

T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME ANABİLİM DALI
ÜRETİM METALURJİSİ BİLİM DALI

FARKLI POLİMER ORTAMLARINDA HAZIRLANAN BOYA KATKILI
FİLMLEİN SPEKTROSKOPİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Umut ÜREGİL

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Seçil ÇELİK ERBAŞ



MANİSA - 2019

TEZ ONAYI

Umut ÜREGİL tarafından hazırlanan “**Farklı Polimer Ortamlarında Hazırlanan Boya Katkılı Filmlerin Spektroskopik ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi**” adlı tez çalışması 22/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **Yüksek Lisans** tezi olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman **Dr. Öğr. Üyesi Seçil ÇELİK ERBAŞ**
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Jüri Üyesi **Dr. Öğr. Üyesi Ahu ÇELEBİ**
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Jüri Üyesi **Prof. Dr. Buket OKUTAN BABA**
İzmir Katip Çelebi Üniversitesi

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Umut ÜREGİL



İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	I
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	III
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
TABLO DİZİNİ.....	VII
TEŞEKKÜR.....	VIII
ÖZET.....	IX
ABSTRACT.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL KAVRAMLAR.....	2
2.1. Polimerler.....	2
2.1.1. Moleküler Yapı ve Polimerlerin Gruplandırılması.....	2
2.1.2. Polimerlerin Özellikleri.....	4
2.1.3. Polimerlerin Kullanım Alanları.....	5
2.2. Lüminesans Nedir.....	5
2.2.1. Uyarılma Şekillerine Göre Lüminesans Türleri.....	6
2.2.2. Ömür Sürelerine Göre Lüminesans Türleri.....	7
2.3. Katılarda Enerji Bandları.....	9
2.3.1. Jablonski Diyagramı (Enerji Band Modeli).....	9
3. POLİMER FİLM TEKNOLOJİSİ.....	13
3.1. Polimer Filmler ve Boya Katkısı.....	13
3.2. Polimer Filmlerin Üretim Teknikleri.....	13
3.2.1. Sıcak Pres Yöntemi.....	14
3.2.2. Döküm-Cam Yüzey Kaplama Yöntemi.....	14
3.2.3. Çözgen Buharlaştırma Yöntemi.....	15
4. KULLANILAN KARAKTERİZASYON CİHAZLARININ ÇALIŞMA PRENSİPLERİ.....	16

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	22
6. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	24
6.1. Materyal.....	24
6.1.1. Kullanılan Polimerler.....	24
6.1.2. Kullanılan Boyar Madde Türü.....	26
6.1.3. Kullanılan Kimyasallar.....	27
6.1.4. Analiz/Test Cihazları.....	28
6.1.5. Deneysel Çalışmalar.....	28
6.2. Yöntemler.....	30
6.2.1. Optik Özelliklerin İncelenmesi.....	30
6.2.2. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi.....	48
7. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	54
8. SONUÇ.....	58
9. KAYNAKLAR.....	60
ÖZGEÇMİŞ.....	63

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PMMA	Polimetilmetakrilat
PP	Polipropilen
EP	Epoksi
PLE	Polyester
THF	Tetrahidrofuran
A	Absorpsiyon
F	Floresans (Emisyon)
P	Fosforesans
S	Singlet hal
T	Triplet hal
IC	İç dönüşüm
ISC	Sistemler arası geçiş
E'	Depolama modülü
E''	Kayıp modülü
Tan δ	Sönümleme katsayısı
h	Plank sabiti
c	Hız
λ	Dalga boyu
s	Saniye
g	Gram
cm ³	Santimetreküp
nm	Nanometre
Å	Angström
α	Absorpsiyon katsayısı

n	Kırılma indisi
ε	Molar absorpsiyon
C	Numune konsantrasyonu
R_z	Pürüz derinliği
R_a	Pürüzlülük ortalaması
μm	Mikrometre
UV	Ultraviyole
%T	Yüzde geçirgenlik
l	Işığın küvetten geçme yolu
I	Emisyon şiddeti
I_{max}	Maksimum emisyon şiddeti
σ_{opt}	Optik iletkenlik
σ_{elekt}	Elektriksel iletkenlik
E_g	Optik enerji band aralığı
$\lambda_{\text{max } 1}$	Maksimum absorpsiyon dalga boyu 1
$\lambda_{\text{max } 2}$	Maksimum absorpsiyon dalga boyu 2
λ_{ex}	Eksitasyon dalga boyu
λ_{max}^f	Maksimum emisyon dalga boyu
ε_1	Molar absorptivite katsayısı 1
ε_2	Molar absorptivite katsayısı 2
$\Delta\lambda$	Stokes kayması
E_{s1}	Singlet enerji düzeyi 1
E_{s2}	Singlet enerji düzeyi 2
$^{\circ}\text{C}$	Sıcaklık
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Maddenin halleri.....	2
Şekil 2.2. Polimer zincir şekillerinin şematik gösterimi.....	3
Şekil 2.3. Polimerlerin gruplandırılması.....	3
Şekil 2.4. Lüminesans oluşum şeması.....	5
Şekil 2.5. Floresans ve Fosforesans.....	7
Şekil 2.6. Fosforesans olayına bir örnek.....	8
Şekil 2.7. Molekül içerisinde spinlerin olası konumları.....	9
Şekil 2.8. Temel hal ve uyarılmış halin şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.9. Jablonski diyagramına ait bir gösterim.....	11
Şekil 3.1. MSE_LP_M serisi manuel sıcak pres cihazı.....	14
Şekil 3.2. Döküm-cam yüzey kaplama yöntemi.....	15
Şekil 3.3. Çözgen buharlaştırma yöntemi.....	15
Şekil 4.1. FTIR analizi esnasında oluşan sinüsoidal dalgalar.....	16
Şekil 4.2. FTIR spektrometresi çalışma prensibi.....	17
Şekil 4.3. DMA testinden elde edilecek tipik bir DM eğrisi.....	18
Şekil 4.4. Mitutoyo SJ-310 yüzey pürüzlülük cihazı.....	19
Şekil 4.5. UV-Visible spektrofotometresinin çalışma prensibi.....	20
Şekil 6.1. Polipropilen kimyasal gösterimi.....	23
Şekil 6.2. Polimetilmetakrilat kimyasal gösterimi.....	24
Şekil 6.3. Polyester kimyasal gösterimi.....	24
Şekil 6.4. Epoksi kimyasal gösterimi.....	24
Şekil 6.5. Benzimidazol ve fenantroimidazol halkalarının yapısı.....	25
Şekil 6.6.1- $\{[4-(1H\text{-fenantro}[9,10-d]\text{imidazol-2-il})\text{fenil}]\text{diazenil}\}$ -2-naftol(NOH).....	26
Şekil 6.7. $4-\{[4-(1H\text{-fenantro}[9,10-d]\text{imidazol-2-il})\text{fenil}]\text{diazenil}\}$ fenol (FOH).....	26
Şekil 6.8. N,N - dimetil – 4 - $\{[4-(1H\text{-fenantro}[9,10-d]\text{imidazol-2-il})\text{fenil}]\text{diazenil}\}$ anilin (DMAB).....	26
Şekil 6.9. Hazırlanan boya doplu epoksi (EP) ve polyester (PLE) filmler.....	27

Şekil 6.10. Hazırlanan boya doplu polipropilen (PP) filmler.....	28
Şekil 6.11. Hazırlanan polimetilmetakrilat (PMMA) filmler.....	29
Şekil 6.12. NOH türevinin polimer ve THF ortamındaki absorpsiyon bandları.....	30
Şekil 6.13. DMAB türevinin polimer ve THF ortamlarındaki absorpsiyon bandları.....	30
Şekil 6.14. NOH türevinin THF ve farklı polimer ortamlarında alınan emisyon ve eksitasyon spektrumları.....	33
Şekil 6.15. DMAB türevinin THF ve farklı polimer ortamlarında alınan emisyon ve eksitasyon spektrumları.....	34
Şekil 6.16. Saf polipropilen'in FTIR spektrumu.....	36
Şekil 6.17. DMAB türevinin FTIR spektrumu.....	37
Şekil 6.18. Saf ve DMAB katkılı polipropilen'in FTIR spektrumu.....	38
Şekil 6.19. NOH türevinin FTIR spektrumu.....	39
Şekil 6.20. Saf ve NOH katkılı polipropilen'in FTIR spektrumu.....	40
Şekil 6.21. FOH türevinin FTIR spektrumu.....	41
Şekil 6.22. Saf ve FOH katkılı polipropilen'in FTIR spektrumu.....	42
Şekil 6.23. Saf polimetilmetakrilat'ın FTIR spektrumu.....	43
Şekil 6.24. Saf ve NOH katkılı polimetilmetakrilat'ın FTIR spektrumu.....	44
Şekil 6.25. Saf ve FOH katkılı polimetilmetakrilat'ın FTIR spektrumu.....	45
Şekil 6.26. Saf ve DMAB katkılı polimetilmetakrilat'ın FTIR spektrumu.....	46
Şekil 6.27. Azo boya türevlerinden hazırlanan polimer kompozit filmlerin depolama modülü (E') ve sönümlleme katsayısı ($\tan \delta$)'nın değişimi.....	49
Şekil 6.28. Azo boya türevlerinden hazırlanan PP kompozit filmlerin sönümlleme katsayısı ($\tan \delta$)'nın değişimi.....	51
Şekil 6.29. Azo boya türevlerinden hazırlanan PP kompozit filmlerin depolama modülü (E') değişimi.....	51

TABLO DİZİNİ

Tablo 6.1. Kullanılan boyar madde ve PP miktarları.....	29
Tablo 6.2. Kullanılan boyar madde ve PMMA miktarları.....	29
Tablo 6.3. Azo boyalarının THF ortamındaki spektral karakterizasyon sonuçları.....	32
Tablo 6.4. Boya katkılı PP filmlerindeki spektral karakterizasyon sonuçları.....	32
Tablo 6.5. Boya katkılı PMMA filmlerinin spektral karakterizasyon sonuçları.....	32
Tablo 6.6. Boya katkılı Epoksi ve Polyester filmlerin (EP ve PLE) spektral karakterizasyon sonuçları.....	32
Tablo 6.7. Saf polimer ortamlarına ait spesifik FTIR pik değerleri.....	47
Tablo 6.8. Azo boyalarının toz haldeki FTIR pik değerleri.....	47
Tablo 6.9. Boya katkılı polimer ortamlarına ait spesifik FTIR pik değerleri.....	47
Tablo 6.10. PMMA-kompozit filmlerin dinamik mekanik analiz sonuçları.....	50
Tablo 6.11. Saf polipropilen (PP) ve kütlece % 0,5 azo boyar madde katkılı PP filmlere ait dinamik mekanik analiz sonuçları.....	52
Tablo 6.12. Saf polipropilen ve polimetilmetakrilat filmler ile azo boyar madde katkılı filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri.....	52

TEŞEKKÜR

“Farklı Polimer Ortamlarında Hazırlanan Boya Katkılı Filmlerin Spektroskopik ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı yüksek lisans tez çalışmam esnasında bilimsel desteklerini esirgemeyen, her zaman hoşgörölü davranan, her konuda rahatlıkla ulaşıp danıştığım, büyük desteklerini gördüğüm ve deneyimlerinden yararlandığım danışman hocam; Sayın Dr. Öğr. Üyesi Seçil ÇELİK ERBAŞ’a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarım yapılmasında bilimsel olarak katkıda bulunan ve imkanlarını kullanmamda kolaylık sağlayan değerli hocalarım, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Bahar BAŐTÜRK’e, Sayın Doç. Dr. Hülya DURMUŐ’a ve Sayın Arő. Gör. Dr. Sibel GÜLLE’ye teşekkürlerimi sunarım.

Tüm tez çalışmam sırasında beni yalnız bırakmayan ve her konuda desteklerini esirgemeyen çok değerli aileme teşekkür ederim.

Umut ÜREGİL

Manisa, 2019

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Farklı Polimer Ortamlarında Hazırlanan Boya Katkılı Filmlerin Spektroskopik ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

Umut ÜREGİL

Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Seçil ÇELİK ERBAŞ

Bir polimer matris içersine lüminesans madde doplanarak elde edilen filmler, fonksiyonel cihazların tasarımlarında önemlidir. Özellikle sensörler, optik görüntüleme ve depolama sistemleri ve solar hücrelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda dikkat edilmesi gereken noktalardan biri polimer matrisdeki lüminesans maddenin dispersiyon özelliğini kontrol altında tutmak ve buna bağlı olarak da lüminesans yapan moleküllerin homojen dağılımını sağlamaktır. Bunun için, lüminesans maddenin floresans davranışı üzerinde polimer polaritesinin etkisi film uygulamalarında çalışılması gereken ilk kriterdir.

Bu çalışmada sentezleri daha önce gerçekleştirilmiş olan fenantroimidazol-azo boyar madde sınıfı polipropilen (PP), polimetilmetakrilat (PMMA), epoksi (EP) ve polyester (PLE) gibi farklı polariteye sahip termoplastik-termoset grubu polimer filmleri içersine farklı kütlece % oranlarında katılarak sıcak pres, döküm-cam yüzey kaplama ve çözgen buharlaştırma teknikleri ile homojen olarak hazırlanmıştır.

Elde edilen filmlerin boya-polimer etkileşimlerini incelemek amacıyla floresans spektroskopisi tekniği kullanılmış ve lüminesans maddenin moleküler yapısına uygun polimer ortamının seçilmesinin önemi üzerinde durulmuştur. Bunun

yanı sıra elde edilen boya katkılı polimer filmlerin mekanik özellikleri ile ilgili bilgi sahibi olabilmek için farklı kütlece % derişimlerinde hazırlanan boya katkılı polimetilmetakrilat ve polipropilen filmlerinin dinamik mekanik analizleri yapılmış ve değişimler incelenerek boya-polimer etkileşimleri yorumlanmıştır. Polimer filmlerin yüzey pürüzlülükleri de incelenerek boya katkılarının film yapısı üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Polimer filmler, Boya doplu polimer film, Floresans Özellikler

2019, 75 sayfa

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

**Investigation of Spectroscopic and Mechanical Properties of Dye Doped Films
Prepared in Different Polymer Environments**

Umut ÜREGİL

Manisa Celal Bayar University

Graduate School of Applied and Natural Sciences

Department of Metalurgy and Materials Engineering

Supervisor: Asist. Dr. Seçil ÇELİK ERBAŞ

Films obtained by adding luminescence to a polymer matrix are important in the design of functional devices. In particular, sensors are widely used in optical imaging and storage systems and solar cells. One of the points to be considered in these applications is to control the dispersion properties of the luminescence material in the polymer matrix and therefore to provide a homogeneous distribution of the luminescent molecules. For this, the effect of polymer polarity on the fluorescence behaviour of the luminescence material is the first criterion to be studied in film applications.

In this study, phenantroimidazole azo derivative was used as a dye compound which doped to the polymer matrix. Dye doped thermoplastic and thermoset polymer films having different polarities, such as polypropylene, polymethylmethacrylate, epoxy and polyester were prepared by using hot press, solvent casting method and glass surface coating techniques.

In order to investigate the dye-polymer interactions of the films obtained, fluorescence spectroscopy technique was used and the importance of selecting the polymer medium suitable for the molecular structure of the luminescence material was emphasized. In addition, dynamic mechanical analyses of dye doped polymethylmethacrylate films prepared at different mass % concentrations have been

made and the changes have been investigated in order to have information about the mechanical properties of the dye doped polymer films.

In addition, surface roughness studies were performed to investigate the effect of dye molecules on polymer surface.

Keywords: Polymer films, Doped polymer film, Fluorescence Properties

2019, 75 pages



1. GİRİŞ

Boya ile aktive edilmiş polimerik ortamlarda moleküller arası etkileşimler, hem polimer hem de boyanın moleküler yapısına bağlıdır. Bu çalışmada; boya-polimer molekülleri arasındaki özel etkileşimler ile fotofiziksel özelliklerin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Bir polimer matris içerisine lüminesans madde doplanması ile elde edilen filmler, fonksiyonel cihazların tasarımında oldukça önemlidir. Bu filmler özellikle optik görüntüleme ve depolama sistemlerinde, sensörlerde ve solar hücrelerde yaygın olarak kullanılmaktadır [1-2]. Hazırlanan organik lüminoforların lüminesans özelliklerinin değiştirilmesi yeni ışık kaynakları, fotoelektronik malzemeler ve sensör aygıtlarının tasarlanmasına olanak sağlamaktadır. Organik moleküllerin polimer içerisinde moleküler olarak istiflenmesi, kimyasal yapıda herhangi bir modifikasyona gerek kalmadan malzemenin lüminesans özelliklerinde değişikliğe neden olmaktadır [3]. Bununla birlikte polimer matrisler, geniş sıcaklık aralıklarında uyarılmış triplet hallerin spektroskopik olarak incelenmesini ve moleküllere bağlı olan grupların hareketlerindeki değişimleri fotofiziksel olarak tespit etmeyi sağlayan elverişli ortamlardır [4]. Kullanılan boya molekülleri ile daha renkli ve fonksiyonel olan polimer ortamları, boyanın da dış çevre şartlarından olumsuz etkilenmesini engeller [5].

Polimer içerisinde boyanın optimum derişiminin sağlanması boya-boya etkileşimleri sonucu ortaya çıkan lüminesans sönümlenmesini azaltır. Buna bağlı olarak artan boya-polimer etkileşimi lüminesans sönümlenmesine bağlı olan kayıpları azaltarak bu ortamların lüminesans güneş ışığı toplayıcısı (LSC) olarak kullanılabilmelerine olanak verir. Burada dikkat edilmesi gereken bir diğer nokta, boyanın polimer film içerisinde kümeleşmesini (aglomerasyonunu) engellemektir.

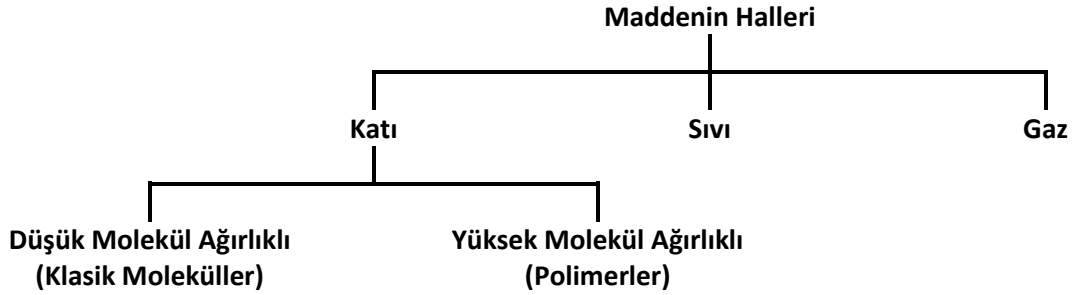
2. TEMEL KAVRAMLAR

2.1. Polimerler

Polimer, çok miktarda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makro boyuttaki moleküldür. Monomerler uygun şartlar altında polimerizasyon tepkimesi sonucu aralarında kimyasal bağ yaparlar ve polimer molekülüne dönüşürler. Çok miktarda küçük molekülün ardarda kimyasal bağlarla bağlanması uzun zincirli molekülleri oluşturur. Bu nedenle polimer molekülü, polimer zinciri ve makromolekül kavramları birbirleri yerine kullanılır [7].

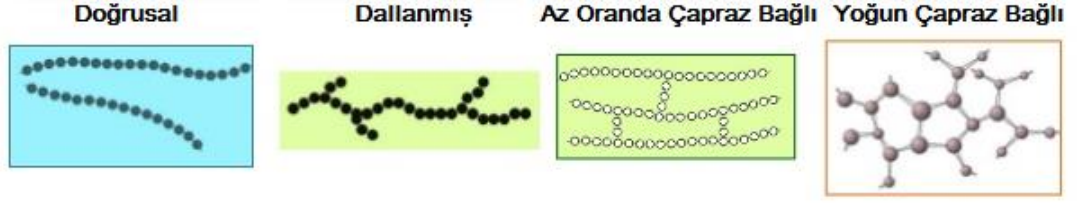
2.1.1. Moleküler Yapı ve Polimerlerin Gruplandırılması

Davranışları ve genel özellikleri itibariyle polimerler, maddenin hallerinden biri olan katıların bir alt grubunu oluşturur. Katı hal, düşük molekül ağırlıklı katılar ve yüksek molekül ağırlıklı katılar (polimerler) olmak üzere iki ayrı başlık altında incelenebilir (Şekil 2.1). Polimer zincirlerinin oluşum şekilleri, polimerin özelliklerini etkiler [7].



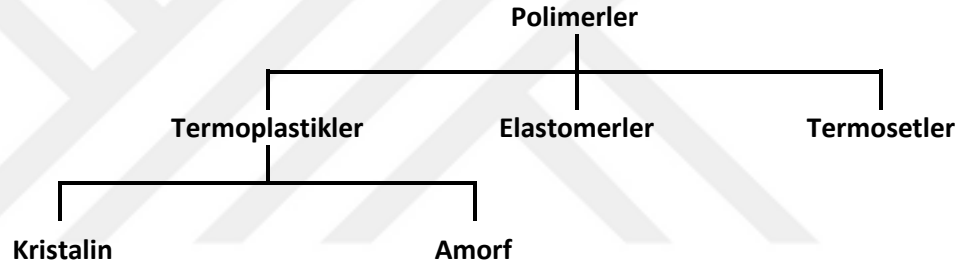
Şekil 2.1. Maddenin halleri

Şekil 2.2’de gösterildiği gibi polimer molekülleri doğrusal, dallanmış veya çapraz bağlı yapılarda olabilir. Çapraz bağ oranının fazla olması durumunda ağ yapılı polimerler oluşur.



Şekil 2.2. Polimer zincir şekillerinin şematik gösterimi

Doğrusal ya da dallanmış zincir yapısına sahip bir polimer eritilebilir, uygun çözücülerde çözünebilir ve tekrar kullanılabilir. Ancak ağ yapılı bir polimerin eritilmesi, çözünmesi ve tekrar kullanılabilmesi mümkün değildir. Polimerler, zincir yapılarından kaynaklanan özelliklere göre kendi içlerinde termoplastikler, elastomerler ve termosetler olmak üzere üç temel grup altında incelenebilir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Polimerlerin gruplandırılması

2.1.1.1. Termoplastikler

Isıtıldıkları zaman yumuşar ve akarlar, soğutulduklarında sertleşir ve katılaşırlar. Bu olay termoplastikler için tekrar edilebilir bir özelliktir. Bu şekillendirme esnasında hiçbir kimyasal değişime uğramazlar. Genellikle polimerizasyon adı verilen kimyasal işlemle elde edilirler. Yüksek sıcaklıklarda zincirler arası bağlar zayıflar. Pek çok termoplastik polimer doğrusal ve bazıları da dallanmış yapıdadırlar. Örneğin; polimetilmetakrilat (PMMA), polipropilen (PP) vb. [8].

2.1.1.2. Termosetler

Isıtıldıklarında sürekli bir katılma eğilimindedirler. Tekrar eritilip sertleştirilemezler. Genellikle polikondenzasyon yöntemi ile üretilmektedirler. Isıtma

esnasında kovalent çapraz bağlanma oluşmaktadır. Bu tip bağlanma eğme ve dönme hareketlerini engeller. Termoplastik polimerlere göre daha sert ve aynı zamanda gevrek yapıdadırlar. Örneğin; epoksi (EP), polyester (PLE/PES) vb. [8].

2.1.1.3. Elastomerler

Elastomerler, çok fazla uzayabilir ve uygulanan kuvvet kaldırıldığında eski hallerine geri dönebilirler. Bir polimerin elastomer olması için bazı kriterlerin olması gerekir. Bu yapılar kristalleşmeye karşı dirençlidirler. Elastomerler amorf yapıdadırlar. Nispeten serbest zincir dönmeleri gözlenir. Üzerinde gerilim olmayan elastomerler sarılı ve kıvrılı haldeyken, gerilim uygulanmış elastomerler deformasyon esnasında uzamış haldedirler [8].

2.1.2. Polimerlerin Özellikleri

- Polimerlerin çoğu renksizdir ve renk verici maddeler kullanılarak istenilen renkte polimerler elde edilebilir.
- Polimer malzemelerin dezavantajlarından biri çizilmeye karşı hassas ve düşük dirençli olmasıdır.
- Polimerlerin yoğunluğu 0,9 - 2,5 gr/cm³ arasındadır.
- Çoğu polimer malzemeler geniş bir sıcaklık aralığında yumuşama gösterirler.
- Plastiklerin ısı iletkenlikleri düşüktür. Bu nedenle, sürtünme veya tekrarlanan gerilmelerin sebep olduğu sıcaklık büyümesi, malzeme içerisinde ısı birikmesine neden olur. Bu olay, malzemede ısı yorulmaya neden olmaktadır.
- Polimerlerin kimyasallara karşı direnci reaktif maddenin cinsine ve yoğunluğuna, polimerik yapıya, sıcaklığa, uygulanan gerilmeye, yüzey pürüzlülüğüne ve morfolojisine bağlıdır.
- Polimer malzemelerin alevlenme özelliği yüksektir.
- Genellikle iklim şartları polimer malzemelerin görünüşünü değiştirir.
- Polimerlerin elektriksel iletkenlikleri düşüktür [9].

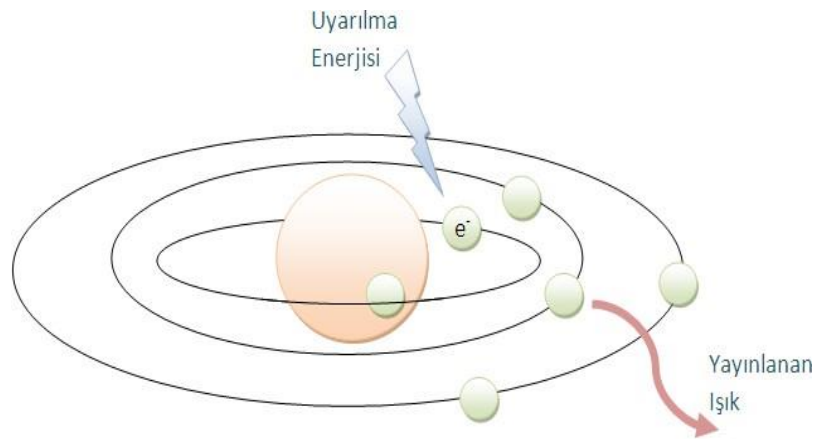
2.1.3. Polimerlerin Kullanım Alanları

Günlük hayatımızda kullandığımız, gördüğümüz pek çok araç-gereç-malzeme polimer ürünüdür. Birçok endüstriyel alanda da polimerler çok geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Polimer kimyasal grubu altında oluşturulmuş birçok kimyasal bileşik olmasından dolayı gün geçtikçe kullanım alanları genişlemektedir. İnşaattan boya sanayisine, spor alanlarından rekreasyon alanlarına, otomobil sektöründen, tekstil endüstrisine, gıdadan tarıma kadar her alanda polimer grubundan ürünlerle karşılaşmaktayız. Spor alanlarında sentetik zemin kaplamaları başta olmak üzere polimer drenaj kanalları gibi kullanım alanları da mevcuttur [10].

2.2. Lüminesans Nedir?

Bir malzeme herhangi bir şekilde radyasyona maruz kalırsa, gelen enerjinin bir kısmı malzeme tarafından soğurulur ve daha uzun dalgaboylu bir ışık olarak geri yayılır (Stokes Kanunu). Bu işlem lüminesans olarak isimlendirilir. Yayınlanan ışığın dalgaboyu gelen radyasyona değil malzemeye özgüdür [16]. Lüminesans; floresans ve fosforesans olaylarına verilen genel bir isimdir.



Şekil 2.4. Lüminesans oluşum şeması

Lüminesans olayı özellikle malzeme içerisindeki elementlerin enerji seviyeleri hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Bu sayede malzemenin kristal yapısı hakkında da bilgi edinilmektedir. Atomların uyarılma şekillerine ve uyarma seviyelerinin ömür sürelerine göre gruplandırılabilir.

2.2.1. Uyarılma Şekillerine Göre Lüminesans Türleri

- **Radyolüminesans:** Uyarılma γ veya X ışını kaynağı kullanılarak sağlanıyorsa bu lüminesans türü radyolüminesans adını alır. Diğer lüminesans türlerinden farklı olarak radyolüminesansta deney boyunca uyarılma kesilmez. Radyolüminesansta gelen X ışını demeti tüm numuneyi ışınladığı için numunenin tamamı hakkında bilgi sağlar. Foton kaynakları ve hızlı parçacıklarla oluşturulan bu olay katodolüminesans olayına benzemektedir. Katod lüminesans (CL) oluşturmak için kullanılan alfa ve beta parçacıklarına göre daha büyük nüfuz etme derinliğine sahiptir [13].

- **Termolüminesans:** Radyasyona maruz kalmış ve bu enerjiyi soğurarak depolamış bir malzemenin ısıtma ile uyarılarak ışımaya yapmasına Termolüminesans (TL) veya Termal Uyarılmalı Lüminesans (TSL) denir.

- **Optiksel Olarak Uyarılmış Lüminesans:** Radyasyona maruz kalmış malzemenin UV (mor ötesi) veya IR (kızılötesi) ışık ile uyarılmasıyla elde edilen lüminesanstır. Malzeme, ışığa maruz kaldığında, ışınlama sonucu oluşan tuzaklanmış elektronlar serbest kalırlar.

- **Fotolüminesans:** Elektronların optik ışınlarla bir üst enerji seviyesine yükseltilmesiyle gerçekleşmektedir. Bu uyarma, ara enerji düzeyleri üzerinden geçerek bir, iki veya çok kademeli olarak da gerçekleşebilir. Uyarılan elektronun pozitif delikle birleşmesi faz içi çarpışmalar ve muhtemel enerji kayıpları yüzünden gecikmeli olarak yürüyebilir. Uyarıcı ışınla koherent (aynı dalga boylu) olan ve / veya birkaç kademe üzerinden gerçekleşen emisyonlar ışımaya sayılmazlar; örneğin Raman-, Brillouin- ve Rayleigh saçılmaları, üst dalga üretimleri (overtones) gibi. Stokes kuralına göre, genelde emisyon ışınlarının dalga boyu uyarıcı kaynağınkinden daha uzun boyludur; iki veya çok kuantlı ya da kademeli uyarımlar buna dahil değildir.

- **Katodolüminesans:** Uyarılmanın bir elektron demeti (katot ışınları) kullanılarak gerçekleştirildiği lüminesans türüdür. Diğer uyarılma metotlarından farklı olarak, katot ışınları malzemenin belirli bölgesinde tüm kristal örgüyü bozabilir.

- **Elektrolüminesans:** Malzemenin bir elektrik alanına maruz kalmasıyla meydana gelir. Katı, sıvı veya gaz malzemeye bir elektrik alan uygulanmasıyla malzeme içindeki elektronlar uyarılma enerjisine kadar hızlandırılabilir. Elektrik alanının neden olduğu elektrolüminesans olayına dayanılarak, modern floresans

tüplerinin çalışma prensibi, elektrik boşalması nedeniyle fosforların içinde ışığın yayılması olayına dayanmaktadır [14-15].

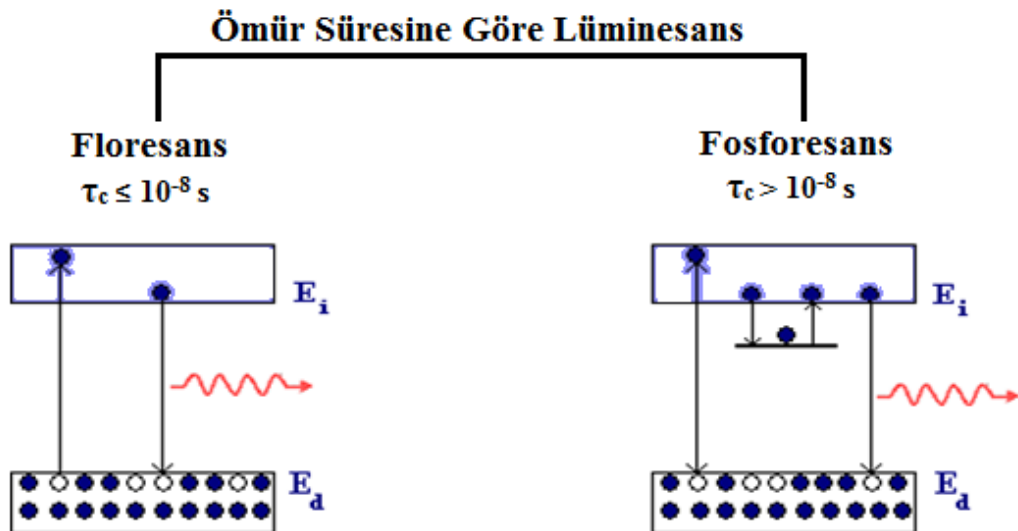
- **Tribolüminesans:** Tribo kelimesi Yunanca bir kelimedir ve sürtmek, ovalamak anlamındadır. Kırılarak, esnetilerek veya koparılarak ayrılan yüzeyler arasındaki ince hava tabakası içinde zıt yüklerin üretilmesi nedeniyle bir elektrik boşalması oluşur. Bu sırada, harcanan mekanik enerji uyarılma enerjisini sağlar ve karanlık içinde gözlenebilen bir kızarıklığa neden olabilir. Bu olay “tribolüminesans” olarak bilinir [16].

- **Biyolüminesans:** Yaşayan veya ölü doğal organik maddelerin lüminesansı kimyasal lüminesans sınıfına girmektedir. Bu süreçte, maddenin havadaki oksijen veya su ile kimyasal reaksiyonu uyarılma için gerekli olan enerjiyi sağlayacaktır.

- **Sonulüminesans:** Yüksek frekanslı ses dalgaları veya fononlarla uyarmanın gerçekleştiği lüminesans türüdür.

2.2.2. Ömür Sürelerine Göre Lüminesans Türleri

Lüminesans yayımlanması, uyarılmanın ardından yayımlanma ömrü olarak bilinen bir τ_c zamanda meydana gelir ve malzemeye özgüdür. Bu parametreye göre lüminesans iki alt sınıfa ayrılabilir. $\tau_c \leq 10^{-8}$ s ise floresans ve $\tau_c > 10^{-8}$ s ise fosforesans olur (Şekil 2.5).

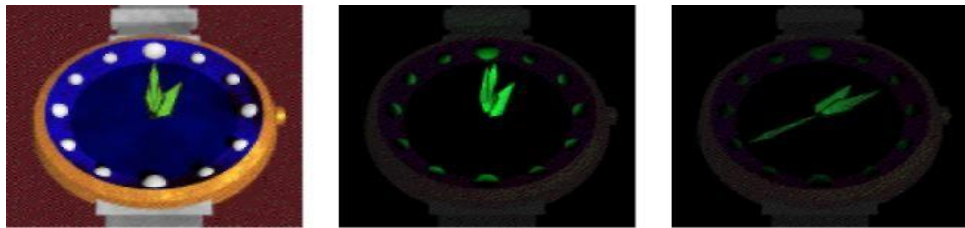


Şekil 2.5. Floresans ve Fosforesans

Floresans olayı, sönüm süresi sıcaklıktan bağımsız olan ve molekülün uyarılma süresi boyunca devam eden ışımaya olayıdır. Floresansta foton emisyonu uyarılmış bir seviyeden temel hale olan direkt bir geçişten kaynaklanır ve 10^{-8} s veya daha kısa sürer. Floresans olayında elektronlar uyarılma boyunca bir üst enerji seviyesinde bulunurlar ve uyarılma kesildikten sonra görünür bölge ışığı yayarak tekrar temel hale geçiş yaparlar. Floresans ışımada elektronlar uyarılma sırasında singlet konumuna (örneğin antiparalel) ve uyarılma kesildikten sonra tekrar temel duruma geçerler [11].

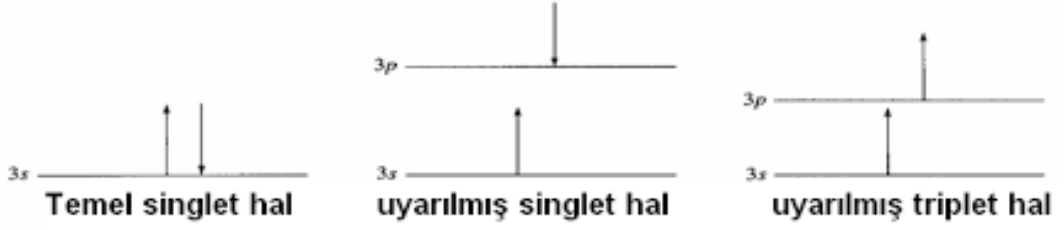
Floresans olayında yayılan ışığın dalga boyu uyarıcı ışığın dalga boyundan daha büyüktür. Enerjinin bir kısmı ısı enerjisine dönüştüğü için yayılan ışığın enerjisi daha küçüktür (Einstein'ın fotoelektrik denklemine göre bir fotonun enerjisi şu denklem ile ifade edilir; Enerji (E) = Plank Sabiti (h) x Hız (c) / Dalgaboyu (λ) [12].

Uyarılmış bir elektronun enerjisini kaybetmesi fosforesans olayıyla da gerçekleşebilir. Fosforesans olayında elektronlar herhangi bir ışın kaynağı ile uyarıldıktan sonra uyarılma kesilince dahi ışımaya devam edebilmektedir. Çünkü fosforesans olayında elektronlar uyarılmış singlet durumundan uyarılmış triplet durumuna geçerler. Bir triplet&singlet geçişi, singlet&singlet dönüşümüne göre çok daha az olasıdır. Bu nedenle, uyarılmış triplet halin ortalama ömrü, emisyonla göre 10^{-8} s'den daha fazladır ve lüminesans süresi dakikalar hatta saatler boyunca sürebilir (Şekil 2.6). Bu yüzden fosforesans ışımaya, floresans ışımaya göre çok daha uzun sürelidir [11].



Şekil 2.6. Fosforesans olayına bir örnek

Şekil 2.7'de organik moleküllerin floresans ve fosforesans olayında gerçekleşen singlet ve triplet durumları gösterilmektedir [11].



Şekil 2.7. Molekül içerisinde spinlerin olası konumları

2.3. Katılarda Enerji Bantları

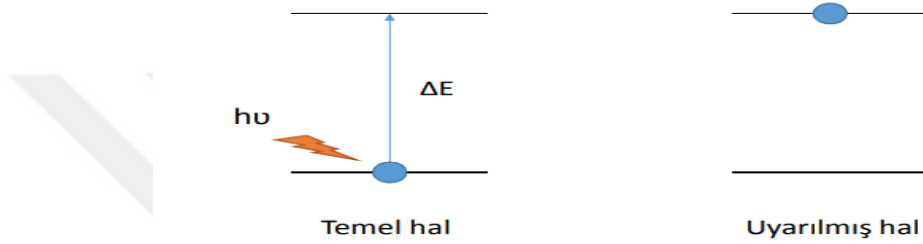
2.3.1. Jablonski Diyagramı (Enerji Bant Modeli)

Işığın absorpsiyonu ve emisyonu arasında gerçekleşen prosesler Jablonski diyagramı olarak adlandırılırlar. Jablonski diyagramları uyarılmış hallerde gerçekleşebilen moleküler prosesleri göstermek için kullanılmaktadır. Bu diyagramların ismi floresans spektroskopisinin babası olarak kabul edilen Profesör Aleksandr Jablonski 'ye ithafen verilmiştir.

Jablonski diyagramında S_0 , S_1 ve S_2 olarak adlandırılan temel, birinci ve ikinci elektronik haller bulunmaktadır. Bu elektronik düzeylerin her birinde elektron 0, 1, 2 gibi titreşim enerji hallerinde bulunabilir. Jablonski diyagramı; sönmüleme, enerji transferi ve çözen etkileşimleri gibi birçok etkileşimi içermektedir. Enerji düzeyleri arasındaki geçişler, ışık absorpsiyonunun anlık doğasını betimlemek için dikey çizgilerle gösterilmiştir. Bu geçişler yaklaşık 10^{-15} s içerisinde gerçekleşmektedir. Bu süre bir çekirdeğin belirgin bir yer değiştirme yapabilmesi için çok kısa bir süredir. Buna Franck-Condon prensibi denir [27].

Bir elektron uygun yörüngedeyken ışın (enerji) yaymaz. Bu duruma temel hal düzeni denir. Dışarıdan enerji verilerek elektronun bir üst enerji düzeyine geçmesi durumuna, uyarılmış hal denir ve uyarılmış hal kararsızdır. Doğada hiç bir madde kararsız halde kalmaz. Bu nedenle elektron tekrar kendi düzeyine geçerken yüklenmiş olduğu enerjiyi ısı, ışın vb. olarak yayar. Temel halden uyarılmış hale geçmek endotermik bir olaydır. Uyarılmış halden temel hale geçmek ise ekzotermik

bir olaydır. Emisyon ve absorpsiyon birbirinin zıttı olan iki olaydır. Absorpsiyon maddenin enerjisiyi soğurma gücüdür. Her maddenin bir elektron düzeni vardır ve bu elektronlar ilk enerji seviyesinde en kararlı halde bulunurlar. Eğer dışarıdan bu maddeye yeterli miktarda enerji verilirse bu elektronlar üst düzeydeki enerji seviyesine geçerler. Bu duruma absorpsiyon denir. Emisyon ise bir maddenin ısı ile etkileşimi halinde enerji yayma kabiliyetidir. Örneğin; bir maddenin elektronları üst seviyede ise bu elektronlar kararlı olabilmek için enerji vererek düşük enerji seviyesine geçerler ve bu esnada foton adı verilen ışık açığa çıkar. Bu duruma da emisyon adı verilir [25, 26].

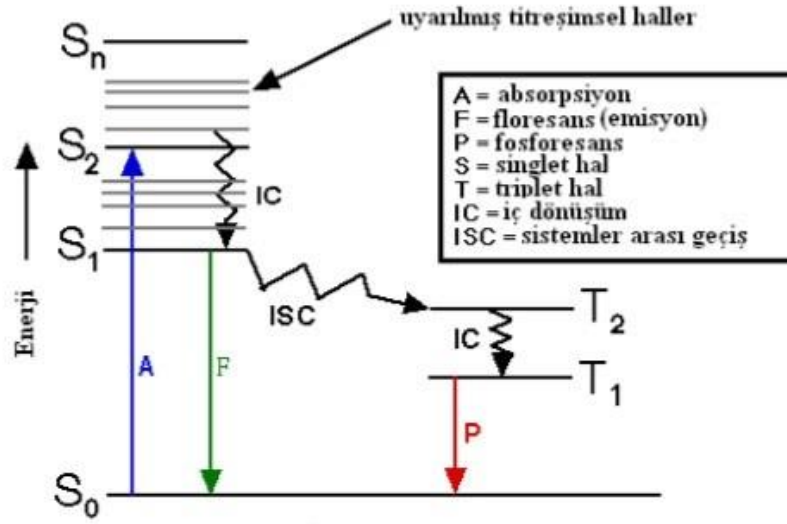


Şekil 2.8. Temel hal ve uyarılmış halin şematik gösterimi

Oda sıcaklığında termal enerji, uyarılmış titreşim hallerini doldurmak için yeterli değildir. Absorpsiyon ve emisyon çoğunlukla en düşük titreşim enerji seviyesine sahip moleküllerde görülür. S_0 ve S_1 uyarılmış halleri arasındaki enerji farklılığı S_1 'in termal olarak dolması için fazla büyüktür. Bu nedenle floresansa neden olmak için ısı yerine ışık kullanılır. Bir florofor, S_1 ya da S_2 'nin daha yüksek titreşim enerji düzeylerinden birine uyarılır. Bir kaç istisna dışında, moleküller S_1 'in en düşük titreşim enerji haline hızlıca geçerek durulur. Bu olaya iç dönüşüm denir ve 10^{-12} s ya da daha kısa sürede gerçekleşir. Floresans ömür süreleri yaklaşık 10^{-8} s civarında olduğu için iç dönüşüm genellikle emisyonun önce tamamlanır. Bundan dolayı, floresans emisyonu termal olarak dengelenmiş uyarılmış halden yani S_1 'in en düşük enerjili titreşim düzeyinden gerçekleşir.

Uyarılmış bir elektronik halin sönümlenmesi, uyarılmış molekül ve çözücü veya diğer çözünenler arasındaki etkileşimi ve enerji aktarılmasını içerebilir. Bu olaylara topluca dış dönüşüm veya çarpışma ile sönümlenme denir.

Temel hale dönüş, S_0 'ın daha yüksek titreşim seviyesine geçiş şeklinde olur daha sonra da hızlı bir şekilde termal dengeye ulaşır. Temel halin daha yüksek titreşim enerji düzeylerine geçişin ilginç bir sonucu da emisyon spektrumunun absorpsiyon spektrumunun ($S_0 > S_1$) tam bir ayna görüntüsü olmasıdır.



Şekil 2.9. Jablonski diyagramına ait bir gösterim

Bu benzerliğin nedeni, elektronik uyarılmanın çekirdek geometrisini değiştirmemesidir. Uyarılmış halin titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişler temel haldeki ile aynıdır. Sonuç olarak da, absorpsiyon ve emisyon spektrumlarındaki titreşim yapıları aynıdır.

S_1 düzeyindeki moleküller aynı zamanda T_1 birinci triplet düzeyine de spin yönünü değiştirerek geçebilirler. T_1 'den gerçekleşen emisyon fosforesans olarak isimlendirilir ve floresansa göre daha uzun dalga boylarında (düşük enerji) gerçekleşir. S_1 'den T_1 'e bu geçişlere sistemler arası geçiş denir. T_1 'den singlet temel hale geçiş yasaktır ve triplet emisyonu için hız sabitleri floresans için olandan daha küçük oranlardadır. Brom iyot gibi ağır atom içeren moleküller fosforesans özelliktedir. Ağır atomlar sistemler arası geçişi kolaylaştırır ve böylelikle fosforesans kuantum verimi artar [27].

2.3.1.1. Floresans Emisyonunun Özellikleri

- Stokes Kayması

Jablonski diyagramına bakıldığında emisyonun enerjisinin absorpsiyonun enerjisine kıyasla daha düşük olduğu görülür. Floresans daha düşük enerjide daha yüksek dalga boylarında görülür. Çözelti içerisindeki floresans moleküllerde, eksitasyon ve emisyon bandları arasında enerji kayıpları görülmektedir. Stokes kaymasının genel nedenlerinden biri de S_1 'in en düşük titreşim düzeyine düşüştür. Genellikle floroforlar, fazla titreşim enerjisinin termalizasyonu ile eksitasyon enerjisini kaybederek S_0 'ın en yüksek titreşim enerji düzeyine geçerler [27].

- Emisyon spektrumları tipik olarak uyarma dalga boyundan bağımsızdır.

1926 yılında Vavilov, kuantum veriminin eksitasyon dalga boyundan bağımsız bir kavram olduğunu rapor etmiştir. Daha yüksek elektronik ve titreşim düzeylerine uyarılmadan sonra, fazla enerji hemen harcanır ve bu durum floroforu S_1 'in en düşük titreşim seviyesinde bırakır. Bu durulma yaklaşık 10^{-12} s'de gerçekleşir. Neredeyse eş enerjili birçok hal arasında kuvvetli bir örtüşmenin bir sonucudur. Durulmanın çok hızlı olmasından dolayı, emisyon spektrumu eksitasyon dalga boyundan bağımsızdır. S_2 düzeyinden emisyon yapan moleküller de mevcuttur ancak bu duruma çok rastlanmaz ve biyolojik moleküllerde genellikle gözlenmez. Perilen molekülünün eksitasyon ve emisyon spektrumu ayna görüntüsüne sahipken, kinin molekülünün emisyonu eksitasyon spektrumunda 315 ve 340 nm'lerde bulunan iki piki içermez. Kinin molekülünde, daha kısa dalga boyunda çıkan absorpsiyon piki önce S_2 ikinci eksitasyon düzeyine uyarıldığı daha sonra da S_1 'e hızlı bir durulma gerçekleştirildiğini göstermektedir. Emisyon ise S_1 singlet düzeyinin en düşük titreşim halinden gerçekleştiği için S_2 'den emisyon gerçekleşmemektedir. Franck-Condon ilkesine göre bütün elektronik geçişler dikeydir ve çekirdeğin pozisyonunda herhangi bir değişikliğe neden olmadan gerçekleşir [27].

3. POLİMER FİLM TEKNOLOJİSİ

3.1. Polimer Filmler ve Boya Katkısı

Kalınlığı bir kaç nanometreden birkaç \AA 'a kadar olan tabakalara film denir. Filmlerin kalınlığı, kırılma indisi ve soğurması (absorbsiyonu) gibi lineer optiksel özelliklerin ve lineer elektro optik etkinin tespit edilmesi teknolojik uygulamalar açısından önemlidir. Entegre optik teknolojisi için uygun, sınırlı geometride kristal büyütmenin zor olması, safsızlık içermeyen numunelerin eldesinin sadece birkaç durumda mümkün olması film üretiminde dikkatleri polimerler üzerinde toplamıştır [19].

Boya doplanarak hazırlanan polimerik ortamlarda moleküller arası etkileşimler hem polimer hem de boyaların moleküler yapılarına bağlıdır. Bu özel etkileşimler fotofiziksel özelliklerin geliştirilmesi amaçlı kullanılabilir. Boya katkılı polimer filmlerde meydana gelen en karakteristik farklılık elde edilen spektral piklerdeki konfigürasyonel genişlemedir. Bu genişleme de boya molekülleri ve polimer zincirlerinin etkileşimlerindeki spesifik özelliklere bağlıdır. Boya katkılı polimer filmlerin oluşturulmasında kullanılan özel koşullarda bu spesifik özelliklerin içerisinde yer almaktadır [18].

Bunun yanı sıra kullanılan boya molekülleri ile daha renkli ve fonksiyonel olan polimer ortamları boyanın da dış çevre şartlarından olumsuz etkilenmesini önlemiş olur [3].

3.2. Polimer Filmlerin Üretim Teknikleri

Polimer filmlerin bir çok üretim tekniği bulunmakla beraber bu çalışmada kullanılan sıcak pres yöntemi, döküm-cam yüzey kaplama yöntemi ve çözgen buharlaştırma yöntemi üzerinde durulacaktır.

3.2.1. Sıcak Pres Yöntemi

Manuel sıcak pres, küçük üretim çalışmalarında en etkili çözümlerden biridir. Standart MSE_LP_M_ serisi manuel presler 5 ila 50 ton arasında basınç uygulama kapasitesine sahiptir. Elle çalıştırılan yağ-hidrolik laboratuvar presi, çeşitli malzemelerin sıcak presleme peletlerini daha hızlı, verimli ve tekrar üretilebilir hale getirir.

Polimer film üretimlerinde sıklıkla kullanılan sıcak pres yönteminin çalışma mantığı, sıcaklık ayarı yapıldıktan sonra manuel olarak belirlenen bir kuvvetle alt tablaya yerleştirilen numunenin üst tabla ile sıkıştırılması prensibine dayanmaktadır [20].



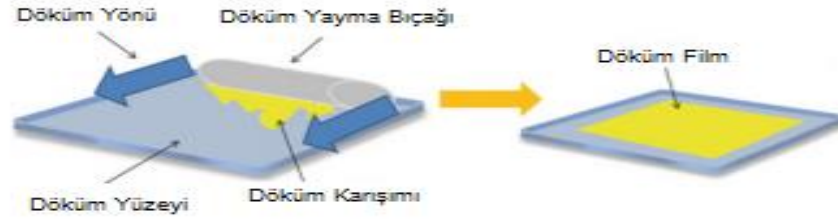
Şekil 3.1. MSE_LP_M serisi manuel sıcak pres cihazı

3.2.2. Döküm-Cam Yüzey Kaplama Yöntemi

Döküm-cam yüzey kaplama ile film hazırlama, en temel yöntemlerden biridir. Polimer film tabakaların hazırlanması ile ilgili işlem basamakları şu şekildedir:

- Döküm ile yüzey kaplaması yapılacak polimer-boya karışımının polimer katı ise uygun bir çözücüde çözülerek, polimer sıvı ise boya ve kürleyici reaktif ile direkt karıştırılarak hazırlanması

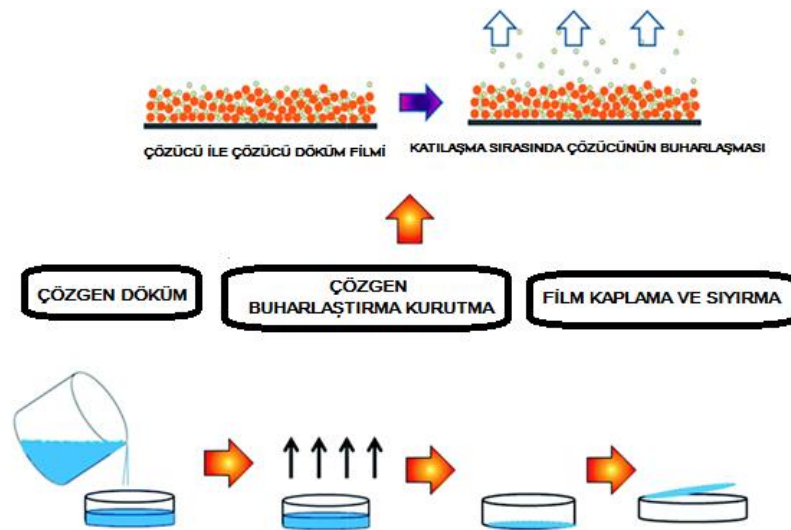
- Uygun bir döküm yüzeyinin seçilmesi (kemer, cam veya diğer tabakalar)
- Döküm bıçağının ayarlanması
- Polimerik karışımın döküm yapılacak plakaya dökülmesi
- Dökümü yapılan polimerik karışımın döküm bıçağı ile düküm yüzeyi boyunca düzgün bir şekilde yayılması [21].



Şekil 3.2. Döküm-cam yüzey kaplama yöntemi

3.2.3. Çözgen Buharlaştırma Yöntemi

Şekil 3.3’de görüldüğü gibi, çözgen buharlaştırma işleminde ilk önce polimer çözücü içinde çözülür ve toz malzeme bu çözeltiye eklenir ve homojen bir karışım elde edene kadar karıştırılır. Daha sonra elde edilen homojen çözelti temiz petri kabına dökülür. Çözücü buharlaştırıldıktan ve fırında kurutulduktan sonra, filmler petri kabından sıyrılır. İnce film üretimi için kullandığımız bu teknikte polimeri çözebilmek için tetrahidrofuran (THF) kullanılmıştır.

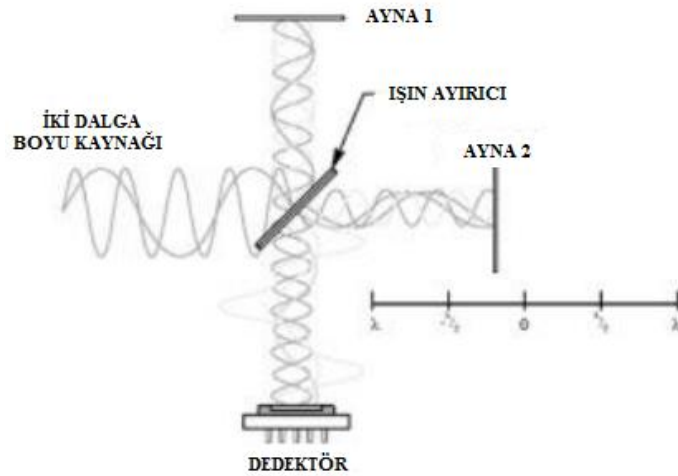


Şekil 3.3. Çözgen buharlaştırma yöntemi

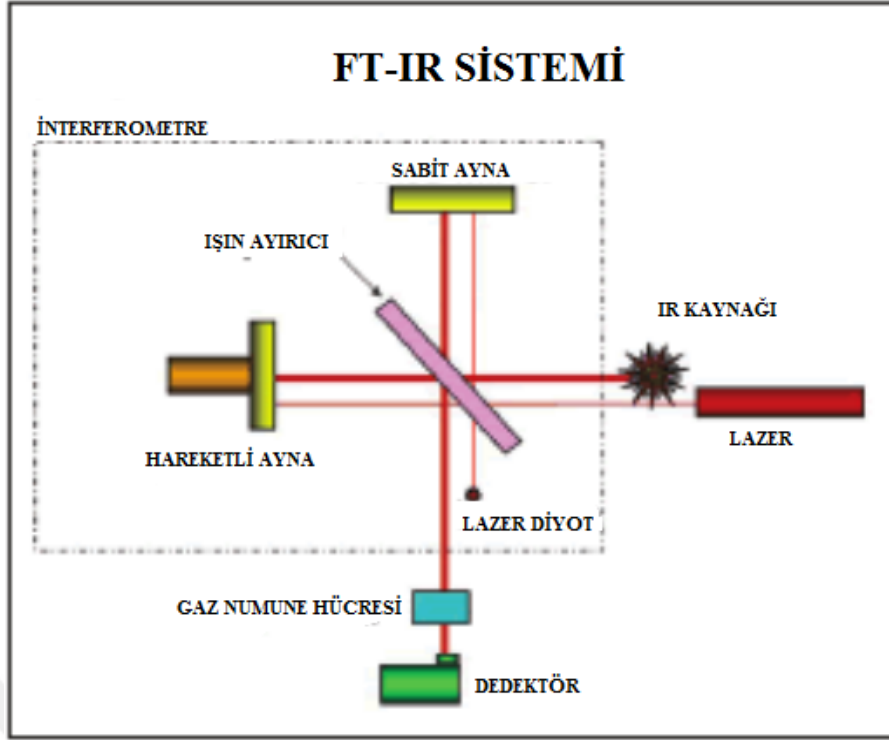
4. KULLANILAN KARAKTERİZASYON CİHAZLARININ ÇALIŞMA PRENSİPLERİ

• **FTIR (Fourier Transform Infrared):** FTIR spektrometresi, IR spektrometrenin gelişmiş bir şeklidir. IR spektrometresi çift ışın yollu olarak dizayn edilmiştir. FTIR'da ise IR kaynağından gelen ışın tıpkı güneş ışınlarının kırınımına uğrayarak gökkuşağını oluşturması gibi difraksiyon prizmaları ile farklı frekansta IR ışınlarına dönüştürülmektedir. Örnek hücresinden geçen her bir frekanstaki IR ışını dedektörde kaydedilerek analiz edilen örneğe ait IR spektrumu elde edilir [28].

FTIR spektrometresinde analizler saniyeler içerisinde yapılabilir. Bu cihazların optik dizaynları gereği sinyal gürültü düzeyleri çok düşük ve hassasiyetleri oldukça yüksektir. İnterferometreleri içinde sadece bir hareketli parça bulunması nedeniyle mekanik olarak basit bir yapıdadır ve arıza yapma olasılıkları oldukça düşüktür. Çok sık kalibrasyona gerek duymayan bir sistemdir. FTIR spektrometresinde, IR spektrometresindeki monokromatörün yerini interferometre almıştır. İnterferometre, FTIR spektrometresinin en önemli kısmıdır ve ışınların girişim yapmasını sağlayan cihazdır. Işın kaynaklarından geniş bant bir ışın gönderilir. Işın bölücü gelen ışının bir bölümünü sabit aynaya, bir bölümünü de sabit aynaya 90 derece açıyla konumlandırılmış hareketli aynaya gönderir. Aynalardan yansıyan ışınlar birleşir ve girişim yaparlar. Hareketli ayna sabit bir hızda sürekli olarak ileri geri hareket eder. Bu, ışınların girişim yapmasını sağlar. Bunun sonucunda farklı dalga boylarında kompleks bir girişim deseni oluşur. Bu desen üst üste geçmiş sinüsoidal dalgalar içerir [28].



Şekil 4.1. FTIR analizi esnasında oluşan sinüsoidal dalgalar



Şekil 4.2. FTIR spektrometrisi çalışma prensibi

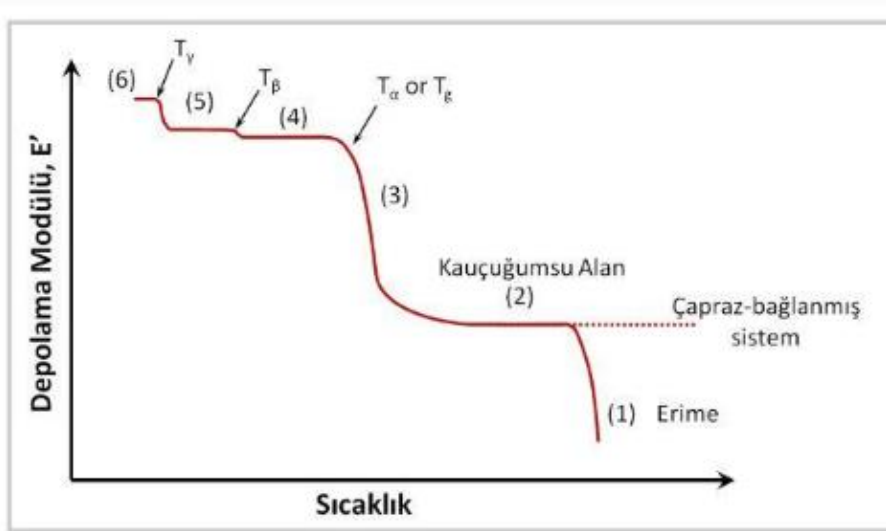
FTIR’da girişim yapan IR ışını numune üzerine gönderilmektedir. Numune içerisinde bulunan bileşenler yollanan bu girişim yapmış ışın içerisindeki ilgili frekanstaki ışını absorbe eder. Numuneden geçen ışın dedektörde kaydedilerek interferogram (zaman bağılı olarak dedektör cevabının grafiğe aktarılmış hali) elde edilir. Daha sonra elde edilen interferograma matematiksel bir dönüşüm uygulanarak yatay ekseninde dalga sayısı, dikey ekseninde de transmittans bulunan grafikler elde edilir [28].

- **DMA (Dinamik Mekanik Analiz):** Bu yöntem, numune üzerinde küçük bir gerilim döngüsünün uygulandığı bir tekniktir. Bu yöntem ile numunenin gerilime, sıcaklığa ve frekansa karşı gösterdiği direnç ölçülebilir. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) karakterizasyon tekniği ayrıca Dinamik Mekanik Termal Analiz (DMTA) yöntemi olarak da isimlendirilmektedir [29].

DMA yöntemi ile molekül hareketlerinden kaynaklanan hal değişimleri saptanır. Viskoelastik malzemelerin mekanik özellikleri sıcaklık, frekans ve zamana göre belirlenebilir. Yapı morfoloji ilişkisi hakkında da bilgi almak mümkündür.

Polimerlerin moleküler yapı özellik karakterizasyonu, camsı geçiş dönüşümleri, kristalleşme, molekül kütlesi/moleküler bağlayıcılar, faz ayrımları, malzemede yaşlanma ve sünme gibi özellikler termosetlerde, termoplastiklerde, kauçuklarda, kompozitlerde ve biyomalzemelerde görülebilir [29].

Bir malzeme üzerine bası uygulanırsa deformasyon meydana gelir. Eğer yük uygulanan malzeme ideal elastik bir malzeme ise, uygulanan yük kaldırıldığında deformasyon ortadan kalkar. Buna elastik deformasyon denir. Elastik deformasyon, malzemeye uygulanan yük ile doğru orantılıdır ve yük uygulanmaya başlandığı an deformasyon görülür. Yük ortadan kaldırıldığında ise tamamen kaybolur. Bazı malzemelerde ise (örneğin polimerlerde), deformasyon doğrusal değildir ve uygulanan yüke göre gecikmeli gerçekleşir. Elastik davranışın karşıtı viskoz davranıştır. Viskozluk katılara özgü değil, sıvılara ait bir davranış şeklidir. İdeal viskoz bir malzemede deformasyon hızı yük ile doğru orantılıdır. İdeal yapışkan bir malzemede bu oranıtı sabit ancak gerinim zamana bağımlıdır. Viskoz malzemelerde meydana gelen deformasyon geri döndürülemez ve kalıcıdır. Polimerler, hem elastik hem de viskoz davranış gösteren özel malzemelerdir ve viskoelastik malzeme olarak adlandırılırlar. Metal ve seramiklerin sahip olmadığı ancak polimerlerin sahip olduğu birçok özgün özellik, viskoelastik davranıştan ileri gelmektedir [29].



Şekil 4.3. DMA testinden elde edilecek tipik bir DM eğrisi

Numarayla gösterilmiş alanlar farklı ısıl ve moleküler değişimleri göstermektedir. (6) Lokal molekül hareketleri, (5) Molekül omurgasındaki dönmeler

ve esnemeler, (4) Moleküllerin omurgasındaki yan zincirlerin hareketi, (3) Ana molekül zincirinin hareketlenmesi, (2) Molekül zincirinin büyük ölçekte gördüğü değişimler, (1) Zincirlerin kaymasıdır.

Viskoelastik davranışı tespit etmek için kullanılan yöntemlerden biri olan DMA tekniği, belirlenmiş bir geometriye sahip numuneye sinüsoidal deformasyon uygulanarak çalışır. Numune gerilim kontrollü teste ya da gerinim (deformasyon) kontrollü teste tabi tutulur. Örneğin; bilinen bir gerilim altında numune, belirli bir ölçüde deformasyon gösterir. DMA yönteminde bu sinüsoidal bir şekilde uygulanır ve numunenin ne kadar deformasyon göstereceği malzemenin sertliğine (direngenlik, rijitlik) bağlıdır. Daha genel bir tanımla, DMA sertlik ile beraber sönümü ölçer. Bu ölçümleri modül ve tan delta olarak verir. Ölçümler sinüsoidal kuvvet uygulanarak alındığı için, modül iki bileşenden oluşur, sinusoid kuvvetin eş fazlı bileşeni depolama modülünü (storage modulus), dışarı fazlı bileşeni ise kayıp modülünü (loss modulus) verir. Depolama modülü, E' ya da G' , numunenin elastik davranışını gösterirken, loss modülü (E'' ya da G'') ise malzemenin viskoz davranışını belirtir. Loss modülünün depolama modülüne oranı ise sönümü, yani tan deltayı verir ($\tan \delta = G''/G'$). Tan delta, malzemenin enerji harcama miktarının ölçümüdür [29].

- ***Yüzey Pürüzlülük Testi***

Pürüzlülük ölçüm cihazları kullanılarak yüzeylerin düzgünlüğü çok kısa bir sürede tespit edilebilir. Pürüzlülük ölçüm cihazları, pürüz derinliğini Rz olarak, yarı pürüzlülük değerini μm cinsinden Ra olarak verir. Yüzeye temas eden bir probu olan pürüzlülük ölçüm cihazları bir kaç saniye içerisinde sonuca ulaşarak yüzey pürüzlülük grafiğini verir.



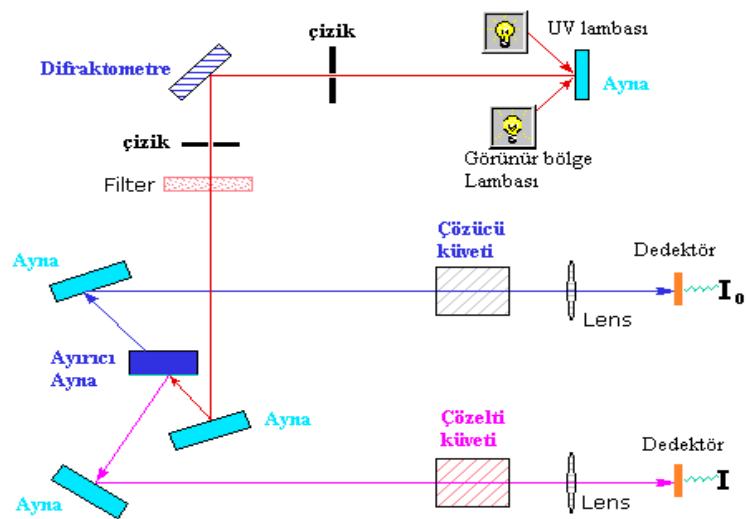
Şekil 4.4. Mitutoyo SJ-310 yüzey pürüzlülük cihazı

Ra: Pürüzlülüğün μm birimindeki ortalama sapması, pürüzlülük profilinin ölçüm uzunluğunun orta çizgisinden uzaklığının mutlak değerinin aritmetik ortalama değeridir. Pürüzlülüğün ortalama değeri, bir dörtgenin yüksekliğiyle aynıdır yani uzunluğunun $l\text{m}$ toplam uzunluğuna eşit olduğu ve pürüzlülük profili ve orta çizgi arasındaki toplam alana eşit olduğu anlamına gelir.

Rz: Pürüzlülük derinliği μm ortalaması (5 ardışık tekil pürüzlülüğün ölçüm uzunluğundaki aritmetik ortalaması). Pürüzlülük ölçüm cihazları madde yüzeylerinde pürüz derinliklerini hızlı biçimde belirlemeye yarar. Pürüzlülük ölçüm cihazları μm pürüz derinliğini Rz olarak, pürüz ortalamasını ise Ra olarak gösterir [30].

- **UV-Visible Spektrofotometresi**

Spektrofotometre hem UV hem de görünür bölgede çalıştığından iki farklı ışık kaynağı kullanılmaktadır. Öncelikle bu ışık demetleri bir prizmadan geçirilerek içerdiği dalga boylarına ayrılır. Her bir monokromatik (tek dalgaboyu) ışın bir ayna ile eşit iki parçaya ayrılır. Bu demetlerden biri sadece çözücü içeren UV geçirgen bir kütetten geçirilir (Kör). Diğeri ise eşdeğer kuvette, aynı çözücüde örnek madde ile oluşturulmuş çözeltiden geçirilir. Burada amaç kuvet ve çözücünden gelen etkileşimleri fark alarak ortadan kaldırmaktır. Bu sayede sadece numunenin etkileşimleri ortaya çıkacaktır. Kör diye adlandırılan ve sadece çözücü içeren kuvetten geçen ışık şiddetine I_0 numunenin olduğu kuvetten geçen ışık şiddeti ise I diye adlandırılır. Her ikisi de elektronik dedektörlerle okunarak değerlendirilir. Bu işlem hem UV (200-400 nm) hemde görünür bölge (400-800 nm) monokromatografik ışınları için taranır.



Şekil 4.5. UV-Visible spektrofotometresinin çalışma prensibi

Örnek içeren çözeltilerde, köre göre ekstra bir absorpsiyon gözlenmeyen dalga boylarında $I = I_0$ olur ve fark sıfırdır. Bu durumda cihazdan her hangi bir tepki gözlenmez. Eğer numune herhangi bir dalga boyunda ışın absorblamaya başlarsa I ve I_0 arasında farklılık ortaya çıkar. Bu fark dalga boyuna karşı grafik edilir. I ve I_0 arasındaki fark kullanılan lamba, cihaz yada başka etkilerden dolayı yer durum ve cihaza bağlı olarak da değişiklik gösterebileceğinden, yüzde geçirgenlik "Transmittans" yada yüzde absorpsiyon kullanmak mantıklı olur. Bu değer diğer etkenlerden fazla etkilenmez. Işığın geçme miktarı (Transmittance $T = I/I_0$) ve absorblama miktarı ise (Absorbance $A = \log I_0/I$).

Doğru bir ölçüm için, transmittansın (geçen ışığın) rahat gözlenmesi ve dedektör tarafından rahat okunması önemlidir. Bunun için oldukça seyreltik çözeltilerde UV alınır. Her bir madde kendi özelliklerine ve geçiş enerjilerine bağlı olarak farklı absorbanlar verir. Absorbans sabit bir nokta (dalga boyu) aralığında gözlenir. Bunun anlamı da bir soğurma için belli bir aralık vermeyi gerektirir. Bu aralıklar çoğu zaman diğer soğurmalarla da çakışacağından soğurma pikinin tepe noktası I_{max} ile ifade etmek bu sakıncayı ortadan kaldırır. Çözeltinin seyreltik konsantrasyonda ölçülmesinden dolayı ve transmittans veya absorbans miktarı konsantrasyonla ilgili olduğundan, her bir konsantrasyon için ayrı ayrı absorbanstan bahsetmek yerine molar absorpsiyon katsayısı hesaplanmaktadır. Çözeltinin bir molar olması durumunda yapacağı absorbans miktarı (molar absorptivity, ϵ) aşağıda verilen formül ile hesaplanır [47].

**Molar
Absorpsiyon**

$$\epsilon = A / c \cdot l$$

A = absorbans, c = numune konsantrasyonu (mol/litre), l = Işığın küvetteki geçme yolu (cm.). Çoğu zaman 1 cm küvetler kullanılır.

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Al-Deen ve çalışma arkadaşları; farklı konsantrasyonlarda fenol kırmızısı katkılı polimer filmlerin optik özelliklerini araştırmıştır. Polimer filmler çözgen buharlaştırma tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Bu filmlerin absorpsiyon ölçümleri 300 - 800 nm dalga boyu aralığında UV-Vis çift ışınli spektrofotometre kullanılarak farklı boya konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan fenol kırmızısı katkılı polimer filmlerin optik parametreleri, absorpsiyon katsayısı (α), sönümlenme katsayısı (k), kırılma indisi (n), optik ve elektrik iletkenlikleri (σ_{opt} ve σ_{elekt}) ve optik enerji band aralığı (E_g) belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre fenol kırmızısı katkılı polimer filmlerin; güneş pilleri, optik sensörler ve diğer fotonik cihazlar gibi fotonik uygulamalar için iyi bir aday olduğu ortaya konmuştur [40].

Furukawa ve çalışma arkadaşları; 2 (2'-hidroksifenil) imidazo [1,2-a] piridin (HPIP) türevlerini içeren renksiz ve şeffaf polimer ince filmleri bir spin-kaplama yöntemi ile hazırlamıştır. Bu polimer filmlerin gözlemlenen emisyon spektrumu, ikili emisyon bantlarından oluşmaktadır. İki emisyon bandının şiddeti, kullanılan polimer matris ortamına göre değişmektedir ve bu durum boya katkılı polimer filmlerde de renk değişikliğine neden olmaktadır [41].

Bir polimer matris ve boya molekülleri arasındaki güçlü moleküller arası etkileşimlerin (dipol-dipol, H-bağı vb.), boya agregasyonunu azalttığı ve böylece polimer ortamına yüksek miktarda boya doplanmasına izin verdiği, bu durumda daha yüksek performanslı boya doplu polimer film üretimine olanak verdiği görülmektedir. Priimagi ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada yaygın bir azo boyası (Disperse Red 1) ve polistiren (PS), poli (4-vinilfenol) (PVPh) ve poli (stirensülfonik asit) (PSSA) polimer matrisleri kullanılmıştır. Polimer boya sistemleri, ince filmlerde ultraviyole görünür, kızılötesi ve optik spektroskopisi ile incelenmiştir. PS matrisinde etkileşimin olmaması, ağırlıkça %20'nin altında topaklaşma olmadan elde edilebilmiştir. PVPh matrisinin polar özelliği nedeniyle, ağırlıkça % 40'lık boya yüklemesi topaklanma olmadan sağlanabilmiştir. PSSA'da ağırlıkça %60 boya doplanması sonucu iyonik kompleks bir yapı meydana gelir [42].

Ahmed ve çalışma arkadaşları, farklı şeffaf polimerlere değişen Rhodamine B (Rh-B) konsantrasyonları dölplarak döküm yöntemiyle polimer filmler hazırlamıştır. Hazırlanan numunelerin spektral özelliklerini, absorpsiyon ve floresans spektroskopisi ile incelemiştir. Optik soğurma ölçümleri, dalga boyu bölgesinde 325 ile 800 nm arasında gerçekleştirilmiştir ve floresans spektrumları oda sıcaklığında farklı uyarma dalga boylarında araştırılmıştır. Ayrıca, Rh-B boya konsantrasyonunun ve ısı işlem sıcaklığının numunelerin optik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Film kalınlıklarının absorpsiyon ve floresans dalga boyu üzerindeki etkisi çalışmaya dahil edilmiştir [43].

Ishchenko tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, boya katkılı polimer matrislerin polimerler ve boyalar üzerindeki avantajları ayrı ayrı analiz edilmiştir. Polimerlerin ve organik boyaların kimyasal yapısının bu matrislerin spektral ve floresans özellikleri üzerindeki etkileri tartışılmıştır. Polimerlere boya doplanma işlemleri karakterize edilmiştir ve bunların boya katkılı foto iletken olmayan ve foto iletken polimerlerin fotofiziksel özellikleri ve fotokimyasal kararlılığı üzerindeki etkileri tartışılmıştır. Bu çalışmada, polimerlerde boya agregasyonunu önlemek için farklı yaklaşımlar sunulmaktadır. Boya katkılı polimer malzemelerin katı hal lazerlerin pasif Q anahtarları, aktif lazer ortamları (ALM), ışıldayan güneş yoğunlaştırıcılar (LSC'ler), fotovoltaiik hücreler ve elektrolüminesans (EL) yayıcılar olarak kullanılabileceği vurgulanmıştır [44].

Vogelbacher ve çalışma arkadaşları bu çalışmada, malzemede derişime bağılı olarak sönümlenme etkisini gösteren teorik bir model geliştirmişlerdir. 2- (4- (bis (4- (tert-butil) fenil) amino) benziliden) malononitril türevi polimer ortamına (PMMA ve PC) doplanan floresans boya olarak kullanılmıştır [45].

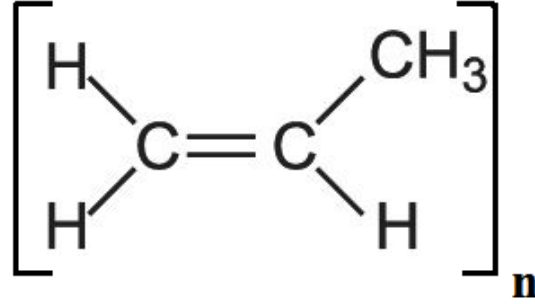
Nedumpara ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada, Coumarin 540 boyası ile katkılı polimer ince filmlerinde meydana gelen spektral daralma ve lazer emisyonu incelenmiştir. Polimer filmlerin neden olduğu lazer emisyonunun, uyarılma dalga boyunun uzunluğuna bağılı olduğu bulunmuştur [46].

6. MATERYAL VE YÖNTEMLER

6.1. Materyal

6.1.1. Kullanılan Polimerler

• **Polipropilen (PP):** Propilenin polimerizasyonu ile üretilen sert, şeffaf, kolay şekil alabilen ve sınıfındaki ucuz bir polimerdir.



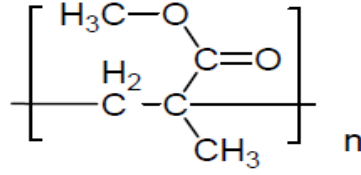
Şekil 6.1. Polipropilen kimyasal gösterimi

Polipropilenin kimyasallara karşı direnci iyidir. Bazların, asitlerin ve tuzların sulu çözeltilerinden etkilenmez. Deniz suyundan etkilenmediği için denizcilik sektöründe çokça kullanılan bir polimerdir.

Görünür bölge ışınlarına karşı dayanıklı olmakla birlikte, UV-ışınları polipropilenden yapılan malzemelerin yüzeyini bozar. Polimerin oksidasyonu sıcaklıkla yükselir. Oksidasyonu önlemek amacıyla içlerine katılan karbon siyahı ise polimerin ısıl yaşlanmasını hızlandırır.

Polipropilen daha çok; valiz, çanta, diş macunu tüpleri, steril sağlık araç-gereçleri, akü kutuları, hava filtresi, plastik kaplar, şişeler, test tüpleri, kasa, bant, ambalaj, termos yapımında kullanılır.

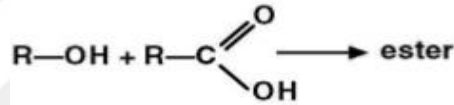
• **Polimetilmetakrilat (PMMA):** Yüksek şeffaflıkta termoplastik bir polimer olup metilmetakrilat monomerin polimerizasyonu sonucu elde edilir. Saydamlığı, estetik görüntüsü ve çizilmeye karşı dayanıklılığından dolayı polimetilmetakrilat, cama göre hafif ve kullanışlı bir alternatiftir. Polimetilmetakrilat, akrilik cam olarak da adlandırılmaktadır.



Şekil 6.2. Polimetilmetakrilat kimyasal gösterimi

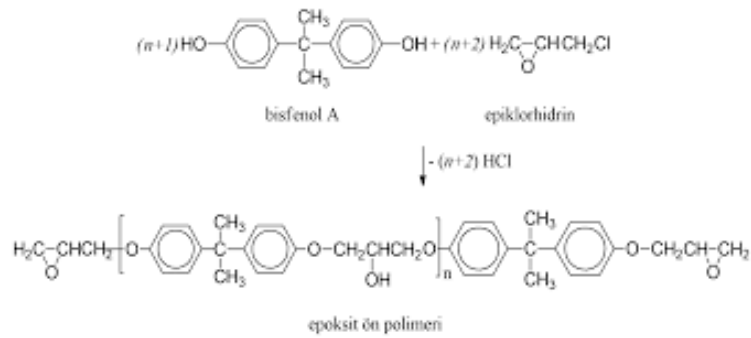
Yüksek şeffaflık, UV direnci ve çizilmeye karşı dayanıklılığa ihtiyaç duyuluyorsa ve yüksek darbe özellikleri hayati bir önem arz etmiyorsa polimetilmetakrilat (PMMA), polikarbonata (PC) bir alternatif olarak kullanılabilir.

- **Polyester (PLE):** Polimerlerin bir kategorisi veya daha özel olarak ana bağları içinde ester fonksiyonel grupları içeren yoğunlaşma polimerleridir. Polyesterler doğada bulunmasına karşın, genel olarak tüm polietilen tereftalat ve polikarbonat içeren sentetik polyesterlere ait geniş bir aileyi belirtir.



Şekil 6.3. Polyester kimyasal gösterimi

- **Epoksi (EP):** Gelişmiş kompozitlerde genellikle tercih edilen ve her tür elyaf ile kullanılabilen bir reçinedir. Epoksi grubunun polimerizasyonu ile elde edilir. Farklı formüller kullanılarak özellikleri değiştirilebilmektedir.



Şekil 6.4. Epoksi kimyasal gösterimi

Epoksi reçineleri; en temel polimer matris malzemelerinden biridir. Yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren yerlerde, epoksi reçineleri gibi matrisleri kullanmamız gerekir. Epoksi reçineleri bisfenol A ile epiklorhidridin reaksiyon ürünü olup sertleştirici (katalist) ile karıştırıldığında adi sıcaklıkta veya fırınlama (70 – 90 derece) sonucu belli bir sürede sertleşir. En önemli özellikleri sıvı, viskoz sıvı veya katı hallerde bulunabilmeleri, elektrik, ısı, kimyasal dirençleri, mekanik özelliklerinin yüksek olması ve iklim koşullarından etkilenmemeleridir.

6.1.2. Kullanılan Boyar Madde Türü

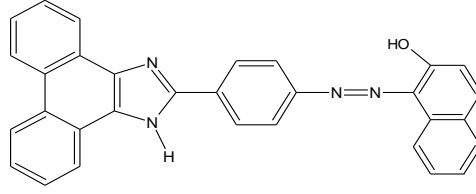
Birbirine kaynaşık imidazol ve benzen halkası içeren heterosiklik bileşikler benzimidazoller, imidazol ve fenantren halkası içeren bileşikler ise fenantroimidazoller olarak adlandırılırlar. Delokalize olan π elektronlarının sayısının fazla olması nedeniyle, boyar madde sentezlerinde benzimidazol ve fenantroimidazol halkası içeren bileşikler sıklıkla kullanılmaktadır (Şekil 6.5).



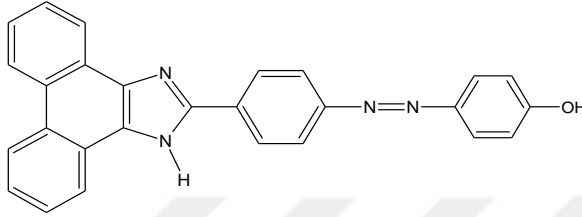
Şekil 6.5. Benzimidazol ve fenantroimidazol halkalarının yapısı

Azo boyar maddeleri, yapısında kromofor grup olarak azo grubu bulunduran boyar maddelerdir. Azo grubu $-N=N-$ grubu olup en yüksek molar absorpsiyon değerlerine sahip olan kromofor gruptur. Diazolama tepkimesi ve onu takiben katılma tepkimesi adını verdiğimiz iki ardışık tepkime sonucu azo boyaları hazırlanır. Uygulama şekline göre boyaların sınıflandırılmasında azo boyaları pek çok sınıf içinde yer alır. Azo boyaları, boya sınıfları içinde sayıca en çok boya çeşidine sahip olan sınıftır [33].

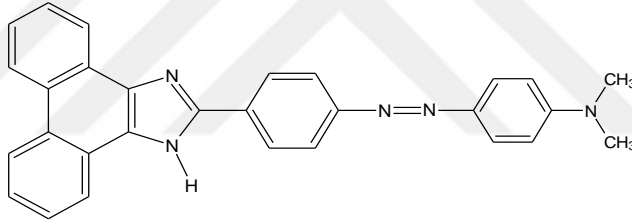
Bu çalışmada kullanılan fenantroimidazol-azo türevi boyar maddeler; NOH, FOH ve DMAB'dır. Açık yapıları ve kimyasal adlandırmaları aşağıdaki gibidir.



Şekil 6.6. 1-[[4-(1H-fenantro [9,10-d] imidazol-2-il) fenil] diazenil] -2- naftol(NOH)



Şekil 6.7. 4-[[4-(1H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-il)fenil] diazenil] fenol (FOH)



Şekil 6.8. N,N- dimetil -4- [[4-(1H - fenantro [9,10-d] imidazol-2-il) fenil] diazenil] anilin (DMAB)

6.1.3. Kullanılan Kimyasallar

Film hazırlamak amacıyla termoset sınıfına dahil olan epoksi ve polyester DuPont marka, termoplastik sınıfına dahil olan polipropilen ve polimetilmetakrilat ise Sigma Aldrich marka kullanılmıştır. Temizlik amaçlı kullanılan aseton teknik özellikte olup polimer film hazırlanması aşamalarında kullanılan tetrahidrofuran (THF) Merck firmasından sağlanmıştır. Yoğunluk tayininde kullanılan etanol ise Sigma Aldrich marka olup spektroskopik saflıktadır.

6.1.4. Analiz/Test Cihazları

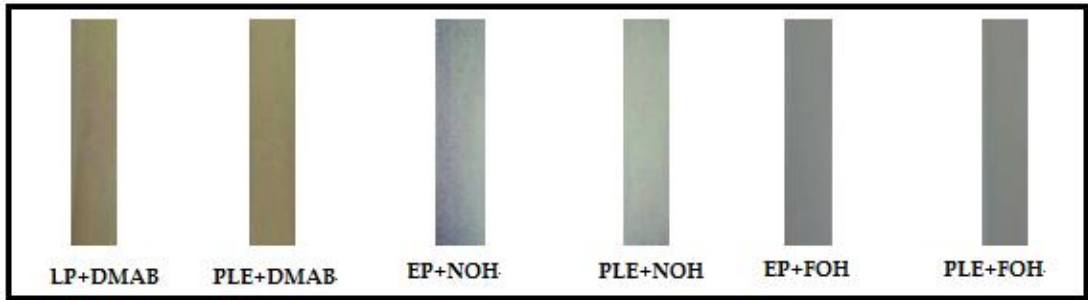
Floresans emisyon ölçümleri Perkin Elmer LS55 lüminesans spektrometresi, UV-Görünür bölge absorpsiyon ölçümleri ise Perkin Elmer Lambda 35 spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. DMA analizlerinde TA Instruments DMA Q800 marka, yüzey pürüzlülüğü ölçümlerinde ise Mitutoyo SJ-310 marka cihaz kullanılmıştır. FTIR ölçümleri Perkin Elmer Spectrum II marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Polimer film kalınlıkları virgülden sonra 3 basamaklı bir mikrometre kullanılarak ölçülmüştür.

6.1.5. Deneysel Çalışmalar

6.1.5.1. Termoset Polimer Filmlerin Hazırlanması

5,22 g epoksi, 1,94 g katalizör, 0,008 g fenantroimidazol-azo boyası (yaklaşık 2,5 mmol boya/kg polimer) ve 4,83 g polyester, 0,01 g katalizör, 0,0498 g sertleştirici, 0,008 g fenantroimidazol-azo boyası (yaklaşık 2,5 mmol boya/ kg polimer) kullanılarak 2 ayrı kokteyl karışım hazırlanmıştır.

Ardından elde edilen karışımlar cam lamelden özel boyutlarda kesilmiş olan (floresans küvetin boyutlarına uygun olacak şekilde) destek materyali üzerine ince bir film şeklinde sürülerek boya katkılı termoset polimer filmler elde edilmiştir.



Şekil 6.9. Hazırlanan boya doplu epoksi (EP) ve polyester (PLE) filmler

6.1.5.2. Termoplastik Polimer Filmlerin Hazırlanması

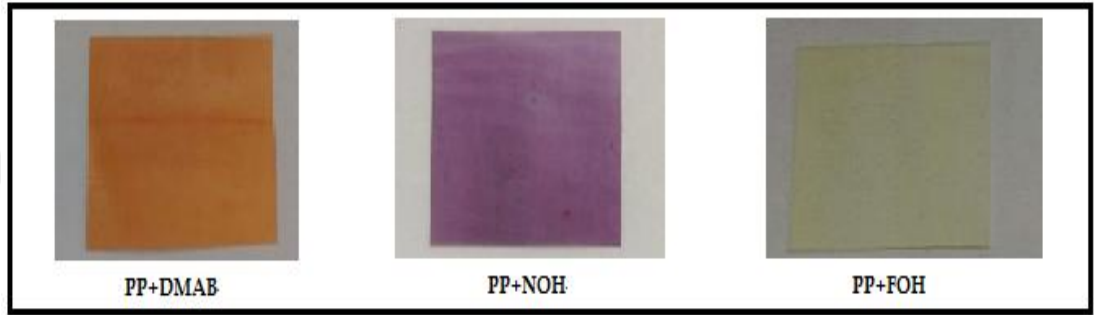
6.1.5.2.1. Sıcak Pres Yöntemi İle Polipropilen (PP) Polimer Filmlerin Hazırlanması

Polipropilen ve farklı yüzde derişimlerinde (Tablo 6.1) eklenen fenantroimidazol-azo boyar maddesi karıştırılmış ve sıcak pres ile basılmıştır.

Hazırlanan filmler küçük parçalara kesilip homojen bir görüntü elde edilene kadar sıcak pres ile basılmaya devam edilmiştir.

Tablo 6.1. Kullanılan boyar madde ve PP miktarları

Kütlece % boyar madde derişimi	% 0,05	% 0,1	% 0,5
Polimer miktarı	6,2 g	6,2 g	6,2 g
Boyar madde miktarı	0,003 g	0,006 g	0,030 g



Şekil 6.10. Hazırlanan boya doplu polipropilen (PP) filmler

6.1.5.2.2. Çözgen Buharlaştırma Yöntemi İle Polimetilmetakrilat (PMMA) Polimer Filmlerin Hazırlanması

Bu teknikte ilk olarak polimer THF içerisinde çözülmüş ve ardından elde edilen çözeltiye farklı yüzde derişimlerinde fenantroimidazol-azo boyası eklenerek bir süre daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Elde edilen homojen çözelti içerisinde kalıp ayırıcı sürülmüş olan temiz bir petri kabına dökülmüştür. Çözücü oda sıcaklığında uçurulduktan sonra elde edilen polimer film petri kabından çıkartılmıştır.

Tablo 6.2. Kullanılan boyar madde ve PMMA miktarları

Kütlece % boyar madde derişimi	%0,5	%1	%5
Polimer miktarı	2 g	2 g	2 g
Boyar madde miktarı	0,01 g	0,02 g	0,1 g



Şekil 6.11. Hazırlanan polimetilmetakrilat (PMMA) filmler

6.2. Yöntemler

6.2.1. Optik Özelliklerin İncelenmesi

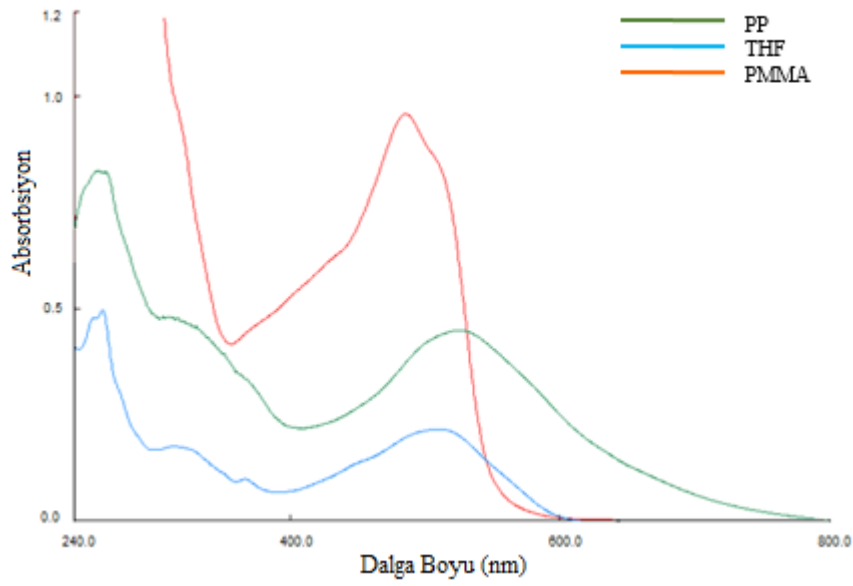
6.2.1.1. THF ve Polimer Ortamında Azo Türevlerinin Absorbsiyon ve Emisyon Çalışmaları

Boya katkılı polimer filmlerin çözücü ortamına göre absorpsiyon bandlarındaki en temel farklılık Şekil 6.12 ve 6.13’de görülen spektral band genişlemesidir.

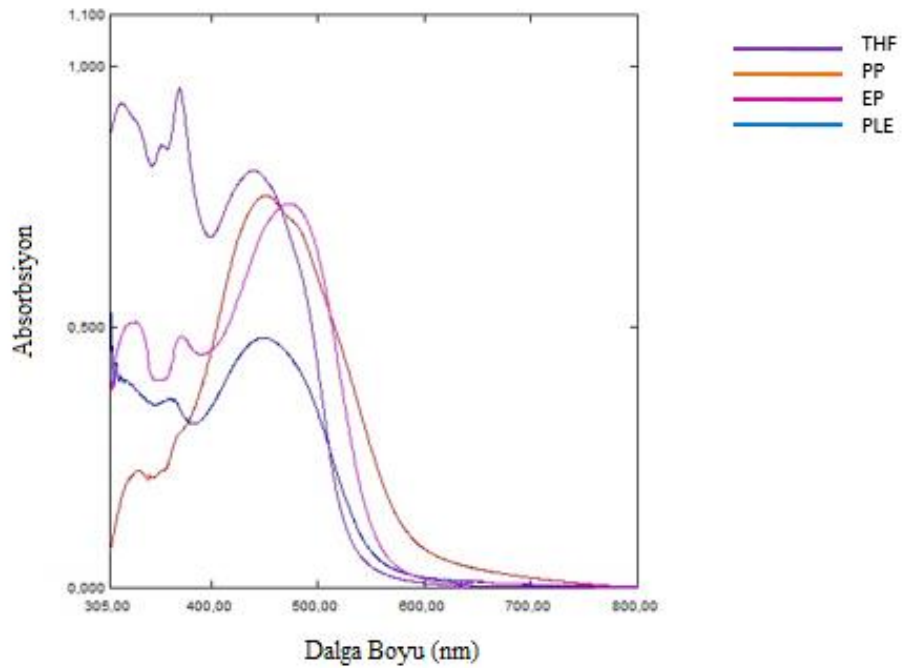
Azo boyları 300 nm’nin üzerinde iki temel maksimum absorpsiyon dalga boyuna sahiptir. Tablo 6.3, 6.4, 6.5 ve 6.6’da $\lambda_{\max.1}$ değerlerinin $\pi-\pi^*$ geçişine ve $\lambda_{\max.2}$ değerlerinin ise düşük enerjili $n-\pi^*$ geçişine ait olduğu görülmektedir. Maksimum absorpsiyon dalga boyları PP ortamında 332-354 nm; 425-531 nm ve PMMA ortamında ise 330-349 nm; 366-486 nm aralığındadır. Termoset polimerler olan epoksi ortamında maksimum absorpsiyon dalga boyları 368-374 nm; 431-524 nm aralığında çıkarken polyester ortamında ise 364-374 nm; 449-524 nm aralığında elde edilmiştir. Aynı zamanda tüm türevler THF çözücüsü içerisinde de 319-323 ve 407-510 nm arasında absorpsiyon bandı vermektedir.

Tüm türevlerin THF ortamında $\lambda_{\max.2}$ değerleri kıyaslandığında $FOH < DMAB < NOH$ şeklinde arttığı görülmektedir (Tablo 6.3). Bu sonuçlar değerlendirildiğinde, moleküllerde donör grup ve artan konjugasyonun batokromik kaymaya (daha uzun dalga boyuna, kırmızıya) neden olduğu söylenebilir. Aynı sıralama $\lambda_{\max.2}$ için polimer ortamında da görülmektedir (Tablo 6.3, 6.4, 6.5 ve 6.6).

$\lambda_{\max.1}$ ve $\lambda_{\text{ex.}}$ değerleri THF ortamına göre polimer ortamında genellikle batokromik bir kayma göstermiştir (Tablo 6.3, 6.4, 6.5 ve 6.6).



şekil 6.12. NOH türevinin polimer ve THF ortamındaki absorpsiyon bandları



şekil 6.13. DMAB türevinin polimer ve THF ortamlarındaki absorpsiyon bandları

Tablo 6.3. Azo boyalarının THF ortamındaki spektral karakterizasyon sonuçları

Azo Türevleri	C (M)	$\lambda_{\max.1}$ (nm)	$\lambda_{\max.2}$ (nm)	$\lambda_{\text{ex.}}$ (nm)	λ_{max}^f (nm)	ϵ_1 Lmol ⁻¹ cm ⁻¹	ϵ_2 Lmol ⁻¹ cm ⁻¹	$\Delta\lambda$	E _{S1} kkal/mol	E _{S2} kkal/mol
DMAB	1.0x10 ⁻⁵	319	451	325	394	18000	13000	69	89.44	63.30
FOH		323	407	328	404	20000	29000	76	88.33	70.09
NOH		323	510	332	412	22000	34000	80	88.33	55.94

Tablo 6.4. Boya katkılı PP filmlerindeki spektral karakterizasyon sonuçları

Azo Türevleri	mol boya/kg polimer (molalite)	$\lambda_{\max.1}$ (nm)	$\lambda_{\max.2}$ (nm)	$\lambda_{\text{ex.}}$ (nm)	λ_{max}^f (nm)	ϵ_1 kgmol ⁻¹ cm ⁻¹	ϵ_2 kgmol ⁻¹ cm ⁻¹	$\Delta\lambda$	E _{S1} kkal/mol	E _{S2} kkal/mol
DMAB	2.15x10 ⁻³	332	451	333	371	105116	350233	38	85.93	63.26
FOH		-	425	335	393	-	80930	58	-	67.13
NOH		354	531	338	392	96744	211628	54	80.59	53.73

Tablo 6.5. Boya katkılı PMMA filmlerinin spektral karakterizasyon sonuçları

Azo Türevleri	mol boya/kg polimer (molalite)	$\lambda_{\max.1}$ (nm)	$\lambda_{\max.2}$ (nm)	$\lambda_{\text{ex.}}$ (nm)	λ_{max}^f (nm)	ϵ_1 kg.mol ⁻¹ .cm ⁻¹	ϵ_2 kg.mol ⁻¹ .cm ⁻¹	$\Delta\lambda$	E _{S1} kkal/mol	E _{S2} kkal/mol
DMAB	11.35x10 ⁻³	349	377	335	371	70485	73128	36	81.75	75.68
FOH		335	366	394	433	81057	82819	39	85.16	77.95
NOH		330	486	356	391	78414	81057	35	86.46	58.70

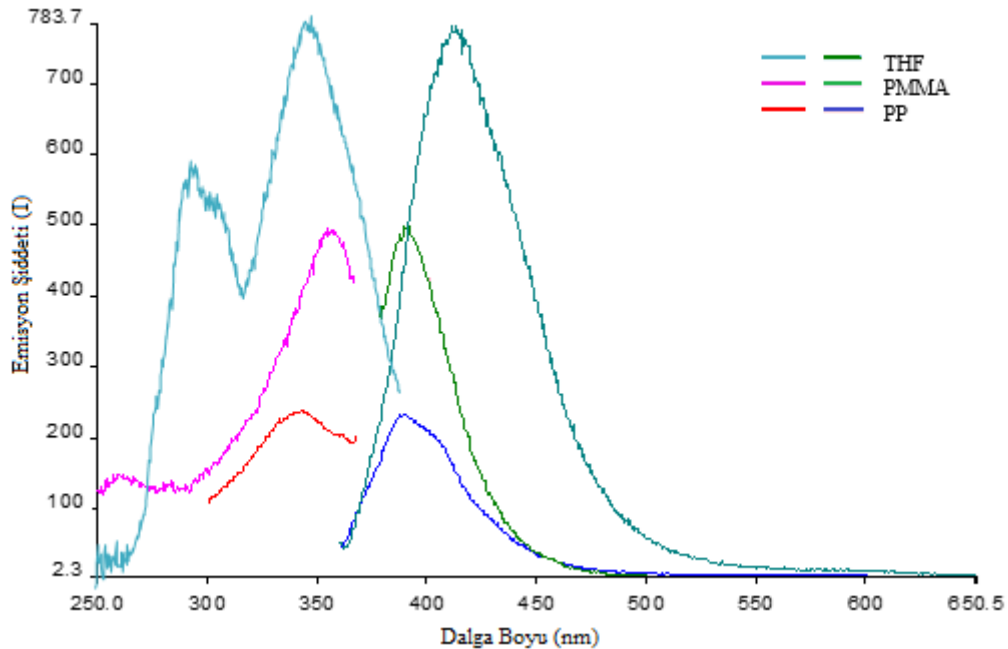
Tablo 6.6. Boya katkılı Epoksi ve Polyester filmlerin (EP ve PLE) spektral karakterizasyon sonuçları

Azo Boya Türevleri	Polymer Matrisi	C (M)	$\lambda_{\max.1}$ (nm)	$\lambda_{\max.2}$ (nm)	$\lambda_{\text{ex.}}$ (nm)	λ_{max}^f (nm)	ϵ_1 M ⁻¹ cm ⁻¹	ϵ_2 M ⁻¹ cm ⁻¹	$\Delta\lambda$
FOH	EP	2.8x10 ⁻³	374	431	338	398	245000	297500	60
	PLE		368	-	325	399	30800	-	74
NOH	EP		368	524	347	402	101800	224300	55
	PLE		-	524	329	399	-	87600	70
DMAB	EP		371	472	330	395	172500	261400	65
	PLE		364	449	341	395	144000	192000	54

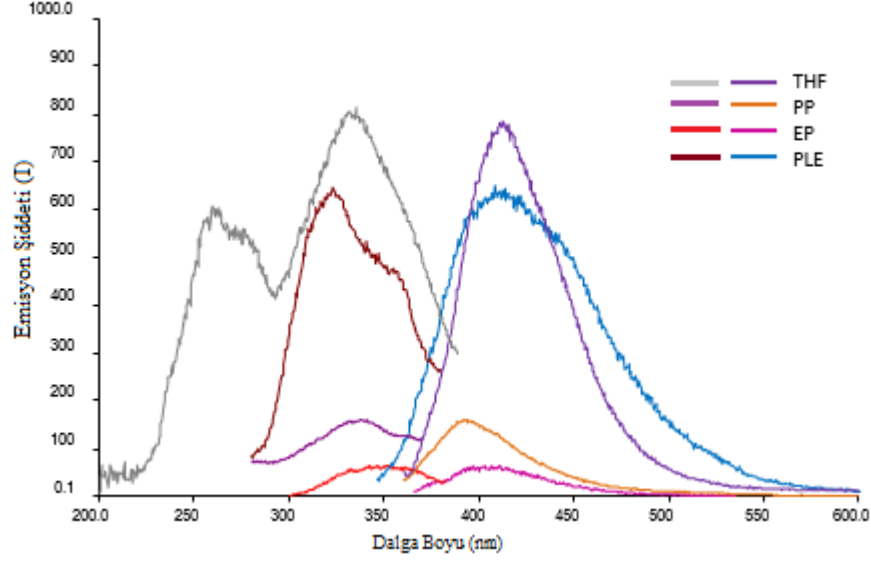
Tüm türevlerin maksimum emisyon dalga boyları incelendiğinde THF ortamına göre PP ortamında 11-23 nm'lik bir hipsokromik kayma (daha kısa dalga boyuna, maviye) görülmektedir (Tablo 6.3; 6.4 ve Şekil 6.14; 6.15). DMAB ve NOH, PMMA ortamında THF ortamına göre 21-23 nm'lik bir hipsokromik kayma gösterirken FOH ise 29 nm'lik bir batokromik kayma göstermektedir. FOH türevi PP'e göre PMMA ortamında 40 nm'lik bir batokromik kayma gösterirken DMAB ve NOH'da ise önemli bir değişim görülmemiştir.

Epoksi ortamında FOH ve NOH sırasıyla 6 ve 10 nm'lik, polyester ortamında ise sırasıyla 5 ve 13 nm'lik bir hipsokromik kayma göstermektedirler. DMAB türevinin ise hem epoksi hem de polyester ortamında maksimum emisyon dalga boylarında önemli bir değişim gözlenmemiştir.

Genel olarak bakıldığında FOH türevinde bulunan -OH grubunun pozisyonu nedeni ile bu etkileşimin NOH türevine göre daha kuvvetli olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.14. NOH türevinin THF ve farklı polimer ortamlarında alınan emisyon ve eksitasyon spektrumları



Şekil 6.15. DMAB türevinin THF ve farklı polimer ortamlarında alınan emisyon ve eksitasyon spektrumları

Aynı elektronik geçişin, emisyon ve absorpsiyon eğrilerinin maksimumlarının arasındaki dalgaboyu farkı olarak tanımlanan stokes kayması değerleri; THF çözücüsünde 69-80 nm, PP’de 38-58 nm, PMMA’da 35-39 nm, Epoksi ortamında 55-65 ve Polyester’de 54-74 nm olarak hesaplanmıştır. Çözücü ortamı ile kıyaslandığında Stokes’ kayma değerleri polimer ortamlarında daha düşüktür. Bu düşüş en az epoksi ve polyester ortamlarında görülmektedir.

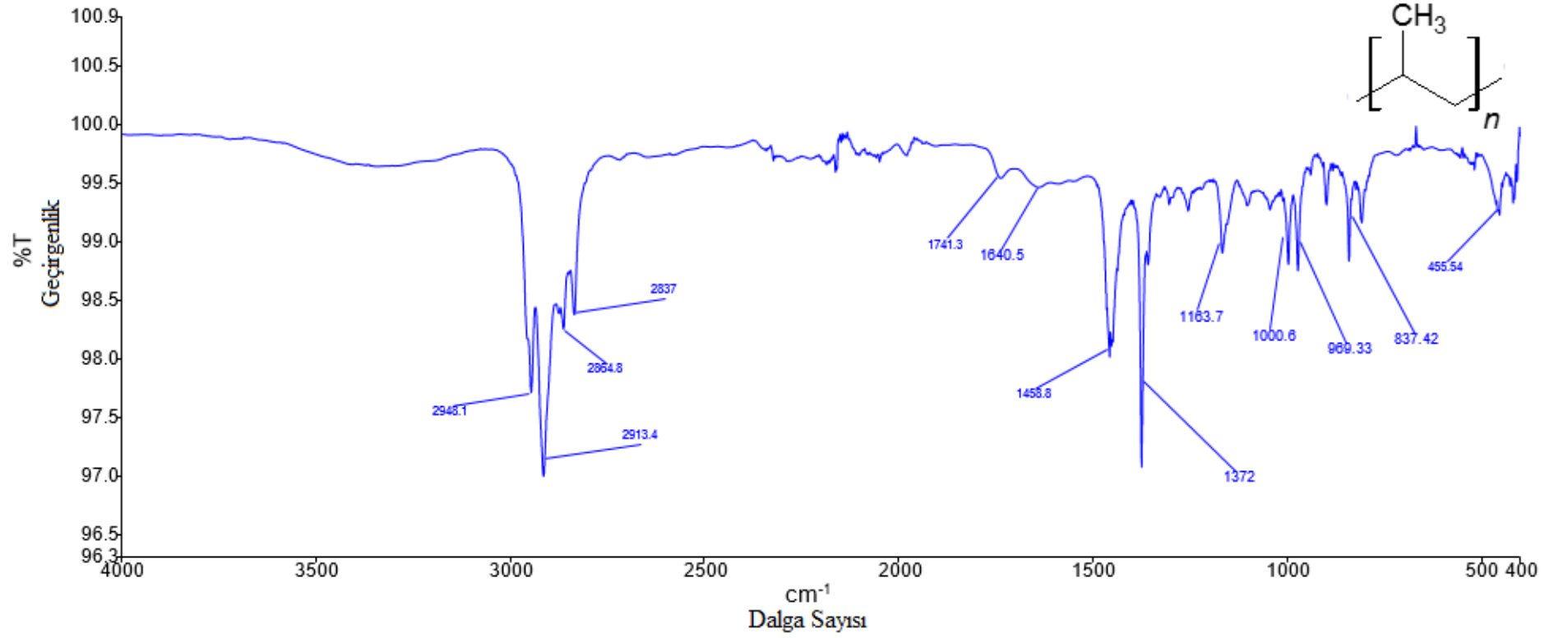
Stokes kayması aynı elektronik geçişin maksimum absorpsiyon ve emisyon dalgaboyları arasındaki mesafe olarak tanımlanır.

Stokes kayma değerleri boya molekülleri tarafından yayımlanan ışığın kendiliğinden absorpsiyonu sonucu meydana gelir ve polimer ortamındaki boya miktarının artması ile artar [38]. Bu çalışmada polimer filmler Lambert Beer yasasına uygun olarak hazırlanmıştır. Bu nedenle polimer ortamındaki boya derişimleri boya-polimer etkileşiminin baskın hale gelmesine yetecek kadar fazla olmamış olabilir. Bu durumun çözücü ortamına kıyasla polimer ortamındaki Stokes’ kayması değerlerinin düşmesine neden olduğu düşünülmektedir. Bunun yanı sıra eğer boya molekülleri polimer ortamına iyi disperse edilirse çözücü ortamına göre daha fazla rijidlik sağlayan bu durumun Stokes’ kayma değerlerini arttırdığı görülür. Bu sayede bu organik moleküller güneş pillerinde ve bu enerjinin elektriğe

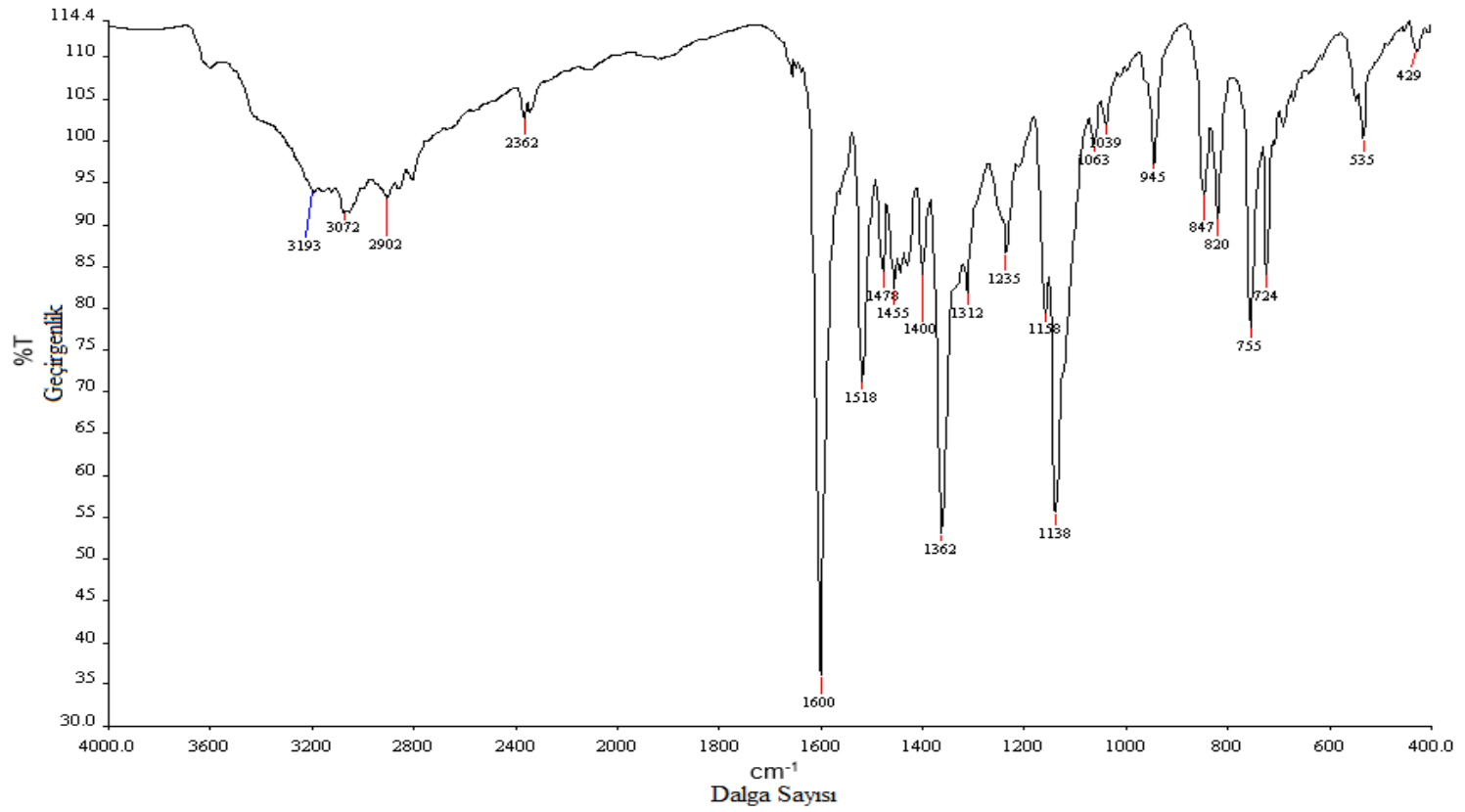
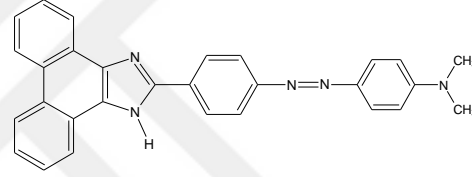
dönüştürülmesinde [34], elektrolüminesans ışık kaynaklarında (OLED) [35; 36], floresans kemosensörlerde [37] ve çeşitli biyolojik uygulamalarda kullanılabilir hale gelirler. Boya katkılı epoksi ve polyester ortamlarının hazırlanması polipropilen ve polimetilmetakrilat ortamlarına göre farklı bir teknik izlenerek gerçekleştirilmiştir ve bu teknik sayesinde boya dispersiyonunun diğer polimer ortamlarına göre daha yüksek olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle Stokes' kayma değerleri THF çözücü ortamına göre daha küçük bir düşüş göstermiştir.



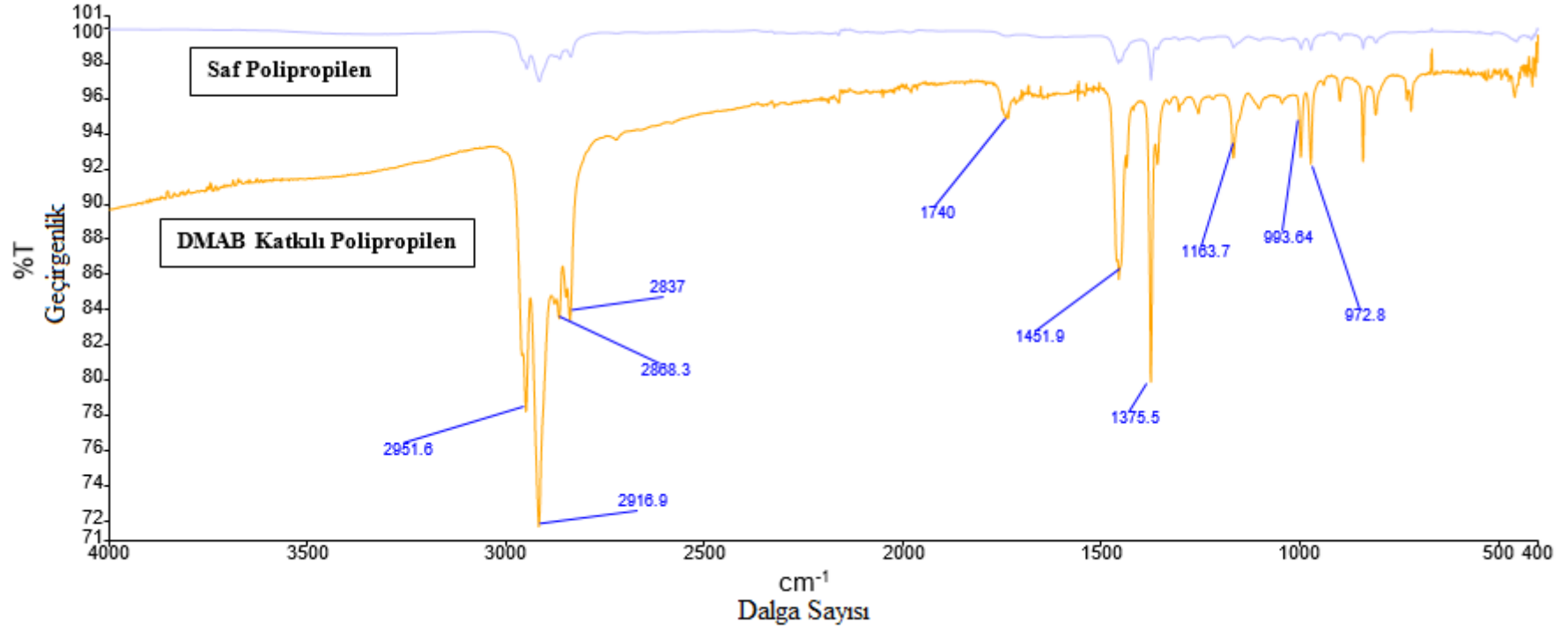
6.2.1.2. FTIR Çalışmaları



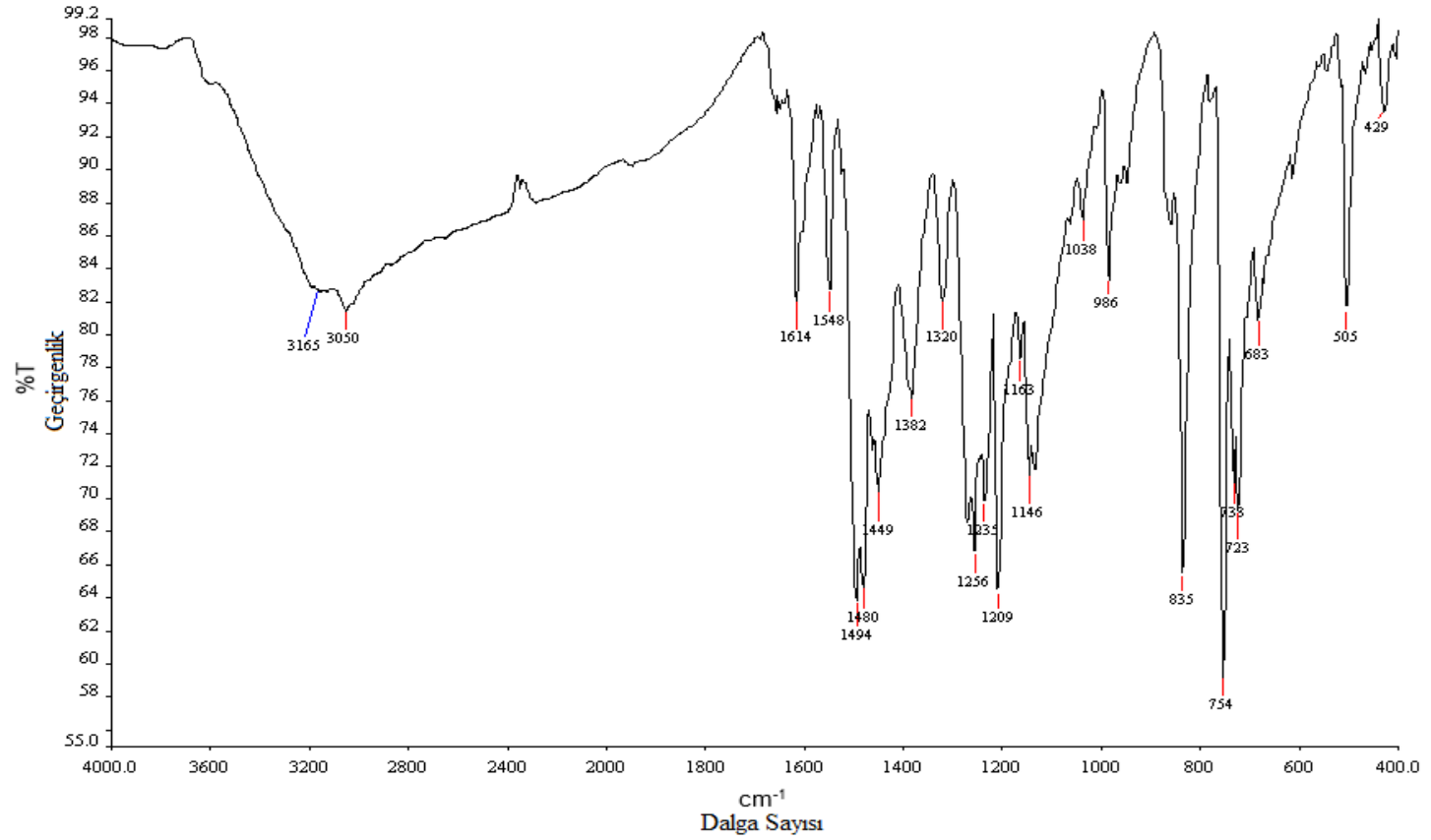
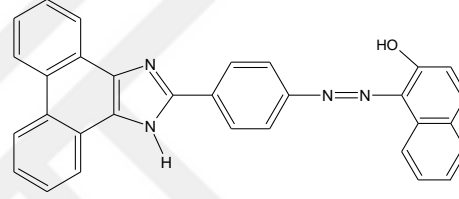
Şekil 6.16. Saf polipropilen'in FTIR spektrumu



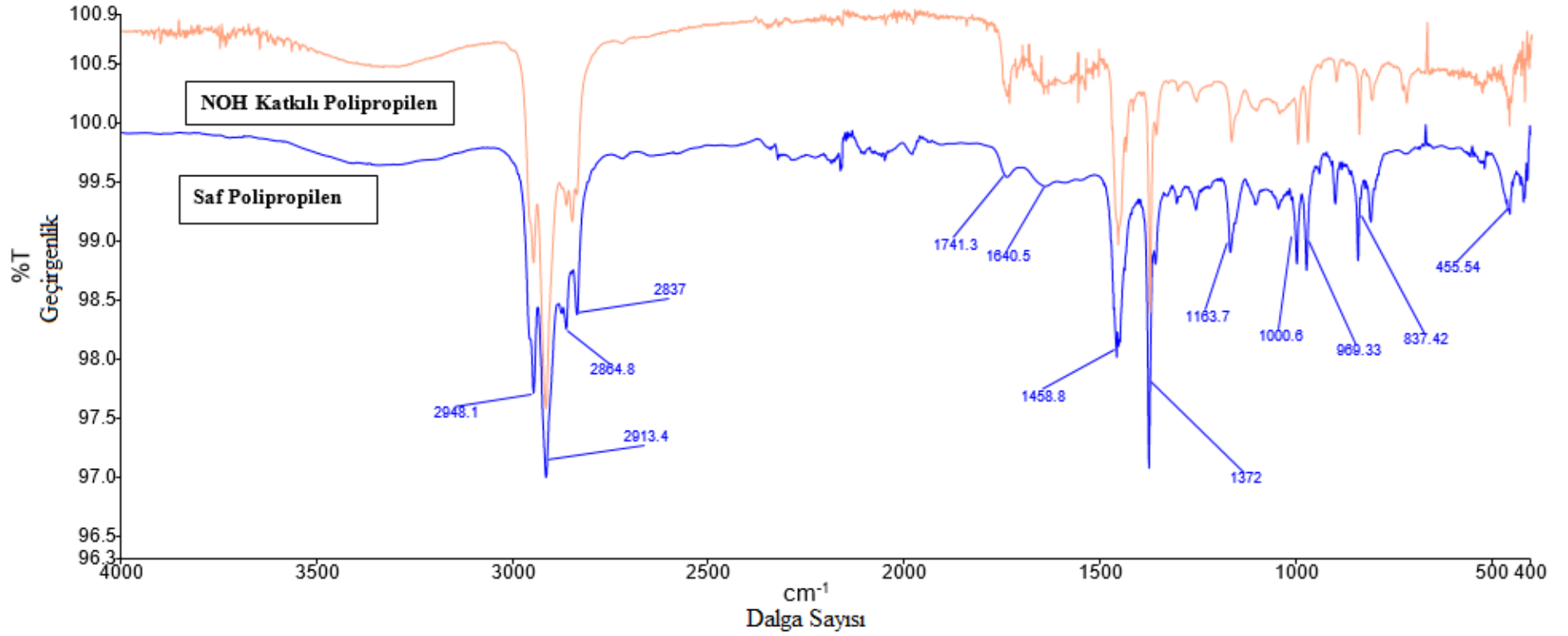
Şekil 6.17. DMAB türevinin FTIR spektrumu



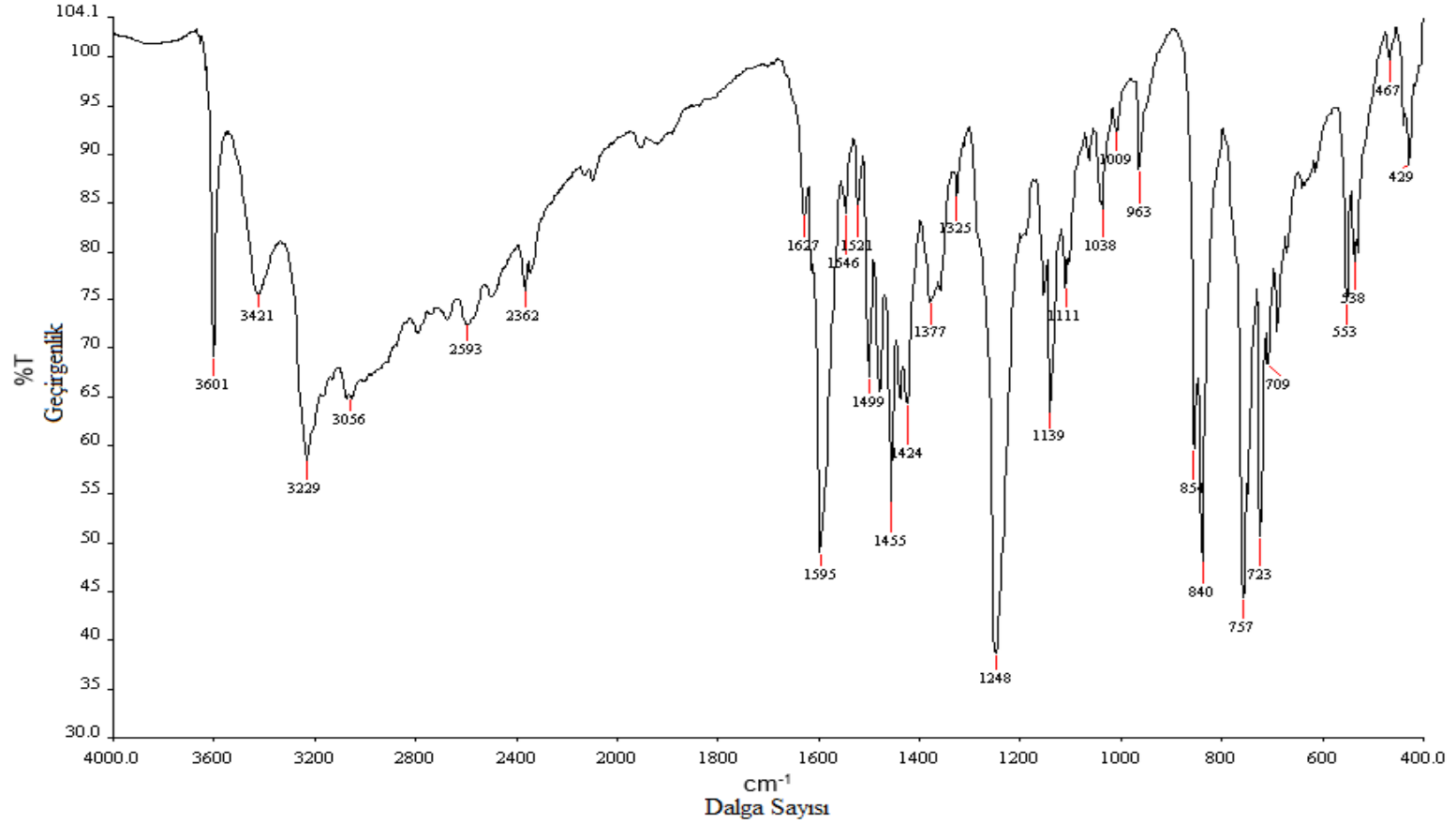
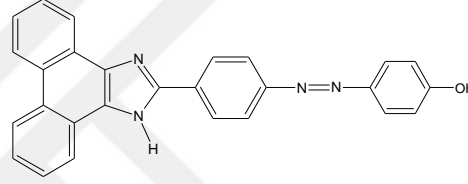
Şekil 6.18. Saf ve DMAB katkı polipropilen'in FTIR spektrumu



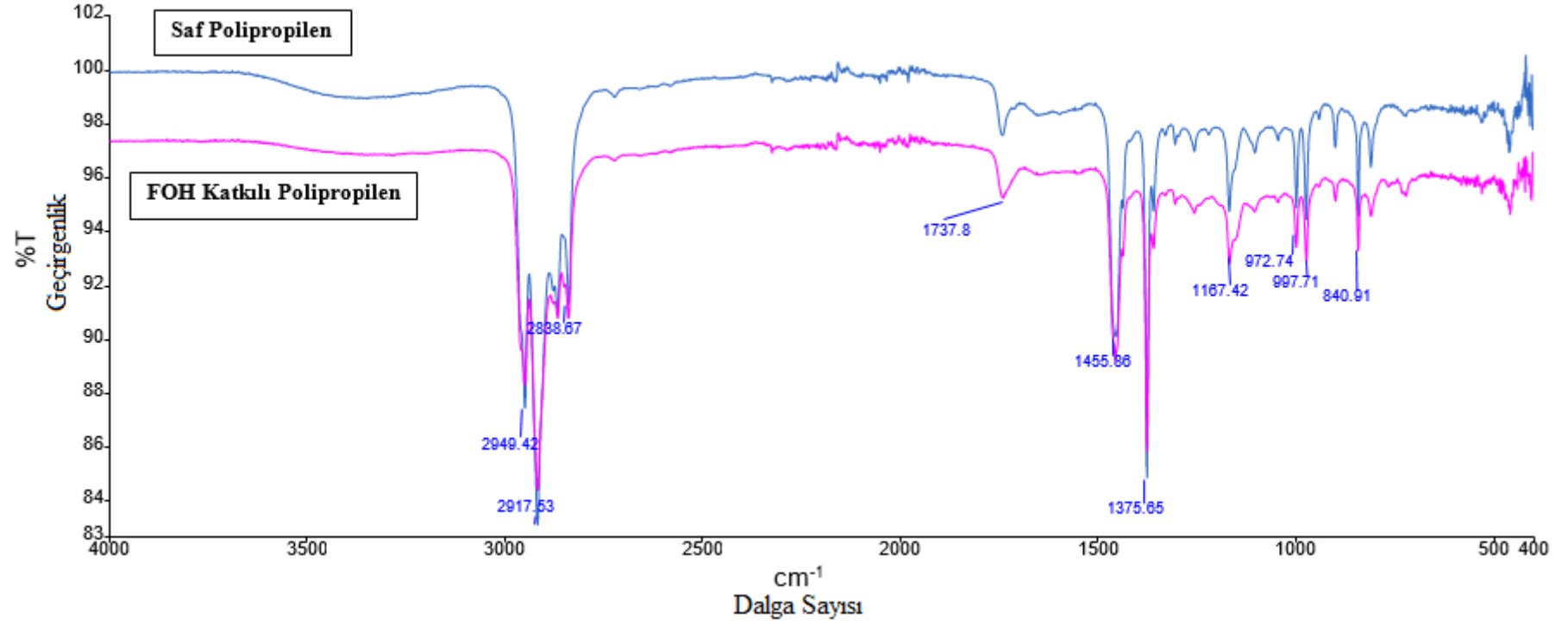
Şekil 6.19. NOH türevinin FTIR spektrumu



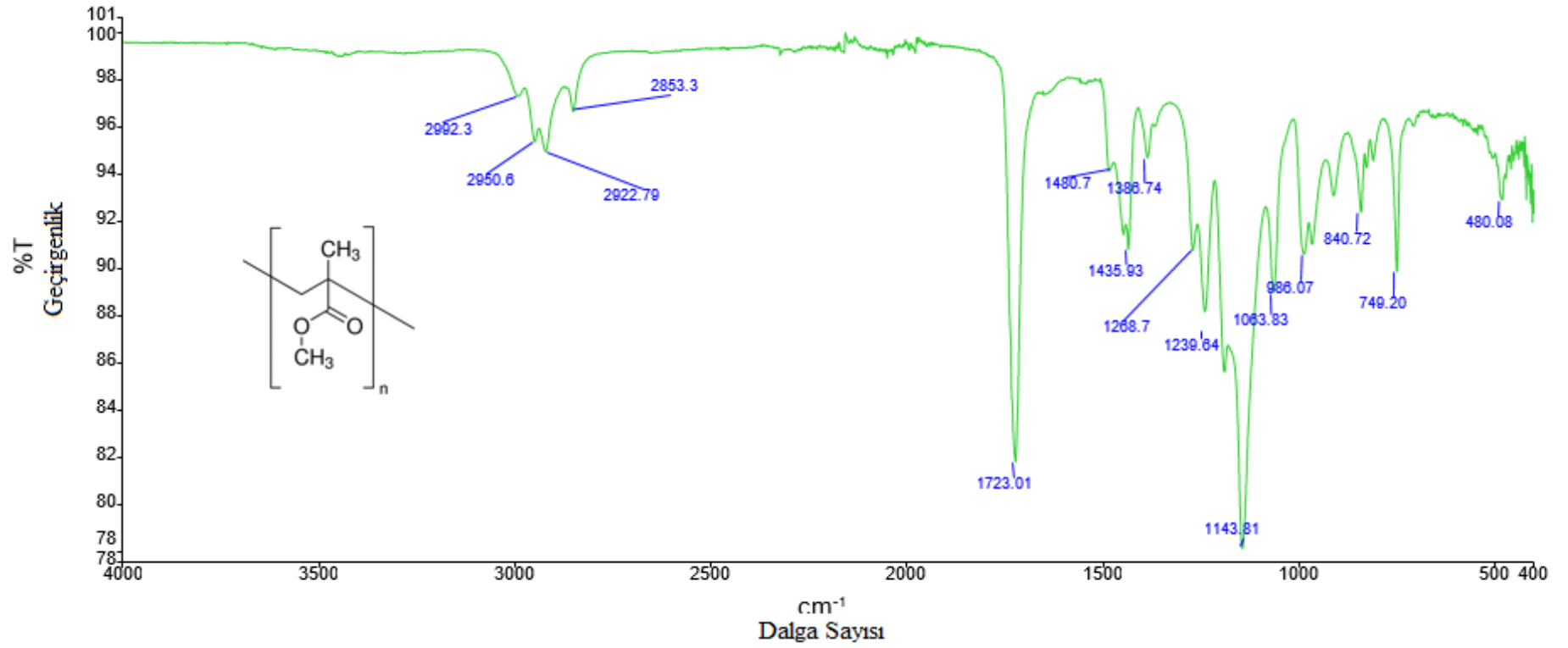
Şekil 6.20. Saf ve NOH katkılı polipropilen'in FTIR spektrumu



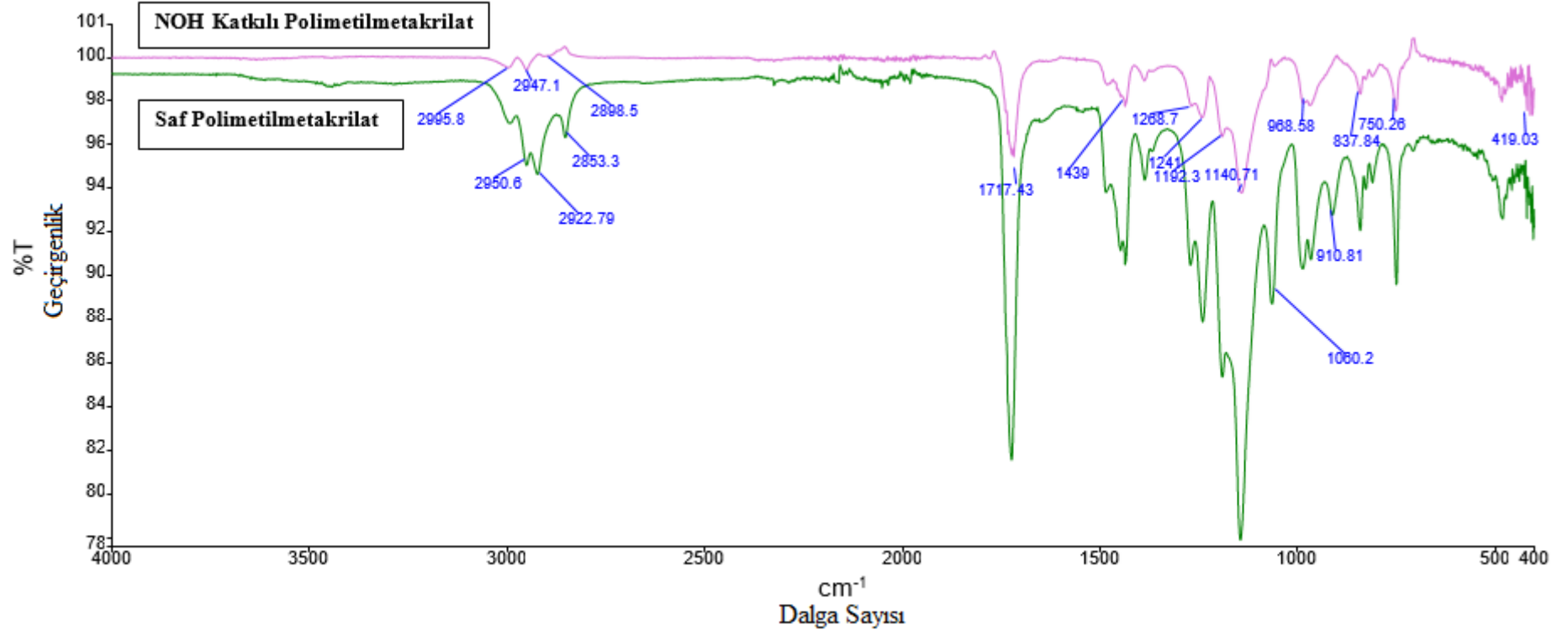
Şekil 6.21. FOH türevinin FTIR spektrumu



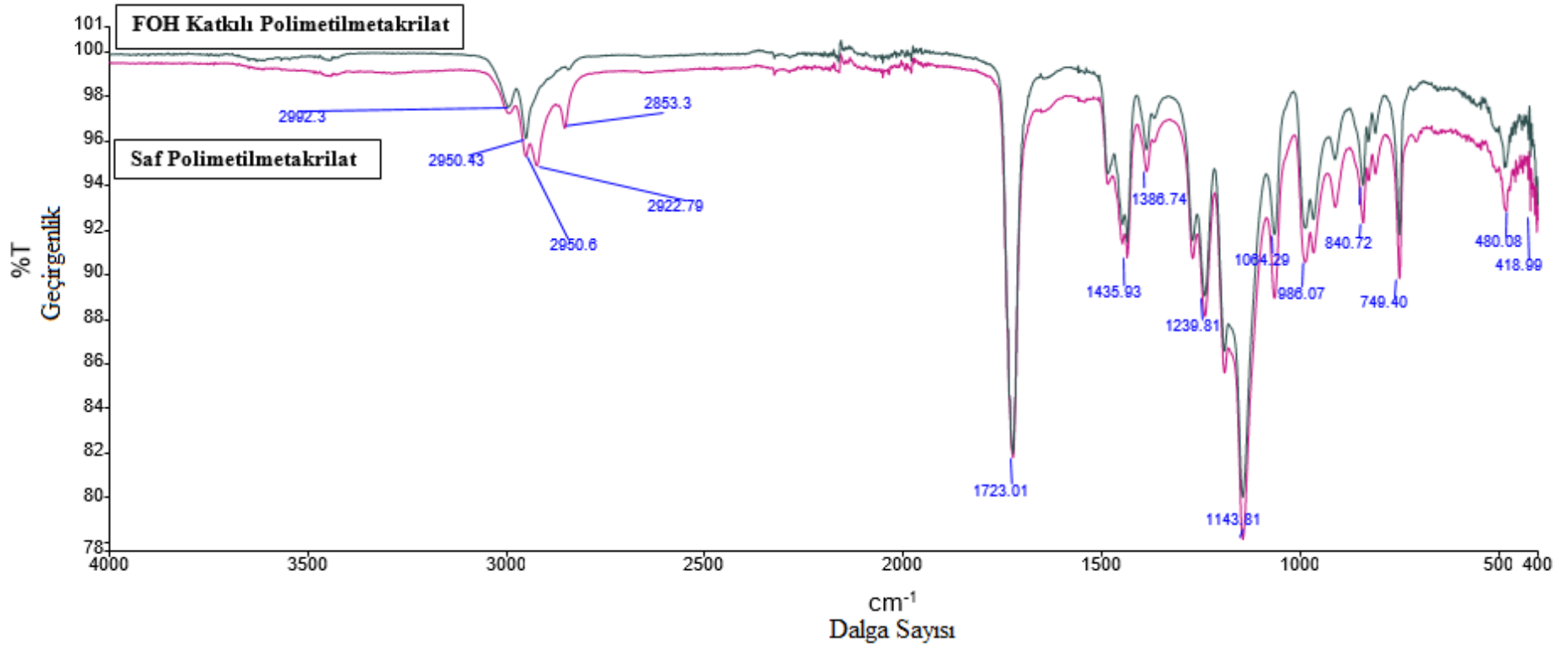
Şekil 6.22. Saf ve FOH katkılı polipropilen'in FTIR spektrumu



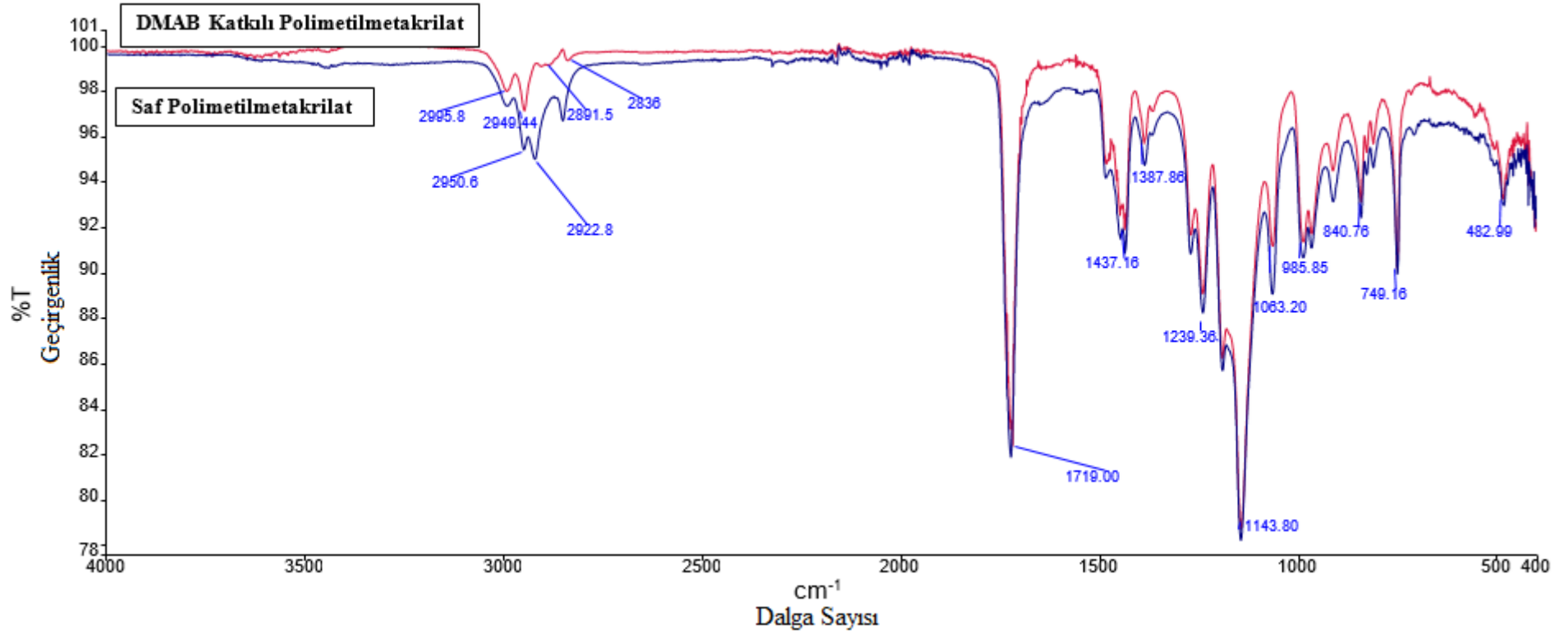
Şekil 6.23. Saf polimetilmetakrilat'ın FTIR spektrumu



Şekil 6.24. Saf ve NOH katkılı polimetilmetakrilat'ın FTIR spektrumu



Şekil 6.25. Saf ve FOH katkılı polimetilmetakrilat'ın FTIR spektrumu



Şekil 6.26. Saf ve DMAB katkılı polimetilmetakrilat'ın FTIR spektrumu

Tablo 6.7. Saf polimer ortamlarına ait spesifik FTIR pik değerleri

	PP	PMMA
Alifatik C-H gerilmesi	2837-2948 cm ⁻¹ arası	2853-2992 cm ⁻¹ arası
Alifatik C-H eğilmesi	1372 ve 1459 cm ⁻¹	1387 ve 1481 cm ⁻¹
Ester C=O gerilmesi		1723 cm ⁻¹
O=C-CH₃ gerilmesi		1436 cm ⁻¹
C-O eğilmesi		1239 ve 1268 cm ⁻¹
C-O-C simetrik gerilmesi		1063 ve 1144 cm ⁻¹

Tablo 6.8. Azo boyalarının toz haldeki FTIR pik değerleri

	DMAB	FOH	NOH
Alifatik C-H gerilmesi	2902	-	-
Aromatik C-H gerilmesi	3072	3056	3050
O-H gerilmesi	-	3421	3450
N=N gerilmesi	1600	1595	1614
C-N gerilmesi	1362	1377	1382
C-O gerilmesi	-	1248	1209
N-H gerilmesi	3193	3229	3165

Tablo 6.9. Boya katkılı polimer ortamlarına ait spesifik FTIR pik değerleri

	DMAB katkılı PP	FOH katkılı PP	NOH katkılı PP
Alifatik C-H gerilmesi	2839-2947 cm ⁻¹ arası	2839-2950 cm ⁻¹ arası	2850-2951 cm ⁻¹ arası
Alifatik C-H eğilmesi	1376 ve 1457 cm ⁻¹	1376 ve 1456 cm ⁻¹	1376 ve 1457 cm ⁻¹
	DMAB katkılı PMMA	FOH katkılı PMMA	NOH katkılı PMMA
Alifatik C-H gerilmesi	2836-2996 cm ⁻¹	2853-2992 cm ⁻¹ arası	2899-2996 cm ⁻¹ arası
C=O gerilmesi	1719 cm ⁻¹	1723 cm ⁻¹	1717 cm ⁻¹
O=C-CH₃ gerilmesi	1437 cm ⁻¹	1436 cm ⁻¹	1439 cm ⁻¹

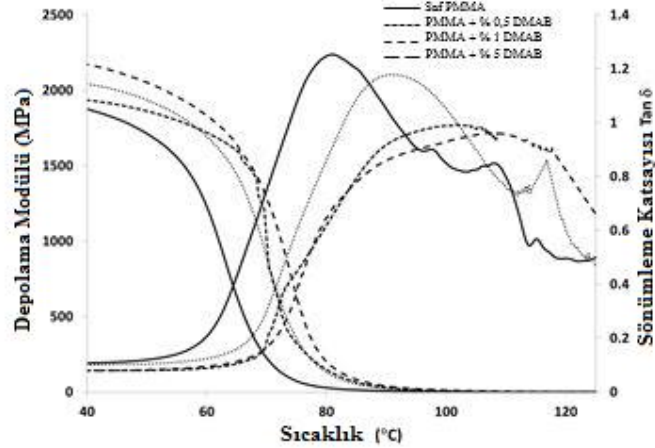
Tablo 6.7, 6.8 ve 6.9'da sırasıyla saf polimer, toz azo boya ve boya katkılı polimer ortamlarına ait FTIR pik değerleri görülmektedir. Bu çalışmada elde edilen boya katkılı polimer filmler aynı zamanda absorpsiyon ve emisyon özellikleri açısından da incelendiği için boya derişimleri 10⁻³ M değerinde alınmıştır. Daha yüksek derişimlerde Lambert-Beer yasasından önemli sapmalar olmaktadır. Polimer ortamına boya katıldığı zaman boya derişiminin düşük olması nedeni ile azo boyalarına ait olan spesifik pikler görülmemektedir.

Saf PP ortamına boya katıldığında belirgin pik değişimleri olmamakla birlikte saf PMMA ortamına boya katıldığında ise özellikle fonksiyonel grup bölgesine ait olan (1500-4000 cm^{-1}) yerdeki piklerde bazı kaymalar söz konusudur. Bu kayma değerleri PMMA ortamının azo molekülleri ile gerçekleştirmiş olduğu moleküller arası etkileşimlere atfedilebilir.

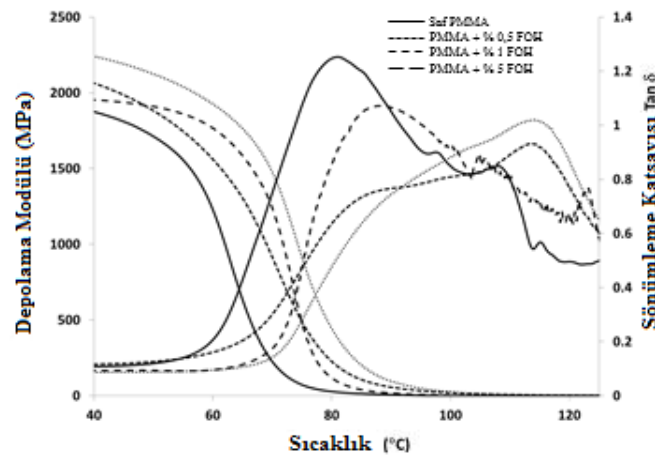
6.2.2. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi

6.2.2.1. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Çalışmaları

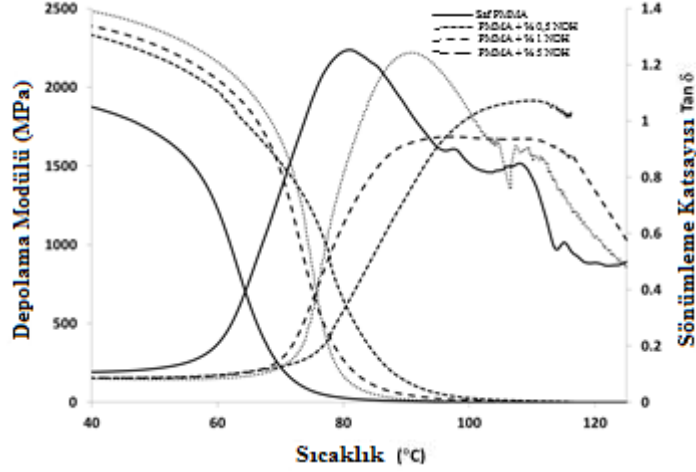
Bu çalışmada DMA ölçümleri, polimer ortamı ve boya molekülleri arasındaki moleküler hareketliliğin değişimini gözlemleyebilmek için geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. PMMA kompozit filmlerin depolama modülü (E') ve sönümlenme katsayısı ($\tan \delta$) değişimleri hem boya türüne hem de boya derişimine göre Şekil 6.27 (a), (b) ve (c)'de grafiğe geçirilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.27. Azo boya türevlerinden hazırlanan PMMA kompozit filmlerin depolama modülü (E') ve sönümlenme katsayısı ($\tan \delta$)'nın değişimi

Grafiğe göre, boya katkısının saf PMMA ile kıyaslandığında depolama modülünü arttırdığı açıkça görülmektedir. Bu pozitif katkı boya varlığında polimer hareketlerinin sınırlandırılmasının yanı sıra kuvvetli ve etkili boya-polimer etkileşimine de atfedilebilir. 40 °C'de ölçülen E' ve T_g değerleri Tablo 6.10'de görüldüğü gibidir. Tabloya göre, saf PMMA filmi 1874,73 Mpa'lık bir rijidlik gösterirken kütlece %0,5 NOH katkılı PMMA kompozit filmlerin modülü yaklaşık %32,41'lik bir artış ile 2482.24 Mpa olmuştur. Boya katkısı saf PMMA'ya göre depolama modülünü (E') genel olarak pozitif yönde etkilemiştir ancak miktardan bağımsız değişmektedir ve lineer artış söz konusu değildir. Ayrıca grafiklerden, yükselen sıcaklığın, E' 'nin azalmasına neden olan polimer zincirlerinin hareketliliğini arttırdığı sonucuna varılmıştır [24].

Tüm boya katkılı polimer filmlerin camı geçiş sıcaklıkları grafiklerdeki $\tan \delta$ 'nın pik değerleri göz önüne alınarak belirlenmiştir. Zincir hareketliliğinin azaldığını gösteren T_g açısından daha yüksek bir sıcaklığa doğru belirgin bir kayma görülmektedir. Boya ilavesi nedeniyle, polimer zincirlerinin çoğu, bu parametrenin geliştirilmesine yol açan camı geçiş sırasında hareketsiz hale gelir.

Tablo 6.10'e göre, tüm filmlerin kullanılan boya türünden bağımsız olarak camı geçiş sıcaklıklarında önemli artışlar görülmektedir. Özellikle kütlece %0,5 FOH katkılı PMMA filminin T_g değeri 114,50 °C'ye yükselmiştir ve bu değer saf PMMA polimerinden yaklaşık %40,77 daha fazladır. Kütlece %1 ve %5 DMAB ile

%5 NOH katkıli PMMA filmlerinin grafiklerinde diğ er türevlere göre daha geniş geçiş bölgeleri gözlenmiştir.

Bu karakter genellikle daha heterojen bir ortam ve gevşeme sürelerinin daha geniş dağılımı söz konusu olduğ unda gözlemlenir [25]. Literatür'e göre tan δ pikindeki azalma camsi geçiş sırasında hareketli zincirlerin bozunması ile ilişkili olan takviye verimliliğine iş aret etmektedir [26]. Tüm kompozit filmler beklendiği gibi daha düşük tan δ değerlerine sahiptir. Bu durum polimer moleküllerinin boya yüzeyine kimyasal ve fiziksel absorpsiyonu sonucu zincir hareketliliğ inin azalması ile açıklanabilir [26, 27].

Tablo 6.10. PMMA-kompozit filmlerin dinamik mekanik analiz sonuçları

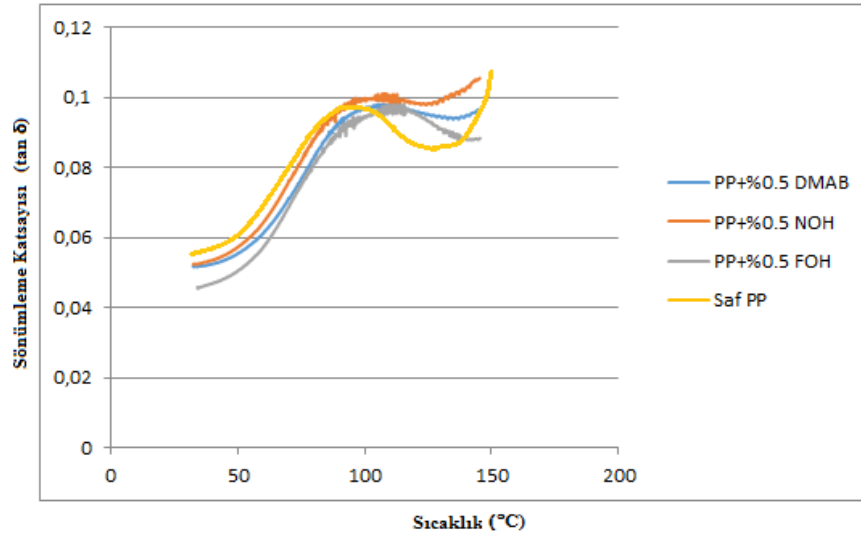
Örnek Türü	Boya Katkısı (kütlece %)	E' @40°C (Mpa)	Saf PMMA'ya göre % E' değ iş imi	T _g (°C)	Saf PMMA'ya göre % T _g değ iş imi
Saf PMMA	0	1874.73	-	81.34	-
PMMA/DMAB	0.5	2039.77	+8.80	91.12	+12.02
	1	1933.19	+3.12	105.73	+29.99
	5	2170.77	+15.79	108.17	+32.99
PMMA/FOH	0.5	2240.01	+19.48	114.50	+40.77
	1	2061.66	+9.97	113.63	+39.70
	5	1952.13	+4.13	88.13	+8.35
PMMA/NOH	0.5	2482.24	+32.41	90.78	+11.60
	1	2330.90	+24.33	110.20	+35.48
	5	2388.36	+27.40	97.72	+20.14

Aynı zamanda apolar karakterdeki PP polimerine doplanmış azo boya larının polimer üzerindeki etkisini incelemek ve PMMA ortamına göre değ iş imleri gözlemleyebilmek için %0,5 azo boya katkıli PP filmlerinin de DMA analizleri yapılmıştır. Boya türüne göre elde edilen depolama modülü (E') ve sönümleme katsayısı (tan δ) değ erleri Ş ekil 6.28 ve 6.29'da grafiğ e geçirilmiştir.

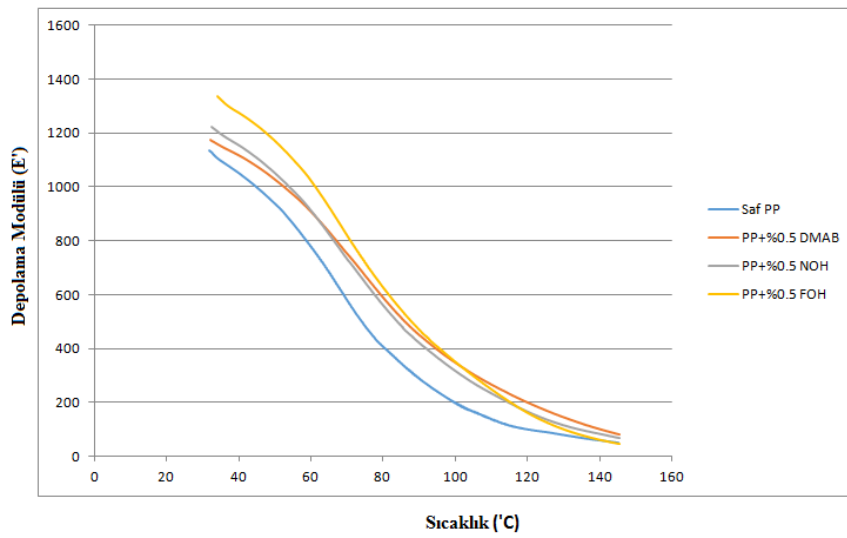
Grafiğ e göre, boya katkıli saf PP ile kıyaslandığında depolama modülünü PMMA polimerinde olduğ u gibi arttırmıştır. Bu pozitif katkı boya varlığ ında polimer hareketlerinin sınırlandırılmasından kaynaklanmaktadır.

PMMA ile kıyaslandığında PP ortamının depolama modül değerleri daha düşüktür. Saf PP'ye göre azo boya katkılı PP filmlerin depolama modül değerlerindeki artış da saf PMMA'ya göre daha düşük düzeydedir.

Tablo'ya göre, saf PP filmi 1055,31 Mpa'lık bir rijidlik gösterirken kütlece %0,5 FOH katkılı PP kompozit filmlerin modülü yaklaşık %20,73'lük bir artış ile 1274,07 Mpa olmuştur. Bu artış miktarı PMMA ortamında en fazla NOH türevinde görülmüştür.



Şekil 6.28. Azo boya türevlerinden hazırlanan PP kompozit filmlerin sönümlenme katsayısı (tan δ)'nin değişimi



Şekil 6.29. Azo boya türevlerinden hazırlanan PP kompozit filmlerin depolama modülü (E') değişimi

Tablo 6.11. Saf polipropilen (PP) ve kütlece % 0,5 azo boyar madde katkıli PP filmlere ait dinamik mekanik analiz sonuçları

Örnek Türü	Boya Katkısı (kütlece %)	E' @40°C (MPa)	Saf PP'ye göre % E' değişimi	T _g (°C)	Saf PP'ye göre % T _g değişimi
Saf PP	0	1055.31	-	94,52	-
PP/DMAB	0.5	1117.16	+5.86	107,29	+13,51
PP/FOH	0.5	1274.07	+20.73	116,28	+23.02
PP/NOH	0.5	1154.59	+9.41	108,39	+14.67

Tablo 6.11'e göre, tüm filmlerin kullanılan boya türünden bağımsız olarak camsı geçiş sıcaklıklarında artışlar görülmektedir. Özellikle FOH katkıli PP filminin T_g değeri 116,28 °C'ye yükselmiştir ve bu değer saf PP polimerinden yaklaşık % 23,02 daha fazladır. PP ortamında PMMA ortamına göre T_g değerindeki artış oranı daha küçük bulunmuştur.

6.2.2.2. Yüzey Pürüzlülük Testi

Elde edilen yüzey pürüzlülük test sonuçları incelendiğinde PP ortamında pürüzlülük miktarı; PP < PP+FOH < PP+DMAB < PP+NOH sırasında artmaktadır. PMMA ortamında ise bu sıra; PMMA < PMMA+NOH < PMMA+DMAB < PMMA+FOH sırasını izlemektedir.

Apolar karakterde olan PP ortamında boya moleküllerinin molekül ağırlıklarının artışıyla orantılı olarak pürüzlülük miktarının arttığı görülmektedir. Polar karakterde olan PMMA ortamında ise bu değişimin tam tersi bir sonuç ortaya çıkmıştır. Boya moleküllerinin molekül ağırlığı arttıkça pürüzlülük oranı azalmıştır.

Tablo 6.12. Saf polipropilen ve polimetilmetakrilat filmler ile azo boyar madde katkıli filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri

	Saf	FOH	DMAB	NOH
Polipropilen	0,272 µm	0,330 µm	0,442 µm	0,495 µm
Polimetilmetakrilat	0,021 µm	0,044 µm	0,031 µm	0,024 µm

Polimer ortamı ile boya molekülleri arasındaki etkileşim dikkate alınarak elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde etkileşimin olmadığı PP-boya ortamında ki yüzey pürüzlülük miktarları etkileşimin olduğu PMMA-boya ortamında ki yüzey pürüzlülüğüne göre daha fazladır. Bu durum etkileşime bağlı olarak boya moleküllerinin polimer zincirleri arasına daha çok gömülmesine ve yüzeydeki pürüzlülüğün azalmasına atfedilebilir.

Hazırlama yöntemleri dikkate alınarak incelendiğinde ise, sıcak pres yöntemi ile hazırlanan PP ortamında elde edilen pürüzlülük değerlerinin çözgen buharlaştırma yöntemi ile hazırlanan PMMA ortamına göre daha yüksek olduğu görülmektedir. PP ortamında, PMMA ortamına göre hazırlama yöntemine bağlı olarak bir aglomerasyon oluşmuş olabileceği de düşünülebilir.

Ayrıca polimer filmlerin kalınlıkları ortalama 200 µm olarak tayin edilmiştir.

7. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada sentezleri daha önce gerçekleştirilmiş olan fenantro-imidazol azo sınıfı boyar madde türevleri, farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip polimer ortamlarına değişen kütlece yüzde derişimlerinde doplanarak 'boya doplu polimer matrisli filmler' elde edilmiştir.

Seçilen polimer ortamları termoset ve termoplastik karakterde olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Termoset polimerler sınıfında epoksi ve doymamış polyester, termoplastik polimerler sınıfında ise polipropilen ve polimetilmetakrilat kullanılmıştır.

Seçilen tüm polimer ortamlarının yüzeyi spektroskopik ölçümlerde gelen ışığın geçmesine izin verecek bir şeffaflığa sahiptir.

Bunların yanı sıra seçilen polimerler polar ve apolar özellik göstermelerine göre ikiye ayrılmaktadır. Epoksi, polyester ve polimetilmetakrilat sırasıyla –OH (hidroksit) ve O-C=O (ester) gruplarına sahip polar polimerler iken, polipropilen apolar polimerdir.

Seçilen polimerlerin çözünebilme özellikleri dikkate alınarak farklı film hazırlama teknikleri kullanılmıştır. Termoset sınıfı epoksi ve doymamış polyester viskoz sıvı halindeyken boya ve kürleyici reaktif ile karıştırılmış ve destek materyali olarak seçilen cam lamel üzerine sürülmüş ardından oda sıcaklığında kütleme reaksiyonu tamamlandıktan sonra kullanıma hazır hale gelmiştir. Termoplastik sınıfa dahil olan polipropilen ise apolar karakterde olduğu için kaynama noktası çok yüksek olan çözücülerde çözünebilmektedirler. Bu nedenle bu polimerlerden film hazırlanırken en uygun yöntem olarak sıcak pres tekniği seçilmiştir. Bu amaçla granül haldeki polimer ile toz boya karıştırılmış ve silikon kalıpların içinde erime noktalarına yakın bir sıcaklıkta etüvde bekletilmiştir. Elde edilen eriyik karışım soğutulduktan sonra preste basılarak homojen olmayan bir film elde edilmiştir. Film küçük parçalara kesilip preste basılmış ve bu işlem 3 kez tekrarlanmıştır. 3. baskıdan sonra homojene yakın görünümde filmler elde edilebilmiştir. Polimetilmetakrilat filmler ise çözgen buharlaştırma tekniği ile hazırlanmıştır. Bunun için PMMA

uçuculuğu yüksek olan tetrahidrofuran (THF) çözücüsünde çözülmüş ve elde edilen çözeltiye boya eklenmiş, homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırılmıştır. Ardından bu karışım kalıp ayırıcı sürülmüş olan petri kaplarına dökülerek oda sıcaklığında çözücüsü uçurulmuş ve boya katkılı PMMA polimer filmi elde edilmiştir.

Polimer ortamlarına doplanan boyaların kütlece % derişimleri 0,05; 0,1; 0,5; 1 ve 5 olarak belirlenmiştir. Epoksi ve polyester ortamlarında boya katkısı kütlece % 0,1 oranında seçilmiştir. PP ortamında en uygun kütlece % derişim değerleri % 0,05; 0,1 ve 0,5 olarak seçilirken PMMA ortamında ise %0,5; 1 ve 5 olarak tespit edilmiştir. Absorpsiyon spektroskopisi ile yapılan ölçümlerde elde edilen absorbans değeri 1'in üzerinde olduğunda Lambert-Beer yasasından sapmalar olmaktadır. Bu durum absorpsiyon sönümlenmesine ve buna bağlı olarak maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunda uyarma yapılarak elde edilen emisyon pik şiddetlerinin de lüminesans sönümlenmesine uğramasına neden olmaktadır. Bu nedenle derişim değerleri, hazırlama tekniklerine bağlı olarak değışiklik gösterebilmektedir. Ancak %5'in üzerine çıkarılmamıştır çünkü bu değerin üzerinde Lambert Beer yasasından önemli sapmalar olmaktadır. En küçük değere ise %0,05 olarak seçilmiştir. Bu değerin altında boya miktarının çok az olması nedeniyle boya-polimer etkileşimlerinin gözlenmeyebileceği düşünüldüğünden daha düşük derişimlerde çalışılmamıştır. Boya derişiminin önemli olduğu yerlerde eğer değışen polimer ortamları için farklı kütlece % derişimlerinde çalışıldıysa elde edilen sonuçlar sadece o polimer ortamı için incelenmiştir. Bunun dışında polimer ortamları arasında derişimin önemli olmadığı konularda karşılaştırmalar yapılmıştır.

Elde edilen boya doplu PMMA ve PP filmlerin yüzey pürüzlülük testleri yapılmıştır. Karşılaştırma yapabilmek için polar ve apolar karakterdeki iki polimer ortamı tercih edilmiştir. PP ortamında boya moleküllerinin değışen molekül ağırlıklarına bağlı olarak yüzey pürüzlülüklerinin doğru orantılı bir değışim gösterdiği görülmüştür. PMMA ortamında ise bu durumun tam tersi bir sonuçla karşılaşılmıştır. Bu nedenle elde edilen sonuçlar boya-polimer etkileşimlerinin olup olmaması ve hazırlama yöntemleri açısından değerlendirilmiştir. Boya-polimer etkileşiminin olduğu PMMA ortamında yüzey pürüzlülük değerlerinin PP ortamı ile kıyaslandığında azaldığı görülmüştür. Bu sonuç, etkileşime bağlı olarak boya

moleküllerinin polimer zincirlerinin arasına daha çok gömülmesine atfedilmiştir. Aynı zamanda hazırlama teknikleri de değerlendirildiğinde aglomerasyonun daha çok olabileceği sıcak pres yönteminden elde edilen filmlerin daha pürüzlü yüzeylere sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Bu tezin amacı olan değişen polimer ortamlarına bağlı olarak boya-polimer etkileşimlerini inceleyebilmek için UV-vis ve floresans spektroskopisi tekniklerinden faydalanılmıştır. Boyaların hem THF çözücü ortamında hem de hazırlanan farklı polimer ortamlarındaki maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boyları UV-vis spektroskopi tekniği ile ölçülmüştür.

Tüm boyların polimer ortamında çözücü ortamına kıyasla absorpsiyon piklerinin genişlediği görülmektedir. Çözücü ortamına göre polimer ortamında meydana gelen bu genişlemeye etki eden faktörler boya ve polimer moleküllerinin titreşim ve dönme enerjilerinin dağılımı ile ilgilidir. Katı halde; absorpsiyon bantlarının şekli, temel ve uyarılmış hal titreşimlerinin yoğunluğu ile belirlenir. Polimer ortamında çözücü ortamına göre bu yoğunluğun daha fazla olduğu görülmektedir. Aynı zamanda polimer ortamı boya molekülleri ile etkileşime girebilecek nitelikte seçildiğinde bu genişlemenin azaldığı görülmüştür (Şekil 6.12 ve 6.13). Boya moleküllerinin hidroksil ya da amin grupları ile polyester'in ve PMMA'nın ester karbonil grupları ya da epoksi'nin -OH'i arasında dipol-dipol ve H-bağı etkileşimlerinin olabileceği ve bu etkileşimlerin de band genişlemesini azaltabileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmada kullanılan fenantroimidazol-azo boyları 300 nm'nin üzerinde iki temel maksimum absorpsiyon bandına sahiptir. Değişen polimer ortamına göre maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boyunun da değiştiği görülmektedir. Batokromik kayma miktarı $\pi-\pi^*$ geçişine ait olan $\lambda_{\max.1}$ (kısa dalgaboyu) bandında epoksi>polyester>PMMA>PP>THF sırasında görülmektedir. $n-\pi^*$ geçişine ait olan $\lambda_{\max.2}$ (uzun dalgaboyu) bandında ise batokromik kayma miktarı genellikle epoksi>polyester>PP>THF>PMMA sırasında görülmektedir. Özellikle $\lambda_{\max.1}$ bandının ortam polaritesinden önemli ölçüde etkilendiği ve çözücü ortamında polimer ortamlarına göre hipsokromik bir kayma olduğu söylenebilir. Literatür ile uyumlu olan bu sonuç boya moleküllerinin fonksiyonel grupları ile polimerin polar

gruplarının etkileşmesinin absorpsiyon bandında batokromik bir kaymaya neden olduğunu göstermiştir [39].

Absorpsiyon bandında gözlenen batokromik kayma etkisi emisyon spektrumlarında da hipsokromik kayma şeklinde görülmektedir (PMMA ortamındaki FOH dışında).

FTIR spektrumunun gerilme ve eğilme titreşim frekans değerlerinde önemli değişimler gözlenmemiştir. Sadece PMMA ortamında saf polimer spektrumu ile kıyaslandığında frekans değerlerinde bazı kaymaların olduğu gözlenmiştir. Polimer ve boya molekülleri arasında kimyasal bir bağ kurulmaması ve boya derişiminin düşük tutulması nedeniyle frekans değerlerinin çok fazla değişmediği düşünülmektedir.

DMA çalışmaları için polar (PMMA) ve apolar (PP) karakterde olan iki polimer türü örnek olarak seçilmiştir. PMMA ortamında spektroskopik çalışmalardan farklı olarak kütlece % 0.5, 1 ve 5 boya katkıları çalışılmıştır. PP ortamı ise %0,5 boya katkılı tek bir ortamda incelenmiştir. Mekanik özelliklerinde etkileşime bağlı bir değişim olup olmadığı ile ilgili karşılaştırma çalışması yapılmıştır. Etkileşime en çok girebileceği düşünülen NOH ve FOH türevlerinin hem daha uzun dalga boyunda absorpsiyon yaptığı hem de bu türevlerden elde edilen PMMA ve PP filmlerinin daha yüksek depolama modülü değerine (E') sahip olduğu görülmüştür. Genel olarak bakıldığında ise tüm boya doplu polimer filmlerin depolama modül ve camsı geçiş sıcaklığı değerleri saf PMMA ve PP ortamına göre önemli miktarda artmıştır. Boya katkısına bağlı olarak, birçok polimer zinciri camsı geçiş boyunca hareketsiz kaldığı için Tg değerleri her iki ortamda da artmıştır. En yüksek camsı geçiş sıcaklığı değeri FOH doplu PMMA ve PP filmlerinde elde edilmiştir.

8. SONUÇ

Elde edilen sonuçlar, boya yapısı değiştiğinde meydana gelen boya-polimer etkileşimindeki değişimin hem spektroskopik hem de dinamik mekanik analiz tekniği ile incelenebileceğini göstermektedir. Boya-polimer etkileşiminin azalması polimer malzemelerin bazı önemli mekanik özelliklerini de kötüleştirmektedir.

Bu çalışmada, optik sensor çalışmaları için polimer ortamı ile etkileşime girebilecek boya türünün seçilmesinin önemi üzerinde durulmuş bunun yanı sıra kullanılan boya miktarının da bu etkileşimlerde önemli olduğu vurgulanmıştır.

Sonuç olarak, uzun absorpsiyon ve emisyon dalga boyuna ve daha iyi mekanik özelliklere sahip uzun süreli kullanımlara uygun malzeme üretimi boya-polimer etkileşiminin arttırılması ile elde edilebilmektedir.

9. KAYNAKLAR

- [1] Shundo, A.; Okada, Y.; Ito, F.; Tanaka, K. *Macromolecules*, 2012, 45-329-335 s.
- [2] Wang, P.; Zakeeruddin, S.M.; Moser, J.E.; Nazeeruddin, M.K.; Sekiguchi, T.; Gratzel, M. *Nature Mater*, 2003, 2-402-407 s.
- [3] Furukawa, S.; Shono, H.; Mutai, T.; Araki, K. *Applied Materials&Interfaces*, 2014, 6, 16065-16070.
- [4] Mukherjee, A. *Appl. Phys. Lett.* 1993, 62, 3423.
- [5] Ahmed, R.M.; Saif, M. *Chinese Journal of Physics*, 2013, 51, 511-521.
- [6] Li, B.S.; Liu, Y.C.; Zhi, Z.Z.; Shen, D.Z.; Lu, Y.M.; Zhang, J.Y.; Kong, X.G.; Fan, X.W. *Thin Solid Films* 2002, 414, 170–174.
- [7] Saçak M. *Polimer Kimyasına Giriş*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara,1998.
- [8] Ay İ. *Plastik Malzemeler*, Balıkesir Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Balıkesir, 2004.
- [9] Akdoğan Eker A. *Plastik Malzemeler*, Yıldız Teknik Üniversitesi Ders Notları, İstanbul, 2004.
- [10] <https://teknik-detay.blogspot.com/2018/10/polimer-nedir-polimerler-ve-kullanm.html>
- [11] Vanya Uluç A. *Synthesis and Characterization of Phosphorescent Strontium Aluminate Compounds*, Sabancı Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [12] *Fluorescence and Phosphorescence Analysis Principle and Application*, New York Interscience Publishers, 48-53.
- [13] Çetin A. *Farklı Metalik İyonlarla Bombalanan ZnO Örneklerinin Fiziksel ve Yapısal Özelliklerinin Nükleer, Lüminesans ve Diğer Teknikler Kullanılarak İncelenmesi*, Ege Üniversitesi, Doktora Tezi, 2007.

- [14] Can N. Studies Of Ion Implantation Into Insulators Using Nuclear Methods, Luminescence And Waveguide Techniques, PhD.Thesis, The University of Sussex, UK, 1995.
- [15] Ege A. Yalıtıcıların Katodoluminesans Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, 2002.
- [16] Kibar R. Farklı Metal İyonları ile Bombalanan SrTiO₃ Kristalinin ve Bazı Minerallerin Nükleer ve Diğer Yöntemlerle İncelenmesi, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, 2007.
- [17] D.R. Vij “Luminescence of Solids” Plenum Press, New York, 1998.
- [18] Ahmed, R.M.; Saif, M. Chinese Journal of Physics, 2013, 51-511-521 s.
- [19] <http://www.katihai.sakarya.edu.tr/kutuphane/incefilm.htm>
- [20] <http://www.mseteknoloji.com.tr/process-devices/manual-hot-press?lang=en>
- [21] Drioli E., Giorno L. Membrane operations: innovative separations and transformations, Wiley-VCH, Weinheim, Chapt 2, 2009, p.27.
- [22] Jeffrey B.C., George, W., Scherer Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing, s. 908, Gulf Professional Publishing, 1990.
- [23] Hasançebi, Ö., Electrical, Structural and Optical Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Sol-Gel Method, Yüksek Lisans Tezi, Ankara University, Ankara, 2006.
- [24] Alan P.C., Introduction to Sol-Gel Processing: The International Series in Sol-Gel Processing: Technology & Applications, s. 408, Kluwer Academic Publisher, 1998.
- [25] <https://eodev.com/gorev/4415023>
- [26] <https://eodev.com/gorev/4299382>
- [27] Joseph R. Lakowicz, Principles of fluorescence spectroscopy , University of maryland school of medicene baltimore, Maryland, USA, s. 3-7.
- [28] <http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/49147/39040/enst-%C4%B1nfraredspektrometri.pdf>

- [29] <https://docplayer.biz.tr/74487945-Polimerlerin-karakterizasyonu.html>
- [30] <http://www.pce-cihazlari.com.tr/oelcuem-teknolojisi/oelcuem-cihazlari/pueruezlueluek-oelcuem-cihazlari.htm>
- [31] <https://www.on5yirmi5.com/haber/egitim/mesleki-egitim/147966/arsimet-prensibi-nedir.html>
- [32] <https://www.kenaryazari.com/kumpas-nasil-okunur-kumpas-kullanimi-ve-cesitleri/>
- [33] <https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=29947>
- [34] McNamara, W. R., Snoeberger, R. C., Li, G., Schleicher, J. M., Cady, C. W., Poyatos, M., Schmuttenmaer, C. A., Crabtree, R. H., Brudvig, G. W., Batista, V. S., J. Am. Chem. Soc., 130, 14329–14338, 2008.
- [35] Tang, C. W., VanSlyke, S. A., Appl. Phys. Lett., 51, 913–915, 1987.
- [36] Tamoto, N., Adachi, C., Nagai, K., Chem. Mater., 9, 1077–1085, 1997.
- [37] de Silva, A. P., Fox, D. B., Huxley, A. J. M., Moody, T. S., Coord. Chem. Rev., 205, 41–57, 2000.
- [38] Ahmed RM, Saif M (2013) Optical properties of Rhodamine B dye doped in transparent polymers for sensor application, Chinese Journal of Physics. 51:511-521. <https://doi.org/10.6122/CJP.51.570>
- [39] Asiri AM, Bahajaj AA, Al-Sehemi AG, Alsoliemy AM, (2009) Photochromic properties of 1,3,3-trimethylspiro- [indoline-2,30 -[3H]naphtho[2,1-b][1,4]oxazine] doped in PMMA and epoxy resin thin films. Arabian Journal of Chemistry, 2:13–17.
- [40] Imad Al-Deen Hussein A. Al-Saidi, Faisal Sadik, Synthesis and investigation of phenol red dye doped polymer films, 2016.
- [41] Shintaro Furukawa, Hideaki Shono, Toshiki Mutai ve Koji Araki, Colorless, Transparent, Dye-Doped Polymer Films Exhibiting Tunable Luminescence Color: Controlling the Dual-Color Luminescence of 2-(2'-Hydroxyphenyl)imidazo[1,2-a]pyridine Derivatives with the Surrounding Matrix, 2014.

- [42] Arri Priimagi, Stefano Cattaneo, Robin H. A. Ras, Sami Valkama, Olli Ikkala ve Martti Kauranen, Polymer-Dye Complexes: A Facile Method for High Doping Level and Aggregation Control of Dye Molecules, 2005.
- [43] R. M. Ahmed ve M. Saif, Optical Properties of Rhodamine B Dye Doped in Transparent Polymers for Sensor Application, 2013.
- [44] Alexander ishchenko, Photonics and molecular design of dye-doped polymers for modern light-sensitive materials, 2008.
- [45] Florian Vogelbacher, Xue Zhou, Jinhua Huang, Mingzhu Li, Ke-Jian Jiang, Yanlin Song, Karl Unterrainer ve Rainer Hainberger, Material gain concentration quenching in organic dye-doped polymer thin films, 2019
- [46] Ritty J Nedumpara, K Geetha, V J Dann, C P G Vallabhan, V P N Nampoori ve P Radhakrishnan, Light amplification in dye doped polymer films, 2007.
- [47] <http://w3.balikesir.edu.tr/~hnamli/oya/uvvis/cihazcalisma.php>

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Umut ÜREGİL

Doğum Yeri - Yılı : İzmir, 1993

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : umuturegil@gmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Vali Erol Çakır Anadolu Lisesi

Lisans : Celal Bayar Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Yüksek Lisans : Celal Bayar Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Yüksek Lisans : Celal Bayar Üniversitesi, Makina Mühendisliği

Mesleki Deneyim

Özerler Çelik Metal, 2016 - halen