

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMER-POLİMER VE POLİMER-METALOKSİT KOMPOZİT
SİSTEMLERDE FİLM OLUŞUM DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

M. Selin SUNAY

Fizik Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

TEMMUZ 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMER-POLİMER VE POLİMER-METALOKSİT KOMPOZİT
SİSTEMLERDE FİLM OLUŞUM DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**M. Selin SUNAY
(509052106)**

Fizik Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Önder PEKCAN

TEMMUZ 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509052106 numaralı Doktora Öğrencisi **M. Selin SUNAY**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“POLİMER-POLİMER VE POLİMER-METALOKSİT KOMPOZİT SİSTEMLERDE FİLM OLUŞUM DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Önder PEKCAN**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Fatma TEPEHAN**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayfer SARAÇ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nergis Arsu
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Haluk Özbek

İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **02 Mayıs 2012**
Savunma Tarihi : **17 Temmuz 2012**

ÖNSÖZ

Öncelikle, yüksek lisans ve doktora çalışmalarım süresince kendisinden çok şey öğrendiğim değerli hocam Prof. Dr. Önder PEKCAN'a bu tez çalışmasının oluşumunda gösterdiği profesyonel destek, motivasyon ve anlayış için çok teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım her an desteği ile yanımda olan Doç. Dr. Şaziye UĞUR'a teşekkür ederim.

Tezimin gelişiminde sağladığı destek ve katkılarından dolayı Prof. Dr. Fatma TEPEHAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, hayatım boyunca gösterdikleri karşılıksız sevgi, destek ve anlayışları için sevgili aileme ve eşime, en çok da bu tezin oluşumunda hayatımı kolaylaştırmak için harcadığı çaba, gösterdiği sabır ve sonsuz sevgisi için canım anneme çok teşekkür ederim.

Mayıs 2012

M. Selin Sunay

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK VARSAYIMLAR	9
2.1 Polimerlerin Tanımı	9
2.2 Polimerlerin Faz Durumları ve Moleküler Hareketleri	12
2.3 Polimerlerde Düğümlenme ve Polimer Zincir Difüzyonu	13
2.4 Lateks Film Oluşum Modelleri	16
2.4.1 Boşluk kapanma modeli.....	20
2.4.2 Kaynaşma ve interdifüzyon modeli	22
3. FLORESANS TEKNİK.....	27
3.1 Tek Moleküllü İşlemler	30
3.2 Floresans Emisyonunun Özellikleri	32
3.2.1 Stokes kayması.....	32
3.2.2 Floresans emisyon spektrumu uyarma dalgaboyu ile değişmez	32
3.2.3 Yansıma ayna simetrisi	32
3.3 Eksimer.....	34
3.4 Işık Saçılması	36
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	39
4.1 Kullanılan Malzemeler	39
4.1.1 P-PS ve PBA lateksleri	39
4.2 Sert polistiren (PS) ve yumuşak poli(n-butil akrilat)(PBA) latekslerinin hazırlanması	40
4.2.1 Farklı boyutlu sert PS latekslerin hazırlanması.....	40
4.2.2 Yumuşak PBA latekslerin hazırlanması	41
4.3 TiO ₂ ve Al ₂ O ₃ Çözeltileri	42
4.4 Polimer-Polimer Kompozit Filmlerin Hazırlanması.....	42
4.4.1 PS/PBA lateks kompozit filmlerin hazırlanması	42
4.4.2 Farklı boyutlu PS/PBA lateks kompozit filmlerin hazırlanması.....	43
4.5 Polimer-İnorganik Metal Oksit Filmlerin Hazırlanması.....	44
4.5.1 PS/TiO ₂ kompozit filmlerin hazırlanması.....	44
4.5.2 PS/Al ₂ O ₃ kompozit filmlerin hazırlanması	44
4.6 SSF Kararlı Durum Floresans Teknik.....	45
4.7 UV-Visible Spektrometresi.....	46
4.8 SSF Floresans ve UVV Ölçümleri	48
4.9 Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM)	49
4.10 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)	50

5. VERİLER VE TARTIŞMA.....	53
5.1 Polimer – Polimer Kompozitlerinin Film Oluşum Davranışları	53
5.1.1 (P-PS) / (PBA) lateks karışımlarında lateks ağırlık kesrinin film oluşum davranışlarına etkisi.....	53
5.1.2 (PS) / (PBA) lateks karışımlarının film oluşum davranışlarına PS lateks boyut etkisinin incelenmesi	65
5.1.2.1 Minimum film oluşma (T_0) ve kaynaşma (T_h) sıcaklıkları	80
5.1.2.2. KPS/PBA ve BPS/PBA kompozit filmlerin yapıları.....	81
5.2 Polimer/Metaloksit Nanokompozitlerin Film Oluşum Davranışları	89
5.2.1 Düşük molekül ağırlıklı PS/TiO ₂ nanokompozitlerden film oluşumuna PS film kalınlığının ve TiO ₂ içeriğinin etkisi	89
5.2.2 Yüksek molekül ağırlıklı PS/TiO ₂ nanokompozitlerde film oluşumuna PS film kalınlığı ve TiO ₂ içeriğinin etkisi.....	110
5.2.2.1 Film yapısı	121
5.3 PS-TiO ₂ Nanokompozitlerinden Film Oluşumuna PS Boyut ve TiO ₂ İçeriğinin Etkisi	131
5.3.1 KPS/TiO ₂ ve BPS/TiO ₂ kompozit filmlerin yapıları.....	140
5.4 PS/Al ₂ O ₃ nanokompozitlerde film oluşumuna PS lateks boyutu ve Al ₂ O ₃ içeriğinin etkisi	148
5.4.1 KPS/Al ₂ O ₃ ve BPS/Al ₂ O ₃ kompozit filmlerin yapısı.....	152
6. SONUÇLAR	165
KAYNAKLAR.....	169
ÖZGEÇMİŞ	177

KISALTMALAR

SSF	: Kararlı Durum Floresans
UVV	: Ultraviyole Görünür
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
P	: Piren
P-PS	: Piren etiketli Polistiren
PBA	: Poli(bütıl akrilat)
TiO₂	: Titanyum di oksit
Al₂O₃	: Alüminyum oksit
KPS	: Küçük Polistiren
BPS	: Büyük Polistiren
T_g	: Cam geçiş sıcaklığı
T_o	: Minimum film oluşum sıcaklığı
T_h	: Kaynaşma sıcaklığı
T_v	: Boşluk kapanma sıcaklığı
ΔE	: İnterdifüzyon aktivasyon enerjisi
ΔH	:Visoz akış aktivasyon enerjisi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Bu tez çalışmasında kullanılan latekslere ait özellikler.....	40
Çizelge 5.1 : PS/PBA sistemine ait deneysel olarak hesaplanan aktivasyon enerjileri	63
Çizelge 5.2 : KPS/PBA ve BPS/PBA sistemleri için hesaplanan viskoz akış (ΔH) ve interdifüzyon (ΔE) aktivasyon enerji değerleri	74
Çizelge 5.3 : Minimum film oluşma (T_0) ve kaynaşma (T_h) sıcaklıkları	81
Çizelge 5.4 : Kalın ve ince kompozit filmler için hesaplanan viskoz akış (ΔH) ve interdifüzyon (ΔE) aktivasyon enerji değerleri	108
Çizelge 5.5 : Kalın ve ince PS/TiO ₂ filmler için minimum film oluşum (T_0), boşluk kapanma (T_v) ve kaynaşma (T_h) sıcaklıkları.....	115
Çizelge 5.6 : Kalın ve ince PS/TiO ₂ kompozit filmlerine ait aktivasyon enerjileri.	117
Çizelge 5.7 : Her iki set için minimum film oluşum (T_0), boşluk kapanma (T_v) ve kaynaşma (T_h) sıcaklıkları.....	135
Çizelge 5.8 : KPS/TiO ₂ ve BPS/TiO ₂ kompozit sistemlerine ait aktivasyon enerjileri	137
Çizelge 5.9 : KPS/Al ₂ O ₃ ve BPS/Al ₂ O ₃ film serileri için minimum film oluşum (T_0), boşluk kapanma (T_v) ve kaynaşma (T_h) sıcaklıkları	151
Çizelge 5.10 : KPS/Al ₂ O ₃ ve BPS/Al ₂ O ₃ kompozit sistemlerine ait aktivasyon enerjileri	159

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: (a) Homopolimer, (b) Alternatif kopolimer, (c) Blok kopolimer, (d) Gelişigüzel kopolimer, (e) Dallanmış polimerlere örnek.....	10
Şekil 2.2: (a) Stiren Monomeri, (b) Polistiren polimerinin gösterimi.	10
Şekil 2.3: Polimerlerde mümkün moleküler hareketler: (a) Bir bütün olarak yer değiştirme. (b) Ana zincir etrafında dönme. (c) Yan grupların dönmesi.	13
Şekil 2.4: (a) Birbirine dolanmış olan lineer polimer zincirleri tarafından oluşturulan ağ. (b) Düğüm noktalarının oluşturduğu bir ağ içindeki polimer zincirinin hareketi.....	14
Şekil 2.5: $t=0$ anında orjinal tüpün içinde olan bir polimer zincirinin $0 < t < \tau_r$ aralığında tüpten çıkması.	15
Şekil 2.6: Lateks parçacıklarından film oluşum aşamaları.....	19
Şekil 2.7 : Film oluşum süresince zincirlerin davranışı.	20
Şekil 2.8 : Boşlukların kapanması ve yeniden düzenlenmesini ifade eden sembolik gösterim.....	20
Şekil 2.9 : Zincirlerin parçacık-parçacık arayüzeyinden interdifüzyonu: (a) tavlanmadan önce. (b) tavlanmadan sonra.	24
Şekil 2.10 : Polimer zincir şekillenimlerinin değişime bağlı olarak arayüzeyin kaynaşması ve polimer zincir difüzyonunun, τ_r 'ye bağlı şematik gösterimleri.	25
Şekil 3.1 : Jablonski diyagramı.....	28
Şekil 3.2 : Bozunma işlemleri.....	30
Şekil 3.3 : Eksimer gösterimi	34
Şekil 3.4 : x_0 kalınlığında, içinde saçıcı merkezlerin bulunduğu bir dilimden geçen ışığın saçılması.....	38
Şekil 4.1 : Piren etiketli Polistiren (P-PS) ve poli(n-bütül akrilat (PBA).....	39
Şekil 4.2 : Bu çalışmada kullanılan lateks parçacıklarının AFM görüntüleri: (a) nano boyutlu P-PS(100nm). (b) KPS(320nm). (c) BPS(900nm). (d) PBA lateks filmleri.....	40
Şekil 4.3 : P-PS/PBA kompozit filmlerin hazırlanması	43
Şekil 4.4 : PS/TiO ₂ ve PS/Al ₂ O ₃ Filmlerin daldırma yöntemiyle hazırlanması	45
Şekil 4.5 : SSF floresans spektrometresinin optik düzeneği.....	46
Şekil 4.6 : 345 nm dalgaboylu ışık ile uyarılmış bir Piren (P) molekülünün tipik floresans emisyon spektrumu.....	46
Şekil 4.7 : Variant Carry-100 UV-Visible (UVV) Spektrofotometresinin optik düzeneği	47
Şekil 4.8 : Numunelerin pozisyonu ve (a) Gelen Işık (I_0), monomer (I_P) ve eksimer (I_E) emisyon şiddetleri. (b) Geçen ışık şiddeti (I_{tr}).....	48
Şekil 4.9 : Atomik kuvvet mikroskobu çalışma prensibi.....	50
Şekil 5.1 : Çeşitli sıcaklıklarda tavlanmış (a) %100, (b) %50, (c) %30 P-PS içeren kompozit filmlere ait emisyon spektrumları	54
Şekil 5.2 : Ağırlıkça %100, 80, 50, 30, 20 ve 10 P-PS içeren kompozit filmlere ait I_E/I_P oranının tavlama sıcaklığı ile değişimi	55

Şekil 5.3 : Ağırlıkça %100, 80, 50, 30,20 ve 10 P-PS içeren kompozit filmler için geçen ışık şiddetinin (I_{tr}) tavlama sıcaklığı (T) ile değişimi	56
Şekil 5.4 : P-PS parçacıklarından film oluşumunun şematik temsili.....	58
Şekil 5.5 : 100 °C’de tavllanmış % 100, 80, 50 and 20 P-PS içeren filmlere ait AFM görüntüleri.	59
Şekil 5.6 : 170 °C’de tavllanmış % 100, 80, 50 and 20 P-PS içeren filmlere ait AFM görüntüleri	60
Şekil 5.7 : 250 °C’de tavllanmış % 100, 80, 50 and 20 P-PS içeren filmlere ait AFM görüntüleri	61
Şekil 5.8 : Şekil 5.2’deki eğrilerin logaritmik formlarının ($\ln(I_E/I_P)$) T^{-1} ile değişimi	64
Şekil 5.9 : %20 ve 70 PBA içeren KPS/PBA kompozit filmlerin emisyon spektrumları.....	66
Şekil 5.10 : %20 ve 70 PBA içeren BPS/PBA kompozit filmlerin emisyon spektrumları.....	67
Şekil 5.11 : KPS/PBA sistemi için, çeşitli oranlarda PBA içeren filmlere ait I_P şiddetinin tavlama sıcaklığı ile değişimi	68
Şekil 5.12 : BPS/PBA sistemi için, çeşitli oranlarda PBA içeren filmlere ait I_P şiddetinin tavlama sıcaklığı ile değişimi	69
Şekil 5.13 : KPS/PBA sistemi için, çeşitli oranlarda PBA içeren filmlere ait I_{tr} şiddetinin tavlama sıcaklığı ile değişimi	70
Şekil 5.14 : BPS/PBA sistemi için, çeşitli oranlarda PBA içeren filmlere ait I_{tr} şiddetinin tavlama sıcaklığı ile değişimi	71
Şekil 5.15 : Film oluşumu boyunca, piren şiddetindeki (I_P) değişimin, ortalama serbest ve optiksel yoldaki değişim ile ilişkili olarak,şematik açıklaması.....	73
Şekil 5.16 : KPS/PBA sistemi için, farklı PBA oranları içeren filmlere ait $\ln(I_P)-T^{-1}$ grafikleri	75
Şekil 5.17 : BPS/PBA sistemi için, farklı PBA oranları içeren filmlere ait $\ln(I_P)-T^{-1}$ grafikleri	76
Şekil 5.18 : KPS/PBA sistemi için, farklı PBA oranları içeren filmlere ait $\ln(I_{tr})-T^{-1}$ grafikleri	77
Şekil 5.19 : BPS/PBA sistemi için, farklı PBA oranları içeren filmlere ait $\ln(I_{tr})-T^{-1}$ grafikleri	78
Şekil 5.20 : KPS/PBA sistemi için, %0, 20, 50 ve 80 oranlarında PBA içeren filmlerin 100 °C’de 10 dakika tavlandıktan sonraki AFM görüntüsü....	82
Şekil 5.21 : KPS/PBA sistemi için, %0, 20, 50 ve 80 oranlarında PBA içeren filmlerin 150 °C’de 10 dakika tavlandıktan sonraki AFM görüntüsü....	83
Şekil 5.22 : KPS/PBA sistemi için, %0, 20, 50 ve 80 oranlarında PBA içeren filmlerin 200 °C’de 10 dakika tavlandıktan sonraki AFM görüntüsü....	84
Şekil 5.23 : BPS/PBA sistemi için, %0, 20, 50 ve 80 oranlarında PBA içeren filmlerin 100 °C’de 10 dakika tavlandıktan sonraki AFM görüntüsü....	85
Şekil 5.24 : BPS/PBA sistemi için, %0, 20, 50 ve 80 oranlarında PBA içeren filmlerin 150 °C’de 10 dakika tavlandıktan sonraki AFM görüntüsü....	87
Şekil 5.25 : BPS/PBA sistemi için, %0, 20, 50 ve 80 oranlarında PBA içeren filmlerin 200 °C’de 10 dakika tavlandıktan sonraki AFM görüntüsü....	88
Şekil 5.26 : Çalışmada kullanılan PS lateks parçacığının TiO_2 ile kaplanmadan önce oda sıcaklığında çekilen AFM görüntüsü	88
Şekil 5.27 : Farklı TiO_2 katmanlı, kalın PS filmine ait I_P şiddetinin tavlama sıcaklığı (T) ile değişimi	91
Şekil 5.28 : Farklı TiO_2 katmanlı, ince filme ait I_P şiddetinin tavlama sıcaklığı (T) ile değişimi	92

Şekil 5.29 :	TiO ₂ ile kaplı PS filmlerin farklı tavlama adımlarındaki temsili resmi .	93
Şekil 5.30 :	5, 8, 12 ve 15 TiO ₂ katmanlı kalın kompozit filmlere ait foton geçirgenlik şiddetinin (I_{tr}), tavlama sıcaklığı (T) ile değişimi	94
Şekil 5.31 :	5, 8, 12 ve 15 TiO ₂ katmanlı ince kompozit filmlere ait foton geçirgenlik şiddetinin (I_{tr}), tavlama sıcaklığı (T) ile değişimi	95
Şekil 5.32 :	Kalın filmler için maksimum geçirgenlik şiddetinin (I_{tr}) _m , TiO ₂ katman sayısı ile değişimi.....	96
Şekil 5.33 :	İnce filmlere ait maksimum geçirgenlik şiddetinin (I_{tr}) _m , TiO ₂ tabaka sayısı ile değişimi	96
Şekil 5.34 :	(a) 5, (b) 8 ve (c) 12 TiO ₂ katmanlı kalın kompozit filmlerin tavlamadan önceki AFM görüntüleri	98
Şekil 5.35 :	(a) 5, (b) 8 ve (c) 12 TiO ₂ katmanlı kalın kompozit filmlerin 280 °C’de 10 dak tavlandıktan sonraki AFM görüntüleri.....	99
Şekil 5.36 :	(a) 5, (b) 8 ve (c) 12 TiO ₂ katmanlı ince kompozit filmlerin tavlamadan önceki AFM görüntüleri	100
Şekil 5.37 :	(a) 5, (b) 8 ve (c) 12 TiO ₂ katmanlı ince kompozit filmlerin 280 °C’de 10 dak tavlandıktan sonraki AFM görüntüleri.....	101
Şekil 5.38 :	(a) 5, (b) 8 ve (c) 12 TiO ₂ katmanlı kalın kompozit filmlerin çözünme işleminden sonraki AFM görüntüleri.....	103
Şekil 5.39 :	(a) 5, (b) 8 ve (c) 12 TiO ₂ katmanlı ince kompozit filmlerin çözünme işleminden sonraki AFM görüntüleri.....	104
Şekil 5.40 :	Kalın kompozit filmlere ait, 5, 8, 12 ve 15 TiO ₂ tabakalı filmlerin Ln(I_p)-T ⁻¹ grafikleri	106
Şekil 5.41 :	İnce kompozit filmlere ait, 5, 8, 12 ve 15 TiO ₂ tabakalı filmlerin Ln(I_p)-T ⁻¹ grafikleri	106
Şekil 5.42 :	Kalın kompozit filme ait Ln(I_{tr})-T ⁻¹ grafikleri. Eğrilerin üzerindeki sayılar TiO ₂ tabaka sayısını göstermektedir.....	107
Şekil 5.43 :	TiO ₂ içermeyen kalın saf PS filmler için floresans (I_p), saçılma (I_{sc}) ve geçen (I_{tr}) ışık şiddetlerini tavlama sıcaklığına (T) karşı gösterimi	111
Şekil 5.44 :	TiO ₂ içermeyen ince saf PS filmler için floresans (I_p), saçılma (I_{sc}) ve geçen (I_{tr}) ışık şiddetlerini tavlama sıcaklığına (T) karşı gösterimi	112
Şekil 5.45 :	5, 8 ve 10 kat TiO ₂ içeren kalın PS/TiO ₂ kompozit filmlerinin floresans (I_p), saçılma (I_{sc}) ve geçen (I_{tr}) ışık şiddetlerinin tavlama sıcaklığına (T) karşı gösterimi.....	113
Şekil 5.46 :	5, 10 ve 12 kat TiO ₂ içeren ince PS/TiO ₂ kompozit filmlerinin floresans (I_p), saçılma (I_{sc}) ve geçen (I_{tr}) ışık şiddetlerinin tavlama sıcaklığına (T) karşı gösterimi.....	114
Şekil 5.47 :	280 °C’de geçen ışık şiddetinin maksimumunun (I_{tr}) _m (a) kalın, (b) ince filmlerde, TiO ₂ tabaka sayısına göre gösterimi.....	116
Şekil 5.48 :	İnce PS/TiO ₂ sistemi için, 0, 5, 10 ve 12 kat TiO ₂ içeren filmlere ait Ln(I_p)-T ⁻¹ grafikleri	118
Şekil 5.49 :	Kalın PS/TiO ₂ sistemi için, 0, 5, 10 ve 12 kat TiO ₂ içeren filmlere ait Ln(I_p)-T ⁻¹ grafikleri	118
Şekil 5.50 :	İnce PS/TiO ₂ sistemi için, 0, 5, 10 ve 12 kat TiO ₂ içeren filmlere ait Ln(I_{tr})-T ⁻¹ grafikleri.....	119
Şekil 5.51 :	Kalın PS/TiO ₂ sistemi için, 0, 5, 10 ve 12 kat TiO ₂ içeren filmlere ait Ln(I_{tr})-T ⁻¹ grafikleri.....	119
Şekil 5.52 :	(a) ve (b) kalın PS filmlerinin , (c) ve (d) ince PS filmlerinin 100 °C ve 280°C’deki tavllanmış hallerinin SEM görüntüleri.....	122
Şekil 5.53 :	Kalın PS/TiO ₂ serisinin (a) 5, (b) 8, (c) 10 ve (d) 12 TiO ₂ katmanlı filmlerin 100 °C’de 10 dak tavlandıktan sonraki SEM görüntüleri	123

Şekil 5.54 : İnce PS/TiO ₂ serisinin (a) 5, (b) 8, (c) 10 ve (d) 12 TiO ₂ katmanlı filmlerin 100 °C’de 10 dak tavlandıktan sonraki SEM görüntüleri	124
Şekil 5.55 : Kalın PS/TiO ₂ serisinin (a) 5, (b) 8, (c) 10 ve (d) 12 TiO ₂ katmanlı filmlerin 280 °C’de 10 dak tavlandıktan sonraki SEM görüntüleri	125
Şekil 5.56 : İnce PS/TiO ₂ serisinin (a) 5, (b) 8, (c) 10 ve (d) 12 TiO ₂ katmanlı filmlerin 280 °C’de 10 dak tavlandıktan sonraki SEM görüntüleri	126
Şekil 5.57 : (a)5, (b) 8 , (c) 10 ve (d) 12 kat TiO ₂ içeren kalın PS/TiO ₂ filmlerin toluende çözündükten sonraki SEM resimleri	127
Şekil 5.58 : (a) 5, (b) 8, (c) 10 ve (d) 12 kat TiO ₂ içeren ince PS/TiO ₂ filmlerin toluende çözündükten sonraki SEM resimleri	128
Şekil 5.59 : (a) Saf KPS ve (b) Saf BPS filmlerine ait I _p , I _{sc} , I _{tr} şiddetlerinin tavlama sıcaklığı (T) ile değişimi	132
Şekil 5.60 : KPS/TiO ₂ kompozit sistemlerde 3, 10 ve15 kat TiO ₂ içeren filmlere ait I _p , I _{sc} , I _{tr} şiddetlerinin tavlama sıcaklığı T (°C) ile değişimi	133
Şekil 5.61 : BPS/TiO ₂ kompozit sistemlerde 1, 5 ve 15 kat TiO ₂ içeren filmlere ait I _p , I _{sc} ve I _{tr} şiddetlerinin tavlama sıcaklığı T (°C) ile değişimi	134
Şekil 5.62 : (a) KPS/TiO ₂ ve (b)BPS/TiO ₂ filmler için geçen ışık şiddetinin maksimumlarının TiO ₂ katman sayısına göre değişimi.....	136
Şekil 5.63 : KPS/TiO ₂ sistemi için, 0, 3, 10 ve 15 kat TiO ₂ içeren filmlere ait Ln(I _p)-T ⁻¹ grafikleri	137
Şekil 5.64 : BPS/TiO ₂ sistemi için, 0, 1, 5 ve 15 kat TiO ₂ içeren filmlere ait Ln(I _p)-T ⁻¹ grafikleri	138
Şekil 5.65 : KPS/TiO ₂ sistemi için, 0, 3, 10 ve 15 kat TiO ₂ içeren filmlere ait Ln(I _{tr})-T ⁻¹ grafikleri	138
Şekil 5.66 : BPS/TiO ₂ sistemi için 0, 1, 5 ve 15 kat TiO ₂ içeren filmlere ait Ln(I _{tr})-T ⁻¹ grafikleri	139
Şekil 5.67 : KPS/TiO ₂ serisinde (a) 0, (b) 1, (c) 5 ve (d) 10 kat TiO ₂ içeren filmlerin 100°C de 10 dak. tavllanmış hallerinin SEM görüntüleri	142
Şekil 5.68 : KPS/TiO ₂ serisinde (a) 0, (b) 1, (c) 5 ve (d) 10 kat TiO ₂ içeren filmlerin 250°C de 10 dak. tavllanmış hallerinin SEM görüntüleri	143
Şekil 5.69 : BPS/TiO ₂ serisinde (a) 0, (b) 1, (c) 5 ve (d) 10 kat TiO ₂ içeren filmlerin 100°C de 10 dak. tavllanmış hallerinin SEM görüntüleri	143
Şekil 5.70 : BPS/TiO ₂ serisinde (a) 0, (b) 1, (c) 5 ve (d) 10 kat TiO ₂ içeren filmlerin 250°C de 10 dak. tavllanmış hallerinin SEM görüntüleri	144
Şekil 5.71 : (a) 1, (b) 5 ve (c) 10 kat TiO ₂ içeren KPS/TiO ₂ filmlerin toluende çözündükten sonraki SEM görüntüleri.....	146
Şekil 5.72 : (a) 1, (b) 5 ve (c) 10 kat TiO ₂ içeren BPS/TiO ₂ filmlerin toluende çözündükten sonraki SEM görüntüleri.....	147
Şekil 5.73 : KPS/Al ₂ O ₃ kompozit sistemlerde 0, 1, 5 ve10 kat Al ₂ O ₃ içeren filmlere ait I _p , I _{sc} , I _{tr} şiddetlerinin, tavlama sıcaklığı T (°C) ile değişimi	149
Şekil 5.74 : BPS/Al ₂ O ₃ kompozit sistemlerde 0, 1, 5 ve10 kat Al ₂ O ₃ içeren filmlere ait I _p , I _{sc} , I _{tr} şiddetlerinin, tavlama sıcaklığı T (°C) ile değişimi	150
Şekil 5.75 : (a) KPS/Al ₂ O ₃ ve (b) BPS/Al ₂ O ₃ filmler için geçen ışık şiddetinin maksimumlarının TiO ₂ katman sayısına göre değişimi.....	152
Şekil 5.76 : KPS/Al ₂ O ₃ serisinde (a) 0, (b) 1, (c) 5 ve (d) 10 kat Al ₂ O ₃ içeren filmlerin 100°C de 10 dak. tavllanmış hallerinin SEM görüntüleri	153
Şekil 5.77 : KPS/Al ₂ O ₃ serisinde (a) 0, (b) 1, (c) 5 ve (d) 10 kat Al ₂ O ₃ içeren filmlerin 250°C de 10 dak. tavllanmış hallerinin SEM görüntüleri	154
Şekil 5.78 : BPS/Al ₂ O ₃ serisinde (a) 0, (b) 1, (c) 5 ve (d) 10 kat Al ₂ O ₃ içeren filmlerin 100°C de 10 dak. tavllanmış hallerinin SEM görüntüleri	154

Şekil 5.79 : BPS/Al ₂ O ₃ serisinde (a) 0, (b) 1, (c) 5 ve (d) 10 kat Al ₂ O ₃ içeren filmlerin 250 ⁰ C de 10 dak. tavllanmış hallerinin SEM görüntüleri	155
Şekil 5.80 : (a) 1, (b) 5 ve (c) 10 kat TiO ₂ içeren KPS/Al ₂ O ₃ filmlerin toluende çözüldükten sonraki SEM görüntüleri	156
Şekil 5.81 : (a) 1, (b) 5 ve (c) 10 kat TiO ₂ içeren KPS/Al ₂ O ₃ filmlerin toluende çözüldükten sonraki SEM görüntüleri	157
Şekil 5.82 : Al ₂ O ₃ ile kaplanmış PS filmlerin farklı tavlama adımlarındaki temsili resmi.....	158
Şekil 5.83 : KPS/Al ₂ O ₃ sistemi için, 0, 1, 5 ve 10 kat Al ₂ O ₃ içeren filmlere ait Ln(I _p)-T ⁻¹ grafikleri.....	159
Şekil 5.84 : BPS/Al ₂ O ₃ sistemi için, 0, 1, 5 ve 10 kat Al ₂ O ₃ içeren filmlere ait Ln(I _p)-T ⁻¹ grafikleri.....	160
Şekil 5.85 : KPS/Al ₂ O ₃ sistemi için, 0, 1, 5 ve 10 kat Al ₂ O ₃ içeren filmlere ait Ln(I _{tr})-T ⁻¹ grafikleri.....	160
Şekil 5.86 : BPS/Al ₂ O ₃ sistemi için, 0, 1, 5 ve 10 kat Al ₂ O ₃ içeren filmlere ait Ln(I _{tr})-T ⁻¹ grafikleri.....	161

POLİMER-POLİMER VE POLİMER-METALOKSİT KOMPOZİT SİSTEMLERİN FİLM OLUŞUM DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, polimer-polimer ve polimer-metal oksit kompozitlerden oluşan iki farklı sistemin film oluşum davranışlarını inceledik. Bu sistemlerin film oluşum davranışları; kararlı durum floresans (SSF) ve UV-görünür (UVV) tekniklerinin atomik kuvvet mikroskop (AFM) ve taramalı elektron mikroskop (SEM) ile birlikte kullanılarak çalışıldı. Tüm çalışmalarda piren-(P), floresans molekül olarak kullanıldı ve polimerizasyon süresince polimer zincirlerine kovalent olarak etiketlendi. Bu çalışmalardaki tüm lateksler A. Elaissari tarafından Fransa’da sentezlendi.

Birinci bölümde, birbiriyle uyumlu olmayan nano-boyutlu piren(P)-etiketli sert PS lateks ve yumuşak PBA lateks karışımlarının film oluşum davranışlarını ve morfolojilerini, sert-yumuşak lateks ağırlık kesri ve sert parçacık (PS) boyutuna bağlı olarak inceledik. İlk olarak, sert-yumuşak lateks ağırlık kesri ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak birbirleriyle uyumlu olmayan nano-boyutlu piren etiketli sert (PS) ve yumuşak (PBA) latekslerden oluşan PS/PBA karışımların film oluşturma kabiliyetini inceledik. Bu amaçla oda sıcaklığında farklı sert-yumuşak lateks kompozisyonlarında bir dizi PS/PBA film hazırlandı, daha sonra bu filmlerin film oluşum davranışlarını çalışmak için PS’in camsı geçiş sıcaklığı (T_g) üzerindeki farklı sıcaklıklarda tavlandı. Film oluşum aşamalarını izlemek için her tavlama adımından sonra monomer (I_p) ve eksimer (I_E) şiddetleri ölçüldü. Filmlerin saydamlığı ise geçen ışık şiddeti (I_{tr}) ölçülerek izlendi. Film morfolojilerindeki değişim (AFM) ile takip edildi. Sonuçlar, sert PS lateksin belli kritik bir ağırlık oranında (50%wt) hem I_E/I_p hem de I_{tr} eğrilerinde önemli değişimlerin meydana geldiğini gösterdi. Bu oranın üzerinde I_E/I_p datalarında boşluk kapanma ve interdifüzyon olarak adlandırılan iki farklı film oluşum aşaması görülürken bu oranın altında film oluşum davranışı gözlenmedi. AFM resimleri de bu bulguları doğruladı. PS’in %wt 50-100 aralığı için boşluk kapanma ve interdifüzyon aşamaları modellendi ve ilgili aktivasyon enerjileri hesaplandı. Boşluk kapanma aktivasyon enerjisi (ΔH) ve interdifüzyon aktivasyon enerjisi (ΔE) sırasıyla 2.16 kcal/mol ve 8.15 kcal/mol olarak hesaplandı. Bu iki enerjininde, artan PBA içeriği ile çok fazla değişmediği görüldü. İkinci çalışmada, PS/PBA lateks karışımlarının film oluşum davranışına sert PS parçacık boyutu ve karışım ağırlık kesrinin etkisi çalışıldı. Bu amaçla aynı moleküler ağırlığa sahip büyük boyutlu(BPS; çap 900nm) ve küçük boyutlu(KPS; çap 320nm) olmak üzere iki farklı (P) etiketli sert PS lateksi kullanıldı. Bu lateksleri farklı oranlarda PBA lateksi ile karıştırarak oda sıcaklığında iki farklı film seti hazırlandı; set 1: BPS/PBA ve set 2: KPS/PBA. Bir önceki çalışmada olduğu gibi PBA’nın belli kritik bir ağırlık kesrinde (R_C), I_p ve I_{tr} şiddetlerinde önemli değişimler gözlemlendi. R_C ’nin altında, boşluk kapanma ve interdifüzyon olarak adlandırılan iki farklı film oluşum davranışı gözlenirken R_C civarında ve üzerindeki PBA konsantrasyonlarında film oluşumu gözlenmedi. BPS/PBA sistemine kıyasla KPS/PBA sisteminin film oluşum işlemi daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşti. $R < R_C$ için film oluşum aşamaları modellendi ve ilgili aktivasyon enerjileri hesaplandı. Her iki film serisi için ortalama viskoz akış

aktivasyon enerjileri (ΔH) çok fazla değişmemekle birlikte, BPS/PBA film seti için bulunan ΔH değerlerinin, KPS/PBA seti ile kıyaslandığında, daha büyük olduğu görüldü. Bu sonuç, viskoz akış işleminin PS parçacık boyutundan önemli ölçüde etkilendiğini gösterir. İnterdifüzyon aktivasyon enerjileri (ΔE), her iki seri için artan PBA içeriği ile çok fazla değişmemektedir. Ancak, BPS/PBA serisi için bulunan ΔE aktivasyon enerji değerleri KPS/PBA serisindeki değerlerden daha büyüktür. Bunu şu şekilde açıklayabiliriz: KPS parçacıklarındaki polimer zincirleri daha fazla boşluk içerir ve daha az etkileşirler. Diğer bir değişle KPS'deki polimer zincirleri daha yüksek bir konformasyon enerjisine sahiptirler.

İkinci bölümde, P-etiketli PS lateks ve TiO_2 ile hazırlanan PS/ TiO_2 kompozitlerinin film oluşum davranışlarını çalışmayı ve birbirine bağlı, düzenli, gözenekli TiO_2 filmler elde etmeyi amaçladık. Bu amaçla, aynı çaplı (320 nm) fakat farklı moleküler ağırlığa sahip ($M_w = 0.86 \times 10^5$ ve 3.32×10^5 g/mol) iki farklı PS lateks kullanıldı. Bu bölümde sırasıyla PS film kalınlığının, TiO_2 inorganik içeriğinin ve PS molekül ağırlığının (M_w) filmlerin yapısal özellikleri ve film oluşumları üzerindeki etkileri çalışıldı. Bu çalışmada her iki PS lateks dağılımından 5 μm ve 20 μm kalınlığında ikişer film seti hazırlandı. Bu filmler daha sonra TiO_2 çözeltisi içine farklı sayılarda daldırılarak kaplandılar ve yine PS'in cam geçiş sıcaklığının üzerinde farklı sıcaklıklarda tavlандılar. Düşük ($86.000 \text{ g.mol}^{-1}$) ve yüksek ($334.000 \text{ g.mol}^{-1}$) molekül ağırlıklı malzemelerin her ikisi için de klasik lateks film oluşum işlemi, polimer molekül ağırlığı, film kalınlığı ve TiO_2 içeriğinden bağımsız olarak, filmlerin üst kısmında gerçekleşmektedir. Düşük ve yüksek molekül ağırlıklı PS/ TiO_2 filmlerinin enerji değerlerini kıyasladığımızda, her iki film seti için de viskos akış enerjilerinin TiO_2 tabaka sayısının değişmesi, latex film kalınlığı ve PS lateksinin molekül ağırlığı ile çok fazla değişmediği görülmektedir. Ancak düşük molekül ağırlıklı sistemde ince filmlerin ortalama ΔH değerlerinin kalın filmlerinkinden biraz daha büyük olduğu bulundu. Ayrıca ince filmlerin (ΔE) değeri, kalın filmlerinkinden daha büyüktür. Bu fark ince kompozit filmlerde lateks parçacıkların daha fazla TiO_2 ile kaplanmış olmasından kaynaklanmaktadır. Film oluşumu tamamlandıktan sonra, PS latekslerinin TiO_2 ile ne ölçüde kaplandığını görmek için PS polimeri toluen çözücüsü ile ortamdan uzaklaştırıldı. AFM resimlerinden kalın filmler herhangi bir gözenekli yapı göstermezken ince filmler oldukça düzenli gözenekli bir yapı vermiştir. Yüksek molekül ağırlıklı sistemde kalın ve ince filmler için interdifüzyon aktivasyon enerjileri (ΔE) TiO_2 içeriği ile önemli bir değişim göstermezken kalın filmlerin ortalama ΔE değerleri, ince filmlerin enerji değerlerinden dört kat daha büyüktür. Diğer taraftan, ΔE değerleri her bir film serisi için film kalınlığı ve TiO_2 içeriği ile değişmemesine karşın, $334.000 \text{ g.mol}^{-1}$ molekül ağırlıklı ince PS/ TiO_2 kompozit filmleri için bulunan ortalama enerji değeri ($6.73 \text{ kcal.mol}^{-1}$), $86.000 \text{ g.mol}^{-1}$ molekül ağırlıklı kompozit filmleri için bulunan değerden ($26.74 \text{ kcal.mol}^{-1}$) yaklaşık olarak üç kat daha küçüktür. Bu, yüksek M_w değerine sahip polimerlerin düşük zincir hareketliliğine atfedilmelidir. PS'in ortamdan uzaklaştırılmasından sonra çekilen SEM resimlerinden, filmlerin yüzey morfolojilerinin hem TiO_2 katman sayısı hem de PS film kalınlığı ile değiştiği gözlemlendi. İnce filmler, TiO_2 içeriğinin artmasıyla son derece düzgün ve birbirine bağlı gözenekli yapılar göstermiştir. Fakat kalın filmler belli bir TiO_2 içeriğinin üzerinde birbirine bağlı gözenekli yapılar göstermemektedir.

Üçüncü bölümde, PS/ TiO_2 kompozitlerinin film oluşum davranışları üzerine PS parçacık boyutunun ve TiO_2 içeriğinin etkilerini çalıştık. Bunun için moleküler ağırlıkları aynı ($M_w \approx 87.5 \text{ g/mol}$) fakat boyutları farklı olan (KPS: 203nm ve BPS: 382nm) PS parçacıkları kullanılarak, yine daldırma yöntemiyle iki farklı (KPS/ TiO_2

ve BPS/TiO₂) kompozit film seti hazırlandı. Sonuçlar, BPS/TiO₂ kompozitlerde belli bir TiO₂ içeriğinde (veya üzerinde) film oluşumunun gerçekleşmediğini, KPS/TiO₂ kompozitlerinin ise TiO₂ içeriğinden bağımsız olarak film oluşumunu gerçekleştirdiğini gösterdi. ΔH_p değerleri saf KPS ve BPS filmler hariç, her iki seri için artan TiO₂ içeriği ile çok fazla değişmedi. Buna ek olarak, ΔH_{tr} değerleri BPS/TiO₂ filmlerde artan TiO₂ içeriği ile azalırken, KPS/TiO₂ filmlerde çok fazla değişmemektedir. Her iki seri için viskoz akışın aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığı zaman BPS/TiO₂ serilerinin ΔH değerlerinin, KPS/TiO₂'deki değerlerden daha büyük olduğu bulundu. Bu durum, viskoz akış işleminin PS parçacık boyutundan önemli ölçüde etkilendiğini gösterir. Ortalama ΔE değerleri, her iki seride TiO₂ içeriğinin artmasıyla azalır bu da yüksek TiO₂ içeriğinde parçacık-parçacık arayüzeyinde interdifüzyonun daha az enerjiyle gerçekleştiğini gösterir. Polistirenin tolüen içinde çözünmesinden sonra SEM resimleri, KPS/TiO₂ filmlerin artan TiO₂ içeriği ile yüksek derecede düzenli mikrogözenekli yapılar verdiğini gösterdi. Oysa BPS/TiO₂ kompozitleri yüksek TiO₂ içeriklerinde gözenekli yapı göstermedi. Bu bakımdan büyük parçacıklar(BPS), küçük parçacıklardan(KPS) oldukça farklı davranır. Sonuç olarak, bu çalışmada kullanılan yöntemle farklı boyutlarda gözenekli TiO₂ filmlerin başarılı bir şekilde hazırlanabildiğini gördük.

Son çalışmada ise, aynı teknikleri kullanarak farklı bir metal oksit (Al₂O₃) ile hazırlanan kompozitlerin(PS/Al₂O₃) film oluşum davranışlarını ve gözenekli yapı elde etme olanağını inceledik. PS/Al₂O₃ kompozitlerinin film oluşum davranışları, PS parçacık boyutuna ve Al₂O₃ içeriğine bağlı olarak çalışıldı. Bu çalışmada da bir önceki çalışmada kullandığımız BPS (382nm) ve KPS (203nm) lateksler kullandık. Farklı boyutlu bu iki lateksten hazırlanan filmler yine daldırma yöntemiyle farklı katlarda Al₂O₃ ile kaplanarak iki farklı (KPS/Al₂O₃ ve BPS/Al₂O₃) kompozit film seti hazırlandı. Floresans (I_p) ve UV (I_{tr}) verileri her iki film seti için film oluşumunun Al₂O₃ içeriğinden bağımsız olarak gerçekleştiğini gösterdi. Saf KPS ve BPS filmleri hariç ΔH aktivasyon enerjileri her iki seri için Al₂O₃ içeriği ile çok fazla değişmezken, BPS/Al₂O₃ serisi için hesaplanan ΔH değerlerinin, KPS/Al₂O₃ serisi için bulunan enerji değerlerinden daha büyük olduğu görüldü. Bu durum PS/TiO₂ kompozitlerinde olduğu gibi, viskoz akış işleminin PS parçacık boyutundan önemli ölçüde etkilendiğini gösterir. Her iki seri için ΔE değerleri, artan Al₂O₃ içeriğiyle kaydadeğer bir değişim göstermemektedir. Ayrıca BPS/Al₂O₃ için ΔE değerleri, KPS/Al₂O₃'deki değerlerden biraz daha büyüktür. SEM resimlerinden filmlerin yüzey morfolojilerinin PS latekslerin boyutu ve Al₂O₃ içeriği ile değiştiği bulundu. Son olarak PS polimerinin tolüen ile uzaklaştırılmasıyla her iki seride yüksek Al₂O₃ içeriği için yüksek derecede düzenli gözenekli yapılar elde edildi. SEM den alınan ölçümler, gözenek boyutunun ve gözenekliliğin değişen PS parçacık boyutu ve Al₂O₃ içeriği ile ayarlanılabileceğini gösterdi. Sonuç olarak PS boyutunun ve Al₂O₃ içeriğinin film oluşumu ve filmlerin yapısal özellikleri üzerinde çok büyük bir etkiye sahip olduğu anlaşıldı. Bu sonuçlar, çalışmamızda kullandığımız tekniğin farklı polimer/metal-oksit kompozit sistemlerine de uygulanabileceğini göstermiştir.

THE INVESTIGATION OF FILM FORMATION BEHAVIOURS IN POLYMER-POLYMER AND POLYMER-METAL OXIDE COMPOSITE FILMS

SUMMARY

In this study, we investigated film formation behaviours of two systems of polymer-polymer and polymer-metal oxide composites. Film formation behaviours of these composite systems were studied by using steady state (SSF) and UV-visible (UVV) techniques together with atomic force microscope (AFM) and scanning electron microscope (SEM). Pyrene was used as fluorescent probe in all studies and covalently labeled to the polymer chains during the polymerization reaction.

In this thesis, three different composite systems were studied which are polystyrene/poly(n-butyl acrylate) (PS)/(PBA) hard/soft latex system, polystyrene/titanium dioxide (PS)/(TiO₂) and polystyrene/aluminum trioxide (PS)/Al₂O₃ latex-metal oxide composite systems. In these studies, all latexes were synthesized by A. Elaissari in France.

In the first part, we aimed to investigate the film formation behaviors and morphologies of non-compatible nano-sized hard PS /soft PBA latex blends depending on hard-soft latex weight fraction and the hard particle size. Firstly, we investigated the film forming ability of hard-soft latex blends from non-compatible nano-sized pyrene-labeled hard (PS) and soft (PBA) latex particles depending on hard/soft latex weight fraction and annealing temperature. For this purpose, a set of PS/PBA films were prepared in various hard/soft latex compositions at room temperature and then these films annealed at elevated temperature above glass transition temperature (T_g) of PS to study film formation of composite films. In order to monitor the stages of film formation, monomer (I_p) and excimer (I_E) intensities were measured after each annealing step. The transparency of films was monitored by measuring the photon transmission intensity, I_{tr} . The change in the morphologies of the films were monitored by (AFM). The results showed that significant change occurred in both I_E/I_p and I_{tr} curves at a certain critical weight ratio (50%wt) of PS hard latex. While two distinct film formation stages, which are named as void closure and interdiffusion were seen in (I_E/I_p) data above this ratio, below (50%wt) PS no film formation was observed. AFM pictures were also confirmed these findings. Void closure ΔH and interdiffusion stages for 50-100%wt range of PS were modeled and related activation energies were determined. The void closure ΔH and interdiffusion ΔE activation energies were obtained to be as 2.16 and 8.15 kcal/mol, respectively. It was seen that these two energies do not change much by increasing PBA.

Secondly, it was studied the effect of hard PS particle size and blend weight fraction to the film formation behaviour of PS/PBA latex blends. For this purpose, two different (P)-labeled hard PS latexes, which have same molecular weight were synthesized: large size (LgPS; diameter 900nm) and small size (SmPS; diameter 320nm). Two different set of latex films; set 1: (LgPS / PBA) and set 2: (SmPS / PBA) were prepared by blending these hard PS latexes with different ratio of PBA latex at room temperature separately, then annealed at elevated temperatures in a

temperature range of 100-250 °C. As obtained in a previous study, the fluorescence and transmission data showed that significant changes were observed in I_p and I_{tr} intensities at a certain critical weight fraction R_C (?) of PBA. While below R_C two distinct film formation stages, which are named as void closure and interdiffusion were seen, no film formation was observed at PBA concentrations nearer to/or above R_C . Comparing to the LgPS/PBA, the sintering process of SmPS/PBA systems occurred at much lower temperatures. Film formation stages for $R < R_C$ were modeled and related activation energies were calculated. The average void closure activation energies for SmPS/PBA and LgPS/PBA systems were found to be as ($\Delta H_p = 3.41$ and 2.36 kcal/mol) and ($\Delta H_{tr} = 7.89$ and 9.64 kcal/mol), respectively. Here ΔH_p and ΔH_{tr} were calculated from fluorescence and transmission data, respectively. The average interdiffusion activation energies ΔE were found to be as 8.58 (SmPS/PBA) and 26.45 (LgPS/PBA) kcal/mol, respectively. ΔH_p and ΔH_{tr} Void closure activation energies do not change much. ΔH_p values were found to be smaller than ΔH_{tr} values for both series. This difference most probably originates from different techniques and second one measures the film formation from the inner latexes, which requires higher energies. Moreover, since pyrenes are labeled to PS chain, it is believed that ΔH_p values are more realistic to interpret the viscous flow. When comparing the activation energies of both series, it is seen that ΔH values of LgPS/PBA sets is larger than those of SmPS/PBA sets. This implies that the viscous flow process is significantly affected by the hard PS particle size. The specific surface area or the total surface energy of SmPS particles (diameter 320 nm) is much larger than that of LgPS particles (diameter 900 nm) because of this result LgPS particle requires higher energy to complete viscous flow process. ΔE values does not change with increasing PBA content for both series. Furthermore, ΔE values for LgPS/PBA series are larger than that of SmPS/PBA series. The polymer chains contain more free volume and less interactions between segments in SmPS chains leading to higher conformational energy and less interaction of polymer chains. This is the major reason for the SmPS particles need less energy to accomplish interdiffusion process in comparison with LgPS particles. . In addition, ΔE values are larger than the ΔH void closure activation energies for both series. This result is understandable because a single chain needs more energy to execute diffusion across the polymer–polymer interface than to be accomplished by the viscous flow process.

In the second part, we aimed to study film formation process of PS/TiO₂ composites prepared from (P)-labeled PS latex (diameter; 320nm) and inorganic metal-oxide (TiO₂), and obtain a well ordered and interconnected macroporous TiO₂ films by using spectroscopic techniques together with atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. In this part, the effect of film thickness, TiO₂ content and the PS molecular weight M_w on the film formation and structure properties of the films were studied, respectively. The structure characteristics of the sample were analyzed by atomic force microscopoy (AFM) for low M_w and by SEM for high M_w films. In this study, two different PS latexes which have same size (320nm), but different molecular weight ($M_w = 0.86 \times 10^5$ and 3.32×10^5 g/mol) were used. Two different set of films with $5\mu m$ and $20\mu m$ thickness were prepared from each latexes. Thin ($5\mu m$) and thick ($20\mu m$) films prepared for each PS latexes with high and low molecular weight (M_w) were covered with various layers of TiO₂ using a dip-coating method at room temperature. These films then annealed at elevated temperatures in 10 min time interval above glass transition temperature of polystyrene PS.

For both low and high molecular weight samples, the classical latex film formation process can take place on the top surface of the films regardless of the molecular weight, film thickness and TiO_2 content. But the surface morphology of the films was found to vary with the thickness of PS latex films and TiO_2 content. The average activation energy value of viscous flow, ΔH_p and ΔH_{tr} are found to be as 1.17 kcal/mol and 1.78 kcal/mol for thick films separately and also $\Delta H_p = 1.31$ kcal/mol for thin films. The average activation energy value of interdiffusion ΔE is found to be as 21.51 kcal/mol and 26.74 kcal/mol for thick and thin films, separately. ΔH and ΔE activation energies do not change much by increasing the TiO_2 layer content and the film thickness for both series. However, the average ΔH value of thin films is slightly larger than that of thick films. This implies that the viscous flow process is not significantly affected by both TiO_2 content and the thickness of PS template. In addition, interdiffusion activation energy (ΔE) values are larger than the viscous flow activation (ΔH) energy values for each film series. Furthermore, average ΔE value for thin films is larger than that of thick films, indicating the energy need for the polymer chain is much less in thick films, due to the local pressure created by the neighbouring chains in the film. After the film formation was completed, PS polymers was removed to see PS latexes to what extent covered with TiO_2 . Thin films gave a quite ordered porous structure from AFM pictures while thick films showed no any porous structure.

Using the same techniques, the influence of TiO_2 content and thickness of PS (diameters; 320nm) template on the film formation behaviour and the morphology of thin and thick PS/ TiO_2 composites has been extensively studied for high Mw films. The results showed that PS latexes in both thick and thin templates undergo complete film formation process of these composites. The average activation energy value of viscous flow, ΔH_p is found to be as 1 kcal/mol and 0.84 kcal/mol and also ΔH_{tr} is found to be as 1.5 kcal/mol and 1.4 kcal/mol for thick and thin films separately. Furthermore ΔH energies which were obtained from thick and thin films do not change much by increasing the TiO_2 layer content and PS film thickness. This implies that viscous flow process in PS/ TiO_2 films with high molecular weight (M_w) is not significantly affected by both TiO_2 content and the thickness of PS film. The ΔE activation energy value of interdiffusion is found to be as 21.51 kcal/mol and 26.74 kcal/mol for thick and thin films, separately. While interdiffusion activation energies for thick and thin films do not change with increasing TiO_2 content, average ΔE value of thick samples are almost four times larger than the those of thin films. It was reported that for sufficiently thick films the bulk mechanism dominates and due to the reduced entanglement of the polymer chains, segmental mobility can be enhanced in thin polymer films. Therefore, the higher activation energy for thick films can be explained by the high density of entanglement (bulk mechanism) which cause the slower motion of polymer chains. For both low and high molecular weight samples, the classical latex film formation process can take place on the top surface of the films regardless of the molecular weight, film thickness and TiO_2 content. From the activation energy values, it has been understood that latex film formation process can be developed independent of TiO_2 content but dependent on the thickness of PS templates. In comparing energy values of both low and high molecular weight films, it is seen that viscous flow activation energies do not change much by varying the TiO_2 layers on the latex films, latex film thickness and molecular weight of PS latex. This result is understandable, since both PS latexes in two film series has the same size (320 nm) and include same amount of polymer, their viscous flow process does not affected by the molecular weight of PS chains. . On the other hand, although ΔE energies also does not change with film thickness

and TiO₂ content in each series, for thin PS/TiO₂ composite films it is seen that the average ΔE value of composite films with 334.000 g.mol⁻¹ is about three times smaller than that of films with low molecular weight (86.000 g.mol⁻¹) films. This should be attributed to the lower chain mobility of the polymers with higher M_w . After PS was removed from the TiO₂ framework to prepare ordered macroporous TiO₂ thin films. The surface morphology of the films from SEM pictures was observed to vary both the number of TiO₂ layer and thickness of PS film. For thin films, well ordered structures and interconnected porosity were obtained when TiO₂ content was increased. However, thick samples did not present interconnected porous structures above a certain layer of TiO₂. Also it was understood that in both low and high M_w PS/TiO₂ composite systems, film formation by PS latex polymers occurs on top of the surface of the films.

In third study, we investigated the effects of polystyrene PS particle size and TiO₂ content on the film formation behaviour of PS/TiO₂ nanocomposites. For this purpose, two different PS latexes which have different particle size (SmPS: 203nm and LgPS: 382nm), but the same molecular weight ($M_w \approx 87.5$ g/mol) were used and two different composite film sets were prepared from PS particles (SmPS: 203nm and LgPS: 382nm) by covering them with different layers of TiO₂ by dip-coating method at room temperature. Two different composite film series (SmPS/TiO₂ and LgPS/TiO₂) were prepared and seven different composite films were studied in various TiO₂ layer contents for each series. Results showed that, SmPS/TiO₂ films undergo complete film formation independent of TiO₂ content. However, no film formation occurs at (or above) a certain TiO₂ content in LgPS/TiO₂ films. The average activation energy value of viscous flow, ΔH_p is found to be as 2.0 ve 3.3 kcal/mol and also ΔH_{tr} is found to be as 1.1 kcal/mol and 6.2 kcal/mol for SmPS/TiO₂ and LgPS/TiO₂ composites, seperately. ΔH_p values except for pure SmPS and LgPS films, for both series don't change much by increasing the TiO₂ layers. In addition, ΔH_{tr} values of SmPS/TiO₂ films also do not change much while those for LgPS/TiO₂ series decreases with increasing TiO₂ content. When comparing the activation energies of both series, it is seen that ΔH values of LgPS/TiO₂ series are larger than that of SmPS/TiO₂ series. This implies that the viscous flow process is significantly affected by the PS particle size. As the specific surface area or the total surface energy of LgPS particles is much less than that of SmPS particles, LgPS particle requires higher energy to complete viscous flow process. The average interdiffusion activation energies ΔE are found to be as 4.2 and 7.1 kcal/mol for SmPS/TiO₂ and LgPS/TiO₂ composites, seperately. The ΔE value for each series decreases with increasing TiO₂ layer indicating that less energy is required to accomplish the interdiffusion process across the junction surface at high TiO₂ content. When the TiO₂ content is increased, the average number of contacts between PS particles is prevented. Therefore, the film forming ability of both LgPS and SmPS latexes in composites films is limited by TiO₂ and PS chains are not completely mixed in composite film where interpenetration is inevitably limited by TiO₂ particles. As a result, in the case of increasing TiO₂ content, interpenetration of PS chains requires higher energy to accomplish their motion due to the physical restrictions by TiO₂ particles. Furthermore, ΔE values for LgPS/TiO₂ series are larger than that of SmPS/TiO₂ series. After dissolving PS in toluen, SEM images showed that SmPS/TiO₂ films have highly well-ordered microporous structures with increasing TiO₂ content. Whereas LgPS/TiO₂ composites show no porous structure for high TiO₂ content. In this respect the large particles (LgPS) behave differently from the small ones (SmPS). As a result, in this study we see that porous TiO₂ films with different sizes could be succesfully prepared using dip-coating technique.

In the final study, we investigated the film formation behaviour of composite films of PS with a different inorganic metal-oxide (Al_2O_3) and producing structure using the same techniques. The film formation behaviour of pyrene (P)-labeled polystyrene (PS) latex and Al_2O_3 composites (PS/ Al_2O_3) depending on PS particle size and Al_2O_3 content were studied. For this reason, we used as in a previous study two different PS latexes which have different particle size (SmPS: 203nm and LgPS: 382nm), but the same molecular weight ($M_w \approx 87,5 \text{ g/mol}$). Two different composite film series (SmPS/ Al_2O_3 and LgPS/ Al_2O_3) were prepared in various Al_2O_3 layer content for each series by using dip-coating method. The results from fluorescence (I_p) and transmission (I_{tr}) data showed complete film formation independent of Al_2O_3 content for each film series. The average activation energy value of viscous flow, ΔH_p is found to be as 1.7 kcal/mol and 2.6 kcal/mol. ΔH_{tr} is found to be as 0.85 kcal/mol and 6.9 kcal/mol for SmPS/ Al_2O_3 and LgPS/ Al_2O_3 composites, separately. ΔH_p values except for pure SmPS and LgPS films for both series do not change much with the Al_2O_3 layer. In addition ΔH_{tr} values of both series also do not change much. When comparing the activation energies of both series, it is seen that ΔH values of LgPS/ Al_2O_3 series are larger than those of SmPS/ Al_2O_3 . This implies that the viscous flow process is significantly affected by the PS particle size. The specific surface area or the total surface energy of SmPS particles (diameter 203 nm) is much larger than that of LgPS particles (diameter 382 nm). As their total surface energy is much less than that of SmPS particles, LgPS particle requires higher energy to complete viscous flow process. The average interdiffusion activation energies ΔE are found to be as 6.4 and 5.8 kcal/mol for SmPS/ Al_2O_3 and LgPS/ Al_2O_3 composites, separately. The ΔE values for each series seems almost not to change with increasing Al_2O_3 content showing that interdiffusion process is not affected by Al_2O_3 content. Furthermore, ΔE values for LgPS/ Al_2O_3 series are slightly larger than that of SmPS/ Al_2O_3 series. The polymer chains contain more free volume and less interactions between segments in SmPS particles leading to higher conformational energy and less interaction of polymer chains. Polymer chains in the SmPS particle are in a highly confined state because of the spatial limitation compared to that of the random-coil state in LgPS particles. This is the major reason for the SmPS particles need less energy to accomplish interdiffusion process in comparison with LgPS particles in composite films. The surface morphology obtained from the SEM pictures of the films was found to vary with the particle size of PS latex spheres and Al_2O_3 content. Finally, extraction of PS polymer with toluen produced highly ordered porous structures for high Al_2O_3 content in both film series. The measurement obtained from the SEM showed that the pore size and porosity could be easily tailored by varying the PS particle size and the Al_2O_3 content.

In summary, it was understood that both Al_2O_3 content and PS size had greater influence on the film formation and structural properties of the films. In addition, our technique can be used to study of different polymer/metal oxide composite systems.

1. GİRİŞ

Sentetik lateksler; boya, kağıt, yapıştırıcılar ve kaplama endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, su-bazlı yapıştırıcılar, zemin cilaları, ameliyat eldivenleri, çocuk bezleri, bandajlar, basınca duyarlı yapıştırıcılar ve fotokopi makineleri bilinen diğer uygulama alanlarıdır [1-3]. Bu uygulamaların birçoğunda lateksler taşıyıcı yüzeyinde ince polimer filmler oluştururlar.

Lateksler genel olarak emülsiyon polimerleşmesi ile sentezlenirler ve sulu bir ortamda dağılmış polimer parçacıklarından oluşurlar. Çökelmelerini önlemek için, çoğunlukla yüzey aktif ile stabilize edilirler. Bir taşıyıcı yüzeyine döküldüğünde, su buharlaşır ve sonuçta bir film oluşur. Filmin yapısı, deneysel koşulların (sıcaklık, hava veya vakum kurutma gibi) yanısıra, lateksin özelliklerine (polimerin doğasına, parçacık boyutuna ve dağılımına, parçacık morfolojisine, yüzey aktifin türüne ve miktarına) bağlı olacaktır. Film oluşum çalışmaları, suyun buharlaşma koşullarına ve lateks parçacıkların özelliklerine (polimer cam geçiş sıcaklığı T_g , çaprazbağlanma yüzdesi, iyonik ve sterik stabilizasyon) bağlı olarak parçacıkların bozunduğunu ve sıkı paketlenmiş bir eşkenar piramid [4,5] oluşturduklarını göstermiştir. Çalışmalar, filmin tavlama (ısıtma işlemi) boyunca parçacıkların görünür kaldıklarını [6] veya yavaş yavaş kaybolduğunu [7] sürekli, mekanik olarak sağlam bir film oluşturduğunu göstermiştir.

Lateks parçacıklardan film yapmanın amacı, teknolojide kullanılan kaplamaların kalitesini arttırmaya yöneliktir. Kaplamanın dış etkilere ve neme karşı dayanıklılığı kaplamanın kalitesini belirler. Film kalitesi kullanılan polimere, kimyasal çözücüye, filmin kalınlığına, tavlama sıcaklığı ve zamanına bağlı olarak değişir. Bu parametrelere bağlı olarak parçacıklardan film oluşumunu belirleyen etken, parçacık-parçacık arayüzeyinde zincir difüzyonudur. Arayüzeyi kesen polimer zincirlerinin artmasına bağlı olarak, parçacıklardan film oluşumu sürecinde kesikli bir yapıya geçilir. Difüzyon sürecine bağlı olarak, arayüzeyi keserek karşı tarafa geçen polimer zincirlerinin, o taraftaki polimer zincirleri ile dolaşmışlığı filmin mekanik dayanıklılığını artırır. Polimer filmler organik çözücü, su, oksijen ve diğer aşındırıcı

maddelere karşı direnç göstermelerinden dolayı kullanılırlar. Genellikle tek tür polimerlerden oluşan toz halindeki(kuru) filmler zayıf mekanik özelliklere sahiptir. Mekanik özellikler, bu latekslerin kompozit maddeler olarak adlandırılan diğer organik/inorganik malzemelerin karışımı ile geliştirilebilir.

Saf latekslerin koruyucu tabakalar olarak kullanılmasına ek olarak, polimer-polimer kompozitleri de kaplama endüstrisi için kullanılabilir. İki veya daha fazla polimerin harmanlanması, saf polimerde bulunmayan özelliklerin kombinasyonunu içeren, yeni malzemeler üretir. Polimerlerin büyük çoğunluğu karışmaz ve çok fazla karışımlar üretirler. Bu karışımlar, karışım morfolojisiyle ilgili olarak, her iki polimer bileşeninin özelliklerini birleştirir. Polimer karışımlar uzun zamandan beri çalışma konusudur. Tavlamaya bağlı olarak, benzer kompozisyonlu birbirine bitişik latekslerin kaynaşmasına ve bu işlem de morfolojisinin değişmesine yol açar. Sert parçacık kümelerinin varlığı, harmanlanmış lateks filmlerin saydamlığını etkilemesine rağmen, sert parçacıkların eklenmesinin filmlerinin mekanik performanslarını büyük ölçüde düzelttiği bildirilmiştir [8]. Winnik ve Feng [9] cam geçiş sıcaklığı (T_g) oda sıcaklığının üstünde olan lateks ile T_g 'si oda sıcaklığının altında olan lateks karışımlarının, uçucu organik bileşiklerin salınımını azaltmasından dolayı, film oluşumunu hızlandıran çevreye zararlı maddeleri elemek için bir alternatif olabileceğini önerdiler. Bunun yanı sıra, lateks karışımlarının mekanik özelliklerinin, sert parçacıklar tarafından büyük ölçüde geliştirildiğini gözlemlediler. Lateks harman filmlerin mikroyapıları, boşluk oluşumu, mekaniksel, optiksel ve bariyer özellikleri [10] ile yakından ilişkili olmasına karşın, filmlerin mekanik özelliklerinin gelişmesi polimer zincirlerinin lateks parçacık arayüzeyinden [11,12] difüzyonuna bağlıdır.

Şu ana kadar, birbiri ile karışabilen polimer bileşiklerinin parçacık/parçacık arayüzeyinden difüzyonu detaylı şekilde [13,14] çalışılmış olmasına rağmen, birbiri ile karışmayan ve/veya kısmen karışabilen polimerlerin arayüzeyinden polimer difüzyonu hakkında bilinenler son derece sınırlıdır. Kompozit latekslerin kullanımı, endüstride olduğu gibi, literatürde [15] de büyük ilgi uyandırmıştır. En çok ilgi duyulan konular: 1- büyük ve küçük lateks parçacık karışımları, 2- sert (yüksek- T_g) ve yumuşak (düşük- T_g) parçacıkların karışımı ve 3- farklı boyutlara ve sertliklere (farklı T_g değerlerine) sahip lateks karışımlar. Film oluşum özelliklerini, dağılım (dispersiyon) reolojisini ve oluşan filmin özelliklerini kontrol edebilme potansiyeline sahip olmasından dolayı, özellikle farklı boyutlu lateks dağılımları büyük ilgi

görmektedir. Colombini ve diğerleri [16,17] poli(metil metakrilat-ko-stiren) (yüksek- T_g) ve poli(metil metakrilat-ko-bütül akrilat) (düşük- T_g) karışımından oluşan filmlerin morfolojilerine ve mekanik özelliklerine parçacık boyutunun ve parçacık boyut oranının etkisini çalıştılar. Filmlerin mekanik özelliklerinin, karışımı oluşturan iki lateksin cam geçiş sıcaklıklarının arasındaki sıcaklıklarda, sert lateks fazın parçacık boyutuyla etkilendiğini buldular. Geurts ve diğerleri [18], bir sert /yumuşak lateks karışımında, sert parçacıkların kümelenmesinin film içerisinde hava boşlukları [19] oluşturduklarını, bu tür hava boşluklarının da ışığın saçılmasına ve dolayısıyla saydam olmayan filmlere [20] (opak) neden olduklarını gösterdiler.

Geçen birçok yıl içerisinde lateks karışımlarının kullanımı, sanayideki çalışmaların büyük bir miktarını yansıtan literatürde çok fazla ilgi görmektedir [15]. Lateks karışımlara yönelik başlıca ilgi alanlarından biri organik kaplama endüstrisinde sıfır-uçucu organik bileşiklere doğru gitmektir [21]. Winnik ve Feng [22] in araştırmaları sert/yumuşak lateks karışımların daha düşük seviyelerde uçucu organik bileşen (VOC) üreten ve bu yolla insan sağlığı ve çevreye daha az zararlı filmler yapmak için kullanılabileceğini gösterdi. Böyle karışımların mekanik özelliklerini etkileyen parametreler, düzenli bileşenlerin özellikleri, dağılım, parçacık boyutu, parçacık boyut oranı (D_{soft}/D_{hard}), morfoloji ve arayüzey etkileşimleridir. Eckersely ve Helmer [23], büyük/küçük boyut oranının kontrolü ve sert/yumuşak konsantrasyon oranının kontrolü ile film oluşum özelliklerinin geçerli olduğu kompozit filmlerin üretilebilirliğini ve aynı zamanda mekanik özelliklerinde bu yolla geliştirilebilirliğini gösterdi. Parçacık boyut dağılımı kontrollü lateks dağılımlar, katı içeriği arttırmak ve böylelikle viskozite kontrolünü arttırırken çözücü kullanımını minimize etmek için tasarlandı [24]. Kooloidal bir dağılımın viskozitesi parçacık boyutuna bağlı iken [25], parçacık boyut dağılımının kontrolü lateks dağılımlarının reolijisi üzerine belirgin bir etkiye sahiptir.

Polimer/inorganik kompozit malzemeler yüksek ısı direncine, mekanik dayanıklılığa ve darbeye karşı dirnce sahip olmakla birlikte zayıf elektriksel iletkenliğe ve oksijen, su buharı gibi gazlara karşı düşük geçirgenliğe sahiptir. Organik parçacıklar büyük boyuta sahip oldukları ve karışımı oluşturan malzemeler arasında arayüzeyde etkileşme olmadığı için, oluşan kompozit malzemeler doldurulmuş polimerler olarak da adlandırılır. Polimer nanokompozitler, nanoteknoloji ve yaygın şekilde kullanılan malzeme sistemlerinin birleşiminden oluşan yüksek performanslı yeni bir malzeme sınıfı olarak ortaya çıkmıştır [26]. Nanoparçacıkların plastikler gibi geleneksel

malzemeler ile harmanlanması (karıştırılması) ile malzemelerin özelliklerinde önemli değişiklikler ve gelişmeler olduğu görülebilir. Geleneksel olarak doldurulmuş polimerler ile karşılaştırıldığında, polimer nanokompozitlerin sağladığı önemli avantajlardan biri optiksel berraklık ve yüksek kırılma indisine sahip olmasıdır [27].

Aynı zamanda polimer nanokompozitler, optiksel uygulamaların geniş bir alanında kullanılabilen birçok özelliklere sahiptir. İlki, nanoparçacıkların polimer matrisine eklenmesi ile dayanıklılık ve darbeye karşı direnç geliştirilebilir [28,29]. İkincisi, nanoparçacıkların yüzey/hacim oranı yüksek olduğundan, çok az miktarda nanoparçacık ile malzemenin özellikleri değiştirilebilir ve geliştirilebilir. Belli nanoparçacıklar yüksek UV- absorpsiyonuna sahip oldukları için, elde edilen nanokompozitlerin bozunmasını önler [30].

Ayrıca hassas ve biyotıp uygulamalarda yeni aletlerin geliştirilmesi ihtiyacının yanı sıra, yarıiletken endüstrisinde devam eden minyatürleşme eğiliminden dolayı da nanobilim ve nanoteknolojiye karşı büyük ilgi vardır. Birçok nanomalzeme arasında, özellikle fonksiyonel nanoparçacıklar eşsiz fotonik, elektronik ve katalitik özelliklerinden [31] dolayı özel bir ilgi görmektedirler.

Son yıllarda mikronaltı kolloid parçacıkların nanomalzemelerin üretiminde kalıp olarak kullanılmasına karşı bilim adamları tarafından büyük ilgi duyulmaktadır. Silis [32] ve Lateks [33] gibi kolloid parçacıklar fotonik kristal uygulamalarında, gözenekli yarıiletken [32] veya metal [33] filmler elde etmek için kalıp olarak kullanıldılar. Yüksek ölçüde düzenli ve yüksek yüzey alanına [34] sahip bu tür mikro/makro gözenekli katılar elde etmek için farklı kalıp çıkarma tekniği [35-38] geliştirildi. Yakın zamanlarda, kimyasal hidroliz yöntemiyle kalıp olarak kullanılan sıkı paketlenmiş polistiren lateks küreleri [35,36] arasındaki boşluklara uygun metal oksitler yığıldırılarak, gözenek çapı birkaç yüz nanometre olan yüksek ölçüde düzenli üç-boyutlu makrogözenekli oksit filmler hazırlandı. Yine benzer bir yöntemle hazırlanan makrogözenekli titanyum dioksit fotonik kristallerin band aralığına [39] uyduğu gösterildi. Benzer çalışmalarda, diğer araştırmacılar indiyum kalay oksit taşıyıcı yüzeyindeki [37] sıkı paketlenmiş polistiren parçacıkları arasındaki boşluklara, elektrokimyasal yığma tekniğiyle kadmiyum-selenyum (CdSe) yığarak üç boyutlu yarıiletken mikrogözenekli filmler elde ettiler. Van Duyne ve diğerleri [38] tek veya çift tabakalı polistiren lateks parçacıkları arasındaki boşluğa gümüş nanoparçacıklarını buharlaştırma yöntemiyle yığmaya çalıştılar.

Ayrıca kompozitler, seramikler ve polimerler insan vücudundaki organ yada dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan biyomalzemeler olarak da kullanılır. Metalik biyomalzemelerden olan titanyum ve titanyum alaşımları, kemikle bağlanması iyi olan ve doku tarafından kabul edilirliliği yüksek olan biyomalzemelerdir.

Bu çalışmada, TiO_2 ve Al_2O_3 olmak üzere iki farklı inorganik metal oksit kullandık. TiO_2 fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özellikler gösteren titanyum, paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir malzemedir. Özgül ağırlığı $4,5 \text{ gr/cm}^3$, erime sıcaklığı 1680°C olan ve oda sıcaklığında sıkı dizilmiş hekzagonal kafes yapısına sahip bir metaldir. Titanyum, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı uzay aracı, uçak ve füze yapımlarında yeri doldurulamaz bir metaldir. Yüksek hız, titreşim ve yüksek ısının söz konusu olduğu araç kısımlarında, motor türbin kanatlarında ve benzeri aşırı yüklenen diğer araç bölümlerinde kullanılır. Kimyasal dayanıklılığı ise aşındırıcı kimyasal madde üreten fabrikalarda kullanılmasının nedenidir. Titanyum dioksit şu anda bilinen en beyaz boya maddesidir. Titanyum beyazı adı altında boya endüstrisinde geniş çapta kullanılır. Bunun dışında; kozmetik endüstri, muşamba, yapay ipek, beyaz mürekkep, renkli cam, seramik, deri ve kumaş boyaması, kaynak elektrotların yapımı ve kağıt endüstrisi gibi pek çok alanda da kullanılır. Metalin dayanıklılık ve rijit yapısı, düşük özgül ağırlığı, göreceli hafif oluşu, yüksek ısılara ve korozyona karşı direnci kullanımının bu özel alanlarda yaygınlaşmasına neden olmuştur. TiO_2 çok kullanışlı yarı iletici metal oksit bir malzemedir ve katalizler, fotokatalizler, sensörler ve dye-sensitized güneş pillerinde geniş potansiyel uygulamalar sergiler [40]. TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi en ayırt edici özelliklerinden biridir ve bu kristalin faz, belli yüzey alanı ve gözenekli yapılar gerektiren özellikler yoluyla belirlenir. TiO_2 yarıiletken; geniş direkt bir band gap (3.2 eV), çok iyi kimyasal, termal denge ve diğer fiziksel özelliklere sahiptir. Gözenekli nanokristalin TiO_2 filmler, elektronik, eletrokimyasal, fotoeletrokimyasal güneş pilleri [41,42], elektrokatalistler [43], sensörler [44] ve yüksek performanslı fotokatalistler [45] içindeki çeşitli uygulamalarından dolayı çok fazla ilgi görmektedirler.

Alüminyum sembolü Al , atom numarası 13 olan ve manyetik olmayan bir metaldir. Normal koşullarda suda çözünmeyen bu metal yer yer kabuğunda oksijen ve silikondan sonra en bol bulunan elementtir. Dünyanın katı yüzeyinin ağırlığının %8'ini oluşturur ve genellikle serbest metal olarak bulunmaz. Bunun yerine 270

farklı mineral ile birleşik halde rastlanır. Alüminyumun en büyük avantajı aşınmaya dayanıklılığı ile birlikte hafif olmasıdır. Aşınmaya karşı dayanıklılığı hava ile temasında yüzeyinde oluşan çok ince bir alüminyum oksit tabakanın daha fazla oksitlenmeye engel olması sebebiyledir. Saf olarak veya alaşımları ile başta yapı sektöründe olmak üzere taşıma ile havacılık ve uzay sektörlerinde yaşamsal önemdedir. Ayrıca toz halinde gümüş rengini tam olarak veren nadir metallere olması nedeniyle boya malzemesi olarakta kullanılır. Yine görünür ışıktaki altın ve gümüşten daha parlaktır. İyi bir sıcaklık ve elektrik iletkenidir öyle ki süper iletken yapımında kullanılmaktadır. Ulaşım, paketleme, içme suyu elde etme, yapı sektörü, mutfak aletleri, bıçak yapımında , enerji taşıma, bilişim ve boyamada da kullanılır.

Lateks film oluşumunu çalışmak için birçok deneysel teknik uygulanmıştır. Geçirgen elektron mikroskobu (transmission electron microscopy) TEM, kurutulmuş filmlerin yapısını incelemekte kullanılan en genel tekniktir [46,5]. Yüzey merkezli kübik paketlenme ile uyumlu olan hegzagon şeklindeki yapılar genellikle yüksek ölçüde düzenlenmiş filmlerde gözlenir. Bu filmler tavlandığı zaman, bazen yapının tamamen ortadan kalktığı gözlemlenir ve bu geniş çapta polimer interdifüzyonundan ibarettir. Freeze Fracture TEM (FFTEM), kurutulmuş filmlerin yapısını çalışmakta kullanıldı [47]. Küçük Açılı Nötron Saçıcısı (small-angle neutron scattering) SANS moleküler seviyede film oluşumunda kullanıldı. Sperling ve arkadaşları [48] tarafından SANS kullanılarak, sıkıştırılarak kalıplanmış polistiren filmler üzerine kapsamlı çalışmalar gerçekleştirilmiştir . Direkt Işımasız Enerji Transferi (nonradiative energy transfer) DET metodu, yumuşak [49,50] ve boya etiketli sert polimerik parçacıklardan [51] film oluşum işlemi araştırmaları için kullanılmıştır. Kararlı Durum Floresans (SSF) tekniği ile Direkt Işımasız Enerji Transferi (DET) tekniği birleştirilerek, boya etiketli poly(metil metakrilat) (PMMA) lateks sistemlerinde kaynaşma ve interdifüzyon işlemlerini anlamak için kullanıldı [52-54]. Son zamanlarda UV-Visible tekniği, film oluşumu süresince geçen ışık şiddetini gözlemleyerek PMMA ve polistiren (PS) [55,56] parçacıklarından film oluşunu çalışıldı.

Bu çalışmada polimer-polimer (PS/PBA) ve polimer-seramik (PS/TiO₂ ve PS/Al₂O₃) kompozit sistemlerin film oluşum davranışlarını inceledik. Son yıllarda, farklı cam geçiş sıcaklığına (T_g) sahip lateks karışımlarından film oluşumu büyük bir ilgi uyandırmıştır. Bu çalışmalarda, düşük cam geçiş sıcaklığına sahip (yumuşak) lateks sürekli bir faz oluştururken, yüksek cam geçiş sıcaklığına sahip (sert) lateks filme

istenen mekaniksel veya optiksel özellikleri verir. Film oluşum işlemlerinde, film oluşumunu hızlandırmak için çoğunlukla ortama plastikleştirme görevi yapan, çevreye zararlı uçuşu çözücüler eklenir. Sert/yumuşak lateks karışımları, çözücülere duyulan gereksinimi ortadan kaldırdıkları için, çevreye daha az zarar verirler. Polimerlerin çoğu birbirine karışmaz ve çok-fazlı karışımlar oluştururlar. Şu ana kadar birbiri ile uyumlu (karışabilen) polimer sistemlerin film oluşum davranışları kapsamlı şekilde çalışılmış olmasına rağmen, birbiri ile karışmayan veya kısmen karışabilen sistemlerin film oluşum davranışları hakkındaki bilgiler sınırlıdır. İlk olarak birbiri ile karışmayan piren etiketli polistiren (P-PS) ve poli(n-bütül akrilat) PBA sert/yumuşak latekslerin film oluşum davranışları, sert/yumuşak lateks oranları ve sert lateks boyutuna bağlı olarak detaylı şekilde çalışıldı.

Daha sonra, PS lateksleri kalıp olarak kullanarak gözenekli mikroperiyodik TiO_2 ve Al_2O_3 metal filmler elde ettik. Fotonik kristaller gibi gelişmiş malzemeler üretmeye imkan verdiği için, mikronaltı kolloid parçacıkları kullanarak nano yapıları malzemelerin üretimi büyük ilgi çekmektedir. Fotonik kristaller, periyodikliğin sonucu olarak, optiksel aletlerde ışığı hapsetme, değiştirme kuvvetlendirmek için kullanılabilir. Kolloid lateks parçacıkların kendiliğinden düzenlenme özelliği, fotonik uygulamalarında, gözenekli nanoparçacıklı filmler elde etmede kalıp olarak kullanılmasına imkan vermektedir. Bu tür düzenli mikrogözenekli filmler elde etmek için kimyasal hidroliz ve elektrokimyasal yığılma gibi kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Bu tekniklerde, sıkı paketlenmiş lateks kalıplar sedimentasyon yöntemi ile birkaç ayda hazırlanır. Ayrıca lateksler arasındaki boşluğa metallerin yığılması 36 saatte gerçekleşir. Gözenekli bir yapı elde etmek için, lateks kalıplar sağlık açısından riskler taşıyan hidroflorik asit (HF) ile ortamdan uzaklaştırılır. Bu çalışmada, kurutma yöntemiyle cam yüzeylere kaplanmış sıkı paketlenmiş P-PS lateks filmler kalıp olarak kullanıldı. Bu filmler TiO_2 ve Al_2O_3 içeren çözeltiye farklı sayılarda çok defa daldırılarak sadece 5-10 dakika gibi kısa bir sürede TiO_2 ve Al_2O_3 ile kaplandı. Tavlama işleminden sonra PS polimeri HF yerine toluen içinde çözülerek ortamdan uzaklaştırıldı ve gözenekli filmler elde edildi. Gözeneklerin boyutları kullanılan latekslerin boyutu ile belirlendi. Böylece düzenli mikrogözenekli metal filmlerin literatürde kullanılan diğer tekniklere nazaran basit bir yöntemle, daha kısa ve güvenli şekilde elde edilebileceğini göstermiş olduk.

Bu konuları araştırmak için çalışmalarımızda, kararlı durum floresans tekniği (SSF), foton geçirgenlik (UVV) tekniklerini, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı

elektron mikroskopu (SEM) teknikleri ile birlikte kullandık. Film oluşum adımlarını izlemek için floresans madde olarak kullandığımız Piren'in floresans şiddetini (I_p) ve filmlerin saydamlığını takip etmek için geçen ışık şiddetini (I_{tr}), her tavlama adımımdan sonra ölçtük. Filmlerin morfolojilerini AFM ve SEM ile izledik. Filmler, polistiren'in (PS) camsı geçiş sıcaklığının üzerinde, 100⁰C-280⁰C arasında değişen sıcaklıklarda 10'ar dakika tavlandı. Geçen ışık şiddeti I_{tr} , tüm örnekler için minimum film oluşum sıcaklığı (T_0) olarak adlandırılan belli bir değerin üstünde belirgin bir şekilde arttı. Floresans emisyon şiddeti I_p , T_0 değerinin üstünde belirgin bir şekilde artıp, kaynaşma sıcaklığında (T_h) maksimum olduktan sonra artan tavlama sıcaklığı ile azaldı. Tavlama sıcaklığı artarken I_p ve I_{tr} 'deki artış, boşluk kapanma modeli ile azalma ise interdifüzyon modeli ile aımlandı. Bu modeller kullanılarak boşluk kapanma ve interdifüzyon aktivasyon enerjileri hesaplandı. Bu çalışmada elde ettiğimiz sonuçlar, ileride bu yöndeki yapacağımız çalışmalara önemli ölçüde ışık tutmaktadır. Ayrıca bu çalışmada, daldırma yöntemini kullanarak düzenli mikrogözenekli TiO₂ filmlerin, literatürde verilen diğer yöntemlere nazaran, basit bir yöntemle daha kısa ve güvenli şekilde elde edilebileceğini göstermiş olduk. Bu yöntemde, boşlukların boyutu kullanılan lateksin boyutu değiştirilerek istenildiği gibi ayarlanabilir. Bundan dolayı bu yöntem, potansiyel olarak ilginç ve faydalı fotonik, katalitik, magnetik veya diğer özellikleri sahip düzenli makrogözenekli metal, metal karışımları ve polimer filmlerin üretimi için basit bir yol gösterir.

2. TEORİK VARSAYIMLAR

2.1 Polimerlerin Tanımı

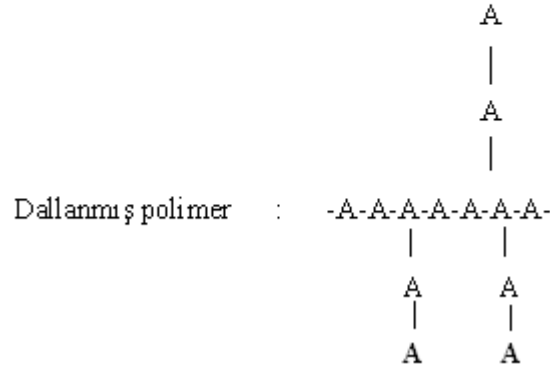
Polimerler büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan ve tekrarlanan küçük moleküllere monomer denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları denir [57].

Polimerlerin yapı birimleri monomerlerdir. Makromolekül denilen bir polimer molekülünde bu yapı birimlerinden yüzlerce, binlerce bazen daha fazlası birbirine bağlanır. Bu sayıların küçük olduğu alt sınırdaki yer alan polimerlere oligomer, üst sınır bölgesindeki polimerlere de makromolekül denir. Polimerler, oligomerlerden makromoleküle kadar olan bölge için genel bir adlandırma şeklidir. Ancak gerek laboratuvarında gerekse pratik uygulamalar için hazırlanan polimerlerin çoğu genellikle 5,000-250,000 molekül ağırlığı bölgesinde bulunur [57].

Doğal polimerik maddeler yiyeceklerin, giyeceklerin, yapı ve taşıt malzemesinin temel ögesidir. İnsanın günlük gereksinimleri yada uygarlık düzeni içinde yararlandığı hemen tüm maddeler doğal organik ürünlerden sağlanır. Ağaç, kağıt, yün, pamuk, ipek, deri, kauçuk gibi günlük yaşantımızda kullandığımız bu maddelerin uzun bir çizelgesi yapılabilir [57].

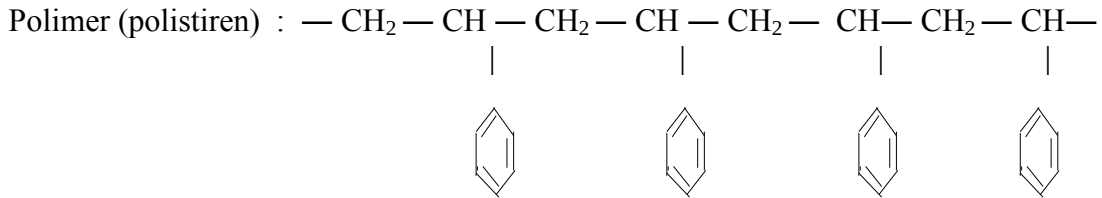
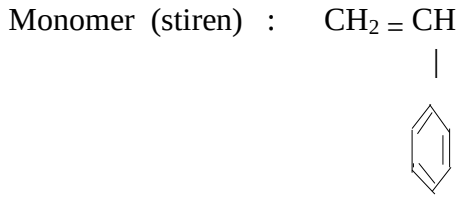
En basit polimer türü, bir tek monomerden oluşan homopolimerlerdir. Bir homopolimer doğrusal (lineer) olabileceği gibi dallanabilir ya da üç boyutlu bir ağ yapısı gösterebilir. Üç boyutlu yapının oluşması için monomerin ikiden fazla fonksiyonlu grubu bulunması gerekir. Farklı tür monomerlerden oluşan polimerlere kopolimer denir. Polimerler yapılarına göre çeşitli sınıflara ayrılırlar:

Homopolimer : -A-A-A-A-A-A-A-A-
 Alternatif kopolimer : -A-B-A-B-A-B-A-B-
 Blok kopolimer : -A-A-B-B-A-A-B-B-
 Gelişigüzel kopolimer : -A-A-B-A-A-A-B-A-



Şekil 2.1 : (a) Homopolimer, (b) Alternatif kopolimer, (c) Blok kopolimer (d) Gelişigüzel kopolimer (e) Dallanmış polimerlere örnek.

Polistiren için :



Şekil 2.2 : (a) Stiren monomeri (b) Polistiren polimerinin gösterimi.

Bir polimerin molekül ağırlığı, polimerin elde edilmesinde ve endüstride uygulanmasında büyük önem taşır. Polimerik maddelerin ilginç ve yararlı mekanik özellikleri bu tür maddelerin yüksek molekül ağırlıklı olmalarına dayanır. Molekül ağırlığı 5,000-10,000'in altında ise mekanik kuvvet belirtisi yoktur. Bu büyüklüklerin üstünde polimerin mekanik dayanıklılığı molekül ağırlığı ile hızla artar. Bir polimerin molekül ağırlığı sözünden, küçük moleküllü bileşiklerinkinden tamamen değişik bir nicelik anlaşılmaktadır. Polimerik maddelerde, makromolekül zincirleri molekül ağırlığı bakımından heterojen yada polidisperstir. En yüksek

saflıkta hazırlanan bir polimer bile çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin bir karışımıdır. Bu nedenle, polimerlerin kütleleri tam olarak belirlenemez ve polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Bu ortalama molekül kütlesi "sayıca ortalama" molekül kütlesi M_n , "ağırlıkça ortalama" molekül kütlesi M_w ve "viskozitece ortalama" molekül kütlesi M_v ile tanımlanır. M_i molekül kütlesine sahip N_i tane zincir varsa sayıca ortalama molekül kütlesi;

$$M_n = \sum N_i M_i / \sum N_i \quad (2.1)$$

Ağırlıkça ortalama molekül kütlesi ;

$$M_w = \sum W_i M_i / \sum W_i \quad (2.2)$$

Burada $W_i = N_i \cdot M_i$ 'dir. M_w / M_n oranı polimer zincirleri için polidispersliğin bir ölçüsüdür. Polidispers bir polimer için daima $M_w > M_n$, monodispers bir polimerde ise $M_w = M_n$ 'dir.

Viskozitece ortalama molekül kütlesi ;

$$M_v = [\sum W_i M_i^\alpha]^{1/\alpha} = [\sum N_i M_i^{\alpha+1} / \sum N_i M_i]^{1/\alpha} \quad (2.3)$$

Burada α , bir sabiti gösterir. Ağırlıkça ortalama molekül kütlesi ile viskozitece ortalama ağırlık kütlesi $\alpha=1$ için eşittir. Genellikle $\alpha= 0.5 - 0.9$ arasında değerler aldığından, $M_v < M_w$ dir. Heterojen (polidispers) bir polimer için, $M_w > M_v > M_n$ olur.

Polistiren (C_3H_9), monomer haldeki stirenden polimerizasyon ile üretilen bir polimerdir. Petrolden elde edilir. Yoğunluğu 1,03-1,06 g/ml arasında değişir. Maksimum sıcaklık dayanımı $70^\circ C$ 'dir. Rijit ve köpük olabilen çok yönlü ve amaçlı kullanılan bir plastiktir. Oldukça sert, kırılğan ve parlaktır. Nispeten düşük erime noktasına sahip çok pahalı olmayan bir reçinedir. PS hızlı yanar, asetonlu ortamda hızla kabarıp. UV ışınlarına iyi direnç gösterir, iyi darbe ve gerilme direnci, düşük fiyat ve işleme kolaylığı vardır. Alkali asit ve tuzlara karşı üstün bir direnç gösterir. Erime sıcaklığı $210-250^\circ C$ ve Özgül ısısı $1,34 \text{ kg/kg}^\circ C$ 'dir. Oda sıcaklığında katı halde bulunan PS, yüksek sıcaklıklarda kalıplanarak ve soğutulularak istenilen şekilde ürünler elde edilir. CD ve DVD kapaklarını bu ürünlere örnek verebiliriz. Saf halde bulunan katı PS şeffaftır, ancak pigmentler kullanılarak istenilen renkte malzeme üretilebilir. Kolay renklendirilmesi, şeffaflığı ve berraklığı gibi mükemmel optik

özelliklere sahip olan PS yüksek kırılma indisi (1,60) ile optik plastik parça yapımında sıklıkla kullanılır. Ayrıca izolasyon malzemesi olarak soğutma kulelerinde, kauçuk, çeşitli aletler, otomobil parçaları, paneller ve elektronik aletlerin plastik aksamalarında yaygın olarak kullanılır.

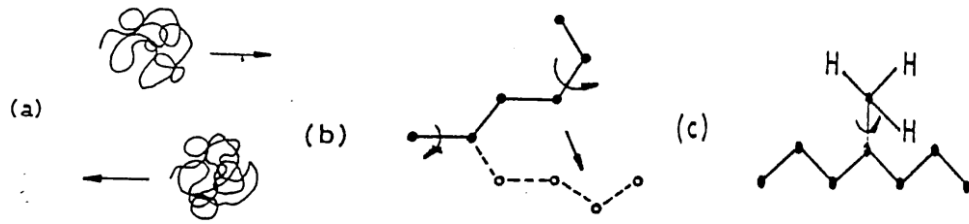
2.2 Polimerlerin Faz Durumları ve Moleküler Hareketleri

Polimerlerin özellikleri sadece molekülleri oluşturan atomlara bağlı değildir, onların uzayda kapladıkları hacim ve aralarındaki uzaklığa da bağlıdır. Çünkü, moleküller arası etkileşme enerjileri ve yapıyı oluşturan birimlerin hareketlilikleri bu uzaklık ile doğru orantılıdır. Polimerlerin içinde iki tür hacimden söz edilebilir; serbest hacim (free volume) ve işgal edilmiş hacim (occupied or proper volume). V_T ; verilen sıcaklıktaki molar hacim, V_0 da mutlak sıfırdaki hacim ise, serbest hacim $V_F = V_T - V_0$ olarak tanımlanabilir. V_W işgal edilmiş hacim ise $V_E = V_T - V_W$ şeklinde boş hacim (empty volume) tanımı da kullanılır. $K = V_W / V_T$ paketlenme katsayısı, $1-K = V_E / V_T$ ise paketlenme olarak tanımlanmıştır [58]. Eğer bir yapıyı meydana getiren atomlar veya moleküller arası uzaklık molekül boyutuna göre küçük ise sıkı paketlenmiş, büyük ise gevşek paketlenmiş denir.

Sıcaklığa bağlı olarak, amorf lineer polimerler üç fiziksel durumda olabilirler; camsı(glassy), lastiksi(rubber-like) ve viskofluid [58]. Camsı durum, zinciri oluşturan atomların denge konumu etrafında titreşim hareketi ile ifade edilir. Bir bütün olarak birimlerin titreşim hareketi ve zincirin yer değiştirmesi söz konusu değildir. Lastiksi durum, polimer zincirinin esnek olmasından dolayı birimlerin titreşim hareketi (burulma titreşimleri) ile tanımlanır. Viskofluid durum ise makromolekülün bir bütün olarak hareket etmesini içerir.

Polimer ısıtıldığında, ilk önce titreşim hareketi yeteneğini kazanır zincirler sadece daha yüksek sıcaklıklarda hareket etmeye başlar. Sıcaklığın artması ile amorf bir lineer polimer camsı(glassy) durumdan lastiksi (rubber-like) duruma daha sonra da viskofluid duruma geçer. Polimerlerin bir durumdan diğerine geçişi belli bir sıcaklıkta olmaz belli bir sıcaklık aralığında olur. Geçiş bölgelerinin ortalama sıcaklıklarına geçiş sıcaklıkları denir. Camsı durumdan lastiksi duruma geçiş sıcaklığı cam veya cam geçiş sıcaklığı (T_g)'dir. Lastiksi durumdan viskoz sıvı duruma geçiş ise akış sıcaklığı T_f 'dir. Cam geçiş sıcaklığının altında ve üstünde polimer aynı fazdadır, yani amorfudur.

Polimerlerde T_g sıcaklığının altındaki ve üstündeki sıcaklıklarda polimerin mekaniksel, termal, dielektrik v.s. özelliklerinde değişikliklerin ortaya çıktığı dağılım bölgeleri vardır. Dağılım bölgelerinin sınıflandırılmasında en çok kullanılan yol bu sıcaklık bölgelerini α , β , γ ve δ olarak isimlendirmektedir. Değişimin en şiddetli olduğu bölge T_g sıcaklığı dolayındadır ve bu bölge α bölgesi olarak adlandırılır. T_g sıcaklığının altındaki düşük sıcaklıklarda azalan sıcaklığa göre sırasıyla β , γ ve δ bölgeleri mevcuttur. T_g üzerindeki sıcaklıklarda gözlenen bölgeye ise α' bölgesi denir. Buna göre polimerlerde bu dağılım bölgeleriyle ilişkili moleküler hareketler şunlardır : a) Yapının yeniden düzenlenmesi, polimerin bir bütün olarak yer değiştirmesi b) Polimer zincirlerine bağlı yan grupların dönmesi. Polimerlerde c) türü hareketler T_g 'nin altındaki bölgelerde meydana gelir ve ancak çok düşük sıcaklıklarda engellenebilir. Şekil 2.3'de bu hareketler gösterilmektedir.



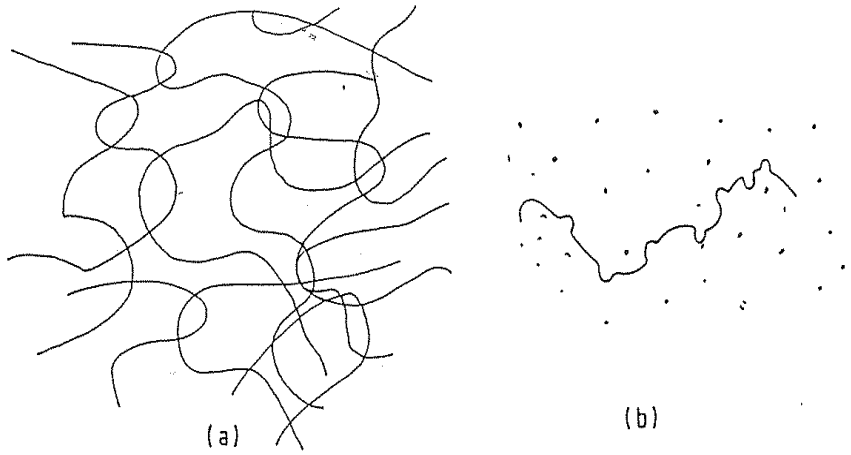
Şekil 2.3 : Polimerlerde mümkün moleküler hareketler; (a) Bir bütün olarak yer değiştirme, (b) Ana zincir etrafında dönme, (c) Yan grupların dönmesi.

2.3 Polimerlerde Düğümlenme ve Polimer Zincir Difüzyonu

Polimer-polimer ara yüzeylerde polimer zincir difüzyonu, polimer zincir uzunluğuna bağlıdır. Polimer zincirlerin uzunlukları düğümlenmelere neden olur. Polimer zincirini oluşturan monomerlerin sayısı belli bir N_c kritik değerinin altında olduğu durumda, polimer zincirinin difüzyonu küçük molekül difüzyonu gibi olur. Zinciri oluşturan monomer sayısı N_c 'nin üzerinde ($N > N_c$) ise, polimer eriyiklerin ve ağların viskoelastik özellikleri ve mikroskopik dinamikleri düğümler tarafından büyük ölçüde etkilenir. Eriyik (melt) durumda zincir düğümlenmeleri viskozitenin de büyük ölçüde artmasına neden olur. Düğümler, gerilim altında tüm malzemeyi bir arada tutmayı sağlar. Bu durumda zincir difüzyonu küçük molekül difüzyonundan farklı olmaktadır. Bunun nedeni, polimer zincir uzunluğu (zincir üzerindeki monomer sayısı) N_c 'den büyük ise polimer zincirleri birbirlerine dolaşmakta ve birbirlerinin öteleme hareketlerini kısıtlamaktadırlar. Bir zincirin farklı zincirler ile dolaşmış iki

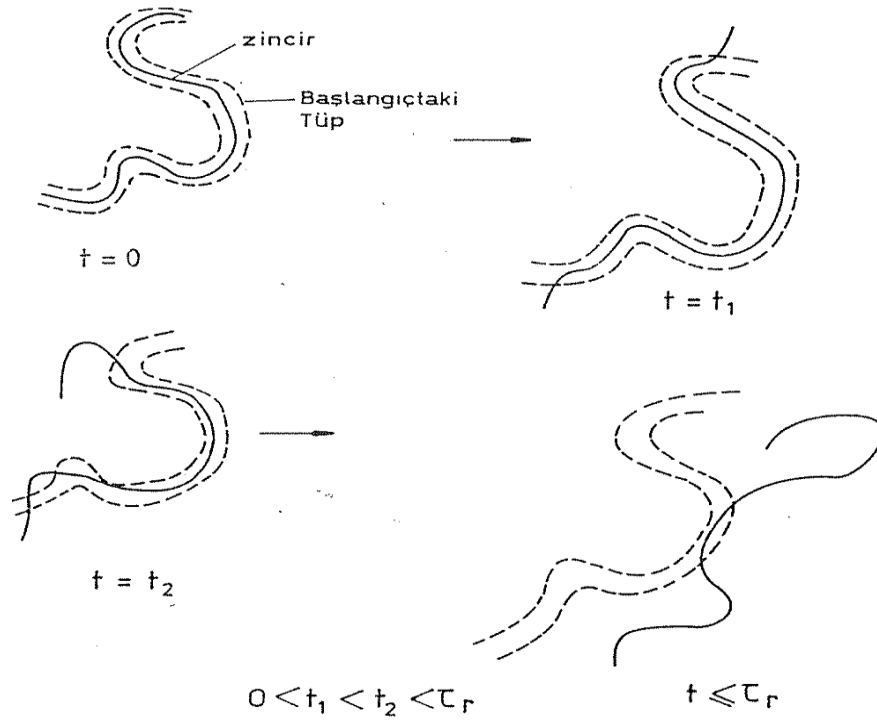
noktası arasındaki uzunluğu (entanglement length) N_e , zincirin yerel sertliğine (local rigidity) , monomerler arasındaki etkileşmeye bağlıdır. Bunların yanında N_e 'nin nin sıcaklığa bağlı olduğu biliniyor ama aralarındaki ilişkiyi belirleyen bir bağıntı henüz yok [59]. J. Von Seggern ve arkadaşları " scanning infrared microscopy (SIRM) " tekniğini kullanarak polibutadien (PB) ara yüzeylerinde difüzyonu incelemişler ve $N_c \geq 10 N_e$ sürünge modelinin geçerli olduğunu göstermişlerdir [60]. Bu bize N_c ve N_e hakkında bir fikir vermektedir.

Birbirlerine dolaşmış uzun polimer zincirlerinin ($N > N_c$) oluşturduğu ağ şekil 2.4'de görülmektedir. Bu ağda polimer zincirlerinin öteleme hareketini açıklayan en iyi model de Gennes'nin sürünge modelidir [61]. Bu modelde bir polimer zinciri, komşu zincirlerin yarattığı etkin bir tüp içindedir.



Şekil 2.4 : (a) Birbirine dolanmış olan lineer polimer zincirleri tarafından oluşturulan ağ, (b) Düğüm noktalarının oluşturduğu bir ağ içindeki polimer zincirinin hareketi.

Şekil 2.4'de görüldüğü gibi zincirin üzerinde düğüm noktaları var ve her iki uca doğru eşit olasılıklarla gitmektedirler. Bir düğüm noktasının ulaştığı herhangi bir uçta, zincir düğümünün büyüklüğü ile orantılı olarak tüpün içinden çıkmaktadır. Düğümlerin, tüpün uçlarına gelişigüzel olarak gitmeleri sonucu zincir tüpün içinde ileri geri salınım hareketi yapar (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 : $t=0$ anında orjinal tüpün içinde olan bir polimer zincirinin $0 < t < \tau_r$ aralığında tüpten çıkması.

Uzun polimer zincirlerinin kütle merkezlerinin ötelenmesi, bu salınımlar sonucu zincirin içinde bulunduğu tüpün her iki ucunda kendine gelişigüzel yönler seçerek çıkması sonucu olur.

Polimer zincirleri üzerindeki yerel şekillenimler tek veya çift bağlar üzerindeki dönmeler sonucu olur. Dönen bağlara komşu olan monomerlerin yerleri zincir boyunca gelişigüzel olarak değişir [62-68].

Yeterince uzun polimer zincirleri kararlı, polimerin akmasını önleyen düğümler oluşturabilir. Bununla ilişkili olan parametre (M_e), düğümlenmeler arasındaki moleküler ağırlıktır. Polimer düğümlenme ağırlığı (M_e), polimerin son durumdaki fiziksel ve akış özelliklerinin birçoğunu belirleyen önemli bir parametredir. Yüksek moleküler ağırlıklı polimerler için "düğümlenme moleküler ağırlığı" kavramı, $\log(\text{viskozite})-\log(\text{moleküler ağırlık})$ eğrisinin eğiminde deneysel olarak gözlenen bir süreksizliğe dayanmaktadır.

Düğümlenme molekül ağırlığının altında eğim 1 değerine, düğümlenme moleküler ağırlığı üstünde ise eğim 3,4 değerine sahiptir [69]. Molekül ağırlığı, düğümlenme molekül ağırlığının altında olan polimerler kırılan bir yapı gösterirler ve genelde düşük gerilme kuvvetine sahiptirler. Mekanik özelliklerin çoğu önemli ölçüde

ortalama molekül ağırlığının(M_w), ortalama düğümlenme uzunluğundan bir çok kere daha büyük olduğu ağırlık için artan molekül ağırlığı ile küçük bir değişim gösterir.

Gerçekte düğümlenmelerin varlığı kritik bir molekül ağırlığına kadar ($M_C \approx 2M_e$) görülmez. Burada M_C , istikrarlı düğümlenmelerin oluşumu için gerekli olan minimum polimer zincir uzunluğu yada kritik molekül ağırlığıdır ve polimer zincirinin esnekliğine bağlıdır. Polistiren (PS) gibi nispeten esnek polimer zincirleri yüksek bir M_e ve M_C 'ye sahiptirler. PS için düğümlenmeler arasındaki moleküler ağırlık $M_e = 17000$ g/mol ve kritik molekül ağırlığı da $M_C = 35000$ g/mol'dür [70]. Bir polimerden en uygun mekanik ve ısısal özellikler elde etmek için moleküler ağırlık M_C 'den düğümlenme molekül ağırlığının 8-10 katı kadar daha büyük olmalıdır. Bizim çalışmalarımızda kullandığımız polimer örneklerimizin M_w değeri PS0 hariç PS'in M_C 'sinden daha büyüktür. Dolayısıyla, zincir başına düğümlenmelerin sayısındaki değişim mekaniksel özellikleri güçlü bir şekilde etkiler.

2.4 Lateks Film Oluşum Modelleri

Son yıllarda moleküler seviyede lateks film oluşumunu gözlemlemek mümkün olmuştur. Küçük açılı nötron saçılması (SANS) matris içindeki deuterated parçacıkları çalışmak için kullanıldı [71]. Sıkıştırma ile kalıplanmış polistiren lateks filmler üzerine daha geniş çaplı çalışmalar Sperling ve arkadaşları [72,48] tarafından SANS kullanılarak gerçekleştirildi. Bu çalışmalar daha çok, film oluşumu süresince interdifüzyon işlemini kapsar. Alternatif olarak, parçacıklar arası polimer interdifüzyon işlemi doğrudan enerji transferi (DET) yoluyla uygun donör ve akseptör kromoforlarla [49,73,50,74] etiketlenmiş parçacıkların floresans bozunum ölçümleri takip edilerek çalışıldı. Bu süresiz floresans teknik 1 μ m çaplı yüksek- T_g (PMMA) poly(methyl methacrylate) [49] ve 100 nm çaplı düşük- T_g poly(butyl methacrylate) [73,50] parçacıklarının lateks film oluşumunu çalışmak için kullanıldı. Bu çalışmalar incelenen belli parçacıklar içinde, camsı geçiş sıcaklığı üzerinde tavlanmış filmlerin parçacık-parçacık arayüzeyinin kaynaşmasını ve polimer interdifüzyonunu belirtir. Stephen Mazur [75] temelde tartıştığı boyun oluşumu mekanizmasının ve polimer zincirlerinin interdifüzyonundan önceki birçok geometrik yaklaşımının içindeki polimer parçacıkların kaynaşması üzerine geniş çaplı bir dergi yazdı. Son zamanlarda (DET) ve kararlı durum floresans (SSF) teknik, PMMA lateks parçacıkların film oluşumu süresince parçacık-parçacık arayüzeyinde interdifüzyon işlemini çalışmak için kullanıldı.

Deformasyon aşaması uzun yıllar boyunca homojen filmler için tartışılmıştır. Tüm mekanizmalar iki izole parçacığın deformasyonunu düşünerek formüle edilmişlerdir. İki parçacığın deformasyonunu açıklayan en basit model, yüzey gerilimi etkisi ile viskoz akış sonucu parçacık deformasyonunu dikkate alarak, Frenkel[76] tarafından geliştirildi. Genelde, bir film içindeki parçacık deformasyonunu açıklamak için mikroskobik temelde dört farklı rejim önerildi. Islak kaplama, parçacıklar ve çözücü arasındaki yüzey gerilimi tarafından yürütülür [77]. Fakat kuru kaplama’da, parçacık deformasyonunda polimer-hava ara yüzey gerilimi önemli bir rol oynar [78]. Capillary deformasyon film yüzeyinde parçacıklar arasındaki hava-su ara yüzey eğriliğinden ortaya çıkar bu da büyük bir negatif basınç üreterek filmin alt kısmını sıkıştırır [79]. Islak, kuru ve Capillary deformasyon mekanizmalarından farklı olarak Sheetz eğer önceden kurutulmuş bir tabaka, kuruyan bir filmin üzerine temas ettirilerek üzerine yerleştirilirse uyumlu bir film oluşturacağını aksi takdirde homojen olmadan ve çatlaklar barındırarak kuruyacağını öne sürdü [80].

Boşluk kapanma işlemi gerçekleştikten sonra film oluşum mekanizmasını sert lateksin tavlama ile polimer zincirlerinin interdifüzyonu olarak bilinen polimer-polimer ara yüzeyde kaynaşma takip eder. Genelde iki benzer polimerik malzeme camsı geçiş sıcaklıkları üzerindeki bir sıcaklıkta temas halinde olduğu zaman, bağlantı yüzeyi yavaş yavaş kaybolur ve yüzeyler birbirinden ayırt edilememeye başlar. Brownian hareket, zincirler arayüzeyden geçip tüm orijinal ara yüzey izleri kaybolana kadar sürer, bu noktada arayüzeyin "kaynaştığını " söyleriz. Yıllar önce Voyutskii [81], sürekli, güçlü ve su geçirmeyen bir film oluşumunun benzer polimer parçacıklarının arayüzeylerinden polimer zincir difüzyonu içerdiğini önerdi. Kaynaşma işleminin moleküler olarak birbiri içine sızma durumu, bulk polimerler içinde kendi kendine difüzyon (self-diffusion) olayı ile ilgilidir, fakat ikisi aynı şey değildir. Kendi kendine difüzyonda(self-diffusion), polimer yumakları kendi ortalama çaplarının bir çok katı olan büyük mesafelere hareket eder, oysa kaynaşma başlangıçta arayüzey yakınında bulunan bir polimer yumağının, yumağın yarısının bu arayüzeyden geçmesi için gerekli olan zaman aralığında tamamlanır. Böylece, "kaynaşma zamanı (τ_H)", bir polimer zincirinin konfigürasyonel "relaksasyon zamanına (τ_e)" ile karşılaştırılabilir. Polimer zincirleri belli bir uzunluktan daha büyük ise zincirlerin difüzyonu, de Gennes tarafından önerilen sürüngeçen modeli ile tanımlanan bir solucan hareketi gibi resmedilebilir [61]. Sürüngeçen(reptation) zamanı (T_r) ise bir polimer zincirinin başlangıçtaki tüpün tamamını terk etmesi için gerekli

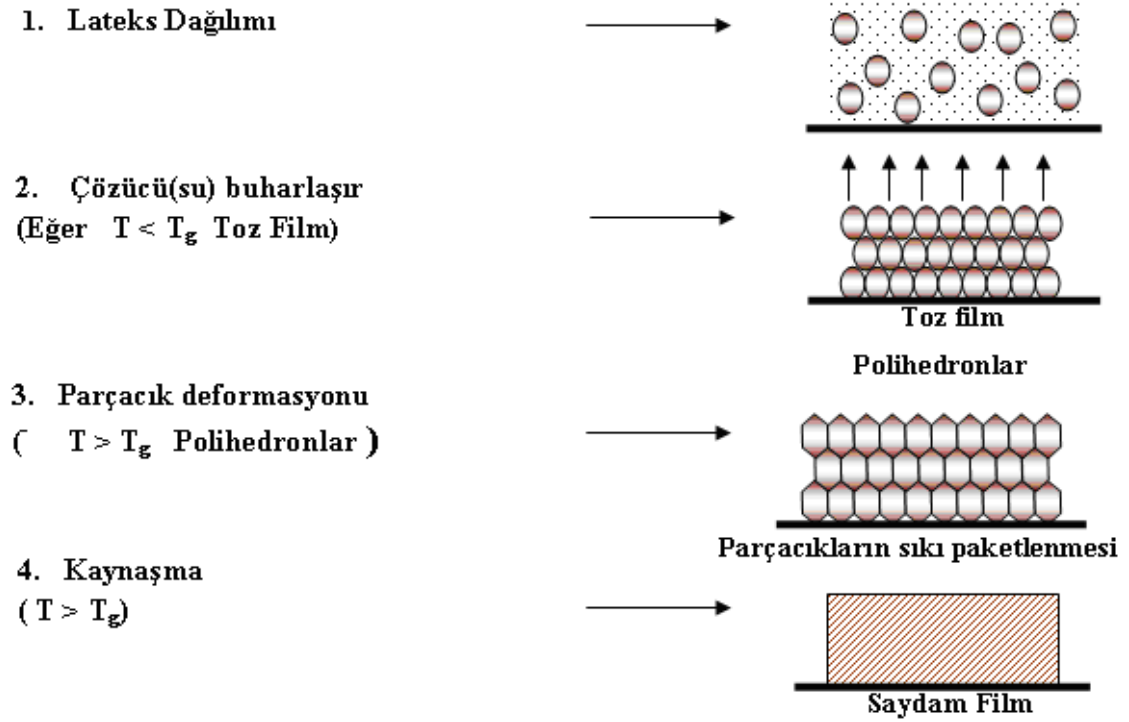
zamanı verir, "tüp yenilenme zamanı" olarak da tanımlanabilir. Pragger ve Tirrel [82], kaynaşma işlemi boyunca sürünge modelini kullanarak arayüzeyi kesen zincir yoğunluğu için bir ilişki türettirler. Wool ve O'Conner [83], çatlakların kaynaşmasını ıslak evre(wetting), difüzyon ve gelişigüzel hareket içeren bir çok aşama cinsinden açıklamak için sürünge modelini kullandı. Islak evrenin sonunda, yüzeydeki inhomojeniteler ile ilişkili olan potansiyel bariyerleri yok olur ve zincirler rastgele hareket işlemi ile arayüzeyi geçmek için serbest durumdadırlar.

Lateks filmler genelde boyutları mikron mertebesinin altında olan polimer parçacıklarının kollodial dağılımından oluşur. Lateks film terimi normal olarak yumuşak lateks parçacıklarından oluşan film için kullanılır. Bu oluşumda suyun buharlaşmasına eşlik eden kuvvetler parçacıkları sıkıştırmaya ve şeffaf, boşluksuz film formunu almalarına yeterlidir. Buna karşın,lateks filmler polistiren (PS) ve polimetilmetakrilat (PMMA) gibi camsı geçiş sıcaklığı, T_g oda sıcaklığının üstünde olan, sert polimerlerden oluşan toz halindeki filmlerin sıkıştırılması sonucu da elde edilebilir.

Yumuşak lateks parçacıklarının suda meydana gelen dağılımı düşük- T_g , sert lateks parçacıklarının suda meydana gelmeyen dağılması ise yüksek- T_g diye adlandırılır. Düşük- T_g lateks parçacıkları kuruma esnasında deforme olurken, yüksek- T_g lateks parçacıkları kuruma sırasında deforme olmaz ve ayrık kalırlar. Bu tip filmlerinin mekanik özellikleri tavlama işlemi ile bütün çözücünün buharlaşmasından sonra açıklanabilir. Tavlama işlemi sırasında boşlukların kapanması ve daha sonra parçacık sınırları boyunca zincirlerin interdifüzyonu gözlenir [84].

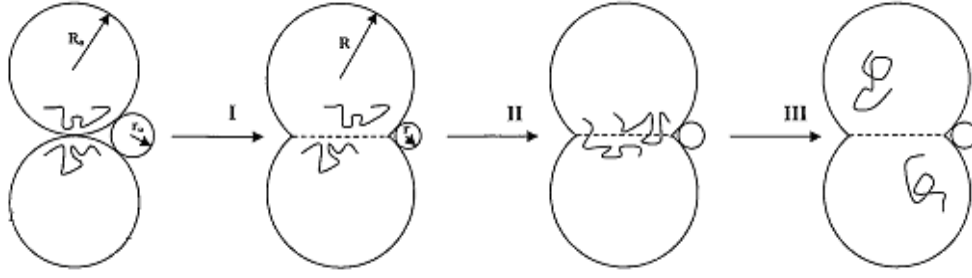
Lateks film oluşum işlemi üç ardışık adıma ayrılır: ilk adımda, su buharlaşır ve parçacıklar sıkı paketlenmiş bir düzen oluştururlar. Eğer parçacıklar yumuşak ise polihedronlara bozunurlar. Bununla birlikte, sert lateksler bu aşamada bozunmadan kalırlar. İkinci adımda, yumuşak parçacıkların tavllanması, homojen sürekli bir filme yol açan, parçacık-parçacık sınırlarından karşılıklı difüzyona neden olur. Sert lateks sisteminin tavllanması ilk önce boşluk kapanmasına [78,75,85,86] neden olur. Daha sonra, parçacıkların bozunması (birleşme) boşluk içermeyen bal-peteğine benzer bir yapı ile sonuçlanır. Üçüncü adımda, daha fazla tavlama sırasıyla kaynaşma ve interdifüzyon [87,88] işlemlerinin gelişmesine yardımcı olur ve ara yüzeylerde zincir difüzyonunun başlamasıyla yani homojen, sürekli, optik olarak saydam ve mekanik

olarak sağlam filmin oluşumunun noktalandığı dördüncü evreye ulaşılır. Bu süreçte koalesans adı verilir.



Şekil 2.6 : Lateks parçacıklarından film oluşum aşamaları.

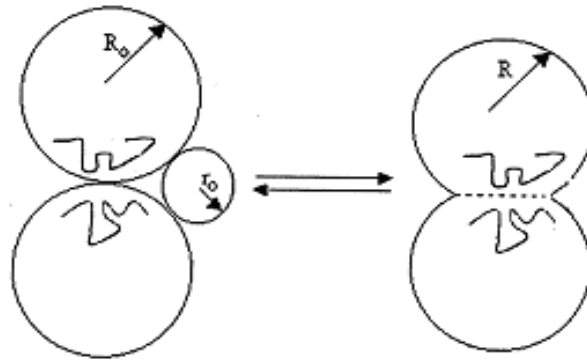
Küresel parçacıklar içindeki polimerik malzeme, başlangıçtaki tavlama aşamasında yüzey enerjisinin artmasıyla parçacıklar arasındaki boşluklara doğru viskoz bir akış gösterirler, bunun sonucu olarak parçacıklar arası boşluk yarıçapı azalır ve film yüzeyi daha homojen olur bunu takiben filmin transparanlığı artmaya başlar. Eğer tavlama sürdürülürse zincir segmentleri (küçük zincirler) parçacık-parçacık arası yüzeyden karşıya hareket ederler (kaynaşma) ve bu sayede lateks film daha şeffaf olur. Yüksek tavlama sıcaklıklarında, zincirler kütle merkezlerini bağlantı yüzeyinin karşısına geçirebilmek (interdifüzyon) için yeterli kinetik enerjiyi kazanır. Şekil 2.7’de parçacık-parçacık bağlantısı yakınında zincirlerin davranışını sırasıyla; boşluk kapanma (aşama I), kaynaşma (aşama II) ve interdifüzyon (aşama III) işlemleri ile gösterir [89].



Şekil 2.7 : Film oluşum süresince zincirlerin davranışı. Aşama I, aşama II, ve aşama III sırasıyla boşluk kapanma, kaynaşma ve interdifüzyon işlemlerini temsil eder. R_0 , R ve r_0 , r parçacık ve boşluk yarıçapının boşluk kapanmadan önce ve sonraki halidir ($R > R_0$ ve $r_0 > r$). II. Aşamada zincirlerin (küçük zincirler) bir bölümü bağlantının karşısına geçer ve III. Aşamada zincirler tamamen bağlantının karşısına interdifüzyon yapar.

2.4.1 Boşluk kapanma modeli

Lateks deformasyonu ve parçacıklar arası boşlukların dolması polimerin yüzey gerilimi tarafından yaratılan kesilme gerilimi nedeniyle oluşur (polimer-hava arayüzey gerilimi) [15,19]. Isıl işlemin uygulanmasıyla birlikte küresel yapıdaki polimerik parçacıklar boşluklara doğru viskoz bir akış gösterirler. Bunun sonucunda parçacıklar arasındaki boşluklar küçülerek filmin homojenliği yani süreklilik gösteren saydam yapısı artar. Frenkel modeli [89-91] sıcaklığa bağlı olarak yer değiştirmiş hacmin yeniden eşit şekilde dağıldığını, yüzeylerin küresel şekillerini koruduğunu fakat yarıçaplarının daha büyük, dolayısıyla film içindeki boşlukların yarıçapının da daha küçük olduğunu öngörmektedir. Bu süreçle ilgili sembolik bir çizim Şekil 2.8’ de verilmiştir.



Şekil 2.8 : Boşlukların kapanması ve yeniden düzenlenmesini ifade eden sembolik gösterim. (R_0 , r_0) boşlukların ilk yarıçaplarını gösterir.

Boşluk doldurma kinetiği optik şeffaflık ve lateks film oluşumu süresini belirler. Yarı çapı r olan küresel boşluğun büzüşmesi ile onu çevreleyen ortamın η viskozluğunu ilişkilendirmek için ,bir ifade türetildi ve bu ilişki

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{\gamma}{2\eta} \left(\frac{1}{\rho(r)} \right) \quad (2.4)$$

ile verildi [15,19]. Burada γ yüzey enerjisi (polimer-hava arayüzey enerjisi), t zaman ve $\rho(r)$ relativ yoğunluktur. Yüzey enerjisi boşluk boyunca bir azalmaya neden olur ve $\rho(r)$ terimi maddenin boşluk sayısı, parçacığın başlangıç boyutu ve paketlenme mikroyapısal karakteristik özellikleri ile değişir. Burada $\rho(r)$; polimerik malzemenin hacminin, boşlukların hacmine oranı olarak belirlenebilir. Böylece $\rho(r)$; r sıfıra gidince artar, fakat büyük r değerleri için azalır. (2.4) nolu denklem lateks film oluşumu süresince en düşük film oluşum sıcaklığının zamana bağlılığını açıklayan bağıntıya benzer. Eğer viskozite zamana göre sabitse, (2.4) nolu denklemin integral bağıntısı aşağıdaki gibi verilir.

$$t = -\frac{2\eta}{\gamma} \int_{r_0}^r \rho(r) dr \quad (2.5)$$

Burada r_0 , t_0 anındaki başlangıç boşluk yarıçapıdır.

Polimerin akışkanlığının sıcaklığa bağımlılığı polimer zincirinin bir denge durumundan diğerine atlamasına neden olan makromoleküler kuvvetlerin aşılmasından etkilenir. Bu aşama serbest hacmin yeterince büyük olduğu ve potansiyel bariyerinin aşıldığı sıcaklıklarda gerçekleşir

Frenkel-Eyring teorisi akışkanlığın sıcaklığa bağımlılığını aşağıdaki denklem ile verir [89-91].

$$\eta = \frac{N_0 h}{V} \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (2.6)$$

N_0 Avagadro sayısı, h Planck sabiti, V molar hacim ve k Boltzmann sabitidir. $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ olduğundan , (2.6) nolu denklem aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\eta = A \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (2.7)$$

ΔH viskoz akışkan için aktivasyon enerjisidir. Örnek olarak, bir mol maddeye viskoz akış süresince zıplama hareketini yapması için verilmesi zorunlu olan ısı miktarıdır. ΔS viskoz akışkanın aktivasyon entropisidir. Burada A sıcaklıkla değişmeyen parametreler ile ilişkili bir sabittir. (2.5) nolu denklem ve (2.7) nolu denklemin kombinasyonu bize faydalı bir bağıntı verir.

$$t = -\frac{2A}{\gamma} \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right) \int_{or}^r \rho(r) dr \quad (2.8)$$

Parçacıklar arası boşlukların eşit çapta ve boşluk sayısının film oluşumu sırasında sabit kaldığı kabul edilerek ($\rho(r) \approx r^{-3}$), (2.8) nolu denklemin yukarıdaki sonuçları incelemek için kullanabiliriz. (2.8) nolu denklemin integrasyonu aşağıdaki bağıntıyı verir.

$$t = \frac{2AC}{\gamma} \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right) \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_o^2}\right) \quad (2.9)$$

C : relativ yoğunluğa bağlı bir sabit.

2.4.2 Kaynaşma ve interdifüzyon modeli

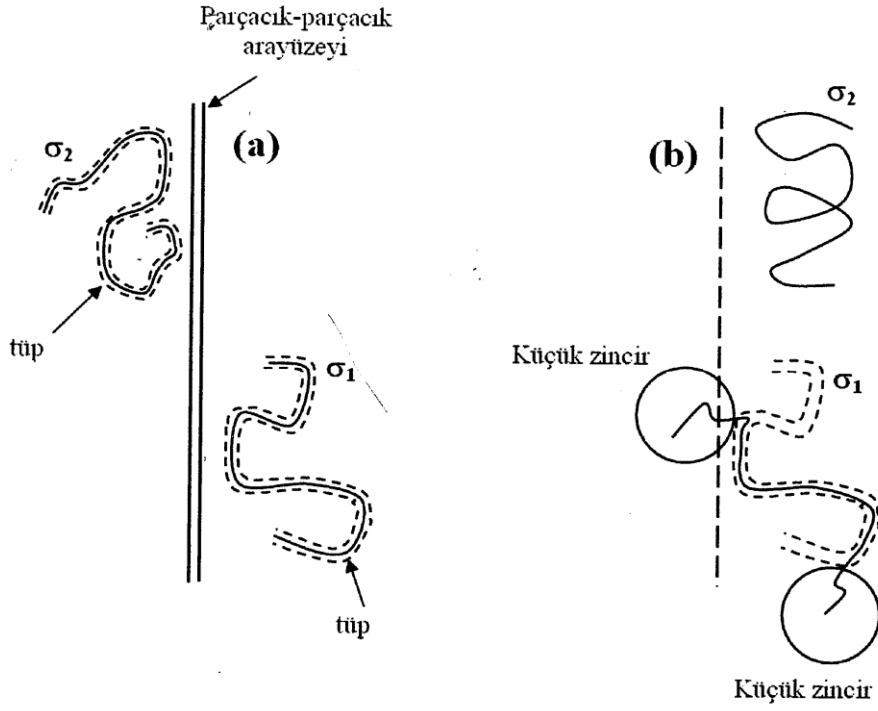
Boşluk kapanma işlemini, film oluşum mekanizmasında polimer zincirlerinin interdifüzyonu olarak bilinen, polimer-polimer arayüzeyindeki kaynaşma takip eder. Aynı tür iki polimer blok, camsı geçiş sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta yüz yüze getirildiğinde arayüzeyler kaynaşır. Kaynaşma, difüzyon sonucunda polimer zincirlerinin ara yüzeyi kesmeleri ile olur. Polimer zincir uzunluğu (molekül ağırlığı) belli bir değerin altında olduğu durumda polimer zincirinin difüzyonu küçük molekül difüzyonu gibi, bu değerin üstünde ise zincir difüzyonu (polimer-polimer arayüzeylerinin kaynaşması) sürüngen modeli [13] ile tanımlanır. Sürüngen modeli, birbirlerine dolaşık uzun zincirlerden oluşan bir sistemde zincir kütle merkezinin ötelenme hareketini açıklayan en uygun modeldir. Bu modelde, bir polimer zinciri komşu zincirlerin oluşturduğu hipotetik bir tüpün içindeymiş gibi düşünülür. Bu aslında hareketi diğer zincirler tarafından kısıtlanmış bir zincirdir. Zincir tüpün içinde v frekansı ile ileri ve geri salınım hareketi yapmaktadır. Burada zincirin hareketini belirleyen parametre, tüpün içinden çıkan net segment sayısıdır. Uzun polimer zincirlerinin kütle merkezlerinin ötelenmesi, bu salınımlar sonucu zincirin içinde bulunduğu tüpün her iki ucunda kendine gelişigüzel yönler seçerek çıkması

sonucu oluşur. Bu modelde zincir ileriye doğru gittiğinde başı, geriye doğru gittiğinde ise kuyruğu yönünü gelişigüzel olarak seçmektedir. Şekil 2.9'da $t=0$ anında tüpün içinde olan bir polimer zinciri görülmektedir, $0 < t < \tau_r$ süresinde tüpün her iki ucundan çıkan uçların şekillenimleri gelişigüzel bir dağılıma sahiptir ve "minor chain" olarak adlandırılırlar [92]. Sürünge modelinde iki tane zaman ölçeği var, bunlardan birincisi zincirin küçük ölçekli salınım hareketidir ve τ_e ile gösterilir. İkincisi ise zincirin bir tüpün içinden çıkıp yeni bir tüp oluşturması için geçen süre olup τ_r mertebesinde. Polimer-polimer ara yüzeylerin kaynaşmasında zaman ölçeği oldukça önemlidir ve kaynaşma $\tau_e < t < \tau_r$ zaman aralığında gerçekleşir. De Gennes [61] ve Doi-Edwards [93]'ün sürünge modeline dayanarak interdifüzyon işlemini açıklamak için bir çok teori [13,93,14] önerildi.

S. Prager ve M. Tirrel [13,94] bu modeli kullanarak polimer-polimer arayüzeyini kesen zincir yoğunluğunu (birim alandaki zincir sayısı) hesapladılar. Ara yüzeyi kesen toplam zincir yoğunluğu $\sigma(t)$ (arayüzeyi kesen zincir sayısı), başlangıçtaki tüplerini tamamen terk etmemiş olan zincirlerin katkısı $\sigma_1(t)$ ve tüplerini tamamen terk etmiş (en az bir defa relaks olmuş) olan zincirlerin katkısı $\sigma_2(t)$ dikkate alınarak hesaplandı. Polimer zincirinin tüpün içinden çıkması bir boyutta difüzyondur ve tüpün içinden çıkan segmentlerin difüzyon katsayısı $v/2$ 'dir. Herhangi bir $t < \tau_r$ anında tüpün bir ucundan çıkan segment sayısı n ve $n+dn < N$, tüpün içine giren segment sayısı Δ ve $\Delta + d\Delta$ arasında olma olasılığının bir boyutlu difüzyon denklemindeki çözümü kullanılarak ara yüzeyi kesen polimer zincir yoğunluğu.

$$\sigma(t) / \sigma(\infty) = 2\pi^{-1/2} \left[\tau^{1/2} + 2 \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \left[\tau^{1/2} \exp(-k^2 / \tau) - \pi^{-1/2} \operatorname{erfc}(k / \tau^{1/2}) \right] \right] \quad (2.10)$$

olarak hesaplanmıştır. Tüpten kurtulan zincirlerin parçacık-parçacık arayüzey kaynaşması Şekil 2.9'da modellenmiştir [10].



Şekil 2.9 : Zincirlerin parçacık-parçacık arayüzeyinden interdifüzyonu; (a) tavlanmadan önce (b) tavlanmadan sonra.

Küçük τ değerleri (yani kısa zamanlar) için (2.10) no'lu denklemdeki toplam terimi çok küçüktür ve ihmal edilebilir. Böylece indirgenmiş zaman $\tau = 2vt/N^2$ bakımından arayüzeyi kesen toplam zincir yoğunluğu aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\sigma(t) / \sigma(\infty) = 2\pi^{-1/2} \tau^{1/2} \quad (2.11)$$

v ; difüzyon katsayısı yani bir parçanın(segmentin) iler-geri hareketinin frekansıdır.
 N ; polimer zincirinin serbest kalan parça(segment) sayısıdır.

PT modelinin arayüzeyi kesen zincir yoğunluğu ifadesi ile sonuçlarımızı karşılaştırmak için, aşağıdaki doğrusal difüzyon katsayısı için Arrhenius bağıntısı kullanılarak $\sigma(t)/\sigma(\infty)$ ifadesinin ısıya bağıllığı modellenenabilir.

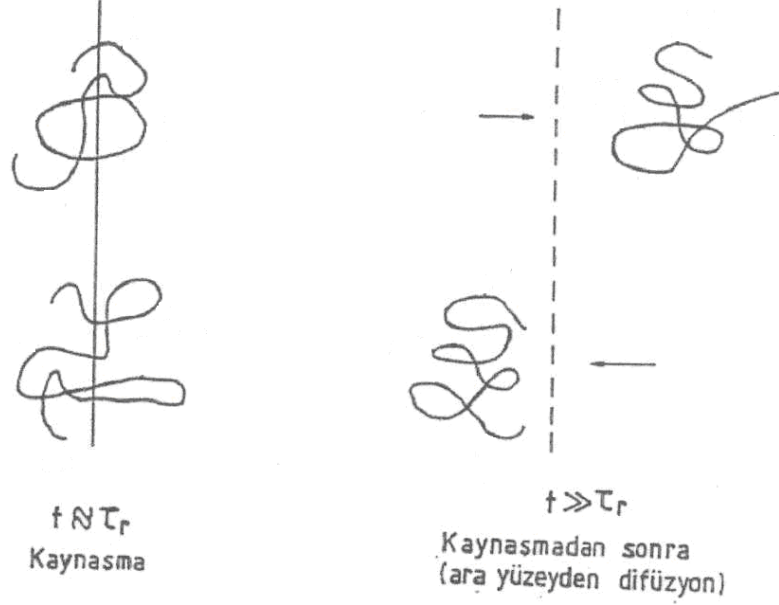
$$v = v_0 \exp(-\Delta E / kT) \quad (2.12)$$

Burada ΔE , sıcaklık aralığına bağlı polimer zincirinin omurga(backbone) hareketi için aktivasyon enerjisidir.(2.11) nolu denklem ve (2.12) nolu denklem bir arada faydalı bir bağıntı verir.

$$\sigma(t) / \sigma(\infty) = R_0 \exp(-\Delta E / 2kT) \quad (2.13)$$

Burada $R_0 = (8v_0 / \pi N^2)^{1/2}$ bağımsız bir katsayıdır.

$t > \tau_r$ için zincirin kütle merkezi, arayüzeyden geçmektedir. $t \gg \tau_r$ için şekil 2.10'da görüldüğü üzere polimer zincir difüzyonu küçük molekül difüzyonu gibi görülür ve klasik difüzyon ifadesine uyar.



Şekil 2.10 : Parçacık-parçacık arayüzeyinde oluşan polimer zincir şekillenimlerinin değişime bağlı olarak arayüzeyin kaynaşması ve polimer zincir difüzyonunun, τ_r 'ye bağlı şematik gösterimleri.

3. FLORESANS TEKNİK

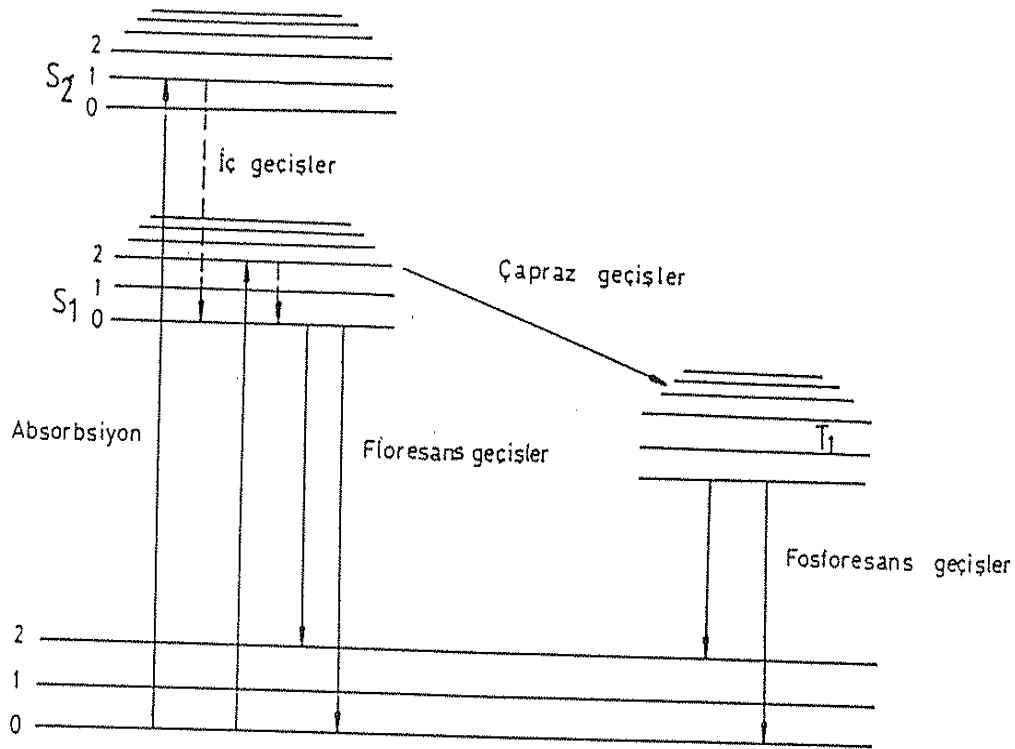
Floresans, bir molekülün elektronik olarak uyarılmış durumundan salınan fotondur. Taban durumdaki normal bir molekül, belli dalgaboylu bir ışık ile ışınlanarak uyarılmış duruma geçer. Ancak uyarılmış durumda kalış süresi genellikle çok kısa olduğundan (10^{-12} - 10^{-6} s), molekül uyarma enerjisini ısı ve floresans olarak salarak veya her ikisini birlikte yaparak taban duruma geri döner.

Bir molekül bir foton tarafından uyarılırsa, taban durumdaki elektronlardan biri yüksek enerjili boş bir yörüngeye geçer ve oluşan bu yeni durum uyarılmış durum olarak adlandırılır. Molekülün toplam enerjisi (E_t), genellikle üç bileşenin toplamı olarak düşünülür [95]; elektronik enerji (E_e), titreşim enerjisi (E_v), ve dönme enerjisi (E_r):

$$E_t = E_e + E_k + E_r \quad (3.1)$$

Dönme durumları arasındaki geçişler için gerekli olan enerji uzak-kızılötesi (far-infrared) bölgesindedir, fakat titreşim geçişleri için gerekli olan enerji yakın-kızılötesi yakınındaki fotonlardan gelir. Elektronik durumlar arasındaki geçişler, sadece görünür ve morötesi bölgesindeki ışık ile olur.

Fotofiziksel işlem, bir molekülün veya moleküller sisteminin ışık ile elektronik olarak uyarılmasından kaynaklanan fiziksel bir olaydır. Şekil 3.1, izole bir molekülün veya grubun tipik fotofiziksel olaylarını göstermektedir [95]. Burada singlet durum (S), o durumla ilgili net bir elektronik spin olmadığını gösterir: yukarı yönlü spinlerin toplam sayısı aşağı yönlülerin sayısı ile aynıdır. Triplet durum (T), o durumun üç katlı dejenerasyonunu gösterir ve çiftlenmemiş iki spinin olası üç yönelimini ifade eder: triplet durumdaki bir moleküle magnetik alan uygulandığında üç farklı durum oluşur. (0, 1, 2,...) alt indisleri o durumun enerji seviyesini gösterir. Tipik aromatik bileşiklerde elektronik taban durum S_0 'dır.

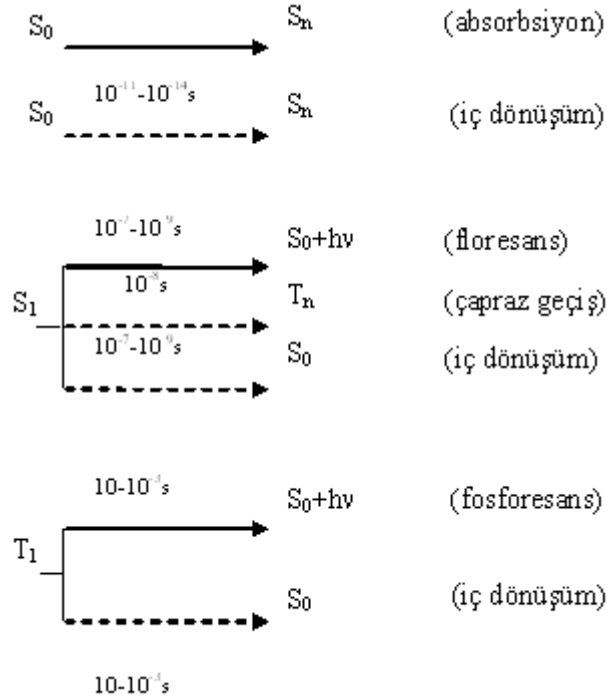


Şekil 3.1 : Aromatik bileşiklerde oluşan fotofiziksel işlemleri gösteren Jablonski diyagramı: S_1 ve S_2 sırasıyla birinci ve ikinci uyarılmış singlet durumları, T_1 ise birinci uyarılmış triplet durumu göstermektedir. Her elektronik seviyede farklı titreşim seviyeleri vardır.

Ana fotofiziksel işlemler üç sınıfa ayrılabilir: (1) soğurma (absorbsiyon), (2) radyasyonlu bozunma (lüminesans) ve (3) radyasyonsuz bozunma (ısı yayarak). Absorbsiyon, düşük enerjili bir seviyeden yüksek enerjili bir seviyeye geçişi, diğer iki bozunma işlemi ise üst enerji seviyesinden düşük enerjili seviyeye geçişi temsil eder. Geçişler boyunca, bir molekülün nükleer konfigürasyon düzeni genellikle ilk durumdaki ile aynıdır. Bu Franck-Condon ilkesi olarak bilinir [96].

S_0 'dan triplet uyarılmış duruma (T_n) doğrudan uyarma işlemleri spin yasaklı olduğundan ihmal edilebilir. Triplet uyarılmış durum, singlet uyarılmış durumdan (S_m) çapraz geçiş ile olur. Bir elektron yüksek enerjili bir seviyeden daha düşük enerjili bir seviyeye giderse, enerjisi, ya bir foton olarak (radyasyonlu geçiş) ya da ısı olarak (radyasyonsuz geçiş) salınır. Hem S_m 'den S_n 'ye, hem de T_m 'den T_n 'ye aynı çokluktaki iki elektronik durum arasında kendiliğinden olan geçişlerde salınan lüminesansa floresans, S_m ve T_n arasındaki farklı çokluktaki duruma geçişlerden kaynaklanan lüminesans, fosforesans olarak adlandırılır. Birçok durumda floresans, S_1 ve S_0 arasındaki geçişlerde, fosforesans ise T_1 ile S_0 arasındaki geçişlerden

meydana gelir. Hem floresans hem de fosforesansda genellikle uyarılmış molekül için yayınlanan ışığın frekansı, absorblanan ışığın frekansından daha küçüktür. Aromatik bileşiklerin floresans ömürleri 1ps ile 1µs arasında, fosforesans ömürleri ise 1µs ile 10s arasında değişir. Triplet uyarılmış durum genellikle uzun ömürlü olduğu için, oksijen veya çözücü molekülleri ile çarpışarak radyasyonsuz bozunuma maruz kalırlar. Bundan dolayı oda sıcaklığında, sıvı çözeltilerde fosforesans ihmal edilebilir. Şekil 3.1'deki tüm işlemlerin yaklaşık ömürleri aşağıda verilmiştir.

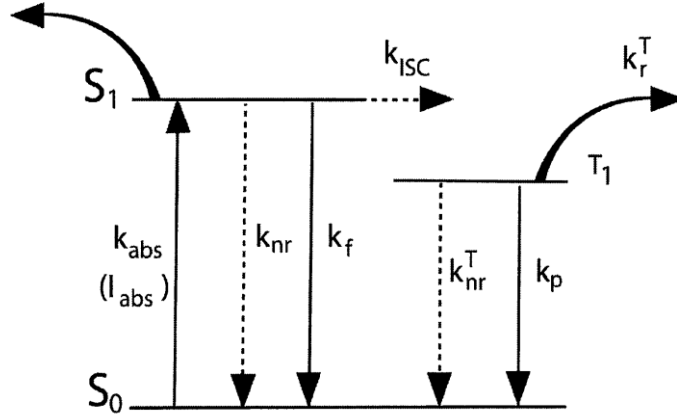


Floresans probe metodu [95] konsantrasyon, viskozite, polarite, PH, hacim, uzaklık, zaman vs gibi değişik ve geniş bilgiler verir. Kendiliğinden floresans özellik gösteren polimerleri ihmal edersek, polimer sistemlerine floresans probe iki şekilde tanımlanabilir; floresan grupların polimer molekülüne kovalent bağ ile bağlanması ve polimer sistemine aşılması (doped). Son yıllarda, floresans bozunumlarını ölçmek için floresans teknik, boya moleküllerini hem probe hem de etiket şeklinde kullanarak, bir çok polimerik sistemleri çalışmak için rutin olarak uygulanmaktadır [97-103]. Floresans teknik, polimer film oluşum işlemini çalışmak için oldukça faydalı bir yöntemdir. Bu çalışmada da, kompozit sistemlerin film oluşum işlemini, polimer zincirlerine kimyasal olarak etiketlenmiş olan piren vasıtasıyla çalıştık. Polimer zincirlerine bağlanmış olan bu moleküllerin floresansı polimerin hareketi ile değişir. Bu şekilde polimer zincirlerinin hareketi, bu ışıkabilen moleküller

vasıtasıyla kolayca izlenebilir. Floresans probe işlemleri ikiye ayrılır: tek moleküllü işlemler (unimolecular) ve çift moleküllü işlemler (bimolecular).

3.1 Tek Moleküllü İşlemler

Elektronik olarak uyarılmış moleküllerin farklı mümkün bozunma süreçlerinin kuantum verimi, enerji transferi için önemlidir. Bir floresan molekülde meydana gelen tek moleküllü işlemlerin kinetiği [95] Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2 : Bozunma işlemleri.

k_{abs} ; $S_0 \rightarrow S_1$ absorpsiyon hız sabiti

k_p ; $T_1 \rightarrow S_0$ spin yasaklı geçiş

k_f ; $S_1 \rightarrow S_0$ floresans hız sabiti,

k_{nr} ; $S_1 \rightarrow S_0$ radyasyonsuz geçiş hız sabiti

k_{isc} ; $S_1 \rightarrow T_1$ çapraz geçiş hız sabiti

k_r ; foto reaktif kanal $T_1 \rightarrow$ fotoürün

S_1 konsantrasyonlarının zamana bağlılığı için aşağıdaki hız denklemlerine sahip oluruz.

$$\begin{aligned} \frac{d[S_1]}{dt} &= k_{abs} [S_0] - k_f [S_1] - k_{isc} [S_1] - k_{nr} [S_1] - k_r [S_1] \\ &= k_{abs} [S_0] - (k_f + k_{isc} + k_{nr} + k_r)[S_1] \end{aligned} \quad (3.2)$$

Çünkü genelde moleküllerin sadece çok küçük bir yüzdesi uyarılır; $[S_0](t) \sim [S_0](t=0)$ ve $[S_0](t=0)$ pratik olarak değişmeden kalır. Böylece aşağıdaki denklemi elde ederiz.

$$\frac{d[S_1]}{dt} = I_{abs} - k [S_1] \quad (3.3)$$

$$k = k_f + k_{isc} + k_{nr} + k_r, \quad I_{abs} = k_{abs} [S_0]$$

Benzer bir davranış T_1 triplet durumuna da uygulanabilir. Farklı hız sabitlerinin belirlenmesi için önemli olan parametre Φ kuantum floresans verimidir.

$$\Phi = \frac{\text{emision}}{\text{absorbsiyon}} \quad (3.4)$$

Floresans durumunda Φ_F şöyle olur.

$$\Phi = \frac{k_f[S_1]}{k_{abs}[S_0]} = \frac{k_f[S_1]}{I_{abs}} \quad (3.5)$$

Kararlı durumlar altında $\frac{d[S_1]}{dt} = 0$ 'dır. Denklem 3.3'e uygularsak $[S_1] = \frac{k_{abs}}{k}$ elde ederiz ve böylece,

$$\Phi_F = \frac{k_f}{k} = \frac{k_f}{k_f + k_{isc} + k_{nr} + k_r} \quad (3.6)$$

Eğer emisyon sadece bozunma işlemi olsaydı, $k_{isc} = k_{nr} = k_r = 0$ ve $\Phi_F = 1$ olurdu. S_1 'in dinamik davranışı için floresans ömrü τ_f 'dir. τ_f ölçümü için molekül, S_1 'e çok kısa bir ışık impulsu ile uyarılır ve floresans bozunma şiddeti daha sonra gözlenir.

$[S_1](t) = S_0 \exp[-(k_f + k_{isc}) t]$. Burada $[S_0]$, $t=0$ anında $[S_1]$ konsantrasyonudur. Eğer yukarıda tartışılan sistemi uygularsak bir dalga boyundaki floresansın $I_f(t)$ zamana bağımlılığını elde ederiz;

$$[S_1](t) = [S_1](0) e^{-kt} \quad (3.7)$$

$$I_f(t) = I_f(0) e^{-kt} \quad (3.8)$$

Yazabiliriz çünkü floresans şiddet I_f , $[S_1]$ konsantrasyonuna orantılıdır. Floresans ömrü böylece $\tau_f = 1/k$ bulunur (gerçek ömür).

3.2 Floresans Emisyonunun Özellikleri

3.2.1 Stokes kayması:

Buhar fazındaki atomlar hariç, emisyon spektrumunda absorbsiyona nazaran daha düşük dalgaboyuna(yani bir enerji kaybı) doğru bir kayma gözlenir. İlk absorbsiyon bandının maksimumu ile floresansın maksimumu arasındaki boşluk Stokes kayması olarak bilinir. Stokes kayması [96] olarak bilinen bu olay, S_1 'in en düşük titreşim seviyesine olan hızlı bozunmadan ileri gelir. Stokes kuralı, yayınlanan ışığın frekansının absorblanan ışığın frekansından daha düşük olması gerektiğini söyler. Bunun yanı sıra, floroforlar çözücü etkisi ve uyarılmış durum reaksiyonlarından dolayı daha fazla Stokes kayması gösterebilirler. Gaz fazda atomlar ve moleküller her zaman Stokes kayması göstermezler. Gaz konsantrasyonu yeterince küçük olduğunda uyarılmış molekül emisyonundan önce diğer bir molekül ile çarpışmaz ve kaymamış bir emisyon gözlenir. Bu tür karşılaşmalar relaksasyonun kaynağıdır. Sıvı fazda bu tür çarpışmalar sürekli dir.

3.2.2 Floresans emisyon spektrumu uyarma dalgaboyu ile değişmez:

Daha üst elektronik ve titreşim seviyelerinde uyarmada, fazla enerji çabucak kaybolur ve florofor S_1 'in en düşük titreşim seviyesine iner. Bu relaksasyon yaklaşık 10^{-12} saniyede olur. Bu hızlı relaksasyondan dolayı emisyon spektrumu uyarma dalgaboyundan bağımsızdır [96].

3.2.3 Yansıma ayna simetrisi

Genellikle floresans emisyon spektrumu absorbsiyon (çoğunlukla $S_0 \rightarrow S_1$) spektrumunun simetrisidir. Spektrumların bu simetri özelliği, absorbsiyon ve emisyonda aynı geçişlerin olması, S_0 ve S_1 'in titreşim seviyelerinin benzer olmasından kaynaklanır. Franck-Gordon [96] ilkesine göre bütün elektronik geçişler titreşim zaman ölçeğinde ani olarak oluşur ve dikeydir, başka bir deyişle bu geçişler atomlar arası uzaklıkta bir değişme olmadan meydana gelir. 0 ve 2. titreşim seviyeleri arasındaki geçiş olasılığı (Franck-Gordon faktörü) absorbsiyonda en büyük ise emisyonda da karşıt geçiş en olasıdır. Yansıma ayna simetrisinden sapmalar, parçacığın uyarılmış durumdayken taban duruma göre farklı bir geometrik düzene sahip olduğunu gösterir [96]. S_1 'in uzun ömründen dolayı emisyonundan önce nükleer sapmalar oluşabilir. Geometrik düzenlemelerden başka uyarılmış durum reaksiyonları da yansıma ayna simetrisinden sapmalara neden olabilir. Uyarılmış

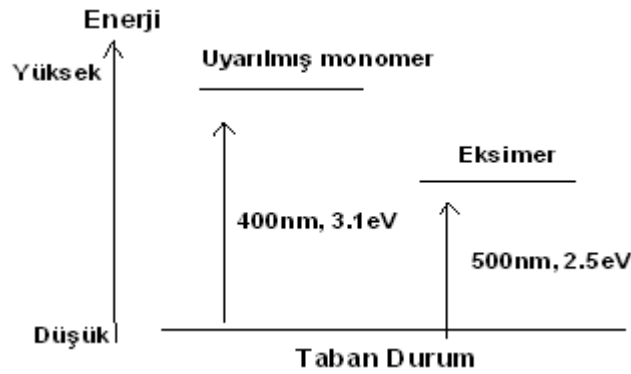
durumdayken florofofor kendi kendisiyle " excimers " olarak adlandırılan yük transfer kompleksi oluşturabilir. Taban durumdaki bir molekülün uyarılmış durumdaki bir molekül ile birleşmesi sonucunda oluşan kompleksler, yine moleküllerin aynı veya farklı tür olmasına göre sırasıyla, excimer (uyarılmış dimer) ve exciplex (uyarılmış kompleks) olarak adlandırılırlar. Bu komplekslerin absorpsiyon ve floresans uyarma spektrumu kendilerini oluşturan moleküllerinki ile aynıdır fakat floresans spektrumu farklıdır. Excimer emisyonu, florofofor emisyonuna nazaran kırmızıya kaymıştır(red-shift), yani uzun dalga boyuna doğru kayar (örneğin pyrene, perylene ve anthracene) aminler ile yük transfer kompleksleri oluştururlar. Bu uyarılmış komplekslere " exciplexes " denir. Excimer veya exciplex uyarılma enerjilerini floresans veya ısı olarak yayarak taban durumda iki moleküle ayrışırlar. (3) Her biri uyarılmış Triplet durumda olan iki benzer molekül karşılaştığında, T-T yok etme (annihilation) işlemi oluşur. Bu durumda bir kompleks oluşmaz, moleküllerden biri (S_1) singlet duruma diğeri ise taban duruma (S_0) geçer. Triplet uyarılmış durumdan olduğu için bu floresansın ömrü, singlet durumdakine nazaran daha uzundur ve gecikmiş(delayed) floresans olarak adlandırılır.

Floresans molekülü çevresi tarafından kolayca etkilenebilir. Floresansın mikroçevreye bağlı olması, bu metodu kullanmak isteyenler için faydalı olabilir. Floresans özellikler, çözücü ile mikroçevrenin polaritesi ve viskozitesindeki değişimlerden dolayı değişir. Mesela piren, sıvı çözeltilerde monomer floresans spektrumundaki titreşimsel geçişlerden dolayı ince (fine) yapı gösteren birkaç yoğun hidrokarbonlardan biridir. Ayrıca, lokal konsantrasyonunun yüksek olduğu bölgede güçlü bir eksimer floresans göstermesinden dolayı yaygın olarak kullanılır. Ayrıca ömrü uzun olduğu için polimer dinamiğini çalışmak için uygun bir seçimdir [105]. Pirenin spektrumu iki bileşenden oluşur; biri (uyarılmış monomer moleküllerinin karakteristiği olan) 370-450 nm dalgaboyu aralığındaki belli bir yapıya sahip emisyon bandı, diğeri ise kırmızıya kayan yapısız geniş bir band. Bu kırmızı emisyon bandı, uyarılmış ve uyarılmamış monomer moleküllerinin birleşmesi ile oluşan, eksimer olarak adlandırılan uyarılmış dimerlerden kaynaklanır [105]. Piren konsantrasyonu arttığında, piren moleküllerinin monomer şiddeti (I_p) azalır ve eksimer şiddeti (I_E) artar. I_E/I_p piren konsantrasyonu ile orantılıdır [106]. Absorpsiyon spektrumu piren konsantrasyonundan bağımsızdır ve monomerin karakteristiğidir. Bu dimerlerin taban durumda var olmadığını gösterir. Küçük moleküllerdeki, moleküllü piren eksimer oluşumuna dair ilk çalışma Zachariasse ve

Kühule tarafından rapor edilmiştir [107]. Bu çalışma, eksimer oluşumunun hidrokarbon zincirlerinin konformasyonel ve dinamik özelliklerinin her ikisine de bağlı olduğunu gösterdi. Piren eksimer oluşumu, polimerlerdeki uçtan uca zincir reaksiyonu dinamiğini araştırmak için kullanıldı [108,109]. Sulu olmayan (non-aqueous) parçacıkların morfolojisi, parçacıkları piren molekülleri ile kimyasal olarak etiketliyerek, piren eksimer oluşma metodu ile çalışıldı [110].

3.3 Eksimer:

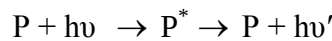
Bir eksimer ve eksipleks [111] (uyarılmış dimerin kısaltılmış hali) en az bir tanesi elektronik olarak uyarılmış bir durumda bulunan iki türden oluşturulmuş kısa ömürlü bir dimerik ya da heterodimerik moleküldür. Eksimerler sıklıkla diatomiktir ve eğer temel seviyedeyseler bağ kuramayacak iki atom veya molekülden oluşurlar. Bir eksimerin yaşam süresi oldukça kısadır (nanosaniyeler mertebesinde).



Şekil 3.3 : Eksimer gösterimi.

Eksimerler sadece bileşen dimerlerden birisi uyarılmış durumda ise oluşurlar. Eksimer temel seviyeye döndüğünde bileşenleri ayırır ve genellikle birbirlerini çekerler. Bir eksimer emisyonunun dalgaboyu uyarılmış bir monomerin emisyonunun dalgaboyundan daha büyüktür (yani daha düşük enerjilidir). Böylece bir eksimer, floresans emisyonu ile ölçülebilir.

Eğer ortamda Piren yoğunluğu 10^{-4} moların üzerindeyse tavlanma yoluyla P-P birbirine yaklaşarak tek bir molekül gibi davranmaya başlıyor. Bunu 345nm ile uyarınca yeni bir madde oluşturup dimer gibi davranıyor.



Bir süre sonra yine taban duruma inerken yaydığı foton eksimer oluyor. Enerji kaybı daha çok oluyor. Eksimer için emisyon piki daha uzun dalga boyuna kayar. Yapısı, keskin bir pik yapmayan daha yayvan bir spektrumdur.

Tümüyle üst üste binmiş aromatik halkalı eksimerlerden dolayı yapısız geniş floresans genellikle monomer floresansından (5000cm^{-1} den 6000cm^{-1} 'e) daha uzun-dalgaboyu bölgesinde görünür. Fakat tıpkı büyük yoğun (katı) aromatik hidrokarbonlarda olduğu gibi, kısmen üstüste gelmiş bir halka yapısı, piki monomer ve normal eksimer floresansın tam ortasına konumlanmış diğer yapısız floresansı sergiler. Bu ikinci bir eksimer olarak bilinir böylelikle dimer modelde [112,113] ve polimer modelde [114] iki farklı eksimerin kinetiğini görmüş oluruz. İki eksimerin ayrımı, aromatik halkaların serbest bir şekilde dönebilmeleri için serbest hacmin olup olmadığını gibi çok sınırlı bölgeler üzerine bilgi sunacaktır.

Denklem(3.9 ve 3.10), iki uyarılmış durum varlığını gösteren diğer bir deyişle monomer singlet uyarılmış durum ve eksimer durumu gösteren oran denklemini verir;

$$\frac{d[M^*]}{dt} = I_0 - (k_{FM} + k_{IM} + k_{EM})[M^*] + k_{ME}[E^*] \quad (3.9)$$

$$\frac{d[E^*]}{dt} = k_{EM}[M^*] - (k_{FE} + k_{IE} + k_{ME})[E^*] \quad (3.10)$$

M^* ve E^* monomer singlet ve excimer'i gösterir. k_{FM} uyarılmış monomerden ışımalı bozunumu, k_{FE} eksimer durumdan ışımalı bozunumu, k_{IM} monomerden ışımasız bozunumu, k_{IE} eksimerden ışımasız bozunumu, k_{EM} eksimer oluşumunu ve k_{ME} eksimer ayrışmasını göstermektedir.

Kararlı durumlar altında ($\frac{d[M^*]}{dt} = \frac{d[E^*]}{dt} = 0$) , eksimer floresans şiddetinin I_E , monomer floresans şiddete I_M oranı şöyle olur;

$$\frac{I_E}{I_M} \sim \frac{k_{EM}k_{FE}}{k_{FM}(k_{FE} + k_{IE} + k_{ME})} \quad (3.11)$$

Polistiren için düşük sıcaklıklarda eksimer ayrışması ihmal edilebilir, oda sıcaklığında ise eksimer çok fazla ayrışmaz. Bu yüzden dekle (3.11)'de k_{ME} ihmal edilebilirse, eksimer oluşumu için oran sabiti I_E/I_M 'ye orantılı olur [115].

3.4 Işık Saçılması :

Maddenin optiksel özellikleri, ışığın madde ile etkileşmesine bağlı olarak belirlenir. Bu etkileşme sonucu madde saydam, yarı saydam veya mat (opak) görünebilir. Eğer bir madde ışığı saçmadan geçiriyorsa saydamdır, ışığı hiç geçirmiyorsa opaktır. Yarı saydam madde bu ikisinin arasında ışığı geçirir ama bakıldığında arkasındaki nesne tam olarak görülemez. Bunun nedeni, maddenin içinden geçen ışığın difüzyonudur. Işığın difüzyonu, madde içindeki saçıcı merkezlerden ışığın saçılması sonucu oluşur. Eğer yüzey pürüzlü ise ışığın bir kısmı yüzeyden geriye doğru saçılır ve saçılan ışığın toplamı artar. Işığın madde içinde saçılması, kristal veya amorf yapıda bulunmasına bağlı olmakla beraber, içinde boşluklar olmasına da bağlıdır [116].

Herhangi bir açıda saçılan ışık şiddeti, gelen ışığın dalga boyuna, saçıcı parçacıkların boyut, şekil ve optik özelliklerinin yanısıra gözlem açısına da bağlıdır. Rayleigh, ışığı soğurmamayan taneciklerin ışık saçılımına ilişkin aşağıdaki bağıntıyı üretmiştir. Yazabiliriz çünkü floresans şiddet I_f , $[S1]$ konsantrasyonuna orantılıdır. Floresans ömrü böylece $\tau_f = 1/k$ bulunur (gerçek ömür).

$$- \frac{dI}{dl} = \tau I \quad (3.12)$$

Burada, τ ortamın bulanıklığıdır (turbidite). Aslında bu özellik soğurma spektrometresinde Lambert-Beer yasasında kanununda tanımlanan ışığın sönüm katsayısı ile aynı anlamdadır. Genellikle gelen ışığın şiddeti I_0 , d kalınlığında bir ortamdan geçiyorsa, saçılma saçılma sonucunda şiddeti I_{tr} 'ye azalır. Ortamın opaklığı Lambert kanunu ile verilir [49]:

$$\frac{I_{tr}}{I_0} = \exp (- \tau d) \quad (3.13)$$

Burada opaklık (τ), gelen ışık demetinin 1cm kalınlıklı bir ortam boyunca geçerken tüm yönlerde saçılan kesri olarak belirlenir. I_{tr}/I_0 geçen ışık veya saydamlık olarak bilinir. Genelde opaklık $\tau = [(\varepsilon + \kappa)c]$ olarak verilir. ε ve κ sırasıyla molar ve imajinel absorpsiyon katsayısı, c ise molar konsantrasyondur. ε genelde gözlenen ışığın dalga boyuna, sıcaklığa ve ortamın doğasına bağlıdır. Bu nedenle ışığın gerçek absorpsiyonunu temsil eder, yani ışık bir sistem tarafından absorblandığında enerji termal veya elektronik enerjiye transfer olur. Molar absorpsiyon katsayısı ε ,

ortamdaki parçacıkların boyutunu içermez. Parçacıkların boyutu, ışık absorpsiyonunu saçılma ve yansıma şeklinde dolaylı olarak etkiler. Normalde ışık sadece, dalgaboyu ortamdaki bir parçacığın boyutundan büyük ($\lambda > r$) ise saçılır. Eğer ışığın dalgaboyu, parçacık boyutundan çok daha küçük ($\lambda \ll r$) ise yansıtılır. Parçacıkların boyutu, ($r \gg \lambda$) ise dalgaboyundan bağımsız olarak ışık saçılmadan ziyade yansıtılır. Eğer parçacıklar çok büyük ise bu parçacıklardan yansıma artar, bu ise saçılan ışığın azalmasına neden olur.

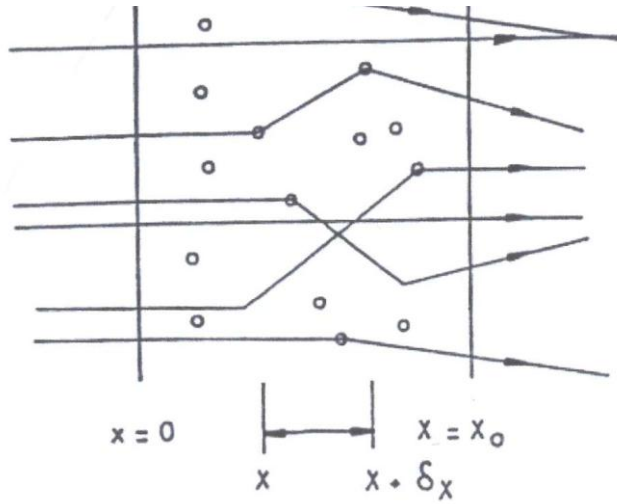
Lateks filmlerin opaklığı, film içide oluşan çatlak veya gözenek gibi kusurların varlığı ile açıklanabilir [117]. Bu çatlakların ve gözeneklerin boyutu, ışığın lateks filminden yansımaya veya saçılmasına neden olurlar. Boyutları, ışığın dalgaboyundan daha büyük veya daha küçük olabilir ve her iki durumda da geçen ışığın şiddeti azalır. Deneylerimizde kullandığımız lateks parçacıklar, 345nm'den büyük dalgaboylarında absorpsiyon yapmazlar, yani bu dalgaboylarında lateks filmler ışığı ya saçarlar yada yansıtırlar.

Rayleigh ışık saçılmasına göre saçılan ışık şiddeti, ışığı saçan objenin yani bu tez kapsamında lateks parçacıklar arasındaki boşlukların hacminin karesiyle yani küre yarıçapının altıncı kuvveti ile orantılı olarak değişmektedir ($I_{tr}^{1/3} \propto r^{-2}$). Rayleigh, küresel yapıdaki parçacıklar için geçerli olan ve gelen ışık ile saçılan ışık şiddeti arasında bir ilişki kuran aşağıdaki bağıntıyı öne sürmüştür [118].

$$I_{sc} = I_0 k \nu^2 \lambda^{-\eta} c \quad (3.14)$$

Burada k değeri, ortamın kırılma indisi ve parçacık kırma indisiyle ilgilidir. c ortamda saçılım yapan parçacık değişimini, ν tek bir parçacığın hacmini ve λ gelen ışığın dalga boyunu temsil etmektedir. Rayleigh'in bu denklemi, gelen ışığın dalga boyunun 0.1 katından daha büyük olmayan parçacık boyutları için (40-70nm) bir ortamın opaklık durumunu belirler [118]. Bu durumda saçılan ışık şiddeti (I_{sc}), dalga boyunun $1/4$ üncü kuvveti ($\eta=4$) ile ters orantılı olarak değişmektedir.

Bir ortamın kırılma indisi, fotonun boşlukta aldığı yol ile ortamda aldığı yol uzunluklarının birbirinden farklı olmasıyla ilişkilidir. Yani ışığın ortamdaki hızı küçükse (ortam içinde aldığı yol), kırılma indisi büyüktür. Yüzeyden saçılmanın olmadığı bir durumda, x_0 kalınlığında içinde saçıcı merkezlerin bulunduğu bir dilimin üzerinde (şekil 3.4) I_0 şiddetinde ışık gelmektedir.



Şekil 3.4 : X_0 kalınlığında, içinde saçıcı merkezlerin bulunduğu bir dilimden geçen ışığın saçılması.

Dilimin içinde fotonun x ile $x + \delta x$ arasında saçılma olasılığı $\delta x/l_s$ dir. Burada l_s , bir fotonun saçılmada aldığı ortalama serbest yoldur ve saçıcı merkezlerin konsantrasyonu ile ters orantılıdır [119]. Fotonun saçılma olasılığı;

$$P(x) = 1 - \frac{\delta x}{l_s} \quad (3.15)$$

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

$$P(x + \delta x) = P(x) P(\delta x) = P(x) \left(1 - \frac{\delta x}{l_0}\right) \quad (3.16)$$

$p(x + \delta x)$ ifadesi Taylor serisine açılıp denklem 3.14'de yerine yazılır ve $x=0$ iken $p(0)=1$ koşulu kullanılırsa, bir fotonun film içinden geçerken saçılmama olasılığını veya başka bir deyişle geçen fotonların saçılmayanlarının kesri(geçen ışık),

$$P(x_0) = e^{-x_0/l_s} \quad (3.17)$$

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

$$1 - P(x_0) = 1 - e^{-x_0/l_s} \quad (3.18)$$

Şeklinde verilir. Pekcan ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada benzer şekilde lateks filminden geçen ışık şiddeti Rayleigh saçılmasına göre açıklanmıştır [118].

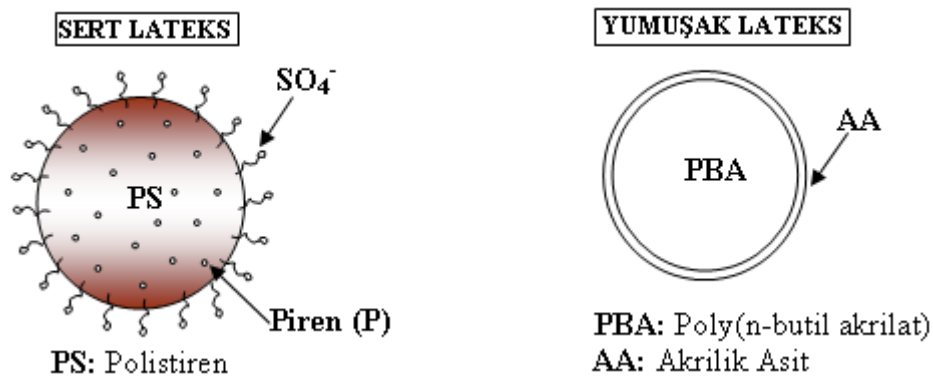
4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Kullanılan Malzemeler

4.1.1 P-PS ve PBA lateksleri

Bu çalışmada, sert lateks olarak, camsı geçiş sıcaklığı $T_g=105\text{ }^{\circ}\text{C}$ olan ve piren etiketli polistiren (P-PS) lateksi, yumuşak lateks olarak camsı geçiş sıcaklığı $T_g=-41$ olan poli(n-bütül akrilat) (PBA) lateksi kullanıldı. Sert PS latekslerin boyutları 100, 203, 320, 324, 382 ve 900nm'dir. Yumuşak PBA parçacığının ortalama çapı 100nm'dir. Floresans madde olarak piren kullanılmıştır ve PS zincirlerine polimerleşme reaksiyonu sırasında kimyasal olarak etiketlenmiştir.

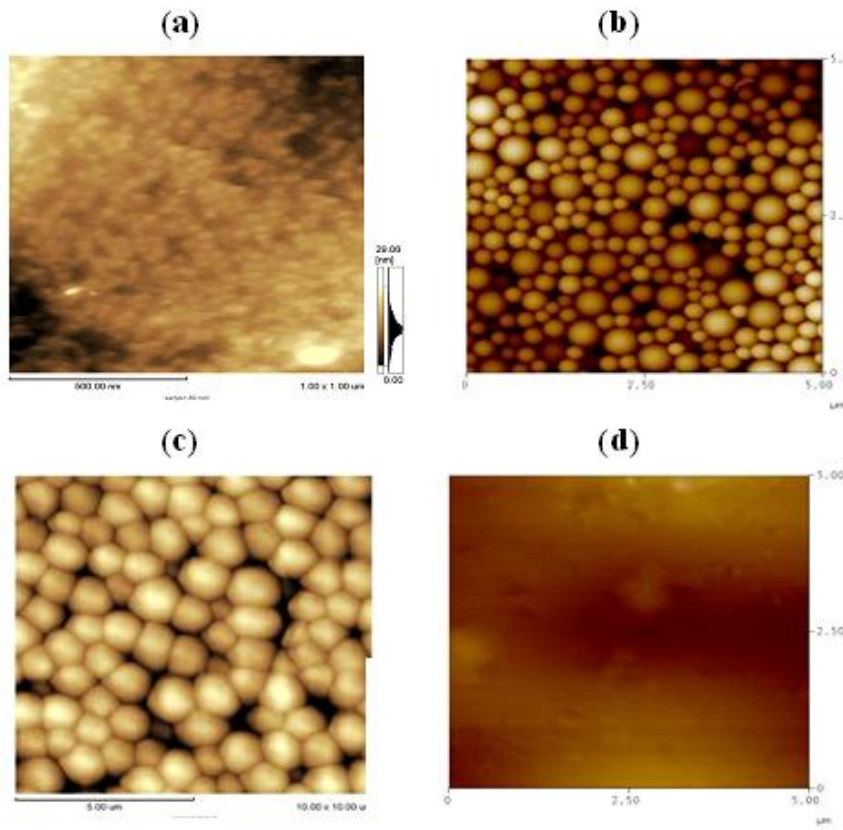
Çalışmalarımızda kullandığımız piren etiketli polistiren (P-PS) ve poli(n-bütül akrilat (PBA) lateksleri şekil 4.1 de gösterilmiştir. Sert lateks parçacıklarının boyutları ve boyut dağılımları (PDI) ışık saçılması ölçümlerine dayanan “Malven instrument NanoZS” aleti ile ölçülmüştür. PS zincirlerinin molekül ağırlıkları (M_w) ise GPC (gel permeation chromatography) ile belirlendi. PDI ve M_w/M_n değerleri diğer parametreler ile birlikte Çizelge 4.1 'de verilmiştir.



Şekil 4.1 : Piren etiketli Polistiren (P-PS) ve poli(n-bütül akrilat) (PBA).

Çizelge 4.1 : Bu çalışmada kullanılan lateklere ait özellikler.

Lateks	Çap(nm)	PDI	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	M _w /M _n	T _g (°C)
PS-1	100	0.005	68.0 x10 ³	193.1 x10 ³	2.8	105
PS-2	900	0.05	29.0x10 ³	85.0 x10 ³	2.9	105
PS-3	320	0.01	27.2x10 ³	86.1 x10 ³	3.2	105
PS-4	324			332 x10 ³		
PS-5	382		20.6 x10 ³	90 x10 ³	4.38	105
PS-6	203		23.09 x10 ³	85.0 x10 ³	3.68	105
PBA	97	0.03	-	-	-	- 41



Şekil 4.2 : Bu çalışmada kullanılan lateks parçacıklarının AFM görüntüleri; **a)** nano boyutlu PS-1(100nm), **b)** KPS-3(320nm), **c)** BPS-2(900nm) ve **d)** PBA lateks filmleri. (Görüntüler tavlama işleminden önce oda sıcaklığında çekildi).

4.2 Polistiren (PS) ve poli(n-butil akrilat) (PBA) Latekslerinin Hazırlanması

4.2.1 Farklı boyutlu PS lateksler

Floresan polistiren (PS) lateksleri yüzey aktif madde içermeyen emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile elde edildi. Polimerizasyon işlemi; karıştırıcı, yoğunlaştırıcı ve azot girişi ile takviye edilmiş 200 mL(900nm PS) ve 50mL(203

,320 ,324 ,382nm PS)'lik termostatlı (yuvarlık tabanlı, dört boyunlu) cam reaktörde gerçekleştirildi. Stiren monomeri (%99 saf, Janssen) ilk önce kaynamış ve saflaştırılmış (deionized water) su içeren reaktörün içine konuldu. Bu karışıma, önceden bir miktar stiren içerisinde çözünmüş olan, floresan monomer 1-pirenilmetil metakrilat (1-pyrenylmethyl methacrylate) (PolyFluor™ 394, Polyscience Inc.) eklendi. Suda çözünen radikal başlatıcı potasyum persülfat (KPS) su içerisinde çözdürülüp polimerleşme sıcaklığı 70 °C'de sabitlendiğinde reaktörün içine eklendi. Karıştırıcı hızı 400 rpm olarak ayarlandı. Latekslerin sentezi için örnek reçete şu şekilde özetlenebilir: 50 mL su, 3 g sitiren, 0.1 g KPS (2mL su içerisinde çözdürülmüş) ve 0.014 g floresan monomer (1g stiren içerisinde çözdürülmüş). Polimerleşme işlemi, ortamdaki tüm stiren monomerlerinin reaksiyona katılmasını sağlamak için, 18 saat boyunca nitrojen eşliğinde gerçekleştirildi. (Ayrıca polimerleşme işlemi boyunca lateksler ısıtıldığı için, ortamda reaksiyona girmemiş olan stiren monomerleri buharlaşır). Polimerleşme işlemi bittikten sonra da, ortamda reaksiyona girmemiş monomer vb maddeleri uzaklaştırmak için, lateks parçacıklar ardışık santrifüj işlemine tabi tutuldu. Hazırlanan piren (P) etiketli PS latekslerin boyutu, ışığın saçılması esasına dayanan, Malven Instrument NanoZS ile yapılan ölçümler sonucu 320nm, 324nm, 203nm ve 382nm olarak belirlendi. PS zincirlerinin molekül ağırlığı GPC (gel permeation chromatography) ile ölçüldü ve sırasıyla $M_w=0,86 \times 10^5$, $M_w=3,32 \times 10^5$, $M_w=0,85 \times 10^5$ ve $M_w=0,90 \times 10^5$ g/mol olarak bulundu. Elde edilen PS latekslerinin camsı geçiş sıcaklığı $T_g=105$ °C'dir ve sert latekslerdir. Kullandığımız latekslerin özellikleri çizelge 4.1'de verilmiştir.

4.2.2 PBA latekslerin hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan yumuşak lateks poli(n-bütül akrilat) (PBA) lateksinden oluşmaktadır. Bu lateksler yüzey aktif madde içeren emülsiyon polimerleşme (semicontinuous) işlemi ile hazırlandı. n-bütül akrilat (BA) ve akrilik asit (AA) monomerleri (Merck) süzme yöntemi ile arıtıldı. Yüzey aktif madde sodyum dodecyl sülfat (SDS) (%99 saf, Merck) ve amonyum persülfat ((NH₄)₂S₂O₈) (%99 saf, Merck) şişeden doğrudan kullanıldı. Polimerleşme işleminde saf su kullanıldı. Lateks sentezi çift duvarlı 1.5 litrelik cam reaktörde azot eşliğinde gerçekleştirildi. Reaksiyon sıcaklığı 3 saat boyunca 75°C, daha sonra 2 saat boyunca 82°C olarak ayarlandı. Elde edilen PBA lateksi, ağırlıkça %99 BA ve küçük bir yüzdesi de (%1) AA'dan oluşmaktadır. Elde edilen PBA yumuşak lateksleri oldukça monodispers ve

hepsi hemen hemen aynı ortalama çap değerine sahiptir ve am geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının altındadır. Ayrıca, kullanılan akrilit asidin büyük kısmı paacığın kabuğunda yerleşmiştir. PBA lateksine ait özellikler izelge 4.1’de verilmiştir.

4.3 TiO₂ ve Al₂O₃ çözeltileri

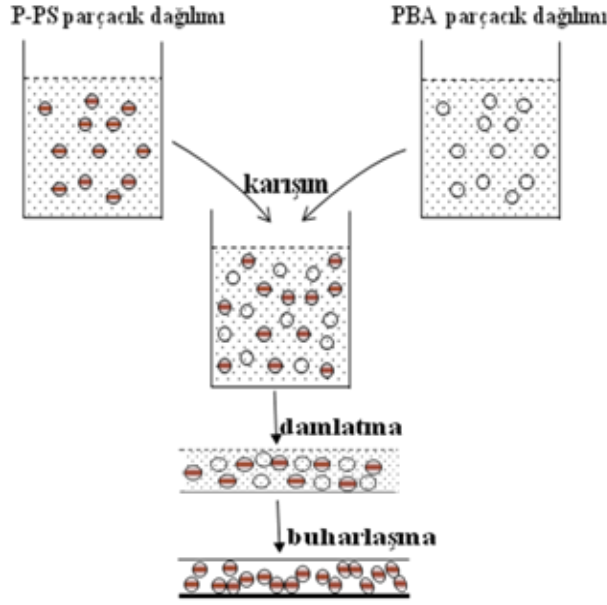
TiO₂ özeltisi hazırlamak için; 15 ml etil alkol içine 1.2 ml Ti IV bütoksit(butoxid) çok yavaş şekilde magnetik karıştırıcıda karıştırarak ilave edilir. Katalizör olarak birkaç damla asetik asit ilave edilerek 0.5 saat karıştırılır. Daha sonra 10 ml etil alkol ilave edilir ve 1 saat karıştırıldıktan sonra sol kaplanmaya hazır hale gelir.

Al₂O₃ özelsisi harırlanırken; 45cc saf su 70 °C ‘ye ısıtıldıktan sonra 2mlt alüminyum (IV) bütoksit yavaşça enjekte edildi ve 30dk karıştırıldı. Daha sonra karışım rengi açılıncaya kadar (yaklaşık 8mlt) asetik asit eklenerek 2 saat karıştırıldı.

4.4 Polimer-Polimer Kompozit Filmlerin Hazırlanması

4.4.1 PS/PBA lateks kompozit filmlerin hazırlanması

Birbiri ile uyumlu olmayan P-PS/PBA lateks karışımından oluşan filmlerin film oluşum davranışlarını çalışmak için, ağırlıkça %(10, 20, 30, 50, 60, 80 ve 100) değişen oranlarda P-PS içeren bir dizi sert/yumuşak (P-PS/PBA) lateks karışımı hazırlandı. Homojen dağılımı sağlamak için, bu karışımlar magnetik karıştırıcı ile 30 dak karıştırıldılar. Daha sonra bu karışımlardan, 2.5x0.8 cm² ebatlarında kesilen cam yüzeylere belli miktarlarda damlatıldı ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldılar. Bu adımlar Şekil 4.3’de şematik olarak gösterilmiştir. Filmlerin kalınlığını bulmak için, cam levhalar kaplamadan önce ve sonra tartıldı ve ortalama olarak 20 µm olarak bulundu. Film oluşum davranışını izlemek için, kuruma işleminden hemen sonra her bir film, PS’nin cam geçiş sıcaklığının üstünde, fırında 100-300°C aralığında değişen sıcaklıklarda 10’ar dakika tavlандılar. Her tavlama işleminden sonra filmler fırından alınarak oda sıcaklığına soğutuldular.



Şekil 4.3 : P-PS/PBA kompozit filmlerin hazırlanması.

4.4.2 Farklı boyutlu PS/PBA lateks kompozit filmlerin hazırlanması

Bu çalışmada amacımız sert/yumuşak lateks kompozit filmlerin film oluşum davranışına sert lateks boyutunun etkisini araştırmak olduğu için, sadece boyut etkisini anlayabilmemiz için parçacık boyutu dışında diğer deneysel parametrelerin, özellikle polimer molekül ağırlığının yaklaşık aynı olması gerekir. Bu amaçla, M_w değerleri yaklaşık aynı fakat boyutları farklı olan sert lateksler kullanarak, iki farklı film seti hazırlandı;

Set 1: KPS (küçük: 320nm) ve PBA (KPS/PBA)

Set 2: BPS (büyük: 900nm) ve PBA (BPS/PBA)

Parçacık türünden veya filmlerden bahsederken Çizelge 4.1'deki ve yukarıda parantez içerisindeki kısaltmaları kullanacağız. Sert/yumuşak kompozit filmler, sert KPS ve/veya BPS parçacıklarının yumuşak PBA lateksleri ile, aşağıda gösterilen oranlarda karıştırılması ile elde edildi; 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 30/70, 20/80 ve 10/90. Her bir set için (set 1 ve set 2), ayrı ayrı, bu oranlarda PS/PBA içeren yedi farklı karışım hazırlandı. Bu karışımlar, normalde PS ve PBA polimerleri biribiri ile karışmayan fazlar olduğu için, homojen bir dağılım elde etmek için 30 dak boyunca sürekli olarak karıştırıldılar. Daha sonra bu karışımlar, aynı ebatlarda kesilmiş ($2.5 \times 0.8 \text{ cm}^2$) cam levhalara döküldü ve laboratuvar ortamında kurumaya bırakıldılar (Şekil 4.2). Filmlerin kalınlığı, tartı yöntemiyler, ortalama olarak 20 μm bulundu.

Film oluşum davranışını izlemek için, set 1 ve set 2'deki filmler, kuruma işleminden hemen sonra, PS'nin cam geçiş sıcaklığının üstünde, fırında 100-250⁰C aralığında değişen sıcaklıklarda 10'ar dakika tavlандılar. Her tavlama işleminden sonra filmler fırından alınarak oda sıcaklığına soğutuldular.

4.5 Polimer-İnorganik Metal Oksit Filmlerin Hazırlanması

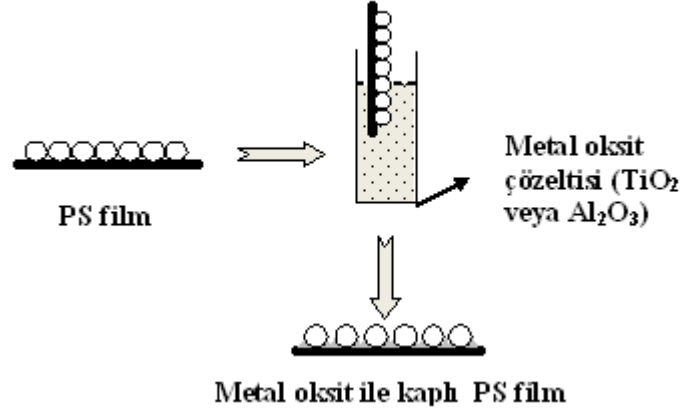
4.5.1 PS/TiO₂ kompozit filmlerin hazırlanması

Kompozit filmler hazırlanmadan önce PS parçacıklarından oluşan zltiden, 2.5 × 0.8 cm²'lik cam yüzey üzerine aynı sayıda damlatıldı ve oda sıcaklığında kurutularak aynı kalınlıkta toz halinde filmler hazırlandı. Daha sonra film içinde tuzaklanmış su moleküllerinin uçması için 100 ⁰C'de 20 dakika tavlandı. Bu filmlerin her biri, ayrı ayrı TiO₂ zltisine farklı sayılarda daldırıldı. Filmler her kaplamadan sonra 100 ⁰C'de kurutuldu. Kalınlık etkisi, TiO₂ içerik etkisi ve Molekül ağırlığı etkisinin incelendiği çalışmalarımız için 5 ve 20 μm kalınlıklı 320nm ve 324nm PS lateks film setleri 5, 8, 10, 12 ,13 ve 15 kat TiO₂ ile kaplanarak altı farklı film üretildi. Daha sonra bu rnekler PS'nin camsı geçiş sıcaklığının (105 ⁰C) zerinde 100 ⁰C ile 280 ⁰C arasındaki sıcaklıklarda 10'ar dakika ısıl işleme tabi tutuldu. Boyut etkisi çalışması için 203nm ve 382nm PS kullanılarak hazırlanan lateks filmler 1, 3, 5, 8, 10 ve 15 kat TiO₂ ile kaplanarak altı farklı film üretildi. Daha sonra bu rnekler PS'nin camsı geçiş sıcaklığının (105 ⁰C) zerinde 100 ⁰C ile 250 ⁰C arasındaki sıcaklıklarda onar dakika tavlandı. Tavlama süresince sıcaklık ± 2 ⁰C aralığında sabit tutuldu.

4.5.2 PS/Al₂O₃ kompozit filmlerin hazırlanması

Belli miktarlarda 203nm ve 382nm PS dağılımı 2.5x0.8 cm² ebatlarında cam levhalara damlatıldı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Bu şekilde 5 μm kalınlığında iki farklı boyutta PS film seti ve her set için altı farklı film hazırlandı. Kuruma işleminden sonra elde edilen toz halindeki bu filmler, Devotrans-Germe dip-coating aleti ile Al₂O₃ zltisine 107 mm/dak hızla daldırıldı. Her daldırma işleminden sonra filmler 100 ⁰C'de 10dk kurutuldu. Daha sonra ardışık daldırma işlemi gerçekleştirildi. Bu şekilde filmleri farklı sayılarda Al₂O₃ zltisine daldırarak, her set için 1, 3, 5, 8, 10 ve 15 Al₂O₃ tabakası ile kaplanmış 6 farklı film elde edildi. PS latekslerinin film oluşum davranışlarını izlemek için filmler, PS'nin cam geçiş

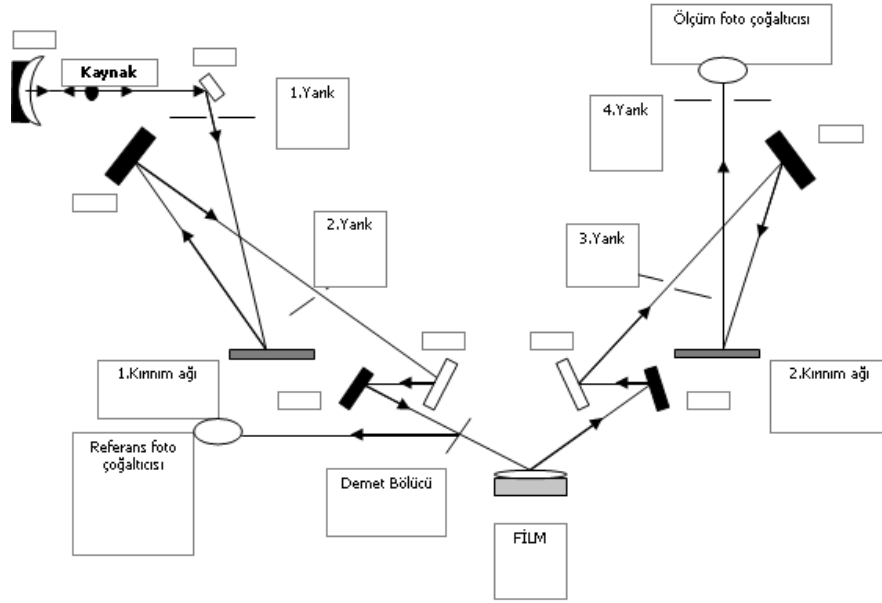
sıcaklığının üstünde, fırında 100-250 °C aralığında değişen sıcaklıklarda 10’ar dakika tavlандılar. Her tavlama işleminden sonra filmler fırından alınarak oda sıcaklığına soğutuldular. Film oluşumu tamamlandıktan sonra, gözenekli film elde etmek için, PS polimeri toluen çözücüsü içerisinde çözdürülerek ortamdan uzaklaştırıldı.



Şekil 4.4 : PS/TiO₂ ve PS/Al₂O₃ Filmlerin daldırma yöntemiyle hazırlanması.

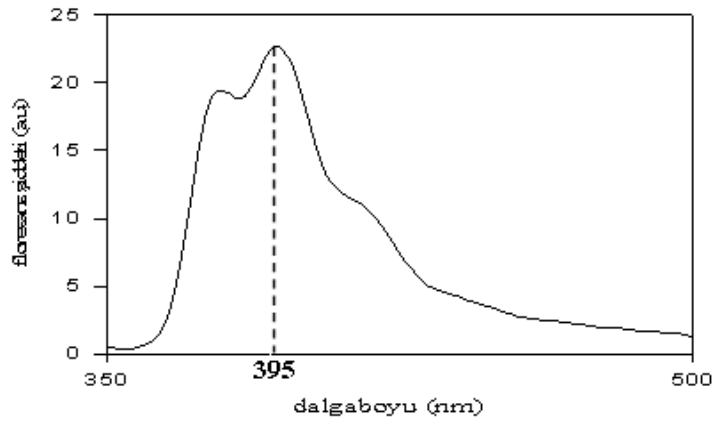
4.6 Kararlı Durum Floresans Teknik (SSF: Steady State Fluorescence)

Tüm floresans ölçümler LS-50 Perkin Elmer Spektrometresi kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 5.1 bu spektrometrenin optik düzeneğini göstermektedir. Bu spektrometrede ışık kaynağı olarak Xenon tüpü (K) kullanılmaktadır. (K) kaynağından çıkan ışık M1 küresel aynası yardımı ile M2 aynasına odaklanır,yansıyan ışık 1.yarıktan ince bir demet haline gelir. Monokromatör olarak kullanılan kırınım ağının (grating 1440) çalışma dalgaboyu aralığı 200-800 nm aralığında değişmektedir. Monokromatörden saçılan yarı yükseklik bant genişliği 1 nm’dir. M3 aynasına yansıyan ışığın 2.yarıktan şiddeti ayarlanır. Bir demet bölücü ile örneğin üzerine giden ışığın küçük bir kısmı,referans fotoçoğaltıcıya gönderilir. Kaynağı besleyen gerilim değişimleri ve lambadaki spektral dağılım yoğunluğunun farklı olması nedeniyle, örnekten alınan emisyon şiddetinin düzeltilmesi için bir referans kullanılmaktadır. Örnekten çıkan ışık M6 ve M7 aynalarından yansıdıktan sonra 3.yarıktan geçer ve burada şiddeti ayarlanır. 2. kırınım ağı alınan emisyon spektrumunun band aralığını belirlemek için kullanılır. Çalışma aralığı 200-900 nm arasında değişir. Emisyon spektrumunun belirlenmesi için kullanılan ölçüm fotoçoğaltıcısı bir analog-dijital dönüştürücü ile spektrum çıktılarının alındığı bilgisayara bağlıdır.



Şekil 4.5 : SSF Kararlı Durum Floresans spektrometresinin optik düzeneği.

Şekil 4.6’da ise 345 nm dalgaboylu uyarma ışığı ile uyarılan piren moleküllerine ait tipik bir floresans spektrumunu göstermektedir. Tüm floresans deneylerinde, 395nm’deki piren floresans şiddetindeki (I_p) değişim takip edildi.

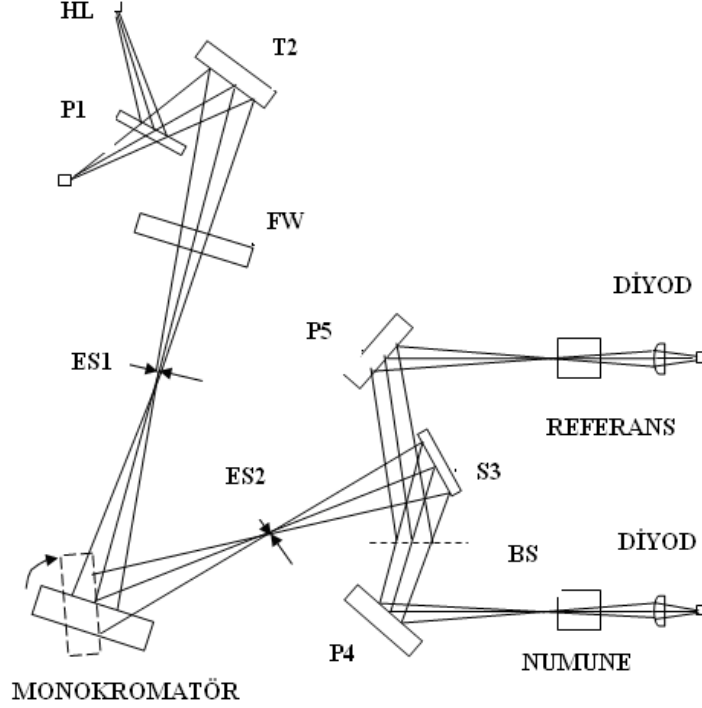


Şekil 4.6 : 345 nm dalgaboylu ışık ile uyarılmış bir Piren (P) molekülünün tipik floresans emisyon spektrumu emisyon spektrumu.

4.7 UV-Visible Spektrometresi

Lateks filmlerin optik geçirgenlik deneyleri Perkin-Elmer Lambda 2S UV-Visible spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 5.3’de aygıtın ölçüm bölmesi ve basitçe çalışma sistemi görülmektedir. Aygıtın ölçüm bölmesi içerisinde iki adet kuvars küvet yuvası bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesi referans diğeri ise örnek yuvasıdır. Işık kaynağından çıkan 1 cm yüksekliğinde ve 1 mm genişliğindeki I_0

şiddetli ışık demeti örnek ve referans üzerinden geçerek diğer taraftaki fotodiyodlara ulaşır. Numune üzerinden geçen ışık şiddeti I_r zamanın yada dalga boyunun fonksiyonu olarak takip edilebilir ve sonuçlar eşzamanlı olarak UV spektrometreye bağlı bilgisayara aktarılır. UV spektrometresinin çalışma aralığı 190–1100 nm’dir.



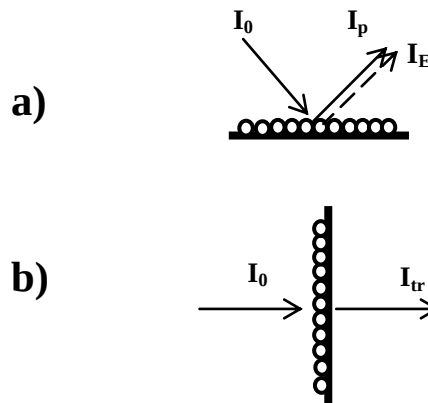
Şekil 4.7 : Variant Carry-100 UV-Visible (UVV) Spektrofotometresinin optik düzeneği.

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

üzerine yansıtır geri kalan %50'si ise P4 düzlemsel aynasına ulaşır. P4 aynası ışık demetini örnek küveti üzerine odaklar ve daha sonra ışık demeti basit bir konveks lens yardımıyla örnek fotodiyod dedektörü üzerine odaklanır. P5 aynası ışık demetini referans küveti üzerine odaklar ve daha sonra ışık demeti basit bir konveks lens yardımıyla referans fotodiyod dedektörü üzerine odaklanır. Ölçümü yapılacak malzeme veya karışım birden fazla bileşen içerebilir. Ölçüm esnasında belirli bileşenlere ait bilgiler alınmak istendiğinde referans bölmesine ölçümde etkisinin gözlenmesi istenmeyen malzeme yada karışım konarak taban düzeltmesi (back correction) yapılmalıdır. Deneylerde lateks filmler ince camların yüzeyine kaplandığından, ışık yalnız filmde değil, camdan da etkilenir. Bu da film içerisinde meydana gelen değişim ile birlikte camın etkisinin de gözlenmesi anlamına gelir. Bu hatayı yok etmek için, ölçümlerden önce, çalışılan dalga boyu aralığı için aygıtta taban düzeltmesi yapıldı (yani boş cam üzerinden geçerek fotodiyoda ulaşan ışık şiddetini $I_0 = 1$ olarak alındı) ve referans olarak boş cam kullanılarak camın ölçümler üzerindeki etkisi kaldırıldı.

4.8 SSF Floresans ve UVV Ölçümleri

Tavlamadan sonra her örnek, floresans ölçümleri için Perkin–Elmer Model LS-50 floresans spektrometresinin katı yüzey aksesuarı içine yerleştirildi. Piren (P) 345 nm’de uyarıldı, monomer ve eksimer floresans emisyon spektrumları 350-500 nm arasında saptandı. Her ölçüm oda sıcaklığında ön yüzey pozisyonunda gerçekleştirildi. Bütün SSF ölçümleri süresince yarı genişliği 8 nm dalgaboyu çözünürlüğü verecek şekilde ayarlandı. Numunelerin pozisyonu, gelen ışık (I_0), piren (I_P) ve eksimer (I_E) emisyon şiddetleri Şekil 4.8a’da gösterilmiştir.



Şekil 4.8 : Numunelerin pozisyonu ve (a) Gelen Işık (I_0), monomer (I_P) ve eksimer (I_E) emisyon şiddetleri, (b) Geçen ışık şiddeti (I_{tr}).

Foton geçirgenlik deneyleri Variant Carry-100 UV-Visible (UVV) spektrometresi kullanılarak gerçekleştirildi. Filmlerin geçirgenliği, PS/PBA kompozit filmleri için 500 nm’de, PS/TiO₂ ve PS/Al₂O₃ filmleri için 550nm’de takip edildi. Tüm ölçümlerde referans olarak bir cam levha kullanıldı ve ölçümler her tavlama işleminden sonra oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Filmin pozisyonu ve geçen ışık şiddeti (I_{tr}) şekil 4.8b’de gösterilmiştir.

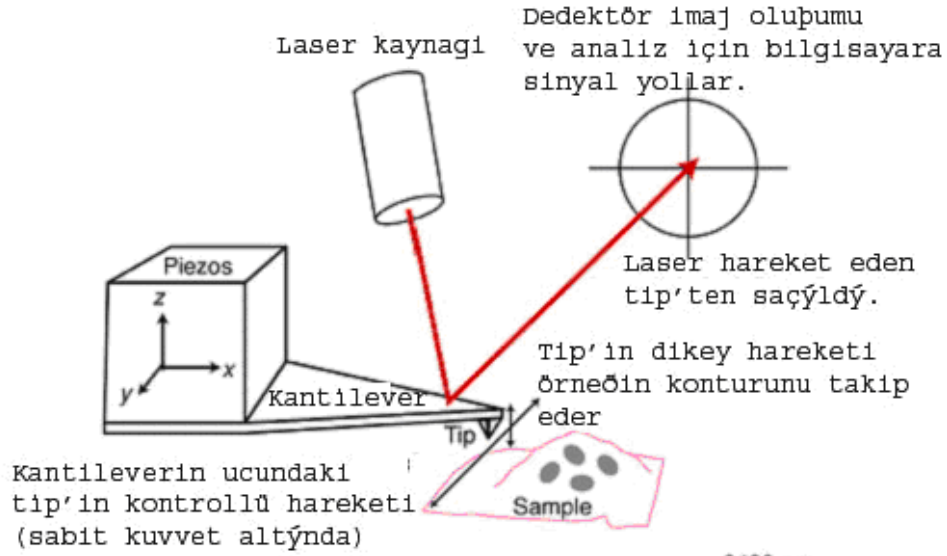
4.9 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM: Atomic Force Microscopy)

Bu çalışmada kullandığımız filmlerin fiziksel değişimlerini incelemek için, İTÜ Fizik Mühendisliği içinde bulunan İnce Film Fiziği laboratuvarındaki SPM-J500-J3 Shimadzu marka AFM (atomik kuvvet mikroskobu) kullandık. Şekil 5.4 tipik bir AFM düzeneğini göstermektedir. Taramalı tünel mikroskobu STM (Scanning Tunneling Microscope) ve AFM (atomik kuvvet mikroskobu) yüzey üstünde veya içerisindeki atomların görüntülenmesini sağlar. STM ve AFM’de kullanılan ilkelerin çeşitlemesi ile yüzey görüntüleme işlemini gerçekleştiren sistemler çoğunlukla Taramalı elektron mikroskobu SPM (Scanning Probe Microscope) olarak adlandırılır.

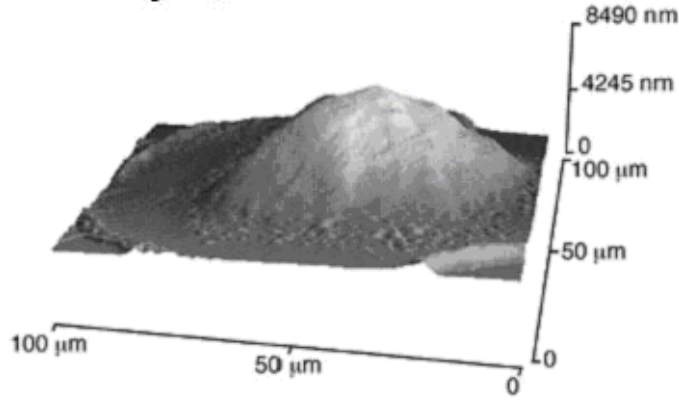
AFM, seramik veya yarı iletken bir ucun yüzeyi taraması fonograf iğnesinin bir plağı taramasına benzer olarak ilkesine dayanarak çalışır. Bu uç, kantilever şekilli bir kol üzerinde yer alır. Ucun yüzey tarafından itilip çekilmesi, kantilever kolu saptırır. Sapmanın boyutu kantileverin en ucundan eğik bir açıyla yansımakta olan bir lazer tarafından okunur. Sapmanın miktarı, kantileverin ucundan eğik bir açıda yansıyan lazer tarafından tespit edilir. Lazerin sapması, ucun yüzey üzerindeki yerinin grafiğini, yüzeyin topografisini oluşturan yükselti ve alçaltıların analizini (şekil 4.9) verir. AFM, ucun yüzeye tam teması (contact mode) veya yüzey boyunca küçük vuruşlar gerçekleştirmesi (tapping mode) ile çalışabilir.

AFM, elektronik, telekomünikasyon, biyolojik, kimyasal, otomotiv, uzay, ve enerji endüstrilerini etkileyen geniş bir yelpazedeki teknolojide, işlem çözümlemelerinde ve malzeme problemlerinde kullanılmaktadır. İncelenen malzemelere ince ve kalın film kaplamaları, seramikler, kompozitler, camlar, sentetik ve biyolojik zarlar, metaller, polimerler ve yarı iletkenler dahildir. Abrasyon, yapışma, temizleme, korozyon, kazıma, sürtünme, kaplama ve parlatma çalışmalarında kullanılmaktadır. AFM’nin ortaya çıkışından, AFM ile ilgili yayınların sayısı hızla artmaktadır.

a



b



Şekil 4.9 : Atomik Kuvvet Mikroskobu Çalışma Prensibi.

4.10 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM: Scanning Electron Microscope)

Temel olarak Taramalı elektron mikroskobu, Tungsten, Lantan hekza borit katottan veya alan emisyonlu (FEG: field emission gun)'den ortaya çıkan elektronların kullanımı incelenecek malzeme yüzeyine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşmelerden yararlanılması esasına dayanır. SEM'ler genel olarak bu elektron enerjisi 200-300 eV dan 100 keV a kadar değişebilir. Bu amaçla, yoğunlaştırıcı elektromanyetik merceklerle (condenser lense) toplanan, objektif merceklerle odaklanan elektron demeti, yine elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini (scanning) gerçekleştirir. Bir taramalı elektron mikroskopunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır.

Bunlardan ilki, gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışma sonucu (yani, örnek yüzeyindeki atomlardaki elektronlara enerjilerini transfer ederek) ortaya çıkan ikincil elektronlardır (secondary electrons). Bu elektronlar örnek yüzeyinin yaklaşık 10 nm'lik bir derinliğinden ortaya çıkarlar ve bunların tipik enerjileri en fazla 50 eV civarındadır. İkincil elektronlar fotoçoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp, örneğin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir.

Elektron demeti ile incelenen örnek yüzeyindeki malzeme arasındaki etkileşimde ortaya çıkan diğer bir elektron grubu ise geri saçılma elektronları (backscattered electrons) adı verilen elektronlardır (bu elektronlar, yüzeye gelen elektron demeti ile yaklaşık 1800 açı yapacak biçimde saçılırlar). Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgelerinden (yaklaşık 300 nm'ye kadar) gelen daha yüksek enerjili elektronlardır. Bu enerjideki elektronlar bir fotoçoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, genellikle quadrant foto dedektörlerle (yani katıhal dedektörleri) yardımıyla tespit edilir. Bilindiği üzere bu tür dedektörler üzerine gelen elektronların indüklediği elektrik akımının şiddetine göre çıkış sinyali verirler (kısaca hatırlatmak gerekirse, incelenecek örnekteki yüksek atom numarasına sahip bir atomdan saçılan elektronun enerjisi küçük atom numaralı bir atomdan saçılana göre daha yüksektir). Sonuç olarak ikincil elektronlar incelenen örneğin kompozisyonu hakkında bilgi verir.

Gelen elektron demetinin incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu diğer bir etkileşim ise (yaklaşık 1000 nm derinlik civarında), karakteristik X ışınlarının çıktığı durumdur (enerjileri keV mertebesinde). Buna göre örneğe çarpan elektron, örnekteki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olunca, enerji dengelenmesi gereği bir üst yörüngedeki elektron bu seviyeye geçer ve geçerken de ortama bir X ışını yayar ve buna da karakteristik X ışını adı verilir. Bu X ışını mesela 10 mm² çapındaki bir Si (Li) dedektörle algılanır, ortaya çıkan sinyal yükselticiye, oradan çok kanallı analizöre ve daha sonra da SEM sistemin bilgisayarına gönderilir. Sonuçta ortaya çıkan karakteristik X ışını (ki bu ışının enerjisi her atoma özeldir), SEM'de incelenen malzemenin element bakımından muhtevasının nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olur.

5. VERİLER VE TARTIŞMA

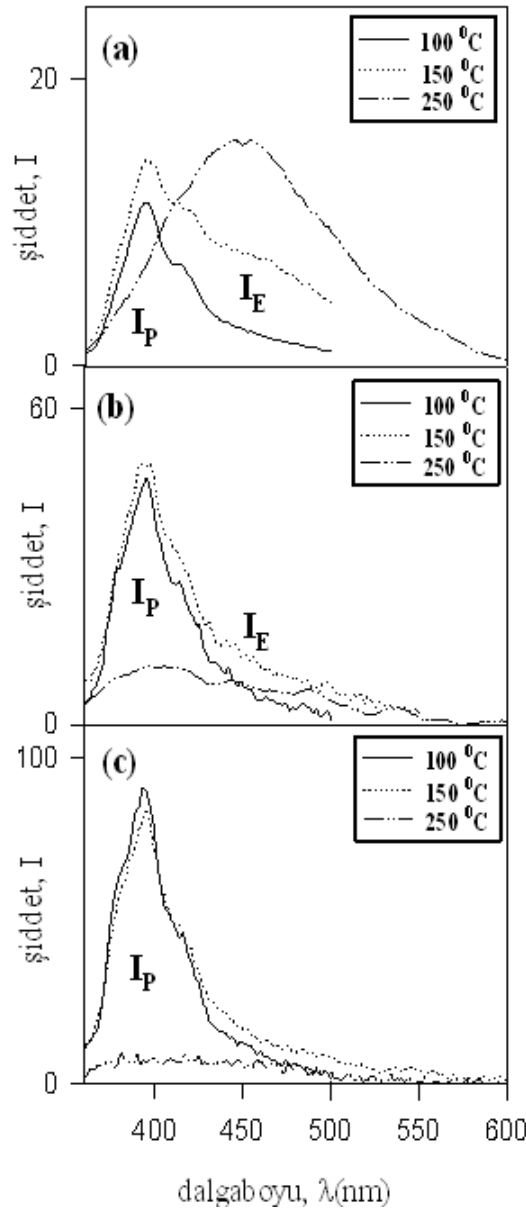
5.1 Polimer – Polimer Kompozitlerinin Film Oluşum Davranışları

5.1.1 (P-PS) / (PBA) lateks karışımlarında lateks kesrinin film oluşum davranışlarına etkisi

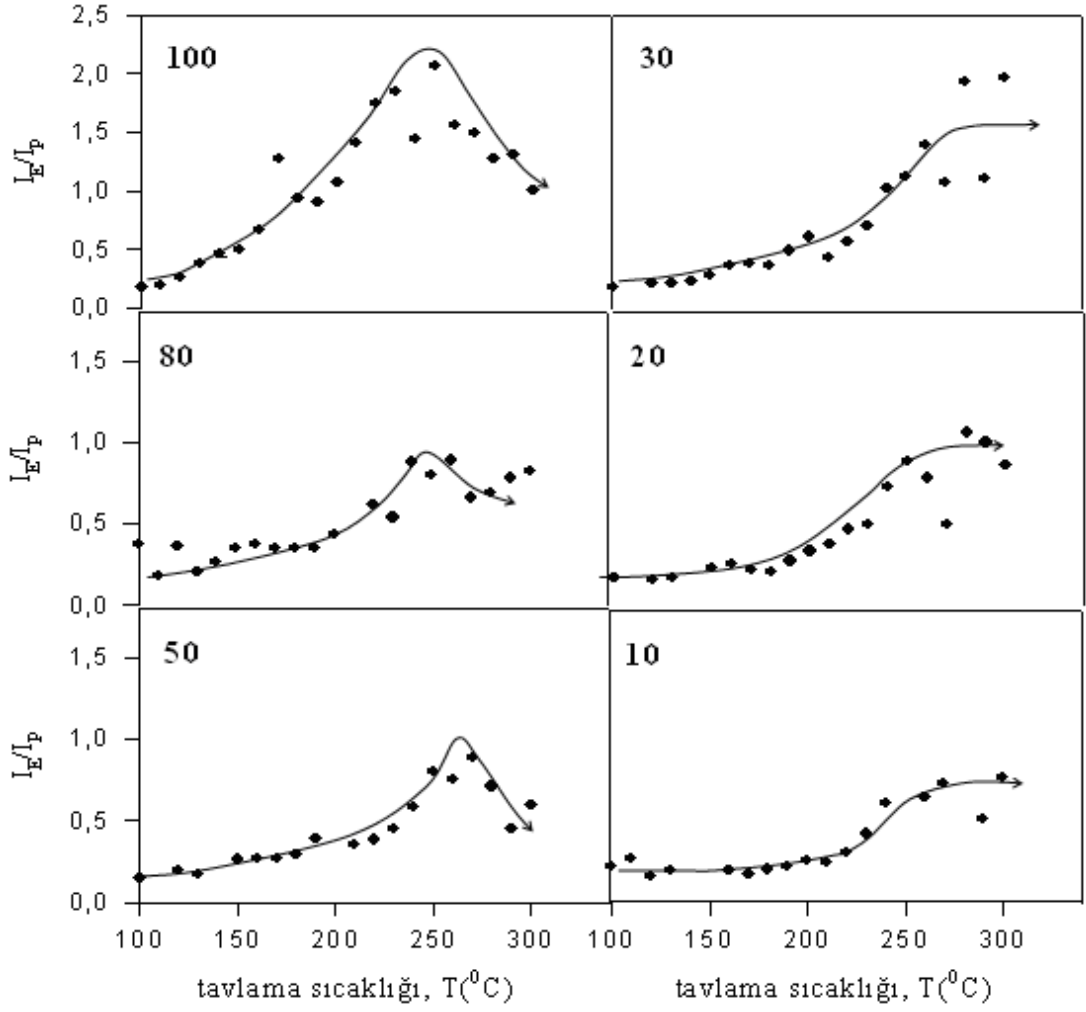
Bu çalışmada sert lateks olarak, cam geçiş sıcaklığı $T_g=105\text{ }^{\circ}\text{C}$ olan ve piren etiketli polistiren (P-PS) lateksi, yumuşak lateks olarak cam geçiş sıcaklığı $T_g=-41$ olan poly(n-bütül akrilat) (PBA) lateksi kullanılmıştır. Bölüm 4.1'deki Çizelge 4.1'den de görüldüğü gibi her iki parçacığın ortalama çapları 100nm'dir. Floresans madde olarak piren kullanılmıştır ve PS zincirlerine polimerleşme reaksiyonu sırasında kimyasal olarak etiketlenmiştir. Bölüm 4.4.1'de anlatıldığı şekilde, ağırlıkça farklı oranlarda P-PS/PBA lateks kompozisyonu içeren sekiz farklı film hazırlandı ve PS'nin cam geçiş sıcaklığının üstünde çeşitli sıcaklıklarda 10 dakika tavlандılar. Film oluşum adımlarını izlemek için, her tavlama adımından sonra pirenin monomer (I_p) ve eksimer (I_E) şiddetleri ölçüldü (Şekil 4.4a). Filmlerin tavlama ile saydamlığındaki değişim ise foton geçirgenlik şiddeti (I_t) ölçülerek takip edildi (Şekil 4.4b). Filmlerin morfolojilerindeki değişim AFM ile gözlemlendi. Bu çalışmaya ait deneysel veriler aşağıda verilmiştir.

%100, %50 ve %30 P-PS içeren kompozit filmler için çeşitli tavlama sıcaklıklarına ait monomer (I_p) ve eksimer (I_E) emisyon spektrumları, sırasıyla Şekil 5.1a, b ve c'de verilmiştir. Bu şekillerden, saf P-PS (%100) ve %50 P-PS içeren filmler için tavlama sıcaklığının artması ile I_E eksimer şiddetinin arttığı, I_p monomer şiddetinin ise azaldığı görülmektedir. Bu, film oluşumunun ilk adımı boyunca tavlama ile eksimer oluştuğunu gösteriyor. Saf P-PS filmi için $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tümüyle eksimer oluştuğu halde %50 P-PS içeren filmde eksimer emisyonunun yanısıra monomer emisyonu da görülmektedir. Buna karşın, %30 P-PS içeren film için sadece I_p monomer emisyonu görülmektedir. Çeşitli oranlarda P-PS içeren filmler için I_E/I_p oranlarının tavlama sıcaklığı ile değişimi Şekil 5.2'de çizdirilmiştir. Bu şekillerde, tüm filmler için I_E/I_p oranları tavlama sıcaklığının artması ile artmaktadır. %100, 80 ve 50 P-PS içeren

filmler için kaynaşma sıcaklığı (T_h) olarak adlandırılan belli bir sıcaklıkta I_E/I_P maksimum olmaktadır, daha sonra tavlama sıcaklığının artması ile azalmaktadır. %50'den daha az P-PS içeren filmler için bu davranış gözlenmemektedir. %50'nin üstünde P-PS içeren filmlerde, tavlama ile I_E/I_P oranındaki artış ve azalma boşluk kapama (void closure) ve interdifüzyon (interdiffusion) işlemleri ile açıklanabilir [89-91]. Ancak %30, 20 ve 10 PS içeren filmlerde, bu davranış gözlenmemektedir, yani film oluşum işlemi gerçekleşmemektedir. Bu filmlerde, tavlama ile şiddette görülen artış, P-PS latekslerinin sadece boşluk kapama işlemi yaptıklarını interdifüzyon işlemini gerçekleştirmediklerini göstermektedir.

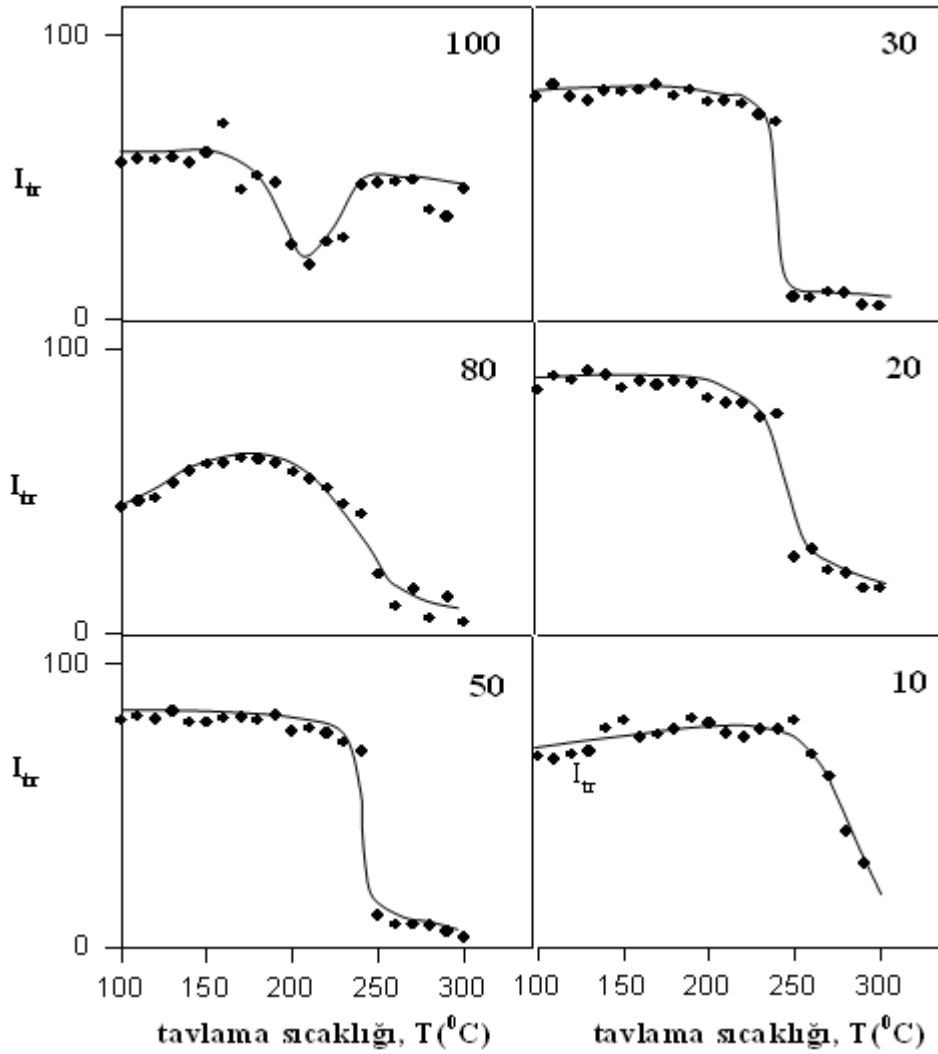


Şekil 5.1 : Çeşitli sıcaklıklarda tavllanmış; (a) %100, (b) %50 ve (c) %30 P-PS içeren kompozit filmlere ait emisyon spektrumları.



Şekil 5.2 : Ağırlıkça %100, 80, 50, 30, 20 ve 10 P-PS içeren kompozit filmlere ait I_E/I_P oranının tavlama sıcaklığı ile değişimi. Eğrilerin üzerindeki sayılar kompozit filmlerdeki ağırlıkça % P-PS oranını göstermektedir. T_h kaynaşma sıcaklığını göstermektedir.

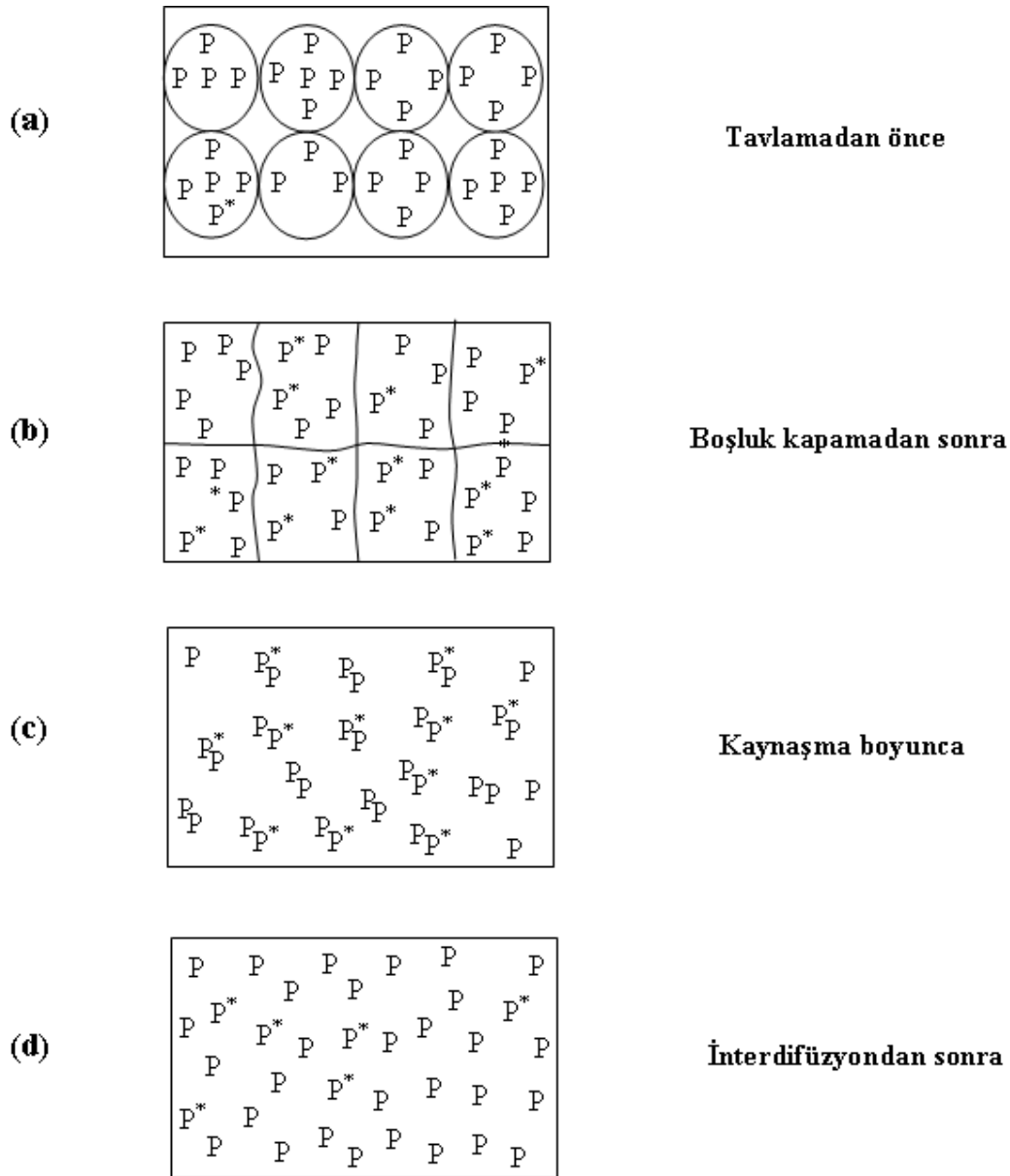
Kompozit filmlerin geçirgenlik (I_{tr}) değerlerinin tavlama sıcaklığı ile değişimi Şekil 5.3'te verilmiştir. Tavlama işlemi ile birlikte saf PS filmde I_{tr} değeri önce azalır minimum olduktan sonra tekrar artmaktadır. I_{tr} 'deki bu mininuma karşılık gelen sıcaklık boşluk kapama sıcaklığı T_v olarak adlandırılabilir. %80, 50, 30, 20 ve 10 P-PS içeren kompozit filmler için I_{tr} belli bir sıcaklığa kadar değişmemekte daha sonra ani bir düşüş göstermektedir. Tüm I_E/I_P oranlarında, kaynaşma işleminin gerçekleştiği T_h noktasına kadar olan artış boşluk kapama işlemini temsil eder [89-91]. T_h üstünde I_E/I_P 'deki azalma ise polimer zincirleri arasında interdifüzyon işlemleri ile açıklanabilir.



Şekil 5.3 : Ağırlıkça %100, 80, 50, 30,20 ve 10 P-PS içeren kompozit filmler için geçen ışık şiddetinin (I_{tr}) tavlama sıcaklığı (T) ile değişimi. T_v boşluk kapama sıcaklığıdır.

I_E/I_P 'nin davranışı şematik olarak (Şekil 5.4) şu şekilde açıklanabilir [91]. Şekil 5.4a'da, film oluşumunun başlangıcında, kuruma işleminden sonra oluşan toz filmler çok sayıda boşluklar içermektedir ve bu aşamada piren monomerleri floresans (I_P) salmaktadırlar. Şekil 5.4b, tavlama işleminden dolayı parçacıklar arasındaki boşlukların kaybolduğu ve pirenlerin birbirlerine çok yaklaşması yüzünden bir miktar eksimer emisyonunun (I_E) başladığı bir filmi temsil etmektedir. Boşluklar dolar dolmaz, kaynaşma işlemi başlar ve pirenlerin çoğu çiftler şeklinde sadece eksimer emisyonu salar (Şekil 5.4c). Bu aşamada I_E/I_P maksimum değerine ulaşır. Daha sonra tavlama işleminin devam etmesiyle, interdifüzyon işlemi gerçekleşir ve pirenler film boyunca baştan başa karışmış olurlar. Böylece sadece monomer (piren) floresansı salarlar ve I_E/I_P oranı azalma gösterir.

Bunun yanısıra, saf P-PS filmi (%100 P-PS) için I_{tr} şiddetindeki değişimi şu şekilde açıklayabiliriz: Boşluk kapa işleminin sonunda, yani parçacık-parçacık arayüzeyleri kaybolmadan önce gelen ışığın çoğu bu arayüzeylerden saçılır ve bu saçılmadan dolayı I_{tr} minimum olur. Daha sonra, interdifüzyon aşaması boyunca, parçacık-parçacık arayüzeyleri kaynaşarak yok olur. Bu, filmin saydamlaşmasına neden olur böylece I_{tr} yüksek tavlama sıcaklıklarında tekrar artar. Diğer taraftan, %80 ve altında P-PS içeren filmlerde I_{tr} belli bir sıcaklığa kadar değişmeyip daha sonra büyük bir azalma göstermektedir. Ayrıca, bu filmlerin I_{tr} değerleri saf P-PS (PBA içermeyen) filme kıyasla daha yüksektir. Gerçekte, P-PS parçacıklarının boyutu (100 nm) görünür ışığın dalgaboyundan daha düşük olduğu için, ışığı saçarlar. Burada ışık büyük ölçüde film içerisindeki boşluklardan (polimer-hava arayüzeylerinden) ve polimer-polimer arayüzeylerinden saçılır. P-PS/PBA kompozit filmlerde, PBA polimeri düşük T_g değerinden dolayı herhangi bir termal işlem görmeden oda sıcaklığında kaynaşır (Şekil 5.4d) ve P-PS parçacıklarını kaplayarak aralarındaki boşlukları doldururlar. Bu yüzden, ışığın büyük kısmı saçılmadan filminden geçer ve saf P-PS filminden daha yüksek I_{tr} değerleri verir. Belli bir sıcaklığın üstünde, P-PS parçacıkları bozunur ve kaynaşmaya başlar. PS ve PBA gerçekte karışmayan(uyumlu olmayan) polimerler olduğundan, bu adımda PS ve PBA faz ayrışmasına uğrarlar, ayrık domainler oluştururlar. Bu ise düşük I_{tr} değerlerine dolayısıyla saydam olmayan bir ortama işaret eder. Her iki polimer sisteminin kırılma indisleri bir miktar farklı olmasına karşın (0.12'lik bir fark) [120], düşük I_{tr} değerlerinin ışığı büyük ölçüde saçabilen bu ayrık domainlerle [121] ilişkili olduğu anlaşılmaktadır.



P ; monomer (piren)

P_P^* ; eksimer

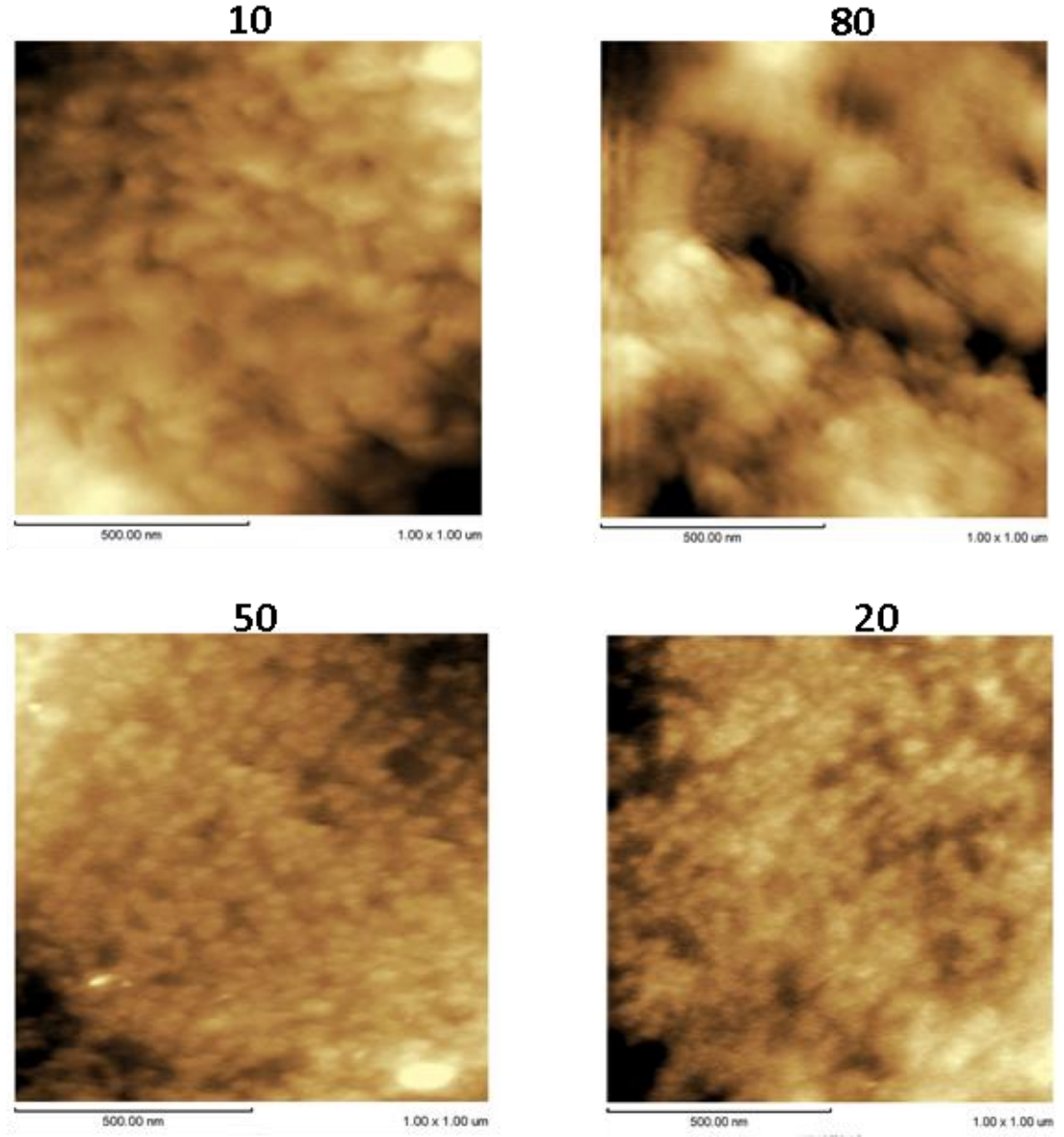
P^* ; uyarılmış piren

P_P ; dimer

Şekil 5.4 : P-PS parçacıklarından film oluşumunun şematik temsili; (a)- tavlamaadan önce, (b)- boşluk içermeyen film, (c)- parçacık-parçacık arayüzeyi içermeyen film, (d)- interdifüzyon işleminin tamamlandığı film.

Bu bulguları desteklemek amacıyla, kompozit filmlerin çeşitli P-PS oranları için, farklı tavlama sıcaklıklarında AFM görüntüleri alındı. Şekil 5.5, 5.6 ve 5.7 sırasıyla

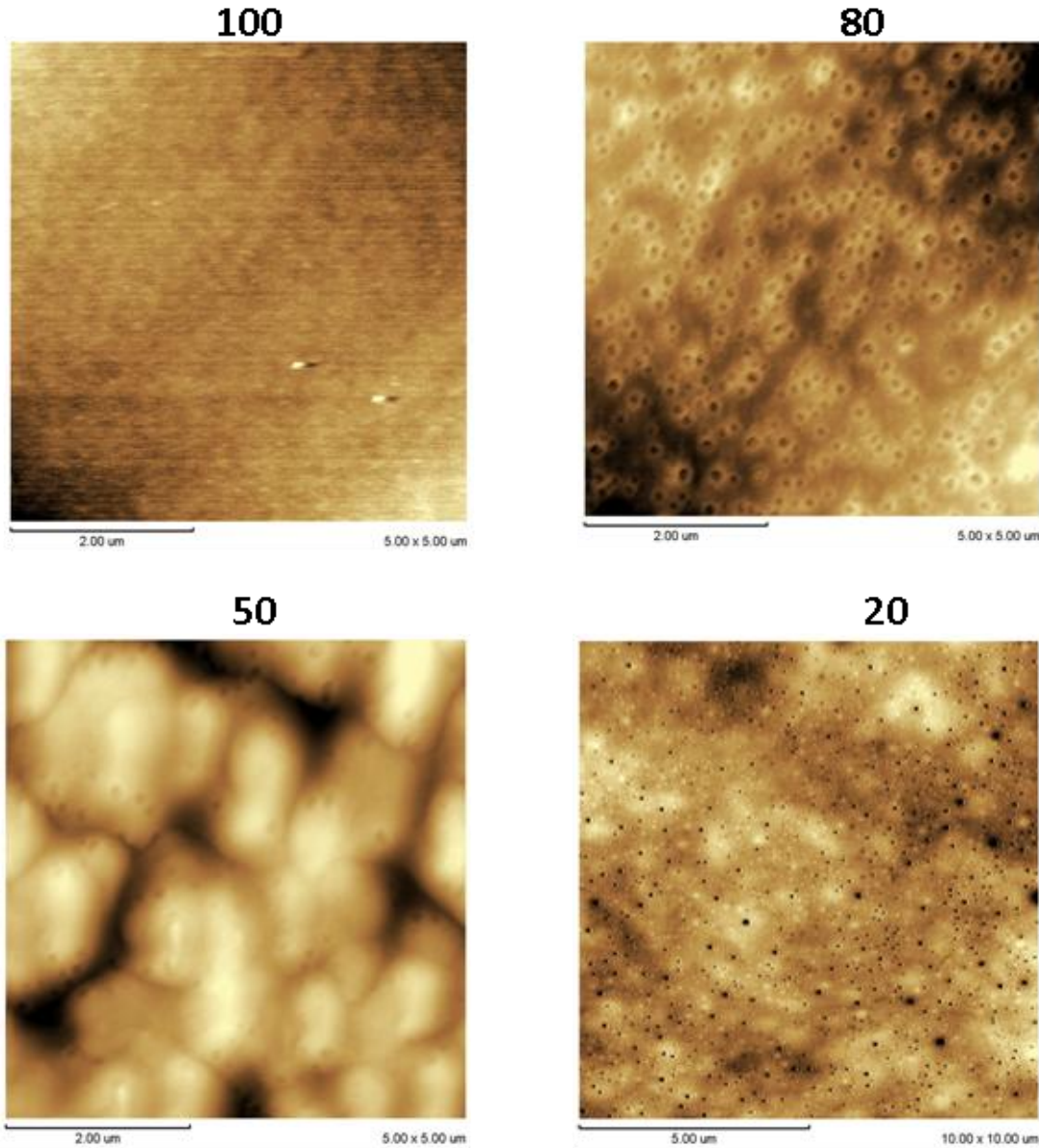
100, 170 ve 250⁰C’de tavllanmış, ağırlıkça %100, 80, 50 ve 20 P-PS içeren kompozit filmlere ait AFM resimlerini göstermektedir. 100⁰C’de tavlanan filmlerde (Şekil 5.5), P-PS parçacıklarında bir bozunma gözlenmemektedir.



Şekil 5.5 : 100 ⁰C’de tavllanmış % 100, 80, 50 and 20 P-PS içeren filmlere ait AFM görüntüleri.

%100 ve 80 P-PS içeren filmlerde, sert P-PS parçacıkları kümelenme eğilimi göstermektedirler. %50 ve 20 P-PS içerikli filmlerde, nano P-PS parçacıklarının yumuşak PBA matrisi içerisinde iyi şekilde dağıldıkları görülmektedir. Bu resimlerden, PBA’nın eklenmesiyle birlikte film içerisindeki boşlukların azaldığı, parçacıkların daha düzgün şekilde paketlenildiği anlaşılmaktadır. Bundan dolayı, saf nano P-PS (PBA içermeyen) film ile kıyaslandığında, PBA içeren filmlerin I_{tr}

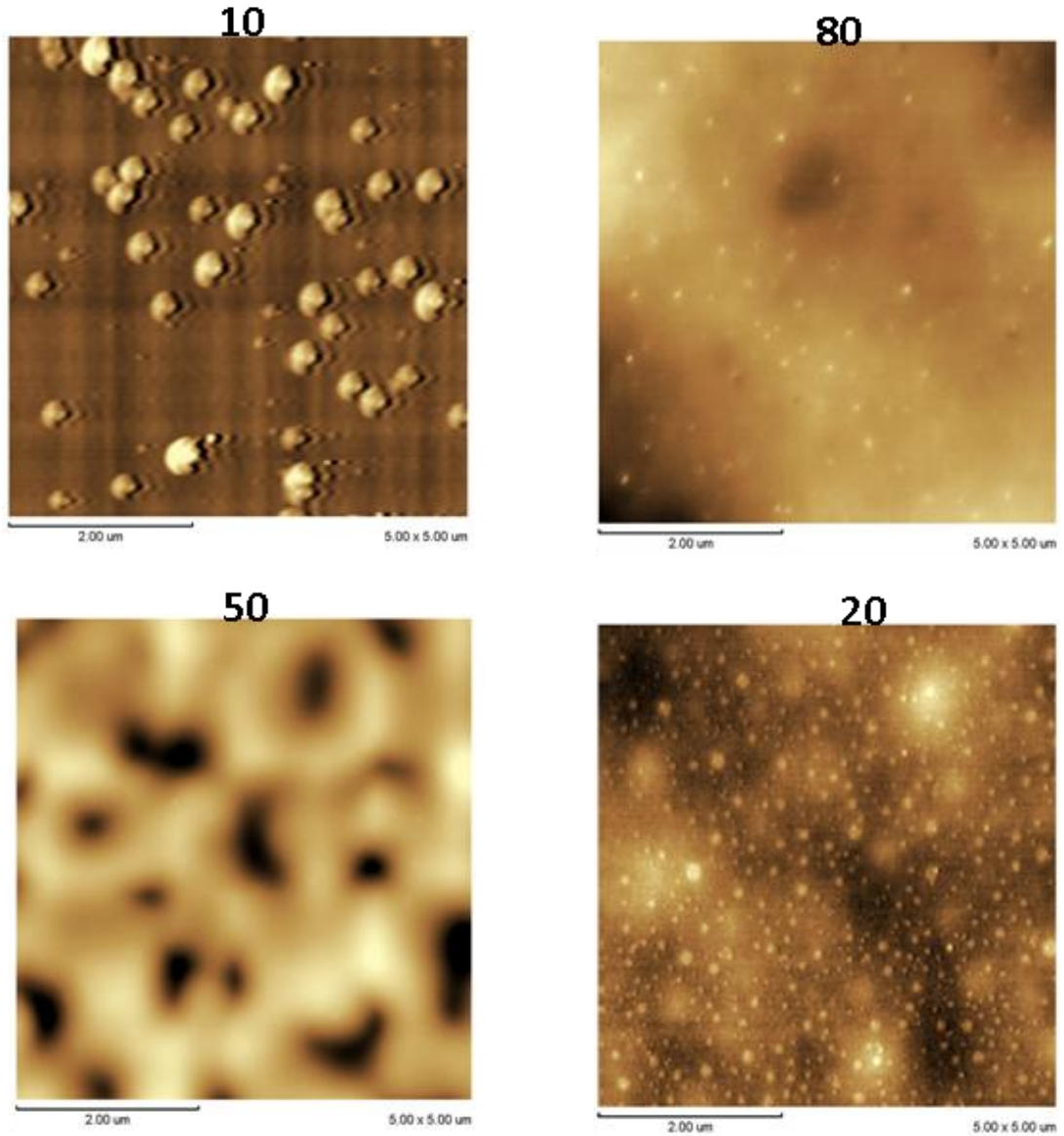
değerleri daha yüksektir. 170⁰C’de tavlandıktan sonra (Şekil 5.6), % 100 P-PS içeren filmin yüzeyinin tamamen düzleştiği görülmektedir.



Şekil 5.6 : 170 ⁰C’de tavllanmış % 100, 80, 50 and 20 P-PS içeren filmlere ait AFM görüntüleri.

Bu düzleşme, polimer zincirlerinin interdifüzyon işlemini gerçekleştirdiğini gösterir. Bununla birlikte, %80, 50 ve 20 P-PS içerikli filmlere ait AFM resimleri, çukurlu bir yüzey yapısı (yaklaşık 100 nm boyutunda) göstermektedir. Bu, PBA içeren filmlerdeki nano P-PS parçacıklarının çok az miktarda orijinal küresel şekillerinden bozulduğunu, fakat yumuşak PBA fazı tarafından birbiri ile temas etmelerinin engellendiğini göstermektedir. 250⁰C’de tavlama ile (Şekil 5.7), bazı hava kabarcıklarına rağmen, saf P-PS filmi düzgün ve sürekli bir yüzey yapısı

göstermektedir. %80 P-PS içerikli filmde, küçük çukurların kaybolduğu görülmektedir.



Şekil 5.7 : 250 °C’de tavllanmış % 100, 80, 50 and 20 P-PS içeren filmlere ait AFM görüntüleri.

Burada, daha yüksek bir sıcaklıkta tavlama nedeniyle P-PS parçacıklarının birleşerek kaynaştıkları ve böylece sürekli perkolasyon ağı oluşturdukları resimleri görülmektedir. %50 P-PS içeren filmde ise küçük çukurların birleşerek daha büyük, ayrık bireysel domainler oluşturdukları görülmektedir. Bu domainlerin bir araya gelmeleri ve birbirleri ile temasları PBA fazı tarafından engellendiğinden, bunlar film oluşumuna katkıda bulunamazlar. Böylece sert parçacıkların perkolasyonu gerçekleşmez. Bu tür ayrık domainlerin var olması, hem I_p hem de I_{tr} eğrilerinde gözlenen farkları açıklamaktadır.

Bölüm 2.4.1’de polimerin viskoz akışı film içerisindeki boşluk yarıçaplarının azalması ile modellenmişti I_E/I_P oranının maksimum olduğu T_h noktasının altındaki davranışını açıklamak için boşluk kapama modeli (void closure) tanımlanabilir. Daha önce belirtildiği gibi boşluk yarıçapının (r) azalması I_E/I_P oranında bir artmaya sebep olur. %(50-100) P-PS aralığı için, tavlama sıcaklığı ile I_E/I_P ’deki artış film içindeki boşlukların kapanması ve film yüzeylerinin düzleşmesi ile açıklanabilir.

Saçılma şiddeti (I_s), ışığı saçan cismin hacminin (v) karesiyle ($I_s \propto v^2$) orantılı olduğundan [122], I_E/I_P ’nin boşluk yarıçapının (r) altıncı kuvvetiyle ters orantılı ($I_E/I_P \sim r^{-6}$) olduğu kabul edilebilir, böylece (2.8) no’lu denklem aşağıdaki gibi yazılır:

$$\frac{I_E}{I_P}(T) = S(t) \exp\left(-\frac{3\Delta H}{k_B T}\right) \quad (5.1)$$

Burada $S(t) = (\gamma t / 2AC)^3$. Bu denklemde r_0^{-2} terimi, boşluk kapama işlemi tamamlandıktan sonra, r^{-2} ile kıyaslandığında çok küçük olduğu için ihmal edildi. Belli bir zaman için (5.1) no’lu denklem logaritmik formda yazılabilir:

$$\ln I = \ln S(t) - \left(\frac{3\Delta H}{k_b T}\right) \quad (5.2)$$

I_E/I_P ’deki artış boşluk kapama işleminden kaynaklandığı için (5.2) denklemini tüm I_E/I_P eğrilerinde T_h noktasının altındaki bölgeye uygulandı. $\ln(I_E/I_P)$ ’nin T^{-1} ’e karşı davranışı Şekil 5.8’de görülmektedir.

Bu logaritmik eğrilerin denklem (5.2)’ye lineer fitlerinin (eğrilerin sağ tarafı) eğimlerinden ΔH boşluk kapama aktivasyon enerjisi hesaplandı. Bu değerler Çizelge 5.1’de verilmiştir. Tablodan aktivasyon enerji değerlerinin P-PS sert lateks oranı ile çok fazla değişmediği görülmektedir. Yani bir mol polimerik maddenin viskoz akış boyunca bir sıçrama yapabilmesi için verilmesi gereken ısı miktarı PS sert lateks oranı ile çok fazla değişmemektedir.

%(50-100) P-PS içeren filmlere ait I_E/I_P eğrilerinde görülen azalmayı, interdifüzyon işleminden dolayı, monomer (piren) şiddetindeki artış ile açıklamıştık. T_h ’ın üstünde tavlama sıcaklığı artarsa, polimer zincirlerinin bazı kısımları parçacık-parçacık arayüzeylerini kesebilir ve parçacık sınırları kaybolur. Bunun sonucunda piren çiftleri birbirlerinden uzaklaşır, eksimer çiftleri kaybolduğu için eksimer şiddeti (I_E) azalır. Buna karşın monomer şiddeti artmaya başlar. T_h sıcaklığının üstünde

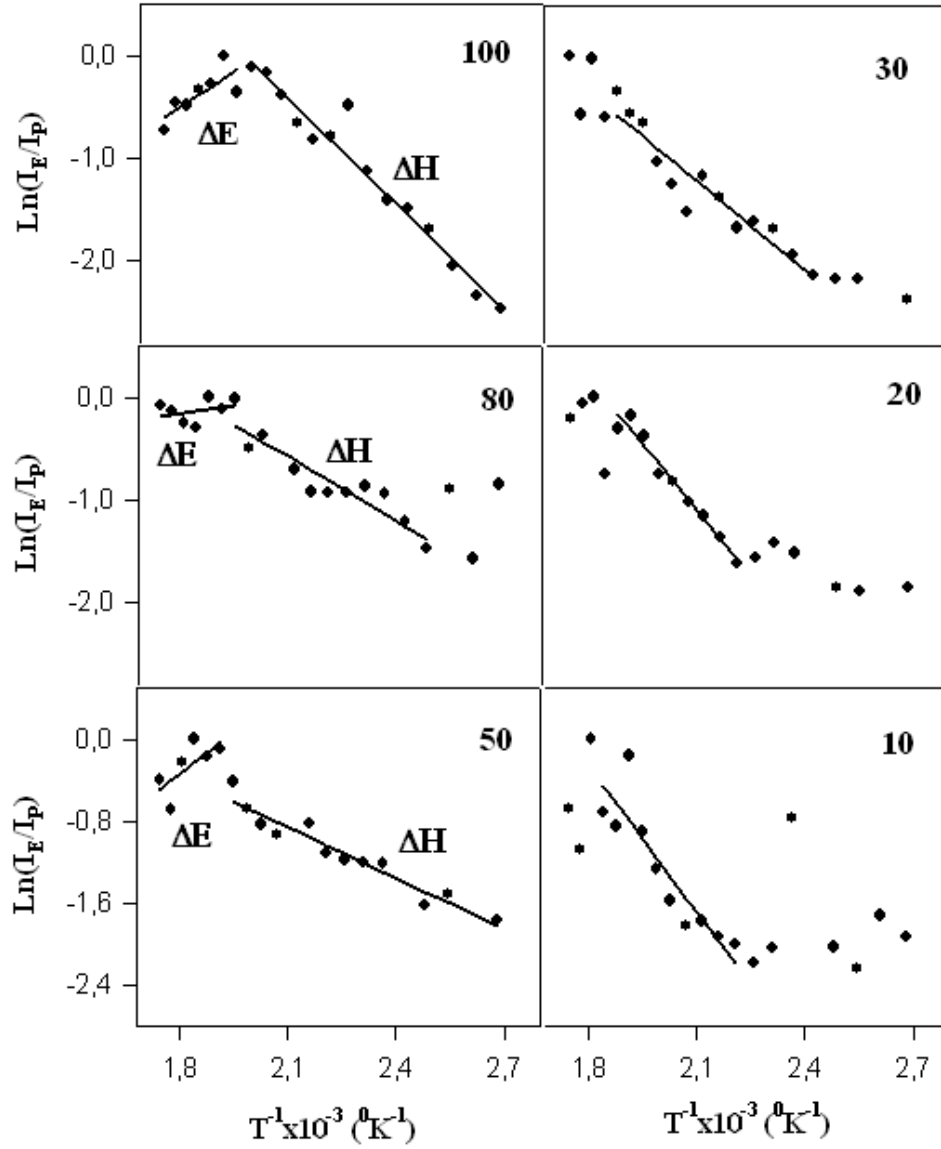
I_E/I_P 'deki azalma parçacık-parçacık arayüzeyinin kaybolması ile ilişkilidir. Yani tavlama sıcaklığı artırılınca, daha fazla zincir polimer-polimer arayüzeyini keser ve sonuç olarak kesme yoğunluğu artar. Böylece, I_E/I_P 'nin kesme yoğunluğu $\sigma(T)$ ile ters orantılı olduğu varsayılırsa (2.13) nolu denklem

$$I_E / I_P(\infty) = R_0^{-1} \exp(\Delta E / 2k_B T) \quad (5.3)$$

şeklinde yazılır. Şekil 5.8'de %100, 80 ve 50 PS içeren kompozit filmlere ait $\ln(I_E/I_P) \cdot T^{-1}$ grafiğinin sol tarafındaki verileri (5.3) no'lu denkleme fit ederek çizelge 5.1'de verilen ΔE değerleri hesaplandı.

Çizelge 5.1 : PS/PBA sistemine ait aktivasyon enerjileri.

BuA (wt%)	PS (wt%)	ΔH (kal/mol)	ΔE (kal/mol)
0	100	2.3	9.1
20	80	1.4	2.2
40	60	2.5	10.2
50	50	1.1	11.1
70	30	1.9	-
80	20	2.8	-
90	10	3.1	-
	ortalama	2.16	8.15



Şekil 5.8 : Şekil-5.2'deki eğrilerin logaritmik formlarının ($\ln(I_E/I_P)$) T^{-1} ile değişimi. Eğrilerin üstündeki sayılar film içerisindeki ağırlıkça P-PS yüzdesini göstermektedir. Sağ taraftaki doğrunun eğimi ΔH , sol taraftaki doğrunun eğimi ΔE değerini verir.

Bu sonuçlar ΔE değerlerinin P-PS oranlarına göre değişmediğini göstermektedir. Ortalama ΔE değeri 8.15 kcal/mol olarak bulundu. Bu değer boşluk kapama aktivasyon enerji değerinden (2.16 kcal/mol) daha büyüktür. Tek bir zincirin polimer-polimer arayüzeyini geçmesi için gereken enerji, viskoz akış için gerekli olan enerji değerinden daha fazla olduğundan bu fark anlaşılabilir bir farktır.

Sonuç olarak, (P-PS)/PBA karışık sistemlerden film oluşum işlemi piren etiketli PS zincirlerinden eksimer ve monomer floresansını kullanarak araştırıldı. Boşluk kapama ve interdifüzyon mekanizmaları için basit kinetik modellerin floresans verilerine oldukça iyi uyduğu gösterildi. Kompozit filmde sert bileşen oranı

azaldıkça floresans ve geçirgenlik şiddetlerinde önemli değişiklikler meydana geldi. %50 P-PS oranı ve üstünde boşluk kapama ve interdifüzyon olarak adlandırılan iki farklı film oluşma adımı gözlemlendi. %(50-100) P-PS aralığında, P-PS parçacıklarının büyük ölçüde kaynaştıkları ve kaynaşan bu parçacıkların sürekli bir film oluşturdukları görüldü. %50 P-PS oranının altında ise P-PS parçacıklarının yumuşak PBA matrisi tarafından kaynaşmalarının engellendiği ve böylece sürekli bir film oluşturamadıkları anlaşıldı. %(50-100) P-PS aralığı için film oluşma aşamaları modellendi ve bu aşamalarla ilişkili aktivasyon enerjileri hesaplandı. Aktivasyon enerjilerinde önemli bir değişim gözlemlenmedi. Bu ise film oluşma işleminin sert/yumuşak lateks kompozisyonunun değişmesiyle etkilenmediğini doğrulamaktadır.

5.1.2 (PS) / (PBA) lateks karışımlarının film oluşum davranışlarına PS lateks boyut etkisinin incelenmesi

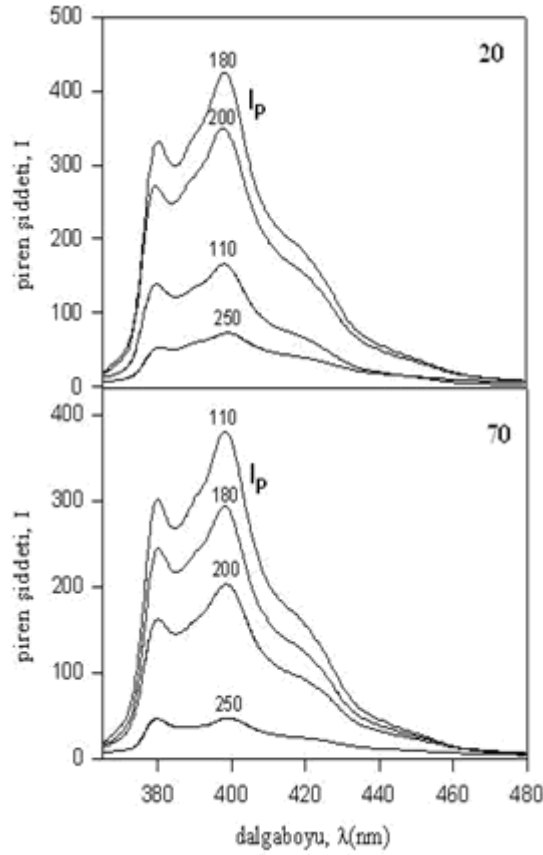
Bu çalışmada, bir önceki çalışmamızın devamı niteliğinde sert/yumuşak lateks ağırlık kesrinin ve sert lateks parçacık boyutunun PS/PBA lateks karışımlarının film oluşum davranışına ve mikroyapılarına etkilerini araştırdık. Bunun için, boyut dışında diğer tüm deneysel parametreleri sabit olan iki farklı boyutlu (320nm ve 900nm çaplı) sert PS lateksleri sentezlendi (Bölüm 4.2). Farklı boyutlu bu lateksler, Bölüm 4.4.2’de anlatıldığı şekilde, ayrı ayrı PBA lateksi ile karıştırılarak iki farklı film seti hazırlandı.

Set 1; küçük (320 nm) sert PS lateksi (KPS: 320nm) ve yumuşak PBA karışımı (KPS/PBA). Set 2: büyük (900 nm) sert PS lateksi (BPS: 900nm) ve yumuşak PBA karışımları (BPS/PBA).

Her iki set için, ağırlıkça farklı oranlarda PBA içeren bir dizi film hazırlandı. Daha sonra bu filmler 100-250⁰C aralığındaki farklı sıcaklıklarda tavlansak, her tavlama adımı sonrasında I_p ve I_{tr} şiddetlerinden film oluşum davranışları, kararlı durum floresans (SSF), foton geçirgenlik (UVV) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) teknikleri ile izlendi.

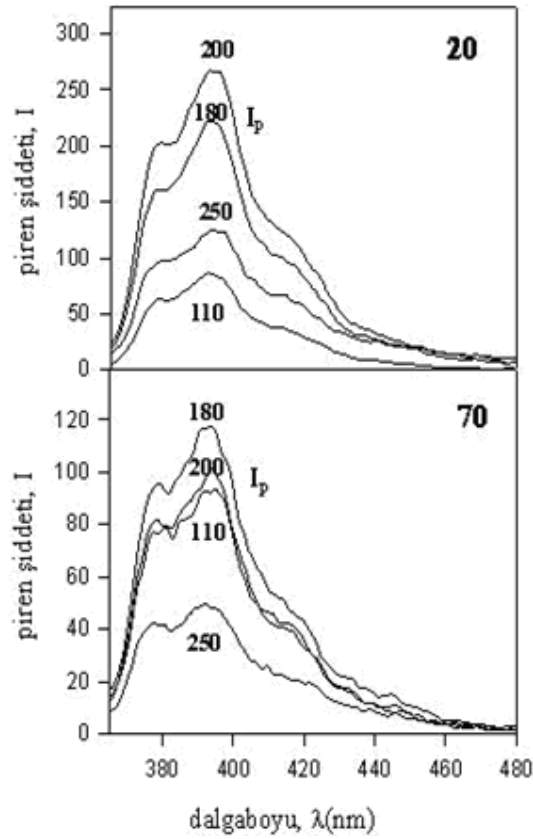
Şekil 5.9 ve 5.10’da, sırasıyla Set 1: (KPS/PBA) ve set 2: (BPS/PBA) için, ağırlıkça %20 ve %70 PBA içeren kompozit filmlere ait çeşitli tavlama sıcaklıklarındaki emisyon spektrumları verilmiştir. Şekil 5.9’da (KPS/PBA), tavlama sıcaklığı arttıkça 20% PBA içeren film için, floresans şiddeti önce artmakta, sonra artan tavlama

sıcaklığı ile azalmaktadır. %70 PBA içeren film için floresans şiddeti tavlama sıcaklığı ile azalmaktadır.



Şekil 5.9 : %20 ve 70 PBA içeren KPS/PBA kompozit filmlerin emisyon spektrumları. Eğrilerin üzerindeki sayılar tavlama sıcaklıklarını göstermektedir.

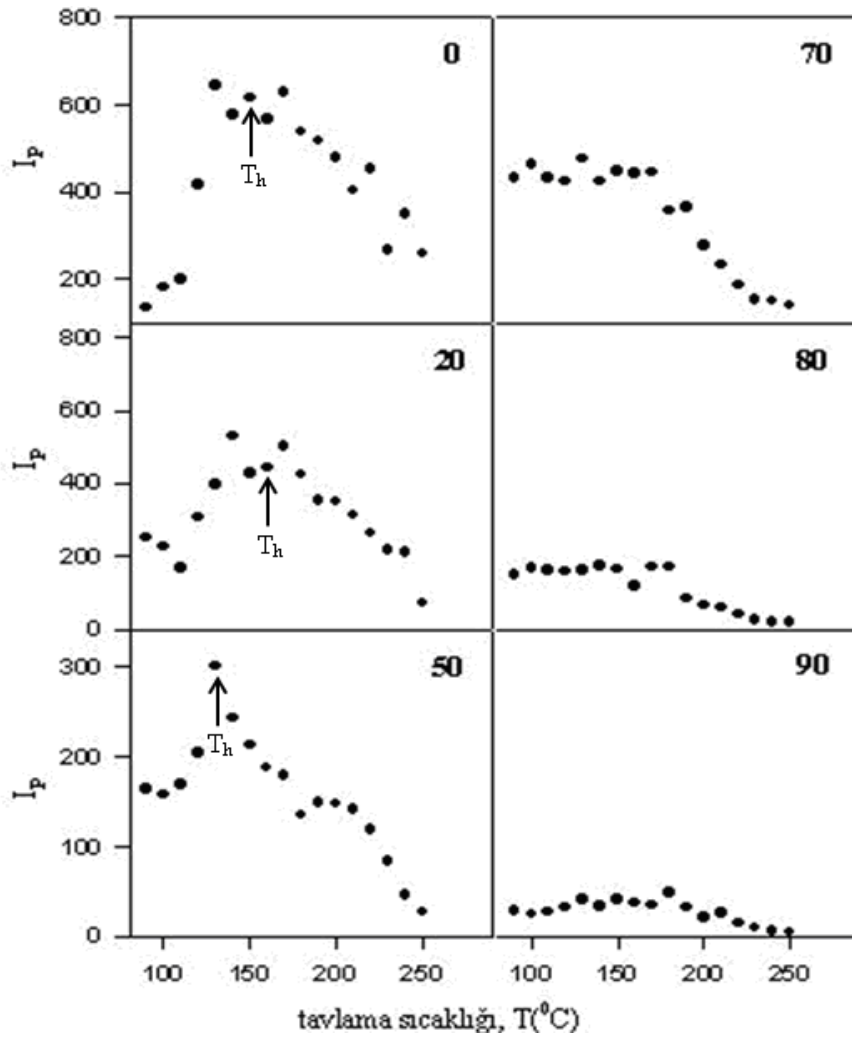
Diğer taraftan Şekil 5.10’da, BPS/PBA filmleri için hem %20 hem de %70 PBA içeren filmlerin I_p şiddeti tavlama sıcaklığı ile aynı davranışı göstermektedirler, yani önce artıp sonra azalmaktadır.



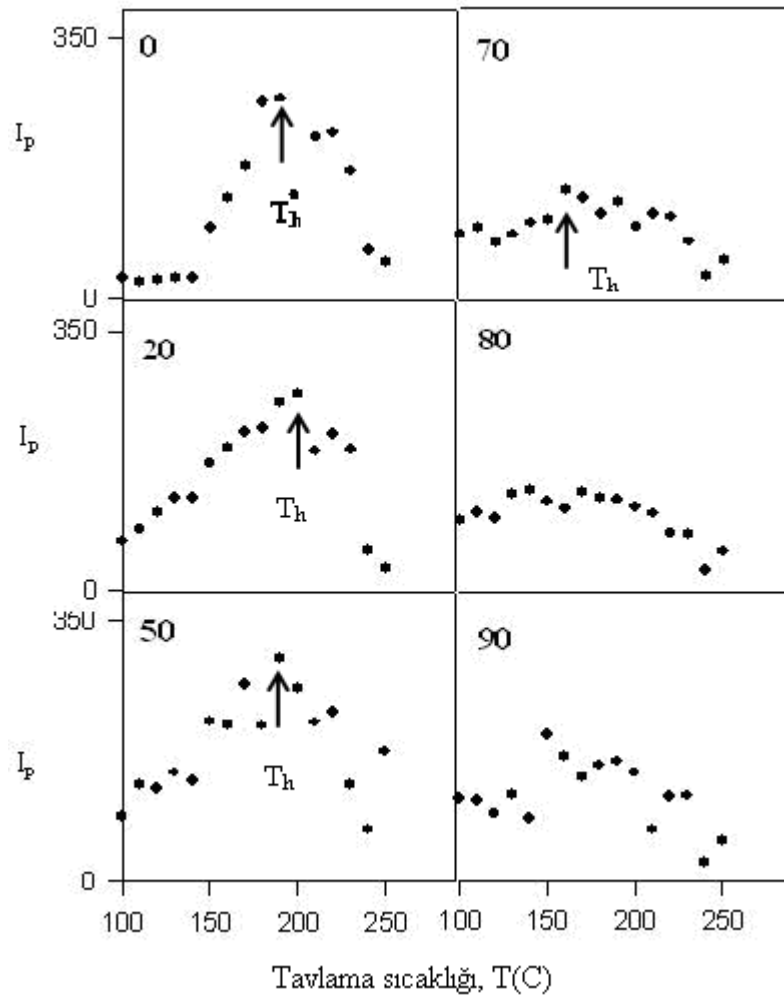
Şekil 5.10 : %20 ve 70 PBA içeren BPS/PBA kompozit filmlerin emisyon spektrumları. Eğrilerin üzerindeki sayılar tavlama sıcaklıklarını göstermektedir.

Her iki set için, %(0, 20, 50, 70, 80 ve 90) PBA içeren filmlerin I_p şiddetinin tavlama sıcaklığına karşı davranışı sırasıyla Şekil 5.11 ve 5.12’de çizdirilmiştir.

KPS/PBA sisteminde %(0-50) PBA (Şekil 5.11), BPS/PBA sisteminde de %(0-70) PBA (Şekil 5.12) oranları için I_p şiddeti tavlama sıcaklığı ile önce artmakta, daha sonra kaynaşma sıcaklığı (T_h) olarak adlandırılan belli bir sıcaklıkta maksimum olduktan sonra, tavlama sıcaklığının artmasıyla azalmaktadır. I_p şiddetindeki bu artış, bir önceki çalışmada açıklandığı gibi sırasıyla boşluk kapama (void closure) ve interdifüzyon (interdiffusion) işlemlerini temsil etmektedir [89-91]. Ancak I_p şiddeti, set 1 için %(70-90), set 2 için %(80-90) PBA içeren filmlerde oldukça farklı davranış göstermektedir.



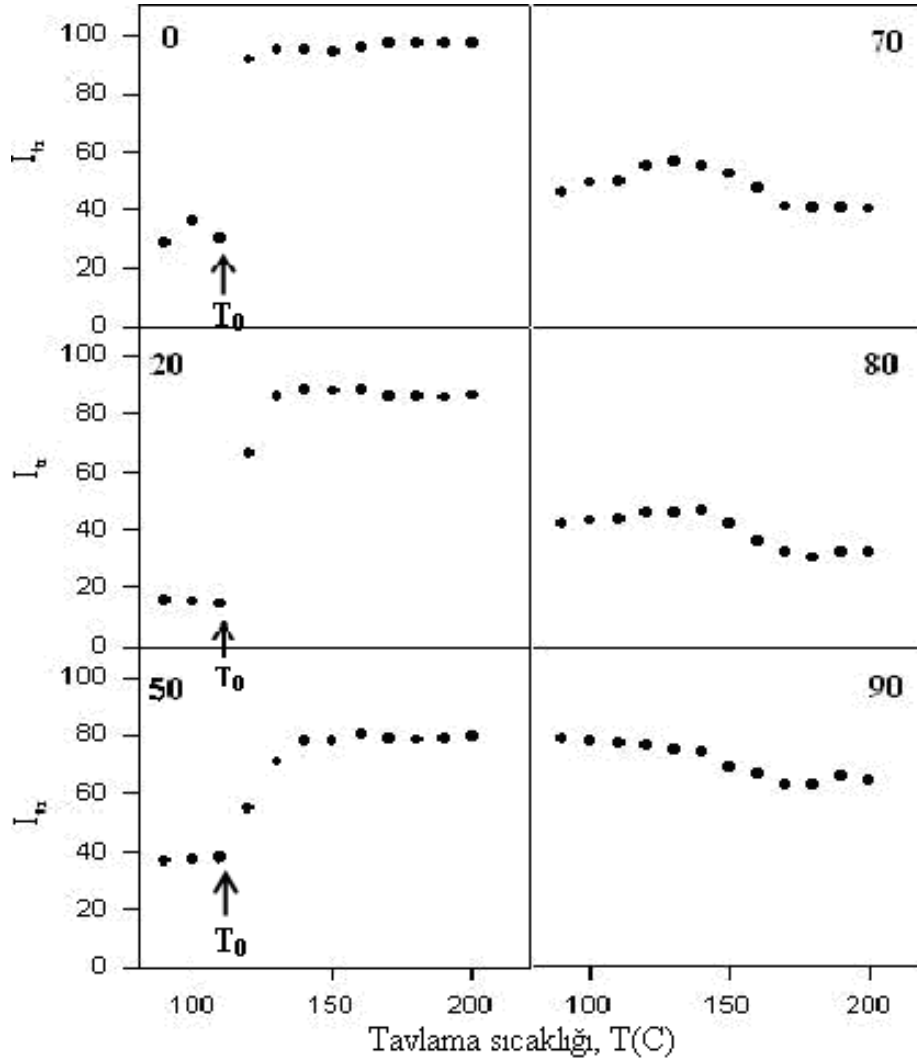
Şekil 5.11 : KPS/PBA sistemi için, çeşitli oranlarda PBA içeren filmlere ait I_p şiddetinin ortalama sıcaklığı ile değişimi. Eğrilerin üzerindeki sayılar film içerisindeki (ağırlıkça) PBA oranını göstermektedir. T_h kaynama sıcaklığıdır.



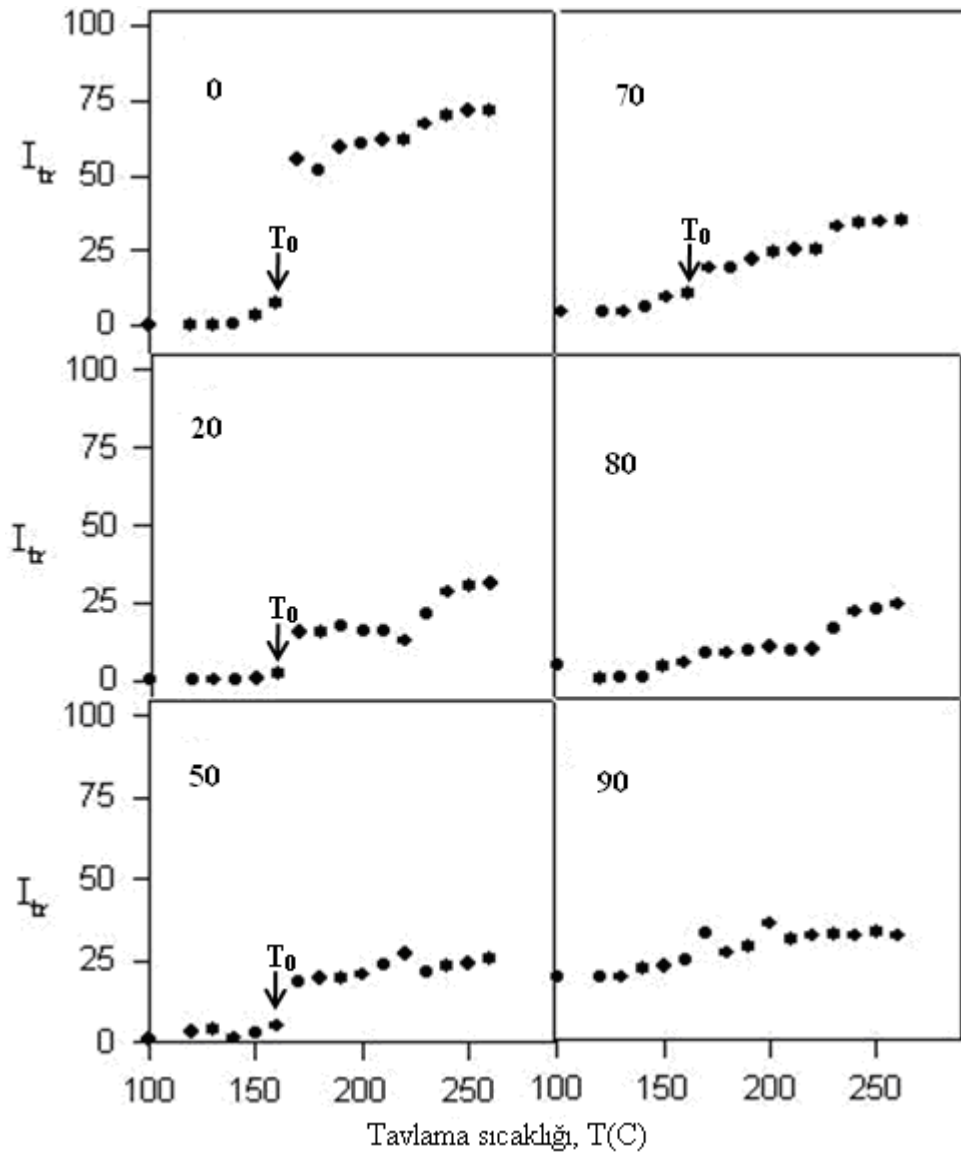
Şekil 5.12 : BPS/PBA sistemi için, çeşitli oranlarda PBA içeren filmlere ait I_p şiddetinin tavlama sıcaklığı ile değişimi. Eğrilerin üzerindeki sayılar film içerisindeki (ağırlıkça) PBA oranını göstermektedir. T_h kaynaşma sıcaklığını göstermektedir.

Diğer bir deyişle, yüksek PBA (veya düşük PS) katkılı filmlerde I_p şiddeti zayıf ve hemen hemen tavlama ile değişmemektedir. Bu ise, PS latekslerinin film oluşum işleminin gerçekleşmediğini göstermektedir. Ancak bu filmlerde, düşük T_g değerinden dolayı, PBA lateksleri film oluşum işlemini tamamlamışlardır. Kompozit filmlerin geçirgenliklerinin (I_{tr}) tavlamaya bağlı olarak artan % (0, 20, 50, 70, 80 ve 90) PBA oranları için değişimleri, sırasıyla Şekil 5.13 (set 1) ve Şekil 5.14'de (set 2) görülmektedir. Set 1'de %(0-50) PBA ve set 2'de %(0-70) PBA içeren filmler için, I_{tr} minimum film oluşum sıcaklığı (T_0) olarak adlandırılan belli bir sıcaklığın üstünde büyük bir artış göstermektedir. I_{tr} başlangıçta tavlama sıcaklığı ile artmakta, bir maksimum değere ulaştıktan sonra sabit kalmaktadır. Tavlama işlemi sonucunda I_{tr} 'deki bu artış, parçacıklardaki PS polimer zincirlerinin viskoz akışı sonucunda, PS parçacıkları arasındaki boşlukların kapanması [89-91,103,123] ile açıklanabilir.

%70, 80 ve 90 PBA içeren KPS/PBA filmleri için I_{tr} şiddeti tavlama sıcaklığı ile hemen hemen değişmemektedir (Şekil 5.13). Yine Şekil 5.14’de, BPS/PBA kompozit filmlerine ait I_{tr} eğrileri de %80 ve 90 PBA oranları için tavlama sıcaklığı ile fazla bir değişim göstermemektedirler. Yani her iki set için de bu ve daha yüksek oranlarda PBA içeren filmlerde, tavlama ile boşluk kapama davranışı görülmemektedir. Bu sonuçlar, floresans verilerini (Şekil5.11 ve 5.12) ve yukarıda yapılan yorumları doğrulamaktadır.



Şekil 5.13 : KPS/PBA sistemi için, çeşitli oranlarda PBA içeren filmlere ait I_{tr} şiddetinin tavlama sıcaklığı ile değişimi. Eğrilerin üzerindeki sayılar film içerisindeki (ağırlıkça) PBA oranını göstermektedir. T₀ minimum film oluşma sıcaklığını göstermektedir.



Şekil 5.14 : BPS/PBA sistemi için, çeşitli oranlarda PBA içeren filmlere ait I_{tr} şiddetinin tavlama sıcaklığı ile değişimi. Eğrilerin üzerindeki sayılar film içerisindeki (ağırlıkça) PBA oranını göstermektedir. T_0 minimum film oluşma sıcaklığını göstermektedir.

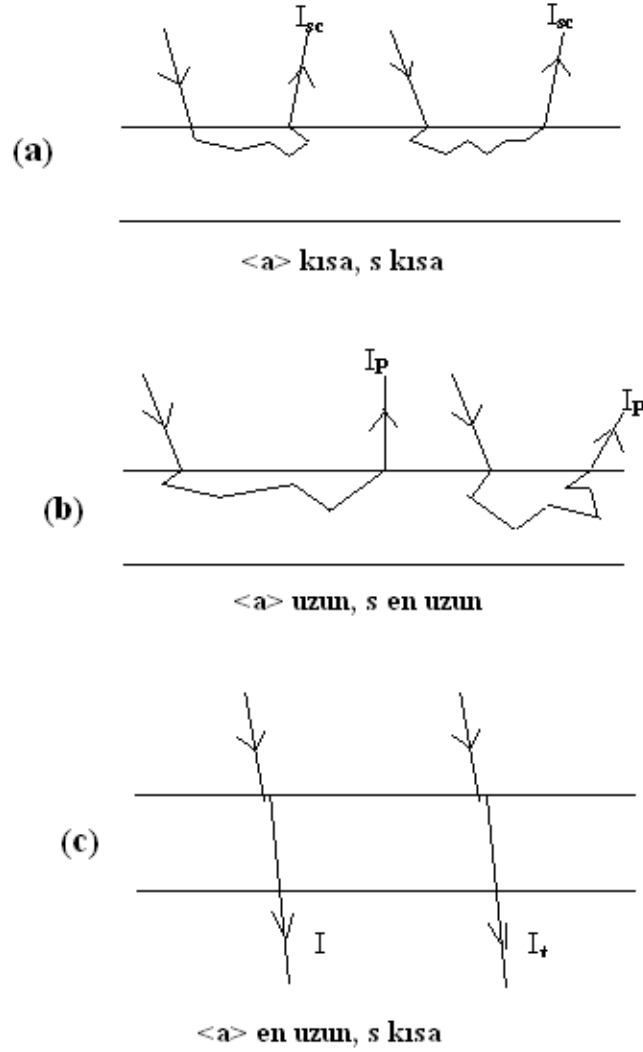
Burada, KPS/PBA karışımlarından elde edilen filmlerin, tüm tavlama sıcaklıkları için, BPS/PBA filmlerinden optiksel olarak daha saydam (geçirgen) olduklarına dikkat edilmelidir. Optiksel geçirgenlik ölçümleri polimer film içerisindeki hava boşluğu sayısı ve boyutunun bir ölçüsüdür [124]. Bununla birlikte, bu filmler için optiksel geçirgenlik nitel olarak boşluk boyutu ve sayısı ile ilişkilidir [124]. Boşluk sayısından ziyade geçirgenlik, boşluk yarıçapının artması ile azalır. Burada düşük tavlama sıcaklıklarındaki düşük I_{tr} değerlerinin, PS ve PBA polimer sistemlerinin kırılma indisleri arasındaki küçük farktan (yaklaşık 0.12) [120] ziyade, büyük ölçüde film içersinde ışığı saçabilen sert lateks kümeleri [121] ve boşluklarla [19,12, 124,22] ilişkili olduğunu düşünüyoruz. Buradan, KPS/PBA filmlerindeki toplam

boşluk sayısının BPS/PBA filmlerdekine göre daha düşük sayıda olduğu anlaşılmaktadır. Daha sonraki bölümde verilen AFM sonuçlarından da görüleceği gibi, boşluk sayısı yüksek olsa bile, boşluk boyutu küçük olduğunda geçirgenliğin yüksek olacağı sonucunu çıkarıyoruz. BPS parçacıkları arasındaki kümelenme, büyük boyutlu parçacıklar arasında boşluklar meydana getirirler. Bu filmlerin AFM resimleri de PBA miktarının artmasıyla film içerisinde boşluk oranının (daha fazla ve/veya daha büyük boşlukların) arttığını göstermektedir. Bu yüzden, bu filmler ışığı önemli ölçüde saçar, böylece optiksel geçirgenlik boşluk konsantrasyonun ve boşluk boyutunun her ikisinin artması ile azalır. Böylece, aynı cam geçiş sıcaklığına ve mekanik özelliklere sahip fakat boyutları farklı (KPS ve BPS) polimer parçacıklardan oluşan lateks karışımları, farklı boşluk konsantrasyonuna sahip filmler oluştururlar.

Diğer taraftan, %(0-50) PBA içeren KPS/PBA filmlerin 200 °C'de tavlandıktan sonra geçirgenlikleri oldukça yüksektir (%80 civarında). %70 PBA için I_{tr} ani bir azalma (yaklaşık %40'a düşmektedir) göstermektedir ve sonra tekrar %90 PBA için %80'e artmaktadır. Daha önce de belirttiğimiz gibi, PS ve PBA birbiri ile karışmayan fazlar oldukları için, PS latekslerinin kaynaşması boyunca iki polimer arasında faz ayrışması gerçekleşir ve polimerler ayrık domainler şeklinde kalırlar. Bu domainler ışığın saçılmasına dolayısıyla, I_{tr} 'nin azalmasına neden olurlar. Bu aralıkta filmin yapısı sürekli PBA fazı içine gömülmüş (kaynaşmış) ayrık PS domainlerden oluşur. Bu domainlerin boyutu görünür ışığın dalgaboyuna göre büyük olduğundan, ışığı saçarlar. Sürekli film oluşumundan dolayı I_{tr} şiddeti diğer KPS/PBA filmleri için yüksektir. Diğer taraftan, seri 2'den hazırlanan filmlerlerden (BPS/PBA) sadece saf BPS (%0 PBA) filmi yüksek bir geçirgenliğe (%75) sahiptir. PBA fazı artırılırsa, geçirgenlik önemli ölçüde azalır (%30) ve PBA oranının artması ile hemen hemen değişmez. BPS/PBA filmlerinde domain boyutları KPS/PBA filmlerindekilere göre daha büyüktür ve daha düşük geçirgenliğe sahiptirler. Bundan dolayı, bu filmlerde sert PS ve yumuşak PBA fazlarının iki ayrı faz olarak var olduklarını söyleyebiliriz.

Tavlanmış lateks parçacıklardan oluşan bir film içinde bir boya molekülüne veya boya molekülünden uyarılmış veya salınmış bir fotonun gezintisi, foton difüzyon teorisi [119] ile modellenebilir. Film içindeki herhangi bir saçıcı merkez ile yol alan bir fotonun her ardışık çarpışma arasında aldığı yol, fotonun ortalama serbest yolu $\langle a \rangle$ ve her saçılmasından sonra aldığı toplam yol ise optik yol (s) olarak tanımlanır. Bir fotonun film içinde bir piren molekülü ile karşılaşma olasılığı, fotonun film

içinde aldığı toplam yola bağlıdır. Eğer optik yol büyük ise, fotonun pyrene ile karşılaşma olasılığı o kadar büyüktür. Set 1 ve set 2'deki filmlere ait floresans eğrilerinde, belli bir PBA oranının altında, I_p şiddetinde görülen artma ve azalmayı şematik olarak şu şekilde açıklayabiliriz (Şekil 5.15): I_p şiddetindeki değişim, fotonun kompozit film içerisindeki optik yoluna (s) bağlıdır.



Şekil 5.15 : Film oluşumu boyunca, pyren şiddetindeki (I_p) değişimin, ortalama serbest ve optiksel yoldaki değişim ile ilişkili olarak, şematik açıklaması. (a) tavlamadan önce, (b) boşluk kapama işlemi tamamlandıktan sonra, (c) saydam film.

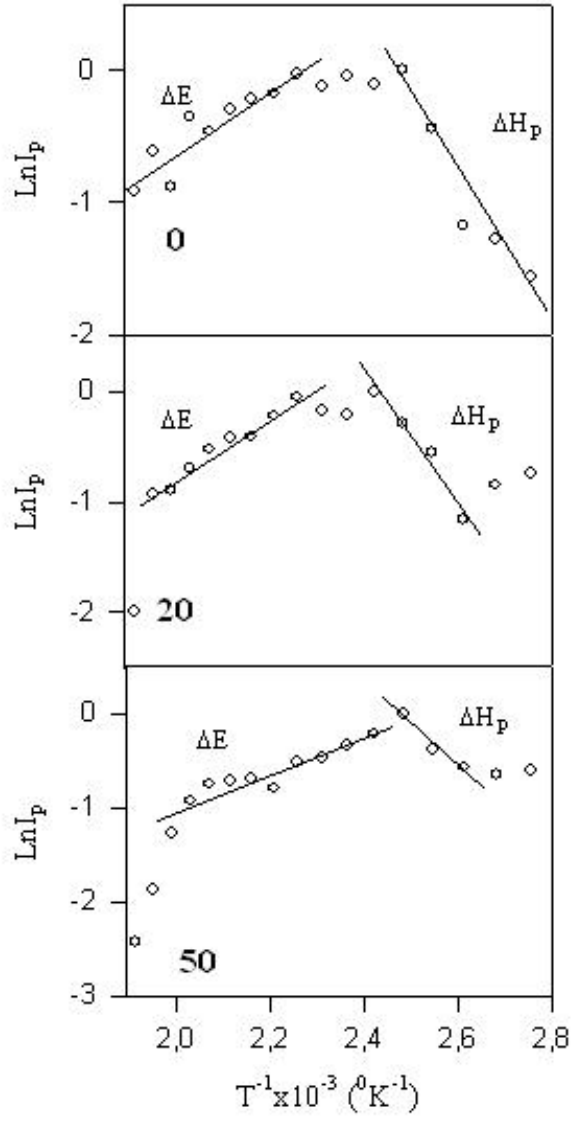
Şekil 5.15a'da, film oluşumunun başlangıcında (tavlamadan önce) film çok sayıda boşluk içerdiğinden, foton film içerisinde fazla ilerleyemeden film yüzeyinden saçılır. Bu ise hem fotonun film içerisindeki ortalama serbest yolunun ($\langle a \rangle$), hem de optiksel yolunun (s) kısa olmasına, böylece düşük I_p değerlerine neden olur. Şekil 5.15b, tavlama işleminden dolayı parçacıklar arasındaki boşlukların kaybolduğu, ortalama serbest yolun ($\langle a \rangle$) ve optiksel yolun (s) uzun olduğu bir filmi göstermektedir. Bu aşamada, film içerisinde boşluklar azaldığı için, foton yüzeyden

saçılmadan bir miktar film içerisinde gezinecek. Ardışık saçılmalardan dolayı film içerisinde daha fazla zaman geçirecek, böylece piren molekülüne rastlama olasılığı diğer bir değişle I_p şiddeti artacaktır. Tavlama işlemine devam edilmesiyle, PS parçacıklarının arasındaki parçacık-parçacık ara yüzeyleri kaynaşmaya başlar, kaynaşan bu yüzeylerden polimer zincirleri karşılıklı difüzlenir (Şekil 5.15c). Parçacık-parçacık ara yüzeyleri kaybolduğu için, foton film içerisinde çok fazla saçılmaya uğramaz ve ortalama serbest yol $\langle a \rangle$ çok büyür, sonuç olarak s kısalır. Bu nedenle, tavlama işlemi tamamlandıktan sonra I_p azalır.

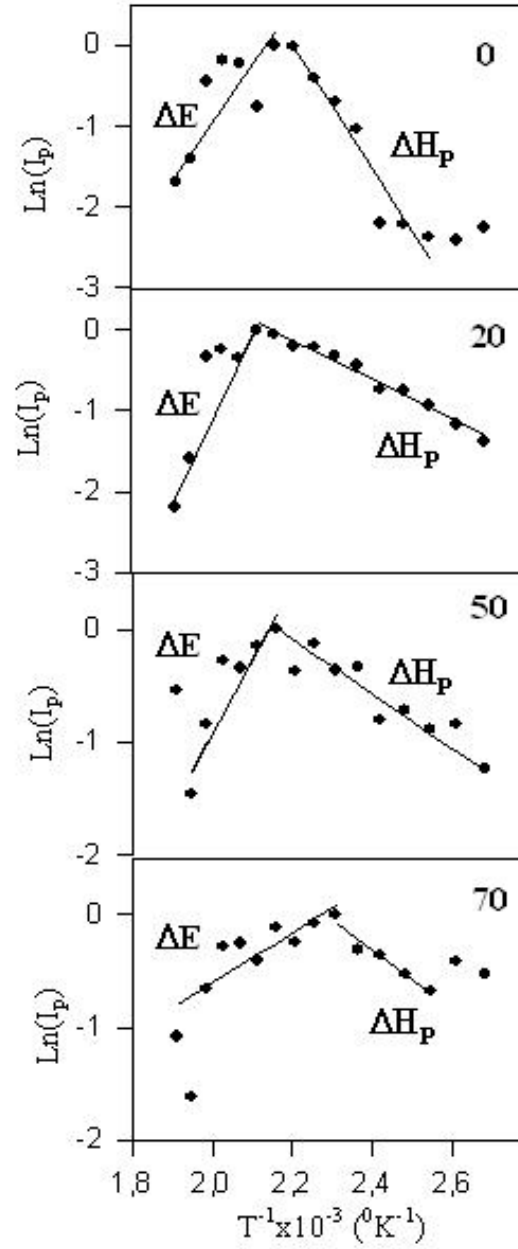
%(0-50) PBA (set 1 için) ve %(0-70) PBA (set 2 için) aralığında I_{tr} ve I_p 'deki artış tavlama dolaylı boşluk kapama ve film yüzeylerinin düzleşmesi ile açıklanabilir. Bu nedenle (5.2) denklemi tüm I_{tr} (T_0 sıcaklığının üstü) ve I_p eğrilerine (T_h noktasının altındaki bölgeye) uygulandı. Set 1 ve Set 2 için $\ln(I_p)$ 'nin T^{-1} 'e karşı davranışı, sırasıyla Şekil 5.16 ve 5.17'de, $\ln(I_{tr})$ 'nin T^{-1} 'e karşı davranışı da Şekil 5.18 ve 5.19'da görülmektedir. Bu logaritmik eğrilerin denklem (6.2)'ye lineer fitlerinin eğimlerinden, her iki set için ΔH_p ve ΔH_{tr} boşluk kapama aktivasyon enerjileri, Şekil 5.16 ve 5.17'deki, KPS/PBA ve BPS/PBA kompozit filmlerine ait $\ln(I_p)-T^{-1}$ grafiğinin sol tarafını (5.3) nolu denkleme fit ederek de ΔE interdifüzyon aktivasyon enerji değerleri hesaplandı. Bu değerler çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 : KPS/PBA ve BPS/PBA sistemleri için hesaplanan viskoz akış (ΔH) ve interdifüzyon (ΔE) aktivasyon enerji değerleri.

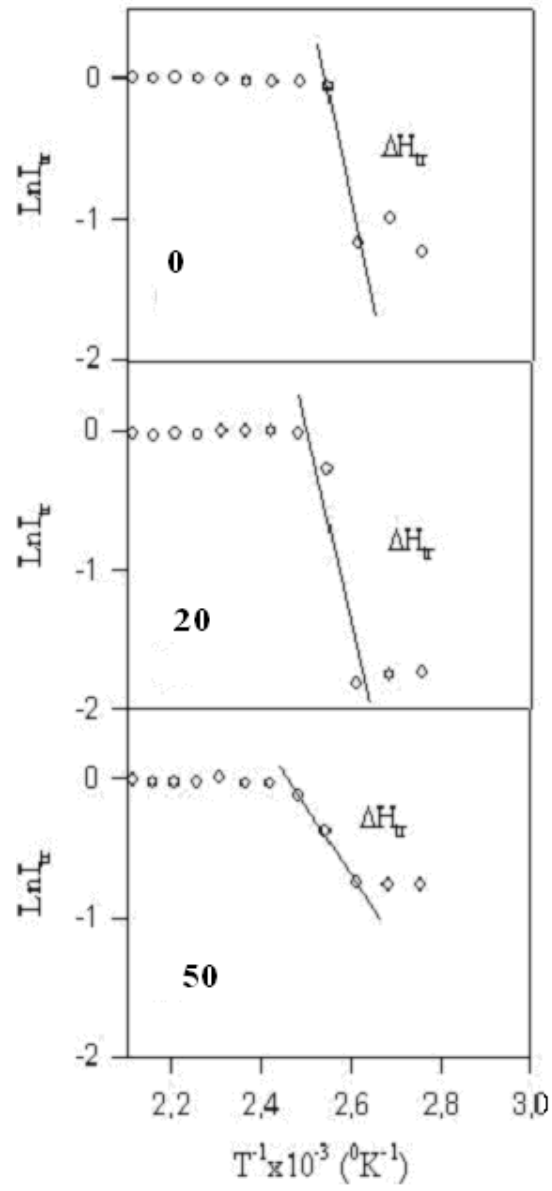
	KPS/PBA			BPS/PBA		
PBA (%)	ΔH_p (kcal/mol)	ΔH_{tr} (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)	ΔH_p (kcal/mol)	ΔH_{tr} (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)
0	3.58	11.18	9.55	5.22	17.18	28.81
20	3.93	9.25	11.23	1.61	12.67	42.56
40	3.23	7.93	6.36	1.60	5.20	25.82
50	2.91	3.18	7.17	1.60	9.38	26.17
70	-	-	-	1.77	3.76	8.90



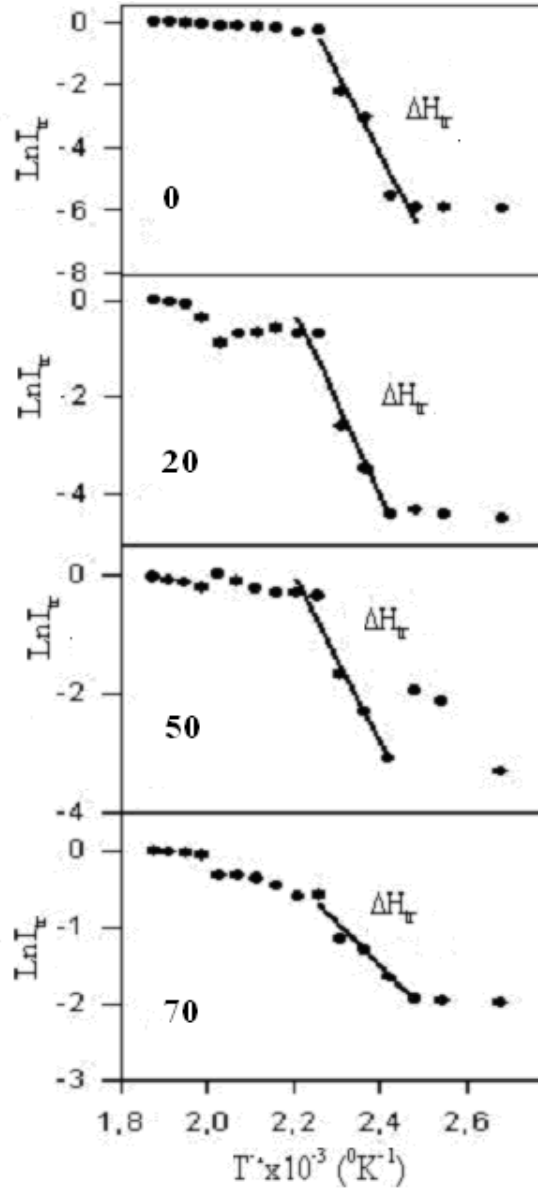
Şekil 5.16 : KPS/PBA sistemi için, farklı PBA oranları içeren filmlere ait $\text{Ln}(I_p)\text{-}T^{-1}$ grafikleri. Eğrilerin üzerindeki sayılar film içerisindeki PBA oranını göstermektedir. Eğrilerin sağ ve sol tarafındaki doğruların eğimleri, sırasıyla ΔH_p ve ΔE değerlerini verir.



Şekil 5.17 : BPS/PBA sistemi için, farklı PBA oranları içeren filmlere ait $\text{Ln}(I_p)$ - T^{-1} grafikleri. Eğrilerin üzerindeki sayılar film içerisindeki PBA oranını göstermektedir. Eğrilerin sağ ve sol tarafındaki doğruların eğimleri, sırasıyla ΔH_p ve ΔE değerlerini verir.



Şekil 5.18 : KPS/PBA sistemi için, farklı PBA oranları içeren filmlere ait $\ln(I_{tr})$ - T^{-1} grafikleri. Eğrilerin üzerindeki sayılar film içerisindeki PBA oranını göstermektedir. Lineer bölgelerin eğimleri, ΔH_{tr} değerlerini verir.



Şekil 5.19 : BPS/PBA sistemi için, farklı PBA oranları içeren filmlere ait $\ln(I_{tr})-T^{-1}$ grafikleri. Eğrilerin üzerindeki sayılar film içerisindeki PBA oranını göstermektedir. Lineer bölgelerin eğimleri, ΔH_{tr} değerlerini verir.

Tablodan ΔH aktivasyon enerji değerlerinin PBA yumuşak lateks oranı ile çok fazla değişmediği görülmektedir. Yani bir mol polimerik maddenin viskoz akış boyunca bir sıçrama yapabilmesi için verilmesi gereken ısı miktarı, her iki set için, PBA yumuşak lateks oranı ile çok fazla değişmemektedir. Ancak, her iki set için de ΔH_{tr} değerleri ΔH_p değerlerinden daha yüksektir. Bu fark büyük olasılıkla, kullanılan farklı tekniklerden kaynaklanmaktadır. Çünkü UVV ölçümleri, iç kısımdaki latekslerin film oluşumu hakkında bilgi verir ki bu lateksler boşluk kapama işlemi için daha büyük enerjiye ihtiyaç duyarlar.

Diğer taraftan, KPS/PBA için hesaplanan ΔH değerlerinin BPS/PBA sistemi için hesaplanan değerlerden daha küçük olduğu görülür. Küçük boyutlu parçacıklar daha büyük yüzey alanına veya yüzey serbest enerjisine sahiptirler. Film oluşum işlemini kapılar kuvvetler ile tanımlayan teoriye göre [15], film oluşumuna eşlik eden kuvvet parçacık boyutu ile ters orantılıdır. Dolayısıyla, küçük parçacıkların eğriliğinin ve yüzey alanının daha büyük olmasının film oluşumunu teşvik edeceği beklenir. KPS parçacıklarının toplam yüzey enerjisi BPS parçacıklarına göre çok daha büyüktür, bu nedenle KPS parçacıkları BPS parçacıklarına göre, viskoz akış için daha düşük enerjiye ihtiyaç duyarlar.

Şekil 5.11 ve 5.12’de, T_h ’dan daha büyük tavlama sıcaklıkları için şiddette görülen azalma polimer zincirlerinin interdifüzyonu ile ilişkilidir. Tavlama sıcaklığı artınca ($T > T_h$) polimer zincirlerinin bazı kısımları parçacık-parçacık arayüzeyini geçerek parçacık sınırlarının kaybolmasına neden olurlar ve sonuç olarak I_p azalır. Tavlama sıcaklığı arttıkça daha fazla zincir arayüzeyi kesecek ve arayüzeyi kesen zincir yoğunluğu artacak. Dolayısıyla I_p şiddetinin, Prager Tirrell (PT) modelindeki (bölüm 2.4.2) arayüzeyi kesen zincir yoğunluğu ($\sigma(T)$) ile ters orantılı olduğunu kabul edebiliriz. Şekil 5.16 ve 5.17’deki, KPS/PBA ve BPS/PBA kompozit filmlerine ait $\ln(I_p) - T^{-1}$ grafiğinin sol tarafını dekle(5.3)’e fit ederek, zincirlerin belkemiği hareketinin aktivasyon enerjisi (ΔE) hesaplandı. Bu değerler her iki set için de çizelge 5.2’de verilmiştir. Burada, Şekil 5.16 ve 5.17’deki fitler düşük PBA içerikli filmler için daha iyi görünürken, yüksek PBA içerikli filmler için iyi görünmemektedir. Bu durum, büyük olasılıkla, yüksek PBA içerikli filmlerde PS ve PBA polimerleri arasındaki faz ayrışmasından kaynaklanmaktadır. Çizelge 5.2’deki sonuçlar ΔE değerlerinin PBA kesri ile çok değişmediğini göstermektedir. Her iki set için bulunan ΔE değerleri, boşluk kapama aktivasyon enerji değerlerinden (ΔH) daha büyüktür. Bu fark anlaşılabilir bir farktır, çünkü tek bir zincirin polimer-polimer arayüzeyini geçmesi için gereken enerji, viskoz akış için gerekli olan enerji değerinden daha fazladır.

Ayrıca KPS/PBA için hesaplanan ΔE değerleri, BPS/PBA kompozit sistemi ile kıyaslandığında, daha küçüktür. Bunu şu şekilde açıklayabiliriz: KPS parçacıklarındaki polimer zincirleri daha fazla boşluk içerir ve daha az etkileşirler [125,126]. Uzaysal kısıtlamadan dolayı, KPS lateks parçacığındaki polimer zincirleri, BPS parçacıklarındaki random-coil durumu [125] ile kıyaslandığında, daha

sıkı (kompakt) bir durumdadır. Bunu bir zincirin yaptığı düğüm sayısının her iki parçacıkta da farklı olması ile açıklayabiliriz. Diğer bir deyişle küçük boyutlu parçacıklarda(KPS) daha az sayıda polimer zinciri var ve zincirlerin birbirleriyle yaptıkları düğümlenme sayısı yani etkileşim daha az , diğer taraftan büyük boyutlu parçacıklarda(BPS) ise zincir sayısı daha fazla olduğu için etkileşim daha fazladır. Bu nedenle KPS'deki polimer zincirleri daha yüksek bir konformasyon enerjisine sahiptirler. KPS parçacıklarının, BPS parçacıklarına göre, interdifüzyon işlemini daha az bir enerji ile tamamlamasının başlıca nedeni budur. Elde ettiğimiz bu sonuçlar, literatürdeki benzer çalışmalarda bulunan sonuçlar ile de uyum içindedir. Goudy ve arkadaşları [127] küçük boyutlu bir lateks parçacığının, parçacıklar arasındaki büyük kapılar kuvvetlerden dolayı, daha hızlı kaynaşacağını buldular. Song ve arkadaşları [128] lateks filmlerde, yüzeydeki moleküler difüzyonun yüzey gerilmesi veya yüzey serbest enerjisi tarafından yönetildiğini gösterdiler. Ayrıca, küçük parçacıklar için arayüzey (interfacial) kapılar kuvvetlerin daha büyük olması gerektiğini buldular.

5.1.2.1 Minimum film oluşma (T_0) ve kaynaşma (T_h) sıcaklıkları

Minimum film oluşum (T_0), boşluk kapanma (T_v) ve kaynaşma (T_h) sıcaklıkları, latekslerin film oluşumu ile ilgili önemli parametrelerdir. T_0 çoğunlukla kaplama endüstrisinde, lateksin herhangi bir uygulamada kullanılabilmesi [15,129,130] için gerekli en düşük sıcaklık aralığının başlıca göstergesi olarak kabul edilir. Diğer bir deyişle T_0 sıcaklığı, film içindeki boşlukların çaplarını ışığın dalgaboyundan daha küçük boyutlara azaltmak için, parçacıkların yeteri kadar bozunmasını sağlayan olası en düşük sıcaklık olarak gösterilir [19]. Bu kritik sıcaklığın altında, kuru lateks filmler opak ve toz halindedirler. Fakat bu sıcaklıkta ve/veya üstünde lateksler sürekli ve saydam bir film oluştururlar [131]. T_h sıcaklığı ise parçacıklar arasındaki arayüzeylerin, polimer zincir difüzyonundan dolayı, kaynaşmaya ve kaybolmaya başladığı sıcaklıktır. Bu sıcaklığın üstünde tüm parçacık arayüzeyleri kaybolur ve lateksler boşluksuz, sürekli bir film oluştururlar. Şekil (5.11-5.14)'den, Set 1 ve set 2'deki filmlere ait T_0 ve T_h değerleri okunarak, çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.3 : Minimum film oluşma (T_0) ve kaynaşma (T_h) sıcaklıkları

PBA (%)	KPS/PBA		BPS/PBA	
	$T_0(^{\circ}\text{C})$	$T_h(^{\circ}\text{C})$	$T_0(^{\circ}\text{C})$	$T_h(^{\circ}\text{C})$
0	110	150	160	190
20	110	160	160	200
40	110	130	150	190
50	110	130	160	190
70	-	-	140	170

Tablodan da görüldüğü gibi KPS/PBA sistemi için T_0 ve T_h değerleri sırasıyla 100°C ve $130\text{-}160^{\circ}\text{C}$ 'dir. BPS/PBA için bu değerler sırasıyla $140\text{-}160^{\circ}\text{C}$ ve $170\text{-}200^{\circ}\text{C}$ 'dir. BPS/PBA sistemi ile karşılaştırıldığında KPS/PBA için ölçülen T_0 ve T_h değerlerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Buradan T_0 ve T_h değerlerinin sert PS lateks parçacık boyutundan oldukça etkilendiği ve KPS/PBA kompozit sistemlerinin daha düşük sıcaklıklarda film oluşturmaya neden olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuç, her iki set için hesapladığımız viskoz akış ve interdifüzyon enerjileri arasındaki farklar ile son derece uyumludur. BPS parçacıklarının toplam yüzey enerjisi KPS parçacıklarından daha azdır ve daha yüksek sıcaklıklarda film oluşturmaya neden olmaktadır. Yüzey enerjisinin yüksek olmasından dolayı, KPS parçacıklarında, polimer zincirleri bitişik komşu parçacıkların arayüzeyinden daha hızlı salınır. Böylece parçacıklar daha düşük sıcaklıklarda bozunurlar.

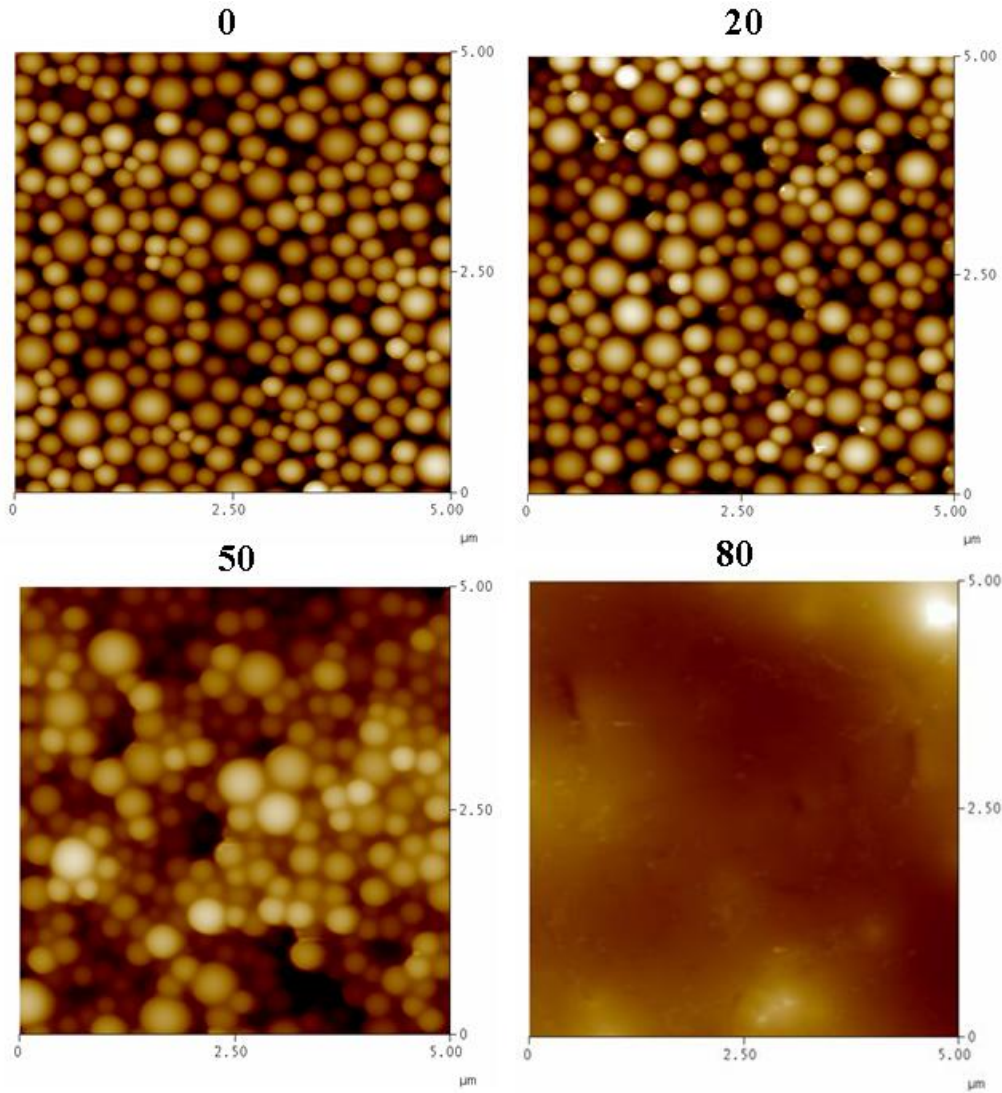
Sonuç olarak, PS/PBA kompozit sistemlerinde, sert PS lateks boyutunun küçük olması film oluşumunun daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesine neden olmaktadır.

5.1.2.2 KPS/PBA ve BPS/PBA Kompozit filmlerin yapıları

Yukarıdaki yorumları desteklemek için, sert/yumuşak lateks kesrine bağlı olarak, KPS/PBA ve BPS/PBA setleri için filmlerin morfolojilerindeki değişim, farklı tavlama sıcaklıkları için, ayrı ayrı AFM ile takip edildi. %0, 20, 50 ve 80 PBA içeren filmlerin farklı tavlama sıcaklıklarında çekilmiş AFM görüntüleri sırasıyla KPS/PBA seti için Şekil (5.20-5.22) ve BPS/PBA seti için Şekil (5.23-5.25)'de verilmiştir.

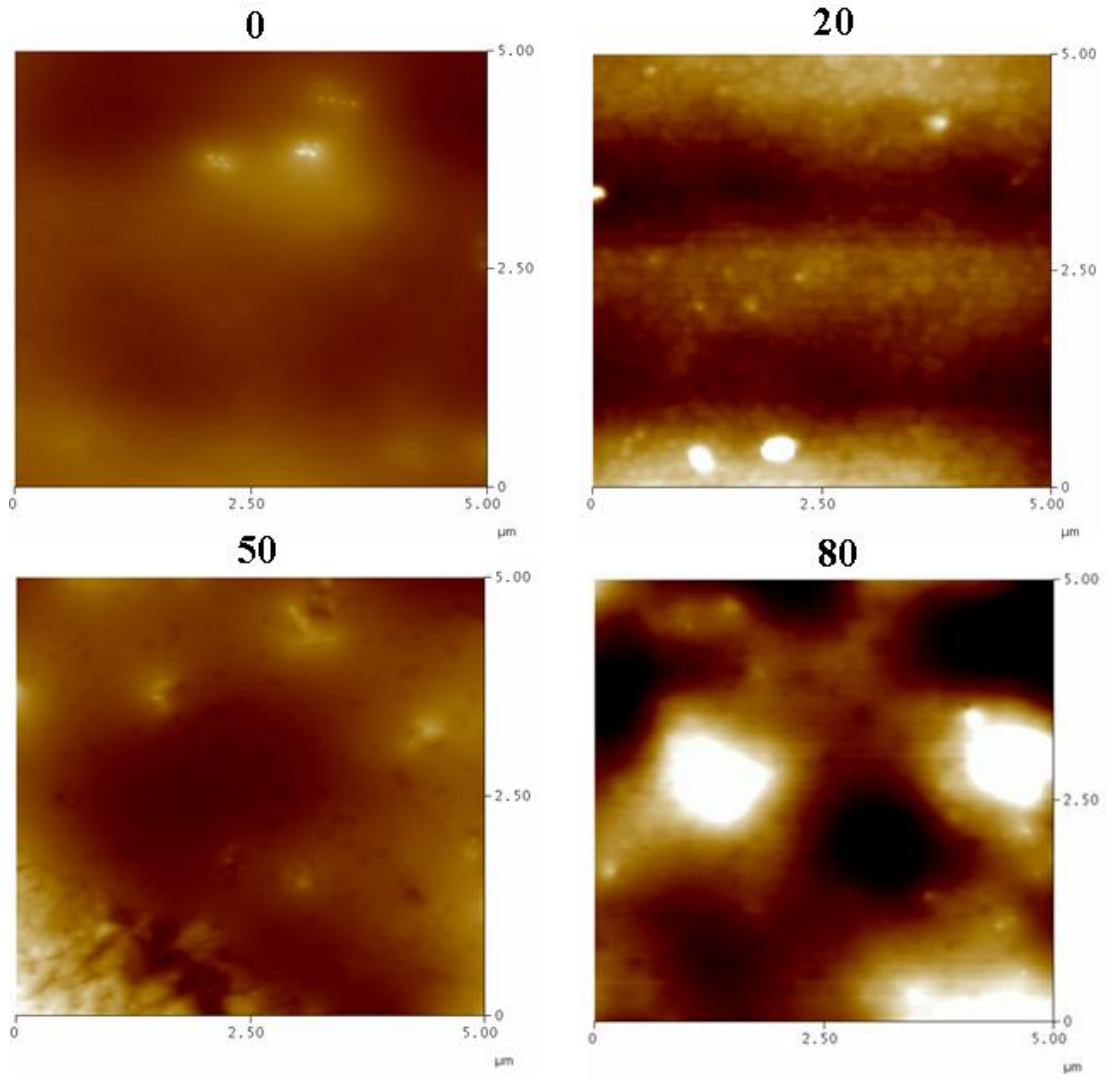
KPS/PBA serisi için çekilen resimlere bakıldığında, filmler 100°C 'de tavlандıklarında (Şekil 5.20), sert KPS parçacıklarında herhangi bir deformasyon görülmemektedir. Düşük PBA oranlı filmlerde (%0 ve 20), sert kürecikler çok miktarda boşluk (film içindeki karanlık bölgeler) içerecek şekilde geliş güzel dağılmıştır ve bu yüzden opak filmlerin oluşmasına neden olurlar. %50 PBA içeren filmde ise, yumuşak PBA parçacıklarının tümüyle kaynaştıkları ve sert KPS küreciklerini kaplayarak parçacıklar arasındaki boşlukları doldurdukları

görülmektedir. Böylece KPS parçacıkları bir araya toplanma (aggregation) eğilimi göstermektedirler. %80 PBA içeren filmde, KPS parçacıklarının tümüyle yumuşak PBA fazının içine gömüldükleri anlaşılmaktadır.



Şekil 5.20 : KPS/PBA sistemi için, %0, 20, 50 ve 80 oranlarında PBA içeren filmlerin 100 °C’de 10 dakika tavlandıktan sonraki AFM görüntüsü. Resimlerin üzerindeki sayılar film içerisindeki PBA oranını göstermektedir.

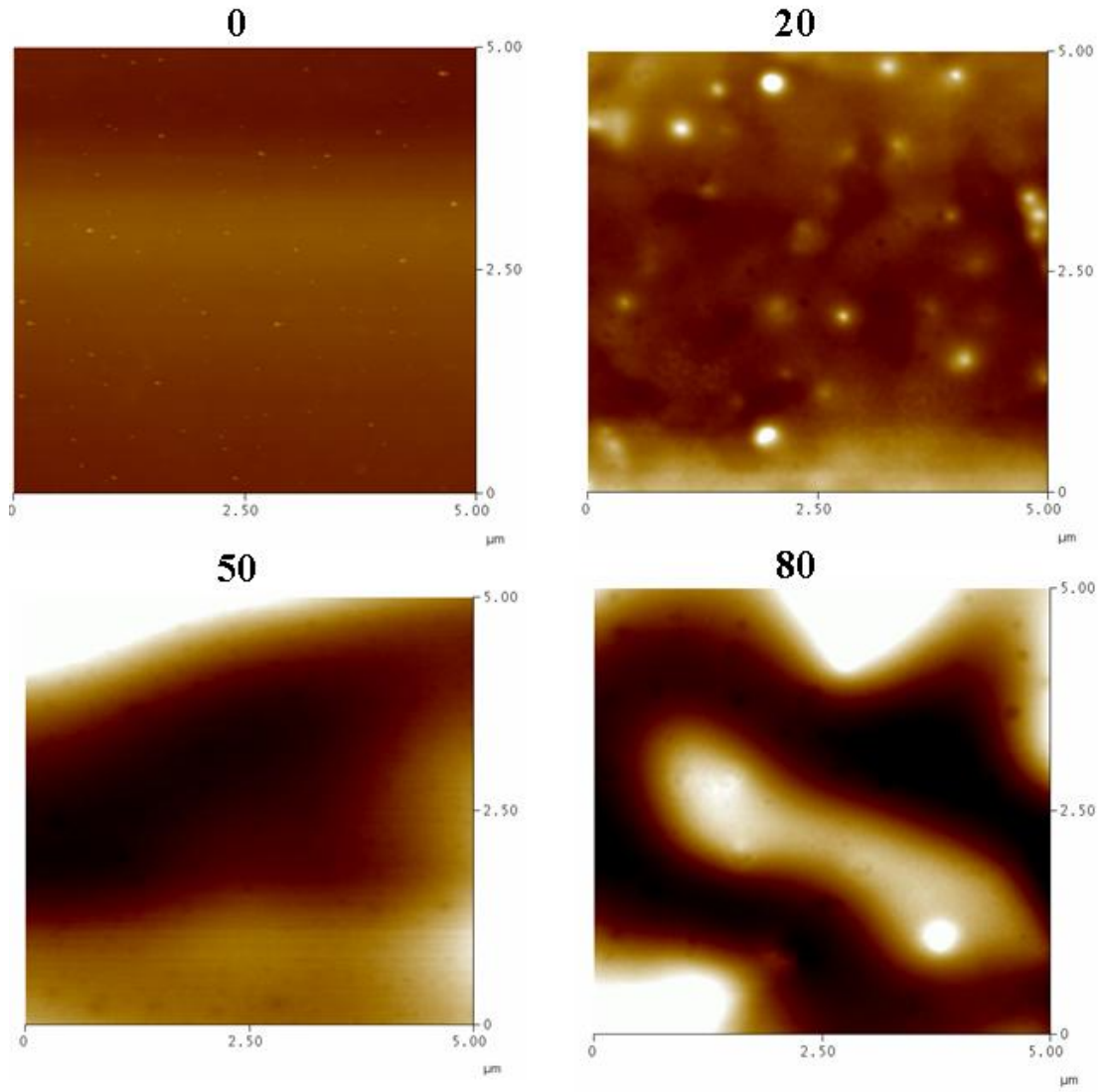
150 °C’de tavladıktan sonra (Şekil 5.21), düşük PBA içerikli filmlerde (0, 20 ve 50) KPS parçacıklarının şekillerinin kaybolduğu yani kaynaştıkları görülmektedir. Oysa %80 PBA içeren filmde, PBA matrisi içinde dağılmış küçük KPS kümeciklerinin kaynaşarak ayrı domainler olarak kaldıkları görülmektedir. Yani bu filmlerde KPS kümecikleri birleşemedikleri için sürekli bir film oluşturamazlar. Diğer düşük PBA içerikli filmlerde kaynaşan KPS parçacıkları, film boyunca bir baştan bir başa uzanarak, sürekli bir film oluşturabilmektedir. AFM resimlerindeki aydınlık ve karanlık bölgeler filmdeki yüksek ve alçak bölgeleri göstermektedir.



Şekil 5.21 : KPS/PBA sistemi için, %0, 20, 50 ve 80 oranlarında PBA içeren filmlerin 150 °C’de 10 dakika tavlandıktan sonraki AFM görüntüsü. Resimlerin üzerindeki sayılar film içerisindeki PBA oranını göstermektedir.

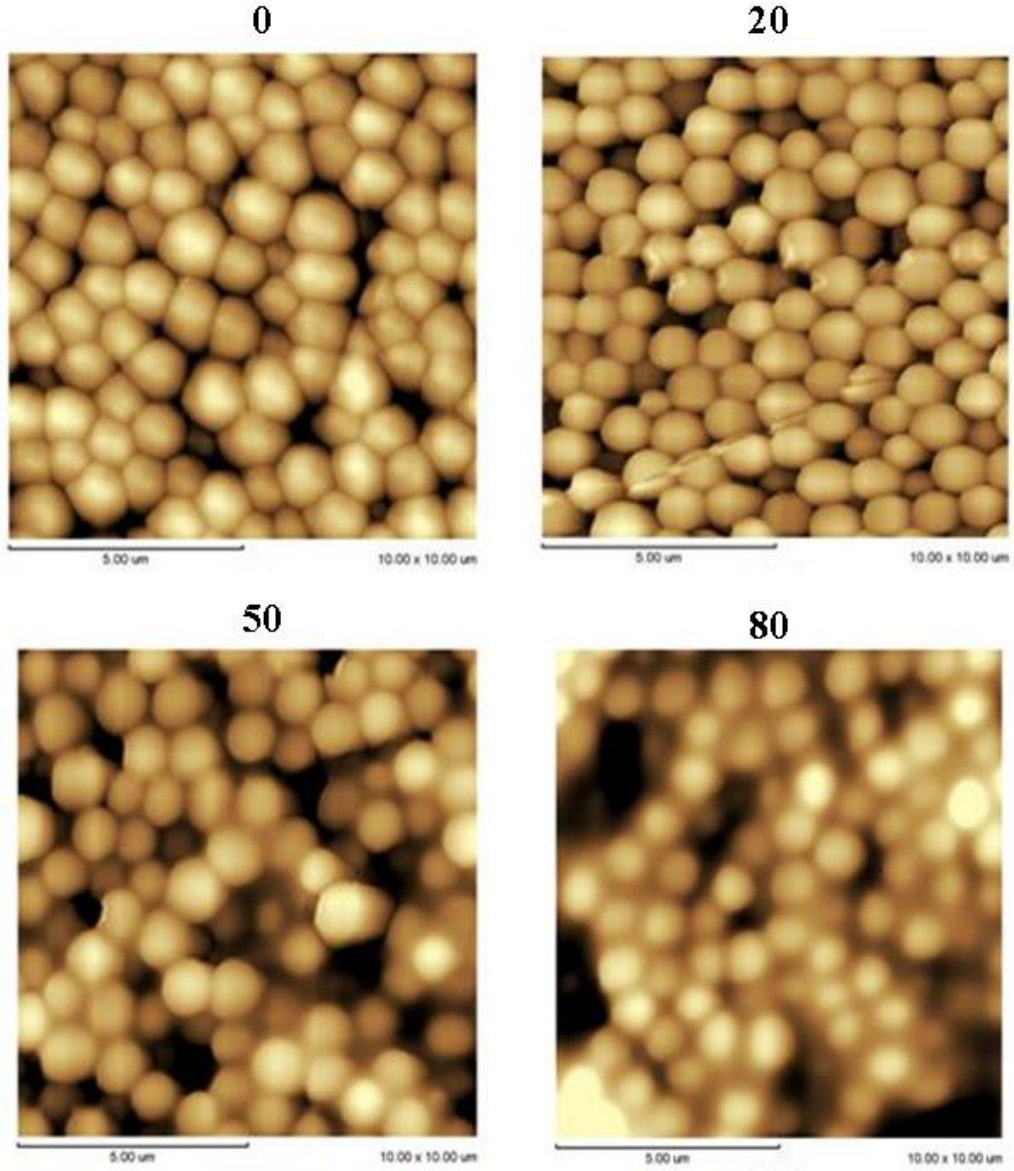
Filmleri 200°C’de tavladıktan sonra (Şekil 5.22), %0, 20 ve 50 PBA içeren filmlerde, film içindeki PBA oranına bağlı olarak daha düzgün veya daha az düzgün sürekli yüzey yapıları görülmektedir.

Buna karşın %80 PBA içeren film düzgün yüzeyine karşın, yüzey yapısı ayrık domainler göstermektedir. Bu domainler PS/PBA kompozit sistemi için PS ve PBA polimerleri arasında faz ayrışması işleminin bir işareti olabilir.



Şekil 5.22 : KPS/PBA sistemi için, %0, 20, 50 ve 80 oranlarında PBA içeren filmlerin 200 $^{\circ}\text{C}$ 'de 10 dakika tavlandıktan sonraki AFM görüntüsü. Resimlerin üzerindeki sayılar film içerisindeki PBA oranını göstermektedir.

BPS/PBA kompozit sisteminin AFM resimlerine bakıldığında, bu kompozitlerin film oluşturma davranışlarının KPS/PBA sisteminden oldukça farklı olduğu görülmektedir. 100 $^{\circ}\text{C}$ 'de tavlama işleminden sonra (Şekil 5.23), BPS parçacıklarının sınırları açıkça belli olmaktadır.

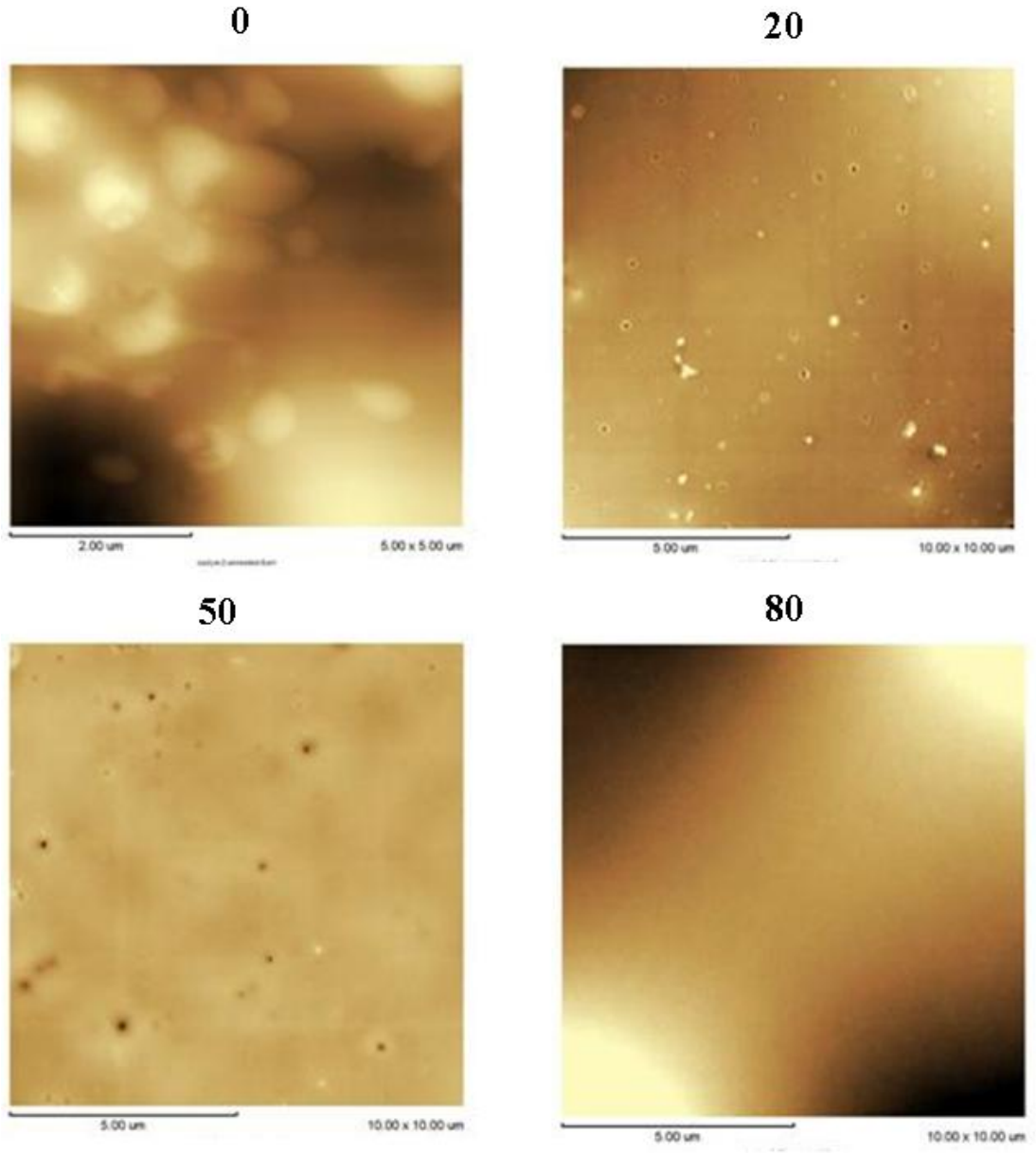


Şekil 5.23 : BPS/PBA sistemi için, %0, 20, 50 ve 80 oranlarında PBA içeren filmlerin 100 °C’de 10 dakika tavlandıktan sonraki AFM görüntüsü. Resimlerin üzerindeki sayılar film içerisindeki PBA oranını göstermektedir.

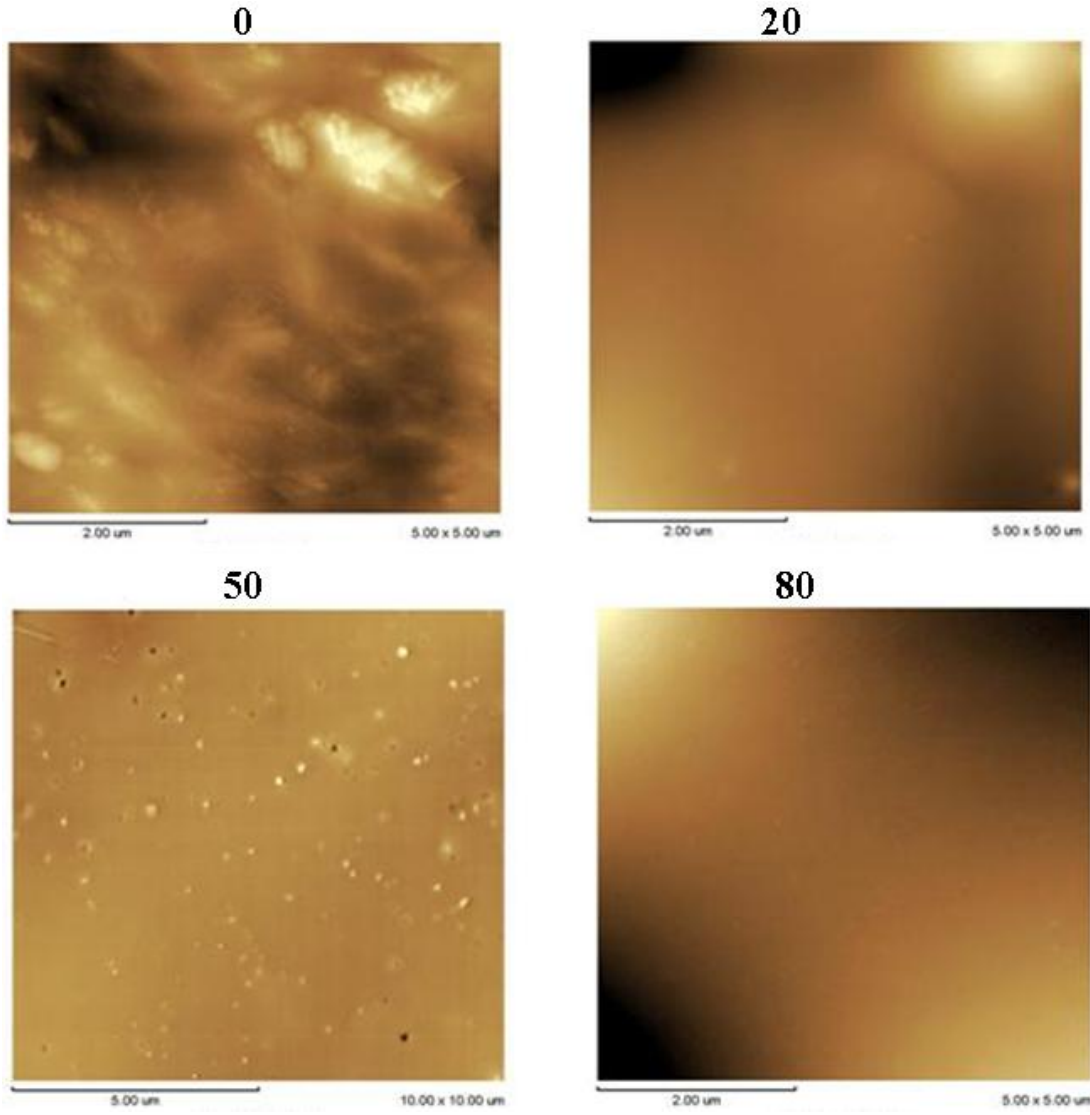
%0 PBA içeren filmde (saf BPS film), BPS parçacıkların kümelenerek sıkı paketlenmiş domainler oluşturdukları görülmektedir. Bu domainler birbirlerinden, paketlenmenin bozulmasıyla yani parçacıkların olmadığı bölgeler ile ayrılırlar. Bu tür bir yapı oldukça yüksek yüzey pürüzlülüğüne sebep olur. Buna ek olarak, parçacıkların birbirine temas ettikleri noktalarda, parçacıkların küresel şekillerinin bozulduğu görülmektedir. Bununla birlikte, parçacıklar kendi özelliğini korumaktadırlar, yani tavlamadan önceki kuru saf BPS film ile kıyaslandığında, yüzey yapılarında önemli bir değişiklik görülmemektedir. PBA içeren filmlerde, PBA oranının artması ile, BPS parçacıklarının birbirlerinden ayrıştıkları görülmektedir. Bu filmlerde, BPS parçacıklarının küresel şekilleri daha belirgindir.

Yüksek PBA oranları için (%50 ve 80), büyük PS parçacıkları arasında yakın temas (paketlenme) nadir görünmektedir. Bu filmlerde, BPS parçacıkları kümelenmeden ziyade çoğunlukla birbirlerinden ayırık durmaktadır. Yani BPS/PBA filmlerde parçacıklar arasında önemli ölçüde boşluklar oluşmaktadır. Bu yüzden düşük PBA içerikli filmlerle kıyaslandığında, film yüzeyi oldukça pürüzlüdür. Bu ise, ışığın bu boşluklardan saçılmasına dolayısıyla filmde geçen ışık şiddetinin düşük olmasına neden olur.

Filmler 150 °C'de tavlendiğinde BPS parçacıklarının büyük ölçüde bozundukları, parçacık sınırlarının hemen hemen kaybolduğu görülür (Şekil 5.24). Buna karşın, %0 PBA (saf BPS film) içeren filmde, parçacık sınırları olarak yorumlanabilecek bazı izler görülmektedir. Yani bu filmde parçacık sınırları hala bir miktar gözlenebilmektedir. Diğer bir deyişle polimer zincirlerinin interdifüzyon işlemi tümüyle tamamlanmamıştır. 200 °C'de tavlamanın ardından (Şekil 5.25), filmlerin tüm yüzeyleri hemen hemen düzleşmiştir, homojen olmuştur, bu ise polimer zincirlerinin interdifüzyon işleminin dolayısıyla film oluşumunun büyük ölçüde gerçekleştiğini gösterir.



Şekil 5.24 : BPS/PBA sistemi için, %0, 20, 50 ve 80 oranlarında PBA içeren filmlerin 150 °C’de 10 dakika tavlandıktan sonraki AFM görüntüsü. Resimlerin üzerindeki sayılar film içerisindeki PBA oranını göstermektedir.



Şekil 5.25 : BPS/PBA sistemi için, %0, 20, 50 ve 80 oranlarında PBA içeren filmlerin 200 °C’de 10 dakika tavlandıktan sonraki AFM görüntüsü. Resimlerin üzerindeki sayılar film içerisindeki PBA oranını göstermektedir.

Sonuç olarak, farklı boyutta sert lateks içeren PS/PBA kompozitlerinde, küçük boyutlu KPS/PBA sisteminin büyük boyutlu BPS/PBA sistemine göre daha düşük sıcaklıklarda film oluşturduğunu bulduk. Buna karşın, her iki film seti için, PBA yumuşak fazın belli bir oranının üstünde film oluşum davranışı gözlenemedi. Bu oran KPS/PBA istemi için %50 iken, BPS/PBA sistemi için %70 olarak belirlendi. Yani, sert lateks boyutu büyük ise film oluşumu, daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesine rağmen, yumuşak fazın daha geniş bir aralığında (veya düşük sert lateks oranları için) sürekli bir film elde etmek mümkündür. Elde ettiğimiz sonuçlar literatürde, farklı teknikler kullanılarak elde edilen sonuçlar ile uyumludur.

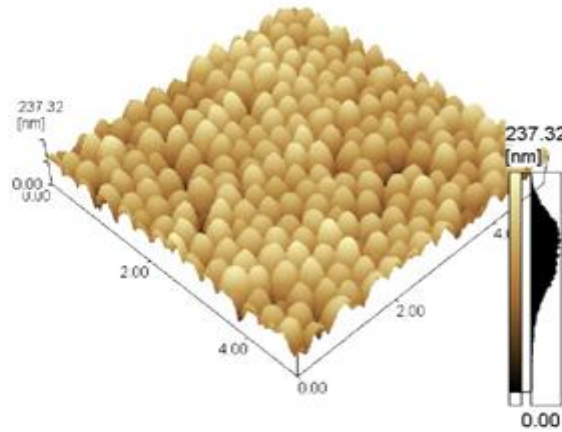
5.2 Polimer/Metaloksit Nanokompozitlerin Film Oluşum Davranışları

5.2.1 Düşük moleküler ağırlıklı PS/TiO₂ nanokompozitlerden film oluşumuna

PS film kalınlığının ve TiO₂ içeriğinin etkisi

Bu çalışmada, ilk olarak düşük molekül ağırlıklı ($M_w=86.1 \times 10^3$ g/mol) PS latekslerden farklı kalınlıklarda (5 μ m ve 20 μ m) iki farklı film seti hazırlandı (Bölüm 4.5.1). Sonra bu filmler, yine bölüm(4.5.1)'de anlatıldığı gibi daldırma yöntemi ile farklı sayılarda TiO₂ tabakasıyla kaplandı. Daha sonra bu kompozit filmleri 100⁰C den 280⁰C aralığında değişen sıcaklıklarda tavladık. Film oluşum aşamalarını takip edebilmek için her tavlama adımından sonra floresans (I_p), saçılma (I_{sc}) ve geçen (I_{tr}) ışık şiddetlerini ölçtük. Filmlerin morfolojilerindeki değişim yine AFM ile takip edildi.

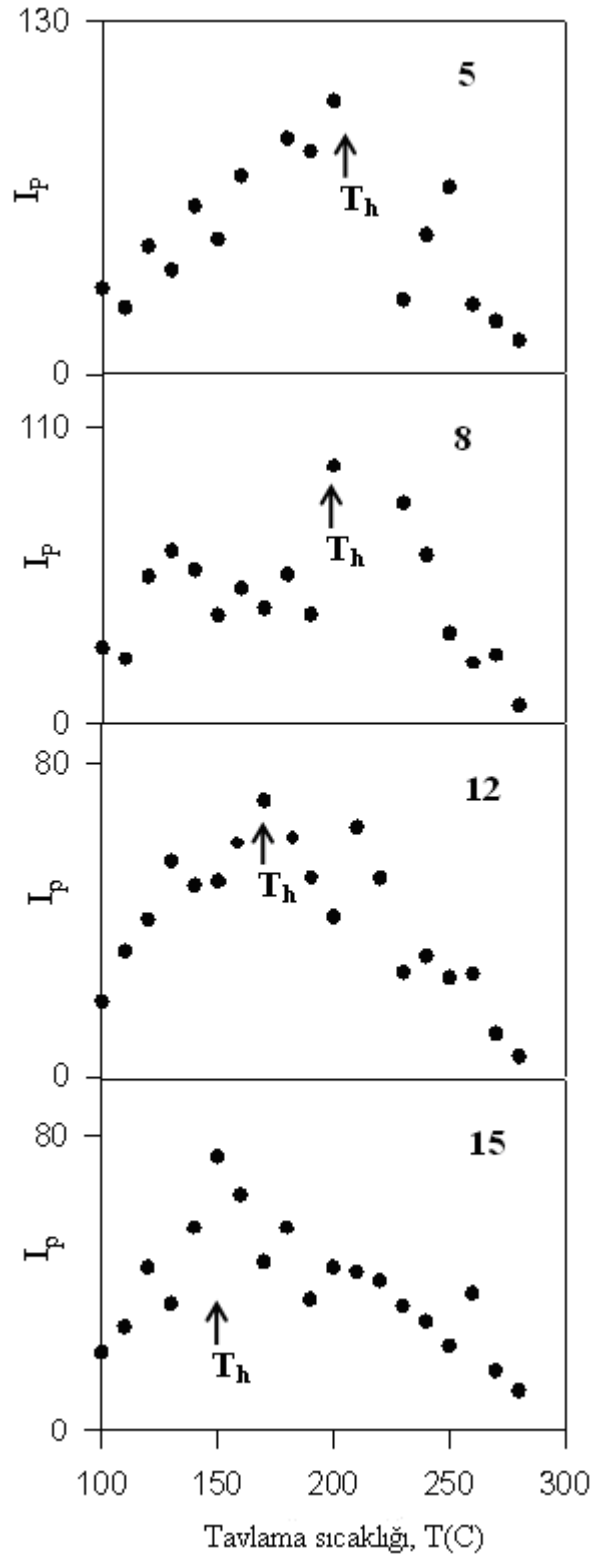
Şekil 5.26'da, PS parçacıklarının kuruma işleminden sonra bozunmadan orijinal şekillerini (küresel) korudukları ve oldukça pürüzlü (boşluklu ve engebeli) yüzeylere sahip filmler oluşturdukları görülmektedir.



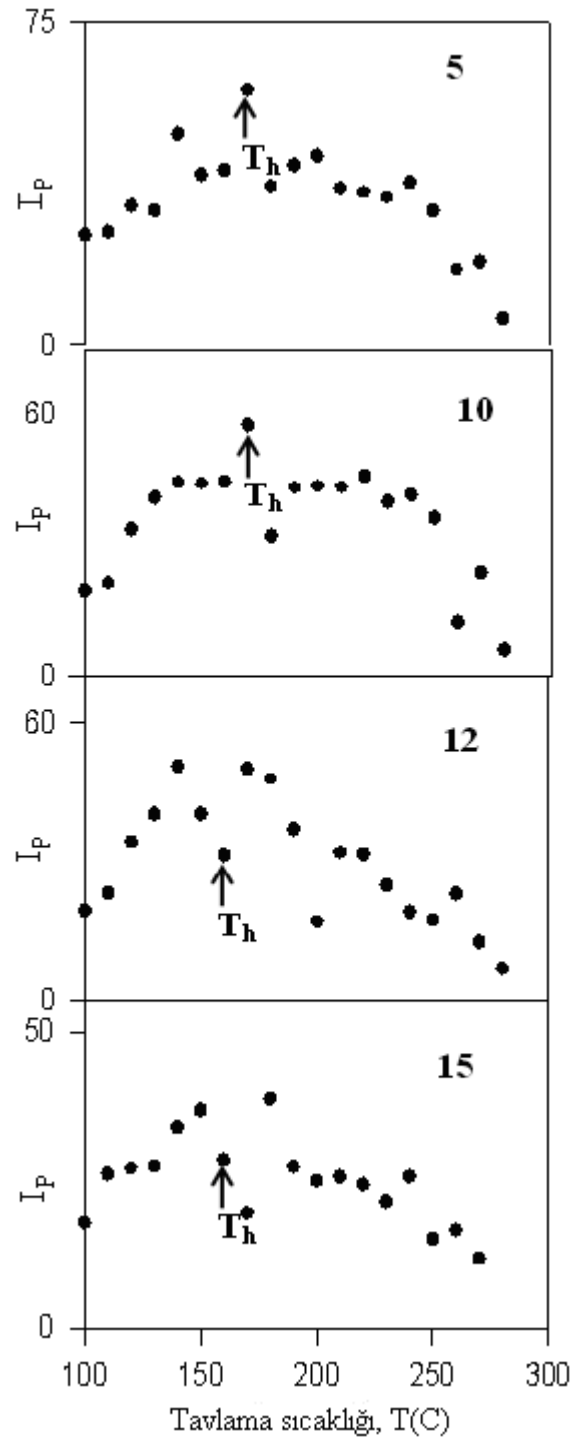
Şekil 5.26 : Bu çalışmada kullanılan PS lateks parçacığının AFM görüntüsü. (TiO₂ ile kaplanmadan ve ısıtma işlemi uygulanmadan önce oda sıcaklığında çekildi).

Farklı sıcaklıklarda tavllanmış olan farklı TiO₂ katlarına sahip kalın ve ince PS/TiO₂ filmlerin floresans şiddet (I_p) eğrileri sırasıyla şekil 5.27 ve 5.28'de verilmiştir. Her iki film setinde I_p şiddetinin, artan tavlama sıcaklığı ile kaynaşma sıcaklığı T_h olarak adlandırılan belli bir sıcaklığa kadar arttığı ve sonra bu sıcaklığın üzerinde azaldığı açıkça görülmektedir. T_h noktasına kadar artan tavlama sıcaklığı, bölüm(2.4.1 ve 2.4.2)'de açıklandığı gibi lateks parçacıklar içindeki PS zincirlerinin parçacıklar arasındaki boşluklara viskoz akışından dolayı boşluk kapanma işlemine ve tavlama T_h üzerindeki sıcaklıklara iletmekte PS zincirlerinin parçacık-parçacık ara yüzeylerde karşılıklı interdifüzyonuna işlemine neden olur. Tavlama yoluyla bu

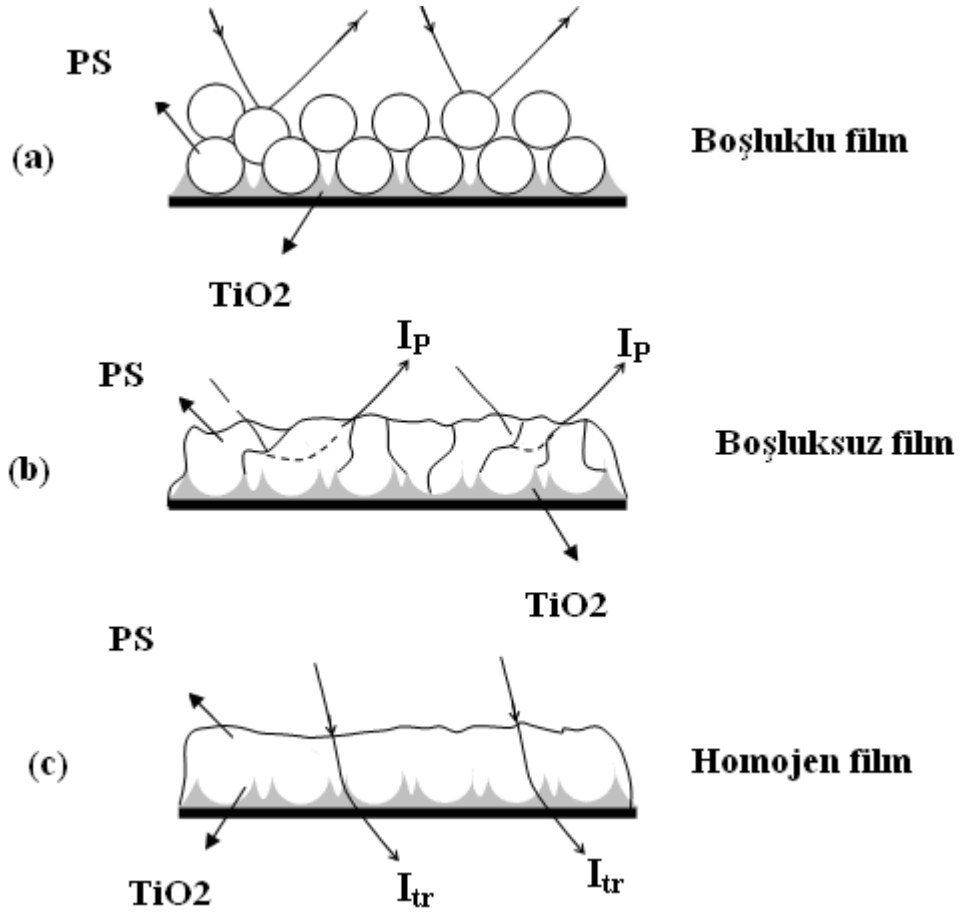
karışım filmlerin I_p şiddetlerinde gözlenen bu artma ve azalma sırasıyla boşluk kapanma ve interdifüzyon işlemleri ile açıklanabilir [89-91]. Tavlanma işlemi süresince TiO_2 içeren bir filmin I_p şiddetinin davranışı şematik olarak Şekil 5.29'da verilmektedir. Şekil 5.29a'da, film çok sayıda boşluk içermektedir ve bu bir fotonun ortalama serbest yolu ile optiksel yolunun kısa olmasına, dolayısıyla düşük I_p değerlerine neden olur. Şekil 5.29b, tavlama işleminden dolayı parçacıklar arası boşlukların kaybolduğu bir filmi gösterir. Bu filmde, boşluklar kaybolduğu için, fotonun film içerisindeki ortalama serbest yolu ve optiksel yolu uzar. Bu aşamada, I_p maksimum değerine ulaşır. Son olarak, Şekil 5.29c boşluk içermeyen, hemen hemen saydam (transparan) ancak bir miktar TiO_2 kalıntısı içeren bir filmi göstermektedir. Bu aşamada film, ortalama serbest yolun çok uzun ancak optiksel yolun kısa olmasından dolayı, düşük I_p değerine sahiptir.



Şekil 5.27 : Farklı TiO_2 katmanlı, kalın PS filmine ait I_p şiddetinin tavlama sıcaklığı (T) ile değişimi. Eğrilerin üzerindeki sayılar TiO_2 katman sayısını ve T_h kaynaşma sıcaklığını göstermektedir.



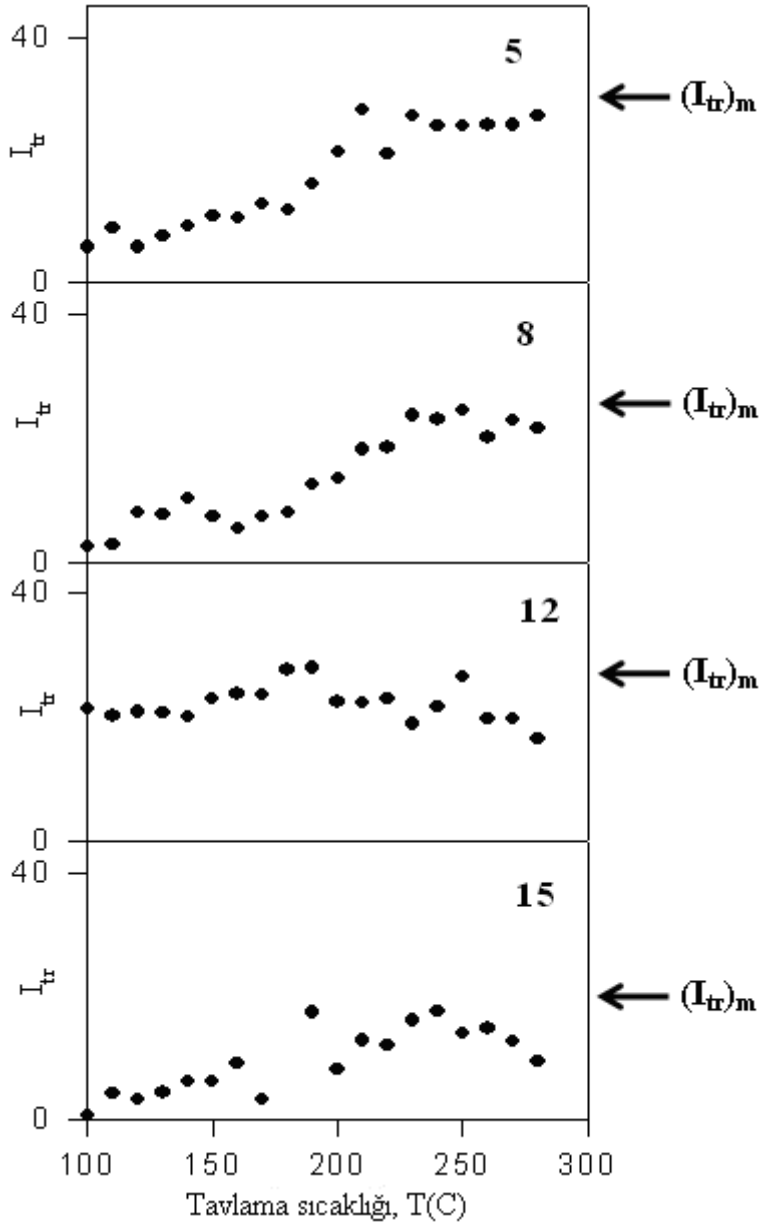
Şekil 5.28 : Farklı TiO₂ katmanlı, ince filme ait I_p şiddetinin tavlama sıcaklığı (T) ile değişimi. Eğrilerin üzerindeki sayılar TiO₂ katman sayısını ve T_h kaynaşma sıcaklığını göstermektedir.



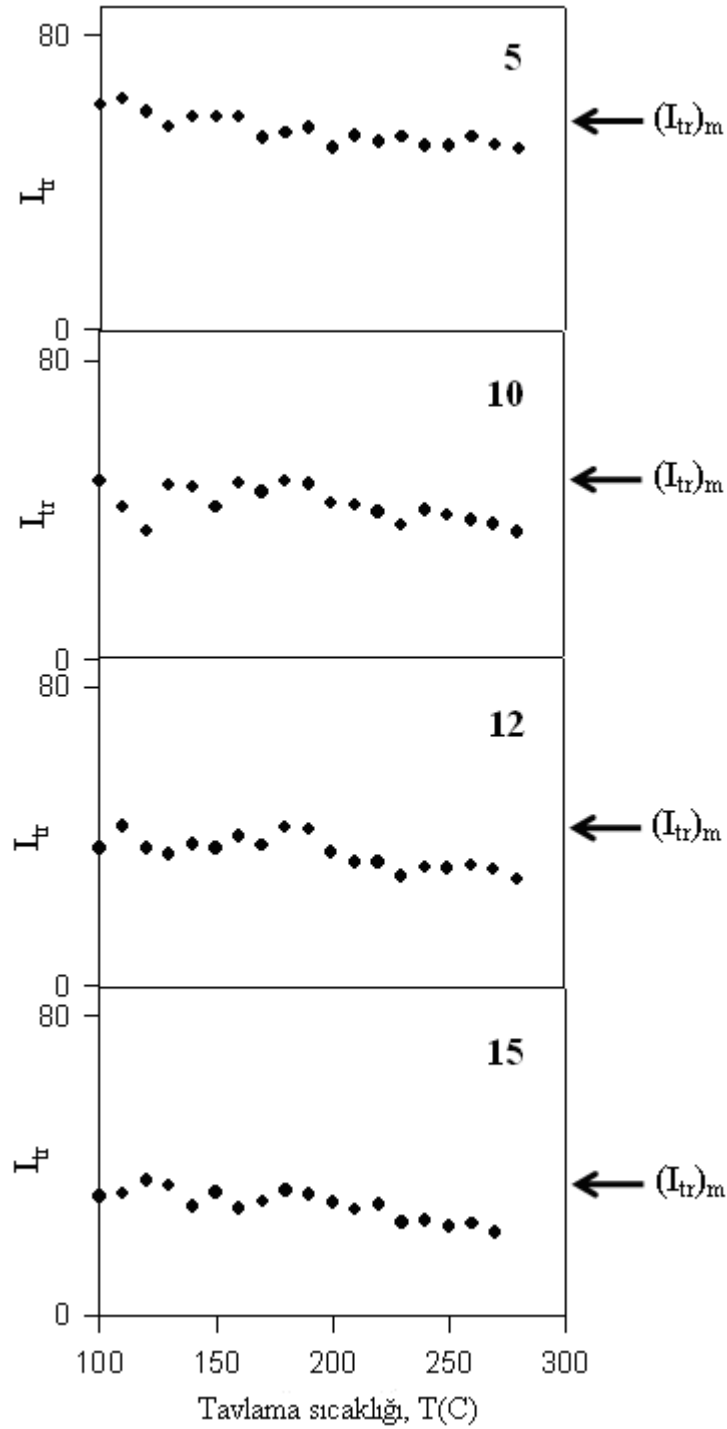
Şekil 5.29 : TiO₂ ile kaplanmış PS filmlerin farklı tavlama adımlarındaki temsili resmi: a) Çok miktarda boşluk içeren düşük I_p 'li film, b) tavlamadan dolayı boşluklar kapanır ve I_p maksimum değerine ulaşır, ve c) boşluk içermeyen saydam fakat bir miktar TiO₂ kalıntısı içeren ve düşük I_p 'li film.

Şekil 5.30 ve 5.31'de sırasıyla, 100⁰C'den 280⁰C'ye farklı sıcaklıklarda tavllanmış farklı TiO₂ katlarına sahip kompozit filmlerin optik geçirgenlikleri I_{tr} (%) görülmektedir. Kalın filmlerde I_{tr} , minimum film oluşum sıcaklığı (T_0) olarak adlandırılan belli bir sıcaklığın üzerinde artmaktadır. Kalın filmlerin geçirgenlik şiddetlerinde (I_{tr}) gözlenen bu artış, filmler içindeki viskoz akış yoluyla PS parçacıklar arasındaki boşlukların kapanmasından dolayıdır. Yüksek I_{tr} , filmlerdeki yüksek berraklığa karşılık geldiğinden kalın filmlerin geçirgenlik şiddetlerindeki bu artış, tavlama yoluyla filmlerin mikroyapılarının önemli ölçüde değiştiğini gösterir diğer bir deyişe bu filmlerin saydamlığı tavlama ile gelişir. Tavlamadan dolayı PS akmaya başlar ve parçacıklar arasındaki boşluklar viskoz akıştan dolayı doldurulur. Tavlamayı daha yüksek sıcaklıklara ilerletmek kaynaşma ve interdifüzyon işlemlerine neden olur, bunun sonucunda daha saydam bir film elde edilir. Yani geçirgenliği etkileyen başlıca iki önemli faktör vardır; bunlar yüzey saçılması ve (PS-PS ve PS-TiO₂) sınırlarından ortaya çıkan saçılmalarıdır. Tavlانmadan önce film

birçok boşluk (yani fazla sayıda polimer-hava sınırları) içerdiği için ışığın çoğu hava-polimer arayüzeyinden saçılır (yüzey saçılması). Boşluk kapanma işlemi tamamlandıktan sonra saçılma ağırlıklı olarak PS-PS ve PS-TiO₂ sınırlardan gerçekleşir. Fakat İnce filmler için geçirgenlik şiddeti (I_{tr}), artan tavlama sıcaklığı ile hemen hemen değişmez bu da ince filmlerin mikroyapılarının neredeyse değişmediğinin gösterir. Bu davranış yukarıdaki yorumları doğrulamaktadır. TiO₂ parçacıkları film içerisindeki boşluklara yerleşerek, bu boşlukları önemli ölçüde kapatmaktadır ve bundan dolayı tavlama ile boşluk kapama işlemi ince filmlerde gerçekleşmemektedir.



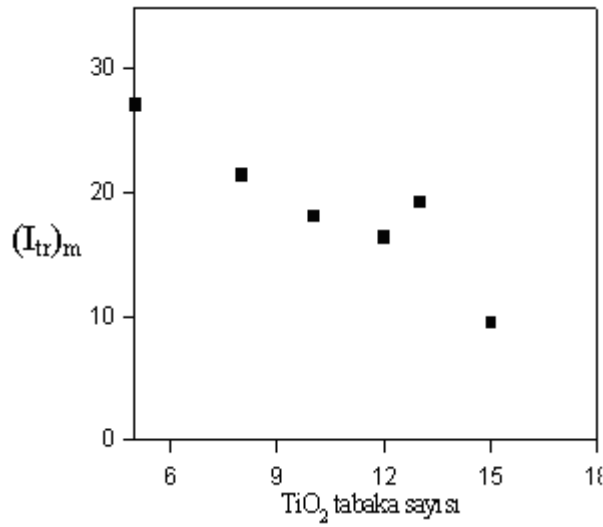
Şekil 5.30 : 5, 8, 12 ve 15 TiO₂ katmanlı kalın kompozit filmlere ait foton geçirgenlik şiddetinin (I_{tr}) tavlama sıcaklığı (T) ile değişimi.



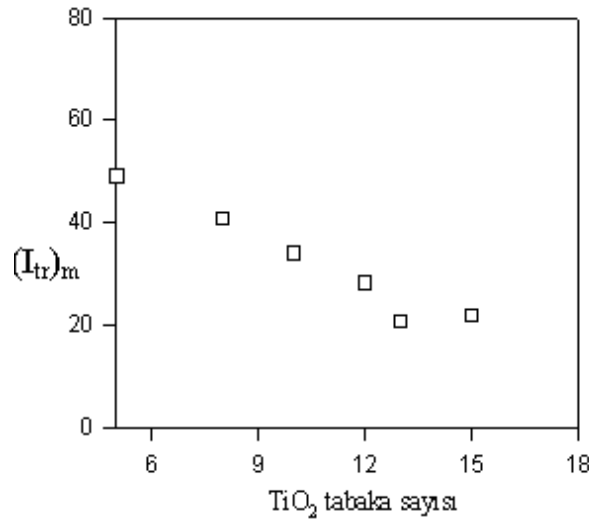
Şekil 5.31 : 5, 8, 12 ve 15 TiO₂ katmanlı ince kompozit filmlere ait foton geçirgenlik şiddetinin (I_{tr}) tavlama sıcaklığı (T) ile değişimi.

Diğer taraftan şekil 5.32 ve 5.33, her iki film serisinde 280⁰C’de TiO₂ katman sayısına göre I_{tr} değerlerinin maksimumlarını (I_{tr})_m verir ve burada TiO₂ katman sayısının artmasıyla, (I_{tr})_m şiddetinin azaldığı görülmektedir. Bu durum tüm filmler için yüksek TiO₂ içeriğinde düşük geçirgenliğin meydana geldiğini belirtmektedir. Şekil 5.32 ve 5.33’de 280⁰C de kalın ve ince filmler için optik geçirgenliğin artan TiO₂ içeriği ile ~ 70-60 % kadar azaldığı görülmektedir. Bu durum, TiO₂ içeriğinin

artmasının arayüzey saçılmasını arttırdığını bunun da geçirgenlikte azalmaya neden olduğunu belirtir. Bu azalma, filmlerin kümelenme boyutunda ve kusurlarındaki (pürüzlülük) artmaya atfedilebilir.



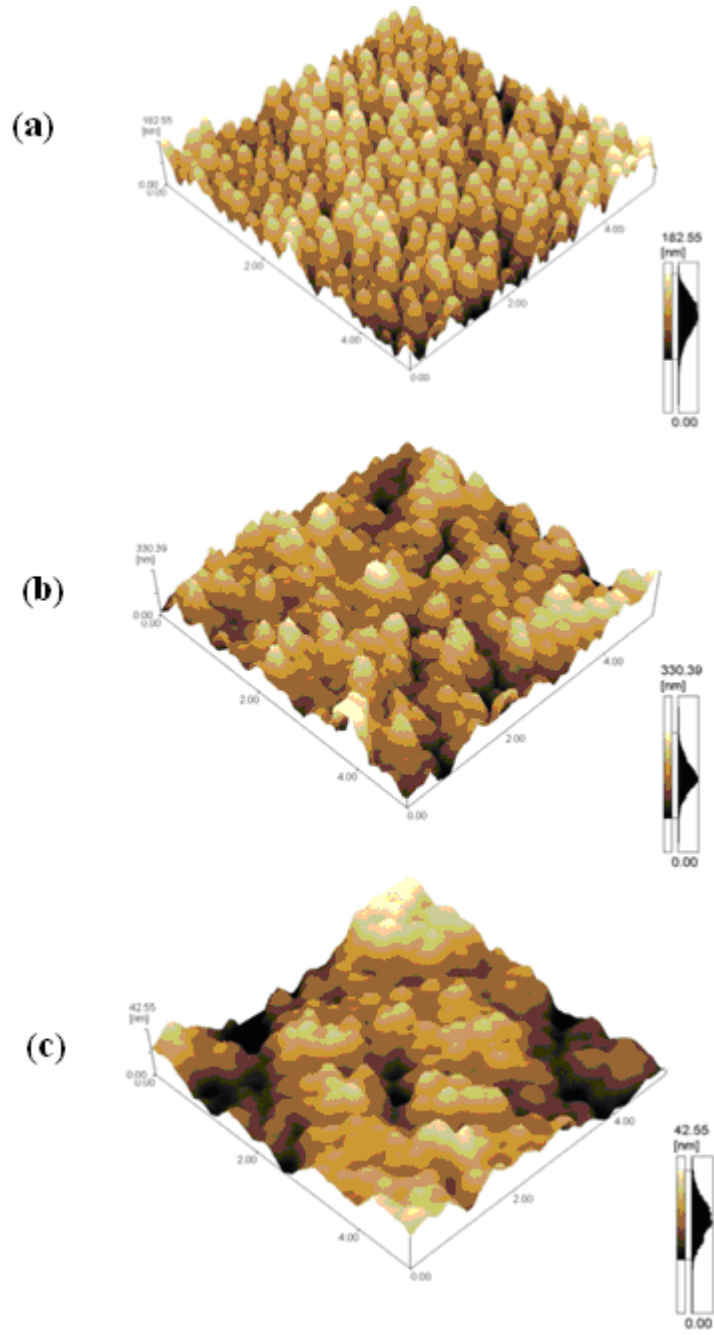
Şekil 5.32 : Kalın filmler için maksimum geçirgenlik şiddetinin $(I_{tr})_m$, TiO₂ katman sayısı ile değişimi.



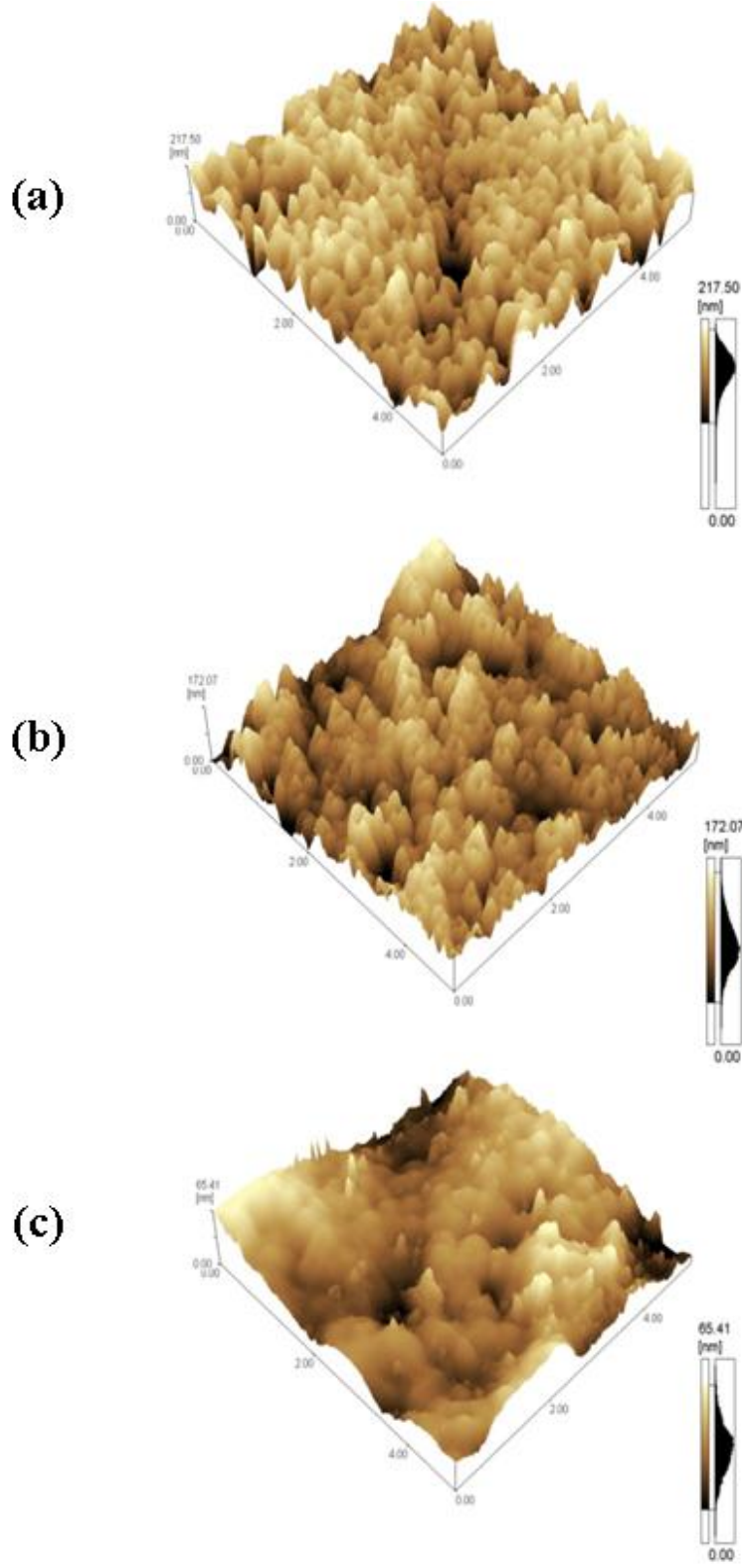
Şekil 5.33 : İnce filmlere ait maksimum geçirgenlik şiddetinin $(I_{tr})_m$ TiO₂ tabaka sayısı ile değişimi.

Şekil 5.34-5.37(a-c) sırasıyla 100⁰C’ ve 280⁰C’de tavllanmış 5, 8 ve 12 kat TiO₂ içeren kalın ve ince PS/TiO₂ kompozit filmlerin üç boyutlu AFM resimlerini vermektedir. Taranma aralığı 5µm×5 µm’dir. Her resmin sağ tarafında bir şiddet şeridi(bandı) görülmektedir ve z-ekseni boyunca derinlik ve yüksekliği belirtir. Resimlerden, 5 kat TiO₂ tabakalı kalın filmin (Şekil 5.34a) diğer filmlere göre daha düzenli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. 8 ve 12 TiO₂ tabakalı filmlerde, parçacıkların boyutu (Şekil 5.34b ve c) Şekil 5.34a’daki parçacıklara nazaran daha

büyüktür. Bu durum, 8 ve 12 TiO_2 tabakalı kalın filmlerdeki PS lateks parçacıklarının TiO_2 ile daha iyi kaplandığını göstermektedir. Yani PS latekslerinin TiO_2 ile kaplanması lateks sisteminde düzeni (sıralanışı) bozmaktadır. 280°C 'de 10 dakika tavlandıktan sonraki AFM resimlerine (Şekil 5.35) bakıldığında ise, 5 ve 8 TiO_2 tabakalı kalın filmlerin mikro yapılarının tavlama ile büyük ölçüde değiştiği görülmektedir. Bu filmlerde görülen çukurlar, TiO_2 ile kaplanmayan, tavlama işlemi ile birlikte deforme olan ve film oluşumuna katkıda bulunan latekslere aittir. Diğer taraftan 12 TiO_2 tabakalı kalın filmin mikro-yapısı, tavlamadan sonra, hemen hemen hiç değişmemektedir. Bu ise lateks parçacıklarının yüksek ölçüde TiO_2 kaplandığını, filmin 280°C 'de tavlandıktan sonra bile orijinal mikro-yapısını koruduğunu göstermektedir.



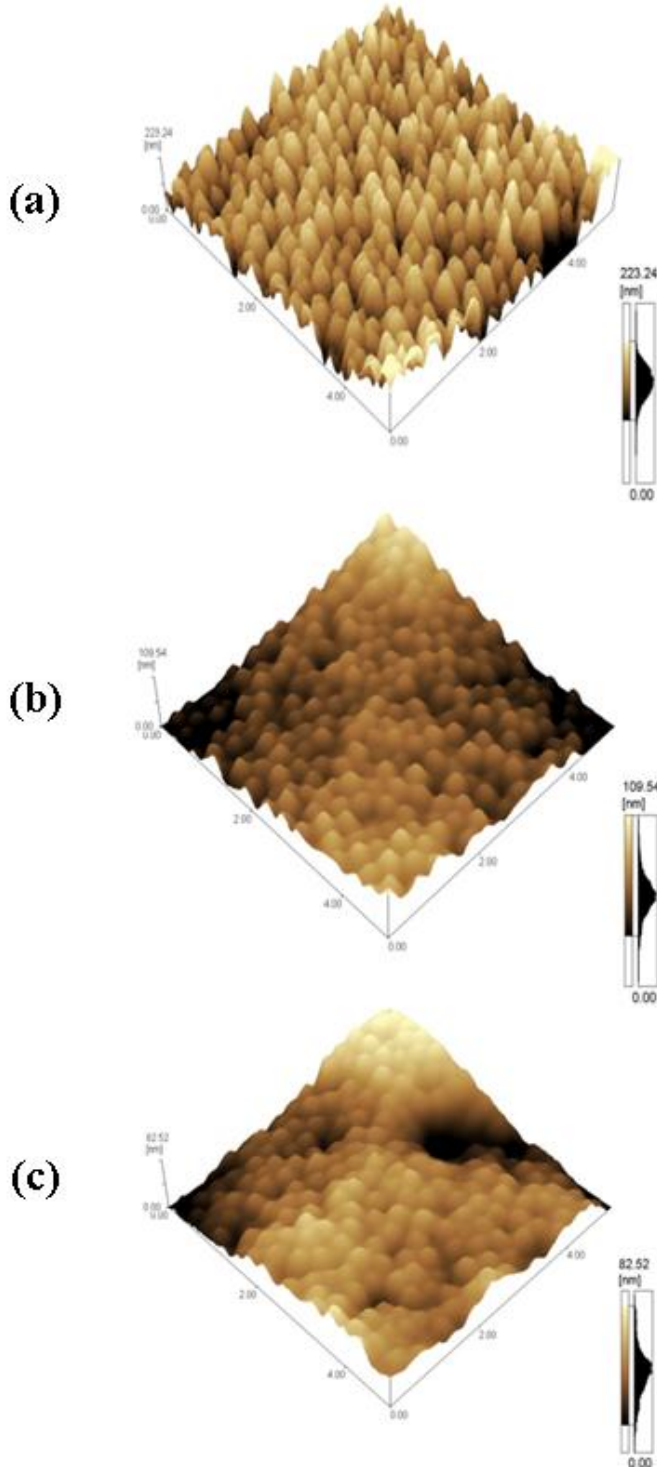
Şekil 5.34 : (a) 5, (b) 8 ve (c) 12 TiO₂ katmanlı kalın kompozit filmlerin tavlamadan önceki AFM görüntüleri.



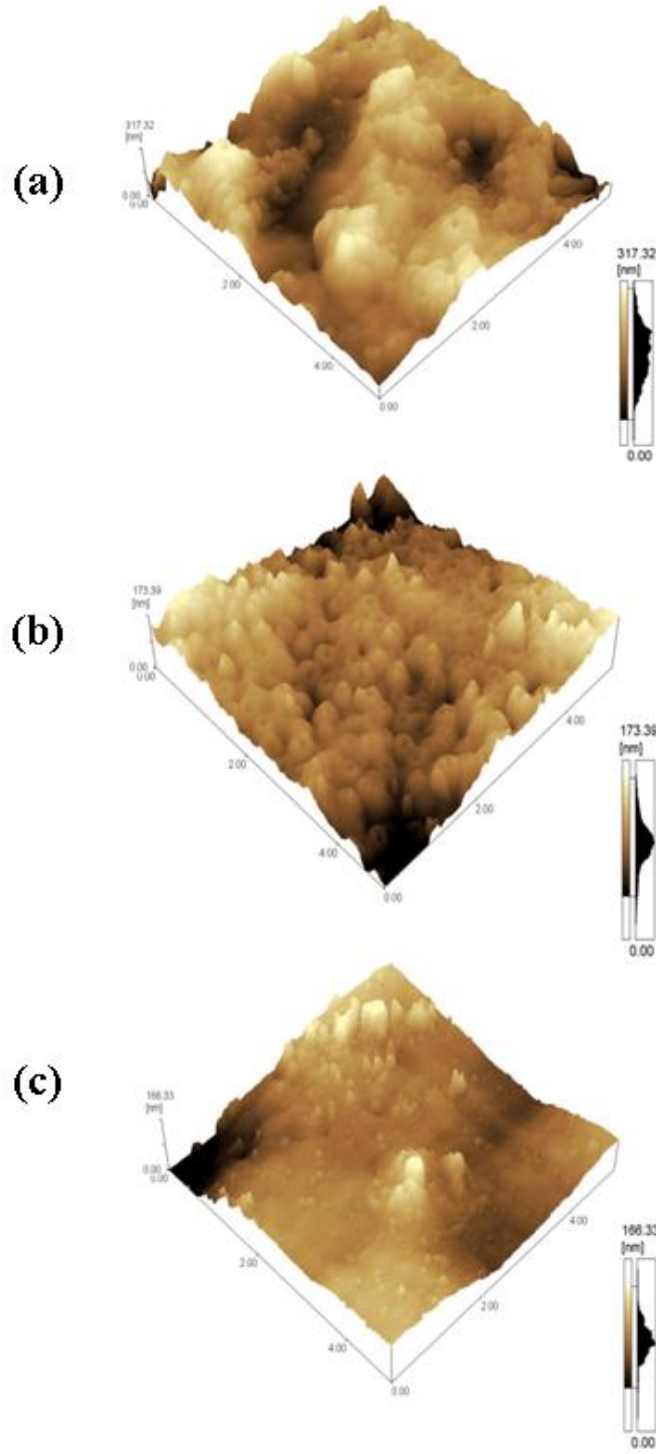
Şekil 5.35 : (a) 5, (b) 8 ve (c) 12 TiO₂ katmanlı kalın kompozit filmlerin 280 °C’de 10 dak tavlandıktan sonraki AFM görüntüleri.

İnce filmlere ait AFM resimlerinde (Şekil 5.36), TiO₂ tabaka sayısı arttıkça film yüzeylerinin daha pürüzsüz (düzgün) oldukları görülmektedir. Bu ise TiO₂ parçacıklarının PS film içindeki, lateks parçacıkları arasındaki, boşluklara yığılarak

doldurduklarını göstermektedir. Tavlama işleminden sonra ince filmlerdeki (Şekil 5.37) lateks parçacıklarının şekillerinin bozulduğu ve lateks mikroyapısının kaybolduğu görülmektedir.



Şekil 5.36 : (a) 5, (b) 8 ve (c) 12 TiO₂ katmanlı ince kompozit filmlerin tavlamadan önceki AFM görüntüleri.



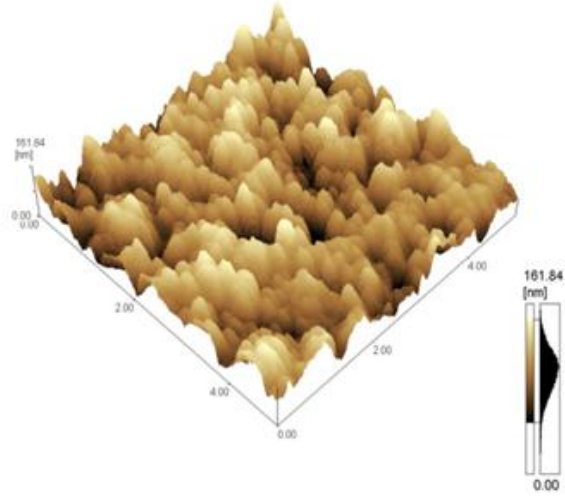
Şekil 5.37 : (a) 5, (b) 8 ve (c) 12 TiO₂ katmanlı ince kompozit filmlerin 280 °C’de 10 dak tavlandıktan sonraki AFM görüntüleri.

Özetle bu resimlerden, ince kompozit filmlerin yüzeylerinin kalın filmlerin yüzeylerine kıyasla nispeten daha düz ve daha düzenli olduğu görülmektedir, yani ince filmlerin yüzey ve sınır saçılması tüm sıcaklıklarda kalın filmlerdekinden daha zayıftır bu da oldukça iyi bir geçirgenliğe götürür. Bu nedenle, 100°C’den 280°C’ye artan tavlama sıcaklıklarında kalın filmlerin yüzey pürüzlülüğü azalır. Bu ise optik

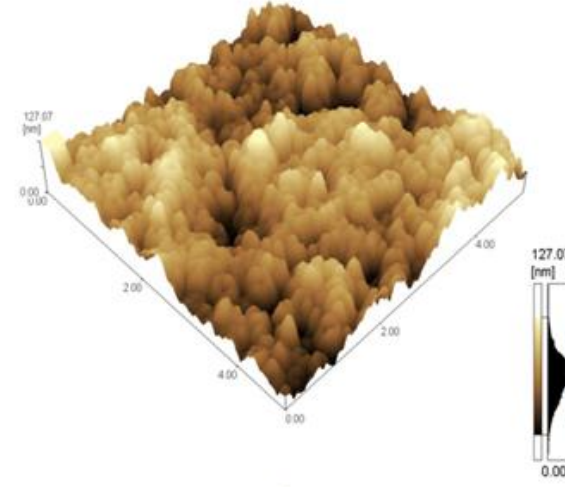
geçirgenlik sonuçlarıyla uyumlu olarak kalın filmlerin geçirgenliğinde bir artışa neden olur. Diğer taraftan, kalın filmlerdeki kümelenmelerin boyutları artan TiO_2 daha düzensizdir ve geçirgenlikleri tüm sıcaklıklarda ince filmlerden daha düşüktür. Kompozit filmler 280°C 'de tavlandıktan sonra PS parçacıkların şekilleri neredeyse yok olur ve lateksin mikroyapısı tamamen kaybolur bu durum her iki film serisi için polimer zincirlerinin interdifüzyonunu belirtir.

Bu kompozitlerden film oluşumunun detaylarını anlamak için, filmler toluen içerisinde çözdürülerek PS polimeri ortamdan uzaklaştırıldı. Toluenin çözünme aracı olarak kullanılmasının başlıca nedeni polistirenin bu çözücünde çok çözülebilir olması ve TiO_2 filmlerin sabit kalmasıdır. Şekil 5.38 ve 5.39, PS kalıplarının toluen ile uzaklaştırılmasından sonra her iki film seti için gözenekli TiO_2 film yapıları üzerinde sırasıyla TiO_2 konsantrasyonu ve PS kalıp kalınlığının etkisini göstermektedir. Şekil 5.38, toluende çözülmüş kalın filmlerin AFM resimlerini göstermektedir. Şekil 5.38 (a-c)'den de görüldüğü gibi, 280°C 'de tavllanmış kalın kompozit filmlerin mikroyapıları çözünmeden sonra neredeyse değişmeden kalır ve hala orjinal mikroyapılarını korurlar bu kalın film içindeki PS lateksin TiO_2 ile yüksek derecede kaplandığını belirtir. Aynı zamanda kalın filmler için gözenekli TiO_2 yapılar elde edilemeyeceği görülebilir. PS lateks küreleri çoklu katman yolula düzenlendi çünkü PS lateks küre kalıp kalınlığı kalıp hazırlığı süresince uygulanan lateks çözeltisinin miktarı yoluyla kontrol edilebilir.

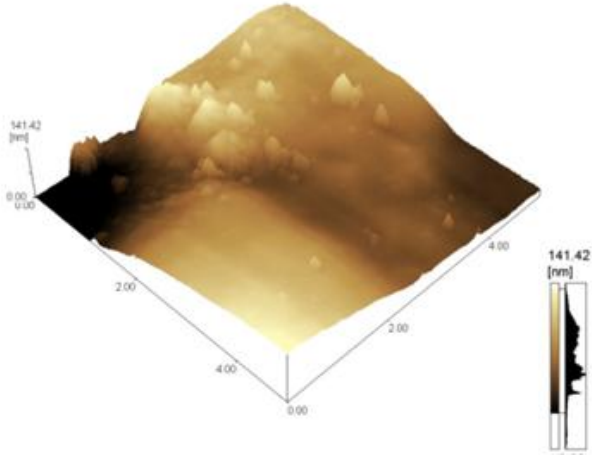
(a)



(b)

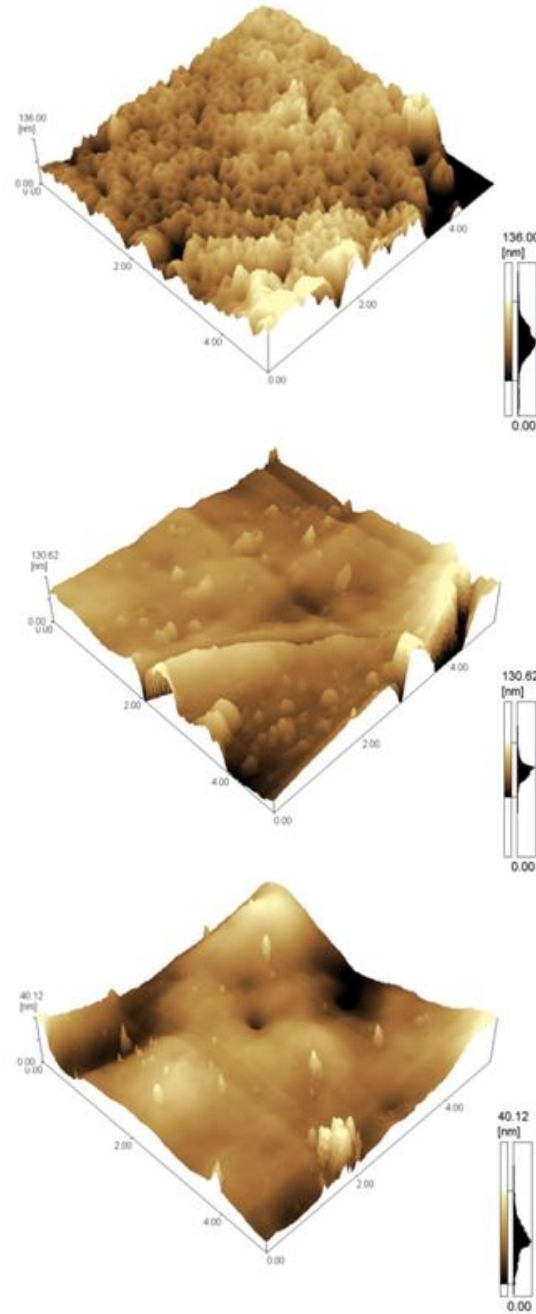


(c)



Şekil 5.38 : (a) 5, (b) 8 ve (c) 12 TiO₂ katmanlı kalın kompozit filmlerin çözünme işleminden sonraki AFM görüntüleri.

Fakat şekil 5.39a’da ince filmler için gözenekli yapı esas olarak 5 kat TiO₂ için oluştu.



Şekil 5.39 : (a) 5, (b) 8 ve (c) 12 TiO₂ katmanlı ince kompozit filmlerin çözünme işleminden sonraki AFM görüntüleri.

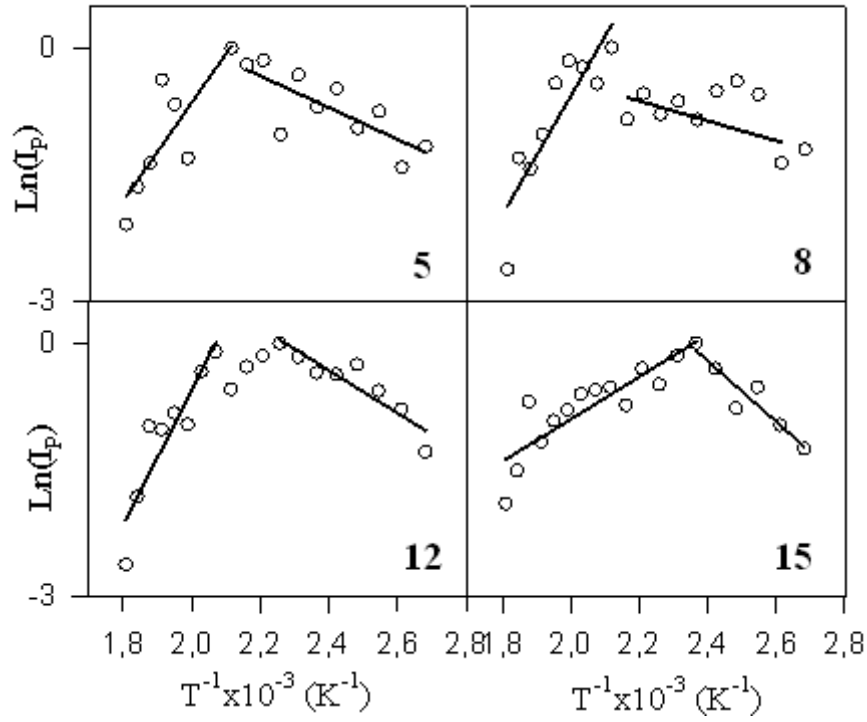
Şekil 5.39a'daki boşluklar çözünmeden önce PS lateksleri tarafından işgal edilmiş olan yerleri göstermektedir. Bu davranış, çözünme işlemi süresince TiO₂ ile kaplı PS latekslerin yüzeylerinden PS'in yıkanması (temizlenmesi) olarak açıklanabilir. Diğer bir deyişle, PS parçacıklardan film oluşumu tavlama ve çözünme süresince TiO₂ ile kaplanmış olan PS filmlerin üst kısmında (yüzeyde) yer alan PS parçacıkları tarafından gerçekleştirilir. Çözünme işlemi boyunca, PS maddesi tamamen çözünür TiO₂ ile kaplanmış PS parçacıkların mikroyapıları görünür. Aslında PS parçacıkların

bir kısmı kompozit filmin altındaki TiO_2 kabuğunun iç kısmından çözünür. Buna karşın, TiO_2 'nin kompozit filmin alt kısmına yığılmasından dolayı, alt kısımdaki latekslerin TiO_2 ile tamamen kaplandığı anlaşılmaktadır. Şekil 5.39b ve 5.39c'de daha yüksek (8 ve 12 kat) TiO_2 içerikli ince filmlerin çözünmeden sonraki yapılarını gösterir. Çözünmeden sonra oldukça düz bir yüzey yapısının ortaya çıktığı ve gözenekli TiO_2 yapının elde edilemediği görülmektedir. Diğer bir deyişle, daha yüksek TiO_2 konsantrasyonlarının, kalın ve ince filmlerde sıkı paketlenmiş PS parçacıklarının arasındaki boşluklara yığılması daha zordur.

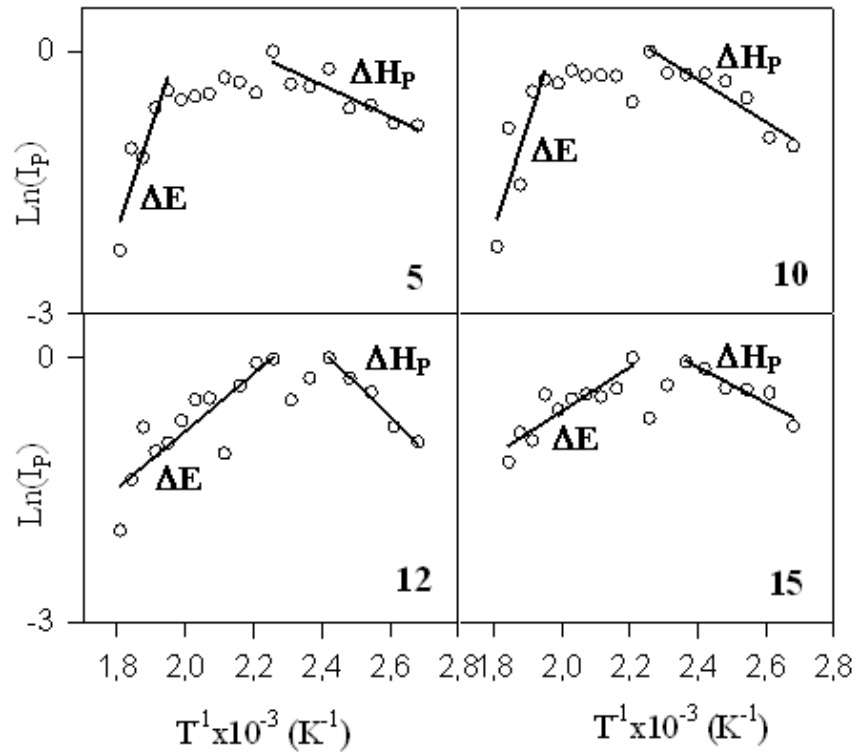
Düzenli, gözenekli TiO_2 film oluşumlarında TiO_2 konsantrasyonu ve PS film kalınlığının önemli bir rol oynadığı anlaşılmaktadır. Bu çalışmada kalın PS filmler için tüm TiO_2 konsantrasyonlarında gözenekli yapılar elde edilemedi. Aksine düşük TiO_2 konsantrasyonlarında ince PS filmlerin boşluklarını doldurmanın daha kolay olduğu fakat daha yüksek TiO_2 konsantrasyonlarında bunun zor olduğu görülmektedir. Bu yüzden TiO_2 içeriği ve film kalınlığı PS filmlerin sızması(permeation) için anahtar parametrelerdir. Bu çalışmada sıkı paket dizilimindeki PS filmleri yeterli oranda yayılma sağlayarak doldurmak için uygun PS film kalınlığının 5 μm ve sol konsantrasyonunun 5 kat TiO_2 olduğu bilgisi elde edilmiştir.

Her iki film seti için T_h sıcaklığına kadar I_p şiddetinde ve kalın film için T_0 sıcaklığının üstünde I_{tr} şiddetinde görülen artışlar, boşluk kapama işlemi ile T_h 'ın üstünde I_p 'deki azalma ise polimer zincirleri arasındaki interdifüzyon işlemi ile anlaşılabilir [89-91].

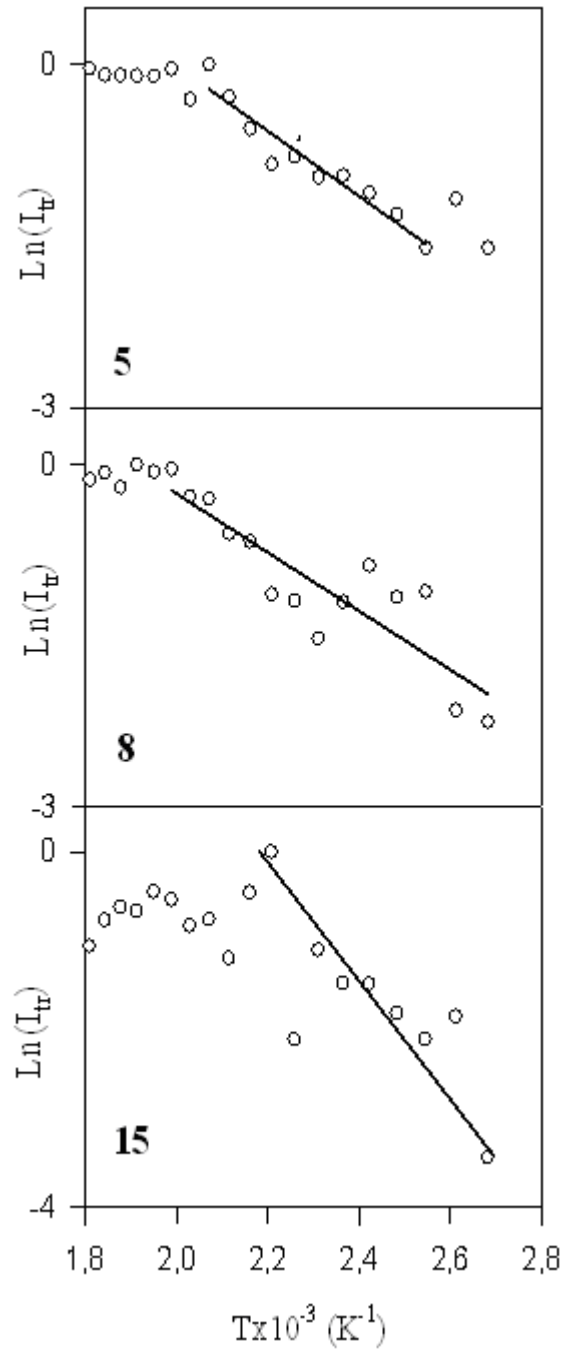
Kalın ve ince filmler için $\ln(I_p)$ 'nin T^{-1} 'e karşı davranışı, sırasıyla Şekil 5.40 ve 5.41'da, kalın filmler için $\ln(I_{tr})$ 'nin T^{-1} 'e karşı davranışı da Şekil 5.42'de çizdirilmiştir.



Şekil 5.40 : Kalın kompozit filmlere ait, 5, 8, 12 ve 15 TiO_2 tabakalı filmlerin $\ln(I_p)$ - T^{-1} grafikleri.



Şekil 5.41 : İnce kompozit filmlere ait, 5, 8, 12 ve 15 TiO_2 tabakalı filmlerin $\ln(I_p)$ - T^{-1} grafikleri.



Şekil 5.42 : Kalın kompozit filme ait $\text{Ln}(I_r)\text{-}T^{-1}$ grafikleri. Eğrilerin üzerindeki sayılar TiO_2 tabaka sayısını göstermektedir. Lineer bölgelerin eğimleri, ΔH_{ir} değerlerini verir.

Bu logaritmik eğrilerin denklem (5.2)'ye lineer fitlerinin eğimlerinden, her iki set için ΔH_p ve kalın filmlere ait ΔH_{ir} boşluk kapama aktivasyon enerjileri hesaplandı. Bu değerler çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.4 : Kalın ve ince kompozit filmler için hesaplanan viskoz akış (ΔH) ve interdifüzyon (ΔE) aktivasyon enerji değerleri.

TiO ₂ kat sayısı	Kalın (20 μm)			İnce (5 μm)		
	(kcal/mol) ΔH_p	(kcal/mol) ΔH_{tr}	(kcal/mol) ΔE	(kcal/mol) ΔH_p	(kcal/mol) ΔH_{tr}	(kcal/mol) ΔE
5	1.24	1.88	23.14	1.2	-	46.14
8	0.51	1.7	27.92	0.31	-	9.35
10	0.3	1.32	12.74	1.6	-	47.54
12	1.68	0.8	31.71	2.51	-	12.94
13	0.9	0.66	23.63	0.91	-	34.6
15	2.38	4.3	9.93	1.35	-	9.9
ortalama	1.17	1.78	21.51	1.31	-	26.74

Tablodan ΔH aktivasyon enerji değerlerinin her iki film seti için de TiO₂ tabaka sayısı ve film kalınlığı ile çok fazla değişmediği görülmektedir. Yani bir mol polimerik maddenin viskoz akış boyunca bir sıçrama yapabilmesi için verilmesi gereken ısı miktarı, her iki set için, TiO₂ tabaka sayısı ve PS film kalınlığından bağımsızdır. Ancak her iki seri için de ΔH_{tr} değerleri ΔH_p değerlerinden daha yüksektir. Bu fark büyük olasılıkla, kullanılan farklı tekniklerden kaynaklanmaktadır. Çünkü UVV ölçümleri, iç kısımdaki latekslerin film oluşumu hakkında bilgi verir ki bu lateksler, TiO₂ ile kaplanmış olmalarından dolayı, boşluk kapa işlemi için daha büyük enerjiye ihtiyaç duyarlar. Her iki seri için boşluk kapanma aktivasyon enerjilerini kıyaslırsak, ince filmlerin ortalama ΔH değeri kalın filmlerinkinden biraz daha büyüktür. Bu sonuç, viskoz akış işleminin TiO₂ konsantrasyonu ve PS film kalınlığından önemli ölçüde etkilenmediğini gösterir. Eğer bu çalışmada elde ettiğimiz ΔH_p değerleri ile saf lateks sistemlerden elde ettiğimiz değeri ($\Delta H_p=8.85$ kcal/mol)[89] kıyaslırsak, TiO₂ içeriğinin lateks sistemlerde viskoz akış aktivasyon enerjisini(ΔH_p) önemli ölçüde düşürdüğü sonucuna varabiliriz. Sonuç olarak, kompozit sistemlerde lateks film oluşumu bir pure lateks sistemindekinden daha az enerji ile gerçekleştirilebilir. Buna ek olarak, bu çalışmada elde ettiğimiz ΔH_p değerleri, 1-5 kat TiO₂ içeren bir önceki PS/TiO₂ filmlerde üretilen $\Delta H_p = 6.15$ kcal/mol değerinden daha düşüktür. Bu fark şöyle açıklanabilir; bu çalışmada daha yüksek TiO₂ içeriği ile PS lateksin akışı engellenir.

Şekil 5.40 ve 5.41'deki, kalın ve ince kompozit filmlere ait $\ln(I_p)-T^{-1}$ grafiğinin sol tarafını (5.3) nolu denkleme fit ederek çizelge 5.4'de verilen omurga hareketinin aktivasyon enerjisi ΔE değerleri hesaplandı.

Buradan görüldüğü üzere, her iki seride TiO_2 tabaka sayısının artmasıyla ΔE değerleri önemli bir değişiklik göstermemektedir yani polimer zincirlerinin bağlantı yüzeyinin karşısına geçerken yaptığı omurga hareketi, TiO_2 içeriğinden etkilenmemektedir. Buna ek olarak, interdifüzyon aktivasyon enerji (ΔE) değerleri her iki seride boşluk kapanma aktivasyon enerji (ΔH) değerlerinden daha büyüktür. Bu anlaşılabilir bir farktır çünkü daha önce bölüm (2.4.2)'de de anlatıldığı gibi tek bir zincirin polimer-polimer arayüzeyden difüzyon yapması için ihtiyaç duyduğu enerji viskoz akış için gereken enerjiden daha fazladır. Ayrıca ince filmlerin ΔE değerleri, kalın filmlerinkinden daha büyüktür. Bu fark, AFM resimlerinden de anlaşılacağı gibi, ince kompozit filmlerde lateks parçacıkların daha fazla TiO_2 ile kaplanmış olmasından kaynaklanmaktadır. İnce kompozit filmlerdeki polimer zincirleri, lateks parçacıkları arasına yığılmış olan TiO_2 parçacıklarının oluşturduğu fiziksel engeli aşmak için daha fazla enerjiye gereksinim duyarlar.

Bu çalışmada elde edilen verilerden, TiO_2 içeriğinin ve PS film kalınlığının PS/ TiO_2 kompozitlerinin film oluşum davranışlarında ve mikroyapılarında önemli rol oynadığı anlaşılmıştır. Her iki film serisinde lateks film oluşum işlemi tüm TiO_2 katmanları için gerçekleşmiştir. Yani film oluşum süreci hem TiO_2 varlığı ve tabaka sayısından hem de PS kalıp kalınlığından bağımsız olarak gelişmektedir. Film oluşum işlemi tamamlandıktan ve PS kalıpları ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra ince filmlerde düzenli, nano-boyutlu, gözenekli tek katmanlı TiO_2 yapılar oluştuğu gözlemlendi. Fakat kalın filmlerde tüm TiO_2 katmanları için gözenekli yapı elde edilemedi. Ayrıca bu çalışmada sıkı paketlenmiş PS kalıplarının arasındaki boşlukları doldurmak için uygun PS film kalınlığının $5\mu\text{m}$ ve uygun TiO_2 tabaka sayısının 5 kat olduğu görüldü. Bu bulgular inorganik-oksit bazlı sistemlerde lateks film oluşum mekanizmasına bir bakış açısı sağlamıştır. Bu nedenle bu çalışma kompozit sistemlerde lateks film oluşumu hakkında yararlı bilgiler ve fikirler sunmaktadır.

Ortalama aktivasyon enerji değerlerini kıyasladığımızda, viskoz akış enerji değeri her iki film seti için de hemen hemen aynıdır. Ancak ince filmlerin ortalama interdifüzyon aktivasyon enerjisi kalın filminden daha büyüktür. Bu farkı, ince filmdeki lateks parçacıklarının TiO_2 ile daha iyi kaplanması ve polimer zincirlerinin bu fiziksel engeli aşmak için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyması ile açıklanabilir. Özetle, viskoz akış (boşluk kapama) ve interdifüzyon aktivasyon enerjisinin TiO_2 tabaka sayısı ile çok değişmediğini gördük.

Sonuç olarak, bu çalışmada daldırma yöntemini (dip-coating) kullanarak düzenli mikrogözenekli TiO_2 filmleri, literatürde verilen diğer yöntemlere nazaran, son derece basit, ucuz ve çevre dostu bir yöntemle daha kısa ve güvenli şekilde elde edilebileceğini göstermiş olduk. Boşluk yarıçapının, kullanılan PS boyutuna ve TiO_2 itabaka sayısına bağlı olduğunu söylemeliyiz. Bu boşlukların boyutu kullanılan polistiren lateksleri ile belirlenir. Polistiren parçacıkları istenilen boyutta hazırlanabildiği için, filmdeki boşlukların boyutu kolayca istenildiği gibi ayarlanabilir. Bundan dolayı bu yöntem, potansiyel olarak ilginç ve faydalı fotonik, katalitik, magnetik veya diğer özelliklere sahip düzenli makrogözenekli metal, metal karışımları ve polimer filmlerin üretimi için basit bir yol gösterir.

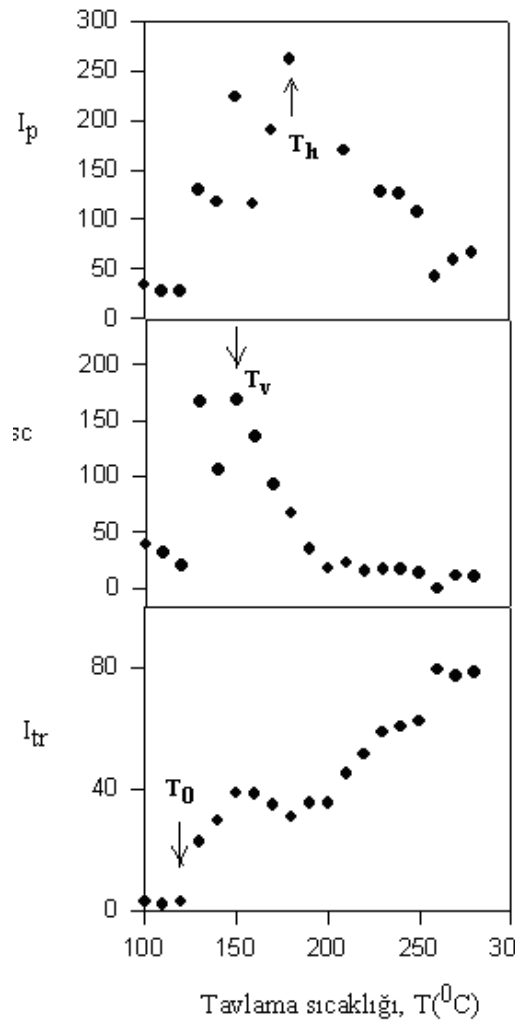
Sonuçlar film oluşum işleminin, tüm örnekler için TiO_2 içeriğinden bağımsız olarak gerçekleştiğini gösterdi. Ayrıca AFM resimlerinden film morfolojilerinin TiO_2 içeriği ve film kalınlığı ile yakından ilişkili olduğunu gördük.

5.2.2 Yüksek moleküler ağırlıklı PS/ TiO_2 nanokompozitlerde film oluşumuna PS film kalınlığı ve TiO_2 içeriğinin etkisi:

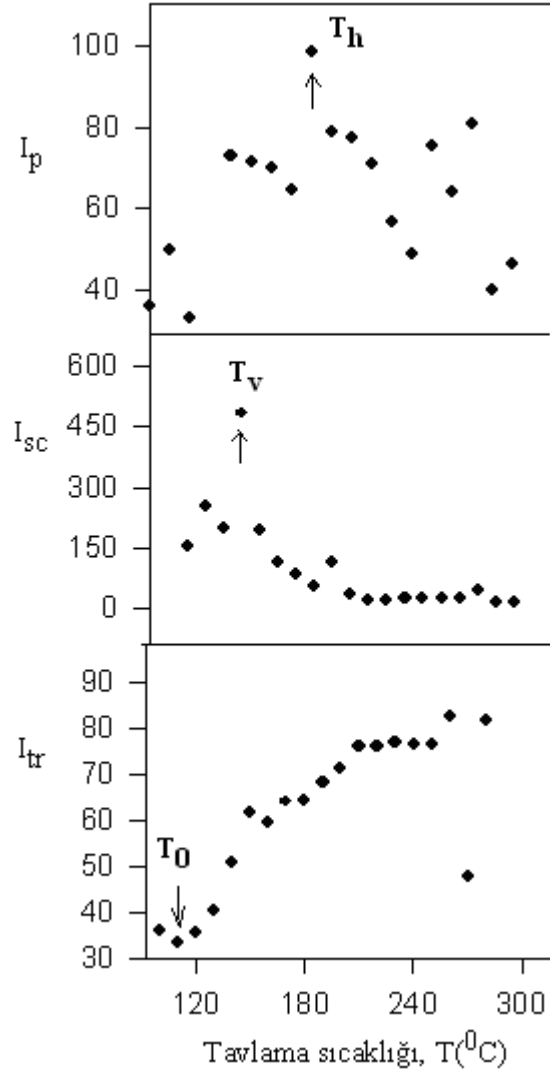
Bir önceki çalışmanın devamı olarak, PS molekül ağırlığının film oluşumuna etkisini anlamak için diğer tüm parametreleri sabit tutup sadece kullanılan PS lateks polimerinin molekül ağırlığını değiştirerek bir önceki deneyi aynı koşullarda tekrar ettik. Film oluşum aşamalarını takip etmek için hazırladığımız filmleri $100\text{-}280^\circ\text{C}$ aralığında değişen sıcaklıklarda tavlایarak her tavlama adımından sonra floresans ve geçirgenlik şiddetleri ölçüldü. Filmlerin morfolojilerindeki değişim SEM ile takip edildi. Şekil 5.43 ve 5.44’de sırasıyla TiO_2 içermeyen yüksek moleküler ağırlıklı ($M_w=3,32 \times 10^5$ g/mol) kalın ve ince saf PS filmlere ait floresans (I_p), saçılma (I_{sc}) ve geçen (I_{tr}) ışık şiddetlerinin tavlama sıcaklığına (T) karşı davranışları verilmektedir.

Tüm örnekler için tavlamayla birlikte geçen ışık şiddeti, I_{tr} ; minimum film oluşum sıcaklığı (T_0) olarak adlandırılan belli bir sıcaklık üzerinde artmaya başlar. Saçılan ışık şiddeti, I_{sc} ; boşluk kapanma sıcaklığı (T_v) olarak adlandırılan bir sıcaklıkta keskin bir artış gösterir. Burada ışığın, lateks film yüzeyinden olduğu kadar yüzeyin altından da saçıldığını ancak geçen ışığın geldiği gibi filminden geçtiğini belirtmeliyiz. Floresans şiddet I_p önce artar ve kaynaşma sıcaklığı olarak adlandırılan bir sıcaklıkta (T_h) maksimuma ulaştıktan sonra artan tavlama sıcaklığı ile azalır. T_0 üzerinde I_{tr} ’deki artış, PS filmlerin tavlama sonucu geçirgenliğinin artması ile açıklanır. Çünkü yüksek I_{tr} şiddeti kompozitlerde yüksek saydamlığa ve büyük olasılıkla

I_{tr} 'deki artış boşluk kapanma[89-91] işlemine karşılık gelir yani polistiren tavlama ile birlikte viskoz olarak akmaya başlar ve parçacıklar arası boşluklar dolar. Tavlamanın daha yüksek sıcaklıklarda yapılması kaynaşma ve interdifüzyon işlemlerine neden olur [89-91], bu da daha şeffaf bir film oluşumunu sağlar. T_v sıcaklığında saçılma şiddetinde (I_{sc}) meydana gelen keskin artış, I_{tr} şiddetinde artışın başladığı noktaya örtüşür. T_v altında PS filmlerin yüzeylerinin pürüzlülüğünden dolayı ışık izotropik olarak saçılır. Boşluk kapama sıcaklığında (T_v) filmin tavllanması, film üzerinde düz bir yüzey oluşturur ve tıpkı bir ayna gibi davranarak ışığı belli bir yönde saçar. Tavlama işlemine devam edilmesi ile, PS film ışığa karşı tamamen saydam hale gelir ve I_{sc} minimuma düşer. Diğer taraftan, T_0 üzerinde I_p 'deki artış kaynaşma işleminin başladığı T_h noktasına kadar boşluk kapanma işlemine karşılık gelir. T_h üzerinde I_p 'deki azalma ise polimer zincirleri arasındaki interdifüzyon işlemi yoluyla anlaşılabilir [89-91].

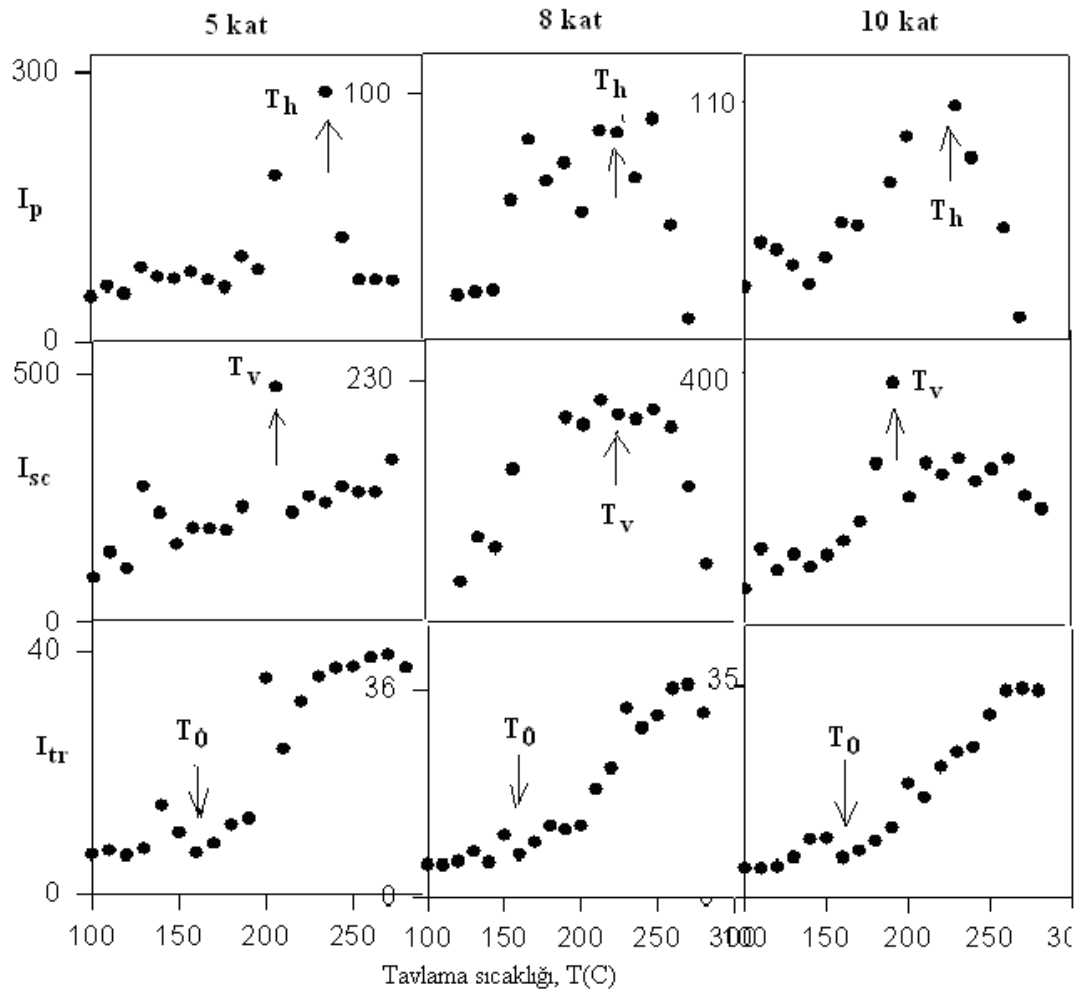


Şekil 5.43 : TiO_2 içermeyen kalın saf PS filmler için floresans (I_p), saçılma (I_{sc}) ve geçen (I_{tr}) ışık şiddetlerini tavlama sıcaklığına (T) karşı gösterimi.

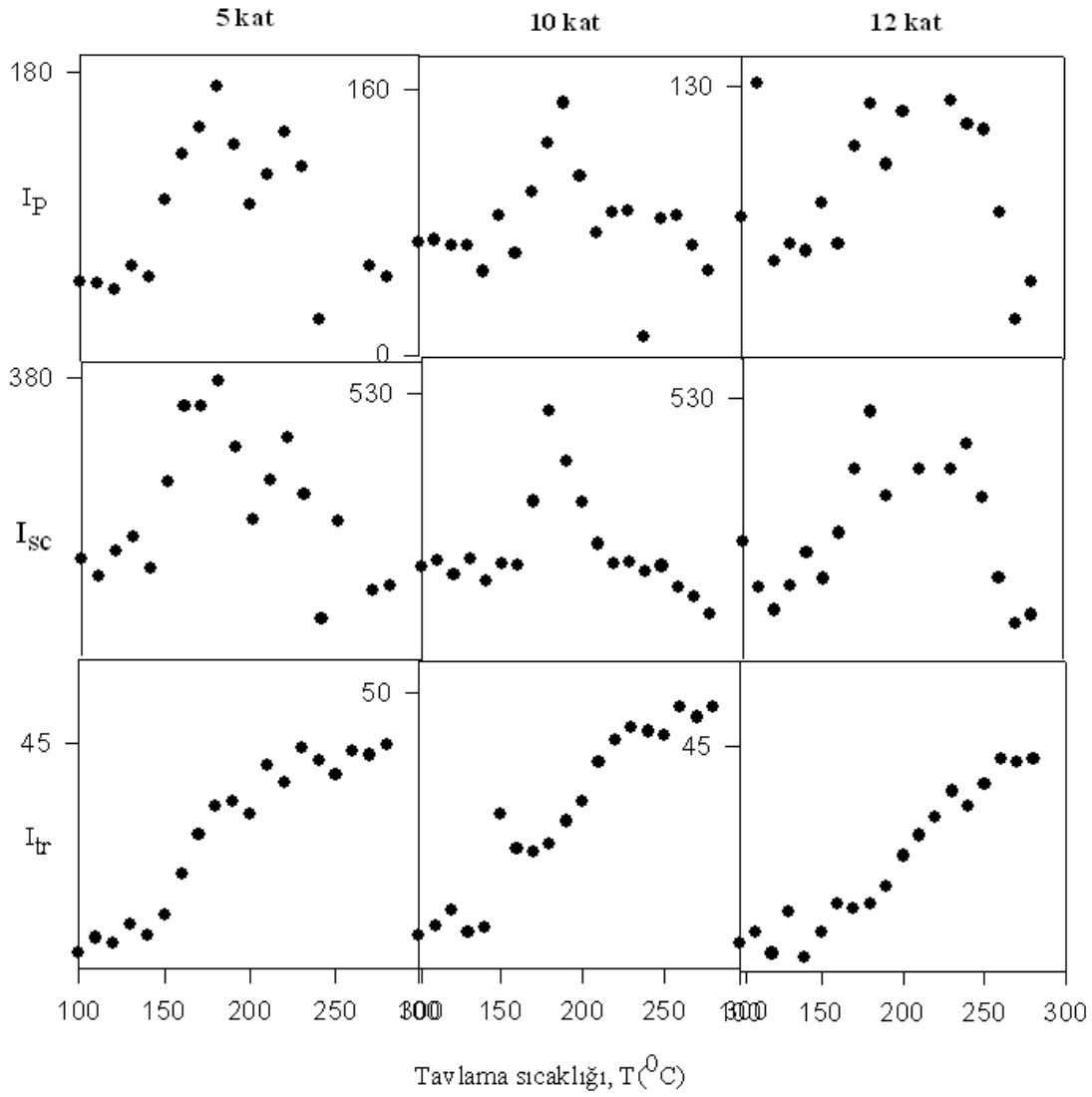


Şekil 5.44 : TiO_2 içermeyen ince saf PS filmler için floresans (I_p), saçılma (I_{sc}) ve geçen (I_{tr}) ışık şiddetlerini tavlama sıcaklığına (T) karşı gösterimi.

Farklı TiO_2 katmanları içeren, farklı sıcaklıklarda tavllanmış kalın ve ince PS/ TiO_2 kompozit filmlerin I_p , I_{sc} ve I_{tr} eğrileri şekil 5.45 ve 5.46’de gösterilmektedir.



Şekil 5.45 : 5, 8 ve 10 kat TiO₂ içeren kalın PS/TiO₂ kompozit filmlerinin floresans (I_p), saçılma (I_{sc}) ve geçen (I_{tr}) ışık şiddetlerinin tavlama sıcaklığına (T) karşı gösterimi.



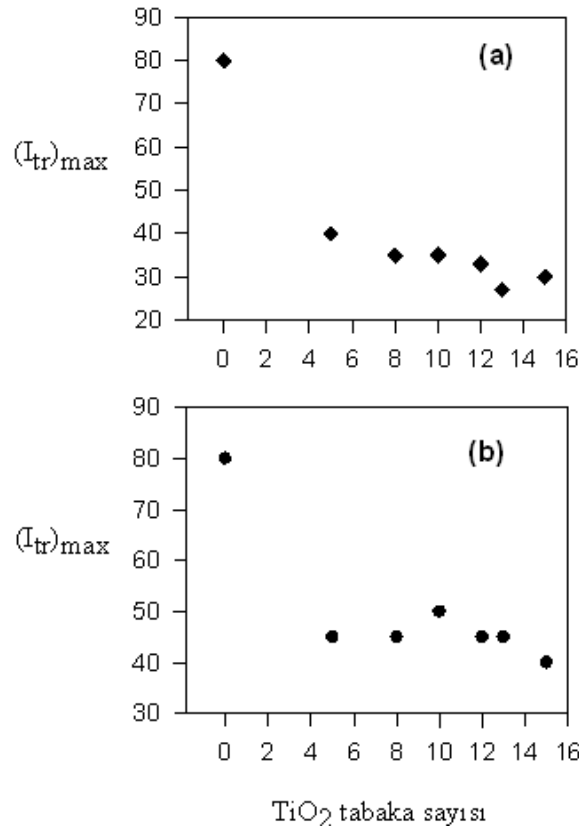
Şekil 5.46 : 5, 10 ve 12 kat TiO_2 içeren ince PS/ TiO_2 kompozit filmlerinin floresans (I_p), saçılma (I_{sc}) ve geçen (I_{tr}) ışık şiddetlerinin tavlama sıcaklığına (T) karşı gösterimi.

Tüm eğrilerin şekil 5.43 ve 5.44'deki saf PS filmlerle benzer davranışlar gösterdiği açıktır. Bu sonuçlar filmlerin içindeki PS latekslerin film oluşum işlemini tamamladığını gösterir. T_0 , T_v ve T_h 'ın davranışı bu bulguları destekler. T_0 bu çalışmada I_{tr} 'nin artmaya başladığı sıcaklık olarak düşünüldü. (T_h); I_p eğrisinin sıcaklığa karşı maksimumu olarak tanımlanır. T_0 ve T_h değerleri iki film serisi için ölçülmüş ve çizelge 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5.5 : Kalın ve ince PS/TiO₂ filmler için minimum film oluşum (T₀), boşluk kapanma (T_v) ve kaynaşma (T_h) sıcaklıkları.

Kalın Filmler (20 µm)				İnce Filmler (5 µm)		
TiO ₂ tabaka sayısı	T ₀ (°C)	T _v (°C)	T _h (°C)	T ₀ (°C)	T _v (°C)	T _h (°C)
0	120	150	180	110	130	180
5	160	210	220	140	180	180
8	160	230	230	150	180	180
10	160	190	220	140	180	190
12	150	220	230	150	180	200
13	140	200	180	120	170	160
15	130	240	230	120	180	200

T₀ , T_v ve T_h sıcaklıkları sırasıyla kalın filmler için 120-160⁰C , 150-240⁰C ve 180-230⁰C ; ince filmler için ise yaklaşık olarak 110-150⁰C , 130-180⁰C ve 160-200⁰C aralığındadır. T₀ , T_v ve T_h sıcaklıkları her iki seri için TiO₂ içeriği ile çok fazla değişmemektedir. Fakat bu sıcaklıklar PS kalıplarının kalınlığı ile daha yüksek sıcaklıklara kayar. Bu da kalın filmlerdeki PS latekslerinin film oluşumunun ince filmlere kıyasla geciktiğini gösterir. Sonuç olarak PS latekslerin film oluşumunun film kalınlığından güçlü bir şekilde etkilendiğini gördük. Diğer taraftan Şekil 5.47’de her iki film serisinin 280⁰C’de TiO₂ katman sayısı artarken geçen ışık şiddetinin maksimumunun (I_{tr})_m azalması, yüksek TiO₂ içeriğinde düşük saydamlığa işaret eder.



Şekil 5.47 : 280⁰C’de geçen ışık şiddetinin maksimumunun $(I_{tr})_m$ (a) kalın, (b)ince filmlerde, TiO_2 tabaka sayısına göre gösterimi.

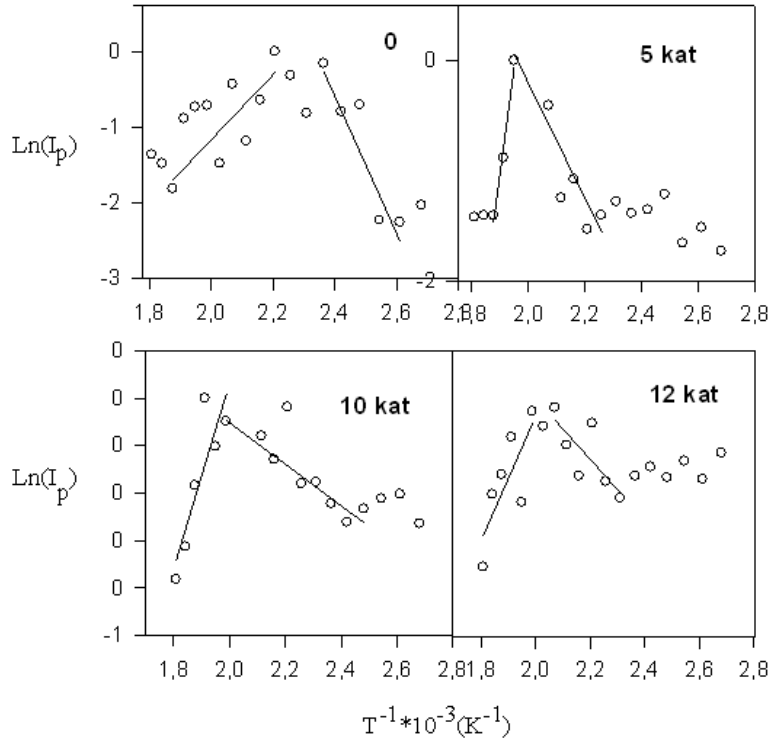
TiO_2 içeriğinin artması arayüzey saçılmasını artırır ve geçirgenliğin azalmasına neden olur. Şekil 5.47a ve b’de kalın ve ince filmler için optik geçirgenlik artan TiO_2 tabaka sayısı ile yaklaşık olarak %75-65 kadar azaltmıştır. Burada geçirgenliği etkileyen başlıca iki önemli faktör, yüzey saçılması ve (PS-PS ve PS- TiO_2) sınır saçılmalarıdır. Tavlanmadan önce ışığın çoğu hava-polimer arayüzeyden saçılır(yüzey saçılması) çünkü film çok sayıda boşluk (yani polimer-hava sınırı) içerir. Filmler tavlanınca ilk olarak PS polimerlerin viskoz akışından dolayı boşluklar kapanır ve sonra parçacık-parçacık sınırları kaynaşır. Böylece I_{tr} , şekil 5.43 ve 5.44’de gösterildiği gibi tavlama sıcaklığı ile artar. Boşlukların yok olması ile film oluşum işlemi tamamlandıktan sonra saçılma ağırlıklı olarak PS- TiO_2 sınırlarından kaynaklanır. Birikme(deposition) artarken kümelerin boyutu ve görünür bölgede TiO_2 parçacıklarının perdeleme etkisi giderek artmış, bunun sonucunda geçirgenlik azalmıştır. Daha önce şekil 5.29’da verilen TiO_2 içeren bir filmin I_p ve I_{tr} ’nin şematik gösterimine baktığımızda, Şekil 5.29a’da filmin birçok boşluk içerir, bölüm (5.1.2)’de açıklandığı gibi foton kısa ortalama serbest yol ve optik yola sahip olduğundan bu aşamada I_p ve I_{tr} şiddetleri düşüktür. Şekil 5.29b, tavlamadan dolayı parçacıklar arası boşluklar yok olur böylece fotonun film içinde aldığı ortalama

serbest yol ve optik yol uzar, bu aşamada I_p ve I_{tr} maksimum değerlere ulaşır. Son olarak şekil 5.29c’de arka planda bazı TiO_2 kalıntılarının olduğu boşluksuz hemen hemen saydam bir film verir. Bu aşamada film, düşük I_p ve yüksek I_{tr} şiddeti verir çünkü ortalama serbest yol en uzun, optik yol kısadır.

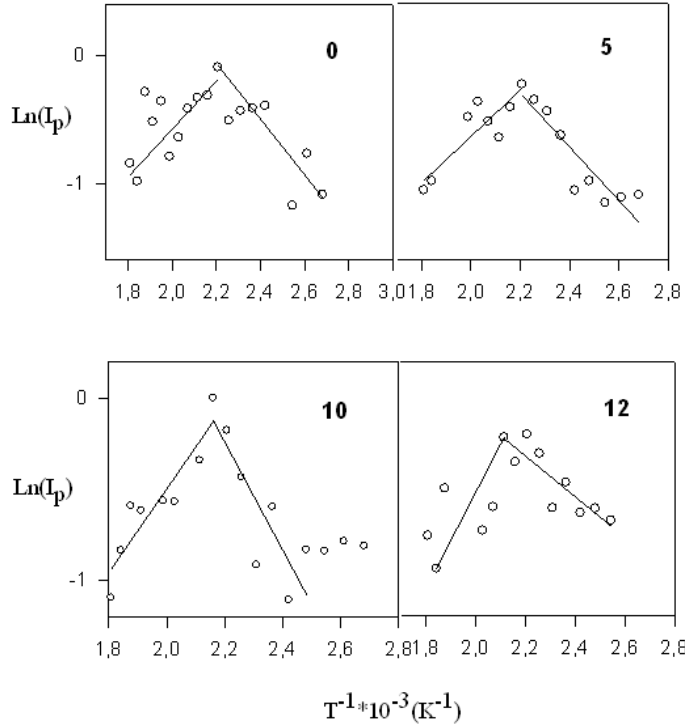
Şekil 5.43-5.46’de verilen grafiklerde T_h altında ve T_0 üstündeki I_p davranışı boşluk kapanma modeli, T_h ’ın üstünde I_p ’deki azalmayı ise interdifüzyon işlemi ile açıklayabiliriz. Her iki film serisindeki tüm örneklerde gözlenen I_p ve I_{tr} şiddetlerindeki artış boşluk kapanma işleminden kaynaklanır. Bu işlemleri anlamak için (5.2) denklemi tüm I_{tr} (T_0 sıcaklığının üstü) ve I_p eğrilerine (T_h noktasının altındaki bölgeye) uygulandı. Şekil 5.48 ve 5.49’da, $\ln I_p$ ’nin T^{-1} ’e karşı, Şekil 5.50 ve 5.51’de ise $\ln I_{tr}$ ’nin T^{-1} ’e karşı değişimini göstermektedir. Logaritmik eğrilerin sağ tarafını denklem (5.2)’e lineer fitlerinin eğimlerinden, her iki set için ΔH_p ve ΔH_{tr} boşluk kapama aktivasyon enerjileri, grafiğinin sol tarafını (5.3) nolu denkleme fit ederek çizelge 5.6’da verilen ΔE değerleri hesaplandı.

Çizelge 5.6 : Kalın ve ince PS/ TiO_2 kompozit filmlerine ait aktivasyon enerjileri.

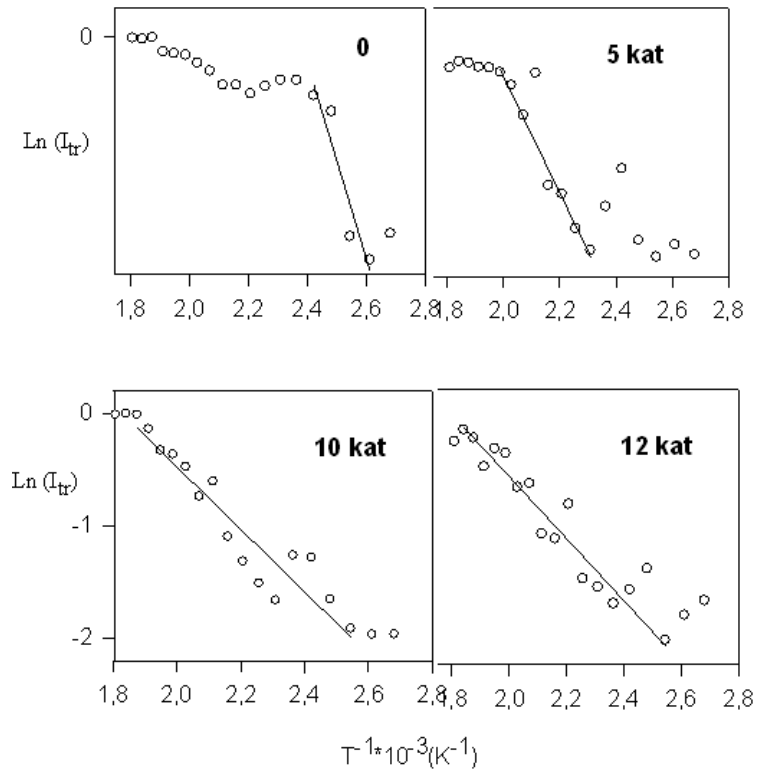
TiO_2 kat	Kalın filmler (20 μm)			İnce filmler (5 μm)		
	ΔH_p (kcal.mol⁻¹)	ΔH_{tr} (kcal.mol⁻¹)	ΔE (kcal.mol⁻¹)	ΔH_p (kcal.mol⁻¹)	ΔH_{tr} (kcal.mol⁻¹)	ΔE (kcal.mol⁻¹)
0	4.18	7.60	11.85	1.00	0.71	5.16
5	2.41	2.48	53.15	1.11	1.31	5.74
8	0.71	1.59	33.43	1.07	1.74	6.49
10	0.40	1.28	10.76	1.36	1,42	6.33
12	1.22	1.07	15.00	0.59	1.29	8.37
13	0.78	1.17	12.89	2,24	1.92	6.07
15	0.51	1.25	37.72	0,66	0.92	21,57
ortalama	1.01	2.35	24.97	1.17	1.44	8.97
Saf(pure) dahil	1.45	1.47	27.16	1.14	1.33	8.53



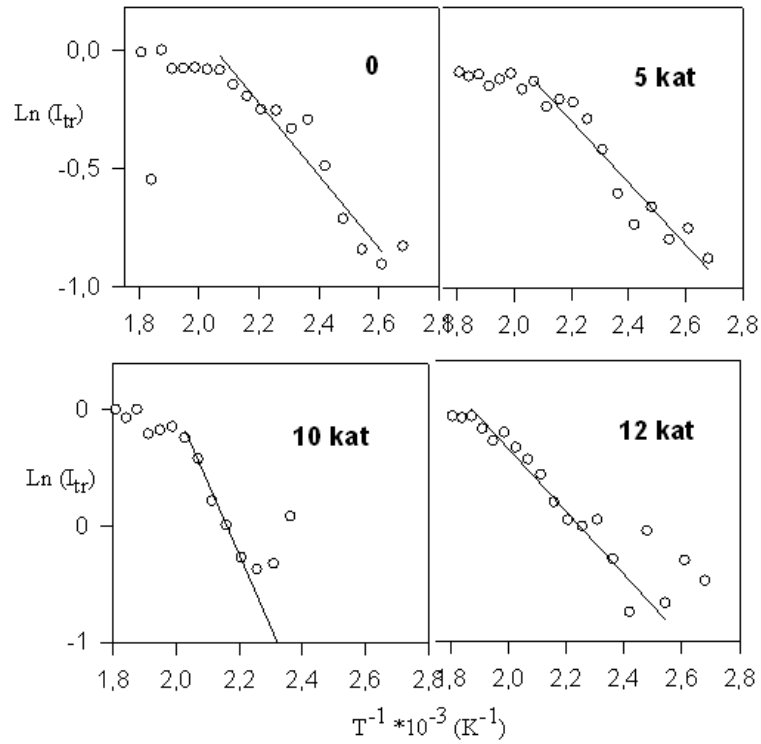
Şekil 5.48 : İnce PS/TiO₂ sistemi için, 0, 5, 10 ve 12 kat TiO₂ içeren filmlere ait $\ln(I_p)$ - T^{-1} grafikleri. Eğrilerin sağ ve sol tarafındaki doğruların eğimleri, sırasıyla ΔH_p ve ΔE değerlerini verir.



Şekil 5.49 : Kalın PS/TiO₂ sistemi için, 0, 5, 10 ve 12 kat TiO₂ içeren filmlere ait $\ln(I_p)$ - T^{-1} grafikleri. Eğrilerin sağ ve sol tarafındaki doğruların eğimleri, sırasıyla ΔH_p ve ΔE değerlerini verir.



Şekil 5.50 : İnce PS/TiO₂ sistemi için, 0, 5, 10 ve 12 kat TiO₂ içeren filmlere ait $\ln(I_{tr})$ - T^{-1} grafikleri. Linear bölgelerin eğimleri, ΔH_{tr} değerlerini verir.



Şekil 5.51 : Kalın PS/TiO₂ sistemi için, 0, 5, 10 ve 12 kat TiO₂ içeren filmlere ait $\ln(I_{tr})$ - T^{-1} grafikleri. Linear bölgelerin eğimleri, ΔH_{tr} değerlerini verir.

Her iki seri için aktivasyon enerjileri, artan TiO₂ içeriği ve film kalınlığına bağlı olarak büyük bir değişim göstermiyor. Yani viskoz akış süresince bir mol polimerik maddenin bir zıplama yapabilmesi için gereken ısı miktarı lateks filmlerin yüzeyi üzerinde değişen katman sayısı ve film kalınlığı ile önemli bir değişime uğramıyor. Her iki seride ΔH_p değerleri, ΔH_{tr} değerlerinden biraz daha küçük bulundu. Bu fark daha önceki çalışmalarımızda da belirttiğimiz gibi kullandığımız tekniklerin farkından kaynaklanır. Çünkü UVV tekniği ile ölçüm yapılırken lateksin iç kısımlarından film oluşumu ile ilgili bilgi verir bu da daha yüksek enerjiler gerektirir. İki serinin aktivasyon enerjilerini kıyasladığımızda kalın ve ince filmlerin ΔH değerlerinin hemen hemen aynı olduğu görülüyor. Bu durum viskoz akış işleminin hem TiO₂ içeriğinden hem de PS kalıplarının kalınlığından önemli ölçüde etkilenmediğini gösterir.

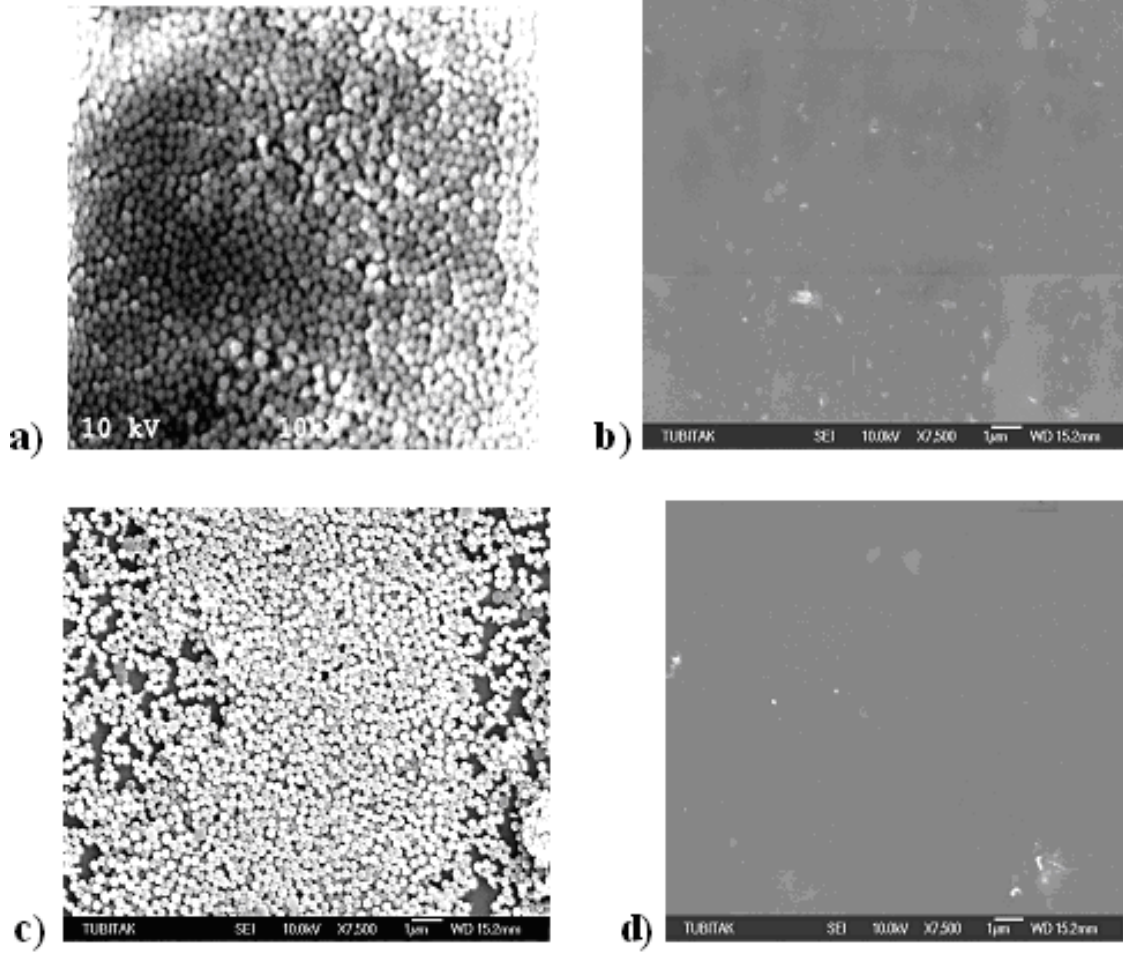
Eğer saf lateks sistem için bulunan ($\Delta H_p=8.85 \text{ kcal.mol}^{-1}$) [132] değeri ile bu çalışmada bulunan ΔH_p değerlerini kıyaslarsak şöyle bir sonuca ulaşırız; lateks sistemlerin içindeki TiO₂ varlığı, viskoz akış aktivasyon enerjisini(ΔH_p) epeyce düşürür. Diğer bir deyişle, TiO₂ varlığı boşluk kapanma işlemini arttırır. Sonuç olarak kompozitlerdeki lateks film oluşumu saf lateks sistemdekine göre daha az bir enerjiyle gerçekleşebilir. Buna ek olarak, bu çalışmada elde edilen ΔH_p değerleri, daha önceki çalışmamızda 1-5 kata kadar TiO₂ içeren PS/TiO₂ filmler için bulunan $\Delta H_p =6.15 \text{ kcal.mol}^{-1}$ değerinden [133] daha küçüktür. Enerjilerdeki bu fark bu çalışmadaki filmlerin daha yüksek (5-15) TiO₂ tabakasıyla kaplanmasından dolayı, PS lateksinin akışının engellenmesi olarak açıklayabiliriz.

Her iki seri için ortalama ΔE değeri, artan TiO₂ tabaka sayısı ile değişmiyor bu da TiO₂ içeriğinin, arayüzeyden polimer zincirlerinin karşılıklı olarak belkemiği hareketini etkilemediğinin belirtisidir. Diğer bir deyişle film oluşum davranışı TiO₂ içeriğinden etkilenmedi. Kalın filmlerin ortalama ΔE değeri, ince filmlerinkinden neredeyse 4 kat daha büyüktür. Film kalınlığı, zincir yapılarında güçlü karmaşıklığa yol açabilen zincir hapsolme etkisinin varlığını ispatlar [134,135]. Yeterince kalın filmler için bulk mekanizma ağır basar [136] ve polimer zincirlerinin düğümlenmelerinin azalmasından dolayı segmental hareket ince polimer filmler içinde geliştirilebilir. Diğer taraftan polimerin serbest yüzeyi [137-139] civarında zincirler arasındaki düğümlenmeler daha az olduğu için polimer-hava arayüzey yakınındaki moleküler hareketin, bulk polimer içindekinden daha hızlı olduğu görülür. Bu yüzden kalın filmler için daha yüksek aktivasyon enerjisi, bu filmlerdeki

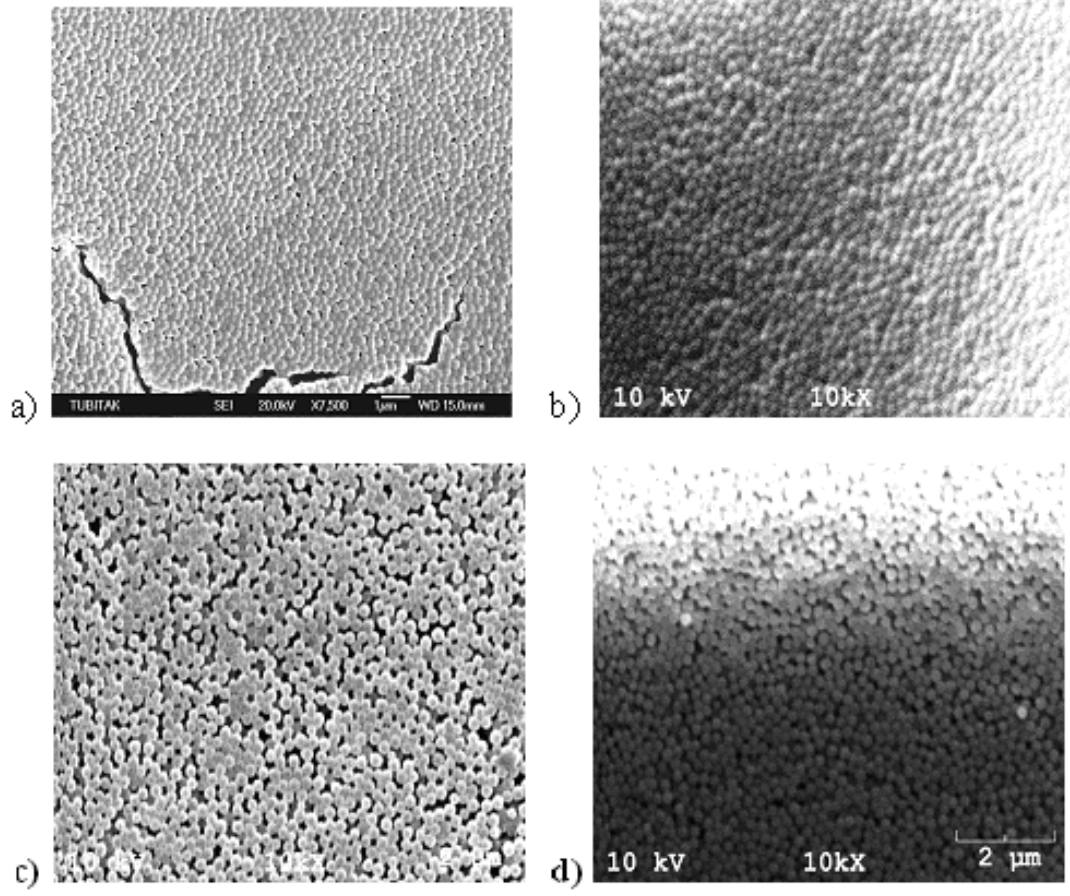
polimer zincirlerinin daha fazla düğümlemiş olmaları ile açıklanabilir, bu da polimer zincirlerinin yavaş hareketine neden olur. Fakhraai ve diğerleri [140] bizim sonuçlarımızla uyumlu olarak aktivasyon enerjisinin azalan film kalınlığı ile azaldığını buldu. Buna ek olarak her iki seri için ΔE değerleri, boşluk kapanma aktivasyon enerjisinden (ΔH) daha büyüktür çünkü tek bir polimer zincirinin polimer-polimer arayüzeyde karşılıklı difüzyon yapabilmesi için ihtiyaç duyduğu enerji, viskoz akış işlemini gerçekleştirebilmesi için gereksinim duyduğu enerjiden daha fazladır.

5.2.2.1 Film Yapısı

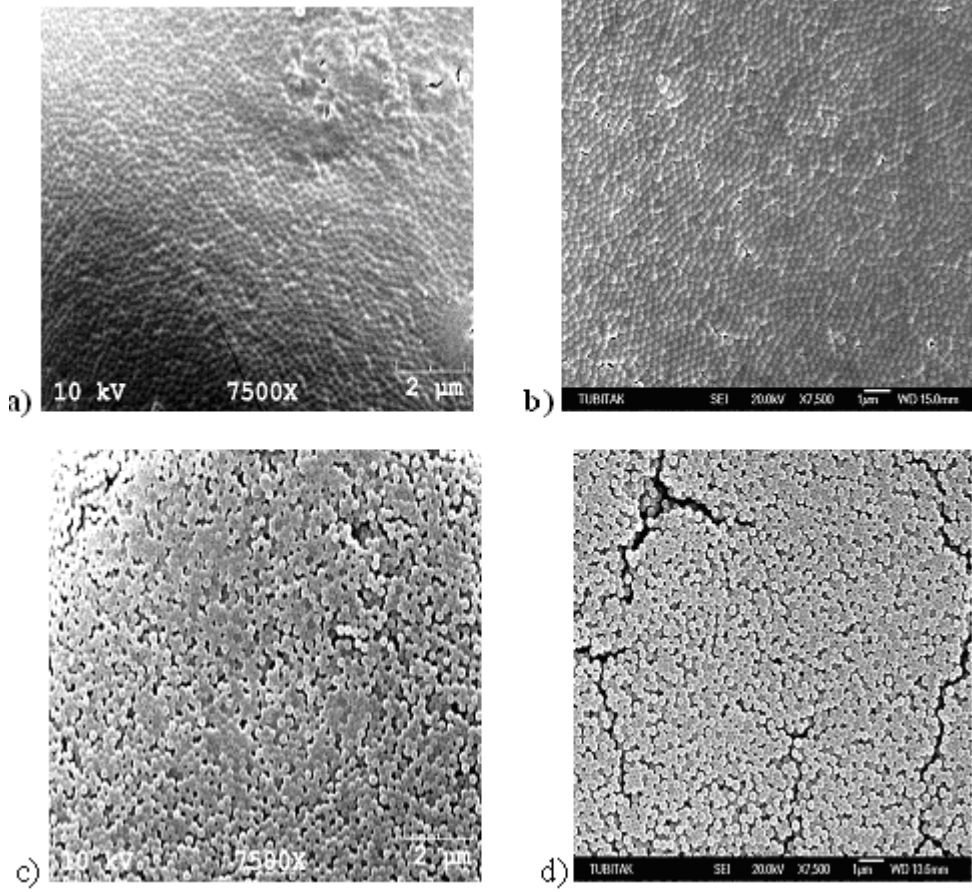
Şekil 5.52, 100°C ve 280°C’de 10 dakika tavllanmış kalın ve ince PS kalıpların SEM resimlerini gösterir. Şekil 5.52a ve 5.52c’deki SEM resimlerinde her iki serinin filmleri ayrı ayrı monodispers parçacıklar sergiler. Lateks parçacıklar rastgele dağılırlar ve hala küresel şekil sergilerler, deformasyon oluşmaz. Bu durum, parçacık kaynaşması (coalescence) ve film oluşumunun henüz gerçekleşmediğini doğrular. Şekil 5.52b ve d’de görüldüğü üzere parçacıklar 280°C’de tavlandıktan sonra orjinal şekillerini kaybeder ve polimer zincirlerinin interdifüzyonundan dolayı sürekli bir lateks film oluşur. Bu SEM resimleri 280°C’de tavlandıktan sonra PS latekslerin film oluşumunu tamamladığını gösterir. Şekil 5.53 ve 5.54’de sırasıyla 100°C’de tavllanmış kalın ve ince PS/TiO₂ filmlerin SEM resimleri verilmektedir. Bu filmler daldırma yöntemiyle 5, 8, 10 ve 12 kat TiO₂ ile kaplanmıştır.



Şekil 5.52 : (a) ve (b) Kalın PS filmlerinin , (c) ve (d) İnce PS filmlerinin 100 ⁰C ve 280⁰C'deki tavlanmış hallerinin SEM görüntüleri.



Şekil 5.53 : Kalın PS/TiO₂ serisinin a) 5, b) 8 ve c) 10 ve d) 12 TiO₂ katmanlı filmlerin 100 °C’de 10 dak tavlandıktan sonraki SEM görüntüleri.

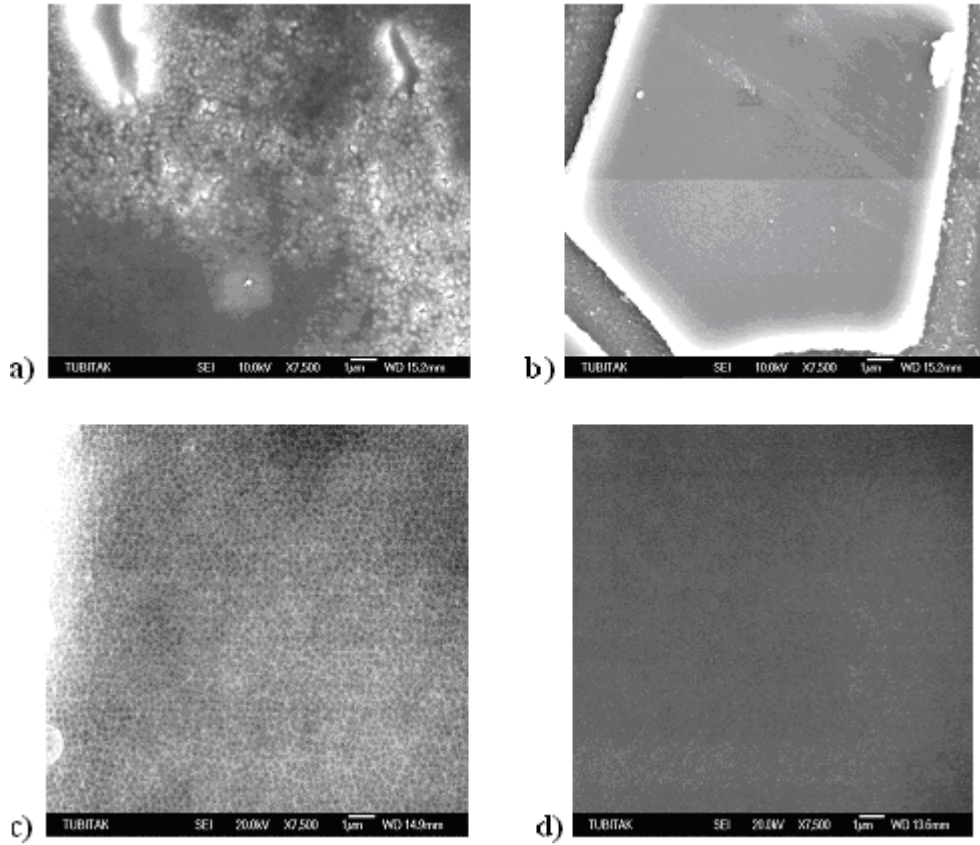


Şekil 5.54 : İnce PS/TiO₂ serisinin (a) 5, (b) 8 ve (c) 10 ve (d) 12 TiO₂ katmanlı filmlerin 100 °C’de 10 dak tavlandıktan sonraki SEM görüntüleri.

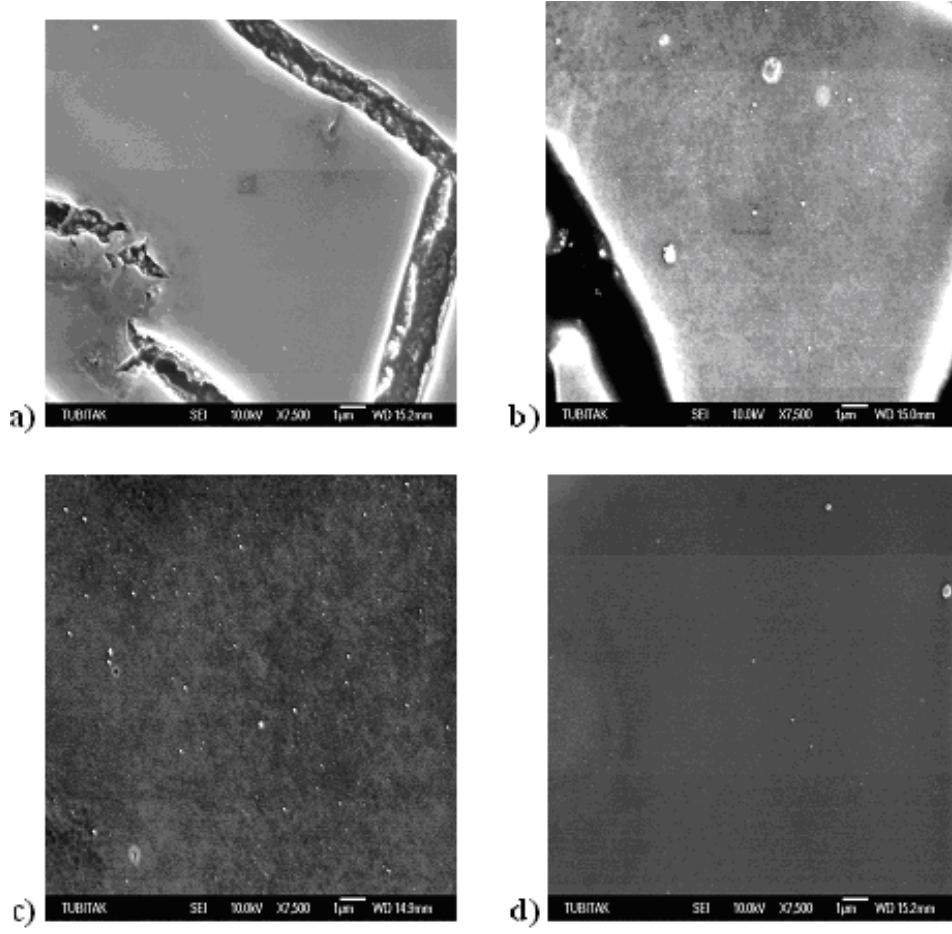
Bu resimlerden belli bölgelerde bazı kusurları görebiliyoruz fakat ardışık daldırma adımları sonucunda daha geniş bir alan üzerinde bir dizilim oluşumu görülmektedir. Parçacıkların deforme olmadığı ve kolloidal PS kalıpların iyi korunduğu gözlemlendi. Bu filmlerin 280°C’de tavlandıktan sonraki halleri şekil 5.55 ve 5.56’da gösterilmektedir. Resimlerden görüldüğü üzere PS/TiO₂ filmler tümüyle kompakt ve pürüzsüzdür. Bazı mikoresimlerin yüzeyi üzerinde tabakanın kalın bir kabuğu ve çatlaklar görülür. Bu oluşumlar filmlerin elektron mikroskop çekimi öncesindeki hazırlık aşamasında oluşmaktadır. Film oluşumunun boyutlarını anlamak için PS/TiO₂ filmler 24 saatliğine toluende çözündürüldü. Şekil 5.57 ve 5.58’de çözünme sonrası sırasıyla kalın ve ince filmlerin morfolojileri üzerinde TiO₂ konsantrasyonunun etkisini gösterir. PS kalıpları çözücüyle uzaklaştırıldıktan sonra cam yüzey üzerinde mikrogözenekli TiO₂ yapı oluştu.

Kalın filmler içinde 8 kat TiO₂ ile kaplanmış PS kalıpları çözünme ile güzel bir düzende gözenekli filmler verdi. Fakat daha yüksek TiO₂ tabakası içeren filmler için (şekil 5.57c-d) çözünme sonrası gözenekli yapı elde edilemedi çünkü daha yüksek

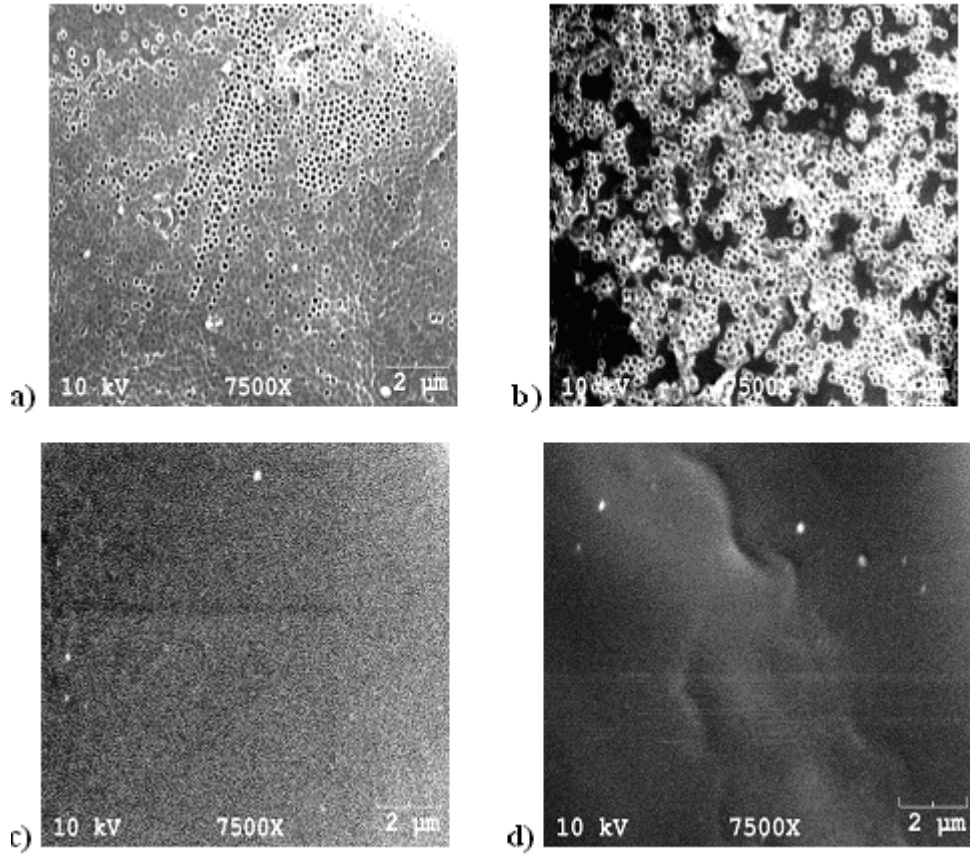
konsantrasyonlar bu filmler içindeki sıkı paketlenmiş PS parçacıklarının dizilimi arasına zayıf bir sızmaya neden olur ve TiO_2 kaplama, yüzey üzerinde bir düzlük oluşturur. Uygun olan TiO_2 konsantrasyonu 5 ve 8 kattır bu da kalın PS kalıplarının sıkı paket dizilimini doldurmak için makul bir sızma sağlar. Yani TiO_2 içeriği, çok katlı kalın kalıpların sızması için bir anahtardır ve gözenekli film oluşumunda önemli bir rol oynar. Şekil 5.58’de ince filmlerin çözünme sonrasındaki durumları gösterilmektedir.



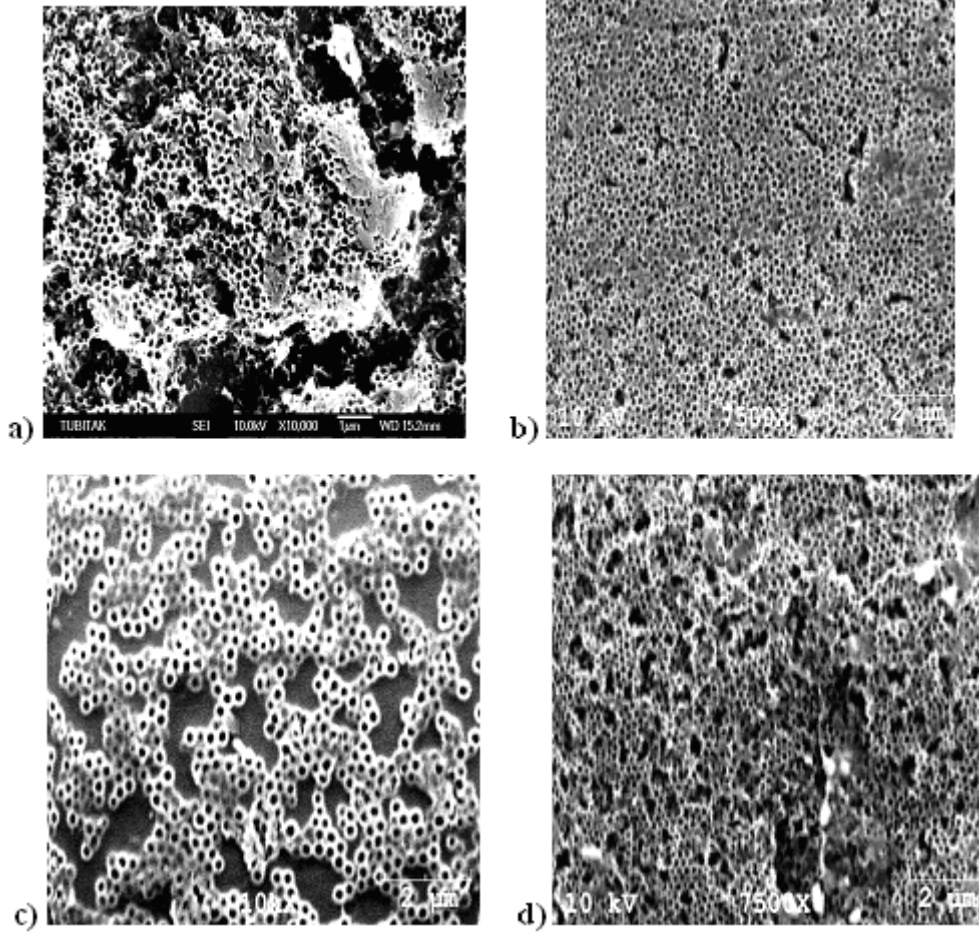
Şekil 5.55 : Kalın PS/ TiO_2 serisinin a) 5, b) 8 ve c) 10 ve d) 12 TiO_2 katmanlı filmlerin 280 °C’de 10 dak tavlandıktan sonraki SEM görüntüleri.



Şekil 5.56 : İnce PS/TiO₂ serisinin a) 5, b) 8 ve c) 10 ve d) 12 TiO₂ katmanlı filmlerin 280 °C’de 10 dak tavlandıktan sonraki SEM görüntüleri.



Şekil 5.57 : a)5, b)8, c)10 ve d)12 kat TiO_2 içeren Kalın PS/ TiO_2 filmlerin tolüende çözündükten sonraki SEM resimleri.



Şekil 5.58 : a)5, b)8, c)10 ve d)12 kat TiO_2 içeren İnce PS/ TiO_2 filmlerin tolüende çözüldükten sonraki SEM resimleri.

Şekil 5.58a'da 5 kat TiO_2 içeren film için gözenekli yapının oluştuğunu fakat inorganik duvarın ince ve homojen olmadığını görüyoruz. Bu durum, TiO_2 içeriğinin az olması halinde PS parçacıkları arasındaki çatlaklara tamamıyla dökülemediğini belirtmektedir. TiO_2 solünün çatlakları tamamen doldurması kolaydır fakat kalıplar uzaklaştırıldığında yeteri kadar katı içerik olmaz. Şekil 5.58(b-d) daha yüksek (8-12) TiO_2 içeren ince filmlerin yüzey yapılarını göstermektedir. Bu resimlerden görülebilir ki; daldırma döngüsü ne kadar yüksek sayıda olursa, gözenek duvarı o kadar kalın olur. Fakat inorganik duvarın düzenliliğinin derecesi ve homojenliği daldırma döngüsünün artmasıyla daha kötü olur. Taramalı elektron mikroskobu ve floresans datalar vasıtasıyla deneylerimizde tüm örneklerin film oluşumunu tamamladığı ve TiO_2 kalıntılı sürekli polimer film oluşumu gözlemlendi. Her iki durumda, PS kalıplarının kaldırılmasından sonra 3-boyutlu periyodik TiO_2 yapılar elde edildi. Fakat, kalın filmlerdeki daha yüksek TiO_2 içeriği için TiO_2 parçacıklarının çoğunlukla PS fazı içine yerleştiği anlaşıldı oysa ince filmlerde TiO_2

parçacıkları PS latekslerinin çatlaklarında yerleşir, bu da daha yüksek TiO_2 içeriğinde bile güzel boşluklu resimler verir.

Sonuç olarak, film oluşum davranışı tüm örneklerde TiO_2 içeriğinden etkilenmedi ve TiO_2 kalıntıları içeren sürekli polimer filmler gözlemlendi. Fakat film kalınlıkları kompozit filmlerin film oluşum davranışı ve morfolojileri üzerinde kaydadeğer bir etkiye sahiptir. Bu bulgular, inorganik-oksit bazlı malzemeler içinde lateks film oluşum mekanizmasını anlamamıza ışık tutar. Son olarak PS polimeri oda sıcaklığında çözünme yoluyla uzaklaştırıldı ve yüksek derecede düzenli gözenekli TiO_2 yapılar elde edildi. Gözenek boyutu büyük ölçüde mikrokürelerin başlangıç boyutuyla TiO_2 içeriğine bağlıdır. Böylece gözeneklerin boyutu bu iki parametrenin değişmesi yoluyla tamamen kontrol edilebilir. Duvarların ve gözeneklerin boyutlarını kontrollü bir biçimde değiştirme kabiliyeti belli uygulamalarda, örneğin fotonik kristallerde dielektrik sabiti içindeki periyodikliğin ayarlanabilmesi için önemlidir. Bu strateji ile aynı zamanda diğer yüksek derecede düzenli mikro-makro gözenekli metal oksit filmlerin sentezinin mümkün olduğunu tahmin ediyoruz.

Özet olarak, bu çalışmada PS film kalınlığı, PS molekül ağırlığı ve TiO_2 içeriğinin PS/ TiO_2 nanokompozitlerinin film oluşum davranışına ve PS polimerinin ortamdan kaldırılması sonucu elde edilen gözenekli TiO_2 yapılar üzerindeki etkilerini araştırdık. Düşük ($86.000 \text{ g.mol}^{-1}$) ve yüksek ($334.000 \text{ g.mol}^{-1}$) molekül ağırlıklı malzemelerin her ikisi için de klasik lateks film oluşum işlemi, polimer molekül ağırlığı, film kalınlığı ve TiO_2 içeriğinden bağımsız olarak, filmlerin üst kısmında gerçekleşmektedir. Yüksek ve düşük molekül ağırlıklı PS/ TiO_2 filmleri için elde edilen aktivasyon enerji değerlerinden lateks film oluşum işleminin TiO_2 içeriğinden bağımsız olarak gerçekleştiği, ancak PS kalıplarının kalınlığına bağlı olduğu anlaşılmıştır.

Düşük ve yüksek molekül ağırlıklı PS/ TiO_2 filmlerinin enerji değerlerini kıyasladığımızda, her iki film seti için de viskoz akış enerjilerinin TiO_2 tabaka sayısının değişmesi, lateks film kalınlığı ve PS lateksinin molekül ağırlığı ile çok fazla değişmediği görülmektedir. Bu sonuç anlaşılabilir bir sonuçtur, çünkü her iki film setindeki PS lateksleri aynı boyutlu (320 nm) olduklarından ve de aynı miktarda polimer malzeme içerdiklerinden, viskoz akış davranışları PS zincirlerinin molekül ağırlığı tarafından etkilenmez. Diğer taraftan, ΔE değerleri her bir film serisi için film kalınlığı ve TiO_2 içeriği ile değişmemesine karşın, $334.000 \text{ g.mol}^{-1}$ molekül

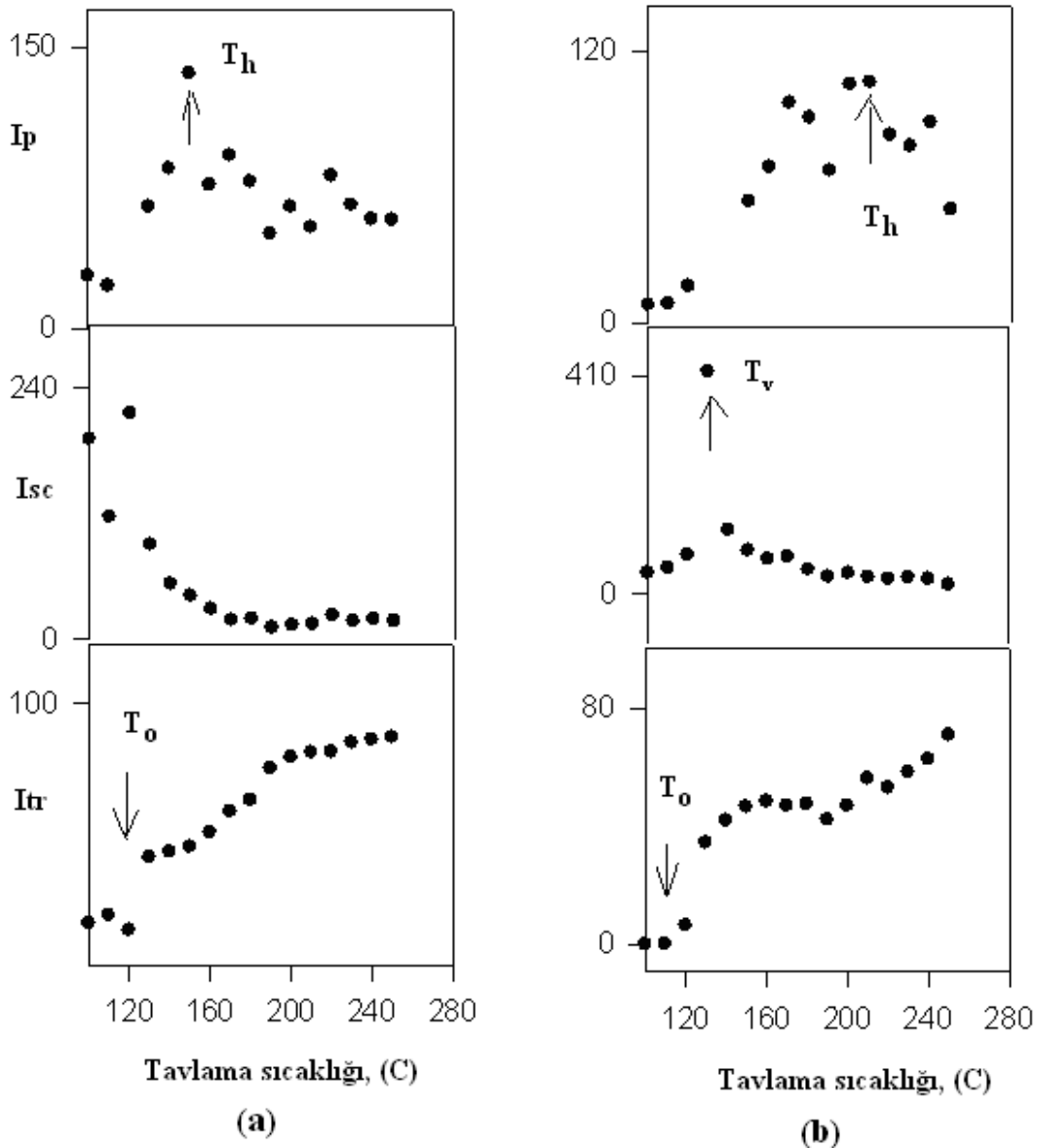
ağırlıklı ince PS/TiO₂ kompozit filmleri için bulunan ortalama enerji değeri (9.1 kcal.mol⁻¹), 86.000 g.mol⁻¹ molekül ağırlıklı kompozit filmleri için bulunan değerden (26.74 kcal.mol⁻¹) yaklaşık olarak üç kat daha küçüktür. Bu, yüksek M_w değerine sahip polimerlerin düşük zincir hareketliliğine atfedilmelidir. Bir polimerin fiziksel özellikleri, polimer zincirinin uzunluğuna veya molekül ağırlığına güçlü şekilde bağlıdır [1]. Zincir uzunluğunun artması, düğümlenme [1] gibi zincir uzunluğunun artmasından ileri gelen, zincirler arasındaki etkileşmelerin artmasına neden olur ve zincirlerin hareketliliğini azaltmaya yönelir. Bu etkileşmeler, her bir zinciri daha güçlü şekilde olduğu konumda sabit tutmaya çalışır, daha yüksek gerilmeler ve tavlama sıcaklıklarının oluşturduğu deformasyona [2-4] karşı direnç gösterir. Buna ek olarak, SEM resimlerinden de görülebileceği gibi, yüksek molekül ağırlıklı PS kalıpları yüksek ölçüde TiO₂ ile kaplanmıştır. Bundan dolayı, yüksek molekül ağırlıklı numunelerin düşük ΔE değeri yüksek düğümlenme yoğunluğu ve PS parçacıklarının yüksek ölçüde TiO₂ ile kaplanması ile açıklanabilir. Bu iki etki, 86.000 g.mol⁻¹ molekül ağırlığı ile kıyaslandığında, yüksek molekül ağırlıklı polimer zincirlerinin daha yavaş hareket etmesine ve difüzyonunun azalmasına neden olur. Bu kısıtlamalar yüksek molekül ağırlıklı PS/TiO₂ filmlerinin ΔE değerinin küçük olmasına neden olur.

SEM resimleri, farklı molekül ağırlıklı ve kalınlıkta PS kalıpları kullanarak ve filmdeki TiO₂ içeriğini değiştirerek, TiO₂'nin makrogözenek yapısının ayarlanabileceğini göstermektedir. Sonuçlar, PS/TiO₂ film morfolojilerinin polimer molekül ağırlığı ve PS film kalınlığına güçlü şekilde bağlı olduğunu göstermektedir. Özellikle ince filmlerde (5 μm), tüm TiO₂ içeriği için yüksek molekül ağırlıklı PS kalıpları ile daha yüksek gözenekli bir yapı elde edilmektedir. Oysa, düşük molekül ağırlıklı PS/TiO₂ filmleri, 5 TiO₂ katmanlı ince film hariç, gözenekli yapı göstermemektedir. Bu sonuçlardan, düzenli gözenekli bir yapı elde etmek için uygun bir film kalınlığı ve yüksek molekül ağırlıklı bir polimer malzeme olması gerektiği görülmektedir. Bu çalışmada, yüksek molekül ağırlıklı (334.000 g.mol⁻¹) ince (5 μm) PS/TiO₂ filmler, PS polimerinin uzaklaştırılması ile, gayet düzenli, birbirine bağlı üç-boyutlu gözenekli bir yapı verdi(Şekil 5.58). Bu karşın, düşük molekül ağırlıklı (86.000 g.mol⁻¹) ince PS/TiO₂ aynı koşullar altında düşük oranda gözenekli ve zayıf düzenlenmiş bir yapı gösterdi (Şekil 5.39).

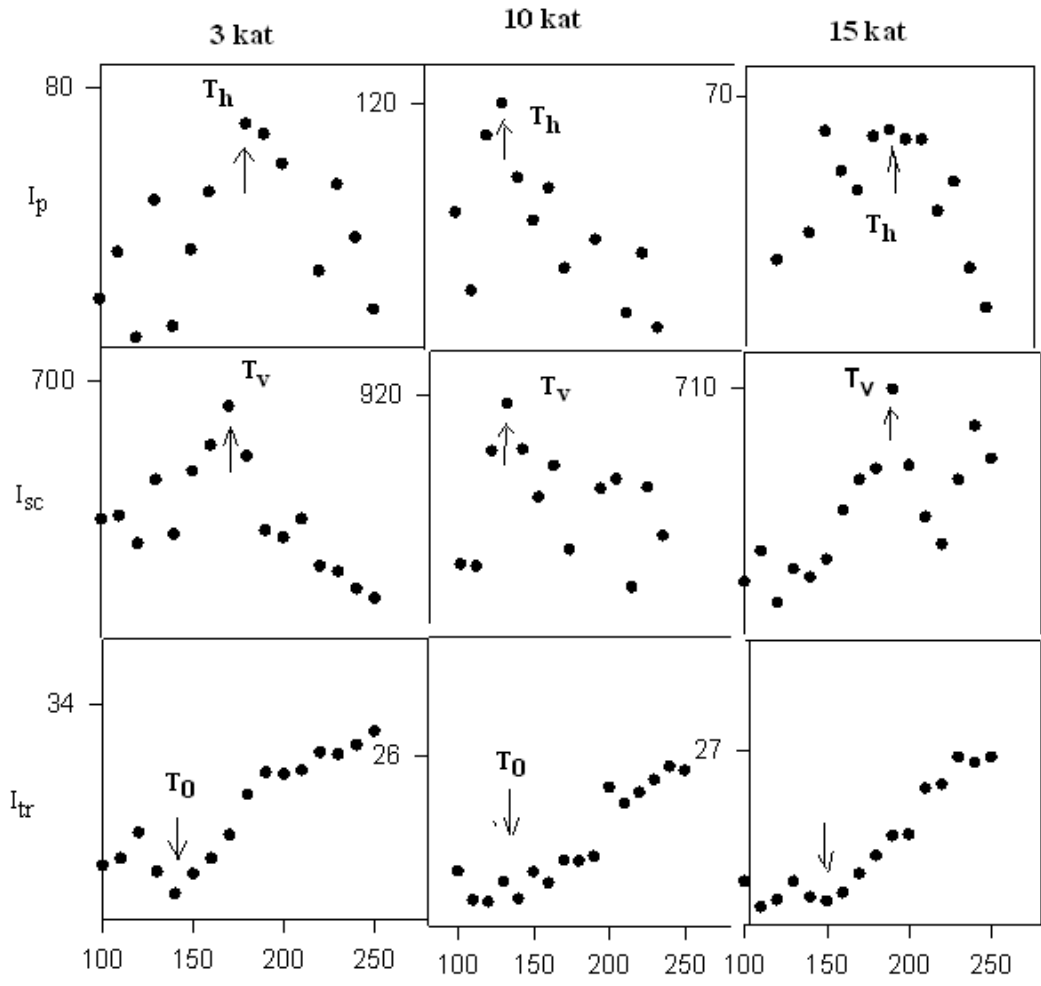
5.3 PS-TiO₂ Nanokompozitlerinden Film Oluşumuna PS Boyut ve TiO₂ İçeriğinin Etkisi

Bu çalışmada, PS/TiO₂ kompozit filmlerde film oluşum işlemleri ve morfolojilerine TiO₂ içeriğinin ve PS parçacık boyutunun etkilerini inceledik. Bu amaçla yakın moleküler ağırlıklı fakat farklı boyutlarda (KPS: 203nm ve BPS: 382nm) iki farklı PS parçacığı kullanıldı. Bölüm(4.5.1) de anlatıldığı gibi PS/TiO₂ filmler, BPS ve KPS latekslerin cam yüzey üzerindeki dağılımlarının kuruması ve daldırarak kaplama yönteminin kullanılmasıyla farklı katlarda TiO₂ kaplanmaları ile hazırlandı. Bu filmlerin film oluşum işlemleri; 100⁰C-250⁰C aralığındaki sıcaklıklarda 10 dakika tavlayıp, floresans şiddetleri (I_p) ve geçen ışık şiddetlerindeki (I_{tr}) değişimleri takip edilerek çalışıldı. Film yapıları da taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) izlendi. Şekil 5.59a ve b'de TiO₂ içermeyen Saf KPS ve saf BPS filmlere ait floresans (I_p), saçılan (I_{sc}) ve geçen ışık (I_{tr}) şiddetlerinin tavlama sıcaklığına göre davranışları verilmiştir. Geçen ışık şiddetinin (I_{tr}) tüm örnekler için, minimum film oluşum sıcaklığı olarak adlandırılan (T_0) belli bir sıcaklık üzerinde artmaya başladığı görülmektedir. Saçılan ışık şiddeti (I_{sc}) ise boşluk kapanma sıcaklığı (T_v) olarak adlandırılan belli bir sıcaklıkta keskin bir artış göstermiştir. Burada saçılan ışığın (I_{sc}), lateks filmin yüzeyinden olduğu kadar yüzeyin altından da saçıldığını fakat geçen ışığın (I_{tr}), filmi baştan başa geçtiğini hatırlatmalıyız. Floresans ışık şiddeti (I_p), artan tavlama sıcaklığıyla birlikte önce artarak bir maksimum yaptıktan sonra azalır [54,132,141,142,133]. (I_p) şiddetinin artarak maksimuma ulaştığı nokta kaynaşma sıcaklığı (T_h) olarak adlandırılır. (T_0) sıcaklığı üzerinde (I_{tr})'deki artış, tavlama sıcaklığının arttırılmasıyla PS filmlerin saydamlığının gelişmesi olarak açıklanabilir. Büyük bir olasılıkla artan geçirgenlik şiddeti (I_{tr}) boşluk kapanma işlemine karşılık gelir [132], yani tavlamanın artmasıyla polistiren akmaya başlar ve parçacıklar arasındaki boşluklar dolar. Daha yüksek geçirgenlik, kompozitler için yüksek berraklığa karşılık gelir. Tavlama ile birlikte PS parçacıkların akmaya başlaması ve parçacıklar arasındaki boşlukların dolması viskoz akıştan dolayıdır. Daha yüksek sıcaklıklarda tavlama yapmak, kaynaşma ve interdifüzyon işlemlerine [132,141,142,133] neden olur bu da daha saydam bir film verir. (I_{sc}) grafiğinde (T_v) sıcaklığında ani bir artış olmaktadır, bu nokta (I_{tr}) grafiğinde geçirgenliğin yüksek olduğu bir noktaya denk gelmektedir. (T_v) altında, PS filmlerin yüzeylerinin pürüzlülüğünden dolayı ışık izotropik olarak saçılır. (T_v) sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda filmin tavlama film üzerinde tıpkı bir ayna gibi düz bir yüzey

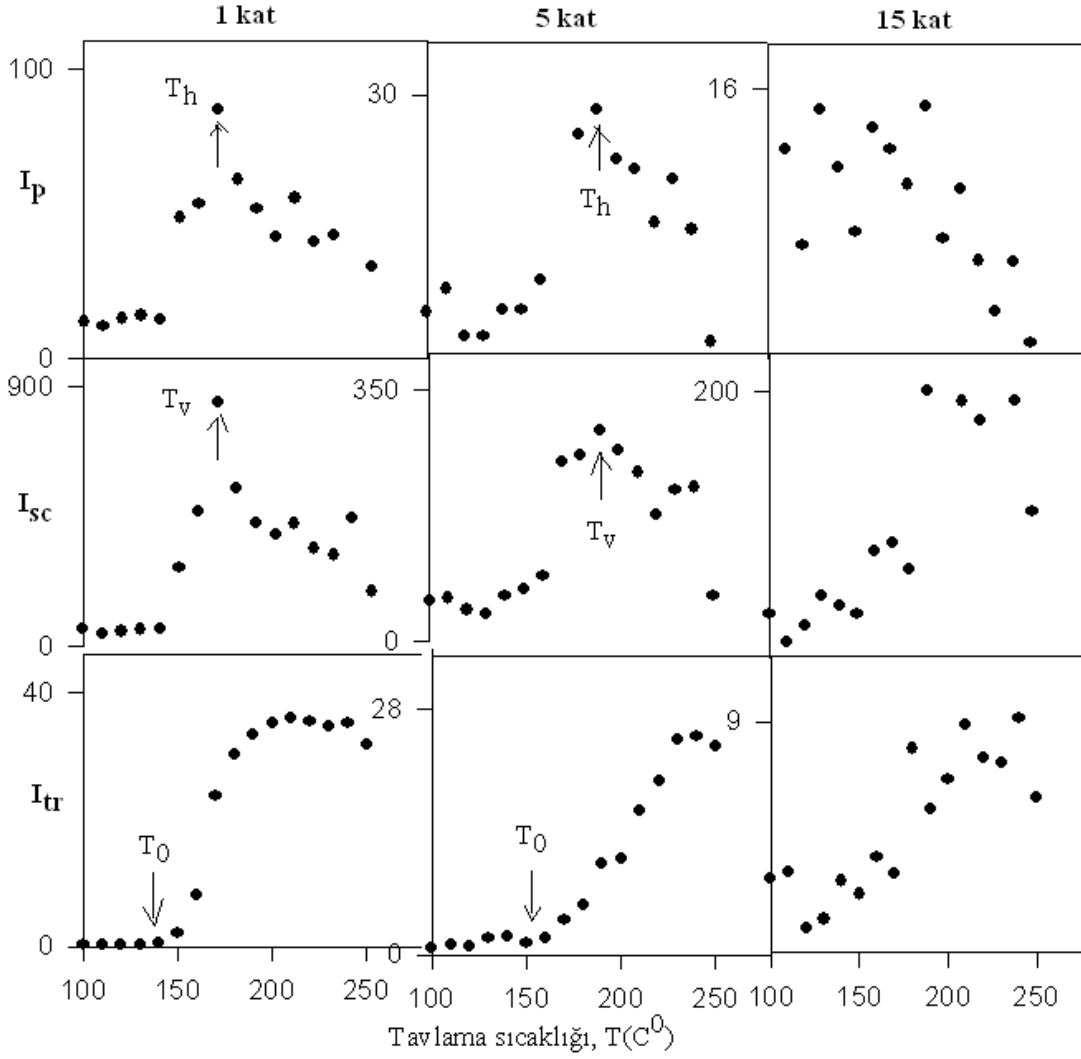
oluşturur. Sonuç olarak ışık, spektrometrenin fotoçoğaltıcı dedektörüne yansıtılır. Tavlama işleminin devam etmesiyle, PS filmi ışığa karşı tamamiyle saydam olur ve (I_{sc}) minimuma iner. Diğer taraftan, (T_0) üzerinde, (T_h) noktasına kadar (I_p)’de gözlenen artış muhtemelen boşluk kapanma işlemine karşılık gelir. (T_h) noktası üzerinde (I_p)’deki azalma, polimer zincirleri arasında interdifüzyon işlemi yoluyla anlaşılabilir [15,125]. Şekil 5.60 ve 5.61’da farklı katlarda TiO_2 için sırasıyla KPS/ TiO_2 ve BPS/ TiO_2 kompozit filmlerin tavlama sıcaklığına karşılık I_p , I_{sc} ve I_{tr} eğrileri gösterilmektedir.



Şekil 5.59 : (a) Saf KPS ve (b) Saf BPS filmlerine ait I_p , I_{sc} , I_{tr} şiddetlerinin tavlama sıcaklığına (T) ile değişimi. Burada T_0 minimum film oluşum sıcaklığı, T_v boşluk kapanma sıcaklığı ve T_h kaynaşma sıcaklığını gösterir.



Şekil 5.60 : KPS/TiO₂ kompozit sistemlerde, 3, 10 ve 15 kat TiO₂ içeren filmlere ait I_p , I_{sc} , I_{tr} şiddetlerinin, ortalama sıcaklığı T (°C) ile değişimi.



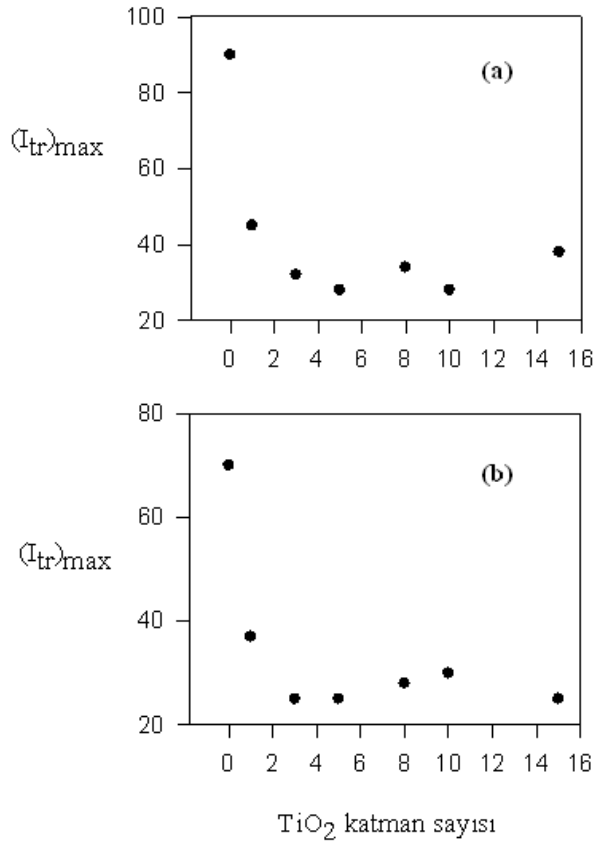
Şekil 5.61 : BPS/TiO₂ kompozit sistemlerde 1, 5 ve 15 kat TiO₂ içeren filmlere ait I_p , I_{sc} ve I_{tr} şiddetlerinin tavlama sıcaklığı T (°C) ile değişimi.

KPS/TiO₂ filmlerinde tüm eğrilerin şekil 5.59a'daki saf KPS film ile benzer davranışlar gösterdiği açıktır. Bu da KPS/TiO₂ filmlerin, film oluşum işlemini TiO₂'den bağımsız olarak tamamladığını gösterir. Fakat BPS/TiO₂ serileri şekil 5.61'den de görüldüğü gibi 5 kat TiO₂'ye kadar film oluşumunu gerçekleştirebildi, 5 kat üzerinde ise film oluşumu gözlenmedi. Bölüm (5.1.2.2.)'de detaylı olarak açıklanan T_0 , T_v ve T_h 'in davranışları bu bulguları destekler. Her iki seri için ölçülen minimum film oluşum (T_0), boşluk kapanma (T_v) ve kaynaşma (T_h) sıcaklıkları çizelge 5.7'de verilmiştir. Burada BPS/TiO₂ filmler için 5 katmandan daha yüksek oranda TiO₂ içeren filmlerde, film oluşumu gerçekleşmediği için bu değerler elde edilememiştir. Tablodan T_0 ve T_v değerlerinin artan TiO₂ içeriği ile arttığını ve daha yüksek sıcaklıklara kaydığını görmekteyiz. T_0 ve T_v 'nin bu davranışı, TiO₂ varlığının lateks film oluşum işlemini geciktirdiğini açıkça belirtmektedir. Fakat kaynaşma

işlemi, TiO_2 varlığından etkilenmez. Sonuç olarak PS latekslerinin film oluşumu TiO_2 tabaka sayısından ve PS parçacık boyutundan güçlü bir şekilde etkilenmektedir. Diğer taraftan şekil 5.62, I_{tr} 'nin maksimum değerleri $(I_{tr})_m$, 250°C 'de her iki set için TiO_2 katman sayısının artmasıyla ani bir azalma göstermiştir bu da her iki seri için daha yüksek TiO_2 içeriğinde düşük geçirgenliğin oluştuğunu gösterir. Bu durum bölüm(5.2.1)'de de açıklandığı gibi, artan TiO_2 içeriğinin arayüzey saçılmasını arttırdığı, bunun da geçirgenlikte azalmaya neden olduğunu gösterir. Geçirgenliği etkileyen başlıca iki faktör vardır bunlar; yüzey saçılması ve (PS-PS ve PS- TiO_2) sınır saçılmalarıdır. Tavlamadan önce ışığın çoğu hava-polimer arayüzeyde saçılır (yüzey saçılması) çünkü film birçok boşluk yani çok sayıda polimer-hava sınırları içerir. Filmlerin tavlama ilk olarak PS polimerinin viskoz akışından dolayı boşlukların dolmasına ve sonra parçacık-parçacık sınırlarının kaynaşmasına neden olur.

Çizelge 5.7 : Her iki set için Minimum film oluşum (T_0), boşluk kapanma (T_v) ve kaynaşma (T_h) sıcaklıkları.

TiO_2 kat	KPS/TiO_2			BPS/TiO_2		
	$T_0 (^\circ\text{C})$	$T_v (^\circ\text{C})$	$T_h (^\circ\text{C})$	$T_0 (^\circ\text{C})$	$T_v (^\circ\text{C})$	$T_h (^\circ\text{C})$
0	120	120	150	120	130	190
1	130	150	160	140	170	170
3	140	170	170	160	210	200
5	150	170	170	160	190	180
8	160	170	170	-	-	-
10	140	130	130	-	-	-
15	150	190	190	-	-	-



Şekil 5.62 : (a) KPS/TiO₂ ve (b) BPS/TiO₂ filmler için geçen ışık şiddetinin maksimumlarının TiO₂ katman sayısına göre değişimi.

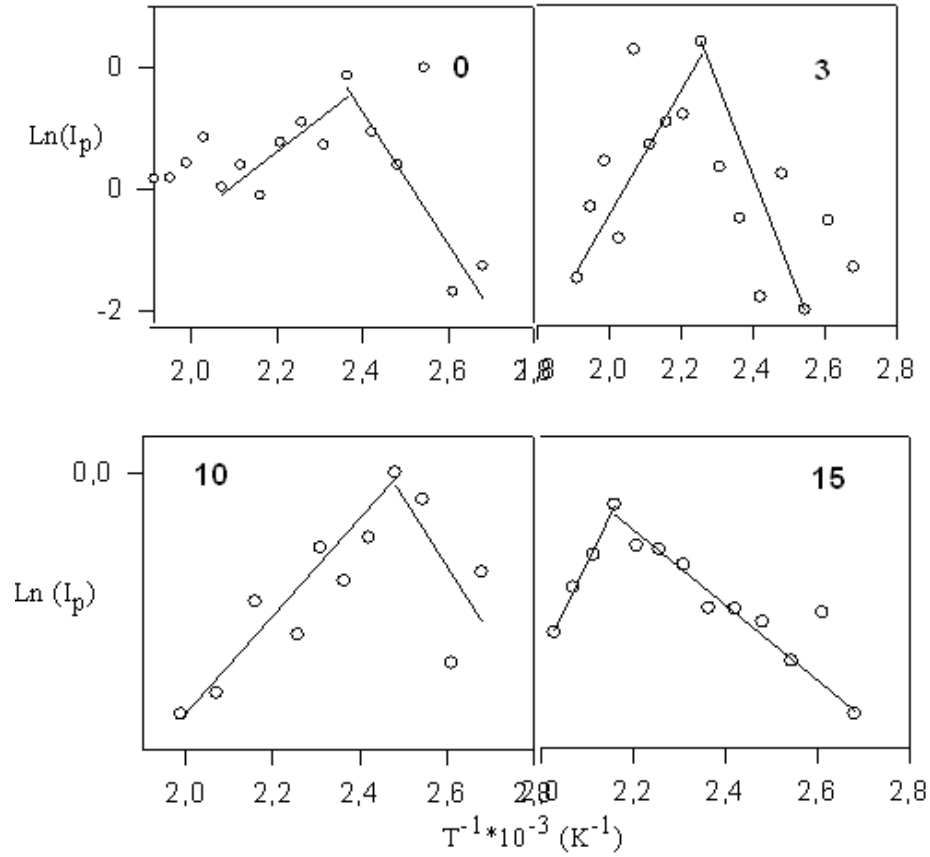
Böylece şekil 5.59-5.61’de gösterildiği gibi artan tavlama sıcaklığı ile geçen ışık şiddeti I_{tr} artar. Film oluşum işlemi tamamlandıktan sonra (boşlukların yok olması) saçılma büyük oranda PS-TiO₂ sınırından gerçekleşir. TiO₂ içeriği artarken duvar kalınlığı yavaş yavaş artar ve görünür bölgede TiO₂ parçacıklarının perdeleme etkisi ile ışığın büyük kısmı saçılır ve geçirgenlik azalır.

Şekil 5.59-5.61’da verilen grafiklerde T_h altında ve T_0 üstündeki I_p davranışını anlamak için boşluk kapanma modelini kullandık.

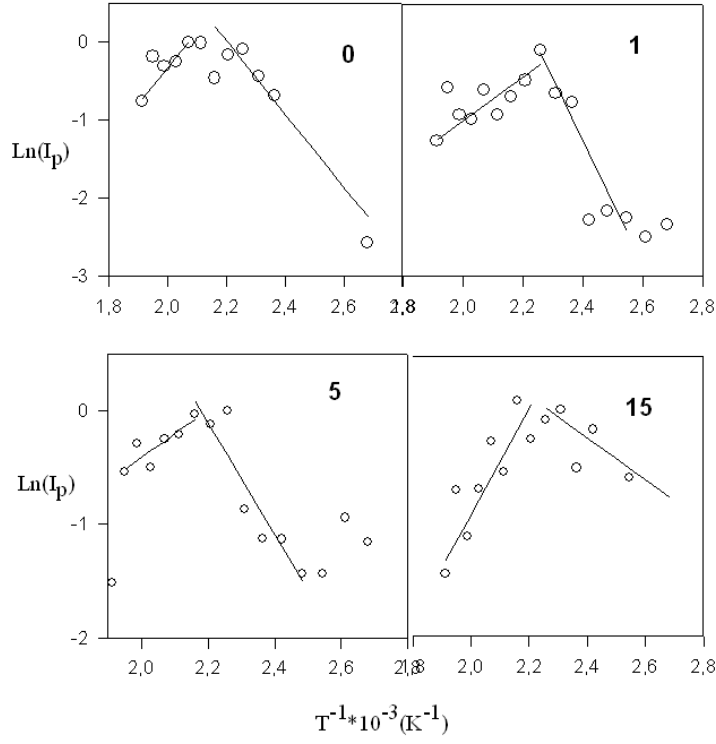
İki serideki tüm filmler için denklem (5.2), T_0 üzerinde I_{tr} ’ye ve T_h altında I_p ’ye uygulandı. BPS/TiO₂ film seti için, 5 katmandan daha yüksek TiO₂ katmanlı filmlerde film oluşumu gerçekleşmediği için ΔH değerleri hesaplanamamıştır. Şekil 5.63 ve 5.64, $\ln I_p$ ’nin T^{-1} ’e karşı, Şekil 5.65 ve 5.66 ise $\ln I_{tr}$ ’nin T^{-1} ’e karşı değişimini göstermektedir. Buradan da ΔH_p ve ΔH_{tr} değerleri elde edilmiştir. Ölçülen bu enerji değerleri çizelge 5.8’da verilmektedir.

Çizelge 5.8 : KPS/TiO₂ ve BPS/TiO₂ kompozit sistemlerine ait aktivasyon enerjileri.

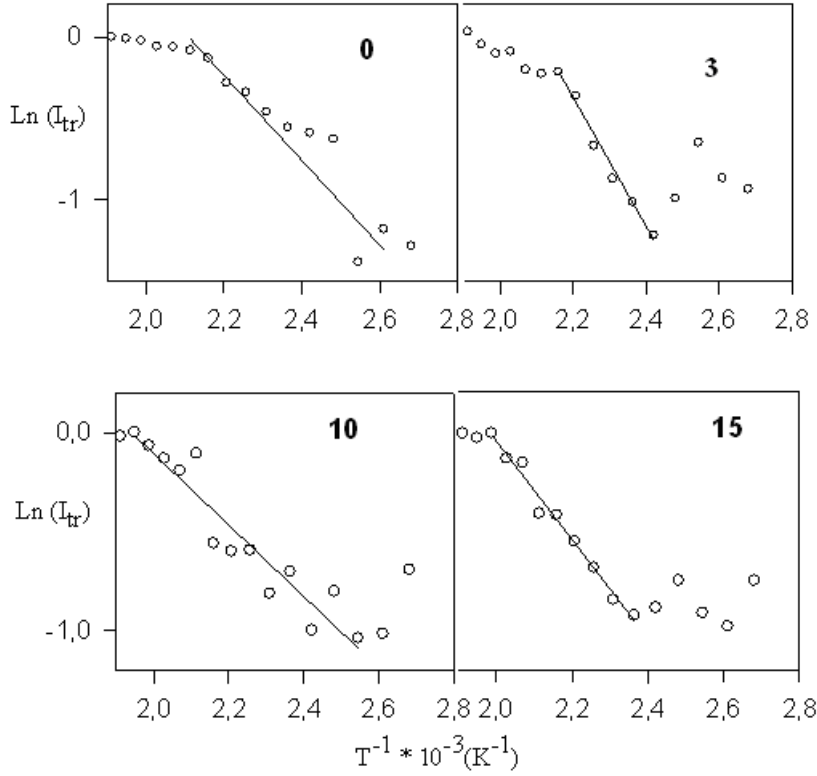
TiO ₂ kat	KPS/TiO ₂			BPS/TiO ₂		
	ΔH_p (kcal.mol ⁻¹)	ΔH_{tr} (kcal.mol ⁻¹)	ΔE (kcal.mol ⁻¹)	ΔH_p (kcal.mol ⁻¹)	ΔH_{tr} (kcal.mol ⁻¹)	ΔE (kcal.mol ⁻¹)
0	2.5 ± 0.4	2.2 ± 0.02	7.5 ± 2.1	2.2 ± 0.5	10.6 ± 1.8	12,6 ± 1.5
1	0.9 ± 0.3	0.6 ± 0.04	5.7 ± 0.7	3.1 ± 0.3	11.2 ± 0.4	6,7 ± 1.3
3	1.1 ± 0.01	1.0 ± 0.1	4.2 ± 0.6	4.5 ± 1.0	3.8 ± .0.1	9.0 ± 1.2
5	1.5 ± 0.3	1.0 ± 0.1	3.4 ± 0.7	2.3 ± 0.3	3.7 ± .0.2	5,7 ± 1.7
8	0.9 ± 0.2	1.1 ± 0.2	6.2 ± 1.2	-	-	-
10	1.1 ± 0.6	1.2 ± 0.1	4.9 ± 0.5	-	-	-
15	6.2 ± 0.1	1.4 ± 0.1	0.5 ± 0.09	-	-	-



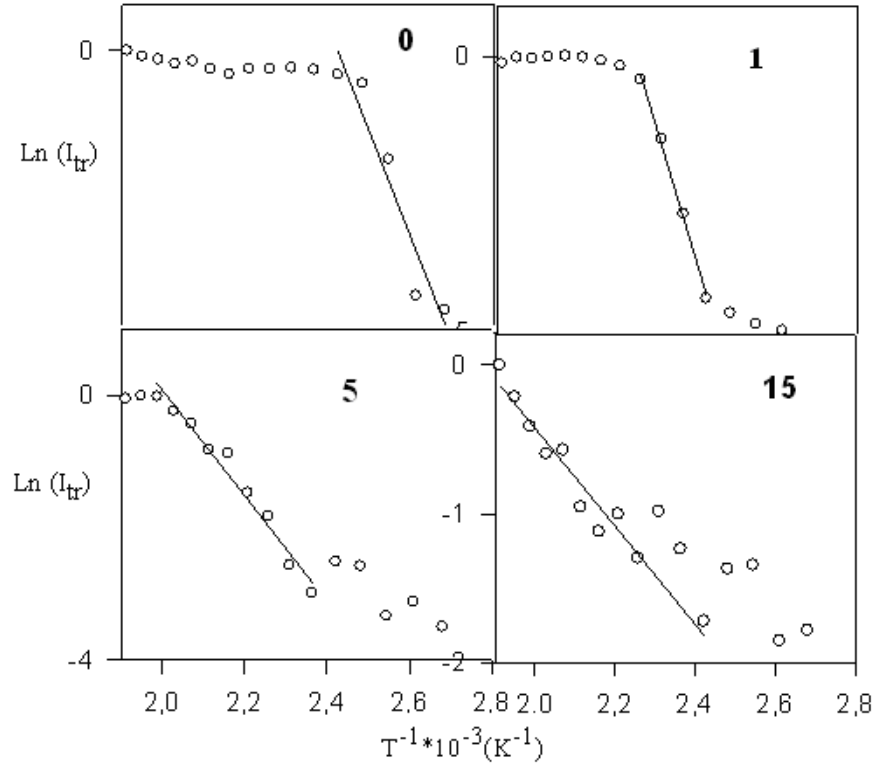
Şekil 5.63 : KPS/TiO₂ sistemi için, 0, 3, 10 ve 15 kat TiO₂ içeren filmlere ait $\ln(I_p)$ - T^{-1} grafikleri. Eğrilerin sağ ve sol tarafındaki doğruların eğimleri, sırasıyla ΔH_p ve ΔE değerlerini verir.



Şekil 5.64 : BPS/TiO₂ sistemi için, 0, 1, 5 ve 15 kat TiO₂ içeren filmlere ait $\ln(I_p)$ - T^{-1} grafikleri. Eğrilerin sağ ve sol tarafındaki doğruların eğimleri, sırasıyla ΔH_p ve ΔE değerlerini verir.



Şekil 5.65 : KPS/TiO₂ sistemi için, 0, 3, 10 ve 15 kat TiO₂ içeren filmlere ait $\ln(I_{tr})$ - T^{-1} grafikleri. Linear bölgelerin eğimleri, ΔH_{tr} değerlerini verir.



Şekil 5.66 : BPS/TiO₂ sistemi için 0, 1, 5 ve 15 kat TiO₂ içeren filmlere ait $\ln(I_{tr})$ - T^{-1} grafikleri. Lineer bölgelerin eğimleri, ΔH_{tr} değerlerini verir.

Her iki seri için (saf KPS ve BPS filmler hariç) ΔH_p değerlerinin artan TiO₂ tabaka sayısı ile yine fazla değişmediğini görüyoruz. Ek olarak BPS/TiO₂ kompozit filmleri için ΔH_{tr} değerleri, artan TiO₂ tabaka sayısı ile azalırken, KPS/TiO₂ filmler için ΔH_{tr} değerleri çok fazla değişmez. BPS/TiO₂ filmlerdeki viskoz akış işlemi için ölçülen aktivasyon enerji değerlerine baktığımızda ΔH_p enerji değerlerinin ΔH_{tr} değerlerinden daha düşük olduğu bulundu. Bu fark muhtemelen kullanılan teknik farkından kaynaklanmaktadır ve ΔH_{tr} enerjileri için latekslerin daha iç bölgelerinden film oluşumu ölçülür, bu da daha yüksek enerji gerektirir. Üstelik ΔH_p değerlerinin viskoz akışı yorumlamada daha gerçekçi olduğuna inanılır, çünkü pirenler PS zincirine etiketlenmiştir. Diğer taraftan ΔH_{tr} değerleri ΔH_p değerlerine kıyasla dolaylı olarak elde edildi. Her iki serinin aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında BPS/TiO₂ serisinin ΔH değerlerinin, KPS/TiO₂ serisindeki aktivasyon enerji değerlerinden daha büyük olduğu görüldü. Bu durum, viskoz akış işleminin PS parçacık boyutundan önemli ölçüde etkilendiğini gösterir. Daha küçük çaplı (203nm) KPS parçacıkları daha büyük yüzey alanına yada yüzey serbest enerjisine sahiptir. Capillary kuvvetler [15] tanımına göre film oluşumundan sorumlu kuvvet, parçacık boyutunun tersiyle orantılıdır. KPS (203nm) parçacıkların toplam yüzey enerjisi, çapları 382nm olan

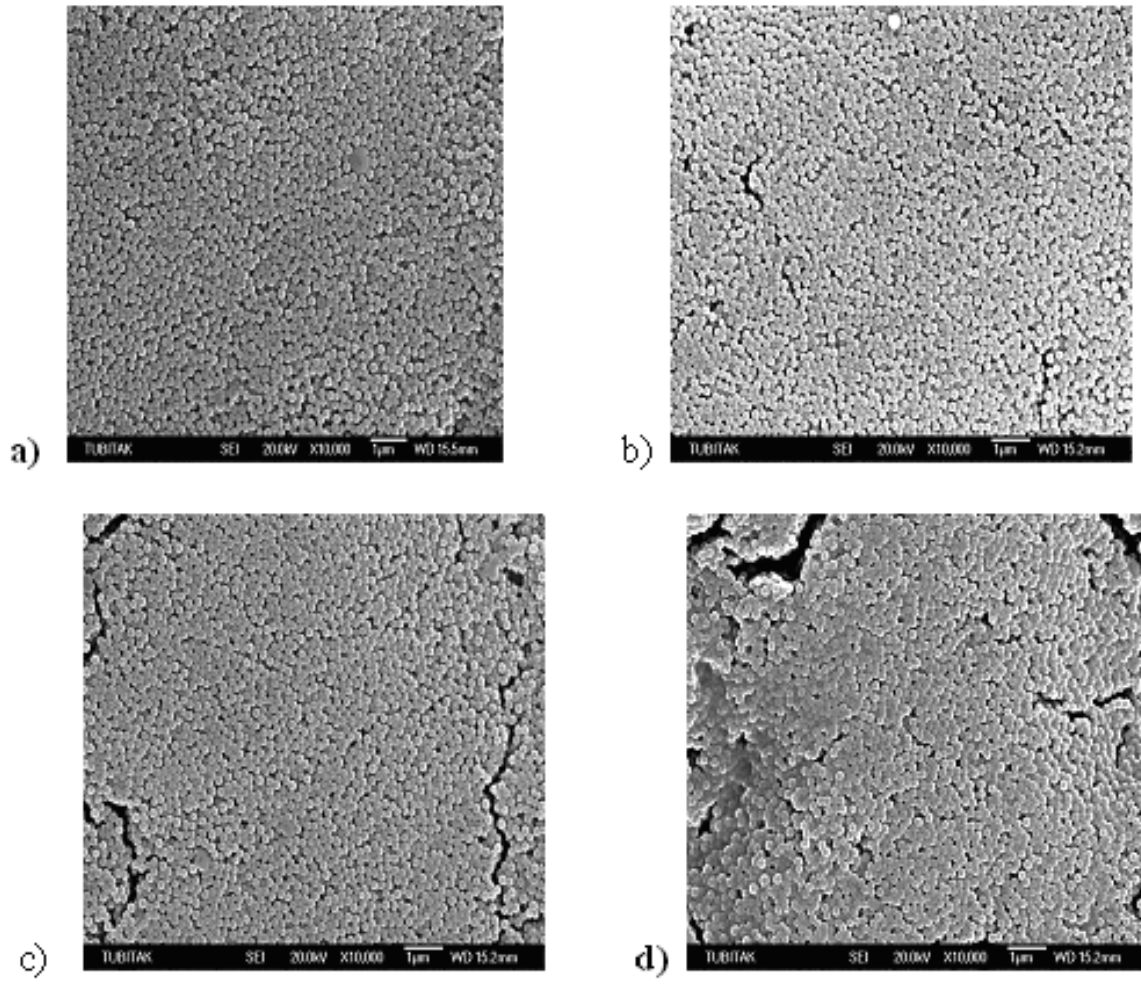
BPS parçacıklarınıninkinden daha büyüktür. Bu nedenle BPS parçacıklarda viskoz akış işleminin tamamlanması için daha yüksek enerji gereklidir.

Daha önceki bölümlerde I_p şiddetindeki azalma polimer zincirlerinin karşılıklı interdifüzyonu ile açıklanmıştı. Tavlama sıcaklığı T_h sıcaklığının üzerine arttırılırsa, polimer zincirlerinin bazı kısımları parçacık-parçacık arayüzeyini kesebilir ve parçacık sınırları kaybolabilir. Sonuç olarak film saydamlaşır ve I_p şiddeti azalır. Belkemiği hareketinin aktivasyon enerjisi ΔE , şekil 5.63 ve 5.64'deki eğrilerin sol tarafındaki verilerin denklem (5.3) ile fit edilmesiyle bulundu ve çizelge 5.7'de verilmiştir. ΔE değerleri, her iki seride TiO_2 içeriğinin artmasıyla azalır bu da yüksek TiO_2 içeriğinde parçacık-parçacık arayüzeyinde interdifüzyonun daha az enerjiyle gerçekleştiğini gösterir. TiO_2 içeriği arttığı zaman PS parçacıkları arasındaki bağlantıların ortalama sayısı engellenir. Kompozit filmlerdeki büyük ve küçük latekslerin film oluşturma kabiliyeti TiO_2 tarafından kısıtlanır ve PS zincirleri film içinde tamamen karışmazlar. Sonuç olarak TiO_2 içeriğinin artması durumunda PS zincirlerinin difüzyonu, TiO_2 'nin yarattığı fiziksel kısıtlamalardan dolayı daha yüksek enerji gerektirir. Bu nedenle BPS/ TiO_2 serisinin ΔE değerleri, KPS/ TiO_2 serisinin ΔE değerlerinden daha büyüktür. KPS zincirleri içindeki segmentler arasında daha az etkileşim vardır ve polimer zincirleri daha fazla serbest hacim içerir. Bu da polimer zincirlerinin etkileşiminin daha az olmasına ve daha yüksek konformasyonel enerjiye neden olur [125,126]. KPS parçacıkları içindeki polimer zincirleri, BPS parçacıkları içindeki rastgele zincirlere kıyasla daha az düğümlenmiştir [125]. Dolayısıyla interdifüzyon işlemini gerçekleştirmesi için daha az enerjiye ihtiyaç duyarlar. Bu sonuçlar, BPS/ TiO_2 kompozitlerin film oluşum davranışı hakkındaki tartışmalarımız ile uyumludur. Buradan, I_p ve I_{tr} optik verileri ve SEM resimlerine göre 5 kat TiO_2 içeriğinin BPS/ TiO_2 filmleri için kritik bir oran olduğu anlaşılmaktadır. Bu oran veya üzerindeki TiO_2 tabaka sayısı için kompozit filmler tamamıyla TiO_2 ile kaplanır, ve BPS parçacıkların film oluşum işlemi engellenir.

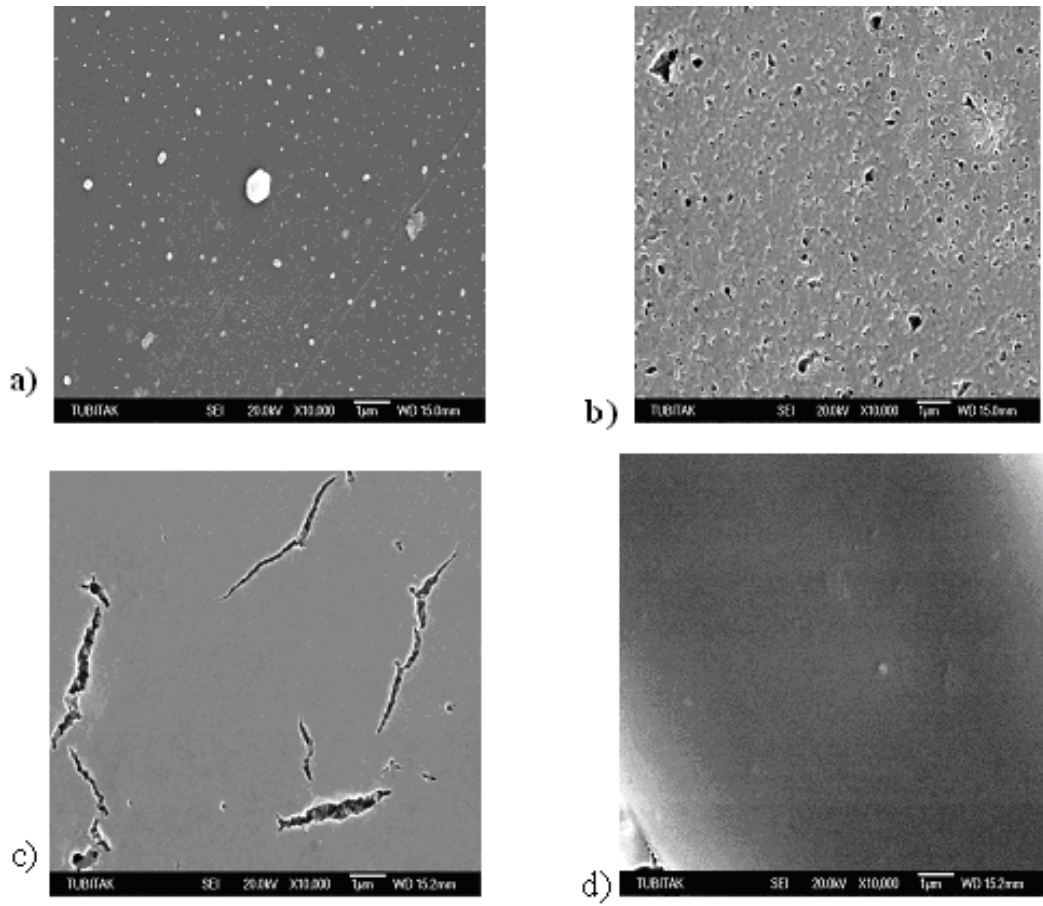
5.3.1 KPS/ TiO_2 ve BPS/ TiO_2 Kompozit filmlerin yapıları

Kompozit filmlerin yapılarındaki değişim, taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile takip edildi. Şekil 5.67-5.70'de farklı TiO_2 katmanlarına sahip KPS/ TiO_2 ve BPS/ TiO_2 kompozit filmlerin $100^\circ C$ ve $250^\circ C$ 'de 10 dakika tavllanmış SEM resimleri

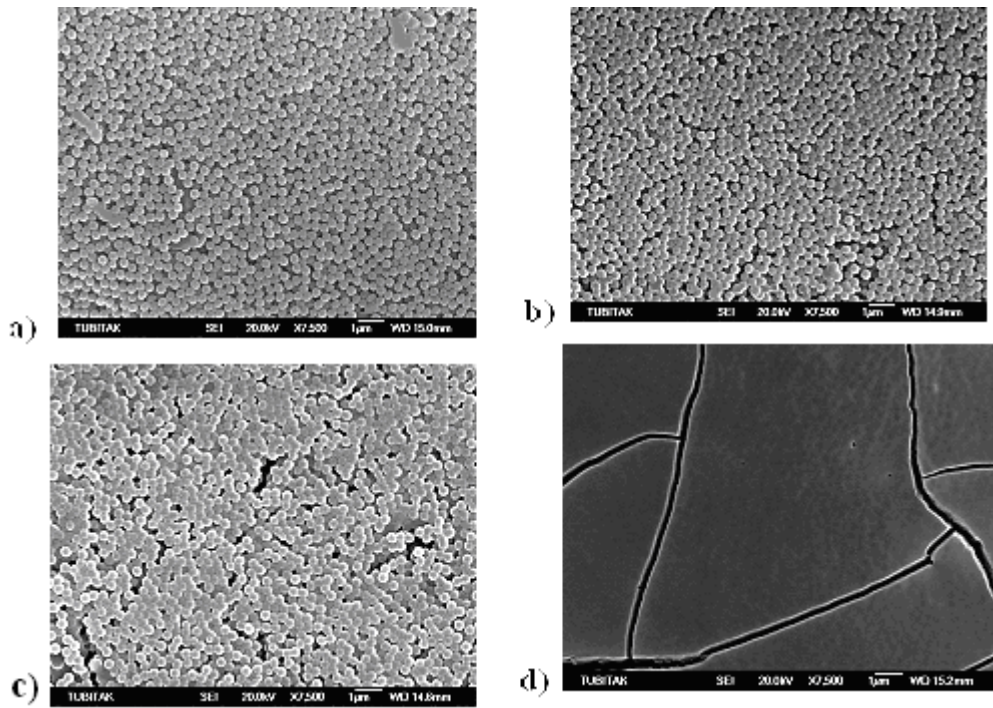
gösterilmektedir. Şekil 5.67a ve 5.69a' da saf KPS ve BPS filmler içindeki parçacıkların gelişigüzel dağıldığını ve küresel şekillere sahip oldukları görülmektedir. Her iki filmdeki parçacıklar 100⁰C de ısıtıldıktan sonra tipik bir sıkı-paket diziliminde ve deforme olmadan düzenlenmişlerdir. TiO₂ içeren filmlerde (şekil 5.67(b-d) ve şekil 5.69(b,c)), PS lateksler hala küresel şekillerini sergilemektedir, fakat geniş bir alan üzerinde ardışık daldırma sonucu düzenli bir dizilim oluşumu görülmektedir. Filmlerin yüzeyi artan TiO₂ tabaka sayısı ile düzleşir. Burada parçacıkların deforme olmadığı bulundu ve kolloidal PS kalıplarının yapısı da korundu. Parçacık bozunumunun görülmemesi film oluşumunun 100⁰C'de tavlama işleminden sonra henüz meydana gelmediğini göstermektedir. Fakat 10 kat TiO₂ içeren BPS/TiO₂ filmi için, katı bir TiO₂ kabuğu ile birlikte çatlaklar film yüzeyi üzerinde görülür. Bu, sıkı paketlenmiş BPS mikrokürelerinin aralarındaki boşlukların TiO₂ tarafından tamamıyla doldurulduğu ve TiO₂'nin BPS filmlerin üst kısmını tamamıyla kapladığını gösterir. Şekil 5.68(a-d) ve şekil 5.70(a-c)'de bu filmlerin SEM resimleri, 250⁰C'de tavllanmış filmlerde kayda değer bir değişim oluştuğunu gösterir yani kompozit filmin mikro yapısı değişir ve tavlama işlemi tamamlandıktan sonra parçacık-parçacık sınırları tamamıyla yok olur.



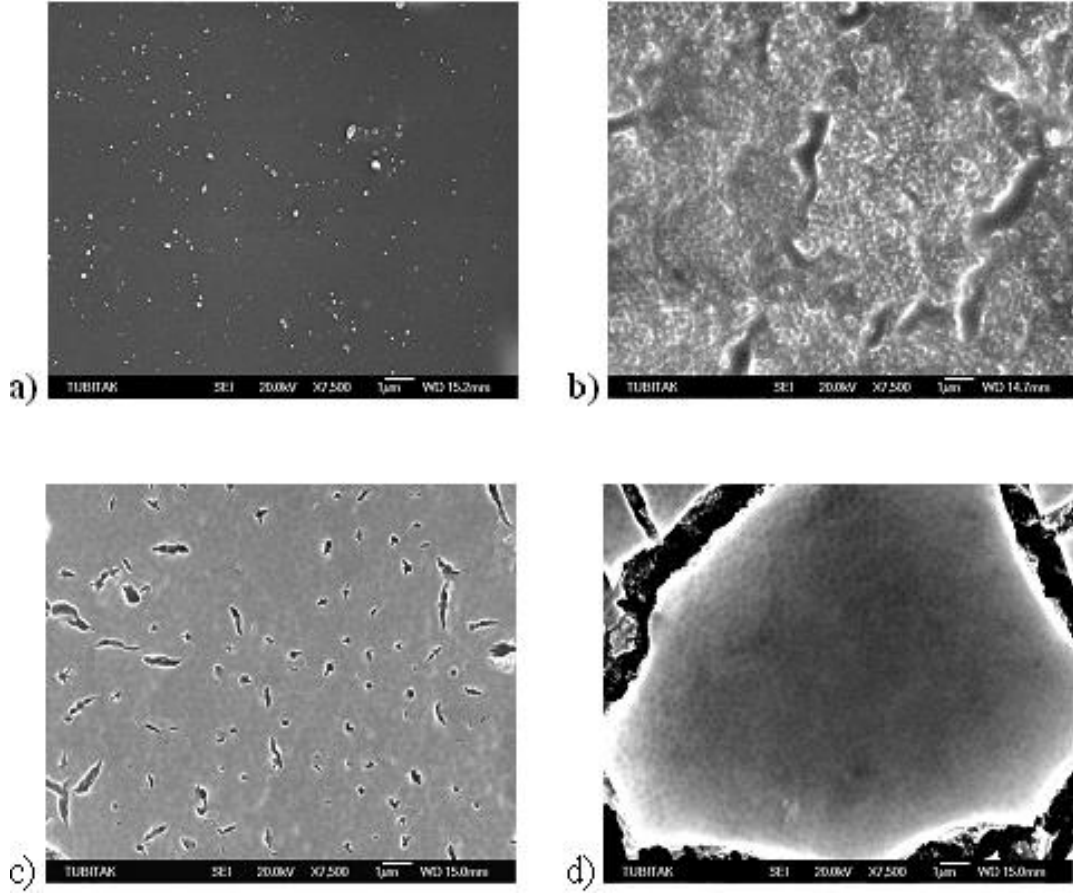
Şekil 5.67 : KPS/TiO₂ serisinde (a) 0, (b) 1, (c) 5 ve (d) 10 kat TiO₂ içeren filmlerin 100⁰C de 10 dak. tavlanmış hallerinin SEM görüntüleri.



Şekil 5.68 : KPS/TiO₂ serisinde (a) 0, (b) 1, (c) 5 ve (d) 10 kat TiO₂ içeren filmlerin 250⁰C de 10 dak. tavllanmış hallerinin SEM görüntüleri.



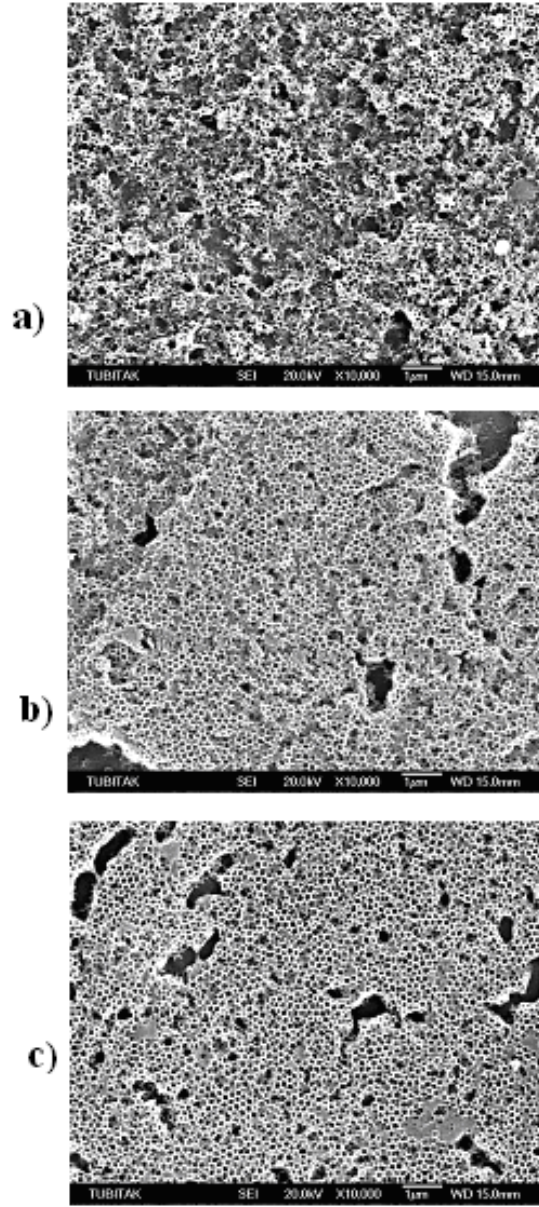
Şekil 5.69 : BPS/TiO₂ serisinde (a) 0, (b) 1, (c) 5 ve (d) 10 kat TiO₂ içeren filmlerin 100⁰C de 10 dak. tavllanmış hallerinin SEM görüntüleri.



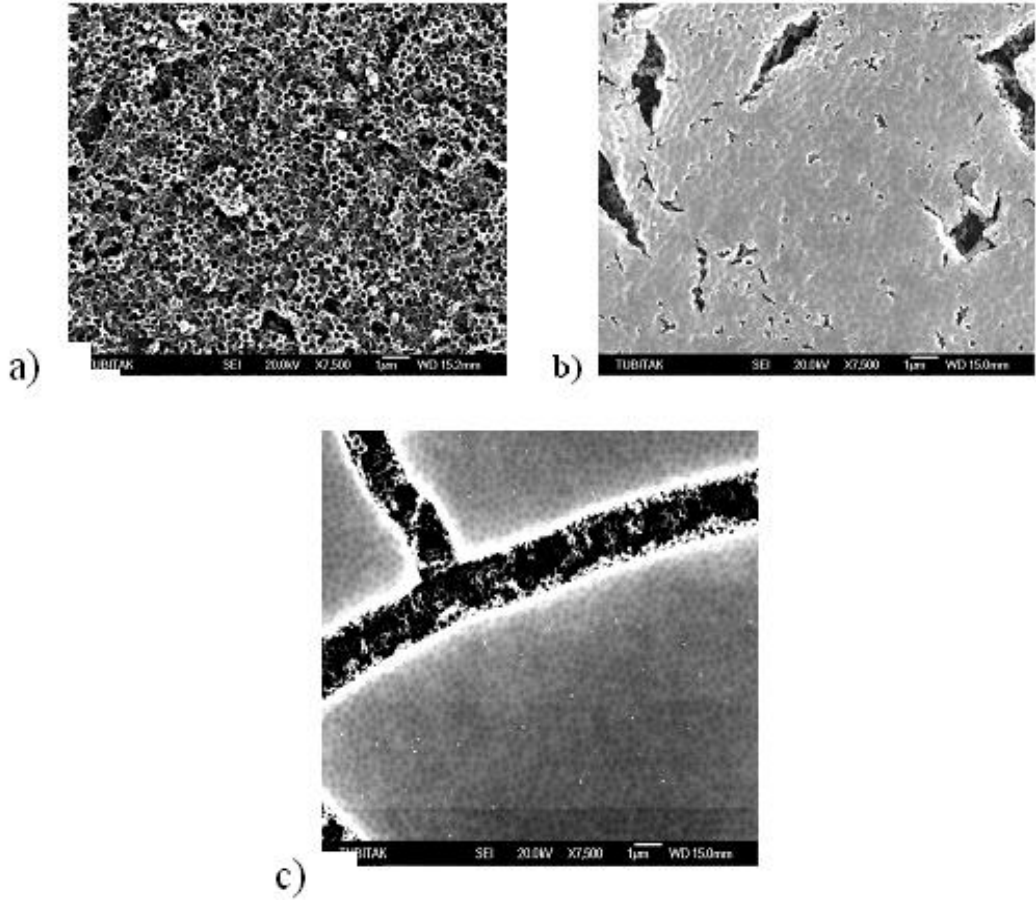
Şekil 5.70 : BPS/TiO₂ serisinde (a) 0, (b) 1, (c) 5 ve (d) 10 kat TiO₂ içeren filmlerin 250⁰C de 10 dak. tavlanmış hallerinin SEM görüntüleri.

Şekil 5.70c’de 1 ve 5 kat TiO₂ içeren BPS/TiO₂ filmin SEM resmi, film yüzeyi üzerindeki BPS parçacıklarının 250⁰C’de tavlanmaları sonucunda bile yok olmadığını gösterir. Fakat 10 kat TiO₂ içeren BPS/TiO₂’nin morfolojisinde önemli bir değişimin olmayışı BPS latekslerin TiO₂’nin en üstte oluşturduğu düz katman tarafından yüksek derecede kaplandığını belirtir. Bu sonuçlar, BPS/TiO₂ kompozitlerin film oluşum davranışı hakkındaki tartışmalarımız ile tutarlıdır. Buradan I_p ve I_{tr} optik verileri ve SEM verilerinden, 5 kat TiO₂ içeriğinin BPS/TiO₂ filmleri için kritik bir içerik olduğunu, bu katta veya üzerinde kompozit filmlerin tamamıyla TiO₂ ile kaplandığını bu durumunda BPS parçacıkların film oluşumunu engellediğini anlıyoruz. Son olarak film oluşumunun boyutlarını anlamak için kompozit filmleri 24 saat toluende bırakarak PS polimerini ortamdan uzaklaştırdık. 1, 5 ve 10 kat TiO₂ içeren KPS/TiO₂ filmlerin çözünmesinden sonra, PS parçacıkların mikroyapıları tekrar ortaya çıktı (şekil 5.71a-c). Bu davranış çözünme işlemi süresince TiO₂ ile kaplanmış lateks parçacıkların yüzeylerinden PS’in uzaklaştırılmasıyla açıklanabilir. Başka bir deyişle KPS parçacıklarından film

oluşumu tavlama boyunca TiO_2 ile kaplanmış KPS parçacıkların üst katında meydana gelir ve çözünme süresince PS malzemesi tamamıyla çözünür ve TiO_2 ile kaplanmış KPS parçacıkların mikro yapıları tekrar görünür. Şekil 5.29'daki şematik gösterim lateks film oluşumunun, TiO_2 içeriğinden bağımsız olarak ilerlediğini açıklar. Buna göre şekil 5.29'daki yapılar, PS parçacıklarının şekillerini almış ve tekrar eden TiO_2 yapılarını temsil etmektedir. Şekil 5.71a'da 1 kat TiO_2 için gözenekli yapı oluştuğunu fakat inorganik duvarın ince ve homojen olmadığını görebiliyoruz. Bu, TiO_2 çözeltisinin çatlakları tamamen doldurmasının kolay olduğunu gösterir fakat PS kalıplar uzaklaştırıldığında yeteri kadar katı içerik yoktur. Ancak şekil 5.71(b,c)'deki 5 ve 10 kat TiO_2 içeren KPS/ TiO_2 filminin SEM resmi boşluklu güzel resimler verir. Bu resimden düzenliliğin seviyesi görülebilir ve inorganik duvarın homojenliği, daldırma sayısının artması ile düzeltilmektedir. Diğer taraftan toluen ile BPS polimerinin uzaklaştırılması şekil 5.72a'da görüldüğü gibi 1 kat TiO_2 içeren BPS/ TiO_2 için düzensiz, gözenekli bir malzeme oluşturur. Şekil 5.72(b,c)'de daha yüksek TiO_2 içerikli filmler için gözenekli TiO_2 yapısının elde edilemediği görülür. Bu filmler hala orjinal mikroyapılarını koruyorlar, tabakanın katı bir kabuğu ve çatlaklar hala filmlerin yüzeyleri üzerinde görülmektedir. Fakat şekil 5.72c'deki resim, en üstteki TiO_2 tabakasının altında hala varlığını koruyan PS kalıplarının 3 boyutlu doğal yapısını sergilediğini göstermektedir. Bu nedenle TiO_2 içeriği çok katlı BPS kalıpların difüzyonunda bir anahtardır. Eğer TiO_2 içeriği daha fazla olursa BPS kalıpların üstünü tamamen kaplayacaktır (şekil 5.69(c,d) ve şekil 5.70(b,c)).



Şekil 5.71 : (a) 1, (b) 5 ve (c) 10 kat TiO_2 içeren KPS/ TiO_2 filmlerin toluende çözüldükten sonraki SEM görüntüleri.



Şekil 5.72 : (a) 1, (b) 5 ve (c) 10 kat TiO_2 içeren BPS/ TiO_2 filmlerin toluende çözüldükten sonraki SEM görüntüleri.

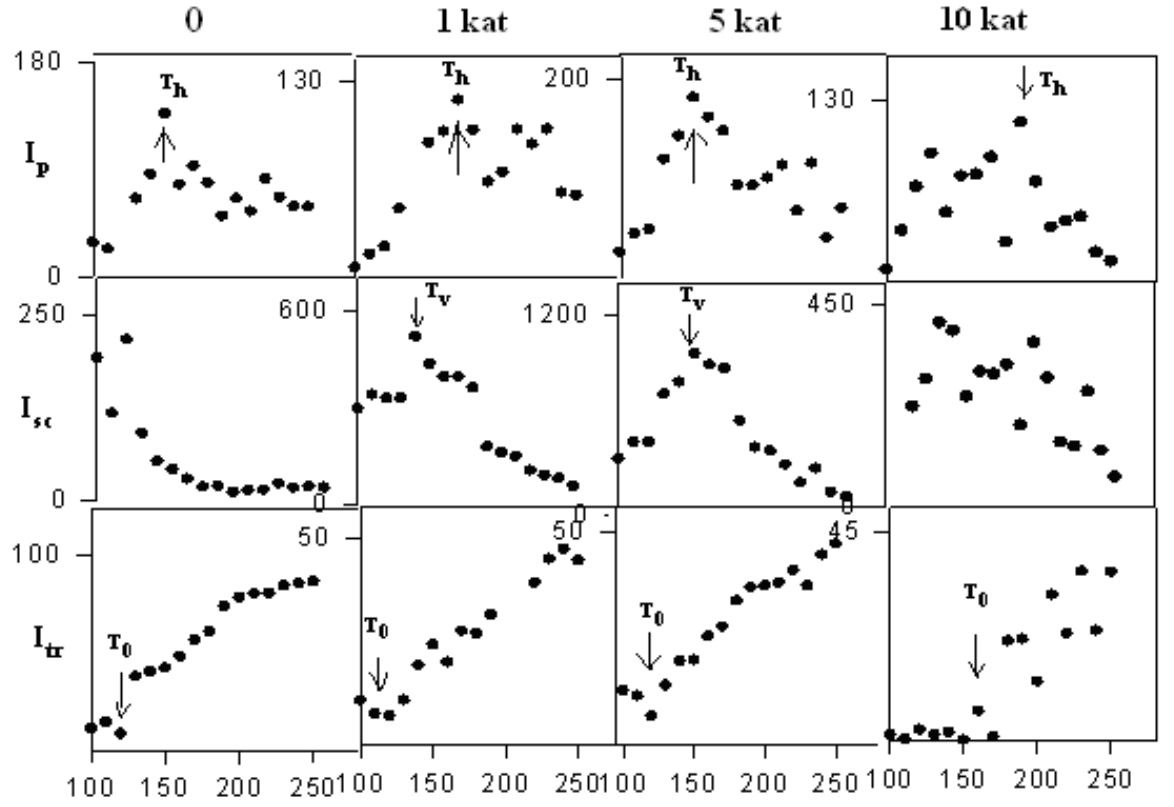
Sonuç olarak PS/ TiO_2 kompozitlerin film oluşturma işleminin büyük ölçüde TiO_2 içeriğinden ve parçacık boyutundan etkilendiğini gördük. KPS/ TiO_2 sistemi için klasik lateks film oluşum işleminin, filmdeki TiO_2 içeriğinden bağımsız olarak meydana gelebileceğini anladık. KPS/ TiO_2 filmlerin çözünmesinden sonra KPS parçacıkların mikroyapısı tekrar ortaya çıktı. Mikrogözenekli TiO_2 filmler yüksek ölçüde gözenekli küçük boyutlu lateks kürelerden ve uzun düzenli dizilime sahip 203nm'lik kalıpları tutan TiO_2 'nin artması ile düzenli bir yapıdan oluşur. Bu davranış, çözünme işlemi boyunca TiO_2 kaplı latekslerin yüzeyinden PS'nin yıkanması olarak açıklanabilir. Diğer bir deyişle, PS parçacıklardan film oluşumu tavlama süresince, TiO_2 kaplı KPS parçacıkların üst kısmında meydana gelir ve çözünme boyunca PS polimeri tamamen çözünerek TiO_2 kaplı KPS parçacıkların mikroyapıları görünür. Diğer taraftan, düşük TiO_2 içerikli filmler hariç, yüksek TiO_2 içeren BPS/ TiO_2 kompozit filmler için film oluşumu gerçekleşmez. Bu da BPS parçacıkların tamamen TiO_2 ile kaplı olduğunu gösterir. Çözünmeden sonra büyük lateks kürelerden (382nm) yapılan filmler sadece 1 kat TiO_2 için zayıf bir şekilde

düzenli gözenekli yapı verdi, oysa daha yüksek TiO_2 içeriğinde gözenekli yapı gözlenmedi. Yapısal değişikliklerin her film serisi için SSF ve UVV sonuçları ile uyumlu olduğu bulundu.

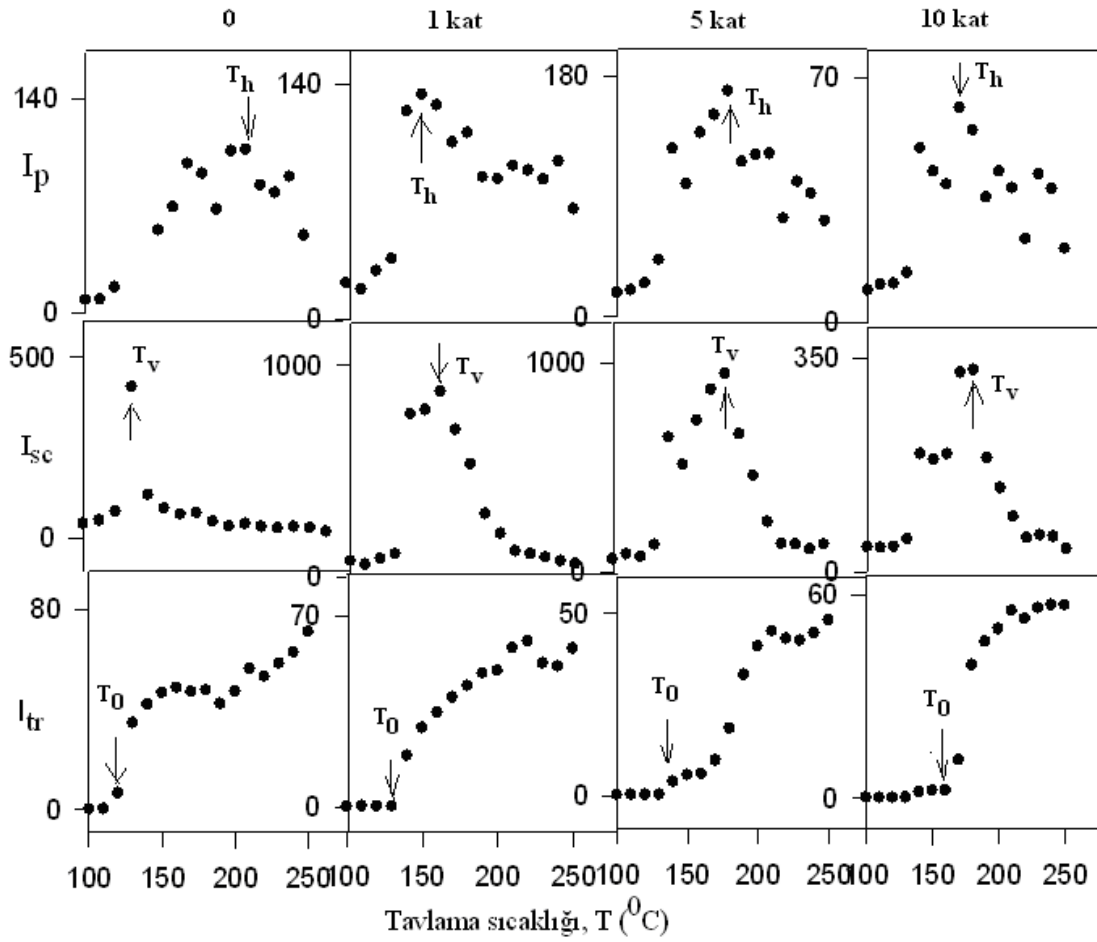
Bu çalışmada aynı zamanda basit ve ucuz bir teknik kullanarak TiO_2 içeriği ve PS lateks boyutuna bağlı olarak düzenli, mikrogözenekli TiO_2 yapıların elde edilebileceğini gördük. Bu yapılar potansiyel olarak kromatografik destekli malzemeler, katı kristaller, pil malzemeleri, termal yalıtkanlar yada fotonik kristallerin uygulamalarında kullanılabilir.

5.4 PS/ Al_2O_3 Nanokompozitlerde Film Oluşumuna PS Lateks Boyutu ve Al_2O_3 İçeriğinin Etkisi

PS lateks parçacıklarını kalıp olarak kullanarak, TiO_2 dışındaki metal oksit filmlerin de aynı yöntemle elde edilebileceğini göstermek için bu sefer Al_2O_3 metal oksitini kullandık. PS/ Al_2O_3 kompozit filmleri, PS/ TiO_2 filmleri ile tümüyle aynı koşullarda hazırlandı. Bu amaçla (bölüm 5.3)'de de kullandığımız (KPS: 203nm ve BPS: 382nm) PS parçacıkları ile kompozit filmler hazırladık. PS/ Al_2O_3 filmler, BPS ve KPS latekslerin cam yüzey üzerindeki dağılımlarının kuruması ve daldırma tekniği yoluyla farklı katlarda Al_2O_3 kaplanmaları ile hazırlandı. Bu filmlerin film oluşum işlemleri 100°C - 280°C aralığındaki sıcaklıklarda 10 dakika tavlandı. Film yapıları da taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) izlendi. KPS/ Al_2O_3 ve BPS/ Al_2O_3 kompozit film serileri için floresans (I_p), saçılan (I_{sc}) ve geçen (I_{tr}) ışık şiddetlerinin tavlama sıcaklığı (T) ile değişimi sırasıyla şekil 5.73 ve 5.74'de gösterilmektedir. Tüm film örnekleri için (I_{tr}), (T_0) üzerinde artmaya başlarken, (I_{sc}); (T_v) sıcaklığında keskin bir artış gösterdi. Tüm filmlerin floresans şiddeti (I_p), önce artar bir maksimuma ulaşır ve sonra tavlama sıcaklığının artmasıyla azalır [54,132,141,142,133]. T_0 üzerinde I_{tr} 'deki artış, kompozit filmin şeffaflığının arttığını gösterir ve yine boşluk kapanma işlemi ile açıklanabilir [132]. Tavlama işlemi devam ettirmek, önceki bölümlerde de açıklandığı gibi sırasıyla kaynaşma ve interdifüzyon işlemlerine neden olur [132,141,142,133] ve sonunda saydam bir film elde edilir.



Şekil 5.73 : KPS/ Al_2O_3 kompozit sistemlerde 0, 1, 5 ve 10 kat Al_2O_3 içeren filmlere ait I_p , I_{sc} , I_{tr} şiddetlerinin, tavlama sıcaklığı T (°C) ile değişimi.



Şekil 5.74 : BPS/ Al_2O_3 kompozit sistemlerde 0, 1, 5 ve 10 kat Al_2O_3 içeren filmlere ait I_p , I_{sc} , I_{tr} şiddetlerinin, tavlama sıcaklığı T (°C) ile değişimi.

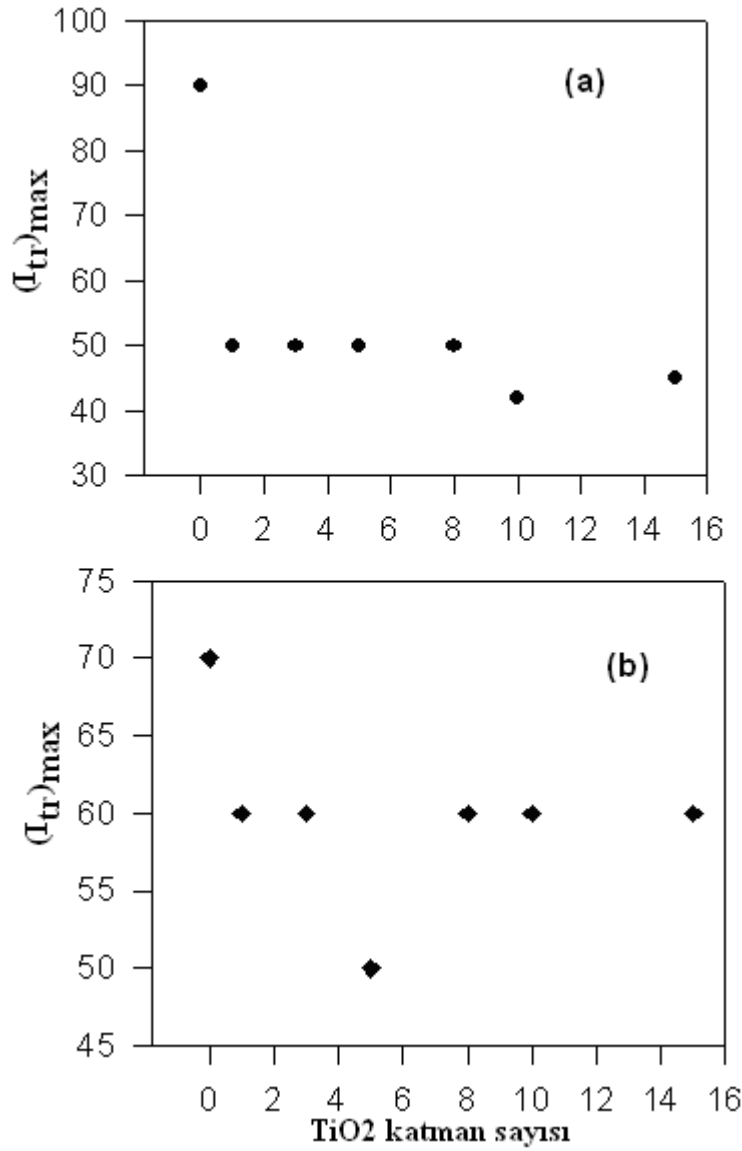
Tüm örnekler için daha yüksek sıcaklıklarda tavlama, PS filmi tamamen şeffaf yapar ve I_{sc} minimuma düşer. Diğer taraftan T_0 üzerinde T_h sıcaklığına kadar I_p 'deki artış boşluk kapanma, T_h üzerinde I_p 'deki azalma interdifüzyon işlemini gösterir [15,125]. KPS/ Al_2O_3 ve BPS/ Al_2O_3 kompozit filmlerinin tüm eğrilerinin benzer davranışlar gösterdiği açıktır, bu filmler film oluşumunu tamamlar. Her iki seri için minimum film oluşum (T_0), boşluk kapanma (T_v) ve kaynaşma (T_h) sıcaklıkları çizelge 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.9 : KPS/Al₂O₃ ve BPS/Al₂O₃ film serileri için minimum film oluşum (T₀), boşluk kapanma (T_v) ve kaynaşma (T_h) sıcaklıkları.

Al ₂ O ₃ kat	KPS/Al ₂ O ₃			BPS/Al ₂ O ₃		
	T ₀ (°C)	T _v (°C)	T _h (°C)	T ₀ (°C)	T _v (°C)	T _h (°C)
0	120	120	150	120	130	190
1	120	140	160	130	160	150
3	120	170	170	140	180	180
5	120	150	150	130	180	180
8	120	160	150	140	170	170
10	160	120	180	160	180	170
15	160	190	190	160	170	170

T₀ ve T_v değerlerinin artan Al₂O₃ içeriği ile artması, Al₂O₃ içeriğinin film oluşum işlemini geciktirdiğini gösterir. Fakat kaynaşma işlemi, Al₂O₃ içeriğinden hemen hemen etkilenmez. Sonuç olarak PS latekslerin film oluşumu, Al₂O₃ içeriğinden ve PS parçacık boyutundan güçlü bir şekilde etkilenir. Şekil 5.75a ve b’de geçirgenlik şiddetinin maksimumunun (I_{tr})_m, artan Al₂O₃ içeriği ile azaldığı yani her iki seri için filmlerin saydamlığının azaldığı görülür. Büyük boyutlu PS parçacıklarından hazırlanan kompozit filmler, küçük boyutlu parçacıklarla hazırlanan filmlere kıyasla tüm tavlama sıcaklıklarında daha yüksek geçirgenlik göstermektedir. 15 kat Al₂O₃ içeren BPS/Al₂O₃ kompozit filmler 500nm’de gelen ışığın %60’ını iletir, oysa KPS/Al₂O₃ kompozit filmler aynı dalga boyunda gelen ışığın sadece %35’ini geçirir, yani daha opaktır. Filmlerin geçirgenliklerini 500nm’de ölçtüğümüz için bu dalga boyunda Al₂O₃ absorpsiyonu ihmal edilir. Dolayısıyla I_{tr}’deki artma/azalma doğrudan bu filmlerin mikroyapısındaki değişim ile ilgilidir.

I_{tr} 500nm’de ölçüldüğü için parçacıkların boyutları saçılmaya katkı yapmazlar ve saçılma sadece kompozit filmlerin yüzeylerinin büyük ölçekli yapıları tarafından belirlenir. Çünkü KPS ve BPS parçacıkların boyutları 500nm’nin altındadır ve aynı zamanda 250⁰C’de tamamen deforme olurlar. Bu nedenle film yapısıyla etkileşim saçılmayı belirler. KPS ve BPS parçacıkları saçılmaya katkı sağlayamazlar ve saçılma yalnızca kompozit filmlerin büyük ölçekli yapıları tarafından değiştirilir. Bu iki önemli faktörün varlığı geçirgenliği, diğer bir deyişle yüzey saçılması ve (PS-PS ve PS-Al₂O₃) sınır saçılmasını etkiler. Çünkü 250⁰C’de film oluşum işlemi PS-PS sınırları ve boşlukların yok olmasıyla tamamlanır, saçılma ağırlıklı olarak PS-Al₂O₃ sınırlarından gerçekleştirilir. Al₂O₃ tabaka sayısı artarken, boyut kümeleri yavaş yavaş artar ve görünür bölgede Al₂O₃ parçacıkları perdeleme etkisi yaparak, geçirgenliğin azaltılmasına neden olur. Sonuçlardan, perdeleme etkisinin en çok KPS/Al₂O₃ filmlerinde olduğu anlaşılır.



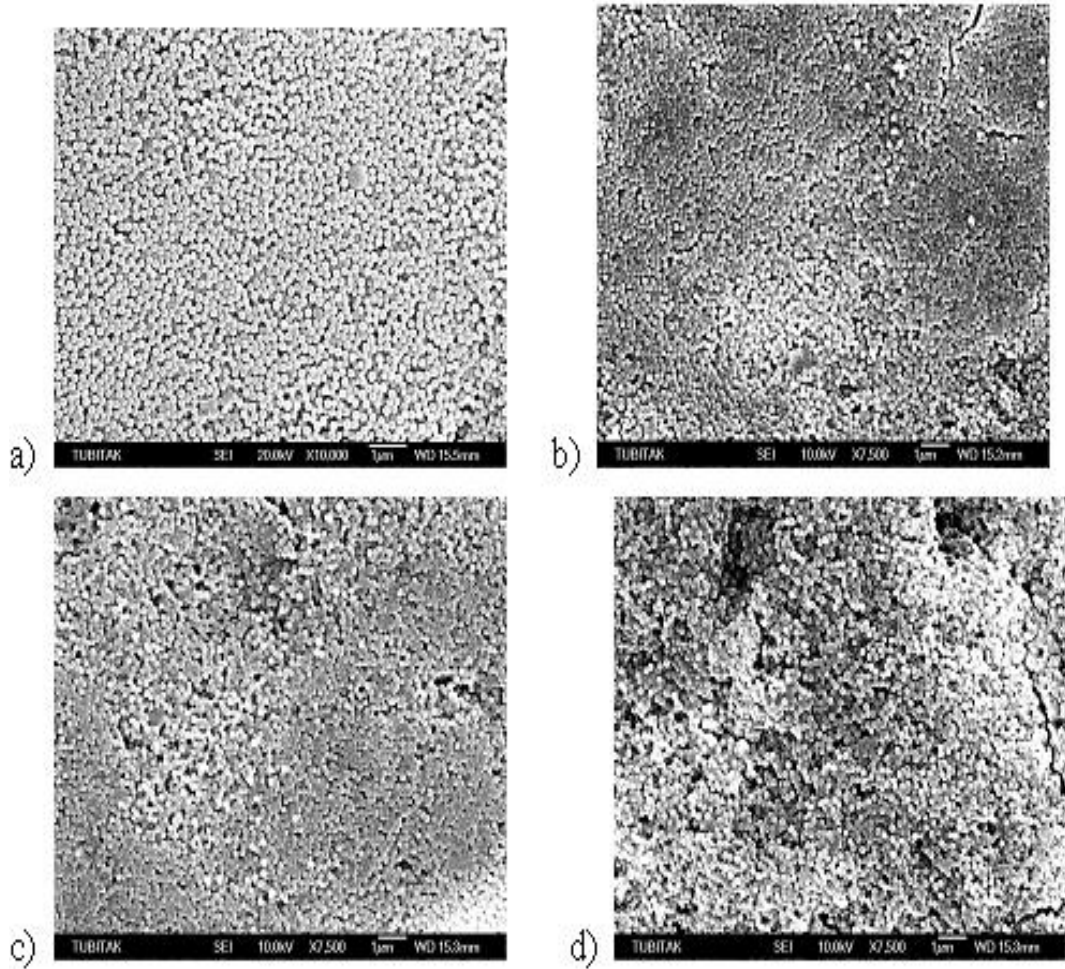
Şekil 5.75 : (a) KPS/ Al_2O_3 ve (b) BPS/ Al_2O_3 filmler için geçen ışık şiddetinin maksimumlarının TiO_2 katman sayısına göre değişimi.

5.4.1 KPS/ Al_2O_3 ve BPS/ Al_2O_3 filmlerin yapısı

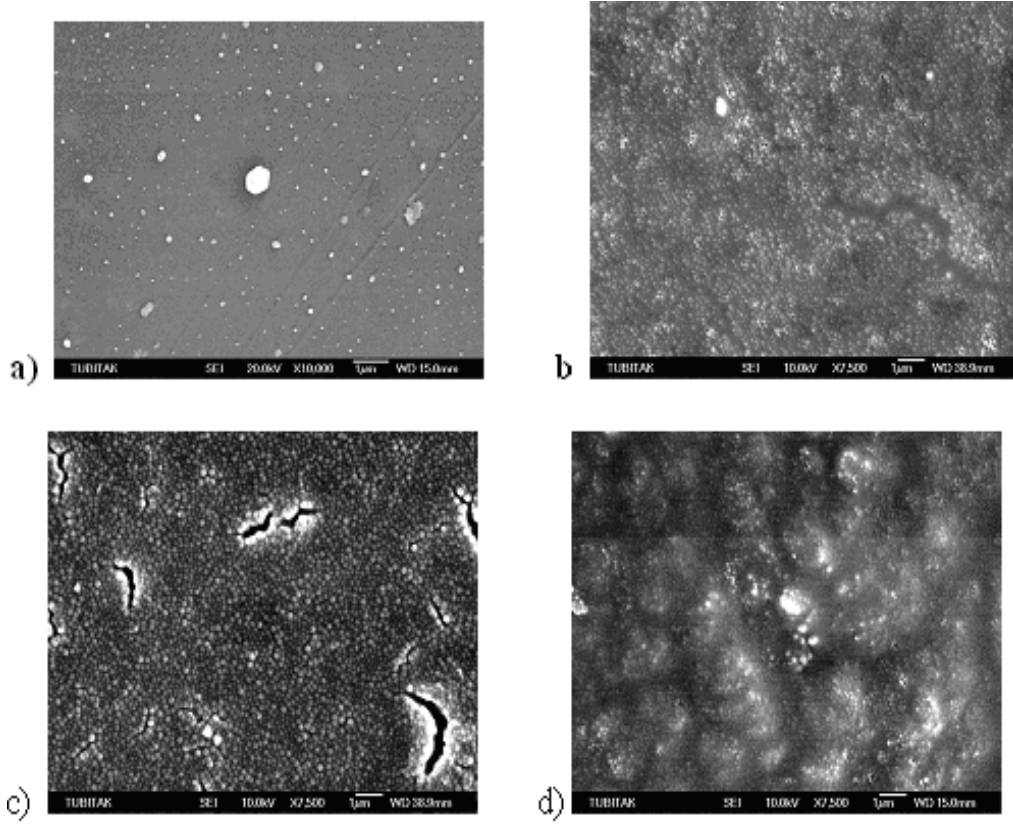
Bir önceki bölümdeki bulguları desteklemek için KPS/ Al_2O_3 ve BPS/ Al_2O_3 film serilerinde 0, 1, 5 ve 10 kat Al_2O_3 içeren filmlerin $100^{\circ}C$ ve $250^{\circ}C$ 'de tavlandıktan sonraki SEM görüntüleri incelendi. Şekil 5.76 ve 5.77'de KPS/ Al_2O_3 filmlerin $100^{\circ}C$ ve $250^{\circ}C$ 'de 10 dakika tavllanmış hallerinin SEM resimlerini gösterir. Şekil 5.76a'da Al_2O_3 içermeyen saf KPS lateks filmin çok iyi bir düzen verdiğini söylemeliyiz, oysa Şekil 5.76b-d'de Al_2O_3 içeren lateks sistemlerin düzenlerinin bozulmuş olduğunu görüyoruz. Şekil 5.76d'de Al_2O_3 içeriği artarken, KPS kürelerinin birbirine tutunduğu ve kümelenmeler oluşturduğu görülüyor. Tavlama sıcaklığı $250^{\circ}C$ olduğunda kayda değer bir değişim meydana geliyor(şekil 5.77). Parçacık-parçacık sınırları hemen hemen yok oluyor ve film yüzeyi, floresans ve geçirgenlik verileri ile

uyumlu olarak düzleşiyor. Fakat Al_2O_3 içeren filmlerde bazı küresel nanoparçacıklar Al_2O_3 tarafından kaplanmış KPS parçacıklar gibi davranabilir. Bu şekilde yüksek derecede kaplanmış parçacıklar yok olmazlar ve film oluşum işlemine katkı sağlamazlar.

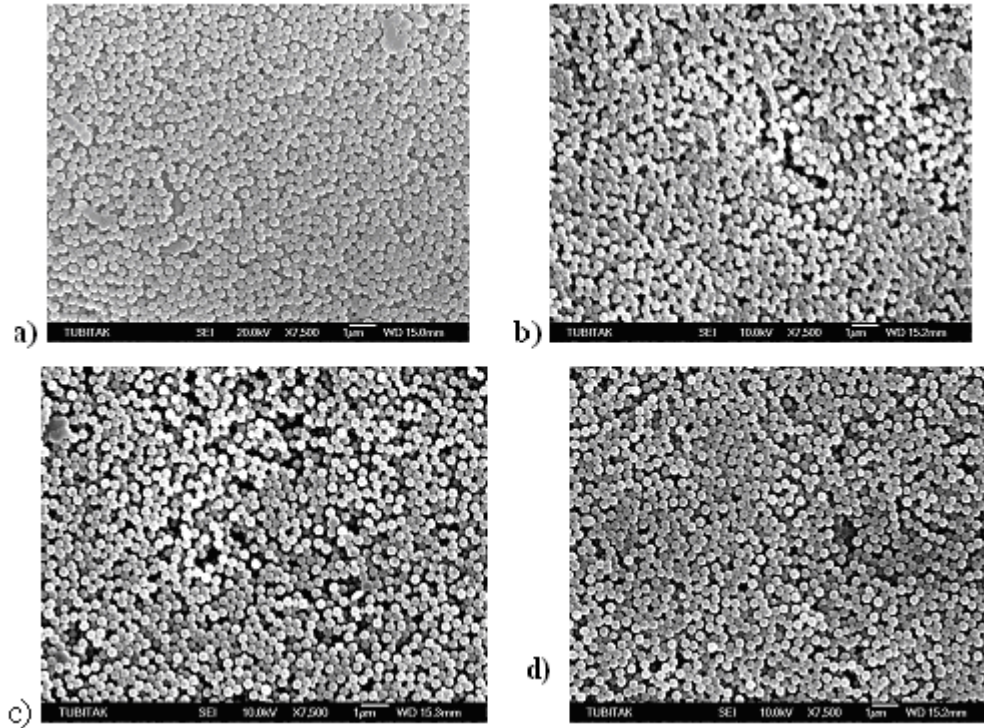
Aynı davranış şekil 5.76 ve 5.77'ye kıyaslandığında, şekil 5.78 ve 5.79'da BPS/ Al_2O_3 fimler için de gözlenebilir. Fakat şekil 5.79'da kalıp olarak kullanılan PS parçacıkların boyutu, şekil 5.77'deki parçacık boyutundan daha büyüktür. Film oluşumu tamamlandıktan sonra PS kalıplarının tamamıyla çözünmesi için 24 saat toluen içinde tutuldu. Çözünme deneyleri oda sıcaklığında (23°C) gerçekleşti.



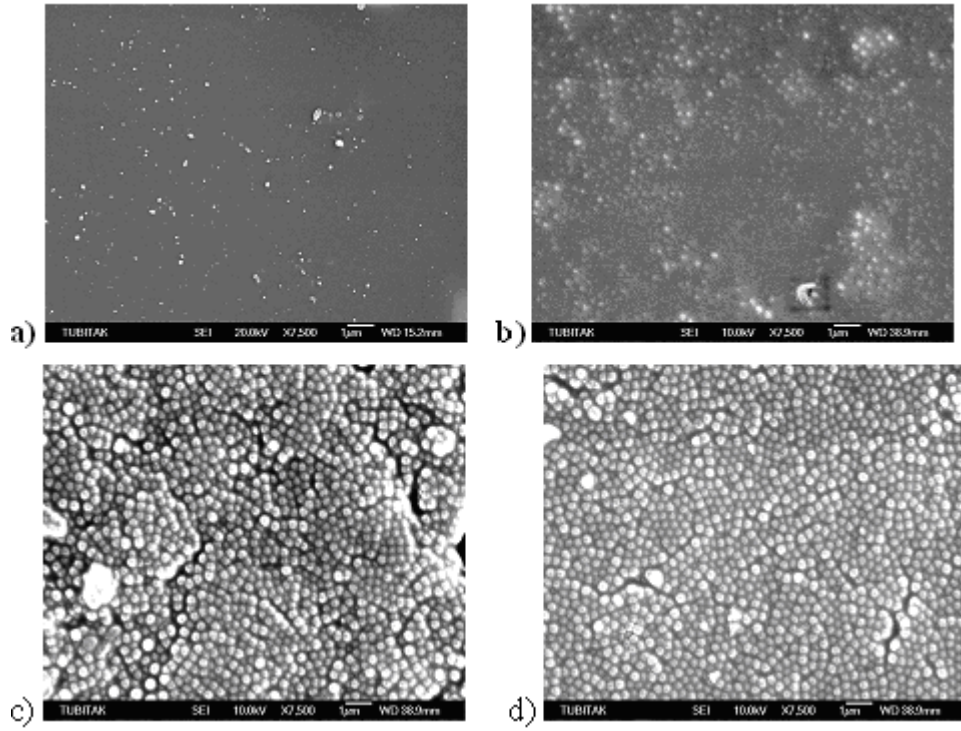
Şekil 5.76 : KPS/ Al_2O_3 serisinde (a) 0, (b) 1, (c) 5 ve (d) 10 kat Al_2O_3 içeren filmlerin 100°C de 10 dak. tavllanmış hallerinin SEM görüntüleri.



Şekil 5.77 : KPS/ Al_2O_3 serisinde (a) 0, (b) 1, (c) 5 ve (d) 10 kat Al_2O_3 içeren filmlerin 250°C de 10 dak. tavlanmış hallerinin SEM görüntüleri.



Şekil 5.78 : BPS/ Al_2O_3 serisinde (a) 0, (b) 1, (c) 5 ve (d) 10 kat Al_2O_3 içeren filmlerin 100°C de 10 dak. tavlanmış hallerinin SEM görüntüleri.



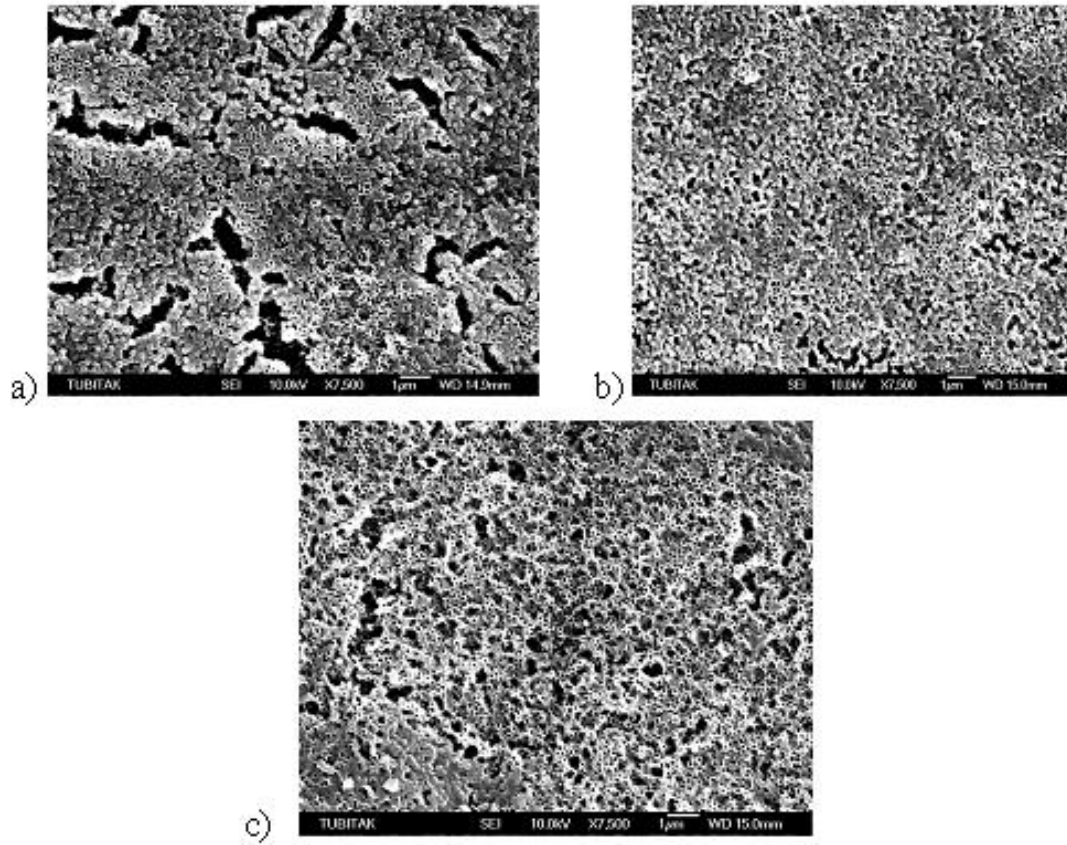
Şekil 5.79 : BPS/ Al_2O_3 serisinde (a) 0, (b) 1, (c) 5 ve (d) 10 kat Al_2O_3 içeren filmlerin 250°C de 10 dak. tavllanmış hallerinin SEM görüntüleri.

PS'in uzaklaştırılmasından sonra 1 ve 5 kat Al_2O_3 içeren KPS/ Al_2O_3 filmlerin yapıları (şekil 5.80a ve b) önemli ölçüde değişmez. Bu resimlerde KPS kürelerinin Al_2O_3 ile yüksek oranda kaplandığı görülmektedir. Fakat bazı küresel boşluklar gözlenir ve bunlar Al_2O_3 ile büyük ölçüde kaplanmış olan KPS parçacıklarını göstermektedir. Bu gözenekler son derece yuvarlak bir yapıya sahiptir ve birbirlerinden izole durumdadırlar. Şekil 5.80c'de 10 kat Al_2O_3 ile hazırlanan filmin SEM görüntüsü birbirine bağlı ve ortalama 203nm çaplı (bu da KPS kalıplarının boyutuna denktir) açık bir gözeneklilik gösterir. Tüm resimlerde gözeneklerin yanısıra aynı zamanda birbirine bağlı gruplaşmış KPS kümeleri tarafından bırakılmış boşluklar da olabilir. Kalıplar uzaklaştırıldıktan sonra, yüksek Al_2O_3 içeriği ve küçük PS boyutunun gözenekli, düzensiz bir malzeme yarattığını anlıyoruz.

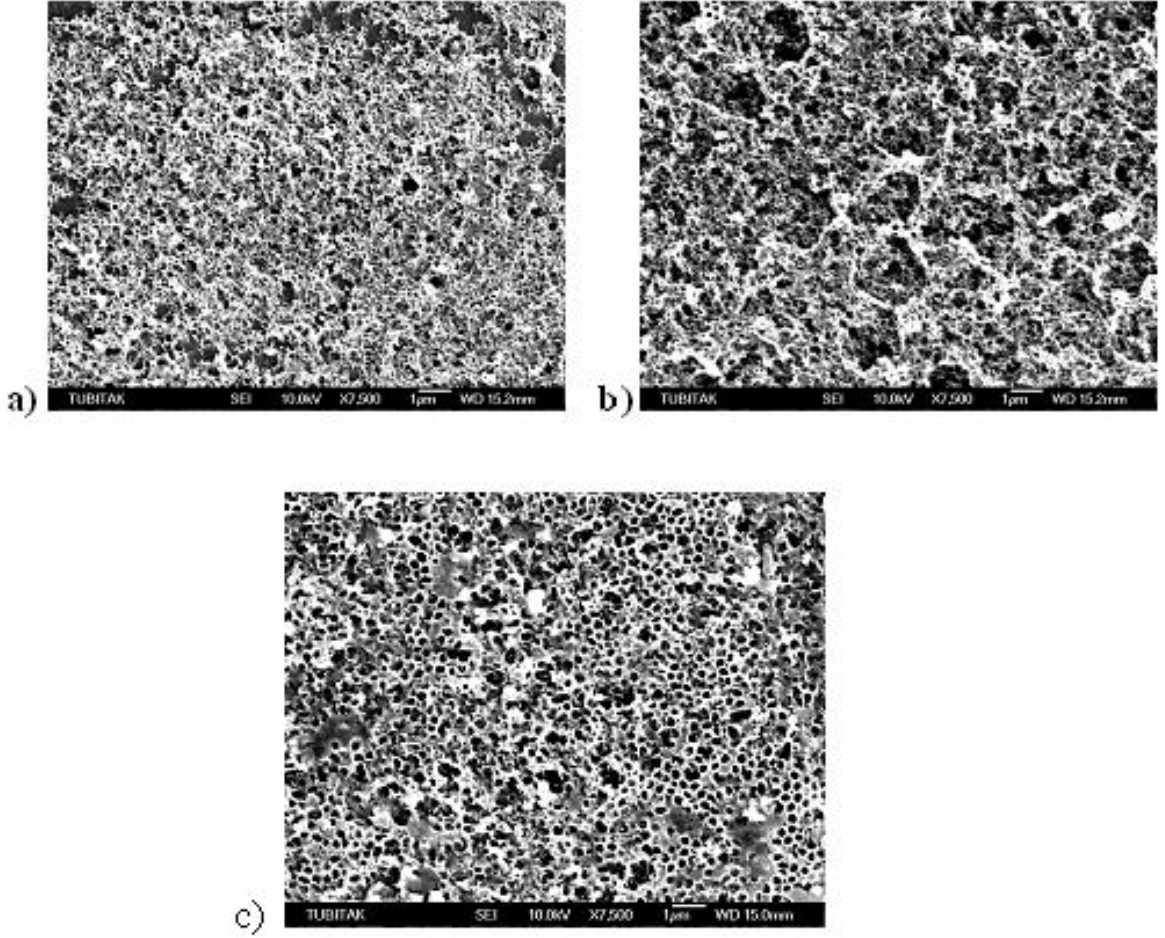
Diğer taraftan şekil 5.81'deki BPS/ Al_2O_3 kompozitlerinin SEM resimleri, PS polimerini uzaklaştırma işleminden sonra yüksek derecede gözenekli yapı veriyor.

Bu gözenekler yüzeye düzgün bir şekilde dağılırlar fakat şekil 5.81a ve 5.81b'deki 1 ve 5 kat Al_2O_3 içeren filmlerin rastgele gözenek yapısı, küresel yapılarını bozar. Bu filmler, düzensiz bir gözenek yapısı ve heterojen bir gözenek-boyut dağılımı gösterir.

Böyle düşük Al_2O_3 içeren filmler için kısmen bozulmuş bir iskelet elde edildi, çünkü Al_2O_3 parçacıkları BPS kalıplarının yüzeylerini tamamıyla kaplamada başarısız kalmışlardır. Fakat şekil 5.81c'den görüldüğü üzere 10 kat Al_2O_3 içeren film çok düzenli, küresel gözenekli bir yapı verir. Gözenekler numune içinde düzgün bir şekilde dağılır ve birbirine bağlı gözenekli bir yapı gösterir. Al_2O_3 iskeleti içinde gözeneklerin homojen dağılımı BPS kalıpların periyodikliğini gösteren gözenekli yapıların varlığını işaret eder.



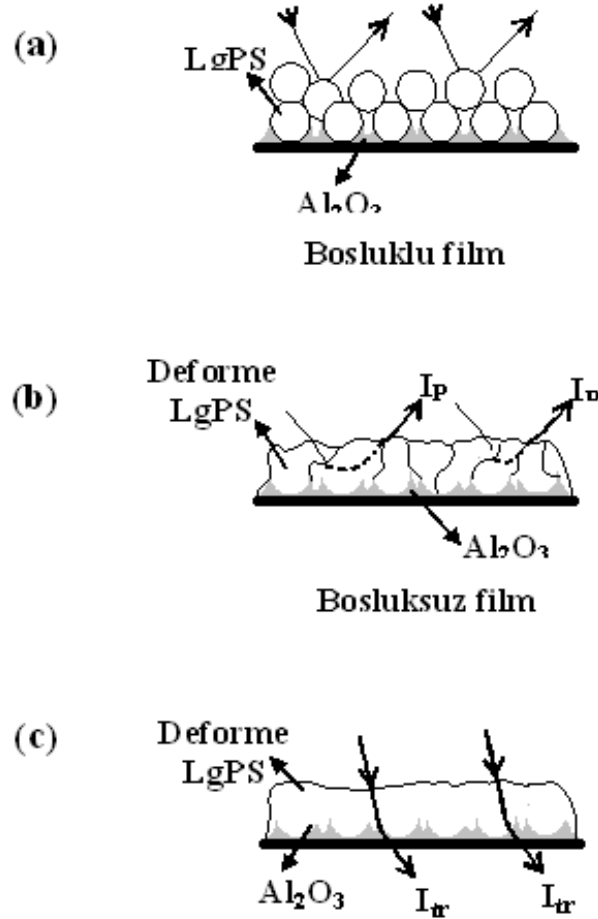
Şekil 5.80 : (a) 1, (b) 5 ve (c) 10 kat TiO_2 içeren KPS/ Al_2O_3 filmlerin tolüende çözündükten sonraki SEM görüntüleri.



Şekil 5.81 : (a) 1, (b) 5 ve (c) 10 kat TiO_2 içeren BPS/ Al_2O_3 filmlerin tolüende çözüldükten sonraki SEM görüntüleri.

Sonuç olarak her iki film serisinin SEM resimleri, lateks parçacık çapının değişmesi ile gözenekli yapı içindeki gözenek boyut kontrolünün sistematik olarak mümkün olduğunu gösterdi. Bu yaklaşımın tüm optik bant aralıklarını içeren kullanışlı fotonik kristaller yapmak için yol gösterdiğine inanıyoruz. Aynı zamanda Al_2O_3 içeriği ile filmlerin yapıları arasında yakından bir ilişki vardır. Al_2O_3 içeriği arttığı zaman, belirgin ve birbirine bağlı gözenekli yapılar elde edildi. Bu davranış, çözünme işlemi boyunca Al_2O_3 kaplı lateks parçacıklarının yüzeyinden PS'in uzaklaştırılmasıyla açıklanabilir. Diğer bir deyişle, KPS ve BPS parçacıklarından film oluşum işlemi çözünme ve tavlama boyunca Al_2O_3 kaplı parçacıkların üst yüzeyinde meydana gelir. PS tamamıyla çözünür ve Al_2O_3 kaplı PS parçacıklarının mikroyapıları görünür. KPS/ Al_2O_3 ve BPS/ Al_2O_3 kompozit filmlerin tavlama süresince (Şekil 5.76-5.81'de SEM resimleriyle de desteklenen) davranışı Şekil 5.82'de gösterilir. Şekil 5.82a'da film bir çok boşluk içerir bu durum bir fotonun optik yolunun ve ortalama serbest yolunun kısa olmasına, floresans I_p ve geçirgenlik I_{tr} şiddetlerinin

düşük olmasına neden olur. Şekil 5.82b tavlama mayla parçacıklar arası boşlukların kaybolduğu bir filmi gösterir bu da film içinde uzun bir ortalama serbest yol ve optik yol verir. Bu aşamada I_p ve I_{tr} maksimum değerlerine ulaşır. Son olarak şekil 5.82c’de boşluk içermeyen saydam film verir, fakat arka planda bazı Al_2O_3 kalıntıları vardır. Bu aşamada da film düşük I_p , yüksek I_{tr} ’ye sahiptir çünkü ortalama serbest yol çok uzun, optik yol kısa olur.



Şekil 5.82 : Al_2O_3 ile kaplanmış PS filmlerin farklı tavlama adımlarındaki temsili resmi: (a) Çok miktarda boşluk içeren düşük I_p ’li film, (b) tavlama mayla boşlukların kapanması ve I_p maksimum değerine ulaşması, ve (c) boşluk içermeyen saydam fakat bir miktar Al_2O_3 kalıntısı içeren ve düşük I_p ’li film.

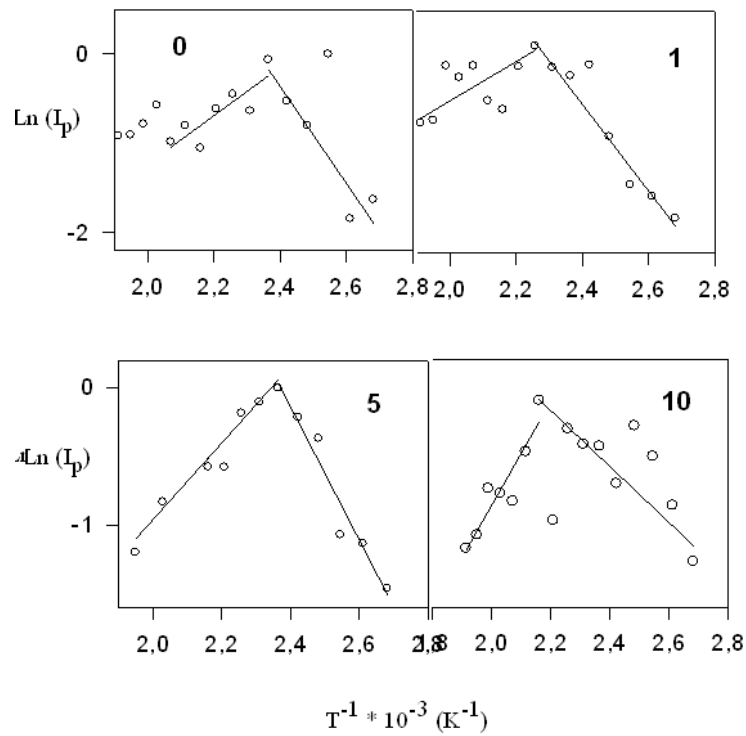
Şekil 5.73 ve 5.74’de verilen grafiklerde T_h altında ve T_0 üstündeki I_p davranışını anlamak için (5.2) denklemini tüm I_{tr} (T_0 sıcaklığının üstü) ve I_p eğrilerine (T_h noktasının altındaki bölgeye) uygulandı.

Şekil 5.83 ve 5.84; LnI_p ’nin T^{-1} ’e karşı, Şekil 5.85 ve 5.86 ise LnI_{tr} ’nin T^{-1} ’e karşı değişimini göstermektedir. Logaritmik eğrilerin denklem (5.2)’ye lineer fitlerinin eğimlerinden, her iki set için ΔH_p ve ΔH_{tr} boşluk kapama aktivasyon enerjileri, Şekil

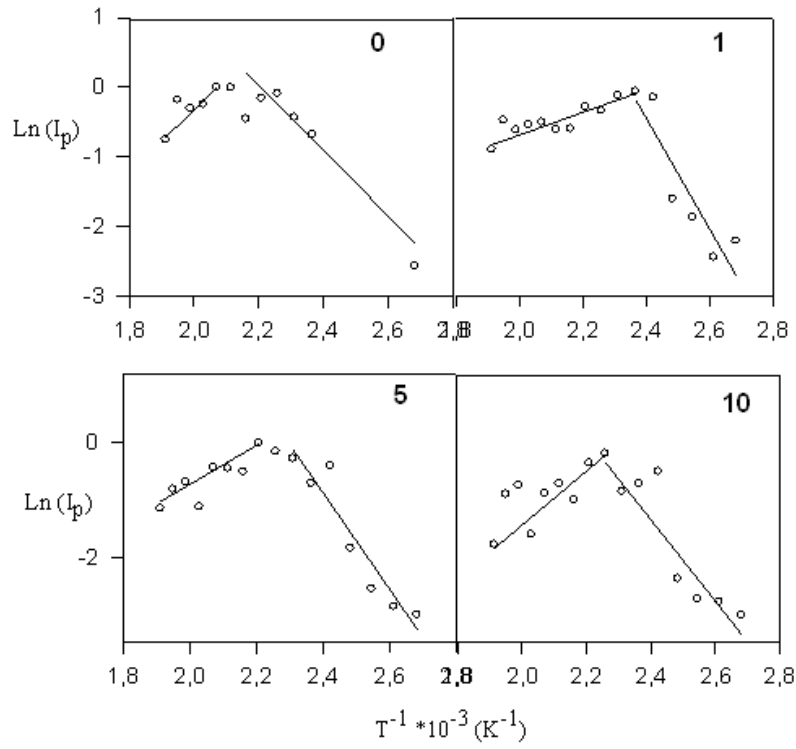
5.83 ve 5.84'deki, KPS/PBA ve BPS/PBA kompozit filmlerine ait $\ln(I_p)-T^{-1}$ grafiğinin sol tarafını (5.3) nolu denkleme fit ederek de çizelge 5.10'da verilen ΔE değerleri hesaplandı.

Çizelge 5.10 : KPS/ Al_2O_3 ve BPS/ Al_2O_3 kompozit sistemlerine ait aktivasyon enerjileri.

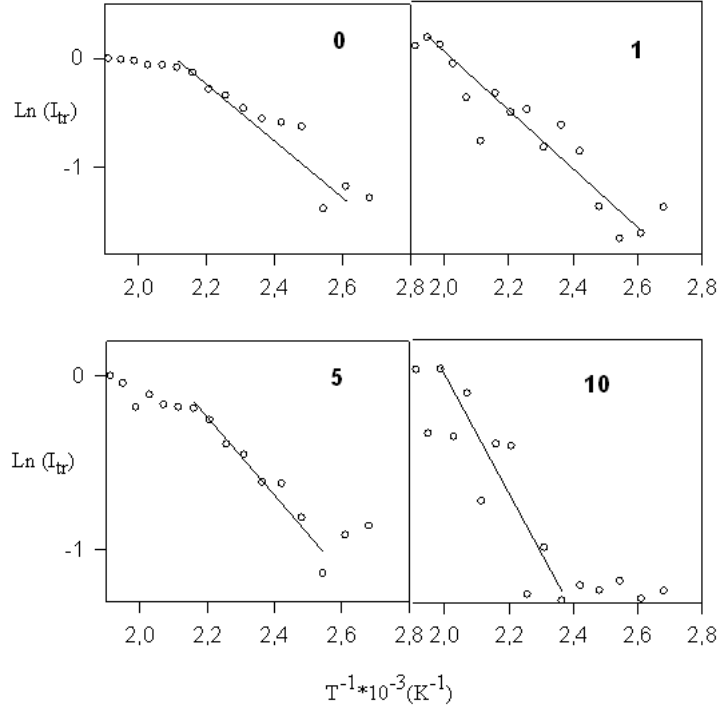
Al_2O_3 kat	KPS/ Al_2O_3			BPS/ Al_2O_3		
	ΔH_p (kcal.mol ⁻¹)	ΔH_{tr} (kcal.mol ⁻¹)	ΔE (kcal.mol ⁻¹)	ΔH_p (kcal.mol ⁻¹)	ΔH_{tr} (kcal.mol ⁻¹)	ΔE (kcal.mol ⁻¹)
0	2.5 ± 0.4	2.2 ± 0.1	7.5 ± 2.1	2.2 ± 0.5	10.6 ± 1.8	12.6 ± 1.6
1	1.2 ± 0.1	0.8 ± 0.1	3.2 ± 0.4	3.1 ± 0.6	8.2 ± 1.8	3.6 ± 0.6
3	1.7 ± 0.2	0.6 ± 0.1	3.4 ± 0.1	2.2 ± 0.1	4.9 ± 0.3	5.8 ± 0.6
5	2.2 ± 0.3	1.0 ± 0.1	7.7 ± 0.7	3.0 ± 0.5	6.1 ± 0.6	7.1 ± 0.8
8	2.7 ± 0.8	0.8 ± 0.1	6.0 ± 0.4	2.5 ± 0.3	7.2 ± 0.6	4.6 ± 0.6
10	0.9 ± 0.1	0.8 ± 0.1	10.0 ± 1.3	2.2 ± 0.3	6.7 ± 0.6	8.7 ± 1.6
15	1.5 ± 0.2	1.1 ± 0.1	7.8 ± 0.7	2.4 ± 0.2	8.3 ± 1.3	5.1 ± 0.6



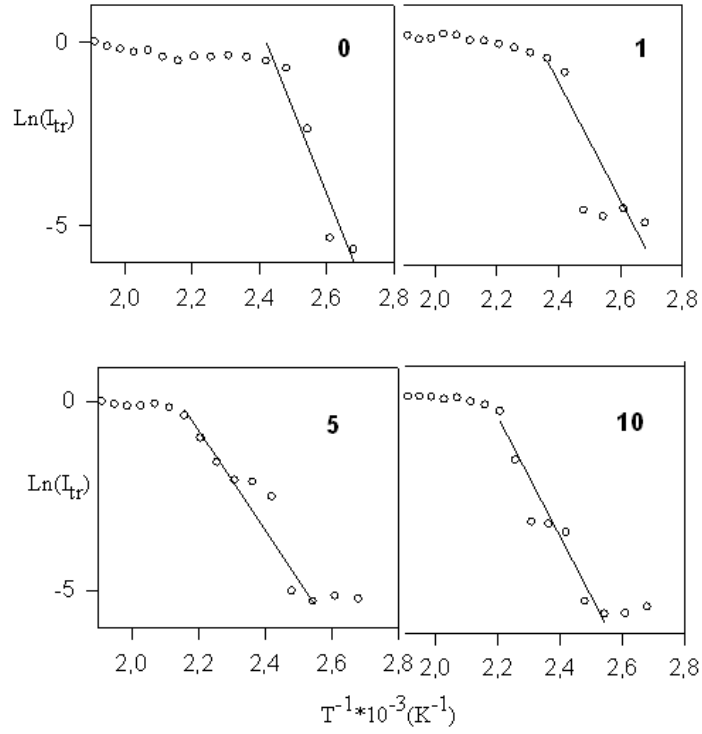
Şekil 5.83 : KPS/ Al_2O_3 sistemi için, 0, 1, 5 ve 10 kat Al_2O_3 içeren filmlere ait $\ln(I_p)-T^{-1}$ grafikleri. Eğrilerin sağ ve sol tarafındaki doğruların eğimleri, sırasıyla ΔH_p ve ΔE değerlerini verir.



Şekil 5.84 : BPS/ Al_2O_3 sistemi için, 0, 1, 5 ve 10 kat Al_2O_3 içeren filmlere ait $\text{Ln}(I_p)$ - T^{-1} grafikleri. Eğrilerin sağ ve sol tarafındaki doğruların eğimleri, sırasıyla ΔH_p ve ΔE değerlerini verir.



Şekil 5.85 : KPS/ Al_2O_3 sistemi için, 0, 1, 5 ve 10 kat Al_2O_3 içeren filmlere ait $\text{Ln}(I_{tr})$ - T^{-1} grafikleri. Lineer bölgelerin eğimleri, ΔH_{tr} değerlerini verir.



Şekil 5.86 : BPS/Al₂O₃ sistemi için, 0, 1, 5 ve 10 kat Al₂O₃ içeren filmlere ait Ln(I_{tr})-T⁻¹ grafikleri. Lineer bölgelerin eğimleri, ΔH_{tr} değerlerini verir.

Görüldüğü üzere ΔH_p değerleri saf KPS ve BPS filmler hariç her iki seri için artan Al₂O₃ içeriğiyle çok fazla değişmez bu da viskoz akış süresince 1 mol polimerik malzemenin bir zıplama yapabilmesi için gereken ısı miktarının film üzerindeki farklı Al₂O₃ katlarının varlığı ile değişmediğini gösterir. Ek olarak ΔH_{tr} değerleri de her iki film serisi için fazla değişim göstermez. Her iki seri için aktivasyon enerjilerini karşılaştırsak BPS/Al₂O₃ serilerinin ΔH değerleri, KPS/Al₂O₃ serilerinin değerlerinden daha büyük olduğu görülür. Bu durum PS/TiO₂ kompozitlerinde olduğu gibi, viskoz akış işleminin PS parçacık boyutundan önemli ölçüde etkilendiğini gösterir. Çapları 203nm olan KPS parçacıkların toplam yüzey alan enerjisi, çapları 382nm olan BPS parçacıklarının enerjisinden daha büyüktür. BPS parçacıkların viskoz akış işlemini tamamlaması için daha büyük enerji gereklidir. Çünkü onların toplam yüzey enerjisi KPS parçacıklarından daha azdır. Her iki seri için ΔE değerleri, artan Al₂O₃ içeriğiyle kaydadeğer bir değişim göstermemektedir. Ayrıca BPS/Al₂O₃ parçacıkları için ΔE değerleri, KPS/Al₂O₃ serisindeki ΔE değerlerinden biraz daha büyüktür. Bu durum interdifüzyon işleminin PS parçacık boyutundan önemli ölçüde etkilendiğini gösterir. Bu fark, KPS parçacıklarındaki polimer zincirlerinin birbirlerine daha az dolanmış olmalarından dolayısıyla daha az etkileşmelerinden ve daha yüksek konformasyonel enerjiye sahip

olmaları ile açıklanabilir. Bu ise, KPS parçacıklarının daha düşük enerji ile interdifüzyon işlemini gerçekleştirmesinin temel sebebidir.

Sonuçlar, her iki kompozit serisi için film oluşum işleminin Al_2O_3 içeriğinden etkilenmediğini çünkü tavlama süresince film oluşumunun Al_2O_3 kaplı parçacıkların en üst yüzeyinde meydana geldiğini gösterdi. Fakat BPS/ Al_2O_3 serisinin aktivasyon enerji değerleri, KPS/ Al_2O_3 serisinin enerji değerlerinden biraz daha büyük bulundu. Bu sonuç parçacık boyut etkisi ile açıklanabilir. Filmlerin yüzey yapısının PS parçacık boyutu ve Al_2O_3 içeriği ile değiştiği bulundu. PS'in uzaklaştırılması ile her iki film serisi içindeki yüksek Al_2O_3 içeriği için yüksek ölçüde düzenli gözenekli yapılar üretildi. SEM cihazından alınan ölçümler, gözenek boyutu ve gözenekliliğin, değişen PS boyutu ve Al_2O_3 içeriği tarafından kolayca belirlenebildiğini gösterdi. Sonuçlar aynı zamanda optik veriler ve SEM resimleri arasında iyi bir uyum olduğunu gösterdi.

Sonuç olarak bu bulgular ilk olarak, inorganik oksit bazlı sistemlerde lateks film oluşum mekanizmasına yeni bir bakış açısı sağladı. Bu nedenle, bu çalışma bu tür kompozit sistemler ve kompozit sistemlerde film oluşumunun kinetiği hakkında yararlı bilgiler ve fikirler verdi. İkinci olarak, PS parçacık boyutunun ve Al_2O_3 içeriğinin değişmesi ile farklı gözenek boyutu ve dağılımı sergileyen aynı kalınlığa sahip gözenekli yapı elde edebilmenin mümkün olduğunu gösterdi. Buna ek olarak bu yaklaşım, düzenli gözenekli inorganik yapılar oluşturmak için genel ve etkili bir yaklaşım sağlar ve diğer çeşitli malzemelere uygulanabilir. Son olarak da, BPS/ Al_2O_3 filmlerin geçirgenliğinin KPS/ Al_2O_3 serisine kıyasla %60 daha yüksek çıkması, büyük boyutlu kompozit filmlerin yansıtımayıcı uygulamalarında kullanımını mümkün kılmaktadır.

Son olarak bu iki farklı kompozit sistemini karşılaştırsak; Her iki sistemde (TiO_2 ve Al_2O_3) film oluşum sürecinin kullanılan metal oksitlerden etkilenmediğini gördük. Ancak diğer filmler tüm metal oksit içerikleri için film oluşumu gösterirken BPS/ TiO_2 filmler 5 kata kadar film oluşumu verdi.

Özetle, cam yüzey üzerinde monodispers KPS(203nm) ve BPS(382nm) parçacıklarını kalıp olarak kullanarak güvenli bir şekilde mikrogözenekli TiO_2 ve Al_2O_3 filmler üretmek için bir yöntem geliştirdik. Depolanan TiO_2 ve Al_2O_3 miktarı daldırarak kaplama süresince peşisıra daldırma döngüsü yoluyla kesin bir şekilde kontrol edildi. 203nm boyutlu PS lateks için çözünmeden sonra yüksek derecede

düzenli mikroyapılar sağlandı. Lateks parçacık kalıplarını aynı zamanda daha ucuz, hızlı ve basit bir şekilde gözenekli metal oksit ağ yapısının elde edilmesi için kullanılabileceğini gördük

Ayrıca, daldırma yöntemini kullanarak diğer yüksek ölçüde düzenli, mikro-makro gözenekli metal oksit filmlerin sentezinin mümkün olduğunu göstermiş olduk.

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada, başlıca iki kompozit sistemin (polimer-polimer ve polimer-seramik) film oluşum davranışlarını kararlı durum floresans (SSF), geçirgenlik (UVV), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniklerini birlikte kullanarak araştırdık. İlk olarak, birbiri ile uyumlu olmayan (non-compatible) sert(PS)/yumuşak(PBA) lateks karışımlarının film oluşturma yeteneğini sert/yumuşak lateks ağırlık kesrine ve sert lateksin (PS) boyutuna bağlı olarak çalıştık. İkinci olarak, PS latekslerini daldırma yöntemi ile farklı sayıda TiO_2 tabakası ile kaplayarak, PS/ TiO_2 kompozitlerinin film oluşum davranışını TiO_2 tabaka sayısı, PS lateks film kalınlığı ve molekül ağırlığına bağlı olarak çalıştık. Daha sonra farklı boyutlardaki sert PS lateksleri (203nm ve 382nm), TiO_2 ve Al_2O_3 metal oksitlerini kullanarak hazırladığımız dört farklı kompozit film serisinin (KPS/ TiO_2 , BPS/ TiO_2 , KPS/ Al_2O_3 ve BPS/ Al_2O_3) film oluşumunu PS boyutu ve kullandığımız farklı metal oksitlere bağlı olarak çalıştık.

Sert/yumuşak lateks kompozitlerinde, belli kritik bir PBA oranında (R_c) floresans ve geçirgenlik verilerinde önemli değişiklikler gözlemlendi. R_c 'nin altında, boşluk kapama ve interdifüzyon olarak adlandırılan iki farklı film oluşum adımı gözlemlendi. Diğer bir deyişle, R_c 'nin altındaki oranlarda sert PS parçacıklarının büyük ölçüde kaynaştıkları, kaynaşan bu parçacıkların PBA fazı içerisinde baştan başa uzanan sürekli bir film oluşturdıkları anlaşıldı. R_c değerinin üstünde ise PS parçacıklarının yumuşak PBA matrisi tarafından kaynaşmalarının engellendiği, böylece sürekli bir film oluşturmamaları anlaşıldı. R_c 'nin altındaki konsantrasyon aralığı için film oluşma aşamaları modellendi ve bu aşamalarla ilişkili olan boşluk kapama (ΔH) ve interdifüzyon (ΔE) aktivasyon enerjileri hesaplandı. Aktivasyon enerjilerinin PBA oranı (veya sert/yumuşak lateks kesri) ile çok fazla değişmediği gözlemlendi. Bu ise film oluşma işleminin sert/yumuşak lateks kompozisyonunun değişmesiyle etkilendiğini göstermektedir. Bunun birlikte, PS/PBA kompozit sistemlerin film oluşum davranışlarının sert lateks parçacığının boyutu ile büyük ölçüde etkilendiği anlaşıldı. Küçük boyutlu sert lateks içeren sistemin film oluşumunun, büyük boyutlu

sert lateks içeren sistem ile kıyaslandığında, daha düşük sıcaklıklarda ve enerjilerde gerçekleştiği gözlemlendi. Ayrıca, R_c değerinin sert parçacığın boyutu ile doğrudan ilişkili olduğu görüldü: parçacığın boyutu ne kadar büyük ise, sürekli bir film oluşturabilmesi için gerekli sert lateks kesri de o kadar düşük olacaktır. Yani, sert lateks boyutu büyük ise film oluşumu daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesine rağmen, yumuşak fazın daha geniş bir aralığında (veya düşük sert lateks oranlarında) sürekli bir film elde etmek mümkündür. AFM sonuçları da SSF ve UVV teknikleri ile elde ettiğimiz bu verileri doğrulamaktadır. Ayrıca, elde ettiğimiz bu sonuçlar literatürde farklı teknikler kullanılarak elde edilen sonuçlar ile de uyum içindedir.

PS/TiO₂ kompozit sistemleri ile yapılan çalışmada, ilk olarak düşük moleküler ağırlıklı kompozitlerin film oluşum davranışlarının farklı kalınlıklı filmler için TiO₂ içeriğinden bağımsız olarak gerçekleştiği görüldü. Kalın (20 μ m) ve ince (5 μ m) PS lateks filmlerin viskoz akış (ΔH) ve interdifüzyon (ΔE) aktivasyon enerjileri TiO₂ tabaka sayısı ile çok değişmemektedir. ΔH değerlerini kıyasladığımızda, viskoz akış enerji değerinin her iki set için de hemen hemen aynı olduğunu, ancak ince film setine ait ΔE değerlerinin kalın filme ait olan ΔE değerlerinden daha büyük olduğu görüldü. ΔE enerjilerindeki bu fark ince filmdeki lateks parçacıklarının TiO₂ ile daha iyi kaplanması ve polimer zincirlerinin bu fiziksel engeli aşmak için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyması ile anlaşılabilir. Filmlere ait AFM görüntüleri bu yorumları doğrulamaktadır. AFM resimlerinden, tavlama işleminden sonra PS/TiO₂ kompozit filmlerde PS parçacıklarının şekillerinin bozulduğunu ve latekslerin mikroyapısının tamamen yok olduğunu gördük. Filmlerin çözünme işleminden sonra çekilen AFM resimlerinde, kalın filmlerde düzenli gözenekli bir yapı gözlemlenmedi. Oysa ince kompozit filmlerde, özellikle 5 TiO₂ tabakalı film çözünme işleminden sonra son derece iyi düzenlenmiş gözenekli bir yapı göstermiştir. Bu sonuç, kalınlığın düzenli gözenekli filmler elde etmek için önemli bir parametre olduğunu göstermektedir. Yüksek moleküler ağırlıklı kompozitlerin film oluşum davranışı tüm örneklerde TiO₂ kaplamadan etkilenmedi ve TiO₂ kalıntılı sürekli polimer bir film gözlemlendi. Fakat film kalınlıkları kompozit filmlerin film oluşum davranışı ve yapıları üzerinde kayda değer bir etkiye sahiptir. Bu bulgular, inorganik-oksit bazlı malzemeler içinde lateks film oluşum mekanizmasının prensiplerine ışık tutar. Son olarak PS polimeri oda sıcaklığında çözünme yoluyla uzaklaştırıldı ve yüksek derecede düzenli gözenekli TiO₂ yapılar elde edildi. Gözenek boyutu büyük ölçüde mikrokürelerin başlangıç boyutuyla TiO₂ içeriğine bağlıdır. Böylece gözeneklerin boyutu bu iki

parametrenin değişmesi yoluyla tamamen kontrol edilebilir. Duvarların ve gözeneklerin boyutlarını kontrollü bir şekillenme içinde değiştirme kabiliyeti belli uygulamalarda örnek olarak fotonik kristallerde dielektrik sabiti içindeki periyodikliğin ayarlanabilmesi için önemlidir. Bu strateji ile aynı zamanda diğer yüksek derecede düzenli mikro-makro gözenekli metal oksit filmlerin sentezinin mümkün olduğunu tahmin ediyoruz.

Son çalışma olarak farklı boyutlarda lateksler ve farklı metal oksitler kullanılarak hazırlanan kompozit film serilerinin film oluşum davranışlarını incelediğimizde; PS/TiO₂ kompozitlerin film oluşturma işleminin büyük ölçüde TiO₂ içeriğinden ve parçacık boyutundan etkilendiğini gördük. KPS/TiO₂ sistemi için klasik lateks film oluşum işlemi, filmdeki TiO₂ içeriğinden bağımsız olarak meydana gelebileceğini anladık. KPS/TiO₂ filmlerin çözünmesinden sonra KPS parçacıkların mikroyapısı tekrar ortaya çıktı. Diğer taraftan, düşük TiO₂ içerikli filmler hariç yüksek TiO₂ içeren BPS/TiO₂ kompozit filmler için film oluşumun gerçekteşmediğini gördük. Bu da BPS parçacıkların tamamen TiO₂ ile kaplı olduğunu gösterir. Çözünmeden sonra büyük lateks kürelerden (382nm) yapılan filmler sadece 1 kat TiO₂ için zayıf bir şekilde düzenli gözenekli yapı verdi oysa daha yüksek TiO₂ içeriğinde gözenekli yapı gözlenmedi. Yapısal değişiklikler her film serisi için SSF ve UUV ile uyumlu olduğu bulundu.

PS/Al₂O₃ nano-kompozitlerin film oluşum davranışını Al₂O₃ içeriğine ve PS parçacık boyutuna bağlı olarak çalıştığımızda şu sonuçları elde ettik; optik datalardan Al₂O₃ içeren tüm filmlerde klasik lateks film oluşumu gözlendi. Sonuçlar, her iki kompozit serisi için film oluşum işleminin Al₂O₃ içeriğinden etkilenmediğini çünkü tavlama süresince film oluşumunun Al₂O₃ kaplı parçacıkların en üst yüzeyinde meydana geldiğini gösterdi. Fakat BPS/Al₂O₃ serisinin aktivasyon enerji değerleri, KPS/Al₂O₃ serisinin enerji değerlerinden biraz daha büyük bulundu bu sonuç parçacık boyut etkisi ile açıklanabilir. Filmlerin yüzey yapısının PS parçacık boyutu ve Al₂O₃ içeriği ile değiştiği bulundu. PS'in uzaklaştırılması ile her iki film serisi içindeki yüksek Al₂O₃ içeriği için yüksek ölçüde düzenli gözenekli yapılar üretildi. SEM cihazından alınan ölçümler, gözenek boyutu ve gözenekliliğin, değişen PS boyutu ve Al₂O₃ içeriği tarafından kolayca dizayn edilebildiğini gösterdi. Sonuçlar aynı zamanda optik data ve SEM resimleri arasında iyi bir uyum olduğunu gösterdi.

Sonuç olarak bu çalışmada elde ettiğimiz bulgular, inorganik oksit bazlı sistemler içinde lateks film oluşum mekanizmasına bir bakış açısı sağladı. Bu nedenle, çalışmamız yararlı bilgiler ve kompozit sistemler için film oluşumunun kinetiği hakkında fikirler verdi. İkinci bir sonuç, PS parçacık boyutunun ve Al_2O_3 içeriğinin değişmesi farklı gözenek boyutu ve gözenek dağılımı sergileyen aynı kalınlığa sahip gözeneklilik elde edebilmenin mümkün olduğunu gösterdi. Buna ek olarak bu yaklaşım, düzenli gözenekli inorganik yapılar oluşturmak için genel ve etkili bir yaklaşım sağlar ve bu diğer çeşitli malzemelere uygulanabilir. Son olarak da, BPS/ Al_2O_3 filmlerin geçirgenliğinin KPS/ Al_2O_3 serisine kıyasla %60 daha yüksek çıkması, büyük boyutlu kompozit filmlerin anti-yansıtıcı uygulamalarında kullanımını vaad ediyor.

Tüm çalışmamızın verdiği sonuçlara bakacak olursak; duvar kalınlıklarının ve gözeneklerin boyutlarını kontrollü bir şekillenme içinde değiştirme kabiliyeti belli uygulamalarda örnek olarak fotonik kristallerde dielektrik sabiti içindeki periyodikliğin ayarlanabilmesi için önemlidir. Bu strateji ile aynı zamanda diğer yüksek derecede düzenli mikro-makro gözenekli metal oksit filmlerin sentezinin mümkün olabileceğini tahmin ediyoruz.

Bu tez çalışmasında aynı zamanda en basit ve en ucuz teknik olarak daldırma ile kaplama tekniği ile monodispers, mikronaltı inorganik oksit gözenek oluşumunun TiO_2 ve Al_2O_3 içeriği ve PS lateks boyutuna bağlı olduğunu gördük. Bu yapılar potansiyel olarak kromatografik destekli malzemeler, katı kristaller, pil malzemeleri, termal yalıtkanlar yada fotonik kristallerin uygulamalarında kullanılabilir. Biz bu strateji ile diğer yüksek ölçüde düzenli mikro-makro gözenekli metal oksit filmlerin sentezinin mümkün olduğunu göstermiş olduk.

KAYNAKLAR

- [1] Francis, L. F., McCormick, A. V., Vaessen, D. M. ve Payne, J. A. (2002). *J. Mats. Sci.*, **37**, 4897.
- [2] Grunlan, J. C., Gerberich, W. W. Ve Francis, L. H. (2001). *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 1947.
- [3] Vaessen, D. M., Ngantung, F. A., Palacio, M. L. B., Francis, L. F. Ve McCormick, J. (2002). *Apply. Polym. Sci.*, **84**, 2784.
- [4] Joanicot, M., Wong, K., Maquet, J., Chavaliar, Y., Pichot, C., Graillat, C., Lindner, P., Rios, L., Cabana, B. (1990). *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **81**, 175.
- [5] Wang., Y., Ktat, A., Juhuli, D., Winnik, M. A., Shivers, R. R., ve Dinadale, C. J. (1992). *Langmuir*, **8**, 1435.
- [6] Distler, D. ve Kanig, G. (1978). *Colloid. Poly. Sci.*, **256**, 1052.
- [7] Padget, J. C. ve Moreland, P. J. (1983). *J. Coat. Technol.*, **55**, 39.
- [8] Feng, J. ve Winnik, M. A. (2004). *Macromolecules*, **30**, 4324.
- [9] Winnik, M. A. ve Feng, J. F. (1996). *J. Coat. Technol.*, **68**, 39-50.
- [10] Colombini, D., Hassander, H., Karlsson, O. J. ve Maurer, F. H. J. (2005). *J. Polym. Sci. Part B: Polym.Phys.*, **43**, 2289.
- [11] Feng, J. F., Pham, H., Stoeva, V. ve Winnik, M. A. (1998). *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **36**, 1129.
- [12] Uğur, Ş. and Pekcan, Ö. (2004). *J. Coll. Int. Sci.*, **277**, 359-365.
- [13] de Gennes, P. G. (1976). *Macromolecules*, **9**, 587.
- [14] Klein, J. (1978). *Macromolecules*, **11**, 852.
- [15] Keddie, J. L. (1997). *Mater. Sci. Eng.*, **R21**, 101.
- [16] Colombini, D., Hassander, H., Karlsson, O. J. ve Maurer, F. H. J. (2004). *Macromolecules*, **37**, 6865.
- [17] Colombini, D., Hassander, H., Karlsson, O. J. ve Maurer, F. H. J., (2005). *J. Polym. Sci. Part B: Polym.Phys.*, **43**, 2289.
- [18] Geurts, J. M., Lammers, M. ve German, A. L. (1996). *Colloids Surf. A:Physicochem. Eng. Aspects*, **108**, 295.
- [19] Keddie, J. L., Meredith, P., Jones, R. A. L. ve Donald, A. M. (1996). *Langmuir*, **12**, 3793.
- [20] Feng, J. F., Winnik, M. A., Shivers, R. R ve Clubb, B. (1995). *Macromolecules*, **28**, 7671-7682.

- [21] Winnik, M. A. ve Weng, J. (1996). *J. Coat. Tech.*, **66**, 99.
- [22] Winnik, M. A. ve Feng, J. R. (1996). *J. Coat. Techn.*, **68**, 39.
- [23] Eckersely, S. T. ve Helmer, B. J. (1997). *J. Coat. Techn.*, **69**, 97.
- [24] Chu, F. X., Graillat, C. ve Guyot, A. (1998). *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 2667.
- [25] Russel, W. B., Saville, D. A. ve Schowalter, W. R. (1989). *Colloid Dispersions*; Cambridge University Press: Cambridge, England.
- [26] Pethrick, R. A. (1995). *Thermal and Electrical Conducting of Polymer Materials*. Godovsky, Y. K. ve Privalko, V. P. , editors, Springer-Verlag, Heidelberg, 81.
- [27] Beecroft, L. B. ve Ober, C. K. (1997). *Chem. Mater.*, **9**, 1302.
- [28] Wetzel, B. Hauptert, F., Friedrich, F., Zhang, M. ve Rang, M. (2002). *Polym. Eng. Sci.*, **42(9)**, 1919.
- [29] Ng, C. B., Ash, B. J., Schadler, L. S. ve Siegel, R.W. (2001). *Adv. Copos. Lett.*, **10**, 3.
- [30] Lane, R., Craig, B. ve Babcock, W. (2002). *AMPTIAC Newslett*, **6(1)**, 31.
- [31] Shipway, A. N., Willner, I. (2001). *Chem. Commun.*, 2035.
- [32] Vlasov, Y. A., Yao, N. ve Norris, D. J. (1999). *Adv. Mater.*, **11**,165.
- [33] Velev, O. D., Tessier, P. M., Lenhoff, A. M. ve Kaler, E. W. (1999). *Nature*, **401**, 548.
- [34] Antonietti, M. Berton, B. Göltner, C. ve Hentze, H. P. (1998). *Adv. Mater.*, **10**, 154.
- [35] Holland, B. T., Blandford, C. F. ve Stein, A. (1998). *Science*, **281**, 538.
- [36] Zhong, Z., Yin, Y., Gates, B. ve Xia, Y. (2000). *Adv. Mater.*, **12**, 206.
- [37] Braun, P. V. ve Wiltziuz, P. (1999). *Nature*, **402**, 603.
- [38] Jensen, T. R., Schatz, G. C. ve Van Duyne, R. P. (1999). *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2394.
- [39] Winjhoven, J. E. ve Vos, W. L. (1998). *Science*, **281**, 802.
- [40] Chen, X., Mao, S. S. (2007). *Chem. Rev.*, **107**, 2891-2959.
- [41] O'Regan, B., ve Gratzel, M. (1991). *Nature*, **353**, 737.
- [42] O'Regan, B., Schwartz, D. T., Zakeeruddin, S. M., ve Gratzel, M. (2000). *Adv. Mater.*, **12**, 1263.
- [43] Lakshmi, B. B., Dorhourt, P. K. ve Martin, C. R. (1997). *Chem. Mater.*, **9**, 857.
- [44] Lin. H. M., Hsu, T. Y. ve Hus. C. M. (1995). *Nanostructured Mater.*, **6**, 1001.
- [45] Gopidas, K. R., Bohorques, M. ve Kamat, P. V. (1990). *J. Phys. Chem.*, **94**, 6435.

- [46] **Kanig, G. Neff, H.** (1975). *Colloid. Polym. Sci.*, **256**, 1052.
- [47] **Roulsone, B. J., Wilkinson, M. C., Hearn, J. ve Wilson, A. J.** (1991). *Polym. Int.*, **24**, 87.
- [48] **Kim, K. D., Sperling, L. H. ve Klein, A.** (1993). *Macromolecules*, **26**, 4624.
- [49] **Pekcan, Ö., Winnik, M. A. ve Croucher, M. D.**(1990). *Macromolecules*, **23**, 2673.
- [50] **Wang, Y., Zhao, C. L. ve Winnik, M. A.** (1991). *J. Chem. Phys.*, **95**, 2143.
- [51] **Wang, Y. ve Winnik, M. A.** (1993). *Macromolecules*, **26**, 1347.
- [52] **Pekcan, Ö. ve Canpolat, M.** (1996). *J. Apply. Polym. Sci.*, **59**, 277.
- [53] **Pekcan, Ö., Canpolat, M. ve Göçmen, A.**(1993). *Polymer*, **34**, 3319.
- [54] **Canpolat, M. ve Pekcan, Ö.** (1996). *J. Polym. Sci.*, **34**, 691.
- [55] **Arda, E., Bulmuş, V., Pişkin, E. ve Pekcan, Ö.** (1999). *J. Coll. Int. Sci.*, **213**, 160.
- [56] **Pekcan, Ö. ve Arda, E.** (1999). *Colloid&Surfaces A*, **153**, 537.
- [57] **Bahattin Baysal.** *Polimer Kimyası.*
- [58] **Shiotani, M., Sohma, J., ve Freed, J. H.** (1983). *Macromolecules*, **16**,1495.
- [59] **de Gennes, P. G.** (1988). *Scaling Concepts in Polymer Physics*, 222.
- [60] **Seggern, J. V., Koltz, S. ve Cantow, H. J.** (1998). *Macromolecules*, **24**, 3300.
- [61] **de Gennes, P. G.** (1971). *J. Chem. Phys.*, **55**, 572.
- [62] **Helfand, E.** (1971). *J. Chem. Phys.*, **54**, 4651.
- [63] **Helfand, E.** (1978). *J. Chem. Phys.*, **69**, 1010.
- [64] **Helfand, E., Wusserman, Z. R. ve Weber, T. A.** (1980). *Macromolecules*, **13**, 526.
- [65] **Helfand, E., Wusserman, Z. R. ve Weber, T. A.** (1979). *J. Chem. Phys.*, **70**, 2016.
- [66] **Skolnick, J., Helfand, E.** (1980). *J. Chem. Phys.*, **72**, 5486.
- [67] **Helfand, E., Skolnick, J.** (1982). *J. Chem. Phys.*, **77**, 5714.
- [68] **Bahar, I., Erman, B. ve Monnerie, L.** (1990). *Macromolecules*, **23**, 1174.
- [69] **Klein, J.** (1987). *Molecular Dynamics*. 205-225 in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 9, Marks, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G. Menges, G. ve Kroschwitz, I. Eds. John Wiley: New York.
- [70] **James E. Mark.** (2007). *Physical Properties of Polymer Handbook*, 2nd ed. Springer, ch. 12, p 204.

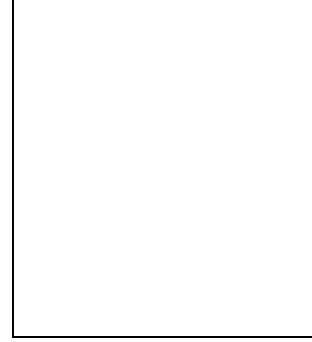
- [71] **Hahn, K., Ley, G., Schuller, H. ve Oberthur, R.** (1988). *Colloid. Polym. Sci.*, **66**, 631.
- [72] **Yoo, J. N., Sperling, L. H., Glinka, C. J. ve Klein, A.** (1990). *Macromolecules*, **23**, 3962.
- [73] **Zhao, C. L., Wang, Y., Hruska, Z. ve Winnik, M. A.** (1990). *Macromolecules*, **23**, 4082.
- [74] **Bozcar, E. M., Dionne, B. C., Fu, Z., Kirk, A. B., Lesko, P. M. ve Koller, A. D.** (1993). *Macromolecules*, **26**, 5772.
- [75] **Mazur, S.** (1995). Coalescence of Polymer Particles in “*Polymer Powder Technology*” (Maukis, M. ve Rosenweig, V. Eds.), Wiley, New York.
- [76] **Frenkel, J.** (1945). *J. Phys.*, **9(5)**, 385-391.
- [77] **Vanderhof, J. W., Tarkowski H. L., Jenkins M. C., Bradford, E. B.** (1966). Theoretical Consideration of the Interfacial Forces Involved in the Coalescence of Latex Particles, *J. Macromol. Chem.*, **1(2)**, 361-397.
- [78] **Sperry, P. R., Synder, B. S., O'Downd, M. L. ve Lesko, P. M.** (1994). *Langmuir*, **10**, 2619-2628.
- [79] **Brown, G. L.** (1956). Formation of Films from Polymer Dispersions. *J. Appl. Sci.*, **22**, 423-434.
- [80] **Sheetz, D. P.** (1965). *J. Apply. Polym. Sci.*, **9**, 3759-3773.
- [81] **Voyutskii, S. S.** (1963). *Autohesion and Adhesion of High Polymers*. Wiley-Interscience, New York.
- [82] **Prager, S. ve Tirrell, M.** (1981). *J. Chem. Phys.*, **75**, 5194.
- [83] **Wool, R. P. ve O'Connor, K. M.** (1981). *J. Appl. Phys.*, **52**, 5953.
- [84] **Vogel, H.** (1925). *Phys. Z.*, **22**, 654.
- [85] **Mackenzie, J. K. ve Shuttleworth, R.** (1949). *Proc. Phys. Soc.*, **62(12-B)**, 838.
- [86] **Vanderhoff, J. W.** (1970). *Polym. J.*, **2**, 161.
- [87] **Yoo, J. N., Sperling, L. H., Glinka, C. J. ve Klein, A.** (1991). *Macromolecules*, **24**, 2868.
- [88] **Pekcan, Ö.** (1994). *Trends. Polym. Sci.*, **2**, 236.
- [89] **Arda, E., Özer, F., Pişkin, E. ve Pekcan, Ö.** (2001). *Journ. Coll. Int. Sci.*, **233**, 271-279.
- [90] **Arda, E. ve Pekcan, Ö.** (2001). *Polymer*, **42**, 7419
- [91] **Uğur, Ş., Yargı, Ö. ve Pekcan, Ö.** (2008). *Composite Interface*, **15**, 4, 411-424.
- [92] **Kim, Y. H. ve Wool, R.** (1983). *Macromolecules*, **16**, 115.
- [93] **Doi, M. ve Edwards, S. F.** (1978). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **2**, 74, 1802.
- [94] **Wool, P., Yuan, B. L., McGarel, O. J.** (1989). *J. Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1340.

- [95] **Itaga, H.** (2000). Experimental Methods in Polymer Science. Chapter 3. *Fluorescence Spectroscopy*, pp 155-260 edited by Toyochi Tanaka, Academic Press., Hacout, A. Science and Technology Company, New York.
- [96] **Lakowicz, J. R.** (1983). *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 280, Plenum press., New York.
- [97] **Pekcan, Ö.** (1992). Inverted Klafter-Blumen Equation for Fractal Analysis in Particles with Interpenetrating Network Morphology, *Chem. Phys. Lett.*, **198**, 20
- [98] **Pekcan, Ö., Adıyaman, N. ve Uğur, Ş.** (2002). *J. Appl. Polym. Sci.*, **84(3)**, 632-645.
- [99] **Akkök, B., Uğur, Ş. ve Pekcan, Ö.** (2002). Fast Transient Technique(FTRF) for Studying Vapor Induced Latex Film Formation, *J. Coll. Intrf. Sci.*, **251**, 409-416.
- [100] **Pekcan, Ö. ve Uğur, Ş.** (2002). Swelling of Interpenetrating Networklike Particles in Soft Polymer Matrix, *J. Coll. Itrf. Sci.*, **251**, 409-416.
- [101] **Pekcan, Ö., Yılmaz, Y. ve Uğur, Ş.** (). In Situ Fluorescence Study of Slow Release and Swelling Process in Gels formed by Solution FC Copolymerization. *Polym. Int.*, **44**, 474-480
- [102] **Pekcan, Ö., Uğur, Ş ve Yılmaz, Y.** (1997). Real-time Monitoring of Swelling and Dissolution of Poly(methyl methacrylate) Discs Using Fluorescence Probes, *Polymer*, **38(9)**, 2183-2189.
- [103] **Uğur, Ş. ve Pekcan, Ö.** (1997). Determination Relaxation and Difusion Activation Energies during Dissolution of Latex Films Using in-situ Fluorescence Technique, *Polymer*, **38**, 5579-5586.
- [104] **Frenkel, J.** (1945). *J. Phys. USSR*, **9**, 385.
- [105] **Birks, J. B.** (1970). *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, New York.
- [106] **Birks, J. B., Christophorou, L. G.** (1964). Excimer fluorescence IV. Solution Spectra of polycyclic hydrocarbons, *Proc. Roy. Soc., London*, **277** (Ser. A;1371), 571-82.
- [107] **Zachariasse, K. A, Kuhnle W. Z.** (1976). Intramolecular Excimers with Alpha,Omega-Diarylalkanes, *Phys. Chem.*, **101**, 267+.
- [108] **Cuniberti, C., Perico, A.** (1977). Intramolecular Excimers and Micro-Brownian Motion of Flexible Polymer-Molecules in Solution, *Eur. Polym. J.*, **13**, 369-74.
- [109] **Winnik, M. A., Redpath T.** (1980). The Dynamics of end-to-end Cyclization in Polystyrene Probed by Pyrene Excimer Formation, *Macromolecules*, **13**, 328-35.
- [110] **Egan, L. S., Winnik, M. A, Croucher, M. D.** (1986). Fluorescence Studies of Polymer Blends - Anchoring Stabilizer Chain in Nonaqueous Dispersions, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 15-27.
- [111] **Birks, J. B.** (1975). Excimers, *Rep. Prog. Phys.*, **38**, 903-974.

- [112] **Tanaka, T.** (1986). *Physica* 140A: 261-268.
- [113] **Tanaka, T.** (1987). *Nature*, 325: 796-798.
- [114] **English, A. E., Tanaka, T. ve Edelman, E. R.** (1997). *J. Chem. Phys.*, 107: 1645-1654.
- [115] **Tanaka, T.** (2000). *Experimental Methods in Polymer Science Modern Methods in Polymer Research and Technology*.
- [116] **Canpolat, M.** (1995). Doktora Tez.
- [117] **Pekcan, Ö. ve Uğur, Ş.** (2000). Packing Effect on Oxygen Diffusion in Latex Films; A Photon Transmission and Fluorescence Study, *Polymer*, **41**, 7531-7538.
- [118] **Pekcan, Ö. ve Arda, E.** (2002). Site Percolation Model for Latex Film Formation in Soft Polymer Matrix, *J. Coll. Int. Sci.*, **250**, 471.
- [119] **Meeten, G. H.** (1989). *Optical Properties of Polymers*, 353.
- [120] **Bohn, L.** (1975). in *polymer handbook*, 2nd ed. Brandup, J. and Immergut, E. H., Wiley-Interscience, New York
- [121] **Rosen, S. L.** (1967). Two-Phase Polymer Systems, *Polym. Eng. Sci.*, **7(2)**, 115-23.
- [122] **Voyutskii, S. S.** (1978). *Colloid Chemistry*, MIR Publisher, Moscow.
- [123] **Canpolat, M. ve Pekcan, Ö.** (1995). Healing and Interdiffusion Processes at Particle-Particle Junction During Film Formation From High-T Latex-Particles, *Polymer*, **36**, 2025-31.
- [124] **Uğur, Ş. ve Pekcan, Ö.** (2004). The Effect of Annealing Temperature on Latex Film Diffusion, *J. Coll. Int. Sci.*, **277**, 359-65.
- [125] **Wu, C., Chan, K.K., Woo, K. F., Qian, R., Li, X., Chen, L., Napper, D. H., Tan, G., Hill, A. J.** (1995). Characterization of pauci-chain Polystyrene Microlatex Particles Prepared by Chemical Initiator, *Macromolecules*, **28**, 1592-97.
- [126] **Qu, X., Tang, Y., Chen, L., Jin, X.** (2001). Novel Sintering Behavior of Polystyrene Nano-Latex Particles in Filming Process, *Chin. Sci. Bull.*, **46**, 991-95.
- [127] **Goudy, A., Gec, M. L., Biggs, S., Underwood S.** (1995). Atomic-Force Microscopy Study of Polystyrene Latex Film Morphology - Effects of Aging and Annealing, *Langmuir*, **11**, 4454-59.
- [128] **Song, M., Hourston, D. J., Zhang, H., Hammiche, A., Pollock, H. M.** (2001). Surface Molecular Diffusion in Latex Films Observed by Atomic Force Microscopy, *Polymer*, **42**, 6299-6301.
- [129] **Steward, P. A., Hearn, J., Wilkinson, M.C.** (2000). An Overview of Polymer Latex Film Formation and Properties, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **86**, 195-267.
- [130] **Jensen, D. P., Morgan, L.W.** (1991). Particle-Size as It Relates to the Minimum Film Formation Temperature of Lattices, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2845-49.

- [131] **Eckersly, S. T., Rudin, A.** (1990). Mechanism of Film Formation from Polymer Latexes, *J. Coating Tech.*, **62 (780)**, 89-100.
- [132] **Uğur, Ş., Elaissari, A. ve Pekcan, Ö.** (2003). Void Closure and Interdiffusion Processes During Latex Film Formation from Surfactant-free Polystyrene Particles: A Fluorescence Study, *J. Coll. Int. Sci.*, **A. 263 (2)**, 674-83.
- [133] **Uğur, Ş., Sunay, S., Elaissari, A., Tepehan, F. ve Pekcan, Ö.** (2006). Film Formation from Nano-Sized Polystyrene Latex Covered with Various TiO₂ Layers, *Polym. Compos.*, **27**, 651-659.
- [134] **Bitsanis, I., ve Hadziioannou, G.** (1990). *J. Chem. Phys.*, **92**, 3827.
- [135] **Baschnagel, J. ve Binder, K.** (1995). *Macromolecules*, **28**, 6808.
- [136] **de Gennes, P. G.** (2000). *Eur. Phys. J.*, *E2*, 201.
- [137] **Tsu, O. K. C. ve Zhang, H. F.** (2001). *Macromolecules*, **34**, 9139.
- [138] **Mayes, A. M.** (1996). *Macromolecules*, **29**, 798.
- [139] **Brown, H. ve Russell, T. P.** (1996). *Macromolecules*, **29**, 798.
- [140] **Fakhraai, Z. ve Forrest J. A.** (2005). *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 025701.
- [141] **Uğur, Ş., Elaissari, A. ve Pekcan, Ö.** (2004). *J. Coat. Technol. Res.*, **1(4)**, 305.
- [142] **Uğur, Ş., Sunay, S., Elaissari, A., Tepehan, F. ve Pekcan, Ö.** (2007). *Copmpsite Interface*, **14(3)**, 243-260.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: M. Selin SUNAY

Doğum Yeri ve Tarihi: İSTANBUL(14/05/1980)

E-Posta: m.selin.s@gmail.com

Lisans: İstanbul Üniversitesi

Yüksek Lisans : İstanbul Teknik Üniversitesi

Yayın Listesi:

S. Ugur, **S. Sunay**, A. Elaissari, F. Tepehan and O. Pekcan, Film Formation from Nano-Sized Polystyrene Latex Covered with Various TiO₂ Layers, Polymer Composites, 27 (6), 651-659, (2006).

S. Ugur, **S. Sunay**, F. Tepehan and O. Pekcan, Film Formation from TiO₂-Polystyrene Latex Composite: A Fluorescence Study, Composite Interfaces, 14 (3), 243-260, (2007).

S. Ugur, **S. Sunay** and O. Pekcan, Film Formation of Nano-Sized Hard Lateks (PS) in Soft Polymere Matris (PBA): An Excimer Study, Polymer Composites, 31(9), 1611-1619, (2010).

S. Ugur, **S. Sunay**, A. Elaissari and O. Pekcan, Particle Size Effect on The Film Forming Process of PS/PBA Composite Latexes , Polymer Composites, 31(9), 1637-1652, (2010).

S. Sunay, O. Pekcan ve S. Ugur, The Effect of Film Thickness and TiO₂ Content on Film Formation from PS/TiO₂ Nanocomposites Prepared by Dip-Coating Method, Journal of Nanomaterials, 2012(In press)

S. Sunay, O. Pekcan, Md. M. Rahman, A. Elaissari and S. Ugur, Spectroscopic Study of Film Formation from PS Latex/TiO₂ Nanocomposites Prepared by Dip-Coating Method, Journal of Composite Materials, (2012) (Submitted)

S. Sunay, O. Pekcan and S. Ugur, Study of Film Formation from PS Latex/TiO₂ Nanocomposites: Effect of Latex Size and TiO₂ Content, 2012.

S. Sunay, O. Pekcan and S. UgurFlourescence Technique for Studying Film Formation from PS/Al₂O₃ Nanocomposites, 2012.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- S. Ugur, **S. Sunay** and O. Pekcan, Film Formation of Nano-Sized Hard Lateks (PS) in Soft Polymere Matris (PBA): An Excimer Study, Polymer Composites, 31(9), 1611-1619, (2010).
- S. Ugur, **S. Sunay**, A. Elaissari and O. Pekcan, Particle Size Effect on The Film Forming Process of PS/PBA Composite Latexes , Polymer Composites, 31(9),1637-1652, (2010).
- **S. Sunay**, O. Pekcan ve S. Ugur, The Effect of Film Thickness and TiO₂ Content on Film Formation from PS/TiO₂ Nanocomposites Prepared by Dip-Coating Method, Journal of Nanomaterials, 2012(In press).
- **S. Sunay**, O. Pekcan, Md. M. Rahman, A. Elaissari and S. Ugur, Spectroscopic Study of Film Formation from PS Latex/TiO₂ Nanocomposites Prepared by Dip-Coating Method, Journal of Composite Materials, (2012) (Submitted).
- **S. Sunay**, O. Pekcan and S. Ugur, Study of Film Formation from PS Latex/TiO₂ Nanocomposites: Effect of Latex Size and TiO₂ Content, 2012.
- **S. Sunay**, O. Pekcan and S. UgurFlourescence Technique for Studying Film Formation from PS/Al₂O₃ Nanocomposites, 2012.
- 2007 _11th Dresden Polymer Discussion ”Polymer Network Structures: Recent Developments, Perspectives and Applications”, 16- 19 September 2007, Dresden/GERMANY, Poster Sunumu.
- 2008 _ Türk Fizik Derneği 25. Uluslararası Fizik Konferansı, 25 -29 Ağustos 2008, Bodrum/ Türkiye, Poster Sunumu.
- 7th Nanoscience and Nanotechnology Conference, June 27- July 01 2011, Sabanci University, Istanbul/Turkey, Poster Sunumu.