

**POLİ(ETİLEN-*ALT*-TETRAFLOROETİLEN) (ETFE) ARDIŞIK
KOPOLİMER FİLMİNE RAFT YÖNTEMİ VE RADYASYON
KULLANILARAK STİREN AŞILANMASI VE YAKIT PİLİ
MEMBRANI HAZIRLANMASI**

**RADIATION INDUCED, RAFT MEDIATED GRAFTING OF
STYRENE ONTO ETFE (POLY(ETHYLENE-*ALT*-
TETRAFLUOROETHYLENE)) ALTERNATING
COPOLYMER FILM AND PREPARATION OF FUEL CELL
MEMBRANE**

GÖKÇE ÇELİK

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

KİMYA Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

DOKTORA TEZİ

olarak hazırlanmıştır

2013

POLİ(ETİLEN-*ALT*-TETRAFLOROETİLEN) (ETFE) ARDIŞIK KOPOLİMER FİLMİNE RAFT YÖNTEMİ VE RADYASYON KULLANILARAK STİREN AŞILANMASI VE YAKIT PİLİ MEMBRANI HAZIRLANMASI

Gökçe ÇELİK

ÖZ

Poli(etilen-*alt*-tetrafloroetilen) (ETFE) filme gama ışınları ve Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Aktarım (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer; RAFT) polimerizasyonu yöntemi ile stiren aşılanmış, elde edilen aşı-kopolimer filmin sülfolanması ile polimer elektrolit membranı hazırlanmıştır. Stirenin kümil fenilditiyoasetat (CPDA) RAFT ajanı varlığında ETFE filme aşılama ve sülfolanması sonucu oluşan filmler ve membranlar ATR-FTIR, Raman, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopisi- enerji dispersiv X-ışını (SEM-EDX), termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemleri ile karakterize edilip yapılar doğrulanmıştır. RAFT yönteminin daha homojen bir aşılama sağladığını gösterebilmek amacıyla RAFT ajanı varlığında ve yokluğunda aşılama yapılarak oluşan aşı-kopolimer filmlerin yüzeyleri atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ile incelenmiş, RAFT yöntemi ile elde edilen aşı-kopolimer filmlerin daha homojen ve pürüzlülüklerinin daha düşük olduğu bulunmuştur. Aşılamanın ve sülfolanmanın filmlerin boşluk büyüklüklerine olan etkisi pozitron yok olma süresi spektroskopisi (PALS) ile incelenmiş ve aşılamanın filmin amorf kısımlarında gerçekleştiği ve aşılama ve sülfolama reaksiyonları ile ETFE filmin amorf bölge boşluklarının azaldığı bulunmuştur. Aşılanan filmlerin ve bunların sülfolanması ile elde edilen membranların camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve mekanik özellikleri dinamik mekanik analiz (DMA) yöntemi ile incelenmiş, aşılama ile filmlerin camsı geçiş sıcaklıklarının arttığı bulunmuştur.

Aşılana zincirlerin molekül ağırlıkları hakkında bilgi edinebilmek ve RAFT yöntemi ile molekül ağırlığı kontrolünün sağlandığını gösterebilmek için, hem RAFT ajanı varlığında hem de RAFT ajanı olmadan % 9-131 oranında aşılama gerçekleştirilmiş, ortamda oluşan homopolimerin büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) analizi yapılmıştır. RAFT yöntemi ile gerçekleştirilen aşılamaalarda molekül ağırlıklarının (M_n) dönüşümle doğrusal olarak arttığı ve düşük molekül ağırlığı dağılımına (genel olarak $M_w/M_n < 1.25$) sahip polimerlerin elde edildiği bulunmuştur. RAFT ajanı kullanılmadan yapılan aşılamaalarda ise molekül ağırlıklarının kontrol edilemediği ve molekül ağırlığı dağılımlarının yüksek olduğu bulunmuştur.

RAFT yöntemi ile hazırlanan membranların iyon taşıma kapasiteleri (IEC) ve proton iletkenlikleri bulunmuştur. % 22 ve üzerinde aşılama oranları için iyon taşıma kapasitelerinin polimer elektrolit membranı olarak kullanılmak amacıyla yeterince yüksek olduğu görülmüştür. Nafion 112 için iyon taşıma kapasitesi 0,91 iken bu çalışmada hazırlanan ve % 22 aşılama oranına sahip ETFE-g-PSSA membranının iyon taşıma kapasitesi ise 1,18'dir. Proton iletkenlikleri ise aşılama oranı ile artmış ve % 48 aşılama oranında oldukça yüksek proton iletkenliği değerine ($\sim 150 \text{ mS.cm}^{-1}$) ulaşılmıştır. Bu değer Nafion 112 için 82 mS.cm^{-1} 'dir.

Anahtar Kelimeler: Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Aktarım (RAFT) polimerizasyonu, aşılama kopolimerizasyonu, γ -ışınlaması, ETFE, stiren, polimer elektrolit membran

Danışman: Prof. Dr. Olgun GÜVEN, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Kimyası Anabilim Dalı

RADIATION INDUCED, RAFT MEDIATED GRAFTING OF STYRENE ONTO ETFE (POLY(ETHYLENE-ALT-TETRAFLUOROETHYLENE)) ALTERNATING COPOLYMER FILM AND PREPARATION OF FUEL CELL MEMBRANE

Gökçe ÇELİK

ABSTRACT

Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) polymerization is applied to radiation-induced grafting of styrene onto ETFE. By sulfonation of the obtained graft-copolymer films, polymer electrolyte membranes have been prepared. Copolymer films were prepared by grafting of styrene onto ETFE by using cumyl phenyldithioacetate (CPDA) RAFT agent and after sulfonation structure of membranes were confirmed by ATR-FTIR Spectroscopy, Raman, X-ray photoelectron spectroscopy, Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX), thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry (TGA, DSC). In order to show homogeneous grafting with RAFT method, grafting reactions were performed with and without RAFT agent and surfaces of obtained graft-copolymer films were analyzed with atomic force microscopy (AFM). Grafted films prepared with RAFT method has shown more homegeneous surfaces with low roughness values. Effect of grafting and sulfonation processes on pore sizes of grafted films and membranes were investigated with positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS). PALS study showed that grafting occur at amorphous region of ETFE film and pore sizes of the amorphous region decreases with grafting and sulfonation reactions. Glass transition temperature and mechanical properties of grafted films and membranes were investigated with dynamic mechanical analysis (DMA) and increase in glass transition temperature with increasing graft ratio was found.

In order to obtain information about molecular weights of grafted chains and to show molecular weight control, grafting reactions with 9-131 % graft ratio were performed with and without RAFT agent and homopolymers obtained from reaction medium were characterized with size exclusion chromatography (SEC). Molecular weight changes with total monomer conversion and polymers with low molecular weight distribution (generally $M_w/M_n < 1.25$) were obtained with RAFT mediated grafting reactions. There is no molecular weight control for polymers obtained without RAFT agent and their molecular weight distribution is narrow.

Ion exchange capacity (IEC) and proton conductivity of membranes prepared with RAFT mediated polymerizations were determined. Above 22 % graft ratio, high enough ion exchange capacity is obtained to be used as polymer electrolyte membrane. Ion exchange capacity of Nafion 112 is 0,91 which is 1,18 for ETFE-g-PSSA membrane with 22 % graft ratio prepared in this study. Proton conductivity values increases with graft ratio and very high proton conductivity was obtained for membrane with 48 % graft ratio ($\sim 150 \text{ mS.cm}^{-1}$). Proton conductivity of Nafion 112 is 82 mS.cm^{-1} .

Key words: Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization, graft polymerization, γ - radiation, ETFE, styrene, polymer electrolyte membrane

Advisor: Prof. Dr. Olgun Güven, Hacettepe University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Polymer Chemistry Division.

TEŞEKKÜR

Öncelikle bana bu çalışmayı gerçekleştirme imkanı sağladığı, tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım için ve bana karşı gösterdiği anlayış ve destek için sevgili hocam *Prof. Dr. Olgun Güven*'e teşekkür ediyorum.

SEM-EDX çalışmalarındaki yardımları ve tüm bu çalışma boyunca her zaman değerli tecrübelerinden yararlandığım için *Doç Dr. Selmiye Alkan Gürsel*'e, doktora başladığım günden beri her türlü akademik tartışmayı yaptığım, bilgi ve desteğini esirgemeyen arkadaşım *Arş.Gör.Dr. Murat Barsbay*'a, PALS çalışmasındaki değerli emeği ve sabrı için arkadaşım *Arş. Gör. Meshude Akbulut*'a, Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM) Enstitü Müdürü Sayın *Prof. Dr. Salim Çıracı*'ya bana karşı gösterdiği anlayış ve destek için, UNAM temiz oda mühendislerinden *Adem Saraç* ve *Semih Yaşar*'a ve ayrıca yine UNAM mühendislerinden *Enver Kahveci* ve *Fatih Bükür*'e değerli yardımları için, Paul Scherer Enstitüsünden (PSI) *Dr. Padeste Celestino* ve *Harun Solak*'a AFM çalışmasına yaptıkları değerli katkı için, proton iletkenliği ölçümlerini gerçekleştirdiğim Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi (UNIDO-ICHET) mühendislerinden *Gülşah Yeğen Özalp*'e, değerli dostluklarını her zaman yanımda hissettiğim, zor anlarımda yardımına koşan değerli arkadaşlarım *Fulya Özmen Atılgan* ve *Ufuk Yıldız*'a ve tüm Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Polimer Grubu üyesi hocalarım ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ediyorum.

Bu çalışmanın tamamlanmasında katkısı en büyük olan, beni her zaman destekleyen ve benimle birlikte sıkıntılara göğüs geren eşim *Ali Uğur Çelik*'e yanımda olduğu için çok teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZ	I
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER.....	VI
TABLolar DİZİNİ	XIII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Yakıt Pilleri.....	5
2.1.1. Yakıt Pillerinin Tarihçesi	6
2.1.2. Yakıt Pili Çeşitleri.....	7
2.1.3. Polimer Elektrolit Membran (PEM) Yakıt Pilleri.....	8
2.1.4. PEM Yakıt Pillerinin Bileşenleri.....	9
2.1.4.1. Polimer Elektrolit Membranı.....	9
2.1.4.2. Elektrotlar ve Gaz Difüzyon Tabakası	11
2.1.4.3. Akış Alanı Plakaları	12
2.1.5. Membranın Taşınması Gereken Özellikler	13
2.1.6. Radyasyonla Aşıl原因arak Elde Edilen Membranlar	16
2.1.7. Radyasyon Başlatıcılı Aşılı Kopolimerizasyonu	16
2.1.8. Baz Polimer Film Çeşitleri.....	19
2.1.9. Polimerlere Radyasyon Etkisi	22
2.1.10. Radyasyonla Aşılı Kopolimerizasyonu ile Membran Hazırlamada Kullanılan Monomerler	24
2.2. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu	26
2.2.1. Yaşayan Polimerizasyon	26
2.2.2. Kontrollü (Yaşayan) Radikal Polimerizasyonu	28
2.2.3. Nitroksit Vasıtasıyla Polimerizasyon (NMP).....	29
2.2.4.1. Nitroksitler.....	31
2.2.4.2. NMP'nin Sınırlamaları.....	32
2.2.4. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP).....	32

2.2.5.	Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Aktarım Polimerizasyonu (RAFT)	36
2.2.6.1.	RAFT Yönteminin Sınırlamaları	38
2.2.6.2.	Radyasyon Başlatıcılı RAFT Polimerizasyonu.....	39
3.	DENEYSEL YÖNTEMLER	42
3.1.	Materyal.....	42
3.2.	Membranların Hazırlanışı	43
3.2.1.	Sülfolama Tepkimesi	45
3.3.	Büyükölçek Ayırma Kromatografisi (SEC) Analizi.....	46
3.4.	ATR FTIR Spektroskopisi Analizi.....	46
3.5.	Raman Spektroskopisi.....	46
3.6.	X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	47
3.7.	Atomik Kuvvet Mikroskopisi (Atomic Force Microscopy- AFM).....	47
3.8.	Taramalı Elektron Mikroskopisi- Enerji Dispersif X-Işını Analizi (SEM-EDX)	47
3.9.	Pozitron Yok Olma Süresi Spektroskopisi (PALS)	48
3.10.	Termogravimetrik Analiz (TGA)	48
3.11.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	48
3.12.	Dinamik Mekanik Analiz (DMA)	49
3.13.	İyon Taşıma Kapasitesi (IEC)	50
3.14.	Su Tutma Kapasitesi Ölçümleri	51
3.15.	Proton İletkenliği Ölçümleri	51
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	53
4.1.	Aşılama Koşullarının Optimizasyonu ve Molekül Ağırlığının Kontrolü	53
4.1.1.	Monomer Değişimi Etkisi	53
4.1.2.	Absorplanan Dozun Aşılama Yüzdesine Etkisi	54
4.1.3.	RAFT Ajanı Değişimi Etkisi.....	55
4.1.4.	RAFT Ajanı Kullanılmadan Aşılama.....	57
4.1.5.	RAFT Ajanı Varlığında Aşılama	59
4.2.	RAFT Yöntemi ile Aşılan Filmlerin ve Membranların Yapısal Karakterizasyonu	64
4.2.1.	ATR FTIR Spektroskopisi	64
4.2.2.	Raman Spektroskopisi.....	66

4.2.3.	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi Analizi.....	68
4.2.4.	Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)	76
4.2.5.	SEM-EDX	80
4.2.6.	Pozitron Yok Olma Süresi Spektroskopisi (PALS).....	83
4.3.	RAFT Yöntemi ile Aşılana Filmlerin ve Membranların Termal Karakterizasyonu	89
4.3.1.	Termogravimetrik Analiz (TGA)	89
4.3.2.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	92
4.3.3.	Dinamik Mekanik Analiz (DMA)	95
4.4.	Membran Özellikleri	100
4.4.1.	İyon Taşıma Kapasitesi	100
4.4.2.	Su tutma Kapasitesi.....	103
4.4.3.	Proton İletkenliği	105
4.4.4.	RAFT Yöntemi ile Hazırlanan ETFE-g-PSSA Membranlarının Membran Özelliklerinin Literatür Değerleri ile Kıyaslanması	107
5.	SONUÇLAR.....	109
6.	KAYNAKLAR	111
7.	EKLER.....	124
	ÖZGEÇMİŞ	125

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil.2.1 Katalizör katmanı, gaz difüzyon katmanı ve membrandan oluşan MEA'nin şematik gösterimi.....	9
Şekil.2.2 Nafion'un yapısal gösterimi.....	10
Şekil.2.3 Membran-elektrot arayüzeyinde üçlü faz sınırının şematik gösterimi (Hicham Bin Yousef, 2009).....	12
Şekil.2.4. Akış alanı geometrilerine örnek (a) paralel akış alanı plakası, (b) kıvrımlı akış alanı plakası.....	13
Şekil.2.5 Bazı ticari Perfloro polimer elektrolit membranlarının kimyasal yapıları (PFSA).....	14
Şekil.2.6 Ballard BAM3G membranının kimyasal yapısı	15
Şekil.2.7 Radyasyon başlatıcılı aşırı kopolimerizasyonu ile membran hazırlama yöntemlerinin şematik gösterimi (Gubler L., ve ark., 2004).....	18
Şekil.2.8. Aşılama cephesi (Grafting front) mekanizmasının şematik gösterimi (Brack H.P., ve ark., 2000)	19
Şekil.2.9 Radyasyon başlatıcılı aşırı kopolimerizasyonu ile membran hazırlamada kullanılan bazı monomerler (Gubler L. ve ark., 2005).....	25
Şekil.2.10 (a) NMP reaksiyonunda ilerleme basamağının genel gösterimi (b) stirenin TEMPO varlığında kontrollü polimerizasyonu	30
Şekil.2.11 NMP yönteminde kullanılan alkoksiaminlere örnekler (Harth E ve ark., 2001, Benoit D. ve ark., 1999, Benoit D., Grimaldi S ve ark., 2000, Knoop C.A., Studer A., 2003)	31
Şekil.2.12 (a) ATRP yönteminde ilerleme basamağının genel mekanizması (b) stirenin CuCl ve 2,2'- bipyridin ligant kompleksi ile ATRP yöntemiyle polimerizasyonu (Wang J.S., ve Matyjaszewski K., 1995).....	33
Şekil.2.13 ATRP yönteminde kullanılan ligantlara birkaç örnek (Matyjaszewski K., Xia J.H., 2001).....	35
Şekil.2.14 Tersinir katılma-ayrılma polimerizasyonunun mekanizması (Moad G. ve ark., 2003).....	36
Şekil.2.15 RAFT ajanlarına örnekler (Moad G. ve ark., 2003).....	37
Şekil.2.16 Polimerlere RAFT yöntemi ile γ -başlatıcılı aşılama reaksiyonunun mekanizması (Barner L. ve ark., 2002).....	41
Şekil.3.1 Kümil fenilditiyoasetat (CPDA).....	42
Şekil.3.2 Polistireni sülfolama tepkimesinin basamakları	45
Şekil.3.3 (a) Yakıt pili iletkenlik hücresi, (b) 4-elektrotlu düzlem içi (in-plane) iletkenlik kaskacı.....	52

Şekil.4.1	ETFE filme stirenin, γ - ışınları ile kümül fenilditiyoasetat (CPDA) RAFT ajanı varlığında aşılması sonucu aşılama yüzdesinin monomer derişimine bağlı olarak değişimi ($[St]/[CPDA]=700$, ETFE (0,01 g), çözücü: toluen, doz hızı = 0,032 kGy sa ⁻¹)	53
Şekil.4.2	ETFE filme stirenin, γ - ışınları ile kümül fenilditiyoasetat (CPDA) RAFT ajanı varlığında aşılması sonucu aşılama oranının absorplanan doza bağlı olarak değişimi ($[St] = 2,62 \text{ mol L}^{-1}(\%30 \text{ v/v})$, $[St]/[CPDA]=700$, ETFE (0,01 g), çözücü: toluen, doz hızı = 0,032 kGy sa ⁻¹)	54
Şekil.4.3	ETFE filme, stirenin γ - ışınları ile kümül fenilditiyoasetat (CPDA) RAFT ajanı varlığında aşılması sonucu oluşan homopolimerlerin (PS) farklı RAFT ajanı miktarları için molekül ağırlığı dağılımları ($[St]= 2,62 \text{ mol L}^{-1}$, ETFE (0,01 g), çözücü: toluen, doz hızı = 0,032 kGy sa ⁻¹ , Absorplanan doz = 3,1 kGy)	57
Şekil.4.4	ETFE filme stirenin, γ - ışınları ile aşılması sonucu ortamda oluşan homopolimerin (PS) molekül ağırlığının absorplanan doza karşı değişimini gösteren SEC kromatogramları ($[St]= 2,62 \text{ mol L}^{-1}$, ETFE= 0,01 g, çözücü: toluen doz hızı = 0,032 kGy sa ⁻¹).....	58
Şekil.4.5.	ETFE filme stirenin, γ - ışınları ile kümül fenilditiyoasetat (CPDA) RAFT ajanı varlığında aşılması sonucu ortamda oluşan homopolimerin (PS) molekül ağırlığının uygulanan doza karşı değişimini gösteren SEC kromatogramları ($[St]= 2,62 \text{ mol L}^{-1}$, $[St]/[CPDA]=700$, ETFE= 0,01 g, çözücü: toluen, doz hızı = 0,032 kGy sa ⁻¹)	60
Şekil.4.6	ETFE filme stirenin, γ - ışınları ile kümül fenilditiyoasetat (CPDA) RAFT ajanı varlığında aşılması sonucu ortamda oluşan homopolimerin (PS), molekül ağırlığının dönüşüme karşı değişimi ($[St]= 2,62 \text{ mol L}^{-1}$, $[St]/[CPDA]=700$, ETFE= 0,01 g, çözücü: toluen doz hızı = 0,032 kGy sa ⁻¹)	60
Şekil.4.7	ETFE filme stirenin, γ - ışınları ile kümül fenilditiyoasetat (CPDA) RAFT ajanı varlığında aşılması sonucu ortamda oluşan homopolimerin (PS) molekül ağırlığının absorplanan doza karşı değişimini gösteren SEC kromatogramları ($[St]= 0.87 \text{ mol L}^{-1}$, $[St]/[CPDA]=700$, ETFE= 0,01 g, çözücü: toluen doz hızı = 0,032 kGy sa ⁻¹)	62
Şekil.4.8	ETFE filme stirenin, γ - ışınları ile kümül fenilditiyoasetat (CPDA) RAFT ajanı varlığında aşılması sonucu ortamda oluşan homopolimerin (PS) molekül ağırlığının dönüşüme karşı değişimi ($[St]= 0.87 \text{ mol L}^{-1}$, $[St]/[CPDA]=700$, ETFE= 0,01 g, çözücü: toluen, doz hızı = 0,032 kGy sa ⁻¹)	63
Şekil.4.9	Orijinal ETFE filmin, % 50 ETFE-g-PS filmin ve % 50 ETFE-g-PSSA membranının ATR-FTIR spektrumları (a) 600-4000 cm ⁻¹ , (b) 600-2000 cm ⁻¹	64

Şekil.4.10(a) Orijinal ETFE filmin, (b) ticari polistirenin, (c) RAFT yöntemi ile % 54 oranında stiren aşıl原因mış ETFE-g-PS filmin Raman spektrumları.....	67
Şekil.4.11 Orijinal ETFE filmin XPS genel tarama (survey scan) analiz spektrumu	68
Şekil.4.12 Orijinal ETFE filmin C 1s XPS spektrumu.....	69
Şekil.4.13 XPS survey analizi (a) orijinal ETFE film, (b) % 26 aşıl原因mış ETFE-g-PS film, (c) % 26 aşıl原因mış ve sülfolanmış membran (ETFE-g-PSSA)	70
Şekil.4.14 C1s XPS spektrumları (a) PS, (b) % 26 ETFE-g-PS, (c) % 26 ETFE-g-PSSA.....	71
Şekil.4.15 % 26 ETFE-g-PSSA için; (a) O1s, (b) S2p XPS spektrumları.....	72
Şekil.4.16 XPS survey analizi (a) orijinal ETFE film, (b) % 50 aşıl原因mış ETFE-g-PS, (c) % 50 aşıl原因mış ve sülfolanmış ETFE-g-PSSA	73
Şekil.4.17 C1s XPS spektrumları (a) % 50 ETFE-g-PS, (b) % 50 ETFE-g-PSSA	74
Şekil.4.18 % 50 ETFE-g-PSSA için; (a) O1s, (b) S2p XPS spektrumları.....	75
Şekil.4.19 (a) Düzleştirilmemiş 25 µm kalınlığında ETFE film (b) Düzleştirilmiş ETFE film için AFM görüntüsü ve pürüzlülük değeri.....	77
Şekil.4.20 RAFT yöntemi ile (a) % 15 (b) % 20 (c) % 37 oranında stiren aşıl原因mış ETFE film için AFM görüntüleri ve pürüzlülük değeri.....	78
Şekil.4.21 Serbest radikal polimerizasyonu ile (a) % 25, (b) % 37 oranında stiren aşıl原因mış ETFE filmlerine ait AFM görüntüleri ve pürüzlülük değeri..	79
Şekil.4.22 (a) % 26 ETFE-g-PSSA, (b) %40 ETFE-g-PSSA, (c) % 52 ETFE-g-PSSA membranlarının ve (d) % 53 ETFE-g-PS filminin kesitinden alınan SEM SEM-EDAX kükürt atomu profili (soldaki resim)(kırmızı renk ile verilen noktalar kükürt atomlarını gösteriyor) ve SEM görüntüsü (sağdaki resim)	81
Şekil.4.23 % 17 aşıl原因ma oranına sahip ETFE-g-PS filminin PAL spektrumu	84
Şekil.4.24 Orijinal ETFE ve % 17, 38 ve 53 oranında stiren aşıl原因mış ETFE-g-PS filmlerinin ve % 15, 36 ve 54 oranında stiren aşıl原因mış ETFE-g-PSSA membranlarının orto-pozitronyum (o-Ps) yok olma yaşam sürelerinin aşıl原因ma yüzdesi ile değişimi (a) τ_4 , (b) τ_3	87
Şekil.4.25 PS'nin ve farklı aşıl原因ma oranlarına sahip ETFE-g-PS örneklerinin (a) TGA termogramları (b) TGA eğrilerinin birinci türevi.....	89
Şekil.4.26 Farklı aşıl原因ma yüzdelere sahip ETFE-g-PSSA örneklerinin (a) TGA termogramları (b) TGA eğrilerinin birinci türevi	91
Şekil.4.27 Orijinal ETFE filmin ve % 26, % 40 , %52 ETFE-g-PS filmlerinin DSC termogramları	92
Şekil.4.28 Orijinal ETFE ve % 15, 36 ve 54 oranında stiren aşıl原因mış ETFE-g-PS filmlerinin sıcaklığa karşı tan δ değişimi (ısıtma hızı: 2 °C/dk).....	95
Şekil.4.29 ETFE ve % 15, 36, 54 oranlarında stiren aşıl原因mış ETFE-g-PS filmlerinin sıcaklığa karşı (a) depolama modülü (b) kayıp modülü değişimleri	97

Şekil.4.30 % 15, 36 ve 54 oranında stiren aşılantmış ETFE-g-PSSA membranlarının sıcaklığa karşı tan δ değışimi.....	98
Şekil.4.31 % 15, 36, 54 oranlarında stiren aşılantmış ETFE-g-PSSA membranlarının sıcaklığa karşı (a)depolama modülü (b) kayıp modülü değişimleri	99
Şekil.4.32 Aşılant polistiren zincirlerinin RAFT ajanı uç gruplarının bazık hidroliz tepkimesi ve ürünleri.....	101
Şekil.4.33 İyon taşıma kapasitesinin aşılant oranları ile değışimi	102
Şekil.4.34 % 14, 24, 37 ve 48 aşılant oranlarına sahip ETFE-g-PSSA membranlarının su tutma kapasitesi ve hidrasyon sayılarının aşılant yüzdesi ile değışimi.....	104
Şekil.4.35 % 14, 24, 37 ve 48 aşılant oranlarına sahip ETFE-g-PSSA membranlarının proton iletkenliğinin aşılant yüzdesi ile değışimi.....	106

TABLolar DİZİNİ

Tablo.2.1. Yakıt pillerindeki temel reaksiyonlarının ve yük taşıyıcı grupların gösterimi.....	8
Tablo.2.2 Radyasyon başlatıcılı aşı kopolimerizasyonu ile yakıt pili membranı eldesinde kullanılan polimerler (Gubler L., Gürsel S.A., Scherer G.G., 2005)	21
Tablo.2.3 Bazı florlu polimer baz filmlerin özellikleri (Chen J. ve ark., 2006)	22
Tablo.4.1 ETFE filme, stirenin γ - ışınları ile kümül fenilditiyoasetat (CPDA) RAFT ajanı varlığında aşılması sonucu elde edilen % dönüşüm ve % aşılma değerleri ile, oluşan homopolimerin (PS) farklı RAFT ajanı miktarlarıyla değişen molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri ([St]= 2,62 mol L ⁻¹ , ETFE (0,01 g), çözücü: toluen, doz hızı = 0,032 kGy sa ⁻¹ , Absorplanan doz = 3,1 kGy)	56
Tablo.4.2 ETFE filme, stirenin γ -ışınları ile aşılması sonucu elde edilen % dönüşüm ve % aşılma değerleri ile ortamda oluşan homopolimerin (PS) molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri ([St]= 2,62 mol L ⁻¹ , ETFE= 0,01 g, çözücü: toluen doz hızı = 0,032 kGy sa ⁻¹)	58
Tablo.4.3 ETFE filme, stirenin γ - ışınları ile kümül fenilditiyoasetat (CPDA) RAFT ajanı varlığında aşılması sonucu elde edilen % dönüşüm ve % aşılma değerleri ile, oluşan homopolimerin (PS) molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri([St]= 2,62 mol L ⁻¹ , [St]/[CPDA]=700, ETFE= 0,01 g, çözücü: toluen, doz hızı = 0,032 kGy sa ⁻¹)	59
Tablo.4.4 ETFE filme, stirenin γ - ışınları ile kümül fenilditiyoasetat (CPDA) RAFT ajanı varlığında aşılması sonucu elde edilen % dönüşüm ve % aşılma değerleri ile, oluşan homopolimerin (PS) molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri ([St]= 0.87 mol L ⁻¹ , [St]/[CPDA]=700, ETFE= 0,01 g, çözücü: toluen, doz hızı = 0,032 kGy sa ⁻¹)	62
Tablo.4.5 Orijinal ETFE filmin, farklı aşılma oranlarına sahip ETFE-g-PS filmlerin ve membranların XPS genel tarama sonucunda elde edilen elementel atomik yüzdeleri	74
Tablo.4.6 RAFT yöntemi ile hazırlanan % 52 ETFE-g-PS filmin % 26, 40 ve 52 ETFE-g-PSSA membranlarının kesitinde SEM-EDX analizi ile ölçülen elementel atomik yüzdeleri ([St]= 2.62 molL-1, [St]/[CPDA]=700, çözücü= toluen, doz hızı = 0.032 kGy sa-1)	82
Tablo.4.7 Orijinal ETFE filmin, farklı oranlarda stiren aşılammış ETFE-g-PS filmlerin ve farklı aşılma oranlarına sahip membranların kristalin ve	

amorf bölgelerindeki pozitronyum ömürleri (τ_3 ve τ_4) ile boşluk yarıçapları (R_3 ve R_4)	85
Tablo.4.8 Orijinal ETFE, farklı aşılama oranlarına sahip ETFE-g-PS filmleri ve ETFE-g-PSSA membranları için I (şiddet) değerleri	88
Tablo.4.9 Orijinal ETFE filmin ve farklı aşılama oranlarına sahip ETFE-g-PS filmlerin erime noktaları, erime entalpileri ve % kristalinite değerleri	93
Tablo.4.10 ETFE ve % 15, 36 ve 54 oranında stiren aşılama oranına sahip ETFE-g-PS filmlerinin DMA yöntemi ile $\tan \delta$ pik maksimumundan bulunan T_g değerleri	96
Tablo.4.11 RAFT yöntemi ile hazırlanmış farklı aşılama yüzdelere sahip (% 8-70) membranların IEC_{teorik} ve $IEC_{deneysel}$ değerleri ile sülfolama yüzdeleri	102
Tablo.4.12 % 14, 24, 37 ve 48 aşılama oranlarına sahip ETFE-g-PSSA membranlarının ıslak kalınlıkları ve iletkenlik değerleri.....	105
Tablo.4.13 Yapılan bazı çalışmalarda, radyasyon başlatıcılı aşılama kopolimerizasyonu ile hazırlanan ETFE-g-PSSA membranlarına ait bulunan IEC, su tutma kapasitesi, hidrasyon sayısı ve proton iletkenlik değerleri	107

1. GİRİŞ

Günümüzde fosil yakıtlar dünyanın enerji ihtiyacının yaklaşık % 80'ini karşılamaktadır. Ancak fosil yakıtların sınırlı ve tükenmek üzere olması, ayrıca havaya zehirli gaz salımı, CO₂ salımı nedeniyle küresel ısınmaya neden olması, bu kaynakların çıkarılması sırasında tarım ve orman arazilerinin zarar görmesi gibi pek çok çevresel zararları nedeniyle alternatif enerji kaynaklarına olan ihtiyaç artmıştır.

Hidrojen dünyada en bol bulunan elementlerden biridir ve yakıt pili sistemi ile temiz enerji kaynağı sağlar. Fosil yakıtlarda enerjiye dönüşüm %15-35 arasında değişirken, yakıt pillerinde bu dönüşüm % 80' e ulaşmaktadır (Barbir F., 2005). Yakıt pillerinin cep telefonu, diz üstü bilgisayar, kamyonet, otomobil ve hatta uçaklar gibi çok geniş bir kullanım alanı vardır. Ancak bu sistemin mevcut enerji kaynaklarının yerini alabilmesi için performanslarının artırılması ve maliyetinin düşürülmesi gerekmektedir. Bu nedenle özellikle son 20 yılda bu alandaki çalışmalar hız kazanmıştır.

Yakıt pilleri, yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Yakıt pilleri genel olarak anot ve katot elektrotlarla bu elektrotları birbirinden ayıran elektrolit sisteminden oluşur. Yakıt pillerinde maliyeti belirleyen en önemli parametreler ise soy metal katalizör ile elektrolit sisteminde madde geçişini sağlayan membrandır. Özellikle polimer elektrolit membranları, otomobillerde ve küçük boyutlu taşınabilir sistemlerde kullanıldığı için bu membranların geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar oldukça yoğun bir şekilde devam etmektedir. Proton, membran aracılığıyla katoda iletilirken, elektron dış bir devre ile elektrik üreterek katoda geçer. Katotta bulunan oksijen bu elektronlarla indirgenir ve protonlarla da birleşerek suyu oluşturarak temiz enerji sağlamış olur.

Polimer elektrolit membranı olarak oldukça üstün özelliklere sahip, Nafion isimli bir membran 1967-1971 yılları arasında DuPont firması tarafından geliştirilmiştir. Florlu bir membran olduğu için kimyasal, termal ve mekanik kararlılığı yüksek, oldukça iyi proton iletkenliğine sahip bir polimerdir. Ancak tüm bu üstün

özelliklerine rağmen Nafion bazı dezavantajlara sahiptir. En önemli dezavantajı ise yüksek maliyetidir. Ayrıca, Nafion'un hazırlanışının çok zor olması ve karmaşık florür kimyası gerektirmesi, yüksek sıcaklıklarda proton taşıma özelliğini yitirmesi, metanol geçirgenliğinin yüksek olması, araştırmacıları Nafiona alternatif membranlar bulmaya zorlamıştır (Wirguin C.H., 1996).

Yapılan çalışmalarda en yaygın olarak izlenen yol, radyasyon başlatıcılı aşırı kopolimerizasyonudur. Bu yöntemde, mekanik, termal ve kimyasal kararlılığı yüksek bir polimer film (PTFE, PVDF, FEP ve ETFE gibi) ana polimer iskeleti olarak kullanılır ve bu yapıya radyasyon ile proton taşıyıcı özellik sağlayan bir monomer aşılır (Nasef ve Hegazy, 2004, Dargaville T.R. ve ark., 2003).

Bu yöntem çok önemli bazı avantajlar getirdiği için seçilmiştir:

- Yöntem sayesinde piyasada kolayca bulunabilen polimer filmler modifiye edildiğinden tekrar şekillendirme problemi yaşanmaz.
- Uygulanan radyasyon dozu ayarlanarak aşılama yüzdesi ve membran özellikleri kolaylıkla ayarlanabilir.
- Florlu polimerler kimyasal olarak oldukça kararlı olduklarından bu polimerleri kimyasal yöntemlerle modifiye etmek zorken, radyasyonla aşılama ile çok çeşitli özelliklerde membranları kolaylıkla elde etmek mümkündür.

Fonksiyonel grup olarak genellikle sülfonik asit ve karboksilli asit grupları kullanılır. Ancak sülfonik asit grubunun yüksek asitliği sebebiyle proton taşıma kapasitesi yüksek olduğu için daha çok bu grup tercih edilir (Gubler L, Gürsel S.A., Scherer G.G., 2005). Fonksiyonel grup taşıyan hidrofilik monomerler hidrofobik olan ana iskeletle uyumsuz olduğundan, bu monomerler polimer filme aşılanamamışlardır (Shkolnik S., Behar D., 1982). Bu nedenle, fonksiyonel grup taşımayan bir monomer aşılır ve daha sonra bu yapıya fonksiyonel grup bağlanır. En yaygın olarak izlenen yol ise ucuz bir monomer olan stirenin florlu polimer filme aşılması ve benzen halkasının kolay sulfolanabilmesi sayesinde sülfonik asit grubunun yapıya sonradan takılmasıdır (Nasef ve Hegazy , 2004).

önemlidir (Mauritz ve Moore, 2004). Yani yan zincirlerin ana zincire oranı ve yan zincirlerin sıklığı membran özelliklerini belirleyen önemli bir parametredir. Aşılana polistiren zincirlerinin uzunluğu ve aşılama sıklığı kontrol edilebilirse daha üstün özelliklerde membran hazırlanabilir. Bu nedenle bu tez çalışmasında, daha önce ETFE filme radyasyon ile stiren aşılama yakıt pili membranı hazırlanmasında kullanılmamış olan, kontrollü polimerizasyon tekniklerinden Tersinir Katılma Ayrılma Zincir Aktarım Radikal Polimerizasyonu (RAFT) tekniğı kullanılmıştır. Radyasyon ortamında RAFT yöntemi, son yıllarda geliştirilen bir teknik olduğu, uygulama açısından diğer kontrollü polimerizasyon tekniklerine göre üstün olduğu için seçilmiştir (Barsbay ve Güven, 2009).

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Yakıt Pilleri

Yakıt pili, yakıtın kimyasal olarak depolanan enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Yakıt pillerinin hidroelektrik veya nükleer enerji santralleri gibi diğer enerji sistemlerine göre avantajı, enerji dönüşümünün tek bir basamakta olmasıdır (Barbir F.,2005). Enerji santrallerinde yakıttan elektrik eldesi birkaç enerji dönüşüm basamağı ile gerçekleşir:

- Yakıtın yanmasıyla yakıtın kimyasal enerjisi ısıya dönüşür
- Bu ısı enerjisi daha sonra suyun buharlaşması ve buhar eldesi için kullanılır
- Elde edilen buhar türbinlerde termal enerjiyi mekanik enerjiye dönüştürür
- Mekanik enerji ise jeneratörlerin çalıştırılmasına ve elektrik üretilmesine yarar.

Yakıt pilleri tüm bu basamakların yerine tek bir basamakta elektrik üretir.

Yakıt pillerinde bu elektrik üretimi tek bir basamakta gerçekleştiği için hem daha ucuz hem de daha yüksek enerji verimliliği sağlayan bir işlemdir.

Yakıt pilleri bazı açılardan normal pillere benzer. Pozitif ve negatif elektrot ile bir elektrolite sahiptir ve elektrokimyasal reaksiyonlarla doğru akım (DC) elektrik üretirler. Ancak normal pillerden farklı olarak sürekli bir yakıt ve oksidant sağlanması gerekmektedir. Ayrıca yine normal pillerden farklı olarak elektrotlar kimyasal bir değişim geçirmezler. Normal piller, içlerindeki maddenin elektrokimyasal reaksiyonu ile elektrik üretirler. Bu nedenle pil içerisinde elektrokimyasal reaksiyona neden olan bu maddeler bittiğinde pil de biter. Yakıt pilleri ise, yakıt ve oksidant sağlandığı sürece bitmez. Polimer elektrolit membrane yakıt pilleri için tipik reaktantlar hidrojen ve oksijendir. Ancak her ikisi de saf halde olmak zorunda değildir. Örneğin hidrojen diğer gazların karışımı (CO_2 , N_2 ve CO gibi) şeklinde olabileceği gibi metan gibi bir hidrokarbon formunda veya metanol gibi bir sıvı hidrokarbon şeklinde olabilir. Ortamdaki hava içerisinde bulunan oksijen oksidant olarak yeterlidir. Normal pillerle yakıt pilleri arasındaki bir diğer

fark ise yakıt pilleri yan ürün olarak su ve ısı üretirler ki yakıt pili sistemi bu yan ürünleri dışarı atmak zorundadır (Barbir F., 2005).

2.1.1. Yakıt Pillerinin Tarihçesi

Yakıt pillerinin çalışma prensibi (gaz halindeki yakıttan elektrik üretilmesi) 1839 yılında Sir William Grove'un keşfine dayanmaktadır (Grove W.R., 1839). Aynı tarihlerde İsviçreli bilim adamı Christian F. Shoenbein da bu keşiften habersiz olarak aynı fikri ortaya atmıştır (Bossel U., 2000). Grove tarafından gaz voltaik pil (gaseous voltaic battery) şeklinde adlandırılan (Grove W.R., 1842) bu iddianın pratikte uygulanabilen bir cihaza dönüşmesi, yapılan bazı deneysel çalışmalara rağmen, neredeyse bir asır mümkün olmamıştır (Chen E., 2003). 1937 yılında başka bir İngiliz, Francis T. Bacon yakıt pillerinin pratik uygulamaları hakkında çalışmalar yapmış ve ilk 6 kW'lık yakıt pilini 1950 yılının sonlarında geliştirmiştir. Ancak yakıt pillerinin ilk uygulamaları Amerikan Uzay Programı tarafından gerçekleştirilmiştir. 1960'lı yılların başında General Electric firması Gemini Uzay programında kullanılan ilk polimer membran yakıt pilini geliştirmiştir. Bunu takiben Apollo Uzay Programında yaşamsal bazı ihtiyaçların karşılanması için yakıt pilleri ile elektrik elde edilmiştir. 1960'lı yılların ortalarında General Motors firması yakıt pili ile çalışan bir kamyonet geliştirmiştir. Bu tarihten itibaren her ne kadar Amerikan Uzay Programı yakıt pillerini kullanmaya devam etse de, 1990'lı yılların başlarına kadar yakıt pilleri başka alanlarda kullanılmamıştır. 1989 yılında Kanada'lı bir şirket olan Perry Energy Systems polimer elektrolit membran (PEM) yakıt pili ile çalışan bir denizaltı üretmeyi başarmıştır. 1993 yılında Ballard Power Systems yakıt pili ile çalışan otobüs geliştirmiştir (Nadal M. ve Barbir F., 1994). Yine Perry Energy Systems firması 1993 yılında PEM yakıt pili ile çalışan otomobili geliştirmişlerdir. Amerikan Enerji Departmanı tarafından desteklenen bütün otomobil firmaları tüm bu gelişmeleri birleştirmiş ve geçen yüzyılın sonuna doğru neredeyse bütün otomobil üreticileri yakıt pili ile çalışan araçlar üretmiş ve geliştirmişlerdir. Bu şekilde yeni bir endüstri kolu doğmuş, 2000 yılının başlarında Ballard ve PlugPower gibi yakıt pili firmalarının gelirleri bu yeni teknoloji sayesinde hızla artmıştır. Tüm dünyada ve özellikle Amerika ve Japonya'da yakıt pilleri ile

ilgili patent sayısı önemli oranda artmış, bu da bilimsel ve mühendislik araştırmalarında bu alana ilgilinin giderek artmasını sağlamıştır (Stone C. ve Morrison A.E., 2002a).

2.1.2. Yakıt Pili Çeşitleri

Yakıt pilleri kullanılan elektrolitin çeşidine göre gruplandırılmaktadır (Barbir F., 2005):

Alkali Yakıt Pilleri (AFC): Yüksek sıcaklık uygulamaları (250 °C) için derişik (ağırlıkça % 85) KOH ve düşük sıcaklık uygulamaları için (< 120 °C) ise daha az derişimli (ağırlıkça % 35-50) KOH elektrolit olarak kullanılır. Elektrolit genellikle asbestten oluşan bir matriks içerisinde. Ni, Ag, metal oksitleri ve soy metaller gibi pek çok elektrokatalizör kullanılabilir. Bu yakıt pilleri, yakıtta veya oksidantta bulunan CO₂'e karşı duyarsızdır. 5 kW'ın altında güç elde edilir ve 1960'lı yıllardan beri ordu ve uzay programlarında kullanılır.

Polimer Elektrolit Membran veya Proton Değişim Membran Yakıt Pilleri (PEMFC): Elektrolit olarak ≤50 µm kalınlığında proton iletkenliği olan polimerik membranlar (perflorosülfonik asit polimeri gibi) kullanılır. Katalizör olarak karbonla desteklenmiş Pt kullanılır. Çalışma sıcaklık aralığı 60 – 80 °C'dir. PEM yakıt pilleri otomobil uygulamaları için önemli bir adaydır ve ayrıca düşük çaplı enerji üretim istasyonlarında ve taşınabilir sistemlerde de kullanılır.

Fosforik Asit Yakıt Pilleri (PAFC): Elektrolit olarak derişik (~% 100) fosforik asit kullanılır. Asiti korumak için SiC matriksi kullanılır. Hem anotta hem de katotta Pt elektrokatalizörü kullanılır. Çalışma sıcaklığı 150-220 °C arasındadır. Fosforik asit yakıt pilleri şimdiden 200 kW'lık konteynir paketleri halinde yarı-ticari olarak elektrik üretiminde kullanılmaktadır (UTC Fuel Cells).

Erimiş Karbonatlı Yakıt Pilleri (MCFC): Li, Na ve K karbonatlarının karışımından oluşan elektrolit kullanır. Bu karışım LiAlO₂'den oluşan bir matriks içinde tutulur. Çalışma sıcaklığı, karbonatların yüksek iletkenlikli erimiş tuz oluşturduğu 600 ile

700 °C arasındır. Bu kadar yüksek sıcaklıkta soy metal katalizör kullanımına ihtiyaç yoktur.

Katı Oksit Yakıt Pilleri (SOFC): Elektrolit olarak katı, gözeneksiz bir metal oksit (genellikle Y_2O_3 ile kararlaştırılmış ZrO_2) kullanılır. Bu yakıt pilleri oksijen iyonları ile iyonik iletkenliğin gerçekleştiği 800 ile 1000 °C arasında çalışırlar.

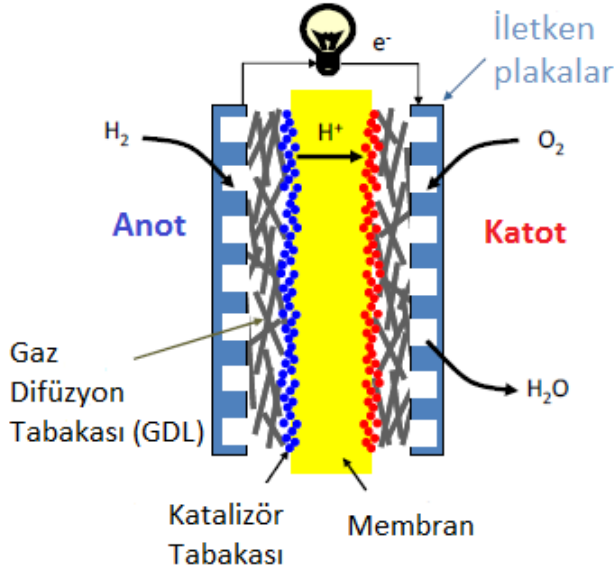
Tablo.2.1 Yakıt pillerindeki temel reaksiyonlarının ve yük taşıyıcı grupların gösterimi

Yakıt Pili Çeşidi	Yük Taşıyıcı	Anot Reaksiyonu	Katot Reaksiyonu
AFC	OH^-	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
PEMFC	H^+	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2H_2O$
PAFC	H^+	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
MCFC	CO_3^{2-}	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
SOFC	O^{2-}	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

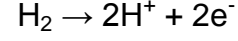
2.1.3. Polimer Elektrolit Membran (PEM) Yakıt Pilleri

PEM yakıt pillerinin esas ünitesi membran-elektrot asamblesi “membrane electrode assembly” (MEA)’dir ve iki iletken plaka arasında sandviç şeklinde sıkışmış bir yapıdır. Gaz difüzyon katmanı (GDL) ve katalizör katmanı içeren elektrotlar, en dışta gaz difüzyon katmanı, daha sonra da katalizör olacak şekilde membranın her iki tarafına yerleştirilir. Elektriksel akım pilden akım kolektörleri sayesinde toplanır. Bu iletken plakalar entegre akım alanları içerir ve böylece gazın MEA içerisinde optimum dağılımını sağlar (Şek. 2.1).

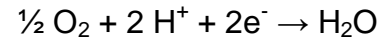
Her bir kompartmanda meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar gaz difüzyon katmanı ve membran arasındaki aktif ara yüzde gerçekleşir. Hidrojenin oksidasyon reaksiyonu proton ve elektronların olduğu anotta gerçekleşir. Protonlar membran üzerinden katoda geçerken elektronlar dış bir devre ile katoda iletilirler. Katotta ise proton ve elektronların oksijen ile reaksiyonu sonucu su oluşur.



Anot:



Katot:



Şekil.2.1 Katalizör katmanı, gaz difüzyon katmanı ve membrandan oluşan MEA'nin şematik gösterimi

2.1.4. PEM Yakıt Pillerinin Bileşenleri

2.1.4.1. Polimer Elektrolit Membranı

Polimer elektrolit membranları MEA'nin kalbidir. Polimer elektrolit membranları birkaç önemli şartı sağlamalıdır. Bunlar; elektriksel olarak yalıtkan olmalı, iki elektrot arasında gaz bariyeri görevi görmeli ve yüksek akım şiddetinde hızlı proton iletimine izin vermelidir (Scherer G.G., 1990).

Proton elektrolit membran yakıt pilleri ilk olarak 1960'larda General Electric tarafından NASA'nın Gemini uzay programı için geliştirilmiş ve kullanılmış, elektrik ve içme suyu ihtiyacını karşılamıştır. Ancak kullanılan membran tipi, polistiren sülfonik asit yapısıdır ve bu da yüksek oksidatif bozunma özelliği nedeniyle yakıt pilleri için pek uygun bir membran değildir. Daha sonra, daha gelişmiş özellikler

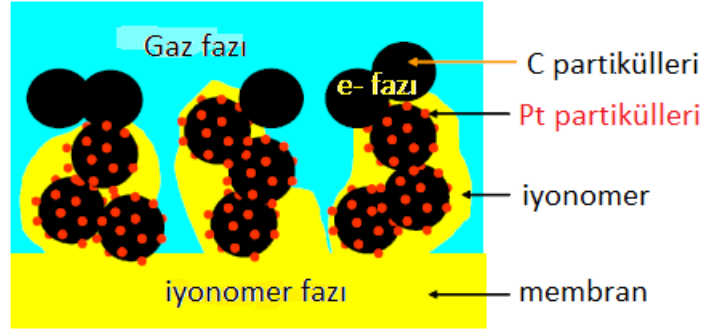
Nafion'un ana iskeletinin politetrafloroetilene (PTFE) benzemesi kimyasal kararlılığının nedeni iken, sülfonik asit grubunun varlığı ise proton taşıyıcı özelliğini verir.

Polimer elektrolit membranlarında anottan katoda proton transferi karmaşık bir süreçtir. Temel zorluk protonların akışı için bir yol oluşmasıdır. İki temel proton taşıma mekanizması bilinmektedir. Birincisi, araç (vehicle) mekanizması, ikincisi ise "hopping" mekanizmasıdır (Kreuer K.D., ve ark., 1982). Araç mekanizmasında proton bir H_3O^+ gibi bir araç vasıtasıyla taşınır. Hopping mekanizmasında (Grotthuss mekanizması) ise proton moleküler yönlenmeler ve proton yerdeğiştirmesi ile gerçekleşir. Hidrojen bağları ile bağlanmış su molekülleri üzerinden proton taşınır.

2.1.4.2. Elektrotlar ve Gaz Difüzyon Tabakası

Polimer elektrolit membran yakıt pillerinin çalışma sıcaklıklarının çok yüksek olmaması (60-80 °C) nedeniyle, anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonları hızlandırmak için soy metal bir katalizörün kullanılması gerekmektedir. Şimdiye kadar hidrojenin yükseltgenmesi ve oksijenin indirgenmesi reaksiyonları için soy metal ve soy metal alaşımları katalizör olarak geliştirilmiştir. Reaksiyonun yüzey alanını artırmak için partikül çapı birkaç nm olan katalizörler partikül çapı ~50 nm olan karbon partikülleri içerisine gömülür (Hooger G., 2003).

Anotta ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar gaz fazı, iyonomer fazı ve katalizör (e^- fazı) olmak üzere üçlü faz sınırında gerçekleşir, Şekil.2.3. Ayrıca gazların katalizöre ulaşabildiğinden emin olunması gerekir. Membran ile katalizör arasındaki iyonik iletkenliği artırmak için Pt/C partikülleri iyonomer içerisine yerleştirilir. Bu nedenle, yüksek kapasiteli ve düşük maliyetli (düşük miktarda katalizör kullanımı) yakıt pili oluşturmak için, üçlü faz sınırının morfolojisi ve yapısının kontrol edilmesi oldukça önemlidir (Scherer G.G., 1997).

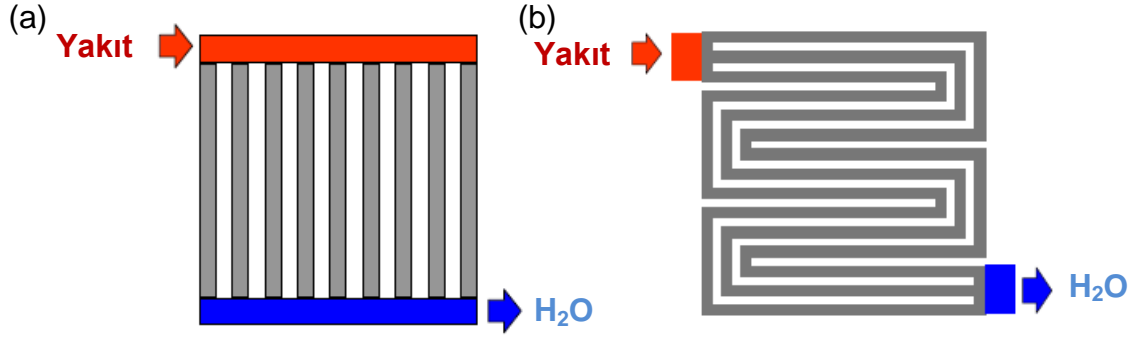


Şekil.2.3 Membran-elektrot arayüzeyinde üçlü faz sınırının şematik gösterimi (Yousef H.B., 2009a)

Gaz difüzyon tabakası, aktif yüzeye reaktantların homojen bir şekilde ulaşabilmesini sağlayan bir difüzyon ortamı olarak çalışır. Gaz difüzyon tabakası gözenek yapısına göre karakterize edilir (~% 50). Gaz difüzyon tabakası harcanan ve oluşan elektronların katalizörden akış alanı plakalarına iletilmesini sağlar. Ayrıca, yakıt pilinin çalışması sırasında oluşan suyun katot boyunca taşınmasında önemli rol oynar ve bu nedenle performans kayıplarında doğrudan etkisi vardır (sıvı haldeki su gazların katalizör tabakasına ulaşmasına engel olur). Bu nedenle yakıt pillerinde difüzyon ortamının hidrofobikliğini artırmak amacıyla ıslanabilirliği azaltan, suya karşı toleransı arttıran PTFE (Teflon®) yapısının oranı artırılır.

2.1.4.3. Akış Alanı Plakaları

MEA'nin elektrotları, her iki elektrotta da temastan emin olmak için akış alanı plakaları (flow field plates) ile kaplanır. Akış alanı plakaları için en yaygın olarak paslanmaz çelik veya korozyon sorununa yol açmayan grafit kullanılır. Bunların temel işlevi, gazların dağılmasını sağlamak, elektriksel akımı ve ısıyı iletmek, pil içerisindeki su ve termal toleransı kolaylaştırmaktır. Tüm bunları yerine getirebilmeleri için, grafit plakalar üzerine kanallar işlenir ve böylece akış alanları oluşturulur. Üreticiler ve araştırma grupları tarafından geliştirilmiş, basitten oldukça karmaşığa pek çok akış alanı geometrileri ve tasarımları vardır (Li X., Sabir I., 2005), Şekil.2.4.



Şekil.2.4. Akış alanı geometrilerine örnek (a) paralel akış alanı plakası, (b) kıvrımlı akış alanı plakası

2.1.5. Membranın Taşınması Gereken Özellikler

Yakıt pillerinde kullanılacak polimer elektrolit membranların bazı özellikleri sağlaması gerekmektedir (Scherer G. G., 1990). Membranların yapısal açıdan taşınması gereken özellikler;

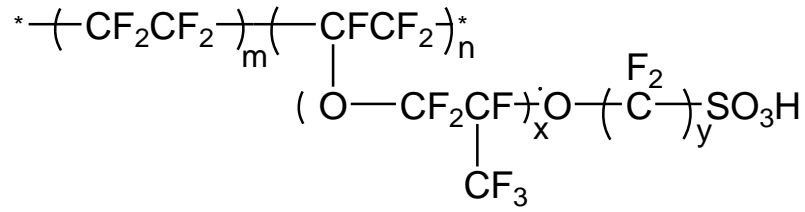
- Düşük yakıt ve oksidant geçirgenliği
- Düşük elektriksel iletkenlik
- Yüksek termal kararlılık
- Kuru ve ıslak hallerinde yüksek mekanik kararlılık
- Yüksek kimyasal kararlılık
- İyi ara yüzey özellikleri
- Düşük maliyet

Ayrıca yakıt pilinde yüksek performans sağlamaları için membranların taşınması gereken bazı özellikler daha vardır.

- Yüksek proton iletkenliği ($\sim 0.1 \text{ S cm}^{-1}$)
- Su toleransı (oluşan suyun dışarı atılması)
- MEA halini alabilecek şekilde olması

Günümüz teknolojisinde kullanılan proton taşıyıcı membranlar 1960'lı yıllarda geliştirilen ilk perflorosülfonik asit membranı olan Nafion tipi membranlardır (Resnick P.R. ve Grot G.W., 1978). Daha sonra geliştirilen Nafion benzeri

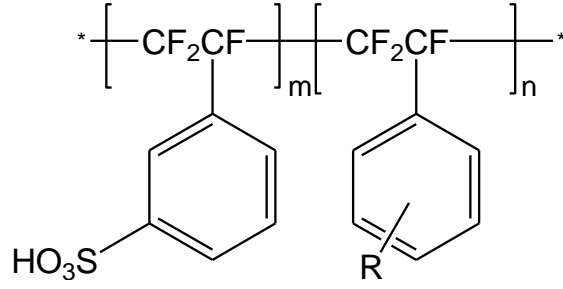
membranlar hem performans hem de dayanıklılık açısından Gemini uzay programında kullanılan polistiren sülfonik asit esaslı ilk membrana göre geliştirildiler. Günümüzde pek çok firma tarafından oldukça üstün özelliklere sahip Nafion ve başka perflorosülfonik asit (PFSA) membranları ticari olarak üretilmektedir, Şekil.2.5. Bu membranlar temel olarak, sülfonik asit uç gruplarına sahip perfloroeter yan zincirleri olan PTFE türevi malzemelerdir.



Nafion®	x=1, y=2, m=5-13.5, n=1 (DuPont)
Flemion®	x=0, y=1-5 (Asahi Glass)
Aciplex®	x=0, y=2-5, m=1.5-14 (Asahi Glass)
Dow®	x=0, y=2, m=3.6-10

Şekil.2.5 Bazı ticari Perfloro polimer elektrolit membranlarının kimyasal yapıları (PFSA)

Bu perfloro membranların en büyük dezavantajı yüksek maliyetleridir (m^2 'si 600-700 US dolarıdır). Bu membranların bu kadar pahalı olmalarının nedeni, sentezlerinin karmaşık flor kimyası gerektirmesidir (Meier-Haack ve ark., 2005). Bu nedenle Ballard firması tarafından başka bir yaklaşım geliştirilmiş ve BAM3G isimli membranlar geliştirilmiştir. BAM3G membranı (Şekil.2.6.), α, β, β -triflorostirenin R sübstitue (R= OR, CN, OH, NO_2 , $\text{CF}=\text{CF}_2$) triflorostiren türevleri ile emülsiyon kopolimerizasyonu ve ardından sülfolanması ile elde edilir. Bu membranlar belirli koşullar altında, Nafion®117 ve Dow® membranlarından daha üstün özellikler göstermektedir (Hoogers G., 2003).



Şekil.2.6 Ballard BAM3G membranının kimyasal yapısı

Buna rağmen Nafion benzeri membranlar geliştirmek, ucuz maliyetle ilgili beklentileri karşılayamamıştır. Ticari olarak bulunan perfloro membranlarından daha ucuz membranlar geliştirmek için başka yaklaşımlar öne sürülmüştür. Hidrokarbon polimerler (non-fluorinated) otomobillerde uygulanmak üzere alternatif PEM oluşturmak için en uygun aday olarak düşünülmüştür. Bu membranların en büyük avantajı perfloro polimerlere göre oldukça ucuz olmaları ve termal kararlılıklarıdır (80 °C'nin üzerinde).

Bu nedenle sülfolanmış polimerler geliştirmek üzere yapılan araştırmalar polistiren ve türevleri (Serpico J.M. ve ark., 2002), poliimit (PI) (Faure S., ve ark., 1996, Chun Y.S. ve ark., 2000, Guo X. ve ark., 2002), poli(eter eter keton) (PEEK)(Chun Y.S. ve ark., 2000, Zaidi S.M:J., ve ark., 2000, Rose J.B., 1979, Li L. ve ark., 2003, Huang R.Y.M. ve ark. 2001), poli(eter sülfon) (PES) (Manea C., Mulder M., 2002, Benavente J. ve ark., 2000), poli(sülfon) (Smitha B. ve ark., 2003, Hwang G.J. ve ark., 1999, Lufano F., ve ark., 2000), poli(benzimidazol) (PBI) (Glipa X. ve ark., 1997 Gieselmann M.B. Reynolds J.R., 1992), poli(fosfazen) (PPZ) (Tang H. ve ark., 2001, Wycisk R. ve ark., 2005) gibi hidrokarbon polimerlere yönelmiştir.

Bu membranları hazırlamada en büyük zorluk, proton iletkenliği performansı artırılırken, ana polimer yapısının termal, mekanik ve kimyasal kararlılık gibi özelliklerinin korunmasıdır. Esas olarak sülfolama derecesi anahtar parametredir. İyon taşıma kapasitesinin (ion exchange capacity, IEC) artması membranın şişme özelliğinin artmasına ve mekanik özelliğinin olumsuz etkilenmesine neden olur (Jones D.J. ve Roziere J., 2001).

Ticari olarak kolayca ulaşılabilen ve zaten film halinde olan perfloro, hidrokarbon veya kısmi florlu polimerlerin modifikasyonu diğer bir alternatif proton taşıyıcı membran hazırlama yöntemidir. Bu modifikasyon uygun kimyasallar ile reaksiyona sokma, aşındırma (etching) veya radyasyon kullanılarak yapılabilir. Ancak ilk iki yöntem öncelikle yüzey özelliklerini değiştirdiği için yüksek enerjili radyasyon kullanmak en kullanışlı yöntemdir (Dargaville T.R., ve ark., 2003, Bhattacharya A., ve ark., 2004). γ ışını ve X ışını gibi elektromanyetik radyasyon, elektron demeti veya hızlandırılmış ağır iyonlar bu amaçla kullanılmaktadır (Nasef M.M. ve Hegazy E.A., 2004).

2.1.6. Radyasyonla Aşıl原因arak Elde Edilen Membranlar

Radyasyon başlatıcılı aşı kopolimerizasyonu, kimyasal, mekanik ve termal olarak kararlı çeşitli baz polimerin modifiye edilmesine ve istenen fonksiyonlitenin yapıya katılmasına olanak sağlar. Basit bir ifadeyle, baz polimere radyasyonla, uygun polimerin aşıl原因ması, ana polimer yapısının aşı kopolimer ilavesi ile seyrelmesidir. Bu şekilde iki farklı özellikteki polimerin birleştirilmesi ve her ikisinden de istenilen özelliklerden yararlanılması mümkün olmaktadır. Radyasyonla aşıl原因manın avantajı zaten film halinde olan baz polimerlerin kullanılabilmesidir. Membran yapmak için film haline getirme gibi ilave bir şekillendirme işlemine gerek duyulmamaktadır. Bu yöntemin bir diğer avantajı çok çeşitli baz polimer film ve monomer kombinasyonu ile çok farklı membran yapılarının kolayca elde edilmesine olanak sağlamasıdır. Yapının daha sonra sülfolanması ile iyon taşıyıcı özellik katılmış olur. Aşı kopolimerizasyonunda kullanılan monomerler akrilik asit, metakrilik asit, para-sülfonil florür- α,β,β -triflorostiren gibi istenilen fonksiyonliteye sahip monomerlerdir veya ilave bir basamak ile fonksiyonel grup takılabilen monomerlerdir (polistirenin sülfolanması) (Wallasch F., 2010).

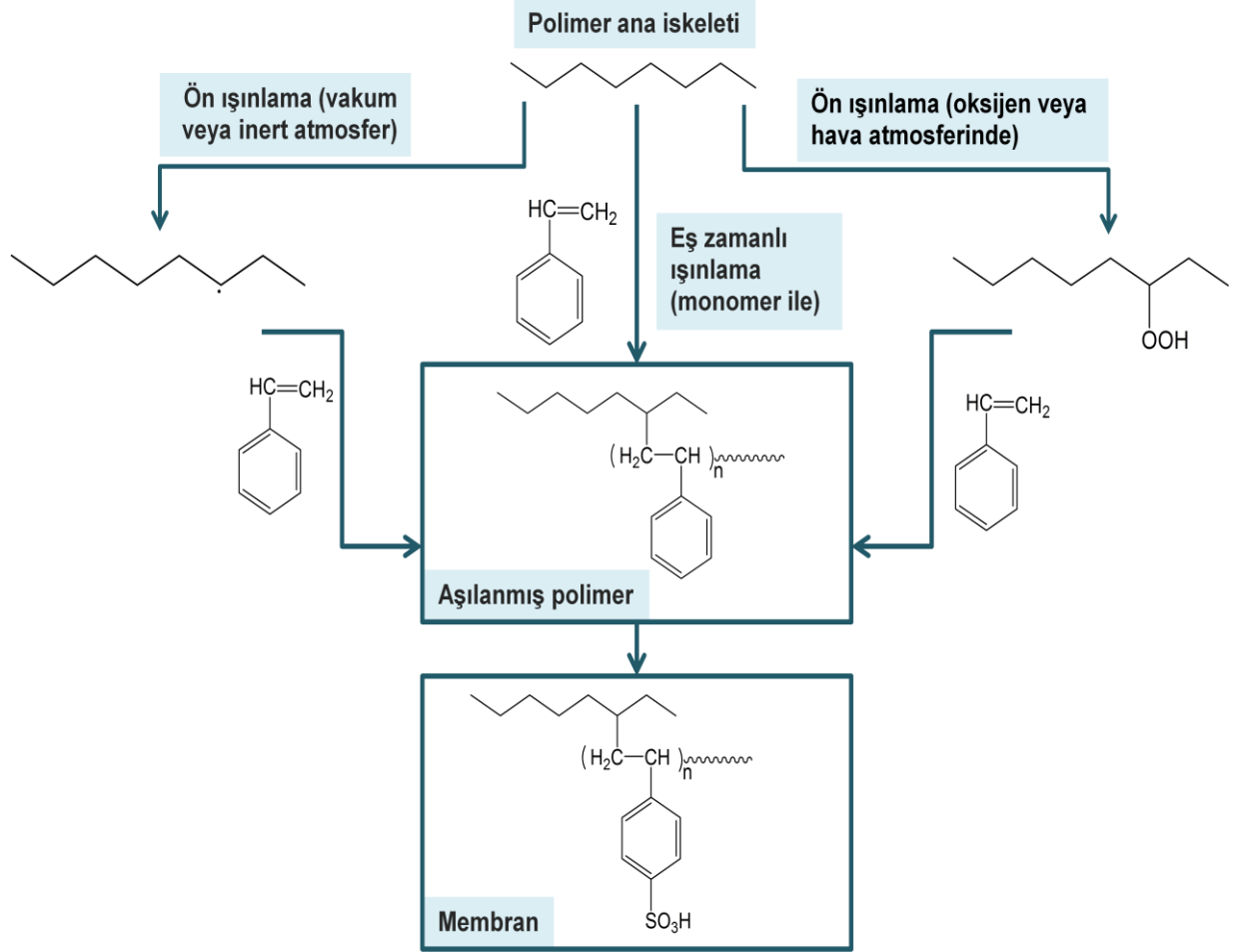
2.1.7. Radyasyon Başlatıcılı Aşı Kopolimerizasyonu

Radyasyon başlatıcılı aşı kopolimerizasyonunda, ilk basamakta radyasyonla (elektron demeti, γ - ışınları ve X-ışınları) ışınlanan polimer film üzerinde aktif

noktalar oluşturulur. Genellikle bu aktif merkezler serbest radikallerdir ve polimer iskeleti bu durumda bir makroradikal gibi davranır. Bu radikaller polimerizasyonu başlatır ve monomerin polimere aşılmasını sağlar. Böylece ana iskeletin polimerden oluştuğu, yan zincirlerin ise aşılardan gruplardan oluştuğu bir aşıkopolimer yapısı elde edilir. Bu yöntem sayesinde polimerleşmesi zor olan monomerler, başlatıcı veya katalizör kullanmadan, ayrıca yüksek sıcaklıklara gerek duymadan oda sıcaklığında polimerleştirilebilir. Diğer bir avantaj ise, aşıkopolimerizasyonu polimerin şeklinden ve fiziksel formundan bağımsız olarak gerçekleştirilebilir. Membran oluşturmada bu önemli bir avantajdır. Böylece elde edilen aşıkopolimer filmin daha sonra ince film haline dönüştürülme basamağına ihtiyaç duyulmaz (Gürsel S.A., ve ark., 2008a). Kimyasal olarak inert bir baz polimer filmin radyasyon ile aşılmasını üç yöntemle gerçekleştirilebilir, Şekil.2.7:

- (a) Birlikte ışınlama yöntemi (simultaneous irradiation): Bu yöntemde polimer ve monomer birlikte ışınlanır. Polimer üzerinde oluşan serbest radikallere monomerin kovalent bağlanması ile aşılama tepkimesi gerçekleşir. Bu yöntemin dezavantajı ise, polimerle birlikte monomer de sürekli radyasyona maruz kaldığından homopolimer oluşur ve gereksiz monomer harcanır, aşılama etkinliği düşer. Aşılama etkinliği (grafting efficiency) monomerin aşılama dönüşümünün toplam monomer dönüşümüne oranıdır. Ayrıca oluşan homopolimerin ortamdaki uzaklaştırılması ek bir süreç ve maliyet gerektirmektedir.
- (b) Ön ışınlama yöntemi (pre-irradiation): Bu yöntemde ise polimer inert bir atmosfer (Ar, N₂ gibi) veya vakum içerisinde ışınlanır. Oluşan radikallerin sönümleri düşük sıcaklıkta saklanarak engellenir. Daha sonra bu polimere monomer ilavesi ile aşıkopolimerizasyonu gerçekleştirilir.
- (c) Hidroperoksi yöntemi: Bu yöntemde ise, polimer oksijen veya hava atmosferinde ışınlanır. Bunun sonucunda polimer yapısında radikaller oluşur ve bu radikaller oksijen ile etkileşime girerek peroksi radikalleri ile hidroperoksitler oluşturur. Yüksek sıcaklıklarda bu peroksit yapıları parçalanır ve aşılama reaksiyonu bu şekilde başlar. Bu yöntemin dezavantajı ise, kabul edilebilir aşılama oranlarına ulaşabilmek için çok

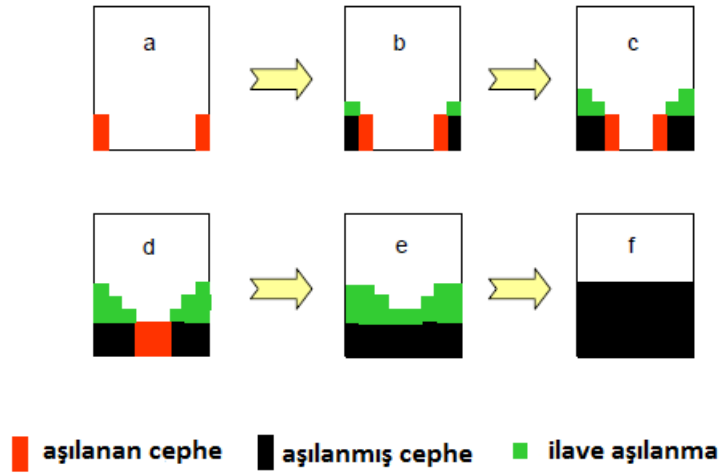
sayıda hidroperoksi yapısına ihtiyaç duyulmasıdır ve bu da ancak çok yüksek dozda ışınlamalarla sağlanır (Gürsel S.A., 2008a).



Şekil.2.7 Radyasyon başlatıcılı aşı kopolimerizasyonu ile membran hazırlama yöntemlerinin şematik gösterimi (Gubler L., ve ark., 2004)

Pefloro polimerler (PTFE, FEP, PFA) ve yarı florlu polimerler (PVDF, ETFE) gibi florlu polimerler hiçbir çözücü veya monomer içerisinde çözünmez veya şişmezler. Bunların radyasyon ile aşılınmaları Chapiro tarafından önerilen aşılama cephesi (grafting front mechanism) ile gerçekleşir (Chapiro A., 1962). Bu mekanizmada temel olarak polimerizasyon, aşılana yüzey tabakasının şişmesi ve monomerin şişen kısımlara difüzyonu basamaklarının birleşimidir. Işınlama sonucunda polimer

film üzerinde radikaller oluşur ve bu radikallerle monomerin temas ettiği her iki film yüzeyinde aşılama başlar. Aşı bileşeni filmin morfolojisini değiştirir ve aşılama kısmı çözücü ve monomer içerisinde şişer. Şişen kısımlarda difüzyon ile monomer iç kısımlara ilerler ve buradaki aktif merkezlere bağlanarak aşılamanın filmin iç kısımlarına ilerlemesini sağlar. Bu şekilde, aşılama-difüzyon olayları sırasıyla gerçekleşerek tüm polimer kesiti aşılama (Wallasch F., 2010).



Şekil.2.8. Aşılama cephesi (Grafting front) mekanizmasının şematik gösterimi (Brack H.P., ve ark., 2000b)

2.1.8. Baz Polimer Film Çeşitleri

Tablo.2.2' de gösterilen ve ticari olarak bulunabilen pek çok polimer baz materyalin radyasyon başlatıcılı aşı kopolimerizasyonu üzerine çalışma yapılmıştır.

PTFE (Chapiro A., Seidler P., 1965, Chapiro A., Derai G.,1971, Chen J., Asano M.,Yamaki T., Yoshida M., 2005), FEP(Gupta B., Scherer G. G., 1993, Rouilly M. V. ve ark., 1993, Gupta B. ve ark., 1994, Büchi F. N. ve ark., 1994) ve PFA (Nasef M.M. ve ark., 1999, Cardona F., ve ark., 2002) gibi perfloro polimerler ile PVDF (Walsby N. ve ark., 2000, Hietala S. ve ark., 1999a) ve ETFE (Gubler L., ve ark., 2005, Brack H. P., Scherer G. G., 1997, Brack H. P. ve ark., 2000a, Arico A. S., ve ark., 2003) gibi yarı florlu polimerlere dayanan radyasyonla aşılama

çalışmaları yapılmıştır. Proton taşıyıcı membran hazırlanması için kullanılan bazı polimerler perfloro polimerler ve yarı florlu polimerlerdir. Bu polimerler aşağıda belirtilen üstün özellikleri dolayısıyla seçilmişlerdir.

- Yüksek termal kararlılık,
- Hidrofobiklik,
- Yaşlanmaya ve oksidasyona karşı direnç,
- Kimyasal kararlılık,
- Düşük gaz geçirgenliği,
- Düşük yanabilirlik,
- Yüksek yüzey enerjisi.

Tablo.2.2 Radyasyon başlatıcılı aşırı kopolimerizasyonu ile yakıt pili membranı eldesinde kullanılan polimerler (Gubler L., Gürsel S.A., Scherer G.G., 2005a)

Polimer	Kısaltma	Tekrarlanan Birim
Perfloro polimerler		
Politetrafloretillen	PTFE	$* \left[\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right]_n^*$
Poli(tetrafloretillen-ko- hekzafloropropilen)	FEP	$* \left[\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right]_n \left[\text{CF}_2 - \underset{\text{CF}_3}{\text{CF}} \right]_m^*$
Poli(tetrafloretillen-ko- perfloropropilvinileter)	PFA	$* \left[\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right]_n \left[\text{CF}_2 - \underset{\text{OC}_3\text{F}_7}{\text{CF}} \right]_m^*$
Yarı Florlu Polimerler		
Polivinilidenflorür	PVDF	$* \left[\text{CF}_2 - \text{CH}_2 \right]_n^*$
Poli(vinilidenflorür-ko- hekzafloropropilen)	PVDF-ko-HFP	$* \left[\text{CF}_2 - \text{CH}_2 \right]_n \left[\text{CF}_2 - \underset{\text{CF}_3}{\text{CF}} \right]_m^*$
Poli(etilen- <i>alt</i> -tetrafloretillen)	ETFE	$* \left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CF}_2\text{CF}_2 \right]_n^*$
Polivinilflorür	PVF	$* \left[\text{CH}_2 - \text{CHF} \right]_n^*$

Radyasyon başlatıcılı aşırı kopolimerizasyonu için baz polimer seçimi son derece önemlidir. Stiren aşılansız membranlarda baz polimerin iyon taşıma kapasitesi, su tutma kapasitesi ve proton iletkenliği gibi özelliklere doğrudan etkisi vardır (Chen J. ve ark., 2006a). Bu polimerik malzemelerin kimyasal yapısı ve kristalinite, erime noktası, molekül ağırlığı gibi özellikleri farklıdır (Tablo.2.3.). Sonuç olarak, hangi

karakteristik özelliğın seçildiğine bağılı olarak, daha iyi veya daha kötü membran özellikleri gösterebilmektedirler.

Tablo.2.3 Bazı florlu polimer baz filmlerin özellikleri (Chen J. ve ark., 2006a)

Polimer	Yoğunluk (g. cm ⁻³)	Kalınlık (µm)	Erime Noktası (°C)	Kristalinite (%)
PTFE	2.17	50	332	38
FEP	2.15	25	270	26
PFA	2.15	25	306	27
ETFE	1.73	25	257	34
PVDF	1.76	25	177	46

Perfloro polimerler radyasyona karşı daha hassas oldukları ve ışınlama ile mekanik özelliklerinde belirgin düşüşler olduğu için son yıllarda radyasyon başlatıcılı aşu kopolimerizasyonu ile membran hazırlamada yarı florlu polimerler daha sık kullanılmaktadır. Ayrıca bu polimerler hidrokarbon grupları içerdikleri için ışınlama sonucu radikal oluşturma oranları perfloro polimerlere göre daha yüksektir (Gürsel S.A., 2008a).

PTFE > FEP > PFA > ETFE > PVDF

← yüksek Radyasyonla Bozunma → düşük

2.1.9. Polimerlere Radyasyon Etkisi

Polimerlerin iyonlaştırıcı ışınlarla ışınlanmaları sonucunda oluşan radikallerin buldukları ortamda vereceği tepkimelere göre en önemli olarak (a) çapraz bağlanma veya (b) zincir kesilmesi reaksiyonları gerçekleşir. Bu reaksiyonlardan hangisinin baskın olacağı kullanılan baz film çeşidine, kullanılan radyasyon kaynağına, uygulanan doza ve ışınlamanın gerçekleştiği atmosfere bağılıdır (Nasef M.M. ve Dahlan K.Z.M., 2003).

Düşük radyasyon dozları bile polimerin fiziksel yapısında oldukça önemli değişikliklere neden olabileceği için, aşılama tepkimesi öncesi, radyasyonun kullanılan polimer üzerine etkisinin bilinmesi önemlidir. Florlu polimerlerin kimyasal kararlılık, mekanik direnç, yüksek termal kararlılık gibi üstün özellikleri bu polimerleri yakıt pilleri gibi yüksek oksidasyonun gerçekleştiği ortamlarda membran olarak kullanılmak üzere güçlü bir aday yapmaktadır. Ancak yüksek enerjili radyasyon polimer üzerinde önemli kimyasal ve fiziksel değişikliklere neden olabilmektedir. Radyasyon, polimer zincirlerinde iyonlaşmaya ve uyarılmaya bu da iyon, radikal ve uyarılmış türlerin oluşmasına neden olur. Sonuç olarak, çapraz bağlanma, zincir kesilmesi, uçucu türlerin oluşması gibi polimerin molekül ağırlığını değiştiren değişiklikler meydana gelir (Nasef M.M., ve ark., 2004).

Florlu polimerlerden poli(tetrafloretillen) (PTFE) hem vakumda hem de hava atmosferinde ışınlamalarda, oldukça düşük dozlarda bile ciddi bozunmaya uğrar. PTFE'nin radyasyon hassasiyeti o kadar yüksektir ki, iyonlaştırıcı radyasyon karşısında düşük molekül ağırlıklı ince toz haline gelir. ESR (elektron spin rezonans) çalışmaları zincir uçlarında ($-CF_2-CF_2$) serbest radikallerin veya ($-CF_2-CF-CF_2-$) zincir alkil radikallerinin oluştuğunu göstermiştir. Zincir ucu radikallerin zincir kesilmesi reaksiyonu sonucunda oluştuğu ve polimerin bozunmasından sorumlu olduğu düşünülmektedir (Lappan U. ve ark., 1997).

Tetrafloretillenin diğer perfloro monomerlerle kopolimerizasyonu ile elde edilen polimerlerin radyasyon karşısındaki davranışları PTFE'e benzerdir. Tek fark çapraz bağlanma ve zincir kesilmesi oranlarıdır (Gürsel S.A ve ark., 2008a).

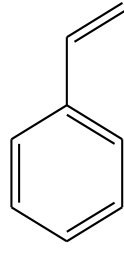
Yarı florlu polimerlerin perfloro polimerlere göre radyasyona karşı daha dayanıklı oldukları açıktır. Bunun nedeni ise bu polimerlerin radyasyonla ışınlama sonucunda çapraz bağlanma reaksiyonu vermeleridir. PVDF iyonlaştırıcı radyasyonla ışınlandığında çapraz bağlanma reaksiyonu verir. Yoshida çapraz bağlanma ve zincir kesilmesi verimlerini $G(X)=1.0$ ve $G(S)=0.3$ jel miktarı ve jel şişmesi deneylerinden hesaplamıştır (Yoshiha T ve ark., 1965). ETFE yapısal olarak PVDF'e oldukça benzerdir ve iyonlaştırıcı radyasyon karşısında çapraz bağlanma reaksiyonu verir. Rosenberg 50 kGy'e kadar olan ışınlamalarda

modülüs değerinin ışınlama ile arttığını, bu dozdan sonra ise düştüğünü göstermiştir (Rosenberg Y. ve ark., 1992).

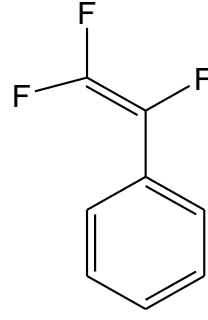
Ayrıca baz filmin mekanik karalılığını arttırmak için Yamaki ve arkadaşları PTFE filmi erime sıcaklığınının (327°C) biraz üstünde, 340 °C'de Ar atmosferinde ⁶⁰Co γ-ışınları ile ışınlanmış ve çapraz bağlanmış PTFE (cPTFE) filmleri elde etmişlerdir. Daha sonra bu filmler standart aşılı kopolimerizasyonu ile membran hazırlamada kullanılmıştır (Yamaki T. ve ark., 2003).

2.1.10. Radyasyonla Aşılı Kopolimerizasyonu ile Membran Hazırlamada Kullanılan Monomerler

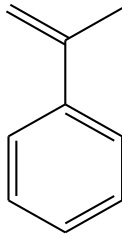
Literatürde, radyasyonla farklı polimerlere aşılana pek çok monomer bulunmasına rağmen burada sadece proton taşıyıcı membran hazırlamak için kullanılan monomerlerden bahsedilecektir. Stiren, yakıt pili membranı hazırlamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Hem ucuz olması hem de yapısında bulunan aromatik grubun kolayca sülfolanması ile iyon taşıyıcı özellik kazandırılabilirdiği için tercih edilmektedir. Karboksilli asit (pKa = 2-3) sülfonik asite göre çok zayıf bir asit olduğu için, akrilik monomerler yakıt pili membranı hazırlamak için uygun değildir. Stirenin yakıt pilindeki oksidatif ortamda bozunmaya yatkın olması nedeniyle, daha kararlı takılanmış stiren monomerleri kullanılmaktadır. α,α,β-trifluorostiren (TFS), vinil grubunda H atomu içermediği için kimyasal olarak daha karardır (LaConti A.B., 1982). Ancak TFS polimerizasyon eğilimi oldukça az olduğu ve aşılama süresi de oldukça uzun olduğu için tercih edilmemektedir (Momose T., ve ark., 1989a, Momose T., Yoshioka H., ve ark., 1989b). Ayrıca TFS'in sülfolanması da oldukça zordur (Hodgdon R.B., 1968). Ballard Power Systems, para-metil-, -metoksi-, -fenoksi- gibi gruplarla takılanmış TFS monomerlerini BAM® membranlarında kullanılmıştır. Takılan grupların bu monomerlerin sülfolanmasını kolaylaştırdığı bulunmuştur (Stone C., Steck A.E., 2002, Stone C., Steck A.E., 2004). Para-sulfonilflorür-TFS de sülfolama basamağını ortadan kaldırdığı için monomer olarak kullanılabilir.



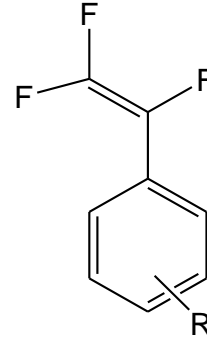
stiren



α,α,β -triflorostiren (TFS)



α -metil stiren (AMS)



takılı triflorostiren

R= SO₂F, Me, MeO, PhO,..

Şekil.2.9 Radyasyon başlatıcılı aşırı kopolimerizasyonu ile membran hazırlamada kullanılan bazı monomerler (Gubler L. ve ark., 2005a)

α - pozisyonu korunduğu için kimyasal saldırılara karşı daha kararlı yani kimyasal kararlılığı yüksek olan α -metil stiren (AMS) de monomer olarak kullanılabilir bir bileşiktir (Assink R.A., ve ark., 1991). TFS ile kıyaslandığında AMS daha ucuz ve daha kolay bulunabilen bir monomerdur. Ancak AMS'in tavan sıcaklığı 61⁰C'dir (stiren için bu değer 310 ⁰C) (Cowie J.M.G., 1991). Bu da polimerizasyon hızı ve veriminin düşük olduğu, 60 ⁰C'nin üzerinde polimerin depolimerize olabileceği anlamına gelir. AMS akrilonitril gibi uygun bir monomer ile kopolimerleştirilerek bu sorunun önüne geçilebilir (Becker W., Schmidh-Naake G., 2001, Becker W. ve ark., 1999).

2.2. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal, yapısında eşleşmemiş elektron bulunan atomik veya moleküler türlere denir. Pozitif veya negatif yük taşımadıkları için serbest radikal olarak adlandırılırlar. Serbest radikal olefinik bir monomer ile reaksiyona girerek uzayan radikalik zincirler oluştururlar ve bunların monomerle birleşmeye devam etmesi ile polimerizasyonun ilerleme basamağı gerçekleşir.

Her ne kadar serbest radikal polimerizasyonu polimer sentezinde kullanılan son derece faydalı ve kolay bir yöntem olsa da özel kullanımlar için aranan iyi tasarlanmış moleküller yapıları sahip polimerlerin sentezinde kullanılamamaktadır. Molekül ağırlığı pek çok parametrenin (polimerizasyon sıcaklığı, monomer, çözücü, viskozite, radikal kaynağı v.b.) karmaşık bir kombinasyonu ile belirlendiği için önceden bilinemez. Sonuç olarak elde edilen polimer başlama ve sonlanma basamağı reaksiyon boyunca devam ettiği için geniş molekül ağırlığı dağılımına sahiptir. Optimum durumda, sonlanmanın sırasıyla birleşerek (recombination) veya ayrı ayrı sonlanma (disproportionation) ile gerçekleşmesine bağlı olarak Schutz-Zimm dağılımı $M_w/M_n = 1.5-2.0$ olarak elde edilir (M_n = sayıca ortalama molekül ağırlığı, M_w = ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, M_w/M_n = polidispersite; PD). Bu yöntemle yıldız, blok gibi kompleks yapıları sahip polimerlerin sentezlenmesi mümkün değildir. Serbest radikal polimerizasyonunun bu yetersiz yönleri nedeniyle son yıllarda polimer yapısının (mimarisinin), molekül ağırlığı ve dağılımının kontrol edilebildiği yeni polimerizasyon yöntemleri ortaya çıkmıştır. Bu yöntemler kontrollü serbest radikal polimerizasyonu yöntemleridir.

2.2.1. Yaşayan Polimerizasyon

Yaşayan polimerizasyon kavramı ilk kez 1956 yılında stirenin anyonik polimerizasyonu ile ortaya çıkmıştır (Szwarc M., 1956). Bu polimerizasyon tekniğinde polimer zincirleri anyonik veya katyonik bir başlatıcı ile büyümeye başlar, monomerin tamamı harcanıncaya kadar büyür, ancak yeniden monomer eklendiğinde zincirler büyümeye devam eder. Böylece ikinci bir monomer ilave edilerek blok kopolimerler kolayca sentezlenebilir. Molekül ağırlığının önceden

tahmin edilebilmesi ve düşük PD değeri polimerizasyonun kontrollü olduğunu gösterir.

Quirk ve Lee bir polimerizasyon reaksiyonunun “yaşayan polimerizasyon” olarak tanımlanabilmesi için taşıması gereken şartları şu şekilde sıralamışlardır (Quirk R. P., Lee B., 1992):

- a) Polimerizasyon monomerin tamamı harcanıncaya kadar sürer. İlave monomer eklenmesi polimerizasyonun devam etmesini sağlar,
- b) Sayıca ortalama molekül ağırlığı M_n , dönüşümle doğrusal olarak değişir,
- c) Büyüyen polimer zincirlerinin sayısı (aktif zincirler) sabittir ve dönüşümden bağımsızdır.
- d) Molekül ağırlığı monomer ve başlatıcının stokiyometresi ile kontrol edilebilir,
- e) Oluşan polimerler dar molekül ağırlığı dağılımına sahiptir,
- f) Monomerlerin sırayla ilavesi sonucu blok kopolimerler sentezlenebilir,
- g) Zincir uçlarında belli foksiyonaliteye sahip polimerler elde edilebilir.

Yaşayan polimerizasyon, geçmişte sadece iyonik (anyonik ve katyonik) ve koordinasyon prosesleri ile gerçekleştirilebilmekte ve uygun olan sınırlı sayıda monomer için kullanılabilmekteydi. Ayrıca çok hassas kontrollü deneysel düzenekler gerektirmektedir. Yaşayan polimerizasyon sistemleri çoğunlukla ilerleme basamağı ile uykudaki “dormant” polimer zincirleri arasında bir denge içerir. Bazı kendiliğinden gerçekleşen tersinir tepkimeler polimer uç gruplarını geçici olarak inaktif hale dönüştürür. Bu geçici inaktif türlere “dormant” uykudaki zincirler denir. Aynı anda bütün zincirlerin aktif olmadığı bu sistemlere “quasi-yaşayan polimerizasyon sistemleri denir (Colombani D., 1997). Herhangi bir anda zincirlerin sadece küçük bir kısmı aktif olduğundan sonlanma/transfer basamağı ilerleme basamağına göre ihmal edilebilir.

2.2.2. Kontrollü (Yaşayan) Radikal Polimerizasyonu

Yeni geliştirilen bir yöntem olan kontrollü radikal polimerizasyonu (KRP) da yaşayan polimerizasyon gibi, polimer zincirlerinin paralel bir şekilde büyümesini sağlar. Bir miktar zincir sonlanması gerçekleştiği için “yaşayan” terimi yerine “kontrollü” terimi kullanılmalıdır. Kontrollü radikal polimerizasyonundaki kilit iddia ileri veya geri yönde tersinir olan baskın bir sonlanma tepkimesi eklenmesidir. Buna göre, biri aktif radikaller ve diğeri geçici olarak inaktif olan (dormant) ve tersinir olarak aktif türlere dönüştürülebilen iki çeşit büyüyen polimer zinciri reaksiyon ortamında mevcuttur (Moad G., ve ark., 2005a). Uykudaki bu zincirlerin sayısı aktif zincirlerin sayısına göre oldukça fazladır. Kontrollü radikal polimerizasyonu yönteminde aktif ve uykudaki zincirlerin dinamik dengesi sayesinde paralel zincir büyümesi gerçekleşir. Bu denge reaksiyonlarının hızı polimerizasyon hızından yüksektir. Bu sayede, anlık radikal derişimi düşük tutulur. Tersinir olarak sonlanan polimer zincirlerinin sürekli aktivasyon-deaktivasyon döngüsü, monomer dönüşümü sırasında bütün makromoleküllerde sürekli bir zincir büyümesi sağlar. Sonuç olarak, büyüyen bir polimer zincirinin ortalama ömrü Quirk ve Lee'nin yaşayan polimerizasyon kriterlerinin çoğunu sağlayacak kadar uzundur. Yaşayan polimerizasyondan farklı olarak, makro radikallerin kendi kendine sonlanma reaksiyonları mevcuttur.

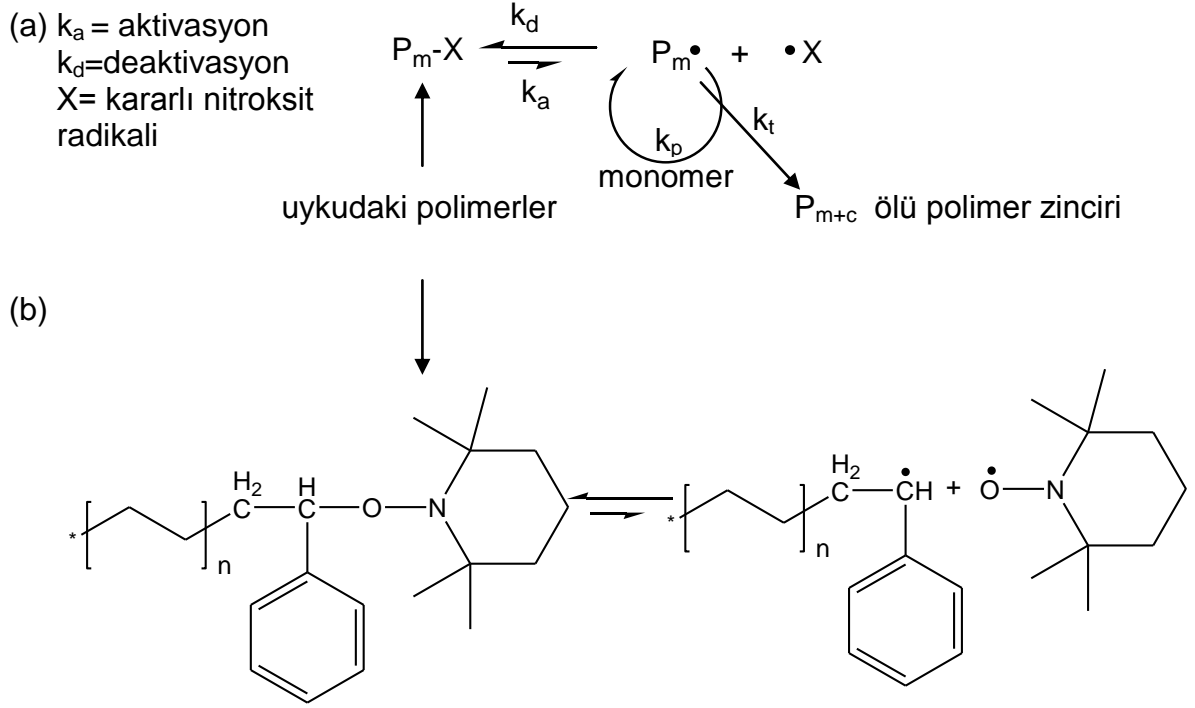
KRP yöntemleri yaşayan polimerizasyon sistemlerinin iyi birer taklitleridir. Yaşayan polimerizasyon ile serbest radikal polimerizasyonu arasında özellikler gösterirler. Molekül ağırlığının dönüşüme karşı doğrusal olması yaşayan polimerizasyona benzerken polimerizasyon hızı serbest radikal polimerizasyonuna benzer. Yine yaşayan polimerizasyonda olduğu gibi KRP yöntemi de düşük PD değerli, uç gruplarının fonksiyonallitesi seçilebilen ve karmaşık yapılarda (yıldız, dendrimerik veya blok gibi) polimerler sentezlenebilir. KRP yöntemi iyonik polimerizasyon kadar yüksek ortam hassasiyeti gerektirmez, çok daha geniş monomer, sıcaklık ve çözücü aralığı için geçerlidir. En yaygın kullanılan KRP yöntemleri olarak,

- (a) Nitroksit Vasıtasıyla Polimerizasyon (Nitroxide mediated polymerization, NMP)

- (b) Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)
- (c) Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Aktarım Polimerizasyonu (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization, RAFT)

2.2.3. Nitroksit Vasıtasıyla Polimerizasyon (NMP)

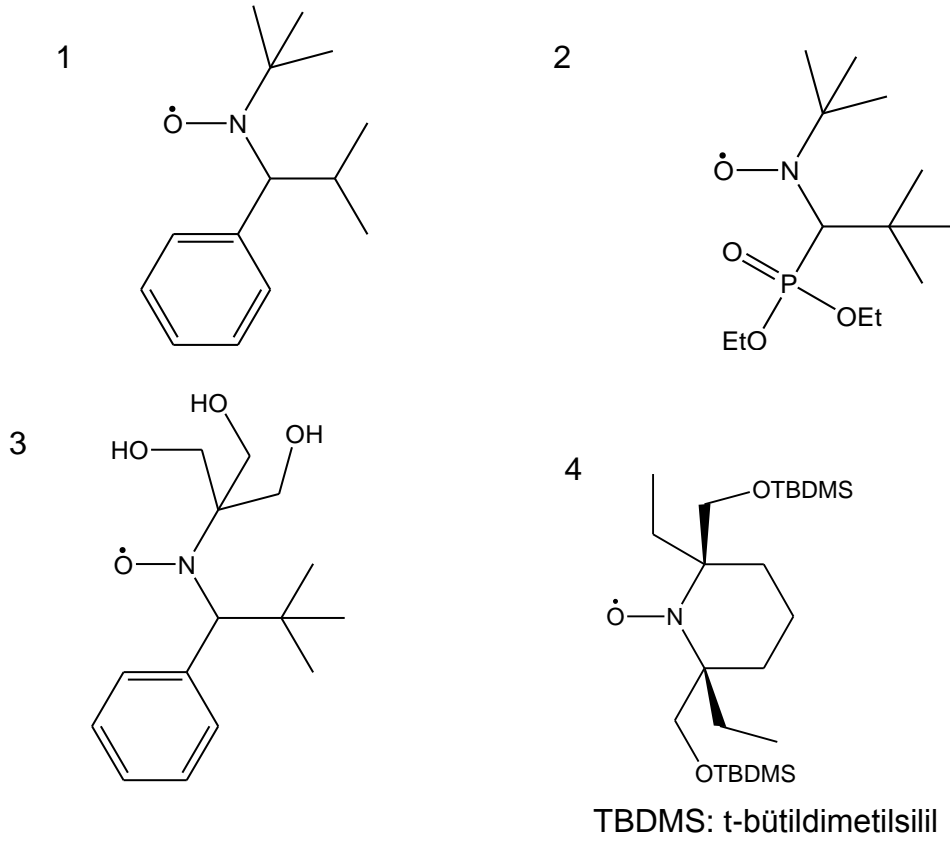
Kontrollü radikal polimerizasyonları ile ilgili ilk adım Moad ve Rizzardo'nun nitroksitleri radikal hapsedici ajanlar olarak kullandıkları çalışmalardan (Moad G. ve ark., 1982) ilham alan Georges ve çalışma arkadaşları tarafından 1993 yılında atılmıştır (Georges M.K., ve ark., 1993). Georges 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi (TEMPO) isimli nitroksit bileşimini stirenin polimerizasyonunda kullanmış başlatıcı olarak ise bir serbest radikal başlatıcısı olan benzoil peroksiti kullanmıştır. Reaksiyon sırasında nitroksit, büyüyen radikal zincirleri tersinir bir sonlanma reaksiyonuyla etkin bir biçimde kapatarak bütün zincirlerin aynı hızla büyümesini sağlamış, aynı zamanda sonlanma basamağını neredeyse tamamen engellemiştir. Bir NMP reaksiyonunun TEMPO varlığında stirenin polimerizasyonunda ilerleme basamağına ait mekanizma Şekil.2.10' da verilmiştir. Uykudaki zincirler ile aktif zincirler arasındaki denge uykudaki zincirler yönündedir. Polimerizasyon sıcaklığı artırılarak bu denge aktif zincirler yönüne kaydırılabilir. Bu yöntemle elde edilen polimer zincirlerinin bir ucunda oksiamin grupları diğer ucunda ise başlatıcıdan gelen kısım bulunur.



Şekil.2.10 (a) NMP reaksiyonunda ilerleme basamağının genel gösterimi (b) stirenin TEMPO varlığında kontrollü polimerizasyonu

TEMPO tipi nitroksitler (piperidin yapısı) genellikle stirenik monomerler için kullanılır. Ancak akrilatlar, akrilamidler, 1,3-dienler ve akrilonitril monomerlerinin NMP yöntemi ile polimerizasyonu için yeni nitroksitler geliştirilmiştir. NMP yöntemi amino, karboksilli asit ve glisidil gibi farklı fonksiyonel gruplara karşı toleranslıdır (Hawker C. J. ve ark., 2001).

2.2.4.1.Nitroksitler



Şekil.2.11 NMP yönteminde kullanılan alkoksiaminlere örnekler (Harth E ve ark., 2001, Benoit D. ve ark., 1999, Benoit D., Grimaldi S ve ark., 2000, Knoop C.A., Studer A., 2003)

NMP yönteminde kullanılan nitroksitler ya bir serbest radikal başlatıcı ile birlikte (çift bileşen sistemi) kullanılır ya da hem başlatıcı hem de hız kontrolü sağlayan tür olarak davranır (tek bileşen sistemi). Bu yöntem için farklı nitroksitler geliştirilmiştir (Şekil.2.11). Bunların çoğu daha iyi molekül ağırlığı dağılımı ve daha hızlı polimerizasyon gibi TEMPO'dan daha üstün özelliklere sahiptir. 2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azaheksan nitroksitler (TIPNO) ve N-ter-bütül-1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropil nitroksit (DEPN) gibi ikinci nesil nitroksitlerin geliştirilmesi ile stirenik olmayan monomerlerin de NMP ile polimerizasyonu mümkün olmuştur. Bazı durumlarda oksijen ile yan gruplar arasındaki koordinasyonun reaktivitenin artmasının nedeni olduğu düşünülmektedir. Örneğin Şekil.2.11' deki nitroksit 3

yapısında hidroksil grubu hidrojen bağı ile 6 üyeli bir halka oluşturur (Harth E. ve ark., 2001). Nitroksitin reaktivitesini (uykudaki ve aktif nitroksit türler arasındaki denge) diğer faktörler polarlık ve sterik faktörlerdir. Şekil.2.11'deki nitroksitler ve türevlerindeki gibi büyük takılar belirli bir noktaya kadar nitroksitlerin performansı üzerinde pozitif etkiye sahiptir (Siegenthaler K. O. Ve Studer A, 2006).

NMP reaksiyonları yığın (bulk) ve çözelti polimerizasyonları için en uygun koşul olarak yüksek sıcaklıkta gerçekleşir (> 100 °C). Endüstriyel açıdan bakıldığında, tek bir bileşik hem başlama hem de polimerizasyon sürecinin kontrolünde kullanıldığı için NMP yöntemi oldukça avantajlı bir polimerizasyon yöntemidir. Ancak daha ucuz olduğu ve daha az risk taşıdığı için endüstride sulu çözeltiler ve emüsiyon, mini-emüsiyon, dispersiyon ve süspansiyon sistemleri kullanılır. Mini-emüsiyon için geliştirilen nitroksitler sayesinde reaksiyonlar 100 °C'nin altında ve basınç uygulanmamış sistemlerde gerçekleştirilebilmektedir (Farcet C. ve ark., 2000).

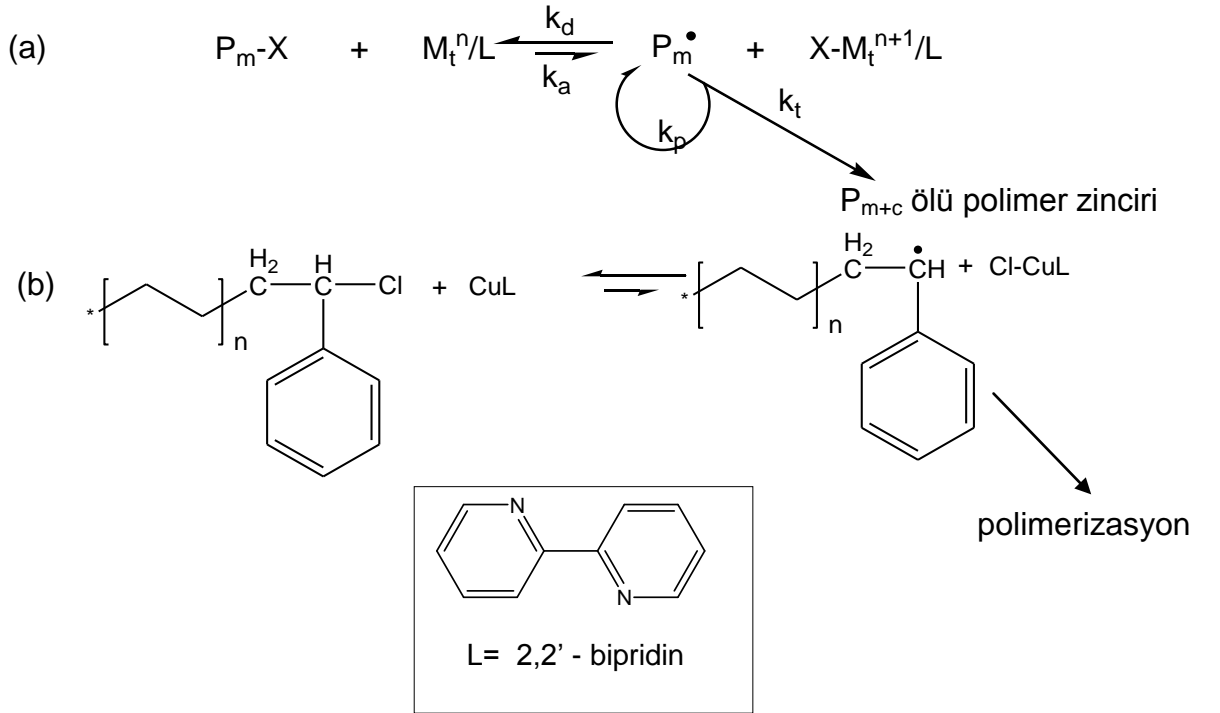
2.2.4.2.NMP'nin Sınırlamaları

NMP'nin en temel kısıtlaması stirenik ve akrilat monomerleri gibi kısıtlı bir monomer aralığı için uygulanabilir olmasıdır. Metakrilatlar α -hidrojeninin ayrılma (disproportionation) reaksiyonu vermesi nedeniyle NMP ile polimerleştirilemezler. Ancak son yıllarda düşük konsantrasyonda stiren eklenerek (% 4.4) ve DEPN kullanılarak metil metakrilatın NMP ile polimerizasyonu gerçekleştirilebilmiştir (Charleoux B. ve ark., 2005).

2.2.4. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

1995 yılında, Matyjaszewski önderliğindeki araştırma grubu ve Sawamoto aynı zamanda, aromatik ligantlar ile metal katalizörlerin birleşimiyle dar molekül ağırlığı dağılımına sahip ve kontrol edilebilir yapıları sentezlemeyi başarmıştır (Wang J. S. ve Matyjaszewski K., 1995, Kato M. ve ark., 1995). Matyjaszewski bu yeni yöntem için Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu terimini kullanırken, Sawamoto ve grubu bu yönteme Metal Katalizörlü Yaşayan Radikal Polimerizasyonu demişlerdir.

Reaksiyon mekanizması, yukudaki polimer zincirinden bir halojen atomunun metal katalizöre transferi ile aktif zincir radikalının oluşması şeklindedir (Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu, ATRP). Polimer yukudaki halden (P-X) aktif radikalik türe (P•) halojen (X) transferi ile dönüşürken geçiş metal katalizörü yükseltgenir. Bu nedenle ATRP tersinir bir redoks tepkimesidir. Reaksiyon dengede iken deaktivasyon reaksiyonu kinetik olarak tercih edilen taraftır ($k_d \gg k_a$). Böylece reaksiyonun her hangi bir anında aktif radikal konsantrasyonu çok düşüktür ve bu da iki makroradikalın birleşip sonlanmasını önler. Stirenin ATRP yöntemi ile CuCl metal ligant kompleksi ve 2,2-bipiridin varlığında polimerizasyonunun ilerleme basamağı için verilen genel mekanizma Şekil-2.12'deki gibidir.



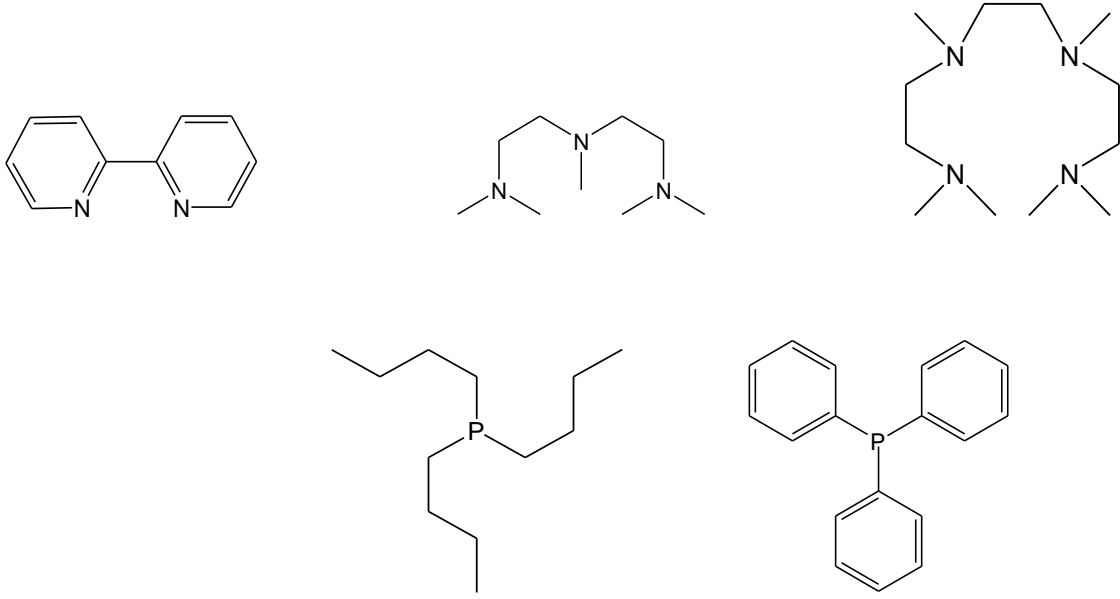
Şekil.2.12 (a) ATRP yönteminde ilerleme basamağının genel mekanizması (b) stirenin CuCl ve 2,2'- bipiridin ligant kompleksi ile ATRP yöntemiyle polimerizasyonu (Wang J.S., ve Matyjaszewski K., 1995)

ATRP büyüyen makroradikali kararlı halde tutan gruplar içeren monomerler için kullanılır. En yaygın olarak stiren, (met)akrilatlar, (met)akrilamitler ve akrilonitril monomerlerinin polimerizasyonu için kullanılır. Kolay kırılan bağlar içeren fonksiyonel gruplara (epoksitler, laktonlar, dienler gibi) sahip monomerler ATRP yöntemi ile polimerleştirilebilirler (Matyjaszewski K. ve Davis T. P., 2002).

ATRP'de kullanılan başlatıcılar bir halojenden (Br veya Cl) oluşan radikali kararlı kılabacak bir fonksiyonel gruba (karbonil, siyano veya fenil gibi) sahip olmalıdır. Başlatıcı seçilen monomer için başlama ve ilerleme basamaklarının hızlarının aynı ($k_i = k_p$) olmasını sağlayacak şekilde seçilir (Matyjaszewski K. ve Xia J. H., 2001).

ATRP yönteminde katalizör çok önemlidir çünkü aktif ve uykudaki türler arasındaki denge sabitini belirler. ATRP'de amin, imin veya piridin gibi ligantların geçiş metal halojenürler ile oluşturduğu kompleks katalizör olarak çalışır. Kullanılan metal, bir elektron ile ayrılan iki oksidasyon basamağına sahip olmalı ve böylece halojene karşı ilgisi yüksek olmalı ve ligantla güçlü koordinasyon kompleksi oluşturmalıdır. Katalizör reaksiyon sırasında daha yüksek oksidasyon basamaklarına yükseltgenebileceği için reaksiyon inert koşullarda yapılmalıdır. En çok kullanılan katalizörler geçiş metali olarak Cu içeren katalizörlerdir.

ATRP'de kullanılan ligantların birincil görevi metal katalizörün çözücü içerisinde çözünmesini sağlamaktır. Ayrıca ligantın sterik ve elektronik özellikleri metal katalizörün reaktivitesini etkiler. Liganttaki kalabalık yan gruplar halojen ile bağ oluşumunu engellerken, elektron çekici gruplar metal-halojen bağının homolitik kırılmasını engeller. Cu katalizör kullanılan ATRP reaksiyonlarında azot ligantları kullanılırken, diğer geçiş metallerinin kullanıldığı ATRP reaksiyonlarında ise fosfor içeren ligatlar kullanılır (Matyjaszewski K., Xia J.H., 2001) Şekil.2.13' de birkaç ligant örneği verilmiştir.



Şekil.2.13 ATRP yönteminde kullanılan ligantlara birkaç örnek (Matyjaszewski K., Xia J.H., 2001)

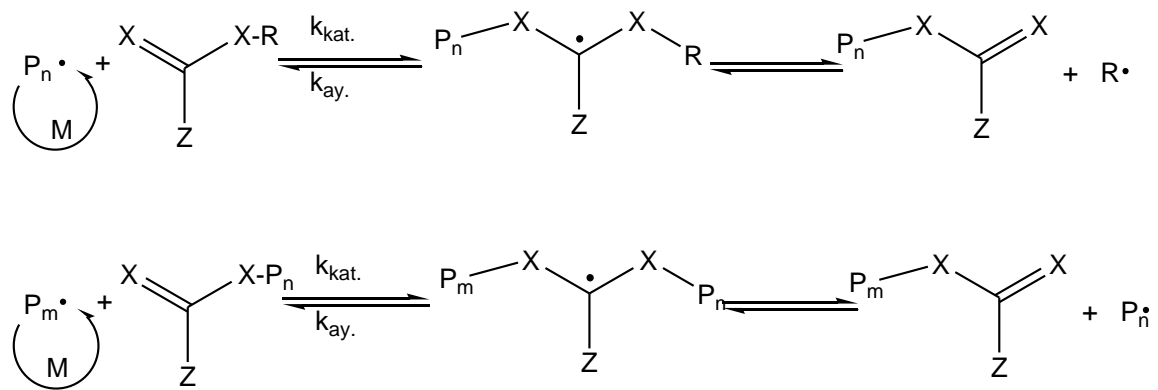
ATRP yiğın (bulk) polimerizasyonu ile yapılabileceği gibi, katalizör/ligant kompleksinin çözünmesini sağladığı, ayrıca yüksek dönüşümlerde viskoziteyi düşürdüğü için sıklıkla çözücü kullanılır. Genellikle toluen, ksilen, aseton, difenil eter, dimetil formamit (DMA) ve çeşitli alkoller ATRP yönteminde çözücü olarak kullanılır. Ayrıca daha çevreci ve ucuz oldukları için ATRP polimerizasyonları su veya superkritik karbon dioksit ortamında da gerçekleştirilebilirler.

Karboksilli asit, katalizörle reaksiyona giren bazı iyonik gruplar gibi fonksiyonel gruplara karşı ATRP yöntemi toleranslı değildir. Ancak karboksilli asitler tuz formunda polimerleştirilebilirler. Oluşan radikaller yeterince kararlı olmadığı için vinil asetat ve halojenli alkenler bu yöntemle polimerleştirilemezler. ATRP'deki ana problem katalizörün uzaklaştırılmasıdır. Geçiş metalleri polimerin yaşlanmasına neden olduğu ve renklenme etkileri nedeniyle metal katalizör-ligant kompleksi üründe istenmez. Katalizörün uzaklaştırılması zor ve pahalı bir işlemdir ancak günümüzde kullanılan birkaç yöntem vardır. Bu yöntemlerden biri reaksiyon sırasında katalizörü katı bir malzemeye tutturup immobilize etmektir. Diğer

yöntemler ise ürünü alümina kolonundan geçirmek, polimeri çöktürmek ve adsorbent kullanmaktır (Kamigaito M., ve ark., 2001)

2.2.5. Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Aktarım Polimerizasyonu (RAFT)

Kontrollü radikal polimerizasyonu yöntemlerinden en yenisi Rizzardo ve arkadaşları tarafından 1998 yılında bulunan Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Aktarım (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer, RAFT) Polimerizasyonudur (Chieffari J. ve ark., 1998). Polimerizasyon reaksiyonu aktif ve uykudaki zincirler arasında tersinir katılma-ayrılma reaksiyonuyla transfer edilen bir ditiyo bileşiği ile (RAFT ajanı) kontrol edilir. Reaksiyon sırasında başlangıç basamağında oluşan makroradikal RAFT ajanına eklenir. Daha sonra ayrılarak yeni bir makroradikal ile uykudaki (dormant) polimer-RAFT bileşiğini oluşturur, Şekil.2.14. Oluşan yeni radikal ya yeni bir polimer zincirini başlatır ($R\cdot$) ya da büyümeye devam eden bir polimer zinciridir ($P_n\cdot$). Farklı radikalik türler arasında gerçekleşen hızlı zincir transferi bütün polimerlerin eşit büyümesini sağlar. Kullanılan monomer için uygun RAFT ajanı seçimi transfer reaksiyonunun ilerleme reaksiyonundan çok daha hızlı olmasını, RAFT ajanının oranının yüksek olması da dar molekül ağırlığı dağılımını sağlar. Reaksiyon tamamlandığında oluşan polimer uç gruplarında RAFT ajanından gelen fonksiyonalite (genelde tiyokarboniltiyo) bulunur.

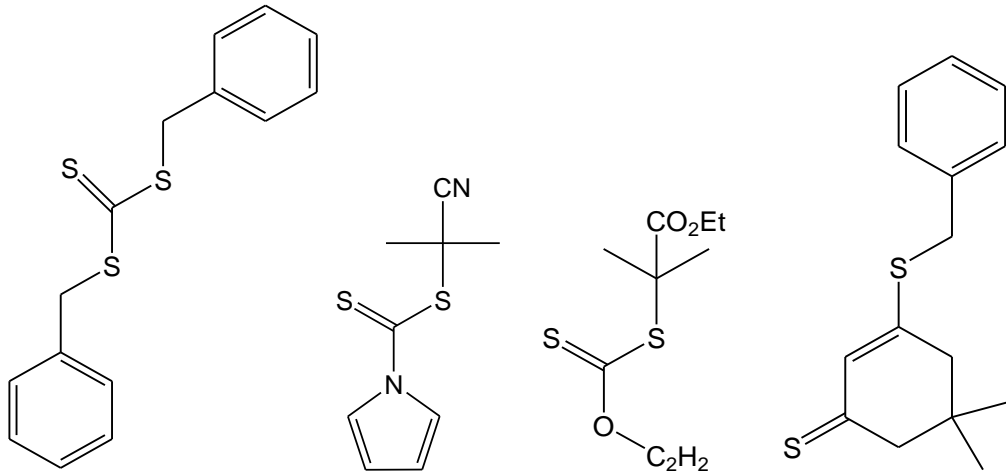


Şekil.2.14 Tersinir katılma-ayrılma polimerizasyonunun mekanizması (Moad G. ve ark., 2003)

RAFT yöntemi karboksilli asitler, karboksilli asit tuzları, hidroksil grupları, amitler ve üçüncül aminler gibi çok sayıda fonksiyonel gruba karşı toleranslıdır. Serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleştirilebilen çoğu monomer, özellikle de stirenik monomerler, met(akrilatlar), ve vinil asetatlar polimerleştirilebilir (Moad G., ve ark., 2003).

Şekil.2.15'de gösterildiği gibi RAFT ajanı X, Z ve R olmak üzere üç farklı reaktif fonksiyonel grup içerir. X genellikle kükürt, R ise polimerizasyonu yeniden başlatabilecek bir serbest radikalik ayrılan grup ve Z de RAFT ajanının aktivitesini belirleyen gruptur. Kullanılan RAFT ajanı reaksiyon derecesinin aynı olmasını sağlamak amacıyla reaksiyonun başlarında harcanmalıdır. RAFT ajanının transfer sabiti C_{tr} (k_{tr}^1/k_p), monomere, Z ve R'den bağımsızdır ve düşük polidispersite için 2'den büyük olmalıdır. Bu nedenle seçilen Z-grubu kullanılan monomere daha kararsız ara ürün vermelidir. Molekül ağırlığı RAFT ajanının monomere oranına bağlıdır.

Şekil.2.15' de RAFT ajanlarına birkaç örnek verilmiştir.



Şekil.2.15 RAFT ajanlarına örnekler (Moad G. ve ark., 2003)

RAFT yönteminde, tersinir zincir aktarımı sırasında yeni bir radikal oluşmadığı için bir serbest radikal kaynağına ihtiyaç vardır. RAFT yöntemi serbest radikal polimerizasyonu ile neredeyse aynı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilebileceği

için NMP ve ATRP yöntemlerine göre daha avantajlıdır. Örneğin serbest radikal polimerizasyonlarında kullanılan başlatıcılardan azo-bis-izobütionitril (AIBN) veya dibenzoil peroksit başlatıcıları RAFT yönteminde de kullanılabilir.

RAFT yöntemi yığın (bulk), çözelti, emülsiyon, mini-emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonlarında kullanılabilir. Ayrıca çok geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilir (140 °C' ye kadar). RAFT polimerizasyonu pek çok yaygın çözücü ortamında ve ayrıca alkoller ve su gibi protik çözücüler içerisinde gerçekleştirilebilir. Süper-kritik karbondioksit ve iyonik sıvılarda da RAFT yöntemi başarılı bir şekilde kullanılabilmiştir (Moad G. ve ark., 2005b). Bazı RAFT reaksiyonları yüksek basınç altında gerçekleştirilmiş ve böylece radikal-radikal sonlanması yavaşladığı için kontrollü ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler sentezlenebilmiştir. RAFT vasıtasıyla yürütülen polimerizasyon ve aşırı polimerizasyonu çalışmalarında radyasyonun kullanılması hakkındaki son gelişmeler Barsbay ve Güven tarafından açıklanmıştır (Barsbay ve Güven, 2009).

2.2.6.1.RAFT Yönteminin Sınırlamaları

Son birkaç yıl öncesine kadar RAFT ajanları ticari olarak bulunamadığı için laboratuarda zor sentez basamakları ile sentezlenmekte ve bu da RAFT yönteminin kullanımını sınırlamakta idi. Ancak son birkaç yıl içerisinde ticari olarak ulaşılabilecek RAFT ajanlarının sayısı hızla artmış ve zor sentez aşaması bir dezavantaj olmaktan çıkmıştır.

RAFT yöntemi pek çok fonksiyonallığe toleranslı ve pek çok monomerin polimerizasyonu için kullanılabilir olmasına rağmen birincil ve ikincil amin içeren monomerler, bu fonksiyonel gruplar RAFT ajanı ile istenmeyen yan reaksiyonlar verdiği için, RAFT yöntemi ile polimerleştirilememektedir (Moad G., Chong Y.K., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H., 2005).

RAFT yönteminin diğer bir dezavantajı ise bu yöntemle sentezlenen polimerler tiyokarbonil uç grupları içerdikleri için renkli olabilirler. Bu nedenle UV ışığına karşı hassas bazı uygulamalarda kullanılamamaktadır. Ancak bu uç grupları farklı

gruplara dönüştürecek pek çok yöntem vardır. Örneğin uç grupların polimerizasyondan sonra asit veya bazlarla hidroliz gibi (McCormick ve Lowe, 2004, Sumerlin B.S. ve ark., 2003). Ayrıca kimyasal modifikasyon dışında ısıtarak bu tiyokarbonil grupların uzaklaştırılması da mümkün (Xu J. ve ark., 2006).

Tüm bu dezavantajlarına rağmen, pek çok fonksiyonalliteye ve çözücüye karşı toleranslı ve serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleştirilebilen neredeyse bütün monomerler için kullanılabilen bir yöntem olduğu için, RAFT yöntemi kontrollü radikal polimerizasyonları içerisinde en öne çıkan yöntemdir (Barsbay ve Güven, 2009).

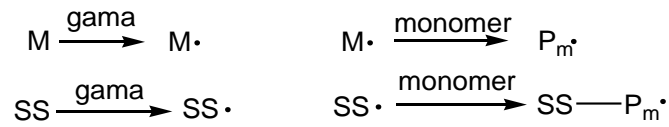
2.2.6.2.Radyasyon Başlatıcılı RAFT Polimerizasyonu

γ -ışınları polimerizasyon reaksiyonlarını başlatmada, polimer zincirlerini polimerik bir ana iskelete aşılama, polimer karışımlarını modifiye etmede ve iç içe geçmiş polimerik ağların oluşturulmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. γ -ışınları monomerin radyolizi ile monomer üzerinde ve polimerik yüzeyler üzerinde radikaller oluşmasını sağlar. Radyasyonla ışınlama ile oluşan radikal derişimi, çözeltilinin veya maddenin radyo-kimyasal serbest radikal verimine, G_R^M , bağlıdır. Eğer polimerin serbest radikal verimi monomerinkinden çok daha fazlaysa polimer üzerine aşılama reaksiyonu homopolimer oluşumuna göre baskındır. Bu durumda polimer üzerinde aşılama reaksiyonu gerçekleşir. Eğer monomerin G_R^M değeri polimerinkinden büyük veya yakınsa aşılama reaksiyonunun aksine homopolimerizasyon baskın olacaktır.

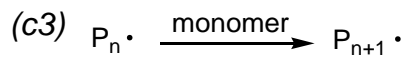
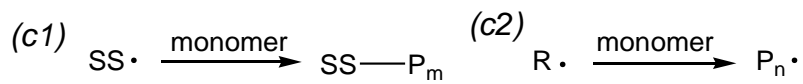
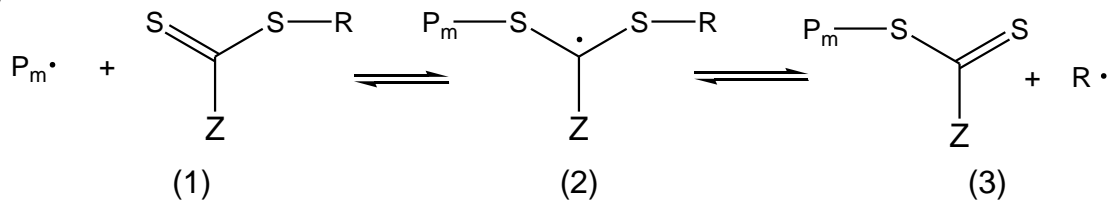
Şekil.2.16'da sabit bir radyasyon kaynağı ile γ -ışınları altında RAFT polimerizasyonu için önerilen mekanizma verilmiştir. Bu mekanizmada γ -ışınlarının uygulanmasıyla oluşan başlatıcı radikaller görülmektedir. Bu radikaller polimer yüzeylerinde ve monomer çözeltisi içerisinde oluşabilir. Monomerde oluşan ve polimer yüzeyinde oluşan radikaller büyüyen zincirleri başlatır ve ardından bu zincirler tiyokarboniltiyo bileşiğindeki tiyokarbonil gruba bağlanarak (Şek.2.16b), RAFT radikal ara-ürünü (2) oluşturur. Bu reaksiyonun basamakları

Şekil.2.16b'de özetlenmiştir ve ön-denge (pre-equilibrium) olarak tanımlanır. Öndenge basamağında RAFT radikal ara-ürünüden ayrılan R radikali Şekil.2.16c(2)'deki gibi yeni bir makroradikal büyümeyi başlatır. RAFT polimerizasyonunun merkezi reaksiyon d(1) ve d(2)'de verilen ana denge basamaklarıdır. Bu basamakta polimerik yüzeye bağlanan veya reaksiyon ortamında serbest olarak hareket eden serbest makroradikaller ($SS-P_n\bullet$ ve $P_n\bullet$), polimerik RAFT ajanına bağlanarak makro-RAFT ara ürün radikallerini (4) oluştururlar. Daha sonra, önceden bağlanan polimerik grup veya başlangıç materyali (P_m) makro-RAFT ara ürün radikallerinden ayrılır. Şekil.2.16e' de ise serbest veya yüzeye bağlanmış makroradikallerin bimoleküler sonlanması verilmiştir (Barner L. ve ark., 2003)

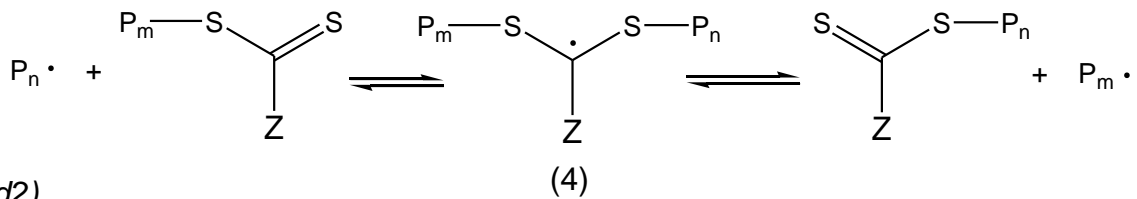
(a)



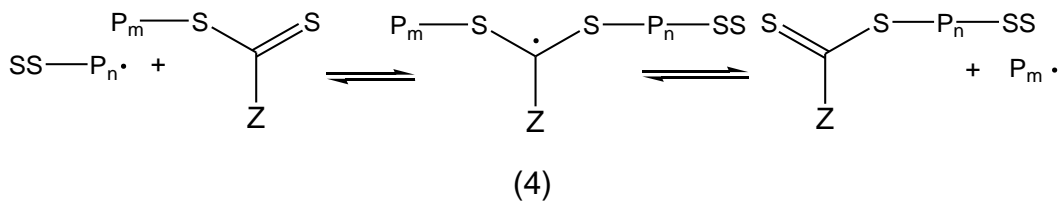
(b)



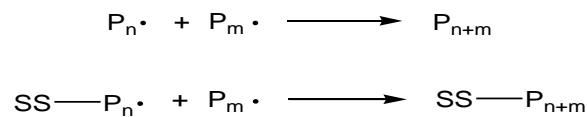
(d1)



(d2)



(e)

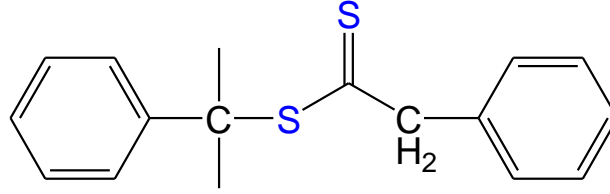


Şekil.2.16 Polimerlere RAFT yöntemi ile γ -başlatıcılı aşılama reaksiyonunun mekanizması (Barner L. ve ark., 2003)

3. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1. Materyal

İnhibitör olarak 4-ter-bütilkatekol içeren \geq % 99 oranında saflığa sahip stiren (Sigma Aldrich) monomeri kullanılmıştır. Aktif bazik alümina (Sigma Aldrich) kolonundan geçirilerek stirenin inhibitörü uzaklaştırılmıştır. RAFT ajanı olarak, kumil fenilditiyoasetat kullanılmış ve aşağıda anlatılan yöntemle laboratuarda sentezlenmiştir.



Şekil.3.1 Kumil fenilditiyoasetat (CPDA)

Kumil Fenilditiyoasetat'ın Sentezlenmesi (CPDA): 100 mL susuz eter içerisinde bulunan 3,75 g (0,155 mol) magnezyum üzerine 20 g (0,158 mol) benzil klorür 0 °C'de damla damla eklendi (30 dk). 0 °C'de 4 saat geri soğutma altında karıştırılarak reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım soğutuldu ve 12 g (0,158 mol) karbon disülfür 30 dk boyunca damla damla eklendi (Grignard Reaksiyonu). Reaksiyonun tamamlanması için karışım 2 saat boyunca karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra elde edilen karışım 300 mL buzlu suyun üzerine eklendi. 3 kez dietil eter ile yıkandıktan sonra son kez eter eklendi ve karışım % 30'luk HCl ile asidik hale getirildi. Fenilditiyoasetik asit, döner buharlaştırıcı ile toplandı. Elde edilen asit, α -metil stiren ile heptan içerisinde reaksiyona sokuldu (73 °C'da 8 saat). Bu reaksiyonda katalizör olarak 0,1 g (0,5 mol) p-toluensülfonik asit kullanıldı. Ürün soğuk metanol içerisinde çöktürüldü. Yine soğuk metanol ile

rekristalizasyon yapılarak saflaştırılan kümüil fenilditiyoasetat turuncu kristalleri toplandı. H^1 -NMR ile karakterizasyonu yapıldı. 1,9 ppm singlet $-CH_2$, 4,2 ppm singlet $-CH_3$, 7-7,5 ppm arası multipllet aromatik protonlara aittir. 1,6 ppm de görülen singlet ise çözücüdeki ($CDCl_3$) suyun sinyalıdır (EK1) (Barner-Kowollik C, ve ark., 2001).

DuPont (Circleville, Amerika Birleşik Devletleri) firmasından alınan 25 μm kalınlığa sahip ETFE (Tefzel® 100LZ) film kullanılmıştır.

AFM çalışmasında 100 μm kalınlığa sahip ETFE film kullanılmıştır. Bu film kullanılmadan önce Paul Scherrer Enstitüsünde, Nanoimprint Lithografi cihazının sıcak pres modülü ile iki silikon wafer arasında, 230 $^{\circ}C$ 'da 20 bar basınç altında 5 dk bekletilerek düzleştirilmiş ve pürüzlülük değeri 4 nm'nin altında olan homojen bir film elde edilmiştir (Farquet P., ve ark., 2008).

Kullanılan diğer kimyasallar ve çözücüler; THF (Sigma Aldrich), metanol (Sigma Aldrich), aseton, toluen (Sigma Aldrich), diklorometan (Merck), klorosülfonik asit (Riedel-de Haën) , HCl (Merck), NaOH (Fluka) ve H_2SO_4 (Merck), CS_2 , benzil klorür, dietil eter analitik saflıkta alınmış ve alındığı gibi kullanılmıştır.

3.2. Membranların Hazırlanışı

ETFE, kullanılmadan önce, saf asetonda (Sigma-Aldrich) yıkanmış ve etüvde 60 $^{\circ}C$ 'da kurutulmuştur. Reaksiyonlar, cam balonlar içerisinde (balonların ilk kütleleri ölçülmüş, lastik kapaklar ile sıkıca kapatılmış ve etiketlenmiştir), RAFT ajanı + stiren + toluen karışımı ve yaklaşık 1 cm x 1 cm büyüklükteki ETFE film kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin içerisinde 10' ar dakika N_2 gazı geçirilmiştir. Doz hızı 0,032 kGy/sa olan ^{60}Co gama kaynağına konularak oda sıcaklığında aşılama reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Aşılama filmler 1'er hafta toluen içerisinde bekletilerek ve ara sıra toluen değiştirilerek yıkanmış ve kurutulmuştur. Ortamda oluşan homopolimerin miktarı, balondaki reaksiyona girmemiş stiren ve toluen uçurularak balonlar iyice kurutulmuş ve bulunmuştur. Bu

homopolimerler daha sonra büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) analizi ile molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımını (PD) bulmak için kullanılmıştır.

Proton iletkenliği, PALS ve DMA analizlerine kullanılmak üzere, 5 cm x 5 cm ETFE filmler büyük balonlar içerisinde aşılmiştir.

Aşılma oranları, (AO) filmlerin kütlelerindeki artış olarak tanımlanmış ve filmlerin ilk ve son kütleleri kullanılarak, aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanmıştır.

$$AO = \frac{W_s - W_i}{W_i} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada W_i filmin ilk kütlesi, W_s ise aşılmandan sonraki kütlesidir. Bu şekilde farklı aşılma oranlarına sahip pek çok film hazırlanmıştır.

Toplam polimerizasyon dönüşümleri ise, film üzerine aşılana polistiren miktarları ile reaksiyon ortamında oluşan homopolimer miktarı, $W(\text{PS}_{\text{Homo}})$, toplanarak hesaplanmıştır. W_{Monomer} , reaksiyon ortamına başlangıçta konulan stiren miktarıdır (gram).

$$\text{Toplam Dönüşüm} = \frac{(W_s - W_i) + W(\text{PS}_{\text{Homo}})}{W_{\text{St}}} \times 100 \quad (3.2)$$

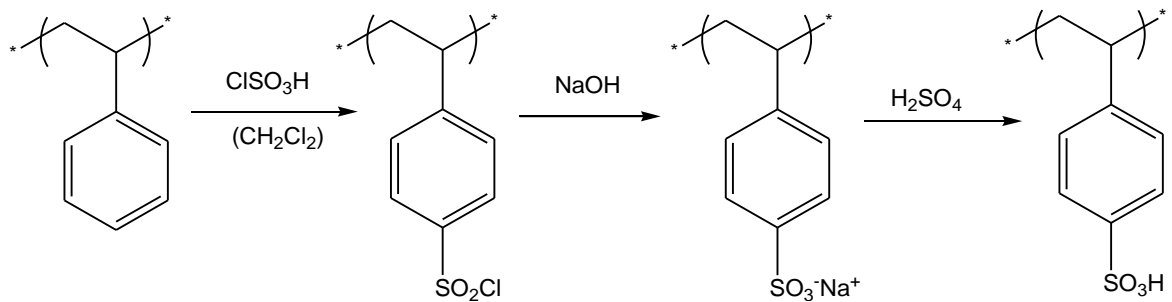
Teorik sayıca ortalama molekül ağırlığı, M_n^{teo} , aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$M_n^{\text{teo}} = M_{\text{CPDA}} + \frac{n_{\text{St}}^0 M_{\text{St}}}{n_{\text{CPDA}}^0} \times \text{toplam dönüşüm} \quad (3.3)$$

Burada, M_n^{teo} teorik sayıca ortalama molekül ağırlığı, M_{CPDA} , kullanılan RAFT ajanının (zincir transfer ajanı) molekül ağırlığı, n_{St}^0 monomerin başlangıçtaki mol sayısı, n_{CPDA}^0 RAFT ajanının başlangıçtaki mol sayısı, M_{St} ise monomerin molekül ağırlığıdır.

3.2.1. Sülfolama Tepkimesi

Stiren aşılanan ETFE-g-PS filmleri diklormetan içerisine konularak 1-2 saat bekletildi ve aşılanan polistiren zincirlerin şişmesi sağlandı. Daha sonra % 10 ClSO₃H/diklormetan çözeltisi içerisinde oda sıcaklığında 2 saat reaksiyona sokuldu ve polistiren sülfonil klorür yapısı oluşturuldu. Filmler daha sonra deiyonize su ile yıkandı ve 1 M NaOH çözeltisinde 2 saat karıştırılarak sülfonil klorür yapısı sodyum sülfonatta dönüştürüldü. Yine deiyonize su ile birkaç kez yıkanan filmler 1 M H₂SO₄ içerisinde 3 saat karıştırıldı ve polistiren sülfonik asit fonksiyonel grupları elde edildi (Şekil.3.2). Elde edilen ETFE-g-PSSA filmleri (membranlar), 80°C'da deiyonize su içerisinde 10 saat tutularak şişmeleri sağlanmıştır (Tezin bundan sonraki kısımlarında ETFE-g-PSSA filmlerinden bahsederken membran kelimesi kullanılacaktır).



Şekil.3.2 Polistireni sülfolama tepkimesinin basamakları

3.3. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEC) Analizi

Molekül ağırlığı dağılımları, Waters 150 C gel permeation chromatography (SEC) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Boyutları 300 mm x 7.8 mm olan, 10^3 \AA ve 10^5 \AA gözenek büyüklüklerine sahip polistiren-divinilbenzen dolgu maddeli iki kolon sistemi ve Waters 2414 model refraktif indeks dedektörü kullanılmıştır. Çözücü olarak THF kullanılmış ve 1,0 ml/dk akış hızında ölçümler yapılmıştır. Molekül ağırlıkları $200- 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ olan polistiren standartlar ile birincil kalibrasyon yapılmıştır (EK 2).

3.4. ATR FTIR Spektroskopisi Analizi

Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresi ve ATR modülü kullanılarak orijinal ETFE filmin, stiren aşılansmış ETFE filmlerin ve membranların $400- 4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında IR spektrumları alınmıştır. Analizler 4 cm^{-1} çözünürlükte 64 tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir. Diamond ATR kristali kullanılmıştır.

3.5. Raman Spektroskopisi

Raman modulüne sahip Witec Alpha 300 S taramalı yakın-alan optik mikroskop (Scanning near-field optical microscopy- SNOM) cihazı ile Raman spektrumları alınmıştır. Konfokal mikroskop hem örneğin aydınlatılması hem de saçılan ışığın toplanması için kullanılmıştır. Örneklerin uyarılması için 532 nm dalga boyuna sahip Nd-YAG (Neodyum doped Yttrium Aluminum Garnet) lazer kullanılmıştır. Sistemin ideal derinlik çözünürlüğü $\times 100$ objektif kullanılarak silikon wafer ile bulunmuştur.

3.6. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

“Thermo Scientific Al K-Alpha - Monochromated High-Performance” XPS Spektrometresi kullanılmıştır. Ölçümler yaklaşık 3×10^{-8} mBar vakum uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Detaylı tarama için elektronların geçiş enerjisi 30 eV ve genel tarama için ise 150 eV'dur.

3.7. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (Atomic Force Microscopy- AFM)

AFM ölçümleri, Nanomagnetics Veeco 5A atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak “tapping mode” ile ve hava atmosferinde yapıldı. 100 µm kalınlığa sahip ETFE film, iki silikon wafer arasında, 230 °C’ da (erime sıcaklığının biraz altında) ve 20 bar basınç altında sıkıştırılarak, yaklaşık 4 nm pürüzlülüğe sahip, yüzeyi homojen olan film elde edildi (Patrick Farquet ve ark., 2008) Bu filmlere, gama ışınları kullanılarak RAFT ajanı varlığında ve yokluğunda serbest radikal polimerizasyonu ile stiren aşılandı ([St]/[CPDA] =700, [St]= 3.5 molL⁻¹, çözücü= toluen, doz hızı 0,26 kGy/saat).

3.8. Taramalı Elektron Mikroskopisi- Enerji Dispersif X-Işını Analizi (SEM-EDX)

Supra 35VP Leo SEM EDAX cihazı kullanılarak ve 15 kV hızlandırıcı gerilim (accelerating voltage) uygulanarak örneklerin kesitlerinde kükürt atomu profili incelenmiştir. Örnekler, SEM EDX analizinden önce sıvı N₂ içerisinde dondurulmuş ve daha sonra makasla kesilerek düz bir kesit elde edilmiştir.

3.9. Pozitron Yok Olma Süresi Spektroskopisi (PALS)

35 μCi aktiviteye sahip olan ^{22}Na pozitron kaynağının her iki yanına 18'şer adet örnek sandviç şeklinde yerleştirildi (örnek-kaynak-örnek). Oluşan tüm pozitronların örnek içinde sönmüldüğünden emin olmak için toplam örnek kalınlığı yaklaşık 1 mm olarak hazırlandı. Ölçümler oda sıcaklığında ve hava atmosferinde gerçekleştirildi. Her bir spektrumda toplam $\sim 1.8 \times 10^6$ sayım olacak şekilde her 2,5 saatte bir spektrum alındı. Daha sonra, her bir örnek için toplam sayım $\sim 1.8 \times 10^7$ olacak şekilde, 10'ar adet spektrum toplandı. Elde edilen spektrum LT program (Djourelou N., Ateş Z., Güven O., Misheva M., Suzuki T., 2007) ile değerlendirildi.

3.10. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Polimerlerin termal bozunma özellikleri, Perkin-Elmer Termogravimetrik Analizör (Pyris 1 TGA) kullanılarak incelenmiştir. Analizler N_2 atmosferinde, 25-700°C arasında, 10 °C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir.

Filmlerin ve membranların termal kararlılığı TGA eğrileri ve bu eğrilerin birinci türevleri kullanılarak incelenmiştir. İlk % 2'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık bozunmanın başladığı sıcaklık (T_{BB}) olarak kabul edilmiştir. TGA eğrilerinin türevleri alınarak elde edilen eğrilerin pik maksimumundan bozunma hızının maksimum olduğu sıcaklık (T_{MBH}) bulunmuştur.

3.11. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Netsch marka DSC 204 F1 cihazı kullanılarak, N_2 atmosferinde, 20-300 °C sıcaklık aralığında ve 20 °C/dk ısıtma hızı ile analizler yapılmıştır. 25 μL 'lik alüminyum kapsüller içerisine konulan 5-10 mg'lık örnekler ile çalışılmıştır.

Kullanılan ETFE filmin % kristalinitesi aşağıdaki bağıntı kullanılarak DSC analizi ile bulunmuştur (Nasef M.M. ve ark., 2002):

$$X_c = \frac{\Delta H_e}{\Delta H_{e(\%100)}} \times 100 \quad (3.4)$$

Burada ΔH_e , ETFE film için DSC ile bulunan erime entalpisidir ve $\Delta H_{e(\%100)}$ ise % 100 kristalin ETFE için erime entalpisidir ve değeri 113,4 J/g'dır (Gal'perin Y. L., Tsvankin D. Y., 1976).

Erime entalpilerinin hesaplanmasında integrasyon limiti olarak 215-280 °C sıcaklık aralığı kullanılmıştır.

Aşılana filmlerin % kristaliniteleri amorf polistiren yapısının kristaliniteye bir katkısı olmaması sebebiyle aşağıdaki bağıntı ile bulunmuştur (Nasef M.M., 2002):

$$X_c = \frac{\Delta H_{e(ETFE-g-PS)}}{\Delta H_{e(\%100)}} \times 100 \quad (3.5)$$

3.12. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Orijinal ETFE, farklı aşılama yüzdesine sahip ETFE-g-PS filmler ve bunların sülfolanması ile elde edilen membranların mekanik özellikleri TA Instruments Q 800 DMA cihazı ile incelenmiştir. Ölçümler çekme modunda, 20 µm genliğe ve 1 Hz frekansa sahip bir osilasyon hareketi uygulanarak (strain), 2 °C/dk ısıtma hızında ve 30 °C ile 200 °C arasında gerçekleştirilmiştir. Örneklerin camsı geçiş sıcaklıkları tan δ eğrisinin pik maksimumu ile bulunmuştur.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (3.6)$$

Burada polimerin E'' kayıp modülü, E' ise depolama modülüdür.

3.13. İyon Taşıma Kapasitesi (IEC)

Teorik iyon değişim kapasiteleri, her stiren birimine bir sülfonik asit grubunun bağlandığı düşünülerek aşağıdaki formülde gösterildiği gibi hesaplanmaktadır. Burada AO aşılama derecesini,

M_{St} , stirenin mol kütlelerini ($104,15 \text{ gmol}^{-1}$), M_{SSA} ise stiren sülfonik asitin mol kütlelerini (184 gmol^{-1}) göstermektedir.

$$IEC_{teo} = \frac{AO}{M_{St} + AO * M_{SSA}} \quad (3.7)$$

Deneysel iyon değişim kapasitelerini hesaplamak için, her bir aşılama yüzdesi için üçer adet örnek, 60°C ' de etüvde bir gün kurutulduktan sonra hemen tartıldı ve membran kütleleri bulundu. Daha sonra 10'ar mL 1 M NaCl çözeltisi içerisine konulan filmler 24 saat bekletildi ve iyon değişimi tamamlanması sağlandı. Standartlaştırılmış 0,01 M NaOH kullanılarak titrasyon yapıldı ve aşağıdaki formül kullanılarak deneysel iyon değişim kapasiteleri hesaplandı. Üç örneğin ortalaması alındı. Formülde verilen M_{NaOH} , titrasyonda kullanılan NaOH'in molaritesi, V_{NaOH} , kullanılan NaOH hacmi ve W_{memb} ise membran kütlesidir.

$$IEC_{deney} = \frac{M_{NaOH} * V_{NaOH}}{W_{memb}} \quad (3.8)$$

Membranlar sülfonik asit grubunun varlığından dolayı oldukça nem tutucudur. Bu nedenle sülfolama yüzdesini gravimetrik olarak hesaplamak hataya neden olacaktır. Bunun yerine deneysel iyon değişim kapasitesi ile teorik iyon değişim kapasitesi arasındaki orandan hesaplamak daha doğru sonuç verir.

3.14. Su Tutma Kapasitesi Ölçümleri

Membranların su tutma kapasiteleri, φ_{su} , (veya şişmeleri) kütlice su absorplama miktarları olarak tanımlanır ve aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır:

$$\varphi_{su} = \frac{W_s - W_k}{W_k} \quad (3.9)$$

Bu eşitlikte W_s , membranın suda şişmiş haldeki kütlesi, W_k ise 80 °C' de vakum etüvünde kurutulduktan sonraki kuru haldeki kütlesidir.

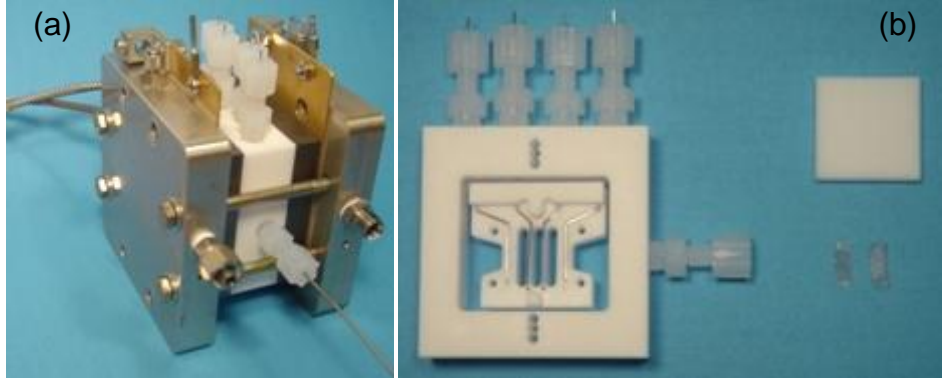
Hidrasyon sayısı λ , ise sülfonik asit grubu başına düşen su moleküllerinin sayısıdır ve aşağıdaki eşitlikle hesaplanır (Gubler L. ve ark., 2005b):

$$\lambda = \frac{n(H_2O)}{n(SO_3H)} = \frac{\varphi_{su}}{IEC} \times \frac{1}{M(H_2O)} \quad (3.10)$$

3.15. Proton İletkenliği Ölçümleri

İmpedans ölçümleri Solartron 1260 Frekans Tepki Analizörü (FRA)(Impedance Analyzer) ve Solartron 1287 Elektrokimyasal Arayüz kullanılarak yapılmıştır. İletkenlik ölçümleri için düzlem içi (in-plane) 4 elektrotlu BakkTech İletkenlik hücresi kullanılmıştır (Şekil.3.3). 5 cm² yüzey alanına sahip membranlar kullanılmış, 25 °C' da ve %100 nemlilikte ölçümler alınmıştır. İletkenlik (σ , S cm⁻¹) aşağıdaki eşitlik ile bulunmuştur. Burada R (Ω) membran direnci, A akımın geçtiği kesit alanı (cm²) ve L ise membran kalınlığıdır (cm).

$$\sigma = \frac{L}{R * A} \quad (3.11)$$

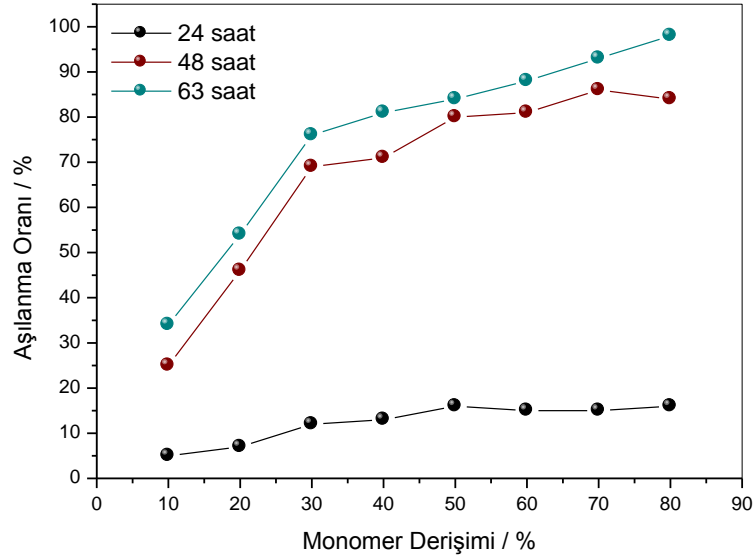


Şekil.3.3 (a) Yakıt pili iletkenlik hücresi, (b) 4-elektrotlu düzlem içi (in-plane) iletkenlik kısılacı

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Aşılama Koşullarının Optimizasyonu ve Molekül Ağırlığının Kontrolü

4.1.1. Monomer Derişimi Etkisi

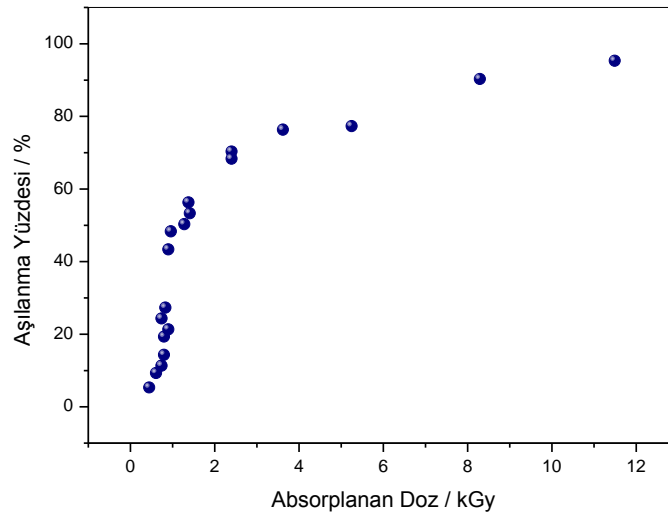


Şekil.4.1 ETPE filme stirenin, γ - ışınları ile kümül fenilditiyoasetat (CPDA) RAFT ajanı varlığında aşılması sonucu aşılama yüzdesinin monomer derişimine bağlı olarak değişimi ($[St]/[CPDA]=700$, ETPE (0,01 g), çözücü: toluen, doz hızı = 0,032 kGy sa-1)

Monomer derişiminin aşılama yüzdesine etkisi RAFT ajanı derişimi sabit tutularak 24 saat (0,72 kGy), 48 saat (1,5 kGy) ve 63 saat (1,9 kGy) ışınlanma süreleri ile incelendi. 24 saat ışınlanan örneklerde aşılama miktarlarının çok düşük olması, yeterli radikal oluşmadığını, aşılama tepkimesinin henüz başlarında olduğunu göstermektedir. 48 ve 63 saat ışınlamalarda ise aşılama oranı monomer derişimi ile hızla artmıştır. Bu sonuç doz etkisinin incelendiği bundan sonraki kısımda da görülmektedir. Şekil.4.1' deki grafik incelendiğinde, her üç doz için de, yüzde aşılama % 10-30 monomer derişim aralığında lineer olarak hızla artmakta, % 40-80 arasında ise bu artış yavaşlamaktadır. Monomer derişimi ile aşılama artması

beklenen bir sonuçtur, çünkü monomer arttıkça dönüşüm artacaktır. % 40-80 aralığında aşılama yüzdesinin artışı yavaşlamıştır. Bunun nedeni ise homopolimerizasyon ve aşılama tepkimelerinin yarışan tepkimeler olması ve ortamda monomer arttıkça homopolimer oluşumunun düşük monomer konsantrasyonlu çözeltilere göre daha baskın olmasından kaynaklanmaktadır (Gürsel S A, Yousef H B, Wokaun A, Scherer G G, 2007, Izumi Y., 2001) . Bu tez çalışmasında % 10-30 aralığındaki lineer artışın tepe noktası olan % 30 monomer derişimi en uygun derişim olarak bulunmuş ve daha sonraki aşılama bu derişimde yapılmıştır.

4.1.2. Absorplanan Dozun Aşılama Yüzdesine Etkisi



Şekil.4.2 ETFE filme stirenin, γ - ışınları ile kümil fenilditiyoasetat (CPDA) RAFT ajanı varlığında aşılması sonucu aşılama oranının absorplanan doza bağlı olarak değişimi ([St] = 2,62 mol L⁻¹(%30 v/v), [St]/[CPDA]=700, ETFE (0,01 g), çözücü: toluen, doz hızı = 0,032 kGy sa⁻¹)

Şekil.4.2' de birlikte ışınlama yöntemi ile stiren monomeri ETFE filme aşılırken, absorplanan doza (kGy) karşı aşılama oranı (kütle %'si) değişimi verilmiştir. 0,5-2 kGy doz uygulandığında aşılama oranının çok hızlı bir şekilde arttığı (~ % 60

aşılma oranına kadar) ve 2 kGy'den sonra yavaşlayıp, 10-12 kGy'den itibaren ise pek değişmediği görülmektedir. İlk 0,5 kGy'e kadar radyasyon uygulandığında herhangi bir aşılma görülmemiş, 0,5 kGy'de % 5 aşılma görülmüş ve daha sonra da bu oran hızla artmıştır. Chapiro, PTFE'e stiren ve metil metakrilatı birlikte ışınlama yöntemiyle aşıladığı çalışmalarında, düşük radyasyon dozlarında doz hızının aşılma oranına etkisinin olmadığını, toplam dozun artmasıyla aşılmanın arttığını bulmuştur. Çalışmalarında, düşük doz hızlarında, polimerizasyon hızının düşük olduğunu ve aşılmanın difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir (Chapiro A.,1959, Chapiro A., 1962). Ayrıca FEP filme ön ışınlama ile stirenin aşılandığı bir başka çalışmada, absorplanan dozun aşılma oranına etkisi incelenmiş ve aşılmanın absorplanan doz ile arttığı ancak belirli bir doz artışından sonra aşılma oranının artmasının zorlaştığı bulunmuştur (Rager T., 2004). Düşük doz hızı ile birlikte ışınlama yönteminde aşılma difüzyon kontrollüdür. Ayrıca ETFE film toluende ve stirende şişmediği için reaksiyonun önce yüzeyde başlaması ve daha sonra monomerin aşılma tabakalara difüzyonu ile içerilere doğru ilerlemesi gerekir (Chapiro A., 1962). Bu nedenle ilk aşılma gerçekleştikten sonra monomer iç kısımlara doğru difüzlemeye başlamış ve aşılma oranı hızla (uygulanan dozla) artmıştır. Aşılma oranı % 90'a ulaştığında monomerin harcanmış olmasından dolayı tepkime doyumu noktasına ulaşmıştır. Birlikte ışınlama yöntemi ile stirenin polietilene aşılandığı başka çalışmalarda absorplanan dozun aşılma etkisi benzer şekildedir (Izumi Y. ve ark., 2001).

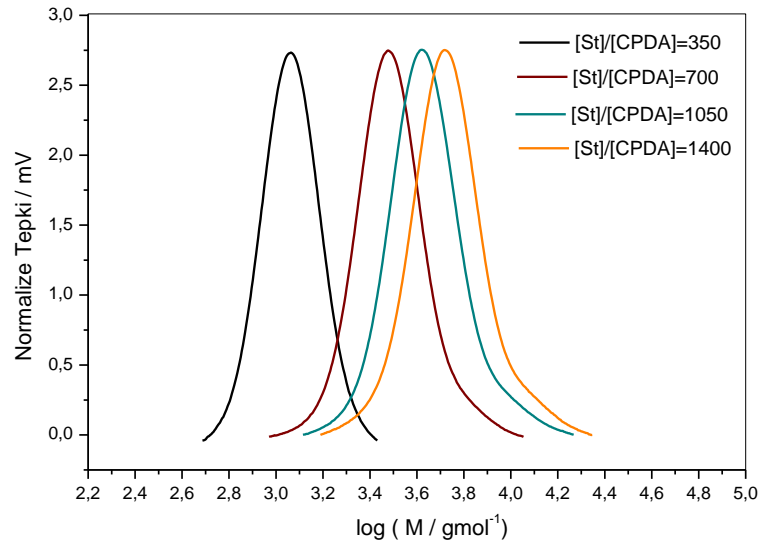
4.1.3. RAFT Ajanı Derişimi Etkisi

ETFE'ye stirenin aşılmasında RAFT ajanı derişimi etkisi incelenmiş ve Tablo.4.1' de verilen sonuçlar elde edilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi, RAFT ajanı konsantrasyonu ile aşılma yüzdeleri çok fazla değişmemiş, molekül ağırlıkları teorik molekül ağırlıklarına yakın çıkmış, PD değerleri ise oldukça düşük çıkmıştır. Yani tüm bu RAFT ajanı derişimlerinde polimerizasyonlar kontrollü olarak gerçekleşmiştir. Toplam % dönüşüme bakıldığında ise, RAFT ajanı derişimi en yüksek olduğunda (0,00748M), dönüşümün düşük olduğu, SEC

kromatogramlarından görülen (Şekil.4.3) molekül ağırlıklarının bu RAFT ajanı derişiminde diğerlerine göre daha düşük olması nedeniyle bu RAFT ajanı derişimi kullanılmamıştır. Tüm bu sonuçlar seçilen monomer/RAFT ajanı derişimi oranının (700) yeterince düşük PD değerine ulaşmayı sağladığı ve polimerleşme dönüşümü ile aşılama yüzdesi değerlerinde de herhangi bir gecikmeye neden olmadığı gösterilmiş oldu. Ayrıca bu RAFT ajanı derişimi ile [St]/[CPDA] oranı 1050 ve 1400 olan örneklere göre hem daha düşük PD değerine ulaşılmış, hem de teorik ve deneysel molekül ağırlıkları birbirine daha yakın bulunmuştur.

Tablo.4.1 ETFE filme, stirenin γ - ışınları ile kumil fenilditiyoasetat (CPDA) RAFT ajanı varlığında aşılama sonucu elde edilen % dönüşüm ve % aşılama değerleri ile, oluşan homopolimerin (PS) farklı RAFT ajanı miktarlarıyla değişen molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri ([St]= 2,62 mol L⁻¹, ETFE (0,01 g), çözücü: toluen, doz hızı = 0,032 kGy sa⁻¹, Absorplanan doz = 3,1 kGy)

% Aşılama	% Dönüşüm	[CPDA] / Mx10 ³	[St]/[CPDA]	M _n ^{teo}	M _n ^{den}	PD
61	3,9	7,48	350	1700	1110	1,07
69	5,1	3,74	700	4020	3010	1,13
69	5,2	2,50	1050	5990	4100	1,16
71	5,8	1,87	1400	8770	5030	1,17



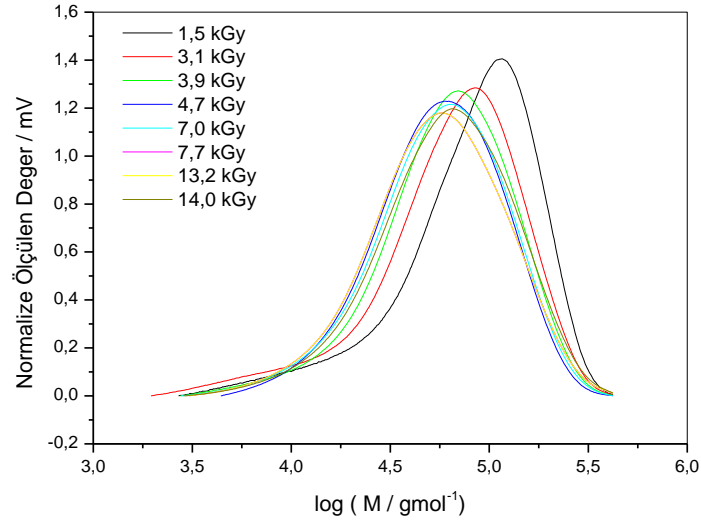
Şekil.4.3 ETFE filme, stirenin γ - ışınları ile kümül fenilditiyoasetat (CPDA) RAFT ajanı varlığında aşılması sonucu oluşan homopolimerlerin (PS) farklı RAFT ajanı miktarları için molekül ağırlığı dağılımları ($[St]= 2,62 \text{ mol L}^{-1}$, ETFE (0,01 g), çözücü: toluen, doz hızı = $0,032 \text{ kGy sa}^{-1}$, Absorplanan doz = $3,1 \text{ kGy}$)

4.1.4. RAFT Ajanı Kullanılmadan Aşılama

RAFT ajanı varlığında gerçekleştirilen aşılama çalışmalarının molekül ağırlığı kontrolü sağladığı yani dönüşüm ile molekül ağırlığı arasında doğrusal bir ilişki olduğu ve düşük PD değerine ulaşıldığını kanıtlamak için ETFE filme RAFT ajanı kullanılmadan stiren aşılandı. Aşılama çalışmaları farklı dozlarla gerçekleştirildi ve dönüşüm ile molekül ağırlıkları incelendi. Sonuçlar, Tablo.4.2'de özetlenmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde, molekül ağırlıklarının önceden bilinemediği, molekül ağırlığı ile dönüşüm arasında doğrusal bir bağıntı olmadığı, hatta monomer miktarı azaldığı için artan dönüşümle molekül ağırlığının azaldığı gözlenmektedir. Ayrıca PD değerleri de oldukça yüksek çıkmıştır. Bu sonuçlar Şekil.4.4'de gösterilen SEC kromatogramlarından da görülmektedir.

Tablo.4.2 ETFE filme, stirenin γ -ışınları ile aşılması sonucu elde edilen % dönüşüm ve % aşılama değerleri ile ortamda oluşan homopolimerin (PS) molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri ([St]= 2,62 mol L⁻¹, ETFE= 0,01 g, çözücü: toluen doz hızı = 0,032 kGy sa⁻¹)

Absorplanan Doz (kGy)	% Aşılama	% Dönüşüm	M _n (SEC)	PD
1,5	60	4,2	50500	2,01
3,1	75	8,4	37250	2,23
3,9	85	9,7	39100	2,14
4,7	91	11	42700	1,82
7,0	83	15,7	41500	1,71
7,7	104	16,1	40160	1,81
13,2	128	21,8	38850	1,84
14	131	21,8	42300	1,89



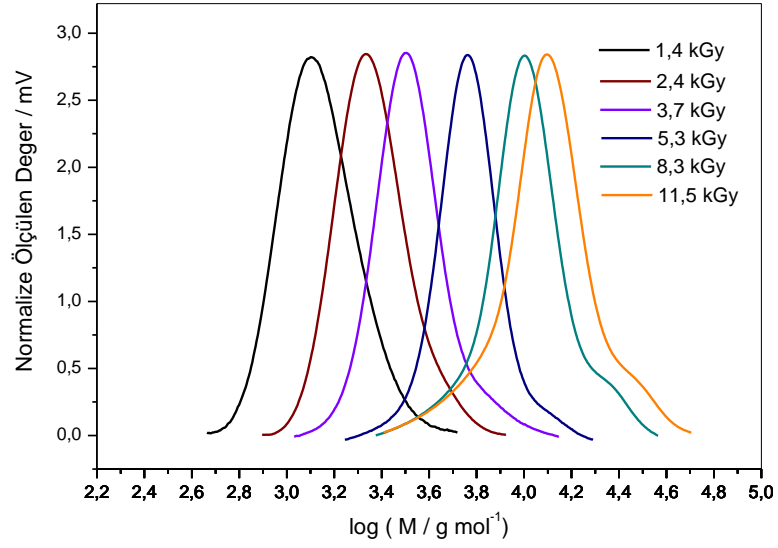
Şekil.4.4 ETFE filme stirenin, γ -ışınları ile aşılması sonucu ortamda oluşan homopolimerin (PS) molekül ağırlığının absorplanan doza karşı değişimini gösteren SEC kromatogramları ([St]= 2,62 mol L⁻¹, ETFE= 0,01 g, çözücü: toluen doz hızı = 0,032 kGy sa⁻¹)

4.1.5. RAFT Ajanı Varlığında Aşılama

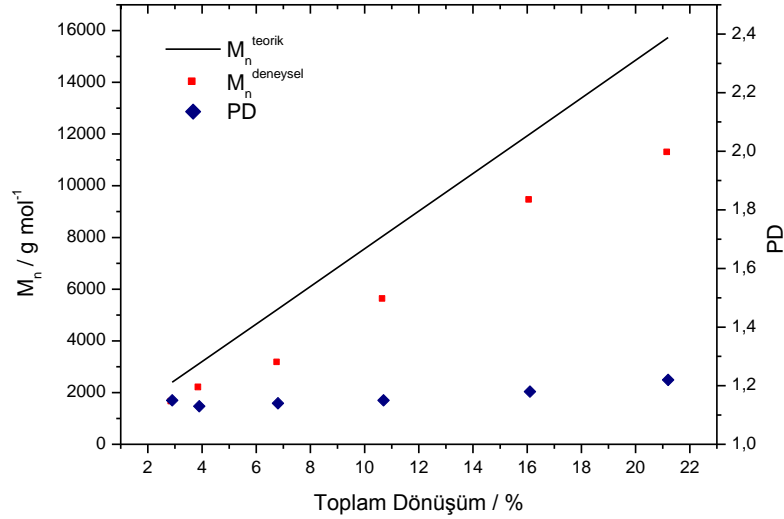
RAFT metodu ile gerçekleştirilen aşılamalarda da, RAFT ajanı olmadan gerçekleştirilen aşılamalara yakın dozlarda aşılama gerçekleştirilmiş ve polimerizasyonun kontrollü olup olmadığı incelenmiştir. Sonuçlar Tablo.4.3'de özetlenmiştir. Örneğin, aynı doz miktarı (~1,5 kGy) ve monomer derişimi (2,62 molL⁻¹) için, normal polimerizasyonda molekül ağırlığı 50000, dönüşüm % 4,2 ve PD değeri ise 2,01 olurken, RAFT metodu ile gerçekleştirilen aşılamalarda, molekül ağırlığı 1620 (teorik olarak hesaplanan molekül ağırlığı olan 2400'e yakın bir değer), dönüşüm % 2,9 ve PD değeri 1,15'tir. Bu iki yöntemle elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında RAFT yönteminin molekül ağırlığı kontrolü sağladığı, düşük PD değerine ulaşıldığı görülmüştür. Ortamda oluşan homopolimerlerin (PS) SEC kromatogramlarından da molekül ağırlığı kontrolü görülmektedir (Şek.4.5) (Barsbay M. ve ark., 2000). Şekil.4.6'da verilen grafikte, dönüşüme karşı teorik molekül ağırlığı ile deneysel molekül ağırlıklarının değişimi ve aralarındaki doğrusal ilişki gösterilmektedir. Deneysel molekül ağırlıklarının teorik molekül ağırlıklarından biraz düşük olduğu gözlenmiştir (Barner L. ve ark., 2003).

Tablo.4.3 ETFE filme, stirenin γ - ışınları ile kümil fenilditiyoasetat (CPDA) RAFT ajanı varlığında aşılama sonucu elde edilen % dönüşüm ve % aşılama değerleri ile, oluşan homopolimerin (PS) molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri([St]= 2,62 mol L⁻¹, [St]/[CPDA]=700, ETFE= 0,01 g, çözücü: toluen, doz hızı = 0,032 kGy sa⁻¹)

Absorplanan Doz (kGy)	% Aşılama	% Dönüşüm	Mn (Teorik)	Mn (SEC)	PD
1,4	56	2,9	2400	1620	1,15
2,4	70	3,9	3125	2170	1,13
3,7	76	6,8	5230	3140	1,14
5,3	77	10,7	8070	5590	1,15
8,3	90	16,1	12000	9420	1,18
11,5	95	21,2	15730	11260	1,22



Şekil.4.5. ETFE filme stirenin, γ - ışınları ile kümül fenilditiyoasetat (CPDA) RAFT ajanı varlığında aşılması sonucu ortamda oluşan homopolimerin (PS) molekül ağırlığının uygulanan doza karşı değişimini gösteren SEC kromatogramları ($[St]=2,62 \text{ mol L}^{-1}$, $[St]/[CPDA]=700$, ETFE= 0,01 g, çözücü: toluen, doz hızı = 0,032 kGy sa^{-1})



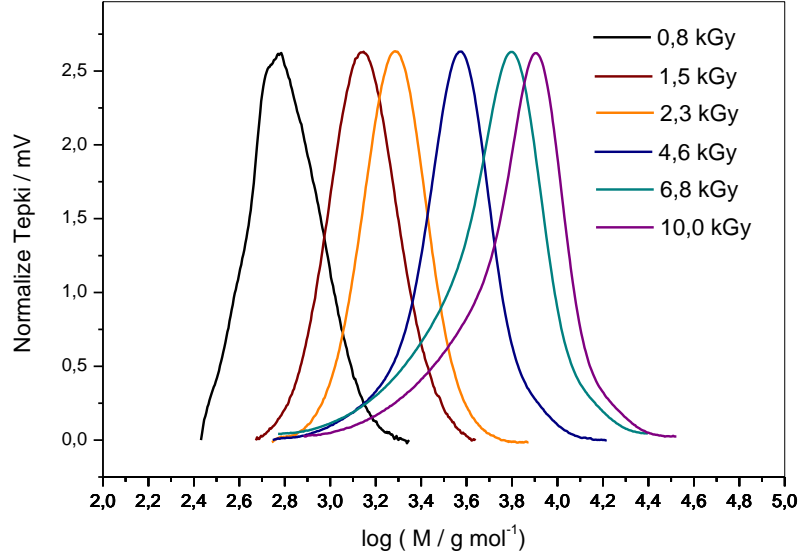
Şekil.4.6 ETFE filme stirenin, γ - ışınları ile kümül fenilditiyoasetat (CPDA) RAFT ajanı varlığında aşılması sonucu ortamda oluşan homopolimerin (PS), molekül ağırlığının dönüşüme karşı değişimi ($[St]=2,62 \text{ mol L}^{-1}$, $[St]/[CPDA]=700$, ETFE= 0,01 g, çözücü: toluen doz hızı = 0,032 kGy sa^{-1})

Radyasyonla ışınlama ile oluşan radikal derişimi, çözeltilinin veya maddenin radyo-kimyasal serbest radikal verimine, G_R , bağlıdır. Eğer polimerin serbest radikal verimi monomerinkinden çok daha fazlaysa polimer üzerine aşılama reaksiyonu homopolimer oluşumuna göre baskındır. Bu durumda polimer üzerinde aşılama reaksiyonu gerçekleşir. Bu çalışmada stirenin G_R değeri 0,69 iken ETFE'nin G_R değeri 2-3 arasındadır. Stirenin G_R değeri ETFE'ye göre çok düşük olduğundan aşılama reaksiyonu gerçekleşmiş ve çok düşük radyasyon dozlarında bile (2-3 kGy) yüksek aşılama oranlarına ulaşılabilmiştir.

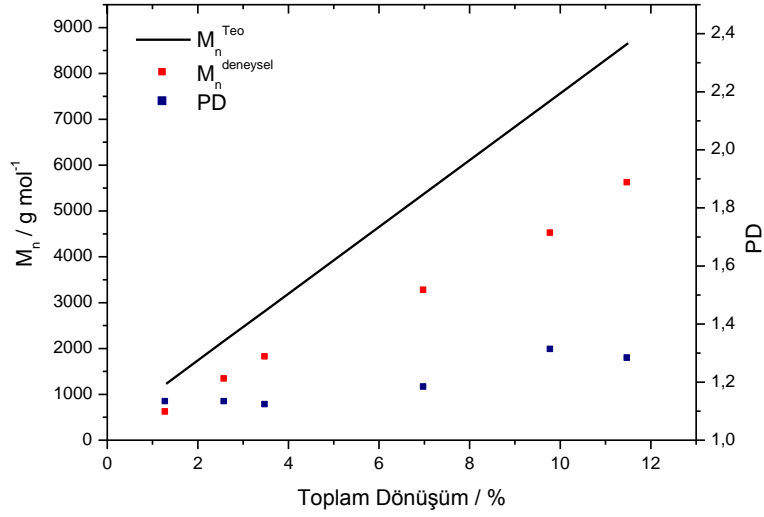
Tablo.4.3' de % 30 ($2,62 \text{ molL}^{-1}$) monomer derişimi için farklı dozlarda % aşılama, % dönüşüm, moleköl ağırlığı ve PD değerleri incelenmiştir. Tablo.4.4'te ise, % 10 ($0,87 \text{ molL}^{-1}$) monomer derişimi için farklı dozlardaki aşılama yüzdeleri, % dönüşümler ve moleköl ağırlıkları verilmektedir. Bu çalışmanın yapılmasının amacı, monomer derişimi düşürölüp, aşılmanın daha kontrollü yapılip yapılamayacağıının incelenmesidir. Ancak tabloda verilen sonuçlardan da anlaşılacağı gibi, aşılama yüzdesi çok düşmüş, gerekli aşılama değerlerine ulaşmak için daha yüksek dozlar uygulamak ve daha uzun süre beklemek gerektiği görölmüştür. Ayrıca Şekil.4.7' de verilen SEC kromatogramlarından da görüleceği gibi, % 40 aşılama ulaşabilmek için kaynakta uzun süre bekleyen stirenin bozulmaya başladığı, PD değerlerinin yükselmeye başladığı gözlenmiştir. Ancak % 10 monomer derişimi ile yapılan aşılamalarda, istenilen aşılama oranına (% 20-55) ulaşırken aşılama zincirlerin moleköl ağırlıklarının % 30 monomer derişimine göre arttırılabildiği görölmektedir. Kullanılan monomer derişimi veya RAFT ajanı konsantrasyonu değiştirilerek istenilen moleköl ağırlığı değerlerine ulaşmak bu yöntemle mümkündür.

Tablo.4.4 ETFE filme, stirenin γ - ışınları ile kümül fenilditiyoasetat (CPDA) RAFT ajanı varlığında aşılması sonucu elde edilen % dönüşüm ve % aşılama değerleri ile, oluşan homopolimerin (PS) molekül ağırlığı ve polidispersite değerleri ([St]= 0.87 mol L⁻¹, [St]/[CPDA]=700, ETFE= 0,01 g, çözücü: toluen, doz hızı = 0,032 kGy sa⁻¹)

Absorplanan Doz (kGy)	% Aşılama	% Dönüşüm	Mn (Teorik)	Mn (SEC)	PD
0,8	9	1,3	1230	600	1,13
15	13	2,6	2180	1320	1,13
2,3	18	3,5	2830	1800	1,12
4,6	33	7,0	5380	3250	1,18
6,8	45	9,8	7420	4500	1,31
10,0	48	11,5	8660	5600	1,28



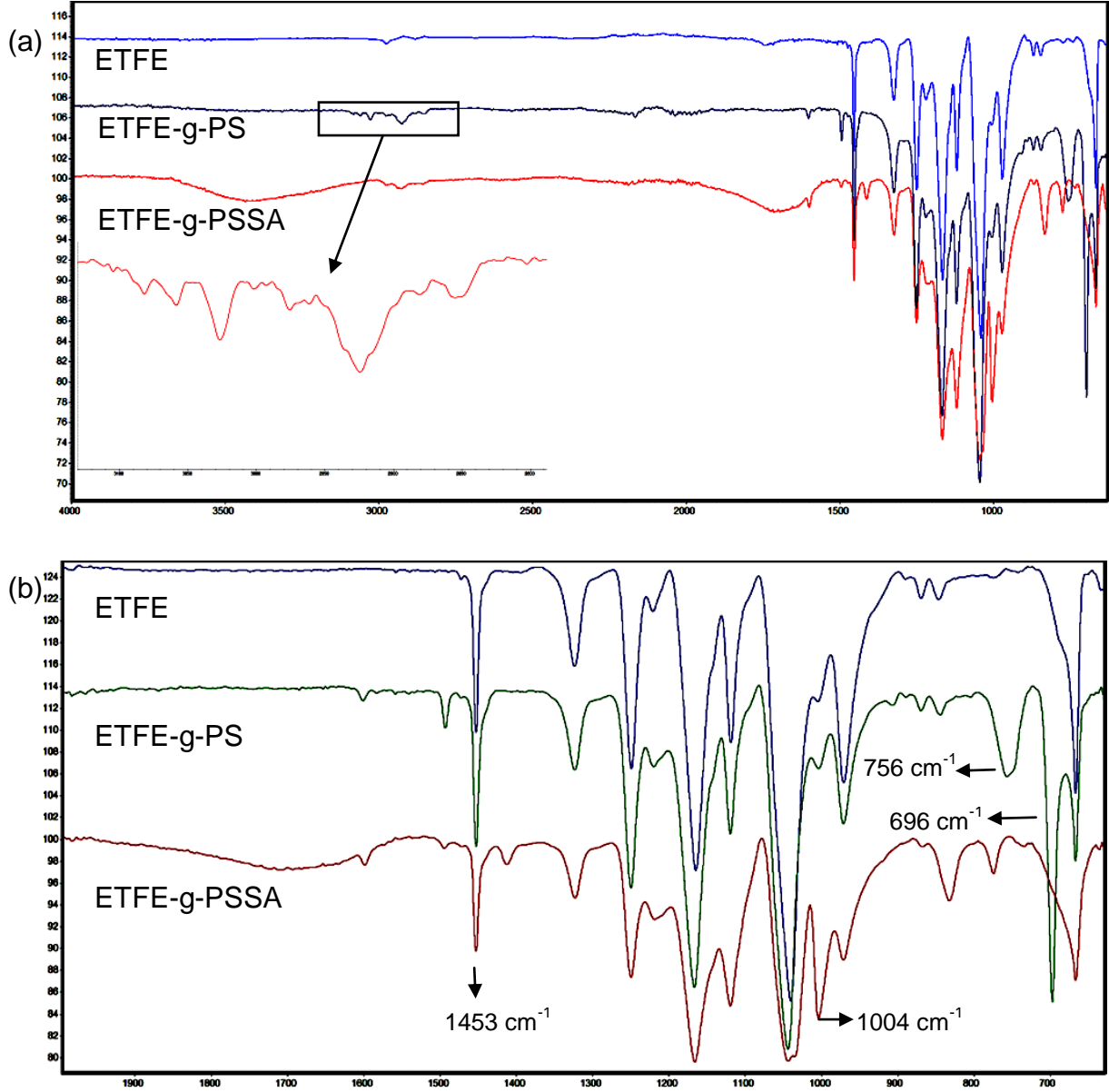
Şekil.4.7 ETFE filme stirenin, γ - ışınları ile kümül fenilditiyoasetat (CPDA) RAFT ajanı varlığında aşılması sonucu ortamda oluşan homopolimerin (PS) molekül ağırlığının absorplanan doza karşı değişimini gösteren SEC kromatogramları ([St]= 0.87 mol L⁻¹, [St]/[CPDA]=700, ETFE= 0,01 g, çözücü: toluen doz hızı = 0,032 kGy sa⁻¹)



Şekil.4.8 ETFE filme stirenin, γ - ışınları ile kümil fenilditiyoasetat (CPDA) RAFT ajanı varlığında aşılması sonucu ortamda oluşan homopolimerin (PS) molekül ağırlığının dönüşüme karşı değişimi ($[St]= 0.87 \text{ mol L}^{-1}$, $[St]/[CPDA]=700$, ETFE= 0,01 g, çözücü: toluen, doz hızı = $0,032 \text{ kGy sa}^{-1}$)

4.2. RAFT Yöntemi ile Aşıl原因an Filmlerin ve Membranların Yapısal Karakterizasyonu

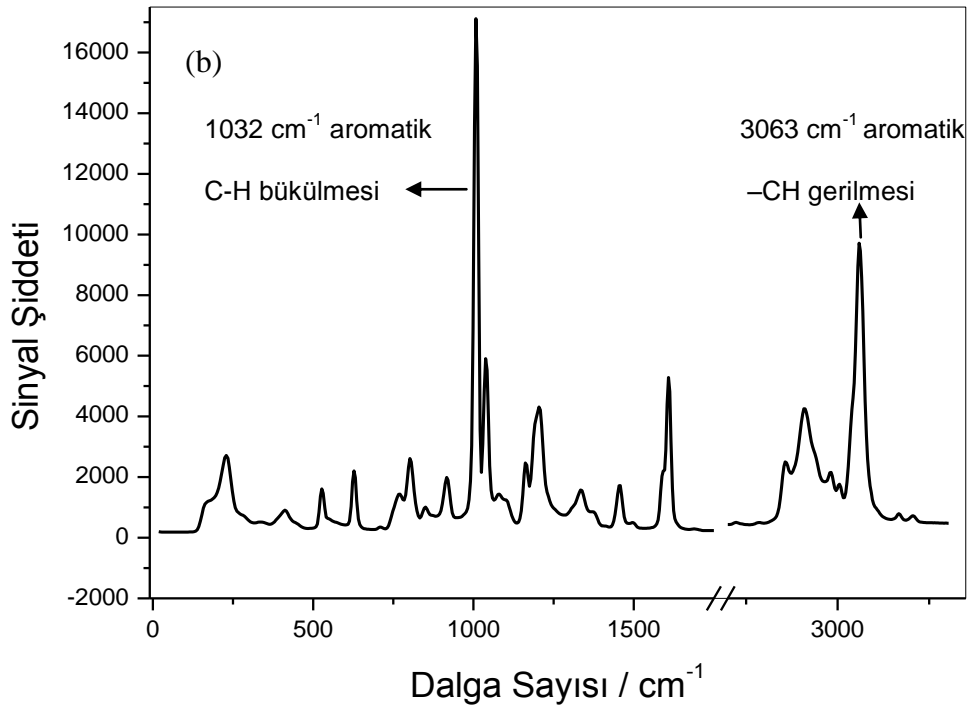
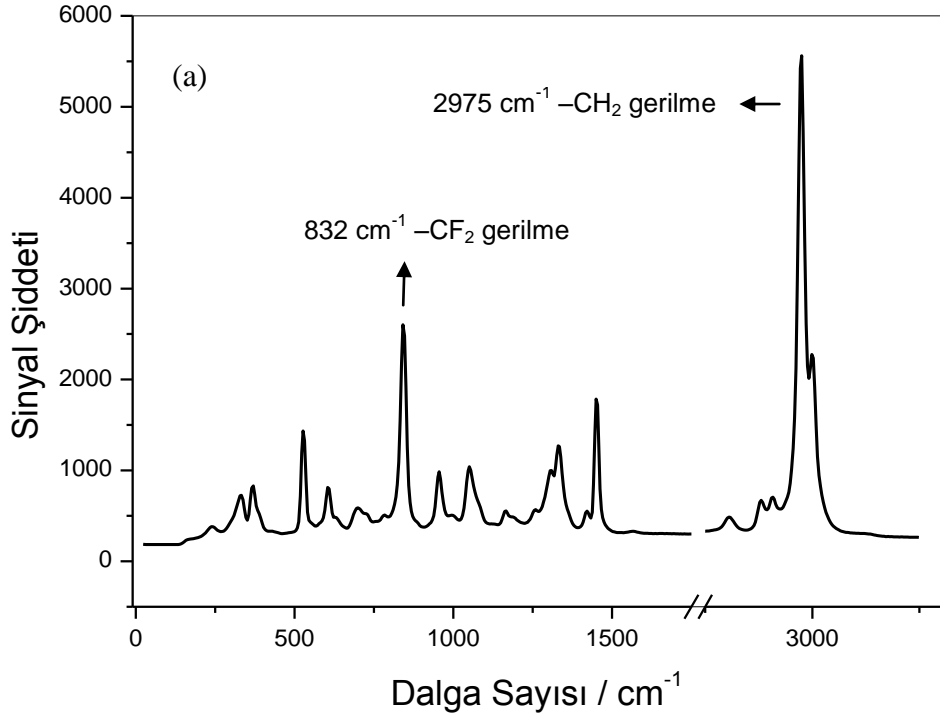
4.2.1. ATR FTIR Spektroskopisi

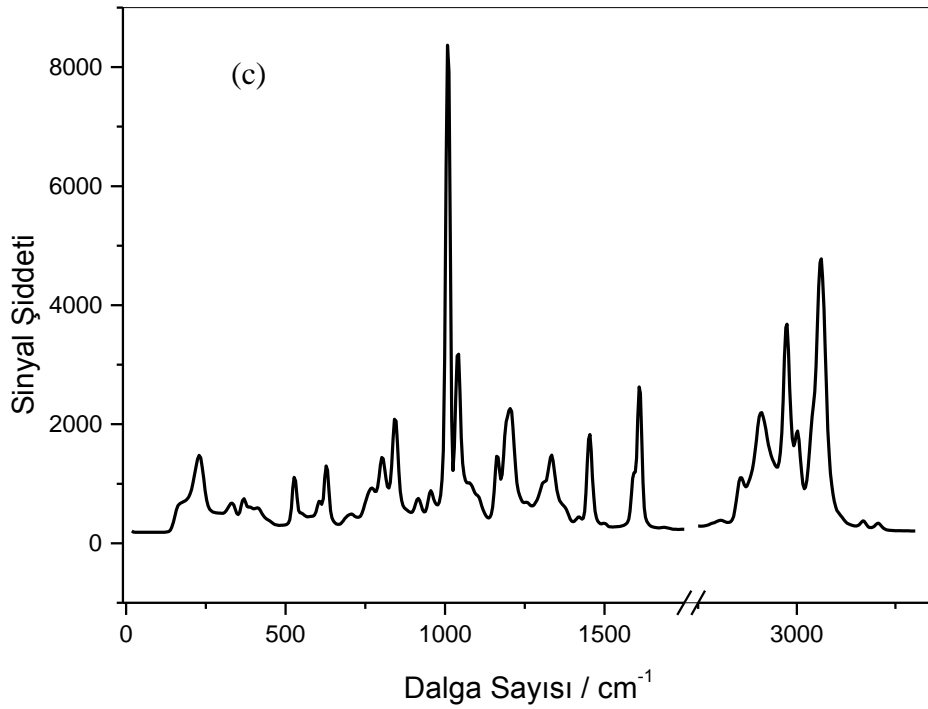


Şekil.4.9 Orijinal ETFE filmin, % 50 ETFE-g-PS filmin ve % 50 ETFE-g-PSSA membranının ATR-FTIR spektrumları (a) 600-4000 cm^{-1} , (b) 600-2000 cm^{-1}

ETFE'nin ATR-FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil.4.9a), 2976 ve 2880 cm^{-1} 'de görülen zayıf pikler sırasıyla asimetrik ve simetrik, alifatik $-\text{CH}_2-$ gerilme titreşimlerini göstermektedir. Bu iki pikin şiddetinin düşük olmasının nedeni şöyle açıklanabilir: Apolar alifatik $-\text{CH}$ gerilmeleri, IR spektrumlarında şiddetli CH gerilme bantları verirken, $-\text{CH}$ bağının polaritesinin artmasıyla bu bandın şiddetli oldukça azalır. Bu nedenle, örneğin polietilende bu iki pik son derece yüksek şiddete sahipken, ETFE'de flor atomlarının $-\text{CH}$ bağlarının polaritesini artırması nedeniyle oldukça düşük şiddete sahiptir (Radice S., Del Fanti N. ve ark., 1994). 1500-500 cm^{-1} arasında görülen yüksek şiddete sahip pikler ise, güçlü $-\text{CF}_2$ gerilmeleri ve $-\text{CH}_2$ deformasyonlarından kaynaklanmaktadır. 1453 ve 666 cm^{-1} 'de görülen pikler (Şek.4.9b) ETFE'nin karakteristik pikleri olup, sırasıyla $-\text{CH}_2-$ makaslama ve sallanma deformasyonlarını gösterir. 1000-1300 cm^{-1} arasındaki keskin pikler ise $-\text{CF}_2$ gruplarından kaynaklanmaktadır. ETFE-g-PS'de 2700 – 3200 cm^{-1} arası yüksek frekans bölgesinde polistirenin karakteristik pikleri olan yedi adet absorpsiyon piki görülmektedir. 3002, 3027, 3059, 3082 ve 3104 cm^{-1} deki pikler yapıya stirenin bağlandığını doğrular ve PS yan zincirlerindeki (aromatik) $-\text{CH}$ grubunun gerilme titreşiminden kaynaklanır (Şek.4.9a). 2925 ve 2855 cm^{-1} deki pikler ise PS'nin ana zincirinde bulunan alifatik CH ve CH_2 gruplarının C-H gerilme titreşimidir (Jabbari E., Peppas N. A., 1993). 1601 ve 1494 cm^{-1} deki pikler ise benzen halkasındaki C=C düzlem içi gerilme titreşimlerinden kaynaklanır. 696 ve 756 cm^{-1} 'de mono-sübstitüe benzen halkasının C-H deformasyon bantları görülmektedir. ETFE-g-PSSA'in spektrumuna baktığımızda, 3000-3600 cm^{-1} arasında bulunan geniş band, sülfonik asit grubunun tuttuğu su moleküllerindeki $-\text{OH}$ bandıdır. 1600-1700 cm^{-1} de bulunan geniş band sülfonik asitteki $-\text{OH}$ grubundan kaynaklanır. 1004 ve 1135 cm^{-1} 'de bulunan pikler sırasıyla sülfolanmış benzen halkasının gerilme titreşimi ve SO_3 grubundan ileri gelir. 832 ve 774 cm^{-1} de bulunan pikler ise sülfolanmış (di-sübstitüe) benzen halkasındaki C-H deformasyonundan kaynaklanmaktadır.

4.2.2. Raman Spektroskopisi



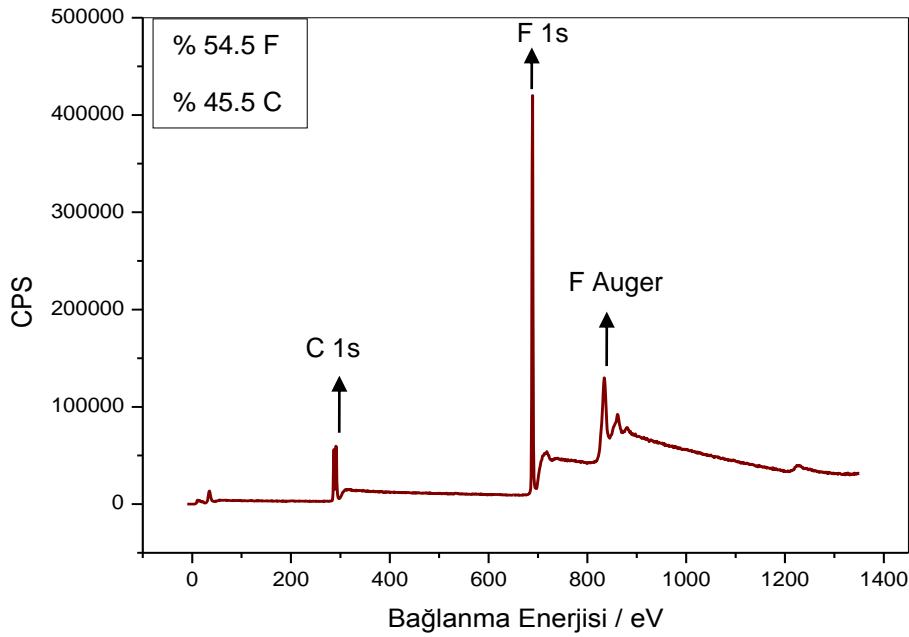


Şekil.4.10(a) Orijinal ETFE filmin, (b) ticari polistirenin, (c) RAFT yöntemi ile % 54 oranında stiren aşılansmış ETFE-*g*-PS filmin Raman spektrumları

Şekil.4.10'da orijinal ETFE, ticari polistiren (PS) ve aşılama oranı % 54 olan ETFE-*g*-PS örneklerinin Raman spektrumları verilmiştir. Spektrum (a) ve spektrum (b)'nin toplamı spektrum (c)'yi verir ki bu da stirenin ETFE'ye aşılansmış olduğunu kanıtlar. ETFE'nin Raman spektrumunda 832 ve 2975 cm^{-1} 'de görülen iki şiddetli pik sırasıyla CF_2 ve CH_2 gruplarına ait gerilme titreşimleridir (Calleja ve ark., 2011). Spektrum (b) ve spektrum (c)'de polistirenin yapıya katıldığını kanıtlayan pikler vardır. 3063 cm^{-1} 'deki kuvvetli Raman bandı aromatik C-H gerilme titreşiminden ileri gelir. 1032 cm^{-1} 'de düzlem içi aromatik C-H bükülmesi ve spektrumdaki en kuvvetli bantlar olan 1004 ve 1608 cm^{-1} 'deki bantlar ise aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimleridir. 623 cm^{-1} 'deki pik ise düzlem içi halka bükülmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca alifatik simetrik ve antisimetrik CH_2 gerilmeleri sırasıyla 2855 ve 2906 cm^{-1} 'de görülmektedir (Lin Wien D. ., 1991). Raman çalışması ile stiren aşılansmış ETFE filmde, PS zincirlerinin uç grubu olarak

yapıda bulunan, RAFT ajanından gelen C-S bağıının görülmesi beklenmiş, ancak C-S bağıının görüleceği $500-900\text{ cm}^{-1}$ 'de hem ETFE'den hem de polistirenden gelen pikler olduğu için bu bağıın Raman sinyalini görmek mümkün olmamıştır.

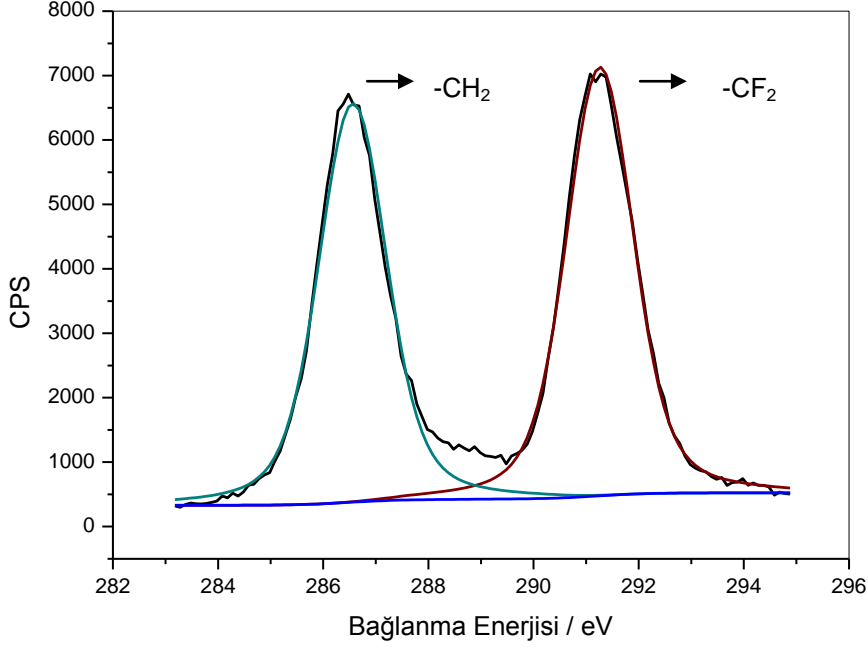
4.2.3. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi Analizi



Şekil.4.11 Orijinal ETFE filmin XPS genel tarama (survey scan) analiz spektrumu

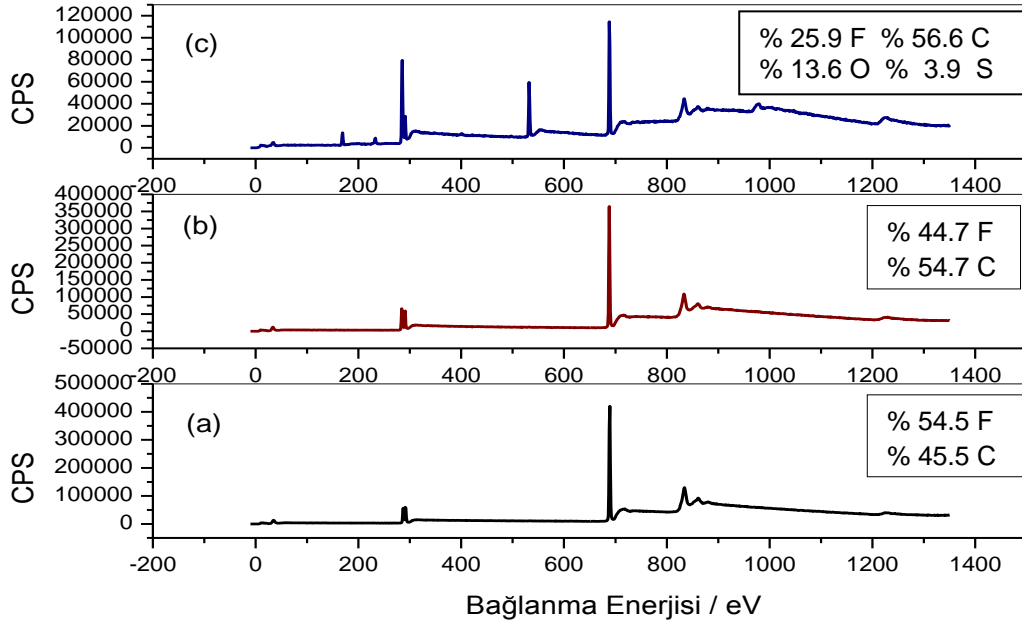
Orijinal ETFE filmin X-Işını Fotoelektron Spektrometresi ile alınan genel tarama (survey scan) spektrumu Şekil.4.11'de gösterilmektedir. Spektrumda 688,9 eV bağlanma enerjisi ile görülen pik F atomunun 1s orbitallerine aittir. 291,4 eV bağlanma enerjisi ile de C atomunun 1s orbitallerinin piki görülmektedir. F ve C elementlerinin atomik yüzdeleri ise sırasıyla % 54,5 ve % 45,5 şeklindedir. Mükemmel bir ardışık ETFE kopolimeri için etilen ve tetrafloroetilen monomerlerinin mol oranlarının % 50- % 50 olması gerekir. Ancak pek çok ticari ETFE örneğinde etilen ve tetrafloroetilenin mol oranları % 60-40 arasında

değişmektedir (Radice S. ve ark., 1994). Bu çalışmada da kullanılan ETFE örneğinin etilen-tetrafloretilen mol oranları % 45 ve 55 olarak bulunmuştur.



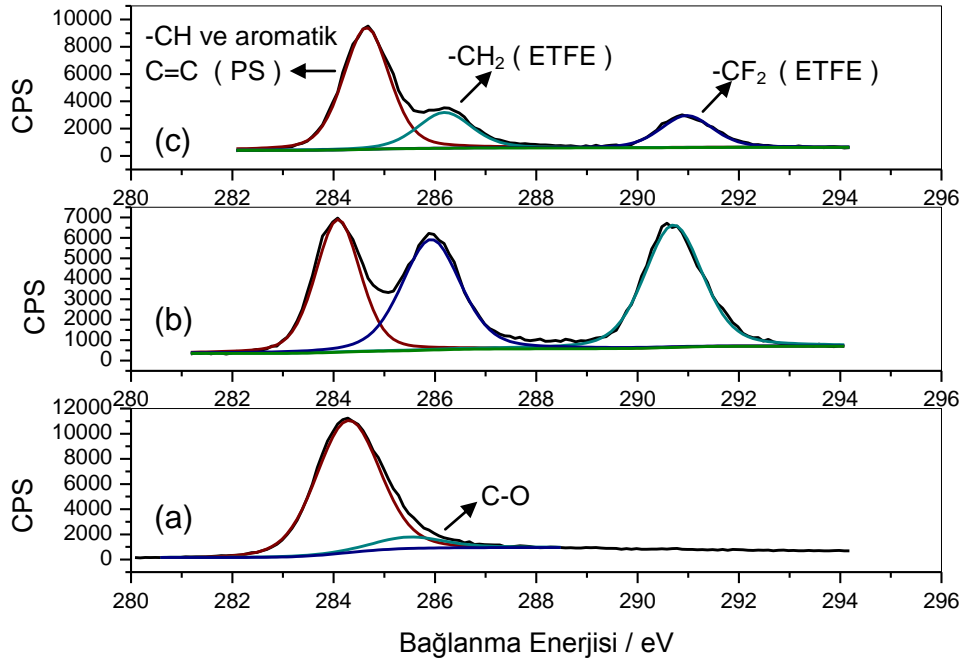
Şekil.4.12 Orijinal ETFE filmin C 1s XPS spektrumu

ETFE filmin C1s spektrumu incelendiğinde (Şekil.4.12) karbon atomuna ait iki ayrı pik görülmektedir. Bunlardan birincisi, bağlanma enerjisi 286,6 eV olan $-CH_2$ gruplarına, diğeri ise 291,3 eV bağlanma enerjisi ile $-CF_2$ gruplarına aittir. F atomunun yüksek elektronegativitesi nedeniyle C-H ile C-F bağlarının enerjileri arasındaki fark yüksektir ve C-F bağının enerjisi daha fazladır (genel tarama spektrumunda da karbon atomunda ikiye yarıma gözlenmektedir). Bu nedenle spektrumda iki ayrı pik belirgin bir şekilde görülmektedir. Ölçülen bu bağ enerjisi değerleri literatürde ETFE için verilen C 1s enerji değerleriyle aynıdır (Cherian J. T., ve Castner D. G., 2000).



Şekil.4.13 XPS survey analizi (a) orijinal ETFE film, (b) % 26 aşılantılmış ETFE-g-PS film, (c) % 26 aşılantılmış ve sülfolanmış membran (ETFE-g-PSSA)

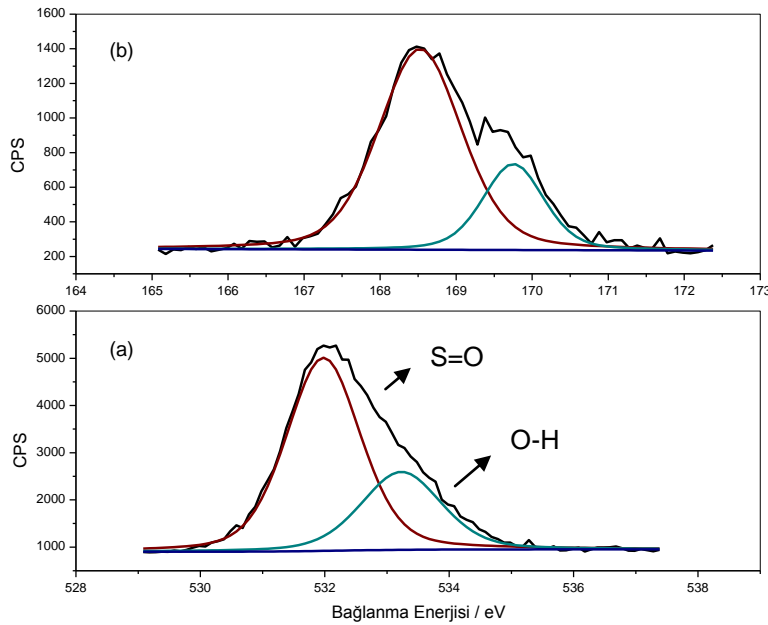
Aşılantı oranı % 26 olan ETFE-g-PS filmin ve bunun sülfolanması ile elde edilen ETFE-g-PSSA membranının XPS analizleri yapılmıştır. Şekil.4.13'de görülen survey analizlerinde % 26 stiren aşılantılmış örneğin karbon ve flor atomu yüzdeleri, F % 44,7 ve C % 54,7 şeklindedir. Orijinal ETFE filminde % 54,5 olan F atomu aşılantı ile beklendiği gibi azalırken, % 45,5 olan C atomu ise % 54,7'ye yükselerek aşılantıyı doğrulamıştır. Bu filmin sülfolanması ile elde edilen % 26 ETFE-g-PSSA membranın survey analizinde ise O ve S atomları da görünmektedir (Şek. 4.13c). Bu spektrumda, F atomunun piki 688,4 eV'da ve C atomunun piki 285,1 eV'de O atomunununki 532,3 eV ve S atomunun piki ise 168,5 eV'da görülmektedir. Atomların yüzdeleri ise F % 25,9'a düşmüş, C % 56,6'ya çıkmıştır. O atomu %13,6 ve S atomu ise % 3,9'tür. Oksijen atomunun yüzdesinin kükürt atomu yüzdesinin yaklaşık 3 katı olması da sülfonik asit grubunun varlığını doğrulamaktadır (-SO₃H).



Şekil.4.14 C1s XPS spektrumları (a) PS, (b) % 26 ETFE-g-PS, (c) % 26 ETFE-g-PSSA

% 26 stiren aşılansmış filmin (ETFE-g-PS), sülfolanmış örneğın (% 26 ETFE-g-PSSA) ve polistirenin (PS) C1s XPS spektrumları Şekil.4.14'te verilmiştir. 290,7 eV'daki pik -CF₂ grubundan, 285,9 eV'daki ise -CH₂ grubundan kaynaklanan piklerdir ve şiddetleri de ETFE'de olduğu gibi birbirine oldukça yakındır (Şek.4.12). 284,1 eV'da görülen pik polistirenin yapıya katılmasıyla ortaya çıkmıştır. Bu pik polistirendeki alifatik -CH ve aromatik C=C bağlarını göstermektedir. Bu pikin polistirenden kaynaklandığını ispatlamak için moleköl ağırlığı 160000 olan ticari PS örneğın XPS C 1s spektrumu alınmış ve 285.4 eV'da alifatik ve aromatik karbonların pikleri gözlenmiştir. Bu sonuç ise polistiren için literatürde verilen XPS spektrumuyla uyumludur (Xiangdong Xu ve ark., 2006). (Kullanılan granöl halindeki polistirenin XPS genel taramasında, polimerin işlenmesi sırasında oluştuğu düşünölen % 2,8 oranında oksijen bulunmuştur ve C 1s spektrumunda 285,5 eV'da görölen küçük pik ise bu oksijenden kaynaklanan C-O bağıını göstermektedir.) Ayrıca XPS spektrumunun ETFE ile hemen hemen aynı

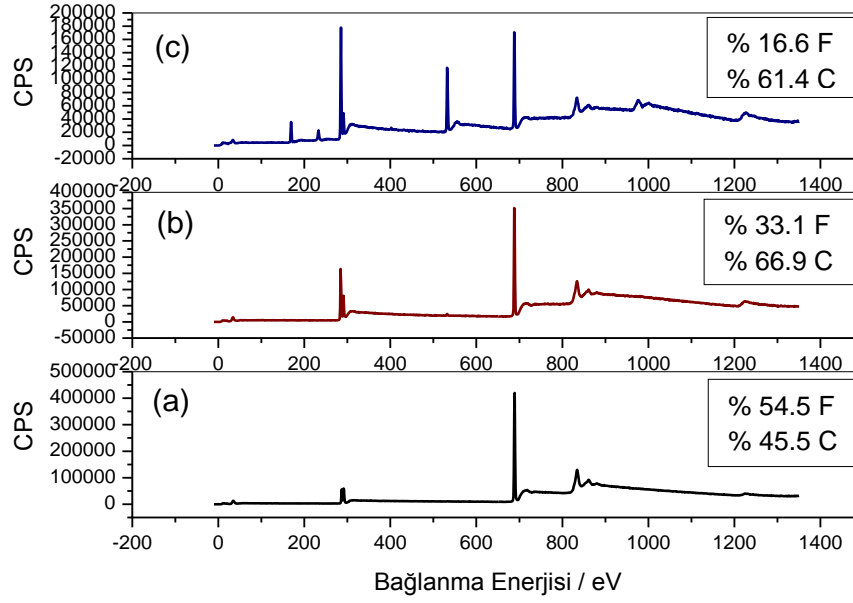
olmasını beklediğimiz PVDF polimer filmine radyasyon ile stirenin aşılandığı bir başka çalışmada PVDF-g-PS filmin XPS C 1s spektrumu ile ETFE-g-PS'nin C 1s spektrumu beklendiği gibi aynı pikleri vermiştir (Betz N., Dapoz S., Guittet M. J., 1997). Şekil.4.14b'de ise % 26 ETFE-g-PSSA'nın C1s XPS spektrumu görülmektedir. Bu spektrumun görüntüsü ETFE-g-PS'nin C1s spektrumunun görüntüsüne paraleldir. 291 eV'da görülen $-CF_2$ bağının ve 286,2 eV'de görülen, ETFE'den gelen $-CH_2$ bağlarının şiddeti iyice azalmış ve 284,7 eV'da polistirenden gelen $-CH$ ve $-C-C-$ bağlarının şiddeti ise artmıştır. Bunun nedeni şöyle açıklanabilir. Aromatik halkalar sülfolandıktan sonra, yapı sterik açıdan iyice kalabalıklaşmış ve bu yapılar yüzeyde (PSSA) daha da fazlalaşmıştır. XPS yüzeyin yaklaşık 10 nm'lik kısmını ölçtüğünden yüzeydeki bu kalabalıklaşma tespit edilebilmiştir.



Şekil.4.15 % 26 ETFE-g-PSSA için; (a) O1s, (b) S2p XPS spektrumları

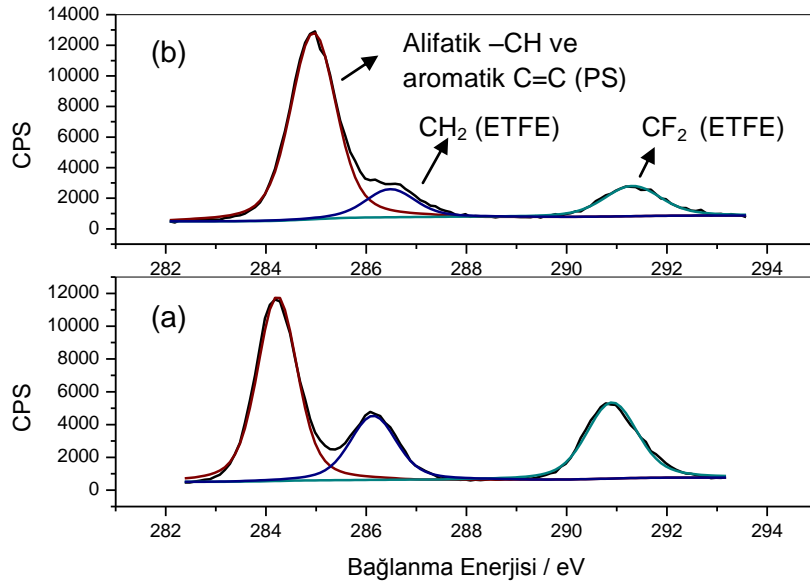
% 26 ETFE-g-PSSA için O1s spektrumu Şekil.4.15a'da verilmiştir. Spektrum iki pike ayrılmaktadır. Bunlardan 532 eV'da görülen büyük pik, S=O bağlanmasını göstermektedir. 533,2 eV'de görülen küçük pik ise, O-H bağlarından

kaynaklanmaktadır. Bu iki pikin alanları oranı yaklaşık 2'dir. Şekil.4.15b'de verilen S 2p spektrumunda da iki pik bulunmaktadır. Bunlardan 168,5 eV'da görülen büyük pik, kükürdün yüksek oksidasyon basamağından kaynaklanır, örneğin $-\text{SO}_3^-$. 169,8 eV'da görülen küçük pik ise S-C, S=O bağları gibi kükürdün düşük oksidasyon basamağından kaynaklanır (Nasef M.M., 2006).



Şekil.4.16 XPS survey analizi (a) orijinal ETFE film, (b) % 50 aşılansız ETFE-g-PS, (c) % 50 aşılansız ve sülfolanmış ETFE-g-PSSA

% 50 aşılansız oranına sahip ETFE-g-PS ve ETFE-g-PSSA örneklerinin XPS survey (genel tarama) analizinde (Şek.4.16), flor atomunun yüzdesi sırası ile % 33,1 ve % 16,6'dır. Karbon atomu yüzdeleri ise 66,9 ve 61,4'tür. Flor atomunun yüzdesinin % 26 aşılansız göre daha da düşmesi yapıya stiren aşılansız benzen halkasının ve sülfolandıktan sonra da sülfobenzen yapısının yüzeyde daha fazla olması nedeniyledir.



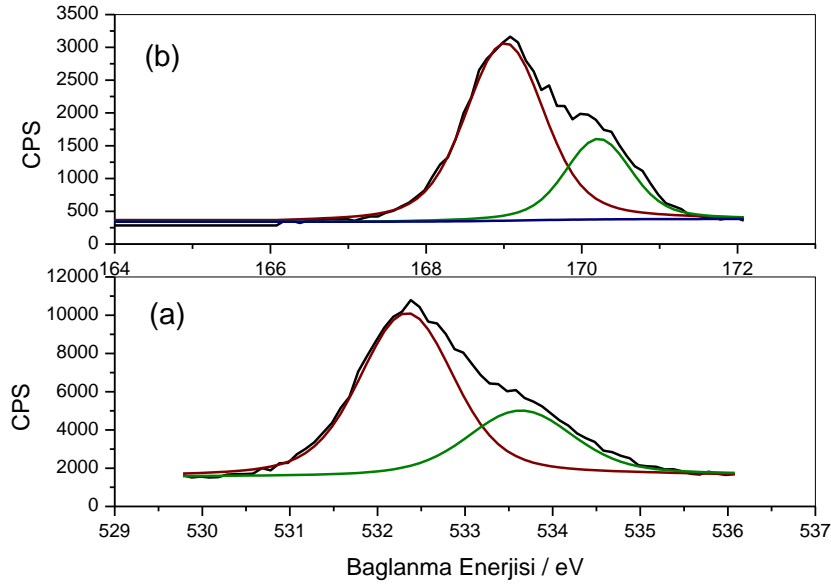
Şekil.4.17 C1s XPS spektrumları (a) % 50 ETFE-g-PS, (b) % 50 ETFE-g-PSSA

Tablo.4.5 Orijinal ETFE filmin, farklı aşılama oranlarına sahip ETFE-g-PS filmlerin ve membranların XPS genel tarama sonucunda elde edilen elementel atomik yüzdeleri

Örnek	F (%)	C (%)	O (%)	S (%)
ETFE	54,5	44,5	-	-
% 20 ETFE-g-PS	47,6	51,9	0,2	0,2
% 26 ETFE-g-PS	44,7	54,7	0,46	0,14
% 50 ETFE-g-PS	33,1	66,9	-	-
% 26 ETFE-g-PSSA	25,9	56,6	13,6	3,9
% 50 ETFE-g-PSSA	16,6	61,4	15,7	6,3

Bu örneklerin C 1s analizine bakıldığında (Şek.4.17), % 26 aşılama oranına sahip örneklerde paralel sonuçlar çıkmıştır. 284,2 eV'da aşılama oranına bağlı olarak polistirenden kaynaklanan pikin şiddeti iyice artmıştır. Sülfolanmadan sonra bu pikin şiddeti daha da artmıştır. Ayrıca, ETFE-g-PSSA örneklerinde (% 26 aşılama oranına sahip örnekte de aynı etki görülmektedir) karbon atomlarının bağlanma enerjileri, sülfonik asit grubunun

elektron çekme özelliğinden dolayı artmıştır. Şekil.4.18'da da % 50 ETFE-g-PSSA'nın O 1s ve S 2p spektrumları görülmektedir. Bu spektrumların görüntüsü de % 26 aşılama yüzdesine sahip örneğin sonuçlarına çok benzemektedir. Tek fark aşılama yüzdesi dolayısıyla sülfonik asit grubunun miktarının artması ve pik şiddetlerinin artmasıdır.



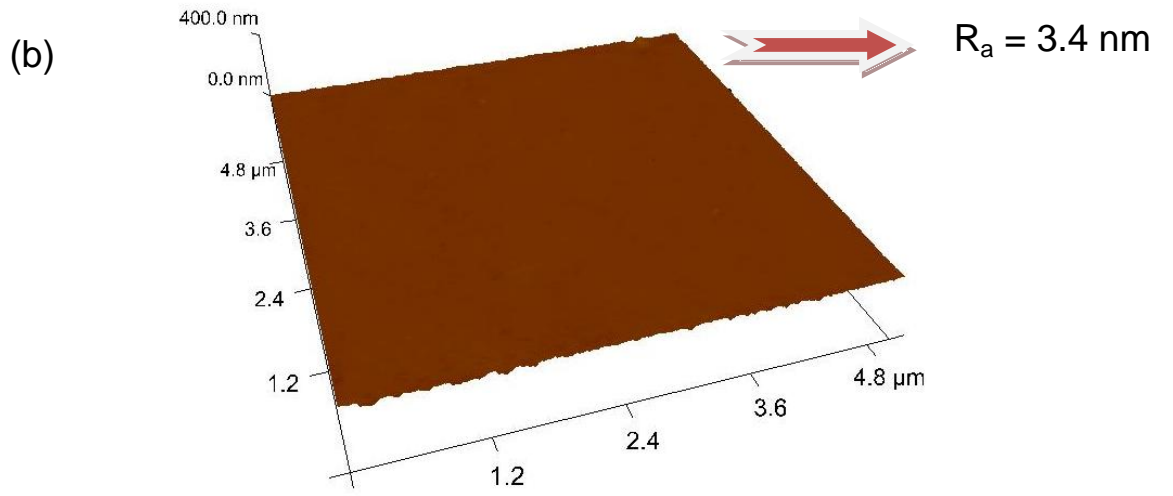
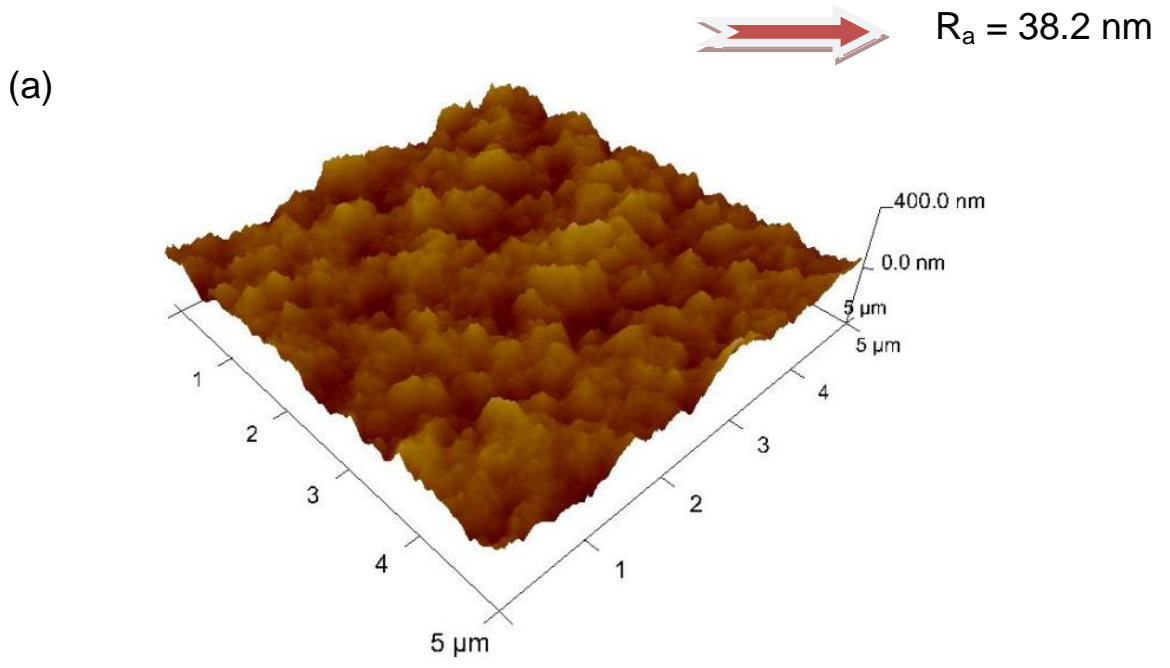
Şekil.4.18 % 50 ETFE-g-PSSA için; (a) O1s, (b) S2p XPS spektrumları

Tablo.4.5' deki değerler incelendiğinde ETFE'ye stiren aşılama ile C atomu yüzdelerinin arttığı ve F atomu yüzdelerinin ise beklenildiği gibi azaldığı görülmektedir. % 20 ve % 50 aşılama oranlarına sahip ETFE-g-PS örneklerinde, RAFT ajanından gelen ve PS'nin uç gruplarında bulunan az miktarda S atomu görülmektedir. Hem miktarı diğer atomlara göre oldukça az olduğu, hem de uç gruplarda bulunması nedeniyle bu atomu görmek oldukça zordur. % 26 ve % 50 aşılama oranlarına sahip ETFE-g-PSSA örneklerinin atom yüzdelerine bakıldığında daha önce detaylı olarak anlatılan, sülfolama tepkimesinin gerçekleştiğini kanıtlayan S ve O atomlarının yüzdeleri verilmektedir.

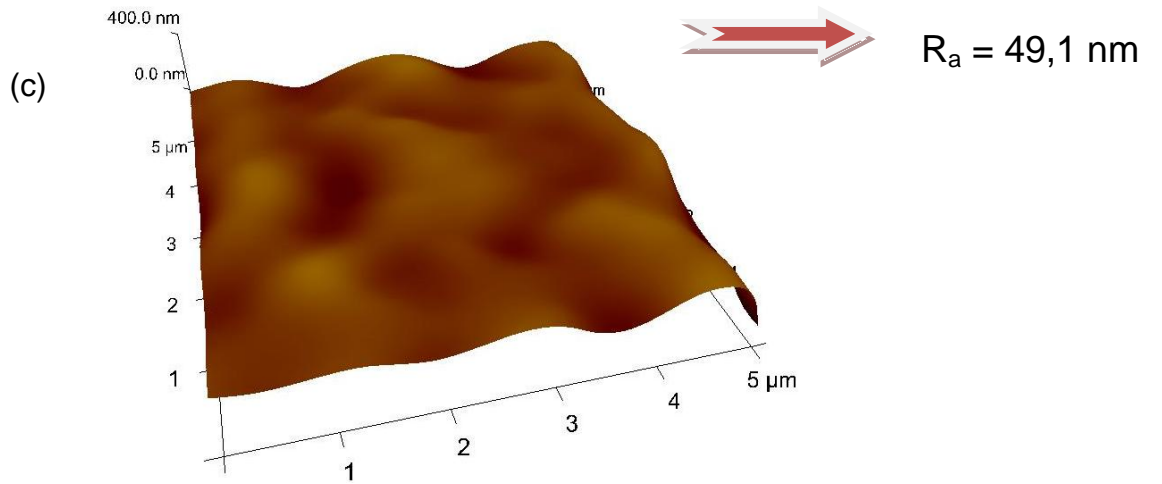
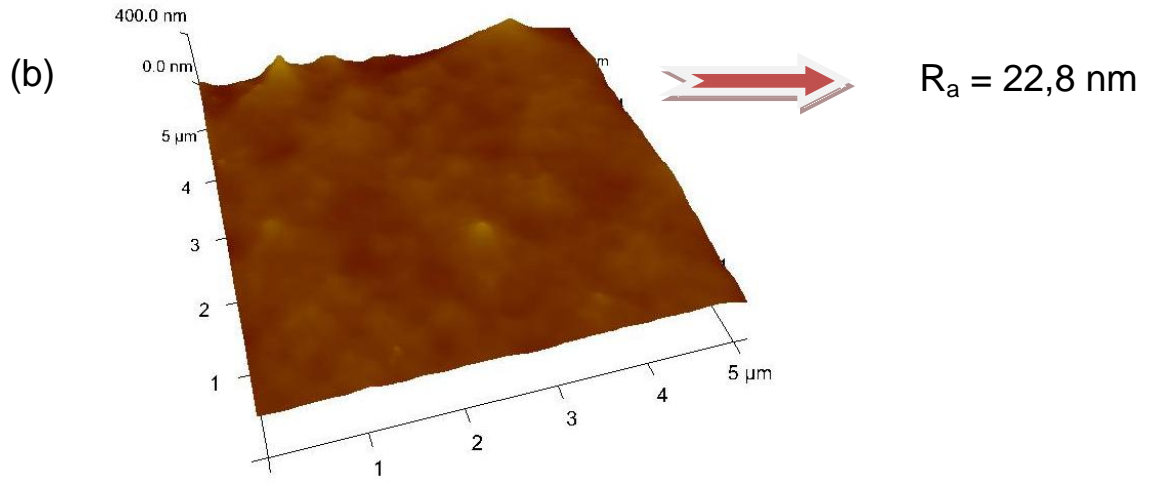
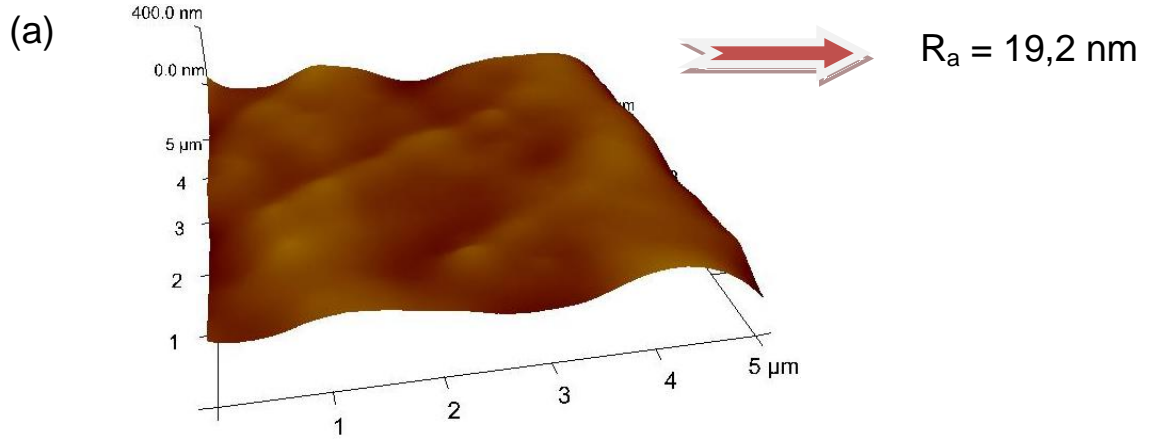
4.2.4. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)

RAFT yöntemi ile düşük PD değerlerine sahip kontrollü aşılama yapıldığı ve aşılama zincirlerinin molekül ağırlıklarının normal polimerizasyona göre daha düşük olduğu daha önce belirtilmişti. RAFT yöntemi ile gerçekleştirilen aşılama filmlerinde molekül ağırlığı kontrol edilebildiği ve dar molekül ağırlıklı polimerler sentezlendiği için elde edilen filmlerin morfolojisinin serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilenlere göre daha homojen olması beklenir. Bu nedenle AFM çalışmasında, RAFT ve serbest radikal polimerizasyonu yöntemleri ile elde edilen farklı aşılama oranlarına sahip ETFE-g-PS aşılı kopolimer filmlerinin yüzeyleri incelenmiştir. Daha önceki sentezlerde kullanılan 25 µm kalınlığındaki ETFE film Şekil.4.19a'da görüldüğü gibi, her yerinde aynı yüzey pürüzlülüğüne sahip olmadığı için bu film kullanılarak yüzey topolojisi ve aşılama ile değişimi hakkında yorum yapmak doğru olmayacaktır. Bu nedenle bu çalışmada, pürüzlülüğü oldukça düşük ve her yerinde aynı pürüzlülüğe sahip düzleştirilmiş ETFE film kullanıldı*. Şekil.4.19b'de görüldüğü gibi düzleştirilmiş ETFE filmin pürüzlülük değeri son derede düşüktür ~ 4 nm. Daha sonra düzleştirilmiş filmlere RAFT yöntemi ile % 15, 20 ve 37 oranlarında stiren aşılama oranları ile RAFT ajanı kullanılmadan % 25 ve 37 oranlarında stiren aşılama oranları ile RAFT yöntemi ile elde edilen filmlerin AFM görüntüleri alındı (Şekil.4.20-21). Şekil.4.20 ve Şekil.4.21 incelendiğinde her iki yöntemde de aşılama oranı ile pürüzlülük değerinin arttığı görülmektedir. Aşılama oranı ile pürüzlülükteki artış sadece aşılamanın yüzeye kattığı morfolojiden kaynaklanmamaktadır. ETFE filmi hiçbir çözücüde çözünmez ve şişmez. Ancak, yapıya polistirenin katılmasıyla filmler çözücü içinde şişebilir ve aşılama ile film boyutu büyür (Brack H.P., ve ark. 2000b). Bu da film yüzeyindeki bükülme ve kıvrılmaların sebebidir. Ancak RAFT yöntemi ile elde edilen filmlerde pürüzlülüğün düşük olduğu, ayrıca yüzeylerin daha homojen olduğu görülmektedir. RAFT yöntemi ile elde edilen filmlerde farklı aşılama oranlarında bile yüzeylerin benzer özellik gösterdiği, RAFT ajanı kullanılmadan elde edilen filmlere göre (Şekil.4.21) yüzeylerin belirgin bir biçimde homojen olduğu görülmektedir.

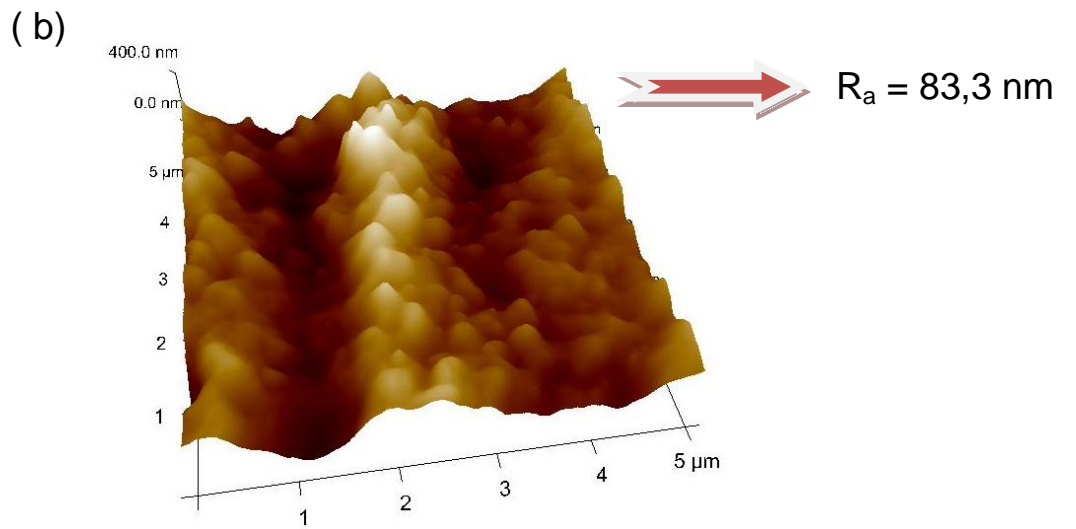
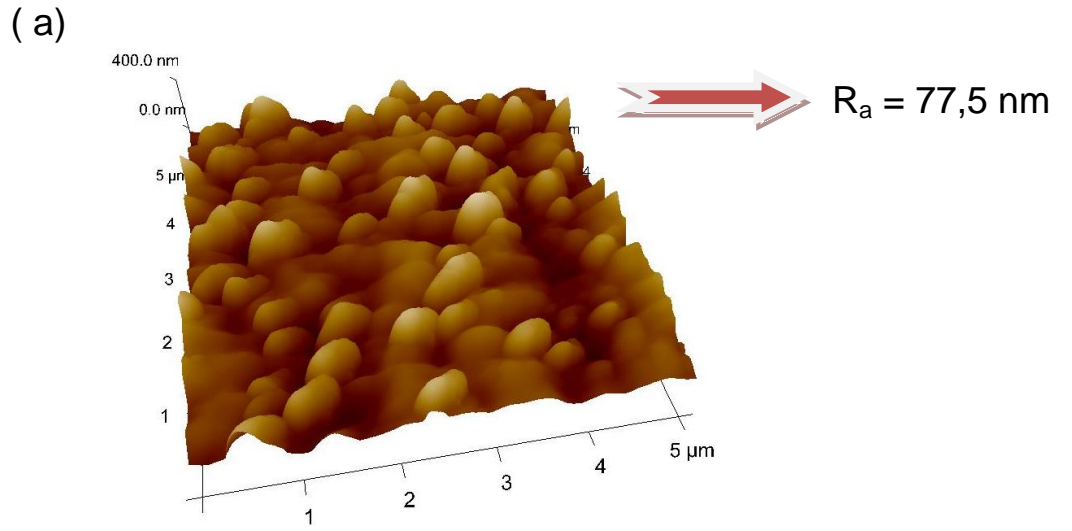
*100 µm kalınlığa sahip ETFE film PSI (Paul Scherer Institute, İsviçre)'de nanoimprint litografi cihazının sıcak pres modülü ile 230 °C' da ve 5 bar basınç altında düzleştirilerek hazırlanmıştır.



Şekil.4.19 (a) Düzleştirilmemiş 25 µm kalınlığında ETFE film (b) Düzleştirilmiş ETFE film için AFM görüntüsü ve pürüzlülük değerleri



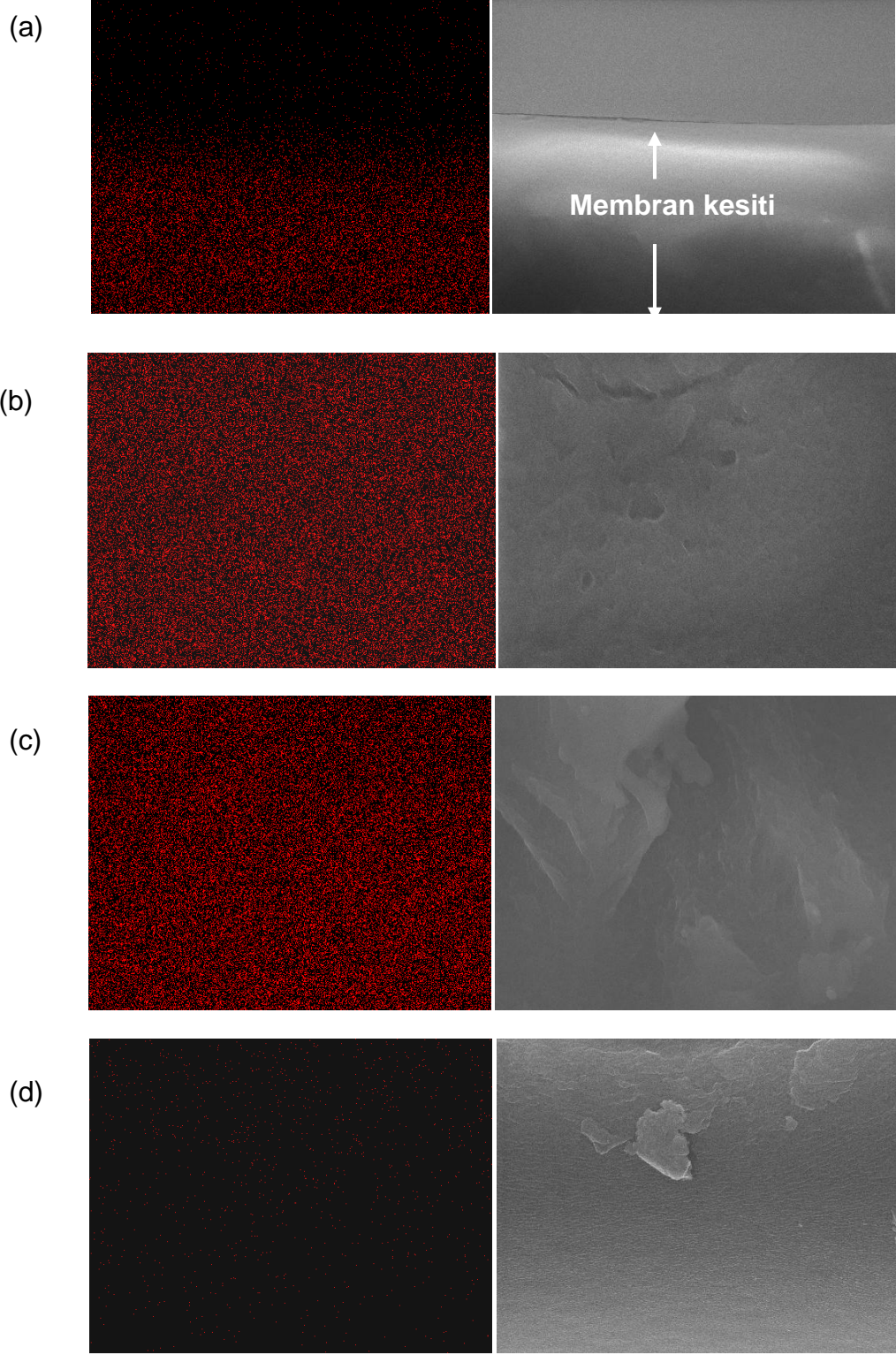
Şekil.4.20 RAFT yöntemi ile (a) % 15 (b) % 20 (c) % 37 oranında stiren aşılanmış ETFE film için AFM görüntüleri ve pürüzlülük değerleri



Şekil.4.21 Serbest radikal polimerizasyonu ile (a) % 25, (b) % 37 oranında stiren aşılantılmış ETFE filmlerine ait AFM görüntüleri ve pürüzlülük değerleri

4.2.5. SEM-EDX

Radyasyonla aşılama tepkimeleri difüzyon kontrollüdür ve monomerin polimer filmin içerisine difüzenmesi ile ilerler. ETFE ve diğer florlu polimerler organik çözücülerde ne çözünür ne de şişer. Dolayısıyla aşılama tepkimesi polimer yüzeyinde başlar ve yüzey monomer ile aşılandıkça, aşılama tabakanın monomer ve çözücüde şişmesi ile iç kısımlara doğru aşılama ilerler. Bu, tabaka tabaka aşılama (aşılama-difüzyon) polimer filmin tüm kesiti aşılama sürecine kadar devam eder (grafting front mechanism). Polimer elektrolit membranı yapabilmek için, polimer filmin kesitinin tamamının aşılama ve sülfatlanması, yani proton iletken grupların yalnız polimerin yüzeyinde değil tüm kesitinde homojen bir şekilde bulunmaları gerekmektedir. Bu çalışmada aşılama RAFT yöntemi ile gerçekleştirildiğinden ve daha önce yakıt pili membranları için böyle bir çalışma yapılmadığından aşılama hem yüzeyde hem kesitte nasıl gerçekleştiği irdelenmelidir. Daha önce selüloza bu çalışmadaki RAFT ajanı ve radyasyon kullanılarak stiren aşılanmış, yüzeyden koparılan aşılama kopolimerler ile ortamda oluşan homopolimerin molekül ağırlıklarının aynı olduğu bulunmuştu (Barsbay M., Güven O., Stenzel M. H., Davis T.P., Barner-Kowollik C., Barner L.,2007). Ancak selüloz oldukça yüksek kristaliniteye sahip bir polimer olduğu için aşılama büyük oranda yüzeyde gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu çalışmada ise yüzeydeki ve kesitteki aşılama tamamı homojen ve kontrollü olmalıdır. Bu nedenle SEM-EDX analizinde aşılama polimerin ve membranların kesitlerinde S atomu dağılımı haritalama (mapping) yöntemi ile incelenmiştir. Şekil.4.22 incelendiğinde, % 26, 40 ve 52 oranında aşılanmış membranların S atomu dağılımlarının oldukça homojen olduğu görülmektedir. Bu S atomları sülfonik asit grubundan geldiği için aşılama da (polistiren dağılımı) homojen olduğu anlaşılmaktadır. Şekil.4.23d'de RAFT yöntemi ile % 52 oranında stiren aşılanmış filmin kesitindeki S atomu dağılımı verilmektedir. Bu görüntüde de membranlara göre çok az, ama yine homojen bir S atomu dağılımı vardır. Bu örnekte S, aşılama polistirenin uç



Şekil.4.22 (a) % 26ETFE-g-PSSA, (b) %40 ETFE-g-PSSA, (c) % 52 ETFE-g-PSSA membranlarının ve (d) % 53 ETFE-g-PS filminin kesitinden alınan SEM-EDAX kükürt atomu profili (soldaki resim)(kırmızı renk ile verilen noktalar kükürt atomlarını gösteriyor) ve SEM görüntüsü (sağdaki resim)

gruplarında bulunan ve RAFT ajanından gelen kükürdü göstermektedir. Bu sonuç RAFT ajanının da ETFE filmin içerisine difüzlendiğini, aşılamanın polimer film kesitinde de RAFT kontrollü olduğunu göstermektedir. SEM-EDX sonuçlarına dayanarak aşılamanın ve sülfolamanın film kesitinde de homojen olduğu kanıtlanmıştır.

Tablo.4.6 RAFT yöntemi ile hazırlanan % 52 ETFE-g-PS filmin % 26, 40 ve 52 ETFE-g-PSSA membranlarının kesitinde SEM-EDX analizi ile ölçülen elementel atomik yüzdeleri ([St]= 2.62 molL⁻¹, [St]/[CPDA]=700, çözücü= toluen, doz hızı = 0.032 kGy sa⁻¹)

Örnek	F %	C %	O %	S %
% 26 ETFE-g-PSSA	25.15	65.36	7.58	1.92
% 40 ETFE-g-PSSA	24.09	64.44	9.41	2.06
% 52 ETFE-g-PSSA	19.93	65.23	11.29	3.55
% 52 ETFE-g-PS	26.16	73.79	-	0.05

Ayrıca Tablo.4.6' daki veriler incelendiğinde sonuçların XPS ile yüzeyde yapılan karakterizasyonla tutarlı olduğu görülmektedir. Örneğin % 26 ETFE-g-PSSA membranında XPS ile C %'si 56,6, F %'si 25,9, S %'si 3,9 ve O %'si 13,6 olarak bulunmuştur. SEM EDX ile ise C % 65,36, F % 25,15, S % 1,92 ve O % 7,58 bulunmuştur. İki sonuç arasında farklar olsa da eğilim birbiriyle tutarlıdır. O atomu miktarı S atomu miktarının 3 katından biraz fazladır. Miktarı en fazla olan atom her iki analizde de karbondur. İki sonuç arasındaki farklılıklar ise, XPS analizlerinin filmlerin yüzeyinden yapılmasına karşın SEM-EDX analizinin filmlerin kesitinden yapılmasından kaynaklanmaktadır. XPS sonuçlarını tartışırken elektrostatik itmeler nedeniyle sülfonik asit grubunun filmin yüzeyinde daha fazla bulunduğunu açıklamıştık. Bu nedenle kükürt ve oksijen atomları XPS ile yüzeyden alınan ölçümlere göre kesitte daha az bulunmaktadır.

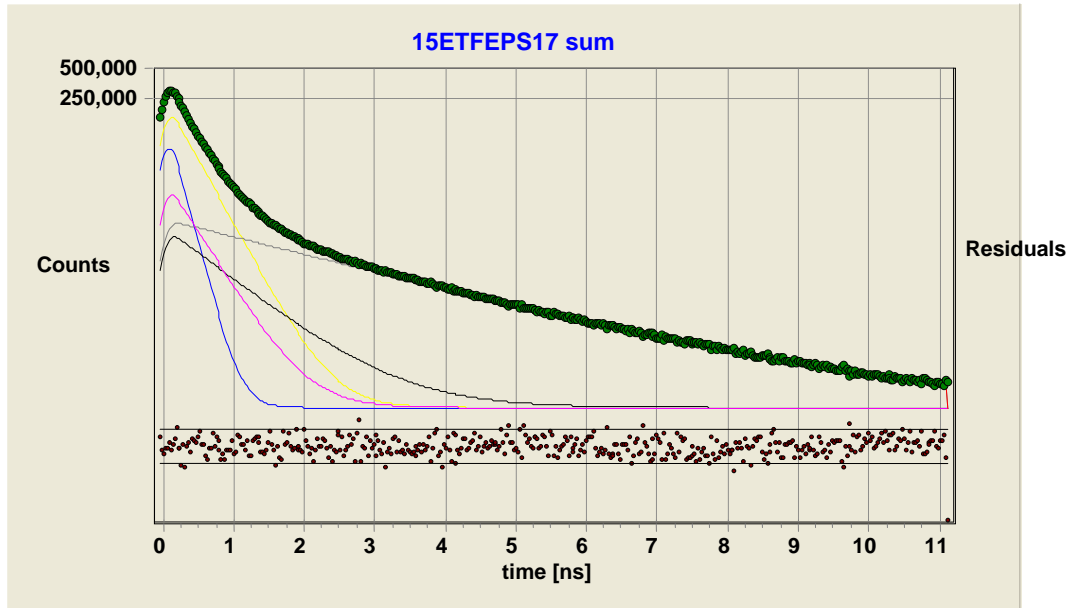
4.2.6. Pozitron Yok Olma Süresi Spektroskopisi (PALS)

Yakıt pillerinde anahtar bileşen olan membran, hem protonların anottan katoda geçişini sağlayan bir elektrolit, hem de hidrojen ve oksijenin birbirine karışmasını engelleyen bir ayırıştır. Polimer elektrolit membran yakıt pillerinin çalışması sırasında, yakıt olarak sağlanan hidrojen ve oksijen gazları PEM içinden geçebilir. Bu gaz geçişi, yakıt kaybına ve böylece de pil performansında bir gerilemeye neden olur (Smitha B., ve ark., 2005, Dobrovolskii Y. A., ve ark., 2007, Mauritz K. A. ve ark., 2004, Büchi F. N., ve ark., 1995, Büchi F. N. Ve ark., 1995). Ayrıca bu gaz (yakıt) geçişi çok daha ciddi bir soruna da neden olabilir. Oksijen PEM üzerinden katottan anoda geçerken, oksijen ve proton, hidrojen peroksit oluşturmak üzere birleşebilir, bu da PEM'in bozunmasına neden olabilir (Wang H. Capuanao G. A., 1998, Vie P., Paronen M., ve ark., 2002, Schmidt T. J. Ve ark., 2005, Inaba M. Ve ark., 2006). Sonuç olarak, düşük gaz geçirgenliğine sahip, gelişmiş bir polimer elektrolit membranı oluşturabilmek için, membran yapılarındaki mikro/nano boşluklar daha yakından incelenmelidir.

Pozitron yok olma süresi (positron annihilation lifetime - PAL) spektroskopisi maddelerin serbest hacimlerini nanometre mertebesinde, çok hassas bir şekilde ve doğrudan ölçebilen bir yöntemdir (Oka T., ve ark., 2008, Mohamed H. F. M. ve ark., 2007,) . Bu yöntemde ^{22}Na pozitron kaynağı, kararlı ^{22}Ne 'ye dönüşürken bir pozitron ve gama ışını yayar. Pozitron anti-elektron olarak tanımlanır ve pozitif yüklü olması dışında elektronla aynı özelliklere sahiptir. Oluşan bu enerjisi yüksek pozitron, madde ile etkileşime girdiğinde, çok kısa bir süre içerisinde (birkaç ps) sonlanır. Pozitronlar bu yok olma sürecinde ya doğrudan elektronlarla, ya da pozitronyum adı verilen bir geçiş hali oluşturarak sonlanır. Pozitronyum (Ps) bir elektronla bir pozitronun bağlanmasıyla oluşur. Spinlerin anti-paralel yönlendiği para-Ps en düşük yaşam süresine sahiptir (~ 0.125 ns). Daha sonra ise serbest pozitron gelir (~ 0,45 ns). En uzun yaşam süresine sahip düzey ise spinlerin paralel yönlendiği orto-Ps'dir (~1-10 ns). Polimerler gibi moleküler malzemelerde, orto-Ps serbest hacim bölgelerinde veya boşluklarda bulunur ve bunların etraflarındaki elektronlarla sönmelenmesi (pick off process) ile boşluk hacimleri hakkında önemli bilgiler elde edilir.

Nafion'un boşluk büyüklükleri hakkında yayınlanmış birkaç PALS çalışması olmasına rağmen (Soyade H. S. ve ark., 1997, Soyade ve ark., 1998) radyasyonla aşılansız PEM'lerin boşluk büyüklükleri hakkında çok az çalışma yapılmıştır. Bu nedenle bu çalışmada, hem aşılansızın moleküler düzeyde daha iyi anlaşılabilmesi, hem de hazırlanan membranların mikro/nano yapılarının irdelenebilmesi için, orijinal ETFE filmi, farklı oranlarda stiren aşılansız filmler ve bunların sülfolanmasıyla oluşan membranlar, pozitron yok olma süresi spektroskopisi ile incelenmiştir.

Bütün örneklerin PAL spektrumları dört bileşene (1=para-pozitronyum, 2=serbest pozitron, 3=orto-pozitronyum(kristalin bölge), 4=orto-pozitronyum(amorf bölge)) ayrıştırılarak yaşam süreleri, τ_i ve şiddetleri, I_i hesaplanmıştır. Saptanan dört bileşen en düşük yaşam süresinden en yüksek yaşam süresine doğru 1, 2, 3 ve 4 şeklinde numaralandırılmıştır. Şekil.4.23.'te örnek bir PAL spektrumu verilmiştir. Koyu yeşil olan eğri toplam yaşam süresi spektrumunu verirken, bu spektrum dört ayrı bileşene ayrılmış ve ayrı ayrı yaşam süreleri bulunmuştur.



Şekil.4.23 % 17 aşılansız oranına sahip ETFE-g-PS filminin PAL spektrumu (Koyu yeşil eğri toplam yaşam süresi spektrumu, mavi eğri para-pozitronyum, pembe eğri serbest pozitron, sarı eğri orto-pozitronyum(kristalin)ve siyah eğri orto-pozitronyum(amorf) sönüm grafikleri)

Şekil.4.24'de orto-Pozitronyum yok olma sürelerinin aşılama ile değişimleri hem stiren aşılama filmi hem de membranlar için verilmiştir. Sıfır aşılama yüzdesi, orijinal ETFE filmi göstermektedir. Büyük boşluklara karşılık gelen uzun yaşam süreleri (τ_4) amorf bölgelerin, küçük boşlukları işaret eden kısa yaşam süreleri (τ_3) ise kristalin bölgelerin boşluk büyüklükleri hakkında bilgi verir. Aşağıda verilen Tao-Eldrup eşitliği kullanılarak, o-Ps yaşam ömürlerinden serbest hacim boşluk yarıçapları hesaplanmıştır;

$$\tau = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1} \quad (4.1)$$

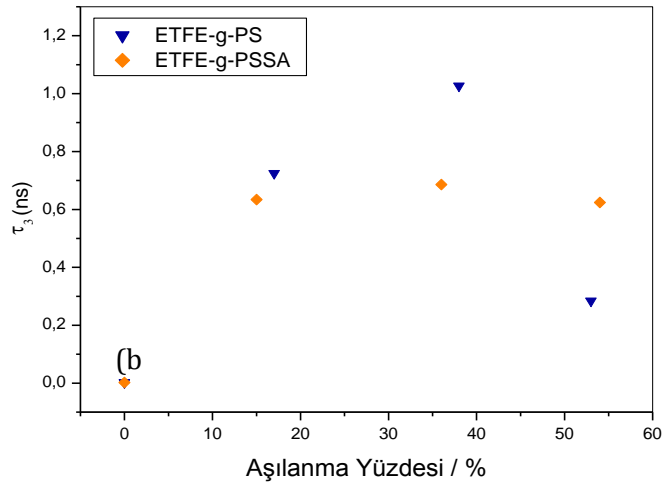
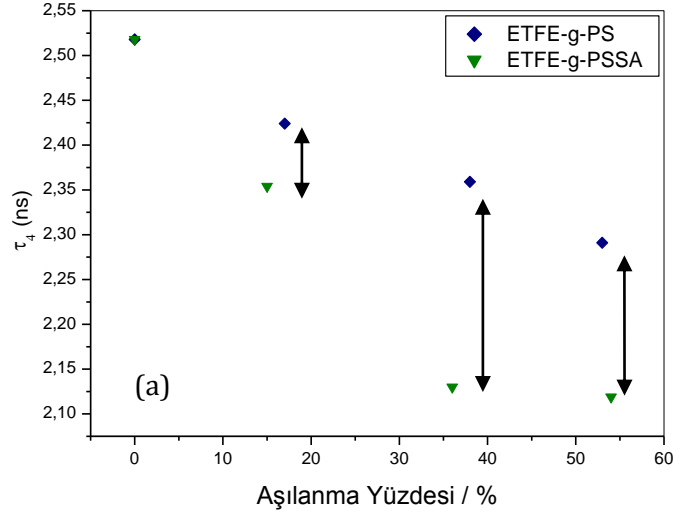
Burada τ pozitronyumun yaşam süresi (ns), R boşluk yarıçapı (nm) ve ΔR ise pozitronun sönmüldüğü homojen elektron tabakasının kalınlığıdır ve ampirik olarak hesaplanmış değeri de 0,166 nm'dir (Tao S. J., 1972, Eldrup M., Lightbody D., Sherwood J. N., 1981). Bu kuantum mekaniksel model boşlukları küresel olarak kabul eder ve 10 ns'ye kadar olan yaşam süreleri için geçerlidir.

Tablo.4.7 Orijinal ETFE filmin, farklı oranlarda stiren aşılama ETFE-g-PS filmlerin ve farklı aşılama oranlarına sahip membranların kristalin ve amorf bölgelerindeki pozitronyum ömürleri (τ_3 ve τ_4) ile boşluk yarıçapları (R_3 ve R_4)

Örnek	τ_3 (ns) (kristal)	τ_4 (ns) (amorf)	R_3 (nm) (kristal)	R_4 (nm) (amorf)
ETFE	0,00217 ±0,004	2,518 ±0,020	-	0,328 ±0,002
% 17 ETFE-g-PS	0,790 ±0,005	2,433 ±0,030	0,126 ±0,001	0,321 ±0,001
% 38 ETFE-g-PS	1,027 ±0,007	2,359 ±0,010	0,170 ±0,001	0,315 ±0,001
% 53 ETFE-g-PS	0,284 ±0,002	2,291 ±0,010	-	0,310 ±0,001
% 15 ETFE-g-PSSA	0,634 ±0,002	2,354 ±0,020	0,087 ±0,001	0,315 ±0,002
% 36 ETFE-g-PSSA	0,686 ±0,006	2,130 ±0,010	0,101 ±0,002	0,296 ±0,001
% 54 ETFE-g-PSSA	0,624 ±0,004	2,119 ±0,030	0,083 ±0,001	0,295 ±0,002

Stiren aşılanmış filmler için grafikler incelendiğinde, amorf bölgeler için yaşam süreleri (τ_4) ~ 2,5 ns iken, kristalin bölgelerdeki yaşam süreleri (τ_3) beklendiği gibi bunlardan çok daha küçüktür. Daha önce, çapraz bağlanmış politetrafloretillen (PTFE) için yapılan PALS çalışmasında kristalin ve amorf bölgeler için yaşam süreleri sırasıyla 2,5 ve 4,5 ns ve boşluk büyüklükleri de 0,3 ve 0,44 nm olarak bulunmuştur (Sawada S. et al., 2009). Bu değerler ile kıyaslandığında ETFE'nin hem kristalin hem de amorf bölgelerinin boşluk büyüklüklerinin (Tablo.4.7) PTFE'den daha küçük olduğu görülmekte, bunun da membran hazırlamak için bir avantaj olduğu düşünülmektedir. Şekil.4.24a ve Tablo.4.7'deki değerler incelendiğinde, aşılama miktarı arttıkça (ETFE-g-PS için verilen noktalar) amorf bölgelerindeki pozitronyum yaşam sürelerinin ve boşluk büyüklüklerinin azaldığı görülmektedir. Amorf bölgelerindeki boşluk büyüklüklerinin azalması, bu bölgede yapısal bir değişim olduğunun kanıtıdır. Radyasyonla monomerin polimer filme aşılması sırasında, amorf bölgelere monomerin difüzyonu daha kolay olacağından, aşılamanın büyük oranda amorf bölgelerde gerçekleştiği, bu nedenle amorf boşlukların küçüldüğü düşünülmektedir. DSC çalışmasında da aşılamanın amorf bölgede gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca, DMA analizinde görülen, aşılama ile camsı geçiş sıcaklığının artması, aşılama ile amorf bölgelerin boşluklarının dolması ve bu bölgedeki zincir hareketliliğinin azalması sonucunu destekler. Benzer şekilde, camsı geçiş sıcaklığının aşılama ile arttığı stirenin radyasyonla PTFE ve poli(tetrafloroetilen-ko-hekzafloropropilen) (FEP) filmlerine aşılandığı çalışmalarda da DMA veya DSC analizleri ile bulunmuştur (Sawada S., et al., 2009; Sudarshan K., et al., 2007). Aynı grafikte ETFE-g-PSSA için verilen noktalar ise farklı aşılama oranlarına sahip membranların (ETFE-g-PSSA) amorf bölgelerindeki pozitronyumların yaşam sürelerinin aşılama ile değişimini göstermektedir. Membranlardaki serbest hacimler hem ETFE'den hem de aşılanan filmlerden daha düşüktür (Tablo.4.8). Membranlarda aşılama oranı ile önce amorf bölgenin boşlukları hızlı bir şekilde düşmüş, belli bir aşılama oranından sonra ise değişmemeye başlamıştır. Sülfonik asitin amorf bölgelerdeki polistiren yapısına katılması ve bu boşlukları doldurması, amorf bölgelerin boşluklarının düşmesinin nedenidir. Şekil.4.24b'de ise kristalin boşluklardaki pozitronyum ömürlerini

gösteren τ_3 değerlerinin aşılama ile değişimi hem aşılama filmler hem de membranlar için verilmiştir. Grafikte sülfolanma oranları farklı olan % 15, 36 ve 54 ETFE-g-PSSA örneklerinin üçünde de kristalin bölge yaşam sürelerinin ve boşlu büyüklüklerinin birbirine yakın çıkması (0.087, 0.101 ve 0.083 şeklinde) aşılama veya sülfolanma ile kristalin bölgenin yapısının değişmediğini göstermektedir.



Şekil.4.24 Orijinal ETFE ve % 17, 38 ve 53 oranında stiren aşılama ETFE-g-PS filmlerinin ve % 15, 36 ve 54 oranında stiren aşılama ETFE-g-PSSA membranlarının orto-pozitronyum (o-Ps) yok olma yaşam sürelerinin aşılama yüzdesi ile değişimi (a) τ_4 , (b) τ_3

Tablo.4.8 Orijinal ETFE, farklı aşılama oranlarına sahip ETFE-g-PS filmleri ve ETFE-g-PSSA membranları için I (şiddet) değerleri

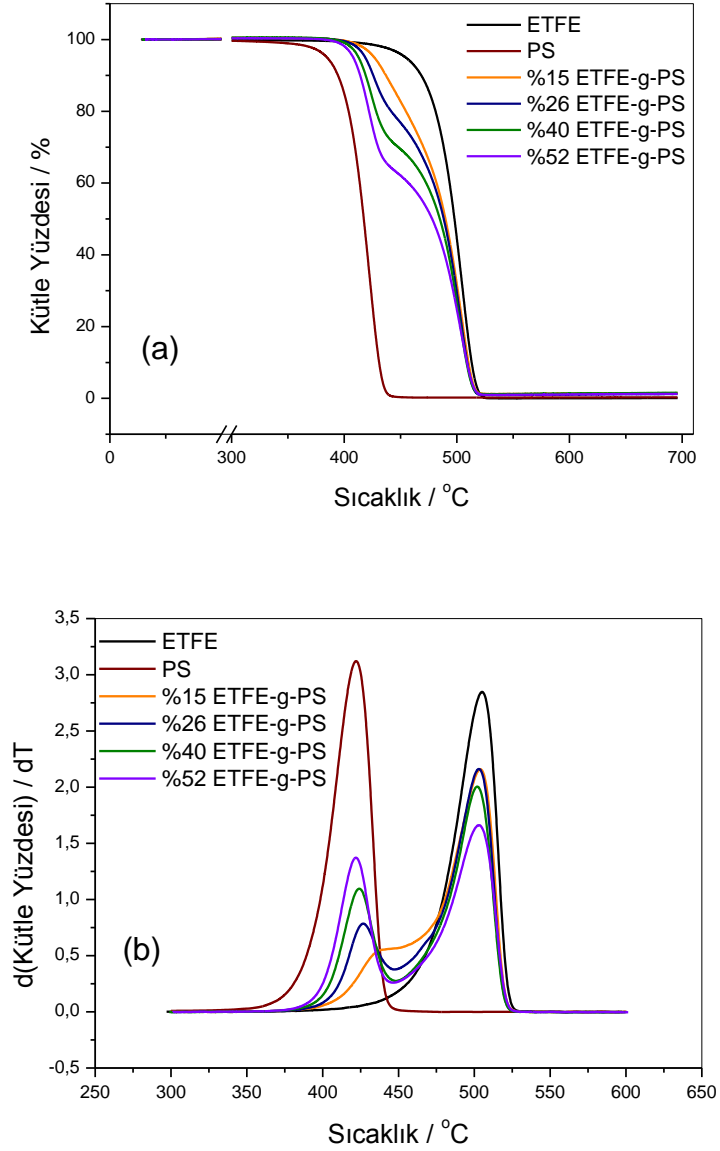
Örnek	I ₂	I ₃	I ₄
ETFE	46	9,6	12,6
% 17 ETFE-g-PS	44	11,4	23,3
% 38 ETFE-g-PS	34,7	18,6	23,5
% 53 ETFE-g-PS	31	26,7	30,4
% 15 ETFE-g-PSSA	50,6	12,7	9,2
% 36 ETFE-g-PSSA	50,2	18,9	9,3
% 54 ETFE-g-PSSA	50,5	18,3	10,1

Tablo.4.8'de bütün örnekler için serbest pozitron, kristalin ve amorf bölgelere karşılık gelen orto-Pozitronyumun şiddetini gösteren I₂, I₃ ve I₄ değerleri verilmiştir. ETFE ve aşılama filmleri için aşılama ile serbest pozitron yoğunluğunu gösteren I₂ değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. ETFE polimer filmi elektron çekici F atomları içerdiğinden orijinal ETFE filmde I₂ değeri yüksektir. Flor atomunun I₂ değeri üzerindeki etkisi şu şekilde açıklanabilir. Elektronegatif flor atomları elektronları çektiğinden, polimer zincirleri elektronca fakir olur ve serbest elektronları çekerek bunların pozitronlarla birleşip pozitronyum oluşumunu engeller. Bu olaya pozitronyum oluşumunun engellenmesi denir. Aşılama ile yapıya stiren grubu ilave edildikçe flor atomunun yüzdesi ve dolayısıyla bu etkisi azaldığından, ayrıca elektronca zengin benzen halkasının yapıya katılmasından dolayı I₂ değerlerinde ciddi bir azalma gözlenmiştir. Bu kimyasal etkilerden dolayı aşılama ile I₂ değeri azaldığı için, aşılama ile hem I₃ hem de I₄ değerleri artmıştır. Membranlarda ise bu etkinin tam tersi görülmektedir. Membranlarda, polistiren zincirlerine elektron çekici sülfonik asit grubunun bağlanması, polistiren yapısında bulunan benzen halkasının elektronca fakir olmasına ve serbest elektronları çekmesine neden olmuştur. Tıpkı flor atomlarından kaynaklanan etki gibi, serbest elektronların bu şekilde çekilmesi pozitronyum oluşumunu engellemiş ve membranlarda I₂ değerleri belirgin bir

şekilde artarken, bunun sonucu olarak I_3 ve I_4 değerleri azalmıştır (Sawada S., 2010).

4.3. RAFT Yöntemi ile Aşılana Filmlerin ve Membranların Termal Karakterizasyonu

4.3.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

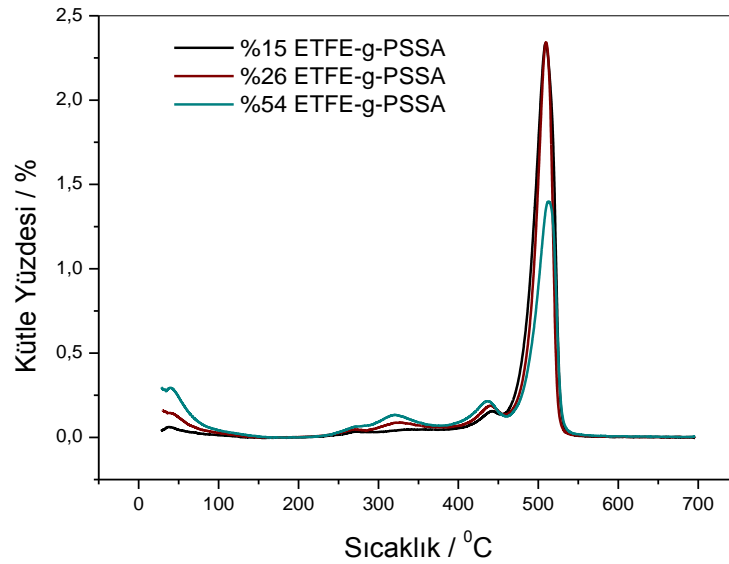
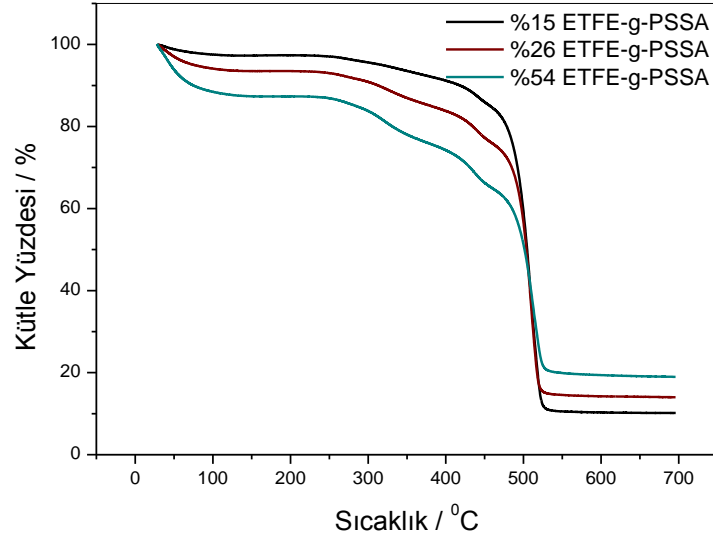


Şekil.4.25 PS'nin ve farklı aşılama oranlarına sahip ETFE-g-PS örneklerinin (a) TGA termogramları (b) TGA eğrilerinin birinci türevi

Şekil.4.25a'da orijinal ETFE 'nin ve % 15, % 26, % 40 ve % 52 oranlarında stiren aşılansmış ETFE-g-PS filmlerinin ve PS'in termal bozunma eğrileri verilmiştir. Şekil.4.25b'de ise bu eğrilerin türevleri görölmektedir. TGA termogramları ve bunların birinci türev eğrileri incelendiğinde, ETFE'nin tek basamaklı bir bozunma gerçekleştirdiği, bozunma başlangıç sıcaklığı olan ~ 440 °C ye (T_{BB}) kadar termal olarak kararlı olduğu, polimerde hiçbir kütle kaybı olmadığı ve 504 °C'de (T_{MBH}) de bozunma hızının maksimum olduğu görölmektedir. Polistirenin TGA eğrisinde ise, bozunmanın yine tek basamaklı olduğu, T_{BB} 'nin ~ 370 °C ve T_{MBH} 'nin ise 422 °C olduğu bulunmuştur. Farklı aşılama oranlarına sahip örneklerin termogramlarında ise, iki basamaklı bir bozunma görölmektedir. Birinci basamakta aşılansan polistiren yapısı, ikinci basamakta ise geriye kalan ETFE iskeletinin termal bozunması gerçekleşmektedir. Bu filmlerde aşılama oranının artması ile bozunma başlangıç sıcaklığı düşmekte, polistiren içeriğinin artmasıyla bozunma polistirenin bozunmasına doğru kaymaktadır. İlk % 2'lik kütle kaybı, % 15, 26, 40 ve 52 aşılama oranlarına sahip filmler için sırasıyla yaklaşık 415 °C, 410 °C, 405 °C ve 400 °C'dir. İki basamaklı bozunmadan dolayı bozunmanın maksimum olduğu iki sıcaklık değeri vardır. Bu değerler polistirenin maksimum bozunmasının gerçekleştiği ~ 420 °C ve ETFE'nin maksimum bozunmasının gerçekleştiği ~ 500 °C'dir. Ayrıca aşılama yüzdesi arttıkça filmlerdeki polistiren miktarının arttığı termogramlarla doğrulanmış ve gravimetrik olarak bulunan % aşılama oranları TGA eğrileriyle de gösterilmiştir. Polistiren aşısı zincirlerin ilavesi ETFE'nin bozunma sıcaklığını değıştirmemiştir.

Farklı aşılama yüzdelere sahip ETFE-g-PSSA örneklerinin TGA eğrileri ve bunların sıcaklığa karşı birinci türevlerini gösteren eğriler Şekil.4.26'da verilmiştir. Sülfonik asit grubunun varlığından dolayı ETFE-g-PSSA membranları oldukça higroskopik özelliktedir. Bu özellikleri TGA eğrileri ile de doğrulanmaktadır. Bu nedenle başlangıçta 100 °C'ye kadar devam eden ve aşılama ile oranı artan kütle kaybı adsorplanan suyun uzaklaşmasını göstermektedir. $100-200$ °C arasında daha fazla kütle kaybı gözlenmemiştir. Bu kayıp ise sülfonik asitin tuttuğu, hidrojen bağları nedeniyle uzaklaşması yüksek sıcaklıklara kadar devam eden bağlı suyun varlığını gösterir. Ancak bu basamak membranın bozunma basamağı değildir.

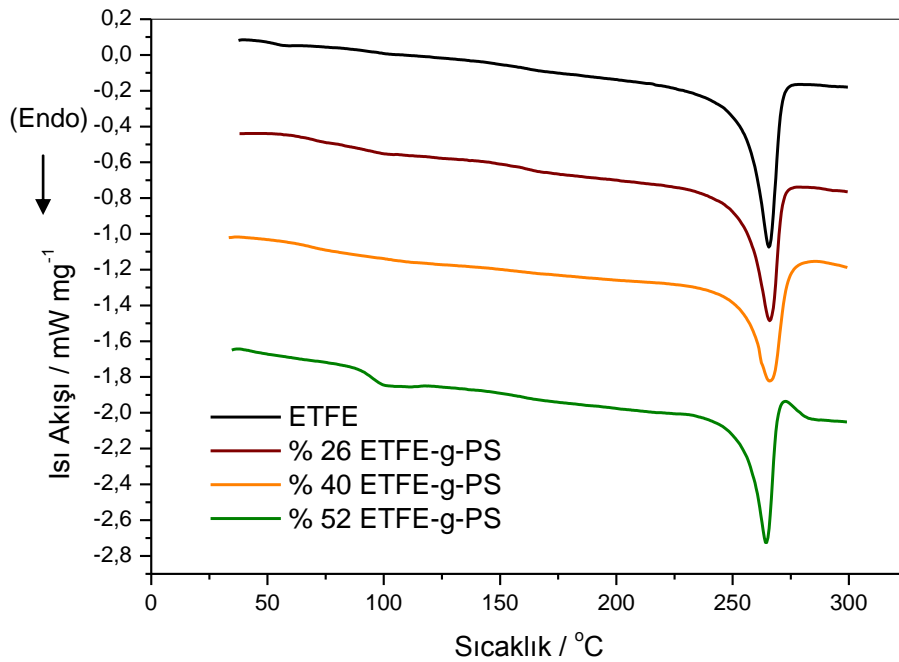
Membranlarda üç basamaklı bir bozunma söz konusudur. Yaklaşık 280 °C den itibaren ilk bozunma başlamış, önce kükürt oksit bileşikleri (desulfonation) bozunmaya uğramıştır. Bu bozunma polistirenin bozunmaya başladığı sıcaklığa kadar devam etmiştir. 440 °C de polistiren ve son olarak da 510 °C de yapıdaki ETFE'nin termal bozunmasının maksimum olduğu gözlenmiştir.



Şekil.4.26 Farklı aşılama yüzdelere sahip ETFE-g-PSSA örneklerinin (a) TGA termogramları (b) TGA eğrilerinin birinci türevi

Ayrıca bu termogramlar incelendiğinde (Şekil.4.26), termogramların sonunda artık maddenin olduğu, tamamının bozunmadığı gözlemlenmektedir. Stiren aşılama filmlerde ve orijinal ETFE filmde, Şekil.4.25a, böyle bir sonuç görülmediğinden kalan bu yapının, sıcaklığın artmasıyla oluşan, kükürt içeren bazı bileşikler olduğu düşünülmektedir. Aşılama oranının artmasıyla sülfonik asit miktarının artması nedeniyle, bu artık maddenin miktarı da artmaktadır. Radyasyon başlatıcılı aşılama kopolimerizasyonu ile hazırlanmış PTFE-g-PSSA ve ETFE-g-PSSA membranlarında da benzer sonuçlar bulunmuştur (Nasef M M, 2000, Gürsel S.A., ve ark., 2008b).

4.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)



Şekil.4.27 Orijinal ETFE filmin ve % 26, % 40 , %52 ETFE-g-PS filmlerinin DSC termogramları

Stiren aşılama ETFE filmlerin ve orijinal filmin erime noktaları ve erime entalpileri tek bir ısıtma döngüsüyle DSC termogramlarından bulunmuştur. Filmlerin erime

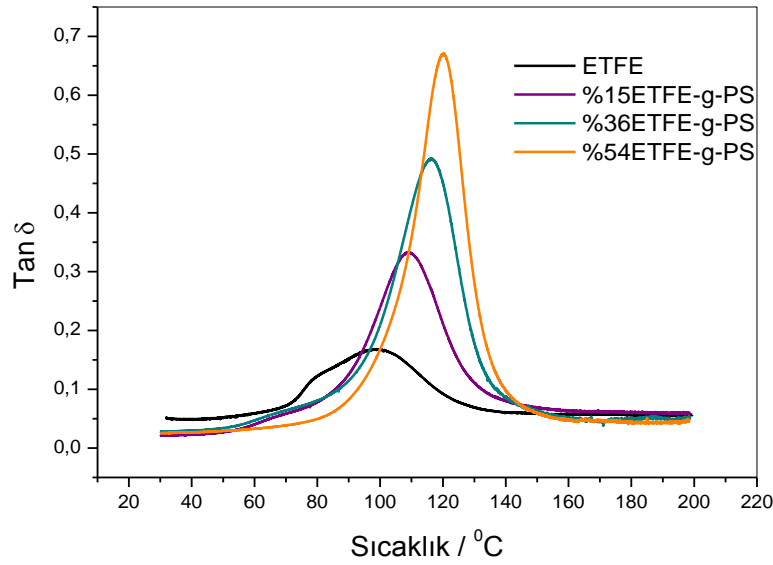
endotermelerinde düşük sıcaklık aralığındaki yayvan düşüş geniş bir aralıkta küçük kristalitlerin olduğunu, endotermi yüksek sıcaklıktaki keskin dönüşü ise büyük kristalitlerin dar bir skalada olduğunu göstermektedir. Daha önceki çalışmalarda 1,5- 30 kGy arasında uygulanan radyasyonun ETFE filmin erime noktası ve kristalinitesi üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür (Gürsel S. A. ve ark., 2008b). Ayrıca ETFE, PVDF ve FEP için farklı ışınlama prosedürleri ile yine radyasyon etkisi çalışılmış ve erime noktasının absorplanan doz ile neredeyse hiç değişmediği, kristalinitesinin ise çok küçük bir oranda arttığı bulunmuştur (Brack H. P. ve ark., 2000b, Brack H. P., ve ark., 2004). Ayrıca ETFE için yapılan başka bir çalışmada 100 kGy'e kadar elektron demeti ile ışınlamalarda kristalinitenin arttığı, bu dozdan sonra ise 1200 kGy'e kadar ise yüksek doz nedeniyle kristalitlerde kusurlar oluşmasından dolayı kristalinitenin düştüğü bulunmuştur (Nasef M. M. ve ark., 2003). Bu tez çalışmasında hazırlanan bütün filmler ve membranlar maksimum % 60-70 oranında aşılanmış ve uygulanan doz miktarı 3 kGy'i geçmemiştir. Bu nedenle daha önce yapılan radyasyon etkisi çalışmalarına paralel olarak, bu kadar düşük dozlar için radyasyonun ETFE filmin kristalinitesi ve erime noktasına etkisinin ihmal edilebilecek kadar az olduğu görülmüştür.

Tablo.4.9 Orijinal ETFE filmin ve farklı aşılama oranlarına sahip ETFE-g-PS filmlerin erime noktaları, erime entalpileri ve % kristalinite değerleri

Örnek	Erime Noktası (Pik Mak./ °C)	Erime Entalpisi ($\Delta H_e / J g^{-1}$)	% Kristalinite	PS'e göre düzeltilmiş %Kristalinite
ETFE	265.6	36.51	32	
% 26 ETFE-g-PS	266.1	29.25	26	32.6
% 40 ETFE-g-PS	265.7	24.55	22	31
% 52 ETFE-g-PS	264.4	22.50	20	30

DSC, polimerlerin kristalinitelerinin bulunabilmesi için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Tablo.4.9'da orijinal ETFE ve farklı oranlarda stiren aşılanmış ETFE filmlerin erime noktaları, erime entalpileri ve % kristalinite değerleri ve kristalinite sadece ETFE'den kaynaklandığı için PS aşılanmış filmlerde kütlece polistiren miktarı çıkartılarak hesaplanan ETFE ana iskeletinin % kristalinite değerleri verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde, aşılama oranının artmasıyla erime entalpilerinin (ΔH_e) düştüğü görülmektedir. Daha önceki çalışmalarda, aşılama oranının artmasıyla erime entalpilerinin (ΔH_e)'nin ana iskeletin erime entalpi olduğu, aşılama ile yapıya katılan amorf polistirenin erime entalpisine katkısı olmadığı bulunmuştur (Gupta B., ve ark., 1993). Aşılama ile erime entalpisindeki düşüş amorf polistiren zincirlerinin yapıya ilavesi ile ana iskeletten gelen esas kristalitlerin seyrelmesi ile açıklanmaktadır. Yarıkristalin polimerlerde, kristalin bölgede monomer difüzyonu yavaş ve radikal reaktivitesi düşük olduğundan, aşılama büyük oranda amorf kısımda gerçekleşir. Bu nedenle, aşılama oranının artması ile kristalinitenin kaynağı olan ETFE'nin yüzdesi düşmekte ve aşılama ile tüm örneğin % kristalinite azalmaktadır. Ancak PS miktarı çıkartılarak yapılan hesaplamada ETFE'nin kristalinitesinin değişmediği görülmektedir. Ayrıca PVDF için yapılan bir çalışmada yine aşılama ile ana polimer iskeletinin kristalinitesinin düştüğü bulunmuştur (Hietala S., ve ark., 1999a). Tablo'daki değerler incelendiğinde aşılamanın erime noktasına belirgin bir etkisinin olmadığı görülmektedir. PTFE ve ETFE'ye stirenin aşılandığı başka çalışmalarda da erime noktasının aşılama ile değişmediği gözlenmiştir (Nasef M. M., 2002, Gürsel S. A., 2008b).

4.3.3. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)



Şekil.4.28 Orijinal ETFE ve % 15, 36 ve 54 oranında stiren aşılansız ETFE-g-PS filmlerinin sıcaklığa karşı tan δ değişimi (ısıtma hızı: 2 °C/dk)

Orijinal ETFE ve % 15, 36, 54 oranında stiren aşılansız ETFE-g-PS filmlerinin sıcaklığa karşı tan δ değişimlerini gösteren grafik Şekil-4.28'de verilmiştir. Tan δ eğrilerinde tek bir pik görülmesi ETFE ile aşılansız zincirler arasında bir faz ayrımı olmadığını göstermektedir.

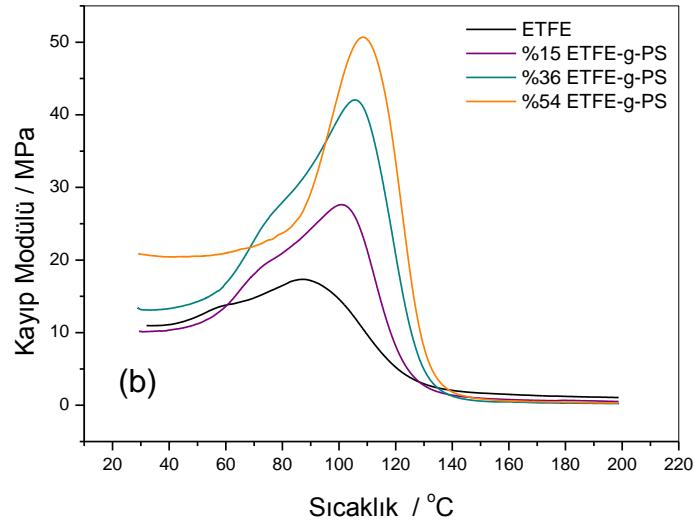
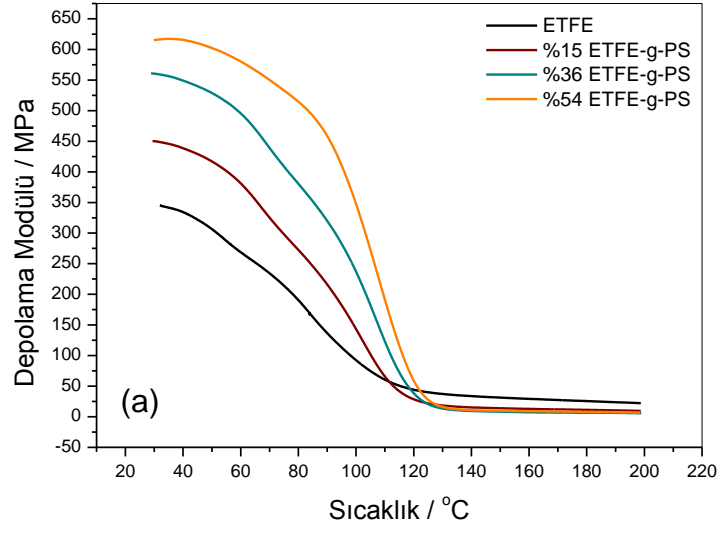
Eğrilerde görülen pik maksimum değerleri α - relaksasyonundan kaynaklanır ve camsı geçiş sıcaklıklarını (T_g) verir. ETFE'nin camsı geçiş sıcaklığı 110-135 °C'dir. (Starkweather, H. W. , 1973, Feng J., Chan C. M., 1997). Ayrıca başka bir DMA çalışmasında 3 °C/dk ısıtma hızı ile tan δ pik maksimumundan ETFE'nin camsı geçiş sıcaklığı 119 °C olarak bulunmuştur (Saarinen V. ve ark., 2006). Bu çalışmada ise 107 °C olarak bulunmuştur. Literatürdeki değer ile arasındaki farkın sebebi, farklı ısıtma hızı, farklı ETFE filmin kullanılmasından (farklı molekül ağırlığı, farklı kristalinite oranı vb.) kaynaklanmaktadır. Aşılama ile yapıya amorf polistiren zincirlerinin ilavesiyle hem camsı geçiş sıcaklıklarının (Tablo.4.10) hem de tan δ pik şiddetlerinin arttığı görülmektedir. DSC çalışmasında aşılama ile kristalinitenin düştüğü, ancak bu kristalinite düşüşünün kristalinitenin kaynağı olan

ETFE'nin aşılınmış filmlerdeki oranının azalmasıyla, yani seyrelmesi nedeniyle gerçekleştiği belirtilmiştir. RAFT yöntemi gerçekleştirilen aşılmalarda polistirenin molekül ağırlığı 1000-2000 civarındadır. Bu molekül ağırlığı değerleri için polistirenin camsı geçiş sıcaklığı 50-60 °C'dir (Blanchard L. F. ve ark., 1974). ETFE-g-PS filmlerinde T_g değerlerinin hem ETFE'den hem de polistirenden yüksek çıkmasının nedeni ise polistiren zincirlerinin ETFE filme (düşük molekül ağırlığı nedeni ile daha sık bağlanır) bağlanması, boşlukları doldurması ve molekül ağırlıklarının da düşük olması nedeni ile ETFE'nin zincir hareketlerinin oldukça sınırlandırılması nedeniyledir. Aşılama yüzdesi ile T_g 'nin artmasının en önemli nedeni T_g sıcaklığı ve davranışını belirleyen, polimer matriksindeki serbest hacimlerin PALS sonuçlarından (Bölüm.4.2.6) görüldüğü gibi küçülmesi, azalmasıdır. PTFE filme radyasyonla stiren aşılama ile T_g artmıştır (Nasef M. M., 2002).

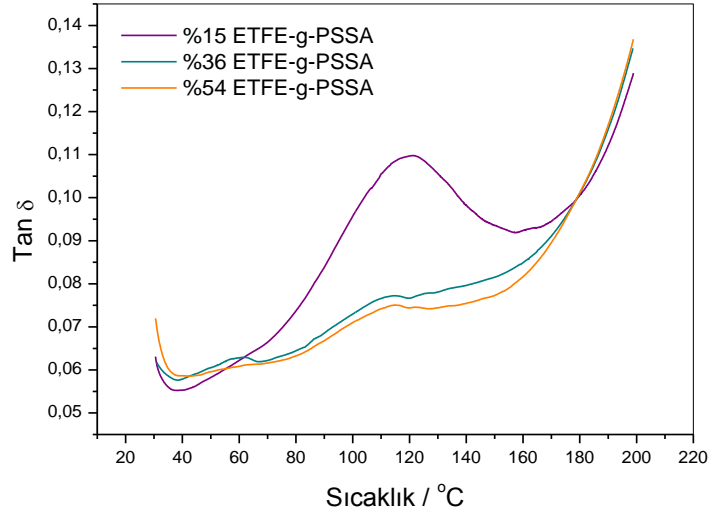
Tablo.4.10 ETFE ve % 15, 36 ve 54 oranında stiren aşılınmış ETFE-g-PS filmlerinin DMA yöntemi ile $\tan \delta$ pik maksimumundan bulunan T_g değerleri

Örnek	$T_g / ^\circ\text{C}$ (Tan δ Pik Maksimum)
ETFE	107
% 15 ETFE-g-PS	113
% 36 ETFE-g-PS	122
% 54 ETFE-g-PS	124

Şekil.4.329' da ETFE ve % 15, 36, 54 oranında stiren aşılınmış filmlerin (a) depolama (storage modulus, E') ve (b) kayıp modülü (loss modulus, E'') değerlerinin sıcaklığa bağlı değişim eğrileri verilmektedir. Aşılama oranı arttıkça hem depolama modülü hem de kayıp modülü değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu sonuç aşılama ile örneklerin sertliğinin arttığını, elastikiyetlerinin azaldığını göstermektedir. Ayrıca Şekil.4.29a incelendiğinde camsı halden elastik hale geçiş sıcaklık aralığının aşılama ile daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. Şekil.4.29b' de ise aşılama ile kayıp modül eğrilerinin pik maksimum değerlerinin arttığı (Şekil.4.28' de $\tan \delta$ değerlerinde olduğu gibi) görülmektedir.



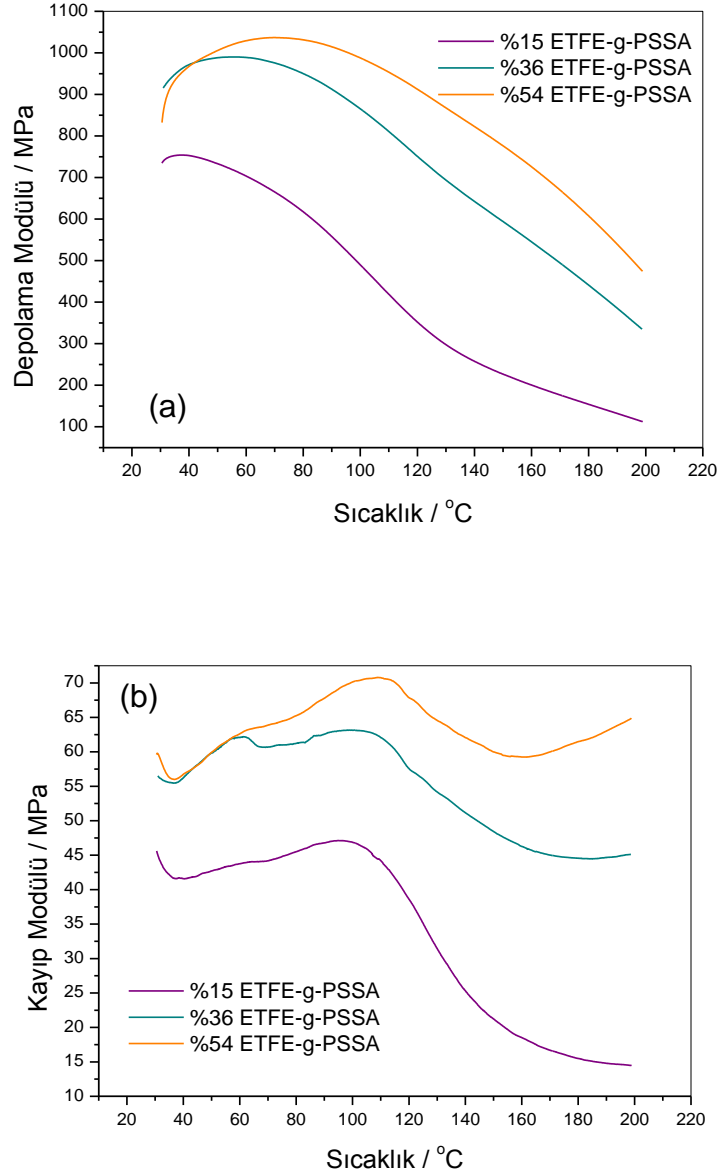
Şekil.4.29 ETFE ve % 15, 36, 54 oranlarında stiren aşılansız ETFE-g-PS filmlerinin sıcaklığa karşı (a) depolama modülü (b) kayıp modülü değişimleri



Şekil.4.30 % 15, 36 ve 54 oranında stiren aşılansmış ETFE-g-PSSA membranlarının sıcaklığa karşı tan δ değışimi

Şekil.4.30 incelendiğinde membranların tan δ eğrilerinin aşılansmış filmlerden oldukça farklı oldukları görülmektedir. % 15 ETFE-g-PSSA örneği için pik maksimum değeri (T_g) 121 °C'dir. Ayrıca tan δ pik şiddeti (0,11), hem ETFE filme göre (0,16) hem de % 15 ETFE-g-PS'ye göre (0,33) düşmüştür. Bu sonuç membranlar için camsı geçişin daha az belirgin olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni ise membranların çok yüksek oranda nem tutması nedeniyle T_g 'yi görmeyin zorlaşması olabilir. Aşılansma oranı düşük olan, dolayısıyla nem oranı da düşük olan % 15 ETFE-g-PSSA membranında T_g belirgin olarak görülmektedir. Ayrıca 121 °C olan bu T_g değeri % 15 ETFE-g-PS filmine (113 °C) göre yüksektir. Aşılansan amorf polistiren zincirlerinin sülfolanmasıyla ETFE'nin amorf yapısındaki zincir hareketlerinin zorlaşması nedeniyle membranlarda T_g yükselmektedir. Yüksek aşılansma yüzdesine sahip diğer iki örnek (% 36 ve % 54 ETFE-g-PSSA) çok fazla nem tuttuğu için T_g 'yi bu eğrilerden görmek zorlaşmıştır. Bu iki örnekte Tan δ pik maksimum değeri % 15 ETFE-g-PSSA örneğine göre daha düşük sıcaklığa kaymıştır. Ancak amorf polistiren sülfonik asit oranı arttığı için bu iki filmin T_g 'sinin 121 °C'den daha yüksek olması beklenirdi. Yüksek oranda nem tutan bu iki örnekte sülfonik asit grubuna tutunmuş olan su molekülleri PSSA

yapısı üzerinde plastikleştirici etkisi yapmış ve Tg'nin olması gerekenden düşük ölçülmesine neden olmuştur. Yaklaşık 160 °C'den sonra şiddeti artmaya başlayan tan δ eğrisi ise örneklerin erime noktasını (~250 °C) işaret etmektedir.



Şekil.4.31 % 15, 36, 54 oranlarında stiren aşılınmış ETFE-g-PSSA membranlarının sıcaklığa karşı (a)depolama modülü (b) kayıp modülü değişimleri

Şekil.4.31 incelendiğinde, membranların depolama modülü ve kayıp modülü değerlerinin aşılınmış filmlere göre oldukça yükseldiği görülmektedir. En düşük

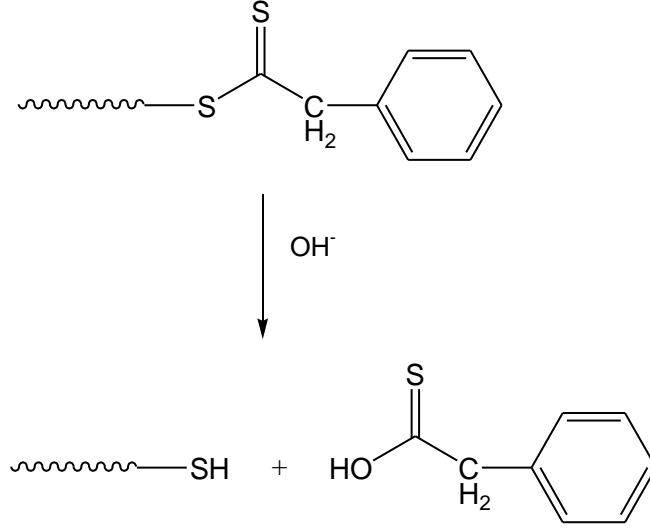
aşılama yüzdesine sahip membranda sülfonik asit grubunun miktarı diğer iki aşılama derecesindeki membranlara göre çok daha az olduğundan bu örneğin kayıp modülü ve depolama modülü sonuçlarının aşılama örneklerine daha yakın olduğu görülmektedir. % 36 ve % 54 aşılama oranlarına sahip membranların ise sülfonik asit grubunun varlığından dolayı aşılama filmlere göre daha sert oldukları görülmektedir.

4.4. Membran Özellikleri

4.4.1. İyon Taşıma Kapasitesi

İyon taşıma kapasitesi (IEC), membranda bulunan asidik grupların miktarı hakkında bilgi verir ve böylece proton iletkenliği hakkında dolaylı fakat güvenilir bir tahmin yürütülmesini sağlar (Chen J. ve ark., 2006b).

RAFT yöntemi ile aşılama polimerlerde aşılama kısmının tamamı polistiren değildir. Molekül ağırlıkları da düşük olduğu için belirgin bir oranda RAFT ajanından gelen uç gruplar da yapıda mevcuttur. Ayrıca sülfolama işlemi sırasında uç gruplar hidroliz olduğu için (tiyoester yapıları bazik ortamda hidroliz olur- Limura S., Manabe K., Kobayashi S., 2003) uç grupların yapıdan uzaklaştığı ve kütlece bulunan aşılama miktarının da gerçekte olandan biraz daha düşük bir değerde olduğu düşünülmektedir. Aşılama PS zincirlerinin molekül ağırlıkları bilindiğinden uç gruplarının kütle artışına katkısı göz önüne alınarak ETFE-g-PSSA membranlarının % aşılama değerleri yeniden hesaplanabilir. Her bir membranın sentezlendiği çözeltide oluşan serbest PS zincirlerinin SEC ile bulunan molekül ağırlıkları göz önüne alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda RAFT uç gruplarının kütlelerinin % aşılama oranına katkıları düşürüldüğünde, membranlar için sülfolama işleminden sonraki aşılama miktarlarının % 1-5 (% 8-70 arası aşılama oranları için) arasında azaldığı hesaplanmıştır. Aynı düzeltme proton iletkenliği ölçülen membranlar için de yapılmıştır. Şekil.4.32' de uç grupların bazik hidrolizi sonucu çıkan ürünler gösterilmektedir.



Şekil.4.32 Aşılana polistiren zincirlerinin RAFT ajanı uç gruplarının bazik hidroliz tepkimesi ve ürünleri

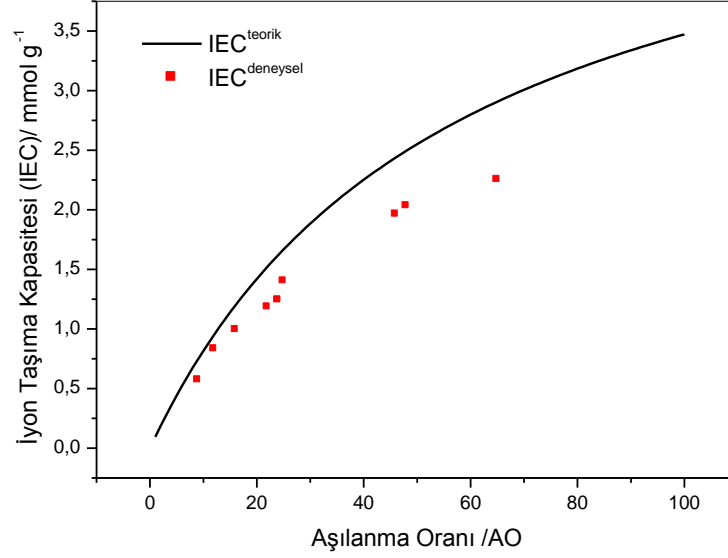
Teorik iyon değişim kapasiteleri, her stiren birimine bir sülfonik asit grubunun bağlandığı düşünülerek aşığıdaki formülden gösterildiğı gibi hesaplanmaktadır. Burada AO aşılama derecesini, M_{St} , stirenin mol kütlesini ($104,15 \text{ g mol}^{-1}$), M_{SSA} ise stiren sülfonik asidin mol kütlesini (184 g mol^{-1}) göstermektedir.

$$IEC_{teo} = \frac{AO}{M_{St} + AO * M_{SSA}} \quad (4.2)$$

Deneyel iyon değişim kapasitelerini bulmak için, filmler 1 M NaCl çözeltisi içerisine konularak iyon değişiminin tamamlanması sağlandı. $0,01 \text{ M NaOH}$ kullanılarak titrasyon yapıldı ve aşığıdaki formül kullanılarak deneyel iyon değişim kapasiteleri hesaplandı. Formülden verilen M_{NaOH} , titrasyonda kullanılan NaOH'in molaritesi, V_{NaOH} , kullanılan NaOH hacmi ve W_{memb} ise membran kütlesidir.

$$IEC_{deney} = \frac{M_{NaOH} * V_{NaOH}}{W_{memb}} \quad (4.3)$$

Membranlar sülfonik asit grubunun varlığından dolayı oldukça nem tutucudur. Bu nedenle sülfolama yüzdesini gravimetrik olarak hesaplamak hataya neden olacaktır. Bunun yerine deneysel iyon değişim kapasitesi ile teorik iyon değişim kapasitesi arasındaki orandan hesaplamak daha doğru sonuç verir.



Şekil.4.33 İyon taşıma kapasitesinin aşılama oranları ile değişimi

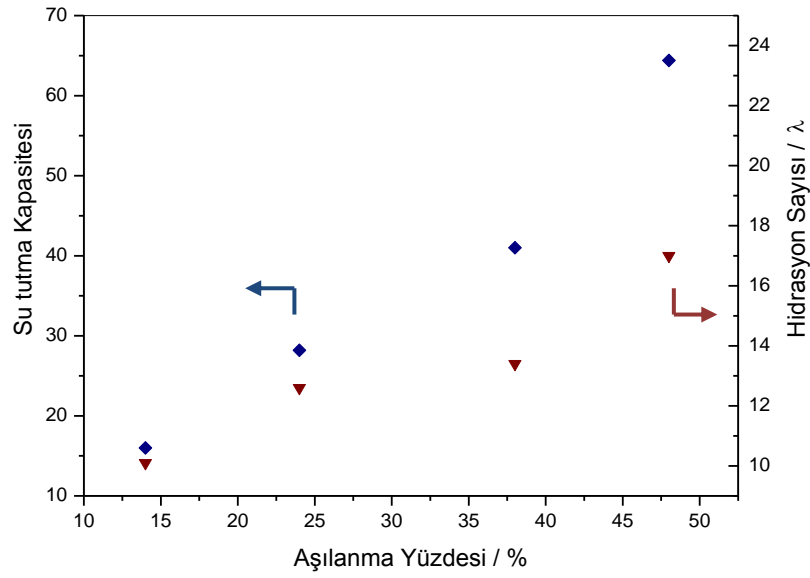
Tablo.4.11 RAFT yöntemi ile hazırlanmış farklı aşılama yüzdelere sahip (% 8-70) membranların IEC_{teorik} ve IEC_{deneysel} değerleri ile sülfolama yüzdeleri

% Aşılama	IEC _{teo}	IEC _{deneysel}	Sülfolama Yüzdesi
7	0.60	0.47	78
9	0.75	0.57	76
12	0.92	0.83	90
16	1.2	0.99	83
22	1.52	1.18	78
24	1.62	1.24	77
25	1.67	1.40	84
46	2.44	1.96	80
48	2.50	2.03	81
65	2.91	2.25	77

Tablo.4.11'deki deęerler ve Őekil.4.33 incelendięinde deneysel iyon deęiŐim kapasiteleri ile teorik iyon deęiŐim kapasitelerinin dūŐuk aŐılanma oranlarında birbiriyle uyumlu olduęu ancak yūksek aŐılanma oranlarında deneysel iyon taŐıma kapasitelerinin teorik iyon taŐıma kapasitelerinden dūŐuk olduęu gōrūlmektedir. Bunun nedeni ise, yūksek sıcaklıkta iki sūlfonik asit grubunun sūlfon oluŐturması veya NaCl çōzeltisi iēerisinde bekleyen membranın iyon deęiŐimini tamamlayamaması olabilir (Chen J. ve ark., 2006b). AŐılanma oranı artıŐı ile sūlfonik asit grubunun miktarı arttıęı iēin iyon taŐıma kapasitesi de artmaktadır. Bu nedenle iyon taŐıma kapasiteleri, radyasyon baŐlatıcılı aŐı kopolimerizasyonunda aŐılanma oranının kontrolū ile belirlenebilen bir parametredir. Tablodaki deęerlere bakıldıęında % 22 ve daha yūksek aŐılanma oranlarında iyon taŐıma kapasitesi bir yakıt pili membranı elde etmek iēin oldukēa yeterli deęerlere ulaŐmıŐtır. Őrneęin Nafion-112'nin IEC deęeri 0,91'dir (Li L., Deng Y. J., Xie L., Li J., Lu X, 2010).

4.4.2. Su tutma Kapasitesi

Su tutma kapasitesi Őnemli bir membran parametresidir ve membranların absorpladığı suyun miktarı, yani membrandaki hidrofilitik grupların miktarı hakkında bilgi verir. Su tutma kapasitesi ile hesaplanan hidrasyon sayısı ise sūlfonik asit grubu baŐına tutulan su molekūllerinin sayısını verir. Hidrasyon sayısı, protonların



Şekil.4.34 % 14, 24, 37 ve 48 aşılama oranlarına sahip ETFE-g-PSSA membranlarının su tutma kapasitesi ve hidrasyon sayılarının aşılama yüzdesi ile değişimi

hareketliliğini belirlediği için perfloro sülfonik asit membranlarının iletkenlikleri üzerinde oldukça önemli bir etkiye sahiptir (Zawodzinski T.A. ve ark.,1993). RAFT yöntemi ile hazırlanan membranlarda hidrasyon sayısı ve su tutma kapasitesi değerleri beklendiği gibi hidrofilik sülfonik asit grubunun miktarı arttığı için aşılama oranı ile artmaktadır (Şekil.4.35). Nafion 112 için 33.5 ve hidrasyon sayısı ise 18'dir (Gubler L. ve ark., 2005b). RAFT yöntemi ile hazırlanan membranların su tutma kapasitesi değerleri 18-65 arasında ve hidrasyon sayıları ise 10-17 arasındadır. % 48 aşılama oranına sahip membran için su tutma kapasitesi 65, hidrasyon sayısı ise 17 olarak bulunmuş ve hidrasyon sayısı olarak Nafion'a oldukça yakın bir değer elde edilmiştir.

4.4.3. Proton İletkenliği

İletkenlik (σ , S cm⁻¹) değerleri aşağıdaki eşitlik ile bulunmuştur. Burada impedans ölçümleri ile bulunan R (Ω) membran direnci, A akımın geçtiği kesit alanı (cm²) ve L ise membran kalınlığıdır (cm).

$$\sigma = \frac{L}{R * A} \quad (4.4)$$

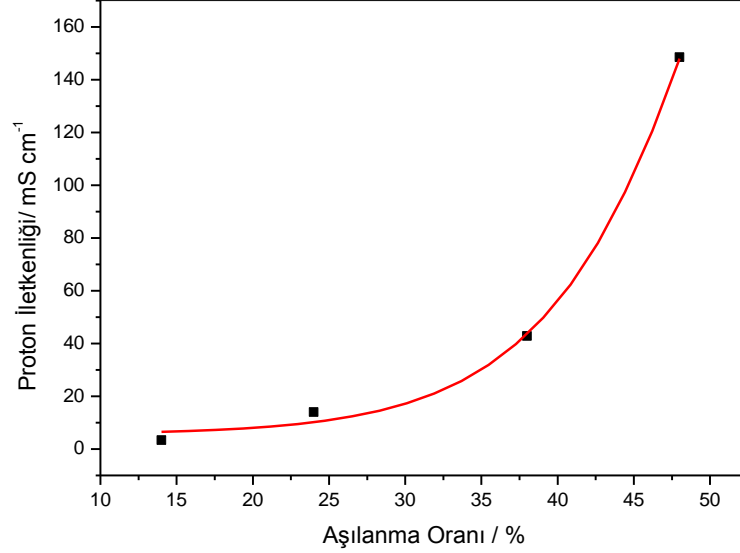
Tablo.4.12 % 14, 24, 37 ve 48 aşılama oranlarına sahip ETFE-g-PSSA membranlarının ıslak kalınlıkları ve iletkenlik değerleri

Örnek	Membran Kalınlığı (L) / μm	Ohmik Direnç (R)/ $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$	İletkenlik (σ) / mS cm^{-1}
% 14 ETFE-g-PSSA	38,4	1114	3.4
% 24 ETFE-g-PSSA	40,1	287	14
% 37 ETFE-g-PSSA	44,1	103.1	42.8
% 48 ETFE-g-PSSA	47,3	31.86	148.5
*Nafion 112	58	-	82

(* Gubler L., Prost N., Gürsel S. A., Scherer G. G., 2005b)

İyon taşıma kapasitesi membranlarda bulunan asit gruplarının sayısı hakkında bilgi vermesine karşın protonların anottan katoda iletilmesini sağlayan iyon taşıyıcı grupların membran içerisindeki (kesitindeki) dağılımı ve dolayısıyla proton iletkenliği hakkında bilgi vermez. Suda tamamen şişmiş bir membranın iyon taşıma kapasitesi yüksekken proton iletkenliği istenilen değerlerden düşük olabilir. Proton iletkenliği ise membranın kesitinde homojen bir aşılama ve sülfolanma olmasını gerektirir (Gubler L., Gürsel S. A., Scherer G. G., 2005b). Tablo.4.12 aşılama oranı % 14, 24, 37 ve 48 olan membranların ıslak kalınlıklarını, ohmik direnç değerlerini ve proton iletkenlik değerlerini vermektedir. Kalınlığı 25 – 50 μm olan polimer elektrolit membranlarının 50 $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$ ve altında ohmik direnç değerlerine sahip olmaları gerekmektedir (Gubler L. ve ark., 2004). Şekil.4.35’de aşılama oranı ile membranların proton iletkenliğinin değişimi görülmektedir. RAFT yöntemi ile hazırlanan filmlerde membranın yeterli iletkenlik değerlerine ulaşması için % 37

-48 arasında aşılamanın gerekli olduğu görülmektedir. Ayrıca % 48 aşılama oranında oldukça yüksek proton iletkenliği ($\sim 150 \text{ mS.cm}^{-1}$) değerine ulaşıldığı görülmektedir.



Şekil.4.35 % 14, 24, 37 ve 48 aşılama oranlarına sahip ETFE-g-PSSA membranlarının proton iletkenliğinin aşılama yüzdesi ile değişimi

Radyasyonla başlatılan RAFT yöntemi ile elde edilen filmlerde aşılama zincirlerinin uzunlukları ve sıklıkları kontrol edilebildiği için bu yöntemle elde edilen membranların hem kesitte hem yüzeyde son derece homojen aşılama ve proton taşıyıcı grup içermesi beklenir. Aşılama zincirlerinin uzunlukları ve sıklıkları (grafting architecture) kontrol edildiğinde membran özellikleri daha iyileştirilebilir. Bölüm 4.1.'de RAFT'sız yöntemle hazırlanan aşı zincirlerinin molekül ağırlıkları 40000 civarında iken RAFT yöntemi ile bu oran 1000, 2000, 3000 veya 6000 gibi değerlere düşürülebilmektedir. Bu da zincirlerin sıklığını artırmakta ve birim yüzeydeki iletken grup sayısını artırmaktadır. Bu nedenle RAFT yöntemi istenilen aşı mimarisine sahip membran elde edebilmemizi ve Nafion'dan ve radyasyon başlatıcılı aşı kopolimerizasyonu ile elde edilen pek çok membrandan yüksek proton iletkenlik değerine ulaşılabilmesini sağlamıştır.

4.4.4. RAFT Yöntemi ile Hazırlanan ETFE-g-PSSA Membranlarının Membran Özelliklerinin Literatür Değerleri ile Kıyaslanması

Tablo.4.13 Yapılan bazı çalışmalarda, radyasyon başlatıcılı aşırı kopolimerizasyonu ile hazırlanan ETFE-g-PSSA membranlarına ait bulunan IEC, su tutma kapasitesi, hidrasyon sayısı ve proton iletkenlik değerleri

Aşılama Oranı, %	IEC	Su tutma kapasitesi, %	Hidrasyon sayısı, λ	İletkenlik, σ mS.cm ⁻¹	Kaynak
36	1,51	30	-	43	Kallio T. ve ark., 2002
45-55	2.15-2.45	-	11	70	Yosuke K. ve ark., 2008
51.7*	2.22	14.2	3.55	41	Gubler L. ve ark., 2005b
30.4*	1.66	10.3	3.44	20	Gubler L. ve ark., 2005b
37**	1.71	41	13	43	
48**	2.03	64	17	148.5	

*Gubler L. ve arkadaşları tarafından hazırlanan bu ETFE-g-PSSA membranlarında mekanik dayanımı artırmak için divinil benzen çapraz bağlayıcı kullanılmış ve bu nedenle hidrasyon sayısı ve proton iletkenlik değerleri çapraz bağlayıcı kullanılmayanlara göre düşük bulunmuştur.

**Bu tez çalışmasında RAFT yöntemi ile hazırlanan membranların IEC, su tutma kapasitesi, hidrasyon sayısı ve proton iletkenliği değerleri.

ETFE filme RAFT yöntemi kullanılmadan, radyasyon ile stiren aşılansız olarak membran hazırlanan diğer çalışmalarda ETFE-g-PSSA için Tablo.4.13'deki değerler bulunmuştur. Ayrıca literatürde ETFE'ye stiren aşılansız ile elde edilen membranlar için çok çeşitli proton iletkenliği ve su tutma kapasitesi değerleri verilmiştir. Örneğin, 300 mS.cm⁻¹ proton iletkenliği (oda sıcaklığında suda şişmiş halde ölçülen) ve su tutma kapasiteleri %100 ve üzeri bulunmuştur (Chuy C., 2000). Ancak bu membranların aşılama oranları % 50'nin üzerinde olduğu için

mekanik özellikleri düşmektedir. Bu nedenle Tablo.4.13'te radyasyon başlatıcılı aşırı kopolimerizasyonu ile ETFE-g-PSSA membranı hazırlama yöntemi hakkında yıllardır araştırma yapan grupların sonuçları genel eğilimi yansıttığı için verilmiştir. Bu değerler ile kıyaslandığında bu çalışmada hazırlanan ve % 37 ve % 48 aşılama oranlarına sahip membranların hem hidrasyon sayısının hem de proton iletkenliklerinin literatür değerleri ile uyumlu ve hatta daha iyi olduğu bulunmuştur.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında ETFE filme gama ışınları ve RAFT yöntemi kullanılarak stiren aşılama (birlikte ışınlama yöntemi ile), ardından sülfolama reaksiyonu ile yakıt pili membranı elde edilmiştir. Stiren monomerinin ETFE filme aşılmasını ve sülfolama reaksiyonunun gerçekleştiğini doğrulamak amacıyla ATR-FTIR, XPS, Raman Spektroskopisi, SEM-EDX, TGA, DSC yöntemleri kullanılmıştır.

RAFT yönteminin bu çalışmada kullanılmasının amacı aşı zincirlerinin molekül ağırlığı kontrolünü sağlamak ve böylece aşılama geometrisini (aşılama zincirlerinin molekül ağırlığı ve aşı sıklığı gibi) kontrol edebilmektir. Bu nedenle hem RAFT ajanı varlığında hem de RAFT ajanı kullanılmadan aşılama reaksiyonları gerçekleştirilmiş, ortamda oluşan homopolimerin SEC analizleri yapılmıştır. RAFT yöntemi ile elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarının dönüşümle doğrusal olarak arttığı ve kontrol edilebildiği bulunmuştur. RAFT ajanı kullanılmadan gerçekleştirilen polimerizasyonlarda ise molekül ağırlığı kontrolü mümkün değildir. Bu çalışma ile ilk kez radyasyon başlatıcılı aşı kopolimerizasyonu ile ve RAFT yöntemi kullanılarak ETFE'ye stiren aşılama sülfolandıktan sonra proton iletken membran hazırlanmıştır.

Böylelikle daha önce incelenen aşılama oranı etkisi, monomer derişimi etkisi, baz film etkisi, radyasyon etkisi, çözücü etkisi ve çapraz bağlayıcı etkisi gibi parametrelere ilave olarak, aşılama zincirlerinin molekül ağırlıkları da incelenebilmiştir.

AFM çalışması ile RAFT ajanı kullanılarak ve RAFT ajanı kullanılmadan gerçekleştirilen aşılama yüzey topolojik özellikleri incelenmiş, RAFT yönteminin daha homojen ve pürüzlülüğü az filmler elde edilmesini sağladığı gösterilmiştir.

Bu çalışmada RAFT yöntemi ile hazırlanan ETFE-g-PSSA membranlarının PALS çalışması ile bulunan boşluk büyüklüklerinin aşılama ve sülfolama ile düzgün bir şekilde azaldığı bulunmuş ve gerçekleştirilen bu kontrollü aşılama sayesinde daha küçük boşluk büyüklüklerine sahip ve yakıt geçirgenliği daha az olan membranlar

hazırlanabilmiştir. Ayrıca membranların kesitinde yapılan SEM-EDX çalışmasında son derece homojen bir kükürt, yani proton iletken sülfonik asit grubu dağılımı görülmüş ve homojen, kontrollü aşılama yapılmıştır. İyon taşıma kapasitesi değerleri literatürdeki değerlerin biraz altında bulunmuş, ancak yine de Nafion'dan oldukça yüksek değerlere ulaşılmıştır. % 22 gibi düşük bir aşılama oranına sahip membranda bile Nafion®112'nin iyon taşıma kapasitesi değeri olan 0,91' den oldukça yüksek bir değer olan 1,18 iyon taşıma kapasitesi değeri bulunmuştur. Proton iletkenlikleri ise özellikle % 48 oranında stiren aşılama oranına sahip membranda oldukça yüksek çıkmıştır. Proton iletkenliğinin RAFT yöntemi kullanılmadan hazırlanan membranlara göre çok daha yüksek çıkmasının nedeni ise aşılama sıklığının ve birim yüzeydeki iletken grup sayısının artırılabilmesi nedeniyledir. Yine bu membran için hidrasyon sayısı literatürdeki ETFE-g-PSSA membranlarına göre yüksek ve Nafion 112'nin hidrasyon sayısına oldukça yakın çıkmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Arico, A.S., Baglio, V., Creti P., Blasi, A.D., Antonucci, V., Brunea, J., Chapotot, A., Bozzi A., Schoemans, J., **2003**, Investigation of grafted ETFE-based polymer membranes as alternative electrolyte for direct methanol fuel cells, *J. Power Sources*, 123, 107
- Assink R.A., Arnold C., Hollandsworth R.P.,**1991**, Preparation of oxidatively stable cation-exchange membranes by the elimination of tertiary hydrogens, *J. Membr. Sci.*, 56, 143-151
- Barbir F., 2005, *PEM Fuel Cells Theory and Practice*, Academic Press, Netherlands, 1-5
- Barner L., Quinn J.F., Kowollick- Barner C., Vana P., Davis T. P., 2003, Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization initiated with γ -radiation at ambient temperature: an overview, *European Polymer Journal*, 39, 449-459
- Barsbay M., Güven O., **2009**, A short review of radiation-induced raft mediated graft copolymerization: a powerful combination for modifying the surface properties of polymers in a controlled manner, *Radiation Physics and Chemistry*, 78, 12, 1054-1059
- Barsbay M., Güven O., Stenzel M. H., Davis T.P., Barner-Kowollik C., Barner L., **2007**, Verification of Controlled Grafting of Styrene from Cellulose via Radiation-Induced RAFT Polymerization, *Macromolecules*, 40, 7140-7147
- Becker W., Schmidh-Naake G., **2001**, Properties of Polymer Exchange Membranes from Irradiation Introduced Graft Polymerization, *Chem Eng. Technol.*, 24, 1128-1132
- Becker W., Bothe M., Schmidh-Naake G., **1999**, Grafting of poly(styrene-*co*-acrylonitrile) onto pre-irradiated FEP and ETFE films, *Angew. Makromol. Chem.*, 273, 57-62
- Benavente J., Garcia J.M., Riley R., Lozano A.E., Abajo J., **2000**, Sulfonated poly(ether ether sulfones): Characterization and study of dielectrical properties by impedance spectroscopy, *J. Membr. Sci.*, 175, 43
- Benoit D., Grimaldi S., Robin S., Finet J.P., Tordo P., Gnanou Y., **2000**, Kinetics and Mechanism of Controlled Free-Radical Polymerization of Styrene and *n*-Butyl Acrylate in the Presence of an Acyclic β -Phosphonylated Nitroxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 5929-5939

- Benoit D., Chaplinski V., Braslau R., Hawker C.J., **1999**, Development of a Universal Alkoxyamine for "Living" Free Radical Polymerizations J. Am. Chem. Soc., 121, 3904-3920
- Betz N., Dapoz S., Guittet M. J., **1997**, Heterogeneity of swift heavy ion grafting: an XPS study, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 131, 252-259
- Bhattacharya A., Misra B.N., **2004**, Grafting: a versatile means to modify polymers: Techniques, factors and applications, Prog. Polym. Sci., 29, 767-814
- Bossel U., **2000**, The Birth of Fuel Cell 1835-1845, European Fuel Cell Forum
- Brack H. P., Rüegg D., Bühler H., Slaski M., Alkan S., Scherer G. G., **2004**, Differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis investigation of the thermal properties and degradation of some radiation-grafted films and membranes, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 42, 2612
- Brack H.P., Büchi F.N., Huslage J., Rota M., Scherer G.G., **2000a**, Development of Radiation-Grafted Membranes for Fuel Cell Applications Based on Poly(ethylene-*alt*-tetrafluoroethylene), Amer. Chem. Soc., ASC Symposium Series, 744, 174-188
- Brack, H.P., Bühler, H.G., Bonorand L., Scherer, G.G., **2000b**, Grafting of preirradiated poly(ethylene-*alt*-tetrafluoroethylene) films with styrene: Influence of base polymer film properties and processing parameters, J. Mater. Chem.10, 1795
- Büchi F. N., Gupta B, Haas O., Scherer G. G., **1995**, Performance of differently cross-Linked partially fluorinated proton exchange membranes in polymer electrolyte fuel cells, J. Electrochem. Soc., 142, 3044
- Büchi F. N., Gupta B., Haas O., Scherer G. G., **1995**, Study of radiation-grafting FEP-g-polystyrene membrane as polymer electrolyte in fuel cells, Electrochim. Acta, 40, 345
- Cardona F., George G.A., Hill D.J.T., Perera S., **2002**, Spectroscopic study of the penetration depth of grafted polystyrene onto poly(tetrafluoroethylene-*co*-perfluoropropylvinylether) substrates. 1. Effect of grafting conditions, J. Polym. Sci. Part A:Polym. Chem., 40, 3191
- Chapiro A., Derai G., Jendrychowska- Bonamour M.A., **1971**, Eur. Polym. J., 7, 1595
- Chapiro A., Seidler P., *Eur. Polym. J.*, **1965**, 1,189

- Chapiro A., Matsumoto A., **1962**, Influence de la température sur le greffage du styrène sur des films de polytetrafluoroéthylène et de poly(chlorure de vinyle) par la méthode radiochimique directe, *J. Polym. Sci.*, 57, 743-761
- Chapiro A., **1962**, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Wiley-Interscience, New York
- Chapiro A., **1959**, Préparation des copolymères greffés du polytetrafluoroéthylène (Teflon) par voie radiochimique (pages 481–501), *J. Polym. Sci.*, 34, 481-501
- Charleux B., Nicolas J., Guerret O., **2005**, Theoretical Expression of the Average Activation–Deactivation Equilibrium Constant in Controlled/Living Free-Radical Copolymerization Operating via Reversible Termination. Application to a Strongly Improved Control in Nitroxide-Mediated Polymerization of Methyl Methacrylate, *Macromolecules*, 38, 5485-5492
- Chen E., Asano M., Yamaki T., Yoshida M., **2005**, Preparation of sulfonated crosslinked PTFE-*graft*-poly(alkyl vinyl ether) membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells by radiation processing, *J. Membr. Sci.*, 256, 38-45
- Chen E., **2003**, *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, Boca Raton
- Chen J., Asano M., Maekawa Y., Yoshida M., **2006a**, Suitability of some fluoropolymers used as base films for preparation of polymer electrolyte fuel cell membranes, *J. Membr. Sci.*, 277, 249-257
- Chen J., Asano M., Yamaki T., Yoshida M., **2006b**, Preparation and characterization of chemically stable polymer electrolyte membranes by radiation-induced graft copolymerization of four monomers into ETFE films, *Journal of Membrane Science*, 269, 194-204
- Chen J., Asano M., Yamaki T., Yoshida M., **2005**, Chemical and radiation crosslinked polymer electrolyte membranes prepared from radiation-grafted ETFE films for DMFC applications, *Journal of Power Sources*, 158, 69-77
- Cherian J. T., ve Castner D. G., **2000**, ESCA characterization of fluoropolymer film residue on carbon-fiber-reinforced plastic components, *Surface and Interface Analysis*, 29, 729-734
- Chiefari J., Chong Y.K., Ercole F., Kristina J., Jeffery J., Le T.P.T., **1998**, Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process. *Macromolecules*, 31, 5559-5562

- Chun Y.S., Kwon H.S., Kim W.N., Yoon H.G., **2000**, Compatibility studies of sulfonated poly(ether ether ketone)–poly(ether imide)–polycarbonate ternary blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, 78, 2488-2494
- Chuy C., Basura V.I., Simon E., Holdcroft S., Horsfall J., Lovell K.V., **2003**, Conductivity and Electrochemical ORR Mass Transport Properties of Solid Polymer Electrolytes Containing Poly(styrene sulfonic acid) Graft Chains , *J. Electrochem. Soc.*, 150, E271-E279
- Colombani N.B.,**1997**, Chain-growth control in free radical polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 22, 1649-1720
- Cowie J.M.G., **1991**, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, Second Edition, Chapman&Hall
- Dargaville T.R, G. A. George G.A., Hill J.T., Whittaker A.K., **2003**, High energy radiation grafting of fluoropolymers, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1355-1376
- Djourelou N., Ateş Z., Güven O., Misheva M., Suzuki T., **2007**, Positron annihilation lifetime spectroscopy of molecularly imprinted hydroxyethyl methacrylate based polymers, *Polymer*, 48, 2692-2699
- Dobrovol' skii Y. A., Volkov E. V., Pisareva A. V., Fedotov Y. A., Likhachev D. Y., Rusanov A. L.,**2007**, *Russ. J. Gen. Chem.*, 77, 766
- Eldrup M., Lightbody D., Sherwood J. N., **1981**, The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid, *Chem. Phys.*, 63, 51-58
- Farcet C., Lansalot M., Charleux B., Pirri R., Vairon J.P., **2000**, Mechanistic Aspects of Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization of Styrene in Miniemulsion, Using a Water-Soluble Radical Initiator, *Macromolecules*, 33, 8559-8570
- Faure S., Mercier R., Aldebert P., Pineri M., Sillion B., **1996**, French Patent, 9,605,707
- Farquet P., Kunze A., Padeste C., Solak H. H., Gürsel S. A., Scherer G. G., Wokaun A., **2007**, Influence of solvent viscosity on surface graft-polymerization reactions, *Polymer*, 48, 4936-4942
- Farquet P., Padeste C., Solak H. H., Gürsel S.A., Scherer G.G., Wokaun A., **2008**, Extreme UV radiation grafting of glycidyl methacrylate nanostructures onto fluoropolymer foils by RAFT-mediated polymerization, *Macromolecules*, 41, 6309-6316
- Gal'perin Y. L., Tsvankin D. Y., **1976**, *Vysokomol. Soedin. Ser. A*, 18, 2691-2699

- Georges M. K, Veregin R.P.N., Kazmaier P.M., Hamer G.K., **1993**, Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process, *Macromolecules*, 26, 2987-2988
- Gieselman M.B., Reynolds R.J., **1992**, Water-soluble polybenzimidazole-based polyelectrolytes, *Macromolecules*, 25, 4832-4834
- Glipa X., Haddad M.E., Jones D.J., Roziere J., **1997**, Synthesis and characterisation of sulfonated polybenzimidazole: a highly conducting proton exchange polymer, *Solid State Ionics*, 97, 323-331
- Grove W.R., **1939**, "On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum" *London and Edinburg Philosophical Magazine and Journal of Science*, Series 3, 14, 127-130-420
- Grove W.R., **1842**, "On a Gaseous Voltaic Battery", *London and Edinburg Philosophical Magazine and Journal of Science*, Series 3, 21, 417-420
- Gubler, L., Gürsel, S.A., Kramer, D., Lempola, N., Reiner, A., Steiger, B., Scherer, G.G., Wokaun, A., Rajesh, B., Thampi K.R., **2004**, Materials for polymer electrolyte fuel cells *Chimia* **58**, 826-836
- Gubler L., S. A. Gürsel S.A., Scherer G.G., **2005a**, Radiation grafted membranes for polymer electrolyte fuel cells, *Fuel Cells*, 5, 3
- Gubler L., Prost N., Gürsel S.A., Scherer G.G., **2005b**, Proton Exchange membranes prepared by radiation grafting of styrene/divinylbenzene onto poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) for low temperature fuel cells, *Solid State Ionics*, 176, 2849-2860
- Guo X., Fang J., Watari T., Tanaka K., Kita H., Okamoto K., **2002**, Novel Sulfonated Polyimides as Polyelectrolytes for Fuel Cell Application. 2. Synthesis and Proton Conductivity of Polyimides from 9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorene-2,7-disulfonic Acid, *Macromolecules*, 35, 6707
- Gupta B., Scherer G. G., **2003**, Radiation-induced grafting of styrene onto FEP. films: Structure and thermal behaviour of copolymers, *Angew Makromol. Chem.*, 210, 151-164
- Gupta B., Büchi F.N., Scherer G.G., **1994**, Cation exchange membranes by pre-irradiation grafting of styrene into FEP films. I. Influence of synthesis conditions, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, 32, 1931-1938

- Gupta B., Scherer G.G., **1993**, Proton exchange membranes by radiation grafting of styrene onto FEP films. I. Thermal characteristics of copolymer membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 2129-2134
- Gürsel S.A., Gubler L., Gupta. B., Scherer G.G., **2008a**, Radiation Grafted Membranes, *Adv. Polym. Sci.*, 215, 157-217
- Gürsel S. A., Schneider J., Yousef H. B., Wokaun A., Scherer G. G, **2008b**, Thermal properties of proton-conducting radiation-grafted membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 108, 3577-3585
- Gürsel S.A., Yousef H. Wokaun A., Scherer G.G., **2007**, Influence of reaction parameters on grafting of styrene into poly(ethylene-*alt*-tetrafluoroethylene) films, *Nuc. Inst. and Methods in Physics Research B*, 265, 198-203
- Harth E., Van Horn B., Hawker C.J., 2001, Acceleration in nitroxide mediated 'living' free radical polymerizations, *Chem. Commun.*, **2001**, 1, 823-824
- Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E., New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations, *Chem Rev.*, **2001**, 101, 3661-3388
- Hietala S., Maunu S.L., Sundholm F., **1999a**, Structure of Styrene Grafted Poly(vinylidene fluoride) Membranes Investigated by Solid-State NMR, *Macromolecules*, 32, 788-791
- Hietala S., Paronen M., Holmberg S., Näsman J., Juhanoja J., Karjalainen M., Serimaa R., Toivola M., Lehtinen T., Parovuori K., Sundholm G., Ericson H., Mattsson B., Torell L., Sundholm F. J., **1999b**, *J. Polym Sci Part A Polym Chem*, 37, 1741
- Hodgdon R.B., **1968**, Polyelectrolytes prepared from perfluoroalkylaryl macromolecules, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 6, 171-191
- Hoogers G., **2003**, Fuel Cell Technology Handbook, *CRC Press*, ISBN:0849308771
- Huang R.Y.M., Shao P., Burns C.M., Feng X., **2001**, Sulfonation of poly(ether ether ketone)(PEEK): Kinetic study and characterization, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 2651
- Hwang G.J., Ohya H., Nagai T., **1999**, Ion exchange membrane based on block copolymers. Part III: preparation of cation exchange membrane, *J. Membr Sci.*, 1999, 156, 61-65

- Inaba M., Kinumoto T., Kiriake M., Umebayashi R., Tasaka A., Ogumi Z., **2006**, Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochim. Acta*, 51, 5746-5763
- Izumi Y., Nagaike H., Tabuse S., Yoshida Y., Tagava S., **2001**, Radiation grafting of styrene onto polyethylene, *Radiation Physics and Chemistry*, 62, 83-88
- Jones D.J., Roziere J., **2001**, Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications, *J. Membr. Sci.*, 185, 41-58
- Kamigaito M., Ando T., Sawamoto M., **2001**, Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, 101, 3689-3746
- Kimura Y., Asano M., Chen J., Maekawa Y., Katakai R., Yoshida M., **2008**, Influence of grafting solvents on the properties of polymer electrolyte membranes prepared by γ -ray preirradiation method, *Radiation Physics and Chemistry*, 77, 864-870
- Knoop C.A., Studer A., **2003**, Hydroxy- and Silyloxy-Substituted TEMPO Derivatives for the Living Free-Radical Polymerization of Styrene and *n*-Butyl Acrylate: Synthesis, Kinetics, and Mechanistic Studies, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 16327-16333
- Kreuer K.D., **2001**, On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, *J. Membr. Sci.*, 185, 29-39
- Kreuer K.D., Rabenau A., Weppner W., **1982**, A Stable Tetraalkoxy(hydroxy)phosphorane and Phosphorane Oxide Anion by Hydrolysis of Tetraalkoxy(halogen)phosphoranes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 21, 208
- Kowollik C. B., Quinn J. F., Nguyen T. L. U., Heuts J. P. A., Davis T. P., **2001**, Kinetic Investigations of Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerizations: Cumyl Phenylthioacetate Mediated Homopolymerizations of Styrene and Methyl Methacrylate, *Macromolecules*, 34, 7849-7857
- LaConti A.B., **1982**, Topical Workshop on Perfluorinated Ionomer Membranes, American Chemical Society-Polymer Division, *General Electric Company*, Lake Buena Vista, Florida
- Li L., Deng Y. J., Xie L., Li J., Lu X., **2010**, A novel approach to prepare proton exchange membranes from fluoropolymer powder by pre-irradiation induced graft polymerization, *Journal of Membrane Science*, 346, 113-120

- Li L., Zhang J., Wang Y., **2003**, Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell, *J. Membr. Sci.*, 226, 159-167
- Li X., Sabir I., **2005**, Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs, *Int. J. Hydrogen Energy*, 30, 359-371
- Lufrano F., Squadrito G., Patti A., Passalacqua E., **2000**, Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cells, *J. Appl. Polym. Sci.*, 77, 1250-1256
- Manea C., Mulder M., **2002**, Characterization of polymer blends of polyethersulfone/sulfonated polysulfone and polyethersulfone/sulfonated polyetheretherketone for direct methanol fuel cell applications, *J. Membr. Sci.*, 206, 443-453
- Matyjaszewski K., Davis T.P., **2002**, *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley-Interscience, ISBN:978-0-471-39274-3
- Matyjaszewski K., Xia J.H., **2001**, Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, 101, 2921-2990
- Mauritz K. A., Moore R. B., **2004**, State of understanding of Nafion, *Chem. Rev.*, 2004, 104, 4535
- McCormick, C.L, Lowe, A.B., **2004**, Aqueous RAFT polymerization: recent developments in synthesis of functional water-soluble (co)polymers with controlled structures, *Acc. Chem. Res.*, 37, 312-25
- Meier-Haack J., Taeger A., Vogel C., Schlenstedt K., Lenk W., Lehmann D., **2005**, Membranes from sulfonated block copolymers for use in fuel cells, *Sep. Purif. Technol.*, 41, 207-220
- Moad G., Rizzardo E., Thang S.H., **2005a**, Living Radical Polymerization by the RAFT Process, *Aust. J. Chem.*, 2005, 58, 379-410
- Moad G., Chong Y.K., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H., **2005b**, Advances in RAFT polymerization: the synthesis of polymers with defined end-groups, *Polymer*, 46, 8458-8468
- Moad G., Rizzardo E., Solomon D.H., **1982**, Selectivity of the reaction of free radicals with styrene, *Macromolecules*, 15, 909-914
- Mohamed H. F. M., Abdel-Hady E. E., Mohamed S. S., **2007**, Irradiated polymethylmethacrylate studied by positron annihilation spectroscopy, *Phys. Status Solidi C*, 4, 3722-3726

- Momose T., Tomiie K., Ishigaki I., Okamoto J., **1989a**, Radiation grafting of α,β,β -trifluorostyrene onto various polymer films by preirradiation method, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 2165
- Momose T., Yoshioka H., Ishigaki I., Okamoto J., **1989b**, Radiation grafting of α,β,β -trifluorostyrene onto poly(ethylene-tetrafluoroethylene) film by preirradiation method. II. Properties of cation-exchange membrane obtained by sulfonation and hydrolysis of the grafted film, *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 2091-2101
- Momose T., Yoshioka H., Ishigaki I., Okamoto J., **1989**, Radiation grafting of α,β,β -trifluorostyrene onto poly(ethylene-tetrafluoroethylene) film by preirradiation method. I. Effects of preirradiation dose, monomer concentration, reaction temperature, and film thickness, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 2817-2826
- Nadal M., Barbir F., **1994**, *Hydrogen Energy Progress X*, Vol. 3, 1427-1440
- Nasef M. M., Saidi H., **2006**, Surface studies of radiation grafted sulfonic acid membranes: XPS and SEM analysis, *Applied Surface Science*, 252, 3073-3084
- Nasef M.M., E. A. Hegazy, **2004**, Preparation and application of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymers onto non-polar films, *Prog. Polym. Sci.*, 29, 499-561
- Nasef M. M., **2002**, Structural Investigation of Radiation Grafted PTFE-g-polystyrene Sulfonic acid Membranes, *European Polymer Journal*, 2002, 38, 87-95
- Nasef M M, Saidi H, **2001**, Thermal Degradation Behaviour of Radiation Grafted FEP-g-polystyrene Sulfonic acid Membranes", *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 70, 497-504
- Nasef M M, **2000**, Thermal Stability of Radiation Grafted PTFE-g-polystyrene Sulfonic acid Membranes", *Polymer Degradation and Stability*, *Polymer Degradation and Stability*, 68, 231-238
- Nasef M.M., Saidi H., Nor H.M., Zaman K., Dahlan M., Hashim K., **1999**, Cation exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of styrene onto PFA copolymer films. I. Preparation and characterization of the graft copolymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 73, 2095

- Oka T. Ito K., He C., Dutriez C., Yokoyama H., Kobayashi Y., **2008**, Free Volume Expansion and Nanofoaming of Supercritical Carbon Dioxide Treated Polystyrene, *J. Phys. Chem. B*, 112, 12191-12194
- Quirk R.P., Lee B., **1992**, Experimental Criteria for Living Polymerizations, *Polym. Int.*, 27, 359-367
- Radice S., Del Fanti N., Castiglioni C., Del Zoppo M., Zerbi G., **1994**, Vibrational Analysis as a Tool for Detecting Electronic Mobility. The Case of the Alternating Ethylene-Tetrafluoroethylene Copolymers, *Macromolecules*, 27, 2194-2199
- Rager T., **2004**, Parameter Study for the Pre-Irradiation Grafting of Styrene/Divinylbenzene onto Poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) from Isopropanol Solution, *Helv. Chim. Acta.*, 87, 400-407
- Resnick P.R., Grot G.W., **1978**, E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE, US Patent 4113585
- Rohani R., Nasef M.M., Saidi H., Dahlan K.Z.M., **2007**, Effect of reaction conditions on electron induced graft copolymerization of styrene onto poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) films: kinetic study, *Chem. Eng. J.*, 132, 27-35
- Rose J.B., **1979**, US Patent, 4,268,650
- Rouilly M.V., Kötzt E.R., Haas O., Scherer G.G., Chapiro A., **1993**, Proton exchange membranes prepared by simultaneous radiation grafting of styrene onto Teflon-FEP films. Synthesis and characterization, *J. Membr. Sci.*, 81, 89
- Jabbari E., Peppas N. A., *Macromolecules*, **1993**, 26, 2175-2186
- Xiangdong Xu, Raymund W. M. K., Woon M. L., **2006**, Surface modification of polystyrene by low energy hydrogen ion beam, *Thin Solid Films*, 514, 182-187
- Saarien V, Karesja M, Kallio T, Paronen M, Kontturi K, **2006**, Characterization of the novel ETFE-based membrane, *Journal of Membrane Science*, 280, 20-28
- Sawada S., Kawasuso A., Maekawa M., Yabuuchi A., Maekawa Y., **2010**, Free-volume structure of fluoropolymer-based radiation-grafted electrolyte

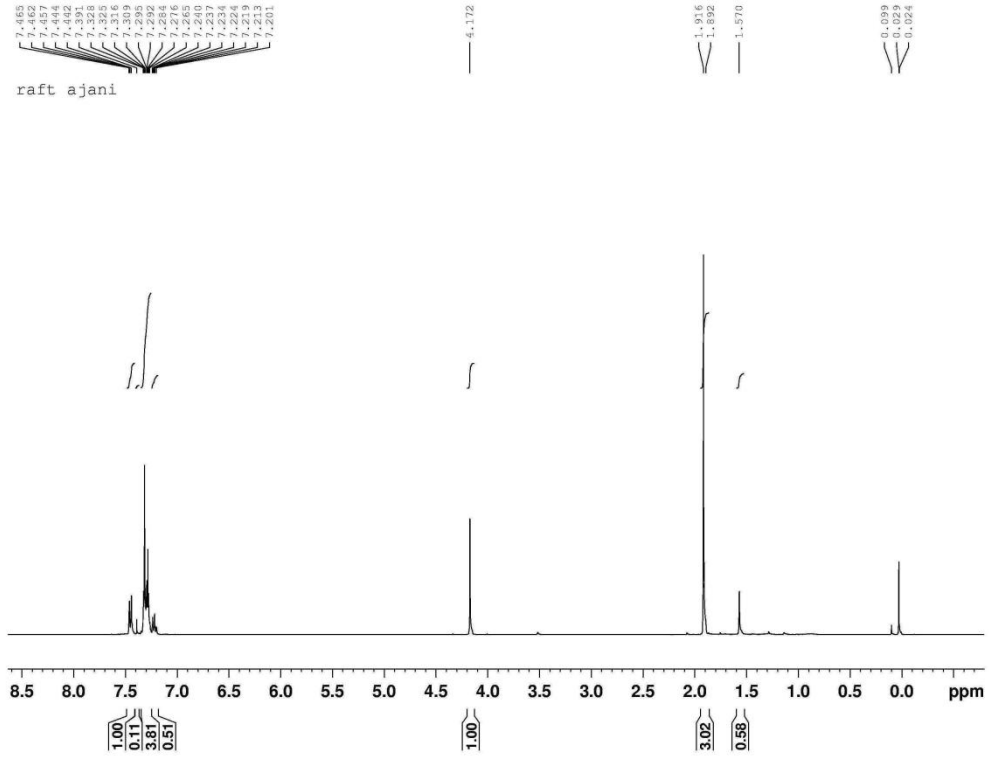
- membranes investigated by positron annihilation lifetime spectroscopy, *J. Phys.: Conference Series*, 225, 1-6
- Scherer G.G., **1997**, Interfacial aspects in the development of polymer electrolyte fuel cells, *Solid State Ionics*, 94, 249-257
- Scherer G.G., **1990**, Polymer Membranes for Fuel Cells, *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, 94, 1008-1014
- Schmidth T J., Simbeck K., Scherer G. G., **2005**, Erratum: Influence of Cross-Linking on Performance of Radiation-Grafted and Sulfonated FEP 25 Membranes in H₂ O₂ PEFC, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A 93
- Septiani U., Chen J., Asano M., Maekawa Y., Yoshida M., Kubota H., **2007**, Influence of pre-irradiation condition on the properties of polymer electrolyte membranes prepared using radiation grafting, *J. Mater. Sci.*, 42, 1330-1335,
- Serpico J.M., Ehrenberg S.G., Fontanella J.J., Jialo X., Perahia D., McGrady K.A., Sanders E.H., Kellogg G.E., Wnek G.E., **2002**, Transport and Structural Studies of Sulfonated Styrene–Ethylene Copolymer Membranes, *Macromolecules*, 35, 5916-5921
- Shkolnik S., Behar D., **1982**, Radiation-induced grafting of sulfonates on polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 27, 2189-2196
- Siegenthaler K.O., Studer A., **2006**, Nitroxide-Mediated Radical Polymerization/Increase of Steric Demand in Nitroxides. How Much Is Too Much?, *Macromolecules*, 39, 1347-1352
- Simitha B., Sridhar S., Khan A. A., **2005**, Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review, *J. Membr. Sci.*, 259, 10-26
- Soyade H. S., Pujari P. K., Goswami A., Manohar S. B., **1998**, Measurement of free-volume hole size distribution in Nafion-117 using positron annihilation spectroscopy, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 36, 983-989
- Soyade H. S., Pujari P. K., Goswami A., Manohar S. B., **1997**, Probing the microstructure of Nafion-117 using positron annihilation spectroscopy, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 35, 771-776
- Stone C., Steck A.E., Choudhury B., **2004**, US Patent No. 6,723,758, Ballard Power Systems Inc.
- Stone C., Morrison A.E., **2002a**, From curiosity to “power to change the world®”, *Solid State Ionics*, Vol. 152-153, 1-13

- Stone C., Steck A.E., **2002b**, Ballard Power Systems Inc., US Patent No. 6,359,019,
- Sudarshan K. Rath S. K., Patri M., Sachdeva A., Pujari P. K., Positron annihilation spectroscopic studies of fluorinated ethylene propylene copolymer-g-polystyrene, *Polymer*, **2007**, 48, 6434
- Sumerlin, B.S, Lowe, A.B., Stroud, P.A, McCormick, C.L., **2003**, Modification of Gold Surfaces with Water-Soluble (Co)polymers prepared via Aqueous Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization, *Langmuir*, 19, 5559
- Szwarc M., **1956**, 'Living' Polymers, *Nature*, 178, 1168-1169
- Tang H., Pintauro P.N., **2001**, Polyphosphazene membranes. IV. Polymer morphology and proton conductivity in sulfonated poly[bis(3-methylphenoxy)phosphazene] films, *J. Appl. Polym. Sci.*, 79, 49-59
- Tao S. J., **1972**, Positronium annihilation in molecular substances, *J. Chem. Phys.*, 56, 5499-5510
- Yamaki T., Asano M., Maekawa Y., Morita Y., Suwa T., Chen J., Tsubokawa N., Kobayashi K., Kubota H., Yoshida M., **2003**, Radiation grafting of styrene into crosslinked PTFE and subsequent sulfonation for fuel cell applications, *Radiation Physics and Chemistry*, 67, 403-407
- Yousef H.B., **2009a**, Radiation grafted ETFE based membranes for fuel cells: improved mechanical and oxidative stability, PhD Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich
- Yousef H.B., Gubler L., Gürsel S.A., Henkensmeier D., Wokaun A., Scherer G.G., **2009b**, Novel ETFE based radiation grafted poly(styrene sulfonic acid-co-methacrylonitrile) proton conducting membranes with increased stability, *Electrochemistry Communications*, 11, 941-944
- Vie P., Paronen M., Strømgård M., Rauhala E., Sundholm F., **2002**, Fuel cell performance of proton irradiated and subsequently sulfonated poly(vinyl fluoride) membranes, *J. Membr. Sci.*, 204, 295-301
- Wallasch F., **2010**, Investigation on radiation grafted polymer fuel cell membranes: preparation, characterization, applications, Swiss Federal Institute of Technology, PhD Thesis, Zurich
- Wallsby N., Paronen M., Juhanoja J., Sundholm F., **2000**, Radiation grafting of styrene onto poly(vinylidene fluoride) films in propanol: the influence of

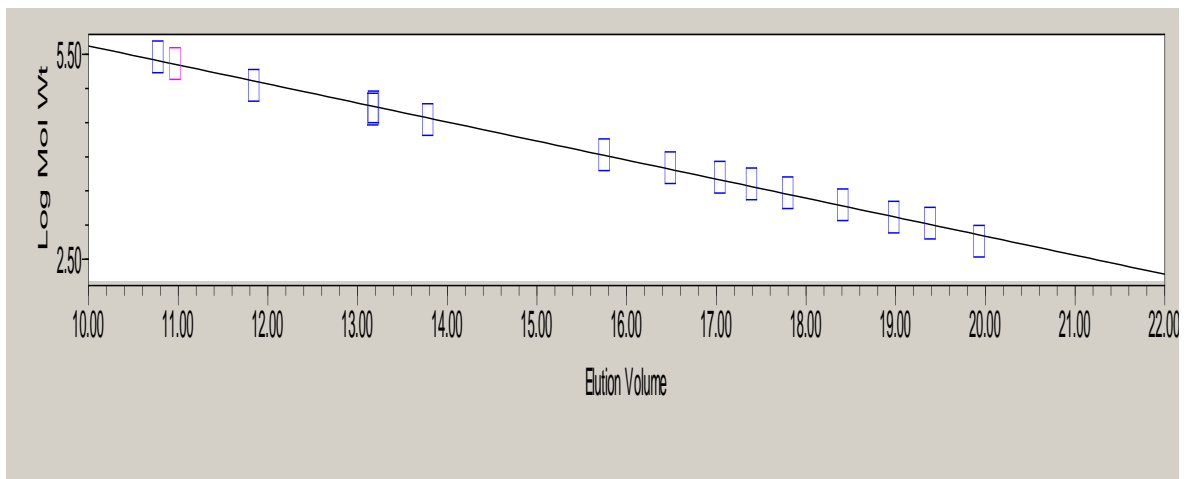
- solvent and synthesis conditions, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 38, 1512
- Wang H., Capuano G. A., **1998**, Behavior of raipore radiation-grafted polymer membranes in H₂/O₂ fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 780-784
- Wang J.S., Matyjaszewski K., **1995**, Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 117,5614-5650
- Wirguin C.H, **1996**, Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications, *J. Membr. Sci.* 120, 1-33, 1996
- Wycisk R. J.K., Lee K.J., Pintauro P.N., **2005**, Sulfonated Polyphosphazene-Polybenzimidazole Membranes for DMFCs, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A892
- Zaidi S. M.J., Mikhailenko S.D., Robertson G.P., Guiver M.D., Kaliaguine S., **2000**, Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications, *J. Membr. Sci.*,173, 17-34
- Zawodzinski T.A., Springer T.E., Uribe F., Gottesfeld S., **1993**, Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications, *Solid State Ionics*, 60, 199-211

7. EKLER

EK 1 Kümüil Fenilditiyoasetat RAFT Ajanının ¹H-NMR Spektrumu



EK 2 SEC Kalibrasyon Eğrisi



ÖZGEÇMİŞ

Ad ve Soyad :Gökçe Çelik
Doğum Yeri :Sivas
Doğum Tarihi :17.03.1981
Medeni Durumu :Evli

Eğitim Bilgileri

Lisans : 1999-2004
Yüksek Lisans : 2005-2007
Doktora : 2008-.....
Yabancı Dil :İngilizce

İş Deneyimleri:

2005-2008 : Araştırma Görevlisi, Cumhuriyet Üniversitesi, Kimya Bölümü, Sivas
2012-Halen : Mühendis, Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM), Ankara