

ÖNSÖZ

Öncelikle, bu tez çalışmasının oluşumunda değerli bilgileri ve yönlendirmelerinden yararlandığım tez danışmanım, değerli hocam Prof. Dr. Önder PEKCAN'a göstermiş olduğu destek ve anlayış için teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarına sağladığı destek ve katkılarından dolayı Prof. Dr. Fatma TEPEHAN'a ve Doç. Dr. Yaşar YILMAZ'A teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım her an desteği ile yanımda olan Araş. Gör. Şaziye UĞUR'a, çalışmalarına olan katkı ve yardımlarından dolayı Araş. Gör. Esat PEHLİVAN'a ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak, hayatım boyunca onlardan aldığım sonsuz sevgi, maddi ve manevi herşey için sevgili aileme çok teşekkür ederim.

M. Selin SUNAY

Aralık 2005

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
2. LATEKSLER VE LATEKSLERDEN FİLM OLUŞUMU	5
2.1. Lateksler	5
2.2. Lateks Filmler	5
3. FLORESANS TEKNİK	8
4. TEORİK VARSAYIMLAR	12
4.1. Film Oluşum Modeli	12
4.1.1. Boşluk Kapanma Modeli	12
4.1.2. Kaynaşma ve İnterdifüzyon Modeli	13
4.2. Çözünme Modeli	16
	18
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	19
5.1. SSF Floresans Spektrometresi	19
5.2. UV-Visible Spektrometresi	21
5.3. AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu)	23
5.4. PS-TiO ₂ Kompozit Filmlerin Hazırlanması	24
5.4.1. Kullanılan Malzemeler	24
5.4.2. TiO ₂ Çözeltisinin Hazırlanması	25

5.4.3. Kompozit Filmlerin Hazırlanması	25
5.5. SSF Floresans Ölçümleri ve UV Ölçümleri	26
5.6. Çözünme Deneyleri	27
6. VERİLER VE TARTIŞMA	28
6.1. Farklı Katmanlarda TiO_2 İçeren Latekslerin Film Oluşum Davranışları	28
6.1.1. Büyük Boyutlu PS Lateksleri İçeren Kompozitlerin Film Oluşum	36
6.1.2. Küçük Boyutlu PS Lateksleri İçeren Kompozitlerin Film Oluşum	37
6.2. Boşluk Kapanma (Viskoz Akış) ve İnterdifüzyon Aktivasyon Enerjileri	47
6.2.1. Boşluk Kapanma (Viskoz Akış) Aktivasyon Enerjileri	48
6.2.2. İnterdifüzyon Aktivasyon Enerjileri	48
7. PS-TiO_2 KOMPOZİT FİLMLEİN ÇÖZÜNME DAVRANIŞLARI	57
8.SONUÇLAR	58
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	59

KISALTMALAR

SSF	:Kararlı Durum Floresans Teknik
TiO₂	:Titanyum oksit
PS	:Polistiren
P	:Piren Molekülleri
P-PS	:Piren etiketli polistiren molekülleri
AFM	:Atomik Kuvvet Mikroskobu

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 6.1. .320nm çapında PS lateks içeren kompozitin boşluk kapanma (ΔH) ve interdifüzyon (ΔE) aktivasyon enerjileri.	54
Tablo 6.2. 900nm çapında PS lateks içeren kompozitin boşluk kapanma (ΔH) ve interdifüzyon aktivasyon enerjileri.....	55
Tablo 7.1. %70toluen-%30cyclohexan'da çözünen büyük boyutlu filmler için D ve film kalınlık değerleri.....	66
Tablo 7.2. %70toluen-%30cyclohexan'da çözünen küçük boyutlu filmler için D ve film kalınlık değerleri.....	67

ŞEKİL LİSTESİ burada kendine göre değiştirirsinnnnnnn

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Lateks parçacıklardan film oluşum aşamaları.....	7
Şekil 3.1 : Aromatik bileşiklerde oluşan fotofiziksel işlemleri gösteren Jablonski diyagramı: (1)Absorbsiyon, (2)İç dönüşüm, (3)Floresans, (4)çapraz geçiş, (5)Fosforesans	9
Şekil 4.1 : PT modelinde a)parçacık-parçacık arayüzeyi yakınında ve b)kaybolan arayüzeydeki zincirlerin davranışı. 1; ilk tüpü henüz tam anlamıyla terk etmemiş, 2;en az bir kere tüpten kurtulmuş zinciri gösterir.	15
Şekil 5.1 : SSF Floresans Spektrometresinin optik düzeneği	20
Şekil 5.2 : 345nm dalgaboylu ışık ile uyarılmış bir piren (P) molekülünün tipik floresans emisyon spektrumu	20
Şekil 5.3 : Perkin-Elmer Lambde 2S UV Visible spektrofotometresinin optik düzeneği	21
Şekil 5.4 : Atomik Kuvvet Mikroskobu çalışma prensibi.....	24
Şekil 5.5 : Piren etiketli PS lateks parçacığı....	25
Şekil 5.6 : (a) Gelen ışık (I_0), saçılan ışık (I_{sc}) ve P emisyon şiddetinin (I_{op}) lateks yüzeyinden yansımaları, (b)Geçen ışık şiddeti (I_{tr})	26
Şekil 5.7 : Çözünme deneylerinde kullanılan kuvars tüp ve filmin pozisyonu	27
Şekil 6.1 : 1 katman TiO_2 ile kaplanmış büyük boyutlu PS latekslerle hazırlanmış kompozit filmin $100^{\circ}C$, $160^{\circ}C$ ve $190^{\circ}C$ 'de 10 dakika tavlandıktan sonraki floresans emisyon şiddeti	28
Şekil 6.2 : Floresans emisyon şiddeti (I_p), a)2, b)3 ve c)4 katman ... TiO_2 içeren kompozit filmler için tavlama sıcaklığı ile değişimi	30
Şekil 6.3 : Geçen ışık şiddeti (I_{tr})'nin a)2, b)3 ve c)4 . katman TiO_2 içeren kompozit filmler için tavlama sıcaklığı ile değişimi.....	31
Şekil 6.4 : Büyük boyutlu PS latekslerle hazırlanmış kompozit filmler için geçen ışık şiddetinin maksimum değerinin ($I_{tr,max}$) TiO_2 katman sayısına göre değişimi	32
Şekil 6.5 : Farklı tavlama adımlarındaki TiO_2 kaplı kompozitlerin gösterimi; a)çok sayıda boşluk içeren ve bu nedenle çok düşük I_p 'ye sahip film,b)Tavlamadan dolayı parçacıklar arası boşluklar kaybolur ve I_p en yüksek değere ulaşır, c)Bir miktar TiO_2 içeren boşluksuz, şeffaf, ve düşük I_p değerine sahip film.	33
Şekil 6.6 : Sırasıyla a)2 ve b)3 kat TiO_2 içeren kompozit filmin $250^{\circ}C$ 'de tavlandıktan sonraki AFM resimleri	35
Şekil 6.7 : Sırasıyla a)2 ve b)3 kat TiO_2 içeren kompozit filmin çözünmeden sonraki AFM resimleri..	36
Şekil 6.8 : 1 kat TiO_2 kaplanmış filmin $100^{\circ}C$, $140^{\circ}C$, $170^{\circ}C$ ve $240^{\circ}C$ 'de 10 dakika tavlandıktan sonraki floresans emisyon spektrumu	37

Şekil 6.9	: Floresans emisyon şiddetinin (I_p), a)1, b)3 ve c)5 kat TiO_2 içeren kompozit filmler için tavlama sıcaklığı ile değişimi	39
Şekil6.10	: Geçen ışık şiddetinin (I_{tr}), a)1, b)3 ve c)5 kat TiO_2 içeren kompozit filmler için tavlama sıcaklığı ile değişimi.....	40
Şekil6.11	: 320nm çaplı PS latekslerin TiO_2 ile kaplanmasıyla elde edilen kompozit filmde geçen ışık şiddetinin maksimum değerinin (I_{tr}) _{max} ve minimum film oluşum sıcaklığının T_0 'ın TiO_2 katmanlarına göre gösterimi	41
Şekil6.12	: 320nm PS latekslerin 1 kat TiO_2 ile kaplanmasıyla elde edilen kompozit filmin a)tavlانmadan önce, b)250 ⁰ C'de tavlandıktan sonraki resimleri	43
Şekil6.13	: 320nm PS latekslerin 3 kat TiO_2 ile kaplanmasıyla elde edilen kompozit filmin a)tavlانmadan önce, b)250 ⁰ C'de tavlandıktan sonraki resimleri...	44
Şekil6.14	: 320nm PS latekslerin 5 kat TiO_2 ile kaplanmasıyla elde edilen kompozit filmin a)tavlانmadan önce, b)250 ⁰ C'de tavlandıktan sonraki resimleri	46
Şekil6.15	: 320nm PS latekslerin a)1, b)3 ve c)5 kat TiO_2 ile kaplanmasıyla elde edilen kompozit filmlerin çözünmeden sonraki halleri	47
Şekil6.16	: 320nm PS latekslerin a)1, b)3 ve c)5 kat TiO_2 ile kaplanmasıyla elde edilen kompozit filmlerde geçen ışık şiddetinin logaritmik formunun LnI_{tr} , tavlama sıcaklığı T 'ye göre gösterimi.Grafiğin üstündeki düz çizgi ΔH_{tr} aktivasyon enerjisidir.	49
Şekil6.17	: 320nm PS latekslerin a)1, b)3 ve c)5 kat TiO_2 ile kaplanmasıyla elde edilen kompozit filmlerde floresans emisyon şiddetinin logaritmik formunun LnI_p , tavlama sıcaklığı T 'ye göre gösterimi. Grafiğin üstünde sağ ve sol taraflarındaki düz çizgi ΔH_p ve ΔE aktivasyon enerjileridir.	50
Şekil6.18	: 900nmPS latekslerin a)2, b)3 ve c)4kat TiO_2 ile kaplanmasıyla elde edilen kompozit filmlerde geçen ışık şiddetinin logaritmik formunun LnI_{tr} , tavlama sıcaklığı T 'ye göre gösterimi.Grafiğin üstündeki düz çizgi ΔH_{tr} aktivasyon enerjisidir.	52
Şekil 6.19	: 900nm PS latekslerin a)2, b)3 ve c)4kat TiO_2 ile kaplanmasıyla elde edilen kompozit filmlerde floresans emisyon şiddetinin logaritmik formunun LnI_p , tavlama sıcaklığı T 'ye göre gösterimi. Grafiğin üstünde sağ ve sol taraflarındaki düz çizgi ΔH_p ve ΔE aktivasyon enerjileridir.	53
Şekil 7.1	: %70toluen-%30cyclohexan karışımında çözünen saf PS(900nm), 3 ve 4 kat TiO_2 içeren filmler için I_p şiddetinin zamanla değişimi	60
Şekil 7.2	: %70toluen-%30cyclohexan karışımında çözünen saf PS(320nm), 1 ve 5 kat TiO_2 içeren filmler için I_p şiddetinin zamanla değişimi	61
Şekil 7.3	: %70toluen-%30cyclohexan karışımında çözünen a)saf PS(900nm), b)3 ve c)4 kat TiO_2 içeren filmler için I_p şiddetinin logaritmik formunun zamanla değişimi.	63

Şekil 7.4	: %70toluen-%30cyclohexan karışımında çözünen saf PS(320nm), b)1 ve c)5 kat TiO ₂ içeren filmler için I _p şiddetinin logaritmik formunun zamanla değişimi.	64
Şekil 7.5	: %70toluen-%30cyclohexan karışımında çözünen büyük boyutlu(900nm) filmlerin D _a difüzyon katsayılarının, TiO ₂ katman sayısına göre değişimi	68
Şekil 7.6	:a)70toluen-%30cyclohexan karışımında çözünen büyük boyutlu(900nm) filmlerin çözünen % PS miktarının, TiO ₂ katman sayısına göre dağılımı. b) 70toluen-%30cyclohexan karışımında çözünen küçük boyutlu (320nm) filmlerin % PS miktarının, TiO ₂ katman sayısına göre dağılımı.	69

SEMBOL LİSTESİ

ΔG	: Gibbs serbest enerjisi
ΔS	: Entropideki değişim
ΔH_p	: Emisyon şiddeti ile hesaplanan aktivasyon enerjisi
ΔH_{tr}	: Geçen ışık şiddeti ile hesaplanan aktivasyon enerjisi
ΔE	: İnterdifüzyon enerjisi
D_d	: Difüzyon katsayısı
I_p	: Floresans emisyon şiddeti
I_{tr}	: Geçen ışık şiddeti

KARARLI DURUM FLORESANS TEKNİĞİ KULLANARAK TiO₂ – POLİSTİREN LATEKS KOMPOZİTLERDEN FİLM OLUŞUMUNUN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada TiO₂ ile kaplanmış, çapları 900nm ve 320nm olan iki farklı boyuta sahip Polistiren (PS) lateks parçacıklarından film oluşumu Kararlı Durum Floresans (SSF) ve foton geçirgenlik (UUV) tekniği ile incelenmiştir. Bu kompozit filmler, Piren (P) etiketli PS parçacıklarının oda sıcaklığında farklı katmanlarda TiO₂ ile kaplanmasıyla hazırlanmıştır. Daha sonra bu filmler, polistirenin camsı geçiş sıcaklığının ($T_g=105^0C$) üzerinde 100-250⁰C aralığında farklı sıcaklıklarda 10 dakika tavlansmıştır. Bu çalışmada değişik oranlarda TiO₂ içeren beş farklı kompozit film incelenmiştir. Her tavlama işlemi sonrasında, film oluşum aşamalarını gözlemleyebilmek amacı ile piren (P)'nin floresans emisyon şiddeti (I_p) ve geçen ışık şiddeti (I_{tr}) takip edilmiştir. Tavlama boyunca kompozit filmlerin fiziksel değişimini gözlemek için Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) fotoğrafları çekilmiştir. Filmlerde, minimum film oluşum sıcaklığı olarak adlandırılan T_0 'dan yüksek sıcaklıklarda I_p ve I_{tr} şiddetlerinde belli bir artış gözlemlendi. Bu filmler için kaynaşma sıcaklıkları T_h , I_p 'nin maksimum olduğu sıcaklıklar olarak belirlendi. Bununla birlikte T_h kaynaşma sıcaklığı olarak adlandırılan sıcaklıktan daha yüksek tavlama sıcaklıklarında I_p 'de azalma gözlemlendi. I_p 'de görülen bu artma ve azalma boşluk kapanma (void closure) ve interdifüzyon (interdiffusion) işlemleri ile modellendi. Her iki sistem için de boşluk kapanma (ΔH) ve interdifüzyon (ΔE) enerjileri hesaplandı. Her iki deneyde de bu aktivasyon enerjilerinin TiO₂ tabaka sayısı ile değişmediği gözlemlendi. Bu kompozitlerden film oluşum işleminin detaylarını anlamak için filmler Toluen-Cyclohexane karışımında çözdürüldü. Çözünme deneyleri, SSF tekniği ile I_p şiddetlerindeki değişim zamanla takip edilerek yapıldı. Bu deneyler sonucunda, yukarıdaki sonuçları doğrular şekilde, filmlerin çözünme davranışlarının TiO₂ tabaka sayısının artması ile değişmediği gözlemlendi. Ayrıca çözünmeden sonraki AFM resimlerinden, yüksek TiO₂ içerikli filmlerin düzenli, nano-boyutlu tek tabakalı seramik yapıların elde edilebileceğini gösterdi.

FILM FORMATION FROM TiO₂ – POLYSTYRENE LATEX COMPOSITE

SUMMARY

Steady state fluorescence (SSF) technique and (UUV) technique were used for studying film formation from TiO₂ covered nano-sized polystyrene (PS) latex particles, whose diameters are 900nm and 320nm. The composite films were prepared from pyrene (P)-labeled PS particles by covering them with various layers of TiO₂ at room temperature. These films then annealed at elevated temperatures (100-250 °C) in 10 min time interval above glass transition (T_g) temperature of polystyrene. Five different composite films were studied in various TiO₂ layer contents. Fluorescence emission intensity, I_p from P were measured after each annealing step to monitor the stages of film formation. Films present dramatic increase in I_p above the certain onset temperature called minimum film forming temperature, T₀. However, at higher annealing temperatures I_p showed a decrease. Increase and decrease in I_p were modeled by void closure and interdiffusion processes and related activation energies (ΔH) and (ΔE) were determined, respectively. In these two experiments, it was observed that activation energies of these composite films weren't changed with the number of TiO₂ layers. Films were dissolved in Toluene-Cyclohexane mixture to understand the details of film formation from these composites. Dissolution experiment was carried out to measure changes in fluorescence intensities I_p from P versus annealing temperature using SSF techniques. The result of these experiments, it was observed that the dissolution behaviour of these annealed PS films was not changed with increasing in the TiO₂

layers. Besides, with high TiO_2 content presented a nice, ordered nano- sized ceramic structure, which may predict the construction of nano-layer photonic crystals from AFM pictures after dissolution.

1. GİRİŞ

Endüstride kaplama ve boya sanayinin temelleri lateks parçacıklara dayanmaktadır[1]. Ayrıca su-bazlı yapıştırıcılar, zemin cilaları, ameliyat eldivenleri, çocuk bezleri, bandajlar, basınca duyarlı yapıştırıcılar ve fotokopi makineleri bilinen diğer uygulama alanlarıdır[2-4]. Lateks parçacıklardan film yapmanın amacı, teknolojiye kullanılan kaplamaların kalitesini arttırmaya yöneliktir. Kaplamanın dış etkilere ve neme karşı dayanıklılığı kaplamanın kalitesini belirler. Filmin kalitesi kullanılan polimerlere, kimyasal çözücüye, filmin kalınlığına, tavlama sıcaklığı ve zamanına bağlı olarak değişir. Bu parametrelere bağlı olarak parçacıklardan film oluşumunu belirleyen etken, parçacık-parçacık ara yüzeyinde polimer zincir difüzyonudur. Ara yüzeyi kesen polimer zincirlerinin artmasına bağlı olarak, parçacıklardan film oluşumu sürecinde kesikli bir yapıdan sürekli bir yapıya geçilir. Difüzyon sürecine bağlı olarak, ara yüzeyi keserek karşı tarafa geçen polimer zincirlerinin, o tarafta bulunan polimer zincirleri ile dolaşmışlığı filmin mekanik dayanıklılığını artırır[5]. Polimer filmler organik çözücü, su, oksijen ve diğer aşındırıcı maddelere karşı direnç göstermelerinden dolayı kullanılır. Bu bakımdan polimerlerin organik çözücülerde kullanılması, integre devrelerdeki fotorezist çözünme işleminden dolayı ilgi çekmektedir. Bu 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.

Son yıllarda polimerlerin inorganik ve/veya sentetik bileşikler ile karşılaştırılması ile yeni malzemeler üretmeye yönelik ilgi artmaktadır. Bu kompozit filmler yüksek ısı direncine, mekanik dayanıklılığa ve darbeye karşı dirence 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 malzeme arasında ara yüzeyde etkileşme olmadığı için, oluşan kompozit malzemeler doldurulmuş polimerler olarak da adlandırılır. Genel süreçte ve yapısal gelişimde çalışmalar, optik, elektrik ve mekanik özellikleri içeren kaplama özelliklerinin incelenmesi ile eşleştirilmiştir[6-8]. Kompozit seramik-polimer mikroyapılar ile kaplamaların özelliklerini ve mikroyapılarını inşa etmek için bazı çalışmalar yapılmıştır. Burada önemli olan nokta kompozitlerdeki bir seramik fazın polimer matrisinde birbirine bağlı ağ oluşturmalarıdır. Dispersiyon ile hazırlanmış seramik ve polimer kaplama süreci ve mikroyapısının gelişimi son yıllardaki ilgi odağıdır [9,10]. Kolloidal seramikler, sol-jel'den türetilmiş seramik ve polimerler, kaplama sistemleri olarak çalışılmıştır.

Polimer nanokompozitler yeni bir kompozit sınıfını oluşturmaktadır. Bu alandaki ilk çalışmalar Toyota'nın araç tamponlarına yönelik geliştirdiği "montmorillonit kili" takviyeli hibridler ile başlamıştır. Polimer nanokompozitlerin dolgu maddesi nano boyutta olup polimer içerisine dağıtılmıştır. Ayrıca bu tür polimer nanokompozitlerin geleneksel kompozitlerle karşılaştırıldığında işçilik açısından maliyeti düşük ve yüksek üretim kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Bu açıdan bakıldığında geleneksel kompozitler, karbon kompozitlerin uçak sanayiinde ve uzay teknolojilerinde kullanımı gibi yalnız ekonomik boyutun sorun olmadığı alanlarda tercih edilmektedir. Böylece geleneksel kompozitlerdeki üretim sorununu aşarak düşük maliyetli nanokompozitlere geçiş sağlanmıştır. Düşük miktarda dolgu olarak kullanılan nano boyuttaki inorganik veya organik tozlar polimerin yapısını ve özelliğini olumlu yönde etkilemekte, bükülmezlik ve tokluk artmaktadır. Ayrıca elektriksel geçirgenlik özelliği azalmakta, ürünün ateşe karşı direnci ve ısıya karşı kararlılığı artmaktadır. Bu arada yan etki olarak polimerin yanmazlığı artmaktadır.

Ayrıca kompozitler, seramikler ve polimerler, insan vücudundaki organ ya da 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[11].

Bu çalışmada TiO_2 kullandık. Fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özellikler gösteren titanyum, 316 paslanmaz çelik ve kobalt alaşımlarına göre daha hafif bir

malzemedir.Özgül ağırlığı 4.5 gr/cm^3 , ergime sıcaklığı $1680 \text{ }^{\circ}\text{C}$ olan ve oda sıcaklığında sıkı dizilmiş hekzagonal kafes yapısına sahip bir metaldir. Geleneksel olarak titanyum kullanımı uzay, uçak ve deniz sanayi alanlarında yoğunlaşmıştır. Metalin dayanıklılık ve rijit yapısı, düşük özgül ağırlığı ve göreceli hafif oluşu, yüksek ısılara dayanıklılığı ve korozyona karşı direnci kullanımının bu özel alanlarda yaygınlaşmasına neden olmuştur[11].

Lateks film oluşumunu çalışmak için birçok deneysel teknik uygulanmıştır.

Geçirgen Elektron Mikroskobu "transmission electron microscopy" (TEM), kurutulmuş filmlerin yapısını incelemekte kullanılan en genel tekniktir [12,13]. Yüzey merkezli kübik paketlenme ile uyumlu olan hekzagon şeklindeki yapılar genellikle yüksek ölçüde düzenlenmiş filmlerde gözlenir. Bu filmler tavlандığı zaman, bazen yapının tamamen ortadan kalktığı gözlemlenir ve bu geniş çapta polimer interdifüzyonundan ibarettir. Freeze Fracture TEM (FFTEM), kurutulmuş filmlerin yapısını çalışmakta kullanıldı [14]. Küçük Açılı Nötron Saçıcısı "small-angle neutron scattering"(SANS) moleküler seviyede film oluşumunda kullanıldı. Sperling ve arkadaşları[15] tarafından SANS kullanılarak, sıkıştırılarak kalıplanmış polistiren filmler üzerine kapsamlı çalışmalar gerçekleştirilmiştir . Direkt Işımasız Enerji Transferi "nonradiative energy transfer (DET) metodu, yumuşak[16,17] ve boya etiketli sert polimerik parçacıklardan[18] 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 [10-21]. Son zamanlarda UV-Visible tekniği, film oluşumu süresince geçen ışık şiddetini gözlemleyerek PMMA ve polistiren (PS)[22,23] parçacıklarından film oluşunu çalışıldı.

Bu çalışmada, yüzey aktif içermeyen piren (P) etiketli çapları 900nm ve 320nm olan iki farklı boyutta polistiren (PS) lateksler ve TiO_2 karışımından oluşan kompozitlerin film oluşum davranışı çalışıldı. Film oluşum davranışını izlemek için kararlı durum floresans tekniği (SSF) ve UV-görünür tekniği olmak üzere iki farklı teknik kullanıldı. Filmlerin saydamlığı, geçen ışık şiddeti (I_{tr}) takip edilerek çalışıldı. Floresans emisyon şiddetleri ise tavlama adımlarından sonra piren (P) molekülleri uyarılarak takip edildi. Kompozit filmler, çeşitli TiO_2 katmanları ile kaplanmış

polistirenlerin (PS) camsı geçiş sıcaklığının üzerinde, kompozitlerin 100 °C den 250 °C ye kadar 10’ar dakika tavllanması yolu ile hazırlandı. 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 ise, T_0 değerinin üstünde belirgin bir şekilde artıp, kaynaşma sıcaklığında maksimum olduktan sonra artan tavlama sıcaklığı ile azaldı. Tavlama sıcaklığı artarken I_{tr} ve I_p ’deki artış, boşluk-kapanma modeli ile azalma ise interdifüzyon modeli ile açıklandı. Bu modeller kullanılarak boşluk kapanma ve interdifüzyon aktivasyon enerjileri hesaplandı.

Deneyin ikinci aşamasında 250 °C’de tavlannış kompozitlerin SSF tekniği ile %70 Toluen- %30 Cyclohexan karışımında znme davranışları, I_p şiddeti zamanla takip edilerek çalışıldı. Polimerin difüzyon katsayıları, D_d hesaplandı ve $D_d \approx 10^{-11}$ mertebesinde bulundu. Her iki film sistemi için de, znme işlemi sonunda yüksek TiO₂ içerikli filmlerde son derece düzenli nano boyutlu seramik yapılar oluştuğu görüldü.

2. LATEKSLER VE LATEKSLERDEN FİLM OLUŞUMU

2.1. Lateksler

Lateksler, sıvı bir faz içinde çoğunlukla ayırık, içinde bir tür polimer ve dışında başka tür polimer kabuk bulunan mikron boyutunda küresel polimer parçacıklar içeren, kolloid dağılımlardır[24]. Lateksler, yapıştırıcılar, mürekkepler, kaplamalar, ilaç dağıtım sistemleri, tıbbi analiz cihazları, döşeme cilası, filmler ve köpük yataklarından kozmetiğe kadar geniş bir alanda kullanılmaktadır[25]. Lateksler esas olarak monomer, yüzey aktif madde (surfactant) ve bir başlatıcının su veya bir çözücü içerisinde karışımı ile sentezlenir.

Lateks film terimi genellikle,yumuşak lateks düşük T_g parçacıklarından film oluşum süreci için kullanılır.Yumuşak latekslerde, filmin oluşması için gerekli minimum sıcaklık camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altındadır. Sert latekslerde ise minimum film oluşum sıcaklığı , cam geçiş sıcaklığının (T_g) üstündedir (yüksek- T_g). Film oluşturma amacıyla bu parçacıklar suda ya da uygun organik çözücülerde dağıtılır.Lateksler bu aşamada iki tip özellik sergilerler. Suda dağılan latekslere “ su bazlı lateks” adı verilir. Suda dağılmayan lateksler ise uygun organik çözücülerde dağılırlar. Çözücünün uygunluğu parçacığın içindeki polimere göre kötü,kabuktaki polimere göre iyi olması anlamındadır.Böyle bir çözelti içinde kabuktaki polimer zincirleri arasında sterik bariyerler oluşumundan dolayı parçacıklar birbirlerinden uzaklaşırlar[26,27].

2.2 Lateks Filmler

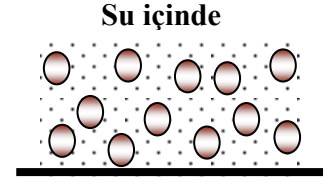
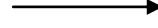
Lateks filmler genelde mikronaltı polimer parçacıklarının kollodial dağılımından oluşur. Lateks film terimi normal olarak yumuşak lateks parçacıklarından oluşan film için kullanılır.Bu oluşumda suyun buharlaşmasına eşlik eden kuvvetler parçacıkları sıkıştırmaya ve şeffaf, boşluksuz film formunu almalarına 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.

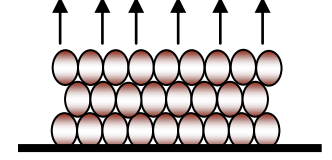
Yumuşak lateks parçacıklarının suda meydana gelen dağılımı düşük- T_g , sert lateks parçacıklarının suda meydana gelmeyen dağılması ise yüksek- T_g diye adlandırılır. Düşük- T_g lateks parçacıkları kuruma esnasında deforme olurken, yüksek- T_g lateks parçacıkları kuruma sırasında deforme olmaz ve ayırık 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[28].

Film oluşumu birkaç basamaktan oluşan bir süreçtir. İlk evre ıslak durum olarak tasvir edilir. Parçacık suda veya kabuk polimere göre iyi bir organik çözücünde dağılmış durumdadır. Çözücünün buharlaşması ile ikinci evreye geçilir. Parçacıkların sıkı paketlenmiş, seri bir şekilde dizilmiş lateks topçuklar şeklini aldığı bu evre, yumuşak lateksler için topçukların şekillerinin deforme olup polihedrona dönüştüğü evredir. Fakat bizim de kullandığımız sert latekslerde bu evre, herhangi bir deformasyona uğramamış parçacıkların sıkı bir şekilde temasta olup yanyana dizilmesiyle gerçekleşir [28]. Bu şekilde elde edilen toz film camsı geçiş sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta tavlancına sıkı paketlenmiş parçacıklar akarak aralardaki boşlukları doldurur. Üçüncü evre olan bu evrede, aradaki boşluklar yok olmuş ve parçacık yüzeyleri birbirileri ile tamamen temas halindedir. Daha fazla tavlama sonucunda, ara yüzeylerde zincir difüzyonunun başlamasıyla yani homojen, sürekli, optik olarak saydam ve mekanik olarak sağlam filmin oluşumunun noktalandığı dördüncü evreye ulaşılır. Bu sürece koalesans adı verilir. Şekil 2.1’de film oluşum evreleri şematik olarak gösterilmiştir.

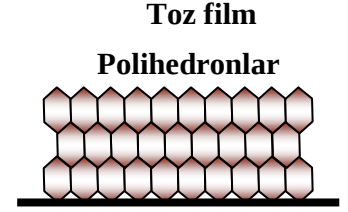
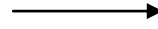
1. Lateks Dağılımı



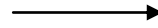
2. Çözücü(su) buharlaşır
(Eğer $T < T_g$ Toz Film)



3. Parçacık deformasyonu
(If $T > T_g$ Polihedronlar)



4. Kaynaşma
($T > T_g$)



T_g ; Camı Geçiş Sıcaklığı

T ; Tavlama sıcaklığı

Şekil 2.1 Lateks parçacıklarından film oluşum aşamaları

3. FLORESANS TEKNİK

Floresans, bir molekülün uyarılmış durumundan salınan fotondur. Taban durumdaki normal bir molekül, belli dalga boylu bir ışık ile ışınlanarak uyarılmış duruma geçer. Ancak uyarılmış durumda kalış süresi genellikle çok kısa olduğundan, molekül uyarma enerjisini ısı ve floresans olarak salarak veya her ikisini birlikte yaparak geri döner. Floresans ömrü genellikle 10^{-12} - 10^{-6} s aralığında olduğu için süresiz (transient) floresans ölçümü yaparak polimer moleküllerinin dinamik işlemlerini doğrudan gözlemleyebiliriz.

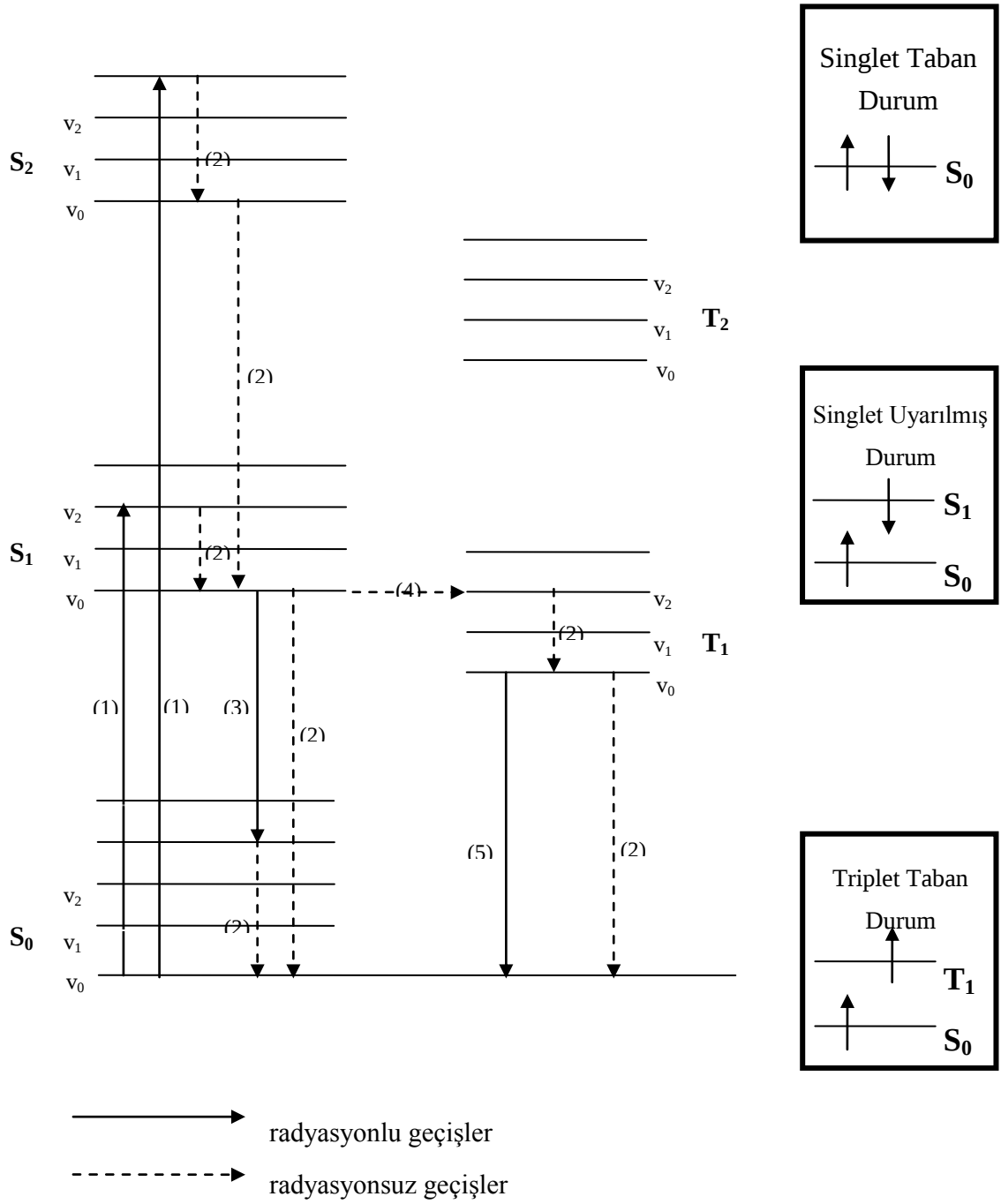
Bir molekül bir foton tarafından ışınlanırsa, taban durumdaki elektronlardan biri daha yüksek enerjili boş bir yörüngeye geçer ve oluşan bu yeni durum uyarılmış durum olarak adlandırılır. Molekülün toplam enerjisi (E_t), genellikle üç bileşenin toplamı olarak düşünülür[29]; elektronik enerji (E_e), titreşim 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[29]. 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.

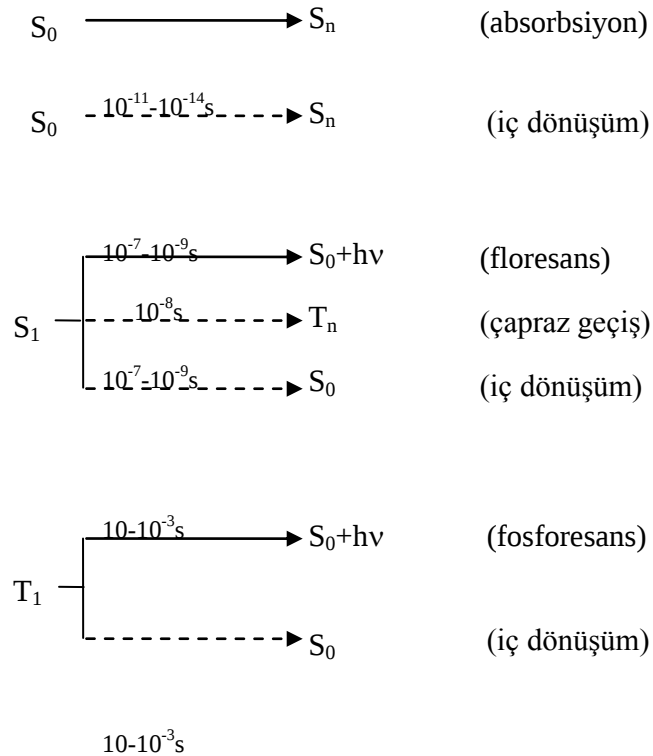


Şekil 3.1 Aromatik bileşiklerde oluşan fotofiziksel işlemleri gösteren Jablonski diyagramı: (1)Absorbsiyon, (2)İç dönüşüm, (3)Floresans, (4)çapraz geçiş, (5)Fosforesans.

Ana fotofiziksel işlemler üç sınıfa ayrılabilir: (1) soğurma (absorbsiyon), (2) radyasyonlu bozunma (lüminesans) ve (3) radyasyonsuz bozunma. 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[30].

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 olan geçişlerde salınan lüminesansa floresans, S_m ve T_n arasındaki 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. 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[31] aşağıda verilmiştir.



Floresans probe metodu[29] 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[32-38]. Floresans probe işlemleri ikiye ayrılır: tek moleküllü işlemler (unimolecular) ve çift moleküllü işlemler (bimolecular).**

4. TEORİK VARSAYIMLAR

4.1 Film Oluşum Modeli

4.1.1 Boşluk Kapanma Modeli

Lateks deformasyonu ve parçacıklar arası boşlukların dolması polimerin yüzey gerilimi tarafından yaratılan kesilme gerilimi nedeniyle oluşur(polimer-hava arayüzey gerilimi).Boşluk doldurma kinetiği optik şeffaflık ve lateks film oluşumu süresini belirler[39]. Yarı çapı r olan küresel boşluğun büzüşmesi ile onu çevreleyen ortamın η viskozluğunu ilişkilendirmek için ,bir ifade türetildi ve bu ilişki

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{\gamma}{2\eta} \left(\frac{1}{\rho(r)} \right) \quad (4.1)$$

ile verildi[39].Burada γ yüzey 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. (4.1) nolu denklem lateks film oluşumu süresince en düşük film oluşum sıcaklığının zamana bağlılığını açıklayan bağıntıya benzer[40,41].Eğer viskozite zamana göre sabitse, (4.1) nolu denklemin integral bağıntısı aşağıdaki gibi verilir.

$$t = -\frac{2\eta}{\gamma} \int_{r_0}^r \rho(r) dr \quad (4.2)$$

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[42,43]

$$\eta = \frac{N_0 h}{V} \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (4.3) N_0$$

avagadro sayısı, h Planck sabiti, V molar hacim ve k Boltzmann sabitidir. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ olduğundan, (4.3) nolu denklem aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\eta = A \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (4.4) \Delta H$$

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. (4.2) nolu denklem ve (4.4) nolu denklemin kombinasyonu bize faydalı bir bağıntı verir.

$$t = -\frac{2A}{\gamma} \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right) \int_{or}^r \rho(r) dr \quad (4.5)$$

Parçacıklar arası boşlukların eşit çapta ve boşluk sayısının film oluşumu sırasında sabit kaldığı kabul edilerek (i.e. $\rho(r) \approx r^{-3}$), (4.5) nolu denklemi yukardaki sonuçları incelemek için kullanabiliriz. (4.5) nolu denklemin integrasyonu aşağıdaki bağıntıyı verir.

$$t = \frac{2AC}{\gamma} \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right) \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_o^2}\right) \quad (4.6)$$

C relative yoğunluğa bağlı bir sabit

4.1.2 Kaynaşma ve İnterdifüzyon Modeli

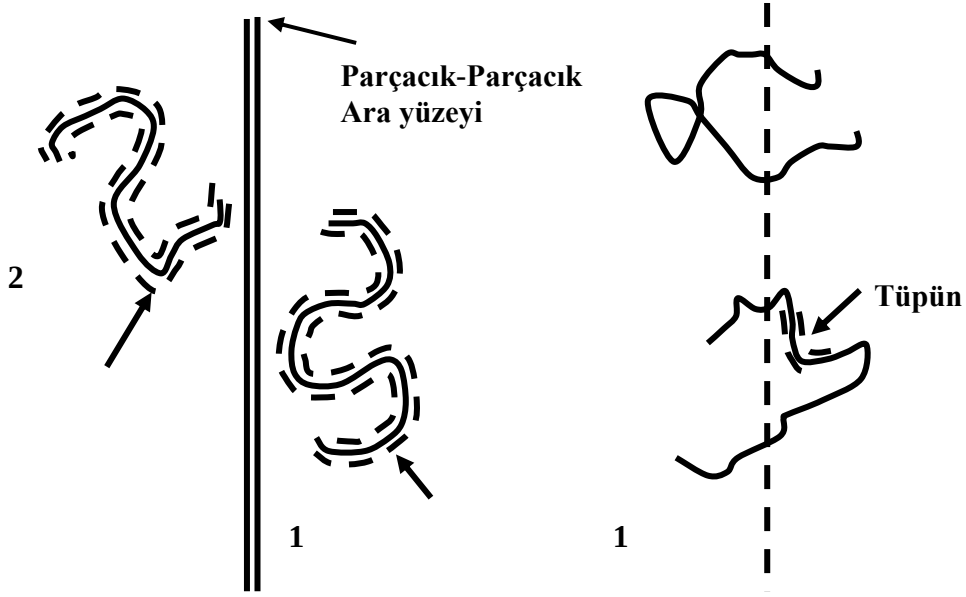
Boşluk kapanma işlemi tamamlandıktan sonra, film oluşum mekanizmasını polimer zincirlerinin interdifüzyonu olarak bilinen polimer-polimer arayüzeydeki kaynaşma takip eder. Aynı tür iki polimer blok, camsı geçiş sıcaklığının üzerinde bir sıcaklıkta yüz yüze değiştirilerek arayüzeyler kaynaşır. Kaynaşma, difüzyon sonucunda polimer zincirlerinin ara yüzeyi kesmeleri ile olur. Uzun polimer zincirlerinden oluşan bir zincirde polimer-polimer arayüzeylerinin kaynaşması sürüngen modeli[44] ile açıklanmaktadır. Sürüngen modeli, zincirlerin birbirlerine dolaşık olduğu bir

sistemde zincir kütle merkezinin ötelenme hareketini açıklayan en uygun modeldir. Bu modelde bir polimer zinciri karşı molekülün oluşturduğu bir tüpün içindeymiş gibi düşünülür. Zincir tüpün içinde ν frekansı ile ileri ve geri salınım hareketi yapmaktadır[45]. Uzun polimer zincirlerinin kütle merkezlerinin ötelenmesi, bu salınımlar sonucu zincirin içinde bulunduğu tüpün her iki ucunda kendine gelişigüzel yönler seçerek çıkması sonucu oluşur.

S. Prager ve M. Tirrel [46] bu modeli kullanarak polimer-polimer arayüzeyini kesen zincir yoğunluğunu (birim alandaki zincir sayısı) hesapladılar. Burada zincirin hareketini belirleyen parametre, tüpün içinden çıkan net segment sayısıdır. Ara yüzeyi kesen toplam zincir yoğunluğu $\sigma(t)$ (birim alandaki zincirler), 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 $\nu/2$ 'dir. Herhangi bir t anında tüpün bir ucundan çıkan segment sayısı n ve $n+dn$, tüpün içine giren segment sayısı $\Delta + d\Delta$ arasında olma olasılığının bir boyutlu difüzyon denklemindeki çözümü kullanılarak ara yüzeyi kesen polimer zincir yoğunluğu

$$\sigma(t)/\sigma(\infty) = 2\pi^{-1/2} \left[\tau^{1/2} + 2 \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \left[\tau^{1/2} \exp(-k^2/\tau) - \pi^{-1/2} \operatorname{erfc}(k/\tau^{1/2}) \right] \right] \quad (4.7)$$

olarak hesaplanmıştır. Tüpten kurtulan zincirlerin parçacık-parçacık arayüzey kaynaşması şekil 4.1'de modellenmiştir.



parçacık-parçacık arayüzeyi
yakınında zincirlerin davranışı

kaybolan ara yüzeydeki
zincirlerin davranışı

Şekil 4.1 PT modelinde, a)parçacık-parçacık arayüzeyi yakınında ve b) kaybolan arayüzeydeki zincirlerin davranışı. 1; ilk tüpü henüz tam anlamıyla terk etmemiş, 2; en az bir kere tüpten kurtulmuş zinciri gösterir

Küçük τ değerleri için (4.7) 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[31].

$$\sigma(t) / \sigma(\infty) = 2\pi^{-1/2} \tau^{1/2} \quad (4.8)$$

v ; difüzyon katsayısı yani bir parçanın(segmentin) iler-geri hareketinin frekansıdır.
 N ; polimer zincirinin serbest kalan parça(segment) sayısıdır[47].

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 bağlılığı modellenenabilir.

$$v = v_0 \exp(-\Delta E / kT) \quad (4.9)$$

Burada ΔE sıcaklık aralığına bağlı backbone(omurga) hareketi için aktivasyon enerjisidir.(4.8) nolu denklem ve (4.9) nolu denklem bir arada faydalı bir bağıntı verir.

$$\sigma(t) / \sigma(\infty) = R_0 \exp(-\Delta E / 2kT) \quad (4.10)$$

Burada $R_0 = (8\nu_0 / \pi N^2)^{1/2}$ sıcaklıktan bağımsız bir katsayıdır.

4.2 Çözünme Modeli

Camsı polimerlerin çözünme mekanizmasının fiziğini anlamak için birçok model geliştirildi[48-50]. Polimer çözünme işlemi, küçük moleküllerin çözünmesinden çok farklı ve karmaşıktır. Küçük moleküllerin çözünmesi genellikle bir tek difüzyon adımı ile belirlenirken, polimerik maddelerin çözünmesi üç adımdan oluşur. Çapraz bağlı olmayan, amorf, camsı bir polimer termodinamik olarak uygun organik bir çözücü ile temas ettiğinde çözücü moleküllerinin polimer içine difüz etmesiyle çözünme işlemi başlar. Bu ilk adımı oluşturur. Sızma mesafesi büyük ölçüde serbest hacime, dolayısıyla zincirlerin esnekliğine, ana zincire (backbone), yan gruplara ve polimerin termal geçmişine bağlıdır. Bu ilk çözücü molekülleri polimeri plastikleştirme görevi yaparlar ve bunun sonucunda filmin bu bölgeleri şişmeye başlar. İkinci adımda makromolekül zincirleri relaks olur, polimer zincirleri çözücü moleküllerinden ibaret olan bir jel tabakası oluşur. Bu işlem polimer segmentlerinin hareketini başlatmasından dolayı relaksasyon olarak ifade edilir. Eğer çözücü, polimer için iyi bir çözücü ise, yani çözücü-polimer etkileşmesi polimer-polimer etkileşmesinden güçlü ve zincirler arasında herhangi bir çapraz bağ yok ise maksimum şişme gözlenir. Son adımda ise, jel tabakasındaki zincirler ayrışarak çözücü içine difüzlenir. İlke olarak, bu üç adımdan herhangi biri ‘hız sınırlayıcı’ adımı olabilir ve çözünme hızını belirler. Çözünme işlemi sıcaklığa, polimerin ve çözücünün kimyasal yapısına polimer moleküler ağırlığına ve kullanılan polimer malzemenin termal geçmişine bağlıdır.

Fickian difüzyonunda (case I), sınırlayıcı adım çözücü moleküllerinin polimer matrisine difüzyonudur. Bu tür rastgele difüzyonda, polimer segmentlerin mobilitesi difüz eden parçacıkların sızmasına karşı bir direnç göstermez Fick denklemlerinin belli sınır koşulları altında çözümünü içerir [51].

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

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.11)$$

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

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (4.12)$$

Fick'in 1. ve 2.yasasına uyan difüzyona Fickian difüzyon denir.

Kullandığımız filmler için difüzyonun sadece kalınlık boyunca olduğunu varsayıp diğer yönlerdeki difüzyonu ihmal edersek Fick'in 2.yasasını tek boyut için

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.13)$$

şeklilde yazabiliriz. Bu denklemi sabit D(zamandan ve konsantrasyondan bağımsız) katsayısı için şu sınır koşulları altında çözümü yapılırsa

$$\begin{array}{lll} C = 0 & x = 0 & t \geq 0 \\ C = C_0 & x = d & t \geq 0 \\ C = 0 & 0 < x < d & t = 0 \end{array} \quad (4.14)$$

trigonometrik seri cinsinden çözümü elde edilir:

$$C = C_0 \frac{x}{d} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_0 \cos n\pi}{n} \sin \frac{n\pi x}{d} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{d^2}\right) \quad (4.15)$$

C_0 ; $t=0$ anında ve C ise t anında yapıya giren madde konsantrasyonudur. Yapıya giren madde miktarı

$$M = \int_V C dV \quad (4.16)$$

integralinde C'yi yerine yazarak bulunur ve sonuçta

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 D \pi^2 t}{d^2}\right) \quad (4.17)$$

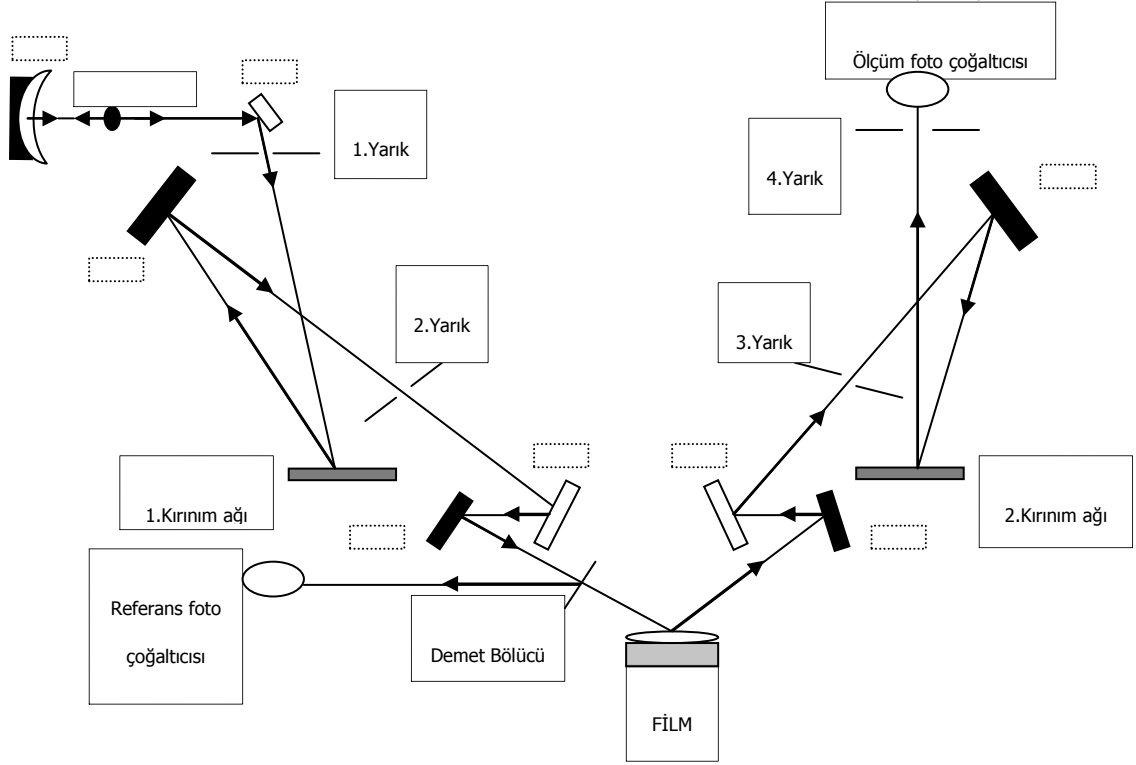
Burada M_t , t anında yapıya giren ve çıkan toplam madde miktarı, M_∞ , $t \rightarrow \infty$ anında yapıya giren toplam madde miktarı, d tabakanın kalınlığı ve D difüzyon katsayısıdır. Bu çalışmada kullanılan malzemelerin difüzyon katsayılarını hesaplamak için (4.17) no'lu bağıntıyı kullandık.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. SSF Floresans Spektrometresi

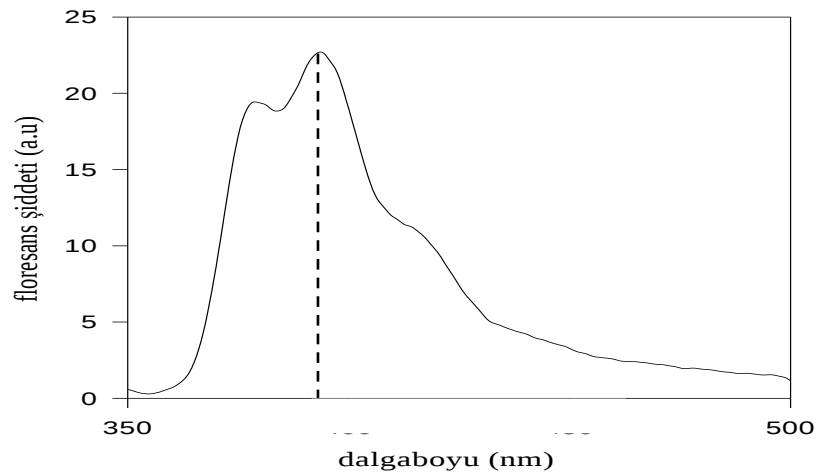
Tüm floresans ölçümler LS-50 Perkin Elmer Spektrometresi kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 5.1 bu spektrometrenin optik düzeneğini göstermektedir. Bu spektrometrede ışık kaynağı olarak Xenon tüpü (K) kullanılmaktadır. (K) kaynağından çıkan ışık M1 küresel aynası yardımı ile M2 aynasına odaklanır, yansıyan ışık 1. yarıktan ince bir demet haline gelir. Monokromatör olarak kullanılan kırınım ağının (grating 1440) çalışma dalga boyu 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.

KARARLI DURUM FLORESANS TEKNİK (SSF)



Şekil 5.1 SSF floresans spektrometresinin optik düzeneği

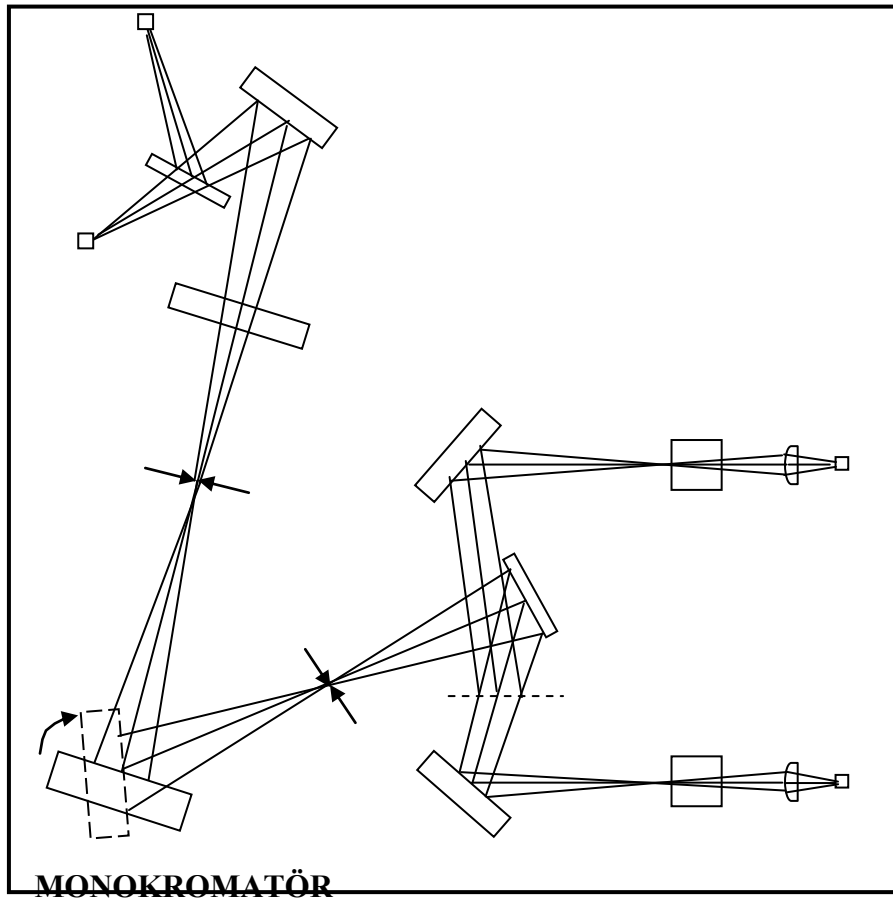
Şekil 5.2’de ise 345 nm dalgaboylu uyarma ışığı ile uyarılan piren moleküllerine ait tipik bir floresans spektrumunu göstermektedir. Tüm floresans deneylerinde, 395nm’deki piren floresans şiddetindeki (I_p) değişim takip edildi.



Şekil 5.2 345 nm dalgaboylu ışık ile uyarılmış bir Piren (P) molekülünün tipik floresans emisyon spektrumu emisyon spektrumu.

5.2- 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_o şiddetli ışık demeti örnek ve referans üzerinden geçerek diğer taraftaki fotodiyodlara ulaşır. Numune üzerinden geçen ışık şiddeti I_{tr} 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 5.3 Perkin-Elmer Lambda 2S UV Visible Spektrofotometresinin optik düzeneği

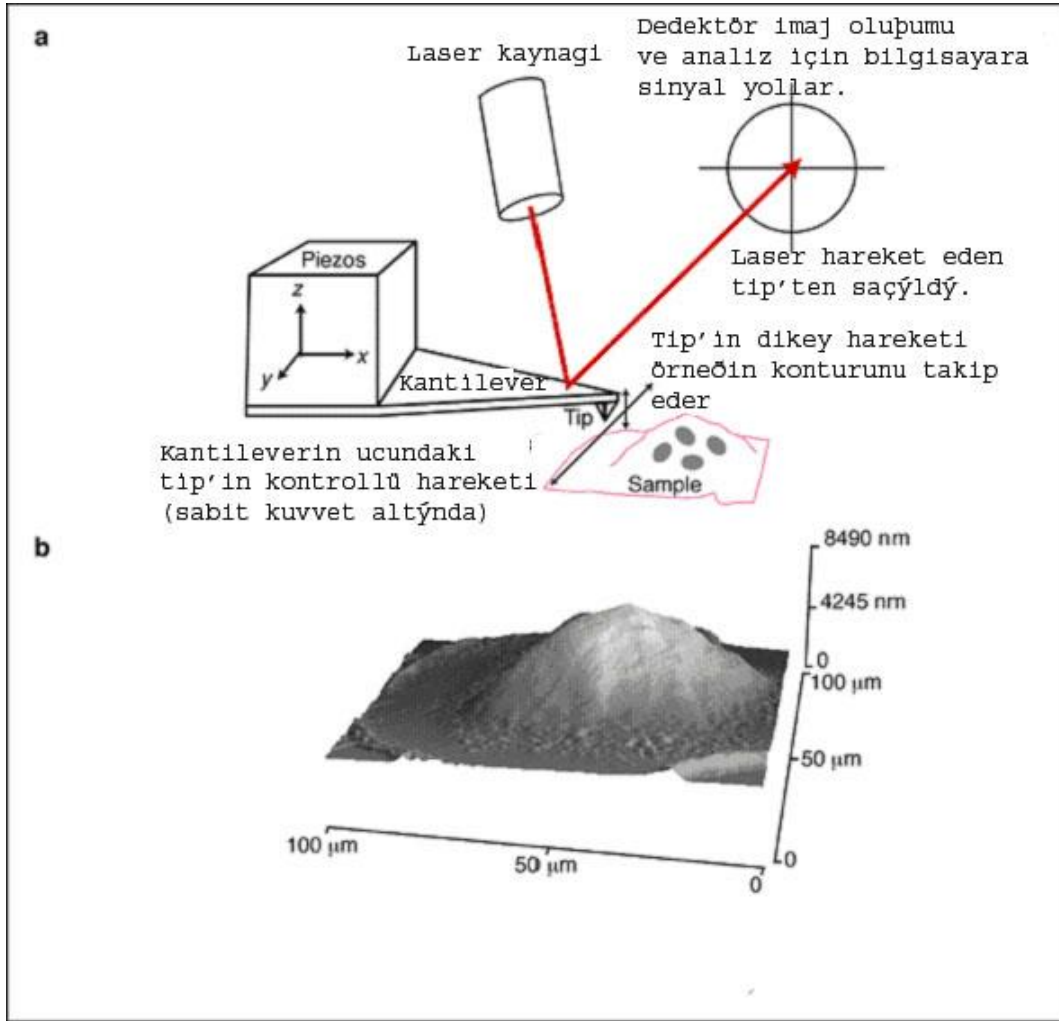
Spektrofotometrede kaynak olarak döteryum lamba ve halojen lamba kullanılmaktadır. Döteryum lamba görünür bölge altı ölçümleri (190 nm -326 nm) için, halojen lamba ise görünür bölge ve üstü ölçümleri (326 nm – 1100 nm) için kullanılmaktadır. Monokromatör 1053 çizgi/mm'lik bir konkav holografik ızgaraya 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 filminden değil, camdan da etkilenir. Buda film içerisinde meydana gelen değişim ile birlikte camın etkisinin de gözlenmesi anlamına gelir. Bu hatayı yok etmek için, ölçümlerden önce, çalışılan dalga boyu aralığı için aygıt taban düzeltmesi yapıldı (yani boş cam üzerinden geçerek fotodiyoda ulaşan ışık şiddetini $I_o = 1$ olarak alındı) ve referans olarak boş cam kullanılarak camın ölçümler üzerindeki etkisi kaldırıldı.

5.3 AFM(Atomik Kuvvet Mikroskobu)

Bu çalışmada kullandığımız filmlerin fiziksel değişimlerini incelemek için, SPM-J500-J3 Shimadzu marka AFM (atomik kuvvet mikroskobu) kullandık. Şekil 5.4 tipik bir AFM düzeneğini göstermektedir. STM (taramalı tünelleme mikroskobu) ve AFM (atomik kuvvet mikroskobu) yüzey üstünde veya içerisindeki atomların görüntülenmesini sağlar. STM ve AFM’de kullanılan ilkelerin çeşitlenmesi ile yüzey görüntüleme işlemini gerçekleştiren sistemler çoğunlukla SPM (taramalı prob mikroskop) olarak adlandırılır.

AFM, seramik veya yarı iletken bir ucun yüzeyi taraması fonograf iğnesinin bir plağı taramasına benzer olarak ilkesine dayanarak çalışır. Bu uç, kantarilever şekilli bir kol üzerinde yer alır. Ucun yüzey tarafından itilip çekilmesi, kantarilever kolu saptırır. Sapmanın boyutu kantarileverin en ucundan eğik bir açıyla yansımakta olan bir lazer tarafından okunur. Sapmanın miktarı, kantarileverin ucundan eğik bir açıda yansıyan lazer tarafından tespit edilir. Lazerin sapması, ucun yüzey üzerindeki yerinin grafiğini, yüzeyin topografisini oluşturan yükselti ve alçaltıların analizini (şekil 5.4) 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. Abrazyon, yapışma, temizleme, korozyon, kazıma, sürtünme, kaplama ve parlatma çalışmalarında kullanılmaktadır. AFM’nin ortaya çıkışından, AFM ile ilgili yayınların sayısı hızla artmaktadır.



Şekil 5.4 Atomik Kuvvet Mikroskobu Çalışma Prensibi

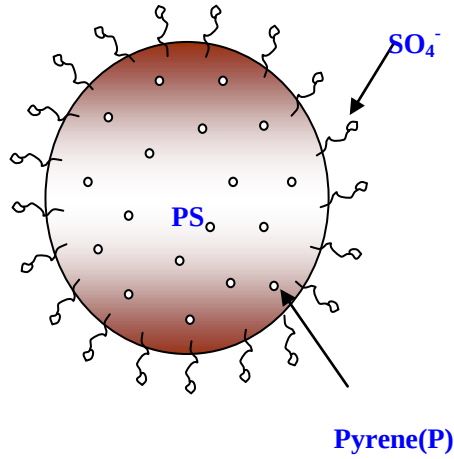
5.4. PS – TiO₂ Kompozit Filmlerin Hazırlanması

5.4.1. Kullanılan Malzemeler

PS Latekslerinin Sentezi: Bu deneysel çalışmada 900 nm ve 320nm çapında farklı boyutlara sahip polistiren PS parçacıkları kullanılmıştır. Piren etiketli polistiren (PS) parçacıkları yüzey aktif içermeyen emülsiyon polimerizasyonu işlemi ile üretildi. Polimerleşme 200ml'lik bir termostat içinde yoğunlaştırıcı, nitrojen giriş bölümü ve cam karıştırıcı ile hazırlanmış yuvarlak dipli dört bölmeli cam reaktör ile gerçekleştirildi. Stiren monomeri ilk olarak kaynamış ve iyonize olmamış su içeren reaktör içinde oluşturuldu ve floresan monomeri (PolyFluor™ 394) küçük bir miktar stiren içinde çözündü. Polimerleşme sıcaklığı 70 °C de sabit tutulurken potasyum persülfat (KPS) başlatıcısı su içinde çözündü ve ilave edildi. Karışma hızı 300 RPM dir. Lateks hazırlama reçetesi olarak; büyük boyutlu lateksler için 100ml su, 5g

stiren, 2ml suda çözünmüş 0.2g potasyum persülfat başlatıcısı ve 0.011g floresans monomeri, küçük boyutlu lateksler için ise 100ml su, 4g stiren , 2ml suda çözünmüş 0.1g potasyum persülfat başlatıcısı ve 1g stirende çözünmüş 0.0219g floresans monomeri olarak özetleyebiliriz. Polimerleşme 18 saat boyunca katkıda bulundu[52].

Bu deneysel çalışmada kullandığımız piren (P) etiketli (PS) (P-PS) lateks parçacıklarının temsili şekli aşağıda verilmiştir. Kullandığımız PS lateks parçacıkları yüzey aktif madde içermeyen, 0.9 ve 0.32 μm çapında , suda dağılımı oluşturmak için yüzeyinde SO_4^- negatif grupları bulunduran sert latekslerdir. Deneyde kullanılan bu sert lateksin camsı geçişliği, $T_g=105^\circ\text{C}$ civarındadır.



Şekil 5.5 Piren etiketli PS lateks parçacığı ($T_g=105^\circ\text{C}$)

5.4.2. TiO_2 Çözeltisinin Hazırlanması

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.

5.4.3 Kompozit Filmlerin Hazırlanması

Kompozit filmler hazırlanmadan önce PS parçacıklarından oluşan çözeltiden, $2.5 \times 0.8 \text{ cm}^2$ '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°C 'de 20 dakika tavlandı. Bu filmlerin her biri, ayrı

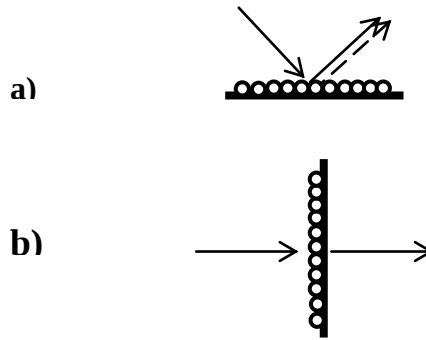
ayrı etanol içindeki TiO_2 çözeltisine farklı zamanlarda daldırıldı. Filmler her kaplamadan sonra 100°C 'de kurutuldu. 1,2,3,4 ve 5 kat TiO_2 ile kaplanan beş farklı film üretildi.. Daha sonra bu örnekler PS'nin camı geçiş sıcaklığının (105°C) üzerinde 100°C ile 250°C arasındaki sıcaklıklarda onar dakika tavlandı. Tavlama süresince sıcaklık $\pm 2^\circ\text{C}$ aralığında sabit tutuldu.

5.5 SSF Floresans Ölçümleri ve UV 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 ve emisyon floresans spektrumu $300\text{-}500\text{ nm}$ arasında saptandı. Her ölçüm oda sıcaklığında ön yüz pozisyonunda gerçekleştirildi. Bütün SSF ölçümleri süresince yarı genişliği 8 nm 'de tutuldu.

Foton geçirgenlik deneyleri Perkin Elmer Lambda 35 UV-Visible spektrometresi kullanılarak gerçekleştirildi. Filmlerin geçirgenliği 550 nm 'de takip edildi. Bu ölçümlerde boş bir cam yüzey referans olarak kullanıldı ve bu levha ile taban düzeltilmesi yapıldı. Her tavlama işleminden sonra ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirildi. SSF ve UV ölçümlerinde kullanılan filmlerin pozisyonu sırasıyla şekil 5.6a ve b'de gösterilmiştir.

SSF ve UV DENEYLERİ

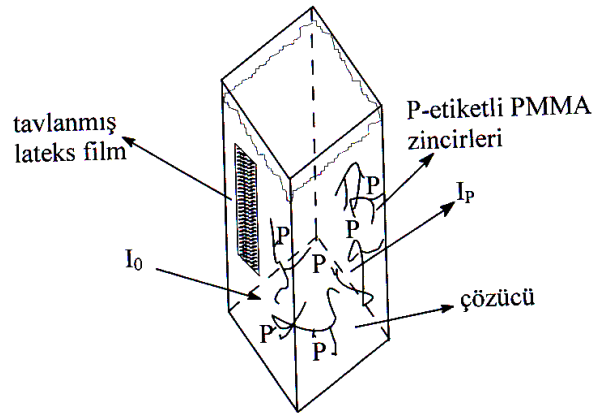


Şekil 5.6 (a) Gelen Işık (I_0), saçılan ışık (I_{sc}) ve P emisyon şiddetinin (I_{op}) lateks parçacık yüzeyinden yansıması (b) Geçen ışık şiddeti (I_{tr})

5.6 Çözünme Deneyleri

Bütün ölçümler 90^0 pozisyonunda, yani salınan emisyon ışığı uyarma ışığı demetine dik doğrultuda kaydedildi.

Çözünme deneyleri 1x1 cm kuvars tüp içerisinde gerçekleştirildi. Filmler çözücü ile dolu olan tüpün bir kenarına tutturuldu ve çözelti, sadece filmde çözünmüş polimer zincirlerini görecektir. Pirenin uyarma dalga boyu olan 345 nm dalga boylu ışık ile aydınlatıldı ve 395nm'deki piren emisyon şiddeti spektrometrenin “time drive” modu ile zamanın fonksiyonu olarak sürekli şekilde kaydedildi. Çözünme deneylerinde kullanılan tüp ve filmin pozisyonu Şekil 5.7’de gösterilmiştir. Tüm çözünme deneyleri oda sıcaklığında gerçekleştirildi.



Şekil 5.7 Çözünme deneylerinde kullanılan kuvars tüp ve filmin pozisyonu

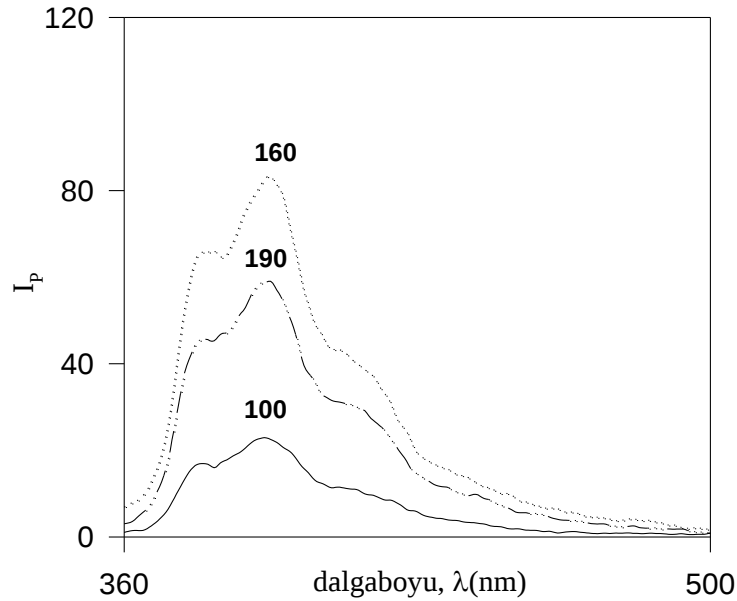
6. VERİLER VE TARTIŞMA

6.1. Farklı Katmanlarda TiO₂ İçeren Latekslerin Film Oluşum Davranışları

Çalışmalarımızda 900 nm ve 320 nm çapında, iki farklı boyuta sahip polistiren (PS) lateks parçacıkları içeren kompozitleri kullandık.

6.1.1. Büyük Boyutlu PS Lateksleri İçeren Kompozitlerin Film Oluşum Davranışları

İlk olarak 900nm çapındaki PS lateksleri ile hazırlanmış kompozitlerin film oluşum davranışlarını anlamaya çalışalım. 100, 160 ve 190 °C’de onar dakika tavllanmış 1 kat TiO₂ ile kaplanmış olan kompozit filmlerin emisyon floresans spektrumu Şekil 6.1’de gösterilmektedir.

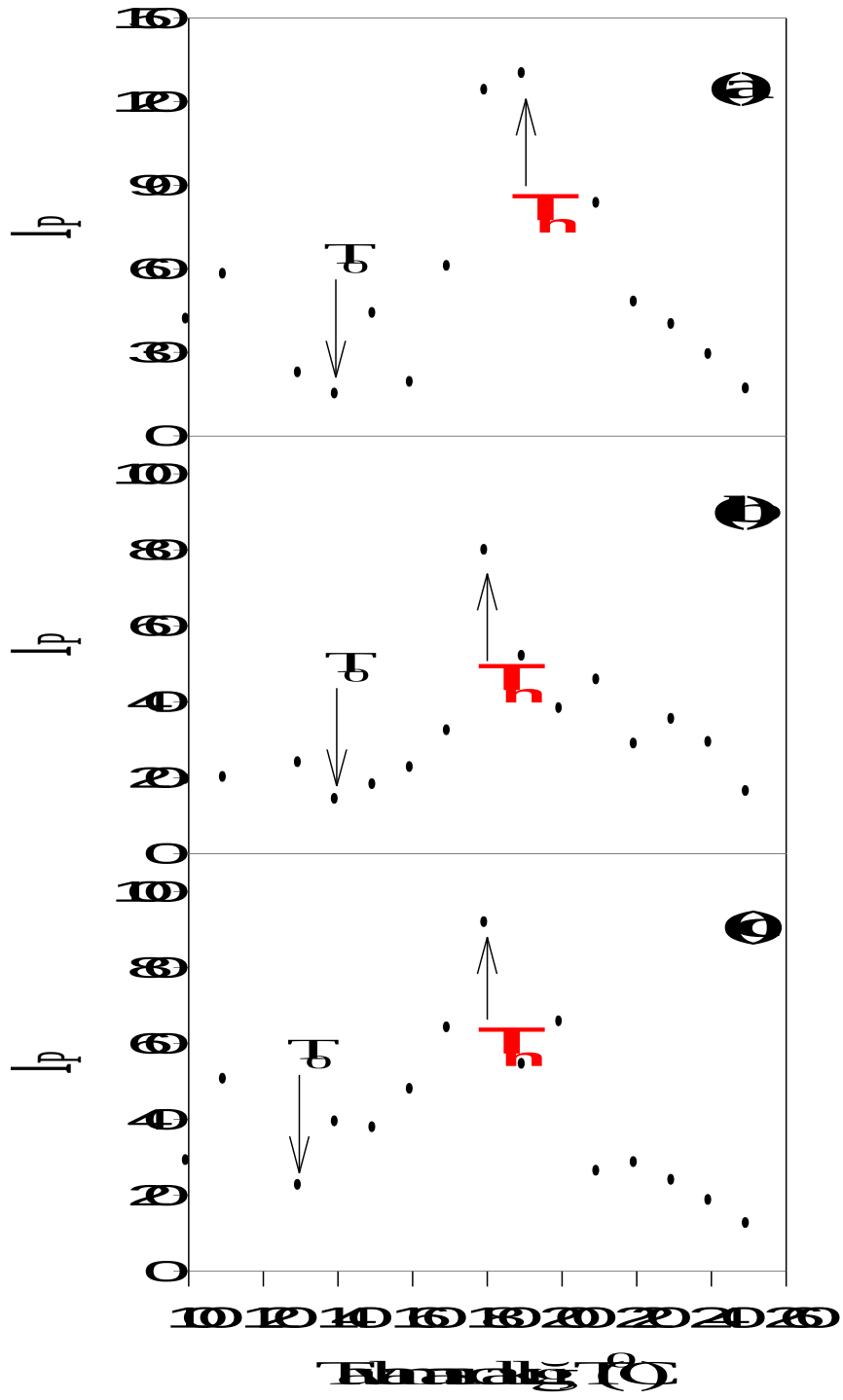


Şekil 6.1 (1) katman TiO₂ ile kaplanmış büyük boyutlu PS latekslerle hazırlanmış kompozit filmin 100°C, 160°C ve 190 °C’de 10 dakika tavlandıktan sonraki floresans emisyon spektrumu.

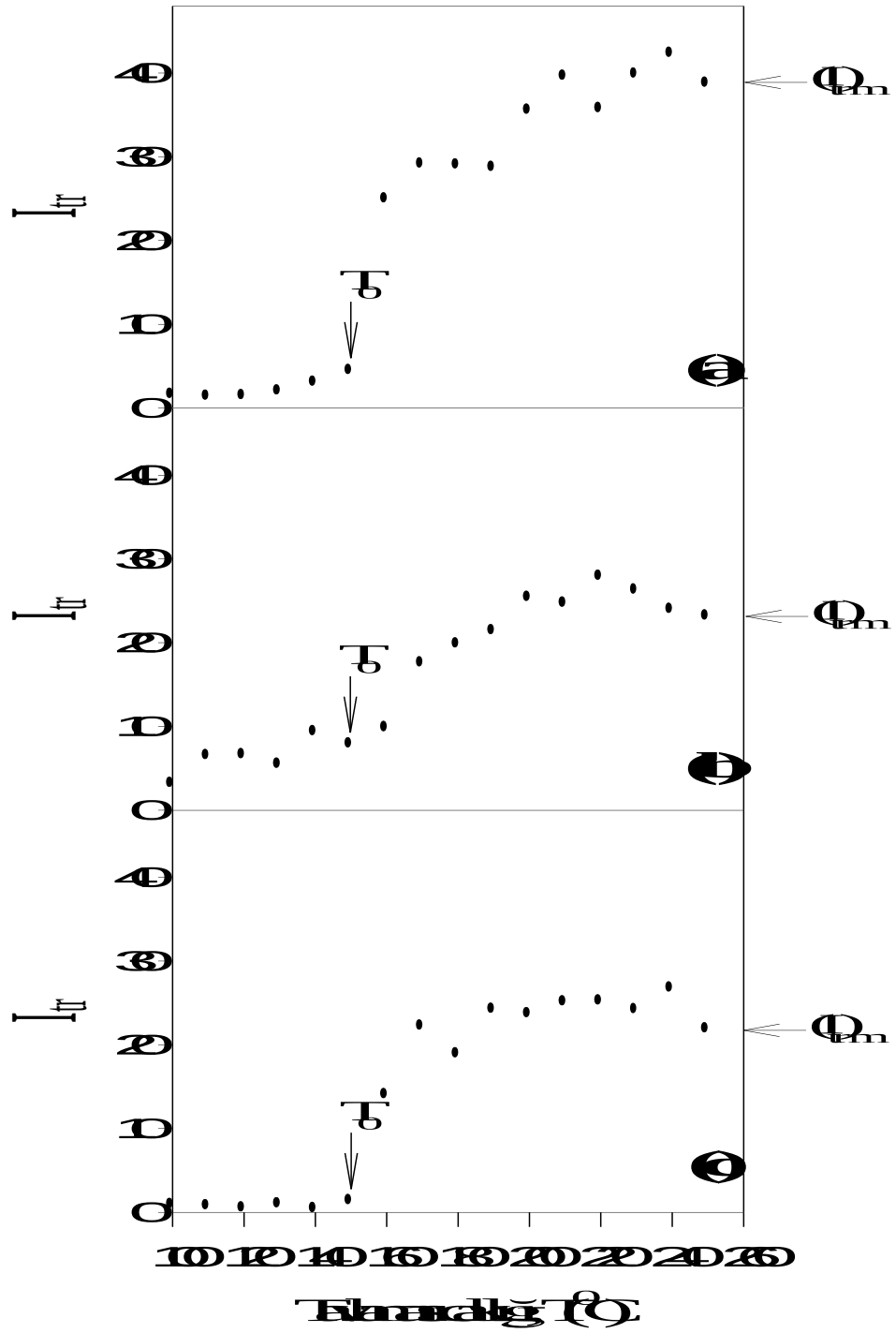
Tavlama sıcaklığının artmasıyla, kompozit filmin floresans şiddeti, I_p önce artmış ve sonra da azalmıştır. I_p ’nin tavlama sıcaklığına (T) göre grafiği farklı kompozit filmler için şekil 6.2’de gösterilmektedir. 2, 3 ve 4 kat TiO₂ ile hazırlanan kompozit filmlerin I_p şiddeti , minimum film oluşum sıcaklığı, T_0 denilen belli bir sıcaklığın

üstünde filmin tavlanmasıyla artış gösteriyor. Daha sonra tavlama işlemi devam ettikçe, I_p 'deki artış kaynaşma sıcaklığı T_h olarak adlandırılan belli bir sıcaklıkta maksimuma ulaşıyor ve daha sonra tavlama sıcaklığı ile azalıyor. Tavlama boyunca emisyon floresans şiddeti, I_p 'deki artış boşluk-kapanma, azalma ise interdifüzyon işlemleri ile açıklanabilir. Ayrıca PS miktarı artıp, TiO_2 katman sayısı azaldıkça, T_0 değeri düşük sıcaklıklara doğru kayar. Bu, kompozit filmde PS miktarının artması ile film oluşumunun daha erken başladığını gösterir.

Aynı kompozit filmlerin geçen ışık şiddetinin, I_{tr} şekil 6.3'de görüldüğü gibi minimum film oluşum sıcaklığı (T_0) üzerinde arttığı gözlenmiştir. Film oluşumu süresince I_{tr} 'deki bu artış, filmlerin saydamlığının tavlama ile arttığını gösterir .

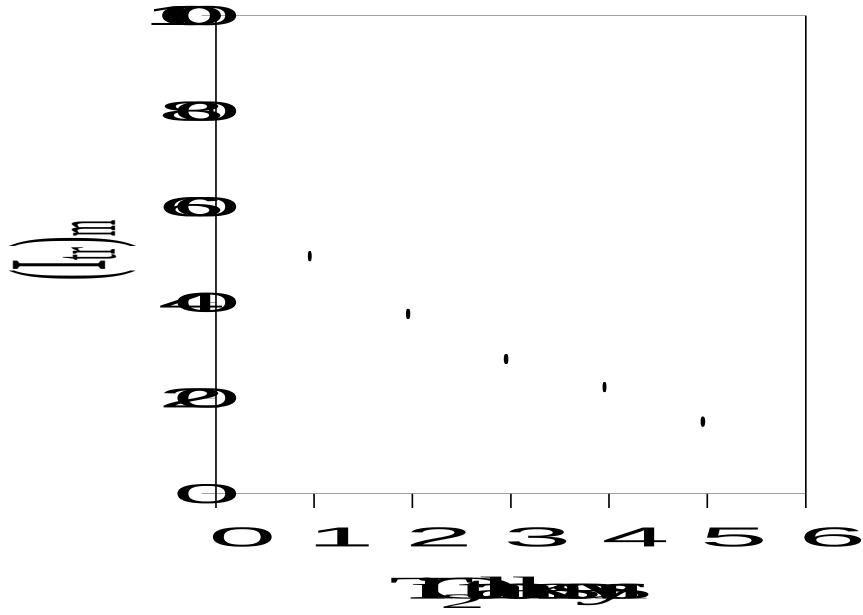


Şekil 6.2 Floresans emisyon şiddetinin (I_p) a-2 b-3 ve c-4 katman TiO_2 içeren kompozit filmler için tavlama sıcaklığı ile değişimleri



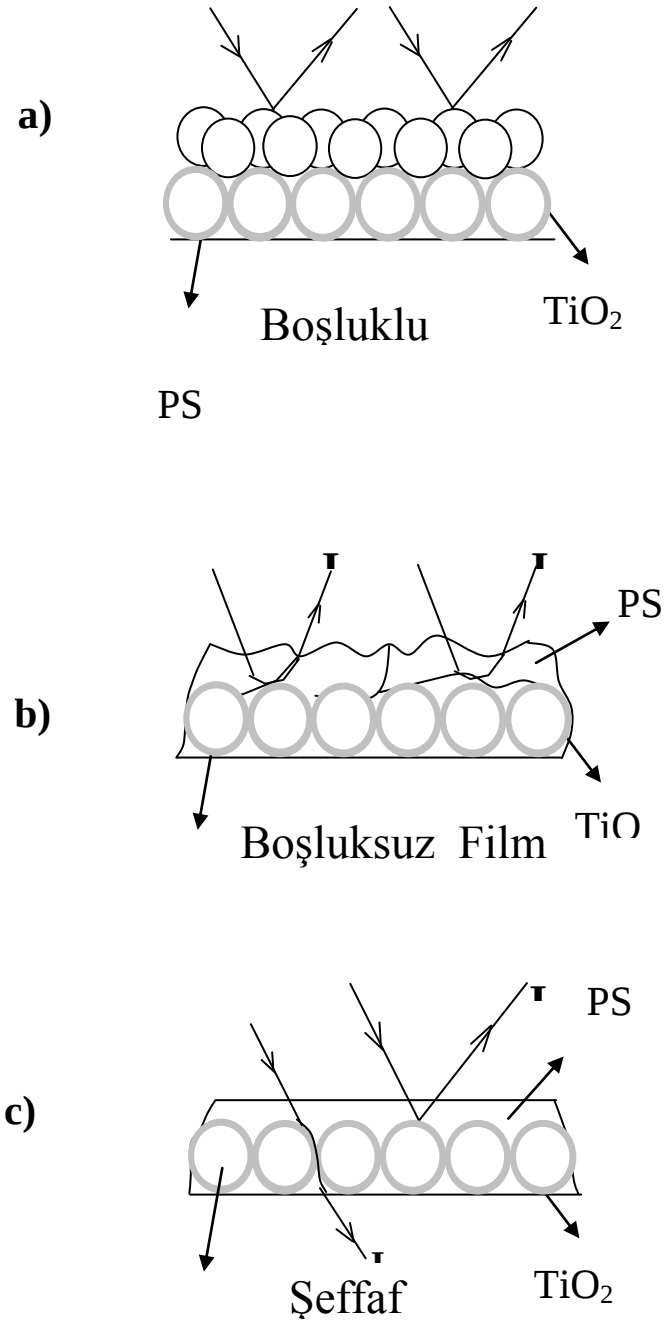
Şekil 6.3 Geçen ışık şiddetinin (I_{tr}) a-2, b-3 ve c-4 katman TiO_2 içeren kompozit filmler için tavlama sıcaklığı ile değişimleri

Diğer taraftan TiO_2 katman sayısının artması ile geçen ışık şiddetinin maksimumu $(I_{tr})_m$ azalır, bu da yüksek TiO_2 katmanlı filmlerin daha az saydam olduklarını gösterir ve bu durum şekil 6.4’de gösterilmektedir.



Şekil 6.4 Büyük boyutlu PS latekslerle hazırlanmış kompozit filmler için geçen ışık şiddetinin maksimum değerinin $(I_{tr})_{max}$, TiO_2 katmanlarına göre değişimleri

Tavlama boyunca I_p ve I_{tr} davranışları, farklı sıcaklıklarda tavllanmış kompozitler için şematik olarak şekil 6.5’de gösterilmektedir. Şekil 6.5a’da film, bir fotonun ortalama serbest yol ve optiksel yolunun kısılmasına neden olan çok sayıda boşluk içerir. Bu film ışığın çoğunu saçar ve düşük I_p değeri verir. Şekil 6.5b, tavlamadan dolayı parçacıklar arası boşlukların kaybolduğu, dolayısıyla film içinde ortalama serbest ve optiksel yolun uzun olduğu aşamayı temsil eder. Bu aşamada I_p en yüksek değerine ulaşır ve I_{tr} ’de artar. Son olarak, şekil 6.5c hemen hemen şeffaf, boşluk içermeyen ancak altta PS latekslerini kaplayan TiO_2 kalıntısı içeren filmi temsil eder. Bu adımda I_p , düşük şiddete sahiptir çünkü fotonun film içindeki ortalama serbest yolu çok uzun ancak optiksel yolu kısadır.

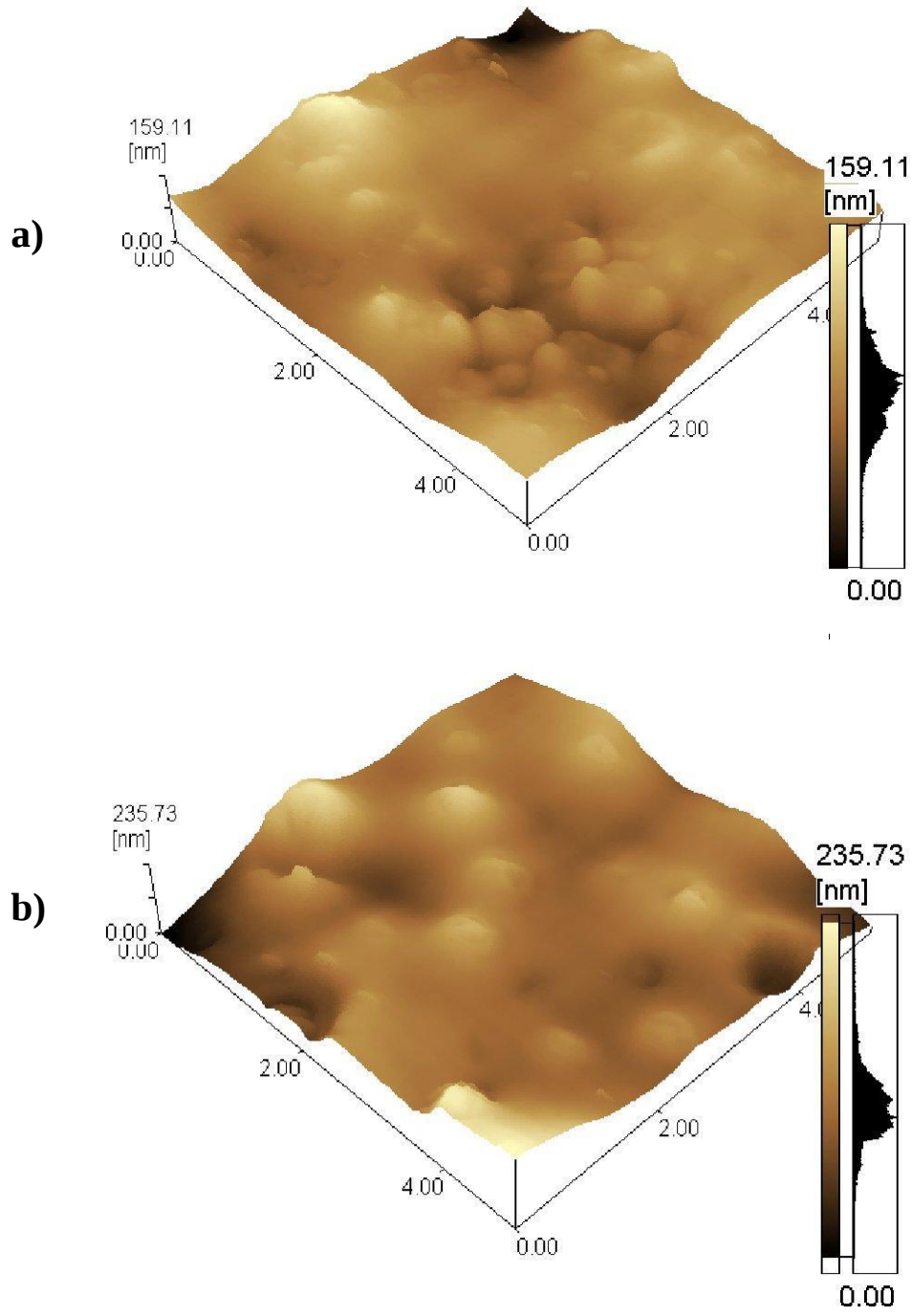


Şekil 6.5 Farklı tavlama adımlarındaki TiO_2 kaplı kompozitlerin gösterimi;

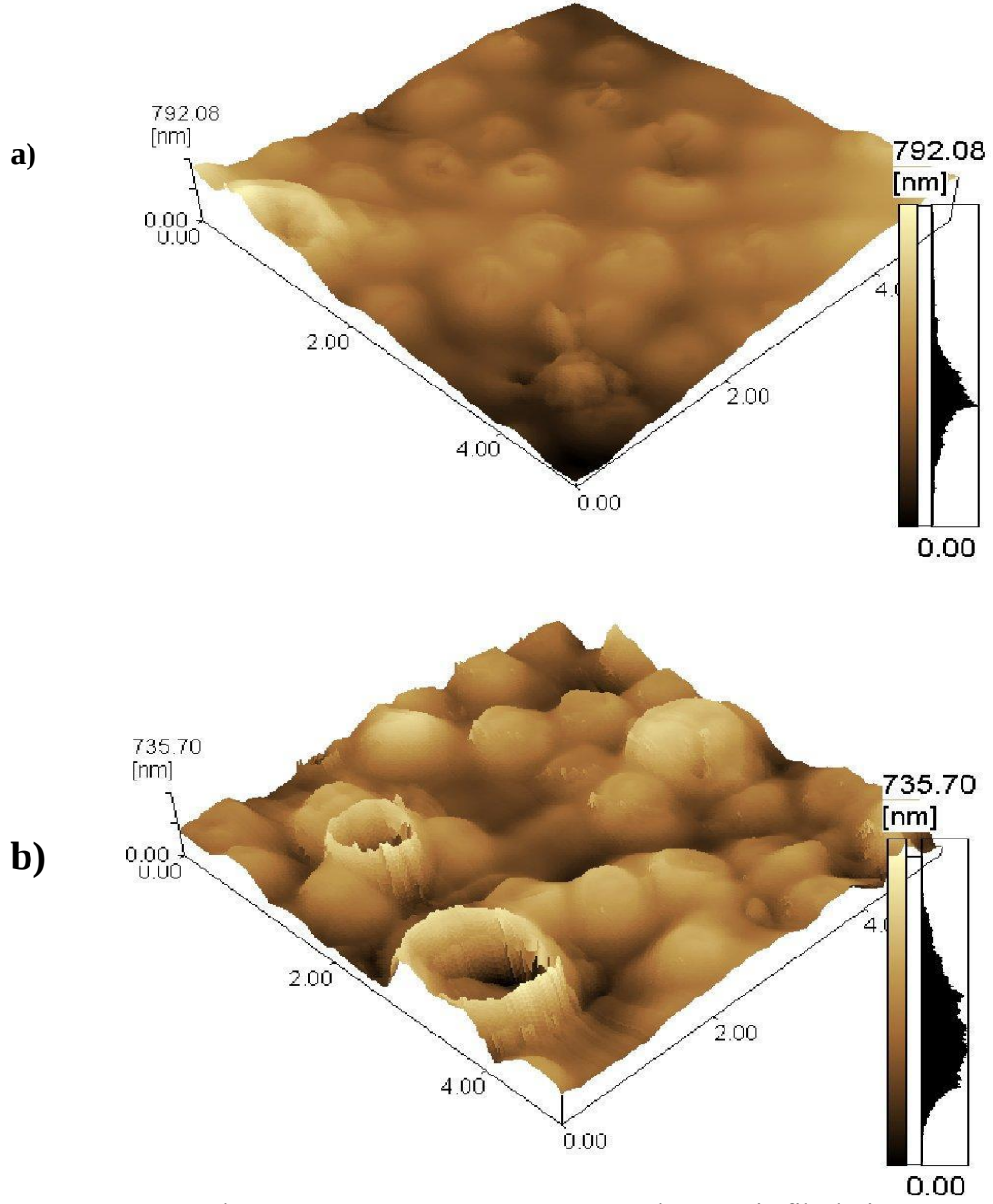
- a) Çok sayıda boşluk içeren ve bu nedenle çok düşük I_p ye sahip film
- b) Tavlamadan dolayı parçacıklar arası boşluklar kaybolur ve I_p en yüksek değerine ulaşır.
- c) Bir miktar TiO_2 içeren, boşluksuz, şeffaf ve düşük I_p değerine sahip film.

Yukarıdaki açıklamaları desteklemek için kompozit filmlerin AFM resimlerini çektik. Şekil 6.6 ve şekil 6.7 sırasıyla çözünmeden önce (250°C 'de tavllanmış) ve çözünmeden sonra kompozit filmlerin AFM resimlerini göstermektedir. 250°C 'de tavllanmış 2 ve 3 katman TiO_2 ile kaplı kompozitlerde PS parçacıklarının şekillerinin

hemen hemen bozulduğu ve latekslerin mikroyapısının tamamen yok olduğu şekil 6.6a ve b’de görölmektedir. Bu polimer zincirlerinin interdifüzyonunu gösterir. 2 ve 3 kat TiO_2 kaplı filmlerde, çözünmeden sonra PS parçacıklarının mikroyapısı şekil 6.7a ve b’de tekrar görölmektedir. Bu davranış, PS parçacıklarının filmin üst kısmında film oluşturdıklarını ve çözünme boyunca bu PS malzemesinin tamamen çözünerek TiO_2 kaplı PS parçacıklarının mikroyapısını göstermesi ile açıklanabilir. Gerçekte kompozit filmin altındaki TiO_2 kabuğunun içinden bir miktar PS çözünür (şekil 6.7b). Bununla birlikte PS latekslerinin çoğu alt tabakadaki TiO_2 kabuğunun içinden çözünür ve yerine PS parçacıklarının şeklini almış olan TiO_2 kalır.



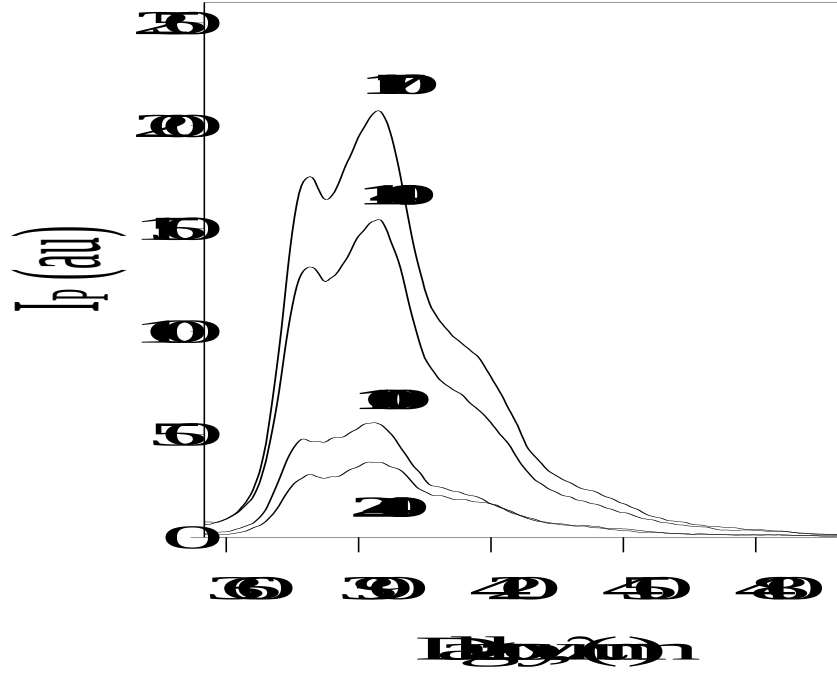
Şekil 6.6 Sırasıyla a-2 ve b-3 katman TiO₂ içeren kompozit filmlerin 250'de tavlandıktan sonraki AFM resimleri



Şekil 6.7 Sırasıyla a-2, b-3 katman TiO₂ içeren kompozit filmlerin çözünmeden sonraki AFM resimleri.

6.1.2 Küçük Boyutlu PS Lateksler İçeren Kompozitlerin Film Oluşum Davranışları

Şimdi de 320nm çapındaki PS latekslerinden hazırlanan kompozitlerin film oluşum davranışlarını yorumlayalım. Çeşitli sıcaklıklarda 10'ar dakika tavllanmış 1 kat TiO_2 ile kaplı olan filmlerin floresans emisyon spektrum şekil 6.8'de gösterilmiştir.

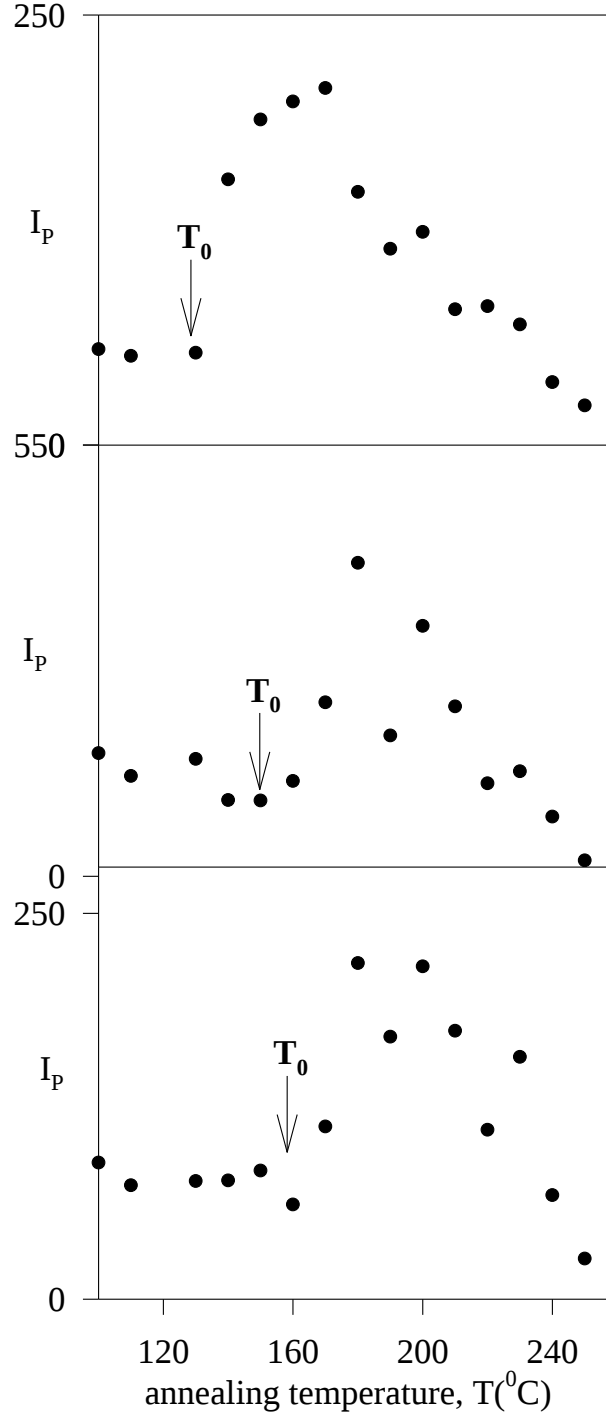


Şekil 6.8 (1) katman TiO_2 ile kaplanmış filmin 100⁰C, 140⁰C , 170 ⁰C ve 240⁰C'de 10 dakika tavlandıktan sonraki floresans emisyon spektrumu

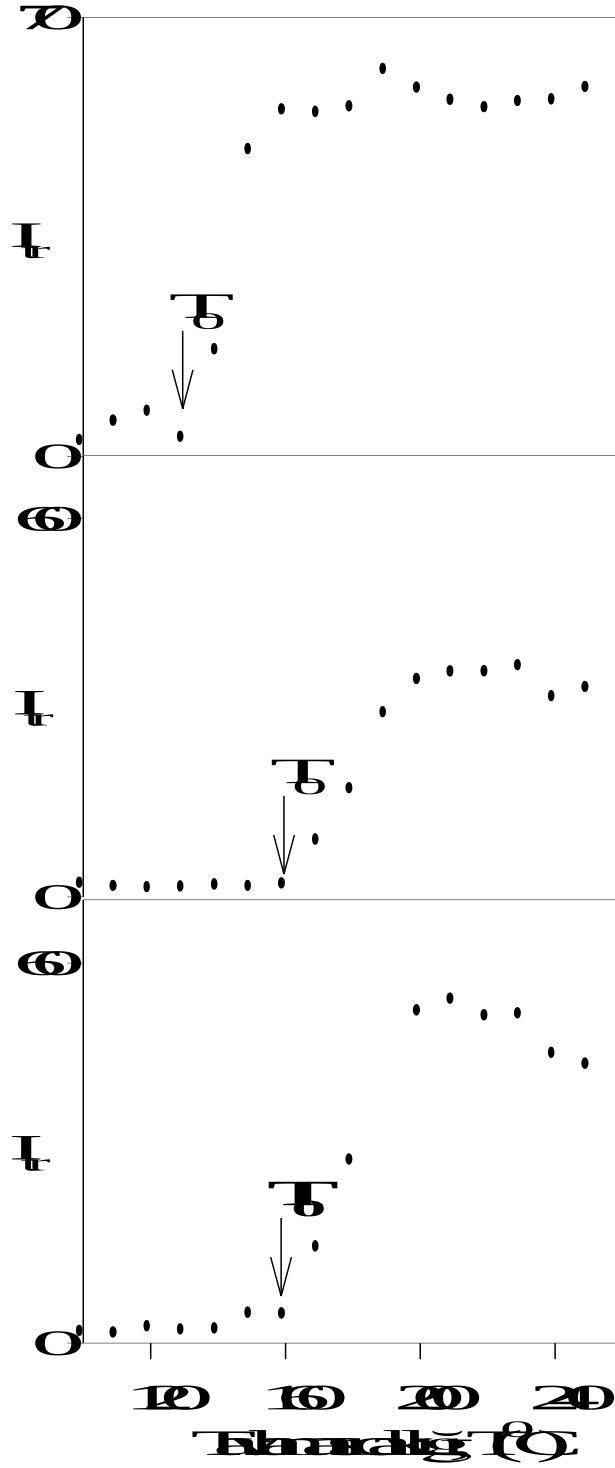
Tavlama sıcaklığı artarken, kompozit filmin floresans emisyon şiddeti, I_p büyük boyutlu latekslerde olduğu gibi önce artar ve sonra azalır. Değişik kompozit filmler için I_p 'nin tavlama sıcaklığı T ile değişimi 1, 3 ve 5 kat TiO_2 ile hazırlanmış filmler için sırasıyla şekil 6.9a, b ve c'de gösterilmiştir. Filmlerde TiO_2 tabakasının artmasıyla, minimum film oluşum sıcaklığı T_0 daha yüksek sıcaklık bölgelerine doğru kaymaktadır. Bu da tavlama boyunca film oluşum işleminin geciktiğinin belirtisidir. Bu latekslerle hazırlanan kompozitlerin film oluşum davranışları şematik olarak aşağıda gösterilmektedir.

Farklı sıcaklıklarda tavllanmış 1, 3 ve 5 kat TiO_2 içeren kompozit filmlerin geçen ışık şiddeti, I_{tr} şekil 6.10a,b ve c'de gösterilmiştir. Bu şekillerde yine I_{tr} 'nin, T_0 'ın üzerinde ani bir artış gösterdiği ve floresans sonuçlarına benzer olarak T_0 'ın, TiO_2 katman sayısı arttıkça daha yüksek sıcaklık bölgelerine doğru kaydığı görülmüştür,

bu da film oluşum işleminin geciktiğinin göstergesidir. şekil 6.11a ve b’de geçen ışık şiddetinin maksimum değeri, (I_t)_m ve T_0 sıcaklıkları, TiO₂ katman sayısına göre gösterilmiştir. TiO₂ katman sayısı artarken, (I_{tr})_m azalır bu da TiO₂ katman sayısının artmasıyla şeffaflığın azaldığının bir belirtisidir.

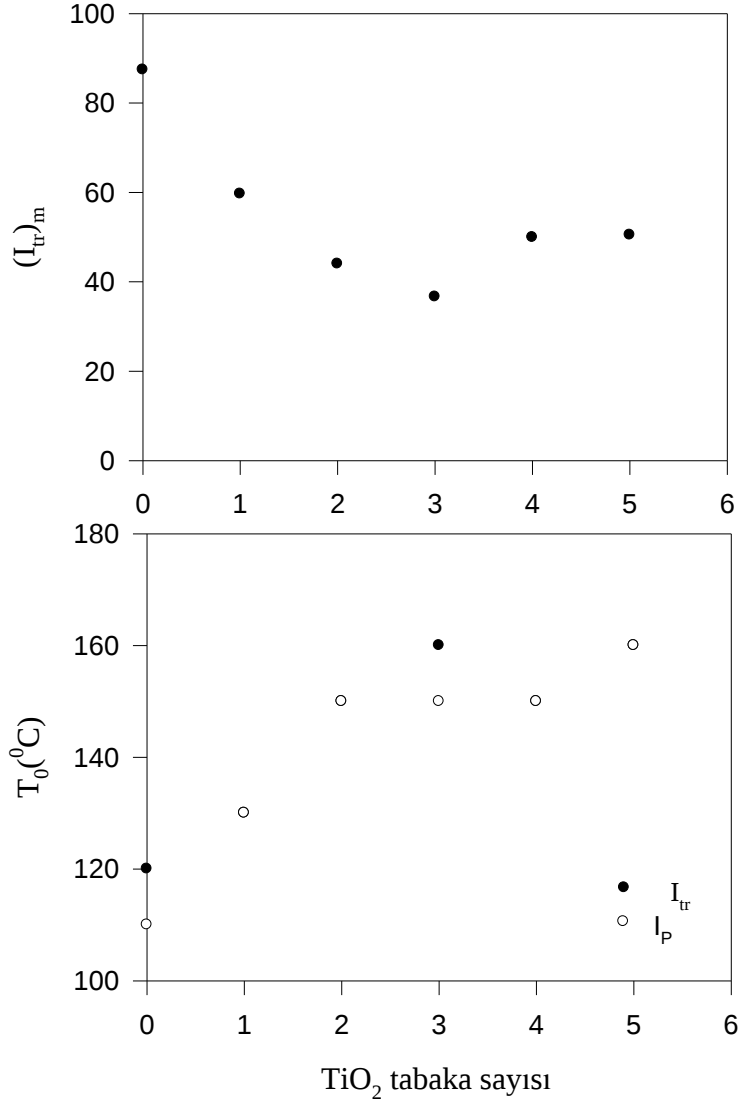


şekil 6.9 Floresans emisyon şiddetinin (I_p) a-1, b-3, c-5 katman TiO₂ içeren kompozit filmler için tavlama sıcaklığı ile değişimleri



Şekil 6.10 Geçen ışık şiddetinin (I_{tr}) a-1 b-2 c-5 katman TiO_2 içeren kompozit filmler için tavlama sıcaklığı ile değişimleri.

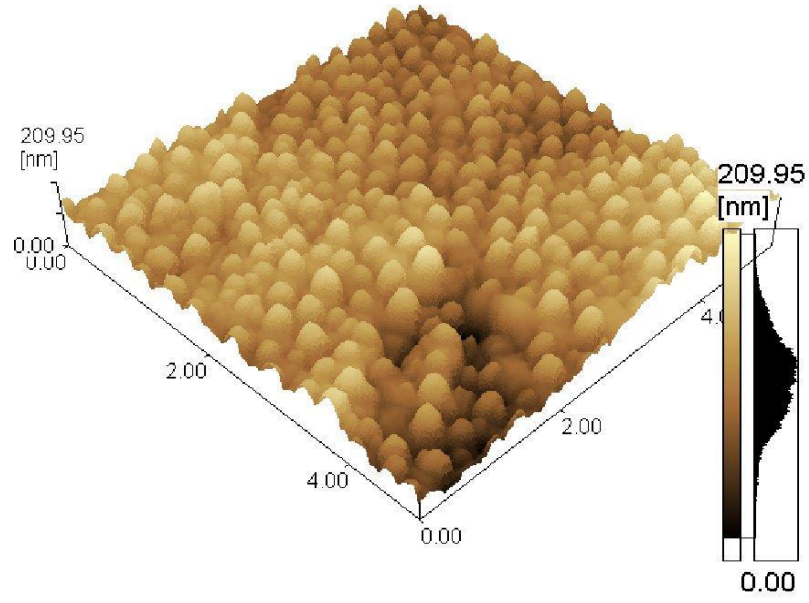
Şekil 6.11a ve b’de geçen ışık şiddetinin maksimum değeri, (I_t)_m ve T_0 sıcaklıkları, TiO_2 katman sayısına göre gösterilmiştir. TiO_2 katman sayısı artarken, (I_{tr})_m azalır bu da TiO_2 katman sayısının artmasıyla şeffaflığın azaldığının bir belirtisidir.



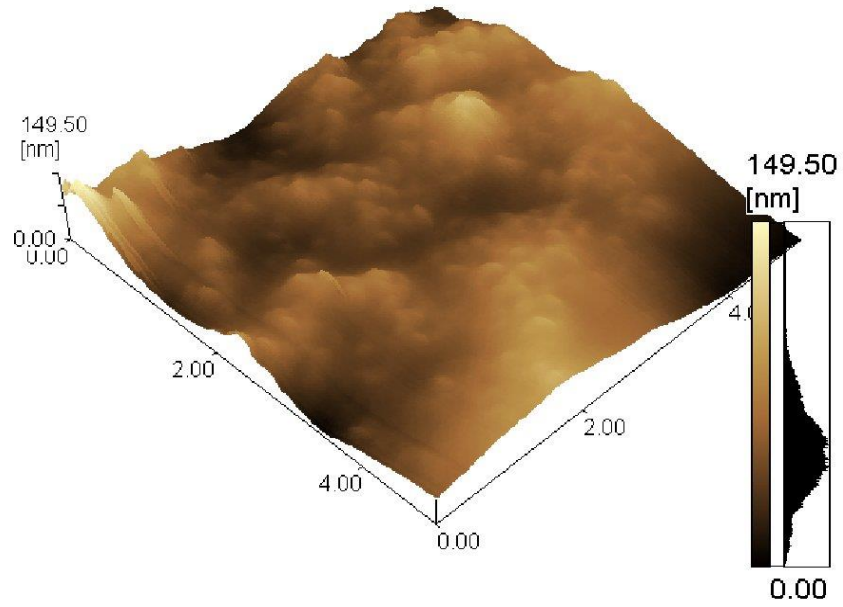
Şekil 6.11 320nm çaplı PS latekslerin TiO₂ ile kaplanmasıyla elde edilen kompozit filmlerde geçen ışık şiddetinin maksimum değeri $(I_{tr})_{max}$, ve minimum film oluşum sıcaklığı T_0 'ın TiO₂ katmanlarına göre gösterimi.

Bu filmlerin tavlamanadan önce ve sonraki AFM resimleri 1, 3 ve 5 katman TiO₂ ile kaplı kompozit filmler için sırasıyla şekil6.12(a,b), 16.13(a,b) ve 6.14(a,b)'de gösterilmektedir. Tavlamanadan sonra, tüm numunelerin film oluşumunu tamamladığı görülür.

a)

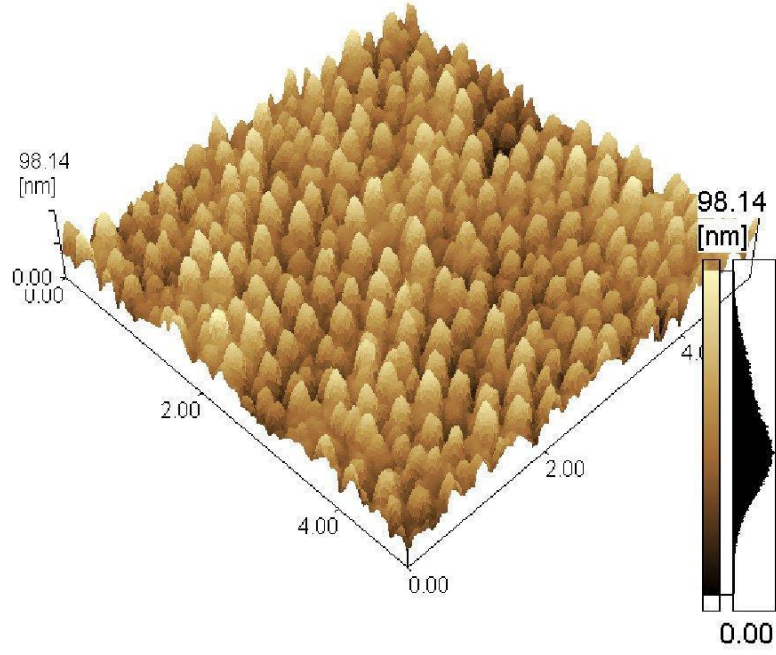


b)

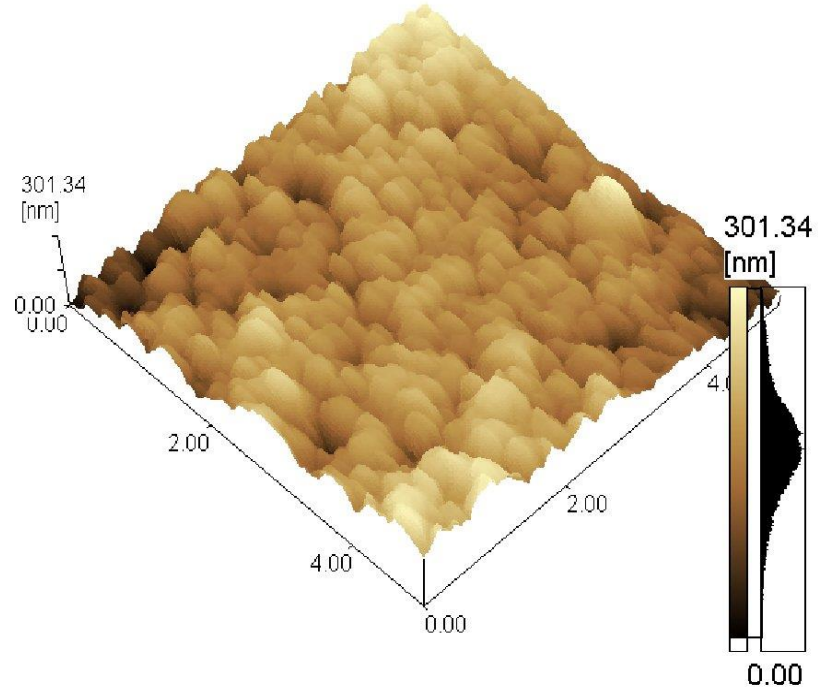


Şekil 6.12 320nm PS lateksin 1 kat TiO₂ ile kaplanmasıyla elde edilen kompozit filmin a) tavlanmadan önce b) 250 °C de tavlandıktan sonraki resimleri

a)



b)



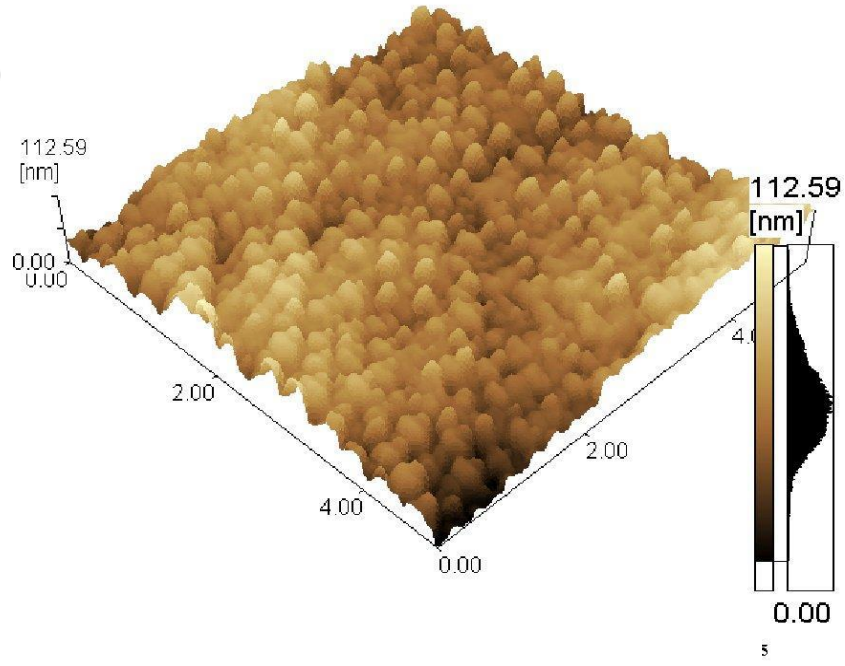
Şekil 6.13 320nm PS lateksin 3 kat TiO₂ ile kaplanmasıyla elde edilen kompozit filmin a) tavlınmadan önce b) 250 °C de tavlandıktan sonraki resimle

Bu kompozit filmlerin, film oluşum davranışlarını daha detaylı anlamak için filmler Toluene’de çözündü. Filmlerin çözünmeden sonraki AFM resimleri şekil 6.15a, b ve c’de gösterilmektedir. Şekil 6.15c’deki boşluklar , çözünmeden önce PS’nin işgal ettiği yerleri göstermektedir. Benzer boşluklar şekil 6.15a ve b’de de görülür ancak

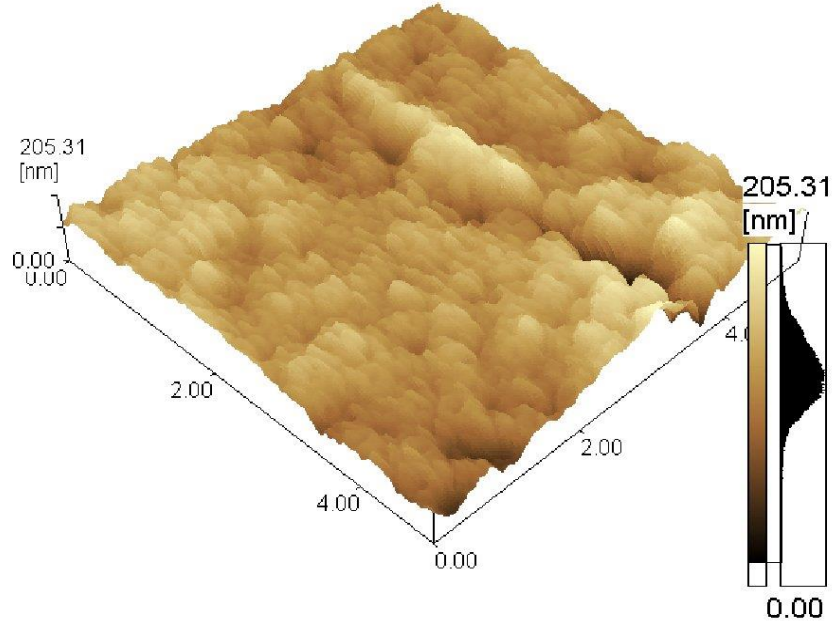
çok net olarak değil. Latekslerin bu filmde TiO_2 ile yeterince kaplanmadığı anlaşılır. Diğer bir deyişle şekil 6.15c'de latekslerin, yeterli miktar (5 kat) TiO_2 tarafından kusursuz bir şekilde kaplandığı gösterilmektedir. Bu nedenle boşlukların resmini daha iyi verir. Büyük boyutlu latekslerden farklı olarak son adımda , TiO_2 'nin küçük boyutlu latekslerin şeklini aldığı görülür. Aslında PS ortamdan temizlendikten sonra şekil 6.9c'deki gösterim, şekil 6.15c'deki resimle uyuşmaktadır.

Bu sonuçlardan, büyük ve küçük boyutlu PS lateksleri kullanılarak elde edilen kompozit filmlerin ,film oluşum davranışlarının aynı olduğu anlaşılmaktadır. Yani film oluşumu , kullanılan latekslerin boyutundan bağımsızdır

a)

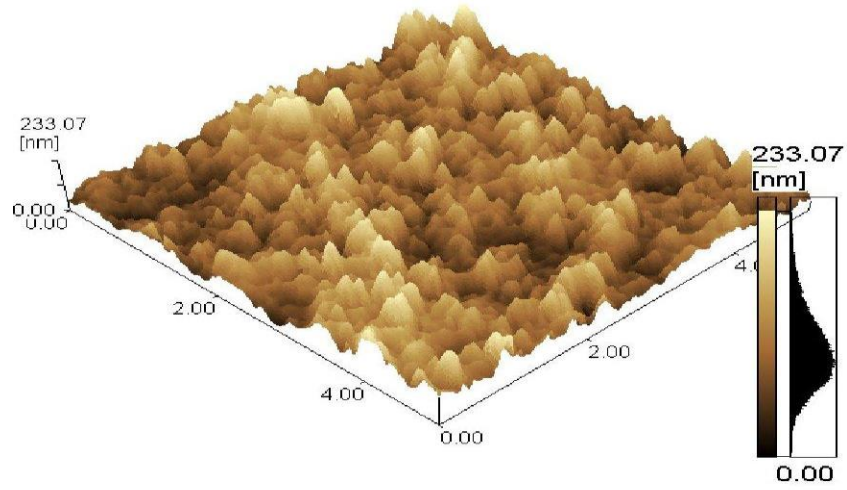


b)

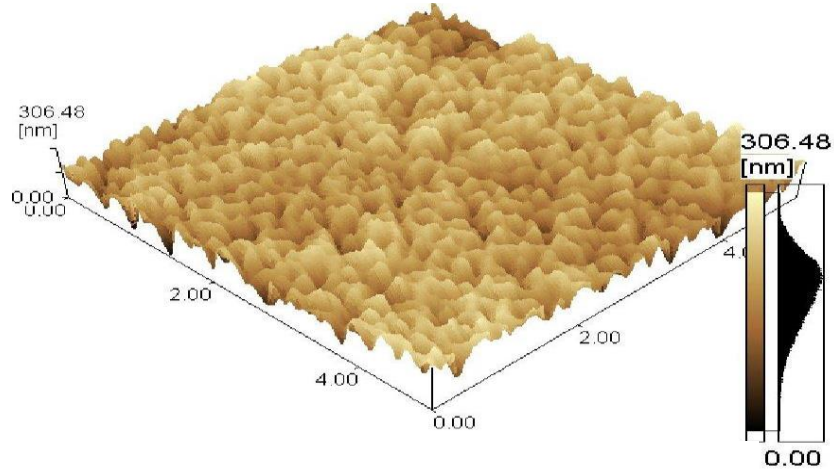


Şekil 6.14 320 nm PS lateksin 5 kat TiO₂ ile kaplanmasıyla elde edilen kompozit filmin a) tavlanmadan önce b) 250 °C de tavlandıktan sonraki resimleri

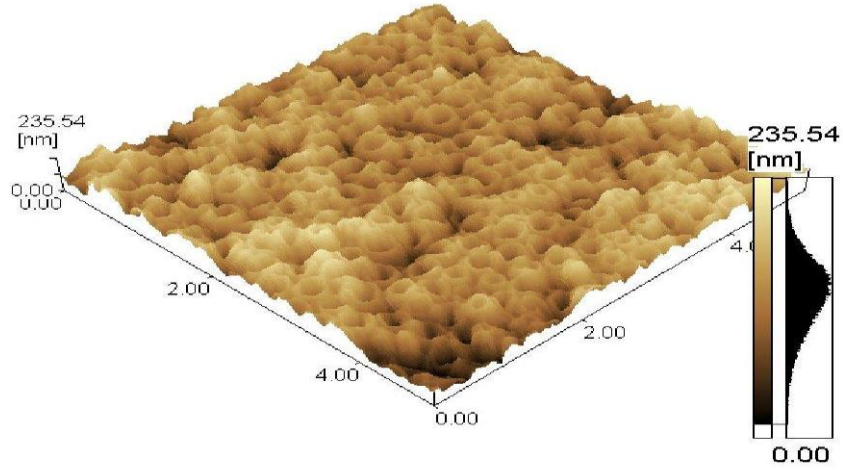
a)



b)



c)



Şekil 6.15 320 nm PS lateksin TiO₂ ile kaplanmasıyla elde edilen a)1, b)3, c)5 katman TiO₂ içeren kompozit filmlerin çözünmeden sonraki halleri

6.2 Boşluk Kapama (Viskoz Akış) ve İnterdifüzyon Aktivasyon Enerjileri

6.2.1 Boşluk Kapanma (Viskoz Akış)Aktivasyon Enerjisi

Daha önce bölüm 4.1.1 'de belirtildiği gibi boşluk çapındaki azalma I_{tr} ve I_p oranında bir artışa sebep oluyor.Eğer I_{tr} ve I_p 'nin, boşluk yarıçapın 6. kuvveti ile ters orantılı olduğunu kabul edersek (4.6) nolu denklem aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$t = \frac{2AC}{\gamma} \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right) (I_p)^{\frac{1}{3}} \quad (6.1)$$

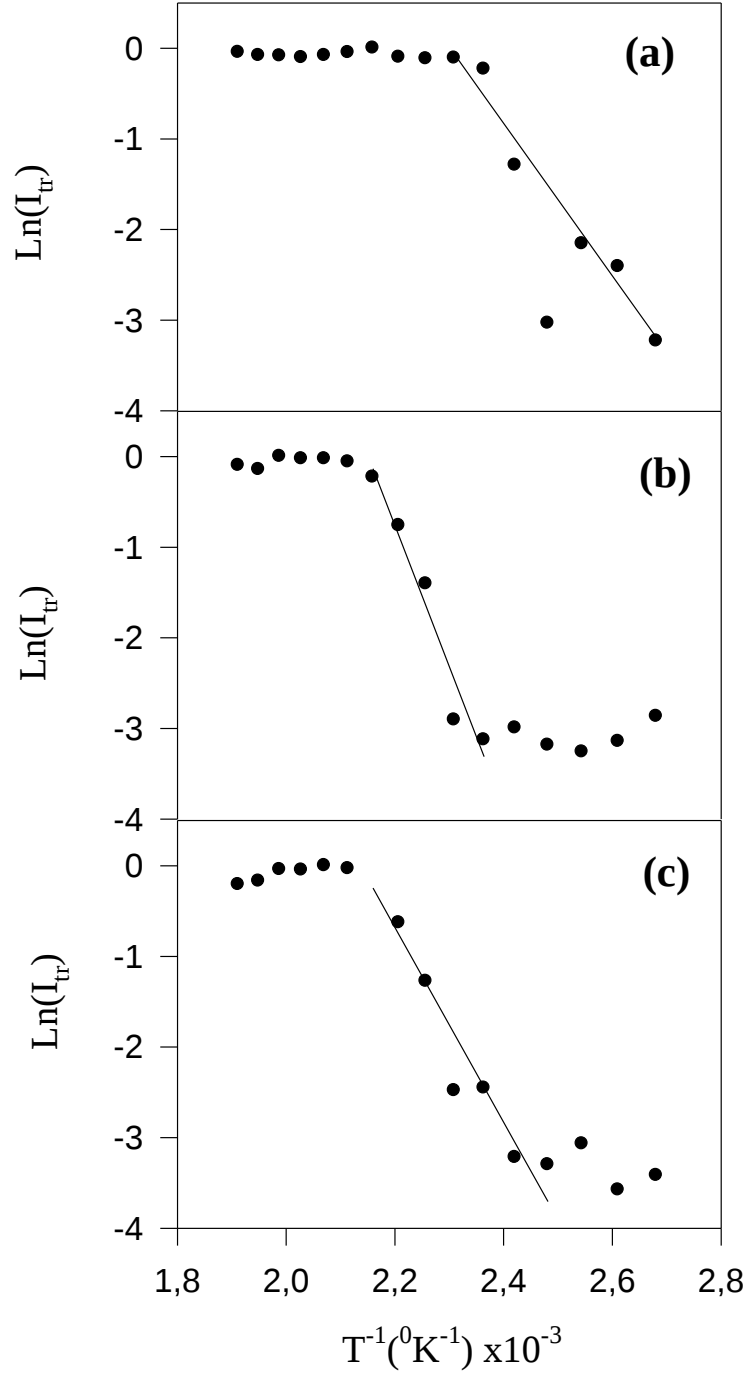
Burada r_0^{-2} boşluk dolma süreci başladıktan sonraki r^{-2} değerleri ile karşılaştırıldığı zaman çok küçük olduğu için yok sayılmıştır.(6.1) nolu denklem I_p 'ye göre yeniden düzenlenebilir.Böylece şekil 4.teki sonuçları yorumlayabiliriz.

$$I_p = S(t) \exp\left(-\frac{3\Delta H}{kT}\right) \quad (6.2)$$

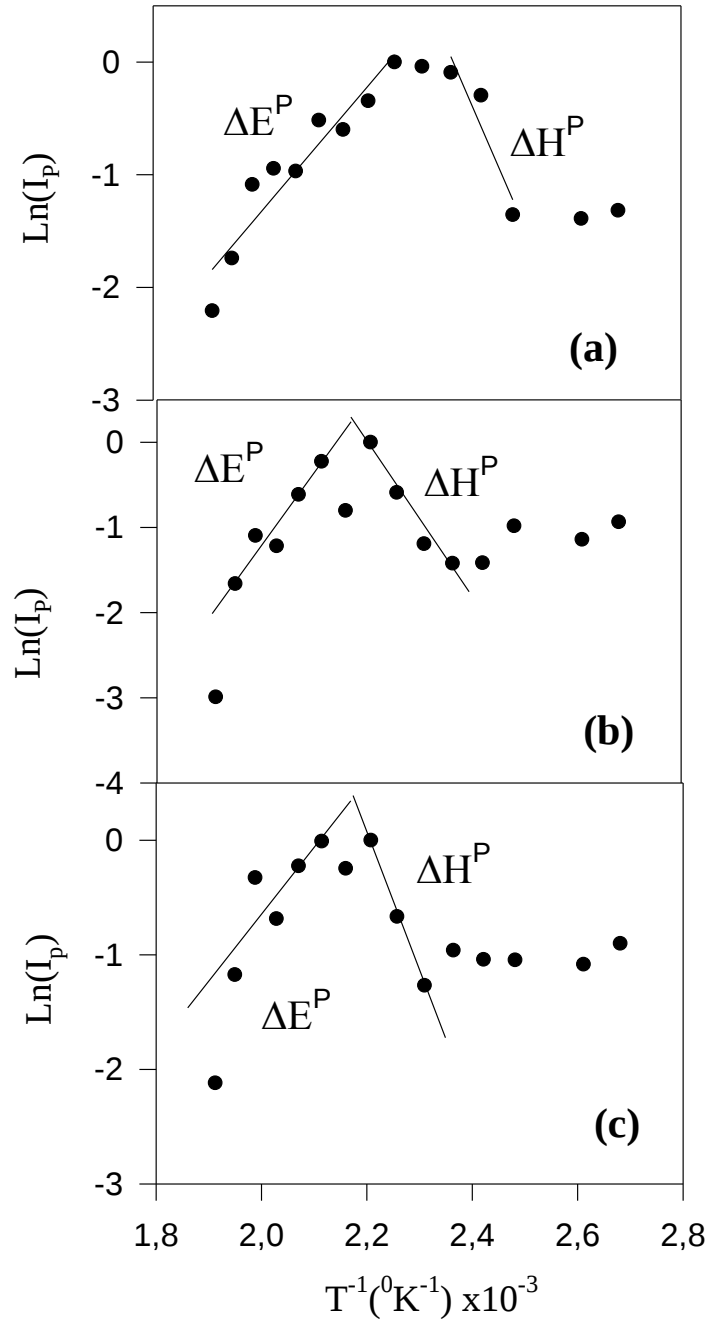
burada $S(t) = (\lambda t / 2AC)^3$.Belli bir zaman için (6.2) nolu denklem logaritmik formda yazılabilir.

$$\ln I = \ln S(t) - \left(\frac{3\Delta H}{k_b T}\right) \quad (6.3)$$

Bu denklem, bize floresans ve geçen ışığın şiddetinden (I) faydalanarak viskoz akışın aktivasyon enerjisini (ΔH) verir. Her iki deney seti için elde ettiğimiz Floresans ışık şiddetinin en yüksek olduğu kaynaşma sıcaklığının (T_h) altındaki tüm I_p ve I_{tr} verilerini denklem (6.3) ile fit ettik. Şekil 6.16 ile şekil 6.19 arasında küçük ve büyük boyutlu lateksler için sırasıyla $\ln I_{tr}$ ve $\ln I_p$ 'nin T^{-1} 'e karşı grafiğini göstermektedir. Bu eğrilerin doğrusal bölgelerinden her iki deney için (ΔH) aktivasyon enerjisi hesaplandı ve bu değerler küçük ve büyük boyutlu lateksler için sırasıyla tablo- 6.1 ve tablo-6.2 'de tüm numuneler için verildi.



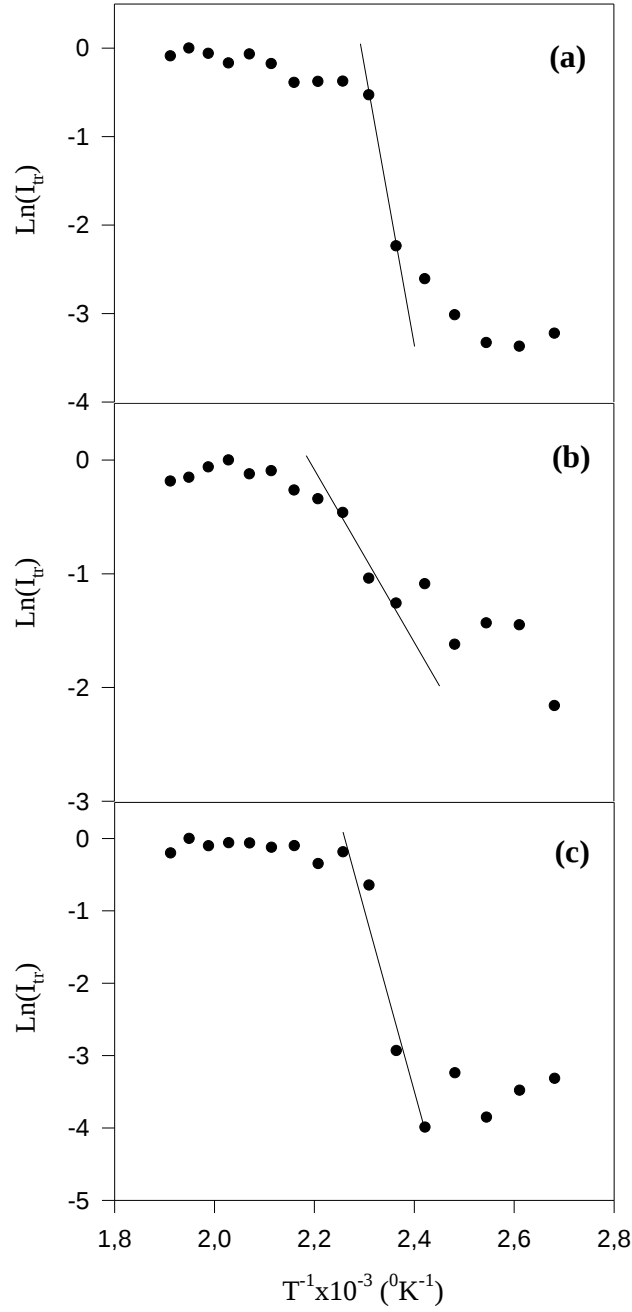
Şekil 6.16 320nm çapında olan latekslerin a)1 b)3 c)5 kat TiO_2 ile kaplanmasıyla elde edilen kompozitlerde geçen ışık şiddetinin logaritmik formunun $\text{Ln}I_{tr}$, ortalama sıcaklığı T 'ye göre gösterimi. Grafik üstündeki düz çizgi ΔH_{tr} aktivasyon enerjisidir.



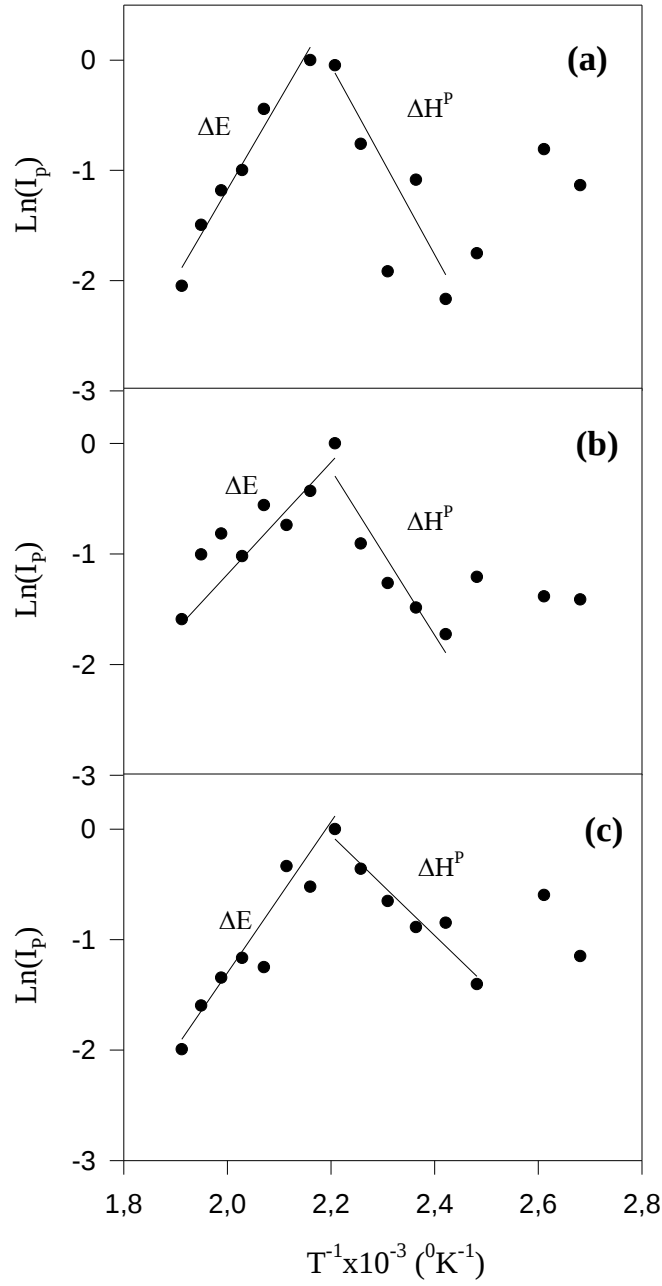
Şekil 6.17 320nm çapındaki latekslerin a)1 b)3 c)5 kat TiO_2 ile kaplanmasıyla elde edilen kompozitlerde ;Floresans emisyon şiddetinin logaritmik formunun $\text{Ln}I_p$, tavlama sıcaklığı T 'ye karşı gösterimi.Grafiğin sağ ve sol tarafındaki düz çizgi sırasıyla ΔH_p ve ΔE aktivasyon enerjileridir

Büyük boyutlu filmlerden elde ettiğimiz Floresans ışık şiddetinin en yüksek olduğu kaynaşma sıcaklığının (T_h) altındaki tüm I_p ve I_{tr} verilerini denklem (6.3) ile fit

ettik. Şekil 6.18 ile şekil 6.19 arasında küçük ve büyük boyutlu lateksler için sırasıyla $\ln I_{tr}$ ve $\ln I_p$ 'nin T^{-1} 'e karşı grafiğini göstermektedir.



Şekil 6.18 900nm boyutlu latekslerin a)2 b)3 c)4 kat TiO_2 ile kaplanmasıyla elde edilen kompozitlerde geçen ışık şiddetinin logaritmik formunun $\ln I_{tr}$, tavlama sıcaklığı T 'ye göre gösterimi. Grafik üstündeki düz çizgi ΔH_{tr} aktivasyon enerjisidir.



Şekil 6.19 900nm boyutlu latekslerin a)2 b)3 c)4 kat TiO_2 ile kaplanmasıyla elde edilen kompozitlerde ;Floresans emisyon şiddetinin logaritmik formunun $\text{Ln}I_p$, tavlama sıcaklığı T 'ye karşı gösterimi.Grafiğin sağ ve sol tarafındaki düz çizgi sırasıyla ΔH_p ve ΔE aktivasyon enerjileridir

Bu eğrilerin doğrusal bölgelerinden her iki deney için (ΔH) aktivasyon enerjisi hesaplandı ve bu değerler büyük ve küçük boyutlu lateksler için sırasıyla tablo- 6.1 ve tablo-6.2 'de tüm numuneler için verildi.

Tablo 6.1 (320) nm çapında PS lateks içeren kompozitlerin boşluk kapanma (ΔH) ve interdifüzyon (ΔE) aktivasyon enerjileri

Katman sayısı	ΔH^p (kJ.mol ⁻¹)	ΔE (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{tr} (kJ.mol ⁻¹)
1	30.1	91.6	66.3
2	20.2	41.7	42.2
3	25.7	135.4	43.1
4	18.0	73.2	26.0
5	34.4	97.5	29.8
Av	25.7	87.9	41.5

Tablo 6.2 (900) nm çapında PS lateks içeren kompozitlerin boşluk kapanma (ΔH) ve interdifüzyon (ΔE) aktivasyon enerjileri

Katman sayısı	ΔH^p (kJ.mol ⁻¹)	ΔE^p (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^{tr} (kJ.mol ⁻¹)
0	16.97	88.32	57.18
1	30.30	62.10	25.80
2	23.70	125.73	86.61
3	20.70	84,18	20.57
4	12.54	113.57	69.43
5	34.50	82.85	10.91
Av	23.12	92.80	45.10

Bu sonuçlardan farklı boyutta lateksler ile hazırlanmış kompozitlerde aktivasyon enerjisinin , TiO_2 katmanının artmasıyla çok fazla değişmediği görülür. Yani 1 mol polimerik maddenin vizkos akış süresince bir sıçrama gerçekleştirebilmesi için gerekli olan ısı miktarı, lateks film üzerindeki farklı TiO_2 katmanları ile değişmez. Büyük boyutlu filmlerde, sadece saf PS kullanılarak yapılan bir önceki çalışmada elde edilen aktivasyon enerjisi ($\Delta H = 37 \text{ kJ.mol}^{-1}$)²⁵ ile bu çalışmamızda elde ettiğimiz $\Delta H = 23.12 \text{ kJ.mol}^{-1}$ değerini karşılaştırdığımızda ,lateks sistemdeki TiO_2 içeriğinin vizkos akışın aktivasyon enerjisi ΔH_p yi çok düşürdüğü sonucuna ulaşılabilir. Diğer bir deyişle, TiO_2 varlığı boşluk kapama işlemini artırır. Sonuç olarak , lateks film oluşumu kompozitlerde, saf lateks sistemlerdekinden daha düşük enerji ile gerçekleşebilir. Şekil 6.18’de büyük boyutlu PS içeren kompozitlerin $\text{Ln}I_{tr}$ ‘nin T^{-1} ‘e göre grafiği verilmiştir.

Küçük boyutlu lateks içeren filmlerde ise Şekil-3 deki gösterim bu durumu açıklar. Lateks film oluşumu TiO_2 varlığından bağımsız olarak devam eder ve bu PS lateks topçuklarının ilk katmanının altında yer alır. Benzer şekilde küçük boyutu PS lateksler içeren kompozitlerde $\text{Ln}I_{tr}$ ‘nin T^{-1} ‘e göre grafiği şekil 6.16’da verilmiştir. Aynı zamanda ΔH_{tr} aktivasyon enerjisi de gösterilir.

Sonuçta ortalama her iki deneyde de ΔH_p değeri , ortalama ΔH_{tr} enerjisinden daha küçük olarak bulundu. Bu fark muhtemelen farklı tekniklerden kaynaklanmaktadır. Geçirgenlik tekniği, filmin iç kısmındaki latekslerden film oluşumunu ölçer. Dolayısıyla bu lateksler film oluşturmak için daha yüksek enerjiler gerektirir.

6.2.2. İnterdifüzyon Aktivasyon Enerjisi

I_p ‘deki azalma bölüm 4.1.2 ‘de polimer zincirlerinin polimer-polimer arayüzeyinden interdifüzyonu ile açıklanmıştır. T_h üzerindeki değerlerde I_p azalması parçacık-parçacık ara yüzeyinin kaybolması ile ilişkilidir. Tavlama sıcaklığı arttıkça zaman ara yüzey boyunca daha fazla zincir relaks olur ve sonuç olarak ara yüzeyi kesen zincir yoğunluğu artar. O halde I_p ‘nin zincir yoğunluğu birim alandaki zincir ile ters orantılı olduğu kabul edilebilir ve böylece aşağıdaki denklem yazılabilir.

$$I_p = R_0 - \exp(\Delta E / 2k_b T) \quad (6.4)$$

Denklem (6.4) logatirmik formu.

$$\ln(I_p) = \ln(R_0) - (\Delta E / 2k_b T) \quad (6.5)$$

şeklinde yazılabilir.

Küçük boyutlu latekslerin 1, 3 ve 5 kat TiO_2 ile kaplanmasıyla elde edilen kompozitler ile büyük boyutlu latekslerin 2, 3 ve 4 kat TiO_2 ile kaplanmasıyla elde edilen kompozitlerin floresans emisyon şiddeti, I_p 'nin logaritmik formunun tavlama sıcaklığı T^{-1} 'e göre gösterimi sırasıyla şekil 17 ve 19 a,b ve c'de verilmiştir. Belkemiği (backbone) hareketinin aktivasyon enerjisi, ΔE büyük boyutlu lateks içeren kompozitlerde şekil 6.2, küçük boyutlu lateks içeren kompozitlerde şekil 6.9'daki dataların denklem (6.5) ile fit edilmesiyle bulunmuş ve sırasıyla tablo-6.1 ve 6.2'de gösterilmiştir. Büyük boyutlu lateks filmler için Aktivasyon enerjisi ΔE 'nin ortalama değeri $92.80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ve küçük boyutlu lateksler için 87.9 kJ.mol^{-1} olarak bulundu. Bu değerlerin her ikisi de boşluk doldurma aktivasyon enerjisinden daha büyüktür. Bu anlaşılabilir bir sonuçtur çünkü, tek bir zincirin polimer-polimer arayüzeye karşılıklı difüzyonu sağlayabilmesi için ihtiyaç duyduğu enerji, viskoz akış işlemini gerçekleştirmesi için gereken enerjiden daha fazladır.

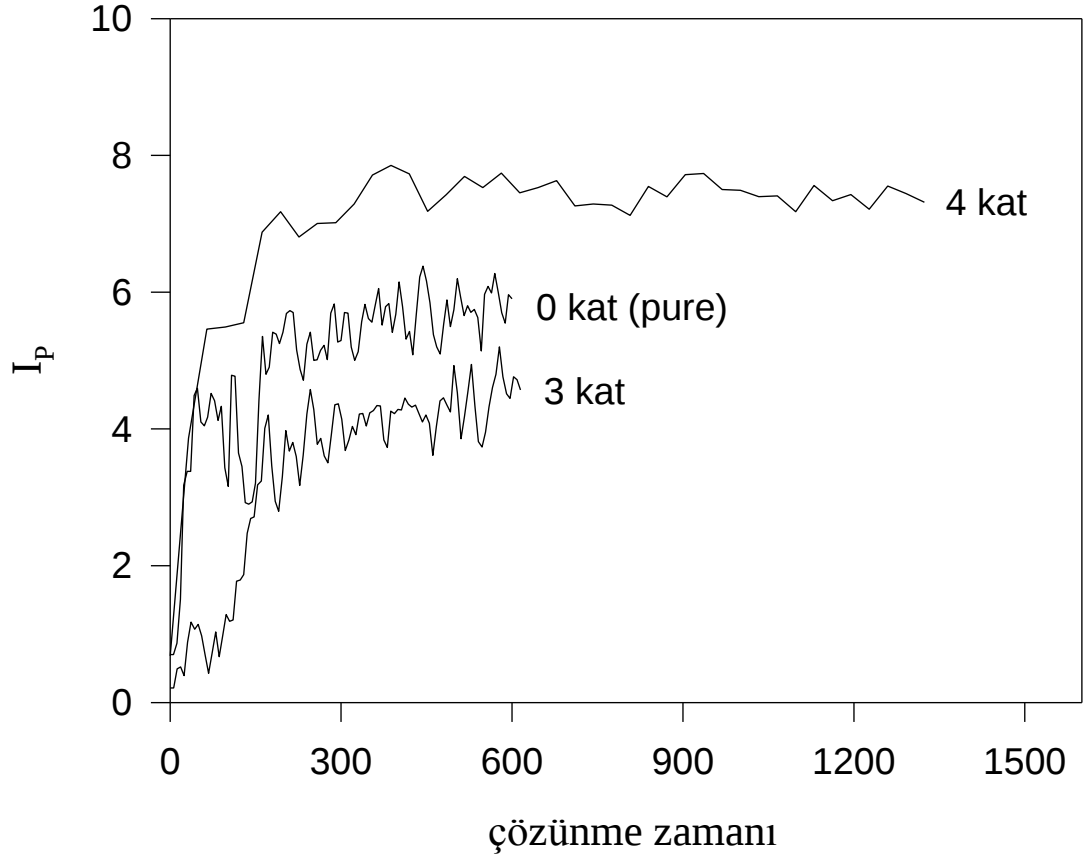
Sonuç olarak bu çalışma bize, lateks film oluşum işlemlerinin TiO_2 içeriğinden bağımsız olarak gerçekleştiğini ve PS lateks filmin TiO_2 ile kaplandığı zaman, sistemden polimerik malzemenin çözünmesinden sonra tek kat bir seramik yapı üretilebileceğini göstermiştir. Ayrıca TiO_2 katmanlarının artması PS lateks filmin yapısının oldukça düzenli bir seramik yapı üretir. Gelecek çalışmalarda, tek kat bir fotonik kristal üretmek amacıyla daha fazla TiO_2 katmanları kullanılabilir.

7. PS-TiO₂ KOMPOZİT FİLMLERİN ÇÖZÜNME DAVRANIŞI

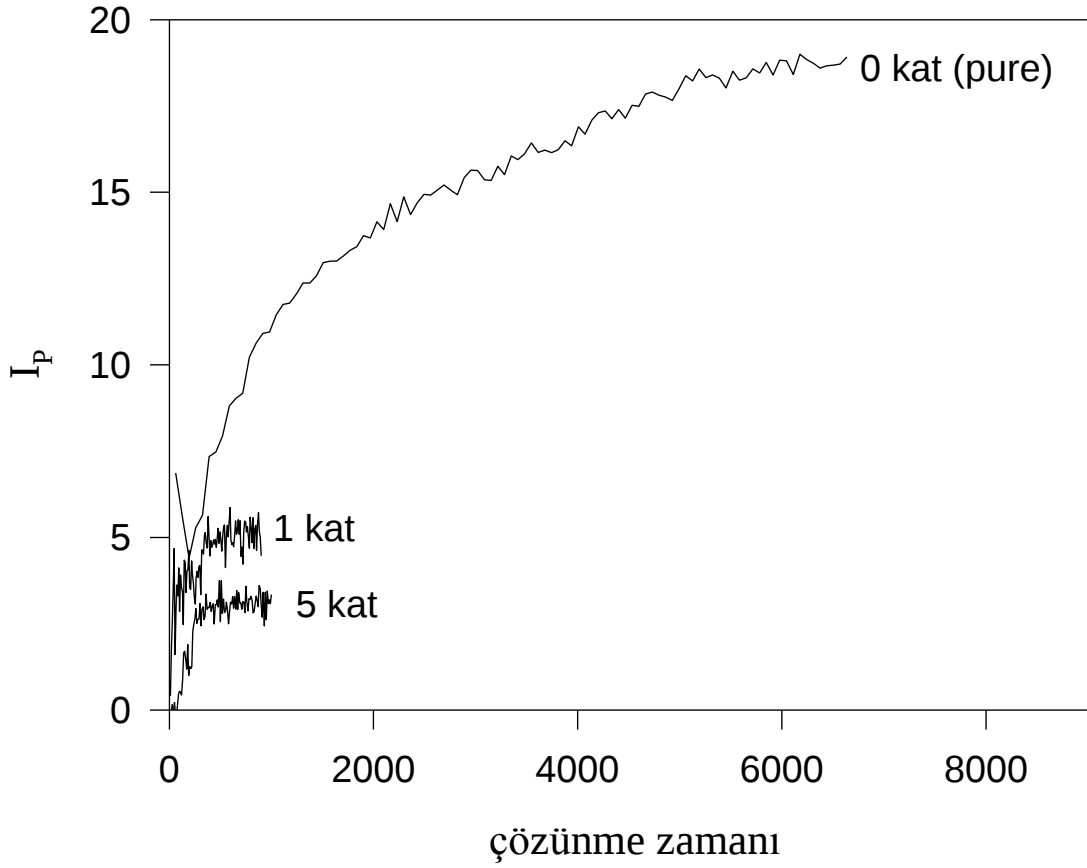
Bu bölümde , önceki bölümde film oluşum davranışı çalışılan PS-TiO₂ kompozit filmlerin TiO₂ katman sayısına bağlı olarak çözünme davranışları çalışıldı.

Bölüm 5.5.2’de anlatıldığı gibi ortalama olarak 20 µm kalınlığında ,büyük ve küçük boyutlu latekslerden oluşan ve farklı TiO₂ katmanları ile kaplı bir dizi kompozit film hazırlandı. Daha sonra bu filmler çözünme deneylerinden önce 250⁰C’de 10 dakika tavlandı. Daha sonra filmler bir kuvars tüpün içerisinde Toluen-Cyclohexan (%70-%30) karışımında çözünme işlemine tabi tutuldu.

Çözünme deneylerinde kullanılan kuvars tüp ve filmin pozisyonu şekil 5.7’de görülmektedir. Çözünme deneyleri boyunca çözelti, sadece filmde çözücü içine dökülen piren etiketli PS zincirlerini (P-PS) görece şekilde, 345nm dalgaboylu uyarma ışığı ile aydınlatıldı. 395nm’deki piren floresans şiddeti (I_p), spektrometrenin ‘time drive’ modu ile, zamanın fonksiyonu olarak kaydedildi. Tüm çözünme deneyleri oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Şekil 7.1 ve 7.2 ‘de sırasıyla büyük (900nm) ve küçük (320nm) boyutlu latekslerden oluşan farklı TiO₂ katmanları için I_p şiddetini zamanın fonksiyonu olarak vermektedir. Tüm eğriler hemen hemen aynı davranışla denge değerine ulaşırlar. Büyük boyutlu PS içeren kompozit filmlerde 4 ve 5 kat TiO₂ içeren filmler hariç diğer eğriler , hızlı çözünmeden dolayı denge değerine çok hızlı ulaşırlar . 4 ve 5 katmanlı filmler ise büyük olasılıkla TiO₂ etkisiyle daha yavaş bir davranış gösterirler ve dengeye daha geç ulaşırlar. Küçük boyutlu filmlerde ise tersine eğriler, TiO₂ kaplı kompozitler hızlı çözünürken , saf PS film daha geç ve yavaş çözünür. Bu eğrilerin çözünme davranışlarını anlamak için Şekil 7.3 ve 7.4’de logaritmik formları çizdirildi. Tüm eğrilerde başlangıçta zamanla lineer değişen bölge, Fickian difüzyon modeline uymaktadır. Uzun zamanlarda görülen lineerlikten sapmalar ise çözünme işleminin tamamlanması ve dengeye ulaşmasından ileri gelir. Tüm eğriler tekrar çözünme davranışı yani sadece Fickian davranışı gösterirler.

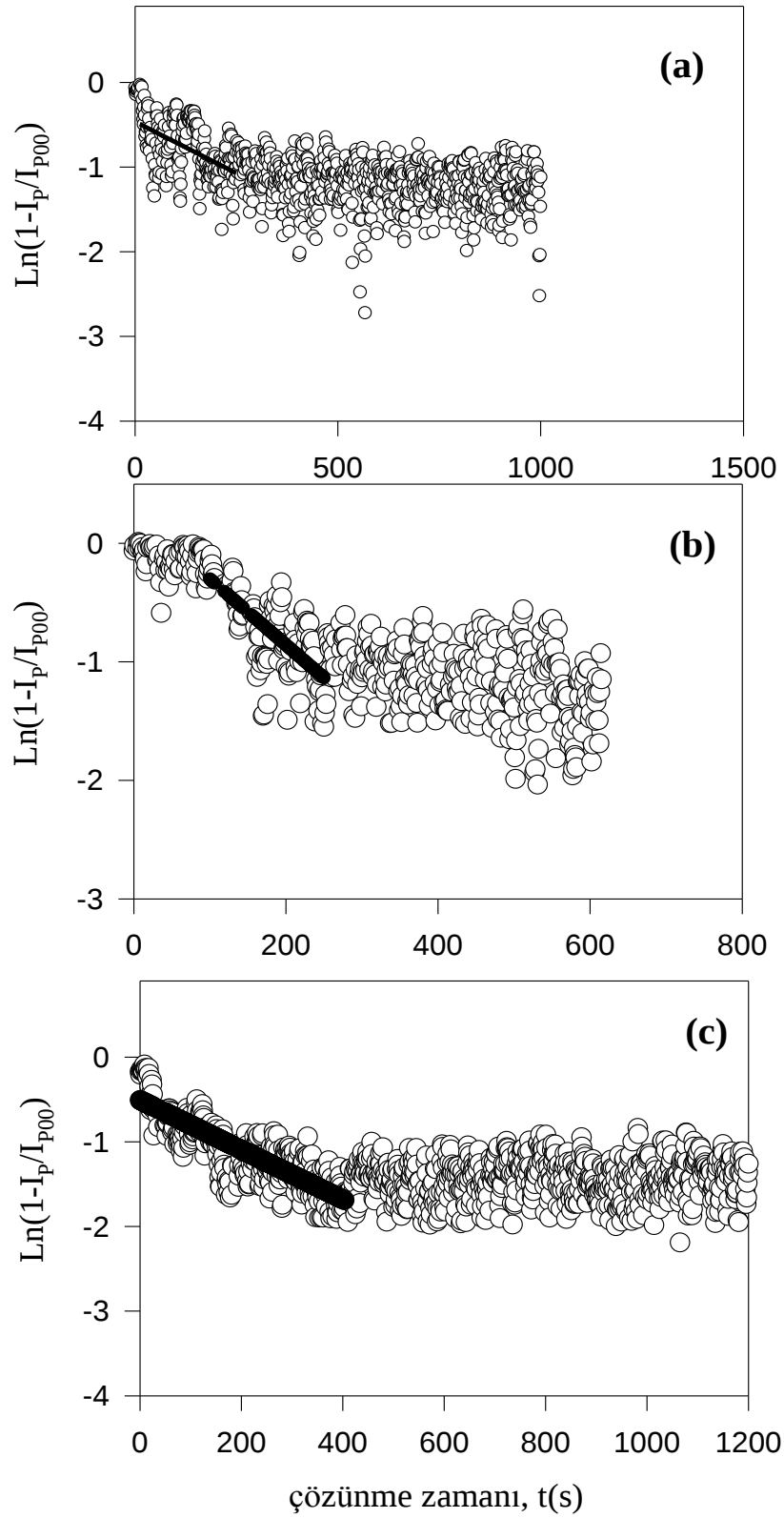


Şekil 7.1 % 70 Toluen - % 30 Cyclohexan karışımında çözünen saf PS (900 nm), 3 ve 4 kat TiO_2 içeren filmler için I_p şiddetinin zamanla değişimi.

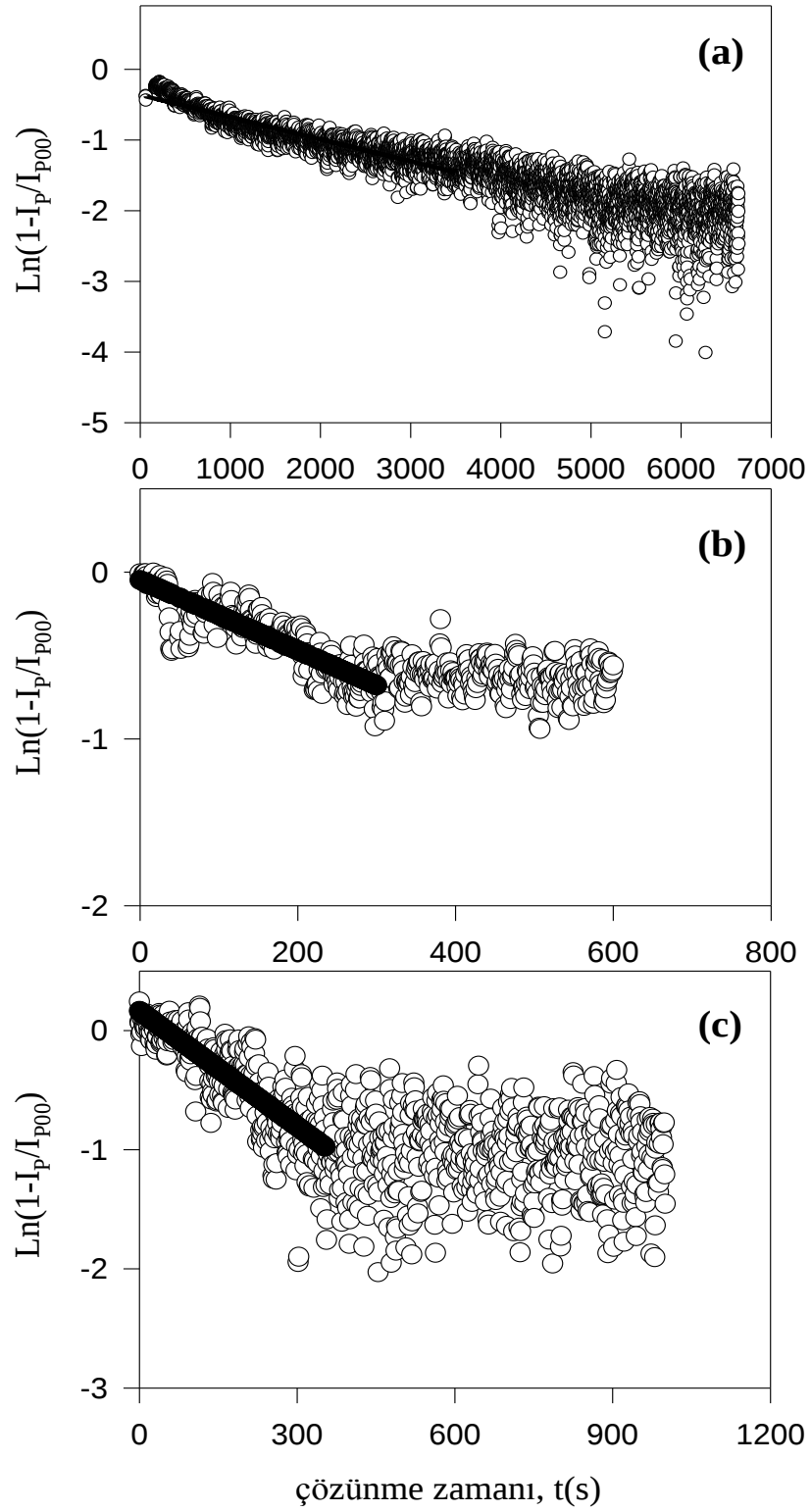


Şekil 7.2 % 70 Toluen - % 30 Cyclohexan karışımında çözünen saf PS (320nm) , 1 ve 5 kat TiO₂ içeren filmler için I_p şiddetinin zamanla değişimi.

Bu eğrilerin çözünme davranışlarını anlamak için Şekil 7.3 ve 7.4’de logaritmik formları çizdirildi. Tüm eğrilerde başlangıçta zamanla lineer değişen bölge, Fickian difüzyon modeline uymaktadır. Uzun zamanlarda görülen lineerlikten sapmalar ise çözünme işleminin tamamlanması veya dengeye ulaşmasından ileri gelir. Tüm eğriler tekrar çözünme davranışı yani sadece Fickian davranışı gösterirler.



Şekil 7.3 % 70 Toluen - % 30 Cyclohexan karışımında çözünen a) saf PS (900 nm), b) 3 ve c) 4 kat TiO_2 içeren filmler için I_p şiddetinin logaritmik formunun zamanla değişimi.



Şekil 7.4 % 70 Toluen - % 30 Cyclohexan karışımında çözünen a) saf PS (320 nm), b) 1 ve c) 5 kat TiO_2 içeren filmler için I_p şiddetinin logaritmik formunun zamanla değişimi

Çözünme verilerini işlemek için Bölüm 4’de (4.17) ile verilen denklemi, serideki baskın terim olan $n=0$ için

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 D \pi^2 t}{d^2}\right) \quad (7.1)$$

şeklinde yazabiliriz. Deneylerde I_p şiddeti takip edildiği için , I_p şiddetini lateks filmlerden çözücü içine salınan P-PS zincirlerinin sayısı ile orantılı kabul edildi.

$$M_t \approx I_p, \quad M_\infty \approx I_{p\infty}, \quad (7.2)$$

Böylece yukarıdaki denklemin logaritmik formu

$$\ln\left(1 - \frac{I_p}{I_{p\infty}}\right) = B - At \quad (7.3)$$

şeklinde yazılır. Burada $A = D_d \pi^2 / d^2$, $B = \ln(8 / \pi^2)$ olarak tanımlanır. Bu denklemde I_p floresans emisyon şiddeti olarak tanımlanır. D ise P-PS zincirlerinin salınma katsayısı olur, d filmin kalınlığıdır.

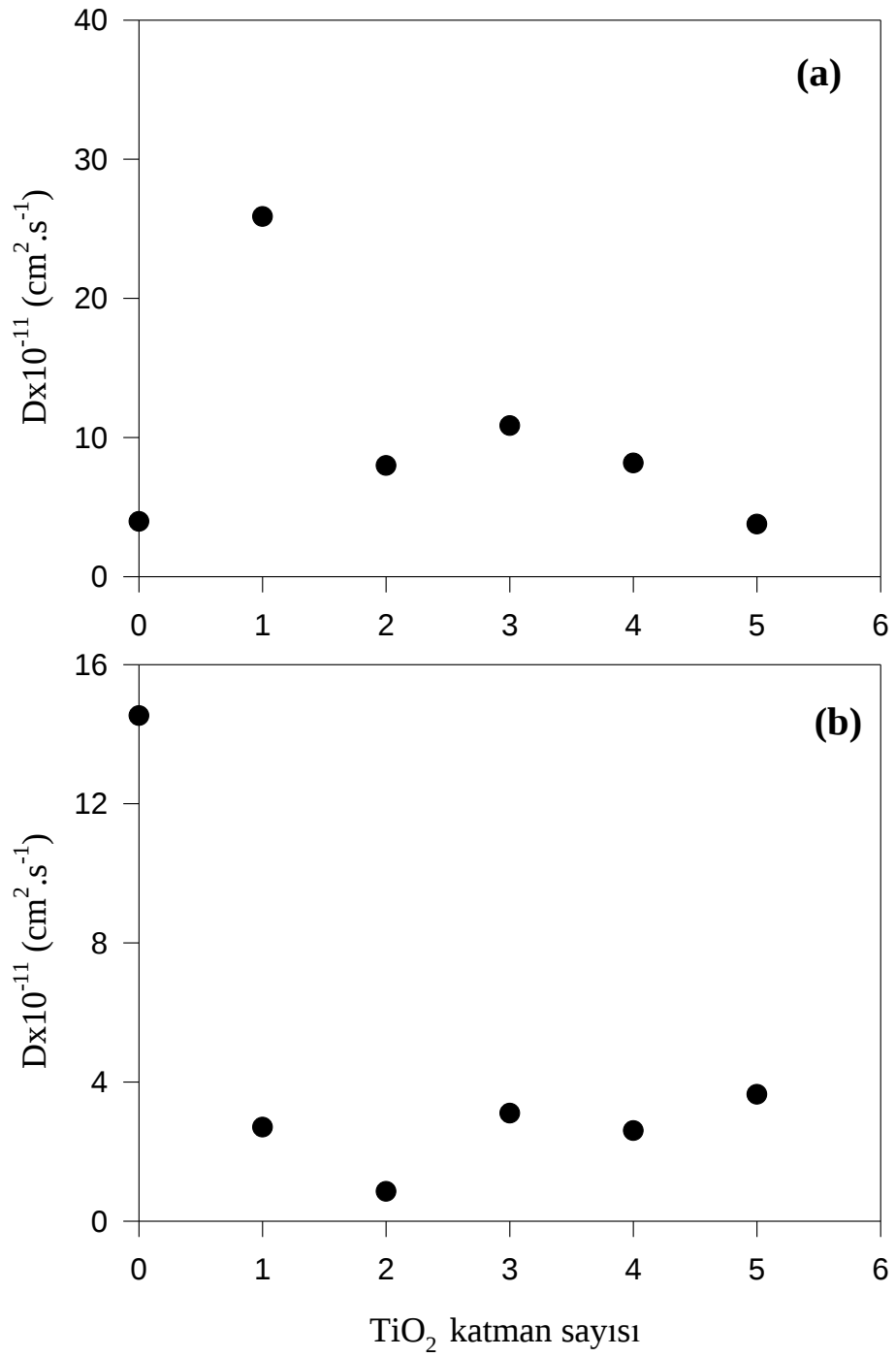
Şekil 7.3 ve şekil 7.4’deki logaritmik eğrilerin (7.3) denklemine fit ederek D katsayıları hesaplandı. Bu katsayılar diğer deneysel parametreler büyük ve küçük boyutlu lateks kompozit filmler için sırasıyla Tablo 7.1 ve 7.2’de verilmiştir. Ayrıca bu katsayılar şekil 7.7 a ve b’de TiO_2 katman sayısına göre çizdirilmiştir. Bu eğrilerde büyük boyutlu lateks içeren filmlerin D katsayıları değişmez, küçük boyutlu lateks filmlerde 1. katmanda ani bir düşüş göstermektedir ancak katman sayısının artması ile değişmemektedir.

Tablo7.1 %70 toluen- % 30 cyclohexan’da çözünen büyük boyutlu filmler için hesaplanmış D_d ve film kalınlık değerleri

TiO₂ katman sayısı	ΔM çözünen PS (900nm)	Difüzyon katsayısı $10^{-11}(cm^2 / s)$	Film kalınlığı $d(cm10^{-4})$
0	0.0009	3.96	4.28
1	0.0011	25.86	5.24
2	0.0009	9.55	4.28
3	0.001	10.84	4.76
4	0.0011	8.15	5.24
5	0.0016	3.76	7.62

Tablo 7.2 %70 toluen- % 30 cyclohexan’da çözünen küçük boyutlu filmler için hesaplanmış D_d ve film kalınlık değerleri

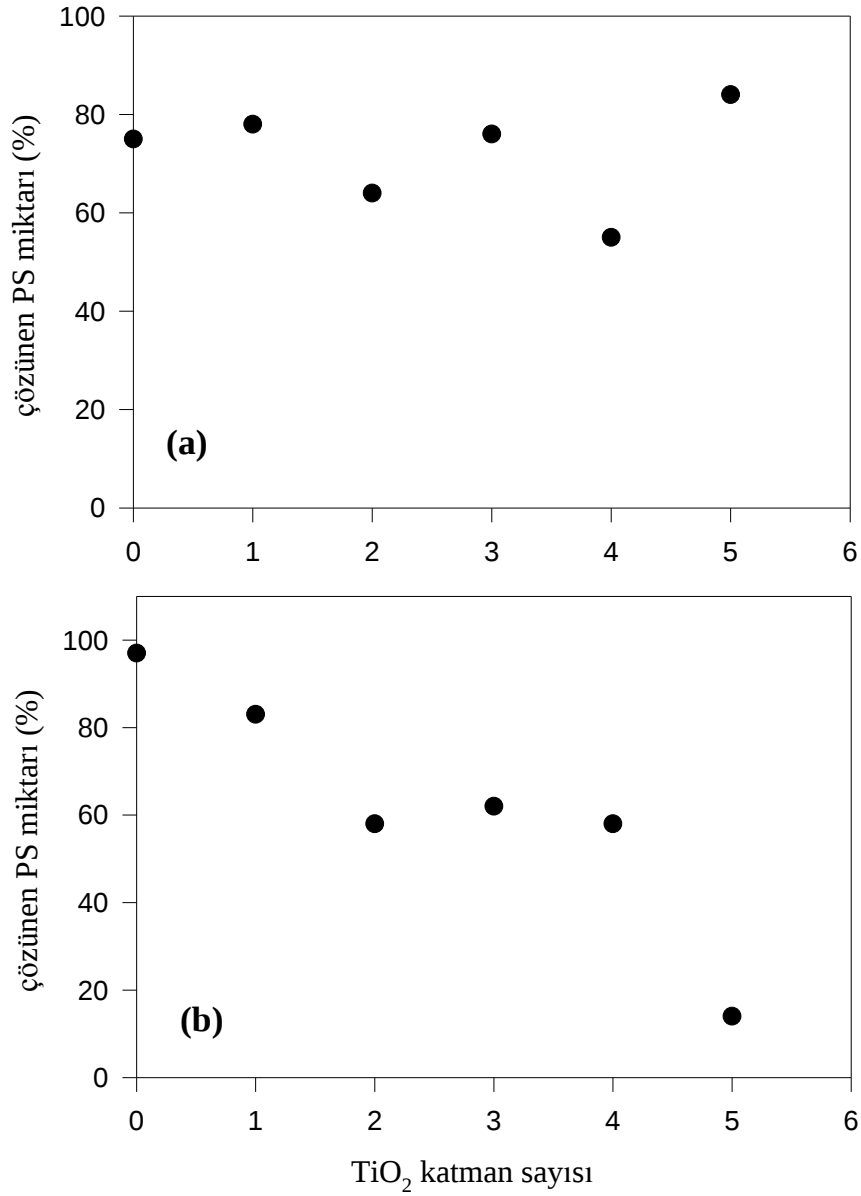
TiO₂ katman sayısı	ΔM çözünen PS (320nm)	Difüzyon katsayısı $10^{-11}(cm^2 / s)$	Film kalınlığı $d(cm10^{-4})$
0	0.0045	14.54	
1	0.001	2.69	7.76
2	0.0007	0.85	3.33
3	0.0008	3.09	3.81
4	0.0007	2.59	3.33
5	0.0007	3.64	3.33



Şekil 7.5 a) %70 toluen- %30 cyclohexan karışımında çözünen büyük boyutlu (900nm) filmlerin D_d difüzyon katsayılarının, TiO_2 katman sayısına göre dağılımı

b) %70 toluen- %30 cyclohexan karışımında çözünen küçük boyutlu (320nm) filmlerin D_d difüzyon katsayılarının, TiO_2 katman sayısına göre dağılımı

Bu sonuçları daha iyi anlamak için, büyük ve küçük boyutlu tüm TiO_2 katmanlı filmlerden çözünen P-PS miktarları ölçüldü. Sonuçlar şekil 7.8 a ve b’de verilmiştir.



Şekil 7.6 a) %70 toluen- %30 cyclohexan karışımında çözünen büyük boyutlu (900nm) filmlerin çözünen %PS miktarının, TiO_2 katman sayısına göre dağılımı

b) %70 toluen- %30 cyclohexan karışımında çözünen küçük boyutlu (320nm) filmlerin çözünen %PS miktarının, TiO_2 katman sayısına göre dağılımı

Bu eğriler , büyük boyutlu filmlerden çözünen P-PS miktarının TiO_2 katman sayısı ile değişmediği görülmektedir. Ancak küçük boyutlu lateks içeren kompozitlerde ise çözünen P-PS miktarı TiO_2 katman sayısının artmasıyla azalmaktadır. Diğer bir deyişle, TiO_2 katman sayısı arttıkça PS lateksleri daha iyi kaplanmakta , bundan dolayı daha az çözünmektedirler. Bölüm 6'da çözünme işleminden sonra çekilen AFM resimleri de bu sonucu desteklemektedir. Büyük boyutlu lateks içeren filmlerde ise PS polimerinin tümüyle filmin üst kısmına yerleştiği , TiO_2 'nin ise filmin alt kısmına çöktüğü anlaşılmaktadır ve bundan dolayı daha az düzenli bir seramik yapı göstermektedir. Oysa küçük boyutlu lateks içeren filmlerde, TiO_2 katman sayısının artmasıyla lateksler daha iyi kaplandı, bunun sonucunda çözünme işleminden sonra son derece iyi düzenlenmiş bir seramik yapı gösterdikleri anlaşılmaktadır.

8. SONUÇLAR

1. Lateks film oluşum davranışlarının TiO_2 içeriğinden bağımsız olarak gerçekleştiğini, yüksek TiO_2 içerikli filmlerin düzenli, nano-boyutlu tek katmanlı seramik yapılar oluşturduğunu gözledik.
2. Büyük ve küçük boyutlu latekslerle hazırlanan kompozitlerle yapılan deneylerde, viskoz akış ve interdifüzyon aktivasyon enerjisinin TiO_2 tabaka sayısı ile çok değişmediğini gördük. Ayrıca daha önceki çalışmalarda saf latekslerle hazırlanmış filmlerin viskoz akış ve interdifüzyon aktivasyon enerjilerini kıyasladığımızda TiO_2 içeriğinin aktivasyon enerjisini çok düşürdüğünü yani film oluşumunun kompozitlerde daha düşük enerji ile gerçekleşebileceğini gözledik.
3. Büyük ve küçük boyutlu PS lateksleri kullanılarak hazırlanmış olan kompozitlerin film oluşum davranışlarının aynı olduğu yani latekslerin boyutundan bağımsız olduğu gözlendi.
4. 250°C 'de tavlanan kompozitlerin SSF tekniği ile %70 toluen- %30 cyclohexan karışımındaki çözünme davranışları, I_p şiddeti zamanla takip edilerek çalışıldığında polimer difüzyon katsayıları $D \approx 10^{-11}$ mertebesinde bulundu ve büyük boyutlu latekslerle hazırlanan kompozitlerde difüzyon katsayısının D , TiO_2 katman sayısı ile değişmediği gözlendi. Küçük boyutlu filmlerde ise D katsayılarında 1 katmanda ani bir düşüş olduğu ancak TiO_2 katman sayısının artmasıyla değişmediği gözlendi.
5. Büyük boyutlu lateksler kullanılarak hazırlanan kompozitlerden çözünen P-PS miktarının TiO_2 katman sayısı ile değişmediği, küçük boyutlu lateks içeren kompozitlerde ise çözünen P-PS miktarının, TiO_2 katman sayısının artmasıyla azaldığı gözlendi yani TiO_2 katman sayısı arttıkça PS lateksleri daha iyi kaplamakta, bundan dolayı daha az çözünmelerine neden olmaktadır.
6. Çözünme işleminden sonra çekilen AFM resimleri de bu sonucu desteklemektedir. Büyük boyutlu lateks içeren filmlerde ise PS polimerinin

tümüyle filmin üst kısmına yerleştiği , TiO_2 'nin ise filmin alt kısmına çöktüğü anlaşılmaktadır ve bundan dolayı daha az düzenli bir seramik yapı göstermektedir. Oysa küçük boyutlu lateks içeren filmlerde, TiO_2 katman sayısının artmasıyla lateksler daha iyi kaplandı, bunun sonucunda çözünme işleminden sonra son derece iyi düzenlenmiş bir seramik yapı gösterdikleri anlaşılmaktadır.

7. AFM resimlerinden 250°C 'de tavlanmış olan kompozitlerde PS parçacıklarının şekillerinin hemen hemen bozulduğunu ve latekslerin mikroyapısının tamamen yok olduğunu gördük. Bu interdifüzyonla açıklanır. Çözünmeden sonra ise PS parçacıklarının mikroyapısı tekrar ortaya çıktı. Bu davranış PS parçacıklarının filmin üst kısmında film oluşturdıklarını ve çözünme boyunca PS malzemesinin tamamen çözünerek TiO_2 kaplı PS parçacıklarının mikroyapısını göstermesi ile açıklandı. Bununla birlikte PS parçacıklarının çoğu alt tabakadaki TiO_2 kabuğunun içinden çözünür ve yerine PS parçacıklarının şeklini almış olan TiO_2 kaldığı gözlemlendi.

KAYNAKLAR

- [1]- J. Sun, W. W. Gerberich, L. F. Francis, (2003).J. Polym. Sci. B: Polymer Physics **41**, 1744
- [2]- L. F. Francis, A. V. McCormick, D. M. Vaessen, J. A. Payne, (2002).
J. Mats. Sci. **37**, 4897
- [3]- J. C. Grunlan and W. W. Gerberich, L. H. Francis, (2001).Polym. Eng. Sci. **41**, 1947 .
- [4]- D. M. Vaessen, F. A. Ngantung, M. L. B. Palacio, L. F. Francis, A. V. McCormick, J. Appl. Polym. Sci. **84**, 2784 (2002).
- 5- D. M. Vaessen, A. V. McCormick, L. F. Francis, Polymer **43**, 2267 (2002).
- 6- Y. C. Wang, C. Anderson, Macromolecules **32**, 6172 (1999).
- 7- J. C. Grunlan, W. W. Gerberich, L. F. Francis, J. Appl. Polym. Sci. **80**, 692 (2001).
- 8- J. C. Grunland, Y. Ma, M. A. Grunlan, W. W. Gerberich, L. F. Francis, Polymer **42**, 6913 (2001).
- 9- S PR.Perry, BS Snyder, ML.O'Dowd, PM Lesko, Langmuir **10**, 2619 (1994).
- 10- JK. Mackenzie, R. Shuttleworth, Proc. Phys. Soc. **62**; 838 (1949).
- 11- PG. de Gennes, J. Chem. Phys. **55**, 572 (1971).
- 12- S.Prager, M.Tirrell, J. Chem. Phys. **75**, 5194 (1981).
- 13- G. Kanig, H. Neff, Colloid Polym. Sci., **256**, 1052 (1975).
- 14- Y. Wang, A. Kats, D. Juhue and M. A. Winnik, R. R. Shivers, C. J. Dinsdale, Langmuir, **8**, 1435 (1992).
- 15- B. J. Roulstone, M. C. Wilkinson, J. Hearn, A. J. Wilson, Polym. Int., **24**, 87 (1991).
- 16- K. D. Kim, L. H. Sperling and A. Klein, Macromolecules **26**, 4624 (1993).
- 17- Ö. Pekcan, M. A. Winnik and M. D. Croucher, Macromolecules **23**, 2673 (1990).
- 18- Y. Wang, C. L. Zhao and M. A. Winnik, J. Chem. Phys. **95**, 2143 (1991).
- 19- Y. Wang and M. A. Winnik, Macromolecules **26**, 1347 (1993).

- 20- Ö. Pekcan, M. Canpolat, J. Appl. Polym. Sci. 59, 277 (1996).
- 21- Ö. Pekcan, M. Canpolat and A. Göçmen, Polymer 34, 3319 (1993).
- 22- M. Canpolat and Ö. Pekcan, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 34, 691 (1996).
- 23- E. Arda, V. Bulmuş, E. Pişkin and Ö. Pekcan, J. Coll. Int. Sci. 213, 160 (1999).
- 24- Ö. Pekcan and E. Arda, Colloid&Surfaces A, 153, 537 (1999).
- 25- Ş. Uğur, A. Elaissari and Ö. Pekcan, J. Coll. Interface Sci., 263, 674-683 (2003).
- 26- J.L. Keddie, P. Meredith, R.A.L Jones and A.M. Donald, Film Formation in Waterborne Coatings, T. Provder, M.A. Winnik and M.W. Urban, (Eds.), ACS Symp. Ser. **648**, pp. 332-348, Amer. Chem. Soc. (1996).
- 27- G.B. Mc Kenna, In Comprehensive Polymer Science, Vol. 2, C. Booth, and C. Price, (Eds.), Pergamon Press, Oxford UK (1989).
- 28- H. Vogel, Phys. Z., 22, 645 (1925).
- 29- G. S. Fulcher, J. Am. Ceram. Soc., 8, 339 (1925).
- 30- J. Frenkel, J. Phys. USSR, 9, 385 (1945).
- 31- S. Prager, and M. Tirrell, J. Chem. Phys., 75, 5194 (1981).
- 32- R. P. Wool, B. L. Yuan and O. J. McGarel, J. Polym. Eng. Sci. 29, 1340 (1989).
- 33- P. G. de Gennes, J. Chem. Phys. 76, 3322 (1982).

ÖZGEÇMİŞ

M. Selin SUNAY, 1980 yılında Kadıköy’de doğmuştur. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul’da tamamladıktan sonra 2002 yılında İstanbul Üniversitesi Fizik Bölümünden mezun olmuş ve aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümünde yüksek lisansa başlamıştır.