AKRİLİK ASİT VE 2-HİDROKSİETİL METAKRİLAT AŞILI POLİ(ETERSÜLFON) VE POLİ(ETERSÜLFON)/GRAFEN OKSİT NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE KAPLAMA MALZEMESİ OLARAK KULLANIMLARI

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ACRYLIC ACID AND 2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE GRAFTED POLY(ETHERSULFONE) AND POLY(ETHERSULFONE)/GRAPHENE OXIDE NANOCOMPOSITES AND THEIR USE AS COATING MATERIAL

KÜBRA KAYA

PROF. DR. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı için Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2023

Aileme ve destek olan herkese,

ÖZET

AKRİLİK ASİT VE 2-HİDROKSİETİL METAKRİLAT AŞILI POLİ(ETERSÜLFON) VE POLİ(ETERSÜLFON)/GRAFEN OKSİT NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE KAPLAMA MALZEMESİ OLARAK KULLANIMLARI

Kübra KAYA

Doktora, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY

13 Mart 2023, 233 sayfa

Bu tez çalışmasında boya bileşenlerinden olan, kaplama endüstrisinde kullanılan polimer reçineleri yani bağlayıcılar ile ilgili çalışmalar planlanmış, polimer/grafen bazlı nanokompozit kaplamaların hazırlanması ve karakterizasyonu kapsamında deneysel çalışmalar yapılmıştır. Nanokompozitlerin hazırlanması sırasında; matris olarak poli(etersülfon) (PES) polimeri, takviye malzemesi olarak ise fonksiyonel gruplara sahip olmalarından dolayı, polimer matrislerine daha kuvvetle yapıya dahil olabilecek grafen oksit (GO) nanotozu kullanılmıştır. GO'nun hidrofilik özellik göstermesinden dolayı; PES matrisine hidrofilik yapısının arttırılması için GO eklenerek PES/GO nanokompozit malzemeleri hazırlanmıştır. Polimer yapılarında bozunmaya uğramadan nanokompozit oluşturulabilmesi için, nanokompozitlerin hazırlanması çözeltiden eriyik metodu ile ultrasonikasyon ve emdirme yöntemlerinin birlikte kullanılması ile yapılmıştır. Ultrasonikasyon yönteminde, uygun zaman ve karıştırma hızları aralığı seçilerek, ultrasonikatör kullanılmıştır. Bir sonraki çalışma bölümünde ise, filmlerin ve nanokompozit malzemelerin yüzey modifikasyonları ultraviyole (UV) ile başlatılan aşı polimerizasyon çalışmaları ile sağlanmıştır. İlk olarak PES polimeri diklorometanda

(DCM) çözüldükten sonra filmi oluşturulmuş ve filme değişik monomer bileşimi, ışınlama süresi ve ışınlama mesafelerinde sırasıyla akrilik asit (AAc) ve 2-hidroksietilmetakrilat (HEMA) aşılanması çalışmaları yapılarak optimum aşılama parametreleri tayin edilmeye çalışılmıştır. PES/diklorometan (DCM)/GO ve PES/N-metil-2-pirolidon (NMP)/GO nanokompozitleri oluşturulmuştur, ancak PES/DCM/GO dispersiyon solüsyonundan homojen filmler oluşturulamadığı için homojen film oluşturan PES/NMP/GO dispersiyon solüsyonlarından elde edilen filmler ile PES/NMP/GO dispersiyonlarına dispersiyon ortamında olmak üzere iki farklı şekilde aşılama çalışmaları yapılmıştır. PES polimerinin 280-400 nm dalgaboyu aralığında UV ışığına duyarlı olmasından dolayı başka bir fotobaşlatıcıya gerek duyulmadan PES'in kendisi fotobaşlatıcı olarak davranmıştır. Elde edilen tüm yapıların spektroskopik karakterizasyonları Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Raman Spektroskopisi, X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi (XRD), X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Aşılama sonucu gravimetrik yüzde aşılama verimleri hesaplanmıştır, yüzey modifikasyonu sonucu yüzeylerin hidrofilik/hidrofobik karakterizasyonları temas açısının ölçülmesi ile belirlenmiştir. Yüzey morfolojisi ile ilgili ölçümler SEM ve Confomap yazılımının kullanıldığı dijital mikroskop ile yapılmış, yüzey pürüzlülüğü ve temas açısı sonuçları birlikte değerlendirilmiştir. AAc ve HEMA ile GO, PES'in hidrofilik karakterini arttırmıştır. AAc ve HEMA monomerleri hidrofilik yapılarından dolayı, aşı polimerizasyonu sonucu oluşan yapılarda temas açısı değerlerini düşürmüş, GO varlığında ve yokluğunda AAc ve HEMA aşılanmış yapılarda hidrofilikliğin arttığı tayin edilmiştir. Ayrıca dispersiyon ortamında yapılan ve UV ile başlatılan aşılama sonucu, dispersiyon ortamında yapılan aşılamanın film yüzeylerine yapılan aşılamadan daha yüksek verimle gerçekleşmesi nedeniyle temas açısı sonuçları film yüzeyine yapılan aşılamalarla elde edilen yapılarda daha fazla azalmış ve yüzey hidrofilikliği daha da artmıştır. Elde edilen ve GO varlığında ve yokluğunda aşılanmış ve aşılanmamış yapıların spektroskopik, ısıl ve mekanik karakterizasyonları yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Poli(etersülfon), grafen oksit, nanokompozit, UV-aşılama, yüzey hidrofilikliği.

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ACRYLIC ACID AND 2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE GRAFTED POLY(ETHERSULFONE) AND POLY(ETHERSULFONE)/GRAPHENE OXIDE NANOCOMPOSITES AND THEIR USE AS COATING MATERIAL

Kübra KAYA

Doctor of Philosophy, Polymer Science and Technology

Supervisor: Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY

March 2023, 233 pages

In this thesis, studies on polymer resins which are binders used as paint component in the coating industry, are planned and experimental studies are carried out within the scope of the preparation and properties of polymer/graphene-based nanocomposite coatings. During the preparation of nanocomposites; poly(ethersulfone) (PES) polymer was used as the matrix, and graphenoxide (GO) nanopowder, which could be included in the polymer matrix more strongly due to the functional groups, was used as the reinforcement material. Due to the hydrophilic nature of GO; PES/GO nanocomposite materials were prepared by adding GO to the PES matrix to increase its hydrophilic structure. In order to form nanocomposites without decomposing in polymer structures, the preparation of nanocomposites was made by using the solution-to-melt method together with ultrasonication and impregnation methods. In the ultrasonication method, an ultrasonicator was used by selecting the appropriate time and mixing speed range. In the next study, surface modifications of films and nanocomposite materials were provided by UV-initiated graft polymerization studies. Firstly, after the PES polymer was dissolved in dichloromethane (DCM), its film was formed and the optimum grafting parameters

were determined by performing acrylic acid (PAAc) and 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) grafting studies on the film at different monomer composition, irradiation time and irradiation distances, respectively. PES/dichloromethane (DCM/GO) and PES/N-methyl-2-pyrrolidone (NMP/GO) nanocomposites were formed, but since homogeneous films could not be formed from PES/DCM/GO dispersion solution, homogeneous films obtained from PES/NMP/GO dispersion solutions and grafting studies were carried out two different ways; films and dispersions. Since PES polymer is sensitive to UV light in the wavelength range of 280-400 nm, PES itself acted as a photoinitiator without the need for another photoinitiator. Spectroscopic characterizations of all the structures obtained were performed with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman Spectroscopy, X-Ray Diffraction Spectroscopy (XRD), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Scanning Electron Microscopy (SEM). Gravimetric percent grafting efficiencies were calculated after grafting, hydrophilic/hydrophobic characterizations of the surfaces as a result of surface modification were determined by measuring the contact angle. Measurements related to surface morphology were made with SEM and digital microscope using Confomap software, surface roughness and contact angle results were evaluated together. With AAc and HEMA, GO increased the hydrophilic character of PES. We determined that due to the hydrophilic nature of AAc and HEMA monomers, the contact angle results decreased in the structures formed as a result of graft polymerization, and the hydrophilicity increased in the AAc and HEMA grafted structures in the presence and absence of GO. In addition, we see that the results of the contact angle as a result of the UV-initiated grafting made from the dispersion decrease more in the structures obtained by the grafting on the film surface and the surface hydrophilicity increases further. This result shows that grafting in dispersion medium is more efficient than grafting on film surfaces. Due to the hydrophilic nature of AAc and HEMA monomers, the contact angle values of the structures formed as a result of graft polymerization decreased, and the hydrophilicity of AAc and HEMA grafted structures increased in the presence and absence of GO. In addition, the results of the contact angle as a result of the grafting done in the dispersion medium and initiated with UV decreased more and the surface hydrophilicity was further increased in the structures obtained by grafting on the film surface. This is due to the fact that the grafting made in the dispersion medium is carried out with a higher efficiency than the grafting made on the film surfaces. Spectroscopic, thermal and mechanical characterizations of grafted and non-grafted

structures in the presence and absence of GO were performed and the results were compared.

Keywords: Poly(ethersulfone), graphenoxide, nanocomposite, UV-grafting, surface hydrophilicity.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım sırasında destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve önerileri ile çalışmalarıma ışık tutan Hocam Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY'a teşekkürlerimi sunarım. Hayatımda herzaman yanımda olan ve bu tez çalışmam sırasında da yanımda olan, manevi desteklerinden dolayı anneme, babama ve kardeşime çok teşekkür ederim. Ayrıca zaman zaman karmaşaların olduğu, çok yoğun geçen bu çalışma döneminde, yanımda olan Nurullah ÇÖPOĞLU'na teşekkür ederim. Burada teşekkür ettiğim herkesin sağlıklı ve mutlu hayatlarının olması dileğiyle…

İÇİNDEKİLER

ÖZET……..……i

ABSTRACT.....iii

TEŞEKKÜR.....vi

İÇİNDEKİLER.....vii

ŞEKİLLER DİZİNİ.....xii

ÇİZELGELER DİZİNİ.....xix

SİMGELER VE KISALTMALAR.....xx

1.GİRİŞ.....1

2. GENEL BİLGİLER.....4

2.1. Boya veya Yüzey Kaplamaları.....4

2.1.1. Boya Bileşenleri.....4

2.1.2. Boyada Bağlayıcı Nedir?.....5

2.1.3. Polimerik Bağlayıcılar.....7

2.1.4. Çözücü Sistemleri.....9

2.1.5. Polimerlerin Çözünürlüğü.....10

2.2. Yeşil/Sürdürülebilir Kimyanın Temelleri.....10

2.3. Grafen ve Grafen Türevleri.....11

2.3.1. Grafen Sentezi İçin Yöntemler……..16

2.3.1.2. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi……16

2.3.1.3. Kimyasal Pul Pul Dökülme……16

2.3.1.4. Modifiye Hummers Yöntemi……16

2.3.1.5. Isıl İndirgenme Yöntemleri……17

2.3.1.6. Kimyasal İndirgenme Yöntemleri…… 17

2.3.2. Grafen oksit (GO)…….17

2.3.3. İndirgenmiş Grafen oksit (rGO)……..…..18

2.4. Grafen Modifiye Polimerik Nanokompozitler……19

2.4.1. Kompozit Malzemeler 19
2.4.1.1. Kompozit Malzemelerdeki Polimer Matris Malzemeleri 21
2.4.1.2. Kompozit Malzemelerdeki Takviye Elemanları 21
2.4.2. Nanokompozitler ve Nanoboyutlu Kompozit Takviyeler 22
2.4.3. Grafen Modifiye Polimerik Nanokompozitler (GMP) 23
2.4.3.1. İşleme Yöntemleri ve Verimlilik 27
2.5. Yüzey Serbest Enerjisi 29
2.5.1. Yüzey Enerjisi – Yüzey Gerilimi 31
2.5.2. Ara Yüzey Gerilimi 31
2.5.3. Temas Açısı 32
2.5.3.1. Temas Açısı Ölçümü 33
2.6. Foto-Işınlama 38
2.6.1. Elektromanyetik Spektrum 40
2.6.2. UV-GB Bölge Spektrumu 43
2.6.3. UV Işınlarının Absorpsiyonu 44
2.6.3.1. UV Lambalarının Radyasyon Dozunun Hesaplanması 45
2.6.4. UV Işınlarıyla Başlatılan Aşı Polimerizasyonu 46
2.6.5. Foto Başlatıcı ile Aşılama 48
2.6.6. Kendiliğinden Başlayan Aşı Polimerizasyonu 50
2.7. Polietersülfon (PES) 50
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 56
3.1. Kimyasal Malzemeler 56
3.2. Polimer Filmlerinin Hazırlanması 56
3.2.1. PES Filmlerinin Hazırlanması 56
3.3. PES Film Yüzey Modifikasyonu 57
3.3.1. Monomer Derşimi, Işınlama Süresi ve Işınlama Uzaklığı Etkilerinin İncelenmesi 59
3.4. Nanokompozit Malzemelerin Hazırlanması 60
3.4.1. GO Dispersiyonlarının Hazırlanması 62
3.4.1.1. Ultrasonikasyon (Ultrasonik Homojenizasyon) 62

3.4.1.2. GO Dispersiyonunun Hazırlanması 62
3.4.1.3. PES/DCM/GO ve PES/NMP/GO Nanokompozit Malzemelerin Hazırlanması ……64
3.5. PES/NMP/GO Nanokompozit Filmlere Yüzey Modifikasyonu……..66
3.6. UV ile Başlatılan Dispersiyon Ortamında Aşı Polimerizasyon Çalışmaları 66
3.6.1. PES/NMP/GO Nanokompozit Dispersiyonuna Aşı Polimerizasyonu..... 66
3.7. Karakterizasyon 71
3.7.1. Gravimetrik Aşılama Veriminin Hesaplanması..... 71
3.7.2. Spektroskopik Karakterizasyon 71
3.7.2.1. Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-GB) Absorbsiyon Spektroskopisi……...71
3.7.2.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 72
3.7.2.3. Raman Spektroskopisi 72
3.7.2.4. X-Işını Difraktometresi (XRD)..... 73
3.7.2.5. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)..... 73
3.7.3. Yüzey Karakterizasyonu..... 74
3.7.3.1. Temas Açısı Ölçümü 74
3.7.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu/Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (SEM/EDS)..... 75
3.7.3.3. Dijital Mikroskop ile 3D Görüntülemesi 77
3.7.4. Isıl Karakterizasyon 80
3.7.4.1. Termogravimetrik Analiz/ Diferansiyel Isıl Gravimetrik Analiz (TGA/DTG) ……80
3.7.4.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)……..82
3.7.5. Mekanik Karakterizasyon…… 84
3.7.5.1. Triboloji-Aşınma Analizi……...84
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 89
4.1. PES/DCM Filmlerinin Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu 89
4.1.1. PES/DCM Filmlerde UV Aşılama ile Yüzey Modifikasyonu ve UV-GB Bölge Spektrumları ……89
4.1.1.1. PES/DCM Filmlerine UV ile Aşılamaya Monomer Derişimi, Işınlama Süresi ve Işınlama Uzaklığının Etkileri…….91
4.1.2. Aşılama Veriminin Hesaplanması……92

4.1.3. FTIR Analizleri 93
4.1.4. Temas Açısı Analizleri 98
4.1.5. TGA/DTG Analizleri 102
4.1.6. DSC Analizleri 106
4.2. GO Karakterizasyonları 109
4.2.1. FTIR Analizleri 109
4.2.2 Raman Analizleri 110
4.2.3. XRD Analizleri 111
4.2.4. SEM/EDS Analizleri 112
4.2.5. TGA Analizleri 112
4.3. PES/NMP/GO Nanokompozit Filmlerin Karakterizasyonu 114
4.3.1. PES/NMP/GO Nanokompozit Malzemelerinin FTIR Analizleri 115
4.3.2. PES/NMP/GO Nanokompozit Malzemelerinin Raman Analizleri 116
4.3.3. PES/NMP/GO Nanokompozit Yapılarının XRD Analizi 117
4.3.4. PES/NMP/GO Nanokompozit Yapılarının TGA Analizleri 118
4.3.5. PES/NMP/GO Nanokompozit Yapılarının DSC Analizleri 121
4.3.6. PES/NMP/GO Nanokompozit Filmlerin SEM/EDX Yüzey Analizleri 122
4.4. PES/NMP/GO Nanokompozit Filmlere Yüzey Modifikasyonu 124
4.4.1. FTIR Analizleri 125
4.4.2. Temas Açısı Ölçümleri 129
4.4.3. 3D Yüzey Analizi 131
4.4.4. TGA Analizleri 134
4.5. PES/NMP/GO Nanokompozitlerine UV ile Dispersiyon Ortamında Aşılama 135
4.5.1. FTIR Analizleri 136
4.5.2. Raman Analizleri 138
4.5.3. Temas Açısı Analizleri 138
4.5.4. 3D Yüzey Analizi 140
4.6. XPS Spektrumlarının Analizleri 144
4.7. Tribometre-Aşınma Analizleri 163
5. TOPLU SONUÇLAR 167

6. KAYNAKLAR……..173

EKLER..... 193

EK 1 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu..... 193

ÖZGEÇMİŞ..... 194

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Çapraz bağlı olmayan ve çapraz bağlı polimer zincirleri. 6
Şekil 2.2. Yaygın termoplastik malzemelerin piramit grafiği [6]. 8
Şekil 2.3. Suyun yapısı ve polaritesi……..….9
Şekil 2.4. Karbon allotroplarının sınıflandırılması [11]……12
Şekil 2.5. Grafenin yapısı [21,22]. 13
Şekil 2.6. Grafenin 0D Fuleren, 2D Nanotüp, 3D Grafit olarak yapısal gösterimi [20]. ……14
Şekil 2.7. Grafitin kimyasal yapısı. 15
Şekil 2.8. Grafitten, GO ve rGO sentez mekanizması [36].....19
Şekil 2.9. Katı yüzey ile üzerindeki su damlasının arasındaki temas açısı (θ). 33
Şekil 2.10. Sıvıların farklı yüzey enerjisine sahip katılarda ıslatma davranışları. 34
Şekil 2.11. Nilüfer çiçeği yaprağı üzerinde duran küresel su damlaları ve nilüfer çiçeği bitkisinin yaprağının bilgisayar ortamında görüntüsü…….36
Şekil 2.12. Doğada bulunan süperhidrofobik yapılar. 37
Şekil 2.13. UV ile başlatılan polimerizasyon……..40
Şekil 2.14. Elektomanyetik dalga spektrumu.....42
Şekil 2.15. Elektromanyetik dalga. 42
Şekil 2.16. Elektromanyetik spektrum bölgeleri. 43
Şekil 2.17. UV bölgenin genişletilmiş şekli. 44
Şekil 2.18. Yüzeye aşılama (grafting to), yüzeyden aşılama (grafting from) UV polimerizasyonu……...47
Şekil 2.19. Benzofenon molekülünün UV ışığı ile uyarılma mekanizması [104]. 49
Şekil 2.20. UV ışını ile çapraz bağlanma reaksiyonu. 49
Şekil 2.21. UV ile başlatılan zincir polimerizasyon mekanizması [111]. 50
Şekil 2.22. Polietersülfonun yapısı……..……50
Şekil 2.23. PES'in vinil monomerleriyle fotokimyasal modifikasyonu için başlatılan mekanizma. …….54
Şekil 2.24. PES'in vinil monomerleriyle fotokimyasal modifikasyonu ile başlatılan mekanizma sonucu aşılanan yüzeyler……..55
Şekil 3.1. UV aşılama düzeneği. 59
Şekil 3.2. GO'ya ait görünüm…….63

Şekil 3.3. Utrasonikasyon yöntemi ile hazırlanan GO dispersiyonunun öncesi ve sonrası görünümleri…… 64
Şekil 3.4. Utrasonikasyon yöntemi ile nanokompozitlerin hazırlanması. 65
Şekil 3.5. PES/DCM ve PES/NMP filmlerinin hazırlanması ve filmlere UV ile AAc ve HEMA aşılanmasına ait akış şeması…… 68
Şekil 3.6. PES/DCM/GO ve PES/NMP/GO nanokompozitlerinin hazırlanmasına ait akış şeması……..69
Şekil 3.7. PES/NMP/GO nanokompozit film ve dispersiyonlara UV aşılama deney parametrelerine ait akış şeması……70
Şekil 3.8. SEM'de, yüksek enerjili elektron-numune etkileşimi. 76
Şekil 3.9. ZEISS SEM/EDS cihazı. 76
Şekil 3.10. Yüzey dokusu görünümü..... 77
Şekil 3.11. Ra pürüzlülük gösterimi. 78
Şekil 3.12. Rz pürüzlülük gösterimi. 79
Şekil 3.13. ZEISS Smartzoom 5 dijital mikroskop. 80
Şekil 3.14. TGA'da kütle-sıcaklık değişimi sonrası oluşumlar. 81
Şekil 3.15. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) hücresinin gösterimi……...83
Şekil 3.16. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)'de yapılan analizler……83
Şekil 3.17. Tribolojik sistemin şematik gösterimi……..86
Şekil 3.18.a. Tribometre cihazı…….……..87
Şekil 3.18.b. Tribometre cihazı çalışma mekanizması……87
Şekil 3.19. Tribometre cihazında gerçekleştirilen aşınma çeşitleri…….88
Şekil 4.1.a. Değişik ışınlama sürelerinde (0,15,30,45,60,90) oda sıcaklığında, havada UV ile ışınlanmamış ve ışınlanmış PES çözeltilerinin UV-GB absorpsiyon spektrumları. İçten dışa doğru ölçümlerin alınış sırası; PES(pembe), PES/15dakika (turkuvaz), PES/30dakika (mavi), PES/45dakika (yeşil), PES/60dakika(kırmızı),PES/90dakika(siyah)…… 90
Şekil 4.1.b. Değişik ışınlama sürelerinde (0,15,30,45,60,90) oda sıcaklığında, havada UV ile ışınlanmamış ve ışınlanmış PES filmlerinin UV-GB absorpsiyon spektrumları. İçten dışa doğru ölçümlerin alınış sırası; PES(pembe), PES/15dakika (turkuvaz),PES/30dakika (mavi), PES/45dakika (yeşil), PES/60dakika(kırmızı),PES/90dakika(siyah)……91
Şekil 4.2. a)PES/DCM F, b)D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm), c)PAAc'ye ait FTIR spektrumları…….94
Şekil 4.3 FTIR spektrumları. a) PES, b) D1(PES/DCM F/10AAc/90dk/10cm),c)D2(PES/

DCM F/10AAc/90dk/7cm), d)D3(PES/DCM F/20AAc/60dk/7cm), e)D4(PES/DCM F/ 20AAc/90dk/10cm), f)D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm), g)D6(PES/DCMF/30AAc /45dk/7cm)……...93
Şekil 4.4. . FTIR spektrumları. a)PES/DCM F, b)D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm) c)PHEMA……... 96
Şekil 4.5. FTIR spektrumları. a)PES/DCM F, b)D7(PES/DCM F/10HEMA/90dk/10cm), c)D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm), d)D9(PES/DCM F/20HEMA/60dk/7cm), e) D10(PES/DCM F/30HEMA/60dk/10cm), f)D11(PES/DCM F/30HEMA/90dk/10cm)……..……97
Şekil 4.6. Yüzeylerin temas açıları. a)PES/DCM F, b)PAAc, c)D1(PES/DCM F/10AAc/90dk/10cm), d)D2(PES/DCM F/10AAc/90dk/7cm), e)D3(PES/DCM F/20AAc/60dk/7cm), f)D4(PES/DCM F/20AAc/90dk/10cm9, g)D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm), h)D6(PES/DCM F/30AAc/45dk/7cm)……...99
Şekil 4.7. Yüzeylerin su ile temas açısı değerleri. a)PES/DCM F, b)PAAc, c)D1(PES/DCM F/10AAc/90dk/10cm), d)D2(PES/DCM F/10AAc/90dk/7cm), e)D3(PES/DCM F/20AAc/60dk/7cm), f)D4(PES/DCM F/20AAc/90dk/10cm), g)D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm), h)D6(PES/DCM F/30AAc/45dk/7cm)……..100
Şekil 4.8. Yüzeylerin temas açıları. a)PES/DCM F, b)PHEMA, c)D7(PES/DCM F/10HEMA/90dk/10cm), d)D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm), e)D9(PES/DCM F/20HEMA/60dk/7cm), f)D10(PES/DCM F/30HEMA/60dk/10cm), g)D11(PES/DCM F/30HEMA/90dk/10cm)……..……..101
Şekil 4.9. Yüzeylerin su ile temas açısı değerleri a)PES/DCM F, b)PHEMA, c)D7(PES/DCM F/10HEMA/90dk/10cm), d)D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm), e) D9(PES/DCM F/20HEMA/60dk/7cm), f)D10(PES/DCM F/30HEMA/60dk/10cm), g)D11(PES/DCM F/30HEMA/90dk/10cm)……..102
Şekil 4.10. PES/DCM F'ye e ait TGA/DTG termogram ve türevi. 103
Şekil 4.11. PES/DCM F (mavi), D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm) (yeşil), PAAc'ye (kırmızı) ait termogramlar…….…104
Şekil 4.12. PES/DCM F, PAAc ve PAAc aşılanmış farklı örneklerin termogramları. 104
Şekil 4.13. PES/DCM F (siyah), D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm) (mavi), PHEMA'(kırmızı) ya ait termogramlar……..105
Şekil 4.14. PES/DCM F, PHEMA ve PHEMA aşılanmış farklı örneklerin termogramları. ……..….105

Şekil 4.15. a) PES, b) PAAc, c) D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm) yapılarına ait DSC eğrileri……...107
Şekil 4.16. a) PES, b) PHEMA, c) D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm) yapılarına ait DSC eğrileri……...108
Şekil 4.17. a) Grafit, b) GO'ya ait FTIR spektrumları. 109
Şekil 4.18. FTIR spektrumları (Hazarfen) a) Grafit, b) GO. 110
Şekil 4.19. Raman spektrumları (Hazarfen) a) GO, b) Grafit. 111
Şekil 4.20. XRD spektrumları (Hazarfen) a) GO (mavi), b) Grafit (kırmızı)……112
Şekil 4.21. a) Grafit, b) GO'ya ait SEM görüntüleri (Hazarfen). 113
Şekil 4.22. GO'ya ait EDX analizi sonuçları (Hazarfen). 113
Şekil 4.23. GO'ya ait termogram. 114
Şekil 4.24. DCM ve NMP ile yapılan PES film görüntüleri. 115
Şekil 4.25. a)PES/NMP F, b)GO, c)D12(PES/NMP/GO0,25F), d)D13(PES/NMP/GO 0,50F), e)D14(PES/NMP/GO1,00F)'ye ait FTIR spektrumları……116
Şekil 4.26. Raman spektrumları, PES/NMP F (siyah), D12(PES/NMP/GO0,25F) (kırmızı), D13(PES/NMP/GO0,50F) (mavi), D14(PES/NMP/GO1,00 F) (yeşil)…….117
Şekil 4.27. PES, PES/NMP/GO1,00F yapılarına ait XRD spektrumları……...118
Şekil 4.28. PES/NMP F (kırmızı), D12(PES/NMP/GO0,25F) (siyah), D13(PES/NMP/GO0,50F) (yeşil), D14(PES/NMP/GO1,00 F) (mavi)'e ait termogramlar. ……...119
Şekil 4.29. PES/NMP F (kırmızı), D12(PES/NMP/GO0,25F) (mavi), GO(yeşil)'ya ait termogramlar…….119
Şekil 4.30. PES/NMP F (kırmızı), D13(PES/NMP/GO0,50F) (mavi), GO (siyah)'ya ait termogramlar…….120
Şekil 4.31. PES/NMP F (kırmızı), D14(PES/NMP/GO1,00F) (mavi), GO (yeşil)'ya ait termogramlar……120
Şekil 4.32. PES (siyah), D12(PES/NMP/GO0,25F) (yeşil), D13(PES/NMP/GO0,50F) (mavi) yapılarına ait DSC eğrileri…….121
Şekil 4.33. PES/NMP F, D14(PES/NMP/GO1,00F)'e ait SEM yüzey görüntüleri. 122
Şekil 4.34. PES/NMP filmine ait EDX analizi sonuçları. 123
Şekil 4.35. D14(PES/NMP/GO1,00F)'e ait EDX analizi sonuçları. 123
Şekil 4.36. a)D12(PES/NMP/GO0,25F) (mor), b)D15(PES/NMP/GO 0,25F/30AAc/60dk/10cm) (yeşil), c)PAAc (kırmızı)'ye ait FTIR spektrumları……125

Şekil 4.37. a)D13(PES/NMP/GO0,50F) (kırmızı), b)D17(PES/NMP/GO 0,50F/30AAc/60dk/10cm) (mor), c) PAAc (yeşil)'ye ait FTIR spektrumları……..…..126
Şekil 4.38. a) D14(PES/NMP/GO1,00F) (mavi), b) D19 (PES/NMP/GO1,00F/30AAc/60dk) (mor), c) PAAc (kırmızı)'ye ait FTIR spektrumları. ……..……..126
Şekil 4.39. a)D12(PES/NMP/GO0,25F) (kırmızı), b)D16(PES/NMP/GO 0,25F/20HEMA/45dk/7cm) (mor), c)PHEMA (yeşil)'ya ait FTIR spektrumları…….127
Şekil 4.40. a)D13(PES/NMP/GO0,50F) (mor), b)D18(PES/NMP/GO 0,50F/20HEMA/45dk/7cm) (yeşil), c) PHEMA (kırmızı)'ya ait FTIR spektrumları…127
Şekil 4.41. a)D14(PES/NMP/GO1,00F) (kırmızı), b)D20(PES/NMP/GO 1,00F/20HEMA/45dk/7cm) (mor), c) PHEMA (yeşil)'ya ait FTIR spektrumları……128
Şekil 4.42. a)PES/NMP F (yeşil), b)GO (sarı), c)D14(PES/NMP/GO1,00F) (kırmızı), d) D19 (PES/NMP/GO1,00F/30AAc/60dk) (turkuvaz), e) D20(PES/NMP/GO 1,00F/20HEMA/45dk/7cm) (mor)'ye ait FTIR spektrumları……..……..129
Şekil 4.43. PES/NMP/GO nanokompozit filmleri UV aşılama öncesi ve sonrası temas açısı sonuçları……131
Şekil 4.44. a)PES/NMP film, b)D13(PES/NMP/GO0,50F), c) D14(PES/NMP/GO1,00F'e ait dijital mikroskop görüntüleri…….……..132
Şekil 4.45. PES/NMP film, D13(PES/NMP/GO0,50F), D14(PES/NMP/GO1,00F) yüzey pürüzlülük (Rz, Ra) sonuçları…….132
Şekil 4.46. a)PES/NMP F, c)D13(PES/NMP/GO0,50F), e)D14(PES/NMP/GO1,00F) renk kodlu yükseklik haritası; b)PES/NMP F, d)D13(PES/NMP/GO0,50F), f) D14(PES/NMP/GO1,00F) ile 3D görünümü doku örtüşmesi……133
Şekil 4.47. PES/NMP F (kırmızı), D12(PES/NMP/GO0,25F) (mavi), D15(PES/NMP /GO0,25F/30AAc/60dk/10cm) (yeşil), D16(PES/NMP/GO0,25F/20HEMA/45dk/7cm) (mor)'a ait termogramlar……...134
Şekil 4.48. PES/NMP F (kırmızı), D13(PES/NMP/GO0,50F) (mavi), D17(PES/NMP/ GO0,50F/30AAc/60dk/10cm) (pembe), D18(PES/NMP/GO0,50F/20HEMA/45dk/7cm) (yeşil)'a ait termogramlar…….135
Şekil 4.49. PES/NMP F (kırmızı), D14(PES/NMP/GO1,00F) (mavi), D19(PES/NMP/ GO1,00F/30AAc/60dk/10cm) (yeşil), D20(PES/NMP/GO1,00F/20HEMA/45dk/7cm) (mor)'e ait termogramlar……...135

Şekil 4.50. a)PES/NMP F, b)PAAc, c)GO, d)D21(PES/NMP/GO0,25D/10AAc/60dk/10 137
Şekil 4.51. a)PES/NMP F, b)PHEMA, c)GO, d)D23(PES/NMP/ GO0,25D/10HEMA /45dk/7cm), e) D24(PES/NMP/GO0,50D/10HEMA/45dk/7cm) FTIR spektrumları..137
Şekil 4.52. PES/NMP F, D22 (PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm) ve D24 (PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm)'e ait Raman spektrumları……138
Şekil 4.53. a)PES/NMP F, b)D21(PES/NMP/GO/0,25D/10AAc/60dk/10cm), c)D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm), d)D23(PES/NMP/GO/0,25D/10 HEMA/45dk/7cm), e)D24(PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm)'e ait temas açısı sonuçları……...……..139
Şekil 4.54. Yüzeylerin su ile temas açısı değerleri; a)PES/NMP F, b)D21(PES/NMP/GO/0,25D/10AAc/60dk/10cm),c)D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/6 0dk/10cm), d)D23(PES/NMP/GO/0,25D/10 HEMA/45dk/7cm), e) D24(PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm)…….……..140
Şekil 4.55. PES/NMP F, D21(PES/NMP/GO/0,25D/10AAc/60dk/10cm), D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm), D23(PES/NMP/GO/0,25D/10 HEMA/45dk/7cm), D24(PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm) yüzey pürüzlülük sonuçları……141
Şekil 4.56. PES/NMP F, D21(PES/NMP/GO/0,25D/10AAc/60dk/10cm), D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm), D23(PES/NMP/GO/0,25D/10 HEMA/45dk/7cm), D24(PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm)'e ait 3D yüzey görüntüleri…….142
Şekil 4.57. (a) PES/NMP F, (c) D21(PES/NMP/GO/0,25D/10AAc/60dk/10cm), (e) D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm), (g) D23(PES/NMP/GO/0,25D/10 HEMA/45dk/7cm), (ı) D24(PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm) renk kodlu yükseklik haritası; (b) PES/NMP F, (d) D21(PES/NMP/GO/0,25D/10AAc/60dk/10cm), (f) D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm), (g) D23(PES/NMP/GO/0,25D/10 HEMA/45dk/7cm), (i) D24(PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm) doku örtüşmesi 3D yüzey topografyası……...143
Şekil 4.58. Eş zamanlı UV ile PES'e PAAc ve PHEMA aşılanmış yapıların XPS genel tarama spektrumları; a)PES, b)PAAc, c) PHEMA, d) D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm), e) D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm)……147
Şekil 4.59. PES yapısına ait bağ türlerinin gösterilmesi……148

Şekil 4.60. C1s XPS spektrumları, a) PES, b) PAAc, c) PHEMA, d) D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm), e) D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm), f) D13(PES/NMP/GO0,50F), g) D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm), h) D24 (PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm)…….…….153
Şekil 4.61. O1s XPS spektrumları, a) PES, b) PAAc, c) PHEMA, d) D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm), e) D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm), f) D13(PES/NMP/GO0,50F), g) D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm), h) D24 (PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm)…….….158
Şekil 4.62. S2p XPS spektrumları, a)PES, b)D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm), c)D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm), d) D14(PES/NMP/GO1,00F), e) D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm),f)D24(PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45 dk/7cm)…… .162
Şekil 4.63. PES ve PES/NMP/GO nanokompozitleri ((D12(PES/NMP/GO0,25F), D13(PES/NMP/GO0,50F), D14(PES/NMP/GO1,00F)) için sürtünme katsayısı ve aşınma oranına ait triboloji ölçüm sonuçları…….164
Şekil 4.64. PES ve PES/NMP/GO nanokompozitleri ((D12(PES/NMP/GO0,25F), D13(PES/NMP/GO0,50F), D14(PES/NMP/GO1,00F))'ne ait triboloji analizleri sonrası SEM yüzey görüntüleri…….165
Şekil 4.65. PES, modifiye olan yüzeyler D22 (PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm) ve D24 (PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm) için sürtünme katsayısı ve aşınma oranına ait triboloji ölçüm sonuçları…….166

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Boyanın temel bileşenleri [2]. 5
Çizelge 2.2. Bazı yüksek sıcaklığa dayanıklı termoplastik polimerlerin mekanik ve ısıl özellikleri [9]…….8
Çizelge 2.3. Elektromanyetik spektrum bölgeleri. 43
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasalların molekül yapıları, isimleri ve kısaltmaları. 58
Çizelge 3.2. PES/DCM filmde UV aşılama çalışma parametrelerinin belirlenmesi. ... 61
Çizelge 3.3. Ultrasonikasyon sistemi ile hazırlanan PES/GO nanokompozitleri. 65
Çizelge 3.4. PES/NMP/GO nanokompozit film yüzeylerine aşı polimerizasyon koşulları…….……..…...……66
Çizelge 3.5. Dispersiyon ortamında aşı polimerizasyonu deney koşulları. 67
Çizelge 4.1. PES/DCM filmlerine UV ile aşılama sonucu elde edilen aşılama verimi ve temas açısı değerleri……...… .92
Çizelge 4.2. PES/NMP ve PES/NMP/GO nanokompozit film yüzey modifikasyon deney koşulları…….. .. 124
Çizelge 4.3. ..... PES/NMP/GO kompozit filmlerinin UV ile aşılama sonrası temas açısı sonuçları…….130

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

o-	Orto
m-	Meta
p-	Para
-OH	Hidroksil
-NH	Amin
3D	Üç boyutlu
2D	İki boyutlu
1D	Bir boyutlu
0D	Sıfır boyutlu
nm	Nanometre
Å	Angström
GPa	Giga paskal
MPa	Mega paskal
°C	Derece santigrad
eV	Elektronvolt
γ	Yüzey gerilimi
γ_{SL}	Katı-sıvı ara yüzey gerilimi
γ_{SV}	Katı-buhar ara yüzey gerilimi
γ_{LV}	Sıvı-buhar ara yüzey gerilimi
µl	Mikrolitre
υ	Frekans
λ	Dalga boyu

Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
μS	Titreşim uzunluğu
μ	Ortalama sürtünme katsayısı
Nm	Newtonmetre
J/m	Newton

Kısaltmalar

AAc	Akrilik asit
ABS	Akrilonitril bütadien stiren
CNF	Karbon nanofiberler
CNT	Karbon nanotüpler
DCM	Diklorometan
DMF	Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTG	Diferansiyel Isıl Gravimetrik Analiz
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi
EG	Genişletilmiş grafit
EPA	Çevre Koruma Ajansı
EVA	Etilen vinil asetat
FDA	ABD Gıda ve İlaç Dairesi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GMP	Grafen modifiye polimer kompozitleri
GO	Grafen oksit
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
HEMA	2-hidroksi etilmetakrilat

ICTAC	Uluslararası Isıl Analiz ve Kalorimetri Konfederasyonu
LCP	Sıvı kristal polimerler
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen
MEHQ	Monometileter hidrokinon
NaB	Sodyum bentonit
Na-MMT	Sodyum montmorillonit
NMP	N-metil-2-pirolidon
PA-6/6,6	Poliamid-6/6,6
PA-4,6	Poliamid-4.6
PAI	Poliamidimid
PBT	Polibütilen tereftalat
PC	Polikarbonat
PEEK	Poli(eter eter keton)
PEO	Polietilenoksit
PET	Polietilen teraftalat
PES	Polietersülfon
PI	Poliimid
PMMA	Poli(metilmetakrilat)
POM	Polioksimetilen
PP	Polipropilen
PPC	Poliftalat karbonat
PPO	Poli(fenilenoksit)
PPS	Poli(fenilensülfür)
PS	Polistiren
PSF	Polisülfon
PVA	Polivinilalkol

PVC	Poli(vinil klorür)
SAN	Stiren akrilonitril
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SMA	Stiren-maleik anhidrit
SFE	Yüzey serbest enerjisi
QD	Kuantum noktaları
TGA	Termogravimetrik Analiz
TOF-SIMS	Uçuş zamanlı-ikincil iyon kütle spektrometresi
UV	Ultraviyole
XRD	X-Işını Difraktometresi
XPS	X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi
YK	Yayılma katsayısı

1. GİRİŞ

Küresel boya pazarının önemi içerisinde yer aldığı sanayi sektörlerinin gelişmeleriyle birlikte gün geçtikçe artmıştır. 2010-2030 yılları arasında boya sektörünün ticari değerinin yapılan analizlere göre, ortalama yılda %3,5 artarak 134 milyar Euro'ya ulaşması öngörülmektedir. Boya sektörünün önemli olduğu ve günlük yaşantımızda farklı sebeplerle, çok çeşitli alanlarda farklı birçok sayıda substratın kaplanmasında kaplama malzemesi olarak kullandığımız boyalar; bağlayıcılar, pigmentler, katkı maddeleri ve çözücüler olarak dört temel bileşen içermektedir.

Yapılan bu tez çalışmasında boya bileşenlerinden olan polimerik reçineler yani bağlayıcılar ile ilgili çalışmalar yapılmış, boyanın temel bileşenlerinden sadece polimerik bağlayıcılar ile ilgili kapsamlı bilgi verilmiştir. Boya üretimindeki önemli bir bileşen olan bağlayıcı, substrat yüzeyinde sürekli bir film oluşturarak kaplamanın alt tabakaya iyi yapışmasını sağlar. Bağlayıcı, kaplamanın dayanıklılığı ve uzun ömürlülüğü için kritik bir faktördür. Yüksek sıcaklıktaki organik veya inorganik polimerler genellikle bağlayıcı sisteminin bir parçası olarak kabul edilirler. Yapışma, bağlayıcı moleküllerin substrata emilmesi ile ilgilidir. Bağlayıcılar ve substrat arasındaki kimyasal bağlar, yapışma gücünü arttıracaktır. Bu sebeple substrat ile kuvvetli bağ oluşturmak için bağlayıcı molekülleri yüzeye temas etmeli ve yüzeyi ıslatmalıdır. Yüzeyin ıslatılması, bağlayıcının yüzeyi tamamen kaplayacak şekilde yayılması ve ara yüzeydeki havanın veya diğer herhangi bir madde ile yer değiştirmesi anlamına gelmektedir. İleride bahsedilecek olan yüksek yüzey ıslatması veya düşük yüzey gerilimi, boyanın substrat üzerinde yayılmasına son derece etki etmektedir.

Kimya endüstrisi, tüm dünyada kimyasallara karşı talebin artması, kaynakların azalması, atıkların bertaraf edilmesi için artan maliyet ve daha katı mevzuatlar nedeniyle giderek artan bir baskı altındadır. Bu nedenle sürdürülebilirlik, şirketlerin, kurumların temel çalışma prensipleri arasında yer almalıdır. Bahsedilen sorun ve dezavantajlarından dolayı, ayrıca çevreye olan duyarlılığın arttırılması için yeşil kimyaya geçiş sürecinde kaplama malzemelerinde yani boya formülasyonlarında kullanılan çözücülerin formülasyonlardan çıkarılması ya da en aza indirilerek kullanılması ile sürdürülebilirliğin arttırılması,

evrensel çözücü olarak kabul edilen suyun kullanılması polimer/çözücü kavramlarının daha çok araştırılmasında ve endüstriye uygulanmasında çok önemli yer tutmaktadır.

Kompozit malzemeler, birbirleri içerisinde çözünmeyen en az iki farklı bileşenin birbirleriyle hareket ederek oluşturdukları yeni malzemelerdir. Havacılık, otomotiv, spor ve boya endüstrileri gibi birçok sektörde kullanılmaktadırlar. Bu malzemeler, bileşenlerinin en iyi özelliklerini bir araya getirerek avantaj sağlarlar ve lif, tabaka veya parçacık şeklinde takviye elamanı ile takviye elemanlarının gömülü olduğu matris elemanından oluşurlar. Son yıllarda matris modifikasyonu adı altında, yüzeyleri özel işlemlerden geçirilmiş nanoyapılar olan grafen ve türevleri önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Bu nanomalzemeler, polimer matrislerine entegre edildiklerinde, malzeme biliminde yeni ve ilginç bir alan açmaktadır. Yapılan araştırmaların, farklı matris malzemelerine eklenen grafen ve türevleri üzerine odaklandığı görülmektedir. Özellikle, grafen oksitin (GO) matris malzemelerine eklenerek elde edilen kompozitlerde grafen, matris malzemeleri içindeki dağılımları arttırırken ara yüzeylere yapışma gücünüde yükseltir. Grafen keşfedildikten sonra GO, grafen elde etmenin uygun bir yolu olarak kabul edilmiş ve daha sonra GO üzerine yapılan çalışmalar da hız kazanmıştır. Bu çalışmalar sonucunda GO, çeşitli uygulamalarda kullanılmak üzere sistemlere entegre edilmiştir.

Polimerik malzemelerin yaşamın çeşitli alanlarındaki dinamik gelişimi ve giderek artan uygulama kapsamı, fizikokimyasal özelliklerinin daha iyi tanınmasını ve fonksiyonel niteliklerinin iyileştirilmesini gerektirmiştir. Islanabilirlik ve buna bağlı olarak yüzey serbest enerjisi (Surface Free Energy; SFE) bu niteliklerdendir. Islanabilirlik ve SFE'ye ilaveten çeşitli malzemelerin yüzey tabakasının özellikleri üzerine yapılan çalışmalar kırk yılı aşkın bir süredir yoğun bilimsel araştırmaların konusu olmuştur. Bu özellikler, katı polimerlerin yapışma özelliklerinin değerlendirilmesi için önemli kriterler olarak kabul edilmiştir. Polimerik malzemelerin yüzey modifikasyonu yüzey özelliklerinin analizi ve değiştirilmesinde çok yararlı olmuştur.

Yüzey modifikasyonu için yapılan çalışmalarda ultraviyole (UV) ışınları kullanılmaktadır. Bu yöntemde, UV ışınları yüzeyle etkileştirilir ve bu etkileşim foto başlatıcılar kullanılarak arttırılabilir. Yüzeyler, UV ışınları ile etkileşime girdiklerinde zayıf bağlar yok olarak yeni fonksiyonel gruplar oluşur ve malzemelerin ıslanabilirlik ve yapışkanlık gibi özellikleri geliştirilebilir. Ayrıca, foto-oksidasyon etkileşimi ile malzeme yüzeyinin antistatik özellikleri de değiştirilebilir. Yüzey modifikasyonu hem fiziksel hem de kimyasal yapılabilirken, fiziksel modifikasyonların dezavantajları daha fazladır. Kimyasal modifikasyon ise, substrat yüzeyine kovalent olarak bağlanan, daha kararlı sistemlerin oluşturulduğu yöntem olduğu için daha çok tercih edilmektedir. UV ışınları ile başlatılan aşı polimerizasyon yönteminde grafting to; "yüzeye aşılama" ve "grafting from; "yüzeyden aşılama" olmak üzere iki farklı metod bulunmaktadır. Yüzeyde başlatılmış UV ile yüzeye aşılama ya da UV ile yüzeyden aşılama fotopolimerizasyon yöntemleri, malzemelerin yüzeylerini değiştirmek için birçok farklı bileşiğin kullanılabildiği, ıslanabilirlik, kirlilik önleyici, sürtünme kontrolü, ilaç dağılım sistemleri gibi birçok alanda da uygulamanın yapıldığı, verimi yüksek bir kimyasal polimerizasyon yöntemidir.

Boyanın substrata bağlanması için kullanılan polimerik reçinelerden biri olan poli(etersülfon) (PES), yüksek ısıl kararlılık ancak düşük bir foto-kararlılığa sahiptir. Düşük foto-kararlılık birçok uygulamada problem olmasına rağmen ultrafiltrasyon membranları alanında ışığa olan bu duyarlılığın faydalı olduğu kanıtlanmıştır. Foto destekli aşı polimerizasyonu, PES'i değiştirmek için kullanılan böyle bir yöntemdir. PES'in fotoaktivitesinin olması, hidrofilik monomerlerin polimerizasyonunu başlatmak için avantajlı bir durumdur.

Yapılan bu tez çalışmasında PES polimerinin ve PES/GO nanokompozit malzemesinin yüzeyleri, UV ile başlatılan aşılama yöntemi ile değiştirilerek, PES'i suda ya da çözücülerde daha çözünür hale getirebilmek, sürdürülebilirliğe uygun olabilecek şekilde çözünürlülüğünü; çevreye duyarlı çözücülerin kullanılması ile sağlayabilmek ve boya üretimi sırasındaki endüstriyel proseslerde günümüzde kullanılan çözücülerin kullanım miktarının minimum olması için, PES yüzeyinin hidrofilik olarak modifiye edilmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Boya veya Yüzey Kaplamaları

Boya ya da yüzey kaplamaları, yaşamımızın neredeyse büyük kısmında karşımıza çıkmaktadırlar. Günümüzde boyanın kullanım alanları ile tüketimleri giderek artmaktadır. Boyanın yüzeye film tabakası halinde uygulanmasından sonra, farklı tekniklerle kimyasal kaplamanın oluşturulması sonucu uygulama yüzeylerinin dış etkenlere karşı korunması sağlanarak, yüzeye dekoratif özelliklerin kazandırılması mümkün olur [1]. "Boya" ve "yüzey kaplama" terimleri sıkça birbirlerinin yerlerine kullanılmaktadır. Yüzey kaplama, bir yüzeye ince, sürekli bir tabaka olarak uygulanabilen herhangi bir malzemenin daha genel tanımıdır. Boya, geleneksel olarak, daha doğru bir şekilde cila veya vernik olarak adlandırılan şeffaf filmlerden farklı olarak pigmentli malzemeleri tanımlamak için kullanılmaktadır. Boyama işleminin amacı malzemeye opaklılık, renk, parlaklık, pürüzsüzlük, substrata yapışma, belirli mekanik veya fiziksel özellikler, kimyasal direnç, korozyona karşı koruma sağlamasıdır.

Boya sistemini oluşturan farklı katmanların sayısı, substratın ve istenilen kaplamanın özelliklerine göre değişim göstermektedir. Tipik bir boya sistemi; astar (tek kat), astar/son kat (iki kat), astar/arakat/son kattan (üç kat) oluşabilir. Bu tek tek katmanların amacı ve dolayısıyla bileşimlerinin çok farklı olması muhtemeldir. Tek katlı ya da çift katlı boya sistemlerinde bulunan astar, büyük ölçüde alt tabakayı yalıtmak ve alt tabaka ile üzerine kaplanmış boya arasında iyi bir yapışma elde etmek için formüle edilmektedir [2].

2.1.1. Boya Bileşenleri

Genel olarak, boya ya da yüzey kaplamalarının yapısında dört ana bileşen yer almaktadır. Bağlayıcılar, boyanın yapışmasını sağlayan ve yüzeyin korunmasına yardımcı olan bileşenlerdir. Pigmentler, boyanın rengini ve özelliklerini belirleyen maddelerdir. Katkı maddeleri, boyanın yapısını ve özelliklerini geliştirmek için kullanılan bileşenlerdir. Çözücüler ise boyanın sıvı halde olmasını ve uygulama kolaylığı sağlayan maddelerdir. Bu bileşenlerin farklı kombinasyonları, farklı özelliklere sahip boyaların üretilmesine olanak sağlamaktadır [3]. Boyanın temel bileşenleri **Çizelge 2.1**'de belirtilmiştir.

Çizelge 2.1. Boyanın temel bileşenleri.

	Bileşenler	Bileşimdeki Fonksiyonu
Sürekli faz	**Polimer reçinesi (Bağlayıcı)**	Boyanın uygulandığı yüzeyi sızdırmaz hale getiren veya başka bir şekilde koruyan sürekli film temelini sağlar. Son kullanıma göre kimyasal bileşimde değişiklik gösterir.
	Çözücüler (Seyrelticiler)	Boyanın yüzeye uygulanabilirliğini sağlayan formülasyon girdileridir.
Süreksiz faz	**Katkı malzemeleri**	Ağırlıkça küçük miktarlarda kullanılan katkı malzemeleri, çeşitlilik ve etki bakımından geniş kullanım alanına sahiptirler; katalizörler, kurutucular, pH düzenleyiciler…
	Pigment	Opaklık, renk ve diğer optik veya görsel efektler sağlar. Anti-korozif özellikler, pigmentler ile de geliştirilebilir.
	Dolgu malzemeleri	Boyanın dış etkilere karşı fiziksel/kimyasal dayanıklılığını arttırmak için kullanılırlar.

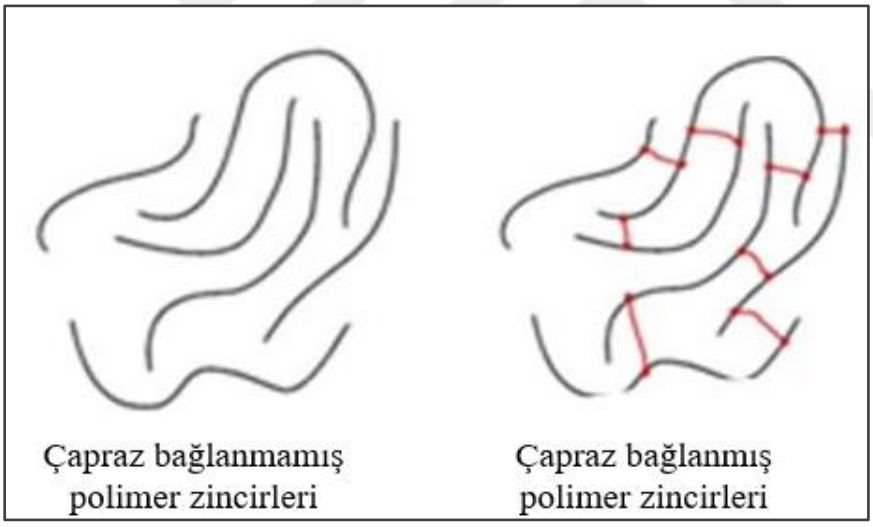
2.1.2. Boyada Bağlayıcı Nedir?

Yapılan bu tez çalışmasında boya bileşimlerinden olan polimerik reçineler yani bağlayıcılar ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Bu sebeple boyanın temel bileşenlerinden sadece polimerik bağlayıcılar ile ilgili kapsamlı bilgi verilmiştir.

Kaplamalardaki bağlayıcı, kürlenmiş kaplamadaki tüm film oluşturucu malzemeleri içerir. Yüksek sıcaklığa dayanıklı organik veya inorganik polimerler genellikle bağlayıcı sistemin bir parçası olarak kabul edilirler. Bağlayıcı olarak kullanılan polimerlerin kimyasal, elektriksel, mekaniksel, fiziksel, termal ve yüzey özellikleri kaplamanın

özelliklerinde son derece etkilidirler. Astar kat ve tek katlar genellikle yüksek sıcaklığa dayanıklı organik ya da inorganik polimerlerin diğer polimerik yapılarla karışımlarıdır. Polimerik bağlayıcıların işlevlerinden en önemli olanı substrata (alt tabakaya) yapışmayı sağlamaktır.

Bazı bağlayıcı polimerler, ısıya, ışığa, neme veya havaya maruz kaldıklarında kalıcı bir kimyasal reaksiyona girerlerken bazı bağlayıcılar erime gibi geçici bir fiziksel değişime uğrarlar. Kimyasal reaksiyona girerek kaplama oluşturan polimerlerde çapraz bağlanma oluşur. Çapraz bağlar, farklı polimer zincirlerinin birbirine bağlanmasını sağlayarak molekül zincirleri arasında güçlü kimyasal bağların oluşmasını sağlar **(Şekil 2.1)**. Yüzeye boya uygulandıktan sonra nem, ışık, oksijen veya ısı ile başlatılan kimyasal reaksiyon sonucu çapraz bağlar oluşur. Çapraz bağlar yeniden çözünmeyi ve yeniden erimeyi engellerler. Bu şekilde termoset kaplamalar oluşturulur.



Şekil 2.1. Çapraz bağlı olmayan ve çapraz bağlı polimer zincirleri.

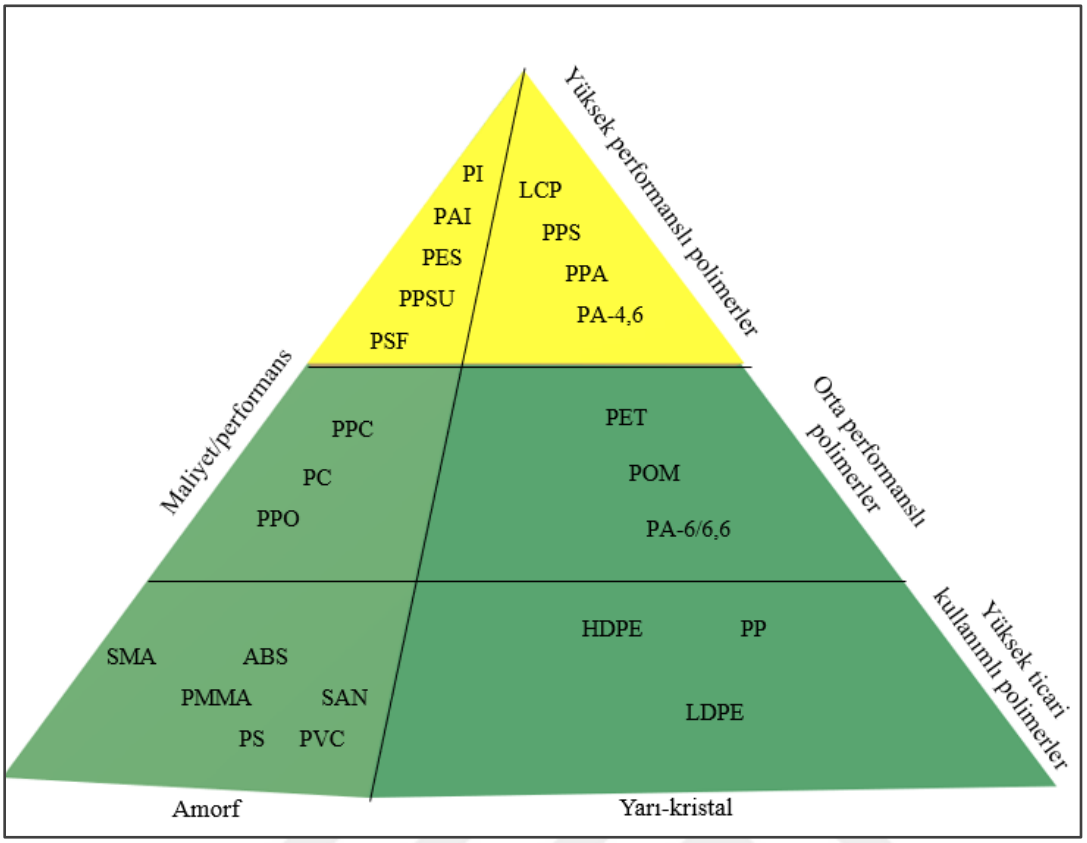
Çapraz bağlar oluşturmak için kimyasal reaksiyona girmeyen bağlayıcı, alt tabaka yüzeyi üzerinde erir ve akarak film oluşturur. Bunlara termoplastik kaplamalar denir ve erime sıcaklığının üzerinde yeniden ısıtıldığında yeniden erirler. Yapışma, bağlayıcı moleküllerin substrata emilmesi ile ilgilidir. Bağlayıcılar ve substrat arasındaki kimyasal bağlar, yapışma gücünü artıracaktır. Bu sebeple substrat ile kuvvetli bağ oluşturmak için

bağlayıcı molekülleri yüzeye temas etmeli ve yüzeyi ıslatmalıdır. Yüzeyin ıslatılması, bağlayıcının yüzeyi tamamen kaplayacak şekilde yayılması ve ara yüzeydeki havanın veya diğer herhangi bir maddenin yer değiştirmesi anlamına gelmektedir. İleride bahsedilecek olan yüzey ıslatması, düşük yüzey gerilimi, boyanın substrat üzerinde yayılmasına son derece etki etmektedir. Bağlayıcı eridiğinde alt tabakayı ıslatmalıdır ve alt tabaka ile güçlü kimyasal/fiziksel bağ kurulması gerekmektedir. Yapışmaya ek olarak, bağlayıcılar boya veya kaplamada başka fonksiyonlara da sahiptirler. Bunlar;

1. Bariyer özelliklerinin değiştirilmesi,
2. Pigment dağılımının kontrolü,
3. Elektriksel, kimyasal, fiziksel özelliklerin kontrolü,
4. Dayanıklılığın arttırılması şeklindedir [4].

2.1.3. Polimerik Bağlayıcılar

Polimerler, kimyasal yapıları ve fiziksel davranışları gözönünde bulundurularak termoplastikler, elastomerler ve termosetler şeklinde üç ayrı segmentte incelenir. Doğrusal veya dallanmış makromoleküllere sahip termoplastikler tekrar eritilerek sıvı hale getirilebilirken, elastomerler ve termoset çapraz bağlı ağlar moleküler yapısı nedeniyle her zaman kalıcı katı halde kalırlar. Ayrıca termosetler çok yüksek çapraz bağlanma yoğunluklarına sahiptirler [5]. Yüksek derecede termal ve mekanik özelliklere sahip termoplastik polimerler, yapılan çalışmalarda ve araştırmalarda son derece önemli yer tutmaktadır. **Şekil 2.2**'de, düşük ve yüksek performanslı amorf ve yarı kristalin polimerlerin performans/maliyet ilişkilerine göre değerlendirilmesi piramit şeklinde verilmiştir. Piramit incelendiği zaman genel kullanımda olan termoplastik polimerlerin, ısıl, kimyasal ve mekanik özelliklerine göre kullanım alanları hakkında üç temel sınıflandırma yapılmıştır. Yüksek sıcaklık dayanımına sahip bazı yüksek performanslı polimerlerin ısıl özelliklerine ait bazı sonuçlar ise **Çizelge 2.2**'de yer almaktadır. Çok çeşitli yüksek performanslı polimerler arasından, aromatik birimler içeren poli(eter eter keton) (PEEK), poli(etersülfon) (PES) ve poli(fenilensülfür) (PPS) gibi polimerler örnek verilebilir.



Şekil 2.2. Yaygın termoplastik malzemelerin piramit grafiği [6].

Çizelge 2.2. Bazı yüksek sıcaklığa dayanıklı termoplastik polimerlerin mekanik ve ısıl özellikleri [9].

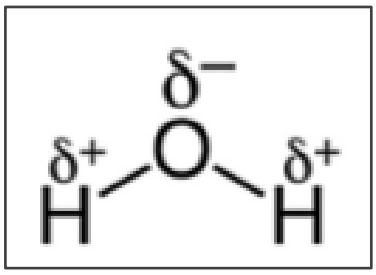
Termoplastik Polimer	Kopma Anındaki Uzama (%)	Darbe Mukavemeti (Jm^{-1})	Çekme Dayanımı (MPa)	Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)
PES	80	85	95	220
PEEK	50	85	70-100	140
PPS	1.2	75-80	124-160	90
PAI	8-70	60-140	110-190	280
PEI	60	50	85	220

2.1.4. Çözücü Sistemleri

Kaplamalardaki solvent sistemleri (çözücüler) veya sıvı taşıyıcılar boya formülasyonundaki en önemli bileşenlerdendir. Genellikle, solvent sistemleriyle ilgili olarak, kullanıcı yalnızca bir kaplamanın nasıl seyreltileceği ile ilgilenir. Fakat solvent sisteminin belirlenmesinde birçok faktör göz önünde bulundurulur. Bunlardan bazıları:

- Kaplamanın veya boyanın reolojisi/viskozitesi üzerindeki etkisi,
- Buharlaşma oranları ve buhar basınçları,
- Kaynama noktası,
- Polimerlerin hem paketlenmiş haldeki hem de solvent buharlaştıkça kaplamadaki çözünürlüğü,
- Dağılma kararlılığı,
- Yüzey gerilimi,
- Parlama noktası ve güvenlik olarak sıralanabilir [7].

Bu faktörlerin tümü, boyanın kararlılığını, uygulama özelliklerini ve son kaplanmış malzemenin kalitesini etkiler. Kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı su en yaygın olarak kullanılan çözücüdür; evrensel çözücü olarakta adlandırılmaktadır. Bir molekülün polaritesi, çözünürlük ve geçirgenlik gibi diğer özelliklerini etkilemektedir. Su molekülünde, oksijen ve hidrojen atomları polar bir düzene sahiptir, **Şekil 2.3**'de gösterildiği gibi hidrojen pozitif bir elektrik yüküne ve oksijen negatif bir yüke sahiptir.



Şekil 2.3. Suyun yapısı ve polaritesi.

Parafin hidrokarbonlar olarak da adlandırılan alifatik hidrokarbonlar, sadece karbon ve hidrojenden oluşan moleküller olup herhangi bir aromatik halka içermezler. Aromatik hidrokarbonlar arasında toluen ve ticari olarak temin edilebilen teknik ksilen, değişen miktarlarda o-, m- ve p-ksilen karışımı içeren ve nafta olarak adlandırılan benzen türevleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar öncelikle trimetilbenzen, tetrametilbenzen,

izopropilbenzen (kümen), metil etil benzen ve dietilbenzen dahil olmak üzere alkilbenzenlerdir. Toluen ve ksilen gibi bu yüksek kaynama noktalı aromatik karışımlar, kanserojen etkisinden dolayı uzun süredir boya ve kaplama endüstrisinde kullanılmayan çözücülerdir. Karbon tetraklorür, kloroform, metilen klorür, tetrakloroetilen ve trikloroetan gibi klorlu hidrokarbonlar film oluşturucu ve çözücü güçlerinin çok iyi olmasına rağmen, artık tüm boya formülasyonlarında neredeyse hiç kullanılmamaktadırlar. Etil keton, metil izobutil keton, etil asetat, aseton, metil etil keton aldehit/ester/keton grubunda, N-metil-2-pirolidon (NMP), dimetilasetamid, dimetilformamid (DMF), tetrahidrofuran ve gibi güçlü aprotik çözücüler -OH veya -NH grubu içermeyen polar çözücüler grubunda yer alırlar.

2.1.5. Polimerlerin Çözünürlüğü

Çözücü sistemlerinin seçimi ve polimerlerin çözücü içinde çözünmesi ilginç olduğu kadar karmaşık bir konudur. NMP kaplamalar için çok önemli bir çözücü olmuştur, poliamidimid (PAI) veya PES gibi bir dizi bağlayıcı reçinelerin çözülmesi için kullanılmıştır. NMP ile ilgili dikkat edilmesi gereken birkaç sorun vardır. Bu reçineler için en etkili hızlı buharlaşan çözücü DMF'dir, ancak bu çözücünün ciddi güvenlik sorunları vardır. NMP yıllardır boya formülasyonlarında kullanılmaktadır. 23 Mart 2015'te Çevre Koruma Ajansı (United States Environmental Protection Agency, EPA), boya ya da kaplama ürünleri yoluyla NMP'ye yüksek oranda maruz kalan, özellikle hamile kadınlar ve doğurganlık çağındaki kadınlar için sağlık risklerini gösteren son risk değerlendirmesini yayınladı. EPA, NMP içeren boya ve kaplama ürünlerinin kullanımından kaynaklanan riskleri ele almak için bir dizi olası gönüllü ve düzenleyici eylemi değerlendirmektedir [8].

2.2. Yeşil/Sürdürülebilir Kimyanın Temelleri

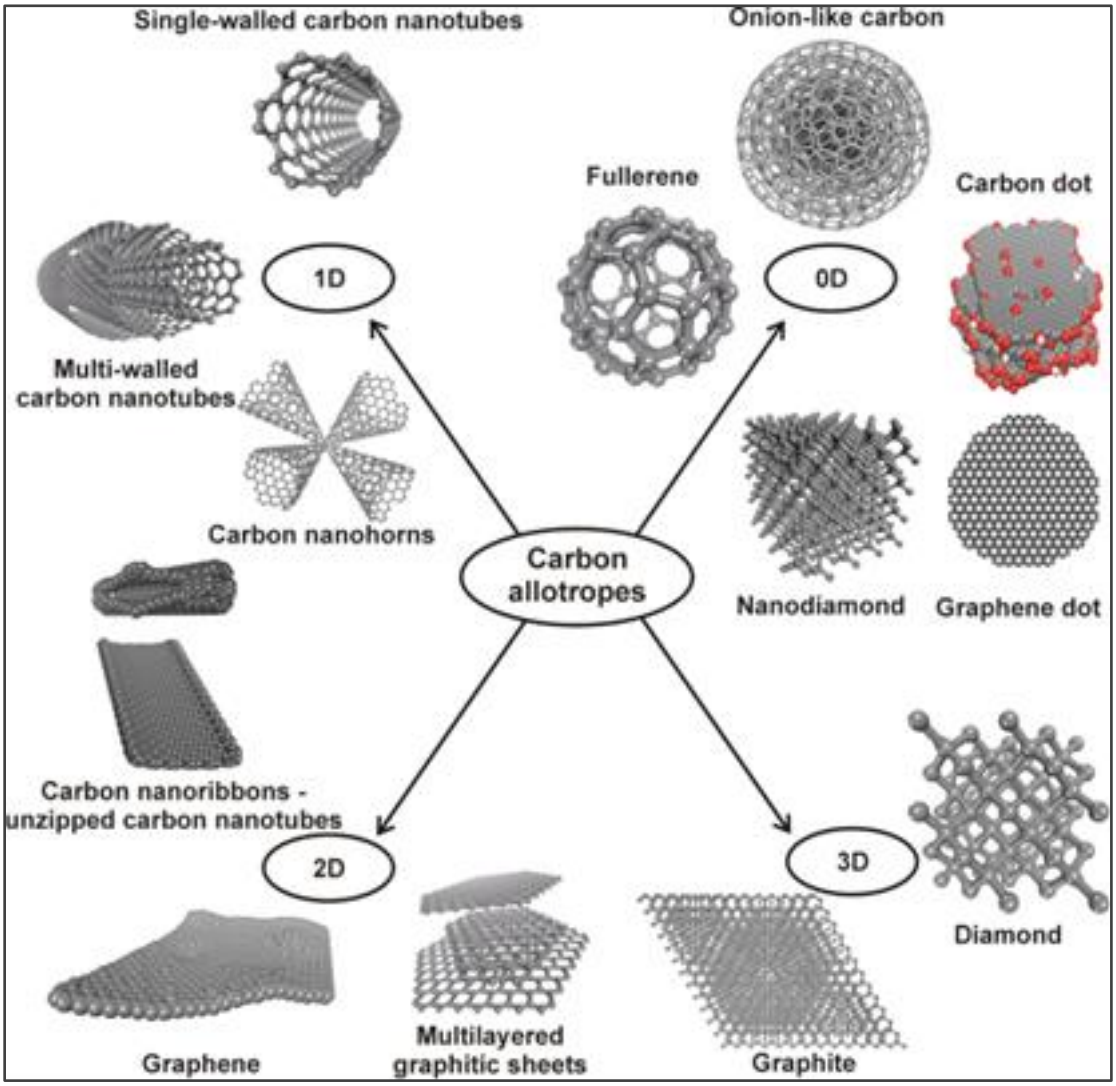
Kimya endüstrisi, modern toplumun hayatının her alanında etkili olan ürünler üretmektedir. Fakat sürdürülebilirlik kavramı, kaynakların tükenmesi, atıkların bertaraf edilmesi için artan maliyet ve katı yasaların gelmesi, kimyasalların kullanımının giderek artması gibi nedenlerinden dolayı endüstride baskı oluşturmaktadır. Bu nedenle, bir kuruluşun sürdürülebilirlik meselesi, temel bir prensip olarak benimsenmelidir. Yeşil

kimya ve sürdürülebilirlik, endüstriyel faaliyetlerin çevreye uyumlu ve ekonomik olarak elde edilebilir olması için son derece önemlidir. Bu nedenle, son zamanlarda çoğu endüstri sürdürülebilirlik konusunu, uzun vadeli stratejilerinin anahtarı olarak görüyor ve uygulamaya çalışıyorlar. Bu sebeple çevre ve sağlık açısından çok daha güvenilir çözücüler kullanılırken en önemli diğer bir konuda kullanımının mümkün olduğunca en aza indirilmesidir. Son zamanlarda, çevre koruma açısından, solvent emisyonunun azaltılması şiddetle talep edilmektedir [10]. Bahsedilen sorun ve dezavantajlarından dolayı, ayrıca çevreye olan duyarlılığın arttrılması için yeşil kimyaya geçiş sürecinde kaplama malzemelerinde yani boya formülasyonlarında yukarıda bahsedilen çözücülerin formülasyonlardan çıkarılması ya da en aza indirilerek kullanılması ile sürdürülebilirliğin arttırılması, evrensel çözücü olarak kabul edilen suyun kullanılması polimer/çözücü kavramlarının daha çok araştırılmasında ve endüstriye uygulanmasında çok önemli yer tutmaktadır.

2.3. Grafen ve Grafen Türevleri

Karbon atomlarının sp, sp2 ve sp3 hibritleşme özellikleri, farklı karbon allotroplarının oluşmasına olanak sağlar **(Şekil 2.4)**. Eskiden, karbonun yalnızca elmas, grafit ve reaktif amorf karbon olmak üzere üç temel allotropu olduğu düşünülüyordu. Sadece karbon atomlarından oluşmalarına rağmen, grafit ile elmas arasında çok farklı özellikler bulunmaktadır. Sert, şeffaf ve yalıtkan olan elmasa karşı; grafit iletken, opak, yumuşak özellik gösterir. Ayrıca ikiside üç boyutludur ancak farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler ve bu farklılıklar, karbon atomlarının bağlanma biçimlerinden kaynaklanmaktadır.

Düzgün dörtyüzlü sp3 karbon atomlarından elmas, grafit, altıgen kafes yapısındaki sp2 karbon atomlarından oluşan fulleren ve karbon nanotüpleri gibi yapılar elde edilebilir. Grafen, grafitin tek atomik düzlemidir ve iki boyutlu bir nanomateryaldir. Karbon atomları kovalent σ bağları ile üç komşu karbon atomuna bağlanarak altıgen kafes yapısına sahip olurlar [12-15].

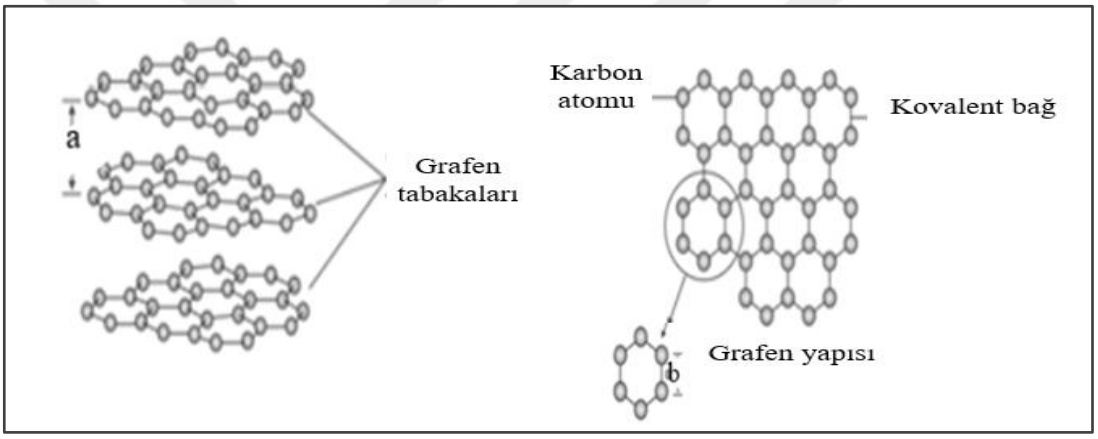


Şekil 2.4. Karbon allotroplarının sınıflandırılması [11].

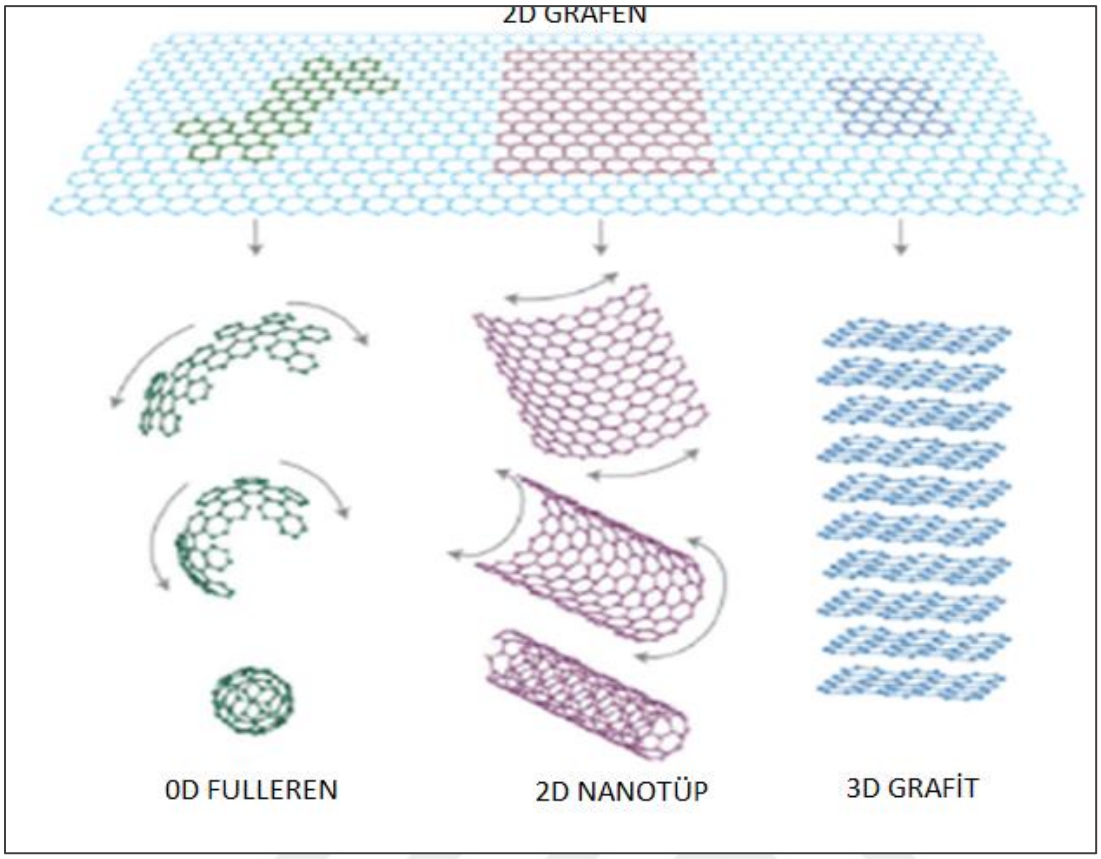
Çoğunlukla altıgen kafes yapısındaki sp2 karbon atomlarından oluşan karbon nano allotroplarının farklı çeşitleri bulunmaktadır. Aynı kafes yapılarına sahip olmalarından dolayı bu allotropların benzer özelliklerinin olduğunu söyleyebiliriz. Fakat, altıgen kafes yapısındaki karbonlarda bulunan bağlanma şekli, fizikokimyasal özelliklerin çok farklı olmasından sorumludur [16-18]. Grafen, grafitin yapı taşıdır ve 1962'de deneysel olarak tanımlandı, 2004'te ise Konstantin Novoselov ve Andre Geim tarafından keşfedildi ve karakterize edildi. Grafen, grafitin sadece bir atom kalınlığında olan tek düzlemidir. Grafen, altıgen bir karbon atomu örgüsüne sahip ve iki boyutlu yapıdadır. Bu nanomateryal, geniş yüzey alanına sahip olması ve mekanik, elektriksel, kimyasal ve

manyetik özelliklerinin yüksek olması nedeniyle son zamanlarda yüksek performanslı cihazlarda kullanılmaya başlanmıştır [19,20].

Grafit, tüm karbon atomları altıgen kafes yapısı ile kovalent σ bağlarının üç komşu karbon atomuna bağlandığı, bir atom kalınlığında olan grafen tabakalarından oluşur **(Şekil 2.5)**. Grafen tabakalarının arasındaki uzaklık 0,335 nm'dir ve tabakalar arasındaki bağlar oldukça zayıftır. Grafen'in mekanik, elektriksel, kimyasal ve manyetizma açısından umut verici özellikleri nedeniyle çeşitli yüksek performanslı cihazlarda uygulanması mümkündür. Grafenin istiflenmesi sonucu 3D grafit, kıvrılması ile 1D karbon nanotüp veya sarılması ile 0D fulleren oluşabilir **(Şekil 2.6)**.

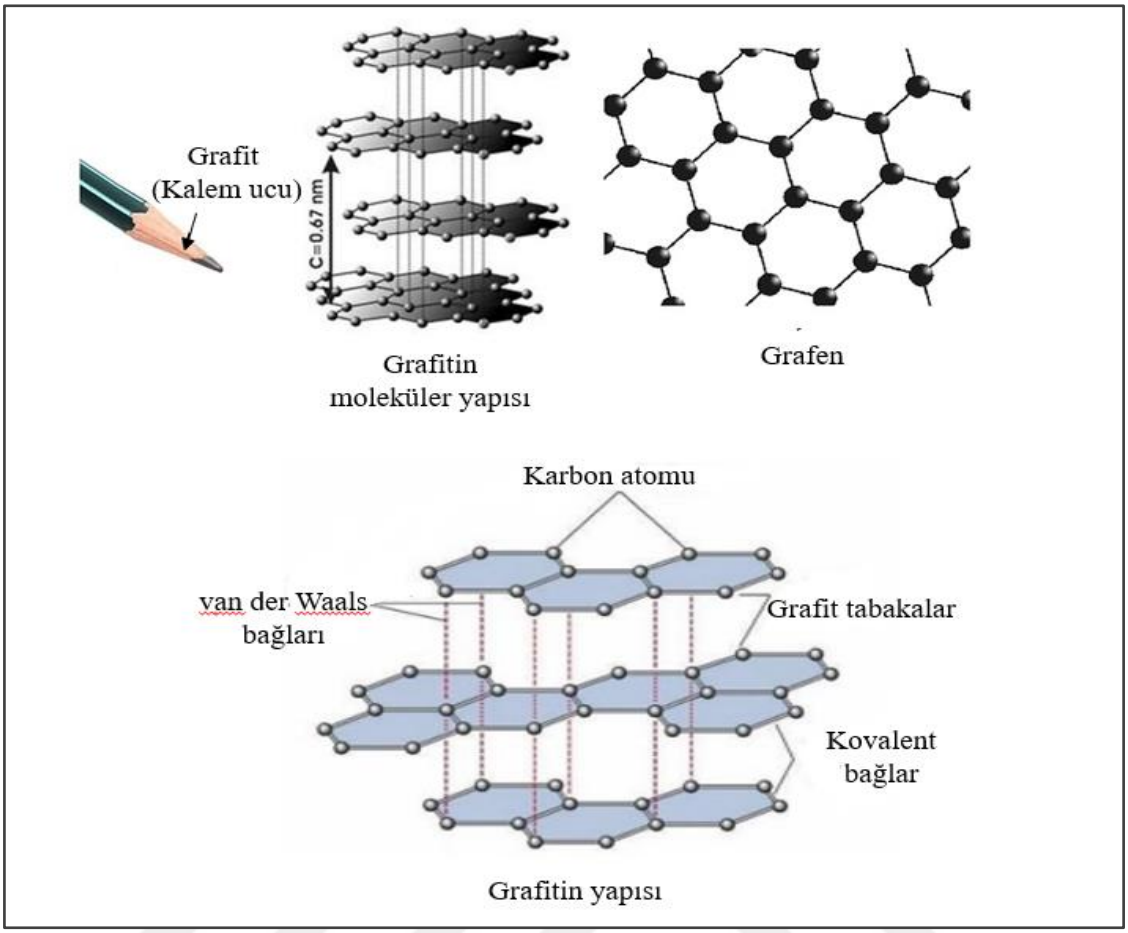


Şekil 2.5. Grafenin yapısı [21,22].



Şekil 2.6. Grafenin 0D Fuleren, 2D Nanotüp, 3D Grafit olarak yapısal gösterimi [20].

Andre Geim ve Konstantin Novoselov (Manchester Üniversitesi) 2010 yılı Nobel Fizik Ödülünü, bir yapışkan bant kullanarak (Scotch band yöntemi) kurşun kalemin içindeki grafitin tabakalarını ayırarak tek tabaka grafen elde etmeleri üzerine aldılar. Grafen sadece birkaç atom kalınlığındadır, ancak kararlı ve yüksek kaliteli özelliklere sahiptir. Grafen tabakalarının zayıf van der Waals bağları ile üst üste gelmesi ile grafit yapısı oluşur ve sürtünme ile van der Waals bağları kırılarak kağıt üzerinde yazı izleri belirir **(Şekil 2.7)** [23-25].



Şekil 2.7. Grafitin kimyasal yapısı.

Grafenin, çelikten esnek ve hafif olduğu bilinmektedir [26]. Ayrıca, silikon yapılarına göre minimum 10 kat yüksek mobilite gösterebilirler. İnce, elastik, hafif, dayanıklı malzemelerin elde edilmesi grafenin yapıya dahil edilmesi ile olabilir [27]. Grafen sentezi için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında;

1. Eksfoliasyon,
2. Kimyasal buhar biriktirme,
3. Kimyasal pul pul dökülme,
4. Modifiye Hummers yöntemi,
5. Isıl indirgenme yöntemleri,
6. Kimyasal indirgenme yöntemleri bulunur.

Sentez yöntemi, elde edilmek istenen özelliklere göre seçilmelidir. Grafen araştırmalarının ilerisi için önemli olduğu ve birçok çalışmada yer alabileceği söylenebilir.

2.3.1. Grafen Sentezi İçin Yöntemler

2.3.1.1. Eksfoliasyon (Grafitin Mikromekaniksel Olarak Tabakalarına Ayrılması) Yöntemi

Bozulmamış grafen üretimi için özel ekipman kullanımı olmadan eksfoliasyon (mikromekanik soyulma) yöntemi uygun olabilir. Bu yöntemde tek gereken şey yapışkan bir banttır. Grafit tabakaları, yapışkan bant arasına yerleştirilirek yüzeyin sürekli olarak soyulması ile grafitin ayrılan ince pulları atomik düzeyde olabilecek şekilde yüzeye yapışır [28-30].

2.3.1.2. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Grafen sentezi için, kimyasal buhar biriktirme yöntemide kullanılabilir. Bu yöntemde, bir altlık yüzeyi (genellikle bakır veya nikel) kimyasal buharların etkisi altında ısıtılır. Bu kimyasal buharlar genellikle metan veya etan gibi hidrokarbon gazlarıdır. Yüzeydeki buharlar, altlığın yüzeyindeki karbon atomları ile reaksiyona girerek grafen tabakaları oluşturur. Oluşan grafen tabakaları daha sonra kimyasal yolla temizlenir ve transfer edilir. Bu yöntemle elde edilen grafenler, genellikle daha az maliyetli olup tek veya iki katmanlıdır [27].

2.3.1.3. Kimyasal Pul Pul Dökülme

Bu yöntemde van der Waals kuvvetleri zayıflatılarak, katmanlar arası uzaklık arttırılır, ardından ani ısınma ya da sonikasyon ile grafenin katmanlarının kalınlaştırılması sağlanır [29].

2.3.1.4. Modifiye Hummers Yöntemi

Modifiye Hummers, grafitten grafen oksit (GO) tabakalarının sentezi sırasında kullanılır. Bu yöntemde grafitten, grafen tabakaları oksitlenir ve sonikasyon işlemi ile ayrılarak grafen oksit tabakaları elde edilirken, sonrasında indirgenme ile grafen oluşturulur. Bu yöntem, grafen üretmek için en uygun maliyetli yöntemdir ve tek katmanlı indirgenmiş grafen oksit (rGO) levhalarının yaklaşık %80'i bu şekilde sentezlenir [31].

2.3.1.5. Isıl İndirgenme Yöntemleri

Isıl indirgenme yöntemleri, metalik katalizörlerin hazırlanmasında oldukça önemli bir adımdır. Ancak indirgeme işlemi doğru yapılmadığı takdirde katalizörler sinterleşebilir veya optimum indirgenme seviyesine ulaşılamayabilir.

2.3.1.6. Kimyasal İndirgenme Yöntemleri

GO'nun indirgenmesi, oksijen içeren grupların uzaklaştırılması ve aglomerasyonu önlemek için kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında hidrazinler, borhidridler, aluminyum hidridler ve sülfür içeren indirgeyici maddeler en sık kullanılanlardır [31,32].

2.3.2. Grafen oksit (GO)

Grafenin oksitlenmiş formu olan GO, grafitin oksidasyonu ve mekanik eksfoliasyon yöntemleri ile elde edilen bir malzemedir. Oksidasyon süreci, grafit tabakalar arasındaki aralığı arttırarak, çeşitli oksijen bulunduran fonksiyonel gruplar (epoksi, hidroksil, karboksil) oluşturur. Eksfoliasyon aşaması, grafit oksit katmanlarının birbirinden ayrılması ile yapılır. GO yapısında farklı özelliklerin elde edilebilmesi için sentezleri sırasında farklı deney koşulları oluşturulur.

sp2 bağlarının kırılması, GO'nun özelliklerinde değişikliklere yol açar. GO, oksidasyon derecesine bağlı olarak elektrik iletkenliğinde düşüşe ve yalıtkan ya da yarı iletken bir davranışa sahip olabilir. GO tabakalarının özgül yüzey alanı yaklaşık 890 m^2/g olup, elastisite modülü ya da kırılma mukavemeti gibi yüksek mekanik mukavemete sahiptir. GO tabakaları birçok farklı fonksiyonel gruplar içerir (epoksi, hidroksil) ve karboksil grupları kenarlarda bulunur. Fonksiyonel grupların sayısı, oksidasyon seviyesine bağlıdır ve hidrofilik davranış gösterirler. Yüksek elektrik yükü barındıran yapıları ve hidrofilik özellikleri sayesinde GO levhaları iyi çözünürler ve geniş bir konsantrasyon aralığında kararlı bir dispersiyon sağlayabilirler [33]. GO, etilen glikol, DMF, NMP, tetrahidrofuran gibi organik çözücülerde çözünebilir. Ayrıca, GO tabakalarındaki yüksek oksijen işlevselliği, grafen oksiti yüksek oranda hidrofilik hale getirir ve çok kararlı sulu

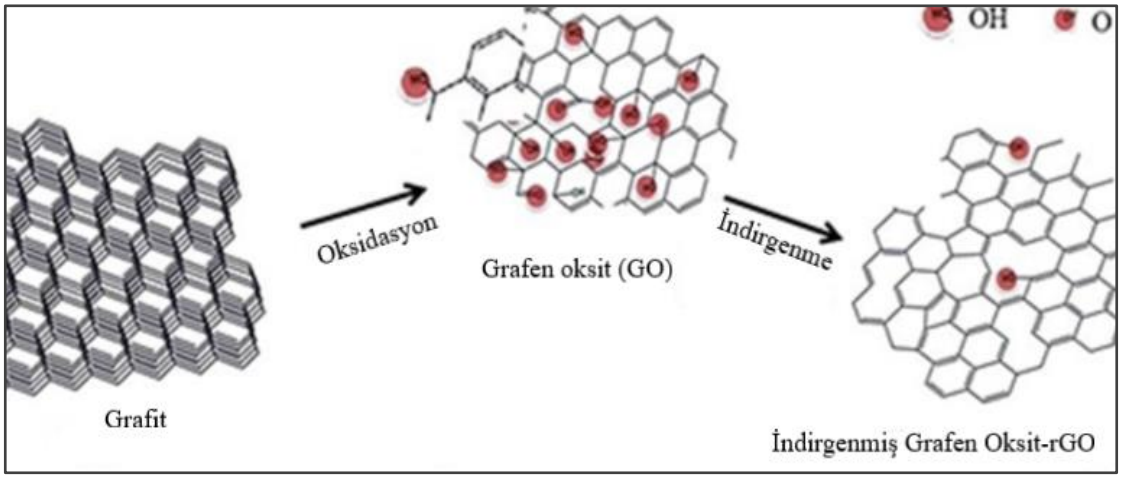
dispersiyonlar elde edilmesine olanak sağlar. Bu özelliklerinden dolayı GO, transparan bir yapıya sahiptir [34].

GO elde etmek için Staudenmaier, Hofmann, Brodie ve Hummers yöntemleri gibi dört yaygın sentez yöntemi kullanılır. Bu yöntemlerin değiştirilmiş versiyonları da bulunmaktadır, örneğin Tur yöntemi. Karbon/oksijen oranı %40'ın üzerinde olan oksidasyon süreci kabul edilebilir olarak değerlendirilir [35].

Modifiye edilmiş Hummers sentez yöntemi, grafiti tek veya birkaç atomik katmana ayırır, ara katman yapısını genişletir ve fonksiyonel gruplar ekleyerek, grafitten grafen oksit (GO) yapmak için güçlü oksitleyiciler olan potasyum permanganat, hidrojen peroksit, sülfürik asit ve hidroklorik asit gibi kimyasallar kullanır. Ardından yıkama suyu ile pH nötr olana kadar yıkanır, santrifüjlenir. Çözünürlüğü korumak için dondurulur ve bazı durumlarda diyaliz ile saflaştırılır.

2.3.3. İndirgenmiş Grafen oksit (rGO)

İndirgenmiş grafen oksit (rGO) **(Şekil 2.8)**, grafen benzeri özellikleri göstermek için grafen oksitin indirgenmesiyle elde edilir. Kimyasal, ısıl veya foto-ısıl indirgeme yöntemleri kullanılarak sentezlenebilir. Genellikle sodyum bentonit (NaB) gibi inorganik veya fenil hidrazin hidrat veya hidroksilamin gibi organik maddeler kimyasal indirgeme ajanları olarak seçilir. Isıl indirgeme 300°C ile 2000°C arasında gerçekleşir ve indirgeme seviyesi yüksek olduğu için tercih edilir. rGO, GO'ya göre daha yüksek elektrik iletkenliği gösterir ve hidrofobik bir malzeme olarak davranır. rGO levhalarının mukavemeti yaklaşık 130 GPa'dır ve grafene yakındır. GO'nun aksine, rGO hidrofobik olduğundan çözünürlüğü indirgenme sonrasında azalır.



Şekil 2.8. Grafitten, GO ve rGO sentez mekanizması [36].

GO, grafene benzeyen bir altıgen karbon yapıya sahiptir. Ancak, hidroksil (–OH), alkoksi (C–O–C), karbonil (C=O), karboksilik asit (–COOH) gibi oksijen fonksiyonel gruplar içerir [37]. Bu fonksiyonel gruplar sayesinde, oksijenli gruplar yüksek çözünürlük sağlar ve sentez kolaylığı da sağlanır. rGO senteziyle oksijen gruplarının sayısı azaltılarak hidrofobik bir kimyasal yapı elde edilirken, grafen daha fazla miktarda fonksiyonel gruba sahiptir. Bu nedenle grafen oksitin, polimer zincirlerine bağlanması arttırılarak, kompozit malzemenin elde edilmesi kolaylaştırılır. GO ve rGO, polimer nanokompozit malzemelerde dolgu maddesi olarak birçok uygulamada kullanılmaktadır [38-40].

2.4. Grafen Modifiye Polimerik Nanokompozitler

2.4.1. Kompozit Malzemeler

Kompozit malzemeler, makro düzeyde birleştirilen iki veya daha fazla farklı malzemenin özelliklerini birleştirerek, yeni bir malzeme oluşturmak için kullanılan bir teknolojidir. Bu malzemeler moleküler ve atomik düzeyde birleştirilen malzemelerden farklıdır, çünkü bu malzemeler homojen yapıdadırlar. İnsanlık tarihi boyunca, kompozit malzemeler kırılgan malzemelerin dayanımını arttırmak amacıyla kullanılmıştır. Günümüzde, havacılık, otomotiv, spor ve pek çok endüstriyel sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle son 25 yılda ileri kompozit malzemeler, sivil ve askeri uçaklar dahil olmak üzere birçok alanda kullanımlarının yanısıra; köprüler, binalar, mobilyalar, tenis raketleri, kılıçlar, optik lensler alanında da kullanılmaktadır.

Takviye ve matris bileşenlerinden oluşan kompozitlerde, genellikle takviye edici kısım düşük yoğunluğa sahip ancak yüksek mukavemet ve sertliğe sahip malzemelerdir. Matris ise sünek veya sert olabilirken, takviye elemanlarının gömülü olduğu malzemeyi bir arada tutar. Takviye edici bileşen ve matrisin kombinasyonları doğru şekilde seçilip üretimleri olursa, farklı özelliklere sahip mühendislik malzemeleri elde edilebilir. Örneğin, metal alaşımlarında ve seramiklerde mevcut olmayan yüksek korozyon direnci, ısıl direnç ve diğer özellikler kompozit malzemeler ile elde edilebilir. Kompozit malzemeler, havacılık, otomotiv, spor, inşaat ve diğer birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır [41,42].

Kompozitler; matrislerine göre;

1. Organik matrisli kompozitler,
2. Metal matrisli kompozitler,
3. Seramik matrisli kompozitler,
4. Polimer matrisli kompozitler,

Takviye edici bileşenlerine göre ise;

1. Parçacık (tanecik)
2. Kesintisiz ve kesikli fiber (elyaf)
3. Dokuma fiber (elyaf) takviyeli olacak şekilde sınıflandırılır [43].

Takviye elemanının fizikokimyasal yapısı, kimyasal özellikleri, matris malzemesinin özellikleri, oranı ve iki bileşen ara yüzündeki özelliklerin birbirleri ile uyumları, kompozitlerde;

• Mekanik/fiziksel dayanım,
• Rijitlik,
• Yorulma dayanımı,
• Aşınma direnci,
• Korozyon direnci,
• Isıl kararlılık/iletkenlik,
• Estetik görünüm,
• Yüzey özelliklerinde avantaj sağlamaktadırlar [44,45].

Doğru bir şekilde seçilmiş takviye elemanı ve matris, bir arada kullanıldıklarında sinerji etkisi yaratır ve istenen mekanik özelliklerin elde edilmesine yardımcı olur. Örneğin, karbon fiber takviyeli polimer matrisli kompozitler, yüksek mukavemet ve hafiflik kombinasyonu nedeniyle havacılık ve otomotiv sektörlerinde tercih edilirken, seramik

matrisli kompozitler yüksek sıcaklık dayanımı nedeniyle havacılık, uzay ve savunma endüstrilerinde kullanılır. Ancak;

1. Üretim zorluğu,
2. Yüksek maliyet,
3. Zor işlenebilirlilik,
4. Kalitesiz yüzey oluşumları şeklinde olumsuz yönleride bulunmaktadır [46].

Kompozitlerde matris olarak polimerler kullanıldığında;

- Takviye malzemesinde optimum dizilimin sağlanabilmesi,
- Tabaka sayısının değerlendirilmesi,
- Matris/takviye bileşenlerinin seçimi,
- Uygun dolgu malzemesi,
- Takviye edici malzemenin yüzeyini modifiye ederek, yapışma/ıslanabilirlik özellikleri ni yükselterek ara yüzey dayanımının arttırılması,
- Matrise; mukavemeti, takviye/matris ara yüzey bağını iyileştirmek için nanomalzeme eklenmesi mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi adına yapılan çalışmalar olarak verilir [46,47].

Matrise nanomalzeme ilave edilmesi "matris modifikasyonu" şeklinde adlandırılır. Bu sebeple nanomalzeme olarak grafen ve yüzeyi fonksiyonelleştirilmiş grafen çeşitleri son yıllarda farklı çok sayıda araştırma çalışmalarında yer almaktadırlar.

2.4.1.1. Kompozit Malzemelerdeki Polimer Matris Malzemeleri

Matrislerin önemli bir işlevi, takviye edici elemanların yük taşıma kapasitelerini artırmak ve matrisin elastik ve plastik davranışlarını kontrol altında tutarak takviye edici elemanların özelliklerini en üst düzeye çıkarmaktır. Bununla birlikte, matrisler aynı zamanda nem, kimyasal maddeler ve yüksek sıcaklık gibi çevresel faktörlere karşı takviye edici elemanları koruyarak malzemenin ömrünü arttırmaya yardımcı olurlar. Matris malzemeleri, polimer matris kompozitlerindeki takviye edici elemanların etkili bir şekilde çalışması için önemli bir bileşendir. Termoset reçine çeşitlerine; epoksi, poliester, fenolik reçineler, vinil esterler örnek verilirken; termoplastik reçinelere ise polieter eter keton, polisülfon, polieterimid, poli(etersülfon) örnek verilebilir [48].

2.4.1.2. Kompozit Malzemelerdeki Takviye Elemanları

Takviye elemanları, kompozitin dayanıklılığını ve sertliğini arttırmak için kullanılır. Bu elemanlar, genellikle elyaf, çubuk veya tane şeklinde olabilirler ve matris malzeme içinde

yer alırlar. Takviye elemanlarının seçimi, kullanım amacına ve uygulamanın gerektirdiği özelliklere göre yapılır. Sıkça kullanılan fiberler arasında cam, karbon, aramid ve grafit fiber bulunur. Bu fiberler, matris malzemeleri ile iyi uyum sağlayarak, yüklerin etkin bir şekilde transfer edilmesine yardımcı olurlar. Ayrıca, yüksek dayanım ve düşük yoğunlukları sayesinde, kompozit malzemelerin performansını arttırırlar. Parçacık takviye elemanları ise, küçük boyutlu parçacıklar halinde kullanılırlar. Bu elemanların seçimi, uygulamanın gerektirdiği özelliklere ve maliyet faktörlerine bağlıdır. En yaygın kullanılan parçacık takviye elemanları arasında bor karbür, silisyum karbür, alüminyum oksit ve bor bulunur [43].

2.4.2. Nanokompozitler ve Nanoboyutlu Kompozit Takviyeler

EPA'ya göre, "küçük boyutları nedeniyle yeni özelliklere ve işlevlere sahip yapıların, cihazların ve sistemlerin yapılması ve kullanılması" nanoteknoloji şeklinde tanımlanabilir [49]. Nano ölçekli dünyada her şey makroskopik dünyadan farklıdır. Submikroskopik seviyelerde, nesneler kuantum mekaniği yasalarının özelliklerine sahiptir [50]. Bu nedenle nanoparçacıklar, yığın parçacıklardan farklı optik, manyetik veya elektriksel özelliklere sahiptir. Bu özellikler, çevre, üretim, malzeme, tıp, enerji üretimi/depolanması gibi çok çeşitli alanlarda kullanımı sağlarlar [51].

Nanopartiküller, morfolojik, yapısal, termal, elektromanyetik, optik ve mekanik özelliklerinde bir dizi benzersiz özellik gösterirler. Nanopartiküllerin yükseltilmiş spesifik yüzey alanı, reaktivitelerini ve çözünürlüklerini etkiler. Nano ölçekte, elektromanyetik özellikler de değişir, altın nanoparçacıkları, normal ölçekte kararlı olan altının aksine benzersiz katalitik özellikler sergiler. Belirli parçacıkların boyutu nano ölçeğe ulaştığında, ışığın absorpsiyonu, aynı malzemenin büyük ölçekte olduğundan farklı belirli bir dalga boyunda gerçekleşmeye başlar. Kristal özellikli malzemelerin sertliği genellikle kristal boyutu küçüldükçe artar ve bu malzemelerin mekanik dayanımları yükselir [52].

Son yıllarda, nanobilimde yaşanan ilerlemeler, nanoparçacıkların çeşitli sektörlere uygulanabilmesi için geniş bir yelpaze sunmaktadır. Nanoparçacıkların son derece küçük

boyutları, özel şekilleri ve yüksek yüzey alanı gibi yapısal özellikleri sayesinde mükemmel fizikokimyasal özellikler sergilerler. Ayrıca, nanoparçacıklar beklenen seviyeden daha fazla elektrik, termal ve mekanik özelliklere sahip olabilirler. Bu özellikler, otomobil, inşaat, elektronik ve havacılık gibi sektörlerdeki uygulamaları için büyük bir potansiyel sunar. Nanoteknoloji disiplinler arası bir alan olarak bilinir. Nanoteknoloji mikroelektronikte devreler, sensörler, ekranlar, kaplamalar, güneş pilleri, yakıt hücreleri vb. için enerji uygulamaları ve çevresel uygulamalarda kullanılabilir.Özetle, nanopartiküllerin en çekici uygulamalarından biri, esas olarak iki nedenden dolayı polimerik kompozitlerdedir:

1) Nanopartiküller, belirli eksikliklerin üstesinden gelebilir ve düşük yüklemelerde mekanik özellikleri önemli ölçüde geliştirebilir.

2) Nanopartiküllerin, çok işlevli özellikleri geliştirilebilir, dolayısıyla kompozitler için yeni uygulama alanları yaratabilir. Gelişmiş polimerik kompozitler üretmek amacıyla grafen (G), sodyum montmorillonit (Na-MMT), katmanlı çift hidroksit, karbon nanotüpler (CNT), karbon nanofiberler (CNF), genişletilmiş grafit (EG) diğer nanopartiküllere göre daha çok tercih edilmektedir.

2.4.3. Grafen Modifiye Polimerik Nanokompozitler (GMP)

Kostya Novoselov ve Andre Geim (Manchester Üniversitesi) 'harika malzeme' grafeni keşfettikten kısa bir süre sonra, araştırmacılar, şaşırtıcı özelliklerini çığır açan teknolojilere dönüştürme umuduyla grafeni çeşitli alanlarda kullanmaya başlamışlardır. İngiltere'nin Cambridge Grafen Merkezi Direktörü mühendis Andrea Ferrari, "Grafen kompozitleri ile ilk deneylerin 2006'da gerçekleştiğini, ancak araştırmaların hala başlangıç aşamasında" olduğunu ifade etmiştir. Novak Djokovic ve Maria Sharapova tarafından grafen kompozitlerinden yapılmış bir tenis raketi serisi kullanılmaktadır. Grafenin uzun vadede çeşitli endüstriyel sektörler için çok sayıda çözüm sunması beklenirken, grafen bazlı malzemeler ve bunların polimerik kompozitleri hakkında temel bir anlayış geliştirmede bile çok sayıda zorluğun üstesinden gelinmesi gerekiyor. Yaygın olarak karşılaşılan bazı zorluklar aşağıda listelenmiştir:

- Grafen bazlı ürünlerin, özellikle de özelleştirilmiş ürünlerin büyük ölçekli üretimi için yeni yöntemlerin eksikliği bulunmaktadır.

- Kompozitlerdeki modifikasyon verimliliği, grafenin olağanüstü özelliklerine dayalı olarak hala beklentilerin çok altındadır; mukavemet, sertlik ve tokluğun iyileştirilmesi vb. yetersizdir.
- Yüksek performanslı yapısal uygulamalar için grafen kompozitler hakkında bilgi eksikliği ve parçalanma ve çarpma gibi şiddetli yükleme koşulları altında grafen ve polimer matris arasındaki arayüz özelliklerinin incelenmesi gereklidir.
- Yüksek rijitlik, dayanıklılık ve ayrıca öngörülebilir grafen kompozit yapıların tasarımı konusunda bilgi eksikliği vardır.
- Farklı materyallerin birleştirilmesi uygun bir teknik bilgi kapsamına girmemektedir ve bazı kritik noktalar bilim camiası ve araştırmacılar tarafından henüz çözülmemiştir [53].

Grafen ile modifiye edilmiş kompozitlerle ilgili makalelerin ve raporların çoğu laboratuvar ölçeğinde yapılmıştır. GMP'ler, özellikle elektronik cihazlar, transistörler, güneş pilleri, enerji depolama cihazları için özel uygulamalarda ve gelişen biyomedikal uygulama alanında kullanılmaktadır. Malzeme biliminde, nanomalzemelerin bir polimer matrisine entegrasyonu yeni ve ilginç bir alan oluşturmuştur. Bu malzemeler, normal olarak geleneksel kompozitler veya saf polimerler kullanılarak elde edilemeyen özelliklerde önemli gelişmeler göstermektedir. Özelliklerdeki gelişmeler, fazlar ve işleme teknikleri arasındaki afiniteye önemli ölçüde bağlı olan nanokompozit mikro yapı ile güçlü bir şekilde ilişkilidir [54].

Grafen/polimer nanokompozitler: Grafen, polimer zincirlerine kovalent bağlarla bağlandığında, polimerin mekanik ve termal özelliklerinin iyileştirilmesine ve aynı zamanda alev geciktirici özelliklerinin artırılmasına yardımcı olur.

Grafen/metal nanokompozitler: Grafen, metal nanoparçacıklarıyla birleştirildiğinde, malzemenin elektrik iletkenliği artar ve mekanik özellikleri iyileştirilir. Ayrıca, grafen ile metal arasındaki kovalent bağlar sayesinde, grafen ayrışmaz ve stabil hale gelir.

Grafen/seramik nanokompozitler: Grafen, seramik malzemelerle birleştirildiğinde, malzemenin mekanik özellikleri ve alev geciktirici özellikleri iyileştirilir. Ayrıca,

grafenin yüksek yüzey alanı, seramik malzemelerin reaktivitesini artırır ve malzemenin termal özelliklerini iyileştirir.

Bu şekilde grafenin özellikleri, farklı malzemelerle birleştirilerek, çeşitli endüstrilerde kullanılabilecek kompozit malzemelerin üretilmesine olanak sağlar.

1. Epoksi/grafen
2. Polistiren/grafen
3. Polianilin/grafen
4. Nafion/grafen
5. Polivinil alkol/grafen
6. Poliüretan/grafen
7. Polivinil florür/grafen
8. Polietilen tereftalat/grafen
9. Polikarbonat/grafen nanokompozitler [55].

Epoksi/grafen nanokompozitler, saf epoksilerle karşılaştırıldığında daha üstün mekanik, ısıl özellikler sergiler. Grafen bazlı kompozitler, diğer karbon bazlı malzemeler kullanılarak hazırlanan nanokompozitlere göre daha iyi mekanik ve elektriksel özelliklere sahiptir. Nanokompozitlerin fizikokimyasal özellikleri, grafen katmanlarının epoksi matrisindeki bileşimi ve bağlanma durumları ile ilgilidir [56]. Mikro ve nano teknolojinin gelişmesi, kompozitlere mikro/nano boyutlu parçacıkların ilave edilmesine olanak sağlamıştır. Grafen ve türevleri, epoksiye eklendiğinde kompozitin karakteristik özelliklerini önemli ölçüde arttırarak bağ yapısında önemli değişikliklere neden olur.

Mahmoud, W.E. ise 2011 yılında, polietilen oksit (PEO)/grafen nanokompoziti üretmiştir. Grafen tabakalarını, eriterek ve çözücü kullanım tekniklerini kullanarak PEO içinde disperse etmiştir ve kullandığı yöntemlerin grafenin özelliklerini nasıl etkilediğini kıyaslamıştır. Grafenin, çözücü yöntemi sayesinde kompozit yüzeyine paralel, eriyik harmanlamada gelişigüzel disperse olduğunu belirtmiştir [56]. I. Kuilla ve ekibi, 2010 yılında, polistiren/grafen oksit (GO) nanokompozitinin mekanik özelliklerini araştırırken, grafen ve grafen esaslı nanokompozitlerin üretimi ile ilgili son gelişmelere odaklanmışlardır. Farklı polimer matrislere sahip nanokompozitlerin elde edilmesinde grafenin kullanımını, grafen ve GO modifikasyonunu ayrıntılı olarak araştırmışlardır [56,57]. Yoon ve ekibi, 2011 yılında, amin grupları ekleyerek grafeni aktifleştirme çalışmaları yapmışlar ve polipropilen polimer matrisine aktifleştirilmiş grafen ekleyerek

nanokompozitler üretmişler ve grafenin nanokompozit yapısındaki etkisini incelemişlerdir [58].

Singh ve arkadaşları (2011), grafenin dünü ve bugünü hakkında bilgi vererek, gelecekteki potansiyel kullanım alanlarına ışık tutmuşlardır [59]. Bu çalışmada, grafenin kimyasal yapısı, sentez yöntemleri ve grafen esaslı nanokompozitler gibi birçok konu ele alınmıştır. Galpaya ve arkadaşları (2011) ise, son zamanlarda grafen-polimer kompozitlerinde kaydedilen gelişmelere değinerek, üretim yöntemleri ve özellikleri hakkında bilgi vermiştir [60]. Bian ve arkadaşları (2013), polibütilen tereftalat'ın (PBT) fiziksel özelliklerini iyileştirmek için PBT ve grafen oksit nanolifleri kullanarak bir dizi nanokompozit üretmiştir [61]. Cano ve arkadaşları (2013), grafen oksit ile elde edilen PVA/GO nanokompozitinin mekanik özelliklerini araştırmış ve GO takviyesinin kompozitin young modülünde %60'a ve gerilme mukavemetinde %400'e varan bir iyileşme sağladığını tespit etmiştir [62]. Das ve Prusty (2013), çeşitli grafen takviyeli polimer matrisli kompoze malzemelerin sentezi sonrası, elde edilen nanokompozitlerin özelliklerini ve kullanım alanlarını incelemişlerdir [63]. Jiang ve arkadaşları (2013), 3-amino propiltrietoksisilan (APTES) fonksiyonlu silika nanopartikülleri içeren GO'yu epoksi malzemelerinde kullanmış, GO'nun etkisini araştırmış ve saf epoksi malzemelere göre nanokompozitlerin gerilme mukavemeti ve modülünün daha yüksek olduğunu tespit etmiştir [64].

Tang ve diğer araştırmacılar, 2013 yılında grafen/epoksi nanokompozitlerde grafenin kompozitin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada grafenin, kompozitin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinde önemli bir takviye malzemesi olduğunu belirtmişlerdir [65]. Yuan ve diğer araştırmacılar, 2014 yılında nanokompozitin kristalleşme davranışı ve mekanik özellikleri ile ilgili araştırmalarını, yüksek ısıl kararlılık gösteren polipropilen/GO nanokompozitlerin geliştirilmesi çalışmalarında kullanmışlardır. Shah ve diğer araştırmacıların, polimer/grafen ve polimer/GO nanokompozitlerin yapısı, özellikleri ve hazırlanışı hakkında 2015 yılına ait derleme çalışmaları bulunmaktadır. Matris malzemelerine eklenen grafen ile çeşitlerinin, elde edilen kompozit yapının özellikleri üzerindeki etkileri, grafen türevlerinin üretimi hakkındaki konular son zamanlarda, kimyacılar ve malzeme bilimcileri tarafından birçok çalışmada değerlendirilmiştir. GO ise, yüzey işlevselleştirilmesine ek olarak, polimer

matris içindeki dağılımı artırarak ve ara yüzeylere yapışma gücünü artırarak etki göstermektedir [66,67].

2.4.3.1. İşleme Yöntemleri ve Verimlilik

GMP'leri hazırlamak için; yerinde polimerizasyon, çözelti (veya çözücü) karıştırma ve eriterek birleştirme olmak üzere üç farklı yöntem bulunmaktadır.

Yerinde polimerizasyon: Polimerin makromoleküler zincirleri bu yöntemle nanopartiküller ve/veya nanopartiküllerin tabakaları arasına etkin bir şekilde dahil edilebildiğinden, iyi dağılmış yapıya sahip nanokompozitler üretmek için geçmişte başarıyla kullanılan bir yöntemdir, yani, nanoparçacıkların moleküler düzeyde polimerin bir parçası olması muhtemeldir. Bu tekniğin genel prensibi, nanopartiküllerin monomer (veya çoklu monomerler) veya bir monomer çözeltisi ile karıştırılmasını ve ardından dağılmış nanopartiküllerin varlığında yerinde polimerizasyonu içerir. Ancak bu yöntem, düşük bir viskozite gerektirir. Grafenin seyreltik dispersiyonunun bile yüksek viskozitesi, yığın fazlı polimerizasyonu zorlaştırır.

Çözelti (veya çözücü) karıştırma: Polimerin çözündürüldüğü ve grafenin şişmesine izin verilen bir çözücü sistemine dayalı bir tekniktir. Bu yöntemde, polimer grafenin disperse olduğu aynı çözücü içinde çözülür ya da zaten çözelti halinde olup ve yüksek hızlı karıştırma, ultrasonikasyon veya karıştırma vb. ile grafen dispersiyonu ile karıştırılır. Yaygın olarak kullanılan çözücüler arasında su bulunur. Ticari olarak aseton, kloroform, tetrahidrofuran, DMF, toluen ve NMP çözücü olarak kullanılmaktadır. Grafen veya işlevselleştirilmiş grafen, katmanlarını bir araya getiren zayıf kuvvetler sayesinde uygun bir çözücü içinde iyi bir şekilde dağılabilir. Polimer daha sonra ayrılmış tabakalar üzerine emilir ve çözücü buharlaştığında tabakalar yeniden bir araya gelerek polimerik nanokompozitleri oluştururlar. Bu yöntem ile yerinde polimerizasyonda olduğu gibi moleküler düzeyde dispersiyon elde edilemeyebilir [68].

Yukarıda bahsedilen bu iki yöntem, GMP'leri (ve diğer nanoparçacıklarla modifiye edilmiş polimerleri) sentezlemek için hem termoset hem de termoplastik polimerlere uygulanır. Bu iki yöntemle işlenen tipik termoplastik bazlı GMP'ler şunları içerir: polistiren (PS), poli(metil metakrilat) (PMMA), termoplastik poliimid (PI), poli(vinil

alkol) (PVA), poli(etilen tereftalat) (PET), bazı elastomerler maleik anhidrit aşılanmış polietilen (PE-g-MA), polipropilen (PP), poli(vinil klorür) (PVC), etilen vinil asetat (EVA). Yüksek dispersiyon verimliliğine rağmen yukarıdaki iki yöntem, bazen çoklu işlevler için gerekli olan nanoparçacıkların yeterince yüksek içeriğine ulaşamaz. Oldukça sık olarak sıvı ortam (örneğin çözücü) bu iki işleme yönteminde yer alır. Geleneksel dispersiyon teknikleri, düşük grafen yüklemelerinde iyi dispersiyon üretebilen sonikatör (uç ve banyo), yüksek hızlı mekanik karıştırma ve kesme mikseridir.

Eriterek birleştirme: Nanopartikülleri polimerlere, özellikle termoplastiklere dağıtmak için ekonomik olarak en çekici ve ölçeklenebilir yöntem olarak bilinir ve çoğu durumda solvent içermez. Bu yöntemde, polimer mekanik olarak grafen veya işlevselleştirilmiş grafen ile karıştırılır ve daha sonra çoğu durumda ekstrüzyon yoluyla yüksek sıcaklıklarda (genellikle termoplastik polimerin erime sıcaklığının üzerinde) birleştirilir. Eriyik birleştirme sırasında üretilen yüksek kesme kuvvetleri ve basınç, araya girme veya pul pul dökülme için ana kuvvettir. Bu yöntem kullanılarak çok çeşitli termoplastik (polar ve polar olmayan) bazlı nanokompozitler hazırlanmıştır.

Bununla birlikte, eriterek birleştirmenin, çözelti karıştırma veya yerinde polimerizasyon yöntemleriyle aynı seviyede dispersiyon sağlayarak uygulanmasını sınırlayan bazı doğal dezavantajları vardır:

• Grafenin çok düşük kütle yoğunluğu (hacimsel genişlemeye dayalı olarak yaklaşık 0,004 g/cm^3) kuru tozun işlenmesini zorlaştırır ve bir ekstrüderdeki besleme ekipmanında işleme zorluğu oluşturur. Grafen parçacıklarının havada yayılması da yüksek çevresel ve sağlık risklerine neden olabilir.
• Polimer eriyiğinin yüksek viskozitesi ve grafen ilavesi, grafenin etkin dağılımını önemli ölçüde engelleyebilir.
• Yüksek sıcaklık (termoplastiği eritmek için), ısıl kararsızlığı nedeniyle kimyasal olarak değiştirilmiş grafenin etkisinin azalmasına neden olabilir.

2.5. Yüzey Serbest Enerjisi

Bir ürünü oluşturmak için uygun malzeme seçimi çok önemlidir. Bu seçim sadece ürün özelliklerini değil, ürünün doğası ve seyrini de etkileyen teknolojik bir süreçtir. Polimerik malzemelerin yaşamın çeşitli alanlarındaki dinamik gelişimi ve giderek artan uygulama kapsamı, fizikokimyasal özelliklerinin daha iyi tanınmasını ve fonksiyonel niteliklerinin iyileştirilmesini teşvik eder. Islanabilirlik ve buna bağlı olarak yüzey serbest enerjisi (Surface Free Energy; SFE) bu niteliklerdendir.

Islanabilirlik, otomotiv veya havacılık endüstrileri gibi hayati alanlarda giderek daha önemli bir rol oynayan, elyaflarla güçlendirilmiş polimerik çözgü ile kompozit malzemelerin üretimi için çok önemlidir [69]. Ayrıca, katıların çeşitli sıvılarla ıslanabilirliği, kataliz, yüzdürme, koruyucu kaplama yapma, vernikleme, yapıştırma ve baskı gibi birçok endüstriyel işlem için büyük pratik öneme sahiptir. Islanabilirlik ve SFE dahil olmak üzere çeşitli malzemelerin yüzey tabakasının özellikleri üzerine yapılan çalışmalar, kırk yılı aşkın bir süredir yoğun bilimsel araştırmaların konusudur. Bu miktarlar, katı polimerlerin yapışma özelliklerinin değerlendirilmesi için önemli kriterler olarak kabul edilmektedir. Polimerik malzemelerin yüzey tabakalarının modifikasyonunun sonucuda yüzey özelliklerinin analizi için özellikle yararlıdırlar. Islanabilirlik ve SFE, başta fizik, kimya, malzeme mühendisliği ve biyoloji olmak üzere çeşitli bilgi alanlarında çalışan bilim adamlarının büyük ilgisini çekmektedir. Yüzey parametresinin bilimsel ve faydalı yönlerini birleştiren yüzey mühendisliği, şimdi bağımsız bir alan olarak kabul edilmektedir [69-74].

Yüzey tabakasını oluşturan bir malzemenin bileşimi ve yapısı, arayüzey olayları ve polimerik malzemelerin geometrik yüzeyinin yapısı üzerine yapılan çalışmalar özel bir önem taşımaktadır. Yüzey ve yüzey tabakası terimleri arasında belirgin bir ayrım yoktur. Yüzey, geometrinin temel terimlerinden biridir; bu, bir noktalar veya düz çizgiler topluluğu anlamına gelir ve bu nedenle fiziksel kalınlığı yoktur. Öte yandan, yüzey tabakası, yüzeyi ile sınırlı olan ve yüzeyden içeriye uzanan ve özellikleri bakımından bu malzemenin kütlesinden farklı olan uzay bölgesini içeren bir malzemenin dış tabakasıdır. Bu şekilde tanımlanan yüzey tabakasının kalınlığı, bu tabakanın seçilen fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır; bir nanometre fraksiyonundan (örneğin, adsorpsiyon

işlemlerinde meydana gelen atomik tek tabakalar durumunda) birkaç yüz veya hatta daha fazla mikrometreye (örneğin, enjeksiyon veya ekstrüzyon teknikleriyle yapılmış bir polimerik ürünün bir yüzey tabakası durumunda) eşit olabilir. Bu tanıma göre, incelenen bir yüzey, 1-4 dış atomik katmana eşit kalınlıkta bir katmanla ilişkilendirilir. Bir yüzey altı tabakası [75] terimi, aynı zamanda, çok ince bir yüzey tabakası ile ilgili hususları belirtmek için de kullanılır. Hesaplama, özellikle polimerlerin ve polimerik malzemelerin yüzeyindeki bir arayüzde SFE'yi içerir.

Yapıştırma işleminin kalitesi, iyi bir adhezyon ve kohezyon bağı oluşturulması ile sağlanır. Yeterli adhezyonun sağlanması için, yapıştırılacak yüzeyin büyük ve pürüzlü olması, yeterli olmayabilir. Pürüzlü yüzeylerde, mikron seviyesindeki boşlukların doğru bir şekilde yapıştırıcı ile doldurulması önemlidir. Adhezyonun temelinde, ıslanabilirlik ve yüzey enerjisi önemli bir rol oynar. Yüzey enerjisi, yüzey temas açısı ile değerlendirilir.

Tüm katı ve sıvı maddeler, atomlar ve moleküller arasındaki elektriksel çekim gücü olan bağ kuvveti ile oluşur. Katılardaki bağ kuvveti sıvılardakinden daha güçlüdür, bu nedenle katı maddeler, atomların ve moleküllerin birbirleriyle güçlü bir şekilde etkileşimi sonucu belli bir şekle sahiptir. Bu şekil, atomlar arasındaki mesafenin, sıvılardan ve gazlardan daha küçük olmasından kaynaklanır. Katının sıcaklığı arttıkça, atomlar daha fazla enerji soğurdukları için titreşim hareketleri de artar ve sonuç olarak atomlar arasındaki mesafe artar. Bu durum, bir katının erime olayının gerçekleşmesine neden olur. Sıvıların gaz formuna geçmesi de benzer şekilde bağ kuvvetlerinin enerji ile kırılması sonucu gerçekleşir.

2.5.1. Yüzey Enerjisi – Yüzey Gerilimi

Atomlar termodinamik açıdan mümkün olan en düşük enerji seviyesine sahip olmak isterler ve bu nedenle yüzey alanını küçültmeye çalışırlar. Elektrokimyasal etkileşimler bu isteğin temelinde yer alır. Su damlasının küresel şekli de aynı nedenle, yüzey enerjisini ve dolayısıyla yüzey alanını azaltmaya yönelik bir mekanizmadır. Bu mekanizmaya yüzey gerilimi denir ve enerjik bir terim olan yüzey enerjisi ile ifade edilir. Sıvılar için, farklı türlerdeki sıvı molekülleri arasında değişen şiddette moleküller arası çekim kuvvetleri bulunur. Aynı maddeye ait moleküller arasındaki çekim kuvvetine kohezyon, farklı iki madde arasındaki çekim kuvvetine ise adhezyon denir.

Sıvı içerisindeki moleküller birbirlerini tüm açıdan çekerler, ancak yüzeydeki moleküllerin potansiyel enerjileri yüzey altındaki moleküller tarafından çekilmesi sebebiyle daha düşüktür. Bu sebeple yüzeydeki içeriye doğru çekilirler ki bu nedenle yüzey gerilimi oluşur. Bu gerilim, bir sıvının yüzeyindeki birim uzunluğa uygulanan kuvvettir ve birimi dyn/cm'dir. Yüzey enerjisi ise yüzey geriliminin farklı açıklama şekli olarak kabul edilir. Yüzey geriliminin birimi γ (dyn/cm) veya (N/m) olarak ifade edilirken, yüzey enerjisi birimi erg/cm^2'dir. Özetle, su damlalarının küre şeklinde olmasının sebebi, yüzey alanını en aza indirme isteğidir.

2.5.2. Ara Yüzey Gerilimi

Hava ve su yüzeyi arasında bulunan sıvı atomların oluşturduğu gerilim suyun yüzey gerilimi olarak tanımlanırken sıvı-katı ara yüzey gerilimleri olarakta tanımlanır

Yüzey gerilimini değiştiren etkenler:

- Basınç
- Sıcaklık
- Çözünen madde cinsi/oranıdır.

2.5.3. Temas Açısı

Bir sıvının katı yüzeyle temas ettiği noktada belirli bir açı oluşur. Bu açı, sıvının özelliklerine ve katının özelliklerine bağlı olarak değişebilir. Bu açıya temas açısı denir ve sıvının ıslanabilirliği hakkında bilgi verir. Temas açısı, sıvının moleküller arasındaki çekim kuvveti olan kohezyon ile katının yüzeyine olan yapışma kuvveti olan adhezyon arasındaki dengeye bağlıdır. Farklı temas açısı değerleri, yüzeyin ıslanabilirliği hakkında bilgi verir ve uygulama alanlarında önemli bir role sahiptir. Temas açısı;

- 90 dereceden büyükse – hidrofobik yüzey (yüzeyi ıslatmaz).
- 90 dereceden düşükse – hidrofilik yüzey (yüzeyi ıslatır).
- 150 dereceden büyükse – süper hidrofobik yüzey.
- 0 dereceye çok yakınsa – süper hidrofilik yüzey.

Katı yüzeylerin sıvılar tarafından ıslatılma özelliklerinin belirlenmesi, yüzey kimyası ve fiziksel özellikleriyle ilgili önemli bir konudur. Sıvı damlaları, katı yüzeylere temas ettiklerinde ya damla halinde kalır ya da ince bir film oluşturacak şekilde yayılır. Temas açısı, kohezyon ve adhezyon kuvvetlerinin büyüklüğüne bağlı olarak değişir ve yüzey ıslatılabilirliği hakkında bilgi verir.

Sıvıların yüzey gerilimi doğrudan ölçülebilir ve ölçüm yöntemleri statik ve dinamik yöntemler olarak ikiye ayrılır. Belirli bir zaman aralığında değişmeden kalan yüzeylerin yüzey gerilimini ölçmek için statik yöntemler kullanılırken, dinamik yöntemler ise, henüz dengeye gelmemiş yüzeylerin gerilimini ölçmek için kullanılan genişleyen ya da daralan yüzeylerle ilgilidir.

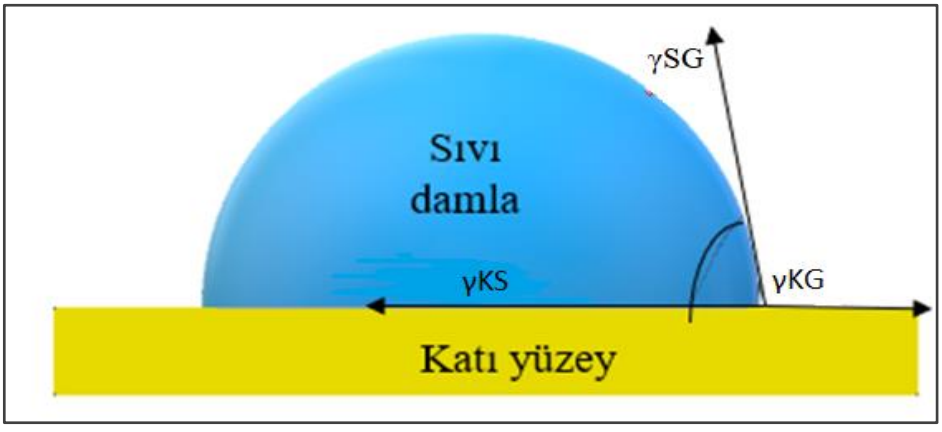
Katı yüzeylerde de sıvılardaki gibi moleküller arasındaki denkleşmemiş kuvvetlerin etkilerinden dolayı serbest bir enerji meydana gelir. Ancak, sıvı yüzeyindeki moleküller sürekli hareket halindeyken, katı yüzeyde bu hareket yoktur. Bu nedenle, katı yüzeyin serbest yüzey enerjisi her noktada aynı değildir. Katıların yüzey gerilimi, sıvılardaki gibi doğrudan kopma direnci testleriyle ölçülemez çünkü katılar koparma sonucunda deformasyona uğrar.

2.5.3.1. Temas Açısı Ölçümü

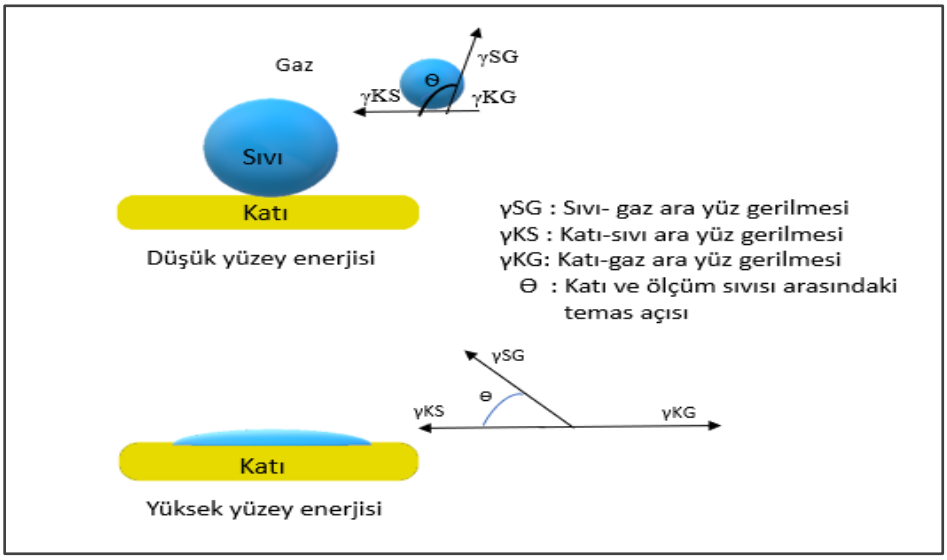
Katıların yüzey gerilimi, sıvılarınki gibi doğrudan ölçülememesi sebebiyle, katı bir yüzey ile bir sıvı arasındaki etkileşimlerin gözlemlenmesine dayalı yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri olan temas açısı, düz ve yatay bir katı yüzey üzerinde oluşturulan sıvı damlasının katı, sıvı ve hava (buhar) fazlarının kesiştiği noktada oluşan teğet açısıdır **(Şekil 2.9)**. Katı yüzey ile sıvı damlası arasındaki temas açısı, katı-sıvı, katı-buhar ve sıvı-buhar ara yüzey gerilimleri olarak bilinen γKS, γKG ve γSG değerlerine bağlıdır.

Su, civa, organik sıvılar temas açısı analizlerinde çok uçucu ve kıvamlı olmamalarından dolayı sıvı damlası olarak tercih edilirler. Yerçekiminden kaynaklı etkiyi yok etmek için sıvı damlasının, 5-15 µL gibi küçük hacimde kullanılmasına dikkat edilir.

Katı yüzeylerin sıvılarla olan etkileşimini ölçmek için temas açısı kullanılır. Bu ölçümde herhangi bir sıvı damlası kullanılabilir, ancak hacmi küçük olmalıdır. Temas açısı, sıvı-katı arası çekim kuvvetleri ile sıvının moleküller arasındaki çekim kuvvetlerinin büyüklüklerine bağlı olarak değişir. Düşük açı değerleri, güçlü bir katı-sıvı etkileşimini gösterirken, yüksek değerler zayıf bir etkileşimi gösterir. Eğer temas açısı 90°den küçükse, yüzey "hidrofilik" olarak adlandırılır. Tam ıslanma için temas açısı 0° olmalıdır. Katı yüzeylerin yüzey gerilimi, sıvıların ölçülen yüzey gerilimleri ve temas açıları kullanılarak hesaplanabilir. Katı yüzey üzerindeki temas açısı 150°den büyükse, yüzey "süperhidrofobik" olarak adlandırılır. Eğer sıvı bir yağ ise ve temas açısı 150°den büyükse, yüzey "süperoleofobik" olarak adlandırılır **(Şekil 2.10)**.



Şekil 2.9. Katı yüzey ile üzerindeki su damlasının arasındaki temas açısı (θ).



Şekil 2.10. Sıvıların farklı yüzey enerjisine sahip katılarda ıslatma davranışları.

Young denklemi **(Eşitlik 2.1)** iki yüz yıldan beri bilinmektedir ve bu denklem ve temas açısının ölçülen değeri, polimerik malzemelerin SFE'sini hesaplamak için hala temel olarak kullanılmaktadır [76].

$$\gamma KG - \gamma KS = \gamma SG.\cos \Theta \qquad \textbf{(Eşitlik 2.1.)}$$

γKG: Katı-gaz
γSG: Sıvı-gaz
γKS: Katı-sıvı ara yüz gerilmesi
Θ : katı ile ölçüm sıvısı arasındaki temas açısı olarak adlandırılır.

Yayılma katsayısı (YK), **Eşitlik 2.1'**de yüzey gerilimleri farkından bulunabilir.

$$YK = \gamma KG - \gamma SG - \gamma KS \qquad \textbf{(Eşitlik 2.2.)}$$

YK<0 olduğunda yüzey üzerinde sıvı yayılımı olmazken, YK>0 ise yüzey üzerinde sıvı Yayılır. Sıvının yüzey gerilimi katının kritik yüzey gerilimine eşit veya küçük olduğunda, katı yüsey üzerinde sıvı yayılır. Temas açısı ölçümlerine dayalı olan yöntemler kolaylık la uygulabilmesi ve yüksek doğrluğu nedeniyle önemlidir [70,72,73].

Doğal Süperhidrofobik Yüzeyler: Nilüfer (Lotus) etkisi, bilim dünyasının süperhidrofobiklik ile tanışmasıyla başladı. Bu etki, çamurlu ve kirli ortamlarda bile yapraklarının temiz kalmasıyla tanınan nilüfer çiçeğinin yapraklarının incelenmesiyle keşfedildi. Nilüfer yaprağı, kendini temizleme özelliğinden dolayı Asya kültürlerinde saf ve temiz olmanın sembolü olarak kabul edilir. Bilim adamları, yaprak üzerindeki toz tanelerini belli bir noktaya çeken ve aynı noktaya doğru yönlendirilen yağmur damlalarının da bu tozları süpürerek temiz bir yüzey bıraktığını fark etti. Bu da, yaprak yüzeyinin nasıl bir yapıya sahip olduğu sorusunu gündeme getirdi. Mikro ve nano büyüklükteki hidrofobik balmumu kristallerinin birarada bulunduğu nilüfer yaprağı gibi mikroskopik ölçekte yüksek miktarda pürüzlülüğe sahip olan yüzeylerin analizi taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanımının giderek artması sayesinde yeni yapılan çalışmalarda yerini almaktadır.

Nilüfer çiçeği yaprağının **(Şekil 2.11)** bu özellikleri, bilim insanları tarafından süperhidrofobik yüzeylerin tasarımında ve uygulamalarında kullanılmaktadır. Özellikle, yüzeylerin kendiliğinden temizlenmesi ve suyun yüzeyde küresel damlalar halinde kalması, yağmur damlalarının yüzeyde yuvarlanması gibi özellikler, kendi kendini temizleyen kaplamalar, kendiliğinden temizlenen camlar ve boya kaplamaları, suyun yüzeyde tutulması gereken uygulamalarda kullanılan kaplamalar gibi birçok uygulama için faydalı olabilir. Ayrıca, bu özellikler, biyomedikal uygulamalar, su arıtma sistemleri, gıda ve ilaç endüstrisi gibi birçok alanda da potansiyel uygulamalara sahiptir.



Şekil 2.11. Nilüfer çiçeği yaprağı üzerinde duran küresel su damlaları ve nilüfer çiçeği bitkisinin yaprağının bilgisayar ortamında görüntüsü.

Doğada, sadece nilüfer çiçeği yaprakları değil, birçok canlıda süperhidrofobik özellikler bulunmaktadır (**Şekil 2.12**). Özellikle böceklerin yapısında görülen mikro yapılar sayesinde kendi kendini temizleme yeteneğine sahiptirler. Kuş ve kelebeklerin kanatlarındaki mikro yapılar sayesinde toz parçacıkları, çamur ve su damlaları kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Ağustos böceklerinin kanatları da yaklaşık 70 nm çapında sıraya dizilmiş nano kolonlardan oluşurken, kolonlar arası mesafe yaklaşık 90 nm'dir. Bu ölçekteki yapılar, kendiliğinden temizlenebilme özelliğini böceklerin kanatlarına kazandırır. Su damlaları üzerinde oluşan temas açısı, yüzeyin pürüzlülüğüne bağlıdır. Düz yüzeylerde temas açısı 90°den az olduğunda, su damlası gözeneklerin ve çukurların çoğunu doldurur. Düz yüzeylerde temas açısı 90°den büyük olduğunda ise, su damlası gözeneklerin ve çukurların içine daha az girer ve su ile gözeneklerde tutulmuş olan hava paketçikleri arasında pratik olarak hiç adhezyon olmadığından temas açısı artar. Katı yüzeylerin hidrofobik ya da hidrofilik özellikleri, yüzey pürüzlülüğü değiştirilerek amaca göre belirlenebilir.



Şekil 2.12. Doğada bulunan süperhidrofobik yapılar.

Doğadaki nilüfer çiçeği yaprakları, kuşlar ve kelebeklerin kanatları gibi canlı organizmalardan ilham alınarak yapay süperhidrofobik yüzeylerin sentezlenmesiyle başlamıştır. Son yıllarda, endüstriden tıbba kadar geniş bir alanda kullanım sahası bulunan süperhidrofobik yüzeylere olan ilgi artmıştır. Su ile 150°den büyük temas açısı veren süperhidrofobik yüzeyler, genellikle düşük serbest yüzey enerjili malzemeler kullanılarak ve yüzey pürüzlülüğü arttırılarak hazırlanmaktadır. Başlangıçta sentezlerde uygulanan yöntemler, genellikle zor ve pahalı olan mekanik ve kimyasal aşındırma gibi yöntemlerdi. Ancak son yıllarda daha verimli ve ekonomik yöntemler geliştirilmiştir. Süperhidrofobik kumaşlar gibi kir tutmayan yüzeylerin üretimi, ürünlerin kullanım ömrünü artırarak, deterjan kullanımından tasarruf sağlayarak ve mekanik aşınımı önleyerek avantaj sağlar.

Stenocara böceği, Namib Çölü'nde yaşayan bir böcektir ve sırtındaki süperhidrofobik yapılar, bu tür yüzeylerin geniş bir uygulama alanı olduğunu gösterir. Böceğin sırtı, hidrofilik tepeler ve süperhidrofobik kanallardan oluşur. Sabahın erken saatlerinde, çöldeki nemli rüzgar tarafından toplanan küçük su zerrecikleri, böceğin sırtında yoğunlaşarak su damlası oluşturur ve böcek susuz kalmaz.

Bilim insanları, bu özelliklerden yola çıkarak, gelecekte ortaya çıkabilecek susuzlukla başa çıkmak için Stenocara böceğinin yüzeyini taklit ederek, havadaki nemden yoğunlaşma yoluyla su üretmek için çalışmalar yapıyorlar. Süperhidrofobik yüzeylerin kullanım alanlarından biri de deniz, göl ve akarsu ortamlarıyla temas eden yüzeylerde

yosunların, biofilmlerin, kabuklu hayvanların ve mikroorganizmaların birikmesini önlemektir. Günümüzde gemi boyalarında kullanılan "biosid kimyasalları", denizde yaşayan mikroorganizmaları öldürmek için kullanılır. Ancak bu kimyasalların zehirli olması ve denizlerde ciddi çevre kirliliğine yol açması nedeniyle, uluslararası çevre mevzuatları ile kullanımları kısıtlanacak ve ileride tamamen yasaklanacaktır [77].

Birçok hidrofobik malzemenin düşük yüzey enerjileri bulunmaktadır: Polipropilen γ: 29,5 poli(vinilflorür) γ: 42-47, poli(etilenteraftalat) γ: 24,2, poli(arilsülfone) γ: 49,0 mN/m [78].

2.6. Foto-Işınlama

Foto-ışınlama dünyadaki yaşam için önemli bir enerji kaynağı olarak hizmet ettiği için küresel ekosistem için çok önemli olup, güneş enerjisinin daha verimli kullanılmasından dolayıda sürdürülebilirlik için de temel konulardan birisi olmuştur. Ultraviyole (UV) ışınları ile seçiçi olarak kimyasal reaksiyonlar başlatılırken diğer reaksiyonlarda ortaya çıkan yan reaksiyonlar sebebi ile daha az verim elde edilme sorununda önüne geçilmektedir. Fotokimyasal yöntemler, doğal ve sentetik polimerlerin sentez, kontrollü polimerizasyonu ve bozunma reaksiyonları için önemli bir alan olmuştur.

Fotokimyasal reaksiyonlar en genel anlamda UV (100–380 nm), görünür (380–700 nm) ve kızılötesi (700–20000 nm) dalgaboyları arasında gerçekleşmektedir [79]. Genel olarak fotokimyasal reaksiyonlar ~150 ile ~700 nm aralığındaki dalga boylarında ışıkla uyarılmaya dayalıdır. Elektronik uyarma yoluyla ışık enerjisi moleküller tarafından absorblanır. Reaksiyonun verimi ve sonuçları reaktif bileşenlerin kimyasal yapılarına bağlı olduğu kadarı ile enerjinin freakansı ya da dalgaboyu (frekansla orantılı υ, dalga boyu λ ile ters orantılı) ve şiddeti (yoğunluğu) ile de bağlantılıdır. Fotokimyasal reaksiyonların gerçekleşebilmesi için temel seviyeden uyarılmış hale geçen moleküller oluşmalıdır ve ışığın absorbsiyonu ile birlikte moleküllerin uyarılması sonucu yeni reaktif grupların oluşması ile yeni kimyasal reaksiyonların başlatılması sağlanır. Foto-reaksiyon yönteminde foto-duyarlaştırıcılar ve foto-reaktif moleküller ya da tanecikler olarak iki tanım bulunmaktadır. Işığa duyarlılaştırıcılar, ya substrata bir elektron vererek ya da substrattan bir hidrojen atomu absorblayarak komşu molekülde fizikokimyasal bir

değişiklik üretir. Foto-reaktif moleküller (veya polimerlerdeki fonksiyonel gruplar) ışığın absorblanmasından sonra tersinir veya tersinmez kimyasal reaksiyonlar ile oluşabilir.

Mevcut ve gelişmekte olan teknik uygulamalardaki UV ışınlama avantajları;

- Ortam sıcaklığında ya da daha düşük sıcaklıklarda yüksek seçicilikte kimyasal reaksiyonların oluşması.
- Katalizör ya da özel çözücülere ihtiyaç duyulmaması,
- 2D ve 3D yapılarda adreslenebilir bölgelerde reaksiyonların oluşması,
- Çok küçük ölçeklerden büyük ölçekli prosesler kullanılabilmesi sayılabilir.

Yapay ışık kaynağı kullanılarak foto-ışınlamanın uygulandığı alanlar;

- Kimyasal reaksiyonlar,
- Yüzey modifikasyonları,
- UV-kürleme,
- Fotolitografi,
- Veri aktarımı, kayıt ve depolama,
- Foto-kataliz,
- Dezenfeksiyon, örneğin su veya atıksu arıtmalarında,
- "Akıllı" UV'ye duyarlı malzemelerdir.

Laboratuvardaki temel araştırmalar için küçükten büyüğe çok çeşitli ışık kaynakları vardır ve ışınlanan alana ve yayılan yoğunluk ile birlikte enerji aralığınada bağlıdır. Çalışmaların çok hızlı gelişmesi sebebi ile büyük teknolojiler için (UV kürleme, ileri oksidasyon, fotokataliz) yüksek yoğunluk gerektiren ışık kaynakları piyasada bulunabilir durumdadırlar.

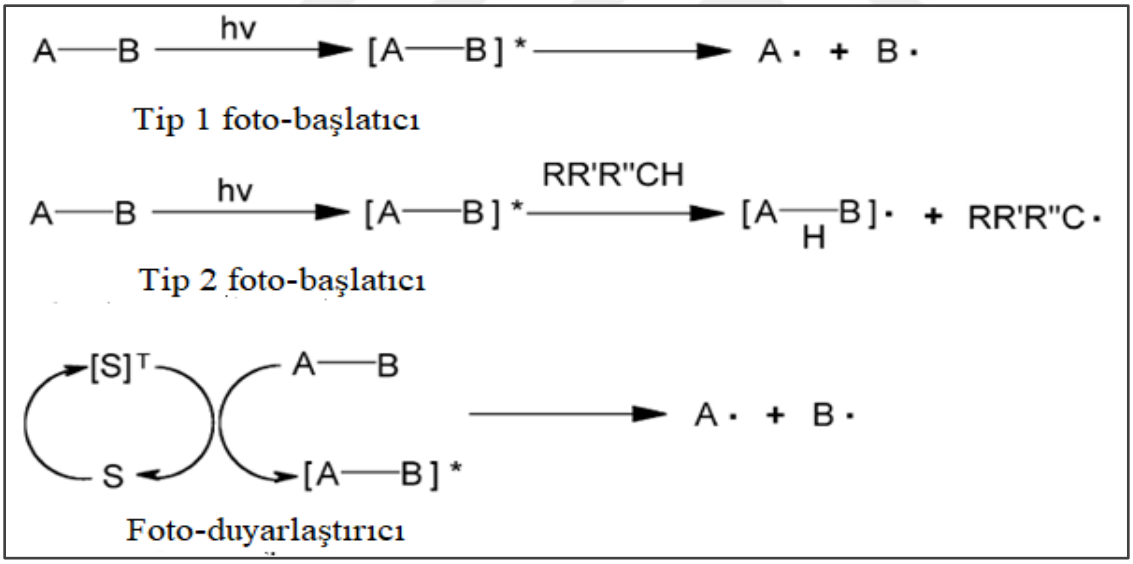
Foto-ışınlama reaksiyonlarında farklı polimer reaksiyonları tanımlanmıştır: Foto-bozunma, foto-fonksiyonelleştirme, foto-polimerizasyon.

Foto-bozunma: Genel olarak polimer bozunması istenmeyen bir süreç olup, oksidasyon, ana zincir bölünmesi veya dönüşümü ile yan grupların oluşmasına, polimer mol kütlesinin azalmasına, malzemenin bozulmasına neden olurlar. Selüloz, PP veya PES gibi tipik membran polimerlerinin foto-bozunma yolları araştırılmıştır [80,81].

Foto-fonksiyonelleştirme: Makromolekül zincirinde ana grup ya da yan grubun fotoreaktif olması ile polimer mol kütlesinde azalma olmadan ya da polimerin yapısı bozunmadan gerçekleşen seçici, verimi yüksek reaksiyonlardır.

Foto-polimerizasyon: Foto-başlatıcılar veya foto-duyarlaştırıcılar kullanılarak monomerlerden prepolimerlerin çapraz bağlanma ile sonuçlanan polimerizasyonu ya da aşılama kopolimerizasyonu ile çok çeşitli polimerler sentezlenebilir [82,83].

UV polimerizasyonu **(Şekil 2.13)**, foto başlatıcı varlığında monomerlerin polimerleşme prosesidir. Foto başlatıcı uygun dalga boyu aralığında UV radyasyonunu absorblar, böylece radikallere ayrılarak reaktif hale geçer ve aktif gruplar ve monomerler arasında polimerizayon başlatılır. En sık kullanılan monomerlere akrilatlar örnek gösterilebilir [84].



Şekil 2.13. UV ile başlatılan polimerizasyon.

2.6.1. Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik enerji, dalgalar halinde hareket eder ve çok uzun radyo dalgalarından çok kısa gama ışınlarına kadar geniş bir spektrumu **(Şekil 2.14)** kapsar. İnsan gözü, görünür ışık olarak adlandırılan bu spektrumun yalnızca küçük bir bölümünü algılayabilir. Bir radyo, spektrumun farklı bir bölümünü algılar ve bir röntgen makinesi

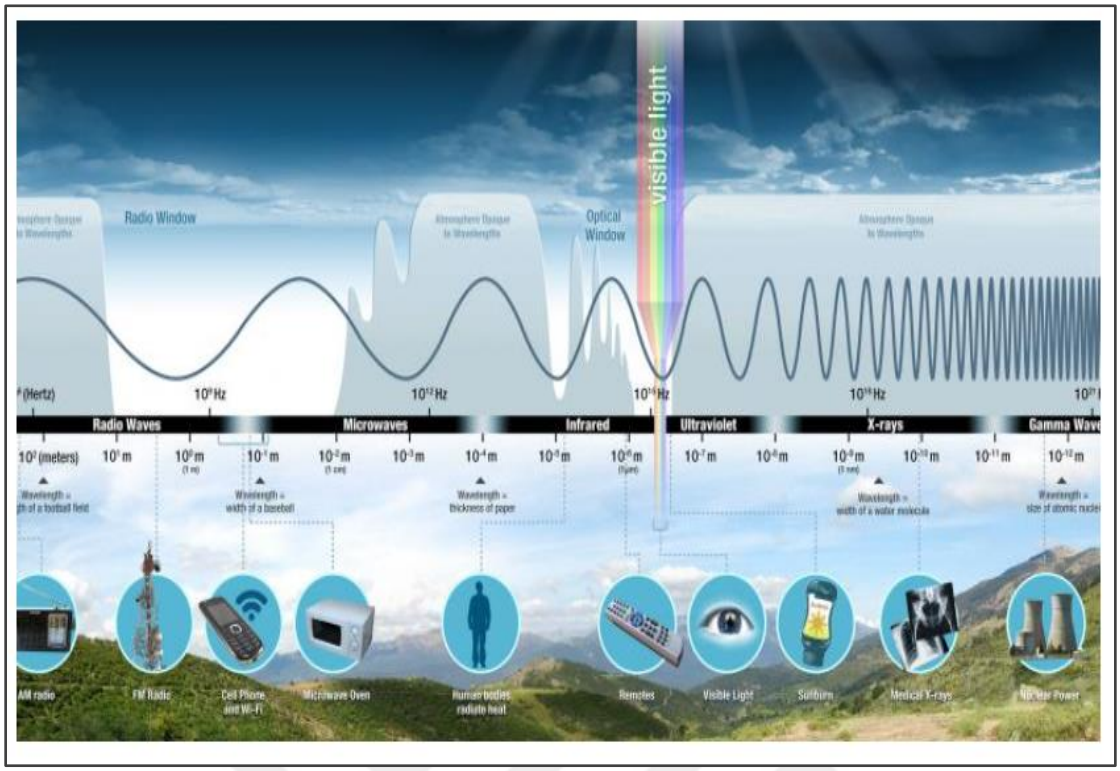
başka bir bölümünü kullanır. Radyo ayarlarken, TV seyrederken, mesaj gönderirken veya mikrodalga fırında işlem yaparken elektromanyetik enerji kullanılır [85].

Işık: Işığın kullanımına bağlı olarak birçok farklı tanımı vardır. Optik radyasyon geniş bir şekilde tanımlandığında, yaklaşık olarak 10 nm ve 1 mm dalga boyları arasında elektromanyetik radyasyon olarak tanımlanır ki bu spektrum bölgelerinde UV, görünür ve kızılötesi alanlar bulunmaktadır. Bir ışık uyaranını tanımlamak için International Glossary of Illumination (Uluslararası Aydınlatma Sözlüğü) [86] iki tanım kullanmaktadır: (1) Karakteristik olarak kendine özgü tüm duyuların ve algıların görülmesidir ve (2) İnsan görsel sistemini uyaran, 380 ve 700 nm dalgaboyu aralığındaki spektral bölge radyasyonudur. Işık terimi sadece UV alanı değil (görünür, kızılötesi, infrared) aynı zamanda X-ışını, gama ışını ve radyo dalga aralığını da kapsamaktadır.

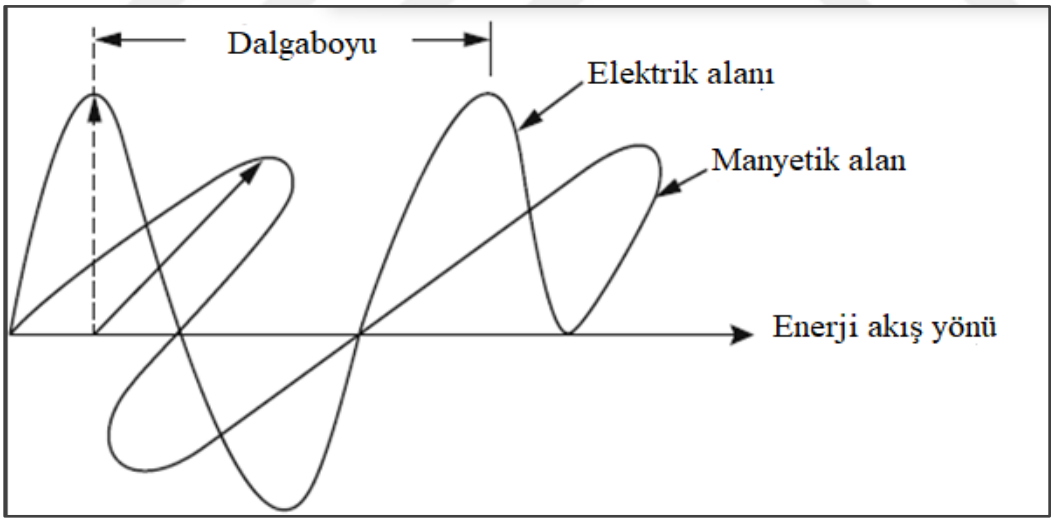
Elektromanyetik radyasyon: Elektromanyetik radyasyon, enerjinin, elektromanyetik dalga ya da foton şeklinde emisyonu ya da transferidir.

Foton: Elektromanyetik radyasyonun kuantumu, ışığın temel birimi olarak hareket eden parçacıktır. Foton elektromanyetik kuvvetin kuvvet taşıyıcısıdır ve genellikle radyasyonla ilişkilendirilen bir dalga boyu veya frekans ile karakterize edilir [86,87].

Elektromanyetik dalgalar (EM): En kısa hali ile elektromanyetik dalgalar, yüklü taneciklerin ivmeli hareketi ile elde edilen dalgalardır (**Şekil 2.15)**. Fakat daha detaya inmek gerekirse elektromanyetik dalgalar, bir elektrik alanı ve bir manyetik alan arasındaki titremeler sonucunda ortaya çıkar. Yani daha kısa bilinen adıyla EM dalgaları oluşumu için bu iki alanın birbirine temas etmesi gerekir. Bu nedenle ismini iki yaratıcısından alıp "elektromanyetik" dalgalar olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.14. Elektomanyetik dalga spektrumu.



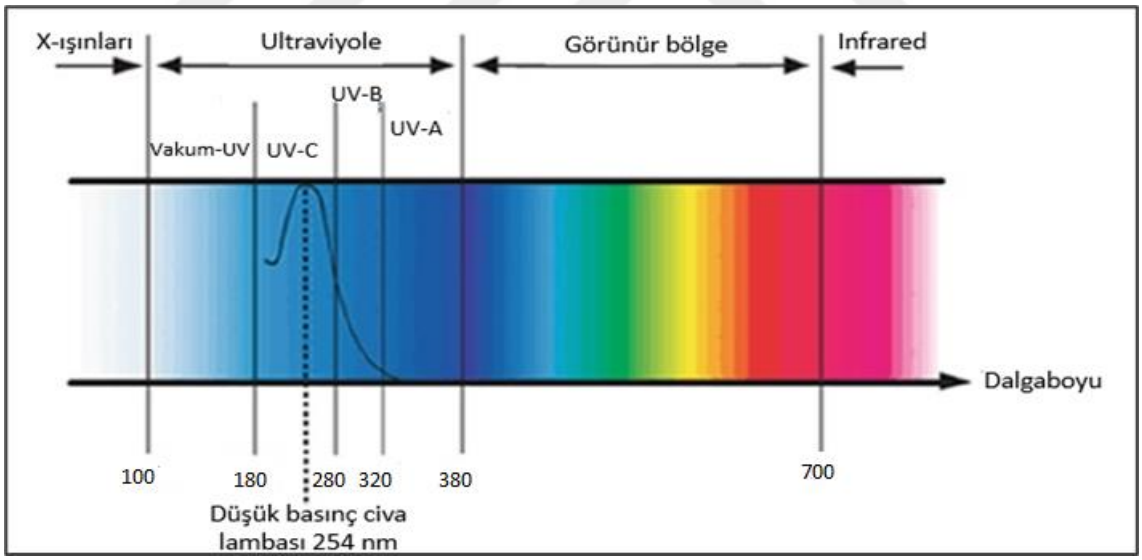
Şekil 2.15. Elektromanyetik dalga.

Elektromanyetik spektrum (EM): Elektromanyetik dalgaların dalga boylarına göre grafik gösterimi olarak düzenlenmiş şeklidir. EM, elektromanyetik radyasyon dalgaboylarının en kısa dalga boyundan en uzun dalga boyu aralığı arasında fiziksel olarak oluşturulabilir.

EM içerisinde dalgaboylarına (ya da frekanslarına) göre **Çizelge 2.3**'de belirtilen 8 bölge bulunmaktadır [88] ve elektromanyetik spektrum bölgeleri **Şekil 2.16**'da verilmiştir.

Çizelge 2.3. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

Dalgaboyu Aralığı	**Frekans Aralığı (s^{-1})**	**Tanımlama**
< 0,10 nm	10^{20}-10^{23}	Gama ışınları
0,10-100 nm	10^{17}-10^{20}	X-ışınları
100-400 nm	10^{15}-10^{17}	UV ışınları
400-700 nm	10^{14}-10^{15}	Görünür bölge ışınları
700 nm-1,0 mm	10^{11}-10^{14}	İnfrared ışınları
1,0 mm-1,0 cm	10^{10}-10^{11}	Mikrodalga ışınları
1,0 cm-100 km	10^{3}-10^{10}	Radyo ışınları
100-1,000 km	10^{2}-10^{3}	Ses dalgası

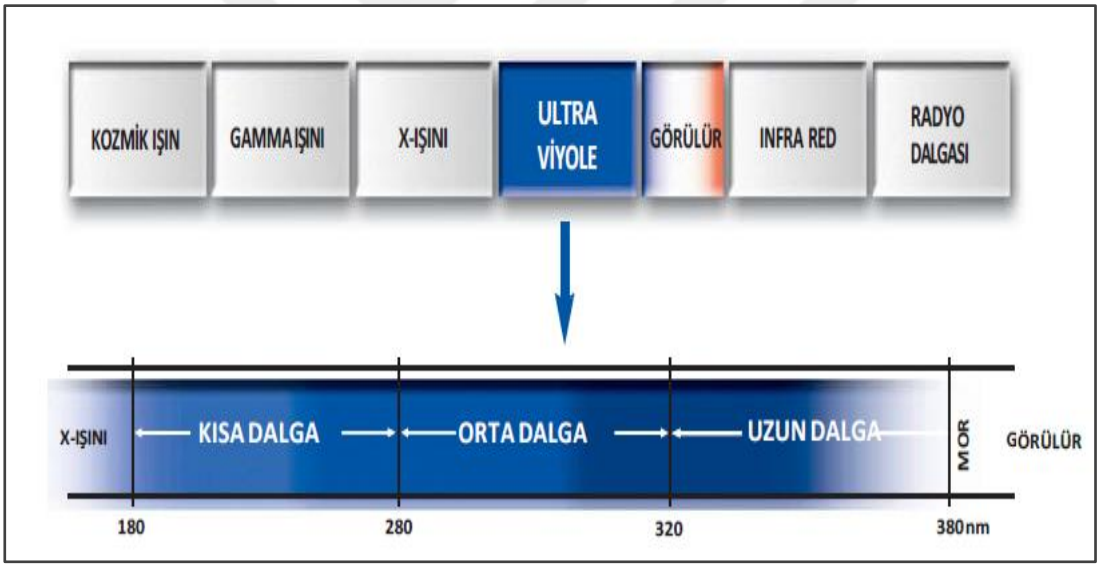


Şekil 2.16. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

2.6.2. UV-GB Bölge Spektrumu

UV bölgesindeki ışığın birçok önemli kullanım alanı vardır. On dokuzuncu yüzyılın başlarında UV radyasyonunun kimyasal değişikliklere neden olabileceği keşfedildiği için "kimyasal ışınlar" olarak adlandırıldı. UV insan gözünün göremediği alandır, görünür

ışığa göre daha kısa dalga boyunda yer alırken, daha yüksek enerjiye sahip olup 100-380 nm arasında ışıma yapmaktadır. 280-320 nm arasında yer alan UVB ışıması en yüksek enerji ışımasını 312 nm'de yaparken, vücudumuzun ihtiyacı olan D vitamini üretimi için 280–320 nm (UVB) dalgaboyundaki UV ye cildin maruz kalması gerekmektedir. Fakat UVB'ye çok fazla maruz kalmak cilt kanserine neden olabileceği için optimum seviyeyi bulmak önemlidir. 180-280 nm dalgaboyu aralığı UVC ''mikrop öldürücü'' olarak adlandırılırken, enerji zirvesini 254 nm'de yapar. Bakterileri inaktive etmek için yeterli enerjiye sahip olup, virüslerin DNA zincirlerini devre dışı bırakırlar. Tıbbı ekipmanlar için sterilizasyon amacı ile kullanılırlar. Düşük basınç merkür lambaları ile UVC radyasyonu üretilebilir. 320-380 nm arasında ışıma yapan UV ışınları UVA olarak adlandırılır ve 365 nm'de en yüksek enerji zirvesini yapar **(Şekil 2.17)**. Floresan deteksiyon, görüntüleme veya polimer işleme alanlarında kullanılır [89].



Şekil 2.17. UV bölgenin genişletilmiş şekli.

2.6.3. UV Işınlarının Absorpsiyonu

UV ve görünür bölgedeki radyasyon enerjisinin kimyasal bileşikler tarafından absorplanması, moleküllerin elektronik yapılarına ve içerdiği elektron boşluklarına bağlıdır. Doymuş yapılar bu bölgedeki ışınlara tepki vermezken, çift bağlara sahip bileşikler kuvvetli bir şekilde kısa dalga UV bölgesinde (180-280 nm) absorbe olur ve bu tip bileşikler kromofor olarak adlandırılır. Çift bağlı sistemlere örnek olarak C=C, C=O, C=C-C=C, benzen, naftalin ve difenil verilebilir.

UV ışınları, yüzey modifikasyonlarında kullanılan bir yöntemdir çünkü enerjisini aktardığı herhangi bir yüzeyde kimyasal reaksiyonlar oluşturur. Bu modifikasyonlarda genellikle, UV ışığına duyarlı foto başlatıcılar kullanılır ve bu sayede elde edilen verim artar. UV ışınları, yüzeylerdeki zayıf bağların kopmasına ve yeni fonksiyonel grupların oluşmasına neden olur. Bu da malzemelerin özelliklerinin gelişmesini sağlar, örneğin ıslanabilirlik, yapışkanlık gibi özelliklerinin artmasına yardımcı olur. Ayrıca, UV ışınlarının foto-oksidasyon etkisi, yüzeylerin antistatik özelliklerini değiştirerek, malzemelerin daha dayanıklı ve işlevsel hale gelmesini sağlar.

2.6.3.1. UV Lambalarının Radyasyon Dozunun Hesaplanması

UV dozu, iki parametre ile hesaplanabilir:

1. UV yoğunluğu: UV ışığının gücü, yani birim zamanda birim alana düşen UV ışını miktarı (mW/cm^2 veya W/m^2).
2. Süre: UV ışığının maruz bırakıldığı süre, yani UV ışığının bir yüzeyde ne kadar süreyle uygulandığı (saniye veya dakika).

UV dozunun doğru bir şekilde hesaplanması, UV işleminde uygulanacak yüzeyin büyüklüğüne, şekline, malzemesine ve uygulama amacına bağlı olarak değişebilir.

UV dozu [$Joule/m^2$] = UV ışın yoğunluğu [$Watt/m^2$] x Temas süresi (saniye)

(Eşitlik 2.3.)

UV dozu birimi $J/m^2 = 0,1mJ/cm^2 = 100$ mikroWatt-s/cm^2

Verilen eşitlikler birbirine dönüştürülmesi mümkün şekiller ile de ifade edilebilir. UV kaynağından belirli bir alana verilen ışığın enerjisi mW olarak ölçülür. Gereken enerji UV ışınının şiddeti ile ışınlama süresinin çarpımı şeklinde (mWs/cm^2 biriminde) hesaplanır [90].

UV-doz (mWs/cm^2) = Şiddet (mW/cm^2) x Zaman (s) **(Eşitlik 2.4.)**

- UVC ışınlarının oluşmasını sağlayan lambanın kapasitesini belirleyen ölçüsü vardır.

- Kullanılan lambanın gücü ve lambanın yüzeyden olan uzaklığı radyasyonun etkisini belirler.
- Radyasyon etkisi ne kadar yüksekse ve uygulama ne kadar uzun sürerse etki o kadar büyük olmaktadır.
- Radyasyon yoğunluğu veya etkisi (µW ya da mW) lambanın yüzey üzerine (cm^2) etkisini göstermektedir.

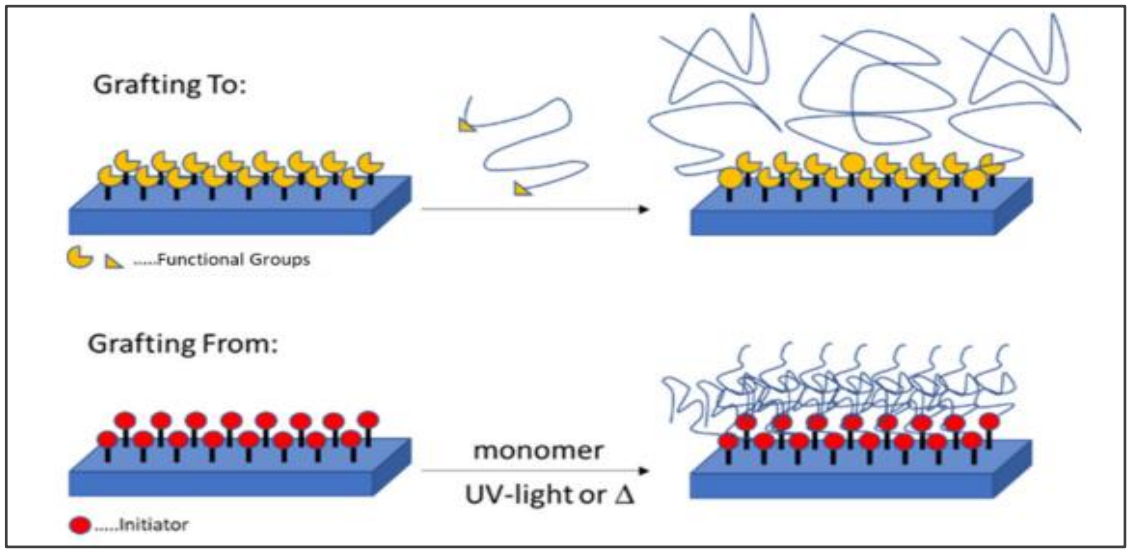
UVC lambası ışınlarının etkinliği, lambanın yüzeye olan uzaklığına bağlı olarak değişebilir. Bu nedenle, bu etkeni hesaba katmak için yoğunluk faktörü kullanılır. Yoğunluk faktörü, radyasyonun yüzeye olan uzaklığına göre hesaplanır ve radyasyonun yüzeye düşen yoğunluğunu belirler. Örneğin, 37 mW gücündeki bir UVC lambasının yüzeye olan uzaklığı 6 inç ise, yoğunluk faktörü kullanılarak radyasyonun yüzeye düşen yoğunluğu hesaplanabilir. Bu hesaplamada yoğunluk faktörü 20 olarak kullanılır (yüzeyden uzaklaştıkça radyasyon etkisi azalacağı için yoğunluk faktörü büyüktür). Böylece, 37 mW gücündeki bir lambanın yüzeye olan uzaklığı 6 inç olduğunda, radyasyonun yoğunluğu 740 mikroWatt/cm^2 olarak hesaplanır. Bu bilgi, UVC lambalarının etkinliğini ölçmek ve doğru dozajı hesaplamak için önemlidir. Yüzeyin büyüklüğü, şekli ve malzemesi gibi faktörler de etkinliği etkileyebilir, bu nedenle UVC dezenfeksiyonu uygulanırken tüm bu faktörlerin dikkate alınması önemlidir [91].

2.6.4. UV Işınlarıyla Başlatılan Aşı Polimerizasyonu

Genel olarak, kimyasal veya fiziksel modifikasyon yöntemleri ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilebilir. Fiziksel modifikasyon yöntemlerinin (spin döküm, daldırma kaplama vb.) çok fazla dezavantajı vardır. Bunlar, hazırlanan filmlerin düşük termal kararlılığı, yüksek kesme kuvvetlerine dayanamama ve bu katmanların sadece fiziksel olarak substrata adsorbe edilmelerinden dolayı kimyasallar tarafından kolayca substrattan ayrılabilmeleri olarak verilebilir. Kimyasal modifikasyon ise, substrat yüzeyine kovalent olarak bağlanan, daha kararlı sistemlerin oluşturulduğu yöntem olduğu için daha çok tercih edilmektedir. UV ışınları ile başlatılan aşı polimerizasyon yönteminde ‘’grafting to; yüzeye aşılama’’ ve ‘’grafting from; yüzeyden aşılama’’ olmak üzere iki farklı metot bulunmaktadır. UV polimerizasyon ile yüzeye ve yüzeyden aşılama şematik olarak **Şekil 2.18**’de gösterilmiştir.

Grafting to; yüzeye aşılama yaklaşımında substrat yüzeyine istenilen özelliklere sahip bir molekül bağlanır. Yüzeyde hareketsiz halde bulunan fonksiyonel gruplar ile ışığa duyarlı fonksiyonel gruplar, fotokimyasal reaksiyonlar ile birbirleri ile kovalent bağ oluştururlar. Bu yöntemin dezavantajları fazlaca bulunmaktadır. Makromolekül zincirleri arasındaki sterik efekten dolayı aşılama yapılacak olan grupların birbirlerine bağlanmaları çok zor olabilmektedir. Ayrıca molekül ağırlıklarının giderek artmasından dolayı fonksiyonel gruplardaki zincir sonlarının birbirlerini bulmasıda giderek zorlaşmaktadır ve verim giderek düşmektedir.

Grafting from; yüzeyden aşılama yönteminde ise yüzeyin en üst noktasında başlama adımı gerçekleşir ve aşılama polimerizasyonu buradan devam eder. Bu yöntemde yüzeydeki ışığa duyarlı reaktif gruplarda aşılanacak grupların eklenmesi ile reaksiyonların başlaması ve devam etmesi adımları vardır. Yüzeye aşılama yöntemine göre yüzeyden aşılama polimerizasyonlarının yoğunlukları daha yüksek olup, kalınlıkları fazladır [92-96]. Yüzeyde başlatılmış UV ile yüzeye aşılama ya da UV ile yüzeyden aşılama fotopolimerizasyon yöntemleri malzemelerin yüzeylerini değiştirmek için birçok farklı bileşiğin kullanılabildiği, ıslanabilirlik, kirlilik önleyici, sürtünme kontrolü, ilaç dağılım sistemleri gibi birçok alanda da uygulama yapıldığı verimi yüksek bir kimyasal polimerizasyon yöntemidir [95-101].



Şekil 2.18. Yüzeye aşılama (grafting to), yüzeyden aşılama (grafting from) UV polimerizasyonu

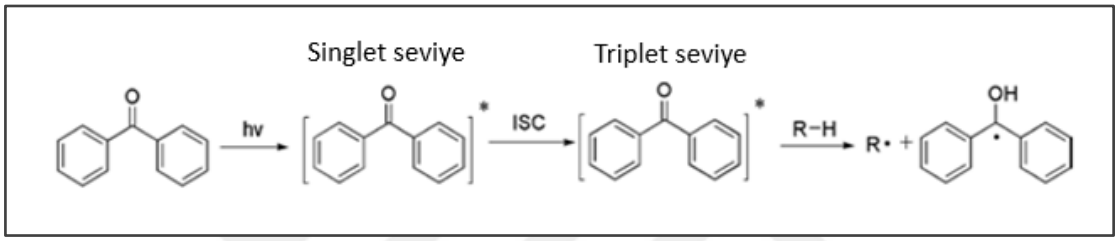
2.6.5. Foto Başlatıcı ile Aşılama

Foto başlatıcılar, UV ışınları altında reaksiyona girerek serbest radikal oluştururlar ve bu radikaller, polimerizasyonu başlatmak için kullanılırlar. Bu nedenle, aşı polimerizasyonunda kullanılan foto başlatıcılar, UV ışınlarına duyarlı olmalıdırlar [102]. Ayrıca, reaksiyon mekanizmasına göre Norrish 1 tipi (α- bölünmesi) ve Norrish 2 tipi (hidrojen koparan) olarak sınıflandırılırlar. Aşılama veriminin daha fazla elde edilmesinden dolayı, Norrish 2 tipi foto başlatıcılarının, Norrish 1 tipi foto başlatıcılarına göre kullanımı daha fazladır. Bununla birlikte, Norrish 1 tipi foto başlatıcıları ile polimerizasyon hızlı ilerlerken homopolimer oluşumu daha fazlayken, aşılama verimi daha düşüktür. Polimerizasyonun hızı ile aşılama verimleri hesaplanırken, foto başlatıcı çeşitlerinin önemli olduğu unutulmamalıdır [103].

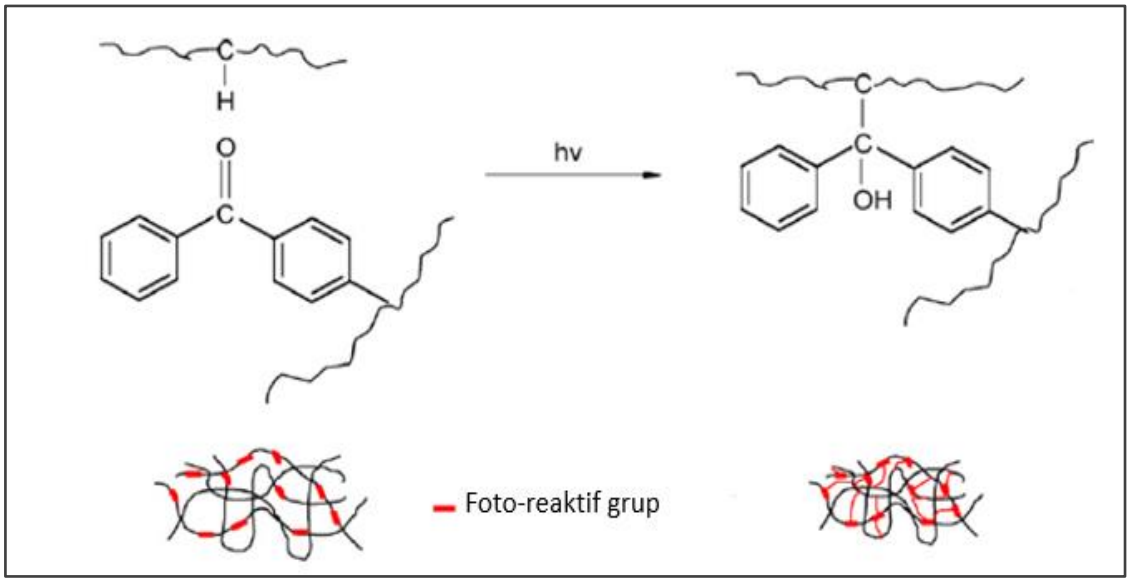
Norrish 2 tipi foto başlatıcıları arasında benzofenon (BP) ve türevleri serbest radikal foto başlatıcıları olarak kullanılmaktadır. Aşı polimerizasyonu sırasında, benzofenon molekülleri prensip olarak UV ışınlarına maruz kalır. Bu ışınlar, benzofenon moleküllerinin singlet seviyeye uyarılmasına neden olur. Ardından, sistem içi geçişle (Intersystem Crossing, ISC) triplet seviyeye atlarlar **(Şekil 2.19)**. Triplet seviyedeki benzofenon molekülleri, substrat yüzeyinden kolaylıkla hidrojen koparak yüzeyde aşı polimerizasyonunu başlatan radikallerin oluşmasını sağlar. Oluşan radikalik bölgelere monomerler bağlanarak aşı polimerizasyonu gerçekleşir. UV ile çapraz bağlanma reaksiyonu **Şekil 2.20**'de gösterilmektedir.

UV ışığı altında bazı keton ve aldehitler, substrat yüzeyinden hidrojen koparak aşı polimerizasyonunu başlatabilirler. Yang ve Ranby, farklı keton ve aldehitler kullanarak aşı polimerizasyonunu başlatma verimlerini deneysel olarak incelemişlerdir [105]. Ketonlardan üretilen serbest ketil radikallerinin, yüksek triplet seviye enerjileri, kuvvetli UV absorpsiyonları ve düşük başlama reaktifliği gibi karakteristik özellikleri, aşı polimerizasyonunda kullanılabilecekleri anlamına gelmektedir. Su ve etanol karışımı çözücü kullanılarak, bütanon, pentan-3-on, pentan-2-on, heptan-3-on gibi alifatik ketonlar, metakrilik asitin yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) üzerine kolaylıkla aşılanabilirler. Bu işlem, UV ışığı altında gerçekleştirilir. [106,107,108]. Aseton aşı polimerizasyonunu başlatan bir başka ketondur [109]. Metil

metakrilatın alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) üzerine aşılanması için DMF çözücüsü kullanılabilmektedir [110]. DMF çözücüsü, metil metakrilatın alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) üzerine aşılanmasını başlatabilmektedir. Reaksiyon ortamında **(Şekil 2.21)**, benzofenon (BP) UV ışığına maruz kaldığında 254 nm dalgaboyunda uyarılmamış halden uyarılmış hale geçmektedir. Daha sonra polimer yüzeyi (P) ile etkileşime geçer ve polimerden hidrojeni koparark, radikal grupların (P●) polimer yüzeyinde oluşmasını sağlar. Oluşan radikal ise zincir polimerizasyonundaki başlatıcı adım olan monomerin (M) polimere eklenmesini sağlayarak, zincir büyümesini devam ettirir.



Şekil 2.19. Benzofenon molekülünün UV ışığı ile uyarılma mekanizması [104].



Şekil 2.20. UV ışını ile çapraz bağlanma reaksiyonu.

Başlatıcının uyarılması	$^{1}BP + h\nu \rightarrow {}^{1}BP^{*} \rightarrow {}^{3}BP^{*}$
Polimer yüzeyinden hidrojenin koparılması	$^{3}BP^{*} + P \rightarrow \cdot BPH + P\cdot$
Başlama	$P\cdot + M \rightarrow PM\cdot$
Zincir büyümesi	$PM\cdot +$

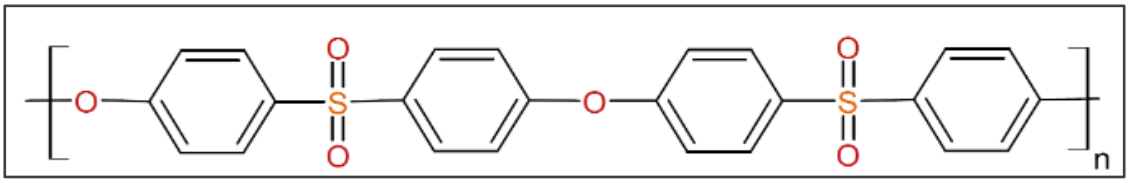
Şekil 2.21. UV ile başlatılan zincir polimerizasyon mekanizması [111].

2.6.6. Kendiliğinden Başlayan Aşı Polimerizasyonu

UV ile başlatılan aşı polimerizasyonlarının çoğu, foto başlatıcı kullanımını gerektirir. Ancak, bazı özel monomerler kendiliğinden başlama yeteneğine sahiptir ve foto başlatıcı gerektirmezler. Maleik anhidrit (MA) bu monomerlerden biridir. Deng ve Yang, foto başlatıcı kullanmadan LDPE yüzeyine UV ışınlarıyla başlatılan aşı polimerizasyonuyla MA monomerini aşılamışlardır. Dönüşüm yüzdesi %80 ve aşılama verimi %70 olarak hesaplanmıştır [112]. Ayrıca, uzak UV ışınlarının (200-300 nm) MA'nın foto aşılanmasında belirleyici bir rol oynadığını tespit etmişlerdir. LDPE yüzeyinin çapraz bağlanma reaksiyonu, aşı polimerizasyonuyla aynı anda gerçekleşmiştir ve jel miktarı %45 olarak bulunmuştur.

2.7. Polietersülfon (PES)

Poli(etersülfon) (PES), amorf yapıya sahip, şeffaf renkte olan yüksek performanslı ısıya en dayanıklı ticari olarak temin edilebilen termoplastik reçinelerden biri olup boya formülasyonlarında bağlayıcı polimerik reçine olarak kullanılan önemli polimerdendir. PES, uzun süre hava ve sudaki yüksek sıcaklıklara maruz kalmaya karşı olağanüstü bir özelliğe sahiptir. Nispeten yüksek su absorblama özelliğine sahiptir. PES'in kimyasal yapısı **Şekil 2.22**'de verilmiştir.



Şekil 2.22. Polietersülfonun kimyasal yapısı.

PES özellikleri;

• Mükemmel ısıl direnç; Tg: 224°C,
• Olağanüstü mekanik, elektrik, alev ve kimyasal direnç,
• Çok iyi hidrolitik ve sterilizasyon direnci,
• İyi optik netlik olarak verilebilir.

PES polimeri, ABD Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) tarafından gıda ile temas edebilir onaylı sertifika alabilmesinden dolayı, gıda ile teması bulunan birçok ekipman için kaplama malzemesi olarak kullanımı bulunmaktadır. Ev eşyalarında, tencere ve cihaz yüzeyleri için yapışmaz kaplama malzemesinde substrata bağlayıcı olarak polietersülfonlar kullanılır. Genellikle astar formülasyonlarında, açık renkler veya bir dereceye kadar şeffaflık gerektiren kaplamalarda kullanılırlar [4].

PES en önemli polimerlerden biridir ve filtrasyon alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. PES ve PES bazlı membranlar, iyi mekanik özelliklerin yanı sıra olağanüstü oksidatif, ısıl ve hidrolitik kararlılık gösterirler. Membranlar her zaman asimetrik yapı gösterirler ve faz inversiyon yöntemi ile hazırlanırlar. PES ve PES bazlı membranlar yaygın olarak kullanılmasına rağmen dezavantajlarıda vardır. Membranın ana dezavantajı, nispeten hidrofobik karakteri ile ilgilidir. Birçok çalışma, membran kirlenmesinin doğrudan hidrofobiklikle ilişkili olduğu sonucuna varmıştır. PES membranları ayrıca yapay organlar ve kanın saflaştırılması için kullanılan tıbbi cihazlar (hemodiyaliz, hemodiyafiltrasyon, hemofiltrasyon, plazmaferez ve plazma toplama) gibi biyomedikal alanlarda da yaygın olarak kullanılmaktadır [113,114]. Bununla birlikte, kanla temas ettiğinde, proteinler PES zarının yüzeyine hızla emilir ve adsorbe edilen protein tabakası, trombosit yapışması, agregasyon ve pıhtılaşma gibi istenmeyen sonuçlara yol açabilir. Sonuç olarak, PES membranının kan uyumluluğu yeterli değildir ve klinik uygulaması sırasında antikoagülan enjeksiyonlarına ihtiyaç vardır [115]. Ayrıca, PES membranı suda kararlıdır ve inert bir membrandır ve ayırma işleminde sadece bir bariyer görevi görür, bu nedenle akıllı ayırma gibi gelişmiş ayırma alanlarına uygun değildir. Mevcut eğilim, özellikle kirlenme etkilerini azaltmak, biyouyumluluğu arttırmak açısından yeni membran malzemeleri ve yapıları geliştirmektir. Bununla birlikte, alternatif malzemelerin genellikle kararlılıkları düşük olup, pahalıdır. Hidrofilik membranların suda şişme eğilimi vardır, bu da mekanik mukavemet dayanıklılığının azalmasına neden olur. PES ve PES bazlı membranlar gibi yaygın polimerlerin veya

membranların modifikasyonu antifouling özelliğin sağlanması, biyouyumluluğun ve diğer spesifik işlevlerin arttırılması için membran modifikasyonu çalışmaları önemli ve uygun çalışmalar içerisinde yer almış olup, iyi bir yöntem olarak tercih edilmektedir. PES ve PES bazlı membranların modifikasyonu için üç yaklaşım vardır:

1) PES materyalinin modifikasyonu ve ardından modifiye membranın hazırlanması.
2) Hazırlanan PES membranının yüzey modifikasyonu.
3) Bir yüzey modifikasyonu olarak da değerlendirilebilecek olan harmanlama.

Modifikasyon çalışmaları, hidrofobiklik ve hidrofiliklik arasında denge bulmaya, hidrofilik materyali spesifik olarak membran gözeneklerinde lokalize etmeye, kirlenme azaltma üzerinde olumlu bir etkiye sahip olmalarına ve iyi kan uyumluluğu ve uyaranlara yanıt verme gibi membranların işlevlerine izin verir.

PES, yüksek ısıl kararlılık ile karakterize edilir, ancak düşük bir fotokararlılığa sahiptir. Düşük fotokararlılık özelliği birçok uygulamada problem olmaktadır. Bununla birlikte, ultrafiltrasyon membranları alanında ışığa duyarlılığın faydalı olduğu kanıtlanmıştır. Fotodestekli aşı polimerizasyonu, PES' i değiştirmek için kullanılan böyle bir yöntemdir. PES' in kendisinde bulunan fotoaktivitesi, hidrofilik monomerlerin polimerizasyonunu başlatmak için kullanılabilir, böylece bir foto başlatıcının kullanımını kolaylaştırır. PES'in artan reaktivitesine yol açan fotodegradasyon mekanizmalarının daha iyi anlaşılması, sadece daha verimli aşı polimerizasyonuna yol açan süreçlere ışık tutmakla kalmayacak, aynı zamanda daha iyi filtrasyon özelliklerine sahip bir materyalin üretilmesini de sağlayacaktır. PES' in bozunma mekanizmalarını incelemek için, farklı karakterizasyon teknikleri mevcuttur [116].

Foto başlatıcısız aşı polimerizasyonu PES yüzeyini modifiye etmek için kullanılan bir yöntem olup, PES polimerinin kendisinin sahip olduğu foto reaktivite, fotopolimerizasyon reaksiyonlarında başka herhangi bir başlatıcıya ihtiyaç duymadan reaksiyonun başlatılmasını mümkün kılar. Fotodegradasyon mekanizmalarının daha iyi anlaşılması PES'in daha verimli şekilde aşı polimerizasyonlarında kullanılabilir olmasını sağlamaktadır [117].

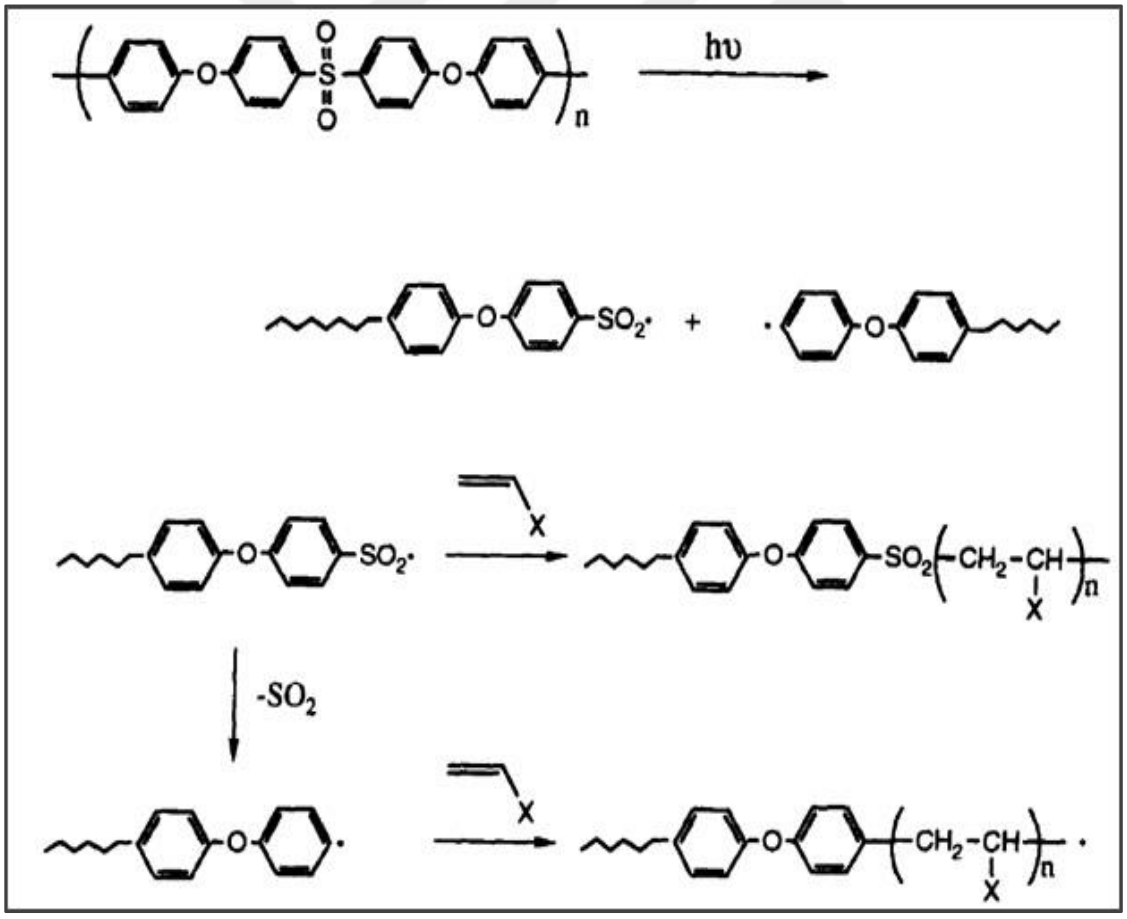
PES membranlarını modifiye etmek için fotokimyasal yüzey tekniğinin birçok avantajı vardır. Zor olmayan ve düşük sıcaklıkta gerçekleşebilen reaksiyon koşulları; ilgili dalga boyunu seçerek yüksek seçicilik reaktif grupları ve monomerlerin üretim aşamalarının son süreçlerine dahil edilebilmesi PES için fotokimyasal aşılama ile yüzey modifikasyon tekniğini ilgi çekici hale getirmektedir [118]. Poliolefinler gibi vinil monomerlerinin kullanılarak polimerlerin UV aşılama ile yüzey modifikasyonu birçok yayında rapor edilmiştir.

Yamagishi ve ark. PES membranların yüzeyini modifiye etmek için UV aşılama yöntemini ilk kez kullanmıştır [119]. Poliaril sülfon malzemelerin doğası gereği fotoaktif olduklarını ve UV ile aşılama için hiçbir foto başlatıcıya gerek olmadığını belirtmiştir. HEMA, glisidilmetakrilat (GMA) ve metakrilik asit (MAAc) olmak üzere üç monomerin monomer konsantrasyonları modifikasyonun derinliği hakkında denemeler yapmıştır. HEMA aşılama sonucu PES yüzeylerinin hidrofilik özelliğinin artması ile protein adsorblamasının azalmış olduğu görülmüştür [120]. Glow deşarj tekniği kullanılarak HEMA, PES membranlarına da aşılanabilir [121]. O ve ark. polimerik membranların foto-ışınlama yoluyla modifikasyonununda, yüzey sonuçlarının polimer membran bariyerinin kimyasal ve fiziksel yapısına (yani, gözenekli ve gözeneksiz, yüksüz, yüklü etkileşimlerine) bağlı olduklarını çalışmalarında belirtmişlerdir [122]. Norrman ve ark. uçuş zamanlı-ikincil iyon kütle spektrometresi (TOF-SIMS) kullanarak azot ortamında farklı ışınlama dozlarını kullanarak PES membranlarındaki yüzeyde; oksijenin yapıya dahil olması, benzen halkalarının bozunması, oksitlenmiş karbon türleri, $–SO_2–$ gruplarındaki indirgenme, –OH, C=O and $–SO_3H$ gruplarının oluşması şeklinde çok sayıda kimyasal değişiklik olduğunu raporlamışlardır [117]. Çoğu durumda, PES membranları modifikasyondan sonra daha hidrofilik hale gelir, bu nedenle PES membranlarında modifikasyon öncesi ve sonrası su temas açıları ölçümler, araştırmacılar için en çok tercih ettikleri ölçüm haline gelmiştir.

Taniguchi ve Belfort 2 nötür (N-Vinilpirolidon (NVP), 2-hidroksietil metakrilat (HEMA)), 2 zayıf (karboksilik) asit (akrilik asit, 2-akrilamidoglikolik asit AAG), 2 güçlü (sülfonik) asit (3-sülfopropil metakrilat (SPMA), 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (AMPS) olmak üzere 6 farklı monomerin PES membran modifikasyonundaki etkilerini araştırmışlardır ve aşılama yapılmış PES membranların yüzey ıslanabilirliğinin arttığını tespit etmişlerdir [123,124]. Pieracci ve Belfort ile çalışma arkadaşları da

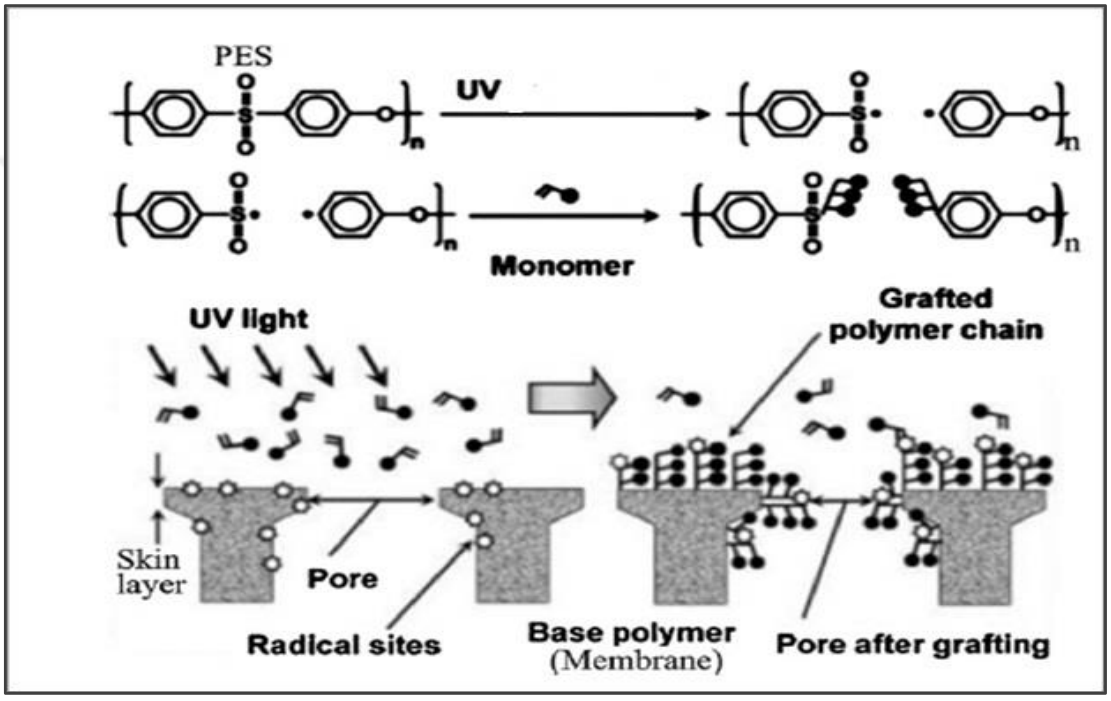
NVP'nin PES üzerine UV aşı polimerizasyonu çalışmalarını yapmışlardır [125]. NVP'nin yanı sıra, birçok monomerin PES membranlarında UV aşı polimerizasyonu ile yüzey değişimlerini paylaşmışlardır.

Poliaril sülfonların kendiliğinden ışığa duyarlı olduğu belirlenmiş olup, UV ışığını 254 ve 300 nm dalgaboyunda absorplaması sonucu serbest radikal içeren bölgeler oluşturduğu belirlenmiştir. Poliaril sülfon grubunda yer alan PES'in de vinil monomerleri kullanılarak UV ışığı ile uyarılması sonucu polimer ana zincirinden oluşan radikaller sonucu gerçekleşen aşılama reaksiyonu **Şekil 2.23**'de açıklanmıştır. Mekanizmadaki ilk adım polimer zincirinde bulunan ışığın fenoksifenol sülfon kromoforları tarafından absorplanmasını içerir. Fotouyarılma sonucu homolitik kırılma olur ve sülfon grubundaki karbon-kükürt bağı bölünür [78].



Şekil 2.23. PES'in vinil monomerleriyle fotokimyasal modifikasyonu için başlatılan mekanizma [78].

Bu bölünme sonucu, polimer zincirlerindeki sülfon gruplarında ve aromatik gruplarda oluşan radikal bölgelere vinil monomerleri (HEMA, AAc) aşılanabilir. Alternatif olarak, sülfonil radikali içeren polimerik grupta kükürt dioksit kaybolabilir ve polimerizasyonu başlatan diğer bir aril radikali oluşabilir. Reaksiyon sonucu hidrofilik PHEMA ya da PAAc ve PES polimeri içeren kopolimerler oluşmaktadır. PES yüzeyine aşılanmış olan PHEMA, PAAc polimerleri de PES yüzeyinin modifiye edilmesini sağlamaktadır (**Şekil 2.24)**



Şekil 2.24. PES'in vinil monomerleriyle fotokimyasal modifikasyonu ile başlatılan mekanizma sonucu aşılanan yüzeyler [171].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kimyasal Malzemeler

Tez çalışması kapsamda, poli(etersülfon) (PES, Mw=58,000 gr/mol) (Sumitomo Chemical Co., Ltd.) polimeri kullanılmıştır. %99 saflıkta, 200 ppm hidrokinon monometil eter (MEHQ) inhibitorü içeren akrilik asit (AAc), %99,9 saflıkta 50 ppm hidrokinon monometil eter (MEHQ) inhibitorü içeren 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Çözeltiler için maksimum iletkenliği 0,05 µS olan deiyonize su kullanılmıştır. Sigma Aldrich firmasından %99,5 saflıkta diklorometan (DCM), N-metil-2-pirolidon (NMP) temin edilmiştir. Nanokompozit malzeme oluşturmak üzere grafen oksit (GO) nanotozu (1 nm) (Hazerfen Kimya Malzeme ve Enerji Teknolojileri Sanayi Ticaret A.Ş.) kullanılmıştır. Kullanılan kimyasalların molekül yapısı, isimleri ve kısaltmaları **Çizelge 3.1'**de verilmiştir.

3.2. Polimer Filmlerinin Hazırlanması

3.2.1. PES Filmlerinin Hazırlanması

Yapılan çalışmanın ilk amacı olarak seçilen polimer PES yüzeyinin hidrofilik yapısının arttırılması için PES farklı çözücülerde (NMP, DCM, DMF, kloroform) farklı oranlarda çözünmüştür. Yapılan farklı çözünürlük çalışmalarının ardından düzgün ve homojen film elde edebilmek için PES çözücüsü olarak DCM ve NMP tercih edilmiştir. Filmlerin hazırlanması için, kütlece %25 (m/m) derişimde PES/DCM çözeltisi, kaynama sıcaklığı 39,6°C olan DCM içerisine PES eklenmiş, sıcaklığı 60°C olan manyetik karıştıcıda çözündükten sonra, çözelti polietilen kaplar içerisine dökülmüş, çözücüsünün uzaklaşması için kurutulmuştur. Tam olarak çözücünün uzaklaşabilmesi ve homojen görünümlü film edebilmek için oda şartlarında birgün bekletilen filmler bir gecede 40°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Çözücüsü uzaklaştırılan filmler, polietilen kaplardan çıkarılarak 2x2 boyutlarında kesilmiş ve yüzey modifikasyonu için hazır hale getirilmiştir. Diğer çözücü olan NMP kullanıldığında ise %25 (m/m) derişimde olacak şekilde kullanılan PES'in NMP'de, DCM çözücüsüne göre çok daha iyi çözündüğü, kurutulduktan sonra oluşan filmlerin daha homojen olduğu gözlenmiştir. Bu sebeple çalışmalara DCM ile çözülmüş olan filmlerden elde edilen çalışmalara ilave olarak NMP ile elde edilmiş PES filmleri ile de devam edilmiştir. %25 (m/m) derişimde PES/NMP çözeltisi, kaynama sıcaklığı 202°C olan NMP içerisine PES eklendikten sonra, sıcaklığı

60°C olan manyetik karıştırıcıda çözünmesi sağlanarak oluşan çözelti polietilen kaplar içerisine dökülmüş, çözücüsünün uzaklaşması için kurutulmuştur. Tam olarak çözücünün uzaklaşabilmesi ve homojen görünümlü film elde edebilmek için 130°C sıcaklıktaki etüvde 2 gece kurutulmuştur. 130°C üzerinde kurutma yapıldığı zaman filmlerin homojen halde olmadığı, kuruma sırasında kırılmaların oluştuğu gözlenmiştir. Çözücüsü uzaklaştırılan filmler, polietilen kaplardan çıkarılarak 2x2 boyutlarında kesilmiş ve yüzey modifikasyonu için hazır hale getirilmiştir.

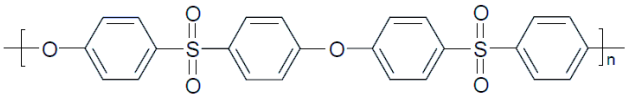
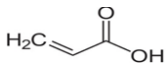
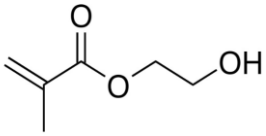
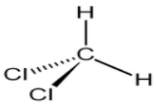
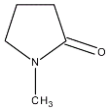
3.3. PES Film Yüzey Modifikasyonu

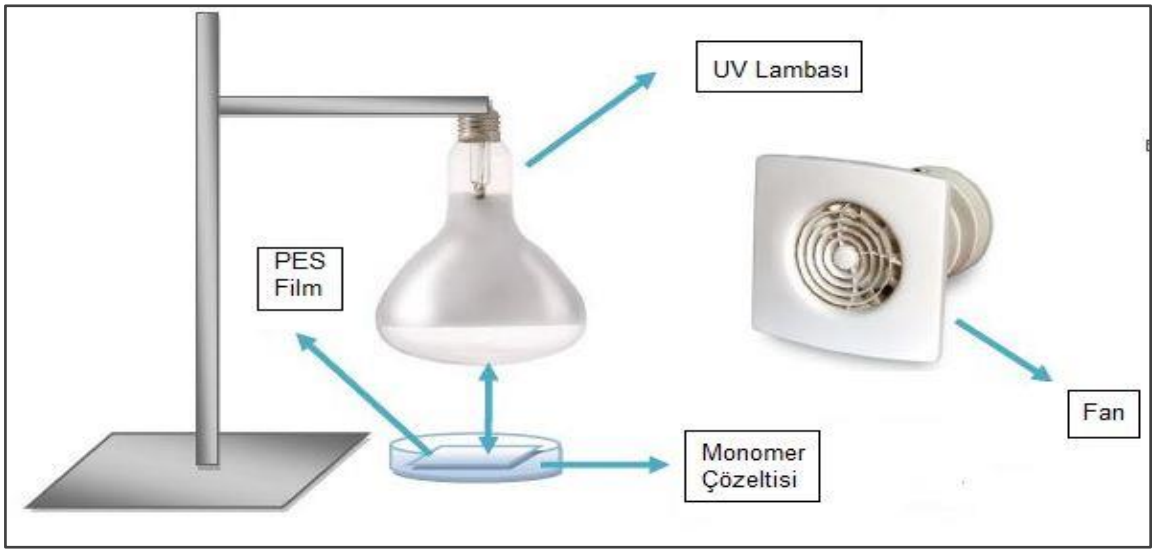
Çalışmada PES filminin yüzeyi UV ile başlatılan aşılama yöntemi ile değiştirilerek, PES'i suda çözünür hale getirebilmek ya da sürdürülebilir çevreye uygun olabilecek şekilde çözünürlüğünü; çevreye duyarlı çözücüler kullanarak sağlayabilmek ve boya üretimi sırasında endüstriyel proseslerde günümüzde kullanılan çözücülerin kullanım miktarının minimum olması için, PES yüzeyinin hidrofilik olarak modifiye edilmesi amaçlanmıştır. PES'in yüzey modifikasyonu iki kısımdan oluşan çalışma ile incelenmiştir. Birinci kısımda, hazırlanan PES/DCM filmleri yüzeyinde modifikasyon çalışmaları, AAc ve HEMA monomerlerinin sulu çözeltileri kullanılarak, monomer derişimi, ışınlama süresi ve ışınlama uzaklığı değiştirilerek UV ile başlatılan aşı polimerizasyonları gerçekleştirilmiştir. İkinci kısımda ise PES/DCM filmlerinin ardından aşılama sonuçları başarılı olan deneme parametreleri seçilerek PES/NMP film yüzeylerine UV aşılama modifikasyon çalışmaları yapılmıştır.

Aşılama düzeneğinde (**Şekil 3.1**) UV lambasının çalışması ile ortaya çıkan ısıyı düşük seviyelerde tutabilmek amacıyla, lambaya yaklaşık olarak 20 cm uzaklıkta fan yerleştirilmiştir. Ayrıca petri kabı içerisindeki çözeltinin reaksiyon sıcaklığından dolayı zamanla buharlaşıp uzaklaşmaması için kuvars cam ile petri kabı kapatılmıştır. Aşılama işlemini gerçekleştirmek amacıyla tungsten ve civa karışımı UV lambası (300W, Osram Ultra-vitalux E2, Hong Kong) 300 W gücünde ve 280-400 nm dalgaboyu aralığında maksimum emisyon yapan düşük basınçlı monokromatik civa lambası ışınlama kaynağı olarak kullanılmıştır. UV lambası 280-400 nm (UVA, UVB) arası dalga boyunda emisyon yapmaktadır ve şiddeti 10 cm uzaklıktan 2,15 mW/cm^2 dir. PES yüzeyinin UV ile modifikasyon çalışmalarında başlatıcı kullanılmamış, PES polimerinin kendisi

başlatıcı olarak kullanılmıştır. PES/DCM filmleri cam petri kabına konulmuş ve üzerine **Çizelge 3.3**'de belirtilen hacimce (% v/v) farklı derişimlerde hazırlanan AAc/saf su ve HEMA/saf su çözeltilerinden 10 mL eklenmiş, UV ile etkileşme sürelerine ve lambanın örneklere olan uzaklıklarına uygun olarak UV ışığına maruz bırakılmıştır. Modifiye edilmiş filmler homopolimerleri ve monomerleri uzaklaştırmak için saf suyla yıkandıktan sonra, yüzeylerin tamamen kuruması için 40°C'de etüvde 24 saat bekletilmiştir. En etkili aşılamayı sağlamak için, monomer konsantrasyonu, UV lambası ile örnek arasındaki mesafe ve ışınlama süresi gibi üç farklı deney parametresinin etkisi incelenmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasalların molekül yapıları, isimleri ve kısaltmaları.

Kimyasal Adı	**Kullanım Amacı**	**Kısaltma**	**Moleküler Yapısı**
Polietersülfon	Polimer	PES	
Akrilik asit	Monomer	AAc	
2-hidroksietil metakrilat	Monomer	HEMA	
Diklorometan	Çözücü	DCM	
N-metil-2-pirolidon	Çözücü	NMP	



Şekil 3.1. UV aşılama düzeneği.

3.3.1. Monomer Derişimi, Işınlama Süresi ve Işınlama Uzaklığı Etkilerinin İncelenmesi

Aşılamayı en verimli hale getirmek için üç farklı deney parametresi olan monomer derişimi, UV lambasıyla örnek arasındaki mesafe ve ışınlama süresinin etkisi incelenmiştir. Aşılama sonrası yüzeyi modifiye edilmiş filmlerin homopolimerlerinden ve monomerlerinden arındırılması için saf su ile yıkandıktan sonra tamamen kurutulmuştur. Yüksek ve düşük derişimlerde AAc ve HEMA monomer çözeltileri hazırlandı ve çözeltilerin monomer derişimi %10, 20, 30 (v/v) olarak ayarlanmış, UV lambası reaksiyon kabına, aşılama verimi üzerindeki etkisini anlamak için farklı mesafelerde (10 ve 7 cm) monte edilmiştir. Işınlama süresi, aşılama verimi üzerinde etkili bir diğer parametredir ve 18, 36, 45, 60, 90 dakika şeklinde 5 farklı sürede 58 aşı polimerizasyonu gerçekleştirildi. Tüm denemeler **Çizelge 3.2**'de, PES/DCM film yüzeylerinde yapıldı ve çıkan sonuçlar değerlendirildi.

Monomer derişimi, ışınlama süresi ve ışınlama uzaklığı etkilerinin incelenmesi sonucu en yüksek yüzde aşılama verimlerinde homojen yapıda filmlerin elde edildiği ve filmin yapısını bozmadan gerçekleştirilen aşılamalar için en uygun parametreler belirlenmiş, sonuçlar ve tartışma bölümünde detaylı şekilde anlatılacak olan UV aşılama ile yüzey modifikasyonu başarılı olan örnekler seçilmiştir.

3.4. Nanokompozit Malzemelerin Hazırlanması

PES filmlerine AAc ve HEMA monomerleri ile yapılan UV ile aşılama çalışmaları sonucu, aşılanmış PES filmlerinin herhangi bir çözücüde çözünmemesi sonucu, PES'in GO ile nanokompozitleri hazırlanmış, sonrasında film ve dispersiyon ortamında aşılama çalışmaları yapılmıştır. PES/DCM, PES/NMP polimer çözeltilerine, GO'nun dispersiyonları eklenmiş, ultrasonikasyon ve emdirme yönteminin birlikte kullanılması ile PES/DCM/GO, PES/NMP/GO nanokompozit malzemeleri hazırlanmıştır. PES/DCM/GO nanokompozitlerinden homojen dispersiyon ve film oluşturulamamıştır. Bu nedenle homojen dispersiyon ve homojen film oluşturabilmek için çözücü etkisi incelenmiş ve bu amaçla NMP çözücü olarak kullanılmıştır.

PES/NMP/GO nanokompozitlerinin yüzeyini modifiye edebilmek için UV ile aşılama iki farklı şekilde yapılmıştır.

1. PES/NMP/GO nanokompozit dispersiyonu, polietilen kaplara dökülerek, 130˚C'de iki gece kurutularak film haline getirilmiştir ve filmlere UV ile başlatılan aşılama polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir

2. PES/NMP/GO nanokompozit dispersiyonu kullanılarak dispers ortamda UV ile başlatılan aşılama polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.2. PES/DCM filmde UV aşılama çalışma parametrelerinin belirlenmesi.

Örnek	Monomer/su (% v/v)	Işınlama Süresi(dakika)	Işınlama Uzaklığ(cm)	Örnek	Monomer/su (% v/v)	Işınlama Süresi(dakika)	Işınlama Uzaklığı (cm)
1	10 AAc	15	10	**30**	10 HEMA	15	10
2	10 AAc	30	10	**31**	10 HEMA	30	10
3	10 AAc	45	10	**32**	10 HEMA	45	10
4	10 AAc	60	10	**33**	10 HEMA	60	10
5	10 AAc	90	10	**34**	10 HEMA	90	10
6	10 AAc	15	7	**35**	10 HEMA	15	7
7	10 AAc	30	7	**36**	10 HEMA	30	7
8	10 AAc	45	7	**37**	10 HEMA	45	7
9	10 AAc	60	7	**38**	10 HEMA	60	7
10	10 AAc	90	7	**39**	10 HEMA	90	7
11	20 AAc	15	10	**40**	20 HEMA	15	10
12	20 AAc	30	10	**41**	20 HEMA	30	10
13	20 AAc	45	10	**42**	20 HEMA	45	10
14	20 AAc	60	10	**43**	20 HEMA	60	10
15	20 AAc	90	10	**44**	20 HEMA	90	10
16	20 AAc	15	7	**45**	20 HEMA	15	7
17	20 AAc	30	7	**46**	20 HEMA	30	7
18	20 AAc	45	7	**47**	20 HEMA	45	7
19	20 AAc	60	7	**48**	20 HEMA	60	7
20	20 AAc	90	7	**49**	20 HEMA	90	7
21	30 AAc	15	10	**50**	30 HEMA	15	10
22	30 AAc	30	10	**51**	30 HEMA	30	10
23	30 AAc	45	10	**52**	30 HEMA	45	10
24	30 AAc	60	10	**53**	30 HEMA	60	10
25	30 AAc	90	10	**54**	30 HEMA	90	10
26	30 AAc	15	7	**55**	30 HEMA	15	7
27	30 AAc	30	7	**56**	30 HEMA	30	7
28	30 AAc	45	7	**57**	30 HEMA	45	7
29	30 AAc	60	7	**58**	30 HEMA	60	7

3.4.1. GO Dispersiyonlarının Hazırlanması

3.4.1.1. Ultrasonikasyon (Ultrasonik Homojenizasyon)

Ultrasonik homojenizasyon, bir sıvı içindeki küçük parçacıkları azaltmak ve homojen bir şekilde dağılmalarını sağlamak için kullanılan mekanik bir işlemdir. Bir ultrasonik homojenizatör, hızlı bir şekilde titreşen bir ultrasonik prob (uç) içerir ve çözeltide kabarcıkların hızla oluşmasına ve çökmesine neden olur. Bu prob, kesme ve şok dalgaları yaratarak hücreleri ve parçacıkları parçalar.

Ultrasonik homojenizatör, dokuları ve hücreleri kavitasyon ve ultrasonik dalgalar yoluyla parçalayan bir cihazdır. Ses, bir ortamda yayılan titreşimlerle bir basınç dalgasıdır. Ultrason ise, saniyede 20.000'den fazla titreşim gerçekleştiren ses dalgaları yoluyla enerji üretme işlemidir. Ultrasonik homojenizatörler, genellikle 20 kHz ila 10 MHz arasında değişen frekansları kullanırlar. Ultrasonik uygulamaların sınıflandırılması için kullanılan en önemli ölçüt, üretilen ses alanının enerji miktarıdır [126].

Ultrasonik yöntem, süspansiyondaki hücrelerin ve hücre içi yapıların parçalanması için mükemmel bir yöntemdir. Bu yöntemin kullanım alanları arasında çözünmesi zor maddelerin çözünmesi, dispersiyon ve süspansiyon üretimi, nanopartiküllerin dispersiyonu, en iyi emülsiyonların minimum damlacık boyutuyla üretimi, kataliz ve kimyasal reaksiyonların hızlandırılması, bileşenlerin ekstraksiyonu ile hücrelerin, bakterilerin, virüslerin, sporların, mantarların veya dokuların parçalanması yer almaktadır [127].

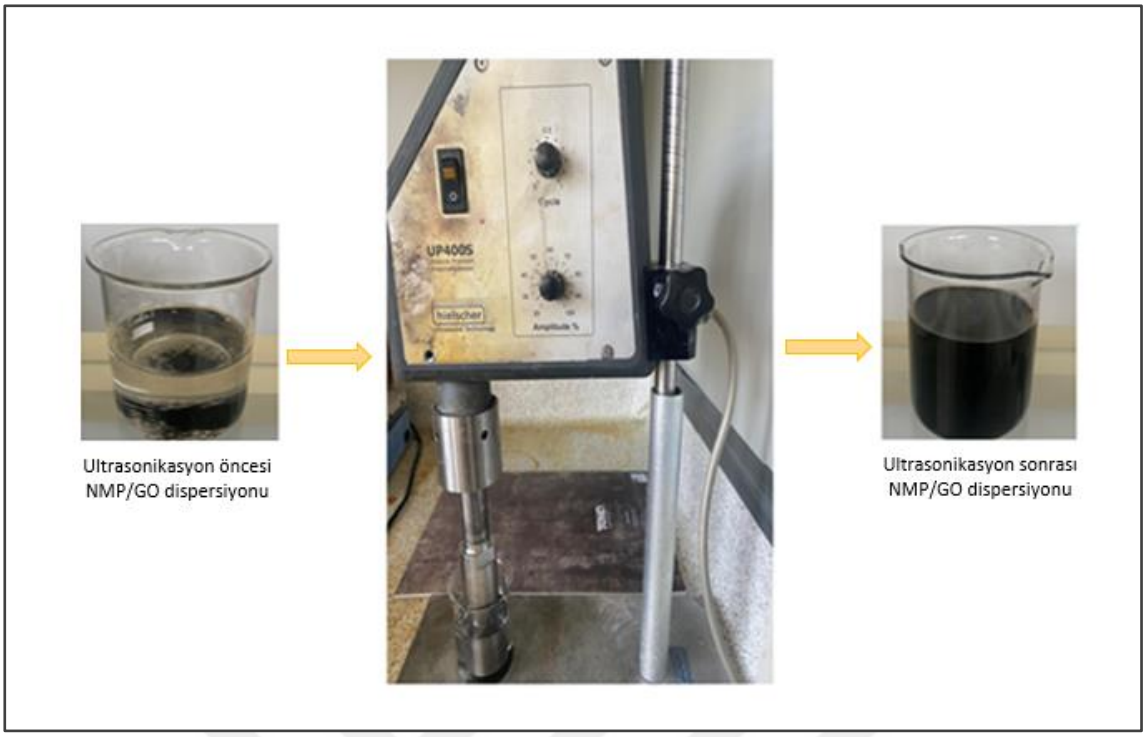
3.4.1.2. GO Dispersiyonunun Hazırlanması

GO nanotozunun birçok çözücü ile dispersiyonu hazırlanabilmektedir. Dispersiyon hazırlanırken çözücü seçiminde önemli olan parametre dispersiyon kararlılığının sağlanabilmesi ve sedimentasyon oluşmasının engellenmesidir [128]. GO dispersiyonlarının hazırlanmasında ultrasonikasyon yöntemi kullanılması GO'nun farklı birçok çözücüde kararlı dispersiyonunu sağladığından dolayı tercih edilmektedir. GO/çözücü derişimleri de dispersiyon elde edilebilmesinin ve kararlılığının sağlanabilmesi için önemli parametredir. Tez çalışması kapsamında Hielscher UP400St model ultrasonikatör cihazı sonikasyon işlemleri için kullanılmıştır. Çalışmada 0,50

mg/mL derişimde GO dispersiyonları hazırlanmıştır [129]. Bir önceki bölümde anlatıldığı üzere PES filmleri hazırlanırken NMP ve DCM olmak üzere iki çözücü kullanıldığından, PES/DCM/GO, PES/NMP/GO nanokompozitlerini hazırlamak için de GO'nun dispersiyonunu hazırlarken, NMP ve DCM olmak üzere iki farklı çözücü kullanılarak GO dispersiyonu hazırlanmıştır. İki çözücü için de 0,50 mg/mL derişimde, ultrasonik sonikatör kullanılarak ultrasonikasyon yöntemi ile DCM/GO, NMP/GO, dispersiyonları hazırlanmıştır. Dispersiyonu hazırlamak için öncelikle GO derişimi 0,50 mg/mL olacak şekilde, DCM ve NMP iki farklı cam behere alınmıştır, GO **(Şekil 3.2)** analitik terazi ile tartılarak, çözücülerin olduğu cam beherlere eklendikten sonra, ultrasonikatör hızı 100 rpm'de olacak şekilde 1 saat karıştırılarak, GO'nun çözücülerde dispers olması sağlanarak, DCM/GO ve NMP/GO dispersiyonları elde edilmiştir **(Şekil 3.3)**.



Şekil 3.2. GO'ya ait görünüm.

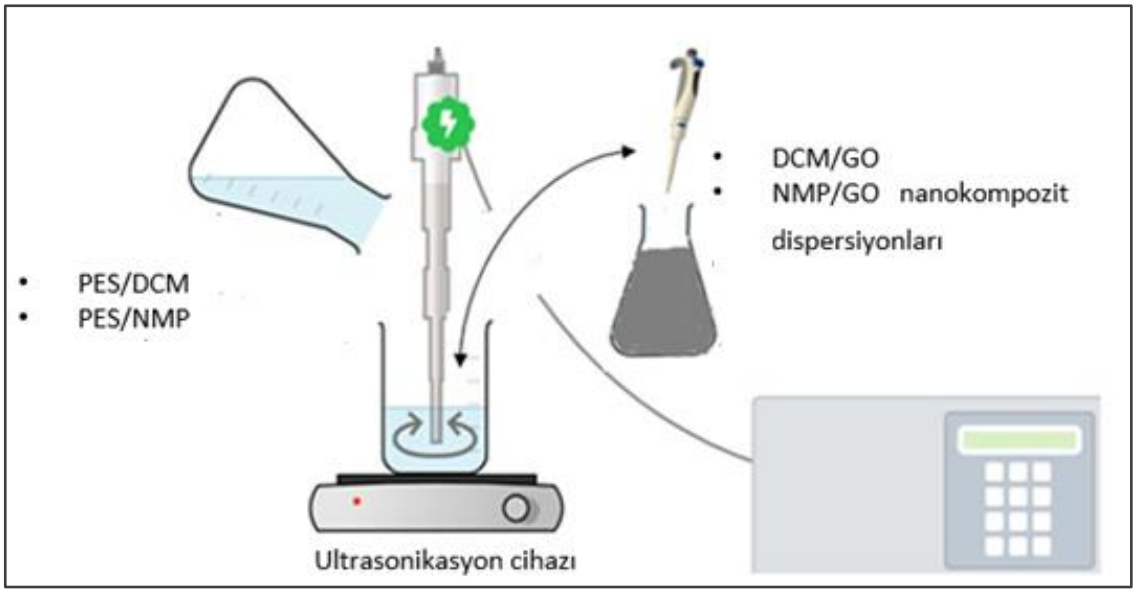


Şekil 3.3. Utrasonikasyon yöntemi ile hazırlanan GO dispersiyonunun öncesi ve sonrası görünümleri.

3.4.1.3. PES/DCM/GO ve PES/NMP/GO Nanokompozit Malzemelerin Hazırlanması

Nanokompozit malzemelerin oluşturulmasında polimerin kimyasal yapısına takviye edici nanomalzemenin katılmasında, polimer yapısı bozulmadan bağlanmanın sağlanması önemlidir. Bu sebeple matris olarak PES, takviye edici nanomalzeme olarak nano boyutta GO kullanılarak PES/GO nanokompozitleri çözelti tekniği kullanılarak elde edilmiştir [130]. Daha önce hazırlanmış olan DCM/GO ve NMP/GO dispersiyonları kullanılarak kütlece %0,25, %0,50, %1,00 (m/m) olmak üzere 3 farklı derişimde, çözücüsü DCM olan PES/DCM/GO ve çözücüsü NMP olan PES/NMP/GO nanokompozit malzemeleri ultrasonikasyon yöntemi ile oluşturulmuştur. **Bölüm 3.2.1'**de anlatılan %25 (m/m) derişimde hazırlanan PES/DCM ve PES/NMP çözeltileri, PES/GO kompozit filmleri hazırlamak için kullanılmıştır. PES/DCM ve PES/NMP çözeltilerinden uygun miktarlar cam beherde tartılmış, üzerine 0,50 mg/mL derişimde hazırlanmış olan NMP/GO ve DCM/GO dispersiyonlarından, PES/GO yüzdeleri %0,25, %0,50, %1,00 (m/m) olacak şekilde (**Şekil 3.4.**) mikropipet ile eklenmiştir. Nanokompozit oluşumu için, karışımlar

öncelikle manyetik karıştırıcıda 60˚C' de 30 dakika hızlı devirde karıştırıldıktan sonra, ultrasanikatörde 40 rpm'de 30 dakika sonikasyon işlemi sonucu **Çizelge 3.3**'de verilen 6 adet PES/GO nanokompoziti elde edilmiştir. PES/DCM/GO nanokompozitlerinden homojen dispersiyon ve film oluşturulamamıştır. Bu nedenle homojen dispersiyon ve homojen film oluşturabilmek için çözücü etkisi incelenmiş ve bu amaçla NMP çözücü olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Utrasonikasyon yöntemi ile nanokompozitlerin hazırlanması.

Çizelge 3.3. Ultrasonikasyon sistemi ile hazırlanan PES/GO nanokompozitleri.

Örnek	Yeni örnek ismi	PES (% m/m)	NMP (% m/m)	DCM (% m/m)	GO (% m/m)
NC1	(PES/DCM/GO0,25F)	25	-	75	0,25
NC2	(PES/DCM/GO0,25F)	25	-	75	0,50
NC3	(PES/DCM/GO0,25F)	25	-	75	1,00
NC4	**D12** (PES/NMP/GO0,25F)	25	75	-	0,25
NC5	**D13** (PES/NMP/GO0,50F)	25	75	-	0,50
NC6	**D14** (PES/NMP/GO1,00F)	25	75	-	1,00

3.5. PES/NMP/GO Nanokompozit Filmlere Yüzey Modifikasyonu

PES yüzeyine aşılama parametrelerinin belirlenmesi amacıyla 58 denemenin sonucunda iki optimum parametre seçilmiştir ve bu deney parametreleri ile, **Çizelge 3.3'**de verilen NC4, NC5, NC6 PES/NMP/GO nanokompozit film yüzeylerine, AAc ve HEMA monomerlerinin sulu çözeltileri kullanılarak UV ile başlatılan aşı polimerizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Çalışmada bu seçimden sonra NC4, NC5, NC6 PES/NMP/GO **Çizelge 3.3'**de verilen D12, D13, D14 adlandırılmaları yapılmıştır. PES/NMP/GO nanokompozitlerine yapılan UV aşılama deney şartları **Çizelge 3.4'**de verilmiştir.

Çizelge 3.4. PES/NMP/GO nanokompozit film yüzeylerine aşı polimerizasyon koşulları.

Örnek	Aşılama Yapılan Örnek	Monomer/su (% v/v)	Işınlama Süresi (dakika)	Işınlama Uzaklığı (cm)
D15 PES/NMP/GO0,25F/30AAc/60dk/10cm	**D12** PES/NMP/GO0,25F	30 AAc	60	10
D16 PES/NMP/GO0,25F/20HEMA/45dk/7cm	**D12** PES/NMP/GO0,25F	20 HEMA	45	7
D17 PES/NMP/GO0,50F/30AAc/60dk/10cm	**D13** PES/NMP/GO0,50F	30 AAc	60	10
D18 PES/NMP/GO0,50F/20HEMA/45dk/7cm	**D13** PES/NMP/GO0,50F	20 HEMA	45	7
D19 PES/NMP/GO1,00F/30AAc/60dk/10cm	**D14** PES/NMP/GO1,00F	30 AAc	60	10
D20 PES/NMP/GO1,00F/20HEMA/45dk/7cm	**D14** PES/NMP/GO1,00F	20 HEMA	45	7

3.6. UV ile Başlatılan Dispersiyon Ortamında Aşı Polimerizasyon Çalışmaları

3.6.1. PES/NMP/GO Nanokompozit Dispersiyonuna Aşı Polimerizasyonu

PES film yüzeyinde yapılan UV aşılama yüzey modifikasyon çalışmalarına ilave PES/NMP/GO nanokompozit dispersiyonu ile UV ile başlatılan aşı polimerizasyon deneyleri yapılmıştır. Çözücü ortamı olarak NMP, polimer olarak PES, monomer olarak AAc ve HEMA'nın kullanıldığı, ışınlama süresi ve ışınlama uzaklığının verildiği **Çizelge 3.5'**deki koşullarda UV ile başlatılan aşı polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Başlatıcı olarak PES'in kendisi kullanılmıştır. Aşılanmış örnekler film için polietilen kaplara dökülmüştür ve 130˚C sıcaklıktaki etüvde 2 gece kurutulmuştur.

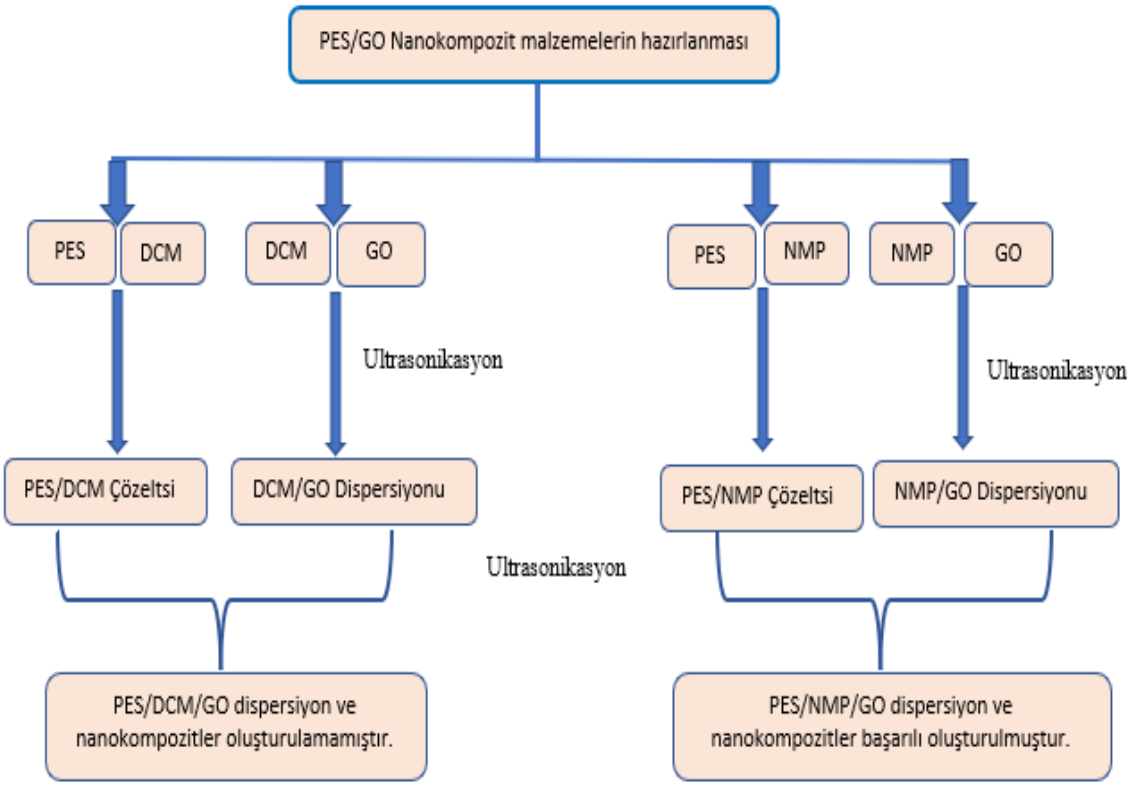
Çizelge 3.5. Dispersiyon ortamında aşı polimerizasyonu deney koşulları.

Örnek	GO (% m/m)	Monomer Derişimi (%m/m)	Işınlama Süresi (dakika)	Işınlama Uzaklığı (cm)
D21 PES/NMP/GO0,25D/10AAc/60dk/10cm	0,25	10 AAc	60	10
D22 PES/NMP/GO0,50D/10AAc/60dk/10cm	0,50	10 AAc	60	10
D23 PES/NMP/GO0,25D/10HEMA/45dk/7cm	0,25	10 HEMA	45	7
D24 PES/NMP/GO0,50D/10HEMA/45dk/7cm	0,50	10 HEMA	45	7

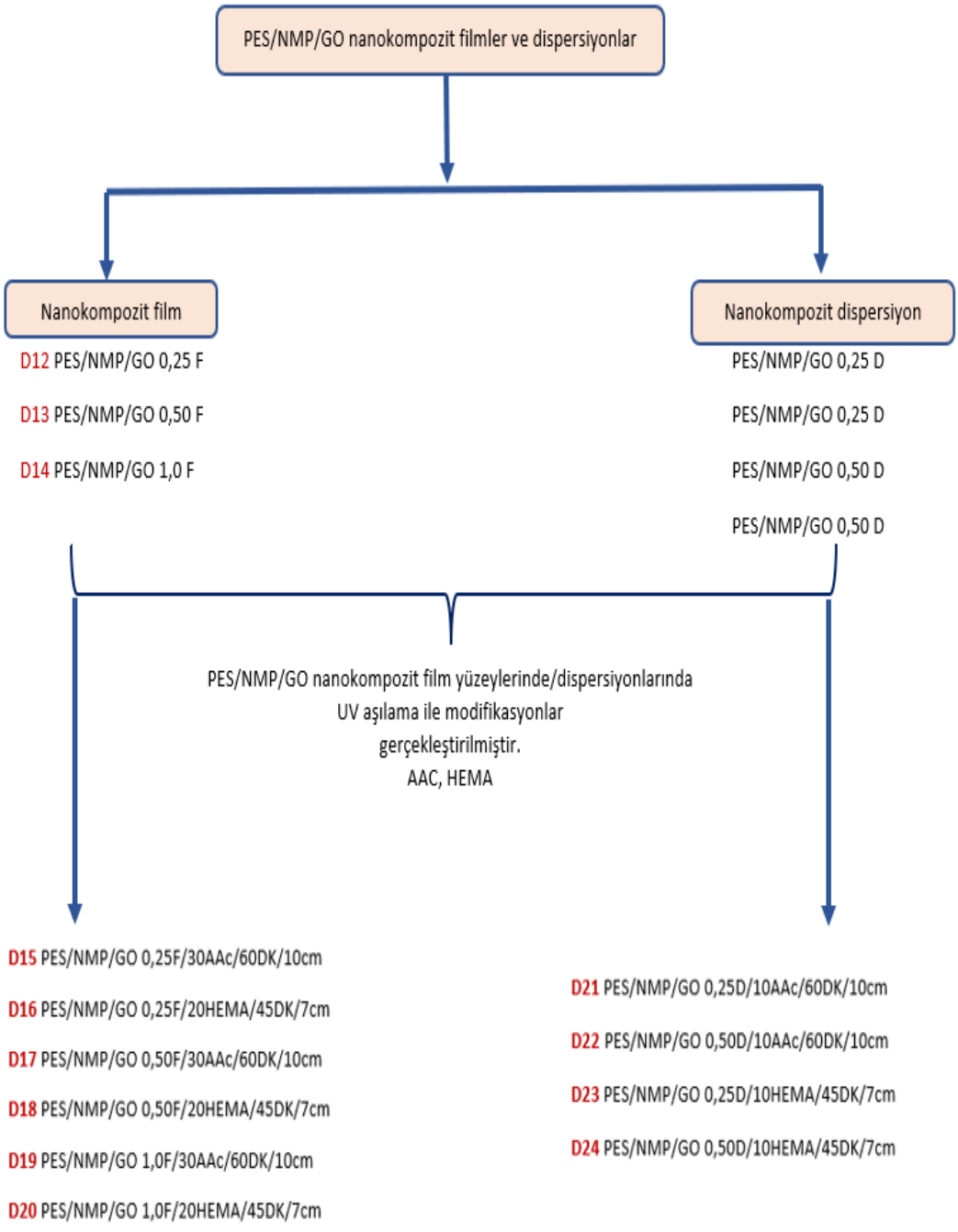
Tez kapsamında, **Şekil 3.5**'te PES filmlerin hazırlanması ve UV ile aşılama, **Şekil 3.6'**da, PES/GO nanokompozit malzemelerin hazırlanması, **Şekil 3.7**'de PES/NMP/GO nanokompozit film ve dispersiyonlarına UV ile aşılama ve deney parametrelerinin hazırlanmasına ait akış şemaları verilmiştir.



Şekil 3.5. PES/DCM ve PES/NMP filmlerinin hazırlanması ve filmlere UV ile AAc ve HEMA aşılanmasına ait akış şeması.



Şekil 3.6. PES/DCM/GO ve PES/NMP/GO nanokompozitlerinin hazırlanmasına ait akış şeması.



Şekil 3.7. PES/NMP/GO nanokompozit film ve dispersiyonlara UV aşılama deney parametrelerine ait akış şeması.

3.7. Karakterizasyon

3.7.1. Gravimetrik Aşılama Veriminin Hesaplanması

Yüzey modifikasyonunun gerçekleştiğinin göstergelerinden biri, filmlerdeki kütle artışıdır. Yeni yapıların yüzeye aşılanmasıyla birlikte, filmin kütlesinin başlangıçtakinden farklı olması beklenir. Bu farkı ölçmek için, yukarıda bahsedilen tüm filmler aşılamadan önce ve aşılamadan sonra tamamen temizlenip, kurutularak 0,0001g hassasiyetteki Precisa XB220A analitik terazide tartılır. **Eşitlik 3.1** kullanılarak, % aşılama verimi (% GY) gravimetrik olarak hesaplanır. Parametrelerin değiştirilmesiyle aşılanan filmlerdeki kütle farkları takip edilir.

Aşılanma yüzdesi % $=(m_2-m_1)/m_1 * 100$ **(Eşitlik 3.1.)**

m_2: Aşılama sonrası kütle
m_1: Aşılama öncesi kütle

3.7.2. Spektroskopik Karakterizasyon

Yüzey aşılaması sonucunda yüzey kimyasında değişiklikler meydana gelir. Bu değişiklikleri tespit etmek ve yeni elementel bileşimlerini anlamak için Ultraviyole-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi (UV-GB), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), X-Işını Difraktometresi (XRD) ve Raman Spektroskopisi gibi yöntemler kullanılır.

3.7.2.1. Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-GB) Absorpsiyon Spektroskopisi

UV-GB bölge spektroskopisi çalışmalarında molekülünün absorbans spektrumu Cary 100 UV-GB spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. Polimer çözeltisi ve filmlerinin UV ışığına karşı hassasiyetini belirlemek amacıyla, Osram Ultra-Vitalux (300W) UV lambası kullanılarak farklı sürelerde, 280-400 nm arasında UV ışığına maruz bırakılan ve maruz bırakılmayan örnekler için UV-GB spektrumları alınmıştır.

3.7.2.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

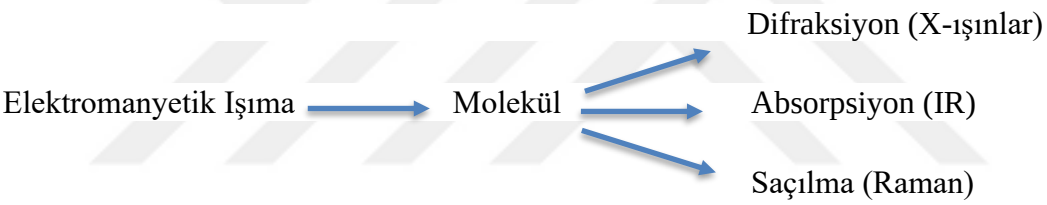
Perkin Elmer Spectrum Two model FTIR-ATR cihazı kullanılarak, spektral çözünürlüğü 4 cm^{-1} olan dalga boyu aralığı 4000-500 cm^{-1} olan bir IR spektrumu elde edilmiştir. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, moleküllerin IR ışığı emilimi ile titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmasını ölçerek moleküler bağ karakterizasyonu yapar. Organik bileşiklerin fonksiyonel grupları, bağlanma şekilleri, halkalı ya da alifatik yapıları gibi yapısal özellikleri belirlenebilir. Bu teknik, örnek hazırlama sürecine gerek duymadan hızlı, hassas ve etkili sonuçlar elde edilmesini sağlar. FTIR spektrumlarından kimyasal derişim, bileşim, yapı ve içerdiği fonksiyonel gruplar gibi pek çok kalitatif ve kantitatif bilgi elde etmek mümkündür.

ATR (Azaltılmış Toplam Yansıma) teknolojisi, absorpsiyon bantlarının dalga boyunda azalma meydana getirerek farklı maddelerin spektrum analizlerine, örnek kalınlığından bağımsız olarak yüksek soğurganlıkları sayesinde olanak sağlar. Bu teknikte, ışın örnekten geçmek yerine örnek üzerinde saçılır ve yansıtılır. Bu sayede, polimer, köpük, tekstil, boya gibi kaplama maddelerinin analizleri gibi pek çok uygulamada etkili sonuçlar elde edilebilir. ATR tekniği, örneğe zarar vermeden hızlı ve hassas sonuçlar elde edebildiği için analizler için önemli bir araçtır [131].

3.7.2.3. Raman Spektroskopisi

Titreşim spektroskopisi, bir maddenin moleküler titreşimlerinin ve moleküller arası etkileşimlerin ölçüldüğü bir spektroskopik tekniktir. Bu teknik, infrared (IR) ışınlarının numune tarafından soğrulması veya saçılması üzerine kurulmuştur. IR ışınları, bir maddenin moleküllerindeki bağ titreşimleri, dönme hareketleri ve simetrinin bozulması ile ilgili enerji değişimleri nedeniyle absorbe edilir. Titreşim spektroskopisi, kimyasal bağların ve moleküllerin özelliklerinin anlaşılması için kullanılır. Bu teknik ayrıca, organik bileşiklerin tanımlanması, inorganik bileşiklerin yapısal analizi, protein ve nükleik asitlerin karakterizasyonu gibi birçok alanda da yaygın olarak kullanılmaktadır.

Raman spektroskopisi, ışığın elastik olmayan saçılması prensibine dayanan bir spektroskopi yöntemidir ve moleküllerin titreşim hareketlerinin belirlenmesi için kullanılır. Sadece homo nükleer moleküller (N_2, O_2 ve Cl_2 gibi) ve simetrik bağlar Raman sinyalleri vermezken, bütün diğer moleküller infrared ışınlarını absorplar ve infrared spektrumu verir. Raman saçılması, infrared absorpsiyonu ile ilişkili titreşimsel değişimlere bağlıdır ve gelen ışığın dalga boyu ile saçılan ışığın dalga boyu arasındaki fark, orta infrared bölgesindeki dalga boylarına karşılık gelir. Raman saçılması, analizlenecek parçacık boyutunun veya boyut dağılımının 1 mikrondan küçük olduğu durumlarda sıklıkla kullanılır. Raman spektroskopisi, FT-IR yöntemi ile birbirini tamamlayan yöntemlerdir ve IR ile gözlenmeyen zayıf titreşimler Raman spektrumunda gözlenir. Raman spektroskopisi, organik, inorganik ve biyolojik sistemlerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde kullanılır. Analizler Kaiser Raman RXN1 cihazı ile yapılmıştır [132].



3.7.2.4. X-Işını Difraktometresi (XRD)

X-ışını Kırınım yöntemi (XRD), her kristalin fazın kendi özgün atomik düzenlemelerine bağlı olarak X-ışınlarını belirli bir düzen içinde kırması temeline dayanır. Her kristalin faza özgü bu kırınım desenleri, kristali bir parmak izi gibi tanımlar. XRD analiz yöntemi, numuneyi analiz sırasında bozmaz ve çok az miktardaki numunelerin bile analiz edilmesine olanak sağlar. XRD cihazı ile kayaçların, kristal malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel analizleri yapılabilir. XRD analizleri Panalytical/Empyrean marka XRD cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.7.2.5. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

XPS ölçümleri ile malzeme yüzeyi X-ışınlarına maruz bırakılarak, yüzeydeki atomlardan elektronların sökülmesi ile fotoelektronlar oluşturulur. Oluşan fotoelektronlar elektron

analizöründe ölçülerek elektron bağlanma enerjileri belirlenir. XPS sistemi; metallerin oksidasyon seviyelerinin belirlenmesi, polimerlerin organik, inorganik, malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, ince filmlerin nitelik ve nicelik bakımından tayini gerçekleştirilebilmektedir.

Ayrıca metaller ve alaşımların yüzeylerinin mikroanalizi, mineral yüzey çalışmaları, polimer çalışmaları, tıbbi malzemelerinin analizi, yüzey araştırmaları, temel atomik fizik ve kimya çalışmaları gerçekleştirilebilmektedir.

XPS uygulamaları arasında aşağıdakiler bulunur:

• Yüzeyin kimyasal bileşimini belirleme (yüzeyin 0-10 nm'lik kısmı),
• Saf maddelerin basit formüllerinin belirlenmesi,
• Kirli yüzeylerin analizi,
• Yüzeyde bulunan bileşiklerin kimyasal yapılarının belirlenmesi,
• Yüzeyde bulunan elementlerin/bileşiklerin çeşitliliğinin belirlenmesi (çizgi profilleri veya haritalama),
• Yüzeyde bulunan elementlerin/bileşiklerin iyon demeti ile aşındırılması (derinlik profilleri), elektron bağlanma enerjileri hakkında bilgi sağlar [133].

Tez çalışması kapsamında çift kaynaklı, iyon tabancası enerji aralığı: 100 eV–4 keV olan, Al Kα mikro odaklı monokromatör içeren Thermo Scientific K-Alpha model XPS cihazı kullanılmıştır.

3.7.3. Yüzey Karakterizasyonu

3.7.3.1. Temas Açısı Ölçümü

Temas açısı ölçümleri için birçok farklı yöntem mevcuttur. Ancak günümüzde en yaygın kullanılan iki yöntem, pürüzsüz düz bir katı yüzey üzerinde statik temas açısını video kamera kullanarak ölçen ve hareketli bir katı levhanın test sıvısı içerisine daldırılmasıyla oluşan etkileşim kuvvetlerini ölçen dinamik temas açısı ölçümleridir. Statik temas açısı ölçümü, damlanın şeklinin analiz edilmesi temeline dayanır. Bu yöntemde, video kamera kullanılarak düz bir katı yüzey üzerinde duran bir damlanın belirli zaman aralıklarıyla kaydedilen görüntüleri alınır ve damlanın profilinin analizi yapılır. Bilgisayar kontrollü çekilen fotoğrafların filmlerinden yararlanarak, doğrudan temas açısı hesaplanır. Bu yöntemde, katı örnek açı ölçer üzerine yerleştirilir ve mikro şırınga ile yüzeye sıvı damlası

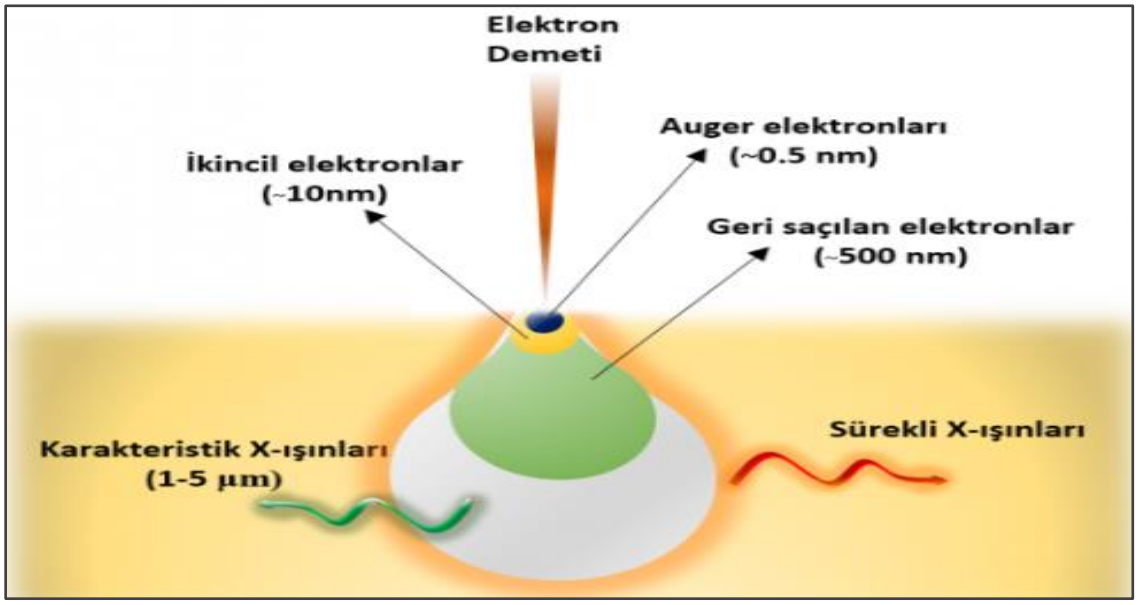
damlatılır. Oluşan sıvı damlasının temas açısı bilgisayar kontrollü kameraya kaydedilir ve hesaplanır.

Temas açısı ölçümleri, Attension Theta Lite optik temas açısı ölçüm cihazıyla kamera kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Soğuk monokromatik LED ışık kaynağı sayesinde, damlacığın buharlaşma miktarı en aza indirgenmiştir. Yüksek çözünürlüklü dijital kamera kullanarak tekrarlanabilir ölçümler alınabilir. Temas açısı ölçümleriyle yüzey/arayüzey gerilimi ve serbest yüzey enerjisi ölçümleri yapılabildiği gibi, canlı analiz özelliğiyle oluşturulan damlacığın şekli ve hacmi gerçek zamanlı olarak takip edilebilir. Ölçümler, sessile damla tekniği kullanılarak oda sıcaklığında yapılmıştır. Her numune için en az üç ölçüm yapılarak ortalaması alınmıştır. Deiyonize su, iletkenliği 0,05 μS olan bir ölçüm sıvısı olarak kullanılmıştır. Mikro şırınga ile örnek arasındaki mesafe her ölçümde 10 mm olarak sabit tutulmuştur. Temas açıları, yaklaşık 20ºC oda sıcaklığında, hava ortamında ve kuru filmler üzerine 5 μL saf su damlatılarak ölçülmüştür [134].

3.7.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu/Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (SEM/EDS)

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM), yüksek enerjili elektronlar numune ile etkileşerek elektron ve foton sinyalleri üretir. Farklı açılarda saçılan elektronlar, algılayıcı tarafından toplanır ve mikroskop yazılımıyla işlenerek görüntüler oluşturulur. İkincil elektronlar, malzemenin topografisini ve geri saçılan elektronlar ise atom numarası ve bağlı atomik bileşimi hakkında bilgi sağlar.

EDS dedektörünün kullanılması ile nitel/nicel olarak, noktasal, çizgisel veya bölgesel analiz yapılabilir ve elementlerin dağılım haritalaması çıkarılabilir. SEM, elektro-optik prensipler kullanarak tasarlanmıştır ve yüksek enerjili elektronların numune yüzeyinden görüntü alınmasını sağlar. SEM, malzemelerin mikro ve nano boyutta görüntülenmesine ve Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektrometresi (EDS) ile malzemenin elementel kompozisyonlarının belirlenmesine olanak sağlar [135]. Yüksek enerjili elektronlar numune ile etkileşerek elektron ve foton sinyalleri üretir **(Şekil 3.8)**. Farklı açılarda saçılan elektronlar, algılayıcı tarafından toplanır ve mikroskop yazılımıyla işlenerek görüntüler oluşturulur. Nanokompozitlerin SEM/EDS analizleri, ZEISS SEM/EDS cihazı **(Şekil 3.9)** kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8. SEM'de, yüksek enerjili elektron-numune etkileşimi.



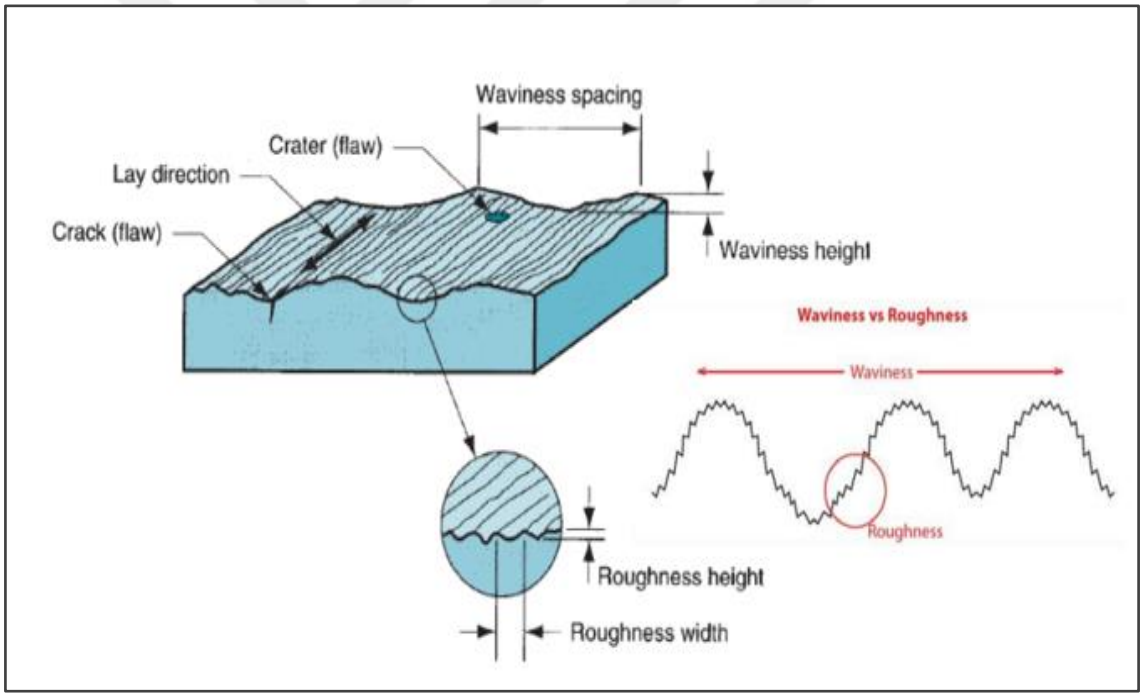
Şekil 3.9. ZEISS SEM/EDS cihazı.

3.7.3.3. Dijital Mikroskop ile 3D Görüntülemesi

Yüzey dokusu, yüzeyin üç boyutlu topoğrafyasının nominal yüzeyden rastgele veya tekrarlı olarak meydana gelen sapmalarla tanımlandığı bir terimdir. Yüzey dokusu **(Şekil 3.10)**;

- Pürüzlülüğü (mikro pürüzlük),
- Dalgalanmayı (makro pürüzlük),
- Yüzey deseni,
- Yüzey hatalarını içerir [136].

Eğer bir yüzeyin topolojisine yakından bakılacak olursa, yüzeydeki düzensizliklerin dalgalılık denilen geniş aralıklı bir yüzey dokusu bileşeninden kaynaklı olduğu anlaşılır.



Şekil 3.10. Yüzey dokusu görünümü.

Bir yüzeyin detaylarına yakından bakıldığında, yüzeydeki düzensizliklerin geniş aralıklı dalgalılıkların bir bileşeni olan yüzey dokusundan kaynaklandığı anlaşılabilir. Yüzey dokusu veya yüzey topografyası olarak adlandırılan yüzey bitirme, bir yüzeyin doğal bir özelliğidir. Bir yüzey, kusursuz düz bir ideal durumdan (gerçek bir düzlem) ve küçük yerel sapmalardan oluşur. Yüzey pürüzlülüğü, genellikle "pürüzlülük" olarak kısaltılan,

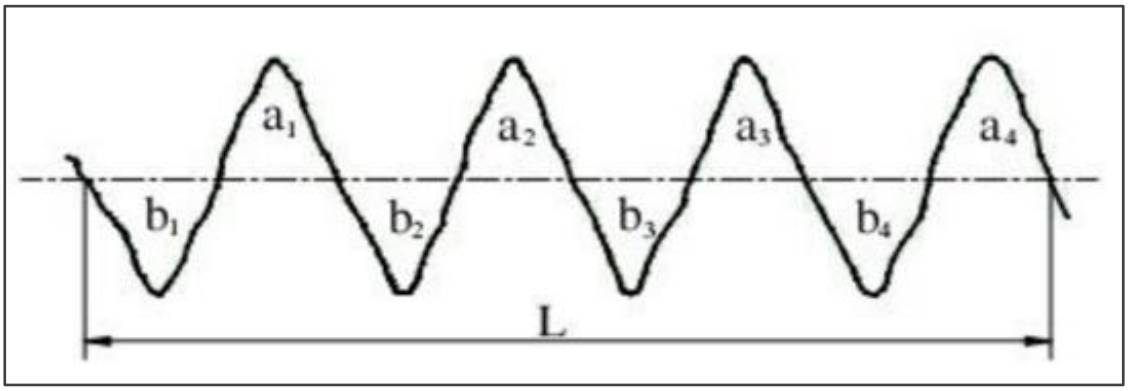
yüzey dokusunun bir bileşenidir. Gerçek bir yüzeyin ideal formundan normal vektör yönündeki sapmalarla ölçülür. Bu sapmalar büyükse, yüzey pürüzlüdür; küçükse, yüzey pürüzsüzdür. Dalgalılık (tepe-çukur), yüzey dokusunun daha geniş aralıklı bileşeninin ölçümüdür. Pürüzlülük daha geniş bir görünüm sunar, çünkü daha kesin bir tanım için "pürüzlülük; örnekleme uzunluğundan daha büyük aralıklara sahip düzensizlikler" şeklinde tanımlanabilir.

Pürüzlülük değerlendirme parametreleri:

Hassas cihazlarla doğru şekilde ölçülen yüzey pürüzlülüğü sonrasında, pürüzlülük parametrelerinin (örneğin Ra, Rz) değerlendirilmesi önemlidir [137].

Ra: Ortalama pürüzlülük değeri:

Yüzey pürüzlülüğünün aritmetik ortalamasıdır. Ra, evrensel olarak tanınan pürüzlülük parametresidir. Pürüzlülük ortalaması Ra **(Şekil 3.11.),** pürüzlülük profili koordinatlarının mutlak değerlerinin aritmetik ortalamasıdır ve **Eşitlik 3.2** ile hesaplanabilir.

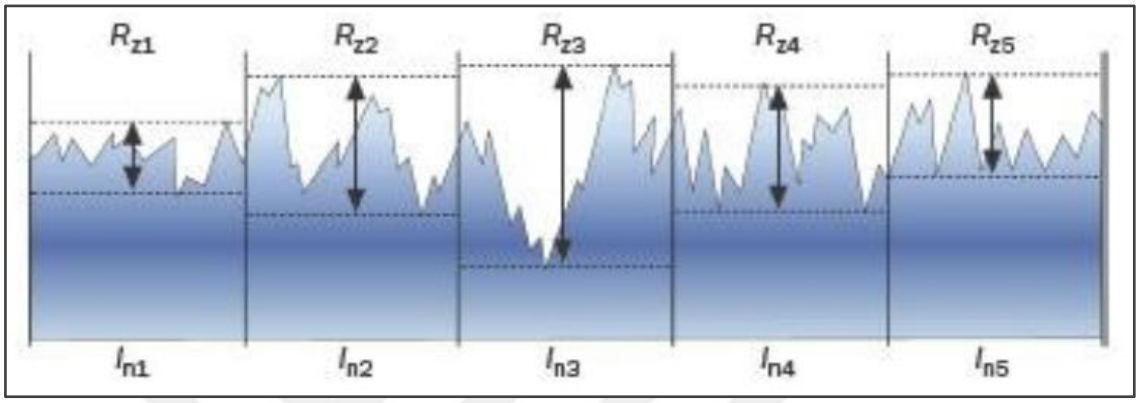


Şekil 3.11. Ra pürüzlülük gösterimi.

$$Ra = \frac{a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + b_1 + b_2 + b_3 + b_4}{L} = \frac{\sum Alan(a) + \sum Alan(b)}{L}$$ **Eşitlik 3.2.**

Rz: Maksimum pürüz yüksekliğinin ortalaması:

Rz **(Şekil 3.12)** ardışık beş aralıktaki maksimum profil yükseklikliklerinin ortalamasıdır. Yüksek tepeleri ve derin çukurları daha iyi ifade edebildiğinden dolayı Ra'dan daha hassastır ve **Eşitlik 3.3** ile hesaplanır.



Şekil 3.12. Rz pürüzlülük gösterimi.

$$R_z = \frac{R_{z1} + R_{z2} + R_{z3} + R_{z4} + R_{z5}}{5}$$

Eşitlik 3.3.

Polimerik malzemelerin yüzey pürüzlülükleri malzemenin hidrofilik/hidrofobik karakterini oldukça etkilemektedir. Tez çalışması kapsamında oluşturulan nanokompozit haldeki polimer filmlerde **Şekil 3.13'te** verilen ZEISS Smartzoom 5 dijital mikroskop ile ConfoMap yazılımı kullanılarak film yüzeylerinin geometrik parametreleri analiz edilmiş, 2D (profil) ve 3D (alan) olarak pürüzlülük analizleri yapılmıştır. Renk kodlu yükseklik haritası, 3D yüzey topografyası verilmiştir. Smartzoom dijital mikroskop ile farklı odak düzlemlerindeki görüntülerin alınması sonrasında, genişletilmiş alan derinliğine sahip görüntüler veya 3D yüzey görüntüleri doğrudan kaydedilebilir. Kaydedilen bu görüntüler 2B profilde ölçülür ve sonraki 3B yüzey analizi için ConfoMap'e aktarılır.



Şekil 3.13. ZEISS Smartzoom 5 dijital mikroskop.

3.7.4. Isıl Karakterizasyon

3.7.4.1. Termogravimetrik Analiz/Diferansiyel Isıl Gravimetrik Analiz (TGA/DTG)

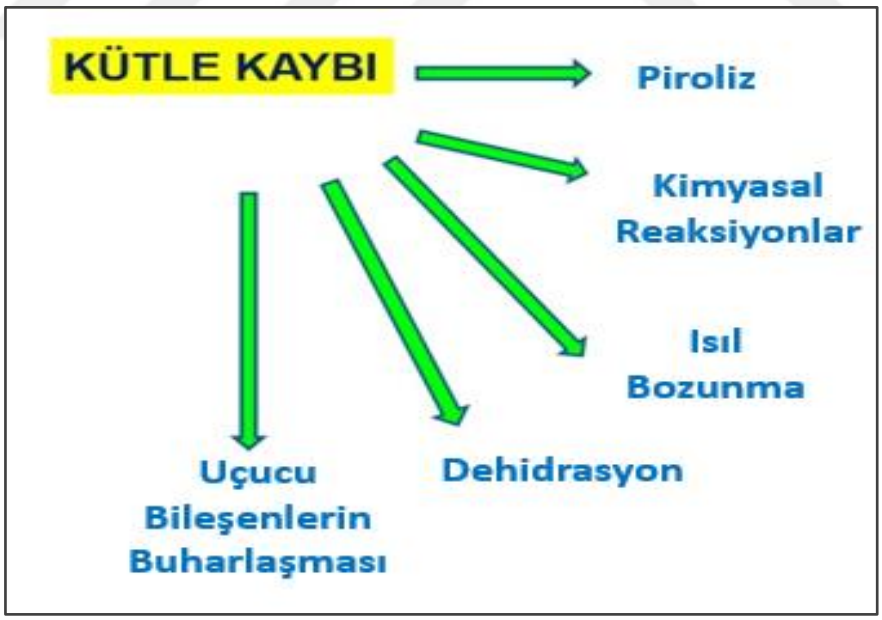
Termogravimetrik (TG) analiz, örneğin sıcaklığı arttırılması ile sonuçlanan kütle değişimlerinin kantitatif olarak ölçümünü sağlar. Yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması sonucu, malzemenin dehidrasyonu veya bozunması sırasında meydana gelen kütle değişimlerinin, zamana yada sıcaklığa bağlı olarak izlenebildiği yöntemdir. Kütle veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya ısıl bozunma eğrisi olarak adlandırılır. Termogravimetrik analiz verileri, aynı deney şartları altında elde edilen ölçümler kullanılarak, aynı monomerden elde edilen polimerler ailesinin bağıl ısıl kararlılıklarının değerlendirilmesinde ve polimer-polimer veya polimer-katkı maddesi etkileşimlerinin irdelenmesinde kullanılabilir. Termogramlar, farklı polimer ürünleri için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir.

Termogravimetrik analizde kütle kaybı hızı, sıcaklığın veya sürenin fonksiyonu olarakta ölçülebilir ve dW/dT olarak da kaydedilebilir, bu sayede kütle kaybının görüldüğü maksimum sıcaklık görsel olarak tespit edilebilir [138].

TGA, materyalin kütle kaybına uğradığı sıcaklığı belirleyerek örneğin bozunduğunu veya buharlaştığını gösterir. Ayrıca kütle kaybının olmadığı sıcaklık aralığı veya aralıkları da gösterir. Belirli bir sıcaklığa ısıtılan örneklerde, TGA ile belirlenen kütle kaybı, bir bileşiğin bileşimini belirleme, bozunma sırasındaki reaksiyonları izleme ve karışımdaki belli bir bileşiğin yüzdesini bulma gibi uygulamalarda kullanılabilir.

TGA, polimerlerle ilgili çalışmalarda yoğun bir şekilde kullanılan bir tekniktir. Termogramlar, farklı polimer ürünleri için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Bununla birlikte, bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan, bunların tanınmasında da kullanılabilir. Kütle-sıcaklık değişimi sonrasında TGA'da gerçekleşen oluşumlar **Şekil 3.14**'te gösterilmiştir.

Tez kapsamında Perkin Elmer TGA 4000 termogravimetrik analiz cihazı kullanılmış, analizler 20 mL/dakika akış hızındaki azot atmosferinde, 30°C-850°C sıcaklık aralığında, ısıtma hızı 20ºC/dakika belirlenerek yapılmıştır.



Şekil 3.14. TGA'da kütle-sıcaklık değişimi sonrası oluşumlar.

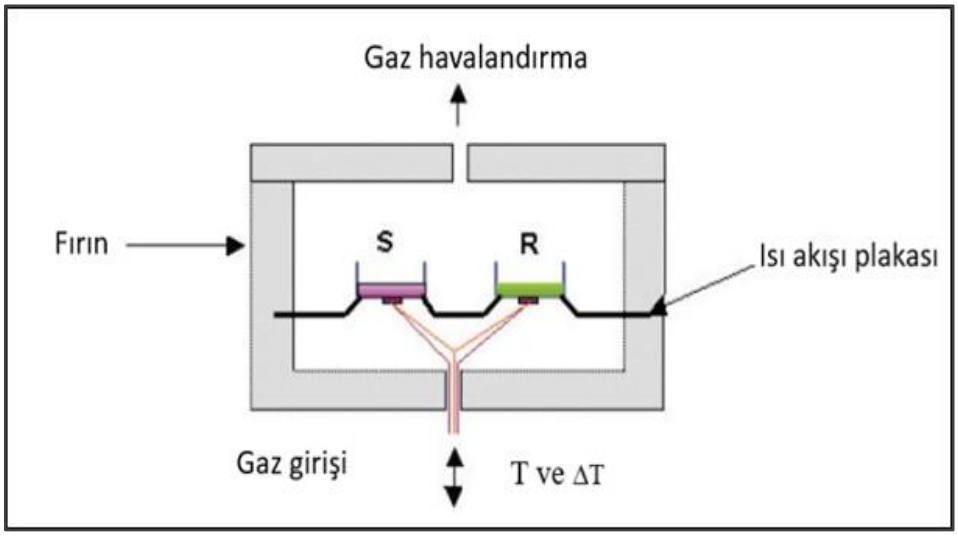
3.7.4.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Kalorimetri, ısının ölçülmesini ifade eden bir kavramdır ve bu ölçüm ısı değişiminin ölçümüne denk gelir. Kimyasal reaksiyonlar ve birçok fiziksel değişim, ısı salınımı veya absorbsiyonu ile gerçekleştiğinden, kalorimetrik yöntemler bu tür ısıl farklılıkların ölçülmesinde kullanılan evrensel tekniklerdir. Kalori ölçümleri 18. yüzyılın ortalarından itibaren deneysel ölçüm tekniği olarak kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde, Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) cihazı gibi daha hassas ve yeni tekniklerle ölçüm yapılmaktadır. ICTAC tarafından tanımlanan DSC yöntemi, örneğin sıcaklığı programlanmış bir hızda farklandırılırken, örneğe uygulanan ısı akış hızının zamana veya sıcaklığa göre takip edildiği bir ısıl analiz tekniğidir.

DSC cihazlarının çalışma prensipleri, "ısı akışlı DSC" ve "güç dengelemeli DSC" olarak iki farklı türde olabilir. Her iki yöntemde de, ölçülen büyüklük, aynı türde bir referans değeri ile karşılaştırılarak, farklılıklar tespit edilir. DSC'nin en önemli avantajı, her iki sistemi de eşit şekilde etkileyen bir dış etki gibi faktörlerin, farklılaşmaları dengeleyerek etkilerini ölçebilmesidir. DSC cihazları dinamik sistem olarak tasarlanarak, örneğe sabit hızda ısıtma/soğutma programı uygulayabilir. Bu sayede, herhangi bir fiziksel değişimin zamana göre nasıl değiştiği tespit edilebilir. Ölçülen değişiklik, ısı akış hızıyla orantılı olduğundan, DSC cihazları, birçok fiziksel ve kimyasal değişimin incelenmesi için kullanılır.

DSC deneylerinde, örnek madde (S) ve referans madde (R)'nin birarada bulunduğu hücre ısıtılır **(Şekil 3.15)**. Hücreye istenilen atmosferi (inert, oksidatif vb.) sağlanması, açığa çıkan uçucu bileşiklerin uzaklaştırılması, ısı aktarımına yardımcı olunması için gaz akışı verilir (160, 161].

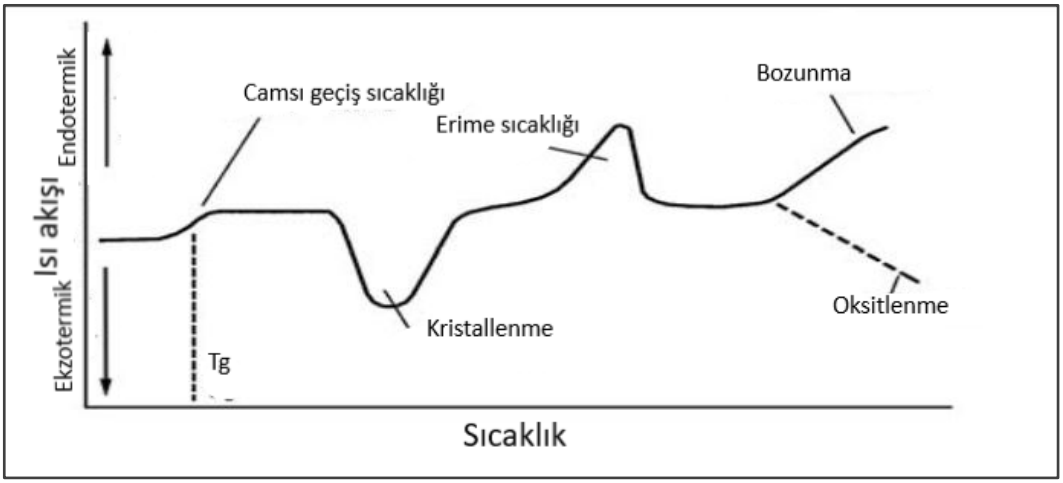
DSC analizleri polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının (Tg) belirlenmesi amacıyla ~8-10 mg'lık numuneler, ±0,00001 g hassasiyette aluminyum numune tutuculardа tartılarak, Perkin Elmer DSC 4000 model diferansiyel taramalı kalorimetre ile 0°C'den 400°C'ye 10°C/dakika ısıtma hızıyla azot atmosferinde yapılmıştır.



Şekil 3.15. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) hücresinin gösterimi.

DSC yaygın olarak **Şekil 3.16**'da verildiği üzere;

- Camsı geçiş sıcaklığı (Tg)
- Erime sıcaklığı (Tm)
- Faz değişimleri
- Isıl geçmiş
- Kristallenme enerjisi (Tc)
- Reaksiyon entalpisi
- Malzeme saflığının kontrolü
- Bileşiklerdeki bileşenlerin türünün belirlenmesi
- Spesifik ısı kapasitesinin hesaplanması (Cp) şeklindeki analizlerde kullanılmaktadır.



Şekil 3.16. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)'de yapılan analizler.

3.7.5. Mekanik Karakterizasyon

3.7.5.1. Triboloji-Aşınma Analizi

İki cisim temas halindeyken ve birbirlerine göre hareket ettiklerinde, temas yüzeylerinde oluşan direnç sürtünme olarak adlandırılır. Sürtünme kuvveti ise bir cismin diğer cismin üzerinde kayarken, yüzeylere paralel olarak uyguladığı kuvvettir. Sürtünme kuvveti, cisimlerin bağıl hareketine göre ters yönde etki eder. Sürtünme biçimleri, yüzeyler arasına yağlayıcı bir madde konulup konulmamasına bağlı olarak kuru, sınır ve sıvı sürtünme olarak incelenebilir. İki kuru (yağlanmamış) parçanın birbirine bağlı hareketi durumunda, yüzeyler arasında üçüncü bir malzeme olmadan, yüzeylerin birbirleri üzerinde kayması şeklinde sürtünme oluşur.

$$F_S = \mu . F_n \qquad \textbf{Eşitlik 3.4.}$$

Burada,
FS = Sürtünme kuvveti (N)
μ = Sürtünme katsayısı (boyutsuz)
Fn = Normal kuvvet (N)'dir.

Coulomb kanunu, sürtünme kuvvetinin büyüklüğünün, temas yüzeyleri arasındaki normal kuvvete (Fn) ve sürtünme katsayısına (μ) bağlı olduğunu söyler. Sürtünme kuvveti, normal kuvvetin büyüklüğüne doğru yönde oluşur ve maksimum değeri μFn kadardır. Sürtünme kuvveti, hareket yönünün tersine yönlüdür ve hareket eden cismin hızı arttıkça sürtünme kuvveti de artar.

Sürtünen yüzeylerde malzemenin istenmeyen bir şekilde koparak ana parçalardan ayrılması aşınma olarak adlandırılır. Aşınmadan sonra yüzeyler şekillerini bozarlar, aralarındaki boşluklar büyür ve istenilen fonksiyonu yerine getiremez hale gelirler. Aşınma, temas yüzeylerinde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimlerin sonucunda oluşur ve bu nedenle aşağıda sıralandığı şekilde tanımlamaları mevcuttur:

- Teknik anlamda aşınma, cisimlerin yüzeylerinden mekanik etkenlerle mikro taneciklerin kopup ayrılması nedeniyle istenmeyen bir değişikliğin meydana gelmesidir.

- Mekanik etkenlerle cisimlerin yüzeyinde artan bir şekilde meydana gelen malzeme kaybıdır.
- Sürtünen yüzeyler arasında tekrarlanan etkilerle meydana gelen malzeme tahribatıdır.
- Katı cisimlerin yüzeylerinden ince tabakaların veya küçük parçacıkların ayrılması ile meydana gelen malzeme kaybıdır.
- Sürtünen yüzeylerde malzemenin mekanik etkenlerle kopup ayrılmasıdır.
- Aşınma tribolojik zorlama sonucu katı cismin yüzey bölgesinden sürekli ilerleyen malzeme kaybıdır.
- Aşınma, tribolojik sistemi oluşturan eleman ve faktörlerin karşılıklı etkileşmelerinin ortak bir ürünüdür.

Tribolojik sistem, hız, termal şartlar ve yükün etkisiyle sonuçlanan aşınma olayını inceler. Bu sistemde ana malzeme (aşınan), karşı malzeme (aşındıran), ara malzeme, yük ve hareket gibi unsurlar bulunur. Aşınma tribometre cihazı, katı malzemelerin aşınma deneylerinin yapılmasında kullanılır ve amaç, kontrol edilebilir şartlarda sürtünme ve aşınmanın simülasyonunu sağlamaktır. Aşınma ve sürtünme faktörlere karşı duyarlıdır ve sıcaklık değişimleri, yük ve nem gibi faktörler aşınmayı etkileyebilir [162].

Bir aşınma sisteminde aşınmanın temel unsurları;

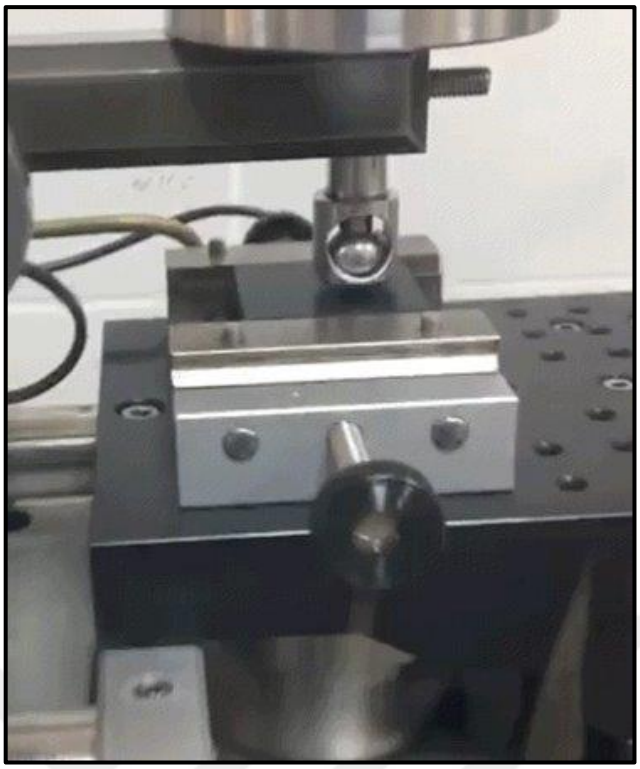
1. Ana malzeme (aşınan)
2. Karşı malzeme (aşındıran)
3. Ara malzeme
4. Yük
5. Hareket olarak verilirken, aşınma sonucunda yüzeysel değişim ve malzeme kayıpları meydana gelmektedir. Bu unsurların oluşturduğu sistem teknikte **(Şekil 3.17)** "Tribolojik Sistem" olarak adlandırılır.



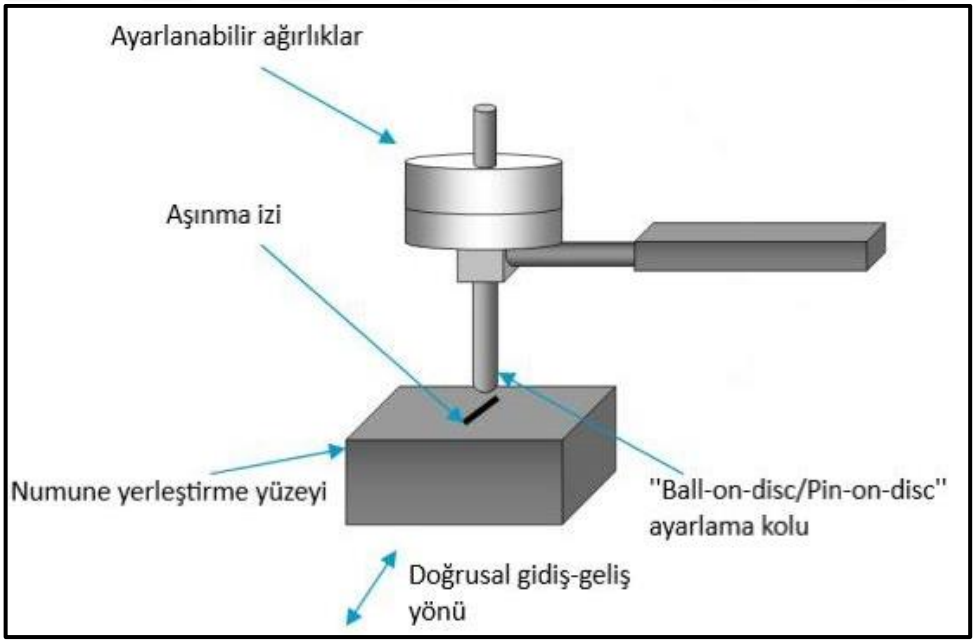
Şekil 3.17. Tribolojik sistemin şematik gösterimi.

Tribometre cihazları ile -120 ile 1200°C sıcaklıklar arasında, makro, mikro ve nano seviyelerde yükler altında çalışılabilir. Sürtünme, aşınma, yapışma ve çok daha fazla parametrenin analizinde; hızlı, tekrarlanabilir ve güvenilir sonuçlar elde edilmektedir.. Ayrıca tribometreler, farklı sıcaklık ve nem koşullarında aşınma davranışının incelenmesine olanak sağlar. Tribometrelerde yapılan deneyler sayesinde, malzeme seçiminde ve üretiminde optimize edilmiş sürtünme ve aşınma özelliklerine sahip malzemelerin kullanılması mümkün hale gelir. Bu da ürünlerin ömrünü uzatır ve performansını artırır. Sistemin sahip olduğu yazılım sayesinde kullanıcının bilgisine sunulmaktadır.

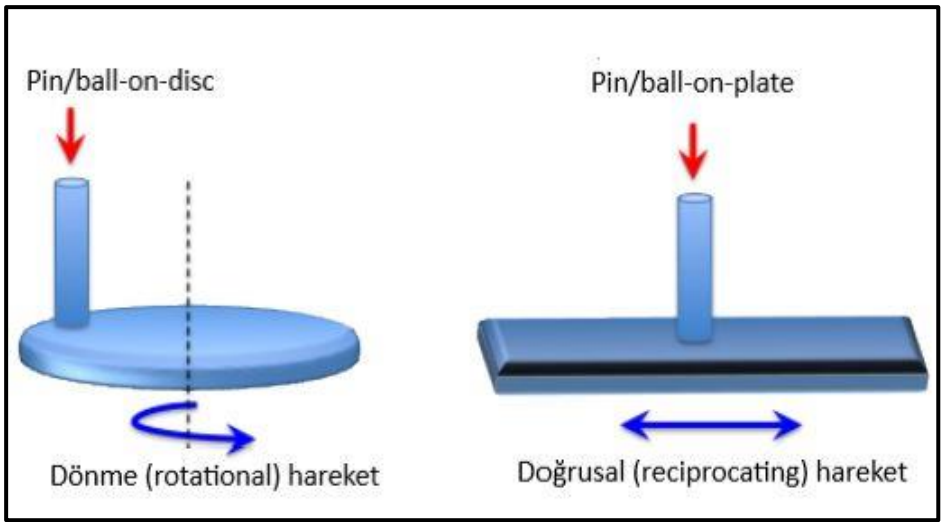
Tribometre cihazı **(Şekil 3.18.a)** "ball-on-disc" ve "pin-on disc" mekanizmaları ile çalışmaktadır **(Şekil 3.18.b)**. Farklı yükler altında, farklı bilyeler (çelik, Si_3N_4, WC, Al_2O_3 gibi) ve farklı hızlar kullanılarak aşınma deneyleri gerçekleştirilmektedir. Tribometre cihazında doğrusal veya ileri-geri (reciprocating) ve dönme (rotation) olmak üzere farklı iki şekilde aşındırma işlemi (**Şekil 3.19**) gerçekleştirilmektedir.



Şekil 3.18. a. Tribometre cihazı.



Şekil 3.18. b. Tribometre cihazı çalışma mekanizması.



Şekil 3.19. Tribometre cihazında gerçekleştirilen aşınma çeşitleri.

Tribolojik aşınma testleri CSM model tribometre cihazı ile yapılmıştır. Triboloji analizleri 25°C'de hava ortamında 2 Newton (N) yük kullanılarak yapılmıştır. Ölçüm mesafesi 500 m olarak ayarlanmış ve 40 cm/saniye hız ile aşınma türü doğrusal (reciprocating) olarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan testlerde karşıt aşındırıcı olarak 10 mm çapına sahip aluminyum bilyeler tercih edilmiştir. Elde edilen sürtünme katsayısı ve aşınmanın oluşum mekanizması SEM yardımıyla incelenmiştir.

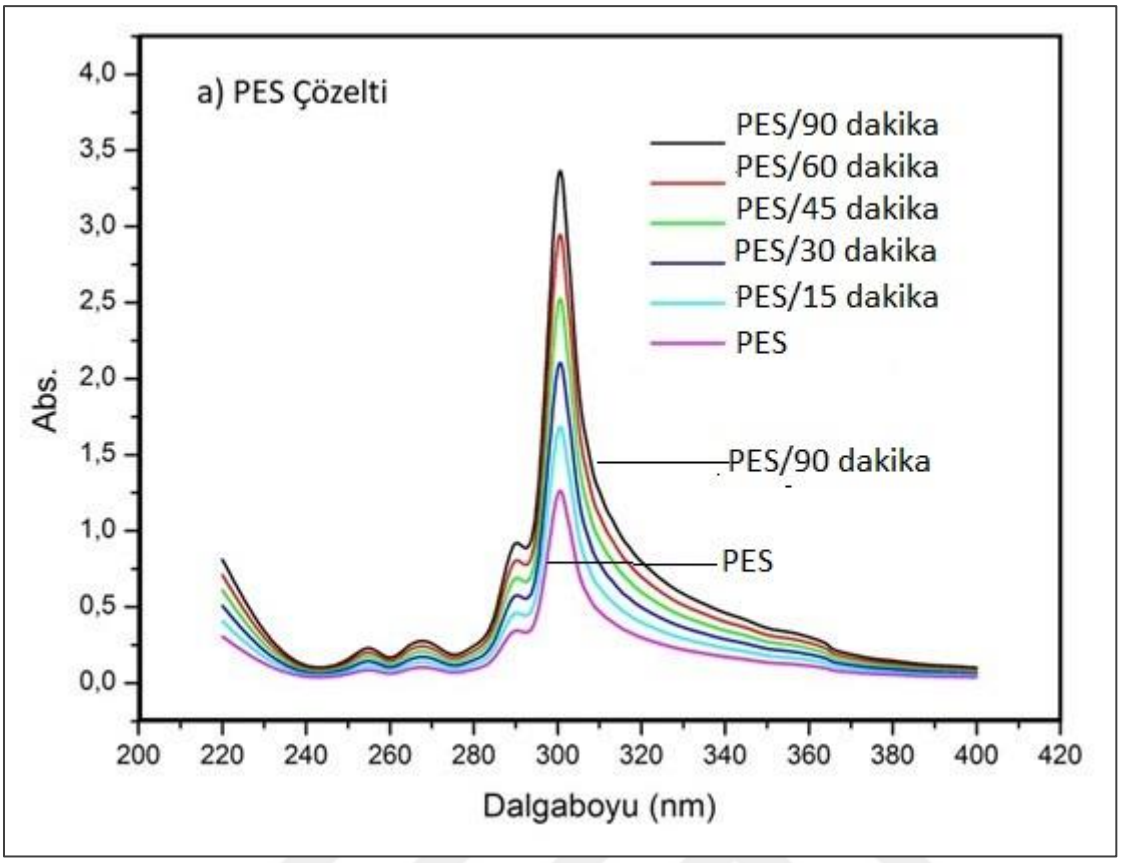
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. PES/DCM Filmlerinin Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

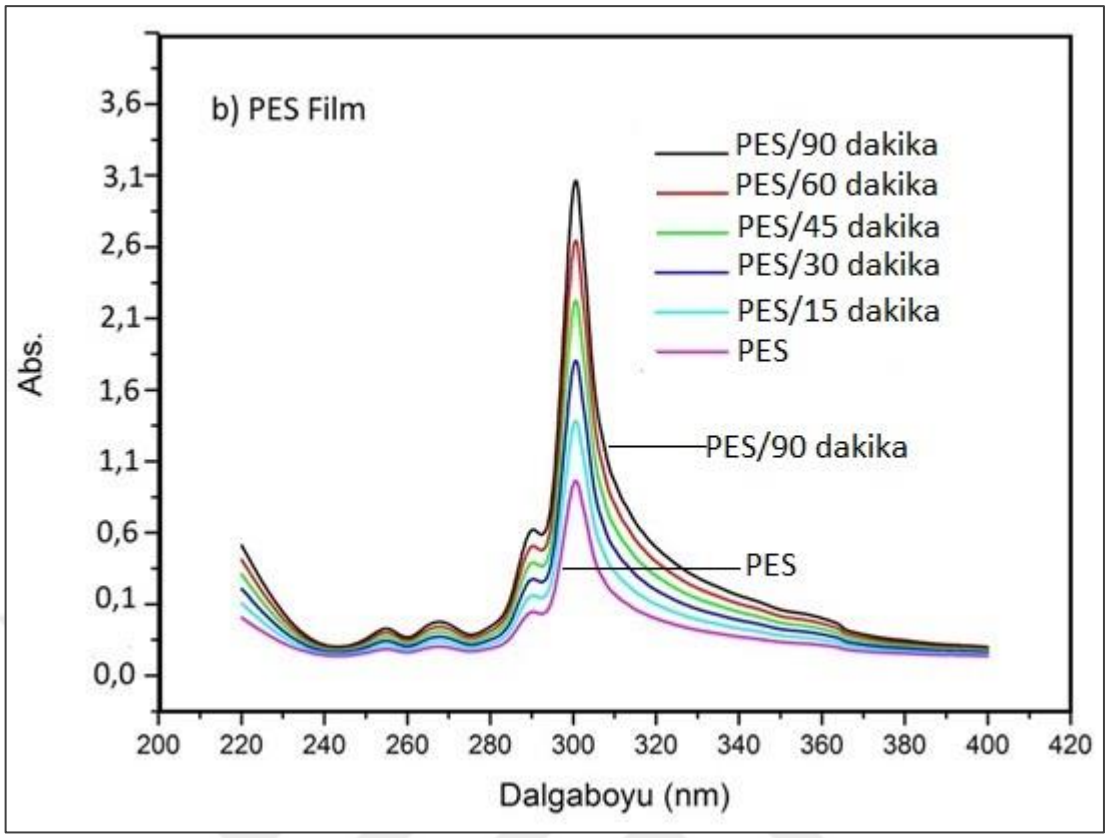
4.1.1. PES/DCM Filmlerde UV Aşılama ile Yüzey Modifikasyonu ve UV-GB Bölge Spektrumları

Bu çalışmada ilk olarak PES'in DCM'de çözünmesi ile oluşturulan film yüzeylerinin modifikasyonları, HEMA ve AAc monomerlerinin sulu çözeltileri kullanılarak, UV ışınlarıyla gerçekleştirilen aşı polimerizasyonu ile; monomer derişimi, ışınlama süresi ve ışınlama uzaklığı değiştirilerek 58 deneme yapılarak gerçekleştirilmiştir. PES'in foto uyarılması ile polimer zincirindeki bozunma ile sülfonil ve aril radikalleri oluştuğu bilinmektedir [78]. **Çizelge 3.2'**de verilen UV aşılama denemelerinin optimize edilmesiyle homopolimer oluşumu durumuna, aşılama verimlerine, FTIR ve temas açısı analiz sonuçlarına bağlı olarak değerlendirilmiş ve optimize koşullardaki sonuçlar **Çizelge 4.1'**de verilmiştir.

Şekil 4.1.a ve Şekil 4.1.b'de PES çözeltisi ve filmi, oda sıcaklığında, havada UV ile ışınlanmış ve UV-GB absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Kaynak ile numune arasındaki mesafe 10 cm'de sabit tutularak; 0, 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika olmak üzere farklı sürelerde UV ışınlarına maruz bırakılmıştır. Işınlanmış örnekler için absorpsiyon spektrumları, 305 nm'de maksimum absorbansa sahip olup ışınlama süresi ile λ_{max} 'daki absorbans değerinin arttığı görülmüştür. Rupiasih ve çalışma arkadaşlarının çalışmalarında da belirtildiği gibi kısa süreli (0-60 dakika) UV ışınlarına maruz bırakılan PES için, PES yapısında çok fazla karbon-kükürt bağ kopması olmaması nedeniyle 305 nm'de absorbans değerindeki artış çok fazla değildir. Bu sonuç PES yapısında absorbansı arttıracak konjügasyonun az olduğunu belirtir. 60 dakika ışınlama sonunda PES çözelti ve filmlerinde herhangi bir sararma olmamıştır. 200 saat gibi yüksek ışınlama süresi sonunda PES yapısında bifenil radikallleri oluştuğu ve bu radikallerin birleşimi sonucu konjuge yapının oluşması nedeniyle hem maksimum dalgaboyundaki absorbansda anaormal artış hemde polimerde bariz sararmanın olduğu literatürde belirtilmektedir. Çözelti ve filmler kıyaslandığında ise filmlerde absorpsiyon değerinin çözeltide absorpsiyon değerine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir [139, 140, 141].



Şekil 4.1.a. Değişik ışınlama sürelerinde (0, 15, 30, 45, 60 ,90 dakika) oda sıcaklığında, havada UV ile ışınlanmamış ve ışınlanmış PES çözeltilerinin UV-GB absorpsiyon spektrumları. İçten dışa doğru ölçümlerin sıralanışı; PES(pembe), PES/15dakika (turkuvaz), PES/30dakika (mavi), PES/45dakika (yeşil), PES/60dakika (kırmızı), PES/90dakika (siyah).



Şekil 4.1.b. Değişik ışınlama sürelerinde (0, 15, 30, 45, 60 ,90 dakika) oda sıcaklığında, havada UV ile ışınlanmamış ve ışınlanmış PES filmlerinin UV-GB absorpsiyon spektrumları. İçten dışa doğru ölçümlerin sıralanışı; PES(pembe), PES/15dakika (turkuvaz), PES/30dakika (mavi), PES/45dakika (yeşil), PES/60dakika (kırmızı), PES/90dakika (siyah).

4.1.1.1. PES/DCM Filmlerine UV ile Aşılamaya Monomer Derişimi, Işınlama Süresi ve Işınlama Uzaklığının Etkileri

Aşılama çalışmalarında monomer derişimi, ışınlama süresi ve ışınlama uzaklığı parametrelerinin herbirinin etkisi farklı olmuştur. Monomer derişimi, ışınlama süresi ve ışınlama uzaklığı değiştirilerek aşılama çalışmaları sonucu optimize edilen parametreler için % aşılama verimi ve temas açısı ölçümleri belirlenmiştir. UV ile aşılama sonucu film yüzeyinde oluşan homopolimer 24 saat boyunca PAAc ve PHEMA için iyi çözücü olan suda bekletilmiş, 4 kere değiştirilmiş ve her değiştirmenin sonucunda PAAc ve PHEMA için çöktürücü olan aseton ile homopolimerlerinin film yüzeyinden uzaklaşıp uzaklaşmadığı takip edilmiştir.

4.1.2. Aşılama Veriminin Hesaplanması

Çizelge 4.1'de, belirtilen denemeler sonrası için aşılama verimleri (% GY) **Eşitlik 3.1** kullanılarak hesaplanmıştır. Aşılama verimleri %2-10 arasındadır.

Çizelge 4.1. PES/DCM filmlerine UV ile aşılama sonucu elde edilen aşılama verimi ve temas açısı değerleri.

Örnek	Monomer/su (% v/v)	Işınlama süresi (dakika)	Işınlama uzaklığı (cm)	Aşılama verimi (%)	Temas açısı (°)
PES/DCM F	-	-	-	-	83
PAAc	-	-	-	-	74
PHEMA	-	-	-	-	30
D1 PES/DCM F/10AAc/90dk/10cm	10 AAc	90	10	2,67	71
D2 PES/DCM F/10AAc/90dk/7cm	10 AAc	90	7	3,72	74
D3 PES/DCM F/20AAc/60dk/7cm	20 AAc	60	7	4,04	74
D4 PES/DCM F/20AAc/90dk/10cm	20 AAc	90	10	2,03	75
D5 PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm	30 AAc	60	10	6,04	61
D6 PES/DCM F/30AAc/45dk/7cm	30 AAc	45	7	3,41	67
D7 PES/DCM F/10HEMA/90dk/10cm	10 HEMA	90	10	1,62	76
D8 PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm	20 HEMA	45	7	7,12	68
D9 PES/DCM F/20HEMA/60dk/7cm	20 HEMA	60	7	3,25	75
D10 PES/DCM F/30HEMA/60dk/10cm	30 HEMA	60	10	3,98	75
D11 PES/DCM F/30HEMA/90dk/10cm	30 HEMA	90	10	4,13	74

.

4.1.3. FTIR Analizleri

PES film yüzeylerine AAc ve HEMA'nın UV ile aşılama çalışmaları sonucu modifiye edilmiş polimerik yapıların karakterizasyonu FTIR spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır.

UV ile başlatılan aşı polimerizasyonunda UV ışığına duyarlı başlatıcılar kullanılarak polimerlerde radikaller oluşturulurak, seçilen monomerlerin polimer yüzeylerine aşılanması gerçekleştirilir [142]. Aşılama polimerizasyonu sonucu yüzeydeki fonksiyonel grupların karakterizasyonu için FTIR spektrumları kaydedildi.

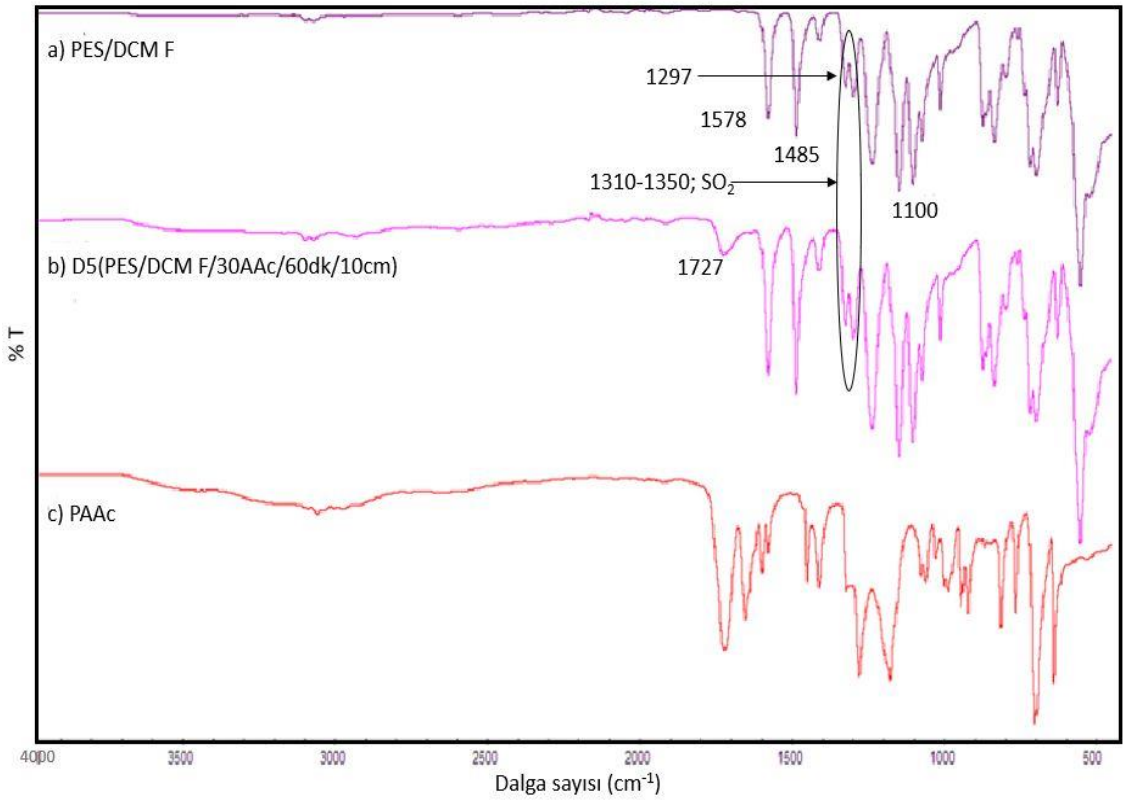
PES'i DCM'de çözdükten sonra AAc ile UV aşılamasının sonucu AAc'nin PES'e aşılanıp aşılanmadığının anlaşılması için PES, PAAc ve PAAc aşılanmış PES filminin FTIR spektrumları karşılaştırılmıştır ve spektrumlar **Şekil 4.2**'de verilmiştir. PES'in FTIR spektrumunda 1578, 1485 cm^{-1}'de PES yapısındaki aromatik gruplara ait absorpsiyon pikleri, sülfon gruplarına ait absorpsiyon pikleri ise 1300, 1298 ve 1100 cm^{-1}'de görülmektedir. (1310-1350 cm^{-1}) 1297 cm^{-1} O=S=O simetrik absorpsiyon pikine aittir. 1240 cm^{-1}'de -C-C bağ gerilmesi ve aromatik eter bandı ile 893-846 cm^{-1}'de aromatik -C-H pikleri yer almaktadır [143].

PAAc'nin FTIR spektrumunda 3600-3400 cm^{-1}'de zayıf şiddetteki absorpsiyon piki OH ve C=O etkileşmesinden kaynaklı olup 1727 cm^{-1}'de -C=O grubu gerilmesi, 1458 cm^{-1}'de simetrik CH_2 gerilme titreşimi, 1405 cm^{-1}'de simetrik COO^- gerilimi, 1248 cm^{-1}'de -C-O, 1173 cm^{-1}'de C-C gerilme titreşimleri ile 1152 cm^{-1}'de C-C-C asimetrik gerilim titreşimine ait, 910 ve 804 cm^{-1}'de -O-H ve -C-H bükülme titreşimlerine ait absorpsiyon pikleri yer almaktadır [144,3].

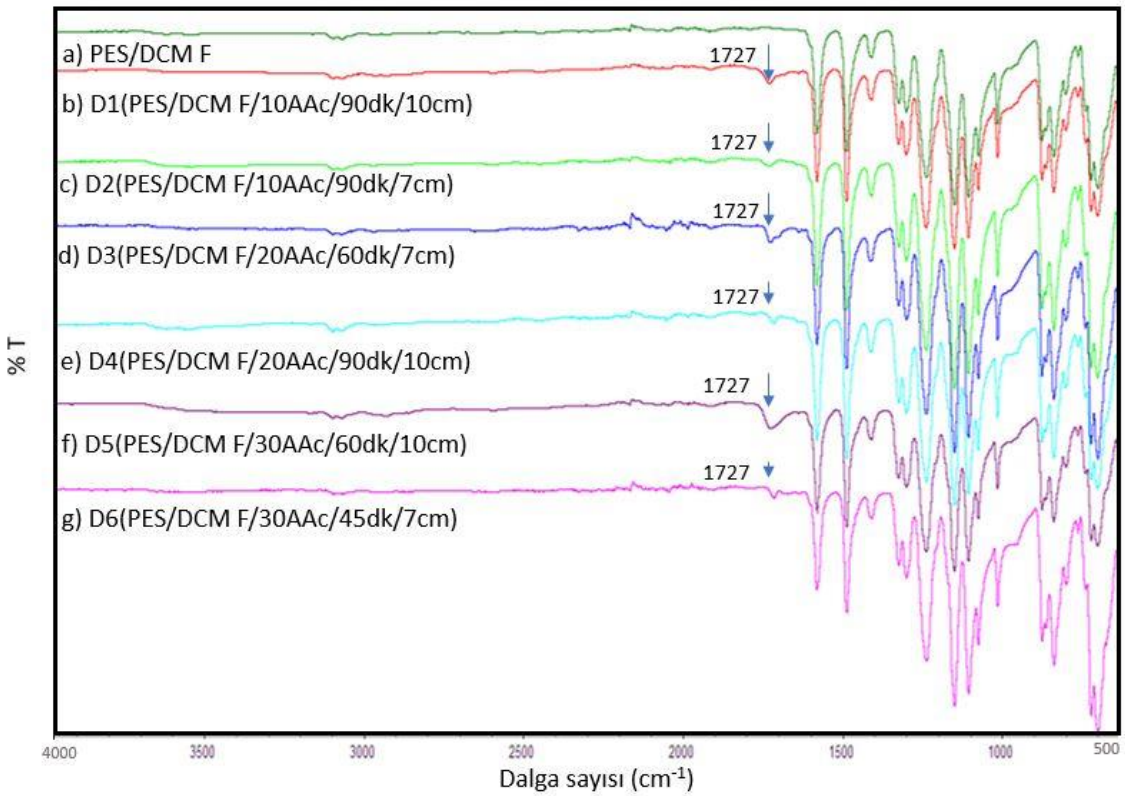
PAAc aşılanmış PES'e ait spektrumda ise PAAc'de yer alan 3600-3400 cm^{-1}'deki absorpsiyon piklerinin şiddeti zayıflamıştır. PAAc'deki 1727 cm^{-1}'deki -C=O'ya ait pikin korunduğu ancak şiddetinin azaldığı görülmektedir. PES'e ait 1578 ve 1485 cm^{-1}'deki aromatik gruplara ait absorpsiyon pikleri değişmemiştir, ancak PAAc'deki 1545, 1640 cm^{-1}'deki COO^- asimetrik gerilim titreşimine ait pikler görülmemektedir. PAAc aşılanmış

PES yapısında PES'ten O=S=O simetrik absorpsiyon piki yer almaktadır. Sonuç olarak PAAc aşılanmış PES yapısı hem PAAc ve hem de PES'e ait önemli absorpsiyon pikleri içermekte bu da aşılamanın gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır, ancak bu sonuçların başka yöntemlerle teyit edilmesi gerekmektedir [145].

PES ve değişik AAc derişimi, ışınlama süresi ve ışınlama mesafesinde aşılamanın başarılı olduğu PAAc aşılanmış PES yapıları için FTIR spektrumları **Şekil 4.3**'de verilmiştir ve en yüksek aşılanma veriminin elde edildiği yapıda PAAc kaynaklı karbonil pikinin de en yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2. a)PES/DCM F, b)D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm), c)PAAc'ye ait FTIR spektrumları.



Şekil 4.3 FTIR spektrumları. a)PES, b)D1(PES/DCM F/10AAc/90dk/10cm), c)D2(PES/DCM F/10AAc/90dk/7cm), d)D3(PES/DCM F/20AAc/60dk/7cm), e)D4(PES/DCM F/20AAc/90dk/10cm), f)D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm), g)D6(PES/DCM F/30AAc/45dk/7cm).

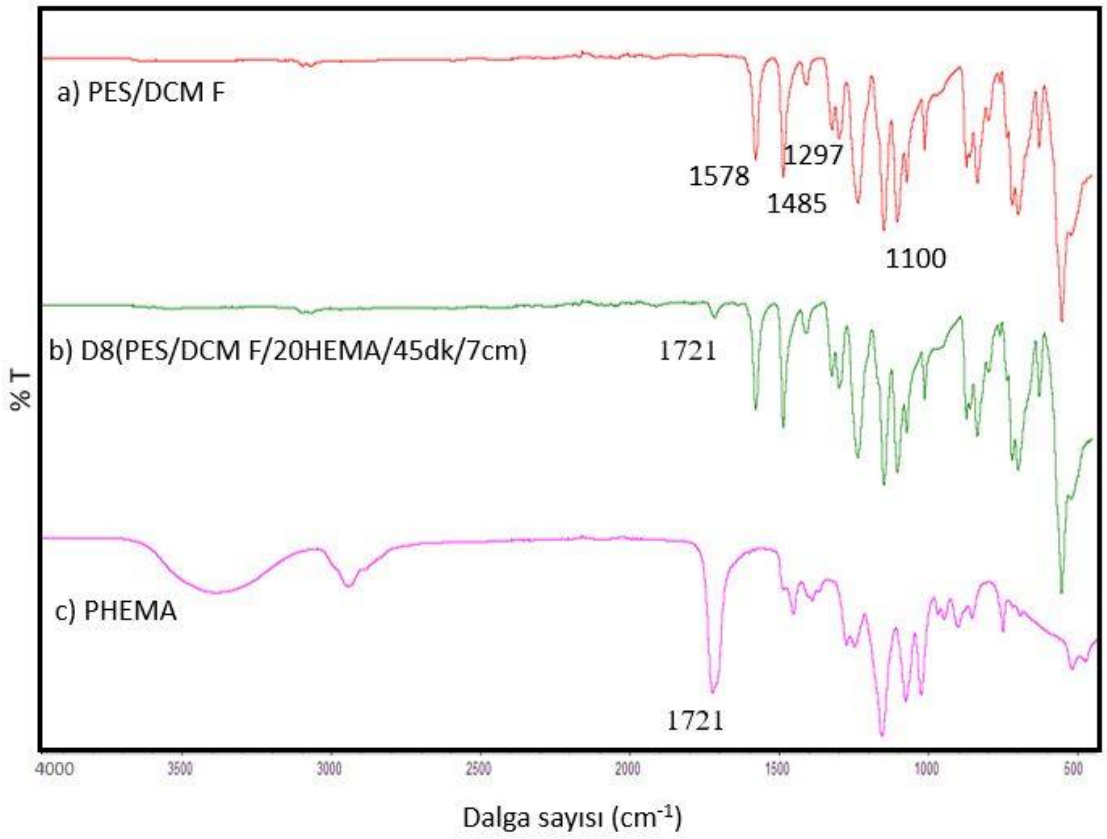
PES DCM'de çözdükten sonra oluşturulan PES filmine HEMA monomeri kullanılarak PHEMA aşılanması sonucu aşılanmış ve aşılanmamış yapıların FTIR spektrumları **Şekil 4.4**'te verilmiştir.

PHEMA için FTIR spektrumunda 3600-3000 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki yayvan pik hidroksil ve 2918 cm^{-1}'deki yayvan absorpsiyon piki ise karbonil ve CH_3 gruplarına aittir. 1721 cm^{-1}'deki absorpsiyon piki -C=O'ya ait olup, 1379-1404 cm^{-1}'de ise CH_2 grup titreşimine ait absorpsiyon piklerini, 1073-1053 cm^{-1} aralığındaki ise-C-C=O ait gerilme titreşimine ait pik görülmektedir [146].

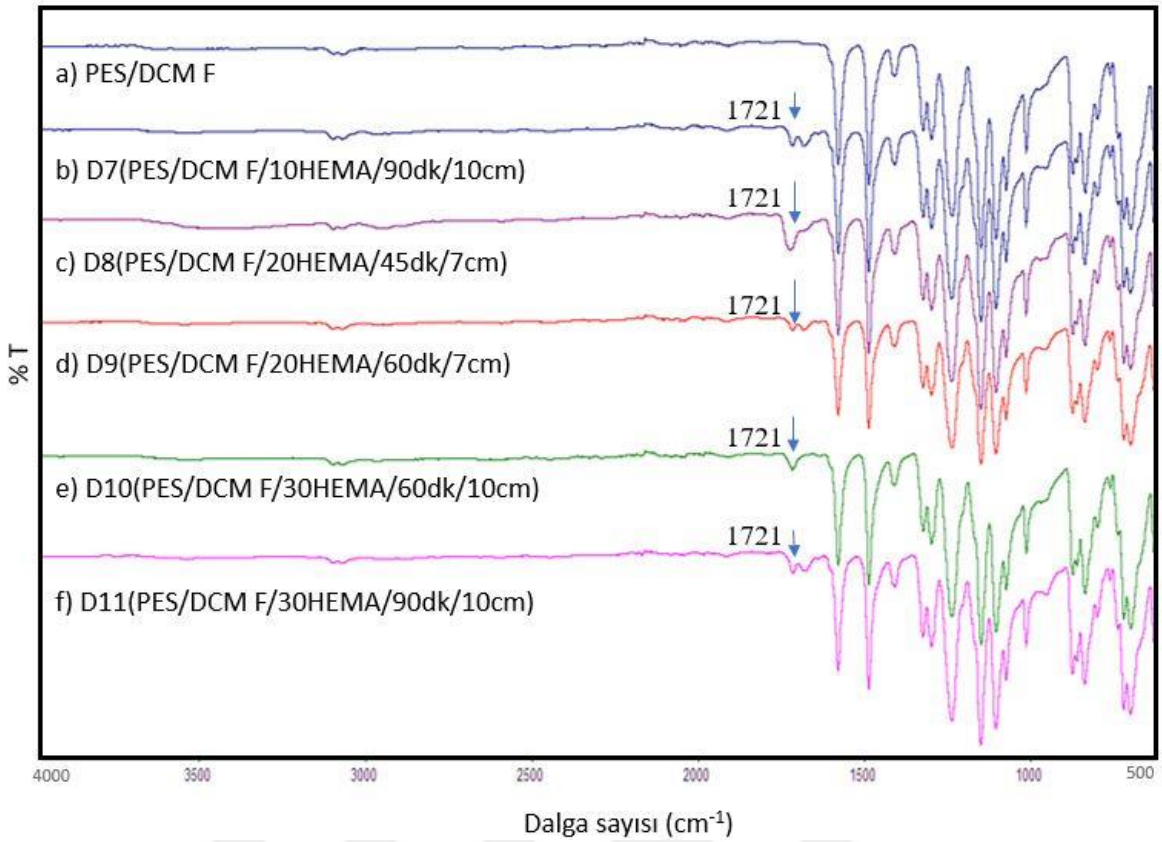
PHEMA aşılanmış PES'e ait FTIR spektrumunda ise PHEMA'nın PES yüzeyine aşılanması sonucu kovalent bağlanma ile 1721 cm^{-1}'de karbonil grubunun yer alması ve PES yapısında bulunan ve 1578, 1485 cm^{-1}'de PES'in aromatik gruplarına ait absorpsiyon

pikleri ile 1297 cm^{-1}'de ise O=S=O simetrik absorpsiyon piklerinin aşılanmış yapıda bulunduğunu göstermektedir. PHEMA aşılanmış PES'de PHEMA'da bulunan ve OH gruplarından kaynaklı, 3600-3000 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki absorpsiyon pikinin şiddeti azalmış olup, 2948 cm^{-1}'deki absorpsiyon piki daha yüksek dalga boyuna kaymış olup PES ile PHEMA arasındaki etkileşmenin sonucu olarak yorumlanabilir.

PES ve değişik HEMA derişimi, ışınlama süresi ve mesafesindeki aşılamanın başarılı olduğu PHEMA aşılanmış PES yapıları için FTIR spektrumları **Şekil 4.5**'de verilmiş olup, tüm örneklerde ve en yüksek aşılama veriminin görüldüğü yapıda (D8) PHEMA kaynaklı karbonil pikininde en yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4. FTIR spektrumları. a)PES/DCM F, b)D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm), c)PHEMA.



Şekil 4.5. FTIR spektrumları. a)PES/DCM F, b)D7(PES/DCM F/10HEMA/90dk/10cm), c)D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm), d)D9(PES/DCM F/20HEMA/60dk/7cm), e) D10(PES/DCM F/30HEMA/60dk/10cm), f)D11(PES/DCM F/30HEMA/90dk/10cm).

PES FTIR spektrumuna ait pikler;

846-893	cm^{-1}	Aromatik -C-H bağları
1240	cm^{-1}	-C-C gerilme titreşimi
1300, 1298, 1100	cm^{-1}	O=S=O gerilme titreşimi
(1300-1350) 1297	cm^{-1}	O=S=O gerilme titreşimi
1578-1485	cm^{-1}	Aromatik gruplar

PAAc FTIR spektrumuna ait pikler;

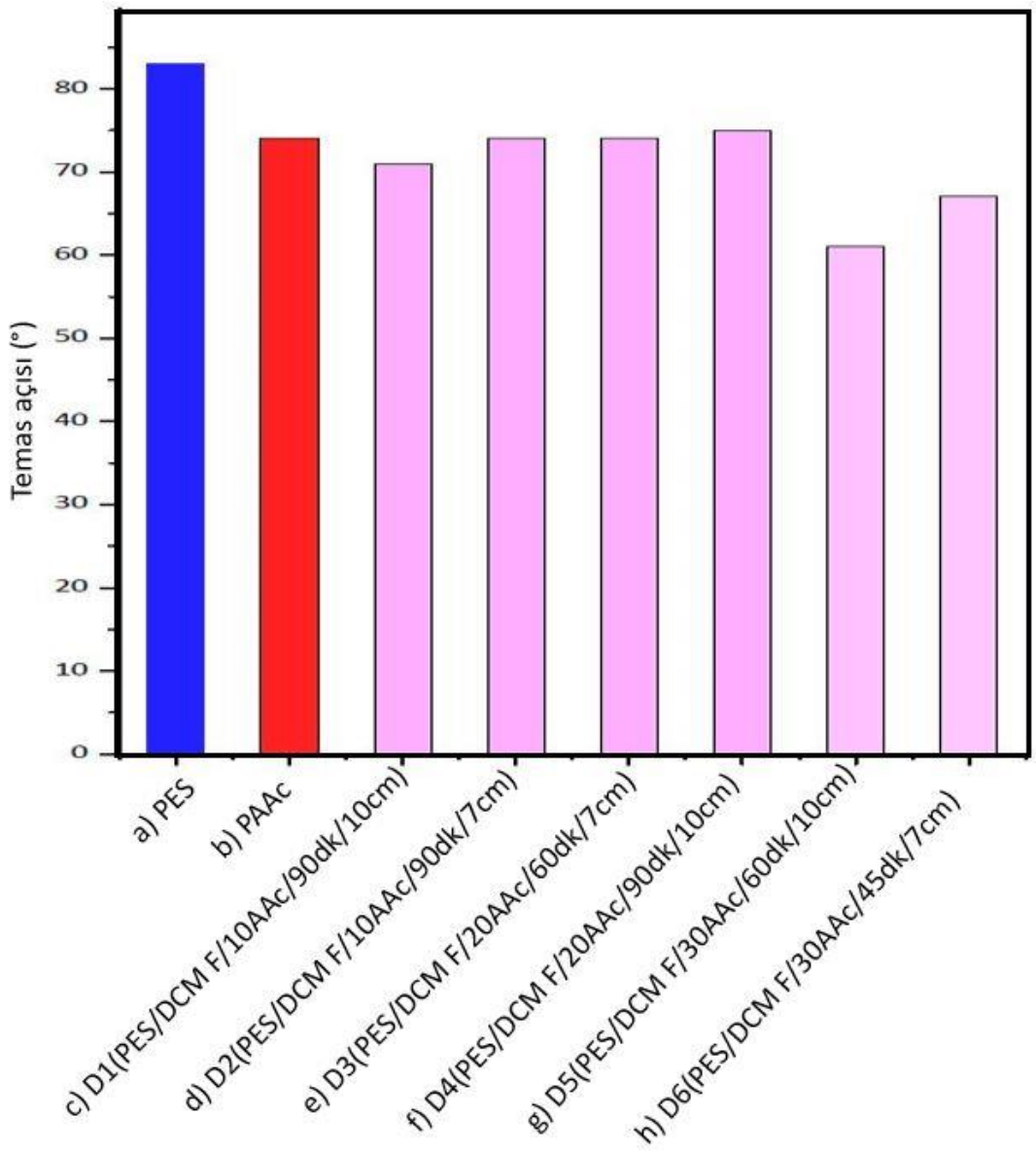
804 ve 910	cm^{-1}	-O-H ve -C-H bükülme titreşimi
1152	cm^{-1}	-C-C-C asimetrik gerilme titreşimi
1173	cm^{-1}	-C-C gerilme titreşimi
1248	cm^{-1}	-C-O gerilme titreşimi
1405	cm^{-1}	$-COO^-$ simetrik gerilme titreşimi
1458	cm^{-1}	Asimetrik CH_2 gerilme
1727	cm^{-1}	-C=O gerilme titreşimi
3600-3400	cm^{-1}	OH ve C=O etkileşim

PHEMA FTIR spektrumuna ait pikler;

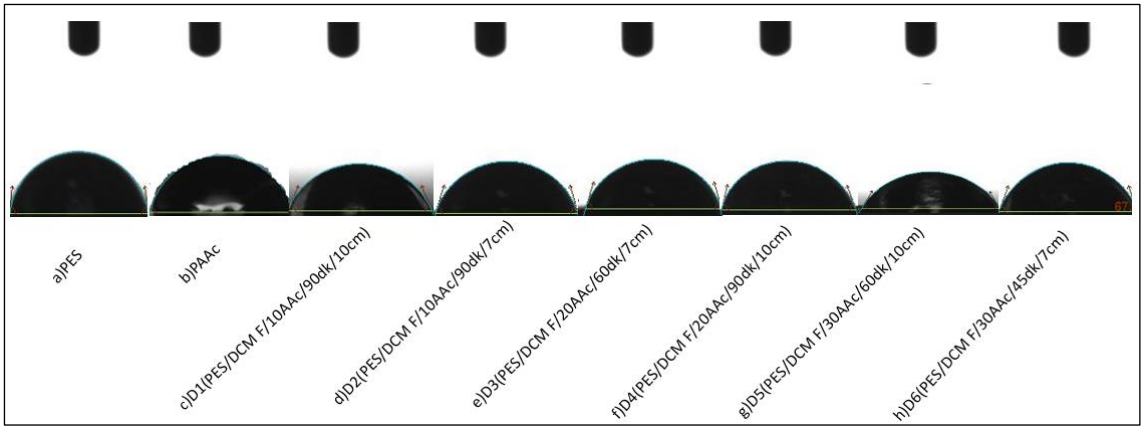
1053-1073	cm^{-1}	-C-C=O gerilme titreşimi
1379-1404	cm^{-1}	-CH_2 grubu gerilme titreşimi
1721	cm^{-1}	-C=O grubu
2918	cm^{-1}	-C=O ve CH_3 grubu
2940-2950	cm^{-1}	-CH_2 grupları titreşimi
3000-3600	cm^{-1}	-OH grubu

4.1.4. Temas Açısı Analizleri

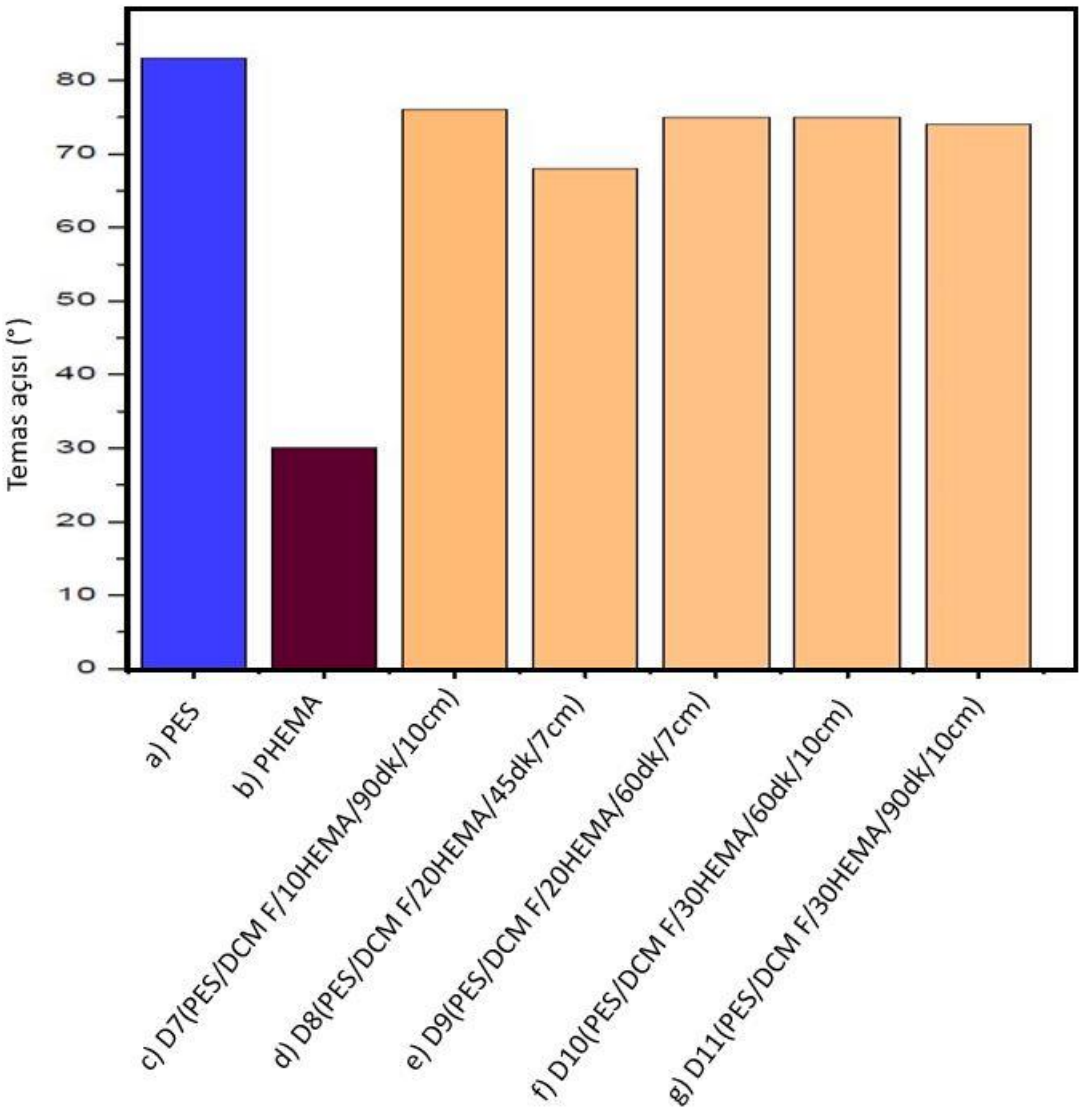
UV ile PES/DCM film yüzeylerine yapılan aşılamalar sonucu elde edilen aşılanmış yapıların temas açısı ölçüm sonuçları **Çizelge 4.1**'de verilmiştir. Modifikasyon öncesi PES yüzeyinin temas açısı 83° ölçülürken **(Çizelge 4.1, Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9),** AAc ve HEMA'nın UV ile PES filmine aşılanması sonucunda yüzeye aşılanan PAAc ve PHEMA, hidrofilik yapılarından dolayı PES yüzeyini daha hidrofilik hale getirerek temas açısı ölçümlerini düşürmüşlerdir. **Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'**de PAAc aşılanmış PES film yüzeylerinde temas açısının düştüğü görülmektedir. Temas açısının en düşük olduğu yapı D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm)'dir. Hidrofilik yapı arttığı için temas açısı düşmüş ve suyun zamanla yayılmasıda artmaktadır. **Şekil 4.8** ve **Şekil 4.9'**da PHEMA aşılanmış PES film yüzeylerinde temas açısının düştüğü görülmektedir. Temas açısının en düşük olduğu yapı D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm)'dir. Yani temas açısı yapıda hidrofilik gruplar arttığı için düşmüştür.



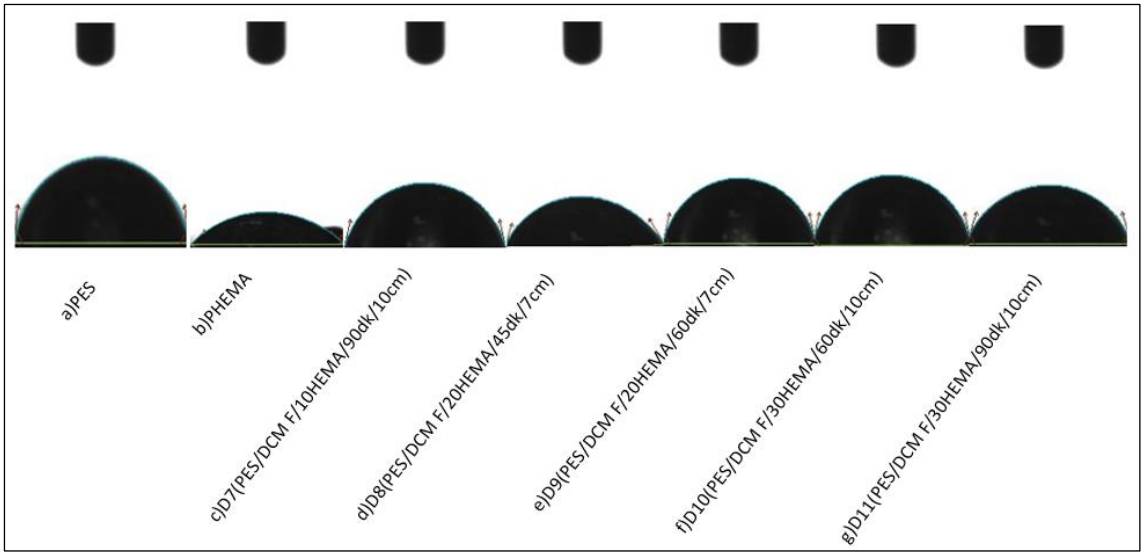
Şekil 4.6. Yüzeylerin temas açıları. a)PES/DCM F, b)PAAc, c)D1(PES/DCM F/10AAc/90dk/10cm), d)D2(PES/DCM F/10AAc/90dk/7cm), e)D3(PES/DCM F/20AAc/60dk/7cm), f)D4(PES/DCM F/20AAc/90dk/10cm9, g)D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm), h)D6(PES/DCM F/30AAc/45dk/7cm).



Şekil 4.7. Yüzeylerin su ile temas açısı değerleri. a)PES/DCM F, b)PAAc, c)D1(PES/DCM F/10AAc/90dk/10cm), d)D2(PES/DCM F/10AAc/90dk/7cm), e)D3(PES/DCM F/20AAc/60dk/7cm), f)D4(PES/DCM F/20AAc/90dk/10cm), g)D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm), h)D6(PES/DCM F/30AAc/45dk/7cm).



Şekil 4.8. Yüzeylerin temas açıları. a)PES/DCM F, b)PHEMA, c)D7(PES/DCM F/10HEMA/90dk/10cm), d)D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm), e)D9(PES/DCM F/20HEMA/60dk/7cm), f)D10(PES/DCM F/30HEMA/60dk/10cm), g)D11(PES/DCM F/30HEMA/90dk/10cm).



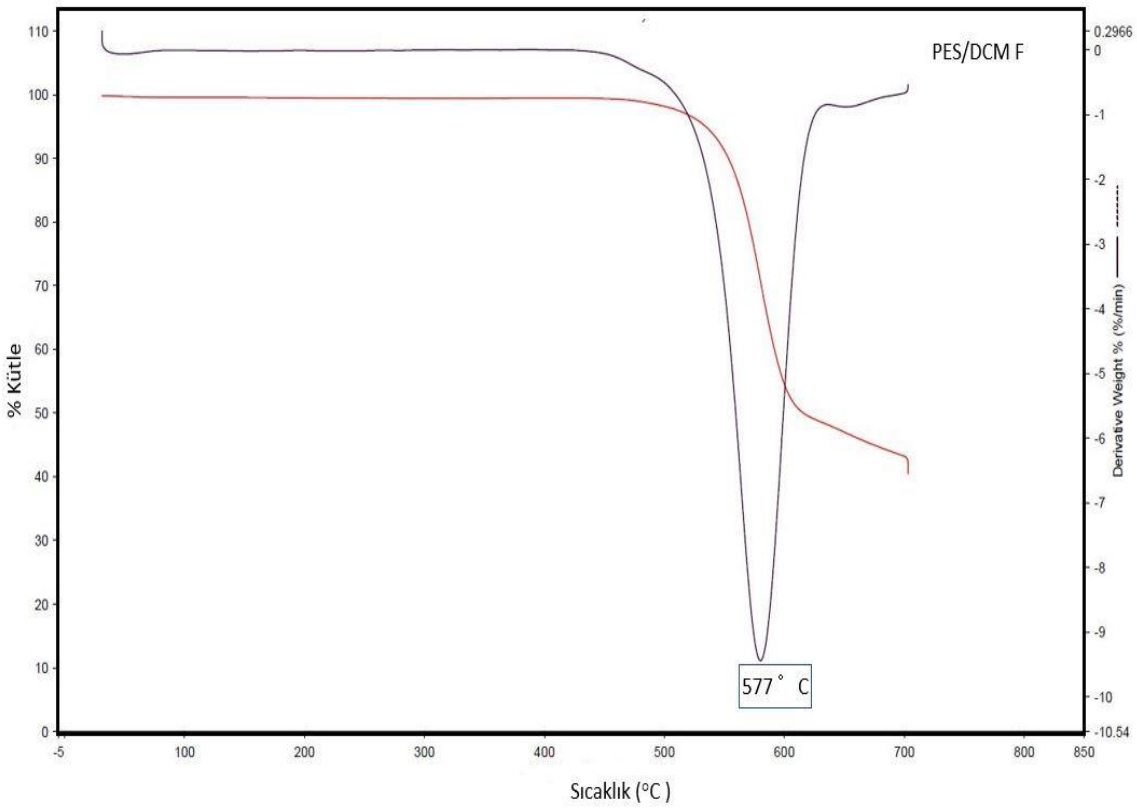
Şekil 4.9. Yüzeylerin su ile temas açısı değerleri a)PES/DCM F, b)PHEMA, c)D7(PES/DCM F/10HEMA/90dk/10cm), d)D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm), e) D9(PES/DCM F/20HEMA/60dk/7cm), f)D10(PES/DCM F/30HEMA/60dk/10cm), g)D11(PES/DCM F/30HEMA/90dk/10cm).

4.1.5. TGA/DTG Analizleri

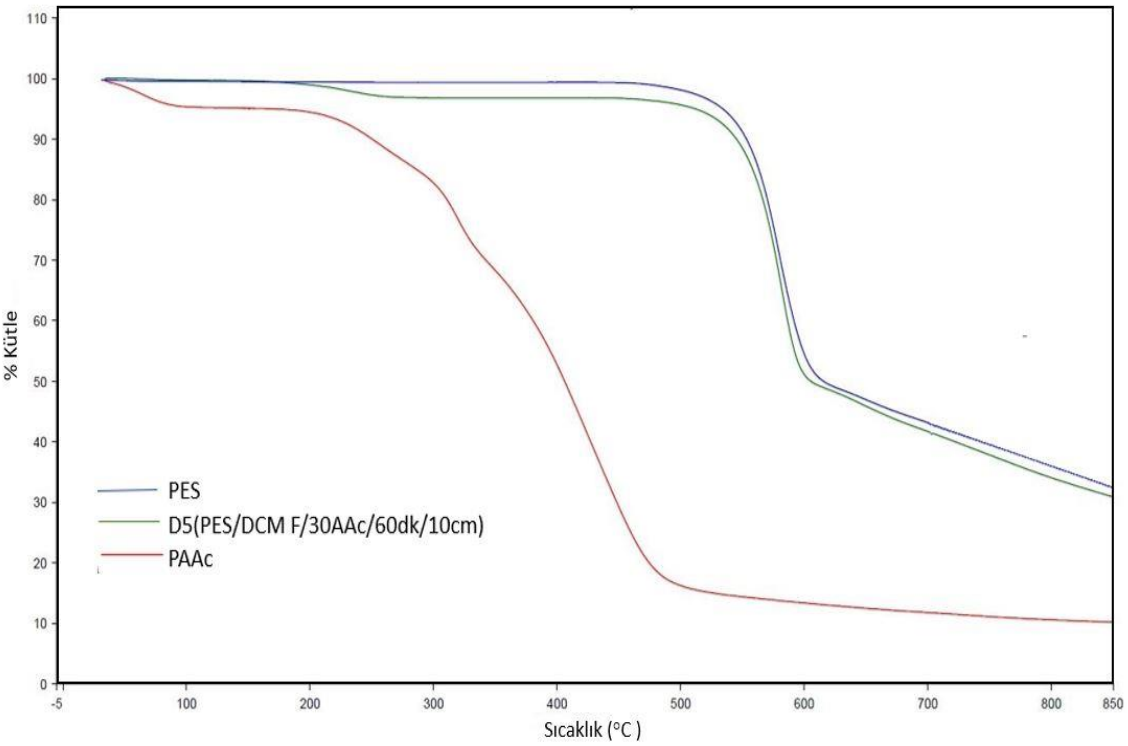
Polimer filmlerinin ve aşılanmış polimer film ve yapılarının ısısal kararlılıklarını inceleyebilmek için termogravimetrik analiz yapılmış ve ısısal bozunma eğrileri (TGA) termogramlar ile türev eğrileri (DTG) elde edilmiştir. Modifikasyon yapılmamış PES TGA/DTG sonucunda polimerin ısıl bozunma sıcaklığı yaklaşık 500°C'de başlamaktadır. Maksimum bozunma sıcaklığı 577°C'dir. Azot atmosferindeki TGA analizi ile %40 olarak kalan miktar, PES polimerinde buluanan sülfon gruplarından ve aromatik halkadaki 700°C'de kömürleşerek kalan yapıdan kaynaklıdır **(Şekil 4.10)** [147]. Tüm aşılama sonuçları içerisinden aşılama veriminin en yüksek ve temas açısının en düşük olduğu AAc aşılanmış D5 ve HEMA aşılanmış D8 yapıları için TGA/DTG analizi yapılmıştır. **Şekil 4.11**'de PES/DCM film, PAAc ve D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm) örnekleri için termogramlar karşılaştırıldığında PAAc aşılanmış PES için maksimum bozunma sıcaklığının 588°C olduğu ve 700°C'de bozunmadan geriye kalan madde miktarının %30 olduğu görülmektedir. PAAc için Tmax, iki basamaklı bozunmaya uğrayan ve bu bozunma sıcaklıklarının 316°C ve 438°C'dir. Maksimum bozunma sıcaklığının 316°C olması nedeniyle, D5 yapısının ısıl kararlılığı PAAc'ninkinden oldukça yüksek olup PES/DCM F ve PAAc'nin maksimum bozunma

sıcaklıkları arasındadır. **Şekil 4.12**'de ise PES/DCM filmi, PAAc ve PAAc farklı örneklerin ısıl bozunmalarına ait termogramlar verilmiştir. PAAc aşılanmış örneklerin maksimum bozunma sıcaklıklarının PES/DCM film ile PAAc'nin arasında olduğu tespit edilmiş olup, bu da yapıya PAAc'nin katıldığını göstermektedir.

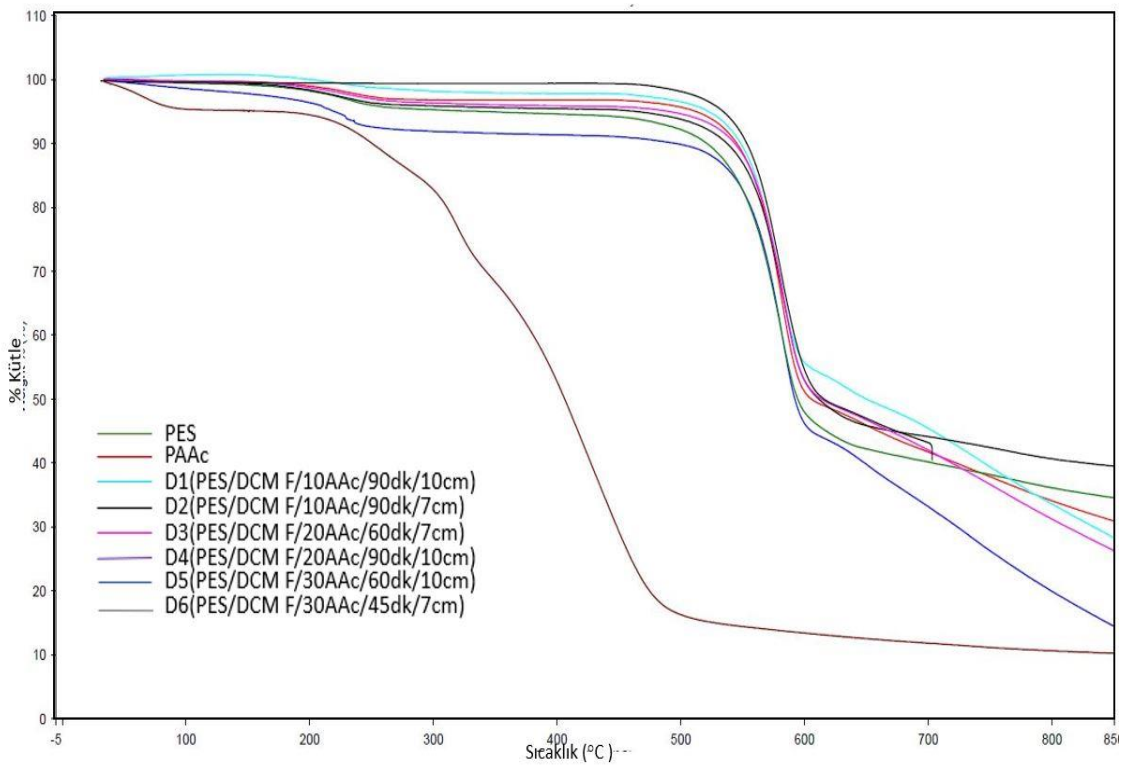
PES/DCM filmi ve PHEMA (Tmax: 390°C) ve PHEMA aşılanmış ve D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm) yapısının ısıl kararlılıkları **Şekil 4.13**'de verilmiştir. PHEMA'nın PES/DCM filmine aşılandığı bu yapı için Tmax: 583°C olup PHEMA'dan çok daha yüksek olup ısıl kararlılığı PES polimerine çok yakındır. Ancak PHEMA aşılanmış yapı iki basamaklı ısıl bozunmaya uğramaktadır. İlk basamaktaki bozunma ağırlıklı olarak aşılı PHEMA'dan kaynaklanmaktadır. **Şekil 4.14**'te ise PES/DCM filmi, PHEMA ve PHEMA aşılanmış farklı örneklerin ısıl bozunmalarına ait termogramlardan, PHEMA aşılanmış örneklerin ısıl kararlılıklarının PES polimerine daha yakın fakat iki polimerin ısıl kararlılıklarının arasında olduğu tespit edilmiştir.



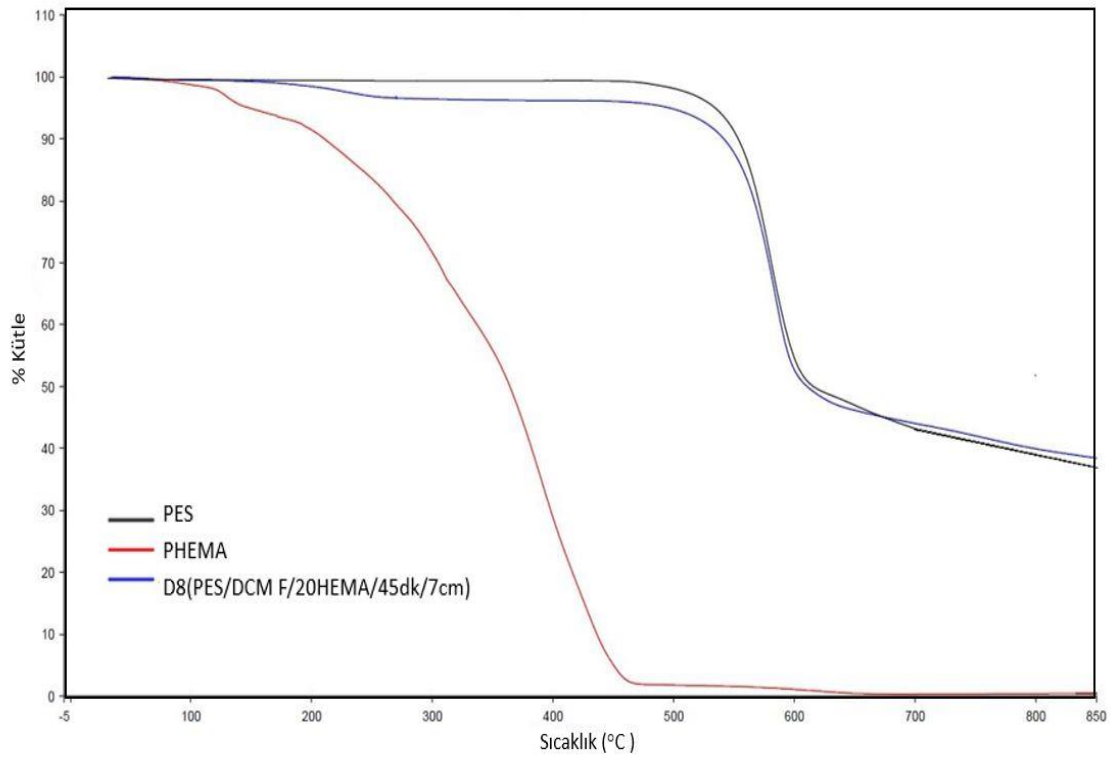
Şekil 4.10. PES/DCM F'ye e ait TGA/DTG termogram ve türevi.



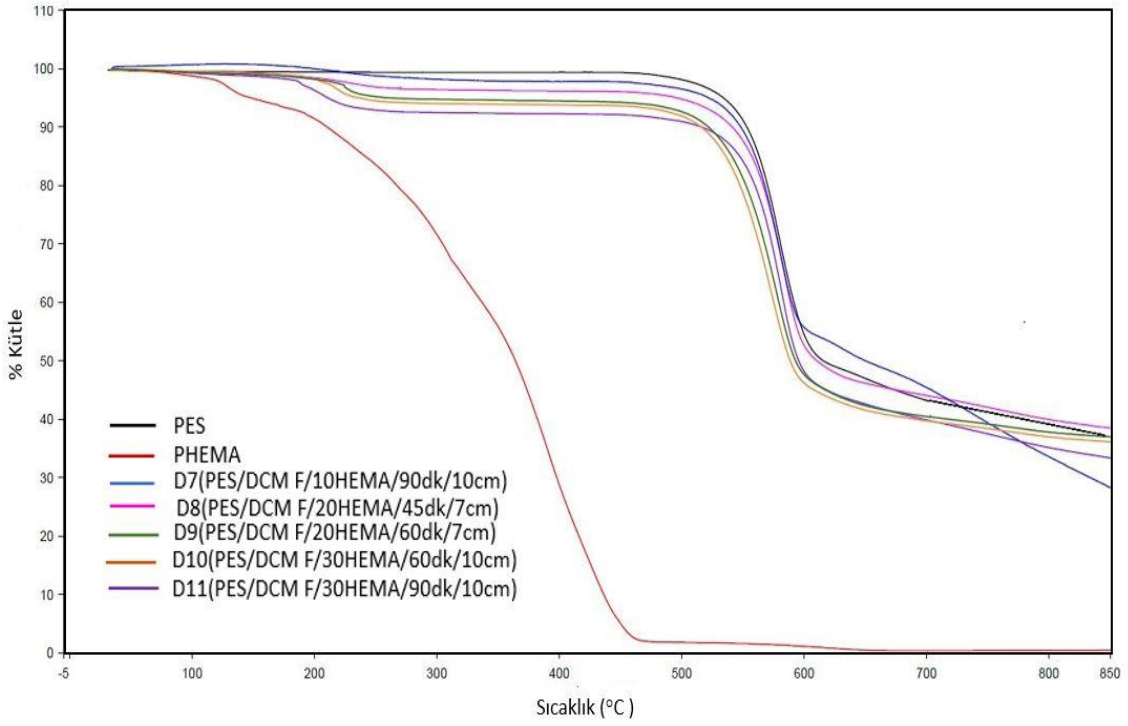
Şekil 4.11. PES/DCM F (mavi), D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm) (yeşil), PAAc'ye (kırmızı) ait termogramlar.



Şekil 4.12. PES/DCM F, PAAc ve PAAc aşılanmış farklı örneklerin termogramları.



Şekil 4.13. PES/DCM F (siyah), D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm) (mavi), PHEMA'(kırmızı) ya ait termogramlar.



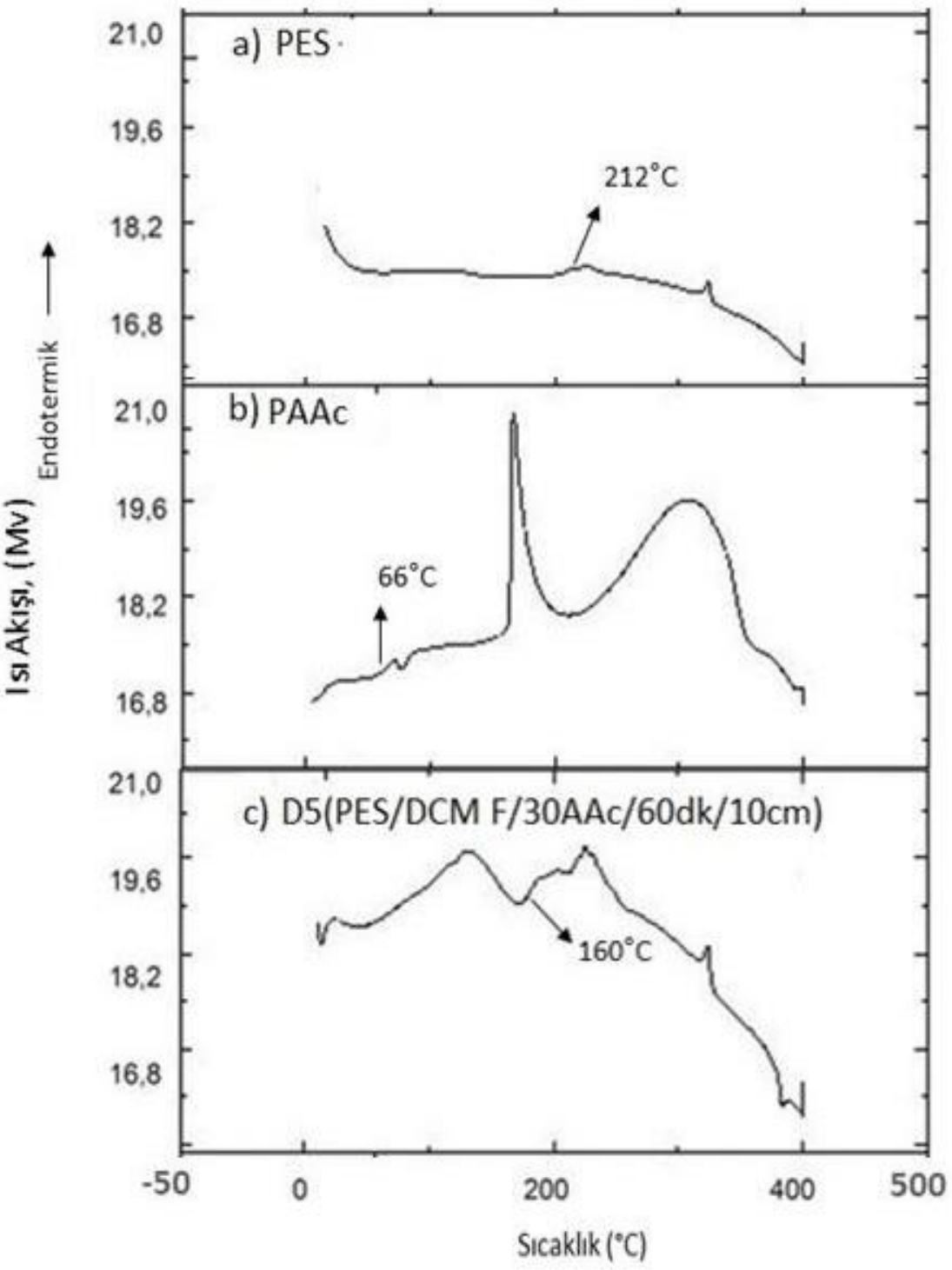
Şekil 4.14. PES/DCM F, PHEMA ve PHEMA aşılanmış farklı örneklerin termogramları.

4.1.6. DSC Analizleri

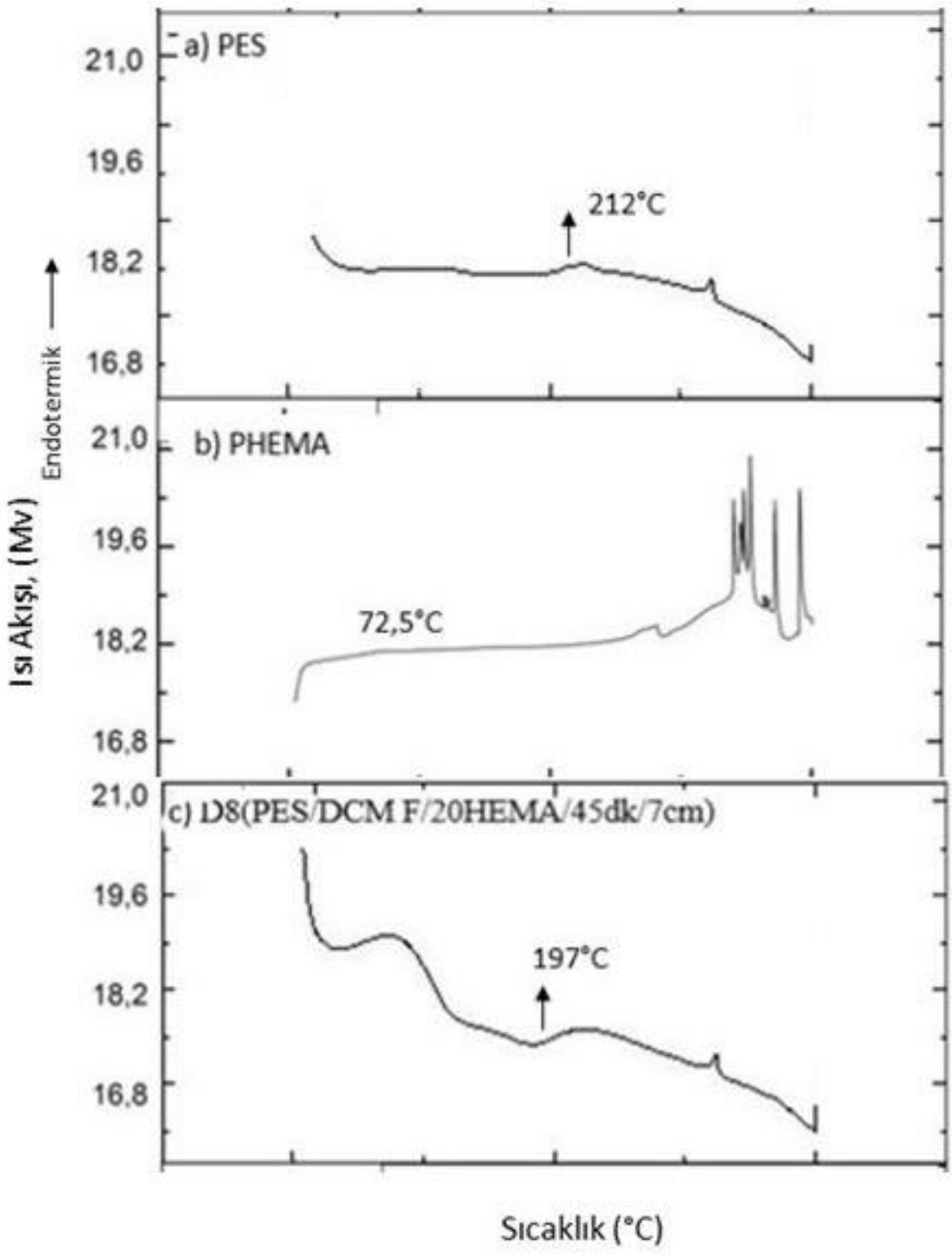
DSC kontrollü bir sıcaklık programı ile bir numuneye giren veya çıkan ısı akışını ölçen ısıl analiz tekniğidir. Polimerin DSC termogramını yorumlamak, sıcaklık arttıkça veya azaldıkça meydana gelen ısı akışı veya entalpideki değişikliklerin analiz edilmesini içerir. Polimerlerin DSC termogramlarından camsı geçiş sıcaklığı (Tg), erime sıcaklığı (Tm), kristallenme sıcaklığı (Tc), bozunma/ayrışma sıcaklıkları bulunabilir. PES, PAAc, PHEMA ve modifiye olan yüzeyler ((D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm), D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm)), PES/NMP/GO nanokompozit malzemelerinin (D12, D13) DSC analizleri 0°C'den 400°C'ye 10 °C/dakika ısıtma hızıyla, 20 mL/dakika akış hızındaki azot atmosferinde yapılmıştır.

Tg polimerlerin esnekliği ve kırılganlığı hakkında bilgi sağlayan önemli bir parametredir, Tg aralığında polimerler camsı veya kırılgan bir durumdan daha esnek bir duruma geçiş yapmaktadırlar. PES 200-235°C aralığında yüksek Tg'ye sahip olmasından dolayı yüksek ısıl kararlılık, kimyasal direnç ve mekanik özelliklere sahip yüksek performanslı mühendislik termoplastiği olarak kullanılmaktadır. Düşük ısıl kararlılığa sahip polimerlerin ısıl özelliklerinin arttırılması amaçlı yüksek Tg'ye sahip PES bu polimerlere ilave edilmektedir. PAAc (85-127°C) ve PHEMA'ya (84-120°C) ait literatürde farklı şekillerde verilen birçok Tg değeri bulunmaktadır. PES, PAAc ve PHEMA'nın Tg değerleri moleküler ağırlık, nötralizasyon derecesi, polimerizasyon, deney koşullarına göre değişim göstermektedir [163-168].

Şekil 4.15'de PES, PAAc, D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm) ve **Şekil 4.16**'da PES, PHEMA, D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm) yapılarına ait DSC eğrileri verilmiştir. Camsı geçiş sıcaklıkları PES için 212°C, PAAc için 66°C, PHEMA için 72,5°C'tır. PAAc aşılanmış D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm) (% aşılama verimi: 6.04) ve PHEMA aşılanmış D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm) (% aşılama verimi: 7,12) için camsı geçiş sıcaklıkları 160°C ve 197°C'dir. D5 için Tg değeri PAAc ve PES Tg değerleri arasında, D8 için Tg değeri ise PHEMA ve PES'in Tg değerleri arasındadır ve yeni aşılanmış yapıların oluştuğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.15. a) PES, b) PAAc, c) D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm) yapılarına ait DSC eğrileri.

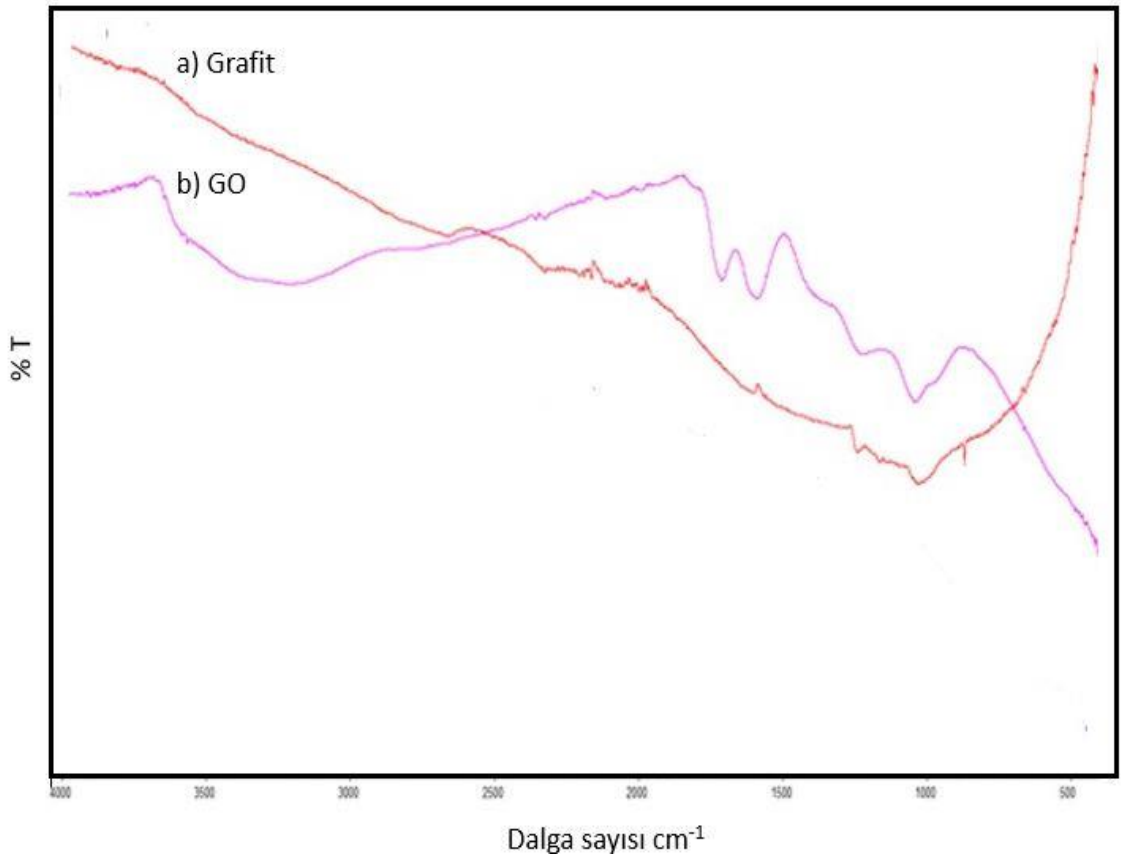


Şekil 4.16. a) PES, b) PHEMA, c) D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm) yapılarına ait DSC eğrileri.

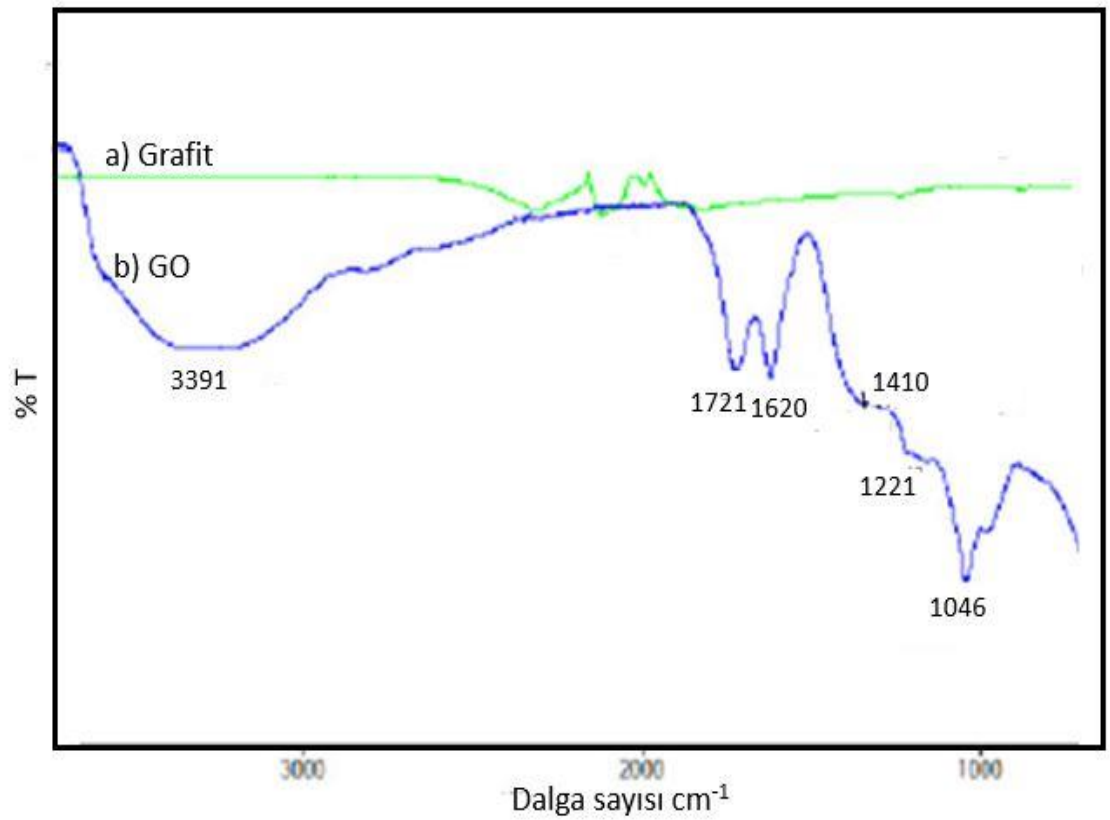
4.2. GO Karakterizasyonları

4.2.1. FTIR Analizleri

Şekil 4.17'de GO ve grafit örneklerine ait FTIR sonuçları verilmiştir. GO numunesine ait FTIR spektrumunda literatür ile uyumlu olarak 3000-3700 cm^{-1} arası hidroksil bağı, 1713 cm^{-1}'de karbonil bağı, 1613 cm^{-1}'de aromatik -C=C bağı, 1215 cm^{-1}'de epoksi bağı ve 1042 cm^{-1}'de alkoksi bağı (C-O) olduğu görülmektedir [147-150]. **Şekil 4.18**'de ticari olarak satın alınan nanotozların FTIR Hazarfen ölçümleri ayrıca referans olması adına verilmiştir.



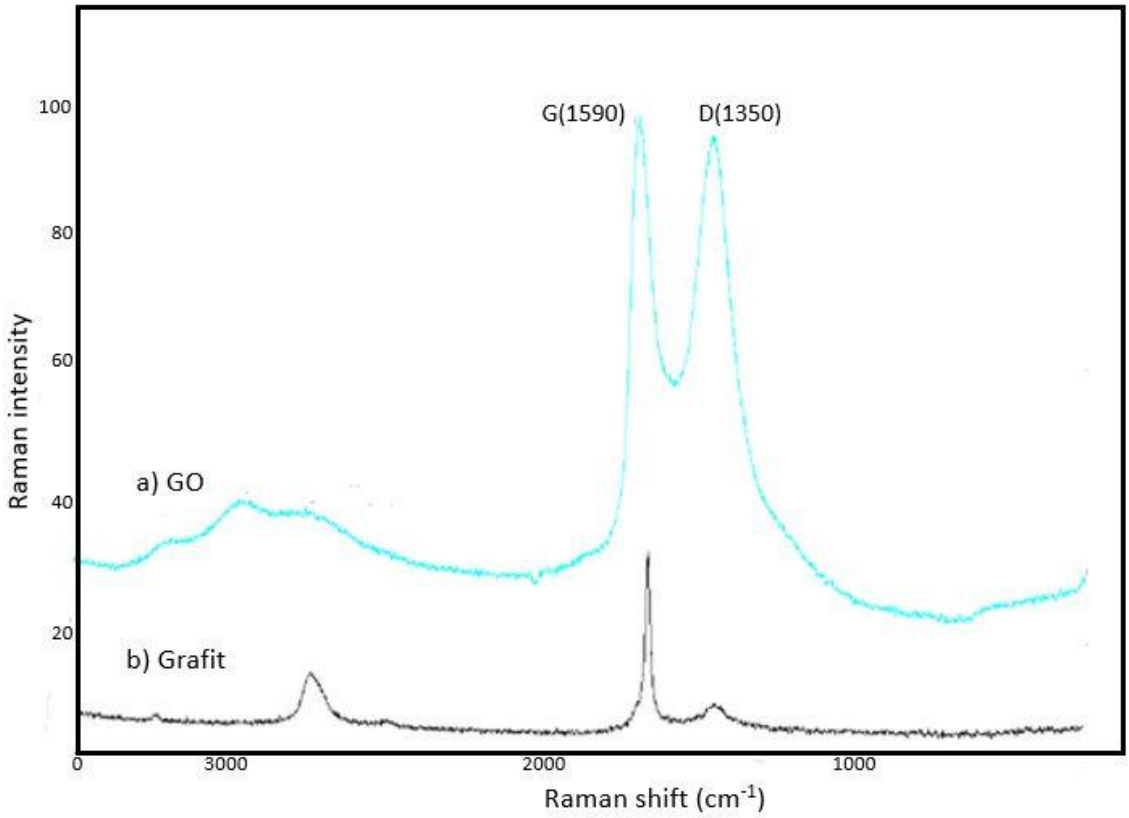
Şekil 4.17. a) Grafit, b) GO'ya ait FTIR spektrumları.



Şekil 4.18. FTIR spektrumları (Hazarfen) a) Grafit, b) GO.

4.2.2. Raman Analizleri

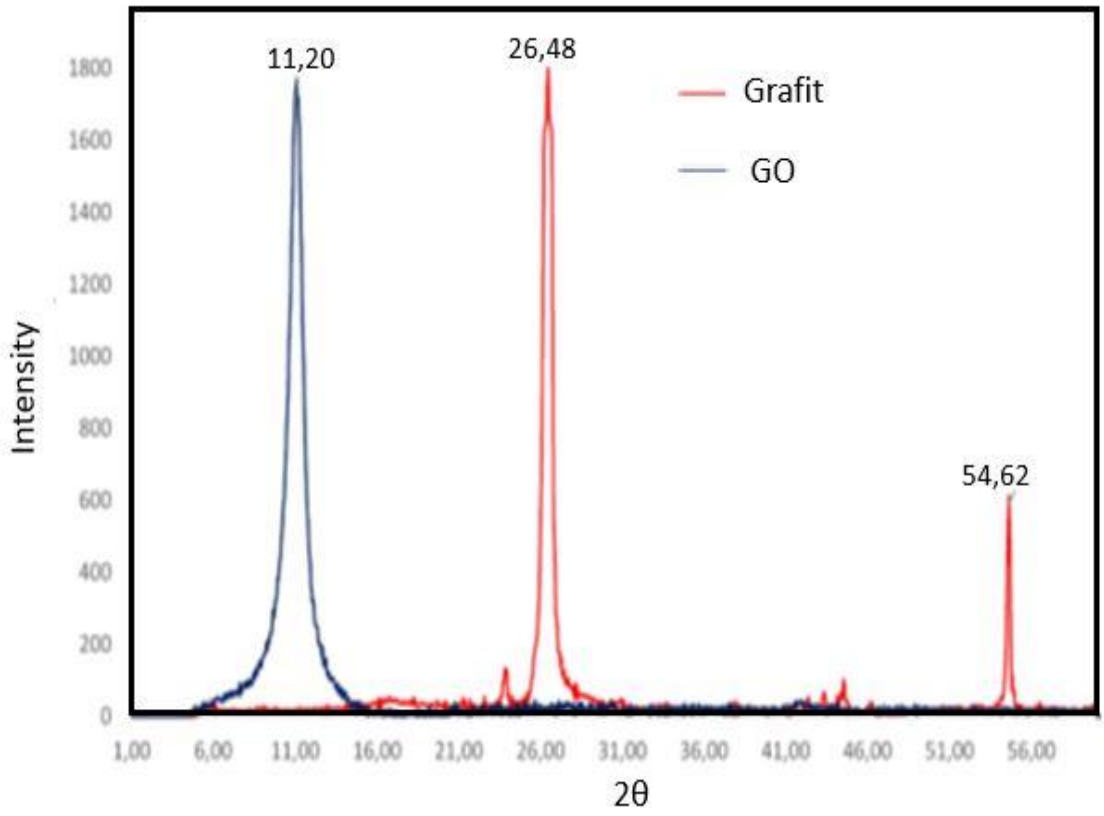
Raman ve FTIR spektroskopileri birbirini destekleyen iki yöntemdir. Raman spektrumunda bazı bağlanmalara ait pikler belirgin gözlenirken FTIR'da Raman spektrumunda belirgin olmayan pikler gözlenebilir. Karbon yapılı malzemelerin kristal yapı ve elektronik özelliklerinin incelenmesinde Raman spektroskopisi kullanılmaktadır. Raman spektrumunda G (sp^2) bandı düzenli/aromatik yapıları ifade ederken D (sp^3) bandı ise karbon yapının düzensizliklerini, amorf yapıları ve oksidasyon sonucunda bozulan yapıları göstermektedir. **Şekil 4.19**'da GO'ya ait D piki 1350 cm^{-1} ve G piki 1590 cm^{-1}'de görülmektedir.



Şekil 4.19. Raman spektrumları (Hazarfen) a) GO, b) Grafit.

4.2.3. XRD Analizleri

XRD analizi GO tabakaları arasındaki değişikliği ve kristal özellikleri inceleme amacıyla kullanılmıştır. XRD analizi sonucunda grafit 2θ=26,48°'de keskin karakteristik pik verirken, GO 2θ=9-11° aralığında **(Şekil 4.20)** pik vermiştir.



Şekil 4.20. XRD spektrumları (Hazarfen), GO (mavi), grafit (kırmızı).

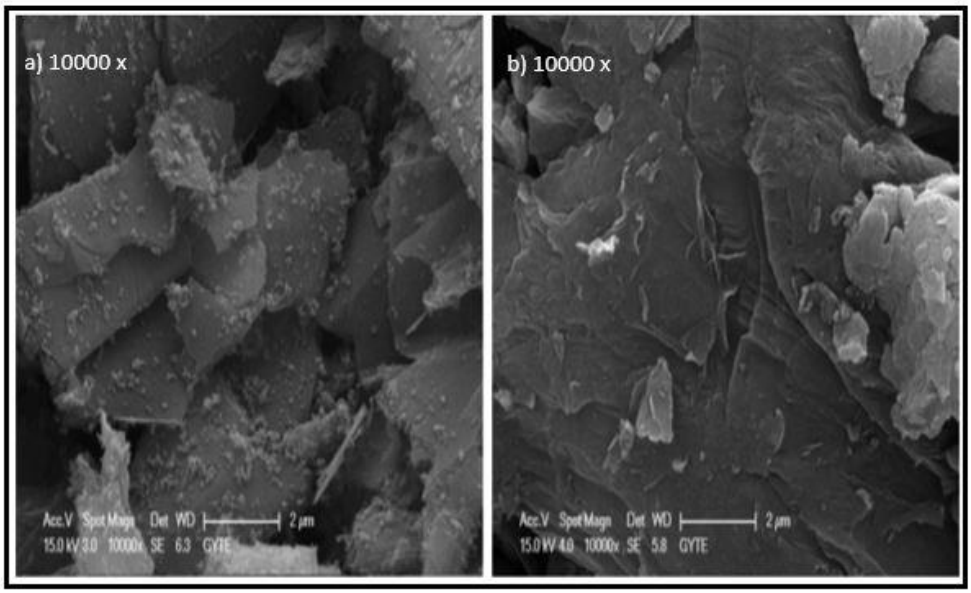
4.2.4. SEM/EDS Analizleri

SEM görüntülerinden elde edilen grafit ve GO'nun morfolojik görünümleri **Şekil 4.21**'de verilmiştir. EDS sonuçları ise **Şekil 4.22'**de verilmiştir.

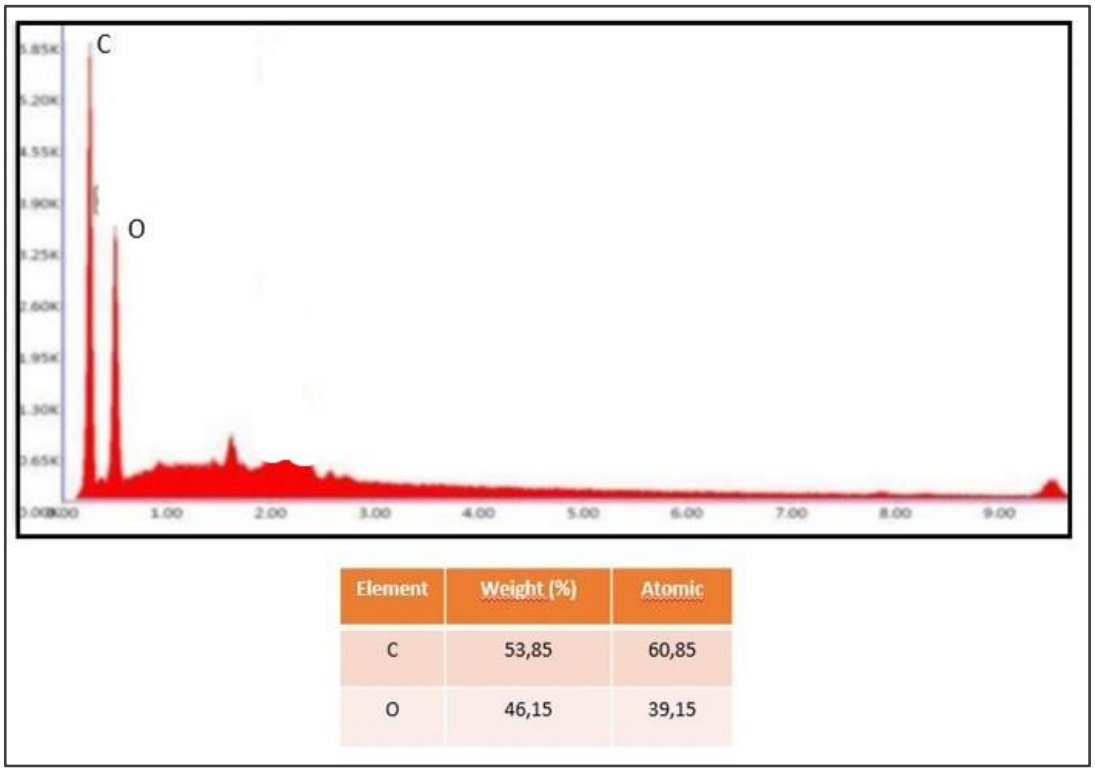
4.2.5. TGA Analizleri

TGA analizleri 20 mL/dakika akış hızındaki azot atmosferinde, 30°C-850°C sıcaklık aralığında, ısıtma hızı 20ºC/dakika belirlenerek yapılmıştır ve analiz sonucunda GO, yapısında bulunan oksijenden dolayı 100°C'nin altında bozunmaya başlamaktadır ve asıl büyük kütle kaybı, muhtemelen kararsız oksijen içeren fonksiyonel grupların CO, CO_2 ve buharlaşabilen türler nedeniyle 200°C'de meydana gelir (**Şekil 4.23)**. GO için iki basamaklı bozunmanın 238°C ve 729°C'de olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, GO'nun ısıl bozunmasına, malzemenin hızlı ısıl genleşmesiyle sonuçlanan kuvvetli bir gaz

salınımı eşlik edebilir. Bu, hem büyük bir hacim genişlemesi hem de büyük bir kütle kaybı ile kendini belli eder..

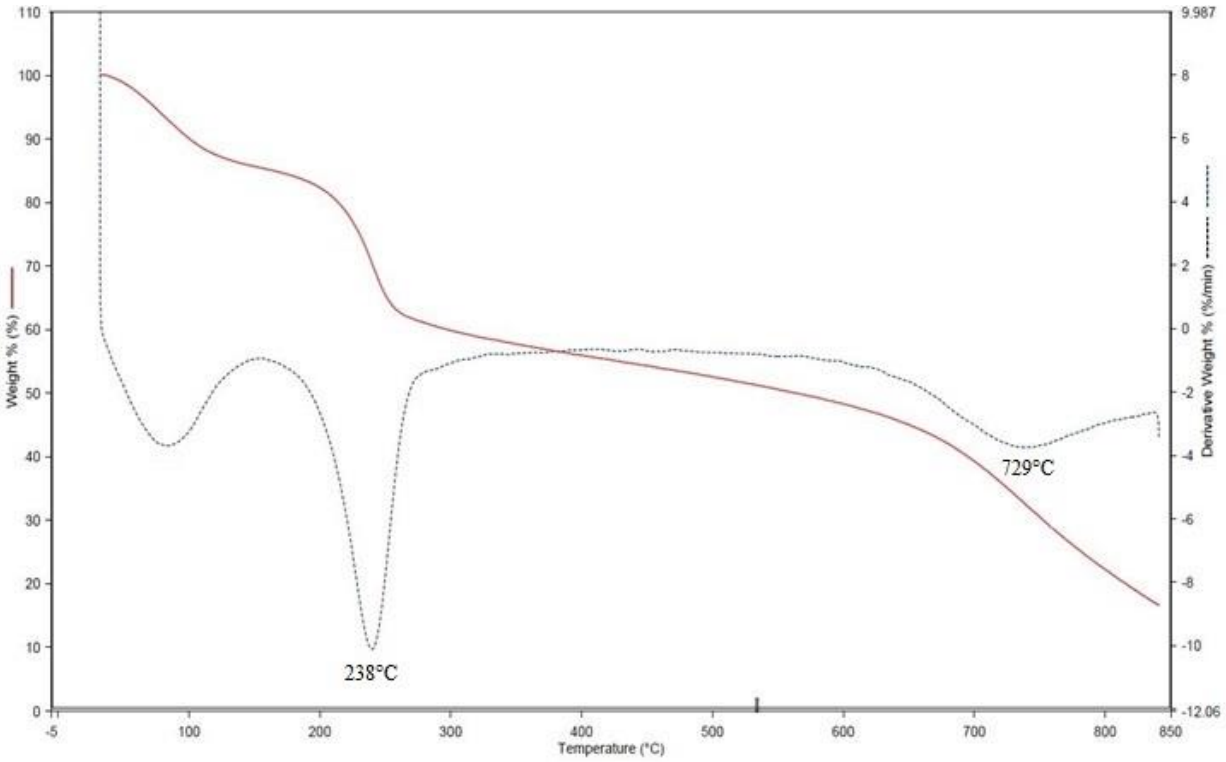


Şekil 4.21. a)Grafit, b)GO'ya ait SEM görüntüleri (Hazarfen).



Element	Weight (%)	Atomic
C	53,85	60,85
O	46,15	39,15

Şekil 4.22. GO'ya ait EDX analizi sonuçları (Hazarfen).



Şekil 4.23. GO'ya ait termogram.

4.3. PES/NMP/GO Nanokompozit Filmlerin Karakterizasyonu

PES/DCM/GO nanokompozitleri için DCM çözücüsü ile hazırlanan DCM/GO dispersiyonu ile sonikasyondan sonra oluşturulan filmler homojen ve düzgün olmamıştır. DCM/GO dispersiyonunun tam sağlanamaması nedeniyle GO aglomerasyonunun dispersiyon içerisinde fazla olduğunu ve bunun da sonuçları etkilediğini söyleyebiliriz. Ayrıca ultrasonikasyon sırasında PES/DCM etkileşimi sonrası tam bir çözünme olmamıştır. Bu sebeple PES için diğer bir çözücü olan NMP kullanılmıştır. NMP ile yapılan PES filmlerinin daha homojen ve ayrıca yine hazırlanan NMP/GO dispersiyonunun çok daha kararlı olduğu, dispersiyonun içerisindeki aglomerasyonun olmadığı gözlenmiştir. Ultrasonikasyon sırasında PES/NMP etkileşimi sonrası çözelti beklenildiği gibi homojen ve berrak şekilde oluşmuştur. Çözeltiden ultrasonikasyon ile polimer nanokompozitlerinin yapılmasında çözücü seçimi çok önemlidir, homojen kompozit malzeme elde edilmesinde sonuçları doğrudan etkilemektedir.

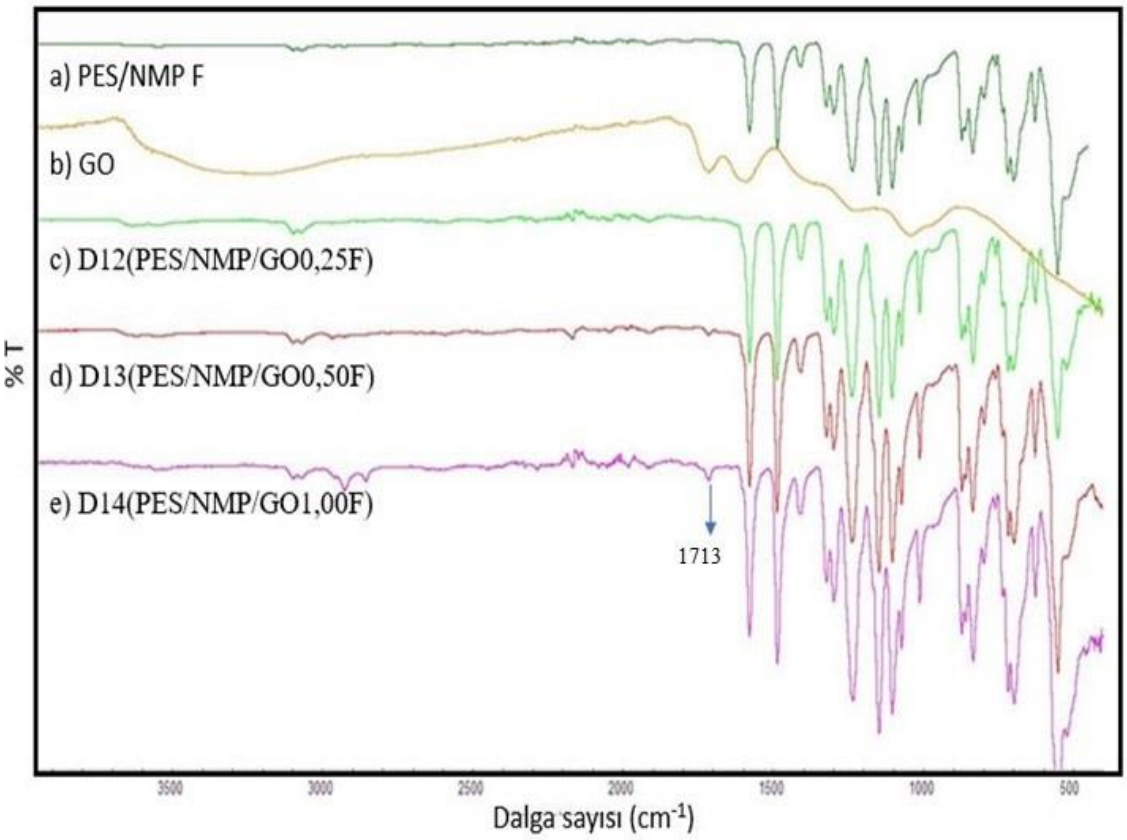
Kompozit malzemeler oluşturulurken PES/DCM çözelti sisteminin, PES/NMP çözelti sistemi ultrasonikasyon sisteminden daha olumsuz etkilendiği, polimer kimyasal yapısının bozulabileceği denemeler sırasında gözlenmiştir. Tüm bu değerlendirmeler neticesinde çalışmanın ilerleyen sürecinde sonuçların doğruluğunun tam olarak sağlanabilmesi adına **Çizelge 3.4**'de verilen NMP/GO dispersiyon sistemi ile hazırlanmış olan NC4, NC5, NC6 nanokompozitleri ile deneyler yapılmıştır. Çalışmada PES/NMP/GO nanokompozitleri için kodlama ve yeni isimlendirmeler **Çizelge 3.4'**de verilmiştir. **Şekil 4.24**'de PES/DCM film ve PES/DCM/GO film ile PES/NMP film ve PES/NMP/GO film sistemleri olan D12(PES/NMP/GO 0,25F), D13(PES/NMP/GO 0,50F), D14(PES/NMP/GO 1,00F) yapılarına ait görüntüler verilmiştir.



Şekil 4.24. DCM ve NMP ile yapılan PES film görüntüleri.

4.3.1. PES/NMP/GO Nanokompozit Malzemelerinin FTIR Analizleri

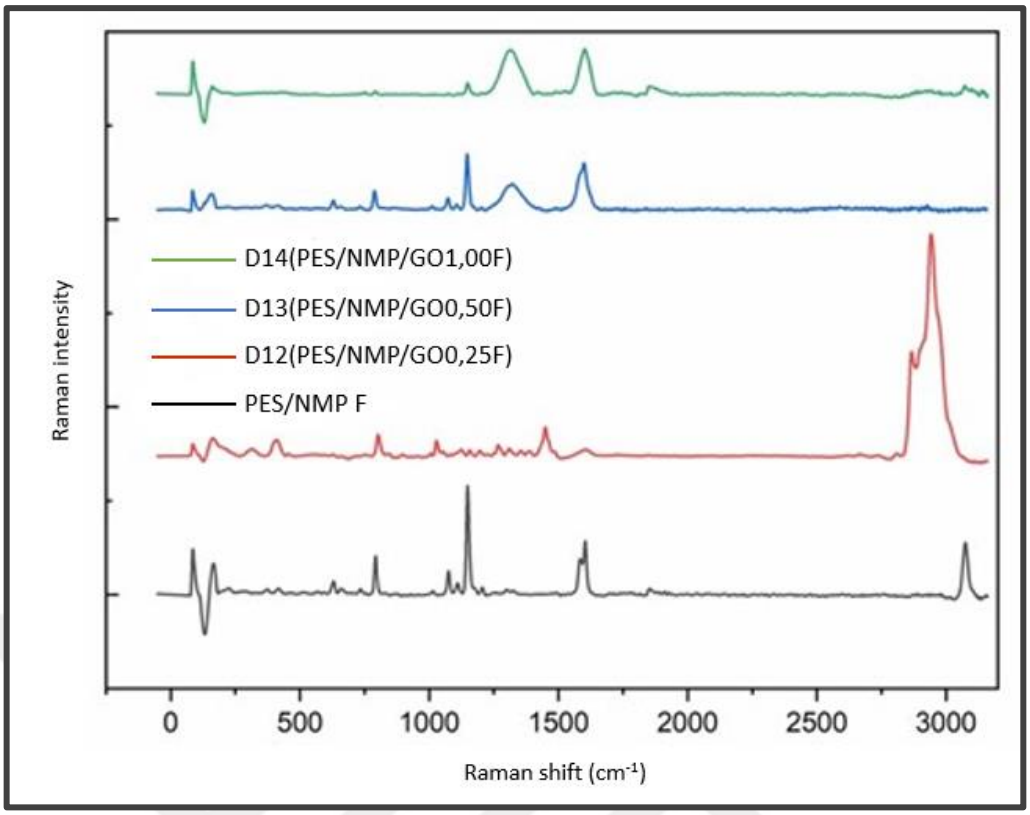
PES'in FTIR spektrumunda 1713 cm^{-1} **(Şekil 4.25)** absorpsiyon piki görülmezken, GO ile PES/NMP'nin oluşturduğu kompozit malzemede yapıya GO'nun girmesiyle 1713 cm^{-1}'de karbonil piki D12, D13, D14 olarak verilen üç PES/NMP/GO kompozit yapılarında görülmektedir. D14 yapısında ise %GO katkısının en fazla olmasından dolayı daha yüksek şiddette karbonil piki görülmektedir. Bu sonuç GO'nun PES yapısına başarılı şekilde dahil olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.25. a)PES/NMP F, b)GO, c)D12(PES/NMP/GO0,25F), d)D13(PES/NMP/GO 0,50F), e)D14(PES/NMP/GO1,00F)'ye ait FTIR spektrumları.

4.3.2. PES/NMP/GO Nanokompozit Malzemelerinin Raman Analizi

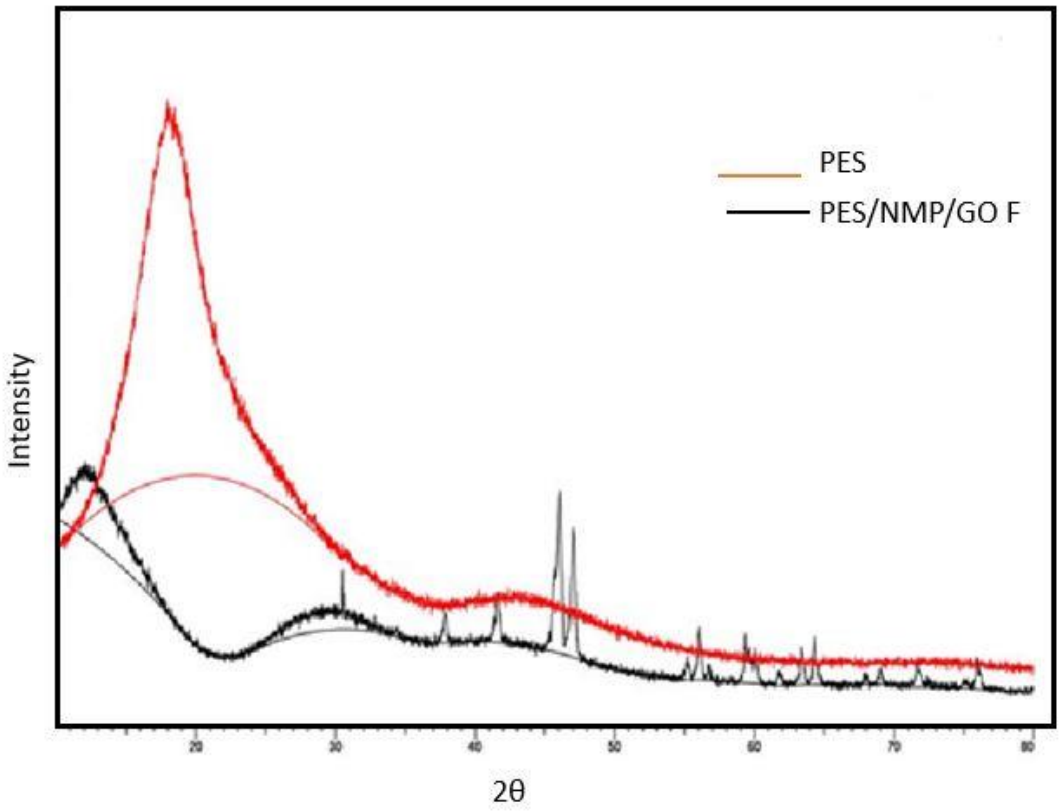
Raman spektrumunda karakteristik pikler 3000-500 cm^{-1} aralığında görülmektedir. **Şekil 4.26'**da PES/NMP filmine ait pikler 1585/1605 cm^{-1} benzen halkasına, 1209 cm^{-1}'deki küçük pik şiddeti C-O-C asimetrik gerilmesine aittir. 1164 cm^{-1}'de bulunan şiddeti yoğun pik PES aromatik yapısını, 1110, 1075, 791 cm^{-1} Raman pikleri C-H gerilmelerini gösterir. **Şekil 4.20**'de GO'ya ait D piki 1350 cm^{-1} ve G piki 1590 cm^{-1}'de görülmektedir. Nanokompozit olan D12, D13, D14 spektrumunda ise yaklaşık 1350 cm^{-1} D bandında görülen pik GO tabakalarının açılarak PES matrisine dahil olduğunu göstermektedir. Başka bir açıdan da, nanokompozit yapısındaki GO yüzdesi %0,25, %0,50 ve %1,00 şeklinde arttıkça, D bandındaki pik şiddetide artmıştır. G piki 1590 cm^{-1}'de görülen pik şiddeti ise D13 ve D14 nanokompozitlerinde GO miktarı az olan D12'ye göre oldukça fazladır, GO yüzdesi arttıkça G pik şiddetide artmıştır [151,152,153].



Şekil 4.26. Raman spektrumları, PES/NMP F (siyah), D12(PES/NMP/GO0,25F) (kırmızı), D13(PES/NMP/GO0,50F) (mavi), D14(PES/NMP/GO1,00 F) (yeşil).

4.3.3. PES/NMP/GO Nanokompozit Yapılarının XRD Analizi

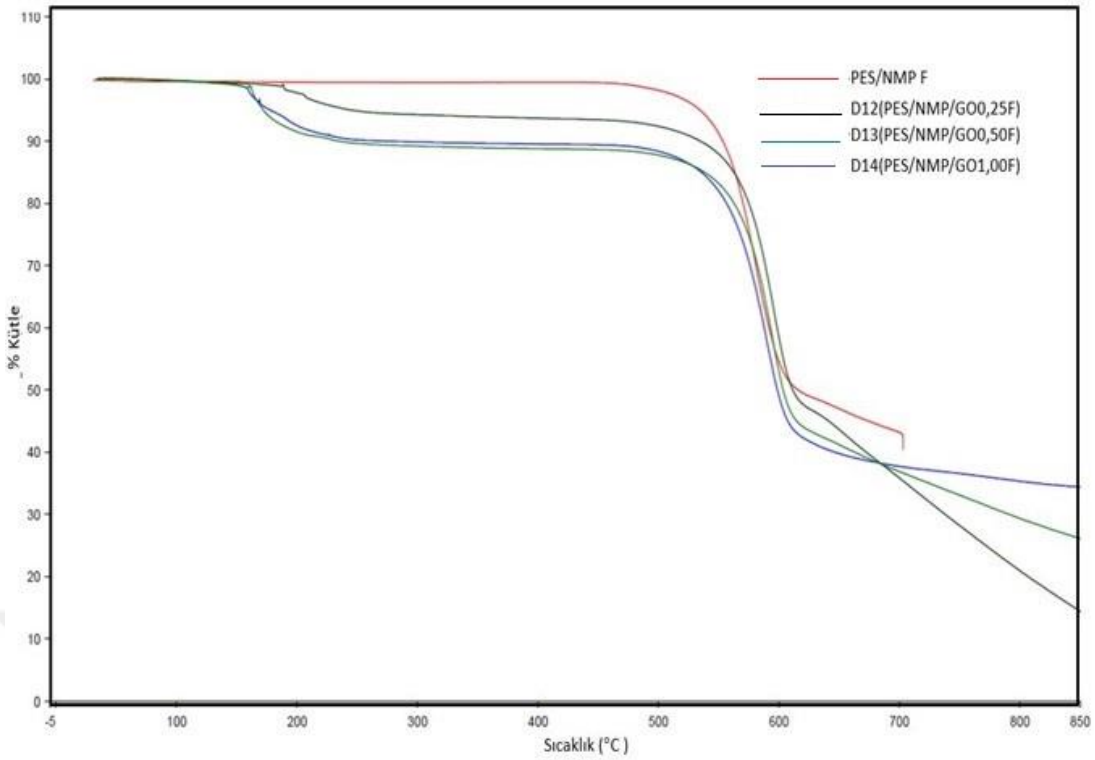
PES, XRD diyagramında (**Şekil 4.27)** 2θ=19-20° tek kristal karakteristik pik gösterirken, nanokompozit malzemede GO'nun karakteristik piki 2θ=9-11° olarak görülmektedir. Kompozit malzeme, PES yapısına göre daha amorf yapıda bulunmaktadır. XRD sonucuna göre GO yapısı PES polimer matrisine bağlanarak GO takviyeli PES kompozitini oluşturmuştur [154, 155].



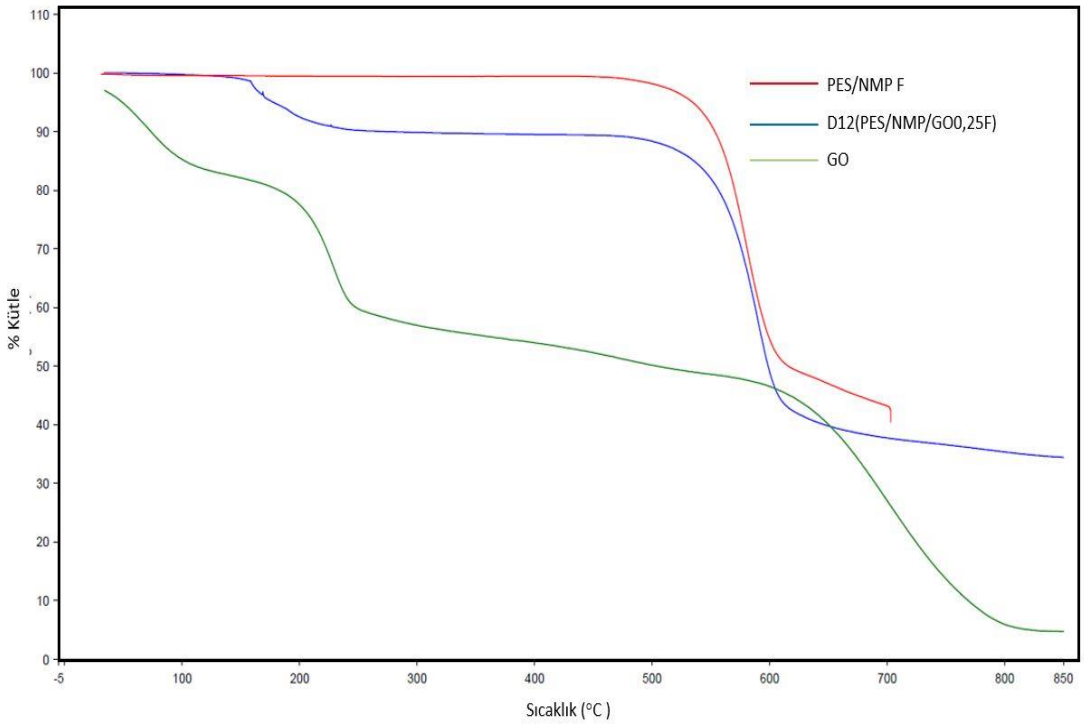
Şekil 4.27. PES, PES/NMP/GO1,00F yapılarına ait XRD spektrumları.

4.3.4. PES/NMP/GO Nanokompozit Yapılarının TGA Analizi

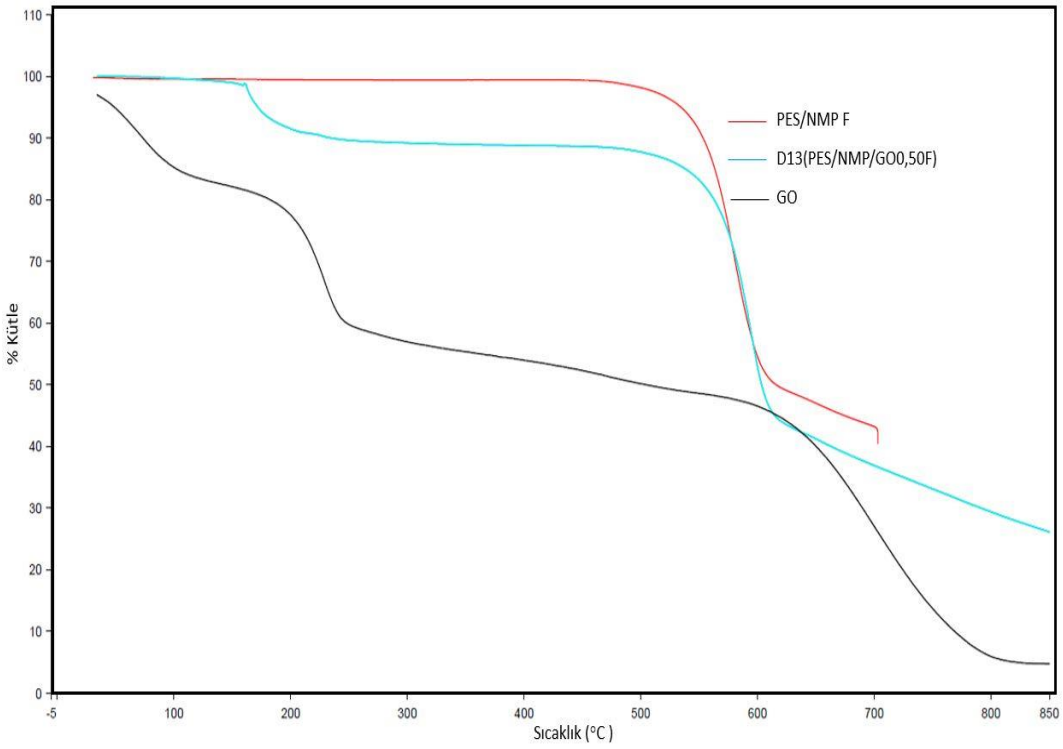
PES matrisine eklenen GO takviye malzemesine ait termogramda GO'nun 100-200°C arasında fonksiyonel grupların kopmasına bağlı olarak meydana gelen su buharı, CO, CO_2 gibi kütle kayıpları söz konusu olup PES yapısında bu bozunma görülmemektedir. GO için 800°C'de bozunmadan geriye kalan madde miktarı %22'dir. PES için maksimum bozunma sıcaklığı 577°C'dir. GO için iki basamaklı bozunmanın 238°C ve 729°C'de olduğu tespit edilmiştir. %0,25 GO (D12), %0,50 GO (D13), %1,00 GO (D14) şeklinde artan nano boyutta takviye malzemesinin polimerin ısıl bozunmasını geciktirdiğini söyleyebiliriz ve bu sonuçlar **Şekil 4.28-Şekil 4.31**'de görülmektedir.



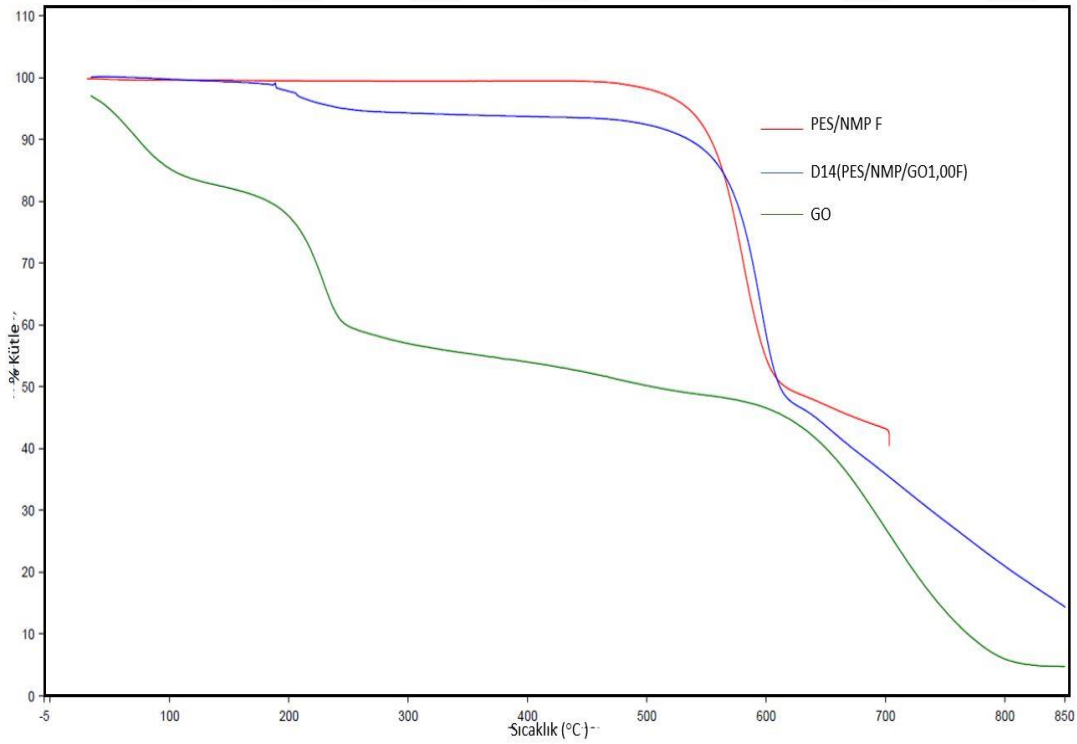
Şekil 4.28. PES/NMP F (kırmızı), D12(PES/NMP/GO0,25F) (siyah), D13(PES/NMP/GO0,50F) (yeşil), D14(PES/NMP/GO1,00 F) (mavi)'e ait termogramlar.



Şekil 4.29. PES/NMP F (kırmızı), D12(PES/NMP/GO0,25F) (mavi), GO(yeşil)'ya ait termogramlar.



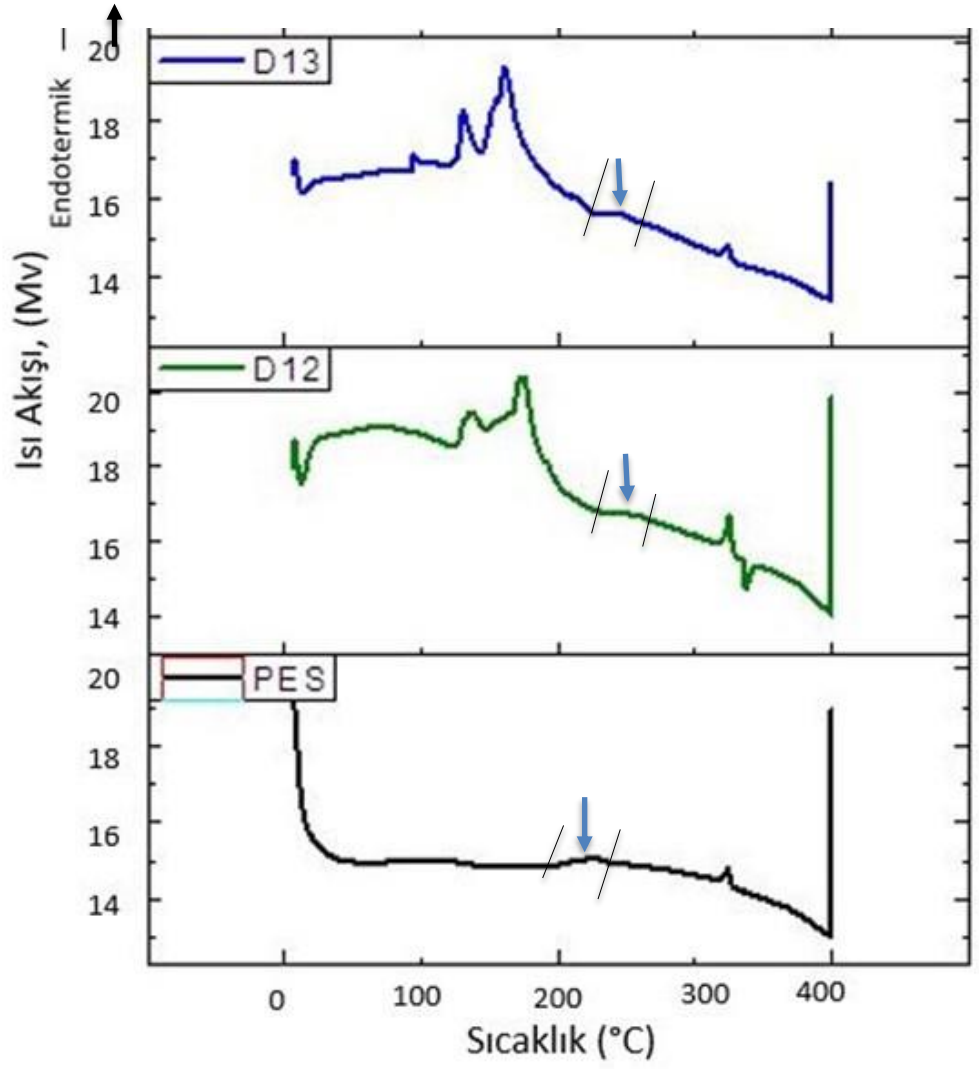
Şekil 4.30. PES/NMP F (kırmızı), D13(PES/NMP/GO0,50F) (mavi), GO (siyah)'ya ait termogramlar.



Şekil 4.31. PES/NMP F (kırmızı), D14(PES/NMP/GO1,00F) (mavi), GO (yeşil)'ya ait termogramlar.

4.3.5. PES/NMP/GO Nanokompozit Yapılarının DSC Analizleri

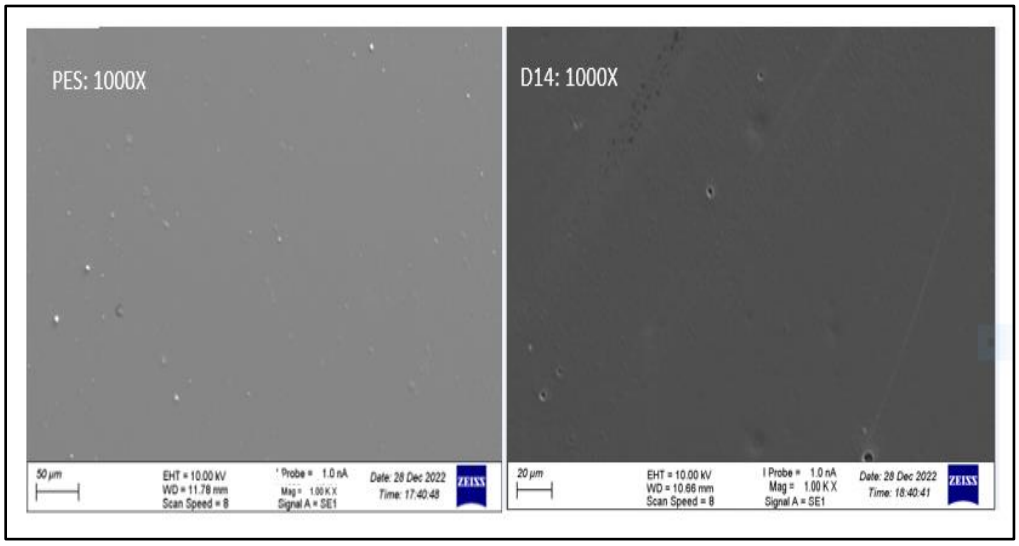
PES ve PES/NMP/GO nanokompozit malzemelerinin (D12, D13) DSC analizleri 0°C'den 400°C'ye 10°C/dakika ısıtma hızıyla, 20 mL/dakika akış hızındaki azot atmosferinde yapılmış, **Şekil 4.32**'de DSC eğrileri verilmiştir. GO'nun Tg'si oksidasyon derecesi, tabakaların boyutu, safsızlıkların varlığı, sentez yöntemi gibi çeşitli birçok faktörden etkilenmektedir. PES/NMP/GO nanokompozitlerinde GO ilavesi PES'in Tg'sinde az bir kayma göstererek küçük bir artışa neden olmuştur. Bunun nedeni, GO'nun PES matrisine eklenmesi ile polimer zicirleri arasındaki boşlukların azalmasına sebep olarak, polimer zincir hareketliliğini kısıtlamasıdır.



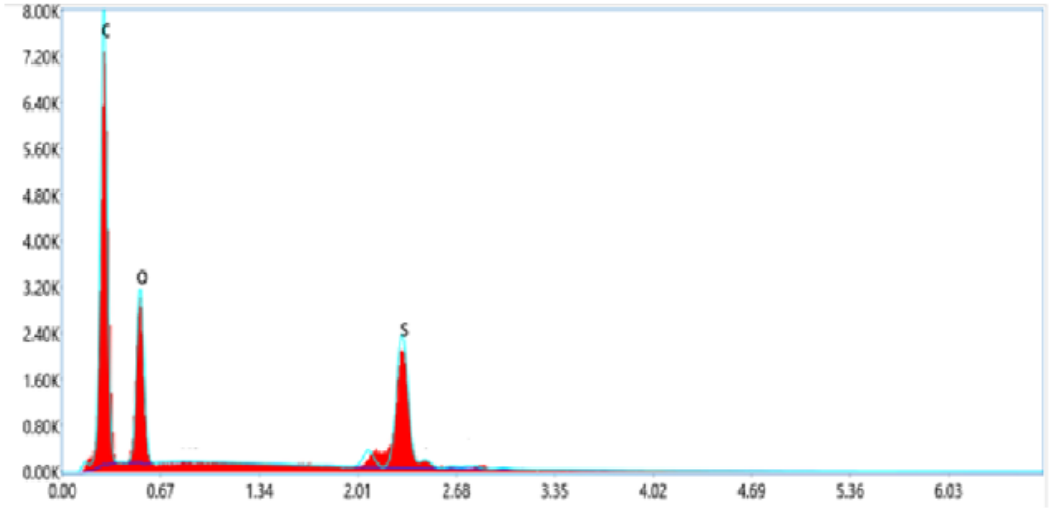
Şekil 4.32. PES (siyah), D12(PES/NMP/GO0,25F) (yeşil), D13(PES/NMP/GO0,50F) (mavi) yapılarına ait DSC eğrileri.

4.3.6. PES/NMP/GO Nanokompozit Filmlerin SEM/EDX Yüzey Analizleri

PES/NMP filminin 1000 büyütmede ve kütlesi %1,00 GO ile hazırlanmış film D14(PES/NMP/GO1,00F) için 1000 büyütmede SEM görüntüleri **Şekil 4.33**'de verilmiştir. GO miktarı en yüksek olan nanokompozit film ile PES/NMP filminin görüntülerinden her ikisinde de homojen film oluştuğu görülmektedir. Bu amacımıza uygun olması istenen bir durumdur. EDX sonuçlarına göre **Şekil 4.34** ve **Şekil 4.35**'de elementel analiz yüzde sonuçlarından her iki yapıda da C,O,S bulunduğu, yapıya GO katıldığında ise O yüzdesinin arttığı anlaşılmaktadır. Bu sonuçların XPS analiz sonuçları ile de tutarlı olması beklenen ideal durumdur.

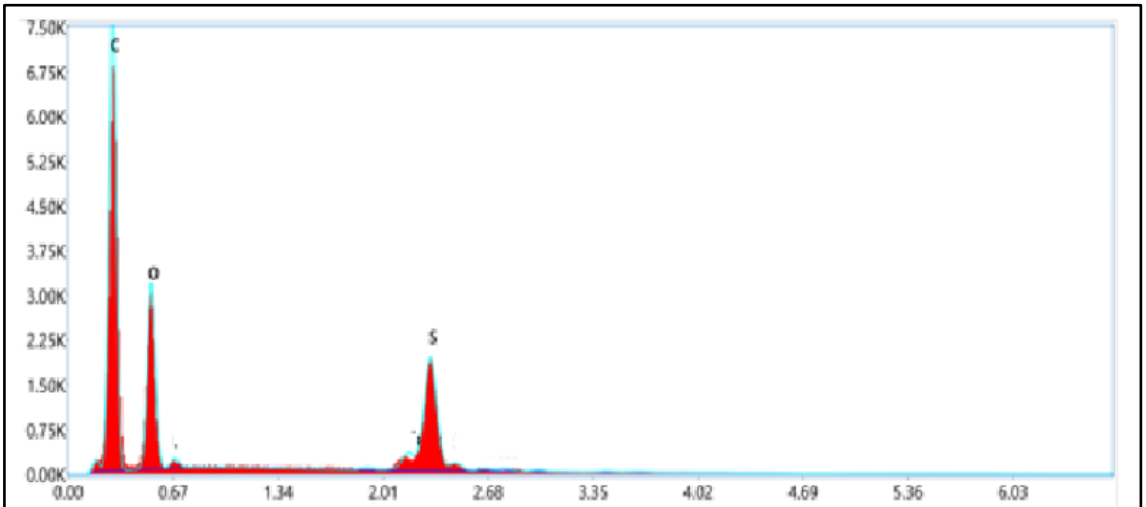


Şekil 4.33. PES/NMP F, D14(PES/NMP/GO1,00F)'e ait SEM yüzey görüntüleri.



Element	Weight %	Atomic %
C K	73.08	81.76
O K	16.97	14.25
S K	9.43	3.95

Şekil 4.34. PES/NMP filmine ait EDX analizi sonuçları.



Element	Weight %	Atomic %
C K	60.93	73.84
O K	21.17	19.26
S K	12.45	5.65

Şekil 4.35. D14(PES/NMP/GO1,00F)'e ait EDX analizi sonuçları.

4.4. PES/NMP/GO Nanokompozit Filmlere Yüzey Modifikasyonu

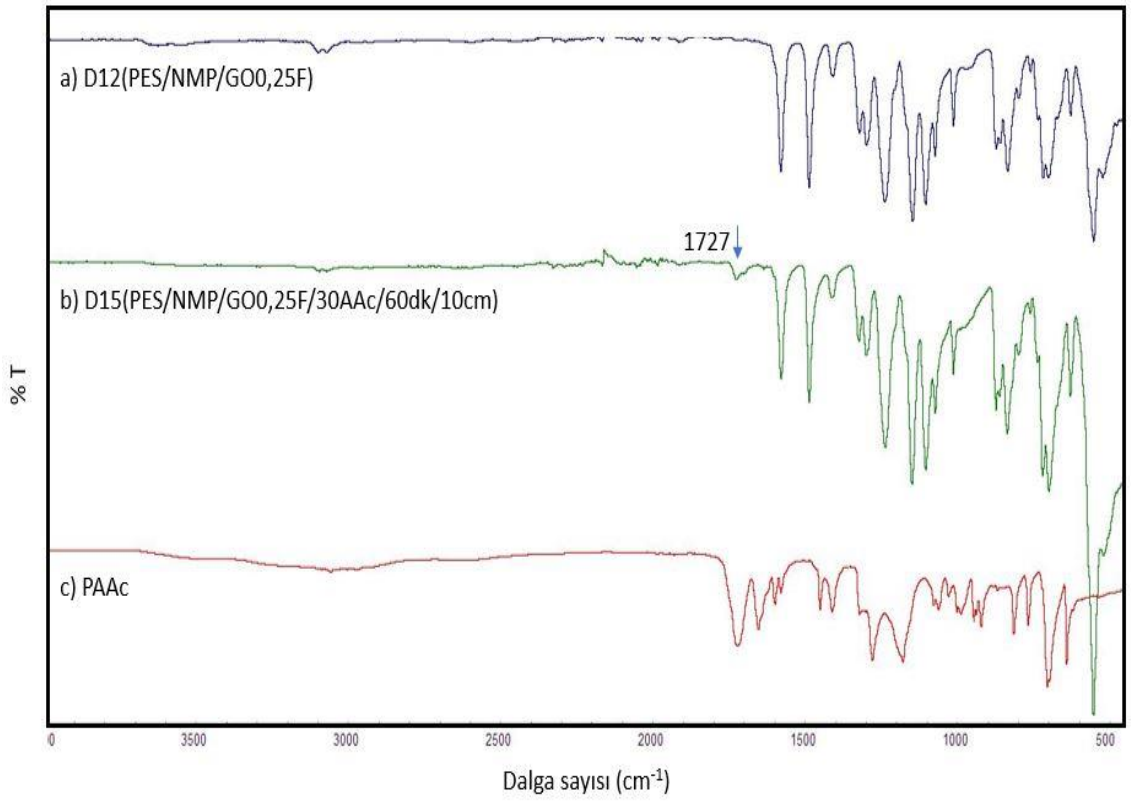
PES/DCM film yüzeylerine UV ile gerçekleştirilen AAc ve HEMA monomerlerinin aşılanmasının ardından PES/NMP film yüzeyleri içinde, aynı monomerler kullanılarak D5 ve D8 nolu denemelerindeki aynı deney koşulları ile UV aşılama yüzey modifikasyon deneyleri yapılmıştır. Öncelikle PES/NMP filmleri D5-1(PES/NMP F/30AAc/60dk/10cm) ve D8-1(PES/NMP F/20HEMA/45dk/7cm) olacak şekilde adlandırılarak UV aşılamalar gerçekleştirilmiştir. Sonraki aşamada ise PES/NMP/GO nanokompozitlerinden D12, D13, D14 olarak hazırlanan filmlerin, UV aşılama yöntemi kullanılarak yine D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm) ve D8(PES/NMP F/20HEMA/45dk/7cm) ile aynı koşullarda UV aşılama ile yüzey modifikasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Aşılama verimleri hesaplanmış ve **Çizelge 4.2**'de verilmiştir. Aşılama verimlerine göre sadece PES/NMP filmlerine yapılan aşılama işlemlerinde aşılama verimleri D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm) ve D8(PES/NMP F/20HEMA/45dk/7cm) denemelerine yakın değerler gösterirken, PES/NMP filmlerine GO eklenmesiyle fonksiyonel grup sayısı artmış olan kompozit malzemelere yapılan aşılama verimleri daha yüksektir. Yani fonksiyonel gruplar sayesinde radikal oluşturucu grupların artması ile PAAc ve PHEMA polimerlerinin yüzeye bağlanmalarının arttığını söyleyebiliriz.

Çizelge 4.2. PES/NMP ve PES/NMP/GO nanokompozit film yüzey modifikasyon deney koşulları.

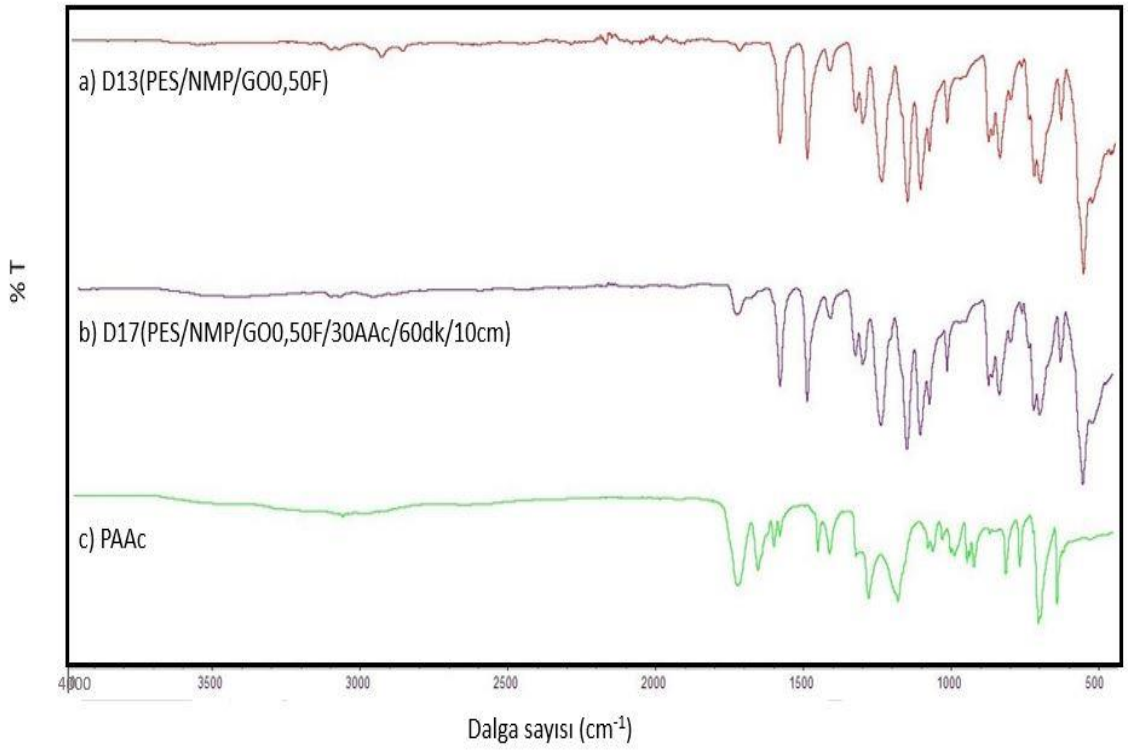
Örnek	Monomer/su (% v/v)	Işınlama Süresi (dakika)	Işınlama Uzaklığı (cm)	Aşılama verimi (%)
D5-1 PES/NMP F/30AAc/60dk/10cm	30 AAc	60	10	5,8
D8-1 PES/NMP F/20HEMA/45dk/7cm	20 HEMA	45	7	6,4
D15 PES/NMP F/GO0,25F/30AAc/60dk/10cm	30 AAc	60	10	6,1
D16 PES/NMP F/GO0,25F/20HEMA/45dk/7cm	20 HEMA	45	7	6,8
D17 PES/NMP F/GO0,50F/30AAc/60dk/10cm	30 AAc	60	10	6,7
D18 PES/NMP F/GO0,50F/20HEMA/45dk/7cm	20 HEMA	45	7	7,95
D19 PES/NMP F/GO1,00F/30AAc/60dk/10cm	30 AAc	60	10	7,2
D20 PES/NMP F/GO1,00F/20HEMA/45dk/7cm	20 HEMA	45	7	8,2

4.4.1. FTIR Analizleri

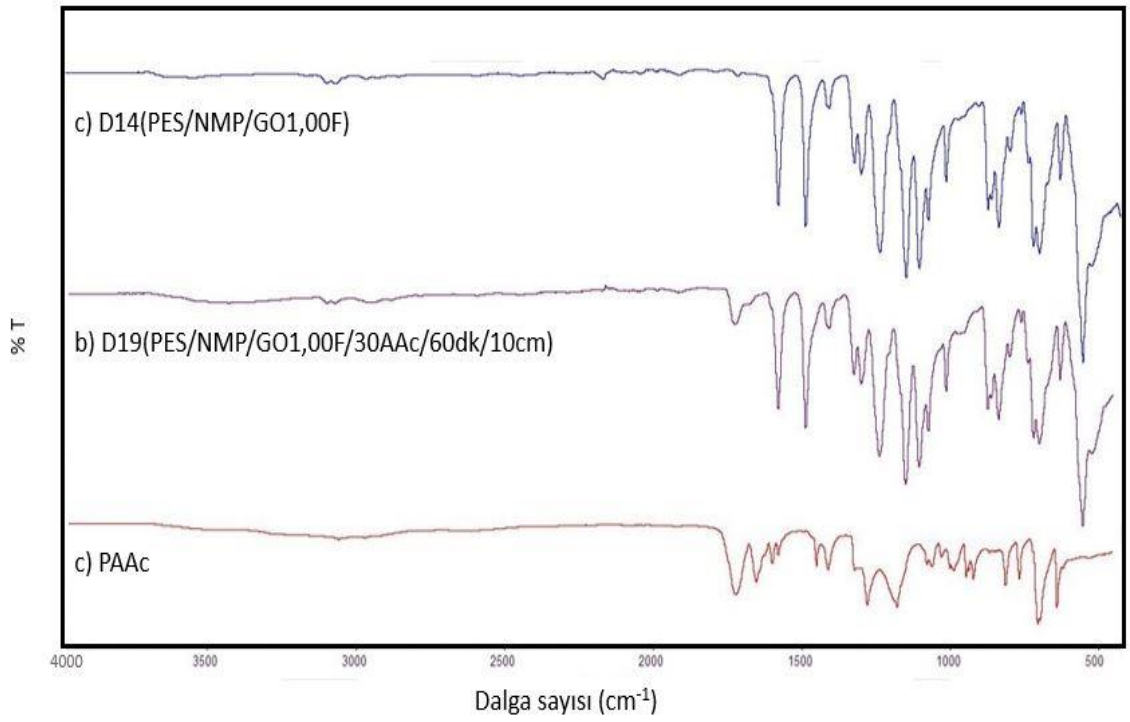
PES/NMP/GO nanokompozit film yüzeylerine yapılan UV ile aşılama denemeleri sonucunda **Şekil 4.36, Şekil 4.37, Şekil 4.38'**de üç farklı miktarda GO içeren PES/NMP/GO filmlerine AAc aşılanması sonucu elde edilen yapıların, FTIR spektrumları PAAc ile karşılaştırıldığında GO içermeyen aşılı yapılardan daha yüksek aşılama verimi ve dolayısıyla FTIR spektrumlarında GO miktarıyla orantılı 1727 cm^{-1}'de karbonil piki oluştuğu ve şiddetininde arttığını söylemek mümkündür. **Şekil 4.39, Şekil 4.40 ve Şekil 4.41'**de ise benzer şekilde HEMA aşılanması sonucu oluşan ve farklı miktarlarda GO içeren PES/NMP/GO nanokompozit filmlere aşılanma yüzdesi AAc'den daha yüksektir. HEMA'nın daha az ışınlama süresinde aşılama verimi daha yüksek olup, 1727 cm^{-1} dalga sayısında görülen absorpsiyon piki HEMA'nın hem nanokompozit filme hemde GO'ya bağlandığının göstergesidir. **Şekil 4.42**'de ise kıyaslamalı olarak PES/NMP film, bu filme GO katılımı, bu katılım sonucu oluşan filmlere AAc ve HEMA aşılanması ise FTIR spektrumlarındaki değişimleri ve 1727 cm^{-1}'de karbonil pikinin görülmesi yapıya aşılanmanın göstergesi olup, başka yöntem ve sonuçlarla da teyit edilmesi gerekmektedir.



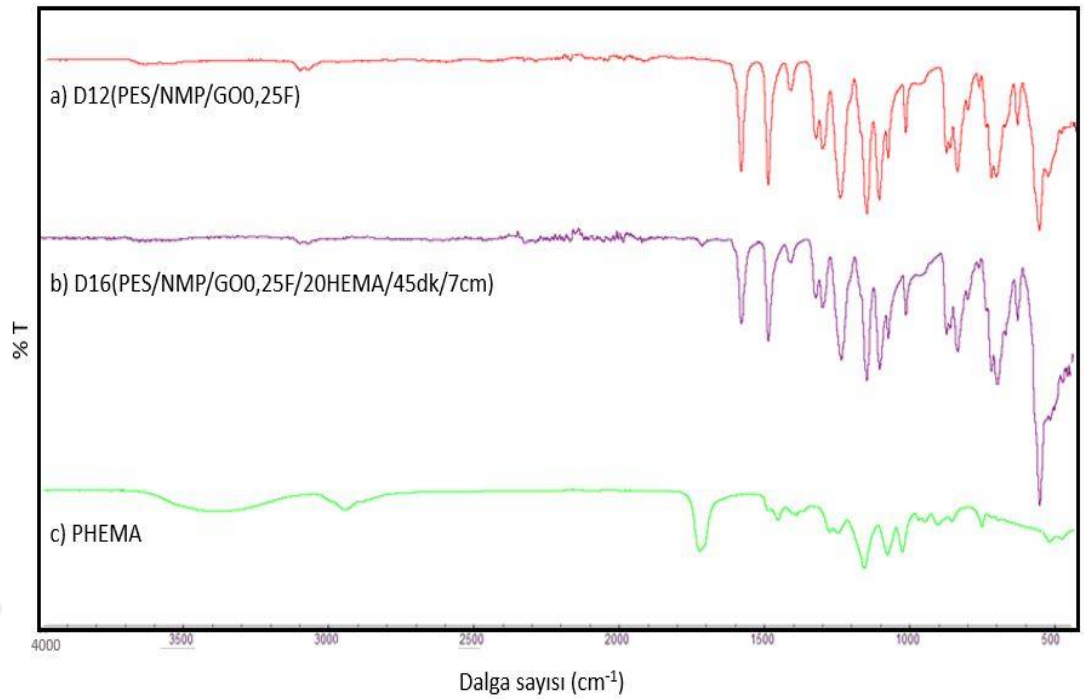
Şekil 4.36. a)D12(PES/NMP/GO0,25F) (mor), b)D15(PES/NMP/GO 0,25F/30AAc/60dk/10cm) (yeşil), c)PAAc (kırmızı)'ye ait FTIR spektrumları.



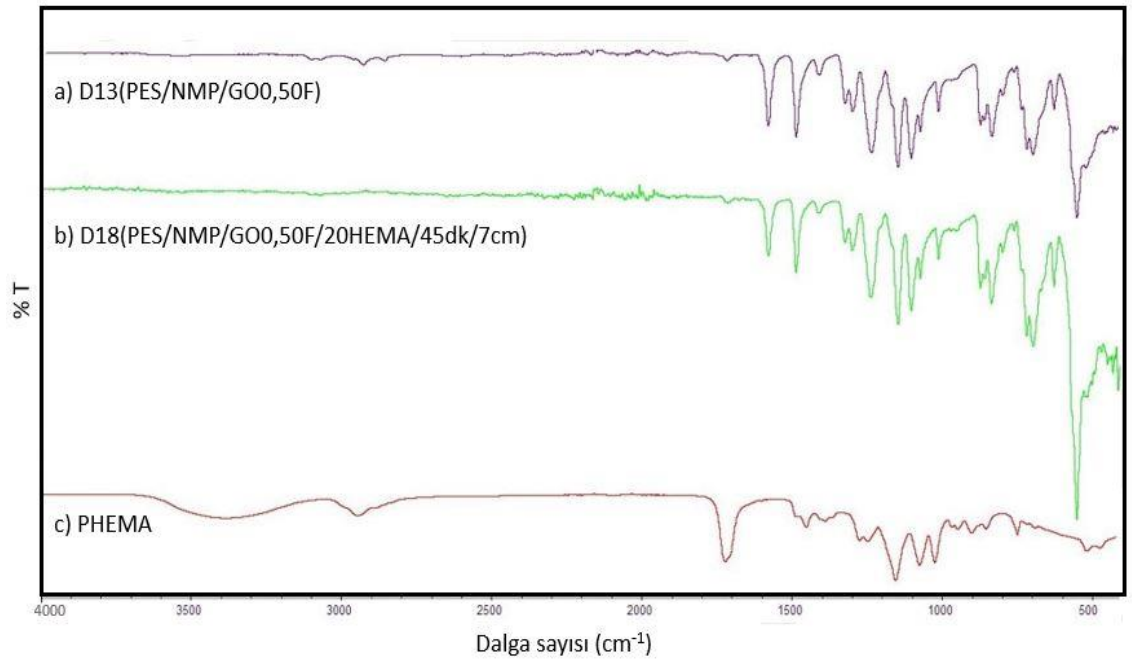
Şekil 4.37. a)D13(PES/NMP/GO0,50F) (kırmızı), b)D17(PES/NMP/GO 0,50F/30AAc/60dk/10cm) (mor), c) PAAc (yeşil)'ye ait FTIR spektrumları.



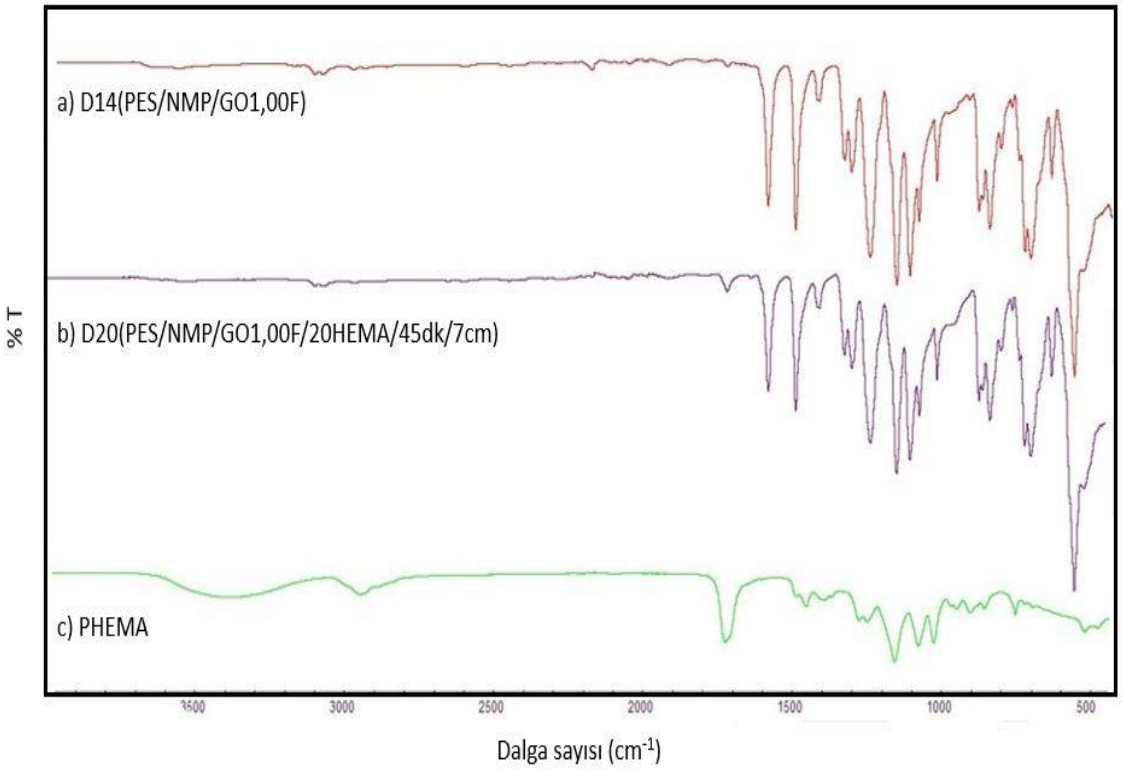
Şekil 4.38. a) D14(PES/NMP/GO1,00F) (mavi), b) D19 (PES/NMP/GO1,00F/30AAc/60dk) (mor), c) PAAc (kırmızı)'ye ait FTIR spektrumları.



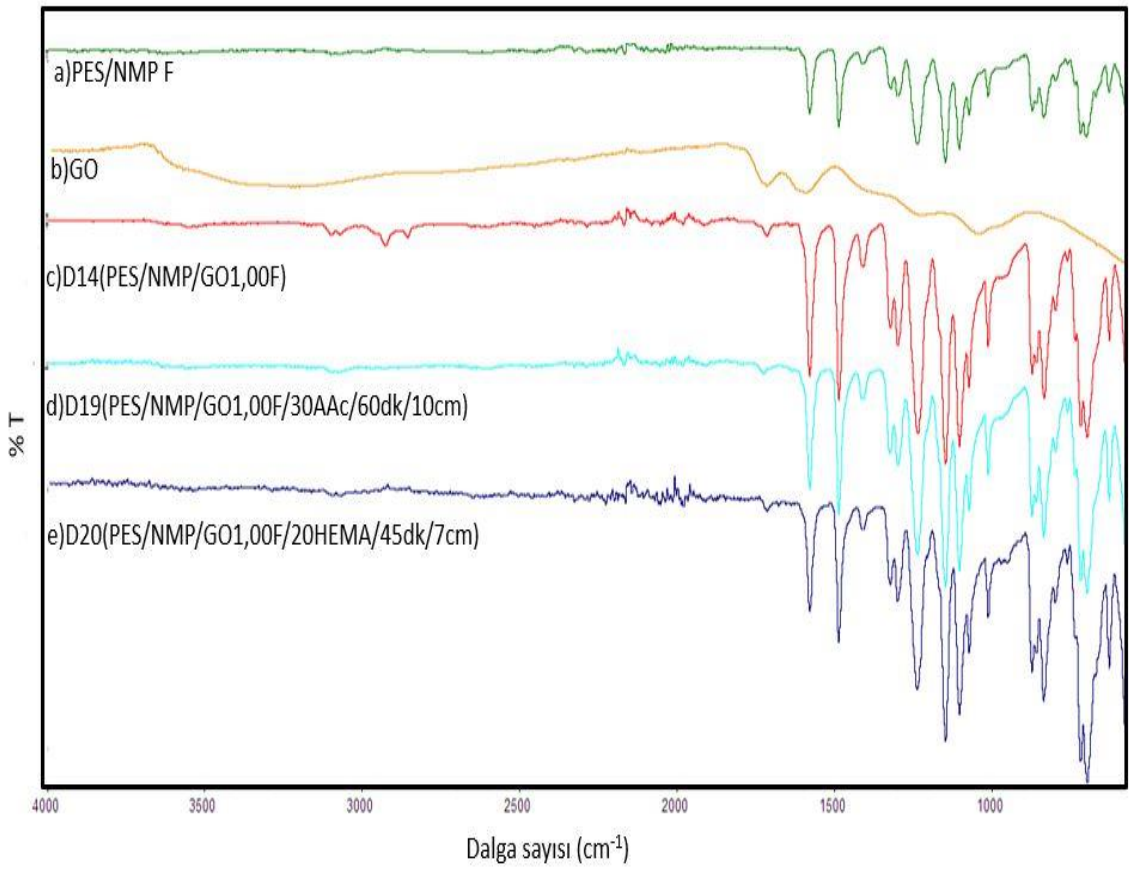
Şekil 4.39. a)D12(PES/NMP/GO0,25F) (kırmızı), b)D16(PES/NMP/GO 0,25F/20HEMA/45dk/7cm) (mor), c)PHEMA (yeşil)'ya ait FTIR spektrumları.



Şekil 4.40. a)D13(PES/NMP/GO0,50F) (mor), b)D18(PES/NMP/GO 0,50F/20HEMA/45dk/7cm) (yeşil), c) PHEMA (kırmızı)'ya ait FTIR spektrumları.



Şekil 4.41. a)D14(PES/NMP/GO1,00F) (kırmızı), b)D20(PES/NMP/GO 1,00F/20HEMA/45dk/7cm) (mor), c) PHEMA (yeşil)'ya ait FTIR spektrumları.



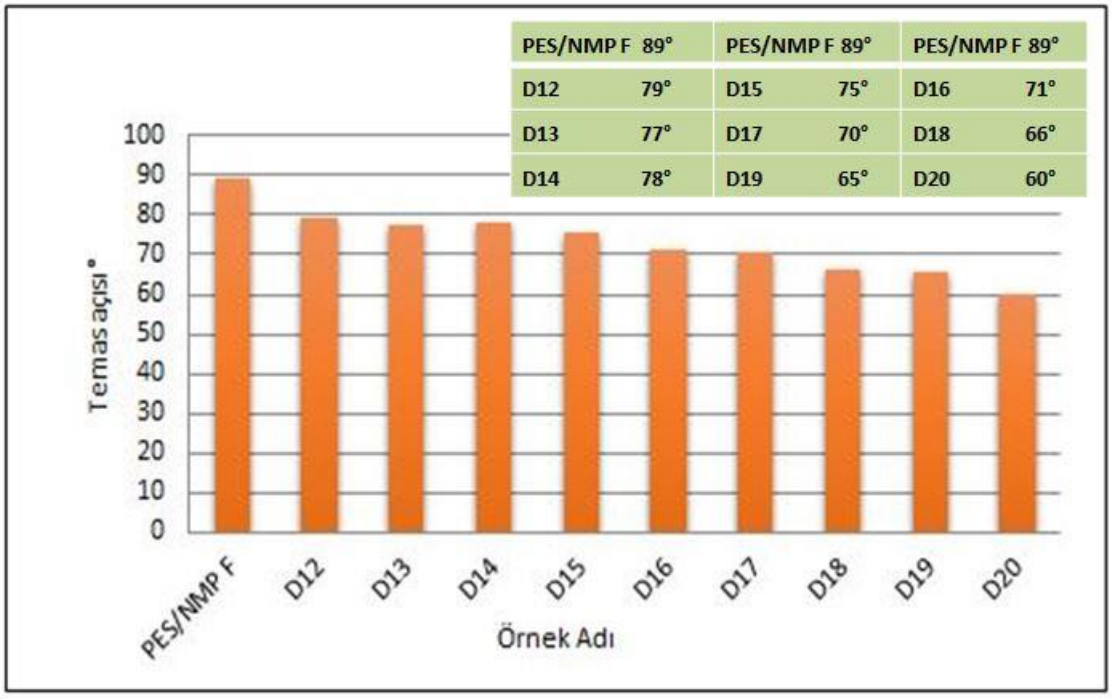
Şekil 4.42. a)PES/NMP F (yeşil), b)GO (sarı), c)D14(PES/NMP/GO1,00F) (kırmızı), d) D19 (PES/NMP/GO1,00F/30AAc/60dk) (turkuvaz), e) D20(PES/NMP/GO 1,00F/20HEMA/45dk/7cm) (mor)'ye ait FTIR spektrumları.

4.4.2. Temas Açısı Ölçümleri

PES/NMP/GO nanokompozit filmlerinin UV ile aşılama öncesi ve sonrası temas açısı sonuçları **Çizelge 4.3'**de verilmiştir. **Çizelge 4.3** ve **Şekil 4.43** incelendiğinde, sonuçlarda PES/NMP filminin temas açısı 89° iken, AAc aşılanmış yüzeyde temas açısı 60°, HEMA aşılanmış yüzeyde temas açısı 65°'ye düşerek hidrofilik özellik kazanmıştır. Hidrofilik GO yapısı içeren PES/NMP/GO nanokompozit filmlerinin UV ile aşılama sonrası temas açısı sonuçları, PES/NMP filmine göre beklenildiği şekilde düşmüştür. PES/NMP/GO nanokompozit filmlerinin UV ile aşılama sonrası modifiye yüzeylerin temas açısı sonuçları hidrofilik monomerler sayesinde düşmüştür. PHEMA'nın temas açısı PAAc'ninkine göre daha düşüktür. Bu sebeple PHEMA aşılanmış yüzeylerde temas açısındaki düşme değerleri PAAc aşılanmış yüzeylere göre daha fazladır.

Çizelge 4.3. PES/NMP/GO kompozit filmlerinin UV ile aşılama sonrası temas açısı sonuçları.

Örnek	Monomer/su (% v/v)	Işınlama Süresi (dakika)	Işınlama Uzaklığı (cm)	Aşılama verimi (%)	Temas açısı (°)
PES/NMP F	-	-	-	-	89
PAAc	-	-	-	-	74
PHEMA	-	-	-	-	30
D5-1 PES/NMP F/30AAc/60dk/10cm	30 AAc	60	10	5,8	60
D8-1 PES/NMP F/20HEMA/45dk/7cm	20 HEMA	45	7	6,4	65
D12 PES/NMP/GO0,25F	-	-	-	-	79
D13 PES/NMP/GO0,50F	-	-	-	-	77
D14 PES/NMP/GO1,00F	-	-	-	-	78
D15 PES/NMP/GO0,25F/30AAc/60dk/10cm	30 AAc	60	10	6,1	75
D16 PES/NMP/GO0,25F/20HEMA/45dk/7cm	20 HEMA	45	7	6,8	71
D17 PES/NMP/GO0,50F/30AAc/60dk/10cm	30 AAc	60	10	6,7	70
D18 PES/NMP/GO0,50F/20HEMA/45dk/7cm	20 HEMA	45	7	7,95	66
D19 PES/NMP/GO1,00F/30AAc/60dk/10cm	30 AAc	60	10	7,2	65
D20 PES/NMP/GO1,00F/20HEMA/45dk/7cm	20 HEMA	45	7	8,2	60

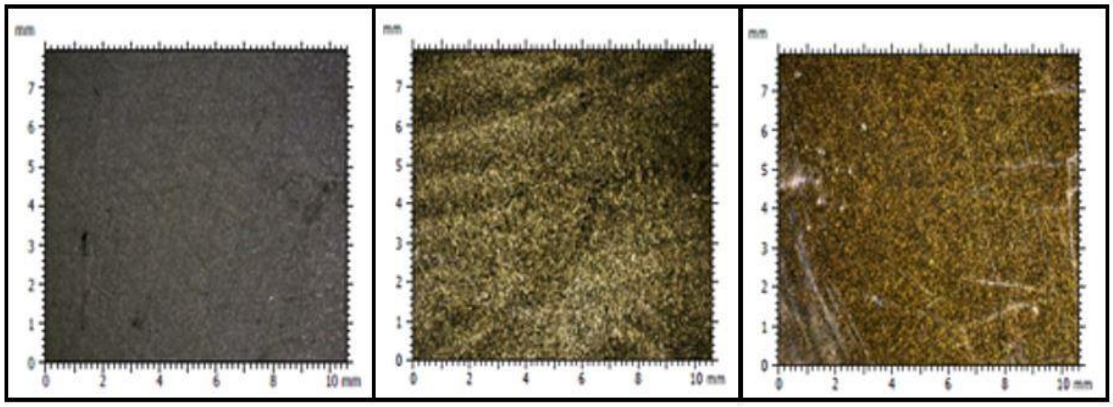


Şekil 4.43. PES/NMP/GO nanokompozit filmleri UV aşılama öncesi ve sonrası temas açısı sonuçları.

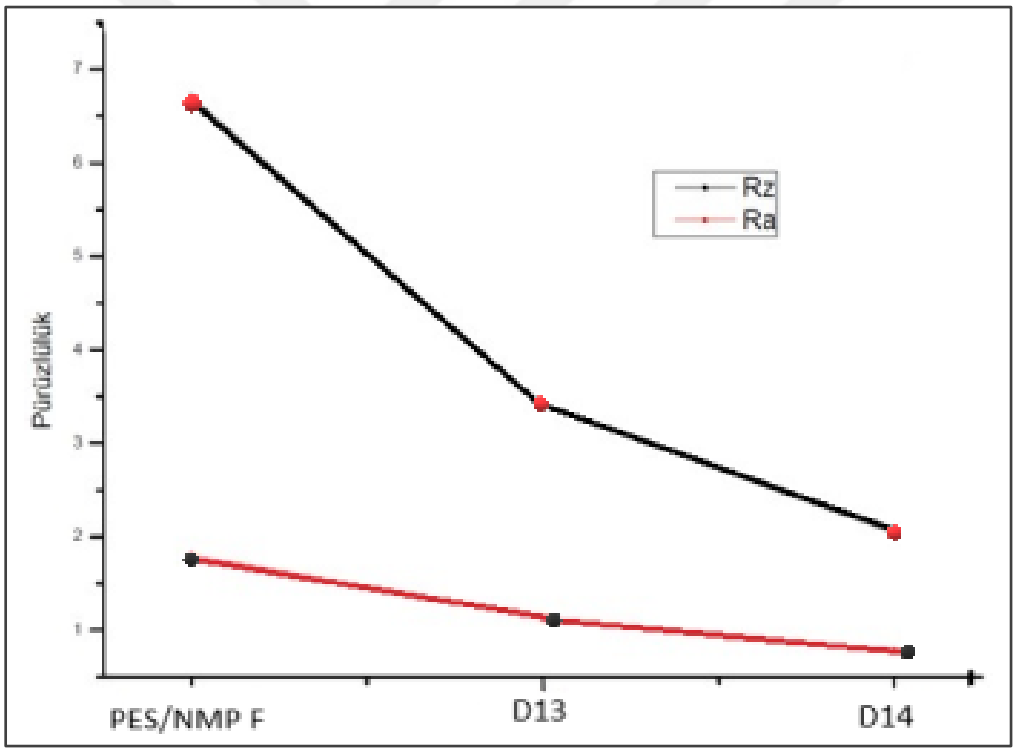
4.4.3. 3D Yüzey Analizi

Dijital mikroskop görüntülerinde (**Şekil 4.44**) PES yüzeyi düz film görüntüsü verirken, GO takviye edilmiş D13(PES/NMP/GO0,50F) ve D14(PES/NMP/GO1,00F) nanokompozitlerinde matris içerisine yerleşmiş, GO partikülleri görülebilmektedir.

Temas açısı ölçümleri sonrası, PES/NMP film, D13(PES/NMP/GO0,50F) ve D14(PES/NMP/GO1,00F) nanokompozit film yüzeyleri için yüzey pürüzlülüğü sonuçlarına baktığımızda, pürüzlülük değerlerinin (Rz, Ra) **Şekil 4.45'**de matris içerisine eklenen GO takviyesinin arttıkça azaldığını görmekteyiz. Ayrıca GO miktarı arttıkça hidrofilikliğin arttığıda gözlendiği için, GO takviyesinin yüzey hidrofilikliğini arttırırken, yüzey pürüzlülüğünü düşürdüğünü söyleyebilliriz.

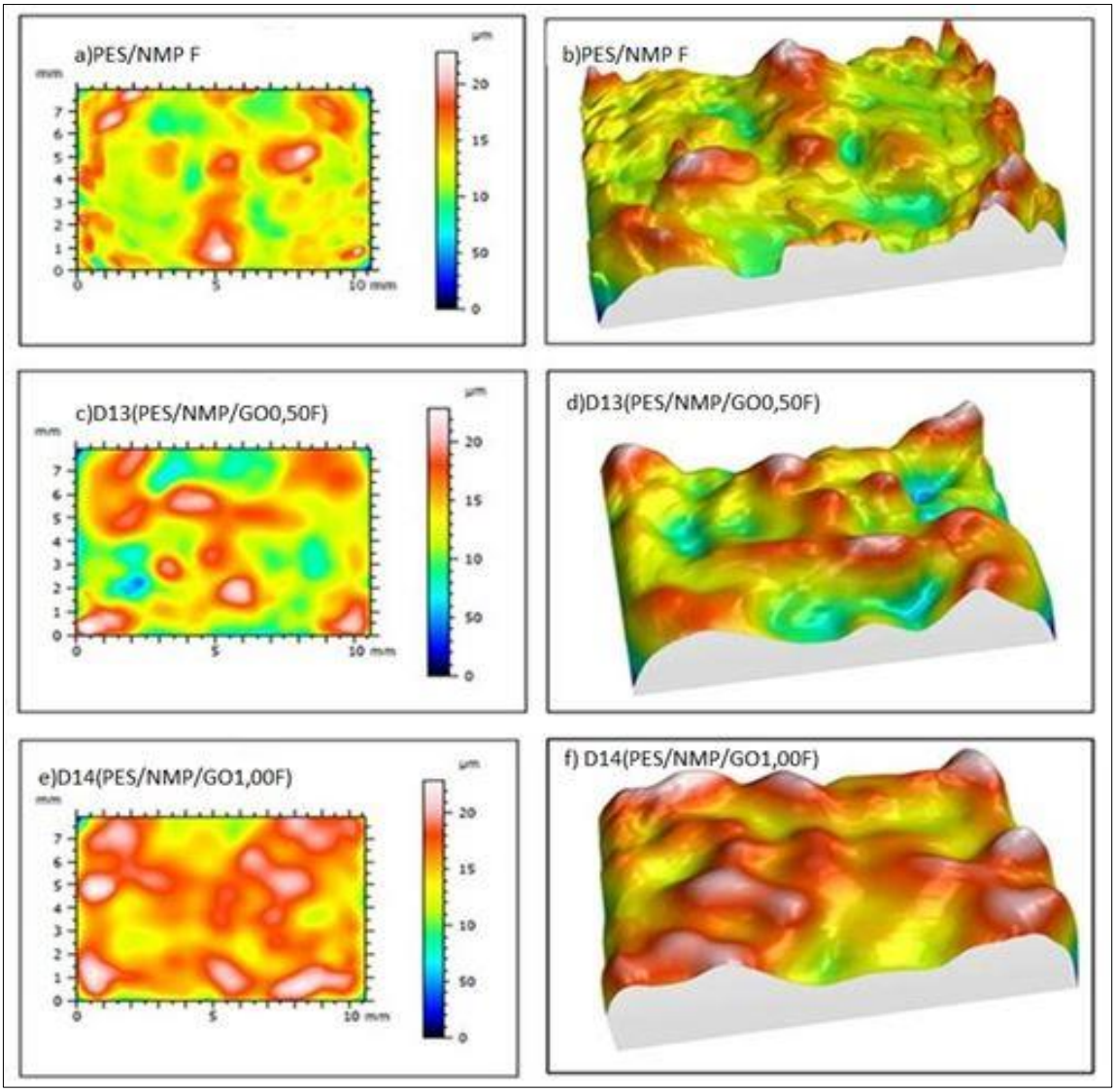


Şekil 4.44. a)PES/NMP film, b)D13(PES/NMP/GO0,50F), c) D14(PES/NMP/GO1,00F'e ait dijital mikroskop görüntüleri.



Şekil 4.45. PES/NMP film, D13(PES/NMP/GO0,50F), D14(PES/NMP/GO1,00F) yüzey pürüzlülük (Rz, Ra) sonuçları.

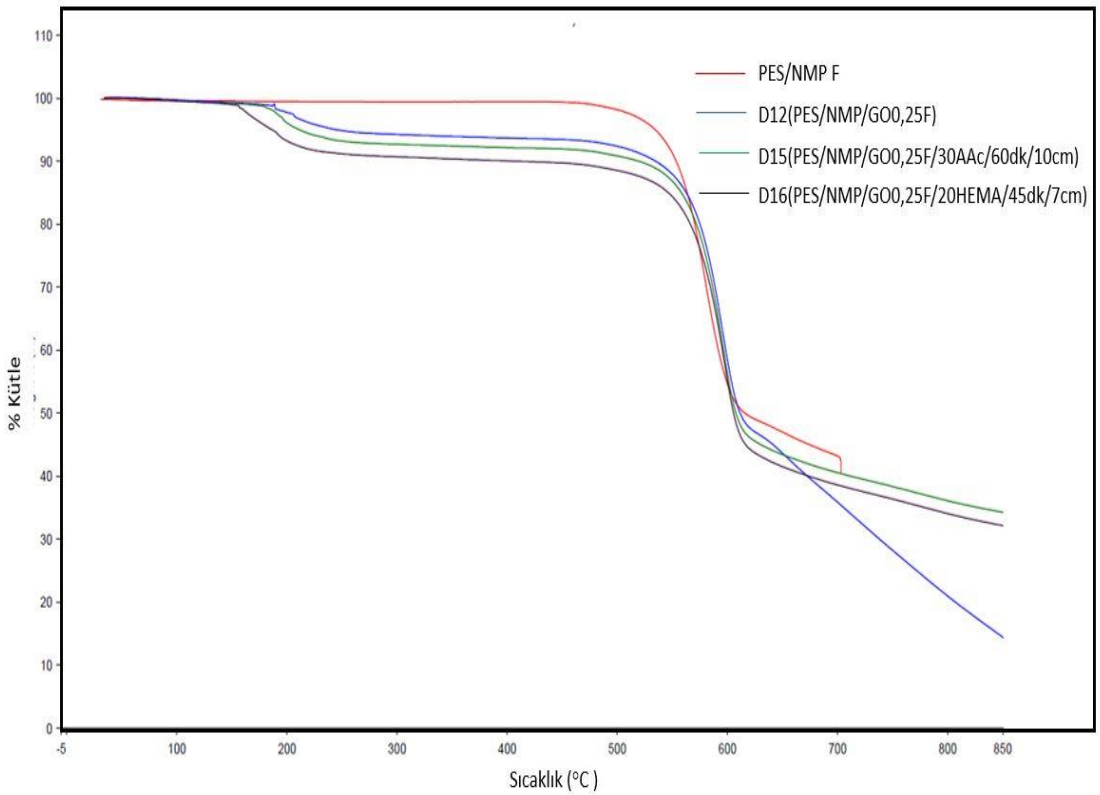
Şekil 4.46 renk kodlu yükseklik haritasında, yüzeydeki tepeler ve çukurlar arasındaki renk farklılığı en fazla PES yüzeyinde varken, en az D14(PES/NMP/GO1,00F) yüzeyindedir. **Şekil 4.42** Ra ve Rz sonuçları ile **Şekil 4.43** kıyaslandığında, renk haritasındaki farklılık ile yüzey pürüzlülük sonuçlarının orantılı olduğu görülmekte, tepe ve çukurların en az olduğu durumda, pürüzlülük en az iken GO yüzdesi fazladır. GO yüzdesi azaldıkça, pürüzlülük artmaktadır, renk haritasında da tepeler ve çukurlar arasındaki yükseklik farkı belirgin olmaktadır.



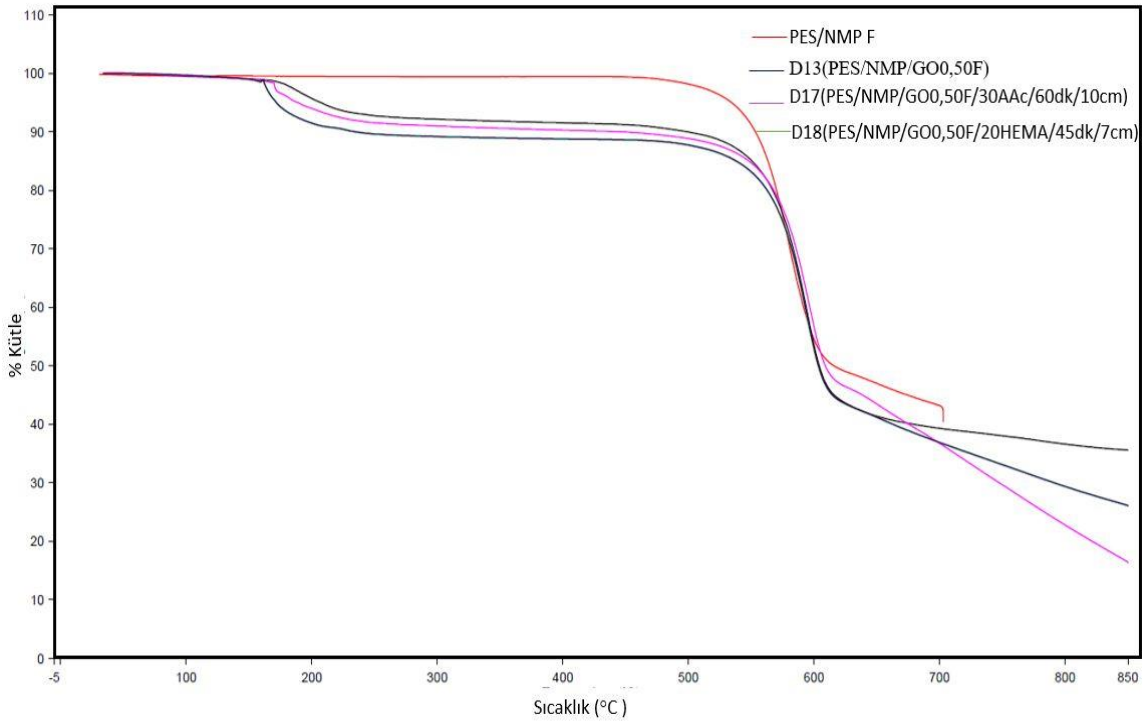
Şekil 4.46. a)PES/NMP F, c)D13(PES/NMP/GO0,50F), e)D14(PES/NMP/GO1,00F) renk kodlu yükseklik haritası; b)PES/NMP F, d)D13(PES/NMP/GO0,50F), f) D14(PES/NMP/GO1,00F) ile 3D görünümü doku örtüşmesi 3D mikroskop görüntüleri.

4.4.4. TGA Ölçümleri

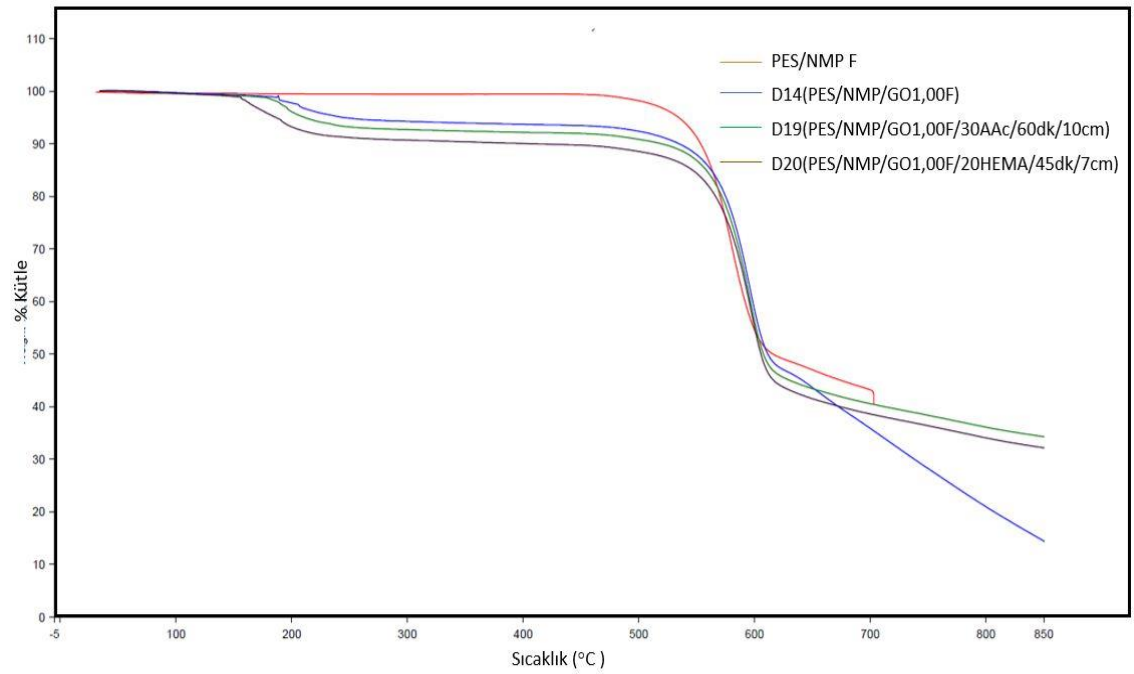
Şekil 4.47, Şekil 4.48, Şekil 4.49'da PES/NMP/GO nanokompozit malzemelerinin AAc ve HEMA monomerleri ile UV ile aşılama sonrası ısıl kararlılıkları TGA termogramlarında görülmektedir. PES/NMP/GO nanokompozitlerine AAc ve HEMA aşılama sonrası oluşan yapılarda, PES'in ısıl kararlılığına göre değişim olmuş ve değişimde GO'nun iki basamaklı bozunması etkili olmuştur. Fakat şekillerden de görülebileceği gibi aşılanmış yapıların ısıl kararlılıkları PES ve PAAc ile PES ve PHEMA ısıl kararlılıkları arasında ve birbirine çok yakındır. GO miktarlarının nanokompozit yapılarda çok az miktarda kullanılması nedeniyle bu farkın birbirine yakın olduğu tespit edilmiş, aşılama veriminin düşük olmasının da bu sonuçlarda etkili olduğu yorumlanmıştır.



Şekil 4.47. PES/NMP F (kırmızı), D12(PES/NMP/GO0,25F) (mavi), D15(PES/NMP /GO0,25F/30AAc/60dk/10cm) (yeşil), D16(PES/NMP/GO0,25F/20HEMA/45dk/7cm) (mor)'a ait termogramlar.



Şekil 4.48. PES/NMP F (kırmızı), D13(PES/NMP/GO0,50F) (mavi), D17(PES/NMP/GO0,50F/30AAc/60dk/10cm) (pembe), D18(PES/NMP/GO0,50F/20HEMA/45dk/7cm) (yeşil)'a ait termogramlar.



Şekil 4.49. PES/NMP F (kırmızı), D14(PES/NMP/GO1,00F) (mavi), D19(PES/NMP/GO1,00F/30AAc/60dk/10cm) (yeşil), D20(PES/NMP/GO1,00F/20HEMA/45dk/7cm) (mor)'e ait termogramlar.

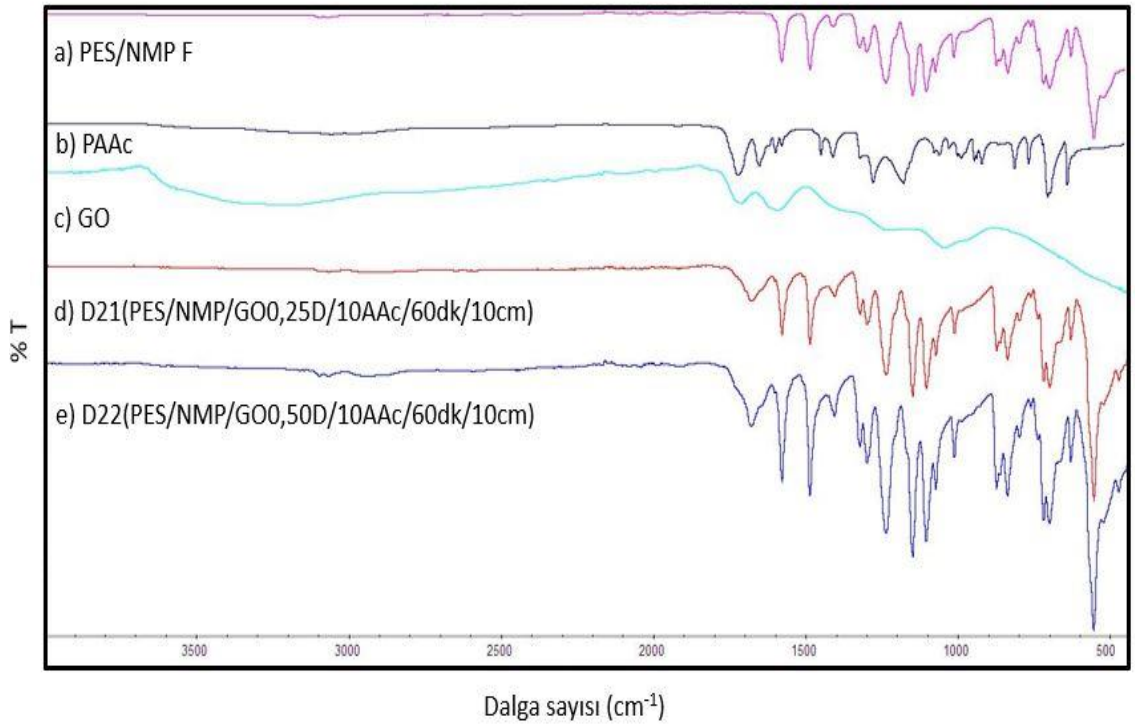
4.5. PES/NMP/GO Nanokompozitlerine UV ile Dispersiyon Ortamında Aşılama

PES/NMP/GO nanokompozitlerine (D12(PES/NMP/GO 0,25F), D13(PES/NMP/GO 0,50F)) UV ile AAc ve HEMA dispersiyon ortamında aşılama çalışmaları yapılmıştır. Aşılama çalışmalarında deney parametreleri (D5 ve D8 deney parametreleri) kullanılarak, AAc, HEMA monomerleri ve çözücü olarakta NMP'nin kullanıldığı **Çizelge 3.9**'da verilmiş olan şartlarda dispersiyon ortamında UV ile başlatılan aşı polimerizasyon deneyleri yapılmıştır. Dispersiyonlar film oluşturması için polietilen kaplara dökülmüş ve 130°C sıcaklıktaki etüvde 2 gece kurutulmuştur.

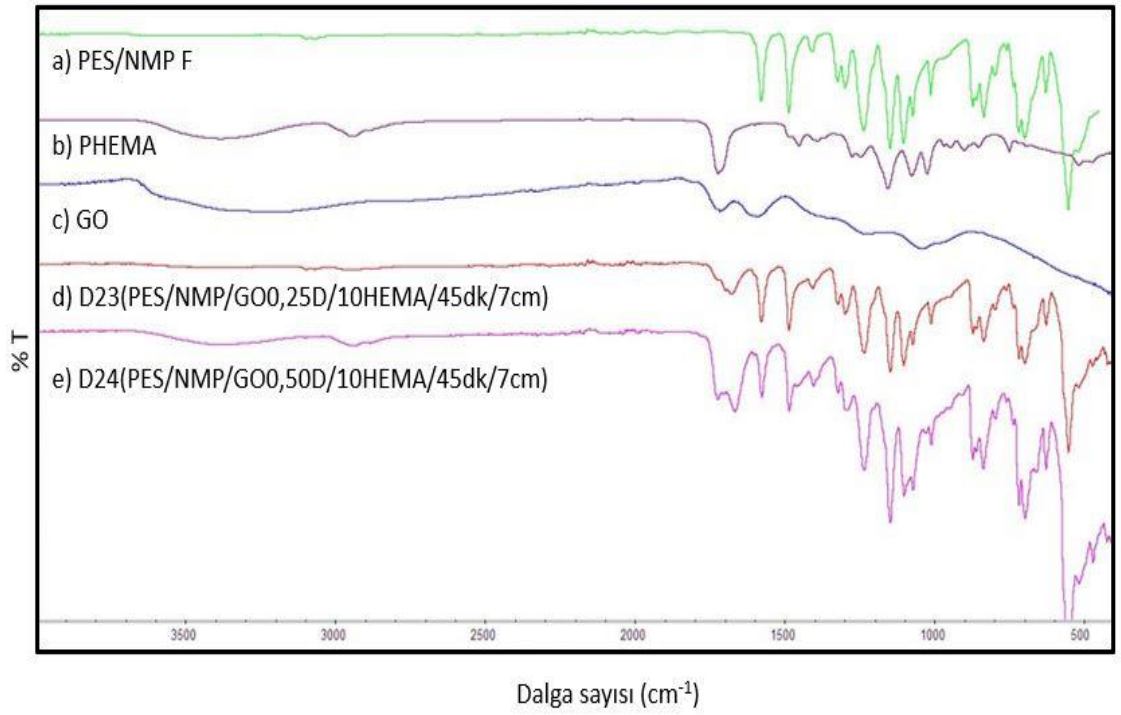
4.5.1. FTIR Analizleri

Şekil 4.50'de %0,25 GO takviyeli D21(PES/NMP/GO0,25D/10AAc/60dk/10cm) ve % 0,50 GO takviyeli D22(PES/NMP/GO0,50D/10AAc/60dk/10cm) nanokompozit dispersiyonlarına AAc ile yapılan UV aşılama polimerizasyonu sonrasında örneklerin FTIR spektrumlarında karbonil grubuna ait 1713 cm^{-1}'deki karbonil pikinden PAAc'nin yapıya dahil olduğu anlaşılmaktadır. D21 ve D22'de PES'te var olan 1578 ve 1485 cm^{-1}'deki aromatik gruplara ait pikler aynı dalga boyunda yer alırken, 893-846 cm^{-1}'deki aromatik -C-H pikleri D21 ve D22'de daha sola kaymış durumdadır. Bu kayma aromatik halkaya bağlanmaların olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.51'de %0,25 GO takviyeli D23(PES/NMP/GO0,25D/10HEMA/45dk/7cm) ve % 0,50 GO takviyeli D24(PES/NMP/GO0,50D/10HEMA/45dk/7cm) nanokompozit dispersiyonlarına HEMA'nın UV ile aşılama polimerizasyonu sonrasında karbonil grubuna ait 1713 cm^{-1}'de absorpsiyon piki yapıya katıldığını, 3400-3200 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki -OH bağınında D23 ve D24 yapısında görüldüğü FTIR spektrumundan görülmektedir. D24 örneğinde GO miktarı daha fazladır ve polimerizasyon sonucunda da yapısında daha fazla PHEMA içerme olasılığı vardır.



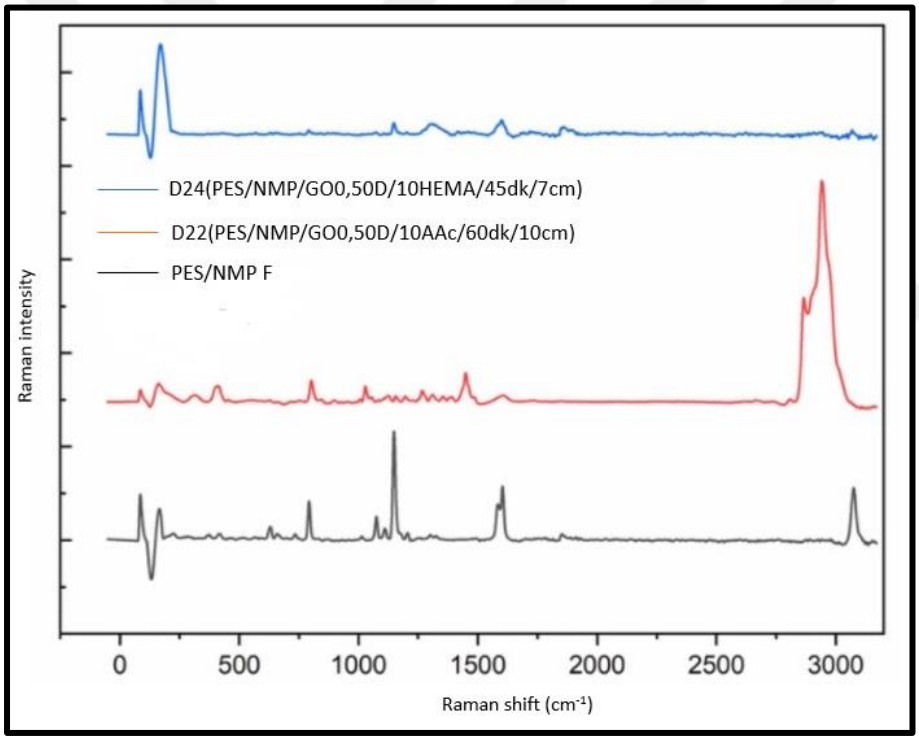
Şekil 4.50. a)PES/NMP F, b)PAAc, c)GO, d)D21(PES/NMP/GO0,25D/10AAc/60dk/10 cm, e)D22(PES/NMP/GO0,50D/10AAc/60dk/10cm) FTIR spektrumları.



Şekil 4.51. a)PES/NMP F, b)PHEMA, c)GO, d)D23(PES/NMP/ GO0,25D/10HEMA /45dk/7cm), e) D24(PES/NMP/GO0,50D/10HEMA/45dk/7cm) FTIR spektrumları.

4.5.2. Raman Analizi

Raman spektrumunda karakteristik pikler 3000-500 cm^{-1} aralığında görülmektedir. **Şekil 4.52'**de PES yapısına ait pikler 1585/1605 cm^{-1} benzen halkasını, 1209 $cm^{-1'}$ deki küçük pik şiddeti C-O-C asimetrik gerilmesine aittir. Yaklaşık 1164 cm^{-1}'de bulunan pik PES aromatik yapısını gösterir. **Şekil 4.20**'de belirtilen sonuçlarda GO'ya ait D piki 1350 cm^{-1} ve G piki 1590 cm^{-1}'de görülmektedir. PAAc aşılanmış D22(PES/NMP/GO0,50D/10AAc/60dk/10cm) ve PHEMA aşılanmış D24(PES/NMP/GO0,50D/10HEMA/45dk/7cm) spektrumunda ise yaklaşık 1350 cm^{-1} D bandında görülen pik, yapısına GO tabakalarının ayrılması ve ardından PES matrisine dahil olduğunu göstermektedir.

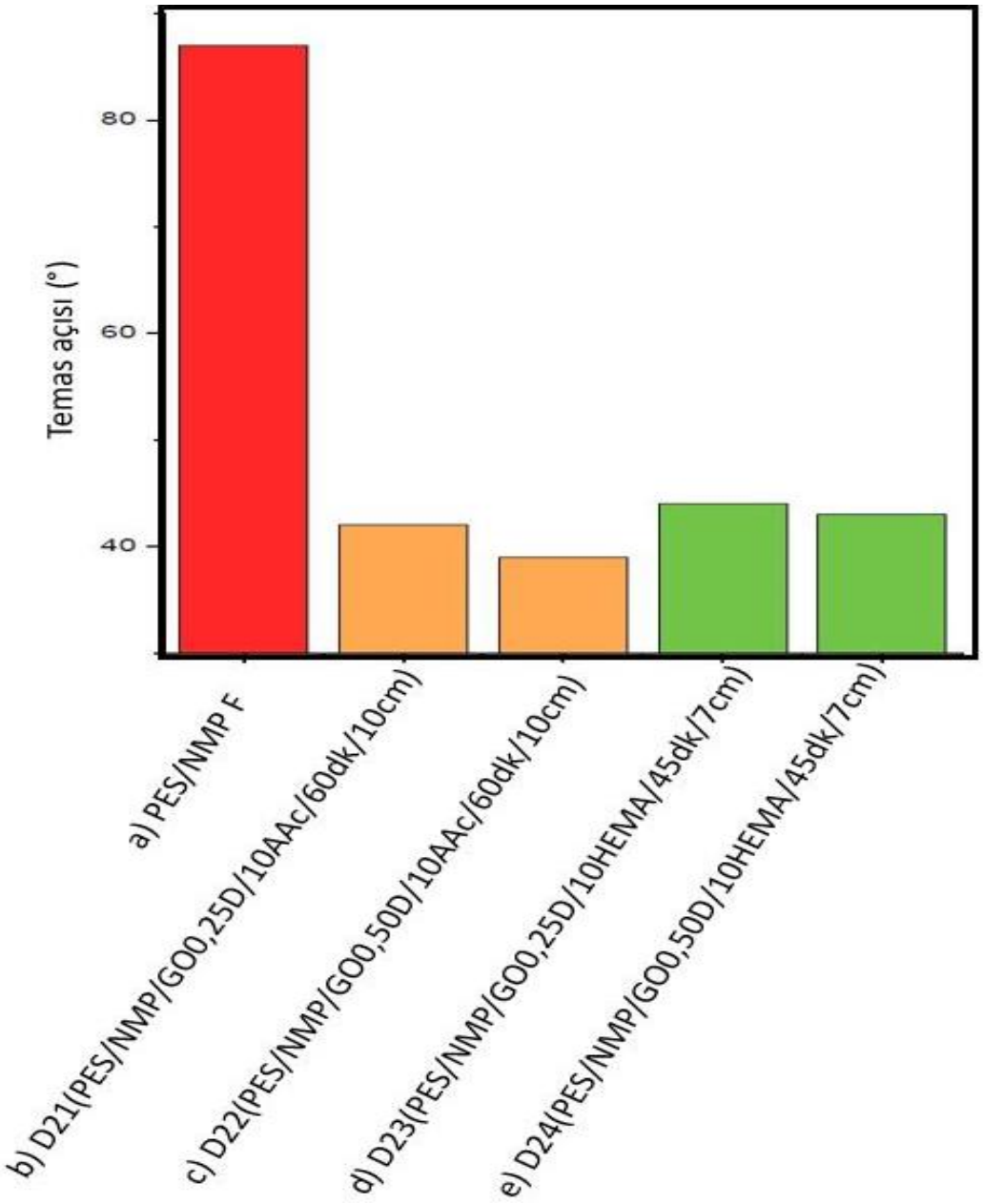


Şekil 4.52. PES/NMP F, D22 (PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm) ve D24 (PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm)'e ait Raman spektrumları.

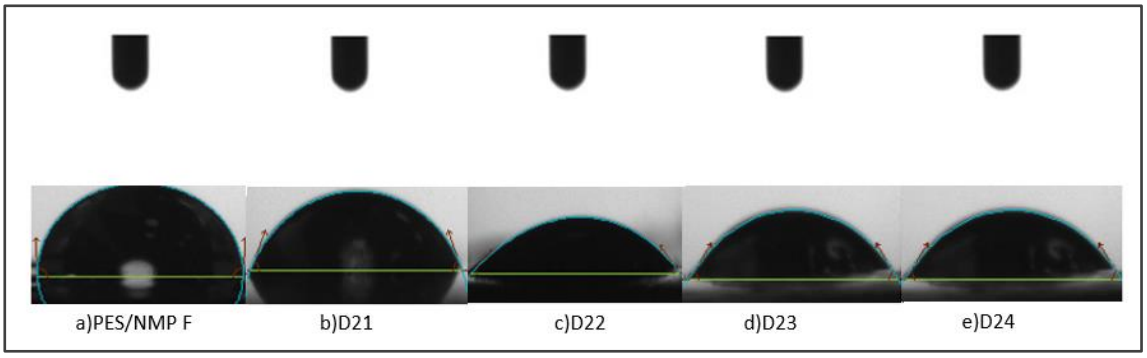
4.5.3. Temas Açısı Analizleri

Dispersiyon ortamında PES/NMP/GO nanokompozitlerine gerçekleştirilen UV ile aşılama sonucu temas açısının çok fazla düştüğü **Şekil 4.53** ve **Şekil 4.54**'de görülmektedir. Bu azalma ile yapının hidrofilik karakterinin, kimyasal yapıya bağlanan

PAAc ve PHEMA yapıları ile beklenildiği şekilde arttığını belirtebiliriz. Ayrıca dispersiyon ortamında gerçekleşen aşılanmış filmlerin temas açısı sonuçları, UV ile aşılanma sonucu yüzeyi modifiye edilen filmlerin sonuçlarına göre daha da düşmüş ve polimer filmlerin hidrofilik karakterini farklı derecelerde değiştirmiştir.



Şekil 4.53. a)PES/NMP F, b)D21(PES/NMP/GO/0,25D/10AAc/60dk/10cm), c)D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm), d)D23(PES/NMP/GO/0,25D/10 HEMA/45dk/7cm), e)D24(PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm)'e ait temas açısı sonuçları.

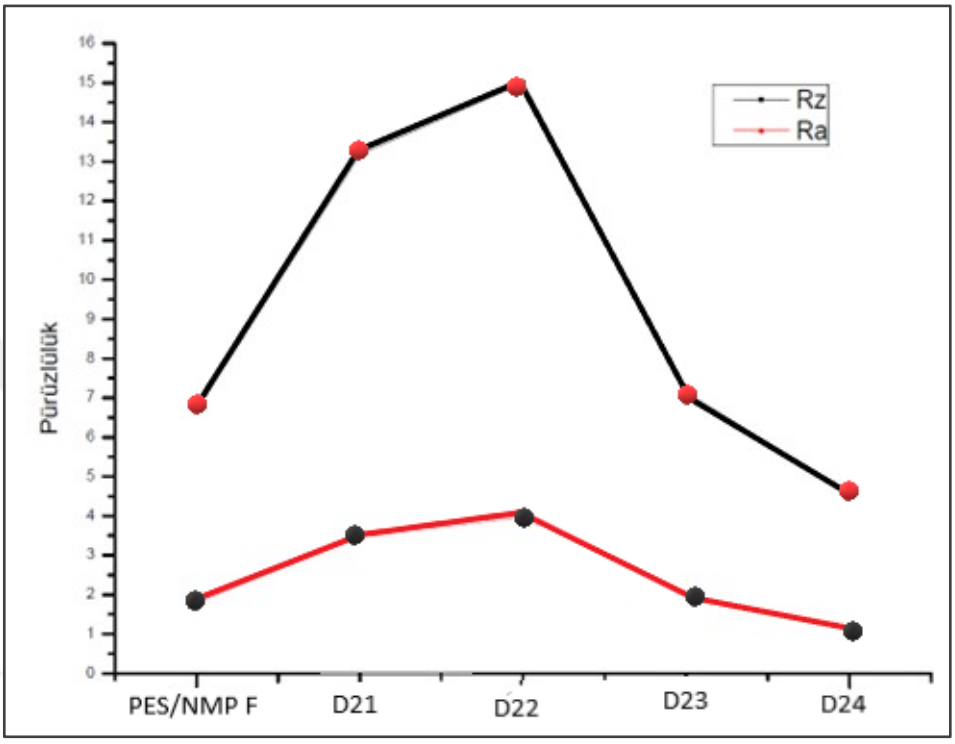


Şekil 4.54. Yüzeylerin su ile temas açısı değerleri; a)PES/NMP F, b)D21(PES/NMP/GO/0,25D/10AAc/60dk/10cm),c)D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm), d)D23(PES/NMP/GO/0,25D/10 HEMA/45dk/7cm), e) D24(PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm).

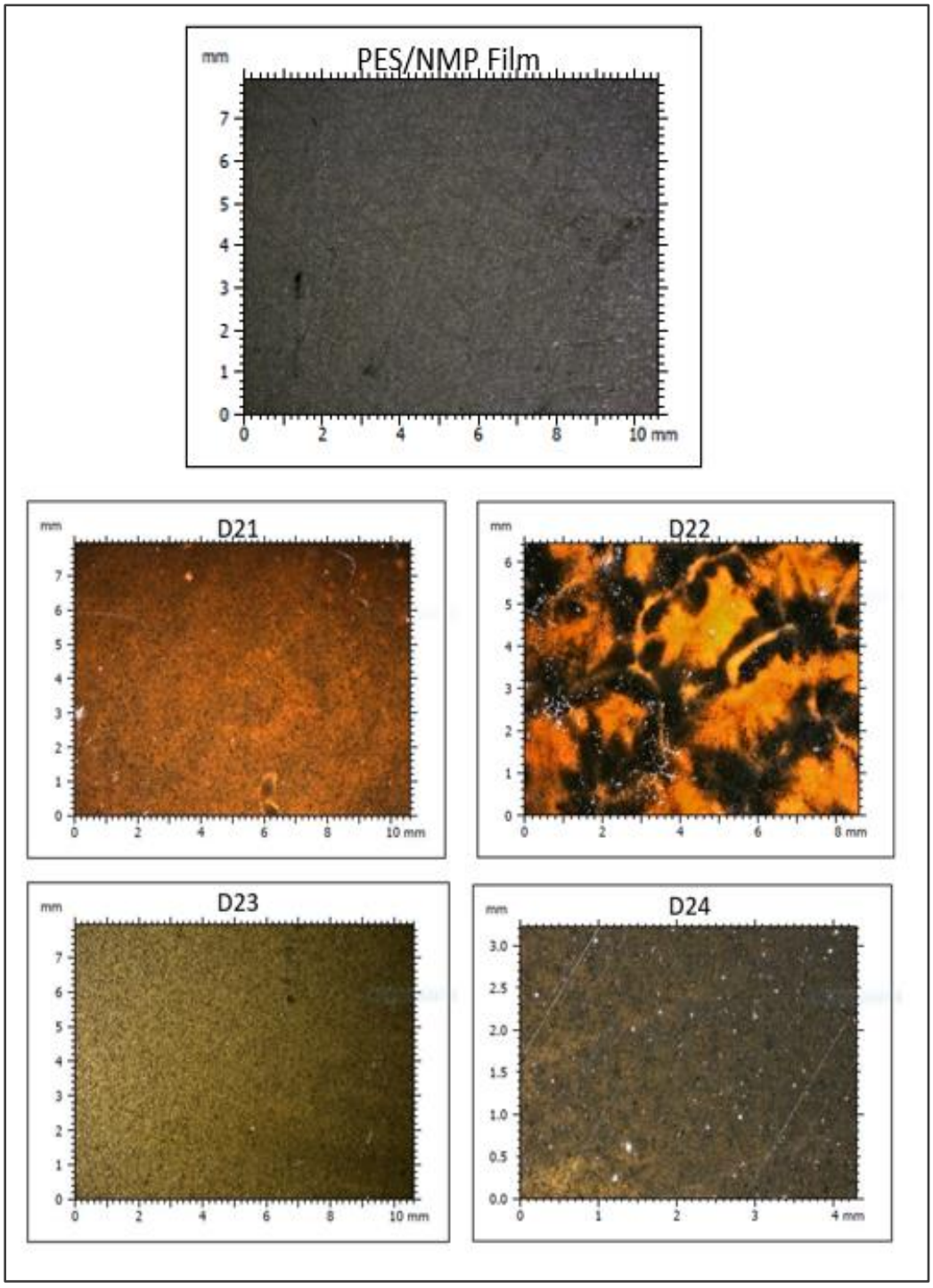
4.5.4. 3D Yüzey Analizi

Şekil 4.55'de verilen yüzey pürüzlülüğü sonuçlarından PAAc aşılanmış D21 ve D22 yapılarında Ra ve Rz sonuçlarının arttğı, PHEMA aşılanmış D23 ve D24 yapılarında Ra ve Rz sonuçlarının ise azaldığını görüyoruz. D21 ve D22 yapılarında PAAc'nin aşılanması sonucu kimyasal bağların pürüzlülüğü arttıdığını söyleyebiliriz. PHEMA'nın temas açısı PAAc'den çok daha düşük olması D23 ve D24 pürüzlülük sonuçlarında daha etkin olmuş ve pürüzlülük değerlerini düşürmüştür. **Şekil 4.56**'ya baktığımızda UV aşılama sonrası yapıların görüntüsü verilmiştir. Bu sonuçlarda da PHEMA aşılanmış kimyasal yapı, PAAc aşılanmış yapıya göre daha iyi dağılmış, ana polimer yapısı ile iyi entegre olmuştur. Bu pürüzlülük sonuçları (**Şekil 4.55**), D21, D22 (PAAc aşılanmış) ve D23, D24 (PHEMA aşılanmış) yapılarınkine göre daha fazla olmasında, monomerlerin kimyasal yapılarının çok etkili olduğunu göstermektedir. Pürüzlülük sonuçları hem polimerlerin kimyasal bağ yapılarını hem de hidrofilik karakterlerini birlikte düşünerek yorumlanmalıdır. D21'de % 0,25 GO bulunurken, D22'de % 0,5 GO bulunması ile yüzey pürüzlülüğününde artan GO miktarı ile arttığını, artan HEMA miktarı ile de pürüzlülüğün azaldığını belirtebiliriz. **Şekil 4.57** renk kodu haritasında (c) D21 ve (e) D22 (PAAc aşılanmış) yapılarda renk farklılıklarının PES/NMP filminden daha yüksek oduğunu görmekteyiz. Ayrıca pürüzlülük değerlerinin c) D21 ve (e) D22 (PAAc aşılanmış) yapılarda fazla olmasıda renk haritasını desteklemektedir. Tepe ve çukur noktalar arasındaki uzaklık daha fazla olduğundan pürüzlülük değerleri daha yüksektir. Fakat (g) D23, (ı) D24 (PHEMA aşılanmış) deneylerinde renk değerleri birbirine ve PES/NMP

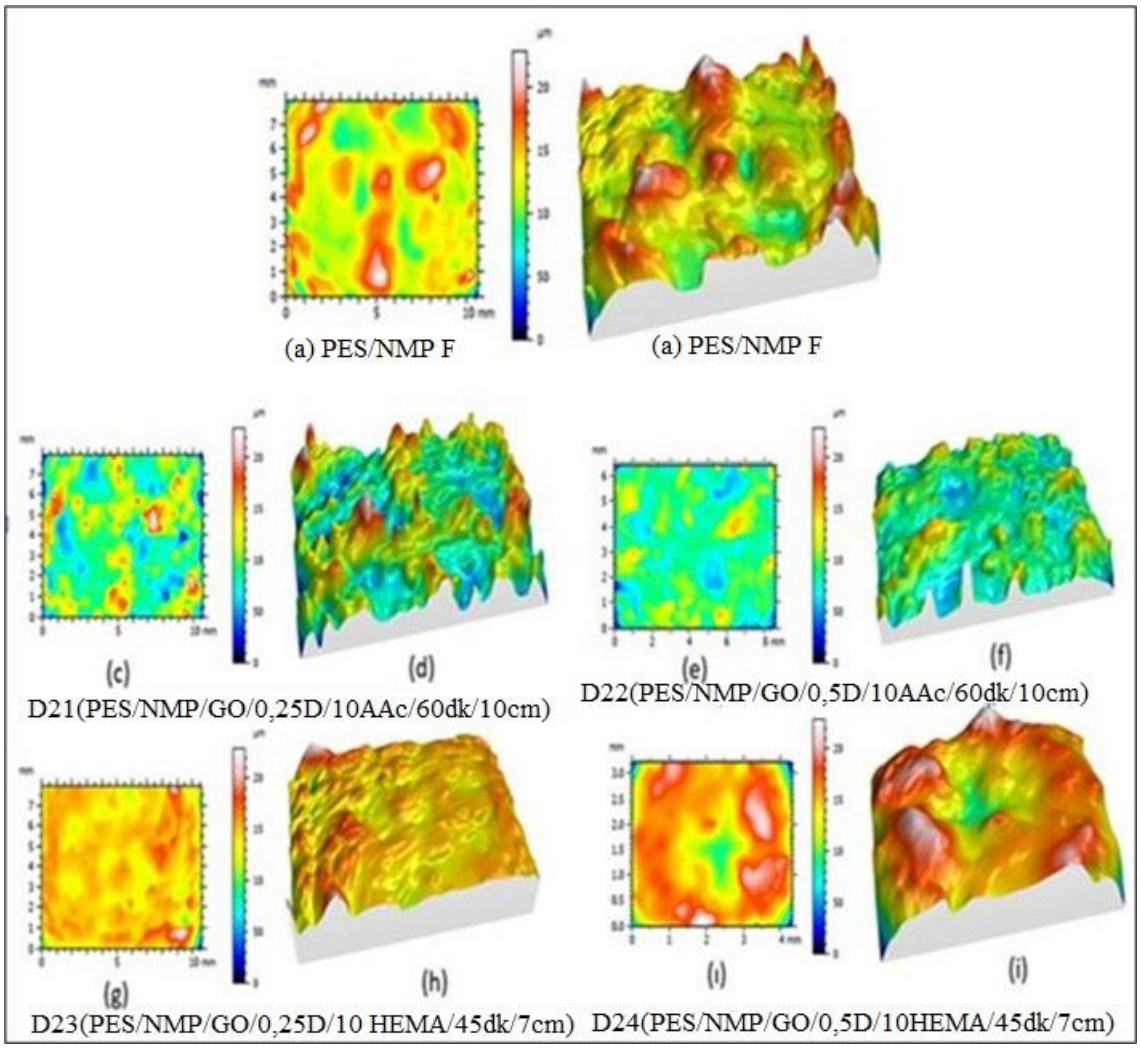
filmine yakındır buda pürüzlülüğün düşük olmasını açıklamaktadır. (a) PES/NMP film ile karşılaştırdığımızda 3D yüzey topografyasında pürüzlülük PHEMA aşılı olan yapıya göre fazla iken PAAc olan yapıya göre azdır. Girinti ve çıkıntılar arasındaki mesafe PHEMA'ya kıyasla fazladır. Bu sonuçlar, yüzey temas açısı sonuçları ile de uyumludur.



Şekil 4.55. PES/NMP F, D21(PES/NMP/GO/0,25D/10AAc/60dk/10cm), D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm), D23(PES/NMP/GO/0,25D/10 HEMA/45dk/7cm), D24(PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm) yüzey pürüzlülük sonuçları.



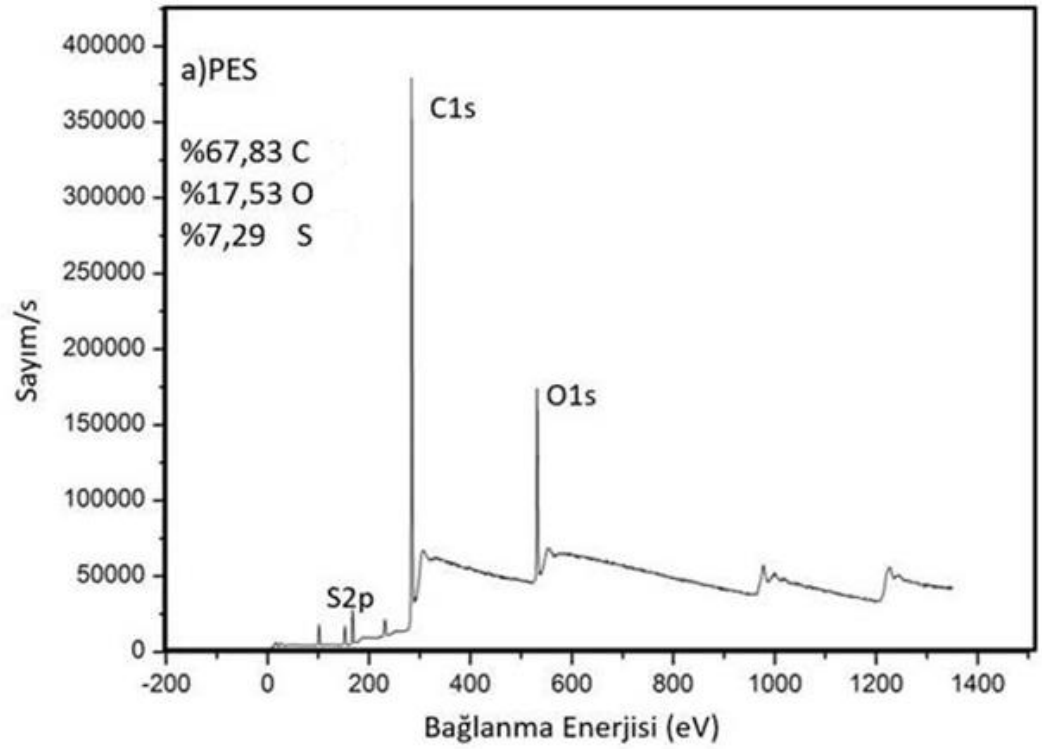
Şekil 4.56. PES/NMP F, D21(PES/NMP/GO/0,25D/10AAc/60dk/10cm), D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm), D23(PES/NMP/GO/0,25D/10 HEMA/45dk/7cm), D24(PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm)'e ait 3D yüzey görüntüleri.

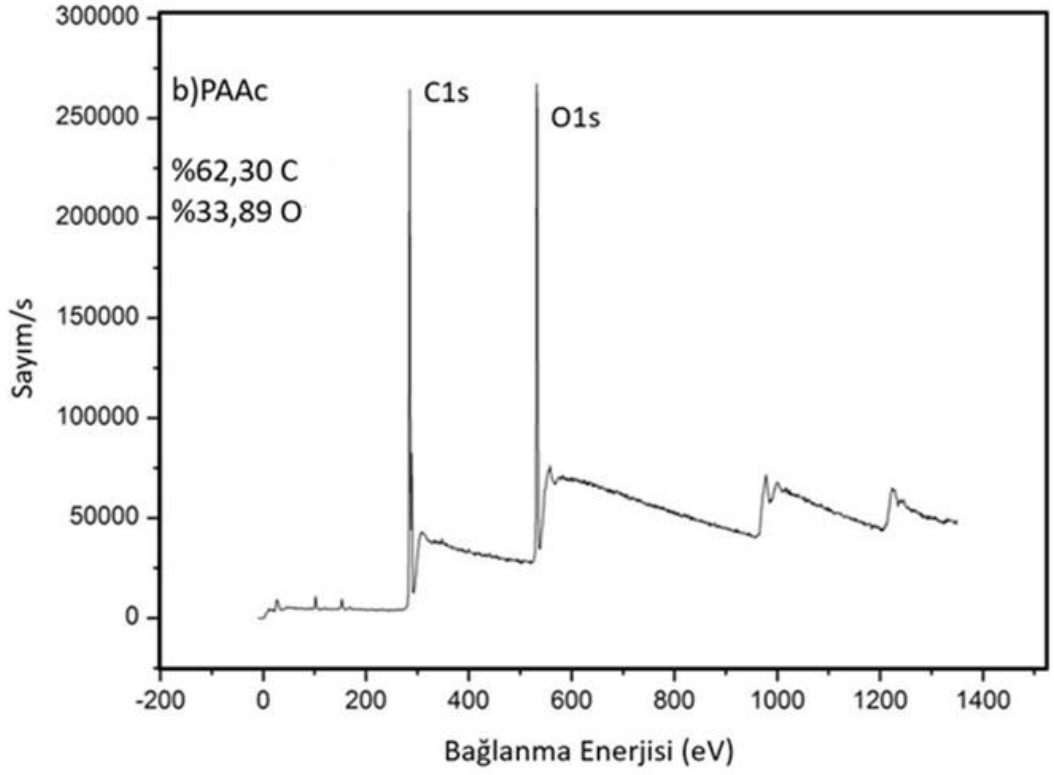


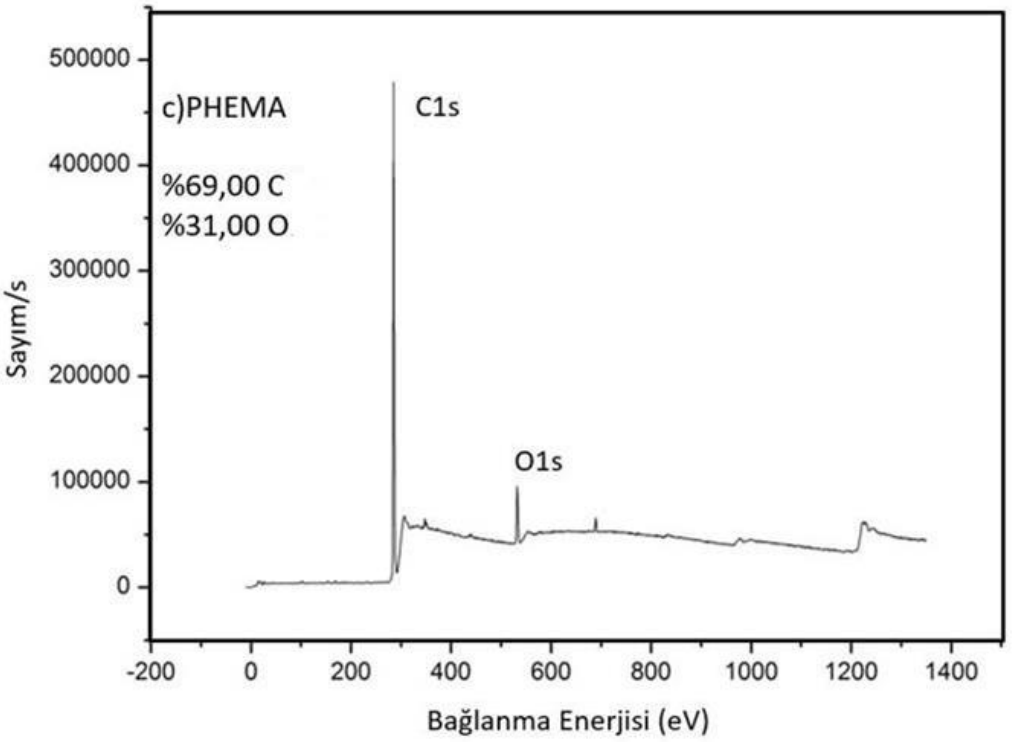
Şekil 4.57. (a) PES/NMP F, (c) D21(PES/NMP/GO/0,25D/10AAc/60dk/10cm), (e) D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm), (g) D23(PES/NMP/GO/0,25D/10 HEMA/45dk/7cm), (ı) D24(PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm) renk kodlu yükseklik haritası; (b) PES/NMP F, (d) D21(PES/NMP/GO/0,25D/10AAc/60dk/10cm), (f) D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm), (g) D23(PES/NMP/GO/0,25D/10 HEMA/45dk/7cm), (i) D24(PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm) doku örtüşmesi 3D yüzey topografyası.

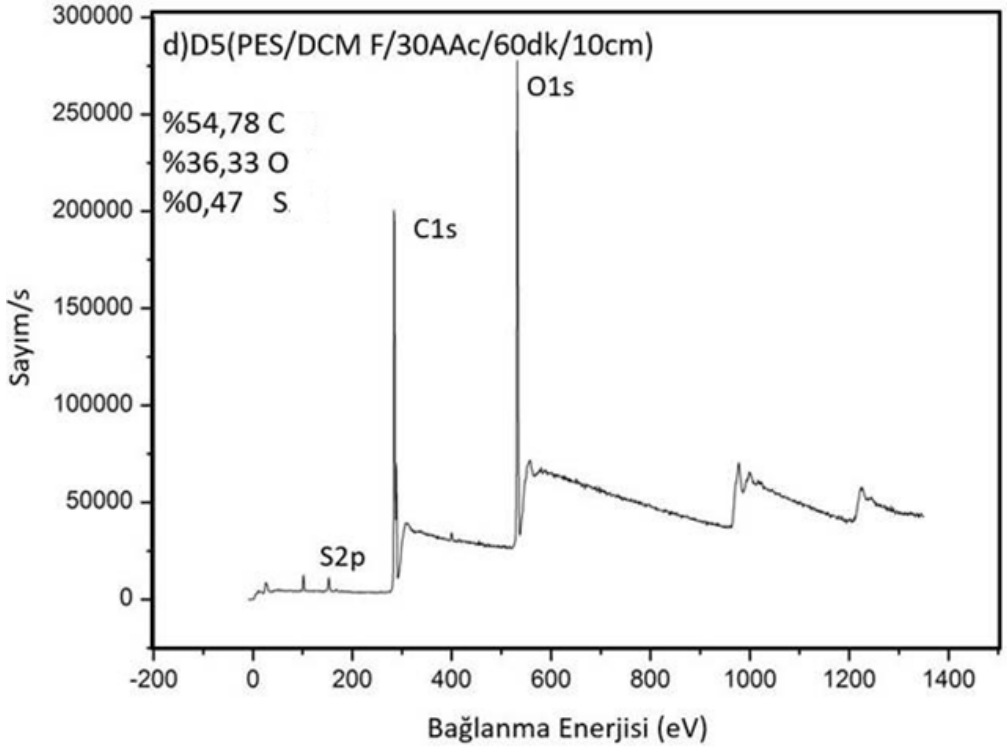
4.6. XPS Spektrumlarının Analizleri

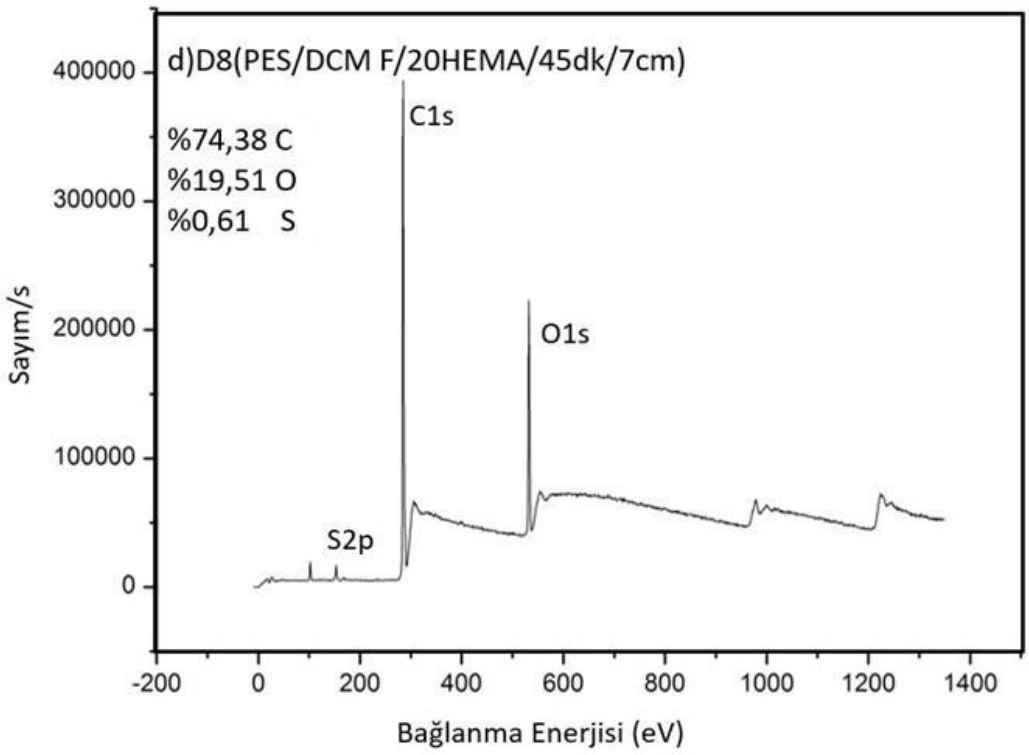
PES yüzeyine foto aşılama ile grafen oksit varlığında ve yokluğunda PAAc ve PHEMA aşılandıktan sonra oluşan kimyasal değişikliklerin daha iyi anlaşılması için eşzamanlı aşı polimerizasyon ile modifiye edilmiş PES örneklerinin X-ışını foto elektron spektrumları alınmıştır. a) PES, b) PAAc, c) PHEMA, d) D5(PES/NMP F/30AAc/60dk/10cm), e) D8(PES/NMP F/20HEMA/45dk/7cm) yapıları için yüzeylerin genel tarama spektrumları **Şekil 4.58**'de verilmiştir. Spektrumlarda PES için 287,26, 531,90, 167,80, eV bağlanma enerjisi sırasıyla C, O ve S atomunun 1s elektronlarına aittir. PAAc'de ise 285,00, 532,47 eV ise sırasıyla C ve O atomunun 1s elektronlarına aittir. PHEMA için ise 285,19, 532,36 eV C ve O atomunun 1s elektronlarına ait olup, D5(PES/NMP F/30AAc/60dk/10cm) örneğindeki C, O atomunun 1s elektronuna ve S atomunun 2p elektronuna ait bağlanma enerjileri sırasıyla 284,45, 532,15 ve 167,87 eV'dir. D8(PES/NMP F/20HEMA/45dk/7cm) örneğindeki C ve O atomlarının 1s ve S atomunun 2p elektronuna ait bağlanma enerjileri ise sırasıyla 284,94, 532,25 ve 168,34 eV'dir. PES'te var olan S atomları D5(PES/NMP F/30AAc/60dk/10cm) ve D8(PES/NMP F/20HEMA/45dk/7cm) yapılarında da yer almaktadır. Element yüzdeleri kıyaslama yapılırsa PAAc aşılanmış D5(PES/NMP F/30AAc/60dk/10cm) yapısında C atom yüzdesi PES'ten daha düşük olup, S yapıda azalmış ancak O atom yüzdesinin artmış olması aşılanmış olan PAAc'den kaynaklı olduğu şeklinde yorumlanmıştır. S'in yapıda azalmasının nedeni C-S bağlarının kopmuş ve yapıya PAAc'nin aşılanması sonucu C, O ilavesi element yüzedesini değiştirmiştir. D8(PES/NMP F/20HEMA/45dk/7cm) yapısında ise % aşılama veriminin PAAc aşılanma veriminden yüksek olması nedeni ile C ve O yüzdesinin arttığı, S miktarındaki azalma ise UV ışınlamasına maruz kalan PES yapısında belli sayıda C-S bağlarının kırılması nedeni ile olduğu şeklinde yorumlanmıştır. D5(PES/NMP F/30AAc/60dk/10cm) ve D8(PES/NMP F/20HEMA/45dk/7cm) yapılarında kükürt yüzdesinin düşmesi, beklenildiği gibi PES'in UV ile ışınlanması sonucu homolitik olarak karbon-kükürt bağının kırılması ile PES'in kendisinin başlatıcı olarak davrandığını ve yüzey modifikasyonunda aşılamanın başarılı olarak yapıldığını göstermektedir [153-159].


a)PES
%67,83 C
%17,53 O
%7,29 S
C1s
O1s
S2p
Sayım/s
Bağlanma Enerjisi (eV)


b)PAAc
%62,30 C
%33,89 O
C1s
O1s
Sayım/s
Bağlanma Enerjisi (eV)


c)PHEMA
%69,00 C
%31,00 O
C1s
O1s
Sayım/s
Bağlanma Enerjisi (eV)


d)D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm)
%54,78 C
%36,33 O
%0,47 S
O1s
C1s
S2p
Sayım/s
Bağlanma Enerjisi (eV)



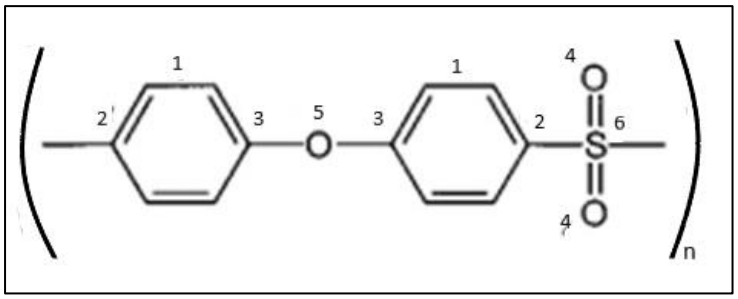
Şekil 4.58. Eş zamanlı UV ile PES'e PAAc ve PHEMA aşılanmış yapıların XPS genel tarama spektrumları; a)PES, b)PAAc, c) PHEMA, d) D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm), e) D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm).

PES yapısında **Şekil 4.59**'da numaralandırılmış olan 3 tür C bağı bulunmaktadır ve sırasıyla;

- C=C aromatik halkadaki C atomları (1,2,3)
- C-S bağındaki C atomları (6)
- C-O bağındaki C atomları (3) şeklindedir.

PES yapısında **Şekil 4.59**'da ise yine numaralandırılmış 2 tür O bağı vardır;

- O=S bağındaki O atomları (4)
- O-C bağındaki O atomları (5) şeklindedir.



Şekil 4.59. PES yapısına ait bağ türlerinin gösterilmesi.

PES, PAAc, PHEMA, D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm), D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm),D13(PES/NMP/GO0,50F),D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60 dk/10cm),D24 (PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm) yapılarına ait C1s XPS spektrumları **Şekil 4.60**'da verilmiştir. PES'e ait C1s XPS spektrumunda 284,12 eV'deki pik C-C, 284,59 eV'deki pik C-S, 286,08 eV'deki pik C-O-C, 288,41 eV'deki pik ise π-π* aromatik C bağlarının varlığını göstermektedir.

PAAc için C1s XPS spektrumu sırasıyla 285,39 eV, 286,58 eV, 289,58 eV'de sırasıyla C-C, C-O=O, O-C=O bağlarına aittir.

PHEMA'ya ait C1s XPS spektrumunda ise 285,25, 286,28, 286,35, 289,19 eV'de görülen pikler C-C/C-H, C-C=O, C-C(O)=O, O-C=O bağlarının varlığını göstermektedir.

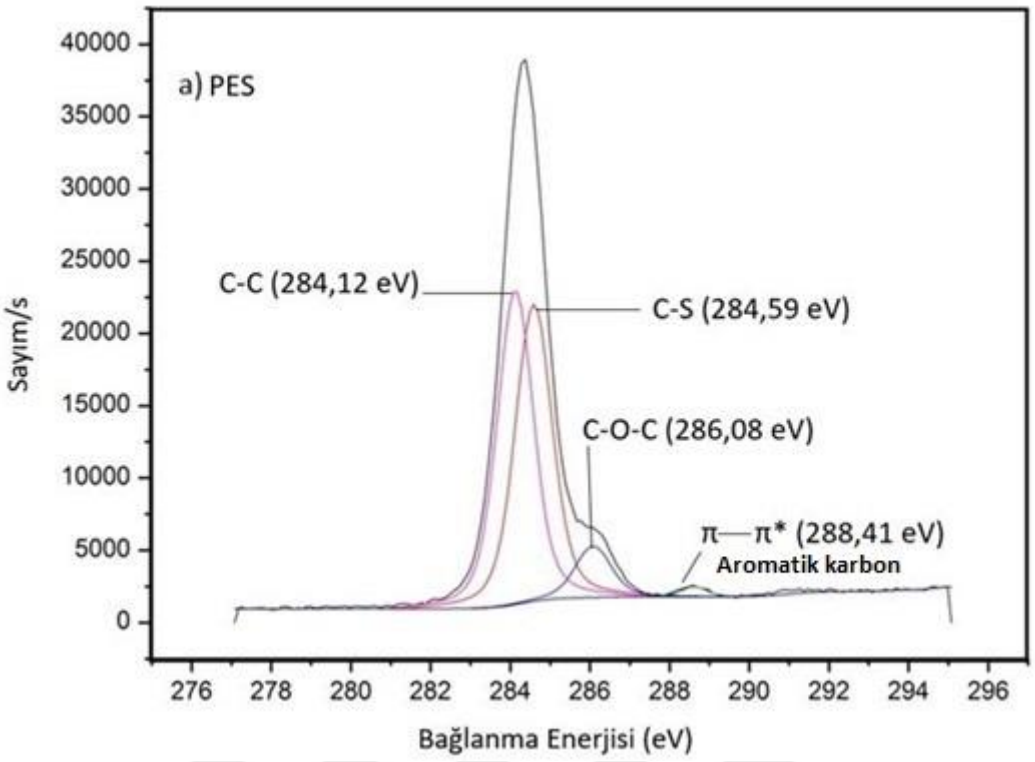
D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm) ve D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm) PES'e PAAc ve PHEMA'nın aşılanması sonucu oluşan yapılarda PAAc ve PHEMA'nın aşılandığının göstergesi PAAc'deki O-C=O'ya ait pik oluşumu ve PHEMA'da ise C-O bağ oluşumuna ait piklerde görülen enerjide kayma veya yok olma, oluşma, şiddetinde değişme gibi oluşumlarıdır. D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm)'e ait C1s XPS spektrumunda PAAc'den kaynaklı 288,58 eV'deki pik PES'teki 288,41 eV'deki π-π* aromatik C piki ile örtüşmüş durumdadır ve bu nedenle pik şiddetinde çok az bir artış vardır. D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm)'e ait C1s XPS spektrumunda ise PHEMA'dan gelen C-O-C katkısının pik şiddetinin D8 yapısında arttırdığı görülmektedir.

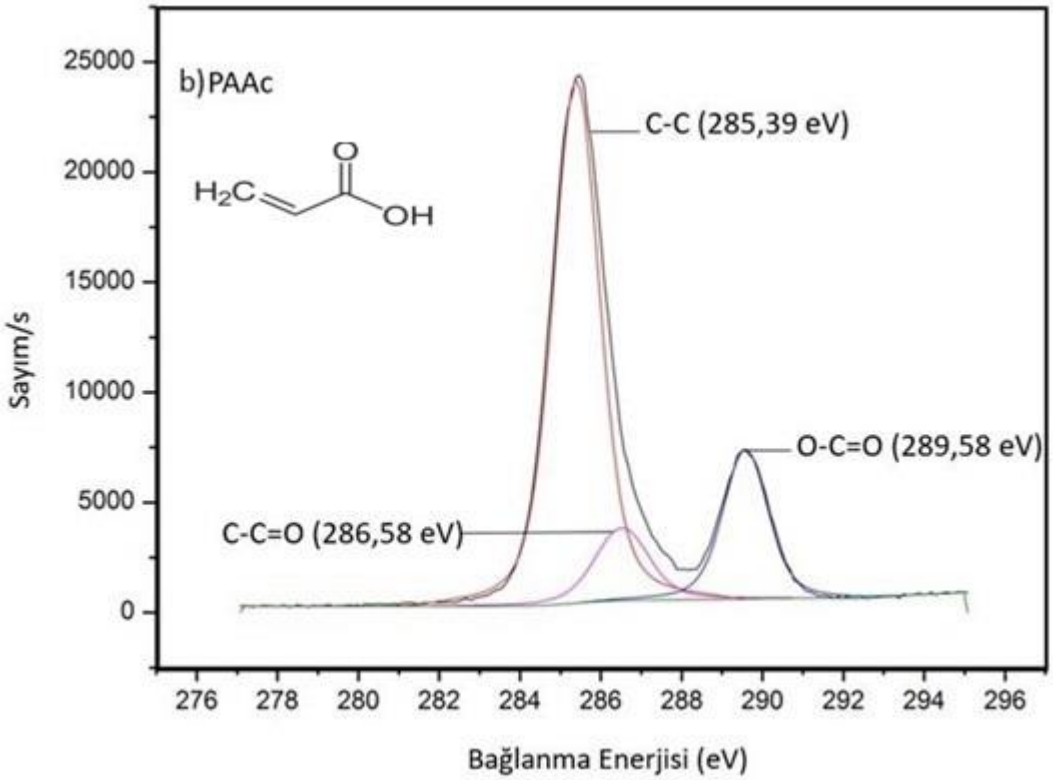
D13(PES/NMP/GO0,50F) nanokompozit yapısında GO'daki COOH kaynaklı 288,45 eV'deki pik PES'teki ᵻt-ᵻt* aromatik C piki ile çakışmaktadır. 284,41 eV'de GO'dan gelen C=C piki yer almaktadır.

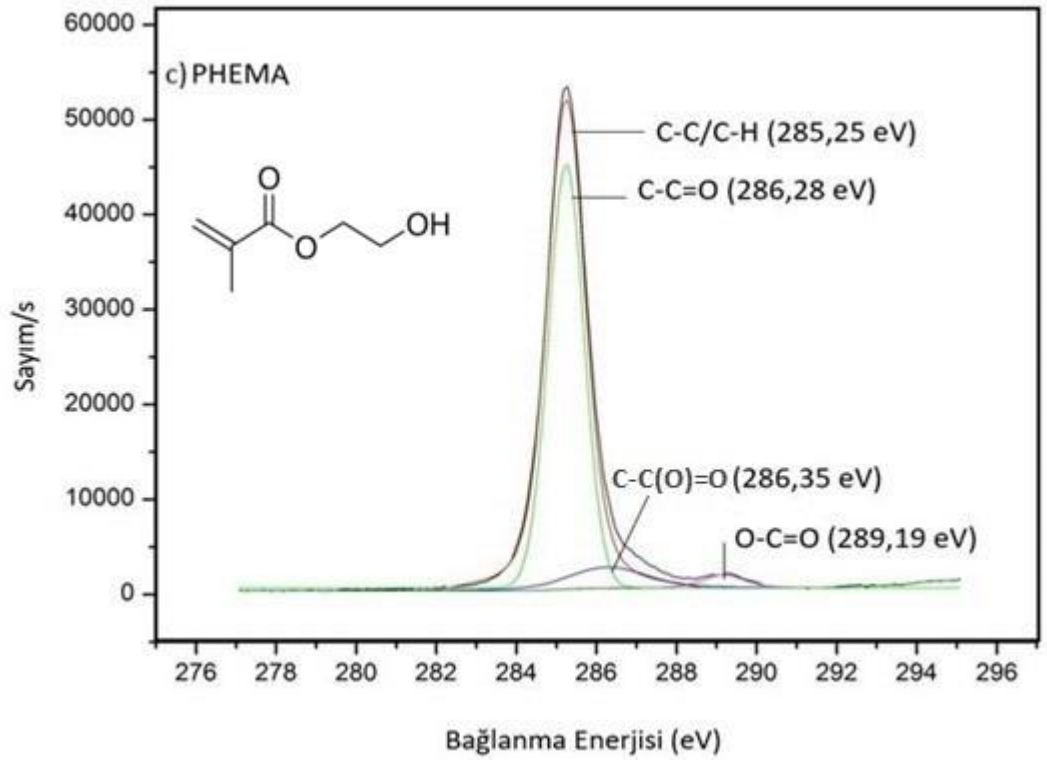
PES/NMP/GO nanokompozitlerine UV ile dispersiyon ortamında PAAc ve PHEMA'nın aşılanması sonucu oluşan D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm) ve D24 (PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm) yapılarında PAAc ve PHEMA'nın aşılandığının göstergesi PAAc'deki O-C=O ve C-C=O'ya ait pik oluşumu ve PHEMA'da ise C-C=O ve O-C=O bağ oluşumuna ait piklerde görülen ve GO'nun matris yapısına dahil olması ile C=C, C=O, COOH piklerindeki enerjide kayma veya yok olma, oluşma, şiddetindeki değişme gibi oluşumlardır.

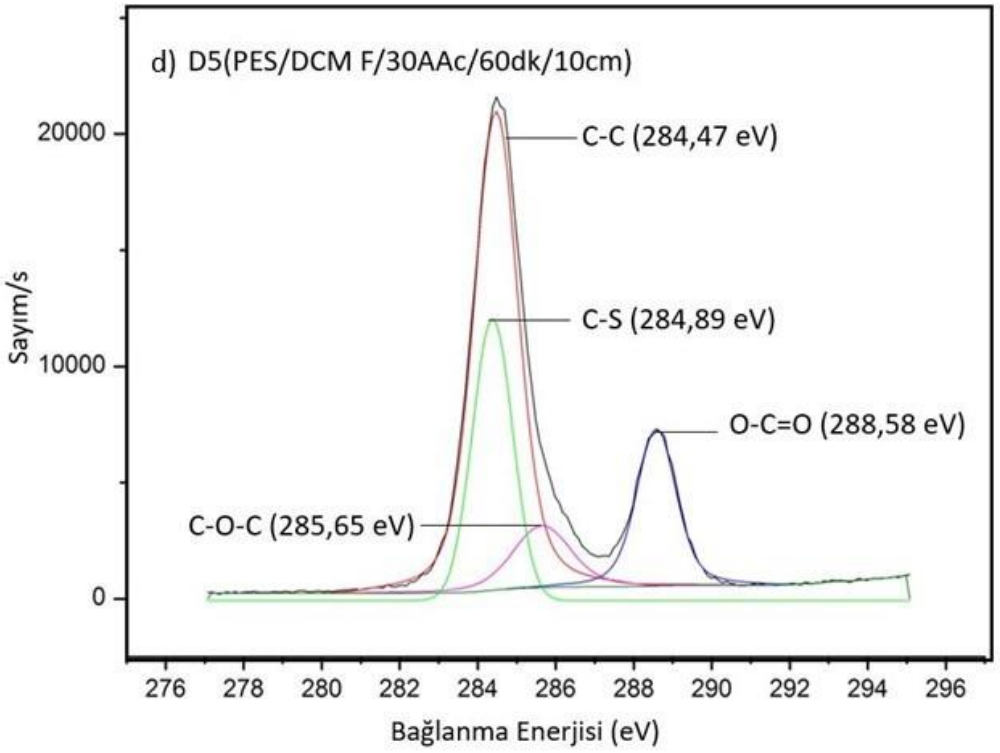
D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm)'ye ait C1s XPS spektrumunda PAAc'den kaynaklı 289,71 eV'deki pik GO'daki 289,2 eV'deki C piki ile örtüşmüş durumdadır. Fenil radikalindeki aromatik karbona akrilik asitteki O-C=O bağlanmasını, bağlanma enerji artışından gerçekleştiğini söyleyebilirz.

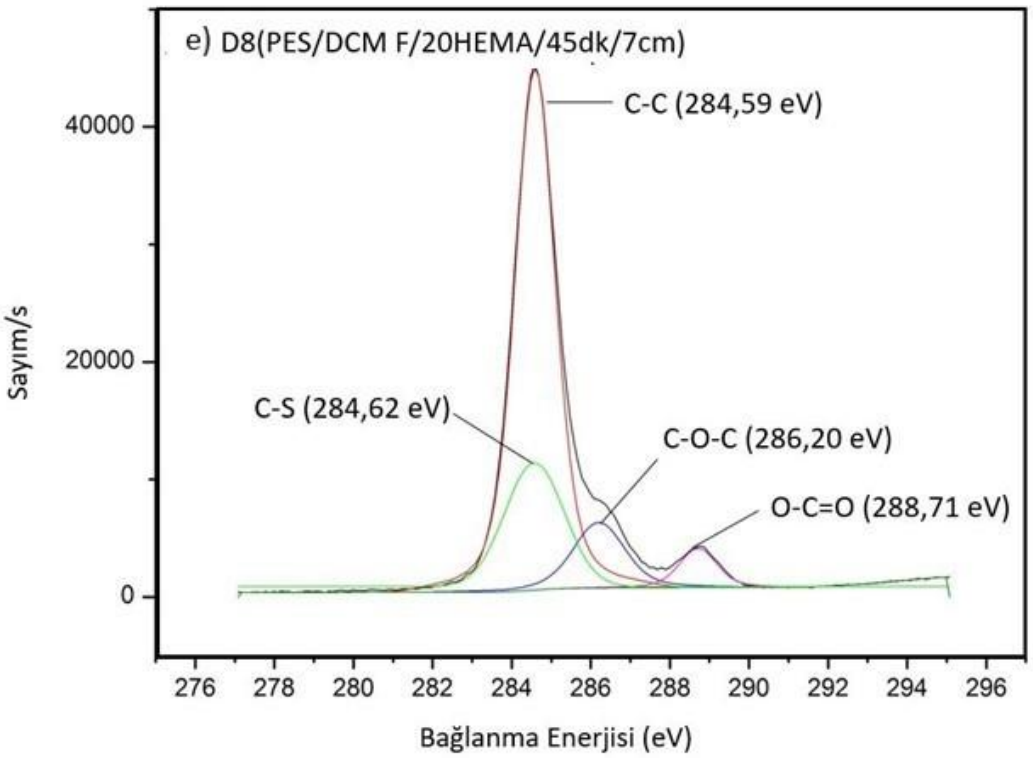
D24 (PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm)'e ait C1s XPS spektrumunda ise PHEMA'dan gelen C-C=O piki 286,18 eV'de görülmektedir. GO'e ait C=C piki, PES'e ait C-S piki ile 284,39eV'de örtüşme göstermiştir. C-C=O ve aromatik karbonda oluşan radikali C-S bağlanma enerjisindeki artış ve C-O bağlanma enerjisindeki artış PHEMA'daki C-O üzerinden yapıya dahil olduğunu göstermektedir.

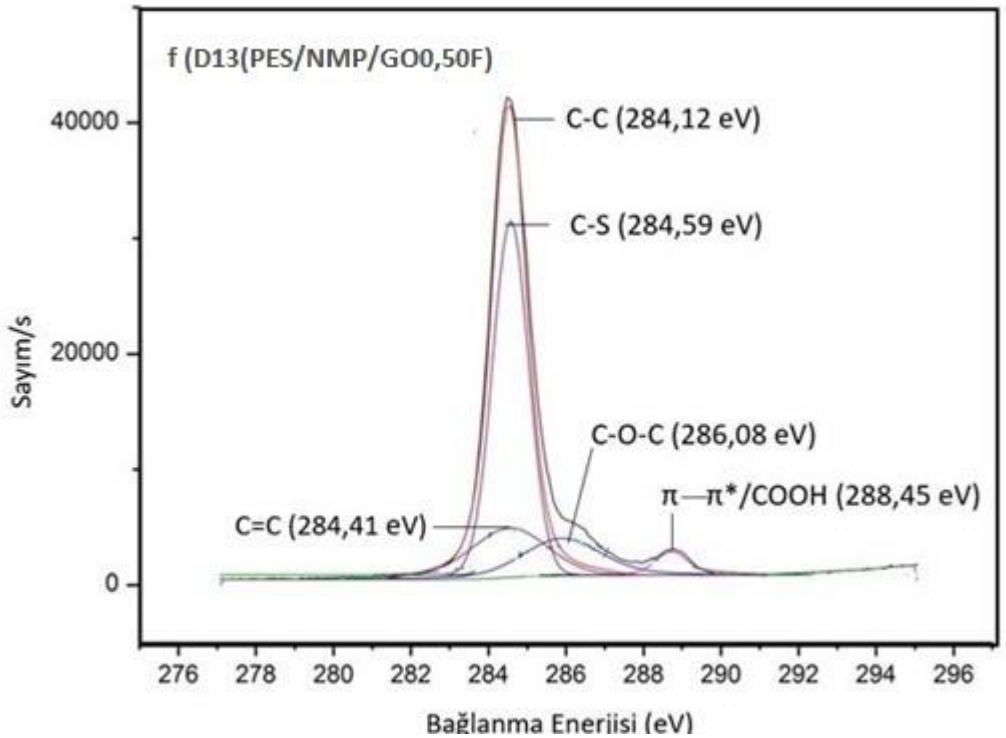

a) PES
C-C (284,12 eV)
C-S (284,59 eV)
C-O-C (286,08 eV)
π—π* (288,41 eV)
Aromatik karbon
Sayım/s
Bağlanma Enerjisi (eV)

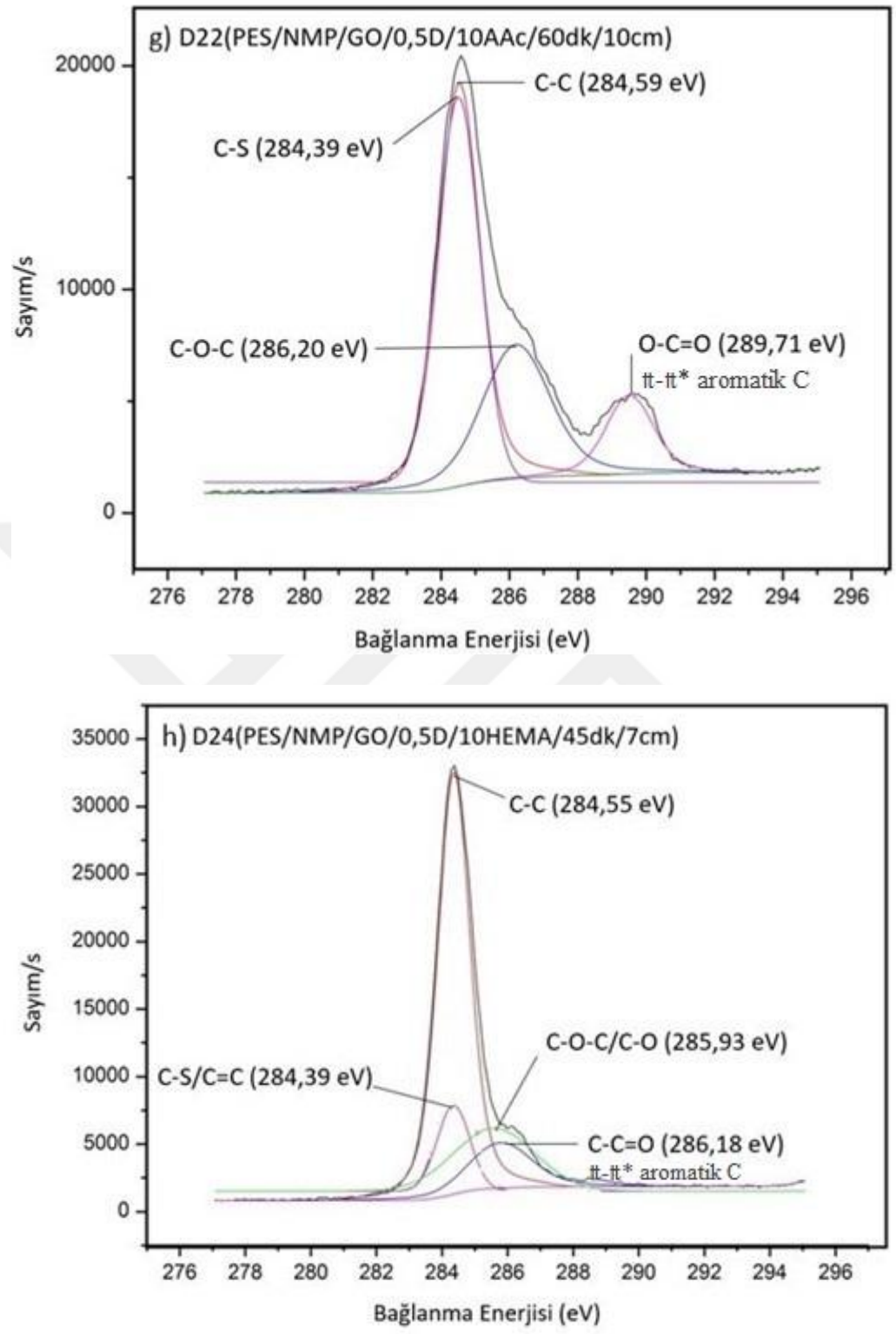

b) PAAc
C-C (285,39 eV)
O-C=O (289,58 eV)
C-C=O (286,58 eV)
Sayım/s
Bağlanma Enerjisi (eV)


c) PHEMA
C-C/C-H (285,25 eV)
C-C=O (286,28 eV)
C-C(O)=O (286,35 eV)
O-C=O (289,19 eV)
O
O
OH
Sayım/s
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
276
278
280
282
284
286
288
290
292
294
296
Bağlanma Enerjisi (eV)


d) D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm)
C-C (284,47 eV)
C-S (284,89 eV)
O-C=O (288,58 eV)
C-O-C (285,65 eV)
Sayım/s
20000
10000
0
276
278
280
282
284
286
288
290
292
294
296
Bağlanma Enerjisi (eV)


e) D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm)
C-C (284,59 eV)
C-S (284,62 eV)
C-O-C (286,20 eV)
O-C=O (288,71 eV)
Sayım/s
40000
20000
0
276
278
280
282
284
286
288
290
292
294
296
Bağlanma Enerjisi (eV)


f (D13(PES/NMP/GO0,50F)
C-C (284,12 eV)
C-S (284,59 eV)
C-O-C (286,08 eV)
π—π*/COOH (288,45 eV)
C=C (284,41 eV)
Sayım/s
40000
20000
0
276
278
280
282
284
286
288
290
292
294
296
Bağlanma Enerjisi (eV)



Şekil 4.60. C1s XPS spektrumları, a) PES, b) PAAc, c) PHEMA, d) D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm), e) D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm), f) D13(PES/NMP/GO0,50F), g) D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm), h) D24 (PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm).

PES, PAAc, PHEMA, D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm),D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm),D13(PES/NMP/GO0,50F),D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60 dk/10cm), D24(PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm) yapıları için O1s XPS spektrumları **Şekil 4.61'**de verilmiştir. PES'e ait olan O1s spektrumunda 531,70 eV'deki pik S=O, 532,90 eV'deki pik C-O-C bağlarının varlığını göstermektedir.

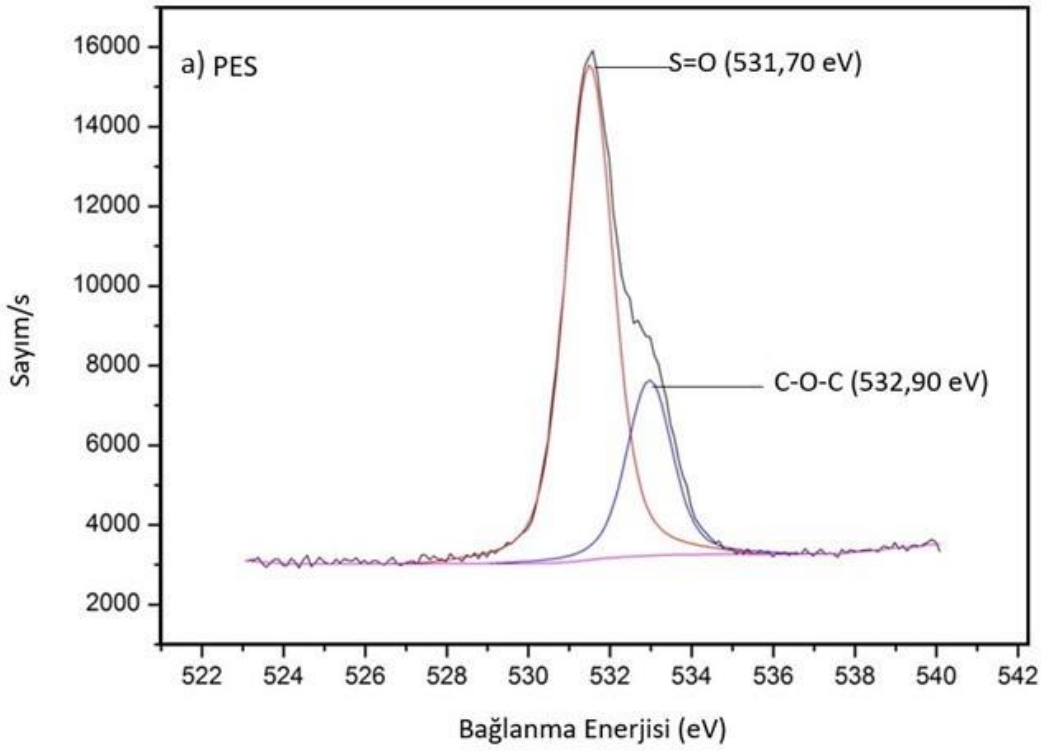
PAAc için O1s XPS spektrumu sırasıyla 532,46 eV'de C-C=O, 534,06 eV'de ise O-C=O bağlarını vermektedir.

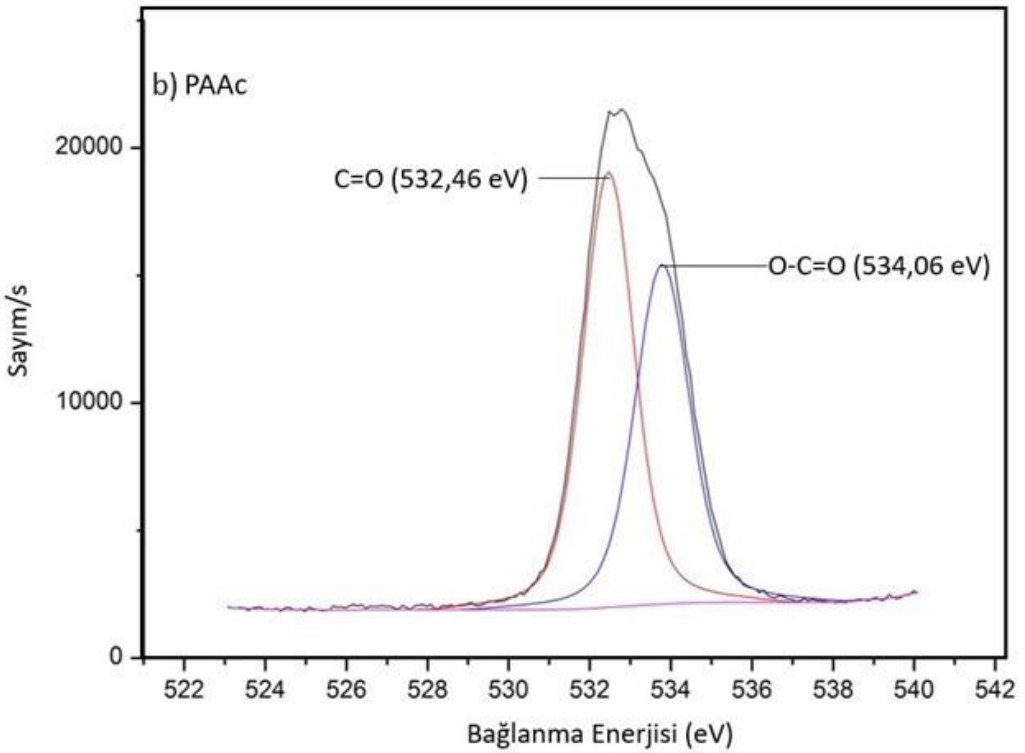
PHEMA için 532,25 eV'de C-C-O, 533,69 eV'de ise O-C=O bağlarına ait pikler bulunmaktadır.

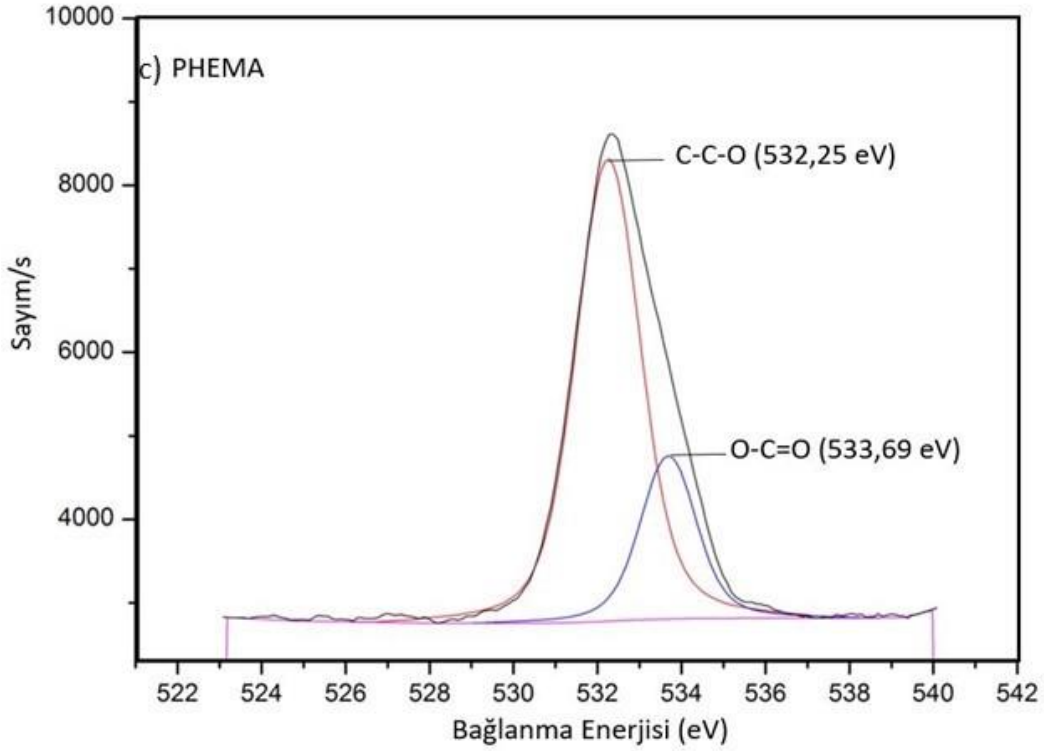
D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm)'de ise 531,46 eV'de S=O, 532,80 eV'de C-C=O/C-O-C, 533,20 eV'de O-C=O bağlarına ait pikler bulunmaktadır. D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm) örneğine ait O1s spektrumu 531,79 eV'de S=O, 532,93 eV'de C-O-C/C-C-O, 533,51 eV'de O-C=O bağlarına ait pikleri içermektedir. S=O, C-C-O Ve O-C=O'ya ait bağlanma enerjisindeki kaymalar PHEMA'nın PES yapısına buralardan bağlanma olasılığını gösterir.

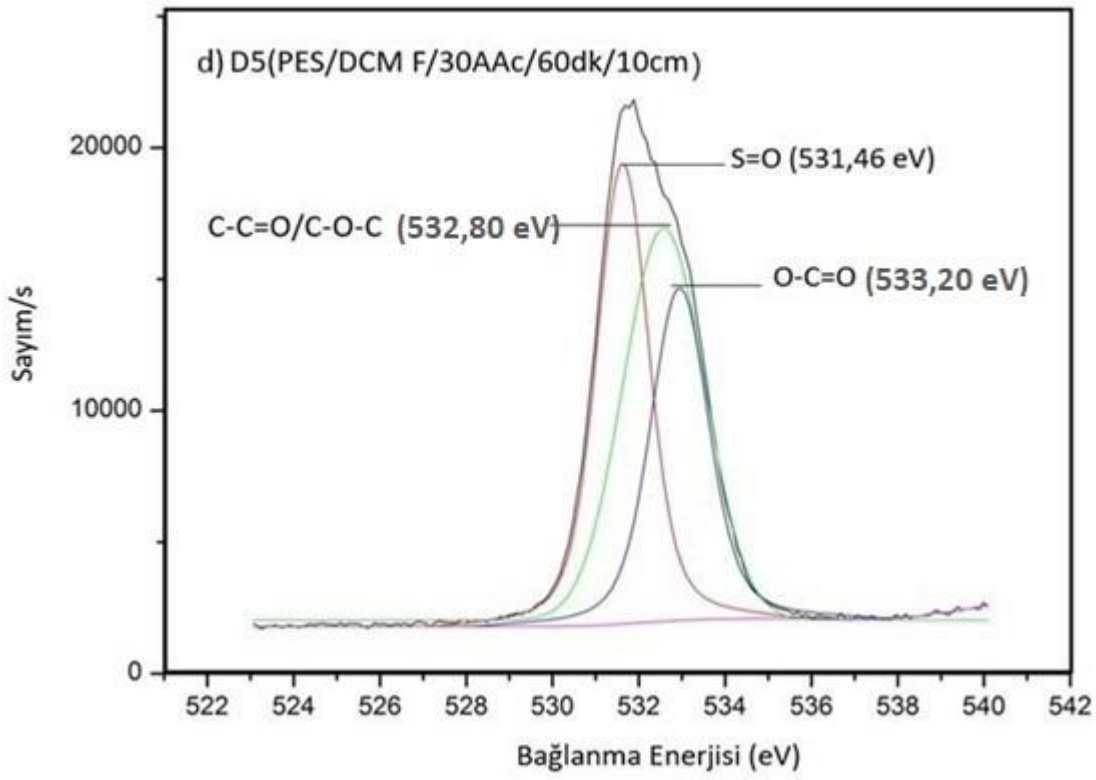
D13(PES/NMP/GO0,50F) nanokompozit yapısında, 531,55 eV'de S=O, 531,98 eV'de C-O-C pikini, 533,10 eV'de C=C/C-O-C piklerini görmekteyiz.

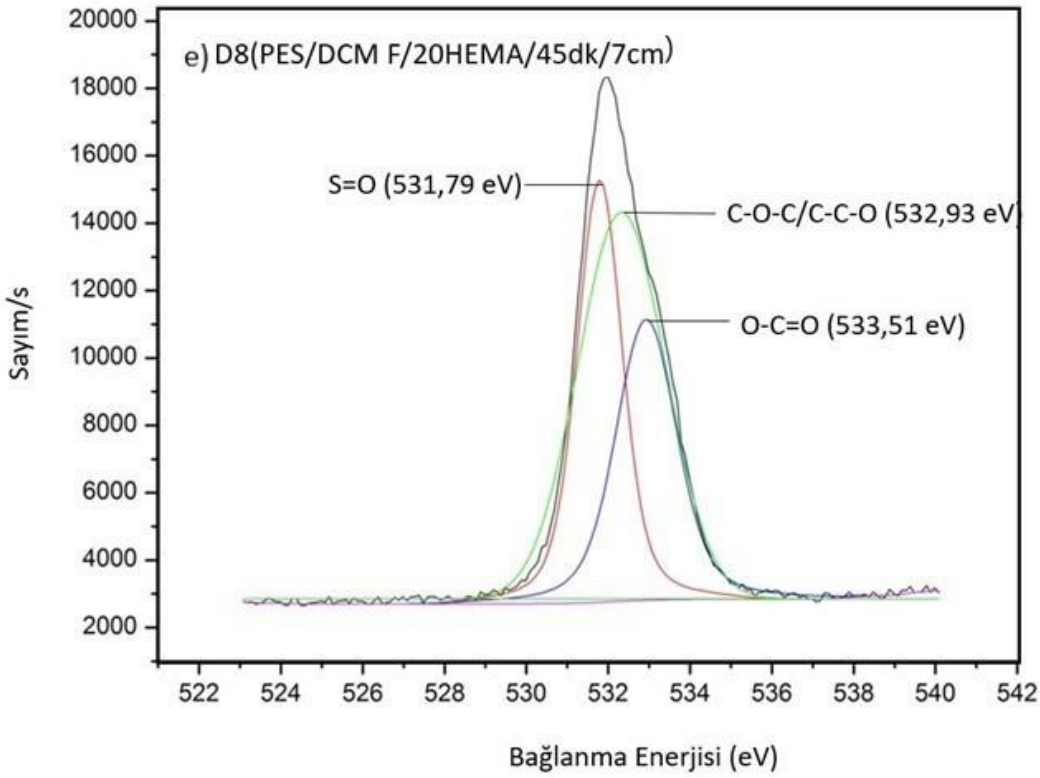
D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm) yapısında 531,55 eV'de S=O bağını ve şiddetinin PES'teki pik şiddetine göre azaldığını görmekteyiz. 532,18 eV C-O-C, 532,28 eV C=O/C-O-C, PAAc aşılandığının göstergesi olarak 532,38 eV O-C=O bağlarına ait piklerdir. D24 (PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm)'de 531,58 eV'de PES'den S=O bağı, PHEMA aşılanmasından 533,20 eV'de O-C=O'ya ait pik oluşumunu görürken, PES'ten C-O-C, PHEMA'dan C-C-O ve GO'dan O-C=O gelen bağlar 531,89 eV'de örtüşmektedir. PHEMA'daki O-C=O, C-C-O'daki oksijen üzerinden PES veya GO'ya ve PES'teki S=O'ne PHEMA'nın bağlanma olasılığı bağlanma enerjilerindeki düşüşten gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır.

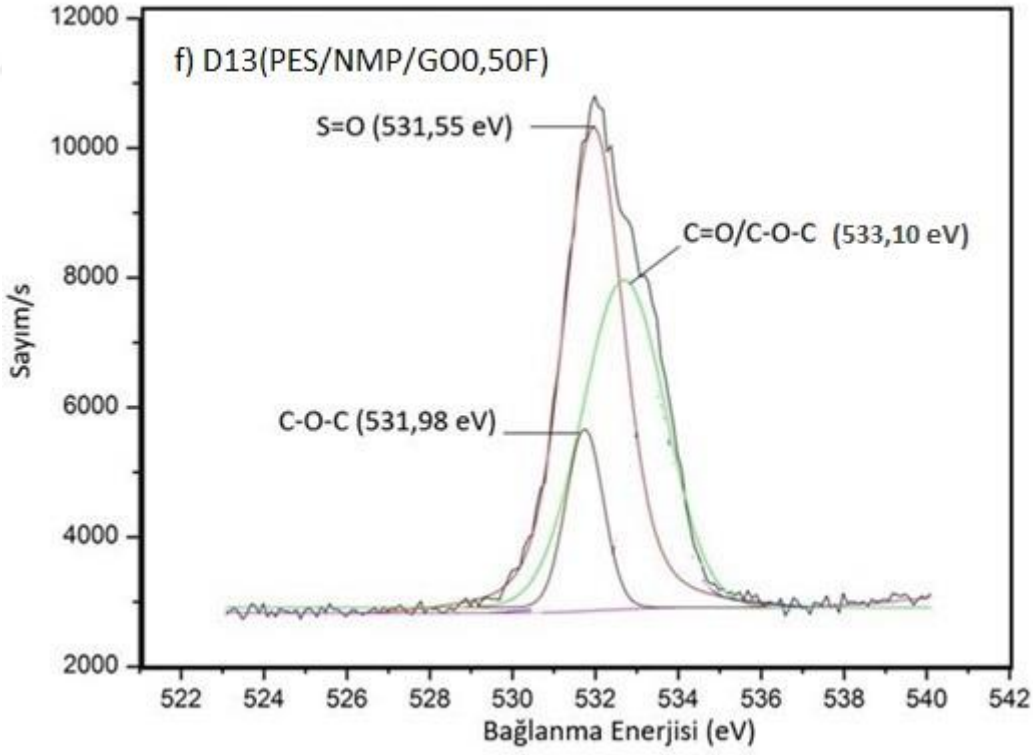

a) PES
S=O (531,70 eV)
C-O-C (532,90 eV)
Sayım/s
Bağlanma Enerjisi (eV)
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
522
524
526
528
530
532
534
536
538
540
542

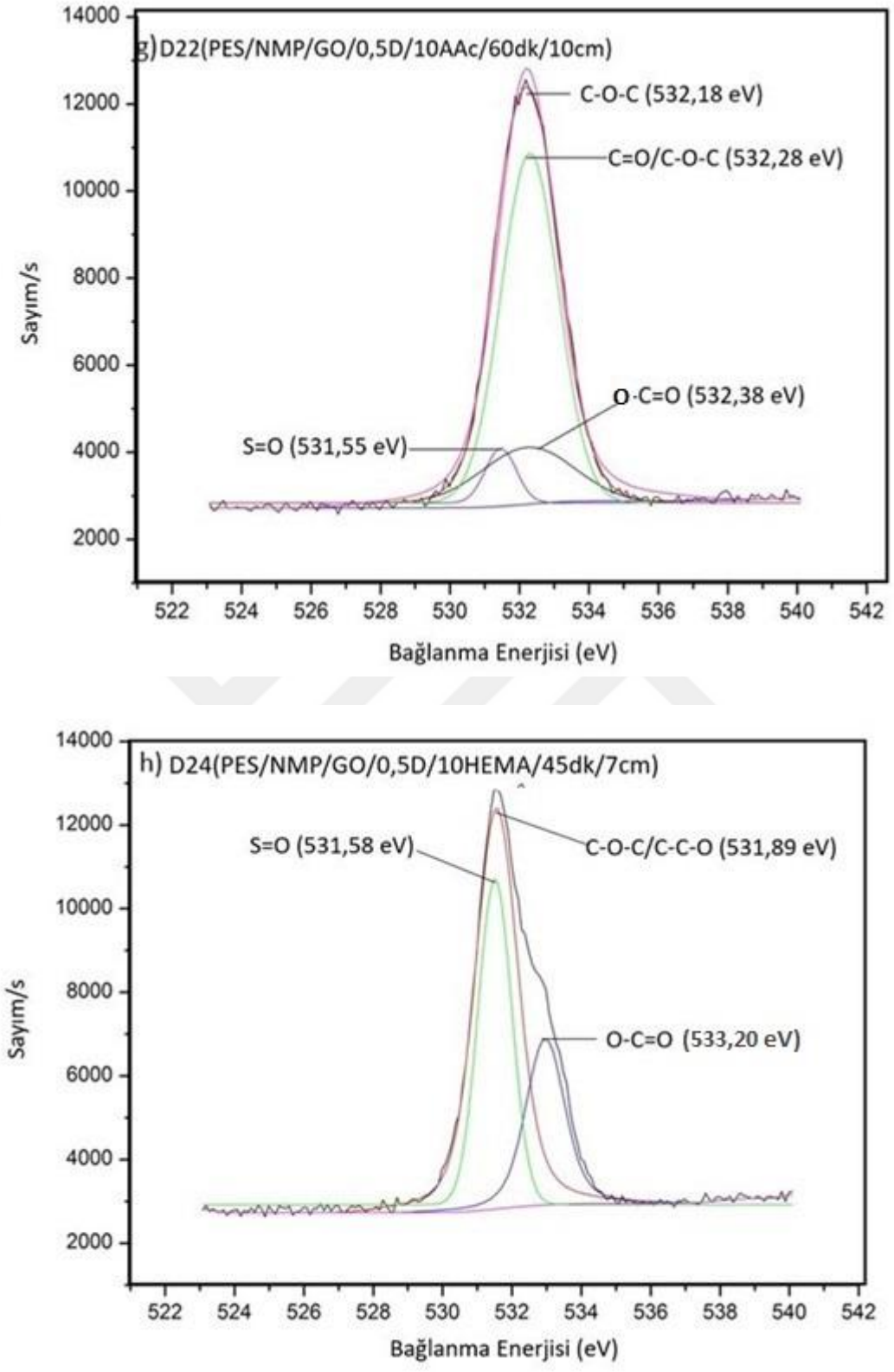

b) PAAc
C=O (532,46 eV)
O-C=O (534,06 eV)
Sayım/s
Bağlanma Enerjisi (eV)
20000
10000
0
522
524
526
528
530
532
534
536
538
540
542


c) PHEMA
C-C-O (532,25 eV)
O-C=O (533,69 eV)
Sayım/s
Bağlanma Enerjisi (eV)


d) D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm)
S=O (531,46 eV)
C-C=O/C-O-C (532,80 eV)
O-C=O (533,20 eV)
Sayım/s
Bağlanma Enerjisi (eV)


e) D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm)
S=O (531,79 eV)
C-O-C/C-C-O (532,93 eV)
O-C=O (533,51 eV)
Sayım/s
Bağlanma Enerjisi (eV)


f) D13(PES/NMP/GO0,50F)
S=O (531,55 eV)
C=O/C-O-C (533,10 eV)
C-O-C (531,98 eV)
Sayım/s
Bağlanma Enerjisi (eV)



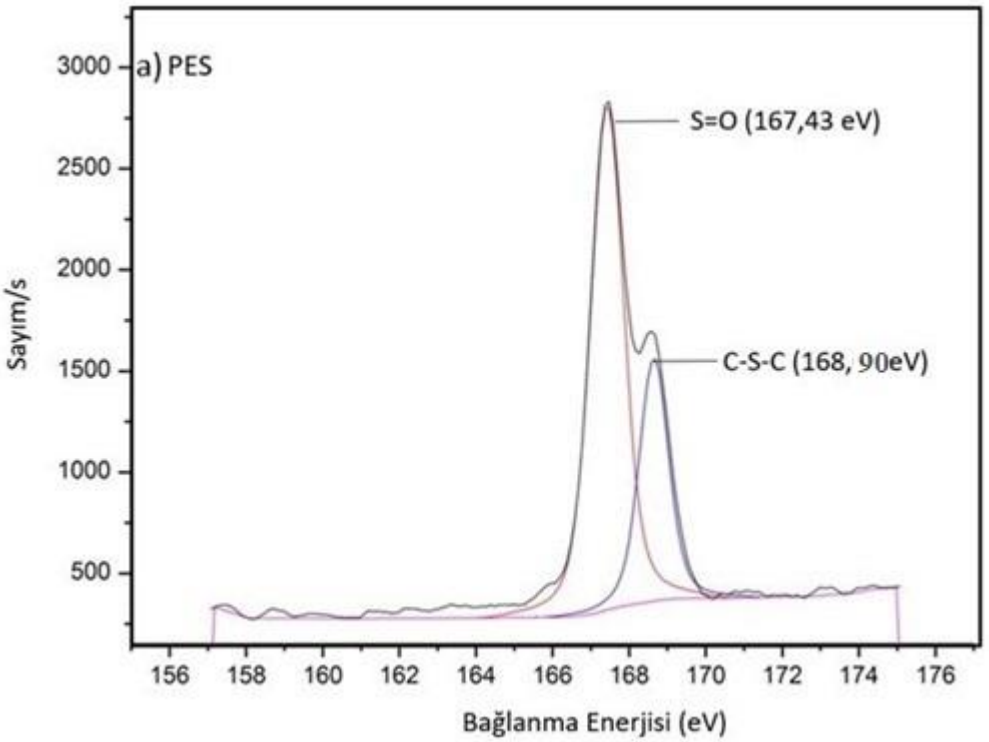
Şekil 4.61. O1s XPS spektrumları, a) PES, b) PAAc, c) PHEMA, d) D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm), e) D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm), f) D13(PES/NMP/GO0,50F), g) D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm), h) D24 (PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm).

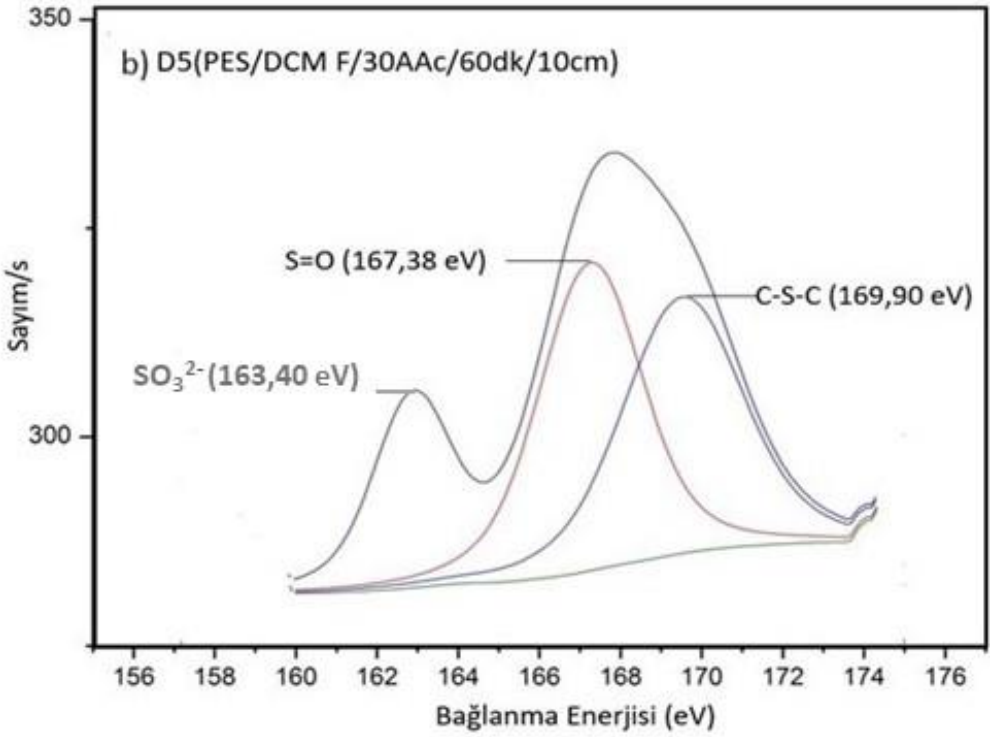
PES, D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm), D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm), D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm),D24(PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk /7cm) yapıları için S2p **Şekil 4.62**'de verilen XPS spektrumlarında verilmiştir. PES'e ait olan S2p XPS spektrumunda 167,43 eV'deki pik S=O, 168,90 eV'deki pik C-S-C bağlarının varlığını göstermektedir.

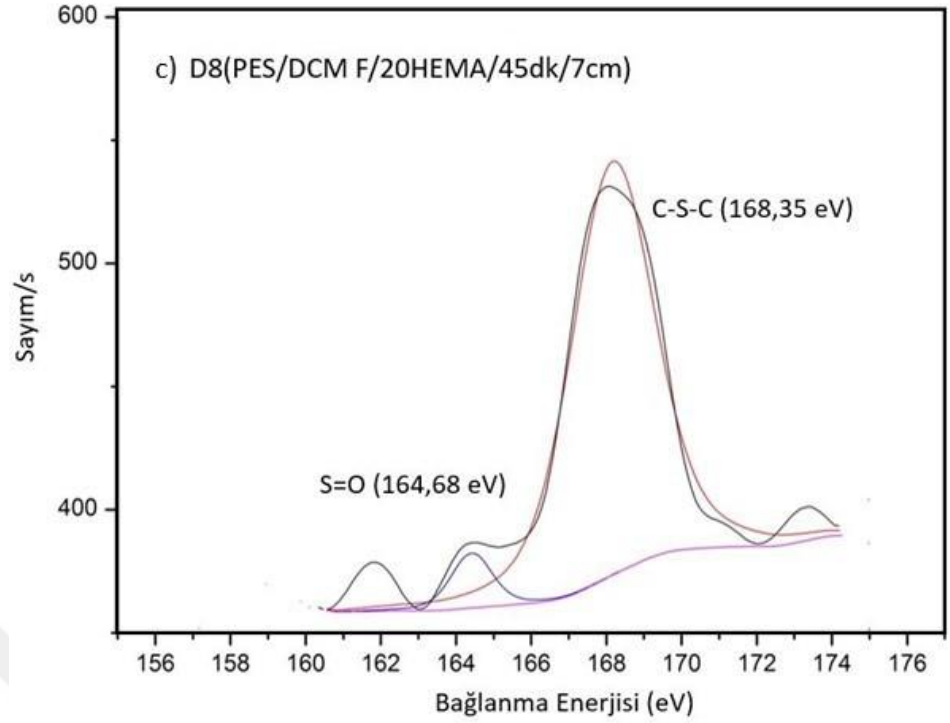
D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm)'de ise 163,40 eV'deki pik sülfit (SO_3^{2-}) grupları 167,38 eV'deki pik S=O, 169,90 eV'deki pik C-S-C bağlarının varlığını göstermektedir. D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm)'de ise 164,68 eV'deki pik sülfit (SO_3^{2-}) 166,50eV'deki pik S=O, 168,35 eV'deki pik C-S-C bağlarının varlığını göstermektedir. D5 ve D8'e ait XPS spektrumundaki 163,40ve 164,38 eV'deki pikler ise UV ile aşılama sonrası PES kimyasal yapısındaki sülfon gruplarından oluşan sülfit gruplarına aittir.

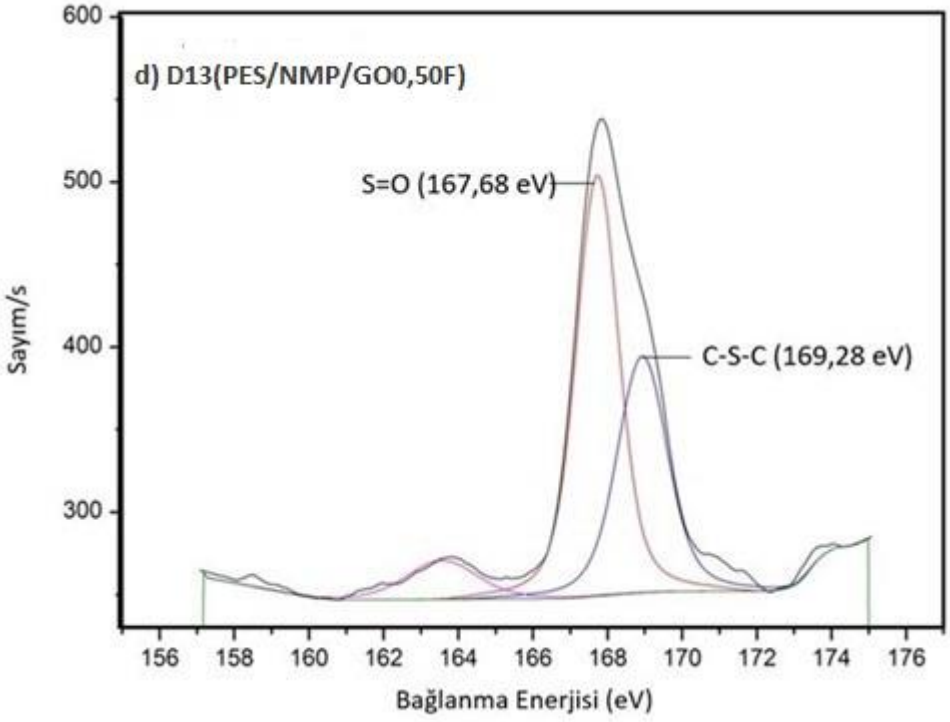
D13(PES/NMP/GO0,50F)'de 167,68 eV'de S=O, 169,28 eV'de C-S-C pikleri görülmektedir.

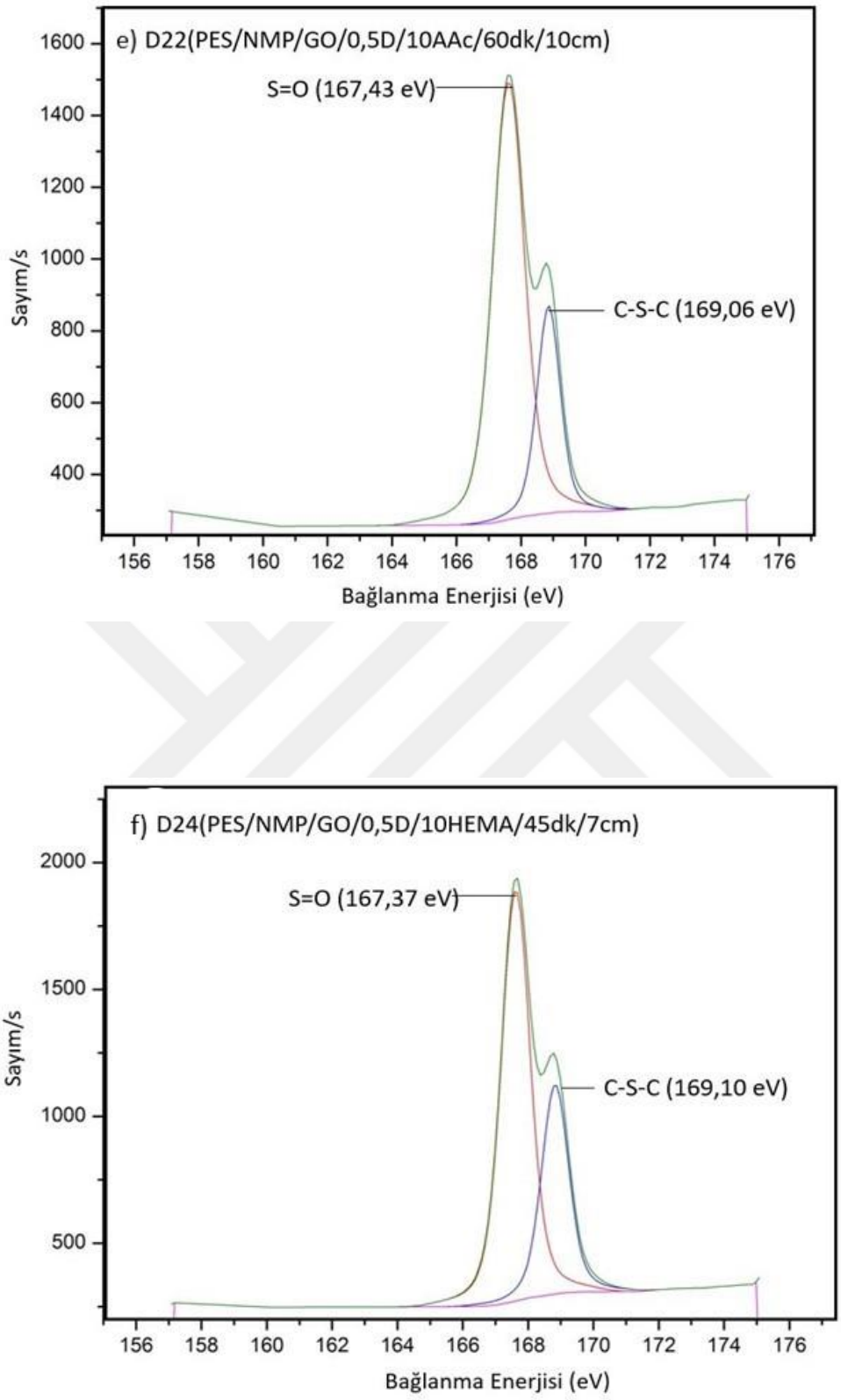
D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm) XPS spektrumunda 167,43 eV'de S=O, 169,06 eV'de C-S-C, D24(PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm)'de 167,37 eV'de S=O, 169,10 eV'de C-S-C pikleri bulunmaktadır. Bağlanma enerjilerinde kayma az olma sına karşın, S=O bağındaki kükürt üzerinden bağlanma olasılığının pik şiddetinin C-S-C'ye göre daka yüksek pik şiddetine sahip olması sebebiyle şeklinde yorumlanmıştır.


a) PES
S=O (167,43 eV)
C-S-C (168, 90eV)
Sayım/s
Bağlanma Enerjisi (eV)


b) D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm)
S=O (167,38 eV)
C-S-C (169,90 eV)
SO3 2- (163,40 eV)
Sayım/s
Bağlanma Enerjisi (eV)


c) D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm)
C-S-C (168,35 eV)
S=O (164,68 eV)
Sayım/s
Bağlanma Enerjisi (eV)
600
500
400
156
158
160
162
164
166
168
170
172
174
176


d) D13(PES/NMP/GO0,50F)
S=O (167,68 eV)
C-S-C (169,28 eV)
Sayım/s
Bağlanma Enerjisi (eV)
600
500
400
300
156
158
160
162
164
166
168
170
172
174
176



Şekil 4.62. S2p XPS spektrumları, a)PES, b)D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm), c)D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm), d) D13(PES/NMP/GO0,50F), e) D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm),f)D24(PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45 dk/7cm).

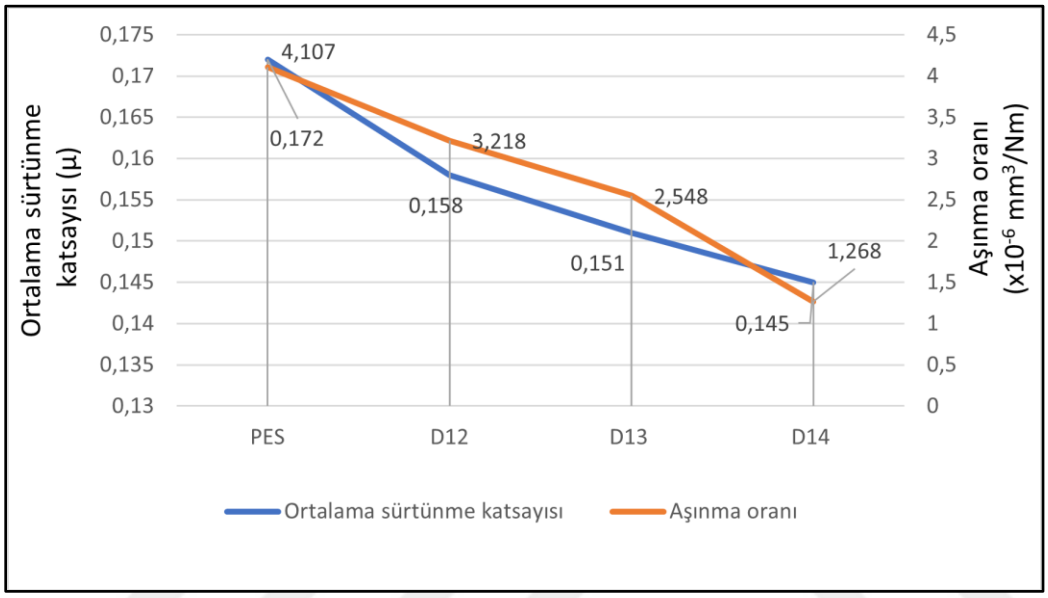
4.7. Tribometre-Aşınma Analizleri

PES, modifiye olan yüzeyler D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm), D24(PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm) ve PES/NMP/GO nanokompozit malzemelerinin (D12, D13, D14) tribolojik aşınma testleri CSM Tribometre cihazı ile yapılmıştır. Triboloji analizleri 25°C'de hava ortamında 2 Newton (N) yük kullanılarak yapılmıştır. Ölçüm mesafesi 500 m olarak ayarlanmış ve 40 cm/saniye hız ile aşınma türü doğrusal (reciprocating) olarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan testlerde karşıt aşındırıcı olarak 10 mm çapına sahip aluminyum bilyeler tercih edilmiştir. Elde edilen sürtünme katsayısı ve aşınmanın oluşum mekanizması SEM yardımıyla incelenmiştir.

Daha düşük sürtünme katsayısı daha az sürtünmeyi ve daha kolay kaymayı göstermektedir. Aşınma oranı, birim kayma mesafesi veya süresi başına kaybedilen hacim veya kütle birimi cinsinden ifade edilirken, yüksek sürtünme katsayısı aşınma oranının artmasına sebep olmaktadır. Bununla birlikte sürtünme katsayısı ve aşınma oranı arasındaki ilişki her zaman doğrusal olmayabiir. Bazı durumlarda düşük sürtünme katsayıları, yapışma ve yüzey hasarı gibi diğer faktörler nedeniyle aşınmanın artmasına neden olabilir. Bu nedenle malzemelerin tribolojik performansını değerlendirirken her iki parametreyide dikkate alarak çevre koşullarınıda incelemek önemlidir.

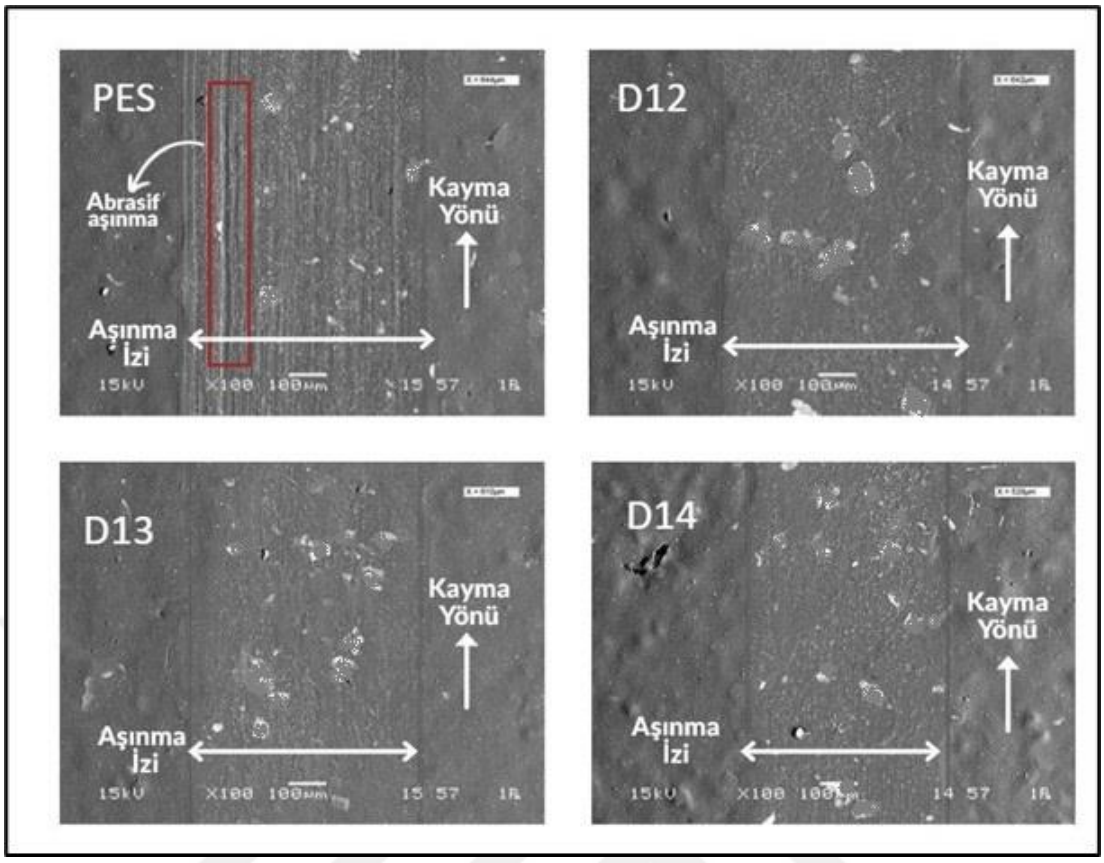
Yapılan çalışmalarda nanokompozit malzemelerde GO miktarının artması ile sürtünme katsayısının azaldığını ve böylelikle PES'in aşınma oranını azalttığını göstermektedir. Bu çalışmalarda optimum GO miktarının önemli olduğu, daha fazla ya da az miktarlarda GO'nun tribolojik özellikleri değiştirebileceğide belirtilmiştir. Ayrıca GO ilavesi kayma yüzeyinde sürtünmeyi ve aşınmayı azaltabilen transfer filmi oluşumuna yol açabilmektedir. GO yüzeyinde bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığının matris içerisindeki dispersiyonu arttırarak, gelişmiş tribolojik özelliklere katkıda bulunabileceği varsayılmaktadır. PES/NMP/GO nanokompozitlerinin tribolojik özellikleri, GO miktarı, morfolojisi, yapısı ve kayma koşullarından etkilenmektedir. **Şekil 4.63** PES ve PES/NMP/GO nanokompozitleri ((D12(PES/NMP/GO0,25F), D13(PES/NMP/GO0,50F), D14(PES/NMP/GO1,00F)) için sürtünme katsayısı ve aşınma oranı arasındaki ilişkiyi göstermektedir. PES/NMP/GO nanokompozit malzemelerinde de GO miktarı arttıkça sürtünme katsayısı azalmakta aynı zamanda azalan sürtünme

kuvveti ile aşınma oranıda giderek düşmektedir. Sürtünme kuvveti-aşınma oranı arasındaki ilişkinin, artan GO miktarı ile azalan pürüzlülük sonuçlarıylada uyumlu olduğunu söyleyebiliriz. Yüzey pürüzlülüğünün azalmasının kuru sürtünme yapan film yüzeyi ve aşındırıcı malzeme arasındaki kaymayı kolaylaştırdığını söyleyebiliriz.



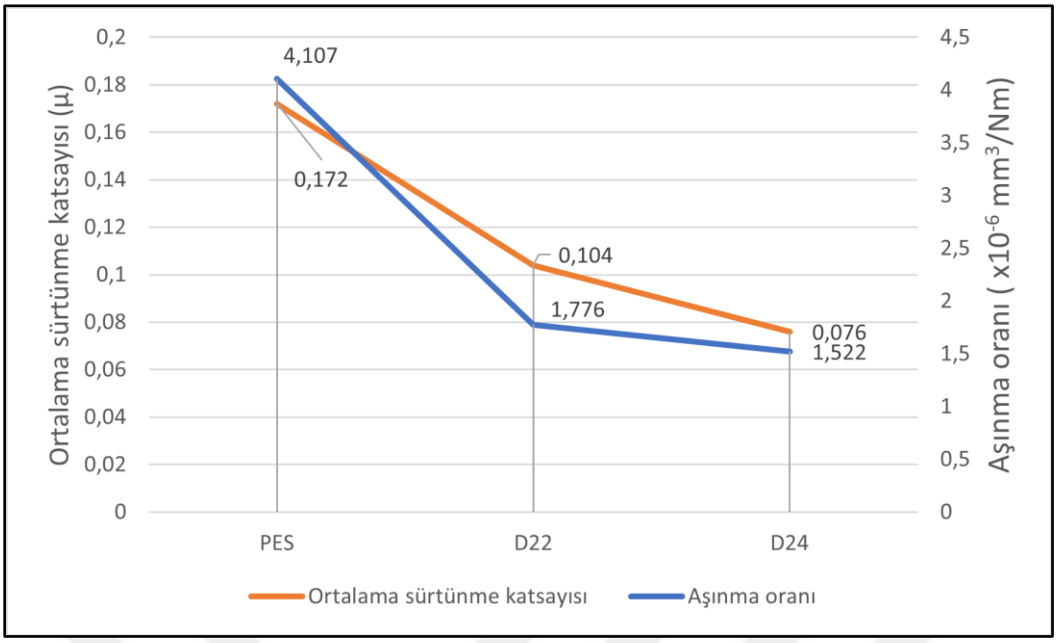
Şekil 4.63. PES ve PES/NMP/GO nanokompozitleri ((D12(PES/NMP/GO0,25F), D13(PES/NMP/GO0,50F), D14(PES/NMP/GO1,00F)) için sürtünme katsayısı ve aşınma oranına ait triboloji ölçüm sonuçları.

Şekil 4.63'te ise tribolojik analiz sonucu yüzeylerin SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler triboloji sonuçları ile uyumludur ve en yüksek sürtünme katsayısına sahip olan PES'in aşınma izinin en derin ve fazla olduğu görülmektedir. (D12(PES/NMP/GO0,25F), D13(PES/NMP/GO0,50F), D14(PES/NMP/GO1,00F) yüzey görüntülerinde ise PES'te açıkça görülen doğrusal aşınma izi nanokompozit yüzeylerinde görülmezken, aşınma izinin derinliğide aşınma oranının düşmesi ile azalmıştır [169,170].



Şekil 4.64. PES ve PES/NMP/GO nanokompozitleri ((D12(PES/NMP/GO0,25F), D13(PES/NMP/GO0,50F), D14(PES/NMP/GO1,00F))'ne ait triboloji analizleri sonrası SEM yüzey görüntüleri.

PES, modifiye olan yüzeyler D22 (PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm) ve D24 (PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm)'e ait triboloji sonuçları **Şekil 4.65**'de verilmiştir. Sonuçları incelendiğinde çözelti dispersiyonu ile PAAc ve PHEMA aşılanmış nanokompozit yüzeylerin sürtünme katsayılarında düşüş olduğu, sonrasında aşınma oranınında giderek azaldığı görülmektedir. Bu azalmanın, fonksiyonel gruplar içeren polimerlerin aşılama ile yüzeylerde pürüzlülüğün düşürülmesi ile kayganlığın artması ve buna bağlı olarak aşınmanın azalması ile yorumlayabiliriz.



Şekil 4.65. PES, modifiye olan yüzeyler D22 (PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm) ve D24 (PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm) için sürtünme katsayısı ve aşınma oranına ait triboloji ölçüm sonuçları.

5. TOPLU SONUÇLAR

- PES yüzey modifikasyonu için çalışmalar; PES film yüzeyine UV ile başlatılan aşılama deneyleri ve PES'in NMP'de çözündüğü çözeltide PES polimer zincirine UV ile başlatılan aşılama deneyleri olarak iki kısımda incelenmiştir.
- PES polimerinin seçilme sebebi, yüzey kaplama endüstrisi içerisinde boyanın substrata bağlanmasını sağlayan amorf yapıya sahip, yüksek performanslı ısıya en dayanıklı ticari olarak temin edilebilen ve gıda ile temasa uyumlu olan en önemli termoplastik reçinelerden olması sebebi ile, kaplama endüstrisinde PES'in kullanımını daha etkili hale getirerek, endüstriyel kullanımdaki birtakım zorlukların da üstesinden gelebilmeyi sağlayabilmektir.
- PES'in NMP, DMF, DCM, DMSO gibi birçok çözücüde birlikte ya da ayrı olarak farklı oranlarda çözünürlüğü vardır. Fakat bu çözücülerin kullanımının azaltılabilmesi, kaldırılabilmesi ya da PES'in suda çözünürlüğünün sağlanabilmesi, sürdürülebilirlik çalışmalarında çevre ve insan sağlığı için önem teşkil etmektedir.
- PES yüzey modifikasyonu yapılmasının temel sebebi, PES polimerinin sahip olduğu üstün ısıl, mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin korunarak, bu özelliklere ilave olarak çözünürlüğünün ve yüzey hidrofilikliğinin arttırılabilmesi için gerekli fonksiyonel grupların polimer zincirine seçilen monomerlerin aşılanmasıdır.
- PES'in UV ile başlatılan aşılama çalışmalarında, PES'in kendisi UV'ye duyarlı olduğundan, UV'ye duyarlı başlatıcı olarak kullanılmıştır. Aşılanacak monomer olarak ise hidrofilik özelliğe sahip olan AAc ve HEMA seçilmiştir. Reaksiyon başlatıcı olarak, 280-400 nm dalga boyundaki UV ışığı kullanılmıştır.
- PES çözeltisi ve filmine ait UV ile ışınlanmış örnekler için UV-GB absorpsiyon spektrumları, 305 nm'de maksimum absorbansa sahip olup, ışınlama süresi ile λ_{max} 'daki absorbans değerinin, UV ışınına maruz kalan PES yapısında çok fazla karbon-kükürt bağ kopması olmamasından dolayı absorbansı arttıracak konjügasyonun az olması sebebiyle, çok az arttığı görülmüştür.
- PES'in DCM ve NMP olmak üzere iki farklı çözücüde çözünürlük çalışmaları yapılmış ve filmleri hazırlanmıştır. Öncelikle DCM'de hazırlanmış olan PES filmlerine aşılama uzaklığının, aşılama süresinin ve monomer/su derişimlerinin değiştirildiği 58 UV aşılama denemesi yapılmış, UV aşılama denemelerinin en verimli sonuçları; aşılama verimlerine, FTIR ve temas açısı analiz sonuçlarına bağlı olarak değerlendirilmiş en uygun sonuçlar D1-D11 arasında verilmiştir. Aşılama

çalışmaları sonucunda PES/DCM filmlerinde yapılan UV aşılama yüzey modifikasyonları sonrası D1-D11 denemelerinin; FTIR analizleri, aşılama verimleri ve temas açısı sonuçları birlikte değerlendirildiğinde; D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm) ve D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm) denemelerinde ki sonuçların en uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Bundan sonraki PES deneyleri, D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm) ve D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm) aşılama deney şartları referans alınarak tamamlanmıştır.

- Nanokompozit malzemelerin giderek kullanımlarının artması ve farklı malzemelerde bulunan özelliklerin, tek bir malzemede toplanarak kullanılmasını sağladığından, tez çalışmamızda, PES matrisine, yapısında bulundurduğu fonksiyonel gruplar sayesinde hem hidrofilik özellik gösteren hemde matris polimerine bu fonksiyonel gruplar aracılığı ile daha kuvvetli ve kolay bağlanabilecek GO nanotozu takviye edilerek PES/GO nanokompozitleri elde edilmiştir.
- PES/NMP/GO nanokompozitlerinde UV ile dispersiyon ortamında gerçekleştirilen aşılama ile temas açısının çok fazla düştüğünü, bu azalma ile yapının hidrofilik karakterinin, kimyasal yapıya bağlanan PAAc ve PHEMA yapıları ile beklenildiği şekilde arttığını belirtebiliriz. Ayrıca dispersiyon ortamında gerçekleşen filmlerin temas açısı sonuçları, UV aşılama ile yüzey modifikasyon sonuçlarına göre daha da düşerek, polimer filmlerin hidrofilik karakterinide farklı derecelerde değiştirmiştir. Bunun sebebi dispersiyon ortamında şişerek birbirinden uzaklaşan PES ana zinzirine PHEMA ve PAAc'nin aşılanmasıdır.
- PES/NMP/GO nanokompozitlerinin hazırlanması için ses dalgalarının kullanıldığı ultrasonikasyon yöntemi seçilmiştir. Ayrıca sonikatörde hazırlanan nanokompozitler, uygun sıcaklıkta belirli zaman aralığında hazırlanan nanokompozitlerin manyetik karıştırıcıda karışması sağlanarak emdirme yöntemi ile de sıcaklık ile GO ve PES'in fonksiyonel grupları arasında kurulan bağların kuvvetlendirilmesi sağlanmıştır.
- PES/NMP/GO yapısındaki GO yüzdesi %0,25 D12(PES/NMP/GO0,25F), %0,50 D13(PES/NMP/GO0,50F), %1,00 D14(PES/NMP/GO1,00 F) şeklinde oluşturulmuştur. FTIR, Raman, XRD analizleri sonucu GO'nun PES yapısına dahil olduğunu tespit ettik. FTIR analizinde %1,00 GO katkısından dolayı daha yüksek şiddette karbonil piki görülmekte, Raman analizlerinde GO yüzdesi %0,25, %0,50 ve %1,00'de, GO'ya ait olan G ve D bandları için, D bandındaki pik yoğunluğuda artmış, G piki 1590 cm^{-1}'de görülen pik yoğunluğu ise D13 ve D14

nanokompozitlerinde GO miktarı, az olan D12'ye göre oldukça fazla olduğundan, GO yüzdesi arttıkça G pik şiddeti de artmıştır.

- Sırası ile %0,25 GO, %0,50 GO, %1,00 GO şeklinde artan nano takviye malzemesi ile PES/NMP/GO malzemelerinde, %50 kütle kaybı sıcaklığının yükseldiğini, nanokompozit malzeme içerisinde artan nanomalzeme miktarının sıcaklığa bağlı polimerin ısıl bozunmasını geciktirdiğini söyleyebiliriz.
- DSC analizleri ile D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm) ve D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm) için Tg değerleri PAAc, PHEMA ve PES Tg değerleri arasındadır. Bu sonuç ise yeni aşılanmış yapıların oluştuğunu kanıtlamaktadır.
- PES/NMP/GO nanokompozit filmlere yüzey modifikasyonu yapılması sonrası PAAc'nin ve PHEMA'nın nanokompozit malzemeye aşılandığını FTIR ve Raman sonuçları desteklemiştir.
- PES/NMP film temas açısı 89° iken, AAc aşılanmış yüzeyde temas açısı 60, HEMA aşılanmış yüzeyde temas açısı 65°'ye düşerek hidrofilik özellik kazanmıştır. Hidrofilik GO yapısı içeren PES/NMP/GO kompozit filmlerinin UV aşılama sonrası temas açısı sonuçları, PES/NMP filmine göre düşmüştür. PHEMA'nın temas açısı PAAc'ninkine göre daha düşüktür. Bu sebeple PHEMA aşılanmış yüzeylerde temas açısı düşme sonuçları PAAc aşılanmış yüzeylere göre daha fazladır.
- Dijital mikroskop görüntülerinde PES yüzeyi düz film görüntüsü verirken, %0,50 (D13) ve %1,00 (D14) GO takviye edilmiş nanokompozitlerde matris içerisine yerleşmiş, disperse olmuş GO tanecikleri tespit edilmiştir. PES/NMP film, D13(%0,50 GO) ve D14 (%1,00 GO) kompozit film yüzeyleri için yüzey pürüzlülüğü sonuçlarından, pürüzlülük değerlerinin (Rz, Ra) matris içerisine eklenen GO takviyesi arttıkça azaldığını görmekteyiz. Ayrıca GO miktarı arttıkça hidrofilikliğin arttığınıda gözlemlediğimiz için, GO takviyesi yüzey hidrofilitesini arttırırken, yüzey pürüzlülüğünü düşürdüğünü söyleyebilliriz. Ra ve Rz sonuçları ile renk haritasındaki farklılık karşılaştırıldığında, yüzey pürüzlülük sonuçlarının orantılı olduğu görülmekte, tepe ve çukurların en az olduğu durumda, pürüzlülük en az iken GO yüzdesi fazladır. GO yüzdesi azaldıkça, pürüzlülük artmaktadır, renk haritasında da tepeler ve çukurlar araındaki yükselti farkı belirgin olmaktadır.
- PES/NMP/GO nanokompozit dispersiyonlarına AAc ve HEMA ile yapılan dispersiyon ortamında UV aşılama sonrasında karbonil grubuna ait 1713 cm^{-1} absorpsiyon pikinin yapıya dahil olduğunu görmekte ve aşılamanın olumlu olduğunu

değerlendirmekteyiz. Ayrıca %0,50 GO içeren PES/NMP/GO nanokompozitine HEMA aşılanmasının AAc aşılanmasından daha fazla olduğu görülmüştür.

- XPS analizleri ile PES, PAAc, PHEMA, D5(PES/NMP F/30AAc/60dk/10cm), D8(PES/NMP F/20HEMA/45dk/7cm) yapıları için yüzeylerin genel tarama spektrumları ölçülmüş ve spektrumlarda tüm yapılar için bağlanma enerjisi sırasıyla (eV) C, O atomlarının 1s ve S atomunun 2p elektronlarına ait olduğu literatürlede desteklenmiştir.
- D5(PES/NMP F/30AAc/60dk/10cm)'e ait spektrumda C, O atomunun 1s elektronuna ve S atomunun 2p elektronuna ait bağlanma enerjileri sırasıyla 284,45, 532,15 ve 167,87 eV, D8(PES/NMP F/20HEMA/45dk/7cm) örneğindeki C ve O atomlarının 1s ve S atomunun 2p elektronuna ait bağlanma enerjileri ise sırasıyla 284,94, 532,25 ve 168,34 eV'dir. PES'te var olan S atomları D5(PES/NMP F/30AAc/60dk/10cm) ve D8(PES/NMP F/20HEMA/45dk/7cm) yapılarında da yer almaktadır. D5(PES/NMP F/30AAc/60dk/10cm) ve D8(PES/NMP F/20HEMA/45dk/7cm) yapılarında kükürt yüzdesinin düşmesi, beklenildiği gibi PES'in UV ile ışınlanması sonucu homolitik olarak karbon-kükürt bağının kırılması ile PES'in kendisinin başlatıcı olarak davrandığını ve yüzey modifikasyonunda aşılamanın başarılı olarak yapıldığını göstermektedir.
- PES, PAAc, PHEMA, D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm), D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm),D13(PES/NMP/GO0,50F),D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc /60dk/10cm),D24 (PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm) yapılarına ait C1s ve O1s XPS spektrumlarından PES'e ait C1s XPS spektrumunda 284,12 eV'deki pik C-C, 284,59 eV'deki pik C-S, 286,08 eV'deki pik C-O-C, 288,41 eV'deki pik ise ᵻt-ᵻt* aromatik C bağlarının, O1s spektrumunda 531.70 eV'deki pik S=O, 532,90 eV'deki pik C-O-C bağlarının varlığını görebilmekteyiz. PAAc ve PHEMA'nın aşılandığının göstergesi PAAc'deki O-C=O ve C-C=O'ya ait pik oluşumu ve PHEMA'da ise C-C=O ve O-C=O bağ oluşumuna ait piklerde görülen ve GO'nun matris yapısına dahil olması ile C=C, C=O, COOH piklerindeki enerjide kayma veya yok olma, oluşma, şiddetindeki değişme gibi oluşumlardır.
- PES'e ait olan S2p XPS spektrumunda 167,43 eV'deki pik S=O, 168,90 eV'deki pik C-S-C bağlarının varlığını gösterirken, D5(PES/DCM F/30AAc/60dk/10cm) ile D8(PES/DCM F/20HEMA/45dk/7cm)'e ait XPS spektrumundaki 163,40 ve 164,38 eV'deki pikler ise UV ile aşılama sonrası PES kimyasal yapısındaki sülfon

gruplarından oluşan sülfit gruplarına aittir. D22(PES/NMP/GO/0,5D/10AAc/60dk/10cm) XPS spektrumunda 167,33 eV'de S=O, 169,06 eV'de C-S-C, D24(PES/NMP/GO/0,5D/10HEMA/45dk/7cm)'de 167,37 eV'de S=O, 169,10 eV'de C-S-C pikleri, D13(PES/NMP/GO0,50F)'de 167,68 eV'de S=O, 169,28 eV'de C-S-C pikleri görülmektedir.

- Mekanik analizinde tribometre ölçümlerinin ardından nanokompozit malzemelerde GO miktarının artması ile sürtünme katsayısının azaldığını ve böylelikle PES'in aşınma oranını azalttığını göstermektedir.

- Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, hidrofilik monomerler AAc ve HEMA kullanılarak yapılan aşı polimerizasyonu sonucu PES'in ve GO takviyeli PES matrisinin hidrofilik karakterizasyonu artmıştır. Film yüzeylerine yapılan aşılama polimerizasyonları karşılaştırıldığında ise dispersiyon ortamında yapılan aşılama polimerizasyonlarının hidrofilik karakterizasyonu daha yüksek verimle arttırdığını tespit ettik. PES/NMP/GO nanokompozit filmlerinin UV ile aşılama sonrası modifiye yüzeylerin temas açısı sonuçları hidrofilik monomerler sayesinde düşmüştür. PHEMA'nın temas açısı PAAc'ninkine göre daha düşüktür. Bu sebeple PHEMA aşılanmış yüzeylerde temas açısındaki düşme değerleri PAAc aşılanmış yüzeylere göre daha fazladır. PES bağlayıcısı, günlük hayatta pişirme araç gereçlerinde (cookware-bakeware), küçük ev aletlerinde, endüstriyel mutfaklarda, peynir ve süt üretimi yapan endüstriyel makinaların kaplamalarında kullanılır. PES'in hidrofilik özelliğinin artması, kaplama malzemesi olarak kullanılan PES bağlayıcısının substrata bağlanmasını ve suda çözünürlüğünü arttırabileceği, bu sayede endüstride çözücü kullanım miktarını düşürebileceği ve sürdürülebilirliğe katkıda bulunabileceği değerlendirilmektedir. PES/GO nanokompozitleri elde edilirken çözücü seçiminin grafen oksit dispersiyon kararlılığına ve dolayısıyla PES/GO nanomalzemesini bozmayıp aşılanmaya uygun olmasını sağlamıştır. PES/GO nanokompozit malzemesinin GO miktarına bağlı olarak aşınma dayanımının arttırılması ile PES'in kaplamalardaki mekanik dayanımın arttırılabileceği ve bu sayede günlük hayatta dayanımının uzatılabileceği, ekonomik olarakta avantaj sağlayabileceği düşünülmektedir. PES'in kullanıldığı kaplamalarda dekoratif/görsel amaçlı açık ve koyu olmak üzere birçok farklı renk seçeneği mevcuttur ve tüketim hızına bağlı olarakta pazarlama avantajı sağlanması için renk çeşitliliğinin artması önemli bir avantajdır. PES/GO nanokompozit malzemelerinde GO eklenmesi ile elde koyu

renkli elde edilen kaplama malzemesi ise, kaplama endüstrisinde özelliklle tek katlı veya çok katlı kaplama uygulamalarında koyu renkli astarların formülasyonlarında kullanılırlar. GO'nun formülasyon maliyeti düşünüldüğünde ise elde edilebilecek üstün özelliklere göre daha katma değeri yüksek ürünler elde edilebilir ya da formülasyon içerisindeki diğer bileşenlerin azaltılması/çıkarılması sonucu maliyet/performans değerlendirilmeleri yapılabilir ve optimum fiyat/performans dengesi yakalanarak, hidrofilik karakteri arttırılmış PES ve PES/GO nanokompozit malzemeleri boya ya da kaplama sektörü içerisinde yeni kullanım alanları açabilir.

6. KAYNAKLAR

[1] B. Kaya, Synthesis And Characterization Of Acrylic Acid-Maleic Anhydride Copolymers And Their Use In Water Borne Paints, Doktora Tezi, İstanbul Technical University, Graduate School Of Science Engineering And Technology, İstanbul, **2014.**

[2] R. Lambourne, 1 - Paint Composition And Applications A General Introduction, R. Lambourne, T.A. Strivens (Eds.), In Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, Paint and Surface Coatings (Second Edition), Woodhead Publishing, Pages 1-18, ISBN 9781855733480, **1999.**

[3] J. Bentley, Composition, Manufacture and Use of Paint, Forensic Examination of Glasss and Paint Analysis and Interpretation, Pp. 123, Ed. Caddy, B., University Of Chicago Press, **2002.**

[4] L. W. McKeen, 4- Binders, Laurence W. McKeen (Eds.), In Plastics Design Library, Fluorinated Coatings and Finishes Handbook (Second Edition), William Andrew Publishing, Pages 59-82, ISBN 9780323371261, **2016.**

[5] TC. Patton, Paint Flow and Pigment Dispersion: Arheological Approach to Coating and Ink Technology, John Wiley & Sons, New York, April, **1979.**

[6] P. Zuo, A. Tcharkhtchi, M. Shirinbayan, J. Fitoussi, F. Bakir. Overall Investigation of Poly (Phenylene Sulfide) from Synthesis and Process to Applications- A Review. Macromolecular Materials and Engineering, Wiley-VCH Verlag, 304 (5), pp.1-27.10.1002/mame.201800686, **2019.**

[7] L. W. McKeen, 6- Solvent Systems, Laurence W. McKeen (Eds.), In Plastics Design Library, Fluorinated Coatings and Finishes Handbook (Second Edition), William Andrew Publishing, Pages 107-118, ISBN 9780323371261, **2016.**

[8] TSCA Work Plan Chemical Risk Assessment, N-methylpyrrolidone: Paint Stripper Use, CASRN: 872-50-4, EPA Document#740-R1-5002, United States Environmental Protection Agency, March, **2015**.

[9] Y. Duan , P. Cong , X. Liu & T. Li, Comparative Study of Tribological Properties of Polyphenylene Sulfide (PPS), Polyethersulfone (PES), and Polysulfone (PSU), Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 48:2, 269-281, **2009.**

[10] Asakawa, Akihiko & Unoki, Masao & Hirono, Takao & Takayanagi, Takashi, Waterborne Fluoropolymers for Paint Use, Journal of Fluorine Chemistry. 104. 47-51. 10.1016/S0022-1139(00)00226-8, **2009.**

[11] Georgakilas, V., Perman, J.A., Tucek, J. ve Zboril, R., Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. Chem. Rev., 115(11), 4744–4822, **2015.**

[12] Boehm, H.P. ve Clauss, A., Dünnste Kohlenstoff-Folien. 46(1788), 1–6, **1962.**

[13] Novaselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Gregorievan, I. V. ve Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Science, 306(5696), 666-669, **2004.**

[14] Delhaes, P., Carbon-based Solids and Materials. Wiley-ISTE, 650, Amerika, **2013.**

[15] Kranz, C., Carbon-Based Nanosensor Technology. Springer International Publishing, 308, Almanya, **2019.**

[16] Balandin, A.A. Thermal Properties of Graphene and Nanostructured Carbon Materials. Nat. Mater., 10(8), 569–581, **2011.**

[17] Georgakilas, V., Otyepka, M., Bourlinos, A.B., Chandra, V., Kim, N., Kemp, K.C., Hobza, P., Zboril, R. ve Kim, K.S. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-covalent Approaches, Derivatives and Applications. Chem. Rev., 112(11), 6156–6214, **2012.**

[18] Teradal, N.L. ve Jelinek, R., Carbon Nanomaterials in Biological Studies and Biomedicine. Adv. Healthc. Mater., 6(17), 1–36, **2017.**

[19] J. Phiri, P. Gane, and T. C. Maloney, "General Overview of Graphene: Production, Properties and Application in Polymer Composites," Mater. Sci. Eng. B, vol. 215, pp. 9–28, **2017.**

[20] Q. Zhang et al., "PT NU SC," Mater. Sci. Eng. C, **2017.**

[21] Mukhopadhyay, P. ve Gupta, R. K., Graphite, Graphene, and Their Polymer Nanocomposites. Taylor&Francis, 589, New York, **2012.**

[22] Visakh, P. M. ve Morlanes, M. J. M. Nanomaterials and Nanocomposites. Wiley-VCH, 433, Almanya, **2016.**

[23] Virendra Singh, Daeha Joung, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I. Khondaker, Sudipta Seal, Graphene Based Materials: Past, Present, Future. Progress in Materials Science 56 1178-1271, **2011.**

[24] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/, **08.12.2021.**

[25] Slonczewski JC, Weiss PR., Band Structure of Graphite. Phys Rev 109:272, **1958.**

[26] Zhang Y.B., Tan Y.W., Stormer H., Kim P., Experimental Observation of The Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene. Nature, 438, 201-204, **2005.**

[27] A. Bedeloğlu and T. A. Ş. Mahmut, "Grafen ve Grafen Üretim Yöntemleri," Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilim. Derg., vol. 16, no. 3, pp. 544–554, **2016.**

[28] Khare, S., Williams, K., & Gokulan, K., Reference Module in Food Science. Properties of Nanoparticles , Vol. 2, pp.893-900, **2014.**

[29] P. Liu and G.-F. Chen, Porous Materials: Processing and Applications. Elsevier, **2014.**

[30] B. L. Dasari, J. M. Nouri, D. Brabazon, and S. Naher, "Graphene and Derivatives–Synthesis Techniques, Properties and Their Energy Applications," Energy, vol. 140, pp. 766–778, **2017.**

[31] M. Yazıcı et al., "Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi ve Karakterizasyonu", **2016**.

[32] N. I. Zaaba, K. L. Foo, U. Hashim, S. J. Tan, W.-W. Liu, and C. H. Voon, "Synthesis of Graphene Oxide Using Modified Hummers Method: Solvent Influence," Procedia Eng., vol. 184, pp. 469–477, **2017.**

[33] https://shop.nanografi.com.tr/blografi/grafen-oksit-ve-indirgenmis-grafen-oksit-arasindaki-farklar-nelerdir/, **15.10.2022.**

[34] B. Meryemoğlu, O. Erbatur, Polietilen-İndirgenmiş Grafen Oksit ve Polietilen-İndirgenmiş Grafen Oksit-Aramid Kompozitlerinin Hazırlanması, doi: 10.21597/jist.583273, **2020.**

[35] https://grafen.com.tr/grafen-oksit-ozellikleri/, **15.10.2022**.

[36] Tiyek, İsmail & Dönmez, Utkay & YILDIRIM, Behzat & Hakkı, Mehmet & Ersoy, Mehmet & Karatas, S. & Yazıcı, Mustafa, Kimyasal Yöntem ile İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri

Enstitüsü Dergisi ISSN: 1301-4048 e-ISSN: 2147-835X. 20. 349-357. doi: 10.16984/saufenbilder.29009, **2016.**

[37] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N.H. Kim, S. Bose, J.H. Lee, Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites, Prog. Polym. Sci. 35 (11), 1350–1375, **2010.**

[38] S. Pei, H.M. Cheng, The Reduction of Graphene Oxide, pp. 3210–3228, **2012.**

[39] B.M. Yoo, H.J. Shin, H.W. Yoon, H.B. Park, Graphene and Graphene Oxide and Their Uses in Barrier Polymers, J. Appl. Polym. Sci. 131 (1), **2014.**

[40] C. Cheng, S. Li, A. Thomas, N.A. Kotov, R. Haag, Functional Graphene Nanomaterials Based Architectures: Biointeractions, Fabrications, and Emerging Biological Applications, Chem. Rev. 117 (3), 1826–1914, **2017.**

[41] Mazumdar, S.K., Composites Manufacturing-Materials: Product and Process Engineering, CRC PRESS, **2002.**

[42] Iyer, A. K., Characterization of Composite Dust Generated During Milling of Uni-Directional and Random Fiber Composites, Master of Science in Mechanical Engineering, University of Washington, **2015.**

[43] Miller, J.L., Investigation of Machinability and Dust Emissions in Edge Trimming of Laminated Carbon Fiber Composites, Doctor of Philosophy, University of Washington, **2014.**

[44] Callister, W.D., Material Science and Engineering, John Wiley & Sons, Inc. 7th edition, **2007.**

[45] Gururaja, S. and Ramulu, M., Analytical Formulation of Subsurface Stresses During Orthogonal Cutting of FRPs, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 41(9), 1164–1173, **2010.**

[46] Şahin, Y., Kompozit Malzemelere Giriş, Seçkin Yayınevi, Ankara, **2006.**

[47] Gharbani A., Karbon İplik Dolgulu Grafen/Epoksi Nanokompozitlerin Özellikleri, Y. L. Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, **2014.**

[48] Green, K. J., Multiscale Fiber Reinforced Composites Using A Carbon Nanofiber/Epoxy Nanophased Matrix: Processing, Properties, and Thermomechanical Behavior, University of Alabama at Birmingham, Masters of Science, **2007.**

[49] Khare, S., Williams, K., & Gokulan, K., Reference Module in Food Science. Properties of Nanoparticles, Vol. 2, pp.893-900, **2014.**

[50] Adams, F. C., & Barbante, C., Nanoscience, Nanotechnology and Spectrometry. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 86, 3–13, **2013.**

[51] Holister, P., Weener, J.-W., Vas, C. R., Harper, T., & Cientifica., Nanoparticles: Technology White Paper No.3, (3), 11, **2003.**

[52] Loos, M., Carbon Nanotube Reinforced Composites. Nanoscience and Nanotechnology. (Vol. 1, pp.1-36), **2015.**

.

[53] Elmarakbi A, Azoti WL. Novel Composite Materials for Automotive Applications: Concepts and Challenges for Energy-Efficient and Safe Vehicles. 10th International Conference on Composite Science and Technology, ICCST/10, Ed. Araújo AL, Correia JR, Mota Soares CMM, et al. IDMEC **2015.**

[54] Guan Gong, Literature Study of Graphene Modified Polymeric Composites, Ph.D, Swerea SICOMP AB, **2018.**

[55] Kuilla, T., Bhadra, S., Yao, D., Kim, N. H., Bose, S. and Lee, J.H., Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites, Progress in Polymer Science, 35(11), 1350–1375, **2010.**

[56] Mahmoud, W.E., Morphology and Physical Properties of Poly(Ethylene Oxide) Loaded Graphene Nanocomposites Prepared by Two Different Techniques, European Polymer Journal, 47(8), 1534–1540, **2011.**

[57] Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H.B., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., Piner, R.D., Nguyen, S. T. and Ruoff, R.S., Graphene-based Composite Materials, Nature, 442(7100), 282–286, **2006.**

[58] Yoon, J.H., Shanmugharaj, A.M., Choi, W.S. and Ryu, S. H., Preparation and Characterization of Polypropylene/Functionalized Graphene Nanocomposites, 18TH International Conference on Composite Materials (ICCM'18). In Jeju Island, Korea, **2011.**

[59] Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I. and Seal, S., Graphene Based Materials: Past, Present and Future, Progress in Materials Science, 56(8), 1178–1271, **2011.**

[60] Galpaya, D., Wang, M., Liu, M., Motta, N., Waclawik, E. and Yan, C., Recent Advances in Fabrication and Characterization of Graphene-Polymer Nanocomposites, Graphene, 1(2), 30–49, **2012.**

[61] Bian, J., Lin, H.L., He, F.X., Wang, L., Wei, X.W., Chang, I. T. and Sancaktar, E., Processing and Assessment of High-Performance Poly(Butylene Terephthalate) Nanocomposites Reinforced with Microwave Exfoliated Graphite Oxide Nanosheets, European Polymer Journal, 49(6), 1406–1423, **2013.**

[62] Cano, M., Khan, U., Sainsbury, T., O'Neill, A., Wang, Z., McGovern, I.T., Maser, W.K., Benito, A.M. and Coleman, J.N., Improving the Mechanical Properties of Graphene Oxide Based Materials by Covalent Attachment of Polymer Chains, Carbon, 52, 363–371, **2013.**

[63] Das, T. K. and Prusty, S., Graphene-Based Polymer Composites and Their Applications, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 52(4), 319–331 **2013.**

[64] Jiang, T., Kuila, T., Kim, N.H., Ku, B.C. and Lee, J.H., Enhanced Mechanical Properties of Silanized Silica Nanoparticle Attached Graphene Oxide/Epoxy Composites, Composites Science and Technology, 79, 115–125, **2013.**

[65] Tang, L.C., Wan, Y.J., Yan, D., Pei, Y.B., Zhao, L., Li, Y.B., Wu, L. Bin, Jiang, J.X. and Lai, G.Q., The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites, Carbon, 60, 16–27, **2013.**

[66] Yuan, B.H., Bao, C.L., Song, L., Hong, N.N., Liew, K. M. and Hu, Y., Preparation of Functionalized Graphene Oxide/Polypropylene Nanocomposite with Significantly Improved Thermal Stability and Studies on the Crystallization Behavior and Mechanical Properties, Chemical Engineering Journal, 237, 411–420, **2014.**

[67] Shah, R., Kausar, A., Muhammad, B. and Shah, S., Progression From Graphene and Graphene Oxide to High Performance Polymer-Based Nanocomposite: A Review, Polymer - Plastics Technology and Engineering, 54(2), 173–183, **2015.**

[68] G. Gong, Ph.D, Swerea SICOMP AB, Piteå 25 January, Literature Study of Graphene Modified Polymeric Composites, **2018.**

[69] L.A. Dobrzaski, Engineering Materials and Materials Design, Fundamentals of Materials Science and Physical Metallurgy, WNT, Warsaw, **2006.**

[70] J.C. Berg, Wettability, Marcel Dekker, New York, 2-11, **1993.**

[71] C.M. Chan, Polymer Surface Modification and Characterization, Hanser, Munich, 35-76, **1994.**

[72] F. Garbassi, M. Morra, E. Occhiello, Polymer Surfaces. From Physics to Technology, John Wiley, Chichester, 3-48, **1998.**

[73] M. Zenkiewicz, Adhesion and Modification of Surface Layer of Large Molecules Polymers, WNT, Warsaw, 75-126, **2000.**

[74] T. Burakowski, T. Wierzcho, Surface Engineering of Metals, WNT, Warsaw, 14-18, **1995.**

[75] R. Sikora (Ed.), Manufacturing of Polymer Materials. Logical Formal and Terminological Base, WPL, Lublin, 155-156, **2006.**

[76] T. Young, An Essay on the Cohesion of Fluids, Philosophical Transactions of the Royal Society of London (1805) 65-87, **1995.**

[77] H. Yıldırım Erbil, İkrime Orkan Uçar, Kir Tutmayan Yüzeyler, Bilim ve Teknik Şubat **2010.**

[78] Ideyuki Yamagishi, James V. Crivello, Georges Belfort, Development of a Novel Photochemical Technique for Modifying Poly (arylsulfone) Ultrafiltration Membranes, Journal of Membrane Science, Volume 105, Issue 3, Pages 237-247, ISSN 0376-7388, **1995.**

[79] Braslavsky ES. Glossary of Terms Used in Photochemistry, 3rd ed. (IUPAC Recommendation 2006), Pure Appl Chem;79:293–465, **2007.**

[80] Malesic J, Kolar J, Strilic M, Kocar D, Fromageot D, Lemaire J, et al. Photo-induced Degradation of Cellulose. Polym. Degrad. Stab.;89:64–69, **2005.**

[81] Norman K, Kingshott P, Kaeselev B, Ghanbari-Siahkali A. Photodegradation of Poly(ether sulphone). Part 1. A Time-offlight Secondary Ion Mass Spectrometry Study. Surf Interf Sci.; 36:1533–41, **2004.**

[82] Decker C. Photoinitiated Crosslinking Polymerization. Prog Polym Sci.;21:593–650, **1996.**

[83] Endruweit A, Johnson MS, Long AC. Curing of Composite Components by Ultraviolet Radiation: A Review. Polym Compos., 27:119–28, **2006.**

[84] Worzakowska, M. UV Polymerization of Methacrylates—Preparation and Properties of Novel Copolymers. Polymers, 13, 1659, **2021**.

[85] https://science.nasa.gov/ems/01_intro, **16.02.2021.**

[86] CIE S 017/E: ILV – International Lighting Vocabulary. CIE Central Bureau, Vienna, **2011.**

[87] https://tr.wikipedia.org/wiki/Foton, **06.04.2022.**

[88] Williamson, S.J., Cummins, H.: Light and Color in, Nature and Art. Wiley, New York ,**1983.**

[89] https://www.webtekno.com/elektromanyetik-dalgalar-nelerdir-ozellikleri-turleri-h123716.html, **14.04.2022.**

[90] Aydın K., Ultraviyole Işınları ile Suların Dezenfeksiyonu, IX. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, syf ,989-1001, **2009**.

[91] http://www.ultraviyole.net/, **02.08.2022.**

[92] Sangermano, M.; Razza, N. Light Induced Grafting-from Strategies as Powerful Tool for Surface Modification. Express Polym. Lett., 13, 135–145, **2019.**

[93] Barbey, R.; Lavanant, L.; Paripovic, D.; Schüwer, N.; Sugnaux, C.; Tugulu, S.; Klok, H.A. Polymer Brushes via Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. Chem. Rev., 109, 5437–5527, **2009.**

[94] Tasdelen, M.A.; Yagci, Y. Lichtinduzierte Klickreaktionen. Angew. Chem., 125, 6044–6053, **2013.**

[95] Stetsyshyn, Y.; Raczkowska, J.; Harhay, K.; Gajos, K.; Melnyk, Y.; Da¸bczyn´ski, P.; Shevtsova, T.; Budkowski, A. Temperature-Responsive and Multi-Responsive Grafted Polymer Brushes with Transitions Based on Critical Solution Temperature: Synthesis, Properties, and Applications. Colloid Polym. Sci., 299, 363–383, **2021.**

[96] Liu, L.H.; Yan, M. Perfluorophenyl Azides: New Applications in Surface Functionalization and Nanomaterial Synthesis. Acc. Chem. Res., 43, 1434–1443, **2010.**

[97] Dyer, D.J. Photoinitiated Synthesis of Grafted Polymers. Adv. Polym. Sci. **2006,** 197, 47–65.

[98] Ma, S.; Zhang, X.; Yu, B.; Zhou, F. Brushing up Functional Materials. NPG Asia Mater., 11, 1–39, **2019.**

[99] Zoppe, J.O.; Ataman, N.C.; Mocny, P.; Wang, J.; Moraes, J.; Klok, H.A. Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: State-of-the-Art, Opportunities, and Challenges in Surface and Interface Engineering with Polymer Brushes. Chem. Rev., 117, 1105–1318, **2017.**

[100] Chen,W.L.; Cordero, R.; Tran, H.; Ober, C.K. 50th Anniversary Perspective: Polymer Brushes: Novel Surfaces for Future Materials. Macromolecules, 50, 4089–4113, **2017.**

[101] Yang, W.; Zhou, F. Polymer Brushes for Antibiofouling and Lubrication. Biosurface Biotribology, 3, 97–114, **2017.**

[102] Yang, J-M., Chian, C.P.C., Hsu, K-Y., Oxygen permeation in SBS-g- DMAEMA Copolymer Membrane Prepared by UV Photografting without Degassing, J Membr Sci, 153, 175–182, **1999.**

[103] Deng, J.P., Sun, Y.F., Du, J.M., Yang, W.T., Photo-grafting and Cross-linking Reaction of LDPE Acrylate Polymerization Systems, J Beijing Univ Chem Technol, 27, 37–39, **2000**.

[104] Pan, B., Viswanathan, K., Hoyle, C.E., Moore, R.B., Photoinitiated Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene, J Polym Sci Part A Polym Chem, 42, 1953–1962, **2004**.

[105] Rånby, B., Yang, W.T., Tretinnikov, O.N., Tokarev, V., Xu, Y.H., Lamination of Polymer Films by Bulk Surface Photografting Process and Properties, Chin J Polym Sci, 19, 123–127, **2001**.

[106] Wang, H., Brown, H.R., Aliphatic Ketones as Photoinitiators for Photografting, Macromol Rapid Commun, 25, 1257–1262, **2004**.

[107] Wang, H., Brown, H.R., Self-initiated Photopolymerization and Photografting of Acrylic Monomers, Macromol Rapid Commun, 25, 1095–1099, **2004**.

[108] Wang, H., Brown, H.R., Li, Z., Aliphatic Ketones Water Alcohol as a New Photoinitiating System For the Photografting Of Methacrylic Acid onto High-Density Polyethylene, Polymer, 48, 939–948, **2007**.

[109] Zhao, B., Brittain, W.J., Polymer Brushes Surface-immobilized Macromolecules, Prog Polym Sci, 25, 677–710, **2000**.

[110] Yang, P., Deng, J.Y., Yang, W.T., Surface Photografting Polymerization of Methyl Methacrylate in N,N-Dimethylformamide on Low Density Polyethylene Film, Macromol Chem Phys, 205, 1096–1102, **2004**.

[111] Tretinnikov, Oleg & Pilipenko, V. & Prikhodchenko, L., Benzophenone-initiated Grafting Photopolymerization of Acrylic Acid on The Surface of Polyethylene From the Monomer Aqueous Solution without its Deaeration. Polymer Science Series B. 54. DOI: 10.1134/S1560090412090060, **2012**.

[112] Deng, J.P., Yang, W.T., Self-initiating Performance of Maleic Anhydride on Surface Photografting Polymerization. J Polym Sci Part A Polym Chem, 39, 3246–3249, **2001.**

[113] Zhang, Wei & Yang, Zhe & Kaufman, Yair & Bernstein, Roy., Surface and Anti-fouling Properties of a Polyampholyte Hydrogel Grafted onto a Polyethersulfone Membrane. Journal of Colloid and Interface Science. 517. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.01.106., **2018**.

[114] Zhao, Changsheng & Xue, Jimin & Ran, Fen & Sun, Shudong. Modification of Polyethersulfone Membranes – A Review of Methods. Progress in Materials Science. 58. 76–150. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.07.002., **2013**.

[115] He, Dongming & Susanto, Heru & Ulbricht, Mathias, Photo-irradiation for Preparation, Modification and Stimulation of Polymeric Membranes. Progress in Polymer Science. 34. 62-98. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.08.004., **2009**.

[116] Susanto, Heru & Ulbricht, Mathias. Photografted Thin Polymer Hydrogel Layers on PES Ultrafiltration Membranes: Characterization, Stability, and Influence on Separation Performance. Langmuir : ACS journal of surfaces and colloids. 23. 7818-30. DOI: 10.1021/la700579x., **2007**.

[117] Norrman, Kion & Kingshott, P. & Kaeselev, B. & Ghanbari-Siahkali, Afshin., Photodegradation of poly(ether sulphone) Part 1. A time-of-flight secondary ion mass spectrometry study. Surface and Interface Analysis. 36. 1533 - 1541. DOI: 10.1002/sia.1980., **2004**.

[118] Zhao CS, Liu XD, Rikimaru S, Nomizu M, Nishi N. Surface Characterization of Polysulfone Membranes Modified by DNA Immobilization. J Membrane Sci., 214:179–89., **2003**.

[119] Yamagishi H, Crivello JV, Belfort G. Development of a Novel Photochemical Technique for Modifying Poly(arylsulfone) Ultrafiltration Membranes. J Membrane Sci., 105:237–47, **1995**.

[120] Yamagishi H, Crivello JV, Belfort G. Evaluation of Photochemically Modified Poly(arylsulfone) Ultrafiltration Membranes. J.Membrane Sci ;105:249–59, **1995.**

[121] Thelen H, Kaufmann R, Klee D, Hocker H. Development and Characterization of a Wettable Surface-modified Aromatic Polyethersulfone Using Glow-discharge Induced HEMA-graft Polymerization. Fresen J Anal Chem; 353:290–6, **1995.**

[122] He DM, Susanto H, Ulbricht M. Photo-irradiation for Preparation, Modification and Stimulation of Polymeric Membranes. Prog Polym Sci; 34:62–98, **2009.**

[123] Taniguchi M, Belfort G. Low Protein Fouling Synthetic Membranes by UV-Assisted Surface Grafting Modification: Varying Monomer Type. J Membrane Sci;231:147–57, **2004.**

[124] Taniguchi M, Kilduff JE, Belfort G. Low Fouling Synthetic Membranes by UV-Assisted Graft Polymerization: Monomer Selection to Mitigate Fouling by Natural Organic Matter. J Membrane Sci; 222:59–70, **2003.**

[125] Taniguchi M, Pieracci J, Samsonoff WA, Belfort G. UV-Assisted Graft Polymerization of Synthetic Membranes: Mechanistic Studies. Chem Mater; 15:3805–12, **2003.**

[126] https://www.foodelphi.com/gida-endustrisinde-ultrason-kullanimi/ **31.12.2022.**

[127] http://www.rotalab.com/tr/urunler/ornek-hazirlama-cihazlari/ultrasonik homojenizator. **31.12.2022**).

[128] Johnson, David & Dobson, Ben & Coleman, Karl, A Manufacturing Perspective on Graphene Dispersions. Current Opinion in Colloid & Interface Science. 20. 10.1016/j.cocis.2015.11.004, **2015**.

[129] Paredes, J.I. & Villar-Rodil, S & Martínez-Alonso, Amelia & Tascón, J., Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids. 24. 10560-4. DOI: 10.1021/la801744a, **2008**.

[130] Zurnacı, Merve & Subaşı, Azime & Kahyaoğlu, Aliye & Demir, Elif., Polyester/Grafen Kompozitlerin Mekanik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi. El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi. 4. 10.31202/ecjse.327707, **2017**.

[131] https://kitam.omu.edu.tr/2020/04/30/ftir-spektrometre-cihazi/ **15.11.2022.**

[132] https://www.mt.com/tr/tr/home/applications/L1_AutoChem_Applications/Raman-Spectroscopy.html. **15.11.2022.**

[133] Skoog D.A., Holler F.J., ve Nieman T.A., Enstrümantal Analiz İlkeleri, (Çev: Kılıç E., Köseoğlu F., ve Yılmaz H.), Bilim Yayıncılık, Ankara, **2000.**

[134] Sengupta T. ve Han J.H., Surface Chemistry of Food, Packaging, and Biopolymer Materials, Innovations in Food Packaging, 2nd Edition, 51-86, Academic Press, **2014.**

[135] Rabek J.F., Experimantal Methods in Polymer Chemistry, John Wiley Sons, **1980**.

[136] https://www.atauni.edu.tr/yuklemeler/4f05a52c9a997dcffb54739f0ab83a81.pdf. **15.11.2022.**

[137] https://www.teknolab.info/hizmetler/yuzey-puruzluluk-testi. **15.11.2022.**

[138] Rabek J.F., Experimantal Methods in Polymer Chemistry, John Wiley & Sons, **1980.**

[139] N. S. Allen and J. F. Mckellar, Department of Chemistry and Applied Chemistry, Salford University, United Kingdom, Photochemical Reactions in a Commerical Poly(etherSulfone), Journal Of Applied Polymer Scıence Vol. 21, 1129-1135, **1977.**

[140] A. Rivaton, J.L. Gardette, Photodegradation of Polyethersulfone and Polysulfone, Polymer Degradation and Stability 66, 385-403, **1999.**

[141] Ni Nyoman Rupiasih, Hery Suyanto, Made Sumadiyasa, Nyoman Wendri, Study of Effects of Low Doses UV Radiation on Microporous Polysulfone Membranes in Sterilization Process, Journal of Organic Polymer Materials, 3, 12-18, **2013.**

[142] K.H. Hong, N. Liu, G. Sun, UV-Induced Graft Polymerization of Acrylamide on Cellulose by Using Immobilized Benzophenone as a Photo-initiator, Eur. Polym. J. 45, 2443–2449, **2009.**

[143] Synthesis and Characterization of Acrylic Acid-maleıc Anhydride Copolymers and Their Use In Waterborne Paints,Msc. Thesis Bahadır Kaya, Department of Polymer Science and Technology Polymer Science and Technology Programme, June, **2014.**

[144] Elahi, Md.Fazley & Guan, Guo & Wang, Lu & King, Martin. Influence of Layer-by-Layer Polyelectrolyte Deposition and EDC/NHS Activated Heparin Immobilization onto Silk Fibroin Fabric. Materials. 7. 10.3390/ma7042956, **2014.**

[145] Keleş, Burak & Kalburcu İnanan, Tülden & Tüzmen, Nalan & Denizli, Adil. Cadmium Removal Performances of Different Dye Ligands Attached Cryogel Disks. Croatica Chemica Acta. 88. 139-149. 10.5562/cca2549, **2015.**

[146] Perng, L.H. Thermal Degradation Mechanism of Poly(arylene sulfone)s by Stepwise Py-GC/MS. J. Polym. Sci. A Polym. Chem., 38: 583-593, **2000.**

[147] S. H. Ryu ve A. M. Shanmugharaj, "Influence of Long-chain Alkylamine-Modified Graphene Oxide on The Crystallization, Mechanical and Electrical Properties of Isotactic Polypropylene Nanocomposites", Chemical Engineering Journal, no. 244, pp. 553-560, **2014.**

[148] İ. Karteri, Ş. Karataş ve F. Yakuphanoğlu, "Electrical Characterization of Graphene Oxide and Organic Dielectriclayers Based on Thin Film Transistor", Applied Surface Science, no. 318, pp. 74-78, **2014.**

[149] Y. Zhou, Q. Bao, L. A. L. Tang, Y. Zhong ve K. P.Loh, "Hydrothermal Dehydration for The "Green"Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene And Demenstration of Tunable Optical Limiting Properties", Chemistry of Materials, no. 21, pp.2950-2956, **2009.**

[150] J. Song, X. Wang ve C. T. Chang, "Preparation and Characterization of Graphene Oxide", Hindawi-Journal of Nanomaterials, no. 2014, p. Artical ID. 276143, **2014.**

[151] Mariana Ionita, Andreea Madalina Pandele, Livia Crica, Luisa Pilan, Improving the Thermal and Mechanical Properties of Polysulfone by Incorporation of Graphene oxide, Composites Part B: Engineering, Volume 59, Pages 133-139, ISSN 1359-8368, **2014.**

[152] R. Jamshidi Gohari, E. Halakoo, W. J. Lau, M. A. Kassim, T. Matsuura and A. F. Ismail, DOI: 10.1039/C4RA00032C, RSC Adv., **4**, 17587-17596, **2014.**

[153] Poly(acrylic acid) (PAA) XPS Reference Core Level and Energy Loss Spectra Pierre Louette, Frederic Bodino, and Jean-Jacques Pireaux Citation: Surface, . Science Spectra 12, 22 doi:10.1116/11.20050905, **2005**.

[154] Poly(p-phenylene ether sulfone) (PES) XPS Reference Core Level and Energy Loss Spectra Pierre Louette, Frederic Bodino, and Jean-Jacques Pireaux Citation: Surface Science Spectra 12, 90, doi: 10.1116/11.20050919, **2005**.

[155] Cisse, I.; Oakes, S.; Sachdev,S.; Toro, M.; Lutondo, S.; Shedden, D.;Atkinson, K.M.; Shertok, J.; Mehan,M.; Gupta, S.K.; et al. Surface Modification of Polyethersulfone (PES) with UV Photo-Oxidation. Technologies, 9, 36, **2021**.

[156] RSC Adv., 2016, 6, 1194, DOI: 10.1039/c5ra17726j, **2015.**

[157] Chem. Commun., 56, 2877, DOI: 10.1039/c9cc08896b, **2020**.

[158] Characterization of Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate) (PHEMA) by XPS David G. Castner, Buddy D. Ratner, Akira Hirao, and Seiichi Nakahama Citation: Surface Science Spectra 4, 14; doi: 10.1116/1.1247807, **1996**.

[159] Environmental Science and Pollution Research, doi.org/10.1007/s11356-020-09656-6, **2020.**

[160] E. Gümüş, Yüksek Lisans Tezi, Poli(Etilen Tereftalat)-Polipropilen Harmanlarının Kristalizasyon Özelliklerinin İncelenmesi, İstanbul Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler Programı, **2014**.

[161] H. Oğuz, Termal Analizler, **2007**.

[162] U. SAY, Çok Amaçlı Bir Tribometre Konstrüksyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, **2008**.

[163] Shahab Saedi, Sayed S. Madaeni, Ahmad Arabi Shamsabadi, Fabrication of Asymmetric Polyethersulfone Membranes for Separation of Carbon Dioxide from

Methane Using Polyetherimide as Polymeric Additive, Chemical Engineering Research and Design,Volume 92, Issue 11, Pages 2431-2438,ISSN 0263-8762,https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.02.010, **2014**.

[164] Korycki, A.; Garnier, C.; Abadie, A.; Nassiet, V.; Sultan, C.T.; Chabert, F. Poly(etheretherketone)/Poly(ethersulfone) Blends with Phenolphthalein: Miscibility, Thermomechanical Properties, Crystallization and Morphology Polymers, https://doi.org/10.3390/polym13091466, **2021**.

[165] Ounifi, I.; Guesmi, Y.; Ursino, C.; Santoro, S.; Mahfoudhi, S.; Figoli, A.; Ferjanie, E.; Hafiane, A. Antifouling Membranes Based on Cellulose Acetate (CA) Blended with Poly(acrylic acid) for Heavy Metal Remediation. Appl. Sci. 11, 4354. https://doi.org/10.3390/app11104354, **2021**.

[166] Liu, Tingsong & Zhang, Wenhao & Wang, Jie & Zhang, Yan & Wang, Hui & Sun, Fangli & Cai, Lili, Improved Dimensional Stability and Mold Resistance of Bamboo via In Situ Growth of Poly(Hydroxyethyl Methacrylate-N-Isopropyl Acrylamide). Polymers. 12. 1584. 10.3390/polym12071584, **2020**.

[167] https://polymerdatabase.com/polymers/polyacrylicacid.html, **14.06.2022**.

[168] https://polymerdatabase.com/polymers/Poly2-hydroxyethyl-2-methylpropenoate.html, **14.06.2022**.

[169] Yan, S., Yang, Y., Song, L., Qi, X., Xue, Y. and Duan, C., Tribological Behavior of Graphite Oxide Reinforced Polyethersulfone Composite Under Drying Sliding Condition. Polym. Compos., 39: 2320-2335. https://doi.org/10.1002/pc.24211, **2018**.

[170] Leng, Z.; Li, T.;Wang, X.; Zhang, S.; Zhou, J. Effect of Graphite Content on the Conductivity, Wear Behavior, and Corrosion Resistance of the Organic Layer on Magnesium Alloy MAO Coatings, 12, 434. https://doi.org/10.3390/coatings12040434, **2022**.

[171] Changsheng Zhao, Jimin Xue, Fen Ran, Shudong Sun, Modification of polyethersulfone membranes–A review of methods, Progress in Materials Science. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.07.002. **2013.**