



**İŞIK İLE UYARILARAK KENDİNİ ONARAN POLİMERİK İNCE
FİLMLER**

Zehra ONGUN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EYLÜL 2019

Zehra ONGUN tarafından hazırlanan “IŞIK İLE UYARILARAK KENDİNİ ONARAN POLİMERİK İNCE FİLMLELER” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Murat Şen

Kimya Ana Bilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Bekir SARI

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 16/09/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Zehra ONGUN

16/09/2019

İŞIK İLE UYARILARAK KENDİNİ ONARAN POLİMERİK İNCE FİLMLER
(Yüksek Lisans Tezi)

Zehra ONGUN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Eylül 2019

ÖZET

Biyolojik sistemlerde kendini onaran fonksiyonlarını taklit edilerek herhangi bir hasar varlığında kendini onarma yeteneğine sahip olan polimerik kaplama sistemleri son yıllarda oldukça fazla ilgi çekmektedir. Isı ile uyarılarak tamir edilebilir furfuril işlevselliği taşıyan fonksiyonel polimerler Katılma-Ayrılma Zincir Transfer (RAFT) polimerleşmesi ve Diels - Alder tepkimesinin birlikte kullanılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmada, Arayüzey vasıtalı RAFT Polimerleşmesi kullanılarak hidroksil sonlu silisyum yüzeyler üzerinde poli(furfurilmetakrilat) [P(FMA)] fırçalar sentezlendi. P(FMA) fırçalar, 1,1'-(metilendi-4,1-fenilen) bismaleimit ile tepkimeye sokularak mekanik hasara karşı kendini tamir etme yeteneğine sahip çapraz bağlı P(FMA) filmler elde edildi. Hazırlanan polimer filmlerin mekanik çizim sonucu oluşan hasarları onarma yeteneğini sağlamak için ise ışıkla başlatılan tersinir Diels-Alder tepkimesinden faydalanıldı. Silisyum yüzeye kovalent bağlı polimerin tek tabaka kalınlığı Elipsometre ile ölçüldü. Yüzeyin diğer karakteristik özellikleri Hafifletilmiş Toplam Yansıtma Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (GA-FTIR), su değme açısı ölçümleri ve X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile karakterize edildi. Mekanik çizimle hasar, ışıkla uyarma ile kendini onaran yüzeylerin oluşması Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile belirlendi.

Bilim Kodu : 20115
Anahtar Kelimeler : Kendini Onarma , RAFT polimerizasyonu, Çapraz bağlı polimer, Diels Alder reaksiyonu (DA)
Sayfa Adedi : 71
Danışman : Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

LIGHT INDUCED SELF-HEALING POLYMER THIN FILMS

(M. Sc. Thesis)

Zehra ONGUN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2019

ABSTRACT

Polymeric surface-coating systems that has the ability to heal itself when a damage or a stimuli exists and mimics the biological systems with self-healing functions are attracting increasing interest in recent years. Functional polymers that have thermally repairable furfuryl functionality are produced using RAFT polymerization and the healing process occurs via Diels-Alder reaction. In this research, polymer brushes P(FMA), furfuryl-metachrylate) were synthesized on silicon wafers with hydroxyl end using interface-mediated Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer (RAFT) polymerization. Then, these silisium surfaces with polymers bonded were reacted with 1,1'-(methylenedi-4,1-phenylene) bismaleimide in order to obtain self-healing cross-linked polymer brushes that can heal itself against mechanical damages. The self-healing capability of these brushes was enabled through rDA (retro-Diels Alder) reactions. The thickness of the polymeric film that is covalently bonded on the silisium surface was measured using ellipsometry. The other characteristic properties of the surface were examined using GA-FTIR (Grazing angle-Fourier transform infrared spectroscopy), contact angle and XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). In order to support surface characterization and to analyze damage-healing relationship, AFM were used in the research.

Science Code : 20115

Key Words : Self healing, RAFT polymerization , cross-linked polymer brush, Diels Alder reaction (DA)

Page Number : 71

Supervisor : Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans çalışmalarım boyunca beni yönlendiren, bana destek olan,engin bilgi ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen ve kendisiyle çalışmaktan büyük onur duyduğum değerli hocam Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA'ya saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmam sırasında bilgilerini benimle paylaşan, yardımlarını, sabrını ve desteğini esirgemeyen hocam Dilek ÇİMEN EREN'e bu teze yaptığı önemli katkılarından dolayı teşekkür ederim. Laboratuvarındaki çalışmalarım da her konuda bana yardımcı olan, bilgilerinden yararlandığım Nazlı ELMALI, Talya Tuğana KURŞUN, Kübra ÖZKAN HÜKÜM ve Filiz MADEN YÜCEL'e anlayışları ve arkadaşlıkları için teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde beni yalnız bırakmayan, her zaman ve her koşulda bana destek olan, tüm zorluklara rağmen koşulsuz sevgileriyle bugünlere ulaşmam için ellerinden geleni yapan canım ailem; anneme, babama, dayıma ,anneanneme, kardeşlerime sonsuz teşekkür ederim.

Varlıklarıyla beni ben yapan sevgili eşim Mehmet Faruk ONGUN, biricik kızım Zehra Gazel'e bu süreçte yanımda oldukları her an için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	5
2.1. Harici Yaklaşımlar	7
2.1.1. Mikrokapsül yaklaşımı ve kapsül malzemesi	8
2.1.2. Mikrovasküler yaklaşım.....	8
2.1.3. Nanopartiküller	10
2.2. Dahili Yaklaşımlar	11
2.2.1. Fiziksel çapraz bağlama	11
2.2.2. Kimyasal çapraz bağlama reaksiyonları	12
2.2.3. Diels-Alder kimyası	12
2.2.4. Sıcaklıkla tersinir çapraz bağlı polimerler	13
2.2.5. Işıkla uyarılan kendi kendini iyileştiren polimerler	14
2.2.6. Dış uyarısız kendini onaran polimerler	16
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	19
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	19
3.2. Hidrojen Sonlu Yüzeylerin Hazırlanması	19
3.3. (3-Amino Propil)Trimetoksi Silan (APTS)'ın Yüzeye Bağlanması	20

	Sayfa
3.4. RAFT Ajanının Fonksiyonel Grup Değişikliği ve Yüzeye Bağlanması.....	20
3.5. Vasıtalı RAFT Polimerleşmesi ile PFMA Fırça Sentezi.....	21
3.6. Çapraz Bağlı Polimer Fırçaların Hazırlanması	22
3.7. Çapraz Bağlı Polimer Fırçaların Hasarı ve Onarımı	22
3.8. Yüzeylerin Kimyasal ve Biyokimyasal Karakterizasyonu	22
3.8.1. Grazing angle aksesuarlı fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (GA-FTIR)	22
3.8.2. Su değme açısı ölçümleri	23
3.8.3. Elipsometre	23
3.8.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	24
3.8.5. Nükleer manyetik rezonans spektroskobu (NMR).....	24
3.8.6. X-ışınları fotoelektron spektroskobu (XPS)	25
3.8.7. Floresans mikroskopisi	26
3.8.8. RAMAN mikroskopisi.....	26
3.8.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	27
3.8.10. Optik mikroskop	27
4. BULGULAR, TARTIŞMA VE SONUÇ	29
4.1. Si (100) Yüzeyinin Temizlenmesi ve Hidroksil Sonlu Yüzeylerin Hazırlanması	29
4.2. 3-(Amino Propil)Trimetoksi Silan (APTS)'ın Yüzeye Bağlanması	30
4.3. RAFT Ajanı Fonksiyonel Grubunun N-Hidroksi Süksinimit Esterine Dönüşümü	32
4.4. RAFT Ajanının (CTA-NHS) Yüzeye Bağlanması	35
4.5. Poli (Furfuril Metakrilat) Fırçaların Sentezi	38
4.6. Çapraz Bağlı Polimer Fırça Sentezi	46
4.7. Çapraz Bağlı Polimer Fırçaların Hasarı ve Onarımı	49
4.7.1. Kantilever ile hasar verilen yüzeyin sem ve RAMAN analizi.....	49

Sayfa

4.7.2. Lanset kullanılarak hasar verilen yüzeyin polarize optik mikroskopla analizi	53
4.7.3. AFM cihazının non-contact modu kullanılarak hasar verilmesi ve AFM ile analizi	57
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	63
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	71

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. PFMA'nın RAFT ile sentezi.....	41
Çizelge 4.2. Polimerleşme süresi ile aşılama parametrelerinin değişimi.....	42

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Diels-Alder ile sıcaklıkla iyileşebilir polimerlerin genel gösterimi	3
Şekil 1.2. Kendini onaran polimerin şematik gösterimi	3
Şekil 2.1. Kendi kendini onarım yaklaşımları: Mikrokapsül temelli harici yaklaşım (sol), mikrovasküler temelli harici yaklaşım (orta) ve dahili yaklaşım (sağ)	7
Şekil 2.2. Termoplastik nanopartiküller yardımıyla termoset matrikste kendi kendini onarım	10
Şekil 2.3. Chen ve arkadaşları tarafından sunulan kendini onaran polimerlerdeki çapraz bağ ajanları ve sıcaklıkla tersinir çapraz bağlama mekanizması	13
Şekil 2.4. Çatlağın ışıkla uyarılan kendini iyileştirme ile tamirinin şematik gösterimi	15
Şekil 2.5. OXE-CHI-PUR Polimerinin IR (üst) ve Optik mikroskop (alt)görüntüleri 0 dakika(A1), 15 dakika(A2) ve 30 dakika(A3) süreyle UV ışığına maruz bırakılması durumundaki kendini onarma görüntüleri	16
Şekil 2.6. Film yüzeyindeki kesiğin zamana bağlı değişimini gösteren AFM görüntüleri: (a) 3 boyutlu görüntüler, (b) 2 boyutlu derinlik modu görüntüleri	16
Şekil 2.7. Film yüzeyinin afm temas modu ile iyileşme görüntüleri : (a) Orijinal kesik, (b) AFM ucu ile ilk temas serisi (c) İkinci seri temaslar, (d) AFM harmonix modu görüntüsü.....	17
Şekil 3.1. CTA' nın fonksiyel grup değişimi.....	21
Şekil 3.2. GA-FTIR spektrofotometre	22
Şekil 3.3. Otomatik ganimetre	23
Şekil 3.4. Elipsometre	23
Şekil 3.5. Atomik kuvvet mikroskobu (XE100)	24
Şekil 3.6. Nükleer manyetik rezonans spektrometresi.....	25
Şekil 3.7. X-ışınları fotoelektron spektrometresi (XPS).....	25
Şekil 3.8. Floresans mikroskopisi	26
Şekil 3.9. RAMAN mikroskopisi.....	26
Şekil 3.10. Taramalı elektron mikroskobu.....	27

Şekil	Sayfa
Şekil 3.11. Optik mikroskop	27
Şekil 4.1. Silisyum kristal yapısının mevcut iki gösterimi ve Miller indisleri	29
Şekil 4.2. Hidroksil sonlu silisyum yüzeylerin şematik gösterimi	30
Şekil 4.3. Si-OH yüzeyine ait 2-3 boyutlu AFM, yükseklik dağılım görüntüsü, su değme açısı sonucu ve oluşan su damlacığının görüntüsü	30
Şekil 4.4. Farklı süre için su değme açısı ve tabaka kalınlığının süreye karşı değişimi grafiği	31
Şekil 4.5. APTS bağlı silisyum yüzeyin (Si-APTS) GA-FTIR yüzeye bağlanması.....	31
Şekil 4.6. Si-APTS nin yüzeyine ait optimum (2,5 sa) sürede ki ; 2-3 boyutlu AFM, yükseklik dağılım görüntüsü, su değme açısı sonucu ve oluşan su damlacığının görüntüsü	32
Şekil 4.7. RAFT-NHS ester hazırlanmasının şematik gösterimi (Zammarrelli, 2013).....	33
Şekil 4.8. CTA-NHS H ¹ -NMR spektrumu	34
Şekil 4.9. CTA-NHS GA-FTIR spektrumu	35
Şekil 4.10. CTA'nın amin sonlu yüzeylere kovalent olarak bağlanması.....	35
Şekil 4.11. Si-CTA-NHS yüzeyine ait ; 2-3 boyutlu AFM, yükseklik dağılım görüntüsü, su değme açısı sonucu ve oluşan su damlacığının görüntüsü.....	36
Şekil 4.12. CTA-NHS bağlı silisyum yüzeyin (Si-CTA-NHS) GA-FTIR spektrumu ...	37
Şekil 4.13. Si-CTA'nın O1s, N1s, C1s ve Si2p bağlanma enerjisi bölgesindeki kısmi tarama spektrumları	38
Şekil 4.14. Poli(furfuril metakrilat) (Si-PFMA) fırçanın şematik gösterimi	39
Şekil 4.15. Çözelti ortamında sentezlenen PFMA'nın H1-NMR spektrumu	40
Şekil 4.16. Yüzeye bağlı makromoleküller arası uzaklık ve jirasyon yarıçapına bağlı olarak polimer zincirlerinin konformasyonu	43
Şekil 4.17. PFMA bağlı silisyum yüzeyin (Si-PFMA) GA-FTIR yüzeye bağlanması...	44
Şekil 4.18. Si-PFMA yüzeyine ait ; 2-3 boyutlu AFM, yükseklik dağılım görüntüsü, su değme açısı sonucu ve oluşan su damlacığının görüntüsü.....	44
Şekil 4.19. Si-PFMA'nın O1s, N1s, C1s ve Si 2p bağlanma enerjisi bölgesindeki kısmi tarama spektrumları	45
Şekil 4.20. Si-P(FMA-BM) çapraz bağlı polimerlerin şematik gösterimi.....	47

Şekil	Sayfa
Şekil 4.21. Si-PFMA'nın O1s, N1s, C1s ve Si 2p bağlanma enerjisi bölgesindeki kısmi tarama spektrumları	48
Şekil 4.22. Floresans mikroskobu görüntüleri a) Çapraz bağlı olmayan kontrol yüzeyi b) 2 sa bekletilen yüzey	48
Şekil 4.23. Floresein diasetat 5-maleimitin yapısı.....	48
Şekil 4.24. SEM görüntüsü a) hasar vermeden önce 400x b) hasar vermeden önce 40.000x c) tip ile hasar verdikten sonra 400x d) 4 sa UV ile onarıldıktan sonra 20.000x	50
Şekil 4.25. SEM görüntüsü a) hasar vermeden önce 200x b) hasar vermeden önce 40.000x c) kantilever ile hasar verdikten sonra 80x d) kantilever ile hasar verdikten sonra 600x e) 8 sa UV ile onarıldıktan sonra 400x f) 8 sa UV ile onarıldıktan sonra 40.00.....	51
Şekil 4.26. RAMAN 50x ölçümleri a) hasardan sonra 30µm b) hasardan sonra 10µm c) hasar vermeden önce 30µm d) hasar vermeden önce 10 µm e) 4 sa UV ile uyarıldıktan sonra 30 µm g) 4 sa UV ile uyarıldıktan sonra 10 µm f) 8 sa UV ile uyarıldıktan sonra 5 µm h) 8 sa UV ile uyarıldıktan sonra 10 µm.....	52
Şekil 4.27. POM 5x lens ile a) hasar vermeden önce b) lanset ile hasar verdikten sonra c) 4 sa UV ışığı ile onarıldıktan sonra	54
Şekil 4.28. POM 10x lens ile a) hasar vermeden önce b) lanset ile hasar verdikten sonra c) 4 sa UV ışığı ile onarıldıktan sonra	55
Şekil 4.29. POM 20x lens ile a) hasar vermeden önce b) lanset ile hasar verdikten sonra c) 4 sa UV ışığı ile onarıldıktan sonra	56
Şekil 4.30. Çapraz bağlı silisyum yüzey AFM görüntü ölçümleri: a) Hasar görmüş yüzey b) 4 sa UV ışığında uyarılan yüzey	58
Şekil 4.31. Çapraz bağlı silisyum yüzey için AFM görüntüleri: a) Hasar görmüş yüzey b) 4 sa UV ışığında uyarılan yüzey c) onarım öncesi ve sonrasını gösteren grafik.....	59
Şekil 4.32. Hasar verilmeden önce/ hasar verildikten sonra / onarımdan sonra AFM görüntüleri ve gerçekleşen Diels-Alder reaksiyonunun şematik gösterimi	60
Şekil 4.33. Hasarlı yüzey	61
Şekil 4.34. Onarılmış yüzey.....	61

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

σ

Bağlanma yoğunluğu

D

Zincirler arası uzaklık

R_g

Jirasyon yarıçapı

Kısaltmalar

Açıklamalar

AFM

Atomik kuvvet mikroskobu

APTS

3-aminopropil trimetoksisilan

CTA

4-siyano-4-[(dodesilsülfoniltiyokarbonil)sülfonil]
pentanoik asit

FMA

Furfuril metakrilat

NHS

N-Hidroksi süksinimit

RAFT

Tersinir ayrılma-katılma zincir transfer polimerizasyonu

1. GİRİŞ

Polimer fırçalar mükemmel özellikleri ve uygulamaları nedeniyle son zamanlarda oldukça dikkat çekmiştir (Boyes, 2006). Polimer fırçalar genellikle ya fiziksel (fiziksel adsorpsiyon) ya da kimyasal (kovalent bağ sayesinde) olarak sentezlenen ve yüzeye bağlı polimer zincirleri topluluğudur. Bağlı zincir derişimi arttığı zaman kısmen ve daha sonra önemli ölçüde komşu zincirler arasında yoğunlaşma olur. Polimer zincirleri arasındaki itme etkileşimi, esnek polimer zincirlerini yüzeyden uzaklaştırarak zincirlerin gerilmesine neden olur (Zhao ve Brittain, 2000). Polimer fırçalar, akıllı malzeme, biyoaktif yüzey, kompozit malzeme, sensör ve katalizör hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Lewis, 2004).

Kendini onaran polimerler mevcut durumda son derece önemli ve yaygın bir araştırma konusudur. Bu tür sentetik polimerik malzemelerin geliştirilmesi ve karakterizasyonuna yönelik çalışmalarda ise genellikle, hasarın otonom iyileşme tepkisini tetiklediği biyolojik sistemlerden ilham alınmıştır (Wu, 2008). Bu sebeple, biyolojik sistemlerde kendini onarma fonksiyonlarını taklit etmek için, uyarıya cevap veren ve hasar gördüğünde kendini onarma yetisine sahip olan polimerik kaplama sistemlerinin geliştirilmesine dair çalışmalar literatürde dikkat çekmektedir (Baghdachi, 2010).

İnsan vücudundaki kesilme ve ezilmelerin onarılması yukarıda bahsedilen çalışmalara ilham veren biyolojik olaylara basit birer örnek olarak verilebilir. Fakat bu basit örnekler insan hayatında sıklıkla karşılaşılan durumlar olmalarına rağmen aynı felsefenin kimya alanında polimerlere ve malzemelere uygulanmaya başlaması yeni bir durumdur. Bu felsefeyi benimseyen bazı potansiyel uygulamalar, ilgi çekmeye başlamışlardır (Bergman, 2008).

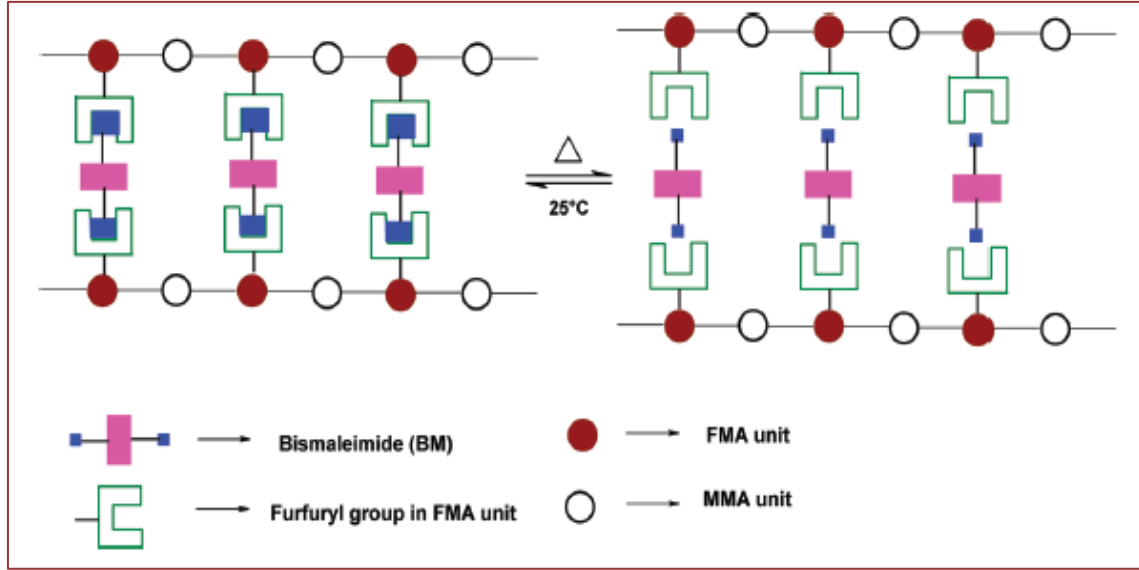
Sentetik polimerler, daimi baskı ve gerilmeler sebebiyle zamanla hasar görme ve aşınmaya eğilimlerinin etkisiyle genelde limitli bir kullanım ömrüne sahiptirler. Aynı zamanda anlık darbe ve etkilerle de hasar görme ihtimalleri mevcuttur ve bu durum sorun teşkil edebilmektedir. Bu sebeple, dış bir uyarıcının etkisiyle ya da ideal olarak bir oto-cevap ile kendini onaran polimerik malzemelerin geliştirilmesi oldukça ihtiyaç duyulan ve ilgi gören bir çalışma alanıdır (Syrett, 2010). Bu da çalışma yapılacak alanın önemini ve potansiyel sonuçlarına olan ihtiyacı ortaya koyan bir eğilimdir.

Yenilenebilir kaynaklardan, biyo-bozunur malzeme (Poirier, 1992; Oh, 2007) ve polimerler gibi çevre dostu malzemelerin geliştirilmesi de yine benzer şekilde giderek daha çok dikkat çeken çalışma alanlarından (Amamoto, 2012).

Polimer ve kompozitlerin kullanım alanlarının çokluğu ve yaygınlığı göz önüne alındığında ise bu çalışmanın ortaya çıkaracağı değerin daha da arttığı görülebilir. Bu malzemeler; nakil araçları (otomobil, uçak, gemi ve uzay araçları), spor malzemeleri, inşaat mühendisliği, elektronik gibi alanları da içeren birçok farklı alan ve sektörde kullanılmaktadır. Mekanik, termal, kimyasal, UV radyasyonuna veya bu faktörlerin bir kombinasyonunun neden olduğu hasara karşı hassas olan bu geniş kullanım yelpazesine sahip malzemeler üzerinde yapılacak faydalı bir çalışmanın sonuçları da dolayısıyla geniş bir etkiye ve öneme sahip olacaktır (Wu, 2008).

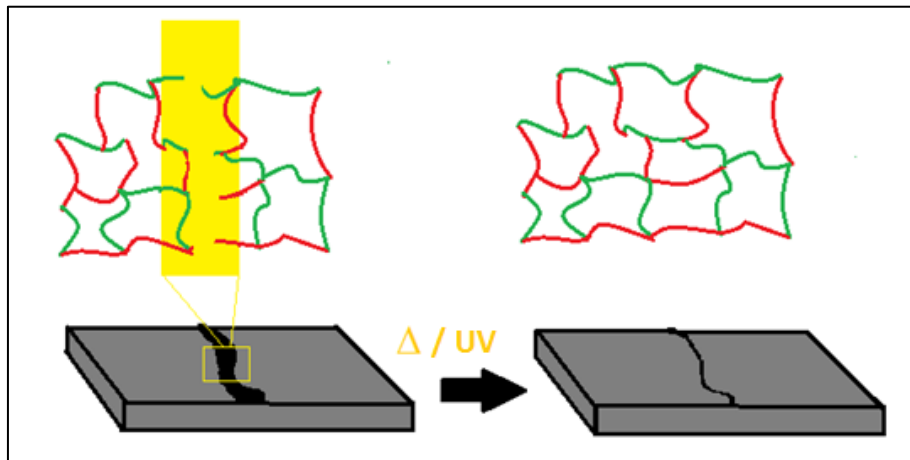
Yukarıda bahsedilen problem ve ihtiyaçlara yönelik, “akıllı” malzemeler olarak adlandırılan malzemelerin geliştirilmesine hız verilmiştir. Kendini onaran polimerler ve şekil-hafızalı polimerler ise bu “akıllı” malzemelerin iki örnek temsilcisidir. Kendini onaran polimerler çatlak ve yarıkları kendisi tamir edebilirken, şekil hafızalı polimerler ise geçici bir şekil aldıktan sonra asıl kalıcı şekline dönebilmektedir (Habault, 2013).

Tez kapsamında yapılan bu araştırmada; Diels-Alder (DA) reaksiyonları polimerlerin kimyasal modifikasyonu ve sentezinin çeşitli yönlerinde ve aşamalarında önemlidir. Yakın zamanda, makromoleküler kimya bazlı Diels-Alder reaksiyonu, özellikle yeni malzemeler sağlama amacına yönelik olarak oldukça ilgi çekmiştir. DA reaksiyonunun sıcaklıkla tersinir hale dönüştürülebiliyor olması (Şekil 1.1) ilginç bir özelliğidir. Bu özelliğine dayanarak, DA reaksiyonunun polimer ağları oluşturmak amacıyla polimer çapraz bağlamada kullanılması yeni bir, sıcaklıkla tersinir çapraz bağlı polimer sınıfının ortaya çıkmasını sağlamıştır. Örnek olarak; bu tarz polimerler kullanılarak elde edilen kendini onaran malzemeler “akıllı” malzemeler olarak kullanılabilirler (Kavitha, 2009).



Şekil 1.1. Diels-Alder ile sıcaklıkla iyileşebilir polimerlerin genel gösterimi (Kavitha, 2009)

Bu çalışmada kendini onaran çapraz bağlı polimer fırça sentezlenerek ; ara yüzey vasıtalı tersinir katılma-ayrılma zincir transfer (RAFT) polimerleşme tekniği kullanılarak hidroksil sonlu silisyum yüzeyler üzerinde polimer fırçalar sentezlenmiştir. Sonuç olarak mekanik hasara karşı kendini onaran (Şekil 1.2) çapraz bağlı polimer fırçalar elde edilmiştir. Hazırlanan polimer fırçaların mekanik baskı sonucu oluşan hasarları tamir etme yeteneğini sağlamak için ise tersinir Diels-Alder tepkimesinden faydalanılmıştır. Literatürde ultra ince polimer filmlerin hasar ve onarımıyla ilgili çalışmanın bulunmaması tezin özgün kılma noktasıdır.



Şekil 1.2. Kendini onaran polimerin şematik gösterimi

2. KURAMSAL BİLGİLER

Sharpless ve arkadaşları tarafından 2001'de "klik kimyası"nın getirilmesinin ardından, son on yılda farklı klik tepkileri geliştirilmiştir. Polimer kimyasında akıllı yeni malzemelerin hazırlanması için Diels-Alder reaksiyonu, alkin-azid reaksiyonu, tiyol-en reaksiyon ve tiyo-bromo reaksiyonu gibi reaksiyonlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu reaksiyonlarla hazırlanan malzemeler, kendini onarıcı özelliğe sahip malzemeler ve biyomalzemelerdir. Isıl yolla kendini onarılabilen akıllı malzemeler, kendini onaran malzemeler olarak kullanılırlar ve kullanım sırasında oluşan küçük hasarları veya çatlakları onarabilirler (Aamer, 2007). Kendini onaran polimerik malzemeler kavramı, 1980'lerde 'görünür mikro çatlakları iyileştirmek için önerilmiştir. Polimerik malzemelerin raf ömrünü ve emniyetini arttırır. Son yıllarda, kendini onaran malzemeler hazırlamak için farklı yaklaşımlar geliştirilmiştir (Pramanik, 2013).

Son yıllarda, kendini onaran malzemeler, uzun ömürlü malzemelerin enerji ve ham maddeler gibi çeşitli kaynakları tasarruf edebileceği konusunda halkın bilinci ile önemli bir araştırma alanı haline geldi. Genel olarak, başarısızlık, hasar ve bozulma, maddi uygulamaların doğal sonuçlarıdır. Kendiliğinden onarma özelliğine sahip polimerler, malzemelerin ömürlerini önemli ölçüde uzatabilir (Burattini, 2010).

Polimerik malzemeler, mühendislik bileşenleri, yüzey kaplamaları, protez uzuvlar gibi örneklerden görülebileceği gibi mikroelektronikten ilaç sanayine tüm modern teknoloji alanlarında büyük önem arz etmektedirler. Ancak polimerlerin aşınma, darbe, mekanik, kimyasal ya da termal stres gibi etkilere maruz kalması sonucu fiziksel özelliklerini kaybetmeleri ve bunun sonucu olarak mekanik hasara sebep olmaları kaçınılmazdır. Kendini onaran polimerler ise yüksek oranda arttırılmış dayanıklılık ve uzun kullanım ömrü sunmaktadırlar. Bu sebeple böyle malzemelerin geliştirilmesi tüm dünyada popüler bir araştırma konusudur (Colquhoun, 2013). Bu alanda birçok farklı çalışma yapılmaktadır ve bu bize literatürde birçok farklı yaklaşımı inceleme fırsatı sunmuştur.

Bir yandan organik dokular gibi iyileşme yetisine sahip olan, diğer yandan da sürdürülebilir malzemeler geliştirme çalışmalarının yanı sıra: mekanik hasara uğramış malzemelerin kendini onarmasına yönelik birden fazla başarılı yaklaşım ortaya konulmuştur. Bu onarım sırasında gerçekleşen fiziksel ve kimyasal süreçler dikkatle

incelenerek daha ayrıntılı çıkarımlara ulaşılabilir. Yakın zamanda gerçekleştirilen bu çalışmaları içeren bazı inceleme makaleleri bize bu çalışmalar hakkında bilgi sağlamaktadır (Wu, 2008).

Kendini onarma ile ilgili literatürdeki mevcut çalışmalar incelendiğinde, bu süreçte yer alan iki kritik ve önemli olay dikkat çekmektedir. Bunlardan birincisi molekül parçacıklarının hasarlı alana fiziksel akışı, ikincisi ise hasar sırasında kopmuş bağların kimyasal olarak yeniden bağlanmasıdır. Bu bağlamda, öncelikle farklı kendini onarma yaklaşımları incelenecek, daha sonra ise çapraz bağ içeren tersinir reaksiyonlar ile gerçekleştirilen yaklaşımlar detaylı olarak ele alınacaktır.

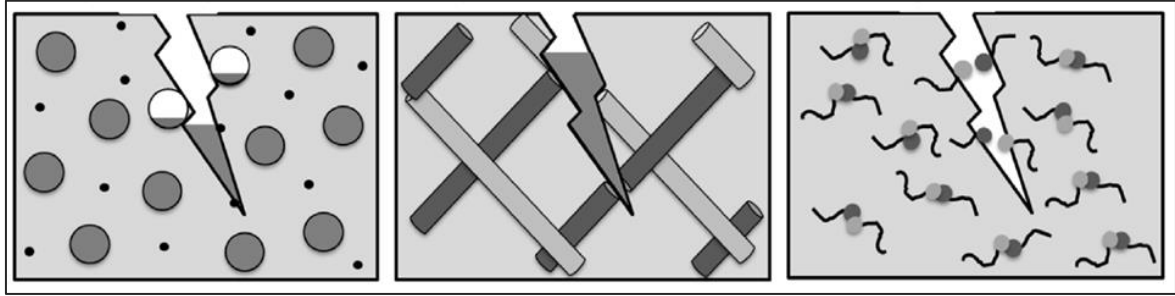
Malzeme bilimi çalışmaları sonucunda kendini onaran yüzey kaplamaları geliştirilmiş (Wu, 2008) ve bu yaklaşım birçok farklı malzeme ve teknolojilere başarılı şekilde uygulanmıştır (Syrett, 2010). Bileşenlerin hasarı içeriden onardığı kendini onarma şeklini tabandan tavana bir yaklaşım olarak tanımlamıştır. Bu tip akıllı malzemeler küçük yüzey çatlaklar ve ince çizikler gibi hafif hasarları onarma yetisine sahiptir. Burada kendini onarma; kemik yenilenmesi, kan pıhtılaşması gibi biyolojik olaylardan ilham alınmıştır (Pramanik, 2013). Hasar almış bileşen rehabilite edilebilmekte, ancak orijinal yüzeye tamamen (%100) geri dönmek şu ana kadar bilinen iyileştirme metodlarıyla mümkün olmamıştır.

Bentham ve arkadaşlarının yaptığı inceleme çalışmasında kendi kendini onarma metotların sınırları üzerinde durulmuş ve hasarlar mikro, mezo ve makro olmak üzere üç farklı gruba ayrılmıştır (Colquhoun, 2013). Araştırmada belirtildiğine göre hasar onarımı her zaman organik polimer kaplamada malzeme esnekliğini, küçük moleküllerin bireysel hareketlerini ya da polimer bağlayıcının viskoelastik akışını içermektedir. Bu malzeme taşınım durumu tüm kendini onarma yaklaşımlarını mikro ve mezo hasarlarla sınırlı tutmuştur.

Termoplastik ve termoset malzemeler de kendini onaran malzemeler olarak tasarlanabilirler. Bu tip iyileşmeler moleküler interdifüzyon, yüzeyin rasgele dağıtımı , zincir uçlarının yeniden birleşimi gibi olaylar içermektedirler (Chen, 2003). Son zamanlarda yapılan kendini onaran malzemeler ile ilgili çalışmaların önemli bir kısmı termoset polimerler üzerine yoğunlaşmıştır. Termosetler primer kovalent bağlarla ya da bazen güçlü sekonder hidrojen bağlarıyla çapraz bağlıdırlar (Chen, 2002). Bu çapraz bağlar

polimer zincirlerinin moleküler hareketini engeller ve dolayısıyla dahili kendini onarmayı oldukça zor hale getirirler. Bu yüzden termosetlerde kendini onarma termoplastiklere uygulanan yaklaşımlardan farklı yaklaşımlar gerektirmekte ve halen zorluklar barındırmaktadır (Liu, 2007). Yine de, termosetlerde dahili değil ancak harici yöntemlerle kendini onarmanın mümkün olduğu bazı yöntemler geliştirilmiştir.

Literatürdeki kendini onarma stratejileri otonomik ve nan-otonomik olmak üzere ayrılmaktadır (Ghosh, 2009; Wilson, 2010). Bunlara aktif veya pasif yaklaşımlar da denilebilir. Pasif yaklaşımlarda herhangi bir dış müdahaleye gerek olmadan hasara doğrudan tepki verilmekte iken, aktif sistemlerde müdahale gerekmektedir. Bir diğer yaklaşım da dahili ve harici olmak üzere kendini onarma yaklaşımlarını gruplandırmaktır (Urld, 2017). Harici yaklaşımlarda malzemeye eklenmiş onarım ajanları ile onarılma sağlanırken, dahili metodlarda polimer bağlayıcının viskoelastik akışı ile bu sağlanmaktadır.



Şekil 2.1. Kendi kendini onarım yaklaşımları: Mikroapsül temelli harici yaklaşım (sol), mikrovasküler temelli harici yaklaşım (orta) ve dahili yaklaşım (sağ) (Blaiszik, 2010)

2.1. Harici Yaklaşımlar

Harici yaklaşımlar temel olarak mikroapsüller, mikrovasküler ağlar veya nanopartiküller gibi polimer matriksinin içine entegre edilmiş taşıyıcılar içermektedir. Bunlar herhangi bir hasar durumunda içeriklerini otonom bir şekilde salmakta ve bu içerik ile hasarlı alan doldurularak yüzey bütünlüğü sağlanmaktadır.

2.1.1. Mikrokapsül yaklaşımı ve kapsül malzemesi

Termoset epoksilerde ilk başarılı otonom kendini onarma yaklaşımı White ve arkadaşları tarafından sunulmuştur (White, 2001). Bu çalışmada polimer matrisi içerisinde di klorolopentadien (DCPD) kapsüller ve bis(trisikloheksilfosfen)-benzilidin rutenyum diklorit katalizör ile 75% onarım sağlanmıştır. Bu yaklaşımda kendi kendini onarma süreci çatlağın oluşmasıyla tetiklenmektedir. Hasara sebep olan olay gerçekleştiğinde mikrokapsüller de parçalanmakta ve içerdikleri iyileştirme malzemeleri katalizör ile reaksiyona girerek çatlağı kapatan polimerizasyon reaksiyonunu başlatmaktadır. Mikrokapsül yaklaşımının avantajları:

- Çatlayan mikrokapsüller ile salınacak çapraz bağlayıcı sıvılar ile yıpranma çatlakları belli seviyede önlenabilir (Brown, 2005; Wilson, 2008).
- Bu teknik yüksek seviyede çapraz bağlı termosetlere de uygulanabilir.
- Sayısız farklı onarma kimyasalları ve enkapsülasyon teknikleri sayesinde bu onarım mekanizması uyarlanabilir ve dolayısıyla farklı matrislerde kullanılabilir.

Mikrokapsül sistemlerinin dezavantajları ise:

- Belli bir bölgedeki onarım ajanlarının miktarı sınırlıdır ve bir bölgedeki hasar onarıldığında oradaki onarım ajanları tüketilmiş olur. Bu sebeple aynı bölgede oluşacak başka bir hasarın onarımı mümkün değildir.
- Çatlakların bir miktar veya tamamen kapatılabilmesi için uygun miktarda onarım ajanının salınması gerekmektedir. Bunun ise kontrolü mümkün değildir.
- Mikrokapsüller ve katalizörlerin malzeme içersine entegrasyonu hem malzemenin özelliklerini hem de malzemenin işlenebilirliğini etkilemektedir.
- Her farklı uygulama için kapsüllerin boyutları, çeper kalınlıkları gibi mekanik özellikleri dikkate alınmalıdır.

2.1.2. Mikrovasküler yaklaşım

Mikrovasküler yaklaşım temel olarak mikrokapsül yaklaşımı ile benzerlik taşımaktadır. Bu yöntemde de polimer içerisinde bulunan onarım ajanlarının hasar durumunda salınması ile onarılma sağlanmaktadır. Ancak farklı olarak bu yaklaşımda, onarım ajanları bir kılcal

damarlar ağında saklanmaktadır. Bu yöntem ilk olarak Dry ve Sottos tarafından sunulmuştur (Dry,1993). Bu kavram ilk olarak çatlakları onarmak üzere sıvı epoksi reçine kullanılarak pratiğe dökülmüştür. Trask ve Bond ise yüksek performanslı karbon fiber kompozitlerde bu uygulamayı yine reçine kullanarak gerçekleştirmişlerdir (Trask, 2006). Bleay ve arkadaşlarının yaptığı araştırmada ise; ağ bileşenlerinin uzaysal dağılımı, miktarı, tüp malzemesi, kompozitler, panel kalınlıkları gibi etkenlerin iyileşme verimliliğinde yüksek etkisi olduğu görülmüştür (Bleay, 2001).

Mikrovasküler yaklaşımın avantajları:

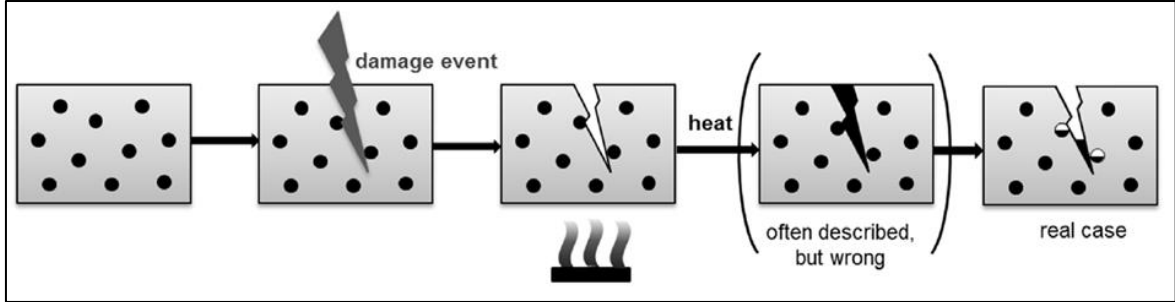
- Mikrokapsül yaklaşımına göre daha yüksek miktarda onarım ajanı depolama kapasitesine sahiptirler. Böylece daha büyük hasarlar onarılabilmektedir.
- Tam olarak aynı noktada gerçekleşecek ikinci bir hasarın tamiri yine de mümkün olmasa bile, belli bir alanda birden fazla iyileşmenin gerçekleşmesi mümkündür.
- Onarım ajanlarını içeren kanallar yüzeyin altında eşit olarak dağılmakta ve böylece oluşacak rastgele çatlakların onarımı mümkün olmaktadır.
- Teorik olarak, mikrovasküler sistemlerde onarım oluşan bölgede boşalan onarım ajanlarının yeri hasar görmemiş diğer noktalardaki ajanların sisteme eşit olarak dağılımıyla doldurulabilir.

Mikrovasküler sistemin dezavantajları:

- Mikrokapsüllere göre belli alandaki onarılma sayısı birden fazla olabilse bile, yine de onarım miktarı limitli olacaktır. Özellikle salınan onarım malzemeleri çapraz bağlı olarak bu kanalları doldurduğunda o bölge sistemin geri kalanından onarım ajanı iletimi bakımından izole olmuş olacaktır.
- Mikrokapsül yaklaşımına göre mikrovasküler sistemdeki kanallardan onarım ajanların salımı her zaman etkili olarak sağlanamayabilir (Scheiner, 2016).
- Kaplamalarda yapılacak uygulamalarda kaplamaların kalınlığı mikrovasküler sistemdeki kanalların kalınlığını doğal olarak etkileyecek ve sistemin uygulamasını kısıtlayacaktır.
- Bu tip sistemlerin üretimi hem oldukça kompleks hem de oldukça masraflıdır.

2.1.3. Nanopartiküller

Termosetlerde kendi kendini onarım termoplastik bir katkı maddesinin eklenmesiyle de gerçekleştirilebilir (Hayes, 2007). Bu katkı maddesi camsı geçiş sıcaklığı (T_g) üzerinde eriyecek ve çatlaklardaki boşlukları doldurarak matriks malzemesini onaracaktır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Termoplastik nanopartiküller yardımıyla termoset matrikste kendi kendini onarım

Bu yaklaşımın avantajları:

- Bu metodla çatlaklar kısmen doldurulabilir ve böylece ilk hasarın daha da artması engellenir.
- Sıvı mikrokapsül yönteminin tersine, bu yöntemde aynı noktada birden fazla onarım gerçekleşebilir. Bunun sebebi nanopartiküllerin sürekli o bölgede mevcut olacak olmasıdır.

Dezavantajları:

- Şekil 2.2’de de gösterilen onarım süreci ideal durumu betimlemektedir. Ancak, pratikte hasarlı alan sadece belli bir seviyede doldurulabilir ve şekilde olduğu gibi tamamen kapatılamayabilir.
- Modifiye edilmemiş epoksi granüllerin akışı kompozit içerisinde hava kabarcıklarına sebep olabilir bu da kompozitin özelliklerini zayıflatabilir.
- Onarım ajanının oldukça hızlı akış sağlaması gerekmektedir. Bu hız, onarımın verimliliğini doğrudan etkilemektedir.

2.2. Dahili Yaklaşımlar

Kendi kendini onaran malzemeler içinde depolanmış onarım ajanları barındırmazlar. Bunun yerine kendi polimer yapılarında gizli kendini onarım fonksiyonallitesi barındırırlar. Genellikle hasarın kendisi, yüzey gerilimi gibi etkenlerle ya da ısı, ışık, çözücü gibi dış uyarıcılarla tetiklenirler. Zincir uçlarının tekrar bağlanması, tersinir bağ oluşumu, yaşayan polimerler, nanopartiküller, moleküler interdifüzyon gibi farklı yöntemlerle birçok dahili kendini onarım çalışması gerçekleştirilmiştir (Wu, 2008).

Bu tip kendini onaran malzemelerin avantajı aynı noktada birden fazla onarım yapılabilmesi ve onarım için polimer yapısını etkileyebilecek katkı maddelerinin eklenmek zorunda olmayışıdır. Ancak genel dezavantajları da aşağıdaki gibidir:

- Nanopartikül bazlı harici yaklaşımda olduğu gibi onarım ajanının hasarlı bölgeye akışı onarımın verimliliği için çok kritiktir. Bu genelde yüksek viskozite sebebiyle garanti edilemez (Yue, 2014).
- Yüksek viskozite sorununu açmak amaçlı genellikle yüksek sıcaklıklar gereklidir.
- Dahili kendini onarım genel olarak küçük hasarlara yöneliktir bu sebeple potansiyel uygulama alanları kısıtlıdır.

2.2.1. Fiziksel çapraz bağlama

Fiziksel kendini onarım temel olarak entropi odaklı ya da dış bir uyarıcı ile moleküler difüzyon odaklıdır. Ek olarak, kaynaklama, nanopartiküller ile onarım, fazla ayrılmış katkılar ile onarım da bu kategori içerisine dahil edilebilir.

Termoset malzemelerde kendini onarım, boşta kalan zincir uçlarının interdifüzyonu yolu ile polimer zincirlerinin yeniden düzenlenmesi yoluyla başarılmıştır (Yamaguchi, 2007).

Çift bileşenle kendi onaran poliüretan sistemi de Bayer AG tarafından sunulmuş ve otomotiv kaplamalarında uygulanmıştır. Sistem yoğun ve elastik bir ağ yapısı oluşturan maddelerden elde edilmiştir. Yüzeydeki küçük çizikler ya da lastik deformasyonlar güneş ışığının sağladığı ısı ile giderilebilmektedir.

2.2.2. Kimyasal apraz baēlama reaksiyonları

Litearaturde geniş bir yer kaplayan bu yaklaşımla ilgili öncelikle mevcut yaklaşımların neler olduēu sunulacak, daha sonra da ilgili bazı çalışmalar daha detaylı biçimde incelenecektir.

Tersinir olmayan reaksiyon temelli yaklaşımlar ;

- Halka açılması metatez polimerizasyon
- Siloksan bazlı polimerizasyon
- Radikal tetiklenme bazlı onarım
- İzosiyanat bazlı onarım
- Epoksi bazlı onarım
- Klik kimyası
- Keto-amin bazlı onarım

Tersinir kovalent reaksiyonları temel alan yaklaşımlar ;

- Diels-Alder kimyası
- Siklo-katılma kimyası
- Radikal aracılı foto-tersinir sülfit baēları
- Tiyol-disülfit reaksiyonları
- Transesterifikasyon reaksiyonları
- Transiminasyon reaksiyonları
- İmidazol-izosiyanat bazlı reaksiyonlar
- Alkoksiamin bazlı reaksiyonlar

2.2.3. Diels-Alder kimyası

Dahili kendini onarım yaklaşımlarında kullanılan en yaygın termo-tersinir reaksiyon [4 + 2] Diels-Alder reaksiyonudur. Wudl ve arkadaşları Diels-Alder reaksiyonlarını ilk defa termal olarak düzeltilebilir polimerler oluşturmak için kullanmışlardır (Chen, 2002).

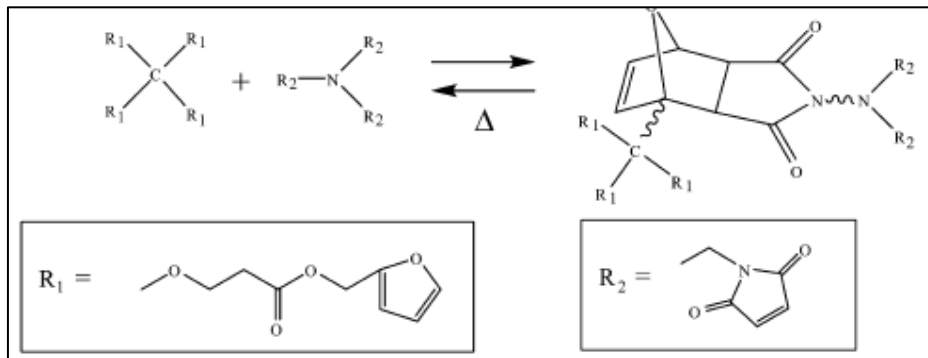
Li ve arkadaşları da novolac epoksi reçineyi furan grubuyla fonksiyonelleştirmişlerdir (Li, J., 2015). Tekli polimer zincirleri N,N'-(4,4-difenilmethan)bismaleimit ile DA reaksiyonları çapraz bağlanmıştır. Yüzeyde oluşan bir çatlak, retro-DA reaksiyonu için 130 °C sıcaklıkta 10 dakika boyunca bekletilmiş ve böylece 60 °C sıcaklıkta DA reaksiyonu ile tekrar çapraz bağlanma mümkün kılınmıştır.

Bai ve arkadaşları da DA fonksiyonlitesine sahip diamin çapraz bağlayıcı sentezlemişlerdir (Urdl, 2017). Bir çizik 140 °C sıcaklıkta 30 dakika bekletilme sonunda onarılmıştır. Burada bahsedilen ve benzer birçok çalışmada görülmektedir ki başarılı bir kendini onarım polimer zincirinin esnekliğine bağlıdır (Urdl, 2017).

2.2.4. Sıcaklıkla tersinir çapraz bağlı polimerler

Bu kendini onarma konsepti iç çatlakların termotersinir kovalent bağlarla kendini tamir etme kapasitesine sahip yeni bir çapraz bağlı polimer sınıfının geliştirilmesini içermektedir.

Diels-Alder gibi sıcaklıkla tersinir reaksiyonların kendini onarma uygulamaları için kullanılmasına Chen ve arkadaşları tarafından öncülük edilmiştir (Zhang, 2009). Sundukları yaklaşım popüler olan mikrokapsülasyon yaklaşımına nazaran avantajlar sergilemektedir çünkü katalist, monomer yada çatlağın özel bir işleme tabi tutulması gibi ek işlemler gerektirmemektedir. Yüksek derecede çapraz bağlı ve şeffaf polimerlerin ilk jenerasyonunun sentezi Şekil 2.3'de gösterildiği gibi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal bağların termal tersinirliği ise rDA reaksiyonu ile sağlanmıştır (Chen, 2002).



Şekil 2.3. Chen ve arkadaşları tarafından sunulan kendini onaran polimerlerdeki çapraz bağ ajanları ve sıcaklıkla tersinir çapraz bağlama mekanizması (Chen, 2002)

Aynı araştırmacı grubu bu alanda daha fazla ilerleme de kaydetmiştir (Zhang, 2009). Bu çalışmalarında araştırmacılar ikinci jenerasyon polimerleri sunmuşlardır. Bu jenerasyon birinci jenerasyona göre oda sıcaklığında daha sert, renksiz ve şeffaftırlar. Ayrıca polimerizasyon süreci için çözücü gerektirmemektedirler. İyileşme süreci ise 115 °C’de 30 dakika boyunca ısıtma ve daha sonra 40 °C’e 6 saat boyunca bekletme ile elde edilmiştir. İyileşme verimliliği ilk çatlak iyileşme döngüsü için %80, ikincisi için ise %78 olarak tespit edilmiştir. Bu da yeni jenerasyon polimerlerin işleme ve görünümde yeni avantajlarla daha başarılı olduğunu göstermektedir.

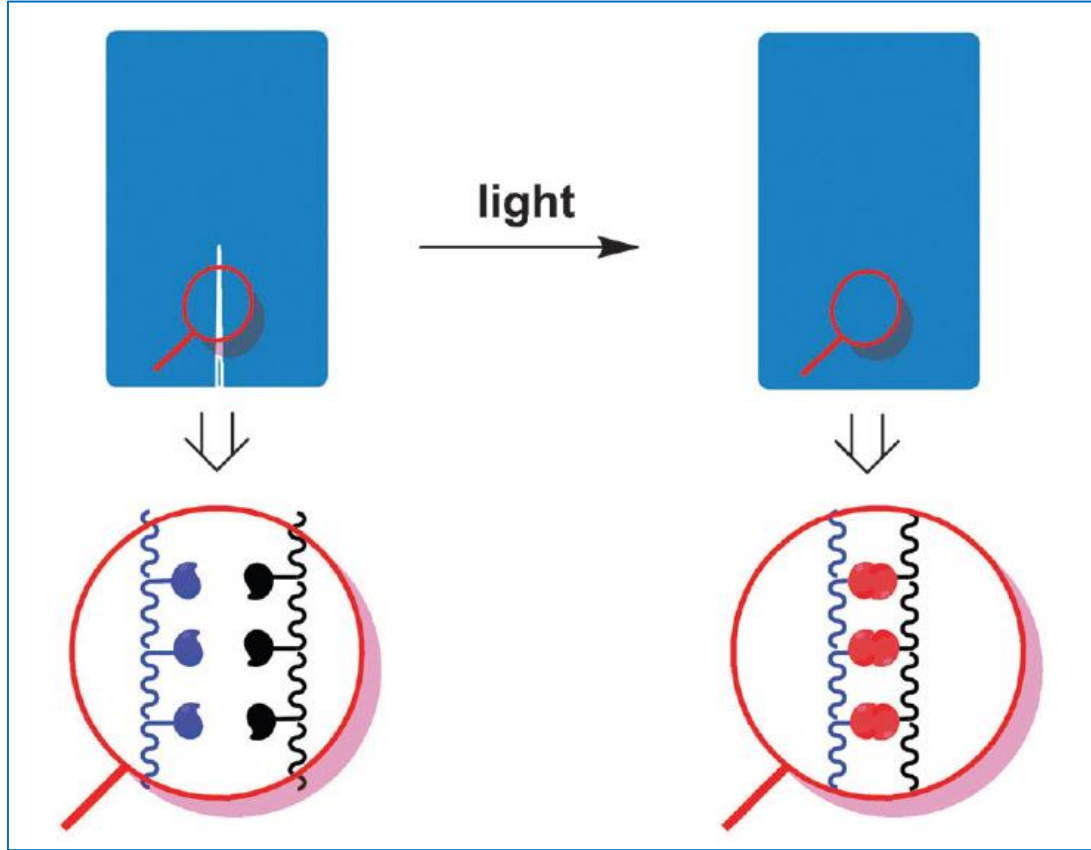
Yakın zamanda gerçekleştirilen ve DA reaksiyonunu kullanan bir çalışmada bakır kablolar gibi iletken elektromanyetik elemanlar fiber destekli kompozitlere eklenerek kullanılmıştır. Bu ise kompozitlerde oluşan hasarın termotorsinir kovalent bağlar yardımıyla hafif sıcaklıkların uygulanması ile iyileştirilebilmesine olanak tanımıştır. Ancak iyileşme süreci sadece çatlakın 6 saat süre ile 80 °C’de azot atmosferinde kaybolması ile takip edilmiştir. Araştırmacılar iyileşme verimliliğine dair ölçümlerin henüz yapılmadığını belirtmişlerdir.

Gelişmiş kompozit üretiminde DA reaksiyonlarını kullanan kendini onaran polimerlerin uygulamasına dair diğer bir çalışma ise Liu ve arkadaşları tarafından sunulmuştur (Liu Y.,2007). Bu çalışmada multi-fonksiyonel furan ve maleimid monomerlerinin hazırlanması için epoksi öncülerden faydalanılmıştır. Bu monomerlerin, geleneksel epoksi reçinelerin çözücü ve kimyasal dayanıklılık, düşük erime sıcaklığı ve bazı organik çözücülerde çözülebilme gibi istenen özelliklerini gösterdiği belirtilmiştir. Bu durum, monomerlerin epoksi reçinelere benzer bir şekilde işlenebilmesini sağlamaktadır. Bu polimerlerin kendini onarma davranışı 120 °C’de 20 dakika ve daha sonra da 50 °C’de 12 saat süreyle bekletilerek sadece görsel olarak doğrulanmıştır.

2.2.5. Işıkla uyarılan kendi kendini iyileştiren polimerler

Genel olarak düşünüldüğünde polimerik malzeme içerisindeki veya yüzeyindeki bir hasar, kimyasal bağların ve polimer zincirlerinin mekanik kırılmasını içerir. Bu yüzden, hasarın etkili bir şekilde onarılması, çatlak yüzeyler arasında yeni kovalent ya da kovalent olmayan bağların oluşmasını gerektirir. Şekil 2.4’de gösterildiği gibi, ışığın uyarıcı olarak kullanıldığı bir kendini onarma süreci ışıkla başlatılan kimyasal bağların yada polimer zincirlerinin çatlak yüzeyleri arasında onları birleştirmek üzere oluşturulması manasına

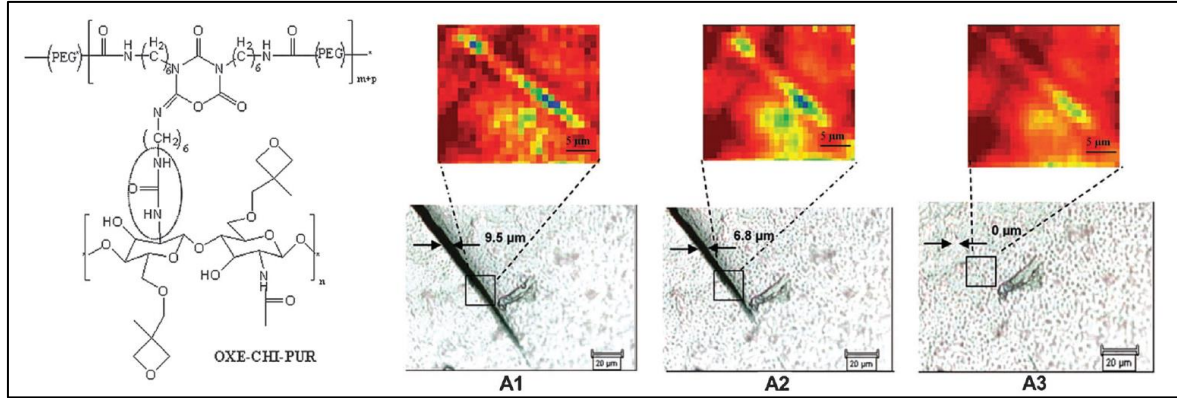
gelmektedir. Eğer hasar malzemenin derin bölümlerinde bulunuyor ise maddenin kullanılan dalgaboyundaki ışığa geçirgen olması gerekmektedir. Bu da bu yöntemin bir dezavantajı olarak görülmektedir (Habault, 2013).



Şekil 2.4. Çatlağın ışıkla uyarılan kendini iyileştirme ile tamirinin şematik gösterimi

Işıkla uyarılan kendi kendini onaran polimer çalışmalarına örnek olarak:

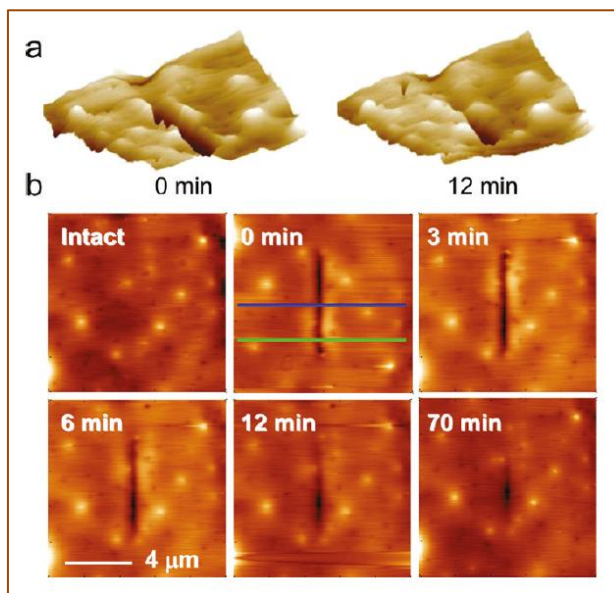
- Foto-Çapraz Bağlama Reaksiyonu İle Kendini İyileştirme (Şekil 2.5)
- Foto-Uyarılmış Metatez Reaksiyonu İle Kendini İyileştirme (Urban, 2009)
- Foto-Termal Etki İle Kendini İyileştirme



Şekil 2.5. OXE-CHI-PUR Polimerinin IR (üst) ve Optik mikroskop (alt) görüntüleri 0 dakika(A1), 15 dakika(A2) ve 30 dakika(A3) süreyle UV ışığına maruz bırakılması durumundaki kendini onarma görüntüleri (Urban, 2009)

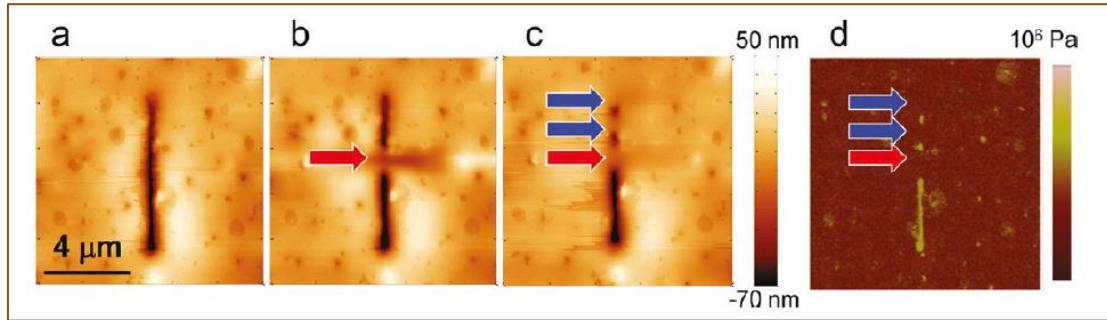
2.2.6. Dış uyarısız kendini onaran polimerler

Bu alanda yapılan bir çalışmada araştırmacılar atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemi ile sentezledikleri çapraz bağlı polimerlerin kendini iyileştirmesini detaylı bir şekilde incelemişlerdir (Zammarrelli, 2013). Bu çalışmada araştırmacıları polimerin kendini onarma sürecini devamlı aldıkları atomik kuvvet mikroskopu (AFM) görüntüleri ile takip etmişlerdir. Bunun için AFM ucu ile mikromakine düzeyinde gerçekleştirilen kesikler yine AFM görüntüleme ile belli aralıklarla incelenmişlerdir. Bu AFM görüntüleri Şekil 2.6’de görülebilir.



Şekil 2.6. Film yüzeyindeki kesiğin zamana bağlı değişimini gösteren AFM görüntüleri: (a) 3 boyutlu görüntüler, (b) 2 boyutlu derinlik modu görüntüleri

Bu araştırmada daha derin bir kesik ile uygulama yapıldığında şekil 13'te 70 dakika sonunda gözlemlenen yüksek orandaki iyileşmenin aksine 3 saat sonunda dahi bir iyileşme saptanamamıştır. Bunun sebebi olarak yarığın iki tarafındaki filmlerin birbirine temas etmemesi tespit edilmiş ve buna yönelik olarak AFM temas modunda kesige dik olarak hafif dokunuşlar gerçekleştirilmiştir. Bu dokunuşlar sonrasında teması gerçekleşen bölümlerde iyileşme olduğu gözlemlenmiştir (şekil 2.7).



şekil 2.7. Film yüzeyinin afm temas modu ile iyileşme görüntüleri : (a) Orijinal kesik, (b) AFM ucu ile ilk temas serisi (c) İkinci seri temaslar, (d) AFM harmonix modu görüntüsü

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Silisyum yüzeylerin temizlenmesi ve aktifleştirilmesi: Yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan katı substratlar yarı iletken silisyum yüzeylerdir. Silisyum yüzeyler (100) yönlendirmesinde düzenlenmiş, çapları 10 mm, öz dirençleri 10-30 Ω cm ve kalınlıkları 500-550 μ m olan yüzeylerdir. Bu yüzeylerin üst kısmı parlatılmış, alt kısmı ise aşındırılmıştır. 1 x 1 cm boyutunda kesilmiş silisyum disk yüzeylerinin temizlenmesi, hidrojen sonlu yüzeylerin hazırlanması için; hidrojen peroksit (%30,0 Sigma-Aldrich), sülfürik asit (%96,0 Carlo Erba) kullanılmıştır.

Yüzeye organik moleküllerin bağlanması: Yüzeye organik moleküllerin bağlanması için (3-amino propil) trimetoksi silan (%97,0 Sigma-Aldrich) ile toluen (%99,8 Sigma-Aldrich), metanol (% 99,9 Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

RAFT ajanı fonksiyonel grubunun N-hidroksi süksinimit esterine dönüşümü: RAFT ajanı olarak kullanılan 4-siyano-4-[(dodesilsülfoniltiyokarbonil)sülfonil]pentanoik asit (%97,0) ve N-hidroksisüksinimit (NHS) (%98), N,N-disikloheksilkarbodiimit (DCC) (%99), 4-dimetilaminopiridin (DMAP) (%99) hepsi Sigma-Aldrich tarafından temin edilmiş ve kullanılmıştır.

Çapraz bağlı polimer elde edilmesi: Sigma-Aldrich tarafından temin edilen furfuril metakrilat (%97,0) ve 1,1'-(metilendi-4,1-fenilen)bismaleimid (%95) çapraz bağlı polimer elde etmek için kullanılmıştır. Fluoresein diasetat 5-maleimid elde edilen çapraz bağlı polimerin karakterizasyonu için kullanılmıştır.

3.2. Hidrojen Sonlu Yüzeylerin Hazırlanması

Katı destek maddesi olarak yarı iletken Si (100) yönlendirilmesinde düzenlenmiş silisyum disk kullanılmıştır. Silisyum yüzeyler organik kirliliklerin ve oksit tabakasının uzaklaştırılması için derişik sülfürik asit (%70) ve hidrojen peroksit (%30)'den oluşan pirana çözeltisinde 90 $^{\circ}$ C' de yarım saat bekletilmiştir. Temizlenen yüzeyler deiyonize su

ile yıkanmış ve azot gazıyla kurutulmuştur. Hazırlanan yüzeyler UV-Ozon cihazında 15 dak bekletilmiştir. Cihazın içerisinden 1 dak ozon gazı geçirilmiştir.

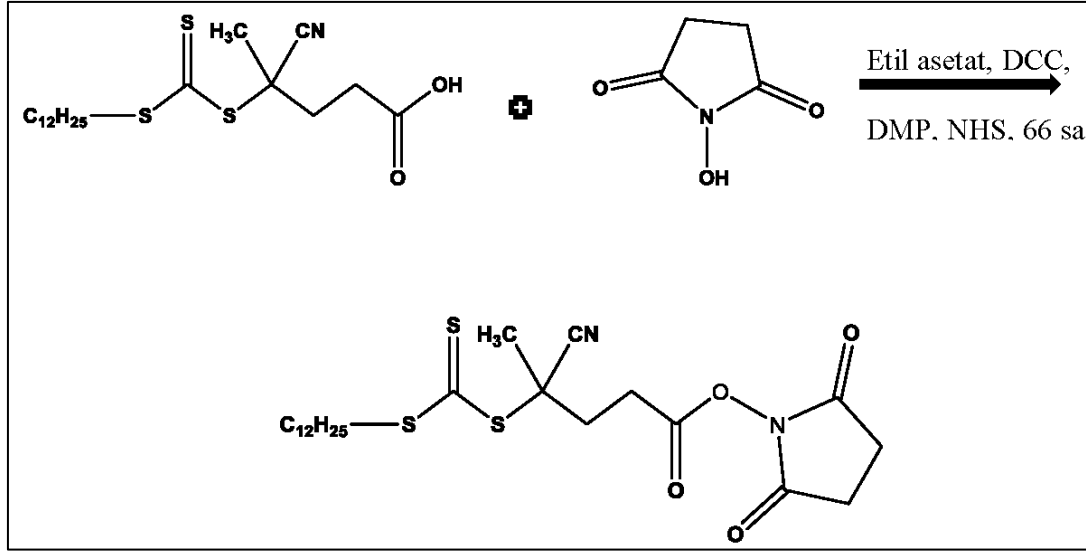
3.3. (3-Amino Propil)Trimetoksi Silan (APTS)’ın Yüzeye Bağlanması

Si-OH yüzeyler %1’ lik hazırlanan (3-amino propil)trimetoksi silan - toluen çözeltisinin içinde oda sıcaklığında karanlık ortamda 2,5 sa bekletilmiştir. Sonrasında çözeltinin içinden alınan yüzeyler sırasıyla ; toluen, toluen:metanol(1:1) , metanol çözeltilerinde 1 dk ultrasonik banyo içerisinde yıkanıp azot gazı ile kurutulmuştur.

APTS’nin bağlanmasından en uygun sürenin belirlenmesi için 6 (0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3) farklı saat çalışması yapılmıştır ve bağlanma etkinliği incelenerek 2.5 saate karar verilmiştir.

3.4. RAFT Ajanının Fonksiyonel Grup Değişikliği ve Yüzeye Bağlanması

4-siyano-4-[(dodesilsülfoniltiyokarbonil)sülfonil]pentanoik asit (CTA)’ın karboksilik asit grubu ,N-hidroksisüksinimit (NHS) ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucu aktive edilmiş estere dönüştürülmüştür. Bu amaçla CTA (0,5 g 1,79 mmol) , N-hidroksisüksinimit (NHS) (310 mg, 2,7 mmol), N(3-dimetilaminopropil)-N’-etilkarbodiimid hidrokarbid (DCC) (555 mg, 5,7 mmol), 4-dimetilamino piridin (DMAP) (11mg, 0,09 mmol) ve 15ml etilasetat 100 ml balon joje içerisinde 66 sa oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Çözelti buharlaştırılıp elde edilen kırmızı yağısı madde DCM’de çözülmüştür. Doymuş NaHCO₃ çözeltisi ile ekstrakte edilmiştir. Su ile 3 kere yıkanmıştır. Susuz MgSO₄ ile kurutulmuştur. (Khaled, 2007)



Şekil 3.1. CTA' nın fonksiyel grup değişimi

N- hidroksisüksinimit ile aktive edilmiş olan CTA'nın amino sonlu yüzeylere bağlanması için 5 mmol alınarak kuru etilasetat (EtOAc) çözeltisi içerisinde ve azot atmosferin altında 50 °C 48 sa boyunca karanlık ortamda karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda silisyum yüzeyler çıkarılıp sırasıyla ; etilasetat, dikolorometan, etilasetat ile ultrasonik banyoda 5'er dk yıkanıp azot ile kurutulmuştur.

3.5. Vasıtalı RAFT Polimerleşmesi ile PFMA Fırça Sentezi

Fonksiyonel grubu değiştirilen RAFT bağlı Si disk yüzeyler (Si-CTA-NHS) , 1.11g (1.03 mL) furfuril metakrilat (FMA) monomeri, 45mg 4-siyano-4-[(dodesilsülfoniltiyokarbonil) sülfonil] pentanoik asit serbest RAFT ajanı, 7.81 mg 4,4'-azobis(4-siyanovalerikasit) (ABCVA) başlatıcısı, 12 mL tolueen eklenerek balon jodede toplanmıştır (Pranamik, 2013). Hava giriş çıkışı kapatılan balondan 30 dakika kontrollü azot gazı geçirilmiş ve çözelti ortamından çözünmüş oksijenin uzaklaşması sağlanmıştır. Azot atmaosferinde 90 °C' da 5 saat bekletilerek polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon gerçekleştikten sonra çıkarılan silisyum yüzeyler tolueen çözeltisi ile yıkanıp azot gazında kurutulmuştur. Beherdeki polimere tetrahidrofuran (THF) ve soğuk hekzan eklenerek çöktürülmüştür. Üç kez tekrarlanan bu işlem sonunda sarımsı hafif yağsı polimer elde edilmiştir.

3.6. Çapraz Bağlı Polimer Fırçaların Hazırlanması

Çapraz bağlı polimer elde edebilmek için 1,1'-(metilendi-4,1-fenilen) bismaleimit (BM) ve polifurfuril metakrilat (PFMA) 1:1 mol oranında , 12 mL diklorometan (DCM) , içerisinde Si-PFMA bulunan balon jojeye konulmuştur. Geri soğutucu altında 32 sa bekletilmiştir. Bekleme süresinden sonra yüzeyler DCM ile yıkanarak azot gazıyla kurutulmuştur.

3.7. Çapraz Bağlı Polimer Fırçaların Hasarı ve Onarımı

Hasar verme işlemi için farklı metodlar denenmiştir. El ile iki farklı malzeme kullanılarak hasar verme denenmiştir. Cihaz yardımıyla hasar verme sırasından Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)' nun temaslı ve temasız modu kullanılmıştır. Temasız moda geçirilerek hasar verilen silisyum disklerin tarama sonrası görüntüleri alınmıştır. Yüzey farklı zaman aralıklarında SEM ve Polarize optik mikroskopu ile analiz edilmiştir. Hasar verilen polimerik ince filmlerin onarılması için UV lambası (254/366 nm) kullanılmıştır.

3.8. Yüzeylerin Kimyasal ve Biyokimyasal Karakterizasyonu

3.8.1. Grazing angle aksesuarlı fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (GA-FTIR)

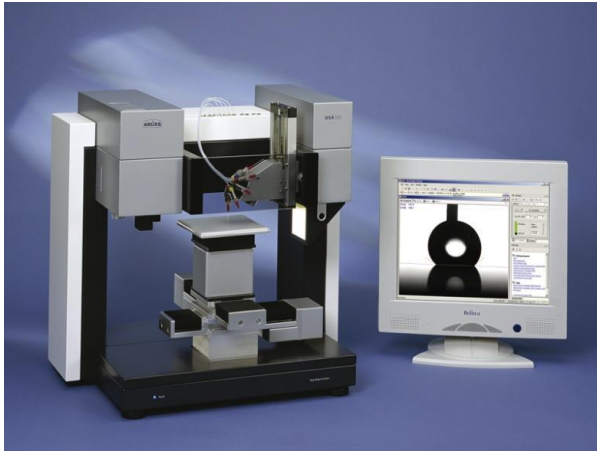
Yüzeylerin yapısal karakterizasyonu incelemek için gerekli basamaklarda Grazing Angle aksesuarlı Thermo Nicolet 6700 FT-IR (WI, ABD) spektrofotometresi kullanılmıştır.



Şekil 3.2. GA-FTIR spektrofotometre

3.8.2. Su değme açısı ölçümleri

Değme açısı ölçümleri flaş kamera aksesuarlı Krüss DSA-100 marka otomatik ganiometre ile yapılmıştır. Çalışmada kullanılan silisyum yüzeylerin üzerine 10 μ L hacminde saf su damlatılmış ve hızlıca fotoğrafları çekilerek program yardımıyla su değme açıları belirlenmiştir. Her yüzey için üç kez saf su damlatılarak, bu damlaların değme açılarının ortalaması alınarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.3. Otomatik ganiometre

3.8.3. Elipsometre

Silisyum disk yüzeyler üzerinde yapılan her basamaktan sonra yüzeyde meydana gelen farklılıklar Elipsometre (Jobin Yvon-Horiba, model DRE, EL X20C) ile belirlenmiştir. Tüm ölçümler 633 nm dalga boyunda ve 75 °'lik değme açısında belirlenmiştir.



Şekil 3.4. Elipsometre

3.8.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Silisyum disk yüzeylerin morfolojileri ve pürüzlülüğü hakkında bilgi edinmek için AFM (Park Systems XE100 SPM Controller LSF-100 HS) sistemi kullanılmıştır. Ölçümler, nonkontakt modda silisyum veya silisyum oksitten yapılan iğne sensörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çapraz bağlı polimer yüzeylere hasar verilmesi ve onarım sonucunun gözlemlenmesi için farklı bir AFM (Hitachi AFM 5100 AFM System with AFM 5000II Controller) kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Atomik kuvvet mikroskobu (XE100)

3.8.5. Nükleer manyetik rezonans spektroskopu (NMR)

Sentezlenen moleküllerin yapısal karakterizasyonu Bruker Ultrashield 300 MHz sıvı NMR spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. Nükleer manyetik rezonans spektrometresi

3.8.6. X-ışınları fotoelektron spektroskopu (XPS)

Silisyum disk yüzeylerin kimyasal karakterizasyonunun gerçekleştirilmesi ve elementel bileşimi hakkında bilgi edinmek için XPS ölçümleri Mg K α X-ışını kaynaklı SPECS XPS spektrometre ile alınmıştır.



Şekil 3.7. X-ışınları fotoelektron spektrometresi (XPS)

3.8.7. Floresans mikroskopisi

Silisyum disk yüzeyler çapraz bağlı polimerin karakterizasyonu Olympus BX51 Floresan Mikroskop sistemi ile incelenmiştir. Sistemde ışık kaynağı olarak civa lambası kullanılmıştır. Ölçümler 200 büyütme ile FITC filtresi kullanılarak karanlıkta alınmıştır.



Şekil 3.8. Floresans mikroskopisi

3.8.8. RAMAN mikroskopisi

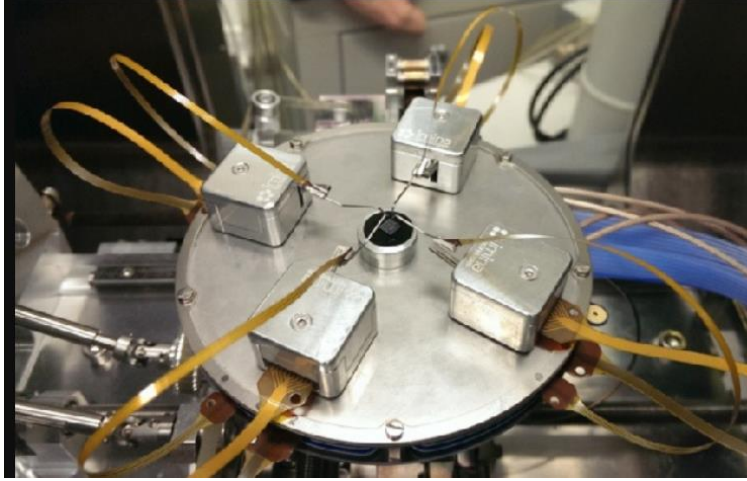
Üzerinde çapraz bağlı polimer bulunduran silisyum disk yüzeylerin hasar ve onarımı Snom+Confocal raman (Witec Alpha 300s + Raman module) ile incelenmiştir.



Şekil 3.9. RAMAN mikroskopisi

3.8.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgi almak için SEM (Keithley 4200-SCS) kullanılmıştır.



Şekil 3.10. Taramalı elektron mikroskobu

3.8.10. Optik mikroskop

Hazırlanan yüzeylerin hasar-onarım basamağında optik mikroskopun (Carl Zeiss) büyütme özelliği ile mikro yapılarının incelenmesi için kullanılmıştır.

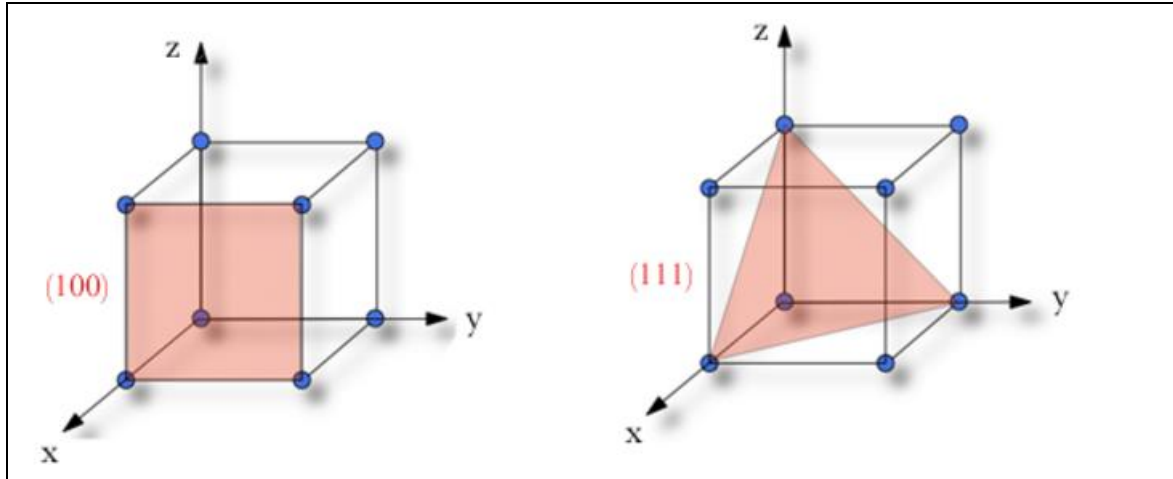


Şekil 3.11. Optik mikroskop

4. BULGULAR, TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1. Si (100) Yüzeyinin Temizlenmesi ve Hidroksil Sonlu Yüzeylerin Hazırlanması

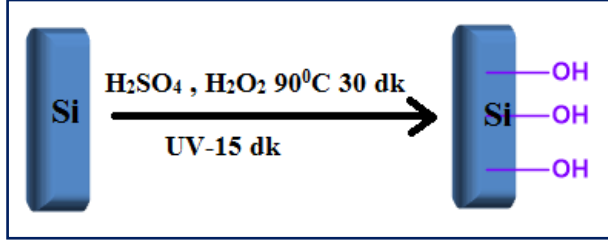
Saf kristal silisyum ; saydam olmayan koyu gri renkli, parlak sert ve kırılgan olup örgü yapısı elmasa benzerdir. Yarı iletken bir elementtir, oda sıcaklığında kararlı ve inerttir. Karakteristik özellikleri birim hücrede ki belirli doğrultularda farklılık gösterebilir. Atomların dizildikleri farklı tabaka ve doğrultular Miller indisi ile gösterilir. Silisyum için genellikle Si(111) ve Si(100) düzlemsel yapıları yaygın olarak kullanılır (Şekil 4.1). Si(111) yapısında 3 atom bir düzlemde yer alırken 1 atom diğer düzlemde yer alır. Si(100) yapısında ise 2 atom alt düzlemde 2 atom üst düzlemde yer alır (Waltenburg, 1995).



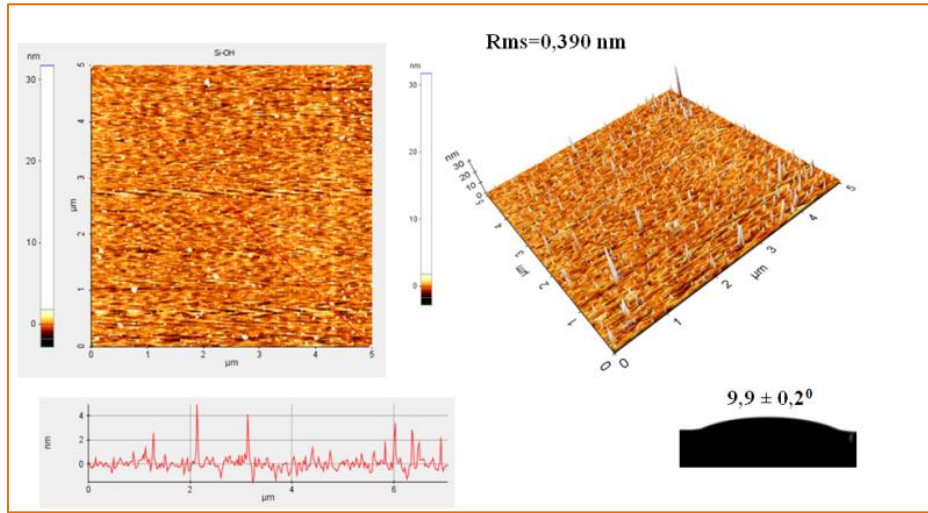
Şekil 4.1. Silisyum kristal yapısının mevcut iki gösterimi ve Miller indisleri

Bu tez çalışmasında Si (100) düzlemsel yapısına sahip silisyum disk yüzeyler kullanılmıştır. Uygun boyutlara getirilen silisyum yüzeyleri organik kirlilikler ve oksit tabakasından uzaklaştırmak için derişik sülfürik asit ve hidrojen peroksit içeren pirana çözeltisiyle temizlenmiştir. Temizlenen silisyum diskler deiyonize su ile yıkanıp azot gazıyla kurutulmuştur. Kurutulan yüzeyler UV / Ozon temzileme cihazına yerleştirilerek 15 dk bekletilerek hidroksil sonlu silisyum yüzeyler elde edilmiştir. Elde edilen Si-OH yüzeylerin su değme açısı ve AFM görüntüleri şekil 4.3 de gösterilmiştir. Hidroksil sonlu yüzeyin su değme açısı 9.9 ± 1^0 olarak belirlenmiştir. Su değme açısının düşük çıkması yüzeyin hidroksil sonlu olduğunu göstermektedir. Bunun en önemli sebebi aktifleştirilen silisyum yüzeyinde kirliliklerin kalmaması ve yüzeyde çok sayıda hidroksil grubunun oluşması şeklinde yorumlanabilir. Literatürde hidroksillenmiş yüzeylerin su değme açısı

değerleri farklılık göstermektedir. Silisyum yüzeyinde yapılan bir çalışmada temiz silisyum yüzeylerin su değme açılarını 0° olarak bulmuşlardır (Cras vd., 1999).



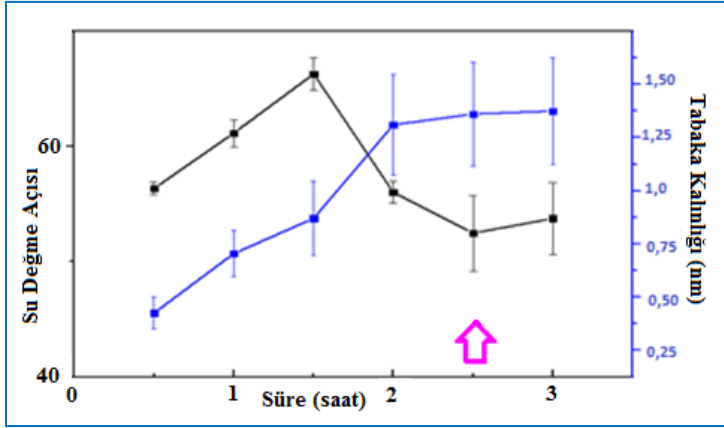
Şekil 4.2. Hidroksil sonlu silisyum yüzeylerin şematik gösterimi



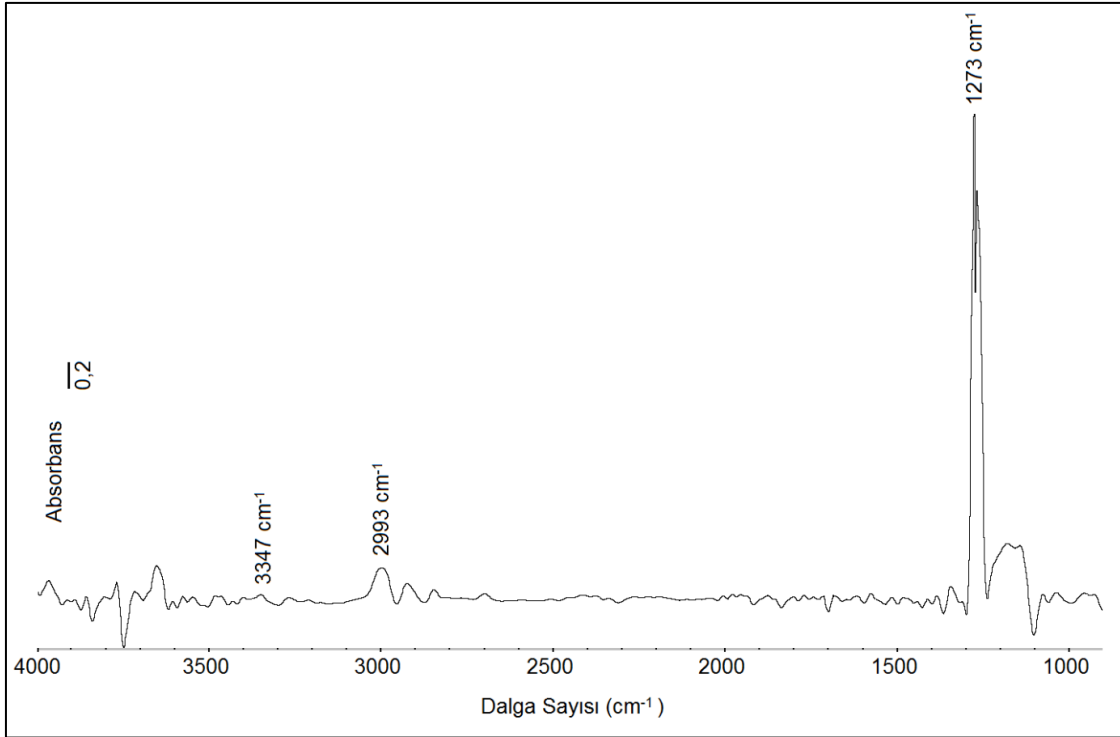
Şekil 4.3. Si-OH yüzeyine ait 2-3 boyutlu AFM, yükseklik dağılım görüntüsü, su değme açısı sonucu ve oluşan damlacığının görüntüsü

4.2. 3-(Amino Propil)Trimetoksi Silan (APTS)'ın Yüzeye Bağlanması

Hidroksil sonlu yapılan silisyum yüzeylere, 3-(Amino Propil) Trimetoksi silan 'ın bağlanma verimini arttırmak için optimum süreyi belirleyen saat çalışması yapılmıştır. %1 (v/v) toluen – 3-(amino propil) trimetoksisilan çözeltisi içerisinde 6 farklı sürede (0,5 ;1 ;1,5 ;2 ;2,5 ;3 sa) bağlanmış ve bağlanma etkinliği su değme açısı ve tabaka kalınlıkları ölçülerek yapılmıştır. Optimum süre 2,5 sa olarak belirlenmiş ve GA-FTIR ile desteklenmiştir.

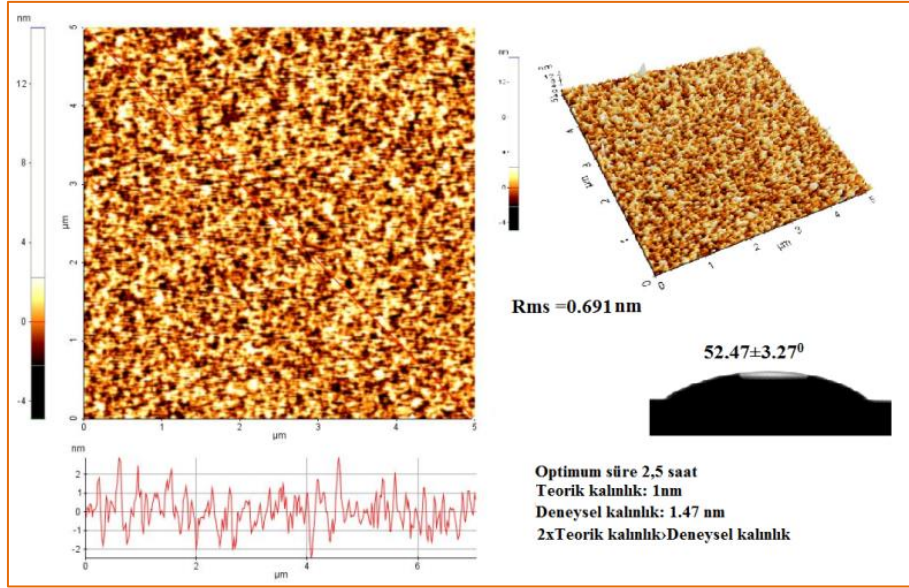


Şekil 4.4. Farklı süre için su değme açısı ve tabaka kalınlığının süreye karşı değişimi grafiği



Şekil 4.5. APTS bağlı silisyum yüzeyin (Si-APTS) GA-FTIR yüzeye bağlanması

APTS bağlı silisyum yüzeyin GA-FTIR spektrumu şekil 4.5 ' de görülmektedir. Spektrum incelendiğinde 3300-3400 cm^{-1} civarında gözlenen -N-H gerilmesine karşılık gelen tekli bant, 2780-3000 cm^{-1} civarında ve alifatik -C-H gerilmelerine karşılık gelen bantlar, 1270 cm^{-1} civarında gelen amin pikini karakterize eden bantlar gözlemlenmiştir ve literatürle uyum içersindedir (Won, 2000).

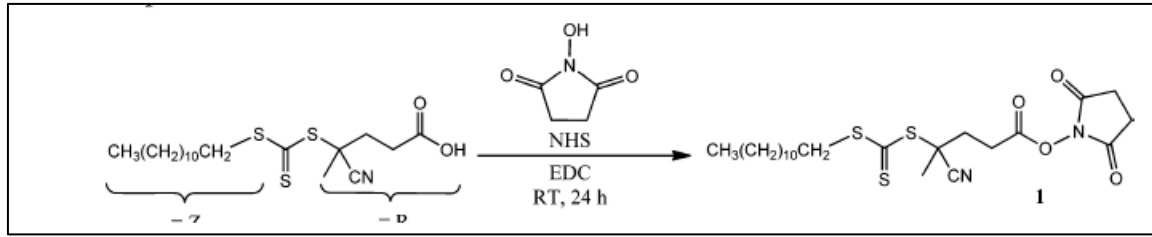


Şekil 4.6. Si-APTS nin yüzeyine ait optimum (2,5 sa) sürede ki ; 2-3 boyutlu AFM, yükseklik dağılım görüntüsü, su değme açısı sonucu ve oluşan su damlacığının görüntüsü

Şekil 4.6’ daki 2-3 boyutlu AFM görüntülerinde görüldüğü gibi yüzeyin morfolojik yapısı hidroksil sonlu yüzeyin morfolojisinden oldukça farklıdır. APTS molekülü yüzeye homojen olarak bağlanmış ve topaklanmalar gözlenmemiştir. Rms değeri 0,691 nm ölçülmüştür. Yükseklik dağılım eğrisi incelendiğinde de yüzeye bağlanan moleküllerin büyük çoğunlukla homojen olarak kaplanmıştır. Su değme açısı $52,47 \pm 3,27^\circ$ olarak ölçülmüştür ve literatürle uyumludur. APTS molekülünün teorik olarak hesaplanan moleküler uzunluğu yaklaşık 1 nm dir ve su değme açıları genellikle $22-68^\circ$ arasında değişmektedir (Denise vd., 1999). Hidroksil sonlu yüzeye göre hidrofobiklik özelliği artmıştır. Bunun sebebi ise metilen grubunun hidrofobik özelliğinden kaynaklanmıştır.

4.3. RAFT Ajanı Fonksiyonel Grubunun N-Hidroksisüksinimit Esterine Dönüşümü

RAFT ajanının karboksilik asit grubu N-hidroksi süksinimit (NHS) ile tek basamaklı bir reaksiyon sonucu aktive edilmiş estere dönüştürülmüştür.



Şekil 4.7. RAFT-NHS ester hazırlanmasının şematik gösterimi (Zammarcelli, 2013)

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz) Analizi: Şekil 4.8’de CTA-NHS ’e ait ^1H -NMR spektrumu verilmiş ve elde edilen kimyasal kaymalar ve bu kaymalara karşılık gelen protonlar aşağıda açıklanmıştır.

$\delta = 0,90$ ppm de bulunan üçlü pik alifatik zincir grubunda bulunan $-\text{CH}_3$ grubundaki hidrojenlere aittir (3H).

$\delta = 1,30$ ppm de bulunan geniş tekli pik alifatik zincir grubundaki $-\text{CH}_2$ gruplarındaki hidrojenlere aittir (18H).

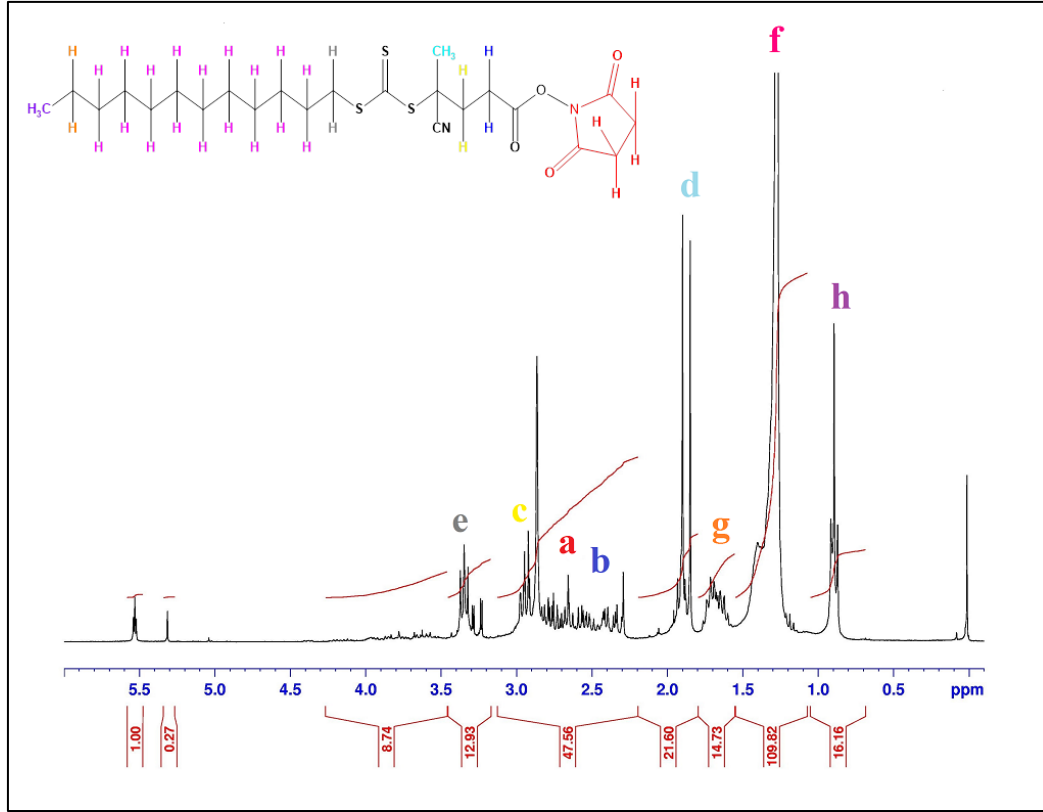
$\delta = 1,71$ ppm de bulunan çoklu pik alifatik zincirdeki metil grubuna komşu $-\text{CH}_2$ grubundaki hidrojenlere aittir (2H).

$\delta = 1,90$ ppm de bulunan tekli pik valerik asit grubundaki $-\text{CH}_3$ grubundaki hidrojenlere aittir (3H).

$\delta = 2,30$ - $2,80$ ppm arasında bulunan çoklu pik asit grubuna komşu $-\text{CH}_2$ grubundaki hidrojenlere aittir (2H).

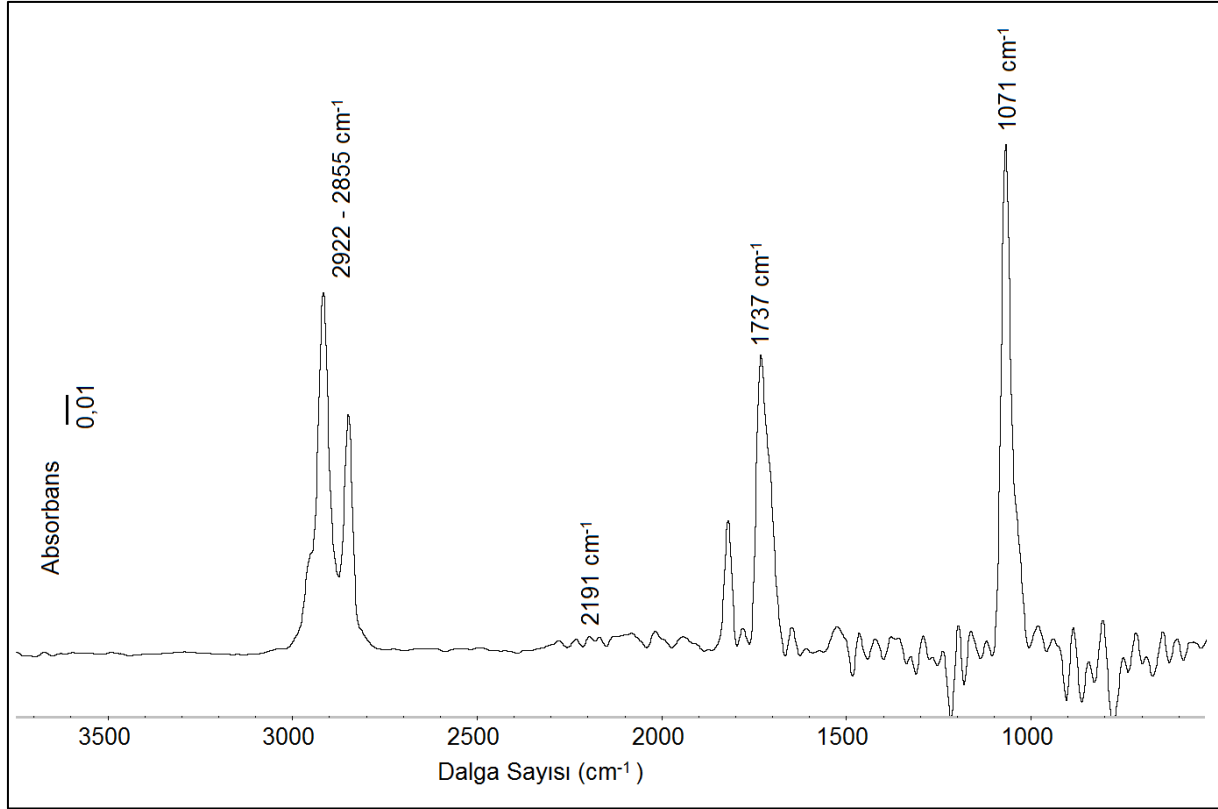
$\delta = 2,94$ ppm de bulununan pik $-\text{CH}_2$ grubundaki hidrojene aittir. (2H)

$\delta = 3,38$ ppm de bulunan üçlü pik $-\text{CH}_2\text{S}$ grubundaki hidrojenlere aittir (2H).



Şekil 4.8. CTA-NHS ^1H -NMR spektrumu

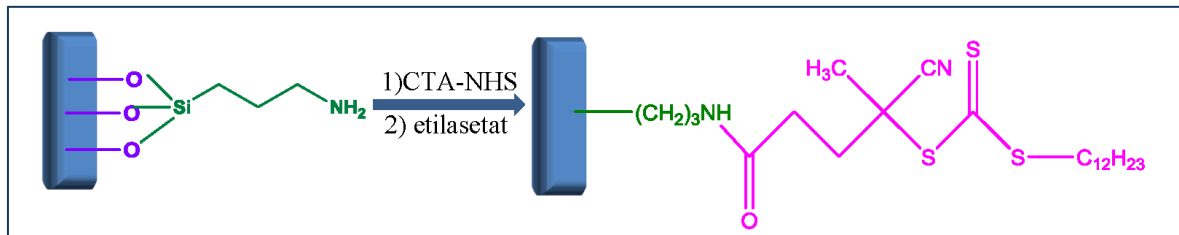
CTA-NHS 'nin karakterizasyonu için GA-FTIR analizi yapılmış ve sonuçta elde edilen spektrum Şekil 4.9'da verilmiştir. Spektrumdan da görüldüğü gibi 2939 ve 2817 cm^{-1} de bulunan bantlar metilen grubunda bulunan $-\text{C-H}$ asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelen bantlar, 2209 cm^{-1} de gözlenen bant $-\text{CN}$ grubuna ait olup 1074 cm^{-1} gözlenen bant $\text{C}=\text{S}$ grubuna aittir. 1737 cm^{-1} görülen bant $-\text{C}=\text{O}$ grubuna ait banttır.



Şekil 4.9. CTA-NHS GA-FTIR spektrumu

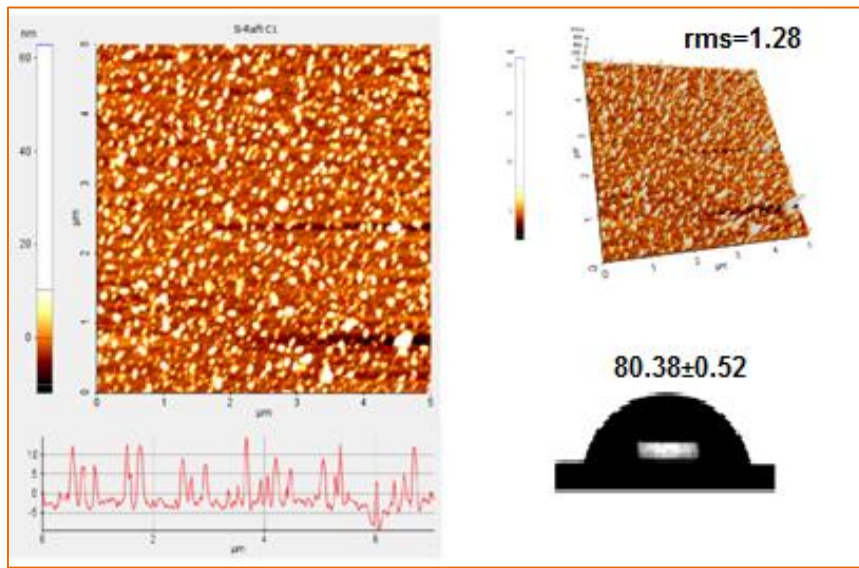
4.4. RAFT Ajanının (CTA-NHS) Yüzeye Bağlanması

Amin sonlu yüzeyler üzerine RAFT ajanının kovalent bağlanması için ilk olarak RAFT ajanı uç grubunda bulunan serbest karboksilik asit grubunun süksinimit esterine (CTA-NHS) dönüştürülerek amin grubuna karşı daha ilgili hale getirilmiştir. Elde edilen aktif ester sayesinde CTA-NHS ile amin grupları arasında tipik amitleşme reaksiyonu sonucu silisyum disk yüzeylere kovalent olarak bağlanmış olur. 4-siyano- 4-[(dodesilsülfoniltiyokarbonil) sülfonil] pentanoik asit silisyum yüzeyine kovalent olarak bağlanması Şekil 4.10’de şematik olarak gösterilmiştir.



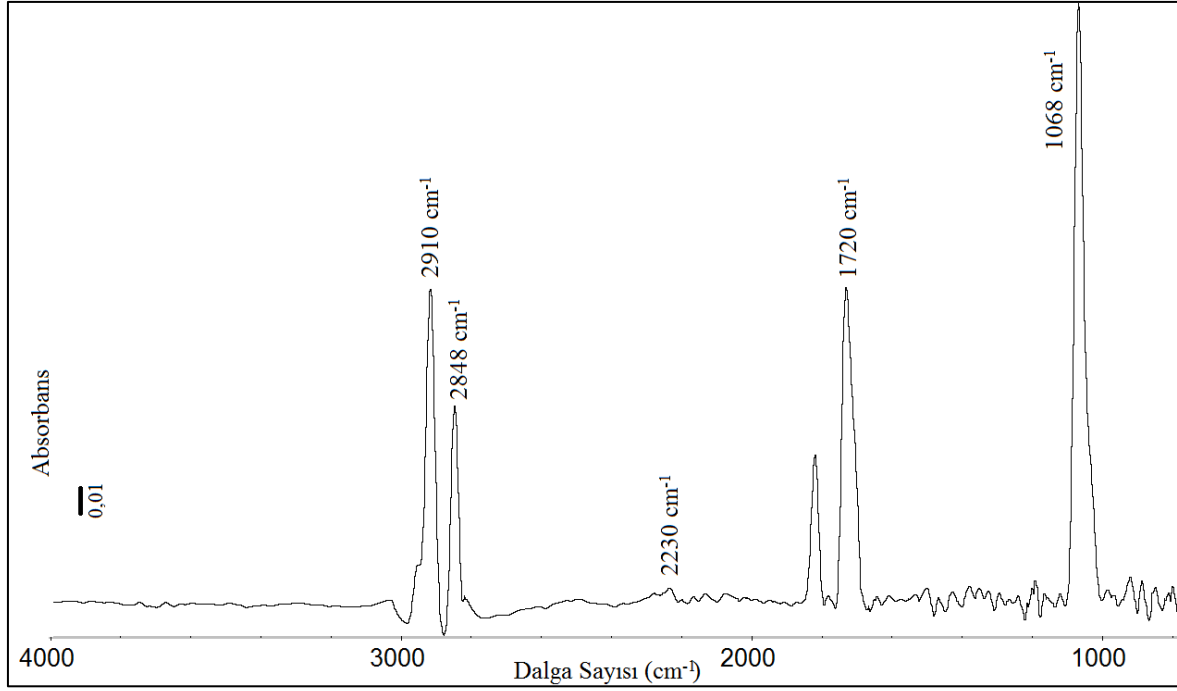
Şekil 4.10. CTA’nın amin sonlu yüzeylere kovalent olarak bağlanması

CTA bağı yüzeylerin morfolojisi AFM ile de karakterize edilmiştir. Şekil 4.11’de görüldüğü gibi CTA bağı silisyum disklerin morfolojisi APTS bağı silisyum disklerin yüzey morfolojisinden oldukça farklıdır (Şekil 4.6). CTA molekülleri üzerine çok az miktarda kümelenme görülmekle birlikte genel olarak homojen dağıldığı gözlenmektedir. Silisyum disk yüzeyinde oluşturulan APTS-CTA ikili tabakadan dolayı yüzey pürüzlülüğü, $Rms = 1,28$ nm olarak belirlenmiştir. Su değme açısı ise yaklaşık olarak 80° ölçülmüş ve hidrofobik özellik kazanmıştır. Yüzeydeki moleküllerin yönelmesinin tayininde de sıklıkla kullanılan su değme açısı ölçümleri sayesinde yüzeydeki molekülün istiflenmesi hakkında da kaba bir bilgi elde edilebilir. CTA’nın yapısında bulunan ve yüzeyde uç grup olarak kalan uzun alkil zinciri ve bu zincirlerin sık istiflenmesinden dolayı yüzey oldukça hidrofobik bir hale gelmiştir. Elde edilen su değme açısı ölçümü CTA’nın silisyum disk yüzeyine bağlandığı söylenebilir.



Şekil 4.11. Si-CTA-NHS yüzeyine ait ; 2-3 boyutlu AFM, yükseklik dağılım görüntüsü, su değme açısı sonucu ve oluşan su damlacığının görüntüsü

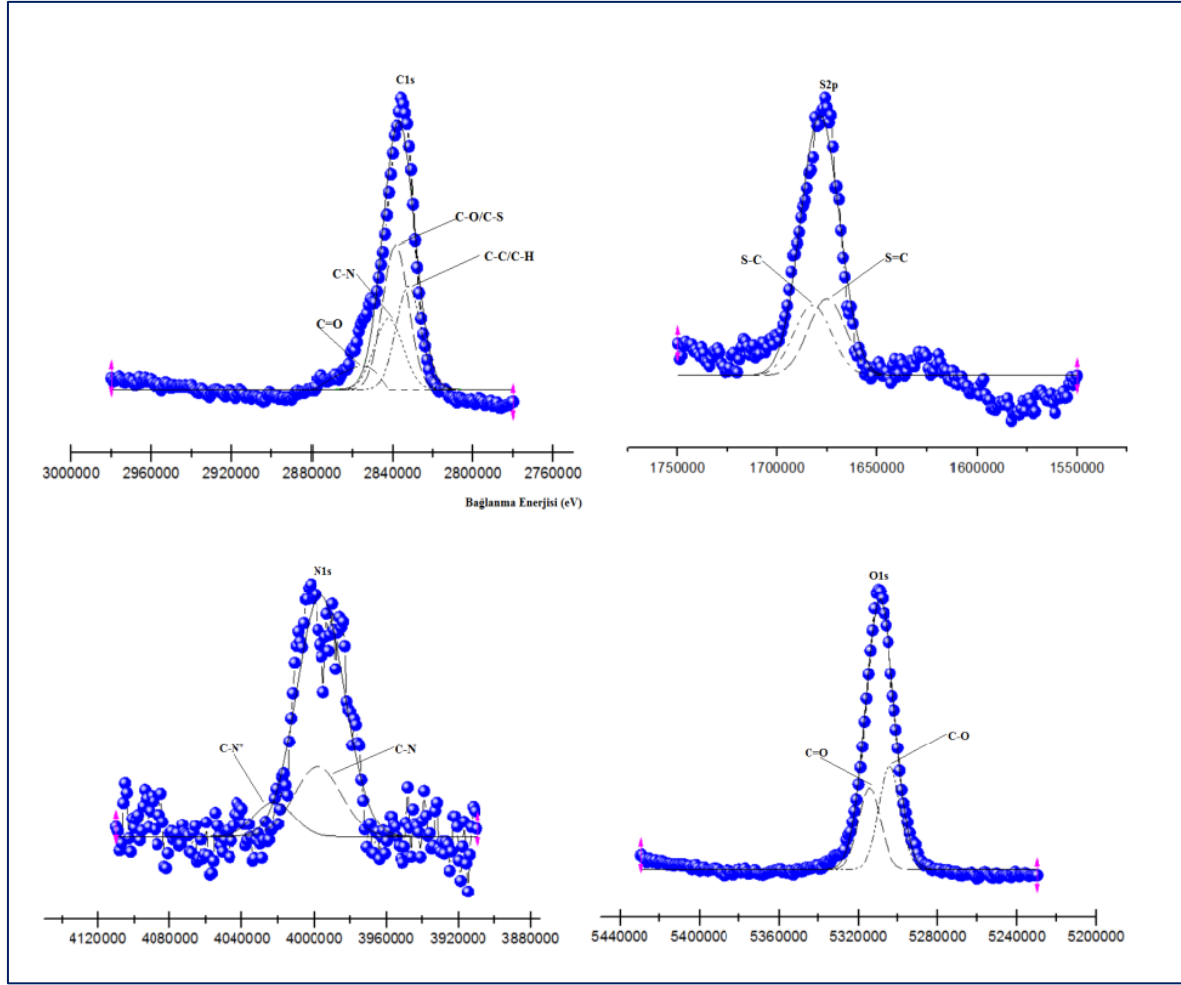
CTA ile modifiye edilmiş silisyum disklerin GA-FTIR spektrumunda (Şekil 4.11.) metilen gruplarının asimetrik ve simetrik gerilmelerine ilaveten 2230 cm^{-1} ‘de $-\text{CN}$ grubunun, 1720 cm^{-1} amit bağlarının ve 1068 cm^{-1} ’de $-\text{C}=\text{S}$ bağının titreşim bantları yapının silisyum yüzeye bağlandığını kanıtlar niteliktedir.



Şekil 4.12. CTA-NHS bağlı silisyum yüzeyin (Si-CTA-NHS) GA-FTIR spektrumu

XPS sayesinde katı yüzeyler üzerine hazırlanan kendiliğinden düzenlenen tekli ve çoklu tabakaların kimyasal bileşimi hakkında bilgiler elde edilebilir. Her bir elementin her bir elektronuna ait bağlanma enerjilerinin belirli olması ve bu enerjilerin kimyasal çevre ile değişmesi sonucu yüzeye kovalent olarak bağlanmış atomların hakkında önemli bilgiler verir.

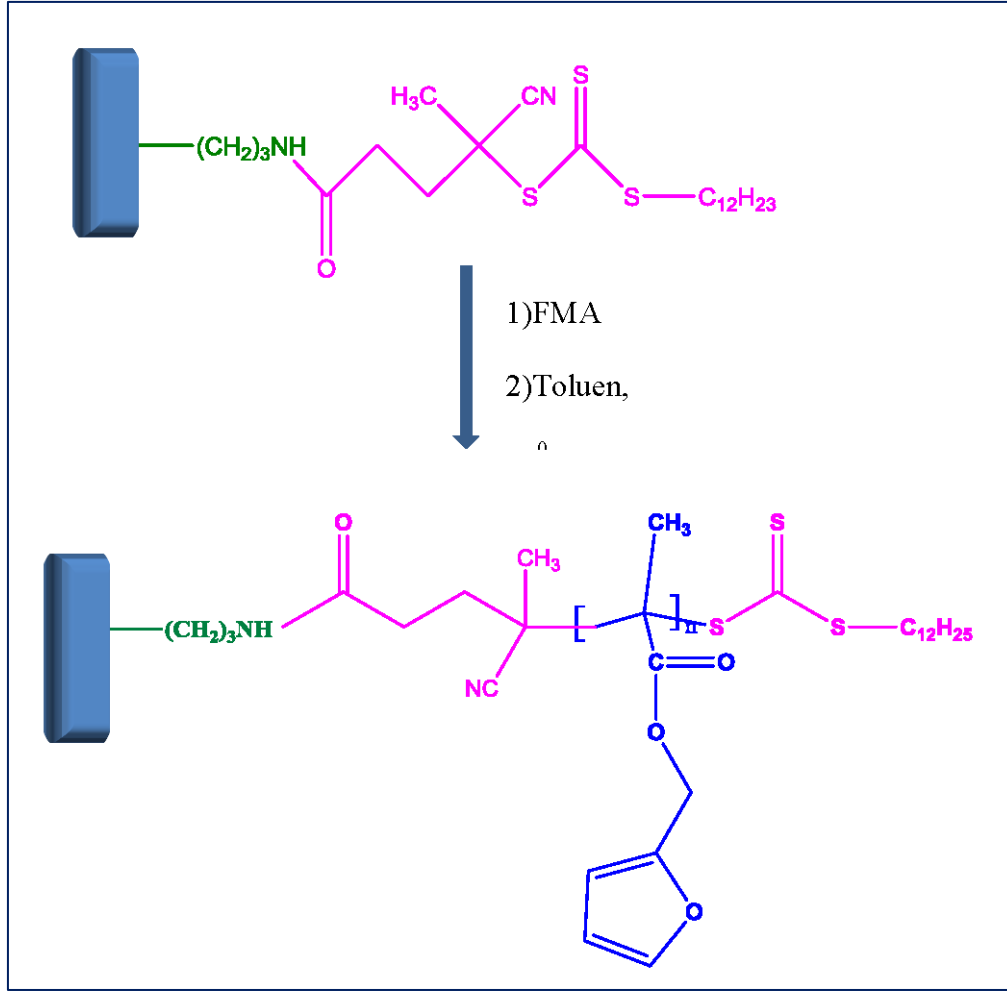
S2p spektrumu incelendiğinde 166,9 eV (S-C) ve 168,1 eV (S=C) bağlanma enerjilerinde 2 farklı kimyasal çevreye sahip pik gözlenmesi bağlanmanın gerçekleştiğini kanıtlar niteliktedir.



Şekil 4.13. Si-CTA'nın O1s, N1s, C1s ve Si2p bağlanma enerjisi bölgesindeki kısmi tarama spektrumları

4.5. Poli (Furfuril Metakrilat) Fırçaların Sentezi

RAFT ajanı bağlı silisyum yüzeylere 5 saat boyunca furfuril metakrilat monomeri polimerleştirilerek Poli(furfuril metakrilat) (Si-PFMA) fırça sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.



Şekil 4.14. Poli(furfuril metakrilat) (Si-PFMA) fırçanın şematik gösterimi

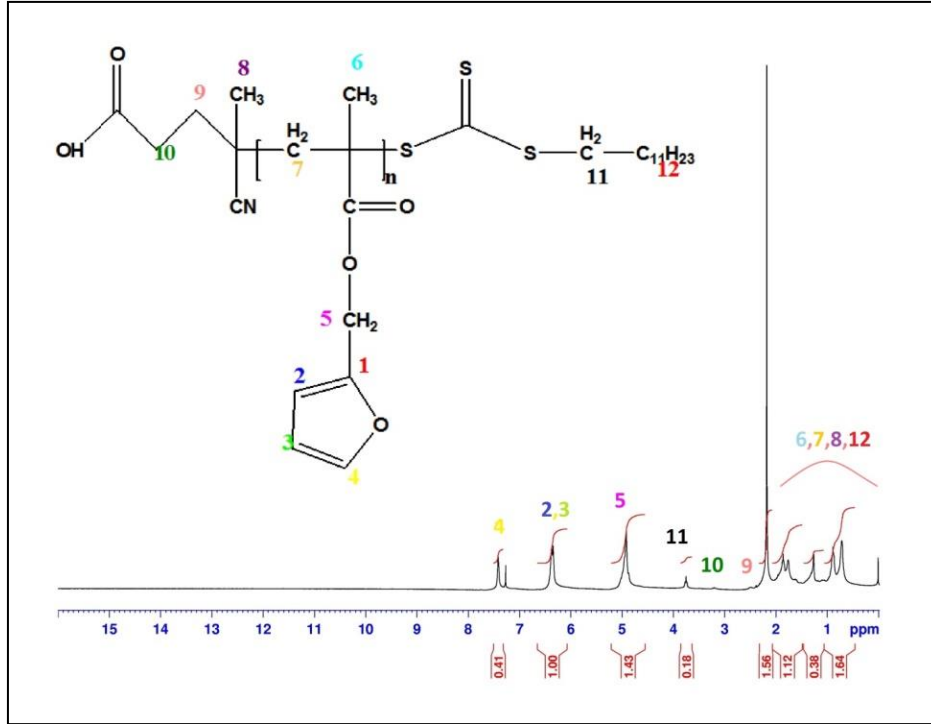
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) Analizi: Şekil 4.14'de PFMA 'a ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilmiş ve elde edilen kimyasal kaymalar ve bu kaymalara karşılık gelen protonlar aşağıda açıklanmıştır.

$\delta = 7,4$ ppm'de bulunan birli pik furan halkasında ki $=\text{CH-O}$ grubundaki hidrojene (1H),

$\delta = 6,4$ ppm'de bulunan pik furan halkasının $=\text{CH-CH=}$ 'inde (2H) rezonansların mevcudiyeti, PFMA'da furfuril grubunun varlığını gösterir.

$\delta = 3,3$ ppm'de bulunan pik $-\text{S-CH}_2-$ yapısında ki (2H) ve

$\delta = 2,7$ ppm'de bulunan pik $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ yapısında ki (2H) rezonansların varlığı PFMA'da RAFT uç grubunun varlığına işaret eder. (Pranamik, 2013)



Şekil 4.15. Çözelti ortamında sentezlenen PFMA'nın ¹H-NMR spektrumu

Yüzeyde gerçekleşen polimerleşme sonucunda elde edilen polimerik fırçaların molekül ağırlığını belirlemek oldukça zordur. Bazı çalışmalarda çeşitli yöntemlerle analiz edilmesine rağmen RAFT polimerleşme tekniği için bu işlemi uygulamak kolay değildir (Kang, 2014). Bu sebeple, başlangıçta polimerleşme ortamına serbest RAFT ajanı ilave edilmiş ve aynı anda hem yüzeyde hem de çözeltide polimerleşme sağlanmıştır. Bu yaklaşıma göre çözeltide sentezlenen polimerler ile yüzeydeki polimer fırçaların hem mol kütleleri hem de PDI değerleri yaklaşık olarak aynıdır (Feng, 2006). Bu nedenle çözeltide sentezlenen polimer karakterize edilerek yüzeydeki polimer fırçaların mol kütlesi dağılımları ve heterojenlik indeksi hakkında bilgi sahibi olunabilir.

Çözeltide gerçekleştirilen RAFT polimerleşmesi için sentezlenen polimerin teorik sayıca ortalama mol kütlesi aşağıdaki eşitlik (Boyer, 2009) kullanılarak 13699 g/mol olarak bulunmuştur.

$$M_{n,th} = \frac{M_{MW} [M]_0 \rho}{[CTA]_0} + CTA_{MW} \quad (4.1)$$

Eşitlikteki M_{MW} ve CTA_{MW} sırasıyla makromonomer ve RAFT ajanının mol kütlelerini, $[M]_0$ ve $[CTA]_0$ sırasıyla makromonomerin ve RAFT ajanının başlangıç derişimini göstermektedir. ρ ise monomer dönüşümünü simgelemektedir.

Çizelge 4.1. PFMA'nın RAFT ile sentezi

Polimerleşme Süresi (saat)	% Dönüşüm	$M_{n,th}^b$	M_n (NMR) ^c
5	97,5	10120	13700

$$\%Dönüşüm = \alpha = [1 - (1/40,05)] = (1 - 0,0249) \times 100 = \%97,5$$

$$M_n = ([M]_0 / [RAFT]_0) \times \alpha \times M_{mon} \times M_{RAFT}$$

$$[M]_0 = 6,017 \times 10^{-2} / 0,012 \text{ L} = 5,014 \text{ M}$$

$$[RAFT]_0 = 1,003 \times 10^{-3} \text{ mol} / 0,012 \text{ L} = 0,0836 \text{ M}$$

$$M_n = (5,014 / 0,0836) \times 0,975 \times 166,17 + 403,67 = 10120 \text{ g/mol}$$

İntegral Alanından molekül kütlesi hesabı

9. pike 1 denilir 4. pik üzerinden hesaplama yapılırsa;

$$40,05 \times 2 = 80,10$$

$$n \times M_{monomer} = 80,10 \times 166 = 13296,6 \text{ g/mol}$$

$$N \times M_{monomer} + M_{raft} = 13296,6 + 403 = 13699 \text{ g/mol}$$

Polimer numunesinin bir kısmı mol kütlesi belirlemek için kullanılmıştır. Bulunan teorik ve deneysel molekül kütlesi sonuçları ($M_n=10,900 \text{ g/mol}$ $M_{n,teo}= 8500 \text{ g/mol}$) literatürle desteklenmiştir. (Pranamik, 2013).

Polimer fırçaların kantitatif analizleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak gerçekleştirilmiş ve yüzeydeki bağlanma yoğunluğu ve polimer konformasyonu hakkında bilgi edinilmiştir (Luzinov, 2004).

Polimerik tabaka kalınlığı, h (nm) ve polimerin yoğunluğu, ρ (g cm⁻³) (PFMA için 1,078 g cm⁻³) hesaplanmıştır.

Avagadro sayısı, N_A ve polimerin sayıca ortalama mol kütlesi, (g/mol) olmak üzere polimer zincirlerinin bağlanma yoğunluğu (makromolekül için zincir yoğunluğu), σ (zincir nm⁻²) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\sigma = h \rho N_A 10^{-21} / M \quad (4.2)$$

Yüzeye bağlı polimer zincirleri arasındaki uzaklık, D (nm) aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D = (4 / \pi \sigma)^{1/2} \quad (4.3)$$

Sayıca ortalama polimerleşme derecesi, ΔP_n ve istatistiksel segmet uzunluğu, b (AHMA için 0,6 nm) olmak üzere jirasyon yarıçapı, R_g (nm) ve polimer zincirleri arasındaki uçtan uca uzaklık ($\langle R^2 \rangle^{1/2}$) değeri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$R_g = b (n / 6)^{1/2} \quad (4.4)$$

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} = 6^{1/2} R_g \quad (4.5)$$

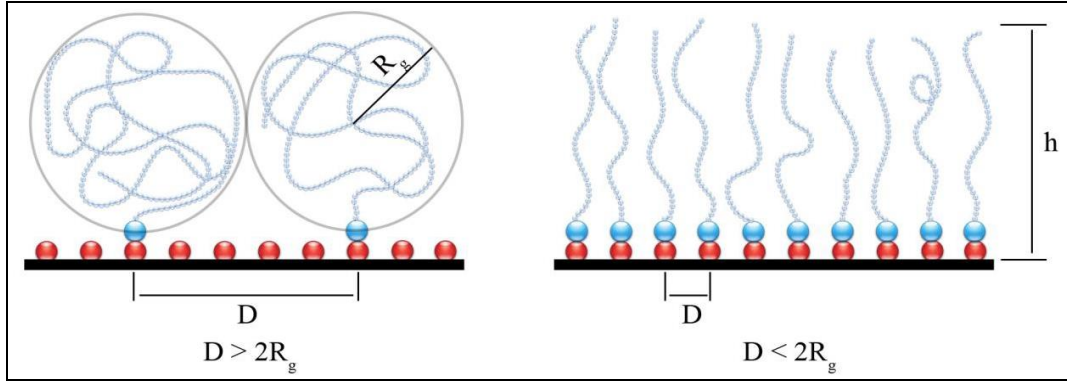
Yukarıdaki eşitlikler kullanılarak yapılan kantitatif analizler sonucunda elde edilen parametreler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Polimerleşme süresi ile aşılama parametrelerinin değişimi

	R_g (nm)	h (nm)	σ (zincir/nm ²)	D (nm)	$D/2R_g$
PFMA	2,22	12,1	0,638	1,41	0,32

Yüzeydeki polimer fırçaların arasındaki uzaklık (D) ve jirasyon yarıçapları (R_g) dikkate alındığında yüzeydeki polimerlerin konformasyonları hakkında bilgi edinilebilir (Gennes, 1980; Wattendorf, 2008).

$D > 2R_g$ ise adsorbe olan makromoleküller mantar konformasyonunda, $D < 2R_g$ ise adsorbe olan makromoleküller fırça konformasyonundadır (Samadi vd., 2005).

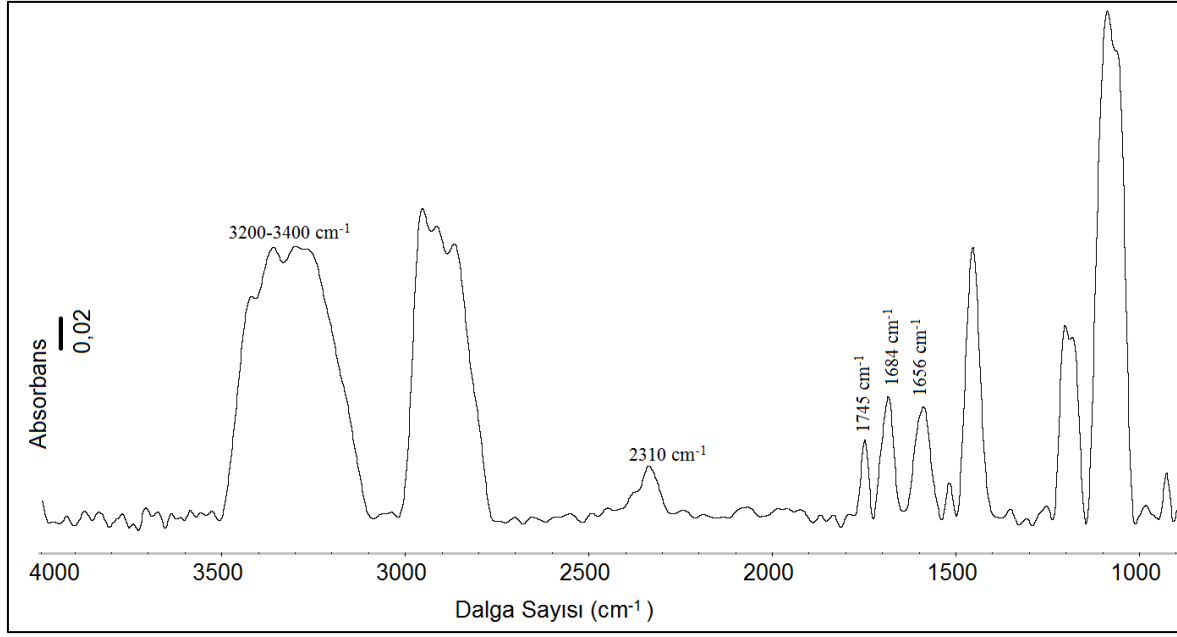


Şekil 4.16. Yüzeye bağlı makromoleküller arası uzaklık ve jirasyon yarıçapına bağlı olarak polimer zincirlerinin konformasyonu

Eğer yüzeye bağlanmış iki zincir arasındaki uzaklık, yüzeye bağlanmış polimer zincirlerinin uzunluklarından daha büyükse polimer zinciri tek bir molekül davranışı sergiler. Polimerin yüzeydeki konformasyonunu, zincir ile yüzey arasındaki etkileşim belirler. Eğer polimer ve yüzey arasındaki etkileşim zayıfsa, polimer zinciri rastgele yumak formunda ve yüzeye bir noktadan bağlıdır. Bu durum “mantar” konformasyonu olarak adlandırılır. Eğer polimer zinciri ile yüzey arasındaki etkileşim kuvvetli ise, polimer molekülleri yüzey üzerinde katlar oluşturur ve “pan kek” konformasyonu elde edilir (Rühe, 2004).

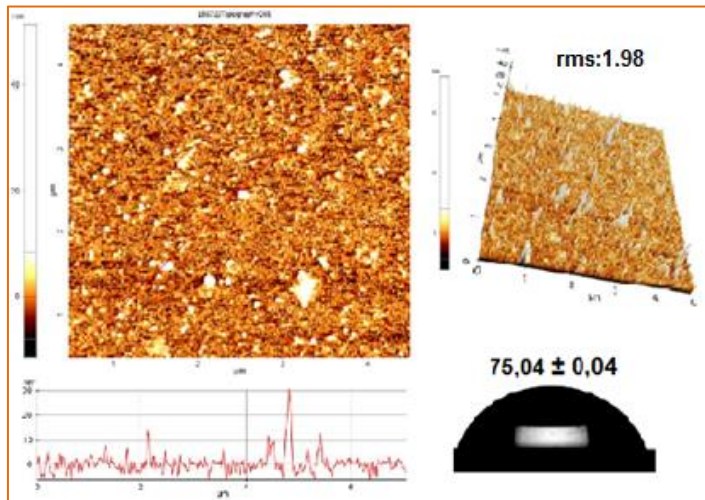
Eğer yüzeye bağlanmış zincirler arasındaki uzaklık, polimer zincirlerinin uzunluklarından küçük ise farklı bir durum söz konusudur. Bu durumda polimer zincirleri mümkün olduğu kadar birbirlerinden uzaklaşmaya ve zincirler arasındaki etkileşimi düşürmeye çalışacaklardır. Bu durum “fırça” konformasyonu olarak adlandırılır (Rühe, 2004).

Çizelge 4.2’de verilen D ve R_g değerlendirildiğinde PFMA bağlı yüzey için, $D < 2R_g$ olduğundan hazırlanan bu yüzeyin fırça konformasyonuna sahip olduğu söylenebilir.



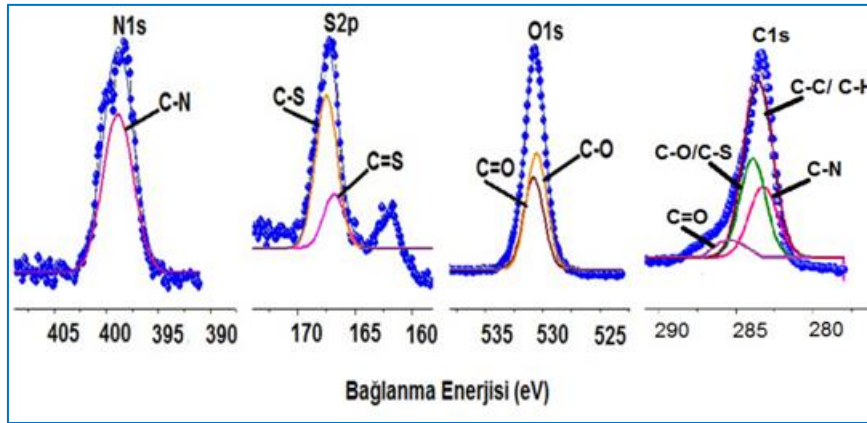
Şekil 4.17. PFMA bağlı silisyum yüzeyin (Si-PFMA) GA-FTIR yüzeye bağlanması

Si-(CTA-NHS) 'nın FT-IR spektrumu RAFT ajanı bağlı silisyum disk yüzeylerin 'baseline' olarak kullanılmasıyla alınmıştır. Alınan spektrumların sadece polimerik fırçalara ait olması için yapılmıştır. Spektrum incelendiğinde (Şekil 4.16) yüzeyde 3400-3200 cm^{-1} civarında gözlenen -NH bağ gerilmesine karşılık gelen bandı, 2948-2887 cm^{-1} civarında gelen -C-H gerilmelerine karşılık gelen bantları, 2310 cm^{-1} 'deki -CN grubuna ve 1745 cm^{-1} civarında gelen bant -COO ait bandını, 1684, 1656 cm^{-1} civarında ki- O=C-N bandı PFMA'ı karakterize etmektedir (Kavitha, 2006).



Şekil 4.18. Si-PFMA yüzeyine ait ; 2-3 boyutlu AFM, yükseklik dağılım görüntüsü, su değme açısı sonucu ve oluşan su damlacığının görüntüsü

Si-PFMA yüzeye ait 3- ve 2-boyutlu AFM görüntüleri, su değme açısı sonucu ve oluşan su damlacığının (10 μ L) görüntüsü Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Yüzeyin su değme açısı 75° olarak ölçülmüştür. Si-CTA-NHS te ölçülen su değme açısı değerine göre düşüş gözlenmesinin sebebi monomerin yapısında bulunan furan halkasının hidrofobik özellik katmasından dolayıdır. Yani polimerleşme sonucu yüzeyde oluşan hidrofobik grupların varlığı yüzeyin hidrofobik karakterinde artış meydana getirmiştir. Si-PFMA yüzeyin AFM görüntüsü incelendiğinde, polimerin yüzeyi homojen bir şekilde kapladığı gözükmemektedir. Yüzeyin pürüzlülük ölçüsü olan rms değerinin ise artarak 1,98 nm' ye ulaşması yüzeye polimer bağlandığını doğrular niteliktedir.



Şekil 4.19. Si-PFMA'nın O1s, N1s, C1s ve Si 2p bağlanma enerjisi bölgesindeki kısmi tarama spektrumları

Yüzeyin O1s kısmi tarama spektrumu incelendiğinde 530,5 eV (O=C) ve 532,0 eV (O-C) bağlanma enerjilerinde pikler gözlenmiştir. O=C ve O-C piklerinin görülmesi Si-PFMA yüzeyinde var olan ester grubundan olabilir.

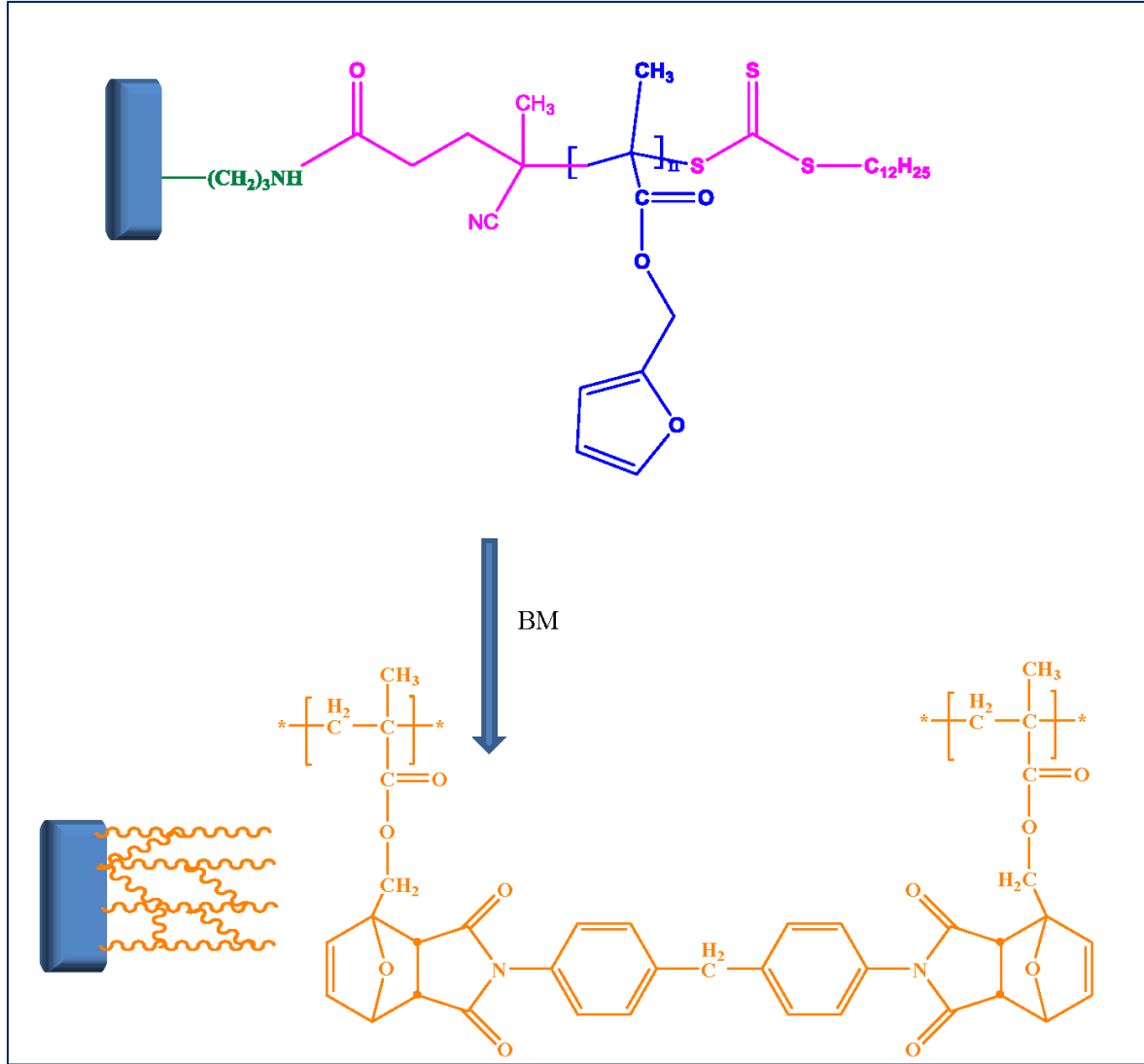
Si-PFMA yüzeyin N1s kısmi tarama spektrumu incelendiğinde 399,1 eV (N-C) ve 399,5 eV (N-H) bağlanma enerjilerinde 2 farklı kimyasal çevreye sahip pik gözlenmiştir. Si-PFMA yüzeyin C1s kısmi tarama spektrumu incelendiğinde ise 282,5 eV (C-N), 284,0 eV (C-C/C-H), 284,5 eV (C-S)/(C-O), 285,5 eV (C=O) bağlanma enerjilerinde kimyasal çevresi farklı 4 pik gözlenmiştir. C=S ve C-S'i karakterize eden piklerin varlığı yüzeydeki RAFT ajanı kalıntısından kaynaklanmaktadır. S2p spektrumunda 168,0 eV (S-C) ve 166,0 eV (S=C) bağlanma enerjilerinde iki farklı kimyasal çevreye sahip pik gözlenmesi de bu durumdan kaynaklanmaktadır.

4.6. Çapraz Bağlı Polimer Fırça Sentezi

Monomer / katalizör / çapraz bağlayıcıyı polimer matrisi içine kapsülleme, süper moleküler kendi kendine montaj, dinamik bağ oluşturur vb. kendi kendini onaran polimerlerin tasarımında yaygın olarak benimsenmiş tekniklerdir (Saikia B., 2016).

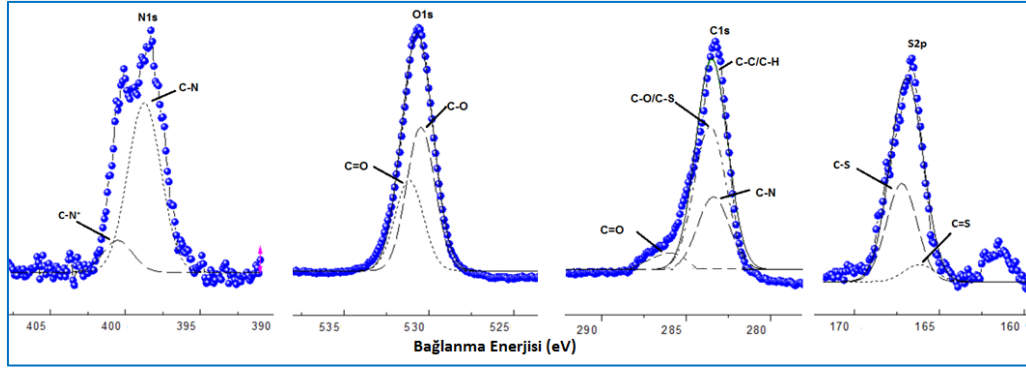
Furfuril grubunun reaktif dien işlevselliğini içeren çeşitli yan reaksiyonlar nedeniyle geleneksel radikal polimerizasyonu zordur. Başarılı Diels-Alder (DA) tepkimesi, bu reaktif furfuril grubu, dien ve diizofil olarak bir bismaleimid kullanılarak yapılmıştır (Matsumura, 2008).

Si-PFMA yüzeyler 1,1'-(metilendi-4,1-fenilen) bismaleimid (BM) kullanılarak çapraz bağlı polimer yüzeyler elde edilmiştir.



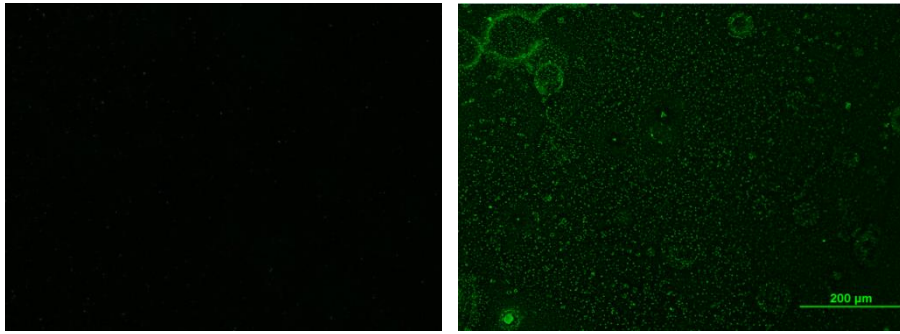
Şekil 4.20. Si-P(FMA-BM) çapraz bağlı polimerlerin şematik gösterimi

Si-P(FMA-BM) yüzeyin O1s kısmi tarama spektrumu incelendiğinde 531 eV (O=C), 530 eV (O-C) bağlanma enerjilerinde pikler gözlenmiştir. Yüzeyin N1s kısmi tarama spektrumu incelendiğinde 398,5 eV (N-C) ve 400,5 eV (N-H) bağlanma enerjilerinde 2 farklı kimyasal çevreye sahip pik gözlenmiştir. Yüzeyin C1s kısmi tarama spektrumu incelendiğinde ise 283,0 eV (C-C/C-H), 283,5 eV (C-N), 284 eV (C-S)/(C-O), ve 286,5 eV (C=O) bağlanma enerjilerinde kimyasal çevresi farklı pikler gözlenmiştir.

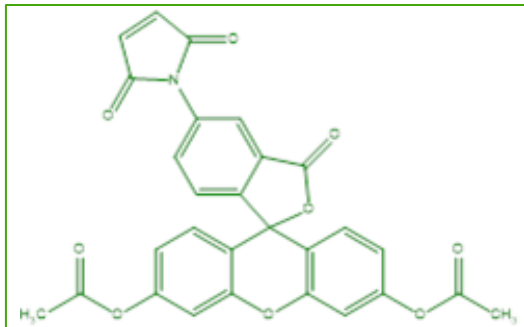


Şekil 4.21. Si-PFMA'nın O1s, N1s, C1s ve Si 2p bağlanma enerjisi bölgesindeki kısmi tarama spektrumları

Çapraz bağlı polimer haline getirilmemiş polimer yüzeyler kontrol numunesi olarak seçilmiştir. Bu yüzeye ait floresans mikroskobu görüntüsü Şekil 4.22' de verilmiştir. Beklenildiği gibi görüntü incelendiğinde kontrol numunesi olarak seçilen yüzeyde floresans sinyaline rastlanmamıştır. Floresein diasetat 5- maleimit kullanılarak yüzeyin floresans özelliğine bakılmıştır. 2 saat bekletilen yüzeyin floresans görüntüsü incelendiğine yüzeyde homojen bir bağlanmanın gerçekleştiği görülmüştür. Bu veride çapraz bağlanmanın gerçekleştiğini destekler niteliktedir.



Şekil 4.22. Floresans mikroskobu görüntüleri a) Çapraz bağlı olmayan kontrol yüzeyi b) 2 sa bekletilen yüzey



Şekil 4.23. Floresein diasetat 5-maleimitin yapısı

4.7. Çapraz Bağlı Polimer Fırçaların Hasarı ve Onarımı

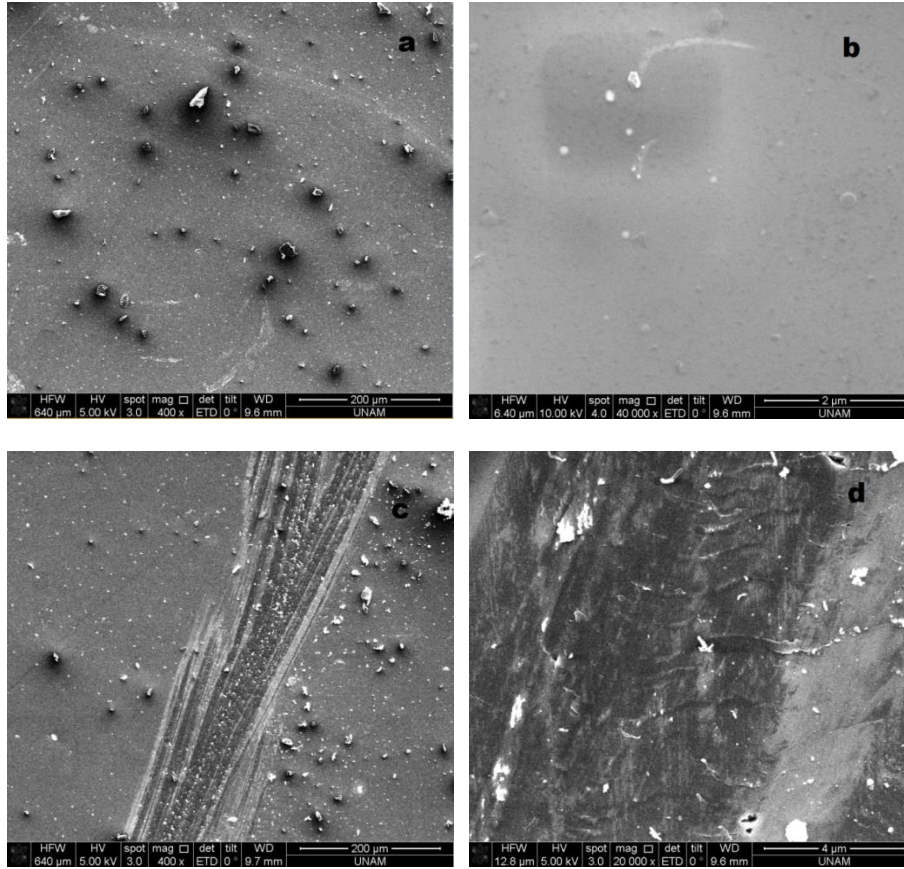
DA kimyasında kontrollü moleküler yapıya ve reaktif dien işlevselliğine sahip olan özel üretilmiş bir polimerin bu çeşit bir uygulamada kullanılması, amaca özel geri döndürülebilir malzemelerin hazırlanması için yeni olanaklar sunacaktır (Matsumura, S., 2008).

Bu tez kapsamında furan-maleimid bağlanması gerçekleştirilerek hazırlanan yüzeylere farklı malzemelerle hasar verilmiştir. Verilen hasarın onarılması için farklı yöntemler izlenmiş ve bu yöntemleri gözlemlemek için farklı cihazlardan yararlanılmıştır.

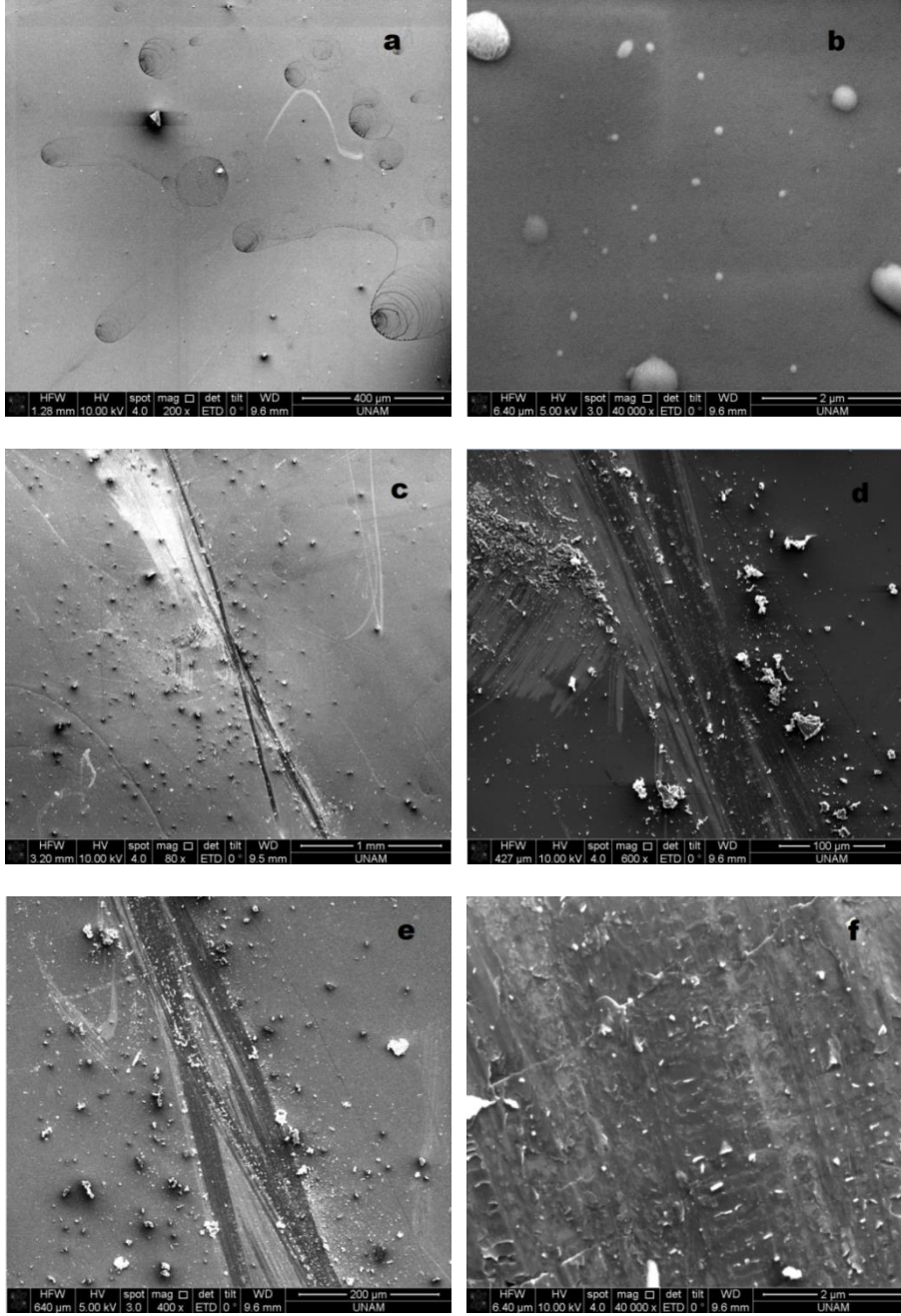
- 1) AFM tipi (cantilever) ile hasar verilen yüzey / SEM ve RAMAN cihazlarıyla analizi
- 2) Lanset ile hasar verilen yüzey / Optik mikroskopla analizi
- 3) AFM’de non-contact modda hasar verilmesi olarak sınıflandırılmıştır.

4.7.1. Kantilever ile hasar verilen yüzeyin sem ve RAMAN analizi

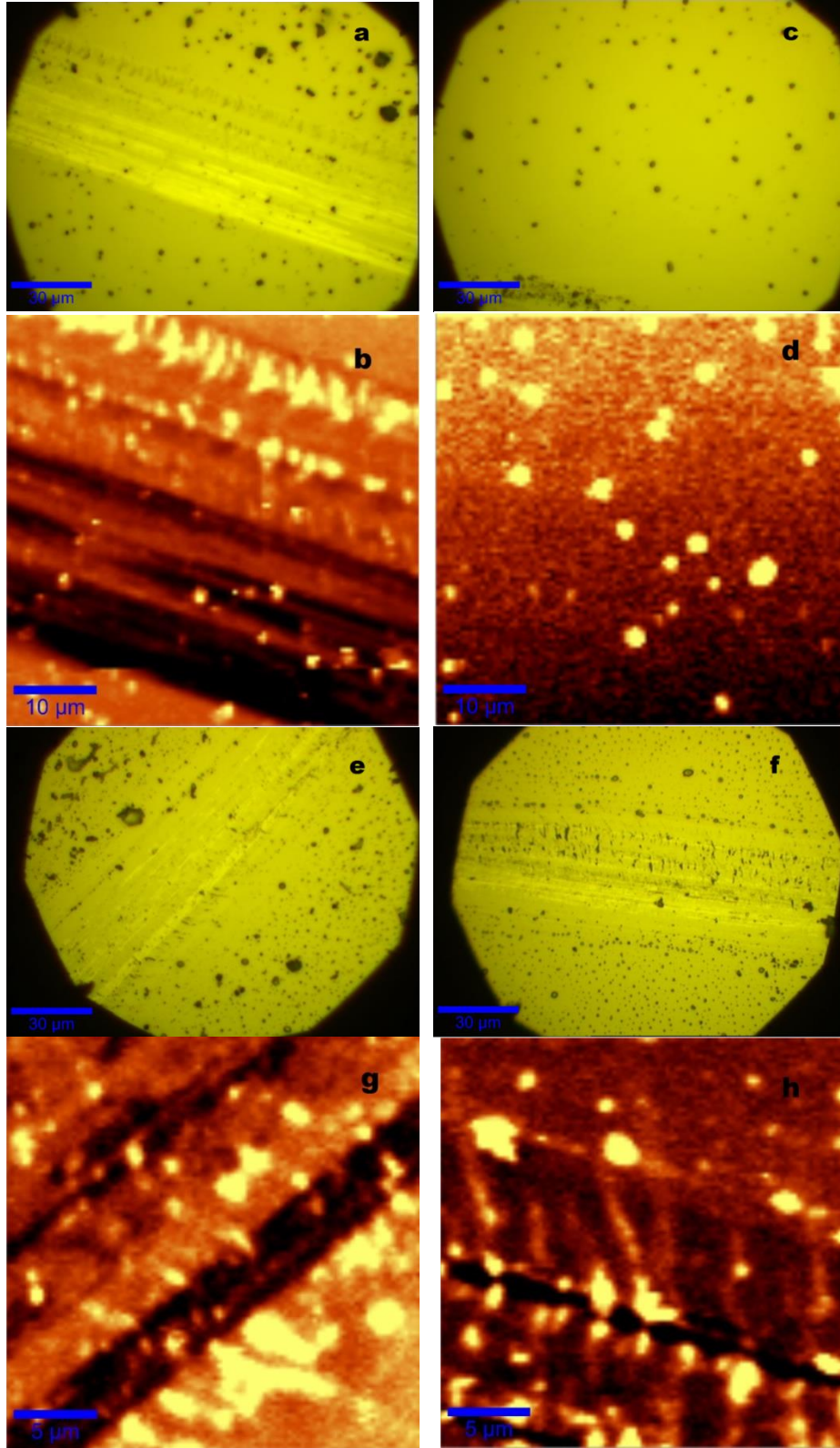
Kullanılacak olan çapraz bağlı polimer yüzeyin ilk olarak hasar görmemiş görüntüsü alınmıştır. Görüntüsü alındıktan sonra pens ile tutularak AFM kantilever ucuyla hasar verilmiştir. Hasarın onarımı için 4 sa ve 8 sa UV ışığına maruz bırakılmıştır. Yüzeylerin SEM ve RAMAN görüntüleri sırasıyla Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’de verilmiştir. Hasar verilmeden önce, hasar verildikten sonra ve onarımdan sonra olmak üzere üç farklı aşamada SEM ve RAMAN görüntüleri alınmıştır. SEM ve RAMAN görüntüsü sonucunda onarılma olmadığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi yüzey üzerinde polimer kalınlığının çok az olmasından dolayı kantilever kullanılarak verilen hasarın polimerin altına inerek silisyum diskin kendisine zarar vermesi olarak görülmüştür.



Şekil 4.24. SEM görüntüsü a) hasar vermeden önce 400x b) hasar vermeden önce 40.000x c) tip ile hasar verdikten sonra 400x d) 4 sa UV ile onarıldıktan sonra 20.000x



Şekil 4.25. SEM görüntüsü a) hasar vermeden önce 200x b) hasar vermeden önce 40.000x c) kantilever ile hasar verdikten sonra 80x d) kantilever ile hasar verdikten sonra 600x e) 8 sa UV ile onardıktan sonra 400x f) 8 sa UV ile onardıktan sonra 40.00

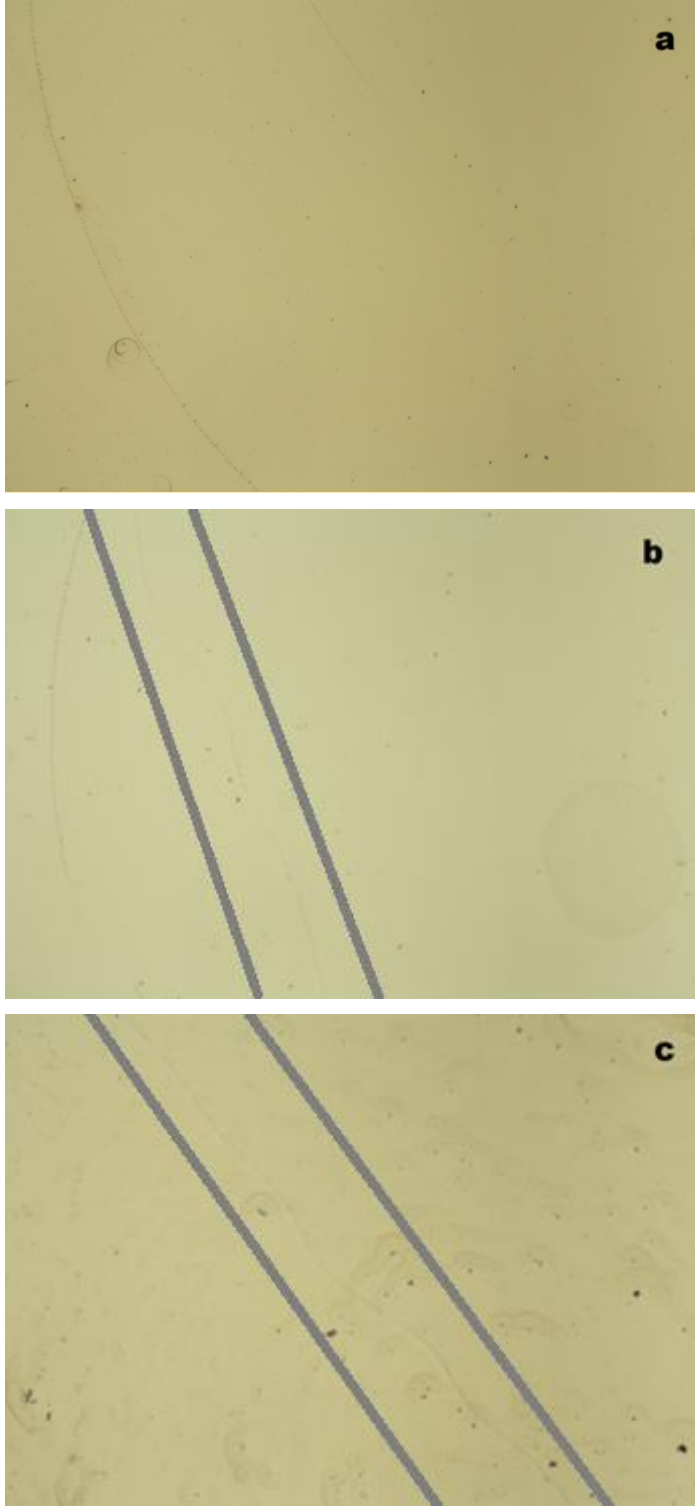


Şekil 4.26. RAMAN 50x ölçümleri a) hasardan sonra 30μm b) hasardan sonra 10μm c) hasar vermeden önce 30μm d) hasar vermeden önce 10 μm e) 4 sa UV ile uyarıldıktan sonra 30 μm g) 4 sa UV ile uyarıldıktan sonra 10 μm f) 8 sa UV ile uyarıldıktan sonra 5 μm h) 8 sa UV ile uyarıldıktan sonra 10 μm

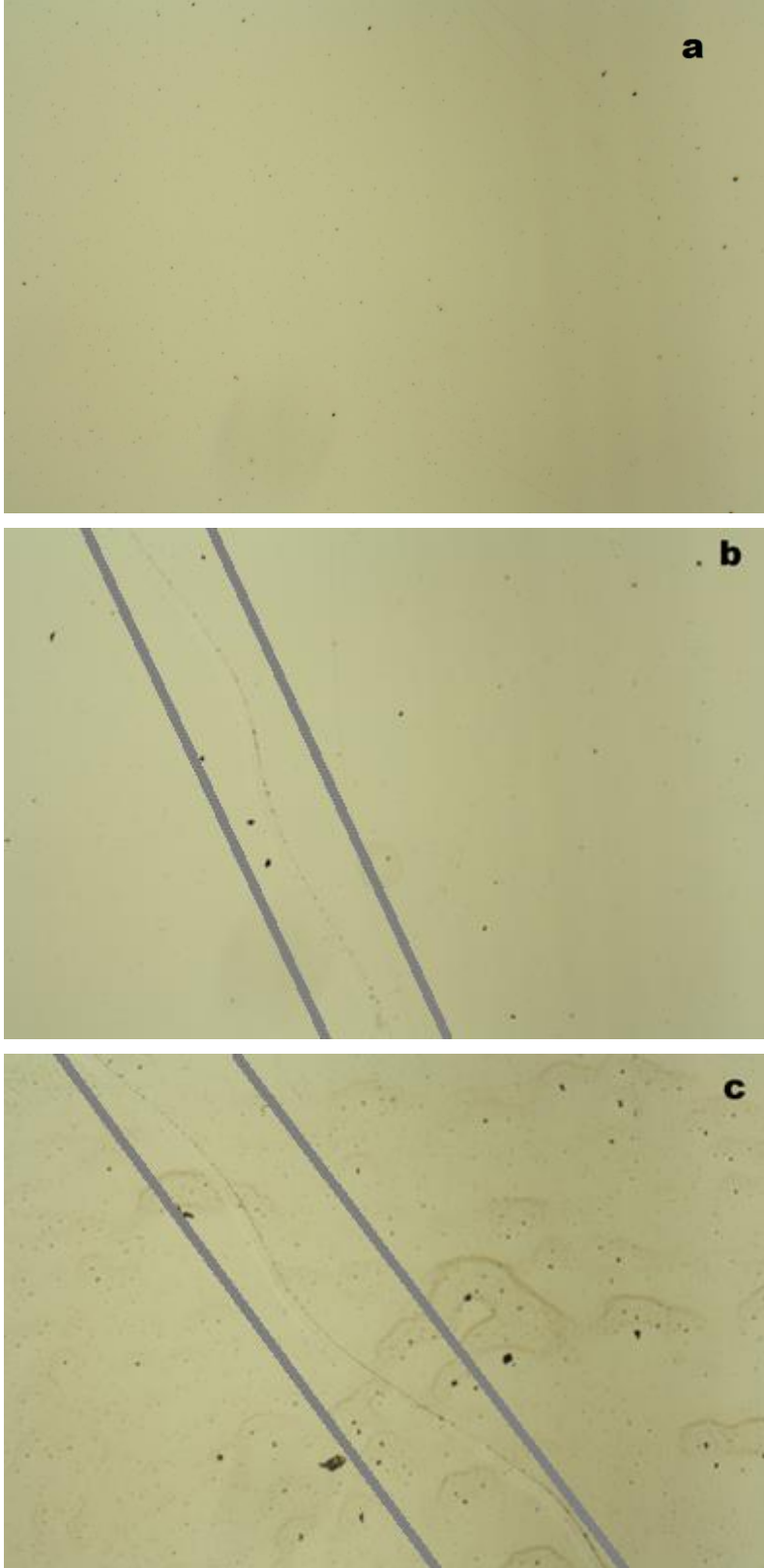
4.7.2. Lanset kullanılarak hasar verilen yüzeyin polarize optik mikroskopla analizi

İlk denemede kantilever ile hasar vermenin yüzeyi çizdiği gözlemlendikten sonra ucu daha ince olan lanset kullanarak hasar verme işlemi gerçekleştirilmiştir. Hasar verilmeden önce, hasar verildikten sonra ve onarımdan sonra olmak üzere üç farklı aşamada Optik mikroskop ile görüntüsü alınmıştır. Hasar verilen yüzeylerin onarılma işlemi için 4 sa UV ışığı altında bekletilmiştir.

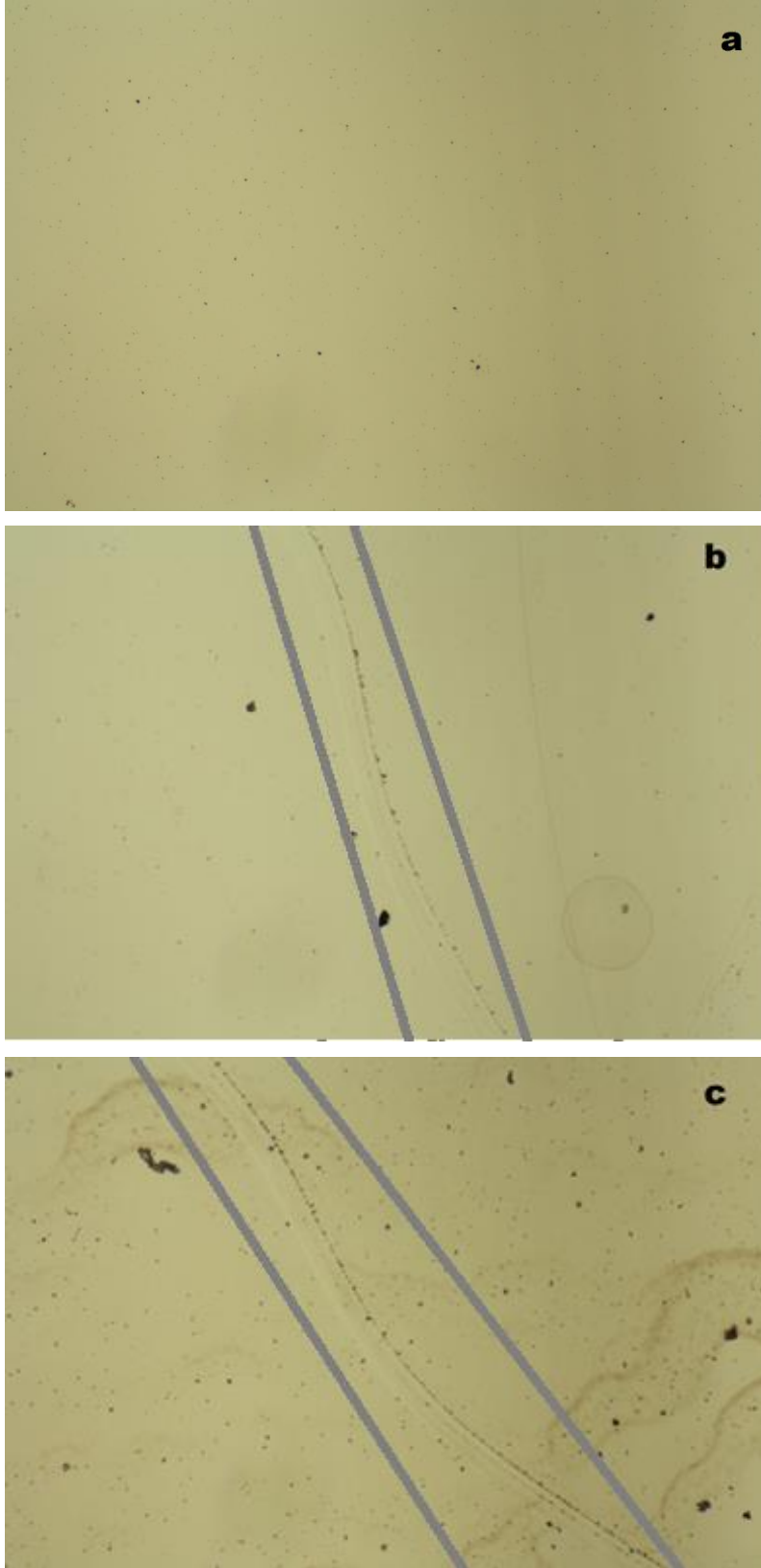
Polarize Optik Mikroskop (POM) Görüntüleri, 5x, 10x ve 20x Lens ile:



Şekil 4.27. POM 5x lens ile a) hasar vermeden önce b) lanset ile hasar verdikten sonra c) 4 sa UV ışığı ile onarıldıktan sonra



Şekil 4.28. POM 10x lens ile a) hasar vermeden önce b) lanset ile hasar verdikten sonra c) 4 sa UV ışığı ile onarıldıktan sonra



Şekil 4.29. POM 20x lens ile a) hasar vermeden önce b) lanset ile hasar verdikten sonra c) 4 sa UV ışığı ile onarıldıktan sonra

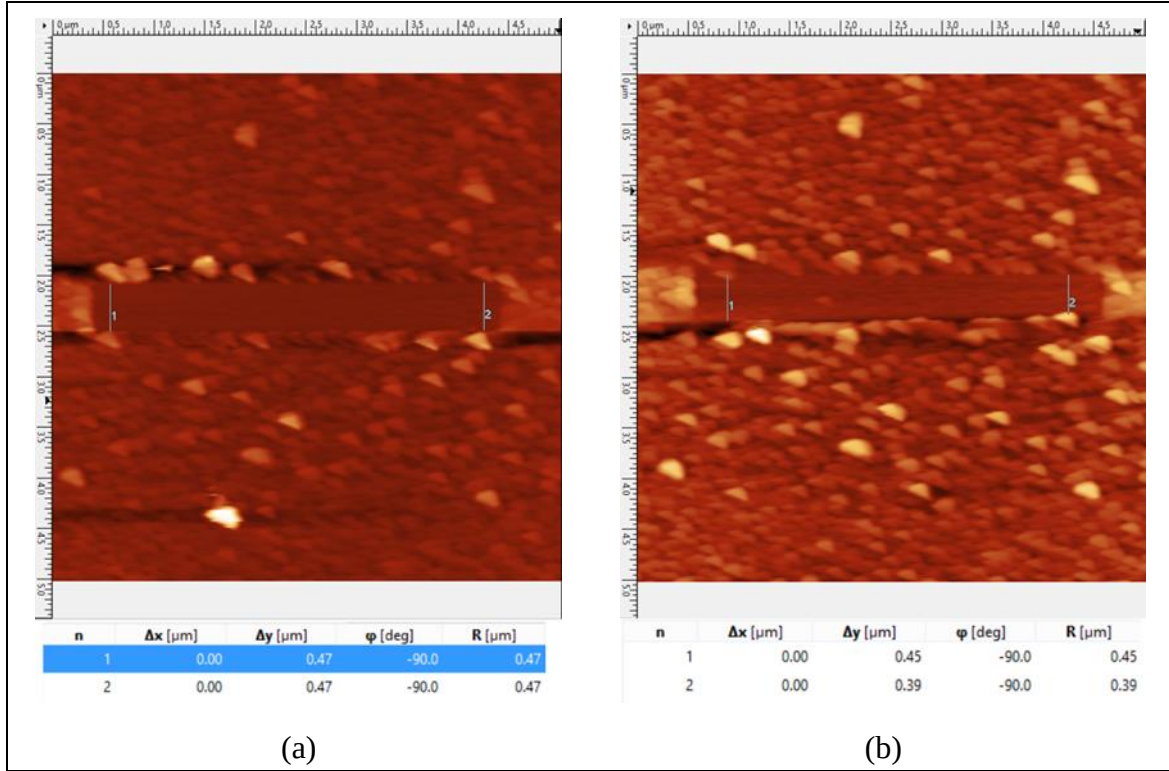
Çapraz bağlı polimer yüzeylere lanset ile hasar verdikten sonra beklenen onarılmanın olmadığı gözlemlenmiştir. Literatür araştırmaları ve gözlemler sonucunda silisyum diskler zarar verildiği ve polimerin kalınlığına oranla verilen hasar genişliğinin ileştirmeyi zorlaştırdığı görülmüştür.

Kesme genişliğinin sistematik olarak incelenmesi için farklı genişliklerle hasar verilmiştir. Daha dar kesimler hızlı bir şekilde iyileşirken, orta genişlik kesimi sadece kısmen iyileşmiştir. Daha geniş kesimler uzun süre gözlemden sonra bile iyileşme göstermemiştir. Film, çapraz bağlı yapısı nedeniyle kesik derinleştikçe iyileşme zorlaşmaktadır (Yoon, 2012).

4.7.3. AFM cihazının non-contact modu kullanılarak hasar verilmesi ve AFM ile analizi

Kendini onarımda ihtiyaç duyulan kovalent olarak çapraz bağlanmış polimerler, dış uyarıcılara ihtiyaç duyan düşük reaktiviteye sahiptirler. Bu yüzden, UV ışığı ya da düşük molekül ağırlıklı kimyasal reaktif çözücüler gibi nispeten uzun tepki sürelerine ihtiyaç duyan uyarıcılar ile kendini onarım başlatılır. Bu hedefe ulaşmak için gerekli en önemli özelliklerden biri, kovalent bağların, malzeme özelliklerinin ve reaksiyon koşullarının uygun bir şekilde seçilmesidir. Çeşitli disülfür bileşikler, katalizörler varlığında veya UV ışınlanması altında dejeneratif olarak değişebilir (Otsuka, 2010; Amamoto, 2012).

Literatür araştırması yapıldıktan sonra çapraz bağlı silisyum disklerin AFM cihazının non-contact modunda çizilmesine ve yüzey yerinden oynatılmadan, taşınabilir UV kaynağı yardımıyla onarma işlemi yapılmasına karar verilmiştir. Bir kaç AFM cihazında bu işlemler denendikten sonra “Hitachi AFM 5100” modeli kullanılmıştır. Çapraz polimer bağlı silisyum yüzeylerin 5x5 µm’lik alanda hasar vermeden önce, hasar verdikten sonra ve onarımdan sonra AFM görüntüsü alınmıştır. Hasar verirken ilk AFM görüntüsü alınan 5x5 µm’lik alan içerisinde 2 µm’lik alan yaklaşık olarak 0,3-0,6 µm genişliğinde seçilerek hasar verilmiştir.

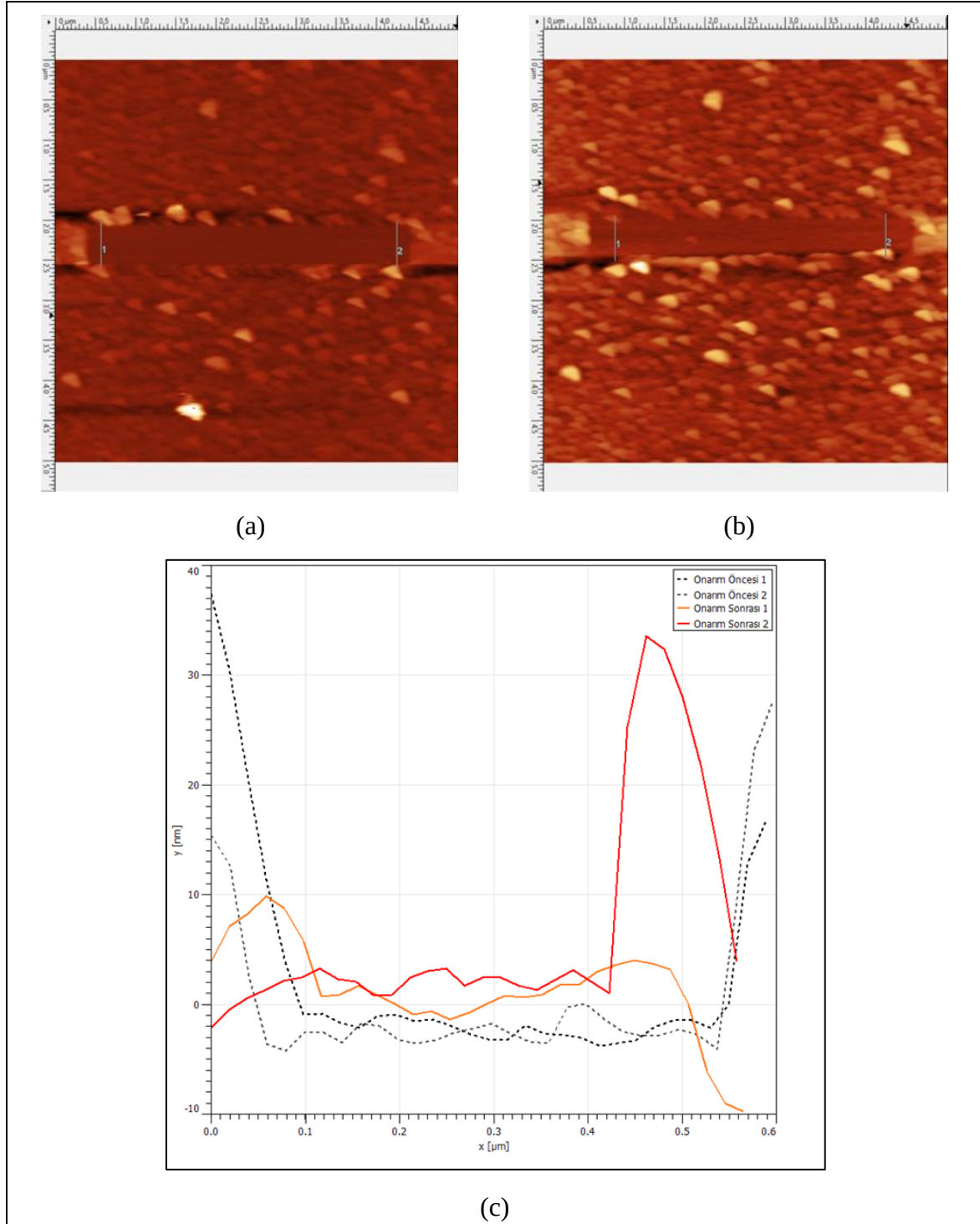


Şekil 4.30. Çapraz bağlı silisyum yüzey AFM görüntü ölçümleri: a) Hasar görmüş yüzey b) 4 sa UV ışığında uyarılan yüzey

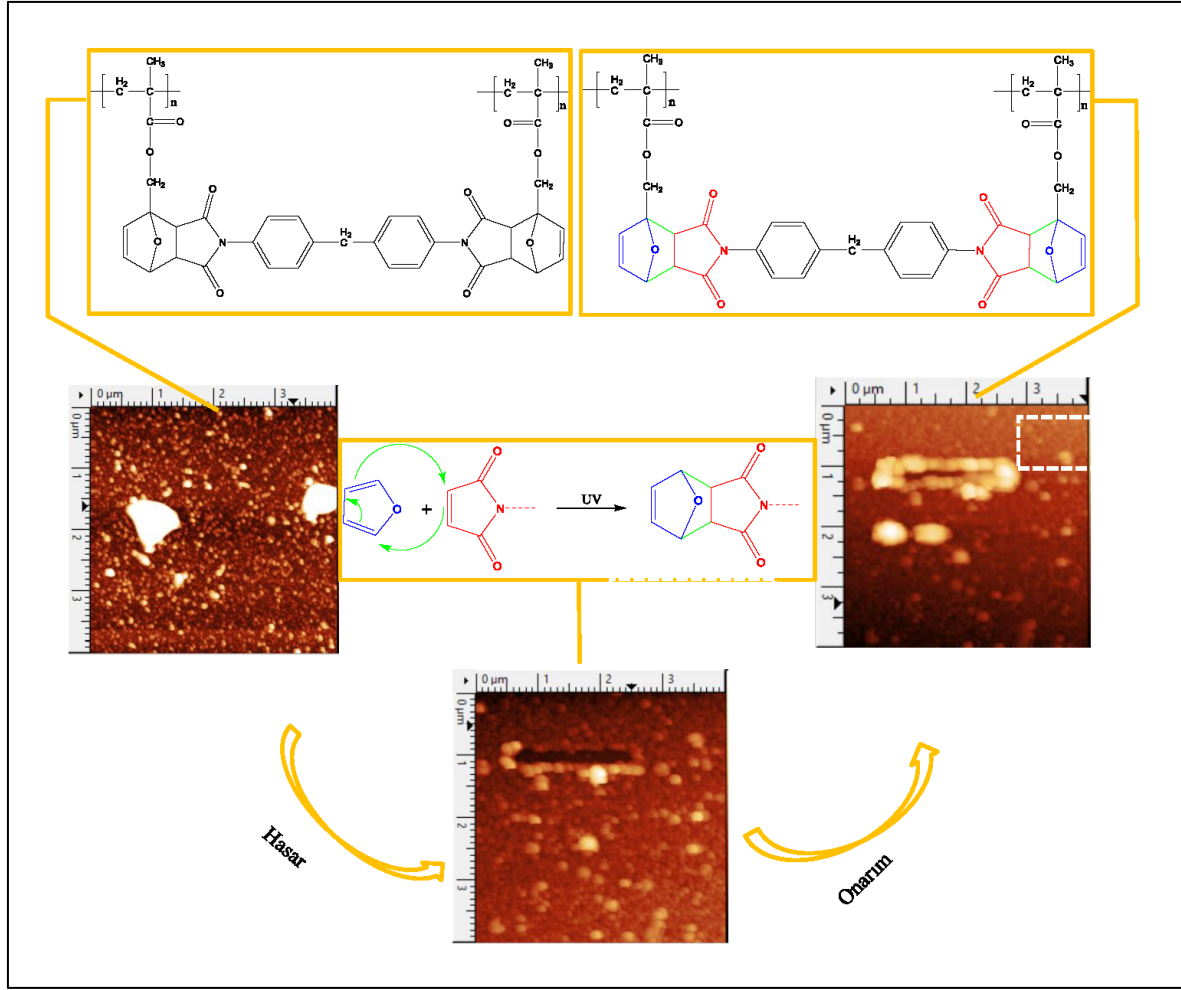
Şekil 4.30'da yüzeyin hasar görmüş hali ve 4 sa UV ışığında uyarıldıktan sonraki AFM görüntüleri görülebilir. Görüntülerde nispeten pürüzsüz bir şerit olarak gözlemlenebilen hasarlı yüzeylerin başından (1 ile gösterilmiş) ve sonundan (2 ile gösterilmiş) hasarlı bölgenin kalınlığını ölçecek şekilde kesitler alınmıştır. Bu kesitlerin uzunlukları ölçüldüğünde onarım öncesi yüzeyin 1 ve 2 numaralı kesitlerin her ikisinin de uzunluğu 0,47 μm iken, 4 sa UV ışığında uyarılma sonrasında 1 numaralı şeritin uzunluğu 0,45 μm, 2 numaralı şeritin ise 0,39 μm olarak ölçülmüştür. Hasarlı bölge kalınlıklarındaki bu azalma onarıma işaret etmektedir.

AFM görüntüsü üzerinden hasarlı bölge kalınlıklarının kesitler ile işaretlenmesi sonucu görülen bu sonucun doğrulanması için; her iki görüntüdeki her iki kesitin konumu değiştirilmeden sadece uzunlukları artırılmış ve böylece kesitler üzerindeki yükseklik değişimi ile birlikte düz bir yüzey olan hasarlı bölgenin kalınlığının grafik üzerinde de gözlemlenmesi amaçlanmıştır. Şekil 4.31'de görülebileceği üzere elde edilen grafiklerde de hasarlı bölge kalınlıklarında bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. Grafik üzerinde dikkate alınacak noktaların konumuna göre değişmekle birlikte, yine 0,45-0,49 μm gibi bir aralıktan 0,35-0,40 μm aralığına düşen bir hasarlı bölge kalınlığı gözlemlenebilir. Bu da

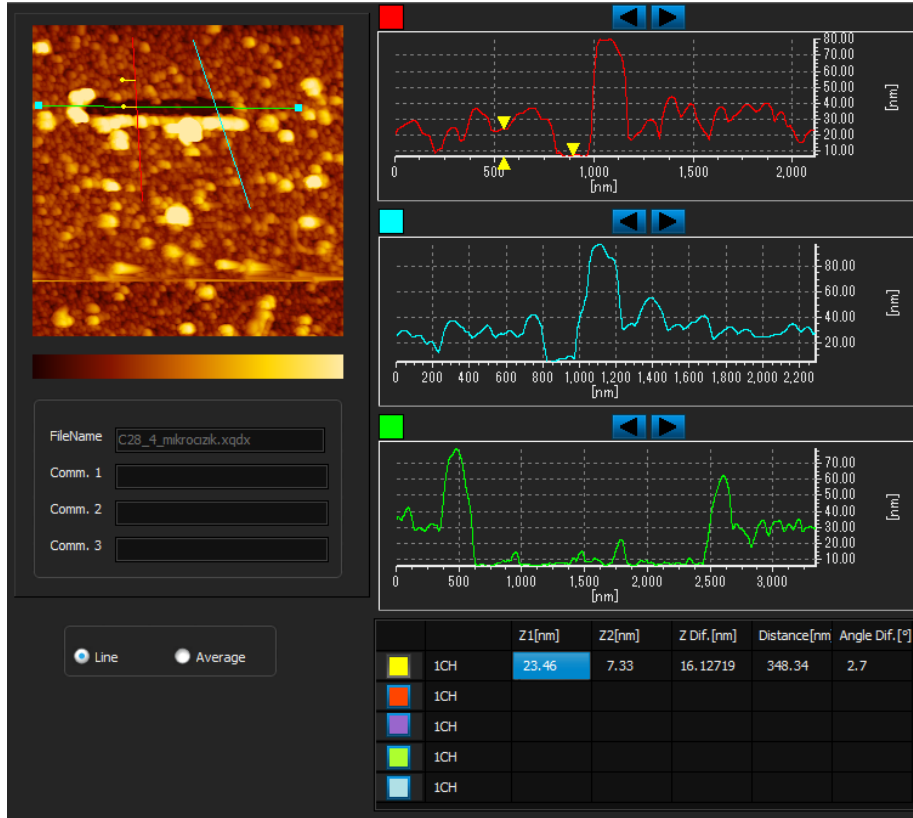
Şekil 4.30'da da görülen hasarlı bölgenin kalınlığının azaldığını ve dolayısıyla bir onarımın kısmen gerçekleştiği göstermektedir.



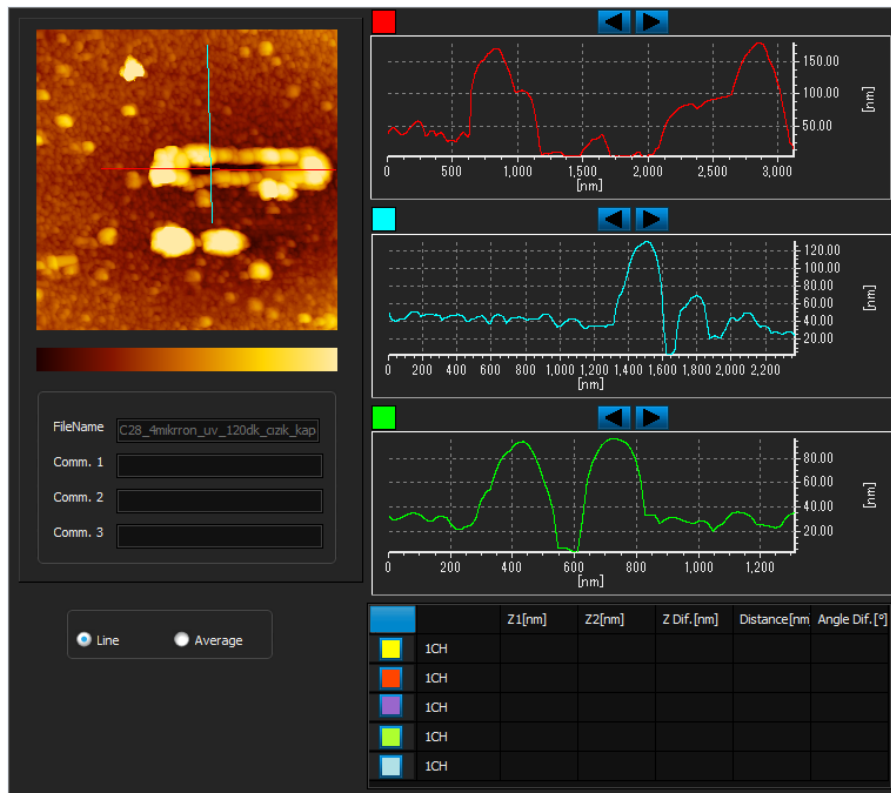
Şekil 4.31. Çapraz bağlı silisyum yüzey için AFM görüntüleri: a) Hasar görmüş yüzey b) 4 sa UV ışığında uyarılan yüzey c) onarım öncesi ve sonrasını gösteren grafik



Şekil 4.32. Hasar verilmeden önce/ hasar verildikten sonra / onarımdan sonra AFM görüntüleri ve gerçekleşen Diels-Alder reaksiyonunun şematik gösterimi



Şekil 4.33. Hasarlı yüzey



Şekil 4.34. Onarılmış yüzey

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

- Silisyum yüzeyler, üzerindeki organik kirliliklerin ve doğal oksit tabakasının giderilmesi için bir seri temizleme işlemine tabi tutulduktan sonra hidroksil sonlu yüzeyler (Si-OH) elde edildi. Elde edilen yüzeylerin hidrofilik/hidrofobik karakteri su değme açısı ölçümleri ile belirlendi. Hidroksil sonlu yüzeyin su değme açısı literatürle uyumlu şekilde 9.9 ± 1^0 olarak belirlendi.
- 3-(Amino Propil)Trimetoksi Silan (APTS) Si-OH yüzeylere 6 farklı sürede (0,5 ;1 ;1,5 ;2 ;2,5 ;3 sa) bağlanmış ve bağlanma etkinliği su değme açısı ve tabaka kalınlıkları ölçümleriyle optimum süre 2,5 sa olarak belirlendi.
- APTS molekülünün silisyum yüzeylere bağlanması sonunda elde edilen yüzeyin su değme açısı $52 \pm 0,27^0$ ve tabaka kalınlığı $1,47 \pm 0,18$ nm olarak bulundu.
- RAFT ajanı bağlanan yüzeylerin su değme açısı $80 \pm 0,52^0$ ve elipsometrik kalınlığı 2,8 nm olarak belirlendi. H^1 -NMR spektrumu ve GA-FTIR spektrumları alınarak yapısal olarak karakterize edildi.
- Si-CTA yüzeyin XPS analizlerinden elde edilen O 1s, N 1s, C 1s piklerinin yanında S 2p pikinin de olması yüzeyde CTA bağlandığına bir kanıt oluşturdu.
- PFMA'nın yüzeyde polimerleştirilmesi ile yüzey üzerinde Poli(furfuril metakrilat) (Si-PFMA) fırçalar elde edilerek GA-FTIR, su değme açısı ölçümü, elipsometre, XPS ve AFM ile karakterize edildi. Elde edilen yüzeyin elipsometrik kalınlığı $10,9 \pm 0,1$ nm ve su değme açısı $75,04 \pm 0,04$ olarak belirlendi.
- Hazırlanan Si-PFMA yüzeylerin XPS ölçümü alınarak kimyasal bileşimi belirlendi. XPS analizlerinden elde edilen O 1s, N 1s, C 1s, S 2p piklerinin görülmesi yüzey üzerinde polimerleşmenin gerçekleştiğini gösterdi.
- P(FMA) bağlı yüzeyler, 1,1'-(metilendi-4,1-fenilen) bismaleimid (BM) kullanılarak çapraz bağlı polimer yüzeyler elde edildi. Elde edilen yüzeyin elipsometrik kalınlığı $12,96 \pm 0,2$ olarak belirlendi.
- Sentezlenen yüzeyler için, floresein diasetat 5-maleimit kullanılarak floresans özelliğine bakıldı. Floresans özelliği gösteren maddenin maleimit kısmıyla polimerin furan kısmının bağlanması çapraz bağlanmanın furan ucundan gerçekleştiğini gösterir.. Elde edilen görüntülerde floresans özelliğinin olması çapraz bağlı polimer elde edildiğini gösterdi.

- P(FMA) bağılı yüzeylere lanset ile hasar verildikten sonra SEM ve Polarize optik mikroskop cihazlarında ölçüm alındı. 4 sa ve 8 sa UV ışığıyla uyarılarak hasarın onarımı beklendi. Hasar onarımı gözlemlenmedi. Bunun sebebi yüzey üzerinde ki çapraz bağılı polimerin elipsometrik kalınlığının nm boyutunda olduğu için lanset ile verilen hasarın silisyum diskte hasar oluşturmamasıdır.
- AFM cihazının nan-contact moduyla verilen hasar yüzeyseldir. Silisyum disklere hasar vermedi. UV ışığıyla uyarılan hasarlı yüzeylerde kısmi olarak onarımın gerçekleştiği görüldü.
- Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde silisyum yüzeylerde çapraz bağılı polimer fırçaların sentezlendiği görülmüştür. Furan-maleimid yapı taşlarını içeren geri dönüşümlü kovalent bağlar, kendini onaran yüzeyler için kullanıldı.
- Polimerin kopolimer yapılarak daha esnek bir yapı oluşturmaları önerilmektedir. Böylelikle polimerin kalınlığında artacağı için hasarın onarılması daha da artırılabilir.

KAYNAKLAR

- Aamer, K. A. and Tew, G. N. (2007). RAFT polymerization of a novel activated ester monomer and conversion to a terpyridine - containing homopolymer. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 45(23), 5618-5625.
- Advincula, R. C., Brittain, W. J., Caster, K. C., and Rühe, J. (2004). *Polymer brushes*. Weinheim:: Wiley VCH, 15-77.
- Amamoto, Y., Otsuka, H., Takahara, A. and Matyjaszewski, K. (2012). Self-healing of covalently cross-linked polymers by reshuffling thiuram disulfide moieties in air under visible light. *Advanced Materials*, 24(29), 3975-3980.
- Baghdachi, J., Perez, H. and Shah, A. (2010). *Design and development of self-healing polymers and coatings*. Washington: American Chemical Society, 3-20.
- Bergman, S. D. and Wudl, F. (2008). Mendable polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 18(1), 41-62.
- Blaiszik, B. J., Kramer, S. L., Olugebefola, S. C., Moore, J. S., Sottos, N. R. and White, S. R. (2010). Self-healing polymers and composites. *Annual review of materials research*, 40, 179-211.
- Bleay, S. M., Loader, C. B., Hawyes, V. J., Humberstone, L. and Curtis, P. T. (2001). A smart repair system for polymer matrix composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 32(12), 1767-1776.
- Boyer, C. and Davis, T. P. (2009). One-pot synthesis and biofunctionalization of glycopolymers via RAFT polymerization and thiol-ene reactions. *Chemical Communications*, 40, 6029-6031.
- Boyes, S., Brittain, W. J., Granville, A. M., Baum, M., Mirous, B. K., Akgun, B., Zhao, B., Blickle, C., Foster, M. D. (2006). Surface rearrangement of diblock copolymer brushes-stimuli responsive films. *Advances of Polymer Science*, 198, 125-147.
- Brown, E. N., White, S. R. and Sottos, N. R. (2005). Retardation and repair of fatigue cracks in a microcapsule toughened epoxy composite—Part II: In situ self-healing. *Composites Science and Technology*, 65(15-16), 2474-2480.
- Burattini, S., Greenland, B. W., Chappell, D., Colquhoun, H. M. and Hayes, W. (2010). Healable polymeric materials: a tutorial review. *Chemical Society Reviews*, 39(6), 1973-1985.
- Chen, X., Dam, M. A., Ono, K., Mal, A., Shen, H., Nutt, S. R. and Wudl, F. (2002). A thermally re-mendable cross-linked polymeric material. *Science*, 295(5560), 1698-1702.
- Colquhoun, H. and Klumperman, B. (2013). Self-healing polymers. *Polymer Chemistry*, 4(18), 4832-4833.

- Cras, J. J., Rowe-Taitt, C. A., Nivens, D. A. and Ligler, F. S. (1999). Comparison of chemical cleaning methods of glass in preparation for silanization. *Biosensors and bioelectronics*, 14(8-9), 683-688.
- Dry, C. M. and Sottos, N. R. (1993). Passive smart self-repair in polymer matrix composite materials. *Smart Structures and Materials: Smart Materials*, 1916, 438-444.
- Feng, W., Brash, J. L. and Zhu, S. (2006). Non-biofouling materials prepared by atom transfer radical polymerization grafting of 2-methacryloxyethyl phosphorylcholine: separate effects of graft density and chain length on protein repulsion. *Biomaterials*, 27(6), 847-855.
- Gennes, P. (1980). Conformations of polymers attached to an interface. *Macromolecules*, 13(5), 1069-1075.
- Ghosh, B. and Urban, M. W. (2009). Self-repairing oxetane-substituted chitosan polyurethane networks. *Science*, 323(5920), 1458-1460.
- Ghosh, S. K. (Ed.). (2009). *Self-healing materials: fundamentals, design strategies, and applications*. Weinheim: Wiley-vch.138-217.
- Gurbuz, N., Demirci, S., Yavuz, S. and Caykara, T. (2011). Synthesis of cationic N-[3-(dimethylamino) propyl] methacrylamide brushes on silicon wafer via surface-initiated RAFT polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49(2), 423-431.
- Habault, D., Zhang, H. and Zhao, Y. (2013). Light-triggered self-healing and shape-memory polymers. *Chemical Society Reviews*, 42(17), 7244-7256.
- Hayes, S. A., Jones, F. R., Marshiya, K. and Zhang, W. (2007). A self-healing thermosetting composite material. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(4), 1116-1120.
- Internet: Wilson, G. O., Andersson, H. M., White, S. R., Sottos, N. R., Moore, J. S. and Braun, P. V. (2002). Self - healing polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/0471440264.pst469>, Son Erişim Tarihi: 05.05.2019.
- Iyer, K. S. and Luzinov, I. (2004). Effect of macromolecular anchoring layer thickness and molecular weight on polymer grafting. *Macromolecules*, 37(25), 9538-9545.
- Kang, C., Crockett, R. M. and Spencer, N. D. (2013). Molecular-weight determination of polymer brushes generated by SI-ATRP on flat surfaces. *Macromolecules*, 47(1), 269-275.
- Kavitha, A. A. and Singha, N. K. (2009). "Click chemistry" in tailor-made polymethacrylates bearing reactive furfuryl functionality: a new class of self-healing polymeric material. *American Chemical Society Applied Materials & Interfaces*, 1(7), 1427-1436.

- Kavitha, A. A., Choudhury, A. and Singha, N. K. (2006). Controlled radical polymerization of furfuryl methacrylate. *Macromolecular Symposia*, 240(1), 232-237.
- Kim, W. B., Choi, S. H. and Lee, J. S. (2000). Quantitative analysis of Ti– O– Si and Ti– O– Ti Bonds in Ti– Si binary oxides by the linear combination of XANES. *The Journal of Physical Chemistry*, 104(36), 8670-8678.
- Li, J., Zhang, G., Deng, L., Jiang, K., Zhao, S., Gao, Y. and Wong, C. (2015). Thermally reversible and self-healing novolac epoxy resins based on Diels-Alder chemistry. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(26), 42167.
- Matsumura, S., Hlil, A. R., Lepiller, C., Gaudet, J., Guay, D., Shi, Z. and Hay, A. S. (2008). Ionomers for proton exchange membrane fuel cells with sulfonic acid groups on the end groups: novel branched poly(ether– ketone)s. *Macromolecules*, 41(2), 281-284.
- Neergaard Waltenburg, H. and Yates, J. (1995). Surface chemistry of silicon. *Chemical Reviews*, 95(5), 1589-1673.
- Oh, J. K., Siegwart, D. J., Lee, H. I., Sherwood, G., Peteanu, L., Hollinger, J. O., and Matyjaszewski, K. (2007). Biodegradable nanogels prepared by atom transfer radical polymerization as potential drug delivery carriers: synthesis, biodegradation, in vitro release, and bioconjugation. *Journal of the American Chemical Society*, 129(18), 5939-5945.
- Otsuka, H., Nagano, S., Kobashi, Y., Maeda, T. and Takahara, A. (2010). A dynamic covalent polymer driven by disulfide metathesis under photoirradiation. *Chemical Communications*, 46(7), 1150-1152.
- Poirier, Y., Dennis, D. E., Klomparens, K. and Somerville, C. (1992). Polyhydroxybutyrate, a biodegradable thermoplastic, produced in transgenic plants. *Science*, 256(5056), 520-523.
- Pramanik, N. B., Bag, D. S., Alam, S., Nando, G. B. and Singha, N. K. (2013). Thermally amendable tailor-made functional polymer by RAFT polymerization and “click reaction”. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 51(16), 3365-3374.
- Saikia, B. J. and Dolui, S. K. (2016). Designing semiencapsulation based covalently self - healable poly (methyl methacrylate) composites by atom transfer radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 54(12), 1842-1851.
- Samadi, A., Husson, S. M., Liu, Y., Luzinov, I. and Michael Kilbey, S. (2005). Low - temperature growth of thick polystyrene brushes via ATRP. *Macromolecular Rapid Communications*, 26(23), 1829-1834.
- Scheiner, M., Dickens, T. J. and Okoli, O. (2016). Progress towards self-healing polymers for composite structural applications. *Polymer*, 83, 260-282.

- Shi, Y., van den Dungen, E. T., Klumperman, B., van Nostrum, C. F. and Hennink, W. E. (2013). Reversible addition–fragmentation chain transfer synthesis of a micelle-forming, structure reversible thermosensitive diblock copolymer based on the N-(2-Hydroxy propyl) methacrylamide backbone. *American Chemical Society Macro Letters*, 2(5), 403-408.
- Siqueira Petri, D. F., Wenz, G., Schunk, P. and Schimmel, T. (1999). An improved method for the assembly of amino-terminated monolayers on SiO₂ and the vapor deposition of gold layers. *Langmuir*, 15(13), 4520-4523.
- Syrett, J. A., Mantovani, G., Barton, W. R., Price, D. and Haddleton, D. M. (2010). Self-healing polymers prepared via living radical polymerisation. *Polymer Chemistry*, 1(1), 102-106.
- Trask, R. S. and Bond, I. P. (2006). Biomimetic self-healing of advanced composite structures using hollow glass fibres. *Smart Materials and Structures*, 15(3), 704.
- Urdl, K., Kandelbauer, A., Kern, W., Müller, U., Thebault, M. and Zikulnig-Rusch, E. (2017). Self-healing of densely crosslinked thermoset polymers—a critical review. *Progress in Organic Coatings*, 104, 232-249.
- Wattendorf, U. T. A. and Merkle, H. P. (2008). PEGylation as a tool for the biomedical engineering of surface modified microparticles. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 97(11), 4655-4669.
- White, S. R., Sottos, N. R., Geubelle, P. H., Moore, J. S., Kessler, M., Sriram, S. R. and Viswanathan, S. (2001). Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, 409(6822), 794.
- Wietor, J.L., Sijbesma, R.P. (2008). A self-healing elastomer. *Angew Chemie International Edition*, 47(43), 8161–8163.
- Wilson, G. O., Moore, J. S., White, S. R., Sottos, N. R. and Andersson, H. M. (2008). Autonomic healing of epoxy vinyl esters via ring opening metathesis polymerization. *Advanced Functional Materials*, 18(1), 44-52.
- Wu, D. Y., Meure, S. and Solomon, D. (2008). Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. *Progress in Polymer Science*, 33(5), 479-522.
- Yamaguchi, M., Ono, S. and Terano, M. (2007). Self-repairing property of polymer network with dangling chains. *Materials Letters*, 61(6), 1396-1399.
- Yoon, J. A., Kamada, J., Koynov, K., Mohin, J., Nicolaÿ, R., Zhang, Y., and Matyjaszewski, K. (2011). Self-healing polymer films based on thiol–disulfide exchange reactions and self-healing kinetics measured using atomic force microscopy. *Macromolecules*, 45(1), 142-149.
- Yuan, W. and Van Ooij, W. J. (1997). Characterization of organofunctional silane films on zinc substrates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 185(1), 197-209.

- Yue, H. B., Fernández-Blázquez, J. P., Beneito, D. F. and Vilatela, J. J. (2014). Real time monitoring of click chemistry self-healing in polymer composites. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(11), 3881-3887.
- Zamfir, M., Rodriguez-Emmenegger, C., Bauer, S., Barner, L., Rosenhahn, A. and Barner-Kowollik, C. (2013). Controlled growth of protein resistant PHEMA brushes via S-RAFT polymerization. *Journal of Materials Chemistry*, 1(44), 6027-6034.
- Zammarrelli, N., Luksin, M., Raschke, H., Hergenröder, R. and Weberskirch, R. (2013). “Grafting-from” polymerization of PMMA from stainless steel surfaces by a RAFT-mediated polymerization process. *Langmuir*, 29(41), 12834-12843.
- Zengin, A., Karakose, G. and Caykara, T. (2013). Poly (2-(dimethylamino) ethyl methacrylate) brushes fabricated by surface-mediated RAFT polymerization and their response to pH. *European Polymer Journal*, 49(10), 3350-3358.
- Zhang, Y., Broekhuis, A. A. and Picchioni, F. (2009). Thermally self-healing polymeric materials: the next step to recycling thermoset polymers. *Macromolecules*, 42(6), 1906-1912.
- Zhao, B., Brittain, W. J. (2000). Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules. *le* 25(5), 677-710.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Ogun, Zehra
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : Şahinbey
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0535-6221061
 e-mail : ongunzehra@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya	2013

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
-		

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Ogun, Z., Çimen, D. ve Çaykara, T. (2015).. *Silisyum Disk Yüzeyinde Kendi Kendini Tamir Eden Polimer Filmler* 27. Ulusal Kimya Kongresi, Sözlü Sunum, Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale.

Hobiler

Bisiklete binmek, kampçılık, kitap okumak, basketbol



GAZİ GELECEKTİR..