

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

**LATEKSLERDEN YAPILAN SIVI BİLYALAR VE BUNLARIN**  
**AHŞAP VİDALANMASINDA KULLANIMI**

**EMİNE BERNA CESUR**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2020**

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

**LATEKSLERDEN YAPILAN SIVI BİLYALAR**  
**VE BUNLARIN AHŞAP VİDALANMASINDA**  
**KULLANIMI**

**EMİNE BERNA CESUR**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI**  
**PROF. DR. HÜSNÜ YILDIRIM ERBİL**

**GEBZE**  
**2020**

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

**LIQUID MARBLES PRODUCED FROM  
LATEXES AND THEIR USE IN SCREWING  
OF WOODS**

**EMİNE BERNA CESUR**  
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE**  
**DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING**

**THESIS SUPERVISOR**  
**PROF. DR. HÜSNÜ YILDIRIM ERBİL**

**GEBZE**  
**2020**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23/01/2020 tarih ve 2020/05 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 12/02/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Emine Berna Cesur (Uğuz)'ın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

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



ÜYE : Prof. Dr. Mehmet Eroğlu



ÜYE : Doç. Dr. Rezan Demir Çakan



**ONAY**

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

.../.../... tarih ve .../.../... sayılı kararı.

## ÖZET

Ahşapları daha sağlam bir şekilde birbirine monte etmek amacıyla vidaların bir yapışkan latekse batırıldıktan sonra tahtaya vidalanması bilinen bir uygulamadır. Bu tez çalışmasında, ahşap montajlama işlerinde kullanılması hedeflenen, yapışkan latekslerden yapılma sıvı bilyalar üretilmiştir. Bunun için önce emülsiyon polimerizasyonu ile lateksler sentezlenmiş sonra da bu lateks damlaları 2 µm boyutlardaki CaCO<sub>3</sub> (kalsit) tozuyla kaplanarak sıvı bilyalar oluşturulmuştur. Bu amaçla butil akrilat ve metil metakrilat monomerleri kullanılarak, sürekli karıştırılan, sıcaklık kontrollü bir reaktörde, monomer beslemeli emülsiyon polimerizasyonu ile, farklı kompozisyonlardaki latekslerin sentezleri yapılmıştır. Ahşap numuneler sabit boyutlarda hazırlanmıştır ve daha sonra latekslerle birbirlerine yapıştırılmıştır. Tez çalışmasının ikinci bölümünde, bu latekslerden sıvı bilyalar oluşturulduktan sonra, bu defa standart ahşaplar bu sıvı bilyalar ile yapıştırılmış ve kuruduktan sonra mekanik çekme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Hem lateksle, hem de sıvı bilya ile yapıştırılmış ahşapların çekme deneyleri sonucunda gösterdikleri maksimum kuvvet ( $F_{max}$ ), kopma uzaması (mm) değerleri, Young modülü değerleri lateksler ve sıvı bilyalar için kıyaslanmıştır. Latekslerde artan BuA miktarıyla maksimum çekme kuvveti ( $F_{max}$ ) azalırken, sıvı bilyalarda artan BuA miktarıyla bu çekme kuvvetinin arttığı görülmüştür. Sıvı bilyalarda en başarılı  $F_{max}$  sonucu, 99,7 N ile %90'lık molce BuA içeren lateks kullanılan sıvı bilya ile elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler: Sıvı Bilya, Emülsiyon Polimerizasyonu, Lateks, Temas Açısı, CaCO<sub>3</sub>, Çekme dayanımı.**

## SUMMARY

For the purpose of assembling wood pieces strongly to each other, the application of immersing the screws to an adhesive latex before screw-driving is a more useful way and well-known method. In this thesis, liquid marbles were produced that are made of adhesive latexes to be used in the wood assembly application. Initially, adhesive latexes are synthesized by emulsion polymerization and then liquid marbles are formed by coating these latex droplets with  $\text{CaCO}_3$  (calcite) powders having 2  $\mu\text{m}$  diameters. Latexes synthesis is carried out in different compositions applying monomer-fed emulsion polymerization, in a continuously stirred and temperature-controlled reactor. Wood samples are prepared in constant dimensions and then are adhered to each other with latexes. In the second part of the thesis work, the liquid marbles were formed from these latexes, and this time the woods were adhered with these liquid marbles and mechanical tensile tests were performed after drying. The maximum force ( $F_{\text{max}}$ ), elongation at break (mm), and Young module values were measured for these adhered woods and the results were compared with wood samples adhered with plain latexes. It was found that maximum tensile force ( $F_{\text{max}}$ ) increased with the increase of the BuA content in the liquid marbles, however maximum tensile force ( $F_{\text{max}}$ ) decreased with the increase of BuA content in plain latexes. The highest performance in  $F_{\text{max}}$  for the liquid marbles was found to be 99.7 N which was obtained by using the %90 mole content BuA in the latex.

**Key Words: Liquid Marble, Emulsion Polymerization, Latex, Contact Angle,  $\text{CaCO}_3$ , Tensile force.**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimime başladığımdan bu yana engin bilgi ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen, en kritik anlarda yardımlarıyla yol gösteren, çalışma azmiyle ve disipliniyle her zaman örnek aldığım, öğrencisi olmakla büyük onur ve gurur duyduğum, çok değerli bilim insanı değerli hocam Sayın Prof. Dr. H. Yıldırım Erbil'e,

İhtiyaç duyduğum her an destek olan, Kimya Mühendisliği Bölümü çatısı altında toplandığımız bütün hocalarıma, canım arkadaşım Çiğdem Yüceel'e, Sezgin Koç'a, Burcu Ünal'a, Araş. Gör. Melik Öksüz, Yasemin Canpolat, Arş. Gör. Tuğba Öztürk, Arş. Gör. Tutku Mutlu, Uzm. Tansel Kemerli Kalbaran ve adını tek tek yazamadığım tüm sevgili çalışma arkadaşlarıma,

Son olarak bu çalışma için yapılan testlerde test cihazlarıyla ve uzmanlıklarıyla destek olan Arçelik A.Ş.'ye ve çok değerli uzmanı Orkun Kaymakçı'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

# İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ:	1
1.1. Tezin Amacı ve İçeriği	1
2. LİTERATÜR BİLGİSİ	3
2.1. Sıvı Bilyalar	3
2.1.1. Sıvı Bilya Sentezi	3
2.1.2. Sıvı Bilya Özellikleri	10
2.1.3. Sıvı Bilyaların Kullanım Alanları	11
2.2. Emülsiyon Polimerizasyonu	15
2.2.1. Tarihi ve Teorik Bilgiler	15
2.2.2. Monomer Beslemeli Emülsiyon Polimerizasyonu Teknolojisi	17
2.3. Süperhidrofobik Yüzeyle Süperhidrofobik Yüzeyle	29
2.3.1. Doğal Süper Hidrofobik Yüzeyle: Nilüfer (Lotus) Etkisi	29
2.3.2. Yapay Süper Hidrofobik Yüzeyle	31
2.4. Temas Açısı Temas Açısı	32
2.4.1. Temas Açısı ve Ölçüm Yöntemleri ve Temas Açısı Karmaşası	32
2.4.2. Statik Temas Açısı Ölçümü	35
2.5. Mekanik Çekme Testleri ve Gerilme Kuvvetleri	36
2.5.1. Çekme Testleri Temel Bilgisi	36

2.5.2. Çekme Kuvvetleri ve Çekme Deneyi	38
2.5.3. Young Modülü	39
2.5.4. Poliakrilik yapışkanların Çekme Testleri Çalışmaları	40
3. MATERYAL VE METODLAR	49
3.1. Emülsiyon Polimerizasyonu Sentezi Aşamasında Kullanılan Kimyasallar	49
3.1.1. Butil Akrilat (BA) Monomeri	49
3.1.2. Metil Metakrilat (MMA) Monomeri	49
3.1.3. Potasyum Persülfat (KPS) Başlatıcısı	50
3.1.4. Sodyum Dodesil Sülfat (SDS) Emülgatörü	51
3.1.5. Sodyum Bikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ )	52
3.2. Sıvı Bilya Üretimi Aşamasında Kullanılan Kimyasal ve Materyaller	52
3.2.1. Hidrofobize Kalsiyum Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) Toz Partikülleri	52
3.3. Cam Reaktör İçerisinde Emülsiyon Polimerizasyonu ile Farklı BA-MMA Oranlarında Lateks Üretimi	52
3.4. Emülsiyon Polimerizasyonu ile Sentezlenmiş Latekslerde Katı Madde Tayini, % Dönüşümleri Hesabı	54
3.5. Farklı BA-MMA Oranlarında Sentezlenmiş Olan Latekslerin Viskozitelerinin Ölçülmesi	55
3.6. Daldırma Yöntemi ile Lateks Kaplanmış Cam Lamlar Üzerinde Saf Su Temas Açısı Ölçümleri	56
3.7. Doctor Blade Yöntemi ile Cam Yüzeyler Üzerinde Oluşturulan Lateks Filmlerin Yaş ve Kuru Kalınlık Ölçümleri	56
3.8. Mekanik Çekme testleri için kullanılan ahşapların özellikleri	57
3.9. Ahşapların Lateksler ile Yapıştırılmaları Sonucu $F_{\max}$ , Uzama Eğrileri	57
3.10. Emülsiyon Polimerizasyonu ile Sentezlenmiş Latekslerin $2 \mu\text{m}$ Hidrofobik Kalsiyum Bikarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) ile Sıvı Bilya Üretimleri	59
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	61

4.1. Emülsiyon Polimerizasyonu ile Farklı BuA-MMA Oranlarında Sentezlenmiş Latekslerde Katı Madde Tayini, % Dönüşümleri ve Kinematik Viskozite Sonuçları	61
4.2. Daldırma Yöntemi ile Lateks Kaplanmış Cam Lamlar Üzerinde Saf Su Temas Açısı Sonuçları	66
4.3. Doctor Blade Yöntemi ile Cam Yüzeyler Üzerinde Oluşturulan Lateks Filmlerin Yaş ve Kuru Kalınlık Ölçümleri	69
4.4. Ahşapların Lateksler ile Yapıştırılmaları Sonucu $F_{max}$ , Uzama Eğrileri ve Young Modülleri Ölçümleri	71
4.5. Emülsiyon Polimerizasyonu ile Sentezlenmiş Latekslerin 2 $\mu$ m Hidrofobik Kalsiyum Bikarbonat ( $CaCO_3$ ) Tozu ile Sıvı Bilya	74
4.6. Ahşapların $CaCO_3$ Kaplı Sıvı Bilyalar ile Yapıştırılmaları Sonucu Ölçülmüş $F_{max}$ , Uzama Eğrileri ve Young Modülü Sonuçları	74
5. GENEL SONUÇLAR	78
KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ	87

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
°	: Derece
A	: Alan
C	: Konsantrasyon
°C	: Santigrat derece
cm <sup>3</sup>	: Santimetreküp
CO <sub>2</sub>	: Karbon dioksit
Dk	: Dakika
E	: Young modülü
F	: Kuvvet
σ	: Gerilme
G	: Gram
H	: Temas açısı histerezesi
J	: Joule
K	: Kelvin
L	: Litre
M	: Molar konsantrasyon
M	: Metre
NH <sub>3</sub>	: Amonyak
θ	: Temas açısı
Θ <sub>a</sub>	: İlerleyen temas açısı
Θ <sub>r</sub>	: Gerileyen temas açısı
P	: Basınç
γ <sub>SL</sub>	: Katı ve sıvı arasındaki ara yüzey gerilimi
γ <sub>SV</sub>	: Katı ve buhar arasındaki ara yüzey gerilimi
γ <sub>LV</sub>	: Sıvı ve buhar arasındaki ara yüzey gerilimi
%	: Yüzde
BuA	: Butil akrilat
CaCO <sub>3</sub>	: Kalsiyum Bikarbonat
CMC	: Kritik misel konsantrasyonu

CTA	:	Kesikli reactor
ESCA	:	Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	Demir oksit
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	İndiyum oksit
IR	:	Infrared
kPa	:	KiloPascal
KPS	:	Potasyum persülfat
LCST	:	Alt kritik çözelti sıcaklığı
MA	:	Molekül ağırlığı
MAA	:	Metakrilik asit
M <sub>A</sub>	:	Molekül ağırlığı
Mg	:	Miligram
ml	:	Mililitre
MoO <sub>3</sub>	:	Molibden trioksit
MMA	:	Metil metakrilat
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	:	Sodyum sülfat
NaHCO <sub>3</sub>	:	Sodyum Bikarbonat
PNIPAM	:	Poly(N-isopropylacrylamide)
P(BA-AA)	:	Poli (n-butil akrilik asit)
PSA	:	Basınç duyarlı yapışkan
PVDF	:	Poli (2-vinilpiridin)
rpm	:	Dakikada dönen devir sayısı
SAXS	:	Küçük açılı X ışını saçılması
SiO <sub>2</sub>	:	Silisyum dioksit (Silika)
SDS	:	Sodyum Dodesil Sülfat
SEM	:	Tarama Elektron Mikroskobu
SIMS	:	İkincil İyon Kütle Spektrometresi
TiO <sub>2</sub>	:	Titanyum dioksit
UV	:	Ultraviyole
Veova	:	Vinil ester
WO <sub>3</sub>	:	Tungsten trioksit

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: a) Yarı küresel bir sıvı bilya.	11
b) Kapsüllenmiş sıvının substrattan ve yer çekimi ile belirlenen düz noktadan izolasyonunu gösteren şematik.	
c) Su birikintisi rejiminin tipik bir büyük yassılaştırmış sıvı bilyası.	
2.2: a) Likopodyum ve demir karışımı partiküller ile kaplanmış bir sıvı bilya.	13
b) Demir partikülleri içeren ve likopodyum ile kaplı bir sıvı bilya.	
2.3: Emülsiyon polimerizasyon yönteminin şematik diyagramı.	21
2.4: Butil akrilat ve metil metakrilatın serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilen akrilik bazlı kopolimerizasyon örneği.	23
2.5: Suda çözünmeyen (yaklaşık olarak) monomerlerin emülsiyon polimerizasyonunda su fazında bulunan damlaların ve agregatların şematik gösterimi.	24
2.6: Lotus yaprağının SEM fotoğrafı.	30
2.7: Lotus etkisinin prensibi.	30
2.8: Lotus yaprak yüzeyinden yağmur damlası ile kirli yüzeyi kaldırması.	31
2.9: Su damlacıkları ile 4 farklı yaprak yüzeyinin etkileşimleri baz alınarak ıslanabilirliklerinin 4 farklı sınıflandırması.	31
2.10: Lotus yaprağının taklit edilmesiyle oluşturulmuş yapay yüzey.	32
2.11: Üç kuvveti dengelemek için katı bir yüzeye dayanan bir sıvı damlası için vektörel denge.	33
2.12: Çekme deneyi.	37
2.13: Çekme deneyinden elde edilen F- $\Delta$ L eğrisi (kuvvet uzama).	37
2.14: Örnek bir çekme deneyi cihazı.	39
2.15: 5 mm/s (a) ve 1mm/s (b) gerilme oranlarında 23C'de gerilme testi ile ölçülmüş çeşitli çapraz bağlı ajan içeriği ile çapraz bağlı P(BA-AA) için gerilme-gerilim eğrileri.	40

2.16:	Farklı yüklerde prob tutturma test aleti kullanılarak sıvı bilyalar için elde edilmiş kuvvet-yer değiştirme eğrileri..	42
2.17:	Küçük (Small) ve büyük (Large) partikül boyutları ve bunların karışımlarından (S <sub>6</sub> L <sub>4</sub> ) hazırlanan PSA'ların 10 µm/s ayrılma oranı için gerilme-uzamalarını gösteren temsili prob tutulma eğrileri.	44
2.18:	Yük üzerindeki yapışmanın bağımlılığı olandan PSA sıvı bilya için elde edilmiş güç ve gerinim eğrilerinin örneği.	46
2.19:	Uygulanan yük üzerine yapışmanın bağılılığı.	46
2.20:	PSA sıvı bilya için elde edilmiş gerilme-yer değiştirme tutunma test eğrileri.	47
3.1:	Butil akrilat formülü.	49
3.2:	Metil metakrilat formülü.	50
3.3:	Potasyum persülfat formülü.	51
3.4:	Sodyum dodesil sülfat.	51
3.5:	Emülsiyon polimerizasyonu ile lateks sentezinin yapıldığı, karıştırıcıli reaktör.	53
3.6:	Sentez reaktöründe geri soğutma işlerini yapabilmek için kurulmuş sirkülatör banyosu.	53
3.7:	Emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiş olan lateksler.	54
3.8:	Lateks viskozitelerinin ölçüldüğü Brookfield kinematik viskozimetresi.	55
3.9:	4 cm <sup>2</sup> alanlarına lateksler sürülerek kısıkaçlar ile birbirlerine tutturulmuş ahşaplar.	57
3.10:	Aralarına 4 cm <sup>2</sup> lateksler sürülerek kısıkaçlar ile birbirlerine yapıştırılmış ve kurutulmuş, ölçümler için bekleyen ahşaplar.	58
3.11:	Zwick/Roell çekme deneyi cihazı.	58
3.12:	4 cm <sup>2</sup> alanları 40'ar adet sıvı bilya ile doldurulmuş ahşap örnekleri.	59
4.1 :	30 rpm ve 60 rpm viskozite dönel hızlarında farklı %BA/%MMA oranlarına sahip latekslerin centipoise cinsinden viskozite sonuçları.	65

4.2:	Farklı %BA/%MMA oranlarına sahip cam lam üzerindeki latekslerin, kurutma işlemi için etüve konulmak üzere hazırlanması.	66
4.3:	%BuA oranlarına karşı Saf su temas açıları.	67
4.4:	%BuA Oranları - Saf Su Temas Açılımları Grafiği.	68
4.5:	Islak film kalınlığı ölçümünde kullanılmış aparat.	69
4.6:	%BuA/%MMA-Dr Blade'deki Lateks Kalınlıkları Grafiği.	70
4.7:	%BuA içerikleri farklı olan latekslerle yapıştırılmış olan ahşapların %BuA içeriği – Kuvvet grafiği.	72
4.8:	%BuA içerikleri farklı olan latekslerle yapıştırılmış olan ahşapların %BuA içeriği – Uzama grafiği.	73
4.9:	%BuA içerikleri farklı olan latekslerle yapıştırılmış olan ahşapların % BuA içeriği - Young Modülleri Grafiği.	73
4.10:	%BuA içerikleri farklı olan hidrofobize edilmiş latekslerle yapıştırılmış olan ahşapların %BuA- $F_{max}$ Grafiği.	75
4.11:	%BuA içerikleri farklı olan hidrofobize edilmiş latekslerle yapıştırılmış olan ahşapların %BuA-Young Modülü Grafiği.	76
5.1:	Butil akrilat ve metil metakrilatın kopolimerizasyon reaksiyonu.	78

# TABLolar DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: Prob tack tester kullanılarak sıvı bilyanın yapışma testinin sonuçları.	42
3.1: Sudaki persülfat tuzlarının maksimum çözünürlükleri.	51
4.1: Molce %95 BuA ve %5 MMA içeren lateks reçetesi.	61
4.2: Katı kütle tayininde gerçekleşen adımlar.	64
4.3: Farklı %BuA/%MMA oranlarına sahip latekslerin viskozite ölçüm sonuçları.	64
4.4: Daldırma yöntemi ile lateks kaplanmış cam lamların üzerindeki saf su temas açıları.	67
4.5: Latekslerin Saf Su Temas açıları.	68
4.6: %BuA/%MMA-Dr Blade'deki Latekslerin Kuru Kalınlık Ölçüm Sonuçları.	70
4.7: %BuA içerikleri farklı olan latekslerle yapıştırılmış olan ahşapların $F_{max}$ , Uzama ve Young Modülleri Sonuçları.	71
4.8: %BuA içerikleri farklı olan hidrobifik latekslerle yapıştırılmış olan ahşapların $F_{max}$ , Uzama ve Young Modülleri Sonuçları.	74
5.1: Farklı BuA-MMA oranlarındaki lateks ve sıvı bilyaların $F_{max}$ sonuçları.	81

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Tezin Amacı ve İçeriği

Sıvı bilyalar, dışta düşük yüzey enerjili katı partiküller ile içte yüksek yüzey enerjili sıvı damlacığından oluşan, kabuk-çekirdek tipine sahip sıvı damlacıklardır. Dıştaki gaz-sıvı ara yüzeyine eklenmiş olan mikrometrik veya nanometrik boyutlu hidrofobik katı partiküller sıvı bilyaları stabilize ederler [Aussillous and Quéré, 2006]. “Sıvı bilya” terimi, ilk kez 19 yıl kadar önce, hidrofobik partiküller içine kapsüllenmiş bu sulu sıvı damlacıkları tanımlamak için kullanılmıştır [Sivan et al., 2013] ve partikül stabilize ara yüzey çalışmaları, emülsiyonlar, köpükler ve ilgili kuru tozlar açısından uzun bir geçmişe sahiptir [McHale and Newton, 2015].

Doğada yaprak bitleri, özsu emen küçük böcekler, balmumu partiküllerinden yararlanarak bal özsu sıvı bilyaları üretirler [Fujii et al., 2016]. Sıvı bilyalar, bir dereceye kadar katı partiküller gibi davranır, ama yapısal şekillerinin yüzey gerilimi ile domine edilmesi gerçeğinden dolayı sıvı bilyalar, düşük sürtünmeli olarak yuvarlanmalarına neden olan yüzeyleri ile çok küçük temas alanı sağlamaları, kendi kendini iyileştirici kapsülleme katmanları ile birlikte bölünebilme ya da kaynaşabilme yeteneği ve diğer akışkanlar ile süperhidrofobik etkileşimler gösterebilmesi gibi yetenekleri içeren bir dizi eşsiz özellik gösterirler. Sıvı bilyalar hem polar hem de polar olmayan sıvılar ile birlikte oluşturulabilirler. Literatürde hidrofobik silika partiküllerin, karbon siyahının, karbon nanotüplerin, organik polimer partiküllerin sıvı bilya üretiminde kullanıldığı verilmiştir [Kazuyuki, 2014]. Son zamanlarda sıvı bilyalar, sıvı taşıma ve mikroakışkanlar, kozmetik, mini reaktörler, kişisel bakım ve sağlık bakım ürünleri, hız ölçerler, sensörler ve gaz depolama konularındaki potansiyel uygulamalar açısından gittikçe daha fazla dikkat çekmektedir [Aussillous and Quéré, 2001].

Bu tez çalışmasında, ahşap montajlama işlerinde, vida yapıştırılması için kullanılacak hidrofobik sıvı bilyalar geliştirilmiştir. Lateks damlaları hidrofobik tozlarla kaplanarak sıvı bilya haline getirildikten sonra, ahşap vidalamasında kullanılmakta ve bu esnada sıvı bilya içindeki lateks ahşap içine sızarak hızlı bir şekilde kurumaktadır ve böylece vidalama işleminin hızlanması sağlanmaktadır. Butil akrilat ve metil metakrilat monomerleri kullanılarak sentezlenmiş olan latekslerin belirli boyutlardaki ahşap malzemelerin belirli alanları arasına, belirli hacim, damla

sayısı ve boyutlarda sürülüp kurutulduktan sonra dayandıkları çekme kuvvetleri ile, bu latekslerden oluşturulmuş sıvı bilyaların ahşap malzemeler arasına belirli hacim, bilya sayısı ve boyutlarda kullanılmasından sonraki çekme kuvvetleri kıyaslanmıştır. Ayrıca, %70 butil akrilat ve %30 metil akrilattan başlanarak %100 butil akrilata kadar farklı oranlarda sentezlenmiş latekslerin viskoziteleri, latekslerdeki butil akrilat oranı arttıkça bu latekslerle kaplanmış olan camlar üzerindeki temas açılarının nasıl etkilendiği de araştırılmıştır. Çalışmada sıvı bilya teknolojisi temel alınarak çekirdek-kabuk kısımlar oluşturulmuş, öncelikle çekirdek kısım olarak bilinen lateks, emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiş, daha sonra kabuk kısım olan hidrofobik tozlar ile kaplanmış ve sıvı bilyalar üretilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında latekslerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Molce %70 oranında butil akrilat ve molce %30 metil metakrilat kullanılarak başlanan lateks sentezleri, butil akrilat molce yüzdeleri artırılarak %100 butil akrilata kadar çıkarılmıştır. Lateks sentezleri bittikten sonra her bir sentez için viskozite ölçümleri yapılmış, her bir numune için “Doctor Blade” metodu ile cam yüzey üzerine ince film kaplaması yapılmış, cam yüzeydeki kaplamaların yaş ve kuruduktan sonraki kalınlıkları ve cam yüzeydeki kaplamalar üzerinde saf su temas açıları ölçülmüştür. Ayrıca her bir lateks ahşapları yapıştırmakta kullanılıp, kurutulduktan sonra çekme testleri ile bu latekslerin sağladığı maksimum çekme kuvvetleri ölçülmüştür.

Çalışmanın ikinci aşaması ise lateksten sıvı bilya oluşturma kısmıdır. Bunun için belirli hacimdeki lateks damlaların etrafı, 2 mikron hidrofobize kalsit ile kaplanarak belirli sayıda ve boyutta sıvı bilyalar oluşturulmuştur. Bu sıvı bilyalar ile yapıştırılmış olan aynı boy ve alandaki ahşapların çekme testleri sonuçları, sadece lateks ile yapıştırılmış aynı ahşapların test sonuçları ile kıyaslanmış ve hangisinin kullanımda daha iyi sonuçlar vereceği yorumlanmıştır.

## 2. LİTERATÜR BİLGİSİ

### 2.1. Sıvı Bilyalar

Bir “sıvı bilya”, bir mikro/nano boyutlu hidrofobik/hidrofilik toz, bir sıvı damlacık üzerine kaplandığında oluşur. Aussillous ve Quere, hidrofilik su ve gliserol damlacıklarını, mikron boyutlu hidrofobize edilmiş lycopodium tozlar ile kaplayarak sıvı bilyalar elde eden ilk kişilerdi [Aussillous and Quéré, 2006]. Sıvı bilyaların sentezi yeni bir araştırma alanı olmuştur ve değişik çalışma grupları tarafından nano/mikro teknolojinin gelişimine paralel olarak son on yılda hızlı bir şekilde geliştirilmiştir [Erbil, 2013]. Sıvı bilyalar büyük temas açıları ve bundan dolayı düşük sürtünmeleri, daha küçük bilyalara bölünebilme yetenekleri ya da birbirleriyle birleşebilmeleri, yüzey gerilimi ile destekli çeşitli sıvıların yüzeyleri üzerinde durabilmeleri, ve etki altında stabil kalabilmeleri gibi özellikleri kapsayan birçok eşsiz özelliklerinden dolayı etkileyicidirler [Sivan et al., 2013].

#### 2.1.1. Sıvı Bilya Sentezi

Sıvı bilyalar, özelliği her yerinde aynı olan bir kaplama yapabilmek suretiyle, hidrofobik bir toz yatağının üzerinde küçük sulu damlacıkların yuvarlanmasıyla elde edilir. Sıvı damlacıklar için bu toz kaplama, akışkan içine partiküllerin batmasından koruyacak yüzey gerilimde olan hidrofobik özellikte olmalıdır. Sıvı bilya teknolojisi kullanılarak pek çok bilimsel araştırma yapılmış, yeni veriler elde edilmiştir.

Kawashima ve arkadaşları, 2013 yılında yaptığı çalışmada, sulu kimyasal oksidatif polimerizasyon ile hidrofobik polipirol sentezlemiştir ve bunların ışık duyarlı bir sıvı bilya stabilizer olarak kullanımlarını incelemiştirler [Kawashima et al., 2013]. Hidrofobik polipiroller tek adımda, tek kaptaki çeşitli perfloroalkil zincir uzunlukları ile perfloroalkil katkıları varlığında sulu kimyasal oksidatif polimerizasyon ile sentezlenmiştir. Ortaya çıkan polipiroller morfoloji, yüzey/kütle kimyasal kompozisyonu, yoğunluk, termal özellikler, su ile ıslanabilirlik ve iletkenliğine göre kapsamlı şekilde karakterize edilmiştir. Tarama elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları polipirollerin, mikrometreden küçük boyutlu temel partiküllerin topaklanmalarından oluştuğunu göstermiştir. X-ray fotoelektron mikroskobu ve temas

açısı ölçümü çalışmaları, perfloroalkil katkı maddelerinin, kuturulmuş polipiroller üzerinde bulunduğunu ve katkı maddelerinin karbon atom numarlarındaki bir yükselişin, su itici karakterde bir yükselişi etkilediğini onaylamıştır. Dört noktalı prob yöntemi ile ölçülen preslenmiş peletlerin iletkenliği,  $16.3 \pm 2.5 \text{ S.cm}^{-1}$  ile  $3.5 \pm 0.1 \text{ S cm}^{-1}$  arasında değişen iletkenliklerin klorid katkılı polipirolinkinden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Ortaya çıkan polipirol, fototermal özellikler ile bir sıvı bilya stabilizeri olarak işlev görebilmişlerdir. Sıvı bilyalar bu çalışmada, yakın kızılötesi lazer ile ışınlama sonrası düzlemsel bir su yüzeyi üzerinde Marangoni yürütücü gücünden dolayı bir hareket sergilemiştir [Kawashima et al., 2013].

Bir başka çalışmada Fujii ve arkadaşları, yapıştırıcı polimer çekirdekli ve sert nanopartikül kabuğu içeren partiküllerden oluşan basınca duyarlı yapıştırıcı (PSA) tozu, sıvı bilya teknolojisine dayalı olarak sentezlenmiştir [Fujii et al., 2016]. Buradaki basınç duyarlı yapışkanlar (PSA'lar), hafif bir temas basıncının uygulanması üzerine van der Waals kuvvetleri aracılığıyla katı yüzeylere anında yapışan viskoelastik polimer malzemelerdir. Bu PSA'lar yaygın olarak bir substrat üzerinde ince bir tabaka halinde veya damlacıkların püskürtülmesi şeklinde uygulanır. PSA'lar yararlı fonksiyonel materyaller olsalar da, yapışkan nitelikleri çoğu zaman onları inatçı hale getirir ve kolay kullanımlı PSA'ların geliştirilmesi için yoğun bir talep vardır. Burada, PSA sentezleme için yeni bir konsept tanıtılmaktadır. Sıvı bilya teknolojisine dayalı toz olan PSA tozu, yumuşak bir yapıştırıcı polimer çekirdekli ve sert bir nanopartikül kabuğu morfolojisine sahip partiküllerden oluşur ve orijinal formunda hiçbir yapışma göstermez ve bir toz gibi akmaktadır. Sadece germe gerilmesinin uygulanmasından sonra, yapışkan niteliğini gösterir. Yapışma, tozun nanopartikül kaplamasının yırtılarak ve iç yumuşak polimerin dışarı akışıyla indüklenir. PSA tozu, yapışkan polimerik malzemelerin yüksek viskoziteleri nedeniyle uygulanmasının zor olduğu, sınırlı ve karmaşık alanlarda yapıştırıldığında özellikle faydalı olduğu bir malzemedir [Fujii et al., 2016].

PSA'larla ilgili olarak Yamamoto ve arkadaşları, basınca duyarlı yapıştırıcılar için dolgu maddesi olarak yumuşak polimer silika nanokompozit partiküllerle ilgilenmiştir. Bu çalışmada poli(n-butyl akrilat) (PBA) – silika ( $\text{SiO}_2$ ) nanopartiküllerin koloidal sulu dispersiyonu, katyonik bir radikal başlatıcı kullanılarak  $\text{SiO}_2$  nanopartiküller ve poli(N-vinil piroolidon) koloidal stabilizer varlığında serbest radikal polimerizasyon yoluyla sentezlenmiştir. Buradaki nanokompozit partiküller, makul ölçüde dar bir boyut dağılımına ve %40'lık bir  $\text{SiO}_2$  içeriğine sahip olan kararlı

kolloidlerdir. Nanokompozit partiküllerin morfolojisinin, elektron mikroskobu kullanılarak bir PBA-çekirdek/SiO<sub>2</sub> nanopartikül-kabuğunu içerdiği doğrulanmıştır. Basınç duyarlı yapışkan (PSA) filmler, çeşitli ağırlık oranlarında PBA homopolimer partikülleri ve nanokompozit partiküllerin karışımlarından hazırlanmıştır. Standart oranlardaki problemlerin yapışma testleri PSAlar için asıl yapışma hızına yakın çıkmıştır ve yapışma adhezyonunun maksimum geriliminin 2,36 kat iyileştiği ve adhezyon enerjisinin PBA homopolimer filmle karşılaştırıldığında nanokompozit partiküllere ek olarak 1,39 kat iyileştiği tesbit edilmiştir. “Yumuşak-sert” nanokompozit partiküllerin nano boyuttaki mekanik deformasyonu ve enerji yayma yeteneğinin, adhezyon enerjisini yükseltmesi beklenmiştir. Çalışma için öncelikle PBA-SiO<sub>2</sub> ve PS-SiO<sub>2</sub> nanokompozit partikülleri sentezlenmiştir. Sonra PBA lateks partikülleri sentezlenmiştir [Yamamoto et al., 2015].

Ueno ve arkadaşları ise lateks partikülleri ile stabilize edilmiş sıvı bilyalardan mikrokapsüller üretmişlerdir [Ueno et al., 2014]. Bu çalışmada milimetrik ve santimetrik boyutlu sıvı bilyalar, PDEA-PS [2-(diethylamino)etil metakrilat] tüyleri taşıyan kurutulmuş mikrometreden küçük boyutta polistiren lateks partiküllerinin toz yatağı üzerinde su damlacıkları yuvarlanarak hazırlanmışlardır. Tarama elektron mikroskobu çalışmaları, PDEA-PS partikül yığınlarının, küre şeklinde kalmaya çalışan sıvı bilyalar olan su damlacıklarının yüzeyinde absorplandığını göstermiştir. Sıvı bilyalar sönmüş bir küresel geometriye adapte olmak için su buharlaşmasının bir sonucu olarak deforme olmuş ve artan atmosferik bağıl nem ile su buharlaşma oranı azalmıştır. Tersine, doymuş sulu LiCl çözeltisi kullanılarak oluşturulan sıvı bilyalar, sıvı bilyalar tarafından atmosferik su emilimine ve sonuç olarak kütle artışına yol açmıştır. Sıvı bilyalar, çözücü buharına maruz bırakılarak su içeren polimerik kapsüllere dönüştürülebilir: PDEA-PS partikülleri, sıvı bilyanın hava-su ara yüzeyinde bir polimer filmi oluşturmak için çözücü buharla plastikleştirilmiştir [Ueno et al., 2014]. Özet olarak, 15 ve 1000 µL arasında değişen sulu hacimlerde milimetre ve santimetre büyüklüğündeki “sıvı bilyalar”, kurutulmuş PDEAPS partikül tozu yatağı üzerinde yuvarlanan su damlacıkları ile hazırlanmıştır. Hava-su ara yüzeyinde adsorbe edilen PDEA-PS partiküllerinin flotasyonları ile stabilize edilen sıvı bilyalar, su buharlaşmasından sonra sönmüş küresel geometriler şekline deforme olmuştur [Ueno et al., 2014].

Sıvı bilyaları oldukça iyi anlatan ve yaşam süreleri hakkında daha da iyi bilgiler veren bir başka çalışma, Cengiz ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş olan yüzen

sıvı bilyaların yaşam sürelerine partikül boyutu ve etkin yüzey alanlarının etkililiği konusudur ki, bu çalışmada, bir cam yüzeye yerleştirilen ve suyun üzerinde yüzen sıvı bilyaların ömrünü etkileyen faktörler araştırılmıştır ve kapsüllenen mikropartiküllerin partikül boyutu, yüzey serbest enerjisi ve hidrofobikliğin, su üzerinde yüzen bir sıvının etkili yüzey gerilimini ve ömrünü belirlediği bulunmuştur. [Cengiz and Erbil, 2013]. Üç farklı partikül büyüklüğünde ultra-hidrofobik poli (perfloroalkil etil akrilat) tozu ve politetrafloroetilen tozu kullanarak sıvı bilyalar oluşturulmuştur. Yüzen bir sıvının etkin yüzey geriliminin ve ömrünün, ultra-hidrofobik poli (perfloroalkil etil akrilat) tozunun partikül boyutundaki azalmasıyla önemli ölçüde arttığı bulunmuştur. Ayrıca polimer tozunun suyla temas açısı yüksek olduğunda ve çok yakın ortalama partikül boyutlarına ama farklı hidrofobikliklere sahip olan farklı iki polimer tozun sonuçlarıyla karşılaştırılarak yüzey serbest enerjisi düşük olduğunda, yüzen sıvı bilyanın daha uzun bir kullanım ömrüne sahip olduğu tespit edilmiştir [Cengiz and Erbil, 2013].

Sato ve arkadaşları ise sıvı bilyalarla, yapışma kuvveti değiştirilebilir basınca duyarlı yapıştırıcılar için, sıvı bilya içeren parçalanabilir poliperoksitler hazırlamışlardır [Sato et al., 2016]. Yapışkan poliperoksit içeren sıvı bilyalar, 1,3-dien monomerin oksijen ile in situ kopolimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Bu çalışmada Sato ve arkadaşları, çözünebilir poliperoksit, PP-HES içeren sıvı bilyanın ana iç malzeme olarak yapışma kuvvetini ayarlayabilen PSA olarak davrandığını göstermişlerdir. Yapışkan iç malzemeler içeren sıvı bilyalar, katı substratlar üzerinde bir yapışma göstermemiş ve hareket edebilir. Sıvı bilya, 10 g'dan fazla yük ile sıkıştırıldığında, iç malzemeler, dış katı partikülleri iyice örtecek şekilde serbest bırakılmış ve yapışma özellikleri geliştirilmiştir. Yapışma artırıcı işlemler, yani, 90°C'de 1 saat süreyle ısıtma veya 0,86 J.cm<sup>2</sup>'de UV ışınlanması, 180 °C' yi önemli ölçüde artırıp artırmadığı kontrol edilmiştir. Sıvı bilyanın neredeyse sıfırdan, piyasada satılan PSA bandınıninkiyle karşılaştırılabilir seviyelere kadar olan sıyrılma mukavemetleri olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, sıvı bilyadaki poliproksitlerin orta düzeyde ayrışmasının, polimerizasyon yoluyla HES'i tüketerek birleştirici kuvveti arttırmasıdır. Test numuneleri, adezyon arttırıcı muamelenin, sökme işlemi olarak 1 saat boyunca 150 °C'de ısıtmaya tabi tutulduğunda, 180 soyulma mukavemeti, arttırılmış değerlerin % 1'inden daha azına düşmüştür. Poliperoksitlerin 150°C'deki önemli ayrışması, çapraz bağlanmaya neden olmuş ve soyulma mukavemeti, modülde aşırı bir artış ile azalmıştır. Uygun işlemler sıvı bilyanın yapışma kuvvetinin ayarlanmasını sağlamıştır.

Yapışkan poliperoksitler içeren sıvı bilyalar, çevre dostu ve enerji tasarrufu sağlayan fonksiyonel PSA'lar olarak ümit vaat eden materyaller olarak kanıtlanmıştır [Sato et al., 2016].

Bormoshenko ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma kapsamında, sıvı bilyalar çalışması yapılmış olup bu çalışma, çeşitli grupların kazanmış olduğu 10 yıllık deneyimlerinin özeti mahiyetindedir [Bormashenko et al., 2011]. Sıvı bilyaların mikro ya da nanometrik olarak ölçülen partiküllerle sarılı yapışmayan damlacıklar olduğuna değinilmiş olup, bilyalar, hava cepleri ile katı veya sıvı destekten ayrılmaktadırlar. Islanmanın etkisi, damlacıkların hidrofobik veya hidrofilik olabilen kolloidal partiküller ile sarılmasıyla elde edilmektedir. Su partikülleri ile ayrılan bu partiküller, tekdüze bir kabuk oluşturmamaktadır. Bu gözenekli kabuk, gaz algılama da dahil olmak üzere ümit vadeden uygulamalara imza atmaktadır. Sıvı bilyalar mikro reaktörler, mikro pompalar, pH, gaz ve su kirliliği sensörleri olarak bir potansiyel gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Kozmetik uygulamaları ve sıvı bilyalar ile su depolaması, sanayide büyük ilgi çekmektedir. Manyetik alanla hızlanan ferrofluidik sıvı bilyalar, 25 cm / s kadar yüksek hızlara sahip olmuşlardır. Sıvı bilyalar, elektriksel ve manyetik alanlarla aktive edilebilmiş ve bu da sıvı bilyanın mikro-akışkan uygulamalarını mümkün kılmıştır. Son zamanlarda dielektrik (Teflon) partikülleri ile kaplanmış Janus bilyaları ve kısmen yarı iletken (karbon siyahı) partikülleri ile bildirilmiştir. Janus bilyaları bir elektrik alanı ile döndürülebilmiş durumdadır [Bormashenko et al., 2011].

Sıvı bilya çalışmalarından biri de mikro-pompa fikriyle yapılmıştır. Çeşitli tozlarla kaplanmış ve bir kılcal boru ile bağlanmış bir çift sıvı bilyaya dayanan bir mikro pompa fikri bildirilmiştir. Mikro-pompa fikri, bilyalardaki Laplace basınçlarının farkına dayanmaktadır. Sıvı bilyalar, küçük boyutları nedeniyle minyatür kimyasal prosesler için en uygun koşulları sağlamaktadır ve buna benzer işlem adımlarının kimyasal reaktiflerin ve çözücülerin azaltılmış kullanımı, hassas şekilde kontrol edilen reaksiyon koşulları ve çok daha kısa reaksiyon süreleriyle ilgili birçok avantajı bulunmaktadır. Bu durum Xue Y. ve arkadaşları tarafından, bir mikro reaktör olarak sıvı bilyaları kullanılarak aktarılmıştır. Etanol veya toluen gibi düşük yüzey gerilimli sıvıları içeren sıvı bilyaları bildiren tek çalışmadır [Xue Y. et al., 2010].

Toz kabuğu kaplama sıvı bilyalarının geçirgenliği, gaz algılama uygulamalarına izin vermiştir. Teflon kaplı bilyalar NH<sub>3</sub> tespiti için başarıyla kullanılmıştır. Suyu sıvı bilyalar ile depolamanın Fujii ve arkadaşları tarafından, % 98'e kadar su içeren su

açısından zengin tozun, dumanlı silika partikülleri ile kaplanmış mikro-bilyalar kullanılarak mümkün olduğu gösterilmiştir. Kozmetikte sıvı bilyanın kullanılması, bilyalar tarafından cilde tatbik edilen bu sıvının yağlı olmadığı hissine dayanılarak önerilmiştir. Sıvı bilyalar sadece katı değil aynı zamanda sıvı yüzeylerde de stabildir. Yüzer bilyaların çeşitli uygulamaları yapılmıştır. Poli (2 vinilpiridin) ile kaplanan sıvı bilyalar pH duyarlılığı göstermiştir. Bu bilyalar, çözelti pH'sinin 4.9 ya da üzerinde olması şartıyla, sıvı suyun yüzeyine aktarıldığında uzun süreli bir stabilite sergilemiştir. Aksine, daha asidik çözeltilerin (pH=2.9) kullanımı, sıvı-sıvı ayrışmasına yol açmıştır. PVDF kaplamalı bilyalar, su yüzeyinde stabil bir şekilde yüzerken, silikon yağı ve kerosen ile kirlenmiş su yüzeylerinde tahrip edilmiş ve bu nedenle, bilyalar su kirliliğinin uzaktan algılanması için kullanılabilir hale gelmiştir [Fujii et al., 2009].

Sivan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma da ise mikro ya da nanopartiküller tarafından kapsüllenmiş sıvı metal damlacıkları olan sıvı metal bilyalar tanıtılmıştır. [Sivan et al., 2013]. Galinstan sıvı metal damlacıkları, bir toz yatağın üzerinde yuvarlanarak ve aynı zamanda koloidal süspansiyonlara daldırılarak yalıtıcılar (Teflon ve silika dahil) ve yarı iletkenler ( $WO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $MoO_3$ ,  $In_2O_3$  ve karbon nanotüpler dahil) ile kaplanmıştır. Bu bilyaların bölünebileceği ve birleştirilebileceğini, su üzerinde askıda kalabileceği ve yerçekimi kuvveti altında hareket ederken ve bir katı, düz yüzeye etkileştiğinde bile stabil olduğunu göstermektedir. Dahası, bilya kaplama aktif bir elektronik bağlantı olarak çalışabilir ve nanomateryal kaplı sıvı metal bilya, oldukça hassas bir elektrokimyasal bazlı ağır metal iyon sensörü olarak işlev görebilir. Bu yeni element, bu nedenle yumuşak elektronik cihazlarda araştırmanın ilerlemesi için önemli bir platformu temsil etmektedir [Sivan et al., 2013].

Yusa ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma incelendiğinde de, Aussillous ve Quere, mikro veya nano ölçekli hidrofobik toz partikülleri ile kaplanmış yapışmaz damlacıklara değinmek için sıvı bilyalar terimini kullanmışlardır. Sıvı damlacık, sıvı-hava ara yüzeyinde bir hidrofobik tozla kapsülendir. Sıvı bilyalar lycopodium tozu, silika, karbon siyahı, politetrafloroetilen, poliviniliden florür, aerojel, grafit ve diğerleri gibi tozlar kullanılarak hazırlanmıştır. Tozun yüzey ıslanabilirliği, sıvı bilyaların hazırlanması için önemli bir parametredir. Hidrofobik sıvı bilya kabuk, sıvı çekirdek ile bilya kabuğun dışındaki yüzeyler arasında doğrudan teması önler. Sıvı bilyalar küreseldir ve bir katı veya sıvı yüzeyinde sabit bir şekil alırlar. Sıvı bilyalar,

su yüzeyi kirliliği tespiti, gaz tespiti ve mikroyerler için özel olarak üretilmişlerdir [Yusa et al., 2014]. Son zamanlarda, UV-duyarlı sıvı bilyalar, fotokromik spiropiran tozu ile kaplanmış bir su damlası kullanılarak hazırlanmıştır. Hidrofobik spiropiranın bir betain yapısı vardır, hidrofilik merosiyanin haline getirilmiştir, çünkü UV-duyarlı sıvı bilya UV ışınması üzerine parçalanmıştır. Uyarana duyarlı sıvı bilyaların geliştirilmesi, uygulama alanlarını genişletebilir. Termal olarak duyarlı sıvı bilyalar da dahil olmak üzere yeni uyarana duyarlı sıvı bilyaları araştırmak ilginçtir [Yusa et al., 2014].

Bu çalışmada, ısıya duyarlı sıvı bilyalar, PNIPAM tozu kullanılarak hazırlanmıştır. Sıvı bilyalar için sıcaklığın hassas kontrolünü sağlamak zor olmuştur çünkü oda sıcaklığı (yaklaşık 22°C) LCST'nin altında olmuştur. Deneyleri basitleştirmek için, dökme su sıcaklığı oda sıcaklığının altına düştüğünde, bir Petri kabındaki dökme suyun yüzeyi üzerinde yüzen durağan haldeki sıvı bilya parçalanmıştır. Bu strateji, oda sıcaklığında PNIPAM tozu kullanılarak stabil sıvı bilyalar hazırlanmasını ve ardından oda sıcaklığının altında LCST'de bir düşüşün söz konusu olmuştur. LCST'yi azaltmak için, su damlasına ve dökme suya tuz ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ilave edilmiştir. Bu rapor, PNIPAM tozu ve tuzlar içeren su damlacıklarından oluşan, ısıya duyarlı sıvı bilyalar hazırlanmasını tarif etmiştir. Sıvı bilyalar, oda sıcaklığında nemli koşullar altında bir günden daha uzun bir süre boyunca sabit kaldıkları, tuzlar içeren dökme suyun yüzeyine aktarılmıştır. Akıcı sulu çözelti soğutulduğunda, sıvı bilyalar dağılmıştır çünkü sulu bir poli (N-izopropilakrilamid) tozunun ıslatılabilirliği artmıştır. Sıvı bilyaları kullanarak kimyasal reaksiyonların uzaktan tetiklenmesi, soğutma ile sağlanabilir. Sıvı bilyaları parçalamak için çeşitli dışsal uyarınların geliştirilmesi önemlidir. Suda üst kritik çözelti sıcaklıkları sergileyen ureido polimerlerinin tozlarını kullanarak ısıya duyarlı sıvı bilyaları hazırlamaya çalışılan bu projede sıvı bilyaları elde edilememiş olup ureido polimer tozlarının sıcaklıktan bağımsız olarak ıslatıldığı ortaya konmuştur [Yusa et al., 2014].

McHale ve Newton, "Hidrofobik" olarak nitelendirilen bir katı maddenin sudan korkan özelliklere sahip olacağından ve bu yüzden mutlaka suyu iteceğiinden bahsetmiştir. Bununla birlikte, Aussillous ve Quere, polenlerin hidrofobik tanecikleri üzerine bir su damlacığı damlatıldığında ve bu damlacıklar taneciklere kuvvetli bir şekilde yapıştığında, bir toz tabakası içinde kaplanmasının ve onu ıslatmayan yumuşak bir nesneye dönüştüren bir "Sıvı Bilya"ya dönüşmeleri konusunda, böylesi bir sezginin nasıl yanlış olabileceğini göstermişlerdir [McHale and Newton, 2015]. Basit bir

hesaplama, pürüzsüz bir küresel partikül eklendiğinde yüzeyin her zaman yüzey serbest enerjisini düşürdüğünü, bir damlacık sıvı-buhar ara yüzünün bir kısmının katı-sıvı bir arayüzle değiştirilmesini doğrulamaktadır. Hem hidrofobik hem de hidrofilik partiküller, ki burada, aynı maddenin düz yüzeyi üzerindeki Young yasası ile tanımlanan denge temas açısı ( $\theta$ ),  $90^\circ$ 'nin altındadır, bir damla suyla yüzeyler birbirine yapışacaktır. Partiküller pürüzsüz ve küresel olduğunda, bu ayırım, partiküllerin damlacık dışında veya damlacık içinde şekillerinin yarısından fazlasına sahip olup olmadığını geometrik özellik olarak göstermektedir. Suyun yüzeyine en güçlü şekilde bağlanan partiküller hidrofobik ve hidrofilik arasında geçiş şeklinde, temas açıları  $90^\circ$ 'ye eşit bir yüzey kimyasına sahip olanlardır.

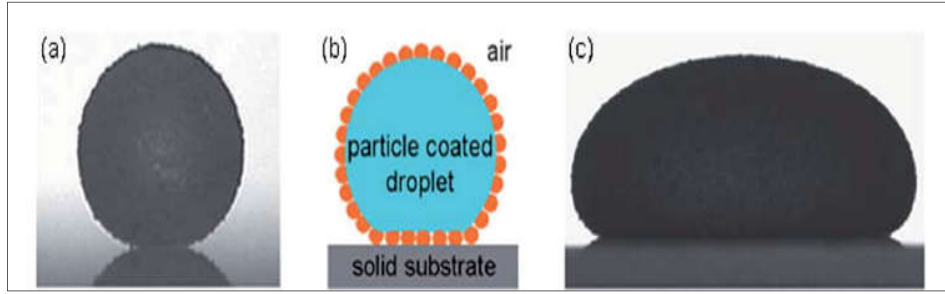
Tüm sıvı bilyalar, bir katı-katı teması içindeki bir sıvı ile bir katı arasında temas halinde olanları dönüştürerek bir sıvıyı kaplamaktadır. Bazı sıvı bilyalar daha ileriye gider ve kapsüllenmiş sıvının aynı zamanda sıvı bir substratla temastan ayrılmasına da izin verir. Bu fikirler, katı partiküllerin hidrofilik ve hidrofobik özellikleri ve su damlacıkları ile etkileşimleri açısından ifade edilirken, aynı kavramlar oleofilik ve oleofobik partiküller ve bunların sıvı damlacıkları ile etkileşimleri için de geçerlidir. Dahası, sıvının hacmi arttıkça, partiküllerin sıvı yüzeye yapışması için yüzey serbest enerji hususları, oluşturulan yumuşak nesnenin kalınlığının kılcak uzunluğunun iki katı ile sınırlı olmasına rağmen, aynı zamanda büyük alan partikül kaplı su birikintileri oluşmasına rağmen, küresel bilyalar yerine geçmektedirler [McHale and Newton, 2015].

### 2.1.2. Sıvı Bilya Özellikleri

Bir sıvı bilyanın göze çarpan özellikleri arasında, bir sıvı damlacığının tamamen ıslanmayan yumuşak bir katıya dönüşmesi yer almaktadır. Kapsülleyen partiküller, kapsüllenmiş uçucu sıvıların buharlaşmasını azaltır. Kapsüllenmiş sıvının, ister katı ister sıvı olsun, herhangi bir alt tabaka ile temas etmemesi nedeniyle, bir sıvı kütle hiçbir kalıntı bırakmadan bir yüzey boyunca kolaylıkla hareket eder ve dolayısıyla kirlenme olmaz. Aynı şekilde büyüleyici olan, bir sıvı bilyanın şeklini deforme etme kabiliyetidir [Schutte et al., 1968]. Bir substratla temas alanı, herhangi bir temas açısından ziyade kütlesi üzerinde hareket eden yerçekimi kuvvetlerine bağlıdır (Şekil 1b). [McHale and Newton, 2015]. En sonunda, kapsüllenmiş sıvının hacmi arttıkça, sıvı bilya yarı küresel bir şekilden tamamen ıslanmamış bir su birikintisine dönüşür

(Şekil 1c); Etkili bir yüzey gerilimini tahmin etmek için kullanılabilir bir etkidir. Bir sıvı bilyanın bir alt tabaka ile küçük yapışkan olmayan teması ve harekete karşı düşük direnç, kolay çalıştırma ve manipülasyon için potansiyel sağlamaktadır. Bu, kapsülleyici partiküllere etki eden manyetik kuvvetler, partiküller veya kapsüllenmiş sıvı üzerine etkiyen dielektroforetik kuvvetler veya sadece hayal gücümüzle sınırlı birçok başka yolla kontrol edilebilir.

Sıvı bilyalar birleştirilebilir, fırlatılabilir ve bölünebilir ve içerikleri karıştırılabilir, böylece damlacık mikroakışkanlar için gerekli tüm işlevsel işlemleri tatmin edebilir [Ohno et al., 1986]. On mikrondan nanometre'ye kadar değişen partikül boyutlarını kullanma yeteneği, hem opak hem de saydam sıvı bilyaya izin verir ve bu hem kolorimetrik algılama, hem de optik uygulamalara izin vermektedir.



Şekil 2.1: a) Yarı küresel bir sıvı bilya (hacim  $\sim 1 \mu\text{l}$  ve yarıçapı  $\sim 0.7\text{mm}$ ). b) Kapsüllenmiş sıvının substrattan ve yer çekimi ile belirlenen düz noktadan izolasyonunu gösteren şematik. c) Su birikintisi rejiminin tipik bir büyük yassılaştırılmış sıvı bilyası (hacim  $\sim 285\mu\text{l}$  ve yarıçapı  $\sim 5.6 \text{ mm}$ ).

### 2.1.3. Sıvı Bilyaların Kullanım Alanları

Birçok sensör, bir nesnenin görünümünde basit görsel değişiklikler meydana getirmektedir. Böylelikle, bir sıvı bilyanın, partikül tabakasının stabilitesi azaldığında ya da bir sıvı dışarıdan ıslandığı ya da nüfuz ettiği zaman, tam bir ayrışma olması söz konusudur. Bu prensip, bir su banyosuna yerleştirilen bir PVDF (boyut  $\sim 130 \text{ nm}$ ) su bazlı sıvı bilyanın, yağlar, çözücüler, petrol vb. ile basit bir görsel kirlilik belirtisi verebileceğini göstermek için kullanılmıştır [E. Bormashenko and A. Musin., 2009].

Dupin ve arkadaşları sıvı bilya konusunda, ıslatılabilirliği, alkali ile düşük pH arasında değişen pH değerinde hidrofobik olan hidrofobik geçişli lateks tozları tasarlamıştır. Bundan, nötr veya alkali pH'dayken su banyosunda yüzebilen, ancak asit

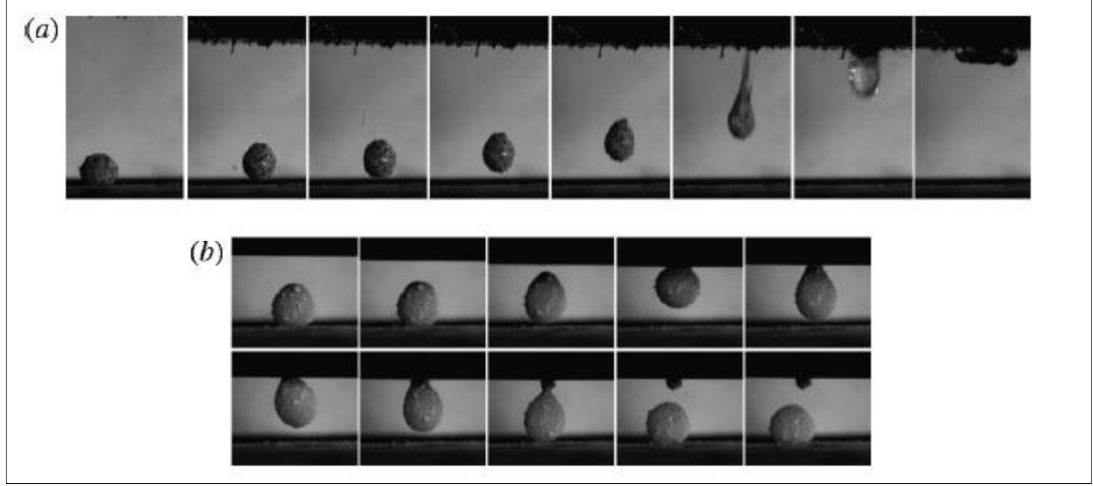
ilavesiyle hemen parçalanana pH'a uyaran duyarlı sıvı bilyalar oluşturmuşlardır. Sensörlerde kullanılan diğer görsel endikasyonlar renk değişimlerini ve floresanı içermektedir. Sıvı bilya yüzeyi ince ve gaz geçirebilir olduğundan, bir gaz kaynağı ile temas halinde bulunan bir gösterge solüsyonu içeren bir bilya etkili bir sensör olabilmektedir [Dupin et al., 2009].

Tian ve arkadaşları ise, amonyak ve hidroklorik gazların algılanmasını göstermek için sıvı bilya kavramını kullanmışlardır. Farklı gösterge çözümlerine sahip birden fazla sıvı bilyanın eş zamanlı olarak yakın yerlerde kullanılabilceğini vurgulamışlardır [Tian et al., 2010]. Sıvı bazlı bir ivme ölçer oluşturmak için sıvı bir bilya kullanmak oldukça farklı bir konsept olmuştur [Hoffman and Chiu, 2006].

Tek makroskopik sıvı bilyanın üretimi, özellikleri ve uygulaması üzerine konuştuktan sonra bunların kullanım alanlarına hakim olmak da önemlidir. Bununla birlikte, bir sıvının, tipik olarak yüksek kesme hızı koşulları altında ince bir tozla karıştırılmasının, birçok küçük partikül-kapsüllenmiş sıvı damlacıklarından oluşan kabarık bir ürün ile sonuçlanabileceği uzun zamandır bilinmektedir. Bu, tarihte ilk patent 1968 yılına kadar uzanmakta ve hidrofobik füme silikanın kullanımını tarif etmektedir. 1976 patenti, sondaj sıvısı bileşimi oluşturmak için hidrofobik silikon dioksit ve su kullanılarak bir karışımı tarif etmektedir [McHale and Newton, 2011].

1978 patenti, ısıtılmış nesnelere söndürülmesi için bir uygulamayı tarif etmektedir [McHale and Newton, 2011]. 1986 patenti, buharların salınmasını kontrol etmek için uçucu organik sıvıların kapsüllenmesini tarif etmektedir [McHale and Newton, 2011]. Dumanlı silika da 1943'ten beri Aerosil® adı altında satılmakta ve pazarlanmaktadır ve şu anda hidrofobik versiyonlar ticari olarak temin edilebilmektedir. Bir son patent, hidrofobik silika bazlı sıvı bilya bileşimlerinin kozmetik (antiperspiranlar, cilt yumuşatma, nemlendirme, vb.) ve farmasötik uygulamalar (deriye aktif bileşiklerin verilmesi) ile ilgili olası uygulamalarını açıklamaktadır [McHale and Newton, 2011]. Başka bir patent, hidrofobik nanopartikül kapsülleme kullanımlarını tarif etmektedir [Hoffman and Chiu, 2006].

İlk olasılık damlayı kaplayacak tozun manyetik partiküller içermesidir [Dorvee et al., 2004]. Şekil 2.a'da sıvı bilya oluşturmak için demir tozları (hidrofobize edilmiş 4µm çaplı) likopodyum karışımı kullanılmıştır. Eğer mıknatıs bu sıvı bilyaya yaklaştırılırsa, damla yerinden kalkarak mıknatısa yapışır [Aussillous and Quéré, 2006].



Şekil 2.2: a) Likopodyum ve demir karışımı partiküller ile kaplanmış bir sıvı bilya.

- b) Demir partikülleri içeren ve likopodyum ile kaplı bir sıvı bilya, her iki durumda da sıvı bilya üzerinde mıknatıs bulunmaktadır, fotoğraflar sırasıyla 6 ve 20 ms aralıklarla çekilmiştir.

İkinci bir olasılık olarak ise; demir tozları (hidrofobikleştirmeksizin) sıvı bilyanın oluşturulacağı sıvı içerisine yerleştirilir ve likopodyum ile kaplanır (Şekil 4.b). Burada damla mıknatıs tarafından tekrar çekilecektir. Ancak yapışma kısa ömürlü olacaktır: demir partikülleri mıknatısa geçecektir, böylece boşalan sıvı bilya, mıknatıs üzerinde demir taneciklerinden bir yığın bırakarak düşecektir. Bu noktada sıvı bilyanın taşınmaya ve düşmeye karşı dirençli olduğuna dikkat edilmelidir [Aussillous and Quéré, 2006].

Bormashenko ve arkadaşları, sıvı bilyaların manyetik alanda hareket ettirilebilmesi üzerine bir çalışma yapmıştır. Yaptıkları çalışmada ikinci olasılık olarak nitelendirdiğimiz demir tozlarının sıvı bilya içerisine yerleştirilmesi yöntemini kullanmışlardır. Ferrofluidik sıvı bilya olarak tanımlanan bu sıvı bilya sentezi için iki basamak izlemişlerdir. Birinci basamakta destile edilmiş su ve  $Fe_2O_3$  karışımı sonikatör içerisine yerleştirilmiş ve 30 dakikalık ultrasonik karıştırımdan sonra  $Fe_2O_3$  nano partiküllerinin su içerisindeki dispersiyonu elde edilmiştir. Sıvı bilya içerisindeki manyetik tozun konsantrasyonu 2,5–25 g/L'dir. İkinci basamakta ise; 5–70  $\mu$ L damla mikro şırınga ile poliviniliden florür kaplanmış hidrofobik yüzeye damlatılmıştır. Yüzeyin hafif eğimlendirilmesiyle damla yuvarlanarak PVDF ile kaplanmıştır. Oluşan ferrofluidik sıvı bilya temiz yüzeye yuvarlanmıştır. Polietilen ve polipropilen yüzeyler üzerinde sıvı bilya yaklaşık  $145^\circ$  değerinde bir açı vermiştir. Ferrofluidik sıvı bilya

dıştaki manyetik alan ile kolayca hareket ettirilebilmiştir. Manyetik alana 20 µL sıvı bilyaya uygulanmış ve  $25 \pm 3$  cm/s hıza ulaşılmıştır [Bormashenko et al., 2008].

Biyoteknolojik çalışmaların pek çoğundaysa akışkanın küçük kanallarda hareket etmesine gereksinim duyulmuş olup böylece mikrofluidik sistemler ortaya çıkmıştır. Bu yeni metodun geliştirilmesiyle birlikte araştırmalar için üç yeni alan gelişmiştir: akışkan sistemlerin üretilmesi için yeni metodların geliştirilmesi, işlevsel olarak kompleks akışkan aletler ile kullanılabilir elemanların geliştirilmesiyle uygulamalı şekilde araştırılması ve temel olarak da küçük kanallarda akışkan davranışlarının incelenmesi. Mikrofluidik teknoloji içindeki gelişmelerle; uygulamalı biyoloji, malzeme birimi ve fizikokimya alanlarındaki yeni denemelere de katkı sağlar. Mikrofluidik sistemlerde mikro elektronik sistemlerdeki alışılmışlığın aksine; sistemi oluşturan elemanların küçültülmesine odaklanılmıştır [Haeberle and Zengerle, 2007]. Mikrofluidik tarihi 1950'li senelerin ilk yarısında günümüzde ink-jet teknolojilerinin temeli olan sıvının nano ya da mikro boyutta transferleri üzerlerine gerçekleşen araştırmalarla başlamışlardır. 1980'li senelerin sonlarına doğru; ilk silikon mikro-makine temelli mikro-valfler ve mikro-pompalar ortaya çıkmışlardır. Bunu takip eden senelerde silikon temelli pek çok analiz sistemleri oluşturulmuştur. Bütün bu mikrofluidik sistemlerde bir taraftan akışkan hacmi azaltılmaya çalışılırken diğer yandan da akışkan taşıma sistemlerinin minyatürleştirilmesi amaçlanmıştır. Mikropompalar, mikrovalfler, mikro karıştırıcılar, kimyasal ve biyolojik analiz mikrolaboratuvarları (µLab), mikro-lab plastik kart sistemleri bu akışkan sistemlerinden bazılarıdır [Haeberle and Zengerle, 2007].

Sıvı bilyalarının; yerçekimsel, elektrostatik ve manyetik alanların kullanımı ile hareketinin sağlanabileceği yapılan çalışmalarla ispatlanmıştır. Bu özellikler nedeniyle; mikrofluidik uygulamalarda potansiyel öneme sahiptir ve damlanın ıslatma özelliği olmadığı bir durumda çalışabilmesini sağlar ayrıca süperhidrofobik yüzeylerde yapılan çalışmaların yeniden gözden geçirilmesine olanak sağlar. Bununla birlikte sıvı bilyalar kimyasal olarak inert tozlardan sentezlendiğinde yeni bir alternatif olabilirler. Sıvı bilyaların tüm özellikleri göz önüne alındığında, sıvının yüzeyle teması olmadan taşınmış olduğu mikrofluidik cihazlarla alakalı sistemleridir. Bir takım hallerde de tozun mevcudiyeti zorluklara neden olmuş olsa da diğer amaçlar adına kullanılabilir: Mesela; mikro kimyasal reaksiyonlar adına kullanılmakta olan damlalarda katalizör olarak ya da damlayı manyetik anlamda hareket ettirebilmek

adına manyetik çeşitler olarak bu sistemler sıvının haricinde tozun taşınabilmesi için kullanılabilir [Aussillous and Quéré, 2006].

Sıvı bilya hareketle istenilmekte olan yere eriştiğinde, bilyanın ihtiva etmiş olduğu sıvının burada buharlaştırılabilir özelliği vardır. Sonra sıvı bilyanın taşınmış olduğu son nokta içinde sıvı buharlaşmasının hemen akabinde de toz partikülleri birleşerek istenilen noktaya sıvıdan uzaklaşmış halde taşınmış olmaktadır. Burada alışılmış sıvı damlalarının buharlaşmasından hemen sonrasında da sıvının yüzeyiyle temas çizgisi boyunca bırakmış olduğu halkaya rastlanmamaktadır. Sıvı bilyanın sentezlenmiş olduğu hidrofobik tozun dağılmış olduğu bir sıvı havuzuna sıvı bilya yerleştirilirse damlanın bozunma durumu anında gerçekleşmektedir. Bu özellikle beraber; sıvı bilyanın taşınması sürecinden hemen sonrasında bertarafı adına kullanılabilir [Aussillous and Quéré, 2006]. Sıvı bilyaların üretimi ve hareketindeki kolaylığı ile hız gerektiren uygulamalarda elektromekanik diskler ve valfler gibi sürtünmesiz mikro makinelerinde kullanılabilir. Diğer olası bir uygulama sınırlı emülsiyonlarda olduğu gibi veya tek bir sıvı bilyadaki gibi yağlama (kayganlaştırma) da kullanılabilir [Mahadevan, 1999].

## **2.2. Emülsiyon Polimerizasyonu**

### **2.2.1. Tarihi ve Teorik Bilgiler**

Polimer sentezine ilk ilgi 1800'lü yılların başında başlamıştır. Hohenstein ve Mark, süspansiyon ve emülsiyon halindeki olefin ve diolefinlerin polimerizasyonlarının kapsamlı incelenmesine dikkat çekmişlerdir. Doymamış bileşiklerin polimerizasyonu üzerindeki ilk gözlemler ise 1838'de yapılmıştır ama tamamen sıvı fazdaki polimerizasyona değinilmiştir. Gözlenen, sıvı monomerden viskoz veya katı bir polimere, ısı, ışık veya katalizörün etkisi altında kademeli şekilde gerçekleşen geçiş idi. Monomerlerin sulu bir emülsiyon formundaki polimerizasyonuna atıfta bulunan en eski literatürün, 1909-1915 yıllarında Farbenfabriken Bayer'den kökenini aldığı genel bir anlayış olduğu görülmektedir.

Hohenstein ve Mark, suyun varlığında dien polimerizasyonunu gerçekleştirmeyi istemek için iki temel sebebin var olduğu üzerinde durmuşlardır. İlkinde, katalizör olarak metalik sodyum kullanarak bulk fazda polimerizasyonu gerçekleştirmek için yaygın olan bir uygulama yapılmıştır. Bu, çok heterojen olan bir ürün oluşmasına yol

açmıştır ve ayrıca son polimerden alkali metali tamamen çıkarmak için aksine zorlu bir problem ortaya koymuştur. Gerçekten de Whitby ve Katz'ın 1933'te "savaş sırasında ve öncesinde uygulandığında görüldüğü gibi, bir katalizör olarak sodyum, ürünlerin plastikliği, elastikiyeti ve kuvvetindeki eksiklik, dahası ürünlerin sertleşmelerindeki zorluklara neden olmaktadır" diye yazmış olduklarını hatırlamak gereklidir. İşlemden önce alkali metal, dien ile belirli bir miktarda reaksiyona girmiştir, polimerizasyon işlemi düzensiz veya türbülanslı bir şekilde ilerlemiştir ve kontrol edilmesi zor olmuştur [Blackley, 1977].

Gerçek emülsiyon polimerizasyonu olarak kabul edilecek işlemlerin patent literatüründeki açıklamaları ilk olarak yaklaşık 1929'da ortaya çıkmaya başlamıştır. The Goodyear Tire & Rubber Company tarafından yapılan emülsiyon polimerizasyonu işlemi, bir polimerin su içinde dağılmasıyla bir lateks partikülünün oluşması ile yapılmıştır. O yıl The Goodyear & Rubber Company şirketinde çalışan Dinsmore, "sentetik kauçuk ve bunu üretmenin yöntemi" adlı bir patent almıştır. Sentetik kauçuğun, o zamanki işlemlerle üretildiğinde, tokluk ve esneklikten yoksun olmasından dolayı, birçok amaç için yetersiz olduğuna dikkat çekilmiştir [Lewarchik, 2016].

Emülsiyon polimerizasyonunda, monomerler ilk önce sulu fazda dağılır. Başlatıcı radikalleri sulu fazda üretilir ve monomer molekülleri ile şişen sabun misellerine geçer [Web 11, 2013]. Polimerizasyon ilerledikçe, polimerizasyonun devam etmesini sağlamak için daha fazla monomer misel içine geçer. 1945'te Talaly ve Magatv, Rus literatürüne dayanan bir araştırmalarında, emülsiyon polimerizasyonuna başlama işleminin suda çözünür bir başlatıcı kullanıldığında sulu fazda, ve suda çözünmeyen başlatıcı kullanıldığında ise organik fazda gerçekleştiğine dair bir öneriye dikkat çekmişlerdir.

Emülsiyon polimerizasyonu mekanizması, diğer polimerizasyon sistemlerine göre (çözelti, kütle, vb.) biraz daha komplike bir şekilde gelişir. Polimerizasyon reaksiyonu, başlatıcı molekülünün ortama ilave edilmesiyle başlatılır. Öncelikle Harkins (1945; 1946; 1947) ve Smith-Ewart (Smith and Ewart, 1948; Smith, 1948; 1949) tarafından ortaya konulan, bunun ardından ise Gardon (1968a; 1968b) tarafından modifiye edilen misel nükleasyonu modeline göre; miseller tarafından yakalanan serbest radikaller yoluyla yüksek bir yağ-su ara yüzey alanına sahip olan mikron altı lateks partikülleri (yaklaşık  $0.05^{-1}$  mm çapında,  $10^{16}$ - $10^{18}$   $\text{dm}^{-3}$  sayıda) üretilirler. Genel olarak monomer damlacıkları göreceli olarak düşük yüzey alanları

sebebiyle su fazında oluşan serbest radikalleri yakalamada miseller kadar etkin değildirler [Yılmaz, 2011].

Emülsiyon polimerizasyonu, kimya endüstrisinde, boyalarda, yüzey kaplamalarında, yapıştırıcılarda, kağıt, tekstil ve deri işlem kimyasallarında ve çeşitli başka ürünlerin imalatında sentetik kauçuk hammaddesi olarak kullanılan, lateks denilen süt sıvısını üretmek için kullanılır. Yerinde oluşturulmuş miseller, sulu bir ortamda gerçekleştirilen bir emülsiyon polimerizasyon işlemini gerçekleştirmek için kullanılır. Emülsiyon polimerizasyonu için gerekli dört temel bileşen vardır. Bunlar (a) monomer, polimerize edilebilir bir organik madde, (b) su dispersiyon ortamı, (c) emülsiyon (yüzey aktif madde) ve (d) başlatıcıdır. Bileşenlerin doğru miktarları uygun bir kaptaki mekanik bir karıştırıcı kullanarak ve belirli bir sıcaklık aralığında doğru bir şekilde karıştırıldığında, monomer damlacıklarının bir emülsiyonu ilk olarak sürekli dispersiyon ortamında oluşturulur, bu daha sonra sonunda bir polimerik emülsiyon verir. Emülsiyon polimerleri kullanılan su bazlı kaplamalar, küresel bazda kullanılan en büyük kaplama teknolojisidir ve toplam kaplama pazarının bir yüzdesi olarak büyümeye devam etmesi beklenmiştir.

### **2.2.2. Monomer Beslemeli Emülsiyon Polimerizasyonu Teknolojisi**

Emülsiyon polimerizasyonu, uygun emülsiyon yapıcılar yardımı ile su içinde çok ince dağılmış monomerin polimerleştirilmesi yöntemidir. Su ortamında yüzey aktif madde ve suda çözünen bir başlatıcı bulunur [Boscán, 2017]. Emülsiyon polimerizasyonunda, monomer molekülleri ve serbest radikal başlatıcılar, su bazlı emülsiyon banyosuna, yüzey aktif cisimleri veya yüzey etkili maddeler olarak bilinen sabun benzeri malzemelerle ilave edilir. Hidrofilik (su çeken) ve hidrofobik (su itici) bir uçtan oluşan yüzey aktif madde molekülleri, monomer damlacıklarının kaplanmasıyla polimerizasyondan önce stabilize edici bir emülsiyon oluşturur. Diğer yüzey aktif cismi molekülleri, aynı zamanda monomer moleküllerini emen miseller adı verilen daha küçük birikimlerde toplanır. Polimerizasyon, başlatıcılar misellere geçerken, monomer moleküllerini lateks partikülünü oluşturan büyük moleküller oluşturmak üzere indüklerken meydana gelir [Evrensel, 2008].

Geleneksel emülsiyon polimerizasyonu, su kaynaklı polimerik dispersiyonların ya da emülsiyon polimerlerinin üretilmesi için en yaygın kullanılan işlemdir. Polimerizasyonun kendisi, serbest radikal kinetiklerle, polimer partikülleri içinde,

bölgelere ayrılmış bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu işlem için tipik örnekler, ağırlıkça %50-55 monomer, deiyonize su, ağırlıkça %0,5-3 yüzey aktif maddeler, ağırlıkça %4,5 başlatıcılar, ağırlıkça % 0-0,5 çapraz bağlama ajanları ve ağırlıkça %0-1 zincir transfer ajanları şeklinde bileşenler içermelidir.

Ana monomerler, kendi ilgili homopolimerlerinin cam geçiş sıcaklığına bağlı olarak sert monomerlerde ve yumuşak monomerler olarak alt sınıflara ayrılmaktadırlar. Sert monomerlerin tipik örnekleri stiren, metil metakrilat ve vinil asetatdır. Aynı şekilde, bütül akrilat, 2-etil heksil akrilat ve VeoVa 10 yumuşak monomer kategorisine girmektedir. En pratik durumlarda, cam geçiş sıcaklığını, minimum film oluşum sıcaklığını, sertliği, gerilme mukavemetini ve ortaya çıkan son polimerin diğer mekanik özelliklerini kontrol etmek için her bir alt kategoriden biri olan kaplamaların üretimi için en az iki monomer kullanılmaktadır.

Başlatıcılar, polimerleşmeyi harekete geçiren serbest radikallerin oluşmasını sağlarlar ve ayrıca birkaç kategoriye ayrılırlar. Termal başlatıcılar, nispeten yüksek sıcaklıklarda radikalleri kademeli olarak ayrıştırır ve üretir; redoks başlatıcılar, bir redoks reaksiyonunun sonucu olarak kolayca radikalleri üretir ve gerekirse oda sıcaklığında kullanılabilirler. UV veya diğer radyasyona dayalı alternatifler, emülsiyon polimerizasyonunda yaygın bir şekilde kullanılmamaktadırlar, buna rağmen son zamanlarda sahada bazı akademik gelişmeler yapılmaktadır. Başlatıcılar, radikallerin ortaya çıkabildiği ortama bağlı olarak suda veya yağda çözünebilir başlatıcılar olarak sınıflandırılabilirler. Termal, suda çözünür başlatıcılar emülsiyon polimerizasyonunda en yaygın seçimdir. Redoks başlatıcı sistemler, daha çok polimerizasyon sonrası adımlarda uygulanmasına rağmen, polimerizasyonun büyüklüğü sırasında daha az bir ölçüde kullanılmaktadırlar [Boscán, 2017].

Sümfaktanlar (ayrıca emülsiyonlaştırıcılar olarak da bilinir) tipik bir emülsiyon polimerizasyonu sırasında önemli bir rol oynamaktadırlar. Mekanik bir bakış açısıyla, polimerizasyonun başlarında, partikül çekirdeklenmesinde birincil bölgeler olarak görev yapan miselleri sağlamaktadırlar. Ayrıca, hem monomer damlacıklarını hem de büyüyen polimer partiküllerini stabilize ederek son polimer dispersiyonuna uzun vadeli stabilite sağlamaktadırlar. Sümfaktanlar, hidrofilik grubun bir iyonik yüke sahip olup olmamasına bağlı olarak iyonik veya iyonik olmayan şeklinde olabilirler. İyonik yüzey aktif cisimleri ayrıca yüklerinin niteliğine göre ayrıca sınıflandırılır: i) hidrofilik grup negatif bir yüke sahip olduğunda anyonik; ii) hidrofilik grup pozitif bir yüke sahip olduğunda katyonik; ve iii) hidrofilik grupta, genellikle işlem koşullarına bağlı olarak

hem pozitif hem de negatif yükler mevcut olduğunda melez iyonlu olmuştur. Her bir yüzey aktif cisim tipinin kullanımı, avantajlar ve dezavantajlara sahiptir ve bu, yüzey aktif cisim seçimini herhangi bir polimerizasyonda anahtar bir değişken yapmaktadır. İyonik yüzey aktif cisimleri tarafından sağlanan elektrostatik stabilizasyon, partikül çekirdeklenme aşamasında mükemmeldir, düşük adsorpsiyon dengesi sabitleri ve polimer/su ara yüzünde düşük adsorpsiyon oranı nedeniyle düşük adsorpsiyon dengesi nedeniyle sulu fazda yüksek konsantrasyonları koruyarak nispeten küçük polimer partiküllerinin oluşumunu kolaylaştırmaktadırlar. Diğer dezavantajların yanı sıra elektrolitlere karşı yüksek hassasiyet ve düşük donma-çözülme kararlılığı, bağımsız endüstriyel kullanımları için genellikle problem halini almaktadır. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler sterik stabilizasyon, elektrolitlere duyarsızlık ve donma-çözülme döngülerine direnç sağlar, ancak genellikle partikül çekirdeklenmesinde etkisizdirler. Bu nedenle, yüzey aktif madde karışımları endüstride oldukça yaygındır ve yüzey aktif maddeler arasındaki toplam miktar ve oranın optimal bir değere ulaşması, emülsiyon polimerizasyonunda genellikle bir amaçtır.

Sulu fazı doyurmak veya monomer damlacıklarının yüzeyini kaplamak için kullanılmayan fazla sürfaktan madde, kendi yerine miselleri oluşturur; yani, hidrofilik kısım sulu faza doğru yönlendirilirken, merkeze yönelik hidrofobik kısım ile yüzey aktif molekül kümeleri oluşmaktadır. Genellikle nadiren suda çözünür olan monomerler, misellerin hidrofobik çekirdeklerine yayılmakta ve onları etkili bir şekilde şişirmektedirler [Boscán, 2017]. Çapraz bağlama ve zincir aktarma ajanları, polimerin çapraz bağlanmış malzemesinin hem fraksiyonunu hem de ortalama molekül ağırlığını kontrol etmek için kullanılmaktadır. Bu bileşenlerin hiçbiri mevcut olmadığında, bu yapısal parametreler öncelikle polimerizasyon sıcaklığı, başlatıcı konsantrasyonu ve monomer bileşimi ile belirlenmektedir.

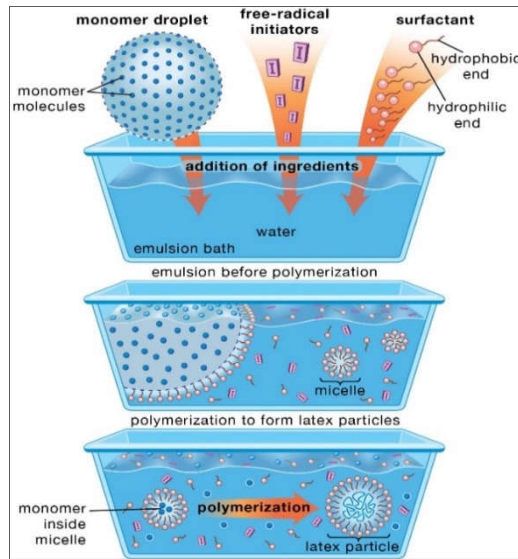
Emülsiyon polimerizasyonu, son 70 yıldır geniş bir çalışma grubu olduğu ve konularla ilgili çok sayıda inceleme ile kanıtlanabilirliği bulunduğu için oldukça iyi bilinen bir işlemdir. Tekniğin ticari uygulamaları genellikle kesikli, yarı kesikli, veya sürekli karıştırılmalı tank reaktörlerdeki işlemlerde gerçekleştirilmektedir, bu reaktörlerin tasarımları ise polimerizasyon sırasında malzemenin beslenip beslenmemesine ve/veya reaktörden çıkarılmamasına bağlı olarak yapılmaktadır. Nihai ürünün koloidal ve yapısal özellikleri genellikle aynı bileşen kümesi için bile kullanılan işlem türünden etkilenir, bu, seçimi, kontrol derecesi, esneklik ve işlem güvenliği ile birlikte polimerizasyonun kritik bir parametresi haline getirmektedir. Bu ölçütlere dayanarak

yarı kesikli prosesler, endüstriyel ortamlarda en yeterli ve en yaygın olanı olmasına rağmen, farklı özel adımların meydana geldiği aşamalardan dolayı, akademide emülsiyon polimerizasyonu mekanizmasını göstermek için genellikle tipik olarak bir kesikli reaktör prosesi kullanılmaktadır. Bu amaçla, ilk kez Harkins tarafından tanımlanan ideal bir sistemde genel bir nicel emülsiyon polimerizasyon teorisi bugün kabul edilmektedir [Boscán, 2017].

Tipik bir kesikli reaktör sisteminde, monomerlerin, yüzey aktif maddelerin, suyun ve CTA'lar, çapraz bağlayıcılar ve tamponlar gibi nispeten küçük miktarlarda kullanılan diğer bileşenlerin toplamı, başlatıcı hariç, reaktörde başlangıçtan beri mevcuttur. Reaktör sürekli bir şekilde karıştırılmakta ve monomer damlacıklarının sulu fazdaki sürfaktanlar tarafından stabilizasyonunu ve dağılmasını sağlamaktadır. Reaktör, reaksiyon sıcaklığına (70-90°C) ulaşmak için ısıtılmakta ve polimerizasyonun başlangıç noktasını niteleyen bir termal suda çözünen başlatıcı eklenmektedir. Radikaller, doğrudan organik fazlara giremeyecek kadar hidrofilik olan sulu fazda oluşur, bu nedenle, sulu fazda çözündürülen az bulunan monomer birimlerini, sistemin organik fazlarına girecek kadar hidrofobik hale gelinceye kadar yavaşça ilave etmek suretiyle çoğalmaktadırlar. Yeni gelişen radikallere kısaca “oligomerik radikaller” veya oligo radikalleri denmektedir. Bir oligo-radikalin yüzey aktif hale getirilmesi gereken monomer birimlerinin sayısı, hem başlangıç radikalinin hem de ilave edilen monomer birimlerinin hidrofobikliğine bağlıdır; burada daha az hidrofobik radikallerin, yüzey aktif hale gelmek için daha fazla monomer ünitesinin eklenmesini gerektirdiği hallerde, hidrofobik monomer ünitelerinin eklenmesi, hidrofilik monomer ünitelerinin eklenmesine kıyasla bu sayıyı azaltmaktadır [Boscán, 2017].

Emülsiyon polimerizasyonu, ek polimerizasyon işleminde kullanılan çok sayıda yöntemden biridir (içerisinde çok sayıda molekül, prosesteki diğer herhangi bir molekülü ortadan kaldırmaksızın büyük bir molekül olarak kalıcı olarak bir araya getirilir). Sonuç olarak, yüksek oranda yüksek molekül ağırlıklı bir ürün üretilir. Son ürün bir latekstir (yani, esasen sulu bir ortamda polimerik bir maddenin kararlı bir dispersiyonu). Bu işlemin avantajları, emülsiyon polimerizasyonunun, birçok polimerik malzemenin üretimi için çok önemli bir endüstriyel yöntem haline gelmesini sağlamıştır. İngiltere’de 300,000 ton/yıl ‘dan daha uzun süre sentetik olarak ve endüstriyel anlamda üretilen kauçuk, bu yöntem ile üretilmektedir [Distler et al., 2017].

Pratikte emülsiyon polimerizasyonu, monomerlerin sürfaktanların kullanımı yoluyla stabilize edildiği ve sulu bir fazda dağıldığı bir reaksiyon sisteminden oluşan çok basit bir işlemdir. Polimerizasyon, sulu fazda çözünür (veya kısmen) çözünür bir başlatıcının ilave edilmesiyle ortaya çıkan serbest radikallerle başlatılır. Son ürün, genellikle lateks olarak bilinir ve esasen sulu bir ortamda oluşur. Her yıl radikal emülsiyon polimerizasyonu ile 13 milyon tondan fazla (% 50 katı ile ıslak olarak hesaplanmış) polimer dispersiyonları hazırlanmaktadır. Bu miktardan 11 milyon ton satılır ve polimer dispersiyonu olarak kullanılır. Kalan 2 milyon ton polimer, kolaylık ve elverişliliği nedeniyle emülsiyon polimerizasyonu yoluyla üretilir; polimerizasyondan sonra bu durumlarda dispersiyonlar pıhtılaşır ve kurutulur. Bu tür polimerlerin ana kullanımları, diğer polimerler için (örneğin, polivinilklorür, polistiren ve polistiren kopolimerler veya poli (metil metakrilat)), değiştiriciler ve sertleştiriciler veya termoplastik elastomerlerdir [Distler et al., 2017].



Şekil 2.3: Emülsiyon polimerizasyon yönteminin şematik diyagramı.

Emülsiyon polimerizasyonu hakkındaki ilk literatür çalışmalarından yola çıkılarak, bu karmaşık prosesin mekanizma ve doğası üzerine farklı görüşler olduğu anlaşılmıştır. İlk kapsamlı açıklama, Harkins'in kalitatif (nitel) teorisi idi.

Harkins teorisinde, model olarak stiren monomerini baz almıştır. Teori, emülsiyon polimerizasyonu prosesini 3 aşamaya ayırmıştır:

- i) Partikül oluşum evresi (aşama I)

- ii) Partikül gelişim evresi (aşama II)
- iii) Monomerle şişmiş polimer partiküllerinde dönüştürülmemiş monomerin polimerizasyonu (aşama III).

Emülgatör, ilk olarak üç kısımda ortaya çıkmaktadır:

- 50-100 Å çapındaki ( $10^{17} - 10^{18}/\text{cm}^3$ ) misellerde,
- Sulu fazda çözünen moleküllerde (misel olmayan sabunda),
- Monomer damlacık – su ara yüzeyindeki stabilizatörde.

Emülgatörün çoğu misellerdedir.

Monomer de başlangıçta üç kısımda ortaya çıkmaktadır:

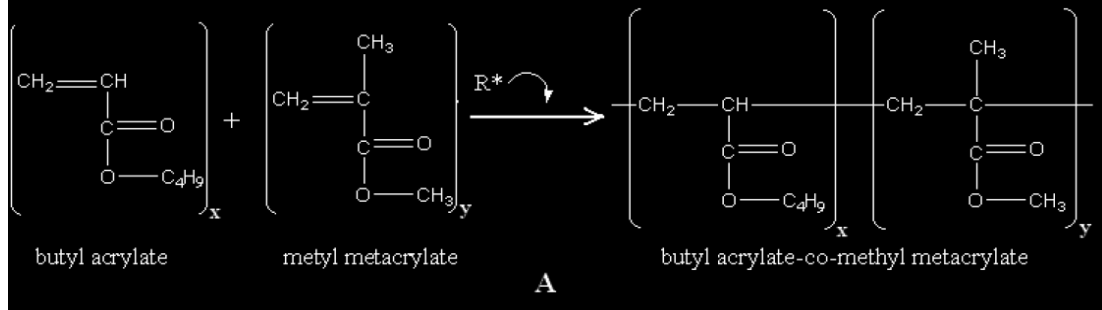
- ( $10^4 - 10^5$  Å) çapındaki emülsiyon damlacıklarında ( $10^9 - 10^{12}/\text{cm}^3$ ),
- Sulu fazdaki molekülleri çözdürmeyle,
- Misellerde çözülmüş monomerde.

Monomerin çoğu, emülsiyon damlacıkları içindedir.

Başlama yeri, misellerdir. Başlama yeri olarak belirlenen monomer damlacıkları, Harkins tarafından indirgenmiştir, çünkü boyutları polimer damlacıklarından binlerce kat daha büyüktür ve sayıları binlerce kat daha azdır, ve ayrıca polimerin ihmal edilebilir miktarının sadece monomer fazında olduğu gözlenmiştir. Suda çözünür başlatıcının ayrışması ile sulu fazda serbest radikaller üretilmiştir. Radikaller misellere ayrılır ve orada polimerleşmeye başlamıştır. Serbest bir radikal bir monomerin şişmiş miseline girdiğinde bir polimer partikülü başlatılmıştır. Polimerizasyon, bu monomeri şişmiş polimer partikülünün içinde ilerler, monomer, sulu faz boyunca monomer damlacıklarından difüzyonla tedarik edilmiştir. Bu polimerizasyon, polimer partikülünün boyutundaki gelişmeye neden olur ve daha büyük bir yüzey alanının ortaya çıkmasına neden olmuştur. Büyüyen partiküller daha sonra, gerçek sulu fazdan sabunu adsorbe etme eğiliminde olmuştur; bu, radikalleri yakalamayan misellerin ayrışmasına yol açacaktır. Daha yeni partiküller oluşturuldukça, daha fazla sayıda misel, tüm miseller kaybolana kadar onları stabilize etmek için ayrılmıştır [Said, 1981].

Kopolimerizasyonda farklı monomerlerin birbirlerine karşı tepkimeye girme istekleri çok (reaktivite oranları) önemlidir. Bu yüzden birbiriyle reaksiyona

girebilecek olan uygun monomerlerin seçilmesi gerekmektedir. Şekil 5'te yaygın olarak kullanılan ve iyi bir uyum gösteren BuA ve MMA kopolimerlerinin şematik gösterimi gösterilmiştir:



Şekil 2.4: Butil akrilat ve metil metakrilatın serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilen akrilik bazlı kopolimerizasyon örneği.

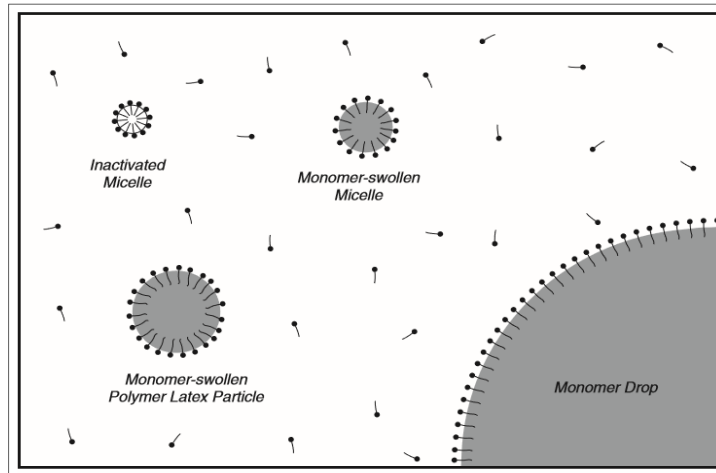
Polimer zincirindeki BA komonomeri en son kopolimerin yapışma özelliğini, esnekliğini ve yumuşaklık özelliklerini artırırken, MMA komonomeri, kopolimerin su dayanımı, sertliğini ve mekanik dayanımı özelliklerini iyileştirmektedir. Kopolimerlerde istenen özelliklere göre yapışma, koloidal stabilite, vb özellikleri iyileştirmek amacıyla kopolimer zincirine suyu sevmeyen özellikte monomerler de eklenebilir (akrilik asit, hidroksi etil akrilat, akrilamid, vb) [Yılmaz, 2011].

Ticari anlamda yapılan emülsiyon polimerizasyonunun büyük önem taşıyan kısmı, kopolimerlerdir. Bu nedenle, çoğu endüstri odaklı çalışma, monomerlerin polimerizasyonu ile ilgilenir, kopolimerizasyona doğrudan yönelir, çok daha özel bir şekilde, ticari ürünlerin ortaya çıkış performansını daha fazla iyileştirme anlamında iyi bilinen polimer matrislerini kullanırlar [Boscán, 2017].

Monomerler emülsiyon polimerizasyonunun temel ögesidir ve amaçlanan uygulamanın performans gereksinimlerine göre seçilmelidir. Maliyet, uygun bir monomerin seçiminde bir başka kritik faktördür. Monomer su fazıyla tamamen karışamayabilir (diğer bir deyişle bir dispersiyon polimerizasyonu olur) ya da tamamen çözünmez (veya geleneksel emülsiyon polimerizasyonu ile polimerizasyon devam edemez) olabilirler. Çoğu monomer suda az miktarda çözünür ve bir yardımcı görevi görür [Anderson and Daniels, 2000].

Emülsiyon polimerizasyon endüstrisinde yaygın olarak kullanılan organik monomerler, stiren, akrilonitril, bütadien, vinil asetat, akrilik ve metakrilik asitler ve özellikle bunların bütül ve etil akrilatlar ve metakrilatlar gibi organik esterleridir. Bir

monomerik maddeden daha fazla kopolimer üretmeleri oldukça yaygındır. Bu monomerlerin çoğu suda sadece hafifçe çözünür. Yüzey aktif cismi (emülsifiye edici ajan) emülsiyon polimerizasyonunda çoklu rol oynar. Her şeyden önce, emülsifiyan monomeri çözüdürecektir miselleri oluşturmalarıdır; Polimer partiküllerinin başlatılması ve erken yayılması, Şekil 2.5'de gösterildiği gibi, bu misellerin içinde meydana gelir. Sürfaktan ayrıca, başlangıçta su fazında ve ayrıca üretildikleri sırada ve en son üründe üretilen polimer partiküllerini oluşturan nispeten karışmaz monomer damlacıklarını stabilize etmelidir. Uzun zincirli karboksilatlarla ve alkilbenzen sülfonatlara sahip olan anyonik yüzey aktif cisimleri, genellikle etoksilat bazlı iyonik olmayan emülsiferler ile birlikte kullanılırlar. İyonik olmayanların özel bir avantajı, sulu çözeltinin pH'ına geniş bir aralıkta duyarsız olmalarıdır [Erbil, 2006].



Şekil 2.5: Suda çözünmeyen (yaklaşık olarak) monomerlerin emülsiyon polimerizasyonunda su fazında bulunan damlaların ve agregatların şematik gösterimi.

Monomer besleme hızı, monomer beslemeli emülsiyon polimerizasyonunda oldukça önemli bir faktördür. Palma tarafından yapılan bir çalışmada, monomer besleme hızının, yarı kesikli bir reaktörde emülsiyon polimerizasyonu ile kopolimer bütül akrilat/vinil asetat özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir [Palma, 2007].

Bu çalışmada, emülsiyon öncesi besleme oranının anlık ve toplam dönüşüm üzerindeki etkileri, ortalama parçacık çapı, parçacık büyüklüğü dağılımı, polimer parçacık yoğunluğu, polimerizasyon oranı, parçacık başına ortalama radikal sayısı, ağırlıkça % 65'lik pıhtılaşma 1, 2, 3, 4 ve 6 saatlik emülsiyon öncesi besleme süreleri boyunca ilgili emülsiyon polimerizasyonu sırasında bütül akrilat /vinil asetat kopolimer

latekslerinin toplam katı içerikleri incelenmiştir. Reaksiyonun sıcaklığı, besleme girişi sırasında 85 °C'de ve beslemenin sona ermesinden sonra 1 saat boyunca 90 °C'de tutulmuştur. Etki, 1 ile 3 saatlik beslenme süreleri için oldukça önemli olmuştur ve dönüşüm, ortalama parçacık çapı ve polimer parçacık konsantrasyonu için 3 ile 6 saat arasındaki beslenme süreleri için küçük önem taşımaktadır. Polimerizasyon oranı, besleme süresinden etkilenirken, partikül büyüklüğü dağılımı, besleme süresinden etkilenmemiştir. Parçacık başına viskozite ve ortalama radikal sayısı, 3 saatlik kritik besleme süresinde açık bir inversiyon eğilimi sergilemiştir. Pıhtılaşma oluşumu 4 saate kadar beslenme süresi ile azalmış ve 6 saat boyunca şiddetli bir şekilde artmıştır [Palma, 2007].

Jiang ve arkadaşları ise lateks hazırlama konusunda, yüksek MAA (metakrilik asit) içerikli latekslerin hazırlanması üzerine monomer beslemenin etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada Jiang ve arkadaşları ozmotik şişirme prensibine dayanan optimum morfolojiye sahip içi boş lateks partiküller hazırlamak için, çekirdekte ağırlıkça % 40 MAA içeren üç katmanlı çekirdek/kabuk lateks partikülleri, tohumlu emülsiyon kopolimerizasyonu yoluyla hazırlanmışlardır, burada monomerler iki farklı form altında monomer eklenmesi ile yarı kesikli reaktöre eklenmiştir: saf monomer karışımları (monomer eklenmesi) ve önceden emülsifiye edilmiş monomerler (ön emülsiyon ilavesi). Daha sonra alkali muameleden sonra farklı morfolojilere sahip içi boş lateks parçacıkları elde edilmiştir. Monomer besleme modunun emülsiyon polimerizasyonu ve parçacık morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçlar, emülsiyon öncesi emülsiyon ilavesinin, her aşamadaki polimerizasyon dengesini önemli ölçüde geliştirebileceğini ve kabuk kapsüllemesinin homojenliğini büyük ölçüde artırabildiğini göstermiştir. Ön emülsiyon ilavesiyle elde edilen çekirdek/kabuk lateks partiküllerinin boyutları, monomer ilavesiyle sentezlenenlerden daha küçük ve daha homojen olmuştur ve sağlam morfolojili içi boş lateks partikülleri, emülsiyon ön ilavesinden hazırlanmış olan çekirdek/kabuk latekslerinin alkali işlemden geçirilmesiyle üretilmiştir. Çekirdek boyutu arttıkça, işlemden geçirilmiş partiküllerin morfolojisi içi boş kısımdan çökene kadar değerlendirme yapılmıştır. Ayrıca, parçacık morfolojik evrimi mekanizması tasarlanmıştır [Jiang et al., 2014].

Emülsiyon polimerizasyonu, polimerin yapısını oluşturan serbest radikal polimerleşebilen monomerleri gerektirir. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan ana monomerler, bütadien, stiren, akrilonitril, akrilat ester ve metakrilat ester monomerleri, vinil asetat, akrilik asit ve metakrilik asit ve vinil klorürü içerir. Bütün

bu monomerler, farklı bir yapıya ve emülsiyon polimerizasyonunun seyri üzerinde önemli bir etkisi olabilecek kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Emülsiyon polimerizasyon işleminin ilk sınıflandırması, o zamana kadar çalışılan monomerlerin doğasına göre yapılır. Bu sınıflandırma, monomerlerin sudaki farklı çözünürlükleri ve sudaki monomer çözünürlüklerinin neden olduğu farklı polimerizasyon hızları hakkındaki verilere dayanmaktadır. Bu sınıflandırmaya göre monomerler üç gruba ayrılır. Birinci grup, akrilonitril gibi suda iyi çözünürlüğe sahip monomerleri içerir (su içinde çözünürlük % 8). İkinci grup, suda % 1-3 çözünürlüğe sahip monomerleri (metil metakrilat ve diğer akrilatlar) içerir. Üçüncü grup, pratikte suda çözünmeyen monomerleri (bütadien, izopren, stiren, vinil klorür, vb.) içermektedir [Yamak, 2013].

Eklenen anyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif madde molekülleri, kabaca küresel bir şekle sahip miseller oluşturur ve bir araya toplanmış 50-100 yüzey aktif madde molekülünden oluşur. Ortalama bir misel, yaklaşık 4-5 nm çapa sahip olacaktır. Normal olarak emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan yüzey aktif madde konsantrasyonlarında, çözelti mililitre başına yaklaşık  $10^{18}$  misel içerecektir [Erbil, 2006].

Mekanik çalkalama, karışmayan hidrofobik monomer fazını, suda oluşan damlacıklara böler ve bu damlacıklar, hem çalkalama hareketi hem de sürfaktan stabilizasyonu uygulanarak süspansiyon halinde tutulmaktadır. Sürfaktan moleküllerinin hidrofobik kısımları, yaklaşık 1 mm çapında olan bu monomer damlacıklarına adsorbe edilmektedir. (Bu, ortalama bir damlacık, aynı ortamdaki ortalama miselin yaklaşık 200-250 katı kadardır, Şekil 2.5'de gösterildiği gibidir.) Bu monomer damlacıkları üzerindeki emülsiyon moleküllerinin hidrofilik kısmı, su fazında kalmaktadır. Yerinde misel oluşumu sağlandıktan sonra, sistem mekanik olarak karıştırılırken suda çözünür bir başlatıcı (genellikle bir persülfat) eklenir. Başlatıcı, belirli bir sıcaklıkta (amonyum ve potasyum persülfatlar için 50-70 °C) yüklü radikallere parçalanarak monomer moleküllerinin polimerleşmesine neden olmaktadır. Bu başlatıcı radikaller, yeni monomerik radikallerin oluşması için monomer molekülleri ile reaksiyona girer. monomerik radikaller, ilave polimerizasyon işlemine başlamak için çözeltide bulunan monomer molekülleri ile birleşir. Misellerin hidrofobik bölgesi organik monomer moleküllerini çeker ve su fazında çözünen monomer moleküllerinin çoğu miseller içinde bulunur. Daha fazla monomer molekülü suda çözüldükçe misel çekirdeklerine yayılmaya devam ederler. Polimerizasyonun çoğu, miseller içinde başlatılır, böylece bir misel, yağda çözünür monomer ve suda

çözünür başlatıcı için bir buluşma yeri olarak işlev görür. Saniyede mililitre başına yaklaşık  $10^{13}$  serbest radikal, 50 °C'de tipik bir persülfat başlatıcısından üretilebilir ve çok kısa bir süre içinde, bu radikaller, içinde tek bir makromolekülün polimerizasyonunun başladığı, monomer-şişmiş miselleri karşılayacaktır [Erbil, 2006].

Polimerizasyonun bir sonraki adımı, miselde bulunan monomerik birimlerin eklenmesi ile polimerik zincirlerin büyümesi olan yayılmadır. Polimer zincirleri, işlem başka bir radikal ile reaksiyona sokularak sona erene kadar misellerde büyür. Böylece bir polimer zinciri, misellerde herhangi bir zamanda çoğalmakta veya sonlanmaktadır; bu nedenle, istatistiki olarak misellerin yarısı, durağan hal koşulları altında büyüyen zincirler içerir. Polimerizasyon ilerledikçe, miseller, sulu çözelti fazından monomer damlacıkları yoluyla monomer ilavesiyle boyutta büyür. Misellerdeki monomer molekülleri polimer zincirleri oluşturmak için birbirleriyle birleştikçe, monomer damlalığından sudaki miseller içerisine daha fazla göç eder (veya dağılır), Şekil 6'da gösterildiği gibi, miseller içindeki polimerizasyon çok hızlı bir şekilde ilerler. ve miseller, partikülün dış yüzeyinde bulunan emülsiyon moleküllerinin etkisiyle emülsiyonda tutulan küçük bir emülsiyon ve monomer molekül grubundan daha büyük polimer molekül gruplarına doğru büyürler. Aktif miseller, şimdi orjinalinden daha büyük bir şekilde büyümüşlerdir. miseller, özel polimerizasyon sistemine bağlı olarak, % 2-15 dönüşüm. Artık miseller değil, Şekil 2.5'te gösterildiği gibi monomer-şişmiş polimer lateks partikülleri olarak kabul edilirler [Erbil, 2006].

Sürfaktan moleküllerinin bir emülsiyon polimerizasyonundaki davranışı karmaşıktır. Sürfaktanın monomerin şişmiş lateks partiküllerinin hızla ve sürekli büyüyen yüzeyi üzerine adsorpsiyonu, sulu fazdaki konsantrasyonlarını azaltır ve ayrıca çözünmüş madde arasındaki dengeyi dengeler. yüzey aktif madde ve aktifleştirilmemiş misellerde bulunan yüzey aktif madde (polimerizasyonun meydana gelmediği), Şekil 2.5'te gösterildiği gibidir. Solüsyondaki yüzey aktif madde konsantrasyonunun kritik misel konsantrasyonunun (CMC) altına düştüğü noktaya hızlıca ulaşılır. Bu gerçekleştiğinde, inaktif miseller dengesiz hale gelmek için stabil olmayan bir hale gelir ve parçalanır. Zamanla misellerin hepsi kaybolur ve monomer damlacıkları boyut olarak küçülür.

%10 - %20 monomerin polimere dönüştürülmesinin ardından, hiç misel kalmaz ve esas olarak sistemdeki tüm yüzey aktif madde moleküllerinin tümü polimer partikülleri tarafından adsorbe edilir. Bu noktada, sulu fazın yüzey geriliminin

artacağı, çünkü yüzey aktif madde içermeyen suyun,  $72,8 \text{ mN.m}^{-1}$  yüksek yüzey gerilimine sahip olmasıdır. Monomer damlacıkları bundan sonra stabil değildir ve mekanik çalkalama durumunda birleşecektir. Daha sonra, monomer damlacıkları, polimerizasyon ilerledikçe ve polimerik partiküllerin boyutu arttıkça, miktar olarak yavaş yavaş azalır. Son olarak monomerik damlacıklar %50 - %80 dönüşümde tamamen kaybolur ve polimer partikülleri reaksiyona girmemiş monomerin tümünü içerir ve esas olarak tüm yüzey aktif cismi molekülleri de bu polimer partiküllerinin yüzeyine eklenir. Bu aşamadan sonra, hiçbir taze lateks partikülü oluşturulamaz, çünkü polimerizasyon reaksiyonunun başlatılması sadece bir monomer şişmiş miselde gerçekleşebilir. Böylece lateks partiküllerinin sayısı bu noktada sabitlenir (yaklaşık  $10^{15}$  partikül  $\text{ml}^{-1}$ ) ve daha fazla polimerizasyon sadece bu lateks partiküllerinin içinde gerçekleşir. Daha sonra, monomer-şişmiş lateks partiküllerindeki monomer yavaş yavaş kullanılır ve polimerizasyon hızı yavaş yavaş düşer. Polimerizasyon, partiküllerdeki tüm monomer tüketildiğinde, neredeyse % 100 dönüşümle tamamen durur. Doğal polimer partikülleri, 50-200 nm arasındaki çaplara sahiptir ve başlangıç miseller ve monomer damlacıkları arasında orta boydadır. Emülsiyon polimerizasyonunu kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanmanın birkaç nedeni vardır. Bu işlemde, hem polimerizasyon hızı hem de polimerin ortalama moleküler ağırlığı, oluşturulan misellerin konsantrasyonu yoluyla yüzey aktif madde konsantrasyonuna bağlıdır ve yüksek bir polimerizasyon oranında yüksek moleküler ağırlıklı bir polimerin üretilmesi mümkündür [Erbil, 2006].

Molekül ağırlığı ve polimerizasyon derecesi, emülsiyon polimerizasyonunda kolayca kontrol edilebilir, böylece spesifik ve tekrarlanabilir özelliklere sahip bir ürün elde edilebilir. Bu, kimya endüstrisinde önemlidir, çünkü polimerizasyon oranı ile diğer polimerizasyon işlemlerinde polimer moleküler ağırlığı arasında ters bir ilişki vardır (kütle, çözelti, süspansiyon polimerizasyonu), bu yüzden moleküler ağırlıktaki büyük artışlar yalnızca polimerleşme oranını düşürerek, başlatıcı konsantrasyonunu düşürerek, ya da reaksiyon sıcaklığını düşürerek üretilebilir. Dolayısıyla, emülsiyon polimerizasyonu, polimerizasyon hızını düşürmeden polimer moleküler ağırlığını arttırmanın bir yolunu sağlayan eşsiz bir işlemdir [Erbil, 2006].

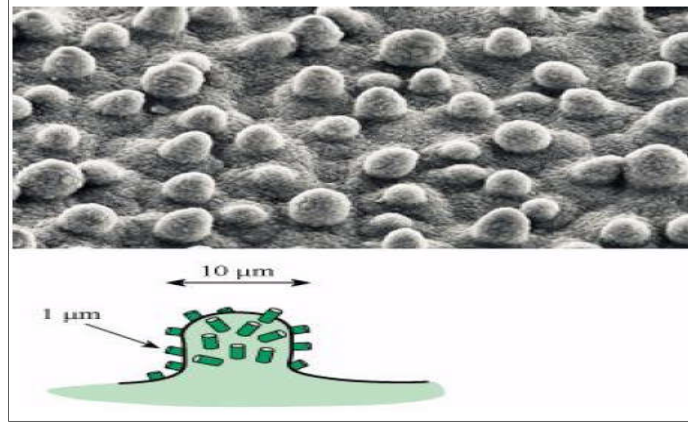
## 2.3. Süperhidrofobik Yüzeyler

Hidrofobik, suyu sevmeyen anlamına gelen yunanca kökenli bir kelimedir. Hidrofilik ise suyu seven demektir. Sıvı ve katı yüzeyler arasındaki açılar temas açıları olarak isimlendirilirler. Temas açısı  $90^\circ$ 'den küçük ise sıvı yüzeyi ıslatıyor, eğer  $90^\circ$ 'den büyük ise sıvı, bulunduğu yüzeyi ıslatmıyor denir. Su damlası yüzey üzerinde yayılma gösterirse hidrofilik yüzey, damla yayılma değil de küresel durma şeklinde ise yüzey hidrofobik yüzeydir. Temas açılarını etkileyen en önemli etkenler katıların yüzey enerjileri ve yüzey pürüzlülükleridir [Bağçeci, 2010].

Yüzey enerjisinin azaltılması için kullanılan yöntemler kimyasal metodlar, pürüzlülüğün artırılması için kullanılan yöntemler ise geometrik yöntemler olarak isimlendirilirler. Pürüzlülük etkileri olmadan elde edilebilecek en yüksek temas açısı  $120^\circ$ 'yi geçmemektedir. Pürüzlülük, yüzeyle su damlası arasında hava sıkışması sağlayarak aradaki etkileşmeyi düşürerek, böylece hidrofobik yüzeylerde temas açısını artırır [Bağçeci, 2010].

### 2.3.1. Doğal Süper Hidrofobik Yüzeyler: Nilüfer (Lotus) Etkisi

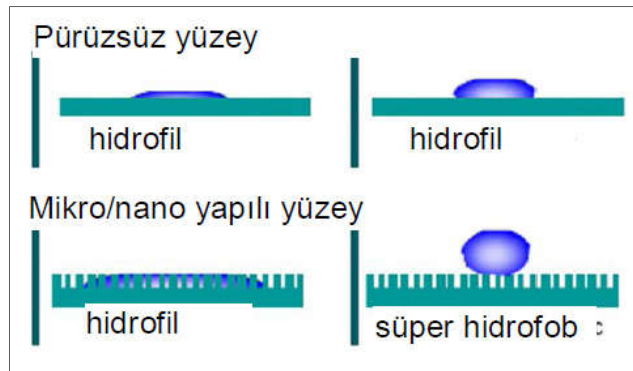
Lotus çiçeği (*Nelumbo nucifera*), kendi kendini temizleyebilen yüzeyler, organik sıvılar ve katı partiküller gibi kirleticileri uzaklaştırma özelliği nedeni ile pek çok ülkede temizlik sembolü olarak bilinir. Çamur ile kirletilmeye çalışıldığında üzerinde hiçbir kirlilik kalmamaktadır. Kendini temizleme prensibinin temel ilkesi, yüzey pürüzlülüğünün uyarılması ile sağlanan nilüfer etkisidir. Böyle yüzeylerde suyun statik temas açısı  $150^\circ$ 'den büyük ve kayma açısı  $10^\circ$  den küçük olmaktadır. Lotus yapraklarının SEM fotoğrafları incelendiğinde, mikro ve nano yapıların yüzeye pürüzlülük verdiği gözlenmiştir [Özdoğan ve arkadaşları, 2006].



Şekil 2.6: Lotus yaprağının SEM fotoğrafı.

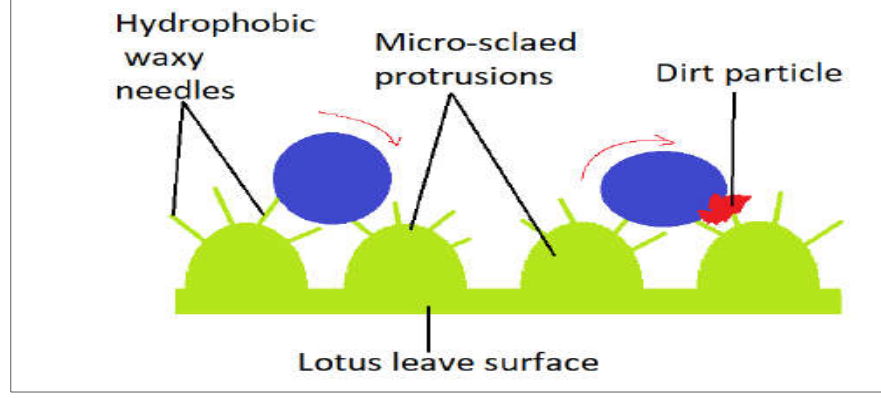
1982 yılında, Abzamson, Lotus yaprağının yüzey yapısını ve su damlasının  $150^\circ$  temas açısını birlikte yaratan hidrofobik özelliği anlatmıştır. Burada, kendi kendini temizleme özelliğinin nedeni ortaya koyulamamıştır. Bu özelliğe, 1994'te Japon Sekisui Chemical Co şirketi tarafından yapılan patent uygulamasında da değinilmemiştir. 1997'de Bonn Üniversitesi'nden Wihhelm Bartlott, Lotusun kendi kendini temizleme özelliğini tanımlayan ilk kişi olmuştur [Özdoğan ve arkadaşları, 2006].

Dr Bartlott, Lotus yaprağı üzerinde bir çivi kümesi gibi olan küçük noktalar bulmuştur ve bir toz ya da kir, yaprak üzerine düştüğünde, bu noktalar üzerinde iki yana sallanmıştır.

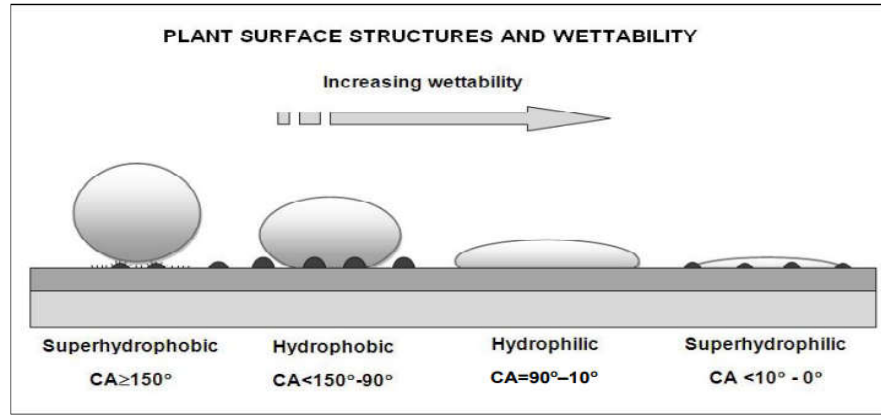


Şekil 2.7: Lotus etkisinin prensibi.

Su damlacığı bu küçük noktalar üzerinde yuvarlandığında zayıf halde tutunmuş olan bu kiri alıp götürür.



Şekil 2.8: Lotus yaprak yüzeyinden yağmur damlası ile kirli yüzeyi kaldırması.



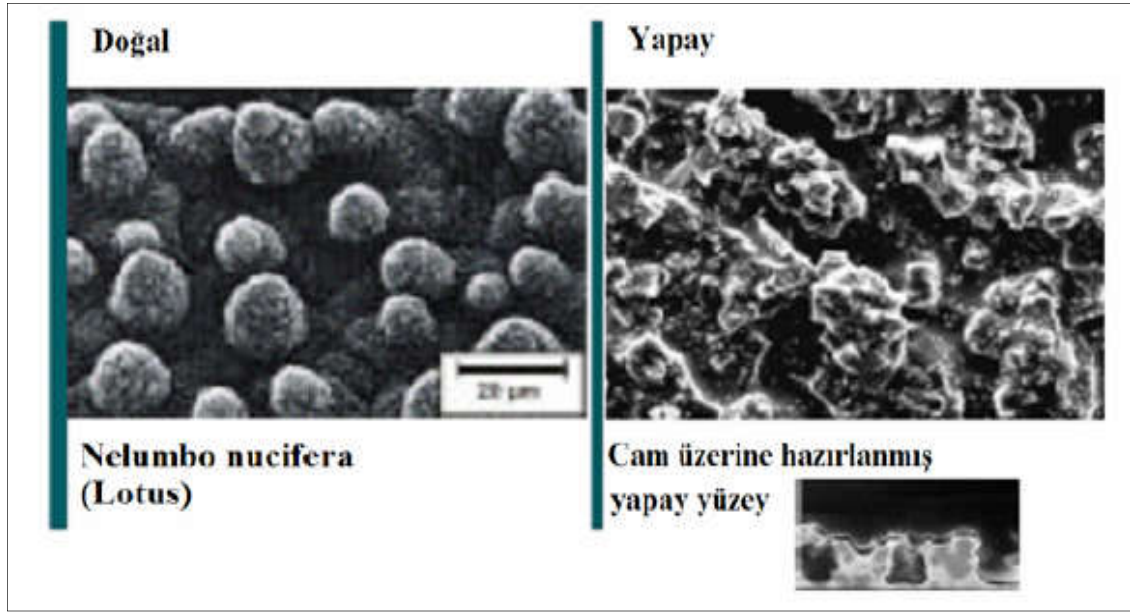
Şekil 2.9: Su damlacıkları ile 4 farklı yaprak yüzeyinin etkileşimleri baz alınarak ıslanabilirliklerinin 4 farklı sınıflandırması.

Su temas açısı, pürüzsüz yüzeylerde temas açısı minimuma inerken, daha pürüzlü yüzeylere gidildikçe bu açı maksimum düzeye gelmektedir [Özdoğan ve arkadaşları, 2006].

### 2.3.2. Yapay Süper Hidrofobik Yüzeyler

Literatürde süperhidrofobik yüzeyler elde edebilmek için kullanılan pek çok yöntem vardır. Bu yöntemlerde önce pürüzlü bir yüzey hazırlanır ve daha sonra bu düşük yüzey enerjili malzemeler ile modifiye edilir. Bu yöntemler aşındırma, oksidasyon, elektrospinning, elektrokimyasal reaksiyon ve bunun gibi yöntemlerdir. Yapay hidrofobik yüzeyler ilk olarak 1990’larda yüzeylerin pürüzlü hale getirilmesine dayalı yöntemler ile elde edilmiştir [Bağçeci, 2010].

Yapay olarak özel ıslanabilir yüzeyler elde etmek için kullanılan malzemeler ve yöntemler, bitkilerin ve hayvanların benzersiz özellikleriyle bağlantılı olarak açıklanmaktadır. Hücre kültürü, mikroorganizma izolasyonu/ayırma ve molekül tarama tekniklerinde önemli uygulamalarla süperhidrofobik ve süperhidrofilik yüzeylerin birleştirilmesine önem verilir [Bağçeci, 2010].



Şekil 2.10: Lotus yaprağının taklit edilmesiyle oluşturulmuş yapay yüzey.

Yapay hidrofobik yüzeyler tekstil, kaplamalar, gen dağılımı, mikroakışkan kanalları ve ıslanmayan sıvı transferi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.

## 2.4. Temas Açısı

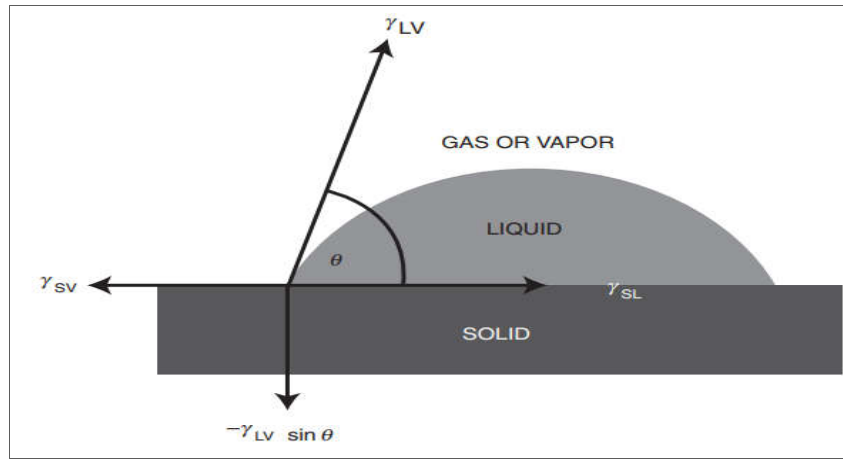
### 2.4.1. Temas Açısı ve Ölçüm Yöntemleri ve Temas Açısı Karmaşası

Katıların yüzey gerilimi, özellikle de düşük yüzey serbest enerjisine sahip olan polimerlerin yüzey gerilimleri, bulk fazın elastik ve viskoz sınırlamaları yüzünden direkt olarak ölçülememektedir ve dolaylı yöntemlerin kullanılmasını gerektirmektedir. Bir katıdaki yüzey moleküllerinin hareketliliği, herhangi bir sıvı ile kıyaslandığında aşırı derecede düşüktür ve katı bir yüzey genellikle yüzey serbest enerjisinin makroskopik olarak en aza indirilmesi için istenen bu özellikleri göstermez. Çoğu katı, bu gibi denge konformasyonlarına uyum sağlayamaz ve pratikte, yüzey

yapıları, yüzey yapıları, bazı kusurların, kırılmaların ve çatlakların bulunduğu bir geçmiş kaydı olacaktır. Bu nedenle, sıvıların kılcallık yasaları katılara uygulanamaz.

Tek genel yöntem, katı ile temas eden sıvıdan katı yüzey gerilimini tahmin etmek oldukça deneysel bir yöntemdir [Erbil, 2006].

Şekil 12’de gösterildiği gibi, katı yüzeyi üzerinde duran bir sıvı damlacığını düşünürsek, damla, isimleri verilen şu üç kuvvet ile dengelenerek durmaktadır; katı ve sıvı arasındaki ara yüzey gerilimi  $\gamma_{SL}$ ; katı ve buhar arasındaki  $\gamma_{SV}$ ; ve sıvı ve buhar arasındaki  $\gamma_{LV}$ ’dir [Erbil, 2006].



Şekil 2.11: Üç kuvveti dengelemek için katı bir yüzeye dayanan bir sıvı damlası için vektörel denge yani katı ve sıvı arasındaki  $\gamma_{SL}$ , katı ve buhar dengesi  $\gamma_{SV}$  ve sıvı ve buhar arasındaki  $\gamma_{LV}$  olmak üzere Young eşitliği: ( $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$ ),  $\cos \theta$ : temas açısı. Vektör kuvvetinin aşağı bileşeni ayrıca ( $-\gamma_{LV} \sin \theta$ ) gösterilmiştir.

Temas açısı, bir katının bir sıvıyla ıslatılmasının nicel bir ölçüsüdür. Düşük viskoziteye sahip (cıva gibi sıvı metaller dahil) herhangi bir sıvı, damla sıvısı olarak kullanılabilir. Küçük  $\theta$  değerleri, güçlü bir sıvı-katı etkileşimini ve katı üzerine sıvı yayılımını gösterirken, yüksek  $\theta$  değerleri zayıf bir sıvı-katı etkileşimini ve düşük ıslanabilirliği göstermektedir.  $\theta$  değeri,  $90^\circ$  den az ise sıvının katıyı ıslattığı (ya da bazen kısmen ıslattığı) söylenir. Sıfır temas açısı tamamen ısladığını gösterir. Eğer  $\theta$   $90^\circ$ ’den büyük ise o zaman ıslanmadığı söylenir. Mikroskobik açıdan, eğer katı düşük enerjili bir yüzeye sahip ise, sıvı moleküllerinin birbirini çekmesinden daha az kuvvetle sıvı moleküllerini çeker. Bu nedenle, yüzeyin yanındaki sıvıdaki moleküller sıvı yüzeyinden daha zayıf bir kuvvet alanına sahip olur, bu yüzden arayüzdeki sıvı moleküller katı tarafından çekildiklerinden daha güçlü bir şekilde sıvının kütlesi içine çekilir. Katıya bitişik bir gerilme vardır ve sıvı molekülleri tek taraflı kuvvet alanına

biraz ayrılır. Bu durum, bir sıvının başka bir karışmayan sıvı üzerindeki davranışına benzemektedir, damla sıvısı aşağıdaki sıvınınkinden daha yüksek bir gerilime sahiptir ancak karışmayan iki sıvı arasındaki arafaz bölgesindeki yüzey moleküllerinin hareketliliği yüzünden eşdeğer değildirler [Erbil, 2006].

T. Young, 1805'te temas açısı dengesini tanımlayan ilk kişidir. Üç fazlı kesişme noktasındaki vektörel toplamı (3-faz temas noktası adıyla anılır) şöyle verilir:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (2.1)$$

Burada  $\gamma$ , yüzey gerilimi (veya yüzey serbest enerjisi) terimidir.

Eğer [ $\gamma_{SV} > (\gamma_{SL} + \gamma_{LV})$ ] ise, yüksek yüzey enerjili bir katının varlığı gösteriliyordur, o zaman Young eşitliği, ( $\theta = 0$ )'a karşılık gelen ( $\cos \theta = 1$ ) olması demektir ki bu da bu katı üzerinde sıvının yayılmasını tamamlaması anlamına gelir. Diğer bir deyişle, üç fazlı temas noktası etrafındaki vektör kuvvetlerinin çözümlüğünü tamamlamak için, Şekil 9'da gösterildiği gibi bir yukarı bileşen ( $\gamma_{LV} \cdot \sin \theta$ ) mevcut olmalıdır. Bu kuvvet, katı yüzeyindeki gerilme alanına karşılık gelen ( $-\gamma_{LV} \cdot \sin \theta$ ) kuvveti ile dengelenir. Bu gerilimin, bazı güçlü polimerlerin yüzeyinde güçlü bir etkileşime giren sıvı damlası (düşük  $\theta$  değerleri veren) üzerlerine oturduklarında mikro sarmalların oluşumuna neden olduğu gösterilmiştir.

Diğer yüzey karakterizasyon teknikleri ile karşılaştırıldığında, temas açısı yöntemleri, diğer ESCA, SIMS, SAXS, Raman, IR vb. gibi daha pahalı yüzey karakterizasyon ekipmanlarına destekleyici bilgiler sağlayan, tamamlayıcı teknikler olarak kabul edilir. Böylelikle bir araştırmacı, daha pahalı yüzey karakterizasyon ekipmanları kullanarak daha detaylı analizler gerçekleştirmeden önce temas açısı sonuçları ile doğru yönde bir rehberlik bulabilir [Erbil, 2006].

Temas açısı histerezesi, ilerleyen ( $\Theta_a$ ) ve gerileyen ( $\Theta_b$ ) temas açıları arasındaki farktır ve aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$H \equiv \Theta_a - \Theta_b \quad (2.2)$$

Temas açısının histeresizi, ideal koşullara uymayan çalışmalar altındaki sistemden kaynaklanır. Young denklemini uygulamak amacıyla katı ideal olmalıdır: kimyasal olarak homojen, sert, atomik ölçekte düz olmalı ve kimyasal etkileşim veya buhar veya sıvı absorpsiyonuyla bozulmamalıdır. Böyle ideal bir katı yüzey var ise,

tek ve benzersiz bir temas açısı olacaktır. Aksine, pratik olmayan yüzeylerde,  $10^\circ$  veya daha büyük bir bölgede temas açısı histeresizini bulmak yaygın bir işlemdir ve bazen de  $50^\circ$  ya da daha fazla histeresiz gözlenmiştir.

Genel olarak, temas açısı histeresizine 5 nedenin sebep olduğu görülmektedir. Yüzey pürüzlülüğü ve katı yüzeyin mikroskobik kimyasal heterojenliği en önemlileridir, ve damla büyüklüğü etkisi, moleküler tutum değişikliği ve yüzeydeki deformasyon gibi, katı yüzey çatlakları ve gözenekleri içine nüfuz edecek sıvı moleküllerin boyutu daha az önemlidir. Araştırmanın önemli bir bölümü histeresizin öneminin analizi üzerine ayrılmıştır. Yüzey gruplarındaki yüzey heterojenliği, pürüzlülüğü ve hareketliliğini karakterize etmek için kullanılmaktadır [Erbil, 2006].

#### **2.4.2. Statik Temas Açısı Ölçümü**

Temas açılarının ölçülmesi, ilk karşılaşıldığında oldukça kolay görünmektedir, ancak bu yanıltıcı olabilir ve termodinamik olarak anlamlı bir temas açısının doğru ölçümü özenli bir çaba gerektirir. Substrat uygun şekilde hazırlanmazsa, ve damlalar oluşturulurken çok saf sıvılar kullanılmazsa ve eğer damla buharlaşması, iğnenin damla içindeki yeri ve damlanın keskin görüntüsünü koruması sağlanmazsa o zaman yanlış termodinamik çıkarımları için “kanıt” olarak kullanılacak genel olarak yanlış ve kullanışsal temas açısı sonuçları elde edilebilir. Maalesef, bilimsel literatürde yanlış yapılan birçok deney bulunmaktadır ve gelecekteki çalışmalar için bundan kaçınılmalıdır.

Temas açılarının ölçümü için birçok farklı yöntem geliştirilmiştir ama bugün sadece birkaç popülerdir. Tercih edilen 2 yaklaşım vardır: bir video kamera kullanarak gözeneksiz düz bir katı üzerinde sapsız bir damlanın statik temas açısının ölçümü ya da bir açı ölçer ve etkileşimin gücünün ölçülmesini kapsayan gerilim ölçer kullanarak yapılan dinamik temas açısı ölçümü, bu yöntemde plaka, test sıvısına batırılıp çıkarılarak etkileşim gücünün ölçülmesi sağlanır [Erbil, 2006].

En yaygın kullanılan yöntem, bir açıölçer mercekle donatılmış bir gonyometre-mikroskop kullanarak düz bir katı yüzey üzerinde duran sağırsız bir damlanın açısını ölçmek, ya da yakın bir zamanda, bir yüzeye uygun bir büyüteçle donatılmış bir video kamera, yakalanmış olan fotoğrafın üzerindeki tanjant açısını hassas olarak belirlemek için foto-analiz yazılımı ile bilgisayara adapte edilir. Bu tekniğin uygulanması için uygun bir soğuk ışık kaynağı ve yüksekliği yüksek hassasiyetle kontrol edilebilen bir

örnek aşaması da gereklidir. Daha önce, damla profili fotoğraflandı ve üç fazlı temas noktasında sapsız damla profilinin tanjantı, temas açısının değerini belirlemek için fotoğraf baskısına çekildi. Statik  $\Theta$  ölçümünde sonuçlar biraz operatörün deneyimine de bağlıdır. Katı-sıvı etkileşimini karakterize etmek için tek bir statik temas açısının ölçümü yeterli değildir, çünkü pratikte, katı bir yüzey üzerinde tek bir denge temas açısı,  $\Theta_e$  yoktur. Young denklemini türetirken, kimyasal olarak homojen, sert ve atomik bir ölçekte düz olan ideal bir katı olduğunu varsaydık. Ancak, böyle katı bir yüzey yoktur, çünkü tüm katı yüzeyler yüzey kusurlarına sahiptir ve bir dereceye kadar heterojendir. Dolayısıyla, damlanın konumuna ve ölçümün uygulama türüne bağlı olarak bir dizi statik temas açısı olabilir.

Deneysel olarak, sadece iki tip temas açısı ölçüm tekniği standardize edilmiştir:

i) Sıvının bir şırıngaya bağlı bir iğneden bir substrat yüzeyine enjekte edilmesiyle bir sıvı damlası oluştuğunda, taze katı yüzey üzerinde ilerlemesine izin verilir ve ölçülen açının ilerleyen temas açısını ( $\Theta_a$ ) temsil ettiği söylenir.

Her damla damla sistemi için, üç faz çizgisi kesilmeden önce maksimum  $\Theta_a$  değeri vardır ( $\Theta_a$  ölçümü sırasında damlanın paslanmaz çelik iğnenin tam ortasında tutulması gerektiğine dikkat edilmelidir, ve iğne, su gibi kuvvetli bir şekilde yapışan sıvıların, metal iğne yüzeyi üzerine çıkmasını engellemek için parafin ile kaplanabilir, alternatif olarak, Teflon ve polipropilen gibi plastik iğneler su ile kullanılabilir).

ii) Geri çekilme temas açısı,  $\Theta_r$ , substrat yüzeyinde önceden oluşturulmuş sapsız bir damlanın, damla sıvının bir emme yoluyla iğneden geçirilmesiyle büzüldüğü zaman ölçülebilir. Kesin  $\Theta_r$  ölçümü çok zordur [Erbil, 2006].

## 2.5. Mekanik Çekme Testleri ve Gerilme Kuvvetleri

### 2.5.1. Çekme Testleri Temel Bilgisi

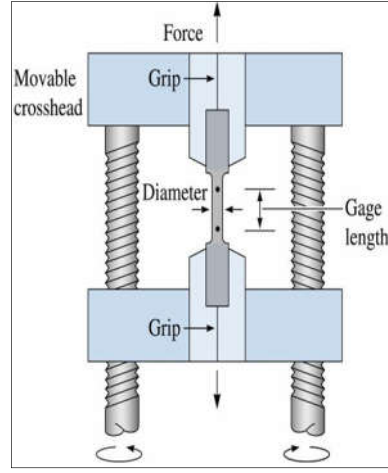
Mekanik çekme testleri ve gerilme kuvvetleri hesaplarında malzemelerin mekanik davranışlarının bilinmesi çok önemlidir. Başlıca mekanik özellikler:

- Çekme/basma (tensile/compression)
- Sertlik (hardness)
- Darbe (impact)
- Kırılma (fracture)

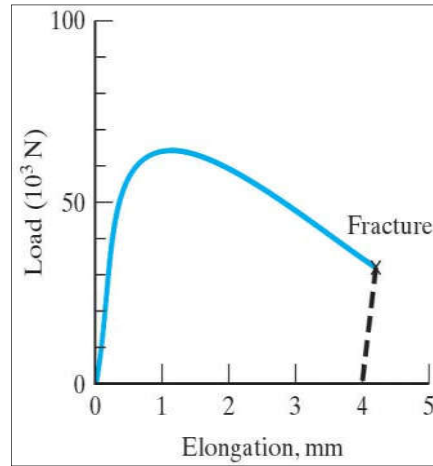
- Yorulma (fatigue)
- Sürünme (creep)

Çekme deneyi, malzemenin statik kuvvetler altında dayanımı gibi mekanik özelliklerinin test edilmesinde kullanılır [Gunal, 2014].

Latekslerin ve sıvı bilyaların ahşap malzemeler arasına sürülüp kurutulmasından sonra, çekme deneyleri ile malzemenin statik kuvvetler altında mekanik özellikleri incelenecektir.



Şekil 2.12: Çekme deneyi cihazı şematik gösterimi.



Şekil 2.13: Çekme deneyinden elde edilen F- $\Delta$ L (kuvvet-uzama) grafiği eğrisi.

Gerilme; birim alana düşen kuvvettir. Gerilme = kuvvet/alan ile hesaplanır [Web 3, 2018].

$$\sigma = F / A \quad (2.3)$$

ile gösterilir. Burada kuvvet = kütle x ivme'dir. Gerilme birimi :  $[(\text{kg})(\text{m}/\text{s}^2)]/(\text{m}^2)$   
=  $\text{N}/\text{m}^2 = \text{Pa}$  (pascal)

Pek çok çalışmada, çeşitli malzemelerle yapılan deneyler sonucu elde edilen yapıştırıcılara, çekme kuvvetleri testleri, gerilme-gerinim testleri gibi pek çok mekanik testler uygulanmakta ve elde edilen yapıştırıcıların fiziksel etkinliği ve yeterliliği araştırılmaktadır [İşcan ve arkadaşları, 2012].

## 2.5.2. Çekme Kuvvetleri ve Çekme Deneyi

Metalik malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde en yaygın olarak kullanılan deney çekme deneyidir. Çekme deneyinde tercihen standartlara göre hazırlanmış deney numuneleri, tek ekseninde belirli bir hızla ve sabit sıcaklıkta koparıncaya kadar çekilirler. Deney sırasında numune bir yandan sürekli olarak artırılan çekme yüklerine tabi tutulurken diğer yandan uzama miktarları da sürekli olarak ölçülür.

Çekme testi, bir numunenin kopana kadar tek ekseninde çekme kuvvetlerine maruz bırakıldığı temel bir malzeme bilimi testidir.

Elde edilen sonuçlar herhangi bir uygulama için malzeme seçimi, kalite kontrol ve malzemenin diğer kuvvetler altında nasıl davranacağını tahmin etmek için kullanılır. Bu test yoluyla direkt elde edilen bilgiler; maksimum çekme gerilmesi, maksimum uzama ve alandaki azalmadır. Bu verilerden de malzemenin Young katsayısı, Poisson oranı, akma mukavemeti ve pekleşme gibi karakteristikleri elde edilebilir.

Yöntem: Test edilecek numune makineye konulur ve kopana kadar çekme kuvveti uygulanır. Kuvvetin uygulanma süresi boyunca standart kesitteki uzama miktarı uygulanan kuvvete karşılıklı şekilde kaydedilir [Web 2, 2018].

Çekme Deneyi Cihazı ve Deney Yapılışı:

Çekme deneyi cihazı (Şekil 2.14) esas olarak; birbirine göre aşağı ve yukarı hareket edebilen, deney parçasının bağlandığı iki çene ve bunlara hareket veya kuvvet veren, bu iki büyüklüğü ölçen ünitelerden oluşur. Çenelerden birisi sabit hızda hareket ettirilerek deney parçasına değişken miktarlarda çekme kuvveti uygulanır ve bu

kuvvete karşılık gelen uzama kaydedilir. Çekme testinde boyutları standartlara uygun daire veya dikdörtgen kesitli numune; çekme cihazının çenelerine bağlanır ve numuneye ekseni boyunca yük uygulanır.



Şekil 2.14: Örnek bir çekme deneyi cihazı.

Son yıllarda Avrupa birliği uyum sürecinde çekme deneyi ile ilgili olarak kullanılan standart EN 10002'dir.

### 2.5.3. Young Modülü

Young modülü – E, bir cisim üzerindeki boyuna gerilmenin, boyuna deformasyona oranı olarak tanımlanır.

Young modülü, malzemenin kuvvet altında elastik şekil değiştirmesinin ölçüsüdür. Tanımı gereği Birim kesit alanına sahip bir malzemede (genellikle 1 mm<sup>2</sup>) birim boyu bir kat arttırmak için (örneğin 1 m'lik teli 2 m yapmak için) uygulanması gerekli kuvveti gösterir.

Elastik deformasyondaki birim uzama ile normal gerilme (çekme ya da basma gerilmesi) arasındaki doğrusal ilişkinin bir sonucu olup bir birim uzama başına gerilme olarak tanımlanır. Elastisite modülünün birimi N/m<sup>2</sup>'dir. Örneğin, yapı çeliği için elastisite modülü  $E_{\text{çelik}}=2 \times 10^{11}$  N/m<sup>2</sup>, alüminyum için  $E_{\text{alüminyum}}=7 \times 10^{10}$  N/m<sup>2</sup>'dir.

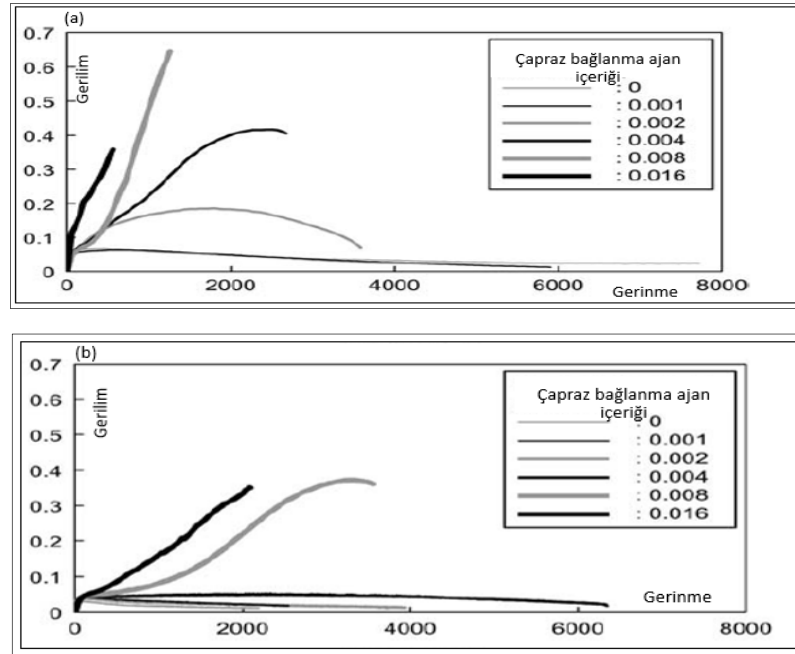
Birim uzama ile normal gerilme (çekme ya da basma gerilmesi) arasındaki doğrusal ilişki şöyle tanımlanabilir [Felekoğlu, 2018]:

$$\text{Elastisite Modülü (Young Modülü, E)} = \text{Normal Gerilme } (\sigma) / \text{Birim Uzama } (\epsilon) \quad (2.4)$$

#### 2.5.4. Poliakrilik Yapışkanların Çekme Testleri Çalışmaları

Nakamura ve arkadaşları, çapraz bağlı poliakrilik basınç duyarlı yapışkanların yapışma özellikleri ve soyulma davranışlarına etkilerini araştırmışlardır [Nakamura vd., 2013]. Bu çalışmada gerilme özellikleri, yapışmanın temas süresine bağlılığı, belli gerilimlerde gerilim ile meydana gelen gerilme-gerilim oranları, malzemenin fiziksel mukavemetini ortaya koymada önem arz etmektedir. Malzeme olarak farklı çapraz bağlanma derecelerine sahip molce %5 mol akrilik asit içeriğine sahip çapraz bağlı poli (n-butil akrilik asit) rastgele polimeri kullanmışlardır.

Çapraz bağlı P(BA-AA)'nın gerilme-gerinim eğrileri Şekil 2.15'de gösterilmiştir:



Şekil 2.15: 5 mm/s (a) ve 1mm/s (b) gerilme oranlarında 23°C'de gerilme testi ile ölçülmüş çeşitli çapraz bağlı ajan içeriği ile çapraz bağlı P(BA-AA) için gerilme-gerilim eğrileri.

Ortaya çıkan sonuçlar:

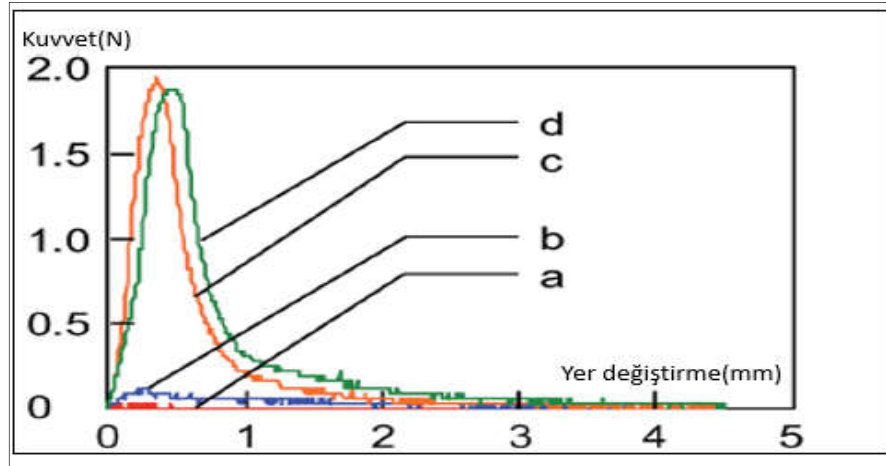
- Yapışma, temas süresiyle artmıştır. Temas süresiyle yükselen yapışma derecesi 10 mm/sn için çapraz bağlama derecesinde bir artışla azalırken, eğilim 1 mm/sn için tersi olmuştur.
- Pik zirvesi, çapraz bağlama derecesi ve prob oranı arttıkça daha yüksek sıcaklıklara geçmiştir.
- Prob ucunun üç farklı soyma davranışı, yüksek hızlı mikroskopi kullanılarak gözlendi. PSA'nın yapışma kuvveti çapraz bağlama derecesi ve prob oranı azaldıkça azalmıştır [Nakamura et al., 2013].

Bir başka çalışma, Wang ve arkadaşları tarafından, 2009 yılında ortaya konmuştur. Bu çalışmada yapıştırıcılardaki partiküller ve bunların mekanik özellikler üzerindeki sinerjetik etkileri araştırılmıştır. Çalışmada soft polimer ve nano-kil supra kolloidal partiküller kullanılmıştır. Burada, Laponit kil zırhına sahip olan polimer partikülleri, n-lauril akrilatın “toplama miniemülsiyon polimerizasyonu” ile hazırlanmıştır. Elde edilen " yumuşak-sert" poli (lauril akrilat) (PLA) - Laponit hibrit partikülleri, su bazlı basınç hassasiyetli bir yapıştırıcı (PSA) olarak uygulama için standart bir poli (butil akrilat-ko-akrilik asit) (PBA) lateks ile çeşitli düşük konsantrasyonlarda karıştırılmıştır. Yumuşak PLA çekirdeği yapıştırıcıların nano boyutlu Laponit kil tarafından çok fazla sertleştirilmemesini sağlamıştır. Nanokil trombositleri ve PBA matriksi arasındaki ara yüzeydeki kayma, deformasyon sırasında ek bir enerji dağıtım mekanizması sağlamıştır. Supracolloidal zırlı lateks yapıdaki kil ve PLA'nın sinerjik etkisi sayesinde yapışma adezyon enerjisi, yalnızca PBA yapıştırıcı için bulunandan yaklaşık % 70 daha büyük olan  $45 \text{ J.m}^2$ 'ye kadar artmıştır [Wang et al., 2009]. Bu çalışma ile Wang ve arkadaşları, hibrit partiküllerin kil zırlı suprakolloidal yapılarının viskoelastik özelliklerin dengesini sağlamada ne kadar elzem olduğunu göstermişlerdir.

Sato ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise sıvı bilyanın mekanik özellikleri araştırılmıştır. Çalışmada yapışkan poliperoksitli sıvı bilyalar hazırlandıktan sonra, dış kısmındaki sert katı partiküllerden ötürü sıvı bilya, öncelikle yapışkan olmayan bir doğaya sahip olmuş, sonra bu sıvı bilyalar, plakalar arasında sıkıştırıldığında güçlü bir yapışkan halini almıştır. Daha sonra aralarında sıvı bilya bulunan iki plakayı birbirinden ayırarak sökme işlemi yapılmıştır [Sato et al., 2016].

Uygulanan güç ve yapışkan gücü arasındaki ilişki, bir prob tutturma test cihazı (prob tack tester) kullanılarak araştırılmıştır. Farklı ağırlıklara sahip olan bir cam plakaya bağlı bir bobin, proba yaklaştırılmış, buraya bir sıvı bilya yerleştirilmiş ve

probdan bobini ayırmak suretiyle gerekli olan güç kaydedilmiştir. Aşağıdaki Şekil 2.17’de, 2, 4, 10 ve 20 gram ağırlıklara sahip bobinler için elde edilmiş olan güç-yer değiştirme eğrilerini göstermektedir. Tutturma (tack) ve yapışma enerjisini (adhezyon) tanımlayan eğrilerin alanı ve maksimum gücün değerleri aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2.16: Farklı yüklerde prob tutturma test aleti kullanılarak sıvı bilyalar için elde edilmiş kuvvet-yer değiştirme eğrileri 2 g (a), 4 g (b), 10 g (c), 20 g (d).

Tablo 2.1: Prob tack tester kullanılarak sıvı bilyanın yapışma testinin sonuçları.

Yük (g)	Maksimum Kuvvet(N)	Adhezyon enerjisi(N)	Simgeler
2 (1) <sup>b</sup>	0.03 (1.5) <sup>b</sup>	~0	A
4 (2) <sup>b</sup>	0.13 (6.6) <sup>b</sup>	0.13	A
10 (5) <sup>b</sup>	1.94 (99.0) <sup>b</sup>	1.02	B
20 (10) <sup>b</sup>	1.88 (95.9) <sup>b</sup>	1.19	B

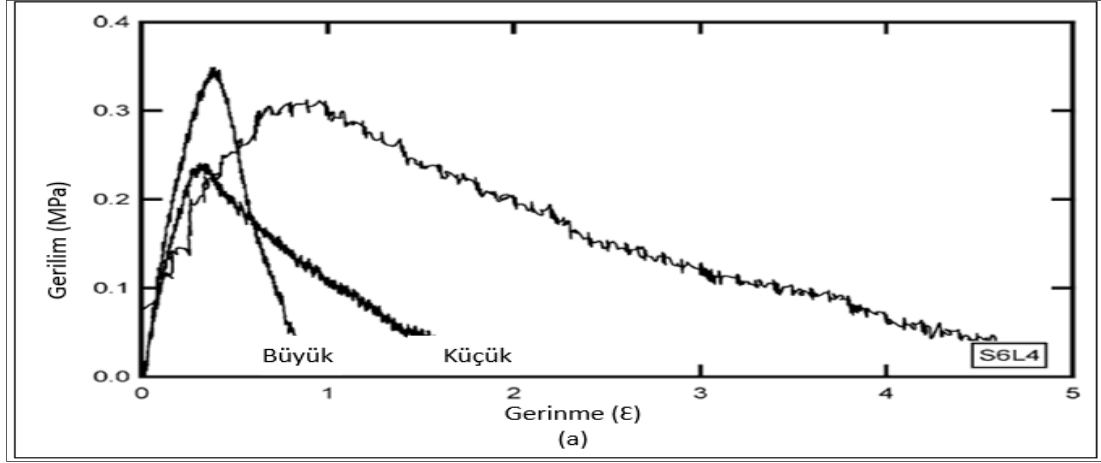
Uygulanan gerilim ve maksimum gerilimin değerleri ayrıca tamamlayıcı bilgi olarak parantezlerde gösterilmiştir, çünkü sıvı bilya tamamen prob ile temas etmemiştir ve bu ortak PSA’lar için alışıldık bir durumdur. Maksimum güç ve adhezyon enerjisi, sıvı bilyaların ezilmiş olmasına rağmen, 4 gram yüke kadar çok düşüktür [Sato et al., 2016].

Maksimum güç ve adhezyon enerjisi, 10 gram ve 20 gram olan yükler ile önemli oranda artmıştır. Yük 4 gramdan daha az alındığında, ezilmiş bilyanın yüzeyi, sıvı bilyaları hazırlamak için hidrofilik katı partiküller gibi kullanılmış olan lycopodium ile kaplanmıştır.

Mekanik testler, latekslerin yapışma özelliklerini kanıtlamada sıklıkla kullanılmaya devam etmektedir. Amaral ve arkadaşları, 2005 yılında, mekanik testlerden gerilme ve prob tutulma testlerini, akrilatların değişik boyutlardaki partikülleri, ve partikül karışımları üzerinde yapmışlardır. [Amaral et al., 2005]. Amaral ve arkadaşları, lateks partikülerinin etkisi ve model su bazlı akriliklerin basınç hassasiyetli yapışkan filmlerin yapışkan özellikleri ve reolojileri üzerine dağılımlarının değerlendirilmesi şeklinde çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada öncelikle farklı partikül boyutu dağılım özelliklerine sahip olan yüksek katı emülsiyonlardan hazırlanmış model akrilik basınç hassasiyetli yapışkan filmlerin (PSA'ların) yapışkan ve reolojik özellikleri, özel prob tutulma aparatları ile araştırılmıştır. Her bir emülsiyon için, monomer içeriği ve jel içeriği sabit tutulmuştur ama burada, farklı ortalama partikül boyutları ve farklı dağılımlar kullanılmıştır. Daha sonra 100 µm kalınlığa sahip yapışkan filmler bu emülsiyonlardan hazırlanmıştır ve lineer rejimdeki reolojik özellikleri ve yapışkan özellikleri sistematik olarak karakterize edilmiştir. Şaşırtıcı olarak, her iki reolojik ve yapıştırıcı özelliğin de ilk partikül boyutu dağılımına çok bağımlı olduğu sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak farklı partikül boyutu dağılımlarına sahip iki çoklu model latekslerinin yapışkan özellikleri araştırılmıştır. Her ikisi de daha yüksek adhezyon enerjilerini ve fibriller ayrılma işleminin açık kanıtını önemli ölçüde vermiştir. Bu önemli sonuç, kuru filmdeki jel alanının yere göre dağılımını öne sürmektedir ve ayrıca bu jel alanları arasındaki moleküler bağlantı, bu yapışkan özelliklerin kontrol edilmesinde önemli bir rol oynamaktadır [Amaral et al., 2005].

Sonuç olarak Amaral ve arkadaşları, büyük ve küçük model PSA'ların karakterizasyonunda elde edilmiş termogramlardan Tg değerleri, sırasıyla -58°C ve -54°C gözlemlemiştir. Tg değerlerinde belli belirsiz bir fark gözlemiştir. Büyük model PSA, seri mini emülsiyonda polimerize edilmiştir. Sonuçlar, 2-EHA ünitelerinin polimerizasyonun sonunda, polimerin Tg'sinde hafif bir düşüşe neden olan 2-EHA'da daha zengin polimerizasyon zincirleri üreterek büyük oranda birleştirildiğini belirtmektedir. Seri polimerizasyonda, tüm damlacıklar aynı anda çekirdekleşse bile, daha az reaktif polimer, prosesin sonunda tercihli şekilde birleştirilebilir. Küçük ve

büyük partikül boyutlu model PSA'ların polimerizasyon formülasyonlarında herhangi bir zincir transfer ajanı kullanılmamıştır. Jel içerikleri tüm lateksler için de aynıdır, ve kısmen, büyük ve küçük lateksler deneysel hatalar içinde tanımlı bir jel içeriğine sahip olabilir. Küçük ve büyük partiküller boyutlu PSA'lar ve partikül karışımları üzerinde gerilim test cihazı ile yapılan deneyler sonucunda, aşağıdaki gerilme-uzama eğrileri ortaya çıkmıştır [Amaral et al., 2005].



Şekil 2.17: Küçük ve büyük partikül boyutları ve bunların karışımlarından (S<sub>6</sub>L<sub>4</sub>) hazırlanan PSA'ların 10 µm/s ayrılma oranı için gerilme-uzamalarını gösteren temsili prob tutulma eğrileri.

PSA'larla çok önemli bir çalışma da Fujii ve arkadaşları tarafından yapılmış ve yine bu PSA'lar üzerinde çok önemli mekanik deneyler gerçekleştirilmiştir. [Sato et al., 2016]. Yapışkan bir polimer çekirdek ve sert bir nanopartikül kabuklu partiküllerden oluşan basınç duyarlı yapışkan (PSA), sıvı bilya teknolojisi temel alınarak sentezlenmiştir. Yapışkan bir poliperoksit içeren sıvı bilyalar 1,3 dien monomerin oksijenli in-situ kopolimerizasyonu ile hazırlanmış bu hazırlanmış sıvı bilyalar yapışkan olmayan bir doğaya sahip olmamıştır ve yüzeyleri üzerindeki sert partiküllerin varlığından dolayı herhangi bir substrat üzerinde yuvarlanabilir hareket edebilir durumdadır. Ve sıkıştırılmış sıvı bilyalar, iç materyallerin dışarı akışından dolayı daha sonra yapışkan gücü ayarlanabilir bir PSA durumuna getirilmiştir [Sato et al., 2016]. Sıkıştırılmış sıvı bilyanın 180° derece yapışkan gücü 0.86 J.cm<sup>3</sup> de UV radyasyonu ile ya da 90°C de ısıtılarak 1 saat durdurulduğunda yükselmiştir, çünkü yapışkan tabakanın kohezif gücü poliperoksitin orta derece ayrılması ile başlatılmış ek polimerizasyon ile yükselmiştir. Yükselmiş olan 180° yapışkan gücü, hemen hemen

sıfıra tekrar önemli oranda düşürülmüş ve ayrılmış, daha sonra 150°C de ek bir ısıtma 1 saat yapılmıştır. Burada çapraz bağlanma hidrojen birleşmesi ve ayrılması sonucu poliperoksitin önemli ayrılmasının sonucu olarak yer almıştır.

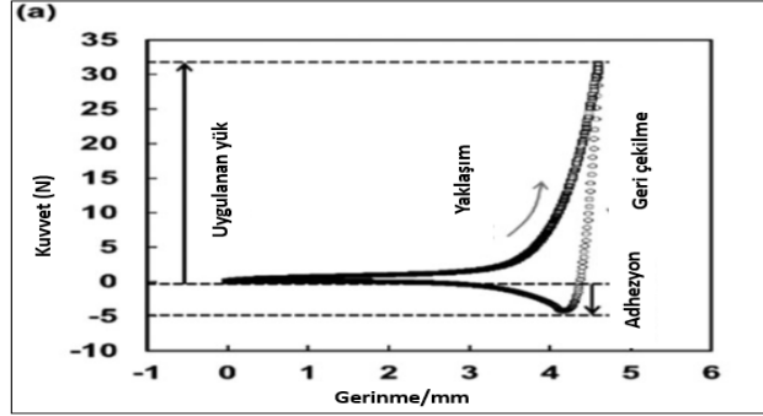
Sıvı bilyaların, 1,3 dien monomerlerden poliperoksitleri etkili şekilde sentezlemek için yeni bir mikro reaktör olarak rol oynadıkları bildirilmiştir. Sıvı bilyalardaki poliperoksitlerin sentezi, büyük ve geçirgen gaz-sıvı ara yüzeyi boyunca yeterli bir oksijen tedarikinden dolayı polimerizasyon esnasında oksijen karıştırma ya da köpürmesi gerektirmez, ve enerji üretimini koruma potansiyeline sahiptir [Sato et al., 2016].

Yukarıda bahsedildiği gibi, öncelikle poliperoksitlerin sökülebilir yapışkanlar olarak rol oynadıkları ve düşük camsı geçiş sıcaklıkları ile poliperoksit türevlerinin yapışkan poliperoksitler olup sökülebilir özellikleri ile PSA davranışı gösterdikleri raporlanmıştır. Yapışkan iç materyaller içeren sıvı bilyaların dışındaki sert katı partiküllerin varlığından dolayı yapışkan olmadıkları hesaba katıldığında, yapışkan poliperoksitler içeren, bir destek materyali ve serbest bir astarı olmadan kullanılabilen kurutma prosesi ve bir solvent kaplama gerektirmeyen sıvı bilyaların olduğu gözlenmiştir. PSA, orijinal formunda hiçbir adhezyon olmadığını, ve sadece kayma gerilimi uygulamasından sonra yapışkan doğaya sahip olduğunu göstermiştir.

Bu özel sıvı bilyalar, 180 µL PBA lateks sulu damlası üzerinde kuru CaCO<sub>3</sub> tozu yuvarlanarak hazırlanmıştır. Toz, hemen PBA lateks damlasını kaplamıştır ve onu hem hidrofobik yapmıştır, hem de hiçbir ıslaklık göstermemiştir. Bu sıvı bilyalar cam bir slayt üzerine transfer edildikten sonra el değmemiş şekilde bırakılmıştır. Bu sıvı bilyalar, tek tabakalı bir yapıdansa, çoklu CaCO<sub>3</sub> tozu tabakaları ile kaplandıkları için önemli yüzey pürüzlülüklerine sahip olmuştur. Sıvı bilya şekli dikdörtgendi ve hacmi, su buharlaşmasından dolayı 25°C'de birkaç saat zaman skalasında dikdörtgen şekli tutarak düşmüştür. Kurutmadan sonra, CaCO<sub>3</sub> nanopartikülü kaplı PBA partikülleri elde edildi, ayrıca katı yüzeylere ve birbirlerine yapışmıyordu [Fujii et al., 2016].

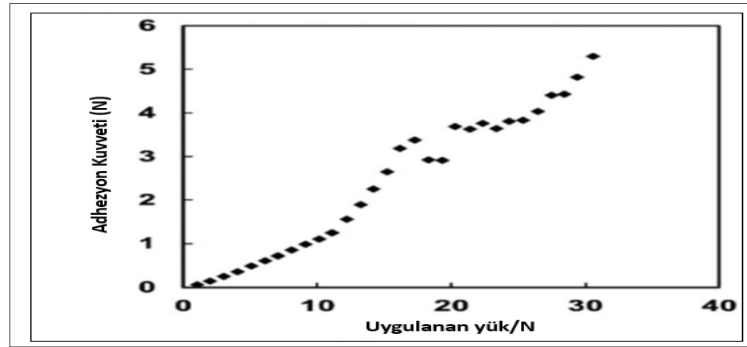
Hesaplanmış kalınlık, SEM çalışmaları ile belirtildiği gibi, CaCO<sub>3</sub> nanopartikül topaklarının partikül yüzeyine absorplandığını belirttiği yüzey pürüzlülüğünden daha küçüktür. Sıvı bilyaların büyük ölçekli ve sürekli üretimi, bir atomik spreyle kullanılarak toz yatağı üzerinde lateks damlacıklarını spreyleyerek yapılabilir. Bu spreylemetot, sıvı bilyaların boyut kontrolü için çok kolay ve etkili bir yöntemdir: Geniş boyut aralığına sahip sıvı bilyalar, spreylemetotun ağırlık çabı kontrol edilerek hazırlanabilir. Bir yapışkan materyale yapışkan olmayan davranıştan kurutulmuş PSA sıvı bilyanın geçişini

çalışmak amacıyla, bir dizi sıkıştırma-baskıyı azaltma testleri gerçekleştirilmiştir. Kurutulmuş sıvı bilya bir metal plaka üzerine yerleştirilmiş ve 10 mm çaplı bir metal piston ile yukarıdan yüklenmiştir. Bir önceden tanımlanmış yük ile bilyanın sıkıştırılmasından sonra, kurumuş yapışkan sıvı bilya ile aracılık edilmiş yapışma, yüzeyin ayrılması esnasında aşağıdaki şekilde ölçülmüştür.



Şekil 2.18: Yük üzerindeki yapışmanın bağımlılığı olandan PSA sıvı bilya için elde edilmiş güç ve gerinim eğrilerinin örneği. Yaklaşım ○ , ve geri çekilme □ eğrileri ile gösterilmiştir.

Uygulanan yük değiştirilerek, aşağıdaki şekildeki tipik yapışma ve yük eğrileri elde edilmiştir:

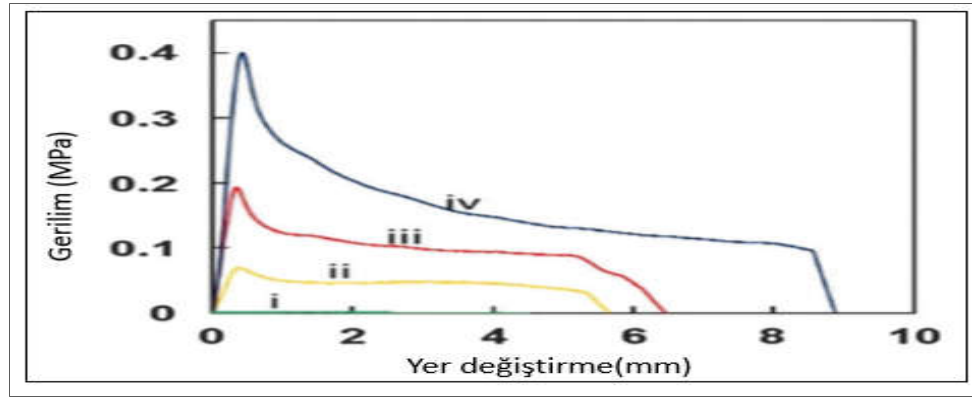


Şekil 2.19: Uygulanan yük üzerine yapışmanın bağımlılığı.

Daha küçük yükler için (yaklaşık olarak 11 N'dan daha düşük olan), yapışmada, PBA çekirdeğinin plastik deformasyonundan dolayı, metal yüzeyleri ve dolaylı kurumuş yapışkan sıvı bilya üzerindeki  $\text{CaCO}_3$  tozu tabakası arasındaki temas alanındaki yükselişle ilgili olan bir lineer ve dereceli yükseliş gözlemlenmiştir.

Kabaca 80 mm<sup>2</sup>'lik bir temas alanı üzerinde etki eden geçişlerde yaklaşık 11 N uygulanan yük, 0.14 MPa'lık bir ortalama temas basıncına karşılık gelmektedir. Daha yüksek yükler uygulanırken, daha dik ve daha az düzenli yapışma artışına açık bir geçiş olmuştur. Bu geçiş, çekirdekten metal yüzeylere maruz kalan çıplak PBA ile temasa bağlı olarak yapışkanlığın başladığını göstermektedir. Bu yüklerde, kurutulmuş yapışkan sıvı bilya zaten iki metal plakanın yüzeylerini tamamen kaplayacak ve şişmeye başlayacak kadar düzleşmiştir [Fujii et al., 2016].

Prob tutunma ölçümleri için, daha küçük sıvı bilyalar, probun kenarını sıkıştırarak PSA'yı korumak amacıyla hazırlanmıştır. 15 µL PBA lateks (ağırlıkça %50.8) kullanılarak hazırlanmış sıvı bilya için PBA/CaCO<sub>3</sub> tozu ağırlık oranı, gravimetrik olarak 94/6 olarak hesaplanmıştır. Aşağıdaki şekilde, prob tutunma test cihazı kullanarak, temsili S-D tutunma eğrilerinin ölçümleri gösterilmiştir:



Şekil 2.20: PSA sıvı bilya için elde edilmiş gerilme-yer değiştirme tutunma test eğrileri. (i) gerilme öncesi (ii-iv) kayma gerilimi uygulaması sonrası. PSA sıvı bilyalara uygulanmış basınç:(i ve ii): 5,1 kPa , (iii):26 kPa , (iv): 110 kPa.

Kayma gerilimi uygulamasının öncesi ve sonrası kurumuş PSA sıvı bilyalar paslanmaz çelik prob üzerine yerleştirildi: PSA sıvı bilya serbest bırakma kağıtları arasına yerleştirilmiş ve 30 saniye kadar (40 pistonlu döngü) parmaklar kullanılarak yoğurulmuştur. Cam alt tabaka, 10 mm.s<sup>-1</sup> de tekrar yaslanmış ve prob üzerindeki numune, cam substratla temas etmiştir.

PBA lateks filmin, sıvı bilyanın kiyle kıyaslandığında daha düşük maksimum gerilime sahip olduğu gösterilmiştir. Gerilme geriliminin uygulanmasının öncesinde ve sonrasındaki PSA tozun optik özellikleri, görünür absorpsiyon spektroskopisi ile değerlendirilmiştir. Gerilme geriliminin uygulanması öncesinde ve sonrasındaki PSA

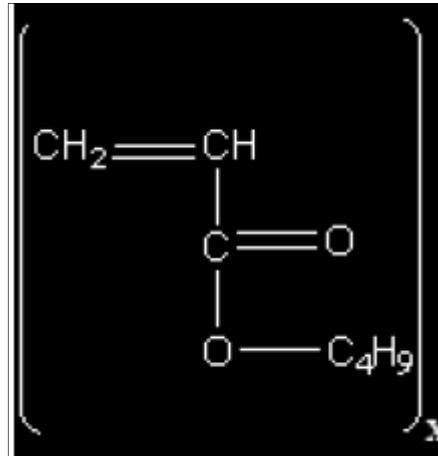
tozu için 600 nm'de ölçülmüş geçirgenlik, sırasıyla  $0.3 \pm 0.3$  ve  $45 \pm 13$  olarak ölçülmüştür. Halbuki gözle görülür ışığın neredeyse tamamı  $\text{CaCO}_3$  tozu tarafından kayma gerilmesi uygulanmadan önce dış kabuk olarak yayılmıştır,  $\text{CaCO}_3$  nanopartikülleri, PBA matrisi içinde dağılmış ve şeffaflık, kayma gerilmesi uygulamasından sonra önemli ölçüde artmıştır [Fujii et al., 2016].

### 3. MATERYAL VE METODLAR

#### 3.1. Emülsiyon Polimerizasyonu Sentezi Aşamasında Kullanılan Kimyasallar

##### 3.1.1. Butil Akrilat (BuA) Monomeri

Butil akrilat, 128,171 g/mol moleküler ağırlığa sahip keskin kokulu, renksiz ve organik çözücülerle kolayca karışabilen bir sıvı olup, polimerler, tekstil için reçineler, deri sanayi ve boya formülasyonları, organik sentezde ara ürün, çözücü kaplamalar, yapıştırıcılar, boyalar, bağlayıcılar ve emülgatörler için polimerler, ve benzeri pek çok alandaki üretimlerde kullanılan bir monomerdur [Web 6, 2015]. N-butil akrilat (BuA), tüm akrilik, vinil akrilik ve stiren akrilik kopolimerlerin üretiminde kullanılan en büyük hacimli akrilik esterdir. Butil akrilat, düşük sıcaklık özelliklerini ve dayanıklılığı iyileştirmek için “soft monomer” olarak kullanılmaktadır [Web 7, 2014].



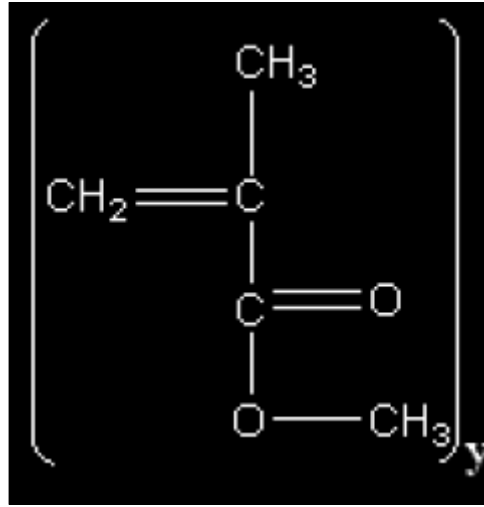
Şekil 3.1: Butil Akrilat Formülü.

##### 3.1.2. Metil Metakrilat (MMA) Monomeri

Metil metakrilat ile üretilen yapıştırıcılar, normalde reçine ve başlatıcı (veya bir reçine ve sertleştirici) içeren reaktif akrilik yapıştırıcılardır. Oda sıcaklığında çabuk sertleşirler ve kuvvet gelişimleri hızlıdır. Sertleşme tamamlandıktan sonra, malzeme kesme, soyma ve darbe gerilmelerine karşı mükemmel direnç ile güçlü bir termoplastik

oluşturmaktadırlar. MMA yapıştırıcılar metal, mıknaatıslar, cam, ahşap ve kompozit malzemeler dahil olmak üzere çoğu substrat malzemesini bağlar ve kötü yüzey koşullarına (yağ kirliliği gibi) oldukça toleranslıdır. Ayrıca sertleştirmede, genişleme, büzülme ve termak şok ile başa çıkmak için gereken derecede bir esneklik sağlarlar [Web 9, 2015].

Metil metakrilatlar havacılık, otomotiv, kompozitler, ulaştırma sektörlerinde sıklıkla ileri özellikte malzemelerin yapısal bağlarının birleştirilmesi için kullanılırlar. Ayrıca hoparlör ve elektrik motorları gibi öğelerin mıknaatıslarının yapıştırılmasında da kullanılabilirler. Hızlı sertleşme istenen üretim hatlarında istenmekte ve istenenin ötesinde güçlülük performansı sergilemektedirler. MMA'dan üretilen yapıştırıcılar normalde çok daha yüksek bir soyma gücü ve daha iyi bir sıcaklık direncine sahiptirler. Ayrıca daha hızlı bir kuvvet gelişimi, parçaların daha erken kullanıma alınabileceği anlamına gelmektedir. Dezavantajı ise, diğer monomerlerden daha fazla kokma eğilimindedir. Ayrıca yanıcıdır ve ihraç edileceği zaman çok daha pahalıya mal olabilirler [Web 8, 2016].



Şekil 3.2: Metil Metakrilat Formülü.

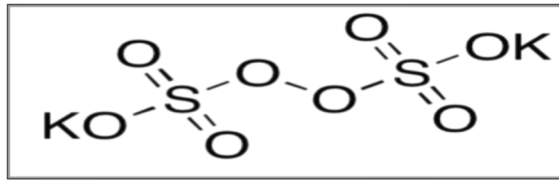
### 3.1.3. Potasyum Persülfat (KPS) Başlatıcısı

Potasyum persülfat beyaz triklinik kristaller olup kokusuzdur. Persülfat tuzları içerisinde en düşük çözünürlüğe sahip olanı olup, molekül ağırlığı 270,3 g/mol, özgül ağırlığı 2,48 g/cm<sup>3</sup>, bozunma sıcaklığı 100°C dir. Neredeyse rutubet almaz ve oda

sıcaklığında iyi kararlılığa sahip olan iyi bir polimerizasyon başlatıcısıdır [Web 9, 2015].

Tablo 3.1: Sudaki persülfat tuzlarının maksimum çözünürlükleri.

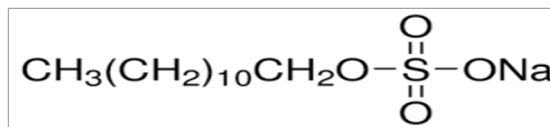
Çözünürlük, °C (g/100g H <sub>2</sub> O)	Amonyum Persülfat	Potasyum Persülfat	Sodyum Persülfat
25	85	6	73
50	116	17	86



Şekil 3.3: Potasyum Persülfat formülü.

### 3.1.4. Sodyum Dodesil Sülfat (SDS) Emülgatörü

SDS çok kullanılan bir yüzey aktif madde olup bilimsel araştırmalarda çok fazla ve yaygın olarak kullanılmaktadır. Sodyum dodesil sülfatın kritik misel konsantrasyonu, sıcaklıktaki değişimler ve elektrolitin eklenmesi ile değişmektedir. C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NaO<sub>4</sub>S formülüne ve 288,4 molekül ağırlığına sahip organik bir bileşik olup, anyonik bir yüzey aktif bir maddedir. Hem asit hem de alkali çözeltilerde etkilidir. SDS çok geniş kullanım alanlarına sahiptir ve sık sık protein olarak ve lipit çözünme reaktifi olarak kullanılır [Web 13, 2014]. SDS sülfat grubuna bağlı 12 karbonlu kuyruğa sahip olan, bir deterjan için gerekli amfifilik özelliklere, baş ve kuyruğa sahip olan bir organosülfat bileşiktir, yapısı aşağıdaki şekildedir:



Şekil 3.4: Sodyum Dodesil Sülfat.

SDS yoğun şekilde hem temel çalışmalar için, hem de pek çok endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır [Bhattacharai et al., 2014].

### **3.1.5. Sodyum Bikarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ )**

Sodyum bikarbonat, alkali özellik kazandırma kabiliyeti bulunan, elektrolit değiştirme özelliklerine sahip karbonik asidin monosodyum tuzudur, su içerisinde çözünür, beyaz katı kristal tozudur ve antiasit özelliği vardır.

Sodyum bikarbonatın anti asit özelliği vardır, deneylerde asitleri nötralize etmek ve alkali bir ortam yaratabilmek amacıyla bir tampon malzemesi olarak kullanılmaktadır [Web 14, 2015].

## **3.2. Sıvı Bilya Üretimi Aşamasında Kullanılan Kimyasal ve Materyaller**

### **3.2.1. Hidrofobize Kalsiyum Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) Toz Partikülleri**

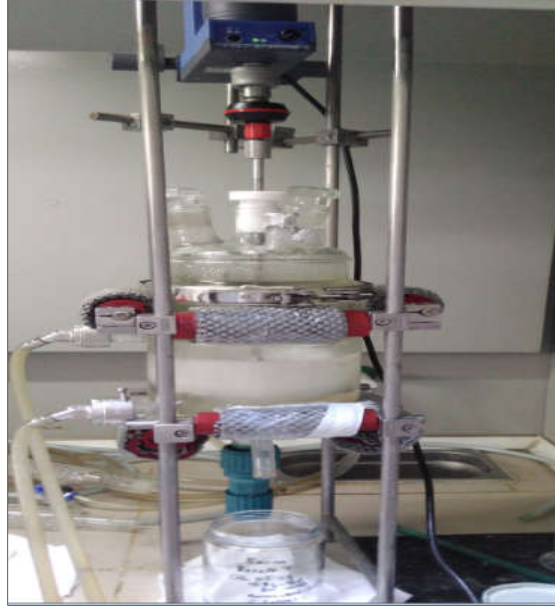
Emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiş latekslerin hidrofobik sıvı bilyalar haline gelmesi amacıyla tanecik çapı 2  $\mu\text{m}$  olan hidrofobik  $\text{CaCO}_3$  toz partikülleri kullanılmıştır. Bu hidrofobik toz  $\text{CaCO}_3$  partikülleri bir teflon içine uygun miktarda konmuş ve lateks burada yuvarlanmıştır, lateks damlası burada yuvarlandıkça hidrofobik partikülle kaplanmış ve sıvı bilyalar oluşmuştur. Sıvı bilya üretimi işlemi esnasında çapı yaklaşık 5 cm boyutunda olan, yuvarlak, içe doğru oyuk teflon malzeme altlık olarak kullanılmıştır.

## **3.3. Cam Reaktör İçerisinde Emülsiyon Polimerizasyonu ile Farklı BA-MMA Oranlarında Lateks Üretimi**

Butil akrilat ve metil metakrilattan luşan akrilat esaslı lateksler, emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. %70 BuA-%30 MMA, %73 BuA-%27 MMA, %75 BuA-%25 MMA, %80 BuA-%20 MMA, %85 BuA-%15 MMA, %90 BuA-%10 MMA, %94 BuA-%6 MMA, %95 BuA-%5 MMA, ve %100 BuA-%0 MMA gibi

molce farklı oranlarda lateksler sentezlenmiştir. Uygulanan 9 reçetenin tablosu aşağıda Tablo 4.3'te verilmiştir.

Emülsiyon polimerzasyonu ile lateks sentezlenebilmesi için, 1 litrelik ceketli cam polimerizasyon reaktörü kurulmuştur ve bu reaktöre bir sirkülatör bağlanmıştır. Reaktör üzerine bir geri soğutucu, monomerleri ve KPS (başlatıcı) yi beslemek için de 2 adet damlatma hunisi takılmıştır.



Şekil 3.5: Emülsiyon polimerzasyonu ile lateks sentezinin yapıldığı, karıştırıcılı reaktör.



Şekil 3.6: Sentez reaktöründe geri soğutma işlemini yapabilmek için kurulmuş sirkülatör banyosu.

Reaktör içerisine baştan, reaktör 55-60°C'lere getirilip saf suyun öncelikle pH'ı ve iletkenliği ölçüldükten sonra saf su konmuş, daha sonra NaHCO<sub>3</sub> ve SDS başlatıcıları eklenmiştir. Daha sonra 4 saat boyunca 2 adet damlatma hunisinden, her birinden geçecek solüsyon 4 saat içerisinde, reaktör sıcaklığı 75°C'ye getirilerek ve her dakika eşit besleme yapılmak suretiyle reaktöre beslenmiştir. Her dakika eşit besleme yapılabilmesi amacıyla, reaktör sürekli olarak kontrol edilmiş ve denetim altında tutulmuştur.

Farklı % BuA-MMA oranlarında lateks üretildikten sonra katı kütle tayinleri gerçekleştirilmiştir. Bu sayede % dönüşüm hesabı yapılmıştır. Başlangıçta konan maddelerin kütleleri ile sentez bittikten sonra en son ortaya konan ürünün kütleleri kıyaslanmıştır. Latekslerin kinematik viskoziteleri ölçülerek latekslerin hangi dönüşümlerinde hangi viskozitelere sahip olduğu kıyası yapılmıştır.

### 3.4. Emülsiyon Polimerizasyonu ile Sentezlenmiş Latekslerde Katı Madde Tayini, % Dönüşümleri Hesabı

Latekslerin cam reaktörde emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmeleri işlemleri tamamlandıktan sonra, sentezlenen bu lateksler, reaktörün alt vanası açılarak cam kavanozda toplanmıştır. Reaktördeki tüm sıvı lateksleri topladıktan sonra, reaktör içerisinde kalabilen topaklar da toplanmıştır. Hem sıvı latekslerin, hem de bu topakların ağırlıkları ölçülmüştür. Giren madde miktarlarının ürün miktarlarına eşit olup olmadıkları kontrol edilmiş ve hesaplanmıştır.



Şekil 3.7: Emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiş olan lateksler.

### 3.5. Farklı BuA-MMA Oranlarında Sentezlenmiş Olan Latekslerin Kinematik Viskozitelerinin Ölçülmesi

Farklı % BuA-MMA oranlarında lateks üretildikten sonra katı kütle tayinleri gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için kullanılacak folyoların ağırlıkları tek tek son 4 haneye kadar tartılmış ve dikkatlice not edilmiştir. Folyoların sırayla daraları alınmış ve lateksler 0,8-1,1 gram aralıklarında olan folyoların içlerine lateksler konduktan sonra yine son 4 haneye kadar not edilmiştir. 105°C'a etüv ayarlanmıştır. 2 saat için alarm kurulmuştur. Kurutma işlemi bittikten sonra folyolu lateksler tartılmıştır. Bu toplam tartımdan folyoların ağırlıkları hesap makinası ile çıkartıldıktan sonra suyu buharlaşmış latekslerin kütleleri yazılmıştır. Buharlaşan %su miktarları hesaplanmıştır. Bu sayede % dönüşüm hesabı yapılmıştır.

Daha sonra latekslerin viskoziteleri de ölçülerek, latekslerin hangi % içerikteki akrilat oranlarında hangi viskozitelere sahip olduğunun kıyası yapılmıştır. Latekslerin viskoziteleri, Brookfield kinematik viskozimetre cihazı ile ve 30 ve 60 rpm hızlarında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.3'te verilmiştir.

Lateks viskozitelerinin ölçülmüş olduğu Brookfield viskozimetre cihazı görseli aşağıdaki gibidir:



Şekil 3.8: Lateks viskozitelerinin ölçüldüğü Brookfield kinematik viskozimetresi.

### **3.6. Daldırma Yöntemi ile Lateks Kaplanmış Cam Lamlar Üzerinde Saf Su Temas Açısı Ölçümleri**

Daldırma tekniği ile kaplama, kaplama malzemesinin olduğu bir kabın içine, kaplanacak olan malzemenin sabit sıcaklık ve atmosferik koşullarda, uygun bir hızda daldırılıp tekrar uygun bir hızda yukarı çekilmesine dayanmaktadır. Daldırma kaplama tekniği ile, düzgün bir kaplamanın elde edilebilmesi, kaplama kalınlığının kolay kontrol edilebilir olması, ve kaplanan cisim geometrisi ne olursa olsun aynı özellikte kaplama elde edilebilmesi, daldırma ile kaplamanın en iyi avantajlarındanır [Çakıroğlu, 2011]. Cam lam (Glass slide) üzerine daldırma yöntemi ile ince bir tabaka halinde lateks kaplanmış, cam lamlar etüvde 2 saat 80°C’de kurutulmuş, soğuduktan sonra kurutulmuş lateksler üzerinde saf su temas açısı ölçülmesi işlemi yapılmıştır.

### **3.7. Doctor Blade Yöntemi ile Cam Yüzeyler Üzerinde Oluşturulan Lateks Filmlerin Yaş ve Kuru Kalınlık Ölçümleri**

Doktor Blade, geniş alan yüzeylerde ince filmler üretmek için yaygın olarak kullanılan tekniklerden biridir. Doctor Blade, başlangıçta 1940'larda ince piezoelektrik malzeme ve kapasitör tabakaları oluşturma yöntemi olarak geliştirilen ve şimdi kabul görmüş hassas bir kaplama yöntemi olan nispeten yeni bir süreçtir. 1952'de yayınlanan bir patent, hareketli sıvı tabakalarına bir doctor blade aygıtı tarafından uygulanan sulu ve sulu olmayan bulamaçların kullanımına odaklanmıştır. Doctor blade işleminde, bir alt tabaka üzerine lateks yerleştirilir. Bıçak ve substrat arasında sabit bir nispi hareket oluştuğunda, lateks, substrat üzerinde yayılarak ince bir tabaka oluşturmak üzere kuruduktan sonra bir jel tabakası oluşturur. Doktor Blade, dakikada birkaç metreye kadar hızda çalışılabilir ve substratı 20 ila birkaç yüz mikron arasında değişen çok çeşitli ıslak film kalınlıkları ile kaplamak için uygun bir yöntemdir [Berni, Doctor Blade, 2004].

Doctor Blade yöntemi ile cam yüzeyi üzerine 50 ve 100 mikron kalınlığında ince film halinde lateks kaplanmıştır. Daha sonra bu kaplamalar etüvde 105°C sıcaklıkta 2 saat kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra cam yüzeylerin kalınlıkları tekrar ölçülmüş ve kayıt altına alınmıştır.

### 3.8. Mekanik Çekme Testleri için Kullanılan Ahşapların Özellikleri

5 cm uzunluğunda ve 2 cm genişliğinde kesilmiş, eş özellikli hazır ahşap malzemelerden ölçülerek çizilmiş ve kullanılmış olan 4 cm<sup>2</sup> ahşap malzeme alanı, önce lateksler ile ve sonra sıvı bilyalar ile yapıştırılmak suretiyle, mekanik testler için kullanılmıştır. Ahşap malzemeler, aynı özellikte ve aynı boyutlarda olacak şekilde temin edilmiştir.

### 3.9. Ahşapların Lateksler ile Yapıştırılmaları Sonucu Ölçülmüş Fmax, Uzama Eğrileri ve Young Modülleri

Ahşaplar, farklı BA/MMA içeriklerine sahip olan lateksler ile kaplandıktan sonra, sıkışıp yapışabilmeleri için aynı kısıkaçlar ile Şekil 3.9'da görüldüğü gibi sıkıştırılmış ve 24 saat karanlık ve serin ortamda kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 3.9: 4 cm<sup>2</sup> alanlarına lateksler sürülerek kısıkaçlar ile birbirlerine tutturulmuş ahşaplar.

Bu kuruma işleminden sonra birbirine yapışık ahşap malzemelere, çekme deneyleri uygulanmıştır.



Şekil 3.10: Aralarına 4 cm<sup>2</sup> lateksler sürülerek kısıkaçlar ile birbirlerine yapıştırılmış ve kurutulmuş, ölçümler için bekleyen ahşaplar.

Daha sonra bu malzemelerin çekme testleri, Zwick/Roell marka çekme test cihazında yapılmıştır. Zwick/Roell çekme deneyi cihazının çene kısımlarından bir görsel aşağıdaki şekildedir.



Şekil 3.11: Zwick/Roell çekme deneyi cihazı.

$F_{max}$ , Uzama Eğrileri ve Young modülleri, bu cihazda çekme testi uygulandıktan sonra, cihazın bilgisayardaki programında otomatik olarak cihaz programı tarafından hesaplanmış ve buradan da Young modülleri hesaplanmıştır.

### 3.10. Emülsiyon Polimerizasyonu ile Sentezlenmiş Latekslerin 2 µm Hidrofobik Kalsiyum Bikarbonat (CaCO<sub>3</sub>) Tozu ile Sıvı Bilya Üretimleri

Emülsiyon polimerizasyonu ile cam reaktörde üretilmiş olan lateksler, en düşük butil akrilat oranından başlanarak en yüksek butil akrilat oranına kadar sırayla, her birinden 40 adet ve eşit hacimde lateks damlacıkları alınarak, sıvı bilya haline getirilmiştir. Bunun için öncelikle, bir teflon üzerine yaklaşık 10 gram kadar 2 µm hidrofobik kalsiyum bikarbonat tozu alınmıştır. Bu teflon üzerindeki hidrofobik kalsiyum bikarbonat tozunun, teflon üzerinde yüzeyi düz olacak şekilde spatül ile düzeltilmiştir. Daha sonra ilk lateksten başlanarak, her bir lateksten 40 adet sıvı bilya üretilmek üzere, lateks damlacıkları teflon üzerinde yuvarlanarak ve hidrofobik kalsiyum bikarbonat tozu ile kaplanarak sıvı bilyalar haline getirilmiştir. Sıvı bilyaların her biri üretildikten sonra ahşap üzerindeki 4 cm<sup>2</sup> alana düzgün şekilde konarak, aralarında eşit özellikte sıvı bilya bulunan birbirine yapışmış ahşaplar oluşturulmuştur. Birbirine bu eşit özellikte ve miktarda sentezlenmiş olan sıvı bilyalar ile yapıştırılmış olan ahşapların mekanik özellikleri incelenmiştir.



Şekil 3.12: 4 cm<sup>2</sup> alanları 40'ar adet sıvı bilya ile doldurulmuş ahşap örnekleri.

Lateks damlacıkları Eppendorf mikropipet ile lateks damlacıklarının hacimleri mikropipette ayarlandıktan sonra, sürekli aynı hacimde olacak şekilde üretilmişlerdir. Bir damlacık oluşturulduktan hemen sonra teflonda hazır bulunan hidrofobik kalsiyum bikarbonat (CaCO<sub>3</sub>) tozu ile çok hassas bir şekilde kaplanmış, ardından hemen diğer

sıvı bilya oluşturulmaya başlanmıştır. Lateks damlacıkları, cam kavanozdan pipete alındıktan hemen sonra hızlıca kavanozun kapağı nem veya toza karşı hemen kapatılmıştır. Eppendorf elektronik pipet, içinde lateks var iken her zaman dik ve yere değmeyecek şekilde ve altında bir bez ile tutulmuştur. Bu sayede pipet içindeki lateks ortama sıçramamış ve saniyeler içerisinde bile başka bir ortam ile kontaminasyonu önlenmiştir. Pipet ile oluşturulan lateks damlacıkları oluşturulurken, oluşan lateks küreciklerinde, bazen hava boşlukları olabilmektedir. Bu durum, yetersiz hacimde alınmış sıvı lateks enjeksiyonundan kaynaklanabilmektedir. Pipet içerisinde hava kabarcığı oluşumu istenmeyen bir durumdur ve damlacıklardaki mikro boyuttaki hava kabarcıkları bir sonraki aşamada sıvı bilya haline gelecek olan lateks damlacıklarının hava kabarcığı yaptığı noktadan patlamasına ve lam ortamında dağılmasına neden olabilmektedir. Düzgün, birbirleriyle aynı miktarda olan, hava kabarcıksız lateks damlacıkları ile sıvı bilya oluşturabilmek gerekmektedir. Bu durumu önlemek için elektronik pipet ile önce iki kez sıvı lateks alıp çöp kabına atmak ve pipet içerisinde sırf lateksten oluşan kontaminasyonsuz ve havasız bir ortam yaratmak önemlidir. Sıvı bilyaların üretilmesi için öncelikle denemeler ile pratik yapılmış ve ardışık şekilde aynı ortam şartlarında ve fiziksel koşullarda üretim yapılmaya çalışılmıştır, bu sayede üretilen tüm sıvı bilyaların aynı özellikte olabilmesi sağlanmıştır.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Emülsiyon Polimerizasyonu ile Farklı BuA-MMA Oranlarında Sentezlenmiş Latekslerde Katı Madde Tayini, % Dönüşümler ve Kinematik Viskozite Sonuçları

BuA ve MMA akrilatları kullanılarak, emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenen latekslerde BuA-MMA akrilatlarının %molce farklı bileşim oranları kullanılmıştır. %70 BuA ve % 30 MMA molce bileşim oranlarından başlanarak %100 BuA'ya kadar denemeler yapılmıştır. Sentezleme işlemlerinin her birinden sonra da katı madde tayinleri, %dönüşüm oranları, kinematik viskozite ölçüm işlemleri ve başka fiziksel testler gerçekleştirilmiştir.

Örnek olarak %95 BuA ve %5 MMA kullanılarak emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiş olan lateksin reçetesi aşağıdaki şekildedir:

Tablo 4.1: Molce %95 BuA ve %5 MMA içeren lateks reçetesi.

	Ağırlık (g)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Hacim (ml)	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Monomer (mol)	Monomer mol %	% Ağırlık
BuA	244,0	0,88	277,27	128,17	1,9037	95	36,26
MMA	10,0	0,94	10,64	100,12	0,1	5	1,49
KPS	5,23	2,477	Katı	228,2	-	-	0,78
SDS	2,4	1,01	Katı	288,4	-	-	0,36
WATER	410	1,00	410	-	-	-	60,93
NaHCO <sub>3</sub>	1,2	-	Katı	-	-	-	0,18
Toplam	672,83	-	768,36	-	2,0037	100,0	100,0

Molce %95 BuA ve %5 MMA içeren lateksin teorik katısının % hesabı ise Şekil 36'daki reçete için şu şekilde yapılmıştır:  $244.0+10.0+5.23+2.4+1.2= 262.83/672.83=$  % 39.06 olarak hesaplanmıştır.

% ağırlıkça KPS/Monomer oranı % 2.06, % ağırlıkça SDS/Monomer oranı ise % 0.94 olarak hesaplanmıştır.

Emülsiyon polimerizasyonu işlemi için 1 litrelik ceketli cam polimerizasyon reaktörü kurulmuştur. Bu reaktörün dış ortama olabildiğince kapalı bir ortamda

olması, çeker ocakta bulunması oldukça kontaminasyona uğramaması açısından önemlidir. Reaktöre dışarıdan bağlanan besleme için takılmış cam ekipmanların da uygun şekilde reaktöre bağlanmaları, karıştırıcının uygun boyutta ve şekilde reaktöre düzgün bir şekilde montajı, reaktörün yüksekliği, ortamın nem ve sıcaklık durumu önem arz etmektedir. Ortam sıcaklığının ( $23 \pm 2$ ) °C ve bağıl nem değerinin % ( $45 \pm 10$ ) olmasına dikkat edilmiştir. Bu reaktöre daha sonra su sirkülatörü bağlanmıştır. Su sirkülatörü, reaktörü ısıtmada ve soğutmada oldukça büyük önem taşımaktadır. Su sirkülatörü lateks sentezleme işlemleri başlarken reaktörü ısıtmada, sentezleme işlemleri sona erdikten ve reaktörün temizleme aşamasına geçildikten sonra da reaktörü soğutmada önemli bir görev yapmaktadır. Reaktörün çevresinde veya içinde herhangi bir kirlilik olup olmadığı, reaktörün hava sızdırıp sızdırmadığı kontrol edilmiştir. Otomatik karıştırıcı reaktörün içine ve tam ortasına gelecek şekilde monte edilmiştir. Düzgün çalışıp çalışmadığı ve devir/dk ayarı kontrol edilmiştir. Ceketli cam polimerizasyon reaktörü üzerine geri soğutucu, monomerleri ve başlatıcı KPS'yi beslemek için 2 adet damlatma hunisi (bir tanesi 300 ml, diğeri 50 ml'lik olacak şekilde) takılmıştır. Reaktör içine baştan 300 ml, pH'ı 6-7 ve iletkenliği 20 mΩ olan saf su konulmuştur. 1,2 gram NaHCO<sub>3</sub> ve 2,4 SDS'nin tamamı tartıldıktan sonra, reaktördeki karıştırıcı açılarak ve reaktör sıcaklığı 40°C'ye getirilerek 150 rpm'de 15 dk'da reaktör içerisinde çözülmüştür. Saf suyun kalitesi emülsiyon polimerizasyonundaki en hassas noktalardan biridir. Saf su kullanılmadan önce saf su arıtma cihazından alınan saf suyun pH'ı, pH metre ile ölçülmüş, iletkenliği kalem tipi iletkenlik ölçer cihaz ile ölçülmüş ve su kalitesinden emin olunduktan sonra kullanılmıştır. KPS'nin de %20'si olan 1,046 gramı, beher içindeki 22 ml su içinde 50-60°C'de ısıtıcı karıştırıcıda çözülüp reaktör içine baştan verilmiştir. KPS'nin kalan miktarı olan 4,184 g'ı ise 88 ml su içinde oda sıcaklığında çözülüp ilk 50 ml'si 50 ml'lik damlatma hunisine konulmuştur. Reçetede ki BuA ve MMA monomerleri ayrı ayrı bir mezurla buldukları cam şişelerden alınıp, bir beher içinde birleştirilip (288 ml), bu çözeltinin %10'u ( $288 * 0,1 = 28,8$  ml'si) reaktör içine bir 50 ml'lik pipetle çekilerek baştan verilmiş, bu esnada reaktör otomatik karıştırıcı ile karıştırılmaya devam edilmiştir. Kalan 259,1 ml'si ise 4 saatlik besleme için 300 ml'lik damlatma hunisine konulmuştur.

Reaktör içinin sıcaklığı 10-15 dk içinde 70°C ye çıkarılmıştır (bunun için sirkülatör ceketindeki suyun sıcaklığı baştan 85°C'ye ayarlanmış, reaktör sıcaklığı 85°C olunca sirkülatör sıcaklığı içine buz atılarak 73°C'ye düşürülmüştür). Reaktörde ilk

polimerleşme 70-71°C de başladıktan sonra, sıcaklık 15-20 dk içerisinde 75°C ye çıkarılmış ve kalan %90 monomer ve kalan %80 KPS çözeltisi, toplam 4 saat süre içinde reaktöre beslenmiştir. Bunların besleme hızı (monomer için 80 ml/saat= 1,33 ml/dk), KPS için ise (22 ml/saat = 0,37 ml/dk) olacak şekilde besleme vanaları ayarlanmış, beslemeler başladıktan sonra düzenli aralıklarla kronometre ile kontrolleri sağlanmıştır. Bu esnada reaktörün sıcaklığı 75°C yi geçmeyecek şekilde ceketle soğutulmuş sabit tutulmuştur. 4 saat sonunda, 75°C deki reaktör, 92°C ye ısıtılıp bu sıcaklıkta 1 saat daha tutulup ortamdaki serbest monomerin tamamen polimerleşmesi ve tükenmesi beklenmiştir. Sonra reaktör içeriği olan beyaz lateks (karıştırma devam ederken) 30 dk içinde dıştan soğutma ile oda sıcaklığına soğutulmuştur. Soğutma işlemini hızlandırmak için sirkülatör haznesine buz konulmuştur. En sonunda bütün lateks dışarı alınıp bir büyük cam kavanoza konularak saklanmıştır. Üzerine deneme numarası ve tarihi yazılmıştır.

Lateksin sentezi yapıldıktan ve sentezlenen lateks reaktörün altındaki vanasından alındıktan sonra reaktör en az 2 kez sıcak su ile yıkanmıştır. Bir sonraki emülsiyon polimerizasyonu işlemine hazır hale getirilmesi için, reaktör içinde hiçbir kirliliğin kalmaması sağlanmalıdır. Reaktör, en son musluk suyu ile doldurulup bırakılmıştır.

Daha sonra ise Brookfield viskozimetre cihazı ile lateks viskozite ölçümü ve etüv kullanarak katı madde tayini yapılmıştır, cam plaka üzerine Doctor blade ile film çekilmiş, kuruduktan sonra temas açısı ölçümleri yapılmıştır.

Lateks sentez işlemleri bittikten sonra reaktörde katı halde kalmış lateksler toplanmış ve yaş lateks ağırlıkları alınmıştır. Hassas terazi ile önce alüminyum tek tartılıp darası alınmış, ardından yaş lateks alüminyum folyonun içinde hassas terazide tartılarak yaş lateks ağırlığı kaydedilmiştir. Bu işlem için öncelikle darası alınmış olan alüminyum folyo alınmış ve kenarlarından bükülüp bir kap haline getirilmiştir. Yaş lateks, alüminyum folyonun içine herhangi bir madde kaybı olmayacak şekilde yerleştirilmiştir. Yaş lateks ağırlığı kaydedilmiştir. Yaş lateks, etüvde 105°C'de 2 saat kuutulduktan sonra kuru ağırlıkları tekrar tartılmış ve sonuçlar kaydedilmiştir. Alüminyum daraları çıkarılınca bulunan kuru lateks ağırlık değerleri kaydedilmiştir. Örnek katı kütle tayini:

Tablo 4.2: Katı kütle tayininde gerçekleşen adımlar.

	Ağırlık (Gram)
Dara	0,1558
Darası alınmış Yaş Lateks	1,0391
Kuru Lateks+Dara	0,5164
Kuru Lateks	0,3606
% Polimer/Çözelti	34,7031
Ortalama	34,7187
Dönüşüm, %	99,1964

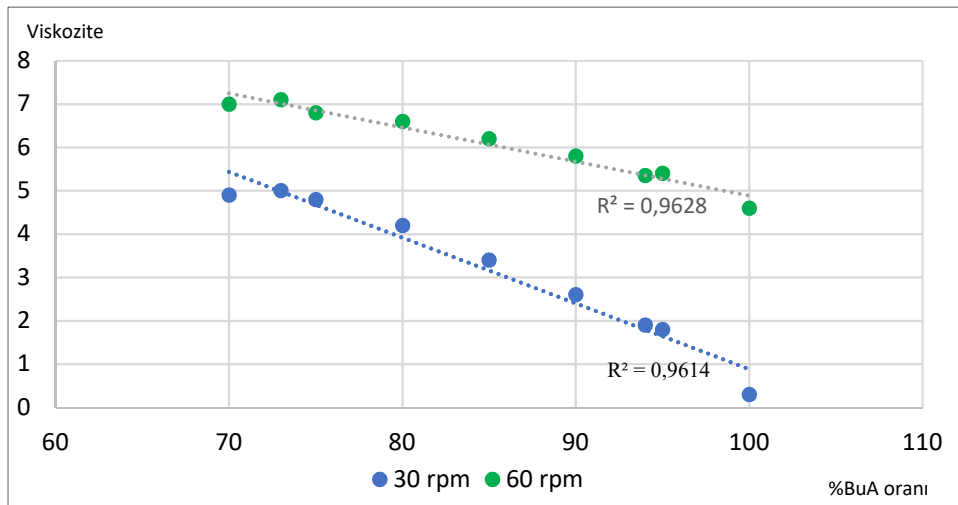
Emülsiyon polimerizasyon işleminden sonraki ilk ölçüm olan viskozite ölçümü sonuçları, %70 BuA oranından %100 BuA oranına kadar farklı % BuA oranlarındaki lateks çözeltileri için yapılmış, viskozite sonuçları ve katı kütle tayin sonuçları aşağıdaki tablodaki gibi, BuA oranı arttıkça gittikçe viskoziteleri azalmıştır:

Tablo 4.3: Farklı %BuA/%MMA oranlarına sahip latekslerin viskozite ölçüm sonuçları.

Reçete No	Monomer	Monomer-mol %	Hesaplanan Teorik Toplam Katı %	Denel bulunan Toplam Katı %	Brookfield Viskozimetresi Spindle Dönme hızları	Viskozite(cP)
8	BuA	70	38,7	37,7	30 rpm	4,9
	MMA	30			60 rpm	7
4	BuA	73	44,2	43,74	30 rpm	5
	MMA	27			60 rpm	7,1
1	BuA	75	39,2	39,2	30 rpm	4,8
	MMA	25			60 rpm	6,8
2	BuA	80	39,4	39,14	30 rpm	4,2
	MMA	20			60 rpm	6,6
3	BuA	85	37,97	37,43	30 rpm	3,4
	MMA	15			60 rpm	6,2
5	BuA	90	43,7	42,86	30 rpm	2,6
	MMA	10			60 rpm	5,8
7	BuA	94	37,3	36,3	30 rpm	1,9
	MMA	6			60 rpm	5,35
6	BuA	95	38,7	37,4	30 rpm	1,8
	MMA	5			60 rpm	5,4
9	BuA	100	38,6	37,6	30 rpm	0,3
	MMA	0			60 rpm	4,6

Reaktöre giren madde miktarının reaktöre çıkan madde ile eşit olup olmadığı araştırılmış ve sonuçlar kaydedilmiştir. Denel bulunan % sonuçların, teorik hesaplanan % sonuçlara %97'den %100'e kadar oranlarda yakın olduğu sonuçları görülmüştür.

Tüm sentezlerin sonucunda elde edilen cam kavanozlardaki 9 farklı lateksin viskoziteleri ölçülmüştür. Aşağıdaki grafikte, apsis (x) ekseninde latekslerin molce %BuA oranlarını, ordinat (y) ekseninde ise % molce birbirinden farklı BuA-MMA akrilatlarından sentezlenmiş latekslerin kinematik viskozite ölçüm sonuçlarını göstermektedir:



Şekil 4.1: 30 rpm ve 60 rpm viskozite dönme hızlarında farklı %BuA/%MMA oranlarına sahip latekslerin centipoise cinsinden viskozite sonuçları.

Viskozimetrenin spindle dönme hızı 30 rpm iken 9 farklı latekste yapılan ölçüm sonuçlarına göre, latekslerin %BuA molce oranı arttıkça, ölçülen viskozite değeri de azalmıştır ve 1'e yakın çok iyi bir  $R^2$  değeri elde edilmiştir. Yine, viskozimetrenin spindle dönme hızı 60 rpm iken yapılmış 9 farklı oranda %BuA/MMA lateks ile yapılmış ölçümlerde de, lateksin %BuA molce oranı arttıkça, yine viskozite oranının gittikçe azaldığı görülmüştür. %BuA molce oranı arttıkça viskozite değerinin düşmesi, %BuA oranının artmasıyla çözeltinin yoğunluğunun azaldığını göstermektedir. Latekslerdeki %BuA oranı arttıkça viskozitenin düşmesi ile sentezlenen latekslerdeki %molce BuA oranı ile viskozite değerleri arasında ters bir ilişki olduğu görülmüştür.

## 4.2. Daldırma Yöntemi ile Lateks Kaplanmış Cam Lamlar Üzerinde Saf Su Temas Açısı Sonuçları

Kaplama işlemlerinin her biri için, her bir farklı %BuA oranına sahip lateks çözeltilerinin içinden 50 ml kadar miktardaki lateksler cam beherlere alınmıştır.

5 cm x 2 cm boyutlarında cam lamlar alınmış, bu cam lamların üzerleri, daldırma yöntemi ile latekslerle kaplanmıştır. İçlerinde lateksler olan bu cam beherlere cam lamlar 1'er kez daldırılıp çıkarılmıştır. Bu işlem, cam kavanozlardaki tüm lateks çözeltileri için aynı şekilde uygulanmıştır. Kaplama işleminden sonra lamlar, etüvde 105°C'de 2 saat kurumaya bırakılmıştır.



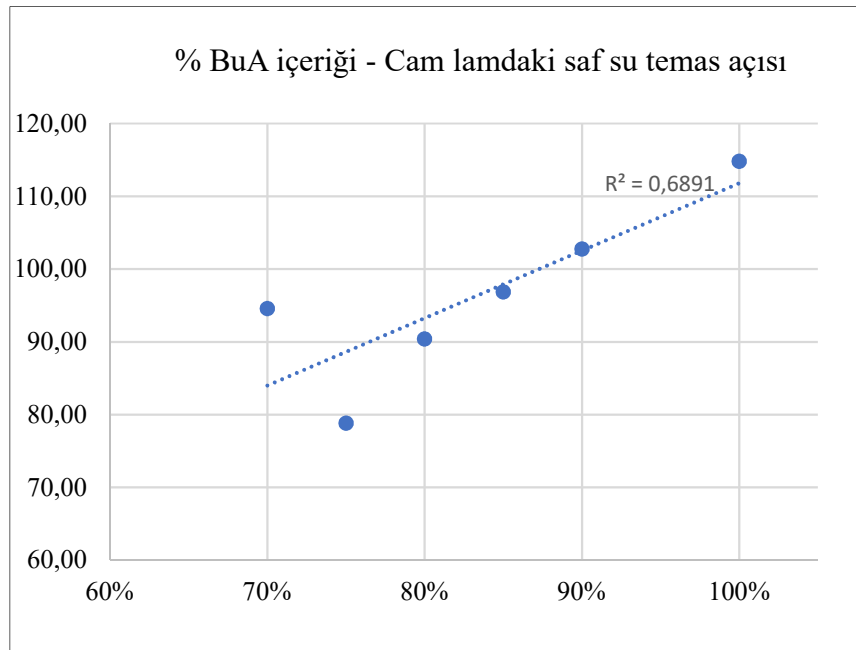
Şekil 4.2: Farklı %BA/%MMA oranlarına sahip cam lam üzerindeki latekslerin, kurutma işlemi için etüve konulmak üzere hazırlanması.

Cam lamlar üzerindeki lateksler kuruduktan sonra KSV CAM 200 temas açısı cihazında saf su temas açıları ölçümleri yapılmaya başlanmıştır. Saf suyun temas açısını ölçmek için KSV CAM 200 cihazında damla çıkış boyutu 5  $\mu$ l, damla giriş boyutu 5  $\mu$ l, damla oranı 2  $\mu$ l/s, dolum oranı 20  $\mu$ l/s seçilmiştir. Her bir cam lam, temas açısının ölçüldüğü cihazın raf kısmına alındıktan sonra, cihazın sıvı enjeksiyon kısmına komut verilerek yaklaşık 5'er  $\mu$ l saf su, cam lam üzerine damlatılmıştır. Saf suyun temas açısı, tüm lateks çözeltileri için otomatik temas açısı cihazında ölçülmüş, sonuçlar aşağıdaki şekilde kaydedilmiştir.

Tablo 4.4: Daldırma yöntemi ile lateks kaplanmış cam lamların üzerindeki saf su temas açıları.

Lateks Sıra No	% BuA Lateks İçeriği (wt)	Saf Su Temas Açısı ölçüm sonucu (°)
8	70%	95±1
1	75%	79±1
2	80%	90±1
3	85%	97±1
5	90%	103±1
9	100%	115±1

Denemeler, en anlamlı sonuçlar oluşana kadar ve kişisel, alet ve metod hataları en aza indirgenene kadar tekrar edilmiş ve denemeler sonucu en son ölçümler kaydedilmiştir.



Şekil 4.3: %BuA oranlarına (x eksenine) karşı Saf su temas açıları (y eksenine).

Yapılan ölçüm sonuçlarına bakıldığında, %BuA oranları arttıkça saf su temas açıları da artmış olduğu görülmektedir. %70 BuA içeriği olan çözeltide, daldırılarak kaplanmış cam lamdaki kurumuş lateks 90°'den yüksek su temas açısı göstermiştir, bunun sebebi daldırma ile kaplama esnasında yapılmış olabilen kişisel hata olabilir. %75'lik BuA içeriğinden başlanarak %100 BuA içeriğine kadar olan

lateks çözeltileri için saf su temas açıları gittikçe artan bir eğim sergilemiştir. 0,7 ye yakın bir  $R^2$  değeri ortaya çıkmıştır.

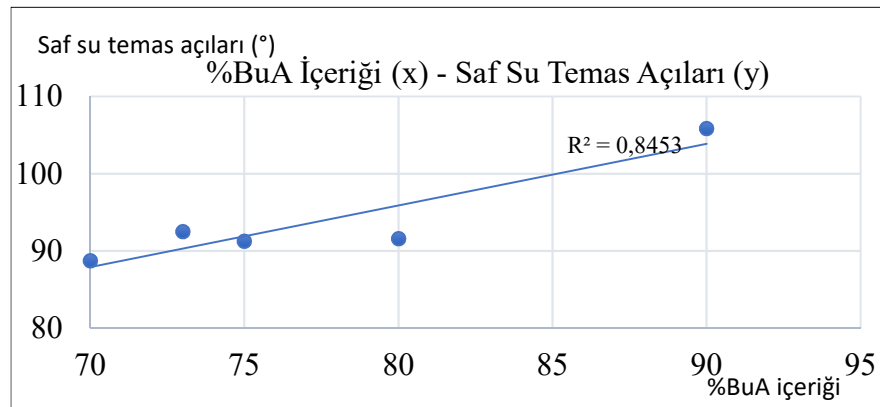
Daha sonra farklı temiz cam lamlar alınmış ve bu cam lamlar 50  $\mu\text{m}$  lateksler ile kaplanmışlardır. En düşük %70 BuA içeriğinden en büyük %90 BuA içeriğine doğru sıralarsak aşağıdaki gibi bir sonuç tablosu ve grafiği ortaya çıkmaktadır.

Tablo 4.5: Latekslerin Saf Su Temas açıları.

Lateks Sıra No	% BuA Lateks İçeriği (wt)	Saf Su Temas Açısı ölçüm sonucu ( $^{\circ}$ )
8	70	89 $\pm$ 1
4	73	93 $\pm$ 1
1	75	91 $\pm$ 1
2	80	92 $\pm$ 1
5	90	106 $\pm$ 1

Bu ölçümlerde, kinematik viskozite ve katı kütle tayininde olduğu gibi 9 adet reçete verilememesinin sebebi, diğer 4 adet reçeteye sahip latekslerin çökmesindedir. Diğer 4 adet reçete olan %85, %94, %95 ve %100'lük BuA'ya sahip bileşenli lateksler, çöktükleri, su faz ve katı lateks faz olarak ikiye ayrıldıkları için ölçüme alınamamışlardır.

%BuA içerikleri farklı olan lateksler ile 50  $\mu\text{m}$  kaplandığında camlar üzerindeki saf suların ölçülen temas açıları grafiği aşağıdaki şekilde olmuştur:



Şekil 4.4: %BuA Oranları - Saf Su Temas Açıları Grafiği.

Yukarıdaki grafikten de anlaşılacağı üzere, %BuA içeriği arttıkça latekslerin saf suyla yaptıkları temas açıları artmıştır. Yani lateks molekülleri suya karşı daha hidrofobik bir tavır sergilemişlerdir. %73, %75 ve %80 BuA içeriğinde sahip lateksler, saf su ile 90°'nin üzerinde bir açı yaparken %90 BuA içeriğine sahip lateksin saf su ile 106° bir açı yaptığı gözlenmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak, lateksteki BuA %molce içeriği arttıkça lateksin suya karşı daha hidrofobik davrandığı eğilimi gözlenmiştir.

### 4.3. Doctor Blade Yöntemi ile Cam Yüzeyler Üzerinde Oluşturulan Lateks Filmlerin Yaş ve Kuru Kalınlık Ölçümleri

Dr Blade yöntemi ile farklı %BA/%MMA oranlarına sahip lateks filmler, aparatın 100 µm kalınlıktaki kısmı ile yaklaşık 10 cm x 10 cm boyutlarındaki camlar üzerine çekilmiş, kalınlık ölçümleri, %73 BA içeriğine sahip lateksten başlanarak, %90'a kadar farklı oranlarda %BA içeren lateksler için gerçekleştirilmiştir. Burada, işlemler 5 farklı lateks için gerçekleştirilmiştir. İlk başta sentezlenen 9 adet farklı lateksin 4 tanesi çökmüş, su fazı üstte, katı lateks kavanozun altında olacak şekilde fazlara ayrılmıştır. Bunun sebebi kapaklarının çok iyi bir şekilde ve hava almayacak şekilde kapatılamamasından olabilir veya hava sıcaklığından dolayı ortamdaki nemden kaynaklı olabilir.

Zehntner ıslak film kalınlığı ölçer aparatı ile kalınlıkları kontrol edilmiştir. Sadece 100 µm ölçeğinin olduğu kısımda ıslaklık olduğu görülmüştür. Bu sayede 100 µm kalınlığının kontrolü sağlanmıştır.



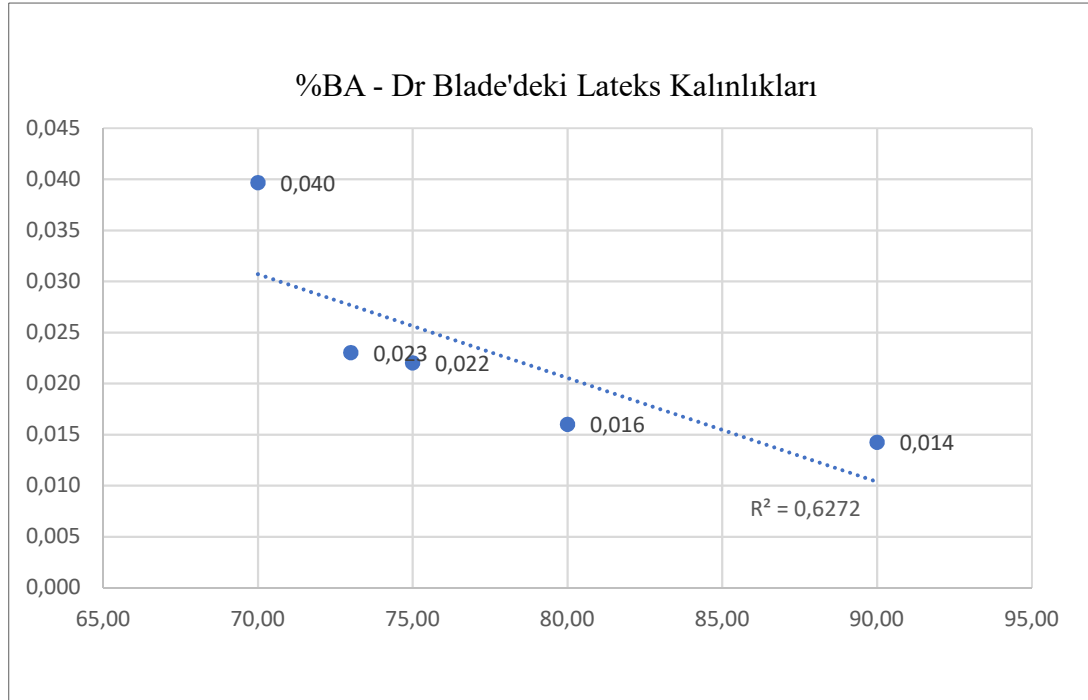
Şekil 4.5: Islak film kalınlığı ölçümünde kullanılmış aparat.

Öncelikle her bir lateks için ayrılmış her bir camın kalınlığı ölçülmüştür. Lateksler 100 µm kalınlığında olacak şekilde cam yüzeylere kaplandıktan sonra lateks kaplı cam levhalar 105°C’de 2 saat için etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kurutulduktan sonra kuru lateks kalınlıkları, Mitutoyo dijital kalınlık ölçer cihaz ile ölçülmüştür. Ölçülen kalınlık cam ile kurumuş lateksin birlikte kalınlığıdır. Bu toplamdan camın kalınlığını çıkartarak kuru lateksin kalınlığı her bir lateks için hesaplanmıştır. Her bir lateks için cam kalınlıkları aşağıdaki şekilde verilmiştir:

Tablo 4.6: %BuA/%MMA-Dr Blade'deki Latekslerin Kuru Kalınlık Ölçüm Sonuçları.

Reçete No	%BA oranları	Kalınlık (mm)
8	70	0,04
4	73	0,023
1	75	0,022
2	80	0,016
5	90	0,014

%BuA içeriklerine karşı kuru lateks kalınlıkları aşağıdaki grafikte gösterilmiştir:



Şekil 4.6: %BuA/%MMA-Dr Blade'deki Lateks Kalınlıkları Grafiği.

Sonuçlardan %BuA oranı arttıkça lateks kuru kalınlıklarının azaldığı görülmüştür. Bu grafik, %BuA içeriği arttıkça cama kaplanmış latekslerin kuruyunca kalınlıklarının azaldığı fikrini bizlere vermektedir.

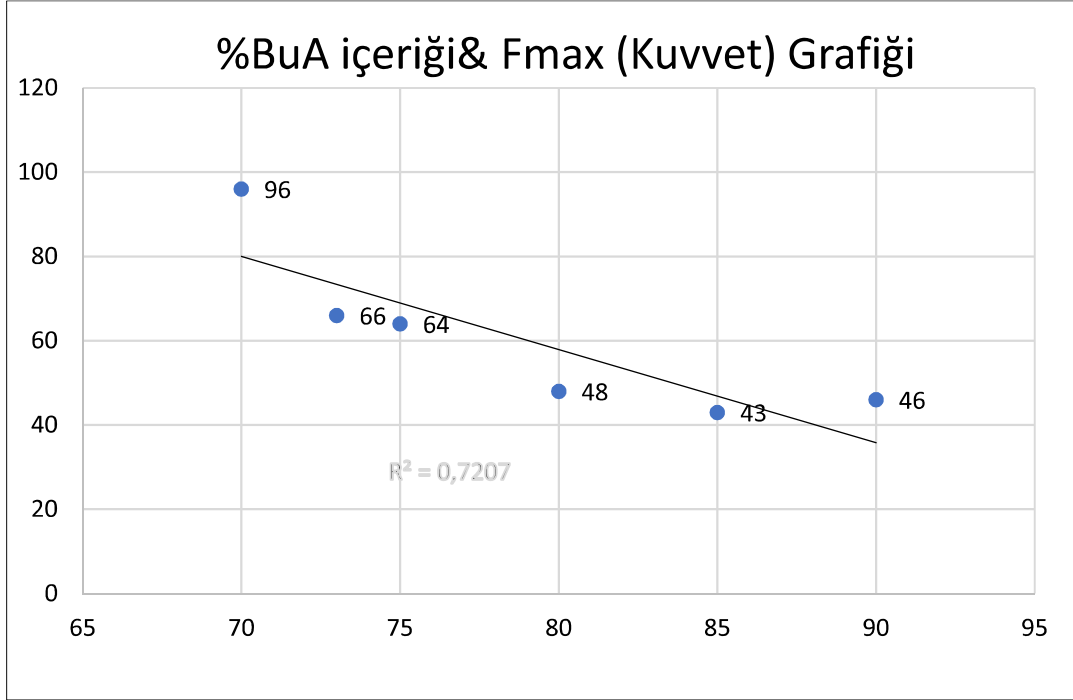
#### 4.4. Ahşapların Lateksler ile Yapıştırılmaları Sonucu $F_{max}$ , Uzama Eğrileri ve Young Modülleri Ölçümleri

1,4 cm'ye 1,4 cm uzunlukları olan ve toplamda 1,96 cm<sup>2</sup> olan ahşap alanına 2'şer ml hacimlerde sürülmüş olan latekslerle ahşaplar birbirlerine yapıştırılıp kurutulduktan sonra  $F_{max}$ , uzama eğrileri ölçülmüş ve Young modülleri hesaplanmıştır. Bu deneylerde her bir lateks bileşiminden yapılmış, birbirine yapıştırılmış ahşaplardan 3'er adet yapılmıştır. Daha sonra 3'er adet tekrar daha yapılmıştır. Ortaya çıkan sonuçlar kaydedilmiştir.

Tablo 4.7: %BuA içerikleri farklı olan latekslerle yapıştırılmış olan ahşapların  $F_{max}$ , Uzama ve Young Modülleri Sonuçları.

Numune Numarası	Lateks içindeki BuA oranları (%)	$F_{max}$ (N)	Young Modülü	Uzama(mm)
8	70	96	4,68	1,63
4	73	66	3,95	1,23
1	75	64	3,33	1,3
2	80	48	3,18	1,12
3	85	43	3,04	1
5	90	46	3,34	0,75

%70 BuA içerikli lateksle yapıştırılmış ahşaplardan, %90 BuA içerikli lateksle yapıştırılmış ahşaplara doğru gidildiğinde,  $F_{max}$ 'ların yani maksimum kuvvetlerin giderek azaldığı, buna karşın Young modüllerinin de azaldığı, uzama miktarlarının da azaldığı görülmüştür.

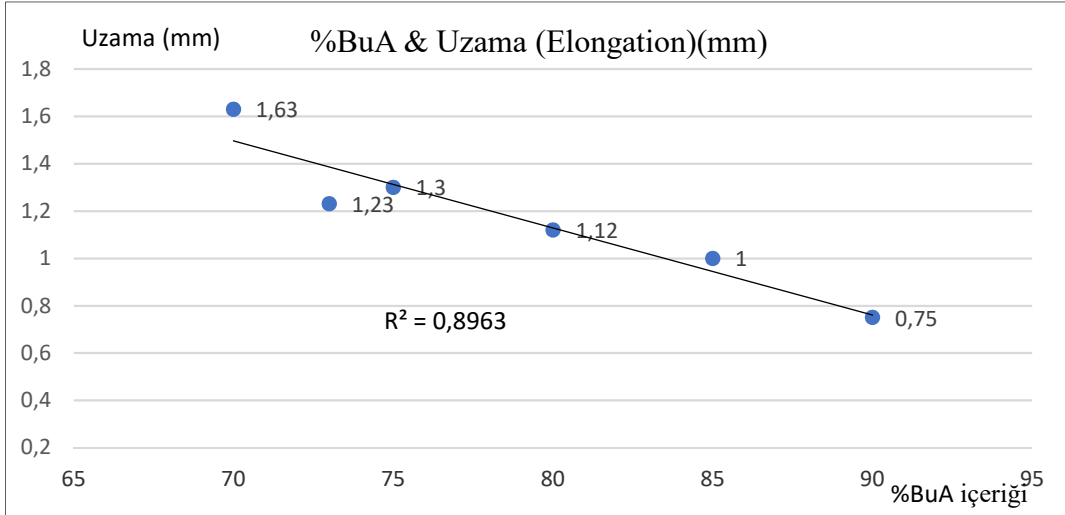


Şekil 4.7: %BuA içerikleri farklı olan latekslerle yapıştırılmış olan ahşapların %BuA içeriği – Kuvvet grafiği.

Sonuçlardan da görüleceği üzere, yapılan denemelerden alınan ortalamalara göre, her bir farklı bileşimdeki lateks içerikli ahşaplar için, molce %BuA içeriğinin artmasıyla birlikte, birbirine yapışmış iki ahşabın birbirinden çekme test cihazı ile ayrılması esnasında yüke binen kuvvetler de (N) azalmaktadır.

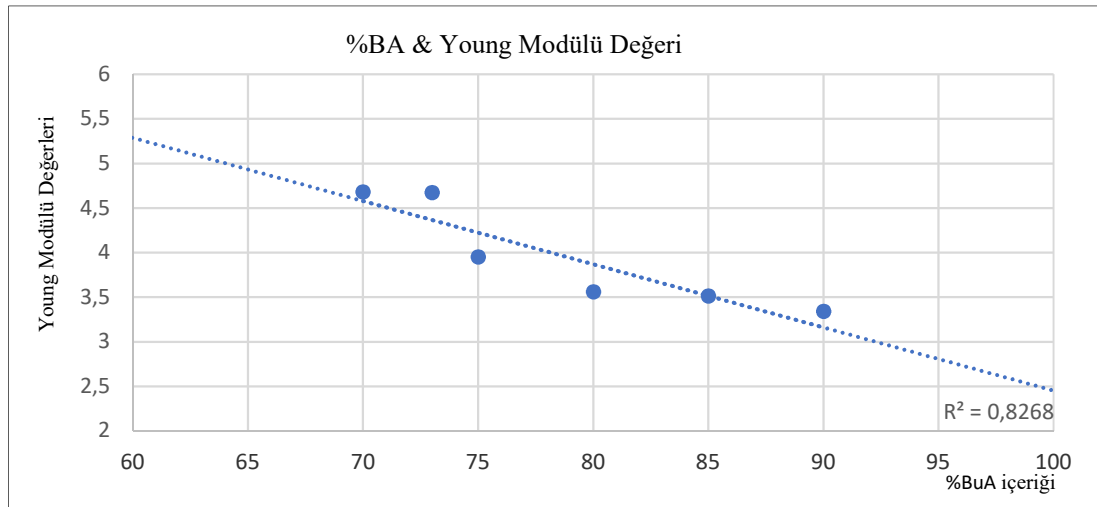
Yapılan denemelerden %70 BuA -%30 MMA bileşen içeriğine sahip lateksin en yüksek yapışma özelliğini gösterdiği, buna karşın %BuA oranının molce %73'ten %90'a varan oranlarında gittikçe azalan bir yapışma özelliği gösterdiği görülmektedir. Bu durum, BuA kullanımının belirli oranlarda latekslerde ahşap yapıştırıcı özelliği arttırdığı ve belirli oranlarda ise ahşap yapıştırıcı özelliğini arttırmadığını kanıtlamaktadır.

Yine, Arçelik Zwick çekme testi cihazının otomatik olarak verdiği verilerden biri olan uzama (mm) sonuçları grafiği aşağıdaki şekildedir ve bu sonuçlara göre de, görüldüğü gibi %BuA molce oranının artmasıyla uzama miktarı mm olarak azalmıştır.



Şekil 4.8: %BuA içerikleri farklı olan latekslerle yapıştırılmış olan ahşapların %BuA içeriği – Uzama grafiği.

%BuA içeriği ile Young modülü birlikte kıyaslandığında ise aşağıdaki grafik ortaya çıkmıştır:



Şekil 4.9: %BuA içerikleri farklı olan latekslerle yapıştırılmış olan ahşapların %BuA içeriği - Young Modülleri Grafiği.

Ahşap modüllerin Young modülleri aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

Young Modülü:  $E = \frac{\text{Çekme Gerilmesi}}{\text{Birim Uzama}} = \frac{\partial/\varepsilon}{\Delta L/L_0} = \frac{F/A_0}{\Delta L/L_0} = \frac{F \cdot L_0}{A_0 \cdot \Delta L} = \text{N.mm/mm}^2 \cdot \text{mm}$  birimleriyle ölçülmektedir.

E:Young Modülü, F:Malzemeye uygulanan kuvvet,  $A_0$ :Malzemenin başlangıçtaki kuvvet uygulanan kesit alanı,  $\Delta L$ :Malzemenin boyunda meydana gelen uzama,

L<sub>0</sub>:Malzemenin başlangıçtaki uzunluğu olarak alınmış ve buna göre hesaplamalar yapılmıştır.

#### **4.5. Emülsiyon Polimerizasyonu ile Sentezlenmiş Latekslerin 2 µm Hidrofobik Kalsiyum Bikarbonat (CaCO<sub>3</sub>) Tozu ile Sıvı Bilya Özellikleri**

Emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiş lateksler, sentezlendiklerinde, sıvı, çok açık mavi ve süt forma sahiptirler. Latekslerin 2 µm hidrofobik kalsiyum bikarbonat ile kaplanmaları için otomatik pipet ile, farklı akrilat oranlarına sahip olan her bir lateksten alınıp damlacık halinde hidrofobik kalsiyum bikarbonat üzerine damlatılmaları ve bu hidrofobik toz üzerinde yuvarlanmaları sonucu sıvı bilyalar oluşturulmuştur. Sonuçta bu malzemeler, iç çekirdek kısımları lateks, dış kabuk kısımları 2 µm toz boyutunda hidrofobik partikül olan, yapıştırılmaya hazır sıvı bilyalar haline getirilmiştir.

#### **4.6. Ahşapların CaCO<sub>3</sub> Tozu Kaplı Sıvı Bilyalar ile Yapıştırılmaları Sonucu Ölçülmüş Fmax, Uzama Eğrileri ve Young Modülü Sonuçları**

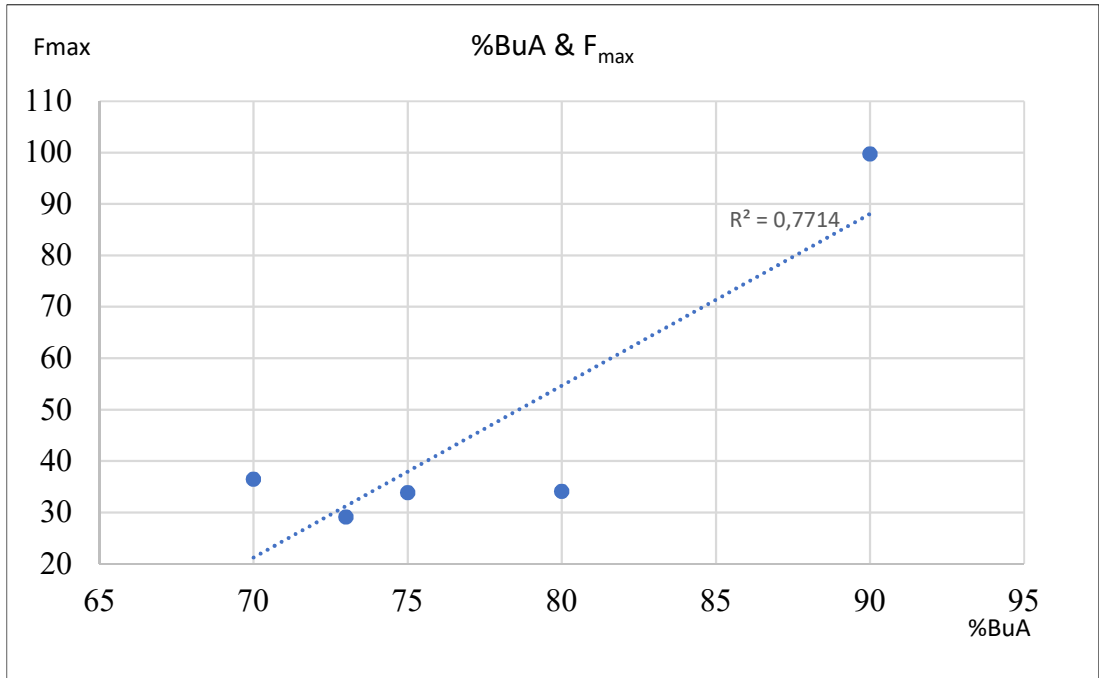
Ahşaplar, her bir lateksten ilk önce 5 er adet 2 µm CaCO<sub>3</sub> tozu ile kaplanmıştır ve ahşaplar birbirlerine yapıştırılmıştır. Daha sonra deneme sonuçlarından emin olmak için 5 er kez daha tekrar yapılmış ve tekrar başka yeni ahşaplar birbirlerine yapıştırılmış ve kontrol numuneleri artırılarak ve çoklu tekrar yapılmıştır. En son elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekildedir:

Tablo 4.8: %BuA içerikleri farklı olan hidrofobik latekslerle yapıştırılmış olan ahşapların Fmax, Uzama ve Young Modülleri Sonuçları.

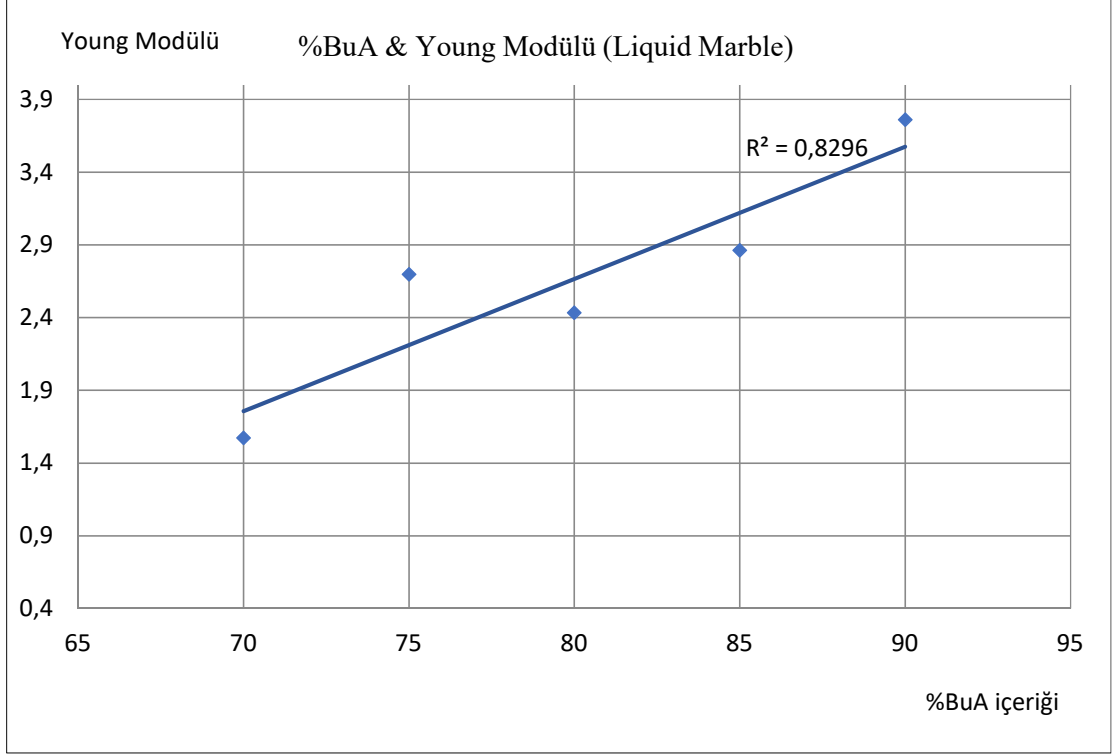
Numune No	%BuA	Fmax (N)	Uzama (mm)	E (Young Modülü)
8	70	36,43	1	1,57
4	73	29,09	1,13	2,7
1	75	33,83	0,75	2,43
2	80	34,07	0,56	2,86
5	90	99,72	0,72	3,76

Burada  $F_{max}$ , birbirlerine 4 mm<sup>2</sup> alanda sıvı bilyalar ile yapışık olan 2 ahşabın çekme test cihazı ile birbirlerinden ayrılırken, cihazın çenelerinden birinin uyguladığı maksimum kuvvettir ve N ile gösterilir. Uzama ise yapışık ahşapların birbirlerinden ayrılırken aralarındaki sıvı bilyaların varlığından dolayı gösterdikleri uzama miktarlarıdır ve bu değer cihaz tarafından otomatik olarak mm cinsinden kaydedilmiştir. Artan %BuA miktarıyla birlikte sıvı bilyalardaki  $F_{max}$  kuvvetlerinin de arttığı ancak %70'den %90 BuA içeriğine kadar kadar yavaş bir artış gösterdiği, %90 BuA içeriğinde birden 3 kat fazla daha yüksek bir çekme kuvveti gösterdiği görülmüştür.

%BuA içeriğine karşın  $F_{max}$  kuvvetleri aşağıdaki grafikteki gibidir:



Şekil 4.10: %BuA içerikleri farklı olan hidrofobize edilmiş latekslerle yapıştırılmış olan ahşapların %BuA-F<sub>max</sub> Grafiği.



Şekil 4.11: %BuA içerikleri farklı olan hidrofobize edilmiş latekslerle yapıştırılmış olan ahşapların %BuA-Young Modülü Grafiği.

%BuA içeriğinin artmasıyla Young modülünün artması, maksimum çekme kuvvetlerinin artması, uzama miktarlarının azalması sonuçları, sıvı bilyaların artan %BuA miktarlarıyla çekme kuvvetlerinin arttığını göstermiştir. Artan %BuA oranlarına karşın Fmax değerlerinin stabil artan ya da stabil azalan olmadığı görülmüştür. Bunun pek çok nedeni olabilir. Başlıca nedenleri arasında ölçüm yaparken ortamın ısısı, nemi, sıvı bilyalarla yapıştırılmış numunelerin bekleme süreleri ve sıvı bilyaların durumları, ahşap üzerinde konumlanmalarına kadar pek çok etken olabilir. Ancak aralarına sıvı bilyalar konmuş bu ahşapların konuldukları alanın boyutu, çekme kuvveti ölçümü esnasında kopma anındaki uzama miktarları ve kopma anı esnasındaki maksimum kuvvet sonuçları hep birlikte değerlendirilerek Young (elastisite modülü) ile ifade edildiğinde, %BuA içeriğinin Young modülüne etkisi çok daha iyi bir şekilde anlaşılmaktadır.

Çekirdek kısımları yapışkan bir polimerden oluşan, kabuk kısımları hidrofobik nanopartikül bir kabuktan oluşan bu sıvı bilyaların, latekslere kıyasla daha güçlü yapıştırıcı özellikler gösterdiği deney sonuçları ile görülmüştür. Dış kısmın sert nanopartikülden oluşan hidrofobik bir kabuk, iç kısmın yapıştırıcı bir polimer çekirdek olduğu bir çalışma da Fujii ve arkadaşları tarafından yapılmış idi. Fujii'nin

çalışmasında kullanılan PSA (basınca duyarlı yapışkan) sıvı bilya, basınca duyarlı olup basınç altında yapışma özelliği göstermiştir. BuA-MMA akrilatları ile üretilmiş sıvı bilyalar da aynı özellikte olmuştur, üretilen sıvı bilyalar başlangıçta hiçbir dış etki olmaksızın yapışkan olmayan bir doğaya sahip olmuşlardır. Bu yapışma özelliği sayesinde çekme kuvveti deneylerinde BuA-MMA içerikli sıvı bilyalar başarılı olmuşlardır. Fujii'nin kullandığı PBA (poli butil akrilat)'lardan oluşmuş bu PSA'lar, orijinal formlarında yapışkan olmayan bir özellik göstermektedirler, bu durum yukarıda deneyleri yapılmış BuA-MMA bileşimli çekirdekten oluşmuş sıvı bilyalar için de geçerlidir. BuA-MMA içerikli sıvı bilyalar, başlangıçta basınç olmadığında, yapışkan olmayan bir doğaya sahiptir. Ancak BuA-MMA sıvı bilyaları 2 ahşap arasında belli bir basınç altında tutulduğunda iyi bir yapışma özelliği göstermişlerdir. Basınca maruz bırakılmamış ortamdaki yapışmayan davranış, yumuşak BuA-MMA küresel lateks damlacığının, sert CaCO<sub>3</sub> nanopartikülleri ile kaplanmasından ve BuA-MMA lateksinin de alttaki tabaka ile temas etmemesinden kaynaklanmaktadır.

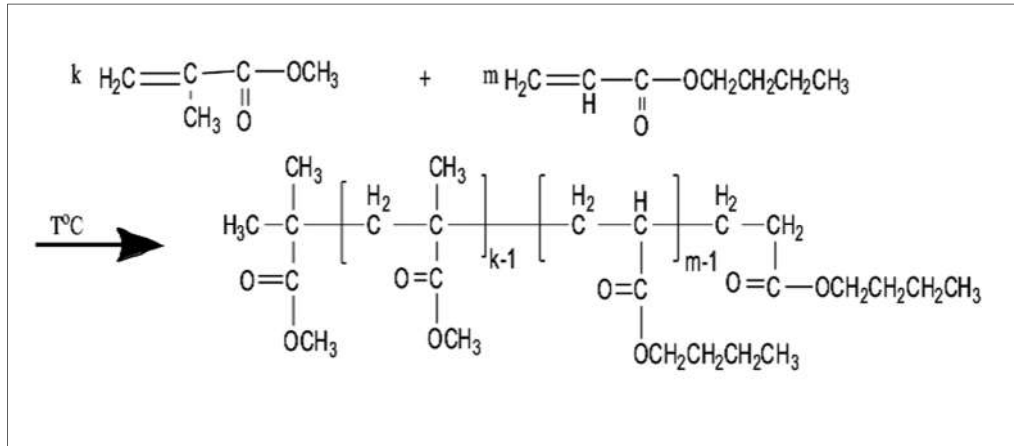
Fujii ve arkadaşlarının çalışmasında poli-n-butil akrilat lateks partikülleri, sulu ortamda amonyum persülfat serbest radikal başlatıcı kullanılarak n-butil akrilatın sabunsuz emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Bu çalışmada ise lateks partikülleri, farklı %BuA-%MMA içeriklerinde KPS başlatıcısı kullanılarak emülsiyon polimerizasyonu ile üretilmişlerdir.

Fujii ve arkadaşları, çalışmasında PBA sıvı bilyaya uygulanan kuvvete karşı PBA'nın yapışma kuvvetini ölçmüştür, PBA sıvı bilyasının mikroskopta morfolojik özelliklerini incelemişlerdir, latekse uygulanan kuvvetlere karşı yerdeğiştirme-gerilim, basınç- maksimum gerilim değerleri ölçülmüştür. Bu çalışmada ise, BuA-MMA bileşimlerinden elde edilmiş lateksler ile viskozite, kuru ve yaş kalınlık, saf su temas açısı, çekme testleri gibi fiziksel ve mekanik testler yapılmış, daha sonra ikinci aşamada ise bu akrilat bileşimlerinden oluşmuş latekslerden hidrofobik CaCO<sub>3</sub> tozu ile elde edilmiş sıvı bilyalar üzerinde çekme testleri yapılmıştır. Her iki çalışmada da sıvı bilyaların mekanik özellikleri incelenmiştir, ancak Fujii ve arkadaşları tek bir lateks bileşimi üzerinde kuvvet değişkeni kullanırken, bu çalışmada farklı akrilat bileşenleri farklı testler ile denenmiştir. Sonuç olarak ise, Fujii çalışmaları sonucunda bir lateks bileşeninin hangi basınç ve hangi uygulanan yüke karşı hangi gerilimi ve hangi kuvveti gösterdiğini incelemiş, bu çalışmada ise farklı akrilat oranlarındaki latekslerin ve sıvı bilyaların, hangi bileşimlerde hangi çekme kuvvetlerini gösterdiği incelenerek en iyi bileşen sonucu aranmıştır ve deneylerle analiz edilmiştir.

## 5. GENEL SONUÇLAR

İlk aşamada emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile cam bir reaktör içerisinde lateksler sentezlenmiştir. Sentezleme işlemi sonunda çok açık mavi ışıltılı olan süt renginde ve kıvamında, süttten biraz daha viskoz, parlak renkte bir sıvı lateks elde edilmiştir. Bu lateks, belli BuA-MMA akrilat oranlarında ve tüm monomer ve reaktifler hesaplanarak sentezlenmiştir. Sentezleme aşamasında pekçok parametre kontrol altında tutulmuştur. Bu parametreler sıcaklık, ortam sıcaklık koşulları, monomer saflık dereceleri ve saklama koşulları, kullanılan saf suyun pH, iletkenlik değerleri gibi değerlerdir. Reaktörden en son alınan ürün ile en başta reaktöre konmuş olan ürünlerin ağırlıkça eşit olup olmadığı, katı kütle tayinleri, alınan ürünün birçok fiziksel ve mekanik özelliği incelenmiş ve daha sonra ikinci aşamaya geçilmiştir.

İlk aşamada sentezlenen latekslerin bileşimlerinde kullanılan BuA ve MMA akrilatlarının moleküler gösterimleri ve reaksiyonları aşağıdaki şekilde gibidir:



Şekil 5.1: Butil akrilat ve metil metakrilatın kopolimerizasyon reaksiyonu.

Buradaki aşamada özellikle BuA ve MMA akrilatlarının molce %leri baz alınmış, hesaplamalar ve sentezleme işlemleri buna göre yapılmıştır.

İkinci aşama ise, sıvı bilya üretim aşamasıdır. Sıvı bilya üretim aşaması için öncelikle sıvı bilyanın kabuk kısmı olacak hidrofobik nanopartikül olan CaCO<sub>3</sub> tozlarının tanecik boyutlarının hangi boyutta olacağı kararlaştırılmıştır. Laboratuvar ortamında 2, 5, ve 10 µm tanecik boyutlarına sahip CaCO<sub>3</sub> tozları laboratuvar ortamında lateks damlacıkları teflondaki farklı tanecik boyutundaki CaCO<sub>3</sub> tozları

üzerine alınıp denenmiştir ve 2 µm tanecik boyutlu CaCO<sub>3</sub> tozunun, bu kaplama işlemi için iyi bir işlev göreceğine denemelerle karar verilmiştir. 5 ve 10 µm tanecik boyutlu kalsit tozları ile lateks damlacıkları kaplansaydı, latekslerin her bir kürecik şeklindeki damlası daha büyük boyuttaki kabuklarla kaplanmış olacaktı ve bu şekilde de kabukla damlacığın her tarafı çok iyi bir şekilde sarılmış ve kaplanmış olamayabilir, ortaya çıkan sıvı bilyanın bulunduğu ortam ile teması daha büyük olabilirdi. İşte bu gibi nedenlerden ötürü olabildiğince küçük ve kaliteli tanecik boyutuna sahip kalsit tozu olan 2 µm tanecik boyutlu kalsit tozu kullanılmıştır. Kalsit taneciklerinin dış ortamdan etkilenmemiş olup birbirlerine yapışmamış ve kuru olmaları ve boyut olarak da tanecik boyutlarının birbirleriyle aynı olmaları, buldukları kabın her yerinde homojen görüntüye sahip olmaları gerekmektedir. Aksi halde sıvı bilya üretilme aşamasında üretilen sıvı bilyaların tamamı aynı şekilde kaplanamayabilir, sıvı bilyaların kabuk kısımları aynı kabuk özelliğinde olmayabilir ve bu da mekanik testler aşamasında oldukça farklı sonuçlar ortaya çıkarabilir. İkinci aşama olan sıvı bilya üretim aşaması esnasında özellikle kaplanacak lateks damlacıklarının, teflonda bulunan CaCO<sub>3</sub> tozu üzerine damlatıldıktan sonra, teflondaki CaCO<sub>3</sub> tozları üzerinde dairesel hareketlerle teflon döndürülerek ve her bir lateks damlacığı eşit şekilde sağa üç kez, sola üç kez dairesel şekilde yuvarlanarak, CaCO<sub>3</sub> tozları ile iyi bir şekilde kaplanmış olmaları gerekmektedir. Yapılan denemeler sonunda her bir lateks damlacığı eşit şekilde CaCO<sub>3</sub> tozları ile kaplandığında en lineer sonuçlara varıldığı gözlemlenmiştir. Örneğin 5 nolu latekslerin %90'lık BuA içerikli olmalarına rağmen %90'dan daha küçük değerlerde BuA içeriğine sahip sıvı bilyalara oranla daha yüksek kuvvet değerleri beklenmesine rağmen ilginç şekilde ilk yapılan denemelerde düşük kuvvet değerleri göstermelerinin nedeni, sıvı bilyaların çok az sayıda, 2-3 kez teflondaki CaCO<sub>3</sub> üzerinde dairesel hareket yaptırılmasından kaynaklanmıştır. CaCO<sub>3</sub>'e az bir süre bulanmış olan sıvı bilyalar, CaCO<sub>3</sub> ile tam olarak kaplanamamışlardır. Bu yüzden ahşap üzerine konduklarında birbirlerine yapışmışlar, bütünleşmişlerdir. 3-4 sıvı bilyanın birbiri ile bütünleşmesi sonucu dev sıvı bilyalar oluşmuştur. Diğer ahşap üstüne getirilerek 2 ahşap bu dev sıvı bilyalar ile yapılandırılmıştır. Burada yapılan hata, sıvı bilyalar yeterince ve tam olarak 2 mikrometre CaCO<sub>3</sub> hidrofobik tozu ile kaplanmadan ahşap üzerine konmuştur ve sıvı bilyalar bu hızda oldukça birbirleri ile bütünleşmişlerdir, böylece yüzey alanları azalmıştır. Yüzey alanlarının azalması ve CaCO<sub>3</sub>'ün kabuk kısımdaki azlığı, ahşapların da birbirine yapışma kuvvetlerini,

dolayısıyla çekme testi esnasında ölçülecek  $F_{max}$  değerini düşürmüştür. 5 nolu ahşaplar için bu yüzden deneyler tekrarlanmıştır.

Lateksler için viskozite ölçümü, katı madde tayini ve yüzde dönüşümleri hesapları, daldırma yöntemi ile latekslerle kaplanmış cam çubuklar üzerinde saf su temas açıları, doctor blade yöntemi ile cam yüzeyler üzerinde oluşturulan lateks filmlerin yaş ve kuru kalınlıkları ölçülmüş, ahşapların lateksler ile yapıştırılmaları sonucu  $F_{max}$ , uzama eğrileri ve Young modülleri ölçülerek hesapları yapılmıştır. Daha sonra latekslerden üretilmiş sıvı bilyaların da  $F_{max}$ , uzama eğrileri ve Young modülleri ölçülerek hesaplamaları yapılmıştır. Latekslerin viskozite ölçüm sonuçlarına göre, hem 30 rpm hem de 60 rpm'de %BuA oranları arttıkça latekslerdeki viskozitelerin düştüğü, %BuA içeriğiyle viskozitenin ters orantılı olduğu görülmüştür. Viskozite akmaya karşı gösterilen iç dirençtir, %BuA oranının artmasıyla viskozite değeri düşmüş, yani akmaya karşı olan direnç azalmıştır, daha akışkan bir sıvı olmuştur, bu durumda %BuA oranının artmasıyla viskozite düşmüş, dolayısıyla sıvı yoğunluğu da azalmıştır. Denel bulunan toplam katı yüzdeleri ise hesaplanan toplam katı yüzdelere %99'a kadar yakın bulunmuştur. Daldırma yöntemi ile lateksle kaplanmış cam çubuklar üzerindeki saf su temas açısı ölçüm sonuçlarına göre, %BuA içeriğine karşı çizilen saf su temas açısı grafiğinde %69  $R^2$  değerinde bir lineer ortaya çıkmıştır. Bu değer %95 güven seviyesine uzaktır ancak lineerliği bozan %70 BuA içerikli lateks kullanılmadığında bu değer %98 doğruluk seviyesine kadar gidebilmektedir, bu da %BuA içeriğinin artmasıyla saf su temas açısının arttığını, yani BuA içeriğinin lateksi daha hidrofobik hale getirdiğini göstermiştir. Yine cam lamalar 50  $\mu m$  kalınlıkta kaplandığında ve kurutulduktan sonra saf su temas ölçümleri denendiğinde, %BuA'ya karşı saf su temas açısı grafiğinde, %85'e yakın doğrulukta bir eğri elde edilmiştir.

Daha sonra lateksler, Doctor Blade yöntemi ile 10 cm x 10 cm boyutlarında temiz cam yüzeylere kaplanmış ve bu cam yüzeyler üzerindeki ıslak ve kuru kalınlıklara bakıldığında, Zehntner ZND 2051 aparatıyla kontrol edilmiş 100  $\mu m$  ıslak kalınlıktaki latekslerin kuruduktan sonra, kuru kalınlıklarının, %BuA oranı arttıkça azaldıkları görülmüştür. Bu da BuA'nın varlığı sayesinde lateksin, kurduğunda daha da ince bir forma girdiğini göstermektedir. Lateksler ahşapların aralarına 2'şer ml sürüldükten sonra eşit değerlerde sıkıştırılıp bekletildikten ve kurutulduktan sonraki çekme testi sonucunda  $F_{max}$  değerleri, latekslerdeki %BuA oranı arttıkça azalmış, latekslerin çekme testi esnasındaki uzama miktarları da azalmış yani daha çabuk ve

sert bir kopma göstermiştir. Latekslerin çekme deneylerinde en yüksek  $F_{max}$  değerini %70 BuA oranında 96N maksimum kuvvet ve 1,63 mm uzunlukla göstermiştir. Young modülü ise alan değerleri de hesaba katılarak 4,68 olarak hesaplanmıştır. Young değeri de BuA miktarı arttıkça gittikçe azalmaya devam etmiştir.

İkinci aşamada latekslerden üretilmiş olan sıvı bilyaların çekme testi sonuçlarında ise tam tersi BuA miktarı arttıkça  $F_{max}$  kuvvet değeri artmış, uzama miktarı bir miktar düşmüş ancak Young değeri yapıştırma işlemlerinde kullanılan ahşap alanı da hesaba katılarak artmıştır. Latekslerle yapıştırılmış olan ahşaplarda BuA oranı arttıkça  $F_{max}$  değerinin düşmesine rağmen sıvı bilyada artan BuA oranıyla  $F_{max}$ 'ın artmasının nedeni, sıvı bilyadaki  $CaCO_3$  kabuğunun, yapıştırma esnasında ahşapların aralarına girerek bu ahşaplardaki boşlukları doldurması, diğer yandan basınç etkisiyle sıvı bilya arasından sızarak ahşabı birbirine yapıştırarak hava almayacak bir şekilde yapıştırılan alanların birbirine tutunmasından kaynaklanmıştır.

Lateksli ahşapların çekme kuvvetleri sonucundaki  $F_{max}$ 'larla Sıvı bilyalı ahşapların  $F_{max}$  sonuçları aşağıdaki şekilde olmuştur:

Tablo 5.1: Farklı BuA-MMA oranlarındaki lateks ve sıvı bilyaların  $F_{max}$  sonuçları.

Numune Numarası	Lateks içindeki BuA oranları (%)	Lateks - $F_{max}$ (N)	Sıvı bilya- $F_{max}$ (N)
8	70	96	36,43
4	73	66	29,09
1	75	64	33,83
2	80	48	34,07
3	85	43	-
5	90	46	99,72

Burada 3 nolu numune olan %85'lik lateks çözeltisi çökmüş, bu yüzden sıvı bilya ölçümü yapılamamıştır. Çökme sebebinin cam kavanozun kapağının iyi bir şekilde kapatılmaması olabileceği düşünülmüştür. %70, 73, 75'lik BuA değerleri birbirine yakın değerler olsa bile lateks ölçümünde %70 BuA değerinde 96 N değeri göstermiş, %73 ve %75 değerler için ise  $F_{max}$  sonuçları birbirine yakın olmuştur. %80, 85 ve 90 BuA değerleri için ise gitgide düşen değerlerde  $F_{max}$  sonucu göstermiştir. Sıvı bilyada ise bu durum tersine işlemiş, %BuA değerleri %70, 73, 75 ve 80'lik BuA değerlerinde birbirlerine çok yakın değerlerde  $F_{max}$  değeri gösterse de %90 BuA içerikli sıvı bilyanın

çekme testinde 100 N'e yakın bir  $F_{max}$  değeri elde edilmiştir. Bu sonuçlar, BuA içeriğinin artışının latekste  $F_{max}$  kuvvet değerini düşürdüğünü, hidrofobize sıvı bilyalarda ise tam tersi, BuA artışının  $F_{max}$  değerini yükselttiğini göstermiştir.

Viskozite ölçümünden sonra latekslerde hızlı bir şekilde çökme, sıvı ve katı faz olarak ayrılma gözlemlenmiştir. Ayrılan katı faz altta, sıvı faz ise üstte toplanmıştır. Başlangıçta %70, 73, 75, 80, 85, 90, 94, 95 ve 100 BuA içerikli olan latekslerden % 73, 94, 95 içerikli olanları daldırma ile cam lamın kaplanması testlerinden hemen önce yaklaşık 3 hafta içerisinde çökmüştür. Bunun nedeni, daha önce sentezlenmiş olan bu latekslerin sentezlendikten sonra mütemadiyen çalkalanmalarından kaynaklanabilir. Bir diğer etken, bu 3 lateksin bahar ayının sıcak günlerinde ve öğleye doğru olan saatlerde pencere de açıkken, sentez esnasında nem ile temas edebilme ihtimalleridir. Her ne kadar çeker ocakta, kapalı bir reaktör içinde çalışılsa da dikkat edilmediği için nem aldığından dolayı lateksler, havanın etkilerine maruz kalıp uzun süre dayanıklılıklarını koruyamamışlardır.

## KAYNAKLAR

Anderson Christopher D., Daniels Eric S., (2000), “Emulsion Polymerisation and Applications of Latex”, Emulsion Polymers Institute.

Aussillous P., Quéré D., (2006), “Properties of liquid marbles”, Proc. R. Soc. A, 462, 973–999.

Aussillous P., Quéré D., (2001), “Liquid Marbles”, Nature, 411, 924- 927.

Amaral M., Roos A., Asua J.M., Creton C., (2005), “Assessing the effect of latex particle size and distribution on the rheological and adhesive properties of model waterborne acrylic pressure-sensitive adhesives films”, Journal of Colloid and Interface Science 281, 325-338.

Blackley D. C., (1977), “Emulsion Polymerisation”, Sussex University Library, Page 26.

Bormashenko E., Musin A., (2009), “Revealing of water surface pollution with liquid marbles”, Applied Surface Science, 255, 6429–6431.

Bormashenko E., Pogreb R., Bormashenko Y., Musin A., Stein T., (2008), “New Investigations on Ferrofluidics: Ferrofluidic Marbles and Magnetic-Field-Driven Drops on Superhydrophobic Surfaces”, Langmuir, 24, 12119-12122.

Boscán Freddy, (2017), “Emulsion Polymerization of Superhydrophobic Monomers”, Polymat.

Distler D., Neto W. S., Machado F., (2017), “Emulsion Polymerization: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering”, Elsevier Inc.

Dupin D., Armes S. P., Fujii S., (2009), “Stimulus-Responsive Liquid Marbles”, J. American Chemical Society, 131, 5386-5387.

Erbil H. Y., (2006), “Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces”, 1st Edition, Blackwell.

Feng B. L., Li S., Li Y., Li H., Zhang L., Zhai J., Song Y., Liu B., Jiang L., Zhu D., (2002), “Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial”, Advanced Materials, 14(24), 1857-1860.

Fujii S., Kameyama S., Armes S. P., Dupin D., Suzuki M., Nakamura Y., (2009), “pH-responsive liquid marbles stabilized with poly(2-vinylpyridine) particles”, Soft Matter, 6, 635-640.

- Fujii S., Suzaki M., Armes S.P., Dupin D., Hamasaki S., Aono K., Nakamura Y., (2011), "Liquid Marbles Prepared from pH-Responsible Sterically Stabilized Latex Particles", *Langmuir*, 27, 8067-8074.
- Fujii S., Sawada S., Nakayama S., Kappi M., Ueno K., Shitajima K., Butt H-J., Nakamura Y., (2016), "Pressure-sensitive adhesive powder", *Materials Horizons*, 3, 47-52.
- Gao, L., McCarthy T. J., (2007), "Ionic Liquid Marbles", *Langmuir*, 23, 10445-10447.
- Han Y., Li X., Liu Z., Zhang H., (2011), "Synthesis and Characterization of Silicone-modified Butyl Acrylate-Methyl Metacrylate Copolymer Latex", *Advanced Materials Research*, 314-316, 292-295.
- Haeberle S., Zengerle R., (2007), "Microfluidic platforms for lab-on-a-chip applications", *Lab on a Chip*, 7, 1094-1110.
- Hoffman M.D., Chiu I.L. , (2006), "Solid-water detoxifying reagents for chemical and biological agents", *US Pat.*, 7,030,071.
- İşcan B., Adin H., Turgut A., (2012), "Bazı Yapısal Yapıştırıcıların Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi", *Fırat Üniv. Journal of Engineering*, 24(2), 119-126.
- Jiang Y., Li B., Deng W., Li X., Kan C., (2014), "Effect of Monomer Feeding Mode on the Preparation of Hollow Latexes with High MAA Content in the Core Latex Preparation", *Chinese Journal of Polymer Science* 32(1), 21-28.
- Mahadevan L., Pomeau Y., (1999), *Phys. Fluids*, 11, 2449–2453.
- McHale G., Newton M. I., (2011), "Liquid Marbles: principles and applications, *Soft Matter*, 7, 5473-5481.
- McHale G., Newton M. I., (2015), "Liquid Marbles: topical context within soft matter and recent progress, *Soft Matter*, 2015, 11, 2530-2546.
- Nakamura Y., Imamura K., Yamamura K., Fujii S., Urahama Y., (2013), "Influence of crosslinking and peeling rate on tack properties of polyacrylic pressure-sensitive adhesives", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 27(17), 1951-1965.
- Niraula T. P., Bhattarai A., Chatterjee S. K., (2014), "Sodium dodecyl sulphate: A very useful surfactant for Scientific Investigations", *Researchgate*, 2(1), (111-113).
- Ohno S., (1986), "Method of encapsulating volatile organic liquids", *European Patent Application*, 0,143,221.
- Özdoğan E., Demir A., Seventekin A., (2006), "Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları", *Tekstil ve Konfeksiyon*, Sayı 3, 225-229.

Palma M. S. A., (2007), "Effect of monomer feed rate on the properties of copolymer butyl acrylate/vinyl acetate in semi-batch emulsion polymerization", Indian Journal of Chemical Technology, 14, 515-522.

Said Z. F. M., (1981), "Aspects of Emulsion Polymerisation of Styrene", Doctor of Philosophy, University of Manchester.

Sato E., Yuri M., Fujii S., Nishiyama T., Nakamura Y., Horibe H., (2016), "Liquid marble containing degradable polyperoxides for adhesion force-changeable pressure-sensitive adhesives", RSC Adv., 6, 56475-56481.

Schutte D., Schmitz F.T. and Br unner H., (1968), "Predominantly aqueous compositions in a fluffy powdery form approximating powdered solids behaviour and process for forming same", United States Patent Office, 3,393,155.

Tian J., Arbatan T., Li X., Shen W., (2010), The Royal Society of Chemistry, 46, 4734-4736.

Wang C., Yan J., Cui X., Wang H., (2011), "Synthesis of raspberry-like monodisperse magnetic hollow hybrid nanospheres by coating polystyrene template with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> particles", Journal of Colloid and Interface Science, 354, 94-99.

Wang T., Colver P. J., Bon Stefan A. F., Joseph L. Keddie, (2009), "Soft polymer and nano-clay supracolloidal particles in adhesives: synergistic effects on mechanical properties", Soft Matter, 5, 3842–3849.

Web 1, (2008), [https://academia.edu/4153286/Polimer\\_Eldesi](https://academia.edu/4153286/Polimer_Eldesi), (Eriřim tarihi: Mart 2019).

Web 2, (2018), <https://slideshare.net/abdullahgunal13/mekanik-zellikler>, (Eriřim tarihi: Mart 2019).

Web 3, (2018), <https://docplayer.biz.tr/64711837-Dokuz-eylul-universitesi-insaat-muhendisligi-bolumu-yapi-malzemesi-i.html>, (Eriřim tarihi: Nisan 2019).

Web 4, (2017), <https://devotrans.com/cekme-test-cihazı-ve-cekme-deneyi.html>, (Eriřim tarihi: Temmuz 2019).

Web 5, (2017), [http://malzememuh.cbu.edu.tr/db\\_images/site\\_117/file/cekme.pdf](http://malzememuh.cbu.edu.tr/db_images/site_117/file/cekme.pdf), (Eriřim tarihi: Temmuz 2019).

Web 6, (2015), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Butyl-acrylate>, (Eriřim tarihi: Haziran 2019).

Web 7, (2014), <https://www.gantrade.com/blog/applications-of-n-butyl-acrylate>, (Eriřim tarihi: Haziran 2019).

Web 8, (2016), <http://stdj.scienceandtechnology.com.vn/>, (Eriřim tarihi: Temmuz 2019).

Web 9, (2015), <http://permabond.com/2014/04/23/mma-adhesives/>, (Eriřim tarihi: Temmuz 2019).

Web 10, (2013), [http://peroxychem.com/media/90826/AOD\\_Brochure\\_Persulfatepdf](http://peroxychem.com/media/90826/AOD_Brochure_Persulfatepdf), (Eriřim tarihi: Temmuz 2019).

Web 11, (2013), <http://britannica.com/science/polymerization>, (Eriřim tarihi: Temmuz 2019).

Web 12, (2014), <https://coursehero.com/file/Kaplama-Dip-Coating/>, (Eriřim tarihi: Temmuz 2019).

Web 13, 2014, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/71725>, (Eriřim tarihi: Eylöl 2019).

Web 14, 2015, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-bicarbonate>, (Eriřim tarihi: Eylöl 2019).

Xue Y. B., Wang H, Zhao Y, Dai L, Feng L, Wang X, Lin T., “2010”, “Magnetic liquid marbles: a “precise” miniature reactor”, *Advanced Materials*, 22, 4814–4818.

Yamak H. B., (2013), “Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers”, *Polymer Science*, 35-72.

Yılmaz O., (2011 ), “Nanokompozit yapılı polimer sistemlerin geliştirilmesi ve deri finisajında uygulanabilirliğinin araştırılması” , Doktora Tezi, Ege Üniversitesi.

Zeng H., Zhao Y., (2010), “Dynamic behaviour of a liquid marble based accelerometer”, *Applied Physics Letters*, 96, article 114104.

## ÖZGEÇMİŞ

Emine Berna Cesur, 1986 yılında Ceyhan'da doğdu. 2005 yılında başladığı Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nü 2011 yılında tamamladı. 2015 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği bölümünde Prof. Dr. Hüsnü Yıldırım Erbil danışmanlığında yüksek lisansa başladı. 2010-2011 yılında Palben Tekstil şirketinde analist olarak, 2011-2012 yılında Koçak Farma İlaç fabrikasında inproses kontrol analisti olarak, 2012 yılı içerisinde Kavram Dershanesinde kimya öğretmeni olarak, 2012-2015 yılları arasında Alstom Grid A.Ş.'de test mühendisi olarak çalıştı ve 2015 yılından bu yana da General Electric şirketlerinde Laboratuvar Mühendisi ve Proje Yöneticisi olarak görev almaktadır.