_∞ sırasıyla belirli bir t anında ve sonsuzda düzlemsel tabakaya difüz olan madde miktarını göstermektedir. Deneylerimizde, filmlerin difüzyon davranışları I_p şiddeti takip edilerek izlenmektedir. I_p şiddetindeki değişim lateks filme giren oksijen konsantrasyonu (miktarı) ile orantılı olarak değiştiğinden madde miktarı ile floresans şiddeti orantılı olarak kabul edilmiştir:

$$M_t \propto I_P \quad , \quad M_\infty \propto I_{P\infty}$$

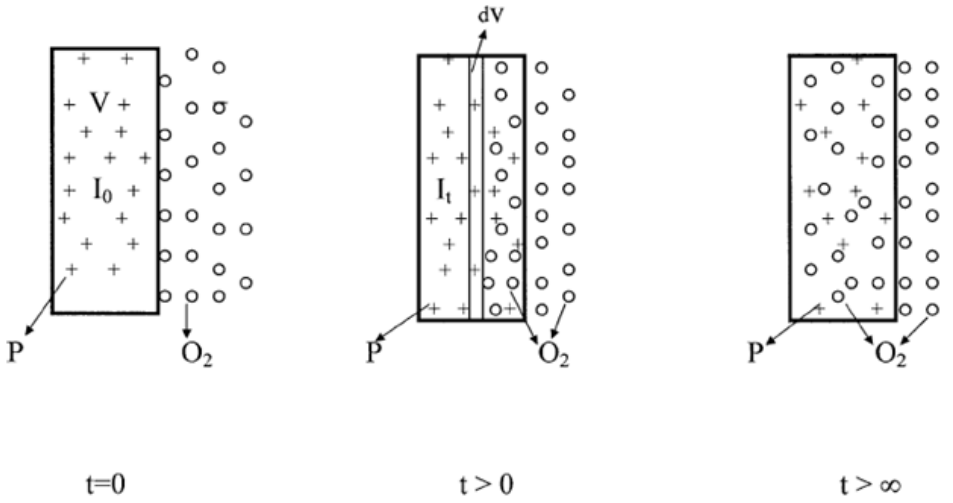
Bu çalışmada polimere oksijen difüzyonu incelenmiştir. Deney sonuçlarını yorumlayabilmek için Denklem 4.9, düşük sönümleme etkisi için $k_q\tau_0[O_2] \ll 1$ seriye genişletilebilir. Bu durumda denklemin yeni hali aşağıdaki gibi olur.

$$I \approx I_0 \left(1 - k_q \tau_0 [O_2]\right) \qquad \textbf{(6.12)}$$

Lateks filme O_2 difüzyonu boyunca, t zamanında O_2 molekülleriyle doldurulmuş bir hacimde P molekülleri sönüme uğrarlar. Bu durumda t zamanındaki P'nin şiddeti Denklem 6.12' nin hacim integralini aldıktan sonra aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$I_t = \frac{\int I dv}{\int dv} = I_0 - \frac{k_q \tau_0 I_0}{V} \int dv [O_2] \qquad \textbf{(6.13)}$$

Şekil 6.36'da görüldüğü gibi dv ve V kompozit filmin diferansiyel ve toplam hacmini göstermektedir.



Şekil 6.36 : Belirli zamanlardaki filme uygulanan oksijen difüzyonunu gösteen sembolik resim.

Denklem biraz daha düzenlendikten sonraki durumu ise aşağıda belirtilmiştir.

$$I_t = I_0\left(1 - k_q \frac{\tau_0}{V} O_2(t)\right) \qquad \textbf{(6.14)}$$

Burada $O_2(t) = \int dv[O_2]$ lateks filme t zamanındaki difüz eden toplam oksijen moleküllerinin miktarını göstermektedir. Burada $O_2(t)$ Denklem 3.21'deki M_t'ye karşılık gelir.

Denklem 6.11 n=0 için düzenlenip Denklem 6.14 ile birleştirilirse elde edilen denklem ise aşağıdaki gibi olur.

$$\frac{I_t}{I_0} = A + \frac{8C}{\pi^2}\exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{d^2}\right) \qquad \textbf{(6.15)}$$

Burada d film kalınlığını ve D ise difüzyon katsayısını göstermektedir. $C = \dfrac{k_q \tau_0 O_2(\infty)}{V}$ ve $A = 1 - C$. Burada$O_2(\infty)$ sonsuz zamanda lateks filme difüz eden oksijen moleküllerinin miktarını göstermektedir.

Burada k_q çift moleküllü sönüm sabitini, I_0 ve I_t söndürücü yok iken t=0 zamanındaki ve söndürücü varken t zamanındaki floresans şiddetlerini göstermektedirler.

Burada $k_q = pk_1$ dir. Burada p sönüm verimi olarak bilinir. Oksijen gibi iyi söndürücülerde bu verim değeri 1'e yakındır ve difüzyon ile sınırlı sönmede $k_q = k_1$ dir. Bu da ilk kez Smoluchowski tarafından ifade edilmiştir [135].

$$k_1 = 4\pi N R_c D \ (\text{L mol}^{-1}.\text{s}^{-1}) \quad \textbf{(6.16)}$$

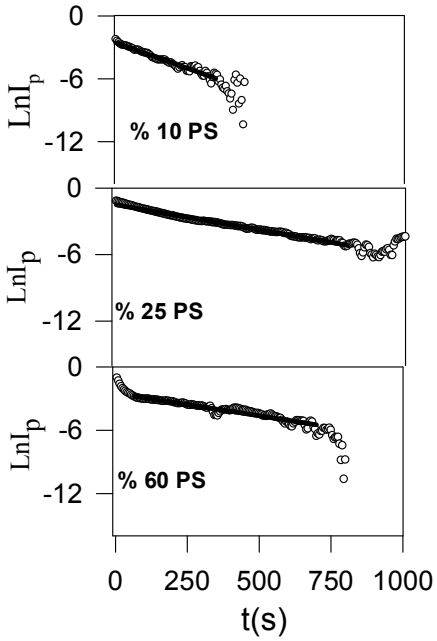
Burada R_c en yakın uzaklık ve genel olarak florofor yarıçapı R_F ve söndürücü yarıçapı R_Q nun toplamından oluşur. D difüzyon sabiti ($cm^2.s^{-1}$) ve karşılıklı difüzyon sabiti D_m ve söndürücü difüzyon sabiti D_Q nun toplamından oluşmaktadır.
D katsayıları, O_2 moleküllerinin polimer film içersine difüzlenme hızı ile ilişkilidir. Yani film içindeki boşluk sayısı ile ilgili bilgi verir. D_m ise moleküllerin karşılıklı difüzlenme katsayıları olarak bilinmektedir. Yani O_2 için D_m değeri: Piren durgun iken, O_2 hareketli ve Piren'e difüzleniyormuş gibi düşünülürken, Piren için D_m değeri: bu sefer sanki O_2 durgun ve Piren oksijen molekülüne difüzleniyormuş gibi düşünülür. Bizim durumumuzda Pirenler polimer zincirine etiketli ve difüzyon deneyi boyunca hareketsiz olduklarından, D_m sadece O_2 moleküllerinin difüzlenme katsayısıdır. Yani Piren molekülleri uyarılmış durumdayken difüzlenip onlarla çarpışmak suretiyle onun floresansının söndürmesini ifade etmektedir.
$N=N_a/1000$ [133] ve N_a avagadro sayısıdır. Buradan,

$$k_q = 4\pi N R_c D = 4\pi \frac{N_A}{1000}(R_F + R_Q)(D_M + D_Q) \quad \textbf{(6.17)}$$

Olarak yazılır. k_q söndürücü molekülün floresan molekülü ile karşılaştığında onu söndürmesi olasılığı olarak bilinmektedir. Eğer k_q artıyorsa veya büyükse her iki molekül arasındaki karşılaşmada floresans sönümün daha yüksek olması anlamı çıkmaktadır.

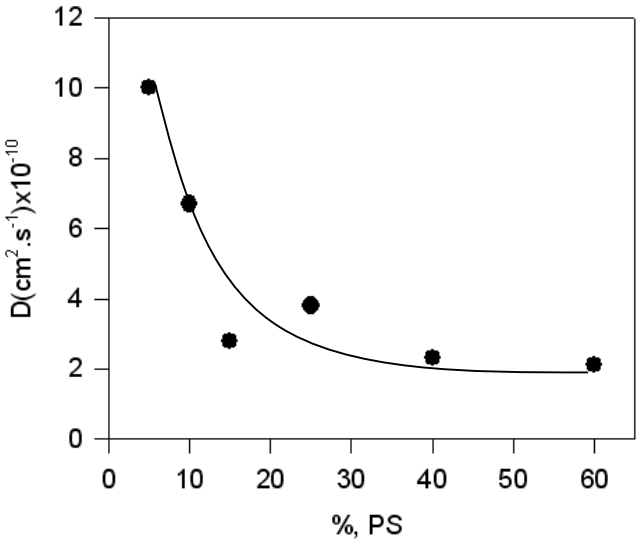
Denklem 6.15'in logaritması alınırsa aşağıdaki denklem elde edilir ve Şekil 6.37'ye fit edilerek grafiğin eğiminden difüzyon katsayıları hesaplanır.

$$Ln(\frac{I_t}{I_0} - A) = Ln(\frac{8C}{\pi^2}) - \frac{D\pi^2}{d^2}t \quad \textbf{(6.18)}$$



Şekil 6.37 : Normalize edilmiş floresans şiddetin doğal logaritmasının, zamanla değişimi.

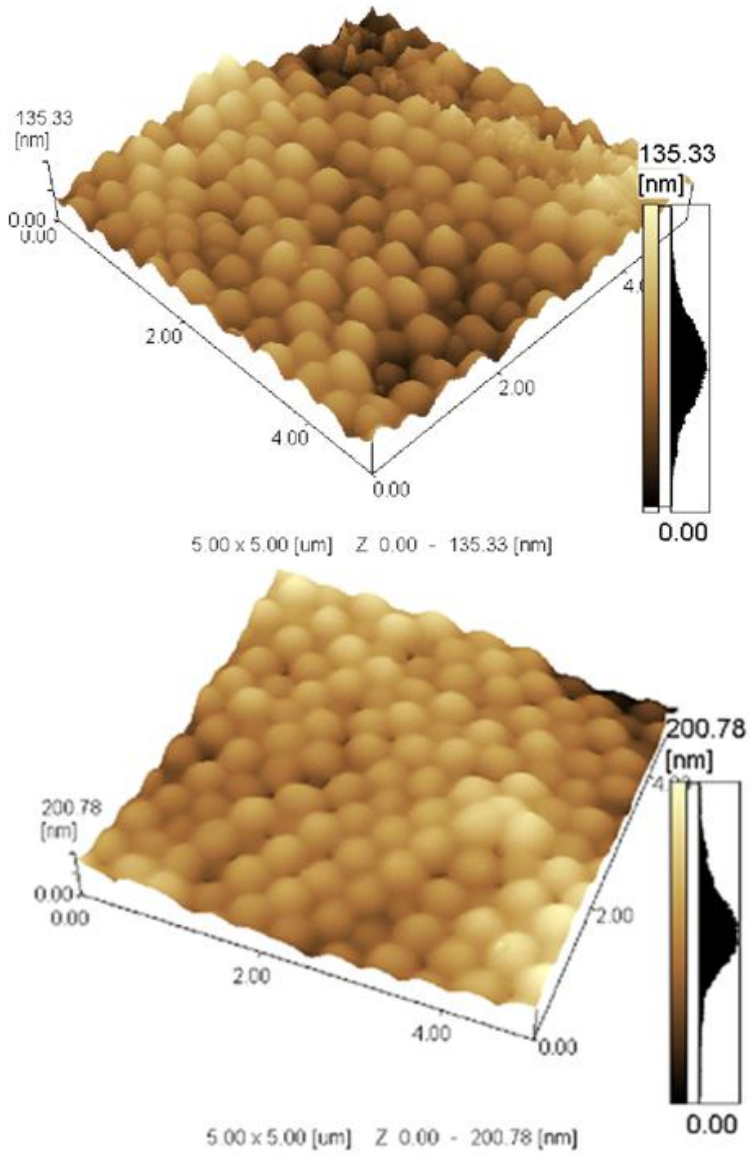
Şekil 6.37'ye bakıldığında kompozit film içindeki PS miktarının artması eğimlerin dolayısıyla difüzyon katsayılarının azalmasına neden olmaktadır. Kompozit film içindeki PS miktarına bağlı olarak difüzyon katsayılarının azalması Şekil 6.38'de görülmektedir.



Şekil 6.38 : Difüzyon katsayılarının PS konsantrasyonuna göre değişimi.

PS miktarının artmasıyla difüzyon katsayılarının giderek azalması, kompozit filme PS eklendikçe filmin homojenliğinin artmasıdır. Bu durum Şekil 6.39'da açıkça

görülmektedir. Bu şekle baktığımızda PS parçacıkları filme eklendikçe boşlukları doldurarak filmin boşluklu yapısını azaltmıştır. Boşluklu yapının azalması sonucunda ise oksijen difüzyonu azalarak difüzyon katsayısının küçülmesine neden olmuştur.



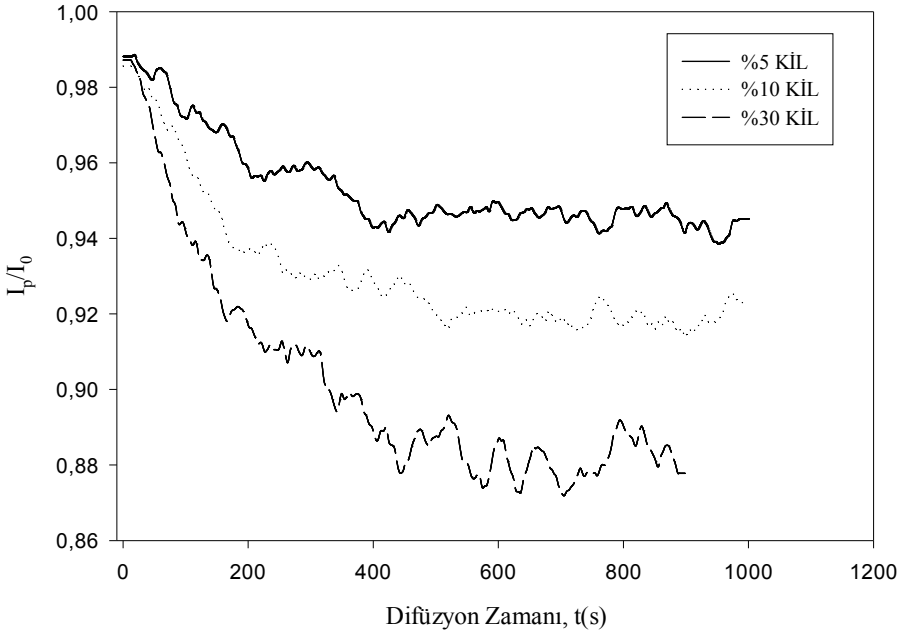
Şekil 6.39 : (a) Saf PNIPAM filmi (b) %10 PS katkılı PS/PNIPAM kompozit filmi.

6.2.2 PS/KİL Kompozit filmlerine oksijen difüzyonunun incelenmesi

Bu çalışmada floresans tekniği kullanılarak, değişik oranlarda MNaLB(kil) ve Piren etiketli polistren (PS) karışımından hazırlanan kompozit MNaLB/PS filmlerine oksijen difüzyonu incelenmiştir[136]. Bölüm 5.5.2'de anlatıldığı gibi oda

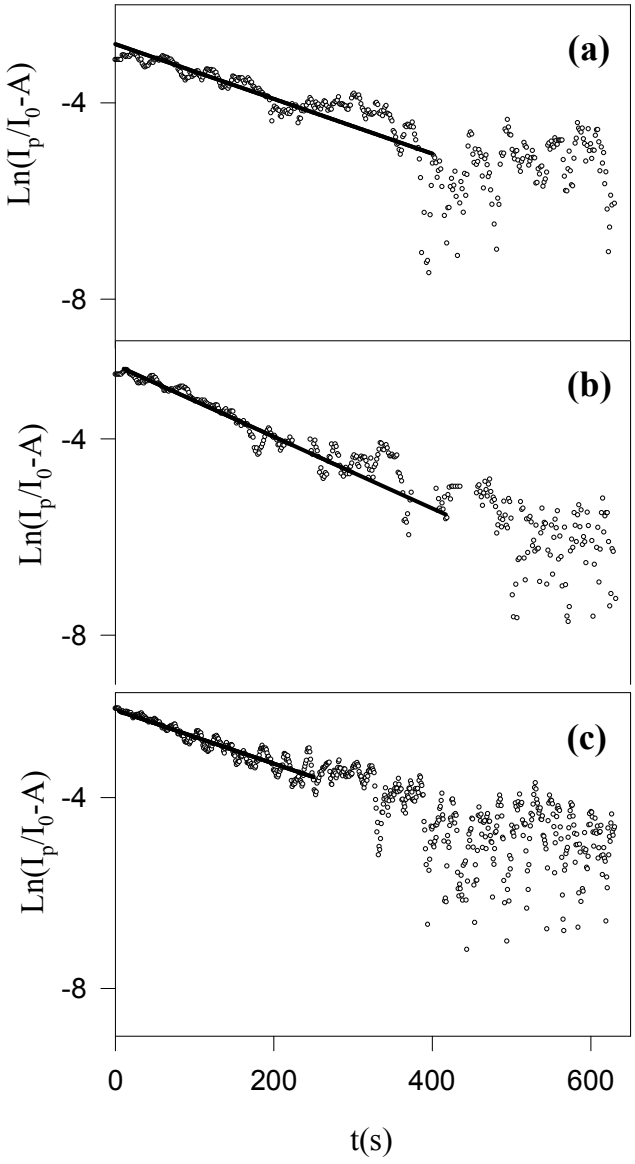
sıcaklığında hazırlanan filmler PS'nin cam geçiş sıcaklığı üzerinde 200 ^{o}C'de ve 10 dakika boyunca ısıl işlem sürecine tabi tutulmuştur. Oksijen difüzyonuna kil etkisini görmek için yedi farklı kil konsantrasyonunda % (0, 5, 10, 20, 30, 50 ve 60) film hazırlanmıştır.

Oksijene maruz kalan kompozit filmlerinden alınan floresans emisyon şiddetlerinin zamana karşı çizilmiş eğrileri Şekil 6.40'da görülmektedir.



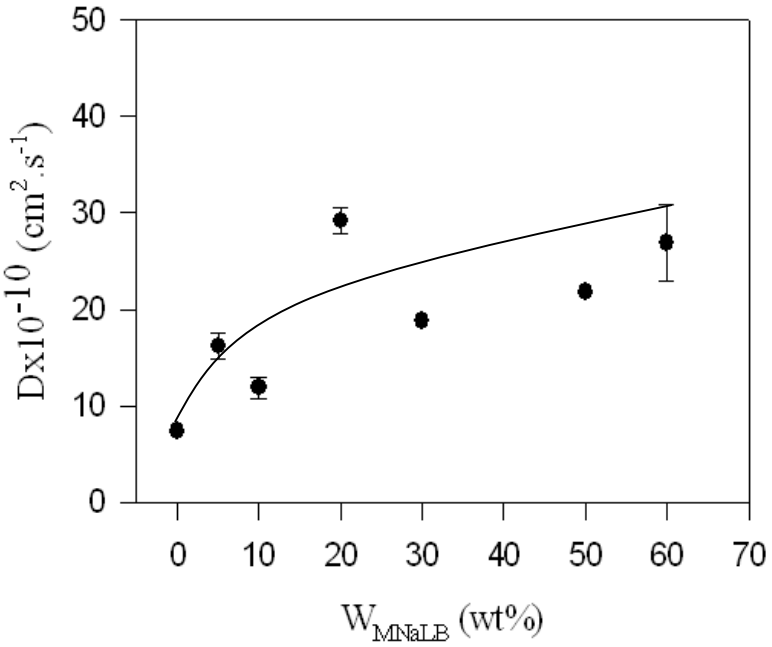
Şekil 6.40 : Normalize edilmiş floresans şiddetinin zamanla değişimi.

Şekil 6.40'dan görüldüğü gibi, düzlemsel filme difüz eden oksijen sebebiyle, Denklem 4.9'a göre Piren nin emisyon şiddeti düşmektedir. Oksijen filme difüz edip, filmde bir denge oluştuğunda şiddet de satürasyona ulaşmaktadır.



Şekil 6.41 : Normalize floresans şiddetin doğal logaritmasının, oksijen difüzyon zamanına göre değişimi.

Şekil 6.41 (a), (b) ve (c)'de farklı konsantrasyonlarda MNaLB içeren lateks filmlerde $Ln(I_P/I_0\text{-}A)$'nin difüzyon zamanına göre değişimi görülmektedir. Bu grafikteki verilerin Deklem 6.18'e göre fit dilmesiyle difüzyon katsayıları hesaplanmış ve her örnek için beş kez ölçüm alınmıştır.



Şekil 6.42 : Difüzyon katsayılarının % MNaLB oranına göre grafiği.

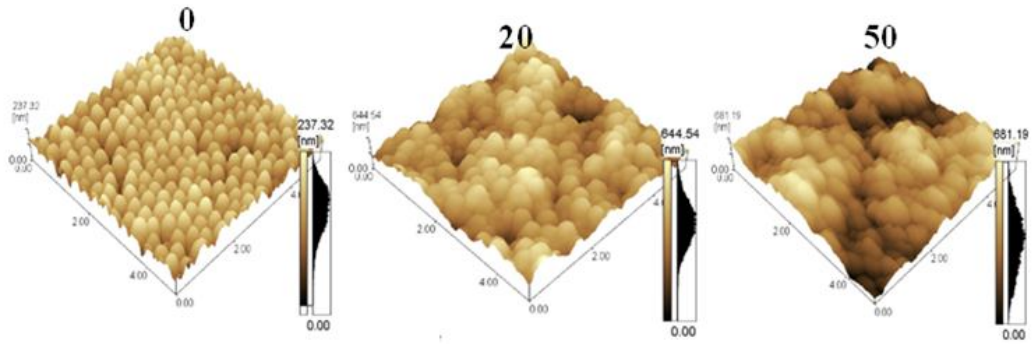
Şekil 6.42'de tüm MNaLB/PS kompozit filmleri için W_{MNaLB} (% wt) karşı D değerlerinin grafikleri verilmiştir. Difüzyon katsayılarının fit sonucu hesaplanan sayısal değerleri ise Çizelge 6.4'te verilmiştir.

Çizelge 6.4 : Deneysel olarak hesaplanan Difüzyon katsayıları (D) ve film kalınlıkları (d).

MNaLB (wt%)	**d (μm)**	**$Dx10^{-10}$ ($cm^2.s^{-1}$)**
0	10.0	7.4±0.13
5	14.6	16.2±1.37
10	12,0	11.9±1.12
20	16.2	29.2±1.29
30	15.1	18.8±0.01
50	15.8	21.8±0.08
60	13.4	26.9±3.96

Şekil 6.42 ve Çizelge 6.4'te açıkça görüldüğü gibi kompozit filmlere oksijen difüzyonu, kompozit yapı içindeki MNaLB oranı arttıkça artmaktadır. Difüzyon katsayıları (D), MNaLB oranının artmasıyla birlikte $7.4x10^{-10}$'den $26.9x10^{-10}$ cm^2s^{-1}'e kadar değişmektedir. MNaLB oranınındaki artışa bağlı olarak D değerlerindeki yükselme kompozit filmin içindeki boşlukların varlığına dayandırılabilir. PS latise MNaLB eklenmesi, PS'nin sürekli yapıda film oluşturamamasına sebep olmaktadır.

Bu homojen yapının bozulması ile kompozit film yapısında boşluklar oluşmaktadır. Şekil 6.43'de verilen AFM resimlerine baktığımızda bu durum açıkça görülmektedir. % 50 MNaLB oranında kompozit film yapısı saf PS filminin yapısına göre oldukça boşlukludur. MNaLB oranı artmasıyla artan boşluklu yapıda oksijen, film içine kolayca girmekte ve difüzyon katsayıları da büyümektedir.

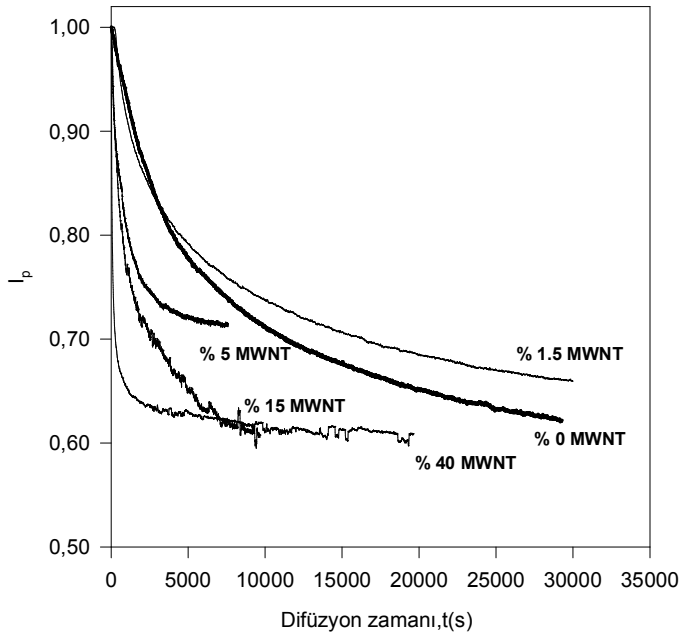


Şekil 6.43 : % 0-20-50 kil katkılı PS/KİL filmlerin ısıtılmadan önceki çekilmiş AFM resimleri.

6.2.3 PS/MWNT Kompozit filmine oksijen difüzyonu

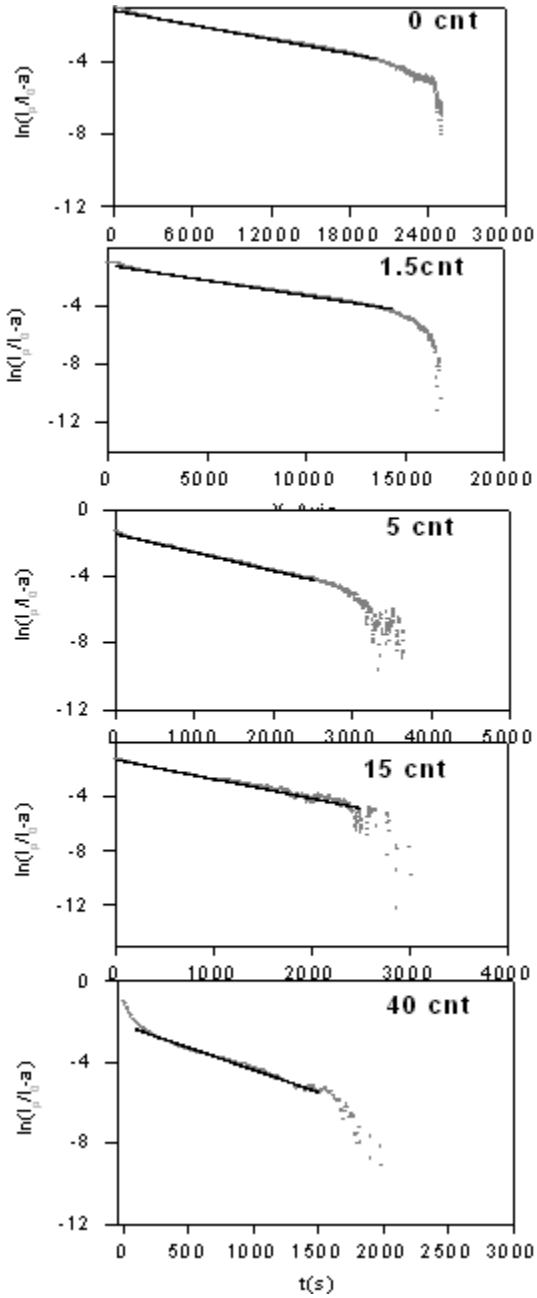
Bu çalışmada floresans tekniği kullanılarak, değişik oranlarda MWNT ve Piren etiketli PS karışımından hazırlanan kompozit MWNT/PS filmlerine oksijen difüzyonu incelenmiştir. Yedi farklı MWNT konsantrasyonunda % (0, 1.5, 3, 5, 10, 15 ve 40) hazırlanan kompozit filmlerin kalınlıkları 2 - 4 μm arasında değişmektedir. Oda sıcaklığında hazırlanan bu filmler daha sonra PS'nin cam geçiş sıcaklığı üzerinde 170^{o}C'de ve 10 dakika boyunca ısıl işlem sürecine tabi tutulmuşlardır.

Oksijene maruz kalan kompozit filmlerden alınan floresans emisyon şiddetlerinin zamana karşı çizilmiş eğrileri Şekil 6.44'de görülmektedir. Oksijen filme difüz edip, filmde bir denge oluştuğunda şiddet de satürasyona ulaşmaktadır



Şekil 6.44 : Floresans şiddetinin zamanla değişimi.

Şekil 6.45'de farklı konsantrasyon oranlarındaki MWNT'ye sahip lateks filmleri için $Ln(I_t/I_0-A)$'nin difüzyon zamanına göre çizilmiş grafikleri görülmektedir. Bu grafiklerdeki lineer bölgelerin Denklem 6.18'e göre fit edilmesiyle difüzyon katsayıları hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 6.5'te verilmiştir. Oksijen difüzyon katsayıları, D Denklem 6.18 kullanılarak elde edilmiştir.

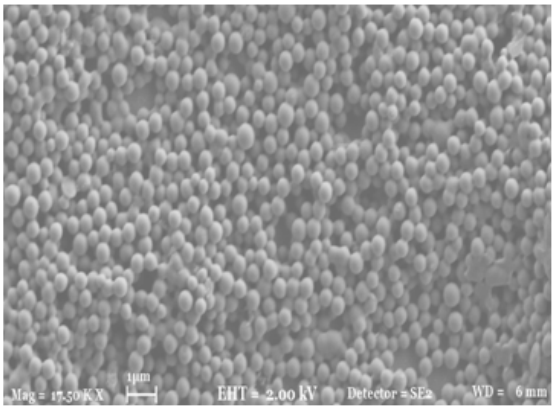


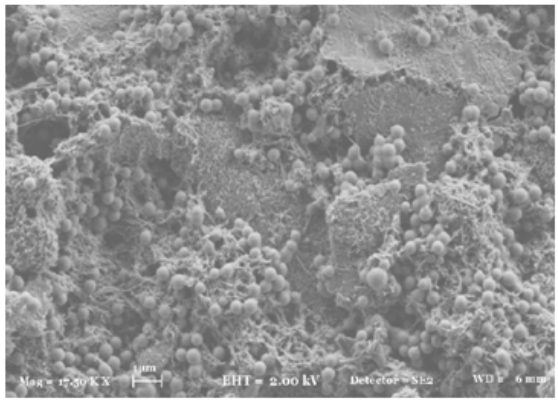
Şekil 6.45 : Normalize edilmiş floresans şiddetin doğal logaritmasının, zamanla değişimi.

Çizelge 6.5 : Deneysel olarak hesaplanan Difüzyon katsayıları, (D), film kalınlıkları (d) ve sönümleme sabitleri, k_q

MWNT (wt %)	**d (μm)**	**$Dx10^{-12}$ ($cm^2.s^{-1}$)**
0	2.38	1.1±0.06
1.5	2.81	1.6±0.05
3	4.16	9.3±0.47
5	5.45	32.8±0.2
10	4.76	28.5±2.2
15	3.38	19.7±1.6
40	4.08	41.3±2.9

Bu çalışmada her örnek için üç kez ölçüm alınmıştır ve Çizelge 6.5'de hata oranlarının kabul edilebilir limitlerde olduğu görülmektedir. Bu çizelgeye baktığımızda oksijenin difüzyon katsayıları film içindeki MWNT oranının artmasıyla artmaktadır. MWNT oranınındaki artışa bağlı olarak D değerlerindeki yükselme, kompozit filmin içindeki boşluklu yapının artmasından kaynaklanmaktadır. MWNT'ler uzun silindir yapıda oldukları için hazırlanan PS-MWNT kompozit filmlerinde boşluklar oluşmaktadır. Şekil 6.46'daki kompozit filmlerin SEM resimleri de bu durumu desteklemektedir. Bu şekilde saf haldeki PS filmin %0 ve % 40 MWNT katkılı filmlerin SEM resmi görülmektedir. Bu resimden de görüldüğü gibi kompozit filme MWNT eklenmesiyle birlikte homojen film oluşumu tamamlanamamakta ve boşluklar oluşmaktadır. Oluşan bu boşluklardan oksijen rahatlıkla film içerisine difüzlenmekte ve floresansın kolayca sönümlenmesine neden olmaktadır.





Şekil 6.46 : (a)% 0 MWNT katkılı PS-MWNT filminin SEM resmi (b) % 40 MWNT katkılı PS-MWNT filminin SEM resmi.

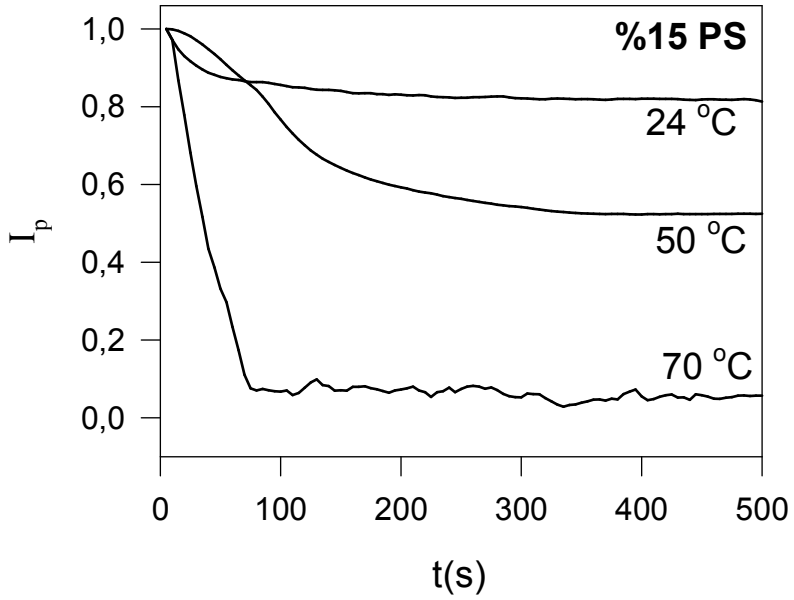
6.3 Kompozit Filmlerin Oksijen Difüzyonuna Sıcaklık Etkisi

Bu bölümde Bölüm 6.2'de difüzyon özellikleri tartışılan üç farklı kompozit film (PS/PNIPAM, PS/MNaLB, PS/MWNT) sisteminin difüzyon özelliklerine sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Çalışılan sıcaklık aralığı 24-70^{o}C'dir ve filmler Bölüm 5.5.2'de anlatılan yönteme göre hazırlanmıştır.

6.3.1 PS/PNIPAM Kompozit filmlerin oksijen difüzyonuna sıcaklığın etkisi

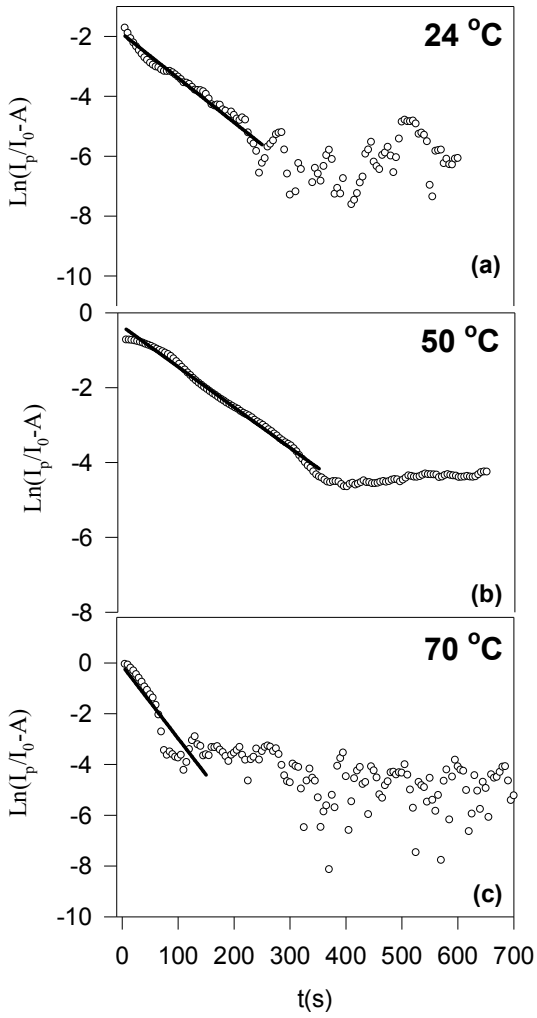
Bölüm 6.2.1'de değişen PS/PNIPAM oranlarına göre oksijenin kompozit filme olan difüzyonu incelenmişti. Bu bölümde ise kompozit filme oksijen difüzyonunun sıcaklığa bağlı olarak değişimi üç farklı PS konsantrasyonu % (5, 15 ve 40) için ayrıca incelenmiştir.

Şekil 6.47'de %15 PS katkılı filmin normalize edilmiş Piren şiddetinin belirlenmiş sıcaklıklarda zamana karşı nasıl değiştiği görülmektedir.



Şekil 6.47 : Normalize edilmiş Floresans şiddetinin sıcaklığa bağlı olarak zamanla değişimi.

Şekil 6.47'de görüldüğü gibi Piren'nin emisyon şiddeti her sıcaklık için zamanla azalmaktadır. Azalma miktarının yüksek sıcaklıklarda daha fazla olduğu yine bu şekilden görülmektedir. Bunun sebeplerinden biri sıcaklığın artmasıyla (özellikle bu sıcaklık aralığında) filmdeki gözenekliliğin daha da artmasının sonucunda film içine daha fazla miktarda O_2'nin girmesidir. O_2 miktarının artmasıyla Piren'in floresansı daha fazla sönümlenmektedir. Diğer bir sebep ise sıcaklığın artmasıyla birlikte O_2 moleküllerinin mobilitelerinin artarak uyarılmış durumdaki Piren molekülleri ile etkileşme olasılığının yükselmesidir. Etkileşme olasılığının artmasıyla O_2 molekülleri uyarılmış durumdaki Piren moleküllerinin ışımasız geçiş yaparak floresans şiddetlerinin sönümlenmesine neden olmaktadırlar.



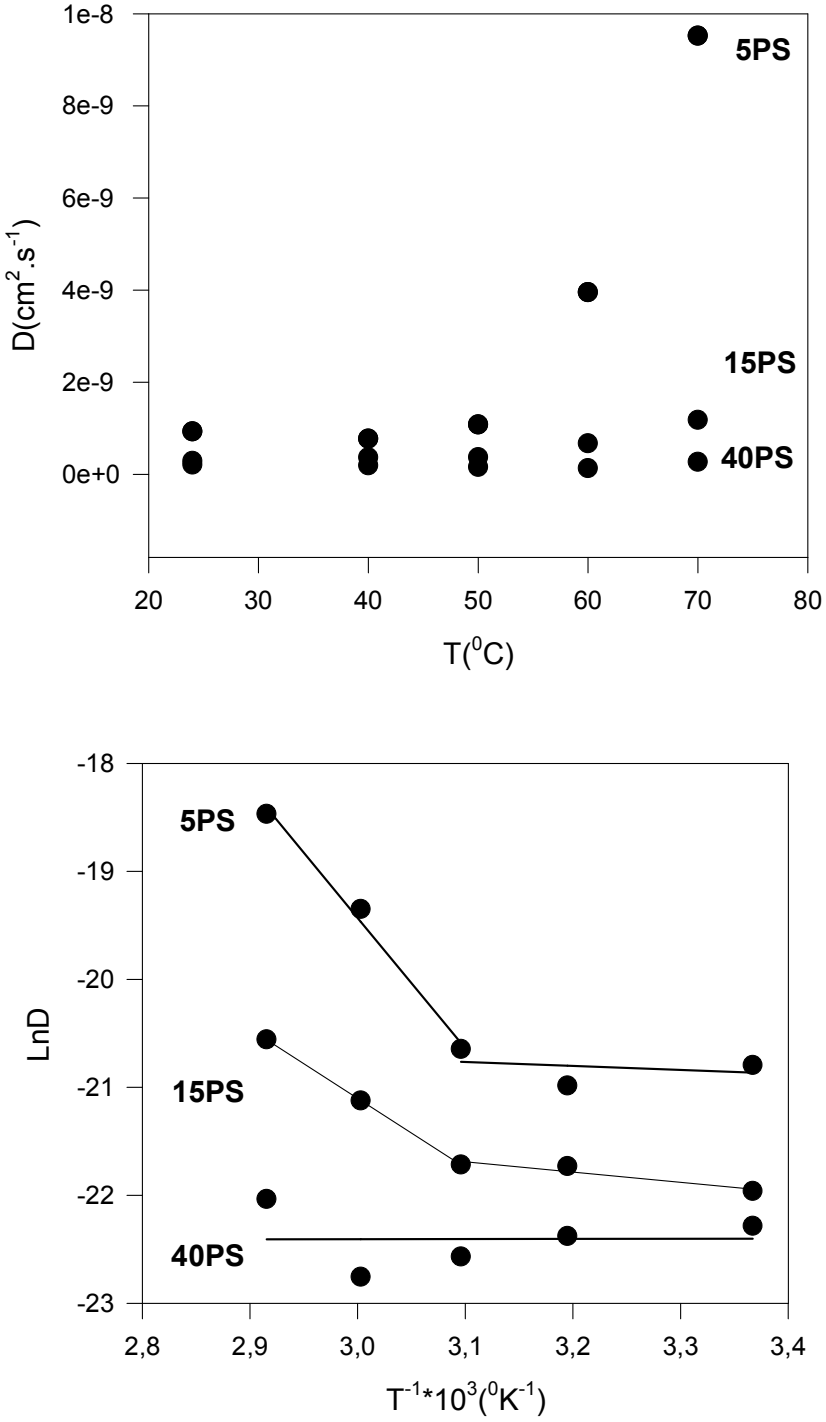
Şekil 6.48 : Floresans şiddetinin doğal logaritmasının (a) 24 ^{o}C, (b) 50 ^{o}C ve (c) 70 ^{o}C de zamanla değişimi

D difüzyon katsayıları Şekil 6.48'de verilen grafiklerin eğimlerinden hesaplanmış ve hesaplanan değerler değişen PS oranları ve sıcaklığa göre Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.6 : Deneysel olarak hesaplanan difüzyon katsayıları(D)**..**

Dx10^{-10}(cm^2.s^{-1})			
T(^{0}C)	**5**	**15**	**40**
24	9.3 ± 0.5	2.9 ± 0.5	2.1 ± 0.1
40	7.7 ± 0.07	3.7 ± 0.2	1.9 ± 0.01
50	10.8 ± 0.5	3.7 ± 0.1	1.6 ± 0.02
60	39.5 ± 0.4	6.7 ± 0.2	1.3 ± 0.2
70	95.2 ± 2.4	11.8 ± 0.3	2.7 ± 0.1

Şekil 6.49'(a) da ise D değerlerinin sıcaklığa göre üç farklı PS konsantrasyonu için grafiği çizilmiştir.



Şekil 6.49 : (a) Difüzyon katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimi.(b) Çizelge 6.6'daki Difüzyon katsayılarının logaritmasının T^{-1} göre çizilmiş eğrilerinden elde edilen eğimler.

Çizelge 6.6 ve Şekil 6.49 beraber değerlendirildiğinde şu sonuçlar çıkarılabilir: i) Sıcaklık arttıkça difüzyon daha fazla olmaktadır. Bunun en önemli sebebi çalışılan sıcaklık aralığında filmlerdeki boşluklu yapının sıcaklıkla artmasıdır. Boşluklu yapının artması ile birlikte difüzyonda artmaktadır. ii) PS miktarı arttıkça difüzyon azalmaktadır. PS miktarı arttıkça film daha yoğun daha az boşluklu biryapı haline gelmektedir (Şekil 6.49). Tersine PS miktarı azaldıkça da film daha boşluklu bir yapıya dönüşmektedir. Bu boşluklu yapıda sıcaklık değişiminde gözlemlendiği gibi difüzyon artmaktadır. iii) %5 ve % 15 PS katkı oranı için kompozit filme oksijen difüzyonu iki aşamalı olarak gerçekleşmektedir. Belirli bir sıcaklığa kadar (60 ^{o}C) difüzyon katsayısında hafif bir artış görülürken (birinci aşama) daha yüksek sıcaklıklarda (ikinci aşama) artış oranı daha fazla olmaktadır. Bunun en önemli sebebi kompozit filmlerin boşluklu yapılarının belli bir sıcaklığa kadar (yaklaşık 60-70 ^{o}C arası) daha belirgin hale gelmesi ve bu boşluklardan fazla miktarda oksijenin filme difüzyon yoluyla girmesidir. Bu sonuç Bölüm 6.1.2'de kompozit filmlerin film oluşum mekanizmaları üzerine yapılan foton geçirgenliği deneyleri ile ortaya konulmuştur. Önceki çalışmalarda kompozit filmlerden alınan foton geçirgenliği bu sıcaklığa doğru azalmaktaydı. Bunun en önemli sebebi filmlerde boşluklu yapının belirginleşerek ışığın saçılmasına neden olmasıdır. İkinci aşamadaki daha hızlı artış ise sıcaklık etkisiyle yerdeğiştiren küresel parçacıklar arasındaki boşlukların sayısında ve boyutlarında belirli bir sıcaklıktan sonra daha belirgin bir artıştan kaynaklanmaktadır. Bu artışa ilave olarak oksijen moleküllerinin mobiliteleri sıcaklık artışıyla daha da artarak bu boşluklardan daha fazla girerek difüzyonun daha fazla olmasına neden olmaktadırlar.

Oksijen moleküllerinin kompozit film içindeki boşluklardan içeriye difüz edebilmesi için gerekli olan minimum enerji miktarını belirlemek amacıyla Arrhenius teoremi kullanılmıştır. Bu teoriye göre moleküllerin bir ortamdan başka bir ortama difüzyonu sürecindeki difüzyon katsayısı sıcaklığa bağlı olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_D}{k_B T}\right) \qquad \textbf{(6.19)}$$

Burada k_B Boltzman sabitini, D_0 eksponansiyel sabitini, T sıcaklığı ve ΔE_D ise aktivayon enerjisini göstermektedir. Aktivasyon enerjisi Şekil 6.48 (b)'de verilen grafiklerin eğiminden hesaplanmıştır ve sonuçlar Çizelge 6.7'de verilmiştir.

Çizelge 6.7 : Deneysel olarak hesaplanan aktivasyon enerjileri**.**

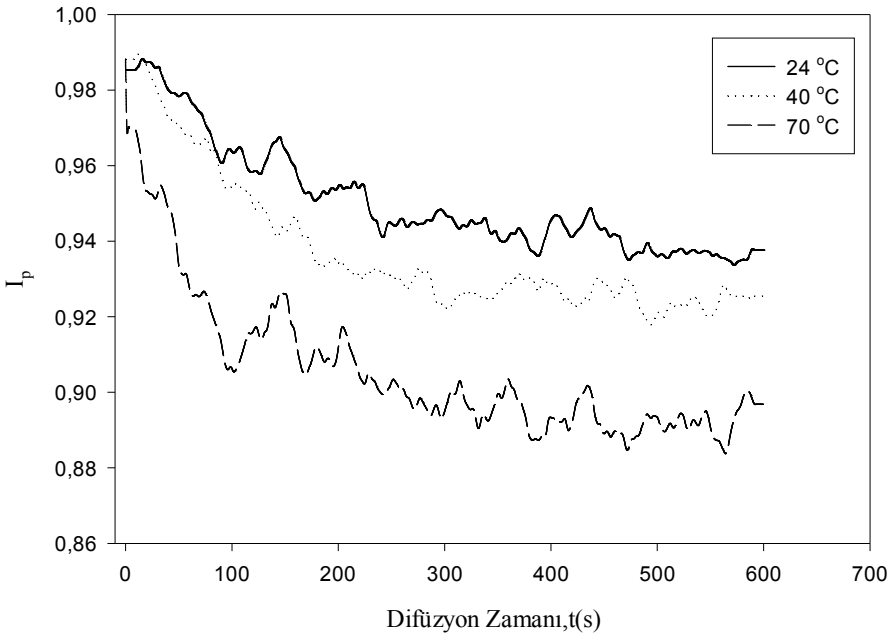
W_{PS} (%)	5(2.KISIM)	5(1.KISIM)	15	40
ΔE_D (kJ.mol^{-1})	100	17	24	0.1

Burada aktivayon enerjisi PS oranının artmasıyla birlikte azalmıştır. Bir başka ifadeyle gözenekli bölgeye oksijen difüzyonu için ihtiyaç duyulan enerji homojen bölgeye oksijen difüzyonu için ihtiyaç duyulan enerjiden çok daha az olmaktadır. Bu sonuçlar daha önce difüzyon katsayıları ile ilgili paragrafta tartıştığımız sonuçlarla uyum içindedir.

6.3.2 PS/KİL Kompozit filmlerin oksijen difüzyonuna sıcaklık etkisi

Bu çalışmada kompozit filme oksijen difüzyon değişimini sıcaklığa bağlı olarak üç farklı kil konsantrasyonu % (0, 5 ve 20) için incelenmiştir [137].

Şekil 6.50'de %5 kil katkılı filmin normalize edilmiş Piren şiddetinin belirlenmiş sıcaklıklarda zamana karşı değişimi görülmektedir.

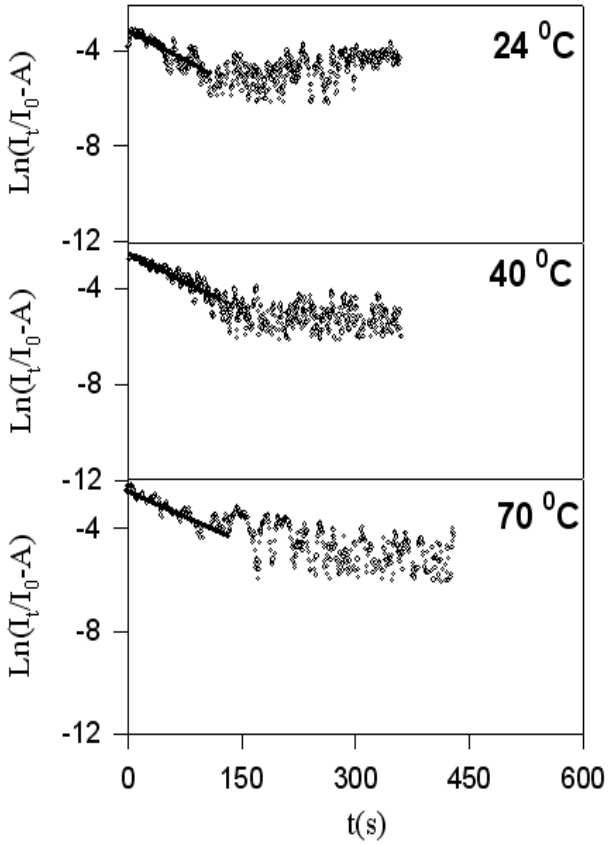


Şekil 6.50 : Normalize edilmiş Floresans şiddetinin sıcaklığa bağlı olarak zamanla değişimi.

Şekilden de görüldüğü gibi Piren'in emisyon şiddeti her sıcaklık için zamanla azalmaktadır. Bu düşüş yüksek sıcaklıklarda daha fazla olmaktadır yani O_2 moleküllerinin uyarılmış durumdaki Piren moleküllerini sıcaklığın artmasıyla birlikte daha fazla sönümlemektedir. Bunun en önemli sebebi sıcaklığın yükselmesiyle ortamdaki tüm moleküllerin kinetik enerjilerinin büyümesi ve bunun sonucu olarak

Piren molekülerine ulaşan O_2 moleküllerinin sayısının ve Piren-O_2 çarpışma olasılığının artmasıdır. Denge durumunda oksijenin filme difüzyonunun tamamlanmasıyla birlikte bütün eğriler satüre olmuşlardır.

Şekil 6.51 (a), (b) ve (c)'de ise yine %5 kil oranına sahip film için $Ln(I_t/I_0-A)$'nın sıcaklığa göre değişiminin grafiği görülmektedir. Önceki çalışmalarda yapıldığı gibi D difüzyon katsayıları bu grafiklerin başlangıç zamanlarındaki eğimlerinden hesaplanmış ve hesaplanan veriler Çizelge 6.8'de verilmiştir. Bütün filmler için ölçümler 3 ya da 5 kez tekrarlanmıştır.

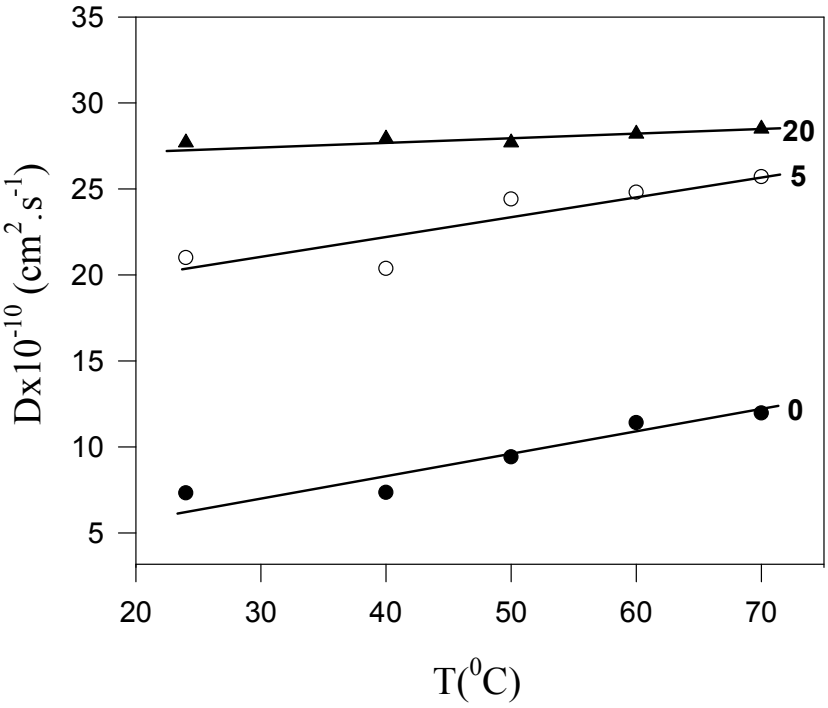


Şekil 6.51 : Floresans şiddetinin doğal logaritmasının (a) 24 ^oC, (b) 40 ^oC ve (c) 70 ^oC de zamanla değişimi.

Çizelge 6.8 : Deneysel olarak hesaplanan Difüzyon katsaıları (D).

	$Dx10^{-10}$ ($cm^2.s^{-1}$)		
T(^{0}C)	**0**	**5**	**20**
24	7,3	21,0	27,7
40	7,4	20,4	27,9
50	9,4	24,4	27,7
60	11,4	24,8	28,2
70	12,0	25,7	28,5

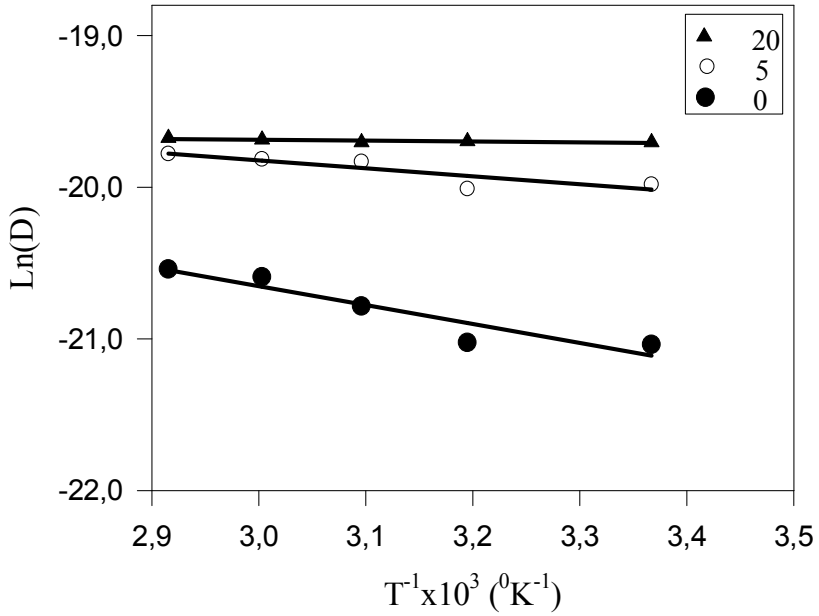
Şekil 6.52'de D değerlerinin sıcaklığa göre üç farklı kil konsantrasyonu için grafiği çizilmiştir.



Şekil 6.52 : Difüzyon katsayılarının % 0, 5 ve % 20 MNaLB katkısı için sıcaklığa göre değişim grafiği.

Şekil 6.52'de görüldüğü gibi D difüzyon katsayıları hem sıcaklığa hem de film içindeki MNaLB Konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Butün kompozit filmlerde sıcaklığın artmasıyla birlikte D difüzyon katsayılarıda artış göstermektedir. %0 ve %5 kil katkısı için bu artış %20 kil katkısındaki difüzyon katsayısına göre çok daha fazla olmaktadır.

Çizelge 6.8 ve Şekil 6.52 beraber değerlendirildiğinde sıcaklığın artmasıyla difüzyonun daha fazla olduğu görülmektedir. Bunun en önemli sebebi çalışılan sıcaklık aralığında filmlerdeki boşluklu yapının sıcaklıkla artmasıdır. Boşluklu yapının artması ile birlikte difüzyonda artmaktadır. Aynı zamanda kil miktarı arttıkça PS/KİL filmlerinin içinde polistrenin iyi bir şekilde dağılamamasından dolayı homojen sürekli bir film oluşamamaktadır. Bu durum Şekil 6.25'de verilen AFM resimlerinde de görülmektedir. Homojen yapının tam olarak sağlanamaması sonucu film yapısı içinde boşlukların meydana gelmekte ve bu boşluklar kil miktarı ile artmaktadır. Film içindeki boşlukların artması ise Çizelge 6.8'den de açıkça görüldüğü gibi oksijen difüzyonunu hızlandırmaktadır.



Şekil 6.53 : Çizelge 6.8'deki Difüzyon katsayılarının logaritmasının T^{-1} göre çizilmiş eğrilerinden elde edilen eğimler.

Önceki bölümde de bahsedildiği gibi oksijen moleküllerinin kompozit film içindeki boşluklardan içeriye difüz edebilmesi için gerekli olan minimum enerji miktarını belirlemek amacıyla Denklem 6.19'da verilen Arrhenius teoremi kullanılmıştır. Aktivasyon enerjisi Şekil 6.53'de verilen grafiklerin eğiminden hesaplanmıştır ve sonuçlar Çizelge 6.9'da verilmiştir.

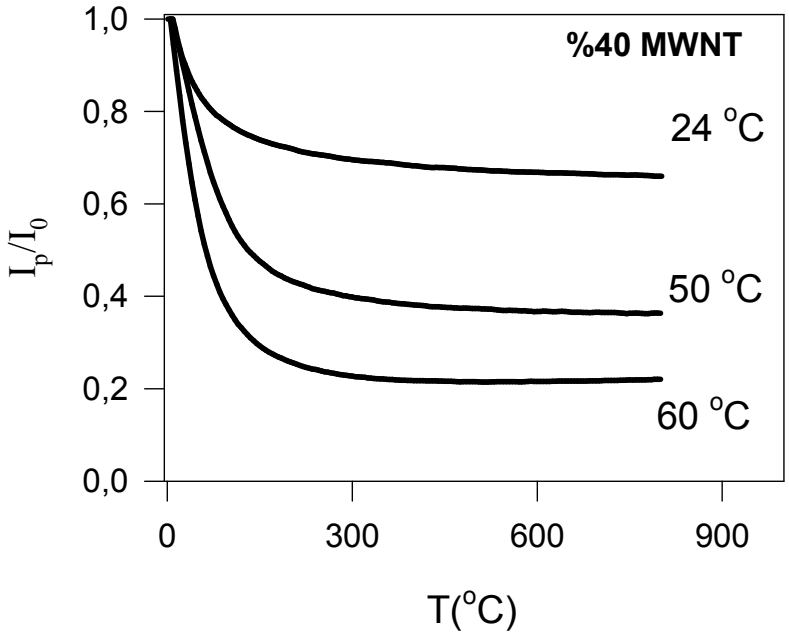
Çizelge 6.9 : Deneysel olarak hesaplanan Aktivasyon enerjileri**.**

W_{MNaLB} (wt%)	**0**	**5**	**20**
ΔE_D (kJ.mol^{-1})	10.2	4.3	0.5

Burada aktivayon enerjisi kil oranının artmasıyla birlikte azalmıştır. Bir başka ifadeyle PS filmine kil eklenmesiyle oluşan boşluklu yapıdaki kompozit filmlere oksijen difüzyonu için ihtiyaç duyulan enerji azalmakta, dolayısıyla oksijen difüzyonu daha hızlı olmktadır.

6.3.3 PS/MWNT Kompozit filmlerin oksijen difüzyonuna sıcaklık etkisi

Bu çalışmada kompozit filme oksijen difüzyon değişimini sıcaklığa bağlı olarak üç farklı MWNT konsantrasyonu % (3, 15 ve 40) için incelenmiştir.
Şekil 6.54'de %40 MWNT katkılı film için normalize edilmiş Piren şiddetinin belli sıcaklıklarda zamana karşı nasıl değiştiği görülmektedir.

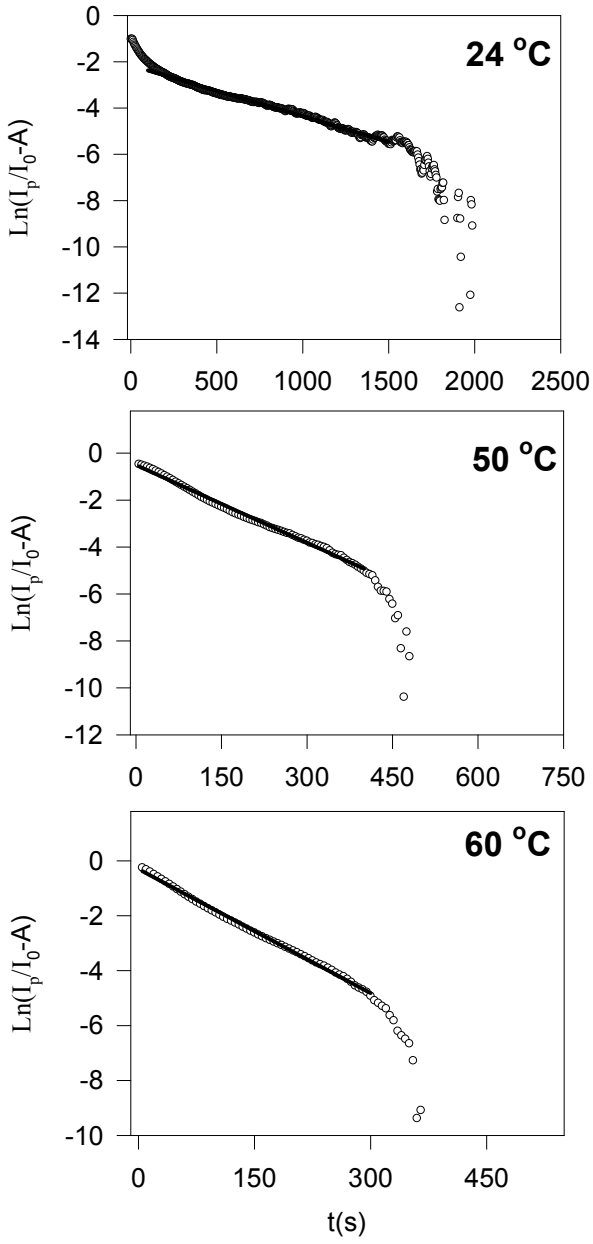


Şekil 6.54 : Normalize edilmiş Piren emisyon şiddetinin sıcaklığa bağlı olarak zamanla değişimi.

Şekil 6.54'ten de görüldüğü gibi Piren'in emisyon şiddeti her sıcaklık için zamanla azalmakta ve bir müddet sonra satürasyona gitmektedir. Bu düşüş yüksek sıcaklıklarda daha önceden de gözlemlendiği gibi daha fazla olmaktadır. Çünkü sıcaklığın artmasıyla O_2 moleküllerinin kinetik enerjileri, dolayısıyla Piren molekülleri ile etkileşme olasılığı artmaktadır. Etkileşme olasılığının artmasıyla uyarılmış durumdaki Piren moleküllerinin sönümlenme olasılığı da artmaktadır.

Şekil 6.55 (a), (b) ve (c)'de ise yine %40 MWNT oranına sahip film için $Ln(I_t/I_0-A)$'nın sıcaklığa göre değişiminin grafiği görülmektedir. Önceki çalışmalarda yapıldığı gibi D difüzyon katsayıları bu grafiklerin başlangıç zamanlarındaki

eğimlerinden hesaplanmış ve hesaplanan veriler Çizelge 6.10'da verilmiştir. Bütün filmler için ölçümler 3-4 kez tekrarlanmıştır.



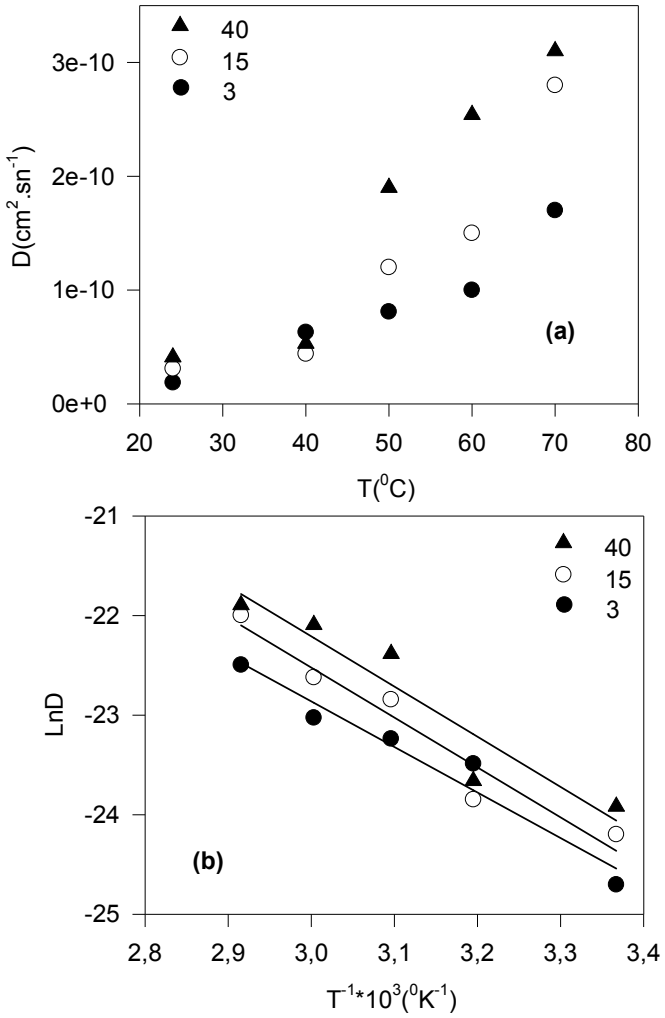
Şekil 6.55 : Floresans şiddetinin doğal logaritmasının (a) 24 ^{o}C, (b) 50 ^{o}C ve (c) 60 ^{o}C de zamanla değişimi.

Çizelge 6.10 : Deneysel olarak hesaplanan Difüzyon katsayıları (D)**.**

$Dx10^{-10}(cm^2.s^{-1})$			
T(^{0}C)	**3**	**15**	**40**
24	0.1 ± 0.004	0.2 ± 0.02	0.4 ± 0.03
40	0.6 ± 0.01	0.4 ± 0.04	0.5 ± 0.09
50	0.8 ± 0.05	1.2 ± 0.02	1.9 ± 0.1
60	1.0 ± 0.1	1.5 ± 0.08	2.5 ± 0.06
70	1.7 ± 0.2	2.8 ± 0.08	3.1 ± 0.3

Çizelgeden görüldüğü gibi düşük sıcaklıklarda (24-40 ^{o}C) yüksek MWNT oranları sıcaklık değişiminden daha az etkilenirken düşük MWNT katkılı filmler daha çok etkilenmektedir. Yüksek sıcaklarda (60-70 ^{o}C) ise bu artış miktarı hemen hemen bütün MWNT oranları için birbirine yakın olmaktadır.

Şekil 6.56 (a)'da D değerlerinin sıcaklığa göre üç farklı MWNT konsantrasyonu için grafiği çizilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi D difüzyon katsayıları hem sıcaklığa hem de film içindeki MWNT konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Uzun silindirik yapıya sahip olan MWNT oranının artmasıyla küresel parçacıklar arasında oluşan boşluklardan dolayı (Şekil 6.46) oksijen içeriye kolayca girebilmektedir. Bu boşlukların boyutları Bölüm 6.2.3'te bahsedildiği gibi MWNT oranıyla artmakta, buda oksijen difüzyonunun artmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda butün kompozit filmlerde sıcaklığın artmasıyla birlikte D difüzyon katsayılarıda artış göstermektedir. Bunun en önemli sebebi sıcaklığın artmasıyla boşluklu yapının daha da artmasıdır. %3, %15 ve %40 MWNT katkılı filmlerin hepsinde bu artış özellikle belirli bir sıcaklığın üzerinde (50 ^{o}C) daha açık olarak görülmektedir.



Şekil 6.56 : (a) Difüzyon katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimi.(b) Çizelge 6.11 deki Difüzyon katsayılarının logaritmasının T^{-1} göre çizilmiş eğrilerinden elde edilen eğimler

Önceki bölümde de bahsedildiği gibi oksijen moleküllerinin kompozit film içindeki boşluklardan içeriye difüz edebilmesi için gerekli olan minimum enerji miktarını belirlemek amacıyla Denklem 6.19'da verilen Arrhenius teoremi kullanılmıştır. Aktivasyon enerjisi Şekil 6.55 (b)'de verilen grafiklerin eğiminden hesaplanmıştır ve sonuçlar Çizelge 6.11'de verilmiştir.

Çizelge 6.11 : Deneysel olarak hesaplanan Aktivasyon enerjileri**.**

%, W_{MWNT}	**3**	**15**	**40**
ΔE_D (kJ.mol^{-1})	68	76	100

Burada aktivayon enerjisi, MWNT oranının artmasıyla birlikte artmıştır. Bir başka ifadeyle PS filmine MWNT eklenmesiyle oluşan boşluklu yapıdaki kompozit filmlere oksijen difüzyonu için ihtiyaç duyulan enerji artmaktadır.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kararlı durum floresans spektroskopisi (SSF) ve foton geçirgenlik (PT) teknikleri kullanılarak polimer saf ve kompozit filmlerinin film oluşum davranışları incelenmiş ayrıca bu kompozit filmlerdeki oksijen difüzyonunun zamana bağlı olarak değişim süreci araştırılmıştır. Bu araştırmalar deneysel olarak gerçekleştirilmiş ve matematiksel modelleme ile deney sonuçları değerlendirilmiştir. Bu çalışmada incelenen filmler şunlardır: saf PNIPAM ve PS/PNIPAM, PS/MWNT, PS/MNaLB kompozit filmler.

Saf PNIPAM filmleri farklı hızlarla ısıtılmış ve yine aynı hızlarla oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Bu film ile ilgili yapılan deneylerde şu sonuçlara ulaşılmıştır:

Saf PNIPAM filmlerinin sıcaklığı arttırıldıkça I_{tr} arttığı, tersine soğutulurken de I_{tr} azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum boşlukların kapanması (void closure) [122] ve yeniden oluşması (void reconstruction) modelleri kullanılarak açıklanmıştır. I_{tr}'deki değişimin en önemli sebebi boşluk boyutlarının sıcaklıkla değişmesidir. Film içindeki parçacıklar arasındaki boşluklar saçıcı merkez noktaları gibi davranırlar ve bu boşlukların boyutu ile saçılma şiddeti arasında doğrudan bir ilişki vardır (Denklem 3.7) [122]. Boşlukların boyutunun küçülmesi saçılmayı azaltarak, fotonun lateks film içindeki yolculuğu boyunca ortalama serbest yolununun daha fazla artmasına sebep olur. Ortalama serbest yolun büyümesi filmden geçen ışığın şiddeti I_{tr}'nin artmasına sebep olur. Tersine film soğutulurken ise film içindeki boşluklar tekrar oluşmaya ve boyutları büyümeye başlamaktadır. Bunun sonucunda saçılan ışık artarak I_{tr}'nin azalmasına neden olmaktadır. Bu durum Şekil 6.3'te açıkça görülmektedir. I_{tr}'nin artmasına veya azalmasına sebep olan boşlukların sıcaklık değişiminden(ısıtma-soğutma) etkilenmesi ile ilgili olarak literatürde yapılan çalışmalarla uyum içindedir [138].

Soğutma sürecinin sonunda geçirgenlik değeri hemen hemen ısıtma sürecinin başındaki geçirgenlik değerine gelmektedir (Şekil 6.3). Bu davranış filmin tersinir bir film olduğunu göstermektedir. Diğer önemli bir gözlem ise ısıtma ve soğutma

süreçlerinin aynı yolu izlemiyor olmasıdır. Bu ise tam bir ısıtma/soğutma çevriminde histerisiz meydan geldiğini göstermektedir. Şekil 6.3'e baktığımızda özellikle ısıtma sürecinin başında I_{tr}'deki değişim yavaş, soğutma sürecinin sonunda ise hızlı olduğu görülmektedir. Yani ısıtma sürecinde boşlukların kapanma hızının başlangıçta yavaş ve daha sonra arttığı görülmektedir. Soğutma sürecinde ise özellikle soğutma sürecinin sonuna doğru I_{tr}'deki değişimin artması başlangıçta boşlukların yeniden oluşma hızının sona doğru arttığını göstermektedir. Isıtma ve soğutma süreçlerindeki bu farklılıklar histerisizin kaynağını teşkil etmektedir. Çünkü herhangi bir T sıcaklığında ısıtma ve soğutma süreçlerindeki boşlukların kapanma ve yeniden oluşum hızlarının farklılığından dolayı, ısıtma sürecindeki boşluk kesri (void fraction) soğutma sürecindeki boşluk kesrinden daha büyük olacaktır. Bu ise ısıtma sürecinde aynı T sıcaklığında daha fazla ışığın saçılarak geçirgenliğin azalması anlamına gelmektedir.

Aynı zamanda saf PNIPAM filmi için ısıtma ΔH_h ve soğuma ΔH_c süreçlerindeki aktivasyon enerjileri de hesaplanmıştır. Düşük sıcaklık değişim hızları için ortalama ΔH_h değeri 4.0 kjoule/mol ve yüksek sıcaklık değişim hızları için ise 0.1–0.25 kjoule/mol arasında bir değere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Dikkat edilirse yüksek sıcaklık değişim hızlarındaki aktivasyon enerjisi daha düşüktür. Bunun nedeni yüksek sıcaklık değişim hızlarında birim zamanda sisteme (filme) verilen enerji miktarının daha fazla olmasıdır. Bu durumda lateks parçacıklarının enerjileri çok hızlı bir şekilde artmakta ve birbirlerine doğru akarken (hareket ederken) karşılaştıkları potansiyel bariyerini rahatça aşabilmektedirler. Bu aktivasyon enerjisinin azalması anlamına gelmektedir ve Çizelge 6.1'den bu açık olarak görülmektedir.

Diğer bir dikkat çekici nokta ise yüksek sıcaklık değişim hızlarında iki farklı aktivasyon enerjisinin gözlemlenmiş olmasıdır. Bu durum, lateks film yapısının sıcaklık değişimine verdiği cevap açısından açıklanabilir. Özellikle düşük sıcaklıklarda lateks parçacıklar ısıtma sonucu aldıkları enerji ile akmakta ve var olan boşluklu film yapısında titreşim hareketi yapmaktadırlar. Bu titreşim hareketinin kaynağı enerjileri hızlı artan lateks parçacıkların birbirleriyle yaptıkları elastik çarpışmalardır. Belli bir sıcaklık değerinden sonra lateks parçacıkların birbirlerine doğru akıp film içindeki boşlukların küçülmesiyle lateks parçacıklar birbirlerine sıkıca temas etmeye başlayacaklardır. Bu noktadan sonra artık titreşim hareketleri

çok azalacağından parçacık deformasyonları daha baskın olmaya başlayacaktır (Şekil 6.2). Bu ise farklı bir enerji bölgesine karşı gelmektedir. Düşük sıcaklık hız değişimlerinde ise lateks parçacıklarının enerji değişimleri dolayısıyla akmaları oldukça yavaş olmaktadır. Bu yüzden titreşimler oldukça zayıf ve sadece akmaya bağlı bir aktivasyon enerjisi baskın olarak gözlemlenmektedir.

Diğer bir yandan ΔH_c, ΔH_h'den çok daha küçüktür. Bu durum, boşlukların tekrar oluşması için gerekli olan enerjinin, boşlukların kapanması için gerekli olan enerjiden daha küçük olduğunu göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda lateks parçacıkları birbirlerine sıkıca temas ederek şekil deformasyonlarına uğradıklarını yukarıdaki paragraflarda bahsetmiştik. Bu aynen şişmiş haldeki iki balonun birbirlerine sıkıca değdirildiği anda meydana gelen şekil deformasyonu gibi düşünülebilir. Sistemi soğutmaya başladığımızda lateks parçacıkların üzerindeki şekil deformasyonuna neden olan kuvveti kaldırmaya başlamış oluruz. Nasıl ki birbirine sıkıca temas ettirilen balonların üzerindeki kuvvet kaldırılır kaldırılmaz balonlar birbirlerini itiyorlarsa, lateks parçacılarda soğutulurken birbilerini iterek eski boşluklu film yapısına doğru bir gidiş olur. Bu süreç için gerekli olan enerji çok doğal olarak ısıtılırken gerekli olan enerjiden daha küçük olacaktır ve gözlemlerimiz bu varsayım ile oldukça uyumludur. Aynı zamanda bu konuda benzer bir çalışma Pekcan ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [139].

Saf PNIPAM filminden sonra birinci kompozit sistem olarak PS/PNIPAM filmlerinin film oluşum davranışları incelenmiştir. Bu kompozit film ile ilgili yapılan çalışmalardan şu sonuçlar çıkarılmıştır: *i*) PNIPAM latisine PS eklenmesiyle ısıtma ve soğutma sürecinde filmden geçen ışık şiddeti önce düşerek bir minimumdan geçmekte ve daha sonra artmaktadır. Bunun en önemli sebebi PS mikroküreciklerinin yapıya eklenmesi sonucu sıcaklıkla faz ayrışımının daha belirgin hale gelmesi (boşluklu yapının daha belirgin olması) ve saçılmanın artarak geçirgenliğin azalmasıdır. Belli bir sıcaklı değerinden sonra ise mikrokürecikler birbirlerine doğru akıp kaynaşmaya başladığı için boşluklar kapanmakta ve geçirgenlik tekrar artmaktadır. *ii*) Yine saf PNIPAM filmlerinde olduğu gibi soğutma sonunda geçirgenlik değeri hemen hemen başlangıçteki değere geldiği için bu kompozit film de tersinir olarak değerlendirilebilir. *iii*) Bu kompozit film sisteminde de geçirgenliğin sıcaklığa göre tam bir çevrimi sonunda bir histerisiz yaptığı gözlemlenmiştir. Bu histerisizin en önemli kaynağı ısıtma ve soğutma süreçleri

boyunca PS parçacıklarının kümelenme eğilimlerindeki farklılıktır. Isıtma sürecinde belli bir sıcaklığa kadar PS parçacıkları bir araya gelerek büyük kümeler oluştururlar (agregasyon). PS parçacıklarının bu davranışı, başka bir film sistemi için literatürde yapılan bir çalışmada aynı şekilde gözlemlenmiştir [125]. Büyük kümelerin oluşması ile faz ayrışması oluşur ve aynı zamanda büyük kümeler arasındaki boşlukların boyutu artarak kompozit filmdeki boşluk kesri büyür [125] ve saçılan ışık şiddetinin artarak I_{tr}'nin azalmasına neden olur. Belli bir sıcaklıktan sonra ise parçacıklar boşluklara doğru akmaya zorlanarak boşluk boyuları küçülür ve homojen film oluşmaya başlar. Bu sıcaklıktan sonra saçılan ışık şiddeti azalacağından Itr tekrar artacaktır. Dolayısıyla başlangıçta faz ayrışımından dolayı azalan I_{tr}, belli bir sıcaklıkta minimumdan geçerek homojen film oluşumuyla tekrar artacaktır. Isıtma süreci boyunca belli bir sıcaklık bölgesinde açıkça gözlemlenen parçacıkların kümelenme eğiliminin soğutma sürecinde çok fazla olmadığı Şekil 6.7'den açıkça görülmektedir. Soğutma sürecinde daha az kümelenme olmasının nedeni parçacıkların birbirlerine akarak oluşturdukları homojen film yapısının, soğutulurken parçacıkların homojen film yapısından çıkarak kümelenmek üzere geri akmalarına gösterdiği dirençtir. Isıtma ve soğutma süreçlerindeki özellikle kümelenme eğilimlerindeki bu farklılıklar histerisizin kaynağını teşkil etmektedir. i*v*) %30 PS konsantrasyonundan sonra kompozit filmden neredeyse hiç ışık geçmemektedir. Bu oran PS nin PNIPAM içindeki örgüyü işgal etme olasılığı (veya sızma eşik değeri) olarak ifade edilen R_c =0.30 değerini vermektedir. Literatürde basit kübik bir latis için "site percolation" değeri olan 0.31 değerine çok yakındır. Bu katkı değerinden sonra filmde PNIPAM'a göre daha büyük parçacık boyutuna sahip olan PS parçacıklarının (900nm) etkisi baskın hale gelmektedir. Foton geçirgenliği deneylerini gerçekleştirdiğimiz 400nm'lik dalgaboyununun parçacık boyutuna göre küçük olması sebebiyle, gönderilen ışığın daha çok yansıma eğiliminde olacağı [124], dolayısıyla tüm sıcaklık skalası boyunca I_{tr}'nin azalacağı Şekil 6.7'den de görüldüğü gibi aşikardır. Bu katkı değerinden sonra ışık çoğunlukla yansıma yaptığından dolayı film içinde meydana gelen kümelenmeye bağlı faz ayrışmasını verimli bir şekide gözlemlemek artık mümkün olamamaktadır. *v*) Bu kompozit film oluşumu için aktivasyon enerjileri Şekil 6.13'de verilmiştir. Boşlukların kapanarak homojen filmin oluştuğu aşamaya ait aktivasyon enerjisi filme eklenen PS miktarı arttıkça artmaktadır. Bunun en önemli sebebi PS parçacıklarının kümelenmeleri sonucunda faz ayrışımına neden olmaları ve kaynaşma sürecini geciktirip

zorlaştırmalarıdır. PS miktarı arttıkça kümelerin boyutlarının artması sonucunda bu kümelerdeki parçacıkların akarak homojen film oluşturmaları oldukça zor olmakta buda aktivasyon enerjisinin artmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda bu aktivasyon enerjisinin Şekil 6.11 ve 6.12'den görüleceği gibi negatif olduğuna dikkat edilmelidir. Faz ayrışımından sonra parçacıklar akarak homojen film oluşturular. Homojen film daha kararlı bir yapıdır ve bu yüzden bu durumun enerjisi faz ayrışımının baskın olduğu başlangıç durumunun enerjisinden daha düşüktür. Yani bu aşamada sistem kararsız (yüksek enerjili) bir durumdan kararlı (düşük enerjili) bir duruma doğru gitmektedir ve bu yüzden sistem dışarıya enerji vermektedir. Dolayısıyla bu ekzotermik bir süreç olup aktivasyon enerjisi negatiftir. Özellikle düşük sıcaklık bölgesinde PS miktarı arttıkça faz ayrışması belirgin hale gelmektedir. Bu sürece karşılık gelen aktivasyon enerjisi PS miktarı arttıkça kümelenme miktarının artmasından dolayı, bu ümelerdeki parçacıkların akarak homojen film oluşturmaları daha zor olduğu için artmaktadır. Bu aşamada yapıya PS kattıkça kümelenme miktarı arttığından film yapısı PS katkısı olmayan (düşük enerjili) filme göre daha düzensiz (yüksek enerjili) bir hale gelir. Sistemin enerjisi arttığından bu süreç endotermik bir süreçtir ve aktivasyon enerjisini pozitiftir.

PS/MWNT filmleri ise bu çalışmada kullanılan bir diğer kompozit sistemi temsil etmektedirler. Bu kompozitlerin film oluşum davranışlarının yanında MWNT'lerin elektiriksel iletkenlik özellikleri de ayrıca araştırılmıştır. Kompozit filmlerin, film oluşum davranışları foton geçirgenlik tekniği kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Filmlerden geçen ışık şiddetinin değişimi, hem sıcaklığa hemde sisteme eklenen MWNT oranlarına göre takip edilmiştir. Bu kompozit film ile iligili şu sonuçlar elde edilmiştir: *i*) Sıcaklığın artmasıyla birlikte filmden geçen ışık şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu, boşlukların kapanması (void closure) modeline göre beklenen bir durumdur. Çünkü sıcaklıkla birlikte akmaya başlayan polistren parçacıkları boşlukların kapanmasına neden olur. Boşlukların kapanmasıyla ışık saçılması azalmakta ve geçen ışık şiddeti artmaya başlamaktadır. Işık şiddetinin maksimum olduğu sıcaklık değeri kaynaşma sıcaklığı (healing temperature, T_h) olarak ifade edilir ve bu çalışmada konsantrasyona bağlı olarak 100^0C ile 130^0C arasında olduğu bulunmuştur. *ii*) MWNT konsantrasyonu arttıkça ışık geçirgenlik değerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun nedeni koyu renkli olan MWNT'lerin film içindeki miktarı arttıkça filmi tamamen kaplayıp saydam olmayan bir yapı oluşturmasıdır. *iii*) Belirli

bir MWNT oranının (%4) üzerinde iletkenlik değerlerinde keskin bir yükselme görülmüştür. Bu oran iletkenliğin sızma eşik değeri (R_c) olarak tanımlanmıştır. Bu değerde MWNT'ler sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan sonsuz bir küme oluşturmaya başlarlar. $R>R_c$ değerlerinde iletkenlik R ile orantılı artmaktadır. *iv*) Bu sistem için yapılan sızma modeline göre kritik üstel, β_σ=2.27, olarak bulunmuştur. β_σ latisin boyutuna bağlıdır [50] ve üç boyutlu örgü sistemleri için teorik kritik üsteller 1.6-2.0. aralığında, deneysel olarak elde edilen β_σ değerleri de 1.3' ten 3'e kadar değişmektedir [135]. Çalışmamızda bulduğumuz β_σ=2.27 değeri teorik ve deneysel değerlerle uyum içerisindedir.

Çalışmamızda kullanılan diğer kompozit sistemin(PS/MNaLB), Şekil 6.33'de MNaLB konsantrasyonunun $(I_{tr})_{max}$'a göre çizilmiş grafiğine bakıldığında kil konsantrasyonunun artmasıyla birlikte, $(I_{tr})_{max}$ önce düşmeye başlar ve daha sonra %20 değerinde ani bir düşme daha görülür. Bu değer polimer matrisi içinde MNaLB sızma eşik (p_c) değeridir. Bu eşik değerinin üzerinde film tamamem opak iken bu değerin altında saydamdır. MNaLB parçacıklarının boyutları görünür ışığın dalga boyuna göre daha büyük olduğundan dolayı ışığın saçılmasına sebep olur. Bütün bu sonuçlar sistemde ki MNaLB nin film oluşumunu geciktirdiğini göstermektedir. Bu sonuçları desteklemek için filmlerin 100 ^oC ve 170 ^oC'de tavlanmış %(0, 7, 20 ve 30) kil katkılı filmlerin AFM resimleri Şekil 6.24 ve 6.25'de gösterilmiştir. Şekil 6.25 (a) ve (b)'ye bakıldığında PS lerin birbiriyle kaynaştığı görülmektedir. Lateksin mikro yapısı tamamen kaybolmuştur. Film homojen ve mekanik olarak güçlü durumdadır. %20 ve %30 kil katkılı filmlerde ise bazı kalıntılar görülmektedir. Muhtemelen %20 ve %30 kil katkılı filmlerde kil etkisinden dolayı PS tamamen dağılmamaktadır. %30'da ise film tamamen MNaLB ile kaplanmıştır. Bu resimlerden de görüldüğü gibi %20 değeri kritik bir değerdir.

%(0-20) aralığında sıcaklıkla beraber T_0'ın üzerinde transmitanstaki artış boşluk kapanması modeli ile açıklanabilir.

Şekil 6.27'de T_0 değerleri MNaLB katkısının artmasıyla birlikte artmaktadır. Bu durum MNaLB nin film oluşumunu geciktirdiğini göstermektedir.

Bu çalışmada üç farklı sistemin film oluşum davranışları incelendikten sonra ayrıca kararlı durum floresans tekniği kullanılarak, bu kompozit filmlere oksijen moleküllerinin difüzyonu takip edilerek difüzyon katsayıları belirlenmiş ve şu

sonuçlar elde edilmiştir: *i*) İncelenen filmin saf veya kompozit olması difüzyonu etkilemektedir. Daha önceden de bahsedildiği gibi ana matrise eklenen farklı moleküller ile filmin sürekli yapısı değiştirilerek faz ayrışması oluşmaktadır. Bu faz ayrışması yapının daha boşluklu bir hale gelmesine dolayısıyla difüzyonun daha rahat/hızlı olmasına neden olmaktadır[136]. Bu durum PS lateks filmine PNIPAM, MNaLB ve MWNT eklenmesi sonucu oluşan kompozit filmler için sırasıyla, Şekil 6.38, Çizelge 6.4 ve 6.5'de açıkça görülmektedir.

ii) Bu çalışmada incelenen üç farklı kompozit yapı (PS/PNIPAM, PS/MWNT, PS/MNaLB) için difüzyon katsayıları ayrı ayrı hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 6.38, Çizelge 6.4 ve 6.5'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre aynı katkı miktarı için en fazla difüzyonun PS/PNIPAM kompozit filmlerinde, daha sonra PS/MNaLB ve en az difüzyonun ise PS/MWNT kompozitlerinde olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç bize PS/PNIPAM kompozitlerinin diğer kompozit filmlere göre daha fazla boşluklu olduğunu göstermektedir.

iii)Çalışmamızda üç farklı kompozit sistem için difüzyon süreci sıcaklığa bağlı olarak da ayrıca incelenmiştir ve sonuçlar Çizelge 6.6, 6.8 ve 6.10'da verilmiştir. Tüm kompozit filmler için ilk dikkati çeken husus hem PS ye eklenen madde miktarı hem de sıcaklığın artmasıyla birlikte oksijen difüzyonunun artmasıdır. Tüm filmlerde sıcaklığın artması ile oksijen difüzyonu artmaktadır. Bu durum sıcaklık etkisiyle oksijen moleküllerinin daha hareketli hale gelmesinin nedeni olabilir.

PS/PNIPAM kompozit filmi için sıcaklık arttıkça difüzyon daha fazla olmaktadır. Bunun en önemli sebebi çalışılan sıcaklık aralığında filmlerdeki boşluklu yapının sıcaklıkla artmasıdır. Boşluklu yapının artması ile birlikte difüzyonda artmaktadır. Diğer öemli bir nokta ise %5 PS katkı oranı için kompozit filme oksijen difüzyonunun iki aşamalı olarak gerçekleşiyor olmasıdır. Belirli bir sıcaklığa kadar (60 ^{0o}C) difüzyon katsayısında hafif bir artış görülürken (birinci aşama) daha yüksek sıcaklıklarda (ikinci aşama) artış oranı daha fazla olmaktadır. Bunun en önemli sebebi kompozit filmlerin boşluklu yapılarının belli bir sıcaklığa kadar (yaklaşık 60-70 ^{0}C arası) daha belirgin hale gelmesi ve bu boşluklardan fazla miktarda oksijenin filme difüzyon yoluyla girmesidir. Bu sonuç Bölüm 6.1.2'de kompozit filmlerin film oluşum mekanizmaları üzerine yapılan foton geçirgenliği deneyleri ile ortaya konulmuştur. Önceki çalışmalarda kompozit filmlerden alınan foton geçirgenliği bu sıcaklığa doğru azalmaktaydı. Bunun en önemli sebebi filmlerde boşluklu yapının

beligenleşerek ışığın saçılmasına neden olmasıdır. İkinci aşamadaki daha hızlı artış ise sıcaklık etkisiyle yerdeğiştiren küresel parçacıklar arasındaki boşlukların sayısında ve boyutlarında belirli bir sıcaklıktan sonra daha belirgin bir artıştan kaynaklanmaktadır. Bu artışa ilave olarak oksijen moleküllerinin mobiliteleri sıcaklık artışıyla daha da artarak bu boşluklardan daha fazla girerek difüzyonun daha fazla olmasına neden olmaktadırlar.

PS/MNaLB kompozit sisteminde düşük kil katkılarında yüksek kil katkılarına göre sıcaklığın daha etkili olduğu yine Çizelge 6.8'den gözlemlenen bir durumdur. Bunun en önemli sebebi yüksek kil içeren kompozitlerdeki boşluklu yapının düşük kil içeren kompozitlerdekine göre daha kararlı olması olabilir. Yüksek kil içeren kompozitlerin yapısı daha kararlı olduğu için sıcaklıktan çok fazla etkilenmemekte dolayısıya difüzyon katsayıları sıcaklıkla çok değişmemektedir[137]. Düşük kil içeren kompozitlerde ise sıcaklıkla boşlukların büyüklüğü daha da artarak difüzyon katsayısının artmasına neden olmaktadır. Kil oranına bağlı olarak aktivasyon enerjisileri de hesaplanmıştır. Kompozit filmdeki kil oranı arttıkça aktivasyon enerjisinin düştüğü gözlemlenmiştir. Yani oksijen moleküllerinin gözenekli bölgeye girişi homojen bölgeye göre daha kolay olmakta ve bunun için daha az enerjiye gereksinim duymaktadır.

PS/MWNT kompozit filmlerinde de Çizelge 6.10'dan görüldüğü gibi D difüzyon katsayıları hem sıcaklığa hem de film içindeki MWNT konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Butün kompozit filmlerde sıcaklığın artmasıyla birlikte D difüzyon katsayılarıda artış göstermektedir. %3, 15 ve %40 MWNT katkılı filmlerin hepsinde bu artış özellikle belirli bir sıcaklığın üzerinde (50 ^{0}C) daha açık olarak görülmektedir. Uzun silindirik yapıya sahip olan MWNT oranının artmasıyla küresel parçacıklar arasında oluşan boşluklardan dolayı oksijen içeriye kolayca girebilmektedir. Şekillerdeki bu geometrik farklılık, sıcaklık etkisiylede daha çok belirginleşmekte ve oksijen girişi daha kolay olmaktadır.

Sonuç olarak bu çalışmadan oksijen difüzyon katsayıları ve ilgili aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve mukayese edilmiştir. Kompozitlerin karışım oranları kontrol edilerek kompozitin gaz geçirgenliği ve boşluklu yapısının kontrol edilebileceği görülmüştür.

KAYNAKLAR

[1] **Kedide, J. K.,** 1997: Film formation of Latex, *Materials Science and Engineering*, R **21**, 101-170.

[2] **Mazur S.,** 1995:"Coalescence of Polymer Particles", *Polymer Powder Processing*, Ed. N. Rosenweig, John Wiley and Sons.

[3] **Provder Th., Winnik M. A., M. Urban**, Eds. 1996: Film Formation in Waterborne Coatings, *ACS Symp. Ser*., 648.

[4] a-**Canpolat M. and Pekcan Ö.,** 1995:" "Photon Diffusion Study in Films Formed from High-T Latex Particles," *Polyme*r **36**, 2025, b- **Pekcan Ö. and Canpolat M.,** 1997: *J. App. Polym. Sci*., **66**, 655.

[5] **Uğur Ş., Elaissari A. and Pekcan, Ö**. 2003: *J. Coll. Int. Sci.,* **263**, 674.

[6] **Uğur Ş., Elaissari A. and Pekcan Ö.,** 2004: *J. Coat. Technol. Res*. **1** (4), 305-313.

[7] **Feng J. F., Winnik M. A., Shivers RR and Clubb B.,** 1995: *Macromolecules* **28**, 7671-7682.

[8] **Keddie JL., Meredith P., Jones RAL and Donald AM,** 1996: *Langmuir* **12**, 3793.

[9] **Winnik M. A., Feng J. R., J.** 1996**.** *Coating Technol*., 68, 39.

[10] **Cvevalier Y., Hidalgo M., Cavaille J. Y., Cabane B.,** 1999: *Macromolecules* **32**, 7887.

[11] **Vara R. A., Jandt K. D., Kramer F. J., Giannelis F. P.,** 1996: *Chem. Mater.* 8, 2628.

[12] **Noh M. W., Lee D. C.,** 1999: *Polym. Bull*. **42**, 619.

[13] **Friedlander H. Z., Grink C. R.,** 1964: *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* **2**, 475.

[14] **Kato C., Kuroda K., Takahara H.,** 1981: *Clay and Clay Minerals* **29**, 294.

[15] **Doh J. G., Cho I.,** 1998: *Polymer Bulletin* **41**, 511.

[16] **Francis L.F., Mc Cormick A.V., Vaessen D.M., Payne J.A.,** 2002: J. *Mats. Sci*. **37**, 4897.

[17] **Grunlan J.C., Gerberich W.W., Francis L.H.,** 2001: *Polym. Sci*.**41**, 1947,.

[18] **Vaessen D.M., Ngantung F. A., Palacio M.L.B., Francis L.F., Mc Cormic A.V.,** 2002: *J. Appl. Polym. Sci.* **84**, 2784.

[19] **Vaessen D.M., Mc Cormic A. V., Francis L.F.,** 2002: *Polymer* **43**, 2267.

[20] **Kanig G., Neff H.,** 1975: *Colloid Polym. Sci*., **256**, 1052.

[21] **Wang Y., Kats A., Juhue D. and Winnik M.A., Shivers R. R., Dinsdale C.J.,** 1992:. *Langmiur*, **8**, 1435.

[22] **Roulstone B.J., Wilkinson M.C., Hearn J., Wilson A.J.,** 1991: *Polym. Int*., **24**, 87.

[23] **Kim K.D., Sperling L.H., Klein A.** 1993: *Macromolecules* **26**, 4624.

[24] **Wang Y., Zhao C.L. and Winnik M.A.,** 1991: *J. Chem. Phys*. **95**, 2143.

[25] **Wang Y. and Winnik M.A.,** 1993: *Macromolecules* **26**, 1347.

[26] **Pekcan Ö., Winnik M.A. and Croucher M.D.,** 1990: *Macromolecules* **23**, 2673.

[27] **Pekcan Ö., Canpolat M.,** 1996: *J. Appl. Polym. Sci*. **59**, 277.

[28] **Pekcan Ö., Canpolat M. and Göçmen A.,** 1993: *Polymer* **34**, 3319.

[29] **Canpolat M. and Pekcan Ö.,** 1996: *J. Polym. Sci. Polym.* Pys. Ed. **34**,691.

[30] **Arda E., Bulmuş V., Pişkin E., and Pekcan Ö.**, 1999: *J.Coll.Int.Sci.* **213**,160.

[31] **Uğur Ş., Elaissari A. and Pekcan Ö.,** 2003:*J.Coll.Iterface Sci*., **263**, 674-683

[32] **Steward, P. A., Heam, J., Wilkinson, M. C.,** 2000: *Advances in Colloid and Interface Science,*.**86**, 195-267.

[33] **Pekcan, Ö. and Uğur, Ş.,** 1999: Latex Film Formation and Dissolution; A Fluorescence Study, *Macromolecular Symposium*, **141**, 227-246.

[34] **Pekcan, Ö., Uğur, Ş**., 2003: Fluorescence Method for Studying Latex Film Formation, *ARI Bulletin,* **53**(1), 58-64.

[35] **Uğur Ş., Elaissari, H., and Pekcan, Ö.,** 2003: Film Formation From Surfacttant-Free Polystyrene Particles; A Fluorescence Study, *J. Coll. Interface Sci.,* **263**, 674-683.

[36] **Canpolat, M. and Pekcan, Ö.**, 1995: Photon Diffusion Study in Films Formed From High-T Latex-Particles, *Polymer,* **36**, 4433-4438.

[37] **Canpolat, M. and Pekcan, Ö.,** 1997: Void closure by viscous flow during coalescence of hard latex particles, *J. Appl. Polym. Sci.,* **63**, 651-659.

[38] **Shaw G.,** 1967: *Trans. Faraday Soc*., **63**, 2181.

[39] **Günister E., Unlu C. H., Atici O., Ece O. I., and Gungor N.,** 2007: *Journal of Composite Materials*. **41**(2), 153-164.

[40] **Cox M. E.,** 1986:*J. Polym. Sci.*, **24**, 621-636.

[41] **Cox M. E., Dunn B.**, 1986:*J. Polym. Sci*., **24**, 2395-2400.

[42] **MacCallum J. R., Ruddin A.** 1978: *Eur L,. Olym. J.,* **14**, 655-656.

[43] **Lu X., Manners I., Winnik M. A.,** 2001: In Fluorescence Spectroscopy; New Trends in Fluorescence Spectroscopy, B. Valuer, J. C. Brochan, Eds.: Springer Verlag, New York, ch. **12**, p. 229.

[44] **Jayarajah C. N., Yekta A., Manners I., Winnik M. A.,** 2000: *Macromolecules,* **33** (15), 5693.

[45] **Pekcan Ö. and Uğur Ş.,** 2000: *J. Coll. Intetface Sci*. **217**, 154-159

[46] **P.M.Ajayan, O.Z. Zhou,** 2001:**.***Topics Appl. Phys.*, **80**, 391-425.

[47] **M. Moniruzzaman, K.I. Winey,** 2006:*Macromolecules*, **39**, 5194-5205.

[48] **Saçak, M.,** 2008: *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.

[49] **Tayyar Caferov** *Yarı İletken Fiziği-1.Yıldız Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü*.

[50] **Keddie J.L., Meredith P., Jones R.A.L and Donald A.M.,** 1996: Film Formation in Waterborne Coatings*,* Provder T., Winnik M.A. and Urban M.W., (Eds.),*. ACS Symp. , Amer. Chem. Soc.. Ser.,* **648**, 332-348.

[51] **Arda E., Ozer F., Piskin E. and Pekcan O.,** 2001: *J. Coll. Interface Sci.* 233, 271.

[52] **Arda E. and Pekcan Ö.,** 2001: *Polymer*, **42**, 7419.

[53] **Ugur S., Yargi Ö., Pekcan Ö.** 2008: *Composite Interface*, **15**, 4, 411–424.

[54] **De Gennes,** 1976: *Macromolecules* **9**,587.

[55] **P. Wool, BL Yuan, OJ. McGarel,** 1989: *J. Polym. Eng. Sci*. **29**, 1340.

[56] **S. Prager, and M. Tirell,** 1981: *J. Chem. Phys*., **75**,5194.

[57] **Crank, J.,** 1970: *The matematics of Diffusion*; Clarendon Press, Oxford.

[58] **Tırrel, M., Adolf, D. And Prager S.,** 1984: *Appl. Math*. **37** 1063

[59] **Broadbent S. R., Hammersley J. M.;** 1957: Proc. Camb. *Phil. Soc.,* **53**,629.

[60] **D. Stauffer and A. Aharony,** 1994: " *Introduction to Percolation Theory*" Taylor&Francis, London,.

[61] **Nakanishi, H., Stanley, H. E.,** 1980: Scaling Studies of Percolation Phenomena in Systems of Dimensionality 2 to 7 - Cluster Numbers, *Phys. Rev.,* B **22**, 2466-2488.

[62] **Stauffer, D. and Aharony,** 1992: *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis, London.

[63] **Robert H. and John S.** *Percolation Theory for flow in porous media*

[64] **Gaunt, D. S., Whittingan, S. G., Sykes, M. F.,** 1981: Series Estimate of The Exponent-Beta For Bond Percolation on A Simple Cubic Lattice, *J. Phys.* A14, L247-L250.

[65] **Schadler LS, Schadler LS, Giannaris SC, Ajayan PM.**, 1998: *Appl Phys Lett*; **73**:3842–4.

[66] **Gojny FH, Wichmann MHG, Fiedler B,** et al. 2006: ‚*Polymer*;**47**:2036–45.

[67] **McNally T, Po¨tschke P, Halley P, Murphy M, Martin D, Bell SEJ,** et al. 2005: *Polymer*;**46**:8222–32.

[68] **Bigg DM, Stutz DE.** 1983: Plastic composites for electromagnetic-interferenceshielding applications. *Polym Compos* **4**:40–6.

[69] **Kymakis E, Alexandou I, Amaratunga GAJ**. 2002: Single-walled carbon nanotube–polymer composites: electrical, optical and structural investigation. *Synth Met **127***(1–3):59–62.

[70] **Yi YB, Berhan L, Sastry AM.,** 2004: *J Appl Phys* **96**(3):1318–27.

[71] **Berhan L, Sastry AM**. 2007: ‚*Phys Rev E*;75(4):041121.

[72] **Du FM, Fischer JE, Winey KI.**, 2003:*J Polym Sci Pt B: Polym Phys*;**41**(24):3333–8.

[73] **Shi DL, Feng XQ, Huang YGY, Hwang KC, Gao HJ.** 2004: J *Eng Mater Tech*;**126**(3):250–7.

[74] **Li C, Thostenson ET, Chou TW.** 2007: *Appl Phys Lett*; **91**:22311401–403.

[75] **Gau C, Kuo Cheng-Yung and Ko H S** 2009: “Electron tunneling in carbon nanotube Composites” *Nanotechnology* **20** 395705 (6pp).

[76] **Enscore, D. J., Hopfenberg, H. B., Stannett, V. T.**, 1977: Effect of Particle-Size on Mechanism Controlling Normal-Hexane Sorption in Glassy Polystyrene Microspheres, *Polymer*, **18**, 793-800.

[77] **Crank, J.,** 1975: *The matematics of Diffusion*; Clarendon Press, Oxford.

[78] **Pekcan, Ö., Winnik, M. A. and Croucher, M. D.,** 1990: Fluorescence Studies of Polymer Colloids **.25**. Fluorescence Studies of Coalescence and Film Formation in Poly(methyl methacrylate) Nonaqueous Dispersion Particles, *Macromolecules*, **23**, 2673.

[79] **Pekcan, Ö., Uğur, Ş.,** 2000: Packing Effect on Oxygen Diffusion in Latex Films; A Photon Transmission and Fluorescence Study, *Polymer,* **41**, 7531-7538.

[80] **Pekcan Ö. and Arda E.** 2002 "Site Percolation Model for Latex Film Formation in Soft Polymer Matrix" *J. Coll. Int.Sci.,* 250, 471

[81] **Meeten, G.H.,** 1989:*Optical Properties of Polymers* pp.353,.

[82] **Pekcan Ö. and Arda E.** 2002: *Journal of Colloid and Interface Science* **250,** 471–477.

[83] **Valeur, B**., 2002: *Molecular fluorescence: principles and applications*, Wiley-VCH, Weinheim.

[84] **Rice S. A.** 1985: ''Diffusion-Limited Reactions'' in '' Comprehensive Chemical Kinetics'' Bamford C. H., Tipper C. F. H. and R. G. Compton , Eds. Elsevier, Amsterdam.

[85] **Akkök B.** 2002:*Yüksek lisans tezi* Mayıs.

[86] **Dobler, F., Pith T., Lambla M. and Holl Y**., 1992: Coalescence Mechanisms of Polymer Colloids .1. Coalescence Under The Influence of Particle Water Interfacial-Tension, *J. Coll. Int. Sci.,* **152**, 1-11.

[87] **Keddie, J. L.,** 1997: Film Formation of Latex*, Material Science and Engineering,* **21***,* 101-170.

[88] **Goodwin, Buscall, R. (Eds.),** 1995: Colloidal Particles, Academic Press Pub., New York.

[89] **Winnik, M. A., Williamson, B., and Croucher, M. D.,** 1983: Luminescence From Polymer Colloids .3. a Microphase Model For Sterically Stabilized Polymer Colloids-Fluorescence Energy-Transfer From Naphthalene-Labeled Dispersions, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.,* **21**, 1011-1018.

[90] **Winnik, M. A., B., Williamson., and Russell, T. P.,** 1987: Small-Angle X-Ray-Scattering Studies of Polymer Colloids-Nonaqueous Dispersions of Poly(isobutylene)-Stabilized Poly(methyl methacrylate) Particles, *Macromolecules,* **20**, 899-901.

[91] **Pekcan, Ö., Winnik, M. A. and Croucher, M. D.,** 1990: Fluorescence Studies of Polymer Colloids **.25**. Fluorescence Studies of Coalescence and Film Formation in Poly(methyl methacrylate) Nonaqueous Dispersion Particles, *Macromolecules*, **23**, 2673.

[92] **Wang, Y., Zhao, Cheng-Le and Winnik, M. A.,** 1991: Molecular-Diffusion and Latex Film Formation-An Analysis of Direct Nonradiative Energy-Transfer Experiments, *J. Chem. Phys.,* **95**, 2143-2153.

[93] **Winnik, M. A., Wang, Y. and Haley, F. J.,** 1992: Latex Film Formation At The Molecular-Level - The Effect of Coalescing Aids on Polymer Diffusion, *J. Coating Technol.,* **64**, 51.

[94] **Wang, Y. Kats, A., Juhne, D., Winnik, M. A., Shivers, R. R. And Dinsdale, C. J.,** 1992: Freeze-Fracture Studies of Latex Films Formed in The Absence and Presence of Surfactant, *Langmuir,* **8**, 1435.

[95] **Mohammadi N., Klein A., Sperling L.H.,** 1993: *Macromolecules*, **26**, 1019.

[96] **Sambasivan M., Sperling L.H., Klein A.,** 1995: *Macromolecules*, **28** 152.

[97] **Pekcan Ö., Arda E., Kesenci K. and Pişkin E., J**. 1998: *App. Polym. Sci*., **68** 1257.

[98] **Sambasivan M., Klein A., Sperling L.H.,** 1995: *J. App. Polym. Sci*.

[99] **Wang Y., Winnik M.A.,** 1993: *J. Phys. Chem*., **97**,2507.

[100] **Canpolat M. and Pekcan Ö.,** 1995:*Polymer*, **36**, 4433.

[101] **Canpolat M. and Pekcan Ö.**, 1995:*Polymer*, **36**, 2025.

[102] **Meunier F., Elaissari A. and Pichot C.,** 1995: Preparation and characterization of cationic poly(N-Isopropylacrylamide) copopolymer latexes. *Pol. Adv. Tech*. **6**:489-496.

[103] **Meunier F., and Elaissari** 2003:A. poly(N-Isopropylacrylamide)-Based Particles:Preparation and colloidal Characterization. *Surfactant Science Series*, Volume **115**, 117-144.

[104] **Günister, E., Güngör, N., Ece, Ö.I.**, 2006: *Material Letters* **60**, 666-673.

[105] **Günister, E., Unlu, C.H., Atici, O., Ece, O. I., and Gungor, N.,** 2006: *Journal of Composite Materials*, first published on Mar 23.

[106] **Sun J., Gerberich W.W., Francis L.F.,** 2003: *J.Polymer Sci. B. Polymer Physics* **41**, 1744.

[107] **Friedlander, H. Z., Grink, C. R.,** 1964: *J. Polym. Sci. Polym. Lett*. **2**, 475.

[108] **Kato, C., Kuroda, K., Takahara, H.,** 1981: *Clay and Clay Minerals* **29**, 294.

[109] **Vara, R. A., Jandt, K. D., Kramer,F. J., Giannelis, F. P.,** 1996: *Chem. Mater*. **8**, 2628.

[110] **Doh, J. G., Cho I.,** 1998: *Polymer Bulletin* **41**, 511.

[111] **Noh, M. W., Lee, D. C.,** 1999: *Polym. Bull*. **42**, 619.

[112] **Uğur, Ş., Alemdar, A., and Pekcan, Ö.,** 2005: *J. Coat. Tech. Res*., **2** (7), 565-575.

[113] **Uğur, Ş., Alemdar, A. and Pekcan, Ö.,** 2006: *Polymer Composites*, **27**, 299-308.

[114] **Uğur, Ş, Yargı, Ö. Günister E., Pekcan Ö.** 2008: *Applied Clay Science* **42** 39–49.

[115] **Hasan Basri Öğüt** 2003-2004:*Bitirme Ödev*i İstanbul Teknik Üniversitesi.

[116] **Baughman R. H., Zakhidov A. A., de Heer W. A.**, 2002: *Science*, ***297*,** 787.

[117] **Coleman J. N, Khan U., Blau W. J., Gunko Y. K.,** 2006: *Carbon*, ***44***, 1624.

[118] **Ajayan P.M., Zhou O.Z.,** 2001: "Applications of carbon nanotubes" *Topics Apply. Phys*., **80**, 391-425.

[119] **Sandler, Kirk JE, Kinloch IA, Shaffer MSP, Windle AH.** 2003: *Polymer*;**44**(19):5893-9.

[120] **Bin Y, Kitanaka M, Zhu D, Matsuo M.** *Macromolecules* 2003: **36**(16): 6213–9.

[121] (www.cheaptubesinc.com).

[122] **Uğur Ş, Elaissari A., Yargi Ö, Pekcan Ö**. 2007: *Colloid Polym Sci* **285**:423–430.

[123] **Tager A***.,* 1978: *Phyical Chemistry of Polymers*, MIR Publisher, Moscow.

[124] **Uğur Ş., Yargi Ö., Pekcan Ö**. 2008: *Polymer Composites* **29** 179-186.

[125] **Uğur Ş., Sunay S.,Elaissari A., Pekcan Ö** 2010 *Polymer Composites* **31** (1637-1652)**.**

[126] **Uğur Ş., Yargi Ö., Pekcan Ö.** 2008: *Composite Interfaces*, **15**, 411–424.

[127] **Uğur Ş., Yargi Ö., Gunister E., Pekcan Ö**., 2008: *Applied Clay Science* **42** 39–49.

[128] **Uğur Ş., Yargi Ö., Pekcan Ö.** 2010: "conductivity percolation of carbon nanotube (CNT) in Polystrene (PS) latex film" *Can. J. Chem.* Vol. **88.**

[129] **Pekcan, O ., Arda, E., Bulmus¸, V., Piskin**, **E.** 2000: *J Appl. Polym. Sci.*, ***77*** (4), 866.

[130] **Arda, E., Ozer, F., Piskin, E.; Pekcan, O.** 2001: *J. Colloid Interface Sci.*, ***233*** (2), 271.

[131] **Arda, E., Pekcan, O .** 2001: *Polymer (Guildf.)*, ***42*** (17), 7419.

[134] **Sahimi M.,** 1994: *Applications of Percolation Theory* London: Taylor and Francis.

[135] **Lakowicz, J. R.**, 1983: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, p.280, Plenum Press, New York.

[136] **Uğur Ş., Yargi Ö., Pekcan Ö** 2009:*Applied Clay Science* **43** 447-452.

[137] **Uğur Ş., Yargi Ö., Pekcan Ö**., 2010:*Polymer Composites* **31** 77-82.

[138] **Ye J., Hou Y., Zhang G.,Wu C.** 2008: *Langmiur* **24**, 2727-2731.

[139] **Pekcan Ö.,Kara S., Arda E.,** 2007: Composite Interfaces, **14** 1-19.

[140] **Selin Sunay** 2004-2005:*Yüksek lisans Tezi* İstanbul Teknik Üniversitesi.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Önder YARGI

Doğum Yeri ve Tarihi: Iğdır (04/121978)

Lisans Üniversite: Yıldız Teknik Üniversitesi, Fizik Bölümü, 2000

Yüksek Lisans Üniversite: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fizik Mühendisliği, 2004

Yayın Listesi:

▪Uğur Ş., Elaissari A., **Yargı O.** and Pekcan O. "Reversible Film Formation From Nano - Size PNIPAM Latex Particles". Coll. and Polym. Sci. 1285, 423(2007).

▪Uğur Ş., **Yargı O.** and Pekcan O. "Reversible Film Formation From Polystyrene Doped PNIPAM Particles in Various Compositions" Polymer Composites 29, 2(2008).

▪Uğur Ş., **Yargı O.** and Pekcan O. "Film Formation from PS Latex Doped PNIPAM Hydrogels at Various Heating and Cooling Rates"Composite Interfaces 15, 4(2008).

▪ Ugur, S.; **Yargi O.** and Pekcan O., " Film Formation Behavior of PNIPAM Hydrogels Doped with PS" Latex Balkan Physics Letters, 24 th international congress, 416-422, (2008).

▪ Ugur S, **Yargi O**, Gunister E and Pekcan O. "Poly (styrene) latex/modified Na-activated bentonite nanocomposite films: A fluorescence study". Applied Clay Science 42,1(2008).

▪Uğur Ş., **Yargı O.** and Pekcan O. "Oxygen Diffusion into Clay Doped Polystyrene Films"Applied Clay Science 43,3(2009).

▪ Ugur S, **Yargi O**, Women Physicists in Turkey: 2002 to the Present, WOMEN IN PHYSICS - 3RD IUPAP INTERNATIONAL CONFERENCE ON WOMEN IN

PHYSICS Book Series: AIP Conference Proceedings, 1119, 183-184, (2009).

- Uğur Ş., **Yargı O.** Elaissari A., and Pekcan O. "Oxygen Diffusion into Polymer-Clay Composite Films as a Function of Clay Content and Temperature" MACROMOLECULAR SYMPOSIA , 281, 168-173, (2009).

- Uğur Ş., **Yargı O**., and Pekcan O. "Temperature Dependence of Oxygen Diffusion into Clay-Doped PS Films" Polymer Composite 31,1(2010).

- Ugur, S.; **Yargi O.** and Pekcan O., "Conductivity percolation of carbon nanotubes (CNT) in polystyrene (PS) latex film."Canadian Journal of Chemistry 88,3(2010).

- Uğur Ş, **Yargı Ö**, Yüksel Durmaz Y, Karagöz B, Bıçak N, Yağcı Y Pekcan Ö., "Film Formation of Poly (methyl metacrylate) Latex with Pyrene Functional Poly (divinylbenzene) Microspheres Prepared by Click Chemistry" Polymer Composite(submitted).

- **Yargi O.,** Ugur, S., and Pekcan O. "Diffusion Energies of Oxygen Diffusing into Polystyrene (PS)/Poly(*N*- isopropylacrylamide) Composites" Polymer International(submitted).

- **Yargi O.,** Ugur, S., and Pekcan O. "Temperature Dependence of Oxygen Diffusion into Polymer/Carbon Nanotube Composite Films" European Polymer Journal (submitted).