

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

**FLOROAKRİLAT KOPOLİMERİNİN  
EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU  
YÖNTEMİYLE SENTEZLENMESİ VE ELDE  
EDİLEN FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU**

**NEBİYE GÜNGÖRDÜ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ  
ANA BİLİM DALI**

**GEBZE**

**2011**

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

FLOROAKRİLAT KOPOLİMERİNİN  
EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU  
YÖNTEMİYLE SENTEZLENMESİ VE ELDE  
EDİLEN FİMLERİN KARAKTERİZASYONU

NEBİYE GÜNGÖRDÜ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ  
ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI  
Prof. Dr. H.Yıldırım ERBİL

GEBZE  
2011

## Kabul ve Onay Sayfası

## ÖZET

**TEZ BAŞLIĞI: FLOROAKRİLAT KOPOLİMERİNİN EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU YÖNTEMİYLE SENTEZLENMESİ ve ELDE EDİLEN FİMLERİN KARAKTERİZASYONU.**

**YAZAR ADI: NEBİYE GÜNGÖRDÜ**

Emülsiyon polimerizasyonu, su ortamında suda çözünen bir başlatıcı ile gerçekleşen polimerizasyon tekniğidir. Emülsiyon polimerizasyonunun diğer polimerizasyon tekniklerine göre avantajları; yüksek mol kütleli polimerler elde edilmesi, dağıtıcı ortam olarak su kullanıldığı için ısı aktarımının ve sıcaklık kontrolünün kolay olması, organik çözücü kullanılmadığından dolayı çevreye zararsız bir teknik olması, elde edilen ürünün doğrudan kullanılabilmesidir.

Endüstride emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen kolloidal taneciklerle kaplama filmi oluşturulur. Son yıllarda akrilat monomerleri ile floroakrilat monomerinin verdiği kopolimerler, hidrofobik yüzey eldesinde kullanılmaktadır. Florun güçlü elektronegativitesi ve düşük polarizabilitesinden dolayı iyi su ve yağ iticiliğine sahip olduğu için floroakrilat monomerler yüzey biliminde önemli yere sahiptir.

Bu tezin amacı; floroakrilat monomeri, vinil asetat monomeri, metil metakrilat ve butil akrilat monomerini kullanarak emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle hidrofobik yüzeyler oluşturacak lateks elde etmek ve elde edilen yüzeylerin özelliklerini incelemektir. Ayrıca, emülsiyon polimerizasyonunda kullanılacak monomer, emülgatör, başlatıcı ve diğer katkıların cins ve konsantrasyonlarının lateks ve yüzey üzerinde etkilerini saptamaktır.

Çalışma üç ana bölmden oluşur. Tümünde flor kaynağı olarak perfloro alkiletil metakrilat (Zonyl TM) kullanıldı. Başlatıcı olarak tüm reaksiyonlarda amonyum persülfat tercih edildi. Her çalışmada belirlenen numunelerin  $T_g$  ve  $T_{MFT}$

sıcaklıkları, tanecik boyutu, termal stabilite analizi ve su temas açısı ölçümleri yapıldı.

Birinci bölüm, polivinil alkol içeren poli(floro akrilat-*co*-VAM-*co*-BUA) ve poli(floro akrilat-*co*-VAM-*co*-MMA) latekslerin sentezlenmesidir, su temas açısı 90° olan polimerik filmler elde edilmiştir. Emülgatör olarak nonil fenol-30 etoksilat kullanıldı.

İkinci bölüm; poli(floro akrilat-*co*-MMA-*co*-BuA) sentezlendi, emülgatör olarak sodyum dodesil sülfat kullanıldı, su temas açısı 106° olan polimerik film elde edilmiştir.

Üçüncü bölüm emülgatörsüz poli(floro akrilat-*co*-MMA-*co*-BuA) lateksinin sentezlenmesidir, polimerik film üzerinde 120° su temas açısı elde edilmiştir.

## SUMMARY

**TITLE OF THE THESIS: SYNTHESIS OF FLUORO ACRYLATE COPOLYMER BY EMULSION POLYMERIZATION METHOD AND CHARACTERIZATION OF OBTAINED FILMS.**

**AUTHOR: NEBİYE GÜNGÖRDÜ**

Emulsion polymerization is the polymerization method which occurs in the aqueous media with an initiator that dissolves in water. The advantages of the emulsion polymerization according to other polymerization techniques are to obtain high molecular weight polymer, better heat transfer and temperature control within water medium. It is also an environmentally friendly technique that is no organic solvents are used and the product can be used as final product after polymerisation.

In the industry, colloidal particles which are obtained by emulsion polymerization are used as surface coatings, adhesives. In the recent years, copolymers including acrylate and fluoro acrylate monomers are used to achieve hydrophobic surfaces. Fluoro acrylate monomers have strong electronegativity and low polarizability that leads high oil and water repellency.

The aim of the thesis is the synthesis of a latex that gives a hydrophobic surface by using vinyl acetate, methyl methacrylate, butyl acrylate monomers in the emulsion polymerization and also the investigation of the properties of the these surfaces.

The study consists of three main parts. Perfluoro alkylethyl methacrylate (ZONYL TM) was used as fluor source in all the polymerizations. Ammonium persulphate was preferred as initiator in all parts.  $T_g$  and  $T_{MFT}$  temperatures, particle size, thermal stability and water contact angle measurements were done on the samples after film forming.

In the first stage of this study, polyvinyl alcohol including poly(fluoro acrylate-*co*-VAM-*co*-BuA) and poly(fluoro acrylate -*co*-VAM-*co*-MMA) latexes were synthesised and polymeric films that gives 90° water contact angle were obtained. Nonyl phenol-30 etoxylate was used as emulgator in these receipes.

In the second stage; poly(fluoro acrylate-*co*-MMA-*co*-BuA) copolymers were synthesised, sodium dodecyl sulphate was used as emulgator, 106° water contact angle was obtained on these copolymer surfaces.

In the third stage, poly(fluoro acrylate-*co*-MMA-*co*-BuA) copolymer was obtained by emulsifier free emulsion polymerization and 120° water contact angle was measured on the polymeric film.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve ilerisi dahil öğrenim hayatımda desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili babam Yusuf GÜNGÖRDÜ ve annem Güler GÜNGÖRDÜ' ye, her zaman varlığı ile destek olana kardeşim İbrahim GÜNGÖRDÜ' ye,

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen, bu çalışmaya başlamamda ve devam etmemde yardımcı olan Sayın Hocam Prof. Dr. Hüsnü Yıldırım ERBİL'e,

Deney düzeneğinin kurulması dahil her aşamada desteğini esirgemeyen Araştırma Görevlisi Uğur CENGİZ' e, yüksek lisans esnasında kazandığım ve bu noktadan itibaren de hep yanımda olacak tüm değerli dostlarıma,

Kimyasal malzeme ve analiz desteği sağlayan Marshall Boya ve Vernik Sanayi A.Ş. yönetici ve teknik elemanlarına, teşekkürlerimi gönülden sunmayı bir borç bilirim.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

|                                                         | <b><u>Sayfa</u></b> |
|---------------------------------------------------------|---------------------|
| ÖZET                                                    | iv                  |
| SUMMARY                                                 | vi                  |
| TEŞEKKÜR                                                | viii                |
| İÇİNDEKİLER DİZİNİ                                      | ix                  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ                                         | xii                 |
| ÇİZELGELER DİZİNİ                                       | xvi                 |
| 1. GİRİŞ                                                | 1                   |
| 2. POLİMERİZASYON                                       | 5                   |
| 2.1 Polimerlerin Sınıflandırılması                      | 7                   |
| 2.2 Polimerizasyon Yöntemleri                           | 11                  |
| 2.2.1 Kütle (Yığın) Polimerizasyonu                     | 12                  |
| 2.2.2 Çözelti Polimerizasyonu                           | 13                  |
| 2.2.3 Süspansiyon Polimerizasyonu                       | 14                  |
| 2.2.4 Arayüz Polimerizasyonu                            | 15                  |
| 2.2.5 Emülsiyon Polimerizasyonu                         | 16                  |
| 2.2.6 Katı Hal Polimerizasyonu                          | 16                  |
| 3. EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU                            | 17                  |
| 3.1 Emülsiyon Polimerizasyonunda Kullanılan Kimyasallar | 18                  |
| 3.1.1 Başlatıcı                                         | 18                  |
| 3.1.1.1 Termal Başlatıcılar                             | 19                  |
| 3.1.1.2 Redoks Başlatıcılar                             | 20                  |
| 3.1.2 Emülgatör                                         | 21                  |
| 3.1.2.1 Kritik Misel Konsantrasyonu                     | 22                  |
| 3.1.2.2 Misel Oluşumu                                   | 24                  |

|                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| 3.1.2.3 Emülgatör Çeşitleri                                     | 25 |
| 3.1.3 Koruyucu Kolloidler                                       | 27 |
| 3.1.3.1 Polivinil Alkol                                         | 28 |
| 3.1.4 Emülsiyon polimerizasyonunda Kullanılan Diğer Kimyasallar | 30 |
| 3.2 Yarı Kesikli Emülsiyon Polimerizasyonu                      | 30 |
| 3.3 Flor İçeren Emülsiyon Polimerizasyonu                       | 32 |
| 3.4 Emülgatör İçermeyen Emülsiyon Polimerizasyonu               | 39 |
| 4. RADİKALİK KATILMA POLİMERİZASYONU                            | 41 |
| 4.1 Başlama                                                     | 42 |
| 4.2 Büyüme                                                      | 43 |
| 4.3 Sonlanma                                                    | 44 |
| 4.4 Zincir Transferi                                            | 45 |
| 4.4.1 Sayıca Ortalama Mol Kütlesi                               | 47 |
| 4.4.2 Kütlece Ortalama Mol Kütlesi                              | 48 |
| 4.4.3 Viskozite Ortalama Mol Kütlesi                            | 49 |
| 4.4.4 Mol Kütlesi Türlerinin Karşılaştırılması                  | 52 |
| 5. POLİMERİLERİN ISIL ÖZELLİKLERİ                               | 54 |
| 5.1 Camsı Geçiş Sıcaklığı                                       | 55 |
| 5.1.1 Camsı Geçiş Sıcaklığını Etkileyen Faktörler               | 56 |
| 5.2 Minimum Film Oluşturma Sıcaklığı                            | 59 |
| 6. HİDROFOBİK, SÜPERHİDROFOBİK YÜZEYLER ve TEMAS AÇISI          | 60 |
| 6.1 Yüzey ve Arayüzey Gerilim                                   | 62 |
| 6.2 Temas Açısı                                                 | 64 |
| 6.3 Temas Açısı Karmaşası                                       | 67 |
| 6.4 Statik Temas Açısı Ölçümü                                   | 68 |
| 7. MATERYAL–METOT                                               | 69 |
| 7.1 Materyal                                                    | 69 |

|                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 7.1.1 Monomerler                                                                                                   | 69 |
| 7.1.1.1 Perfloro Akrilat                                                                                           | 69 |
| 7.1.1.2 Metil Metakrilat                                                                                           | 72 |
| 7.1.1.3 Butil Akrlat                                                                                               | 73 |
| 7.1.1.4 Vinil Asetat                                                                                               | 74 |
| 7.1.2 Başlatıcı                                                                                                    | 75 |
| 7.1.3 Emülgatör                                                                                                    | 76 |
| 7.1.3.1 Disponil SLS 101 IS                                                                                        | 76 |
| 7.1.3.2 Nonil Fenol 30 Etoksilat                                                                                   | 77 |
| 7.1.3.3 Setil Alkol                                                                                                | 78 |
| 7.1.3.4 Flor İçeren Emülgatörler                                                                                   | 79 |
| 7.1.3.4.1 Zonyl FSN                                                                                                | 79 |
| 7.1.3.4.1 Zonyl FSO                                                                                                | 79 |
| 7.1.4 Polivinil Alkol                                                                                              | 80 |
| 7.1.5 Çapraz Bağlayıcı Monomer; N-Metilolakrilamid                                                                 | 81 |
| 7.1.6 Köpük Kesici                                                                                                 | 81 |
| 7.1.7 PH Ayarlayıcı                                                                                                | 82 |
| 7.2 Metot                                                                                                          | 83 |
| 7.2.1. Polivinil Alkol İçeren Poli(Floro Akrilat-co-VAM-co-BuA) Ve Poli(Floro Akrilat-co-VAM-co-MMA) Sentez Metodu | 85 |
| 7.2.2 SDS Emülgatör İçeren Poli (Floro Akrilat-co-MMA-co-BuA) Sentez Metodu                                        | 87 |
| 7.2.3 Emülgatörsüz Poli(Floro Akrilat-co-MMA-co-BuA) Sentez Metodu                                                 | 90 |
| 7.2.4 Minimum Flm Oluşturma Sıcaklığı Ölçümü.                                                                      | 91 |
| 7.2.5 Camsı Geçiş Sıcaklığı Ölçümü.                                                                                | 92 |
| 7.2.6 Partikül Boyutu Dağılımının Belirlenmesi.                                                                    | 94 |
| 7.2.7 Termal Stabilite Ölçümleri.                                                                                  | 94 |
| 7.2.8 Yüzey Karakterizasyonu                                                                                       | 95 |
| 7.2.8.1 Cam Yüzeylerin Hazırlanması                                                                                | 95 |
| 7.2.8.2 Daldırma (Dipping) Yöntemiyle Cam Üzerine Film                                                             | 96 |
| Kaplanması                                                                                                         |    |
| 7.2.8.3 Temas Açısı ölçümleri                                                                                      | 96 |
| 8. BULGULAR ve TARTIŞMA                                                                                            | 97 |

|                                                                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 8.1 Polivinil Alkol İçeren Poli(Floro Akrilat- <i>co</i> -VAM- <i>co</i> -BuA) Ve<br>Poli(Floro Akrilat- <i>co</i> -VAM- <i>co</i> -MMA) Sentezi | 97  |
| 8.2 SDS Emülgatör İçeren Poli (Floro Akrilat- <i>co</i> -MMA- <i>co</i> -BuA)<br>Sentezi                                                         | 101 |
| 8.3 Emülgatörsüz Poli(Floro Akrilat- <i>co</i> -MMA- <i>co</i> -BuA) Sentezi                                                                     | 110 |
| 8.4 Minimum Film Oluşturma ve Camsı Geçiş Sıcaklığı                                                                                              | 113 |
| 8.5 Termal Stabilite                                                                                                                             | 114 |
| 8.6 Tanecik Boyutu                                                                                                                               | 114 |
| 9. SONUÇ                                                                                                                                         | 116 |
| KAYNAKLAR                                                                                                                                        | 118 |
| ÖZGEÇMİŞ                                                                                                                                         | 122 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

| <b><u>Sekil</u></b> |                                                                       | <b><u>Sayfa</u></b> |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 2.1                 | Kondenzasyon tepkimesi.                                               | 7                   |
| 2.2                 | Zincir yapılarına göre polimerler.                                    | 9                   |
| 2.3                 | Monomer dizilişlerine göre kopolimer çeşitleri.                       | 10                  |
| 2.4                 | Çözelti polimerizasyonunun genel gösterimi.                           | 13                  |
| 2.5                 | Süspansiyon polimerizasyonu tekniği ile elde edilen polimerler.       |                     |
| 2.6                 | Ara yüzey polimerizasyonu ile naylon 6-10 sentezi.                    | 16                  |
| 3.1                 | Persülfat başlatıcının radikal oluşturma reaksiyonu.                  | 19                  |
| 3.2                 | Benzoil peroksitin ısı ile radikallere ayrılması.                     | 20                  |
| 3.3                 | Demir(II) katyonunun peroksitle oksidasyonu ve radikal oluşumu.       | 21                  |
| 3.4                 | Emülgatörün yapısı.                                                   | 22                  |
| 3.5                 | Yüzey geriliminin yüzey atif madde konsantrasyonu ile değişimi.       | 24                  |
| 3.6                 | Kritik misel konsantrasyonu ve misel oluşumu.                         | 24                  |
| 3.7                 | Miselin yapısı.                                                       |                     |
| 3.8                 | Tipik yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu akış şeması.             | 39                  |
| 4.1                 | Vinil monomerinin katılma polimerizasyonu.                            | 42                  |
| 4.2                 | Başlatıcının bozunması ve oluşan radikalın monomerle polimerizasyonu. | 43                  |
| 4.3                 | Amonyum persülfat başlatıcıdan radikal oluşumu.                       | 43                  |
| 4.4                 | Büyüme basamağı reaksiyonu.                                           |                     |
| 4.5                 | Birleşerek sonlanma reaksiyonu.                                       | 45                  |
| 4.6                 | Ayrı ayrı sonlanma reaksiyonu.                                        | 45                  |
| 4.7                 | Zincir transfer reaksiyonları.                                        | 47                  |
| 4.8                 | Zincir transfer tepkimesi.                                            |                     |
| 4.9                 | Mol kütlesi dağılım eğrisi.                                           | 54                  |
| 5.1                 | Amorf ve yarı kristal polimerin ısı geçişleri.                        | 56                  |
| 5.2                 | Zincir esnekliği olan gruplar.                                        | 58                  |
| 5.3                 | Poli(p-fenil) ve zincir esnekliği az olan gruplar.                    | 58                  |

|      |                                                                                                           |    |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.4  | Pollar guruba sahip polimer zincirleri.                                                                   | 59 |
| 5.5  | Yan gurupların $T_g$ üzerindeki etkisi.                                                                   | 59 |
| 5.6  | Simetrinin $T_g$ üzerindeki etkisi.                                                                       | 60 |
| 6.1  | Kelebek kanadı ve nilüfer çiçeği.                                                                         | 61 |
| 6.2  | Polimer kaplanmış ve kaplanmamış kumaş parçalarının iticilik özelliği.                                    | 62 |
| 6.3  | Moleküller üzerindeki çekim kuvvetleri.                                                                   | 63 |
| 6.4  | Katı yüzeydeki sıvı damlasının yüzey gerilimi bileşenleri.                                                | 66 |
| 6.5  | Katı yüzeydeki sıvı damlasının yüzey gerilimi bileşenleri.                                                | 67 |
| 6.6  | İlerleme ve gerileme temas açısı ölçümleri.                                                               | 67 |
| 7.1  | Zonyl-TM'nin açık formülü.                                                                                | 69 |
| 7.2  | Zonyl TM Yapısı.                                                                                          | 71 |
| 7.3  | Zonyl-TM'nin açık formülü.                                                                                | 72 |
| 7.4  | Butil Akrilatın açık formülü.                                                                             | 73 |
| 7.5  | Vinil asetat monomerinin açık formülü.                                                                    | 74 |
| 7.6  | Amonyum persülfat açık formülü.                                                                           | 75 |
| 7.7  | Disponil SLS yapısı.                                                                                      | 75 |
| 7.8  | Nonil fenol 30 etoksilat yapısı.                                                                          | 77 |
| 7.9  | Setil alkol yapısı.                                                                                       | 78 |
| 7.10 | Polivinil alkol yapısı.                                                                                   | 80 |
| 7.11 | N-metilol akrilamid yapısı.                                                                               | 81 |
| 7.12 | Sodyum bikarbonat yapısı.                                                                                 | 82 |
| 7.13 | Emülsiyon polimerizasyonu deney düzeneği.                                                                 | 83 |
| 7.14 | Lateksin görünümü.                                                                                        | 84 |
| 7.14 | Teflon karıştırıcı.                                                                                       | 84 |
| 7.15 | Minimum film oluşturma sıcaklığı ölçüm cihazı.                                                            | 92 |
| 7.16 | Camsı geçiş sıcaklığı ölçümü için numune alma.                                                            | 93 |
| 7.17 | Camsı geçiş sıcaklığı ölçüm cihazı.                                                                       | 93 |
| 7.18 | Mastersizer 2000 partikül boyutu belirleme cihazı                                                         | 94 |
| 7.19 | Deney 9, termal stabilite testi sonunda yapısı bozulan lateks.                                            | 95 |
| 7.20 | Daldırma yöntemiyle cam yüzeyde film oluşturma.                                                           | 96 |
| 8.1  | Beslenen molce %Zonyl TM miktarına bağlı olarak su denge temas açısı değişim grafiği (Deney No: 3, 8, 14) | 99 |

|     |                                                                                                                                         |     |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|     | Beslenen molce %Zonyl TM miktarına bağı olarak minimum film                                                                             | 99  |
| 8.2 | oluşturma sıcaklığı ve camsı geçiş sıcaklığı değişim grafiği grafiği<br>(Deney No: 3, 8, 14)                                            |     |
| 8.3 | Deney 9 tanecik boyutu analizi.                                                                                                         | 100 |
| 8.4 | Beslenen molce %Zonyl TM miktarına bağı olarak su denge temas<br>açısı değişim grafiği (Deney No: 15, 28, 29, 31)                       | 102 |
| 8.5 | Beslenen ağırlıkça % sodyum dodesil sülfat miktarına bağı olarak<br>viskozite değişim grafiği ( Deney Numaraları; 15, 21, 26, 35).      | 107 |
| 8.6 | Beslenen ağırlıkça % sodyum dodesil sülfat miktarına bağı olarak su<br>temas açısı değişim grafiği ( Deney Numaraları; 15, 21, 19, 26). |     |
| 8.6 | Deney 15 tanecik boyutu analizi.                                                                                                        | 108 |
| 8.7 | Deney 45 tanecik boyutu analizi.                                                                                                        | 111 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

| <b><u>Cizelge</u></b>                                                                                                                        | <b><u>Sayfa</u></b> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 3.1 Literatürde emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan kimyasallar.                                                                         | 37                  |
| 3.2 Literatürde emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan kimyasallar.                                                                         | 38                  |
| 3.3 Literatürde emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan kimyasallar.                                                                         | 38                  |
| 4.1 Mark-Houwink sabitleri.                                                                                                                  | 52                  |
| 4.2 Polimerizasyon yöntemine bağlı HI değerleri.                                                                                             | 53                  |
| 7.1 Zonyl TM spesifikasyonu.                                                                                                                 | 70                  |
| 7.2 Zonyl-TM'nin tipik fiziksel özellikleri.                                                                                                 | 71                  |
| 7.3 Metil metakrilatın fiziksel özellikleri                                                                                                  | 72                  |
| 7.4 Butil akrilatın fiziksel özellikler                                                                                                      | 73                  |
| 7.5 Vinil asetatın fiziksel özellikler.                                                                                                      | 74                  |
| 7.6 APS fiziksel özellikleri.                                                                                                                | 75                  |
| 7.7 SDS fiziksel ve kimyasal özellikleri.                                                                                                    | 76                  |
| 7.8 Nonil feneol-30 etoksilatın fiziksel özellikleri.                                                                                        | 78                  |
| 7.9 Setil alkol fiziksel özellikleri.                                                                                                        | 78                  |
| 7.10 Zonyl FSN fiziksel özellikleri.                                                                                                         | 79                  |
| 7.11 Zonyl FSO fiziksel özellikleri.                                                                                                         | 79                  |
| 7.12 Polivinil alkol fiziksel özellikleri.                                                                                                   | 80                  |
| 7.13 . N-MAC fiziksel özellikleri.                                                                                                           | 81                  |
| 7.14 Sodyum bikarbonatın fiziksel özellikleri.                                                                                               | 82                  |
| 7.15 Vinil asetat, bütül akrilat, metil metakrila, Zonyl TM kopolimerizasyonu ağırlık ve mol % oranları.                                     | 86                  |
| 7.16 Poli (Floro Akrilat-co-MMA-co-BuA) Sentezi için reçete öreneği                                                                          | 88                  |
| 7.17 Emülgatör İçeren Poli(Floro Akrilat-co-MMA-co-BuA) reçetesi; su temas açısı, % mol oranı, emülgatör tipi ve % ağırlık emlgatör oranı.89 | 89                  |
| 7.16 Emülgatörsüz Poli(Floro Akrilat-co-MMA-co-BuA) Sentezi için reçete öreneği                                                              | 91                  |
| 8.1 Polivinil Alkol İçeren Poli (Floro Akrilat-co-VAM-co-BuA) Ve Poli                                                                        | 98                  |

|      |                                                                                                                                                                                                             |     |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|      | (Floro Akrilat- <i>co</i> -VAM- <i>co</i> -MMA) Lateks verimi, viskozitesi ve su kontak açısı.                                                                                                              |     |
| 8.2  | Chen et al., 2006 makalesi örnek reçete                                                                                                                                                                     | 102 |
| 8.3  | SDS Emülgatör İçeren Poli(Floro Akrilat- <i>co</i> -MMA- <i>co</i> -BuA) su temas açısı, % mol oranı, emülgatör tipi ve % ağırlık emlgatör oranı.                                                           | 103 |
| 8.4  | SDS Emülgatör İçeren Poli(Floro Akrilat- <i>co</i> -MMA- <i>co</i> -BuA) su temas açısı, % mol oranı, emülgatör tipi ve % ağırlık emlgatör oranı.                                                           | 104 |
| 8.5  | SDS Emülgatör İçeren Poli(Floro Akrilat- <i>co</i> -MMA- <i>co</i> -BuA) sonuçları.                                                                                                                         | 105 |
| 8.6  | SDS Emülgatör İçeren Poli(Floro Akrilat- <i>co</i> -MMA- <i>co</i> -BuA) sonuçları.                                                                                                                         | 106 |
| 8.7  | Emülgatörsüz Poli(Floro Akrilat- <i>co</i> -MMA- <i>co</i> -BuA) kopolimerizasyonu % mol oranları.                                                                                                          | 110 |
| 8.8  | Emülgatörsüz Poli (Floro Akrilat- <i>co</i> -MMA- <i>co</i> -BuA) kopolimerizasyonu lateks verimi, viskozitesi ve su kontak açısı.                                                                          | 111 |
| 8.9  | Polivinil Alkol İçeren Poli (Floro Akrilat- <i>co</i> -VAM- <i>co</i> -BuA) Ve Poli (Floro Akrilat- <i>co</i> -VAM- <i>co</i> -MMA) reçete; Latekslerin minimum film oluşturma ve camsı geçiş sıcaklıkları. | 113 |
| 8.10 | Emülgatör SDS İçeren Poli(Floro Akrilat- <i>co</i> -MMA- <i>co</i> - BuA) reçete; Latekslerin minimum film oluşturma ve camsı geçiş sıcaklıkları.                                                           | 113 |
| 8.11 | Termal stabilite test sonuçları.                                                                                                                                                                            | 114 |
| 8.12 | Polivinil Alkol İçeren Poli (Floro Akrilat- <i>co</i> -VAM- <i>co</i> -BuA) Ve Poli (Floro Akrilat- <i>co</i> -VAM- <i>co</i> -MMA) reçete; Latekslerin ortalama tanecik boyutları.                         | 114 |
| 8.13 | Emülgatör SDS İçeren Poli(Floro Akrilat- <i>co</i> -MMA- <i>co</i> -BuA) reçete; Latekslerin ortalama tanecik boyutları.                                                                                    | 115 |
| 8.14 | Emülgatörsüz Poli(Floro Akrilat- <i>co</i> -MMA- <i>co</i> -BuA) reçete; Latekslerin ortalama tanecik boyutları.                                                                                            | 115 |

# 1. GİRİŞ

Emülsiyon polimerizasyonu teknik olarak sentetik kauçukların polimerizasyonuna kullanılır. Birinci Dünya Savaşı öncesinde Bayer çalışanları sentetik kauçuk üretmek için ilk emülsiyon polimerizasyonu yapmışlardır. Bu gelişmenin yaşanmasındaki sebep, doğal kauçuğun oda sıcaklığında dağınık parçacıkları koloidal polimerlerle stabilize edilerek üretilebilir olmasıdır, bu nedenle kimyacılar bu durumun aynısını taklit etmişlerdir. Bayer çalışanları jelatin, nişasta yumurta beyazı gibi doğal olarak oluşan polimerleri koruyucu kollaid olarak kullanmışlardır. Bu günün şartlarına göre bu süspansiyon polimerizasyonu kapsamına girmektedir. Yüzey aktif madde ve başlatıcı kullanılarak 1920' lerde yapılan ilk doğru emülsiyon polimerizasyonu izopren polimerizasyonudur. İkinci Dünya Savaşı sonunda emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentetik kauçuk sentezinde birçok etkili yöntem geliştirilmiştir, fakat bunların çok azı bilimsel literatüre girmiştir. Sitiren-bütadien kauçuğu 1940' larda emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle üretilmiş ve bunu ardından polikloropren, poli(metilmetakrialt), polistiren, poli(vinil klorür), poli(vinil asetat), homopolimerleri ve akrilonitril, stiren, bütaiden monomerlerinin kololimerleri bu yöntemle üretilmiştir.

Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan temel kimysallar monomer, dağıtıcı ortam, emülgatör ve başlatıcıdır. Stiren, akrilik esterler, metakrilik asit gibi monomerler suda çok az çözünürler, hidrofobiktirler. Emülgatör suya eklendiği anda su yüzeyinde birikir ve kritik misel konsatrasyonuna ulaştıktan sonra miseller oluşturmaya başlar. Bu miseller hidrofobik olan monomerin girip polimerleşeceği yerlerdir. Başlatıcı suda çözünür ve radikalleri oluşturur. Oluşan radikaller monomerlere misel içinde birleşerek polimer zincirini oluşturur [Chern, 2006].

Florlu polimerlerin eşsiz termal, kimyasal ve mekanik stabilitelerinden ve düşük yüzey enerjilerinden ileri gelir. Bu özellikler florlu polimerleri özellikle biyoteknoloji, mikroelektronik ve diğer uygulamalar için uygun aday yapar, işlem sıcaklıkları ve özellikle film oluşturmak zor olabilir. Bunlara ilaveten karmaşıklık florlu monomerlerin su fazda limitli ya da hiç çözünürlüğü olmamasından doğar. Bu engelleri yenmek için bir yaklaşım da florlu monomerlerle bütünleşebilen diğer

monomerik türlerle stabil koloidal partiküller oluşturmak için kopolimerleşmesidir [Misra et al., 2007].

Florlu kimyasallar tipik olarak, perfluoroalkyl grubu  $(-CF_2)_nF$  içeren kopolimer sistemleridir. Perfluoroalkil zincirinde askıda bulunan  $-CF_3$  daha düşük yüzey serbest enerjisi sağlar tipik politetrafloroetilen (polimer ana zincirinde yarı oranda  $-CF_2$  içeren malzemeler) göre. Perfluoroalkil zincir uzunluğu arttıkça oluşan filmin yüzey özellikleri politetrafloroetilenin filmin yüzey özelliklerine yaklaşır. Hidrokarbon ve fluorocarbon monomerlerinden oluşan akrilik kopolimerleri yaygın olarak düşük yüzey enerjisi sistemleri hazırlamak için kullanılır. Genellikle, flor içeren kimyasalların kopolimer karışımı diğer ko ya da homo polimerlerin karışımının bir parçasıdır. Kopolimerizasyon polimerin özelliklerinde sistematik değişiklikler yapmanın en etkili ve genel yöntemidir, ticari polimerlerin üretiminde ve yapı-özellik arasındaki temel ilişkiyi kurmada kullanılır [Junyan et al., 2009].

Bugüne kadar flor içeren film oluşumu ve lateks eldesi hakkında çok az sayıda detaylı çalışma rapor edildi. Serbest radikalik lateks partiküllerini sentezlemesinden sonra [Zhao et al., 1990], 1997 yılında perfluoroalkil etil metakrilat (Zonyl TM) kullanılarak sentezlenen lateksten elde edilen filmlerin termal stabilitesi, fotodegradasyonu ve stabilitesi incelenmiştir [Allen et al., 1997]. Bu iki çalışmada, perfluoroalkil etil metakrilat (Zonyl TM) beslemede kütlece % miktarı ve reaksiyona eklenme şekli değiştirilerek oluşan film üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca pahalı olan flor miktarını oluşan son filmde daha fazla düşürmek için flor içeren ve içermeyen lateksler karıştırılarak karışım sonrasında oluşan filmin yapısı incelenmiştir [Thomas et al., 1997].

Elde edilen filmlerin hidrofobik özelliklerini arttırmak için hidrofilik olan yüzey aktif maddeler olmadan emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle lateks sentezlenmiştir. Flor kaynağının olarak yan zincir uzunluğu farklı monomerler kullanılmış, yan zincirin uzunluğu arttıkça elde edilen lateks filmin termal stabilitesi ve küreleme su kontak açısı da artmıştır [Linemann et al, 1999].

Bu çalışmaların bir adım daha ötesi miniemülsiyon yöntemiyle elde edilen lateksler ve bu latekslerin flor içermesidir. Bu çalışma ile birlikte, mini emülsiyon ile

elde edilen lateks ve geleneksel yöntemle elde edilen lateksin karıştırılarak film elde edilmiş ve elde edilen film yüzeyi incelemiştir [Thomas et al., 2000].

Florun güçlü elektronegativitesi ve düşük polarizabilitesinden dolayı iyi su ve yağ iticiliğine sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı yüzey kaplaması, tekstil, bina boyalarında, deri ve kağıt sanayinde kullanılır. Çalışmada maliyet fiyatını düşürmek için çekirdek-kabuk emülsiyon polimerizasyon tekniği kullanılmıştır [Dreher et al., 2005]. Flor monomeri genellikle düşük yüzey enerjisini sağlamak için kabuk kısmında yer almaktadır [Landfester et al., 2002]. Kabuk kısmında yer almasını sağlamak için de flor çekirdek kısmının oluşması için katılan beslemede yer almaz. İkinci aşamadaki beslemeye katılır. Diğer emülsiyon polimerizasyonu yöntemleriyle karşılaştırıldığında çekirdek-kabuk emülsiyon polimerizasyonu özel bir morfolojiye sahiptir. Bu yapı lateksten oluşturulan filmlere iyi özellikler kazandırır. Yüzey gerilimi ve hidrofobite farkından dolayı polimerlerden biri film oluşumu esnasında yüzeye gitmeyi tercih edebilir, bu düşük flor içeliği ile florlu poliakrilat kaplamalar üretiminde ekonomik değer yaratır [Cheng et al., 2002; Xinyan et al., 2008].

Çalışmamızda florlu akrilat polimeri sentezlendi. Perfloroalkil yan zincir içeren akrilat polimeri kullanmanın 3 temel avantajı vardır [Chen et al., 2003, Chen et al., 2005]:

1. Florlu akrilatlar flor içermeyen akrilatlarla reaksiyon verirler.
2. Perfloroalkil yan zincirdeki zayıf moleküller arası bağdan dolayı yüzey enerjisi düşüktür üretilen polimerin.
3. Akrilik ana zincir birçok matrise polimerlerin kolay yapışmasını sağlar.

Bu çalışmanın amacı; floroakrilat monomeri, metil metakrilat ve butil akrilat monomerini kullanarak emülsiyon kopolimerizasyonu yöntemiyle hidrofobik yüzeyler oluşturulacak lateksler elde etmek ve elde edilen polimerik yüzeylerin özelliklerini incelemektir. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan monomer, emülgatör, başlatıcı ve diğer katkıların cins ve konsantrasyonlarının lateks ve polimerik yüzey üzerinde etkilerini saptamaktır.

Bu çalışmada, emülsiyon polimerizasyonu yöntemi olarak yarı kesikli çekirdek kabuk reaksiyon yöntem kullanıldı. Isı kontrolünün avantajı ve istenen kopolimerin yapımının kolay olmasından dolayı endüstride de bu yöntem tercih edilir. Deneylerde, floroakrilat kopolimerinin emülsiyon polimerizasyonun yöntemiyle sentezi gerçekleştirildi. Monomerler, perfloroalkil etil metakrilat (ticari adıyla Zonyl TM) vinil asetat (VAM), bütül akrilat (BuA) ve metil metakrilattır (MMA). Çalışma üç aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada vinil asetat, bütül akrilat ve flor kaynağı olarak perfloro alkiletil metakrilat (Zonyl TM) monomerleriyle çalışıldı. Flor içeren polimer sentezi dağıtıcı ortam olarak su kullanılan emülsiyon polimerizasyonunda florun hidrofobik yapısından dolayı zordur. Bu zorluk emülgatör kullanılarak aşıldı. Sentezlenen polimerin film özellikleri incelendi. İkinci aşamada akrilat monomerlerinden bütül akrilat ve metil metakrilat kullanıldı. Çalışmanın ikinci aşamasında da flor kaynağı değiştirilmedi. Son aşamada ise emülgatör kullanılmadan yine aynı flor kaynağı ve ikinci aşamadaki monomerler kullanılarak emülgatör içermeyen emülsiyon polimerizasyonu ile polimer sentezi yapıldı.

## 2. POLİMERİZASYON

Sentetik polimerler ticari boyutta üretilmeye başlanmadan önce insanlar, giyinme veya dokuma amaçlı gereksinimlerini yün, pamuk, jüt, keten türü doğal liflerden sağlamışlardır, günlük hayatta yararlandıkları eşya ve malzemelerin yapımında çelik, cam, odun, taş, tuğla çimento gibi malzemeler kullanmışlardır. 1930 yıllarından itibaren, özellikle II. Dünya Savaşı'ndan sonra insanlar tarafından yapılan ürünlerin çeşitliliğinde belirgin bir artış gözlenmiştir. Bunun nedeni polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak değişik plastik, lif, elastomer türlerinin sentetik yöntemlerle üretilmesi ve kullanıma sunulmasıdır. Temel yapıları polimer olan bu malzemelerin insanların yaşamlarını kolaylaştırıcı etkileri günümüzde de hızla sürmektedir. Polimerle; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu özelliklerinden dolayı polimerler her bilim dalının ilgisini çekmiştir.

Monomer, birbirine kovalent bağlarla bağlanan ve böylece büyük moleküller oluşturan küçük mol kütleli kimyasal maddelerdir. Polimer ise çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Polimer kelimesi çok anlamına gelen poly- ve tanecik anlamına gelen –meros kelimelerinin birleşiminden oluşur. Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimesi üzerine polimer molekülüne dönüşür. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce monomerden gelen birim bulunabilir.

Polimerler ve polimerizasyon ile alakalı terimlerden kısaca bahsetmek gerekirse konformasyon, konfigürasyon ve polimerizasyon tekniklerinden kısaca bahsedelim.

Konformasyon, bir molekülün atomları arasındaki bağlar etrafında dönme hareketleriyle alabileceği bağ kopmadan oluşan her türlü geometrik şekildir. Polimer zincirleri bulundukları koşullara göre bağlar etrafındaki dönmeyle değişik konformasyonlara girerler. Şekilleri göz önüne alınarak polimer zincirleri için iki uç konformasyon tanımlanabilir; birincisi zincirin tam uzamış hali ve ikincisi de tam

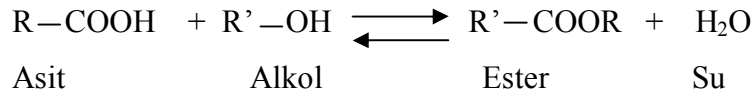
yumak şekli almış halidir. Polimer zincirlerinin bu iki konformasyonda bulunma olasılıkları olsa da genellikle rastgele bükülmüş halde bulunurlar.

Konfigürasyon, bir molekülün atom kaybetmeden ya da yeni atom katılması olmadan bağ değişikliği ile alabileceği şekillerdir.  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  şeklinde olan vinil monomerenin  $-\text{R}$  yan guruplarının polimer zinciri üzerinde dizilişine bağlı olarak sindiyotaktik, izotaktik ve ataktik polimerler oluşur. Bu düzenlemelere taktisite denir. Koordinasyon polimerizasyonu yöntemiyle taktisitesi belli polimerler sentezlenir. Bizim konumuz dışında olduğu için koordinasyon polimerizasyonu ayrıntılı olarak incelenmeyecektir.

Polimer sentezi esnasında polimerizasyon ortamında oluşacak zincirlerin uzunluğu kontrol edilemez. Polimerizasyonun her aşamasında farklı büyüklüklerde polimer molekülleri bulunur ve polimerizasyon sonunda elde edilecek polimer için de aynı durum geçerlidir. Bu nedenle polimer için verilen mol kütlesi değerleri ortalama değerlerdir. Polimerlerin mol kütlelerinin büyüklükleri, polimerin türü ve kullanım yerine göre değişir.

Polimerler değişik kimyasal tepkimelerden yararlanarak sentezlenirler. Bunlar, genel işleyiş mekanizması açısından basamaklı ve katılma polimerizasyonu olarak adlandırılırlar. Basamaklı polimerler, Micheal katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması, üretan oluşumu türü organik tepkimelerle hazırlanabilir. Bu tepkimeler içinde labartuvar ve endüstri basamaklı polimerizasyon koşullarına en uygun olanı kondenzasyon tepkimeleridir.

Kondenzasyon tepkimeleri, fonksiyonel gurupları bulunan iki molekülün arasından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Fonksiyonel gurup, bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmının adıdır. Poli ve mono fonksiyonlu asitler, mono ve poli fonsiyonlu alkoller ile ısı alarak reaksiyon verirler ve bunu sonucunda ester, poliester ve su oluşur, Şekil2.1. görüldüğü gibi. Bu reaksiyon oluşan suyun ortamdan uzaklaştırılması ile devam eder.



Şekil2.1. Kondenzasyon tepkimesi.

Kondenzasyon reaksiyonunda mono fonksiyonlu alkol ve asitler kullanılırsa mono ester, poli fonksiyonlu guruplar içeren hammaddeler kullanılırsa poli ester üretilir. Alkid, poliester, palstifiyan üretimi kondenzasyon polimerizasyonu ile yapılır. Kondenzasyon tepkimesi solventli ve solventsiz proses olarak ikiye ayrılır. Solventli proseste, polikondenzasyon esnasında oluşan suyu ortamdan uzaklaştırmak için suyu ortamdan taşıyacak toluen ya da kısilen gibi bir solvent kullanır. Solventsiz proseste ise oluşan su ortamdan vakum uygulanarak ya da inert gaz ortama verilerek uzaklaştırılır.

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur. Ticari polimerlerden polisitiren, katılma polimerizasyonun yatkın olan stiren monomerinin polimerizasyonu ile üretilir. Katılma polimerizasyonu radikalik ve iyonik katılma olarak ikiye ayrılır. Radikalik katılma polimerizasyonunda polimerizasyon radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi sağlanır. Emülsiyon polimerizasyonu radikalik katılma polimerizasyonu olduğu için katılma polimerizasyonu ayrıntılı olarak Bölüm 3' te incelenmiştir.

## 2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerlerin kolay incelenmsei için sınıflandırılması şarttır. Bu sınıflandırma şu şekilde yapılabilir;

1. Molekül ağırlıklarına göre.
2. Doğada bulunup bulunmamalarına göre.
3. Organik ya da anorganik olmalarına göre.
4. Isı karşısında davranışlarına göre.

5. Polimer zincirinin fiziksel yapısına göre.
6. Polimer zincirini oluşturan monomerlerin dizilişine göre.
7. Sentezlenme şekillerine göre.

Polimer zincirinde tekrar eden birim sayısı ondan küçükse oligomer olarak adlandırılır.

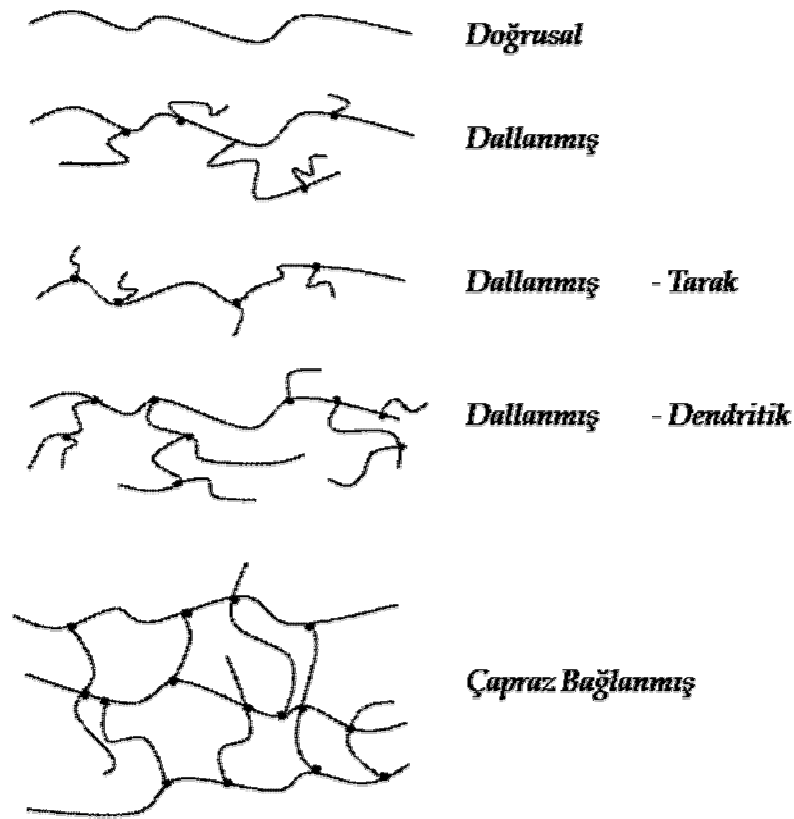
Polimer temelde doğal ve sentetik polimerler olarak ayrılır. Doğada kendiliğinden bulunan polimerler; doğal kauçuk, ipek ve yün gibi malzemelerdir. Sentetik polimerler ise monomerlerden sentezlenen polimerlerdir; polietilen, poliester, poliamid, vb. Ayrıca doğal polimerlerin modifikasyonu ile elde edilen polimerler vardır, bunlar yarı sentetik polimerler olarak adlandırılır, örneğin doğal selülozdan elde edilen rejenere selüloz ve diğer selüloz tipleri.

Yapısında karbon atomun dışında hidrojen, kükürt, oksijen ve azot atomu bulunduran polimerler organik polimerler olarak sınıflandırılır. Organik polimerler karbon zincirli ve hetero zincirli olabilir. Karbon zincirli polimerlere örnek olarak poli etilen verilebilir,  $(-CH_2-CH_2-)_n$ . Hetero zincirli polimerlere örnek olarak poliformaldehid verilebilir,  $(-CH_2-O-)_n$ . İnorganik polimerler ise yapısında karbon atomu bulunmaz onun yerine silisyum, germanyum, kükürt, vb elementler bulunur.

Isısal davranışlarına göre polimerler termoplastik ve termoset olarak iki grupta incelenir. Termoplastikler düz zincirli polimerlerdir ve ısıyla kalıplarda şekillendirilebilirler. Polietilen, polipropilen polistiren, vb. Termoset polimerler ise çapraz bağlıdır. Isıtıldıklarında şekillenmezler ısıtmaya devam edilirse yanarlar. Üretim esnasında kalıp içinde polimerleşme gerçekleşerek şekillendirilebilirler.

Polimer molekülü boyunca birbirine bağlanarak molekülün ana iskeletini oluşturan atomlar dizisine ana zincir denir. Zincir yapılarına göre polimerler doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olmak üzere üçe ayrılırlar, Şekil 2.2. Dallanmış polimerleri de kendi aralarında dallanma şekillerine göre tarak ve dentrik olarak ayırabiliriz. Doğrusal polimerlerde ana zincir üzerinde sadece yan gruplar bulunur. Doğrusal polimerler uygun çözücüde çözünürler ve ısıtılarak şekillendirilebilirler. Dallanmış polimerlerde ise ana zincir kendi kimyasal yapısına özdeş dal

görünümünde başka zincirlerle kovalent bağ ile bağlanmıştır. Dallanmış polimerlerin özellikleri, genellikle doğrusal yapılarına yakındır. Doğrusal ve dallanmış polimerlerin zincirleri arasında kovalent bağ düzeyinde bir etkileşim bulunmaz. Ana zincirleri birbirine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar üzerinden bağlı olan polimerlere çapraz bağlı polimerler denir. Çapraz bağlanmış polimerler çözücüde çözünmezler, belli oranda şişebilirler. Şişme oranı çapraz bağ yoğunluğu ile ilişkilidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır.



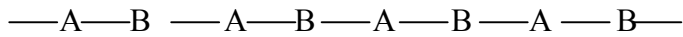
Şekil2.2. Zincir yapılarına göre polimerler.

Polimer zincirini oluşturan monomerlerin dizilişine göre, temelde homo polimer ve kopolimer olmak üzere ikiye ayrılır, Şekil 2.3. bir çeşit monomerden sentezlenen polimerlere homopolimer denir, polietilen, polistiren,vb. İki ya da daha fazla

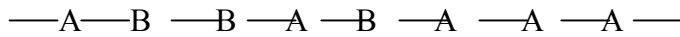
monomer çeşidi içeren polimerlere ise kopolimer denir ve monomer diziliş sırasına göre blok, ardışık, rastgele ve aşı (graft) polimerler olarak dörde ayrılır. Blok kopolimer monomer A ve monomer B' nin blok şeklinde birbirine bağlanmasıyla oluşur. Ardışık kopolimerde ise A ve B monomerleri ard arda sırasıyla zincir üzerinde sıralanır. Rastgele kopolimerlerde ise bir sıra gözlemeksizin bu iki monomer zincir üzerine yerleşir. Aşı (graft) kopolimerlerde ise A monomerşnden oluşan makromolekül zincirine B molekülünden oluşan oligomerler aşılanarak dallı kopolimer oluşturulur.



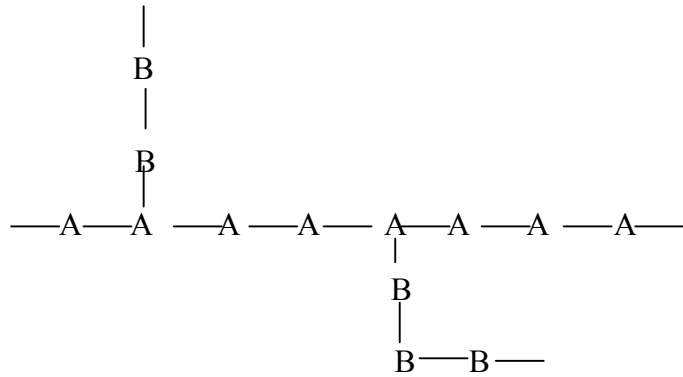
Blok kopolimer



Ardışık kopolimer



Rastgele kopolimer



Aşı (graft) kopolimer

Şekil 2.3. Monomer dizilişine göre kopolimer çeşitleri.

Ardışık ve rastgele kopolimerlerin fiziksel özellikleri örneğin camsı geçiş sıcaklığı gibi kendini oluşturan homopolimerlerden farklıdır. Blok kopolimerin ise çoğu fiziksel özelliği kendini oluşturan homopolimerlerin arasındadır. Aşı

kopolimerin fiziksel özellikleri de kendini oluşturan homopolimerin özellikleri arasındadır.

Sentezlenme şekillerine göre polimerler Bölüm 2.2' de ayrıntılı olarak incelenecektir.

## **2.2. Polimerizasyon Yöntemleri**

Polimerlerin yapısı kadar polimerizasyon yöntemi de çok önemlidir. Endüstride en çok kullanılan polimerizasyon radikalik katılma polimerizasyonudur. Radikalik katılma polimerizasyonu ekzotermik olduğu için açığa çıkan ısıнын reaktörden uzaklaştırması gereklidir. Reaktörün karışma sisteminin yüksek viskoziteden zarar görmemesi ve yüksek viskozitenin ısı aktarımını engellememesi için polimerizasyon ortamının özelliklerinin değiştirildiği farklı polimerizasyon teknikleri uygulanır.

Vinil monomerleri, örneğin vinil asetat, akrilonitril, vb sadece katılma posesiyle polimerleşirler. Katılma polimerizasyonlarında zincir başlaması olduktan sonra bunu çok sayıda monomer molekülünün başarılı şekilde büyüyen polimer zincirine eklenmesi takip eder [ Erbil,2000].

Polimer üretiminde kullanılan endüstriye teknikler şöyle sıralanabilir;

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

### 2.2.1. Kütle (Yığın) Polimerizasyonu

Reaksiyon girdisi olarak yalnızca saf monomer ve başlatıcı bulunur. Bu proseste monomer ısıtılıp, ultraviyole ışınların etkisiyle veya başlatıcı eklenerek polimerleştirilir. Sıvı, katı veya gaz halindeki monomerler bu teknikle polimerleştirilebilseler de katı monomerlerin kütle polimerizasyonu endüstriyel açıdan önemsizdir.

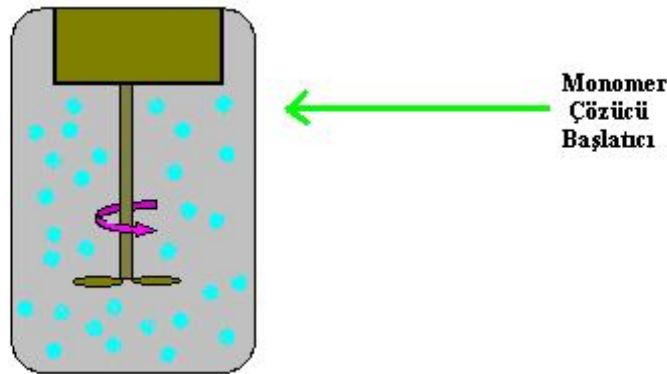
Kütle polimerleşme reaksiyonları ekzotermik olduğundan ortamın devamlı karıştırılması ve ısı aktarımının sağlanması gerekir. Bu sistemde polimerleşme ile beraber ortamın viskozitesi artar ve karıştırma zorlaşır. Bu yüzden homojen bir ısı yayılımı ve sıcaklık kontrolü sağlanamaz. Reaksiyon ortamının sıcaklığının değişmesi, elde edilen polimerlerin molekül ağırlığının azalmasına sebep olur. Bu nedenle kütle polimerizasyonu, önce % 30-35 dönüşüme kadar düşük sıcaklıkta, sonra sıcaklık artırılarak % 98-100 dönüşüme kadar olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir. Sanayide poli( metil metakrilat) veya poli( metil akrilat)tan yapılmış boyutlardaki levhalar, bloklar, çubuklar, vb ürünler kalıp içinde kütle polimerizasyonu ile hazırlansa da laboratuvar araştırmalarında daha çok tercih.

Uygulama kolaylığı, ekonomik olması, saf polimer eldesi, polimerin doğrudan işlenebilmesi, polimerizasyon hızının yüksek olması gibi zelliklernden dolayı diğer polimerizasyonlardan ztndr. Ortamda monomer ve başlatıcıdan başka madde bulunmadığı için monomerin polimerleşme eğilimi, başlatıcı etkinliği, safsızlık ve katkıların polimerizasyon üzerindeki etkisi, kopolimerizasyon çalışmalarında reaktivite oranlarının bulunması gibi kinetik veriler sağlıklı bir şekilde elde edilmesini sağlayan bir yöntemdir.

### 2.2.2. Çözelti Polimerizasyonu

Ortamda bir çözücü, monomer ve başlatıcının bulunduğu polimerizasyon yöntemidir, Şekil 2.4. Çözelti polimerizasyonunda kullanılan çözücü hem monomeri, hem de oluşan polimeri iyi çözmelidir. Bu polimerizasyon homojen çözelti polimerizasyonudur. Monomer çözücünde çözüldüğü için konsantrasyonu zamanla azalır, dolayısıyla karıştırma ve sıcaklık kontrolü kolaylaşır. Bu nedenle elde edilen polimerin molekül ağırlığı artar. Çözelti polimerizasyonunun kütle polimerizasyonundan üstün gelen bu yönlerine karşılık çözücünün polimerizasyon reaksiyonundan sonra ortamdaki uzaklaştırılması zordur. Bu nedenle sanayide bu metot çok kullanılmaz. Stirenin monomerinin toluen veya benzen içindeki, N-vinil karbozol monomerinin diklorometan içindeki, akrilamit monomerinin su içindeki polimerizasyonları homojen çözelti polimerizasyonuna örnektir.

Çözücünün monomeri çözmesi oluşan polimeri çözmemesi durumunda polimer toz veya tanecikler halinde çökerek çözeltiden ayrılır. Heterojen çözelti polimerizasyonu ya da çökelti polimerizasyonu adı verilir. Akrilonitrilin su içindeki, N-vinil karbazolün asetonitril içindeki polimerizasyonları heterojen ortamda ilerler.



Şekil 2.4. Çözelti polimerizasyonunun genel gösterimi.

Çözelti polimerizasyonunda kullanılan çözücünün seçimi önemlidir. Çözücü pahalı ve sağlığa zararlı olmamalıdır. Ayrıca, çözücünün polimerizasyon koşullarına uygun erime veya kaynama noktası, polimerden kolay uzaklaştırılma, düşük

alevlenme noktası, transfer tepkimelerine girmeme gibi özelliklere sahip olması da beklenir. Bu koşulları genellikle alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterle, alkoller ve eterler sağlar.

Su sağlığa zararsız olduğu için tercih edilen bir çözücüdür. Ancak, monomerlerin çoğu suda çözünmez ve su içinde çözelti polimerizasyonu yapmayı imkansız hale getirir. Poliakrilonitril, poli(N-vinil polidon), poliakrilamid, poli(akrilasit), poli(metakrilik asit), vb polimerler suda çözündükleri için su ortamında çözelti polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenebilirler.

Çözücülerin pahalı olmasından dolayı çözelti polimerizasyonu endüstride tercih edilmeyen bir yöntemdir. Isı aktarımı kolaylığı, viskozite düşüklüğü, sıcaklık kontrolü kolaylığı, ürünün kullanıma hazır olması gibi avantajlı yönleri vardır. Dezavantajları ise şöyle sıralanabilir; çözücüye zincir transferinden dolayı mol kütlesi düşük olur, çözücünün polimerden uzaklaştırılması ayrı bir maliyet gerektirir, çözücünden dolayı çevre kirliliği ortaya çıkar.

### 2.2.3 Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda önce başlatıcı monomerde çözülür, sonra su ilave edilir ve hızla karıştırılarak monomerin suda süspansiyonu hazırlanır. Oluşan damlalar 0.1-1 cm çapındadır. Bu nedenle inci ya da tanecik polimerizasyonu olarak da adlandırılır, Şekil 2.5. Bu taneciklerin çapı karıştırma hızı ile ters orantılıdır.

Polimerizasyon başlatıcı olarak monomerde çözülen benzoil peroksit gibi başlatıcılar kullanılır. Süspansiyonun kararlı kılınması ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için ortama suda çözülebilen karboksimetil/selüloz, toz halinde potasyum karbonat, baryum karbonat, bentonit gibi stabilizatörler katılır. Bu yöntemde polimerizasyon ısısı ortamdaki su tarafından giderilir ve kesin sıcaklık kontrolü sağlanır. Polimer çok küçük parçacıklar halinde elde edildiğinde paketlenmeye, işlemeye çok elverişlidir. Süspansiyon

polimerizasyonu bu bakımdan diğer polimerizasyon metotlarına göre daha iyidir ve sanayide yaygın olarak kullanılır.

Bu polimerizasyon tekniğinde karşılaşılan en büyük sorun taneciklerin bir araya toplanarak topaklanma eğilimidir. Monomer damlaları polimerizasyon ilerledikçe içlerinde farklı miktarda polimer bulunduran taneciklere dönüşürler. Monomerin polimere dönüşüm oranı %10-20 olduğunda ortamda viskozite artışı olur, bu dönüşüm %50' ye ulaştığında tanecikler kümeleşerek bloklaşabilir. Bunu önlemek için pudra, kaolin, baryum, kalsiyum ve magnezyum karbonatlar gibi anorganik mazlemeler kullanılır.



Şekil 2.5. Süspansiyon polimerizasyonu tekniği ile elde edilen polimerler.

Bu yöntemin avantajları; ısı aktarım kolaylığı, viskozite düşüklüğü, sıcaklık kontrolü kolaylığı, polimer taneciklerinin kontrolünün bu yöntemde çok benzeyen emülsiyon polimerizasyonundan kolay olması, organik çözücü kullanılmamasıdır. Dezavantajları ise; suyun ve stabilizatörün polimerden uzaklaştırılması için yan işlemler uygulanması, daha çok kesikli üretime uygun olması, camsı geçiş sıcaklığı polimerizasyon sıcaklığının altında olmasıdır.

#### 2.2.4 Ara Yüzey Polimerizasyonu

Süspansiyon, emülsiyon polimerizasyonları gibi iki ayrı fazda gerçekleşen polimerizasyon tekniğidir. Bu yöntemde karıştırma yapılmaz, iki faz arayüzeyde birbirine temas eder. Poli (hekzametilen sebakamit) (nylon 6-10), diklorür ve hekzametilendiaminden çıkarılarak ara yüzey polimerizasyonu ile hazırlanır. Bir beher içerisine sebakamit diklorürün karbondioksit klorürdeki çözeltisi konur ve üzerine yavaş yavaş hekzametilen diaminin sulu çözeltisi eklenir.

Diamin ya da dikarboksilik asitten biri bitene kadar polimerizasyon devam eder. Polimerizasyon difüzyon kontrolünde ilerlediği için çözeltinin ara yüzeyinde oluşan naylon 6-10 polimeri sürekli uzaklaştırılmalıdır, Şekil 2.6.



Şekil 2.6. Ara yüzey polimerizasyonu ile naylon 6-10 sentezi.

Bu yöntemle yüksek mol kütleli polimer elde edilir. Fakat dikarboksilik asit klorürün pahalı olması, organik çözücünün kullanılması ve bu organik çözücünün geri kazanımı için çaba harcanması bu yöntemin dezavantajlarıdır.

### 2.2.5 Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi Bölüm 3' te ayrıntılı olarak incelenmiştir.

### 2.2.6 Katı Hal Polimerizasyonu

Katı haldeki polimerizasyon reaksiyonları genellikle iyonlaştırıcı ışınlarla başlatılır. Işınlandırma kaynağı olarak x-ışınları, gama-ışınları, hızlandırılmış elektronlar, çekirdek reaktörü ışınlar kullanılabilir. Katı halde başlatılan polimerizasyon reaksiyonları serbest radikal ya da iyonik bir mekanizma izleyebilir. Katı-halde en ayrıntılı incelenen polimerizasyonlar akrilamit ve akrilik asidi tuzları ile yapılmıştır.

### 3. EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU

Emülsiyon polimerizasyonu süspansiyon polimerizasyonu gibi su ortamında gerçekleşen polimerizasyon tekniğidir. Farklı olan yönleri ise başlatıcı türünün süspansiyon fazında olduğu gibi organik fazda değil su fazında çözünen türden olmasıdır.

Su bazlı kolloidal ve fizikokimyasal özellikli reçine üretiminde emülsiyon polimerizasyonu yaygın olarak kullanılan eşsiz bir yöntemdir. Heterojen serbest radikal polimerizasyonu hidrofobik olan monomerlerin su içinde emülgatörler tarafından emülsiyonunu içerir, bunu suda çözünen başlatıcı örneğin sodyum persülfat ya da yağ fazında çözünen başlatıcı 2,2'- azobisisobütironitril (AIBN) ile başlama reaksiyonu izler. Emülsiyonda kullanılan tipik monomerler butadieni stiren, akrilonitril, akrilat ester ve metakrilat ester monomerleridir. Olağan dışı büyük yağ-su arayüzeyi oluşur partiküller çekirdek halinden polimerizasyon işlemiyle büyüdükleri için. Bundan dolayı, etkili stabilize ediciler örneğin iyonik ve iyonik olmayan polivinil alkol, hidroksietil selüloz gibi fiziksel olarak adsorblanan ya da kimyasal olarak partikül yüzeyine yerleşerek lateks partiküllerinin çökmesini önleyen koruyucu kolloidler kullanılır [Chern 2006].

Emülsiyon polimerizasyonu serbest radikal katılma polimerizasyonu mekanizmasıyla yürür. Emülsiyon polimerizasyonunu elde edilen partiküllerin büyüklüğüne göre miniemülsiyon ve geleneksel emülsiyon polimerizasyonu olarak gruplandırabiliriz. Kullanılan monomerler suda çözünmediği için miniemülsiyon polimerizasyonu geleneksel polimerizasyona göre daha iyi bir tekniktir. Bu teknikte emülgatör sulu çözeltisi ve başlatıcı içeren monomer sulu çözeltisi belirli şiddette, ön polimerizasyonu engellemek için 0 °C' de ultrasonik ses uygulanır. Endüstri için çok uygun bir emülsiyon polimerizasyonu tekniği değildir. Ayrıca, elde edilen lateksin partikül boyut dağılımı da çok geniş aralıktadır.

Miniemülsiyon polimerizasyonunda hem partikül nükleasyonu hem de bunu takip eden büyüme reaksiyonu 50-500 nm monomer damlalarından oluşur. Bu polimerizasyon tekniği reaksiyon sıcaklığında emülgatör, yardımcı emülgatör

yardımıyla su içinde bulunan damlaları içerir ve başlatıcı ilavesini takip eder. Ayrıca, miniemülsiyon polimerizasyonu kinetiği geleneksel emülsiyon polimerizasyonu kinetiğinden farklıdır [Zhang 2006].

### 3.1. Emülsiyon Polimerizasyonunda Kullanılan Kimyasallar

Emülsiyon polimerizasyonunun temel girdileri, başlatıcı, emülgatör, su, ve monomerdur. Emülsiyon polimerizasyonu üç kademedен oluşur. Bunlar, başlama, büyüme ve sonlanmadır. Başlama aşamasında başlatıcı serbest radikallere ayrılır ve ilk monomere bağlanır. Büyüme aşamasında aktif duruma geçen monomer diğer monomerlerle bağlanarak polimer zinciri büyür. Büyüyen polimer zincirinde bulunan aktif kısmın çeşitli şekillerde uzaklaşması ile sonlanma gerçekleşir.

Emülgatör içermeyen emülsiyon polimerizasyonu tekniği ile üretilen polimerler mükemmel su iticiliği ile önemli bir yöntemdir. Bizim çalışmamız temel olarak üç bölümden oluşur. Bunlardan birincisi koruyucu kolloid kullanarak vinil akrilat kopolimerizasyonu, ikicisi emülgatör içeren floror akrilat kopolimerizasyonu ve çalışmanın son basamağı da emülgatör içermeyen floro akrilat kopolimerizasyonudur. Bu üç aşamada geleneksel çekirdek kabuk yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu uygulanmıştır.

#### 3.1.1 Başlatıcı

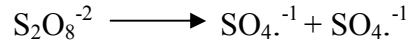
Başlatıcı serbest radikalleri oluşturur, radikaller de monomerlerle reaksiyon vererek polimer zincirlerini meydana getirir. Elektron bombardımanı ya da kobalt 60 kaynağından gama ışıması kullanarak yüksek enerjili radyasyon kullanarak polimerizasyon başlatılabilir. Ultrasonik metod da bir alternatiftir başlama için. Azobisisobütironitril (AIBN), bezoil peroksit su içinde çözünmedikleri için emülsiyon polimerizasyonu başlatıcısı olarak kullanılmazlar. Suda çözünen türevleri kullanılabilir.

Emülsiyon polimerizasyonu neredeyse baştan sona serbest radikal başlatıcıların katalizörlüğüne bağlıdır. Başlatıcılar temel olarak iki sınıfa ayrılır.

### 3.1.1.1 Termal Başlatıcılar

Termal Başlatıcılar, ısı ile serbest radikallere ayrılabilen başlatıcılardır. Bu başlatıcılar kullanıldığında emülsiyon polimerizasyonu oda sıcaklığında ya da oda sıcaklığı altında gerçekleşemez. Bu başlatıcıların dekompoze sıcaklığı 50–70°C’ dir. Bu çalışmada emülsiyon reaksiyonlarında persülfat başlatıcılar kullanıldı. Persülfat tercih edilmesinin sebebi suda çözünerek serbest radikal oluşturabilmesi ve radikal oluşturma sıcaklığının sıcaklığından yüksek olmasıdır. Böylece reaksiyon ortamına girmeden radikaller oluşmaz ve boşa harcanmaz. Bu başlatıcılar fiyatlarının uygun olmasından dolayı endüstride de tercih edilir. Ayrıca dağıtıcı ortam olarak kullandığımız suda çözünürlükleri yüksektir.

Persülfat ve peroksitler olarak iki gruba ayrılırlar. Persülfatlar potasyum, sodyum ve amonyum persülfat başlatıcılardır. Persülfat başlatıcılar su ortamında termal olarak sülfat iyon radikalini verirler.

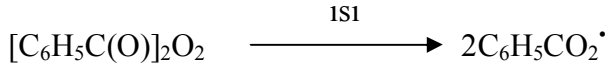


Şekil 3.1. Persülfat başlatıcının radikal oluşturma reaksiyonu.

Anyonik emülgatörler kullanıldığında emülgatörün pozitif iyonu monomere şişirilen polimer partikülü, monomer içeren misel ve monomer damlası üzerine adsorblanır ve sülfat iyon radikalinin arayüzeye difüzyonunu engelleyici bariyer oluşturur. Bu nedenle, polimerizasyonun su fazında başlaması daha uygun bir reaksiyondur, ekelenen monomerlerden oluşan oligomerik sülfat iyon radikalinin arayüzeye adsorblanması daha kolaydır.

Peroksit başlatıcılar, hem su fazda hem de monomer de çözünürler. Peroksit başlatıcılar yüksüz oldukları için emülsiyon polimerizasyonunda anyonik emülgatörler ile birlikte kullanıldığında monomere, misele ya da monomere şişirilmiş polimer partikülüne difüzlenmede itici bir bariyerle karşılaşmazlar. Bu

nedenle polimerizasyon reaksiyonunu hem suda hem de su misel arayüzeyinde başlatabilirle. Benzoil peroksitin ısı ile radikallere ayrılması;



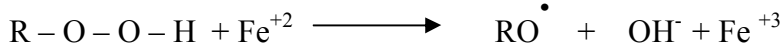
Şekil 3.2. Benzoil peroksitin ısı ile radikallere ayrılması.

Çalışmada kullanılan  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  amonyum persülfat başlatıcıdır. Başlatıcıların parçalanıp radikal oluşturabilmesi için pH aralığının da uygun olması gerekmektedir. pH değerini 5–7 tampon çözelti olarak sodyum bikarbonat kullanıldı.

### 3.1.1.2 Redoks Başlatıcılar

Redoks başlatıcılar, düşük sıcaklıkta yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarına göre serbest radikaller oluştururlar. En az iki farklı molekülden oluşurlar. Oda sıcaklığında reaksiyona girmemesi için redoksa başlatıcıyı oluşturan moleküller birbirinden ayrı tutulur. Oda sıcaklığının altında serbest radikal oluşturabilen redoks başlatıcılar da vardır. Redoks başlatıcılarla emülsiyon polimerizasyonunda düşük sıcaklıkta yüksek molekül ağırlığı elde dildiği için kullanımı avantajlıdır. Ayrıca, reaksiyon sıcaklığı düşük olduğu için zincir tranferleri ve dallanmalar olmaz, lineer polimer zinciri elde edilir. Redoks çifti kullanmanın dezavantajı ise kirliliğe çok duyarlı olmalarıdır. Redoks başlatıcıların polimerizasyon esnasında ilavesi iki farklı yöntemle gerçekleştirilir. Birincisi her iki komponentin sürekli ilavesidir. İkincisi ise komponentlerden biri başlangıçta reaktöre ilave edilir, diğeri ise sürekli olarak reaktöre beslenir. Ayrıca, redoks başlatıcılar reaksiyon sonunda reaktöre ilave edildiğinde reaksiyona girmemiş serbest monomerleri reaksiyona sokar. Koruyucu kolloid kullanımı da radikal oluşum hızını ve etkinliğini artırır.

Persülfat-bisülfid, peroksit-demir(II) tuzu, persülfat-thiosülfat, persülfat-formaldehit sülfoksilat, peroksit-formaldehit sülfoksilat redoks başlatıcı sitemlerine örnektir. Demir (II) katyonunun peroksitle oksidasyonu ve radikal oluşumu;



Şekil 3.3. Demir (II) katyonunun peroksitle oksidayonu ve radikal oluşumu.

R tersiyer bütül, p-metan gibi organik gurubu temsil eder.

### 3.1.2 Emülgatör

Emülgatör, emülsifiye ajanı, yüzey aktif madde, sabun ya da sürfektan olarak da adlandırılır. Yüzey aktif madde yüzeyde ya da arayüzeyde birikme eğilimi olan kimyasaldır. Arayüzey, iki madde arasındaki temas alanıdır. Yüzey ise maddenin dış ortamla temas alanıdır. Yüzey terimi genellikle gaz-sıvı ve gaz-katı fazları için kullanılır, ara yüzey terimi ise katı-sıvı, sıvı-sıvı ve katı-katı fazları için kullanılır. Yüzey aktif maddelerin özel fonksiyonları arasında kiri uzaklaştırmak, ıslatma, yumuşatma, boyalarda yüzeye tutunma oranını arttırma, emülsiyon yapıcı olarak kullanma, stabizatör olarak kullanılma. Sıvının yüzey gerilimi sıvı yüzeyindeki gerilimden kaynaklanan içsel basınçtır. Bu moleküler çekim içe doğru çekim yaratarak sıvının diğer örneklerle büyük bir arayüzey oluşturmamasını engeller. Yüzey gerilimi yüzeyin diğer yüzeyle temas etme eğilimini belirler. Bundan dolayı, yüzey gerilimi sıvı damlalarının şeklini belirler. Eğer yüzey gerilimi yüksekse, sıvıdaki moleküller bir diğer molekülü çeker havayı çok çekmez. Eğer su damlası örneğin kumaş gibi katı bir yüzeyle temas halindeyse, damlanın şekli katı-sıvı yüzey geriliminden etkilenecektir. Sıvıdaki yüzey gerilimi düşükse, damla elips şeklini alır.

Yüzey aktif maddeler diğer yüzeyle etkileşen yüzey moleküllerinin arasına girerek örneğin yüzey gerilimini düşürür. Yüzey aktif maddeler endüstride çok az miktarda kullanıldığında yüzey geriliminde büyük bir düşüşe sebep olurlar.

Kimyasal olarak yüzey aktif maddeler amfipatik moleküllerdir, polar ve polar olmayan iki farklı yapı aynı molekül üzerinde yer alır. Hem hidrofilik hem hidrofobik kısmı vardır bir yüzey aktif maddenin. Suyu seven (polar) baş ve suyu sevmeyen (polar olmayan) kuyruk kısmından oluşur, Şekil 3.4.



Şekil 3.4. Emülgatörün yapısı.

Yüzey aktif madde monomer ve su fazları arasındaki arayüzey gerilimini düşürerek karıştırıcının da dağıtıcı etkisiyle emülsyon polimerizasyonunun gerçekleşmesini sağlarlar. Polimerizasyon reçetesindeki emülgatör miktarı polimerizasyon hızını, partükül miktarını ve partikül boyutunu da etkiler. Emülgatör miktarı artarsa ürün olarak küçük polimerik partiküller ve viskoz lateks elde edilir.

Hidrofilik lipofilik balans (HLB) emülgatörü oluşturan polar hidrofilik baş ve polar olmayan lipofilik kuyruk dengesidir. Hidrofilik malzemenin hidrofilikliği arttıkça HLB değerleri de artar, HLB değeri 6-7 değerlerinden düşük olan hidrofobik, HLB değeri 8 değerinden büyük olanlar hidrofilik emülgatörlerdir. HLB değeri 8' den büyük olan emülgatörler yağ fazının içinde su fazı olduğu durumlarda etkilidir. Burada yağ fazı olarak monomerler düşünülebilir. Formülde kullanılacak emülgatörün belirlenmesinde kullanılan kriterlerden biridir.

Emülgatörler dört ana başlık altında toplanır; anyonik, katyonik, amfoterik ve noniyonik. Endüstride anyonik ve non-iyonik emülgatörlerin kullanımı daha yaygındır. Bu çalışmada anyonik emülgatörler kullanıldı. Anyonik emülgatörün tercih edilme sebebi elektrostatik ve sterik satabiliteyi sağlanmalarıdır. Katyonik emülgatörler başlatıcı radikaliyle birleşirler ve misel oluştururlar.

### 3.1.2.1 Kritik Misel Konsantrasyonu

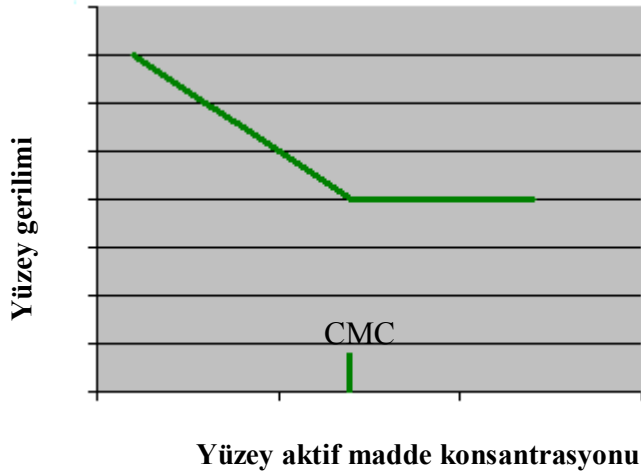
Kritik misel konsantrasyonu yüzey aktif maddenin özelliğidir. Kritik misel konsantrasyonuna ulaşılmadan önce yüzey gerilimi yüzey aktif madde ekledikçe hızlı

bir şekilde düşerken bu noktaya ulaşıldıktan sonra yüzey gerilimi sabit kalır, Şekil 3.5. Yüzey aktif maddenin su içindeki konsantrasyonu düşük olduğu zaman birbirleriyle etkileşimleri çok azdır. Misel oluşumunun başladığı noktaya kritik misel konsantrasyonu denir, Şekil 3.6.

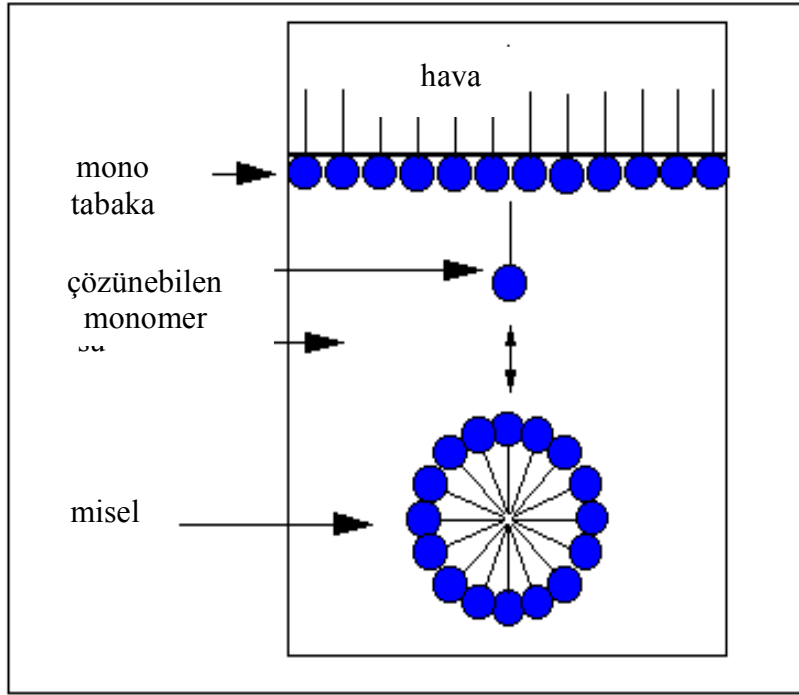
Shinoda' nın çalışmasının sonucu olarak ortaya çıkan denklem;

$$\log_{10}[\text{CMC}] = ABn \quad (3.1)$$

[CMC] mol/litre cinsinden kritik misel konsantrasyonunu gösterir. B sabitinin değeri 0,292' ye yakınken A sabitinin değeri 1,70' yakındır birçok anyonik ve kationik emülgatör için. Hidrokarbon zincirinde bulunan karbon atomlarının sayısı n ile gösterilir. Kritik misel konsantrasyonu hesaplandığından beri reçetenin ne kadar emülgatör içermesi gerektiği sorusu ortaya çıkar. Cevap şudur, başarılı polimerizasyonlar sabun konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonunun 10 katı olduğu durumlarda gerçekleşir. İyi, yuvarlanmış sayı belki kritik misel konsantrasyonunu 50' den 100 faktöre kadar geçecek yeterli sabun kullanarak olabilir [ Erbil 2000].



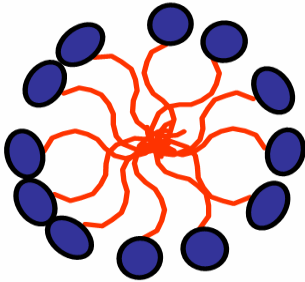
Şekil 3.5. Yüzey geriliminin yüzey aktif madde konsantrasyonu ile değişimi.



Şekil 3.6. Kritik misel konsantrasyonu ve misel oluşumu.

### 3.1.2.2 Misel Oluşumu

Yüzye aktif maddede bulunan hidrofilik kısım polardır ve iyonik ya da noniyonik olabilir. Aynı molekül üzerinde hem suyu seven hem de sevmeyen kısım olduğu için su yüzeyinde hem çekme hem de itme kuvvetine maruz kalırlar. Yüzey aktif maddeler hem çekim hem de itme kuvvetlerine maruz kaldıkları için misel oluştururlar. Misel oluşumu kritik misel konsantrasyonuna ulaşıldığı zaman başlar, Şekil 6.6.



Şekil 3.7. Miselin yapısı.

Su içindeki miselde hidrofobik kısım içtedir ve burada hidrofobik kuyruklar etkileşim içindedir. Bu hidrofobik bölge hidrofilik alan tarafından sarılmıştır, yüzey aktif maddenin baş kısmı su ile temas eder. Oluşan misel küre, çubuk, ya da silindir gibi şeklinde olabilir. Bu şekile miselin kuyruk uzunluğunun başa kısmına göre oranına bağlıdır. Genellikle en düşük arayüzey alanına sahip olunan küresel miseller oluşur. Küresel misellerin dış çapları 3-6 nm civarındadır.

Emülsiyon polimerizasyonunu kinetik açıklaması Smith ve Ewart tarafından yapılmıştır. Bu hesaplamalar teoriktir ve radikallerin sudaki difüzyonunun radikal çiftinin reaksiyon hızıyla karşılaştırılmasıdır. Oluşan bütün radikallerin sudan polimer partikülüne difüzlenir. Emülsiyon polimerizasyonunda her misell kendi başına homogen bir polimerizasyon merkezidir ve her misel monomer kütlesi tarafından sarılmıştır. Buna göre polimerizasyon kinetiği;

- Miseller içinde belirli bir sayıda serbest radikal bulunabilir. Bundan dolayı serbest radikalın diğer bir serbest radikalle birleşerek sonlanması kütle ya da çözelti polimerizasyonuna göre daha az sayıda gerçekleşeceği için molekül kütlesi yüksek polimer elde edilebilir.
- Miselde bulunan monomer konsantrasyonu monomerin sudan misele difüzyonuyla sabit kalır, bu nedenle her lateks partikülünün büyüme oranı sabittir. Polimerizasyonun tamamının büyüme oranı lateks partikül sayısına bağlıdır.

### 3.1.2.3 Emülgatör Çeşitleri

Yüzey aktif maddeler hidrofilik (polar) baş kısımlarına göre sınıflandırılırlar. Sınıflandırma şöyledir;

- Anyonik Yüzey Aktif Madde: hidrofilik baş kısmı eksi yüklüdür. Dört grupta incelenir; karboksilatlar, sülfonatlar, sülfatlar ve fosfatlar. Karboksilat yüzey aktif maddeler sabunlardır ve doymuş ya da doymamış lineer hidrokarbon gurupları içerir. Sabunlar yağ asitlerinin alkali metal tuzlarıdır ve yüzey aktif madde üretiminde kullanılan en önemli yağ asitleri sterik asit ( $C_{17}H_{35}COOH$ ), palmitik

asit( $C_{16}H_{33}COOH$ ), laurik asit( $C_{11}H_{21}COOH$ ) ve oleik asittir( $C_{17}H_{33}COOH$ ). Oleik asit dışında kalanlar oda şartlarında katı haldedir ve doymun yağ asitleridir. Oleik asit  $C_9-C_{10}$  iken doymamış haldedir ve oda şartlarında sıvıdır. Karbon sayısı 10' un altında olanlar suda çözünürler ve iyi yüzey aktif maddelerdir, karbon sayısı 20' den fazla ve lineer yapıda olanlar suda çözünmezler.

Sülfonat gurupları güçlü asit olduğu için bu yüzey aktif maddeler asidik ortamda çözülebilir ve etkilidirler. Kalsiyum ve magnezyum su içinde çözünürler ve su sertliğine neden olurlar. Su sertliği iyonik dengeyi bozduğu için emülsiyon polimerizasyonunda olumsuz etkilere sahiptir. Sülfonat yüzey aktif maddeler suyun sertliğinden fazla etkilenmez. Sülfonasyon reaksiyonu pahalı olmadığı için çok büyük miktarda üretilirler. Alkilsülfonat, alkilbenzilsülfonat, lignin sülfonat bu yüzey aktif maddeye örnektir.

Sülfat yüzey aktif maddeler, sülfonatlara göre oksijen atomunun varlığından dolayı daha hidrofiliktirler. Sodyum lauryl (dodesil) sülfat yaygın olarak kullanılan yüzey aktif maddedir.

- Katyonik Yüzey Aktif Madde: hidrofilik baş kısmı artı yüklüdür. Anyonik ve non-iyonik yüzey aktif maddelere göre kullanımı azdır. Bunun nedeni, negatif yüklü lateks partikülleri ve anyonik yüzey aktif maddelerle birlikte kullanımı mümkün olmamasıdır. Negatif yüklü lateks parçaları ile birlikte kullanıldığında çökme gerçekleşir. Özellikle tekstil yumuşatıcılarında kullanılır. Katyonik yüzey aktif maddelere örnek olarak asetil dimetil benzil amonyum klorid verilebilir.
- Non-İyonik Yüzey Aktif Madde: hidrofilik baş kısmı polardır fakat yüklü değildir. Non-iyonik yüzey aktif maddeler bulanıklık noktasıyla karakterize edilirler. Suda çözülen non-iyonik emülgatörün bulanma oluşana kadar ısıtılması ve sonra soğumasıyla berraklığın olduğu sıcaklık bulanıklık noktası olarak belirlenir. Non-iyonik emülgatörlerin özellikleri hidrofilik ve hidrofobik karakterlerinin kontrolü ile kullanım alanına göre ayarlanabilir. Hidrofobik ve hidrofilik karakter oranı emülgatörün hidrofillipofil denge (HLB) dengesi olarak adlandırılır. Emülgatörlerde bu dengeye bakılarak su içindeki davranışları belirlenir. HLB 1–4 arasında emülgatör su içinde dağılmaz, 3-10 değerleri arasında su içinde süt kıvamında dağılır, 10-13

değerleri arasında emülgatör su içinde yarı saydam çözelti oluşturur, HLB değeri 13' ten büyük olduğunda saydam bir çözelti oluşturur[Pan, 1998]. Emüsifiye edilecek malzemeye göre non-iyonik yüzey aktif maddeye ait HLB değerlerinden yararlanarak uygun olan emülgatör belirlenir. Polioksietilen alkilfenol, etilenoksit-propilen oksit blok kopolimer, polioksietilen alkol non-iyonik yüzey aktif maddelere örnektir.

- Amfoterik (Zwitterionic) Yüzey Aktif Madde: hidrofilik baş kısmı hem artı hem de eksi yüklüdür. Yük ortamın pH değerine göre değişir. Yüksek pH değerlerinde anyonik, düşük pH değerlerinde ise kationik emülgatör özellik gösterirler. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanımları yaygın değildir.

### 3.1.3 Koruyucu Kolloidler

Koruyucu kolloidler partikül stabilitesini çökmeye karşı arttırmak için kullanılır. Suda çözünebilen hidrofilik bileşikler koruyucu kolloid olarak kullanılabilirler. Bu maddeler polimer partiküllerine absorbe olmazlar, yüzeyde polimeri kaplayarak çökmesini engellerler. Koruyucu koloidin bir parçası partikülün üzerine güçlü bir şekilde adsorblanırken diğer temel kısmı sulu çözeltiye uzanmıştır. Bu durum çökmeye ya da aglomerasyona neden olan polimer polimer etkileşimini engeller. Bu tür stabilizasyon sterik stabilizasyon olarak da bilinir. Koruyucu kolloidler su fazın viskozitesini de yükseltirler.

Genellikle, polivinil alkol, hidroksi etil selüloz (HEC), poliakrilik asit gibi koruyucu kolloidlerin persülfat başlatıcıyla başlatılmış vinil asetat emülsiyon polimerizasyonunun stabilizasyonunda kullanılması gereklidir. Vinil asetat butil akrilat kopolimerizasyonunda koruyucu kolloid varlığında çok az çalışma yapılmıştır, klasik olarak stabilizite polivinil alkol varlığında gerçekleştirilmiştir. İlk çalışma 1969 yılında Chujo et al tarafından yapılmıştır. Dereceli hidrolize edilmiş polivinil alkol vinil asetat emülsiyon polimerizasyonunda tercih edilir, düşük sıcaklıkta küçük partikül çapı oluşmasını, yüksek viskozite stabilitesi sağlar. Fakat, film formunda su ve ısı karşısında düşük dayanma gücü vardır. Polivinil alkol vinil asetat emülsiyon polimerizasyonunda kullanılmasına rağmen stiren ve akrilik monomerlerin emülsiyon polimerizasyonunda monomerlerin poli vinil alkol üzerine

aşılması zor olduğu için kullanılmaz. Stirenin butil akrilat ve akrilik monomerlerle emülsiyon polimerizasyonunda N-metilol akrilamid ya da Amol çok az çalışmada yardımcı monomer olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada, yeni koruyucu kolloid N-metilol akrilamid (Amol) değişik türdeki emülgatörlerle (non iyonik ya da anyonik + non iyonik) birlikte vinil asetat butil akrilat kopolimerizasyonunda kullanılmıştır [Sarac et al., 2005].

Koruyucu kolloidlerin dezavantajları da vardır; sentezlenen polimerden elde edilen film suya karşı zayıfır. Polimerle birlikte absorbe edilmedikleri için filme pusluluk ve düşük ovalana dayanımı katarlar. Bu nedenlerden dolayı koruyucu kolloid kullanımı mümkün olduğu kadar az konsantrasyonda tutulmalıdır.

Koruyucu kolloidler temel olarak ikiye ayrılır:

- Doğal ya da modifiye edilmiş doğal koruyucu kolloidler; gum agar, arabic gum, gum tragacanth, suda çözünebilen nişasta, pektin, jelatin, alginatlar, modifiye edilmiş selülozlardan hidroksietil selüloz ve karboksi metil selülozdur.
- Sentetik koruyucu kolloidler; polivinil alkol, polimetakrilamid, sülfonlanmış polistiren, polimetakrilik ve poliakrilik asitlerin alkali tuzları.

En çok kullanılan koruyucu kolloidler polivinil alkol ve hidroksietil selülozdur.

### 3.1.3.1 Polivinil Alkol

Vinil asetat monomerinin emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmesi esnasında koruyucu kolloid olarak poli vinil alkoller kullanılır. Polivinil alkol polivinil asetatın hidroliziyle elde edilir. Polivinil alkol üç temel hidroliz derecesi ve dört farklı molekül ağırlığı aralığına sahiptir. Hidroliz derecesi %98–99 olan polivinil alkoller tamamen hidroliz olmuş, %93–97 orta derceli hidroliz olmuş ve %85–90 olanlar kısmen hidroliz olmuş polivinil alkol olarak adlandırılır. Kısmen hidrolize olmuş polivinil alkoller %10–15 mol asetil grup içerir ve blok

kopolimer yapısındadır. Moleküler ağırlık aralıkları, sayıca ortalama mol kütlesi ( $M_n$ ) ve % 4' lük sulu çözeltinin 20 °C' deki Brookfield viskozimetresiyle ölçülen değerini içerir. Düşük derece  $M_n=25000$ , çözelti viskozitesi 04–07 cPs, ara derece  $M_n= 40000$  ve çözelti viskozitesi 13–18 cPs, orta değer  $M_n=60000$  ve çözelti viskozitesi 26–30 cPs, yüksek derece  $M_n=100000$  ve çözelti viskozitesi 48–65 cPs' dur. Bu moleküler ağırlıklarındaki polivinil alkoller istenen son ürüne göre karışım olarak da kullanılabilirler.

Stabilize edici malzemelerin kullanımı sadece latekste değil oluşan filmde de güçlü bir etkiye sahiptir. Polivinil alkolle stabilize edilmiş lateksler Newtonian akışkanlığı gösterirler, iyi mekaniksel özellikler kazandırır, gerilme ve uzama dayanımı gibi. Düşük molekül ağırlığına sahip diğer stabilize edici malzemelerle karşılaştırıldığında mükemmel mekaniksel stabilite ve yüksek donma çözülme stabilitesi gibi özellikler kazandırır [Kim et al., 2003].

Polivinil alkolün fiziksel özellikleri moleküler ağırlığı ve hidroliz dercesiyle kontrol edilir. Sabit hidroliz dercesinde polivinil alkolün molekül ağırlığını arttırmak çözeltinin sudaki viskozitesini; polivinil alkol filmin su ve çözücüye dayanıklılığını, çekme gerilmesini, yapışma kuvvetini artırır, sudaki çözünürlüğünü azaltır. Sabit moleküler ağırlıkta hidroliz derecesindeki artış polivinil alkol filmin su ve çözücü dayanıklılığını, kristaliniteyi, gerilme ve yapışma derecesini, hidrofilik yüzeye bağlanmayı artırır.

Emülsyon polimerizasyonunda kısmi hidrolize olmuş poli vinil alkol kullanılır, % 85–90 hidrolize. Son üründe istenen viskoziteye göre kullanılan polivinil alkolün moleküler ağırlığı belirlenir. Poli vinil alkol direkt olarak su içine atıldığında şişerek çöker. Bunu engellemek için reaktörde su karıştırılırken huni ile oluşan vorteksin tam ortasından dökülür. Isıtma işlemine de devam edilir bu esnada. Çözünmüş poli vinil alkol su içinde şeffaf olur.

### 3.1.4 Emülsiyon Polimerizasyonunda Kullanılan Diğer Kimyasallar

Emülsiyon polimerizasyonunda yapılan her kimyasal ilave son ürünü safsızlaştırır. Bu nedenle çalışmada çok fazla kimyasal kullanılması tercih edilmedi.

Kullanılan emülgatör noniyonik olduğundan dolayı suda köpürür. Ayrıca, polivinil alkol çözeltisi hazırlanması esnasında köpürme olur. Köpük kesici, emülgatörün ve polivinil alkolün neden olduğu köpüğün reaktörden taşıp geri soğutucu kolonuna ve diğer ekipmana zarar vermesini önlemek için katılır.

Zincir transfer ajanları polimer zincirinin çok uzmasını önlemek için katılır, büyüme aşamasındaki çok uzun zincirler daha sonraki aşamalarda zorluk yaratır. Zincir transfer ajanının polimerizasyon reaksiyonundaki konsantrasyonunu değiştirerek elde edilen polimerin ortalama mol kütlesi, mol ağırlığı dağılımı, dallanması ve çapraz bağlanma ayarlanabilir.

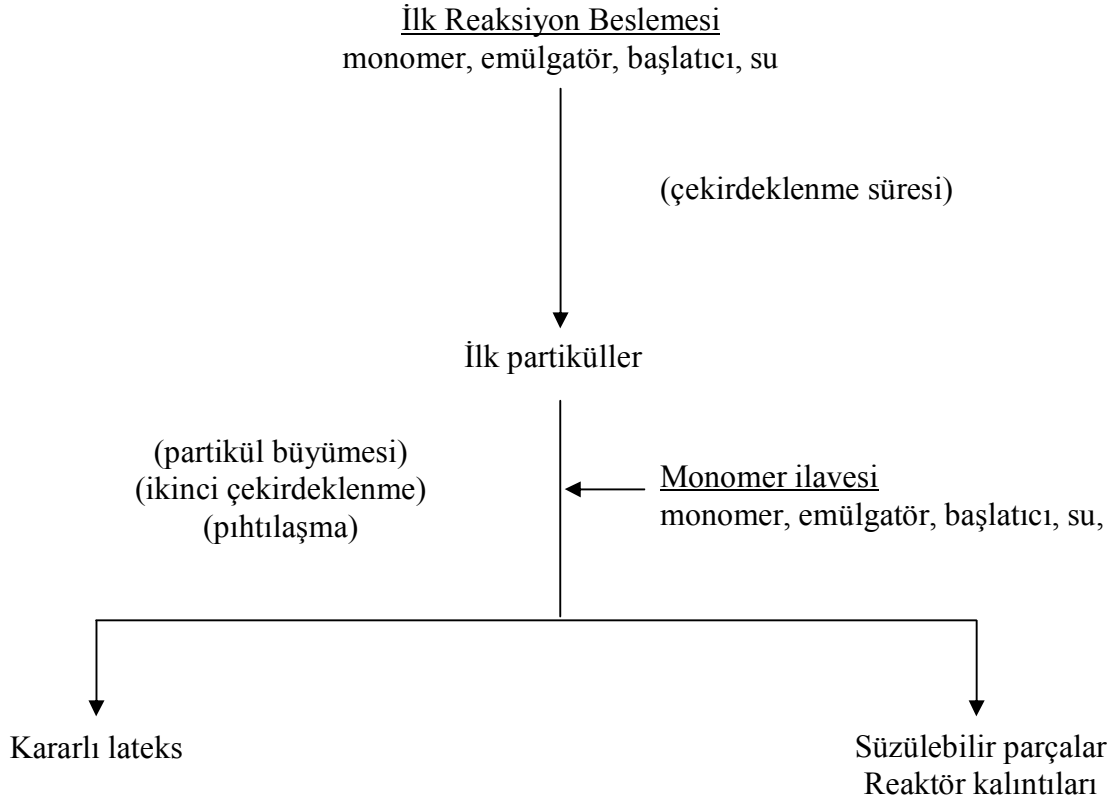
Emülsiyon polimerizasyonu ekzotermik reaksiyon olduğundan çıkan ısıyı kontrol etmek zorlaştığında reaksiyonun büyüme evresini yavaşlatmak için geciktiriciler kullanılır. Geciktiriciler ortamda bulunan serbest radikallerin bir kısmını yok ederek polimerizasyon reaksiyonunu yavaşlatır.

Elde edilen polimer filmin daha esnek ve yumuşak olmasını sağlamak için plastikleştiriciler kullanılır. Son ürünün atmosferde bulunan oksijenle bozunmasını azaltmak için antioksidantlar ve güneş ışından oluşan bozunmayı azaltmak için de uv-stabilizatörleri katılır.

### 3.2. Yarı Kesikli Emülsiyon Polimerizasyonu

Yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu kaplamaların, yapıştırıcıların ve sentetik elastomerlerin üretiminde önemli bir yöntemdir. Polimer kompozisyonu ve partikül morfolojisi kontrol edilebilir ürünleri işlemsel esnekliğinin yanı sıra, yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu prosesinde polimerizasyon reaksiyonu esnasında oluşan büyük ölçüdeki ısı kolayca uzaklaştırılabilir. Kesikli ve yarı kesikli emülsiyon

polimerizasyonu prosesleri arasındaki en önemli fark monomer, emülgatör, başlatıcı ya da su gibi reaksiyon girdilerinin yarı kesikli reaksiyon sisteminde polimerizasyon süresince eklenebilmesidir ( Şekil 3.8.) [Chern, 2006].



Şekil 3.8. Tipik yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu akış şeması [Chern, 2006].

Yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonunda, emülsifiye edilmiş ya da edilmemiş monomeri ve diğer reaksiyon girdileri karıştırıcının, geri soğutucunun, ısıtı ve soğutucu su için ceketin bulunduğu reaktöre aşama aşama eklenir. Bu yöntem endüstride de tercih edilen bir yöntemdir.

Bu çalışmada yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonu kullanılmıştır. Vinil asetat monomerinin kullanıldığı ilk basamakta; suyun büyük kısmı, koruyucu kolloidin tamamı, emülgatörün, başlatıcı ve monomerin belli bir kısmı karıştırıcının bulunduğu reaktöre konuldu ve sıcaklık yükseltildi. Sıcaklık etkisiyle başlatıcı bozundu ve polimerleşme başladı. Geri kalan monomerler, başlatıcı ve emülgatör

çözeltileri ayrı besleme hunileriyle reaktöre eklenir. İkinci basamak olan floroakrilat polimerizasyonunda ise suyun büyük bir kısmı, monomerler, başlatıcı ve emülgatörün bir kısmı reaktöre eklenir. Geri kalan monomerler ve emülgatörelere yarı emülsiyon oluşturulur. Yarı emülsiyon ve başlatıcı çözeltisi ayrı besleme hunilerinde reaktöre beslenir.

### 3.3. Flor İçeren Emülsiyon Polimerizasyonu

C-F bağından dolayı flor içeren kimyasalların ayrıcalıklı özellikleri vardır. Yüksek derecede flor içeren polimerik malzemeler yüksek sıcaklıkta stabildirler, düşük raktif indeksleri vardır, düşük sıcaklıkta kırılma azdır. Bu özellikler polimerdeki flor pozisyonunu ve miktarını değiştirerek artırılabilir. Flor içeren ve içermeyen iki monomerin kopolimerizasyonu bu özellikler sağlanabilir [Castelvetto, 2000].

Dreher 2005 yılında yayınladığı makalesinde perfloroalkil yan zincir uzunluğunun polimer sentezi ve oluşan film üzerindeki etkisini incelemiştir. Metil metakrilat ve bütül akrilat monomerlerini kullanmıştır. Başlatıcı olarak potasyum persülfat emülgatör olarak da sodyum dodesil sülfatı ve fosforik asit bis-(tridekaflorooktil) ester amonyum tuzu kullanmıştır. Emülgatör ve monomerlerin tamamı karışım altında su içinde çözülerek pre emülsiyon oluşturulur, bunun %10' u ve başlatıcı çözeltisinin %18'i 100ml su içeren reaktöre beslenir. 30 dakika 79 °C' de çekirdek kısmın oluşması sağlanır. Pre emülsiyon ve başlatıcının geri kalan kısmı sırasıyla 3.5 ve 4 saatte eş zamanlı beslenir. Besleme bitiminde ekstra 5 saat reaksiyon sabit sıcaklıkta ve 300 rpm sabit karıştırma hızında devam eder. Sentezlenen latekslerde reaktan olarak tek değişken flor kaynağının türüdür. Flor içeren monomerin ağırlıkça yüzdesi bütün reaksiyonlarda %8.5' tir. Flor kaynağı olarak kullanılan monomerler, heptadecaflorodesil metakrilat, heptadecaflorodesil akrilat, heptadecafloro-1- dekan, heptaflorobutil akrilat, heptaflorobutil metakrilatdır. Elde edilen TEM görüntülerinden flor içeren monomerde perfloroalkil yan zincir uzuluğu arttıkça florun yüzeyde daha baskın karakter olması sağlanmıştır, 101° su teması açısına ulaşmıştır.

Misra 2007 yılında yayınlanan makalesinde polimerizasyon yönetimi olarak yine yarı kesikli emülsiyon polimerizasyonunda preemülsiyon kullanılmıştır. Aynı şekilde flor içeren emülgatörden yararlanılmıştır. Polimerizasyon şöyledir; 78°C’de su banyosu içinde bulunan balondan azot gazı geçirildi, 20mL DDI su eklenerek sürekli karıştırıldı 300rpm hızda. Önce, SDS, FSP ve DPLC sürfektanları beslenirken karıştırma hızı 600rpm’e çıkarıldı. Preemülsiyon hazırlamak için monomerler, metil metakrilat, bütül akrilat ve heptadeka florodesil metakrlat (FMA), eklenir. Karıştırmaya monomerlerin sudan ayrılmaması için devam edilir. %10 (w/w) preemülsiyon ve %18 (w/w) başlatıcı çözeltisi reaktöre enjekte edildi. Kalan preemülsiyon 4 saatte, başlatıcı çözeltisi 4.5 saatte beslendi. Başlatıcı çözeltisi bittikten sonra polimerizasyon 5 saat daha devam etti. Bu işlem başlangıç besleme kompozisyonundan hesaplanan başlatıcı monomer karışımı ve sentez sonrasındaki katı miktarı analizinden %40,5 w/w katıda sonuçlandı. Bu makalede metil metakrilat ve bütül akrilat monomerlerinin ağırlıkça yüzdesi değiştirmiştir ve bunun lateks morfolojisi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Dreher 2005 yılında yayınladığı makalede ağırlıkça sabit monomer oranlarında elde ettiği TEM görüntüleri gibi Misra monomer mol oranlarını değiştirerek TEM görüntülerini incelemiştir, görüntülerde bütül akrilatın kütlece ağırlık oranı arttıkça çekirdek etrafında küresel olmayan kabuk oluşumu gözlenmiştir. Bu da bütül akrilatın metil metakrilata göre daha az reaktif olması ve su içinde daha az çözünmesidir. FMA kütlece oranı tüm denemelerde %15’ te sabit tutulmuştur. Olulan FMA ve bütül akrilat kopolimeri ile FMA metil metakrilat polimeri %50 karıştırılarak elde edilen filmerin su temas açıları incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda kütleme ile su temas açısı 124° ye yükselmiştir.

Xinyan’ ın 2008 de yayınlanan makalesinde de flor içeren emülgatör kullanarak yüzeyde flor miktarı arttırılmıştır. Diğer makalelerden farklı olarak flor içeren monomer hekzaflorobutil metakrilatın kütlece yüzde oranı %0-9 arasında arttırılmıştır. Bunun su temas açısı üzerinde etkisi incelenmiştir. Ağırlıkça %9 florlu monomer kullanıldığında fil hava yüzeyinde 100.4° temas açısına ulaşılmıştır.

Dreher, Xinyan ve Misra makalelerinde sodyum dodesil sülfat flor içeren emülgatör ile birlikte kullanılmıştır. Bunun nedeni de bu emülgatörün su içeren emülsiyon polimerizasyonunda misel oluşturabilmesidir. Lateksin büyük bölümünü su oluşturduğu için her iki makalede de suda çözünen persülfat başlatıcı

kullanılmıştır.

Thomas' ın 2000 yılında yayınlanan makalesinde, çekirdek poli-(n-bütül akrilat ve divinil benzen) ve kabuk (n-bütül akrilat ve FMA) içerir, birinci yöndemteden farklı olarak divinil benzen (5,36g) ve n-bütül akrilat (22,20g) kullanılmıştır n-bütül akrilat/FMA yerine çekirdekte . sulu çekirdek lateks (150g yaklaşık %14,6 wt katı) cam balona yerleştirildi ve 70 °C'ye ısıtıldı ve azot gazı geçirilirdi. Potasyum persülfat (0,092g) başlatıcı reaksiyon kütesine monomer ilavesinden sonra eklendi. (7,61g) n-bütül akrilat/(2,54g)FMA karışımı süerkli beslemeyle 4 saatte reaksiyon karışımına eklendi. Reaksiyon sıcaklığı besleme sonunda en az 1 saat bu sıcaklıkta tutuldu. Bu makalede Thomas miniemülsiyon yöntemini kullanarak küçük partiküllü latakler sentezledi. Küçük ve büyük partiküllü olarak sentezlenen latekslere kabuk aşamasında flor içeren monomer olarak perfloroalkil etil metakrilat besledi. Florlu bileşen içeren lateksler düşük serbest yüzey enerjisi içeren yüzeyler hazırlamada kullanılabilir. Formülasyondaki partüküllerin, çoklu arayüzeyler ve geniş bileşen aralığının formülasyonda kullanılmasından varlığından dolayı, lateks sistemleri doğal olarak heterojendir. Düşük serbest enerji yüzey yüzey segregasyon veya florlu bileşenlerin yüzeyde faz ayrımıyla yaratılabilir. Bununla birlikte lateks ya da heterojen sistemlerle başka bir olgu da mümkündür. İstatistiksel olarak, film yüzeyinde bulunan florlu lateks partikül miktarı bulkta bulunan hacimsel fraksiyonuna eşittir. Faz ayrım kinetiklerinin önemsiz olması avantajdır, ama dezavatajı büyük ve genellikle yüksek değerdeki florlu lateksin hacim fraksiyonları büyük yüzey serbest enerjisi düşüşüne neden olur. Yüksek hacim fraksiyonlu florlu lateks kullanmanın dezavantajı benzersiz parçacıklar içeren sistemler kullanmanın avantajıyla yenilebilir. Latek sistemleri ayrı avantaj önerir yetersiz homojen iletimleriyle (çözünür ya da uyumlu sistemler) örneğin polimer çözeltileri gibi. Asimetrik (farklı partikül boyutu) karışımları kullanılabilir. Bu şekilde, paketlenme yeteneği olgusu küçük partüküllerin yüzeyde fazla ilişki içinde olmasına izin vermesi avantaj olarak kullanılabilir [Thomas, 2000].

Cheng 2002 makalesine göre, BA, emülgatör karışımı ve deiyonize su rekatöre konuldu. Karıştırıcıyla karıştırılan karışıma başlatıcının eklenmesiyle su banyosu yardımıyla ısıtıldı. Karışım 70 °C' ye geldiğinde polimerizasyon başladı,

reaksiyon sıcaklığı 10 dakika boyunca 78°C’ de sabit tutuldu ve polimerin çekirdek kısmı tamamlanmış oldu. MMA, Zonyl TM, kalan BA, başlatıcı, emülgatör karışımı ve deiyonize su reaktöre damlatıldı. Bu adım 4 saatte gerçekleştirildi. Damlatma işlemi bittikten sonra sıcaklık 80 °C’ de 1 saat boyunca sabit tutuldu. pH kontrolü için NaHCO<sub>3</sub> latekse eklendi, pH 6-7 aralığında elde edildi. Reaksiyon sonunda sıcaklık oda sıcaklığına düşürüldü. Lateksin katı miktarı %25 dir. Bu çalışmada ağırlıkça %6 Zonyl TM kullanılmıştır. Çekirdek kabuk emülsiyon polimerizasyonunun amacı da flor miktarını düşürerek filmin yüzey özelliklerini ekonomik şekilde modifiye etmektir diğer makalelerde olduğu gibi. Çalışmada SDS emülgatörü yanında noniyonik emülgatör kullanıldı ve bu emülgatörlerin polimerizasyon stabilitesi ve dönüşüme etkisi incelendi. Emülgatör karışımındaki SDS miktarı azaldıkça stabilite ve dönüşümün düştüğü raporlandı. OS-15:SDS oranı 2:1 oranında kullanılan emülgatör karışımı arttıkça yüzde dönüşümün de buna paralel arttığı raporlandı. Başlatıcının da yüzde kütlece artırılmasında yüzde dönüşümün arttığı gözlemlendi. Başlatıcı konsantrasyonu arttıkça ilerleme açısının azaldığı görüldü. Fakat emülgatör yüzdesi %3.7-4.5 arasında arttırıldığında ilerleme açısında da artış gözlenmiştir. Benzer çalışma 2006 yılında Chen tarafından yapıldı. Bu çalışmada Zonyl TM miktarı değiştirildi. Artan florlu monomer miktarında lateksin dönüşümü azalmıştır. Cheng’ in 2002 yılındaki makalesinde florlu monomer oranı %0-4 oranında arttırıldığında termal stabiliteye etki etmediği gözlenirse de 2006 yılı Chen makalesinde bu oran %0.83-6.67 oranında arttırıldığında setrjüal stabilite ve elektrolit stabilitenin artan Zonyl TM miktarıyla azaldığı gözlenmiştir. İlerleme ve gerileme açıları artan florlu monomer miktarıyla doğru orantılı olarak artmış, su absorpsiyonu da azalmıştır. Bu makalede Cheng 2002 makalesinde kullanılan emülgatör çifti kullanılmıştır. Chen 2006 makalesinde emülgatör karışımındaki SDS oranı arttıkça polimerik filmin su absorpsiyonunun arttığı kanıtlanmıştır.

Cui, 2007 yılında yayınlanan makalede emülgatör kullanmamıştır. 16,5 g MMA ve 90 ml deiyonize su 300 rpm hızda karıştırılarak 75 °C’ ye ısıtıldı. 30 dakika beklendikten sonra, 5ml suda çözölen 0,14g APS damlatam hunisinden damlatıldı, son karışım 5 saat reaksiyona bırakıldı. Bundan sonra, kabuk monomerleri, 4,125g DFHMA, 10,725g BA ve 1,015g MMA, 5ml suda çözölen 0,16 g APS ile birlikte damlatma hunilerinden eş zamanlı olarak beslendi. Beslemeler tamamen bittiğinde son karışım 8 saat reaksiyonda kaldı. Son olarak reaksiyona girmeyen monomerleri

yok etmek için bu işleme devam edildi, daha sonra lateks pH değerini 6-7 arasında tutmak için sodyun bikarbonat eklendi. Lateks filmler emülgatörsüz flor içeren ve flor içermeyen çekirdek kabuk lateks şeklinde elde temiz cam yüzeyde elde edildi. Emülgatörsüz flor içeren çekirdek kabuk poliakrilat filmin temas açısı  $116^\circ$  ve emülgatörsüz flor içermeyen çekirdek kabuk poliakrilat filmin açısı  $71^\circ$ , bu durum florun film yüzeyinin en üstünde yer almasından kaynaklanır. 2008 yılında yayınlanan makalesinde ise reaktif emülgatör kullanmıştır. Bir miktar 4-stiren sülfonik asit (NaSS) ve 90ml su reaktöre konuldu ve 300 rpm hızda karıştırılarak  $75^\circ\text{C}$ ' ye ısıtıldı. 5,6g MMA, 5,4g BA ve 0,3g trietilen glikol dimetakrilat (TrEGDMA) reaktöre eklendi. 30dk bekledikten sonra 5g suda çözülen 0,15g APS 2 saatte eklendi ve son karışım  $75^\circ\text{C}$ ' de 2 saat boyunca reaksiyonda bırakıldı. Kabuk monomerleri dodekafluoroheptil metakrilat (DFHMA) ve TrEGDMA, 5g suda çözünmüş 0,1g APS eş zamanlı olarak besledndi. Bu beslemeler bittiğinde sıcaklık 5 saat boyunca  $75^\circ\text{C}$ ' de tutuldu. Elde edilen lateks oda sıcaklığına soğutuldu, pH değerini 7-8 aralığında tutmak için amonyak eklendi. Lateks film oluşumu esnasında çapraz bağlanma reaksiyonu emülgatör kullanılmadığı takdirde stabiliteyi bozar. Emülgatörler de genellikle film yüzeyine çıkar, film özelliklerini etkiler. Reaktif emülgatörler polimerleşebilen çift bağ içerirler, bu çift bağlar monomerle reaksiyona girerek kopolimerin parçası olurlar, böylece sadece stabiliteyi sağlamakla kalmayıp genel emülgatörlerin lateks filmde gerçekleştirdikleri negatif etkileri göstermezler. Temas açısı değeri çapraz bağlayıcı kullanılmış polimerik film için  $102^\circ$  dir. Cui lateks sentezinde diğer makalelerden farklı olarak kabuk kısmında sadece flor içeren monomer ve çapraz bağlama ajanı kullanmıştır. Flora göre daha hidrofobik olan monomerler çekirdek kısmında beslenmiştir. Bu durum yüzeyde sadece hidrofilik monomerin konumlanmasını sağlamıştır [Cui et al., 2007, Cui et al., 2008].

Çizelge 3.1 Literatürde emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan kimyasallar.

| Kaynak            | Başlatıcı   | Emülgatör                                                                                          | Flor Kaynağı                                                                                                                                                        |
|-------------------|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Thomas,<br>2000   | $K_2S_2O_8$ | Setil alkol                                                                                        | Perfluoroalkylethyl methacrylate                                                                                                                                    |
| Tingting,<br>2007 | $K_2S_2O_8$ | Vinyltriethoxysilane,<br>sodium 2-<br>acrylamide-2-methyl<br>propanesulfonat                       | Perfluoroacrylate                                                                                                                                                   |
| Misra,<br>2007    | $K_2S_2O_8$ | Sodium dodesil<br>sulfat                                                                           | heptadecafluorodecyl<br>methacrylate                                                                                                                                |
| Xinyan,<br>2008   | $K_2S_2O_8$ | Sodyum dodesil<br>sülfat, octylphenol<br>polyoxyethylene<br>ether, flor içeren<br>emülgatör (S100) | Hexafluorobutyl metakrilat                                                                                                                                          |
| Shimizu,<br>2006  | $K_2S_2O_8$ | -                                                                                                  | 2,2,2-trifluoroethyl acrylate                                                                                                                                       |
| Dreher,<br>2005   | $K_2S_2O_8$ | Sodium dodesil<br>sulfat, fosforik asit<br>(tridekafloro oktil)<br>ester amonyum tuzu              | heptadecafluorodecyl<br>methacrylate,<br>heptadecafluorodecyl acrylate,<br>heptadecafluoro-1-decene,<br>heptafluorobutyl acrylate,<br>heptafluorobutyl methacrylate |

Çizelge 3.2 Literatürde emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan kimyasallar.

| Kaynak           | Başlatıcı                                     | Emülgatör                                                             | Flor Kaynağı                                                                                        |
|------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Linemann, 1999   | 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride | Octadecyltrimethyl amonyum bromid                                     | Perfluorooctylethyl acrylate                                                                        |
| Landfester, 2002 | 2,2'-azobis(2,4-dimethyl butyronitril)        | sodium dodesil sulfat, cetyltrimethyl amonyum, Chloride (25% çözelti) | Tridecafluorooctyl methacrylate, heptadecafluorodecyl, Methacrylate, heineicosafuorododecyl akrilat |

Çizelge 3.3 Literatürde emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan kimyasallar.

| Kaynak      | Başlatıcı                             | Emülgatör                                                                                                                      | Flor Kaynağı                     |
|-------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Cheng, 2002 | $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ | Sodium dodesil sulfat, fosforik asit (tridekafloro oktil) ester amonyum tuzu, OS-15, OP-10, hexadecyl-trimethyl amonyum bromid | perfluoroalkyl ethyl methakrilat |
| Chen, 2003  | $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ | Sodium dodesil Sulfat                                                                                                          | Perfluoroalkylethyl methacrylate |

### 3.4. Emülgatör İçermeyen Emülsiyon Polimerizasyonu

Geleneksel emülsiyon polimerizasyonunda karşılaşılan safsızlık varlığı probleminden dolayı ortaya çıkan bir yöntemdir. Emülgatör içermeyen çekirdek kabuk emülsiyon polimerizasyonu yöntemiye lateks üretimi yapılmıştır.

Çekirdek kabuk flor içeren akrilik kopolimer lateksler emülgatörsüz çekirdeklenme yöntemiyle malzemenin yapısındaki emülgatörlerin olumsuz etkilerinden kurtulmak için emülgatörsüz hazırlanmıştır. Film oluşumu sırasında lateksin yapısındaki emülgatörler film yüzeyine hareket ederler. Bu nedenle, emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu doğa dostu çekirdek kabuk florlu akrilik kopolimeri hazırlamak için iyi bir yöntemdir. Flor içeren gurupların arayüzey enerjisini düşürmek için arayüzeye hareket ettikleri iyi bilinir. Bununla birlikte, lateks partikülün çevresi su ile çevrildiğinde florlu guruplar belki de partiküllerin içine yönelirler, bundan dolayı flor içeren polimer filmde florun etkisi azalır. Eğer florlu gurupları yüzeye yerleştirebilirsek, bu problem çözülebilir [Cui et al., 2008].

Geleneksel latekslerle karşılaştırıldığında emülgatörsüz latekslerin partiküllerinin aynı boyutta olması, temiz yüzey ve iyi stabilite gibi kendilerine has avantajları vardır. Bu latekslerin pekçok alanda uygulaması vardır. Düşük konsantrasyonlu lateksler, %10 katı miktarına kadar olanlar kolloidlerin modellenmesinde standard olarak kullanılabilirler, yüksek konsantrasyonlu polimer, %50 katı miktarına kadar, kaplama ve yapıştırıcı gibi endüstriyel ihtiyaçları karşılar. Florlu poliakrilatlara göre emülgatör içermeyen florlu poliakrilatlar kütle ve film formunda emülgatörün olumsuz etkilerini yok ederler [Chen, 2005].

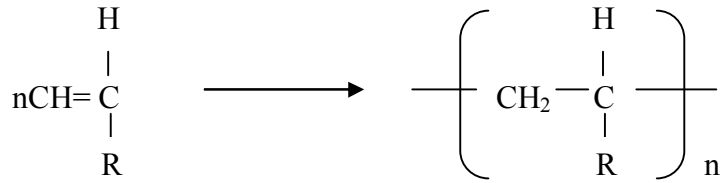
Genel emülsiyon polimerizasyonu ile karşılaştırıldığında çekirdek kabuk yöntemi özel partikül morfolojisine sahiptir ve çekirdek kabuk yapısı florsuz çekirdek ve florlu kabuk içerir. Polimerin yapısındaki flor miktarı azaldığı halde çekirdek kabuk yapısından dolayı mükemmel fiziksel ve kimyasal özellikleri polimer tarafından korunmaya devam eder. Bu aynı zamanda flor içeren lateksin üretim maliyetini de düşürür. [Cui et al., 2008].

Genellikle, çekirdek kabuk flor içeren polimerler emülsiyon ya da miniemülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle hazırlanır. Bunula birlikte, emülgatör kalıntısı safzırlığı ve son malzemenin performansını etkiler ve çevresel kirliliğe yol açar. Emülgatörün bu olumsuzluklarından kurtulmak için emülsiyon ve miniemülsiyon polimerizasyonunda emülgatörsüz lateks üretimi için araştırmalar yapılmıştır. Geleneksel polimerizasyonla karşılaştırıldığında, emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonunun şu avantajları vardır; film oluşumu sırasında emülgatör haeketi yoktur, tek dağılımlı partikül büyüklüğü ve mükemmel stabiliteye sahiptir. Bundan dolayı, emülgatör içermeyen emülsiyon polimerizasyonu mükemmel özellikli, flor içeren çevre dostu polimerler üretiminde ümit vaad eden bir yöntemdir [Cui et al., 2007].

Özel morfolojilerinden dolayı çekirdek kabuk polimer partikülleri diğer kompozit polimerlere göre tercih edilirler. Akrilo nitril ve poli(metil metakrilat) kompozit polimeri emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle üretilmiştir [Guangzhi et al., 2009]

## 4. RADİKALİK KATILMA POLİMERİZASYONU

Ticari olarak üretimi olan polimerlerin üretiminde katılma polimerizasyonunun önemli bir payı vardır. Radikalik polimerizasyona yatkın bir monomerin polimerizasyonu, bu monomerin varlığında ortamda başlatıcı tarafından serbest radikaller oluşturarak başlatılabilir. Katılma polimerizasyonu çiftleşmemiş elektron içeren elektriksel olarak nötral serbest radikallerle başlatılan polimerizasyondur. Doymamış monomerler zincir reaksiyonu verirler. Polimerizasyonda, zincirin büyümesi aktif merkez içeren zincire pekçok monomerin katılmasıyla büyür. Aktif merkez katyonik, anyonik ve serbest radikaller içerebilir, bu kısımda yalnızca serbest radikal polimerizasyonundan bahsedilecektir. Şekil 3.1' de görüldüğü gibi vinil monomeri olarak adlandırılan bileşikteki çift bağa ile radikal tepkime verir. Flory, 1937 yılında radikalik katılma polimerizasyonunun başlama, ilerleme ve sonlanma adımlarından oluştuğunu gösterdi.

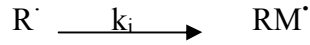
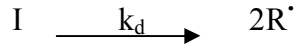


Şekil 4.1 Vinil monomerinin katılma polimerizasyonu.

Başlama, büyüme, sonlanma ve zincir transferi evreleri ayrıntılı olarak incelenecektir. Polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller, kimyasal ya da fiziksel yollarla elde edilebilir. Başlatmada kullanılan kimyasallar, azo bileşikler, redoks başlatıcılar, organik peroksit ya da hidroperoksitler. Fiziksel etkenler, ısı, ışık, yüksek enerjili ışınlar, UV ışınları, elektrokimyasal yöntemdir.

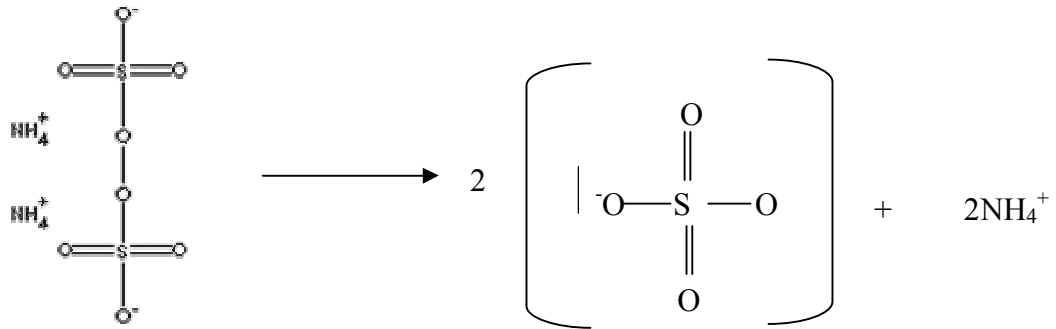
## 4.1. Başlama

Başlama, başlatıcının bozunup serbest radikaller oluşturarak vinil guruplarına hücum etmesiyle aktif duruma geçen monomerlerin uzun zincirli polimerler oluşturmasıdır. Polimerizasyonda kullanılan başlatıcı (I) , serbest radikkaleri (R<sup>•</sup>) monomerle birleşerek polimerizasyonu başlatmasını şematik olarak Şekil 3.2.' de gösterebiliriz,  $k_d$  başlatıcı bozunma hız sabiti,  $k_i$  başlama aşaması hız sabitidir.



Şekil 4.2 Başlatıcının bozunması ve oluşan radikalın monomerle polimerizasyonu.

Kullanılan amonyum persülfat başlatıcısının suda çözünerek radikal oluşturması Şekil 4.3. görülmektedir. Bu başlatıcının soğuk suda çözünürlüğü çok fazladır.



Şekil 4.3. Amonyum persülfat başlatıcısından radikal oluşumu.

Başlatıcının ısıl bozunma hızı  $R_d$ ,  $[I]$  başlatıcı konsantrasyonu,  $f$  başlatıcı etkinliğidir. Başlatıcı etkinliği değeri  $f$  genellikle birden küçük bir değerdir, yan reaksiyonlardan dolayı. Faktör olarak 2' nin kullanılmasının sebebi, bozunma

reaksiyonunda genellikle radikal çiftinin oluşmasıdır. İkinci aşama, birincil radikallerin birinci aşamadan daha hızlı şekilde monomerleri katma aşamasıdır. Bundan dolayı, başlatıcının bozunması hız hesaplama aşamasıdır başlama aşamasında, ve başlama hızı  $R_i$  şu şekilde hesaplanır [Erbil, 2006];

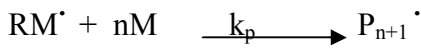
$$R_d = k_d \cdot [I] \quad (3.1)$$

$$R_i = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] \quad (3.2)$$

Yüksek aktivasyon enerjisi gerektiren başlatıcının ısı bozunma adımı yavaş ilerlediği için hız belirleyici adım olarak kullanılır. Başlatıcı bozunması sonucu oluşan radikaller bu adımda hızlı bir şekilde monomerlerle tepkime verirler.

## 4.2. Büyüme

Aktif duruma gelmiş monomer radikalleri oluşuktan sonra,  $n$  tane monomer ünitesi bu aktif monomerlere bağlanarak polimer zinciri büyür,  $k_p$  büyüme hız sabitidir. Bu aşamada, aktif radikalik merkez hızla monomer moleküllerini kendine katarak polimer zinciri büyür. Büyüme basamağını ve oluşan  $P_{n+1}$  polimer zincirini şöyle gösterebiliriz;



Şekil 4.4. Büyüme basamağı reaksiyonu.

Polimerizasyon reaksiyonunda monomer derişimi  $[M]$  değerini kullanarak polimerizasyon hızı  $R_p$ ' yi hesaplayabiliriz. Polimerizasyon hızı her bağımsız büyüme basamağının tek tek toplamına eşittir.  $[M^{\cdot}]$  polimerizasyon ortamında bulunan polimerik radikal türlerinin toplam derişimidir.

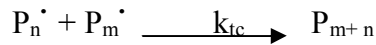
$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} \quad (3.3)$$

$$R_p = k_p [M] [M^*] \quad (3.4)$$

### 4.3. Sonlanma

Sonlanma adımı, aktif polimer zincirlerinin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirdikleri, ölü polimer zincirine 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 küçüktür. Bu nedenle, aktif zincirler ile başlatıcıdan oluşan serbest radikaller arasında gözlenen sonlanmalar önemli değildir. Ayrıca, başlatıcı derişimi düşürülerek bu tür sonlanma tepkimelerinin hızı da azaltılabilir [Saçak, 2006].

Sonlanma reaksiyonu, iki şekilde gerçekleşebilir. Bunlar birleşerek (biradical coupling) ve ayrı ayrı sonlanmalardır. Yenilenen birim sayıları  $n$  ve  $m$  olan iki aktif polimer zinciri birbiriyle birleşerek sonlanabilir,  $k_{tc}$  birleşerek sonlanma hız sabitidir. Bu durumda aktif merkezleri yok olur, kendilerinden daha uzun bir polimer zincirine dönüştürler. Zincirlerin birleşme noktalarında baş-baş düzeninde yapılar ortaya çıkar.



Şekil 4.5. Birleşerek sonlanma reaksiyonu.

Diğer bir sonlanma şekli de  $\beta$ -hidrojeninin bir polimer zincirinden diğerine geçmesiyle gerçekleşir. Bu tür sonlanmada polimer zincirleri sonlanmadan önceki boyunu korurlar,  $k_{td}$  ayrı ayrı sonlanma hız sabiti.



Şekil 4.6. Ayrı ayrı sonlanma reaksiyonu.

Her iki sonlanmanın yürüme olasılığı şöyle hesaplanabilir şöyle yorumlanabilir;

$$\frac{\text{birleşerek sonlanm olasılığı}}{\text{ayrı ayrı sonlanma olasılığı}} = \frac{k_{tc}}{k_{td}} = \frac{A_{tc} e^{-E_{tc}/RT}}{A_{td} e^{-E_{td}/RT}} = \frac{A_{tc}}{A_{td}} e^{(E_{td}-E_{tc})/RT} \quad (3.5)$$

A ve E Arrhenius sabitleridir. Birleşerek sonlanmada bağ kırılması olmaz, iki radikalin birleşmesi için düşük bir aktivasyon enerjisi yeterlidir, hızlı bir tepkime gerçekleşir. Ayrı ayrı sonlanmada ise bir zincirden diğer zincire atom aktarımı esnasında bağ kırılması gerekmektedir, aktivasyon enerjisi yüksektir. Bu nedenle 3.5 eşitliğinin değeri genellikle 1' den büyüktür. Genellikle, radikalik katılma tepkimelerinde birleşerek sonlanma tepkimesi gerçekleşir.

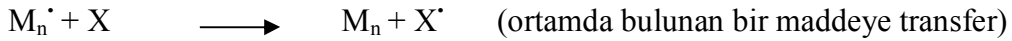
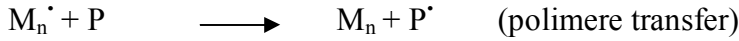
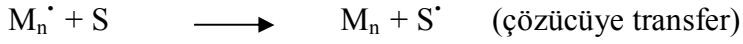
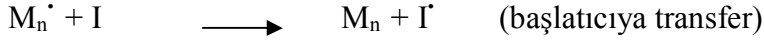
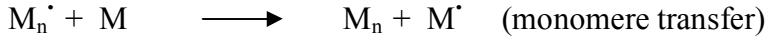
Ayrı ayrı sonlanmanın daha etkin olduğu sistemler de bulunmaktadır. Örneğin, akrilonitrilin radikalik polimerizasyonunda birleşerek sonlanmanın, vinil asetatın radikalik polimerizasyonunda ayrı ayrı sonlanmanın baskın olduğu deneysel olarak belirlenmiştir. Stiren polimerizasyonunda ayrı ayrı sonlanma oranı % 23, metil metakrilatta ise yüksektir ve % 79 dolayındadır [Saçak, 2005].

#### 4.4. Zincir Transferi

İdealde radikalik katılma polimerizasyonunda başlatıcının oluşturduğu radikallerin monomer ile birleşerek monomerde aktif merkez oluşturduğu, bu aktif merkeze de monomerlerin katılarak polimer zincirinin büyüdüğü ve sonlandığı kabul edilir. Bunların yanında bazı yan tepkimelerle gerçekleşir.

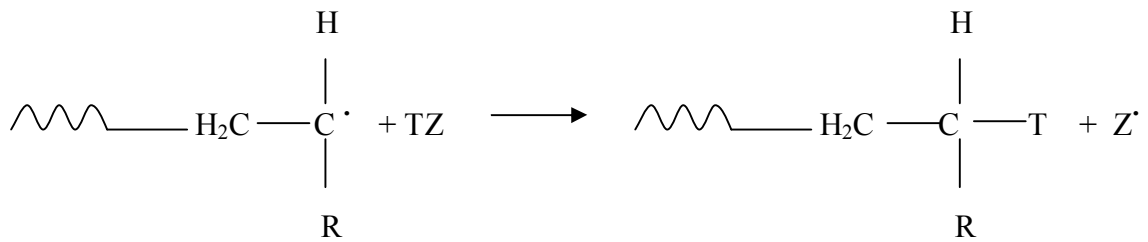
Flory, 1937 yılında zincir transferlerin olduğunu söylemiştir. Bu doğrultuda ilk çalışmalar da Breitenbach ve Maschin tarafından karbontetraklorür içinde polistiren sentezlenirken yapılmıştır. Polimerizasyon derecesinin, polimerizasyonda kullanılan zözücü türüne göre değişmesi de zözücüye zincir transferi olduğunun göstergesidir. Zincir transfer reaksiyonu çeşitleri, solvante transfer, monomere transfer, polimere transfer, reaksiyona katılmış kimyasal ve başlatıcıya transfer şeklindedir. Polimerizasyon ortamında bulunan monomer (M),  $M_n^*$  aktif polimer zinciri, başlatıcı

(I), çözücü (S), sonlanmış polimer zinciri (P), ortamda bulunan başka bir madde (X) temsil ederse zincir transfer tepkimeleri şöyle olur;



Şekil 4.7. Zincir transfer reaksiyonları.

Aktif bir polimer zinciri ve polimerizasyon ortasındaki TZ ile gösterilen bir molekül arasında gerçekleşen zincir transfer tepkimesi aşağıdaki Şekil 3.7.' deki gibi gösterilebilir. TZ molekülü zincir transfer reaksiyonu çeşitlerinden de alayacağımız gibi solvent, monomer, polimer, başlatıcı ya da polimerizasyona katılmış bir kimyasal molekülü olabilir. Zincir transfer tepkimesi sonunda  $Z^{\bullet}$  radikali oluşur ve bu radikal yeni bir polimer zinciri başlatabilir. Fakat bu radikalın monomer katma aktivitesi aktif polimer zincirine göre düşüktür.



Şekil 4.8. Zincir transfer tepkimesi.

Polimerizasyon ortamına bazı maddelerin katılmasıyla monomerlerin polimerleşmesi yavaşlatılır ya da tamamen durdurulur. Bu maddeler zincir başlatıcı radikallerle veya büyümekte olan aktif monomerlerle tepkime vererek bunları radikal

olmayan moleküllere veya etkinliği düşük radikallere dönüştürür. Polimerizasyonda radikalleri yok edip polimerizasyon hızını sıfıra düşüren maddelere önleyici, polimerizasyonu tamamen önlemeyen fakat reaksiyon hızını azaltan maddelere geciktirici denir. Bu kimyasallar zincir transfer ajanı olarak bakılabilir. Bu kimyasallar genellikle monomerin depolanması esnasında istenmeyen polimerizasyon reaksiyonlarının oluşmasını engellerler. Önleyiciler, hidrokinon, monometil, difenil pikril hidraliz, vb. Nitrobenzen ise geciktirici özelliğine sahip bir kimyasaldır.

Emülsiyon polimerizasyonunda solvent olarak su kullanıldığı için solvente transfer olmaz monomere, başlatıcıya ya da polimere zincir transferi olabilir. Flor dışında polimerizasyonda kullanılan halojenler zincir transferine yakındır. Bu çalışmada florlu monomer kullanıldı. Hem solvet hem de kullanılan monomerin zincir transferine yatkın olmaması zincir transferlerin ihmal edilme kolaylı sağlamıştır.

#### 4.4.1. Sayıca Ortalama Mol Kütlesi

Sayıca ortalama mol kütlesi, Avogadro sayısı ( $N_A$ )  $6.02 \cdot 10^{23}$  tane molekülün kütlesine karşılık gelen değerdir. Donma noktası alçalması, kaynama noktası yükselmesi, buhar basıncı düşmesi gibi özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. Yenilenen birim sayısı  $i$  ve bu sayıda yenilenen birim bulunduran zincirlerin sayısı  $N_i$  ve mol kütleleri  $M_i$  ise sayıca ortalama mol kütlesi  $M_n$  şöyle hesaplanır;

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (3.30)$$

$M_i$  değerleri, monomerin mol kütlesi  $M_m$  ve yenilenen birim  $i$ ' nin çarpımıyla hesaplanır;

$$M_i = i * M_m \quad (3.31)$$

#### 4.4.2. Kütlece Ortalama Mol Kütlesi

Kütlece ortalama mol kütlesi  $M_w$ , sayıca ortalama mol kütlesi formülünün pay ve paydasının  $M_i$  ile çarpımına eşittir.

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad (3.32)$$

Eşitliğin payında yer alan her boydan zincirin mol kütlelerinin karesinden dolayı bu ortalama ikinci dereceden bir ortalamadır. Kütlece ortalama mol kütlesi,  $i$  yenilenen birimli zincirlerin kütle kesirleri  $w_i$  değerine de bağlanabilir. Bu kadar yenilenen zincir bulunduran polimerlerin kütle kesri, bu zincirlerin kütlesi  $m_i$  değerinin toplam polimer kütlesi  $m_T$  değeri oranına eşittir.

$$w_i = \frac{m_i}{m_T} = \frac{N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad (3.33)$$

Her iki bağıntıyı birleştirirsek, ortalama mol kütlelerinin her boydan zincirin mol kesri ve mol kütleleri çarpımlarının toplamına eşit olduğunu buluruz. Ayrıca bu bağıntı iki farklı homo polimerin karışımının kütlece ortalama mol kütlelerini bulmak için de kullanılabilir.

$$M_w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i \quad (3.34)$$

Işık saçılması yöntemi de polimerlerin kütlece ortalama mol kütlelerini bulmak için kullanılır. Ayrıca bu yöntemle polimerlerin mol kütlesi dışında, zincirlerin çözeltideki boylarının hesaplanması için bilgiler de elde edilebilir. Işık, çözünenin iri moleküllü olduğu çözeltilerde daha fazla saçılır.

#### 4.4.3. Viskozite Ortalama Mol Kütlesi

Viskozite sıvıların akışa karşı gösterdikleri dirençtir. Poiseuille tarafından sıvıların ve çözeltilerin bir tüp içerisinde akış hızı sıvının viskozitesi  $\eta$  değerine bağlı olarak şöyle belirlenmiştir;

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi * r^4 * \Delta p}{8 * \eta * l} \quad (3.35)$$

Ölçümde kullanılan tüpün yarı çapı  $r$ , tüpün boyu  $l$ ,  $\Delta p$  viskozimetre alt çizgi ve akıştaki sıvının yüzeyi arasındaki hidrostatik basınç farkıdır. Tüp yere dik tutularak ölçüm yapılır. Tüpteki sıvının iki seviye arasındaki basınç farkı;

$$\Delta p = \Delta h * \rho * g \quad (3.36)$$

$\Delta h$ , ölçümler boyunca sıvının tüpteki ortalama yüksekliği,  $\rho$  sıvı yoğunluğu,  $g$  yerçekimi ivmesidir. Sabit akış hızında bir sıvının viskozitesi;

$$\eta = \frac{\pi * r^4 * \Delta h * g * t}{8 * l * V} \quad (3.37)$$

Sıvı ya da çözeltilerin viskozitesi viskozimetre denilen bir parçası kılcal borudan oluşmuş aletlerle ölçülür. Ostwald ve Ubbelohde viskozimetreleri bu amaçla kullanılabilirler. Ostwald viskozimetresinin, biri kılcal olan iki kolu vardır. Sıvı huni yardımıyla B bölmesine doldurulduktan sonra bir puar yardımıyla A bölmesinin üstüne kadar yükseltilir ki serbest akışa bırakıldığında puarı çıkarıp kronometreye basacak kadar zaman kalsın. Sıvı a noktasından geçtiğinde kronometre çalıştırılıp b noktasından geçtiğinde durdurulur. İki nokta arasında belli hacme sahip sıvının akış zamanı belirlenir. Viskozimetrede yapılan her ölçümde aynı hacimde sıvı konulmalıdır, çünkü sıvının hidrostatik basıncı da ölçümü etkiler.

Ubbelohde viskozimetresinde viskozimetrenin en ince kolu kapatılarak puarla sıvı D bölmesine kadar çekilir ve puar çıkarıldıktan sonra bırakılır. Üçüncü bir kol

havaya açık olduğu için ölçümü sıvının hidrostatik basıncı etkilemez, he zaman aynı hacimli sıvıyla ölçüm yapma zorunluluğu yoktur. Farklı derişimlerdeki derişimlerdeki polimer çözeltisinin akış süreleri ile ölçümler yapılır. Çözelti gittikçe seyreltilir ve seyraltiren çözelti iki nokta arasından daha kızsza zamanda geçer. Viskozite ölçümü kontrollü sıcaklıkta yapılmalıdır.

V hacmine sahip olan sıvının akış süresi t olduğunda Poiseuille eşitliği ile çözücü ve polimer çözeltisi için iki ayrı denklem yazılabilir.

$$\eta = \frac{\pi * r^4 * \Delta p * t}{8 * l * V} \quad \text{çözelti} \quad (3.37)$$

$$\eta = \frac{\pi * r^4 * \Delta p_0 * t_0}{8 * l * V} \quad \text{çözücü} \quad (3.38)$$

$\eta$  ve t çözeltinin viskozitesi ve akış süresi,  $\eta_0$  ve  $t_0$  solventin değerleridir. Çok seyreltik bir çözeltide  $\Delta p$  değeri  $\Delta p_0$  değerine eşit var sayılır. Bu iki bağındı oranlandığında bağıl viskozite  $\eta_r$  değerine ulaşılır.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (3.39)$$

Çözeltinin viskozimetreden akış süresi t, çözücünün akış süresi  $t_0$ ’ dan her zaman büyüktür. Bu nedenle bağıl viskozite değeri 1’ den büyük çıkar. Çözünen moleküllerin etkisiyle çözücünün viskozitesindeki artış miktarını spesifik viskozite ile buluruz.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (3.40)$$

Spesik viskozite, çözelti derişimden etkileniri bu değışimi Huggins bağıntısıyla verilir (3.41) bağıntısıyla verilir, cpolimer çözeltisinin derişimi,  $k'$  0,35-0,4 arasında değışen Huggins sabitidir.

$$\eta_{sp} = [\eta]_c + k' [\eta]^2 c^2 + \dots \quad (3.41)$$

Seyreltik çözeltiler için Huggins bağıntısında üçüncü ve daha yüksek kuvvetten derişimler yok sayılır;

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c \quad (3.42)$$

$\eta_{sp}/c$  indirgenmiş spesifik viskozite değeridir.  $[\eta]$  intristik ya da limit viskozite viskozite sayısı olarak adlandırılır. İntristik viskozite,  $c=0$ ' a yapılan ekstrapolasyon ile bulunur bu yüzden kuramsal bir değerdir. Çözeltideki derişim azaldıkça  $\eta_{sp}/c$  değeri küçülür ve devam seyreltmeye ettikçe sonsuz  $[\eta]$  değerine ulaşılır.

$$[\eta] = \left[ \frac{\eta_{sp}}{c} \right]_{c \rightarrow 0} \quad (3.43)$$

Bağıl ve spesifik viskozitelerin birimi yoktur, indirgenmiş ve intristik viskozitelerin birimi  $\text{cm}^3/\text{g}$ ' dır.

Polimer çözeltisinin intristik viskozitesi ve polimerin mol kütlesi Mark-Houwink eşitliği ile birbirine bağlanmıştır.

$$[\eta] = K * M_v^\alpha \quad (3.44)$$

Bu eşitlikte, K ve  $\alpha$  polimer çözücü sistemine göre değişen Mark-Houwink sabitleridir, Çizelge 3.2. Ölçümlerle  $[\eta]$  belirlenir, sabitler uygun sıcaklık ve solvente göre kaynaklardan belirlenir ve  $M_v$  değeri hesaplanır.

Çizelge 4.1. Mark-Houwink sabitleri

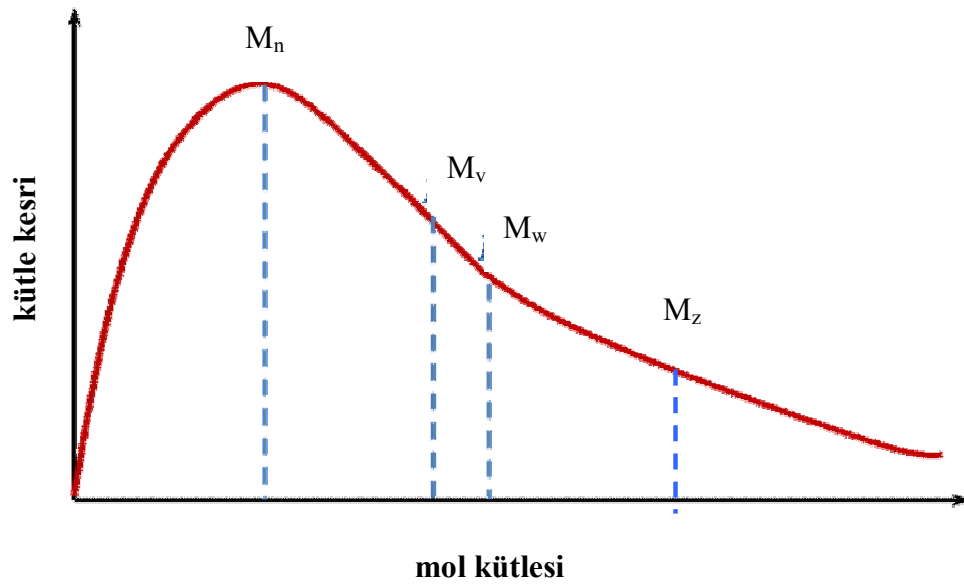
| Polimer                | Çözücü           | Sıcaklık (°C) | $K \times 10^2$ (cm <sup>3</sup> /g) | $\alpha$ |
|------------------------|------------------|---------------|--------------------------------------|----------|
| Polistiren             | Benzen           | 20            | 1,23                                 | 0.72     |
|                        | Metil etil keton | 20-40         | 3,82                                 | 0.58     |
|                        | Toluen           | 20-30         | 1,05                                 | 0.72     |
| Polibütadien           | siklohekzan      | 20            | 3,6                                  | 0.70     |
| Doğal kauçuk           | Toluen           | 25            | 5.0                                  | 0.67     |
| Jelatin                | Su               | 35            | 0.166                                | 0.885    |
| Polipropilen           | Benzen           | 25            | 23621                                | 0.73     |
|                        | Siklohekzan      | 25            | 34151                                | 0.81     |
| Poli(metil metakrilat) | Aseton           | 25            | 0.75                                 | 0.70     |
|                        | Kloroform        | 25            | 0.48                                 | 0.80     |
| Poli( vinil asetat)    | Aseton           | 30            | 40210                                | 0.72     |
|                        | Metanol          | 30            | 41699                                | 0.60     |
| Poli( vinil alkol)     | su               | 25            | 30.0                                 | 0.50     |
| Poli( vinil klorür)    | Klorobenzen      | 30            | 71200                                | 0,59     |
|                        | THF              | 25            | 49800                                | 0,69     |

#### 4.4.4 Mol Kütlesi Türlerinin Karşılaştırılması

Polimerin mol kütlesini belirlemede ölçüm verilerinin duyarlılığına bağlı olarak mol kütlesi belirlenecek polimerin mol kütlesi ölçüm aralığı önemlidir. Yüksek mol kütlesine sahip polimerlerin mol kütlesi ancak ozmotik basınç, ışık saçılma ve ultrasantrifüj yöntemleriyle ölçülebilir. Aynı polimer örneğinin sayıca  $M_n$ , kütlece  $M_w$  ve viskozite  $M_v$  ortalama mol kütleleri ölçülürse birbirinden farklı sayısal değerlerle karşılaşılır, Şekil 3.9. mol kütlesi dağılımı  $M_w / M_n$  oranına karşılık gelen heterojenlik indisi (HI) ile değerlendirilir. HI değeri polimer zincirlerinin uzunluğu birbirine yaklaştıkça küçülür, tek dağılıma sahip polimerlerde 1 değerini alır, bu değer ideal haldir. HI değeri ideal hal dışında her zaman 1 değerinden büyüktür. Uygulanan polimerizasyon yöntemine bağlı olarak HI değerleri değişir, Çizelge 3.3.

Çizelge 4.2. Polimerizasyon yöntemine bağlı HI değerleri

| Polimerizasyon yöntemi       | HI          |
|------------------------------|-------------|
| tek dağılımlı (ideal)        | 1           |
| canlı polimer sistemleri     | 1.01 - 1.05 |
| katılma polimerizasyonu      | 1.5 - 2     |
| kondenzasyon polimerizasyonu | 2           |
| koordinasyon polimerizasyonu | 8 - 30      |



Şekil 4.9. Mol kütlesi dağılım eğrisi

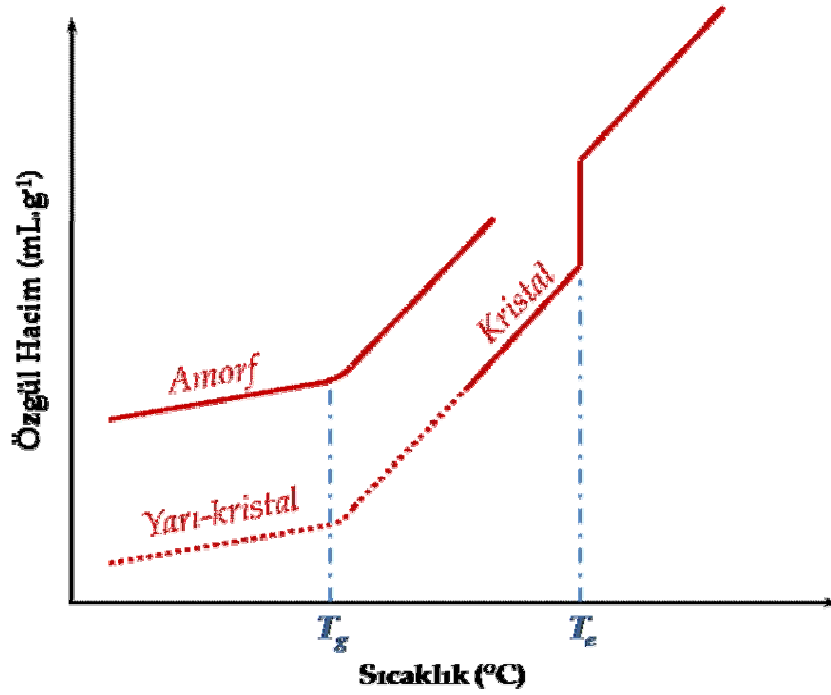
## 5.POLİMERLERİN ISIL ÖZELLİKLERİ

Polimer zincirleri polimer örgüsü oluşturarak kristal yapıda bölgeler oluşturabilirler. Bu kristal bölgedeki tanecikler maddenin erime noktasına kadar konumlarını değiştirmezler. Erime sıcaklığında ise taneciklerin titreşim enerjisi nedeniyle yapı bozularak madde erir. Polimer zinciri çok uzun olduğu için tam kristal yapıda bulunmaları çok zordur. Bu nedenle günlük olarak kullanılan polimerler genellikle kristal ve amorf halleri içeren yarı kristal yapıdadırlar. Tamamen kristal yapıdaki polimerler uygun koşullarda laboratuvar ortamında hazırlanmaktadır. Tamamen amorf polimerler de mevcuttur. Polimerin ısı karşısındaki davranışı kristal, amorf ya da yarı kristal yapısıyla alakalıdır.

Amorf polimerler düşük sıcaklıklarda sert ve kırılandır, camsı geçiş sıcaklığına ( $T_g$ ) geldiklerinde yumuşayarak kauçuk özelliği gösterirler. Bu sıcaklık üzerinde ısıtılması sürdürülürse, polimer sıvı halini alır. Cam buna en güzel örnektir. Amorf yapıdaki cam camsı geçiş sıcaklığına kadar ısıtıldığında yumuşar ve bu sıcaklığın biraz daha üzerinde şekillendirilebilir, ısıtmaya devam edildiğinde sıvı gibi akar.

Yarı kristal polimerlerde amor ve kristal bölgeler vardır. Bu polimerler, camsı geçiş sıcaklığı altında kırılandır, bu sıcaklığa geldiklerinde belli bir derecede yumuşarlar, yapılarında bulunan kristallikten dolayı termoplastik davranış göstermeye başlarlar. Erime sıcaklığına ( $T_g$ ) kadar bu özellikleri devam eder ve erime sıcaklığında viskoz bir sıvı haline gelirler. Şekil 4.1. amorf ve yarı kristal polimerlerin ısı geçişleri görülmektedir.

Tam kristal polimerler serttir ve camsı geçiş göstermezler. Erime sıcaklığına geldiklerinde erirler.



Şekil 5.1. Amorf ve yarı kristal polimerlerin ısı geçişleri

### 5.1.Camsı Geçiş Sıcaklığı

Amorf ve yarı kristal polimerler camsı geçiş sıcaklığı,  $T_g$  üzerinde yumuşarlar. Polimerlerin kırılkan yapıdan yumuşak yapıya geçebilmesi için polimer zincirlerinin eğilip bükülme hareketleri yapabilecekleri hacme ihtiyaç vardır, polimer izncirlerinin kendi hacimleri dışında kalan ve kullanabilecekleri bu hacme serbest hacim denir. Serbest hacim toplam hacmin %2.5 değerine ulaştığında polimer zinciri eğilip bükülme hareketini yapabilir. Camsı geçiş sıcaklığına ulaşan polimerler bu serbest hacimlerini kullanarak eğilip bükülme hareketlerini yapmaya başlarlar.

Isıl geçişler esnasında polimerlerin özgül hacimleri ve özgül ısınma ısıları değişir, Şekil 4.1. kristal polimerlerin özgül hacimleri  $T_e$  noktasına kadar artar, erime noktasına ulaşıldığında krsital yapı yıkılır ve polimer erir bu esnada sıcaklık sabit kalırken sıvı faza geçildiği için özgül hacim birden artar. Hal değişiminin gözleendiği bu ısı geçişe birinci ısı geçiş denir.

Camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan amorf polimer ısıtılırsa özgül hacmi artar, camsı geçiş sıcaklığını geçtikten sonra ise ısıtmaya devam ederse özgül hacmin artış hızı yükselir. Bu durumda sabit basınç altında malzemenin ısınma ısısı değişmiştir, bu duruma da ikincil geçiş denir.

Yarı kristal polimerlerin sıcaklıkla özgül hacim değişimi amorf ve kristal maddelerin birleşimi gibidir. Polimerlerin erime ve camsı geçiş sıcaklıkları arasındaki ilişki genellikle şöyledir Eşitlikteki gibidir. Bu oran polimer değişikçe değişen yaklaşık bir değerdir.

$$\frac{T_g}{T_e} = \frac{2}{3} \quad (4.1)$$

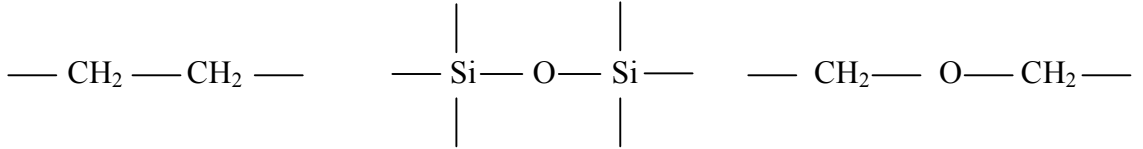
Camsı geçiş sıcaklığı altında olan polimerlerin atomları titreşim, ötelenme gibi atom hareketlerini sürdürürler. Zincir hareketlerinde bulunmazlar, dış etkilere maruz kaldıklarında şekil değiştiremezler. Camsı geçiş sıcaklığına ulaşıldığında kimyasal bağlar etrafında zincir dönme hareketleri başlar. Yarı kristal polimerlerde kristal bölgelerin etkisinden dolayı kesme ya da koparma gibi bir etkide bulunmadıkça camsı geçiş ve erime sıcaklıkları arasında esnek termoplastik davranış gösterirler. Amorf polimerler ise camsı geçiş sıcaklığı geçildikten sonra sıcaklık arttırılırsa zincir hareketleri artar, zamksı davranışlar göstererek sıvı hale gelir.

Camsı geçiş sıcaklığı doğrudan polimerik malzemenin kullanım yerini belirler. Camsı geçiş sıcaklığı -100 °C olan polietilen bu sıcaklığının üstünde poşet olarak kullanılırken camsı geçiş sıcaklığı 100 °C olan polistiren daha sert kaplar yapımında kullanılır.

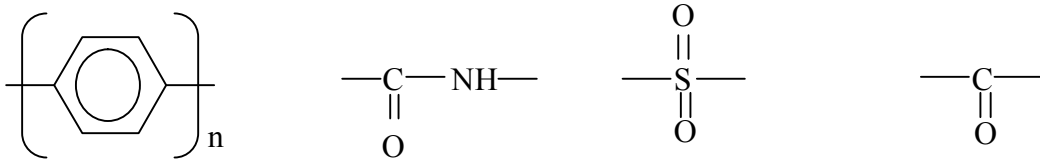
### 5.1.1. Camsı Geçiş Sıcaklığını Etkileyen Faktörler

Polimerin kimyasal ve fiziksel özellikleri camsı geçiş sıcaklığını etkiler. Temel olarak polimer zincirlerinin kendi etrafında dönebilecekleri serbest hacime bağlı olan bu özellikler; zincir esnekliği, yan gurup, dallanma ve çapraz bağ, mol kütlesi olarak guruplandırılabilir.

Zincir esnekliği, polimer zincirlerinin bağlar etrafında dönebilme yeteneğidir. Esnek zincire sahip polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı sert zincirli polimerlere göre daha düşüktür. Bağlar etrafında dönüş daha rahattır. Şekil 4.2. polietilen, poli(etilen oksit), poli(dimetil siloksan) bağlar etrafında dönüşün kolay olduğu guruplardan oluşmuş polimerlerdir.  $T_g$  değerleri de sırasıyla  $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-123\text{ }^{\circ}\text{C}$  dir.



Şekil 5.2. Zincir esnekliği olan guruplar



Şekil 5.3. Poli(p-fenil) ve zincir esnekliği az olan guruplar

Polimer zincirine sertlik kazandıran en önemli gurup fenildir. Poli (p-fenilen) in Şekil 4.3.  $T_g$  değeri yoktur. Aromatik halka dönüş zorluğu sağlayan en önemli guruptur. Amit, sülfon ve karbonil gurupları esnekliği azaltan guruplardır.

Yan gurupların polarlığı da zincir esnekliğinde önemli bir etkindir. Polar yan guruplar zincirler arası etkileşimi arttırarak birbirine yaklaşırlar ve bu durum serbest hacmi azaltıp  $T_g$  değerini yükseltir. Şekil 4.4. yenilenen guruplara sahip olan poli(vinil klorür) ve poliakrilonitrilin  $T_g$  değerleri  $81\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  dir. Bu değerler polar olmayan polietilen gibi polimerlerin  $T_g$  değerlerinden yüksektir.



Şekil 5.4. Polar guruba sahip polimer zincirleri

$\text{CH}_2=\text{CHR}$  türünde simetrik olmayan monomerlerden sentezlenen polimerilerin (-R) yan gurubu büyükse bağlar etrafında zincir hareketleri zorlaşır bu nedenle  $T_g$  değeri yükselir. Şekil 4.5. yenilenen guruplara sahip olan polietilenin yan gurubu -H, polistirenin yan gurubu ise aromatik halkadır.  $T_g$  değerleri sırasıyla -115 °C ve 100 °C dir.



Şekil 5.5. Yan gurupların  $T_g$  üzerinde etkisi

Ayrıca, poli(metil akrilat), poli(etil akrilat), poli(propil akrilat) ve poli(probil akrilat) yan gurupların dal şeklinde uzadığı polimerlerdir. Bu durum polimere dallanmış görüntüsü vererek paketlenmesini engeller ve serbest hacmini artırır. Dolayısıyla yan gurup uzadıkça  $T_g$  düşer. Bu polimerlerin  $T_g$  değerleri sırasıyla; 6 °C, -24 °C , -48 °C , -55 °C dir.

Polimerin yapısına  $\alpha$ -metil gurubunun  $[\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{R-}]$  girmesi  $T_g$  değerini yükseltir. Bunun nedeni sbu gurubun polimer serbest hacminde azalmaya neden olmasıdır. Poli(metil akrilat)ın  $T_g$ ' si 6 °C, Poli(metil metakrilat)ın  $T_g$ ' si 100 °C' dir.

Polimer zincirindeki dallanma arttıkça serbest hacim artacağı için camsı geçiş sıcaklığı düşer. Çapraz bağlar ise sebest hacmi azaltarak  $T_g$ ' nin yükselmesine neden olur. Çapraz bağ oranı belli bir değerin üzerini geçen polimerlerin  $T_g$  değeri olmaz.

Polimerin mol kütleisindeki artış  $T_g$  değerini arttırır. Mol kütlesi belli bir değere ulaştıktan sonra camsı geçiş sıcaklığı da fazla değişmemeye başlar.

Polimer zincirinin simetrik olması benzer grupların birbirini iterek serbest hacimde artışa  $T_g$ ’ de düşüşe sebep olur. Şekil 4.6. yenilenen guruplara sahip olan poli(vinil klorürün)  $T_g$ ’ si 87 °C iken, yapısı daha simetrik olan poli(viniliden klorür)ün  $T_g$ ’ si -17 °C dir.



Şekil 5.6. Simetrinin  $T_g$  üzerinde etkisi.

Kristallenmeyi etkileyen her faktör doğrudan  $T_g$ ’ yi de etkiler. Polimer ana zincirinde çift bağ bulunduran yapılarda cis ve trans yapısı söz konusudur. Cis kristallenmeye yatkın değildir, trans yapılar ise daha kolay kristallenir. Bu nedenle cis yapıların  $T_g$ ’ si daha düşüktür.

## 5.2. Minimum Film Oluşturma Sıcaklığı

Minimum film oluşturma sıcaklığı ( $T_{MFT}$ ) su bazlı sentetik lateks ve emülsiyon poolimerlerinin yüzeyde film oluşturabildikleri minimum sıcaklıktır. Eğer mazeme içinde pigmet gibi renk veren bir madde yoksa minimum film oluşturma sıcaklığı üzerinde yüzeyde şeffaf film oluşturur. Bu sıcaklığın altında film beyaz, kırılğan ve toza benzer bir yapıda olur. Emülsiyon polimerizasyonu sonucunda elde edilen polimerin etkili bir biçimde kullanılabilmesi için yüzeylere minimum film oluşturma sıcaklığı üzerinde uygulanması gerekmektedir.

Lateks yüzeye uygulandığında su buharlaşır ve kalan kısım yüzeye yapışır. Sıcaklık minimum flm oluşturma sıcaklığı üzerindeyse polimer elastik ve şeffafa hal alır yüzeyde. Bu sıcaklığın üzerinde ise yüzeyde film oluşturmayaarak katı partikül gibi davranırlar.

## 6. HİDROFOBİK, SÜPERHİDROFOBİK YÜZEYLER ve TEMAS AÇISI

Suyun katı yüzeydeki temas açısı  $90^\circ$ ' den büyük bir yüzeylere hidrofobiktir yüzeyler denir. Süper hidrofobik yüzeyler ise açının  $150^\circ$  derce ve üzerinde olduğu yüzeylerdir. Süper hidrofobik yüzeyler üzerinde suyun temas alanı çok küçük olduğu için su ile yüzey arasındaki kimyasal reaksiyonlar ve bağ oluşumları sınırlıdır.

Süper hidrofobik yüzeyler doğal ve yapay yüzeyler olmak üzere ikiye ayrılır. Doğada kendiliğinden temizleme özelliği olan yüzeyler vardır. Nilüfer çiçeği yaprakları ya da kelebek kanadı, Şekil 6.1. gibi örnekler  $150^\circ$  den büyük su temas açısı veren yüzeylere sahiptir. Bu durum bilimadamlarını etkileyerek bunlara benzer yüzeyler sentezlemek için çalışmalara yöneltmiştir.



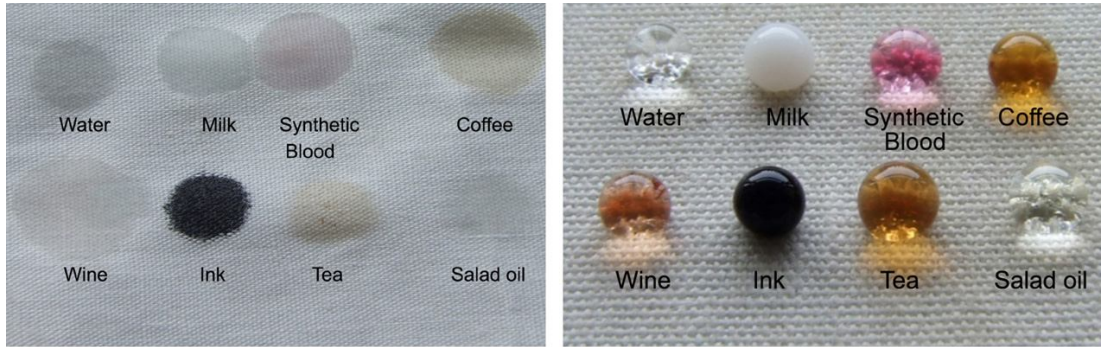
Şekil 6.1. (<http://www3.interscience.wiley.com/journal/103020738/abstract>) kelebek kanadı ve (<http://en.percenta.com/nanotechnology-lotus-effect.php>) nilüfer çiçeği.

Bakteri ve diğer organizmaların yüzeylere yapışmak için doğal bir eğilimleri vardır. Bu davranışı hayatta kalma mekanizmalarıdır, endüstriyel sularda ve doğal çevrelerde gözlenebilir. Bakteri kolonilerinin genel çıktısı yüzeye yapışıp bio film oluşturmalarıdır. Biofilmin temel bileşeni de bakteri salgısındaki polisakkarittir. Öne çıkan en önemli strateji bu yapışmayı engelleyen düşük yüzey enerjili polimerik kaplamalarla bio filmlerin yüzeylerde oluşmasını engellemektir [Tsibouklis et al.,

2000].

Doğadan öğrenme, yeni teknolojiler ve ileri malzemeler için önemli bir kaynaktır. Bunu tipik örneği nilüfer (lotus) yapraklarının kopyalanarak süper hidrofobik yüzeylerin oluşumudur. Nilüferin bu süper hidrofobik davranışı lotu etkisi ya da kendi kendini temizleme etkisi olarak bilinir, bunu yaprağın üzerinin mumla kaplanması gibi sıralı pürüzlü yüzey sonucu oluştuğu bulunmuştur. Bilim adamları, lotus yapraklarının bu alışılmamış iticilik özelliklerinden etkilendiler, buna benzer yüzeyler tasarladılar [Liu et al., 2006] .

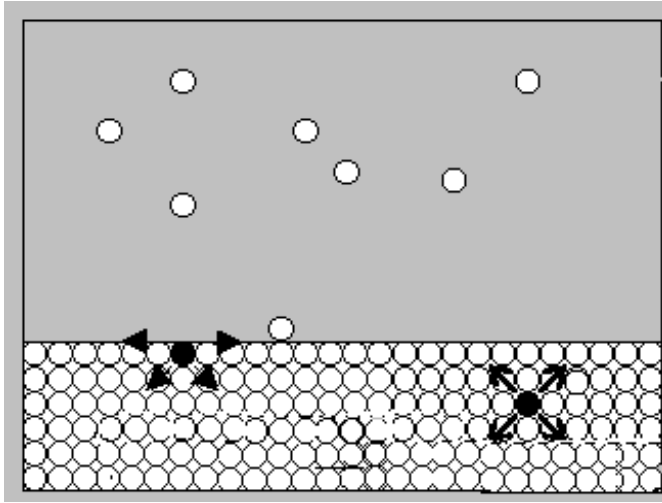
Tekstil endüstrisinde, flor içeren poliakrilatlar kumaşların hava geçirgenliklerini bozmadan ve dokumasına zarar vermeden en yüksek derecede su ve yağ itme performansı kazandırmak için kullanılırlar. Bu özelliği perfloroalkil yan gurupları sağlar. Üst yüzeyde  $-CF_3$  gurupları yüksek su ve yağ iticilik özelliği gösterirler ve bu nedenle fiber ve polimerik malzemelerin yüzey modifiyesinde kullanılabilirler. Bundan dolayı uzun perfloroalkil guruplu poli(floroalkil akrilat)lar yıllardır yaygın bir şekilde yüzey kaplamalarında kullanılmıştır [Huang et al., 2007].



Şekil 6.2. Polimer kaplanmamış ve kaplanmış kumaş parçalarının iticilik özellikleri [Huang et al., 2007]

## 6.1. Yüzey ve Arayüzey Gerilimi

Bir maddenin sıvı (bulk) fazdan alınan bir molekülünü tekrar geri 1m çekebilmek için harcanan kuvvete yüzey gerilimi  $\gamma$ , bu tek molekülü yüzeye getirerek yüzey alanını  $1m^2$  arttırmak için yapılan işe de yüzey enerjisi  $\sigma$  denir. Moleküller birbirlerine yeteri kadar yakın bulundukları zaman birbirlerini çekerler. Sıvı içinde bulunan bir molekül Şekil 5.3.' de görüldüğü gibi ortalama olarak bütün yönlerden aynı kuvvetle çekilir. Ancak, sıvının yüzeyinde bulunan bir molekül aşağı ve yanlara doğru çekildiği halde yukarıya doğru çeken kuvvet çok zayıftır, buharın molekülü çekim etkisi çok azdır, ihmal edilir. Sonuç olarak, olarak yüzeydeki moleküller sıvı içine doğru yüzeye dik olarak çekilirler. Sıvı yüzeyi bir gerilim altında bulunur ve bu gerilim sıvı yüzeyinde her noktada ve her yönde aynıdır, buna yüzey gerilimi denir.



Şekil 6.3. Moleküller üzerindeki çekim kuvvetleri

Sıvının iç kısmındaki molekülleri yüzeye çıkararak sıvının serbest yüzeyini artırmak için, sıvı molekülleri arasındaki çekim kuvveti yani kohezyon kuvvetlerine karşı iş yapılmalıdır. Bunun sonucu olarak sıvının yüzey bölgesinin molar serbest enerjisi, diğer kısımların molar serbest enerjisinden yüksektir. 1805 yılında Thomas Young sıvı yüzeyinin mekanik özelliklerinin, yüzey üzerine gerilmiş hayali bir zarın mekanik özellikleri ile ilişkili olduğunu gösterdi. Sıvı yüzeyi moleküller arasında

mevcut olan kohezyon kuvvetlerinin sonucu olarak, gerilmiş hayali bir zar gibi daima büzülmek isteyen ve mümkün olan en küçük yüzeyi almak isteyen 1 molekül kalınlığında çok ince zar gibi düşünülebilir.

Yüzey geriliminin SI sistemindeki birimi metre başına Newton ( $\text{Nm}^{-1}$ ) veya  $\text{Jm}^{-2}$  ( $1\text{J}=\text{Nm}$ ) dir. CGS sistemindeki birimi ise  $\text{dyn/cm}$  yada  $\text{erg/cm}^2$  dir. Suyun yüzey gerilimi  $20^\circ\text{C}$  de  $72.8 \text{ dyn/cm}$  veya  $72.8 \text{ erg/cm}^2$  olduğundan suyun yüzeyini  $20^\circ\text{C}$  de  $1\text{cm}^2$  genişletebilmek için  $72.8$  erglik bir enerjiye veya  $1\text{cm}$  boyunca sıvı yüzeyinde yer alan moleküller arası ilişkileri kesebilmek için  $72.8 \text{ dyn}$  lik bir kuvvete ihtiyaç var demektir. Yüzey enerjisi ve yüzey gerilimi sayısal olarak birbirine eşit değerlerdir.

Bütün fazlarda yüzeyler arası gerilim veya yüzeyler arası enerji söz konusudur, katı-sıvı, katı-gaz, sıvı-gaz, sıvı-sıvı yüzeyler arası gerilimleri gibi. Yüksek kohezyon enerjisine sahip malzemelerin yüzey gerilimleri de yüksek olacaktır. Katı malzemelerin kohezyon kuvvetleri yüksek olduğundan yüzey gerilimleri yüksektir.

Katı yüzeyindeki moleküller pratikte bulundukları konumda sabittirler, sıvı moleküllerinin tam tersi gibi başka yerlere hareket edemezler. Özgün atomlar ve moleküller sadece kendi ortalama pozisyonlarında titrete hareketi yapabilirler. Sonuç olarak, katı yüzeyler kendiliğinden yüzey alanlarını minimize etmek için büzülemler ve dengede olmayan yüzey formu oluştururlar. Bu durum, hareketli moleküllerden oluşup dengeye gelebilen sıvı moleküllerinden farklı bir durumdur. Bununla birlikte, bu katılarda yüzey gerilimi olmadığı anlamına gelmez. Prensipite, bütün katılarda yüzey gerilimi vardır, sıvılarda olduğu gibi katı yüzeyinde de kohezyon kuvvetinden dolayı moleküllerin içe doğru çekimi söz konusudur. Ancak, yüzey gerilimine bağlı yüzey şeklinin değişimi sıvılara göre çok çok yavaştır; bu, kohezyon kuvvetlerinin küçüklüğünden değil yüzey moleküllerinin (ya da atomlarının) hareketliliğinin çok az olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle katı yüzeylerin yüzey geriliminin ölçülmesi zor ve belirsiz bir prosedüre dayanır [Erbil, 2006].

Bulk fazın elastik ve viskoz kısıtlarından dolayı, katıların yüzey gerilimi, özellikle de düşük serbest yüzey enerjisine sahip polimerlerin yüzey gerilimi direkt

olarak ölçülemez, bu nedenle indirekt metoda ihtiyaç duyulur. Bir katıdaki yüzey moleküllerinin hareketi sıvılarla karşılaştırıldığında oldukça düşüktür ve katı yüzeyler sıvılarınla karşılaştırıldığında serbest yüzey enerjisini minimize etmek için sıvılarda görülen davranışı göstermezler. Katı yüzey gerilimini ölçmedeki tek genel metod, temas açısı yöntemiyle dolaylı olarak ölçümdür [Erbil, 2006].

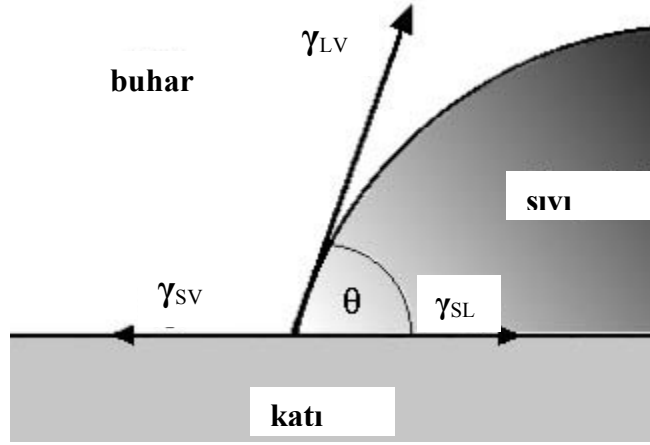
## 6.2. Temas Açısı

Bir katı yüzeyi ile temas eden bir sıvı bu yüzeyde bir açı oluşturur. Temas açısı adı verilen bu açının büyüklüğü, sıvının kendi molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetleri ile sıvı katı arası adezyon kuvvetlerinin büyüklüğüne bağlıdır. Kohezyon kuvvetlerinin büyüklüğü, adezyon kuvvetlerinin büyüklüğünden ne kadar fazla ise, sıvı katı arasındaki temas açısı da o kadar büyük olur. Büyük bir temas açısı sıvı katı çekim kuvvetlerinin küçük olmasının, küçük bir temas açısı ise bu kuvvetlerin büyük olmasının göstergesidir. Ayrıca, temas açısının büyüklüğü, katı yüzeyin düzlüğü, temizliği ve temas eden sıvının saflık derecesine bağlıdır. Sistem düzgün, düzlemsel, sert ve homojen ise denge temas açısı mevcuttur. Bu da katı, sıvı ve buhar üçlü-faz temas hattındaki yüzeyler arası gerilimlerin kuvvet dengesinden oluşur, Şekil 5.4. Kuvvet dengesi Young eşitliği ile ifade edilir.

$\theta$  Young temas açısı  $\gamma_{SL}$  katı sıvı,  $\gamma_{SV}$  katı buhar (hava),  $\gamma_{LV}$  sıvı buhar ara yüzeylerindeki yüzey gerilimleridir.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (5.1)$$

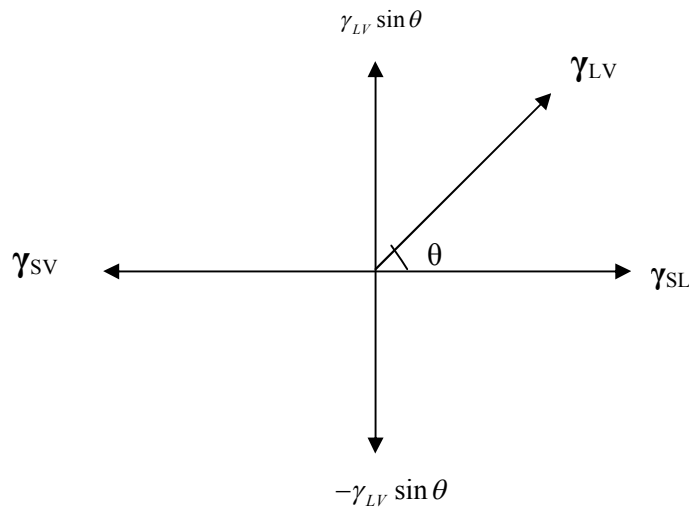
Temas açısı yüzeylerin ıslanabilirliklerinin bir göstergesidir. Temas açısı  $90^\circ$  den küçük bir yüzey ıslanan ya da hidrofilik bir yüzey, temas açısı  $90^\circ$  den büyük bir yüzey ıslanmayan ya da hidrofobiktir bir yüzeydir. Su damlasının temas açısı yüzeyde  $5^\circ$  den küçük bir açı yapıyorsa süperhidrofilik,  $150^\circ$  den büyük bir açıya sahipse süper hidrofobik yüzey denir. Hidrofobik malzemeler su itici olarak kabul edilse de gerçekte su çekmelerine rağmen su ve yüzey molekülleri arasındaki etkileşim, su molekülleri arasındaki etkileşimden daha zayıf olduğu için su çekme oranları azdır.



Şekil 6.4. Katı yüzeydeki sıvı damlasının yüzey gerilimi bileşenleri

Üçlü faz temas noktasında vektörel kuvvetleri dengelemek üzere, yukarı doğru bir  $(\gamma_{LV} \sin \theta)$  bileşeni bulunur, bu kuvvet, katının yüzey alanı gerilimine karşılık gelen  $(-\gamma_{LV} \sin \theta)$  kuvveti ile dengelenir [Erbil, 2006].

Bu durumu Şekil 6.5.' te görebiliriz.



Şekil 6.5. Katı yüzeyde sıvı damlasının yüzey gerilimi bileşenleri.

Termodinamik olarak Young eşitliğinin türetilmesi mümkündür. Katı yüzeye temas eden sıvının alanındaki değişim,  $\Delta A$  serbest yüzey enerjisindeki değişim  $\Delta G$ 'ye neden olur.

$$\Delta G = \Delta A(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \Delta A\gamma_{LV} \cos(\theta - \Delta\theta) \quad (5.2)$$

Dengede, yüzeyler arası alan limitte sıfıra giderken,

$$\lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta G}{\Delta A} = 0 \quad (5.3)$$

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos\theta = 0 \quad (5.4)$$

ya da şu şekilde yazılabilir;

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos\theta + \gamma_{SL} \quad (5.5)$$

Dupré, 1869 yılında Young eşitliğini ve  $W_{SL}$ , sıvı ve katı arasındaki tersinir adezyon işi eşitliğini birleştirerek yeni bir eşitlik yaratmıştır.

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (5.6)$$

Young- Dupré eşitliği

$$W_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta) \quad (5.7)$$

Bu eşitlik, temas açısının adezyonun yaptığı iş ve yüzeyler arası serbest enerji ile ilişkisini gösteren termodinamik eşitliktir.  $\theta$  değerleri küçük iken, adezyon işi küçüktür ve sıvıyı katıdan ayırmak için oldukça fazla enerji harcanması gerekmektedir. Eğer,  $\theta=0^\circ$  ise  $W_{SL} = 2\gamma_{LV}$ ,  $\theta=90^\circ$  ise  $W_{SL} = \gamma_{LV}$  ve  $\theta=180^\circ$  ise  $W_{SL} = 0$ 'dır. Bunun anlamı, katının yüzeyinden küresel sıvı damlasını tamamen

ayırmak, ya da süperhidrofobik polimer yüzeyinden su damlasını ayırmak için yapılması gereken iş olmadığını gösterir.

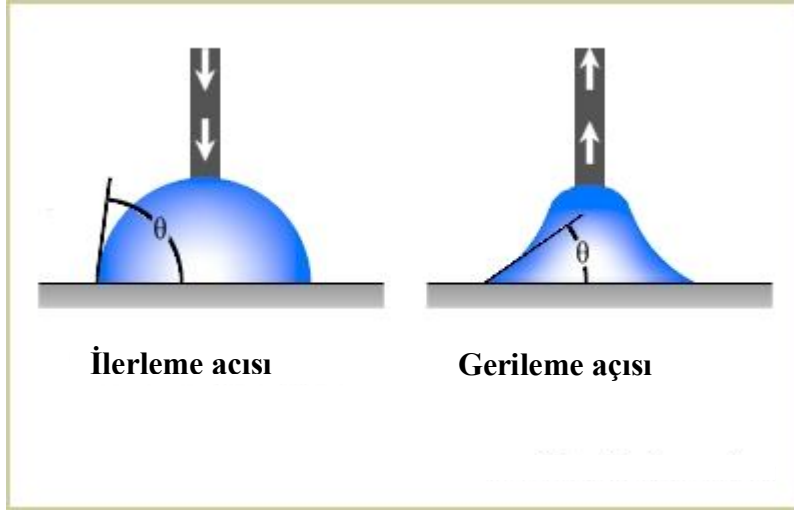
### 6.3. Temas Açısı Karmaşası

Young denklemi ideal yüzeylerde geçerlidir, gerçekte ideal yüzey yoktur bu nedenle gerçek yüzeylerin kontak açısı değeri Young değerinden sapar, bu sapma  $10^\circ$  ve üzerinde; ve  $50^\circ$  ya da daha büyük derceler arasında değişir. Temas açısı dinamik ölçümlerde ilerleyen sıvı temas yüzeyinde maksimum ve gerileyen sıvı temas yüzeyinde minimum değerine ulaşır. Bu yüzden maksimum ve minimum değerler sırasıyla ilerleme (advancing),  $\theta_a$ , ve gerileme (receding),  $\theta_r$ , temas açıları olarak belirtilir ve aralarındaki fark temas açısı karmaşası (hysteresis) olarak adlandırılır.

$$H = \theta_a - \theta_r \quad (5.8)$$

Gelenlikle bu durumun beş neden vardır; yüzey pürüzlülüğü, katı yüzeyin kimyasal heterojenliği, damla boyutu etkisi, moleküllerin yön değiştirmeleri, yüzeydeki deformasyondur. Bu nedelerden ilk ikisi bu durumdaki en baskın nedenlerdir.

İlerleyen temas açısını ölçümünde şekil Şekil 5.6. görüldüğü gibi yüzey üzerinde şırınga ile oluşturulan su damlası ile şırınga birbiriyle temas ettirilerek su damlasının hacmi sürekli arttırılır. Gerileyen temas açısını ölçerken, şırınga ve su damlası birbirleriyle temas ettirilir ve su damlasının hacmi şırınga yoluyla su geri çekilerek azaltılır. Bu esnada homojen olmayan yüzey bir miktar suyu adsorblar. Dolayısıyla adhezyon kuvveti tarafından yapılan iş azalır. Gerçek yüzeylerde, bu nedenle ilerleyen temas açısı gerileyen temas açısından büyük, denge temas açısı ise bu iki değer arasında bir değerdir. İdeal yüzeylerde ise bu üç değer de birbirine eşit olması beklenir.



Şekil 6.6. İlerleme ve gerileme temas açıları ölçümü.

#### 6.4. Statik Temas Açısı Ölçümü

Düzgün katı yüzey üzerinde bulunan sesil damlanın temas açısının ölçümünde çok sıklıkla kullanılan yöntem, açıölçer göz merceği veya son zamanlarda daha geliştirilmiş uygun büyütme lensi bulunan gonyometre-mikroskop adı verilen cihazdır, gonyometre; büyütme lensini kullanarak çektiği resimde tanjant değerini belirleyen resim- analiz yazılımı ile bilgisayar kontrollü bir video kamera vardır. Uygun soğuk ışık kaynağı ve yüksekliği ayarlanabilen, hareketli numune standı vardır. Önceden, damla profili fotoğraflanır ve temas açısının belirlenmesi için fotoğrafın üzerinde üçlü faz temas noktasında damla profilinin tanjantı çizilirdi. Statik  $\theta$  ölçümlerinde, sonuçlar biraz operatörün deneyimine bağlıdır [Erbil, 2006].

## 7. MATERİYAL – METOT

### 7.1 Materyal

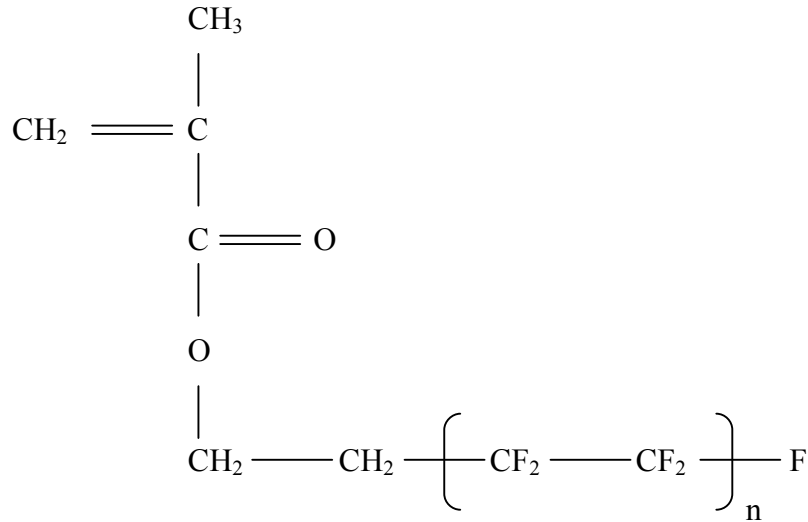
Kullanılan temel kimyasal malzemeler, monomer, başlatıcı ve emülgatördür. Solvent olarak su kullanılmıştır.

#### 7.1.1 Monomerler

Çalışmada kullanılan monomerler ayrı ayrı incelenmiştir.

##### 7.1.1.1 Perfloro Akrilat

Deneylerde kullanılan monomerler, perfloro metakrilattır, metil metakrilat, bütül akrilat ve vinil asetat, perfloro metakrilatın açık formülü Şekil 7.1' de görülebilir.



Şekil 7.1. Zonyl-TM'nin açık formülü

Deneylerde flor kaynağı olarak Dupont firması tarafından üretilen Zonyl TM kullanılmıştır. CAS ismi 1H,1H,2H,2H-perfloroalkilmetakrilat ester kullanılmıştır.

Spesifikasyonu Çizelge 7.1’ de verilmiştir. açık formülde (CF<sub>2</sub>) gruplarının sayısı n ile gösterilmiştir.

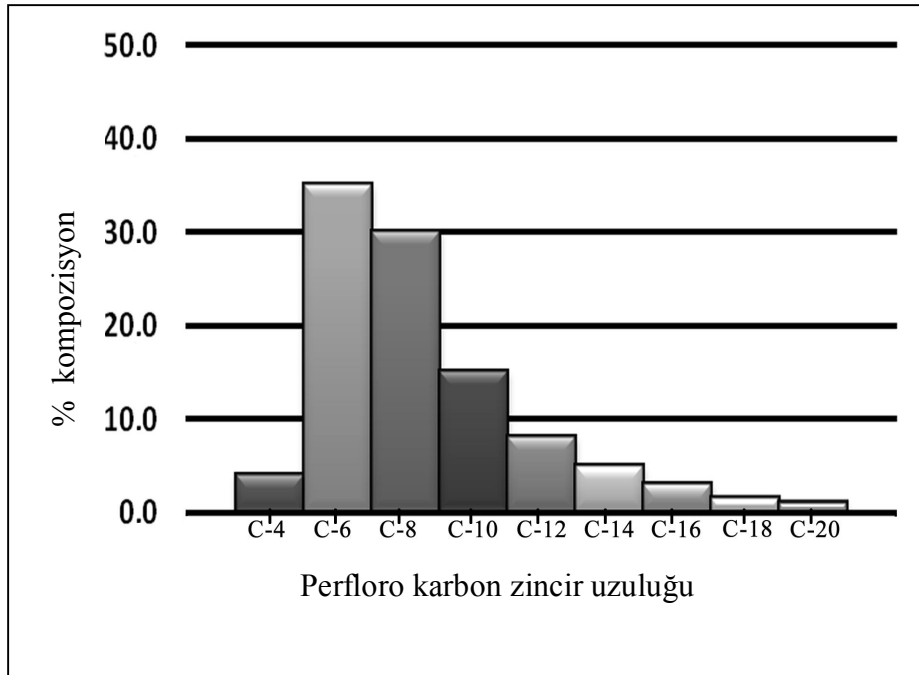
Çizelge 7.1. Zonyl-TM spesifikasyonu.

| <b>İçelik</b>                   | <b>Limit<br/>%wt</b> | <b>Normal<br/>%wt</b> |
|---------------------------------|----------------------|-----------------------|
| Perfloroalkiletil alkol         | 3 max                | 2                     |
| Floro polimer                   | 3 max                | 2                     |
| Su                              | 0.5 max              | 0.07                  |
| Metil metakrilat                | 1 max                | 0,9                   |
| Siklohekzan                     | 1 max                | 0.5                   |
| Perfloroalkiletil<br>metakrilat | 90 max               | 95                    |

Zonyl TM kullanmadan önce saflaştırma işleminden geçmemiştir. Satın alındığı gibi kullanılmıştır. Fiziksel özellikleri Çizelge 7.2.’ da görülebilir.

Çizelge 7.2. Zonyl-TM'nin tipik fiziksel özellikleri.

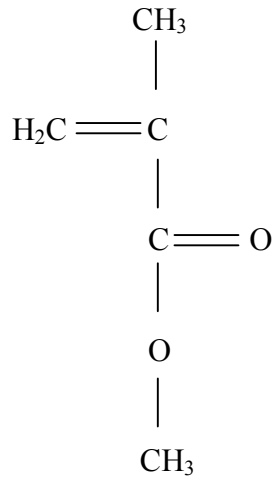
|                                         |                                                            |
|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| <b>Molekül formülü</b>                  | $\text{Rf-CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2$ |
| <b>Molekül ağırlığı</b>                 | 534 g/mol                                                  |
| <b>Biçimi</b>                           | sıvı (çok az katı partikülü mevcut)                        |
| <b>Renk</b>                             | kerhribar sarısı                                           |
| <b>Erime noktası</b>                    | 50-60 °C                                                   |
| <b>Yoğunluğu 25 °C</b>                  | 1,523 g/ml                                                 |
| <b>Sudaki çözünürlüğü, wt</b>           | 0%                                                         |
| <b>Asetondaki çözünürlüğü</b>           | wt% >50                                                    |
| <b>Metil etil ketondaki çözünürlüğü</b> | wt% >50                                                    |
| <b>Alevlenme (flash) noktası</b>        | >104                                                       |
| <b>Flor</b>                             | 60,40%                                                     |
| <b>Kaynama noktası</b>                  | 210-350 °C                                                 |



Şekil 7.2. Zonyl TM yapısı.

### 7.1.1.2 Metil Metakrilat

Kullanılan diğer monomer metil metakrilattır;  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ . Fiziksel özellikleri Çizelge 7.3.' de verilmiştir. Açık formülü Şeki 7.2' de görüldüğü gibidir. Tekkim'den satın alınan teknik monomer saflaştırılmadan satın alındığı gibi kullanılmıştır.



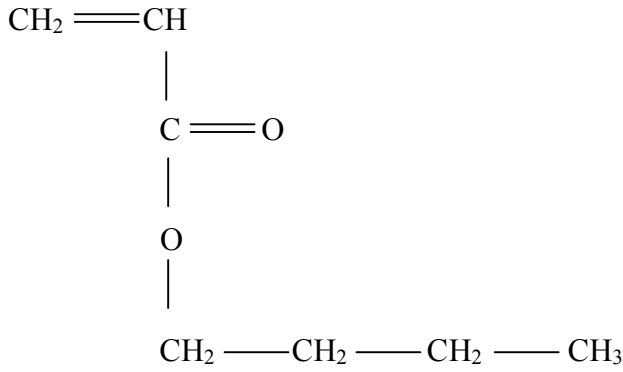
Şekil 7.3. Metil metakrilatın açık formülü

Çizelge 7.3. Metil metakrilatın fiziksel özellikleri.

|                  |                                  |
|------------------|----------------------------------|
| molekül formülü  | $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ |
| molekül kütlesi  | 100.12 g/mol                     |
| görünüşü         | renksiz sıvı                     |
| yoğunluğu        | 0.94 g/cm <sup>3</sup>           |
| erime noktası    | -48 °C                           |
| kaynama noktası  | 101 °C                           |
| suda çözünürlüğü | 1.5 g/100 ml                     |
| viskozite        | 0.6 cP                           |

### 7.1.1.3 Butil Akrilat

Butil akrilat molekül formülü,  $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$ . Fiziksel özellikleri Çizelge 7.4’ te verilmiştir. Açık formülü Şeki 7.3’ de görüldüğü gibidir. Tekkim’den satın alınan teknik monomer saflaştırılmadan satın alındığı gibi kullanılmıştır.



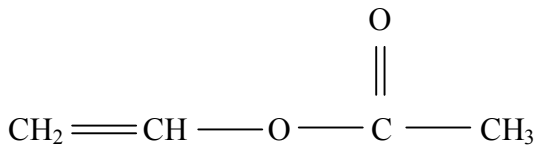
Şekil 7.4. Butil Akrilatın açık formülü

Çizelge 7.4. Butil akrilat fiziksel özellikleri.

|                  |                                     |
|------------------|-------------------------------------|
| molekül formülü  | $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ |
| molekül kütlesi  | 128,17 g/mol                        |
| görünüşü         | renksiz sıvı                        |
| yoğunluğu        | 0,898 g/cm <sup>3</sup>             |
| donma noktası    | – 64 °C                             |
| kaynama noktası  | 148 °C                              |
| suda çözünürlüğü | 0.7 g/100 ml (20.0 °C)              |
| viskozite        | 20 °C 0,92 mPa.                     |

#### 7.1.1.4 Vinil Asetat

Vinil asetat monomerinin molekül formülü,  $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$ . Fiziksel özellikleri Çizelge 7.5 te verilmiştir. Açık formülü Şeki 7.4’ te görüldüğü gibidir. Tekkim’den satın alınan teknik vinil asetat monomeri hiçbir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan satın alındığı gibi kullanılmıştır.



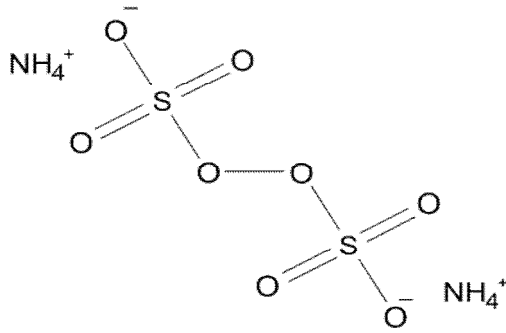
Şekil 7.5. Vinil Asetatın açık formülü

Çizelge 7.5 Vinil asetat fiziksel özellikleri.

|                  |                                  |
|------------------|----------------------------------|
| molekül formülü  | $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ |
| molekül kütlesi  | 86.09 g/mol                      |
| görünüşü         | renksiz sıvı                     |
| yoğunluğu        | 0.934 g/cm <sup>3</sup>          |
| erime noktası    | -93 °C                           |
| kaynama noktası  | 72.7 °C                          |
| suda çözünürlüğü | çok az                           |
| viskozite        | 0.43 cps                         |

### 7.1.2 Başlatıcı

Başlatıcı olarak suda çözünürlüğü çok fazla olan amonyum persülfat (APS) başlatıcısı tercih edilmiştir, açık formülü, Şekil 7.5. ve fiziksel özellikleri Çizelge 7.5’ te verilmiştir. Kullanılan başlatıcı Akkim A.Ş. tarafından hediye edilmiştir, saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır.



Şekil 7.6. APS açık formülü.

Çizelge 7.6. APS fiziksel özellikleri.

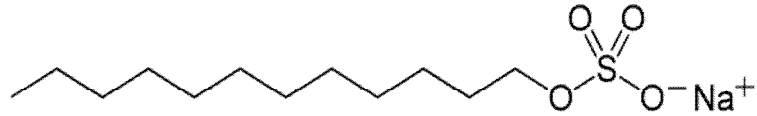
|                  |                                                               |
|------------------|---------------------------------------------------------------|
| molekül formülü  | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> |
| molekül kütlesi  | 228.18 g/mol                                                  |
| görünüşü         | sarıya yakın beyaz kristal                                    |
| yoğunluğu        | 1.98 g/cm <sup>3</sup>                                        |
| erime noktası    | 120 °C (393 K) decomp.                                        |
| suda çözünürlüğü | 80 g/100 ml (25 °C)                                           |

### 7.1.3 Emülgatör

Emülgatör kullanılarak yapılan deneylerde kullanılan emülgatörler Cognis Kimya A.Ş. tarafından hediye edilmiştir. Hiçbir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

#### 7.1.3.1 Disponil SLS 101 IS

Fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 7.7’ da verilmiştir. Sodyum lauryl sülfat ya da sodyum dodesil sülfat olarak da bilinen düşük tuz oranına sahip emülgatördür.



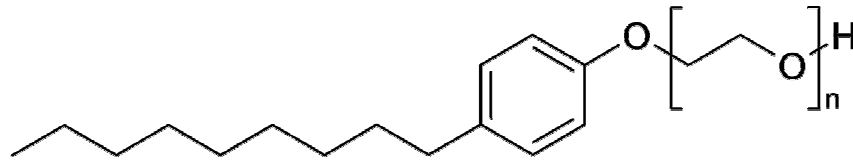
Şekil 7.7. Disponil SLS yapısı.

Çizelge 7.7. SDS fiziksel ve kimyasal özellikleri.

|                               |                                           |
|-------------------------------|-------------------------------------------|
| <b>anyonik sürfektan</b>      | min % 28                                  |
| <b>sodyum klorid</b>          | min % 0,7                                 |
| <b>sodyum sülfat</b>          | max % 0,6                                 |
| <b>pH değeri</b>              | 7,0 - 8,0                                 |
| <b>viskozite (brookfield)</b> | max 1000 mPa.s                            |
| <b>görünüm</b>                | renksiz sarımsı sıvı                      |
| <b>CMC değeri</b>             | yaklaşık 0,4 g                            |
| <b>molekül formülü</b>        | $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ |
| <b>molekül kütlesi</b>        | $288.38 \text{ g mol}^{-1}$               |
| <b>yoğunluk</b>               | $1.01 \text{ g/cm}^3$                     |
| <b>erime noktası</b>          | $206 \text{ }^\circ\text{C}$              |

### 7.1.3.2 Nonil Fenol 30 Etoksilat

Alkil fenolün etoksilasyonu derecesi 30 olan noniyonik emülgatördür. Tekrar eden etoksil grup sayısı 30 dur. Yapısı Şekil 7.7’ de görülmektedir. Fiziksel özellikleri Çizelge 7.8’ de görülmektedir.



Şekil 7.8. Nonil fenol 30 etoksilatın yapısı

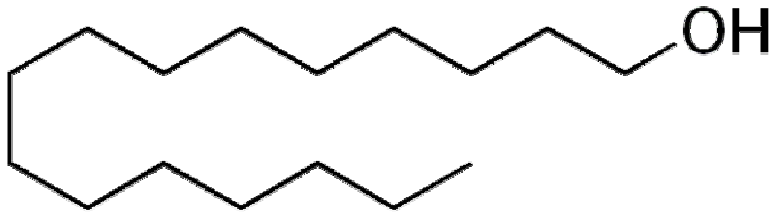
[[http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/92/Nonylphenol\\_Ethoxylates.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/92/Nonylphenol_Ethoxylates.png)].

Çizelge 7.8. Nonil fenol 30 etoksilatın fiziksel özellikleri.

|                        |                                     |
|------------------------|-------------------------------------|
| <b>görünüm</b>         | beyaz katı                          |
| <b>CMC değeri</b>      | 157 ppm                             |
| <b>molekül formülü</b> | $C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_{30}OH$ |
| <b>molekül kütlesi</b> | $1540 \text{ g mol}^{-1}$           |
| <b>HLB</b>             | 17                                  |

### 7.1.3.3 Setil Alkol

Noniyonik emülgatördür. Yapısı Şekil 7.8' de görülmektedir. Fiziksel özellikleri Çizelge 7.8' de görülmektedir.



Şekil 7.9. Setil alkol yapısı

[[http://en.wikipedia.org/wiki/File:Cetyl\\_alcohol\\_structure.png](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Cetyl_alcohol_structure.png)]

Çizelge 7.9. Setil alkol fiziksel özellikleri.

|                        |                               |
|------------------------|-------------------------------|
| <b>molekül formülü</b> | $C_{16}H_{34}O$               |
| <b>molekül kütlesi</b> | $242.44 \text{ g mol}^{-1}$   |
| <b>görünüm</b>         | beyaz kristal                 |
| <b>yoğunluk</b>        | $0.811 \text{ g/cm}^3$        |
| <b>erime noktası</b>   | $49 \text{ }^{\circ}\text{C}$ |

### 7.1.3.4 Flor İçeren Emülgatörler

Deneylerde flor içeren emülgatör olarak Dupont firması tarafından üretilen Zonyl FSN ve Zonyl FSO kullanılmıştır.

#### 7.1.3.4.1 Zonyl FSN

Flor içeren noniyonik emülgatördür. Çizelge 7.10.' da fiziksel özellikleri verilmiştir. X 2-13 arasında değerler alır.

Çizelge 7.10. Zonyl FSN fiziksel özellikleri.

|                        |                                            |
|------------------------|--------------------------------------------|
| <b>molekül formülü</b> | $F(CF_2CF_2)_{3-8}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$ |
| <b>molekül kütlesi</b> | 950                                        |
| <b>görünüm</b>         | çökelti içeren kahverengi sıvı             |
| <b>yoğunluk</b>        | 1.06 g/mL                                  |
| <b>kaynama noktası</b> | 80 °C                                      |

#### 7.1.3.4.2 Zonyl FSO

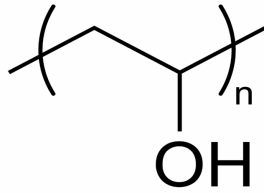
Flor içeren noniyonik emülgatördür. Çizelge 7.11.' da fiziksel özellikleri verilmiştir. Y 10-1 arasında değerler alır.

Çizelge 7.11. Zonyl FSO fiziksel özellikleri.

|                        |                                            |
|------------------------|--------------------------------------------|
| <b>molekül formülü</b> | $F(CF_2CF_2)_{3-8}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_yH$ |
| <b>molekül kütlesi</b> | 725                                        |
| <b>görünüm</b>         | açık kahverengi sıvı                       |
| <b>yoğunluk</b>        | 1.3 g/mL                                   |
| <b>kaynama noktası</b> | 100 °C                                     |

### 7.1.4 Polivinil Alkol

Vinil asetat butil akrilat kopolimeri sentezinde koruyucu kolloid olarak kullanılmıştır. Yapısı Şekil 7.9’ de görülmektedir. Fiziksel özellikleri Çizelge 7.12’ de görülmektedir. Tezde kullanılan polivini alkoller Mavi Kimya San. Tic. A.Ş’ den tedarik edilmiştir. Polivinil alkol içeren deneylerde %88 hidroliz olan 17-88, 27-88 polivinil alkoller kullanılmıştır.



Şekil 7.10. Polivinil alkol yapısı

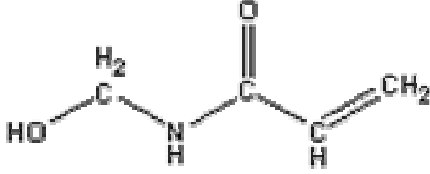
[<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Pva.png>]

Çizelge 7.12. Polivinil alkol fiziksel özellikleri.

|                        |                             |
|------------------------|-----------------------------|
| <b>molekül formülü</b> | $(C_2H_4O)_x$               |
| <b>yoğunluk</b>        | 1.19-1.31 g/cm <sup>3</sup> |
| <b>erime noktası</b>   | 230°C                       |
| <b>kaynama noktası</b> | 228°C                       |

### 7.1.5 Çapraz Bağlayıcı Monomer; N-Metilolakrilamid

Butil akrilat metil metakrilat kopolimeri sentezinde yardımcı monomer olarak kullanılmıştır. Yapısı Şekil 7.10' da görülmektedir. Fiziksel özellikleri Çizelge 7.13' de görülmektedir. Bu kimyasal Organik Kimya San. Tic. A.Ş' den tedarik edilmiştir.



Şekil 7.11. N-MAC yapısı

Çizelge 7.13. N-MAC fiziksel özellikleri.

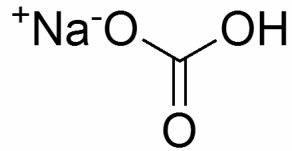
|                         |                                               |
|-------------------------|-----------------------------------------------|
| <b>yoğunluk</b>         | 1.074 g/mL                                    |
| <b>erime noktası</b>    | 74-75 °C                                      |
| <b>suda çözünürlüğü</b> | <0.1 g/100 mL, 20.5 °C' de                    |
| <b>molekül formülü</b>  | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> |
| <b>molekül kütlesi</b>  | 101.10                                        |

### 7.1.6 Köpük Kesici

Kullanılan emülgatörün neden olduğu köpüğün karıştırıcı ve kondensere zarar vermesini engellemek için köpük kesici kullanılmıştır. Yağ bazlı, oktil alkol ve tributil fosfat içeren köpük kesici Nopco NXZ adıyla satılmaktadır. Bu kimyasal Cognis Kimya A.Ş' den tedarik edilmiştir.

### 7.1.7 PH Ayarlayıcı

Emülsyon polimerizasyonunun gerçekleşebilmesi için uygun pH ayarında sodyum bikarbonat kullanıldı. Yapısı Şekil 7.11’ de görülmektedir. Fiziksel özellikleri Çizelge 7.14’ de görülmektedir.



Şekil 7.12. Sodyum bikarbonat yapısı

[[http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/bd/Sodium\\_bicarbonate.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/bd/Sodium_bicarbonate.png)]

Çizelge 7.14. Sodyum bikarbonatın fiziksel özellikleri.

|                        |                                                  |
|------------------------|--------------------------------------------------|
| <b>molekül formülü</b> | NaHCO <sub>3</sub>                               |
| <b>molekül kütlesi</b> | 84.01 g mol <sup>-1</sup>                        |
| <b>görünüm</b>         | beyaz kristal                                    |
| <b>yoğunluk</b>        | 2.173 g/cm <sup>3</sup>                          |
| <b>erime noktası</b>   | bozunma: 323.15 K (50 °C) -<br>543.15 K (270 °C) |
| <b>suda çözünürlük</b> | 7.8 g/100 mL (18 °C)                             |
|                        | 10 g/100 mL (20 °C)                              |

## 7.2 Metot

Reaktör olarak 1 litre hacminde, 4 boyunlu, ceketli cam reaktör kullanıldı. Bu boyunlar geri soğutucu, monomer beslemesi için damlatma hunileri, sıcaklık kontrolü için kontak termometre ve mekanik karıştırıcı için kullanıldı. Ceketteki ısıtma ve soğutma suyunun değişimi için sirkilatör kullanıldı. Geri soğutucu içindeki suyun devir daimi ve sıcaklığı Lauda marka su sirkulatörü kullanıldı. Şekil 7.11’ de deney düzeneği görülmektedir.

Emülsyon polimerizasyonu ekzotermik reaksiyon olduğu için ani soğutma gerektiğinde sirkilatör içindeki su boşaltılıp yerine oda sıcaklığında ya da oda sıcaklığı altında saf su eklendi. Oluşan lateks Şekil 7.12’ de görülmektedir.



Şekil7.13. Emülsyon polimerizasyonu deney düzeneği.



Şekil 7.14. Lateksin görünümü.



Şekil 7.15. Teflon karıştırıcı.

Polimerizasyon devam ettiği sürede ani viskozite artışı yaşanabilir. Bu artışlarda mekanik karıştırıcının gücünün yeterli olması gerekmektedir. Karıştırma İka marka mekanik karıştırıcı ile yapıldı. Karıştırıcı olarak teflon yarım ay karıştırıcı ve paslanmaz şaft kullanıldı reaksiyonlarımızda. Bunlar Şekil 7.14’ de görülmektedir. Reaktör çeperine yapışmaların önlenmesi için karıştırıcı çapı reaktörün çapına yakın olmalıdır. Bizim reaktörümüzün altı oval olduğu için çapı en altta küçülmektedir bu nedenle reaktör çapından yaklaşık 4 cm küçük çaplı karıştırıcı kullanmak uygundur.

Emülsyon polimerizasyonu yöntemi olarak, yarı kesikli emülsyon polimerizasyonu çalışıldı. Reaksiyon boyunca monomer ve 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. Temelde çalışmayı üç ana başlıkta incelersek; birinci başlık vinil asetat-bütül akrilat kopolimerizasyonu, ikinci başlık saf akrilik kopolimerizasyonu ve üçüncüsü de emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonudur.

Her reaksiyon sonunda polimerizasyon verimi katı madde analiziyle gerçekleştirildi. Minimum boyutta hazırlanan alüminyum folyo üzerine yaklaşık 1g lateks tartıldı ve 105 °C’ de sabit tartıma gelene kadar etüvde bekletildi. Etüvden çıkarılan numuneler soğuması için desikatörde tutuldu. Daha sonra tartım yapıldı ve gerçek katı miktarı hesaplandı. Gerçek katı ve teorik katı miktarı oranlanarak % dönüşüm hesaplandı.

Lateks viskoziteleri Brookfield DV-1 dijital viskozmetre kullanılarak ölçüldü. Viskozimetre Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimyasal Teknolojiler laboratuvarında bulunmaktadır. Her latekse viskozitesine uygun karıştırıcı uç kullanılarak ölçüm yapıldı. Viskozite ölçümleri 25 °C sıcaklıkta yapıldı.

### **7.2.1. Polivinil Alkol İçeren Poli(Floro Akrilat-co-VAM-co-BuA) Ve Poli(Floro Akrilat-co-VAM-co-MMA) Sentez Metodu**

Denylerin birinci bölümü olan vinil asetat-bütül akrilat kopolimerizasyonu ve vinil asetat-metil metakrilat kopolimerizasyonunda koruyucu kolloid olarak polivinil alkol kullanıldı, asit ayarlamada kullanılan sodyum bikarbonat reaktör içine konulan suda çözülür. Reçete Erbil 1996, Erbil 2000 ve Sarac 2006 kaynaklarından yararlanılarak oluşturulmuştur. Çizelge 7.1’ de reaktantların molce ve ağırlıkça yüzde oranları ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 7.15 Vinil asetat, bütül akrilat, metil metakrila, Zonyl TM kopolimerizasyonu ağırlık ve mol % oranları.

| Deney No | Ağırlık(%) |       |      |      |          | Mol(%) |       |      |          |
|----------|------------|-------|------|------|----------|--------|-------|------|----------|
|          | VAM        | BuAc  | MMA  | PVOH | Zonyl TM | VAM    | BuAc  | MMA  | Zonyl TM |
| 1        | 86,93      | 9,34  | 0,00 | 3,73 | 0,00     | 93,27  | 6,73  | 0,00 | 0,00     |
| 2        | 86,74      | 9,32  | 0,00 | 3,94 | 0,00     | 93,27  | 6,73  | 0,00 | 0,00     |
| 3        | 43,35      | 52,71 | 0,00 | 3,94 | 0,00     | 55,05  | 44,95 | 0,00 | 0,00     |
| 4        | 96,06      | 0,00  | 0,00 | 3,94 | 0,00     | 100,0  | 0,00  | 0,00 | 0,00     |
| 5        | 37,93      | 58,62 | 0,00 | 3,45 | 0,00     | 49,07  | 50,93 | 0,00 | 0,00     |
| 6        | 86,99      | 0,00  | 9,28 | 3,73 | 0,00     | 91,60  | 0,00  | 8,40 | 0,00     |
| 7        | 96,27      | 0,00  | 0,00 | 3,73 | 0,00     | 100,0  | 0,00  | 0,00 | 0,00     |
| 8        | 91,61      | 0,00  | 0,00 | 3,73 | 2,66     | 99,21  | 0,00  | 0,00 | 0,79     |
| 9        | 83,85      | 12,42 | 0,00 | 3,73 | 0,00     | 90,95  | 9,05  | 0,00 | 0,00     |
| 10       | 82,34      | 9,31  | 4,62 | 3,73 | 0,00     | 88,95  | 6,75  | 4,30 | 0,00     |
| 11       | 84,63      | 7,84  | 0,00 | 2,82 | 4,70     | 92,83  | 5,78  | 0,00 | 1,39     |
| 12       | 81,54      | 7,82  | 3,11 | 2,82 | 4,71     | 89,86  | 5,79  | 2,95 | 1,40     |
| 13       | 84,37      | 7,82  | 0,00 | 3,12 | 4,69     | 92,83  | 5,78  | 0,00 | 1,39     |
| 14       | 81,28      | 7,80  | 3,10 | 3,13 | 4,69     | 89,86  | 5,79  | 2,95 | 1,40     |

Reaktöre 249g beslenen suyu ısıtmaya başlamadan önce karışım altında 6g 17-88 ve 6g 27-88 polivinil alkol karışımı karıştırıcının oluşturduğu vortekse huni yardımıyla ilave edilir. Aynı bir yerde emülgatörün NP-30 % 50 si 50g suda çözülür, emülgatör çözeltisi reaktöre eklenir. 1g köpük kesici reaktöre eklenir. Karışım 90 °C' ye kadar ısıtılır ve polivinil alkolün çözünmesi için ısıtılarak suda 500 rpm karıştırılarak dispersiyon sağlandı. Sıcaklık 60 °C' ye düşürüldükten sonra 30 dakika boyunca N<sub>2</sub> gazı geçirilir. Karışım hızı 150 rpm' ye düşürülür. Amonyum persülfat başlatıcısının %33.3' ü 15g suda çözünerek doğrudan pipetle, monomer karışımı ve emülgatörün % 10' u 40g suda çözünerek 20 dakikada damlatma hunisiyle eklenir. Sıcaklık 70 °C' ye çıkartılarak 20 dakikada bu sıcaklıkta karıştırılır. Geri kalan başlatıcı 25g suda çözülür, monomer karışımı ile aynı zamanda ayrı besleme hunilerinden 230 dakika beslenir. Monomer karışımı ilk besleme için % 90 VAM ve %10 BuA/MMA dır. İkinci monomer beslemesi %40 Bua, %40 VAM ve %20 Zonyl

TM dir. Sıcaklık 80 °C' de (+/-2) sabit tutulur. Monomer ve başlatıcı beslemesinin bitiminde 1 saat reaksiyona devam edilir, 30 dakika içinde 90 °C' ye çıkılarak 15 dakika karıştırılır ve oda sıcaklığına soğutulur.

### 7.2.2. SDS Emülgatör İçeren Poli (Floro Akrilat-co-MMA-co-BuA) Sentez Metodu

İkinci deney tipi olan saf akrilat kopolimerizasyonunda reaktöre çekirdek oluşumu için monomer ve başlatıcı beslemesi yapıldı. Kabuk kısmı ise manyetik karıştırıcı kullanılarak yarı emülsiyon şeklinde hazırlandıktan sonra beslendi. Yarı emülsiyon (pre emülsiyon) monomer ve emülgatör çözeltisinden oluşur. Bu besleme yapılırken ayrı damlatma hunisiyle başlatıcı çözeltisinin beslemesine de devam edildi. Flor katılan denemelerde flor veriliş aşaması kabuk aşamasıdır. Çekirdek oluşumu ve kabuk için pre emülsiyon aşamaları ayrıntılı olarak bu bölümde verildi. Cheng et al., 2002 ve Chen et al., 2006 makalelerinden yararlanılmıştır.



Şekil 7.16. Yarı emülsiyon oluşumu ve beslenmesi.

Çekirdek için su, SDS emülgatörünün %55' i, köpük kesici, NaHCO<sub>3</sub> reaktörde 300 rpm' de 55 °C' ye kadar karıştırılarak reaktörde ısıtılır. Bu sıcaklıkta 30 dakika boyunca azot gazı geçirilir. Zonyl TM hariç tüm monomerlerin % 10' u 10

dakika boyunca besleme hunisiyle beslenir, monomer beslemesi bitiminde 25 g suda çözülen başlatıcının % 22 si pipetle beslenir. Reaktör sıcaklığı 80 °C' ye (+/- 2 °C) yükseltilir ve 30 dakika bu sıcaklıkta beklenir.

Pre emülsiyon hazırlanışı; SDS emülgatörünün geri kalanı 25 ml suda çözülür ve beherde karıştırılır, monomerlerin tamamı 700 rpm de manyetik karıştırıcıda karışan emülgatör çözeltisine eklenir. 1 saat karıştıktan sonra beslemeye başlanır. Aynı zamanda suda çözülen başlatıcı da ayrı damlatma hunisiyle beslenir. Besleme boyunca sıcaklık 80 °C' de (+/- 2 °C) sabit tutulur. Besleme bitiminde 1 saat daha aynı şartlarda reaksiyona devam edilir ve oda sıcaklığına soğutularak reaksiyon sonlandırılır. Çizelge 7.15' te reçete örneği verilmiştir.

Çizelge 7.16. Poli (Floro Akrilat-co-MMA-co-BuA) sentezi için reçete örneği.

| Kimyasal           | Ağırlık(g) | I. Besleme | II. Besleme |
|--------------------|------------|------------|-------------|
| BA                 | 106,6      | 10,66      | 95,94       |
| MMA                | 74,1       | 7,41       | 66,69       |
| N-MAC              | 3,4        | 0,34       | 3,06        |
| Zonyl TM           | 13         | 0          | 13          |
| SDS                | 1,8        | 0,99       | 0,81        |
| APS                | 1,6        | 0,36       | 1,24        |
| NaHCO <sub>3</sub> | 0,52       | 0,52       | 0           |
| NOPCO              | 0,24       | 0,24       | 0           |
| Su                 | 198,74     | 125,01     | 73,73       |

Çizelge 7.17. Emülgatör İçeren Poli(Floro Akrilat-*co*-MMA-*co*-BuA) reçetesi; su temas açısı, % mol oranı, emülgatör tipi ve % ağırlık emülgatör oranı.

| Deney No | Momomer Mol Oranı(%) |       |          |       | Emülgatör Tipi ve Emülgatör Ağırlığı (%) |    |       |     |
|----------|----------------------|-------|----------|-------|------------------------------------------|----|-------|-----|
|          | BA                   | MMA   | Zonyl TM | N-MAC | SDS                                      | CA | FSN   | FSO |
| 15       | 53.04                | 43.33 | 3,63     | 0     | 0.135                                    | 0  | 0     | 0   |
| 16       | 53.04                | 43.33 | 3,63     | 0     | 0.135                                    | 0  | 0     | 0   |
| 17       | 53.04                | 43.33 | 3,63     | 0     | 0.135                                    | 0  | 0     | 0.1 |
| 18       | 55.01                | 44.99 | 0        | 0     | 0.135                                    | 0  | 0     | 0   |
| 19       | 53.25                | 43.57 | 3,18     | 0     | 3.700                                    | 0  | 0     | 0   |
| 20       | 53.38                | 43.69 | 2,93     | 0     | 0.135                                    | 0  | 0     | 0   |
| 21       | 55                   | 45    | 0        | 0     | 0.162                                    | 0  | 0     | 0   |
| 22       | 55                   | 45    | 0        | 0     | 0.676                                    | 0  | 0.676 | 0   |
| 23       | 55                   | 45    | 0        | 0     | 1.351                                    | 0  | 0     | 0   |
| 24       | 55                   | 45    | 0        | 0     | 0.000                                    | 0  | 12785 | 0   |
| 25       | 53                   | 43.5  | 0        | 0     | 1.350                                    | 0  | 0     | 0   |
| 26       | 53                   | 43.5  | 3.16     | 0     | 1.350                                    | 0  | 0     | 0   |
| 27       | 25.5                 | 72.5  | 0        | 0     | 0.135                                    | 0  | 0     | 0   |
| 28       | 25                   | 72.8  | 0        | 0     | 0.135                                    | 0  | 0     | 0   |
| 29       | 51,02                | 45,42 | 1,5      | 2,06  | 0,135                                    | 0  | 0     | 0   |
| 30       | 44,8                 | 49,79 | 3,23     | 2,18  | 0,135                                    | 0  | 0     | 0   |
| 31       | 45,75                | 50,83 | 0        | 3,42  | 0,135                                    | 0  | 0     | 0   |
| 32       | 54,12                | 44,29 | 1,59     | 0     | 0,135                                    | 0  | 0     | 0   |
| 33       | 43,9                 | 49,05 | 3,22     | 3,84  | 0,135                                    | 0  | 0     | 0   |
| 34       | 43                   | 47,78 | 0        | 4,08  | 0,135                                    | 0  | 0     | 0   |
| 35       | 43,59                | 48,43 | 0        | 3,97  | 0,27                                     | 0  | 0     | 0   |

### 7.2.3. Emülgatörsüz Poli(Floro Akrilat-co-MMA-co-BuA) Sentez

#### Metodu

Üçüncü deneme tipi ise emülgatör içermeyen saf akrilat kopolimerizasyonudur. Flor yine kabuk aşamasında reaktöre beslenmiştir. Referans olarak Cui et al., 2007 ve Cui et al., 2008' de makaleleri alınmıştır.

Flor içeren akrilatlar içinde O<sub>2</sub> çözünerek monomerlere bağlanarak kısa zincirlere oluşturur. Monomer ve reaktörde bulunan oksijen atomlarının gidermek için reaksiyon başlamadan reaktör ve monomerler azot gazına maruz bırakılmalıdır. Bu nedenle reaksiyona başlamadan önce ilk iki basamak polimerizasyonlarında ortalama otuz dakika azot gazı geçirilmiştir. Emülgatörsüz polimerizasyon basamağı ise tamamen azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Monomer I beslemesi ve su 300 rpm' de 75 °C' ye kadar karıştırılarak ısıtılır. Monomer beslemesi bitiminde 30 dakika beklendikten sonra APS başlatıcısının % 46 si 10g suda çözülüp damlatma hunisiyle reaktöre beslenir. Böylece polimerin çekirdek kısmı tamamlanmış olur. 5 saat boyunca polimerin çekirdek kısmının reaksiyonu sürer.

2 besleme hattı vardır:

1- Monomerlerin geri kalan kısmı,

2-Aynı zamanda, 10g suda çözülen başlatıcı APS (0,86 g) da ayrı damlatma hunisiyle beslenir. Besleme 30 dakikada dakikada tamamlanır.

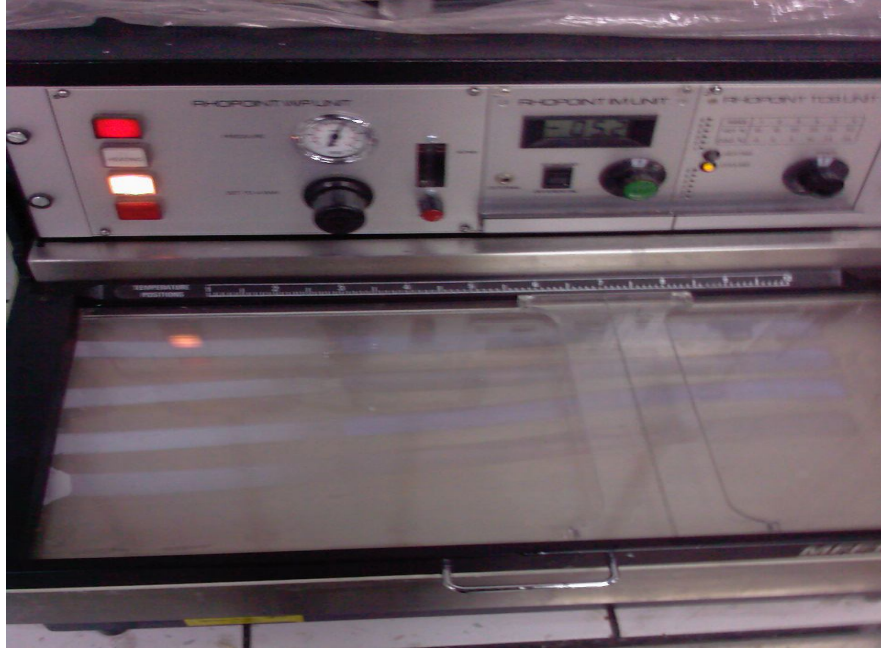
Besleme boyunca sıcaklık 75 °C' de (+/- 2 °C) sabit tutulur. NaHCO<sub>3</sub> reaktörde pH değerini ayarlamak için eklenir. Beslemeler tamamen bittiğinde son karışım 8 saat reaksiyonda kalır ve oda sıcaklığına 1 saat içinde soğutularak reaksiyon sonlandırılır. Ayrıca 2008 yılında yayınlanan referans makalede stabilizeyi arttırmak için çekirdek kısmının reaksiyonlarında reaktif emülgatör kullanılmıştır. Böylece çekirdek kısmında çapraz bağlar oluşmuştur. Bizim deneylerimizde reaktif emülgatör kullanılmamıştır. Çizelge 7.16' da reçete örneği verilmiştir.

Çizelge7.18. Emülgatörsüz Poli (Floro Akrlat-*co*-MMA-*co*-BuA) sentezi için reçete örneği.

| Kimyasal           | Ağırlık(g) | I. Besleme | II. Besleme |
|--------------------|------------|------------|-------------|
| BA                 | 42,4       | 32,3       | 10,1        |
| MMA                | 75,7       | 46,59      | 29,1        |
| Zonyl<br>TM        | 0          | 0          | 15,7        |
| SDS                | 0          | 0          | 0           |
| CA                 | 0          | 0          | 0           |
| APS                |            | 0,6        | 0,7         |
| NaHCO <sub>3</sub> | 0,6        | 0          | 0,6         |
| NOPCO              | 0          | 0          | 0           |
| Su                 | 219,8      | 197,82     | 21,98       |

#### 7.2.4 Minimum Film Oluşturma Sıcaklığı Ölçümü

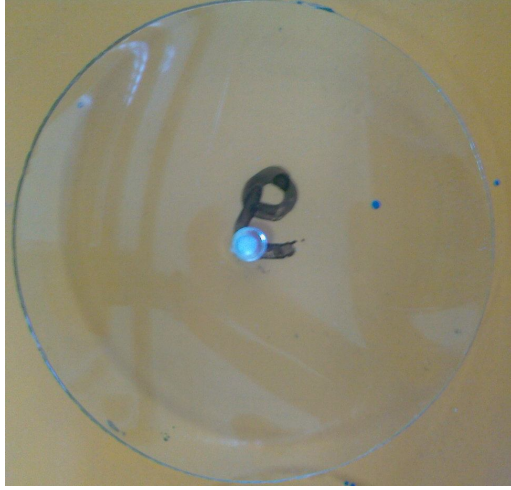
Latekslerin minimum film oluşturma sıcaklıkları Rhopoint Instruments MFFT-Bar. 60 cihazı kullanılarak ölçüldü. Bu cihaz Marshall Boya ve Vernik Sanayi A.Ş. laboratuvarında bulunmaktadır. Elektronik olarak sıcaklığın kontrol edildiği ve farklı sıcaklıklarda olan yüzeyde film oluşturulur ve filmlerin üzeri kapatılıp kuru havanın dolaşması sağlanır. Film oluşturmada küp şeklinde metal bar kullanılır.



Şekil 7.17. Minimum film oluşturma sıcaklığı ölçüm cihazı.

### 7.2.5. Camsı Geçiş Sıcaklığı Ölçümü

Lateks numunelerinin camsı geçiş sıcaklık ( $T_g$ ) değerleri Shimadzu DSC-50 cihazı ile belirlendi. Bu cihaz Marshall Boya ve Vernik Sanayi A.Ş. laboratuvarında bulunmaktadır. Her lateksten yaklaşık 10g kadar numune alındı, Şekil 7.16. Referans madde ile numune  $10\text{ }^{\circ}\text{C/dakika}$  hızında  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılarak ısıtma eğrisi çizildi. Isıtma eğrisinden  $T_g$  değeri hesaplandı.



Şekil7.18. Camsı geçiş sıcaklığı sıcaklığı ölçümü için numune alma.



Şekil 7.19. Camsı geçiş sıcaklığı sıcaklığı ölçüm cihazı.

### 7.2.6. Partikül Boyut Dağılımı Belirlenmesi

Lateks partikül boyut dağılımı Malvern Mastersizer 2000 cihazı ile gerçekleştirildi. Bu cihaz İmerys Mikro Mineral A.Ş labaratuvarında bulunmaktadır. Cihazda 0.02 $\mu$ m ile 2000 $\mu$ m boyutları arasındaki partiküller ölçülebilir.



Şekil 7.20. Mastersizer 2000 partikül boyutu belirleme cihazı.

### 7.2.7. Termal Stabilité Ölçümleri

Ayrıca latekslerin -10 °C stabilitelere ve +80 °C stabilitesine bakıldı. 16 saat -10 dereceye ayarlanmış buzlukta bekletildikten sonra 8 saat oda şartlarında bekletilen latekslere bu şekilde 4 döngü gerçekleştirildi ve stabilite kontrol edildi. +80 °C stabilitesi ise bu sıcaklığa setlenmiş etüvde 1 hafta boyunca lateks numunelerinin bekletilmesiyle gerçekleştirildi. 1 hafta sonunda numunelerin stabilitesi kontrol edildi. -10 °C ve +80 °C sıcaklıklar lateksin farklı iklim koşullarında stabilitesini koruyup koruyamayacağını test etmek için seçilmiştir. Ayrıca farklı taşıma sıcaklıklarında zaman (yaşlanma) faktörünü de deneylere dahil etmek için +80 °C gibi yüksek bir sıcaklık seçilmiştir.



Şekil 7.21. Deney 9 termal stabilite testi sonunda yapısı bozulan lateks.

### 7.2.8. Yüzey Karakterizasyonu

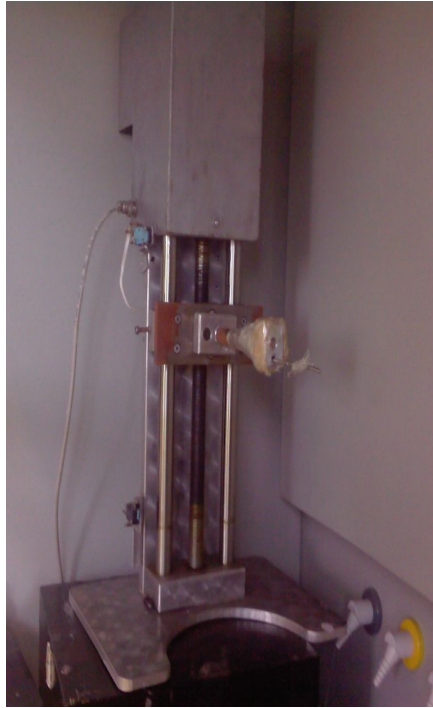
Emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenen polimerler cam lameller üzerine kaplandı. Oluşan filmler kuruduktan sonra temas açısı ölçümü yapıldı.

#### 7.2.8.1 Cam Yüzeyinin Hazırlanması

Lamellerin boyutu; 26 mm en ve 76 mm boydur. Camın yüzey temizliğinde kromik asit çözeltisi kullanıldı. 50 g sodyum dikromat 100 ml suda çözüldü ve üzerine toplam 1L çözelti olacak şekilde sülfürik asit eklendi. Kaplama yapılacak cam lameller 1-2 gün bu çözeltide bekletilip saf su ile temizlendi.

### 7.2.8.2. Daldırma (Dipping) Tekniği ile Cam Üzerine Film Kaplanması

Fimler daldırma (dipping) yöntemiyle kaplandı, latekse daldırma ve lateksten çıkarma hızı manule olarak ayarlandı. Lateks içinde cam lamel 1 dakika bekletildi. Oluşan filmlerin tozsuz ortamda kuruması sağlandı.



Şekil 7.22. Daldırma yöntemiyle cam yüzeyde film oluşturma.

### 7.2.8.3 Temas Açısı Ölçümleri

Kuruyan filmlerde KSV CAM 200 cihazı kullanılarak statik su temas açısı ölçümü yapıldı. Bu cihaz Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimyasal Teknolojiler laboratuvarında bulunmaktadır. Film üzerine kontrollü şırınga ile 5  $\mu$ l su damlatıldı. Her polimer kaplı lamel üzerinde üç noktada açı ölçümü gerçekleştirildi ve bunların ortalaması alındı.

## 8. BULGULAR ve TARTIŞMA

Çalışma üç farklı reçete üzerinden yürütüldü. Her reçetede monomer mol oranları değiştirildi. Birinci aşamada vinilasetat-bütül akrilat kopolimeri radikalik katılma polimerizasyonu ile polivinil alkol koruyucu kolloidi, amonyum persülfat başlatıcısı ve nonil fenol-30 emülgatörü kullanılarak gerçekleştirildi. İkinci tipteki çalışmalarda bütül akrilat-metil metakrilat kopolimeri aynı polimerizasyon yöntemiyle aynı tür başlatıcı kullanarak sentezlendi. Emülgatör olarak Disponil SLS 101 IS kullanıldı, koruyucu kolloid (polivinil alkol, vb.) kullanılmadı. Son çalışma aşamasında ise ikinci aşamada kullanılan monomer ve başlatıcı kullanılarak emülgatörsüz lateks sentezi gerçekleştirildi.

### 8.1. Polivinil Alkol İçeren Poli (Floro Akrilat-*co*-VAM-*co*-BuA) ve Poli (Floro Akrilat-*co*-Vam-*co*-MMA) Sentezi

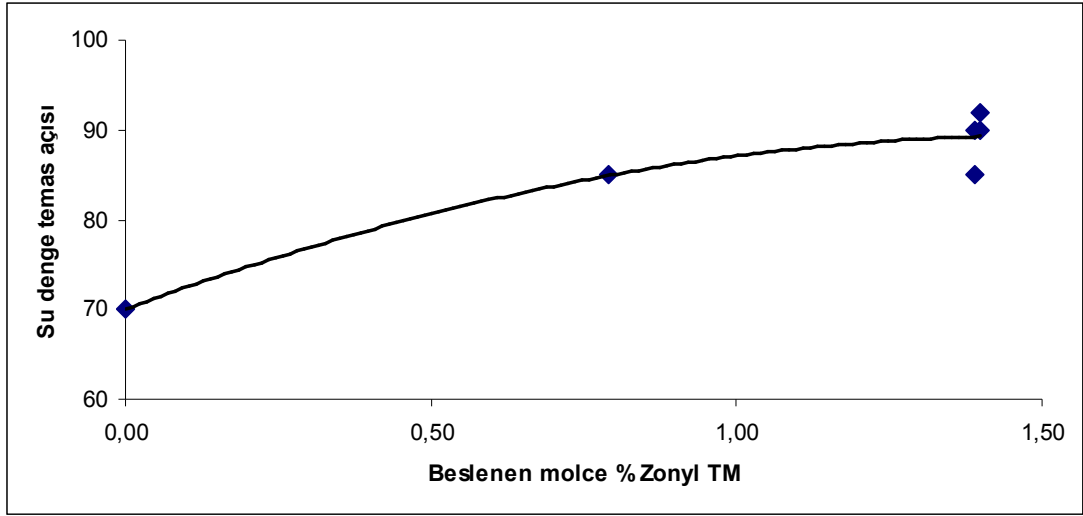
Vinil asetat ve bütül akrilat kopolimerizasyonu amonyum persülfat başlatıcı ve emülgatör olarak da nonil fenol 30 etokislat kullanılmıştır. Ayrıca vinil asetat metil metakrilat kopolimerizasyonu aynı şartlarda gerçekleştirilmiştir. Her iki kopolimerizasyona floro akrilat (Zonyl TM) katılmıştır. Çalışılan monomer oranları Çizelge 8.1.' de verilmiştir. Ayrıca deneyler sonunda elde edilen lateksin % verimi, viskozitesi ve su kontak açısı  $\theta$  değerleri Çizelge 8.2.' de verilmiştir. Bölüm 7.2.2' de açık şekilde yazılan reçete Erbil 1996, Erbil 2000 ve Sarac 2006 kaynaklarından yararlanılarak oluşturulmuştur. Erbil 1996 makalesinde sentezlenen vinil asetat bütül akrilat kopolimerinin yüzey özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu çalışmanın ışığında yayınlanan Sarac 2006 makalesine göre reçetede farklı koruyucu kolloid kullanılmıştır.

Çizelge 8.1. Polivinil Alkol İçeren Poli (Floro Akrilat-co-VAM-co-BuA) Ve Poli (Floro Akrilat-co-VAM-co-MMA) Lateks verimi, viskozitesi ve su temas açısı.

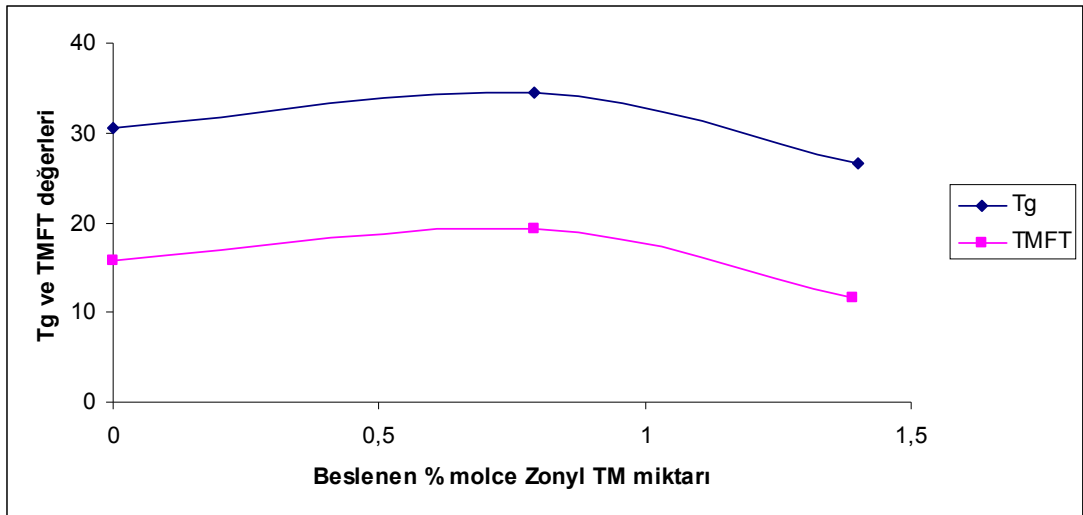
| Deney No | % verim | ( $\eta$ ) cps | $\Theta$ |
|----------|---------|----------------|----------|
| 1        | 97      | 3140           | 79       |
| 2        | 96      | 1980           | 60       |
| 3        | 100     | 18600          | 70       |
| 4        | 87      | 7210           | 79       |
| 5        | 90      | 5000           | 70       |
| 6        | 98      | 4100           | 73       |
| 7        | 99      | 79,8           | 75       |
| 8        | 98      | 5000           | 85       |
| 9        | 97      | 5080           | 71       |
| 10       | 98      | 1560           | 73       |
| 11       | 95      | 2140           | 70       |
| 12       | 97      | 1620           | 92       |
| 13       | 97      | 8900           | 90       |
| 14       | 97      | 5160           | 90       |

Çizelge 8.1’ de görüldüğü gibi su temas açısı ve viskozite değerleri değişmektedir. Temas açısı değişim aralığı dar olmasına rağmen Zonyl TM kullanımı ile lateksin su temas açısı artmıştır. Su temas açısı deney 8’ de molce % 0,79 Zonyl TM kullanıldığında (Bkz Çizelge 7.1) 85 derece iken molce %4 Zonyl TM kullanılan 12, 13 ve 14 denemelerinde 90 derecedir. Hiç Zonyl kullanılmayan deneme 3’ te ise 70 derecedir. Lineer bir artış söz konusudur, Şekil 8.1’ de görüldüğü gibi. Fakat, deney 11’ de beklenmeyen bir durum söz konusudur molce 1,39 Zonyl kullanılmasına rağmen su temas açısı 70 derecedir. Bunun nedeni verimin diğer denemelere göre daha düşük olması ve flor monomerinin deney şartlarında yaşanan ani sıcaklık değişimlerinden dolayı polimer zincirine iyi bağlanamamasıdır. Denemelerde ölçülen viskozite değerleri çok geniş bir aralıktadır. Bu deney tipinde koruyucu kolloid olarak kullanılan polivinil alkol viskozite artışlarına neden olmasıdır. Viskozite değerleri kullanılan polivinil alkol miktarına paralel olarak

artmıştır. Deneyin ilk aşamasında eklenen polivinil alkoller iyi çözünmediği takdirde deney sonunda sıcaklık düşürüldüğünde ani viskozite artışına neden olmaktadır.

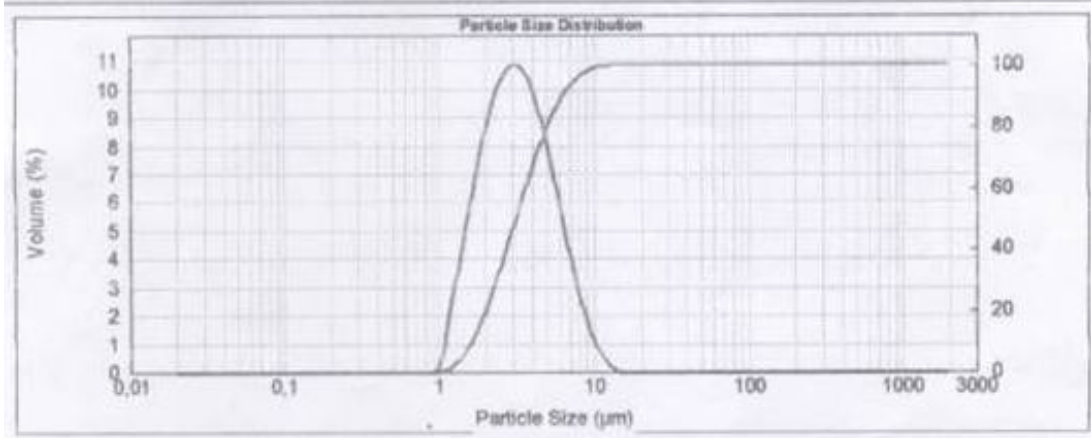


Şekil 8.1. Beslenen molce %Zonyl-TM miktarına bağlı olarak su denge temas açısı değişim grafiği (Deney No; 3, 8,11,12,13,14).



Şekil 8.2. Beslenen molce % Zonyl-TM miktarına bağlı olarak minimum film oluşturma sıcaklığı ( $T_{MFT}$ ) ve camı geçiş ( $T_g$ ) sıcaklığındaki değişim grafiği (Deney No; 3, 8,14).

Şekil 8.2' de beslenen molce % Zonyl TM miktarına göre ( Bkz Çizelge 7.1) minimum film oluşturma sıcaklığı ( $T_{MFT}$ ) ve camsı geçiş ( $T_g$ ) sıcaklığındaki değişim grafiği görülmektedir.



Şekil8.3. Deney 9 tanecik boyutu analizi.

Şekil 8.3' te görülen deney 9 tanecik boyutu analizi sayısal değerleridir. Deney 9 için ortalama tanecik boyutu  $3.2 \mu\text{m}$ ' dir (Bkz Çizelge 8.8). Polivinil alkol içeren deneylerden 3, 9 ve 14 için tanecik boyutu analizi yapılmış ve birbirine yakın değerler çıkmıştır. Polivinil alkol kullanıldığı için koruyucu kolloid kullanılmayan denemlere göre tanecik boyutu değerleri daha büyüktür.

Birinci aşama olan vinil asetat- butila akrilat kopolimeri ve vinil asetat- metil metakrilat kopolimeri sentezlendi ve oluşturulan polimerik filmin karakterizasyonu yapıldı. Ağırlıkça yüzde emülgatör nonil fenol 30 oranı her denemede % 1.5 olarak sabit tutuldu. APS ağırlık yüzdesi de % 3.8 ve %2.7 değerleri arasında değiştirildi. Deneylerde kullanılan % APS oranında azalma oldukça polimerizasyon verimi azaldı.

Monomer mol oranları sabit kalmak koşulu ile vinil asetat- butil akrilat kopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı vinil asetat- metil metakrilat kopolimerine göre daha düşük olduğu gözlemlendi. Bunun nedeni metil metakrilat homopolimerinin camsı geçiş sıcaklığının butil akrilat homopolimerine göre yüksek olmasıdır. Vinil asetat homopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı  $30^\circ\text{C}$  dir. Metil metakrilat homopolimerinin

camsı geçiş sıcaklığı 105 °C dir . Bu da oda koşullarında oluşturulan filmin şeffaflığına etki etmiştir. Yüksek metil metakrilat mol oranlarında sentezlenen lateksin oda koşullarında oluşturulan filmi şeffaf değildir. Zonyl TM Tg değeri 40 °C, diğer yandan Tm değeri de 63 °C civarındadır.

Vinil astat homopolimeri, Vinil astat- butil akrilat ve vinil astat- metil metakrilat kopolimerlerinin denge su temas açıları ise 70° ve 79° arasında değişmektedir. Bu aşamada sentezlenen Zonyl TM- VAM- MMA- BuA polimerinin denge su temasa açısı 90°- 92° olarak ölçüldü. Zonyl TM- VAM- BuA terpolimerinin denge su temas açısı 90° olarak ölçüldü. Zonyl TM kullanımı su temas açısını arttırmıştır. Deneylerde kullanılan polivinil alkolün suyu sevmesinden dolayı oluşturulan filmlerin suya dayanıklılığı azdır. Daldırma tekniği sonucu cam üzerine kaplanan filmler suyla temas ettiğinde film zarar görmüştür.

+ 80 °C ve – 10 °C stabilite testinden birinci aşama deneylerde hazırlanan floroakrilat-vinil asetat kopolimerleri geçememiştir. Bunun nedeni de kullanılan koruyucu kolloid polivinil alkolün ve emülgatörün lateksin termal dengesini zayıflatmasıdır.

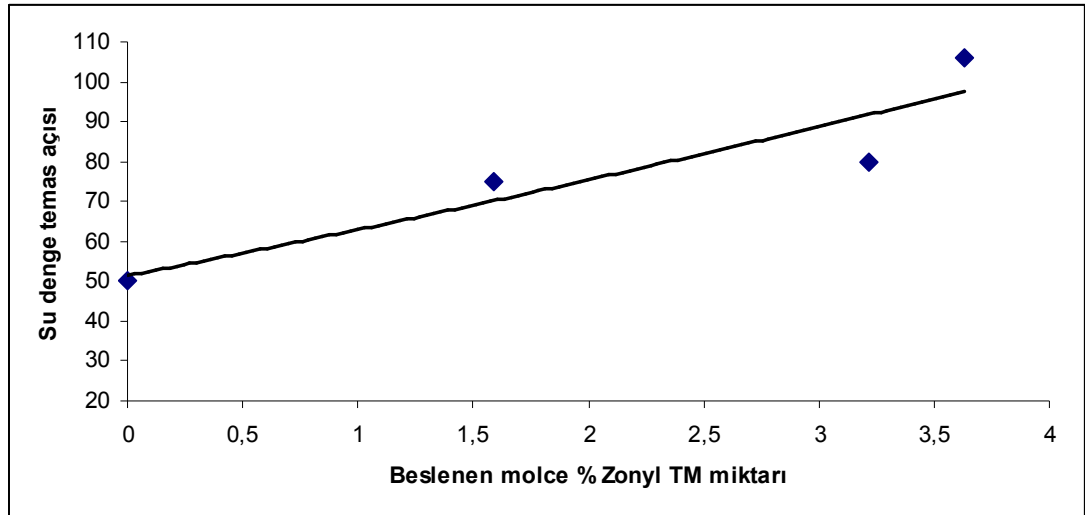
## **8.2 SDS Emülgatörü İçeren Poli(Floro Akrilat-co-Mma-co-BuA) Sentezi**

Zonyl TM, Butil akrilat ve metil metakrilat kullanılarak emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle hazırlanan lateksler yarı emülsiyon oluşturma tekniği kullanılarak ve bu yarı emülsiyon reaktöre kabuk aşamasında beslenerek gerçekleştirildi. Bu deneylerde koruyucu kolloid kullanılmadı. Deneyler farklı monomer % değerlerinde yapıldı, Çizelge 8.3. bu reçetenin oluşturulmasında Bölüm 7.2.2’ de ayrıntılı olarak incelenen Cheng et al., 2002 ve Chen et al., 2006 makalelerinden yararlanılmıştır. Cheng et al., 2002 makalesi Chen et al., 2006 makalesinde kullanılan polimerizasyon yönteminde olarak verilmiştir. Örnek reçeteye göre BA, emülgatör SDS, su reaktörde karıştırılır ve başlatıcı APS eklenir, 70 °C’ye kadar ısıtılır. 78 °C’de 10 dakika tutulur. MMA, Zonyl TM, BuA, APS, emülgatör 3 saatte damlatma hunilerinden damlatılarak besleme yapılır. Damlatma

bitiminde 80 °C’de 1 saat karıştırmaya devam edilir. Rekatör sıcaklığı oda sıcaklığına düşürülür ve sodyum bikarbonat ekenerek pH ayarlanır.

Çizelge 8.2 Chen et al., 2006 makalesi örnek reçete.

| Kimyasal adı | Ağırlıkça % |
|--------------|-------------|
| BA           | 18          |
| MMA          | 12          |
| SDS          | 3,7         |
| APS          | 0,4         |
| Su           | 59,23       |
| Zonyl TM     | 6,67        |
| Toplam       | 100         |



Şekil 8.4. Beslenen molce %Zonyl-TM miktarına bağlı olarak su denge temas açısı değişim grafiği (Deney No; 15, 28, 29, 31).

Çizelge 8.3. SDS Emülgatör İçeren Poli(Floro Akrilat-*co*-MMA-*co*-BuA) su temas açısı, % mol oranı, emülgatör tipi ve % ağırlık emlgatör oranı.

| Deney No | Momomer Mol Oranı(%) |       |          |       | Emülgatör Tipi ve Emülgatör Ağırlığı (%) |    |        |     | Su temas Açısı |
|----------|----------------------|-------|----------|-------|------------------------------------------|----|--------|-----|----------------|
|          | BA                   | MMA   | Zonyl TM | N-MAC | SDS                                      | CA | FSN    | FSO |                |
| 15       | 53.04                | 43.33 | 3,63     | 0     | 0.135                                    | 0  | 0      | 0   | 106            |
| 16       | 53.04                | 43.33 | 3,63     | 0     | 0.135                                    | 0  | 0      | 0   | 104            |
| 17       | 53.04                | 43.33 | 3,63     | 0     | 0.135                                    | 0  | 0      | 0.1 | 99             |
| 18       | 55.01                | 44.99 | 0        | 0     | 0.135                                    | 0  | 0      | 0   | 76             |
| 19       | 53.25                | 43.57 | 3,18     | 0     | 3.700                                    | 0  | 0      | 0   | -              |
| 20       | 53.38                | 43.69 | 2,93     | 0     | 0.135                                    | 0  | 0      | 0   | -              |
| 21       | 55                   | 45    | 0        | 0     | 0.162                                    | 0  | 0      | 0   | -              |
| 22       | 55                   | 45    | 0        | 0     | 0.676                                    | 0  | 0.676  | 0   | 25             |
| 23       | 55                   | 45    | 0        | 0     | 1.351                                    | 0  | 0      | 0   | 55             |
| 24       | 55                   | 45    | 0        | 0     | 0.000                                    | 0  | 12,785 | 0   | 25             |
| 25       | 53                   | 43.5  | 0        | 0     | 1.350                                    | 0  | 0      | 0   | 50             |
| 26       | 53                   | 43.5  | 3.16     | 0     | 1.350                                    | 0  | 0      | 0   | 50             |
| 27       | 25.5                 | 72.5  | 0        | 0     | 0.135                                    | 0  | 0      | 0   | -              |
| 28       | 25                   | 72.8  | 0        | 0     | 0.135                                    | 0  | 0      | 0   | -              |

Çizelge 8.4. SDS Emülgatör İçeren Poli(Floro Akrlat-*co*-MMA-*co*-BuA) su temas açısı, % mol oranı, emülgatör tipi ve % ağırlık emlgatör oranı.

| Deney No | Momomer Mol Oranı(%) |       |          |       | Emülgatör Tipi ve Emülgatör Ağırlığı (%) |     |     |     | Su temas Açısı |
|----------|----------------------|-------|----------|-------|------------------------------------------|-----|-----|-----|----------------|
|          | BA                   | MMA   | Zonyl TM | N-MAC | SDS                                      | CA  | FSN | FSO |                |
| 29       | 51,02                | 45,42 | 1,5      | 2,06  | 0,135                                    | 0   | 0   | 0   | 80             |
| 30       | 44,8                 | 49,79 | 3,23     | 2,18  | 0,135                                    | 0   | 0   | 0   | 90             |
| 31       | 45,75                | 50,83 | 0        | 3,42  | 0,135                                    | 0   | 0   | 0   | 70             |
| 32       | 54,12                | 44,29 | 1,59     | 0     | 0,135                                    | 0   | 0   | 0   | 75             |
| 33       | 43,9                 | 49,05 | 3,22     | 3,84  | 0,135                                    | 0   | 0   | 0   | 80             |
| 34       | 43                   | 47,78 | 0        | 4,08  | 0,135                                    | 0   | 0   | 0   | -              |
| 35       | 43,59                | 48,43 | 0        | 3,97  | 0,27                                     | 0   | 0   | 0   | 50             |
| 36       | 32,58                | 60,56 | 0        | 3,72  | 0,135                                    | 0   | 0   | 0   | -              |
| 37       | 46,42                | 46,46 | 3,25     | 3,87  | 0,135                                    | 0   | 0   | 0   | 80             |
| 38       | 47,43                | 47,43 | 1,49     | 3,65  | 0,135                                    | 0   | 0   | 0   | 76             |
| 39       | 47,41                | 47,41 | 1,5      | 3,67  | 0,135                                    | 0   | 0   | 0   | 78             |
| 40       | 37,98                | 56,97 | 1,47     | 3,59  | 0,135                                    | 0   | 0   | 0   | 78             |
| 41       | 46,41                | 46,42 | 3,28     | 3,89  | 0,135                                    | 0   | 0   | 0   | 84             |
| 42       | 41,8                 | 51,11 | 3,24     | 3,85  | 0,135                                    | 0   | 0   | 0   | 80             |
| 43       | 55                   | 45    | 0        | 0     | 0,27                                     | 0,9 | 0   | 0   | -              |

Çizelge 8.5. SDS Emülgatör İçeren Poli(Floro Akrilat-co-MMA-co-BuA) sonuçları.

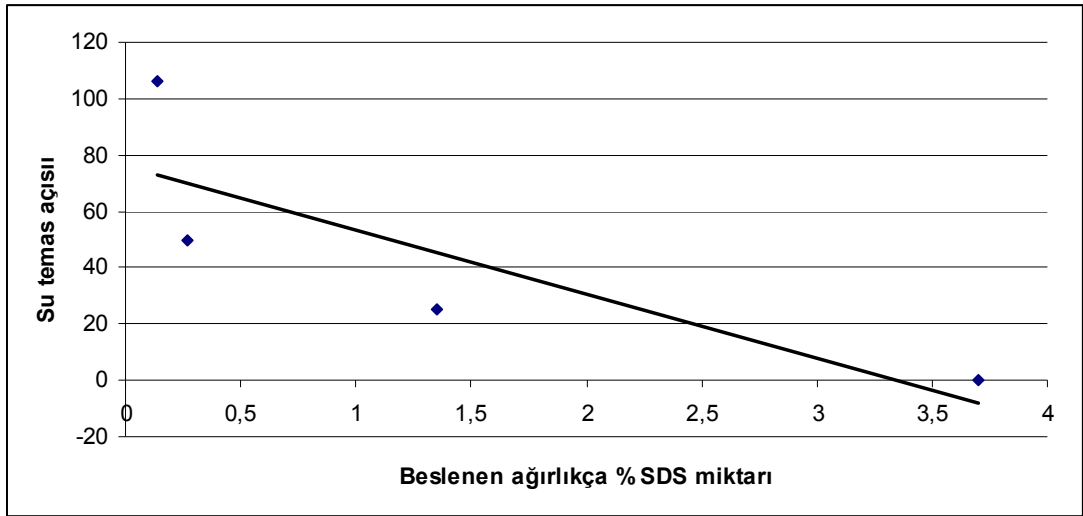
| Deney No | Film özellikleri       | Su temas açısı (cam) | Viskozite (η) cps<br>(T=20–25°C, S: 61, 12rpm) | % Verim | SDS Miktarı %w |
|----------|------------------------|----------------------|------------------------------------------------|---------|----------------|
| 15       | Yüzey pürüzsüz, saydam | 106                  | 6,50                                           | 88,141  | 0,135          |
| 16       | Yüzey pürüzsüz, saydam | 104                  | 7,50                                           | 90,967  | 0,135          |
| 17       | Yüzey pürüzsüz, saydam | 99                   | 8,2                                            | 90,214  | 0,135          |
| 18       | Yüzey pürüzsüz, saydam | 76                   | 10                                             | 95,048  | 0,135          |
| 19       | Yüzey pürüzsüz, saydam | -                    | 77280                                          | 92,186  | 3,700          |
| 20       | Yüzey pürüzlü          | -                    | 36                                             | 89,804  | 0,135          |
| 21       | Saydam                 | -                    | 11                                             | 86,135  | 0,162          |
| 22       | Yüzey pürüzsüz, saydam | 25                   | 1350                                           | 93,602  | 0,675          |
| 23       | Yüzey pürüzsüz, saydam | 55                   | -                                              | 98,786  | 1,350          |
| 24       | Yüzey pürüzsüz, saydam | 25                   | 93                                             | 94,464  | 1.350(FSO)     |
| 25       | Yüzey pürüzsüz, saydam | 50                   | 30                                             | 90,752  | 1,350          |
| 26       | Yüzey pürüzsüz, saydam | 50                   | 50                                             | 89,172  | 1,350          |
| 27       | beyaz                  | -                    | 6                                              | 86,559  | 0,135          |
| 28       | beyaz                  | -                    | 14                                             | 93,355  | 0,135          |
| 29       | Yüzey pürüzsüz, saydam | 80                   | 18                                             | 89,619  | 0,135          |
| 30       | Yüzey pürüzsüz, saydam | 90                   | 14                                             | 86,858  | 0,135          |

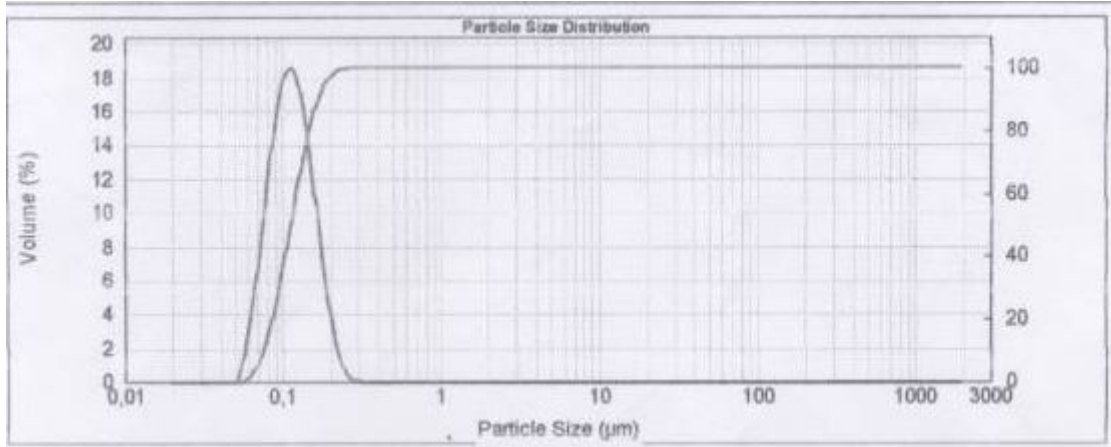
Çizelge 8.6.SDS Emülgatör İçeren Poli(Floro Akrilat-co-MMA-co-BuA) sonuçları.

| Deney No | Film özellikleri       | Su temas açısı (cam) | Viskozite ( $\eta$ ) cps<br>(T=20–25°C,<br>S: 61, 12rpm) | % Verim | SDS Miktarı %w |
|----------|------------------------|----------------------|----------------------------------------------------------|---------|----------------|
| 31       | Yüzey pürüzsüz, saydam | 70                   | 17                                                       | 90,973  | 0,135          |
| 32       | Yüzey pürüzsüz, saydam | 75                   | 18,00                                                    | 90,659  | 1,350          |
| 33       | Yüzey pürüzsüz, saydam | 80                   | 56,60                                                    | 90      | 0,135          |
| 34       | -                      | -                    | -                                                        | -       | 0,135          |
| 35       | Yüzey pürüzsüz, saydam | 50                   | 27,90                                                    | 86,744  | 0,270          |
| 36       | beyaz                  | -                    | 39,00                                                    | 88,826  | 0,135          |
| 37       | Yüzey pürüzsüz, saydam | 80                   | 19,00                                                    | 86,325  | 0,135          |
| 38       | Yüzey pürüzsüz, saydam | 76                   | 32,00                                                    | 87,116  | 0,135          |
| 39       | Yüzey pürüzsüz, saydam | 78                   | 16,60                                                    | 93,144  | 0,135          |
| 40       | Yüzey pürüzsüz, saydam | 78                   | 12,50                                                    | 91,701  | 0,135          |
| 41       | Yüzey pürüzsüz, saydam | 84                   | 11,00                                                    | 91,718  | 0,135          |
| 42       | Yüzey pürüzsüz, saydam | 80                   | 12,00                                                    | 91,318  | 0,135          |
| 43       | Film oluşmadı          | -                    | -                                                        | -       | -              |



Şekil 8.5. Beslenen ağırlıkça % sodyum dodesil sülfat miktarına bağlı olarak viskozite değişim grafiği ( Deney Numaraları; 15, 21, 26, 35).





Şekil 8.7. Deney 15 tanecik boyutu analizi.

Şekil 8.6' da görülen deney 15 tanecik boyutu analizi sayısal değerleridir. Deney 15 için ortalama tanecik boyutu  $0.113 \mu\text{m}$ ' dir (Bkz Çizelge 8.8). Emülgatör SDS içeren deneylerden 15, 16, 33 ve 35 için tanecik boyutu analizi yapılmış ve birbirine yakın değerler çıkmıştır. Koruyucu kolloid kullanılmadığı için diğer ilk tipteki denemelere göre bu denemelerin tanecik boyutları küçüktür. Partikül boyutu dağılımı da koruyucu kolloid kullanılan deneylere göre daha dar aralıktadır.

Çalışmamızın ikinci bölümü olan poli(floro akrilat-co-MMA-co-BuA) polimeri sentezlendi. Sentezleme yöntemi olarak çekirdeğin üzerine oluşturulan yarı emülsiyon kabuk kısmı olarak başlatıcıyla ayrı damlatma hunilerinde eş zamanlı beslendi. Emülgatörün ağırlıkça % olarak artırılıp diğer parametrelerin sabit tutulduğu denemelerde viskozitenin arttığı gözlenmiştir. Emülgatör miktarı arttıkça su temas açısı azalmış hatta bazı film yüzeylerinde damla yayıldığı için açı okunamamıştır. Zonyl TM katılmadan deney 8' de oluşturulan kopolimerin su temas açısı  $76^\circ$  (Bkz Çizelge 8.4) , Zonyl TM içeren deney 15 ve 16 (Bkz Çizelge 8.4) lateks filminin su temas açısı ise  $104^\circ$  ve  $106^\circ$  olarak ölçülmüştür. Referans alınan makalelerde dinamik kontak açı ölçümleri yapılmış ve yayılma açısının Zonyl TM kullanılmayan denemelerde  $70^\circ$  dereceden ağırlıkça %6.67 Zonyl TM kullanılan denemelerde  $105^\circ$  dereceye yükseldiği doğrulanmıştır [Chen et al., 2006].

Butil akrilatın % ağırlık olarak metil metakrilattan fazla olduğu latekslerin camsı geçiş sıcaklıkları ve minimum film oluşturma sıcaklığı düşmüştür. Butil

akrilat homopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı  $-54^{\circ}\text{C}$  dir [Schneider, 1997]. Camsı geçiş sıcaklığı ve minimum film oluşturma sıcaklıkları vinil astat monomeri kullanılan deneylere göre çok fazla düşmüştür. Bunun nedeni butil akrilat gibi camsı geçiş sıcaklığı düşük olan monomerin kullanılmasıdır. Metil metakrilat homopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı  $105^{\circ}\text{C}$  dir. Yüksek metil metakrilat mol oranlarında sentezlenen lateksin oda koşullarında oluşturulan filmi şeffaf değildir. Zonyl TM Tg değeri  $40^{\circ}\text{C}$ .

Tanecik boyutu vinil astat kullanılarak sentezlenen kopolimerlere göre daha düşüktü;  $3\ \mu\text{m}$ ' den  $0.1\ \mu\text{m}$ ' ye düşmüştür. SDS emülgatörü varlığında nükleasyon fazladır, dolayısıyla partükül sayısı fazladır.  $+80^{\circ}\text{C}$  stabilite deneyinde stabilite gözlenmemiştir.  $-10^{\circ}\text{C}$  stabilitede ise 3. döngüye kadar stabil kalmıştır sentezlenen lateksler. Referans alınan makalede termal stabilite testleri  $+50^{\circ}\text{C}$  ve  $-5^{\circ}\text{C}$ ' de 2 döngüde yapılmıştır ve lateks stabilitelerinde değişim gözlenmemiştir.  $+80^{\circ}\text{C}$  gibi yüksek bir sıcaklığın seçilmesinin nedeni termal stabiliteyi ve yaşlandırmayı bir arada görmektir.

Bu aşamanın deneylerinin büyük bölümünde emülgatör olarak SDS kullanılmıştır. Referans alınan Cheng et al., 2002 makalesinde SDS Zonyl FSO ve FSN gibi noniyonik emülgatörlere ye göre daha etkili bir emülgatördür olduğu kanıtlanmıştır. Flor içeren Zonyl FSO ve Zonyl FSN kullanılan denemelerde su temas açısı bakımında iyi sonuçlar elde edilmedi, açı  $25^{\circ}$  olarak okundu. Bir denemede setil alkol emülgatör olarak kullanıldı, bu denemede de su damlası polimerik film üzerinde yayıldığı için okunamadı. N- metilol akrilamid çapraz bağlayıcı olarak molce %2-4 arasında kullanılmıştır. Polimerik filmlerin su temas açısına olumlu bir etkisi gözlenmemiştir. Açı bu monomerin kullanıldığı deneylerde ortalama  $80^{\circ}$  olarak okunmuştur. SDS miktarı dışındaki tüm parametrelerin sabit kaldığı deneylerde SDS miktarı arttıkça % dönüşümün arttığı gözlenmiştir. Bu referans alınan makalelerde de kanıtlanmıştır. Bunun nedeni oluşan serbest radikalin ve ortamda bulunan monomerinlerin tamama yakınının yeterli sayıdaki misellerde polimer zinciri oluşturmalarıdır. Bu aşama deneylerinde kullanılan emülgatör suyu sevdiği için cam üzerine kaplanan polimerik filmler suyla temas ettiğinde atmıştır. Chen et al., 2006 makalesinde sentezlenen latekslerden oluşturulan polimerik

filmlerin suyu absorbe ettikleri ve bu absorpsiyonun emülgatörün ağırlıkça % miktarı arttıkça arttığı kanıtlanmıştır.

### 8.3 Emülgatörsüz Poli(Floro Akrilat-*co*-MMA-*co*-BuA)

#### Sentezi

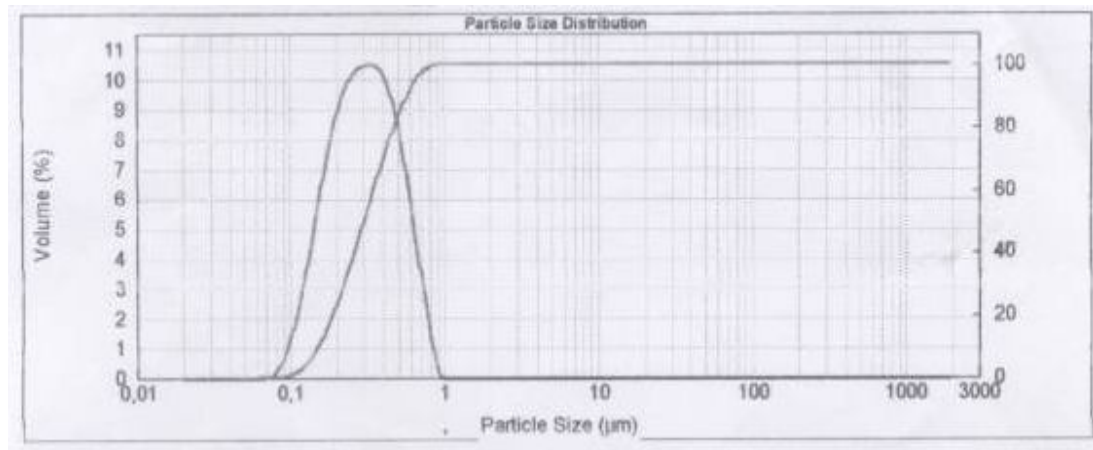
Emülsiyon polimerizasyonunun temel problemlerinden biri olan emülgatörün olumsuz etkilerini gidermek için bu yöntemle polimerizasyon yapılmıştır. Bu olumsuz etkilerin en önemlisi son ürün olan lateksin emülgatör kullanımından dolayı safsızlığının fazla olmasıdır. Ayrıca, bir önceki deneme setlerinde de kanıtlandığı gibi emülgatör kullanımıyla lateks filmin su temas açısı doğru orantılı olarak düşmektedir (Bkz. Şekil 8.6). Çeşitli monomer oranlarında polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon iki aşamada yapıldı. Birinci aşama çekirdek oluşum aşamasıdır. İkinci aşama ise kabuk oluşumudur. Emülgatör olmadığı için polimerizasyon yapılan diğer polimerizasyonlardan uzun sürmüştür. Bu nedenle çekirdek oluşumundan sonra ara verilip kabuk oluşumuna için reaktör yeniden reaksiyon sıcaklığına çıkarılıp üzerine kabuk monomeri ve başlatıcı beslenmiştir. Bu bölümde sentezlenen lateksin reçetesinin oluşturulmasında Bölüm 7.2.3' te incelenen Cui 2007 ve 2008 makalelerinden yararlanılmıştır. Denemelerde flor kaynağı olarak, referans alınan makalelerde kullanılan DFHMA yerine Zonyl TM kullanılmıştır.

Çizelge 8.7 Emülgatörsüz Poli(Floro Akrilat-*co*-MMA-*co*-BuA) kopolimerizasyonu % mol oranları.

| Deney No | % Mol |       |          |
|----------|-------|-------|----------|
|          | BA    | MMA   | Zonyl TM |
| 44       | 33,77 | 66,23 | 0,00     |
| 45       | 31,40 | 65,70 | 2,90     |
| 46       | 39,39 | 60,61 | 0,00     |
| 47       | 39,23 | 60,77 | 0,00     |
| 48       | 38,99 | 61,01 | 0,00     |

Çizelge 8.8.Emülgatörsüz Poli (Floro Akrilat-*co*-MMA-*co*-BuA) kopolimerizasyonu lateks verimi, viskozitesi ve su kontak açısı.

| No | % verim | ( $\eta$ ) cps | $\theta$ |
|----|---------|----------------|----------|
| 44 | 91,8    | 3              | 120      |
| 45 | 90      | 2              | 106      |
| 46 | —       | —              | —        |
| 47 | 98,3    | 4,3            | 104      |
| 48 | —       | —              | —        |



Şekil 8.8. Deney 45 tanecik boyutu analizi.

Sentezlenen polimerler termal stabilite testlerinden başarıyla geçmiştir, bu da emülgatörün termal stabiliteye olumsuz etkisini göstermektedir. Latekslerin tanecik boyutu deney 44 ve 45’ te 0,1 μm deney 47 ve 48’ de 0,3 μm’ dir. Vinil asetat monomeri ve koruyucu kolloid kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar sonunda elde edilen latekslerin tanecik boyutuna göre tanecik boyutu bu denemelerde daha küçüktür. Zonyl TM Tg değeri 40 °C. Butil akrilat homopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı -54 °C dir. Metil metakrilat homopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı 105 °C dir. Yüksek metil metakrilat mol oranlarında sentezlenen lateksin oda koşullarında oluşturulan filmi şeffaf değildir.

Deneylerde emülgatör kullanılmadığı için diğer aşamalarda elde edilen polimerik filmler gibi suya karşı dayanıksız değildir elde edilen filmler. Su ile temas ettiğinde filimlerde deformasyon diğer filmlere göre daha uzun süre sonra görülmüştür. Denge su temas açıları ise 104-120° arasında değişmiştir. Referans alınan Cui et al., 2007 makalesinde su temas açısı 116° olarak ölçülmüştür. Bu çalışmamızın sonuçlarıyla paraleldir.

Reaksiyon sıcaklığı da 75 °C dir bu aşamada. Diğer reçetelere göre nispeten düşük bir değerdir. Bu reçetede % katı oranı diğer iki aşama polimerizasyonlara göre düşüktür. Emülgatör kullanılmadığı için suyu sevmeyen monomerlerin su içinde polimerizasyonu zor olmaktadır. Diğer reçetelerde % 40 ve üzerinde çalışılırken emülgatörsüz reçetelerde %25-30 arasında çalışılmıştır. Çalışılan katı miktarları referans alınan makalelerle aynıdır. Fazla katı miktarı kullanılan polimerizasyonda çökme meydana gelmiştir. Bu reçetelerde emülgatör olmadığı için reaksiyonda yüksek katı miktarında stabilite sağlanamamıştır. Kullanılan monomerlerin suda çözünürlüğü çok az olduğu için polimerizasyon yüksek karıştırma devirinde gerçekleştirildi. Reaksiyon süresi emülgatör kullanılan geleneksel yöntemle göre çok uzundur. Bu durum benzer çalışmanın yapıldığı referans makalelerde de aynıdır.

## 8.4. Minimum Film Oluşturma Ve Camsı Geçiş Sıcaklığı

Çalışmamızı üç aşamaya ayırdık. Her aşamadan iyi viskozite ve temas açısı değeri veren numunelerin minimum film oluşturma sıcaklığı ve camsı geçiş sıcaklığı değerlerine bakıldı.

Çizelge 8.9. Polivinil Alkol İçeren Poli (Floro Akrilat-Co-VAM-Co-BuA) Ve Poli (Floro Akrilat-Co-VAM-Co-MMA) reçete; Latekslerin minimum film oluşturma ve camsı geçiş sıcaklıkları.

| Deney No | TMFT (°C) | Tg (°C) |
|----------|-----------|---------|
| 3        | 15.8      | 30.6    |
| 9        | 19.4      | 34.5    |
| 14       | 11.7      | 26.6    |

Çizelge 8.10 Emülgatör SDS İçeren Poli(Floro Akrilat-Co-MMA-Co- BuA) reçete; Latekslerin minimum film oluşturma ve camsı geçiş sıcaklıkları.

| Deney No | TMFT (°C) | Tg (°C) |
|----------|-----------|---------|
| 15       | -1.4      | 2.9     |
| 16       | -1.4      | 2.9     |
| 33       | -1.4      | 2.9     |
| 35       | -1.4      | 2.9     |

## 8.5. Termal Stabilite

+ 80 °C’ de bir hafta bekletilen numunelerden 66 ve 33 numaralı numuneler stabil kalmıştır. -10 °C stabilitede ise üçüncü döngüde sadece numune 9 stabilitesini yitirmiştir, Çizelge 8.8. bu kısımda incelenen numuneler görülmektedir. Emülgatörü olmadan üretilen lateksler termal stabilite testlerinden geçmiştir. Emülgatörün termal stabilite üzerindeki olumsuz etkisi görülmektedir.

Çizelge 8.11. Termal stabilite test sonuçları.

| Reçete Adı                                                                                      | Deney No | +80 °C | -10 °C |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|--------|--------|
| Polivinil Alkol İçeren Poli (Floro Akrilat-co-VAM-co-BuA) Ve Poli (Floro Akrilat-co-VAM-co-MMA) | 3        | -      | -      |
|                                                                                                 | 9        | -      | -      |
| Emülgatör SDS İçeren Poli(Floro Akrilat-co-MMA-co-BuA)                                          | 3315     | -      | +      |
|                                                                                                 | 5133     | -      | +      |
| Emülgatörsüz Poli(Floro Akrilat-co-MMA-co-BuA)                                                  | 6648     | +      | +      |

## 8.6. Tanecik Boyutu Analizi

Ortalama tanecik boyut analizi sonuçları Çizelge 8.8.’ de görülebilir.

Çizelge 8.12. Polivinil Alkol İçeren Poli (Floro Akrilat-co-VAM-co-BuA) Ve Poli (Floro Akrilat-co-VAM-co-MMA) reçete; Latekslerin ortalama tanecik boyutları.

| Deney No | Ortalama Tanecik Boyutu (µm) |
|----------|------------------------------|
| 3        | 3.247                        |
| 9        | 3.156                        |
| 14       | 3.462                        |

Çizelge 8.13. Emülgatör SDS İçeren Poli(Floro Akrilat-*co*-MMA-*co*-BuA) reçete; Latekslerin ortalama tanecik boyutları.

| Deney No | Ortalama Tanecik Boyutu (µm) |
|----------|------------------------------|
| 15       | 0.113                        |
| 16       | 0.106                        |
| 33       | 0.121                        |
| 35       | 0.110                        |

Çizelge 8.14. Emülgatörsüz Poli(Floro Akrilat-*co*-MMA-*co*-BuA) reçete; Latekslerin ortalama tanecik boyutları.

| Deney No | Ortalama Tanecik Boyutu (µm) |
|----------|------------------------------|
| 44       | 0.114                        |
| 45       | 0.153                        |
| 47       | 0.300                        |
| 48       | 0.302                        |

Polivinil alkol içeren reçetelerden elde edilen latekslerin tanecik boyutları daha büyüktür. Diğer reçetelerde bu etki olmadığı için tanecik boyutları küçüktür. SDS varlığında sentezlenen latekslerde ise ortalama tanecik boyutu emülgatörsüz sentezlenen latekslerden nispeten küçüktür. SDS emülgatörü ortalama tanecik boyutunu küçültmüştür.

## 9. SONUÇ

Literatürde yapılan çalışmalar ve bizim çalışmamız arasındaki en önemli fark her deney aşamasında Zonyl TM' nin film ve lateks üzerindeki etkisinin incelenmesi ve üç farklı lateks reçetesinin paralel çalışmalarla sentezlenmesidir.

Polivinil alkol içeren poli(floro akrilat-co-VAM-co-BUA) ve poli(floro akrilat-co-VAM-co-MMA) latekslerinde kullanılan polivinil alkolün lateks viskozitesini arttırdığı görülmüştür, 1980 cps ve 18600 cps aralığındadır viskozite değerleri. Zonyl TM miktarı ağırlıkça %2.66-7.71 oranında değiştirilmiştir, Zonyl TM içeren polimerik filmlerin su temas açısı  $85^{\circ}$ – $90^{\circ}$  arasında Zonyl TM % ağırlık oranı arttıkça artmıştır. Florlu monomer içermeyen polimerik filmlerin su temas açısı  $70^{\circ}$  dir. Sentezlenen latekslerin verimi %95-100 arasında değişmektedir bu polimerizasyonun neredeyse tam olarak gerçekleştiğini gösterir. Bunun dışına çıkan iki deneme vardır, deneme 4 ve 5 (Bkz Çizelge 8.8). Bu durumun nedeni uygun olmayan reaksiyon şartlarıdır. Beslenen Zonyl-TM miktarının arttırılmasıyla serbest hacmin artmasına bağlı olarak  $T_g$  değerlerinde azalma gözlemlendi. Zonyl-TM-MMA kopolimerlerinin  $T_g$  değerleri 72 ile  $45^{\circ}\text{C}$  arasında değişirken butil akrilat monomeri kullanılarak sentezlenen polimerde yan grupları bir dal biçiminde uzadı ve serbest hacm arttı buna bağlı olarak  $T_g$  değerlerinde azalarak  $26.6^{\circ}\text{C}$  ye düşüş gözlemlendi.  $T_{MFT}$  değerleri için de paralel sonuçlar geçerlidir. Polivinil alkol kullanılarak sentezlenen lateksler uzun süre bekletildikten sonra faz ayrımı şeklinde çökme gözlemlenmiştir. Karıştırıldığında faz ayrımı giderilmiştir. Termal stabiliteleri de düşüktür bu latekslerin. Tanecik boyutları da polivinil alkol kullanımı nedeniyle büyüktür. Cam yüzeye kaplanan latekslerin su ile temasında deformasyon gözlemlendi.

Poli (floro akrilat-co-MMA-co-BuA) setinde gerçekleşen polimerizasyonlarda, SDS emülgatör miktarı arttırıldıkça lateks viskozitesinde artış olmuştur. Deney 15' te ağırlıkça %0.135 SDS kullanıldığında viskozite değeri 6.5 cps okunmuştur, deney 26' da ise ağırlıkça 1.35 SDS kullanılmış ve viskozite 50cps okunmuştur. Emülgatör miktarı arttıkça polimerik filmlerin su temas açısı düşmüştür. Yukarıda örnek olarak verilen denemelerde su temas açıları sırasıyla 106 ve 50 derece olarak okunmuştur. Emülgatörün termal stabiliteyi de zayıflattığı gözlemlenmiştir. Zonyl TM-co-BuA-co-

MMA terpolimerinin  $T_g$  değeri  $2.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  dir.  $T_g$  değerinin bu kadar düşmesinin sebebi ağırlıkça %50 oranında BuA kullanılmasıdır. Buna bağlı olarak  $T_{MFT}$  değeri de  $-1.4\text{ }^{\circ}\text{C}$  dir. Monomer beslemesindeki Zonyl TM oranı arttıkça su temas açısı artmıştır. Molce %3.63 Zonyl TM kullanıldığında  $106^{\circ}$  su temas açısı elde edilmiştir.  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  termal stabilite testinde herhangi bir çökelti ya da faz ayrımı gözlenmezken  $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ de faz ayrımı olmuştur. Bu reçete ile üretilen latekslerin tanecik boyutu  $0.16\text{ }\mu\text{m}$  den küçüktür. Cam yüzeye kaplanan filmler emülgatörün suyu sevmesinden dolayı su ile temas ettikten sonra deforme olmuştur.

Emülgatörsüz Poli(Floro Akrlat-*co*-MMA-*co*-BuA) Sentezi Emülgatörün bu olumsuz etkilerinden kurtulmak için emülgatör içermeyen lateksler sentezlenmiştir. Bu latekslere flor kaynağı olarak Zonyl TM eklenmiştir. Zonyl TM ve kullanılan monomerlerin suyu itme özelliğinden dolayı su temas açılarında artış gözlenmiştir.  $120^{\circ}$  su temas açısı elde edilmiştir. Termal stabilite ve polimerik filmlerin suya karşı dayanıklılığı artmıştır. Emülgatör içermeyen Zonyl TM-*co*-BuA-*co*-MMA terpolimer içinde molce % 39 BuA içermektedir.  $T_{MFT}$   $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  dir.  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve  $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$  termal stabilite testinde faz ayrımı olmamıştır. Tanecik boyutu  $0.35\text{ }\mu\text{m}$  den küçüktür. Referans olarak alınan Cui et al., 2007 ve Cui et al., 2008’ de flor kaynağı olarak dodekafloroheptil metakrilat (DFHMA) kullanılmıştır.

## KAYNAKLAR

1. C.S. Chern Prog. Polym. Sci. 31 (2006) 443–486.
2. A. Misra, William L. Jarrett, and Marek W. Urban *Macromolecules* 2007, 40, 6190-6198.
3. L. Junyan, He Ling, Zheng Yuansuo *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 112, 1615–1621 (2009).
4. Cheng Le Zhao, Yongcai Wang, Zdenek Hruska, and Mitchell A. Winnik *Macromolecules* 1990, 23, 4082-4087.
5. N. S. Allen, C. J. Regan, W. A. E. Dunk, R. McIntyre and B. Johnso *Polymer Degradation and Stability* 58 (1997) 149-157.
6. Richard R. Thomas, *Macromolecules* 1997, 30, 2883-2890.
7. Reinhard F. Linemann, Thomas E. Malner, Rainer Brandsch, Georg Bar, Wolfgang Ritter and Rolf Mülhaupt *Macromolecules*, Vol. 32, No. 6, 1999.
8. R. R. Thomas and M. S. El-Aasser, K. G. Lloyd, K. M. Stika, L. E. Stephans, G. S. Magallanes, V. L. Dimonie, E. D. Sudol and M. S. El-Aasser *Macromolecules* 2000, 33, 8828-8841.
9. W. Reid Dreher, Anuradha Singh, and Marek W. Urban *Macromolecules* 2005, 38, 4666-4672.
10. Katharina Landfester, Regina Rothe, and Markus Antonietti *Macromolecules* 2002, 35, 1658-1662.
11. Shiyuan Cheng, Yanjun Chen, Zhengguo Chen *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 85, 1147–1153 (2002).
12. Guisheng Pan, Albert S. Tse, R. Kesavamoorthy and Sanford A. Asher J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 6518-6524.
13. XIAO Xinyan and LIU Jianfei Chin. J. Chem. Eng., Vol. 16, No. 4, August 2008.

14. Yanjun Chen, Chaocan Zhang, Yifeng Wang, Shiyuan Cheng, Peizhi Chen  
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 90, 3609–3616 (2003).
15. Zhengxia Chen, Xuejun Cui, Wenyong Jiang, Xiuli Cheng, Hongyan Wang  
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 99, 558–562 (2006).
16. Erbil H.Y., (2000), Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and  
Copolymerization with Acrylic Monomers, CRC Press, Boca Raton.
17. Qinghua Zhang, Xiaoli Zhan, Fengqiu Chen Journal of Applied Polymer  
Science, Vol. 104, 641–647 (2007).
18. Ayfer Sarac and Hüseyin Yildirim Polym. Adv. Technol. 2006; 17: 855–859.
19. Noma Kim, E. David Sudol, Victoria L. Dimonie, and Mohamed S. El-Aasser  
Macromolecules 2003, 36, 5573-5579.
20. Valter Castelvetro, Francesco Ciardelli, Giorgia Francini<sup>2</sup>, Piero Baglioni  
Macromol. Mater. Eng. 278, 6–16 (2000).
21. Yanjun Chen, Shiyuan Cheng, Yifeng Wang<sup>1</sup>, Chaocan Zhang Journal of  
Applied Polymer Science, Vol. 99, 107–114 (2006).
22. Xuejun Cui, Shuangling Zhong, Hongyan Wang Colloids and Surfaces A:  
Physicochem. Eng. Aspects 303 (2007) 173–178.
23. Yang Tingting, Peng Hui, Cheng Shiyuan, In Jun Park Journal of Applied  
Polymer Science, Vol. 104, 3277–3284 (2007).
24. Hidenobu Shimizu, Tomonari Shiraishi, Risei Wada, Masaru Okabe Colloid  
Polym Sci (2006) 285:107–111.
25. Xuejun Cui, Shuangling Zhong, Yan Gao, Hongyan Wang Colloids and  
Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 324 (2008) 14–21.

26. Yang Guangzhi, Liu Yang, Jia Runping, Xu Risheng, Wang Xia, Ling Licheng, Yang Junhe *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 112, 410–415 (2009).
27. Erbil H. Y., (2006), *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*, Blackwell Publishing.
28. Yang Tingting, Peng Hui, Cheng Shiyuan, In Jun Park *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 104, 2438–2444 (2007).
29. Ayfer Sarac, Hale Berber and Hüseyin Yildirim *Polym. Adv. Technol.* 2006; 17: 860–864.
30. Saçak M., (2004), *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi.
31. Saçak M., (2005), *Polimer Teknolojisi*, Gazi Kitabevi.
32. <http://www3.interscience.wiley.com/journal/103020738/abstract>
33. <http://en.percenta.com/nanotechnology-lotus-effect.php>
34. John Tsibouklis, Maureen Stone, Adrian A. Thorpe, Paul Graham, Thomas G. Nevell, Richard J. Ewen *International Journal of Adhesion & Adhesives* 20 (2000) 91-96.
35. Yuyang Liu, Xianqiong Chen and J H Xin *Nanotechnology* 17 (2006) 3259–3263.
36. Ji-Qing Huang, Wei-Dong Meng, Feng-Ling Qing *Journal of Fluorine Chemistry* 128 (2007) 1469–1477.
37. [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/92/Nonylphenol\\_Ethoxylates.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/92/Nonylphenol_Ethoxylates.png).
38. Atkins, P.W. (1998), *Physical Chemistry*, 6.Ed., Oxford University Press.
39. [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Cetyl\\_alcohol\\_structure.png](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Cetyl_alcohol_structure.png)
40. <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Pva.png>

41. Dupont Zonyl-TM Data Sheet 2007; Dupont
42. Dupont Zonyl Fluorochemical Intermediates 2008; Dupont  
(www2.dupont.com)
43. H.A. Schneider, J. Rieger, E. Penzel Polymer 38 (1997) 1323-1337.
44. Brandrup J., Immergut E. H., Grulke E. A., Abe A., Bloch D. R., (1999),  
Polymer Handbook, 4.Ed., John Wiley and Sons., Inc., Newyork.
45. Pişkin E., (1987), Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitapevi.

## ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Bulgaristan’ da doğan Nebiye GÜNGÖRDÜ, lise öğrenimini Darıca Neşet Yalçın Lisesi’ nde 2001 yılında tamamladı, aynı yıl Ege Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünü kazandı. 2006 yılında mezun oldu. 2008 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı. Şu anda Marshall Boya ve Vernik Sanayi A.Ş’ de çalışmaktadır.