T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KENDİ KENDİNİ ONARAN VANADYUM PENTOKSİT VE GRAFEN OKSİT KATKILI POLİMER KOMPOZİT MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

ALİ SABRİ BERKEM
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KENDİ KENDİNİ ONARAN VANADYUM PENTOKSİT VE GRAFEN OKSİT KATKILI POLİMER KOMPOZİT MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

ALİ SABRİ BERKEM
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. AHMET ÇAPOĞLU
II. DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ İLKE ANAÇ

GEBZE
2019

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF VANADIUM PENTOXIDE AND GRAPHENE OXIDE REINFORCED SELF-HEALABLE POLYMER COMPOSITE MATERIALS

ALI SABRI BERKEM

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY

DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. AHMET CAPOGLU

II. THESIS SUPERVISOR

ASSIST. PROF. DR. ILKE ANAC

GEBZE

2019

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16/01/2019 tarih ve 2019/04 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 28/01/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ali Sabri Berkem'in tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU

ÜYE : Prof. Dr. Hüseyin YILMAZ

ÜYE : Prof. Dr. Arif Nihat GÜLLÜOĞLU

ÜYE : Prof. Dr. Bahattin YALÇIN

ÜYE : Dr. Öğr. Üyesi Aligül BÜYÜKAKSOY

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi ..... Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu tez çalışmasında grafen oksit ve vanadyum pentoksit nanofiber katkılı kendi kendini onaran kompozitlerin üretilmesi ve karakterizasyonu üzerine çalışılmıştır. V_2O_5 nanofiberleri polikondensasyon reaksiyonları kullanılarak sentezlenmiştir ve XRD, SEM, BET, TEM ve XPS teknikleriyle karakterize edilmiştir. İndirgenmiş gragen oksit (RGO) katkısı Hummer metodu kullanılarak sentezlenmiştir ve hidrazin hidrat kullanılarak indirgenmiştir. RGO katkısı XRD, Raman spektroskopisi, BET, TEM ve XPS teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. PDMS-g-PUR'un hazırlanması için, bir ucu -COOH fonksiyonel grubuna sahip lineer alifatik poliüretan (PURCOOH) sentezlenmiştir ve EDC/HCl birleştirme reaksiyonu ile PDMS'e aşılanmıştır. PURCOOH ve PDMS-g-PUR, ^{1}H NMR, FTIR ile karakterize edilmiştir. PDMS-g-PUR ve kompozitlerin kendi kendini iyileştirme yeteneği, mekanik testler ve optik mikroskop ile belirlenmiştir. PDMS-g-PUR/V_2O_5, PDMS-g-PUR/GO ve PDMS-g-PUR/GO-V_2O_5 kompozitleri hazırlanmıştır ve karakterize edilmiştir. Kompozitlere DSC/TGA, DMA, çekme testleri ve reoloji testleri yapılmıştır. Elde edilen veriler PDMS-g-PUR kopolimerinin verileri ile kıyaslanmıştır. Mekanik testlerden elde edilen çekme dayanımı verileri sonucunda, PDMS-g-PUR'un iyileşme verimi %85,4 olarak bulunmuştur. V_2O_5 nanofiberler ve RGO eklenmesiyle, PDMS-g-PUR'un mekanik özelliklerinde ve iyileşme veriminde artış meydana gelmiştir. Polimere ağırlıkça %50 V_2O_5 nanofiber veya %50 RGO eklendikten sonra diğer kompozitlerle kıyaslandığında iyileşme veriminde düşüş meydana gelmiştir. Bu durum reolojik modeller kullanılarak açıklanmıştır. PDMS-g-PUR/GO kompozitlerine mekanik kuvvet uygunalarak kompozitlerde meydana gelen elektriksel değişimler ölçülmüştür. Artan kuvvet ile RGO katkılı kompozitlerde elektriksel tepkiler artmıştır. Ayrıca bu kompozitlere, iyileşme sonrasında da aynı testler yapılmıştır ve kuvvette duyarlı benzer elektriksel tepkiler alınmıştır. PDMS-g-PUR/G30 kompozitlerinin elektromekanik uygulamalar için daha uygun olduğu gözlemlenmiştir. PDMS-g-PUR/G30 kompozitine V_2O_5 katkısı yapılmıştır ve artan katkı miktarı ile iletkenliğin düştüğü saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kendi kendini onaran polimer, Grafen oksit, Vanadyum pentoksit, Nanofiber, Reoloji, PDMS, Poliüretan, Aşılama, Sensör.

SUMMARY

In this thesis, the synthesis and characterization of graphene oxide and vanadium pentoxide nanofiber reinforced self-healable polymer nanocomposites were studied. V_2O_5 nanofibers were synthesized by using polycondensation reactions and characterized by XRD, SEM, BET, TEM and XPS techniques. The reduced graphene oxide (RGO) filler was synthesized by using the Hummer method and reduced using hydrazine hydrate. The RGO was characterized by using XRD, Raman spectroscopy, BET, TEM and XPS techniques. For the preparation of PDMS-g-PUR, linear aliphatic polyurethane (PURCOOH) with one functional end-group -COOH was synthesized and grafted to PDMS by EDC/HCl coupling reaction. PURCOOH and PDMS-g-PUR were characterized by ^{1}H NMR, FTIR. The self-healing ability of PDMS-g-PUR and composites was determined by mechanical tests and optical microscopy. PDMS-g-PUR/V_2O_5, PDMS-g-PUR/GO and PDMS-g-PUR/GO-V_2O_5 composites were prepared and characterized. DSC/TGA, DMA, tensile and rheology tests were performed on the composites. The obtained datas were compared with the datas of PDMS-g-PUR copolymer. As a result of the tensile strength datas obtained from mechanical tests, the healing efficiency of PDMS-g-PUR was found to be 85.4%. With the increase of the amount of V_2O_5 nanofibers and RGO in composites, the mechanical properties and healing efficiency of PDMS-g-PUR increased. After 50 wt. % V_2O_5 nanofiber or 50 wt. % RGO was added to the polymer, there was a decrease in healing efficiency compared to other composites. This phenomenon is explained by using rheological models. Electrical responses were measured by applying force to the PDMS-g-PUR/GO composites. The change of electrical response increased with the increasing force and RGO amount. In addition, the same tests were performed on these composites after self-healing, and similar strong electrical responses were measured. PDMS-g-PUR/G30 composites were more suitable for electromechanical applications. Also, V_2O_5 was added to PDMS-g-PUR/G30 composite and it was determined that the amount of conductivity decreased with increasing additive quantity.

Keywords: Self-healing polymer, Graphene oxide, Vanadium pentoxide, Nanofiber, Rheology, PDMS, Polyurethane, Grafting, Sensor.

TEŞEKKÜR

Öğrencilik hayatım boyunca bana tecrübesiyle ve bilgisiyle destek olan Saygıdeğer Hocam Prof. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU'na teşekkürü borç bilirim. Bu tez vasıtasıyla tanıştığım; bilgisiyle, bakış açısıyla ve tecrübesiyle bana çok şey kazandıran Saygıdeğer Hocam Dr. Ögr. Üyesi İlke ANAÇ'a da teşekkürü borç bilirim.

Akademik konularda sıkça fikirlerini aldığım hocalarım Prof. Dr. Hüseyin YILMAZ ve Prof. Dr. Arif Nihat GÜLLLÜOĞLU'na ve değerli yorumları için doktora savunma jürisindeki Prof. Dr. Bahattin YALÇIN ve Dr. Ögr. Üyesi Aligül BÜYÜKAKSOY'a da teşekkür ederim. Tez komitesinde olmamasına rağmen desteklerini esirgemeyen Saygıdeğer Hocam Prof. Dr. Turgut NUGAY'a da teşekkürü borç bilirim.

Fikir alışverişinde bulunduğumuz değerli arkadaşlarım Dr. Mustafa Yunus KAYA ve Dr. Ayşe YAVUZ BERKSOY'a ve çalışma arkadaşlarım Dr. Mehmet KONYAR, Elif Kabakçı ve Neslihan BAŞARAN'a da teşekkür ederim.

Bu çalışmanın ilerlemesinde ve gelişmesinde katkısı bulunan; yurtdışında buluduğum dönemde bana yardım eden Prof. Dr. Erol SANCAKTAR ve Prof. Dr. Robert WEISS'a teşekkürü borç bilirim.

Zorlu zamanlarda beni hiç bırakmayan ve desteğiyle hep ilerlememi sağlayan; bilgisiyle ve fikirleriyle de bu teze katkı sağlayan sevgili eşim Dr. Gamze BERKEM'e teşekkür ederim. Son olarak, bu yaşıma kadar öncelikle baba olarak gösterdiği şevkat ve sevgiyle; sonrasında bir hoca olarak aktardığı bilgisi ve tecrübesiyle babam ve değerli akıl Hocam Prof. Dr. Mustafa BERKEM'e; sevgisini ve şefkatini hiç eksik etmeyen annem Yeşim BERKEM'e ve neşesiyle herşeye anlam katan kardeşim Alphan BERKEM'e çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından, TÜBİTAK 2214-A Yurtdışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı ve 114Z764 nolu TÜBİTAK 3001 Projesi kapsamında desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLOLAR DİZİNİ	xx
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Literatüre Katkısı ve İçeriği	3
2. LİTERATÜR ÖZETİ	5
2.1. Grafen Oksit	5
2.2. Vanadyum Pentoksit	6
2.3. Kendi Kendini Onaran Polimer Ve Kompozitler	9
2.3.1. Supramoleküler Polimerler	14
2.3.2. π-π İstiflenme Etkileşimleri Temelli Kendi Kendini İyileştirebilen Polimerler	14
2.3.3. Metal Ligand Temelli Kendi Kendini İyileştirebilen Polimerler	16
2.3.4. İyonik Etkileşimler Temelli Kendi Kendini İyileştirebilen Polimerler	17
2.3.5. Hidrojen Bağı Temelli Kendi Kendini İyileştirebilen Polimerler	18
2.3.6. PDMS Polimerlerin Kendi Kendini İyileştirmesi	23
2.3.7. Nanoparçacık Katkısının Kendi Kendini İyileştirme Özellikleri Üzerine etkisi	26
2.4. Kendi Kendini Onaran Nanokompozitlerin Uyguluma Alanları	29
3. DENEYSEL SÜREÇLER	35
3.1. Malzemeler	35
3.2. Katkıların Sentezi	36
3.2.1. Vanadyum Pentoksit Nanofiber Sentezi	36
3.2.2. Grafen Oksit Sentezi	38

3.2. Polimer/Kompozit Sentezi 40
3.2.1. Tek Ucu Karboksilik Asit Olan Poliüretan Sentezi 40
3.2.2. Poliüretan Aşılanmış Polidimetilsiloksan Sentezi 45
3.2.3. RGO ve V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR Kopolimer Kompozit Sentezi 48
3.3. Karakterizasyon Yöntemleri 49
3.3.1. Katkıların Karakterizayon Yöntemleri 49
3.3.2. Polimer/Kompozitlerin Karakterizasyon Yöntemleri 51
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 56
4.1. V_2O_5 Nanofiber Sentezi İle İlgili Sonuçlar 56
4.2. Grafen Oksit Sentezi İle İlgili Sonuçlar 63
4.3. PURCOOH Sentezi İle İlgili Sonuçlar 67
4.4. PDMS-g-PUR Kopolimerinin Sentezi İle İlgili Sonuçlar 77
4.5. PDMS-g-PUR Kompozitleri İle İlgili Sonuçlar 83
4.5.1. V_2O_5 Katkılı PDMS-g-PUR Kompozitleri İle İlgili Sonuçlar 84
4.5.2. RGO Katkılı PDMS-g-PUR Kompozitleri İle İlgili Sonuçlar 97
4.5.3. V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR/G30 Kompozitleri İle İlgili Sonuçlar 111
4.6. Kompozitlerin Dinamik Viskoziteleri ve Reolojik Modellerin Uygulanması 119
4.7. PDMS-g-PUR/GO ve PDMS-g-PUR/GO-V_2O_5 Polimer Kompozitlerin Elektromekanik Sensör Uygulaması 125
5. GENEL SONUÇLAR 127

KAYNAKLAR 136
ÖZGEÇMİŞ 154
EKLER 155

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
%	:	Yüzde
°	:	Derece
°C	:	Santigrat derece
°K	:	Kelvin derece
2θ	:	X-ışını kırınımı yatay eksen açısı
Å	:	Angström
γ_c	:	Kritik kayma gerilmesi
β_f	:	Katkı verimliliği
γ	:	Kayma gerinimi
π	:	Pi bağı
σ	:	Çekme mukavemeti
τ_{eq}	:	Denge zamanı
τ_w	:	Bekleme zamanı
Ω	:	Ohm
^{1}H NMR	:	Hidrojen nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
A	:	Yüzey alanı
AC	:	Alternatif akım
AP-PDMS	:	Aminopropil ile fonksiyonelleştirilmiş polidimetilsiloksan
BET	:	Braun Emmett Teller
bkz.	:	Bakınız
$CDCl_3$	:	Dötero kloroform
cm	:	Santimetre
CNT	:	Karbon nanotüp
COOH	:	Karboksilik asit grubu
DBTDL	:	Dibütilkalaylaurat
DC	:	Doğru akım
dk	:	Dakika
DMA	:	Dinamik mekanik analiz
DMSO	:	Dimetik sülfoksit

DP	:	Polimerizasyon derecesi
DPI	:	Polimer dağılım indeksi
DSC	:	Differansiyel taramalı kalorimetre
E'	:	Saklama modülü
E"	:	Kayıp modülü
EDC	:	N-(3-Dimetilaminopropil)-N′-etilkarbodiimid
EDC·HCl	:	N-(3-Dimetilaminopropil)-N′-etilkarbodiimid hidroklorür
EtOH	:	Etanol
FTIR	:	Fourier transform kızılötesi spektroskopisi
G	:	Kayma modülü
G'	:	Saklama kayma modülü
G"	:	Kayıp kayma modülü
GO	:	Grafen oksit
GPa	:	Gigapaskal
G_{st}	:	Kararlı hal kayma modülü
G_{ust}	:	Kararsız hal kayma modülü
H_2O	:	Su
H_2O_2	:	Hidrojen Peroksit
HMDI	:	Hegzametilen diisosiyanat
kPa	:	Kilo paskal
kV	:	Kilovolt
LED	:	Işık yayan diyot
log	:	Logoritma
M	:	Kütlesel miktar
m	:	Metre
W	:	Kütle
µm	:	Mikrometre
mm	:	Milimetre
M_n	:	Sayıca molekül ağırlığı
mN	:	Milinewton
MPa	:	Mega paskal
mV	:	Milivolt
M_w	:	Kütlece molekül ağırlığı

N	:	Newton
$N_2H_4 \cdot H_2O$	:	Hidrazin hidrat
NaOH	:	Sodyum Hidroksit
NB	:	B fonsiyonel gruba sahip monomer sayısı
NH_4VO_3	:	Amonyum metavanadat
nm	:	Nanometre
N_t	:	Çözelti konsantrasyonu
OH	:	Hidroksil grubu
p	:	Dönüşüm oranı
Pa	:	Paskal
PDMS	:	Polidimetilsiloksan
PDMS-g-PUR	:	Poliüretan aşılanmış polidimetil siloksan
PEG400	:	Polietilen glikol 400
PMMA	:	Polimetilmetakrilat
Pt	:	Platin
PUR	:	Poliüretan
r	:	Fonksiyonel grupların sayısal oranı
R^2	:	Güvenirlilik katsayısı
RGO	:	İndirgenmiş grafen oksit
rpm	:	Dakikada dönüş hızı
S	:	Siemens
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
sn	:	Saniye
SWCNT	:	Tek duvarlı karbon nanotüp
tan δ	:	Sönümleme
TEM	:	Geçirimli elektron mikroskobu
T_g	:	Camsı geçiş sıcaklığı
TG	:	Thermogrametrik analiz
THF	:	Tetrahidrofuran
TiO2	:	Titanyum dioksit
Tm	:	Erime sıcaklığı
TPa	:	Terapaskal

V	:	Volt
V_2O_5	:	Vanadyum pentoksit
VO	:	Vanadyum monoksit
XPS	:	X-ışını floresans spektrokopisi
XRD	:	X-Işını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Grafen Oksit tabakasının yüzeyindeki epoksi köprüleri, karbosilik asit ve hidroksil gruplarının temsili modeli.	6
2.2:	Ortorombik V_2O_5 kristal yapısı (Pmmm uzay grubu; a=11,519 Å, b= 3,564 Å ve c= 4,373 Å).	7
2.3:	V_2O_5 molekülünün a) altılı koordasyondaki bağ yapısı ve anizotropik olarak a ve b eksenlerinde meydana reaksiyonlar, b) olasyon ve oksolasyon.	8
2.4:	a) Her bir nanofiberin yapısı ve boyutları b) Hidrojen bağ ağının V_2O_5 nano fiberler arasındaki şematik gösterimi.	8
2.5:	Kendi kendi onaran malzemelerin onarma mekanizmalarının sınıflandırılması.	10
2.6:	Mikrokapsüller ve iyileştirme ajanın polimerleşmesini sağlayan katalizler, a) Matrisde oluşan çatlak, b) Mikrokapsülün kırılması ile açığa çıkan iyileştirici ajan ve c) onarım ajanın kataliz ile reaksiyona girerek kırılma yüzeylerini kapatmasının şematik gösterimi.	11
2.7:	Boşluklu fiberler kullanarak kendi kendini iyileştirme olayının şematik gösterimi.	12
2.8:	Üç boyutlu mikrovasküler ağlarla kendini iyileştiren malzemelerin şematik gösterimi. a) Epidermi katmanın da kesik meydana gelmiş dermis cilt katmanının ağsı yapısının şematik gösterimi b) Bir mikrovasküler altlık ve bir akustik emisyon sensörü ile izlenen dört noktalı bir bükülme konfigürasyonunda gömülü katalizör içeren kırılgan epoksi kaplamadan oluşan kendi kendini iyileştiren yapının şematik diyagramı.	13
2.9:	a) π-alıcı (A) ile π-verici (B) arasındaki istifin oluşumunun şematik gösterimi, b) Bağlanma sabitlerinin artışını gösteren şema.	15
2.10:	Supramoleküler polimerlerin kendi kendini iyileştirme mekanizması a) hem kovalent hem de kovalent olmayan bağlar içeren supramoleküler polimer b) hasar sırasında tercihli olarak kırılmış	19

zayıf kovalent olmayan bağlar c) kovalent olmayan bağların yeniden bir araya gelerek kendi kendine iyileşmesi.
2.11: Bağ mukavemetinin ε/kBT fonksiyonu olarak bekleme zamanının τw göre diagramı (Kalın çizgi: adezyon ve iyileşme bölgelerini ayıran denge zamanı τeq). 21
2.12: Tersinir hidrojen bağı yardımıyla kendi kendine onarma davranışı gösteren hidrojel içine grafen oksit katkısı. 29
3.1: V_2O_5 nanofiber üretimi akış şeması. 37
3.2: V_2O_5 numuneleri a) oda sıcaklığında Si altlık üzerinde kurutulmuş filmler, b) 150 ^oC de ısıl işlem sonrası ultrasonic karıştırıcı yardmıyla DMSO içerisnde dağıtılmış nanofiberler. 38
3.3: Grafen Oksit üretimi akış şeması. 39
3.4: DMSO içerisinde dağıtılmış indirgenmiş grafen oksit numunesi. 39
3.5: PURCOOH polimer sentezi a) mono fonksiyonel HMDI sentezi, b) PUROH sentezi ve c) PURCOOH sentezi. 42
3.6: Sentezlenen PURCOOH polimeri. 44
3.7: AP-PDMS polimeri. 45
3.8: PDMS-g-PUR kopolimerinin sentezi. 46
3.9: Yıkanmamış PDMS-g-PUR kopolimeri (Kurutma sonrası). 47
3.10: Yıkama sonrasında kurutulmuş PDMS-g-PUR. 47
3.11: PDMS-g-PUR kompozitleri, a) V_2O_5 katkılı, b) RGO katkılı. 49
3.12: PDMS-g-PUR kopolimeri çekme numunesi. 52
3.13: Kendi kendini onarımda kullanılan parçalı kalıp dizaynı. 53
3.14: Ölçüm ve Sensör düzeneği. 54
4.1: Farklı çözücüler içerisinde bekletilen V_2O_5 çözeltileri. 56
4.2: a) Metanol b) aseton c) THF d) etanol çözücülerinde 2 hafta boyunca yaşlandırılan V_2O_5 süspansiyonlarının elde edilen TEM görüntüleri. 57
4.3: V0'den V14'e kadar tüm kompozisyonların normalize edilmiş X-ışınları kırınım desenleri. 58
4.4: Oda sıcaklığında kurutulan yaşlandırma süresine bağlı a) V0, b) V2, c) V4, d) V6, e) V8, f) V10, g) V12 ve h) V14 kodlu numunelerin SEM yüzey görüntüleri. 59

4.5: V0 numunesine yapılan ısıl işlem öncesi (siyah çizgi) ve sonrası (kırmızı çizgi) XRD sonuçları (Δ: V_2O_5, *: VO). 60
4.6: 150 °C ısıl işlem ve sonrasında su ortamında ultrasonik işlem sonrası a) V0 ve b) V14 numunelerinin mikroyapısal görünümü. 61
4.7: 150 °C ısıl işlem ve sonrasında su ortamında ultrasonik işlem sonrası a) V0 ve b) V14 numunelerinin TEM görüntüsü. 61
4.8: V0'dan V14'e kadar tüm kompozisyonların 150 °C'de ısıl işlem yapıldıktan sonraki yüzey alanı ölçümleri. 62
4.9: V_2O_5 nanofiberlerin O 1s taraması XPS analizi. 63
4.10: Grafit ve grafen oksitin a) XRD ve b) Raman spektroskopisi analizleri karşılaştırmalı sonuçları. 64
4.11: TEM analiz a) grafit ve b) Hummer Metodu ile sentezlenmiş indirgenmiş GO numuneleri. 65
4.12: a) Grafen oksit, b) indirgenmiş grafen oksit'in XPS C 1s tarama verileri. 66
4.13: S4 sentezinin dötero kloroform ortamında gerçekleştirilmiş ^{1}H NMR analizi sonucu. 69
4.14: S6 sentezinden elde edilen a) FTIR ve b) dötero kloroform içerisinde gerçekleştirilmiş ^{1}H NMR analizi sonuçları. 71
4.15: S11 sentezinden elde edilen a) FTIR ve b) dötero DMSO içerisinde gerçekleştirilmiş ^{1}H NMR analizi sonuçları. 72
4.16: S12 sentezinden elde edilen a) FTIR ve b) dötero DMSO içerisinde gerçekleştirilmiş ^{1}H NMR analizi sonuçları. 74
4.17: S13 sentezinden elde edilen a) FTIR ve b) dötero DMSO içerisinde gerçekleştirilmiş ^{1}H NMR analizi sonuçları. 75
4.18: S16 dötero DMSO içerisinde gerçekleştirilmiş ^{1}H NMR analizi sonuçları. 77
4.19: KS20 sentezinden elde edilen PDMS-g-PUR kopolimerinin aşılanmamış PDMS ile karşılaştırmalı a) FTIR ve b) dötero DMSO içerisinde gerçekleştirilmiş ^{1}H NMR analizi sonuçları. 78
4.20: KS20 sentezi sonucunda elde edilen PDMS-g-PUR kopolimerden hazırlanmış çekme numunesi. 79

4.21: PDMS-g-PUR kopolimerinin kendi kendini onarma süresinin tespiti için 50 ºC' de farklı bekleme süresi sonunda gerçekleştirilen çekme testi sonuçları. 80
4.22: PDMS-g-PUR kopolimerinin deformasyon uyglanması sonrasında kendini toparlamasının gösterimi, a) basma öncesi, b) basma uygulaması ve c) basma sonrası. 81
4.23: PDMS-g-PUR kopolimer numunesinin a) görüntüsü, b) eğilme görüntüsü, c) eğme sonrası düzelmesi, d) kesilmesi, e, f) parçaların birleştirilmesi, g) birleştirilmiş numunenin eğilmesi, h) numunenin eğilme sonrasında düzeltilmesi ve i) numunenin çekilerek uzatılması. 82
4.24: KS20 sentezinden elde edilen PDMS-g-PUR kopolimernin 50°C de mikroskop görüntüleri a) 0 dk, b) 45 dk, c) 60 dk, d) 90 dk, e) 110dk, f) 120 dk. 83
4.25: Katkısız PDMS-g-PUR ve PDMS-g-PUR/V_2O_5 kompozitlerinin a) DSC ve b) TG analiz eğrileri. 85
4.26: Katkısız (a), %10 (b), %30 (c) ve %50 (d) V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-aşı-PUR kompozitlerinin DMA ölçüm grafikleri. 87
4.27: V_2O_5 katkılı kompozitlerin depolama modüllernin karşılaştırılması. 88
4.28: V_2O_5 katkılı PDMS-aşı-PUR kompozitler ile katkısız PDMS-g-PUR kopolimerinin sıcaklığa bağlı depolama modüllerinin karşılaştırılması. 89
4:29: V_2O_5 katkılı kompozitlerin kayma modülleri ve katkısız kopolimerin kaymodüllerinin karşılaştırılması (G': dolu noktalar, G": ortası boş noktalar). 91
4.30: V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-g-PUR kompozitinin gerilim-uzama eğrisi. 92
4.31: %10 (a), %30 (b) ve %50 (c) V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-g-PUR kompozitnin gerilim -uzama eğrisi. 94
4.32: Hasarlı bölgenin iyileşmesinin V_2O_5 nanofiber miktarına ve zamana bağlı optik mikroskop görüntüleri. 97
4.33: Katkısız PDMS-g-PUR ve PDMS-g-PUR/GO kompozitlerinin a) DSC ve b) TG analiz eğrileri. 98

4.34: %10 (a), %30 (b) ve %50 (c) RGO katkılı PDMS-g-PUR kompozitlerinin DMA ölçüm grafikleri 100
4.35: RGO katkılı kompozitlerin depolama modüllernin karşılaştırılması. 101
4.36: RGO katkılı PDMS-g-PUR kompozitler ile katkısız PDMS-g-PUR kopolimerinin sıcaklığa bağlı depolama modüllerinin karşılaştırılması. 102
4.37: RGO katkılı kompozitlerin kayma modülleri ve katkısız kopolimerin kayma modüllerinin karşılaştırılması (G': dolu noktalar, G'‘: ortası boş noktalar). 104
4.38: RGO katkılı PDMS-g-PUR kompozitlerinin gerilim-uzama eğrisi. 105
4.39: %10 (a), %30 (b) ve %50 (c) RGO katkılı hasarsız ve onarılmış PDMS-g-PUR kompozitlerinin gerilim -uzama eğrisi. 107
4.40: RGO katkılı kompozitlerin 50 ^{o}C zaman bağlı kendi kendini onarma davranışlarının katkısız kopolimer ile karşılaştırılması. 110
4,41: %10 (a), %30 (b) ve %50 (c) V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-g-PUR kompozitlerinin DMA ölçüm grafikleri. 112
4.42: RGO katkılı kompozitlerin depolama modüllernin karşılaştırılması. 113
4.43: V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR/G30 kompozitler ile katkısız PDMS-g-PUR kopolimerinin sıcaklığa bağlı depolama modüllerinin karşılaştırılması. 114
4.44: RGO katkılı kompozitlerin kayma modülleri ve katkısız kopolimerin kayma modüllerinin karşılaştırılması. 116
4.45: %5 ve %10 V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR/G30 kompozitlerinin gerilim-uzama eğrisi. 117
4.46: PDMS-g-PUR/G30 (a), PDMS-g-PUR/G30V5 (b) ve PDMS-g-PUR/G30V10 (c) kompozitlerinin gerilim -uzama eğrisi. 118
4.47: Kayma modülü (G') değerlerinin kayma ferinmesine göre değişimini grafikleri ve a) Kraus, b) Maier-Goritz modellerinin uygulanması. 121
4.48: Tüm Kompozitlerin açısal frekansa ve katkı miktarına göre dinamik viskozite değişimleri. 124
4.49: İletkenlik ölçümleri a) RGO katkılı PDMS-g-PUR, b) V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR/G30 kompozitleri. 125

4.50: RGO katkılı kompozitlerin a) 5mN ve b) 10 mN kuvvet uygulandığındaki voltaj değişimi tepkileri. 126
4.51: Hasarsız ve hasarlı RGO katkılı PDMS-g-PUR kompozitlerin a) 5 mN ve b) 10 mN yük uygulandığındaki direnç değişimleri. 127
4.52: V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR/G30kompozitlerin a) 5mN ve b) 10 mN kuvvet uygulandığındaki voltaj değişimi tepkileri. 128
4.53: Hasarsız ve hasarlı V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR/G30 kompozitlerin a) 5 mN ve b) 10 mN yük uygulandığındaki direnç değişimleri. 129
4.54: Zaman bağlı direnç değişmi grafikleri a) RGO katkılı PDMS-g-PUR ve b) V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR/G30 kompozitleri. 129

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	Metal-Ligand polimerlerin oluşumları.	16
2.2:	Bao ve arkadaşlarının ürettiği kendi kendini onaran polimer ve karşılaştırmada kullandığı polimerler.	22
3.1:	Polimer sentezinde kullanılan kimyasalların CAS numarası ve özellikleri.	35
3.2:	Numunelerin kodları ve açıklamaları.	37
3.3:	Tüm kompozisyonların kodları, katkı türleri ve katkı miktarları	48
4.1:	V_2O_5 nanofiberlerin XPS analiz sonucunda bağların % miktarları.	63
4.2:	Grafen Oksit ve indirgenmiş grafen oksitin XPS analiz sonucunda bağların % miktarları.	66
4.3:	Sentezlerde kullanılan kimyasalların oranları, sentez sonrası elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları ve dağılım indeksleri.	67
4.4:	Sentezlerin molekül ağırlıkları ve sentez sonrasında hesaplanan verim değerleri.	68
4.5:	FTIR analizinde kullanılan ve poliüretan ile ilgili pikler.	70
4.6:	PDMS-g-PUR kopolimeri sentezi için çalışılan kompozisyonlar ve elde edilen gözlem sonuçları.	77
4.7:	PDMS-g-PUR kopolimerinin bekleme zamanına bağlı olarak kendi kedini onarma verimleri.	81
4.8:	Katkısız, %10, %30, %50 V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-aşı-PU kompozitlerinin DSC camsı geçiş sıcaklığı değerleri	84
4.9:	PDMS-g-PUR ve V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-g-PUR polimer kompozitlerin dinamik mekanik karakteristiği.	90
4.10:	V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-aşı-PU kompozitlerin maksimum kendi kednini onarma verimleri.	96
4.11:	RGO katkılı PDMS-g-PUR kopolimer kompozitlerinin DSC analiziyle belirlenen Tg sıcaklıkları.	99
4.12:	PDMS-g-PUR ve RGO katkılı PDMS-g-PUR polimer kompozitlerin dinamik mekanik karakteristiği.	103

4.13: RGO katkılı PDMS-g-PUR kompozitlerin maksimum kendi kednini onarma verimleri. 106
4.14: PDMS-g-PUR ve RGO30, RGO30/ V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR polimer kompozitlerin dinamik mekanik karakteristiği. 114
4.15: Katkısız ve V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR/G30 kompozitlerin maksimum kendi kendini onarma verimleri. 119
4.16: Kompozitlerin tümünün Kraus ve Maier-Goritz modellerinin sonuçları ve karşılaştırılması. 122

1. GİRİŞ

Son yıllarda havacılık, otomotiv ve yenilenebilir enerji uygulamalarında yapısal hafif malzemelerin kullanımı hızla artmıştır. Bu durum, elyaf ve parçacık takviyeli polimer kompozitlerin geliştirilmesinde son yıllarda büyük ilerleme kaydedilmesine olanak sağlamıştır. Kompozit malzemeler, yüksek performanslı fiberler veya partiküller ile güçlendirilmiş bir polimer matrisinden oluşmaktadır. Bu haliyle, klasik monolitik yapısal malzemelerden farklı mukavemet ve modülleri olan kompozit malzemeler elde edilebilmektedir. Mekanik özellikler bakımından nispeten diğer malzeme gruplarına göre zayıf olan polimerlere, kompozit üretiminde oldukça yer verilmektedir. Polimer kompozit malzemelerde termoplastik ve termoset polimerler matris olarak kullanılabilmektedir. Bu kompozitlerde takviye elemanı olarak sürekli karbon fiber, aramit, kırpılmış veya sürekli cam elyaflar, karbon nanotüpler, grafen, metalik ve seramik parçacıklar en yaygın olarak kullanılan malzemelerdendir [1-3].

Diğer bir taraftan, polimer kompozit malzemelerin net bir dezavantajı, tek fazlı malzemelere kıyasla birçok karmaşık ve kolayca tespit edilemeyen hasar modlarına sahip oldukları bilinmektedir. Bu hasar modlarına delaminasyon, arayüz bağlama, elyaf kırılması ve matris mikro çatlaması örnek olarak verilebilir. Çok sayıdaki hasar modu ve takviyeli kompozitlerin karmaşık iç yapılarıyla birleşince oluşan hasarın onarımı, karmaşık pahalı bir işlem olmaktadır. Bu durum termoset matrisli polimer kompozitlerde ise bazen onarımın imkansız olduğu durumlar ortaya çıkarmaktadır. Bu komplikasyonlar göz önünde bulundurulduğunda, yerel olarak hasar gördüğünde kendi kendini onarabilen polimer kompozitler mevcut sorunun çözümlerden biri olarak görülmektedir [4], [5]. Bu tür akıllı malzemelerin üretilmesi beraberinde kullanım sağlamlıklarının arttırılması, ömrünün uzatılması ve/veya tamir maliyetinin azaltılması gibi araştırma konularının ortaya çıkmasına ve mühendislerin bu konulara yönelik birçok çalışma yapmasına neden olmaktadır [6]. Aslında bu durum biyolojik sistemlerde kendi kendini onarabilme olarak adlandırılan mükemmel bir mekanizma ile sağlanabilmektedir [7]. Bu mekanizmanın malzemelere uygulanabilmesi için biyolojik sistemler incelenerek taklit edilmeye çalışılmaktadır. Bu kapsamda yeni nesil akıllı malzemeler üzerine yapılan çalışmalar kendi kendini onaran malzemeler adı altında yeni bir araştırma alanı oluşturmuştur ve bu alanda araştırmalar hızla devam etmektedir [8]. Bu davranış sayesinde üretim nedeniyle kusurlu veya dışarıdan bir etki

sonucunda hasar görmüş malzemelerin ömrünün ve güvenirliğinin arttırılabileceği, böylece tamir maliyetlerinin de azaltılabileceği savunulmaktadır [9], [10].

Polimer malzemelere kendi kendini onarma yeteneğinin kazandırılmasında kullanılan birkaç metot vardır. Bu metotlar, kapsül temelli onarma [11], [12], fiber ve/veya vasküler onarma [13], dış uyarıcıların etkisiyle onarma [10] olarak üç temelde gruplandırılabilirler. Kapsül temelli onarma sistemi mikrokapsülleri içermektedir ve mikron boyutundaki bu kapsüller içerisinde katalizör ve monomer bulunmaktadır. Kapsül, kendi kendini onaran malzemelerde bir kırılma veya çatlak oluşması durumuna kadar onarma ajanlarının polimer içerisinde bozulmadan korunmasını sağlamaktadır [14-16]. İçi boş fiber veya vasküler kendi kendini onarma sistemleri kapsül temelli onarma sistemiyle benzerlik göstermektedir. Boşluklu fiberlerden veya boşluklu ağsı yapılardan dizayn edilmektedirler ve sistemlerde onarma ajanları (katalizör ve monomer) fiberin veya ağsı yapıların içindeki boşluklarda hasar gerçekleşene kadar korunmaktadır ve hasar durumunda kırılma bölgeye sızmaktadırlar. Boşluklu fiberlerden oluşan sistemlerde, yaklaşık 60 μm çapında kanala sahip boşluklu cam fiberler uygun onarma ajanı ile doldurulmaktadır. Boşluklu fiberler tek, iki ve üç boyutta polimer katkısı olarak kullanılmaktadırlar [17]. Vasküler ağsı sistemlerde herhangi bir noktada birden çok bağlantı noktaları olduğu için daha yüksek miktarda onarma ajanı hasarlı bölgeye ulaşmaktadır ve mekanik onarma güvenilirliğinde artış sağlamaktadır [18-21]. Kendi kendini onarma yeteneği kazandırmak için kullanılan diğer yöntem yapısal onarma mekanizmasıdır ve hasarların kendi kendine onarımını sağlayan çeşitli etkiler aracılığıyla meydana gelmektedir [22]. Yapısal onarma işlemi; ısıl tersinir reaksiyonlar [23], polimer içinde dağıtılmış eriyebilen termoplastik faz [24], [25], moleküler difüzyon [26-28], iyonomerik düzenlemeler [29], [30] ve supramoleküler onarım [31], [32] mekanizmaları ile olmaktadır. Bu onarım mekanizmaları içinde ise supramoleküler kendi kendini onaran polimerler, güçlü son gruplar ve/veya yan gruplar oluşturmak üzere çoklu tersinir bağlar ile dizayn edilmektedir ve tersinir bağlar içeren polimerlerin üretiminin kolaylığı ya da onarım için gereken enerjinin daha kolay sağlanabilmesi sebepleriyle bu tip polimerler araştırmacıların oldukça ilgisini çekmektedir [33].

1.1. Tezin Amacı, Literatüre Katkısı ve İçeriği

Bu tezin amacı, indirgenmiş grafen oksit (RGO) ve vanadyum pentoksit (V_2O_5) katkılı; poliüretan (PUR) aşılanmış polidimetilsiloksan (PDMS) kopolimer matrise sahip sıcaklıkla kendi kendini onaran polimer nanokompozitlerinin üretilmesi ve katkıların miktarının kompozitin kendi kendine iyileşme özelliklerine etkisinin karakterize edilmesidir.

Tezin amacı doğrultusunda tek ucu karboksilik asit olan doğrusal alifatik PUR polimeri sentezlenmiştir ve PDMS polimerine EDC aşılama ajanı kullanılarak kopolimer üretimi yapılmıştır. Sentezlenen PDMS-g-PUR kopolimerin kendi kendini onarma davranışı karakterize edilmiştir. Kopolimerin mekanik ve ısıl davranışı ortaya konulmuştur.

Kompozit üretiminde katkı olarak kullanılacak RGO, Hummer metodu ile; V_2O_5 ise kolloidal yöntem kullanılarak polikondensasyon reaksiyonlarıyla sentezlenmiştir. Üretilen katkıların oluşumu karakterize edilmiştir. RGO, V_2O_5 nanofiber ve iki katkının bir arada kullanıldığı kompozitler üretilmiştir. Üretilen kompozitlerin mekanik ve ısıl özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Optik görüntüleme aracığıyla RGO katkılı ve V_2O_5 nanofiber katkılı kompozitlerin sıcaklık varlığında hasar iyileşmesi incelenmiştir. Kompozitlerdeki katkının oranına ve tipine göre kendi kendini onarma davranışlarındaki değişim, kompozitlerin reolojik davranışlarındaki etkileşim tiplerini belirlemede kullanılan Kraus (parçacık-parçacık etkileşimi) ve Maier-Göritz (parçacık-polimer etkileşimi) modelleri aracılığıyla açıklanmaya çalışılmıştır. Ayrıca uygulama alanı olarak e-deri veya dokunma sensörü gibi kullanılması düşünülen bu kompozitlerin uygulan mekanik etkilere karşı gösterdikleri elektriksel tepkiler de incelenmiştir.

Kendi kendini onaran polimer ve kompozitler son zamanlarda yaygınca çalışılmaktadır. Bu tezde sentezlenen polimer, üretim yöntemi yaygın olarak kullanılmasına karşın PUR aşılanmış PDMS çalışmaları literatürde çok azdır. Ayrıca kendi kendini onaran polimer malzemeler literatüründe bu tür EDC aşılama reaksiyonu ile PUR aşılanmış PDMS kopolimerlerine rastlanmamaktadır. Böylece yaygın olarak kullanılan metotlar ile yenilikçi bir kopolimer sentezlenmiştir. V_2O_5 nanofiber ve RGO gibi katkılarla oluşturulan kompozitlerin özellikleri ortaya konulduğunda elektronik uygulama alanlarında kendine çokça yer bulabileceği düşünülmektedir. Bu açıdan bakıldığında farklı katkılarla daha çok fonksiyonel

özellikler kazandırılabilemeye açık bir polimer sistemi ortaya konulmuştur. Dolayısıyla bu tez çalışmasının literatürde, kendi kendini onaran yeni kompozitler üzerine yapılacak çalışmalara ve bu tip polimerlerin reolojik incelemeleri üzerine yapılacak çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

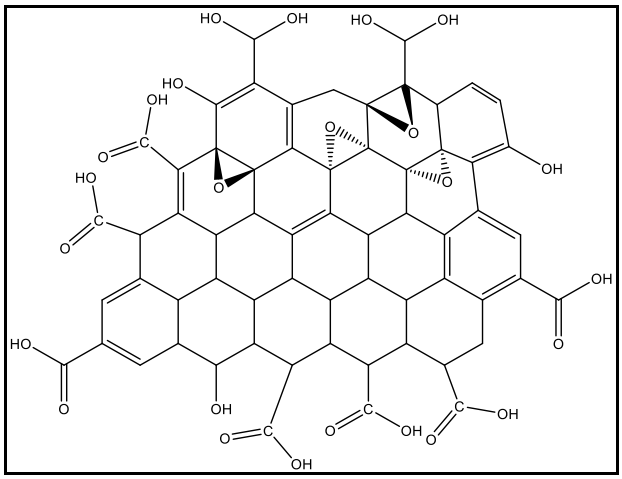
2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Grafen Oksit

Grafen, iki boyutlu atomik ölçekli altıgen bir kafes oluşturan karbonun bir allotropudur ve etkili bir şekilde ısı ve elektrik iletebilmektedir. Şekili bal peteği yapısındaki altıgen bir karbon atomu kafesinden oluşmaktadır. Tabakadaki her karbon atomu dört bağa sahiptir ve bu bağlar üç sigma bağı ve düzlemdeki bir pi bağından oluşmaktadır. Malzemenin stabilitesi, paketlenmiş karbon atomlarının sp^2 hibridizasyonundan ne kadar ayrıldığına bağlıdır [34]. Grafenin özellikleri, elektronik ve termal iletkenlik ile birlikte yüksek yüzey alanından ve mekanik mukavemetinden kaynaklanmaktadır. Malzemenin yüksek yüzey alanı-hacim oranı ve yüksek iletkenliği nedeniyle, birçok uygulamada önemli gelişmelere olanak sağlamıştır [34]. Mikroyapısı nedeniyle grafen, özel ve her zaman gelişmiş fizyokimyasal özellikler göstermektedir. Örneğin, grafenin Young modülü ve mukavemeti sırasıyla 1 TPa ve 130 GPa civarındadır. Grafenin elektron hareketliliği ve termal iletkenliği ise sırasıyla 2.5 x 105 cm^2 V^{-1} s^{-1} ve 3000 W mK^{-1}'dir [35]. Grafen esnek elektronikler [36], yüksek frekanslı ve mantık transistörlerini imal etmek için kullanılmaktadır [36]. Son araştırmalar, grafenlerin küçük seviyelerde kanser biyobelirteçlerini tespit etmek için elektrokimyasal ve optik biyosensörlerde kullanılanabileceğini göstermektedir [37].

Hummer metodu, grafen oksitten grafen tabakalarının sentezi için en yaygın kullanılan sentez tipidir [38-41]. İndirgenmiş grafen oksit formu, grafenin hidrazin gibi oksitleyici maddeler ile reaksiyona sokulması sonucunda oluşmaktadır. Genel olarak, Hummer metodunu kullanmak, bu bileşiklerin ikisinin de üretilmesinde en iyi yöntemlerden biridir.

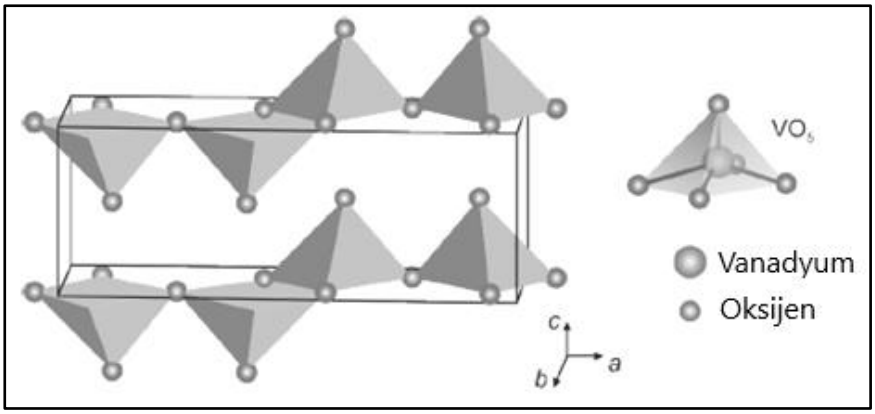
Grafen oksit (GO) yüzeyindeki oksijen fonksiyonel grupları, polimerler, nanoparçacıklar (NP'ler) gibi molekülleri bağlamak için sayısız etkileşim için yerler sağlamaktadır. Şekil 2.1’ de temsili olarak görüldüğü gibi grafen oksit yüzeyinde epoksi köprüler, hidroksil ve karboksil grupları bulunmaktadır [42]. Ayrıca grafen oksit sp^2 bağının bozulması nedeniyle, elektriksel yalıtkan olarak da kullanılabileceği üzerine çalışmalar bulunmaktadır [38], [40], [43].



Şekil 2.1: Grafen Oksit tabakasının yüzeyindeki epoksi köprüleri, karbosilik asit ve hidroksil gruplarının temsili modeli.

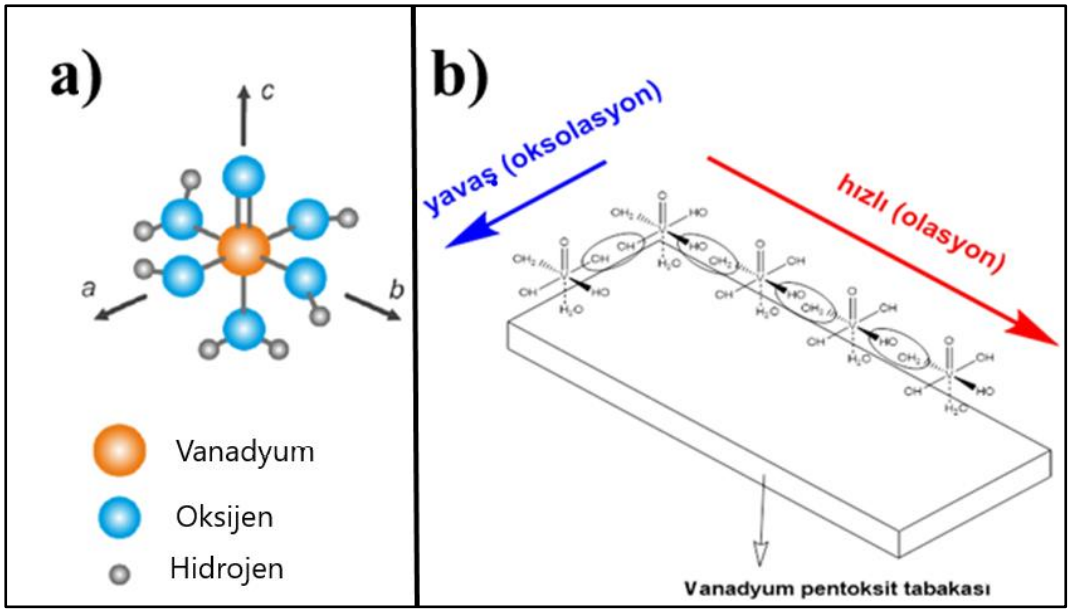
2.2. Vanadyum Pentoksit

V_2O_5 yüksek gözeneklilik ve mekanik stabiliteyi bir araya getiren doğal hücresel katıların mikroyapısının kopyalanması, katalizör, sensör veya enerji depolama (örneğin, lityum-iyon piller (LIB' ler)) ve dönüştürme gibi potansiyel uygulamalarda büyük ilgi çekmektedir [44], [45]. V_2O_5 farklı formları sensörler [46], eyleyici (actuator) [47], ve pil [48], [49] gibi birçok uygulama alanında kullanılmak üzere özellikle elektriksel özellikleri arttırmak için polimer malzemelerde katkı olarak kullanılmaktadırlar [50], [51]. V_2O_5, ortorombik kristal yapısı (Şekil 2.2) olan, birim hücre başına 2 vanadyum ve 5 oksijen atomundan oluşan inorganik bir bileşiktir [52], [53].



Şekil 2.2: Ortorombik V_2O_5 kristal yapısı (Pmmm uzay grubu; a=11,519 Å, b= 3,564 Å ve c= 4,373 Å).

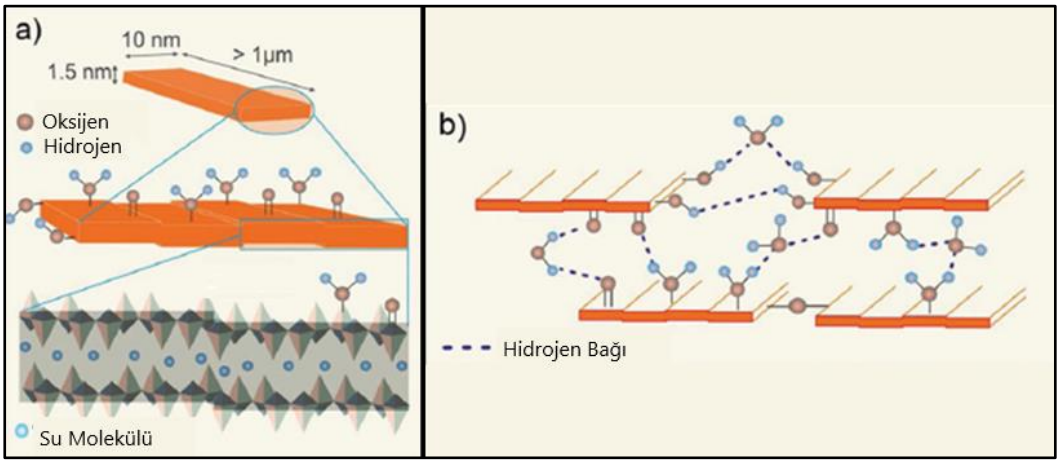
Kafes parametreleri a = 11,519 Å, b = 3,564 Å ve c = 4,373 Å [54], [55] olan birim hücreye sahip V_2O_5 yapısı, VO_5 piramidal birimlerinden toplanmış ve levhalar halinde istiflenmiş bir şekil sergilemektedir. Böyle katmanlı bir yapı, çeşitli iyonların nüfuz etmesi için yeterli alan sağlamaktadır [56], [57]. Bu amaçla V_2O_5 elektrokimyasal enerji depolaması için elektrot malzemesi olarak çokça kullanılmaktadır. Ayrıca, pil uygulamalarında kullanılan elektrotlar geliştirirken, yalnızca bir malzemenin iyonları barındırabilme kapasitesi yeterli olmamaktadır. Aynı zamanda kısa difüzyon yolları ve iyi elektriksel iletkenlik de pil uygulamaları için dikkate alınmaktadır. Her iki özellik elektrokimyasal olarak yüksek kapasite, iyi döngü kararlılığı ve hızlı şarj oranları elde etmek için çok önemlidir. Nanoyapılı aktif madde kullanılarak kısa difüzyon yolları gerçekleştirilebilmektedir [3]. Nano boyuttaki V_2O_5' in çeşitli şekillerde ve boyutlarda sentezlenebildiği üzerine birçok çalışma vardır. Kolay sentez protokolüne sahip nanofiberler, sulu çözeltilerde sodyum veya amonyum metavanadat kimyasalları kullanılarak elde edilmektedir. Yük nötrlüğünü korumak için, bir proton iyon değiştirici yardımıyla elde edilebilecek olan çözeltinin (pH=2) asidik değerde olması gerekmektedir. Bu durum, vanadate kompleksine iki su molekülünün nükleofilik bir ilavesi eşlik etmektedir ve Şekil 2.3a' da gösterildiği gibi altılı kooordinasyon $[VO(OH)_3(OH_2)_2]^{10}$ yapısının oluşmasına yol açmaktadır [48].



Şekil 2.3: V_2O_5 molekülünün a) altılı koordasyondaki bağ yapısı ve anizotropik olarak a ve b eksenlerinde meydana reaksiyonlar, b) olasyon ve oksolasyon.

Bu türdeki koordinasyon durumu, a ve b eksenleri boyunca farklı bağlar göstermeleri nedeniyle, polikondensasyon reaksiyonlarının anizotropik olarak gerçekleşmesine sebep olmaktadır. Şekil 2.3b' de V_2O_5'in büyüme yönlerinde etkili olan reaksiyonlar gösterilmiştir [54]. Oksolasyon reaksiyonu a ekseni boyunca daha yavaş ilerleyen reaksiyon yoluyla zincirlerin genişlemesini sağlamaktadır. Olasyon reaksiyonları ise hızlı bir şekilde gerçeleşmektedir ve b ekseni boyunda hızlı büyümeye sebep olmaktadır. Bu iki polikondensasyon reaksiyonunun birleşimi, V_2O_5 nanofiberlerin yüksek en/boy oranına sahip olmasını sağlamaktadır [54], [58-60].

V_2O_5 nanofiberlerin yüksek yüzey/hacim oranı, araya giren iyonların erişilebilirliğini kolaylaştırmaktadır, bu da yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek hız kabiliyeti sağlamaktadır [3]. Ayrıca Burghard ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada Şekil 2.4a ve 2.4b'de gösterildiği V_2O_5 nanofiberlerin tabakalar arası hidrojen bağı yapan kısımlarını kullanarak su molekülleri yardımıyla V_2O_5 tabakalarını birleştirerek yekpare mukavemetli kağıt ürettiklerinden bahsedilmektedir [61].

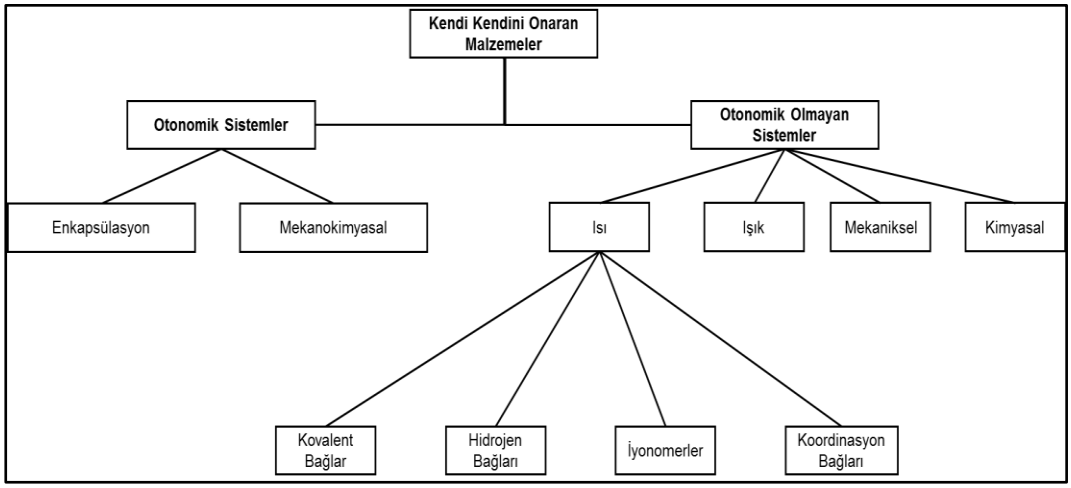


Şekil 2.4: a) Her bir nanofiberin yapısı ve boyutları b) Hidrojen bağ ağının V_2O_5 nano fiberler arasındaki şematik gösterimi.

2.3. Kendi Kendini Onaran Polimer Ve Kompozitler

Kompozit malzemelerin kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Teknolojik süreçlerin hızlı bir şekilde uyarlandığı ve teknolojilerin gelişmesinde önem arz eden havacılık sanayinde yapılan çalışmalarda kompozit malzemenin kullanım oranı giderek artmıştır [62]. Teknolojinin gelişmesiyle kompozit malzemelerin bulundukları

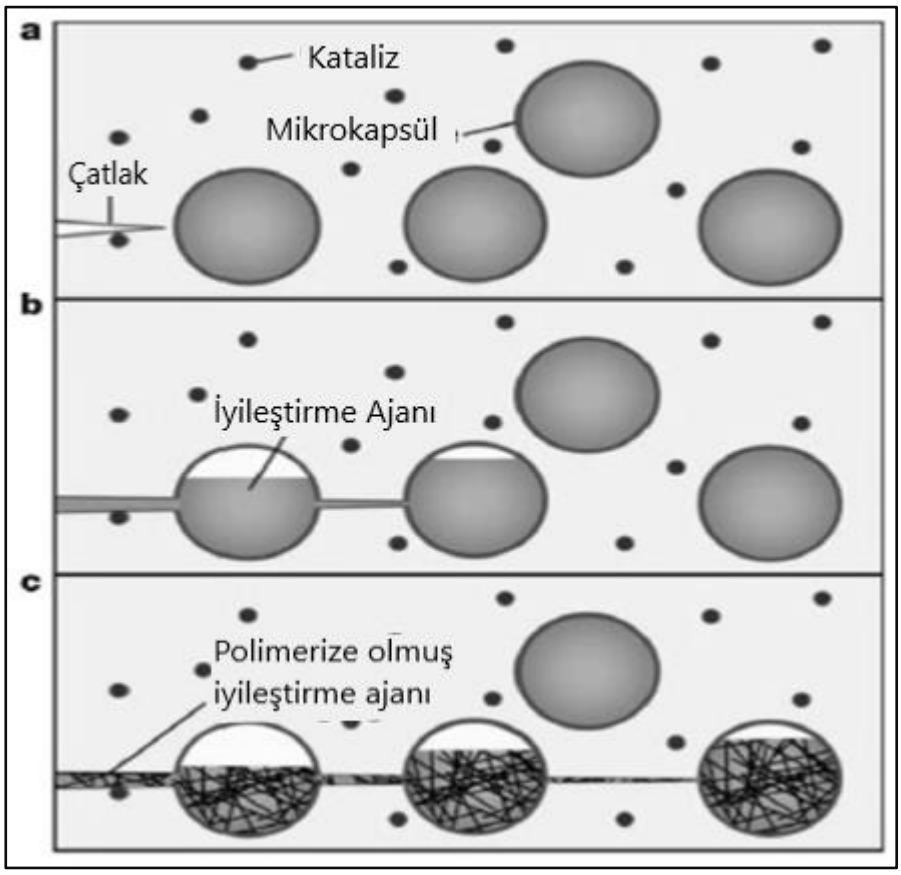
ortamların şartlarına uyum sağlaması ve bu şartlara uygun bir şekilde cevap verme kabiliyetleri de önem taşımaktadır. Akıllı malzemeler olarak adlandırılan bu malzemeler dış uyaranlara tepki olarak kendi mekanik, elektrik, optik veya manyetik özelliklerinde değişim meydana gelecek şekilde uyarı geliştirmektedirler [17]. Bu tür akıllı malzemelerin üretilmesi beraberinde kullanım sağlamlıklarının arttırılması, ömrünün uzatılması ve/veya tamir maliyetinin azaltılması gibi araştırma konularının ortaya çıkmasına ve mühendislerin bu konulara yönelik birçok çalışma yapmasına neden olmaktadır [6]. Aslında bu durum biyolojik sistemlerde kendi kendini onarabilme olarak adlandırılan mükemmel bir mekanizma ile sağlanabilmektedir [7]. Bu mekanizmanın malzemelere uygulanabilmesi için biyolojik sistemler incelenerek taklit edilmeye çalışılmaktadır. Bu kapsamda yeni nesil akıllı malzemeler üzerine yapılan çalışmalar kendi kendini onaran malzemeler adı altında yeni bir araştırma alanı oluşturmuştur ve bu alanda araştırmalar hızla devam etmektedir [8]. Bu davranış sayesinde üretim nedeniyle kusurlu veya dışarıdan bir etki sonucunda hasar görmüş malzemelerin ömrünün ve güvenirliğinin arttırılabileceği, böylece tamir maliyetlerinin de azaltılabileceği savunulmaktadır [9], [10].



Şekil 2.5: Kendi kendi onaran malzemelerin onarma mekanizmalarının sınıflandırılması.

Kendi kendini iyileştirme, bir malzemenin herhangi bir dış müdahale olmaksızın, otomatik ve otonom olarak hasarları iyileştirme (geri kazanma/onarma) yeteneği olarak tanımlanabilir. Malzemelerde böyle bir özelliği tanımlamak için kendi kendini tamir etme, otonomik iyileşme ve otonomik tamir etme gibi birçok genel terim

kullanılır. İnsan yapımı malzemelere kendi kendini iyileştirme özellikleri eklendiğinde, çoğunlukla kendi kendini iyileştirme eylemi harici bir tetikleyici olmadan gerçekleştirilemez. Bu sebeple, malzemelere kendi kendini onarma yeteneğinin kazandırılmasında kullanılan birkaç sistem mevcuttur. Bu sistemler ve kullanılan mekanizmaların sınıflandırılması Şekil 2.5' te verilmiştir [63]. Bu sistemler, temelde *otonom olan* kapsül temelli onarma (boncuk [12], fiber ve/veya vasküler tip [13] ve mekanokimyasal [64]), ile *otonom olmayan* dış uyarıcıların etkisiyle onarma [10] olarak iki temelde gruplandırılabilirler. Bu tez çalışması kapsamında dış uyarıcılar etkisiyle (*otonom olmayan*) tersinir hidrojen bağı oluşturularak kendi kendini onarma üzerine çalışılmıştır.



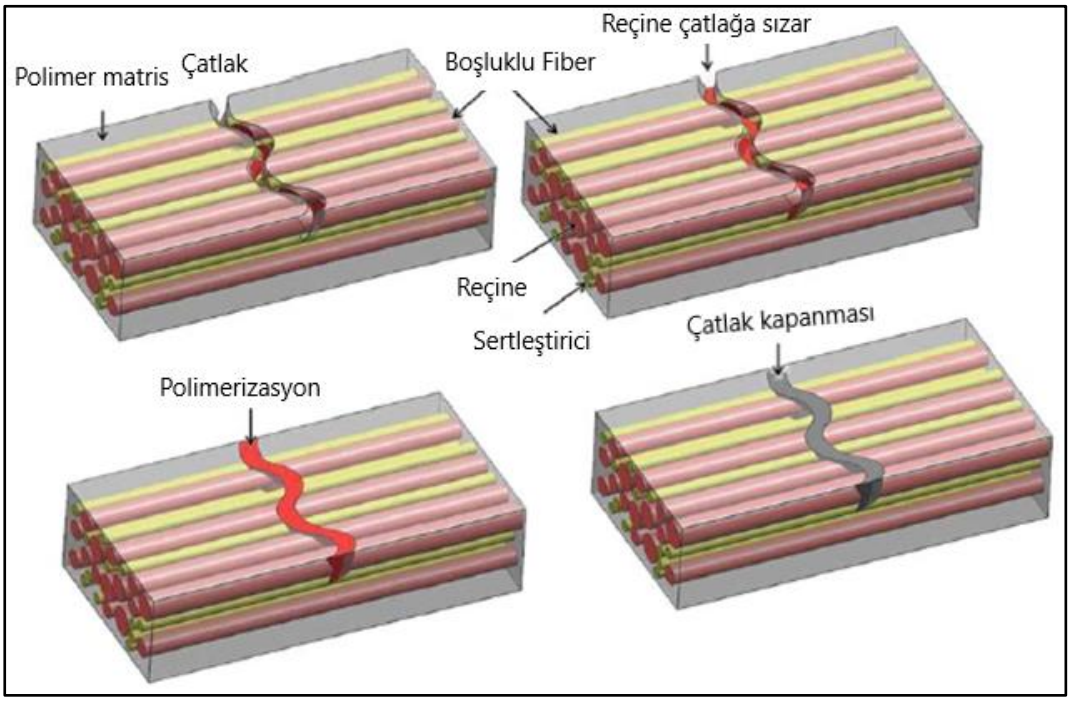
Şekil 2.6: Mikrokapsüller ve iyileştirme ajanın polimerleşmesini sağlayan katalizler, a) Matrisde oluşan çatlak, b) Mikrokapsülün kırılması ile açığa çıkan iyileştirici ajan ve c) onarım ajanın kataliz ile reaksiyona girerek kırılma yüzeylerini kapatmasının şematik gösterimi.

Kapsül temelli onarma sistemleri mikrokapsülasyonları içerir ve mikron boyutunda katı parçacıkların, sıvı damlacıkların veya gazın inert bir kabuk ile dış

ortamdan izole edilerek korunması işlemidir. Kapsül, kendi kendini onaran malzemelerde bir kırılma veya çatlak oluşması durumuna kadar onarma ajanının sistem içerisinde korunmasını sağlar. Kapsül temelli onarma sistemlerinde, arayüzey, yerinde (in-situ), koasevasyon, eriyebilir çözelti kapsülasyon teknikleri en temel teknikler arasında gösterilmektedir [14-16]. Şekil 2.6' da mikrokapsülle kendi kendini onarma davranışı resmedilerek gösterilmektedir. Kendi kendini onarım, mikrokapsüllenmiş onarım ajanları ve epoksi matrisi içindeki katalitik kimyasal tetikleyicileri kullanılarak gerçekleşmektedir. Bu sistemde, çatlağın ilerlemesi ile gömülü mikrokapsüller parçalanmaktadır (Şekil 2.6a) ve onarıcı madde kılcal hareket yoluyla çatlak düzlemine ilerlemektedir (Şekil 2.6b). Onarım ajanın polimerizasyonu, epoksi içerisinde gömülü olan katalizörlerle temas yoluyla tetiklenerek çatlak yüzeylerin birbirine bağlanmasını sağlamaktadır (Şekil 2.6c). Böylece hasar kaynaklı tetikleme mekanizması, bölgeye özgü otonomik onarım kontrolü sağlamaktadır [10]. Mikrokapsül temelli kendi kendini iyileştirme sistemlerinin en büyük dezavantajı onarım ajanlarının sayısının sınırlı olması, çoklu iyileştirme durumlarında özellikle bölgesel olarak iyileştirici maddenin tamamen ne zaman tükeneceğinin bilinmemesidir. Çoklu iyileşmenin gerçekleşebilmesi ancak ilk iyileştirme gerçekleştikten sonra matriste fazla miktarda iyileştirici ajanın bulunması ile mümkündür. Bu sebeple, Dry ve arkadaşları bu dezavantajın bir miktarda olsa önüne geçmek için daha fazla iyileştirme ajanı salınımı yapacak yeni bir kaynak türü geliştirerek çoklu iyileşme sağlamayı hedeflemişlerdir, fakat geliştirilen bu kaynak çoklu iyileştirmelerde bir miktar başarıya ulaşmış olsa da istenilen verimi sağlayamamıştır [18], [65], [66]. Daha sonra Motuku ve arkadaşları daha geniş çapa sahip kılcalları reçinelere gömerek çoklu iyileşmeyi etkin hale getirmeye çalışsalar da denemeleri başarısız olmuştur [67].

Otonomik kendi kendini iyileştiren sistemlere verilebilecek diğer örneklerse fiber ve vasküler sistemlerdir. Fiber ve/veya vasküler kendi kendini onarma sistemleri fiberlerden (hollow fiber) veya boşluklu ağsı yapılardan dizayn edilirler. Bu sistemlerde onarma ajanları fiberin veya ağsı yapıların içindeki boşluklarda hasar gerçekleşene kadar saklanır ve hasar durumunda salınırlar. Boşluklu fiberlerden oluşan sistemlerde, yaklaşık 60 μm çapında kanallı cam boşluklu fiberler (HGFs) uygun onarma ajanı ile doldurulurlar. Boşluklu fiberler tek, iki ve üç boyutta polimer katkısı olarak kullanılmaktadırlar [17]. Şekil 2.7' de boşluklu fiberlerin kendi kenedini

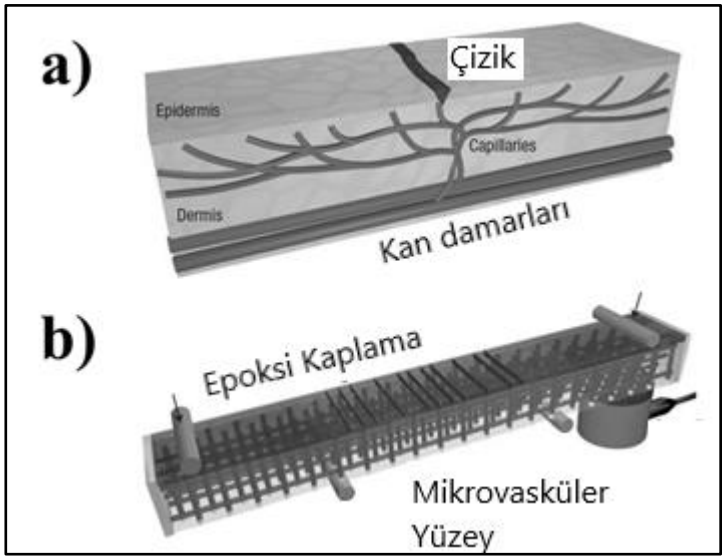
iyileştiren sistemler de kullanımı resmedilmiştir. Şekil 2.7' de de görüldüğü gibi çatlağın oluştuğu bölgede fiberler içerisindeki reçine ve kürleyici ajan polimer matrisin içerisine akarak polimerize olurlar ve sonucunda çatlağın kapanmasına olanak sağlarlar. Tek boyutta yerleştirilen boşluklu fiberler üretim kolaylığı sebebiyle avantajlı olarak gözükse de kendi kendini onarma yetenekleri diğer dizaynlara göre sınırlıdır [19].



Şekil 2.7: Boşluklu fiberler kullanarak kendi kendini iyileştirme olayının şematik gösterimi.

Vasküler ağsı sistemlerde ise herhangi bir noktada birden çok bağlantı noktaları olduğu için daha yüksek miktarda onarma ajanı hasarlı bölgeye ulaşır ve mekanik onarma güvenilirliğinde artışa sebep olur [18-20], [24]. Şekil 2.8a' da insan derisinin dermis cilt katmanındaki bir kılcal ağlar ile epidermis katmanındaki meydana gelmiş olan kesik ve Şekil 2.8b' de Toohey ve arkadaşlarının insan derisinin yapısını taklit ederek geliştirdikleri, tekrarlanan hasar olaylarını otonom olarak onarabilen üç boyutlu bir mikrovasküler ağdan oluşan kendi kendini iyileştiren sistem şematik olarak gösterilmiştir. İnsan derisinde bir hasar meydana geldiğinde ağsı yapıdaki kılcallardan hasar gören kısma kan akışı tetiklenir ve hızlı bir şekilde pıhtılaşma meydana gelir. Bu besleme sisteminin vasküler yapısı nedeniyle, aynı bölgedeki küçük hasarlar tekrar

tekrar iyileştirilebilir [68]. Öte yandan bu tarz sistemlerin üretim süreci karmaşıktır ve pratik uygulamalar için bu tür ağlarla sentetik malzemeler elde etmek çok zordur [17].



Şekil 2.8: Üç boyutlu mikrovasküler ağlarla kendini iyileştiren malzemelerin şematik gösterimi. a) Epidermi katmanın da kesik meydana gelmiş dermis cilt katmanının ağsı yapısının şematik gösterimi b) Bir mikrovasküler altlık ve bir akustik emisyon sensörü ile izlenen dört noktalı bir bükülme konfigürasyonunda gömülü katalizör içeren kırılgan epoksi kaplamadan oluşan kendi kendini iyileştiren yapının şematik diyagramı.

Kendi kendini onarma yeteneği kazandırmak için kullanılan diğer yöntem otonom olmayan mekanizmalardır ve hasarların kendi kendine onarımını sağlayan gizli etkiler aracılığıyla meydana gelir [22]. Otonom olmayan onarma işlemi; ısıl tersinir reaksiyonlar [23] polimer içinde dağıtılmış eriyebilen termoplastik faz [24], [25], moleküler difüzyon [26-28], iyonomerik düzenlemeler [29], [30] ve supramolekuler onarım [31], [32] mekanizmaları ile olmaktadır. Supramoleküler kendi kendini onaran polimerler, güçlü son gruplar ve/veya yan gruplar oluşturmak üzere çoklu bütünleyici, tersinir bağlar ile dizayn edilmektedir ve üretim sonucunda kendi kendini onaran polimerler elde edilir [33].

2.3.1. Supramoleküler Polimerler

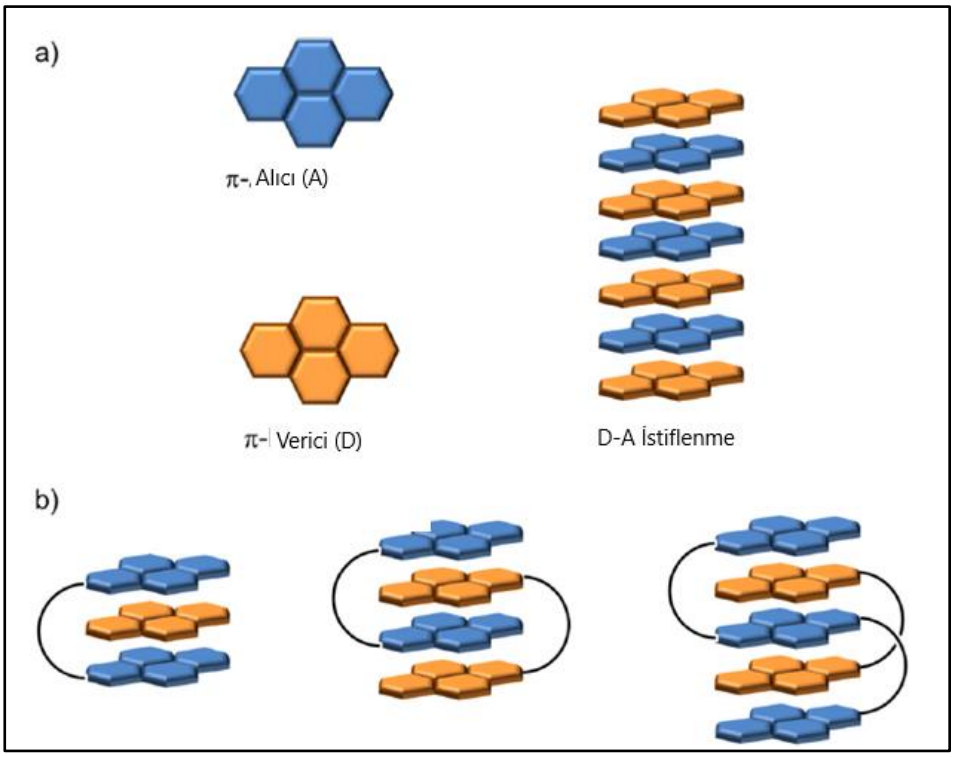
Supramoleküler polimerler son yıllar da kendi kendini iyileştiren polimerler alanında önemli bir yer edinmiştir. Polimer biliminin ve supramoleküler kimyasının birleşimi ile ortaya çıkan supramoleküler polimerler, hızla gelişen disiplinlerarası bir

araştırma alanı oluşturmuştur. Geniş anlamda, "supramoleküler polimerler" terimi, bir veya daha fazla moleküler bileşenden tersinebilir bağlar aracılığıyla oluşturulan herhangi birleşme türü olarak tanımlanabilir [69]. Bununla birlikte, daha sınırlı ve açık bir tanım yapılması gerekirse, supramoleküler polimerler, çözeltiler de ve katılar da polimerik özelliklerin ortaya çıkması ile sonuçlanan; yüksek yönsel (directional) ve non-kovalent tersinir etkileşimlerle bir arada tutulan monomerik birimlerin polimerik dizileri olarak tanımlanabilir [70-72]. Supramoleküler sistemlerdeki bu kovalent olmayan etkileşimler π-π istiflenme etkileşimleri [69], [73-75], metal ligant etkileşimleri [76-78], iyonik etkileşimler [29] ve hidrojen bağları [79-82] olarak sınıflandırılabilirler.

2.3.2. π-π İstiflenme Etkileşimleri Temelli Kendi Kendini İyileştirebilen Polimerler

π-π istiflenmesi etkileşimleri hidrojen bağlarına ve iyonik etkileşimlere göre daha zayıf olsalar da özellikle nem gibi çevresel faktörler tarafından bozulma olasılığının düşük olması sebebiyle supramoleküler sistemlerde önemli bir yere sahiptirler [83], [84]. Farklı boyutta, şekilde ve yer değiştirme deseninde olan aromatik halkalar arasındaki etkileşimler π-π istiflenmesi veya π-π etkileşimleri olarak adlandırılırlar [85] . Aromatik π etkileşimleri ilk olarak 1980'li yılların başında ortaya çıkmıştır [86], [87] ve günümüze değin başta biyolojik sistemler, moleküler tanıma, kendiliğinden düzenlenme, asimetrik indirgeme katalizörü ve organik transistorlar olmak üzere birçok alanda uygulanmıştır [88-93]. Etkileşim genellikle π-eksik elektron olan birimle π-elektronca zengin birimler arasında meydana gelir ve etkileşim esas olarak iki şekilde gerçekleşebilir; yüz yüze istiflenme ve kenara yüz istiflenme. Kendi kendini iyileştiren supramoleküler polimer malzemeler de π-π istifleme etkileşimleri ilk olarak Burattini ve arkadaşları tarafından çoklu π-elektron eksikliği olan alıcı bölgeleri içeren poliimid ile π-elektronca zengin pirenil fonksiyonel gruplarını içeren siloksan polimerinin birleşimi ile elde edilmiştir [73]. Şekil 2.9a' da π-elektron alıcı ve π-elektron vericiler birimler ve istiflenmiş durumları şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.9b' de ise π-elektron alıcı ve π-elektron verici birimlerin etkileşimleri ile oluşan istifler ve yeterli mekanik özellikleri kazandırmak amacı ile artan istiflerin düzeni şematik olarak gösterilmiştir. Bu tarz etkileşimlerde özellikle

elektronca fakir bileşenlerin doğası etkileşimler açısından kritiktir ve istifin bağ kuvvetini belirlemede rol oynayarak elde edilecek malzemenin bağ mukavemetine de etki eder [94].



Şekil 2.9: a) π-alıcı (A) ile π-verici (B) arasındaki istifin oluşumunun şematik gösterimi, b) Bağlanma sabitlerinin artışını gösteren şema.

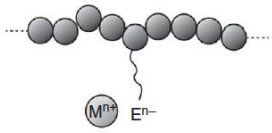
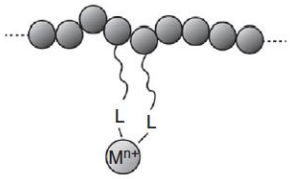
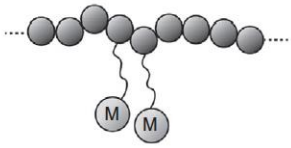
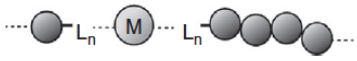
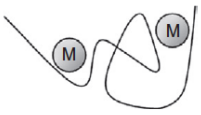
Daha önce de belirttiğimiz gibi π-π istifleme etkileşimleri değişen çevre koşullarına karşı hidrojen bağına kıyasla daha kararlı olsa da bu alan da elde edilen başarılar sınırlıdır. Özellikle kendi kendini iyileştirme özelliğini gösterebilmesi için dışarıdan ısı gibi bir uyarıcıya ihtiyaç duyması ve zayıf mekanik özellikleri nedeniyle uygulamaları büyük ölçüde sınırlıdır. Ayrıca, π-π istiflemesine dayanan supramoleküler kendiliğinden iyileşen malzemelerde derinlemesine kavram eksikliği temel sorundur ve araştırmacılar buna dikkat etmek zorundadır [95].

2.3.3. Metal Ligand Temelli Kendi Kendini İyileştirebilen Polimerler

Supramoleküler kimya alanında, son zamanlarda, metalo-supramoleküler polimerlere özel bir ilgi gösterilmiştir. Metalo-supramoleküler polimerler kendi kendini iyileştiren bir sistemde de iyi çalışabilir. Hidrojen bağları ve π-π istifleme

etkileşimleri ile oluşturulan polimerlerin aksine, metalopolimerlerin tersinirliği ve uyarıcı-tepkisi, metal ligand bağlanma direncinden doğrudan etkilenir.

Tablo 2.1: Metal-Ligand polimerlerin oluşumları.

Metal-Ligand Polimer Etkileşimleri	**Etkileşim Görseli**	**Açıklama**
Tip I: Bir polimer molekülünün zincirine veya yüzeyine bağlı metal iyonları / kompleksleri		Polimere bölgesel elektrostatik çekim ile tutunmuş metal iyonları
		Polimere koordinasyon ile bağlanmış metal kompleksi
		Polimere pendant grup olarak bağlanmış metal kompleksi
Tip II: Polimer zincirinin bir parçası olarak metal kompleksler		Metal Kompleksi, kovalent bağ ile polimer ana zincirinin parçası haline gelir.
		Metal ligant koordinasyonu polimer ana zincirinin bir parçası haline gelir.
Tip III: Polimerle fiziksel olarak etkileşime giren metal iyonları/kompleksleri		

Bu nedenle, çok değerlikli metal-ligand etkileşiminin seçimi, kararlı, dinamik ve geri dönüşümlü bir çapraz bağlı ağ elde etmekte etkilidir. Belirli bir alanda, malzemelerin kendine özgü özellikleri ligant ve metal değiştirilerek değiştirilebilir. Ciardelli ve arkadaşlarının sınıflandırmasına göre, üç çeşit metal içeren polimer vardır ve farklı tipteki bu tarz polimerlerden Tablo 2.1' de verilmiştir [96], [97].

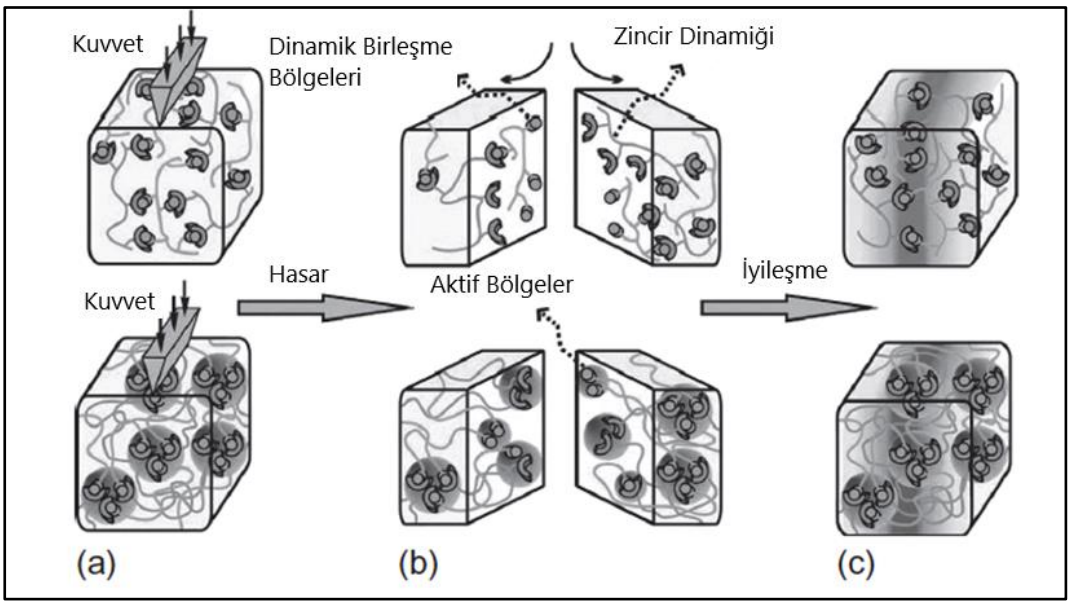
2.3.4. İyonik Etkileşimler Temelli Kendi Kendini İyileştirebilen Polimerler

Polimerlerdeki iyonik etkileşimler temel olarak iyonomerlerin oluşumu ile kendini gösterir. İyonomerler hacimsel özelliklerin malzemenin ayrı bölgelerindeki iyonik etkileşimler tarafından yönetildiği polimerler olarak tanımlanabilirler [98]. İyonomerler; iyonik, dipol-dipol ve/veya iyon-dipol bağları içerdikleri için supramoleküler kendi kendini iyileştirebilen polimer malzemeler içinde de önemli bir yer kaplar. Bu iyonik gruplar birlikte toplanarak bir kompleks oluşturabilir ve iyonomerler bir çatlakta göründüğünde, iyonik gruplar arasındaki bu güçlü moleküller arası etkileşimler yoluyla kendi kendini onarabilirler. Kendi kendini iyileştiren polimerler de hasara uğramış bölgelerde iyonik etkileşimlerin gerçekleşebilmesi için polimer matrisinin polimer zincirlerine yeterince hareketlilik sağlaması gerekir, böylece zincirlerin iç içe geçmesine ve yeniden düzenlenmesine olanak sağlanmış olur. Ayrıca, iyonik grupların ve karşı iyonların doğası, nötralizasyon derecesi, sıcaklık, iyonik grupların içeriği ve dielektrik sabiti gibi birçok faktör de iyonik etkileşimlerle kendi kendini iyileştiren malzemelerin özelliklerinde önemli bir rol oynamaktadır [95].

2.3.5. Hidrojen Bağı Temelli Kendi Kendini İyileştirebilen Polimerler

Supramoleküler polimerlerdeki çeşitli kendi kendini iyileştirme mekanizmaları arasında, hidrojen bağlanması yoluyla iyileşme, hidrojen bağlarının oda sıcaklığında kolayca ayrılıp, tersinir olarak yeniden bağlanabilmesi ve hidrojen bağlarının sayısı ile oynanarak toparlanma özelliklerinin kolayca ayarlanabilmesi sebebiyle birçok araştırma grubunun dikkatini çekmiştir [95], [99-101]. Kendi kendini iyileştirebilen supramoleküler polimerler yapısında hem kovalent hem de kovalent olamayan bağları ihtiva ederler. Supramoleküler kendiliğinden iyileşen bir malzemedeki olası hasar onarım süreci Şekil 2.10' da gösterilmiştir. Malzemelerin hasara uğramasının temelini

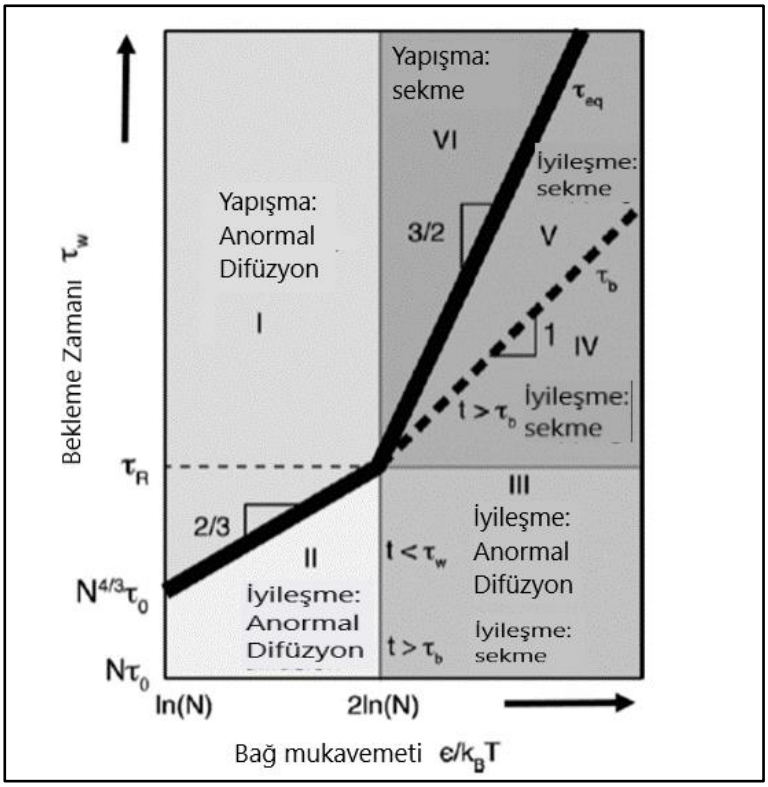
kimyasal bağların kopması oluşturur. Hidrojen bağlarini içeren kendi kendini iyileştiren malzemelerde, hidrojen bağlarının kopması kovalent bağların kopmasından daha kolaydır. Supramoleküler bir polimere dışarından kuvvet uygulanması sonucunda çatlak meydana geldiğinde oluşan yeni arayüzeylerde birden fazla serbest halde, bağlanmamış hidrojen bağları oluşur. Oluşan bu serbest hidrojen bağlama kısımları bir araya gelerek yeni hidrojen bağları oluşturarak çatlakların kapanmasını ve hasarlı bölgelerin iyileşmesini sağlarlar [102]. Bununla birlikte, serbest hidrojenlerin aktivitesi belli bir süre boyunca devam edebilir; aynı bölgelerdeki serbest hidrojenlerin yeniden birleşmesi nedeniyle yeni yüzeylerin kendi kendini iyileştirme yeteneklerinde azalma meydana gelecektir. Öte yandan azalan kendi kendine iyileştirme özelliği kırılma yüzeylerine uygulanan ısıl işlem sayesinde önemli ölçüde arttırılabilir [103], [104].



Şekil 2.10: Supramoleküler polimerlerin kendi kendini iyileştirme mekanizması a) hem kovalent hem de kovalent olmayan bağlar içeren supramoleküler polimer b) hasar sırasında tercihli olarak kırılmış zayıf kovalent olmayan bağlar c) kovalent olmayan bağların yeniden bir araya gelerek kendi kendine iyileşmesi.

Kendi kendini onarma üzerine olan çalışmaların birçoğu mekanizmaların anlaşılması ve iyileştirmesine yönelik araştırmaları oluşturmaktadır. Bu bölümde supramoleküler onarım mekanizması hakkında yapılan çalışmalardan bahsedilmiştir ve çoğunlukla bu araştırmanın da temel konusu olan tersinir hidrojen bağı aracılığıyla kendi kendini onaran sistemlere yer verilmiştir. Cordier ve arkadaşları,

supramolekuler kendi kendini onarabilen kauçuk oluşturabilmek için tersinir hidrojen bağlarını kullanmışlardır [31]. Hidrojen bağlarının doğal geri dönüşümünden ve ağ yapısındaki zincirlerin kendiliğinden bir araya gelmesini sağlayan bağ yönlülüğünden yararlanmışlardır. Cordier ve arkadaşlarının elde ettiği malzemenin onarımını başlatmak için mekanik uyarıcıya ihtiyaç vardır ve hasar görmüş yüzeyler birbiri ile temas ettirilerek polimer yapı bir araya getirilir. Böylece ağsı yapıyı oluşturmak için hidrojen bağlarının oluşmasına izin verilmiş olunur. Bu malzemede hidrojen bağı oluşumu amidoetil imidazolidon ve diaminoetil üre grupları ile sağlanmış ve kendi kendini onarma sırasında herhangi kristal bir bölge oluşmadığı gözlenmiştir. Bu yöntemle üretilmiş malzemenin kırılma noktasına kadar %500 gerinim miktarı ile uzadığı rapor edilmiştir. Ayrıca uygulanan kuvvetin kaldırılmasıyla %5' ten daha az kalıntı gerinme (residual stress) görüldüğü ve %300 gerinim sonrasında toparlanabilme kapasitesine sahip olduğu açıklanmıştır. Kauçuktaki hasar ve iyileşme testlerindeki sonuç iki parçaya kesildikten sonra tekrar temas ettirildiğinde oda sıcaklığında numunelerin zamanla kendi kendini onarmasıdır. 15 dakikalık temas zamanı ile onarılmış numunenin 200%' ye kadar kırılmadan tekrar deforme edilebildiği vurgulanmıştır. Ayrıca, hasar görmüş yüzeyleri bir araya getirmeden önce aradan gecen süre uzadıkça malzemelerde toparlanma miktarının azaldığı da belirtilmiştir. Bu mekanik müdahale ile herhangi bir kimyasal kullanmadan kırılmış veya kopmuş parçaları temas ettirerek onarma döngüsü başarılı bir şekilde defalarca gerçekleştirilebildiği yapılan testler ile kanıtlanmıştır [31]. Şekil 2.11' de hasar gören numunelerin yeniden birleştirilmeden önceki bekleme zamanı ile bağ mukavemeti arasındaki kinetik farklılıkları gösteren diyagram verilmiştir. Diyagramdaki kalın çizgi adezyon (yapışma) ve iyileşme bölgelerini ayıran denge zamanı $\tau_{den.}$ gösterir. Yapışkan kısımlar arasındaki bağ kuvveti yapıştırma dinamiklerini belirlerken, hasardan sonra ve iki yüzey temas etmeden önce geçen bekleme süresi τ_w, iyileşme ve yapışma rejimleri arasındaki eşiği belirler. Bağlanma mukavemetinin ε bir fonksiyonu olarak denge zaman çizgisindeki eğimin değişimi, anormal difüzyon rejiminde sarkık zincirlerin segmentsel dinamiklerini karakterize eden Rouse zamanında τ_R gerçekleşir.



Şekil 2.11: Bağ mukavemetinin ε/k_BT fonksiyonu olarak bekleme zamanının τ_w göre diagramı (Kalın çizgi: adezyon ve iyileşme bölgelerini ayıran denge zamanı τ_{eq}).

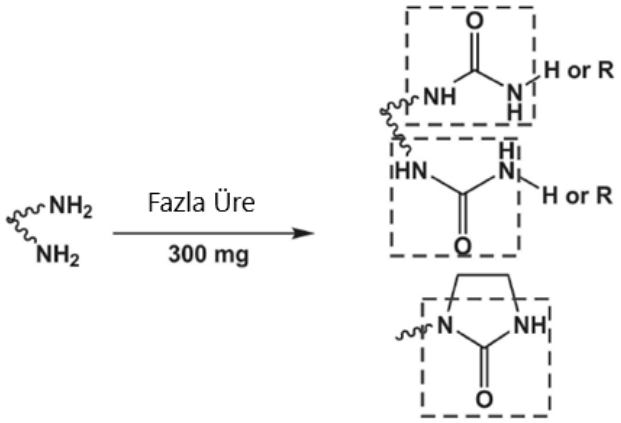
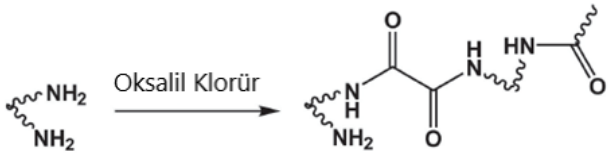
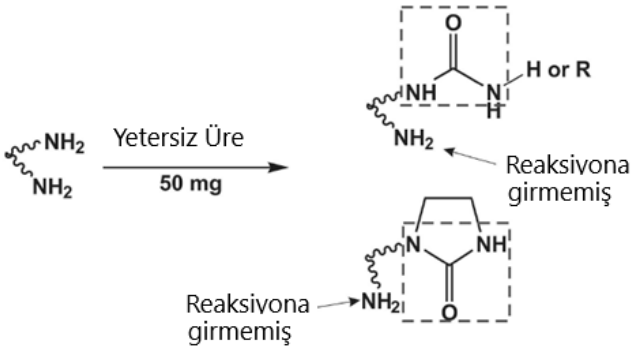
Denge zamanından daha yüksek bekleme sürelerinde, $\tau_w > \tau_{eq}$, kendiliğinden iyileşme mümkün değildir ve yapışma rejimi gözlenir (diagramdaki sarı ve turuncu bölgeler). Yapışma ve iyileşme işlemleri anormal difüzyon ($k_BTlnN < \varepsilon < 2k_BTlnN$ için) veya açık yapışacak kısımların atlama hareketi (hopping) ($\varepsilon > 2k_BTlnN$ için) yoluyla gerçekleşebilir. Zayıf bağlı, düşük bağ mukavemetli supramoleküler bağlar için, denge zamanı açık yapışkan kısımların ortalama ömrüne ($\tau_{açık}$) karşılık gelir. Noktalı çizgi, monomer mesafesinde, b, bir ayrım meydana gelmeden önce iki yapışkan kısmın bağlı bir durumda harcadığı ortalama süre, τ_b, ile ilgilidir. Bu zaman ölçeği, yüksek bağ kuvveti için iyileşme sürecini kontrol eden dinamikleri belirlemek için önemli bir parametredir (Şekil 2.11' de bölge III). Bu bölgede, iyileşme zamanının (t) iki yapışma kısmı arasındaki bağın ömründen daha uzun olduğunda, $t > \tau_b$, iyileşme prosesi atlama hareketi (hopping) dinamiği ile gerçekleşir. Bunun sebebi yapışan kısımların çoğunun bağlı, bağlı olmayanlarının ise birbirinden uzak olmasından kaynaklanır. Öte yandan, iyileşme zamanın bekleme süresinden daha kısa olduğu durumlarda, $t < \tau_w$, iyileşme açık yapışkan kısımların anormal difüzyonuyla gerçekleşir. Yukarıda tarif edilen basit model kullanılarak, kendi kendini iyileştirme

ve kendinden yapışma arasındaki farklar ele alınabilir. Özellikle, bu sonuçlar reaktif yapışkan kısım konsantrasyonunun, bekleme süresinin ve son gruplar arasındaki bağ kuvvetinin kendi kendini iyileştirme dinamikleri üzerindeki etkisinin anlaşılması için temel olmuştur [105], [106].

Onarma, kırık yüzeylerin fiziksel olarak veya çözücü etkisinde zincir hareketliliği ile temas haline geçmesi ile başlar. Bu kendi kendini onarma yaklaşımı iyileşmeyi sağlayan özel kimyasal bağlar anlamında Chung ve arkadaşlarının tanımıyla benzerdir [107]. Chung ve arkadaşlarının çalışmalarında onarma işlemi, UV ışını ve/veya kataliz yardımıyla kovalent bağların oluşmasıyla sağlanırken, Cordier ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada zarar görmüş polimer ağının iyileşmesi hidrojen bağlarının oluşumuyla sağlanmaktadır [31], [107]. Bao ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada ise hidrojen bağlarının yoğunluğunun kendi kendini iyileştirebilen polimerlerin hem mekanik hem de elektriksel özelliklerinin üzerine etkisi incelemek amacı iki farklı kontrol polimerleri üretmişlerdir.

Tablo 2.2' de görüleceği gibi bu kontrol numuneleri orijinal numuneleri ile aynı mekanik özelliklere ve T_g' ye sahip olmasına rağmen daha az hidrojen bağı kısımlarına sahiptir. Aynı zamanda kontrol polimerine, orijinal polimerde de olduğu gibi benzer elektriksel iletkenliğe ulaşmak için nano nikel parçacıklar eklenmiştir. Orijinal polimer ve daha az hidrojen bağı kısımlarına sahip kontrol numunesi A karşılaştırıldığında orijinal numunelerin elektriksel iletkenliği %90 oranında iyileşirken, kontrol polimerin elektriksel iletkenliği yalnızca %7 oranında iyileşme sağlayabilmiştir. Kontrol B polimerinde ise orijinal polimere göre hem mekanik özelliklerdeki hem de elektriksel özelliklerdeki iyileşme oranının ciddi oranda düştüğünü gözlemlemişlerdir. Hasarlı yüzeylerde yeterli mekanik iyileşme sağlanamadığında elektriksel iletkenliğinde verimli bir şekilde yeniden yüklenemediğini belirtmişlerdir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda hidrojen bağı yoğunluğunun kendi kendini iyileştiren supramoleküler polimerlerdeki önemi vurgulanmıştır [108]. Yapılan araştırmaların bir kısmında ise polimerlerin kendi yapısında bulunan veya yan grup olarak eklenen üre/üretan yapılarının hidrojen bağı yapma kapasitesini artırdığı ve bunun sonucunda polimer yapılarında kendi kendini onarma davranışının meydana geldiği vurgulanmaktadır [17], [32].

Tablo 2.2: Bao ve arkadaşlarının ürettiği kendi kendini onaran polimer ve karşılaştırmada kullandığı polimerler.

Polimer	**Molekül Bağlanması**	
Orijinal Polimer		
Kontrol Polimeri A		Daha az hidrojen bağı kısımları
Kontrol Polimeri B		Daha az hidrojen bağı kısımları

2.3.6. PDMS Polimerlerin Kendi Kendini İyileştirmesi

Son yıllarda, kendi kendine iyileşen polidimetilsiloksan (PDMS) elastomerleri, iyi kimyasal dayanım, biyouyumluluk ve esneklik özelliklerinden dolayı biyomedikal cihazlar, esnek elektronikler ve aktüatörler gibi birçok kullanım alanında en çekici polimerlerden biri haline gelmiştir [79], [109-115]. Bununla birlikte, PDMS elastomerlerin mekanik ve elektriksel özelliklerinin kovalent bağlanma yoluyla geri kazanabilme kabiliyetleri sınırlıdır [108], [114]. Yapılan birçok çalışmada,

araştırmacılar bu problemi çözebilmek ve PDMS polimerlere kendi kendini iyileştirme özelliği kazandırmak için çeşitli şekillerde modifiye ederek farklı kendi kendini onarma mekanizmalarının bu polimere uygunluğunu incelemişlerdir [14], [73], [79], [114-120]. PDMS için kullanılan kendi kendini onarma mekanizmaları incelendiğinde çoğunlukla kapsül ve supramoleküler etkileşim temelli mekanizmaların kullanıldığı görülmektedir [13], [14], [80], [121].

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, oda sıcaklığında PDMS'in kendi kendini onarma davranışına katalizör ve iyileşme ajanının viskozitesinin etkisi araştırılmıştır ve düşük viskozitenin oda sıcaklığında iyileşme davranışında tek başına yeterli olmadığı; katalizör ile modifiye edilmesinin gerekliliği vurgulanmıştır [13]. Bu metot dışında PDMS elastomerinin hidrojen bağı yapma kapasitesini arttırmaya yönelik çalışmalar da bulunmaktadır. PDMS zincirine karboksil grubu bağlanarak kendi kendini onarma özelliği kazandırılmış ve zincir uzunluğunun iyileşme özellikleri ile yakından alakalı olduğu saptanmıştır. Malzemenin tam olarak iyileşme gösterip, hasar almış malzemenin mekanik mukavemetine ulaşabilmesi için 100 °C' de 16 saat beklenilmesi gerektiği belirtilmiştir [121]. Bu çalışmaya benzer diğer bir araştırmada ise PDMS zincirine birçok karboksil grubu bağlanarak kendi kendini onarma özelliğinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Zhang ve arkadaşları, çoklu asit fonksiyonelli polidimetilsiloksanların (SESi), dietilen triamin ve üre'nin iki aşamalı bir prosedürle reaksiyona sokulmasıyla yeni kauçuk benzeri, kendi kendini iyileştiren supramoleküler elastomerleri sentezledi. Polimerizasyon derecesi iki olan numuneler kesildikten hemen sonra bir araya getirildiklerinde, üç tane -COOH ile sonlandırılmış SESi polimerinin bağ yapmamış hidrojenlerin yeniden düzenlemesi ile %400' den fazla uzama gösterdiği bulunmuştur. Öte yandan, SESi polimerinin iyileşme verimliliği, kesme işlemi gerçekleştikten sonra yeniden birleştirmeye kadar geçen süre arttıkça düşmüştür. İyileşme veriminin serbest halde olan ve birleşmemiş hidrojen bağlarına bağlı olduğunu ve birleşme öncesi beklenen zamanı arttıkça hidrojen bağlarının bir araya gelerek birleşebilmesi için gerekli olan zamanın da arttığını ve bu sebeple verimde düşme meydana gelmiş olabileceğini vurgulamışlardır. Ayrıca, yapılan modifikasyon ile elastomerin oda sıcaklığında ve oda sıcaklığının altında iyileşme davranışı gösterdiği ancak 24 saat sonrasında bile eski mekanik özelliklerine ulaşamadığı gözlemlenmiştir [80], [122]. Zhang ve arkadaşları yaptıkları başka bir çalışmada ise SESi' nin sentezini kontrol etmek ve polimer özelliklerinde ayarlamalar

yapabilmek için çapraz bağ yapabilme mekanizmasını ve hidrojen bağı etkileşimlerini detaylı olarak araştırmışlardır. Araştırma, SESi polimerinin bağlanma mekanizmasının sadece hidrojen bağlarından ibaret olmadığını, aynı zamanda kovalent çapraz bağ içerdiğini ve arzu edilen mekanik ve iyileştirme özelliklerine sahip bir polimer elde etmek için hem hidrojen bağlarının hem de kovalent çapraz bağlamanın kontrol edilmesi gerektiğini göstermektedir [123]. Skov ve çalışma arkadaşları hidrojen bağlanma gruplarına sahip kendiliğinden iyileşen termoplastik silikon elastomeri, monometakriloksipropil sonlandırılmış PDMS (PDMSMA) ve 6-metil-2-üreido-4 [1H] -pirimidon içeren metakrilat (UPyMA) ve manyetik Fe_3O_4 parçacıklarının farklı miktarlarda reaksiyona sokulmasıyla sentezlenmişlerdir. Manyetik Fe_3O_4 partiküllerin varlığından dolayı, alternatif manyetik alanın uygulanmasıyla, indüktif ısı açığa çıkmış ve mekanik özelliklerde herhangi bir değişikliğe yol açmadan kopolimerin kendi kendini iyileştirmesine olanak sağlamıştır[124]. 2018 yılında Liu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise su varlığında geliştirilmiş iyileşme sağlamak amacı ile hidrojen bağı temelli kendi kendini iyileştirebilen PDMS elastomerleri ureidopyrimidinone (UPy) ile modifiye etmişlerdir ve suyun kendi kendini iyileştirme özellikleri üzerindeki etkisini hidrojen bağı motifleri ile incelemişlerdir. UPy-NCO-PDMS, heksametilen diizosiyanat (HMDI) kullanılarak PDMS ve UPy'nin reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda; su ortamının bir plastikleştirici görevi gördüğünü ve UPy grupları arasındaki hidrojen bağlarının yeniden birleştirilmesini sağladığını ve supramoleküler polimerin kendi kendini iyileştirme sürecini hızlandırdığı belirtmişlerdir [110]. Tersinir hidrojen bağ oluşumu ile kendi kendini onaran sistemler 2004 yılında Harreld ve arkadaşları [125] tarafından patent altına da alınmıştır. Bu patentte kendi kendini onaran malzemeler, PDMS-aşı-polipeptit kopolimerindeki çapraz bağ yapıcı kısımların ikincil ağ yapılarına dönüşmesiyle oluşturulmuştur. İkincil çapraz bağ bileşenleri, hidrojen veya iyonik bağ ile oluşan orta seviye çapraz bağlı polimer domainlerini kapsar. Harreld ve arkadaşlarının ürettiği polimer sistemi kovalent bağlı zincirleri temel almaz, bu nedenle onarım UV ışını gibi enerjinin olmadığı yerlerde gerçekleşebilir. Deneysel olarak az miktarda detaylar yayınlanmış olsa da kalıcı yeniden birleşmenin, kopmuş yüzeyler preslendikten hemen sonra veya birkaç dakika sonra meydana geldiği raporlanmıştır [125]. 2016 yılında Zhao ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, polisiloksan elastomerlerinin termal olarak

iyileşmesinin, polidimetilsiloksan yapısındaki maleimid grupları ile furan kullanılarak fonksiyonelleştirilmiş siloksan polimerlerinin arasında gerçekleşen Diels-Alder (DA) reaksiyonları sonucunda olduğu gösterilmiştir. [109]. Başka bir çalışmada, yüksek esneyebilme kabiliyetine sahip PDMS polimerinin sentezi Pt(6-phenil-2,2′-bipiridil)Cl komplesinin PDMS zincirine bağlanılması ile sağlanmış ve polimerin kendi kendini onarmasının lineer PDMS zincir arasındaki Pt-Pt ve π-π etkileşiminin gerçekleştiği vurgulanmıştır [126].

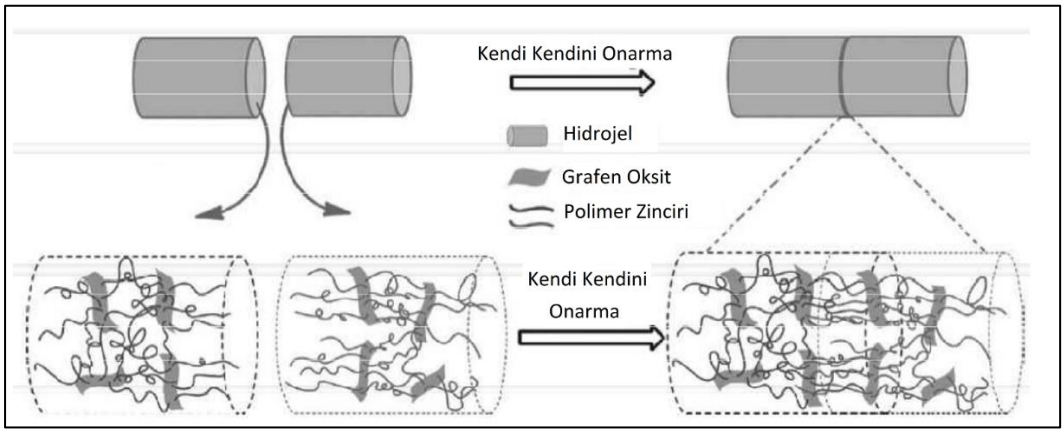
Poliüretan (PUR); poliol, izosiyanat ve bir zincir uzatıcının basit reaksiyonu ile elde edilebilen, yaygın olarak kullanılan bir polimer malzemedir. Katı ve yumuşak segmentlerden oluşan bu polimer kendi kendini iyileştirebilen malzemelerde tercih edilen diğer bir önemli polimerdir [127-129]. Dolgu malzemesi ve fiziksel çapraz bağ gibi davranan katı segmentler kristal durumda ya da amorf camsı durumdalarken; yumuşak segmentler kauçuk durumundadırlar ve esneklik sağlarlar. İyileşebilir sistemlerin oluşumu, poliüretan zincirlerine hidrojen bağı etkileşimleri ile hareketlilik sağlayan yumuşak segmentler sayesinde sağlanmaktadır. Buna karşın, katı segment yüzdesindeki artış poliüretanın kendi kendini iyileştirme özelliklerini engellemektedir [129], [130]. Böylece, poliüretan temelli polimerlerin iyileşme özellikleri katı ve yumuşak segmentlerin oranları değiştirilerek birçok uygulama alanında kullanılmak üzere ayarlanabilir [131]. Poliüretanının ve polidimetilsiloksanın sağlamış olduğu bu avantajları birleştirme olasılığı, son yıllarda birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir [132-140]. Bu kombinasyon, oluşacak polimere poliüretandan daha iyi termal, oksidatif stabilite ve düşük sıcaklık esnekliği ve polisiloksandan daha iyi mekanik mukavemet ve aşınma özellikleri sağlar. Ayrıca, polisiloksanlar çok hidrofobik yüzeyler sağlar ve düşük toksisiteye sahiptir, bu da malzemeleri potansiyel biyomedikal uygulamalar için iyi adaylar haline getirir. Yapılan çalışmalardan birinde Zhao ve arkadaşları tarafından, zincirler arasında Diels-Adler bağları oluşturabilecek yumuşak segmentlere sahip izosiyanat ile sonlandırılmış polidimetilsiloksan (NCO-PDMS-NCO) veya bir NCO-PDMS-NCO ve polikaprolakton diolünün karışımı kullanılarak, ısıyla iyileştirilebilen poli(siloksan-üretan) elastomerleri (PDMS-DA-PU ve PDMS / PCL-DA-PU) hazırlanmıştır [111].

2.3.7. Nanoparçacık Katkısının Kendi Kendini İyileştirme Özellikleri Üzerine etkisi

Literatürde kendi kendini onaran sistemlerin iyileşme özelliklerini arttırmak için nanoparçacık katkılandırması yapılmıştır [108], [141-143]. Nanoparçacıkla katkılandırılmış polimerlerdeki onarma işlemi, polimer zincirlerinin kırılması veya yeniden birleşmesi gibi aşamalardan oluşmaz. Çatlaklar ve hatalar oluştuğu gibi polimer fazında dağılmış nanoparçacıklar çatlak veya hasarlı kısmı doldururlar [6], [17]. İlk olarak Lee ve arkadaşları nanoparçacıkların polimerlerdeki kendi kendini onarmaya etkisini göstermek için bilgisayar simülasyonu ile mikro mekaniği birleştirerek, üretilen çok tabakalı kompozitlerde araştırmalar yapmışlardır [143]. Bu tip polimer-nanoparçacık kompozitlerin aktif olarak hasara cevap verdiği ve potansiyel olarak nanoparçacıklar sistemde var olmaya devam ettiği sürece polimer sisteminin kendi kendini birden fazla onardığı gözlemlenmiştir. Başka bir yayında [142] molekül dinamiği ve kafes yayı simülasyonlarıyla, yüzeydeki nano ölçekli hataları tamir edebilmek için uygulanan nanokompozit kaplamalarının işlevselliğini modellemişlerdir. Modelleme sonuçları, nanoparçacıkların hasarlı bölgelere polimer indüklü bir çekim kuvveti ile ilerleme eğiliminde olduğunu küçük parçacıkların büyük parçacıklara göre hasarlı bölgenin onarımında daha etkili olduğunu ve küçük parçacıkların daha kısa zaman aralığında hasarlı bölgeye taşındığını göstermiştir [142]. Gupta ve arkadaşları literatürdeki simülasyon çalışmalarındaki, çoklu tabakalı kompozit yapılarda çatlakların çevresinde bulunan nanoparçacıkların taşınımı ve bir araya toplanmasını deneysel olarak da ispatlamışlardır [141]. Çalışmada, PMMA filminin (300 nm) üzerine biriktirilen SiO_2 tabakasına (50 nm) 3,8 nm boyutunda CdSe/ZnS nanoparçacıkları gömülmüştür ve kırılgan SiO_2 tabakasındaki nanoparçacıkların çatlak boyunca polimer fazına taşındığı gözlemlenmiştir. Nanoparçacıkların taşınımının PMMA matrisi ile nanoparçacıklar arasındaki entalpik ve entropik etkileşimlere bağlı olduğu belirtilmektedir. Kompozit malzemenin kesit alanına uygulanan TEM analizi sonucunda yüzeyi floresans PEO ligantları ile modifiye edilmiş nanoparçacıkların PMMA ve SiO_2 tabakalarının ara yüzeyine biriktiği gözlemlenmiştir [141]. Nanoparçacıkların, kendi kendini onarma fenomenasındaki yeri hasarlı bölgeye yakın polimer zincirlerinin gerilme ve uzama hareketlerini sergilemesiyle ile açıklanmış, nanoparçacıkların çatlak ve çatlak öncesi bölgelere birikmesi ile nanoparçacık-polimer etkileşimini azaltma eğiliminin sürücü

güç olduğu belirtilmiştir [142], [143]. Bu tip oto-cevap onarma tekniklerinde Glogowski ve arkadaşları, nanoparçacık yüzeylerinin uygun bir ligantla modifiye edilmesiyle etkili sonuçlar elde edilebileceğinden bahsetmektedir [144]. Kendi kendini onarma davranışında, çatlak çevresinde toplanmış nanoparçacıklarla iyileşmenin olduğunun onaylanmasına, nanoparçacıklarla doldurulmuş sistemlerin karakteristiklerinin ve kompozitin dayanıklılığının anlaşılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Nanoparçacık katkılanması üzerine yapılan çalışmalarda hidrojen bağının oluşmasıyla gerçekleşen kendi kendini onarma işleminin parçacığın hidrojen bağı yapabilme kapasitesiyle yakından ilgili olduğu saptanmıştır. Zhenan Bao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, küresel ve nano yapılı yüzeye sahip mikro nikel parçacıkları kullanılarak üretilen oligomerin oda sıcaklığında kendi kendini onarma yeteneği araştırılmıştır. Sonuç olarak nano yapılı yüzeye sahip olan mikro nikel katkılı oligomer kompozitin çok sayıda hidrojen bağı kurabilecek kapasitede olmasının mekanik hasar varlığında kuvvetli iyonik bağlanmadan daha etkili olduğu saptanmıştır. Ayrıca nano yapılı yüzeye sahip mikro nikel parçacıklarının oligomer içerisindeki miktarının artmasıyla çekme mukavemetinin de artığı belirtilmiştir. Araştırma sonucunda, 15 saniye boyunca 50 kPa basınçla preslenmesiyle iyileşme sürecine tabi tutulan numuneler ilk mukavemetlerinin %90' ına ulaştığında bahsedilmiştir. Presleme süresinin 10 dakikaya çıkarılmasıyla hasarsız numunenin mukavemetine ulaşıltığı ve bu çekme mukavemeti değerinin 0,8 MPa olduğu rapor edilmiştir. Preslenme aşamasındaki sıcaklığın 50 °C' ye çıkartılmasıyla 5 dakikalık bir süreçte mukavemetin %100' e ulaştığı görülmüştür [108]. PDMS polimerinin, GO nano tabakaları ile katkılandırıldığında genel olarak viskolelastik davranışında gelişmelerin olduğu gözlemlenmiştir [145]. Inorganik parçacıkların dışında $FeCl_3$ dopantı eklenmiş poli(3-heksiltiyofen), üre segmenti içeren PDMS kopolimeri içerisini ilave edilmiştir ve THF buharına maruz bırakılan bu kompozitin mekanik ve elektronik olarak iyileştiği belirtilmiştir [146]. Literatür incelendiğinde, ayrıca, GO nano tabakalarının farklı polimerlerin (PDMS [145], poliakrilamit [147], poliüretan [148], [149], kitosan [150], poliakrilol-6-aminokaproik asit [151] gibi) içerisine katılarak kompozit oluşturduğuna dair makalelere rastlanmaktadır. PDMS polimerinin, GO nano tabakaları ile katkılandırıldığında genel olarak viskolelastik davranışında gelişmelerin olduğu gözlemlenmiştir. Termoplastik poliüretan içerisine katılan GO nano tabakalarının, kompozitin kendi kendini onarma özelliklerini ve

mekanik özelliklerini geliştirdiğinden bahsedilmektedir ve iyileşme verimininin yüzde 98' den daha yüksek olduğu belirtilmiştir [149].



Şekil 2.12: Tersinir hidrojen bağı yardımıyla kendi kendine onarma davranışı gösteren hidrojel içine grafen oksit katkısı.

Chitosan ile oluşturulan hidrojel kompozit malzemede ise GO ile kitosan arasındaki supramoleküler etkileşimin 95 °C gibi yüksek sıcaklıklarda meydan geldiği belirtilmektedir [150]. Poliakrilamit hidrojeline ilave edilen GO'nun hidrojele, oda sıcaklığında %88 gibi iyileşme verimi sağladığı ve hidrojelin mukavemetinde (0,35 MPa üzerinde) artışa sebep olduğu açıklanmıştır. Bu durumun poliakrilamit zincirileri ile GO nano tabakaları arasındaki kuvvetli etkileşimlerin sonucunda oluştuğu vurgulanmıştır (Şekil 2.12) [147].

2.4. Kendi Kendini Onaran Nanokompozitlerin Uyguluma Alanları

Kendini iyileştiren malzemeler, inşaat ve yapı sanayisi, kaplama, elektronik ve biyomedikal alanlarda kullanımları için araştırılmaktadır [152-154]. Bu alanlara ek olarak, sensörler, e-deri, FET'ler, güneş pilleri ve süper kapasitörler de dahil olmak üzere son zamanlarda kendi kendini iyileştiren malzemelerin elektronik ve elektrokimyasal cihazlara dahil edilmesine yoğun ilgi gösterilmektedir. Bu bölümde açıklanan cihazların yanı sıra, kendiliğinden iyileşen malzemeler de piller [155], [156], dielektrik aktüatörler [157], [158] ve elektrokimyasal sensörler [159], [160] gibi diğer elektronik ve elektrokimyasal cihazların imalatında da çalışmalar yürütülmektedir.

İletken polimerik malzemeler, güneş pilleri, sensörler, ekranlar, aktüatörler ve enerji depolama aygıtları gibi organik elektronik cihazların geliştirilmesinde önemlidir. Kendiliğinden iyileşen iletkenler geliştirmedeki ana şart, cihazların işlevsel kalması için hasar ve iyileşmeden sonra yüksek iletkenlik tutma özelliğine sahip geri kazanılmadır. Kendiliğinden iyileşen iletkenleri imal etmek için basit bir strateji, iletken polimerlere dinamik geri dönüşümlü bağlar eklemektir. Williams ve arkadaşları, N-heterosiklik karbenleri ve geçiş metallerini içeren elektriksel olarak iletken ve kendiliğinden iyileşen bir organometalik polimeri sentezlemişlerdir [161]. Tersinir metal − karbon bağları, monomerler ve organometalik polimer arasında dinamik dengeye yol açmıştır ve malzemenin iletkenliği $\sim 10^{-3}$ Scm^{-1} değerine ulşamışlardır. Keskin bir bıçak tarafından kesildiğinde, polimer dimetil sülfoksit (DMSO) buharı varlığında 150 °C' ye ısıtmak suretiyle kendi kendini onarmayı başarmıştır. Zayıf iletkenliği, iyileşmesi için gerekli yüksek sıcaklık ve çözücü buharı gereksinimi kendi kendini iyileştiren iletkenler olarak pratik uygulamasını sınırlamıştır. Yu ve arkadaşları dinamik metal − ligand supramolekülün elektriksel kendi kendini iyileştirme özelliğini herhangi bir dış uyaran olmadan kolaylaştırdığı, kendinden montajlı supramoleküler jele ve iletken nano-yapılı polipirol bazlı bir otonomik kendi kendini iyileştiren hibrid jel geliştirmiştir ve iletkenliği 0,12 S cm^{-1} olarak yayınlanmıştır [162]. Alternatif olarak metalik parçacıklar, metalik nanotel telleri, CNT'ler, grafen bazlı malzemeler, sıvı metaller ve tuzlar gibi iletken malzemeleri iletken olmayan kendi kendini iyileştiren polimerlere dahil edilmektedir. İletken katkılar yüksek iletkenliğe sahip olmalıdır ve matris ile uyum göstermeleri gerekmektedir. Bao ve arkadaşları supramoleküler organik bir inorganik kompozit kullanarak oda sıcaklığında art arda kendi kendini iyileştirebilen elektronik bir sensör cildi (e-cilt) bildiren ilk kişilerden biridir [108]. Sun ve arkadaşları da polivinilpirrolidon (PVP) ile boyanmış gümüş iletken nanotel tellerinin (AgNW) polielektrolit çok katmanlı (PEM) filmlere dökülmesiyle oldukça iletken bir kendiliğinden iyileşen iletkenin üretildiğini bildirmiştir [163][77]. PEM üzerindeki karboksilik asit grupları ve PVPON ile dekore edilmiş AgNW'ler üzerindeki pirolidon grupları arasındaki hidrojen bağları, bu iki katman arasında güçlü yapışma sağlamaktadır. Malzemelerin oda sıcaklığında deiyonize su kullanarak iyileşme sonrası malzemelerin elektrik iletkenliğini geri kazanma kabiliyetini kontrol etmek için bir ışık yayan diyot (LED) kullanılmıştır. AgNWs / PEM, su eklendikten sonra

şişer ve kırık yüzeylerdeki iyonik bağları düzenleyerek iyileşmesini sağlar. Midyeden esinlenerek sert bir polidopamin − grafen oksit − poliakrimid (PDA − pGO − PAM) iletken hidrojelin kendi kendini iyileştirebileceği ve yapışabileceği bildirilmiştir [164]. PDA ile indirgenmiş grafen oksit polimerik ağda iyi dağılmıştır ve iyi iletkenliğe yol açan bir elektronik yol oluşturmak üzere iç içe geçmiştir. Dickey ve arkadaşları kendiliğinden iyileşen supramoleküler kauçuğu kullanarak ötektik galyum indiyum alaşımı (EGaIn) katlanmış mikrokanallar kullanılarak üretilmiş esnek gerilebilir teller üretilmişlerdir [165]. Teller metalik iletkenlik gösterir ve tamamen yırtıldıktan sonra hem mekanik hem de elektriksel olarak kendi kendini iyileştirebilmektdir. White ve arkadaşları mekanik olarak zarar görmüş elektronik cihazlarda iletkenliğin restorasyonu için ilk mikrokapsül iyileştirme sistemini önermiştir [166]. Çeşitli çözücüler içinde çözülmüş tetratiafulvalen (TTF) ve tetrasiyakinokinodimetan (TCNQ) çözeltileri ayrı ayrı bir poli(üreformaldehit) çekirdek kabuk sistemi içine kapsüllenmiştir. İletken TTF-TCNQ yük aktarma tuzları (yaklaşık 400−500 S cm^{-1} iletkenlik), mikrokapsüllerin yırtılmasından sonra hızla tuzlar boşlukları kapatır ve cihazın elektrik iletkenliğini geri kazanılır. Wang ve arkadaşları tarafından geliştirilen şeffaf ve oldukça gerilebilir kendiliğinden iyileşen bir malzeme iletkendir [167]. İyonik iletken poli (viniliden ororit-ko-heksa-üropropilen) (PVDF-ko-HFP) ve iyonik sıvının (tuz) karıştırılmasıyla üretilmiştir. Malzemenin, iyonik iletkenliğinin 10^{-5} Scm^{-1} olduğu bulunmuştur. Malzeme oda ıcaklığında iyon-dipol etkileşimleri ile kendi kendini iyileştirebilmektedir ve 50 °C' de daha yüksek sıcaklıkta iyileşme hızlanabilmektedir.

Sensörler, günlük hayatımızda, örneğin fiziksel (ışık, ısı, nem gibi) veya kimyasal (duman gibi) sinyalleri dış sinyalleri algılamak ve algılamak için yaygın olarak kullanılır. Gelişmiş elektronik teknolojisi için otomatik algılama ve insansız kontrol elde etmenin temelidir. Örneğin, bugünlerde mobil telefonlar, tabletler ve dizüstü bilgisayarlar gibi mobil cihazların çoğunda kapasitif elektrikli dokunmatik ekranlar bulunmaktadır. Bununla birlikte, yanlışlıkla düşme veya çizilmenin dokunmatik sensörün arızalanmasına neden olduğu durumlarda oldukça kırılgandırlar. Kendinden iyileşen sensörler kullanılıyorsa, özellikle işlevsel (algılama yeteneği) ve estetik amaçlı olarak bu tür cihazların ömrünü potansiyel olarak artırabileceği fikri bu alandaki araştırmaları arttırmıştır. Pei ve arkadaşları bir DA siklo-polimer yüzeyi üzerine AgNW ağı sprey kaplaması ile yüksek derecede iletken, şeffaf ve

kendiliğinden iyileşen bir kompozit elektrot üretmiştir [168]. Kompozit film, AgNW'lerin yeniden bağlandığı 6 dakika boyunca 100 ° C' de ısıtıldıktan sonra orijinal 18 Ω/ cm^2 direncine sahip malzeme 21 Ω/cm^2 değerine sahip olduğu bahsedilmiştir. Kapasitif dokunmatik ekran sensörleri, iki şeffaf kompozit filmin, sıra ve sütunlarda desenlenmiş elektrotlarla lamine edilmesi ile üretimektedir. Hasardan sonra, dokunma algılama işlevi 80 °C'de 30 saniye ısıtılarak geri kazanılmıştır. İyonik sıvılar genellikle daha yüksek sıcaklıklarda daha yüksek iyonik iletkenliğe sahiptir [169], [170]. Wang ve arkadaşları bu özellikten yararlanarak, algılama uygulamasında tek bir kanallı supramoleküler ağ matrisine 1-oktil-3-metilimidazolyum hekso-fosfosfat ([OMIm] [PF_6]) iyonik sıvısının eklemesiyle polimerde sıcaklık artışı ile iletkenlik artışı sağladığını göstermişlerdir [171]. Üretilen polimere [OMIm] [PF_6] iyonik sıvısında fototermal dönüşüm yeteneğine sahip asitle modifiye edilmiş karbon nanotüpler (asit-CNT') eklenerek oluşturulan kendiliğinden iyileşen yakın kızılötesi (NIR) bir sensör hazırlamışlardır. Elde edilen NIR ışık sensörü, kırılma aynı pozisyonda gerçekleştiğinde bile birçok kez kendiliğinden iyileşebilmektedir. Böylece kendi kendini iyileştiren malzemede iyi iletkenliği ile birlikte ısıl duyarlılık kombinasyonunun, yeni nesil kendi kendini iyileştiren optoelektronik ve sensörlerin üretiminde kullanılabileceğini göstermiştir. CNT'ler, yüksek elektron iletkenliği ve işlevselliği kolay olması nedeniyle hibrit kendiliğinden iyileşen CNT/polimer malzemelerinde oldukça uygundur [172]. Zhang ve arkadaşları bir polimer ağını ve iletken tek duvarlı karbon nanotüpleri (SWCNT) konukçu-konuk etkileşimleri aracılığıyla birleştirerek nem sensörleri üretmek için bir strateji ortaya koymuştur [173]. Chen ve arkadaşları kimyasal gaz sensör cihazı elde etmek için şeffaf, ısıtılabilir polielektrolit çok katmanlı filmlerde fonksiyonel CNT ağları kullanmıştır [174]. Film şeklindeki numunede küçük bir boşluk açıldıktan sonra, su içerisinde 30 dakika boyunca bekletilen numunelerde PEM filmmlerinin akışkanlığı sayesinde yüzeyler bir araya gelerek çatlağın onarıldığı görülmüştür. Isınabilir şeffaf kimyasal gaz sensör cihazı, diğer uçucu organik bileşiklere kıyasla, NH_3 gibi spesifik olarak cevap verebilmiştir ve yüksek oranda tekrarlanabilir algılama sağlandı gözlemlenmiştir. Son zamanlarda, İnsan cildi, mükemmel kendini iyileştirme özelliğine sahip basınç, sıcaklık ve diğer karmaşık çevresel uyaranları algılar. E-deri, insan derisinin özelliklerini taklit edebilerek gerilebilir, esnek ve işlevli elektronikleri temsil eder [174]. Bao ve arkadaşları kendini iyileştirme performansı ile iyi esneklik ve elektriksel

olarak iletken malzemeyi ürettiklerinden bahsetmişlerdir [108]. Malzeme, bir eğilme (flexion) sensörü oluşturmak için PET yüzeyi üzerine monte edilemiştir ve iletken kompozit arasına sıkıştırılmış piezorezistif kompozit ile paralel bir plaka yapısı kullanılarak dokunsal bir sensör yapılmıştır. Malzeme basınca duyarlı olduğu kadar aynı zamanda eğilmeye de duyarlıdır. Dokunsal ve eğilme sensörleri, mekanik güçlerin göstergeleri olarak LED' lerin ışık yoğunluğunu kullanan elektrik devreleri yolunda gösterilmiştir. Saiz ve arkadaşları ultra hafif grafen ağına supramoleküler bir polimer yerleştirmişlerdir [175]. Sağlam grafen bazlı kompozitlerin ayrıca elektriksel olarak iletken ve kendiliğinden iyileşebilen özellikler de gösterdiğinden bahsedilmiştir. Üretilen e-derilerin basınç ve eğilme hissetme ile çoklu ardışık hasarlardan sonra mekanik özelliklerini tamamen geri kazanma yetenekleri gösterdiği belirtilmiştir. Bu çalışmalarda, e-deri olarak pratik uygulamalara dönüşmesinde önemli olan yüksek hassasiyet ve yüksek stabilite elde etmek için malzemelerin ve cihaz bileşenlerinin gerilebilir, kendinden iyileşebilen olması ve yüksek performansa sahip olmaları gerektiğini göstermektedir.

Süper kapasitörler veya elektrokimyasal kapasitörler, hızlı şarj − deşarj oranı, uzun ömür döngüsü ve yüksek güç yoğunluğu nedeniyle dikkat çeken umut verici enerji depolama cihazlarıdır [176]. Yüksek esneklik ve hafifliğe sahip süper kapasitörler geliştirmek için harika sonuçlar elde edilmiştir. Bununla birlikte, gerilme veya mekanik hasardan kaynaklanan deformasyon veya kırılma, güvenilirliği sınırlamaktadır ve süper kapasitörlerin ömrünü kısaltmaktadır. Süper kapasitörlerin imalatında kendi kendini iyileştiren materyallerin kullanılması, mekanik hasardan sonra elektriksel özelliklerin yeniden kazanılmasında iyi bir alternatif olduğu düşünülmektedir. Wang ve arkadaşları 2014 yılında ilk mekanik ve elektriksel olarak kendi kendini iyileştiren süper kapasitörleri bildirmiştir [177]. Elektrotlar, hiyerarşik TiO_2 nanoçiçeksi (-400 nm) yapılarının Leibler metodu kullanılarak sentezlenmiş kendi kendine iyileştirici polimer (LSHP) içine katılmasıyla hazırlanan kompozit üzerine SWCNT filmi konularak oluşturulmuştur. Elektrotun elektrik iletkenliği, kendi kendini iyileştiren yüzeylerin yanal hareketi ile SWCNT' lerin temas etmesini sağlayarak gerçekleştirilmektedir. Kapasitansın spesifik değeri, ilk kesimden sonra %85,7' ye kadar geri kazanılabilmektedir.

Esnek elektronik cihazlar için aşırı stres de dielektrik bozulma nedenidir. Bu sorunu çözmek için bir strateji dielektrik olarak kendi kendini iyileştiren

elastomerlerin üretilemesi Rao ve arkadaşları tarafından ortaya atılmıştır. Polar olmayan PDMS polimerlerinde çapraz bağlama bölgeleri metal ligandları içermektedir. Metal ligand koordinasyonu, polimere çevre koşullarında hızlı bir şekilde kendini iyileştirme kabiliyeti sağlamıştır. İyileşmiş bir çinko tri-ülorometansülfonatın ($Zn(OTf)_2$) −PDMS filmi bozunmamış olan filme kıyasla %76 ± 22 gerinme geri kazanımı gösterdiği bildirilmiştir. İyileşme etkileri yüzey yaşlanmasının etkilerinden önemli ölçüde de etkilenmediği belirtilmiştir [178].

Sonuç olarak şu ana kadar umut verici gelişmeler kaydedilmesine rağmen, pratik kullanım ve nihai ticarileştirme için kendi kendini iyileştirme malzemelerinin ve araçlarının uygulama düzeyinde yenilikçi malzeme stratejilerine hala ihtiyaç duyulmaktadır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tezin grafen oksit katkılı kompozit çalışmaları Akron Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında ve vanadium pentoksit nanofiber katkılı polimer kompozit çalışmaları da Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

3.1. Malzemeler

Polimer, grafen oksit ve V_2O_5 nanofiber sentezlerinde kullanılan cam malzemeler ve laboratuvar malzemeleri INTERLAB, VWR, PROGEN tedarikçilerinden temin edilmiştir. Polimer sentezi ve karakterizasyon sırasında kullanılan kimyasallar BO&GA, PROGEN, VWR, INTERLAB, Sigma ve Gelest firmalarından temin edilmiştir.

Tablo 3.1: Polimer sentezinde kullanılan kimyasalların CAS numarası ve özellikleri.

Kimyasal Adı	**CAS No**	**Özellik**
Hegzametilen Diisosiyanat (Sigma)	822-06-0	Saflık≥ 98%
Polietilen Glikol (Sigma)	25322-68-3	Molekül ağırlığı 400 g/mol
Dibutiltin Dilaurate (Sigma)	77-58-7	Saflık95%
Tetrahidrofuran (Sigma)	109-99-9	Susuz
Etanol (Sigma)	64-17-5	Susuz
Sitrik Asit (Sigma)	77-92-9	Susuz, Saflık≥99.5%
Poly[dimetilsiloksan-*co*-(3-aminopropil)metilsiloksan] (Sigma)	99363-37-8	90 cSt
N-(3-Dimetilaminopropil)-N′-etilkarbodiimid (Sigma)	1892-57-5	Saflık≥97.0 %
N-(3-Dimetilaminopropil)-N′-etilkarbodiimid hidroklorür (Sigma)	25952-53-8	Kristalin
Amonyum metavanadat (Sigma)	7803-55-6	Saflık≥99.5%
Dowex 50WX8 (Sigma)	69011-20-7	

Polimer reaksiyonları argon atmosferinde gerçekleştirilmektedir ve argon gazı Yalızlar ve Praxair Gaz tedarikçi firmasından temin edilmiştir. Sentezlerde kullanılan tüm kimyasallar yüksek saflıkta ve susuz olarak satın alınmıştır. V_2O_5 nanofiber sentezinde kullanılan kimyasallar ve karakterizasyon sırasında kullanılacak kimyasallar INTERLAB ve PROGEN firmalarından temin edilmiştir.

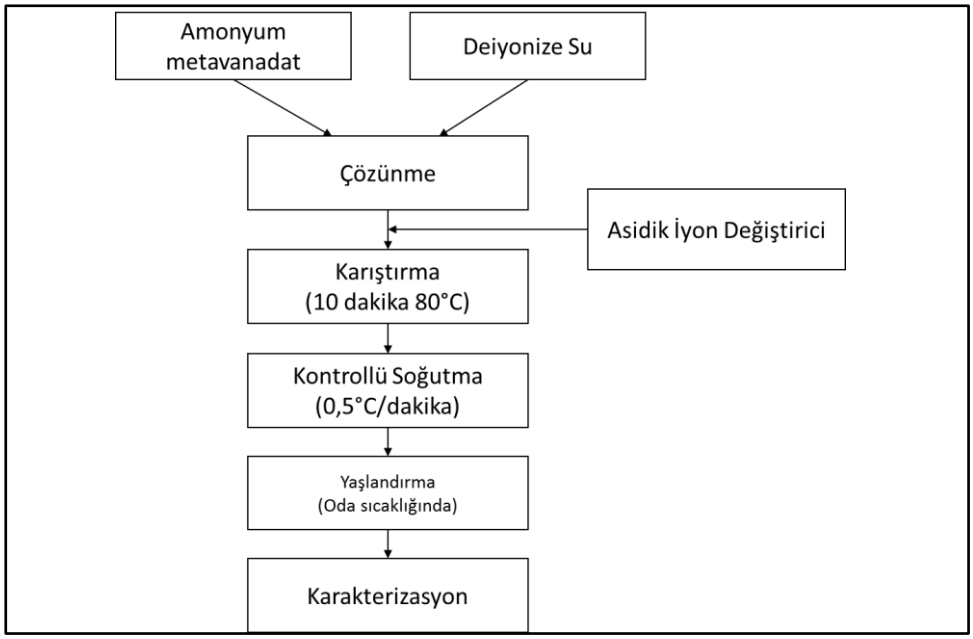
Grafen oksit sentezinde kullanılan grafit ise Asbury Karbon üretici firmasından temin edilmiştir. Potasyum permanganat ($KMnO_4$), hidrojen peroksit (H_2O_2), sülfirik asit (H_2SO_4), hidroklorik asit (HCl) ve hidrazin hidrat (NH_2NH_2. H_2O) analitik olup sigma firmasından temin edilmiştir. Temizleme için kullanılan tüm kimyasallar yüksek saflıkta ve susuz olarak satın alınmıştır. Polimer sentezlerinde kullanılan ana kimyasallar Tablo 3.1' de verilmiştir. PEG hariç bütün kimyasal alındığı gibi kullanılmıştır. PEG ise her polimer sentezi öncesi toluen içinde azeotropik distilasyon ile saflaştırılmıştır.

Sentez sonrasında reaksiyon haznesi ve cam malzemeler 1 gün baz çözeltisinde bekletilmektedir ve yıkama sonrasında da vakumda 24 saat boyunca 80 °C' de kurutulmaktadır.

3.2. Katkıların sentezi

3.2.1. Vanadyum Pentoksit Nanofiber Sentezi

Sentezlenen aşı kopolimerine katkı olarak eklenecek V_2O_5 nanofiberler sentezlenmiştir. V_2O_5 nanofiberlerin sentezlenmesi Şekil 3.1' de verilen akış şemasına uygun biçimde farklı yaşlandırma sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Akış şemasında da görüldüğü gibi ilk önce V_2O_5 kolloidal çözeltisi, 20 g amonyum metavanadat (NH_4VO_3)' ın 200 ml deiyonize su içinde çözülmesiyle oluşturulan çözeltiye, 100 g asidik karakterli iyonik değiştirici reçine ilave edilmesiyle hazırlanmıştır. Karışım, 80°C' de 10 dakika boyunca karıştırılmış ve sonrasında oda sıcaklığına soğutulmuştur. Soğutma işlemi sonunda çözelti filtre edilerek iyonik reçineden ayrılmıştır. Filtre edilen V_2O_5 kolloidal çözeltisi; farklı çözücüler (THF, metanol, etanol ve aseton) ile karıştırılarak yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutma sonrasında nanofiber oluşumu karakterize edilmiştir.



Şekil 3.1: V_2O_5 nanofiber üretimi akış şeması.

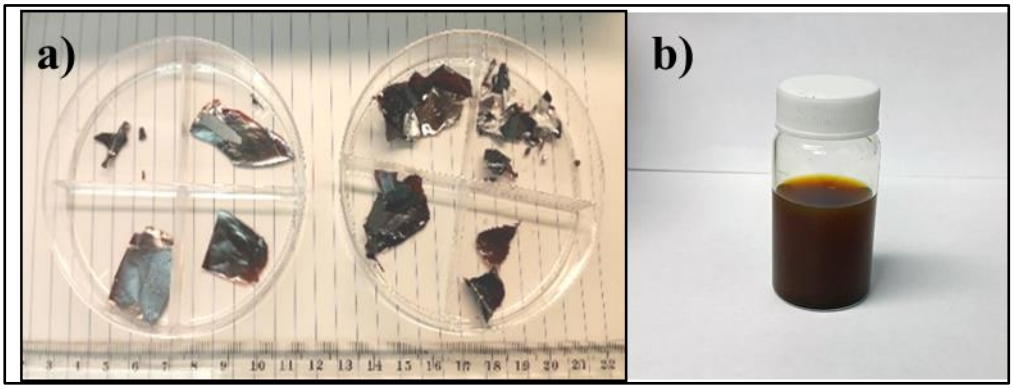
Asidik reçineden ayrılan sulu çözelti oda sıcaklığında 2, 4, 6, 8, 10, 12 ve 14 günlük sürelerde yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Yaşlandırma işlemi sonrasında oluşturulan numuneler dizisinin kodlaması Tablo 3.2' de açıklamasıyla birlikte listelenmiştir. Yaşladırma zamanına bağlı olarak numuneler karrakterize edilmiştir.

Tablo 3.2. Numunelerin kodları ve açıklamaları.

Numune Kodu	**Açıklama**
V0	Yaşlandırma yapılmamış numune
V2	2 gün yaşlandırma yapılmış numune
V4	4 gün yaşlandırma yapılmış numune
V6	6 gün yaşlandırma yapılmış numune
V8	8 gün yaşlandırma yapılmış numune
V10	10 gün yaşlandırma yapılmış numune
V12	12 gün yaşlandırma yapılmış numune
V14	14 gün yaşlandırma yapılmış numune

Yaşlandırma sonrasında V_2O_5 çözeltisi silisyum altlık üzerine damlatılarak oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutma sonrasında silisyum altlık (wafer) üzerinden

sıyrılan V_2O_5 film tabakalarının görüntüsü Şekil 3.2a' da verilmiştir. V_2O_5 filmlere 150 ^oC ısıl işlem uygulandıktan sonra DMSO içersinde ultrasonik karıştırıcı kullanılarak 30 dk boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan V_2O_5/DMSO süspansiyonu Şekil 3.2b' de verilmiştir. Isıl işlem sonrası numuneler karakterize edilmiştir. Yaşlandırma sonunda karakterize edilen V_2O_5 nanofiberler içerisinden yaşlandırma yapılmadan 150 ^oC'de ısıl işlem görmüş V_2O_5 numuneleri kopolimere katkı yapılmak için seçilmiştir.

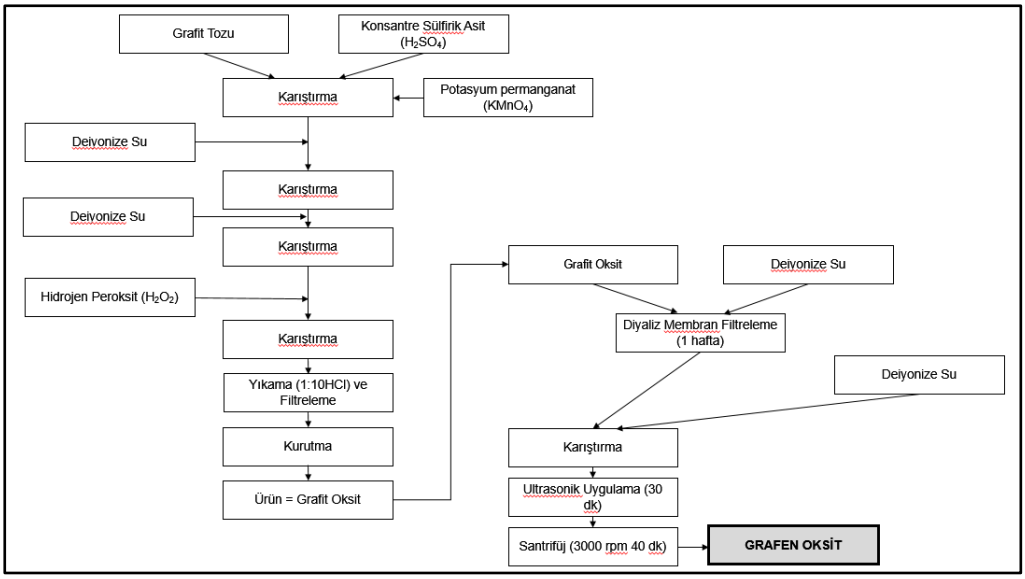


Şekil 3.2: V_2O_5 numuneleri a) oda sıcaklığında Si altlık üzerinde kurutulmuş filmler, b) 150 ^oC de ısıl işlem sonrası ultrasonic karıştırıcı yardmıyla DMSO içerisnde dağıtılmış nanofiberler.

3.2.2. Grafen Oksit Sentezi

Bu çalışmada grafen oksit geliştirilmiş Hummer metodu kullanılarak üretilmiştir [179]. Şekil 3.3' teki akış şemasında da görüldüğü gibi grafit tozları konsantre 100 ml H_2SO_4 ile buz banyosunda karıştırılmıştır. Bu karışıma 10 g $KMnO_4$ ilave edilerek sıcaklık 20 °C sıcaklık civarında tutularak karıştırma yapılmıştır.

Reaksiyon sonrasında karışım 40 °C civarındaki yağ banyosuna alınarak burada 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Bu karışım 150 ml deiyonize su ile seyreltilerek 95°C' de 15 dakika karıştırılmıştır. Elde edilen karışıma 500 ml deiyonize su ve akabinde yavaşça H_2O_2 ilave edilmiştir. Karışım koyu kahverengiden yeşile döndüğü zaman 1:10 oranında hazırlanmış HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Yıkama işlemini takiben elde edilen karışım 0,45 mikron gözenek çapı olan naylon membran kullanılarak filtre edilmiştir. Elde edilen grafit oksit 600 ml deiyonize su içerisine dağıtılarak metal iyon kalıntılarının temizlenmesi için 1 hafta diyaliz membran içinde bekletilerek temizlenmiştir.



Şekil 3.3: Grafen Oksit üretimi akış şeması.

Temizlenen grafit oksit 1,2 L deiyonize su ile seyreltilerek ultrasonik titreşimde tabakaların ayrışması sağlanmıştır ve bu işlem 30 dakika sürmüştür. Bu işlem sonrası karışım santrifüjde 3000 rpm' de 40 dakika tutularak grafen oksite dönüşmemiş grafit ve/veya grafit oksit yapıları ayrılmıştır.

Grafen oksitin indirgeme işlemi için 0,5 g GO üzerine 300 ml deiyonize su eklenmiştir ve ultrasonic banyoda karıştırılmıştır. Sonrasında 35 °C' de manyetik karıştırıcıda 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışıma 30 ml $N_2H_4 \cdot H_2O$ eklenerek 24 saat, 95 °C sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Şekil 3.4: DMSO içerisinde dağıtılmış indirgenmiş grafen oksit numunesi.

Karışım geri akışlı soğutuculu sisteme bağlı olarak işlem görmüştür. Oda sıcaklığında soğumaya bırakılan karışım önce aseton ile yıkanmış daha sonra deiyonize su ile yıkanarak filtrelenmiştir. Filtrede kalan malzeme etüvde 40 °C' de 24

saat kurutulmuş ve toz halde indirgenmiş GO (RGO) elde edilmiştir. Elde edilen RGO kompozite katkı yapmak için DMSO' da dağıtılmıştır ve Şekil 3.4' de RGO/DMSO süspansiyonu verilmiştir.

3.3. Polimer/Kompozit Sentezleri

Yapılan bu çalışmada, ilk olarak tek ucu hidroksil olan poliüretan (PUROH) polimeri sentezlenmiş ve sonrasında elde edilen PUROH polimerinin hidroksil kısmı sitrik asit ile reaksiyona sokularak karboksilik asite dönüştürülmüştür. Tek ucu karboksilik asit olan doğrusal alifatik poliüretan (PURCOOH), 1-Etil-3-(3-dimetilaminopropil)karbodiimit (EDC) bağlama ajanı kullanarak aminopropil ile fonksiyonelleştirilmiş PDMS' e (APPDMS) aşılanmıştır. İstenilen sentezlerin gerçekleştirilebilmesi için gerekli olan hesaplamalar ve yapılan sentezlerin aşamaları ayrıntılı olarak verilmiştir.

3.3.1. Tek Ucu Karboksilik Asit Olan Poliüretan Sentezi

PUROH polimerinin sentezlenmesinde basamak polimerizasyonu (step polymerization) kullanılmıştır ve sentez sırasında kullanılan monomerlerin miktarları teorik olarak formülleri kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Sayıca Ortalama Polimerleşme Derecesi } (DP_n) = \frac{N_B^{\circ}}{N_B} = \frac{1}{1 - rp} \tag{3.1}$$

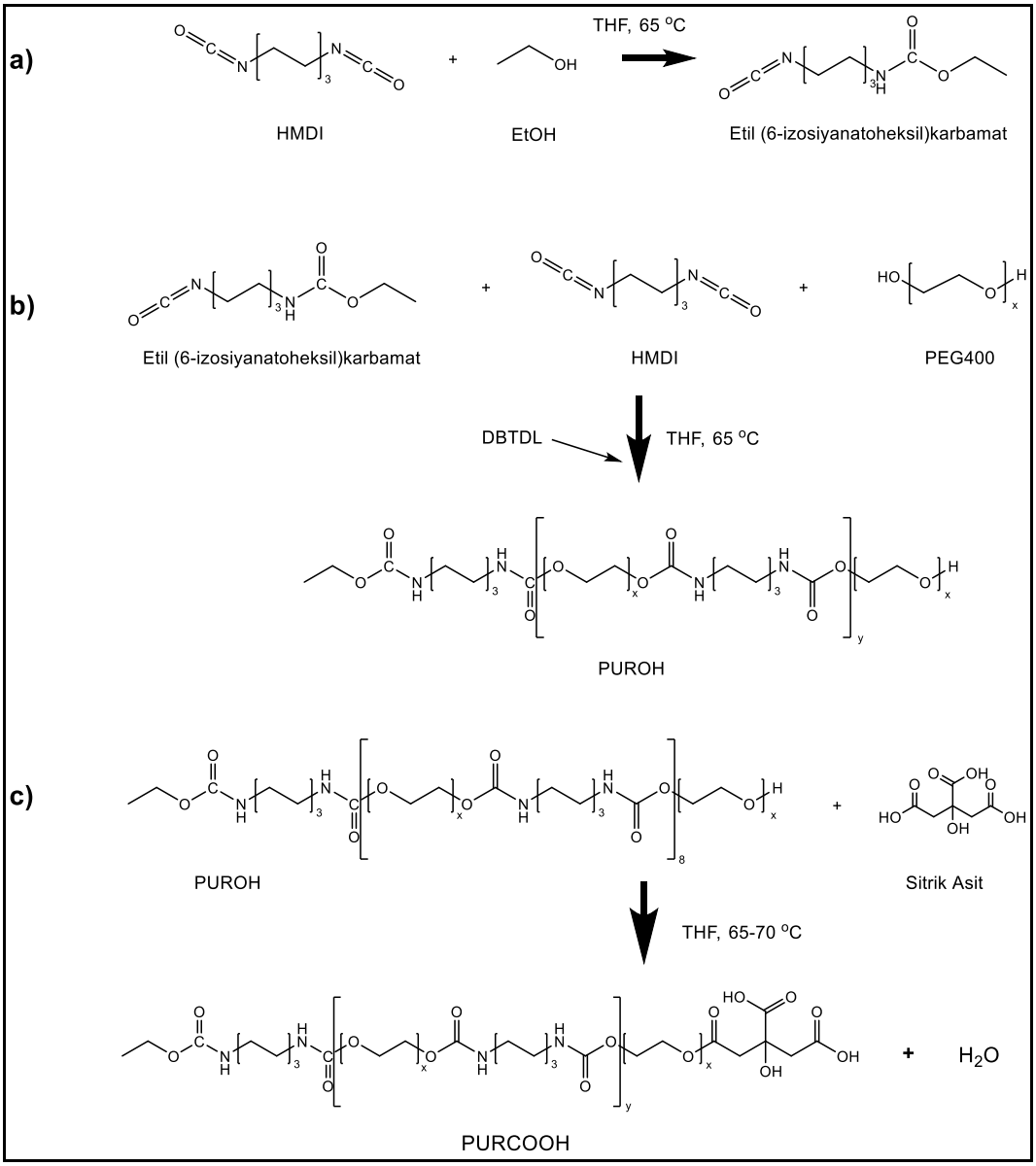
$$M_n = \left(\frac{m_1 + m_2}{2}\right) * DP_n \tag{3.2}$$

$$r = \frac{[-\text{NCO gruplarının mol sayısı}]}{[-\text{OH gruplarının mol sayısı}]} \tag{3.3}$$

Sırasıyla, DP_n sayıca ortalama polimerizasyon derecesi, N_B^o başlangıçtaki B fonksiyonel grup sayısı, N_B herhangi bir zamanda tepkimeye girmemiş B fonksiyonel grup sayısı, m_1 ve m_2 monomerlerin (hegzametilen diisosiyanat (HMDI) ve polietilen glikol (PEG400)) mol kütlesi, p % dönüşüm ve r fonksiyonel grup sayılarının oranıdır.

Bu hesaplamaların sonucunda reaksiyonun %100 verimle gerçekleştiği varsayılırsa, M_n=5000-6000 g/mol molekül kütlesine sahip tek ucu –OH grubu olan PUROH sentezlemek için 0,06 mol monoalkol kullanılmalıdır. HMDI ile 0,06 mol etanol reaksiyonu sonucunda polimerizasyonda istenilen molekül ağırlığına ulaşılması için gereken miktarda 0,44 mol diisosiyanat ve 0,06 mol isosiyanat fonksiyonel gruplar elde edilmektedir. Bu hesaplar doğrultusunda sentezler gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.5' te gösterildiği gibi üç basamakta PURCOOH sentezi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5: PURCOOH polimer sentezi a) monofonksiyonel HMDI sentezi, b) PUROH sentezi ve c) PURCOOH sentezi.

İlk olarak, Şekil 3.5a' da belirtildiği gibi kuru argon atmosferi altında 100 ml susuz THF içinde başlangıç olarak 0,44 mmol HMDI çözülmüştür ve çözeltiye 4 µl susuz etanol ilave edilerek reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Kurutulmuş PEG400 (0,5 mmol), başka bir şişede 100 ml susuz THF ile seyreltilmiştir ve kanula yoluyla kuru argon atmosferi altında reaksiyon şişesine aktarılmıştır. Polimerizasyonu başlatmak için, PEG400, HMDI ve etil 6-izosiyanatoheksil karbamat içeren reaksiyon şişesine polimerin ağırlıkça %0,03'ü kadar DBTDL ilave edilmiştir. Polimerizasyon (Şekil 3.5b) kuru argon atmosferi altında 65 °C' de 48 saat boyunca sürekli karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm çözelti 800 mL soğuk heksan içerisine dökülerek polimerin çökmesi gerçekleştirilmiştir. Sentez sonrası elde edilen polimerin PUROH olduğunu ve istenilen molekül ağırlığına sahip olup olmadığı karakterize edilerek sentez oranları modifiye edilmiştir. PUROH' nin hidroksil grubu, sitrik asit ile esterifikasyon reaksiyonu yoluyla -COOH grubuna dönüştürülmüştür (Şekil 3.5c). PUROH' deki hidroksil uç gruplarının miktarı, tüm -OH gruplarını -COOH' ye dönüştürmek için gereken sitrik asit miktarını hesaplamak için kullanılan ASTM E222 standardına göre asetik anhidrid asetilasyonu ile hesaplanmıştır.

Hidroksil gruplarının miktarının tayini polimer malzemenin asetik anhidrit ile tepkime vermesinden sonra hidroksil gruplarının asetilasyonu sonrasında kalıntı asetik asidin titre edilmesi ile belirlenmiştir. Bunun için 100 mg PURCOOH veya PUROH 20 ml lik şişeye konulmuştur. 0,5 ml asetik anhidrit ve 5 ml piridin şişe içerisine ilave edilerek 60 °C de 12 saat karıştırılmıştır. 12 saat sonunda asetik asit içindeki kalıntı asidik anhidriti hidrolize etmek için karışıma 1 ml su ilave edilerek, karışım erlen içine alınmıştır ve fenolftalein indikatör varlığında, 0,4481 N NaOH ile açık pembe renk oluşmayana kadar titre edilmiştir. Açık pembe renk içinde fazladan NaOH olduğunu göstermektedir. Fazla NaOH miktarını hesaplamak için yeniden 0,1918 N HCl ile karışım şeffaf renk alıncaya kadar titre edilmiştir. Ayrıca aynı prosedür izlenerek boş titrasyon yapılmıştır. Hidroksil grupların sayısı veya hidroksil içeren bileşenlerin yüzdesi aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Hidroksil Sayısı (n)} = \frac{(A - B) * N_t * 56{,}1}{W} \tag{3.4}$$

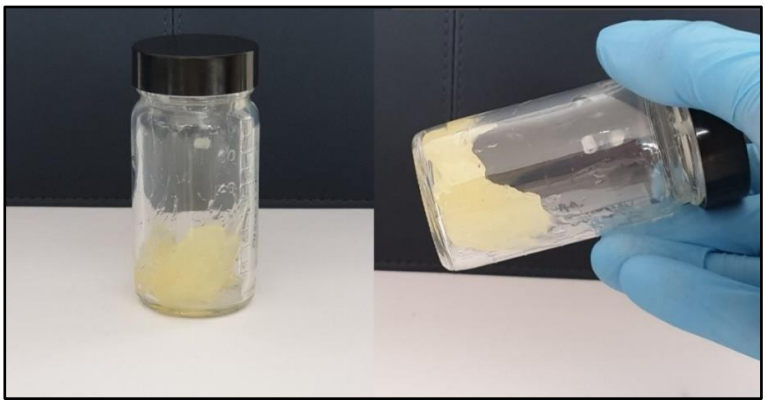
$$\text{Hidroksil içeren bileşen, kütle \% (m/m)} = \frac{(A - B) * N_t * Mw * 100}{W * n * 1000} \tag{3.5}$$

Sırasıyla A, mililitre cinsinden boş titrasyon için gerekli olan NaOH çözeltisini; B, mililitre cinsinden numunenin titrasyonu için gerekli olan NaOH çözeltisini; N_t, mq/ml cinsinden çözeltinin konsantrasyonu; M_w, gram/mol cinsinden hidroksil içeren bileşenlerin molekül ağırlığı ve W, gram cinsinden kullanılan numunenin ağırlığını temsil etmektedir. Bu metot kullanılarak 1g PUROH için ise minimum 0.624 mmol sitrik asit miktarına ihtiyaç duyulduğu hesaplanmıştır. Hesaplamaya göre bulunan miktardan biraz daha fazla kullanılarak, 1 g PUROH ve 200 mg sitrik asit THF içinde ayrı ayrı kuru argon altında çözülmüştür. Solüsyonlar, Şekil 3.5c' de belirtilen reaksiyon gerçekleştirmek için 65-70 °C' de geri akışlı soğutucu kullanılarak hızlıca karıştırılmıştır. Optimum reaksiyon süresini belirlemek için, çözelti içindeki reaksiyona girmemiş sitrik asit konsantrasyonu asit-baz titrasyonu ile hesaplanmıştır ve sitrik asit konsantrasyonunda 45 saat sonra hiçbir değişiklik gözlenmemiştir.

Yapılan çalışmada gerçekleştirilen kimyasal sentezin düzenli bir hale gelmesiyle verim hesaplaması yapılmıştır. PURCOOH sentezinde reaksiyonun verimi aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$Verim\ (\%) = \frac{Reaksiyona\ giren\ monomer\ miktarlarının\ toplamı\ (g)}{Reaksiyon\ sonrasında\ elde\ edilen\ polimerin\ miktarı\ (g)} \qquad (3.6)$$

Hesaplanan değerler yeterli gelmediği için reaksiyon genelinde polietilen glikol miktarının modifiye edilmesine karar verilmiştir ve reaksiyon olabilecek optimum verimde gerçekleştirilecek seviyeye getirilmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar sonrasında elde edilen PURCOOH polimerinin molekül ağırlığında değişme izlenmiştir.



Şekil 3.6: Sentezlenen PURCOOH polimeri.

Sentez sonrasında PURCOOH çözeltisi soğuk hegzan içersinde çöktürülmüştür. Çökelti süzüldükten sonra artık monomerlerden ve oligomerlerden arındırmak için beş kez soğuk heksan ile yıkanmıştır. Yıkama sonrasında sentezlenen PUROH, 24 saat boyunca 40 °C' de vakumlu bir fırında kurutulmuştur. Sentezlenen PURCOOH polimeri Şekil 3.6' da verilmiştir.

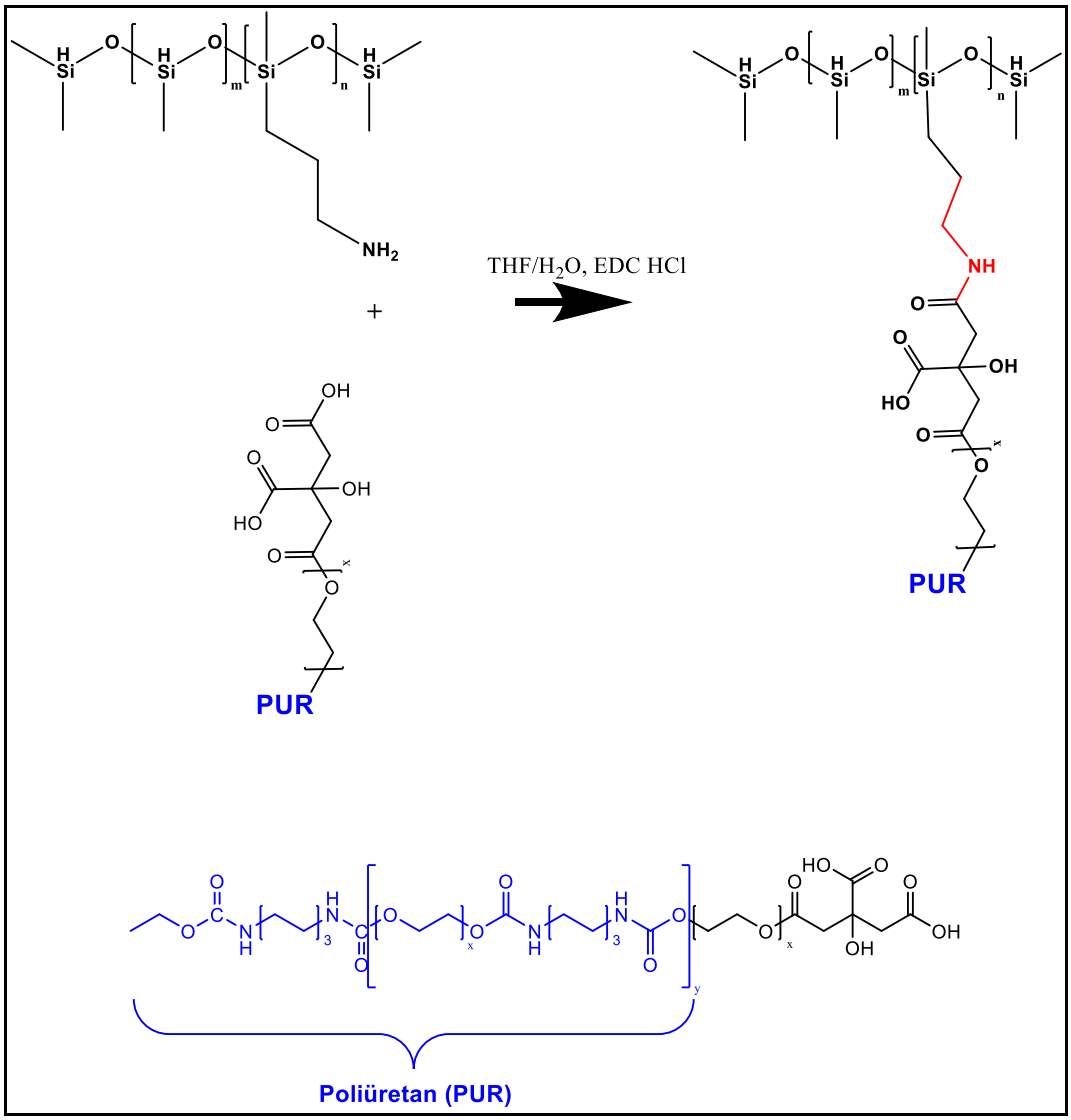
3.3.2. Poliüretan Aşılanmış Polidimetilsiloksan Sentezi

PURCOOH sentezlendikten sonra, AP-PDMS' e (Şekil 3.7) aşılanma aşamasına geçilmiştir ve aşılama işlemininde oluşturulması istenilen kopolimer Şekil 3.8' de verilmiştir. Sentezlenen PURCOOH THF içerisinde çözülmüş ve bağlama ajanı EDC varlığında literatürde belirtilen işlem doğrultusunda AP-PDMS' a aşılama yapılmıştır [180].

Şekil 3.7: AP-PDMS polimeri.

PURCOOH, AP-PDMS ve EDC ayrı ayrı THF içerisinde 1 saat boyunca oda sıcaklığında çözüldükten sonra reaksiyonu gerçekleştirileceği ortama aktarılmıştır. Sentezlenen kopolimerin jel halinde çökmesi reaksiyonun gerçekleştiğinin gözlemlenmesinde büyük rol oynamıştır. Karakterizasyon aşamasından önce deneyler gözleme dayalı bir şekilde devam ettirilmiştir. Aşılama işleminin gerçekleşmesiyle birlikte jel benzeri elastomerik yapının oluştuğu ve WO2004035644 numaralı patentte de bahsedildiği gibi oluşan kopolimerin çözelti içerisinde çöktüğü gözlemlenmiştir. Reaksiyon süresince 60 ºC' de sürekli karıştırma yapılmıştır. 24 saat reaksiyon süresi ile başlanmış, çökelti oluşmaması nedeniyle sürekli karıştırma ile reaksiyon süresi 72 saate kadar arttırılmıştır. 72 saatlik sürede sonrasında fiziksel olarak bir oluşumun

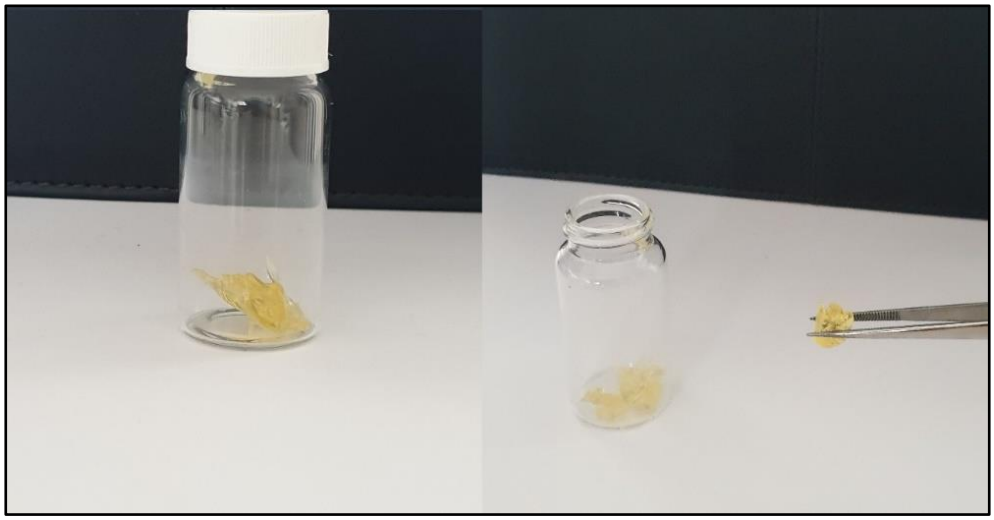
meydana gelmemesi durumunda reaksiyon sonlandırılmış ve aşılama kompozisyonu değiştirilerek çeşitli sentezler yapılmıştır.



Şekil 3.8: PDMS-g-PUR kopolimerinin sentezi.

Yapılan çalışmada sadece EDC bağlanma ajanın aşılama işleminde yetersiz olduğu saptanmıştır. Bu nedenle 1-Etil-3-(3-dimetilaminopropil)karbodiimit hidroklorik asit (EDC-HCl) kimyasalının kullanılmasına karar verilmiştir. ASTM E222-10 standardı kullanılarak 61,7 mmol olarak hesaplanan EDC-HCl miktarı ile ilgili deneyler yapılmıştır ve reaksiyon sonucunda EDC-HCl miktarının yetersiz geldiği düşünülerek miktarı 10 katına kadar arttırılarak çözeltiye ilave edilmiştir. EDC-HCl kimyasalın suda çözünürlüğünün olması nedeniyle susuz THF yerine analitik THF kullanılmıştır. Ayrıca eklenen bir miktar deiyonize suyun EDC-HCl

bağlayıcı ajanın daha rahat çözünmesini sağladığı görülmüştür. PURCOOH polimerinin aşılanmasıyla elde edilen PDMS-g-PUR kopolimerinin (Şekil 3.9) optimum sentez koşullarının belirlenmesi için 22 aşılama reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.9: Yıkanmamış PDMS-g-PUR kopolimeri (Kurutma sonrası).

Reaksiyonlar sonrasında elde edilen polimerdeki küçük moleküllerin temizlenmesi için hegzan ile yıkama yapılmıştır. Yıkama sonrasında polimer filtrasyon ile ayrılmıştır ve vakum etüvünde 40 ^{o}C' de 48 saat boyunca kurutulmuştur. Elde edilen kopolimerin görüntüsü Şekil 3.10' da verilmiştir

Şekil 3.10: Yıkama sonrasında kurutulmuş PDMS-g-PUR.

3.3.3. RGO ve V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR Kopolimer Kompozit Sentezi

Sentezlenen V_2O_5 nanofiberler PDMS-g-PUR kopolimeri içerisine kütlece %10, %30, %50 ve %70 oranlarında karıştırılmıştır. Ayrıca, sentezlenen RGO kompozisyonundaki grafen oksitler PDMS-g-PUR kopolimeri içerisine kütlece %10, %30 ve %50 oranlarında karıştırılmıştır. PDMS-g-PUR/V_2O_5 kompozitlerini hazırlamak için 5 g PDMS-g-PUR, 100 ml DMSO içerisinde 60 °C' de 48 saat süreyle çözündürülmüştür.

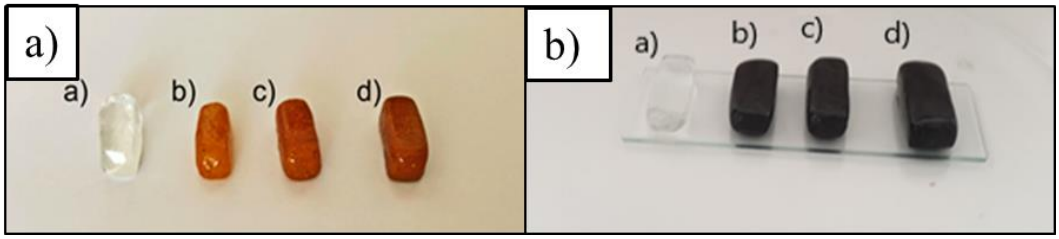
Tablo 3.3. Tüm kompozisyonların kodları, katkı türleri ve katkı miktarları

Kompozisyon Adı	**Katkı Türü**	**Katkı Miktarı**
PDMS-g-PUR	-	-
PDMS-g-PUR/V10	V_2O_5	10
PDMS-g-PUR/V30	V_2O_5	30
PDMS-g-PUR/V50	V_2O_5	50
PDMS-g-PUR/V70	V_2O_5	70
PDMS-g-PUR/G10	RGO	10
PDMS-g-PUR/G30	RGO	30
PDMS-g-PUR/G50	RGO	50
PDMS-g-PUR/G30V5	RGO/V_2O_5	30/5
PDMS-g-PUR/G30V10	RGO/V_2O_5	30/10

V_2O_5 nanofiberleri ve RGO, SONICS Vibro hücreli ultrasonik karıştırıcı kullanılarak 100 mL DMSO içinde dağılmıştır. Tablo 3.3' te belirtildiği gibi farklı miktarlarda V_2O_5 içeren nanofiber karışımları oda sıcaklığında 30 dakika boyunca mekanik bir karıştırıcı kullanılarak bir ultrasonik banyoda PDMS-g-PUR çözeltileri ile karıştırılmıştır.

Homojen kompozit karışımlar, ISOLAB döner buharlaştırıcı kullanılarak 70 °C' de konsantre edilmiştir. Elde edilen viskoz karışımlar (ağırlıkça yaklaşık %20 katı içeriği sahip) bir Petri kabına dökülmüştür ve daha sonra 24 saat 60 °C' de vakumlu bir fırında kurutulmuştur. Kurutulmuş kompozitlerde kalan DMSO olması ihtimaline karşın Soxhlet aparatında 2 saat boyunca aseton ile saflaştırılmıştır. Tüm PDMS-g-PUR/V_2O_5 ve PDMS-g-PUR/GO kompozitleri, vakum altında 12 saat boyunca 40 °C'

de kurutulmuştur. Karakterizaston sonuçlarına bağlı olarak PDMS-g-PUR/G30 kompozitine %5 ve %10 V_2O_5 nanofiber katkısı yapılmıştır. Aynı proses kullanılarak DMSO içinde dağıtılan RGO ve V_2O_5 kompozisyonları PDMS/DMSO çözeltisi içersine eklenmiştir. Diğer kompozitlerin üretiminde kullanılan aşamalar birebir uygulanarak PDMS-g-PUR/G30V5 ve PDMS-g-PUR/G30V10 kompozitleri hazırlanmıştır. Tüm polimer ve polimer kompozitleri karakterizasyona kadar oda sıcaklığında argon altında desikatörde saklanmıştır. Tüm kompozitlerin Şekil 3.11' de verilmiştir.



Şekil 3.11: PDMS-g-PUR kompozitleri, a) V_2O_5 katkılı, b) RGO katkılı.

3.4. Karakterizasyon Yöntemleri

Sentezlenen polimerler, vanadyum pentoksit nanofiberler ve grafen oksit çeşitli karakterizasyon teknikleri ile karakterize edilmiştir. Bu metotlar ayrıntılı şekilde katkıların karakterizasyon ve polimer/kompozit karakterizasyon yöntemleri başlıkları altında verilmiştir.

3.4.1. Katkıların Karakterizayon Yöntemleri

3.4.1.1. V_2O_5 Nanofiberlerin Karakterizasyonu

Sentezlenen nanofiberlerde istenilen V_2O_5 fazının elde edilip edilmediği ve kalıntı fazların (VO_3, VO_2, VO veya amorf faz) oluşumların varlığının incelenmesi amacıyla X–ışınları kırınım (XRD) (Rigaku Dmax 2200 m) analizi yapılmıştır. XRD analizi 2 °C/dk hızla 10-90°' lik açı taranarak 40 kV' de bakır ($Cu_{(K\lambda)}$) radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Yaşlandırma süresine bağlı olarak nanofiber boyutlarının değiştiği bilinmektedir ve bu gelişimin gözlemlenmesi için belirli zaman aralıklarında yaşlandırılmış V_2O_5 nanofiberlerden oluşan filmlere taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve sıvı içerisinde

dağıtılmış halinde geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak karakterizasyon gerçekleştirilmiştir. V_2O_5 nanofiber filmlere SEM cihazı (Phillips XL30 SFEG) yardımıyla yaşlanma süresine bağlı yüzey mikroyapısı analizi yapılmıştır. Yaşlandırma süresine bağlı fiber en/boy değişimlerinin gözlenmesi için metanol içerisinde dağıtılmış film V_2O_5 nanofiber numuneler Sabancı Üniversitesi SUNUM araştırma merkezinde analiz edilmiştir.

V_2O_5 nanofiberlerin yüzey alanını belirlemek amacıyla yapılan Brunauer – Emmett – Teller (BET) yüzey alanı analizi için Quantochrome Monosorb cihazı kullanılmıştır. Adsorplanan gaz olarak N_2 gazı seçilmiş ve adsorpsiyon izotermi tip 1 olarak kabul edilerek ölçüm alınmıştır. Toz numuneler cam tüp içerisine yerleştirilerek 200 °C' de 14 – 18 saat arası vakum yapılarak gözeneklerde biriken gazların çıkarılması sağlanmıştır. Veriler Autosorb 1 programı kullanılarak incelenmiş ve BET izotermi adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri kullanılarak yüzey alanları hesaplanmıştır.

Vakumda kurutulmuş V_2O_5 nanofiberlere PHI VersaProbe II XPS cihazı ile analiz yapılmıştır. V_2O_5' deki bağlı olan hidrojen bağı yapabilecek atomların miktarını hesaplamak amacıyla 520 ile 540 aralığı ayrınlı olarak oksijen (O) elementi için taranmıştır.

3.4.1.2. Grafen Oksitlerin Karakterizasyonu

Grafen oksit oluşumunu gözlemlemek amacı ile grafit ve grafen oksit numunelerine Bruker AXS Dimension D8 X-Ray System cihazı kullanılarak 5 – 60 º aralığı 2 º/dakika hızıyla X-ışınları kırınım analizi (XRD) Akron Üniversitesi (ABD) laboratuvarlarında yapılmıştır.

Grafen oksitin oluşumu ayrıca grafit ve sentezlenen grafen oksitin Horiba LabRam HR Micro Raman Spektrometre cihazı ile, Si altlık üzerine kaplanmış numunelerden 785 nm objektif lens ve >300 mW lazer gücünde elde edilen Raman spektroskopisi pikleri karşılaştırılarak gösterilmiştir.

Grafit ve sentezlenen grafen oksitin mikroyapısal oluşumları JEOL JSM-1230 geçirimli elektron mikroskobu ile formvar kaplı bakır grit kullanılarak görüntülenmiştir. Yapılan Raman spektroskopisi ve TEM analizleri Akron Üniversitesi (ABD) laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Grafen oksitin yüzey alanını belirlemek amacıyla yapılan Brunauer – Emmett – Teller (BET) yüzey alanı analizi için Quantochrome Monosorb cihazı kullanılmıştır. V_2O_5 nanofiberlerin ölçümü ile benzer şartlarda yapılmıştır.

Vakumda kurutulmuş V_2O_5 nanofiberlere PHI VersaProbe II XPS cihazı ile analiz yapılmıştır. V_2O_5' deki bağlı olan hidrojen bağı yapabilecek atomların miktarını hesaplamak amacıyla 270 ile 300 aralığı ayrıntılı olarak karbon (C) elementi için taranmıştır.

3.4.2. Polimer/Kompozitlerin Karakterizasyon Yöntemleri

Sentezlenen PUROH polimerinin molekül ağırlığının tayini jel geçirgenlik kromotografisi (GPC) (Agilent 1100), kimyasal analizi Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR) (Digilab Excalibur FTS 3000) ve ^{1}H nükleer manyetik rezonans (^{1}H NMR) (Varian 500 MHz) spektroskopisi analizleri ile yapılmıştır. PUR-COOH polimeri de FTIR ve ^{1}H NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Sentezlerin FTIR analizleri 4000–400 cm^{-1} arasında gerçekleştirilmiştir. Sentez sonucunda elde edilen PUR-OH ve PUR-COOH polimerleri viskoz sıvı formdadır. Bu nedenle FTIR analizinde Potasyum bromür (KBr) camlar kullanılmıştır. Polimer bir damla olacak şekilde iki KBr camına damlatılmış ve arasında hava kalmayacak şekilde sıkıştırılmıştır ve analiz hücresine yerleştirilerek ölçümler yapılmıştır. PDMS-g-PUR kopolimerine ise FTIR cihazının ATR eklentisi kullanılarak film halinde analiz yapılmıştır. ^{1}H NMR spektroskopisi analizlerinde dötere DMSO ve kloroform çözücüleri kullanılmış ve 5 – 10 mg polimer ile numuneler hazırlanmıştır. Kendi kendini onarma davranışında etkili olan camsı geçiş sıcaklığı (T_g) DSC cihazı (TA Instrument Q200) kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca kendi kendini onarma davranışı ısıtmalı (Instec sıcak/soğuk tabaka ile) Olympus BX51 model optik mikroskop kullanılarak görüntülenmiştir. Hasarsız numunelerin görüntüsü alındıktan sonra numuneler ikiye kesilip tekrar birleştirilmiş ve çatlağın kaybolması belli zaman aralıklarında 50 °C' de kaydedilmiştir.

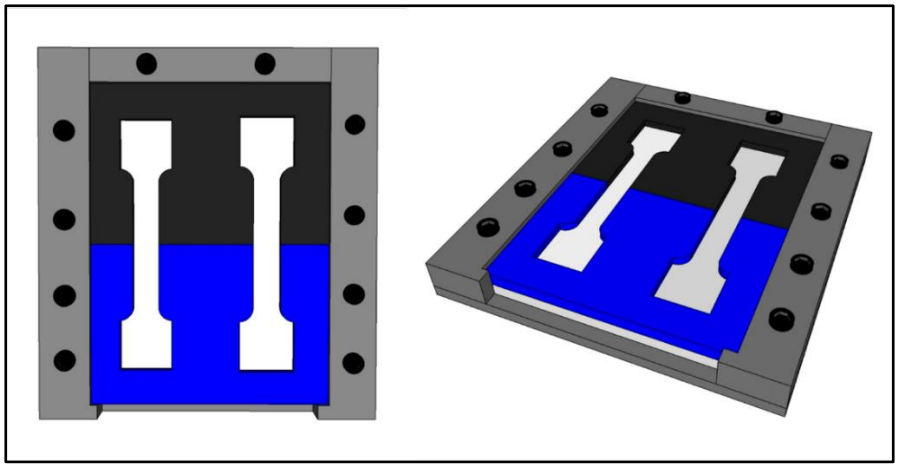
PDMS-g-PUR sentesinden sonra ağırlıkça %10, %30 ve %50 oranlarında V_2O_5 nanofiber katkısı yapılarak PDMS-g–PUR/V_2O_5 kompozitleri hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozitlere çekme testi, DSC ve TG analizi yapılmıştır. Kompozitler, ASTM D638 Tip 5 standardına uygun köpek kemiği şeklinde numuneler (Şekil 3.12) üretilerek test edilmiştir.

Şekil 3.12: PDMS-g-PUR kopolimeri çekme numunesi.

Numuneler Instron 5565 cihazı ve 100 N yük hücresi kullanılarak 5 mm/dak çekme hızında test edilmiştir. Yapılan çekme testleri her bir kompozisyon için altışar defa tekrarlanmıştır. Kompozitlerin kendi kendini onarma davranışı numunelerin kompozisyonun kendi kendini onarma davranışı ısıtmalı (Instec sıcak/soğuk tabaka ile) Olympus BX51 model optik mikroskop kullanılarak görüntülenmiştir. Katkısız polimer ile aynı şartlar kullanılarak V_2O_5 katkılı kompozitler için 120 dk, RGO katkılı polimerler için ise 180 dk süresince 50 °C sıcaklıkta optik mikroskop altında çatlağın onarımı gözlemlenmiştir. PDMS-g-PUR kopolimerinin ve kompozitlerinin mukavemetleri çekme testi ile tayin edilmiştir. Sağlam numune çekme testine tabi tutulduktan sonra jilet ile kesilip tekrar birleştirmiş ve 50 °C 120 dk beklenerek yeniden çekme testine tabi tutulmuştur. Kesip, yapıştırma ve tekrar çekme testine tabi tutma işlemi birkaç defa tekrarlanmış ve her bir çekme testi sonrasında numunelerin iyileşme yüzdesindeki değişim belirlenmiştir. Kesme ve birleştirme sırasında yüzeylerin düzgün şekilde birleşmesi için Şekil 3.13' teki dizayna sahip kalıp kullanılmıştır. Polimer ve polimer kompozitlerin iyileşme verimleri, iyileşme sonrası çekilen numunenin çekme mukavemetinin hasarsız çekme mukavemetine oranı ile aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{İyileşme verimi (\%)} = \frac{\sigma_{\text{iyileşmiş}}}{\sigma_{\text{hasarsız}}} \times 100 \tag{3.7}$$

Formülde $\sigma_{\text{hasarsız}}$ ve $\sigma_{\text{iyileşmiş}}$ sırası ile hasarsız ve iyileşme sonrası çekilmiş numunlerin çekme mukavemetlerini ifade etmektedir. Katkısız numuneye yapılan çekme testi sonuçlarının güvenilirliği standartlara uygun numune elde edilip kullanılamadığı için düşük bulunmuştur.



Şekil 3.13: Kendi kendini onarımda kullanılan parçalı kalıp dizaynı.

Ayrıca numunelerin T_g sıcaklığı dinamik mekanik analiz cihazı ile de belirlenmiştir. Sırasıyla, katkısız, %10, %30 ve %50 katkılı numuneler DMA (TA marka Q800 model cihaz) kullanılarak -80 °C ile 200 °C arasında test edilmiştir. Deneylerde genlik 10 μm olarak ayarlanmış ve DMA çoklu frekans – gerinim modunda çekme kafaları kullanılmıştır. Her bir numune dikdörtgen şeklinde ve boyutları sırasıyla kalınlık 0,3 mm, genişlik 6 mm ve çekme uzunluğu 15 mm olacak şekilde hazırlanmış ve test edilmek üzere cihaza yerleştirilmiştir. Sonuçta, her bir numunenin sıcaklığa bağlı olarak saklama modülü, kayıp modülü ve tan δ değerleri kaydedilmiştir. Kompozitlerin kendi kendini onarma davranışının belirlenmesi için optik mikroskop görüntüleri çekilmiştir. Sonuçlar karşılaştırılmalı olarak raporlanmıştır.

Hazırlanan kopolimerlere ve kompozit numunelere, vakum altında zamanla filmin şişmesi, numune üzerinde kabarcıkların oluşması ve polimerin bozunması nedeniyle taramalı elektron mikroskobu ile analiz yapılamamıştır.

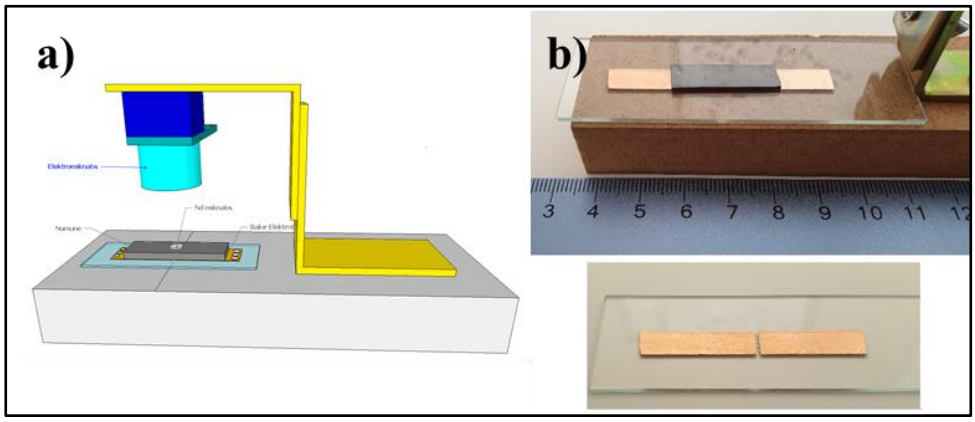
Elde edilen kompoziyonların reolojik davranışları TA Instruments marka DHR-II Discovery model Hibrit Reometre cihazı kullanılarak incelenmiştir. Katkısız numunelere ve kompozitlere 50 ^{o}C sıcaklıkta 0,01 ve 100 gerinim değerleri aralığında tarama yapılmıştır ve katkıların etkisi ortaya konmuştur.

İletkenlik ölçümler Keithley 6517 model elektrometre kullanılarak iki mil metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve Denklem 3.8’ de formül kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır.

$$\text{İletkenlik (S, cm)} = \frac{I}{V} * \frac{L}{A} \tag{3.8}$$

Formülde, V (V) voltajı; I (A) akımı; A (cm^2) numunenin kesit alanını; L (cm) ise ölçüm için kullanılan miller arasındaki mesafeyi belirtmektedir.

Kompozitlerin elektrik direnci, bir Keithley 2182 nanovoltmetreye bağlı bir Keithley 6221 dc/ac güç kaynağı aracılığıyla iki telli bir volt-amperometrik teknik kullanılarak ölçülmüştür ve elde edilen veriler Labview 2012 programı kullanılarak bir dizüstü bilgisayar sayesinde toplanmıştır. Kuvvet uygulayacak mekanizma (Şekil 3.14a) Siglent SDG1025 marka fonksiyon üretici cihaza bağlı olarak kara dalga üreterek bağlı olduğu elektromıknatısı kontrol etmektedir.



Şekil 3.14: Ölçüm ve Sensör düzeneği.

Kompozitler, 2 mm aralığa sahip cam yüzeyine yapıştırılmış iki bakır plakaya üzerine Şekil 3.14b' feki yerleştirilmektedir ve bakır plakalara bağlı kablolar aracılığıyla voltaj veya direnç değişimindeki ölçümler yapılmıştır. Sensörlerin üzeri ölçüm öncesi yalıtkan tabaka ile kaplanmıştır ve bu tabaka üzerine neodyum 4 mm çapa sahip bir mıktanıs yerleştirilmiştir. Ölçümlerde mıktanısın ağırlığı nedeniyle oluşan arka plan gürültüsü ihmal edilmektedir. Sensör ölçümü hasarsız ve iyileşmiş numunlerde yapılmıştır. Ölçümlerde PDMS-g-PUR/GO ve PDSM-g-PUR/GO-V_2O_5 katkılı kompozitler kullanılmıştır. Tüm ölçümler zamana bağlı olarak kaydedilmiştir.

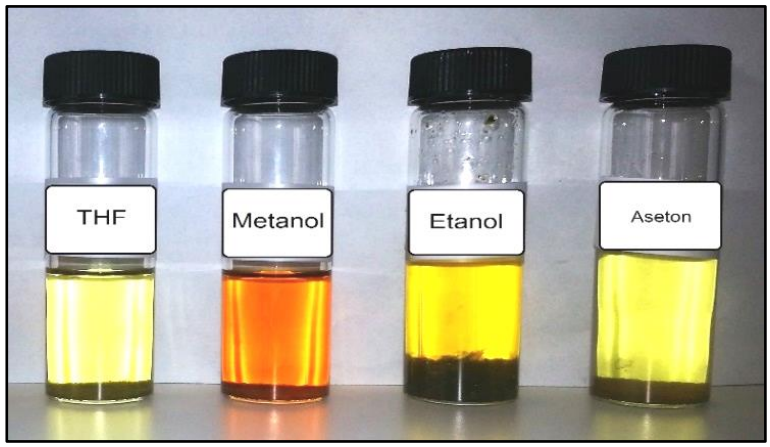
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde sırasıyla V_2O_5, RGO, PUR polimeri ve PDMS-g-PUR kopolimeri ve kompozitlerinin karakterizasyon sonuçlarına yer verilmiştir. Elde edilen kompozitlerin sonuçları karşılaştırılmalı olarak tartışılmıştır.

4.1. V_2O_5 Nanofiber Sentezi İle İlgili Sonuçlar

Sentezlenen V_2O_5 nanofiberlerin oluşumunu karakterize etmek için TEM, SEM ve XRD analizleri yapılmıştır. Yaşlandırmaya bağlı olarak fiberlerin gelişimi incelenmiştir.

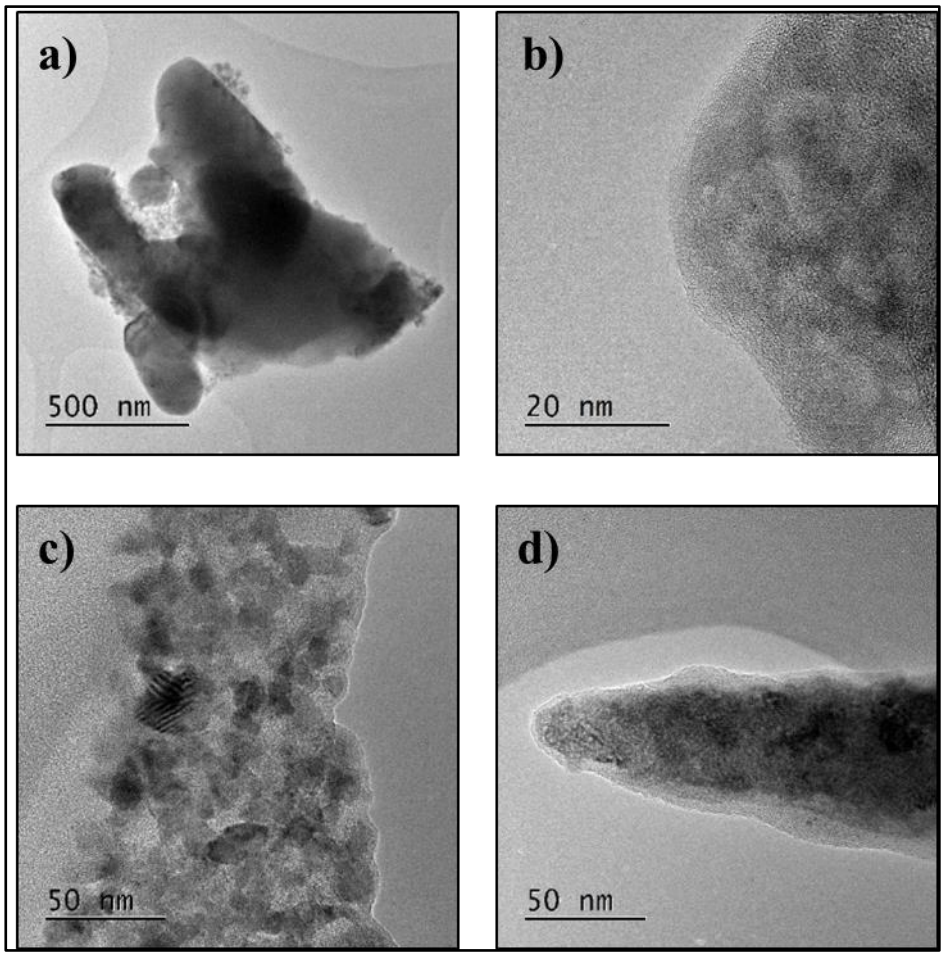
Su ortamının fiber oluşumundaki etkisi, farklı çözeltilerde yaşlandırılan V_2O_5 kolloidal çözeltileri TEM ile karakterize edilerek ortaya konmuştur. Farklı çözeltilerde 2 hafta boyunca oda sıcaklığında bekletilen Şekil 4.1' deki numuneler, yaşlandırma sonrasında Si altlık (Wafer) üzerinde oda sıcaklığında kurutulmuştur. Bu çözeltiler içerisinde V_2O_5 kolloidal çözeltisinin topaklanarak dibe çöktüğü de Şekil 4.1' de görülmektedir.



Şekil 4.1: Farklı çözücüler içerisinde bekletilen V_2O_5 çözeltileri.

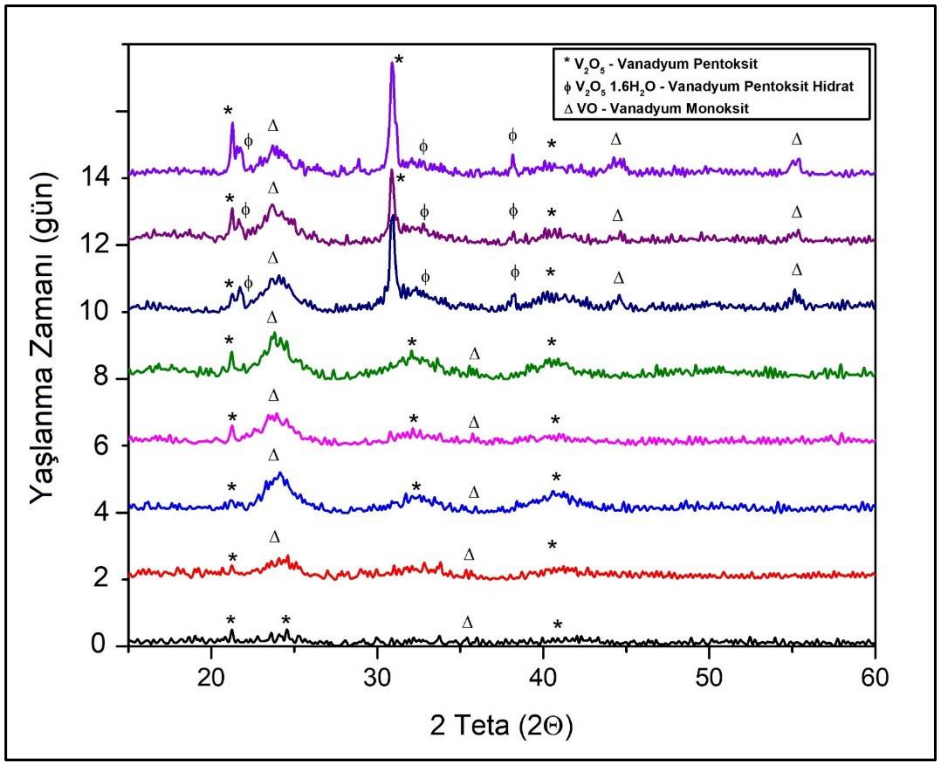
Oda sıcaklığında kurutulan Şekil 4.1' deki V_2O_5 numuneleri su ortamında dağıtılarak TEM analizi yapılmıştır ve sonuçları Şekil 4.2' de verilmiştir. Yapılan TEM analizi sonucunda nanofiber oluşumu gözlemlenmemiştir. Bu durum V_2O_5 nanofiberlerinin büyümesi için gerekli olan oksolasyon (oxolation) ve olasyon (olation) reaksiyonlarının kullanılan farklı çözücü ortamlarında gerçekleşmediğini

göstermektedir [181]. Ayrıca etanol, asteon, THF ve metanol gibi su ile karışabilen çözücüler kullanarak V_2O_5 kolloidinin topaklanma eğilimi göstermesi nedeniyle nanofiber oluşturmayacağı saptanmıştır.



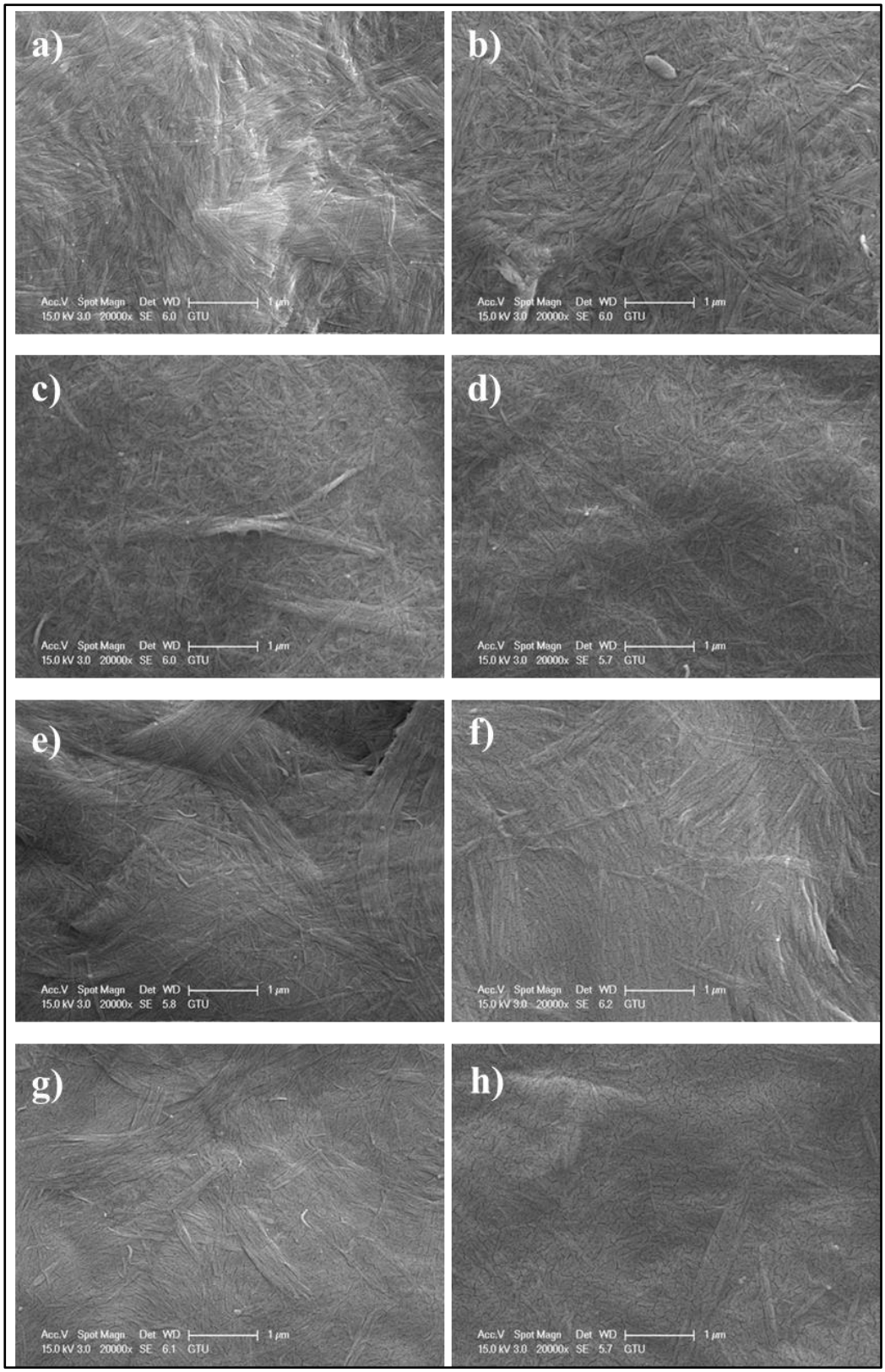
Şekil 4.2: a) Metanol b) aseton c) THF d) etanol çözücülerinde 2 hafta boyunca yaşlandırılan V_2O_5 süspansiyonlarının elde edilen TEM görüntüleri.

Şekil 4.3' te V0'den V14'e kadar kodlanan tüm kompozisyonların X-ışınları kırınım analizinden elde edilen kırınım indis desenleri verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde; yaşlandırma süresinin artmasına bağlı olarak vanadyum monoksit fazından kaynaklanan pikler tüm numunelerde görülmektedir. V_2O_5 fazına ait piklerin ise yaşlandırma süresine bağlı olarak belirginleştiği, pik şiddetlerinin arttığı ve yaşlandırma süresinden bağımsız olarak vanadyum monoksit fazının ortamda empürite halinde bulunduğu görülmektedir. Artan yaşlandırma zamanıyla $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ fazının oluştuğu da gözlemlenmektedir.



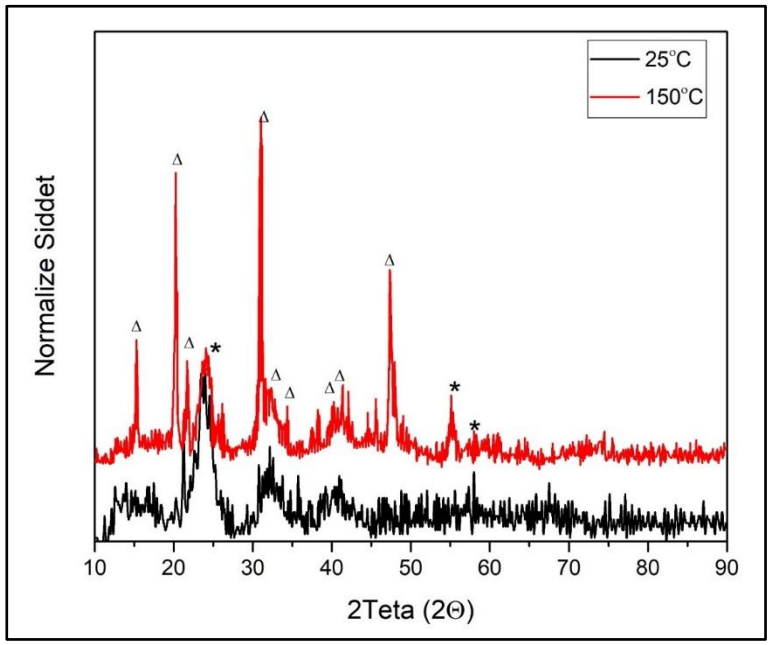
Şekil 4.3: V0'den V14'e kadar tüm kompozisyonların normalize edilmiş X-ışınları kırınım desenleri.

Yaşlandırma süresine bağlı olarak kurutulan Si altlık üzerinde kurutulan V_2O_5 numunelerinin SEM görüntüleri incelenmiştir. XRD analizlerine parallel olarak oda sıcaklığında kurutulmuş V_2O_5 numunelerinin Şekil 4.4' de verilen SEM yüzey görüntüleri incelendiğinde; yaşlanma süresinin artmasıyla oluşan filmlerin lifli yapısının azaldığı gözlenmiştir. V0 numunesinin yüzeyi lifli bir görünüme sahipken V14 numunesine doğru bu görünümüm nispeten kaybolduğu saptanmıştır. Yaşlanma sırasında meydana gelen oksolasyon reaksiyonları dolayısıyla V_2O_5 yapısının fiber formundan bant formuna geçiş yapığı düşünülmektedir [182]. Böylece V_2O_5 nanofiber üretimi için yaşladırma süresinin kritik olduğu görülmektedir ve nanofiber formu V0 kompozisyonunda sağlanmaktadır.



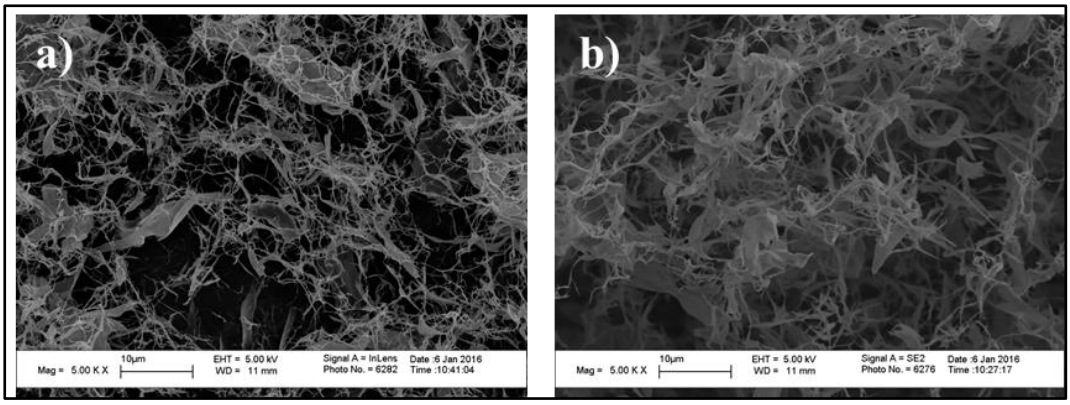
Şekil 4.4: Oda sıcaklığında kurutulan yaşlandırma süresine bağlı a) V0, b) V2, c) V4, d) V6, e) V8, f) V10, g) V12 ve h) V14 kodlu numunelerin SEM yüzey görüntüleri.

Bu nedenle stabil bir V_2O_5 fazı elde etmek için 150 ºC sıcaklıkta ısıl işlem yapılmıştır. V0 numunlerine 150°C ısıl işlem sonrasında XRD analizi yapılmıştır ve sonuçları Şekil 4.5' te verilmiştir. V0 numunesinin ısıl işlem sonrasında V_2O_5 fazının piklerinde (Δ) artış saptanmıştır. Isıl işlem uygulanmadan önce de karşılaşılan VO fazı (*) ısıl işlem sonrasında da yapıda empürite olarak kalmıştır. VO fazının oluşumunda üretim metodunun etkisi olduğu düşünülmektedir.



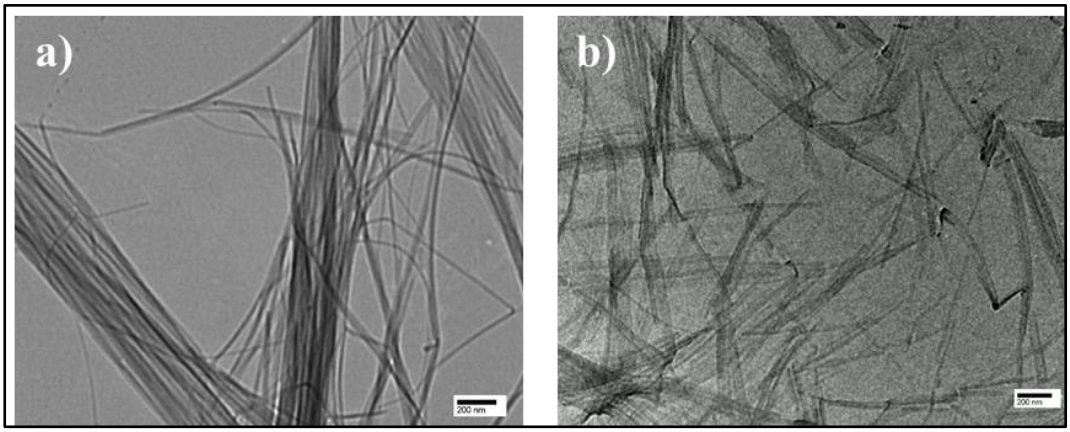
Şekil 4.5: V0 numunesine yapılan ısıl işlem öncesi (siyah çizgi) ve sonrası (kırmızı çizgi) XRD sonuçları (Δ: V_2O_5, *: VO).

V0 ve V14 numunelerine 150 °C' de ısıl işlem yapılıp; ultrasonik karışıtıcı yardımıyla su içerisinde dağıtılması sonrasında yapılan SEM analizi Şekil 4.6' da görülmektedir. Yaşlandırma yapılmayan V0 numuneleri ile iki hafta yaşlandırma yapılan V14 numuneleri SEM görüntüleri karşılaştırıldığında yaşlandırma süresi sonunda lifli yapıdan bantsal yapıya dönüşümün gerçekleştiği tespit edilmiştir.



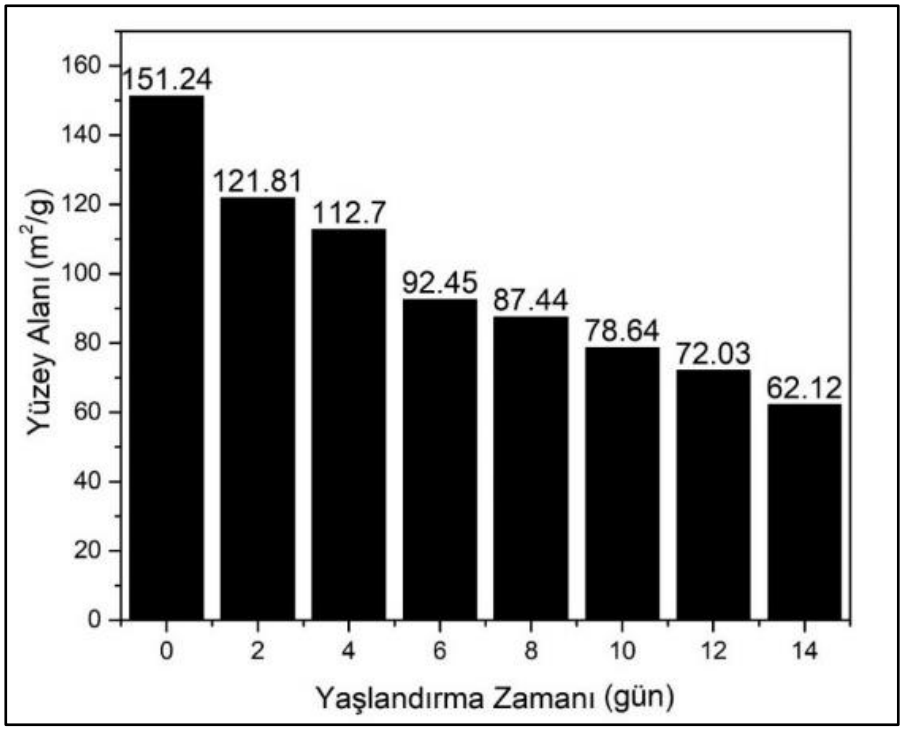
Şekil 4.6: 150°C ısıl işlem ve sonrasında su ortamında ultrasonik işlem sonrası a) V0 ve b) V14 numunelerinin mikroyapısal görünümü.

SEM analizleri sonucunda, yaşlanma süresinin artmasıyla nanobantsal oluşumun ve fiberlerin topaklanmasının arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum, Şekil 4.7' de verilen V0 ve V14 kompozisyonlarının TEM analizleri sonuçlarında da açıça görülmektedir. Artan yaşlandırma süresi sonrasında ısıl işlem gören numunelerin ultrasonik işlem yardımıyla dağıtılması sonucunda fiber formunu koruyamadığı saptanmıştır.



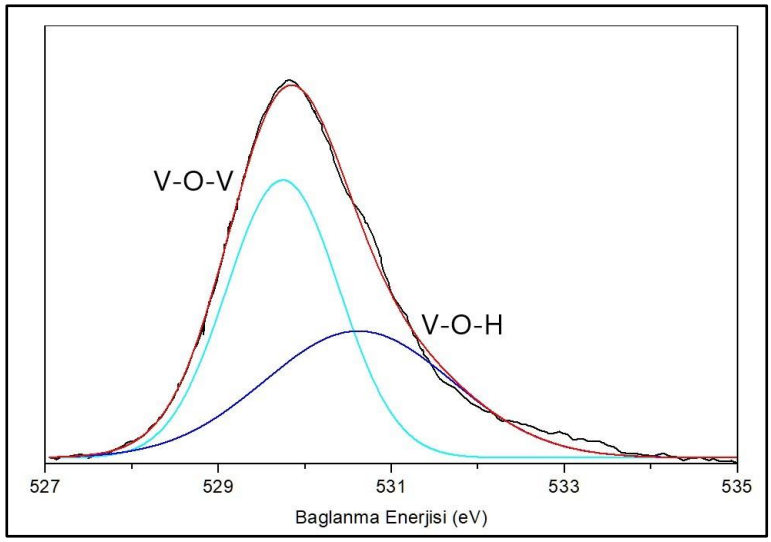
Şekil 4.7: 150°C ısıl işlem ve sonrasında su ortamında ultrasonik işlem sonrası a) V0 ve b) V14 numunelerinin TEM görüntüsü.

TEM görüntülerinden, yaşlandırma süresine bağlı olarak en/boy (aspect ratio) oranında değişme meydana geldiği anlaşılmaktadır. 150 °C' de ısıl işlem yapılmış V14 numunelerinin ultrasonik karıştırıcı yardımıyla su içerisinde dağıtılması sonrasında yapılan SEM ve TEM analizleri, yaşlanma süresinin artmasıyla fiber formundan bant formuna geçiş olduğu ve bu bantsal yapıların kolayca dağıtılamadığı saptanmıştır.



Şekil 4.8: V0'dan V14'e kadar tüm kompozisyonların 150°C'de ısıl işlem yapıldıktan sonraki yüzey alanı ölçümleri.

V0 ve V14 numunelerine BET analizi yapılmıştır ve hesaplanan yüzey analiz sonucu Şekil 4.8' de verilmiştir. Polimer ile katkının temasında yüzey alanının önemli olması nedeniyle yüksek yüzey alanına sahip numunenin seçilmesi için 150 °C' de ısıl işleme tabi tutulan tüm V_2O_5 numunlerine BET analizi yapılmıştır. Yaşlandırma sonrası yapılan ısıl işlem sonrasında yüzey alanı değerleri artan yaşlanmaya bağlı olarak azalmıştır. Analiz sonucunda 151,24 m^2/g yüzey alanına sahip V0 numunesi en yüksek değer olarak bulunmuştur. Sonuç olarak polimer katkısı olarak 150°C' da ısıl işlem uygulanan V0 kompozisyonun kopolimere katkı olarak ilave edilmesine karar verilmiştir.



Şekil 4.9: V_2O_5 nanofiberlerin O 1s taraması XPS analizi.

150°C'de ısıl işlem görmüş V_2O_5 nanofiberlere XPS analizi yapılmıştır ve O elementinin taraması Şekil 4.9' da verilmiştir. V-O-V ve V-O-H bağlarının yüzde miktarı hesaplanmıştır. Tablo 4.1' de verilen V-O-V ve V-O-H bağlarının yüzde oranları sırasıyla %56,9 ve %43,1 olarak bulunmuştur. Polimer ile etkileşime girebilecek V-O-H bağının miktarı yaklaşık olarak tespit edilmiştir.

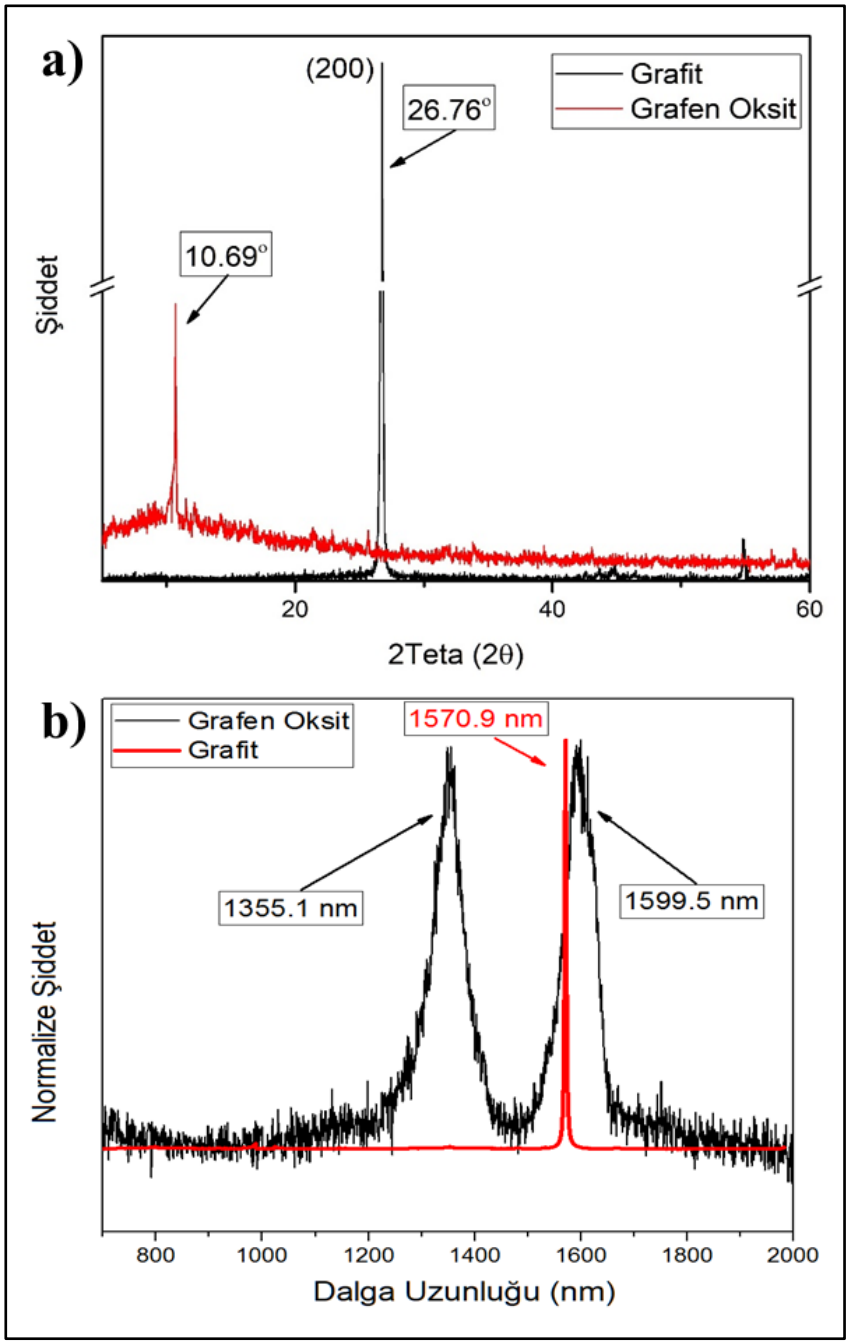
Tablo 4.1: V_2O_5 nanofiberlerin XPS analiz sonucunda bağların % miktarları.

Bağ	**Bağlanma Enerjisi (eV)**	**V_2O_5 Miktar (%)**
V-O-V	~529,7	56,9
V-O-H	~530,6	43,1
Toplam hidrojen bağı yapabilecek grupların miktarı (%)		43,1

4.2. Grafen Oksit Sentezi İle İlgili Sonuçlar

Tez çalışması kapsamında kompozit malzeme üretiminde katkı malzemesi olarak grafen oksit de kullanılmıştır. Grafen oksit (RGO) tozları Hummer metodu kullanılarak sentezlenmiştir. Üretilen grafen oksiti karakterize etmek için XRD, Raman analizi, TEM, BET ve XPS analizi yapılmıştır.

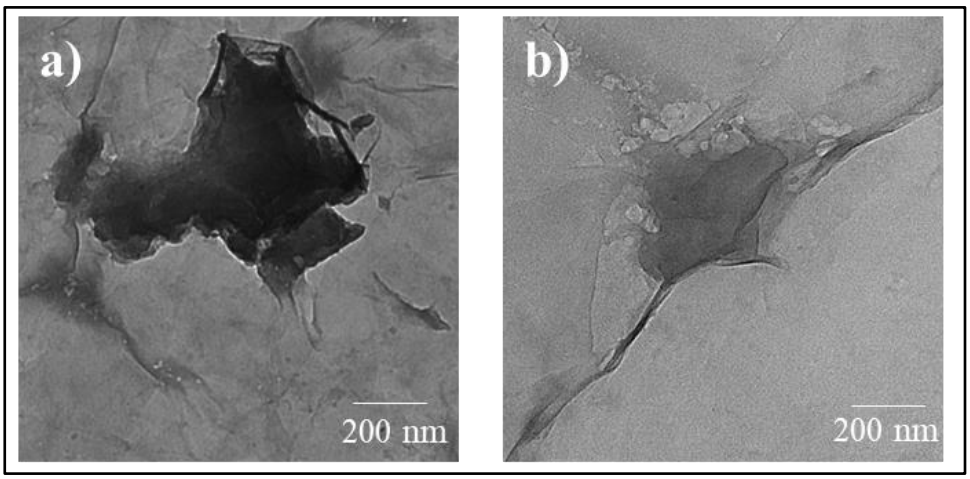
Grafit ve sentezlenen RGO numunelerine XRD analizi yapılmıştır ve analiz sonuçları Şekil 4.10a' da verilmiştir. Ayrıca sentezin doğruluğu kontrol etmek için Raman spektroskopisi analizi yapılmıştır ve sonuçları grafit numuneleri ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.10b' de verilmiştir.



Şekil 4.10: Grafit ve grafen oksitin a) XRD ve b) Raman spektroskopisi analizleri karşılaştırmalı sonuçları.

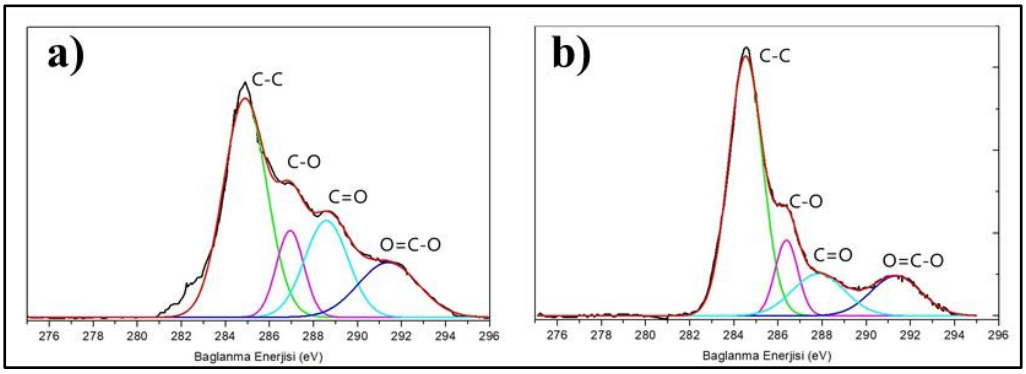
Sentezde kullanılan saf grafitin kırınım piki 26,76° olarak bulunmuştur ve bu pik düzgün tabakasal bir grafitin tabakalar arası 0,34 nm olan (200) yönündeki pikini göstermektedir. Hummer metodu ile meydana gelen kimyasal oksidasyon sonucunda tabakalararası mesafe artmıştır ve tabakalar birbirinden ayrılmıştır. Tabakalararası mesafenin artmasıyla beraber 26,76°' deki pik kaybolmuştur ve RGO XRD deseninde 10,69°' de yeni bir pik meydana gelmiştir. Grafit ve sentezlenen RGO numunelerine yapılan Raman spektroskopi analizi sonuçlarına göre grafit numunesinde bulunan bağlı karbon tabakalar nedeniyle tek bir yüksek Raman şiddeti saptanmıştır ve Şekil 4.10b' de görülen analizde 1570,9 nm' de olduğu belirlenmiştir. Hummer metodu ile üretilen grafen oksitte faz içi titreşim bandı olan D bandı 1355,1 nm değerinde; düzensizlik bandı olan G bandı ise 1599,5 nm civarında saptanmıştır. D pikinin şiddeti (I_D) düzensiz yapıların derecesini, G pikinin şiddeti (I_G) düzenli yapıların şiddet değerini vermektedir. Literatürde belirtildiği gibi karbon esaslı materyallerin I_D/I_G oranı 0,95-1,22 aralığında olması gerektiği belirtilmektedir [183], [184]. Bu tez çalışmasında ise RGO yapısının I_D/I_G oranı 1,02 bulunmuştur. Dolayısıyla, Raman spektroskopisi, sentezlenen RGO yapısını doğrulamaktadır.

Grafit ve sentezlenen RGO numunelerine geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile mikroyapısal analiz yapılmıştır. Şekil 4.11' de verilen resimlerde Şekil 4.11a' daki resim grafit; Şekil 4.11b' deki resim de RGO yapısını göstermektedir. Hummer metodu kullanılarak grafitin tabakalarının ayrılmasıyla daha ince olan grafen oksit tabakalarıoluştuğu gözlemlenmektedir.



Şekil 4.11: TEM analiz a) grafit ve b) Hummer Metodu ile sentezlenmiş indirgenmiş GO numuneleri.

RGO sentezi sonucunda değişen yüzey alanı miktarı BET analiz kullanılarak incelenmiştir. Grafit için 80,2 m^2/g değeri bulunurken, RGO için 215,1 m^2/g yüzey alanı değeri bulunmuştur. Böylece yapılan analizler sonucunda kopolimere eklenecek RGO katkısı da sentezlenmiştir.



Şekil 4.12: a) Grafen oksit, b) indirgenmiş grafen oksit'in XPS C 1s tarama verileri.

Vakumda 80 ^oC' den kurutulduktan indirgeme işleminin etkisini görmek ve polimerle etkileşime girebilecek grupların miktarını incelemek için GO ve RGO numunelerine XPS analizi yapılmıştır. C elementinin taraması Şekil 38' de verilmiştir. Grafen tabakalarında bulunan C-C; grafen yüzeyinde oluşan C-O, C=O ve O=C-O bağlarının yüzde miktarı hesaplanmıştır

Tablo 4.2: Grafen Oksit ve indirgenmiş grafen oksitin XPS analiz sonucunda bağların % miktarları.

Bağ	**Bağlanma Enerjisi**	**GO**	**İndirgenmiş GO**
	(eV)	**Miktar (%)**	**Miktar (%)**
C-C	~284,8	48,9	60,9
C-O	~286,8	12,4	11,7
C=O	~287,5	21,8	12,5
O=C-O	~291,3	16,9	14,9
Toplam oksijen içeren grupların miktarı (%)		51,1	39,1
İndirgenme Derecesi			23,5

. Tablo 4.2' de verilen C-C, C-O, C=O ve O=C-O bağlarının yüzde oranları incelendiğinde hidrazin hidrat sonrasında bir miktar indirginme meydana geldiği görülmektedir ve bu işlem sonrasında indigenme derecesi %23,5 olarak hesaplanmıştır. Polimer ile etkileşime girebilecek C-O, C=O ve O=C-O bağının miktarı yaklaşık %39,1 olarak tespit edilmiştir.

4.3. PURCOOH Sentezi İle İlgili Sonuçlar

Bu bölümde aşılama için kullanılan tek ucu karboksilik asit içeren diğer ucu aktif olmayan poliüretan (PURCOOH) sentezinin sonuçlarına yer verilmiştir. PURCOOH sentezini karakterize etmek için GPC, FTIR ve ^{1}H NMR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Molekül ağırlığının 5000 g/mol civarında olması istenen PURCOOH, basamak polimerizasyon mekanizması ile sentezlenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda belirlenen oranlar üzerinden sentezler gerçekleştirilmiştir. Sentezlerde zaman, katalizör ve etanol miktarı parametreleri optimizasyon için etkili olmuştur. Toplam 17 sentez gerçekleştirilmiştir ve yapılan sentezlerin sonunda GPC analizi yapılmıştır. Sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıkları değiştirilen parametrelere bağlı olarak Tablo 4.3' te verilmiştir.

Tablo 4.3: Sentezlerde kullanılan kimyasalların oranları, sentez sonrası elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları ve dağılım indeksleri.

Sentez No	Süre (saat)	HDI (mol)	EtOH (mol)	PEG400 (mol)	DBTDL (mol)	Sitrik Asit (mg)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Dağılım indeksi
S1	24	0.44	0.06	0.5	4.41E-03	-	604	432	1.398
S2	24	0.44	0.06	0.5	4.41E-03	-	724	539	1.343
S3	24	0.44	0.06	0.5	4.41E-03	-	935	624	1.498
S4	24	0.44	0.06	0.5	4.41E-03	-	4480	2443	1.834
S5	36	0.44	0.06	0.5	4.41E-03	-	7587	3927	1.932
S6	48	0.44	0.06	0.5	4.41E-03	-	8228	4112	2.001
S7	48	0.44	0.06	0.5	6.62E-03	-	14577	6802	2.143
S8	36	0.44	0.06	0.5	6.62E-03	-	11860	5721	2.073
S9	24	0.44	0.06	0.5	6.62E-03	-	9621	4924	1.954
S10	48	0.44	0.06	0.5	6.62E-03	-	14913	6785	2.198
S11	48	0.438	0.062	0.5	6.62E-03	-	11980	5721	2.094
S12	48	0.438	0.062	0.5	6.62E-03	200	12622	5979	2.111
S13	48	0.445	0.062	0.5	6.62E-03	200	13725	6322	2.171
S14	48	0.445	0.062	0.6	6.62E-03	200	9078	4878	1.861
S15	48	0.445	0.062	0.48	6.62E-03	200	13822	6190	2.233
S16	48	0.445	0.062	0.46	6.62E-03	200	14342	6011	2.386
S17	48	0.445	0.062	0.45	6.62E-03	200	13571	5908	2.297

İlk üç sentezde nemsiz reaksiyon ortamı sağlanamadığı için reaksiyonların gerçekleştirilemediği düşünülmektedir. S4 reaksiyonunda elde edilen polimerin

molekül ağırlığı 2400 g/mol civarında olduğu saptanmıştır. Reaksiyon süresinin 36 saate çıkarılmasıyla S5 sentezinde molekül ağırlığı 3900 g/mol civarına çıkmıştır.

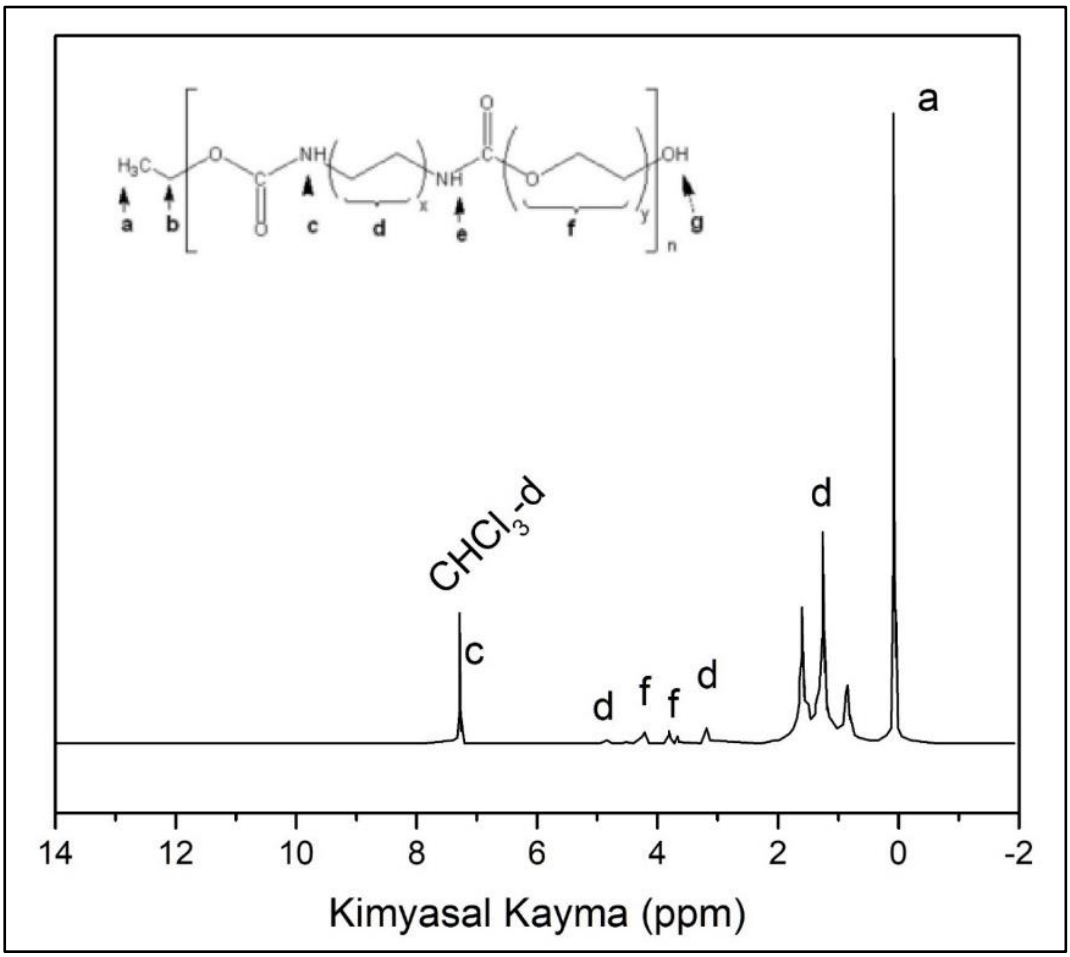
Süre S6 sentezinde 48 saatte çıkarılmıştır ve molekül ağırlığı 4100 g/mol civarında bulunmuştur. 48 saatten uzun süre reaksiyon süresi denemeden önce katalizör miktarı 4,41 molden 6,61 mole çıkartılarak molekül ağırlığı ölçülmüştür. S7 sentezinin molekül ağırlığı ölçüm sonucunda 6802 g/mol olarak saptanmıştır. Aynı katalizör miktarında deneyler 36 saat ve 24 saat olarak gerçekleştirilmiştir ve sonuçta 48 saatlik sürenin bu miktarlarla gerçekleştirilen reaksiyon için uygun olan bir süre olduğuna karar verilmiştir.

S11 reaksiyonunda ise molekül ağırlığını 5000 g/mol değerine yaklaştırmak için etanol miktarı 0,06 molden 0,062 mole çıkarılmıştır ve hegzametilen diisosiyanat miktarı 0,44 mol değerinden 0.438 mol değerine indirilmiştir. Sonuçta elde edilen 5721 g/mol değeri uygun değer olarak kabul edilmiştir. S12 sentezinde S11 de kullanılan oranlar kullanılarak sentezlenen PUROH polimeri sitrik asit ile THF içerisinde 24 saat boyunca tepkimeye sokulmuştur. Elde edilen polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığı 5900 g/mol civarında bulunmuştur. S13 reaksiyonunda ise sitrik asit ile reaksiyon süresi arttırılıp 48 saat boyunca beklenmiştir ve molekül ağırlığı 6300 g/mol olarak saptanmıştır. PURCOOH sentezinde hedeflenen olası yapının saptanmasıyla birlikte kopolimerinin sentezine geçilmeden önce PURCOOH sentezinin verimi hesaplanmıştır. PURCOOH sentezinin verimi %10 civarında olması nedeniyle kompozisyonda fazla olan PEG400 miktarında değişim yapılmıştır.

Tablo 4.4: Sentezlerin molekül ağırlıkları ve sentez sonrasında hesaplanan verim değerleri.

Sentez No	**Mw (g/mol)**	**Mn (g/mol)**	**Dağılım indeksi**	**Verim (%)**
S14	9078	4878	1,861	10,20
S15	13822	6190	2,233	22,12
S16	14342	6011	2,386	69,45
S17	13571	5908	2,297	69,07

PEG400 miktarının arttırılması sayıca molekül ağırlığını ve dağılım indeksi değerlerinde düşüş meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle PEG400 miktarı azaltılmıştır. S17 kompozisyonunda azaltılan PEG400 miktarına rağmen verimin S16 sentezi ile benzer değerde olduğu Tablo 4.4' te görülmektedir. S16 kompozisyonun sentez sonucunda elde edilen kütlece %70 olarak saptanmıştır.



Şekil 4.13: S4 sentezinin dötero kloroform ortamında gerçekleştirilmiş ^{1}H NMR analizi sonucu.

Belirli sentezlerden elde edilen polimerlerin kimyasal analizi için ^{1}H NMR analizi yapılmıştır. Gerçekleştirilen S4 sentezinin ^{1}H NMR analizleri Şekil 4.13' de verilmiştir ve analiz dötero kloroform ($CDCl_3$) kullanılarak yapılmıştır. Analizde PUROH polimerinden hidrojen piklerinden elde edilen bölgeler harflendirilerek gösterilmiştir. Analiz sonucunda **d** bölgesinden gelen piklerin şiddetinin **f** bölgesinden gelen piklerin şiddetlerinden fazla olduğu görülmektedir. S4 sentezinde piklerin şiddetinin daha düşük olmasının nedeni; HMDI ile PEG400 monomerlerinin yeterli

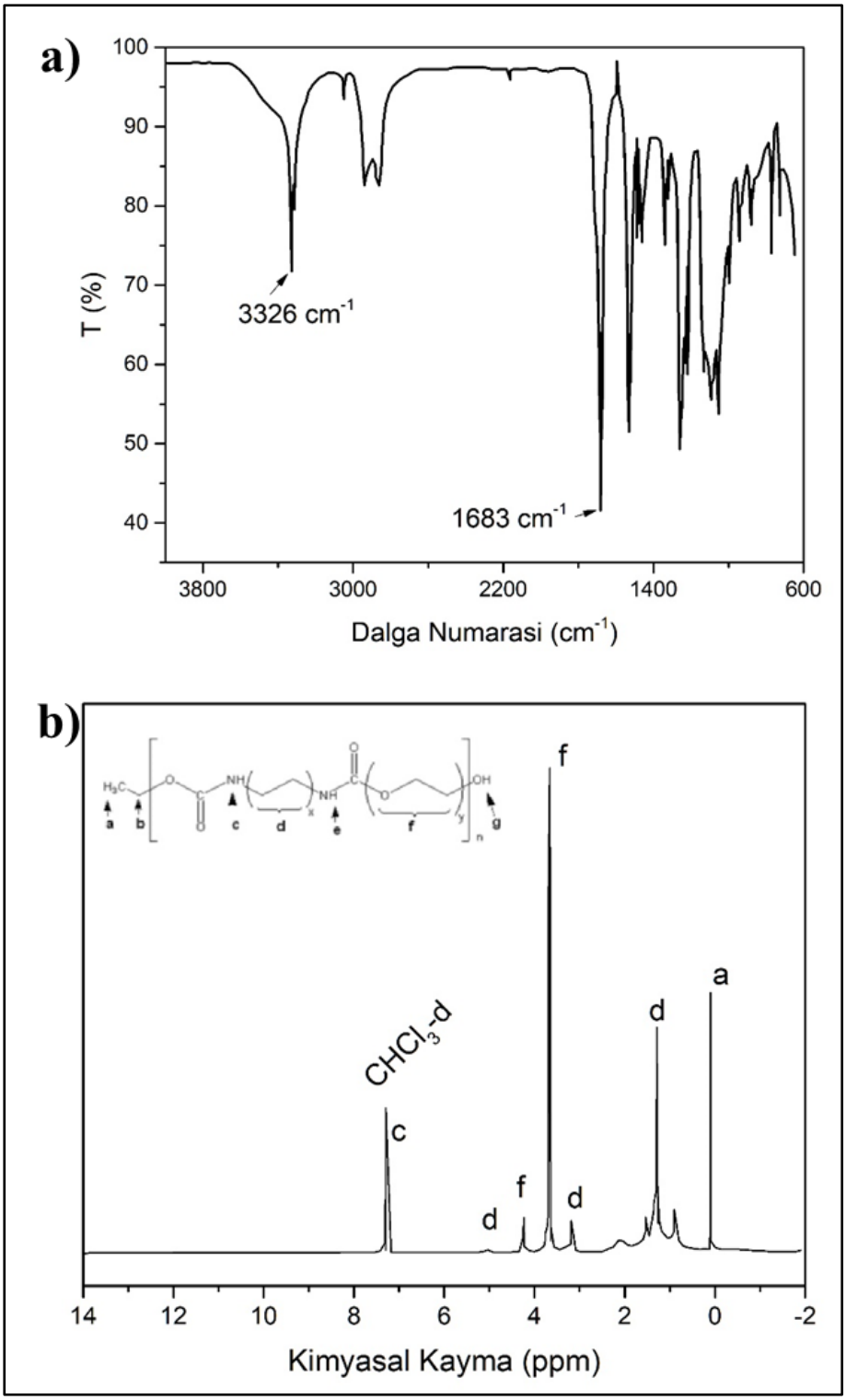
miktarda reaksiyon vermemesinden dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen molekül ağırlığı ve dağılım indeksi reaksiyonun tamamlanmadığını göstermektedir.

PURCOOH sentezlerinin karakterize etmek için kullanılan FTIR analizinde poliüretan için tanımlanan pikler Tablo 4.5' te verilmiştir [185]. Ayrıca literatürde 1640, 1610, 1650, 1680 cm^{-1} piklerinin üretan (-NH-COO-) yapısının oluşmasını temsil ettiği belirtilmiştir [129], [130].

Tablo 4.5: FTIR analizinde kullanılan ve poliüretan ile ilgili pikler.

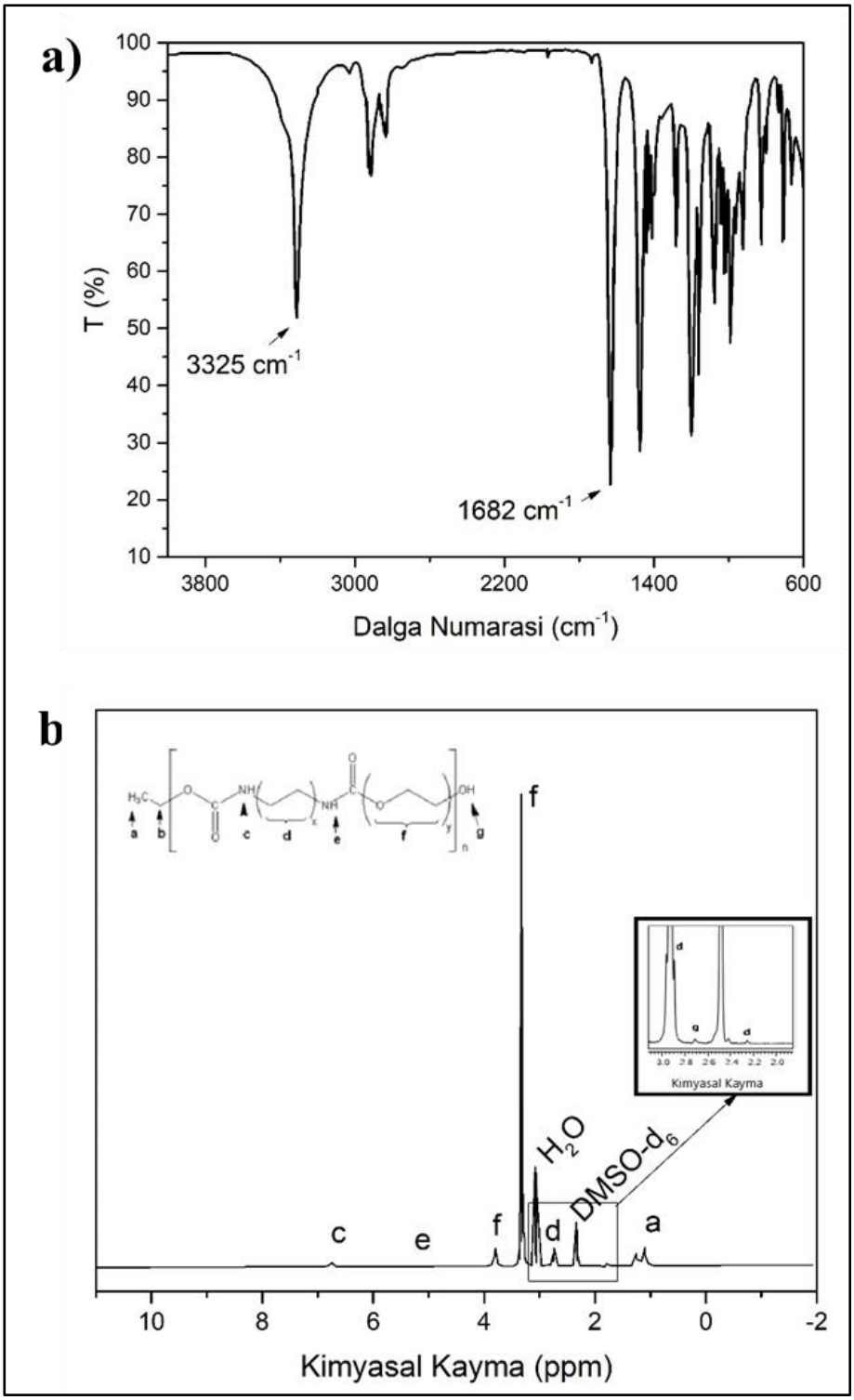
Dalga Numarası (cm^{-1})	**Bağ**	**Fonksiyonel grup**
3640 – 3610	O-H (esneme), serbest hidroksil	alkol, fenol
3500 – 3200	O-H (esneme), H bağlı	alkol, fenol
3400 – 3250	N-H (esneme)	1°, 2° amin, amid
3300 – 2500	O-H (esneme)	karboksilik asit
1760 – 1690	C=O (esneme)	karboksilik asit
1650 – 1580	N-H (bükülme)	1° amin

S6 sentezine ait FTIR analizi Şekil 40a' da verilmiştir. Şekil 4.14a' daki FTIR analiz verisinde 3326 cm^{-1} ve 1683 cm^{-1} değerleri incelenmiştir ve bu piklerin sırasıyla O-H ve C=O bağlarından geldiği düşünülmektedir. Ayrıca yaklaşık 3600 – 3200 cm^{-1} aralığındaki geniş pikin diğer O-H ve N-H bağlarını içerdiği düşünülmektedir.



Şekil 4.14: S6 sentezinden elde edilen a) FTIR ve b) dötero kloroform içerisinde gerçekleştirilmiş ^{1}H NMR analizi sonuçları.

Şekil 4.14b' de ise S6 polimerine yapılan ^{1}H NMR analizini göstermektedir, S4 polimerine kıyasla **d** ve **f** bölgelerindeki piklerin şiddetinde artma meydana geldiği gözlenmiştir.



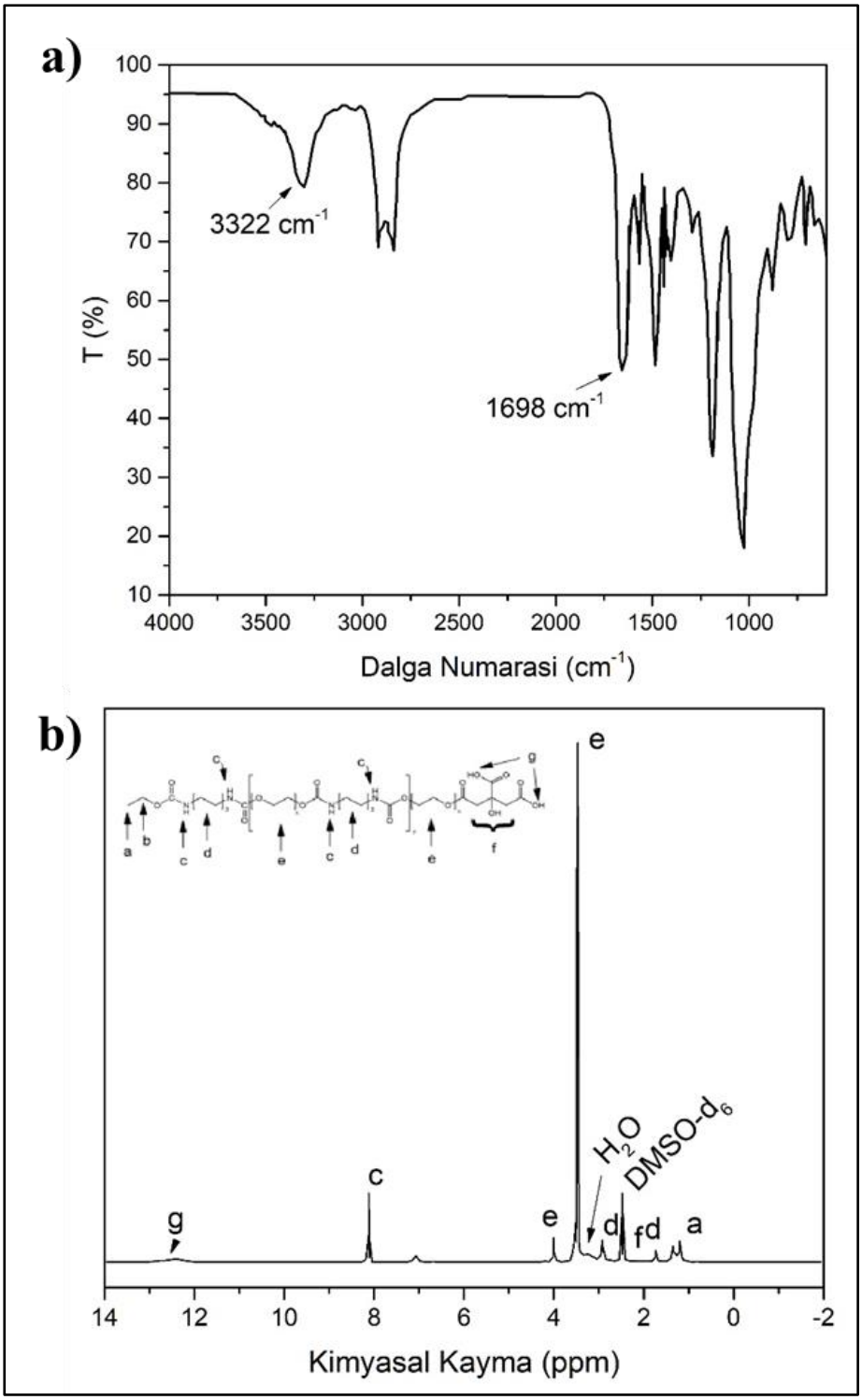
Şekil 4.15: S11 sentezinden elde edilen a) FTIR ve b) dötero DMSO içerisinde gerçekleştirilmiş ^{1}H NMR analizi sonuçları.

Şekil 4.15a' da S11 sentezinin FTIR analiz, verilmiştir ve analiz sonucunda 3325 cm^{-1} ve 1682 cm^{-1} değerlerinin sırasıyla O-H ve C=O bağlarından geldiği düşünülmektedir. Ayrıca yaklaşık 3650 – 3100 cm^{-1} aralığındaki geniş pikin diğer O-

H ve N-H bağlarını içerdiği düşünülmektedir. S6 sentezinin FTIR analizi sonuçları ile kıyaslandığında pik şiddetlerinde artış saptanmıştır.

Şekil 4.15b' de verilen S11 sentezinin ^{1}H NMR analizinde ise polietilen glikol monomerinin bulunduğu bölgeye bağlı olan **f** piklerinin şiddetlerinde artma gözlemlenmektedir. Oluşan –NH bağının kloroformda net görülmemesi nedeniyle ^{1}H NMR analizleri dötero DMSO kimyasalı içinde çözülerek yapılmıştır. Dötero DMSO içerisinde kalıntı miktarda su içerdiği görülmektedir. Şekil 4.15b' deki ^{1}H NMR analizi verilerinde görülmektedir. Bu durum DMSO içerisinde yapılan ^{1}H NMR analizlerinde çokça karşılaşılan bir durum olduğu literatürde belirtilmektedir. Çözücü değişikliği sonucunda PUROH polimerinin yapısındaki **c** ve **e** bölgelerinde elde edilen pikler bu analizde daha net görülmektedir. Ayrıca **g** ile gösterilen hidroksil son grubu da ^{1}H NMR analizi sonucunda tespit edilmiştir.

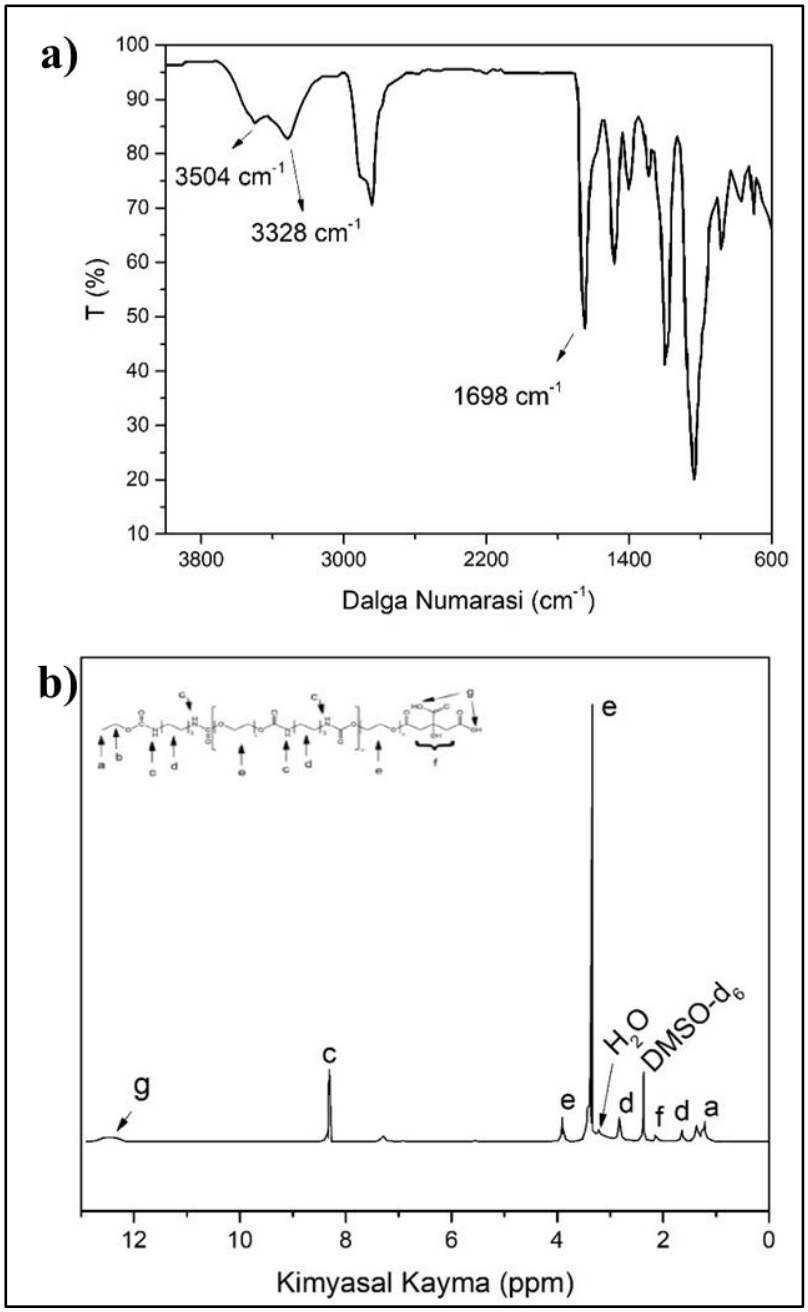
S11 sentezinde elde edilen veriler doğrultusunda S12 sentezinde PUROH polimerinin son ucu sitrik asit ile reaksiyona sokularak PURCOOH sentezi yapılmıştır. Sentezlenen PURCOOH polimerinin FTIR ve ^{1}H NMR verileri Şekil 4.16a ve 4.16b' de verilmiştir. FTIR analiz verisi incelendiğinde 3322 cm^{-1} ve 1698 cm^{-1} değerleri elde edilmiştir. PUROH polimerinin FTIR (Şekil 4.16a) verileri ile kıyaslandığında 3322 cm^{-1} ve 1698 cm^{-1} piklerinde genişleme ve şiddetlerinde azalma meydana geldiği gözlenmektedir. Ayrıca yaklaşık 3680 – 3120 cm^{-1} aralığındaki geniş pikin diğer sentezlerde olduğu gibi O-H ve N-H bağlarını içerdiği düşünülmektedir. S12 sentezi sonucunda elde edilen PURCOOH polimerine yapılan ^{1}H NMR analizi Şekil 4.16b' de verilmiştir. 13 – 12 ppm bölgesinde belirlenen pikin sentezlenmesi hedeflenen PURCOOH polimerinin **g** bölgesine (-COOH) ait pik olduğu saptanmıştır. Şekil 4.16 ve 4.17' de verilen S11 sentezi elde edilen PUROH polimerinin sitrik asit ile reaksiyonu sonucunda S12 ve S13 sentez numaralı PURCOOH polimerlerinin FTIR ve ^{1}H NMR analizi verileri verilmiştir. S12 ve S13 sentezleri arasındaki tek fark reaksiyon süresi olup S12 sentezinde reaksiyon süresi 24 saat iken S13 sentezinde reaksiyon süresi 48 saattir. Şekil 4.16a ve 4.17a' deki FTIR analiz verilerinde 3504 cm^{-1} değeri incelenmiştir.



Şekil 4.16: S12 sentezinden elde edilen a) FTIR ve b) dötero DMSO içerisinde gerçekleştirilmiş ^{1}H NMR analizi sonuçları.

Sitrik asit ile reaksiyon sonucunda bağlanan karboksilik asit gurubu nedeniyle S13 sentezinin 3504 cm^{-1} pik şiddetinin, S12 sentezinin FTIR sonucu kıyasla belirginleştiği görülmektedir. Bu durum son grup fonksiyonelleştirmesinin

gerçekleştiğini doğrulamaktadır. PUROH polimerinin sitrik asit ile reaksiyona girmesiyle Şekil 4.17a' daki FTIR değerleriŞekil 4.16a' daki FTIR verileri ile kıyaslandığında 3328 cm^{-1} ve 1698 cm^{-1} pikleri şiddetlerinin azalmasına rağmen belirgin olarak analiz sonucunda gözükmektedir.



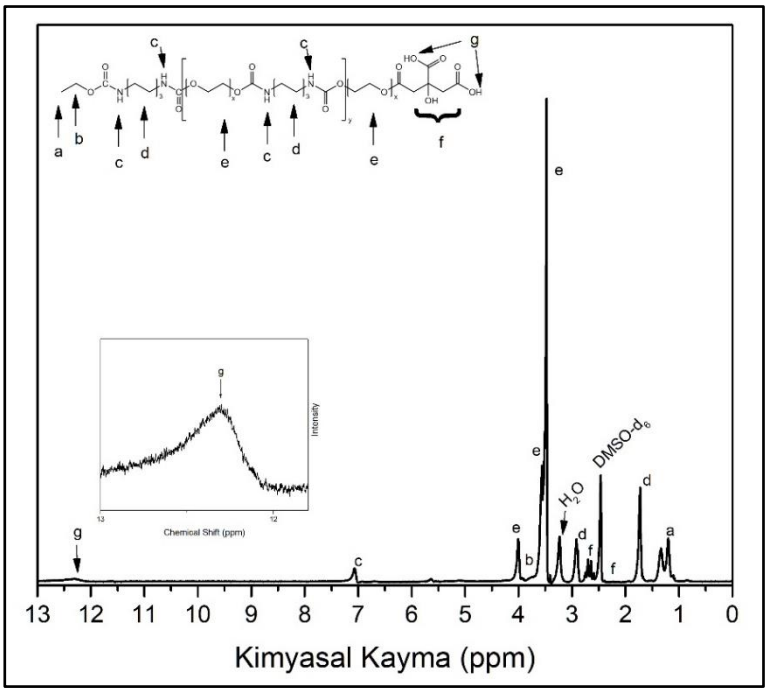
Şekil 4.17: S13 sentezinden elde edilen a) FTIR ve b) dötero DMSO içerisinde gerçekleştirilmiş ^{1}H NMR analizi sonuçları.

S13 sentezinden elde edilen ^{1}H NMR sonuçları ise Şekil 4.17b' de verilmiştir. Analizde **f** bölgesinde elde edilen pikin şiddetinin fazla olması nedeniyle karboksilik

asit son grubunun bulunduğu 13 – 12 ppm bölgesindeki pikin şiddetini gizlemektedir. Grafikteki sonuçlar incelendiğinde **g(COOH)** ile **f** bölgesinden elde edilen piklerin şiddetleri S12 sentezindeki piklerle kıyaslandığında, 48 saat sonunda karboksilik asit bölgesinden alınan pikin şiddetinde artış meydana geldiği gözlemlenmiştir.

PURCOOH sentezinde hedeflenen olası yapının saptanmasıyla birlikte reaksiyonun verimi hesaplanmıştır ve S13 sentezinin veriminin kütlece %20 civarında olduğu hesaplanmıştır. Ortamdaki diol yoğunluğunun poliüretan sentezinin verimini düşürebileceği literatürde belirtilmektedir [186]. Bu nedenle belirlenen PURCOOH kompozisyonda fazla olan PEG400 miktarında değişim yapılmıştır. Bu durum, PEG 400 miktarının arttırılması sayıca molekül ağırlığını ve dağılım indeksi değerlerinde düşüş meydana gelmesiyle birlikte de ispatlanmıştır. Bu nedenle PEG 400 miktarı azaltılmıştır. Gerçekleştirilen sentezlerde S17 kompozisyonunda azaltılan PEG400 miktarına rağmen verimin S16 sentezi ile benzer değerde olduğu Tablo 4.4' de görülmektedir.

S16 sentezinden elde edilen PURCOOH polimerinin ^{1}H NMR analizi Şekil 4.18' de verilmiştir. S13 sentezinden elde edilen PURCOOH polimerinin ^{1}H NMR analizi ile karşılaştırıldığında yapısında bir farklılık olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.18: S16 dötero DMSO içerisinde gerçekleştirilmiş ^{1}H NMR analizi sonuçları.

Analiz sonuçlar kıyaslandığında elde edilen S16 sentezinin kopolimer sentezinde kullanılması için hedeflenen PURCOOH polimeri olduğu tespit edilmiştir.

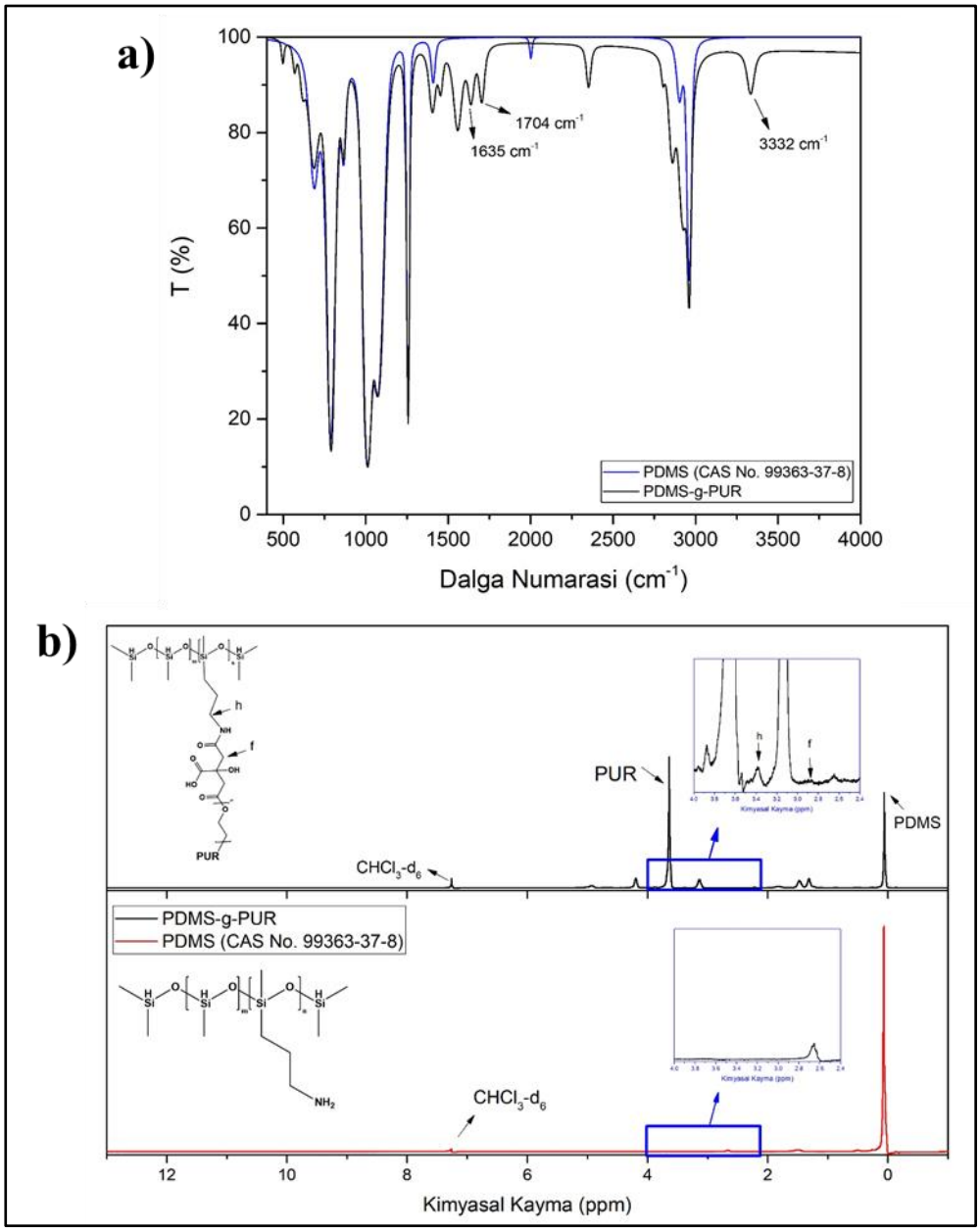
4.4. PDMS-g-PUR Kopolimerinin Sentezi İle İlgili Sonuçlar

Bu bölümde PDMS polimerine PURCOOH polimerinin aşılanması sonucunda elde edilen kopolimerin (PDMS-g-PUR), karakterizasyon verilerinden bahsedilmektedir. Ayrıca sentezlenen PDMS-g-PUR kopolimerinin kendi kendini onarma davranışı hakkında da bilgi verilmiştir. EDC aşılama ajanı kullanılarak oluşturulan sentez tasarımında başarı ölçütlerinden biri, literatürde de belirtildiği gibi jel veya elastomer benzeri bir kopolimer yapının reaksiyon gerçekleştirilen reaktörün tabanına çökmesidir [180]. Böylece EDC miktarı ve tipi, PURCOOH miktarı, ilave su ve sentez süresi parametreleri sistematik incelenerek PDMS-g-PUR kopolimeri sentezi gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.6: PDMS-g-PUR kopolimeri sentezi için çalışılan kompozisyonlar ve elde edilen gözlem sonuçları.

Sentez No	AP-PDMS (mol)	EDC (mol)	EDC HCl (mol)	PURCOOH (mol)	Deionize Su (ml)	Reaksiyon Süresi (saat)	PDMS-g-PUR
KS1	6.67E-02	3.40E-04	-	3.00E-04	-	24	Gözlenmedi
KS2	6.67E-02	3.40E-04	-	3.00E-04	-	48	Gözlenmedi
KS3	6.67E-02	3.40E-04	-	3.00E-04	-	72	Gözlenmedi
KS4	6.67E-02	6.80E-04	-	3.00E-04	-	24	Gözlenmedi
KS5	6.67E-02	6.80E-04	-	3.00E-04	-	48	Gözlenmedi
KS6	6.67E-02	6.80E-04	-	3.00E-04	-	72	Gözlenmedi
KS7	6.67E-02	-	3.40E-04	3.00E-04	-	24	Gözlenmedi
KS8	6.67E-02	-	3.40E-04	3.00E-04	-	48	Gözlenmedi
KS9	6.67E-02	-	3.40E-04	3.00E-04	-	72	Gözlenmedi
KS10	6.67E-02	-	6.20E-04	3.00E-04	-	24	Gözlenmedi
KS11	6.67E-02	-	6.20E-04	3.00E-04	-	48	Gözlenmedi
KS12	6.67E-02	-	6.20E-04	3.00E-04	-	72	Gözlenmedi
KS13	6.67E-02	-	6.20E-03	3.00E-04	-	24	Gözlenmedi
KS14	6.67E-02	-	6.20E-03	3.00E-04	-	48	Gözlenmedi
KS15	6.67E-02	-	6.20E-03	3.00E-04	-	72	Gözlenmedi
KS16	6.67E-02	-	6.20E-03	6.00E-04	-	24	Gözlenmedi
KS17	6.67E-02	-	6.20E-03	6.00E-04	-	48	Gözlenmedi
KS18	6.67E-02	-	6.20E-03	6.00E-04	-	72	Gözlenmedi
KS19	6.67E-02	-	6.20E-03	3.00E-04	10	24	Az Miktarda (<10%)
KS20	6.67E-02	-	6.20E-03	3.00E-04	10	48	51% verim
KS21	6.67E-02	-	6.20E-03	6.00E-04	15	48	50% verim
KS22	6.67E-02	-	6.20E-04	3.00E-04	10	48	Gözlenmedi (<2%)

PDMS-g-PUR kopolimerinin sentezlenmesi için çeşitli kompozisyonlar belirlenmiştir ve denemeler Tablo 4.6' da verilmiştir. Reaksiyonlar sonrasında elde edilen kopolimer filtrasyon ile ayrılmıştır ve vakum etüvünde 48 saat boyunca kurutulmuştur.

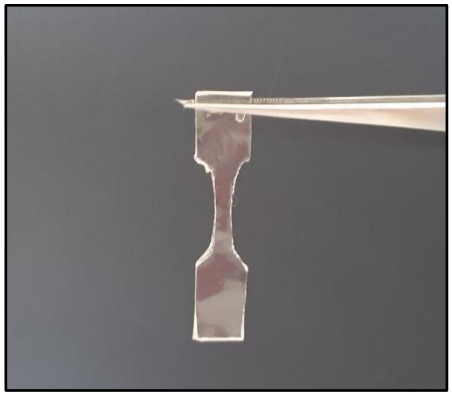


Şekil 4.19: KS20 sentezinden elde edilen PDMS-g-PUR kopolimerinin aşılanmamış PDMS ile karşılaştırmalı a) FTIR ve b) dötero DMSO içerisinde gerçekleştirilmiş ^{1}H NMR analizi sonuçları.

Şekil 4.19a ve 4.19b' de KS20 sentezinin FTIR ve ^{1}H NMR analizi sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlar ile aşılanmamış PDMS polimerinin sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.19a' daki FTIR sonuçları incelendiğinde poliüretana ait pikler saptanmıştır ve 3400 – 3250 cm^{-1} aralığındaki piklerinin şiddetindeki artış kopolimer yapısında N-H bağlarının arttığını göstermektedir. 1500 – 1740 cm^{-1}

aralığında oluşan 1635 ve 1704 cm^{-1} pikleri poliüretan varlığına bağlı olarak C=O ve N-H bağlarından geldiği gözlemlenmiştir [129], [130], [187].

Şekil 4.19b' de verilen sentezde kullanılan PDMS ve KS20 sentezi sonucunda elde edilen PDMS-g-PUR kopolimerinin ^1H NMR verileri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir ve KS20'nin verisinde poliüretanın yapısındaki PEG400 monomerinin yineleyen gruplarından gelen ana pik görülmektedir. Analizde 3,5 ppm yakınındaki pikin poliüretan yapısında bulunan PEG400' e ait olduğu saptanmıştır. KS20'nin ^1H NMR verisinde görülen 0 ppm'deki pik aşı kopolimerindeki PDMS polimeriden gelen -Si-O-CH_3 grubundaki hidrojenlere ait olduğu saptanmıştır. Sentezlenmesi amaçlanan kopolimer molekülünde **h** ve **f** ile belirtilen bölgeler aşılanma sonrasında oluşan bağları temsil etmektedir. Aşılama reaksiyonu sonrasında **h** ve **f** bölgesindeki piklerin oluştuğu, kopolimer ile aşılanmamış PDMS polimerinin ^1H NMR sonuçları karşılaştırıldığında açıkça görülmektedir. Yapılan karakterizayonlar sonucunda yaklaşık kütlece %50 verimle KS20 sentezinin kompoziyonu kulllanılarak PDMS-g-PUR kopolimeri sentezlenmiştir ve üretilen kopolimerden bir numune Şekil 4.20' de numunenin resmi verilmektedir.

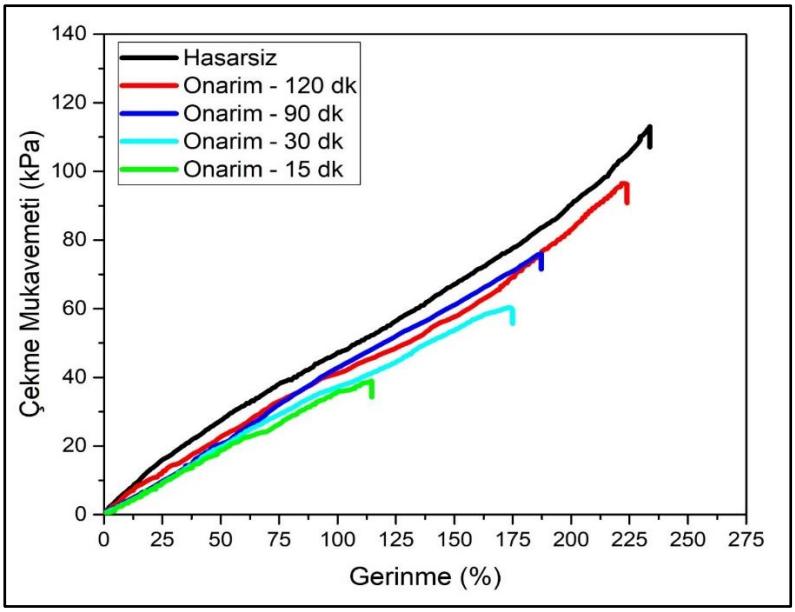


Şekil 4.20: KS20 sentezi sonucunda elde edilen PDMS-g-PUR kopolimerden hazırlanmış çekme numunesi.

KS20 sentezinde elde edilen PDMS-g-PUR kopolimerine DSC analizi yapılmıştır ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g) incelenmiştir. Analiz sonucunda PDMS-g-PUR kopolimerine ait iki T_g değeri saptanmıştır ve bu değerler -53,1 ^oC ve -12,5 ^oC olarak bulunmuştur. Bu değerler gözönünde bulundurularak oda sıcaklığında kendi kendini onarma davranışı gösterebileceği düşünülmüştür ama literatürde sıcaklığın

olumlu etkisinden bahsedilmektedir [105], [106]. Bu nedenle kendi kendini onarma davranışının belirlenmesinde 50 ºC sıcaklığının uygun olduğu düşünülmektedir.

PDMS-g-PUR polimerinin mekanik davranışları ve iyileşme verimleri çekme testi ile karakterize edilmiştir. İlk olarak, hasarsız PDMS-g-PUR polimerinin ASTM D638 Tip 5 Standartlarına uygun bir şekilde hazırlanmış köpek kemiği şeklindeki numuneleri ortadan kesilerek iki eşit parçaya ayrılmıştır. Daha sonra kesilmiş parçalar, çekme testinden elde edilen çekme dayanımı ile iyileşme verimliliğini belirlemek üzere, bir araya getirilmiş numuneler 50 °C' de farklı zamanlarda (15, 30, 60 ve 120 dakika) tutulmuştur. İyileşme verimi, iyileşmiş örneklerin çekme mukavemetinin hasarsız kopolimer çekme mukavemetlerine oranından hesaplanmıştır. Şekil 4.21' de farklı iyileşme süreleri için hasarsız PDMS-g-PUR ve iyileşmiş PDMS-g-PUR kopolimerinin gerilme-gerinme eğrilerini göstermektedir ve kendi kendini onarım için beklenen süreye bağlı olarak verim değişimi Tablo 4.7' de verilmiştir.



Şekil 4.21: PDMS-g-PUR kopolimerinin kendi kendini onarma süresinin tespiti için 50 ºC' de farklı bekleme süresi sonunda gerçekleştirilen çekme testi sonuçları.

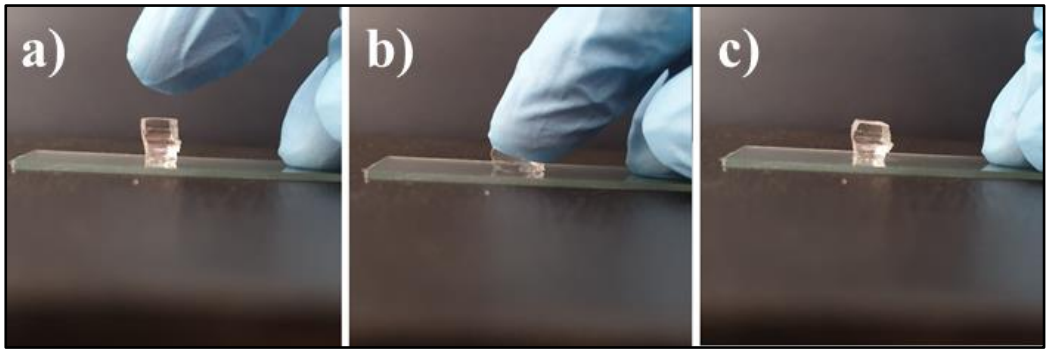
Hasarsız kopolimer ve kesilip tekrar birleştirildikten sonra 15 dk 50 ºC' de beklenip çekme testine tabi tutulmasıyla elde edilen gerilme-gerinme grafiği incelendiğinde çekme mukavemetleri sırasıyla 113,08 kPa ve 34,51 kPa olarak bulunmuştur. Sonuçta elde edilen çekme mukavemeti verilerinden iyileşme süresi 15 dk olan polimerin iyileşme verimi % 31,8 olarak hesaplanmıştır. Kesilen numuneler

tekrar birleştirildikten sonra iyileşmesi için beklenen süreler arttırıldıkça numunelerin çekme mukavemetlerinin de arttığı gözlemlenmiştir. 50 ^{o}C' de bekleme zamanına bağlı olarak malzemenin iyleşme verimleri Tablo 4.7' de verilmiştir ve iyileşme süresi 120 dk olan numunelerin çekme mukavemetleri 96,52 kPa, iyileşme verimleri ise %85,4 olarak tayin edilmiştir.

Tablo 4.7: PDMS-g-PUR kopolimerinin bekleme zamanına bağlı olarka kendi kedini onarma verimleri.

Bekleme süresi (dk)	**Verim (%)**
15	31,8
30	53,3
90	67,9
120	85,4

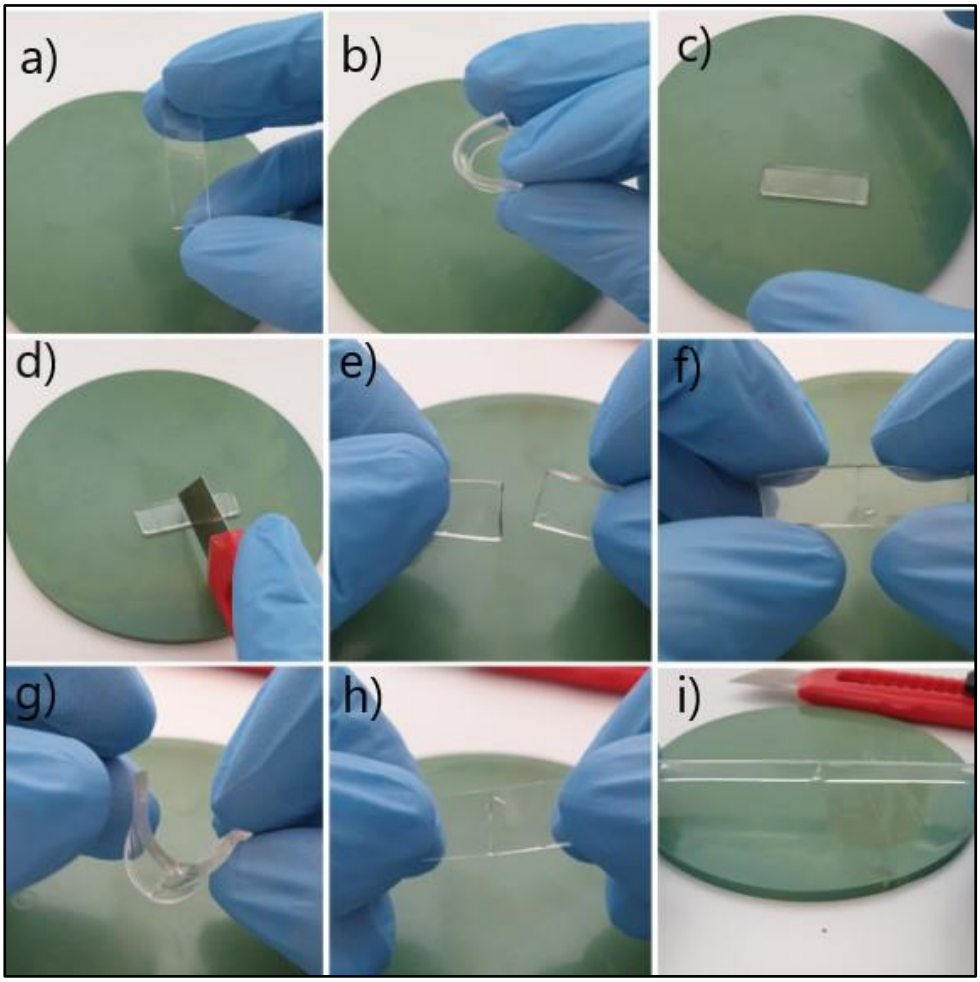
Şekil 4.22' de KS20 sentezi sonunda elde edilen PDMS-g-PUR polimerin basma uygulanmasıyla birlikte eski haline geri dönebildiği gösterilmiştir. Çekme mukavemetini düşük olmasına karşın basma yüklerini taşıyabilmektedir ve deforme edildikten sonra eski formuna dönebilmektedir.



Şekil 4.22: PDMS-g-PUR kopolimerinin deformasyon uyglanması sonrasında kendini toparlamasının gösterimi, a) basma öncesi, b) basma uygulaması ve c) basma sonrası.

PDMS-g-PUR kopolimerinin kendi kendini onarması için gerekli şartlar yaklaşık olarak belirlendikten sonra bu şartlar doğrultusunda onarma davranışı önce görsel olarak tespit edilmiştir ve Şekil 4.23' da verilmiştir. PDMS-g-PUR kopolimeri kesmeden önce ve kesilip birleştirildikten soran çeşitli şekilllerde deforme edilmiştir.

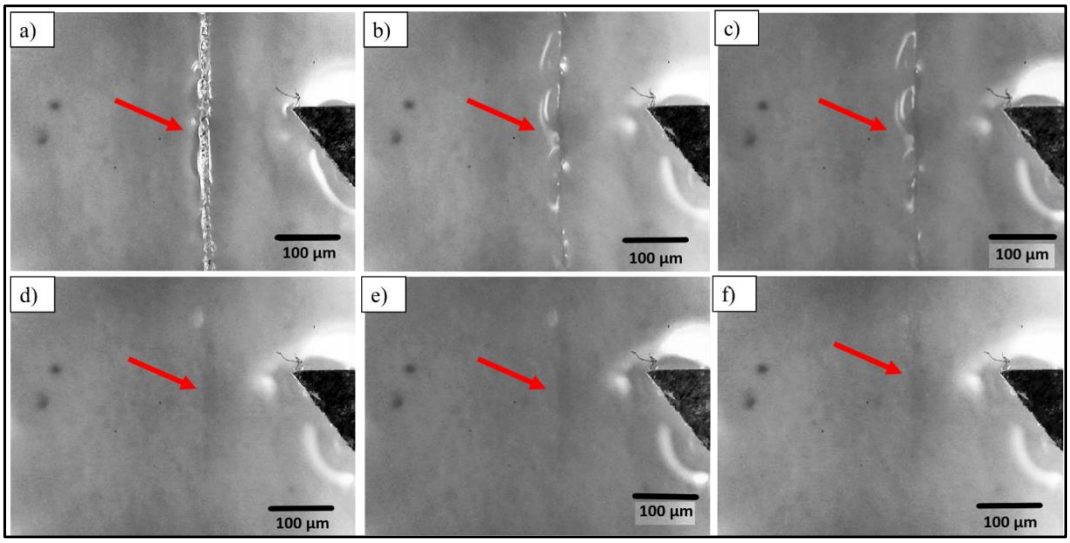
Şekil 4.23b' deki bükülen numune Şekil 4.23c' de görüldüğü gibi düz bir yüzeye konulunca eski formunu almıştır. Numune Şekil 4.23e' deki gibi kesildikten sonra Şekil 4.23f' deki gibi birleştirilmiş ve sonra Şekil 4.23g ve 4.23h' deki gibi önce bükülmüştür ve sonrasında eski haline geri getirilmiştir. Böylece hasarlı bölgenden yırtılma olmadığı ve onarımın başarı olduğu gösterilmiştir. Son olarak da Şekil 4.23i' deki gibi kopolimer çekilerek birleşme bölgesinin tekrardan kuvvetli bir şekilde bağlandığı gösterilmiştir.



Şekil 4.23: PDMS-g-PUR kopolimer numunesinin a) görüntüsü, b) eğilme görüntüsü, c) eğme sonrası düzelmesi, d) kesilmesi, e, f) parçaların birleştirilmesi, g) birleştirilmiş numunenin eğilmesi, h) numunenin eğilme sonrasında düzeltilmesi ve i) numunenin çekilerek uzatılması.

Ayrıca optik mikroskop kullanılarak kesme sonrasında bileştirilen bölgedeki çatlağın onarımı da görüntülenmiştir. İlk olarak hasarsız PDMS-g-PUR numunesi kesilerek iki parçaya ayrılmış ve tekrar birleştirilmiştir. Tekrar birleştirme anından

iyileşmenin gerçekleştiği süre bitimine kadar numune optik mikroskop altında 50 ºC sıcaklıkta incelenmiştir ve belli zamanlarda onarımı devam eden bölge görüntülenmiştir. Kırmızı ok ile gösterilen çiziğin gerçek zamanlı onarılma görüntüleri Şekil 4.24' de verilmiştir. PDMS-g-PUR numunesinin birleştirilmiş parçalarındaki hasarlı bölgede bulunan çatlağın 50°C' de 90 dakikaya gelindiğinde önemli ölçüde onarıldığı, 120 dakikalık bir süre içerisinde ise yok olduğu görülmektedir. Böylece optik mikroskop verileri de çekme sonuçlarını doğrulamaktadır ve KS20 sentezi ile üretilen PDMS-g-PUR kopolimeri kendi kendini 50°C' de 2 saat içerisinde onarabilmektedir.



Şekil 4.24: KS20 sentezinden elde edilen PDMS-g-PUR kopolimernin 50°C' de mikroskop görüntüleri a) 0 dk, b) 45 dk, c) 60 dk, d) 90 dk, e) 110dk, f) 120 dk.

4.5. PDMS-g-PUR Kompozitleri İle İlgili Sonuçlar

Bu bölümde PDMS-g-PUR kopolimer katkılanarak elde edilen kompozitlerin karakterizasyon sonuçlarına yer verilmiştir. Farklı miktarlarda kullanılan V_2O_5 nanofiberlerinin, RGO parçacıklarının ve iki katkının beraber kullanılmasının PDMS-g-PUR kopolimerinin kendi kendini onarma özelliklerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca katkı - polimer etkileşimi açıklanmaya çalışılmıştır.

4.5.1. V_2O_5 Katkılı PDMS-g-PUR Kompozitleri İle İlgili Sonuçlar

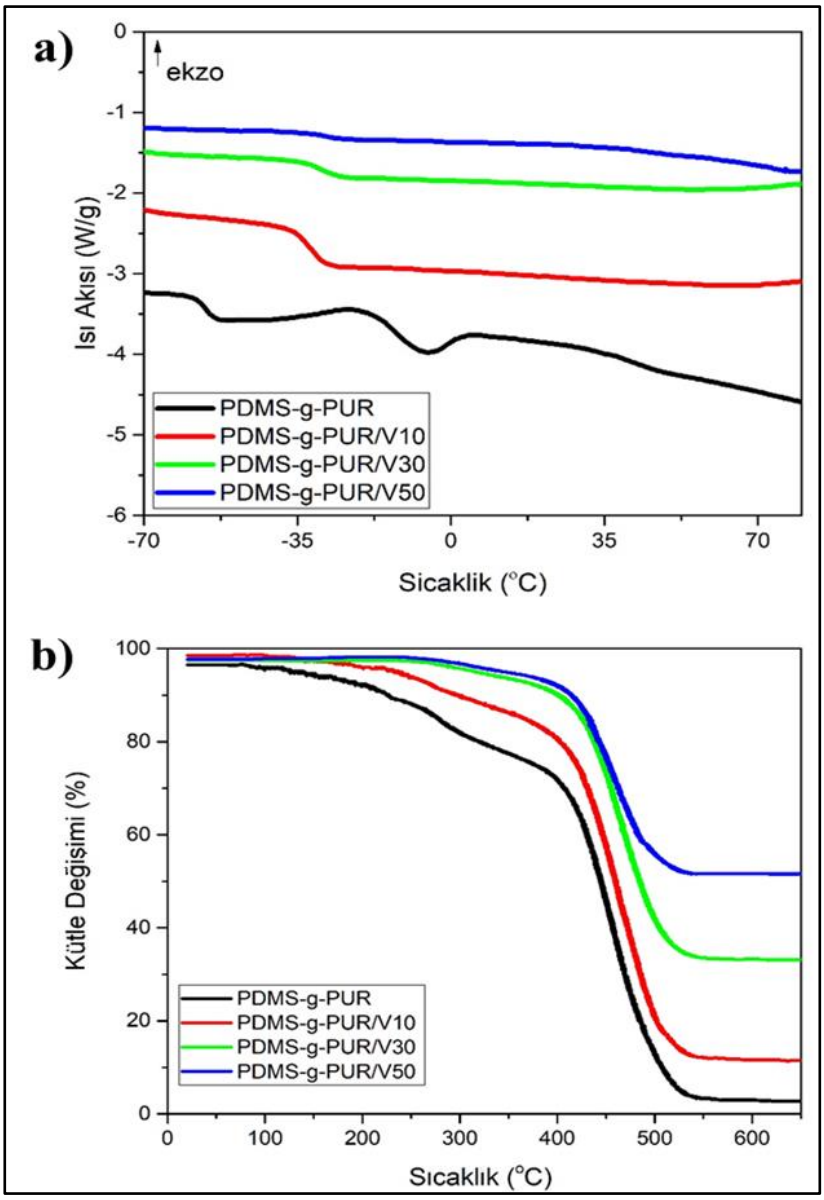
PDMS-g-PUR kopolimerine kütlece %10, %30, %50 ve %70 oranlarında V_2O_5 nanofiberleri katkısı yapılmıştır. Yaşlandırma yapılmadan 150 ^oC sıcaklıkta ısıl işlem sonrasında elde edilen V0 kodlu V_2O_5 nanofiber kompozisyonu, kompozit hazırlamada kullanılmıştır. Hazırlanan V_2O_5 katkılı kompozitlere ısıl davranışını belirlemek için DSC, TG ve DMA analizleri, mekanik özelliklerini ve kendi kendini onarma davranışının ortaya konulması için çekme testi yapılmıştır. Ayrıca gerçek zamanlı çatlak onarımı optik mikroskop yardımıyla incelenmiştir. Bununla birlikte, katkısız polimerin ve kompozitlerin reolojik özelliklerini incelemek amacı ile reometre analizleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.25a ve 4.25b' de PDMS-g-PUR ve farklı oranlarda V_2O_5 içeren PDMS-g-PUR (PDMS-g-PUR/V) kompozitlerinin DSC ve TG analiz eğrileri verilmiştir. Şekil 4.25a' da PDMS-g-PUR/V kompozitlerinden elde edilen DSC analizi sonuçları, katkısız PDMS-g-PUR sonuçları ile V_2O_5 nanofiber katkısının miktarının, kopolimerin T_g sıcaklığına etkisini belirlemek için karşılaştırılmıştır. T_g sıcaklığı değerleri Tablo 4.8' de ayrıca verilmiştir. Şekil 4.25a' da verilen DSC eğrisinde katkısız PDMS-g-PUR kopolimerinin iki farklı Tg değeri olduğu görülmektedir. Artan katkı miktarı ile -12,5 ^oC' de gözlemlenen T_g değerinin kaybolduğu, -53,1 ^oC' deki T_g değerinin ise arttığı saptanmıştır. Kütlece %10 V_2O_5 nanofiber katkısı ile -31,4 ^oC' yükselmiştir. Katkı oranı kütlece %30 ve %50 miktarına arttırıldığında T_g değerindeki değişimin %10 V_2O_5 nanofiber katkısında meydana gelen değişimden daha az olduğu görülmektedir.

Tablo 4.8. Katkısız, %10, %30, %50 V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-g-PUR kompozitlerinin DSC camsı geçiş sıcaklığı değerleri

Numune Adı	**Tg1 (°C)**	**Tg2(°C)**
PDMS-g-PUR	-53,1	-12,5
PDMS-g-PUR/V10	-31,4	-
PDMS-g-PUR/V30	-29,4	-
PDMS-g-PUR/V50	-28,2	-

Katkı oranın artmasıyla doğru orantılı miktarda T_g değerinin artmamasının sebebi PDMS-g-PUR kopolimerinin V_2O_5 nanofiber katkısı için maksimum yükleme kapasitesine ulaşması olarak değerlendirilmektedir [50].



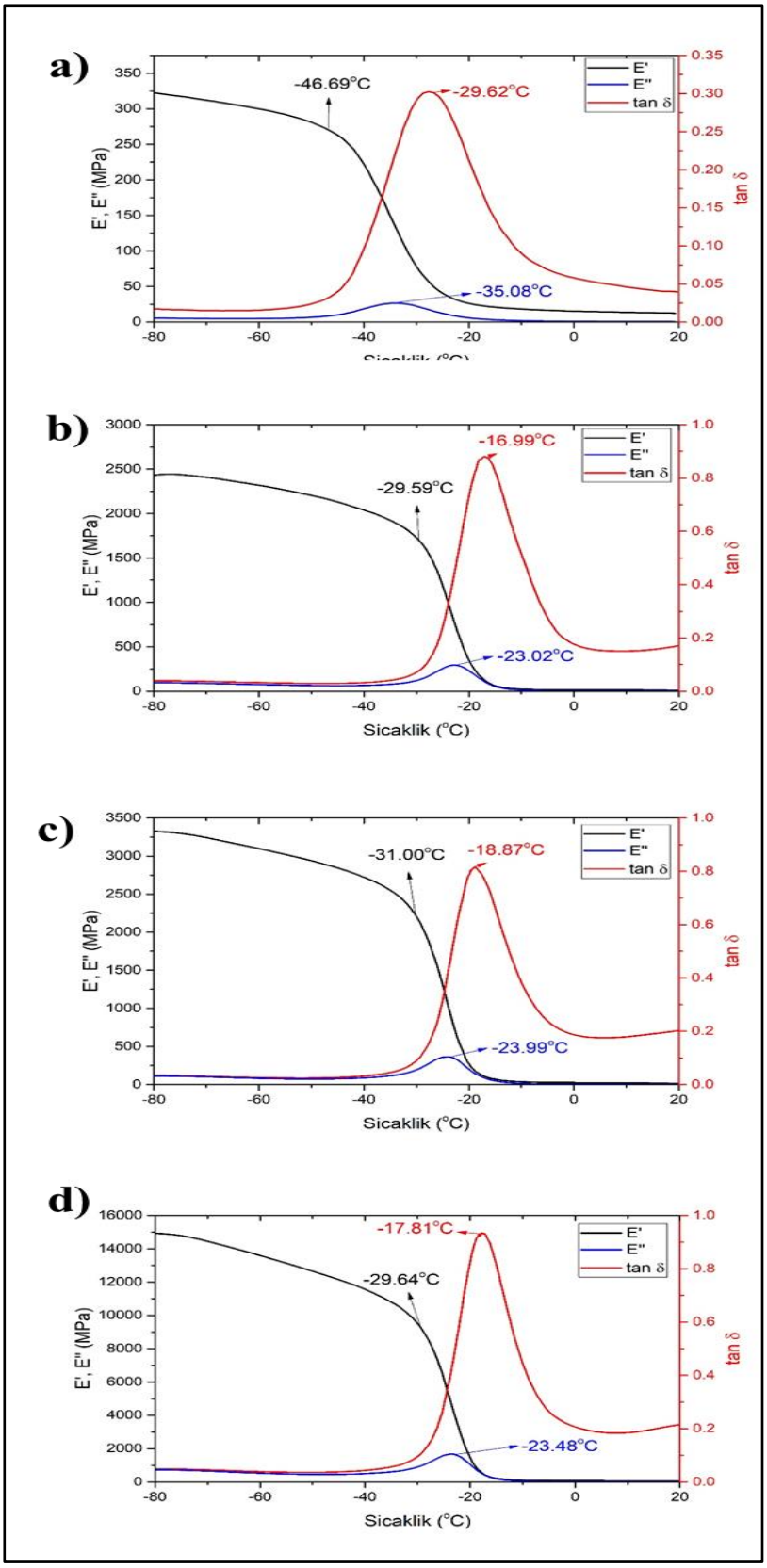
Şekil 4.25: Katkısız PDMS-g-PUR ve PDMS-g-PUR/V_2O_5 kompozitlerinin a) DSC ve b) TG analiz eğrileri.

Şekil 4.25b' deki TG eğrisinden görüldüğü üzere katkısız PDMS-g-PUR kopolimerinin kütle kaybı 100 ºC' de civarında başlamaktadır. 400 ºC sıcaklığına ulaşıldığında kütlece %28,1 ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. %10 V_2O_5 nanofiber katkılı kompozitte ilk kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık 150 ºC olarak bulunmuştur ve 400 ºC' de PDMS-g-PUR/V10 kompozitinde ağırlıkça %20 kütle

kaybı meydana geldiği saptanmıştır. %10 V_2O_5 katkısıyla zincir hareketliliğinin kısıtlanması dolayısıyla kopolimerin ısıl dayanımının arttığı görülmüştür [50]. V_2O_5 nanofiber katkısı kütlece %30' kadar arttırıldığında PDMS-g-PUR/V30 kompozitinin ilk kütle kaybına uğradığı sıcaklığın 270 ^oC' e kadar çıktığı ve 400 ^oC sıcaklıkta kütle kaybının %10,9 olduğu bulunmuştur. Katkı oranı kütlece %50 oranına çıkarıldığında ise PDMS-g-PUR/V50 kompozitinin ilk kütle kaybına uğradığı sıcaklık, PDMS-g-PUR/V30 kompozitinin değerleri ile karşılaştırıldığında önemli bir değişikliğin olmadığı görülmüştür. Bu durum DSC analizinden elde edilen sonuçlar ile de uyumluluk göstermektedir. 400 ^oC sıcaklıktaki kütle kaybı ise PDMS-g-PUR/V50 kompoziti için %8,3 olarak bulunmuştur. V_2O_5 nanofiber katkısının arttırılması maksimum bozunma sıcaklığında önemli bir değişim meydana getirmemektedir. Sıcaklık 400 ^oC' u aştığında hem katkısız kopolimerin hem de tüm kompozitlerin hızlı bir şekilde ısıl bozunmaya uğradığı gözlemlenmiştir. Yaklaşık 550 °C' de polimerin yanma reaksiyonunun tamamlandığı saptanmıştır.

Katkısız PDMS-g-PUR polimerinin, %10, %30, %50 V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-g-PUR kompozitlerinin DMA analiz ölçüm grafikleri Şekil 52' de sırasıyla a, b, c ve d olarak verilmiştir. Grafiklerde nanofiber katkılı PDMS-g-PUR/V kompozitlerine ait saklama modülü (E') ve kayıp modülü (E") ve tan delta (tan δ) eğrileri sıcaklığa bağlı olarak görülmektedir. Grafiklerdeki saklama modülü eğrilerine bakıldığında tüm nanofiber kompozitlerde cam-kauçuk geçiş bölgesinde E'' de keskin bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu modül düşüşü, esas olarak, tan δ değerinin en yüksek olduğu noktada meydana gelen gevşeme sürecindeki enerji kaybından kaynaklanmaktadır ve gevşeme süreci esas olarak polimer zincir dizilerinin kooperatif hareketlerine bağlıdır [188], [189].

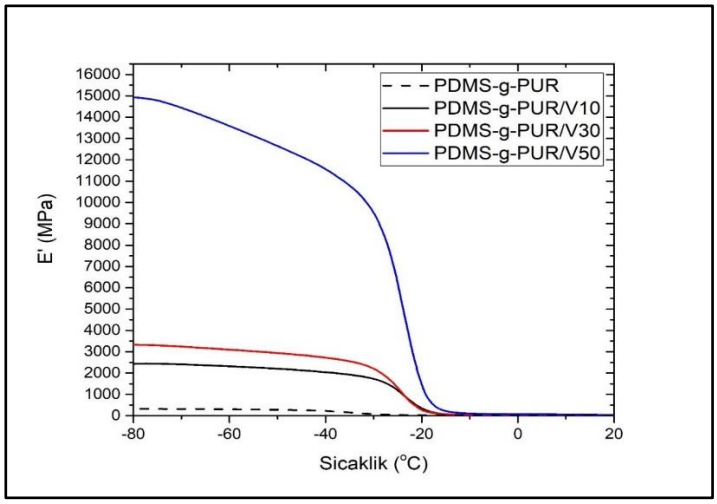
Camsı bölgede elde edilen modülüs, öncelikle moleküller arası kuvvetlerin mukavemeti ve polimer zincirlerinin düzenlenme şekli ile belirlenmektedir. Daha yüksek sıcaklıklara gelindiğinde ise rijitlik, gevşeme geçiş bölgesinden sonra oldukça esnek olan amorf bölgeler tarafından belirlenmektedir. Saklama modülünde camsı bölgeyi takiben meydana gelen düşüşün başladığı nokta camsı geçiş bölgesinin başlangıcı olarak tanımlanmaktadır. Katkısız PMDS-g-PUR polimerinde -46.69 °C' de camsı geçiş bölgesine geçilirken ağırlıkça %10, %30, %50 V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-g-PUR polimer kompozitlerinde sırasıyla -29,59 °C, -31,00 °C ve -29,64 °C sıcaklıklarında camsı geçiş bölgesine geçiş meydana gelmiştir.



Şekil 4.26: Katkısız (a), %10 (b), %30 (c) ve %50 (d) V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-g-PUR kompozitlerinin DMA ölçüm grafikleri.

Camsı geçiş süreci moleküler hareketle ilişkilidir ve molekül paketlenmesi, zincir rijitliği ve lineerliğinden etkilenmektedir [188]. Katkı ilavesi ile polimer matris ve katkı malzemesi etkileşime girerek polimer zincirlerinin gevşeme mobilitesini engellemektedir. Bu sebeple artan nanofiber katkısı ile meydana gelen camsı geçiş bölgesinin başlangıcı olan sıcaklık değerindeki artışın polimer ve katkı arasındaki etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 4.27' te ise katkısız PDMS-g-PUR kopolimerinin saklama modulü, %10, %30, %50 V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-g-PUR polimer kompozitlerinin saklama modülleri sıcaklığa bağlı olarak karşılaştırılmıştır.



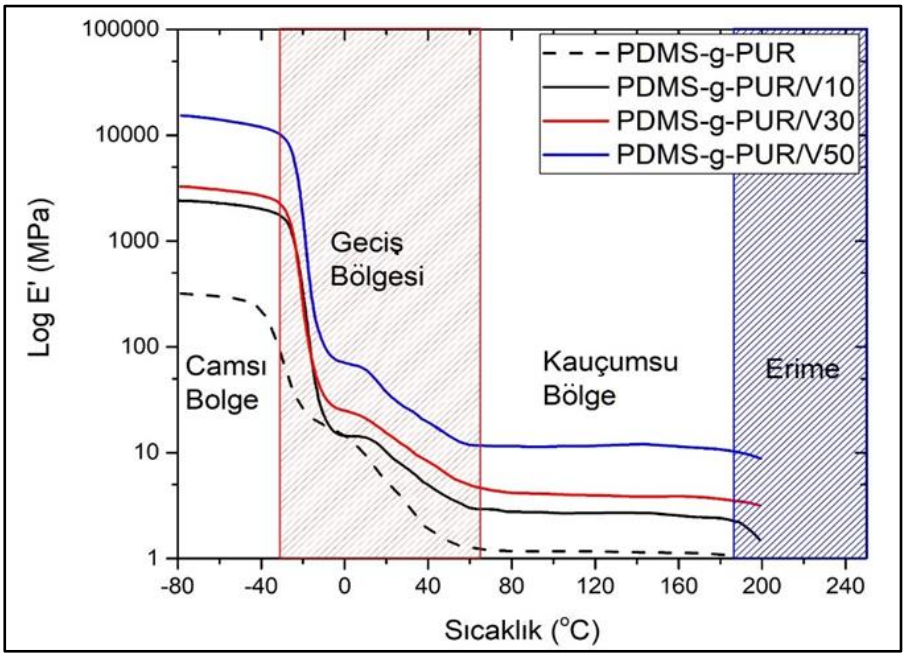
Şekil 4.27: V_2O_5 katkılı kompozitlerin depolama modüllernin karşılaştırılması.

Şekil 4.27' te görüldüğü gibi V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-g-PUR kompozitlerinin saklama modülleri artan katkı oranı ile artmıştır. Özellikle %50 V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-g-PUR kompozitleri incelendiğinde saklama modülüsündeki artışın oldukça fazla ve 15000 MPa seviyelerine çıktığı görülmektedir. Bunun nedeni artan katkı oranı ile zincir hareketlerinin kısıtlanması ve DMA analizinde uygulanan çekme sırasında zincirlerin hizaya girmesi için uygulanması gereken kuvvetin artan katkı oranı ile artması olarak yorumlanmaktadır.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda katkı oranının PDMS-g-PUR/V kompozitleri üzerine etkisini daha ayrıntılı incelemek amacı ile %10, %30 ve %50 V_2O_5 katkılı polimerler kompozitlerdeki katkı verimliliği hesaplanmıştır. Katkının kompozitlerin modülleri üzerindeki etkinliği 'β_f' katsayısı ile gösterilebilir ve bu katsayı aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır:

$$\beta_f = \frac{\left[(E'_g)/(E'_r)\right]_{PNK}}{\left[(E'_g)/(E'_r)\right]_{Matris}} \tag{4.1}$$

Formülde E'_g, E'_r ifadeleri polimer nanokompozitin (PNK) ve matrisin, sırasıyla camsı bölgedeki ve kauçuksu bölgedeki saklama modüllerini ifade etmektedir [188]. β_f katsayısının değeri ne kadar küçükse nano katkıların verimliliği de o kadar yüksektir.



Şekil 4.28: V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR kompozitler ile katkısız PDMS-g-PUR kopolimerinin sıcaklığa bağlı depolama modüllerinin karşılaştırılması.

Şekil 4.28' de camsı bölge, geçiş bölgesi, kauçuğumsu bölge ve erime bölgesindeki geçişleri daha ayrıntılı görmek amacı ile V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-g-PUR polimer kompozitlerinin sıcaklığa bağlı logaritmik saklama modülüs değerleri gösterilmiştir.

Tablo 4.9' da ise Şekil 4.28' teki grafikten elde edilen değerler kullanılarak hesaplanan β_f katsayı değerleri %10, %30 ve %50 nanofiber katkılı polimer kompozitler için verilmiştir. %10 ve %30 nanofiber katkısı ile elde edilen β_f değerleri karşılaştığında, β_f değerinin PDMS-g-PUR/V30 için düştüğü ve 0,5433 değerine ulaştığı olduğu görülmektedir. Bu durum katkı verimliliğinin PDMS-g-PUR/V30 kompozitinde, PDMS-g-PUR/V10 kompozitine göre daha iyi olduğunu

göstermektedir. Fakat, katkı oranı %50' ye arttırıldığında β_f katsayısı artmakta ve 0,8629 değerine ulaşmaktadır. Dolayısıyla katkı verimliliğin artan katkı oranı ile düştüğü saptanmıştır.

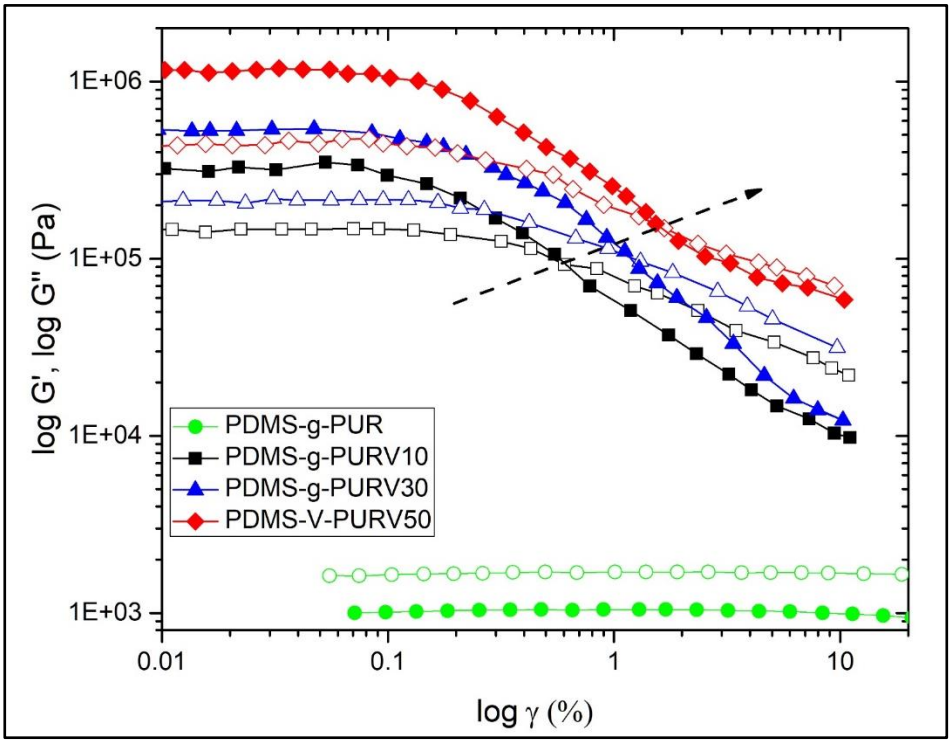
Tablo 4.9: PDMS-g-PUR ve V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-g-PUR polimer kompozitlerin dinamik mekanik karakteristiği.

Numune Adı	E'_g	E'_r	β_f
PDMS-g-PUR	330,2	0,24	-
PDMS-g-PUR/V10	2325,04	2,77	0,6101
PDMS-g-PUR/V30	3109,36	4,16	0,5433
PDMS-g-PUR/V50	13676,87	11,52	0,8629

Katkısız PDMS-g-PUR kopolimerlerin ve V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-g-PUR kompozit polimerlerinin viskoelastik özellikleri, belirli kayma gerilimleri aralığında TA DHR-II Discovery Hibrit Reometre ile 50 ^oC' de incelenmiştir. Bu test türü, genlik tarama testi olarak bilinmektedir ve bir malzemenin doğrusal viskoelastik bölgesini (DVB) incelemek için kullanılan standart reolojik testtir. Doğrusal viskoelastik bölge içinde, numuneler, Hook kanunun geçerli olduğu bölge içinde salınım yapar; böylece modül değerleri, maksimum genlik veya salınımın geriliminden bağımsızdır. DVB'nin geçilmesi durumunda kompozitler viskoz akış bölgesine geçiş yapmaktadır ve viskoz sıvı gibi davranmaktadırlar [190]. Davranışın değiştiği bu nokta G' modülünün ve G" modülünün kesiştiği (eşitlendiği) yerdir ve akış noktası olarak tanımlanır [191]. Şekil 4.29' da katkısız PDMS-g-PUR ve ağırlıkça %10, %30 ve %50 V_2O_5 nanofiber ile katkılandırılmış PDMS-g-PUR polimer kompozitlerinin genlik tarama sonucunda elde edilen grafikleri verilmiştir.

Gerinim arttıkça G' modülünün (dolu noktalar) G" modülünden (açık noktalar) daha hızlı düşüşe geçmeye başladığı değişen eğimden anlaşılmaktadır. Polimer kompozitler için, DVB'nin sınırı, G' modülünün değerinin plato değerinden % 5 düştüğü nokta olarak belirlenen geçiş noktası olarak belirtilmektedir [192]. Böylece yapılan hesaplama sonrası PDMS-g-PUR/V10 %0,13, PDMS-g-PUR/V30 %0,22 ve PDMS-g-PUR/V50 %0,17 kayma gerinim değerleri kompozitlerin viskoelastik davranıştan saptığı gerinim olarak bulunmuştur. Artan katkı oranıyla birlikte

viskoelastik davranışın arttığı, ağırlıkça %30 katkı sonrasında ise artan katkı miktarıyla düştüğü saptanmıştır.

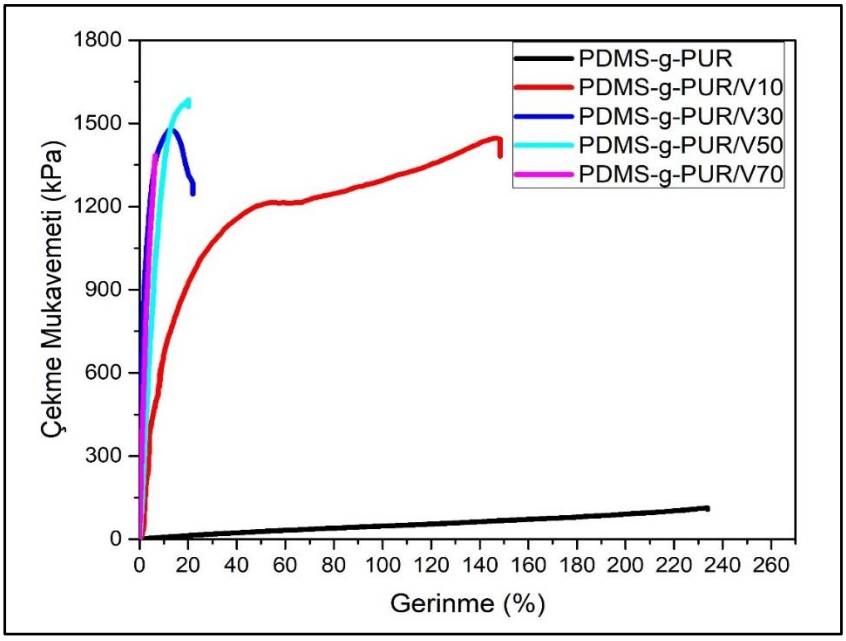


Şekil 4.29: V_2O_5 katkılı kompozitlerin kayma modülleri ve katkısız kopolimerin kayma modüllerinin karşılaştırılması (G': dolu noktalar, G'':ortası boş)

Analizde %0,2 kayma geriniminden sonra gerinme yükseldikçe G' modülünde, G'' modülünden daha hızlı düşüş yaşanmıştır ve kayıp modülü baskın hale gelmiştir. Akış noktası, PDMS-g-PUR/V10 %0,6, PDMS-g-PUR/V30 %1,12 ve PDMS-g-PUR %1,53 kayma gerinimleri değerileri olarak hesaplanmıştır. Kompozitlerin viskoz akış değerleri kıyaslandığında artan V_2O_5 katkı miktarıyla kayma gerinimlerinde artış meydana gelmiştir ve bu durumda V_2O_5 nanofiber katkısı polimer kompozitlerinin viskoz akış bölgesine geçmesi için gerekli kayma gerinimlerini ötelemektedir. Katkı miktarının PDMS-g-PUR kompozitlerinin saklama ve kayıp modülüsleri üzerine etkisine bakıldığında ise verilerin dinamik mekanik analiz sonuçları ile benzerlik gösterdiği ve artan katkı miktarı ile hem saklama hem de kayıp modüllerinin arttığı gözlemlenmektedir.

Katkısız PDMS-g-PUR polimerinin zamana bağlı mekanik özellikleri ve iyileşme verimleri belirlendikten sonra katkısız PDMS-g-PUR polimerine çeşitli oranlarda (ağırlıkça %10, %30, %50 ve %70) V_2O_5 nanofiber katkısı yapılarak elde

edilen PDMS-g-PUR/V_2O_5 kompozitlerinin hem mekanik özelliklerinin hem de iyileşme verimlerinin değişimi incelenmiştir.



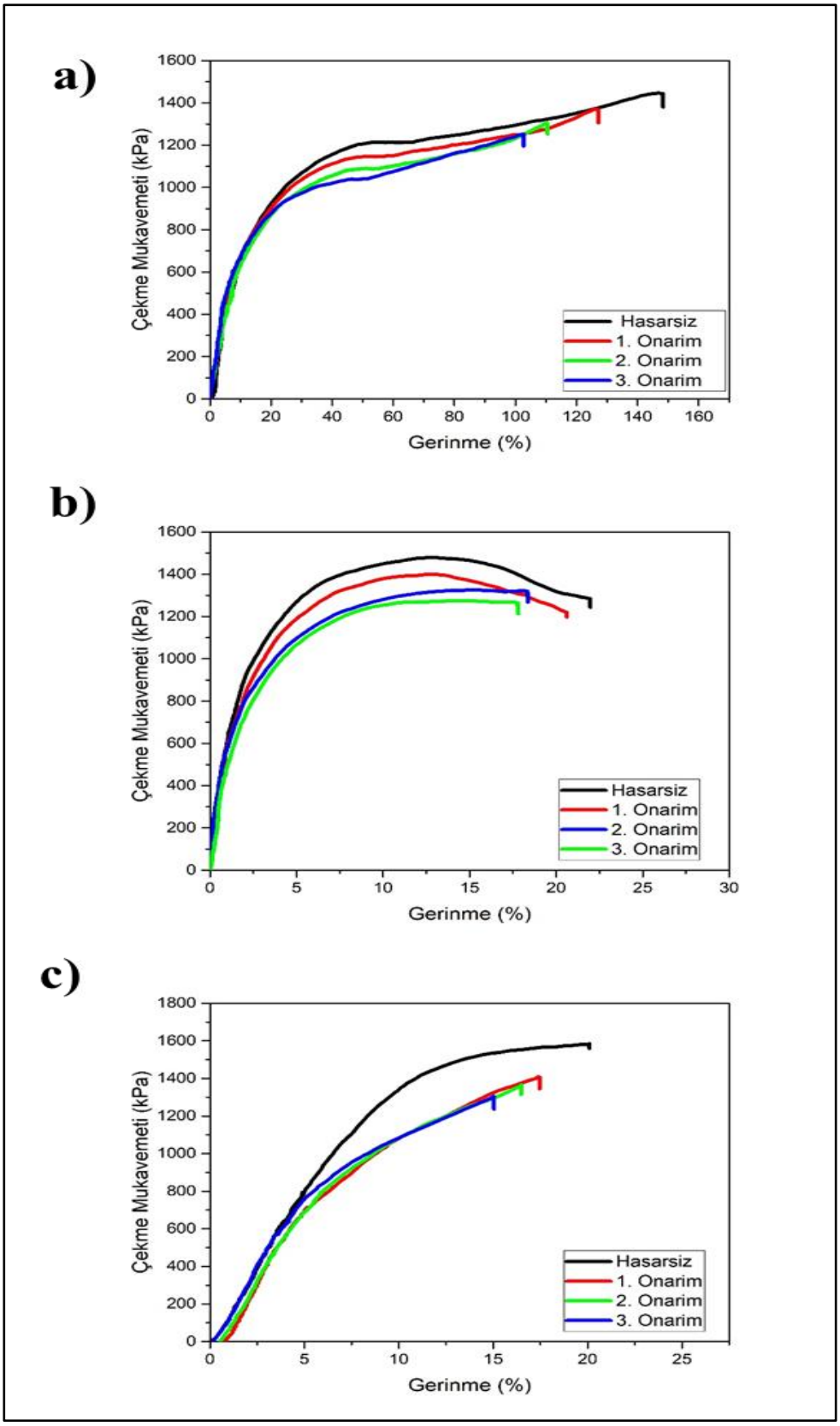
Şekil 4.30: V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-g-PUR kompozitinin gerilim-uzama eğrisi.

Şekil 4.30’ da, hasarsız PDMS-g-PUR'un gerilme-uzama eğrisi, ağırlıkça %10, %30, %50 ve %70% V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-g-PUR kompozitleriyle karşılaştırılmıştır. Katkısız PDMS-g-PUR polimerine ağırlıkça %10 V_2O_5 nanofiber ilavesiyle maksimum gerilme 1443,40 kPa'ya yükselirken, maksimum gerilmedeki uzama değeri %246,82'den %148,37’ ye düşmektedir. Uzama değerindeki bu düşüşün %10 V_2O_5 nanofiber ilave edildikten sonra zincir hareketliliğinin kısıtlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [50]. V_2O_5 nanofiber ilavesinin miktarı, ağırlıkça %30 ve ağırlıkça %50' ye yükseldiğinde, kompozitlerin gerilme mukavemeti, sırasıyla 1479,21 kPa’ a ve 1584,38 kPa’ a kadar artmaktadır. Bununla birlikte, ağırlıkça %70 V_2O_5 nanofiber ilavesiyle, kompozitin mukavemeti 1384 kPa’ a düşmektedir ve bu durum polimer matrisinin içinde bulunan V_2O_5 nanofiberlerinin miktarının, parçacık – parçacık etkileşimi ile topaklanmış olması olarak açıklanmaktadır. Çekme gerinimi değeri ise PDMS-g-PUR kopolimerine ağırlıkça % 30 V_2O_5 nanofiber ilave edildikten sonra gerinim değeri % 21,96’ a düşmektedir. İlave edilen nanofiber miktarı ağırlıkça %50 oranına arttırıldığında, gerinim değeri %20,09 bulunmuştur. PDMS-g-PURV30 ve PDMS-g-PUR/V50 kompozitleri için, DSC ve TG analizlerinden de tespit edilen

maksimum yükleme kapasitesi değerine ulaşılması nedeniyle uzama değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir vw PDMS-g-PUR/V70 kompoziyonunda meydana gelen mukavemet ve gerinim düşmesi nedeniyle inceleme kapsamına alınmamıştır.

PDMS-g-PUR polimerine farklı oranlardaki V_2O_5 katkısının polimerin mekanik özelliklerine etkisi incelendikten sonra; %10, %30 ve %50 katkı oranlarındaki V_2O_5 nanofiber ilavesinin iyileştirme verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu sebeple, öncelikle kompozitlerden elde edilen hasarsız numuneler iki parça halinde kesilmiş ve sonrasında yeniden birleştirilerek 120 dakika boyunca 50°C' de tutulmuştur. Bu işlem üç kez tekrarlanmıştır ve her yeniden bağlanma döngüsünden sonra sırasıyla, 1. birleştirme sonrası 1. onarım, 2. birleştirme sonrası 2. onarım ve 3. birleştirme sonrası 3. onarım değerlerini tayin etme amacı ile iyileştirilen numuneler çekme testine tabi tutulmuştur. Elde edilen ağırlıkça %10, %30 ve %50 V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-g-PUR kompozitlerinin uzama – gerilim grafikleri sırasıyla Şekil 4.31a, 4.31b ve 4.31c' de verilmiştir ve maksimum gerilme verileriden yola çıkarak hesaplanan sırasıyla; 1., 2. ve 3. iyileşme verimleri Tablo 4.10' da verilmiştir.

Şekil 4.31a' da PDMS-g-PUR/V10 kompozitinin gerilme – uzama eğrileri, iyileşme döngülerinden önce ve sonra gösterilmektedir. PDMS-g-PUR/V10' nun 1. Iyileşme sonrasında ki maksimum çekme mukavemeti 1375,46 kPa olarak bulunmuştur ve iyileşme verimliliği, ilk kendi kendini onarma döngüsünden sonra %95,3 olarak hesaplanmıştır. Supramoleküler sistemlerde, iyileşme çoğunlukla bağ yapmamış, serbest haldeki hidrojen bağı kısımlarının yeniden düzenlenmesi ile meydana gelmektedir [76], [79-82], [108]. Bao ve arkadaşları, mikro nikel parçacıkları ile takviye edilmiş hidrojen bağı temelli supramoleküler polimer kompozitlerini sentezlemişlerdir. Çalışmalarında, benzer mekanik ve elektriksel davranışa sahip kompozitler hazırlarken, hidrojen bağının supramoleküler sistemlerin iyileştirici özellikleri üzerindeki etkisini değerlendirmek için orijinal kompozitlere kıyasla daha az hidrojen bağlanma bölgesine sahip polimerler hazırlamışlardır. Hidrojen bağlama bölgeleri daha az olan kompozitin iyileştirme veriminin, % 90 iyileşme verimi olan orijinal kompozitlerine kıyasla % 7' ye düştüğü literatürde belirtilmiştir [108].



Şekil 4.31: %10 (a), %30 (b) ve %50 (c) V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-g-PUR kompozitnin gerilim -uzama eğrisi.

Burghard ve çalışma arkadaşları ise yaptıkları çalışmada hidrojen bağlanma yerlerinin V_2O_5 fiberlerinin çevresine yerleştiğini göstermiştir [61]. PDMS-g-PUR polimerinin ve PDMS-g-PUR/V10 polimer kompozitinin 1. iyileşme verimlilikleri karşılaştırıldığın da PDMS-g-PUR/V10 polimer kompozitinin iyileşme verimliliğin de artış gözlenmiştir. Literatürde ayrıca hidrojen bağının kendi kendini onarma özellikleri üzerindeki etkisinden bahsedilmiştir [108]. Dolayısıyla, iyileşme verimliliğindeki artış V_2O_5 nanofiber ilavesiyle mevcut hidrojen bağlanma bölgelerinin sayısındaki artışa bağlanmaktadır.

Şekil 4.31' deki grafikler incelendiğinde %10 V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-g-PUR kopolimerler için maksimum gerilimin 1375,46 kPa olduğu görülmektedir. Numunenin ilk çekildiğinde yaklaşık olarak %65,58 uzama değerinde boyun verdiği görülmektedir. 1. İyileşme sonucunda elde edilen eğride ise hem maksimum çekme mukavemetinin hem de malzemenin uzama kabiliyetinin azaldığı görülmektedir ve kompozitin uzamaya karşı olan hassasiyeti artmıştır. Ayrıca malzemenin boyun verme eğiliminin de hasar vermeden önce test edilmiş numuneye göre azaldığı; 1., 2. ve 3. onarım sonrasında sırasıyla, %54,67, %53,06 ve %47,98 uzama değerlerinde boyun verdiği gözlemlenmektedir. Ayrıca kesilip iyileştirme işlemi tekrar edildikçe temas bölgesinde meydana gelen hasarların bölgesel olarak tamir edilemez kısımlar oluşturduğu bu sebeple mukavemet ve uzama değerlerinin düşmeye devam ettiği düşünülmektedir [74]. PDMS-g-PUR/V10 polimer kompzitleri için boyun vermenin, hasarsız numuneye göre hasar miktarı arttıkça azaldığı da belirlenmiştir. 3. iyileşme sonrasında ise elde edilen verim %86,7 oranına düşmüştür ve maksimum çekme gerilmesi de 1252,02 kPa değerine gerilemiştir.

V_2O_5 nanofiber miktarı ağırlıkça %30' a ve ağırlıkça %50' ye yükseltildiğinde, ilk döngüden sonraki, maksimum çekme mukavemetleri Şekil 4.31b ve 4.31c' de gösterildiği gibi sırasıyla PDMS-g-PUR/V30 için 1400,86 kPa; PDMS-g-PUR/V50 için 1409,37 olarak bulunmuştur ve iyileşme verimlilikleri sırasıyla %94,7 ve %88,9 olarak hesaplanmıştır. Üçüncü döngü sonunda ise %30 ve %50 V_2O_5 katkılı kompozitlerin çekme mukavemeti değerleri sırasıyla, 1273,51 kPa ve 1304,59 kPa' a; iyileşme verimleri ise %86,09 ve %82,34' e düşmüştür. İyileşme döngüsü sayısı arttıkça kompozit iyileşme verimliliğinin azaldığını görülmektedir. Kompozitlerin iyileşme verimliliklerinin ilave edilen V_2O_5 nanofiber yüzdesindeki artışla azaldığı da açıkça görülmektedir. Bu düşüşün nedeni, polimer kompozitlerdeki V_2O_5 nanofiber

katkı maddesi miktarının arttıkça zincir hareketlerinin kısıtlanmasına ve hidrojen bağı için gereken temas yüzeyinin azalmasına sebep olabileceği düşünülmüştür [74].

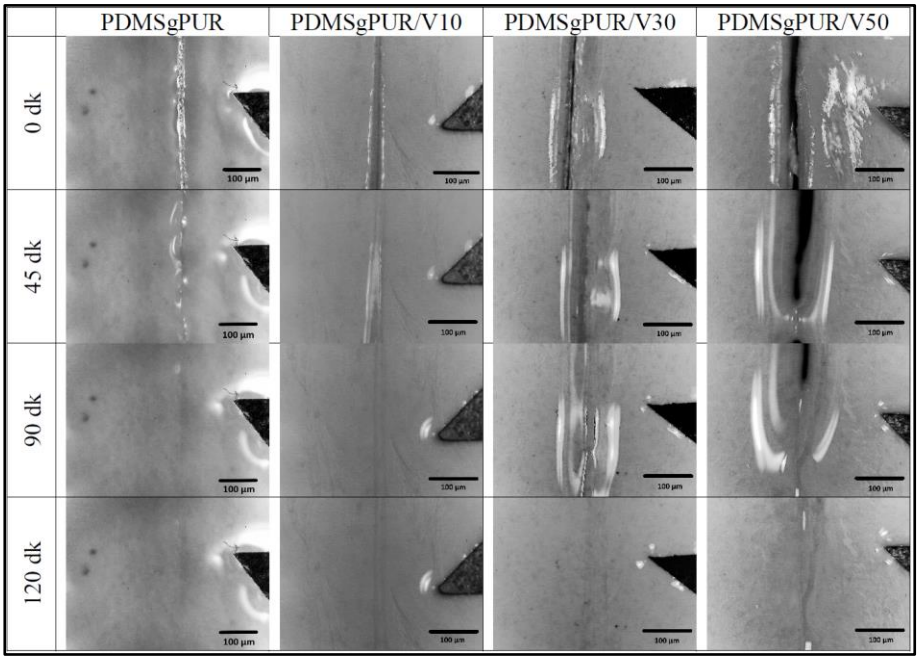
Tablo 4.10: V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-g-PUR kompozitlerin maksimum kendi kednini onarma verimleri.

Numune Adı	**Kendi kendini Onarma Verimi**		
	1. Onarım (%)	**2. Onarım (%)**	**3. Onarım (%)**
PDMS-*g*-PUR	85,4	-	-
PDMS-*g*-PUR/V10	95,3	90,1	86,7
PDMS-*g*-PUR/V30	94,7	89,6	86,1
PDMS-*g*-PUR/V50	88,9	86,2	82,3

Katkısız PDMS-g-PUR polimerinin ve PDMS-g-PUR polimer kompozitlerinin kendi kendini onarma davranışını gözlemlemek amacı ile numuneler optik mikroskop ile görüntülenmiştir. Öncelikle, katkısız polimer ve farklı oranlarda V_2O_5 içeren polimer kompozitler film halinde hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin yüzeyinde jilet yardımı ile kesik şeklindeki hasar bölgeleri oluşturulmuştur ve ardından 50 °C' de iyileşme süreci gözlemlenerek bellirli zamanlarda hasara uğramış yüzey optik mikroskop ile görüntülenmiştir. Şekil 4.32' de elde edilen bu optik mikroskop görüntüleri karşılaştırılmıştır.

Şekil 4.32' de görüldüğü gibi PDMS-g-PUR polimeri ve PDMS-g-PUR/V10 kompoziti için hasarlı alanda sırasıyla, 90 dakika ve 120 dakika sonra iyileşme meydana gelmiştir. PDMS-g-PUR/V30 ve PDMS-g-PUR/V50'den elde edilen görüntüler incelendiğinde ise, 120 dakika sonunda her iki kompozitte de hasarın onarıldığı fakat kesik izinin tamamen yok olmadığı, hafif de olsa gölge şeklinde bir çizik olduğu görülmektedir. Sonuça optik mikroskop görüntülerinden tüm örneklerin 120 sonunda kendi kendini onardığı söylenebilir, içeriğinde daha fazla V_2O_5 katkısı olan kompozitlerinin, çekme testinden elde edilen sonuçlarda da gözlemlendiği gibi zincir hareketlerindeki azalmalar nedeniyle daha yavaş iyileştiği söylenebilir. Her nekadar elde edilen sonuçlar doğrultusunda kompozit polimerlerin katkısız polimerlere karşı iyileşme hızının daha yavaş olduğu saptanmış olsa da polimer kompozitler onarıldığında; daha öncede belirtildiği gibi V_2O_5 nanofiberlerinin

hidrojen bağı yapabilme kapasitelerine katkısı nedeni ile katkısız polimerlere göre daha yüksek iyileşme verimine sahiptirler.

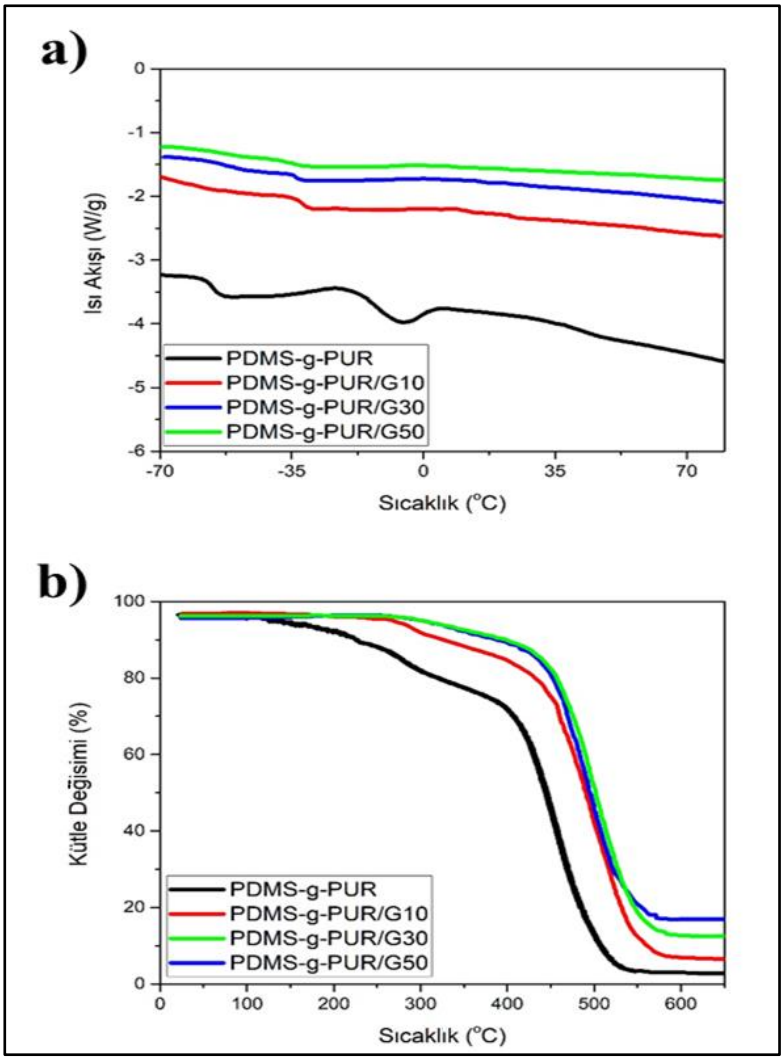


Şekil 4.32: Hasarlı nölgenin iyileşmesinin V_2O_5 nanofiber miktarına ve zamana bağlı optik mikroskop görüntüleri.

4.5.2. RGO Katkılı PDMS-g-PUR Kompozitleri İle İlgili Sonuçlar

PDMS-g-PUR polimerinin üretiminin gerçekleştirilmesiyle birlikte grafen oksit katkılı kompozitlerin hazırlanması aşamasına geçilmiştir ve hazırlanan PDMS-g-PUR kopolimerine ağırlıkça %10, %30 ve %50 oranında grafen oksit katkısı yapılmıştır. Elde edilen PDMS-g-PUR/G kompozitlerine ısıl davranışını belirlemek için DSC, TG ve DMA analizleri, mekanik özelliklerini ve kendi kendini onarma davranışının ortaya konulması için çekme testi yapılmıştır. Ayrıca gerçek zamanlı çatlak onarımı optik mikroskop yardımıyla incelenmiştir. Bununla birlikte, katkısız polimerin ve kompozitlerin reolojik özelliklerini incelemek amacı ile reometre analizleri gerçekleştirilmiştir.

Katkısız PDMS-g-PUR ve %10, %30 ve %50 olmak üzere farklı oranlardaki grafen oksit ile katkılandırılmış PDMS-g-PUR/G kompozitlerinin DSC ve TG analizlerinden elde edilmiş eğrilerin karşılaştırılması Şekil 4.33a ve 4.33b' de verilmiştir.



Şekil 4.33: Katkısız PDMS-g-PUR ve PDMS-g-PUR/GO kompozitlerinin a) DSC ve b) TG analiz eğrileri.

Şekil 4.33a' da PDMS-g-PUR/G kompozitlerinden elde edilen DSC analizi sonuçları, katkısız PDMS-g-PUR sonuçları ile grafen oksit katkı miktarının kopolimerin T_g sıcaklığına etkisini belirlemek amacıyla karşılaştırılmıştır. T_g sıcaklığı değerleri Tablo 16' da da ayrıca verilmiştir. Şekil 4.33a' da verilen DSC eğrisinde katkısız PDMS-g-PUR kopolimerinin iki farklı T_g değeri olduğu görülmektedir. Artan katkı miktarı ile -12,5 °C' de gözlemlenen T_g değerinin kaybolduğu, -53,1 °C' deki T_g değerinin ise arttığı saptanmıştır. Ağırlıkça %10 grafen oksit katkısı ile T_g değeri -32,1°C' ye yükselmiştir. Katkı oranı kütlece %30'a yükseldiğinde ise T_g değerindeki değişimin, %10 grafen oksit katkısında meydana gelen değişime yakın olduğu ve T_g değerinin -33,2°C' e ulaştığı görülmektedir. Katkı oranı miktarı ağırlıkça %50' ye arttırıldığında ise %30 grafen oksit katkılı PDMS-g-PUR kompozitlerine göre T_g

değerinde kayda değer bir değişim meydana gelmemiştir. Katkı oranın artmasıyla doğru orantılı miktarda T_g değerinin daha fazla artmamasının ve %50 oranında katkıda ise önemli bir değişime rastlanmamasının sebebi PDMS-g-PUR kopolimerinin grafen oksit katkısı için maksimum yükleme kapasitesine ulaşması olarak değerlendirilmektedir [50].

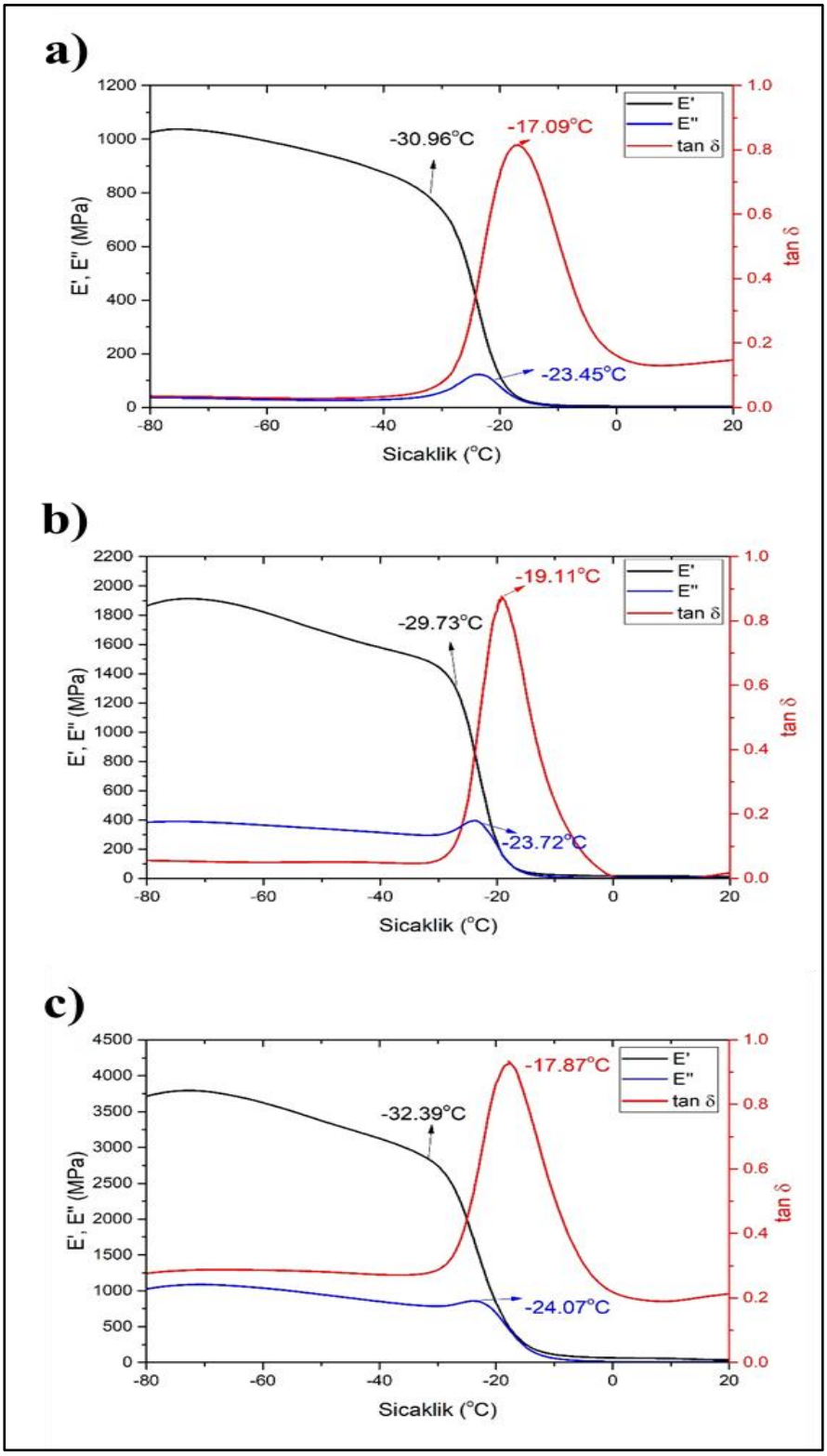
Şekil 4.33b' deki TG analiziden elde edilen eğrilerde görüldüğü üzere katkısız PDMS-g-PUR kopolimerinin kütle kaybı 100 ^{o}C' de civarında başlamaktadır. 400 ^{o}C sıcaklığına ulaşıldığında kütlece %28,1 ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. %10 grafen oksit katkılı kompozitte ilk kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık yaklaşık olarak 260 ^{o}C olarak bulunmuştur ve 400 ^{o}C' de PDMS-g-PUR/G10 kompozitinde ağırlıkça %15,1 kütle kaybı meydana geldiği saptanmıştır. %10 grafen oksit katkısıyla zincir hareketliliğinin kısıtlanması dolayısıyla kopolimerin ısıl dayanımının arttığı görülmüştür [50]. Grafen oksit katkısı kütlece %30' a kadar arttırıldığında PDMS-g-PUR/G30 kompozitinin ilk kütle kaybına uğradığı sıcaklıkta PDMS-g-PUR/G30' a göre önemli bir değişikliğin gözlemlenmediği ve 270 ^{o}C' e kadar çıktığı ve 400 ^{o}C sıcaklıkta kütle kaybının %10,5 olduğu bulunmuştur. Katkı oranı kütlece %50 oranına çıkarıldığında da PDMS-g-PUR/G50 polimer kompozitinin ilk kütle kaybına uğradığı sıcaklık, PDMS-g-PUR/G30 kompozitinin değerleri ile karşılaştırıldığında önemli bir değişikliğin olmadığı görülmüştür.

Tablo 4.11: RGO katkılı PDMS-g-PUR kopolimer kompozitlerinin DSC analiziyle belirlenen Tg sıcaklıkları.

Numune Adı	**Tg1 (°C)**	**Tg2 (°C)**
PDMS-g-PUR	-53,1	-12,5
PDMS-g-PUR/G10	-32,1	-
PDMS-g-PUR/G30	-33,2	-
PDMS-g-PUR/G50	-33,3	-

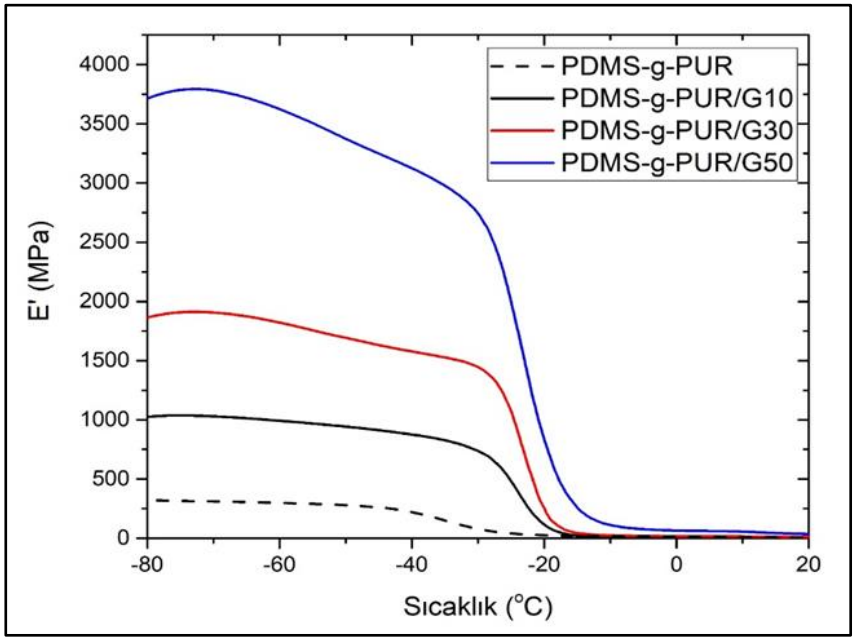
Bu durum DSC analizinden elde edilen sonuçlar ile de uyumluluk göstermektedir. 400 ^{o}C sıcaklıktaki kütle kaybı ise PDMS-g-PUR/G50 kompoziti için %10,4 olarak bulunmuştur. Grafen oksit katkısının arttırılması maksimum bozunma sıcaklığında önemli bir değişim meydana getirmemektedir. Sıcaklık 400 ^{o}C' yi aştığında hem katkısız kopolimerin hem de tüm kompozitlerin hızlı bir şekilde ısıl

bozunmaya uğradığı gözlemlenmiştir. Yaklaşık 550 °C' de polimerin yanma reaksiyonunun tamamlandığı gözlemlenmektedir.



Şekil 4.34: %10 (a), %30 (b) ve %50 (c) RGO katkılı PDMS-g-PUR kompozitlerinin DMA ölçüm grafikleri.

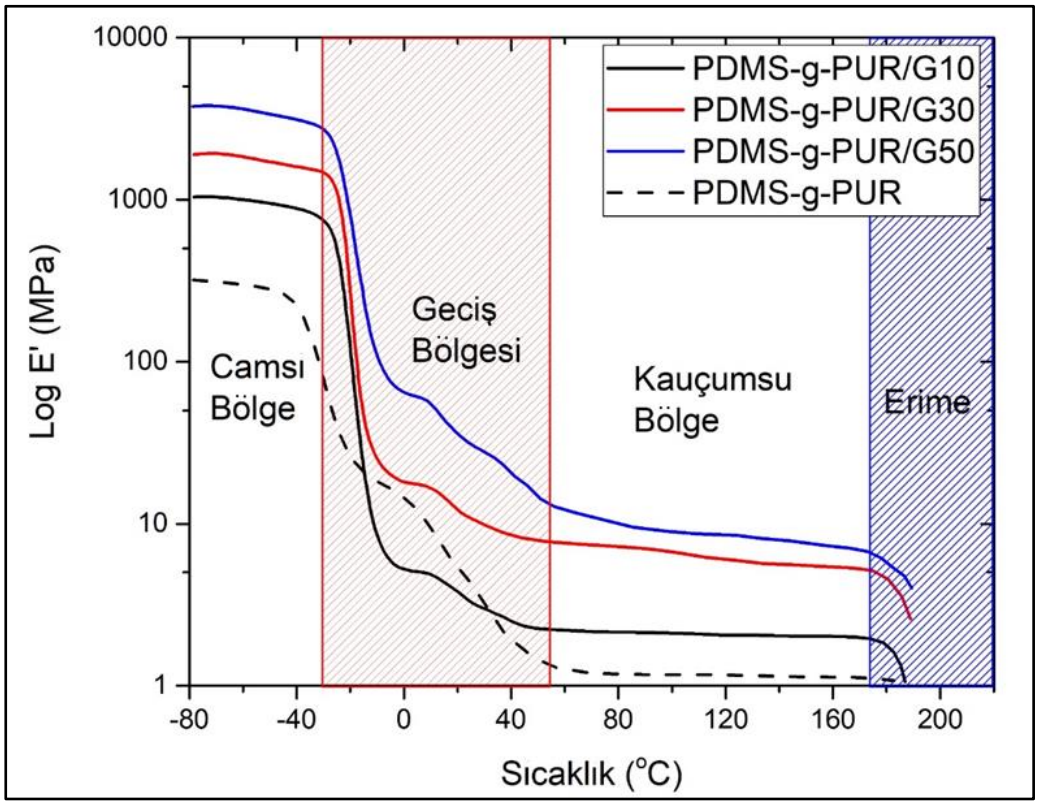
Şekil 4.34’ te, %10, %30, %50 RGO katkılı PDMS-g-PUR polimer kompozitlerinin DMA analiz ölçüm grafikleri sırasıyla a, b ve c olarak verilmiştir. Grafiklerde PDMS-g-PUR/GO polimer kompozitlerine ait saklama modülü (E') ve kayıp modülü (E") ve tan δ eğrileri sıcaklığa bağlı olarak görülmektedir. Grafiklerdeki saklama modülü eğrilerine bakıldığında tüm nanofiber kompozitlerde cam-kauçuk geçiş bölgesinde E'’ de keskin bir düşüş gözlemlenmiştir. Katkısız PMDS-g-PUR polimerinde camsı geçiş bölgesine -46,69 °C’ de geçilirken %10, %30, %50 RGO katkılı PDMS-g-PUR polimer kompozitlerin de sırasıyla -30,96 °C, -29,73 °C ve -32,39 °C sıcaklıklarında camsı geçiş bölgesine geçiş meydana gelmiştir. Katkı ilavesi ile polimer matris ve katkı malzemesi etkileşime girerek polimer zincirlerinin gevşeme mobilitesini engellemektedir. Bu sebeple artan katkı miktarı ile meydana gelen camsı geçiş bölgesinin başlangıcı olan sıcaklık değerindeki artışın polimer ve katkı arasındaki etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.35: RGO katkılı kompozitlerin depolama modüllernin karşılaştırılması.

Katkısız PDMS-g-PUR polimerinin saklama modulü ile %10, %30, %50 grafen oksit katkılı PDMS-g-PUR polimer kompozitlerinin saklama modülleri sıcaklığa bağlı olarak karşılaştırılmıştır. Şekil 4.35’ te görüldüğü gibi RGO katkılı PDMS-g-PUR polimer kompozitlerinin saklama modülleri artan katkı oranı ile artmıştır ve %10, %30, %50 RGO katkılı kompozitler için sırasıyla, 1013,07 MPa, 1841,86 MPa ve

3636,63 MPa olarak bulunmuştur. Özellikle %50 grafen oksit katkılı PDMS-g-PUR polimer kompozitlerinde saklama modülündeki artışın %30 RGO katkılı kompozitlerindeki artışa göre çok daha fazla olduğu görülmektedir. Bunun nedeni artan katkı oranı ile zincir hareketlerinin kısıtlanması ve DMA analiz sırasında uygulanan çekme sırasında zincirlerin hizaya girmesi için uygulanması gereken kuvvetin artan katkı oranı ile artması olarak düşünülmektedir.



Şekil 4.36: RGO katkılı PDMS-g-PUR kompozitler ile katkısız PDMS-g-PUR kopolimerinin sıcaklığa bağlı depolama modüllerinin karşılaştırılması.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda katkı oranının PDMS-g-PUR/G kompozitleri üzerine etkisini daha ayrıntılı incelemek amacı ile ağırlıkça %10, %30 ve %50 grafen oksit katkılı polimerler kompozitlerdeki katkı verimliliğinin bir göstergesi olan 'β_f' katsayısı hesaplanmıştır. β_f katsayısının değeri ne kadar küçükse nano katkıların verimi de okadar yüksektir. Şekil 4.36' da camsı bölge, geçiş bölgesi, kauçuğumsu bölge ve erime bölgesindeki geçişleri daha ayrıntılı görmek amacı ile grafen oksit katkılı PDMS-g-PUR/G polimer kompozitlerinin sıcaklığa bağlı logaritmik saklama modülüs değerleri gösterilmiştir. Tablo 4.12' de ise bu değerler kullanılarak hesaplanan β_f katsayı değerleri ağırlıkça %10, %30 ve %50 RGO katkılı

polimer kompozitler için verilmiştir. %10 ve %30 RGO ile elde edilen β_f değerleri karşılaştığında, β_f değerinin PDMS-g-PUR/G30 için daha düşük olduğu görülmektedir ve buda katkı verimliliğin PDMS-g-PUR/G30 kompozitinde PDMS-g-PUR/V10 kompozitine göre daha iyi olduğu söylenebilir. Fakat, katkı orana %50' ye arttırıldığında β_f katsayısı artmaktadır. Bu da katkı verimliliğin artan katkı oranı ile düştüğüne işaret etmektedir.

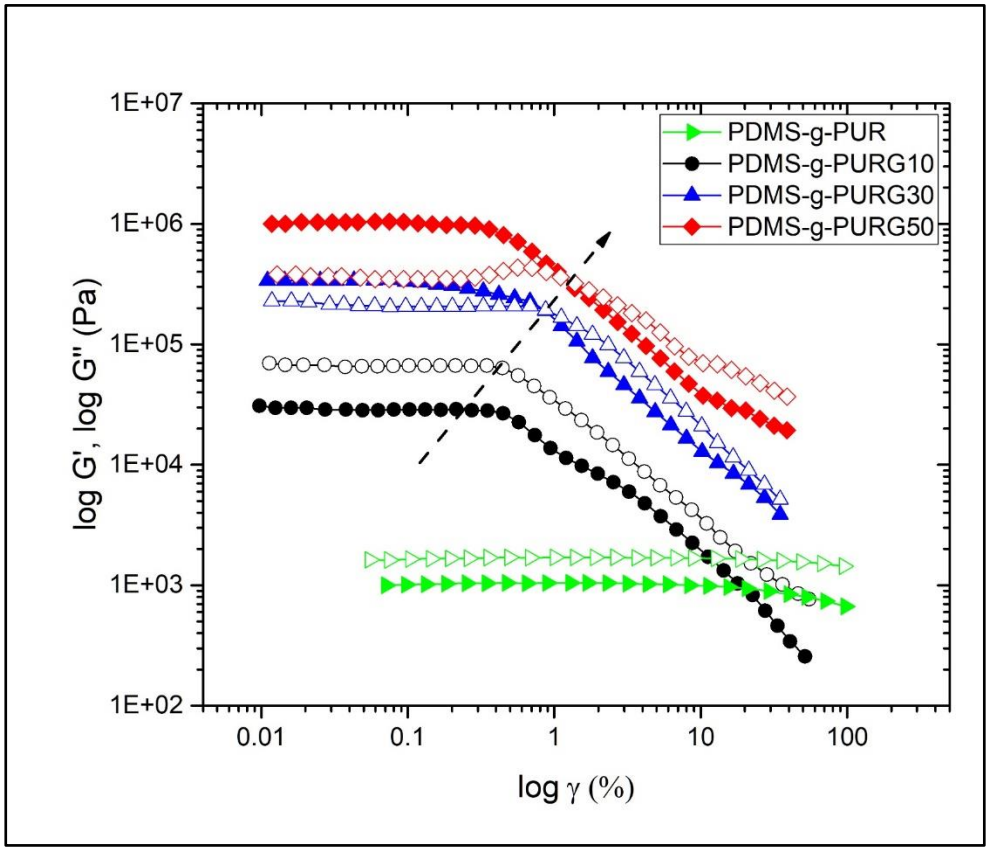
Elde edilen deneysel bilgiler doğrultusunda %50 RGO katkılı PDMS-g-PUR polimer kompozitlerinin verimindeki bu düşme kompozitlerin maksimum yükleme kapasitesine bağlı olarak oluşabilecek topaklanmalar sebebiyle meydana gelen parçacık – parçacık etkileşimleri ile ilişkilendirilebilmektedir.

Tablo 4.12: PDMS-g-PUR ve RGO katkılı PDMS-g-PUR polimer kompozitlerin dinamik mekanik karakteristiği.

Numune Adı	E'_g	E'_r	β_f
PDMS-g-PUR	330,2	0,24	-
PDMS-g-PUR/G10	1013,07	0,24	0,3425
PDMS-g-PUR/G30	1841,86	7,25	0,1847
PDMS-g-PUR/G50	3636,63	10,28	0,2571

Katkısız PDMS-g-PUR polimerlerin ve grafen oksit katkılı PDMS-g-PUR kompozit polimerlerinin viskoelastik özellikleri bellirli kayma gerilimleri aralığında TA DHR-II Discovery Hibrit Reometre ile incelenmiştir. Şekil 4.37' de ağırlıkça %10, %30 ve %50 grafen oksit ile katkılandırılmış PDMS-g-PUR polimer kompozitlerinin genlik tarama sonucu elde edilen grafikleri verilmiştir. %10 RGO katkılı kompozitlerde, katkısız kompozitlerde olduğu gibi G" modülünün değerleri G' modülünün değerlerinden büyüktür, çünkü 50 °C sıcaklıkta PDMS-g-PUR/G10 DVB bölgeden tamamen ayrılıp viskoz akış bölgesine geçiş yapmıştır. %30 ve %50 grafen oksit ile katkılandırılmış kompozitlerin küçük gerinimlerde saklama modüllerinin (G') kayıp modüllerinden (G") daha büyük olduğu görülmektedir ve bu durumun polimer kompozitlerin daha katı durumda olduğu anlamına geldiği söylenebilir ve analiz sonucu %0,2 gerinimlerden küçük gerinimlerde polimer kompozitlerin doğrusal viskoelastik bölgede (DVB) olduğunu göstermektedir. Gerinim arttıkça G' modülünün

(dolu noktalar) G" modülünden (açık noktalar) daha hızlı düşüşe geçmeye başladığı değişen eğimden anlaşılmaktadır.

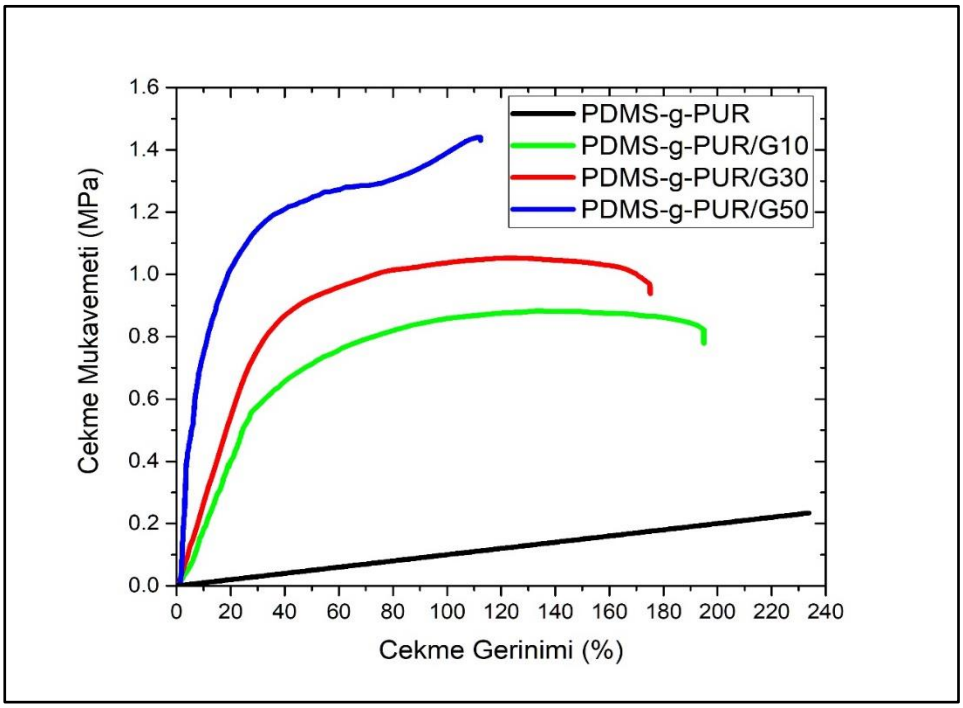


Şekil 4.37: RGO katkılı kompozitlerin kayma modülleri ve katkısız kopolimerin kayma modüllerinin karşılaştırılması (G': dolu noktalar, G'': ortası boş noktalar).

Böylece yapılan hesaplama sonrası PDMS-g-PUR/G30 %0,68 ve PDMS-g-PUR/G50 %0,36 kayma gerinim değerleri kompozitlerin viskoelastik davranıştan saptığı gerinim olarak bulunmuştur. Ağırlıkça %30 katkı sonrasında viskoelastik davranışın artan katkı miktarıyla düştüğü saptanmıştır. Analizde yaklaşık %0,6 kayma geriniminden sonra gerinme yükseldikçe G' modülünde, G" modülünden daha hızlı düşüş yaşanmıştır ve kayıp modülü baskın hale gelmiştir. Akış noktası, PDMS-g-PDMS-g-PUR/G30 %0,87 ve PDMS-g-PUR/G50 %1,10 kayma gerinimleri değerileri olarak hesaplanmıştır. Kompozitlerin viskoz akış değerleri kıyaslandığında artan RGO katkı miktarıyla kayma gerinimlerinde artış meydana gelmiştir ve bu durumda RGO katkısı polimer kompozitlerinin viskoz akış bölgesine geçmesi için gerekli kayma gerinimlerini ötelemektedir. Katkı miktarının PDMS-g-PUR kompozitlerinin saklama ve kayıp modülüsleri üzerine etkisine bakıldığında ise verilerin dinamik mekanik

analiz sonuçları ile benzerlik gösterdiği ve artan katkı miktarı ile hem saklama hem de kayıp modüllerinin arttığı gözlemlenmektedir.

İndirgenmiş grafen oksitin katkısız PDMS-g-PUR polimerlerinin mekanik özellikleri üzerine etkisini belirlemek amacı ile ağırlıkça %10, %30 ve %50 oranında grafen oksit katkısı yapılarak PDMS-g-PUR/G polimer kompozitleri elde edilmiştir. Kompozitlerden ASTM D638 Tip 5 standartlarına uygun olarak hazırlanan köpek kemiği şeklindeki numuneler çekme testine tabi edilerek maksimum çekme mukavemetleri, maksimum çekmedeki uzamaları ve maksimum uzama değerleri saptanmıştır. Şekil 4.38' de ağırlıkça %10, %30 ve %50 grafen oksit katkılı polimer kompozitlerin gerilim – uzama eğrileri katkısız PDMS-g-PUR'un gerilim – uzama eğrisi ile karşılaştırılmıştır.



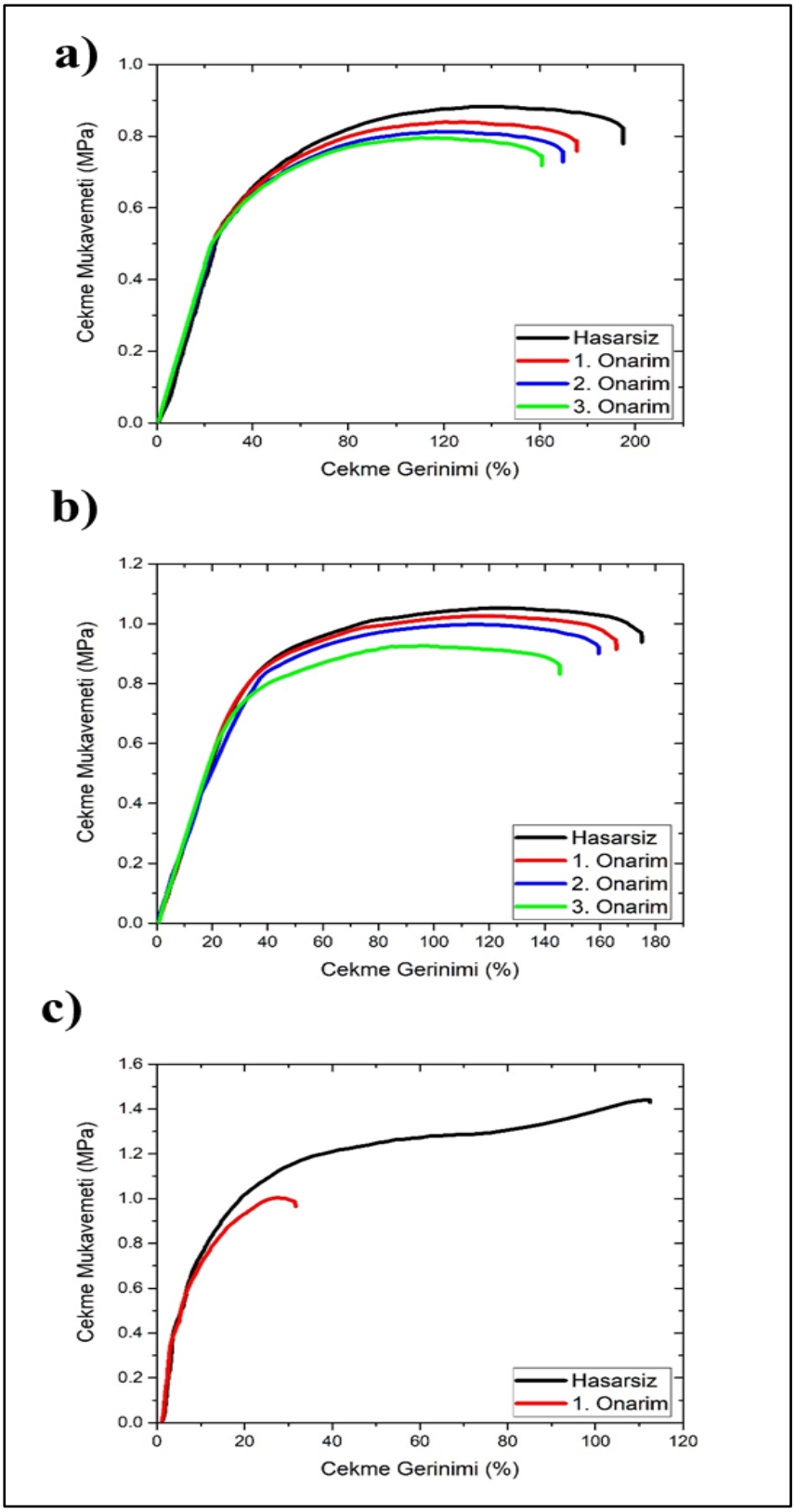
Şekil 4.38: RGO katkılı PDMS-g-PUR kompozitlerinin gerilim-uzama eğrisi.

Ağırlıkça %10 grafen oksit ilavesi ile PDMS-g-PUR polimerinin maksimum çekme mukavemeti 0,88 MPa' a yükselirken, maksimum gerilmedeki uzama %137,81 olarak bulunmuş ve maksimum uzama değeri ise %246,82' den %194,96' ya düşmektedir. Uzama değerindeki bu düşüşün %10 grafen oksit ilavesi ile polimerin zincir hareketliliğinin kısıtlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [50]. Grafen oksit katkısı ağırlıkça %30' a çıkarıldığında ise PDMS-g-PUR/G30 kompozit

polimerinin maksimum çekme mukavemeti artmış ve 1.07 MPa' a ulaşmıştır. Diğer yandan; maksimum gerilmedeki uzama değeri ve maksimum uzama değeri sırasıyla, %126,34 ve %175,09 değerlerine düşmüştür. Bununla birlikte %50 grafen oksit ilavesiyle, kompozitin çekme mukavemeti artmaya devam ederek 1,43 MPa değerine ulaşırken uzama değerleri ise düşmeye devam etmiş ve maksimum uzuma %112,45 olarak bulunmıştur. Çekme testlerinden elde edilen sonuçlar DSC ve TG analizleri sonuçları ile karşılaştırıldığında, polimerin maksimum yükleme kapasitesine DSC ve TG analizine göre %30 katkı oranında ulaşıldığı gözlemlenirken çekme sonuçları %50 grafen oksit ilavesinde dahi mekanik özelliklerin önemli derecede arttığını göstermiştir. PDMS-g-PUR polimerine farklı oranlardaki RGO katkısının polimerin mekanik özelliklerine etkisi incelendikten sonra; %10, %30 ve %50 katkı oranlarındaki RGO ilavesinin iyileştirme verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu sebeple, öncelikle kompozitlerden elde edilen hasarsız numuneler iki parça halinde kesilmiş ve sonrasında yeniden birleştirilerek 120 dakika boyunca 50°C'de tutulmuştur. Bu işlem üç kez tekrarlanmıştır. Her yeniden bağlanma döngüsünden sonra sırasıyla, 1. birleştirme sonrası 1. iyileşme, 2. birleştirme sonrası 2. iyileşme ve 3. birleştirme sonrası 3. iyileşme değerlerini tayin etme amacı ile iyileştirilen numuneler de çekme testine tabi tutulmuştur. Şekil 4.39a, 4.39b ve 4.39c' de sırasıyla %10, %30 ve %50 grafen oksit katkılı PDMS-g-PUR/GO polimer kompozitlerinin 1., 2. ve 3. iyileşme sonrası elde edilen numunelerinin çekme eğrileri hasarsız polimerler çekme eğrileriyle karşılaştırılmış ve Tablo 4.13' te ise bu eğrilerden elde edilen çekme mukavemeti verileri kullanarak hesaplanan 1., 2. ve 3. iyileşme verimleri verilmiştir.

Tablo 4.13. RGO katkılı PDMS-g-PUR kompozitlerin maksimum kendi kednini onarma verimleri.

Numune Adı	**Kendi kendini Onarma Verimi**		
	1. Onarım (%)	**2. Onarım (%)**	**3. Onarım (%)**
PDMS-*g*-PUR	85,4	-	-
PDMS-*g*-PUR/G10	95,4	92,0	89,8
PDMS-*g*-PUR/G30	94,4	91,6	86,0
PDMS-*g*-PUR/G50	71,3	-	-



Şekil 4.39: %10 (a), %30 (b) ve %50 (c) RGO katkılı hasarsız ve onarılmış PDMS-g-PUR kompozitlerinin gerilim -uzama eğrisi.

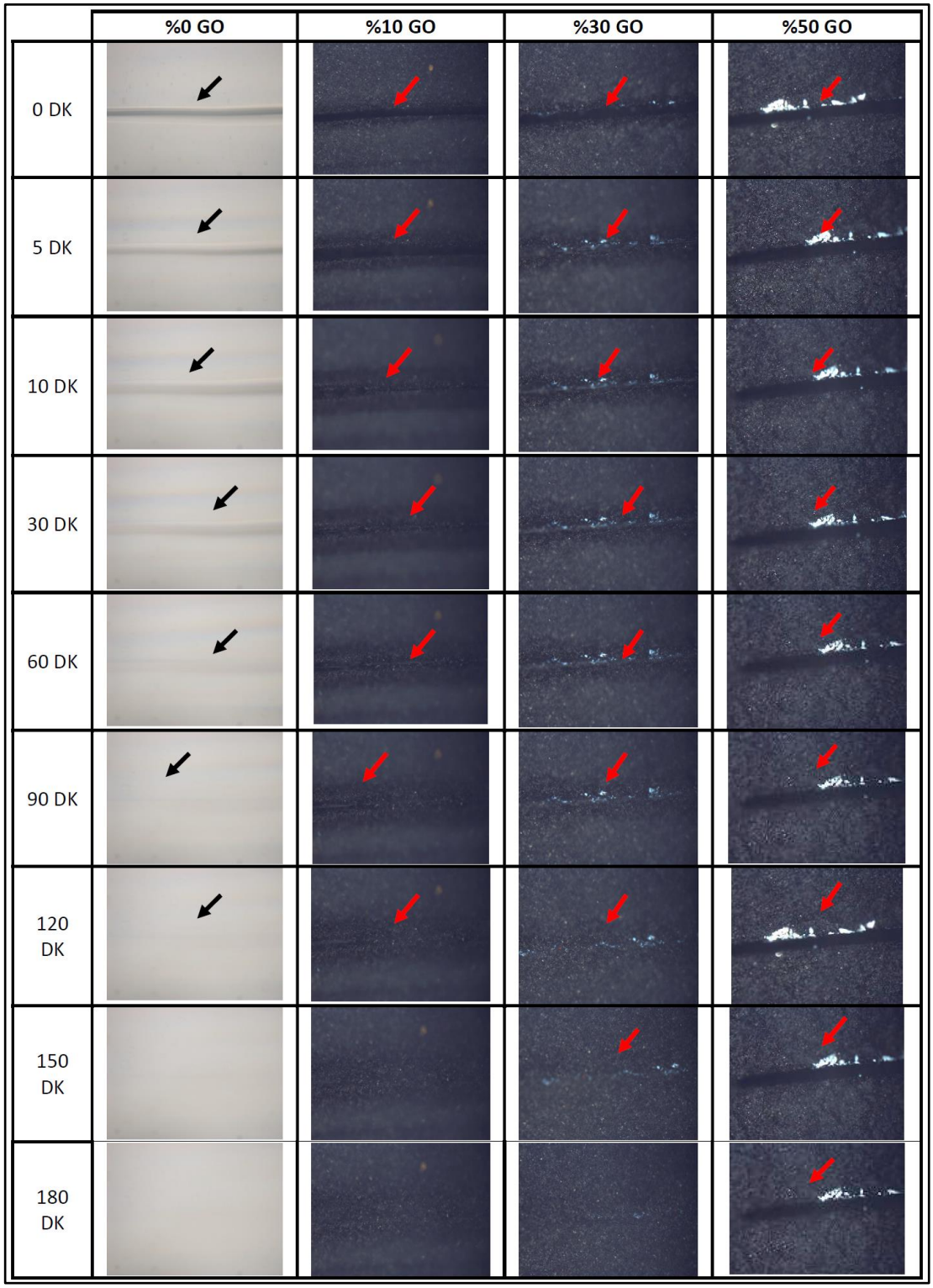
Şekil 4.39a' da PDMS-g-PUR/G10 polimer kompozitinin iyileşme döngülerinden önceki ve sonraki durumlardaki gerilme – uzama eğrileri verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğin de PDMS-g-PUR/G10'nun birinci iyileşme döngüsü sonrası çekme mukavemeti 0,84 MPa ve iyileşme verimi %95,4 olarak bulunmuştur. Supramoleküler sistemlerde, iyileşme çoğunlukla bağ yapmamış, serbest haldeki hidrojen bağı kısımlarının yeniden düzenlenmesi ile meydana gelmektedir ve literatürde de daha önceden de belirtildiği gibi hidrojen bağı yapma kapasitesi daha yüksek olan polimerlerde iyileşme verimi de daha yüksek bulunmaktadır [76], [79-82], [108]. Literatürde ayrıca katkılarda (-OH, -COOH, -O) ve polimer matriste (-CNO) bulunan fonksiyonel grupların var olan fiziksel etkileşimlerin sayısını etkilediği belirtilmiştir ve PUR'un, hidrojen bağı, dipol-dipol etkileşimleri ile grafen oksiti güçlü bir şekilde çeken ve hidrojen bağlanma bölgeleri içeren sert segmentlerden ihtiva ettiğine dikkat çekilmiştir [193]. PDMS-g-PUR polimerinin ve PDMS-g-PUR/G10 polimer kompozitinin 1. iyileşme verimlilikleri karşılaştırıldığın da PDMS-g-PUR/G10 polimer kompozitinin iyileşme verimliliğin de artış gözlenmiştir. Dolayısıyla, iyileşme verimliliğindeki artış grafen oksit ilavesiyle mevcut hidrojen bağlanma bölgelerinin sayısındaki artışa bağlanabilmaktadır.

Şekil 4.39a' da gösterilen grafikler incelendiğinde 1. Iyileşme sonrası %10 RGO katkılı kompozit polimerler için maksimum çekme mukavetinin 0,84 MPa olduğu; maksimum gerilmedeki uzama ve maksimum uzama değlerinin sırasıyla %121,26 ve %174,81 olduğu görülmektedir. 1. İyileşme sonucunda elde edilen eğrilerde hem maksimum çekme mukavemetinin hem de malzemenin uzama kabiliyetinin azaldığı görülmektedir ve kompozitin uzamaya karşı olan hassasiyeti artmıştır. Ayrıca kesilip iyileştirme işlemi tekrar edildikçe temas bölgesinde meydana gelen hasarların bölgesel olarak tamir edilemez kısımlar oluşturduğu bu sebeple mukavemet ve uzama değerlerinin düşmeye devam ettiği düşünülmektedir. PDMS-g-PUR/G10 polimer kompzitleri için 2. ve 3. iyileşme sonrasında ise elde edilen verimler sırasıyla %92,05, %89,77 oranına düşmüştür, maksimum çekme mukavemeti değerleri de sırasıyla 0,81 MPa ve 0,79 MPa değerlerine gerilemiştir ve maksimum uzaman miktarları sırasıyla %169,72, %160,95 olarak bulunmuştur. Grafen oksit katkısı ağırlıkça %30' a çıktığında iyileşme döngüleri sonrası elde edilen gerilme uzama grafikleri Şekil 4.39b' de verilmiştir. İlk iyileşme döngüsü sonrası iyileşme veriminin %94,4 olduğu, 3. iyileşme döngüsü sonrasında ise verimin %85,9' a kadar düştüğü gözlemlenmektedir.

Hasarsız PMDS-g-PUR polimerleri için 1,07 MPa olan çekme mukametinin ise iyileşme döngü sayısı arttıkça azaldığı, 2. Iyileşme döngüsü sonunda 0,98 MPa olarak bulunduğu ve 3. iyileşme döngüsü sonunda 0,92 MPa değerine gerilediği görülmektedir. PMDS-g-PUR/G30 kompozitleri için uzama miktarları 1., 2. ve 3. iyileşme döngüsü sonrasında sırasıyla %165,89, %159,48 ve %101,14 olarak bulunmuştur. Şekil 4.39c'de ise PDMS-g-PUR/G50 polimer kompozitlerinin iyileşme döngüleri sonrası elde edilen gerilme-uzama eğrileri verilmektedir. Yapılan hesaplamalar sonrası birinci iyileşme döngüsü sonrası iyileşme veriminin %71,33' e gerilediği ve çekme mukavemetinin ise 1,43 MPa' dan 1,02 MPa düştüğü görülmektedir. İyileşme verimindeki ve çekme mukavetindeki önemli düşüş sonrası %50 grafen oksit katkılı kompozitlerde 2. ve 3. iyileşme döngüleri sonrası çekme testleri gerçekleştirilmemiştir. Genelde %10, %30 ve %50 RGO katkılı kompozitler karşılaştırıldığında iyileşme verimliliklerinin ilave edilen grafen oksit yüzdesindeki artışla azaldığı açıkça görülmektedir. Bu düşüşün nedeni, polimer kopozitlerdeki grafen oksit katkı maddesi miktarı arttıkça zincir hareketlerinin kısıtlanmasından ve hidrojen bağı için gereken temas yüzeyinin azalmasından kaynaklı olabileceği düşünülmüştür [74].

Katkısız PDMS-g-PUR polimerinin ve PDMS-g-PUR polimer kompozitlerinin kendi kendini onarma davranışını gözlemlemek amacı ile numuneler ısıtmalı (Instec sıcak/soğuk tabaka ile) Olympus BX51 model optik mikroskop kullanılarak görüntülenmiştir. Öncelikle, katkısız polimer ve farklı oranlarda grafen oksit içeren polimer kompozitler film halinde hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin yüzeyinde jilet yardımı ile kesik şeklindeki hasar bölgeleri oluşturulmuştur ve ardından 50 ° C' de 180 dakika süreyle iyileşme süreci gözlemlenerek bellirli zamanlarda hasara uğramış yüzey optik mikroskop ile görüntülenmiştir. Şekil 4.40' da elde edilen bu optik mikroskop görüntüleri karşılaştırılmıştır. Şekil 4.40 'da görüldüğü gibi PDMS-g-PUR polimeri ve PDMS-g-PUR/G10 kompoziti için hasarlı alanda sırasıyla, 120 dakika ve 150 dakika sonrasında tamamen iyileşme meydana gelmiştir. PDMS-g-PUR/G30 ve PDMS-g-PUR/G50' den elde edilen görüntüler incelendiğinde ise, PDMS-g-PUR/G30 kompozitinde 150 dakika sonunda iyileşme meydana gelirken PDMS-g-PUR/G50 kompozitinde 180. dakika sonrasında dahi verimli bir iyileşme meydana gelmediği gözlemlenmiştir. İçeriğinde daha fazla grafen oksit katkısı olan

kompozitlerinin, çekme testinden elde edilen sonuçlarda da gözlemlendiği gibi zincir hareketlerindeki azalmalar nedeniyle daha yavaş iyileştiği düşünülmektedir.

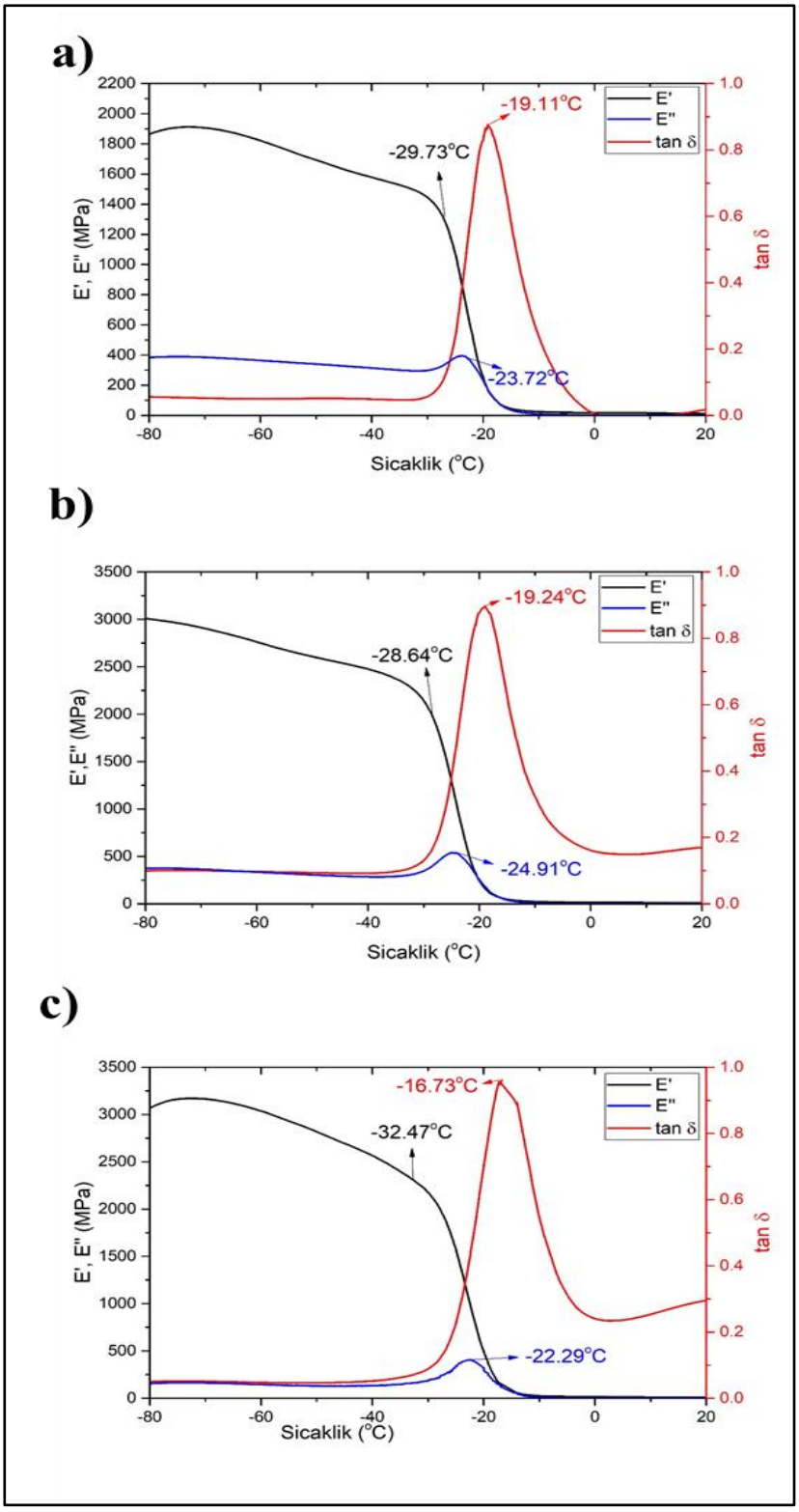


Şekil 4.40: RGO katkılı kompozitlerin 50 ºC zaman bağlı kendi kendini onarma davranışlarının katkısız kopolimer ile karşılaştırılması.

4.5.3. V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR/G30 Kompozitleri İle İlgili Sonuçlar

PDMS-g-PUR kopolimerlerine ağırlıkça %30 RGO katkısıyla birlikte sırasıyla ağırlıkça %5 ve %10 V_2O_5 nanofiber katkısı yapılmıştır. Sonuçta elde edilen grafen oksit ve V_2O_5 nanofiber katkılı kompozitlere mekanik özelliklerini ve kendi kendini onarma davranışının ortaya konulması için çekme testi ve DMA analizleri yapılmıştır. Bununla birlikte, katkısız polimerin ve kompozitlerin reolojik özelliklerini incelemek amacı ile reometre analizleri gerçekleştirilmiştir.

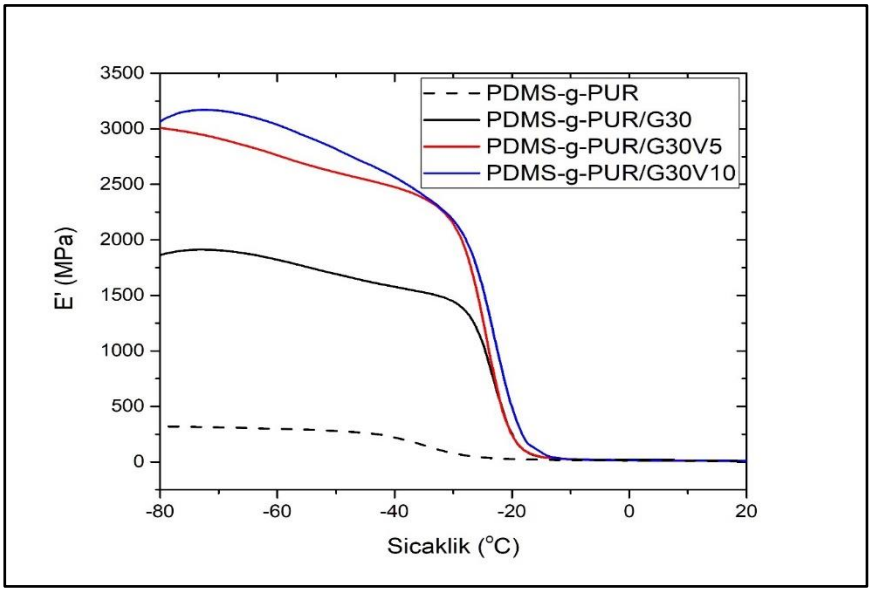
Şekil 4.41a, 4.41b ve 4.41c' de sırasıyla, %30 RGO katkılı PDMS-g-PUR/G30 polimer kompozitinin, %30 RGO katkısına ilaveten %5 ve %10 V_2O_5 katkısı yapılmış PDMS-g-PUR/G30V_2O_5 kompozitlerinin DMA analiz ölçüm grafikleri verilmiştir. Grafiklerde polimer kompozitlere ait saklama modülü (E') ve kayıp modülü (E") ve tan delta (tan δ) eğrileri sıcaklığa bağlı olarak görülmektedir. Grafiklerdeki saklama modülü eğrilerine bakıldığında tüm nanofiber kompozitlerde cam-kauçuk geçiş bölgesinde E'' de keskin bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu modül düşüşü, esas olarak, tan δ değerinin en yüksek olduğu noktada meydana gelen gevşeme sürecindeki enerji kaybından kaynaklanmaktadır ve gevşeme süreci esas olarak polimer zincir dizilerinin kooperatif hareketlerine bağlıdır [188], [189]. Camsı bölgede elde edilen modülüs, öncelikle moleküller arası kuvvetlerin mukavemeti ve polimer zincirlerinin düzenlenme şekli ile belirlenir. Daha yüksek sıcaklıklara gelindiğinde ise rijitlik, gevşeme geçiş bölgesinden sonra oldukça esnek olan amorf bölgeler tarafından belirlenir. Saklama modülünde camsı bölgeyi takiben meydana gelen düşüşün başladığı nokta camsı geçiş bölgesinin başlangıcı olarak tanımlanır. Katkısız PMDS-g-PUR polimerinde -46,69°C' de camsı geçiş bölgesine geçilirken PDMS-g-PUR/G30, PDMS-g-PUR/G30V5 ve PDMS-g-PUR/G30V10 polimer kompozitlerin de sırasıyla -29,73°C, -28,64°C ve -32,47°C sıcaklıklarında camsı geçiş bölgesine geçiş meydana gelmiştir. Camsı geçiş süreci moleküler hareketle ilişkilidir ve molekül paketlenmesi, zincir rijitliği ve lineerliğinden etkilenir [189]. Katkı ilavesi ile polimer matris ve katkı malzemesi etkileşime girerek polimer zincirlerinin gevşeme mobilitesini engellemektedir. Bu sebeple artan katkı miktarı ile meydana gelen camsı geçiş bölgesinin başlangıcı olan sıcaklık değerindeki artışın polimer ve katkı arasındaki etkileşimden kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 4.41: %10 (a), %30 (b) ve %50 (c) V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-g-PUR kompozitlerinin DMA ölçüm grafikleri.

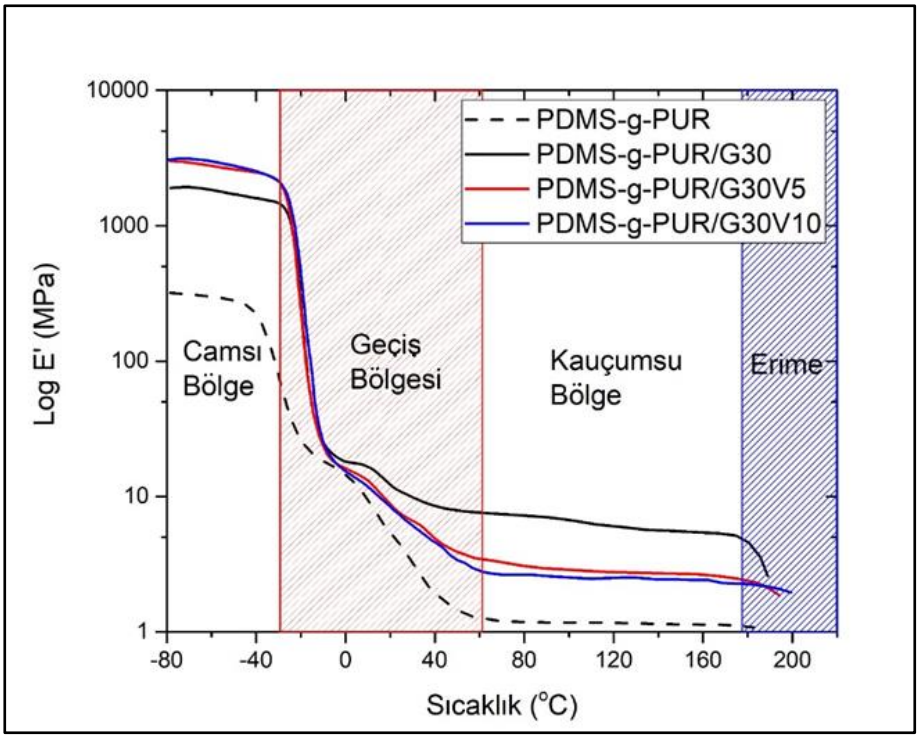
Şekil 4.42' de ise katkısız PDMS-g-PUR polimerinin saklama modulü, %30 RGO katkılı, %30 RGO ve %5 V_2O_5, %30 RGO ve %10 V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR

polimer kompozitlerinin saklama modülleri sıcaklığa bağlı olarak karşılaştırılmıştır. Şekil 68' de görüldüğü gibi PDMS-g-PUR polimerinin saklama modülleri artan katkı oranı ile artmıştır. PDMS-g-PUR/G30V10 kompoziti, PDMS-g-PUR/G30V5 kompoziti ile karşılaştırıldığında ise saklama modulüsünde artış oranının azaldığı görülmektedir. %30 RGO ve %5 V_2O_5 katkılı kompozitler ile %30 RGO ve %10V_2O_5 katkılı kompozitlerin saklama modülüsleri sırasıyla, 2728,2 MPa ve 2945,9 MPa olarak bulunmuştur.



Şekil 4.42: RGO katkılı kompozitlerin depolama modüllernin karşılaştırılması.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda katkı oranının PDMS-g-PUR polimeri üzerine etkisini daha ayrıntılı incelemek amacı ile %30 RGO katkılı, %30 RGO ve %5 V_2O_5, %30 RGO ve %10 V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR polimer kompozitlerinin katkı verimlilikleri karşılaştırılmıştır. Katkının kompozitlerin modülleri üzerindeki etkinliği 'β_f' katsayısı ile gösterilebilir. β_f katsayısının değeri ne kadar küçükse nano katkıların verimi de okadar yüksektir. Şekil 4.43' te camsı bölge, geçiş bölgesi, kauçuğumsu bölge ve erime bölgesindeki geçişleri daha ayrıntılı görmek amacı ile katkılı PDMS-g-PUR polimer kompozitlerinin sıcaklığa bağlı logaritmik saklama modülüs değerleri gösterilmiştir.



Şekil 4.43: V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR/G30 kompozitler ile katkısız PDMS-g-PUR kopolimerinin sıcaklığa bağlı depolama modüllerinin karşılaştırılması.

Tablo 4.14' te ise bu değerler kullanılarak hesaplanan β_f katsayı değerleri %30 RGO katkılı, %30 RGO ve %5 V_2O_5, %30 RGO ve %10 V_2O_5 katkılı polimer kompozitler için verilmiştir. %30 RGO katkılı ile %30 RGO ve %5 V_2O_5katkısı ile elde edilen β_f değerleri karşılaştığında, β_f değerinin PDMS-g-PUR/G30V5 için oldukça yükseldiği ve grafen oksite ilaveten yapılan V_2O_5 katkısının verimliliği düşürdüğü görülmektedir.

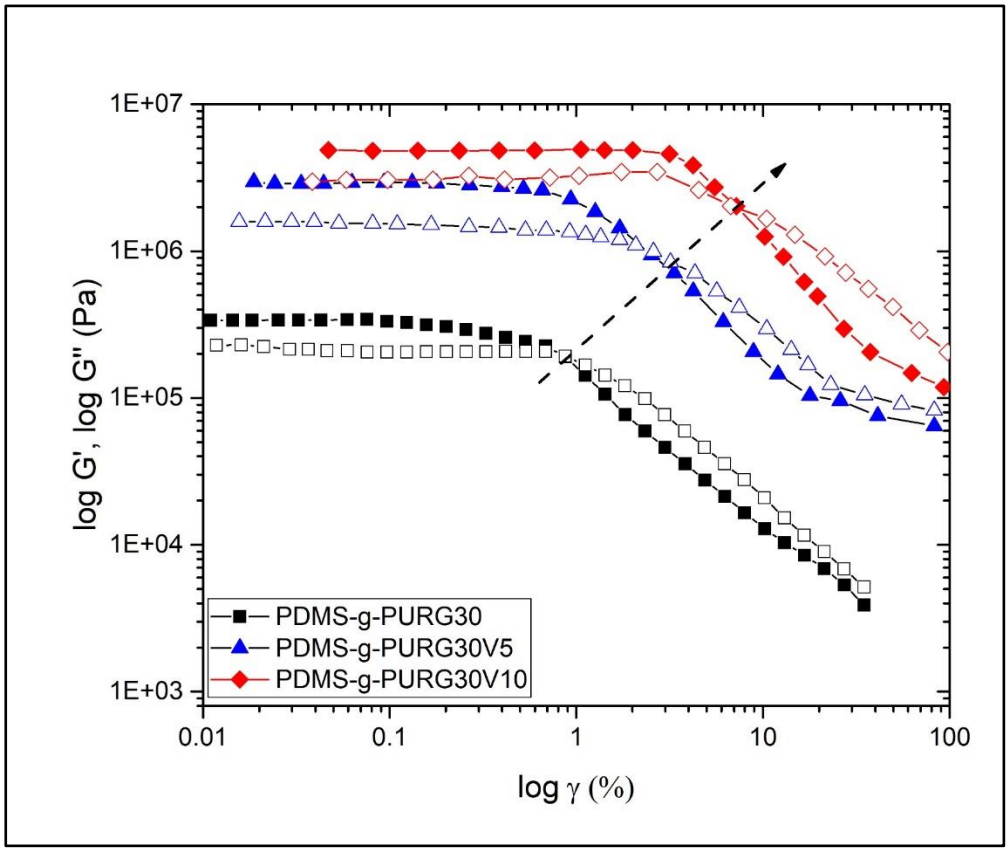
Tablo 4.14: PDMS-g-PUR/G30, V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR/G30 polimer kompozitlerin dinamik mekanik karakteristiği.

Numune Adı	E'_g **(MPa)**	E'_r **(MPa)**	β_f
PDMS-g-PUR	330,2	0,24	-
PDMS-g-PUR/G30	1841,86	7,25	0,1847
PDMS-g-PUR/G30V5	2728,20	3,09	0,6417
PDMS-g-PUR/G30V10	2945,90	2,64	0,8111

%30 RGO ilaveten yapılan V_2O_5 katkısı arttıkça bu katsayının artmaya devam ettiği, yani elde edilen kompozitinin katkı verimliliğinin düştüğünü göstermektedir.

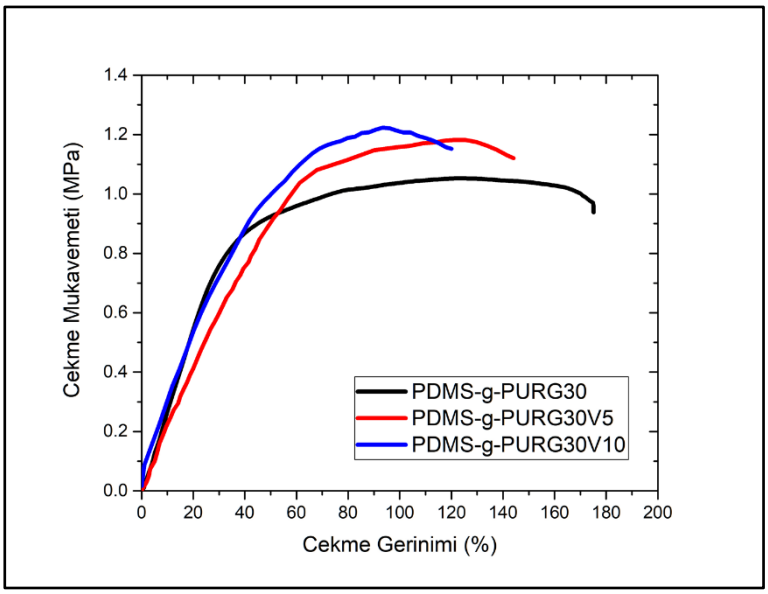
PDMS-g-PUR polimerine grafen oksite ilaveten yapılan V_2O_5 katkısı ile katkı verimliliğindeki düşme parçacık – parçacık etkileşimleri ile ilişkilendirilebilir.

Katkısız, %5 ve %10 V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR/G30 polimer kompozitlerinin viskoelastik özellikleri bellirli kayma gerilimleri aralığında TA DHR-II Discovery Hibrit Reometre ile incelenmiştir. Şekil 4.44' te ağırlıkça Katkısız, %5 ve %10 V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR/G30 polimer kompozitlerinin genlik tarama sonucu elde edilen grafikleri verilmiştir. Tüm kompozitlerin küçük gerinimlerde saklama modüllerinin (G') kayıp modüllerinden (G") daha büyük olduğu görülmektedir ve bu durumun polimer kompozitlerin daha katı durumda olduğu anlamına geldiği söylenebilir ve analiz sonucu %0,4 gerinimlerden küçük gerinimlerde polimer kompozitlerin doğrusal viskoelastik bölgede (DVB) olduğunu göstermektedir. Gerinim arttıkça G' modülünün (dolu noktalar) G" modülünden (açık noktalar) daha hızlı düşüşe geçmeye başladığı değişen eğimden anlaşılmaktadır. Çoğu malzemede olduğu gibi G''nün G"'e göre daha hassas olduğu söylenebilir.



Şekil 4.44: RGO katkılı kompozitlerin kayma modülleri ve katkısız kopolimerin kayma modüllerinin karşılaştırılması.

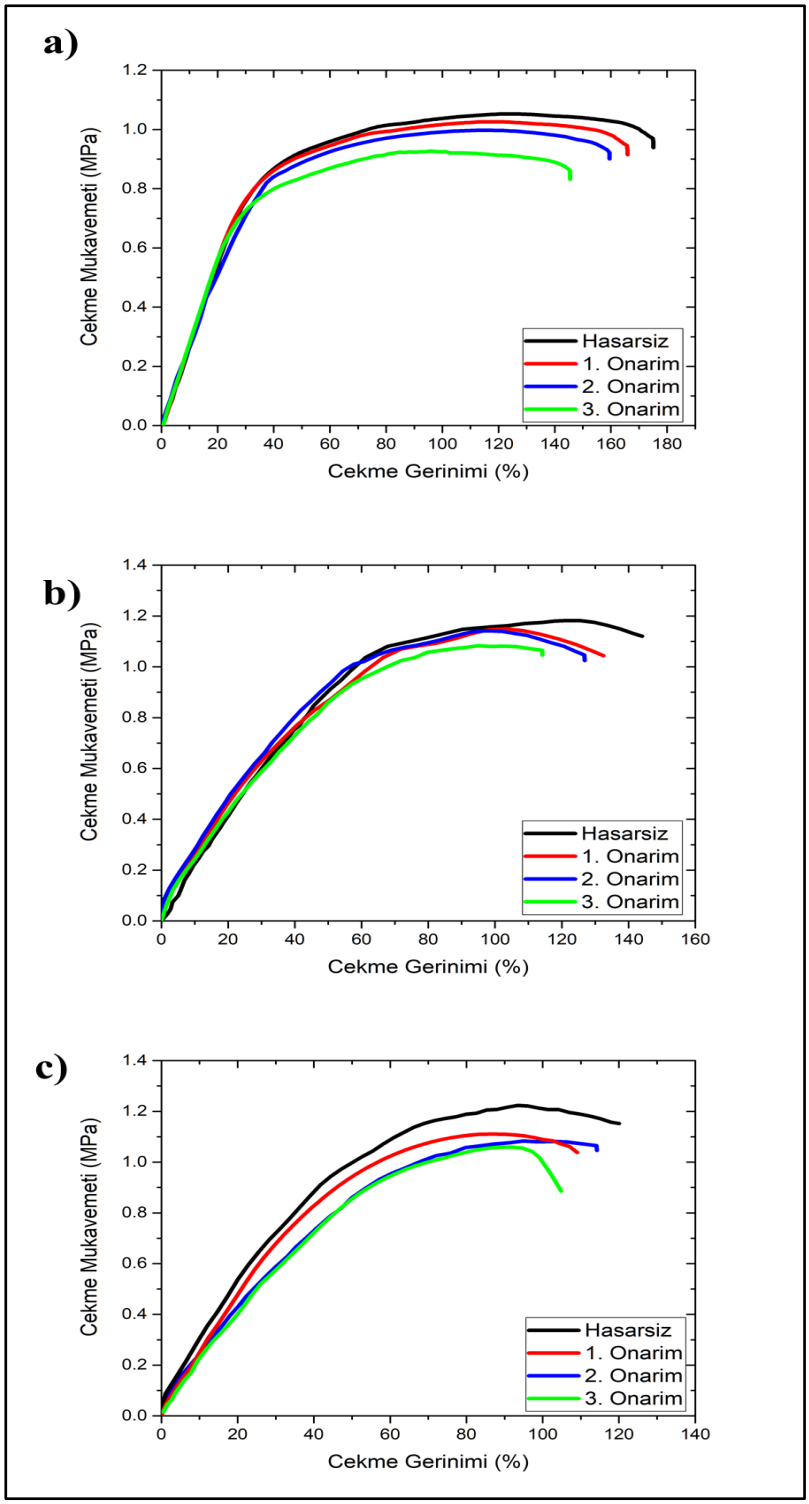
Tüm katkılı polimer kompozitler için, DVB'nin sınırı, G' değerinin plato değerinden %5 düştüğü nokta olarak belirlenen geçiş noktası olarak belirtilir. Geçiş noktasının devamında gerinme yükseldikçe G', G"'den daha hızlı düşer ve polimer yavaş yavaş daha fazla sıvı benzeri hale gelir. G' ve G"'nün kesiştiği (eşitlendiği) nokta ise akış noktası olarak tanımlanır. Bu noktadan sonra, viskoz davranış hâkim hale gelir. Böylece yapılan hesaplama sonrası PDMS-g-PUR/G30 %0,68, PDMS-g-PUR/G30V5 %0,93 ve PDMS-g-PUR/G30V10 %3,16 kayma gerinim değerleri kompozitlerin viskoelastik davranıştan saptığı gerinim olarak bulunmuştur. Analizde yaklaşık %0,8 kayma geriniminden sonra gerinme yükseldikçe G' modülünde, G" modülünden daha hızlı düşüş yaşanmıştır ve kayıp modülü baskın hale gelmiştir. Akış noktası, PDMS-g-PUR/G30 %0,87, PDMS-g-PUR/G30V5 %2,53 ve PDMS-g-PUR/G30V10 %6,73 kayma gerinimleri değerileri olarak hesaplanmıştır. Kompozitlerin viskoz akış değerleri kıyaslandığında artan RGO katkı miktarıyla kayma gerinimlerinde artış meydana gelmiştir ve bu durumda RGO katkısı polimer kompozitlerinin viskoz akış bölgesine geçmesi için gerekli kayma gerinimlerini ötelemektedir. Katkı miktarının PDMS-g-PUR kompozitlerinin saklama ve kayıp modülüsleri üzerine etkisine bakıldığında ise verilerin dinamik mekanik analiz sonuçları ile benzerlik gösterdiği ve artan katkı miktarı ile hem saklama hem de kayıp modüllerinin arttığı gözlemlenmektedir.



Şekil 4.45: %5 ve %10 V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR/G30 kompozitlerinin gerilim-uzama eğrisi.

Şekil 4.45' te %30 RGO katkılı PDMS-g-PUR, ağırlıkça %5 ve %10 V_2O_5 nanofiber katkılı PDMS-g-PUR/G30 polimer kompozitlerinin gerilme – uzama eğrileri karşılaştırılmıştır. PDMS-g-PUR/G30 kompozit polimerlerine grafen oksitle birlikte %5 ve %10 V_2O_5 nanofiber katkısı yapıldığında çekme mukavetinin arttığı; sırasıyla 1,18 MPa ve 1,22 MPa değerlerine ulaştığı görülmektedir. Maksimum uzama miktarları karşılaştırılacak olursa da artan V_2O_5 nanofiber katkısı ile maksimum uzamın azaldığı, PDMS-g-PUR/G30V5 ve PDMS-g-PUR/G30V10 polimer kompozitlerinde bu değerin sırasıyla, %144 ve %120 oranına gerilediği gözlemlenmiştir.

Grafen oksit ve V_2O_5 nanofiber katkıları birlikte yapıldığında iyileşme işlemi sonrası mekanik özelliklerdeki değişimi gözlemlemek ve iyileşme verimini incelemek için hasarsız polimer iki parça halinde kesilmiş ve 120 dakika boyunca 50 °C' de tutulmuştur. Bu işlem üç kez tekrarlandı. Her yeniden bağlanma döngüsünden sonra sırasıyla, 1. birleştirme sonrası 1. iyileşme, 2. birleştirme sonrası 2. iyileşme ve 3. birleştirme sonrası 3. iyileşme değerlerini tayin etme amacı ile iyileştirilen numuneler de çekme testine tabi tutulmuştur. Sonuçta elde edilen gerilme – uzama grafikleri Şekil 4.46a, 4.46b ve 4.46c' de, hesaplanan iyileşme verileri ise Tablo 4.15'de verilmiştir. Şekil4.46a' da görülebileceği gibi PDMS-g-PUR/G30V5 polimer kompozitinin çekme mukavemeti 1. iyileşme döngüsünden sonra 1,18'den 1,16 MPa düşmüştür ve 1. iyileşme verimi %98,3 olarak hesaplanmıştır. PDMS-g-PUR/G30V5 polimer kompozitinin 1. iyileşme veriminin hem sadece grafen oksit katkılı hem de sadece V_2O_5 nanofiber katkılı polimer kompozitlere oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi daha öncede bahsedilen hem grafen oksitten hem de V_2O_5 nanofiber katkılarından gelen hidrojen bağı yapabilen kısımlardan kaynaklı olduğu düşünülmektedir [108], [193]. PDMS-g-PUR/G30V5 kompozitinin 2. ve 3. iyileşme döngüsü sonrası çekme mukavemetleri sırasıyla, 1,14 MPa ve 1,08 MPa iken maksimumuzama oranları %126,87 ve %114,00 olarak bulunmuştur. İyileşme döngü sayısı arttıkça diğer kompozitlerde de olduğu gibi PDMS-g-PUR/G30V5 polimer kompozitinin çekme mukavemetleri, uzama değerleri, iyileşme verimleri azalmaktadır.



Şekil 4.46: PDMS-g-PUR/G30 (a), PDMS-g-PUR/G30V5 (b) ve PDMS-g-PUR/G30 V10 (c) kompozitlerinin gerilim -uzama eğrisi.

PDMS-g-PUR/G30V10 polimer kompozitleri için elde edilen sonuçlarda PDMS-g-PUR/G30V5 polimer kompozitlerinin sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir. Şekil 4.46c' de de görüleceği gibi PDMS-g-PUR/G30V10 polimer

kompozitlerinin çekme verimi ve iyileşme verimi 1. döngü sonrası sırasıyla, 1,11 MPa ve %91,0 olarak hesaplanmış.

Tablo 4.15: Katkısız ve V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR kompozitlerin maksimum kendi kednini onarma verimleri.

Numune Adı	**Kendi kendini Onarma Verimi**		
	1. Onarım (%)	**2. Onarım (%)**	**3. Onarım (%)**
PDMS-*g*-PUR	85,4	-	-
PDMS-*g*-PUR/G30	94,4	91,6	86,0
PDMS-*g*-PUR/G30V5	98,3	96,6	91,5
PDMS-*g*-PUR/G30V10	91,0	88,5	86,1

Döngü sayısı arttıkça çekme mukavemeti ve dolasıyla iyileşme verimi düşmüştür. 2. ve 3. döngü sonunda çekme mukavemetleri 1,08 MPa, 1,05 MPa iken iyileşme verimleri %88,52 ve %86,07 olarak hesaplanmıştır. Maksimum uzama ise 1. döngü sonunda %109,06 iken 3. döngü sonun da %104,8'e düşmüştür.

4.6. Kompozitlerin Dinamik Viskoziteleri ve Reolojik Modellerin Uygulanması

Gerinim ile PDMS-g-PUR/V_2O_5, PDMS-g-PUR/GO ve PDMS-g-PUR/G30V_2O_5 kompozitlerinin viskoelastik tepkileri, gerinim ile saklama modülündeki azalma olarak tanımlanan "Payne" etkisi ile açıklanmıştır. Bu etki, deformasyon oranı, gerilme uygulandığında elastomer kompozitlerdeki katkıların oluşturduğu topakların kırılması sonucunda artmaktadır [194-199]. Nanokompozit sistemler de genel olarak, iki tip etkileşim söz konusudur; bunlardan biri parçacık – parçacık etkileşimidir ve bir parçacık diğer bir parçacıkla temas ederek topakları oluşturur, diğeri ise parçacık – polimer etkileşimidir ve parçacığın yüzeyi adsorbe edilmiş polimer zinciri ile etkileşimdedir. İki tip etkileşimde, parçacık – parçacık ve parçacık – polimer, nanokompozitlerin saklama modülüslerinde artışa neden olur [193], [200].

Kraus [201] ve Maier–Göritz [202], Payne etkisini kompozitlerde meydana gelen farklı türdeki etkileşimler ile açıklamak için farklı fenomenolojik modeller önermişlerdir. Nanokompozit yapılarda, katkılara polimer zincirlerinin adsorpsiyonu

ile çekirdek-kabuk yapısı meydana gelir. Bu yapıda çekirdeği bir araya gelmiş parçacık topakları oluştururken kabuk yapısı ise tüm yapıdaki zincirlere kıyasla farklı bir hareketliliğe sahip olan ve daha az hareket eden polimer zincirlerinden oluşur. Bu yapılar arasındaki bağlanma işlemi, diğer polimer zincirleri ile köprüleme veya yüksek katkı yüklemelerinde üst üste binme ile gerçekleşir. Kraus modelinde parçacık parçacık etkileşimleri dikkate alınırken, kayıp modülüsünün ve sıcaklığın etkisi hesaba katılmaz. Bu modelde, saklama modülü, G', kayma geriniminin fonksiyonu olarak aşağıdaki formülle hesaplanır [203];

$$G'(\gamma) = G'_{\infty} + (G'_0 - G'_{\infty}) \frac{1}{1 + \left(\frac{\gamma}{\gamma_c}\right)^{2m}} \tag{4.2}$$

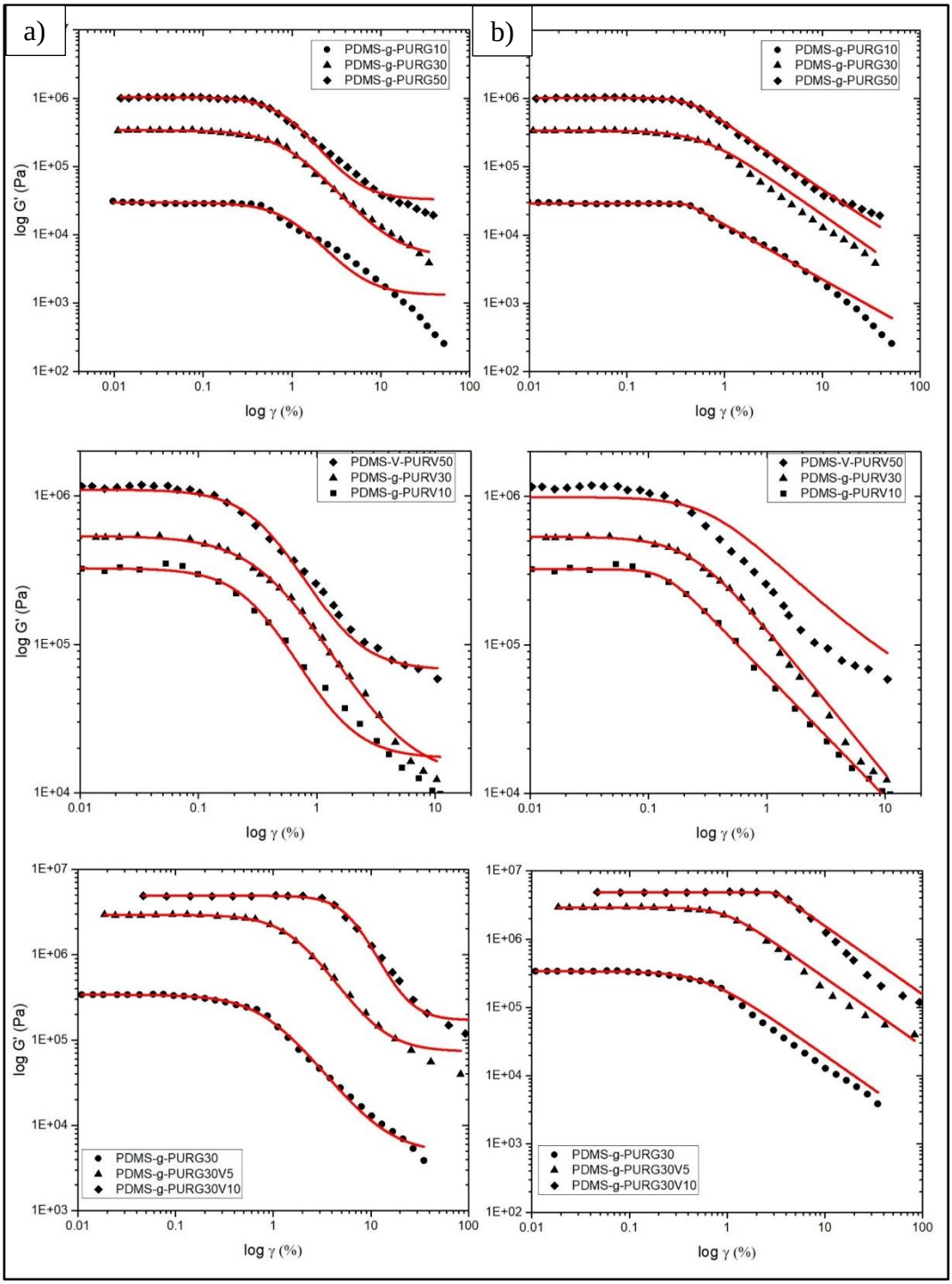
$G'(\gamma)$ saklama modulüsü, G'_{∞} yüksek gerilimlerdeki saklama modulü, γ uygulanan dinamik gerinim, γ_c kritik gerinimi ve m ise van der Waals kuvvetleri ile bağlı parçacıkların topaklanması ve topakların ayrılması fiziksel kavramına dayanan bir üstdür (power law exponent).

Maier–Göritz modelinde ise katkılı elastomerin elastik modülüne etki eden iki farklı etmen vardır; saf elastomerin etkisi ve katkı ağ yapısı yerine katkı / elastomer arayüzünden kaynaklanan katkı etkisine sahiptir. Dolayısıyla, kararlı (güçlü) ve kararsız (zayıf) olmak üzere iki tip katkı-elastomer bağı mevcut olabilir ve bu tür bağların sayısı ile çapraz bağ yoğunluğu saklama modülüyle aşağıdaki formül ile ilişkilendirilebilir [203];

$$G'(\gamma) = G'_{st} + G'_{ust} \frac{1}{1 + \frac{\gamma}{\gamma_c}} \tag{4.3}$$

G'_{st} ve G'_{ust} sırasıyla, kararlı ve kararsız katkı-polimer ilişkilerinden dolayı meydana gelen saklama modulüslerini ifade eder.

Yapılan bu tez çalışmasında TA DHR-II Discovery Hibrit Reometre kullanarak, bellirli kayma gerilimleri aralığında viskoelastik özellikleri belirlemek amacı ile yapılan reolojik testler sonucu elde edilen verilere Kraus ve Maier–Göritz modelleri uygulanmıştır.



Şekil 4.47: Kayma modülü (G') değerlerinin kayma ferinmesine göre değişimini grafikleri ve a) Kraus, b) Maier-Goritz modellerinin uygulanması.

Artan katkı oranı ile PDMS-g-PUR/V_2O_5, PDMS-g-PUR/GO ve PDMS-g-PUR/GO30V_2O_5 polimer kompozitlerindeki parçacık – parçacık, parçacık – matris etkileşimlerini inceleyerek, bu polimerik sistemlerdeki baskın olan etkileşimin katkı oranına bağlı olarak belirlenmesi hedeflenmiştir. Şekil 4,47a' da sırasıyla %10, %30,

%50 RGO katkılı PDMS-g-PUR/GO kompozitlerinden; %10, %30, %50 V2O5 katkılı PDMS-g-PUR/V_2O_5 kompozitlerinden ve %30 RGO katkısına ilaveten %5, %10 V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR/G30-V_2O_5 kompozitlerinden elde edilen reoloji verilerine eğri uydurma metodu ile uygulanan Kraus modeli eğrileri verilmiştir. Şekil 4.47b' de ise sırasıyla %10, %30, %50 RGO katkılı PDMS-g-PUR/GO kompozitlerinden; %10, %30, %50 V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR/V_2O_5 kompozitlerinden ve %30 RGO katkısına ilaveten %5, %10 V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR/G30-V2O5 kompozitlerinden elde edilen reoloji verilerine eğri uydurma metodu ile uygulanan Maier–Göritz modeli eğrileri karşılaştırılmıştır. Tablo 4.16' da bu iki modeli kullanarak elde edilen veriler ve R^2 değerleri sunulmuştur.

Tablo 4.16: Kompozitlerin tümünün Kraus ve Maier-Goritz modellerinin sonuçları ve karşılaştırılması.

Kompozit Adı	**Kraus Model**			**Maier-Goritz Model**	
	γ_c	**m**	**R^2**	**γ_c**	**R^2**
PDMS-g-PURV10	0,32	0,98	0,9928	0,41	0,9549
PDMS-g-PURV30	0,41	0,76	0,9985	0,38	0,9989
PDMS-g-PURV50	0,37	0,98	0,9844	0,33	0,9711
PDMS-g-PURG10	0,99	0,91	0,9916	0,76	0,9977
PDMS-g-PURG30	0,91	0,80	0,9981	0,78	0,9941
PDMS-g-PURG50	0,83	0,97	0,9978	0,98	0,9728
PDMS-g-PURG30V5	1,68	0,96	0,9992	5,54	0,9612
PDMS-g-PURG30V10	6,39	1,136	0,9965	1,53	0,9145

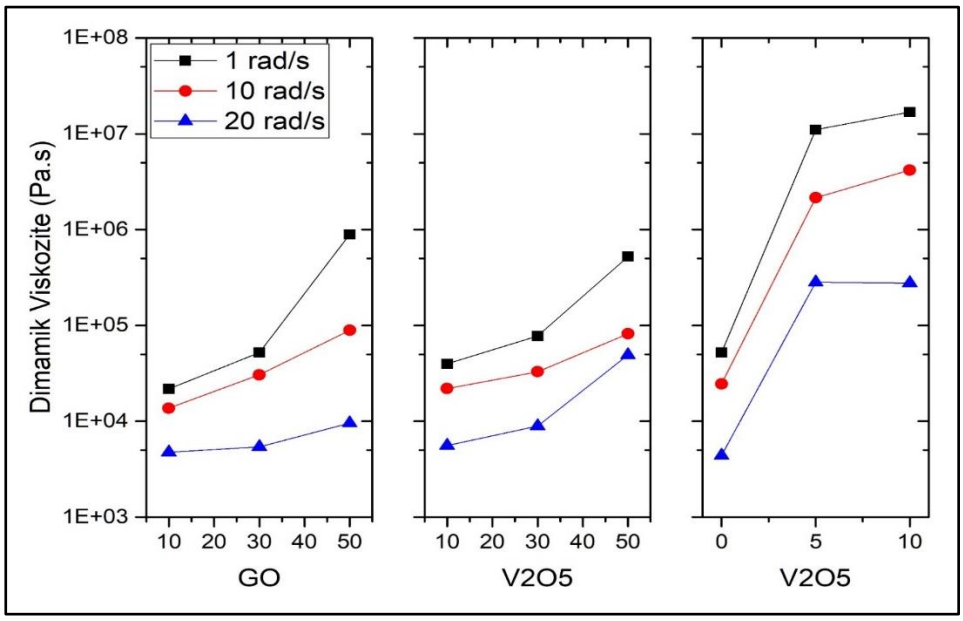
Şekil 4.47' deki model eğrileri ve Tablo 4.16' da verilen bu modellere ait R^2 değerleri incelendiğinde %10 RGO katkılı polimer kompozitler de parçacık – parçacık etkileşimlerinin, parçacık – matris etkileşimlerine göre daha baskın olduğu ve Kraus Modelinin bu kompozitler için daha uygun olduğu görülmektedir. Bunun sebebi de Şekil 4.47' de de görüleceği gibi yüksek gerilimlerde dahi viskos akışın etkin olmasından kaynaklıdır. Maier–Göritz modelinde de bahsedildiği gibi parçacıkların – matris etkileşimlerinde hem dengeli hem de dengesiz bağlar söz konusudur ve PDMS-g-PUR/G10 polimer kompozitlerinde parçacık – matris arası bağların dengesiz olduğu, bunun da yüksek gerinimlerde parçacık – parçacık etkileşimlerinin artmasında rol

oynadığı düşünülmektedir. %30 RGO katkılı polimer kompozitler de ise parçacıkların matrisle daha dengeli bağlar kurması sonucunda parçacık – matris etkileşimlerinin arttığı ve R^2 değerleri karşılaştırıldığında PDMS-g-PUR/G30 polimerik sisteminin Maier–Göritz modeli ile uyumlu olduğu düşünülmektedir. RGO katkı oranı %50'ye arttırıldığında ise fazla miktardaki parçacıkların topaklanmaya başlayıp parçacık – parçacık etkileşimlerini arttırdığı, dolayısı ile parçacık – parçacık etkileşimlerinin parçacık – matris etkileşimlerinden daha baskın hale gelmesi sonucu yüksek katkı yüklemelerinde tekrar Kraus modelinin PDMS-g-PUR/GO50 kompozitlerinde etkin hale geldiği söylenebilmektedir.

V_2O_5 nanofiber katkılı polimer kompozitlerin model eğrileri ve R^2 değerleri incelendiğinde ise hem %10 V_2O_5 nanofiber katkılı hem de %30 V_2O_5 nanofiber katkılı kompozitlerin Maier–Göritz modeli ile uyumlu olduğu, bu nedenle parçacık – matris etkileşiminin parçacık – parçacık etkileşimlerine göre daha baskın olduğu ve PDMS-g-PUR/V30 polimer kompozitlerindeki parçacık–matris etkileşiminin de PDMS-g-PUR/V10' a göre artmış olduğu görülmektedir. %50 V_2O_5 nanofiber katkılı polimer kompozitler de ise Kraus modelinin R^2 değerinin Maier–Göritz modelinin R^2 değerine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Böylece, PDMS-g-PUR/V50 polimer kompozitlerinde parçacık – parçacık etkileşimlerinin parçacık–matris etkileşimlerinden daha baskın olduğu, bunun da sebebinin parçacıkların topaklanması olabileceği düşünülmektedir. PDMS-g-PUR polimerine %30 Grafen oksit katkısının yanı sıra %5 ve %10 V_2O_5 katkısı yapıldığında ise Kraus modelinden elde edilen R^2 değerinin Maier–Göritz modelinden elde edilen R^2 değerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Böylece, PDMS-g-PUR polimerine %30 RGO ilaveten V_2O_5 katkısı yapıldığında parçacık–parçacık etkileşimlerinin parçacık–matris etkileşimlerinden daha baskın hale geldiği görülmüştür.

Şekil 4.48a, 4.48b ve 4.48c' de sırasıyla %10, %30, %50 RGO katkılı PDMS-g-PUR/GO kompozitlerinin; %10, %30, %50 V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR/V_2O_5 kompozitlerinin ve %30 RGO katkısına ilaveten %5, %10 V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR/G30 kompozitlerinin farklı açısal frekanslardaki katkı oranına bağlı dinamik viskozite grafikleri verilmiştir. PDMS-g-PUR/GO polimer kompozitelerinin dinamik viskoziteleri incelendiğinde artan katkı oranıyla viskozitenin arttığı, fakat bu artışın özellikle düşük frekanslar da %50 RGO katkısında, %30 RGO katkısına oranla daha fazla olduğu görülmektedir. Dinamik viskozitenin açısal frekansa bağlı değişimi

incelendiğinde ise artan frekansla birlikte tüm katkı oranlarında viskozitenin düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun sebebi düşük frekanslarda birbirine bağlı halde bulununan katkı topaklarının frekansın artmasıyla birlikte ayrılarak polimer matrisin içine dağılması ve parçacık – matris etkileşiminin, parçacık–parçacık etkileşimine oranla daha etkin hale gelmesi olarak açıklanabilir [204]. PDMS-g-PUR/ V_2O_5 polimer kompozitinin frekansa ve katkı miktarına bağlı dinamik viskozite değerleri incelendiğinde de PDMS-g-PUR/GO polimer kompozitleriyle benzer bir davranış sergilediği görülmüştür. PDMS-g-PUR/V_2O_5 polimer kompozitlerinde de artan katkı miktarıyla vizkozite artanken, yüksek frekanlar da daha düşük viskoziteler elde edilmiştir.

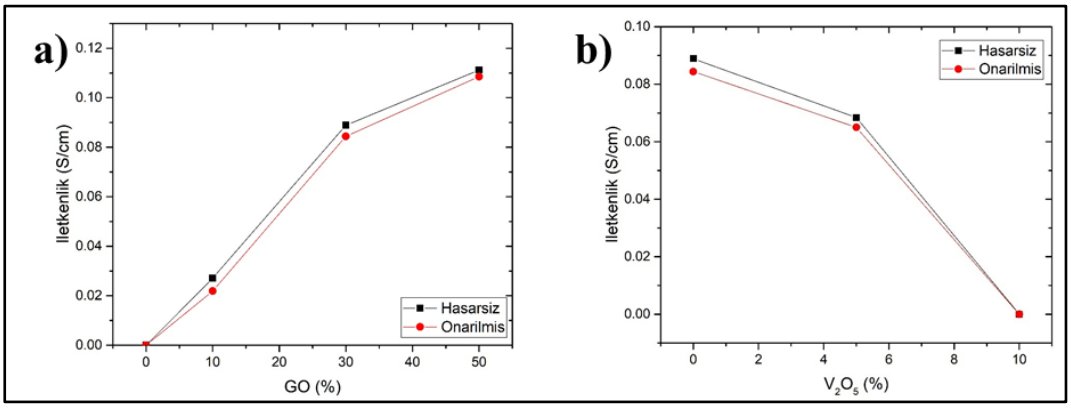


Şekil 4.48: Tüm Kompozitlerin açısal frekansa ve katkı miktarına göre dinamik viskozite değişimleri.

PDMS-g-PUR/GO polimer kompozitlerinin dinamik viskoziteleri PDMS-g-PUR/ V_2O_5 polimer kompozitlerinin dinamik viskoziteleriyle karşılaştırıldığında artan katkı miktarının grafen oksit katkılı kompozitlerin viskozitesini görece daha fazla arttırdığı saptanmıştır. PDMS-g-PUR/30GV polimer kompozitleri de RGO ve V_2O_5 katkılı kompozitlerle benzer bir viskozite davranışı sergilemiş olup %30 RGO katkısına ilaveten yapılan V_2O_5 katkısı kompozitin viskozitesini oldukça yükseltmiştir.

4.7. PDMS-g-PUR/GO ve PDMS-g-PUR/GO-V_2O_5 Polimer Kompozitlerin Elektromekanik Sensör Uygulaması

PDMS-g-PUR/GO ve PDMS-g-PUR/GO-V_2O_5 kompozitlerinin elektromekanik uygulamalarda kullanılabilirliği konusunda denemeler yapılmıştır. Bu kompozit sistemlerinin incelemesinde çoğunlukla literatürde de bahsedilen e-deri ve dokunma sensör uygulamalarına yönelik karakterizasyonlar yapılmıştır. Grafen oksit katkılı olan PDMS-g-PUR iletken olmadığı halde iletken faz olan grafen oksit katkısıyla birlikte iletkenliliği artmıştır. Şekil 4.49a ve 4.49b' de kompozitlerin iletkenlik ölçümleri katkı miktarına bağlı olarak göstermektedir. Şekil 4.48a' da RGO katkılı PDMS-g-PUR kompozitlerinin iletkenklileri verilmiştir. PDMS-g-PUR/G10 kompozitinin iletkenlk değeri 0,0271 S/cm olarak bulunmuştur. Katkı oranı kütlece %50' ye çıktığında iletkenlik de artmıştır ve 0,1112 S/cm olarka bulunmuştur. Artan miktar, perkolasyon sınırının üzerinde olduğu için temas eden grafen oksit tabakasının artması kompozitinde iletkenliğinin artmasında büyük etken oluşturmaktadır[205], [206]. Bu kompozitlerin kesilip birleştirilip kendi kendini onarması beklendikten sonra yapılan ölçümlerde iletkenlikler nispeten azalmıştır.

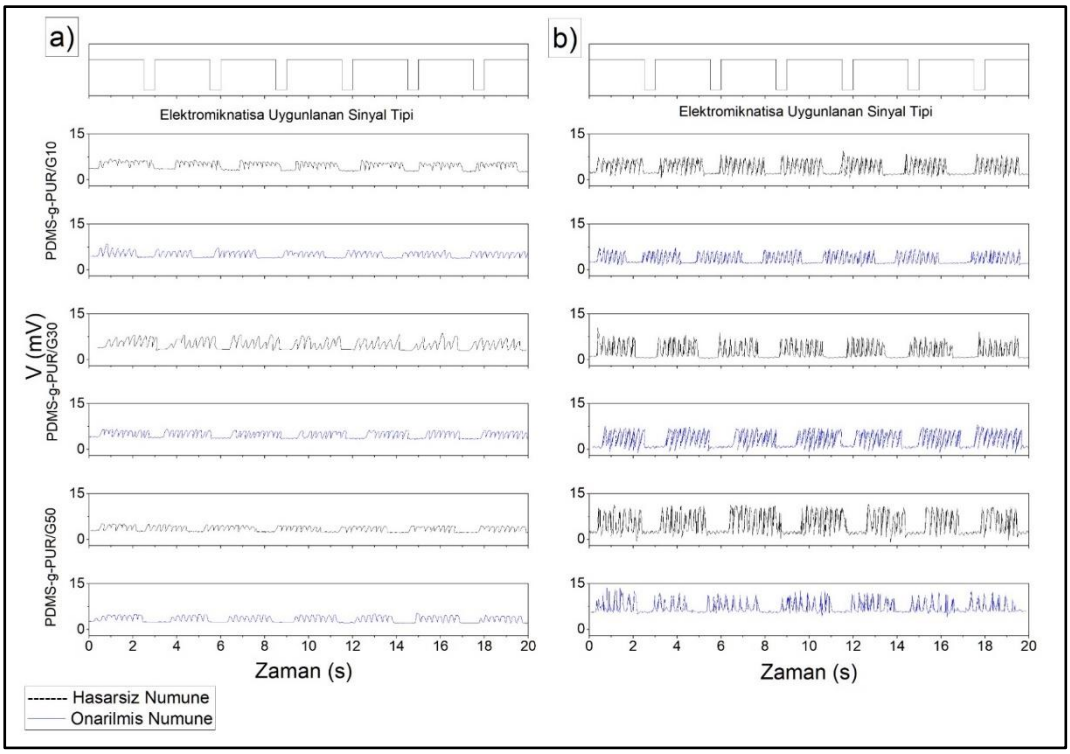


Şekil 4.49: İletkenlik ölçümleri a) RGO katkılı PDMS-g-PUR, b) V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR/G30 kompozitleri.

Yapılan çoğu çalışmada bu durum ile karşılaşılmıştır ve bunun nedenin oldukça çok kontak noktada teması olan RGO tabakalarının deformasyon ya da parçalanması sonrasında tekrar birleşme sonrasında bu kontak noktalarının ilk halindeki oranda birleşememesi olarak yorumlanmaktadır [206], [207]. Şekil 4.49b' de PDMS-g-PUR/G30 kompozisyonuna V_2O_5 katkısının iletkenlik üzerine etkisini gösteren

iletkenlik değerleri grafiği verilmiştir. Yapılan çalışmada V_2O_5 nanfiberlerin iletkenlik üzerine olumsuz bir etki yaratttığı görülmüştür. PDMS-g-PUR/G30V5 kompoziti için 0,0684 S/cm olarak bulunmuştur. Bu oran %10' a çıkarıldığında ise bu değer sıfıra kadar düşmüştür. Bu değerlerde onarım sonrasında ise çok fazla bir değişim gözlemlenmemiştir. %5 V_2O_5 katkılı kompozit için bu değer 0,065 S/cm değerine düşmüştür.

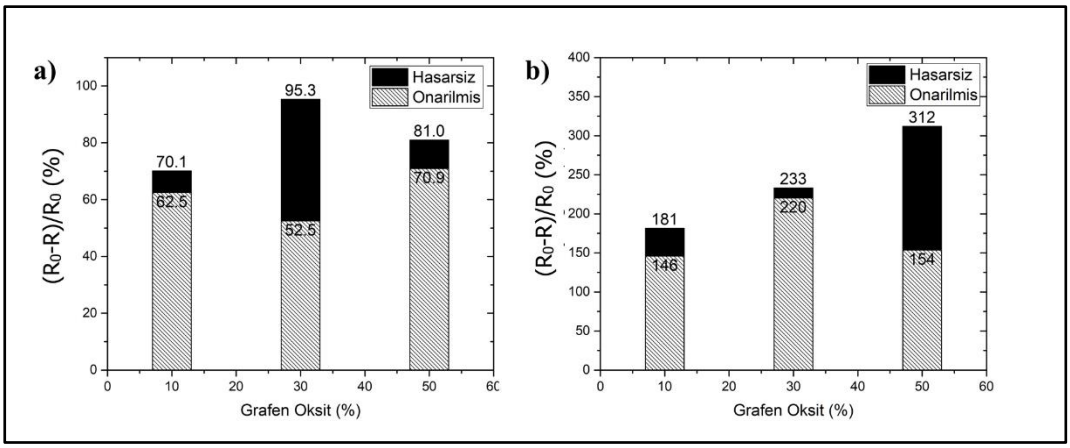
PDMS-g-PUR/GO kompozit serisinin 5 mN ve 10 mN (m=0.5, 1 g, g=10 m/s^2) 2 saniye aralıklarla 5 saniyelik kare dalgalar halinde uygulanmıştır.



Şekil 4.50: RGO katkılı kompozitlerin a) 5 mN ve b) 10 mN kuvvet uygulandığındaki voltaj değişimi tepkileri.

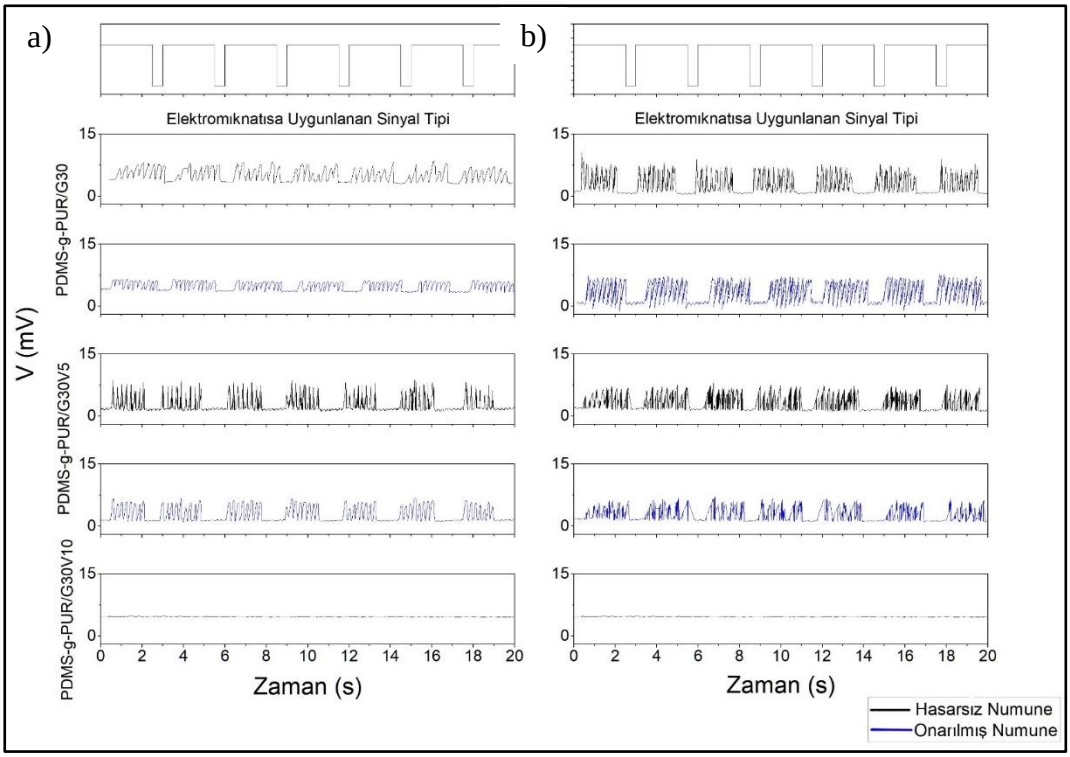
Yapılan deney sonucunda sistedeki voltajdaki değişimler Şekil 4.50a ve 4.50b' de verilmiştir. Şekil 4.50a' da elde edilen değerler incelendiğinde 5 mN kuvvet uygulanındığında uygulama aralıklarına bağlı olarak kopozitlerin hepsi tepki vermiştir. Ayrıca iyileşme sonucunda da tekrarlanan deney sonunda 5 mN kuvvet varlığında sistemden tepki alınabilmiştir. Kuvvet 10 mN' a çıkarıldığında ise kompozitler daha kuvvetli bir tepki vermiştir ve iyileşme sonrasında tekrarlanan deneyde de yine ilk ölçümdeki gibi kompozitler kuvvetli tepkiler alınmıştır. Böylece üretilen PDMS-g-PUR/G30 kompozitleri kuvvet duyarlılığı göstermiştir.

Şekil 4.51a ve 4.51b' de hazırlanmış kompozitlerin 5 mN ve 10 mN sonrasında dirençlerindeki değişim oranlarına bağlı grafikler verilmiştir. Dirençlerdeki değişimler kıyasladığında uygulana kuvvet miktarına göre 5 mN kuvvet uygulandığında PDMS-g-PUR/G30 kompozitinin direnci en fazla miktarda düşen kompozit olmuştur. 10 mN kuvvet uygulanması durumunda direnç değişimi daha artmıştır. 10 mN kuvvet uygulandığında PDMS-g-PUR/G50 kompozitinin direnci daha fazla azalmıştır. İyileşme sonrası tekrarlanan deneylerde genel olarak en çok direnç değişimi gösteren kompozitlerde büyük oranda direnç değişimi oranında azalma görülmüştür.



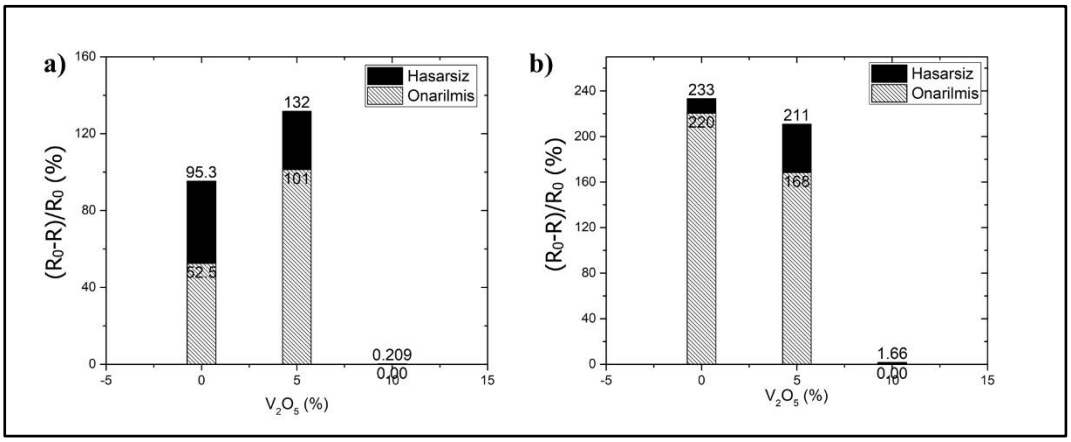
Şekil 4.51: Hasarsız ve hasarlı RGO katkılı PDMS-g-PUR kompozitlerin a) 5 mN ve b) 10 mN yük uygulandığındaki direnç değişimleri.

PDMS-g-PUR/G30V2O5 kompozit serisinin 5 mN ve 10 mN (m=0.5, 1 g, g=10 m/s^2) 2 saniye aralıklarla 5 saniyelik kare dalgalar halinde uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar PDMS-g-PURG30 kompoziti ile kıyaslanmıştır. Yapılan deney sonucunda sistemdeki voltajdaki değişimler Şekil 4.52a ve 4.52b' de verilmiştir. Şekil 4.52a' da elde edilen değerler incelendiğinde 5mN kuvvet uygulanındığında uygulama aralıklarına bağlı olarak sadece PDMS-g-PUR/G30V5 ve PDMS-g-PUR/G30 kompozitleri tepki vermiştir. İyileşme sonucunda da tekrarlana deney sonunda 5mN kuvvet varlığında sistemden tepki alınabilmiştir. Kuvvet 10 mN' a çıkarıldığında ise kompozitler daha kuvvetli bir tepki vermiştir ve iyileşme sornasıdna tekrarlanan deneyda de yine ilk ölçümdeki gibi kompozitler kuvvetli tepkiler vermişlerdir.



Şekil 4.52. V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR/G30kompozitlerin a) 5mN ve b) 10 mN kuvvet uygulandığındaki voltaj değişimi tepkileri.

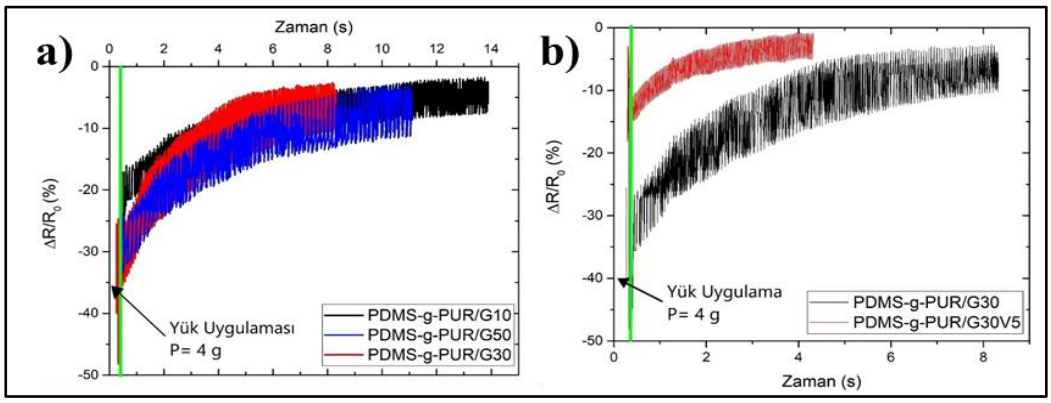
Şekil 4.53a ve 4.53b' de hazırlanmış kompozitlerin 5mN ve 10 mN sonrasında dirençlerindeki değişim oranlarına bağlı grafikler verilmiştir. Dirençlerdeki değişimler kıyasladığında uygulanan kuvvet miktarına göre 5mN kuvvet uygulandığında PDMS-g-PUR/G30V5 kompozitinin direnci en fazla miktarda düşen kompozit olmuştur. 10 mN kuvvet uygulanması durumunda direnç değişimi daha artmıştır.



Şekil 4.53: Hasarsız ve hasarlı V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR/G30 kompozitlerin a) 5 mN ve b) 10 mN yük uygulandığındaki direnç değişimleri.

10 mN kuvvet uygulandığında PDMS-g-PUR/G30V5 kompozitinin direnç değişimi PDMS-g-PUR/G30 kompozitine göre daha az miktarda artmıştır.

Kuvvet uygulanan kompozitlerin zaman bağlı direnç değişimleri incelenmiştir ve elde edilen veriler Şekil 4.54a ve 4.54b' de grafik halinde verilmiştir. Şekil 4.54a' da verilen grafikte de görüldüğü gibi 4 g ağırlığında metal yük çekildikten sonra yapılan beklenen süre içerisinde kompozitler eski direnç değerlerine yaklaşmışlardır. PDMS-g-PUR/G30 en kısa sürede yaklaşık 8 saniyelik bir süre içersinde toplanma göstermektedir. Şekil 4.54b' deki grafik incelendiğinde ise PDMS-g-PUR/G30 kompozitine yapılan kütlece %5 V_2O_5 katkısı direnç seviyesindeki değişimi azalmıştır. Buna rağmen tepki süresini de yaklaşık 4 sn' e çıkarmıştır.



Şekil 4.54: Zaman bağlı direnç değişmi grafikleri a) RGO katkılı PDMS-g-PUR ve b) V_2O_5 katkılı PDMS-g-PUR/G30 kompozitleri.

Sonuç olarak PDMS-g-PUR/G30 ve PDMS-g-PUR/G30V5 kompozitlerinin kendi kendini onaran e-deri ve dokunma sensörleri gibi uygulamaları için kullanılabileceği düşünülmektedir.

5. GENEL SONUÇLAR

Vanadyumun metavanadat kullanılarak gerçekleştirilen polikondensasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen V_2O_5 süspansiyonları, etanol, aseton, THF veya metanol gibi çözücüler kullanılarak çöktürülerek kullanılan suyun üretim prosedürü üzerindeki etkisi incelenmiştir. Su haricinde yaşlandırma yapılarak ve/veya yaşlandırma yapılmadan nanofiber üretilemediği görülmüştür. Yaşlandırma süresine bağlı olarak oda sıcaklığında kurutulan numunelerde bantlaşma görülmektedir. Yaşlandırma uygulanmadan ve 14 gün boyunca yaşlandırılıp numunelere 150 ^{o}C ısıl işlem uygulanmıştır. Yaşlandırma yapmadan ısıl işlem sonrasında V_2O_5 fazının piklerinde artış gözlemlenmiştir. Ayrıca artan yaşlandırma süresi, ısıl işlem sonrasında ultrasonik karıştırıcının topaklanmış yapının dağıtılmasını zorlaştırmaktadır. TEM analizi sonucunda da V_2O_5 nanofiber yapılarının oluşumu tespit edilmiştir. Böylece yaşlandırma yapılmadan ve 150 ^{o}C sıcaklıkta ısıl işlem görmüş V_2O_5 nanofiber numunelerin polimer katkısı olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

Grafen oksit üretimi Hummer metodu kullanılarak yapılmıştır ve hidrazin hidrat kullanılarak indirgenmiştir. Grafite uygulanan kimyasal oksidasyon sonucunda tabakalar arası mesafe artmıştır ve tabakalar birbirinden ayrılmıştır. Sentez sonrasında literatürde genellikle çokça kullanılan XRD ve Raman spektroskopisi analizleri sonucunda bu durum doğrulanmıştır. Geçirimli elektron mikroskobu ile mikroyapısal analiz sonucunda da Hummer metodu kullanılarak grafitin tabakalarının ayrılmasıyla daha ince olan grafen oksit tabakaların oluştuğu gözlemlenmiştir. Tüm karakterizasyon analizleri ışığında oluşan yapının grafen oksit olduğu saptanmıştır.

Katkı olarak kullanılacak kompozisyonlar belirlendikten sonra RGO ve V_2O_5 katkılarının polimer ile bağ yapması muhtemel olan yapılarının XPS analiz yapılmıştır. Analiz sonucunda RGO (%39,1) ve V_2O_5 nanofiber (% 43,1) katkıların polimer ile etkileşime girecek kısımlarının yaklaşık benzer oranda olduğu saptanmıştır. Böylece katkıların etkilerine bağlı olarak özelliklerdeki değişimlerin karşılaştırılabilmiştir.

Aşılamada kullanılacak PURCOOH sentezinin gerçekleştirilmesi için ilk önce PUOH sentezlenmiş, akabinde PURCOOH sentezi gerçekleştirilmiştir. İlk reaksiyonlarda katalizör miktarının yeterli olmaması nedeniyle reaksiyon verimli gerçekleşmemiştir. Jel geçirgenlik kromotografi verilerine göre PUROH sentezinde

reaksiyon zamanının istenilen molekül ağırlığına ulaşılmasında etkili olduğu gözlemlenmiştir. Uygun miktarların belirlenmesiyle 48 saat gibi bir süre içerisinde 6800 g/mol civarında bir molekül ağırlığına sahip PUROH polimeri sentezlenmiştir. S11 ve S13 nolu sentezlerin ^{1}H NMR ve FTIR sonuçlarına göre istenilen PUROH yapısına yaklaşıldığı ve PUROH yapısının sitrik asitle reaksiyonu sonucunda PUCOOH yapısına dönüştürüldüğü saptanmıştır. ^{1}H NMR ve FTIR verilerine göre sentezlenen PURCOOH polimerinin saf olmadığı, reaksiyon sırasında başka reaksiyon olasılıklarının da (HO-poliüretan-OH, H_2N-poliüretan-NH_2, HO-poliüretan-NH_2) meydana geldiği düşünülmektedir. Bu nedenle ^{1}H NMR verilerinde saf PURCOOH yapısının olması gereken piklerinin dışında da piklerin oluştuğu görülmektedir ve bu piklerinin şiddeti PURCOOH piklerinin şiddeti ile kıyaslandığında çok az olması nedeniyle önem arz ettiği düşünülmemektedir. Sonuç olarak PDMS-g-PUR sentezinde kullanılacak EDC bağlama ajanı sentezlenen polimerde COOH son gruba sahip poliüretanları seçeceği için düşük miktarlardaki diğer poliüretan versiyonlarının reaksiyona girme olasılıklarının düşük olduğu düşünülmektedir. PURCOOH sentezinde verimin düşük olması nedeniyle reaksiyonun veriminin arttırılması için PURCOOH sentezinin kompozisyonu modifiye edilmiştir. Sentez sonrasında, jel geçirgenlik kromotografik analizinde değiştirilen PEG400 miktarları ile 0,5 mol üzerindeki PEG400 kimyasalının reaksiyonu yavaşlattığı ve/veya engellediği gözlemlenmiştir. PEG400 miktarının 0,46 mol değerine kadar azaltılmasının verimde artışa neden olduğu ama molekül ağırlığında pek değişime sebep olmadığı görülmüştür. Bunun sebeplerinin, PEG400 miktarının artmasının, molekülde bulunan hidroksil grupları ile hegzametilen diizosiyanat molekülünün izosiyanat yapıları arasındaki reaksiyon olasılığını azalttığı düşünülmektedir. Bu durumda verimde azalmaya sebep olmaktadır. S16 reaksiyonun NMR verileri incelendiğinde istenilen yapının elde edildiği düşünülmektedir. Böylece aşılama reaksiyonlarında kullanılacak kompozisyonun belirlendiği düşünülmektedir. PDMS-g-PUR kopolimer sentezi, WO2004035644 numaralı patentindeki reaksiyon tipine çok benzemektedir, bu nedenle sonuçlarının benzer olabileceği düşünülmektedir. Aşılama sonrasında PDMS-g-PUR kopolimerinin jel halinde çökmesi beklenmektedir. PDMS-g-PUR sentezi çalışmalarında EDC kimyasalının yeterli etkiyi göstermediği, 72 saat sonrasında bile ortamda bir çökeltinin oluşmadığı görülmüştür. EDC-HCl bağlama ajanının ise suyun varlığında çalıştığı görülmüştür. Bunun sebebinin HCl'in sulu ortamda daha rahat

iyonlaşması olarak yorumlanmıştır ve suyun reaksiyon için katalizör etkisi oluşturduğu düşünülmektedir. Böylece amin–karboksil grupları arasındaki reaksiyonu gerçekleştirmek için yeterli H^+ kaynağı sağlanmaktadır. Aşılama için 48 saatlik reaksiyon süresinin yeterli olduğu saptanmıştır. PDMS-g-PUR için su miktarının 10 ml'den 15 ml'ye arttırılması 48 saatlik süren reaksiyonun verimini de değiştirmemiştir. Aşılama sonrası başarılı olunduğu düşünülen KS20 kopolimerine FTIR, ^{1}H NMR ve DSC analizleri yapılmıştır. FTIR ve ^{1}H NMR analizleri sonucunda KS20 kopolimerine yapılan kimyasal analizde aşılama işleminin öngörülen şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Kendi kendine onarma davranışı da optik mikroskop görüntüleri ve çekme testi sonuçları ile desteklenmiştir. Hazırlanacak kompozit çalışmalarında KS20 kopolimerinin kullanılmasına karar verilmiştir.

Yapılan bu çalışmada öncelikle katkısız PDMS-g-PUR kompolimerlerinin zamana bağlı olarak iyileşme verimlilikleri incelenmiş; elde edilen mekanik testler ve optik mikroskop görüntüleri ile kendi kendini onarma işleminin 50 °C' de 120 dk' da gerçekleştiği tespit edilmiştir. Çalışmanın devamında ise sentezlenen PDMS-g-PUR kopolimerine kendi kendini onarma özelliğini arttırmak amacı ile kütlece %10, %30, %50 ve %70 oranlarında V_2O_5 nanofiber katkısı yapılmıştır. Öncelikle V_2O_5 nanofiber katkısının polimerin termal özelliklerine etkisi incelenmiştir. Yapılan DSC testleri sonucunda PDMS-g-PUR/V_2O_5 kompozitlerinin T_g değerlerinde artışa rastlanmıştır. TG analiz sonucunda ise artan katkı miktarı ile polimer zincirlerinin hareketlerinin sınırlanmasına bağlı olarak kompozitlerin ısıl kararlılıklarının arttığı gözlemlenmiştir. Hem DSC hem de TG analizleri sonucunda katkı oranının %30' dan %50' ye çıkması ile polimerin ısıl özelliklerinde önemli bir değişime rastlanmadığı saptanmıştır. Katkısız PDMS-g-PUR polimeri ve PDMS-g-PUR/ V_2O_5 kompozit polimerleri ayrıca DMA analizlerine tabi tutulmuştur. DMA analizleri sonucunda, polimer ve polimer kompozitlerin saklama modülüsleri, kayıp modülüsleri ve tan δ eğrileri sıcaklığa bağlı olarak elde edilmiştir. Elde edilen DMA eğrilerinde belirgin bir şekilde gözlemlenen dört adet bölge vardır. Bu bölgeler sırasıyla, camsı bölge, camsı geçiş bölgesi, kauçuğumsu bölme ve erimenin gerçekleştiği bölgeleri içerir. Artan sıcaklıkla birlikte polimer zincirlerinde meydana gelen gevşemelerden ötürü zincirler kooperatif bir şekilde hareket ederler ve saklama modülüsleri düşmeye başlamaktadır. Saklama modülünde %5' lik düşmeye denk gelen nokta camsı geçiş bölgesinin başlangıcı olarak kabul edilmektedir ve bu bölgedeki modülüs moleküller arası kuvvetlerin

mukavemeti ve polimer zincirlerinin düzenlenme şekli ile belirlenmektedir. Yapılan V_2O_5 katkısı ile polimer zincirlerinin gevşeme mobilitesinin azalması ve polimer – parçacık etkileşimlerinden dolayı camsı geçiş bölgesinin başladığı sıcaklığın arttığı düşünülmektedir. Ayrıca, katkı oranı arttıkça kompozitlerin saklama modulüsleri artmaktadır. Bunun nedenin de artan katkı oranı ile zincir hareketlerinin kısıtlanması ve DMA analizi sırasında uygulanan çekme sırasında zincirlerin hizaya girmesi için uygulanması gereken kuvvetin artması olarak düşünülmektedir. Saklama modulusu verileri kullanılarak katkı verimliliği katsayısına bağlı olarak elde edilen sonuçlar da ise katkı veriminin %10 ve %30 V_2O_5 katkılı polimerde artarken %50 V_2O_5 katkısı yapılan kompozitlerde düştüğü gözlemlenmiştir. Verimdeki bu düşme parçacık – parçacık etkileşimleri ile ilişkilendirilebilir. Elde edilen reoloji sonuçları da DMA analizleri ile benzerlik gösterir ve artan katkı miktarı ile hem saklama hem de kayıp modüllerinin arttığı gözlemlenmektedir.

V_2O_5 katkısının kompozitlerin ısıl özelliklerine etkisi incelenerek, farklı orandaki nanofiber katkısının polimer ve parçacık etkileşimleri üzerine etkisi hakkında fikir edinildikten sonra bu katkıların kompozitin mekanik özelliklerine ve iyileşme verimliliklerine etkisi incelenmiştir. Öncelikle, artan V_2O_5 nanofiber katkısı ile kompozitlerin mekanik muvemetlerinin arttığı, fakat ağırlıkça %70 katkı oranında mukavemetin düşüşe geçtiği gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin ise polimer matrisinin içinde fazladan bulunan nanofiberlerin parçacık – parçacık etkileşimleriyle topaklanması olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, kompozitlerin artan katkı miktarında zincir hareketliliğinin kısıtlılığına bağlı olarak düştüğü görülmüştür, fakat belli bir katkı oranından sonra maksimum yükleme kapasitesine ulaşıldığı için önemli ölçüde bir değişim gözlemlenmemiştir. Kompozitlerin mekanik özellikleri belirlendikten sonra, 50 ^{o}C' deki iyileşme verimlilikleri katkı oranına ve iyileşme döngü sayısına bağlı olarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda, PDMS-g-PUR polimerine %10 V_2O_5 nanofiber katkısı yapıldığında kompozitin %95,3 oranında iyileşme gösterdiği saptanmıştır. Yüksek orandaki bu iyileşmenin supramoleküler sistemlerinde temelini oluşturan tersinir hidrojen bağları ile olduğu ve çevresinde hidrojen bağlanma bölgeleri bulunan V_2O_5 nanofiberlerin, kompozitin hidrojenbağı yapabilme kapasitesini arttırarak iyileşme veriminde artış sağladığı düşünülmektedir. Artan katkı miktarı ile kompozitlerin verimi düşmekte ve bu düşüşün nedeni, zincir hareketlerinin kısıtlanmasına ve hidrojen bağı için gereken temas yüzeyinin

azalmasına bağlanmaktadır. Bununla birlikte, birden fazla iyileşme döngüsü gerçekleştirildiğinde temas bölgelerinde meydana gelen ve bölgesel olarak tamir edilemeyen kısımlar oluştuğu, bu nedenle tüm kompozitlerin iyileşme verimlerde düşme meydana geldiği düşünülmektedir. Hasarlı bölgelerdeki onarımı gözlemlemek amacı ile kompozitlerden alınan optik mikroskop görüntülerinde 120 dk sonun da tüm kompozitlerde iyileşme meydana geldiği, iyileşmenin katsız polimere göre kompozitlerde daha yavaş gerçekleşmesine rağmen bir kez iyileşme gerçekleştiğinde V_2O_5 nanofiberlerinin sağladığı ekstra hidrojen bağı bölgeleri nedeniyle iyileşme veriminin daha yüksek olduğu söylenebilmektedir.

PDMS-g-PUR polimerinin ısıl, mekanik ve iyileşme özelliklerine V_2O_5 katkısının etkisi belirlendikten sonra, benzeri testler yürütülerek farklı oranlardaki RGO'in de PDMS-g-PUR polimerinin ısıl, mekanik ve iyileşme özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Yapılan DSC analizleri sonucunda yapılan RGO katkısıyla, katkısız polimere oranla T_g değerlerinde artış meydana gelmiştir fakat artan katkı miktarı ile kompozitin T_gsıcaklığında, özellikle %50 RGO katkılı kompozitinin T_g sıcaklığında önemli bir değişim meydana gelmemiştir. Bunun sebebi de kopolimerin grafen oksit katkısı için maksimum yükleme kapasitesine ulaşması olarak değerlendirilmektedir. TG analiz sonuçları incelendiğinde ise tüm kompozitlerin ısıl kararlılığının katkısız polimere göre arttığı fakat, %50 RGO katkılı PDMS-g-PUR kompoziti ile %30 RGO katkılı PDMS-g-PUR kompozitinin ısıl davranışları karşılaştırıldığında kayda değer bir değişim görülmemiştir. Bu da DSC ile benzer şekilde maksimum yükleme kapasitesi ile ilişkilendirilebilmektedir.

Yapılan DMA analizleri sonucunda ise yapılan RGO katkısı ile polimer zincirlerinin gevşeme mobilitesinin azalması ve polimer–parçacık etkileşimlerinden dolayı camsı geçiş bölgesinin başladığı sıcaklığın katkısız polimere göre arttığı düşünülmektedir. Ayrıca, katkı oranı arttıkça kompozitlerin saklama modülüsleri artmaktadır. Bunun nedenin de artan katkı oranı ile zincir hareketlerinin kısıtlanması ve DMA analizi sırasında uygulanan çekme sırasında zincirlerin hizaya girmesi için uygulanması gereken kuvvetin artması olarak düşünülmektedir. V_2O_5 katkısı ile RGO katkısının kompozitlerin saklama modülüsleri üzerine etkisine bakıldığında ise V_2O_5 nanofiber katkısının saklama modülüsünü daha fazla arttırdığı belirlenmiştir.

Saklama modulusu verileri kullanılarak katkı verimliliği katsayısına bağlı olarak elde edilen sonuçlar da ise katkı veriminin %10 ve %30 RGO katkılı polimerde

artarken %50 RGO katkısı yapılan kompozitlerde düştüğü gözlemlenmiştir. Verimdeki bu düşme parçacık–parçacık etkileşimleri ile ilişkilendirilebilir. Elde edilen reoloji sonuçları da DMA analizleri ile benzerlik gösterir ve artan katkı miktarı ile hem saklama hem de kayıp modüllerinin arttığı gözlemlenmektedir. Öte yandan, %10 RGO katkılı kompozitte, %30 ve %50 RGO kompozitlerinin aksine yüksek gerinimlerde saklama ve kayıp modulusleri kesişmeyip, kayıp modülünün tüm gerinme değerlerinde daha yüksek olduğu görülmektedir ve %10 RGO katkılı kompozitlerin yüksek gerinimlerde dahi viskoz akışın etkisi altında olduğu söylenebilmektedir.

RGO katkısının kompozitlerin ısıl özelliklerine etkisi incelenerek, farklı orandaki RGO katkısının polimer ve parçacık etkileşimleri üzerine etkisi hakkında fikir edinildikten sonra bu katkıların kompozitin mekanik özelliklerine ve iyileşme verimliliklerine etkisi incelenmiştir. RGO katkısı ile mekanik özelliklerin gelişimi incelendiğinde artan RGO miktarı ile çekme mukavemetinin arttığı ve %50 RGO katkılı PMDS-g-PUR kompozit polimerlerinde 1,43 MPa değerine kadar ulaştığı fakat uzaman miktarlarının ise azaldığı görülmektedir. Uzama miktarındaki değişim zincir hareketliliğinin kısıtlanması ile ilişkilendirilebilir. Çekme testlerinden elde edilen sonuçlar DSC ve TG analizleri sonuçları ile karşılaştırıldığında, polimerin maksimum yükleme kapasitesine DSC ve TG analizine göre %30 katkı oranında ulaşıldığı gözlemlenirken çekme sonuçları %50 grafen oksit ilavesinde dahi mekanik özelliklerin önemli derecede arttığını göstermiştir.

Kompozitlerin mekanik özellikleri belirlendikten sonra, 50°C' deki iyileşme verimlilikleri katkı oranına ve iyileşme döngü sayısına bağlı olarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda, PDMS-g-PUR polimerine %10 RGO katkısı yapıldığında kompozitin %95,4 oranında iyileşme gösterdiği saptanmıştır. Literatürde PDMS-g-PUR polimerinde bulunan PUR'un grafen oksitle hidrojen bağı yapabilecek hidrojen bağlanma bölgeleri içeren sert segmentlerden ihtiva ettiği belirtilmiştir [193]. Dolayısıyla, iyileşme verimliliğindeki artış grafen oksit ilavesiyle mevcut hidrojen bağlanma bölgelerinin sayısındaki artışa bağlanabilir. Artan katkı miktarı ile kompozitlerin verimi düşmekte ve bu düşüşün nedeni, zincir hareketlerinin kısıtlanmasına ve hidrojen bağı için gereken temas yüzeyinin azalmasına bağlanmaktadır. Bununla birlikte, birden fazla iyileşme döngüsü gerçekleştirildiğinde temas bölgelerinde meydana gelen ve bölgesel olarak tamir edilemeyen kısımlar oluştuğu, bu nedenle tüm kompozitlerin iyileşme verimlerinde düşme meydana geldiği

düşünülmektedir. Özellikle %50 grafen oksit katkısı yapılan kompozitlere bakıldığında, 1. İyileşme döngüsü sonrasında iyileşme veriminin %71,33 olduğu ve çekme mukavemetininde 1,43 MPa' dan 1,02 MPa'a düştüğü saptanmıştır ve bu sebeple devam eden iyileşme döngüleri incelenmemiştir. Hasarlı bölgelerdeki onarımı gözlemlemek amacı ile kompozitlerden alınan optik mikroskop görüntüleri incelenmiştir. %10 ve %30 RGO katkılı PDMS-g-PUR kompozitlerinde 150 dk'nın sonunda tamamen iyileşme gözlemlenmiştir fakat %50 katkılı PDMS-g-PUR kompozitlerinde 180 dk'nın sonunda dahi verimli bir iyileşme meydana gelmediği görülmektedir. İçeriğinde daha fazla grafen oksit katkısı olan kompozitlerinin, çekme testinden elde edilen sonuçlarda da gözlemlendiği gibi zincir hareketlerindeki azalmalar nedeniyle daha yavaş iyileştiği söylenebilir.

V_2O_5 nanofiber ve RGO katkılarının PDMS-g-PUR polimerinin ısıl, reolojik, mekanik ve iyileşebilme özelliklerine etkisi belirlendikten sonra, %30 RGO katkısının optimum değerlere sahip olduğu belirlenmiş olup %30 RGO katkısına ilaveten %5 ve %10 V_2O_5 katkısı yapılarak oluşan yeni kompozitlerin ısıl, reolojik, mekanik özellikleri belirlenmiş ve iyileşme verimlilikleri hesaplanmıştır.

Yapılan DMA analizleri sonucunda RGO katkısıyla birlikte yapılan V_2O_5 katkısı ile polimer zincirlerinin gevşeme mobilitesinin azalması ve polimer–parçacık etkileşimlerinden dolayı camsı geçiş bölgesinin başladığı sıcaklığın katkısız polimere göre arttığı düşünülmektedir. Ayrıca, V_2O_5 katkı oranı arttıkça kompozitlerin saklama modulüsleri artmaktadır. Bunun nedenin de artan katkı oranı ile zincir hareketlerinin kısıtlanması ve DMA analizi sırasında uygulanan çekme sırasında zincirlerin hizaya girmesi için uygulanması gereken kuvvetin artması olarak düşünülmektedir. Öte yandan %5 ile %10 V_2O_5 katkısının saklama modülüne etkisi karşılaştırıldığında %10 V_2O_5 katkısı ile elde edilen artışın %5 V_2O_5 katkısı ile elde edilen artıştan daha az olduğu görülmektedir. Saklama modülüsü verileri kullanılarak katkı verimliliği katsayısına bağlı olarak elde edilen sonuçlar da ise %30 grafen oksitle beraber yapılan V_2O_5 katkısının, katkı verimini oldukça düşürdüğü görülmektedir. Elde edilen reoloji sonuçları da DMA analizleri ile benzerlik gösterir ve artan katkı miktarı ile hem saklama hem de kayıp modüllerinin arttığı gözlemlenmektedir.

Kompozitlerin sıcaklığa bağlı dinamik mekanik özellikleri ve reolojik özellikleri incelendikten sonra, yapılan katkının mekanik özelliklere ve iyileşme verimine etkisi de incelenmiştir. %30 grafen oksit katkısıyla birlikte ilave edilen V_2O_5 nanofiberler

mekanik mukavette artış sağlamış ve maksimum çekme mukavemeti %30 RGO ve %10 V_2O_5 katkılı kompozitler de 1,22 MPa olarak bulunmuştur. Artan V_2O_5 katkı oranında daha önceki deneysel sonuçlarla da doğru orantılı olarak uzama miktarının azaldığı görülmüştür. PDMS-g-PUR/G30V5 polimer kompozitlerinin iyileşme verimleri incelendiğinde, 1. iyileşme döngüsü sonunda %98,3 verim elde edilmiştir. Elde edilen bu verim hem sadece V_2O_5 katkılı hem de sadece RGO katkılı polimer kompozitlerin iyileşme veriminden daha yüksektir. Bunun sebebi ise hem V_2O_5 kenarların hidrojen bağı yapan bölgeleri bulunması hem de RGO' in polimerik yapıdaki PUR'un sert kısımlarıyla hidrojen yapabilen bölgelerinin olması sebebiyle toplamda hidrojen bağı yapabilecek kısımların artmasına bağlanabilmektedir. PDMS-g-PUR/G30V10 kompozitleri içinde 1. iyileşme döngüsü sonundaki iyileşme verimi %91 olarak hesaplanmıştır ve bu oran 3. iyileşme döngüsü sonunda %86,07' ye düşmüştür.

Yapılan bu tez süresinde katkıların ısıl, reolojik, mekanik ve iyileşme özelliklerine etkileri irdelenirken parçacık–parçacık, parçacık–matris ilişkilerinin öneminden sıkça bahsedilmiştir. Dolayısı ile bu etkileşimlerin daha ayrıntılı olarak incelenmesi önemlidir. Bu sebeple, üretilen PMDS-g-PUR/V_2O_5, PMDS-g-PUR/GO ve PMDS-g-PUR/GO30-V_2O_5 kompozitlerinin reolojik testlerinden elde edilen veriler çeşitli etkileşimleri açıklamada kullanılan modellerle modellenmiştir. Bu modeller parçacık – parçacık ilişkilerini temel alan Kraus ve parçacık–matris ilişkilerini temel alan Maier–Göritz modellerini içermektedir. Öncelikle RGO katkılı kompozitlerin R^2 değerleri incelendiğinde %10 RGO katkılı kompozit de parçacık –parçacık etkileşimlerinin baskın olduğu görülmekte ve bunun sebebinin yüksek gerilimlerde daha viskoz akışın ve parçacık – matris arasındaki dengesiz bağların etkin olması olarak gösterilebilir. %30 RGO katkılı kompozitler ise Maier–Göritz modeliyle uyumluluk gösterir, yani parçacık – matris etkileşimleri daha etkin denilebilmektedir. %50 RGO katkısında ise muhtemel topaklanma artışı nedeniyle parçacık – parçacık etkileşimleri daha etkin hale gelmiştir. V_2O_5 katkılı kompozitler incelendiğinde ise %10 ve %30 V_2O_5 katkılarında parçacık – matris etkileşimleri baskınken, %50 V_2O_5 katkısı Kraus modeliyle daha yüksek uyumluluk göstererek parçacık – parçacık etkileşimlerinin daha etkin hale geldiğini göstermiştir. %30 grafen oksite ilaveten yapılan V_2O_5 katkısınında her iki katkı oranı içinde parçacık–parçacık etkileşimlerinin baskın hale geldiği söylenebilmektedir. Sonuçta modellerden elde edilen R^2 değerleri

sonucu değerlendirilen etkileşimler daha önceden elde edilen deneysel verilerle uyumluluk göstermiştir.

PMDS-g-PUR/V_2O_5, PMDS-g-PUR/GO ve PMDS-g-PUR/G30-V_2O_5 kompozitlerinin açısal frekans ve katkı miktarına bağlı olarak vizkozitelerindeki değişim ayrıca incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler sonucunda tüm kompozitlerde katkı oranı arttıkça viskozitenin arttığı fakat artan frekansla viskozitenin düştüğü belirlenmiştir. Viskozitedeki bu düşüşün sebebi düşük frekanslarda birbirine bağlı halde bulununan katkı topaklarının frekansın artmasıyla birlikte ayrılarak polimer matrisin içine dağılması ve parçacık – matris etkileşiminin, parçacık – parçacık etkileşimine oranla daha etkin hale gelmesi olarak açıklanabilir [204]. PMDS-g-PUR/V_2O_5, PMDS-g-PUR/GO ve PMDS-g-PUR/G30V_2O_5 kompozitlerinin genel viskozite değerleri karşılaştırıdığında ise en düşük viskoziteye PMDS-g-PUR/V_2O_5 kompozitleri sahipken en yüksek viskoziteye PMDS-g-PUR/G30V_2O_5 kompozitlerinin sahip olduğu tespit edilmiştir.

RGO katkılı tüm kompozitler elektromekanik sensör olarak kullanılabiliriğinin incelenmesi amacıyla farklı kuvvet uygulanarak denemeler yapılmıştır. 5 mN ve 10 mN uygulanarak yapılan denaylerde artan yük ile ölçülen voltaj değerinde artma saptanmıştır. Kesilip tekrar birleştirilen kompozitlerde de yine benzer bir tepki davranışı gözlemlenmiştir. Voltaj değişimleri dışında direnç değişimleri de kaydedilmiştir. Direnç değişimi verileri kıyaslandığında hasarlı ve hasarsız olarak PDMS-g-PUR/G30 kompozisyonun etkili olduğu saptanmıştır. Vanadyum pentoksit katkısı yapılan PDMS-g-PUR/30 kompozitlerinin mekanik etkilere karşı eletkriksel tepkilerinde değişimler de ölçülmüştür. Kütlece %5 V_2O_5 nanofiber katkısı elektriksel iletkenlik değerinde düşüşe sebep olmuştur ve katkı kütlece %10 V_2O_5 olduğunda hiç tepki alınamamıştır. PDMS-g-PUR/G30 kompozitinin uygulanan kuvvet karşısında direnç değişimleri hesaplanmıştır. Hesaplana direnç değiişimleri kıyasladığında düşük kuvvetler de %5 V_2O_5 katkısı direnç değişimini arttırmıştır fakat kuvvet arttırıldığın hesapalana direnç değişimi azalmaktadır. Grafen oksit katkılı kompozitlerin zamana bağlı direnç değişimi incelendiğinden kısa sürede PDMS-g-PUR/G30 kompozisyonu olduğu saptanmıştır. %5 V_2O_5 katkısı direnç 4 gramlık ağırlık için süreyi kısaltmıştır, fakat direnç değişimini azaltmıştır. Bu durumun, RGO katkılı kompozitlerin tüm sonuçları dikkate alındığında parçacık-parçacık etkileşimin artmasına bağlı olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Gibson R. F., (2010), "A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures", Composite Structures, 92 (12), 2793-2810.

[2] Eadie L., Ghosh T. K., (2011), "Biomimicry in textiles: past, present and potential. An overview", Journal of the royal society interface, 8 (59), 761-775.

[3] Wang Y., Cao G., (2008), "Developments in nanostructured cathode materials for high-performance lithium-ion batteries", Advanced Materials, 20 (12), 2251-2269.

[4] Olszta M. J., Cheng X., Jee S. S., Kumar R., Kim Y.-Y., Kaufman M. J., Douglas E. P., Gower L. B., (2007), "Bone structure and formation: a new perspective", Materials Science and Engineering: R: Reports, 58 (3-5), 77-116.

[5] Bauer G., Speck T., (2011), "Restoration of tensile strength in bark samples of Ficus benjamina due to coagulation of latex during fast self-healing of fissures", Annals of botany, 109 (4), 807-811.

[6] Kessler M., Sottos N., White S., (2003), "Self-healing structural composite materials", Composites Part A: applied science and manufacturing, 34 (8), 743-753.

[7] Blaiszik B., Kramer S., Olugebefola S., Moore J. S., Sottos N. R., White S. R., (2010), "Self-healing polymers and composites", Annual Review of Materials Research, 40 179-211.

[8] Trask R., Williams H., Bond I., (2007), "Self-healing polymer composites: mimicking nature to enhance performance", Bioinspiration & Biomimetics, 2 (1), P1.

[9] Brown E. N., White S. R., Sottos N. R., (2004), "Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite", Journal of Materials Science, 39 (5), 1703-1710.

[10] White S. R., Sottos N., Geubelle P., Moore J., Kessler M. R., Sriram S., Brown E., Viswanathan S., (2001), "Autonomic healing of polymer composites", Nature, 409 (6822), 794-797.

[11] Brown E. N., White S. R., 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), 2474-2480.

[12] Rule J. D., Brown E. N., Sottos N. R., White S. R., Moore J. S., (2005), “Wax-Protected Catalyst Microspheres for Efficient Self-Healing Materials”, Advanced Materials, 17 (2), 205-208.

[13] Toohey K. S., Sottos N. R., Lewis J. A., Moore J. S., White S. R., (2007), “Self-healing materials with microvascular networks”, Nature materials, 6 (8), 581-585.

[14] Cho S. H., White S. R., Braun P. V., (2012), “Room-temperature polydimethylsiloxane-based self-healing polymers”, Chemistry of Materials, 24 (21), 4209-4214.

[15] Liu X., Sheng X., Lee J. K., Kessler M. R., (2009), “Synthesis and Characterization of Melamine-Urea-Formaldehyde Microcapsules Containing ENB-Based Self-Healing Agents”, Macromolecular Materials and Engineering, 294 (6-7), 389-395.

[16] Xiao D. S., Yuan Y. C., Rong M. Z., Zhang M. Q., (2009), “Hollow polymeric microcapsules: preparation, characterization and application in holding boron trifluoride diethyl etherate”, Polymer, 50 (2), 560-568.

[17] Ghosh S. K., (2009), "Self-healing materials: fundamentals, design strategies, and applications", First Edition, John Wiley & Sons, 24-27.

[18] Dry C., (1996), “Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials”, Composite Structures, 35 (3), 263-269.

[19] Huang J. H., Kim J., Agrawal N., Sudarsan A. P., Maxim J. E., Jayaraman A., Ugaz V. M., (2009), “Rapid Fabrication of Bio-inspired 3D Microfluidic Vascular Networks”, Advanced Materials, 21 (35), 3567-3571.

[20] Toohey K., Sottos N., White S., (2009), “Characterization of microvascular-based self-healing coatings”, Experimental Mechanics, 49 (5), 707-717.

[21] Zhang H., Lorente S., Bejan A., (2007), “Vascularization with trees that alternate with upside-down trees”, Journal of applied physics, 101 (9), 094904.

[22] Bergman S. D., Wudl F., (2008), “Mendable polymers”, Journal of Materials Chemistry, 18 (1), 41-62.

[23] Salamone J., Chung Y., Clough S., Watterson A., (1988), “Thermally reversible, covalently crosslinked polyphosphazenes”, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 26 (11), 2923-2939.

[24] Hayes S., Jones F., Marshiya K., Zhang W., (2007), “A self-healing thermosetting composite material”, Composites Part A: applied science and manufacturing, 38 (4), 1116-1120.

[25] Luo X., Ou R., Eberly D. E., Singhal A., Viratyaporn W., Mather P. T., (2009), “A thermoplastic/thermoset blend exhibiting thermal mending and reversible adhesion”, ACS applied materials & interfaces, 1 (3), 612-620.

[26] Wool R., O’Connor K., (1980), “Optical studies of void formation and healing in styrene-isoprene-styrene block copolymers”, Journal of applied physics, 51 (10), 5075-5079.

[27] Wool R., O’connor K., (1981), “A theory crack healing in polymers”, Journal of applied physics, 52 (10), 5953-5963.

[28] Yamaguchi M., Ono S., Okamoto K., (2009), “Interdiffusion of dangling chains in weak gel and its application to self-repairing material”, Materials Science and Engineering: B, 162 (3), 189-194.

[29] Kalista Jr S. J., Ward T. C., Oyetunji Z., (2007), “Self-healing of poly (ethylene-co-methacrylic acid) copolymers following projectile puncture”, Mechanics of advanced materials and structures, 14 (5), 391-397.

[30] Varley R. J., van der Zwaag S., (2008), “Towards an understanding of thermally activated self-healing of an ionomer system during ballistic penetration”, Acta Materialia, 56 (19), 5737-5750.

[31] Cordier P., Tournilhac F., Soulié-Ziakovic C., Leibler L., (2008), “Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly”, Nature, 451 (7181), 977-980.

[32] Montarnal D., Tournilhac F., Hidalgo M., Couturier J.-L., Leibler L., (2009), “Versatile one-pot synthesis of supramolecular plastics and self-healing rubbers”, Journal of the American Chemical Society, 131 (23), 7966-7967.

[33] Cheng L., Liu Q., Zhang A., Yang L., Lin Y., (2014), “Synthesis and Characterization of Carboxyl Terminated Polydimethylsiloxanes”, Journal of Macromolecular Science, Part A, 51 (1), 16-26.

[34] Zurutuza A., Marinelli C., (2014), “Challenges and opportunities in graphene commercialization”, Nature nanotechnology, 9 (10), 730.

[35] Nair R. R., Blake P., Grigorenko A. N., Novoselov K. S., Booth T. J., Stauber T., Peres N. M., Geim A. K., (2008), “Fine structure constant defines visual transparency of graphene”, Science, 320 (5881), 1308-1308.

[36] Britnell L., Gorbachev R., Jalil R., Belle B., Schedin F., Mishchenko A., Georgiou T., Katsnelson M., Eaves L., Morozov S., (2012), "Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures", Science, 335 (6071), 947-950.

[37] Ma H., Wu D., Cui Z., Li Y., Zhang Y., Du B., Wei Q., (2013), "Graphene-based optical and electrochemical biosensors: a review", Analytical Letters, 46 (1), 1-17.

[38] Yin P. T., Shah S., Chhowalla M., Lee K.-B., (2015), "Design, synthesis, and characterization of graphene–nanoparticle hybrid materials for bioapplications", Chemical Reviews, 115 (7), 2483-2531.

[39] Li D., Müller M. B., Gilje S., Kaner R. B., Wallace G. G., (2008), "Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets", Nature nanotechnology, 3 (2), 101.

[40] Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J. W., Potts J. R., Ruoff R. S., (2010), "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications", Advanced Materials, 22 (35), 3906-3924.

[41] Chen J., Yao B., Li C., Shi G., (2013), "An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide", Carbon, 64, 225-229.

[42] Deshmukh K., Ahamed M. B., Deshmukh R. R., Pasha S. K., Sadasivuni K. K., Ponnamma D., Chidambaram K., (2016), "Synergistic effect of vanadium pentoxide and graphene oxide in polyvinyl alcohol for energy storage application", European Polymer Journal, 76, 14-27.

[43] Dreyer D. R., Todd A. D., Bielawski C. W., (2014), "Harnessing the chemistry of graphene oxide", Chemical Society Reviews, 43 (15), 5288-5301.

[44] Parlett C. M., Wilson K., Lee A. F., (2013), "Hierarchical porous materials: catalytic applications", Chemical Society Reviews, 42 (9), 3876-3893.

[45] Liu R., Xu T., Wang C.-a., (2016), "A review of fabrication strategies and applications of porous ceramics prepared by freeze-casting method", Ceramics International, 42 (2), 2907-2925.

[46] Liu J.-f., Wang X., Peng Q., Li Y., (2005), "Vanadium pentoxide nanobelts: highly selective and stable ethanol sensor materials", Advanced Materials, 17 (6), 764-767.

[47] Gu G., Schmid M., Chiu P.-W., Minett A., Fraysse J., Kim G.-T., Roth S., Kozlov M., Muñoz E., Baughman R. H., (2003), "V 2 O 5 nanofibre sheet actuators", Nature materials, 2 (5), 316.

[48] Liu P., Zhu K., Gao Y., Luo H., Lu L., (2017), “Recent Progress in the Applications of Vanadium-Based Oxides on Energy Storage: from Low-Dimensional Nanomaterials Synthesis to 3D Micro/Nano-Structures and Free-Standing Electrodes Fabrication”, Advanced Energy Materials, 7 (23), 1700547.

[49] Yu D., Chen C., Xie S., Liu Y., Park K., Zhou X., Zhang Q., Li J., Cao G., (2011), “Mesoporous vanadium pentoxide nanofibers with significantly enhanced Li-ion storage properties by electrospinning”, Energy & Environmental Science, 4 (3), 858-861.

[50] Choi J. K., Kim Y. W., Koh J. H., Kim J. H., Mayes A. M., (2007), “Synthesis and characterization of nanocomposite films consisting of vanadium oxide and microphase-separated graft copolymer”, Macromolecular research, 15 (6), 553-559.

[51] Quan H., Chen D., Xie X., Fan H., (2013), “Polyvinylidene fluoride/vanadium pentoxide composites with high dielectric constant and low dielectric loss”, physica status solidi (a), 210 (12), 2706-2709.

[52] Petkov V., Trikalitis P. N., Bozin E. S., Billinge S. J., Vogt T., Kanatzidis M. G., (2002), “Structure of V2O5⊙ n H2O Xerogel Solved by the Atomic Pair Distribution Function Technique”, Journal of the American Chemical Society, 124 (34), 10157-10162.

[53] Ma W., Zhou B., Wang J., Zhang X., Jiang Z., (2013), “Effect of oxygen vacancy on Li-ion diffusion in a V2O5 cathode: a first-principles study”, Journal of Physics D: Applied Physics, 46 (10), 105306.

[54] Livage J., (1991), “Vanadium pentoxide gels”, Chemistry of Materials, 3 (4), 578-593.

[55] Bachmann H.-G., Ahmed F. R., Barnes W. H., (1961), “The crystal structure of vanadium pentoxide”, Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 115 (1-6), 110-131.

[56] Whittingham M. S., (2004), “Lithium batteries and cathode materials”, Chemical Reviews, 104 (10), 4271-4302.

[57] Chernova N. A., Roppolo M., Dillon A. C., Whittingham M. S., (2009), “Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics”, Journal of Materials Chemistry, 19 (17), 2526-2552.

[58] Satishkumar B., Govindaraj A., Vogl E. M., Basumallick L., Rao C., (1997), “Oxide nanotubes prepared using carbon nanotubes as templates”, Journal of Materials Research, 12 (3), 604-606.

[59] Li B., Xu Y., Rong G., Jing M., Xie Y., (2006), “Vanadium pentoxide nanobelts and nanorolls: from controllable synthesis to investigation of their electrochemical properties and photocatalytic activities”, Nanotechnology, 17 (10), 2560.

[60] Zhou F., Zhao X., Yuan C., Li L., (2007), “Vanadium pentoxide nanowires: hydrothermal synthesis, formation mechanism, and phase control parameters”, Crystal Growth and Design, 8 (2), 723-727.

[61] Burghard Z., Leineweber A., van Aken P. A., Dufaux T., Burghard M., Bill J., (2013), “Hydrogen-Bond Reinforced Vanadia Nanofiber Paper of High Stiffness”, Advanced Materials, 25 (17), 2468-2473.

[62] Mouritz A., (2012), "Introduction to Aerospace Materials", First Edition, Woodhead Publishing, 23-56.

[63] Williams K. A., Dreyer D. R., Bielawski C. W., (2008), “The underlying chemistry of self-healing materials”, MRS bulletin, 33 (08), 759-765.

[64] Zhao H., Sanda F., Masuda T., (2004), “Tuning of Fluorescence by Controlling the Secondary Structure of Amino Acid-Based Poly(N-propargylamides) Having Pendant Pyrene Groups”, Macromolecules, 37 (24), 8893-8896.

[65] Dry C. M., Adhesive liquid core optical fibers for crack detection and repairs in polymer and concrete matrices, in: Smart Structures and Materials 1995: Smart Sensing, Processing, and Instrumentation, International Society for Optics and Photonics, 1995, 410-414.

[66] Dry C. M., McMillan W., Crack and damage assessment in concrete and polymer matrices using liquids released internally from hollow optical fibers, in: Smart Structures and Materials 1996: Smart Sensing, Processing, and Instrumentation, International Society for Optics and Photonics, 1996, 448-452.

[67] Motuku M., Vaidya U., Janowski G., (1999), “Parametric studies on self-repairing approaches for resin infused composites subjected to low velocity impact”, Smart Materials and Structures, 8 (5), 623.

[68] Pang J., Bond I., (2005), “‘Bleeding composites’—damage detection and self-repair using a biomimetic approach”, Composites Part A: applied science and manufacturing, 36 (2), 183-188.

[69] Ciferri A., (2015), "Supramolecular polymers", First Edition, CRC press, 123-130.

[70] Brunsveld L., Folmer B., Meijer E. W., Sijbesma R., (2001), “Supramolecular polymers”, Chemical Reviews, 101 (12), 4071-4098.

[71] De Greef T. F., Smulders M. M., Wolffs M., Schenning A. P., Sijbesma R. P., Meijer E., (2009), "Supramolecular polymerization", Chemical Reviews, 109 (11), 5687-5754.

[72] de Greef T. F., Meijer E., (2008), "Materials science: supramolecular polymers", Nature, 453 (7192), 171.

[73] Burattini S., Colquhoun H. M., Greenland B. W., Hayes W., (2009), "A novel self-healing supramolecular polymer system", Faraday discussions, 143, 251-264.

[74] Burattini S., Greenland B. W., Merino D. H., Weng W., Seppala J., Colquhoun H. M., Hayes W., Mackay M. E., Hamley I. W., Rowan S. J., (2010), "A healable supramolecular polymer blend based on aromatic π− π stacking and hydrogen-bonding interactions", Journal of the American Chemical Society, 132 (34), 12051-12058.

[75] Burattini S., Colquhoun H. M., Fox J. D., Friedmann D., Greenland B. W., Harris P. J., Hayes W., Mackay M. E., Rowan S. J., (2009), "A self-repairing, supramolecular polymer system: healability as a consequence of donor–acceptor π–π stacking interactions", Chemical communications, (44), 6717-6719.

[76] Wang Z., Yang Y., Burtovyy R., Luzinov I., Urban M. W., (2014), "UV-induced self-repairing polydimethylsiloxane–polyurethane (PDMS–PUR) and polyethylene glycol–polyurethane (PEG–PUR) Cu-catalyzed networks", Journal of Materials Chemistry A, 2 (37), 15527-15534.

[77] Wang Z., Fan W., Tong R., Lu X., Xia H., (2014), "Thermal-healable and shape memory metallosupramolecular poly (n-butyl acrylate-co-methyl methacrylate) materials", RSC Advances, 4 (49), 25486-25493.

[78] Hong G., Zhang H., Lin Y., Chen Y., Xu Y., Weng W., Xia H., (2013), "Mechanoresponsive healable metallosupramolecular polymers", Macromolecules, 46 (21), 8649-8656.

[79] Kang J., Son D., Wang G. J. N., Liu Y., Lopez J., Kim Y., Oh J. Y., Katsumata T., Mun J., Lee Y., (2018), "Tough and Water-Insensitive Self-Healing Elastomer for Robust Electronic Skin", Advanced Materials, 30 (13), 1706846.

[80] Zhang A., Yang L., Lin Y., Yan L., Lu H., Wang L., (2013), "Self-healing supramolecular elastomers based on the multi-hydrogen bonding of low-molecular polydimethylsiloxanes: Synthesis and characterization", Journal of Applied Polymer Science, 129 (5), 2435-2442.

[81] Stadler R., de Lucca Freitas L., (1986), "Thermoplastic elastomers by hydrogen bonding 1. Rheological properties of modified polybutadiene", Colloid and Polymer Science, 264 (9), 773-778.

[82] Chino K., Ashiura M., (2001), “Themoreversible cross-linking rubber using supramolecular hydrogen-bonding networks”, Macromolecules, 34 (26), 9201-9204.

[83] Hager M. D., Van der Zwaag S., Schubert U. S., (2010), "Self-healing Materials", Advanced Materials, 22(47), 5424-5430.

[84] Meyer E., Castellano R., Diederich F., (2003), “Intermolecular interactions”, Angew. Chem. Int. Ed, 42 (11), 1210-1250.

[85] Hunter C. A., Sanders J. K., (1990), “The nature of. pi.-. pi. interactions”, Journal of the American Chemical Society, 112 (14), 5525-5534.

[86] Colquhoun H. M., Stoddart J. F., Williams D. J., Wolstenholme J. B., Zarzycki R., (1981), “Second Sphere Coordination of Cationic Platinum Complexes by Crown Ethers—The X-Ray Crystal Structure of [Pt (bpy)(NH3) 2. Dibenzo [30] crown-10] 2+[PF6] xH2O (x≈ 0.6)”, Angewandte Chemie International Edition in English, 20 (12), 1051-1053.

[87] Colquhoun H. M., Goodings E. P., Maud J. M., Stoddart J. F., Wolstenholme J. B., Williams D. J., (1985), “The complexation of the diquat dication by dibenzo-3 n-crown-n ethers”, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, (5), 607-624.

[88] Bhosale S., Sisson A. L., Talukdar P., Fürstenberg A., Banerji N., Vauthey E., Bollot G., Mareda J., Röger C., Würthner F., (2006), “Photoproduction of proton gradients with π-stacked fluorophore scaffolds in lipid bilayers”, Science, 313 (5783), 84-86.

[89] Claessens C. G., Stoddart J. F., (1997), “π–π Interactions in self-assembly”, Journal of physical organic chemistry, 10 (5), 254-272.

[90] Yu C., Wong K. M. C., Chan K. H. Y., Yam V. W. W., (2005), “Polymer-Induced Self-Assembly of Alkynylplatinum (II) Terpyridyl Complexes by Metal··· Metal/π··· π Interactions”, Angewandte Chemie International Edition, 44 (5), 791-794.

[91] Stornaiuolo M., De Kloe G. E., Rucktooa P., Fish A., Van Elk R., Edink E. S., Bertrand D., Smit A. B., De Esch I. J., Sixma T. K., (2013), “Assembly of a π–π stack of ligands in the binding site of an acetylcholine-binding protein”, Nature communications, 4 1875.

[92] Malkov A. V., Mariani A., MacDougall K. N., Kočovský P., (2004), “Role of noncovalent interactions in the enantioselective reduction of aromatic ketimines with trichlorosilane”, Organic letters, 6 (13), 2253-2256.

[93] Dimitrakopoulos C. D., Malenfant P. R., (2002), “Organic thin film transistors for large area electronics”, Advanced Materials, 14 (2), 99-117.

[94] Greenland B. W., Burattini S., Hayes W., Colquhoun H. M., (2008), “Design, synthesis and computational modelling of aromatic tweezer-molecules as models for chain-folding polymer blends”, Tetrahedron, 64 (36), 8346-8354.

[95] Li G., Meng H., (2015) "Recent advances in smart self-healing polymers and composites", First Edition, Elsevier, 456-459.

[96] Ciardelli F., Tsuchida E. and Wohrle D., (1996), "Complexes", Second Edition, Springer Verlag, Berlin, 157-159.

[97] Happ B., Winter A., Hager M. D., Schubert U. S., (2012), “Photogenerated avenues in macromolecules containing Re (I), Ru (II), Os (II), and Ir (III) metal complexes of pyridine-based ligands”, Chemical Society Reviews, 41 (6), 2222-2255.

[98] Eisenberg A., Rinaudo M., (1990), “Polyelectrolytes and ionomers”, Polymer Bulletin, 24 (6), 671-671.

[99] de Espinosa L. M., Fiore G. L., Weder C., Foster E. J., Simon Y. C., (2015), “Healable supramolecular polymer solids”, Progress in Polymer Science, 49, 60-78.

[100] Luan Y.-G., Zhang X.-a., Jiang S.-L., Chen J.-h., Lyu Y.-F., (2018), “Self-healing supramolecular polymer composites by hydrogen bonding interactions between hyperbranched polymer and graphene oxide”, Chinese Journal of Polymer Science, 1-8.

[101] Deflorian F., Rossi S., Scrinzi E., (2013), “Self-healing supramolecular polyurethane coatings: preliminary study of the corrosion protective properties”, Corrosion Engineering, Science and Technology, 48 (2), 147-154.

[102] Herbst F., Döhler D., Michael P., Binder W. H., (2013), “Self-healing polymers via supramolecular forces”, Macromolecular rapid communications, 34 (3), 203-220.

[103] Corte L., Maes F., Montarnal D., Cantournet S., Tournilhac F., Leibler L., Activation-deactivation of self-healing in supramolecular rubbers, in: APS Meeting Abstracts, 2011.

[104] Maes F., Montarnal D., Cantournet S., Tournilhac F., Corté L., Leibler L., (2012), “Activation and deactivation of self-healing in supramolecular rubbers”, Soft Matter, 8 (5), 1681-1687.

[105] Campanella A., Döhler D., Binder W. H., (2018), "Self-Healing in Supramolecular Polymers", Macromolecular rapid communications, 1700739.

[106] Stukalin E. B., Cai L.-H., Kumar N. A., Leibler L., Rubinstein M., (2013), "Self-healing of unentangled polymer networks with reversible bonds", Macromolecules, 46 (18), 7525-7541.

[107] Chung C.-M., Roh Y.-S., Cho S.-Y., Kim J.-G., (2004), "Crack healing in polymeric materials via photochemical [2+ 2] cycloaddition", Chemistry of Materials, 16 (21), 3982-3984.

[108] Tee B. C., Wang C., Allen R., Bao Z., (2012), "An electrically and mechanically self-healing composite with pressure-and flexion-sensitive properties for electronic skin applications", Nature nanotechnology, 7 (12), 825.

[109] Zhao J., Xu R., Luo G. X., Wu J., Xia H. S., (2016), "A self-healing, re-moldable and biocompatible crosslinked polysiloxane elastomer", Journal of Materials Chemistry B, 4 (5), 982-989.

[110] Liu M., Liu P., Lu G., Xu Z., Yao X., (2018), "Multiphase-Assembly of Siloxane Oligomers with Improved Mechanical Strength and Water-Enhanced Healing", Angewandte Chemie, 130 (35), 11412-11416.

[111] Zhao J., Xu R., Luo G. X., Wu J., Xia H. S., (2016), "Self-healing poly(siloxane-urethane) elastomers with remoldability, shape memory and biocompatibility", Polymer Chemistry, 7 (47), 7278-7286.

[112] Zheng P., McCarthy T. J., (2010), "Rediscovering silicones: Molecularly smooth, low surface energy, unfilled, uv/vis-transparent, extremely cross-linked, thermally stable, hard, elastic pdms", Langmuir, 26 (24), 18585-18590.

[113] Cho S. H., Andersson H. M., White S. R., Sottos N. R., Braun P. V., (2006), "Polydimethylsiloxane-based self-healing materials", Advanced Materials, 18 (8), 997-1000.

[114] Keller M. W., White S. R., Sottos N. R., (2007), "A Self-Healing Poly (Dimethyl Siloxane) Elastomer", Advanced Functional Materials, 17 (14), 2399-2404.

[115] Zhang B., Zhang P., Zhang H., Yan C., Zheng Z., Wu B., Yu Y., (2017), "A Transparent, Highly Stretchable, Autonomous Self-Healing Poly (dimethyl siloxane) Elastomer", Macromolecular rapid communications, 38 (15), 170-172.

[116] Kessler M., (2007), "Self-healing: a new paradigm in materials design", Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering, 221 (4), 479-495.

[117] Zheng P., McCarthy T. J., (2012), “A Surprise from 1954: siloxane equilibration is a simple, robust, and obvious polymer self-healing mechanism”, Journal of the American Chemical Society, 134 (4), 2024-2027.

[118] Roy N., Buhler E., Lehn J. M., (2013), “The Tris-Urea Motif and Its Incorporation into Polydimethylsiloxane-Based Supramolecular Materials Presenting Self-Healing Features”, Chemistry–A European Journal, 19 (27), 8814-8820.

[119] Roy N., Buhler E., Lehn J. M., (2014), “Double dynamic self-healing polymers: supramolecular and covalent dynamic polymers based on the bis-iminocarbohydrazide motif”, Polymer International, 63 (8), 1400-1405.

[120] Lu H., Feng S., (2017), “Supramolecular Silicone Elastomers with Healable and Hydrophobic Properties Crosslinked by “Salt-Forming Vulcanization””, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 55 (5), 903-911.

[121] Yang L., Lin Y., Wang L., Zhang A., (2014), “The synthesis and characterization of supramolecular elastomers based on linear carboxyl-terminated polydimethylsiloxane oligomers”, Polymer Chemistry, 5 (1), 153-160.

[122] Zhang A., Deng W., Lin Y., Ye J., Dong Y., Lei Y., Chen H., (2014), “Novel supramolecular elastomer films based on linear carboxyl-terminated polydimethylsiloxane oligomers: preparation, characterization, biocompatibility, and application in wound dressings”, Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 25 (13), 1346-1361.

[123] You Y., Zhang A., Lin Y., (2016), “Crosslinking mechanism of supramolecular elastomers based on linear bifunctional polydimethylsiloxane oligomers”, Journal of Applied Polymer Science, 133 (18), 43385.

[124] Ogliani E., Yu L., Javakhishvili I., Skov A. L., (2018), “A thermo-reversible silicone elastomer with remotely controlled self-healing”, RSC Advances, 8 (15), 8285-8291.

[125] Harreld J. H., Wong M. S., Hansma P. K., Morse D. E., Stucky G. D., (2004), "Self-healing organosiloxane materials containing reversible and energy-dispersive crosslinking domains", Google Patents, US6783709B2.

[126] Mei J. F., Jia X. Y., Lai J. C., Sun Y., Li C. H., Wu J. H., Cao Y., You X. Z., Bao Z. N., (2016), “A Highly Stretchable and Autonomous Self-Healing Polymer Based on Combination of Pt center dot center dot center dot Pt and pi-pi Interactions”, Macromolecular rapid communications, 37 (20), 1667-1675.

[127] Queiroz D. P., de Pinho M. N., (2005), “Structural characteristics and gas permeation properties of polydimethylsiloxane/poly (propylene oxide) urethane/urea bi-soft segment membranes”, Polymer, 46 (7), 2346-2353.

[128] Comí M., Lligadas G., Ronda J. C., Galià M., Cádiz V., (2017), "Adaptive bio-based polyurethane elastomers engineered by ionic hydrogen bonding interactions", European Polymer Journal, 91, 408-419.

[129] Jian X., Hu Y., Zhou W., Xiao L., (2018), "Self-healing polyurethane based on disulfide bond and hydrogen bond", Polymers for Advanced Technologies, 29 (1), 463-469.

[130] Bayan R., Karak N., (2018), "Bio-derived aliphatic hyperbranched polyurethane nanocomposites with inherent self healing tendency and surface hydrophobicity: Towards creating high performance smart materials", Composites Part A: applied science and manufacturing, 110, 142-153.

[131] Grzelak A. W., Boinard P., Liggat J. J., (2018), "The influence of diol chain extender on morphology and properties of thermally-triggered UV-stable self-healing polyurethane coatings", Progress in Organic Coatings, 122, 1-9.

[132] Buckwalter D. J., Zhang M., Inglefield Jr D. L., Moore R. B., Long T. E., (2013), "Synthesis and characterization of siloxane-containing poly (urea oxamide) segmented copolymers", Polymer, 54 (18), 4849-4857.

[133] Fragiadakis D., Runt J., (2013), "Molecular dynamics of segmented polyurethane copolymers: influence of soft segment composition", Macromolecules, 46 (10), 4184-4190.

[134] Joki-Korpela F., Pakkanen T. T., (2011), "Incorporation of polydimethylsiloxane into polyurethanes and characterization of copolymers", European Polymer Journal, 47 (8), 1694-1708.

[135] Madhavan K., Reddy B., (2009), "Synthesis and characterization of polyurethane hybrids: Influence of the polydimethylsiloxane linear chain and silsesquioxane cubic structure on the thermal and mechanical properties of polyurethane hybrids", Journal of Applied Polymer Science, 113 (6), 4052-4065.

[136] Hernandez R., Weksler J., Padsalgikar A., Runt J., (2007), "Microstructural organization of three-phase polydimethylsiloxane-based segmented polyurethanes", Macromolecules, 40 (15), 5441-5449.

[137] Pergal M. V., Antić V. V., Govedarica M. N., Goäevac D., Ostojić S., Djonlagić J., (2011), "Synthesis and characterization of novel urethane-siloxane copolymers with a high content of PCL-PDMS-PCL segments", Journal of Applied Polymer Science, 122 (4), 2715-2730.

[138] Park J. H., Lee K. B., Kwon I. C., Bae Y. H., (2001), "PDMS-based polyurethanes with MPEG grafts: Mechanical properties, bacterial repellency, and release behavior of rifampicin", Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 12 (6), 629-645.

[139] Martin D. J., Warren L. A. P., Gunatillake P. A., McCarthy S. J., Meijs G. F., Schindhelm K., (2000), "Polydimethylsiloxane/polyether-mixed macrodiol-based polyurethane elastomers: biostability", Biomaterials, 21 (10), 1021-1029.

[140] Andriani Y., Morrow I. C., Taran E., Edwards G. A., Schiller T. L., Osman A. F., Martin D. J., (2013), "In vitro biostability of poly (dimethyl siloxane/hexamethylene oxide)-based polyurethane/layered silicate nanocomposites", Acta biomaterialia, 9 (9), 8308-8317.

[141] Gupta S., Zhang Q., Emrick T., Balazs A. C., Russell T. P., (2006), "Entropy-driven segregation of nanoparticles to cracks in multilayered composite polymer structures", Nature materials, 5 (3), 229-233.

[142] Tyagi S., Lee J. Y., Buxton G. A., Balazs A. C., (2004), "Using nanocomposite coatings to heal surface defects", Macromolecules, 37 (24), 9160-9168.

[143] Lee J. Y., Buxton G. A., Balazs A. C., (2004), "Using nanoparticles to create self-healing composites", The Journal of chemical physics, 121 (11), 5531-5540.

[144] Glogowski E., Tangirala R., Russell T. P., Emrick T., (2006), "Functionalization of nanoparticles for dispersion in polymers and assembly in fluids", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 44 (17), 5076-5086.

[145] Guimont A., Beyou E., Martin G., Sonntag P., Cassagnau P., (2011), "Viscoelasticity of Graphite Oxide-Based Suspensions in PDMS", Macromolecules, 44 (10), 3893-3900.

[146] Baek P., Aydemir N., Chaudhary O. J., Chan E. W. C., Malmstrom J., Giffney T., Khadka R., Barker D., Travas-Sejdic J., (2016), "Polymer electronic composites that heal by solvent vapour", RSC Advances, 6 (100), 98466-98474.

[147] Liu J., Song G., He C., Wang H., (2013), "Self-Healing in Tough Graphene Oxide Composite Hydrogels", Macromolecular rapid communications, 34 (12), 1002-1007.

[148] Kim J. T., Kim B. K., Kim E. Y., Kwon S. H., Jeong H. M., (2013), "Synthesis and properties of near IR induced self-healable polyurethane/graphene nanocomposites", European Polymer Journal, 49 (12), 3889-3896.

[149] Huang L., Yi N., Wu Y., Zhang Y., Zhang Q., Huang Y., Ma Y., Chen Y., (2013), "Multichannel and Repeatable Self-Healing of Mechanical Enhanced Graphene-Thermoplastic Polyurethane Composites", Advanced Materials, 25 (15), 2224-2228.

[150] Zhang C., Cao W., Adedeji A., Elsayed-Ali H., (2014), “Preparation and properties of VO2 thin films by a novel sol–gel process”, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 69 (2), 320-324.

[151] Cong H.-P., Wang P., Yu S.-H., (2013), “Stretchable and Self-Healing Graphene Oxide-Polymer Composite Hydrogels: A Dual-Network Design”, Chemistry of Materials, 25 (16), 3357-3362.

[152] Taylor D. L., in het Panhuis M., (2016), “Self-healing hydrogels”, Advanced Materials, 28 (41), 9060-9093.

[153] Wu M., Johannesson B., Geiker M., (2012), “A review: Self-healing in cementitious materials and engineered cementitious composite as a self-healing material”, Construction and Building Materials, 28 (1), 571-583.

[154] Blaiszik B. J., Kramer S. L., Olugebefola S. C., Moore J. S., Sottos N. R., White S. R., (2010), “Self-healing polymers and composites”, Annual Review of Materials Research, 40, 179-211.

[155] Wang C., Wu H., Chen Z., McDowell M. T., Cui Y., Bao Z., (2013), “Self-healing chemistry enables the stable operation of silicon microparticle anodes for high-energy lithium-ion batteries”, Nature chemistry, 5 (12), 1042.

[156] Sun Y., Lopez J., Lee H. W., Liu N., Zheng G., Wu C. L., Sun J., Liu W., Chung J. W., Bao Z., (2016), “A Stretchable Graphitic Carbon/Si Anode Enabled by Conformal Coating of a Self-Healing Elastic Polymer”, Advanced Materials, 28 (12), 2455-2461.

[157] Hunt S., McKay T. G., Anderson I. A., (2014), “A self-healing dielectric elastomer actuator”, Applied Physics Letters, 104 (11), 113701.

[158] Li C.-H., Wang C., Keplinger C., Zuo J.-L., Jin L., Sun Y., Zheng P., Cao Y., Lissel F., Linder C., (2016), “A highly stretchable autonomous self-healing elastomer”, Nature chemistry, 8 (6), 618.

[159] Bandodkar A. J., López C. S., Mohan A. M. V., Yin L., Kumar R., Wang J., (2016), “All-printed magnetically self-healing electrochemical devices”, Science advances, 2 (11), e1601465.

[160] Bandodkar A. J., Mohan V., López C. S., Ramírez J., Wang J., (2015), “Self-Healing Inks for Autonomous Repair of Printable Electrochemical Devices”, Advanced Electronic Materials, 1 (12), 1500289.

[161] Williams K. A., Boydston A. J., Bielawski C. W., (2007), “Towards electrically conductive, self-healing materials”, Journal of the royal society interface, 4 (13), 359-362.

[162] Gel A. C. S.-H. H., (2014), "Enabled by Metal-Ligand Supramolecule and Nanostructured Conductive Polymer", Chinese Journal of Chemsitry, 11(2), 3789-3814.

[163] Li Y., Chen S., Wu M., Sun J., (2012), “Polyelectrolyte multilayers impart healability to highly electrically conductive films”, Advanced Materials, 24 (33), 4578-4582.

[164] Han L., Lu X., Wang M., Gan D., Deng W., Wang K., Fang L., Liu K., Chan C. W., Tang Y., (2017), “A Mussel-Inspired Conductive, Self-Adhesive, and Self-Healable Tough Hydrogel as Cell Stimulators and Implantable Bioelectronics”, Small, 13 (2), 1601916.

[165] Palleau E., Reece S., Desai S. C., Smith M. E., Dickey M. D., (2013), “Self-healing stretchable wires for reconfigurable circuit wiring and 3D microfluidics”, Advanced Materials, 25 (11), 1589-1592.

[166] Odom S. A., Caruso M. M., Finke A. D., Prokup A. M., Ritchey J. A., Leonard J. H., White S. R., Sottos N. R., Moore J. S., (2010), “Restoration of conductivity with TTF-TCNQ charge-transfer salts”, Advanced Functional Materials, 20 (11), 1721-1727.

[167] Cao Y., Morrissey T. G., Acome E., Allec S. I., Wong B. M., Keplinger C., Wang C., (2017), “A Transparent, Self-Healing, Highly Stretchable Ionic Conductor”, Advanced Materials, 29 (10), 1605099.

[168] Li J., Liang J., Li L., Ren F., Hu W., Li J., Qi S., Pei Q., (2014), “Healable capacitive touch screen sensors based on transparent composite electrodes comprising silver nanowires and a furan/maleimide diels–alder cycloaddition polymer”, ACS nano, 8 (12), 12874-12882.

[169] Hapiot P., Lagrost C., (2008), “Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids”, Chemical Reviews, 108 (7), 2238-2264.

[170] Noda A., Hayamizu K., Watanabe M., (2001), “Pulsed-gradient spin− echo 1H and 19F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids”, The Journal of Physical Chemistry B, 105 (20), 4603-4610.

[171] He Y., Liao S., Jia H., Cao Y., Wang Z., Wang Y., (2015), “A Self-Healing Electronic Sensor Based on Thermal-Sensitive Fluids”, Advanced Materials, 27 (31), 4622-4627.

[172] Chen T., Wang S., Yang Z., Feng Q., Sun X., Li L., Wang Z. S., Peng H., (2011), “Flexible, light-weight, ultrastrong, and semiconductive carbon nanotube fibers for a highly efficient solar cell”, Angewandte Chemie, 123 (8), 1855-1859.

[173] Guo K., Zhang D. L., Zhang X. M., Zhang J., Ding L. S., Li B. J., Zhang S., (2015), “Conductive Elastomers with Autonomic Self-Healing Properties”, Angewandte Chemie International Edition, 54 (41), 12127-12133.

[174] Bai S., Sun C., Yan H., Sun X., Zhang H., Luo L., Lei X., Wan P., Chen X., (2015), “Healable, Transparent, Room-Temperature Electronic Sensors Based on Carbon Nanotube Network-Coated Polyelectrolyte Multilayers”, Small, 11 (43), 5807-5813.

[175] D'Elia E., Barg S., Ni N., Rocha V. G., Saiz E., (2015), “Self-Healing Graphene-Based Composites with Sensing Capabilities”, Advanced Materials, 27 (32), 4788-4794.

[176] Simon P., Gogotsi Y., Materials for electrochemical capacitors, in: Nanoscience And Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals, World Scientific, 2010, 320-329.

[177] Wang H., Zhu B., Jiang W., Yang Y., Leow W. R., Wang H., Chen X., (2014), “A Mechanically and Electrically Self-Healing Supercapacitor”, Advanced Materials, 26 (22), 3638-3643.

[178] Rao Y.-L., Chortos A., Pfattner R., Lissel F., Chiu Y.-C., Feig V., Xu J., Kurosawa T., Gu X., Wang C., (2016), “Stretchable self-healing polymeric dielectrics cross-linked through metal–ligand coordination”, Journal of the American Chemical Society, 138 (18), 6020-6027.

[179] Chen J., Yao B., Li C., Shi G., (2013), “An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide”, Carbon, 64 (0), 225-229.

[180] Harreld J. H., Wong M. S., Hansma P. K., Morse D. E., Stucky G. D., (2004), "Self-healing organosiloxane materials containing reversible and energy-dispersive crosslinking domains", Google Patents, US20040007792A1.

[181] Bi W., Gao G., Wu Y., Yang H., Wang J., Zhang Y., Liang X., Liu Y., Wu G., (2017), “Novel three-dimensional island-chain structured V 2 O 5/graphene/MWCNT hybrid aerogels for supercapacitors with ultralong cycle life”, RSC Advances, 7 (12), 7179-7187.

[182] Chandrappa G. T., Chithaiah P., Ashoka S., Livage J., (2011), “Morphological Evolution of (NH4) 0.5 V2O5· m H2O Fibers into Belts, Triangles, and Rings”, Inorganic chemistry, 50 (16), 7421-7428.

[183] Ferrari A. C., (2007), “Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects”, Solid state communications, 143 (1-2), 47-57.

[184] Chen W., Yan L., Bangal P., (2010), “Chemical reduction of graphene oxide to graphene by sulfur-containing compounds”, The Journal of Physical Chemistry C, 114 (47), 19885-19890.

[185] Szycher M., (2012), "Szycher's handbook of polyurethanes", Fourth Edition, CRC press, 521-513.

[186] Ionescu M., (2015), "Chemistry and technology of polyols for polyurethanes", Second Edition, iSmithers Rapra Publishing, 415-427.

[187] Bayan R., Karak N., (2017), “Renewable resource derived aliphatic hyperbranched polyurethane/aluminium hydroxide–reduced graphene oxide nanocomposites as robust, thermostable material with multi-stimuli responsive shape memory features”, New Journal of Chemistry, 41 (17), 8781-8790.

[188] Bindu P., Thomas S., (2013), “Viscoelastic behavior and reinforcement mechanism in rubber nanocomposites in the vicinity of spherical nanoparticles”, The Journal of Physical Chemistry B, 117 (41), 12632-12648.

[189] Rao Y., Pochan J. M., (2007), “Mechanics of polymer− clay nanocomposites”, Macromolecules, 40 (2), 290-296.

[190] El Mohtar C., Clarke J., Bobet A., Santagata M., Drnevich V., Johnston C., (2008) "Cyclic response of a sand with thixotropic pore fluid", in: Geotechnical earthquake engineering and soil dynamics IV, 1-10.

[191] Santagata M., Dalmazzo D., Santagata E., Deformation behavior of clay-water suspensions from rheological tests, in: Proc., 4th Int. Symp. Deformation Characteristics of Geomaterials, 2008, 453-459.

[192] Coussot P., (2005), "Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials: applications in industry and environment", First Edition, John Wiley & Sons, 279-321.

[193] Coleman M. M., Lee K. H., Skrovanek D. J., Painter P. C., (1986), “Hydrogen bonding in polymers. 4. Infrared temperature studies of a simple polyurethane”, Macromolecules, 19 (8), 2149-2157.

[194] Bhattacharyya S., Sinturel C., Bahloul O., Saboungi M.-L., Thomas S., Salvetat J.-P., (2008), “Improving reinforcement of natural rubber by networking of activated carbon nanotubes”, Carbon, 46 (7), 1037-1045.

[195] Payne A., Whittaker R., (1971), “Low strain dynamic properties of filled rubbers”, Rubber chemistry and technology, 44 (2), 440-478.

[196] Payne A. R., (1962), “The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I”, Journal of Applied Polymer Science, 6 (19), 57-63.

[197] Gunes I. S., Jimenez G. A., Jana S. C., (2009), “Carbonaceous fillers for shape memory actuation of polyurethane composites by resistive heating”, Carbon, 47 (4), 981-997.

[198] Berriot J., Lequeux F., Montes H., Pernot H., (2002), “Reinforcement of model filled elastomers: experimental and theoretical approach of swelling properties”, Polymer, 43 (23), 6131-6138.

[199] Sadasivuni K. K., Saiter A., Gautier N., Thomas S., Grohens Y., (2013), “Effect of molecular interactions on the performance of poly (isobutylene-co-isoprene)/graphene and clay nanocomposites”, Colloid and Polymer Science, 291 (7), 1729-1740.

[200] Harwood J., Payne A., Whittaker R., (1971), “Stress-Softening and reinforcement of rubber”, Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 5 (2), 473-486.

[201] Kraus G., G. Kraus, J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp. 39, 75 (1984), in: J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp., 1984, pp. 75.

[202] Maier P., Goritz D., (1996), “Molecular interpretation of the Payne effect”, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 49 (1), 18-21.

[203] Thomas S., Muller R., Abraham J., (2016), "Rheology and Processing of Polymer Nanocomposites", First Edition, John Wiley & Sons, 371-411.

[204] Rahatekar S., Koziol K., Butler S., Elliott J., Shaffer M., Mackley M., Windle A., (2006), “Optical microstructure and viscosity enhancement for an epoxy resin matrix containing multiwall carbon nanotubes”, Journal of Rheology, 50 (5), 599-610.

[205] Stauffer D., Aharony A., (2014) "Introduction to percolation theory", Second edition, CRC press, 277-292.

[206] Stankovich S., Dikin D. A., Dommett G. H., Kohlhaas K. M., Zimney E. J., Stach E. A., Piner R. D., Nguyen S. T., Ruoff R. S., (2006), “Graphene-based composite materials”, Nature, 442 (7100), 282.

[207] Kogut P. M., Straley J. P., (1979), “Distribution-induced non-universality of the percolation conductivity exponents”, Journal of Physics C: Solid State Physics, 12 (11), 2151.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında İstanbul'da doğdu. Orta öğretimini Kartal Anadolu Lisesi'nde tamamladıktan sonra 2004 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünü kazandı. 2009 yılında bu bölümden 2.'lik derecesiyle mezun oldu. 2009 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2012 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği anabilim dalında yüksek lisans derecesini aldı. Aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. 2015 - 2017 yılları arasında TÜBİTAK Bursu ile Amerika Birleşik Devletleri'ndeki Akron Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümünde doktora araştırmaları yaptı.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Berkem, A., Capoglu, A., Nugay, T., Sancaktar, E., & Anac, I., (2019), "Self-Healable Supramolecular Vanadium Pentoxide Reinforced Polydimethylsiloxane-Graft-Polyurethane Composites", Polymers, 11(1), 41-56.