

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FLOROAKRİLATIN ENDÜSTRİYEL
AKRİLATLARLA EMÜLSİYON
KOPOLİMERİZASYONU

MERVE BALKIZ TOPALOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI

GEBZE
2012

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FLOROAKRİLATIN ENDÜSTRİYEL
AKRİLATLARLA EMÜLSİYON
KOPOLİMERİZASYONU

MERVE BALKIZ TOPALOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL

GEBZE
2012



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29.11.2011 tarih ve 2011/42 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 19.01.2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Mane Topaloglu'nın tez çalışması Kuvvet Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Hüsnü Yıldırım Erbil

ÜYE

: Prof. Dr. Serai Sarac (İTÜ)

ÜYE

: Prof. Dr. Mahmut Bayramoğlu

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: FLOROAKRİLATIN ENDÜSTRİYEL AKRİLATLARLA EMÜLSİYON KOPOLİMERİZASYONU

YAZAR ADI: MERVE BALKIZ TOPALOĞLU

Bu çalışmamız kapsamında, çekirdek-kabuk emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle, flor içeren monomerleri sadece kabuk kısmında kullanarak hem maliyeti yüksek floro monomerlerinin daha az kullanımıyla hem de yüksek temas açısına ve iyi kimyasal, fiziksel özelliklere sahip kopolimer üretimi amaçlanmıştır. Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu, geleneksel emülsiyon polimerizasyonuna kıyasla, film oluşumu esnasında emülgatör kirlenmesinin olmayışı ve benzer boyutlu tanecik dağılımı vermesi gibi bazı avantajlara da sahiptir.

Yapılan çalışmalar iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda, emülgatörsüz çekirdek-kabuk emülsiyon polimerizasyonu çalışılmıştır. Çekirdek kısmında bütül akrilat (BuA), metil metakrilat (MMA), amonyum persülfat (APS)'ın belirli bir kısmı ile 5 saat süre ile $75\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Kabuk kısmı için ise, elde edilen çekirdek lateks üzerine BuA, MMA, APS ile birlikte floro monomer (Zonyl TM veya Zonyl TAN) ve pH ayarlayıcı sodyum bikarbonat da kullanılarak 8 saat süre ile $75\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de reaksiyon gerçekleştirilmiştir. İkinci kısım çalışmada ise, perfloroalkiletil metakrilat (Zonyl TM)'ın, MMA ve BuA ile emülgatörsüz klasik (çekirdek-kabuk olmayan) emülsiyon kopolimerizasyonu, potasyum persülfat (KPS) ile 5 saat boyunca $75\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir.

Yapılan ilk kısım çalışmalarda elde edilen farklı oranlarda Zonyl TM içeren, %25-39 oranında katı maddeye sahip emülgatörsüz çekirdek-kabuk latekslerde zamanla çökme gözlenmiştir. Halbuki ikinci kısımda kullanılan emülgatörsüz klasik emülsiyon polimerizasyonu çalışmalarında ise zamanla çökme gözlenmemiştir ve molce %0-4 Zonyl TM içeren, %20 katı maddeye sahip latekslerde, Zonyl TM miktarına bağlı olarak 84° - 108° temas açısı elde edilmiştir.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: EMULSION COPOLYMERIZATION OF FLUORO ACRYLATE WITH INDUSTRIAL ACRYLATES

AUTHOR: MERVE BALKIZ TOPALOĞLU

In this study, it was aimed to produce copolymer which has high contact angle values and good physical, chemical properties by using core-shell emulsifier free emulsion polymerization method, where the high cost fluoro monomer was used only in shell. Compared with the conventional emulsion polymerization, the emulsifier-free emulsion polymerization provides one or more of the following advantages: No emulsifier migration during film formation and monodisperse particle size distribution.

The study consists of two stages: In the first stage, emulsifier-free core-shell emulsion polymerization method was performed. In the core part, reaction was done at $75\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 5 hours using butyl acrylate (BuA), methyl methacrylate (MMA) monomers, and ammonium persulphate (APS) initiator. In the shell part, reaction was done at $75\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 8 hours using previously synthesized core latex and BuA, MMA, APS and fluoro monomer (Zonyl TM or Zonyl TAN) where sodium bicarbonate was used for pH adjustment. In the second stage, emulsifier-free classic (non core-shell) emulsion copolymerization of perfluoroalkylethyl methacrylate (Zonyl TM) with MMA and BuA was done with potassium persulphate (KPS) at $75\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 5 hours.

It was determined that, when the emulsifier-free core-shell latexes including different percentage of Zonyl TM and %25-39 solid content were examined, colloidal agglomeration and precipitation of the latex were seen in the first stage studies. However, when the emulsifier-free non core-shell emulsion polymerization was applied, the agglomeration and precipitation of the latex were not seen in the second stage studies and latexes including %0-4 mole Zonyl TM and %20 solid content, 84° - 108° contact angle values were obtained depending to Zonyl TM content.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans dahil tüm öğrenim hayatım boyunca desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili babam Yüksel TOPALOĞLU, annem Emine TOPALOĞLU'na, varlığı ile her zaman destek olan abim Yalçın TOPALOĞLU'na, en sıkıntılı anlarımda dahi beni motive edip cesaretlendiren Cengiz BİLEN'e ve her sıkıntımı, mutluluğumu paylaşabildiğim dostum Dilek TURAN'a,

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana her anlamda yol gösteren, kederimi ve mutluluğumu paylaşan, bilgi ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen, bu çalışmaya başlamamda büyük rol oynayan ve devam etmemde beni cesaretlendiren Sayın Hocam Prof. Dr. Hüsnü Yıldırım ERBİL'e,

Deney çalışmalarım esnasında ve her ihtiyacım olduğu anda yardım taleplerimi geri çevirmeyen başta Arş. Gör. İkrime ORKAN UÇAR, Arş. Gör. Merve DANDAN DOĞANCI ve Sevgi ÇAVUŞOĞLU olmak üzere bütün Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma ve dostlarıma, teşekkürlerimi gönülden sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. POLİMERİZASYON	5
2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması	7
2.2. Polimerizasyon Yöntemleri	10
2.2.1. Çözelti Polimerizasyonu	11
2.2.2. Süspansiyon Polimerizasyonu	12
2.2.3. Emülsiyon Polimerizasyonu	13
3. EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU	14
3.1. Emülsiyon Polimerizasyonunda Kullanılan Kimyasallar	15
3.1.1. Başlatıcı	15
3.1.1.1. Ayrışma Tipi Başlatıcılar	15
3.1.1.2. Redoks Sistemli Başlatıcılar	17
3.1.2. Emülgatör	17
3.1.2.1. Kritik Misel Konsantrasyonu	19
3.1.2.2. Misel Oluşumu	19
3.1.2.3. Emülgatör Çeşitleri	20
3.1.3. Koruyucu Kolloidler	22
3.1.3.1. Polivinil Alkol	22
3.1.4. Emülsiyon Polimerizasyonunda Kullanılan Diğer Kimyasallar	23
4. EMÜLGATÖR İÇERMEYEN EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU	25

5. RADİKALİK KATILMA POLİMERİZASYONU ve KİNETİĞİ	29
5.1. Genel	29
5.1.1. Başlama	29
5.1.2. Büyüme	31
5.1.3. Sonlanma	32
5.1.3.1. Birleşerek Sonlanma	32
5.1.3.2. Ayrı Ayrı Sonlanma	32
5.1.4. Zincir Transferi	33
5.1.4.1. Sayıca Ortalama Mol Kütlesi	35
5.1.4.2. Kütlece Ortalama Mol Kütlesi	35
5.1.4.3. Viskozite Ortalama Mol Kütlesi	36
5.1.4.4. z-Ortalama Mol Kütlesi	36
6. POLİMERLERİN ISIL ÖZELLİKLERİ	37
6.1. Camsı Geçiş Sıcaklığı	37
7. HİDROFOBİK, SÜPERHİDROFOBİK YÜZEYLER ve TEMAS AÇISI	40
7.1. Yüzey ve Arayüzey Gerilimi	44
7.2. Temas Açısı	45
7.3. Temas Açı Karmaşası	48
7.4. Statik Temas Açısı Ölçümü	49
8. MATERYAL-METOT	50
8.1. Materyal	50
8.1.1. Monomerler	50
8.1.1.1. Perfloroalkiletil Metakrilat	50
8.1.1.2. Metil Metakrilat	52
8.1.1.3. Bütil Akrilat	53
8.1.2. Başlatıcı	54
8.1.2.1. Amonyum Persülfat	55
8.1.2.2. Potasyum Persülfat	55

8.1.3. pH Ayarlayıcı	56
8.2. Metot	57
8.2.1. Emülgatör İçermeyen (Floro Akrilat-co-MMA-co-BuA) Çekirdek-Kabuk Emülsiyon Polimerizasyonu Metodu	60
8.2.2. Emülgatör İçermeyen ve Çekirdek-Kabuk Olmayan (Floro Akrilat-co-MMA-co-BuA) Emülsiyon Polimerizasyonu Metodu	61
8.3. Karakterizasyonlar	62
8.3.1. Reaksiyon Verimi	62
8.3.2. Yüzey Karakterizasyonu	62
8.3.2.1. Cam Yüzeyinin Hazırlanması	62
8.3.2.2. Daldırma (Dipping) Tekniği ile Cam Üzerine Film Kaplanması	63
8.3.2.3. Temas Açısı Ölçümleri	64
8.3.3. Camsı Geçiş Sıcaklığı Analizi	64
8.3.4. Tanecik Boyutu Dağılımının Belirlenmesi	65
8.3.5. Lateks Viskozitesi	66
8.3.6. Kumaş ve Filtre Kağıtlarının Daldırma Yöntemiyle Kaplanması	66
9. BULGULAR ve TARTIŞMA	67
9.1. Emülgatör İçermeyen Çekirdek-Kabuk Poli (Floro Akrilat-co-MMA-co-BuA) Sentezi	67
9.2. Emülgatör İçermeyen ve Çekirdek-Kabuk Olmayan Poli (Floro Akrilat-co-MMA-co-BuA) Sentezi	72
9.2.1. Latekslerin Viskozitelerinin Tayini	77
9.2.2. Latekslerin Temas Açısı Değerleri	78
9.2.3. Camsı Geçiş Sıcaklığı	80
9.2.4. Tanecik Boyutu Dağılımı	82
10. SONUÇLAR	83
KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Monomerlerin dizilişine göre polimerler.	9
2.2. Dallanma biçimlerine göre polimerler.	10
3.1. Ayrışma tipi başlatıcılar.	16
5.1. Zincir transfer tepkimesi gösterimi.	34
7.1. Stenocara çöl böceği.	41
7.2. Çöl böceğinin sırtındaki su toplama mekanizmasının örneklenmesi.	41
7.3. Stenocaranın sırtındaki mükemmel su toplama tekniğinin laboratuvar ortamında oluşturulması.	41
7.4. Nilüfer çiçeğinin kendi kendini temizleyen yaprakları ve yapraklar üzerindeki nano ve mikro yapılar.	42
7.5. Sıvı-buhar ara yüzeyi molekülleri sıvının iç kısmında yüzeye getirerek yüzeyi genişletmek için, sistemin üzerine iş yapılması gereklidir.	44
7.6. Yüzey üzerindeki su damlasının açıları.	46
7.7. İlerleyen ve gerileyen temas açılarının gösterimi.	48
8.1. Zonyl TM'nin açık formülü.	50
8.2. Zonyl TM'nin yapısı.	52
8.3. Metil metakrilat açık formülü.	52
8.4. Bütil akrilat açık formülü.	53
8.5. Amonyum persülfat açık formülü.	55
8.6. Potasyum persülfat açık formülü.	55
8.7. Sodyum bikarbonat açık formülü.	56
8.8. Deney düzeneği genel görünüm.	57
8.9. Cam reaktör, kontak termometre ve su sirkülatörü.	58
8.10. Teflon karıştırıcı.	58
8.11. Çekirdek-kabuk görünümü.	60
8.13. Yavaş daldırma(dipping) kaplama cihazı.	63
8.14. Hızlı daldırma(dipping) kaplama cihazı.	63
8.15. KSV Cam 200 temas açısı ölçüm cihazı.	64
8.16. Camsı geçiş sıcaklığı sıcaklığı ölçümü için numune(pan) hazırlama aparatı.	65
8.17. Camsı geçiş sıcaklığı ölçüm cihazı.	65

8.18. Daldırma yöntemi ile kaplanan filtre kağıtları.	66
9.1. Çökme yapan lateksleri karıştırmada kullanılan karıştırıcı.	72
9.2. Deney 28 ile elde edilen kaplamanın yüzeyindeki su damlasının görünümü.	78
9.3. 7 Denemenin molce %Zonyl TM-denge su temas açısı değerleri.	79
9.4. Deney 21 Tg değeri.	80
9.5. Deney 30 Tg değeri.	80
9.6. Deney 25 tanecik boyutu analizi.	82
9.7. Deney 21 tanecik boyutu analizi.	82

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Muhtelif, emülgatör içermeyen emülsiyon polimerizasyonu çalışmaları.	28
8.1. Zonyl TM spesifikasyonu.	51
8.2. Zonyl TM'nin fiziksel özellikleri.	51
8.3. Metil metakrilatın fiziksel özellikleri.	53
8.4. Bütil akrilatın fiziksel özellikleri.	54
8.5. APS fiziksel özellikleri.	55
8.6. KPS fiziksel özellikleri.	56
8.7. Sodyum bikarbonat fiziksel özellikleri.	56
9.1. MMA, BuA ve Zonyl TAN/Zonyl TM kullanılarak gerçekleştirilen ilk seri çekirdek-kabuk emülsiyon polimerizasyonu denemelerinin ağırlıkça % kompozisyonları.	68
9.2. Emülgatörsüz çekirdek-kabuk emülsiyon polimerizasyonu reçete örneği.	69
9.3. MMA, BuA ve Zonyl TM kullanılarak gerçekleştirilen ikinci seri çekirdek-kabuk emülsiyon polimerizasyonu denemelerinin ağırlıkça % kompozisyonları.	70
9.4. MMA, BuA ve Zonyl TM kullanılarak gerçekleştirilen ikinci seri çekirdek- kabuk emülsiyon polimerizasyonu denemelerinin verimi ve temas açısı değerleri.	71
9.5. Emülgatörsüz klasik emülsiyon polimerizasyonu reçete örneği.	73
9.6. MMA, BuA ve Zonyl TM içeren emülgatörsüz klasik emülsiyon polimerizasyonu denemelerinin ağırlıkça ve molce % kompozisyonları.	74
9.7. MMA, BuA ve Zonyl TM içeren emülgatörsüz klasik emülsiyon polimerizasyonu denemelerinin molce miktarları.	75
9.8. MMA, BuA ve Zonyl TM içeren emülgatörsüz klasik emülsiyon polimerizasyonu denemelerinin mol oranları, teması açısı değerleri ve verimleri.	76
9.9. 7 denemenin özet sonuçları.	77
9.10. 7 denemenin viskozite sonuçları.	77
9.11. 7 denemenin Tg değerleri.	81

9.12. 7 deneme için tanecik boyutu değerleri.

82

1. GİRİŞ

Emülsiyon polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu gibi su ortamında gerçekleştirilen bir polimerizasyon tekniğidir. Süspansiyon polimerizasyonundan ayrıldığı temel nokta, emülsiyon polimerizasyonunda organik değil su fazında çözünen bir başlatıcı kullanılmasıdır. Emülsiyon polimerizasyonu tekniği, özellikle sentetik kauçukların polimerizasyonuna yatkındır ve ilk kez 1927’de bütadien, hidrojen peroksit kullanılarak bu yöntemle polimerleştirilmiştir. Stiren-bütadien kauçuğu 1940’larda emülsiyon polimerizasyonu ile üretilmiş, daha sonraları poliklorpren, poli(metil metakrilat), polistiren, poli(vinil klorür), poli(vinil asetat) homopolimerlerinin ve akrilonitril, stiren, bütadien monomerlerinin kopolimerlerinin emülsiyon polimerizasyonu ile üretimleri gerçekleştirilmiştir.

Emülsiyon polimerizasyonu tipik bir radikalik polimerizasyon tekniğidir. Bu teknik genellikle, su, monomer ve emülgatör içeren emülsiyonla başlar. En yaygın emülsiyon polimerizasyon tipi, sürekli su ortamında, monomer damlacıklarının emülgatörle emülsifiye olduğu oil in water emülsiyonudur. Emülsiyon polimerizasyonu, kesikli, yarı kesikli ve sürekli proseslerde kullanılabilir. Seçim, son ürün polimer veya dispersiyonda istenen özelliklere, ürün maliyetine bağlı olarak değişir. Modern proses kontrol planları; reaksiyon başlangıcında, sırasında ve sonrasında eklenen başlatıcı, monomer ve emülgatör gibi etkenleri içeren kompleks reaksiyon proseslerinin geliştirilmesine olanak sağlamıştır.

Flor içeren polimerler, yüksek ısı, kimyasal, yaşlanma ve ortam şartlarına dayanıklılığı, düşük dielektrik sabitleri, kırılma indisi, yüzey enerjisi ve yanabilirlik, çözücülerle, hidrokarbonlarla, asitlerle, alkalilerle tepkimeye girmeme, düşük kutuplaşabilirlik ve flor atomunun yüksek elektronegativitesi nedeniyle bir yağ ve su itici kadar nem adsorbe edebilirliği gibi kendine has özellikleri nedeniyle oldukça ilgi çekici ve kullanışlı bileşimlerdir. Flor içeren polimerler, modern teknolojiye inşaatçılıktan otomotive, uzay teknolojisinden optikçilik ve mikroelektronığa kadar değişen geniş uygulamalara sahiptir. Bugüne kadar, flor içeren polimerler üzerindeki araştırmalar, özellikle flor içeren akrilat emülsiyonu, çoğu araştırmacıları etkilemiştir. Flor içeren akrilat emülsiyonu hazırlamak için blok, graft veya random

flor içeren akrilat kopolimerleri üretmek, flor içeren akrilat polimerlerle, flor içermeyen akrilat polimerlerini bağlamak gibi çeşitli yaklaşımlar vardır [Cui et al, 2007]. Polimerizasyonda kullanılan emülgatörler genellikle düşük mol ağırlıklı moleküllerdir bu nedenle yüksek hareket kabiliyetine sahiptirler. Bu emülgatörler, polimer ve katı substrat arasındaki arayüzeye göç edebilirler, bunun gerçekleşmesi ise substratlar üzerinde polimerlerin düşük adezyonuna yol açar. Ayrıca, ürünlerdeki artık emülgatörlerin, malzemenin ve çevrenin özellikleri üzerinde negatif etkileri vardır [Cui et al, 2008].

Polytetrafluoroethylene (PTFE) düşük sürtünme katsayısı, dielektrik sabiti, düşük nem absorpsiyonu, mükemmel ısıl stabilite, kimyasal tepkimeye girmemeden dolayı, biyomateryaller, kimyasal, elektriksel ve mekanik özellikler gibi geniş uygulamalar için ideal adaydır. PTFE'nin diğer kimyasallarla uyumluluğunu ve adezyon özelliğini iyileştirmek için, emülsiyon polimerizasyonu yoluyla çekirdek-kabuk partikülleri oluşturmak yoluyla PTFE'nin modifiye edilmemiş yüzeyi geleneksel polimerlerle kaplanmıştır. Emülgatörlerin dezavantajlarından sakınmak için emülgatör içermeyen lateksler hazırlanmıştır [Cui et al, 2007]. Yapılan diğer bir çalışmada, hidrofilik monomer (metakrilik asit) ile hidrofobik dodecafluoroheptyl metakrilatı kopolimerleştirilerek, RAFT (controlled radical polymerization) uygulaması vurgulanmıştır [Xu and Liu, 2008].

Bir çalışmada ise, metil metakrilat ve 2-perflorooktiletil metakrilat kopolimeri emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanmış ve yüzey özellikleri incelenmiştir [Chen et al, 2010]. Daha önceleri yapılan diğer bir çalışmada ise emülgatör içermeyen stiren ve bütadien emülsiyon polimerizasyonunda karboksilik monomerlerin etkisi incelenmiştir. Emülgatör içermeyen bu tarz çalışmalarda karboksilik monomerlerin, partikül oluşumunda ve partikül stabilizasyonunda krtitik rol oynadığı belirtilmiştir [Ceska, 1974].

Florlanmış poliakrilat fimi, sadece matrislere iyi yapışma gibi, poliakrilatın orjinal özelliklerini korumaz ayrıca, dayanıklılık, çürüme önleyici ve kendi kendine temizlenebilme gibi özelliklere de sahiptir. Bu yüzden florlanmış akrilat polimerleri, tekstil, kağıt ve deri için yağ ve su itici olarak, yüzey kaplamada geniş olarak kullanılmaktadır. Bununla beraber florlu akrilat monomerlerinin fiyatları oldukça

yüksektir. Bu tarz monomerlerin kullanımı arttıkça, florlu akrilat kaplamaların da maliyeti yükselecektir, bu yüzden oldukça pahalı olan florlu akrilat polimerler, bu polimerlerin kullanımının artışının önündeki en büyük engeldir. Mükemmel özelliklerin özünde yatan perfloroalkil yan zincirlerinin sadece yüzeyde kalması sağlanarak hem iyi yüzey özelliklere sahip florlu poliakrilat filminin eldesi hem de daha az floromonomer kullanımı için çekirdek-kabuk emülsiyon polimerizasyonu üzerinde durulmuştur [Cheng et al, 2002].

Çalışmamızda florlu monomer kullanılarak 2 farklı yöntemle kopolimer sentezlendi. Endüstride perfloroalkil yan zincir içeren akrilat kopolimeri kullanmanın pek çok avantajı vardır [Tingting et al, 2007; Chen et al, 2010]. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir:

1. Floropolimerler yüksek ısı ve fotokimyasal direnç, su ve yağ iticilik, kendi kendini temizleyebilme gibi kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir.
2. Florlu akrilatlar, diğer akrilatlarla çok iyi reaksiyon verir.
3. Perfloroalkil yan zincirlerinin kendiliğinden oluşan monotabakasını sağlayan yakın yerleşimli $-CF_3$ gruplarından oluşan yüzey, düşük yüzey enerjisine sahiptir.
4. Birçok matrise polimerlerin kolay yapışmasını sağlar.

Bu çalışmadaki amacımız; metil metakrilat, bütül akrilat ve perfloroakrilat monomerinin emülgatörsüz emülsiyon kopolimerizasyonu sonucunda, kuruduğu zaman hidrofobik yüzeyler verecek lateksler elde etmek ve oluşan polimerik yüzeylerin özelliklerini incelemektir. Ayrıca, emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan monomer, başlatıcı ve diğer katkıların cins ve konsantrasyonlarının değişiminin lateks ve polimerik yüzey üzerinde etkilerini saptamaktır.

Bu çalışmada, emülsiyon polimerizasyonu yöntemi olarak yarı kesikli ve çekirdek-kabuk polimerizasyon reaksiyonu yöntemi kullanıldı. Isı kontrolünün avantajı ve istenen kopolimerin yapımının kolay olmasından dolayı endüstride de bu yöntem tercih edilir. Deneylerde, floroakrilat kopolimerinin emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezi gerçekleştirildi. Monomerler, perfloroalkiletil metakrilat (ticari adıyla Zonyl TM), bütül akrilat (BuA) ve metil metakrilattır

(MMA). Çalışma 2 aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada metil metakrilat, bütül akrilat ve flor kaynağı olarak perfloroalkiletil metakrilat (Zonyl TM) monomerleriyle çekirdek-kabuk emülgatör içermeyen emülsiyon polimerizasyonu çalışıldı. Bu çalışmaya başlarken ilk olarak, emülgatörsüz floro akrilat monomeri içeren yüksek su temas açılarına sahip çekirdek-kabuk emülsiyon kopolimerleri üretmek amaçlandı. Emülgatör içermeyen emülsiyon polimerizasyonunun tercih edilmesinin nedenleri şöyle sıralanabilir,

- ✓ Oluşan polimerde emülgatör kalıntısı kalmadığından temiz, farklı katkı maddelerin kalıntılarını içermeyen polimer elde edilmesi
- ✓ Emülgatörün su seven bir yapıya sahip olduğu için, yüzeyin temas açısını düşürmesi

Flor içeren polimer sentezi, dağıtıcı ortam olarak su kullanılan emülsiyon polimerizasyonunda florun hidrofobik yapısından dolayı zordur. Bu zorluk klasik emülsiyon polimerizasyonunda emülgatör kullanılarak aşılmaktadır. Bizim çalışmamızdaki amaç; emülgatör kullanmayarak, yüksek temas açılı, hidrofob yüzeyler elde etmek, yüzeyde emülgatör migrasyonunu engellemek ve emülgatör kalıntılarının önüne geçmektir. Bu amaçla sentezlenen polimerin film özellikleri incelendi. Elde edilen lateksler, 1-2 ay sonunda incelendiğinde, emülgatör ve topaklanmayı engelleyecek herhangi bir yardımcı kimyasal kullanılmadığı için latekslerin dip kısmında çökme olduğu gözlemlendi. İkinci aşamada metil metakrilat, bütül akrilat ve flor kaynağı olarak perfloroalkiletil metakrilat (Zonyl TM) monomerleriyle emülgatör içermeyen klasik (çekirdek-kabuk olmayan) emülsiyon polimerizasyonu çalışıldı. Bu çalışma ile monomerler ve başlatıcı, çekirdek-kabuk olarak ayrılmadan, tek seferde beslenerek klasik emülgatörüz emülsiyon polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Katı madde oranı ilk aşamaya göre düşük tutuldu (%20). Oluşan latekslerin film özellikleri incelendiğinde olumlu sonuçlandığı görüldü. Yüksek floro monomer oranında, yüksek temas açıları elde edildi. Latekslere 1-2 ay sonrasında bakıldığında da çökme-topaklanma oluşmadığı görüldü.

2. POLİMERİZASYON

Bir polimer, pek çok kere tekrarlanabilen birimden ve çok uzun zincirlerden oluşan, yüksek molekül kütleli moleküler bileşikdir. Makromoleküller olarak bilinen bu moleküllerin fiziksel özellikleri küçük, sıradan moleküllerden oldukça farklı ve çalışmak için özel teknikler gerektirirler.

Doğal yolla oluşan polimerler proteinler, nükleik asitler, selüloz (polisakkarit) ve kauçuk (poliisopren) olarak sayılabilir. Pek çok sentetik polimer organik bileşiklerdir. Bilinen örnekleri, naylon, poli (heksametilen adipamid); Dakron, poli (etilen tereftalat) ve Lucite veya Fleksiglas, poli (metil metakrilat)tır.

Polimer kimyasının gelişimi 1920’lerde odun, jelatin, pamuk ve kauçuk gibi bazı malzemelerin şaşırtıcı davranışlarının incelenmesi ile olmuştur. Örneğin C_3H_8 deneysel formülüyle bilinen kauçuk, bir organik çözücünde çözündüğünde oluşan çözelti, yüksek viskozite, düşük osmotik basınç, ihmal edilebilir donma noktası alçalması gibi birçok alışılmışın dışında özellikler göstermiştir. Bu gözlemler çok yüksek molekül ağırlıklı katıların varlığını göstermekteydi fakat o sıralar kimyacılar böyle yüksek moleküllerin varlığını kabul etmeye daha hazır değillerdi. Kauçuk gibi malzemelerin, küçük moleküllerin, C_5H_8 veya $C_{10}H_{16}$, karıştırılmasıyla moleküller arası kuvvetlerle bir arada tutulduğu varsayıldı. Bu yanlış fikir her zaman polimer kimyasının öncülerinden ünlü Alman kimyacı Hermann Staudinger’in net bir şekilde ifade etmesine kadar sürmüştür, sonuçta, karışımla belirtilen çok büyük moleküllerin her birinin kovalent bağlarla bir arada tutulan binlerce atomları içerdiği anlaşılmıştır.

Bu makromoleküllerin yapılarının anlaşılması, günlük hayatımızda kullandığımız polimerlerin üretiminin yolunu açmıştır. Bugün biyokimyacılar da dahil olmak üzere Kimyacıların yüzde 90’ı, polimerler üzerine çalışmaktadır.

Polimerlerin özelliklerini etkileyen iki önemli faktör konformasyon ve konfigürasyondur.

Konformasyon, bir molekülün bağ kırılması olmadan tek bağlar etrafında dönmesiyle alabileceği geometrilerin hepsini kapsar. Polimerlerin ana zincirlerinde yüzlerce, binlerce atom bulunabilir. Bu atomlar arasındaki bağların dönmesiyle polimer zincirlerinin alabileceği konformasyonların sayısı, küçük moleküllü maddelerle kıyaslanamayacak kadar fazladır. Doğrusal polimer zincirleri göz önüne alındığında iki tur uç zincir konformasyonu tanımlanır. Bunlar, tam uzamış ve tam bükülmüş konformasyon halidir. Normalde polimer zincirleri bu iki konformasyon arasında sonsuz sayıdaki rastgele bükülmüş geometrilerde bulunurlar.

Konfigürasyon, bir molekülün atom kaybı ya da katılması olmadan bağ değişiklikleri ile alabileceği şekiller için kullanılan bir kavramdır. Bu tanıma göre, konfigürasyon türleri aşağıdaki gibidir:

- i) Yapı izomerliği
- ii) Zincir şekli izomerliği
- iii) Baş-kuyruk ve kuyruk-kuyruk düzenlemesi
- iv) Taktisite
- v) Geometrik izomerlik

Polimerler değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılarak sentezlenebilir. Bu tepkimeler, genel işleyiş mekanizmaları açısından; basamaklı ve katılma polimerizasyonu olmak üzere ikiye ayrılır. Polimerleşmeye yatkın kimyasal maddeler, bu iki mekanizmadan birisini izleyerek polimer zincirlerine katılırlar.

Basamaklı polimerizasyon; kondenzasyon, Micheal katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması, üretan oluşumu türü organik tepkimelerle hazırlanabilir. Bu tepkimeler arasında en sık kullanılanı, laboratuvar ya da endüstride basamaklı polimer üretimine en uygunu kondenzasyon tepkimeleridir. Bu nedenle basamaklı tanımlaması yerine çoğu zaman kondenzasyon polimerizasyonu denilmektedir.

Kondenzasyon tepkimelerinin genel tanımı, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekülün ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Fonksiyonel grup, bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Kondenzasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde -OH, -COOH, -NH₂ türü

fonksiyonel gruplar bulunur ve kondenzasyon sırasında H_2O , HCl , NH_3 gibi küçük moleküller ayrılır.

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında, yalnızca yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

Katılma polimerizasyonunu başlatma yöntemlerinden birisi, serbest radikallerden (Çiftleşmiş elektronu bulunan bileşikler) yararlanmaktır (Radikalik katılma polimerizasyonu). Kimyasal maddeler kullanılarak veya fiziksel etkenlerden yararlanılarak polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturulabilir. Katılma polimerizasyonu radikaller dışında iyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden de gerçekleştirilebilir (İyonik katılma polimerizasyonu).

Basamaklı polimerizasyonda, polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbirleriyle tepkimeye girerek zinciri büyütebilir iken, katılma polimerizasyonunda büyüme tepkimeleri yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasındadır. Radikalik katılma polimerizasyonu tekniği olan emülsiyon polimerizasyonu ileriki bölümde anlatılacaktır.

2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler, incelenmelerinin kolaylığı için şu şekilde sınıflandırılır,

1. Molekül ağırlıklarına göre (oligomer, makromolekül)
2. Doğada bulunup bulunmamalarına göre (doğal, yapay)
3. Organik ya da anorganik olmalarına göre
4. Isıya karşı gösterdikleri davranışlarına göre
5. Zincirinin kimyasal ve fiziksel yapısına göre (Düz, dallanmış, çapraz bağlı, kristal, amorf polimerler)
6. Zincir yapısına göre (homopolimer, kopolimer)
7. Sentezlenme şekillerine göre

Polimerleşme reaksiyonları esnasında pek çok monomer, diğer monomerlerle ya da ortamda daha önce tepkime vermiş ve böylece belli bir moleküler ağırlığa ulaşmış bir molekül zinciri ile tepkime verebilir. Oluşan zincirlerin büyüklükleri, türlerin moleküler yapılarından, tepkime verme yollarına ve sentez şekillerine kadar, pek çok faktöre bağlıdır. Eğer polimer zinciri yeterince büyümemişse, bu tip polimerler oligomer olarak adlandırılır.

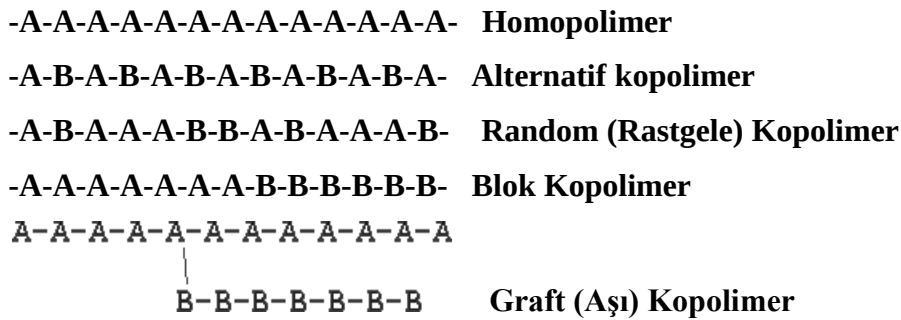
Doğal makromoleküller olmaksızın doğadaki hayatın devamı düşünülemez. Çünkü hayatın kendisini oluşturan temel elemanlar bu moleküllerdir. En iyi bilinen ve hemen akla gelen örneklerin bazıları proteinler, selüloz, keratin gibi doğal makromoleküllerdir.

Her gün gelişen yeni polimer sentez yöntemleri sayesinde elde edilmiş binlerce polimere her gün yenileri ilave edilmektedir. Günlük hayatın hemen her alanında rastlanan polimerik malzemeler, hayatın vazgeçilmez parçaları olmuşlardır. Polimerik malzemelerin bu kadar geniş kullanım alanlarına sahip olmaları, yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olmasından ve ekonomik olarak elde edilebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması, monomerlerin kendi kendileriyle ve diğer monomerlerle bağlanmaları, bağlanma şekillerinin ve bağlanma miktarlarının fazlalığının bir sonucudur. Ayrıca istenilen fonksiyonlara sahip polimerler de uygun fonksiyonel gruplu monomerler kullanılarak kolayca hazırlanabilir.

Anorganik polimerlerde esas zincir karbona dayalı yapıya sahip değildir ve genellikle organik polimerlere kıyasla daha fazla ısıya dayanıklı ve daha serttirler.

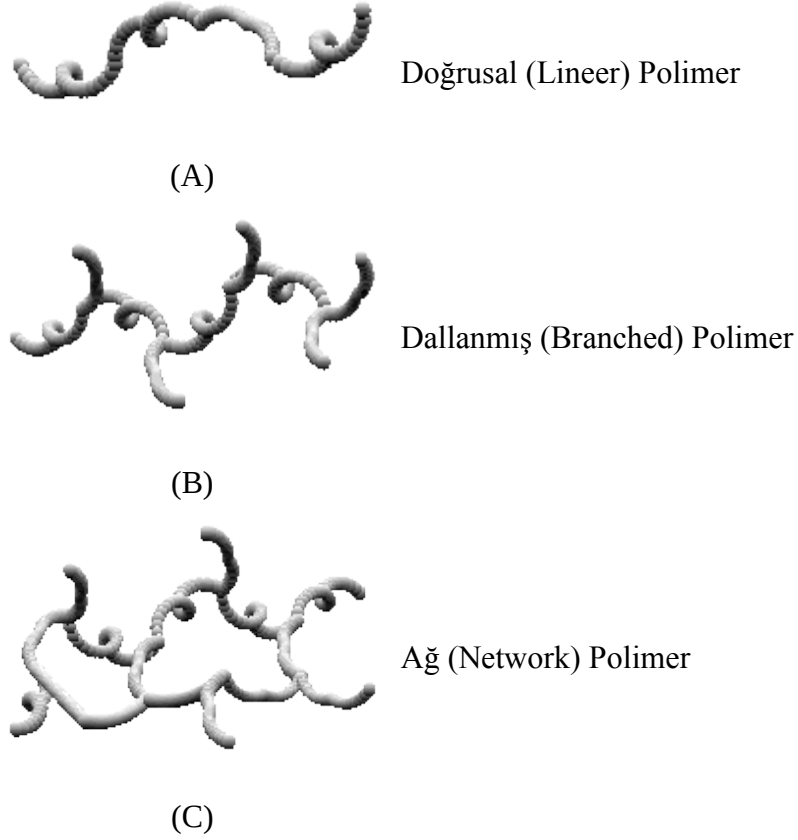
Uzun zincirler halinde bulunan lineer ya da dallanmış zincirlerden oluşan polimer sistemlerine aynı zamanda **termoplastik** adı da verilmektedir. Yüksek oranda çapraz bağ içeren sistemler ise **termoset** olarak tanımlanır. Termoplastik bir malzeme sıcaklık artışı ile eriyerek şeklini değiştirebilir ve böylece kalıplara dökülebilmesi mümkün olur. Oysa yüksek oranda çapraz bağ içeren bir yapının sıcaklık artışı ile böyle bir değişim geçirmesi, zincirlerin hareketli olmayışı nedeniyle, zordur ve sıcaklığın artışı bu tür malzemelerin erimesine değil, malzemenin parçalanmasına neden olur.

Tek tür birimlerden oluşan polimer zinciri **homopolimer**, iki ya da daha fazla monomer içeren polimerler ise **kopolimer** olarak adlandırılırlar. Gerçi kopolimerler genellikle farklı monomerlerin düzensiz birleşmesinden oluşarak **rastgele (random) kopolimeri** oluştururlar. **Alternatif kopolimerde** monomer birimleri birbiri ardına gelir. **Blok kopolimer** farklı homopolimerlerin uzun segmentlerini içerir. **Graft kopolimer** ya da diğer bir deyimle **aşı kopolimer** ise asıl mevcut bir polimer zinciri üzerinde bir dallanma olarak ikinci bir monomer içerir.



Şekil 2.1. Monomerlerin dizilişine göre polimerler.

Ayrıca polimerler lineer, dallanmış ve ağ olarak da tanımlanırlar. Lineer polimerde hiçbir dallanma yoktur (A). Graft Kopolimerler dallanmış polimerlerin bir örneğidir (B). Ağ (Network) polimerler, difonksiyonlu monomerler yerine, polifonksiyonlu monomerler kullanıldığında meydana gelirler. Ağ polimerler ayrıca çapraz bağlı polimerleri de kapsarlar (C). Çünkü çapraz bağlanmayla polimer zincirleri hareketliliklerini kaybederler. Bu nedenle erimeyecekleri ya da akmayacakları için kalıpla da şekillendirilemezler. Yani yukarıda bahsedilen termoset polimerler grubuna girerler.



Şekil 2.2. Dallanma biçimlerine göre polimerler.

2.2. Polimerizasyon Yöntemleri

Ticari polimerlerin önemli bir kısmı radikalik katılma polimerizasyonu üzerinden üretilmektedir. Radikalik katılma polimerizasyonu tepkimeleri genelde ekzotermik olduklarından polimerizasyonun gerçekleştirildiği reaktörler veya kaplar ısınır. Bu nedenle açığa çıkan polimerizasyon ısısının sistemden sürekli uzaklaştırılması gerekir ve ısı aktarımı bazı uygulamalarda sorun yaratır. Ayrıca polimer çözeltilerinin viskoziteleri de çok yüksektir. Yüksek viskozite ısı aktarımını sınırlama yanında sistemin karıştırılmasını zorlaştırır. Polimerizasyon tepkimelerinin istenmeyen ısı aktarım ve yüksek viskozite sorunları, yüksek dönüşümlerin gerekmediği ticari üretimlerde ya da küçük miktarla çalışılan araştırma laboratuvarlarında önemli değildir.

Büyük ölçeklerde üretim yapılan endüstriyel sistemlerde ise aşılması gereken öncelikli iki sorun, yeterli ısı aktarımının sağlanması ve yüksek viskozitenin giderilmesidir. Bu zorluklar endüstride, polimerizasyon ortamının özelliklerinin değiştirildiği farklı polimerizasyon teknikleri uygulanarak giderilir.

Polimerlerin üretiminde kullanılan endüstriyel teknikler, polimerizasyon ortamının özelliklerine bağlı olarak kendi içlerinde,

1. Kütle (Yığın) polimerizasyonu
2. Çözelti polimerizasyonu
3. Süspansiyon polimerizasyonu
4. Emülsiyon polimerizasyonu
5. Ara-yüzey polimerizasyonu
6. Katı hal polimerizasyonu

2.2.1. Çözelti Polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı vardır. Kullanılan çözücü hem monomeri hem de başlatıcıyı çözdüğü için, başlangıçta sistem homojendir. Stiren monomerinin toluen veya benzen içerisindeki, akrilamit monomerinin su içerisindeki polimerizasyonlarında olduğu gibi çözücünün polimerizasyon sırasında polimeri de çözmesi halinde, polimerizasyon homojen ortamda başlar, ilerler ve sonlanır (homojen çözelti polimerizasyonu). Akrilonitrilin su içerisindeki polimerizasyonunda ise çözücü monomeri çözer, polimeri çözmez, ortamda oluşan polimer toz veya tanecikler halinde çökerek ayrılır (heterojen çözelti polimerizasyonu).

Çözelti polimerizasyonunda kullanılacak çözücünün seçimi önemlidir. Çözücüler; pahalı ve sağlık açısından zararlı olmamalıdır. Çözücülerden ayrıca; polimerizasyon koşullarına uygun erime ve kaynama noktası, polimerlerden kolay uzaklaştırılma, düşük alevlenme noktası, transfer tepkimelerine girmeme gibi özellikler beklenir. Bu koşulları daha çok alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterler, alkoller ve eterler karşılarlar.

Su yeğlenen bir çözücüdür, ancak monomerlerin çoğu organik karakterli olduğundan suda çözünmezler ve su içerisindeki çözelti polimerizasyonları yapılamaz. Poliakrilonitril, poli(N-vinil prolidon), poliakrilamit, poli(akrilik asit), poli(metakrilik asit) vb. bazı polimerler suda çözünürler ve bu polimerler su ortamında çözelti polimerizasyonu ile sentezlenebilirler.

Pahalı organik çözücü kullanımı, maliyet açısından radikalik çözelti polimerizasyonun endüstrideki uygulama alanlarını önemli oranda kısıtlar. Çözelti polimerizasyonu ile kaplama, yapıştırıcı üretimi gibi bazı özel alanlarda kullanılabilecek polimer-çözücü karışımları doğrudan hazırlanabilmektedir.

Çözelti polimerizasyonunun avantajları arasında ısı aktarımının kolaylığı, viskozitenin düşüklüğü, sıcaklık kontrolünün kolaylığı, ürünün doğrudan kullanımı (boya, yapıştırıcı gibi çözücü karışımının bir bileşenidir) gibi faktörler vardır, dezavantajları arasında ise, çözücüye zincir transferi (mol kütlesini düşürür), çözücünün polimerden uzaklaştırılması (maliyeti yükseltir, ürün doğrudan kullanılmayacak ise bozunmaya neden olabilir), çözücünden dolayı çevre kirliliği gibi faktörler vardır.

2.2.2. Süspansiyon Polimerizasyonu

Yığın polimerizasyonunda karşılaşılan yüksek viskozite ve ısı aktarım sorunları çözelti polimerizasyonu tekniği ile giderilmektedir. Ancak, çözelti polimerizasyonu bir çözücü içerisinde gerçekleştirilir ve genelde monomerler organik karakterde olduğu için çözücüler de organik kimyasallardır. Polimerizasyon sonunda çözücünün ortamdaki alınması ve polimerde kalan çözücünün uzaklaştırılması, çözelti polimerizasyonunun zorunlu basamaklarıdır. Bu işlemler polimer maliyetini yükseltirken, çözücünden kaynaklanan atmosfer kirliliğine yol açar. Polimerizasyonun organik ortam yerine su içerisinde yapılması çoğu açıdan avantajlıdır ve bu konuya yönelik araştırmalar sonucu süspansiyon polimerizasyonu ve emülsiyon polimerizasyonu adları verilen teknikler geliştirilmiştir.

Süspansiyon polimerizasyonunda, polimerizasyon ortamı sudur. Çoğu monomer suda çözünmediği için, su ile karıştırıldıklarında su ve monomer ayrı fazlar

halinde ayrılırlar. İyi bir karıştırma sağlanarak monomer su içerisinde damlalar halinde dağıtılır ve faz ayrılmasının önüne geçilir. Su içerisinde dağılan monomerlerin çapı 0.1-5 mm arasında değişir ve ortama ayrıca monomer damlalarının birleşmesini önleyen stabilizatör denilen kimyasallar katılır.

Başlatıcı organik fazda (monomerde) çözünür türdür. Ortama katılan başlatıcı, monomer damlalarında çözünür ve sistem, başlatıcının bozunma sıcaklığına ısıtıldığında polimerizasyon, başlatıcı moleküllerinin bulunduğu monomer damlaları içerisinde başlar. Polimerizasyon sonunda çapı 0.1-1 mm arasında değişen polimer tanecikleri elde edilir ve bu özelliğinden dolayı süspansiyon polimerizasyonuna ayrıca inci polimerizasyonu veya tanecik polimerizasyonu da denir.

Süspansiyon polimerizasyonunda karşılaşılan en önemli sorun, taneciklerin birleşerek toplanma eğiliminde olmasıdır. Monomer damlaları polimerizasyon ilerlemesine bağlı olarak, içlerinde farklı miktarlarda polimer bulunduran taneciklere dönüşürler.

Monomerin polimere dönüşüm oranı %10-20 düzeyine ulaştığında, tanecikler yapışkanlaşır ve ortamın viskozitesi yükselir. Gerekli önlemler alınmadığında, %50 dönüşümlerde tanecikler kümeleşerek bloklaşır. Kümeleşmeyi önlemek amacıyla pudra, kaolin, bentonit, baryum, kalsiyum ve magnezyum karbonatlar, alüminyum hidroksit gibi anorganik maddeler kullanılır.

Süspansiyon polimerizasyonunun, ısı aktarım kolaylığı, viskozite düşüklüğü, sıcaklık kontrolü, organik çözücü kullanılmaması, polimer taneciklerinin boyutunun emülsiyon polimerizasyonundan daha iyi kontrolü gibi avantajları vardır. Dezavantajları arasında, camsı geçiş sıcaklığı polimerizasyon sıcaklığının altında olan polimerlerin üretiminde kullanılamayışı (yığılma gözlenir), sürekli karıştırma, ortamdaki maddelerden kaynaklanan polimer kirlenmesi gibi faktörler vardır.

2.2.3. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu Bölüm 3'te ayrıntılı olarak incelenmiştir.

3. EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU

Emülsiyon polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu gibi su ortamında gerçekleştirilen bir polimerizasyon tekniğidir. Süspansiyon polimerizasyonundan ayrıldığı temel nokta, emülsiyon polimerizasyonunda organik değil su fazında çözünen bir başlatıcı kullanılmasıdır.

Emülsiyon polimerizasyonunun diğer polimerizasyon tekniklerinden üstün olduğu iki nokta, polimerizasyon hızının yüksekliği ve yüksek mol kütleli polimer eldesidir. Ayrıca,

- Isı aktarımının kolaylığı,
- Viskozitenin düşüklüğü,
- Sıcaklık kontrolünün kolaylığı,
- Organik çözücü kullanılmaması,
- Ürünün doğrudan kaplama, yapıştırıcı ve boya olarak kullanılabilmesi,
- Yığın ve çözelti polimerizasyonundan daha emniyetli olması,

gibi yararları vardır. Ancak polimerden misel yapıcının uzaklaştırılması zordur ve bu özellik emülsiyon polimerizasyonu için önemli bir dezavantajdır.

Emülsiyon polimerizasyonu ortamında bulunan temel maddeler; su, monomer, misel yapıcı ve başlatıcıdır. Misel yapıcılar, bir ucu hidrofilik, diğer ucu hidrofobik karakterde moleküllerdir.

Emülsiyon polimerizasyonu başlangıcında misel yapıcı ve su karıştırılır. Karışımda misel yapıcı moleküllerinin bir kısmı suda çözünürken, önemli bir kısmı bir araya toplanarak küresel miseller oluştururlar. Misellerde, misel yapıcı moleküllerinin bir kısmı suda çözünürken, önemli bir kısmı bir araya toplanarak küresel miseller oluştururlar.

3.1. Emülsiyon Polimerizasyonunda Kullanılan Kimyasallar

Emülsiyon polimerizasyonu temel olarak 4 aşamada gerçekleşir. Başlama aşamasında, başlatıcının bozunması ile aktif merkezler oluşur; büyüme aşamasında, monomerler aktif merkezlere katılır; sonlanma aşamasında, aktif merkez işlevini yitirir. Emülsiyon polimerizasyonunun başlıca girdileri emülgatör, başlatıcı, su ve monomerdir.

Bizim çalışmamızda, 2 aşamalı olarak emülsiyon polimerizasyonu çalışılmıştır. İlk aşamada emülgatör içermeyen çekirdek kabuk emülsiyon polimerizasyonu üzerine denemeler yapılmıştır. Daha sonra ise çekirdek kabuk emülsiyon polimerizasyonu yerine ikinci aşamada emülgatör içermeyen klasik emülsiyon polimerizasyonu çalışılmıştır.

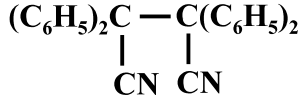
3.1.1. Başlatıcı

Laboratuvarda veya endüstride radikalik polimerizasyonu başlatmak amacıyla çoğunlukla serbest radikaller üretebilecek kimyasal bileşiklerden yararlanılır. Organik peroksitler, azo bileşikler gibi kimyasalların çözeltileri belli bir sıcaklığa ısıtıldığında polimerizasyon için yeterli sayıda radikal verirler. $H_2O_2-Fe^{+2}$, $HSO_3-S_2O_8^{-2}$ türü sistemler, oda sıcaklığı dolayında (0-50°C) indirgenme-yükseltgenme (redoks) tepkimeleri üzerinden radikal üretirler (redoks başlatıcılar). Başlatıcı tanımı, genelde bu iki grup kimyasal için kullanılır.

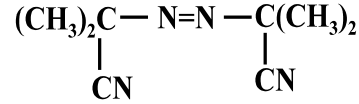
3.1.1.1. Ayrışma Tipi Başlatıcılar

Pek çok bileşik, uygun şartlar altında serbest radikaller vermek üzere parçalanır. Bu parçalanma şeklinin polimerizasyonla ilişkili olmadığına dair, ürünlerin yapılarının belirlenmesini içeren, benzoil peroksit gibi türlerin parçalanmalarına ilişkin kinetik analizler, hekzafeniletan gibi maddelerin çözeltilerininin magnetik duyarlılığı gibi, pekçok kanıt vardır. Polimerizasyonu başlatma kabiliyetindeki bu maddeler, tersinir olarak uygun şartlar altında serbest radikaller veren genel bir yapısal tipe sahiptirler. Bu bileşikler

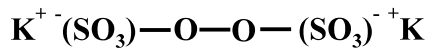
tetrafenilsüksinodinitril (I) gibi hekzasüstitüe simetrik etanları, 2-azobisisizobütironitril (II), ve potasyum persülfat (III) ve benzoil peroksit (IV) gibi anorganik ve organik peroksi



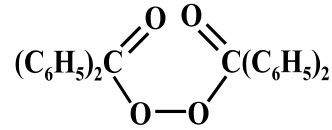
(I)



(II)



(III)



(IV)

Şekil 3.1. Ayrışma tipi başlatıcılar.

bileşiklerinin büyük bir kısmını kapsar. Peroksi bileşikleri oksitleyici ajanlardır ve çalışılan şartlar altında serbest radikallerin basit termal parçalanma ile mi yoksa monomer ya da sistemdeki bazı indirgeyici ajanlarla mı oluştuğunu saptamak için dikkatli deneyler gerekir. Yukarıdaki dört bileşiğin tümü simetrik bir yapıya sahip olup bu tip bileşiklerden heteroparçalanmadan daha ziyade homoparçalanmalar beklenir (Örn. zıt yüklü iki iyondan ziyade yüksüz radikallere parçalanır). Pek çok başlatıcı diazotioeterlerde olduğu gibi simetrik değildirler.

Peroksi bileşikleri, endüstriyel ve temel araştırmalarda, seçkin kimyasal başlatıcılar arasında yer alırlar. Hidrojen peroksit, potasyum persülfat gibi başlatıcılar suda çözünür özelliğe sahipken, benzoil peroksit gibi başlatıcılar yağda çözünür bir özelliğe sahiptir. Benzoil peroksit renksiz bir katı olup çözeltisi 70-90°C'ye ısıtıldığında fenil radikali oluşturan benzoil radikali verirler.

Potasyum persülfat renksiz bir katı ve oda sıcaklığında kuru halde tam olarak kararlı olup 20°C'de 100 g suda 0.42 g potasyum persülfat çözünür fakat tipik organik çözenlerde çözünmezler. Sulu çözeltilerinde (bazik, nötral ya da seyreltik asidik) stokiyometrik olarak parçalanır.

Bizim çalışmamızda başlangıçta amonyum persülfat, ikinci aşamada ise potasyum persülfat kullanılmıştır.

3.1.1.2. Redoks Sistemli Başlatıcılar

Başlatıcılar alanındaki göze çarpan gelişmeler, düşük ve normal sıcaklıklarda serbest radikaller oluşturmak üzere her biri kendi başına kararlı olan oksitleyici ve indirgeyici ajanlar içeren, redoks sistemlerinin kullanılmasıdır. Diazotioeterler gibi oda sıcaklığında kararsız olan ya da yüksek sıcaklıklarda başlatıcıların termal parçalanmaları ile serbest radikallerin üretilmesine zıt olarak, redoks başlatıcılarının teknik öneminin nedeni kararlı bileşiklerden serbest radikallerin hızlı olarak üretilmesindendir. Bu redoks sistemlerinden biri, hidrojen peroksit demir (II) sistemidir. Sulu çözeltide bu redoks çiftinde serbest radikallerin oluşumu ilk olarak 1932’de Haber ve Weiss tarafından önerilmiştir.

1940’da başlayan deneylerde, Bacon R.G.R.(1946) sulu çözeltide akrilonitrilin persülfatla başlatılmış polimerizasyonunda indirgeyici türler veren pekçok indirgeyici ajan bulmuştur. Bunlar; pirogallol, hidrokinon ve tiyo glikolik asit gibi organik indirgeyiciler, demir, bakır, gümüş gibi toz hale getirilmiş metaller, Cu^{+2} , Sn^{+2} , Ti^{+2} ve Ag^{+} gibi bazı metal iyonları, hidrazin ve hidroksil amin gibi azot bileşiklerini ve NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2S gibi kükürtlü bileşiklerdir. Bunlardan başka demir (II) ile yağda çözünebilir benzoil peroksit, kumen peroksit gibi peroksi bileşikleri kullanılabilir. Hidroperoksit poliamin sistemleri diğer redoks başlatıcı sistemleri oluşturur.

3.1.2. Emülgatör

Emülsiyon birbiri içinde çözülmeyen iki sıvının karışımıdır. Bir sıvı (dağılan faz), öbürü (dağınilan faz) içinde dağılmış durumdadır. Emülsiyon oluşma sürecine emülsifikasyon denir. Bir emülgatör (emülsifikatör, emülsifiyer veya emüljen olarak da bilinir) bir emülsiyonu kararlı kılan, genelde sürfaktan özellikli bir maddedir.

Yüzey aktifliği, yüzey aktif maddenin (Süpfaktan) küçük derişimlerde çözüdüğünde, çözültinin yüzey gerilimini değiştirme (çoğunlukla düşürme) kabiliyeti olarak adlandırılır. Yüzey aktif madde, sabunlar, deterjanlar, ıslatma ajanları, emülgatörler ve dispersantlar olarak da adlandırılır, ancak en çok kullanılan süpfaktandır. Süpfaktanlar, çözültinin ara yüzey serbest enerjisini azaltır, bu nedenle, çözülti arayüzeylerini genişletmek için gerekli ısı miktarını azaltırlar. Yüzey aktif madde, çözücülerini çok az seven kimyasal grup (liyofobik grup) ve çözücülerini çok seven kimyasal grupların (liyofilik grup) her ikisini de içeren moleküler yapıya sahiptir (Amfipatik yapı).

Eğer yüzey aktif maddeler sulu ortamda çözünüyorsa, liyofobik (suda hidrofobik) grup, su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarını kırar. Bu bağlamda yüzey aktif maddenin molekülleri, çözülti yüzeyine yönelir, hidrofobik su itici gruplar, su molekülleri ile temasını minimize etmek için havaya yönelirler. Diğer tarafta, liyofilik grubun varlığı, yüzey aktif maddenin ayrı bir faz gibi sudan tamamen ayrı durmasını engeller. Daha sonra, suyun yüzeyi; hidrofobik gruplarının havaya doğru, hidrofilik gruplarının da suya doğru dizildiği yüzey aktif maddenin moleküllerinin monotabakası ile kaplıdır. Sonuç olarak, yüzey aktif maddenin amfipatik yapısı, bulk (yığın) çözültideki derişim artışından daha fazla su-hava yüzeyinde derişim atışına neden olur ve suyun yüzey gerilimini düşürür.

Deterjan, emülgatör veya ıslatma ajanı olarak kullanılan yüzey aktif maddelerin çoğu farklı oranlarda, hidrofil ve lifofil gruplara sahiptir. Bu grupların özellikleri, yüzey aktif maddelerin davranışını belirler. Her yüzey aktif madde hidrofil-lifofil denge sıkalası üzerinde bir yere sahiptir ve bu denge yüzey aktif maddenin su veya yağ çözücü olduğunu belirler.

Yüzey aktif maddeler, deterjanlar, emülsiyon polimeri bazlı katkı maddeleri, yüzey kaplamaları, ilaçlar, kozmetikler, motor yağları, petrol aramada kullanılan sondaj çamurları, cevher yüzdürme ajanları gibi kimya endüstrisinde; son zamanlarda baskı, mikroelektronik, manyetik kaydı gibi elektronik ve bilgisayar endüstrilerinde ve süperkritik karbondioksit, biyoteknoloji, nanoteknoloji ve virüs araştırmalarında çok önemlidir.

3.1.2.1. Kritik Misel Konsantrasyonu

Çözelti yüzeyinde veya bulk fazı içinde miseller olarak bulunan yüzey aktif maddelerin oranı eklenen yüzey aktif maddeye bağlıdır. Yüzey, aktif maddelerle kalabalık hale geldikçe, çoğu molekül misellerin içine yerleşecektir. Belirli bir konsantrasyonda, yüzey tamamen yüzey aktif madde molekülleriyle dolu olur ve herhangi bir miktardaki ekleme sadece miseller olarak yerleşir. Böylece, bu derişimden sonra, hiçbir yüzey gerilim düşüşü oluşmaz. Bu kritik derişim Kritik Misel Konsantrasyonu (CMC) olarak adlandırılır. CMC, deneysel olarak çözeltinin yüzey geriliminin ölçülmesiyle bulunabilir.

Çoğu ticari yüzey aktif maddenin CMC'leri, onların spesifik uygulamalardaki deterjan gücünü optimize etmek ve ayrıca çevresel kirlenmeyi tehdit eden atıkları minimize etmek için, tablolarda verilir.

3.1.2.2 Misel Oluşumu

Amfilik sürfaktan kendi kendine, polar kısım suyla temas halinde ve hidrokarbon grup yüzeyin üstüne tutulmuş halde, suyun yüzeyinde konumunu oluşturur. Bu tip yüzey aktif maddelerin organizasyonuna, baş-baş/kuyruk-kuyruk tipi düzelme denir. Su yüzeyinde suda çözünmeyen bir sıvı olduğunda, hava ile temasta olan su yüzeyindeki gibi davranış sergiler. Çok az yüzey aktif madde bulk arayüzeyi kendiliğinden dağılır. Bununla beraber, kullanılabilir tüm yüzey alanı yüzey aktif maddelerle kaplandıktan sonra, yüzey aktif madde eklenmeye devam edilirse, bu moleküller bulk su fazında gitmeye zorlanacaklardır. Daha sonra, yüzey serbest enerjilerini minimize edebilmek amacıyla, su fazı içinde yeni bir moleküler düzen oluşturmak için birleşeceklerdir, böylece her bir hidrofilik baş kısım ve hidrofobik hidrokarbon kuyruk kısmı tercih ettikleri ortamlara temasa geçebileceklerdir. Bu oluşum termodinamik olarak ve kendiliğinden gerçekleşir. Sonuç olarak, hidrofobik kısımların küme içinde dizildiği ve hidrofobik kısımların su fazına maruz bırakıldığı, bulk su ara yüzeyinde oluşan miseller bir araya gelir. Yüzey aktif maddeler arasındaki bağlar, kovalent bağdan daha çok fiziksel bağlardır.

3.1.2.3 Emülgatör Çeşitleri

Sürfaktan Tipleri

Geleneksel yüzey aktif maddeler, molekülün yüzey aktif bölümü tarafından taşınan yüke göre, anyonik, katyonik, non-iyonik ve amfoterik olarak sınıflandırılır.

Anyonik Yüzey Aktif Madde

Sodyum stearate, sodyum oleat, sodyum dodesilsülfat, ve sodyum dodesil benzen sülfonat, anyonik yüzey aktif madde örnekleridir. Hidrofilik baş kısmı, sülfonat, sülfat veya karboksilik grup gibi negatif yüke sahiptir. Anyonik sürfaktanlar ucuzdur ve geniş kullanım alanları vardır. Fakat göllerde ve nehirlerde yarattıkları çevresel kirlenme nedeniyle, üretimleri büyük ölçüde azaltıldı ve aynı uygulamalar için biyobozunan lineer zincir alkilbenzen sülfonatlarının üretimi başladı.

Katyonik Yüzey Aktif Madde

Hidrofilik kısım (baş), azot atomuna bağlı pozitif yük taşır. Yüzey aktif madde kullanılarak, yüzey hidrofobik hale getirilmek isteniyorsa, en iyi yüzey aktif madde tipi katyoniktir. Katyonik yüzey aktif maddeler pahalıdır, fakat antiseptik özelliği onu pek çok endüstriyel uygulamada kullanışlı kılar. Katyonik yüzey aktif maddeler anyoniklerle kıyaslanamaz. Emülsiyon polimeri üretiminde genellikle anyonik yüzey aktif maddeler kullanıldığından beri, lateks endüstrisinde katyonik yüzey aktif maddelerin kullanımından kaçınılır.

Non-İyonik Yüzey Aktif Madde

Bu yüzey aktif maddeler yüklü gruplar içermezler. Polietilen oksitler, alkil glukositler, sorbitan esterleri, polioksietilen sorbitan esterleri, yüzey aktif madde örnekleridir. Polietilen oksit içeren tüm yüzey aktif maddeler, yüksek sıcaklıklarda suda çözünemez hale gelirler. Polietilen oksit, gliserol veya sorbitol esterlerinin yağ asitleri ile birleştiğinde, oluşan yüzey aktif madde genellikle süt tozu, yumurta, un, kakao vb. gıdalarda ıslatma ajanı olarak, gıda endüstrisinde kullanılır. Çamaşır

uygulamalarında, deterjan olarak kullanımı çok yaygındır. Non-iyonik yüzey aktif maddelerin avantajı, istendiğinde hem hidrofilik başın hem de hidrofobik kuyruğun uzunluklarının değiştirilebilmesidir.

HLB Yöntemi:

Emülgatör ajanı olarak kullanılacak yüzey aktif maddenin seçimi için, 1949'da Griffin tarafından bulunan yönteme verilen addır. HLB (Hidrofil-lifofil dengesi) yönteminde, verilen sayılarla yüzey aktif maddenin su içindeki davranışları belirlenir.

HLB;

1 - 4 : Emülgatör su içinde dağılmaz

3 - 6 : Zayıf dağılma

6 - 8 : Güçlü çalkalama sonrası süt görünümünde kararsız dağılma

8 - 10 : Süt görünümünde kararlı dağılma

10 - 13 : Yarı saydam görünümünden açık bir görünüme geçiş

14 - 18 : Sıdam çözelti

Amfoterik (Zwitterionic) Yüzey Aktif Madde

Amfoterik yüzey aktif maddeler hem pozitif hem de negatif yüklüdür. Ortamın pH'ına göre hem anyonik hem katyonik gibi davranırlar. Hem pozitif hem de negatif yüklü oldukları için iyi bir şekilde adsorbe olurlar.

Amfoterik yüzey aktif maddeler pahalıdır ve sadece yüklü yüzeylerdeki özel uygulamalarda kullanılırlar.

Yukarıda bahsedilen, sadece bir hidrofilik baş ve bir hidrofobik kuyruk içeren klasik yüzey aktif maddeler dışında, kimya endüstrisinde son on yılda yaygın şekilde kullanılan, birden fazla hidrofilik ve hidrofobik grup içeren özel polimerik yüzey aktif maddeler de vardır. İki klasik yüzey aktif maddenin birleşmesiyle oluşan dimerik yüzey aktif maddelerin iki tipi vardır, bunlar Gemini ve Bolaform yüzey

aktif maddeleridir. Bunlar dışında, aynı prosedürle elde edilebilen trimerik ve tetramerik yüzey aktif maddeler de mevcuttur.

3.1.3 Koruyucu Kolloidler

Koruyucu kolloidler koagülasyona karşı partikül stabilitesini arttırmak için kullanılırlar. Bu maddeler, polimer partiküllerine absorbe olmazlar, yüzeyde kalırlar ve polimeri sararak aglomerasyonu önlerler. Koruyucu kolloidin önemli bir kısmı sulu fazda çözeltiye uzanırken, bir kısmı da partikül yüzeyin güçlü bir şekilde adsorplanır. Bu, partiküllerin koagülasyonuna veya aglomerasyonuna neden olan polimer-polimer etkileşimini önler. Bu tür stabilizasyon, sterik stabilizasyon olarak da bilinir. Koruyucu kolloidler ayrıca, sulu fazın viskozitesini arttırırlar.

Koruyucu kolloidlerin bazı dezavantajları vardır, suda çözülebilir oldukları için, lateksten çöken filmde su duyarlılığına neden olurlar. Ayrıca, polimer partikülleri içinde absorbe olamadıkları için, filme bulanıklık ve ovmaya düşük dayanıklılık verirler. Bu nedenle koruyucu kolloidin konsantrasyonunun olabildiğince düşük tutulması istenir.

Koruyucu kolloidler genelde 2'ye ayrılır;

- 1) Doğal veya modifiye doğal ürünler; (gum agar, gum arabic, suda çözünebilir nişasta, pektin, jelatin, hidroksietil selüloz ve karboksimetil selüloz gibi modifiye edilmiş selülozlar,
- 2) Polivinil alkol, polimetakrilamit gibi sentetik ürünler. En çok kullanılan iki koruyucu kolloid, polivinil alkol ve hidroksietil selülozdur.

3.1.3.1 Polivinil Alkol

Vinil asetat monomerinin endüstriyel emülsiyon polimerizasyonu yönteminde genellikle kısmen hidrolize olmuş polivinil alkol (87-89%) kullanılır. Polivinil alkol, polivinil asetatın hidrolizi ile oluşur. Polivinil alkoller, hidroliz derecesine göre, tamamen hidroliz olanlar (molce%98-99), orta dereceli hidroliz olanlar (molce%93-97) ve kısmen hidrolize olanlar (molce%85-90) olarak 3'e ayrılır.

Polivinil alkol vinil asetatın emülsiyon polimerizasyonunda, koruyucu kolloid olarak önemli rol oynar. Genelde, polimer emülsiyonlarının stabilize edicileri, sadece kolloidal özellikleri değil, film özelliklerini de büyük ölçüde etkiler.

Polivinil alkol ile stabilize edilmiş emülsiyonun, sürfaktanlardan daha fazla yararları vardır. Bunlar arasında; Newtonian akışkanlığı, üstün ıslak yapışkanlık, yüksek dayanıklılık ve sünme direnci gibi film özellikleri vardır [Nakamae et al, 1999].

Genellikle, polivinil alkol, hidroksietil selüloz, poliakrilik asit gibi koruyucu kolloidler, persülfat başlatıcının kullanıldığı vinilasetatın emülsiyon polimerizasyonunda gereklidir. Koruyucu kolloidin varlığındaki, VAc-BuA kopolimerizasyon çalışmaları sınırlı olmasına rağmen, ilk çalışma 1969 yılında Chujo tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, küçük partikül çapına sahip, tiksotropik akış, düşük sıcaklıkta bile yüksek viskozite kararlılığı, suya ve ısıya karşı düşük dayanıklılık gibi özellikleri sağlamak amacıyla, kısmi hidrolize olmuş polivinil alkol, vinil asetat emülsiyon polimerizasyonunda kullanılmıştır [Sarac and Yildirim, 2006].

3.1.4 Emülsiyon Polimerizasyonunda Kullanılan Diğer Kimyasallar

Zincir transfer ajanları: Sonraki aşamalarda zorluğa sebep olan artan polimer zincirlerini sınırlandırmak için kullanılır. Emülsiyon polimerizasyonu esnasında bu ajanların konsantrasyonunu değiştirmek, polimerin ortalama moleküler ağırlığını, moleküler ağırlık dağılımını, dallanmayı ve çapraz bağını kontrol etmeyi sağlar. Kullanılan zincir transfer ajanları arasında; merkaptanlar, aldehytler, disülfidler, sülfür, aminler, kloroform ve diğer karbonil bileşikleri vardır.

Geciktiriciler: Bazen emülsiyon polimerizasyonu çok hızlıdır böyle durumlarda polimerizasyonun ekzotermik ısısının kontrolü zordur. Artan hızları yavaşlatmak için geciktiricilerin kullanılması gereklidir. Orto-nitrofenol, konjuge edilmiş dienler ve trienler gibi geciktiriciler vardır.

Köpük kesiciler: Köpük kesicilerin kullanımı, emülsiyon ürününde aşırı köpüğe neden olur. En iyisi, hava boşluğunu minimize etmek etmeye yarayan

koşulları devam ettirmektir. Bu her zaman mümkün değildir, bu yüzden köpük kesici katkıları kullanılmalıdır. Silikon ve non-silikon köpük kesiciler vardır.

Plastikleştiriciler: Dibütil fitalat, trikresil fosfat gibi plastikleştiriciler sisteme emülsiyon polimerizasyonundan sonra veya önce eklenebilir. Bu plastikleştiriciler, filmin kaynaşmasına ve esnekliğine yardımcı olur.

Biyositler ve fungisitler: Son zamanlarda, lateks üretiminde çevresel faktörler açısındaki eğilim, bakteri büyümesini engellemek ve mikrobiyal stabiliteyi devam ettirmek için, artık serbest monomeri düşürmektir.

Antioksidanlar ve UV Emiciler: Polimerik filmlerdeki serbest radikaller, UV radyasyonu açığa çıkararak oluşurlar. Antoksidanlar, UV bozunmasını engellemek için üretilirler ve etkili serbest radikal temizleyiciler gibi rol alırlar.

Bazı katkı maddeleri, polimerizasyondan sonra latekse eklenirler.

Emülsiyon polimerizasyonunda ne kadar çok kimyasal kullanılırsa, son ürün o kadar safsızlaşır. Bu nedenle mümkün olduğunca az kimyasal kullanımı tercih edilmelidir.

4. EMÜLGATÖR İÇERMEYEN EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU

Stiren ve stiren-bütadien emülgatör içermeyen emülsiyon polimerizasyonu üzerine karboksilik monomerlerin etkisi üzerine çalışma yapılmıştır [Ceska, 1974]. Bu çalışmada, asit monomerlerinin (akrilik asit, metakrilik asit vb.), bu gibi sistemlerde, partikül oluşumu ve stabilizasyonunda önemli rol oynadığı belirtilmiştir. Akrilamit ve stirenin kullanıldığı diğer emülgatör içermeyen çalışmada; akrilamitin stirenle kopolimerizasyonu emülgatör içermeyen ortamda gerçekleştirildi. Akrilamit, yüksek derecede hidrojen bağı yapabilen fakat iyonize olmayan bir monomerdur. Bu çalışmada, akrilamit stirenin emülgatör free polimerizasyonunda komonomer olarak kullanılır [Ohtsuka et al, 1981].

Emülgatör içermeyen emülsiyon polimerizasyonunda Poli (2-hidroksi etil metakrilat-co-metil metakrilat)/Poli (stiren-co-glisidil metakrilat) kompozit polimeri emülgatör içermeyen ortamda, çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetil akrilat (EGDMA) kullanılmıştır. Başlatıcı olarak da 2,2-Azobisdihidroklorit kullanılmıştır. Bu çalışmada, polimerizasyon koşullarının kontrol edilmesiyle çeşitli (düşük HEMA, düşük çapraz bağlayıcı gibi) küresel ve anormal partikül oluşumları elde edilmiştir [Du et al, 2004]. Yapılan diğer bir çalışmada, floromonomer kullanılarak BA ve MMA'nın emülgatör içermeyen emülsiyon polimerizasyonu yöntemi anlatılmıştır. Başlatıcı olarak APS, akrilik asit ve iyonik komonomer kullanılmıştır. İyonik komonomer 3 sebeple kullanılmıştır. 1. neden COPS-1 lateks partiküllerinin stabilitesini iyileştirir, 2. neden güçlü hidrofilik olan iyonik grupları lateks partiküllerinin yüzeyinde kalın su tabakasının oluşmasını sağlar, koagülasyon önlenir, 3. neden hacim(boşluk) etkisi ile lateks partiküllerinin birbirine çok yaklaşmasını önler. Polimerizasyon 2 aşamada gerçekleştirilmiştir, floromonomer 2. aşamada eklenmiştir [Chen et al, 2006].

Diğer bir çalışmada stiren ve 2,2,2 trifloro etil akrilatin potasyum persülfat eşliğinde emülsiyon polimerizasyonu denemesi gerçekleştirilmiştir. 3 FEA'nın artışıyla partikül boyutunun azaldığı sonucuna varılmıştır [Shimizu et al, 2006]. 2006 Tamai'nin yaptığı çalışmada ise akrilik polimer/silika hibritleri sol-jel prosesi

ve emülgatör içermeyen emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Akrilik polimer emülsiyonları (trietoksil grupları içeren) emülgatörsüz kesikli emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir [Tamai and Watanabe, 2006].

Kang'ın çalışmasında ise poli (metil metakrilat-etil akrilat-metakrilik asit) lateks partikülleri emülgatör içermeyen emülsiyon polimerizasyonu ile üretilmiştir. MAA kullanımı ile monomer dönüşümü artarken, partikül boyutu azalmıştır [Kang et al, 2005]. Tingting çalışmasında ise, reaktif sürfaktan varlığında, perfloroalkil akrilatın emülgatör içermeyen emülsiyon kopolimerizasyonu incelenmiştir. Polimerizasyon KPS varlığında gerçekleşmiştir [Tingting et al, 2007].

Emülgatör içermeyen emülsiyon polimerizasyonu bazı tuzlar varlığında gerçekleşmiştir. Yapılan çalışma sonucunda farklı isimli tuzların farklı etki yarattığı görülmüştür. Katyonun artışı ile, polimerizasyon hızı azalmıştır, boyut artmıştır. SO_4^{2-} 'nin miktarındaki artışın da, KPS'nin aktivitesini etkilediği görülmüştür [Can and Tanrısever, 2007].

Cui, 2007 makalesinde nüve-kabuk emülgatör içermeyen emülsiyon polimerizasyonu incelenmiştir. Bütil akrilat ve metil metakrilat kopolimerizasyonu, MAA varlığında, APS kullanılarak gerçekleşmiştir. Yine, 2007 yılında çıkardığı diğer bir makalede Cui, PTFE/Poliakrilat nüve kabuk nanopartiküllerini, akrilat monomerlerinin PTFE ile nüve kabuk emülgatör içermeyen emülsiyon polimerizasyonu ile üretmişlerdir. PTFE, düşük dielektrik sabiti, az nem absorbe etme, mükemmel ısı stabilite ve kimyasal inertlik gibi özellikleri nedeniyle, biyomalzemeler, kimyasal, mekanik ve elektrik sistemleri gibi alanlarda geniş kullanıma sahiptir. Cui ve arkadaşlarının 2008'de yaptığı çalışmada ise MMA ve BA'nın emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu, interpenetrating polymer network (IPN), kabukta florca zengin polimerler üretilmiştir. Çapraz bağlayıcı (TrEGDMA), reaktif emülgatör (NaSS) ve başlatıcı olarak da APS kullanılmıştır [Cui et al, 2008].

Amfilik florlanmış kopolimer, RAFT'ın emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu ile üretilmiştir. Burada, hidrofobik monomer (dodecafloroheptil metakrilat) ile hidrofilik monomer (metakrilik asit) emülgatörsüz emülsiyon içinde kopolimerize olmuştur. Sonuçta moleküler ağırlık dağılımının dar olduğu

bulunmuştur. Ayrıca, oluşan filmlerin ısıtma işlemle hidrofilik olacağı belirtilmiştir [Xu and Liu, 2008].

Emülsiyon polimerizasyonunun; yapıştırıcılar, boyalar, yün olmayan kumaşlar için bağlayıcılar, kağıt için katkı maddeleri, tekstiller ve yapı materyalleri, tıbbi tıbbi ve ilaç gönderi sistemleri gibi geniş yelpazedeki kullanım alanlarına sahip olması bu sektörün gelişmesine neden olmuştur [Asua, 2004]. Emülgatör içermeyen emülsiyon polimerizasyonu, geleneksel emülsiyon polimerizasyonuna kıyasla, film oluşumu esnasında emülgatör göçünün olmayışı, aynı boyutlu partikül dağılımı gibi pek çok avantaja sahiptir [Cui et al, 2007]. Emülsiyon polimerizasyonu ile flor içeren polimerler üretmenin birçok avantajı olduğu gibi florun, kolloidal tanecik ile birleşmesini yönetmek oldukça zordur [Wang et al, 2010]. Ayrıca, emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunda, parçacık stabilizasyonunun düşük olması nedeniyle topaklanma gözlenir [Ceska, 1974].

Çizelge 4.1. Muhtelif, emülgatör içermeyen emülsiyon polimerizasyonu çalışmaları.

Yapılan Çalışma	Monomerler	Başlatıcı	Diğer Kimyasallar
Cui et al, 2007	BuA, MMA, Dodecafloroheptil metakrilat, Hidrofilik monomer: MAA	APS	pH ayarlayıcı: NaHCO_3
Ceska, 1974	Stiren, Bütadien	KPS	Muhtelif asidik monomerler ve (Deneme amaçlı; Sodyum Lauril Sülfat)
Cui et al, 2007	BuA, MMA, PTFE, Hidrofilik monomer: MAA	APS	pH ayarlayıcı: NaHCO_3
Kang et al, 2005	MMA, EA, Hidrofilik monomer: MAA	APS	NH_4HCO_3
Xu ve Liu, 2008	Dodecafloroheptil metakrilat, Hidrofilik monomer: MAA (RAFT metodu ile)	-	Zincir transfer ajanı ve emülgatör amaçlı; macro-CTA
Ohtsuka et al, 1981	Stiren, Akrilamit,	KPS	Metilen bisakrilamit N-alilakrilamit
Du et al, 2004	HEMA, MMA, GMA, St,	V-50	Çapraz bağlayıcı; EGDMA, DVB Ek çözücü; toluen Amonyak çözeltisi
Chen et al, 2006	BA, MMA, Zonyl TM,	APS	Akrilik asit, COPS-1, NaHCO_3
Shimizu et al, 2006	St, 3FEA	KPS	-
Tingting et al, 2007	FA, MMA, n-BuA,	KPS	Reaktif emülgatör, AMPSNa
Can ve Tanrısever, 2007	MMA	KPS	Çeşitli tuzlar

5. RADİKALİK KATILMA POLİMERİZASYONU ve KİNETİĞİ

5.1 Genel

Ticari polimerlerin içerisinde polistiren, polietilen, polipropilen, poli(vinil klorür) gibi katılma polimerizasyonu ile üretilen polimerlerin önemli bir payı vardır. Bu tür katılma polimerlerinin sentezlenmesine en uygun yöntem radikalik katılma polimerizasyonudur.

Radikalik katılma polimerizasyonu; ayrıntılı araştırılmış, özellikleri iyi bilinen bir polimerizasyon yöntemidir. Polimerizasyon radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler. Büyüme adımında aşağıda genel gösterimi verilen tepkimeyle aktif bir zincirin ucundaki tek elektron, monomerin çift bağındaki π -elektronlarından birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar. Diğer π -elektronu zincir ucuna aktarılır.

Katılma polimerizasyonuna yönelik ilk bilgiler 1920’lerde Staundinger tarafından verilmiş, 1937’de Flory radikalik polimerizasyonun küçük moleküllü maddelerin verdiği zincir tepkimelerine benzer şekilde; başlama, büyüme ve sonlanma adımları üzerinden ilerlediğini öne sürmüştür.

5.1.1 Başlama

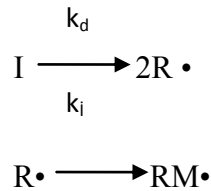
Radikalik polimerizasyona yatkın bir monomerin polimerizasyonu, bu monomerin varlığında polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturularak başlatılır. Polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak veya bazı fiziksel etkenlerden yararlanılarak üretilir.

İlk dört grupta sıralanan kimyasal maddeler, normal koşullarda kendiliğinden ya da ısı etkisiyle parçalanarak radikal oluşturabilen bileşiklerdir. Isı, ışık, yüksek enerjili ışınlar gibi fiziksel etkenler kullanıldığında ilk radikaller; monomer, çözücü

ya da polimerizasyon ortamında bulunan bir başka maddeden de oluşur. Elektrokimyasal yöntem, radikal üretmenin bir diğer yoludur.

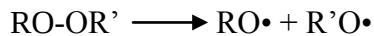
Laboratuvarda veya endüstride radikalik polimerizasyonu başlatmak amacıyla çoğunlukla serbest radikaller üretebilecek kimyasal bileşiklerden yararlanılır. Organik peroksitler, azo bileşikleri gibi kimyasalların çözeltileri belli bir sıcaklığa ısıtıldığında polimerizasyon için yeterli sayıda radikal verirler.

Başlatıcı (I) bir çift serbest radikal çifti ($R\bullet$) vermek üzere ayrılır, bu olayı takiben, serbest radikal, zincir başlatıcı türler üretebilen ($M\bullet$) ilk monomer (M) molekülüne eklenir.

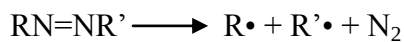


k_d başlatıcı bozunma hız sabiti, k_i ayrışma aşaması hız sabiti olarak adlandırılır. Serbest radikaller 2 şekilde üretilir; yeterli titreşimsel bağ enerjisinin absorbe edilerek ısıl ayrılma, elektron transfer mekanizmaları içeren kimyasal reaksiyonla. Tüm kimyasal bağlar yeterli enerji absorbe edildiğinde ayrılacak olmasına rağmen, yaklaşık birkaç kimyasal bağ tipi, serbest radikal öncüsü olarak kullanışlı olabilmek için, gerekli bağ ayrılma enerjisine sahiptir. Bağ ayrılma enerjileri çok yüksekse, makul sıcaklıklardaki serbest radikal oluşum hızları pratik olmak için oldukça yavaş olur. Çok düşükse, serbest radikal oluşum hızları, oldukça hızlıdır ki bu da, öncülerin depolanmasında ve elde tutulmasında sorunlar ortaya çıkar. İki önemli kimyasal bağ, peroksit (O-O) ve azo (N=N); güvenlik, pratiklik ve değişkenlik için gereksinimleri karşılar. Bu bağların serbest radikallere tipik homolitik ayrışması aşağıda verilmiştir:

Peroksit



Azo



Başlatıcının ısı bozunma hızı, R_d , başlama hız sabiti, R_i ;

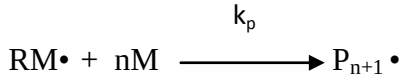
$$R_d = k_d * [I] \quad (5.1.)$$

$$R_i = 2 * f * k_d * [I] \quad (5.2.)$$

$[I]$ başlatıcı konsantrasyonu ve f başlatıcı etkinliğidir. Başlatıcı etkinliği, polimer zincirlerinin başladığı ayrışma reaksiyonunda üretilen radikaller olarak tanımlanır. f 'in değeri, israf olan reaksiyonlar nedeniyle, genellikle biriminden azdır. Ayrılma reaksiyonundaki faktör 2'nin kullanımı, radikal çiftleri üreten reaksiyonlar içindir. Birincil radikalın monomere eklendiği ikinci aşama, birinci aşamadan daha hızlıdır. Bu nedenle, başlatıcının ayrışması, başlama sürecindeki oran-belirleme aşamasıdır.

5.1.2 Büyüme

Büyüme adımında, aktif radikalik merkezler hızla monomer moleküllerini katarak zinciri büyütürler. Büyüme basamağı reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



k_p , büyüme hız sabiti, n monomer molekül sayısı olarak adlandırılır. Bu aşamada, çok sayıda monomer molekülü, ilk aşamada üretilen her bir radikal türü için polimere dönüşür. Monomer büyüme reaksiyonları yanı sıra başlama reaksiyonu ile de tüketilir. Monomer tüketim hızı, başka bir deyişle polimerizasyon hızı;

$$\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p \quad (5.3.)$$

R_p büyüme hızıdır. Yüksek polimer üreten proses için, başlama aşamasında reaksiyona giren monomer molekülleri sayısı, büyüme aşamasında reaksiyona giren sayıdan oldukça azdır. Başlama hızı ihmal edilebilir ve daha yakın bir yaklaşımla, polimerizasyon hızı, büyüme hızı olarak basitçe verilebilir,

$$\frac{d[M]}{dt} = R_p \quad (5.4.)$$

Sonuç olarak, polimerizasyon hızı, tek tek büyüme adımlarının toplamıdır ve tüm büyüme adımları için hız sabitleri k_p ile aynı olduğundan, R_p ;

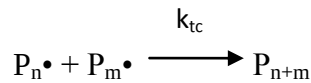
$$R_p = k_p [M\bullet][M] \quad (5.5.)$$

$[M]$ monomer konsantrasyonu ve $[M\bullet]$ her boyuttaki zincir radikallerinin toplam derişimidir. Radikal konsantrasyonları çok yavaş olduğundan ölçülmeleri zordur ve bu nedenle elimine edilirler.

5.1.3 Sonlanma

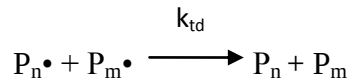
Sonlanma adımı, aktif polimer zincirlerinin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirdikleri ve ölü polimer zincirlerine dönüştükleri adımdır. En basit sonlanma tepkimelerinden birisi, başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin aktif polimer zinciriyle birleşmesidir. Radikalik katılma polimerizasyonunun başlatılmasında kullanılan başlatıcıların derişimleri, monomer derişiminden çok düşüktür (kütlece %1 dolayında kullanılır). Bu nedenle, aktif zincirler ile başlatıcıdan oluşan serbest radikaller arasında gözlenen sonlanmalar önemli değildir. Ayrıca başlatıcı derişimi düşürülerek bu tür sonlanma tepkimelerinin hızı daha da azaltılabilir. Sonlanma 2 şekilde gerçekleşebilir;

5.1.3.1 Birleşerek Sonlanma



Bu sonlanma ile, zincir sonlanmalarına neden olan etkin tepkimeler, aktif polimer zincirlerinin birbirleri arasında ilerler, yinelenen birim sayıları n ve m olan iki aktif zincir birleşerek sonlanır ve kendilerinden daha uzun bir polimer zincirine dönüşebilir.

5.1.3.2 Ayrı Ayrı Sonlanma



Zincirlerin birleşme noktalarında baş-baş düzeninde yapılar ortaya çıkar. İki aktif zincir arasında ilerleyen bir diğer sonlanma tepkimesinde, bir zincirden diğerine bir atom (genellikle β -hidrojeni) aktarılır. Bu tür sonlanmada tepkimeye katılan zincirler ilk boylarını korurlar.

Her iki sonlanmanın yürüme olasılığı;

$$\frac{\text{birleşerek sonlanma olasılığı}}{\text{ayrı ayrı sonlanma olasılığı}} = \frac{k_{tc}}{k_{td}} = \frac{A_{tc}e^{-E_{tc}/RT}}{A_{td}e^{-E_{td}/RT}} = \frac{A_{tc}}{A_{td}}e^{(E_{td}-E_{tc})/RT} \quad (5.6.)$$

k_{tc} , birleşerek sonlanma tepkimesinin hız sabiti; k_{td} , ayrı-ayrı sonlanma tepkimesinin hız sabiti; A ve E Arrhenius sabitleridir.

Birleşerek sonlanmada bağ kırılması gözlenmez ve düşük bir aktivasyon enerjisiyle iki radikal birleşir (hızlı tepkime). Buna karşın, ayrı-ayrı sonlanmada bir kovelant bağın kırılması gerektiği için aktivasyon enerjisi yüksektir. Bu nedenle, yukarıdaki oranın sayısal değeri 1 den genelde büyüktür ve çoğu radikalik katılma polimerizasyonunda birleşerek sonlanma tepkimeleri etkindir. Ayrı ayrı sonlanmanın daha etkin olduğu polimerizasyon sistemleri de bulunmaktadır. Örneğin, akrilonitrilin radikalik polimerizasyonda birleşerek sonlanmanın, vinil asetatın radikalik polimerizasyonunda ayrı ayrı sonlanmanın baskın olduğu deneysel olarak belirlenmiştir. Stirenin polimerizasyonunda ayrı-ayrı sonlanma oranı %23, metil metakrilatta ise yüksektir ve %79 dolayındadır.

Birleşerek sonlanmada tepkime sonucu oluşan ölü polimer zincirlerinde iki tane, ayrı ayrı sonlanmayla oluşan zincirlerde bir tane serbest radikalden gelen kimyasal birim bulunur. Bu kimyasal birimlerin analizi uygun bir yöntemle yapılarak polimerizasyonda hangi sonlanma türünün etkin olduğu kestirilebilir. Böyle bir analiz için çoğu kez radyoaktif işaretlenmiş başlatıcılardan yararlanılır.

5.1.4 Zincir Transferi

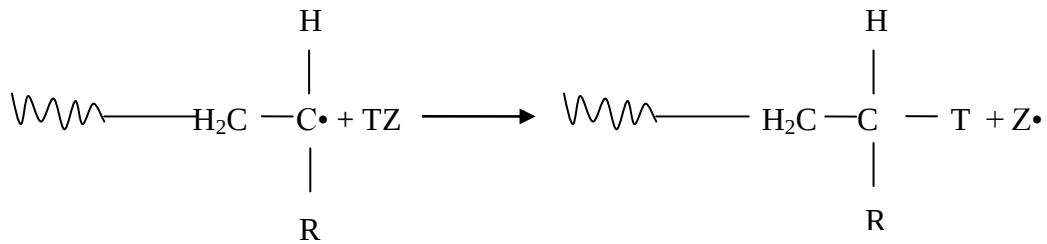
İdeal bir radikalik katılma polimerizasyonunun;

- i) Başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin monomer molekülleriyle etkileşerek ilk monomerik aktif merkezleri oluşturması
- ii) Monomerik aktif merkezlerin yalnızca monomer moleküllerini katarak doğrusal bir şekilde büyümesi
- iii) Polimer zincirlerinin sonlanması

Adımlarını izlemesi beklenir. Ancak, polimerizasyon ortamındaki aktif polimer zincirleri büyüme ya da sonlanma tepkimeleri dışında bazı yan tepkimelere de karışırlar.

Flory, 1937’de aktif bir polimer zincirinin aktifliğini polimerizasyon ortamında bulunan bir başka moleküle aktarabileceğini (zincir transfer tepkimesi) öne sürmüştür. Zincir transfer tepkimelerinin varlığına yönelik ilk deneysel verilerden birisi Breitenbach ve Maschin tarafından elde edilmiş ve adı geçen araştırmacılar karbontetraklorür içerisinde sentezledikleri polistiren zincirlerinde önemli oranda klor atomları bulunduğunu gözlemişlerdir. Polimerizasyon derecesinin, polimerizasyonda kullanılan çözücü türünden etkilenmesi, zincir transfer tepkimelerinin olabileceğine yönelik bir başka deneysel destektir. Bu veriler, kullanılan çözücünün polimerizasyon tepkimelerine bir şekilde karıştığını gösterir.

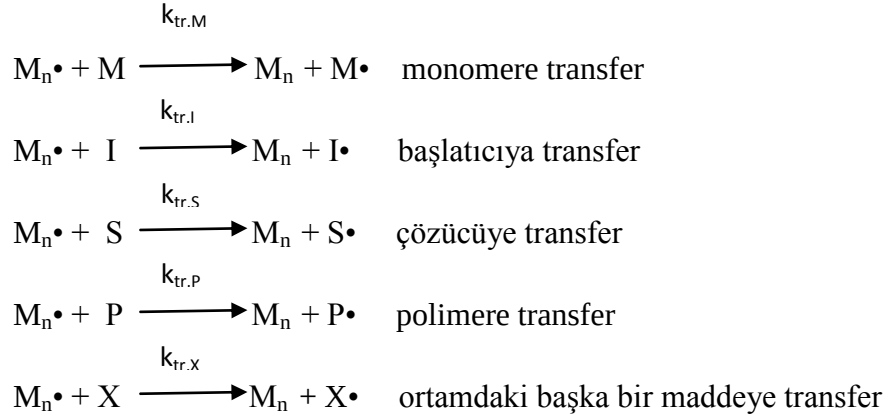
Aktif bir polimer zinciri ve polimerizasyon ortamındaki TZ ile gösterilen bir molekül arasında gerçekleşen zincir transfer tepkimesi en genel haliyle aşağıdaki gibi verilebilir.



Şekil 5.1. Zincir transfer tepkimesi gösterimi.

Zincir transfer tepkimesi sonucu oluşan $\text{Z}\cdot$ türü radikaller çoğu kez monomerle etkileşerek yeni bir zinciri başlatma yeteneğine sahiptir. Bu nedenle, zincir transfer tepkimeleri polimerizasyon hızını değiştirmez. $\text{Z}\cdot$ radikallerinin monomer katma istekleri aktif polimer zincirlerinden düşük ise, başka moleküllerle tepkimeye girerek polimerizasyon hızını azaltır.

Polimerizasyon ortamında bulunan monomer (M), başlatıcı (I), çözücü (S), sonlanmış polimer zincirleri (P) veya başka bir madde (X) zincir transfer tepkimelerine katılabilir. Sözü edilen taneciklerin $M_n\bullet$ gibi bir aktif polimer zinciriyle verebileceği transfer tepkimeleri aşağıdaki genel gösterimler üzerinden ilerler.



5.1.4.1 Sayıca Ortalama Mol Kütlesi

Sayıca ortalama mol kütlesi, Avogadro sayısı (N_A) olan $6,02 \times 10^{23}$ tane molekülün kütlesine karşılık gelir. N_i zincirlerin sayısı, M_i mol kütleleri anlamına gelmektedir.

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (5.7.)$$

$$M_i = i * M_m \quad (5.8.)$$

M_i değerleri, yinelenene birim (i) ve monomerin mol kütlesi (M_m) çarpımından hesaplanır.

5.1.4.2 Kütlece Ortalama Mol Kütlesi

Kütlece ortalama mol kütlesi, sayıca-ortalama mol kütlesini veren bağıntının pay ve paydasının M_i ile çarpımına eşittir.

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad (5.9.)$$

Eşitliğin payında, ortamdaki her boydaki zincirlerin mol kütlelerinin kareleri yer alır. Bu nedenle kütlece-ortalama mol kütlesi ikinci dereceden bir ortalamaadır.

İ yinelenen birim, yinelenen birimli zincirlerin kütle kesirlerine (w_i) ayrıca bağlanabilir. Polimer içindeki i yinelenen birimli zincirlerin kütle kesri, bu zincirlerin kütlesi (m_i) toplam polimer kütlesine (m_T) bölümüne eşittir.

$$w_i = \frac{m_i}{m_T} = \frac{N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad (5.10.)$$

Her iki bağıntının birleşmesiyle,

$$M_w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i \quad (5.11.)$$

5.1.4.3 Viskozite Ortalama Mol Kütlesi

$$M_v = \left(\frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^{1+a}}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \right)^{1/a} \quad (5.12.)$$

Bağıntıda a , zincir şekline göre değişen sabittir. M_v 'nin sayısal büyüklüğü M_n ve M_w arasına düşer. M_w 'ye daha yakındır. Sabit olan a 'nın değeri 1 olursa, $M_v = M_w$ eşitliği sağlanır.

5.1.4.4 z-Ortalama Mol Kütlesi

Fazla kullanılmayan üçüncü dereceden bir mol kütlesi türüdür.

6. POLİMERLERİN ISIL ÖZELLİKLERİ

Bazı polimerler enjeksiyon, ekstruzyon vb. yöntemlerle şekillendirilirken belli düzeyde kristallenirler. Ancak bu şekillendirme işlemleri sırasında büyük polimer moleküllerinin tamamının bir düzen içerisinde paketlenerek tam kristal yapı vermesi beklenemez. Bu nedenle çeşitli amaçlar için kullanılan endüstriyel polimerler amorf veya yarı-kristallendirilirler. Yarı kristal polimerlerin genel örgüsü, amorf faz içerisinde dağıtılmış küçük kristal bölgelerden oluşan bir sisteme benzer.

Polimerlerin ısı karşısındaki davranışları, yapılarında amorf veya kristal bölgelerin varlığına yakından bağlıdır.

Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılğandır (cam gibi). Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) adı verilen bir sıcaklıkta yumuşar ve kauçuk özellikleri gösterir. Isıtılması sürdürülürse, polimer kauçuğumsu davranışı da bırakarak zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır.

Yarı kristal polimerlerin örgüsünde amorf ve kristal bölgeler birlikte bulunur. Bu polimerler camsı geçiş sıcaklıkları altında, amorf polimerler gibi kırılğandır. Kırılğanlık özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler.

Tam kristal polimerler serttirler ve amorf bölgeler bulunmadığından camsı geçiş göstermezler. Erime sıcaklıklarına ulaşıldığında kristal yapı kırılır ve polimer erir.

6.1 Camsı Geçiş Sıcaklığı

Doğrusal ve dallanmış zincirlerden oluşan amorf ve yarı-kristal polimerler camsı geçiş sıcaklığı üzerinde yumuşarlar, sıcaklık arttırılmaya devam edildiğinde yarı-kristal polimerler belli bir sıcaklıkta erir, amorf polimerler ise kauçuğumsu,

zamksı davranışlar üzerinden geçerek sıvı görüntüsü alırlar. Sözü edilen ısı geçişler sırasında polimerlerin özgül hacim (cm^3/g), özgül ısınma ısı (J/kgK) gibi bazı özelliklerinde değişme gözlenir. Toplam polimer hacmi içinde polimer zincirlerinin kendi hacimleri dışında kullanabilecekleri boş yerlerin tamamı, polimer zincirlerinin eğilip bükülme hareketlerini yapabildiği serbest hacim olarak tanımlanır. Genelde serbest hacmin yaklaşık değeri %2.5 olduğunda, polimer zincirleri eğilip bükülme hareketleri yapabilir.

Tam kristal polimerlerin özgül hacimleri erime noktasına kadar belirli hızla artar. Erime sırasında gerçekleşen katı-sıvı faz değişimi nedeniyle hacimde sıçrama biçiminde bir artış gözlenir. Hal değişiminin gözlemlendiği bu tür ısı geçişlere, birincil ısı geçişler denir.

Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde özgül hacmin sıcaklıkla değişim hızı yükselir ve sıcaklık özgül hacim doğrusunda bir kırılma gözlenir. Bu tür geçişte madde hal değiştirmemiş, sabit basınç altındaki ısınma ısının büyüklüğü değişmiştir. (ikincil geçiş)

Yarı-kristal polimerlerin sıcaklık-özgül hacim grafikleri, amorf ve tam kristal maddelerin grafiklerinin birleşimine benzer. Camsı geçiş sıcaklığına ulaşıldığında polimer örgüsünde amorf bölgelerin katkısıyla özgül hacmin sıcaklıkla artış hızı yükselir.

Erime ve camsı geçiş sıcaklıkları arasındaki ilişki şöyledir;

$$\frac{T_g}{T_e} = \frac{2}{3} \quad (6.1.)$$

Camsı geçiş sıcaklığı altındaki polimerlerin amorf ya da kristal bölgelerindeki zincirlerde yer alan atomlar ötelenme, titreşim gibi küçük moleküller için de geçerli olan atom hareketlerini sürdürürler. Camsı geçiş sıcaklığına ulaşıldığında amorf bölgelerdeki zincirlerin eğilip-bükülme hareketleri yapabilmesi için gerekli enerji karşılanır ve polimer yumuşar. Tam amorf polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı

üzerinde ısıtılmaları sürdürülürse polimer zincirinin enerjisi dolayısıyla hareketliliği dereceli artar ve polimer kauçuğumsu, zamksı davranışlar üzerinden sıvılaşır.

Polimerlerin özellikleri ve kullanım yerleri camsı geçiş sıcaklığına yakından bağlıdır. Camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki polimerlerde, polimere yüklenen enerji polimer döngüsü içinde kolayca dağılır, bunlar alışveriş poşeti yapımında kullanılır. Camsı geçiş sıcaklığındaki polimerler ise plastik su şişesi yapımında kullanılır.

7. HİDROFOBİK, SÜPERHİDROFOBİK YÜZEYLER ve TEMAS AÇISI

Suyun katı yüzeyle yaptığı temas açısı 90° 'den büyükse, yüzey, ıslanmayan yüzey olarak yani hidrofob yüzey olarak adlandırılır. Bu yüzeylerde su damlası küresel bir şekilde durma eğilimi gösterir. Lotus bitkisinin yaprakları gibi süperhidrofobik yüzeyleri ise ıslatmak imkansızdır. Bu yüzeylerde su temas açısı, 150° 'nin üzerindedir.

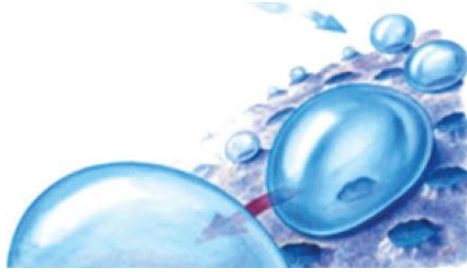
Süperhidrofobik yüzeyler doğada kendiliğinden bulunabileceği gibi, hidrofobik yüzeylerde pürüzlü yapılar oluşturarak veya düşük yüzey enerjili materyallerle pürüzlü yüzeyler oluşturularak da elde edilebilir.

Hidrofobik yüzeyler için yapılan çalışmaların çoğu doğadaki süperhidrofob oluşumlardan esinlenerek oluşturulmuştur.

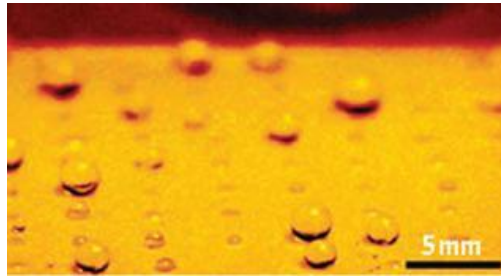
Afrika'nın güneyindeki Namib çölünde yaşayan kanatları yumrularla kaplı çöl böceği Stenocara, en az yağmur alan Namib bölgesinde hayatını, kanatlarındaki mikro ve nano yüzeyler sayesinde devam ettirmektedir. Bu yapı ilk kez Andrew Parker ve Chris Lawrence tarafından 2001 yılında ortaya çıkarılmıştır. Böceğin kanatları üzerinde süper hidrofobik yumrular vardır, Stenocara 45° eğimle kanatlarını rüzgara karşı açar, sabah esen nem içeren rüzgar içindeki su kürecikleri yumrulara çarparak hidrofilik çukurlarda toplanır ve bu çukurlarda büyük su damlaları oluşur, daha sonra süperhidrofobik yüzeyler burada devreye girer ve oluşan su damlaları buharlaşmadan eğimin de yardımıyla, böceğin ağzına düşer.



Şekil 7.1. Stenocara çöl böceği.



Şekil 7.2. Çöl böceğinin sırtındaki su toplama mekanizmasının örneklenmesi.



Şekil 7.3. Stenocaranın sırtındaki mükemmel su toplama tekniğinin laboratuvar ortamında oluşturulması.

Diğer bir örnek ise, yaprakları her zaman temiz kalan, hiç toz barındırmayan Nilüfer çiçeğidir. Bu yapraklar, birbirinden 10-15 mikrometre uzaklıkta bulunan ve 5-10 mikrometre çapında olan küçük yumrucuklarla kaplı olurlar. Bunların yanı sıra bütün yüzey 1 nanometre çapındaki hidrofofik tabaka ile örtülüdür. Su damlaları yaprak yüzeyine temas ettiğinde, hem hidrofofik kaplamadan, hem de yüzey pürüzlülüğünden dolayı 170 dereceye yakın bir değme açısı oluştururlar. Bir yüzeyin kendini temizleme özelliğine sahip olması için sadece süperhidrofofik olması yeterli değil; bunun yanı sıra su damlasının yuvarlanması için yüzeye verilen açının da 5

dereceden az olması gerekmektedir. Eğer bir yüzey nilüfer yaprağında olduğu gibi hem süperhidrofobik hem de 5 dereceden daha küçük kayma açısına sahipse, yüzeydeki kirler su damlacığının yüzeyine yapışır ve onunla birlikte yuvarlanarak yüzeyi terk ederler.



Şekil 7.4. Nilüfer çiçeğinin kendi kendini temizleyen yaprakları ve yapraklar üzerindeki nano ve mikro yapılar.

Hidrofobik yapı hemen hemen bütün bitkilerde bulunur. Yağmurdan sonra bir doğa gezisine çıkıp bitkilerin yapraklarına dikkatlice bakarsanız, su damlacıklarının genelde yayılmak yerine farklı bölgelerde toplandıklarını görürsünüz. Ama pek çok bitkide damlalar, nilüferdeki gibi küçük bir eğimle kaymak yerine yüzeye yapıştıkları için, bu bitkiler kendi kendilerini temizleyemezler.

Arslanpençesi (Lady's Mantle) doğadan verebileceğimiz süperhidrofobik ya da süperhidrofilik olmamasına rağmen 180 dereceye yakın değme açısı gösteren bir çiçektir. Bu çiçeğin yapraklarının yüzeyi (katikula tabakası) saçsı yapılarla kaplıdır. Bu yaprak üzerine düşen bir su damlası, yüzeye temas ettiğinde yüzey tarafından itilir ve yuvarlak bir şekil alır. Saçcıklar ve su damlası arasında çekme kuvveti olduğundan, damlanın düşmesinden kısa bir süre sonra etrafında damlayla temas halinde bir saç demeti oluşur ve bu saçlar damlayı yüzeyden yukarı kaldırarak yüzeyle temasını neredeyse tamamen keser. Bu damlanın da yuvarlanmasıyla ne yüzeyde ne de saçcıklarda hiç toz kalmaz ve bu bitki de kendi kendini temizlemiş olur.

Süperhidrofobik yüzeyler kanatlı birçok hayvanda da mevcuttur. Bazı kelebeklerin kanatları suyu iten nanoyapılara sahip olmanın yanında, üzerine düşen ışığı yansıtan veya saçtıran nanofotonik örgülere sahip olurlar. Bu düzenli örgüler (nanofotonik kristal) sayesinde, kelebeğin kanadı rengarenk görünür.

Dış mekanda kullanılan camlarsa süperhidrofobik kaplamalarla kaplandıkları takdirde hem hep temiz kalır hem de üzerlerine gelen su damlacıkları hemen yuvarlanıp gideceği için görüşü olumsuz etkilemez.

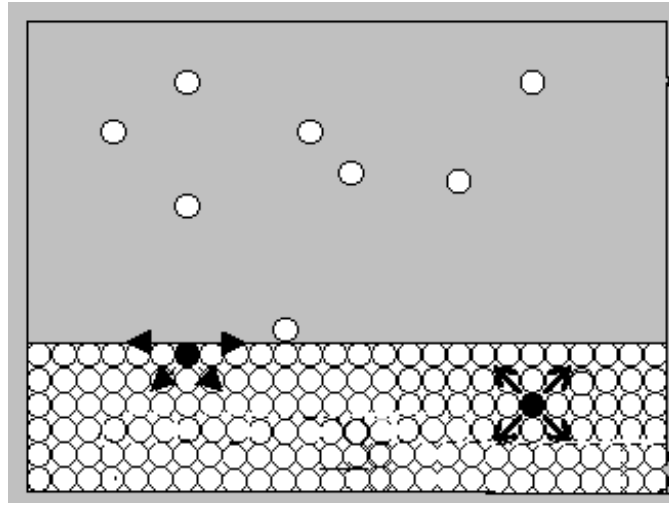
Boyalara çapları nanometre mertebesinde süperhidrofobik ve hidrofilik parçacıklar katılarak, binaların dış cephe duvarlarının her zaman temiz kalmaları sağlanabilir.

Kalp damarlarına takılan stentlerin iç yüzeylerinin süperhidrofobik malzemeyle kaplanmasıyla, stentlerin iç çeperleri daha kaygan hale geldiğinden, stentlerin tıkanması engellenmiş olur. Son zamanlarda kullanılmaya başlanan bu yeni nesil stentler, bütün dünyada yıllık 3 milyar dolar düzeyinde pazar payı yakalamış bulunuyor.

Süperhidrofobik kaplamalar gemilerin suda kalan yüzeylerinde hem denizdeki canlıların yüzeye tutunmasını hem de sürtünmeyi engellemek için kullanılabilirler. Bunun için balinalar örnek alınabilir. Balinaların yüzeyleri her zaman temizdir ve büyük cüsselerine göre çok hızlı hareket ederler. Bunun sırrı, yüzeylerinde bulunan 30 nanometre boyutlarındaki pürüzler ve 0.1-200 mikrometre çapındaki sırayla tekrarlanan hidrofobik ve hidrofilik tabakalardır.

7.1 Yüzey ve Arayüzey Gerilimi

Arayüzey bitişik iki bulk fazı arasındaki fiziksel sınırdır. Moleküler model oluşturmak amacıyla, arayüzeyin kalınlığı en az bir molekülün çapı kadar olmalıdır. Bazı durumlarda, birçok molekül kalınlığa kadar genişleyebilir. *Yüzey* kelimesi bu fazlardan sadece birinin fiziksel sınırını tanımlamak için kullanılır (katı yüzey, sıvı yüzey gibi). Gerçekte, mutlak vakum koşulları haricinde tüm durumlarda arayüzeyden bahsedilir çünkü tüm tek fazlar bir diğer fazla temas halindedir (Katı-hava, sıvı-hava gibi).



Şekil 7.5. Sıvı-buhar ara yüzeyi molekülleri sıvının iç kısmında yüzeye getirerek yüzeyi genişletmek için, sistemin üzerine iş yapılması gereklidir.

Sıvının iç kısmındaki molekülleri yüzeye çıkararak sıvının serbest yüzeyini artırmak için, sıvı molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetlerine karşı iş yapılmalıdır. Bunun sonucu olarak sıvının yüzey bölgesinin molar serbest enerjisi, sıvının diğer kısmının molar serbest enerjisinden yüksektir. 1805 Thomas Young sıvı yüzeyinin mekanik özelliklerinin, yüzey üzerine gerilmiş hayali bir zarın mekanik özellikleri ile ilişkilendirilebileceğini gösterdi. Böylece sıvı yüzeyi moleküller arasında mevcut olan kohezyon kuvvetlerinin sonucu olarak, bir bakımdan gerilmiş hayali bir zar gibi daima büzülme isteyen ve mümkün olan en küçük yüzeyi almak isteyen 1 molekül kalınlığında çok ince zar gibi düşünülebilir.

Bir sıvının yüzey gerilimi (γ); yüzey üzerinde sıvının yüzey genişlemesine zıt olan birim uzunluk başına kuvvettir. Yüzey gerilimi, yüzeye paralel olarak etkir.

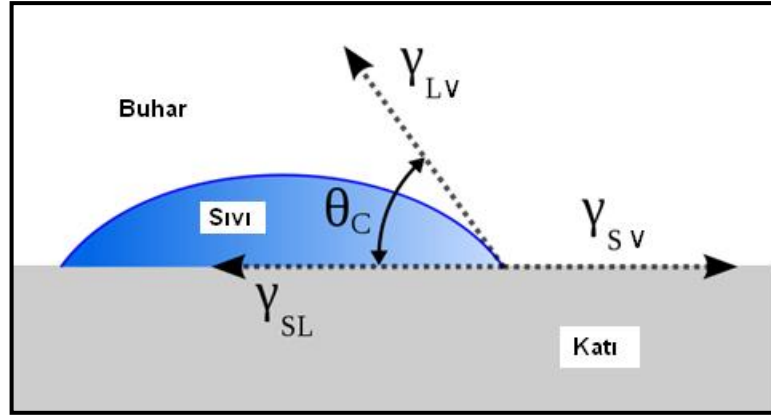
Yüzey geriliminin SI sistemindeki birimi metre başına Newton (Nm^{-1}) veya ($1 \text{ J} = \text{Nm}$ olduğundan) Jm^{-2} dir. CGS sistemindeki birimi ise dyn/cm ya da erg/cm^2 dir. Örneğin suyun yüzey gerilimi 20°C 'de 72.8 dyn/cm veya 72.8 erg/cm^2 olduğundan suyun yüzeyini 20°C 'de 1 cm^2 genişletebilmek için 72.8 erg lik bir enerjiye veya 1 cm boyunca sıvı yüzeyinde yer alan moleküller arası ilişkileri kesebilmek için 72.8 dyn lik bir kuvvete ihtiyaç var demektir.

Katı yüzeyindeki moleküller bulundukları konumda pratikte sabittir. Sıvı moleküllerinin aksine, başka bir yöne hareket edemezler. Özgün atomlar ve moleküller sadece bulundukları pozisyonun etrafında titreşim yapabilirler. Sonuç olarak, katı yüzeyler yüzey alanını küçültmek için kendiliğinden daralamazlar ve denegede olmayan yüzey yapısı oluşur. Bu durum, yüzey moleküllerinin hareketliliğinden dolayı dengeye gelebilen sıvı yüzeyinden farklı bir durumdur. Fakat bu, katı yüzeylerde yüzey gerilimi olmadığı anlamına gelmez. Prensipde, tüm katılarda yüzey gerilimi mevcuttur ve sıvılarda olduğu gibi katılarda da kohezyondan kaynaklanan içe doğru çekim vardır. Ancak, yüzey geriliminden kaynaklanan yüzey biçimindeki değişimler sıvıdakine göre yavaştır, bu katılarda kohezyon kuvveti daha az olduğu için değil, yüzey moleküllerinin (ya da atomlarının) hareketi daha az olduğundandır. Bu nedenle, katılarda yüzey geriliminin ölçümü zor ve belirsiz bir prosedürdür, çoğunlukla dolaylı metotlar uygulanır.

Çoğu katılar, denge konformasyonlarını ayarlayabilir yapıda değildir ve pratikte, yüzey yapıları; bazı eksiklikler, tümsekler ve çatlakların olduğu rasgele bir geçmiş tarihli yapıda değişmez olarak kalacaktır. Bu nedenle sıvıların kapilarite yasaları katılara uygulanamaz. Tek genel metot, temas halindeki sıvı aracılığıyla katının yüzey geriliminin tahmin edilebildiği deneysel metottur.

7.2 Temas Açısı

Temas açısı, θ , katı, sıvı ve gazın bir arada bulunduğu üçlü faz sınırındaki sıvı damlası ile oluşan açıdır bu açı, sıvı yüzeyindeki tanjant düzlemi ile katı yüzeyindeki



Şekil 7.6. Yüzey üzerindeki su damlasının açıları.

tanjant düzlemi arasında, kesişim noktasında bulunur. Temas açısı, katının sıvı ile ıslanabilirliğinin niceliksel ölçümüdür. Çok uçucu değilse, viskozitesi düşük olan her sıvı (civa gibi sıvı metaller dahil), sıvı damlası olarak kullanılabilir. θ' nın düşük olması güçlü sıvı-katı etkileşiminin olduğunu yani sıvının katı üzerinde yayılmaya veya katıyı ıslatmaya eğilimli olduğunu gösterir, θ' nın yüksek olması ise, zayıf etkileşimi ve kötü ıslatmayı gösterir. θ , 90° den küçükse, sıvının katıyı ıslatabildiği (veya bazen kısmen ıslattığı) söylenir, “0” temas açısı tam ıslatmayı belirtir. θ , 90° den büyükse, ıslatma yoktur. Mikroskopik bakış açısından; katı, düşük yüzey enerjisine sahipse, sıvı moleküllerini, sıvı moleküllerinin katı moleküllerini çekiminden daha zayıf kuvvetle çeker. Bu nedenle, sıvı içinde yüzeye yakın moleküller, sıvı içindeki moleküllerden daha az kuvvete sahiptir böylece, arayüzeydeki sıvı molekülleri, bulk sıvı molekülleri içine, katıdakine oranla daha güçlü çekilirler.

T. Young temas açısı dengesini açıklayan ilk kişidir. Üçlü faz kesişim noktasındaki kuvvetlerin vektörel toplamı şu şekildedir (Young eşitliği):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (7.1.)$$

γ_{SV} , katı-buhar; γ_{SL} , katı-sıvı; γ_{LV} , sıvı-buhar ara yüzeylerindeki yüzey gerilimleridir.

Young eşitliğinin termodinamik olarak elde edilebilmesi de mümkündür. Katı yüzeyiyle temas halindeki sıvının yerdeğişimi yani katının kapladığı alandaki değişim, ΔA ; serbest yüzey enerjisinde değişime neden olur;

$$\Delta G = \Delta A(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \Delta A\gamma_{LV}\cos(\theta - \Delta\theta) \quad (7.2.)$$

Dengede, yüzeyler arası alan limitte sıfıra giderken;

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta G}{\Delta A} = 0 \quad (7.3.)$$

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV}\cos\theta = 0 \quad (7.4.)$$

Yüzey gerilim terimleri kullanılarak, adezyon işi eşitliği tekrar yazılabilir;

$$-\Delta G_{SL}^a = W_{SL}^a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (7.5.)$$

Dupre, 1869 yılında Young eşitliği ile yukarıdaki eşitliği birleştirerek;

$$-\Delta G_{SL}^a = W_{SL}^a = \gamma_{SV}(1 + \cos\theta) \quad (7.6.)$$

Young-Dupre eşitliğini elde etmiştir.

Bu eşitlik, temas açısının, adezyon işi ve yüzeyler arası serbest enerjiye bağlanabilen termodinamik bir nicelik olduğunu gösterir. θ değeri küçük olduğunda, adezyon işi yükselir ve katı ile sıvıyı ayırmak için önemli oranda enerji harcamak gerekir. $\theta=0^\circ$ ise, $W_{SL}^a = 2\gamma_{LV}$; $\theta=90^\circ$ ise, $W_{SL}^a = \gamma_{LV}$ ve $\theta=180^\circ$ ise, $W_{SL}^a = 0$; bu, sıvı damlasını katı yüzeyinden ayırmak için iş yapılmasına gerek olmadığını göstermektedir.

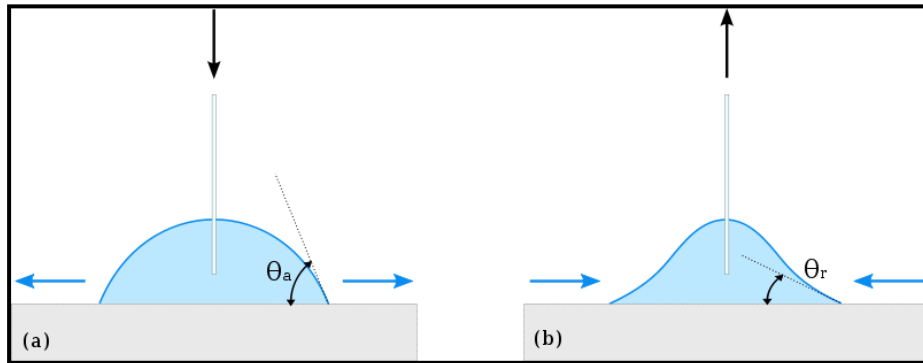
7.3 Temas Açı Karmaşası

Temas açısı karmaşası, ideal koşulları sağlamayan bir inceleme altındaki sistemlerden kaynaklanır. Young eşitliğini uygulayabilmek için, katı ideal olmalıdır: kimyasal olarak homojen, sert, atomik sıkalada düzgün, kimyasal etkileşime veya buhar, sıvı adsorpsiyonuna uğramamış olmalı. İdeal katı bir yüzey mevcutsa, tek, benzersiz bir temas açısı elde edilebilir. Öte yandan, pratikte ideal olmayan yüzeylerde, temas açısı karmaşasının bulunması beklenilir. Bu sapma, 10° veya üzeri ile 50° ve üzeri dereceler arasındadır.

Temas açısı karmaşası, ilerleme (advancing) (θ_a) ve gerileme (receding) (θ_r) temas açıları arasındaki farktır:

$$H \equiv \theta_a - \theta_r \quad (7.7.)$$

Genelde, temas açısı karmaşasının beş sebebi vardır. Yüzey pürüzlülüğü ve katı yüzeyinin mikroskobik kimyasal heterojenliği en önemlileridir. Diğerleri arasında, damla boyutunun etkisi, yüzeyde moleküler reoryantasyon ve deformasyon, katı yüzeyinin boşluklarına ve çatlaklarına geçen sıvı moleküllerinin boyutu gibi etkenler vardır.



Şekil 7.7. İlerleyen ve gerileyen temas açılarının gösterimi.

Young eşitliği, kimyasal olarak homojen, sert ve düzgün ideal katı yüzey kabulü yapılarak çıkarılmıştır. Bu varsayımdan yola çıkılarak böyle yüzeylerde, θ_e (denge temas açısı)'den bahsedilebilir. Fakat gerçekte böyle yüzeyler yoktur, her katı yüzeyinde kusurlar ve heterojen bir yapı mevcuttur. Böyle durumlarda denge temas açısı ölçülemez, θ_a ve θ_r temas açıları ölçülür.

İlerleme Temas Açısı, θ_a : İğne yüzeye damlatılır, iğne damlaya gömülüdür. Verilen sıvı ile damla büyürken, ufak pürüzlere rastlanıldığında bunları atlayarak geçer. Ölçülen açı enerji bariyerlerini karakterize eder. Bu enerji bariyerleri, hazırlanan polimerin kimyasal heterojenliğinden veya pürüzlülüğünden kaynaklanır. İlerleme temas açısı, daima denge temas açısından büyüktür ($\theta_a > \theta_e$).

Gerileme Temas Açısı, θ_r : Bu ölçümde damla iğne ile yukarı doğru çekilir, damla giderek küçülür. Gerileme temas açısının ölçümü daha zordur. Çok hızlı çekilirse, açı olması gerekenden küçük çıkar ($\theta_e > \theta_r$).

İdeal yüzeylerde, $\theta_e = \theta_r = \theta_a$

Gerçek yüzeylerde, $\theta_a > \theta_e > \theta_r$

7.4 Statik Temas Açısı Ölçümü

En çok kullanılan temas açı ölçüm yöntemlerinden biri kamera veya ganyometre kullanılarak yapılan ölçümlerdir. Bu ölçümde, açı ölçer göz merceğine sahip ganyometre-mikroskobu kullanılır. Cihaz bilgisayar kontrollüdür ve uygun büyütücü lens ile elde edilen görüntünün tanjant değerini kesin olarak elde etmeye yarayan görüntü-analiz yazılımı mevcuttur. Bu tekniğin uygulanabilmesi için, uygun soğuk ışık kaynağı ve yüksekliği ayarlanabilen numune standı gereklidir. Temas açı değerinin bulunması için, damla görüntüsü alınır, üçlü faz noktasındaki damlanın tanjant görüntüsü, görüntü-baskı üzerine çizilir. Statik temas açı ölçümleri, kısmen operatörün tecrübesine bağlıdır.

8. MATERİYAL-METOT

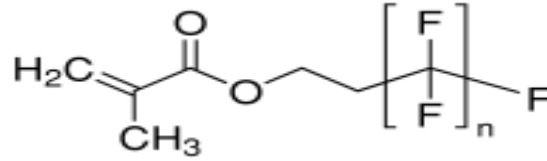
8.1 Materyal

Yapılan çalışmalarda kullanılan temel kimyasallar, monomer, başlatıcı ve çözücü olarak kullanılan sudur.

8.1.1 Monomerler

Kullanılan monomerler aşağıda ayrı ayrı incelenmiştir.

8.1.1.1 Perfloroalkiletil Metakrilat



Şekil 8.1. Zonyl TM'nin açık formülü.

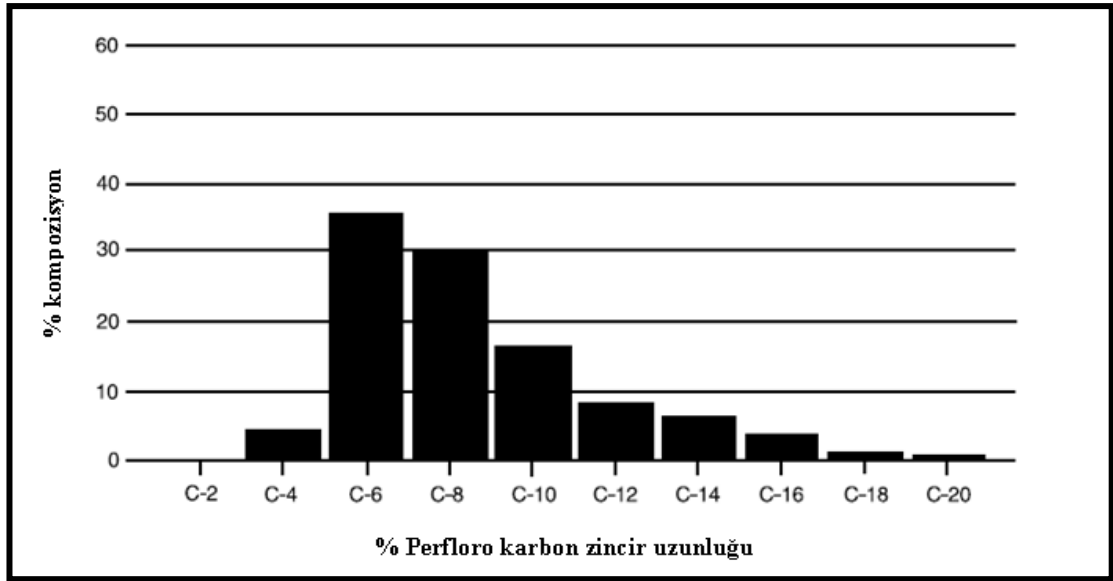
Yapılan deneylerde flor kaynağı olarak Dupont firması tarafından üretilen Zonyl TM kullanılmıştır. Açık formülde CF₂ gruplarının sayısı n ile gösterilmiştir.

Çizelge 8.1. Zonyl TM spesifikasyonu.

İçerik	Limit, wt%	Nominal, wt%
Perfloroalkiletil metakrilat	90 min.	95
Perfloroalkiletil alkol	3 max.	2
Floro polimer	3 max.	2
Su	0.5 max.	0.07
Metil metakrilat	1 max.	0.9
Sikloheksan	1 max.	0.5

Çizelge 8.2. Zonyl TM'nin fiziksel özellikleri.

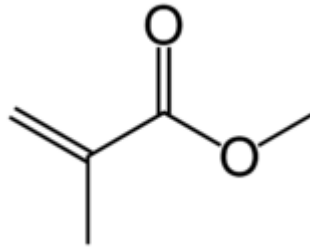
Özellik	Değer
CAS adı	1H,1H,2H,2H-Perfloroalkilmetakrilat Esterleri
Molekül formülü	$Rf-CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$
Molekül ağırlığı, g/mol	534
Form	Katı parçacıklar içeren, sıvı
Renk	Kehribar sarısı
Erime noktası, °C	50–60
Sudaki çözünürlüğü, wt%	0
Asetondaki çözünürlüğü, wt%	>50
Metil etil ketondaki çözünürlüğü, wt%	>50
Trikloretilendeki çözünürlüğü, wt%	>50
İzobütil alkoldaki çözünürlüğü, wt%	10–50
Kaynama noktası, °C	210–350
Yoğunluk, g/cm ³ , 25°C,	1.6
Flor, %	60.4
Alevlenme noktası, °C	>104



Şekil 8.2. Zonyl TM'nin yapısı.

8.1.1.2 Metil Metakrilat

Metil Metakrilat alındığı gibi herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.



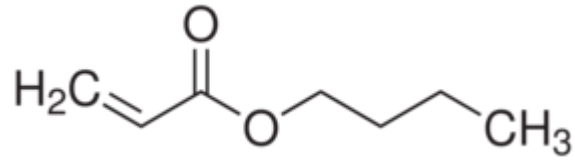
Şekil 8.3. Metil metakrilat açık formülü.

Çizelge 8.3. Metil metakrilatın fiziksel özellikleri.

Özellik	Değer
Molekül formülü	C ₅ H ₈ O ₂
Molekül ağırlığı, g/mol	100.12
Görünüşü	renksiz sıvı
Yoğunluğu, g/cm ³	0.94
Erime noktası, °C	-48
Kaynama noktası, °C	101
Suda çözünürlüğü, g/100 ml	1.5
Viskozite, cP, 20°C	0.6
T _g , °C	105

8.1.1.3 Bütil Akrilat

Bütil akrilat alıdnıdğı gibi saflaştırmadan kullanılmıştır. Açık formülü aşağıda verilmiştir.



Şekil 8.4. Bütil akrilat açık formülü.

Çizelge 8.4. Bütil akrilatın fiziksel özellikleri.

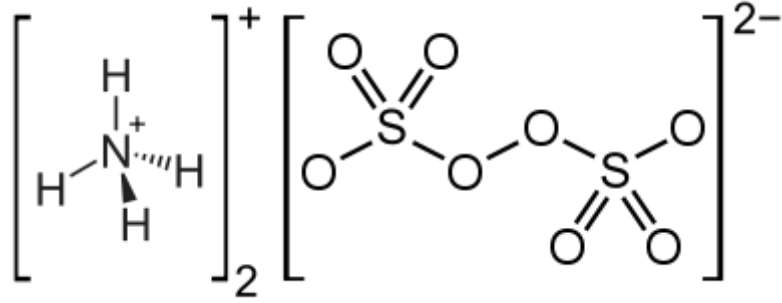
Özellik	Değer
Molekül formülü	$C_7H_{12}O_2$
Molekül ağırlığı, g/mol	128.2
Görünüğü	renksiz sıvı
Yoğunluğu, g/cm ³	0.89
Erime noktası, °C	-64
Kaynama noktası, °C	148
Suda çözünürlüğü, g/l	2
Viskozite, cP, 20°C	0.9
Tg, °C	-54

8.1.2 Başlatıcı

Başlatıcı olarak amonyum persülfat (APS) ve potasyum persülfat (KPS) kullanılmıştır. Başlatıcılar herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

APS ve KPS, oda sıcaklığında az bir karıştırma ile kolaylıkla suda çözünabilmektedir. Bu sebeple bu başlatıcılar seçilmiştir.

8.1.2.1 Amonyum Persülfat

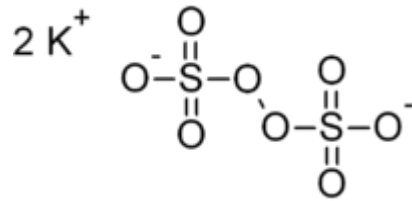


Şekil 8.5. Amonyum persülfat açık formülü.

Çizelge 8.5. APS fiziksel özellikleri.

Özellik	Değer
Molekül Formülü	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
Molekül Ağırlığı, g/mol	228.18
Görünüş	Sarımsı beyaz kristaller
Yoğunluk, g/cm ³	1.98
Erime Noktası, °C	120
Sudaki Çözünürlüğü, g/100 ml, 25°C	80

8.1.2.2 Potasyum Persülfat



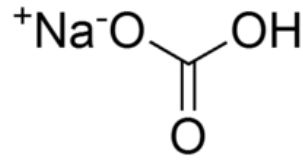
Şekil 8.6. Potasyum persülfat açık formülü.

Çizelge 8.6. KPS fiziksel özellikleri.

Özellik	Değer
Molekül Formülü	K ₂ S ₂ O ₈
Molekül Ağırlığı, g/mol	270.322
Görünüş	Beyaz Toz
Yoğunluk, g/cm ³	2.477
Erime Noktası, °C	<100
Sudaki Çözünürlüğü, g/100 ml	5.29

8.1.3 pH Ayarlayıcı

Çekirdek-kabuk emülsiyon polimerizasyonlarında pH ayarlamak için sodyum bikarbonat kullanıldı. Açık formülü ve fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 8.7. Sodyum bikarbonat açık formülü.

Çizelge 8.7. Sodyum bikarbonat fiziksel özellikleri.

Özellik	Değer
Molekül Formülü	NaHCO ₃
Molekül Ağırlığı, g/mol	84.01
Görünüş	Beyaz Kristal
Yoğunluk, g/cm ³	2.20
Erime Noktası, °C	50
Sudaki Çözünürlüğü, g/l, 20°C	96

8.2 Metot

Yapılan çalışmalarda kullanılan deney düzeneği Şekil 8.8’de verilmektedir. 1 lt hacminde, 4 boyunlu, ceketli cam reaktör kullanıldı. Bu 4 boyun, geri soğutucu, karıştırıcı, başlatıcı ve sıcaklık kontrolünde kullanılan kontak termometre için kullanıldı. Ceketteki sıcak ve soğuk suyun devir daimi için cam sirkülatör kullanıldı, sıcaklığın ani yükselişine karşı suyun etkin bir şekilde soğutulması ve sıcaklığın istenilen değerde tutulabilmesi için Julobo F12 marka su sirkülatörü kullanıldı.



Şekil 8.8. Deney düzeneği genel görünüm.



Şekil 8.9. Cam reaktör, kontak termometre ve su sirkülatörü.



Şekil 8.10. Teflon karıştırıcı.

Emülsiyon polimerizasyonu ekzotermik reaksiyon olduğu için, ani sıcaklık yükselmesi esnasında çok hızlı soğutma yapılması gerekmektedir. Bu durumda sirkülatör içindeki sıcak su hızlı bir şekilde tahliye edilerek, yerine oda sıcaklığında su eklendi. Sonrasında, gerektiğinde, olması gerekenden fazla sıcaklık düşüşünü engellemek için, suyun istenen sıcaklığa gelmesini hızlandırmak amacıyla sıcak su eklendi.

Polimerizasyon devam ettiği sürede etkin bir karıştırmanın sağlanabilmesi gerekir, ani viskozite artışlarına dayanabilecek güce sahip mekanik karıştırıcı gerekmektedir. Karıştırma IKA marka mekanik karıştırıcı ile yapıldı. Teflon yarım ay karıştırıcı ve paslanmaz şaft kullanıldı. Bunlar Şekil 8.10'da görölmektedir. Reaktör çeperine yapışmaların önlenmesi için karıştırıcı çapı raktörün çapına yakın olmalıdır. Bizim raktörümüzün altı oval olduğu için çapı en altta küçölmektedir bu nedenle reaktör çapından yaklaşık 4 cm küçük çaplı karıştırıcı kullanmak uygundur.

Emülsyon polimerizasyonu yöntemi olarak, klasik kontrollü besleme emülsyon polimerizasyonu çalışıldı. Reaksiyon başlangıcında monomer beslemesi yapıldı bir süre sonra da başlatıcı beslemesi yapıldı. Bu beslemede besleme hunileri kullanıldı. Damlatma hunilerinde damlama hızı ayarı toplam beslenecek monomerin, besleme zamanının bir ya da iki dakikadaki gibi kısa zamanda akması gereken besleme miktarına oranıyla ayarlanır. Çalışma iki ana başlıkta yapılmıştır; ilk aşamada, emülgatör içermeyen çekirdek-kabuk emülsiyon polimerizasyonu, ikinci aşamada klasik emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu çalışılmıştır.

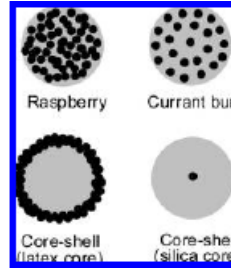
Her yapılan deney sonucunda deneyin verimi, katı madde analiziyle belirlendi. Küçük kavanoz yardımıyla minimum boyutta alüminyum folyo kalıplar hazırlandı. Alüminyum folyo üzerine 1 g lateks tartıldı ve hazırlanan numuneler 105°C'ye ısıtılan etüvde sabit tartıma gelene kadar (yaklaşık 2 saat) bekletildi. Daha sonra etüvden çıkarılan numuneler soğuması için desikatörde kurutuldu. Tartım yapıldı ve ısıtılmadan önce ve ısıtıldıktan sonraki alüminyum folyoların ağırlıkları arasındaki farktan, katı miktarı hesaplandı. Teorik ve gerçek katı miktarı oranlanarak deneylerin % dönüşümü hesaplandı.

Temas açı ölçümlerinde kullanmak üzere, her bir numune için cam slide üzerine dipping yöntemiyle kaplama yapıldı.

Lateks viskoziteleri, Brookfield DV-1 dijital viskozimetre kullanılarak ölçöldü. Viskozimetre, GYTE Kimyasal Teknolojiler laboratuvarında bulunmaktadır. Her lateks viskozitesine uygun karıştırıcı (S61 nolu uç) kullanılarak ölçüm yapıldı. Ölçümler 21.5 °C sıcaklıkta yapıldı.

8.2.1 Emülgatör İçermeyen (Floro Akrilat-co-MMA-co-BuA) Çekirdek-Kabuk Emülsiyon Polimerizasyonu Metodu

Bu polimerizasyon yönteminde ilk olarak çekirdek oluşumu için, MMA, BuA, başlatıcının (belirli miktar suda çözülerek) bir kısmı ve su reaktöre beslendi. Floro akrilat monomeri Zonyl TM beslemesi yapılacaksa kabuk kısmında yapıldı. Emülgatörsüz çekirdek-kabuk emülsiyon polimerizasyonu reçetesinin hazırlanmasında Cui et al. 2007, Cui et al. 2008 makalelerinden yararlanıldı.



Şekil 8.11. Çekirdek-kabuk görünümü.

Emülgatör içermeyen çekirdek-kabuk emülsiyon polimerizasyonunun aşamaları şu şekilde gerçekleştirilmiştir:

Çekirdek Oluşumu:

İlk olarak su doğrudan reaktöre beslenir. Karıştırıcı hızı 300 rpm'e ayarlanır. Bir taraftan da N₂ gazı geçirilmeye başlanır ve reaksiyon boyunca sürdürülür. Önceden bir beherde karıştırılan BA ve MMA, besleme hunisi yardımıyla 10 dk'da suyun içine beslenir. Beslemenin sıcaklığı 75°C'ye çıkarıldıktan sonra 30 dk. ısıtılma için beklenir. Daha sonra, belirlenen miktarda suda çözülen başlatıcı, besleme hunileri yardımıyla 10 dk'da reaktöre beslenir. Besleme işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon, 5 saat süre ile 75±2°C'de sürdürülür. Reaksiyon sonrası sirkülatör yardımıyla lateks oda sıcaklığına soğutulur, bir kavanoza alınır. Kabuk kısmı ertesi gün gerçekleştirildiği için, reaktör ve yardımcı tüm ekipmanlar iyice temizlenerek (sıcak su yardımıyla) ertesi güne hazır hale getirir.

Kabuk Oluşumu:

Oluşturulan çekirdek lateksinin yarısı tartılıp reaktöre konulur. Azot gazı geçirilmeye başlanır. Daha sonra iki besleme hunisinden eş zamanlı olarak;

- ✓ Monomerlerin kalan kısmı beslenir.
- ✓ APS, bir miktar suda çözülerek eklenir.

olarak belirtilen miktarlar 30 dk.'da eklenir. Ekleme süresince sıcaklık $75\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tutulur. Besleme tamamlandıktan sonra 8 saatlik reaksiyon süresi başlar. Reaksiyon 300 rpm hızında ve $75\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta sürdürülür. Reaksiyonun sonunda, soğutma başlatıldığı anda, sodyum bikarbonat latekse eklenir. Oda sıcaklığına soğutulan lateks kavanoza alınır.

8.2.2 Emülgatör İçermeyen ve Çekirdek-Kabuk Olmayan (Floro Akrilat-co-MMA-co-BuA) Emülsiyon Polimerizasyonu Metodu

Yapılan emülgatör içermeyen, çekirdek-kabuk emülsiyon polimerizasyonu denemelerine 1-2 ay sonra bakıldığında, latekslerin dipte çökme yaptığı görülmüştür. Oluşan çökmelerin fiziksel yöntemlerle latekse homojen bir şekilde karıştırılamadığı belirlenmiştir. Bu nedenle emülgatörsüz çekirdek-kabuk emülsiyon polimerizasyonu yöntemine ek olarak emülgatörsüz klasik emülsiyon (çekirdek-kabuk olmayan) polimerizasyonu yöntemi çalışılmıştır. Burada Ceska 1974, Tanrısever et al 1996 ve Can and Tanrısever 2006 makalelerinin bazı bölümlerinden yararlanılmıştır.

Yapılan denemelerde ilk olarak reçetede verilen miktarda su reaktöre eklenir ve azot gazı geçirilmeye başlanır, bu esnada monomer karışımı (MMA, BA ve Zonyl TM) çeker ocak altında belirlenen miktarlarda hazırlanır ve 10 dk boyunca reaktöre eklenir. Daha sonra su sirkülatörü çalıştırılır ve sıcaklık 75°C 'ye çıkarılır. Isıl dengenin sağlanması için bu sıcaklıkta 30 dk beklenir ve belirlenen miktarda suda (Toplam su miktarının 100 gr'ı) çözülerek hazırlanan KPS çözeltisi, 15 dk boyunca reaktöre eklenir. Ekleme tamamlandıktan sonra 5 saatlik reaksiyon süresi başlar. Reaksiyon sırasındaki sıcaklık artışında, su sirkülatörü içindeki sıcak su tahliye edilerek yerine soğuk su eklenir. Sıcaklık $75\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta tutulur. Reaksiyon sona

erdiğinde sirkülatör içindeki su tekrar soğutularak, reaksiyon sıcaklığı oda sıcaklığına düşürülür.

8.3 Karakterizasyonlar

8.3.1 Reaksiyon Verimi

Her bir deney sonrası elde edilen latekslerin verimleri katı madde analiziyle hesaplandı. Her bir lateksten 1'er gram alınarak alüminyum folyo ile hazırlanmış numune kaplarına konulup, daha sonra 105°C'ye ısıtılan etüvde 2 saat süreyle bekletildi. Daha sonra etüvden çıkarılan numuneler desikatöre alındı, numuneler tekrar tartıldı. Latekslerin ilk ağırlıkları ile son ağırlıkları arasındaki farktan polimerin sahip olduğu katı madde miktarı hesaplandı. Teorik katı madde ile gerçek katı madde arasındaki farktan deneylerin %dönüşümleri hesaplandı.

$$\text{Polimerizasyonun Verimi} = \frac{\text{Gerçek Değer}}{\text{Teorik Değer}} \times 100 \quad (8.1.)$$

8.3.2 Yüzey Karakterizasyonu

Deneyler sonucu elde edilen polimerler cam lameller üzerine kaplandıktan sonra kurutularak, temas açısı ölçümleri yapıldı.

8.3.2.1 Cam Yüzeyinin Hazırlanması

Cam yüzeyinin temizliğinde kromik asit çözeltisi kullanıldı. 1 L çözelti hazırlamak için, 50 g sodyum dikromat alınıp, üzerine 70 g saf su eklendi. İyice karıştırılarak çözünme sağlandı. Yeterli çözünme sağlanamadığı durumlarda biraz daha su eklendi. Çözünme sağlandıktan sonra, sülfürik asit ile 1 L'ye tamamlandı (İlk olarak yarısı kadar sülfürik asit eklenip, iyice karıştırılıp 1 L'ye tamamlandı). Camlar 1-2 gün bu çözeltide bekletildikten sonra saf su ile yıkandı. Daha sonra 100°C'de 1-1.5 saat kurutuldu.

Zonyl TM içeriğine göre, daha stabil kaplamalar yapabilmek amacıyla bazı denemelerde, asitle temizlenen camlar ayrıca 404'le de kaplandı. 404'lü çözeltinin hazırlanması için 370 ml kavanoza sırasıyla 5'er g 2 komponentli 404 eklendi. Üzerine 100 ml kloroform konularak, içinde hiçbir çözünmeyen parçacık kalmaması için iyice çalkalandı. Daha sonra çözelti 30 dk dinlendirildi. Asitle temizlenen camlar, yavaş dipperda 8. hız seviyesi kullanılarak, kaplandı. 100°C'ye ısıtılan etüvde 1.5 saat bekletilerek kurutuldu.



Şekil 8.13. Yavaş daldırma(dipping) kaplama cihazı.

8.3.2.2 Daldırma (Dipping) Tekniği ile Cam Üzerine Film Kaplanması

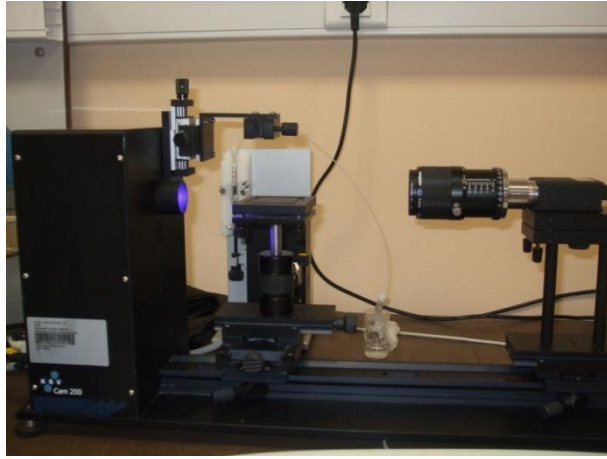
Temizlenen cam lameller kaplama yöntemiyle hızlı dipper cihazında, belirli hızda latekse daldırıldıktan sonra, 1 dk bekletilerek lateksten çıkarıldı. Oluşan filmler dışarıda, tozsuz ortamda bir süre bekletildikten sonra 80°C'de 2 saat kutuldu.



Şekil 8.14. Hızlı daldırma(dipping) kaplama cihazı.

8.3.2.3 Temas Açısı Ölçümleri

KSV CAM 200 cihazı kullanılarak, kuruyan lamellerde, statik su temas açısı ölçümü yapıldı. Bu cihaz GYTE, Kimyasal Teknolojiler laboratuvarında bulunmaktadır. Film üzerine kontrollü şırınga ile 5 μ l su damlatıldı. Her polimer kaplı lamel üzerinde 6-7 noktada açı ölçümü gerçekleştirildi ve bunların ortalaması alındı.



Şekil 8.15. KSV Cam 200 temas açısı ölçüm cihazı.

8.3.3 Camsı Geçiş Sıcaklığı Analizi

Lateks numunelerinin camsı geçiş sıcaklık (T_g) değerleri Perkin Elmer Precisely Jade cihazı ile belirlendi. Bu cihaz GYTE Gıda laboratuvarında bulunmaktadır. Her lateksten yaklaşık 6.5 g kadar numune alındı, Şekil 8.16.'daki aparat ile numuneler hazırlandı, referans madde ile numune 5 $^{\circ}\text{C}$ /dakika hızında 0 $^{\circ}\text{C}$ 'den 100 $^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılarak ısıtma eğrisi çizildi. Isıtma eğrisinden T_g değeri hesaplandı.



Şekil 8.16. Camsı geçiş sıcaklığı sıcaklığı ölçümü için numune(pan) hazırlama aparatı.



Şekil 8.17. Camsı geçiş sıcaklığı ölçüm cihazı.

8.3.4 Tanecik Boyutu Dağılımının Belirlenmesi

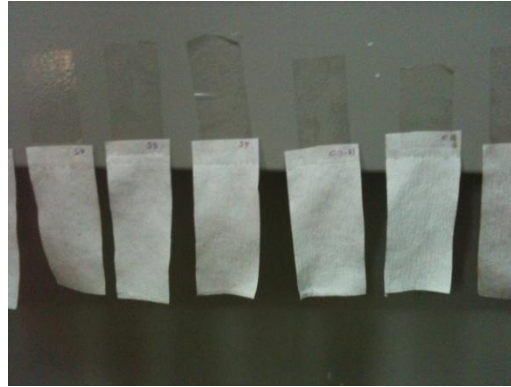
Analizler, lateks tanecik boyut dağılımı analiz cihazı ile gerçekleştirildi. Bu cihaz GYTE Malzeme Mühendisliği laboratuvarında bulunmaktadır.

8.3.5 Lateks Viskozitesi

Latekslerin viskozitesi Brookfield DV-1 dijital viskozmetre cihazı ile tespit edildi. Bu cihaz GYTE Kimyasal Teknolojiler laboratuvarında bulunmaktadır. Ölçümden önce latekslerin sıcaklığı cam termometre ile ölçüldü. $T=21.5^{\circ}\text{C}$ 'de latekslerin viskozitesi uygun karıştırıcı uç (No:S61) ile saptandı. 5 farklı hızda %doğruluk ile viskozite değerleri (cP) kaydedildi.

8.3.6 Kumaş ve Filtre Kağıtlarının Daldırma Yöntemiyle Kaplanması

Hazırlanan lateksler içinde kumaş ve filtre kağıtları daldırılarak oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Kuruyan kaplamalar üzerinden filmlerin esnekliği incelendi.



Şekil 8.18. Daldırma yöntemi ile kaplanan filtre kağıtları.

9. BULGULAR ve TARTIŞMA

Çalışmalar 2 farklı aşamada yürütüldü. Amaçlanan yüksek katı maddeye sahip, yüzeyde floro monomer içeren, emülgatör vb. safsızlıklar içermeyen polimerler üretmektir. Bu amaçla, ilk aşamada, 2 seride denemeler (İlk seride 18 deneme, ikinci seride 17 deneme) gerçekleştirildi. Toplamda 35 denemede, çekirdek ve kabuk kısmı olmak üzere toplam 70 reaksiyon yapıldı. İlk seride, temel akrilatlar BuA, MMA ve floro monomer olarak da Zonyl TM/Zonyl TAN kullanılarak emülgatörsüz çekirdek-kabuk emülsiyon polimerizasyonu ile yüksek oranlarda katı madde sağlanmaya çalışıldı. Başlatıcı olarak APS, ayrıca reaksiyon pH'ını ayarlamak için NaHCO_3 kullanıldı. Yüksek katı maddeye sahip stabil latekslerin elde edilemediği görüldüğünde, ikinci seri çalışmalarda, aynı kimyasallarla katı madde oranı düşük tutuldu. İkinci aşamada ise, BuA, MMA ve floro monomer olarak da Zonyl TM içeren emülgatörsüz çekirdek-kabuk olmayan emülsiyon polimerizasyonu çalışıldı. Toplam 15 deneme ile 13 farklı lateks elde edildi (2 deneme tekrarı).

9.1 Emülgatör İçermeyen Çekirdek-Kabuk Poli (Floro Akrilat-co-MMA-co-BuA) Sentezi

İlk seride katı madde miktarı %25 ile %41 arasında değişen 18 farklı deneme yapıldı, bu denemelerde floro monomer olarak Zonyl TM yanında Zonyl TAN da kullanıldı. Floro monomer kabuk kısmında eklendi. Bazı denemelerde başlatıcı 2 ve 4 aşamada eklenerek, reaksiyonun verimi arttırılmaya çalışıldı. Monomerler kademeli olarak beslendi. Fakat çekirdek reaksiyonları sonucunda çoğu latekslerde çökme gözlemlendi, bu çökme miktarlarının belirli oranlarda olduğu saptandı. Bunun üzerine, emülgatör kullanmadan yüksek miktarda katı madde içeren polimerler üretilmeyeceğine karar verildi. Emülgatör kullanılmadığı için, topaklanma oluştuğu görüldü.

Çizelge 9.1. MMA, BuA ve Zonyl TAN/Zonyl TM kullanılarak gerçekleştirilen ilk seri çekirdek-kabuk emülsiyon polimerizasyonu denemelerinin ağırlıkça % kompozisyonları.

Deney No	Ağırlıkça Yüzde (%)																		
	ÇEKİRDEK				KABUK							ÇEKİRDEK-KABUK(TOPLAM)							
	BuA	MMA	APS	Su	BuA	MMA	Zonyl TAN	Zonyl TM	APS	NaHCO ₃	Su	BuA	MMA	Zonyl TAN	Zonyl TM	APS	NaHCO ₃	Su	
1	10,10	14,69	0,21	75,00	9,48	18,22	0,00	14,74	0,66	0,56	56,34	9,95	15,57	0,00	3,68	0,32	0,14	70,34	
2	10,10	14,69	0,21	75,00	9,48	18,22	14,74	0,00	0,66	0,56	56,34	9,95	15,57	3,68	0,00	0,32	0,14	70,34	
3	12,13	17,65	0,21	70,01	11,18	21,41	0,00	9,83	0,66	0,56	56,35	11,89	18,59	0,00	2,46	0,32	0,14	66,60	
4	12,13	17,65	0,21	70,01	12,56	23,53	0,00	6,20	0,66	0,56	56,49	12,24	19,11	0,00	1,54	0,32	0,14	66,64	
5	16,23	23,54	0,21	60,02															
6	11,59	27,16	0,21	61,03															
7	16,23	23,54	0,21	60,02															
8	16,23	23,54	0,21	60,02	12,53	23,46	0,00	6,18	0,66	0,56	56,34								
9	12,13	17,65	0,21	70,01															
10	14,18	20,62	0,21	64,99															
11	14,14	20,56	0,31	64,99															
12	14,14	20,56	0,31	64,99															
13	14,14	20,56	0,31	64,99															
14	14,14	20,56	0,31	64,99															
15	16,63	24,11	0,29	58,97															
16	14,14	20,56	0,31	64,99															
17	12,13	17,65	0,21	70,01	21,07	40,38	0,00	18,54	1,24	1,06	17,71	18,35	28,68	0,00	3,79	0,50	0,22	48,46	
18	12,13	17,65	0,21	70,01	11,17	21,41	0,00	9,83	0,66	0,56	56,34	11,89	18,59	0,00	2,46	0,32	0,14	66,60	

Çizelge 9.1.’de de görüleceği gibi çoğu çekirdek-kabuk çalışmasında, çekirdek aşamasında yüksek verim alınamadığı için kabuk aşamasına geçilememiştir. İlk olarak istenen ve belirli oranda katı maddeye sahip yüksek verim elde edilebilen “çekirdek” yapılması gerektiği düşünüldü ve çekirdek çalışmalarına daha yoğun bir şekilde devam edildi.

Yapılan çekirdek lateksleri kavanozlarda saklanarak, ileride yapılacak denemelerde gerçekleştirilecek çekirdek-kabuk çalışmalarında çekirdek olarak kullanılmaları düşünüldü.

Yapılan ilk seri denemeler sonucunda, yüksek katı maddelere çıkılamadığı görüldüğü için ikinci seri denemelerde belirli orandaki katı madde üzerine çıkmayarak, sabit katı maddede çekirdek-kabuk (%30-%33) 17 reaksiyon gerçekleştirildi. Bu denemeler ilk seriye göre daha başarılı sonuçlandı. Burada elde edilen latekslerde daha iyi sonuçlar elde edilmesinin en büyük nedeni olarak çekirdek reaksiyonlarının katı madde miktarının düşük tutulması (%30) gösterilebilir.

Çizelge 9.2. Emülgatörsüz çekirdek-kabuk emülsiyon polimerizasyonu reçete örneği.

Kimyasal	Çekirdek (I. Besleme) (gr)	Kabuk (II. Besleme) (gr)	Toplam, (gr)
BuA	38,78	16,49	55,27
MMA	56,42	22,52	78,94
APS	0,675	0,7	1,375
Zonyl TM	-	6,58	6,58
NaHCO₃	-	0,6	0,6
Su	223,83	60	283,83

Çizelge 9.4. MMA, BuA ve Zonyl TM kullanılarak gerçekleştirilen ikinci seri çekirdek- kabuk emülsiyon polimerizasyonu denemelerinin verimi ve temas açısı değerleri.

Deney No	Zonyl TM (Mol%)	% Verim		Θ
		Çekirdek	Çekirdek-Kabuk	
1	1,00	99	93	101
2	2,00	99	96	97,5
3	3,00	99	92	94
4	4,00	101	91	108
5	3,40	98	96	89,5
6	2,68	98	92	91
7	1,46	101	80	87,5
8	3,36	99	92	99
9	3,88	99	91	102
10	3,90	100	92	112,5
11	5,39	100	87	99
12	6,35	99	87	101
13	6,35	100	82	110
14	3,90	100	91	97
15	0,58	-	-	-
16	2,49	99	90	94
17	-	-	-	-

Çizelge 9.4'teki ikinci seri denemelerin sonuçlarına bakıldığında, ilk seri denemelere göre daha olumlu olduğu görünmektedir. Bu seride yapılan analizler de daha iyi sonuç vermiştir. İlk serideki tutarsız sonuçlara nazaran, bu seride yapılan birden çok ölçümlerin sonucunda, bir önceki ölçümü destekleyen tutarlı veriler elde edilmiştir. Özellikle, çekirdek çalışmalarının verimlerinin sabit değerde tutulması sağlanmıştır (%98-100). Fakat, reçetede eklenen Zonyl TM artışı ile su temas açısı değeri arasında doğru orantı olması beklenirken, bunun sağlanamadığı görülmüştür.

Ayrıca, çekirdekte elde edilen tutarlı verim sonuçlarına karşın, çekirdek-kabuk yani son ürün olan latekste daha düşük verimlerin elde edildiği çizelgede görülmektedir. Birden çok ve farklı günlerde yapılan temas açısı ölçümlerinin sonuçlarının farklı olduğu belirlenmiştir.

1.5-2 ay sonra, yapılan bu denemelerle, temas açısı analizi için kaplama yapılırken, numune kaplarının dibinde çökme olduğu gözlemlendi. Bu çöken kısımların latekse tekrar homojen bir şekilde dağıtılıp dağıtılamayacağını görmek, çöken miktarların tersinmez olup olmadığını anlamak için, lateksler karıştırıcı altında yaklaşık 600 rpm hızında karıştırıldı. Fakat homojen bir görünümün elde edilemediği ve karıştırılan lateksler kullanılarak daldırma yöntemiyle yapılan kaplamalarda, yüzeyde pürüzlü bir görünümün kaldığı görüldü.



Şekil 9.1. Çökme yapan lateksleri karıştırmada kullanılan karıştırıcı.

9.2 Emülgatör İçermeyen ve Çekirdek-Kabuk Olmayan Poli (Floro Akrilat-co-MMA-co-BuA) Sentezi

Çekirdek-kabuk emülgatör içermeyen emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle yapılan denemeler bir müddet (1.5-2 ay) bekletildikten sonra, numunelerin dipte çökme yaptığı gözlemlendi. Bunun nedeni olarak, emülgatör içermedikleri, toplaklanmaya yatkın oldukları ve yüksek katı maddelere çıkıldığı gösterilebilir.

Çekirdek polimerizasyonunun yapılıp, ardından kabuk kısmının bu çekirdek kısmı ile sentez oluşturmalarının, emülgatör içermeyen ortamda, herhangi bir yardımcı madde (çapraz bağlayıcı, toplaklanmayı önleyebilecek akrilik, metakrilik asitler vb.)

kullanılmadan gerçekleştirilmesinin zor olduğu, özellikle yüksek oranda katı madde içeren polimerlerin elde edilmesinin imkansız olduğu görülmüştür.

Bu nedenle yapılan çalışmaların 2. kısmında emülgatör içermeyen çekirdek-kabuk emülsiyon polimerizasyonu yöntemi yerine, emülgatör içermeyen klasik emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile denemeler yapılmıştır. Bu çalışmalarda, BuA, MMA ve Zonyl TM monomerleri kullanılarak, KPS başlatıcısı varlığında, Zonyl TM monomer mol oranları değiştirilip, bu değişime oranla BuA ve MMA azaltılıp-çoğaltılarak katı madde oranı sabit (%20) tutulmuştur. İlk olarak reaktöre su eklenmiştir, daha sonra, manyetik karıştırıcıda iyice karıştırılan monomer karışımı (BuA, MMA ve Zonyl TM) suyun üzerine beslenmiştir. Sıcaklık 75°C'ye çıkarılıp, 30 dk boyunca ısı dengeye gelmesi beklenmiştir. Sonrasında, başlatıcı beslenerek, reaksiyon 5 saat boyunca sürdürülmüştür. Diğer çalışmalardan farklı olarak, bu çalışmada NaHCO₃ eklenmemiştir. Son üründe oluşabilecek tüm safsızlıkların giderilmesi düşünülmüştür.

Bu kısımda, 13 deneme ve 2 deneme tekrarı yapılarak toplam 15 deneme gerçekleştirilmiştir. Monomerlerin %mol oranları çizelgede verilmiştir. Bu 15 deneme arasından en iyi temas açısı ve verim değerleri alınan 7 deneme için, diğer ek analizler gerçekleştirilmiştir (21, 24, 25, 26, 27, 28 ve 30 numaralı denemeler).

Çizelge 9.5. Emülgatörsüz klasik emülsiyon polimerizasyonu reçete örneği.

Kimyasal	Miktar (g)
BuA	23,11
MMA	34,10
Zonyl TM	2,79
KPS	0,80
Su	530,00

Çizelge 9.6. MMA, BuA ve Zonyl TM içeren emülgatörsüz klasik emülsiyon polimerizasyonu denemelerinin ağırlıkça ve molce % kompozisyonları.

Deney No	Ağırlıkça Yüzde (%)					Mol Yüzdesi (%)		
	BuA	MMA	Zonyl TM	KPS	Su	BuA	MMA	Zonyl TM
18	0,00	10,16	0,00	0,14	89,71	0,00	100,00	0,00
19	4,15	6,01	0,00	0,14	89,71	35,02	64,98	0,00
20	3,91	5,77	0,47	0,14	89,71	34,27	64,74	0,99
21	7,82	11,54	0,94	0,27	79,42	34,27	64,74	0,99
22	11,73	17,32	1,42	0,41	69,13	34,27	64,74	0,99
23	11,29	16,47	2,71	0,41	69,13	34,18	63,85	1,97
24	6,91	10,19	2,63	0,26	80,00	33,57	63,36	3,07
25	6,61	9,75	3,37	0,26	80,00	33,21	62,73	4,07
26	8,29	12,02	0,00	0,27	79,42	35,02	64,98	0,00
27	7,93	11,35	0,46	0,26	80,00	35,14	64,37	0,49
28	7,46	10,52	1,75	0,26	80,00	34,95	63,08	1,97
29	6,39	9,28	4,06	0,26	80,00	33,19	61,75	5,07
30	6,85	9,92	2,96	0,26	80,00	33,79	62,70	3,51

Önceki çalışmalarda yaşanan olumsuzluklar göz önüne alınarak, bu çalışmada, molce %5 Zonyl TM'nin üzerine çıkarılmamıştır ve Zonyl TM arttırıldığında, diğer monomer miktarlarıyla oynanarak, lateksin katı maddesi %10 ile %30 arasında tutulmuştur. Katı maddeye oranla da başlatıcı miktarı ayarlanmıştır.

Çizelge 9.7. MMA, BuA ve Zonyl TM içeren emülgatörsüz klasik emülsiyon polimerizasyonu denemelerinin molce miktarları.

Deney No	Mol Miktarı (mol)			
	BuA	MMA	ZONYL	Toplam
18	0,00	0,60	0,00	0,60
19	0,19	0,35	0,00	0,55
20	0,18	0,34	0,01	0,53
21	0,36	0,68	0,01	1,05
22	0,54	1,02	0,02	1,58
23	0,52	0,97	0,03	1,52
24	0,33	0,62	0,03	0,98
25	0,31	0,59	0,04	0,94
26	0,38	0,71	0,00	1,09
27	0,38	0,69	0,01	1,07
28	0,35	0,64	0,02	1,01
29	0,30	0,56	0,05	0,91
30	0,32	0,60	0,03	0,96
30 tekrar	0,32	0,60	0,03	0,96
28 tekrar	0,35	0,64	0,02	1,01

Çizelge 9.8 MMA, BuA ve Zonyl TM içeren emülgatörsüz klasik emülsiyon polimerizasyonu denemelerinin mol oranları, teması açısı değerleri ve verimleri.

Deney No	Mol yüzdesi (%)			Θ	verim (%)
	BuA	MMA	ZONYL TM		
18	0,00	100,00	0,00	55	97,07
19	35,02	64,98	0,00	85	99,60
20	34,27	64,74	0,99	101	95,03
21	34,27	64,74	0,99	102	95,62
22	34,27	64,74	0,99	95	94,77
23	34,18	63,85	1,97	106	92,25
24	33,57	63,36	3,07	110	88,26
25	33,21	62,73	4,07	112	83,91
26	35,02	64,98	0,00	84	96,39
27	35,14	64,37	0,49	85	94,97
28	34,95	63,08	1,97	89	89,97
29	33,19	61,75	5,07	108	78,06
30	33,79	62,70	3,51	87	84,71
30 tekrar	33,79	62,70	3,51	108	72,16
28 tekrar	34,95	63,08	1,97	108	82,37

Çizelge 9.8'e bakıldığında, yapılan çalışmaların sonuçları görülebilmektedir. Çalışmaların katı maddeleri %10-30 arasında tutulmuştur. Yapılan 15 denemenin verimlerin ortalaması %89'dur. Temas açısı değerlerinin de, yüksek katı maddelerde çalışılan denemelere göre daha iyi alındığı tespit edilmiştir.

Katı madde, temas açısı ve bazı denemeler için viskozite ölçümleri dışındaki tüm analizler, verimi ve temas açısı-Zonyl TM oranı en iyi değerleri veren 7 deneme için gerçekleştirilmiştir. Belirli haftalar sonrasında bu latekslerin durumu gözlenmiştir. Latekslerde, ilk seri denemelerde yaşanan çökme sorununun gözlemlenmediği tespit edilmiştir.

Çizelge 9.9. 7 denemenin özet sonuçları.

Deney No	Molce %ZonylTM	Verim (%)	Ort. denge temas aç	Viskozite (cP)	Tg (°C)	Tanecik boyutu (µm)
26	0	96,39	84	2.70	33.14	0.485
27	0,5	94,97	85	2.40	43.02	0.513
21	1	95,62	100	3.50	36.28	0.458
28	2	82,37	108	3.20	34.51	0.368
24	3	88,26	108	2.70	31.43	0.435
30	3,5	72,16	108	2.00	41.08	0.353
25	4	83,91	105	1.90	24.74	0.435

Çizelge 9.9'da 7 denemenin özet sonuçlarına bakıldığında, % Zonyl TM arttırıldıkça verimin azalmaya başladığı görülmektedir. Burada, Zonyl TM miktarı diğer monomerlere oranla ne kadar düşük tutulursa tutulsun, çok daha yoğun bir monomerdir ve yapısı diğer monomerlerden daha farklıdır. Bu sebeple, ek kimyasal kullanılmadan (Emülgatör, çapraz bağlayıcı, stabiliteyi sağlayan karboksilik monomerler vb.) yapılan çalışmalarda katı madde miktarı ile birlikte, Zonyl TM oranını mümkün olduğunca düşük tutmak gerekmektedir.

9.2.1 Latekslerin Viskozitelerinin Tayini

İyi verime sahip ve iyi temas aç değerleri veren 7 denemenin viskoziteleri Dijital Viskozimetre ile ölçüldü.

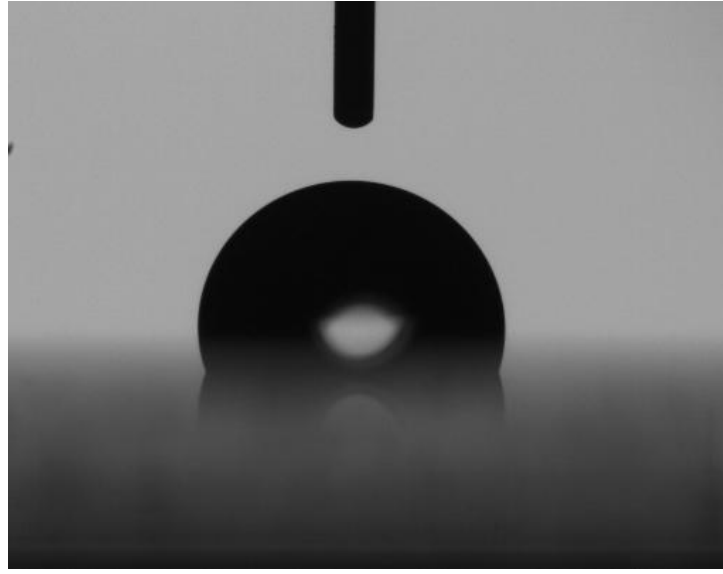
Çizelge 9.10. 7 denemenin viskozite sonuçları.

Deney No	%ZonylTM	Katı Madde(%)	Verim (%)	Viskozite (cP)
26	0	19,84	96,39	2.70
27	0,5	18,99	94,97	2.40
21	1	19,68	95,62	3.50
28	2	16,47	82,37	3.20
24	3	17,65	88,26	2.70
30	3,5	14,43	72,16	2.00
25	4	16,78	83,91	1.90

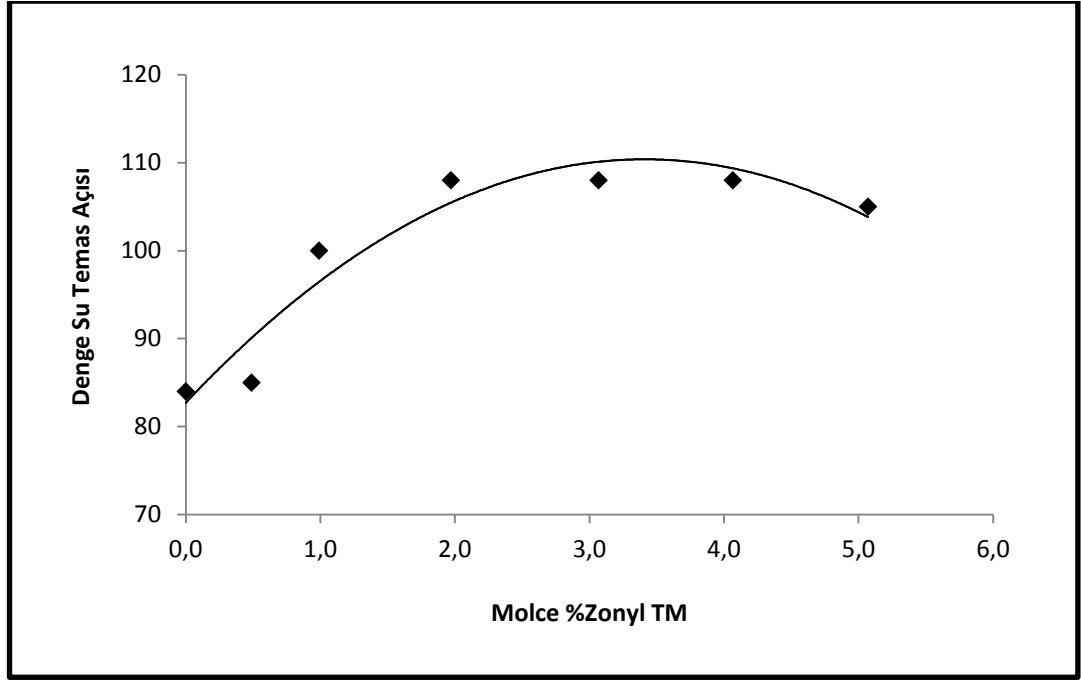
Latekslerin analiz sonuçlarına bakıldığında, yüksek viskozite değerlerinin alınmadığı görülmektedir. Bunun nedeni olarak, emülgatör ve polivinil alkol gibi koruyucu maddelerin kullanılmaması gösterilebilir.

9.2.2 Latekslerin Temas Açı Değerleri

Yapılan tüm denemeler için, cam lameller daldırma yöntemi ile kaplandıktan sonra kurutularak, Temas Açı Ölçüm cihazında temas açısı değerleri elde edilmiştir.



Şekil 9.2. Deney 28 ile elde edilen kaplamanın yüzeyindeki su damlasının görünümü.

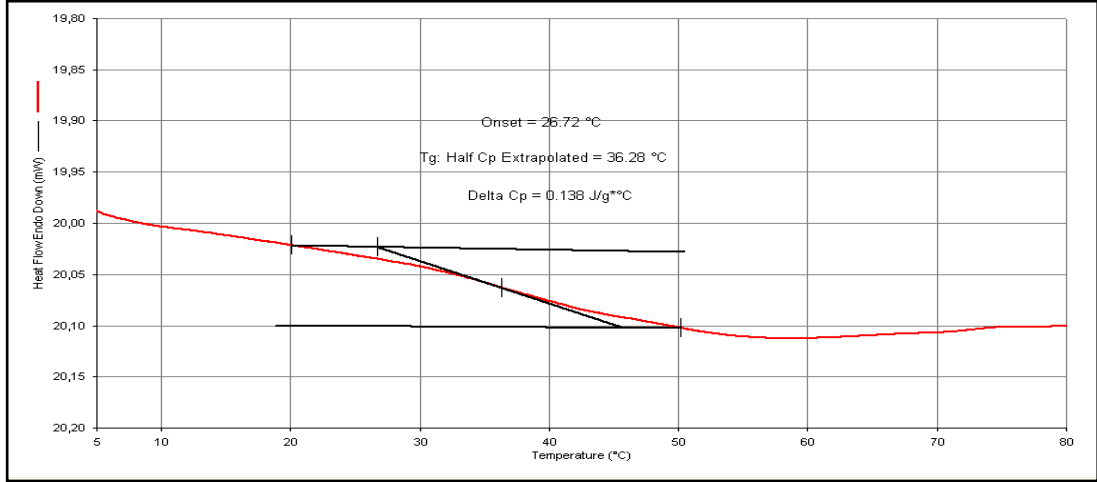


Şekil 9.3. 7 Denemenin molce %Zonyl TM-denge su temas açısı değerleri.

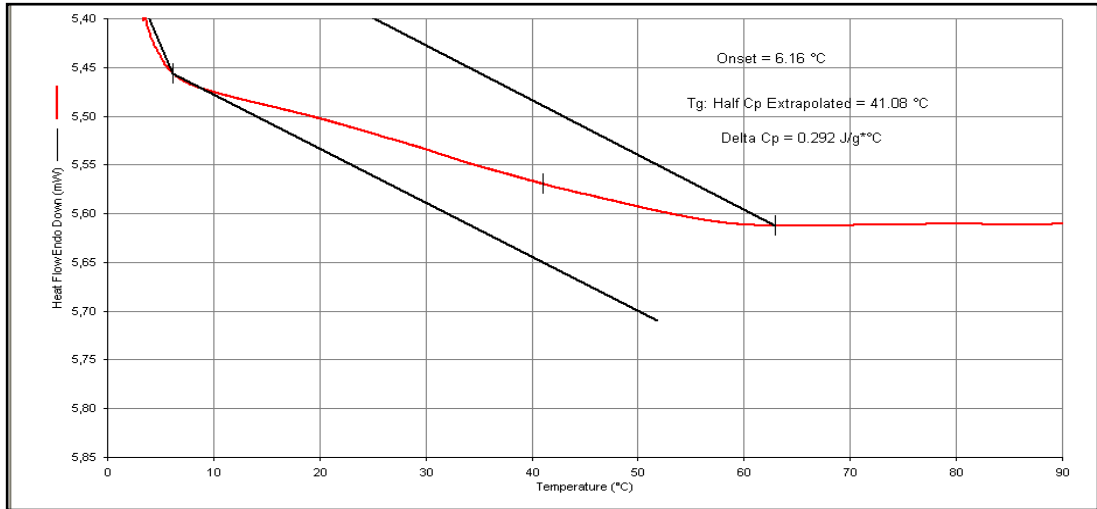
Şekil 9.3'teki sonuçlara bakıldığında, floro monomer Zonyl TM'nin miktarı arttırıldığında, daha yüksek temas açısı değerleri alındığı görülebilmektedir. Deney şartlarından kaynaklı olarak, net bir doğru görülememekle birlikte, eklenen Zonyl TM artışıyla, temas açısı değerinde de artış olduğu açık bir şekilde görülebilmektedir. Zonyl TM eklenmeyen denemenin temas açısı değerinde de büyük bir düşüş olduğu açıktır (84°). Emülgatör kullanılmadığı için Zonyl TM oranında molce %5'in üzerine çıkılamamıştır. %5'in üzerine çıkıldığı takdirde, çökmeler gözlemlenerek, reaksiyon veriminde düşüşler gözlenmiştir.

9.2.3 Camsı Geçiş Sıcaklığı

7 numune için camsı geçiş sıcaklığı değerlerini elde edebilmek için, ölçümler yapıldı.



Şekil 9.4. Deney 21 Tg değeri.



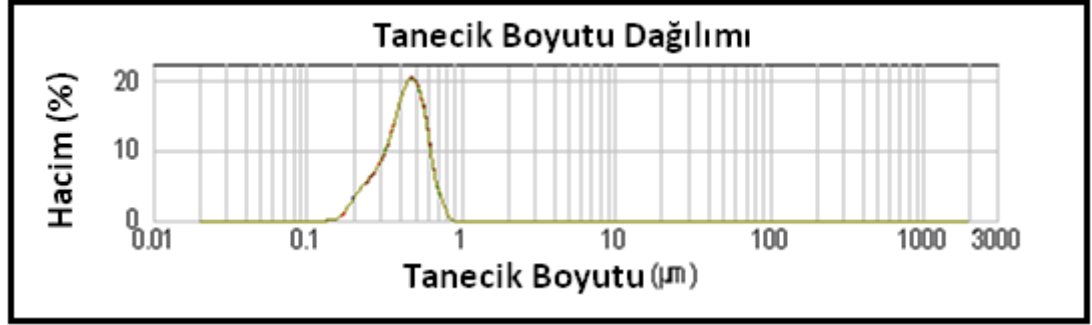
Şekil 9.5. Deney 30 Tg değeri.

Çizelge 9.11. 7 denemenin T_g değerleri.

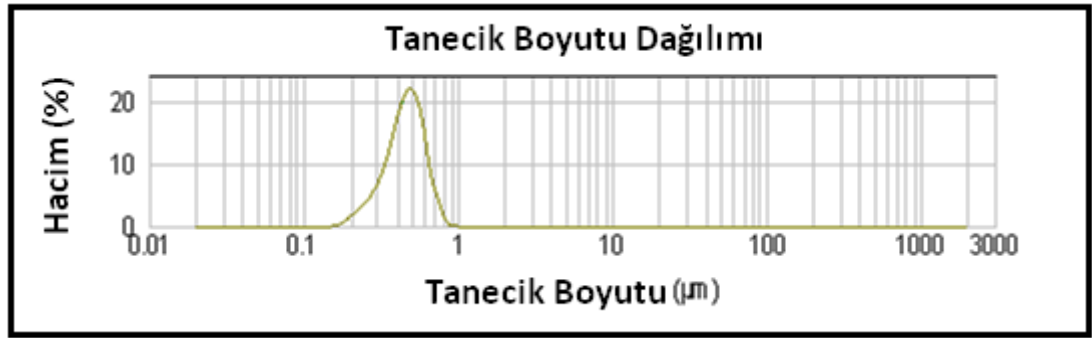
Deney No	%ZonylTM	T _g (°C)
26	0	33.14
27	0,5	43.02
21	1	36.28
28	2	34.51
24	3	31.43
30	3,5	41.08
25	4	24.74

Camsı geçiş sıcaklığı sonuçlarına bakıldığında, Zonyl TM artışıyla birlikte serbest hacmin azalmasına bağlı olarak T_g değerlerinde düşüş olması gerekir. Fakat %20 katı maddeyi sabit tutabilmek adına, Zonyl TM arttırılırken, diğer monomerlerin oranlarıyla oynanmıştır. Bu sebeple lateks içindeki monomer cinsi ve oranına göre hesaplanan teorik T_g değeri, tüm denemelerde yakın değerlerde bulunmuştur (Ortalama 40°C). Bu değerden düşük çıkan sonuçlar da değişebilen reaksiyon koşullarına bağlıdır.

9.2.4 Tanecik Boyutu Dağılımı



Şekil 9.6. Deney 25 tanecik boyutu analizi.



Şekil 9.7. Deney 21 tanecik boyutu analizi.

Tanecik boyutu ölçüm sonuçları aşağıda verilmiştir.

Çizelge 9.12. 7 deneme için tanecik boyutu değerleri.

Deney No	%ZonylTM	Tanecik boyutu (μm)
26	0	0.485
27	0,5	0.513
21	1	0.458
28	2	0.368
24	3	0.435
30	3,5	0.353
25	4	0.435

Literatürde yer alan sonuçlarla kıyaslandığında tanecik boyutu sonuçlarında benzer sonuçlar alındığı görülebilmektedir. Benzer çalışmada, 0.40 μm tanecik boyutuna rastlanırken, bizim çalışmamızda ortalamada 0.44 μm tanecik boyutuna sahip latekslerin elde edildiği görülebilmektedir.

10. SONUÇLAR

Çalışmaların ilk kısmında amaçlanan yöntem üzerinden, emülgatörsüz çekirdek-kabuk emülsiyon polimerizasyonu ile katı madde yüksek tutularak, Zonyl TM artışına bağlı olarak temas açısında yüksek artış görmek amaçlanmıştır. Bu amaçla, 2 seride, katı madde oranı %25-41 arasında değişen 35 deneme (çekirdek ve kabuk olmak üzere 70 deneme) gerçekleştirilmiştir. Denemelere 1.5-2 ay sonra bakıldığında, lateks içeren kapların dibinde çökelti meydana geldiği ve topaklanma olduğu görülmüştür. Bu sebeple de yapılan analizlerde (temas açısı, viskozite) net sonuçlar alınamamıştır. Bunun sebebi, polimerizasyonda emülgatör kullanılmayışı, katı madde oranının yüksek tutulması ve topaklanmayı önleyebilecek karboksilik monomerlerin eklenmemesidir. Zonyl TM'nin pahalı bir malzeme oluşu nedeniyle karşılaşılan çökmeler maliyetin artışına ve kimyasal israfına da sebep olmuştur. Bunun üzerine ikinci seride, katı madde oranı daha düşük; %30-33 arasında tutulmuştur. Yine çökme gözlenmiştir fakat yapılan analiz sonuçlarının daha tutarlı olduğu görülmüştür. Latekslerin verimlerinde yüksek değerler (%98-100) elde edilmiştir.

Çalışmaların ikinci kısmında, çekirdek-kabuk çalışması yerine emülgatörsüz klasik emülsiyon polimerizasyonu denemeleri yapılmıştır. 2 deneme tekrarı olmak üzere toplam 15 deneme gerçekleştirilmiştir. Bu denemeler daha olumlu sonuçlanmıştır. Çalışmaların katı maddeleri %10-30 arasında tutulmuştur. Yapılan 15 denemenin verimlerinin ortalaması %89'dur. Temas açısı değerlerinin de, yüksek katı maddelerde çalışılan denemelere göre daha iyi alındığı görülmüştür. Bu 15 deneme arasından; deney şartlarına, %Zonyl TM-temas açısı sonuçlarına göre belirlenen 7 deneme alınarak, diğer tüm analizler bu denemeler için gerçekleştirilmiştir. 7 denemede kullanılan %Zonyl TM oranlarına bağlı olarak yüksek temas açısı sonuçları elde edilmiştir. Molce %0-4 arasında değişen Zonyl TM oranlarına bağlı olarak, latekslerde 84°-108° temas açısı değerleri elde edilmiştir. Varılan sonuçlardan biri de %20 katı maddeye sahip 7 denemenin Zonyl TM oranlarına bağlı olarak, Zonyl TM miktarı arttıkça verimin düştüğü gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak da Zonyl TM'nin yapısının diğer monomerlere (BuA ve MMA) göre farklı ve daha yoğun olduğu, daha yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu

gösterilmektedir. Viskozite değerlerine bakıldığında ise, yüksek viskoziteye sahip lateksler elde edilemediği görülmüştür. Ortalamada 2.63 cP değerinde viskoziteye sahip yaklaşık sonuçlar içeren lateksler elde edilmiştir. Bunun nedeni de yüksek viskozite eldesi sağlayan emülgatör ve polivinil alkol gibi koruyucu kolloidin kullanılmamasıdır. Son 7 denemenin camsı geçiş sıcaklığı sonuçlarına bakıldığında, normalde beklenen, Zonyl TM artışıyla serbest hacmin artmasına bağlı olarak T_g değerinin doğrusal olmayan bir azalış gösterdiği saptanmıştır. Tanecik boyutunun sonuçlarına bakıldığında ise ortalamada 0.44 μm tanecik boyutuna sahip lateksler üretildiği görülmüştür. Benzer sonuçlar Cui et al, 2007 çalışmasında da mevcuttur (0,40 μm).

Literatürde yapılan çalışmalarla kıyaslandığında, bizim çalışmamızda oldukça yüksek katı maddeye sahip (%20), emülgatör içermeyen lateksler üretilmiş ayrıca yüksek temas açısı sonuçları elde edilmiştir. Bu latekslerde, son ürünün kirlenmesine neden olan emülgatör ve emülgatör haricindeki diğer katkı maddeleri de kullanılmamıştır (Çapraz bağlayıcı, reaktif emülgatör ve akrilik veya metakrilik asitler vb.). Bu bakımdan latekslerimiz, saflaştırılmış lateks olarak bilimsel çalışmalarda kullanılabilecektir.

KAYNAKLAR

1. Xuejun Cui, Shuangling Zhong, Hongyan Wang Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 303 173 - 178 (2007).
2. Xuejun Cui, Shuangling Zhong, Yan Gao, HongyanWang, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 324, 14 - 21 (2008).
3. Shouping Xu, Weiqu Liu, Journal of Fluorine Chemistry 129, 125–130 (2008).
4. Lei Chen, Yurong Zhao, Mao Deng, Daxiang Yuan , Huagang Ni, Wei Zhang, Xinping Wang, Polym. Bull., 64, 81–97 (2010).
5. G. W. Ceska, Journal of Applied Polymer Science, Vol.18, 427-437 (1974).
6. Shiyuan Cheng, Yanjun Chen, Zhengguo Chen, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 85, 1147–1153 (2002).
7. Yang Tingting, Peng Hui, Cheng Shiyuan, In Jun Park, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 104, 3277–3284 (2007).
8. Masato Nakamae, Ken Yuki, Toshiaki Sato, Hitoshi Maruyama, Colloids and Surfaces A: Physiochemical and Engineering Aspects, 153, 367-372 (1999).
9. Ayfer Sarac, Hüseyin Yildirim, Polym. Adv. Technol., 17, 855–859 (2006).
10. Yasuji Ohtsuka, Haruma Kawaguchi, Yoshishige Sugi, Journal of Applied Polymer Science, Vol.26, 1637-1647 (1981).
11. Yong-Zhong Du, Takenori Tomohiro, Masato Kodaka, Macromolecules, 37, 803-812 (2004).
12. Yanjun Chen, Chaocan Zhang, Xinxin Chen, European Polymer Journal, 42, 694-701 (2006).
13. Hidenobu Shimizu, Tomonari Shiraishi, Risei Wada, Masaru Okabe, Colloid Polym Sci, 285, 107-111 (2006).
14. Toshiyuki Tamai, Mitsuri Watanabe, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 44, 273-280 (2006).
15. Kai Kang, Chengyou Kan, Yi Du, Deshan Liu, European Polymer Journal, 4, 439-445 (2005).
16. Seda Can, Taner Tanrisever, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 103, 2494-2500 (2007).

17. Jose M. Asua, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 42, 1025-1041 (2004).
18. Jin Wang, Xing-Rong Zang, Hong-Qiang Li, Journal of Coatings Technology and Research, Vol.7, 469 - 476 (2010).
19. http://en.wikipedia.org/wiki/Emulsion_polymerization
20. Chang R., (1998), Kimya, Beta Yayınları
21. Saçak M., (2004), Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi.
22. http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/temel_kavramlar.htm
23. Saçak M., (2005), Polimer Teknolojisi, Gazi Kitabevi.
24. http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/web/emulsiyon_polimeri_zasyonu.htm
25. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Em%C3%BClsiyon>
26. <http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrophobe>
27. Erbil H. Y., (2006), Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces, Blackwell Publishing.
28. Erbil H. Y., (2000), Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers, CRC Press, Boca Raton.
29. Taner Tanrisever, Oğuz Okay, and Inci Çetin Sönmezoğlu, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 61, 485-493 (1996).
30. http://www.thefutureisnear.org/student_research/current_research/documents/fenglin%2520From%2520Natural%2520to%2520ArtificialAdv%2520Mater%25202002.pdf
31. http://bg.bilkent.edu.tr/tr/docs/Akilli_NanoYuzeyler.pdf
32. <http://w3.balikesir.edu.tr/~sedacan/yuzey.html>
33. http://en.wikipedia.org/wiki/File:Contact_angle.svg
34. http://en.wikipedia.org/wiki/File:Dynamic_contact_angle_measurement.svg
35. http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH_CONCAT_PNO%7CBRAND_KEY&N4=421480%7CALDRICH&N25=0&QS=ON&F=SPEC
36. http://www2.dupont.com/Zonyl_Foraperle/en_US/assets/downloads/Zonyl_TM.pdf
37. http://www2.dupont.com/FluoroIntermediates/en_US/assets/downloads/intermediates.pdf
38. http://en.wikipedia.org/wiki/Methyl_methacrylate

39. http://www.polysciences.com/SiteData/docs/wb_2011_MO/bf87029e953e6210/wb_2011_MONOmers%20Guide.pdf
40. http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH_CONCAT_PNO%7CBRAND_KEY&N4=234923%7CALDRICH&N25=0&QS=ON&F=SPEC
41. <http://www2.basf.us/businesses/chemicals/acrylates/pdfs/butacry.pdf>
42. <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/141322.pdf>
43. http://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_persulfate
44. http://en.wikipedia.org/wiki/Potassium_persulfate
45. http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_bicarbonate

ÖZGEÇMİŞ

17.03.1986 tarihinde Ordu’da dünyaya gelen Merve B. TOPALOĞLU, orta ve lise öğrenimini Merkez Bankası Derince Anadolu Lisesi’nde tamamlayarak, 2004 yılında mezun oldu. Aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünü kazandı ve 2008 yılında lisans eğitimini tamamladı. 2009 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen, Çelik Halat ve Tel Sanayi A.Ş.’de Kalite Sistemleri Mühendisi olarak görev yapmaktadır.

