

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ULTRASES DESTEKLİ STİREN VE 2-HİDROKSİETİL
METAKRİLATIN KOPOLİMERİZASYONU**

**EMİNE TOMRUN GÜÇLÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2020**

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ULTRASES DESTEKLİ STİREN VE 2-
HİDROKSİETİL METAKRİLATIN
KOPOLİMERİZASYONU**

EMİNE TOMRUN GÜÇLÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ ÇİĞDEM TAŞDELEN YÜCEDAĞ

GEBZE
2020

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

ULTRASOUND ASSISTED
COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND
2-HYDROXYETHYL METACRYLATE

EMİNE TOMRUN GÜÇLÜ
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSIST. PROF. DR. ÇİĞDEM TAŞDELEN YÜCEDAĞ

GEBZE
2020



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 10/07/2020 tarih ve 2020/33 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 27/07/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Emine Tomrun GÜÇLÜ'nün tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem TAŞDELEN YÜCEDAĞ

ÜYE

: Prof. Dr. Mahmut R. BAYRAMOĞLU

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Gülşen ALBAYRAK ARI

ONAY

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

ÖZET

Ultrasenin kimyasal ve biyolojik sistemlere etkileri yetmiş beş yılı aşkın bir süredir araştırılmaktadır. Son yıllarda polimer sentezi için yeni bir teknik olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Ultrasen, polimer ve kopolimer sentezi için polimerizasyon tepkimelerinin kimyasal başlatıcıya gerek kalmadan başlatılabilmesi için uygulanmaktadır. Polimerizasyonun başlatılabilmesi için gerekli olan radikaller, ultrasen dalgalarının yol açtığı mekanik etki ile üretilmektedir. Emülsiyon polimerizasyonu ile çalışılan sistemde radikaller ultrasonik ortamda suyun, surfaktanın ve monomerlerin kativasyonu ile üretilir.

Stiren (St) ve 2-hidroksietil metakrilatın (HEMA) emülsiyon kopolimerizasyonu'nun radikalik bir başlatıcı kullanılmaksızın ultrasen etkisiyle yürütüldüğü bu çalışmada, 20 KHz frekansında ultrasen dalgası üreten Bandelin HD 2200 cihazı ile 13 mm çapında prob kullanılarak, sabit puls (10/10)'da beş farklı değişken (St/HEMA, monomer\su, SDS\monomer, ultrasen gücü ve sıcaklık) kullanılmıştır. Her bir değişken için farklı oranlarda; St/HEMA (0.5, 1, 1.5, 2), monomer\su (%w/w) (%10, %15, %20, %30), SDS\monomer (%w/w) (%5, %10, %15, %20), güç (1, 2, 3), sıcaklık (40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C) kullanılarak polimerizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler ile her bir değişken için yüzde verim gravimetrik olarak belirlenmiştir. Kopolimerizasyon parametreleri optimize edildikten sonra bu koşullarda sentezlenen polimerin kimyasal yapısı ve yüzeyi FT-IR, ¹H-NMR ve SEM ile incelenmiştir. En yüksek kopolimerizasyon verimi yaklaşık 4 saat sonunda % 89,10 olarak elde edilmiştir.

Bildiğimiz kadarıyla, Stiren ve HEMA kopolimerizasyonu ultrasen ortamında başlatıcı kullanılmaksızın ilk kez bu çalışmada gerçekleştirilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Ultrasen, Radikalik Başlatıcısız Polimerizasyon, Emülsiyon Polimerizasyonu, Stiren, HEMA.

SUMMARY

The effects of ultrasound on chemical and biological systems have been investigated for more than seventy five years. It has been widely used in recent years as a new technique for polymer synthesis.

Ultrasound are applied to initiate polymerization reactions for polymer and copolymer synthesis without the need for a chemical initiator. Radicals necessary for initiating polymerization are produced by the mechanical effect caused by ultrasound waves. Radicals are produced by the quenching of water, surfactant and monomers in an ultrasonic field in the system worked with emulsion polymerization.

In this study, where emulsion copolymerization of styrene (St) and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) was carried out with the ultrasound effect without the use of a radicalic initiator, Bandelin HD 2200 device, which produces an ultrasound wave at a frequency of 20 KHz, uses a 13 mm probe and constant pulse (10/10). Polymerization experiments were carried out using different rates for each variable; St / HEMA (0.5, 1, 1.5, 2), monomer \ water (w/w %) (10%, 15%, 20%, 30%), SDS \ monomer (w/w%) (5%, 10%, 15%, 20%), power (1, 2, 3), temperature (40°C, 50°C, 60°C, 70°C). By the experiments yield percentange for each variable was determined gravimetrically. After the copolymerization parameters were optimized, the chemical structure and surface of the polymer synthesized under these conditions were examined by FT-IR, ¹H-NMR and SEM. The highest copolymerization efficiency was obtained as 89.10% after approximately 4 hours.

To the best of our knowledge, Styrene and HEMA copolymerization is performed for the first time in this study, without the use of initiators in an ultrasonic field.

Keywords: Ultrasound, Radicalic Initiator-Free Polymerization, Emulsion Polymerization, Styrene, HEMA.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve tez çalışmalarım süresince destek ve ilgisini gördüğüm bilgi ve tecrübeleriyle bana rehberlik eden danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem TAŞDELEN YÜCEDAĞ'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında engin bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen saygı değer hocam Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU'na en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuar çalışmalarım sırasında yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen Dr. Başak TEMUR ERGAN, Dr. Betül GÜRÜNLÜ ve Sedat KÜÇÜKKÖYLÜ'ye, dostluklarını esirgemeyen her türlü manevi desteği veren arkadaşlarıma ve maddi manevi destekleriyle her zaman yanımda olan sevgili aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BÖLÜM	4
2.1. Ultrases Destekli Polimerizasyon	4
2.1.1. Ultrases Destekli Emülsiyon Polimerizasyonu	4
2.2. Emülsiyon Polimerizasyonu	7
2.2.1. Emülsiyon Polimerizasyonunda Kullanılan Bileşenler	9
2.2.1.1. Su	9
2.2.1.2. Monomer	10
2.2.1.3. Başlatıcı	10
2.2.1.4. Sürfaktan (Yüzey Aktif Madde)	10
2.3. Emülsiyon Polimerizasyonu Mekanizması	12
2.4. Ultrases Destekli Radikalik Başlatıcısız Emülsiyon Polimerizasyonu	15
2.4.1. Başlatıcısız Emülsiyon Polimerizasyonu Mekanizması	16
2.5. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu	19
3. MALZEME VE YÖNTEM	22
3.1. Kullanılan Kimyasallar	22
3.2. Kullanılan Ekipman ve Cihazlar	23
3.3. Karakterizasyon	24
3.4. Polimerizasyon Deneyleri ve Deneysel Optimizasyon	25
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	29
5. SONUÇLAR	45

KAYNAKLAR

48

ÖZGEÇMİŞ

53

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
°C	: Celcius Cinsinden Sıcaklık Birimi
δ	: Sigma
µm	: Mikro metre
µ	: Mikron
¹ H	: Hidrojen Atomunun 1 Kütle Numaralı İzotopu
Å	: Angström
D	: Dipol moment
FT-IR	: Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HEMA	: 2-Hidroksietil Metakrilat
Hz	: Hertz
I	: Başlatıcı
K	: Kelvin
kHz	: Kilo Hertz
KMK	: Kritik Misel Konsantrasyonu
Ko	: Kopolimer
M	: Monomer
MHz	: Mega Hertz
nm	: Nanometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
Pa	: Pascal
ppm	: Milyonda bir miktar
R	: Radikal
Rpm	: Dakika başına dönüş hızı
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat
SEM	: Tarama Elektron Mikroskobu
St	: Stiren
T	: Sıcaklık
W	: Watt

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Yüzey aktif madde.	11
2.2: Sodyum dodesil sülfat.	12
2.3: Harkins modeli.	12
2.4: Emülsiyon polimerizasyonu aşamaları.	13
2.5: Monomer damlacıkları ile emülsiyon polimerizasyonunun ilerleyişi.	15
2.6: Ultrases ile başlatılan emülsiyon polimerizasyonu mekanizması.	18
2.7: Ultrases ile başlatılan emülsiyon polimerizasyonu mekanizmasının aşamaları.	19
3.1: Stirenin açık formülü.	23
3.2: HEMA (2-hidroksietil metakrilat)'nın açık formülü.	24
3.3: HD 2200 sonopuls cihazı.	25
3.4: Ultrases destekli polimerizasyon deney düzeneği şematığı ve fotoğrafı.	27
4.1: St/HEMA oranının polimerizasyon verimi üzerine etkisi.	30
4.2: M/Su oranının polimerizasyon verimi üzerine etkisi.	33
4.3: SDS/M oranının polimerizasyon verimi üzerine etkisi.	35
4.4: Ultrases gücünün polimerizasyon verimi üzerine etkisi.	38
4.5: Sıcaklığın polimerizasyon verimi üzerine etkisi.	41
4.6: Ultrases destekli St/HEMA kopolimerinin sentezi.	42
4.7: Poli(St-ko- HEMA)'nın DMSO'da alınan ¹ H NMR spektrumu.	43
4.8: Poli(St-ko- HEMA)'nın FT-IR spektrumu.	44
4.9: Poli(St-ko-HEMA) kopolimerinin 1 µm ve 500 nm ölçekli SEM görüntüleri.	45

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Ses dalgalarının frekanslarına göre sınıflandırılması.	1
3.1: Deneyde kullanılan stiren monomerinin özellikleri.	23
3.2: Deneyde kullanılan HEMA monomerinin özellikleri.	24
3.3: Polimerizasyon deney planı.	28
4.1: St/HEMA oranının polimerizasyon verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi (M/Su: %10 (w/w), SDS/M: %10 (w/w), güç: 2, sıcaklık: 50 °C).	30
4.2: M/Su oranının polimerizasyon verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi (St/HEMA: 1.5, SDS/M: %10 (w/w), güç: 2, sıcaklık: 50 °C).	33
4.3: SDS/M oranının polimerizasyon verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi (St/HEMA: 1.5, M/Su: %10 (w/w), güç: 2, sıcaklık: 50 °C).	35
4.4: Ultrases gücünün polimerizasyon verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi (St/HEMA: 1.5, M/Su: %10 (w/w), SDS/M: %10 (w/w), sıcaklık: 50 °C)	38
4.5: Sıcaklığın polimerizasyon verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi (St/HEMA: 1.5, M/Su: %10 (w/w), SDS/M: %10 (w/w), güç: 2)	40

1. GİRİŞ

Ultrases insan kulağının duyamadığı 20 kHz - 10 MHz (10^7 Hz) frekansa sahip ses dalgasıdır. Bir insanın normal işitme aralığı 16 Hz ile 20 kHz frekansları arasındadır. Ultrases dalgalarının kimyasal prosesler üzerindeki etkilerini inceleyen bilim dalına “Sonokimya” denir. Sonokimya, ultrases reaksiyon sistemi üzerinde reaksiyonu hızlandıran serbest radikalleri oluşturmak için “gerçek” kimyasal etkilere neden olmaktadır [1]. Kimyasal reaksiyonlar gerçekleşebilmek için bir tür enerjiye ihtiyaç duyarlar. Ultrasonik ses dalgaları ısı ve ses oluşumundan dolayı reaksiyonların gerçekleşebilmesi için kimyasal ve mekanik etki yaratır. Ultrasonik ses dalgaları ile ortama çok kısa bir sürede çok fazla ısı enerjisi verilir sonucunda yüksek enerjili kimyasal üretim için olağan üstü bir mekanizma sağlanır. Sonokimya genellikle 20 ile 40 kHz arasındaki frekansları içermektedir. Tablo 1.1’de ses dalgalarının frekanslarına göre sınıflandırılması verilmiştir [2].

Tablo 1.1: Ses dalgalarının frekanslarına göre sınıflandırılması.

İnsan kulağının işitebildiği sesler	16 kHz-20 kHz
Genel ultrases dalgaları gücü	20 kHz-40 kHz
Sonokimya uygulamaları	20 kHz-2 MHz
Tanı (diagnostik) ultrases dalgaları	5 MHz-10 MHz

Ultrases, hayvanlarla iletişim (köpek ısıkları), beton binalardaki kusurların tespiti, ince kimyasalların sentezi ve hastalığın tedavisi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Ultrases dalgaları günümüzde yaygın olarak kullanımlarına rağmen yapılan çalışmalar çok eskiye dayanmamaktadır. En eski uygulama yirminci yüzyılın başlarında uygulanan ultrasesle hastalık tanısıdır. [3].

Ultrases günümüzde bilimsel çalışmalarda ve endüstride elektrokimya, gıda teknolojisi, kimyasal sentez, malzeme ekstraksiyonu, nanoteknoloji, faz ayırımı, yüzey temizliği, terapi, su ve kanalizasyon arıtımı gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Ultrasonik araştırmalar temel olarak üç alanda incelenir:

- Kimya ve fizik alanındaki sentez ve kataliz çalışmalarında
- Sanayide temizlik, kaynak ve hammadde işlemede

- Tıpta hastalık tanısında [3].

Sıvı bir maddeye ultrases uygulandığında bir dizi işlem meydana gelir, bunların en önemlisi kavitasyondur. Kativasyon sıvıya büyük bir negatif basınç uygulanması ile sıvı içinde mikro ölçekli baloncukların oluşması olayıdır [4]. Ultrases kavitasyon adı verilen olayla mikro kabarcıklar oluşturarak sıvı bir maddede fiziksel ve kimyasal değişimler yapabilmektedir. Bu özelliği ultrasesin fizik, kimya, teknoloji alanlarında kullanılmasını sağlamıştır ve ultrases uygulamalarına sonokimya adı verilmiştir.

Bir sıvıya ultrases uygulanması yani sonikasyon işlemi ısı, ışık, nükleer radyasyon gibi geleneksel enerji kaynaklarından farklıdır. Ultrasesin bir maddede yarattığı kimyasal etki moleküller arası etkileşimden değil, kavitasyon oluşumundan kaynaklanmaktadır. Polimer kimyasında ultrasesin en bilinen etkileri, kavitasyon kabarcıkları etrafında üretilen kuvvetlerin, çözelti içindeki polimer zincirlerini parçalayarak molekül ağırlığının azalmasına sebep olması ve kativasyonun saf organik bir sıvı içerisinde radikal oluşumuna yol açmasıdır [5].

Son yıllarda sonokimyanın polimer endüstrisi uygulamalarındaki araştırmaları artış göstermektedir. Araştırmalar biyo-malzeme hazırlama, polimerizasyon reaksiyonları, polimer zincir kırılması ve kopolimer sentezi üzerine yapılmaktadır.

Kopolimerizasyon, polimer özelliklerinin sistematik değişikliklerini gerçekleştirmek için en güçlü yöntemdir. Aynı polimer partikülünde farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip iki farklı monomerin değişen oranlarda dahil edilmesi büyük bilimsel ve ticari öneme sahiptir. Su bazlı sistemlerde aşırı derecede hidrofilik ve aşırı derecede hidrofobik monomerlerin kombinasyonu bir yandan özel bir zorluk olduğu gibi, diğer bir yandan ise heterofaz polimerizasyon teknikleri için bir avantajdır [6]. Kopolimer sentezinin ultrases desteği ile yapılması ise polimerizasyon reaksiyonunu farklılaştırmaktadır. Su bazlı sistemlerde ultrases destekli kopolimer sentezinde, suyun homolizi sonucunda radikaller üretilebilmektedir. Bu radikaller ise polimerizasyonda başlatıcı görevi yapmaktadır. Bu sayede emülsiyon polimerizasyonu başlatıcı kullanılmaksızın yürütülebilmekte ve kısa sürede yüksek verim elde edilebilmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı, ultrases ortamında ve başlatıcı kullanılmaksızın hidrofilik bir monomer olan 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) ile hidrofobik bir monomer olan Stiren (St)'nin kopolimerizasyonunun gerçekleştirilmesi ve optimum

kopolimerizasyon koşullarının belirlenmesidir. Ultrases dalgaları su içerisinde oluşan kativasyon etkisiyle ürettiği serbest radikaller ile kopolimerizasyon reaksiyonunda başlatıcı olarak kullanılacaktır. St-HEMA kopolimerinin polimerizasyon verimi gravimetrik olarak hesaplanacak ve optimum polimerizasyon koşulları incelenecektir.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1. Ultrases Destekli Polimerizasyon

Ultrases, yüksek frekanslı ses dalgalarından oluşur. Ultrases dalgaları frekansına bağlı olarak, yıkıcı (tahribatlı) ses dalgaları 20 kHz ile 2 MHz arasında ve tahribatsız ses dalgaları 5 MHz ile 10 MHz arasında gösterilir.

Ultrases ilk olarak yirminci yüzyılda hastalıkların teşhis edilmesi aşamasında kullanılmıştır. Ultrasesin endüstriyel olarak kullanımı 1950'de kabul görmüştür ve temizlik alanında ve plastik kaynaklamada kullanılmıştır. Günümüzde, kimyasal sentezler, nanoteknoloji, yüzey temizleme, gıda teknolojileri, elektrokimya, tıp, su ve kanalizasyon arıtılması gibi alanlarda kullanılan ultrases (ses ötesi) teknolojisi üzerine araştırmalar devam etmektedir.

Sonokimya, ultrases dalgalarının sıvılar üzerinde oluşturduğu akustik kavitasyonu ve bunun kimyasal prosesler üzerindeki etkilerini inceleyen bilim dalıdır. Kimyasal reaksiyonlar gerçekleşebilmek için enerjiye ihtiyaç duyarlar. Ultrasonik ses dalgaları ısı ve ses oluşumundan dolayı reaksiyonların gerçekleşebilmesi için kimyasal ve mekanik etki yaratır. Bu etkinin yüksek enerjili kimyasal üretim için beklenmedik bir mekanizma sağlamasının sebebi ortama çok kısa sürelerde çok fazla ısı enerjisi verilmesidir.

Ultrases gücünün kimyasal etki yaratmasının temel sebebi kavitasyondur. Kaviteasyon, yüksek frekanslı ses dalgaların sıvıya uyguladığı basınç sonucunda mikro ölçekli baloncukların oluşmasıdır. Oluşan kaviteasyon baloncuklarının (kabarık) patlaması sonucunda çok yüksek sıcaklık ve basınç meydana gelir. Bu durum serbest radikallerin ortaya çıkmasını sağlar ve ortaya çıkan serbest radikaller redoks tepkimelerine yol açabilir. Ultrases, suyun sonolizi ile serbest radikallerin oluşumunu sağlar ve oluşan bu radikaller de çözünmüş bileşenlerle reaksiyona girerek kimyasal reaksiyonları başlatır [3, 7].

2.1.1. Ultrases Destekli Emülsiyon Polimerizasyonu

Ultrases 2×10^4 ile 10^7 Hz frekans aralığında sonik dalgalarından oluşur. Sonik dalgalar su yoluyla iletildiğinde kaviteasyon kabarcıkları oluşur. Kaviteasyon

kabarcıkları içinde ve hemen çevresindeki bölgede yaklaşık 5000 K 'lık son derece yüksek sıcaklıklar ve çok kısa sürede çöken mikro kabarcıkların içinde yaklaşık 108 Pa'lık basınç oluşmaktadır. Bu sıcaklık ve basınç neticesinde çok güçlü şok dalgalarının açığa çıktığını gösteren basitleştirilmiş hesaplamalar mevcuttur. Kabarcık çöküşüyle meydana gelen şok dalgalarına maruz kalan moleküllerde radikaller oluşmaktadır [8]. Bu tür özel mekanik ve kimyasal etkiler, geleneksel koşullar altında elde edilmesi zor veya imkansız olan kimyasal reaksiyonlar için yeni bir yol sağlamaktadır [9].

Sonokimya alanındaki ilk rapor 1927'de Richards ve Loomis tarafından yayınlanmıştır. Böylece, sentetik kimyanın birçok alanında özellikle polimer biliminde sonokimyaya olan ilgi artmıştır. Ultrasesin iyi bilinen bir kullanımı, polimerlerin moleküler ağırlıkları düşürmek ve dağılımlarını kontrol etmek için parçalanmasıdır. Polimerlerin ultrasonik parçalanmasını ve mekanizmalarını etkileyen faktörler, çözelti içindeki polimerler için de ayrıntılı olarak araştırılmıştır [8].

Emülsiyon polimerizasyonu, hidrofobik monomer, emülgatör (surfaktan) ve hidrofilik başlatıcı gibi ana bileşenlerden oluşmaktadır ve su fazında gerçekleşmektedir [10]. Akrilonitril, bütadien, stiren, polistiren, polimetil metakrilat gibi polimerler, emülsiyon polimerizasyonu prosesinde kolayca kullanılabilirler.

Klasik emülsiyon polimerizasyonunda, reaksiyonun başında surfaktan (emulgatör) ile monomer madde polar bir fazda dağılmış durumdadır. Emülsiyon polimerizasyonu belli bir monomer veya monomer karışımı ve belli bir surfaktanın sulu çözeltisi ile radikal zincir polimerizasyonu vasıtasıyla polimerleşmesidir. Ultrases (ultrason) kullanılmadan yapılan emülsiyon polimerizasyonu sisteminde başlatıcı kullanılır ve bu başlatıcı madde suda çözünen aynı zamanda serbest radikal üreten bir bileşiktir [11].

Ultrases etkisiyle sentezlenen emülsiyon polimerizasyonunda başlatıcıya gerek yoktur. Çünkü ultrases dalgaları, yüksek frekanslı ses dalgaları yayarak ısı ve ses oluşumundan dolayı kimyasal ve mekanik etki yaratmaktadır. Böylece serbest radikaller oluşmaktadır. Fakat ultrases ile polimerizasyon yöntemi sadece monomer içeren sistemlerin polimerizasyonunu başlatmak için değil, aynı zamanda monomer ile birlikte başlatıcı içeren sistemlerin polimerizasyonunu başlatmak için de kullanılmaktadır [12].

Ultrasound kullanılmadan yapılan geleneksel emülsiyon polimerizasyonu parçacıklarda yüksek polidispersite (heterojenlik) ve başlatıcı bileşenin zor ayrılması sonucu nihai üründe safsızlık gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Ultrasound destekli emülsiyon polimerizasyonu, kümelenme olmaksızın stabil monomer damlacıklarının hazırlanabilmesine olanak veren en verimli yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir [10].

Ultrasound destekli emülsiyon polimerizasyonunun sağladığı avantajlar şu şekilde sıralanabilir:

- iyi polimerizasyon verimi,
- düşük polidispersite ve homojen partikül büyüklüğü dağılımı,
- daha yüksek monomer dönüşümü,
- polimerizasyonun başlatılmasına yardımcı olan su, yüzey aktif madde veya polimer zincirlerinin bozulmasıyla radikal oluşumu,
- başlatıcı maddenin hızlı ayrılmasıyla radikal üretim hızının artması,
- polimerizasyon süresinde azalma ve
- az miktarda bir başlatıcı veya hiç başlatıcı gerektirmeme [10].

Ayrıca, polimerizasyon sırasında kimyasal başlatıcılar veya kostabilizatörler kullanılmadığından, ultrasound destekli bir emülsiyon polimerizasyonu yönteminin çevre dostu olduğu kanıtlanmıştır [13].

Metil metakrilat monomeri kullanılarak yapılan deneylerle vinil monomerlerinin polimerizasyonunun ultrasound desteği ile başlatılabileceği gösterilmiştir. Elde edilen polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığının yaklaşık 400,000 g/mol olduğu ve polimerizasyonun başlama hız sabiti değerlerinin literatüre uyumlu olduğunu kanıtlanmıştır [14].

Polimerizasyon reaksiyonunun ilk aşamasında ortamda yüksek molekül ağırlıklı polimer oluştuğundan sonra, bu polimer zincirlerinde ultrasound etkisiyle kırılmalar başlayabilir. Fakat, ultrasound şiddeti değiştirilerek molekül ağırlığı ve polidispersitesi kontrol edilebilir. Ayrıca vinil monomerlerinin kativasyonunun çok aktif radikaller oluşturduğu ve bu aktif radikallerin polimerizasyonu başlattığı ileri sürülmektedir [15].

Price, ultrasesle polidiyoller ve diizosiyanattan poliüretan üretmiştir ve siklik laktonların halka açılma polimerizasyonunu 20 kHz frekanstaki ultrases desteği ile gerçekleştirmiştir [16]. Cass ve ark., ultrasonik polimerizasyonla suda çözünen monomerlerden ve makro monomerlerden çeşitli akrilik hidrojeller sentezlemişlerdir [17]. Lu ve ark., ultrases desteğiyle polianilin nanotüplerini üretmişler ve ürettikleri nanotüplerin iyi derecede paramanyetik davranışa ve iletkenliğe sahip olduğunu bulmuşlardır [18].

Literatür çalışmaları, ultrases destekli emülsiyon polimerizasyonlarında, ultrasonik başlatma etkinliğinin yüksek olduğunu, ultrasonik ışınlamanın polimerizasyon reaksiyonları için yararlı bir yöntem olduğunu, sonokimyanın polimerlerin hazırlanması ve değiştirilmesi için yeni yollar açtığını ve ultrasesin geleneksel emülsiyon polimerizasyonlarından üstünlüklerini göstermektedir.

2.2. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu bilimsel, teknolojik ve ticari olarak önemli bir reaksiyondur. II. Dünya Savaşı sırasında doğal kauçuktan lateks elde edilmesi amacıyla geliştirilmiştir. Sanayi alanında ilk üretimleri stiren-bütadien kağıucuğu (SBR) ile 1940 yılında yapılmıştır. Emülsiyon polimerizasyonu ile ilk patent Bayer firması tarafından 1909 yılında alınmıştır [19].

Emülsiyon polimerizasyonu, suda çözünmeyen bir monomerin belirli emülsiyon yapıcı maddeler varlığında serbest radikal zincir polimerizasyonu ile su içinde emülsiyon halinde dağılarak polimerleştirilmesidir. Emülsiyon polimerizasyonunda ortamda su, suda çözünmeyen monomer, yüzey aktif madde ve suda çözünen başlatıcı bulunmalıdır.

Emülsiyon polimerizasyonu, sulu ortamda gerçekleştirilen bir polimerizasyon tekniği olmasından dolayı süspansiyon polimerizasyonu ile karıştırılmaktadır. İki yöntem arasındaki temel fark başlatıcı maddenin süspansiyon polimerizasyonunda monomer içinde, emülsiyon polimerizasyonunda ise su içinde çözünmesidir. Süspansiyon polimerizasyonunda oluşan ürünün partükül çapı 0.1 ile 10 mm arasında iken, emülsiyon polimerizasyonunda çok daha küçük boyutlarda 1 ile 10 µm arasında polimer partikülleri elde edilmektedir [20, 21]. Emülsiyon polimerizasyonunda polimerizasyon miseller içinde yürümektedir ve bu miseller yüzey aktif madde yani

surfaktanların varlığında oluşmaktadır. Bundan dolayı emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonu kinetikleri birbirinden farklıdır.

Emülsiyon polimerizasyonunda birbirileri ile karışmayan monomer fazı ve su fazı olmak üzere iki faz mevcuttur. Başlatıcı, su fazı içinde çözülmüş halde bulunmaktadır. Monomer, su içine damlacıklar halinde (emülsiyon halinde) dağılmaktadır, damlacık boyutu 1 mikron kadardır. Monomer su içinde dağılmakta fakat çözünmemektedir. Başlatıcı suda çözünmekte ve polimerizasyon reaksiyonunu başlatmak için uygun radikaller oluşturmaktadır.

Emülsiyonu oluşturmak için bir tarafı hidrofilik ve bir tarafı hidrofobik, karboksil yada sülfö gruplarına (aktif polar gruplara) sahip yüzey aktif madde denilen kimyasallar kullanılmaktadır. Bu maddelere; emülgatör, emülsifiyan ajanlar, misel yapıcı veya surfaktan da denilmektedir. Surfaktanların amacı monomer ile su arasındaki arayüze yerleşerek damlacıkların birbirileriyle birleşmesini engellemek ve kararlı hal oluşturmaktır. Bu durumu sağlamak için hidrofobik uçlar birbirine doğru toplanmakta ve hidrofilik uçlar su tarafına yönlere misel oluşturmaktadır. Sulu ortamda surfaktanların misel oluşturması, belli bir derişimin üzerinde gerçekleşebilen bir durumdur. Bu derişime “kritik misel konsantrasyonu” denir. Kritik misel konsantrasyonu (KMK) %1- %5 arasında monomer miktarına bağılı olarak değışen bir değıerdir [22]. Düşük konsantrasyonlarda surfaktanlar gerçek çözelti formundadır. Surfaktan konsantrasyonu yükseltildiğinde, belli bir noktada KMK'ya ulaşılmaktadır. Misel yapı oluşmaya başladıktan sonra yüzey gerilimi sabit kalmaktadır. Her misel 50-100 arası emülsiyon yapıcı maddeden oluşmaktadır. Küresel şekildeki misellerin dış çapları; 3-6 nm civarındadır. Emülsiyon polimerizasyonunda polimerleşme surfaktanın oluşturduğu misellerde başlayarak hızlı ve oldukça düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.

Emülsiyon polimerizasyonu, kullanılan maddelerin fazlalığı ve çeşitli kimyasal ve fiziksel olayların aynı sistem içinde gerçekleşmesinden dolayı karmaşık bir sisteme sahip olmasının yanında, diğıer polimerizasyon sistemlerine göre bazı kinetik ve teknolojik avantajlara sahiptir. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Emülsiyon polimerizasyonunda reaksiyon düşük sıcaklıklarda (0-80°C) gerçekleşmektedir. Bundan dolayı sıcaklık kontrolü kolaylıkla sağlanmaktadır.
- Genellikle polimerizasyon sistemlerinde, polimerizasyon hızı arttıkça ortalama molekül ağırlığı azalmaktadır fakat emülsiyon polimerizasyonunda

polimerizasyon hızının artmasıyla, daha yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler elde edilmektedir.

- Emülsiyon polimerizasyonu düşük viskoziteli ortamda gerçekleşmektedir bundan dolayı karıştırma ve ısı transferi daha kolay yapılmaktadır.
- Polimerizasyonda su kullanılması ile kütle transferi ve karıştırma işlemi kolaylaşmakta ve prosesin daha tehlikesiz hale gelmesi sağlanmaktadır.
- Emülsiyon polimerizasyonu ile yapılan uygulamaların çoğunda ürün; boya, yüzey kaplama, yapıştırıcılar, kauçuk, köpük, sentetik lateks gibi doğrudan kullanılabilir.Emülsiyon polimerizasyonu ile yapılan uygulamaların çoğunda ürün; boya, yüzey kaplama, yapıştırıcılar, kauçuk, köpük, sentetik lateks gibi doğrudan kullanılabilir.

Emülsiyon polimerizasyonunda daha çok katkı maddesi kullanılmaktadır. Ürün katı halde isteniyorsa yüzey aktif madde kalıntıları ile diğer bileşenlerin sistemde yarattığı safsızlık nedeniyle ayırma, saflaştırma, kurutma gibi ek işlemler yapılması gerekmektedir.

Emülsiyon polimerizasyonu, polimerizasyon sonunda elde edilen polimer taneciklerin çapına göre klasik (geleneksel) emülsiyon, miniemülsiyon ve mikroemülsiyon polimerizasyonu olarak sınıflandırılmaktadır. Klasik emülsiyon polimerizasyonunda karıştırma hızına bağlı olarak genellikle büyük partiküller elde edilmektedir ve monomer damlalarının çapı 1-10 µm arasındadır. Klasik emülsiyon polimerizasyonunda ki monomer damlacıklarının boyutu yeterince azaltılabilirse, polimerizasyon lokasyonu monomer damlacıkları haline gelmektedir ve bu sistem bir miniemülsiyon polimerizasyonu olarak adlandırılmaktadır. Mini emülsiyon polimerizasyonu ile 50-500 nm (0.05-0.5 µm) arasında partikül çapı elde edilmektedir. Mikroemülsiyon polimerizasyonunda ise monomer damlalarının çapı 10-100 nm boyutundadır [21]. Sonuçta elde edilen lateks ürünün tanecik boyut dağılımı geniş bir aralığa yayılmaktadır.

2.2.1. Emülsiyon Polimerizasyonunda Kullanılan Bileşenler

Emülsiyon polimerizasyonundaki temel bileşenler su, monomer, başlatıcı ve yüzey aktif madde (misel yapıcı) dir. Emülsiyon sisteminde temel bileşenlerin dışında başka maddeler de bulunmaktadır.

2.2.1.1.Su

Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan temel maddelerden biri sudur. Su burada emülsiyon ortamı (dispersiyon fazı) olarak kullanılmaktadır. Çevresel ve toksik etkilerinden dolayı organik çözümler yerine reaksiyon ortamı olarak su tercih edilmektedir.

2.2.1.2.Monomer

Monomerler polimerizasyonda emülsiyon yapıcı bir madde yardımı ile su ortamına dağılmaktadır. Serbest radikal polimerizasyon mekanizması ile polimerleşme yeteneğine sahip bütadien, stiren, metil metakrilat, vinil asetat, akrilonitril, akrilat ester gibi monomerler, emülsiyon polimerizasyonu için uygundur. Monomerin doymamış çifte bağ içeren bir yapıda olması istenmektedir [23].

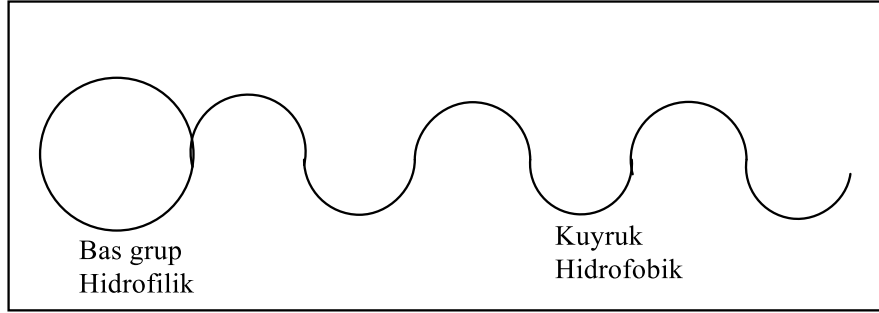
2.2.1.3.Başlatıcı

Emülsiyon polimerizasyonu genellikle radikal zincir polimerizasyonu mekanizması ile gerçekleşmektedir. Dispers ortamda çözülmüş halde bulunan başlatıcının görevi polimer moleküllerinin çoğalması için radikal üretmektir. Elde edilen radikaller monomerlerle reaksiyona girerek polimer zincirini meydana getirmektedir. Radikaller genel olarak termal ayrışma (ısı ile serbest radikallere ayrılma) veya redoks reaksiyonları olmak üzere iki ana yolla üretilir. Başlatıcı türü ve konsantrasyonu polimerizasyon hızını (polimerleşme derecesini) etkilemektedir [24]. Başlatıcıların bazıları suda, bazıları monomerde ve bazıları da her iki fazda çözünebilir türdendir. En yaygın kullanılan başlatıcılar suda çözünebilir peroksitler, suda kısmen çözünür hidroperoksitler, redoks katalizörlerdir [23].

2.2.1.4.Surfaktan (Yüzey Aktif Madde)

Yüzey aktif maddeler (surfaktan, emülgatör yada misel yapıcı) bulunduğu ortamın yüzey gerilimini etkileyen, suda çözündüklerinde sıvı yüzeyini küçülten, yani yüzey gerilimini azaltan maddelerdir. Yüzey aktif madde seçimi, emülsiyon

polimerizasyonu hızını etkilemesi açısından oldukça önemlidir. Yüzey aktif maddeler, su fazı ve monomer fazı arasında kararlı bir emülsiyon oluşmasını sağlarlar. Yüzey aktif maddelerin yapısı Şekil 2.1’de gösterildiği gibi suda çözünebilen (hidrofilik) polar baş ve suda çözünmeyen (hidrofobik) apolar uç olarak iki farklı yapısal gruptan oluşmaktadır.

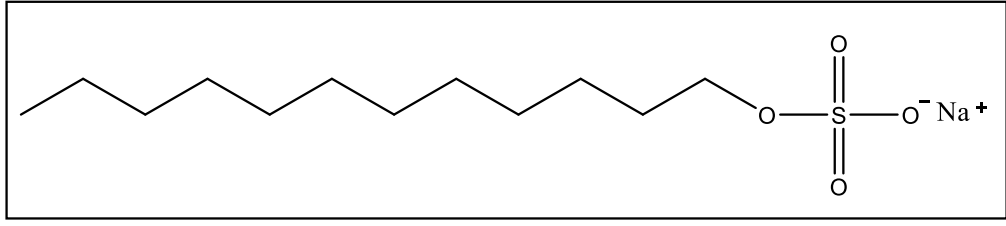


Şekil 2.1: Yüzey aktif madde.

Surfaktanlar yapısal olarak uzun molekülün ucundaki hidrofilik (baş) grupla karakterize edilirler. Bu baş grup iyonik veya non-iyonik olabilmektedir. Örnek olarak sabunlar, sentetik deterjanlar gibi suda çok iyi çözünebilen surfaktanların hidrofilik (baş) kısmı çoğunlukla iyonik gruptur. En iyi bilinen örnekleri ise organik yağ asitlerinin sodyum veya potasyum tuzları gibi en çok kullanılan sabunlardır.

Surfaktanlar, baş grupların yapısına bağlı olarak; negatif yüklü baş gruba sahip ise anyonik surfaktan, pozitif yüklü baş gruba sahip ise katyonik surfaktan olarak adlandırılmaktadır. Yüksüz baş gruba sahip olanlara non-iyonik surfaktan ve hem negatif hem de pozitif yüklü baş gruba sahip olanlara amfolitik surfaktanlar adı verilmektedir. Genel olarak pozitif yada negatif yüklü ise iyonik surfaktan denmektedir.

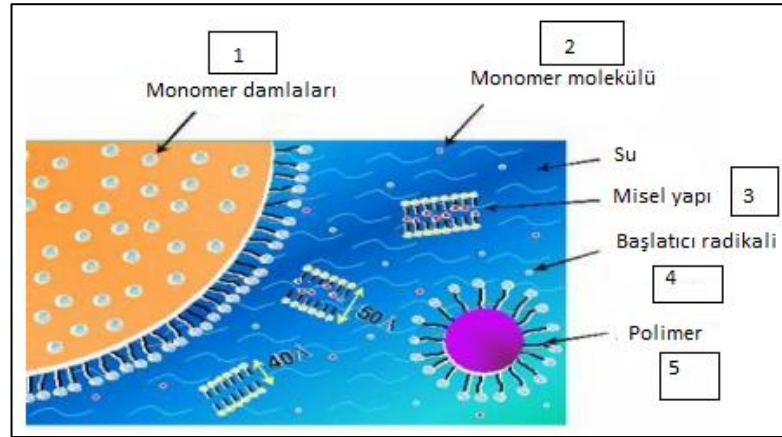
Anyonik surfaktanlar, katyonik ve non-iyonik surfaktanlara kıyasla daha düşük yüzey gerilimi ile daha fazla yüzey kaplaması sağlarlar [25]. Bu çalışmada, anyonik bir surfaktan olan Sodyum Dodesil Sülfat (SDS) kullanılmıştır. Emülsiyon polimerizasyonunda en çok kullanılan anyonik surfaktan, SDS Şekil 2.2’de görülmektedir.



Şekil 2.2: Sodyum dodesil sülfat (SDS).

2.3. Emülsiyon Polimerizasyonu Mekanizması

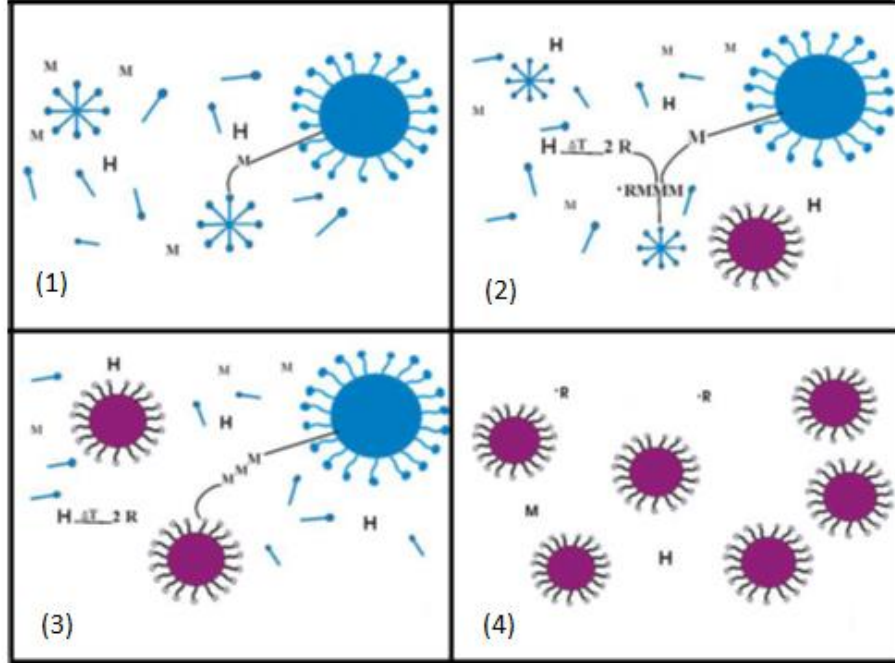
Harkins'e göre, sulu fazda başlatıcı serbest radikallere ayrılmakta ve bu radikaller misellere girerek polimer partiküllerine dönüşmektedir. Polimer partikülleri sulu fazdan surfaktan ve monomer çekmekte, böylece monomer damlacıkları ve miseller tükenmektedir. Partikül oluşumu, reaksiyona girmemiş bütün miseller kaybolunca bitmektedir. Oluşan partiküller de monomerlerin hepsi ortadan kayboluncaya kadar büyümektedir. Başlangıç aşamasından sonra polimer partiküllerinin başka bir serbest radikalın gelip reaksiyonu sonlandırmasına kadar geliştiği varsayılmaktadır [26, 27]. Harkins modeli Şekil 2.3'de gösterilmiştir [28].



Şekil 2.3: Harkins modeli.

Harkins modeline göre; 1: Emülsiyon yapıcı maddeler tarafından sarılmış monomer damlacıkları, 2: Başlatıcının çözüldüğü su fazı ortamına aktarılan monomer molekülü, 3: Emülsiyon yapıcı maddelerin oluşturduğu misel yapı, 4: Misellere girecek başlatıcı radikali, 5: Polimer monomer kümelerinin oluşmaya başlaması olarak ifade edilmiştir.

Emülsiyon polimerizasyonu mekanizması, polimerizasyon aşamaları Şekil 2.4'te daha ayrıntılı olarak incelenmiştir [29]. Buna göre Şekil 2.4'te kullanılan ifadelerde; M: Monomer molekülü, I-I: Başlatıcı, \curvearrowright : Surfaktan molekülü, H_2O : Misel, H_2O : Polimer molekülü, $\cdot\text{R}$: Serbest radikali göstermektedir.



Şekil 2.4: Emülsiyon polimerizasyonu aşamaları.

Yukarıda verilen şeklin aşamaları ayrıntılı olarak incelenmiştir. Birinci aşama, polimerizasyon başlamadan önce emülsiyon yapıcı maddeler (sarfaktan) monomer damlalarının yüzeyine adsorblanır. Monomer damlalarının etrafı emülsiyon yapıcı maddelerce sarılmış olur böylece stabilizör etkisi yaparak emülsiyonun bozulması önlenir. Bu sırada kalan surfaktanlar kendi aralarında misel yapı oluşturur.

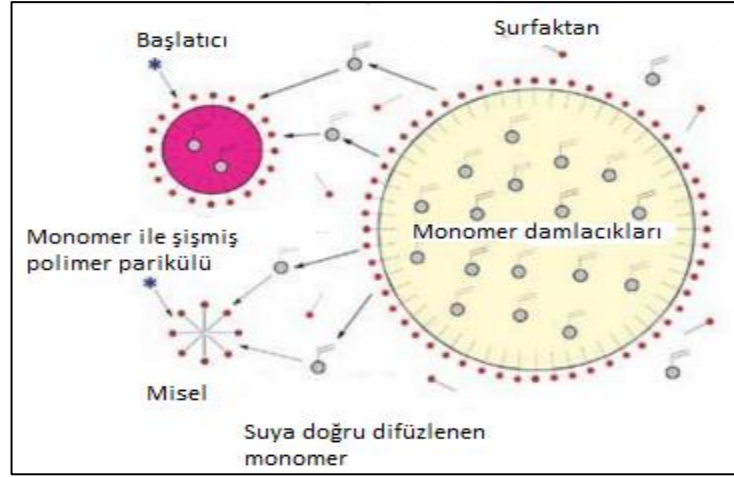
İkinci aşama, polimerizasyon başladıktan kısa bir süre sonra polimerizasyonun birinci aşaması, başlatıcı genellikle ısıtıcı sistem kullanılarak, suda çözünerek serbest radikallere ayrılır. Oluşan serbest radikaller misel içine difüzyonlanır ve misel aktifleşmesiyle polimerizasyon başlar. Miseller monomer ve serbest radikallerin birlikte toplandığı yerdir. Misel içinde polimerleşme başladığında, sulu fazda çözülmüş monomer molekülleri misel içine akın ederler. Bu durumda su fazındaki monomer konsantrasyonu değişmiş olur. Bu konsantrasyonu çözünürlük düzeyinde tutabilmek için monomer molekülleri damlacıklarından ayrılıp su fazına geçerler. Bu durumda polimerizasyonun birinci aşamasında sistemde üç çeşit tanecik bulunur.

Bunlar monomer damlacıkları, aktiflenmemiş miseller ve polimerleşmenin sürdürüldüğü aktif misellerdir.

Üçüncü aşama, monomer damlalarının oluşup misellerin kaybolduğu aşamadır. Polimer ve monomer içeren aktifleşmiş misellerin büyümesiyle, surfaktanlar misellerin yüzeyine adsorblanır. Çözeltideki emülsiyon yapıcı madde konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonu (KMK) altına düşer. Bu sistemde misellerin oluşması için KMK'nın korunması gerekir. Çünkü emülsiyon yapıcı maddenin (surfaktan) sudaki konsantrasyonu KMK altına düşerse aktiflenmemiş miseller kararsız hale geçer ve suda dağılarak çözülürler.

Dördüncü aşama, monomer damlalarının kaybolduğu aşamadır. Polimerizasyonu başlatan serbest radikaller ile etkileşemeyen bütün miseller çözünüp kaybolur. Böylece, sistemdeki surfaktanın tümü polimer taneciklerinin yüzeyine adsorblanır. Polimerizasyon, polimer taneciklerinin içinde devam eder. Polimer taneleri büyür ve buna bağlı olarak monomer damlaları tükenir. Son basamakta, misel yapısı içinde bütün monomerler tükendiğinde uzun zincirli radikaller birleşerek polimerizasyonun sonlanmasını sağlarlar.

Ugelstad ve ark., tarafından yapılan çalışmada emülsiyon polimerizasyonunun başlama aşaması için iki mekanizma önerilmiştir: (1) Sulu fazda üretilen radikaller, monomerce şişmiş emülsiyonlaştırıcı misellere girer ve hızla çözünen monomeri polimerize ederek, monomerce şişmiş bir polimer partikülü oluşturur. (2) Sulu fazda üretilen radikaller, oligomerik radikal oluşturmak için çözünmüş monomer molekülleri ekler. Her iki mekanizmada da, birinci polimer molekülünün oluşumu, monomeri emen ve daha fazla polimerizasyon için bir konum olarak işlev gören bir polimer parçacığının oluşumuyla sonuçlanmıştır [30]. Şekil 2.5'te monomer damlacıkları ile emülsiyon polimerizasyonunun nasıl ilerlediği gösterilmiştir.



Şekil 2.5: Monomer damlacıkları ile emülsiyon polimerizasyonun ilerleyişi.

2.4. Ultrases Destekli Radikalik Başlatıcısız Emülsiyon Polimerizasyonu

Geleneksel emülsiyon polimerizasyonu, sulu fazda emülsifiye edilen surfaktan, başlatıcı ve monomer damlacıklarından oluşmaktadır. Geleneksel emülsiyon polimerizasyonu suda çözünür/çözünmez bir başlatıcı (azo, peroksi ve persülfat bileşikleri) ile başlatılabilmektedir. Başlatıcı, termal, fotokimyasal veya aktif serbest radikaller ürettiği bilinen bir redoks reaksiyonu ile dekompoze olmaktadır [31].

Ultrasonik ışınlama, başlatıcı kullanılmadan serbest radikal üretimi için bir kaynak olarak kullanılabilirdiği gibi suda çözünen başlatıcıların parçalanması için de etkili bir yöntem oluşturabilmektedir.

Ultrasonik dalga sıvı bir ortamdan geçtiğinde, akustik (ultrasonik) kativasyon ile mikro saniyeler içinde büyüyen ve çöken küçük boşluklar oluşturmaktadır. Bu çöküş adyabatik bir süreçtir ve çok yüksek sıcaklıklar (> 10.000 K) ve basınç (> 1000 atm) üretmektedir. Bu yüksek sıcaklık ve basınç ortamında su, yüzey aktif madde, monomerler ve oligomerlerin ayrışmasıyla radikaller oluşmaktadır. Ultrason ile başlatılan emülsiyon polimerizasyonu çok az miktarda radikal (OH ve H) üretmektedir. Ayrıca, radikallerin çoğu su ve H_2O_2 vermek için yeniden birleşmektedir. Bu nedenle, ultrason destekli emülsiyon polimerizasyonu sırasında az miktarda başlatıcı ilave edilmesi tavsiye edilmektedir [31].

Ultrases destekli emülsiyon polimerizasyonu geleneksel emülsiyon polimerizasyonu işlemine göre çeşitli avantajlara sahiptir. Bu avantajlar, yüksek polimerizasyon verimi, düşük polidispersite, homojen partikül boyutu dağılımı, daha

yüksek monomer dönüşümü, başlatıcıya ihtiyaç duyulmaması ya da az miktarda başlatıcı gereksinimi olarak sıralanabilmektedir. Ayrıca, mekanik kesme etkisi nedeniyle, ultrases destekli polimerizasyon prosesinde radikal üreten başlatıcı, geleneksel emülsiyon prosesinden daha hızlı ayrılmakta ve dağılmaktadır [31].

Bhanvase ve ark., başlatıcı kullanılmadan ultrason etkisiyle emülsiyon polimerizasyonun nasıl başlatıldığını açıklamışlardır. Rapora göre, akustik kavitasyonun oluşturduğu ortama bağlı olarak moleküllerin kimyasal bağları kırılarak başlatıcı görevi görmekte ve böylece polimerizasyon hızını artmaktadır [10, 32].

Cao ve ark., herhangi bir kimyasal başlatıcı ekmeden katyonik bir yüzey aktif madde varlığında, stirenin ultrasonik destekli emülsiyon kopolimerizasyonu ile radikal üretim mekanizmasını incelemişlerdir. Ultrasonik ışınlama koşulu altında $C_{12}N^+$, iki alkil ve iyonik grup arasında bağ kırılmasına uğramış ve böylece emülsiyon polimerizasyonunu başlatmak için radikaller üretilmiştir [32].

Başlatıcı kullanılarak yapılan emülsiyon polimerizasyonu çalışmalarında, polimerin yüksek polidispersitesi, kolloidal parçacıkların kararsızlığı ve başlatıcının son üründen ayrılması sorun oluşturmaktadır. Emülsiyon polimerizasyonunda radikalik başlatıcı yerine sadece ultrases kullanmak yüksek saflıkta ürün sentezine olanak vermektedir [16, 33]. Ultrases, emülsiyon polimerizasyonu işlemi sırasında herhangi bir kümelenme olmaksızın stabil monomer damlacıklarının elde edilmesi için en etkili yöntemlerden biri olarak görülmektedir [10, 34].

Reaksiyon ortamının sıcaklığı ultrases destekli polimerizasyon prosesinde önemli bir rol oynamaktadır. Daha yüksek sıcaklıkta, reaksiyon ortamının buhar basıncı daha yüksektir, bu da boşluk çökme hızında ve miktarında azalmaya yol açar. Boşluk çökmesi yoğunluğunun azalması, polimerizasyonun başlatılması için gerekli olan serbest radikal oluşumunun azalmasına yol açar. Bu nedenle, ultrason destekli emülsiyon polimerizasyonu düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilmekte, bu da önemli miktarda enerji tasarrufu sağlamaktadır [10].

Sonuç olarak incelendiğinde, ultrases destekli polimerizasyon reaksiyonu fiziksel ve kimyasal etki olmak üzere iki tür etki yaratır. Fiziksel etkide, akustik kavitasyon nedeniyle, ultrases dalgasının sıvıda yarattığı basınç ve oluşan kabarcıklar, yoğun karıştırma ve buna bağlı olarak karışımın güçlü dağılımı gerçekleşmektedir. Yüksek kesme etkisi, polimerler partiküllerinin olgunlaşma

sürecini azaltarak büyümesini kontrol etmektedir. Kimyasal etkiler ise akustik kaviteasyonun radikal oluşturarak polimerizasyonu başlatmasıdır [10].

2.4.1. Başlatıcısız Emülsiyon Polimerizasyonu Mekanizması

Başlatıcısız emülsiyon polimerizasyonunda radikaller, sıvı içindeki yoğun ultrases dalgaları ile ortaya çıkan kaviteasyon kabarcıklarının etkisi altındaki su moleküllerinin ayrılmasıyla üretilmektedir [35]. Daha sonra çekirdeklenme aşamasında, monomer damlacıklarının etrafında misel oluşumu meydana gelmektedir. Serbest radikaller, monomer damlacıklarına girerek polimerizasyonu başlatırlar [13, 30, 33]. Emülsiyon polimerizasyonu sırasında kaviteasyonun türbülans etkisinden dolayı, monomer damlacıklarının büyüklüğünün önemli ölçüde azalması beklenmektedir.

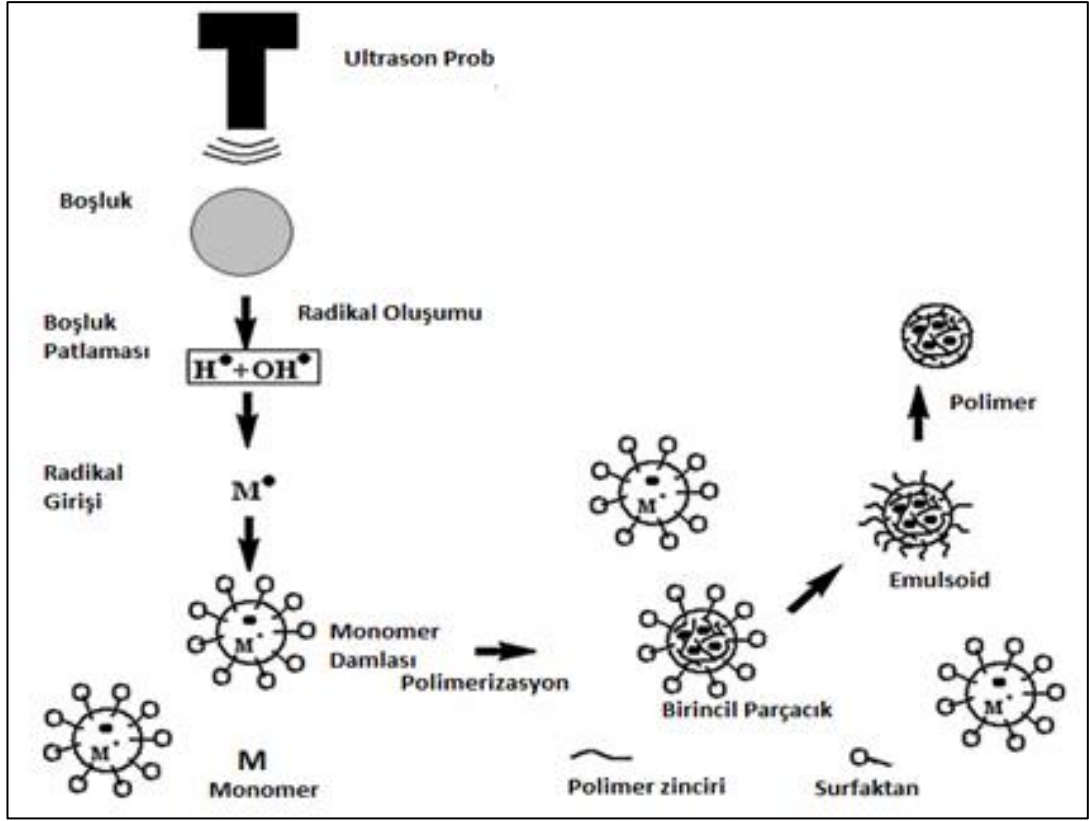
Kativasyon, hem serbest radikallerin oluşumundaki kimyasal etkisi, hemde sıvı akımının sirkülasyonunda yarattığı yoğun türbülansdan dolayı fiziksel etkisi ile polimer oluşumunu desteklemektedir. Çalışma sıcaklığı ile ultrasonik güç seviyesinin uygun kombinasyonu, serbest radikallerin yeterli miktarda üretilmesi ve homojen karıştırmanın sağlanması açısından önem taşımaktadır [35].

Şekil 2.6'da ultrases ile başlatılan emülsiyon polimerizasyonu mekanizması gösterilmiştir [35]. Ultrason probundan gelen yoğun ses dalgalarının sıvı ortamda yarattığı boşlukların (kativasyon kabarcığı) adyabatik olarak patlaması (akustik kativasyon) sonucunda radikal oluşumu başlamaktadır [36].

Kativasyon işlemi ile oluşan fiziksel etkilerden dolayı, su fazında dağılan monomer damlacıkları, monomer damlacık / su arayüzünde adsorbe edilen yüzey aktif madde molekülleri tarafından stabilize edilmektedir (etrafları sarılır).

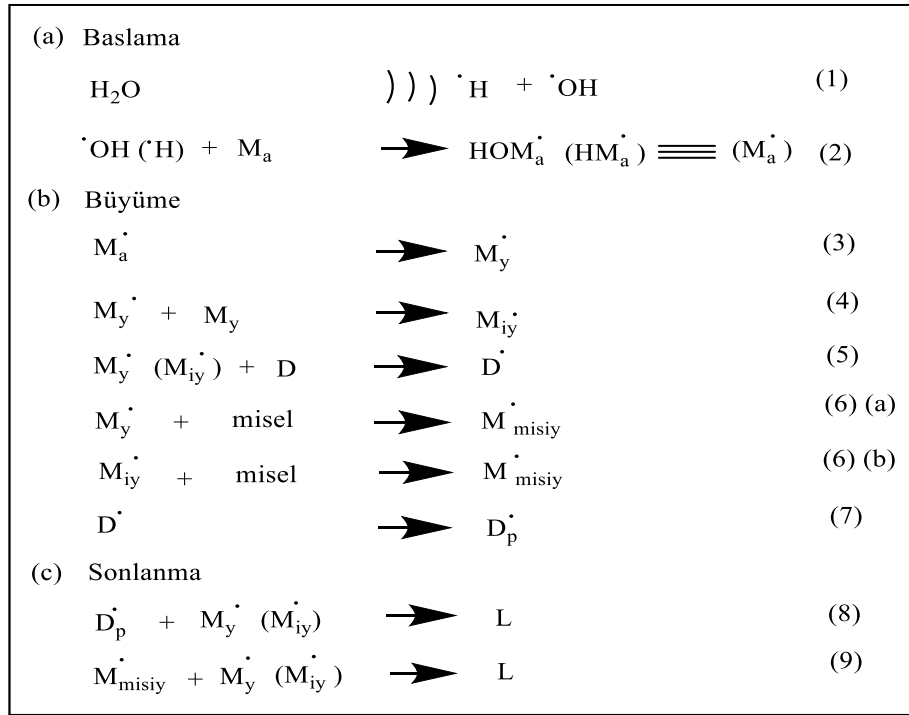
Suyun homolizi ile açığa çıkan birincil radikaller (H ve OH); (1) doğrudan bir monomer damlacığına girebilmekte ve bir damlacık içinde polimerizasyon reaksiyonunu başlatabilmektedir (monomeri aktifleştirerek). (2) Birincil radikaller kaviteasyon kabarcığı / çözelti arayüzünde adsorbe edilmiş monomer molekülleri ile reaksiyona girebilmekte ve daha sonra monomer damlacıklarına difüze olabilen ve polimerizasyon reaksiyonunu başlatabilen monomerik radikaller (ikincil radikaller) üretebilmektedir [13, 36].

Böylece, damlayı oluşturan monomer polimere dönüşmektedir. Monomer damlası içinde üretilen polimerle lateks parçacığı oluşmaya başlamıştır.



Şekil 2.6: Ultrases ile başlatılan emülsiyon polimerizasyonu mekanizması.

Şekil 2.7’de ultrases ile başlatılan emülsiyon polimerizasyonu mekanizmasının aşamaları ayrıntılı olarak incelenmiştir [33]. Buna göre verilen mekanizma için kullanılan kısaltmalar; ((: Ultrasonik alan, M: Monomer, a: Kativasyon baloncuğu yüzeyi, y: Yığın çözelti içindeki türler, D: Monomer damlası, L: Lateks, M_a : Adsorbe edilen monomer, M_y : Yığın çözeltilde monomer molekülü olarak ifade edilmiştir.



Şekil 2.7: Ultrases ile başlatılan emülsiyon polimerizasyonu mekanizması aşamaları.

Şekil 2.7’de gösterilen mekanizma adımları incelendiğinde, suyun homoliziyle üretilen H / OH radikalleri birincil radikallerdir. Elde edilen H / OH radikalleri, kabarcık-çözücü arayüzünde adsorbe edilen monomere (M_a) ilave edilebilir, birincil radikalın monomere ilavesi ile M_a elde edilmiştir.

Polimerizasyonu başlatmak için üç alternatif yola sahip olan yığın çözeltide monomerik radikallerin oluşması ile ikincil radikaller, $M_y \cdot$ elde edilmiştir. İkincil radikallerin ($M_y \cdot$) bir monomer molekülüne eklenmesi sonucunda, $M_{iy} \cdot$ ifadesi elde edilmiştir ("i", radikal başına iki veya daha fazla monomer molekülüne karşılık gelir).

İkincil radikallerin bir monomer damlacığına girmesi sonucunda, ikincil radikal ile aktiveleştirilen monomer damlası ($D \cdot$) elde edilmiştir. İkincil radikallerin misele girmesi ile yığın fazda polimerizasyona uğraması, $M_{misiy} \cdot$ ifadesi ile gösterilmiştir. Polimerizasyona uğramış bir monomer damlacığı, $D_p \cdot$ ifadesi ile gösterilmiştir. Sonlandırma, rekombinasyon yolu ile başka bir büyüyen radikal ile reaksiyona girilmesi sonucunda meydana gelmiştir [33].

Sonuç olarak, ultrases ile başlatıcı kullanılmadan polimerizasyon reaksiyonunun başlaması ve daha hızlı ilerlemesinin nedeni, kavitsiyonel etkilerden kaynaklanan türbülanslı koşullara bağlı olarak azaltılmış difüzyon direnci ile birlikte

artmış kuantum radikallerinin üretilmesidir. Difüzyon direncindeki azalmanın sebebi, reaksiyon ortamında karıştırma etkilerine yol açan bileşenlerin mikro-girdap hareketini arttıran akustik kavitasyondan dolayıdır [36].

2.5. Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

Katılma (zincir) polimerasyonu monomerlerin birbirlerine doğrudan katılması ile polimer zincirinin oluşturulmasıdır. Zincir çiftleşmemiş elektronu bulunan serbest radikal denilen aktif bir madde olabileceği gibi, taşıyıcı bir iyon da olabilir. Yüksek molekül ağırlığına sahip polimer molekülünün oluşabilmesi için yapısında doymamış bağlar içeren vinil grubu monomerlerin ve çift bağ bulunduran monomer moleküllerinin aktif merkezlere hızlı bir şekilde katılmasıyla zincir büyümesi gerçekleşmektedir. Büyümekte olan polimer zincirine kısa süre içinde birçok monomer molekülü katılmakta ve bu süreçte yüksek mol kütleli polimer zinciri elde edilmektedir. Radikaller çiftleşmemiş elektronu bulunan çok etkin taneciklerdir.

Radikalik katılma polimerizasyonu başlama, büyüme ve sonlanma adımları üzerinden ilerlemektedir.

Başlama:

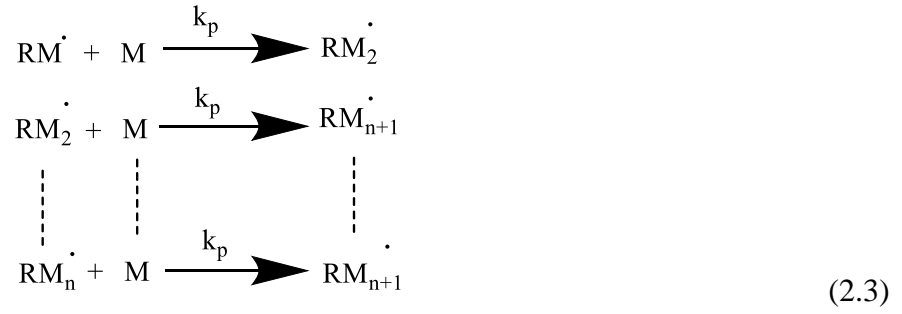
Başlama adımında, başlatıcının termal veya fotokimyasal olarak ayrışmasından oluşan radikallerin monomerle birleşmesiyle ilerlemenin sürdürüleceği aktif merkezler (monomerik radikal) oluşmaktadır. Başlama basamağındaki reaksiyonların ilerleyişi aşağıdaki gibidir:



M: monomer, R: radikal, I: başlatıcı, M \cdot : zincir başlatıcı monomer molekülü, k_p çoğalma hız sabiti, k_i : başlama hız sabitidir.

Büyüme:

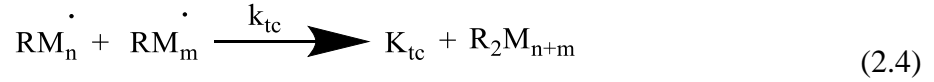
Büyüme adımı, başlama basamağında elde edilen ilk monomerik aktif merkeze monomerlerin peş peşe katılımıyla ilerlemektedir.



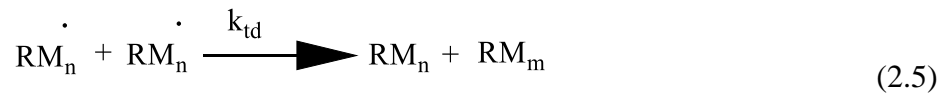
Sonlanma:

Sonlanma adımı, büyüyen polimer zincirleri birbirleriyle tepkime vermekte ve sonucunda aktifliklerini kaybederek aktif olmayan polimer yapıya dönüşmektedirler. Sonlanma reaksiyonları birleşerek sonlanma ve ayrı ayrı sonlanma olarak iki farklı şekilde ilerlemektedir:

Birleşşik sonlanma adımı, iki aktif polimer zincirinin birbirine bağlanması ve molekül ağırlığı daha fazla olan daha uzun bir polimer zincirinin oluşması şeklinde ilerlemektedir.



Ayrı ayrı (orantısız) sonlanma adımı, bir polimer zincirinden diğerine hidrojen atomu aktarılmakta ve sonucunda polimer zincirleri baştaki mol kütlelerini (büyüklüklerini) korumaktadırlar [37].



3. MALZEME VE YÖNTEM

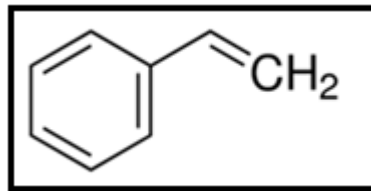
3.1. Kullanılan Kimyasallar

Stiren (St, %99, Aldrich) ve 2-hidroksietil metakrilat (HEMA, %99, Arkema) monomerleri kullanılmadan önceki içeriğindeki inhibitörlerin uzaklaştırılması amacıyla bazik Al_2O_3 (Aldrich) ile doldurulmuş cam kolondan geçirilmiştir. Sodyum dodesilsülfat (SDS, %90, Merck), dötoro dimetilsülfoksit (DMSO- d_6 , %99.9, Merck), dötoro kloroform ($CDCl_3$, %99.9, Merck), N_2 (%99, Habaş), distile H_2O temin edildiği gibi kullanılmıştır.

Deneyde kullanılan stiren monomerinin özellikleri ve stirenin açık formülü sırasıyla Tablo 3.1 ve Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1: Deneyde kullanılan stiren monomerinin özellikleri.

Molekül formülü	C_8H_8
Mol ağırlığı	104.15 g/mol
Görünüş	Renksiz sıvı
Yoğunluk	909 kg/m ³
Erime noktası	-30°C
Kaynama noktası	145°C
Sudaki çözünürlüğü	0.03 g/100ml (20°C’de)
Vizkosite	0.76 cP (20°C’de)
Dipol moment	0.13 D
Parlama noktası	31°C
Kendiliğinden ateşlenme sıcaklığı	490°C

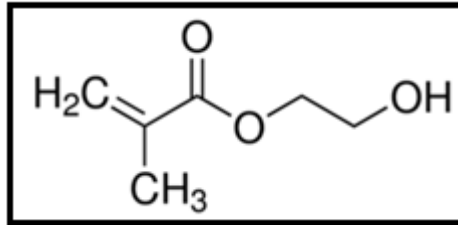


Şekil 3.1: Stirenin açık formülü.

Deneyde kullanılan HEMA monomerinin özellikleri ve HEMA'nın açık formülü sırasıyla Tablo 3.2 ve Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2: Deneyde kullanılan HEMA monomerinin özellikleri.

Molekül formülü	$C_6H_{10}O_3$
Mol ağırlığı	130.14 g/mol
Görünüş	Renksiz sıvı
Yoğunluk	1.07 g/cm ³
Erime noktası	-99 °C
Kaynama noktası	213°C
Sudaki çözünürlüğü	Karıştırılabilir
Vizkosite	6.1 cP (25°C'de)
Dipol moment	2.93 D
Parlama noktası	106°C
Kendiliğinden ateşlenme sıcaklığı	375°C



Şekil 3.2: HEMA (2-hidroksietil metakrilat)'nın açık formülü.

3.2. Kullanılan Ekipman ve Cihazlar

Ultrases destekli stiren ve 2-hidroksietil metakrilatın kopolimerizasyon tepkimelerinde Bandelin ® firmasının ürettiği “HD 2200 SONOPULS” cihazı kullanıldı.



Şekil 3.3: HD 2200 sonopuls cihazı.

HD 2200 sonopuls cihazı 20 ile 900 ml arası sıvı hacminde çalışabilen, WD 2200 ultrasonik dönüştürücü içeren, farklı çaplarda 2, 3, 6, 13, 19, 25 mm ultrasonik probalar takılabilen, 20 kHz frekansında 200 watt güç verebilen bir ultrases üreticidir. Ayrıca cihaz üzerindeki kontrol panelinden yüzde nominal güç ve çalışma döngüsü (cycle) ve zaman sayacından ultrasese maruz kalma süresi de ayarlanabilmektedir [38].

Ultrases destekli stiren ve 2-hidroksietil metakrilatın kopolimerizasyonu sisteminde JULABO marka paslanmaz çelik kuvetli ısıtma banyosu kullanılmıştır. Paslanmaz çelik banyo tanklarına sahip JULABO sirkülatörler hem iç hem de dış sıcaklık kontrolü için uygundur. Daha büyük ve açık sistemler için daha fazla güce sahiptirler, bu da harici sıcaklık kontrolü için idealdir. Daha küçük nesnelere aynı anda doğrudan sirkülatörün banyosuna yerleştirilebilir.

3.3. Karakterizasyon

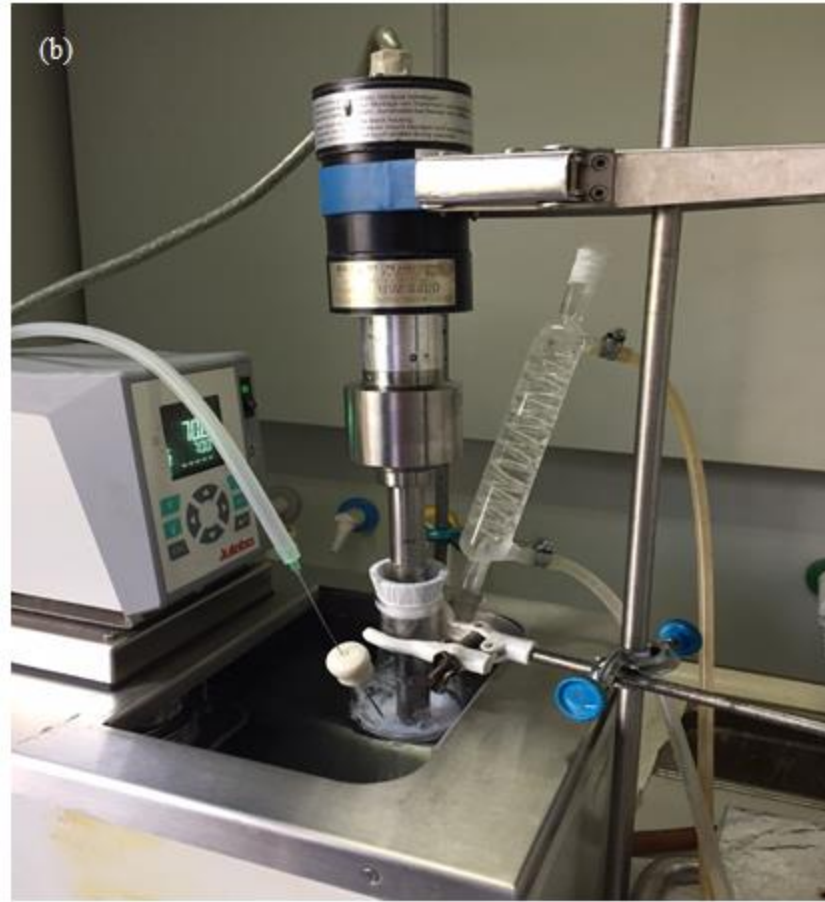
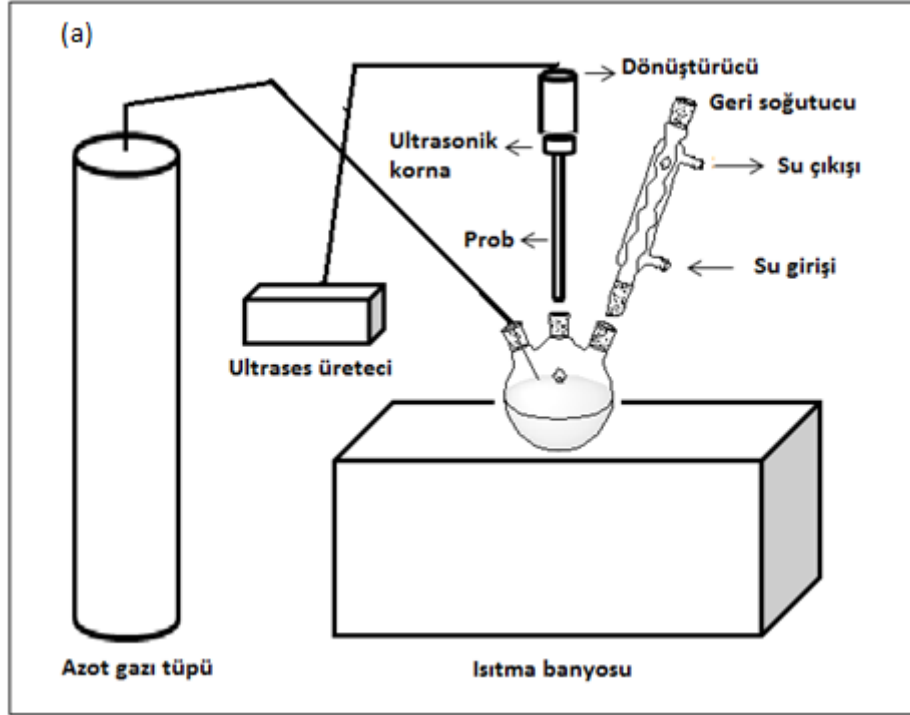
Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi ($^1\text{H-NMR}$) spektrumları, iç standart olarak tetrametilsilan içeren dötoro kloroform (CDCl_3) ve dötoro dimetilsülfoksit (DMSO-d_6) çözücüsünde 500 MHz'lik bir proton frekansında Varian INOVA aleti tarafından kaydedilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ numunesini hazırlamak için 10 mg kopolimer (St-HEMA) tartılarak 0.25 ml dötoro dimetilsülfoksit (DMSO-d_6) ve 0.25 ml dötoro kloroform çözücülerinde çözülerek NMR tüpüne aktarılmıştır. Elde edilen kopolimer numunesi tek bir çözücüde çözülerek berrak bir çözelti elde edilemediği

için bahsedilen çözücü karışımı tercih edilmiştir. NMR cihazı için verilen polimerin çözücüsü DMSO-d₆ olarak belirlenmiştir.

Numune yapıları Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (Perkin Elmer FT-IR Spektrumu Bir B spektrometresi) kullanılarak ve yüzey görüntüleri Philips XL 30 SFEG tarama elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

3.4. Polimerizasyon Deneyleri ve Deneysel Optimizasyon

Bu tez çalışmasında deney tasarımı (design of experiment, DOE) yapılmadan önce uygun deney koşullarının sınır değerlerinin belirlenebilmesi için ön denemeler yapılmıştır. Şekil 3.4'te ultrases destekli polimerizasyon deney düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 3.4: Ultrases destekli polimerizasyon deney düzeneği şematığı ve fotoğrafı.

Deney düzeneğinin ana parçası olan ultrases üretecek cihaz olarak Bandelin ® marka HD 2200 ultrasonik homojenizatör kullanılmıştır. Ultrases cihazında kullanılacak prob belirlendikten sonra, probun vereceği güç miktarının ve yaratacağı kavitasyonunun polimerizasyon deneylerini yürütebilecek düzeyde olmasını sağlamak için ön denemeler yapılmıştır. Ön denemelerdeki amaç kullanılacak sıvı hacmini ve kopolimerizasyona etki edecek değişkenlerden hangilerinin optimize edilmesi gerektiğini tespit etmektir.

Ön denemelerle belirlenmiş olan sıvı hacmine uygun bir reaktör seçilmiş, tüm deneyler bu uygun reaktör kullanılarak yürütülmüştür. Deney tasarımı yapılırken St ve HEMA'nın kopolimerizasyonuna etki edecek en önemli parametreler monomer oranı (St/HEMA), monomer/su oranı, surfaktan/monomer (SDS/M) oranı, sıcaklık ve ultrases gücü olarak belirlenmiştir.

Optimizasyon için seçilen parametrelerin sınır değerlerinin tespit edilmesi için tekrar ön deneyler yapılmıştır. Polimerizasyon verimi gravimetrik olarak belirlenmesiyle sınır değerler tespit edilmiştir. Optimizasyon deneylerinde izlenen deney planı Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3: Polimerizasyon deney planı.

Sabitler		Değişkenler				
Prob	Puls	St/Hema	M/Su(% w/w)	SDS/M(% w/w)	Sıcaklık(°C)	Güç
13 mm lik prob	Puls 10/10	0.5	10	5	40	1
		1	15	10	50	2
		1.5	20	15	60	3
		2	30	20	70	

Deney planı oluşturulurken, prob çapı (13 mm) ve puls (atış süresi) 10/10 (sürekli) olarak sabit tutulmuştur. Değişkenlerin sınır değerleri yapılan ön denemeler sonucunda belirlenmiştir. Ön denemelerden elde edilen yüzde verim hesaplamalarına göre, optimizasyon deneylerine başlangıç değerleri olarak St/ HEMA mol oranı: 1.5, (% w/w) monomer/ su oranı: 10, (% w/w) SDS/monomer oranı: 10, sıcaklık: 50°C ve güç: 2 seçilmiştir.

Deneysel planda belirlenmiş oranda alınan su ve monomer karışımı Precisa elektronik hassas terazi üzerinde tartılmıştır. Su ve tartılan monomer karışımı üç

boyunlu altı yuvarlak 100 ml'lik cam reaktör içerisine eklenmiştir. Reaksiyon karışımından oksijenin uzaklaştırılması için sistemden 10 dak. süreyle azot gazı 0,100 SLPM hacimsel akış hızıyla geçirilmiştir.

Reaktördeki köpüklenmeyi önlemek için, SDS sisteme daha sonra ilave edilerek karıştırılmış ve 35 dakika boyunca azot gazı geçirilmeye devam edilmiştir. Daha sonra reaktör önceden ısıtılmış su banyosuna daldırılmıştır. Banyodaki suyun 200 devir/dak. hızla karışması sağlanarak homojen bir sıcaklık dağılımı sağlanmıştır. Polimerizasyon reaksiyonu sırasında ise azot gazı emülsiyon üzerinden geçirilmeye devam edilerek inert bir atmosfer oluşturulmuştur.

Optimize edilecek parametreler için yapılan deney setinin her birinde süre 360 dak. olarak sabit tutulmuştur. Polimerizasyon veriminin reaksiyon boyunca nasıl değiştiğinin incelenmesi için reaktörden belli zaman aralıklarında (30, 60, 120, 240, 300 ve 360 dak.) 1 ml hacminde numuneler şırınga ile çekilerek petri kaplarına alınmıştır. Numuneler önce ıslak olarak tartılmış ve 24 sa. boyunca desikatörde bekletilmiştir. Daha sonra Binder ® etüvde 80°C'de 5 sa. kurutulmuştur. Sonrasında numuneler tekrar tartılmıştır. Böylece yüzde polimerizasyon verimi gravimetrik olarak belirlenmiştir.

$$\text{Polimerizasyon verimi (\%)} = \frac{[w_t \times (\frac{w_2 - w_0}{w_1 - w_0})] - w_{SDS}}{w_m} \times 100 \quad (3.1)$$

- w_t : Reaktöre giren toplam monomer + SDS + su miktarı (g)
- w_0 : Petri kabının darası (g)
- w_1 : Petri kabı + reaktörden çekilen numune ağırlığı (g)
- w_2 : Petri kabı + reaktörden çekilen numunenin kurutma sonrası ağırlığı (g)
- w_{SDS} : Reaktöre giren SDS ağırlığı (g)
- w_m : Reaktöre konan toplam monomer miktarı (g)

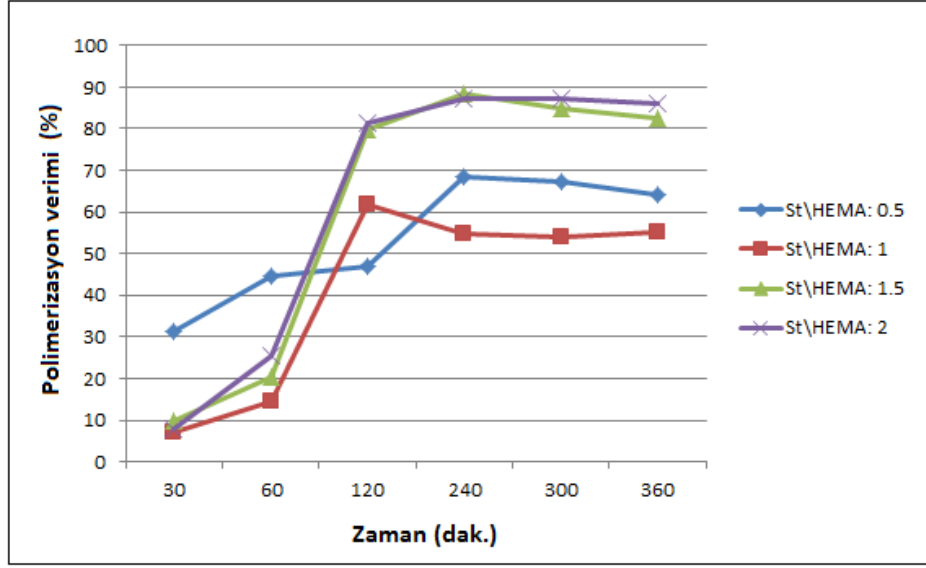
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Ultras ses destekli ve başlatıcı kullanmaksızın yürütülen St ile HEMA'nın kopolimerizasyonunda optimum polimerizasyon koşulları deneysel tasarım kullanılarak belirlenmiştir. Optimum koşullar belirlenirken polimerizasyon verimi, gravimetrik tespit edilmiştir.

Seçilen beş değişkenle (St/HEMA oranı, monomer/su oranı, surfaktan/monomer oranı, sıcaklık ve güç) optimizasyon deneyleri yapılırken her deney setinde dört parametre sabit tutulmuş ve bir parametre değiştirilmiştir. İlk deney setinde M/Su ve SDS/M oranı ağırlıkça (w/w) %10, güç 2 kademesinde ve sıcaklık 50°C'de sabit tutulurken St/HEMA dört farklı mol oranında (0.5, 1, 1.5 ve 2) çalışılarak polimerizasyon verimi belirlenmiştir. Bu deney setine ait sonuçlar Tablo 4.1 ve Şekil 4.1'de gösterilmektedir.

Tablo 4.1: St/HEMA oranının polimerizasyon verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi (M/Su: %10 (w/w), SDS/M: %10 (w/w), güç: 2, sıcaklık: 50°C).

St/HEMA	0.5	1	1.5	2
Süre (dak.)	Deney 1	Deney 2	Deney 3	Deney 4
30	31.43	7.02	9.96	7.91
60	44.70	14.54	20.39	25.59
120	4.84	61.90	79.86	81.30
240	68.45	54.77	88.48	87.13
300	67.21	53.83	84.70	87.29
360	64.01	55.33	82.60	86.01



Şekil 4.1: St/HEMA oranının polimerizasyon verimi üzerindeki etkisi.

Şekil 4.1 farklı St/HEMA oranlarında elde edilen polimerizasyon veriminin zamana karşı grafiğini göstermektedir. Monomer oranı 0.5 alınarak deney yapıldığında ilk 30 dakikada yüksek bir verim elde edilmesine rağmen bu artış ilerleyen sürede gözlenmemiştir.

St/HEMA mol oranı 1.5 iken 240. dakikada en yüksek verim % 88.48 olarak tespit edilmiştir. Grafikteki diğer mol oranlarındaki değişime göre St/HEMA mol oranındaki artış monomer dönüşümünde (240. ve 300. dakikalara kadar) artışa neden olmuştur. Sonikasyon süresi uzadıkça polimerizasyon veriminde gözlenen düşüş, oluşan polimer zincirlerinin, ultrases gücüne bağlı olarak, kırılmasından kaynaklanmıştır. Bu durum polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığındaki düşüş olarak ifade edilmektedir [39].

Kopolimerizasyonda farklı tip monomerlerin kopolimere katılımlarının oranı Mayo–Lewis denklemi ile ifade edilmektedir. Polimerizasyon ortamı olarak kullanılan çözücünün polaritesinin monomer reaktiflik oranları üzerinde belirgin bir etkisi olduğu bilinmektedir.

Sanchez-Chaves ve ark., yaptıkları çalışmada HEMA-St kopolimer kompozisyonunun DMF içinde, 50°C'de, HEMA'nın 0.3, 0.5 ve 0.7 mol fraksiyonlarında dönüşüme etkisini incelemiştir. Buna göre monomerlerin reaktiflik oranları, Mayo-Lewis modeli ile belirlenmiştir. DMF çözücüsü kullanıldığında, HEMA'nın reaktiflik oranı 0.527, St'nin ise 0.411'dir Elde edilen

kopolimerin ortalama molar fraksiyonu en yüksek değeri, HEMA 0.7 mol fraksiyonu iken ve en düşük değeri 0.3 mol fraksiyonunu iken göstermiştir. Bu çalışmada, genel kopolimerizasyon verimi HEMA/St oranının artmasıyla artar ve tek tek monomer dönüşümü, sisteme beslenen monomer molar fraksiyonu ile yakından ilişkilidir sonucuna varılmıştır [40].

Elde edilen sonuçlar St-HEMA kopolimerinde monomerlerin reaktiflik oranlarına göre hesaplanan azeotropik kompozisyonuna (kopolimer bileşiminde bir monomerin diğerinden zengin olması) göre ortaya çıkmıştır. Bu durumda StHEMA'nın DMF içinde azeotropik kompozisyonu 0.5 olarak hesaplanmıştır ve sonucunda, HEMA'nın mol fraksiyonu 0.5'ten düşük olduğunda stirenden daha hızlı monomer dönüşümü elde edildiği, 0.5'ten yüksek olduğunda St'nin dönüşümünün daha hızlı olduğu belirtilmiştir [40].

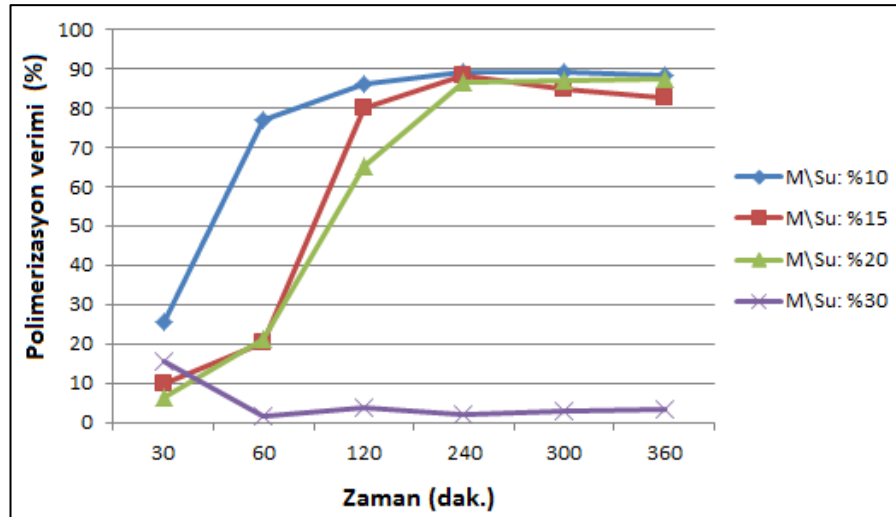
Polimerizasyonda her bir monomerin dönüşüm miktarı, molar fraksiyonu ile yakından ilişkilidir. Yukarıda incelenen çalışmada polimerizasyon ortamı olarak su kullanılmadığından çözücünün polaritesi monomer reaktiflik oranlarını etkilemiştir.

şekil 4.1'de elde edilen sonuçlarla kıyaslandığında en yüksek verim St/HEMA 1.5 oranında bulunmuştur. Genel kopolimerizasyon verimi St/HEMA oranının artmasıyla artmıştır. Buna göre emülsiyon polimerizasyonunda çözücü ortamı su iken, stirenin reaktiflik oranının HEMA'ninkinden daha yüksek olduğu düşünülebilir.

İkinci deney setinde M/Su oranının polimerizasyon verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu sette St/HEMA oranı 1.5, SDS/M oranı %10 (w/w), güç 2 kademesinde ve sıcaklık 50°C'de sabit tutulurken M/Su dört farklı oranda (% 10, % 15, % 20 ve % 30) alışılarak polimerizasyon verimi belirlenmiştir. Tablo 4.2'de ve şekil 4.2'de farklı M/Su oranları için elde edilen polimerizasyon verimi sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.2: M/Su oranının polimerizasyon verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi (St/HEMA: 1.5, SDS/M: %10 (w/w), güç: 2, sıcaklık: 50°C).

M/Su (% w/w)	10	15	20	30
Süre (dak.)	Deney 5	Deney 6	Deney 7	Deney 8
30	25.51	9.96	6.12	15.32
60	77.15	20.39	21.08	1.64
120	85.95	79.86	65.24	3.76
240	89.10	88.48	86.73	2.05
300	89.06	84.70	87.08	2.98
360	88.21	82.60	87.35	3.39



Şekil 4.2: M/Su oranının polimerizasyon verimi üzerindeki etkisi.

Şekil 4.2’de görüldüğü üzere, polimerizasyon verimi monomer miktarı arttıkça azalmıştır. Fakat her bir deney içerisinde süre ilerledikçe polimerizasyon verimi artmıştır. Bunun nedeni bu çalışmadaki M/Su oranının (%10 - %30), literatürdeki diğer çalışmalara göre daha yüksek olmasıdır. Çünkü deneysel çalışmaya daha küçük değerlerden (%3 - %5 gibi) başlanması durumunda monomer miktarındaki artışa bağlı olarak denge durumuna gelinceye kadar monomer dönüşümünde artış gözlenmektedir [25]. Ayrıca, ultrases destekli yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu, kesikli emülsiyon polimerizasyonu ile kıyaslandığında radikal oranı monomer oranından daha fazladır. Başlatıcı kullanılmadığı halde polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller suyun, monomerlerin ve SDS’nin

ayrışması ile elde edilir [41]. Bu durumda, monomerin yokluk durumundan dolayı sistemde partikül çapında azalma ve kullanılan monomerlerin dönüşüm oranında artış gözlenir [25].

Şekil 4.2'deki eğriler incelendiğinde %10 M/Su oranının bu polimerizasyon sistemi için optimum değer olduğu gözlenmektedir. M/Su oranı artıkça %15 ve %20 değerlerinde verimde azalmalar görülmektedir. Bunun nedeni M/Su oranının %10'dan fazla olması halinde reaksiyon ortamında gereğinden çok fazla monomer olmasıdır. M/Su oranı %30'a yükseltildiğinde ise elde edilen verim değerlerine bakılarak 30 dakikadan sonra polimerizasyonun devam etmediği söylenebilir. Reaktör içerisinde, monomer damlası ve reaksiyon ilerledikçe büyüyen polimer partikülü arasında denge noktasına ulaşılması için yeterli miktarda monomer varsa, verim bu denge noktasına gelinceye kadar artar. Denge noktasına ulaşıldıktan sonra artan monomer miktarının polimerizasyon verimi üzerinde hiç bir etkisi yoktur yada çok az etkisi olur [25].

Bu durumda grafikte görülen %10 M/Su oranında, monomer damlası ile büyüyen polimer partikülü arasında bir denge olduğu anlaşılmaktadır. Denge durumuna gelinceye kadar monomer dönüşümünde artış görülmekte, denge oluştuktan sonra ise artan monomer miktarının (%15-%20) polimerizasyon verimi üzerinde etkisi olmadığı gözlenmektedir.

M/Su %30 olduğunda ise polimerizasyonda tamamen düşüş gözlenmiştir. Bunun sebebi monomer miktarının su miktarına göre çok fazla olması (%30) ve SDS/M oranının %10 olması ile sistemde SDS miktarının, monomer miktarına bağlı olarak, diğer deneylere kıyasla çok fazla olduğu sonucuna varılmıştır. Çünkü diğer deneylere göre en yüksek SDS/Su oranı %3 elde edilmiştir (Su: 45 g, M: 13.5 g, SDS: 1.35 g).

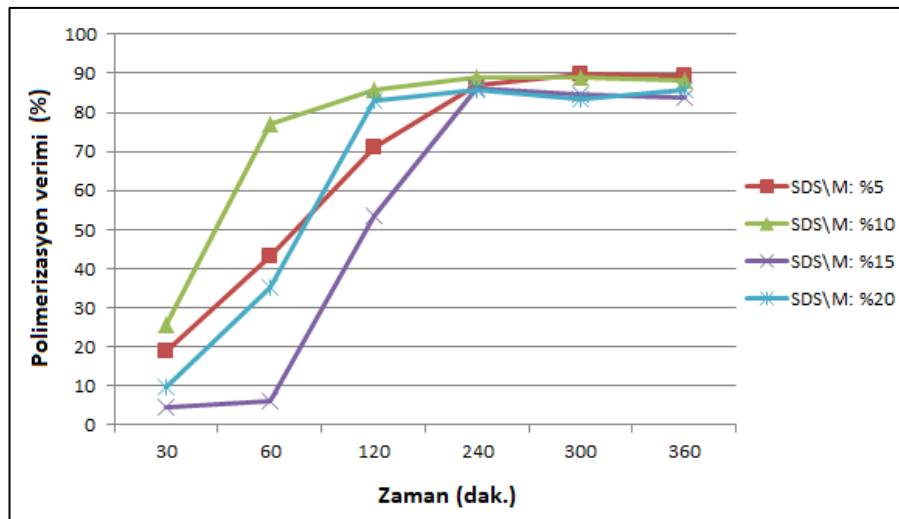
Sonuç olarak, sistemde monomerin suya göre %30 olması, SDS'nin de suya göre %3 olduğunu ve SDS miktarının diğer deneylere göre fazla olduğunu göstermiştir. Sistemde SDS'den, monomerlerden ve sudan elde edilen radikaller ile radikal oranın çok fazla olduğu açıktır. Radikal konsantrasyonu fazla olduğunda, radikaller çok aktif bileşikler olduğundan karşılıklı reaksiyona girme ihtimali olmaktadır ve kısa zincirler oluşmaktadır. Polimerizasyon elde edilen radikallerin monomerleri aktifleştirmesiyle başlatılır ve polimerizasyon monomerik radikallerin oluşması ile devam etmektedir [33]. Sonucunda oluşan polimer partikülleri ile

sistemde fazla miktarda bulunan radikaller arasında sonlanma reaksiyonu oluřtuđu dűőnűlmektedir.

Optimizasyon deneylerinde incelenen űcűncű parametre surfaktan/monomer (SDS/M) oranıdır. Bu sette St/HEMA oranı 1.5, M/Su oranı %10 (w/w), gűcű 2 kademesinde ve sıcaklık 50°C’de sabit tutulurken SDS/M dűrt farklı oranda (% 5, 10, 15 ve 20) cűalıőılarak polimerizasyon verimi belirlenmiřtir. Bu deneylerden elde edilen polimerizasyon verimleri Tablo 4.3’de ve řekil 4.3’de gűrűlmektedir.

Tablo 4.3: SDS/M oranının polimerizasyon verimi űzerindeki etkisinin incelenmesi (St/HEMA: 1.5, M/Su: %10 (w/w), gűcű: 2, sıcaklık: 50 °C).

SDS/M (% w/w)	5	10	15	20
Sűre (dak.)	Deney 9	Deney 10	Deney 11	Deney 12
30	18.99	25.51	4.62	9.69
60	43.01	77.15	16.12	35.32
120	71.10	85.95	53.63	82.97
240	87.05	89.10	86.26	85.88
300	89.76	89.06	84.52	83.54
360	88.29	88.21	83.93	85.69



řekil 4.3: SDS/M oranının polimerizasyon verimi űzerindeki etkisi.

Literatűrdeki cűalıőmalar ultrases destekli eműlsiyon polimerizasyonunun, minieműlsiyon polimerizasyon sistemine benzer bir cűekirdeklenme mekanizmasına

sahip olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda ultrasonik ışınlama altında çok sayıda radikal ve çok küçük monomer damlacıkları üretildiği ortaya koyulmuştur [42].

Geleneksel emülsiyon polimerizasyonunda olduğu gibi surfaktan konsantrasyonunun artmasıyla monomer dönüşümü artmaktadır. Bu durum, monomerce şişmiş misellerin polimerizasyonda birincil polimerizasyon bölgesi olabileceğini ortaya koymaktadır. Çünkü, geleneksel emülsiyon polimerizasyonunda ana çekirdeklenme ve polimerizasyon monomerce şişmiş miseller içinde ilerlemektedir. Ultrases destekli emülsiyon polimerizasyonunda ise polimerizasyon monomer damlacıklarında başlayıp ilerlemektedir [43].

Radikal yakalama aşamasında monomer damlacıkları ile monomerce şişmiş miseller kıyaslandığında monomer damlasının çok büyük (>1mm, yüzey alanı küçük) ve sayıca az, fakat, monomerce şişmiş misellerin çok küçük (5-10 nm, yüzey alanı büyük) olduğu görülmektedir [43]. Radikallerin miseller tarafından yakalanması, monomer damlacıklarından daha muhtemeldir [8]. Böylece, artan surfaktan konsantrasyonu ile monomerce şişmiş misel sayısının artacağı öngörülmektedir. Bu yüzden SDS konsantrasyonu polimerizasyon kinetiğinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır [43]. SDS konsantrasyonunun artması radikal oluşumunu artırdığı için polimerin molekül ağırlığının da arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca ortamdaki radikal miktarının artması çekirdeklenmiş misel yapıların başka bir deyişle polimerizasyon partiküllerinin sayılarının arttığına işaret etmiştir. Tüm bu bulgular, polimerizasyonun gerçekleştiği ana yapının misel olduğunu göstermiştir [8].

Ultrases destekli polimerizasyonda, surfaktan konsantrasyonundaki artışın, daha fazla sayıda monomerce şişmiş misel üretmek yerine, mevcut küçük monomer damlacıklarının stabilizasyonuna yardımcı olacağına inanılmaktadır.

Ultrasonik ışınlama altında, daha büyük monomer damlacıkları sürekli olarak daha küçük monomer damlacıklarına bölünmektedir. Bunun sonucunda, monomer damlacıklarının yüzey alanlarında büyük bir artış meydana gelmektedir. Daha büyük yüzey alanları üretme süreci, arafaz yüzey geriliminin bir sonucu olarak termodinamik olarak elverişsizdir. Bu nedenle, bölünme sonucu üretilen küçük monomer damlacıkları, mevcut bir stabilizasyon yöntemi olmadığı sürece, birbirleriyle pıhtılaşma eğilimi gösterecektir [43].

Sistemde yeterli miktarda yüzey aktif madde mevcutsa, küçük monomer damlacıkları bu yüzey aktif maddenin adsorpsiyonu ile stabilize edilebilmektedir, böylece arafaz yüzey gerilimini azaltabilir [43].

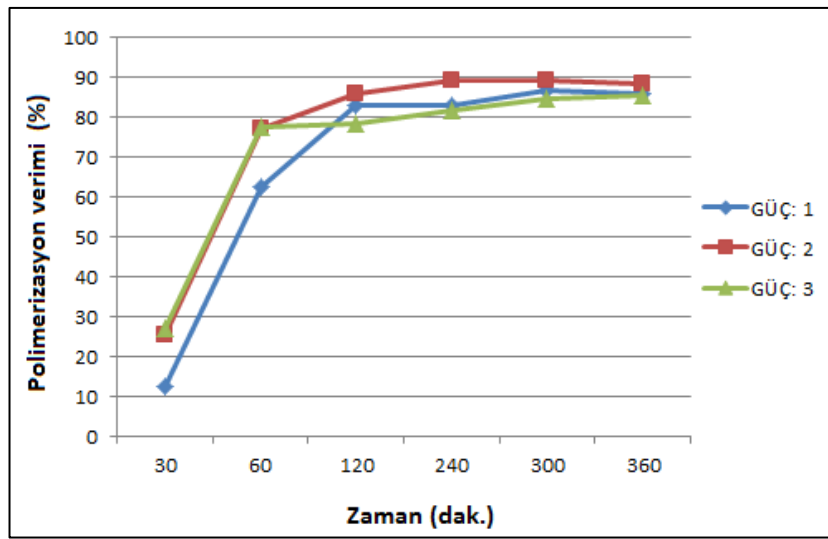
Bu çalışmada, farklı surfaktan konsantrasyonlarında yapılan deneyler (Şekil 4.3) sonucunda, verimin SDS konsantrasyonundaki artış ile arttığı belirlenmiştir. SDS/M oranı %5 ve %10 (w/w) iken verim artmıştır. Buna karşın, daha yüksek (%15 ve %20) SDS/M oranlarında verimin azaldığı tespit edilmiştir. Ultrasonik olarak başlatılan emülsiyon polimerizasyonu sistemlerinde surfaktan konsantrasyonundaki artış, hem radikal üretim hızının hem de polimerizasyon hızının artmasına neden olabilir. Polimerizasyon verimindeki bu artış muhtemelen partikül oluşturma periyodundaki misel çekirdeklenmesinin artışından ve surfaktanın başlatıcı olarak çalışma eğilimindeki artıştan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, surfaktan konsantrasyonunun daha fazla artması verimde, bir diğer deyişle molekül ağırlığında azalmaya neden olmuştur. Bunun sebebi ise büyüyen polimer partikülleri ile surfaktan gelen radikaller arasında daha fazla sonlandırma reaksiyonunun meydana geldiği anlamına gelir [44].

Elde edilen sonuçlardan %10 SDS/M oranının optimum değer olduğu söylenebilir. SDS/M oranı %10 iken monomer damlacıklarının tamamına yakını stabilize hale gelerek verimi artırmıştır. SDS/M oranının %10'u aştığı durumlarda (%15, %20), SDS miktarının monomer miktarına kıyasla çok fazla olması polimerizasyon kinetiğini etkilemiş ve monomer miktarına kıyasla çok fazla radikal oluşmasına yol açmıştır. Bu durum, büyüyen polimer partikülleri ile surfaktan gelen radikaller arasında daha fazla sonlandırma reaksiyonu oluşturarak polimerizasyonun azalmasına sebep olmuştur. Benzer bir çalışmada %10 SDS/M oranı kullanılarak elde edilen polimerizasyon veriminin, %18 SDS/M oranında elde edilenden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [45] Bu tezde elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir.

Optimizasyon deneylerinde incelenen dördüncü parametre ise sisteme uygulanan ultrasesin gücüdür. Ultrases gücünün incelendiği bu deney setinde St/HEMA oranı 1.5, M/Su oranı %10 (w/w), SDS/M oranı %10 ve sıcaklık 50°C'de sabit tutulurken, güç cihazdaki 1, 2 ve 3 kademelerindeyken deneyler yürütülmüştür. Bu deneylerden elde edilen polimerizasyon verimleri Tablo 4.4'de ve Şekil 4.4'de görülmektedir.

Tablo 4.4: Ultrases gücünün polimerizasyon verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi (St/HEMA: 1.5, M/Su: %10 (w/w), SDS/M: %10 (w/w), sıcaklık: 50°C)

Güç (W)	1 (22-25)W	2 (34-37)W	3 (41-44)W
Süre (dak.)	Deney 13	Deney 14	Deney 15
30	12.34	25.51	27.09
60	62.39	77.15	77.15
120	83.03	85.95	78.48
240	82.73	89.10	81.83
300	86.63	89.06	84.53
360	85.84	88.21	85.37



Şekil 4.4: Ultrases gücünün polimerizasyon verimi üzerindeki etkisi.

Ultrases destekli ve başlatıcı kullanmaksızın yürütülen emülsiyon polimerizasyonunda puls önemli bir değişkendir. Yapılan ön deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre puls, 10/10 (sürekli çalıştırma) iken sistem en güvenli şekilde çalışmaktadır. Ultrases gücünün etkisinin incelendiği bu deneylerde puls (10/10) sabit tutularak farklı güç değerlerinde polimerizasyonlar yürütülmüştür. Güç düğmesi 1 kademesinde iken; sistem 22W-25W (watt), güç düğmesi 2 kademesinde iken; sistem 34W-37W ve güç düğmesi 3 kademesinde iken ise sistem 41W-44W arasında ultrases gücüne maruz bırakılmıştır.

Bilindiği üzere, sonikasyon cihazının akustik yoğunluğu arttıkça kavitasyon baloncuklarının sayısı da artmaktadır. Bu durumda, radikal üretim hızının artması beklenmekte ve bu da polimerizasyon verimini artırmaktadır [43]. Polimerizasyon hızının artması, radikal üretim hızındaki ve nihai reaksiyon sıcaklığındaki

yükselmeden ve reaksiyon sisteminde akustik yoğunluk olarak kullanılan jel etkisinin artmasından kaynaklanmaktadır. Nihai reaksiyon sıcaklığının yükselmesi, artan akustik yoğunluk ile kavitasyon kabarcıklarının sayısındaki artışa, akustik titreşim sonucu üretilen ısının artmasına ve polimerizasyondan salınan ısıya bağlanmaktadır [44].

Akustik yoğunluk arttıkça, monomer dönüşümünün artmasından hafif sapmalar gözlenebilmektedir. Bunun nedeni, emülsiyonlaştırma işleminin bir sonucu olabilir. Daha önce yapılmış bir çalışmada bu sapmaların nedeninin, emülsiyonlaştırma öncesi işlem sırasında stiren monomerinin bir miktar buharlaşmasından kaynaklı olabileceği belirtilmiştir. Yüksek buhar basıncı genellikle daha zayıf çökme işlemine (kativasyon balonlarının patlaması) ve daha düşük seviyelerde radikal oluşumuna neden olmaktadır. Sistemdeki stiren konsantrasyonunun azalması, emülsiyonun toplam buhar basıncının da azalmasına ve sonuç olarak radikal miktarının artmasına yol açmaktadır [43].

Bu tezdeki deneysel sonuçlar değerlendirildiğinde en yüksek verim güç düğmesi 2 kademesindeyken (34W-37W) elde edilmiştir. Güç düğmesi 1 (22W-25W) ve 3 (41W-44W) kademelerindeyken, 2 kademesine kıyasla daha düşük polimerizasyon verimleri gözlenmiştir. Güç düğmesi 1 ve 3 kademelerindeyken monomer dönüşümünün daha az olmasının sebebi akustik enerji yoğunluğundan kaynaklanmaktadır. Bu durum akustik yoğunluk ile kavitasyon baloncuğu sayısı arasındaki basit doğrusal ilişkide bir sınırlama olduğunu göstermektedir. Başlangıçta kavitasyon kabarcıklarının sayısı, artan akustik yoğunluk ile belirli bir tepe noktasına kadar artmakta, daha sonra yoğunluğun artması ile azalmaktadır. Bu azalma kavitasyon kabarcıklarının çökme sürelerinin uzamasından ileri gelmektedir [44]. Bu durum, artan akustik yoğunluk ile kabarcık sayısındaki ve kabarcıkların maksimum yarıçaplarındaki artış ile açıklanmaktadır. Kabarcıkların maksimum yarıçaplarının büyümesi ise çökme sürelerinin uzamasına neden olmaktadır. Çökme olayları arasındaki zamanın uzaması, kavitasyon kabarcıklarının kısmi koagülasyonuna neden olmaktadır. Çapları büyümüş kabarcıklar sıvı yüzeyinde yüzebilmekte veya sıvı içerisinde köpük oluşumuna yol açmaktadır. Polimerizasyon sistemi, daha az sayıda, daha büyük çapa sahip ve daha kararlı kavitasyon kabarcıkları üretmektedir. Bu durum ise, potansiyel kavitasyon çekirdeklerinin sayılarında azalmayla sonuçlanmaktadır [44]. Kativasyon kabarcıklarının sayılarının azalması ve çökme

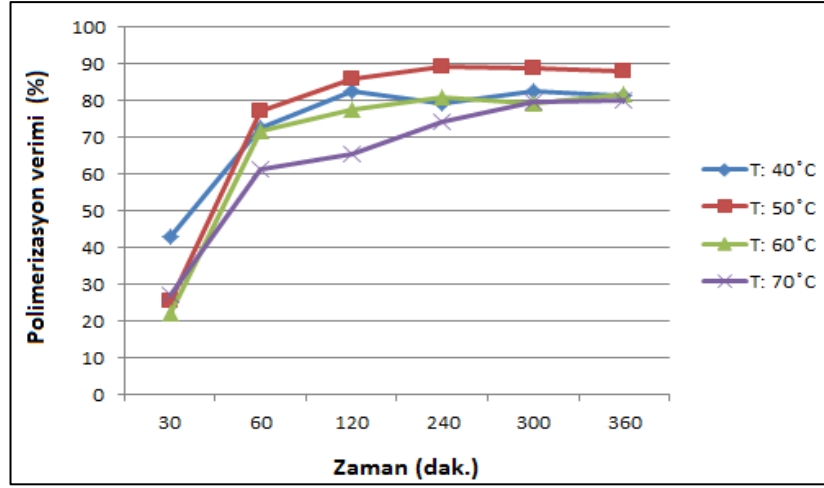
sürelerinin uzaması ise radikal üretiminde ve polimerizasyon hızında düşüşe yol açmaktadır.

Sonuç olarak, bu deney setindeki en yüksek verim güç-2 kademesindeyken %89,10 olarak tespit edilmiştir. Daha düşük enerji veren, güç-1 kademesinde ise, daha zayıf kabarcık patlamasına bağlı olarak daha az sayıda radikal oluşumu ve böylece polimerizasyon veriminde azalma gözlenmiştir.

Optimize edilen en sonuncu ve polimerizasyon verimi üzerinde en fazla etkisi olan parametre ise sıcaklıktır. Farklı sıcaklıklarda (40, 50, 60 ve 70°C) gerçekleştirilen bu deney setinde St/HEMA oranı 1.5, M/Su oranı %10 (w/w), SDS/M oranı %10 ve güç 2 kademesinde sabit tutulmuştur. Bu deneylerden elde edilen polimerizasyon verimleri Tablo 4.5’de ve Şekil 4.5’de gösterilmektedir.

Tablo 4.5: Sıcaklığın polimerizasyon verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi (St/HEMA: 1.5, M/Su: %10 (w/w), SDS/M: %10 (w/w), güç: 2)

T (°C)	40	50	60	70
Süre (dak.)	Deney 16	Deney 17	Deney 18	Deney 19
30	42.94	25.51	22.06	27.33
60	72.72	77.15	71.96	61.30
120	82.56	85.95	77.57	65.64
240	79.46	89.10	81.01	74.44
300	82.64	89.06	79.33	79.89
360	81.18	88.21	81.61	80.20



Şekil 4.5: Sıcaklığın polimerizasyon verimi üzerindeki etkisi.

Sıcaklık faktörü polimerizasyon kinetiğindeki en önemli parametrelerden biridir. Ön denemelerden elde edilen sonuçlar neticesinde 30°C ve 80°C'deki sıcaklık değerlerinde çok düşük monomer dönüşümü elde edildiğinden, optimizasyon deneyleri için 40°C-70°C sıcaklık aralığı seçilmiştir.

Genel olarak, sıcaklıktaki artış termal aktivasyonu artırmaktadır ve kimyasal reaksiyonların çoğu için bu tahmin edilebilir bir davranıştır. Bu durumda sıcaklık artışı ile monomer dönüşümünde artış beklenmektedir.

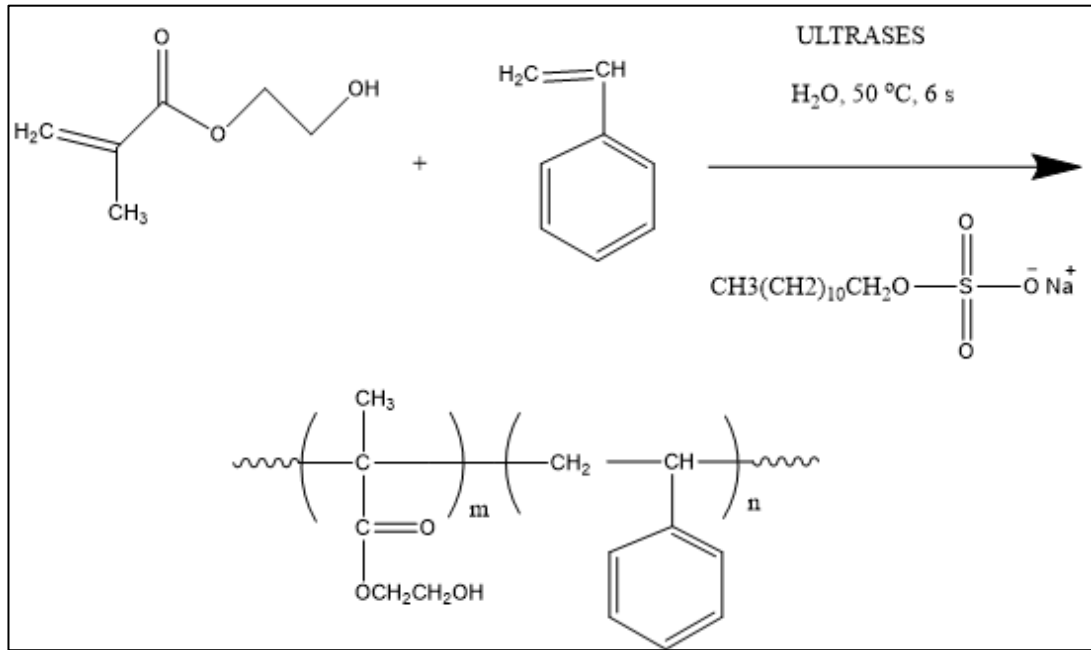
Şekil 4.5 ve Tablo 4.5'den görüldüğü gibi sıcaklık 40°C'den 50°C'ye çıkarıldığında polimerizasyon verimi artmış, fakat sıcaklık 50°C'den 60° ve 70°C'ye yükseltildiğinde ise verimde azalma gözlenmiştir. Reaksiyon ortam sıcaklığının artması genellikle sistemin buhar basıncını artırmaktadır. Böylece ses dalgasının fraksiyon döngüleri sırasında su ve/veya monomerlerin, kavitasyon kabarcığına buharlaşması artmaktadır. Bu durumda kavitasyon kabarcığı daha fazla buhar içerecektir ve bu da baloncunun patlama hızında düşüşe yol açacaktır. Böylece, daha az şiddet içeren kavite patlaması olacak ve polimerizasyonu başlatabilecek daha az radikal üretimine yol açacaktır. Bu nedenle, polimerizasyon veriminin artan sıcaklıkla azalması öngörülmektedir [43].

Bu nedenle, St/HEMA kopolimerizasyonunda sıcaklığın artırılması ile sistemin buhar basıncını artırmış, böylece polimerizasyon verimi düşmüştür. Fakat, 40°C'den 50°C'ye artan sıcaklıkta sistemin buhar basıncında artış olmasına rağmen, sıcaklık ile artan termal aktivasyon etkilerinden dolayı verimde artış görülmüştür. Bu durumda 50°C'de buhar basıncındaki artışın, artan termal aktivasyon etkileriyle

oluşan monomer dönüşümüne kıyasla daha az etkisinin olduğu varsayılmaktadır [43].

Ultrases destekli ve başlatıcı olmaksızın elde edilen poli(St-ko-HEMA) kopolimerinin kimyasal yapısı ve yüzey görüntüsünün incelenmesi için FT-IR, ¹H-NMR ve SEM teknikleri kullanılmıştır.

Poli(St-ko-HEMA)'nın kimyasal yapısı ve sentez reaksiyonu Şekil 4.6'da gösterilmektedir.

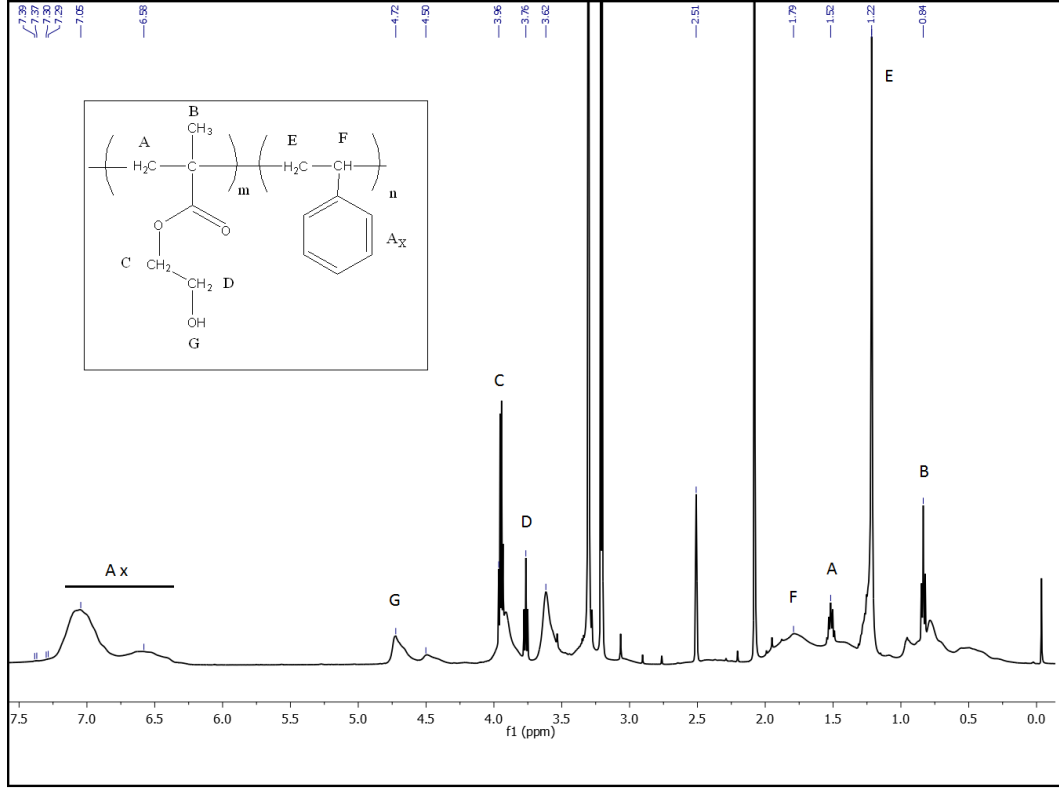


Şekil 4.6: Ultrases destekli St-HEMA kopolimerinin sentezi.

Şekil 4.7 St-HEMA kopolimerinin ¹H-NMR spektrumunu göstermektedir. Buna göre, HEMA'dan gelen metil (-CH₃) grubu (B) $\delta=0.84$ ppm'de, metilen (-CH₂) grubu (A) $\delta=1.52$ ppm'de, metilen (O-CH₂) grubu (C) $\delta=3.96$ ppm'de ve (D) için $\delta=3.76$ ppm'de pik verdiği görülmektedir. Ayrıca, hidroksil (-OH) grubu protonlarına ait pikler (G) $\delta=4.50-4.72$ ppm'de yer almaktadır [46-48].

Polistirenin aromatik grup protonları (A_x) $\delta=6.40-7.47$ ppm'de, metilen grubu (-CH₂) (E); $\delta=1.22$ ppm'de ve metin grubu (-CH) protonları (F); $\delta=1.79$ ppm'de yer almaktadır. DMSO-d₆'ya ait pik $\delta=2.51$ ppm'de ve DMSO-d₆ içindeki H₂O'ye ait pik ise $\delta=3.30$ ppm'de görülmektedir. Ayrıca analizde görülen $\delta=2.08$ ppm ve $\delta=3.20$ ppm'deki piklerin HEMA'yı, $\delta=3.62$ ppm'deki pikin ise SDS'yi işaret ettiği

düşünülmektedir [46-49]. Sonuç olarak, elde edilen spektrum literatürle uyumlu olup yapının St-HEMA kopolimeri olduğunu göstermektedir.

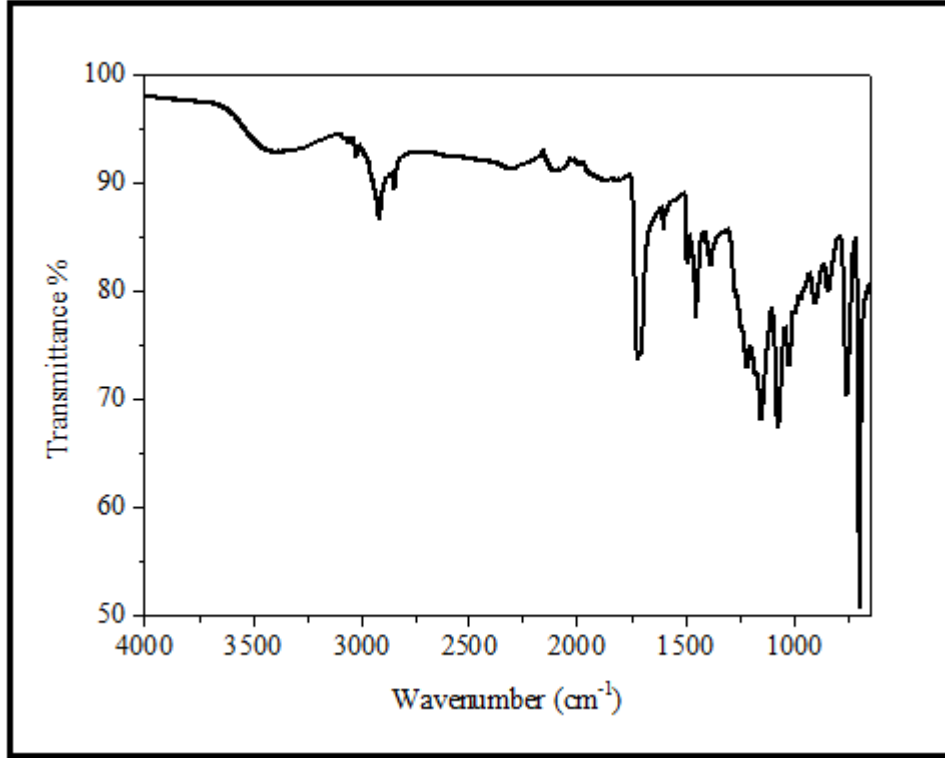


Şekil 4.7: Poli(St-ko- HEMA)'nın DMSO'da alınan ¹H NMR spektrumu.

Şekil 4.8'de verilen poli(St-ko-HEMA)'nın FT-IR (ATR, ν , cm^{-1}) spektrumunda, HEMA'ya ait -OH bağı gerilimine ait yayvan bant 3407 cm^{-1} de görülmektedir [47, 50, 51]. 1722 cm^{-1} dalga sayısı HEMA'dan gelen ester grubuna ait -C=O gerilme titreşimini vermektedir [52]. C-O gerilmesine ait pik 1151 cm^{-1} 'de yer almaktadır. $2918\text{-}2851 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı polistirenden gelen metilen grubu (CH_2) gerilmesine ait pikleri, $1385\text{-}1451\text{-}1492\text{-}1601 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları ise polistirenin C=C bağı gerilimine ait pikleri temsil etmektedir [53]. $758\text{-}698 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler (C-H grupları), polistirene ait absorpsiyon pikleridir ve stiren halkasının düzlem dışı bükülme titreşimini göstermektedir [47, 50]. $3015\text{-}3052 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler polistirenin aromatik C-H gerilimine aittir [53]. $1722\text{-}1740 \text{ cm}^{-1}$ arasında ki karboksil gruplarının gerilmesinden oluşan pik, kopolimerin karakteristik pikidir [54]. Poli(St-HEMA) $1218\text{-}1151 \text{ cm}^{-1}$ 'de yarılmış bant göstermiştir [55].

FT-IR'de 1214 ve 1244 cm^{-1} 'de (S-O-C) gerilmesinden kaynaklı yeni piklerin gözükmesi, ultrasonik olarak ışınlanmış emülsiyon polimerizasyonunda, SDS'nin

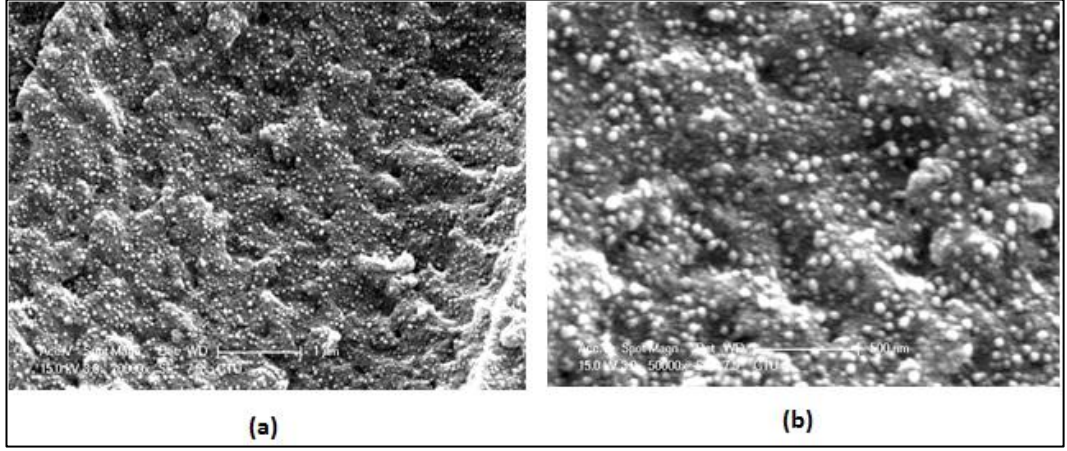
surfaktan ve başlatıcı olarak işlev gördüğünü, SDS'nin ultrases etkisiyle radikallere ayrılabilirdiğini göstermiştir [42]. Bundan dolayı surfaktan derişiminin artması ile surfaktan kaynaklı radikallerin arttığı ön görülmüştür.



Şekil 4.8: Poli(St-ko- HEMA)'nın FT-IR spektrumu.

Şekil 4.9'da poli(St-ko-HEMA) kopolimerinin çözücüleri giderildikten sonra elde edilen hali taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülenmiştir. Poli(St-ko-HEMA) kopolimerinin (a) 1 µm ve (b) 500 nm' deki SEM görüntüsü incelendiğinde emülsiyon polimerizasyonu ile oluşmuş lateks partikülleri görülmektedir. Küresel lateks partikülleri dışında görülen engebeli yapı lateks partiküllerinin birleşmesinden oluşmaktadır. Lateks partiküllerinin SEM görüntüleri alınmadan önce etüvde 80C'de kurutma yapılmıştır. Kurutma sıcaklığı poli(St-ko-HEMA)'nın camsı geçiş sıcaklığına yakındır. Bu sebeple lateks partikülleri camsı geçiş sıcaklığına ulaştığından birleşmesiyle resimde görülen engebeli yapı ortaya çıkmıştır. Küresel partiküllerin şekillerinin bozulmasının bir diğer sebebi de partiküllerin reaksiyon ortamındaki monomer ile şişmesi olabilir. Partikül çapları SEM görüntüsü üzerinden kabaca hesaplandığında ise yaklaşık 80 nm olarak tespit

edilmiştir. Bu partikül çapına sahip lateks ürünün mini emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen polimer partikül çapı (50-500 nm) ile uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 4.9: Poli(St-ko-HEMA) kopolimerinin 1 µm ve 500 nm ölçekli SEM görüntüleri.

5. SONUÇLAR

Kopolimerizasyon, polimer özelliklerinin sistematik olarak değiştirilmesine olanak veren en güçlü yöntemlerden biridir. Farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip iki farklı monomerin aynı polimer partikülünde değişen oranlarda bulunabilmesi bilimsel ve ticari olarak büyük öneme sahiptir. Son yıllarda endüstriyel alanda yapılan çalışmalarda enerjinin kullanıldığı yeni teknikler uygulanmaktadır. Polimerizasyon reaksiyonlarında ultrasesin kullanımı malzeme teknolojisinde kimyasal ve fiziksel farklılıklar elde edilebilmesi için gelecek vaat eden çalışmalardandır.

Bu tez çalışmasında, ultrases dalgalarıyla başlatıcı kullanmaksızın stiren ve 2-hidroksietil metakrilatın kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Daha önce St ve HEMA'nın emülsiyon polimerizasyonu ile kopolimerizasyonu ultrases ortamında yapılmamış olduğundan, bu anlamda literatürdeki diğer çalışmalardan farklıdır.

Kopolimerizasyon koşullarının optimizasyonu için (St/HEMA, monomer/su, SDS/monomer, ultrases gücü ve sıcaklık olmak üzere) beş farklı değişken seçilerek polimerizasyon verimi üzerindeki etkileri sistematik olarak incelenmiştir. Polimer verimi dikkate alınarak optimum üretim şartları belirlenmiştir. Sentezlenen kopolimerin kimyasal yapısı ve yüzeyi FT-IR, ¹H-NMR ve SEM analizleri ile incelenmiştir.

St/HEMA oranı için yapılmış deneylerden elde edilen sonuçlar doğrultusunda, mol oranı 1.5 ve 2 iken polimerizasyon veriminin daha yüksek olduğu ve en yüksek verimin, mol oranı 1.5 iken %88.48 olarak elde edildiği belirlenmiştir. Bu durumda St'nin mol fraksiyonu HEMA'dan fazla olduğunda daha yüksek dönüşüm elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Monomer/su (%w/w) oranı için yapılmış deneylerden elde edilen sonuçlar doğrultusunda, monomer/su oranı %10 iken en yüksek polimerizasyon verimi %89.10 olarak belirlenmiştir. Bu durumda monomer damlası ile büyüyen polimer partikülü arasındaki dengenin bu noktada kurulduğu düşünülmüştür. Monomer miktarının artmasıyla polimerizasyon veriminin azaldığı ve monomer miktarındaki aşırı artışın (%30), SDS miktarının suya oranla artışına sebep olduğu (SDS/Su: %3) sonucuna varılmıştır. Sistemdeki radikal konsantrasyonunun aşırı artması sonucunda sonlanma reaksiyonlarının meydana geldiği düşünülmüştür.

SDS konsantrasyonu polimerizasyon kinetiğinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Sistemin klasik emülsiyon polimerizasyonu gibi mi yoksa, ultrases destekli emülsiyon polimerizasyonu gibi mi çalıştığını belirlemektedir. Bunun için, oluşan polimer partiküllerinin boyutu ve molekül ağırlığının hesaplanması gerekmektedir.

SDS/monomer oranının (%w/w) artışı ile polimerizasyon veriminin denge noktasına kadar arttığı görülmüştür. Denge noktası %10 olarak belirlenmiştir. Çünkü oran %10 olduğunda, maksimum miktarda monomer damlacıklarının stabilize edildiği ve polimerizasyon veriminin optimum değere kadar yükseldiği (%89.10) düşünülmüştür. Daha fazla SDS miktarı (%15 ve %20) gereğinden fazla radikal oluşumuna yol açmaktadır. Büyüyen polimer partikülleri ile surfaktandan gelen radikaller arasında gerçekleşen sonlanma reaksiyonu neticesinde polimerizasyon veriminin azaldığı sonucuna varılmıştır.

Güç 1, 2 ve 3 kademelerindeyken sırasıyla 22-25W, 34-37W ve 41-44W arasındaki değerlerde güç verilerek sonikasyon yapılmıştır. Ultrases gücü (yoğunluğu) arttıkça kavitasyon baloncuklarının sayısı da artmaktadır. Bu durumda, radikal üretim hızı artmakta ve daha yüksek verim elde edilmektedir. Fakat bu durumdan sapmalar da görülebilmektedir. Literatürde sapmaların sebebinin, emülsiyonlaştırma öncesi monomerin buharlaşması olarak açıklanmıştır. Buharlaşan monomerin konsantrasyonunun azalması sonucunda emülsiyonun toplam buhar basıncının azaldığı ve bu durumun çok sayıda radikal oluşumuna neden olduğu sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak bu çalışmada en yüksek polimerizasyon verimi, güç 2 kademesindeyken (34W-37W) elde edilmiştir. Güç 3 kademesindeyken (41W-44W) ise en düşük verim gözlenmiştir.

Güç 1 kademesindeyken daha zayıf kabarcık patlaması olduğundan, radikal oluşumu azdır ve polimerizasyon verimi daha düşüktür. Güç 2'deki polimerizasyon verimi güç 3'tekinden daha yüksek bir değerde elde edilmiştir. Çünkü, güç 2'de kativasyon baloncuklarının patlama şiddeti yüksektir ve radikal oluşumunda artış meydana gelmektedir. Sonuç olarak polimerizasyon hızlanmakta ve verim artmaktadır.

Güç 3'de, verilen 41W-44W'da akustik yoğunluğun artırılması daha büyük yarıçapta kavitasyon kabarcığı üretilmesine sebep olmuştur. Yarı çaplardaki artışlar, kabarcıklar için daha büyük çökme süreleri ile sonuçlanmıştır. Sonuçta daha az, daha

büyük ve daha kararlı kaviteasyon kabarcığı üretilmiş ve radikal üretim hızı azalmıştır.

Sıcaklığın verim üzerindeki etkisi incelendiğinde, sıcaklık 40°C'den 50°C'ye arttığında polimerizasyon veriminde artış gözlenmiş, fakat sıcaklık 50°C'den 60°C ve 70°C'ye arttığında ise verimde azalma gözlenmiştir. Sıcaklıktaki artış termal aktivasyonu arttırmaktadır ve 40°C'den 50°C'ye yükseldiğinde polimerizasyon verimini arttırmıştır.

60°C ve 70°C'de sıcaklıktaki artış sistemin buhar basıncını artırmıştır. Bu durumda kaviteasyon kabarcığı daha fazla buhar içermektedir. Böylece oluşan buhar basıncı kabarcık çökmesini yavaşlatmıştır. Böylece, kaviteasyon baloncukları daha yavaş patlamış ve radikal üretiminde azalmaya sebep olmuştur. Sonuç olarak, en yüksek polimerizasyon verimi 50°C sıcaklıkta gözlenmiştir.

Sonuç olarak, St ve HEMA'nın ultrases destekli radikalik başlatıcısız emülsiyon polimerizasyonu için optimum koşullar St/HEMA mol oranı 1.5, M/Su oranı %10 (w/w), SDS/M oranı %10 (w/w), güç 2 kademesinde ve sıcaklık 50°C olarak tespit edilmiştir. Bu reaksiyon şartlarında yapılan polimerizasyon sonucunda verim %89.10 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen kopolimerin FT-IR, ¹H-NMR ve SEM analizlerinin literatürdeki St-HEMA kopolimeri analizleri ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Thompson, L. H., Doraiswamy L., (1999), "Sonochemistry: Science and Engineering", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (4), 1215-1249.
- [2] Bonrath W., Schmidt R. A. P., Paz A., (2005), "Ultrasound in Synthetic Organic Chemistry", *Advances in Organic Synthesis*, 1 (37), 81-117.
- [3] Mason T. J., (2003), "Sonochemistry and Sonoprocessing: the Link, the Trends and (probably) the Future", *Ultrasonics Sonochemistry*, 10 (4-5), 175-179.
- [4] Okkay H., Bayramoğlu M., Öksüzömer M. F., (2013), "Ultrasound Assisted Synthesis of Gd and Nd Doped Ceria Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells", *Ceramics International*, 39 (5), 5219-5225.
- [5] Price G. J., (1990), "Polymerization and Copolymerization Using High Intensity Ultrasound", *British Polymer Journal*, 23 (1- 2), 63-66.
- [6] Ahmad H., (2006), "Emulsion Copolymerization of Hydrophobic and Hydrophilic Monomers: an Experimental Study with Styrene and 2-Hydroxyethyl Methacrylate", *e-Polymers*, 6 (1).
- [7] Gogate P. R., Tayal R. K., Pandit A. B., (2006), "Cavitation: a Technology on the Horizon", *Current Science*, 91 (1), 35-46.
- [8] Liao Y., (2001), "Ultrasonically Initiated Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 39 (19), 3356-3364.
- [9] Paulusse J. M., Sijbesma R. P., (2006), "Ultrasound in Polymer Chemistry: Revival of an Established Technique", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44 (19), 5445-5453.
- [10] Bhanvase B., Sonawane S., (2014), "Ultrasound Assisted in Situ Emulsion Polymerization for Polymer Nanocomposite: A Review", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 85, 86-107.
- [11] Guyot A., Tauer K., (1994), "Reactive Surfactants in Emulsion Polymerization, in *Polymer Synthesis*", 10th Edition, Springer.
- [12] Price G. J., (1996), "Applications of High Intensity Ultrasound in Polymer Chemistry", Eldik R., Hubbard C. C., Editors, "Chemistry under extreme or non-classical conditions", Wiley & Sons.
- [13] Teo B. M., (2008), "Ultrasound Initiated Miniemulsion Polymerization of Methacrylate Monomers", *Ultrasonics sonochemistry*, 15 (1), 89-94.

- [14] Kruus P., Patraboy T., (1985), "Initiation of Polymerization with Ultrasound in Methyl Methacrylate", *The Journal of Physical Chemistry*, 89 (15), 3379-3384.
- [15] Price G., West P., Smith P. F., (1994), "Control of Polymer Structure Using Power Ultrasound", *Ultrasonics Sonochemistry*, 1 (1), S51-S57.
- [16] Price G. J., (2003), "Recent Developments in Sonochemical Polymerisation. *Ultrasonics Sonochemistry*", 10 (4-5), 277-283.
- [17] Cass P., (2010), "Preparation of Hydrogels Via Ultrasonic Polymerization. *Ultrasonics Sonochemistry*", 17 (2), 326-332.
- [18] Lu X., (2006), "Ultrasonic Synthesis of Polyaniline Nanotubes Containing Fe₃O₄ Nanoparticles", *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (8), 2609-2615.
- [19] Yamak H. B., (2013), "Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers", In: Yilmaz F., Editors, "Polymer Science", IntechOpen.
- [20] Baysal B., (1994), *Polimer Kimyası*, 2. Baskı, ODTÜ Yayınları.
- [21] Asua J. M., (2002), "Miniemulsion Polymerization", *Progress in Polymer Science*, 27 (7), 1283-1346.
- [22] Saçak M., (2012), "Polimer Teknolojisi", 1. Baskı, Gazi Kitabevi.
- [23] Blackley D., (1983), "Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry", 10th Edition, Elsevier.
- [24] Fitch R. M., (1973), "The Homogeneous Nucleation of Polymer Colloids" *British Polymer Journal*, 5 (6), 467-483.
- [25] Bhanvase B. A., (2014), "Kinetic Studies of Semibatch Emulsion Copolymerization of Methyl Methacrylate and Styrene in the Presence of High Intensity Ultrasound and Initiator", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 85, 168-177.
- [26] Lovell P. A., El-Aasser M. S., Lovell P., (1994), "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", 4th Edition, Wiley.
- [27] Harkins W. D., (1945), "A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization" *The Journal Of Chemical Physics*, 13 (9), 381-382.
- [28] Kahraman A., (2007), "Çeşitli Emülgatörler Kullanılarak Vinil Asetat-Ko-Bütül Akrilat Emülsiyon Kopolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Koloidal ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [29] Kahraman A., (2012), "İyi Tanımlanmış Emülsiyon Polimerlerinin Farklı Emülgatörlerin Değişen Konsantrasyonları Kullanılarak Sentezi,

Karakterizasyonu, Kolloidal, Termal ve Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.

- [30] Ugelstad J., El- Aasser M., Vanderhoff J., (1973), "Emulsion Polymerization: Initiation of Polymerization in Monomer Droplets", *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 11 (8), 503-513.
- [31] Bhanvase B., (2012), "Analysis of Semibatch Emulsion Polymerization: Role of Ultrasound and Initiator", *Ultrasonics Sonochemistry*, 19 (1), 97-103.
- [32] Cao Y., Zheng Y., Pan G., (2008), "Radical Generation Process Studies of the Cationic Surfactants in Ultrasonically Irradiated Emulsion Polymerization", *Ultrasonics Sonochemistry*, 15 (4), 320-325.
- [33] Bradley M., Grieser F., (2002), "Emulsion Polymerization Synthesis of Cationic Polymer Latex in an Ultrasonic Field", *Journal of Colloid and Interface Science*, 251 (1), 78-84.
- [34] Kobayashi D., Matsumoto H., Kuroda C., (2008), "Improvement of Indirect Ultrasonic Irradiation Method for Intensification of Emulsion Polymerization Process", *Chemical Engineering Journal*, 135 (1-2), 43-48.
- [35] Bhanvase B., (2011), "Process Intensification of Encapsulation of Functionalized CaCO₃ Nanoparticles Using Ultrasound Assisted Emulsion Polymerization", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50 (11-12), 1160-1168.
- [36] Bhanvase B., (2012), "Synthesis of Exfoliated Poly (Styrene-Co-Methyl Methacrylate)/Montmorillonite Nanocomposite Using Ultrasound Assisted in Situ Emulsion Copolymerization", *Chemical Engineering Journal*, 181, 770-778.
- [37] Saçak M., (2002), *Polimer Kimyası*, 1. Baskı, Gazi Kitabevi.
- [38] Korkut I., Bayramoglu M., (2014.), "Various Aspects of Ultrasound Assisted Emulsion Polymerization Process", *Ultrasonics Sonochemistry*, 21 (4), 1592-1599.
- [39] Kojima Y., Koda S., Nomura H., (2001), "Effect of Ultrasonic Frequency on Polymerization of Styrene Under Sonication", *Ultrasonics Sonochemistry*, 8 (2), 75-79.
- [40] Sánchez- Chaves M., Martínez G., López Madruga E., (1999), "Low- and High- Conversion Studies of the Free Radical Copolymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate with Styrene in N, N'- Dimethylformamide Solution", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37 (15), 2941-2948.
- [41] Yin N., Chen K., (2005), "Particle Formation Mechanism and Kinetic Model of Ultrasonically Initiated Emulsion Polymerization", *European Polymer Journal*, 41 (6), 1357-1372.

- [42] Zhang J., Cao Y., He Y., (2004), "Ultrasonically Irradiated Emulsion Polymerization of Styrene in the Presence of a Polymeric Surfactant", *Journal of Applied Polymer Science*, 94 (2), 763-768.
- [43] Ooi S. K., Biggs S., (2000), "Ultrasonic Initiation of Polystyrene Latex Synthesis", *Ultrasonics Sonochemistry*, 7 (3), 125-133.
- [44] Chou H. J., Stoffer J. O., (1999), "Ultrasonically Initiated Free Radical-Catalyzed Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate", *Journal of Applied Polymer Science*, 72 (6), 797-825.
- [45] Biggs S., Grieser F., (1995), Preparation of Polystyrene Latex with Ultrasonic Initiation", *Macromolecules*, 28 (14), 4877-4882.
- [46] Xu X., Huang J., (2014), Synthesis and Characterization of Well- Defined Poly (2- Hydroxyethyl Methacrylate- co- Styrene)- Graft- Poly (ϵ -Caprolactone) by Sequential Controlled Polymerization", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42 (21), 5523-5529.
- [47] Monroy-Barreto M., (2016), "Microstructural Characterization of Diblock Copolymers Formed by Styrene and Different Methacrylic Units", *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 19 (1), 22-30.
- [48] Cho C.-J., (2016), "Pyrene or Rhodamine Derivative-Modified Surfaces of Electrospun Nanofibrous Chemosensors for Colorimetric and Fluorescent Determination of Cu²⁺, Hg²⁺, and pH", *Reactive and Functional Polymers*, 108, 137-147.
- [49] Manzo G., (2013), "Characterization of Sodium Dodecylsulphate and Dodecylphosphocholine Mixed Micelles Through NMR and Dynamic Light Scattering", *Magnetic Resonance in Chemistry*, 51 (3), 176-183.
- [50] Arunbabu D., Jana T., (2011), "Charged Polystyrene Nanoparticles: Role of Ionic Comonomers Structures", *Journal of Colloid and Interface Science*, 361 (2), 534-542.
- [51] Lee D. K., (2005), "Synthesis of Crosslinked Polystyrene-b-Poly (Hydroxyethyl Methacrylate)-b-Poly (Styrene Sulfonic Acid) Triblock Copolymer for Electrolyte Membranes", *Macromolecular research*, 17 (5), 325-331.
- [52] Arica M. Y., (2005), "Novel Hydrogel Membrane Based on Copoly (Hydroxyethyl Methacrylate/P- Vinylbenzyl- Poly (Ethylene Oxide)) for Biomedical Applications: Properties and Drug Release Characteristics", *Macromolecular Bioscience*, 5 (10), 983-992.
- [53] Fang J., Xuan Y., Li Q., (2010), "Preparation of Polystyrene Spheres in Different Particle Sizes and Assembly of the PS Colloidal Crystals", *Science China Technological Sciences*, 53 (11), 3088-3093.

- [54] Martin-Rodriguez A., Cabrerizo-Vilchez M., Hidalgo-Alvarez R., (1996), "Surface Characterization of Latexes with Different Interfacial Properties", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 108 (2-3), 263-271.
- [55] Uzun L., (2005), "Poly (Styrene- Hydroxyethyl Methacrylate) Monodisperse Microspheres as Specific Sorbent in Dye Affinity Adsorption Of Albumin", *Separation Science and Technology*, 39 (10), 2401-2418.

ÖZGEÇMİŞ

Emine Tomrun GÜÇLÜ 1988 yılında Ardahan’da doğdu. 2005 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2009 yılında başarıyla tamamladı. 2010 yılında Beykent Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümüne başladı ve 2012 yılında başarıyla tamamladı. 2017 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Mühendislik Yönetimi alanında Tezsiz Yüksek Lisans eğitimine başladı ve başarıyla tamamladı. 2018 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı.