

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**POLİMER NANOKOMPOZİT MALZEMELERDE
SÜPER KRİTİK KARBONDİOKSİT YARDIMIYLA
NANOPARTİKÜL DAĞILIMININ KONTROLÜNÜN
ARAŞTIRILMASI**

**Hazırlayan
Fatma Zehra YALÇIN**

**Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Selda TOPÇU ŞENDOĞDULAR**

Yüksek Lisans Tezi

**Ekim 2019
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**POLİMER NANOKOMPOZİT MALZEMELERDE
SÜPER KRİTİK KARBONDİOKSİT YARDIMIYLA
NANOPARTİKÜL DAĞILIMININ KONTROLÜNÜN
ARAŞTIRILMASI**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
Fatma Zehra YALÇIN**

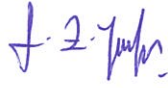
**Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Selda TOPÇU ŞENDOĞDULAR**

**Ekim 2019
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

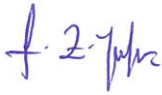
Fatma Zehra YALÇIN



“Polimer Nanokompozit Malzemelerde Süper Kritik Karbondioksit Yardımıyla Nanopartikül Dağılımının Kontrolünün Araştırılması” adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Fatma Zehra Yalçın

**Danışman**

Dr. Öğr. Üyesi Selda TOPÇU ŞENDOĞDULAR

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ABD Başkanı**

Doç. Dr. Mustafa Serdar ÖNSES

Dr. Öğr. Üyesi Selda TOPÇU ŞENDOĞDULAR danışmanlığında **Fatma Zehra YALÇIN** tarafından hazırlanan “**Polimer Nanokompozit Malzemelerde Süper Kritik Karbondioksit Yardımıyla Nanopartikül Dağılımının Kontrolünün Araştırılması**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği** Anabilim Dalında **yüksek lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

23 / 10 / 2019

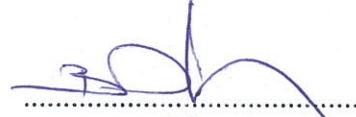
JÜRİ:

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Selda TOPÇU
ŞENDOĞDULAR



.....

Üye : Doç. Dr. Bilal DEMİREL



.....

Üye : Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU



.....

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 19/11/2019 tarih ve 2019/63-09 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



.....19/11/2019

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, bu tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, gece gündüz demeden çalışmalarımı destekleyen, deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda bana yardımcı olarak her daim arkamda duran, titiz, sabırlı ve anlayışlı tutumuyla her konuda bana rehberlik eden ve bu aşamalara gelmemde en büyük katkı sahibi olan sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Selda Topçu Şendoğdular'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca manevi desteğini sürekli üzerimde hissettiren, güleryüzü ve pozitif yaklaşımı ile çalışmalarımda beni motive eden, fikirleri ile beni yönlendiren değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Levent Şendoğdular'a desteğinden ötürü teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında aynı laboratuvarı paylaştığımız ve çalışmalarım esnasında desteklerini esirgemeyen sevgili çalışma arkadaşlarım Berna'ya ve Bilge'ye teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında fikirleri ile bana destek olan ve manevi desteğini esirgemeyen Dr. Ümit BAYRAM'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında yüksek basınç düzeneğinin yapım aşamasında bizlerden desteğini esirgemeyen 2. Hava İkmal Bkm. Mrk. çalışanlarına katkılarından dolayı ayrıca teşekkür ederim.

Yine; çalışmalarım süresince sabır göstererek beni daima destekleyen aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Fatma Zehra YALÇIN
Kayseri, Ekim 2019

POLİMER NANOKOMPOZİT MALZEMELERDE SÜPER KRİTİK KARBONDİOKSİT YARDIMIYLA NANOPARTİKÜL DAĞILIMININ KONTROLÜNÜN ARAŞTIRILMASI

Fatma Zehra YALÇIN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Ekim 2019

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Selda TOPÇU ŞENDOĞDULAR

ÖZET

Günümüz teknolojisinin geldiği noktada istenilen malzeme-özellik ilişkisine bağlı olarak metal-metal alaşımları yerini çeşitli yapılara sahip kompozit malzemelere bırakmaktadır. Bu nedenle, kompozit malzemelerin akademik ve endüstriyel önemi giderek artmakta, daha üstün özellikte farklı takviye elemanlarını ve matrisi içeren kompozit malzemeler üzerinde çalışmalar yoğunlaştırılmaktadır. Kompozit malzemeler içerisinde polimerik nanokompozit malzemeler ise günümüzde en çok tercih edilen malzeme grubunda ilk sıralarda yer almaktadır. Nano boyutta takviye taneciklerini içeren kompozit malzemelerin özelliklerinin tespit edilmesi, geliştirilmesi, üretilmesi ve uygulama alanlarının çeşitlilik arzemesi günümüzde oldukça mühim bir çalışma alanını kapsar hale gelmiştir.

Bu tez çalışmasında polimer nanokompozitlerin özelliklerinin ve dolayısıyla kullanım alanının geliştirilmesi, düşük maliyetli yeni malzemeler üretilmesi, farklı sistemler için karbondioksit altında kritik ıslatma mekanizmasının optimize edilmesi amaçlanmıştır.

Polimerde çözünen nanopartiküllerin, yoğunluk dalgalanma sırtının yakınında yüksek oranda sıkıştırılabilir süperkritik karbondioksit ile polimer-karbondioksit arayüzüne taşınımı ve sistem optimizasyonu üzerinde çalışılmıştır. Sentez sonrası (post-processing) bir süreç uygulaması olan CO₂ ile tavlamanın malzeme üzerindeki etkilerinin incelenmesi kapsamında karbondioksit öncesi ve sonrası polimer nanokompozit sistemin morfolojik özellikleri hem optik hem de taramalı elektron mikroskobu yardımıyla incelenmiştir. Sonuçlar sentez sonrası ham numune ve geleneksel ısı işlem ile tavllanmış numunelerle karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Polimer nanokompozit malzeme, süperkritik karbondioksit

INVESTIGATION OF SUPERCRITICAL CO₂ INDUCED PHASE SEGREGATION OF NANOPARTICLES ON POLYMER NANOCOMPOSITE MATERIALS

Fatma Zehra YALÇIN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, Oct 2019

Thesis Supervisor: Asst. Prof. Selda TOPÇU ŞENDOĞDULAR

ABSTRACT

Composite materials with structure varieties substitute metallic materials and their alloy alternatives in many applications regarding material/property correlation along with developing technology. Thus, academic and industrial interest to composite materials is escalating to bring out novel materials with different reinforcement and matrix components offering advanced properties. Especially, polymer nanocomposites prevail among their other composite material contenders as contemporary, favored material option. Diversity of their broadening applications resulted in an increase on the number of synthesis and characterization studies and projects of nanomaterial reinforced polymeric composite materials.

Motivation of this thesis rests on the academic contributions based on CO₂ annealed structure varieties, cost effective and environmental approach to the field. CO₂ annealing is especially advantageous for nanoparticle reinforcements within polymer matrix due to the critical wetting mechanism.

Polymer miscible nanoparticles can be transported through polymer/CO₂ interface causing control over vertical concentration gradient of reinforcement by optimizing interaction parameters through high compressibility of supercritical fluid. That phase segregation is more dominant at the ridge condition where density fluctuations of supercritical fluid can be detected. Morphological changes have been investigated by comparing before and after CO₂ annealing (post-processed) samples in light and scanning electron microscopy (SEM) studies. Result of non-processed, CO₂-annealed and traditional thermal annealed samples were compared. CO₂ annealing process is understood to be a promising post-process method to control polymer nanocomposite materials' surface properties in a way unseen after alternative methods.

Key words: Polymer nanocomposite material, supercritical carbon dioxide

İÇİNDEKİLER

POLİMER NANOKOMPOZİT MALZEMELERDE SÜPER KRİTİK KARBONDİOKSİT YARDIMIYLA NANOPARTİKÜL DAĞILIMININ KONTROLÜNÜN ARAŞTIRILMASI

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	ii
KABUL VE ONAY	iii
ÖNSÖZ	iv
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMA VE SİMGELER.....	x
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xiii
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Nanoteknolojiye Giriş	4
1.1.1. Nanoteknolojinin Tarihi.....	5
1.1.2. Nanoteknolojinin Araştırma ve Uygulama Alanları	5
1.2. Nanopartiküller	6
1.2.1. Nanopartikül Çeşitleri.....	6
1.2.1.1. Polimerik Nanopartiküller	6
1.2.1.2. Karbon Yapılı Nanopartiküller	6
1.2.1.3. Metalik Nanopartiküller.....	7
1.2.1.3.1. Gümüş Nanopartiküller	7

1.3. Kompozit Malzemelere Giriş	8
1.3.1. Kompozitlerin Sınıflandırılması.....	9
1.3.2. Kompozit Malzemelerin Özellikleri	11
1.3.3. Polimer Nanokompozitler	12
1.3.4. Polimer Nanokompozitlerin Üretimi	13
1.3.4.1. Yerinde (In-Situ) Polimerizasyon	13
1.3.4.2. Çözeltide Harmanlama	14
1.3.4.3. Eriyikte Harmanlama	14
1.4. Süper Kritik Akışkanlara Giriş	15
1.4.1. Süper Kritik Akışkanların Uygulama Alanları	18
1.4.2. Süper Kritik Akışkanların Seçimi.....	19
1.4.3. Süper Kritik Akışkanların Polimer Yüzey İşlemleri İçin Önemi.....	21
1.4.3.1. Süper Kritik Karbodioksitteki Polimer İnce Filmlerin Yoğunluk Dalgalanmasına Bağlı Şişmesi.....	23
1.4.3.2. Fonksiyonel Polimer Yüzeylerinin Üretimi İçin Süper Kritik Yoğunluk Dalgalanması	25
1.5. Film Kaplama Teknikleri	28
1.6. İnce film üretim teknikleri.....	30
1.6.1. Döndürmeli Kaplama (Spin Coater) Yöntemi	30
1.7. P3HT Kimyasal ve Kristal Yapısı	31
1.8. P3HT'nin Çözeltiden Katı Hale Meso-Yapısı.....	32
1.9. PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester)	34

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Deneysel Malzemeler	36
2.2. Numune Hazırlama	37
2.2.1. Çözelti Hazırlama	38

2.2.2. Uygun Temizleme İşlemleri	38
2.3. Deneysel Yöntem	39
2.4. Deneysel Ölçümlerin Yapılması	41
2.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	41
2.4.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	42

3. BÖLÜM BULGULAR

3.1. Deneysel Sonuçlar.....	44
3.1.1. Optik Mikroskop Sonuçları	44
3.1.2. SEM ve AFM Sonuçları	49

4. BÖLÜM SONUÇLAR

4.1. Sonuç ve Öneriler	52
------------------------------	----

KAYNAKLAR	54
-----------------	----

ÖZGEÇMİŞ.....	66
---------------	----

KISALTMA VE SİMGELER

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>
T	Sıcaklık
P	Basınç
N	Molekül Sayısı
K_T	İzotermal Sıkıştırılabilirlik
K_B	Boltzmann Sabiti
V	Hacim
CF_3H	Fluoroform
L	Kalınlık
S_F	Lineer Genleşme
MPa	Mega Pascal
R_g	Devir Yarıçapı
PPV	Poli Fenilin Vinilin
E	Genleşmiş Hal
N	Genleşmemiş Hal
ΔG	Gibbs Serbest Enerjisinin Farkı
S	Entropi
ΔS	Entropideki Değişim
ΔV	Hacimdeki Değişim
$P_{sınır}$	Sınır Basıncı
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
Si	Silisyum
Rpm	Dakikada Devir Sayısı
H_2SO_4	Sülfürik Asit
H_2O_2	Peroksit
P	Kutuplanmadaki değişim
R_s	Fresnel yansımaya katsayısı (s-Kutuplanmış Işık)
R_p	Fresnel yansımaya katsayısı p-Kutuplanmış Işık
MSE	Ortalama Hata Kareleri Toplamı
TTM	Taramalı Tünelleme Mikroskobu
TİM	Tarayıcı İğne Mikroskobu

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>
TEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
PEG	Polietilen Glikol
SWCNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
DWCNT	Çift Duvarlı Karbon Nanotüp
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
Nm	Nanometre
CNT	Karbon Nanotüp
Si ₃ N ₄	Silisyum nitrür
SiC	Silisyum karbür
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
B ₄ C	Bor karbür
TiC	Titanyum karbür
PA	Poliamid
HSM	Yüksek Kesme Karıştırma
PMMA	Polimetil Metakrilat
PS	Polistiren
PVC	Polivinil Klorür
PEO	Poliakrilik
PAA	Poliakrilik asit
skCO ₂	Süperkritik Karbondioksit
T _c	Kritik Sıcaklık
P _c	Kritik Basınç
CO ₂	Karbondioksit
CFCS	Kloroflorokarbon
N ₂ O	Di azot monoksit
H ₂ O	Su
NŞA	Normal şartlar altında
SCF	Süper kritik akışkan
PCBM	[6,6]-phenyl-C61-butyrac acid methyl ester

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Metal, seramik ve plastik malzemelerin özellikleri	8
Tablo 1.2. Bazı süperkritik akışkanların avantaj ve dezavantajları.	19



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1.1. Üç Tip Tek-Duvarlı Karbon Nanotüpün Üç Boyutlu Modeli.....	7
Şekil 1.2. Süperkritik akışkanın oluşum süreci.	15
Şekil 1.3. Saf bir maddenin sıcaklık-basınç faz diyagramı	16
Şekil 1.4. CO ₂ için sıcaklık-basınç faz diyagramı.....	17
Şekil 1.5. Naftalinin CO ₂ 'deki çözünürlüğü.....	20
Şekil 1.6. Polibütadien Filmin (~50nm) Süperkritik CO ₂ ve Etan Altında Genleşmesinin Kritik Koşuldaki Akışkanın Yoğunluk Dalgalanması ile Korelasyonu	21
Şekil 1.7. Fluoroform (CF ₃ H) İçin 3 Boyutlu Yoğunluk Dalgalanması Grafiği.....	22
Şekil 1.8. a) d-SBR İnce Filmin Basınca ve Sıcaklığa Bağlı Lineer Genleşmesi, b) CO ₂ 'in Denge Haline Bağlı Hesaplanmış Yoğunluk Dalgalanmaları	23
Şekil 1.9. SkCO ₂ Kullanarak Düşük Yoğunluklu Polimer İnce Film Üretimi.....	25
Şekil 1.10. Döteryumlu Polibütadin İnce Filmi İçin ΔG ve $(\Delta V = \partial \Delta G / \partial P)_T$	27
Şekil 1.11. Süper Kritik CO ₂ ile İndüklenen Nanopartiküllerin Yüzey Ayrımının Önerilen Mekanizmasıdır.....	27
Şekil 1.12. CO ₂ ile Tavlanmış PS/POSS-PS (100nm) Filmin Topografik Görüntüsü...28	
Şekil 1.13. Poli (3-heksiltiyofen) için olası regiokimyasal yan grup kavramaları	31
Şekil 1.14. P3HT'nin Röntgen ve Elektron Kırınımından elde edilen ortorombik kristal yapısı.	32
Şekil 1.15. PCBM'in kimyasal yapısı.....	34
Şekil 2.1. Döndürmeli Kaplama Yöntemiyle Polimer İnce Film Sentezi	40
Şekil 2.2. Çalışma için Kullanılan Süper Kritik CO ₂ Tavlama Deneylei için Tasarlanmış Yüksek Basınç Odasının Şematik Görüntüsü.....	41
Şekil 2.3. SEM Cihazının Temel Birimleri	42
Şekil 2.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu Tarama Başlığı.....	43
Şekil 3.1. PCBM katkılı Regiorandom (a-c) ve Regioregular P3HT ince film yüzeylerinin CO ₂ ve geleneksel ısıl işlem tavlama sonrası optik mikroskop görüntüleri.	45

Şekil 3.2. PCBM katkılı Regioregular P3HT ince film (100 nm) yüzeylerinin CO ₂ (a-c) ve geleneksel ısı işlem (d-e) tavlama sonrası optik mikroskop görüntüleri.	46
Şekil 3.3. Ag nanopartikül katkılı PVP ince film (100nm.) yüzeylerinin CO ₂ tavlama öncesi ve sonrası optik mikroskop görüntüleri.	47
Şekil 3.4. Ag nanopartikül katkılı PVP ince film (100nm.) yüzeylerinin zamana bağlı kritik üstü CO ₂ tavlama sonrası optik mikroskop görüntüleri.....	47
Şekil 3.5. Ag nanopartikül katkılı nanotoz/PVP ince film (100nm.) yüzeylerinin CO ₂ tavlama öncesi ve sonrası optik mikroskop görüntüleri.....	48
Şekil 3.6. Ag nanopartikül katkılı nanotoz/PVP ince film (100nm.) yüzeylerinin zamana bağlı kritik üstü CO ₂ tavlama sonrası optik mikroskop görüntüleri	49
Şekil 3.7. Kritik koşulda (8 MPa, 36 °C) 24 saat süreyle işlem gören P3HT/PCBM Atomik Kuvvet Mikroskobu Görüntüleri.....	49
Şekil 3.8. Kritik Üstü Koşulda (10 MPa, 36 °C) 24 Saat Süreyle İşlem Gören P3HT/PCBM Atomik Kuvvet Mikroskobu Görüntüleri.....	50
Şekil 3.9. 50 nm P3HT / PCBM termal tavllanmış ince filmlerin 2µm ölçekli (solda) ve kritik koşullarda CO ₂ ile tavllanmış (8Mpa) ince filmlerin (sağda) SEM görüntüleri.	50
Şekil 3.10. 100 nm PVP/AgNP ince filmlerin termal tavlama sonrası (sol üst) ve kritik altı (sağ üst) , kritik (sol alt) ve kritik üstü (sağ alt) koşullardaki SEM görüntüleri.	51

GİRİŞ

Teknolojinin geldiği noktada istenilen malzeme-özellik ilişkisine bağlı olarak metal-metal alaşımları yerini farklı yapılar içeren kompozit malzemelere bırakmaktadır. Bu nedenle, kompozit malzemelerin akademik ve endüstriyel öneminin giderek artmasından dolayı daha üst düzey özelliğe sahip değişik türden matrislere ve takviye elemanlarına sahip kompozit malzemeler geliştirilmek istenmektedir. Kompozit malzemeler içerisinde polimerik nanokompozit malzemeler ise günümüzde en çok tercih edilen malzeme grubunda ilk sıralarda yer almaktadır. Nano boyutta takviye taneciklerini içeren kompozit malzemelerin özelliklerinin tespit edilmesi, geliştirilmesi, üretilmesi ve uygulama alanlarının çeşitlilik arzemesi günümüzde oldukça mühim bir çalışma alanını kapsar hale gelmiştir.

Otomotiv, tıp, enerji ve sensör teknolojileri gibi farklı alanlarda malzemelerin yüzey ve arayüzey özelliklerini kontrol etmek üzere nanopartikül ilavesi yapılmaktadır. Bu malzemelerin nihai özellikleri nanopartiküllerin şekli, boyutu ve türünün dışında matris içindeki dağılımına da bağlıdır. Söz konusu nanopartiküllerin, tek katmanlı polimer matris içinde, istenilen şekilde kontrol edilebildiği bir sistem henüz tam anlamıyla geliştirilememiştir. Bu kapsamdaki öncü çalışmalardan bir tanesi de Stony Brook Üniversitesi'nde çalışmalarına devam etmekte olan Prof. Tadanori Koga'nın grubuna aittir. Süper kritik karbondioksit ($scCO_2$) altında polimer-altlık, polimer-polimer ve polimer-nanopartikül etkileşimlerini inceleyen laboratuvar grubu basınç ve sıcaklığa bağlı olarak etkileşimlerin düzenlenebildiğini göstermiştir. Bu kapsamda öncelikle süper kritik akışkanların farklı basınç ve sıcaklık altındaki özellikleri ele alınmıştır.

Tek bir polimer bileşeninde nanopartikül dağılımının kontrolü hem bilimsel hem de teknolojik açıdan önemlidir. Bir taraftan daha geniş ara yüzey alanları ile inorganik nanopartiküllerin homojen dağılımı mekanik, magnetik, optoelektronik ve tribolojik

özelliklerin geliştirilmesinde çok önem arzederken diğer taraftan nanopartiküllerin bir polimer/substrat arayüzeyine tercihli segregasyonu termal tavlama üzerine polimer ince filmlerin kopmasını (dewetting) önlemek için kullanılabilir. Nanopartiküllerin bu montaj işlemleri tek bir polimer bileşeninde bile nanopartiküllerin sentetik yüzey modifikasyonlarının gereksinimleri ve hem entalpik hem de entropik katkılar ile ilişkili hassas bir denge nedeniyle karmaşıktır. Burada, nanometre ölçeğinde polimerlere gömülü olarak bulunan nanopartiküllerin uzamsal dağılımlarını kontrol etmek için alternatif basit bir strateji geliştirmek amacıyla süperkritik karbondioksit $scCO_2$ kullandık. ($scCO_2$, kritik nokta T_c : 31.3 °C ve P_c : 7.38 MPa). Aslında $scCO_2$ birçok polimer için etkili bir plastikleştiricidir ve kritik nokta yakınlarında parçacık yüzeylerinde bir ıslatma tabakası oluşturur, muhtemelen bu bir polimer matris ve gömülü nanopartiküller için bir yardımcı çözücü rolüne girebilir. Bu entalpik katkının aksine, Gupta ve arkadaşları yer değiştiren nanopartiküllerin, polimer zincirlerinin konfigürasyonlarında yer alan sınırlamalar için önemli olduğunu hatta polimerlerle bile uyumlu nanopartiküllerin polimer / hava yüzeyine taşındığını, entropi odaklı ayrışma olarak adlandırıldığını gösterdi.

Kritik noktaya yakın CO_2 moleküllerinin fazla emilimi nedeniyle polimer zincirleri anormal olarak genişlediğinden bu entropik sınırlamalar ultra ince polimer film / $scCO_2$ sistemler içinde daha önemli olacaktır.

Süperkritik akışkanların mikroskobik ölçekte yüksek ve düşük yoğunluklu heterojen bölgelerden oluştuğu bilinmektedir. Herhangi bir akışkanda doğal olarak kritik noktanın yakınında oluşan mikroskobik termal dalgalanmalar, uyumlu yoğunluk dalgalanmaları ile kuvvetli şekilde ilişkilendirilir. Süperkritik bir bölgedeki yoğunluk dalgalanmaları izobarik ve izotermal koşullar altında bir maksimumu gösterir ve bu maksimum yere “yoğunluk dalgalanma sınırı” denir. Önceki sonuçlar sınıra yakın büyük yoğunluk dalgalanmalarının CO_2 sevmeyen polimer, CO_2 seven florlanmış polimer, camsı polimer, yarı kristal polimer ve block kopolimer filmleri içeren spin şeklindeki bir çeşit polimer ince filmin anormal büyüklükte şişmesine sebep olduğunu göstermiştir. Son zamanlarda Li ve Vogt aşırı şişme sadece CO_2 ara yüzeyinde değil, ayrıca polimer / substrat arayüzeyinde de anormal büyüklükteki şişmelere katkıda bulunduğunu rapor etmişlerdir. Teoriksel hesaplamalara dayanan Sanchez-Lacombe denkliği film yüzeyindeki CO_2 moleküllerinin adsorpsiyon tabakasının (Yaklaşık 30 Å kalınlıktaki)

aşırı şişmelerden sorumlu olduğunu göstermiştir. Ancak Polistiren fırçaların şişme davranışı üzerindeki in-situ nötron yansıtma çalışmaları, aşırı şişmenin esas olarak kritik ıslatma tabakasından ziyade bireysel polimer zincirlerinin fazla genişlemesine bağlı olduğunu göstermiştir. Aslında, kritik nokta yakınındaki süperkritik bir akışkan içindeki tek bir polimer zinciri solvasyon yapıları üzerindeki sayısal hesaplamalar ile tutarlıdır. Sumi ve arkadaşları polimer çevresindeki lokal (bölgesel) çözücü yoğunluğunun yükselişi veya düşüşü polimer-akışkan etkileşimlerine ve bu tür solvasyon yapıları içerisindeki polimer zincirinin termodinamik olarak kararlı durumdaki etkileşimlerden bağımsız olarak genişlediğini ileri sürmüşlerdir. Onlar bu anormal genişlemenin polimer zincir çevresinde ekstra geniş çözücü-yoğunluk dalgalanmalarına sebep olduğunu, böylece bütün SCF / polimer sistemin serbest enerjisini düşürdüğünü ifade etmiştir.

Bu çalışmada, polimerde çözünen nanopartiküllerin yoğunluk dalgalanma sırtının yakınında yüksek orandaki sıkıştırılabilir $skCO_2$ ile polimer- CO_2 arayüzüne göçüne sebep olduğunu gösterdik.

İlginçtir ki faz davranışı için kritik bir kalınlık vardır (yaklaşık $4 R_g$) ve bu kritik kalınlığın altında nanopartiküllerin homojen dağılımı elverişlidir. Koga ve arkadaşları polimer / CO_2 ara yüzeyindeki sıvı moleküllerin konsantrasyon gradyanının faz geçişi ile kuvvetli ilişkili olduğunu bulmuştur. Kritik ıslatma tabakasından CO_2 molekülleri ile kaplanan nanopartiküllerin faz ayrımı esnasında konsantrasyon gradyanı yoluyla CO_2 açısından zengin olan bölgeye göç ettiği anlaşılmıştır. Sonuç olarak, ilgili üç yüzey gerilimi (polimer / CO_2 , polimer / nanoagrega ve nanoagrega / CO_2) arasındaki hassas denge, $skCO_2$ 'deki yüzey ayrımlı yapıların şekillerini ve termodinamik kararlılığını kontrol etmede çok önemli bir rol oynar.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Nanoteknolojiye Giriş

Son zamanlarda yapılan çalışmalar ile adından sıkça bahsettiren ve bilimde önemli bir yer edinen nanoteknolojinin ilerleyen dönemlerde teknoloji alanında köklü değişikliklere yol açması beklenmektedir. “Nano” kelimesi latince'den türetilen bir terim olup “cüce” anlamına gelmektedir [1]. Diğer bir deyişle “milyarda bir” anlamını taşımaktadır.

Amerikan Foresight Enstitüsü nanoteknolojiyi “Maddenin yapısının özgün niteliklere sahip kullanılabilir yeni malzemeler veya cihazlar üretmek için kontrol altına alınmasına yönelik gelişim sağlayan bir dizi teknolojiye verilen addır.” olarak tanımlamıştır [2].

Nanomalzemeler üzerinde yapılan çalışmalar sayesinde günümüz teknolojisinin her alanında nanoteknolojiye rastlamak mümkün hale gelmiştir. Malzeme büyüklüğü nano boyutlara indirildiğinde malzemede fiziksel bir takım değişiklikler meydana geldiği görülmektedir. Nano ölçekte bir maddenin fiziksel veya kimyasal özellikleri, yapının boyutuna, atomun yapısına, yapıya dışarıdan bağlanan farklı tür atomun türüne göre normalden üstün özellikler gösterebilmektedir.

Nanoteknoloji mevcut moleküllere yeni atom ve moleküllerin entegre edilmesi ile işlevsellik kazanır. Nanomalzemelerin bu olağanüstü özellikleri savunma sanayinden tekstile, otomotiv sektöründen inşaata, yeni tedavi yöntemlerinden ilaç sanayine kadar geniş bir yelpazede devrim niteliğinde etkiler göstermiştir.

1.1.1. Nanoteknolojinin Tarihi

Nanoteknoloji terimini ilk kez Tokyo Bilim Üniversitesi'nde bulunan Norio Taniguchi isimli bir bilim adamı kullanmıştır. Taniguchi 1974 yılında yayınlamış olduğu bir makalesinde nanoteknolojiyi “Nanoteknoloji genel itibariyle malzemelerin atom-atom veya molekül-molekül olarak işlenmesi, birleştirilmesi, ayrılması ve bozulmasıdır.” şeklinde tanımlamıştır [3]. Nanoteknoloji 1959 yılında ilk kez bir fikir olarak dile getirilmiştir. Fizik alanında tanınan R. Feynman bir konuşmasında atomların ve moleküllerin, moleküler boyutta yeni malzeme ve cihazlar üretilmesi sonrası kontrol edilebileceğini vurgulamıştır [4]. 1980’li yıllarda moleküler üretimle ilgili ilk fikirler K. E. Drexler tarafından ilgili bir çalışmada ortaya konulmuştur. K. E. Drexler bu çalışmasından sonra kendi kendini kopyalayabilen bir ‘derleyici’yi oluşturarak, yapıları kompleks atomik spesifikasyonlar halinde elde edebilmenin muhtemel yollarını göstermiştir. IBM’de bulunan G. Binnig ve H. Röhrer’in 1981 yılında Taramalı Tünelleme Mikroskobu’nu (TTM) icat etmeleri sonucunda nano ölçekte bulunan yapıları yönlendirme ve bu yapıların görüntülerini alabilme imkanını sağlamışlardır. 1985 yılında ise fullerenlerin (buckyballs) keşfedilmesi ve 1986 yılında Atomik Kuvvet Mikroskobu’nun (AKM) icadı , Tarayıcı İğne mikroskobu (TİM) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (TEM) gibi Cihazlar icadı atomik bağlanmayı, moleküllerin kendi kendine birleşerek bir araya gelmesini ve nano-ölçekteki yapıların işleyişiyle ilgili görüntülerin elde edilmesini sağlamışlar ve nanoteknolojinin dönüm noktası olmuşlardır [5].

1.1.2. Nanoteknolojinin Araştırma ve Uygulama Alanları

Nanoteknoloji alanındaki araştırmalar, nano boyutta bulunan yapıların fiziksel niteliklerinin araştırılması ve analiz edilmesi, nano boyuttaki malzemelerin üretimi, nano duyarlılıkta aletlerin geliştirilmesi, nano ve makro dünya arasında ilişki kurulmasını sağlayacak metotların keşfedilerek geliştirilmesi gibi konuları içerir. Nanoteknoloji mikro cerrahi alanından biyo sensörlere; nano tüplerden nano robotlara; nano ölçekte boyamalardan yarı iletken teknolojisine kadar geniş bir kullanım alanında yer edinmiştir. Uygulama alanlarını başlıca üç alanda kategorilendirebiliriz.

1- Endüstriyel Alan: Bu alanda cd ve çip üretimi, nano ölçekli kaplamalar, mikro makine ve pompalar, mikro sensörleri görmek mümkündür.

2- Tıp ve Sağlık Alanı: Gen terapisi, ilaç salınımı/taşınımı, kan örneklerinde bulunan patolojik ve hasarlı olan birçok yapının belirlenmesi, mikro-nano cerrahi işlemlerde, doku, hücre veya moleküler hasarların belirlenmesi ve onarılmasında, biyosensör ve nano tanecik sistemi ihtiva eden yarı iletken maddeler vasıtasıyla DNA ve antikor dedektörlerinin geliştirilmesi gibi uygulama alanlarında görmek mümkündür.

3- Bilimsel Araştırmalar: Atomların ve moleküllerin yönlendirilmesi veya ayırma ve birleştirme işlemleri, mikron boyuttaki organizmaların taşınma işlemi, yüzey karakterizasyonu ve modifiye işlemi, nano litografi, akıllı moleküllerin iyileştirilmesi gibi nanoteknoloji alanında yapılan birçok araştırmayı içermektedir.

1.2. Nanopartiküller

Amerikan Test ve Malzeme Kurumu (ASTM) nanopartikülleri 1 ila 100 nm uzunluktaki iki ya da üç boyutlu parçacıklar olarak tanımlamaktadır [6].

Nanopartikülleri; yüzeyinde yer alan atomların benzersiz özellikleri, yüzey/hacim oranının yüksekliği, kuantum boyuttaki etkileri ve elektronik yapısı diğer malzemelerden ayırmaktadır [7].

1.2.1. Nanopartikül Çeşitleri

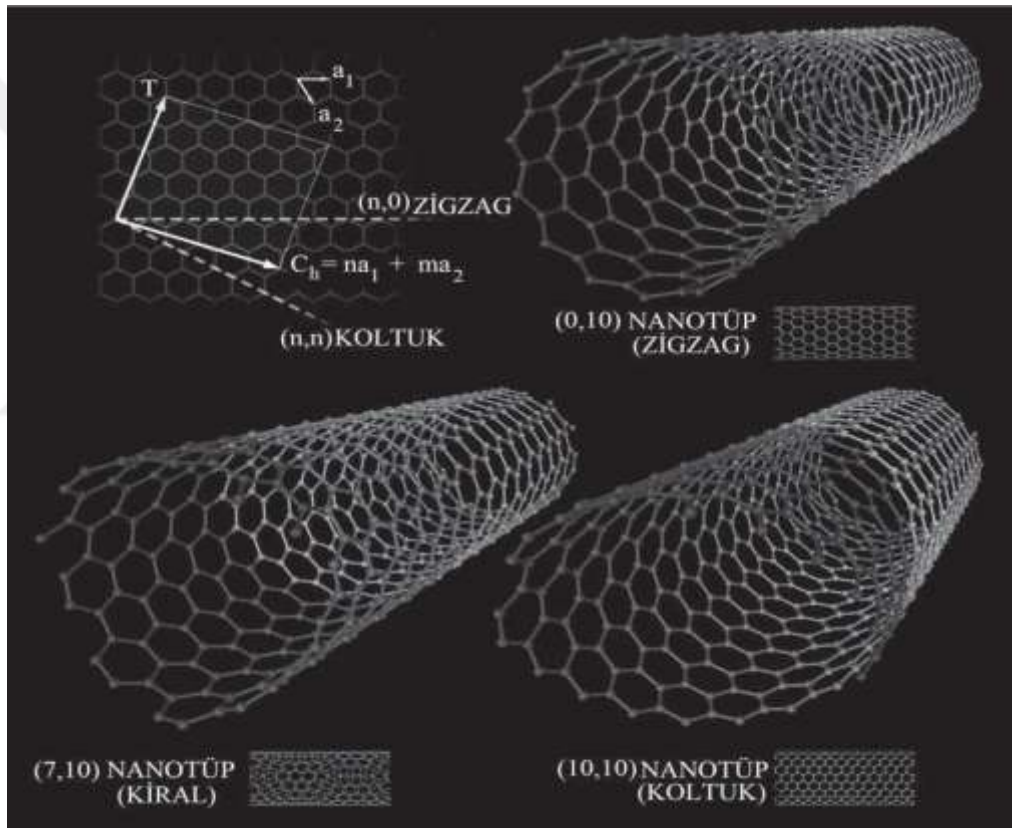
1.2.1.1. Polimerik Nanopartiküller

Nanopartikül sentezinde polimerler çok önemli materyallerdir [8]. Polimer nanopartiküller doğal polimerler ve sentetik polimerler olmak üzere ikiye ayrılır. Polietilen glikol (PEG) hidrofilik özellikte olup film kaplamada nanopartiküllerin kararlılığını artırır [9].

1.2.1.2. Karbon Yapılı Nanopartiküller

Karbon nanotüpler farklı elektronik, kimyasal ve mekaniksel özelliklere sahip olan nanomateryaldir. Havacılık endüstrisi ile bilgisayar ve elektronik endüstrisinde de yaygın olarak kullanılan karbon nanotüpler, yüksek elektriksel iletkenliklerine bağlı olarak reaksiyonda elektron transfer hızını arttıırırlar. Karbon nanotüpler, tek-duvarlı

(SWCNT), çift-duvarlı (DWCNT) ve çok- duvarlı (MWCNT) olmak üzere üç sınıfa ayrılabilir. MWCNT, SWCNT ve DWCNT temelli elektrotlar elektrokatalitik aktiviteleri nedeniyle, farklı bileşiklerin elektrokimyasal belirlenmesine ve biyosensör çeviricisi olarak kullanılmaktadır [10]. SWCNT'ler genellikle 0.4 ile 1 nm arasında çapa sahipken, MWCNT'ler 0.3-0.4 nm tabaka aralığı ile 2-100 nm aralığında çaplara sahiptir. DWCNT'ler iki konsantre tüpten oluşmaktadır [11]. Büyük yüzey alanı ve gelişmiş elektronik özellikleri sayesinde CNT materyallerin biyosensör yapımında kullanımını çok önemli noktadır.



Şekil 1.1. Üç Tip Tek-Duvarlı Karbon Nanotüpün Üç Boyutlu Modeli [12]

1.2.1.3. Metalik Nanopartiküller

1.2.1.3.1. Gümüş Nanopartiküller

Anti-bakteriyel özelliği sebebiyle mikroorganizmaların oluşumunu engellemek ve safsızlığı ortadan kaldırmak amacıyla kullanılmaktadır [13]. Gümüş nanopartiküllerin antibakteriyel özelliğinden ötürü kullanım sıklığına eş olarak biyosensör uygulamaları

da yer almaktadır [14]. Biyoteknoloji alanında biyosensörlerin proses kontrollerinde etkin uygulamaları bulunmaktadır. Biyosensörlerin duyarlılığını artırmada gümüş nanopartiküller önemli alana sahiptir. Gümüş nanopartiküllerden yüksek iletkenliğe sahip olanların biyosensördeki elektron akışını hızlandırması sonucu biyosensörlerin duyarlılığını artırdığı anlaşılmıştır [15].

1.3. Kompozit Malzemelere Giriş

Kompozit malzemeler, değişik yapı ve özelliğe sahip en az iki malzemenin birbiri içerisinde homojen bir şekilde mikroskopik ölçekte dağıtılmasıyla elde edilen yeni özelliklere sahip malzemeler olarak tanımlanırlar. Malzemelerin kompozitlerinin hazırlanması, değişik tür veya fazlardan her birinin tek başına sahip olamadığı özelliklerinin veya birbirlerinin zayıf yönlerinin iyileştirilmesini mümkün kılarak üstün özelliklere sahip yeni ürünlerin elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Polimerler, metaller ve seramikler kompozitlerin ana bileşenlerini oluştururlar. Polimerler, düşük yoğunluğa, yüksek kimyasal dirence, kolay şekillendirilebilme özelliklerine sahiptir. Ancak düşük mekanik ve ısı dayanım özelliği kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Seramikler de metaller nispeten düşük yoğunluğa sahiptirler. Çok yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmaları en önemli özelliklerinden biridir. En büyük dezavantajları ise sert ve kırılabilir olmaları ve şekillendirilmelerinin zor olmasıdır. Metaller ise mekanik özelliklerinin iyi olmasının yanı sıra yüksek yoğunlukları nedeniyle ağır malzemelerdir. Bu özelliklerinden dolayı farklı türdeki malzemelerin birleştirilmesi ile kompozit malzemelerin hazırlanması kullanım kolaylığı ve üstün özellikler elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Tablo 1.1’de matris bileşenlerin özellikleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

Tablo 1.1. Metal, seramik ve plastik malzemelerin özellikleri

Malzeme Grubu	Yoğunluk	Tokluk	Isıl Kararlılık	Biçimlendirme	Birleştirme
Metaller	Yüksek	İyi	Orta	Orta	Orta
Seramikler	Yüksek	Düşük	Yüksek	Kötü	Kötü
Plastikler	Düşük	Düşük	Düşük	İyi	İyi

Genel olarak kompozitler üç ana bileşenden oluşmaktadır:

1. Matris bileşeni
2. Takviye edici dolgu bileşeni
3. Katkı maddeleri

Matris bileşenin malzemeyi çevresel etkilere karşı korumak, takviye edici bileşeni bir arada tutmak, uygulanan yükü dolgu bileşenine transfer etmek üzere üç ana misyonu bulunmaktadır. Takviye edici dolgu bileşeninin yapıya rijitlik ve mukavemet kazandırma ve yük taşıma görevleri bulunmakta olup takviye edici dolgu bileşeni kompozit yapıya mekanik dayanım kazandırmak amacıyla kullanılmaktadır. Ürünün performans özelliklerini artırmak ve istenilen özellikleri verebilmek için ise katkı maddeleri kullanılır.

1.3.1. Kompozitlerin Sınıflandırılması

Kompozit malzemelerin gruplandırılmasında, yapısında çok sayıda malzeme kullanılabilmesinden ötürü kesin olarak sınırlar çizilememekle birlikte dolgu bileşenlerinin şekline ve matris bileşeninin türüne göre sınıflandırmak mümkün olmaktadır. Kompozit malzemeler matrisin türüne göre üçe ayrılırlar:

1. Seramik kompozitler
2. Metalik kompozitler
3. Polimer kompozitler

Seramik kompozitler, metal veya ametal, Si_3N_4 , SiC , Al_2O_3 , B_4C , CbN , TiC ve buna benzer bileşiklerin bir kaçının birlikte kullanılması sonucu elde edilirler. Savunma sanayiinde kullanılan malzemelerde ve uzay araçlarının parçalarının yapımında, medikal ve elektrik malzemelerinin üretiminde kullanılmaktadır. Metalik kompozitler, metal matris içinde dolgu malzemesinin eritme ve sıcak presleme gibi yöntemler kullanarak dağıtılması işlemi ile hazırlanırlar. En fazla havacılık ve uzay sektöründe kullanılırlar.

Polimer kompozitler, polimer matris ile doğal veyahut sentetik dolgu maddesinin birleştirilmesi ile oluşan malzeme grubudur. Polimer kompozitler rijitlik, yüksek

dayanıklılık, boyutsal kararlılık, termal kararlılık, aşınmaya dayanıklılığı gibi üstün niteliklere sahiptir. Kompozit malzemelerin % 90'ı polimer esaslı matrislerle üretilmektedir [16]. Kompozit malzemeler yapı bileşenlerinin şekillerine göre 4 grupta toplanır.

1. Parçacıklı kompozitler
2. Tabakalı kompozitler
3. Karma kompozitler
4. Elyafli kompozitler

Matris malzeme içerisinde dayanıklılığın (mukavemet) ve sertliğin (rijitlik) artması için bir başka malzemenin parçacık halinde bulunması ile parçacıklı kompozitler elde edilir. Malzemenin mukavemeti parçacıkların sertliğine bağlıdır. Partikül boyutu kompozit malzemenin özelliklerini etkileyen bir parametredir. En yaygın kullanılan parçacıklı kompozit, matrise termal ve elektriksel iletkenlik sağlayan metal parçacıkların polimer matris içerisinde dağıtılması ile elde edilen yapılardır. Seramik parçacık ihtiva eden metal matrisler, yüksek sıcaklığa karşı dayanıklılıklarının fazla olması ve rijit olmaları sebebiyle havacılık sektöründe tercih edilmektedir.

Tabakalı kompozitler farklı özellikteki en az iki olmak üzere daha fazla tabakanın bir araya getirilmesi sonucu meydana gelir. En çok kullanım alanına sahip eski kompozit türüdür. Tabakalı kompozitler, kullanılan tabakaların zayıf yönlerini iyileştirmek ve tabakaların en iyi özellikleri bir araya getirmek için meydana getirilirler. Esnek malzemelerin, rijitliği yüksek malzemelerle birleştirilmesi sonucu sertlik direncinin ve aşınma direncinin; kolay korozyona uğrayan metallerin üzerinin plastik kaplanması sonucu korozyon direncinin artırılması mümkündür. Aynı kompozit yapıya sahip iki ya da daha fazla elyaf türünün bir araya gelmesi ile karma kompozitler oluşturulabilmektedir. İnce elyafların matriste yer alması sonucu elyafli kompozitler meydana gelir. Yüksek sertliğe ve elastik modülüne sahip düşük yoğunluklu elyaflar kimyasal korozyon direncine sahiptir.

Kompozit yapının dayanıklılığında (mukavemeti) elyafın matris içindeki yerleşimi büyük rol oynar. Bunun yanı sıra elyafın mekanik özelliği, uzunluğu ve elyaf matris ara yüzey özellikleri, kompozit yapının mukavemetini etkileyen diğer özelliklerdendir.

Teknolojide kullanılan en eski elyaf tip cam elyaflardır. Bunların haricinde son yıllarda aramid, bor, karbon, silisyum karbür elyaf tipleri son yıllarda geliştirilmiş kompozit yapıdaki elyaf çeşitlerindedir.

1.3.2. Kompozit Malzemelerin Özellikleri

Kompozit malzemelerin özellikleri kullanım alanlarına göre belirlenerek hazırlandığında dolaylı özelliklerini maddeler halinde sıralamak mümkün olmamaktadır. Kompozit malzemelerin özellikleri; arayüzey özellikleri, mikroyapı özellikleri, matris özellikleri ve takviye edici dolgu malzemesinin özellikleri olmak üzere 4 temel faktör ile belirlenir. Matris bileşenin veya takviye edici dolgu bileşenin tek başına sahip olmadıkları özellikler kompozitlerinin hazırlanması ile elde edilebilmektedir. Bu nedenle kompozit malzemelerin genel olarak avantaj ve dezavantajlarından söz etmek mümkündür. Kompozit malzemelerin sağladığı genel avantajlar ve dezavantajlar şu şekilde sıralanabilir:

Yüksek mukavemet; Kullanım alanına göre mekanik mukavemeti değiştirilebilen kompozitler, gerektiğinde metallere göre daha yüksek mukavemet değerine sahip olarak tasarlanabilirler.

Hafiflik; Kompozit malzemeler metallere oranla daha hafiftirler. Birim alan ağırlığında plastik ve metallere göre daha yüksek mukavemet değerine sahiptirler.

Elektriksel özellikler; Uygun malzeme seçimi ile gerektiğinde yalıtkan gerektiğinde ise iletken yapı elde edilmesine imkan sağlayan malzemelerin seçilmesi ile üstün elektriksel özelliklere sahip kompozit malzemeler elde edilebilir.

Korozyon dayanımı; Kompozit malzemeler korozif maddelerden, hava koşullarından ve çoğu kimyasal etkilerden zarar görmezler.

Şekillendirilebilme; Kompleks parçalar tek işlemle şekillendirilebilirler ve üretim süreci ve maliyette tasarruflar sağlarlar.

Isı dayanımı; Isı iletim katsayısı düşük malzemelerden oluşabilen kompozitler, yüksek ısı altında kullanılabilme olanağını sağlamaktadır.

Kompozit malzemelerin tüm bu olumlu taraflarının yanı sıra dezavantajları da aşağıdaki gibi sıralanabilir;

İzotropi/anizotropi: Kompozit malzemeler değişik doğrultularda değişik mekanik özellikler gösterebilirler.

Üretim maliyeti: Kompozit malzemelerin kalitesi üretim yönteminin kalitesine bağlıdır, bu nedenle imalat hassas ve pahalıdır.

Kırılgenlik: Kırılgen yapıya sahip oldukları için nihai ürüne sonradan delik delme, kesme vb işlemler yapılamaz.

1.3.3. Polimer Nanokompozitler

Kompoziti oluşturan bileşenlerden en az birinin nanometre (10^{-9}) seviyesinde boyuta sahip olduğu malzemeler, kompozit malzemelerin yeni bir sınıfı olan “nanokompozitler”i oluştururlar. Günümüzde polimer, seramik, metal gibi malzeme gruplarının nanokompozitleri hazırlanmakta ve bu malzemelerin üretimi ve özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar hem sanayide hem de bilimsel çevrede büyük ilgi çekmektedir.

“Polimer nanokompozit”ler, polimer içerisinde dağıtılmış nano boyutlu organik yada inorganik, doğal yada sentetik ikinci bir faz veya katkı/dolgu maddesi içeren kompozit malzemeler olarak tanımlanmaktadır [17]. İlk olarak Toyota Araştırma Grubu tarafından 1980’li yıllarda çalışmalar başlatılmıştır. Toyota Araştırma Laboratuvarlarında geliştirilen nylon-6/kil nanokompozitinin poliamide (PA) ve konvansiyonel dolgularla hazırlanan PA kompozitine göre % 50-70 oranlarında daha üstün mekanik ve ısıl özelliklere sahip olduğu saptanmıştır. 1991 yılında Toyota marka arabaların emniyet kemerinin yapımında nylon-6/kil nanokompozitinin kullanılması ile on yıldır sürdürülen nanokompozit araştırmalarının ürünlerinin ilk endüstriyel kullanımı başlamıştır [18]. Kısa süre sonra, nylon-6/kil nanokompozitleri araba motorlarının kaplamaları, araba kapıları ve araba koltuklarının arka kısmının üretiminde de kullanılmaya başlamıştır. İlk olarak Toyota Araştırma Grubu’nun başlattığı nanokompozit çalışmaları sonuçlarının bilimsel dergilerde 1989 yılında yayınlanması ve 1993’de Giannelis ve ark.nın organik solvent kullanmaksızın eriyik harmanlama

yöntemi ile kil nanokompozitlerini hazırlaması ile nanokompozit çalışmaları yaygınlaşmıştır. Yapılan çalışmalar ile üstün mekanik ve ısıl özelliklerinin yanısıra düşük gaz geçirgenlik, düşük alevlenebilirlik, düşük yoğunluk, yüzey pürüzsüzlüğü özellikleri de polimer nanokompozitlerin üstün özellikleri arasına katılmıştır. Bütün bu özelliklerine rağmen polimer nanokompozitlerin sahip oldukları üstün özellikleri açıklayan mekanizma halen tam olarak açıklanamadığından, çalışma sonuçları ancak deneysel verilerle sınırlanmakta ve endüstriyel ürünler olarak kullanılma süreçleri çok yavaş ilerlemektedir [17].

Polimer nanokompozitler, nano boyutlu katkı maddesi (dolgu malzemesi) ve asıl malzeme matrisini oluşturan polimer olmak üzere iki ana bileşenden meydana gelmektedir. Dolgu malzemesi ile polimer faz arasındaki etkileşimi artırmak için ayrıca uyumlaştırıcılar eklenir. Bu uyumlaştırıcılar genellikle polar yapılı polimerler ile ana zincir üzerinde herhangi bir reaktif grubu ihtiva etmeyen apolar yapılı polimerlerin nanokompozitlerinin hazırlanmasında kullanılır.

1.3.4. Polimer Nanokompozitlerin Üretimi

1.3.4.1. Yerinde (In-Situ) Polimerizasyon

Yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemi ile polimer nano kompozit hazırlama, polimer zincirinin büyümesi sonucu nanopartiküllerin yerinde dağılması esasına dayanır [19]. Bu yöntemin ilk aşamasında nanopartikül, monomer yada monomer çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra ikinci olarak bir başlatıcı, ısı veya radyasyon etkisi kullanılarak polimerizasyonun başlatılmasıdır. Böylelikle nanopartiküller genişleyen polimer zincirleri arasında dağılır. Bu yöntemin polimer çözeltisi veya eriyiğine nazaran daha düşük viskoziteye sahip monomer çözeltisi içinde yer alan nanopartikül agregaların yüksek kesme karıştırma (HSM) ya da ultrasound etkisi sonucu kırılmasına imkan vermesi avantajlarından biridir. In-situ polimerizasyon, tabakalı nanopartikül içeren nanokompozit yapılarda tabakalar arası polimerizasyonun gerçekleşmesi sonucunda meydana gelen polimer matris içerisinde tabakaların dağıtılmasına ve tabakalar arasındaki uzaklığın artmasına imkan vermektedir. Kısaca, in-situ polimerizasyon nanopartiküllerin içinde moleküler ölçekte dağılan polimer nano kompozitlerin hazırlanması işleminde kullanılmaktadır.

In-situ polimerizasyon metodu termoset nanokompozitlerin hazırlanması işleminde uygulanabilen tek metottur [20–22].

Polimetil metakrilat (PMMA), Polistiren (PS), poliimid gibi termoplastiklerin nanokompozitlerinin hazırlanmasında, partikül dağılımının kolaylaştırılması ve partikül-polimer ıslanabilirliğinin iyileştirilmesi gibi hususlarda büyük avantajlar sağlamaktadır. Literatürde PVC nanokompozitlerinin eş-anlı polimerizasyon ile hazırlanması konulu az sayıda yayın bulunmaktadır [22–24].

1.3.4.2. Çözeltide Harmanlama

Çözeltide harmanlama yönteminde polimer ilk olarak uygun bir çözücü veya çözücü karışımında çözdürülür ve sonra nanopartikül polimer çözeltisine ilave edilerek karıştırılır. Nihai ürün çözücünün uzaklaştırılması sonucunda elde edilir. Esasen bu yöntem, nanopartiküller arasında bulunan Van Der Waals bağlarının nanopartikül ile çözücü arasındaki etkileşim sonucunda zayıflaması ve bundan dolayı nanopartiküller arasındaki difüzyonu polimer zincirlerinin kolaylaştırmasıdır. Saflaştırma işleminde çok miktarda çözücüye ihtiyaç duyulmasından ve bu sebeple maliyetin artması sebebiyle ticari olarak çok fazla tercih edilmemekle birlikte bu yöntem büyük dezavantaj sağlamaktadır. PEO [25] poliakrilik asit (PAA) [26] PVA (Greenland, 1963) gibi suda çözünebilen polimerler ile kil nanokompozitlerinin hazırlanması için cazip bir yöntemdir. Nanokompozit özelliklerini ve nanopartikül dağılımını; çözeltinin akma direnci, konsantrasyonu, karıştırma şartları, çözücü polimer ve nanopartikül etkileşimi gibi hususlar etkilemektedir [27].

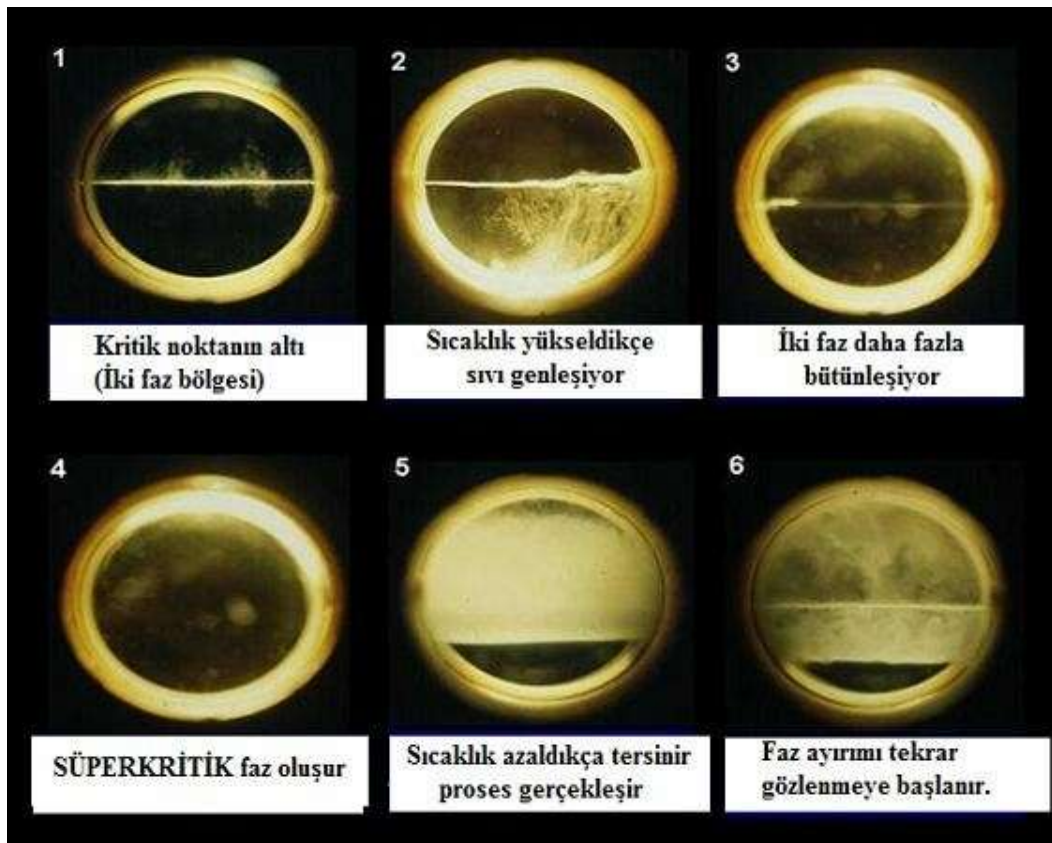
1.3.4.3. Eriyikte Harmanlama

Kompozit ve nanokompozit hazırlama işleminde en sık kullanılan yöntem nanopartiküllerin polimer eriyiğe katılması ve nanopartikül ile polimer maddenin direkt olarak karıştırılarak ısıl işlem uygulanması esasına dayanan yöntemdir. Çözeltide harmanlama ve in-situ polimerizasyon yöntemlerine göre çözücüye ihtiyaç duyulmamasından dolayı biyo-ekonomiktir. Bu da diğer yöntemlere nazaran avantaj sağlamaktadır. Ayrıca polimer şekillendirmede kullanılan ekstruder ve enjeksiyon gibi ticari amaçlı yöntemlerle de gerçekleştirilebilir olması bir diğer avantajdır. Polimer ve

nanopartikül harmanlamada en bilinen yöntem çift vidalı ekstruderlerdir. Ekstruderde kalma zamanı ve vidanın dizaynı nanopartikül dağılımını etkileyen faktörlerdir. Nanopartikül dağılımı ekstruderde kalma süresinin artırılması ve geri karışım imkanının sağlanması ile iyileştirilebilmektedir. Yüksek nanopartikül konsantrasyonuna sahip nanokompozitler ve yüksek molekül ağırlığına sahip polimer malzemeler için iyi olmayan dağılımından dolayı tercih edilen bir yöntem değildir [28–30].

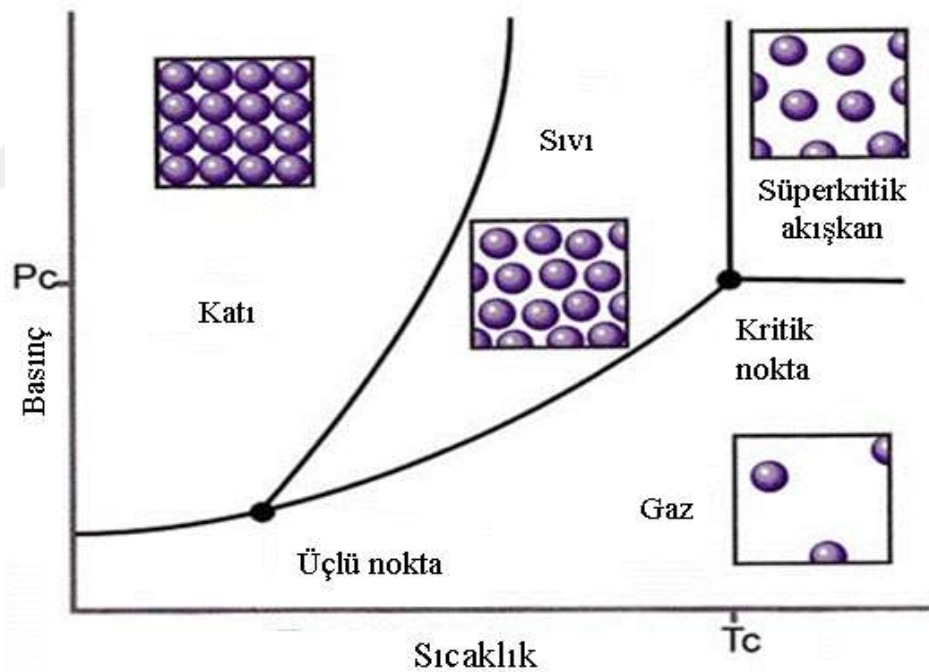
1.4. Süper Kritik Akışkanlara Giriş

B.C.Tour isimli bir bilim adamı tarafından ilk defa 19. yüzyılda maddenin kritik noktası gözlemlenmiştir. Hannay ve Hogart isimli bilim adamları 1879 yılında metal halojenür benzeri katı maddelerin süperkritik metil alkol ve karbon tetra klorürde çözündüğünü raporlamışlardır. 1954 yılında Francis tarafından yayımlanan bir çalışmada 261 adet farklı bileşenin $scCO_2$ 'de çözündüğü belirtilmiştir. 1980'li yıllardan sonra analitik kimya uygulamalarında büyük gelişim göstermesinden dolayı süperkritik akışkanlar bir çok sanayi alanında yerini almaya başlamıştır [31,32].



Şekil 1.2. Süperkritik akışkanın oluşum süreci [33].

Bir maddenin kritik sıcaklığı (T_c), maddenin basıncı hangi değerde olursa olsun, kritik sıcaklığın üzerinde maddenin sıvı fazda bulunamayacağı değerdir. Kritik sıcaklıktaki maddenin buhar basıncı kritik basınç (P_c) olarak adlandırılır. Maddenin basıncı ve sıcaklığı kritik noktanın üzerinde iken katı, sıvı ve gaz fazından daha farklı yeni bir bölge ortaya çıkar. İşte bu bölgede akışkan “süperkritik akışkan” olarak nitelendirilir. Süper kritik akışkanların oluşum süreci Şekil 1.2’de saf maddenin sıcaklık ve basınç diyagramı ise Şekil 1.3’de gösterilmiştir. Kritik nokta bütün maddeler için karakteristik özellik göstermektedir. Süperkritik akışkanların yoğunlukları, viskoziteleri ve diğer özellikleri, maddenin gaz ve sıvı fazındaki özellikleri arasında yer almaktadır. Süperkritik akışkanların çözücü etkisi göstermesi gibi pek çok avantajları vardır. Süperkritik bölgede bazı bileşikler çok iyi çözünebilmekte ve çözünürlüğü düşük olan bileşiklerin bu bölgede çözünürlüğü artırılabilir [34].



Şekil 1.3. Saf bir maddenin sıcaklık-basınç faz diyagramı [35].

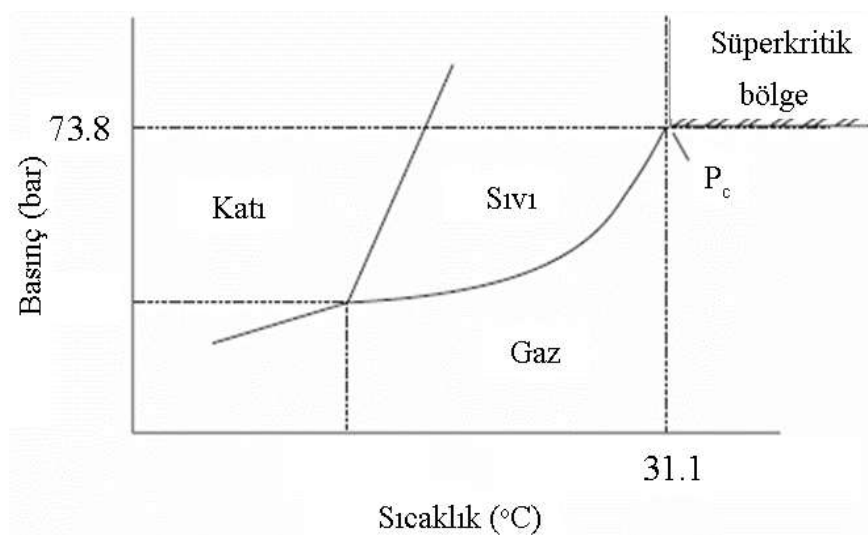
Süperkritik bölgede tek bir faz bulunmakta olup bu bölgede bulunan akışkanlar hem sıvı hem de gaz özellikleri göstermektedirler. Süperkritik akışkanlar yoğunluk özellikleriyle sıvılara, akış özellikleriyle ise gazlara benzemektedir ve akışkan olarak bilinmektedirler. Süperkritik akışkanlar, sıvı çözücülerden, daha uygun kütle transferine neden olacak yüksek yayınlılık katsayısına, düşük viskoziteye ve yüzey gerilimine sahiptirler.

Süperkritik akışkanların çözme gücü, basınç ve sıcaklığın değiştirilmesiyle ayarlanabilen yoğunluğa bağlıdır. Basınç arttıkça, akışkanın yoğunluğu artar. Süperkritik akışkanın çözme gücünün kontrolü, sıvı çözücülere göre daha kolaydır [36,37].

Süperkritik akışkanlar, 19. yüzyılın sonlarında doğal mineralizasyonda kullanılmalarına karşın, yaygın olarak 1980'lerin başlarında birçok materyali içeren süreçlerde kullanılmışlardır. 1990'ların başlarında "yeşil kimya"nın keşfiyle süperkritik akışkanların kullanımı artmıştır [38].

Süperkritik akışkanlar sahip oldukları olumlu özelliklerden ötürü, gıda, kozmetik, kimya endüstrileri, polimerler, ağaç, tekstil ve ilaç endüstrisi alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [39,40].

Süperkritik akışkan süreçlerinde çok çeşitli akışkanlar (su, amonyak, alkoller, aminler v.b.) kullanılmaktadır. Bu akışkanlar arasında ise en yaygın olarak kullanılan karbondioksittir (CO_2). CO_2 'in kritik sıcaklık ve basıncı sırasıyla 31.1°C ve 73.8 bar'dır (Şekil 1.4). Bu değerler oldukça ılımlı süperkritik koşullardır, böylece işletme süresi düşmekte ve verim artmaktadır [38,41].



Şekil 1.4. CO_2 için sıcaklık-basınç faz diyagramı [42].

CO_2 apolar bir çözücüdür. Zehirli olmamakla birlikte, tutuşmaz, organik çözücülerle karşılaştırıldığında ucuzdur. Üründen uzaklaştırılması kolaydır. CO_2 fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı, ısılı işlemlere karşı dayanıksız ve organik çözücülerin

kirliliğine dayanıklı olmayan farmasötik ve biyolojik maddeler için kullanıma oldukça elverişlidir [36,37,43].

1.4.1. Süper Kritik Akışkanların Uygulama Alanları

Süperkritik akışkan prosesleri, hem teknolojik açıdan hem de bilimsel açıdan hızla gelişme gösteren bir alandır [44]. Almanya başta olmak üzere Amerika'da ve Japonya'da bu konu ile ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. $ScCO_2$ başta olmak üzere çözünürlüğünün ayarlanabilmesi sebebiyle, su arıtma, biyoteknoloji, yağ modifikasyonu, ayırma ve saflaştırma, polimerizasyon ve fraksiyonlama gibi daha bir çok farklı uygulamalarda kullanım alanı mevcuttur. Son 20 yıl içerisinde yapay olmayan ürünlerin süperkritik akışkan kullanılarak fraksiyon, ekstraksiyon veya saflaştırma işlemlerine yönelik yapılan araştırmalar ve proses geliştirme çalışmalarından elde edilen veriler araştırmacıları ekstraktif olmayan uygulama alanlarında çalışmaya yönlendirmiştir [45]. Süperkritik akışkanların sanayideki uygulamalarına bakacak olursak daha çok doğal maddeler olmak üzere kimyasal maddelerin ekstraksiyonu, tohumdan yağ ekstraksiyonu, kömürden ve petrolden kimyasal maddelerin ekstraksiyonu, kahveden kafeinin uzaklaştırılması gibi proseslerde çalışmalar yoğunlaşmıştır [46–49]. Genel itibari ile super kritik akışkan ortamında gerçekleştirilen uygulamalara bakılırsa [50];

- i) Gıda alanında, çaydan tein; kahveden kafeinin uzaklaştırılması, sigaradan katran ve nikotinin uzaklaştırılması, kolesterolün uzaklaştırılması, yağlı çekirdekten yağın ekstrakte edilmesi gibi uygulamalar bulunmaktadır.
- ii) Eczacılık alanında; kaplama, biyokimyasal karışımların ayrılması, püskürtmeli kurutma, yüksek basınç mikronizasyonu ve sterilizasyonu, tanecik tasarımı gibi uygulamalar bulunmaktadır.
- iii) Ayrıca polimer kaplama, işleme, fraksiyonlama, aşılama, polimerizasyon ve polimerik köpüklemenin yanı sıra mikro ve nano taneciklerin tasarımı, implantların tasarımı, su jetiyle kesme ve temizleme proseslerini saymak mümkündür.
- iv) Topraktan ağır metallerin uzaklaştırılması, sulu çözeltilerden organik atıkların uzaklaştırılması ve proses akımlarından zehirli maddelerin uzaklaştırılması gibi

çevresel alanlarda; seramik işleme, polar ve polar olmayan bileşenlerin ayrılması, aktif karbon yenilenmesi işlemleri yer almaktadır.

- v) Tekstil malzemelerini temizleme ve boyama gibi yüzey işlemlerinin yanı sıra yağlardan asfaltın uzaklaştırılması, kalıntı ekstraksiyonu, kömür sıvılaştırma, kömürden yağ ekstraksiyonu, yağlardan asfaltın uzaklaştırılması gibi hidrokarbon işlemleri bulunmaktadır.

1.4.2. Süper Kritik Akışkanların Seçimi

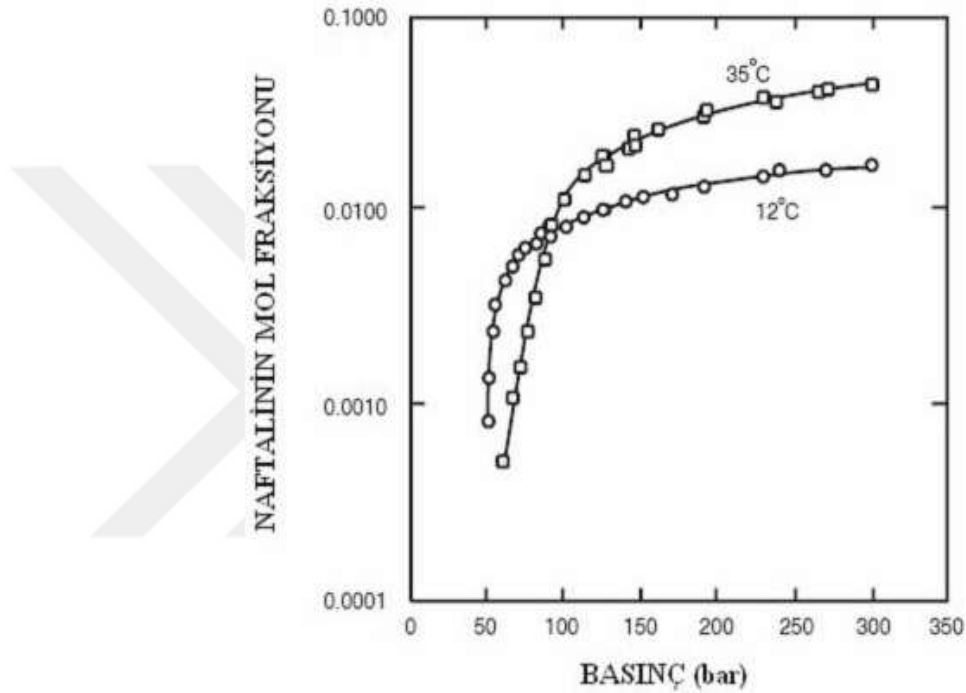
Süperkritik akışkanın seçimi kullanılacağı uygulama alanına göre değişkenlik göstermektedir. Bu seçimde analit maddenin süperkritik akışkan içindeki çözünürlüğü, akışkanın kolay ve ekonomik olması ile birlikte çevre ve insan sağlığı bakımından güvenilir olması gibi etkenler ilk sıralarda yer almaktadır. Bazı inorganik ve organik süperkritik akışkanlar ile bu akışkanların sahip olması gereken özellikler Tablo 1.2’de belirtilmiştir.

Tablo 1.2. Bazı süperkritik akışkanların avantaj ve dezavantajları [51].

Özellik	İnorganik			Organik		
	CO ₂	H ₂ O	N ₂ O	CFCs	HK	MeOH
Çözücü						
Toksisite	+	+		+	+	-
Tutuşabilirlik	+	+		+	-	-
Maliyet	+	+		+	+	-
Reaktiflik	+	-	-	+	+	-
SCF koşullara ulaşabilme	+	-	+	+	+	-
Çevreye zararlılık	+	+				
NŞA’da gaz olabilme	+	-	+		-	
Dedektöre uygunluk	+				-	
Polarite	-	+	+	+	-	+

Tablo 1.2’ye bakıldığı zaman süperkritik akışkanların sahip olması gereken özellikler bakımından en uygun çözücü olduğu tespit edilebilmektedir. Süperkritik akışkanlar içerisinde karbondioksit, zehirli olmaması ve alev almaması ayrıca süperkritik şartlara kolay ulaşması (74atm ve 31°C üstü) nedeniyle çok yaygın olarak saflaştırma, kristallendirme ekstraksiyon ve sentez işlemlerinde sıkça kullanılmaktadır. Diğer

süperkritik akışkanlarda olduğu gibi karbondioksitinde çözme gücü basınç ve sıcaklığın kritik nokta üzerinde artırılmasıyla artırılabilir. Bunun en güzel örneği naftalinin çözünürlüğüdür. 75atm ve 45°C'de naftalinin çözünürlüğü % 0 iken basınç 100atm'e çıkarıldığında naftalinin çözünürlüğü % 10 civarına yaklaşmaktadır (Şekil 1.5). Çözme gücünün basınç ve sıcaklıkla bu derece değişmesi CO₂'i ekstraksiyonda çözücü olarak kullanılması için önemli bir avantaj sağlamaktadır [52].

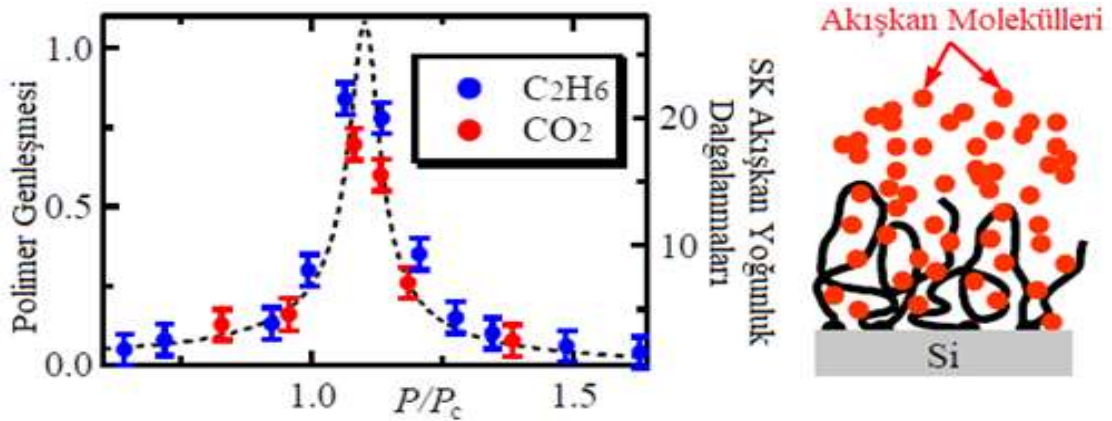


Şekil 1.5. Naftalinin CO₂'deki çözünürlüğü [53].

Bir çok sıvı ve gazın sıcaklığı ve basıncı düzenlenerek süperkritik akışkan haline getirilebilse de, özellikle karbondioksit bir takım üstünlükleri nedeniyle daha sıklıkla kullanılmaktadır. Süperkritik koşullarda karbondioksitin difüzyon katsayısı ve çözünürlüğünün yüksek, buharlaşma entalpisi, viskozite ve maliyetinin düşük olması, toksik olmaması ve oksidatif reaksiyonları önlemesi gibi özellikleri dikkate alındığında süperkritik akışkanlar içinde en uygun çözücü olduğu görülmektedir [54]. Karbondioksit, endüstriyel işlemler sonucunda yan ürün olarak oldukça fazla üretilmektedir, bununla birlikte süperkritik akışkan olarak kullanılabilen bir diğer madde olan su da doğada bulunan saf ve ucuz bir akışkan olması gibi avantajların yanında kritik sıcaklığının oldukça yüksek olması (374.2 °C) kullanım alanına birtakım sınırlandırmalar getirmektedir.

1.4.3. Süper Kritik Akışkanların Polimer Yüzey İşlemleri İçin Önemi

SkCO₂'in polimerler üzerinde ki önemi henüz tamamıyla anlaşılamamıştır. Bunun başlıca sebebi skCO₂ içerisinde sadece yüksek miktarda flor içeren veya silikon esaslı belirli sınıf polimerler “CO₂-seven ” makul parametreler altında (T<100°C, P<50MPa) çözünebilmektedir [55]. Bununla birlikte son zamanlarda yapılan çalışmalar kapsamında skCO₂ altında düşük çözünürlüğe sahip yığın (bulk) polimerlerin ince filmlerinin CO₂ molekülünü yüksek miktarda (~100nm) absorbe ettiği ortaya çıkmıştır [56–59]. Bu absorblama olayının evrensel olduğu ve polimer/CO₂ etkileşiminden bağımsız olduğu anlaşılmıştır. Geleneksel çözücülerin tersine CO₂'in bu sıradışı absorpsiyonunun kritik akışkanın yoğunluğunda meydana gelen dalgalanmalarla ilişkili olduğu gösterilmiştir. Difüzyon derinliği göz önünde bulundurulduğunda skCO₂ genellikle bir yüzey uygulaması olarak karşımıza çıkmaktadır (Şekil 1.6) [56]. Filmin, kıyasla küçük bir bölümüne etki etmesine rağmen, bu uygulama polimerin yüzey özellikleri üzerinde ki kontrolü nedeniyle yeni etkili bir arayüzey ve polimer süreç yöntemi olarak kabul edilmektedir. Bu kapsamda skCO₂ yarı kristal polimerlerin moleküler yapısının düzenlenmesinde etkili bir plastikleştirici (plasticizer) olarak da uygulanabilmektedir [60,61].



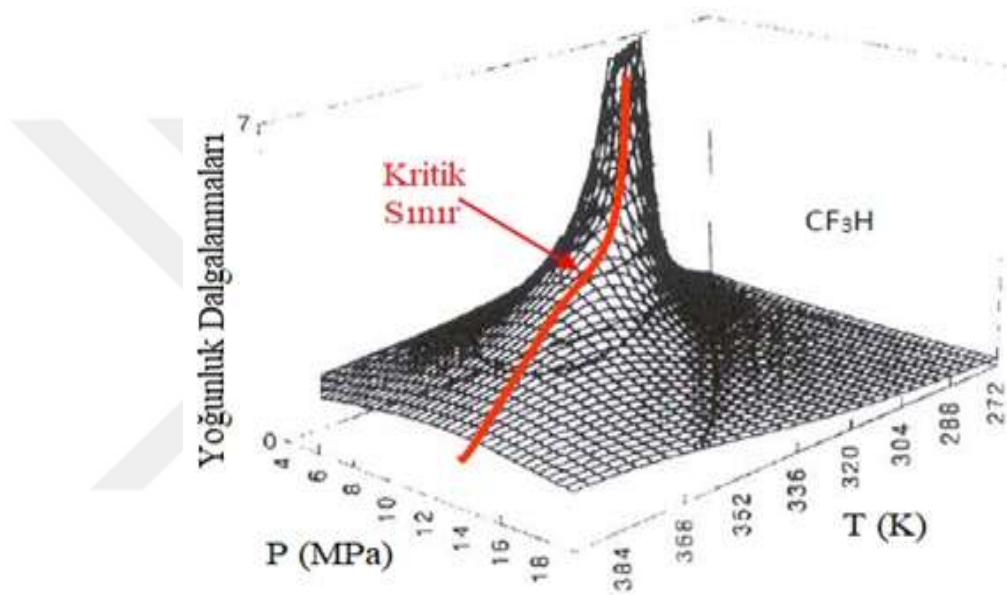
Şekil 1.6. Polibütadien Filmin (~50nm) Süperkritik CO₂ ve Etan Altında Genleşmesinin Kritik Koşuldaki Akışkanın Yoğunluk Dalgalanması ile Korelasyonu [56].

Süper kritik akışkanların mikroskobik boyutta yüksek ve düşük yoğunlukta heterojen bölgelere sahip olduğu bilinmektedir [62]. Bu heterojen bölgelerin ısıl dalgalanmalarla korelasyonu kritik noktaya yaklaştıkça artmaktadır [63]. Geniş aralıkta ki bu süper kritik akışkan yoğunluk dalgalanmaları kısmi molar hacim [64–70] ve dar açılı X-ışını

saçılım [71,72] ölçüleriyle gözlenebilmektedir. Yoğunluk dalgalanmaları $\langle(\Delta N)^2\rangle/\langle N\rangle$ teorik olarak termodinamik yardımıyla hesaplanabilmektedir [63];

$$\langle(\Delta N)^2\rangle/\langle N\rangle = (N/V)K_T k_B T, \quad \text{Denklem 1}$$

Burada N, molekül sayısı; V, hacim; k_B , Boltzmann sabiti ve K_T , izotermal sıkıştırılabilirliktir.

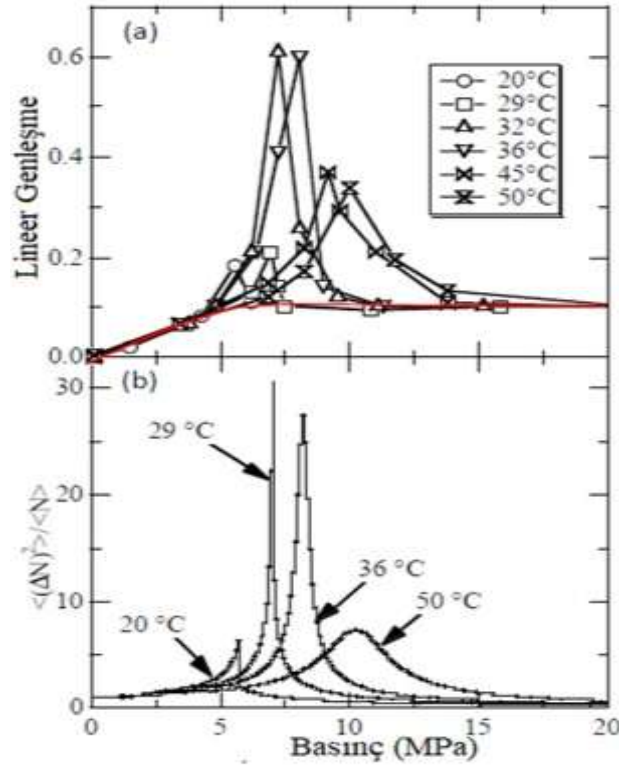


Şekil 1.7. Fluoroform ($CF_3 H$) İçin 3 Boyutlu Yoğunluk Dalgalanması Grafiği [73].

Şekil 1.7’de fluoroform’a ait sıcaklık ve basınca bağlı yoğunluk dalgalanması grafiği gösterilmektedir [73]. Bu bileşik için izotermal sıkıştırılabilirlik P-V-T üzerinden hesaplanmaktadır. Şekilden anlaşılacağı üzere dalgalanmanın şiddetinin her bir izotermal koşul için maksimumu bulunmaktadır. Bu maksimumların oluşturduğu yörüngeye “yoğunluk dalgalanma sınırı” denilmektedir. Yoğunluk dalgalanma sınırı şekil 1.7’de kırmızı çizgi ile kritik sınır olarak gösterilmektedir. Bu kritik sınır ayrıca izotermal sıkıştırılabilirlik [74], ısı iletkenlik [75], ses hızı [76] ve kısmi molar hacim [64,77] gibi bazı fiziksel özelliklerin maksimum ve minimum sınırlarının tanımlanmasında etken olmaktadır. Bununla birlikte bazı kimyasalların denge ve hız sabitleri de kritik sınırdaki maksimum, minimum değer gösterebilmekte veya eğilim kritik sınırdaki değişebilmektedir [77].

1.4.3.1. Süper Kritik Karbodioksitteki Polimer İnce Filmlerin Yoğunluk Dalgalanmasına Bağlı Şişmesi

Yoğunluk dalgalanma sınırı ayrıca polimer ince film içinde CO₂ emiliminin maksimumuna ulaştığı noktaya denk gelmektedir. Şekil 1.8'de deuteryumlu stiren-bütadiyen rasgele dizimli kopolimer (d-SBR, 35nm) ince filmin nötron yansıma (NR) deneyi tarafından belirlenen lineer genişleme sonuçları gösterilmektedir [58]. Penetrasyon derinliğinden dolayı nötronlar NR yöntemini CO₂ altında (in-situ) kalınlık, içerik ile polimer ince filmlerin arayüzey karakterizasyonu kapsamında avantajlı bir duruma getirmektedir. Lineer genişleme $S_f=(L-L_0)/L_0$ denklemi üzerinden hesaplanmaktadır, burada L ve L₀ sırasıyla genişlemeden sonra ve önce ki kalınlıkları simgelemektedir. Şekilde görüleceği üzere $S_f=0.6$ ya denk gelen maksimum genişleme 32-36°C aralığında oluşmaktadır, 36°C nin üzerinde ise genişleme katsayısı 0.35'e düşmektedir. Basınç 15MPa üzerine çıktığında da film kalınlığı çökmektedir, bu nedenle genişleme katsayısı yığın polimer genişlemesine denk gelen 0.10'a gerilemektedir [59]. Sonuç olarak genişlemenin bir denge hali olduğu ve de CO₂'in sıcaklığına ve basıncına bağlı olduğu gösterilmiştir [56].

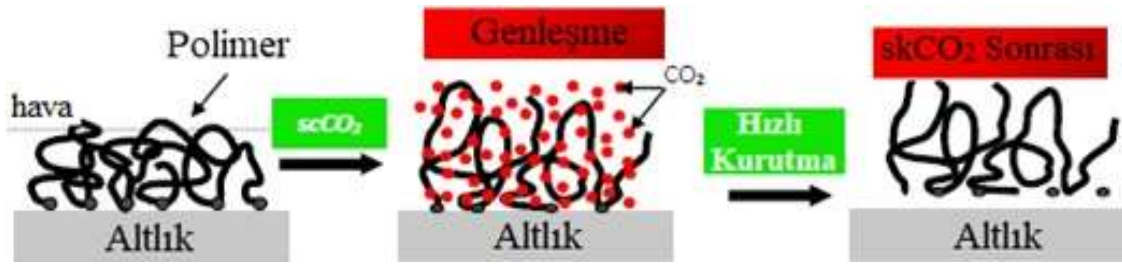


Şekil 1.8. a) d-SBR İnce Filmin Basınca ve Sıcaklığa Bağlı Lineer Genişmesi, b) CO₂'in Denge Haline Bağlı Hesaplanmış Yoğunluk Dalgalanmaları

Detaylı inceleme sonucu 1 nolu denklem yardımıyla hesaplanan saf CO₂'in yoğunluk dalgalanması lineer polimer genişmesinin şiddeti ile paralellik göstermektedir. Bu sıradışı genişme kritik sınır koşullarında meydana gelmektedir (Şekil 1.8.) [56].

Ayrıca bilinenin tersine, akışkanın yoğunluğu CO₂'in yığın polimer içindeki çözünürlüğünü kontrol etmektedir, geniş aralıktaki yoğunluk dalgalanmaları ince polimer filmlerde CO₂'in çözünürlüğünü doğrudan etkilemektedir [78–86]. Aşağıda yoğunluk dalgalanmasına bağlı gerçekleşen sıradışı polimer genişmesinin diğer özgün niteliklerinin özeti verilmektedir:

- Polimer ince filmin polimer/CO₂ arayüzeyinde (~ 40-50nm) meydana gelen sıradışı genişme polimer zincirlerinin devir yarıçapı (radius of gyration, R_g) üzerinden ölçeklendirilebilmektedir [56].
- Sıradışı genişmenin şiddeti homopolimerin CO₂ ile çözünürlüğündense polimer ince filmin sertliği ile daha çok ilişkilidir. Örneğin 100°C civarında camsı geçiş sıcaklığına sahip camsı polimerlerin genişmesi %30larda kalırken lastik türü polimerler %60ları geçen genişme göstermektedir [56–58].
- a) Zincirlerin hareket kabiliyetine bakılmaksızın sıradışı genişme hem döndürmeli kaplama yöntemiyle oluşturulmuş ince filmler de hem de polimer fırça yapılarında gözlemlenebilmektedir [59].
- b) Sıradışı genişme, CO₂'nin absorbe edildiği bölümün camsı geçiş sıcaklığında (T_g) ki düşüşle paralellik göstermektedir [57].
- c) Sıradışı genişme, birbiri içinde çözünmeyen iki polimerin arayüzeyini yüksek miktarda iyileştirebilmektedir [86].
- d) Sıradışı genişme ayrıca süper kritik etan (T_c=32.3°C, P_c=4.8MPa) ortamında da gözlemlenmektedir. Bu da beklenmedik bu genişmenin akışkanın türüne bakılmaksızın süper kritik akışkanlıkla ilgili evrensel bir süreç olduğunu göstermektedir.



Şekil 1.9. SkCO₂ Kullanarak Düşük Yoğunluklu Polimer İnce Film Üretimi

1.4.3.2. Fonksiyonel Polimer Yüzeylerinin Üretimi İçin Süper Kritik Yoğunluk Dalgalanması

Akışkan hızlı bir şekilde serbest bırakıldığında, camsı polimer ince film vitrifiyeleşerek genişmiş yapısını muhafaza edebilmektedir [57]. Şekil 1.9'da gösterildiği üzere bu yöntemde polimer zincirlerinin basınç üzerinden vitrifiyeleştirilmesinden faydalanılmaktadır. Bu yöntemin yığın yapılarda mikron boyutunda poroziteli yapılar oluşturduğu bilinmektedir [87,88]. Bununla birlikte düşük açılı X-ışını saçılım (SAXS) yönteminde yansıma geometrisini kullanarak genişmiş poli-fenilin vinilin (PPV) üzerinde gerçekleştirilen çalışmada ince filmin moleküler seviyede poroziteye (0.8nm) sahip olduğu anlaşılmıştır [89].

Koga ve grubu süper kritik akışkanların geniş aralıkta ki yoğunluk dalgalanmalarıyla oluşan sıradışı genişleme mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için polimer zincirlerinin durumunu 2 farklı termodinamik durumu ile açıklayan bir sistem önermişlerdir: genişmiş yapı (E ile gösterilen) ve genişmemiş yapı (N ile gösterilen). Buna benzer bir model yapısal stabilitesinin belirlenmesi için protein moleküllerinin açılımı sırasında çevre koşullarının dereceli şekilde değiştirilmesi kapsamında uygulanmaktadır [90]. Polimer zincirleri basit kinetik modele göre iki hal (E ve N) arasında geçiş yapabilir,

$$N \leftrightarrow E$$

Denklem 2

Sırasıyla polimer zincirlerinin çözünmesi ve genişmesi için gerekli hız sabitleri k_N ve k_E denilebilir. E ve N halleri arasında ki Gibbs serbest enerji farkı $\Delta G = G_E - G_N$ olarak yazılabilir ve toplam türevleme aşağıda ki şekilde hesaplanır.

$$d(\Delta G) = dP\Delta V - dT\Delta S$$

Denklem 3

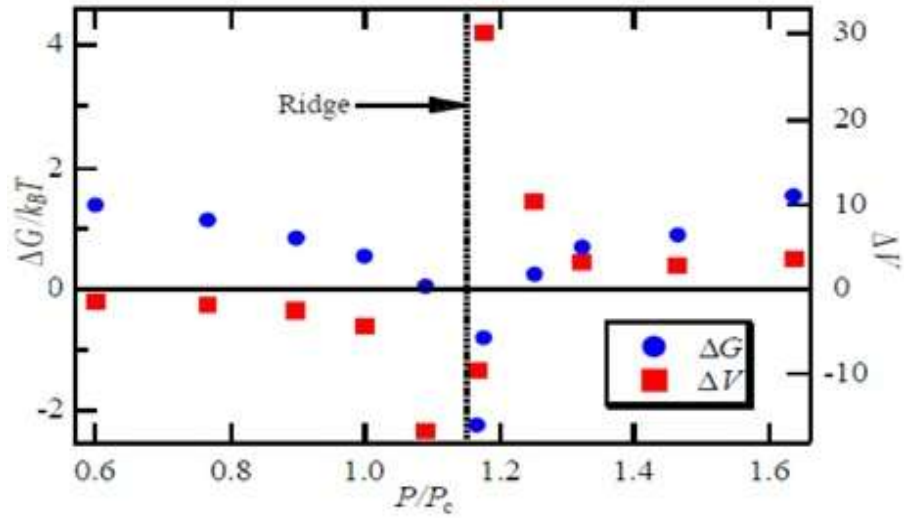
Tüm sistemin sıradışı genişmeden kaynaklı hacim ve entropi değişimi sırasıyla $\Delta V=V_E-V_N$ ve $\Delta S=S_E-S_N$ olmaktadır. ΔG denge sabiti ile ilişkilidir, E ve N hallerinin olasılıklarının X_E ve $X_N=1-X_E$ olması durumunda $K_{eq}=k_E/k_N=X_E/X_N$ ise $\Delta G=-k_B T \ln K_{eq}$ olarak ifade edilebilir. Genleşme verilerini olasılık olarak kaydedebilmek için bazı varsayımlar yapılmaktadır: gözlenen genişleme ölçülmüş iki ortalama hal şeklinde ayrıştırılabilir.

$$\ell_e = X_E \ell_e^{\max} + (1-X_E) \ell_e^{\min} \quad \text{Denklem 4}$$

ℓ_e^{\max} ve ℓ_e^{\min} , E ile N halleri için ℓ_e değerlerini simgelemektedir. Diğer varsayım ise sadece E halinin genişlemeye kat yaptığı varsayımdır ($\ell_e^{\min}=0$) ve yoğunluk dalgalanması sınırında bütün polimer zincirlerinin E halini aldığı ($X_E=1$) öyle ki ℓ_e^{\max} değerinin ℓ_e değerinin tümüne denk geldiği düşünülür. Bu varsayımlarla ΔG değeri kısaca aşağıda ki şekilde yazılabilir,

$$\Delta G = -k_B T \ln[\ell_e / (\ell_e^{\max} - \ell_e)] \quad \text{Denklem 5}$$

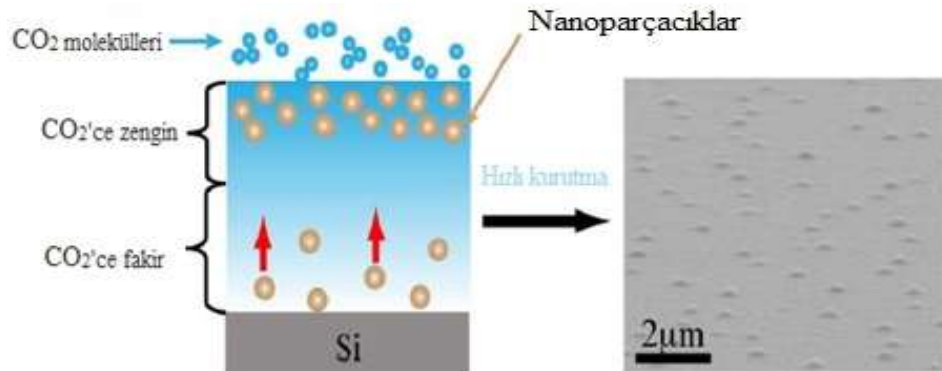
Şekil 1.6'da gösterilen deneysel ℓ_e değerleri üzerinden hesaplanan ΔG ve $\Delta V=(\partial \Delta G / \partial P)_T$ değerlerinin basınçla değişimi Şekil 1.10'da gösterilmektedir. Beklendiği üzere, ΔG kritik sınır çevresinde negatif değeri almaktadır. Bir diğer önemli durum ise ΔV değeri basınç artarken kritik sınıra kadar ($P_{\text{sınır}}=1.15P_c$) negatif değeri alırken sınırı geçtikten sonra pozitif değeri almaktadır. Bir başka deyişle, süper kritik akışkanın polimer içine emilimi artan basınçla ($P < P_{\text{sınır}}$) birlikte artmaktadır ve tersi durumda ($P > P_{\text{sınır}}$) artan basınçla düşmektedir. Ayrıca, bu iki durumu esas alan model yoğunluk dalgalanmasına bağlı genişlemenin polimer zincirlerinin süper kritik akışkanlar içinde ki çözünmesi kapsamında eşsiz bir çevresel durum olduğunu vurgulamaktadır: Polimer-akışkan etkileşimine bakmaksızın akışkan emilimi yoğunluk genişmesi etrafında güçlü veya zayıf hal alabilmektedir, böylece polimer zincirlerinin genişmesi yoğunluk dalgalanması sınırında maksimuma ulaşır.



Şekil 1.10. Döteryumlu Polibütadin İnce Filmi İçin ΔG ve $(\Delta V = \partial \Delta G / \partial P)_T$

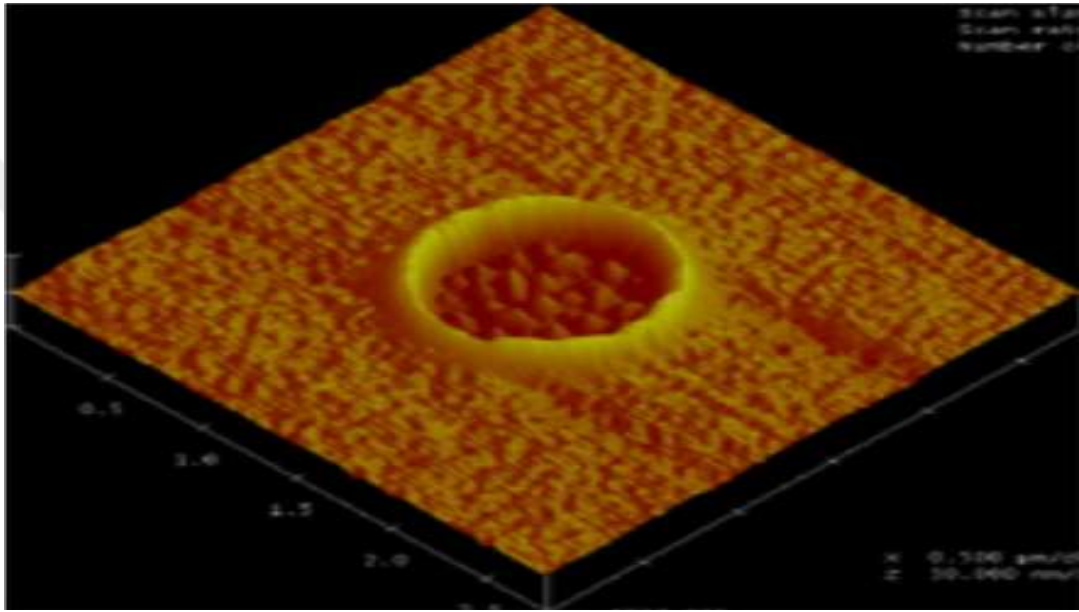
Son zamanlarda yapılan araştırmalar, süper kritik CO_2 'in yoğunluk dalgalanmalarının aynı zamanda değişik boyutlardaki nanopartiküller, değişik polimer matrisler ve nanopartikül ligantlarının değişik türleri için polimer/ CO_2 ara yüzeyinde nanopartiküllerin yüzey migrasyonunu uyardığını göstermiştir [91]. Bir polimer matrisinde, viskoz bir polimer matrisindeki sıvıların sınırlı penetrasyon gücü nedeniyle sıvı moleküllerin konsantrasyon gradyanı oluşturulur. Kritik sınır durumuna yakın CO_2 moleküllerinin kritik ıslanmasına maruz kalan nanoparçacıklar, yüzeyin yakınındaki CO_2 konsantrasyonunun dik bir konsantrasyon gradyantından yararlanarak CO_2 açısından zengin faza geçerler.

Aşağıdaki SEM görüntüsü, yoğunluk dalgalanma sınırı koşulunda muamele edilen ve daha sonra hızlı kurutma işlemi sonrasında donmuş PS / PCBM nanokompozit ince filme karşılık gelir.



Şekil 1.11. Süper Kritik CO_2 ile İndüklenen Nanopartiküllerin Yüzey Ayırımının Önerilen Mekanizmasıdır

Bir polimer matriste, akışkan moleküllerin konsantrasyon gradyanı, akışkan bir polimer matrisindeki sıvıların sınırlı penetrasyon kuvveti nedeniyle oluşur. Kritik sınır durumunun yakınında bulunan CO₂ moleküllerinin ıslattığı nanopartiküller yüzeye yakın yüksek CO₂ konsantrasyonundan faydalanarak CO₂ ce zengin olan faza doğru hareket ederler. Şekil 1.11’de SEM görüntüsü verilen aynı numunenin atomik güç mikroskobu (AFM) görüntüsü ayrıca şekil 1.12 ’de gösterilmektedir.



Şekil 1.12. CO₂ ile Tavllanmış PS/POSS-PS (100nm) Filmin Topografik Görüntüsü

Şekil 1.12’de görüldüğü üzere AFM sonuçları da CO₂ sonrası nanopartiküllerin yüzeye doğru oluşan taşınımını doğrulamaktadır. Bu tez ilgili taşınımın kontrollü bir şekilde yapı-özellik ilişkisine hizmet edecek bir sistem şeklinde oluşturulması için farklı polimer nanokompozit sistemleri üzerinden optimize edilmesini kapsamaktadır.

1.5. Film Kaplama Teknikleri

Çok eski yıllarda, cam ve seramik malzemelerde soymetallerin ince filmlerinin dekorasyon amaçlı kullanılması, ince film teknolojisine olan ilgiyi 1940’lı yıllardan günümüze kadar taşıyarak artırmıştır. Bilimsel alanda ve teknolojik araştırma alanında önem teşkil eden ince filmler mikro ve nano yapıdaki optoelektronik malzeme sanayiisinin temelini oluşturmakla birlikte son yıllarda üzerinde en fazla çalışılan araştırma konularından biri olmuştur. İnce filmler, kalınlıkları 1µm’nin altında olan ve

farklı prosesler kullanılarak kaplaması yapılacak materyalin moleküllerinin ve atomlarının filmi desteklemesi sonucu film oluşumuna yardımcı olan bir taban üzerine dizilmesi ile ince bir tabaka halinde oluşturulan malzemelerdir [92]. İnce film görünüşündeki nanokristallerle yapılan malzeme ve araçların elektriksel, optik ve mekanik gibi temel karakteristik niteliklerinin çok yüksek oranda artırılmasını sağlamaktadır. Malzemeyi meydana getiren parçacık miktarının çoğalmasından ötürü bu tip malzemelerde katıdan moleküler yapıya doğru kademeli bir geçiş gözlenmektedir. Malzemenin bant yapısını ince bir filmin nanokristal büyüklüğü etkilediğinden dolayı, malzemeyi meydana getiren partiküllerin yeteri miktarda küçük olması yük taşıyıcılarının kuantum sınırında bulunmasını ve bant yapılarının süresiz enerji seviyelerine ayrışmasına sebep olmaktadır [93]. Bilgisayar donanımlarından haberleşme sistemlerine kadar bir çok elektronik araçta ince film teknolojisi kullanılmaktadır. Çeşitli sebeplerle kullanılan ince filmlerin farklı özellikleri değişik teknolojik uygulamalarda yerini alır. Günlük hayatımızın hemen hemen her alanında kullanılan cihazlarda yer alan ince filmlerin önemi büyüktür. İnce filmler, kimyasal özelliklerinden ötürü korozyona ve oksidasyona karşı muhafaza sağlamada, optik özelliklerinden ötürü yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan film kaplamalarda, devre elemanlarının yapımında, elektriksel özelliklerinden dolayı yarı iletken ya da süperiletken aygıtlarda kullanılmaktadır [94,95]. İnce film malzemelerinin günümüzdeki hızlı değişimi, yeni malzemelerin elde edilebilmesini sağlamakla birlikte teknolojinin gelişiminde fırsatlar sunmaktadır.

Bu sebeple, ince film teknolojisinin çeşitli uygulamalarında ince film yapı ve performansı ile ilgili önceden bilinen temel özelliklerini geliştirmek ve bu alanda ilerleyebilmek için bu konuda birçok deney yapılarak model sistemlerinin gelişimi sağlanmıştır. Teorik incelemeler ile deneysel sonuçlarının birlikte değerlendirilmesi sonucunda yeni oluşturulacak olan ince film sistemlerinin geliştirilmesi ince filmlerin yapı ve performanslarının şekillendirilmesinde bir ön şarttır [96]. Entegre edilecek malzemeye göre ince film üretimi pahalı olmayan bir metottur. Bunun sebebi kaplanmak istenen altlık'a göre biriktirme işleminin kolaylıkla yapılabildiği bir metot olmasıdır. Birbirinden farklı üretim yöntemleri ile farklı altlıklar üzerinde ince filmlerin üretim denemeleri yapılarak beklenen işlevleri gösterebilmeleri için ince filmlerden uygun karakteristik özellik, kalınlık ve bilyişim özellikleri gösterebilmeleri beklenir.

1.6. İnce film üretim teknikleri

Endüstriyel ve bilimsel çalışmalarda önemli yere sahip olan ince filmler ilk kez seramik ve cam malzemeler üzerinde dekorasyon amaçlı kullanılmıştır. Sonraları içeriğinde gümüş tuzlarının kullanılması sonucu cam yüzeylerde gümüş filmlerin eldesi sağlanmıştır. 19. yüzyıldan itibaren bilimsel çalışmaların artması sonucunda çok daha yeni ve modern ince film yöntemleri bulunmuştur. İnce film ilk olarak 1938 yılında elektroliz yöntemi ile elde edilmiştir. Bundan sonra 1852 yılında Faraday; asal gaz içinde buharlaştırma yöntemi ile, Nahrworld ve Kundt; joule ısıtması yöntemi ile Bunsen; kimyasal reaksiyon yöntemi ile ince film eldesini sağlamışlardır [97]. Fakat vakum makinelerinin gelişimi aşamasına kadar ince filmler üzerinde yapılan çalışmalar laboratuvar çalışmasından öteye geçememiştir. Vakum makinelerinin gelişmesi ile ince filmlerin optik, elektriksel özellikleri ve kristal yapıları hakkında araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. İnce film teknikleri, yapının yüzeyinin fiziksel ve kimyasal niteliklerinin değiştirilmesine olanak sağlayan depolama teknikleri ve depolanacak materyalin içinde bulunduğu fiziksel hale göre çeşitli alt gruplara ayrılmaktadır.

1.6.1. Döndürmeli Kaplama (Spin Coater) Yöntemi

Eğimi az olan altlık malzemeler ya da sert tabakalı malzemeler üzerinde ince film oluşturmak için kullanılan bir yöntemdir. Dönel kaplama yöntemi kullanılacak altlık malzemeler küçük boyutlara indirgenir. Kullanılan bu yöntemin aşamaları, kaplama aşaması, döndürme aşaması, döndürmeyi sonlandırma aşaması ve buharlaştırma aşaması olarak sıralanmaktadır.

Kaplama aşamasında, altlık olarak kullanılan malzemenin yüzeyine kaplamada kullanılacak sıvıdan bir miktar dökülür. Bu aşamadan sonra dönmenin etkisiyle sıvı, merkezci kuvvet sebebiyle radyal bir halde altlık malzemenin yüzeyinden taşarak yüzeyden ayrılır. Döndürme işlemi sonlandıktan sonra altlık malzeme üzerinde fazla olarak bulunan sıvı yüzeyden ayrılmış olur. Yüzeyden ayrılan sıvının miktarındaki azalma film kalınlığının azaldığının bir göstergesidir. Bu, altlık malzeme üzerindeki film tabakasının incilmesi sonucu akışkanlığa karşı direncin artması olarak yorumlanabilir. Uçucu olmayan maddenin derişimindeki artış da akışkanlığa karşı

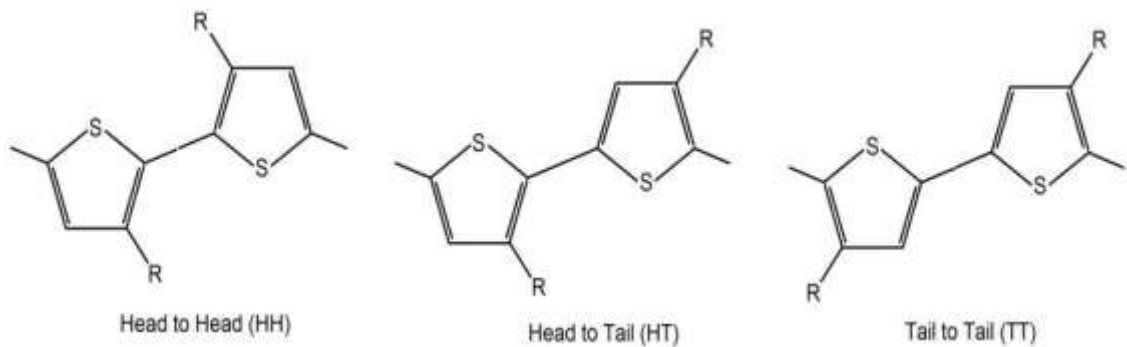
direncin artmasına neden olur. Buharlaşıma safhası filmlerin incelmesindeki son ve en önemli safhadır.

Altlık malzemesinin yüzeyinde film tabakası oluşurken filmin yüzeyde düzgün halde dağılıyor olması bu yöntemin avantajlarından biridir. Yöntemin bu avantajı sayesinde film kalınlığı yüzeyde homojenlik gösterir. Film kalınlığı çözeltilinin viskozitesi değişmediği sürece aynı kalır. Merkezci kuvvet ve sürtünme kuvveti film kalınlığının düzgün olmasında önemli olan iki faktördür. Döndürme aşamasında meydana gelen merkezci kuvvet yerçekimi kuvvetinin ihmaline neden olduğundan filmin incelmesi safhasında yalnızca merkezci kuvvet vardır. [98–100].

1.7. P3HT Kimyasal ve Kristal Yapısı

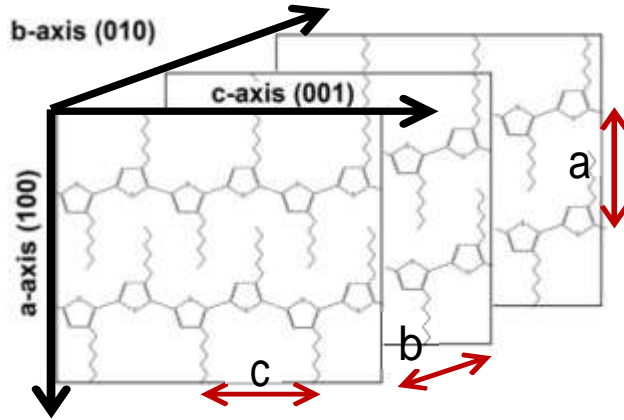
Bir regioregular poli (3-heksiltiyofen) (RR-P3HT)'nin tek bir birim hücresi, iki tiyofen halkası ve iki baştan uca bağlanmış heksil yan grubu içeren iki monomerden oluşur.

Konjuge polimer, polimerizasyon işleminden sonra bu monomerlerin birleşik şeklidir.



Şekil 1.13. Poli (3-heksiltiyofen) için olası regiokimyasal yan grup kavramaları

X-ışını kırınımı ve elektron kırınımı teknikleri, kristal yapıyı analiz etmek için yararlı olabilir (Şekil 2-2). Bu nedenle daha önce seçilen elektron difraksiyonu (SAED) alan sonuçları, P3HT için $a = 1.66\text{nm}$, $b = 0.39\text{nm}$ ve $c = 0.836\text{nm}$ olan üç farklı kafes aralığıyla ortorombik kübik ünite yapısını önermiştir [101].



Şekil 1.14. P3HT'nin Röntgen ve Elektron Kırınımından elde edilen ortorombik kristal yapısı.

1.8. P3HT'nin Çözültiden Katı Hale Meso-Yapısı

P3HT polimer filmlerin yapı ve özellikleri arasındaki ilişkiyi anlamak için, bir substrat üzerine döndürme veya damlatma işleminden sonra polimer filmlerin sıralanması ve morfolojisi ile ilgili çalışmalar daha önce bildirilmiştir [102–104].

Biriktirme işleminden sonra bir substrat üzerinde oluşan P3HT film yapısı moleküler ağırlığı, düzenliliği ve çözücü tipi tarafından etkilenir. P3HT polimeri film biriktirme esnasındaki tepkilerine göre düşük moleküler ağırlıklı polimer ($M_w < 20 \text{ kg / mol}$) ve yüksek moleküler ağırlıklı polimer ($M_w > 20 \text{ kg / mol}$) olmak üzere iki farklı gruba ayrılabilir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin çözücü buharlaşma hızındaki değişiklikler düşük molekül ağırlıklı polimerlere kıyasla nispeten daha uzun sürelerle maruz kalacağı gösterilmiştir [103].

Chang ve ark. düşük ve yüksek molekül ağırlıklı P3HT polimerleri üzerinde iki farklı kaynama noktasına sahip çözücülerden 1,2,4-triklorobenzen ($T_b=214^\circ\text{C}$) ve kloroform ($T_b=61.2^\circ\text{C}$) kinetiğini karşılaştırarak başka bir yaklaşım daha oluşturdu [102].

Ve yüksek molekül ağırlıklı polimerin yük taşıyıcı hareketliliğinin kloroform ile karşılaştırıldığında TCB (~10 dakika kurutma süresi) ile arttırıldığı bildirildi, bununla birlikte, yük taşıyıcı hareketliliğine çözücü bağımlılığının düşük molekül ağırlıklı polimerler için belirsiz olduğunu bildirildi. GID ve AFM sonuçlarından, düşük molekül ağırlıklı polimerlerin her zaman daha yüksek kırınım tepe noktalarına sahip olduğu ve

yük taşıyıcı mobilite verileriyle tutarlı olmayan yüksek molekül ağırlıklı polimerin daha yüksek kristallik derecesine sahip oldukları sonucuna varmışlardır. Kline ve ark. raporlarında da benzer sonuçlar görülebilmektedir [105]. Optik absorpsiyon ve emisyon ölçümleri ile eksitonların (exciton) nötr bant genişliğinin hesaplanabileceği bilinmektedir. Chang ve diğer ark [102] ayrıca, azaltılmış eksitonların bant genişliğinin artan konjugasyon uzunluğu ile ilişkili olduğunu gösterdi. Bu ilişki, yüksek hareket kabiliyetine neden olan daha yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin konjugasyon uzunluğu ve polimerdeki ana atom zinciri üzerinde yük taşıyıcı transferinin iyileştirilmesi ile açıklanmıştır. Reitzel ve diğer ark. [106] konjuge polimerlerin 2 boyutlu kristal formlarda kendiliğinden tutunumunu göstermek için basitçe su yüzeyinde yüzen amfifilik P3HT Langmuir filmleri üzerinde GID deneyleri yapmıştır. Elde edilen film, Scherrer formülünden elde edilen tahmini düzlem içi uzunluğunun (~5nm) olması ile yığın filme benzer bir hizalanmayı ve yapıyı gösterdi [107].

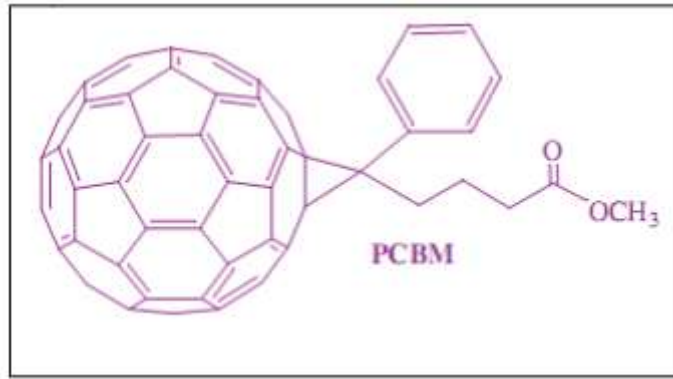
İlgili bir diğer çalışma, SiO₂ substratına transfer edilen benzer polimer film üzerine odaklandı; elektrostatik kuvvet mikroskobu (EFM) ile yüzey potansiyelini ölçmeden önce AuCl₃ ile katlanması idi [108]. Karşılık gelen sonuçların iletken alan boyutlarının 200 nm ila 800 nm arasında olduğunu gösterdi, bu su üzerinde ölçülen amfifilik film yapısından çok farklı olduğu görüldü. Ve Chang ve ark. tarafından bu iletken alanların, yüksek molekül ağırlıklı polimerin gelişmiş hareketliliğini açıklayan, kristalinite gibi gözükken bazı alt alanların kombinasyonu olduğu sonucuna varıldı [102].

Yüksek molekül ağırlıklı polimer film ile birbirine bağlı ana atom zinciri bölgelerinin olası gelişimi nedeniyle etki alanı sınırlarında olası yüksek potansiyel engellerden kaçınılacaktır. Dahası, alternatif çalışmalar ayrıca, kaplama sonrası termal tavlama işlemlerinin hem kristalliği hem de kendiliğinden hareketlilik sağladığını ve bunun da tanecik sınırına dayalı hareketlilik geriliği hipotezine aykırı olduğunu göstermiştir [109,110].

Sonuç olarak, kristallik her şeyi açıklamıyor fakat morfolojik farklılıklar P3HT polimerinin taşınım özelliklerini kontrol edebilen daha stratejik bir parametre olabilir.

1.9. PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester)

(C60) molekülünün bir türevi olan PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester) (Metano Fuleren) [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM), bir elektron akseptör malzemesidir. Kimyasal yapısı Şekil 1.15'de gösterilen bu molekül, yüksek elektron afinitesine, oldukça iyi bir iletkenliğe ve ~2,3 eV kadar büyüklükteki bir band aralığına sahiptir. PCBM; tolüen, klorobenzen, kloroform ve buna benzer organik çözücülerde yüksek oranda çözünürdür. Bu nedenle dönel (spin) kaplama gibi çözelti temelli kaplama teknikleri için uygun bir malzemedir. HOMO enerji seviyesi -6,1 eV' da ve LUMO enerji seviyesi -3,8 eV' tadır. [111,112]



Şekil 1.15. PCBM'in kimyasal yapısı

N tipi yarı iletken olan PCBM bir fullerene türevidir. C60'ın fonksiyonelleştirilmesi sonucu çözünür bir hale getirilmesiyle meydana gelmiştir. Fotovoltaik güneş pillerinde kullanılan ve yüksek elektron mobilitesine sahip bilinen en iyi n tipli yarıiletkenidir.

Fulerenlerden bir olan metanofuleren; PCBM [6,6]-phenyl C61 butric acid methyl ester kimyasal olarak en genel fonksiyonlaştırılmış fullerendir. Sonlardaki hidrofilik gruplu kısa 54 alifatik zincir (6 karbon) PCBM'i organik çözücülerde çözünür yapar. PCBM moleküler elektroniğin aktif tabakasında ve özellikle rr-P3HT esaslı OPV'lerde elektron akseptör olarak kullanılır. PCBM-polimer arayüzeyinde verimli eksiton ayrılmasına olanak sağlar. Verimli eksiton ayrılması, P3HT-PCBM arasındaki enerji seviyelerindeki iyi eşleşmeden kaynaklanır [113].

İnce film üretmek için kullanılan buharlaştırma tekniğinde termal kararlılık gerekirken, sulu teknikte (çözelti) malzemelerin çözünebilir olması gerekir. Dolayısı ile

malzemelerin seçiminde bu iki genel teknik birbirini tamamlar. Termal olarak çok kararlı olan küçük moleküller polimerlere nispeten daha az çözünürlerdir ve çözünürlükleri genel itibari ile yan zincirlerin çözünmesi sonucu elde edilir. Fazla ısı altında bozunan polimerler çok büyük molar kütleyle sahip olduklarından buharlaştırma tekniğine de uygun değildirler. Buharlaştırma tekniği için en uygun tercih küçük moleküllerdir. Aksine yarı iletken polimerler için çözelti yöntemi en uygun metottur. C60'a benzer az çözünür moleküller, çözünür grupların ilave edilmesi ile çözünür hale gelebilirler. Yani PCBM veya kısa polimerler ile oligomerler buharlaştırılabilir [114].



2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Deneysel Malzemeler

İnce film oluşturmak için Sigma Aldrich firmasından tedarik edilen Polivinil Prolidon (PVP, $M_w \sim 40.000$) ve Poly (3-heksiltiyofen-2,5-diyil) (P3HT, $M_n \sim 54.000-75.000$) (regioregular) polimerleri kullanılmıştır. PVP polimerinin tercih edilmesindeki sebep saf su içinde çözülebilir olmasıdır. Çünkü nanopartikül katkılı polimer nanokompozit ince film sentezlemek adına Nanografi'den tedarik edilen 3 nm boyutunda gümüş katkılı nanopartiküller saf su içinde gelmektedir. Polimeri de saf su ile çözülebilir olarak belirlemek farklı çözücülerin birlikte kullanılmasından oluşabilecek etkileşimleri engeleyebilmektedir. Çünkü farklı çözücülerin farklı oranlarda karıştırılmasıyla söz konusu nanopartikül katkılı polimer ince filmlerde makro faz ayrışmalarına yol açtığı bilinmektedir. Bununla birlikte matris/katkı uyumunun yüksek olduğu P3HT/PCBM sistemi de çözücü olarak saf suyun kullanıldığı polimer/gümüş partikül sistemine alternatif olarak belirlenmiştir. Bu sistemde PCBM olarak bilinen katkı malzemesi karbon esaslı (C60) bir nanopartikül katkı bileşenidir. P3HT/PCBM sisteminde toluen organik çözücü olarak seçilmiştir.

3 nm boyutundaki saf su içinde gelen gümüş katkılı nanopartikül (%99.9, 2200 ppm) ile 100 nm boyutundaki toz gümüş partikül Nanografi'den tedarik edilmiştir.

CO₂'in basınç, sıcaklık ve zamana bağlı difüzyonunu ve plastikleştirici etkisini gözlemleyebilmek adına film kalınlığı sabit tutulmaya çalışılmıştır. Bu nedenle, farklı polimerler için farklı yüzdelerde polimer/katkı çözeltileri belirlenerek, 100 nm'lik ince filmler döndürmeli kaplama yöntemi ile sentezlenmiştir. Hassas terazide tartım işlemi yapılan katkı ve polimerler ayrı ayrı farklı kaplarda çözülerek daha sonra ultrasonik

sonikasyon cihazı yardımıyla homojen çözelti haline getirilmişlerdir. Bu aşamada aglomerasyon oluşumunun önüne geçilmeye çalışılmıştır. Altlık olarak 1cm x1cm boyutunda Si destekler kullanılmıştır. İlgili altlıklar University Wafer firmasından 100 mm çapında ve <100> yöneliminde olacak şekilde elde edilmiştir. Bununla birlikte yüksek saflıkta (>%99) CO₂ gazı ve silisyum altlıkların yüzeyini temizlemede kullanılan azot gazı Kayseri Bölgesinde bulunan Gazsan Firmasından tedarik edilmiştir. Saf su ile çözülen polimerlerden döndürmeli kaplama yöntemi ile Si yüzeyinde elde edilen ince filmin kalitesi, zayıf etkileşim ve suyun sistemden uzaklaşmasının yavaş olmasından ötürü zayıftır. Dolayısıyla altlık/polimer etkileşimini arttırmak adına kaplama öncesi UV-Ozon cihazı yardımı ile 60° ile 70° arasında temas açısına sahip hidrofilik yüzey oluşturulmuştur. Bunun için Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (ERNAM) bünyesinde bulunan Nanoscience Firmasına ait BioForce UV-O Pro Cleaner cihazı kullanılmıştır. Film çözeltisini termal/termal olmayan koşullarda karıştırma işlemi Cole-Parmer marka 4803-02 model manyetik karıştırıcı ve Wiseclean marka ultrasonik sonikasyon cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Film kaplama işlemi esnasında Laurell 23 NPP (3-150 mm, 12000 rpm) vakumlu döndürmeli kaplama cihazı kullanılmıştır. Film kaplaması tamamlanan Si altlıklar Hava İkmal Bakım Merkezinde tarafımızca yaptırılan yüksek basınç düzeneğinde işlem görmüştür. Yüksek basınç düzeneği öncesi ve sonrası ince filmlerin yüzey görüntülerinin hızlıca elde edilerek film stabilitesinin kontrol edilebilmesi adına Olympus marka optik mikroskop kullanılmıştır.

2.2. Numune Hazırlama

1cmx1cm boyutlarında kesilen Si altlıkların yüzey temizleme işlemleri tamamlandıktan sonra altlıklar, belirlenen oranlarda hazırlanmış olan homojen polimer/nano katkı çözeltisi ile vakumlu döndürmeli kaplama cihazında 4000 rpm hızda 30 sn süre ile döndürmeli kaplanmıştır. Kaplanan altlıklar çözücülerin uzaklaştırılması ve altlık/polimer ara yüzeyinin güçlendirilmesi adına çözücünün buharlaşma sıcaklığının hemen üzerinde (saf su için 105°C ve toluen için 60°C) vakum fırınında 2 saat boyunca geleneksel ısıtma işlemine maruz bırakılmışlardır. Böylece CO₂ ortamında çözücü/CO₂ etkileşiminden polimer ince filmin etkilenmesi ihtimali ortadan kaldırılmıştır.

2.2.1. Çözelti Hazırlama

P3HT/PCBM çözeltisi ise yine polimer ve katkının ayrı ayrı toluen içerisinde seyreltilerek çözüldüğü (ısıtıcı üzerinde yaklaşık 50-60°C'de) ve devamında polimer/toluen ve PCBM/toluen çözeltisinin karıştırıldığı yolla üretilmektedir. Burada çözücüye bağlı olarak % 1 lik polimer çözeltisi 100 nm'lik film üretmek için yeterli olmuştur. Ağırlıkça %2'lik PVP/Etanol karıştırılarak homojen görüntü elde edilinceye kadar sonikasyon işlemine tabi tutulur. Aynı şekilde %0.5'lik 100 nm boyutundaki gümüş katkılı nano toz etanolde karıştırıldıktan sonra homojen görüntü elde edilinceye kadar sonikasyon işlemine tabi tutulur. Hazırlanan PVP/Etanol çözeltisi ile 100 nm boyutundaki Ag katkılı nano toz /etanol çözeltisinin (ağırlıkça 1/1 oranında) karıştırılması ile oluşturulan yeni çözelti yaklaşık 1 saat süreyle yeniden sonikasyon işlemine tabi tutulur. Bunun yanı sıra 3 nm boyutundaki gümüş katkılı nanopartikül ile %2'lik PVP/Etanol çözeltisi homojen görüntü elde edilinceye kadar (yaklaşık 1 saat) sonikasyon işlemine tabi tutulur.

2.2.2. Uygun Temizleme İşlemleri

Film kaplama işlemi öncesi alttaş numune yüzeyi üzerinde yağ kir gibi herhangi bir organik kalıntının olması film kalitesini bozacağından dolayı bu, film kaplamada istenen bir durum değildir. Dolayısı ile yüzeyin temiz olması film kalitesi açısından önem arz etmektedir. Çalışmamızın altlık temizleme aşamasında bu konuya bilhassa özen gösterilmiştir. Özellikle hidrofobik veya hidrofilik yüzeye bakılmaksızın her altlığa yüzey kirliliğini uzaklaştırmak adına öncül aşama uygulanmıştır. Film kaplama işleminin uygulandığı Si altlıkların temizlenme işlemi aşağıdaki yöntemler kullanılarak yapılmıştır.

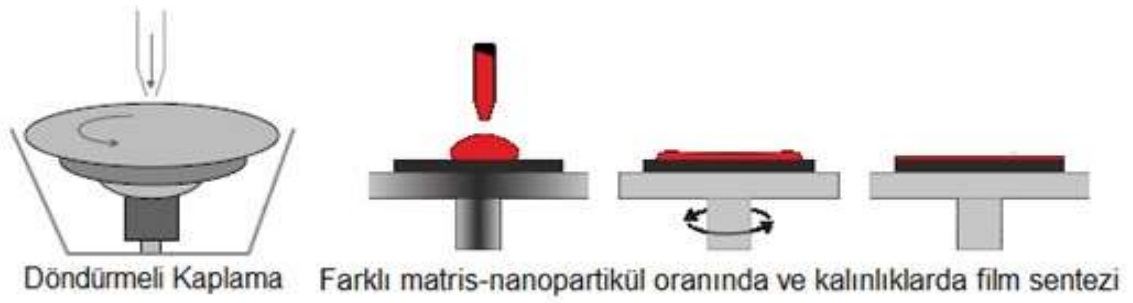
Bu çalışmada, piranha çözeltisi; %98'lik Sülfürik Asitin (H_2SO_4 , 98.05 g/mol), Hidrojen Peroksitin (H_2O_2) ve saf suyun 1:1:1 oranında cam kap içerisinde karıştırılması ve karışımın 60°C'de 2 saat boyunca ısıtılmasına maruz bırakılması ile hazırlanmış olur. Kaplaması henüz yapılmamış olan Si altlıklar da piranha çözeltisi içerisinde işlem gördükten sonra önce saf su ile piranha çözeltisinden kalabilecek safsızlıklar uzaklaştırılmış ve daha sonra azot gazı ile yüzeye nihai temizleme aşaması uygulanmıştır.

Hidrofilik yüzey oluşturma kapsamında ise yüzey temizleme işlemi saf etanol içerisinde daldırılan Si altlıkların ultrasonik sonikasyon cihazında birkaç dakika işleme tabi tutulması ve devamında Si altlıkların UV-Ozon cihazında 25 dk süre ile yüzey temizleme ve oksit tabakası oluşturma işlemine tabi tutulması ile gerçekleştirilmiştir.

2.3. Deneysel Yöntem

Farklı sistemler için CO₂ altında kritik ıslatma mekanizmasının optimize edilmesi istenmektedir. Bu nedenle öncelikle iki farklı matris malzemesi kullanılarak, nanopartiküllerin farklı boyut, şekil ve türde olması düşünülmektedir. Sistemin makro özelliklerinin ölçülmesi kapsamında CO₂ öncesi ve sonrası polimer nanokompozit sistemin yüzey özellikleri üzerinden analiz yapılır. Her bir sistem için süper kritik CO₂'in etkilerinin detaylı bir şekilde incelenebilmesi için geniş basınç ve sıcaklık aralıkları ile uygulama zamanının taranması, uygulama sonrası boyutsal (elipsometre) ve görsel (optik ve taramalı elektron mikroskobu) verileri toplanır. Ayrıca altlık üzerine desteklenmiş bir polimer film için iki arayüzey söz konusudur: polimer-hava arayüzeyi ve altlık-polimer arayüzeyidir. Etkileşim enerjilerini (χ , kay parametresi) göz önünde bulundurarak ilgili polimerlerin altlık (Silisyum) üzerindeki yapıları incelenir. Uygulama esnasında dikkate alınacak işlem sırası aşağıda gösterildiği gibidir:

- i) Farklı konsantrasyona (farklı nihai film kalınlığı için) sahip polimer çözeltilerinin altlık (Silisyum) üzerine döndürmeli yöntem aracılığıyla kaplanması (Şekil 2.1),
- ii) Polimer film içinde kaplama sonrası kalan organik çözücülerin vakum fırınında düşük sıcaklıklarda uzaklaştırılması,
- iii) Farklı kalınlıklarda oluşturulan polimer ince filmlerin optik ve taramalı elektron mikroskobu ile analiz edilmesi,
- iv) Söz konusu filmin farklı basınçlarda CO₂'e farklı sürelerde maruz bırakılması,
- v) CO₂ sonrası mikro yapının yeniden analiz edilmesi ve verilerin makro özelliklerle karşılaştırılması.



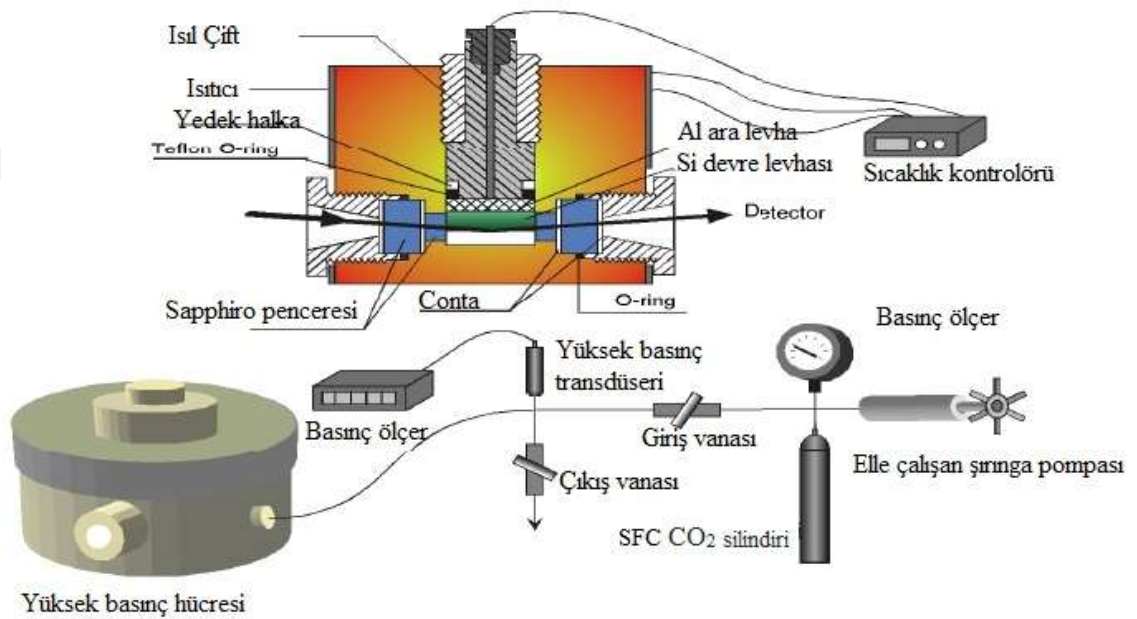
Şekil 2.1. Döndürmeli Kaplama Yöntemiyle Polimer İnce Film Sentezi

Polimere karşı nanopartiküllerin, ağırlıkça farklı konsantrasyonlarda olacak şekilde, polimer çözeltilerinin hazırlanması gerekmektedir. Film, temizlenmiş Si altlık yüzeylerinin üzerine hazırlanan çözeltinin ilave edilmesi ile döndürmeli kaplama yaparak hazırlanır ve sonra $T \gg T_g$ 'de olacak şekilde artık çözücülerini ve döndürmeli kaplamada oluşan stresi uzaklaştırmak için 2 saat boyunca vakum fırınında ısıl işleme bırakılacaktır. Daha sonra polimer nanokompozit ince filmler, süper kritik CO₂ prosesi için tasarlanmış yüksek basınç hücresine yerleştirilir (Şekil 2.2). Numuneler izotermal ($T=36\text{ }^\circ\text{C}$) koşulda süper kritik basınçta ve etrafında düşük ve yüksek basınçlarda CO₂'e kısa (2 saat) ve uzun süreli (48 saat) maruz bırakılır. Daha sonra polimer matrisinin vitrifiye edilmesiyle film yapılarını katılaştırmak amacıyla sistem hızlı bir şekilde atmosferik basınca düşürülür.

Üniversitemiz bünyesinde polimer filmin sentezlenmesi ve süper kritik karbondioksit sonrası karakterize edilmesi aşamasında çalışmayı yürütmek için gerekli altyapı eksiksiz bir şekilde bulunmaktadır. Yüksek basınç hücresi ise özel tasarım bir sistem olmasından ve de ülkemizde süper kritik karbondioksiti bu şekilde kullanan başka çalışma grupları olmamasından dolayı söz konusu sistem bu çalışma kapsamında üretilmiştir.

Karbondioksitin sıcaklık ve basıncının kontrol edilebilmesi için şekil 2.2.'de gösterilen basınç hücresi kullanılmaktadır. Bu basınç hücresinin içerisindeki gazın sıcaklığı hücrenin etrafını saran bir bakır tesisatın içinden geçen radyatör sıvısı ile düzenlenmektedir. Hem radyatör sıvısının sıcaklığı hem de basınç hücresinin içerisine uzatılan bir termokupl ile CO₂'in sıcaklığı üzerinden sistem hassasiyetle kontrol edilebilmektedir.

Bu kapsamda aşağıda çizimi verilen ‘yüksek basınç hücresi’ nin tasarımı proje ekibimizce yapılmıştır. Bu tasarımın katı modellenmesi Kayseri 2. Ana Bakım Merkezi Müdürlüğü’nde ikili ilişkiler kapsamında yaptırılmıştır. Yüksek basınçta gaz sızdırmazlığı gerekli olan sistem için tüm hesaplamalar ve çizimler aşağıda gösterildiği şekilde yapılmıştır. Proje kapsamında gerekli olan parçalar: basınç ve sıcaklık kontrol parçaları, yüksek basınç bağlantı elemanları, manuel pompa ve CO₂ tüpüdür.



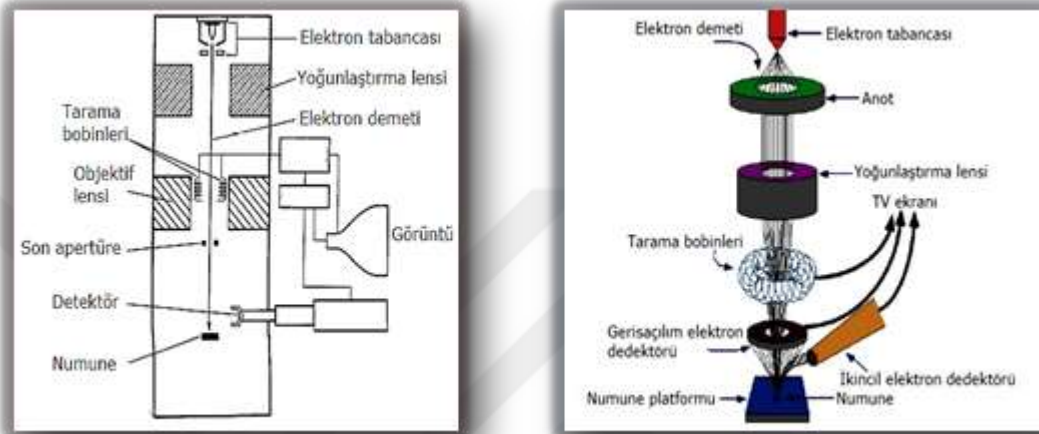
Şekil 2.2. Çalışma için Kullanılan Süper Kritik CO₂ Tavlama Deneyleri için Tasarlanmış Yüksek Basınç Odasının Şematik Görüntüsü

2.4. Deneysel Ölçümlerin Yapılması

2.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), elektronların yüksek voltaj ile hızlandırılması ile numune üzerinde odaklandırılması, oluşan elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması esnasında elektronlar ile numune atomları arasında bir takım uygulamalar sonucunda oluşan etkilerin uygun algılayıcılarda toplanarak sinyal güçlendiricilerden geçirilmesi sonucu bir katot ışınları tüpünün ekrana aktarılması ile görüntü elde etmeye yarayan bir cihazdır. SEM üç ana kısımdan oluşmaktadır. Bunlar; optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemidir. Optik kolon olarak isimlendirilen bölümde; elektron tabancası, anot plakası, kondenser mercekleri, objektif merceği ve bu merceğe bağlı

çeşitli aparatürler ile tarama bobinleri bulunmaktadır. Elektron tabancası; elektron demeti oluşumunu, kondenser mercekler; ince elektron demeti eldesini, objektif mercek; elektron demetlerinin numune üzerinde odaklanmasını, tarama bobinleri; elektron demetinin numune yüzeyini taramasını sağlarken anot plakası; elektronların numuneye hızlandırılarak gönderilmesi için yüksek gerilimin uygulandığı alanıdır.



Şekil 2.3. SEM Cihazının Temel Birimleri

Mercek sistemleri elektronları numune üzerine odaklamanın yanı sıra elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmektedir. SEM ile daha fazla kalınlığa sahip numuneleri incelemek mümkündür. Elektron demetinin numune yüzeyine odaklanması ile numune yüzeyinin taranması işlemi başlar. Tarama ile numune yüzeyinden yansıyan elektronlar anotta toplanır. Katot ışın tüpünde bulunan mikroskop ışını ile aynı anda tarama işlemi gerçekleşen elektron ışınlarının değiştirilmesi için toplayıcı anotun akımı artırılır. Böylece katot ışın tüpü numunenin iyice büyütülmüş görüntüsünü alabilir. Taramalı elektron mikroskobunun 10 nm mertebeli ayırma gücü bulunmaktadır.

2.4.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Günümüz araştırma teknikleri arasında numunenin yüzey morfolojisini ve belirli alandaki özelliklerini yüksek çözünürlükte inceleyebilme imkanı sağlayan en etkili yöntemlerden biri, Taramalı uç mikroskobudur ve uç mikroskoplarının ilkidir. Taramalı Tünellemeli Uç Mikroskobu ilk olarak 20. yy. sonlarına doğru G.Binnig ve H. Rohrer tarafından icat edilmiştir.

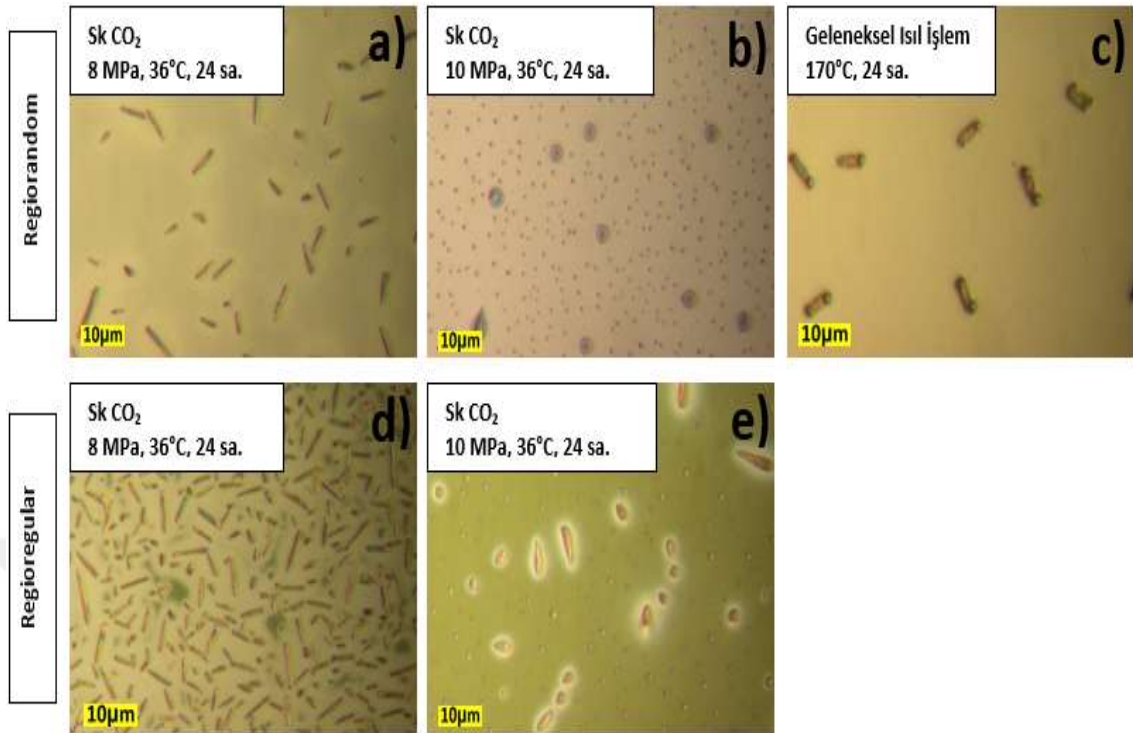
3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Deneysel Sonuçlar

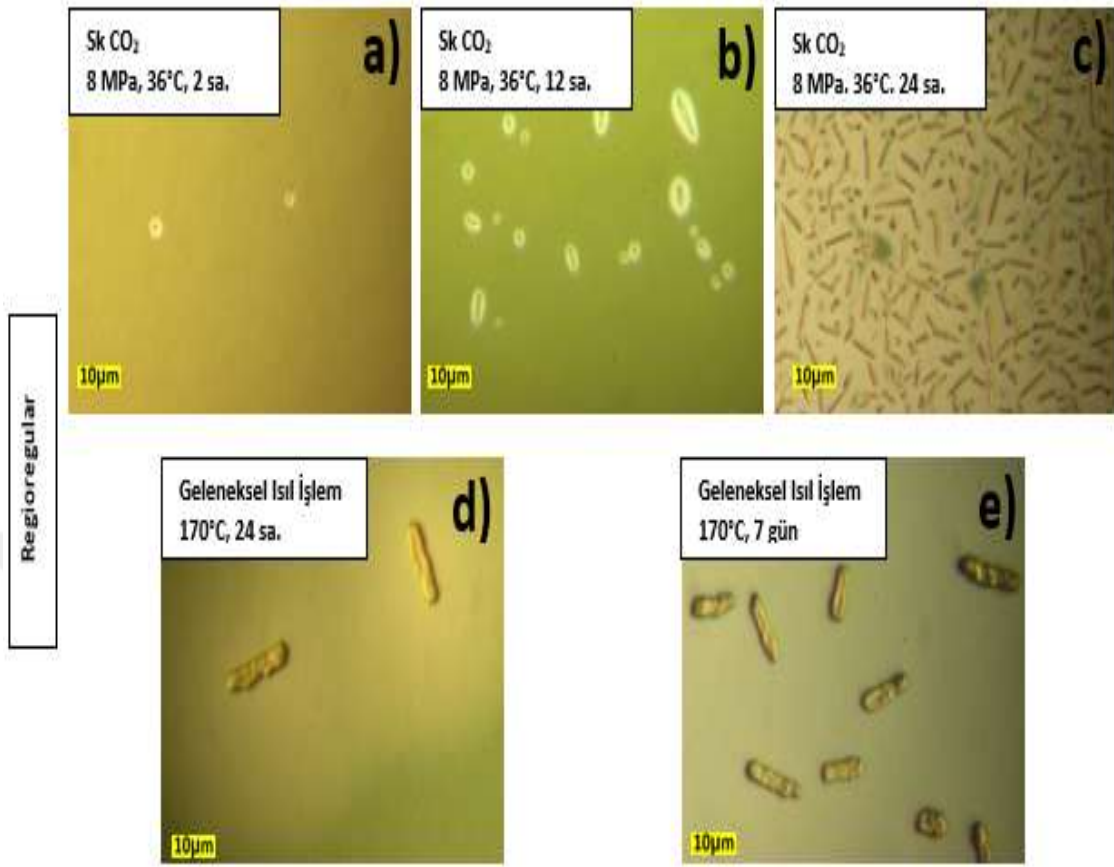
3.1.1. Optik Mikroskop Sonuçları

PCBM katkılı P3HT, organik fotovoltaik güneş hücreleri olarak Si tek kristallere alternatif yapılardan biridir. Söz konusu yapıların ticarileşme potansiyeli cihaz verimliliğine bağlıdır. Maksimum verimlilik için iki fazlı yapının optimizasyonu gerekmektedir. Yani p-n tipi yarı iletken sistemin faz ayrışımının kontrolü büyük önem arz etmektedir. Bu açıdan Şekil 3.1 ve 3.2’de de belirtildiği üzere geleneksel ısıl işlem ile faz ayrışımı şiddetli bir şekilde olmakta ve yüzeyde heterojen bir yapı gözlemlenmektedir. Bunun için daha fazla parametre üzerinden (basınç, sıcaklık, zaman ve etkileşim parametresi) daha esnek yapı kontrolü sağlayan süper kritik CO₂ kullanımı özgün bir yaklaşım olarak karşımıza çıkmaktadır. Şekil 3.1 (a-c)’de regiorandom (atactic) olarak adlandırılan taktisite açısından daha düşük kristal yapıdaki P3HT’ye katkılanan (ağırlıkça 1:1 oranında) PCBM’in P3HT içerisinde CO₂ koşullarına bağlı olarak yüzeysel dağılımı gösterilmektedir. Kritik ve kritik üstü CO₂ koşulları altında PCBM’in yüzeydeki konsantrasyon dağılımının geleneksel ısıl işlem numunesine göre daha geniş bir yelpazede kontrol edilebildiği görülmektedir. Daha küçük aglomerelerin yüzeyi homojen bir şekilde kaplamasının sağlanabildiği görülmektedir. Bununla birlikte regioregular (syndiotactic) polimerin CO₂ ile etkileşiminin PCBM ile olan etkileşimden daha zayıf olduğu dolayısıyla CO₂ altında daha fazla PCBM partiküllerinin yüzeye çekilebildiği görülmektedir. Bu da partikül katkının konsantrasyon dağılımı kontrolünde CO₂ kullanımının ayrıca polimer etkileşimine bağlı olduğu anlamına gelmektedir.



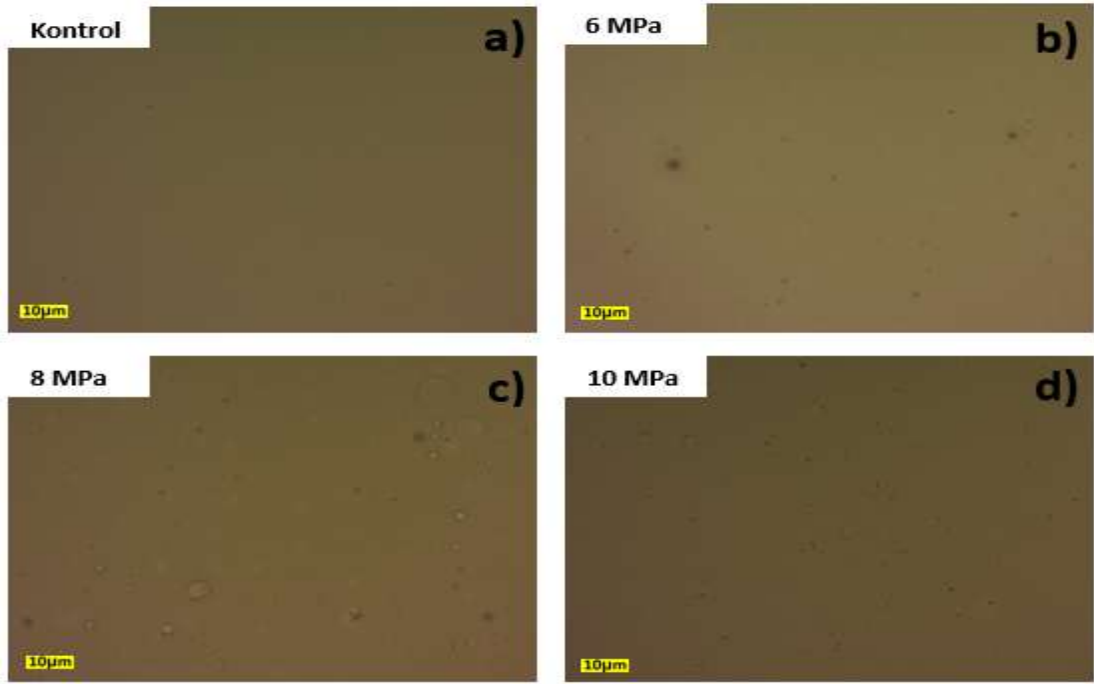
Şekil 3.1. PCBM katkılı Regiorandom (a-c) ve Regioregular P3HT ince film yüzeylerinin CO₂ ve geleneksel ısıl işlem tavlama sonrası optik mikroskop görüntüleri.

Şekil 3.2’de önceden belirlenmiş ortam koşulları altında tavlanan polimer nanokompozitin zamana bağlı yüzeyinde meydana gelen faz ayrışımı incelenmektedir. Regioregular P3HT/PCBM numuneleri için uygulama zamanının faz ayrışımının bir parametresi olduğu görülmektedir. Artan uygulama zamanı ile birlikte daha fazla nanopartikülün yüzeye çekilebildiği ve yüzeyde artan partikül konsantrasyonu ile birlikte mikro boyutta topaklanmanın gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Bunun yanı sıra CO₂ ve geleneksel ısıl işlem numuneleri karşılaştırıldığında düşük sıcaklık uygulaması olan CO₂ numunelerinde partiküllerin hava arayüzüne olan yönelimlerinin daha yüksek olduğu ve yüzey dağılımının da daha homojen olduğu tespit edilmiştir. Geleneksel ısıl işlem numuneleri ise daha büyük topaklar oluştururken bunların yüzeydeki partiküllerin topaklanmasından kaynaklandığı ve yüzey altından partiküllerin yüzeye çekilemediği düşünülmektedir. Bunun geleneksel yöntem için kararlı bir yapı olup olmadığını araştırmak adına 7 gün boyunca numuneler geleneksel ısıl işlem ile tavlansmıştır. Yapının çok fazla değişkenlik göstermediği ve faz ayrışımının sınırlı olduğu görülmektedir.

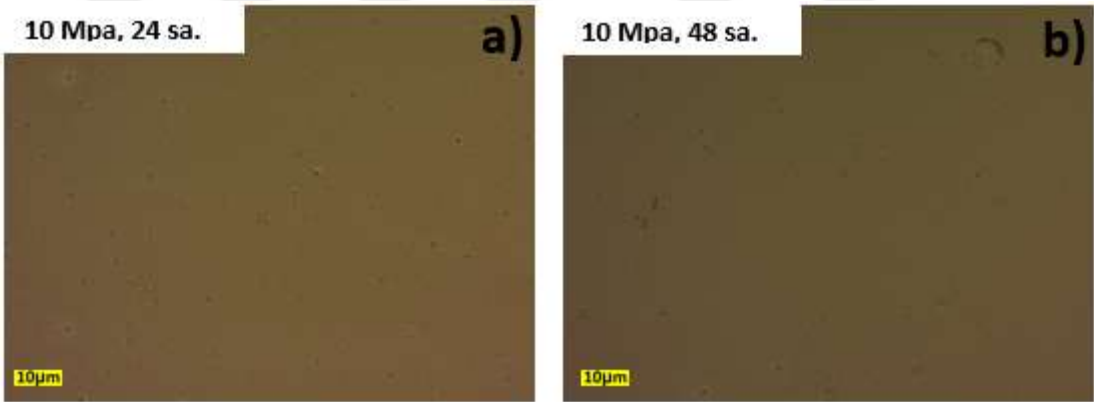


Şekil 3.2. PCBM katkılı Regioregular P3HT ince film (100 nm) yüzeylerinin CO₂ (a-c) ve geleneksel ısıtma işlemi (d-e) tavlama sonrası optik mikroskop görüntüleri.

Yukarıda verilen sonuçlarda polimer/CO₂ ve partikül/CO₂ etkileşimlerinin faz ayrışımının şiddetini belirleyen dinamiklerden olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle ilgili tavlama mekanizmasının evrenselliğinin incelenmesi için farklı bir sistem (PVP/Ag nanopartikül) üzerinde de çalışmalar yapılmıştır. Bununla ilgili olarak Şekil 3.3'te yine ağırlıkça 1:1 oranında elde edilen PVP/Ag sisteminin CO₂ öncesi ve sonrası optik mikroskop görüntüleri yer almaktadır. Buradaki sonuçlarda da CO₂ koşullarına bağlı olarak yüzey faz ayrışımının kontrol edilebilirliği sonucuna varılmıştır. 3 nm boyutundaki Ag nanopartiküllerinin yüzeye yönelerek burada mikrometre boyutunda topaklar oluşturabildiği ve hatta zamana bağlı olarak bu ayrışımın artırılabilirdiği görülmektedir (Şekil 3.4).

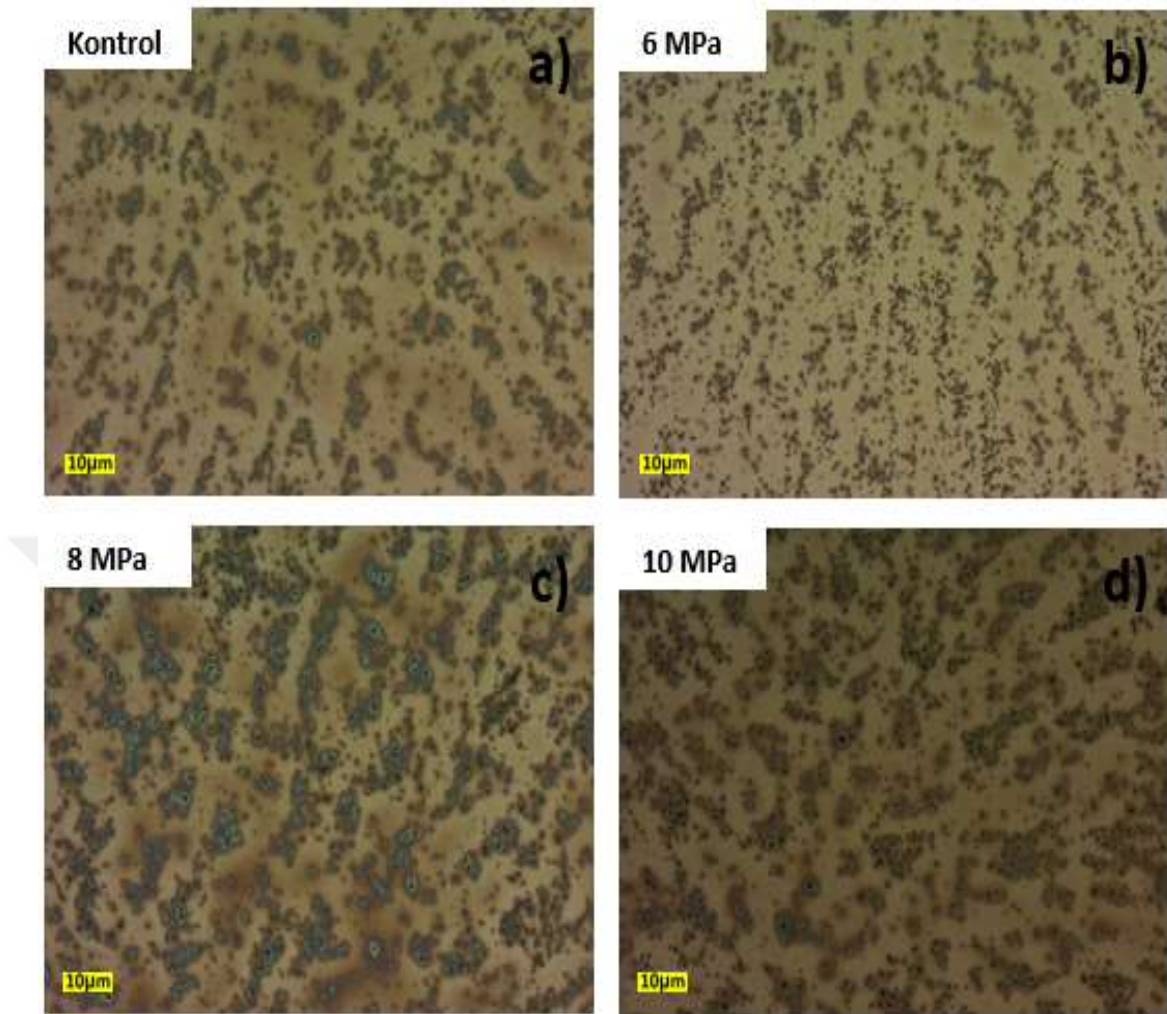


Şekil 3.3. Ag nanopartikül katkılı PVP ince film (100nm.) yüzeylerinin CO₂ tavlama öncesi ve sonrası optik mikroskop görüntüleri.



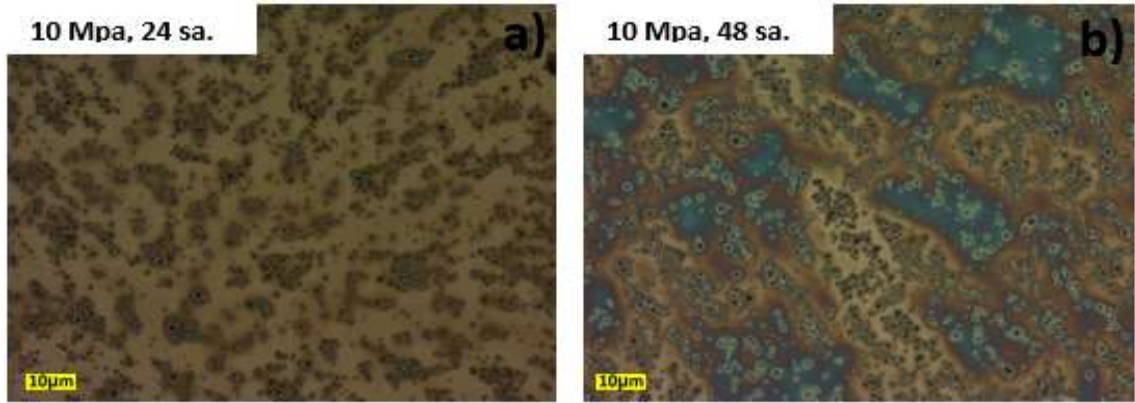
Şekil 3.4. Ag nanopartikül katkılı PVP ince film (100nm.) yüzeylerinin zamana bağlı kritik üstü CO₂ tavlama sonrası optik mikroskop görüntüleri.

Nanopartiküllerin yüzeye doğru CO₂ yardımı (kritik ıslatma) ile çekilmesi aşamasında nanopartikül boyutunda etken bir parametre olabileceği; artan veya azalan aktif yüzey alanı ve boyutsal kısıtlamalar ile bu faz ayrışımının sınırlandırılabilceği öngörülmüştür. Bu nedenle Şekil 3.3 ve 3.4'te gösterilen numunelerle aynı koşullarda hazırlanan fakat nanopartikül yerine Ag katkılı nanotoz eklenmesiyle elde edilen numunelere ait sonuçlar da Şekil 3.5 ve 3.6'da verilmektedir. Bu numunelerde de katkı miktarı ağırlıkça 1:1 oranında sabit tutulmuştur. Böylece partikül boyutu dışındaki tüm parametreler sabit tutularak boyut etkisi ele alınmıştır.



Şekil 3.5. Ag nanopartikül katkılı nanotoz/PVP ince film (100nm.) yüzeylerinin CO₂ tavlama öncesi ve sonrası optik mikroskop görüntüleri.

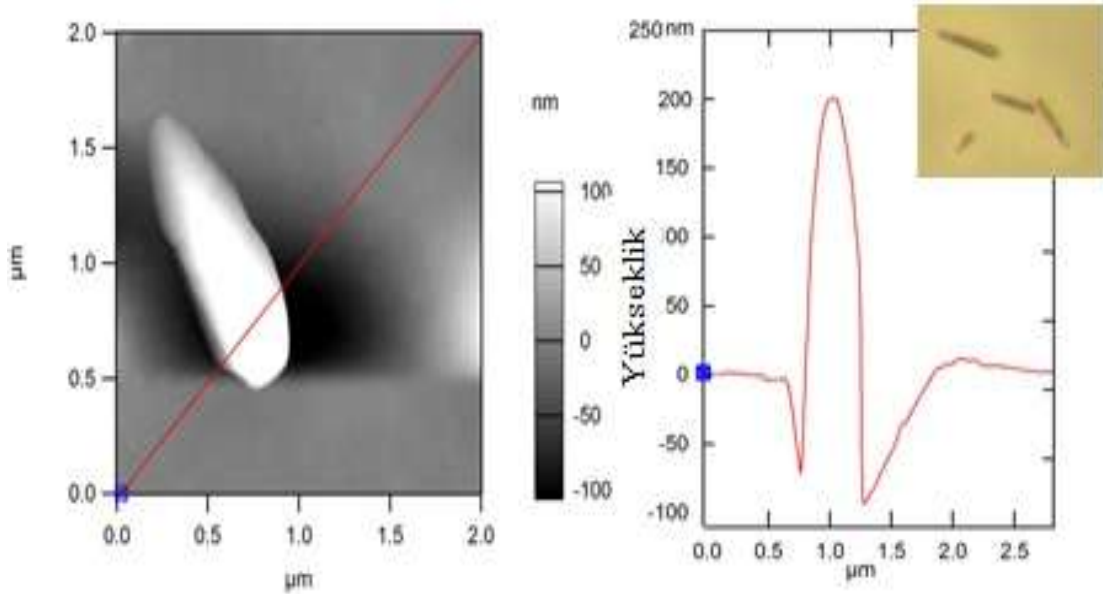
Şekil 3.5 ile Şekil 3.3'teki sonuçlar karşılaştırıldığında öncelikle nanotoz numunelerinde nanopartikül katkılı numunelerin aksine yüzey faz ayrışımının CO₂ tavlama öncesi bile tespit edilebilmektedir. Bunun nedeninin partikül boyutunun çözünürlük (miscibility) üzerindeki etkisi olduğu düşünülmektedir. Partikül boyutu ile çözünürlüğün ters orantılı olduğu bilinmektedir. Ancak nanotoz numuneleri kendi içerisinde değerlendirildiğinde yüzey faz ayrışımının yine CO₂ ile kontrol edilebildiği ve yığın (bulk) numuneden yüzeye nanotozların çekilebildiği tespit edilmiştir. Ek olarak özellikle Şekil 3.5 (b) numunesinde 6 MPa CO₂ altında tavlanan kompozitlerin yüzeyinde topaklanmanın kontrol numunesine göre daha az olduğu görülmektedir. Bu da topaklanmış nanotozların CO₂ ile ayrıştığı ve yüzeye daha homojen bir dağılım yaptığını göstermektedir.



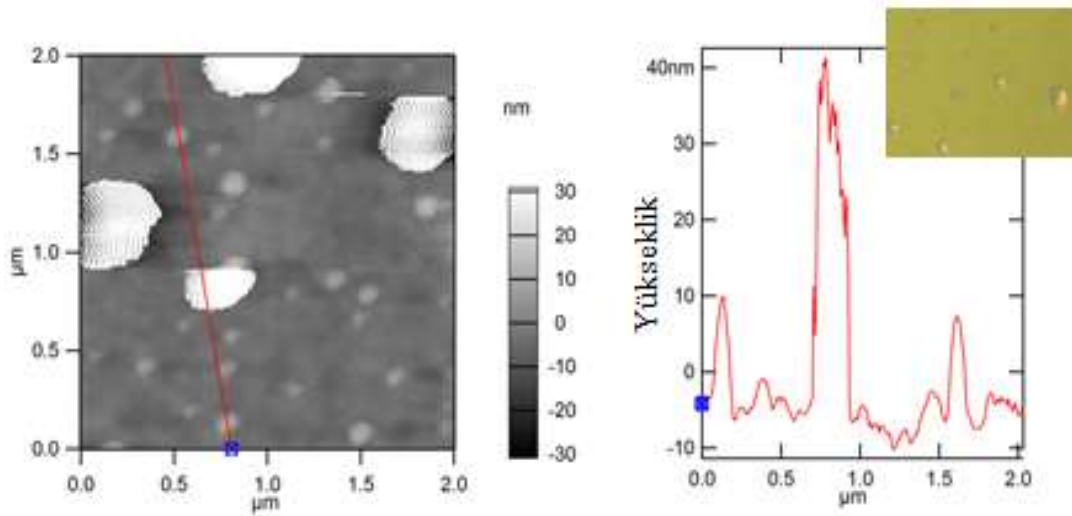
Şekil 3.6. Ag nanopartikül katkılı nanotoz/PVP ince film (100nm.) yüzeylerinin zamana bağlı kritik üstü CO₂ tavlama sonrası optik mikroskop görüntüleri.

Yukarıda bahsedildiği üzere nanotoz katkılı PVP numunelerinde faz ayrışımının nanopartikül katkılı numunelere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bununla birlikte Şekil 3.5 (a) ve (b) arasında zamana bağlı olarak nanotozların topaklandığı ve topaklanmanın şiddetlenmesiyle heterojen bölgeler oluştuğu tespit edilmiştir. Bu açıdan Şekil 3.5 (b) incelendiğinde gözlemlenen mavi/sarı renk değişimlerinin film kalınlıklarının değişmesine bağlı ışık kırınımı olduğu anlaşılmaktadır. Yani büyük topaklar polimer zincilerini öteleyerek kalın ve ince bölgeler oluşmasına yol açmıştır.

3.1.2. SEM ve AFM Sonuçları

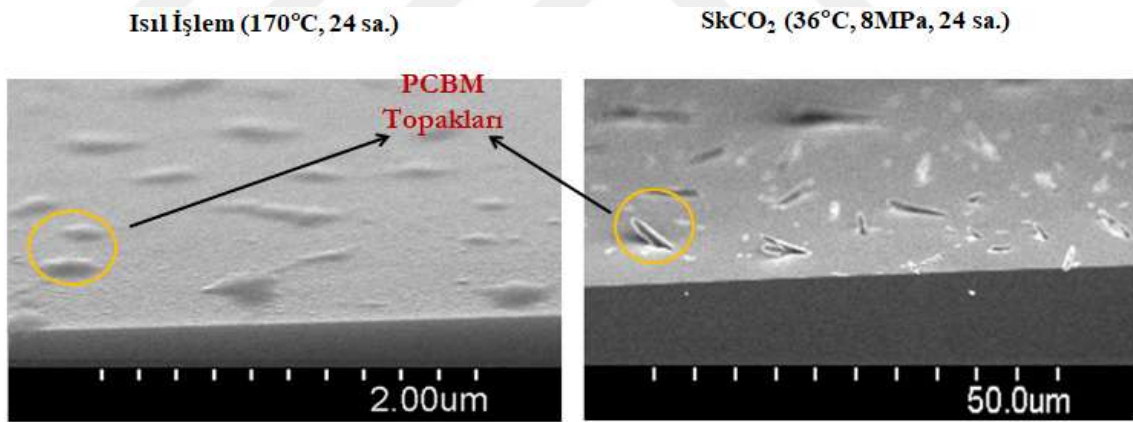


Şekil 3.7. Kritik koşulda (8 MPa, 36 °C) 24 saat süreyle işlem gören P3HT/PCBM Atomik Kuvvet Mikroskobu Görüntüleri



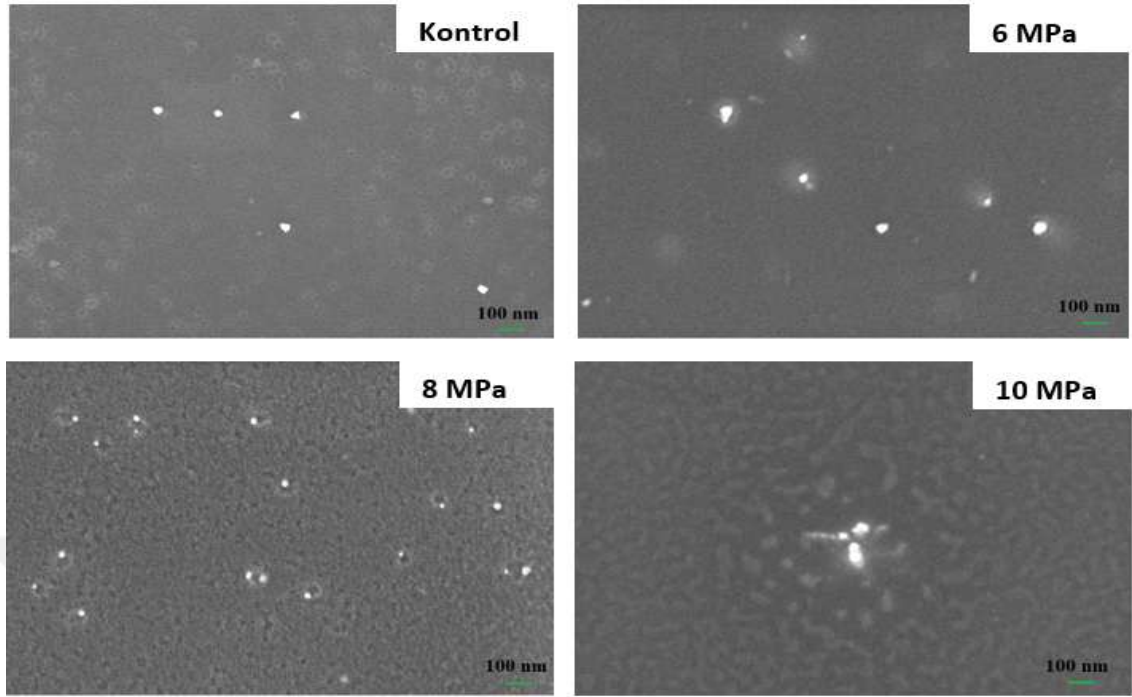
Şekil 3.8. Kritik Üstü Koşulda (10 MPa, 36 °C) 24 Saat Süreyle İşlem Gören P3HT/PCBM Atomik Kuvvet Mikroskobu Görüntüleri

Şekil 3.8’de Kritik üstü koşulda polimer yoksun bölgeler gözlemlenmemekle birlikte daha geniş bir partikül yüzey dağılımı görülmektedir.



Şekil 3.9. 50 nm P3HT / PCBM termal tavllanmış ince filmlerin 2µm ölçekli (solda) ve kritik koşullarda CO₂ ile tavllanmış (8Mpa) ince filmlerin (sağda) SEM görüntüleri.

Şekil 3.7 ve 3.8 de atomik kuvvet mikroskobu görüntüleri incelenen P3HT/PCBM ince filmlerin Şekil 3.9’da 170 °C’de 24 saat süreyle ısıtılma sonrası ve süperkritik koşulda (36 °C, 8 MPa) 24 saat süre sonundaki görüntüleri SEM ile de incelenmiştir. Buna göre; ısıtılma sonrasında film yüzeyinde platoya benzer alanların oluştuğu ancak bu yüzeyin kritik koşullarda CO₂ ile işlem görmesi sonrasında PCBM zenginleşmesini gösteren topaklaşmaların olduğu görülmüştür. Kritik koşullarda CO₂ ile yüzey dağılımı, boyut kontrolü ve şekil kontrolü daha esnek bir şekilde yapılabilmektedir.



Şekil 3.10. 100 nm PVP/AgNP ince filmlerin termal tavlama sonrası (sol üst) ve kritik altı (sağ üst) , kritik (sol alt) ve kritik üstü (sağ alt) koşullardaki SEM görüntüleri.

PVP ince filmleri diğer numunelere göre çözücünün zayıf bir uçucu olması sebebiyle hidrofilik yüzeylere kaplanmıştır. Hidrofilik arayüzeyin partiküllerle etkileşiminin güçlü olduğu görülmektedir. Bu nedenle özellikle 10 MPa CO₂ basıncı ile tavlanan filmlerde partiküllerin altlık arayüzeyinde yoğunlaştıkları ve hava arayüzeyine yönelimlerinin zayıf olduğu görülmektedir. Bununla birlikte kritik noktada ise CO₂ etkileşiminin altlık arayüzeyinden daha baskın olduğu görülmektedir. Daha güvenilir sonuçlar almak için SEM çözünürlüğün düşürülmesi gerekmektedir.

4. BÖLÜM

SONUÇLAR

4.1. Sonuç ve Öneriler

Polimer/nanopartikül kompozit sistemleri enerji uygulamalarından tıp alanına ve hatta elektronik malzemelere kadar çok geniş bir alanda önem arz etmektedir. Bu sistemlerde polimer matris içerisinde katkının hacimsel konsantrasyon dağılımı son ürünün makro özellikleri üzerinde belirleyici olmaktadır. Mekanik açıdan bu dağılımın homojen olması tercih sebebi olabilirken elektronik veya yüzey uygulaması açısından kontrollü faz ayrışımı tercih edilebilmektedir. Dolayısıyla söz konusu mekanizmanın kontrollü bir şekilde uygulanması hem var olan malzemelerin verimliliğinin artırılmasına hem de yeni malzemeler üretilmesine imkân sağlayacaktır.

Bu tez kapsamında geleneksel ısı işleme alternatif olarak CO₂ ile tavlama uygulaması çalışılmıştır. Çünkü CO₂ tavlama hem düşük sıcaklık (31-36°C) uygulaması hem de organik çözücülere göre daha az toksik olmasından dolayı çevreci bir yaklaşım olarak değerlendirilmektedir. Polimer nanokompozit ince filmlerde CO₂ tavlama ile geleneksel ısı işleminin sahip olmadığı esneklikte faz ayrışımı sağlanabilmektedir.

Bu tez çalışmasının bulgular bölümünde de görüleceği üzere CO₂ ile tavlama parametrelerinin ve CO₂/malzeme etkileşiminin son yapı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışma sonucunda CO₂ uygulamasının ince polimer/partikül kompozit filmler için evrensel bir uygulama olduğu sonucuna varılmıştır. CO₂ ile numunenin etkileşiminin son yapı üzerinde etkili olduğu ve bu etkileşimin CO₂ koşullarına bağlı meydana gelen yoğunluk dalgalanmaları ve malzemenin aktif yüzey alanı (boyutu) ile polimer/partikül sisteminin malzeme esaslı içeriği ile değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Partiküllerin, yoğunluk dalgalanmalarının en yüksek şekilde gerçekleştiği

süperkritik bölgede yüzeye daha güçlü bir şekilde çekildiği anlaşılmıştır. Bunun başlıca nedeninin; polimer matris içerisinde artan CO₂ miktarı ve kritik ıslatma olduğu düşünülmektedir. Literatürdeki önceki çalışmalarda süperkritik CO₂ altında polimer zincirlerinin maksimum uzama miktarını gösterdiği belirtilmiştir. Bu da polimer zincirlerinin ilgili koşuldaki CO₂ ile etkileşimini artırabilmek için uzayarak aktif yüzey alanını (R_g) artırmak istediği şeklinde yorumlanabilir. Bununla birlikte polimer/hava arayüzeyine taşınan partiküllerden CO₂/partikül etkileşiminin CO₂/polimer etkileşiminden daha güçlü olduğu anlaşılmaktadır. Çünkü hava arayüzeyinde CO₂ yoğunluğu maksimum seviyededir. Buradan yola çıkarak CO₂'nun partikül etrafında bir tabaka oluşturduğu (kritik ıslatma) ve partiküllerin polimer içerisindeki hareket kabiliyetini (mobility) arttırdığına inanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında P3HT-PCBM, PVP-Ag_{NP} ve PVP-Ag nanotoz numunelerinde partiküllerin yüzey göçünün ve yüzeysel faz ayrışmasının CO₂ tavlama parametreleri üzerinden kapsamlı bir şekilde kontrol edilebildiği gözlemlenmiştir. Söz konusu partikül konsantrasyon dağılımının polimer içerisinde ki CO₂ miktarıyla değişkenlik gösterdiği görülmüştür. Konsantrasyon dağılımını kontrol eden parametreler; etkileşim parametreleri (interaction parameters, μ), basınç, uygulama zamanı ve partikül tane boyutu olarak belirlenmiştir. Partikül konsantrasyon dağılımının kontrolünde CO₂ ile tavlamanın geleneksel ısı işlem tavlamasından daha esnek (dinamik) bir yöntem olduğu anlaşılmıştır. Farklı malzemeler üzerinde CO₂ tavlama işleminin etkilerinin incelenmesiyle polimer kompozit sistemler için evrensel bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

Söz konusu polimer/hava arayüzeyi kontrol edilebildiği takdirde yüzey güçlendirilmiş rezonans (SERS), antibakteriyel yüzey ve organik fotovoltaiik güneş hücrelerinde patent unsuru gelişmeler kaydedilebileceği öngörülmektedir. Bu kapsamda tez çalışmasının devamında yapı/özellik ilişkisi üzerinden malzeme uygulamalarının çalışılması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Wang, Z.L., 2004. What is nanotechnology? And how will this small wonder make a big change in manufacturing, pp. 55-64. In: *Advanced Technology and the Future of U.S. Manufacturing* (Eds: P. Shapira, J. Yautie, A. Urmanbetova). *Advanced Technology and the Future of U.S. Manufacturing* , USA.
2. Ramsden, J., 2009. *Essentials Of Nanotechnology*: Bookboon, pp. 126.
3. Norio, T., 1974. On the basic concept of nano-technology, *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng.* Tokyo: Japan Society of Precision Engineering, 18-23.
4. Feynman, R.P., 1960. There's plenty of room at the bottom, pp. 22-36. In: *Feynman and Computation* (Eds: A. J. G. Hey). CRC Press, NW.
5. Sharifzadeh, M., 2006. *Nanotechnology Sector Report*, Cronus Capital Markets, 1st Quarter.
6. Astm, 2006. E-2456-06 Terminology for nanotechnology, ASTM International
7. Liveri, V.T., *Controlled Synthesis Of Nanoparticles In Microheterogeneous Systems*. Springer Science & Business Media, USA, p. 167.
8. Portilla-Arias, J.A. García-Alvarez, M. Galbis, J.A. ve Muñoz-Guerra, S., 2008. Biodegradable nanoparticles of partially methylated fungal poly (β -L- malic acid) as a novel protein delivery carrier. ***Macromolecular Bioscience***, **8**: 551-559. <https://doi.org/10.1002/mabi.200700249>.
9. Lockman, P. Mumper, R. Khan, M. ve Allen, D., 2002. Nanoparticle technology for drug delivery across the blood-brain barrier. ***Drug development and industrial pharmacy***, **28**: 1-13. <https://doi.org/10.1081/DDC-120001481>.
10. Anik, Ü. ve Çevik, S., 2009. Double-walled carbon nanotube based carbon paste electrode as xanthine biosensor. ***Microchimica Acta***, **166**: 209-213.
11. Tan, G. Onur, M.A. ve Sağlam, N., 2012. Utilization of gold nanostructures in biomedical applications. ***Turkish Journal of Biology***, **36**: 607- 621.
12. Sharifzadeh, M. Hadjiakhoondi, A. Khanavi, M. ve Susanabadi, M., 2006. Preclinical STUDY: Effects of aqueous, methanolic and chloroform extracts of

- rhizome and aerial parts of *Valeriana officinalis* L. on naloxone- induced jumping in morphine-dependent mice. **Addiction biology**, **11**: 145-151.
13. De Matteis, V. Malvindi, M.A. Galeone, A. Brunetti, V. De Luca, E. Kote, S. Kshirsagar, P. Sabella, S. Bardi, G. ve Pompa, P.P., 2015. Negligible particle-specific toxicity mechanism of silver nanoparticles: the role of Ag⁺ ion release in the cytosol. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, **11**: 731-739.
 14. Ripp, S. ve Sayl, G., 2012. Advanced bioreporter technologies for targeted sensing of chemical and biological agents, *Biosens. Bioelectron*, pp. 433–437.
 15. Ren, X. Meng, X. Chen, D. Tang, F. ve Jiao, J., 2005. Using silver nanoparticle to enhance current response of biosensor, *Biosens. Bioelectron*, **21**: 433–437.
 16. Enşici, A., 2004. Polimer esaslı kompozit malzemeler ve ürün tasarımında Kullanımları, <http://www.turkcadcam.net/rapor/kompozitmalzemeler/index.html>.
 17. Durmuş, A., 2006. Poliolefin Nanokompozitlerin Hazırlanması, İstanbul Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul, s. 232.
 18. Gao, F., 2004. Clay / polymer composites: the story. **Materials Today**, **7**: 50-55.
 19. Shen, J., 2006. Application of Nanoparticles in Polymeric Foams, Ohio State University, Tez (PhD), Columbus OH.
 20. Ying, Z., Du, J.H., Bai, S., Li, F., Liu, C., Cheng, H.M., 2002. Mechanical properties of surfactant-coating carbon nanofiber/epoxy composite. **Journal of Nanoscience**, **1**: 425-430. <https://doi.org/10.1142/S0219581X02000449>.
 21. Sandler, J., Shaffer, M.S.P., Prasse, T., Bauhafer, W., Schulte, K., Windle, A.H., 1999. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in epoxy matrix and the resulting electrical properties. **Polymer**, **40**: 5967-5971.
 22. Gong, X., Liu, J., Baskaran, S., Vaise, R.D., Young, J.S., 2000. Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composite. **Chemistry of Materials**, **12**(2000) : 1049-1052. <https://doi.org/10.1021/cm9906396>.

23. Xie, X.L., Liu, Q.X., LI, R.K., Zhou, X.P., Zhang, Q.X., Yu, Z.Z., Mai, Y.W., 2004. Rheological and mechanical properties of PVC/CaCO₃ nanocomposites prepared by in situ polymerization. **Polymer**, **45**: 6665-6673.
24. Pan, M., Shi, X., Li, X., Hu, H., Zhang, L., 2004. Morphology and properties of PVC/clay nanocomposites via in situ emulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, **94**: 277-286.
25. Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E., 1992. Poly (ethylene oxide)- silicate intercalation materials. **Chemistry of Materials**, **4**: 1395-1403.
26. Lin, J., Wu, J., Yang, Z, Pu, M., 2001. Synthesis and properties of poly (acrylic acid)- mica super absorbent nanocomposite. **Macromolecular Rapid Communicaiton**, **22**: 422-424.
27. Wang, D., Wilkie, C.A., 2002. Preparation of PVC-Clay nanocomposites by solution blending. **Journal of Vinyl&Additive Technology**, **8**: 238-245.
28. Ren, J., Huang, Y., Liu, Y., Tang, X., 2005. Preparation, characterization and properties of poly (vinyl chloride)/ compatibilizer/ organophilic-montmorillonite nanocomposites by melt intercalation. **Polymer Testing**, **24**: 316-323.
29. Wang, D., Parlow, D., Yao, Q., Wilkie, C.A., 2002. Melt blending preparation of PVC-Sodium clay nanocomposites. **Journal of Vinyl&Additive Technology**, **8**: 139-150. <https://doi.org/10.1002/vnl.10354>.
30. Wang, Q., Zhang, X., Dong, W., Gui, H., Gao, J., Lai, J., Liu, Y., Huang, F., Song, Z., Qiao, J., 2007. Novel rigid poly (vinyl chloride) ternary nanocomposites containing ultrafine full-vulcanized powdered rubber and untreated nano-sized calcium carbonate. **Materials Letters**, **61**: 1174-1177.
31. Krukonis, V., 1998. In European Pharmaceutical Contractor, EPC, May, London
32. Kimyaevi, <http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/Default.aspx?F6E10F8-892433CFFAAF6AA849816B2EF4376734BED947CDE> (accessed November 17, 2019).
33. University of Nottingham, <https://www.nottingham.ac.uk/> (accessed November 17, 2019).

34. Gizir A. M., (1998). "PhD Thesis Submitted to the School of Chemistry", Leeds University, Leeds, s/139.
35. Atila,C., 2009. Süperkritik Akışkan Ortamında Dijitoksin ve Glimepridin Tanecik Büyüklüğünün İncelenmesi, Ankara üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, s/95.
36. Subramaniam, B., Rajewski, R.A. and Snavely, K., 1997. Pharmaceutical processing with supercritical carbondioxide. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, **86**: 885- 890. <https://doi.org/10.1021/js9700661>.
37. Sihvonen, M., Jaervenpaeae, E., Hietaniemi, V. and Huopalahti, R., 1999. Advances in supercritical carbondioxide technologies. **Trends in Food Science & Technology**, **10**: 217-222. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(99\)00049-7](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(99)00049-7).
38. Byrappa, K., Adschiri, T. and Ohara, S., 2008. Nanoparticles synthesis using supercritical fluid technology – towards biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, **60**: 299-327.
39. Jung, J. and Perrut, M., 2001. Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey. **Journal of Supercritical Fluids**, **20**: 179–219.
40. Kakumanu, V.K. and Bansal, A.K., 2005. Supercritical fluid technology in pharmaceutical research, Department of pharmaceutical technology (formulations), national institute of pharmaceutical education and research, businessbriefing: future drug discovery, <http://www.touchbriefings.com>. <https://doi.org/10.1201/b19309-13>.
41. Ginty, P.J., Howdle, S.M., Whitaker, M.J. and Shakesheff, K.M., 2005. Drug delivery goes supercritical. **Nanotoday**, **8**(8): 42-48.
42. Ginty, P.J., Howdle, S.M., Whitaker, M.J. and Shakesheff, K.M., 2005. Drug delivery goes supercritical. **Materials Today**, **8**(8):42-48. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(05\)71036-1](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(05)71036-1).
43. Hakuta, Y., Hayashi, H. and Arai, K., 2003. Fine particle formation using supercritical fluids. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, **7** (4-5): 341–351. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2003.12.005>.

44. McHugh, M. A., Krukoniš, V. J., *Supercritical Fluid Extraction*, Butterworths, Boston/USA, 507.
45. Dinçer, S., Akgün, N., Akgün, M., Akgerman, A., 1998. An Overview of Supercritical Fluid Extraction, Proc., World Conference and Exhibition on Oilseed and Edible Oils Processing: Emerging Technologies, Current Practices, Quality Control, Technology Transfer and Environmental Issues, Illinois, USA, 235-242.
46. Aktas, Z., Olcaý A., 1996. Supercritical toluene extraction of a reduced Turkish lignite. **Fuel Processing Technology**, **48** (1): 61-72.
[https://doi.org/10.1016/0378-3820\(96\)01029-6](https://doi.org/10.1016/0378-3820(96)01029-6).
47. Sunol, A. K., Beyer, G. H., 1990. Mechanism of supercritical extraction of coal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, **29** (5): 842-849.
<https://doi.org/10.1021/ie00101a019>.
48. Lepilleur, C., Beckman, E. J., Schonemann, H., Krukoniš V. J., 1997. Effect of molecular architecture on the phase behavior of fluoroether-functional graft copolymers in supercritical CO₂. **Fluid Phase Equilibria**, **134**: 285-305.
[https://doi.org/10.1016/s0378-3812\(97\)00055-1](https://doi.org/10.1016/s0378-3812(97)00055-1).
49. Cansel, F., Aymonier, C., Loppinet-Serani, A., 2003. Review on materials science and supercritical fluids. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, **7** (4-5) : 331–340. [https://doi.org/10.1016-j.cossms.2004.01.003](https://doi.org/10.1016/j.cossms.2004.01.003).
50. Dinçer, S., Acaralı, N. B., Uzun, İ. N., Deniz, D., 2007. A second option in special separation operations; Supercritical fluid processes. *Journal of Engineering and Natural Science*, **Sigma**, **25**(2): 106-128.
51. Castro, M. D. L., Valcàrcel, M., Tena, M. T., 1994. *Analytical Supercritical Fluid Extraction*, Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 313 pp.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-78673-0_4.
52. Miller, D. J., Hawthorne, S. B., Gizir, A.M., Clifford, A. A., 1998. Solubility of polycyclic aromatic hydrocarbons in subcritical water from 298 K to 498 K.

- Journal of Chemical and Engineering Data**, **43** (6): 1043-1047.
<https://doi.org/10.1021/je980094g>.
53. Mukhopadhyay, M., *Natural Extract Using Supercritical Carbon Dioxide*, CRC Pres, LLC, Boca Raton, Florida, USA, 360 pp.
 54. Çalimli, A., 2003. Kayısı ve Vişne Suyu Üretimindeki Atıkların Değerlendirilmesi, Ankara Üniversitesi, BAP Sonuç Raporu, Ankara. s/81.
 55. DeSimone, J. M., Guan, X., Elsbernd, C. S., 1992. Synthesis of fluoropolymers in supercritical carbon dioxide. **Science**, **257**(5072) : 945-947.
 56. Koga, T., Seo, Y. S., Zhang, Y., Shin, K., Kusano, K., Nishikawa, K., Rafailovich, M. H., Sokolov, J. C., Chu, B., Peiffer, D., Occhiogrosso, R., Satija, S. K., 2002. Density-fluctuation-induced swelling of polymer thin films in carbon dioxide. **Phys. Rev. Lett.**, **89** (12): 125506.
 57. Koga, T., Seo, Y. S., Hu, X., Kwanwoo, S., Zhang, Y., Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. C., Chu, B., Satija, S. K., 2002. Dynamics of polymer thin films in supercritical carbon dioxide. **Europhys. Lett.**, **60** (4): 559.
 58. Koga, T., Seo, Y. S., Shin, K., Zhang, Y., Rafailovich, M., Sokolov, J., Chu, B., Peiffer, D., Satija, S. K., 2003. The role of elasticity in the anomalous swelling of polymer thin films in density fluctuating supercritical fluids. **Macromolecules**, **36**: 5236.
 59. Koga, T., Ji, Y., Seo, Y. S., Rafailovich, M. H., Sokolov, J. C., Satija, S. K. J., 2004. Neutron reflectivity study of glassy polymer brushes in density fluctuating supercritical carbon dioxide. **Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.**, **42** (17) : 3282.
<https://doi.org/10.1002/polb.20179>.
 60. Yamaguchi, H., Gin, P., Kobayashi, M., Bennett, S., Satija, S. K., Asada, M., Koga, T., Takahara, A., 2013. Effect of supercritical carbon dioxide on molecular aggregation states of side chains of semicrystalline poly{2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate} brush thin films. **RSC Adv.**, **3**: 4778-4785.
 61. Asada, M., Jiang, N., Sendogdular, L., Sokolov, J., Endoh, M. K., Koga, T., Fukuto, M., Yang, L., Akgun, B., Dimitriou, M., Satija, S. K., 2014. Melt crystallization/dewetting of ultrathin PEO films via carbon dioxide annealing:

- The effects of polymer adsorbed layers. **Soft Matter**, **10**:6392–6403. <https://doi.org/10.1039/c4sm00683f>.
62. Tucker, S. C., 1999. Solvent density inhomogeneities in supercritical fluids. **Chem. Rev.**, **99** (2-3): 391-418. <https://doi.org/10.1021/cr9700437>.
 63. Stanley, H.E., 1971. Introduction to phase transition and critical phenomena, Oxford University Press ., Oxford, 336
 64. Eckert, C. A., Ziger, D. H., Johnston, K. P., Kim, S., 1986. Solute partial molar volumes in supercritical fluids. **J. Phys. Chem.**, **90** (12) : 2738-2746. <https://doi.org/10.1021/j100403a036>.
 65. Gates, J. A., Wood, R. H., Quint, J. R., 1982. Experimental evidence for the remarkable behavior of the partial molar heat capacity at infinite dilution of aqueous electrolytes at the critical point. **J. Phys. Chem.**, **86**(25) : 4948-4951. <https://doi.org/10.1021/j100222a023>.
 66. Eckert, C. A., Ziger, D. H., Johnston, K. P., Ellison, T. K., 1983. The use of partial molal volume data to evaluate equations of state for supercritical fluid mixtures. **Fluid Phase Equilib.**, **14** (C) :167. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(83\)80122-8](https://doi.org/10.1016/0378-3812(83)80122-8).
 67. McGuigan, D. B., Monson, P. A., 1990. Analysis of infinite dilution partial molar volumes using distribution function theory. **Fluid Phase Equilib**, **57**(3) : 227. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(90\)85124-S](https://doi.org/10.1016/0378-3812(90)85124-S).
 68. Chimowitz, E. H., Afrane, G., 1996. Classical, non-classical critical divergences and partial molar properties from adsorption measurements in near-critical mixtures. **Fluid Phase Equilib.** **120** (1-2) : 167. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02858-7](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02858-7).
 69. Shing, K. S., Chung, S. T., 1988. Calculation of infinite-dilution partial molar properties by computer simulation. **AIChE**, **34** (12): 1973
 70. A Chialvo, A. A., Cummings, P. T., 1994. Solute-induced effects on the structure and thermodynamics of infinitely dilute mixtures. **AIChE**, **40**(9): 1558. <https://doi.org/10.1002/aic.690400914>.

71. Nishikawa, K., Tanaka, I., Amemiya, Y., 1996. Small-angle x-ray scattering study of supercritical carbon dioxide. **J. Phys. Chem.**, **100** (1): 418-421. <https://doi.org/10.1021/jp951803p>.
72. Morita, T., Kusano, K., Ochiai, H., Saitow, K., Nishikawa, K., 2000. Study of inhomogeneity of supercritical water by small-angle x-ray scattering. **J. Chem. Phys.** **112**(9) : 4203. <https://doi.org/10.1063/1.480965>.
73. Nishikawa, K., Morita, T., 2000. Inhomogeneity of molecular distribution in supercritical fluids. **Chem. Phys. Lett.**, **316** (3-4): 238-242.
74. Kamiya, M., Muroki, K., Uematsu, M. J., 1995. (p , ρ , T) measurements on trifluoromethane in the supercritical region at temperatures from 310 K to 350 K. **The Journal of Chem. Thermodyn.**, **27**(4) : 337.
75. Chen, Z., Tozaki, K., Nishikawa, K., 1999. Evaluation and countermeasures of convective heat transfer on thermal conductivity measurement using the peltier effect and application to supercritical CO₂. Jpn. **J. Appl. Phys.**, **38** (12A) : 6840-6845. <https://doi.org/10.1143/jjap.38.6840>.
76. Carome, E. F., Cykowski, C. B., Havlice, J. F., Swyt, D. A., 1968. Temperature and pressure dependence of the velocity of ultrasound in argon. **Physica**, **38** (2) : 307-311. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(68\)90155-9](https://doi.org/10.1016/0031-8914(68)90155-9).
77. Eckert, C. A., Kuntson, B. L., Debenedetti, P. G., 1996. Eckert, C. A., Knutson, B. L., & Debenedetti, P. G., 1996. Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing. **Nature**, **383**(6598): 313–318.
78. Fleming, G. K., Koros, W. J., 1986. Dilation of polymers by sorption of carbon dioxide at elevated pressures. 1. Silicone rubber and unconditioned polycarbonate. **Macromolecules**, **19**: 2285-2291.
79. Wissinger, R. G., Paulaitis, M. E. J., 1987. Swelling and sorption in polymer–CO₂ mixtures at elevated pressures. **Poly. Sci. Polym. Phys. Ed.:**Part B, **25** (12): 2497-2510. <https://doi.org/10.1002/polb.1987.090251206>.
80. Shim, J. J., Johnston, K. P., 1989. Adjustable solute distribution between polymers and supercritical fluids. **AIChE J.**, **35** (7): 1097-1106.

81. Briscoe, B. J., Zakaria, S. J., 1991. Interaction of CO₂ gas with silicone elastomer at high ambient pressures. **Polym. Sci. : Part B.**, **29**(8): 989-999. <https://doi.org/10.1002/polb.1991.090290809>.
82. Goel, S. K., Beckman, E. J., 1993. Plasticization of poly(methyl methacrylate) (PMMA) networks by supercritical carbon dioxide. **Polymer**, **34**(7) : 1410-1417. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90853-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90853-3).
83. Garg, A., Gulari, E., Manke, W., 1994. Thermodynamics of polymer melts swollen with supercritical gases. **Macromolecules**, **27**: 5643-5653.
84. Zhang, Y., Gangwani, K. K., Lemert, R. M., 1997. Sorption and swelling of block copolymers in presence of supercritical fluid carbon dioxide. **J. Supercritical Fluids**, **11**(1-2) : 115-134.
85. Chang, S. H., Park, S. C., Shim, J. J., 1998. Phase equilibria of supercritical fluid-polymer system. **J. Supercritical Fluids**, **13**(1-3): 113.
86. Royer, J. R., DeSimone, J. M., Khan, S. A., 1999. Carbon dioxide-induced swelling of poly (dimethylsiloxane). **Macromolecules**, **32**(26) : 8965-8973.
87. Arora, K. A., Lesser, A. J., McCarthy, T. J., 1998. Preparation and characterization of microcellular polystyrene foams processed in supercritical carbondioxide. **Macromolecules**, **31**(14) : 4614-4620.
88. Stafford, C. M., Russell, T. P., McCarthy, T. J., 1999. Expansion of polystyrene using supercritical carbon dioxide: effects of molecular weight, polydispersity and low molecular weight components. **Macromolecules**, **32** (22) : 7610-7616. <https://doi.org/10.1021/ma9902100>.
89. Gin, P., Asada, M., Gedelian, C., Lu, T., Koga, T., 2009. Introduction of molecular scale porosity into semicrystalline polymer thin films using supercritical carbon dioxide. **Appl. Phys. Lett. Submitted**, **94** (12) : 121908.
90. Anson, M. L., Edsall, J. T., 1945. *Advances In Protein Chemistry*, Academic Press Inc., NY, 443 pp. <https://doi.org/10.1126/science.101.2613.92>.
91. Asada, M., Gin, P., Endoh, M. K., Satija, S. K., Taniguchi, T.; Koga, T., 2011. Directed self-assembly of nanoparticles at the polymer surface by highly compressible supercritical carbon dioxide. **Soft Matter**, **7**(19) : 9231-9238.

92. Bilgin, V., 2003. ZnO Filmlerinin Elektrik, Optik, Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri Üzerine Kalay Katkısının Etkisi, Osmangazi Üniversitesi, Doktora Tezi, Eskişehir.
93. Pejova B., et al., 2006. Structural and optical properties of chemically deposited thin films of quantum-sized bismuth (III) sulfide. **Materials Chemistry and Physics**, **99** (1) : 39–49. <https://doi.org/10.1016/j-matchemphys.2005.10.010>.
94. Horzum, Ş., 2005. Kimyasal Olarak Kaplanmış CuO₂ İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
95. Eckertova, L., Physics of Thin Films , Plenum Press, New York and London, 340 pp.
96. Hass, G., Thun, R.E., Physics of Thin Films Advances in Research and Development, Academic Press, USA., 341 pp.
97. Zor, M., 1982. Spray-Pyrolysis ile Elde Edilen AgInS₂ Bileşiğinin Bazı Fiziksel Özellikleri, Doçentlik Tezi, Ankara.
98. Jeffrey B.C., George, W., Scherer Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing, Gulf Professional Publishing, p. 908.
99. Klein L.C., Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes, William Andrew, p. 407. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(89\)90225-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(89)90225-0).
100. Alan P.C., Introduction to Sol--Gel Processing: The International Series in Sol-Gel Processing: Technology & Applications, **Kluwer Academic Publisher**, **408** pp. <https://doi.org/10.1063/1.2259818>.
101. Yang, Z., Fujii, Y., Lee, F. K.; Lam, C.-H., Tsui, O., 2010. Glass transition dynamics and surface layer mobility in unentangled polystyrene films. **Science**, **328** (5986):1676-1679. <https://doi.org/10.1126/science.1184394>.
102. Fakhraai, Z., Forrest, J. A., 2008. Measuring the surface dynamics of glassy polymers. **Science**, **319** (5863): 600-604.

103. Li, X., McKenna, G. B., 2015. Ultrathin polymer films: Rubbery stiffening, fragility, and Tg reduction. **Macromolecule**, **48** (17):6329-6336.
104. Napolitano, S., Wubbenhorst, M. J., 2007. Dielectric signature of a dead layer in ultrathin films of a nonpolar polymer. **Phys. Chem. B.**, **111** (31) : 9197-9199. <https://doi.org/10.1021/jp072868i>.
105. Napolitano, S., Wubbenhorst, M., 2011. The lifetime of the deviations from bulk behaviour in polymers confined at the nanoscale. **Nature. Comm.**, **2**: 260-266. <https://doi.org/10.1038/ncomms1259>.
106. Blow, C. M., 1973. Polymer/particulate filler interaction-the bound rubber phenomena, **Polymer (Guildf)**. **14**: 309–323.
107. Vanroy, B., Wübbenhorst, M., Napolitano, S., 2013. Crystallization of thin polymer layers confined between two adsorbing walls. **ACS Macro Lett.**, **2** (2): 168-172. <https://doi.org/10.1021/mz300641x>.
108. Capitan, M. J., Rueda, D. R., Ezquerra, T. A., Inhibition of the crystallization in nanofilms of Poly(3-hydroxybutyrate). **Macromolecules**, **37**:5653–5659. <https://doi.org/10.1021/ma049576p>.
109. Alcoutlabi, M., McKenna, G. B. J. Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale. *Phys. : Condens. Matter*, **17** (15): R461-R524 <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/15/R01>.
110. Jiang, N., Endoh, M. K., Koga, T., Structures and Dynamics of Adsorbed Polymer Nanolayers on Planar Solid. In *Non-Equilibrium Phenomena in Confined Soft Matter*, Napolitano, S., Ed. Springer: 2015; 129-160 pp. https://doi.org/10.1007/978-3-319-21948-6_6.
111. Guogiang X., *Electronic properties of carbon-based Devices*, 1st Ed, ProQuest LLCi, Baltimore, Maryland, 2009.
112. Yasin M., Tauqeer T., Karimov K. S., San S. E., Kosemen A., Yerli Y., Tunc A. V., 2014. P3HT:PCBM blend based photo organic field effect transistor. *Microelectronic Engineering*, **130**: 13–17.
113. Bounioux C., Katz E. A., Yerushalmi–Rozen R., 2012. Conjugated polymers - carbon nanotubes-based functional materials for organic photovoltaics: a critical

- review, **Polym. Adv. Technol.**, **23**: 1129 –1140. <https://doi.org/10.1002/pat.3054>.
114. Hoppe H., Sariciftci N. S., 2004. Organic solar cells: An overview, **Journal of materials research**. **19** (7): 1924-1945. <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0252>.
115. M. Yavuz, Nano Yapılı Manyetik Şeritlerin ve Tozların Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi, Ankara Üniversitesi, Y.Lisans Tezi, 2010.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Fatma Zehra YALÇIN
Uyruğu: Türkiye (T.C)
Doğum Tarihi ve Yeri: 28/05/1984- Kayseri
Medeni Durum: Bekar
e-mail: fzy_02@hotmail.com 0 543 616 17 18
Yazışma Adresi: Erciyes Üniversitesi Malzeme Bilimli ve Mühendisliği Bölümü

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	ERÜ, Fen Bilimleri Ens. Malzeme Bil. Müh. ABD	2019
Lisans	Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi	2007
Lise	Özel İstikbal Koleji	2002

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev Süresi
2015-Halen	Çona Koza İş Dünyası	4 Yıl

YABANCI DİL

İngilizce