

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

PERFLORO AKRİLAT, METİL
METAKRİLAT VE BUTİL AKRİLATIN
ÇÖZELTİ İÇİNDE KATILMA
POLİMERİZASYONU

SALİH ÖZBAY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI

GEBZE
2010

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

PERFLORO AKRİLAT, METİL METAKRİLAT
VE BUTİL AKRİLATIN ÇÖZELTİ İÇİNDE
KATILMA POLİMERİZASYONU

Salih ÖZBAY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL

GEBZE
2010



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından ...6.Mayıs 2010...tarihinde tez savunma sınavı yapılan Salih Özbay.....'ın tez çalışması...Kimya Mühendisliği... Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÖYE

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

ÖYE

: Prof. Dr. Mahmut Bayramoğlu

ÖYE

: Doç. Dr. Faruk Yılmaz

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: PERFLORO AKRİLAT, METİL METAKRİLAT VE BUTİL AKRİLATIN ÇÖZELTİ İÇİNDE KATILMA POLİMERİZASYONU

YAZAR ADI: SALİH ÖZBAY

Çözelti polimerizasyonu; ısı transferi, karıştırma, ürün işleme gibi viskoziteye bağlı problemlerin üstesinden gelmek için monomerlerin bir solvent veya solvent karışımı içerisinde polimerleştirildiği bir polimerizasyon tekniğidir. Florlu polimerler, su itici özelliklerinden dolayı inşaat, tekstil, otomotiv ve uzay endüstrilerinden, optik ve mikro elektronik teknolojilere kadar geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bu çalışmada, perfloroalkiletil metakrilat (Zonyl-TM) monomerinin, metil metakrilat (MMA) ve butil akrilat (BuA) monomerleriyle çözelti içinde katılma kopolimerizasyonu incelenmiştir. Başlatıcı olarak AIBN kullanılarak, toluen ve toluen-metil etil keton solvent karışımları içerisinde istatistiksel terpolimer ve kopolimerler sentezlendi. Sentezlenen polimerlerin Ubbelohde viskozimetresi ile 25°C’de toluen içerisinde bağlı viskozite değerlerine bakıldı, GPC ile molekül ağırlıkları tayin edildi, H-NMR ile kopolimer kimyasal yapısı karakterize edildi, DSC ile T_g değerleri ölçüldü. Daha sonra sentezlenen kopolimerlerin çözeltilerinden, cam lameller üzerine daldırmayla kaplama yöntemiyle ince film olarak kaplandı ve bunların yüzey özelliklerinde ne gibi değişiklikler gerçekleştiği temas açısı ölçümleri ve optik mikroskop ile incelendi.

Hazırlanan örneklerde, artan Zonyl-TM miktarına bağlı olarak T_g değerlerinde kopolimerin serbest hacminin artmasından dolayı bir azalma gözlemlendi. Beslenen Zonyl-TM miktarı arttırıldıkça sentezlenen polimerlerden oluşturulan yüzeylerin suyla yaptığı temas açıları 78°’den 119°’a kadar kademeli olarak arttı. Oluşturulan yüzeylerin serbest yüzey enerjileri de Owens-Wendt ve Van Oss-Good (Asit-Baz) yöntemiyle hesaplandı. Hesaplanan bu değerlere göre artan flor miktarına bağlı olarak oluşturulan yüzeylerin serbest yüzey enerjisi 40,60’dan 10,54 mN/m’ye kadar azaldı.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: SOLUTION ADDITION POLYMERIZATION OF PERFLUOROACRYLATE, METHYL METHACRYLATE AND BUTYL ACRYLATE

AUTHOR: SALİH ÖZBAY

Solution polymerization is a technique which monomers can be polymerized in a solvent or a solvent mixture and this polymerization technique provides a means to overcome viscosity-related problems such as those encountered in the areas of heat transfer, mixing and product processing. Fluoro-polymers have widespread applications in modern technologies because of water repellency properties, ranging from building, textile, automotive, aerospace industries to optics and microelectronics. In this study, we investigated solution copolymerization of perfluoroalkylethyl methacrylate (Zonyl-TM) monomers with methyl methacrylate (MMA) and butyl acrylate (BuA) monomers. AIBN was used as a initiator and synthesis of statistical terpolymers and copolymers in toluene and mixtures of toluene and methyl ethyl ketone. Intrinsic viscosity values were determined by Ubbelohde viscosimetry by using toluene at 25 °C. Molecular weight of the polymers were determined by GPC. Chemical structure of copolymers were characterized by H-NMR and T_g values were determined by DSC. Afterwards, thin films were prepared by dip coating glass slides in copolymers solutions and surface properties were investigated by contact angle measurement and optical microscopy.

T_g values were decreased with increasing Zonyl-TM in the copolymer structure because of increasing the free volume of the copolymer. Water contact angle of the sample surfaces increased by increasing with the feed of the Zonyl-TM amount, ranging from 78° to 119°. At the same time, the surface free energy of the surfaces were calculated by using Owens Wendt and Van Oss Good methods. According to the calculated values, surface free energy of surfaces decreased from 40,60 to 10,54 mN/m with increasing the fluorine content.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimime başladığımdan bu yana bana polimerlerin ilgi çekici dünyasını sevdiren, çalışmalarımın her aşamasında benimle en ince detaya kadar ilgilenen, özgün fikirleri ve aldığı kritik kararlarıyla çalışmalarına yön veren, engin bilgi ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen, bitmek tükenmek bilmeyen çalışma azmiyle bizlere örnek olan ve beni iyi bir akademisyen olma yolunda destekleyen, bilim dünyasının duayeni, çok değerli hocam sayın Prof. Dr. H. Yıldırım Erbil'e,

Beni yetiştiren, hayatımın her anında sürekli yanımda olan, benden maddi ve manevi hiçbir fedakârlığı esirgemeyen ve çalışmalarım boyunca bana sabır ve anlayış gösteren sevgili ailemin tüm fertlerine,

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca benden tecrübelerini esirgemeyen, çalışmamın her aşamasında bana yardımcı olan Arş. Grv. Uğur Cengiz'e,

Çalışmalarım esnasında laboratuvar tecrübelerini benimle paylaşan Nevin Atalay Genç'e,

Zor durumda kaldığım her anda bana yardımcı olan; Nilay Tüccar, Arş. Grv. Merve Dandan Doğancı, Arş. Grv. İkrime Orkan Uçar, Arş. Grv. C. Elif Özen Cansoy ve tüm çalışma arkadaşlarıma,

Son olarak ve belkide en önemlisi; laik, demokratik, sosyal bir hukuk devleti olan Türkiye Cumhuriyeti'ni kurarak, bizlere kendi bayrağımız altında özgürce eğitim görme imkânını sağlayan Mustafa Kemal Atatürk, silah arkadaşları ve aziz şehitlerimize en içten duygularıyla teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Mayıs, 2010

Salih ÖZBAY

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
 1. GİRİŞ	 1
 2. GENEL POLİMERİZASYON	 3
2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması	4
2.2. Polimerizasyon Teknikleri	8
2.2.1. Kütle Polimerizasyonu	8
2.2.2. Çözelti Polimerizasyonu	8
2.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu	9
2.2.4. Çökelti Polimerizasyonu	10
2.2.5. Katı Hal Polimerizasyonu	11
2.2.6. Emülsiyon Polimerizasyonu	11
2.2.7. Ara Yüzey Polimerizasyonu	12
 3. ÇÖZELTİ POLİMERİZASYONU	 14
3.1. Solvent Seçimi	16
3.1.1. Polimerlerin Çözünürlüğü ve Çözünürlük Parametreleri	16
3.1.2. Çözünürlük Parametreleri	18
3.1.3. Üç Bileşenli Hansen Çözünürlük Parametreleri	19
3.1.4. Solventlerin Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması	20
3.1.5. Solvent Karışımlarının Üç Bileşenli Çözünürlük Parametreleri	23
3.1.5.1. Hacim Fraksiyonuna Göre Solvent Karışımlarının	24
Çözünürlük Parametreleri Hesabı	
3.1.5.2. Ağırlık Fraksiyonuna Göre Solvent Karışımlarının	25
Çözünürlük Parametreleri Hesabı	

3.2. Çözelti Katılma Polimerizasyonu	26
3.2.1. Katılma Polimerizasyonunun Genel Aşamaları	27
3.2.1.1. Başlama	27
3.2.1.2. Büyüme	28
3.2.1.3. Sonlanma	28
3.2.1.4. Zincir Transferi	32
3.2.2. Çözelti Katılma Polimerizasyonu Kinetiği	32
3.2.2.1. Teorik Polimerizasyon Hızı	33
3.2.2.2. Sıcaklığın Polimerizasyon Hızı Üzerine Etkisi	36
3.2.2.3. Polimerizasyon Derecesi ve Molekül Ağırlığı Kontrolü	36
4. POLİMERLERİN MOL KÜTLESİ	38
4.1. Sayıca Ortalama Mol Kütlesi	38
4.2. Kütlece Ortalama Mol Kütlesi	39
4.3. Viskozite Ortalama Mol Kütlesi	40
4.4. Heterojenlik İndeksi	43
5. POLİMERLERİN ISIL ÖZELLİKLERİ	44
5.1. Camsı Geçiş Sıcaklığı	44
5.1.1. Camsı Geçiş Sıcaklığını Etkileyen Faktörler	45
5.1.1.1. Zincir Esnekliğinin T_g Üzerine Etkisi	45
5.1.1.2. Sterik Engellemenin T_g Üzerine Etkisi	46
5.1.1.3. Yan Grupların Büyüklüğünün T_g Üzerine Etkisi	47
5.1.1.4. α -Metil Grubunun T_g Üzerine Etkisi	47
5.1.1.5. Simetrideki Artışın T_g Üzerine Etkisi	48
5.1.1.6. Polaritenin T_g Üzerine Etkisi	48
5.1.1.7. Dallanma ve Çapraz Bağın T_g Üzerine Etkisi	49
5.1.1.8. Mol Kütlesinin T_g Üzerine Etkisi	49
5.1.1.9. Geometrik İzomerliğin T_g Üzerine Etkisi	49
6. TEMAS AÇISI VE SERBEST YÜZEY ENERJİ	50
6.1. Temas Açısı Kavramı	50
6.1.1. Temas Açısını Etkileyen Faktörler	51

6.1.2. Temas Açısı Karmaşası	52
6.1.3. Optik Teleskop Yöntemiyle Temas Açısı Ölçümü	53
6.2. Yüzey Gerilimi	54
6.3. Serbest Yüzey Enerji	54
6.3.1. Owens Wendt Metoduyla Serbest Yüzey Enerji Hesabı	55
6.3.2. Van Oss Good Metoduyla Serbest Yüzey Enerji Hesabı	58
7. MATERYAL–METOT	62
7.1. Materyal	62
7.1.1. Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri	62
7.1.1.1. Kullanılan Monomerler	62
7.1.1.1.1. Perfloro Akrilat	62
7.1.1.1.2. Metil Metakrilat	64
7.1.1.1.3. Butil Akrilat	64
7.1.1.1.4. Siloksan Akrilat	65
7.1.1.2. Kullanılan Solventler	66
7.1.1.2.1. Toluen	66
7.1.1.2.2. Metil Etil Keton	67
7.1.1.3. Kullanılan Başlatıcı	68
7.1.1.4. Kullanılan Diğer Kimyasallar	68
7.2. Metot	69
7.2.1. Polimerizasyon ve Polimer Özellikleri	69
7.2.2. Yüzey Karakterizasyonu	72
7.2.2.1. Cam Yüzeyinin Hazırlanması	72
7.2.2.1.1. 404 Çözeltisi Hazırlama Prosedürü	73
7.2.2.2. Daldırma Tekniği ile Cam Üzerine Film Kaplama	73
7.2.2.3. Temas Açısı Ölçümleri	73
7.2.2.4. Filmlerin Yapısının İncelenmesi	75
8. HESAPLAMALAR ve BULGULAR	76
8.1. Poli(Metil Metakrilat) Sentezi	77
8.2. Poli(Floro Akrilat-co-Metil Metakrilat) Sentezi	80

8.3. Poli(Floro Akrilat-co-Metil Metakrilat-co-Butil Akrilat) Sentezi	89
8.4. Siloksan Akrilat'ın Perfloro Akrilat, MMA ve BuA ile Kopolimerizasyonu	98
8.5. Sentezlenen Polimerlerin Optik Mikroskop Görüntüleri	103
9. TARTIŞMA	104
10. SONUÇ	108
KAYNAKLAR	109
ÖZGEÇMİŞ	112

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kondenzasyon tepkimesiyle poliestер sentezi	5
2.2. Rastgele, Ardışık ve Blok kopolimerlerin şematik gösterimi	7
2.3. Ana zincir ve aşılınmış zincirin homopolimer olduğu aşk kopolimer	7
2.4. Arayüzey polimerizasyonuyla Naylon 6,10 üretimi	13
3.1. Polimerlerin Çözünürlüğünün Şematik Gösterimi	17
3.2. Katılma polimerizasyonunun genelleştirilmiş gösterimi	26
3.3. AIBN'nin bozunma tepkimesi	27
3.4. Metil metakrilat monomerinin başlama adımı	28
3.5. Katılma polimerizasyonunun büyüme adımı	29
3.6. Başlatıcı radikalının aktif polimer zinciriyle birleşerek polimer zincirini ölü hale getirmesi	30
3.7. Birleşerek sonlanmış Poli(metil metakrilat) zinciri	31
3.8. Ayrı ayrı sonlanmış Poli(metil metakrilat) zinciri	31
3.9. Zincir transfer tepkimesinin genel gösterimi	32
3.10. Çözelti içinde katılma polimerizasyonunun adımları	34
5.1. Zincir esnekliğini arttıran gruplar	45
5.2. Zincir esnekliğini azaltan gruplar	46
5.3. Sterik engellemenin T_g 'ye etkisi	46
5.4. Yan grupların büyüklüğünün T_g 'ye etkisi	47
5.5. α -Metil grubunun T_g 'ye etkisi	48
5.6. Simetrideki artışın T_g 'ye etkisi	48
5.7. Polar grupların T_g üzerine etkisi	49
6.1. Hidrofilik ve Hidrofobik yüzeylerin şematik gösterimi	50
6.2. Katı bir yüzeydeki bir sıvı damlasının yüzey gerilimi bileşenleri	51
6.3. İlerleyen ve Gerileyen Temas açısı ölçümleri	53
6.4. Sıvı içindeki ve yüzeydeki moleküllerin birbiri ile olan etkileşimi	54
7.1. Zonyl-TM'nin açık formülü	62
7.2. Metil metakrilatın açık formülü	66
7.3. Butil akrilatın açık formülü	65
7.4. γ - metakriloksipropiltrimetoksisilan'ın açık formülü	65

7.5.	Toluen'in açık formülü	66
7.6.	Metil etil ketonun açık formülü	67
7.7.	AIBN'nin açık formülü	68
7.8.	Reaksiyonların gerçekleştiği polimerizasyon sistemi	69
7.9.	Reaksiyonların gerçekleştiği polimerizasyon sistemi	70
7.10.	Viskozite molekül ağırlığı tayininde kullanılan Ubbelohde viskozimetresi	71
7.11.	T _g ölçümlerinde kullanılan Jade DSC cihazı	72
7.12.	İnce film kaplamak için kullanılan dipper cihazı	74
7.13.	Temas açısı ölçümlerinde kullanılan KSV CAM 200 cihazı	74
7.14.	Yüzeylerin fotoğraflanmasında kullanılan optik mikroskop	75
8.1.	Poli(metil metakrilat) sentezi	77
8.2.	GYTE-4 kodlu polimerin Toluen içerisindeki intrinsik viskozite tayini	79
8.3.	Poli(floro akrilat-ran-metil metakrilat) kopolimeri	80
8.4.	GYTE-20 nolu polimerin GPC ile mol kütlesi analizi	85
8.5.	GYTE-23 nolu polimerin H-NMR spektrumu	85
8.6.	Beslenen molce %Zonyl-TM miktarlarına bağlı olarak su temas açısı değişim grafiği	86
8.7.	Beslenen molce %Zonyl-TM miktarına bağlı olarak çeşitli test sıvıları için denge temas açısı değişim grafiği	86
8.8.	Beslenen molce %Zonyl-TM mikarına bağlı olarak Owens Wendt yöntemine göre serbest yüzey enerji değişimi	87
8.9.	Beslenen molce %Zonyl-TM miktarına bağlı olarak van Oss Good yöntemine göre serbest yüzey enerji değişimi	87
8.10.	Beslenen molce %Zonyl-TM miktarına bağlı olarak sentezlenen kopolimerlerin intrinsik viskozite değişim grafiği	88
8.11.	Beslenen molce %Zonyl-TM miktarına bağlı olarak kopolimerlerin T _g değişim grafiği	88
8.12.	Poli(Floro akrilat-co-MMA-co-BuA) kopolimeri	89
8.13.	GYTE-11 nolu polimerin DSC ile T _g analiz grafiği	93
8.14.	GYTE-37 nolu polimerin H-NMR spektrumu	93
8.15.	Log [η] - Log M _w grafiği	94

8.16.	Sabit MMA/BuA besleme şartlarında, beslenen molce %Zonyl-TM miktarına bağlı olarak su denge temas açısı değişim grafiği	95
8.17.	Sabit MMA/BuA besleme şartlarında, beslenen molce %Zonyl-TM miktarına bağlı olarak çeşitli test sıvılarının denge temas açısı değişim grafiği	95
8.18.	Sabit MMA/BuA besleme şartlarında, beslenen molce %Zonyl-TM miktarına bağlı olarak Owens-Wendt yöntemine göre SFE değişimi	96
8.19.	Sabit MMA/BuA besleme şartlarında, beslenen molce %Zonyl-TM miktarına bağlı olarak van Oss Good yöntemine göre SFE değişimi	96
8.20.	Sabit MMA/BuA besleme şartlarında, beslenen molce %Zonyl-TM miktarına bağlı olarak kopolimerin intrinsik viskozite değişimi	97
8.21.	Sabit MMA/BuA besleme şartlarında, beslenen molce %Zonyl-TM miktarına bağlı olarak kopolimerin T_g değişim grafiği	97
8.22.	Poli(A-174-ran-MMA-ran-BuA) terpolimeri	98
8.23.	Beslenen molce % Zonyl-TM ve % A-174 miktarına bağlı olarak su denge temas açısı değişim grafiği (Zonyl-TM/A-174, 1:1)	101
8.24.	Beslenen molce %Zonyl-TM ve %A-174 miktarına bağlı olarak çeşitli test sıvılarının denge temas açısı değişim grafiği (Zonyl-TM/A-174, 1:1)	101
8.25.	Beslenen molce %Zonyl-TM ve %A-174 miktarına bağlı olarak Owens-Wendt metoduna göre serbest yüzey enerji değişimi (Zonyl-TM/A-174, 1:1)	102
8.26.	Beslenen molce %Zonyl-TM ve A-174 miktarına bağlı olarak van Oss-Good metoduna göre serbest yüzey enerji değişimi (Zonyl-TM/A-174, 1:1)	102
8.27.	GYTE-37 nolu Poli(Floro akrilat-co-MMA-co-BuA) kopolimerinin 1000X büyütmedeki optik mikroskop görüntüsü	103
8.28.	GYTE-40 nolu Poli(A 174-co-MMA-co-BuA) kopolimerinin 1000X büyütmedeki optik mikroskop görüntüsü	103

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Çeşitli Solventler için Hansen Çözünürlük Parametreleri ve Dipol momentleri	17
3.2. Çeşitli monomer ve polimerler için Hansen Çözünürlük Parametreleri	22
3.3. Benzen, Aseton ve Benzen-Aseton karışımı için Hansen Üç Bileşenli çözünürlük parametreleri	24
3.4. Benzen-Aseton Karışımları İçin Hesaplanan Üç Bileşenli Çözünürlük Parametreleri	26
3.5. AIBN ve BPO'nun ısıl bozunma hız sabitleri.	36
4.1. PMMA örneğinde M_n hesabında kullanılan datalar	38
4.2. PMMA örneğinde M_w hesabında kullanılan datalar	39
4.3. PMMA örneğinde her bir zincirin toplam kütle katkı	39
4.4. Çeşitli Polimer-Solvent sistemleri için Mark Houwink sabitleri	43
6.1. Çeşitli test sıvılarının yüzey gerilimi bileşenleri	58
6.2. Çeşitli test sıvılarının Van Oss-Good yönteminde kullanılan bileşenlerinin yüzey gerilimi değerleri	60
6.3. PMMA'nın çeşitli test sıvıları ile yaptığı temas açısı değerleri	60
6.4. Owens-Wendt yöntemiyle PMMA için hesaplanan serbest yüzey enerji değerleri	61
6.5. Asit-baz yaklaşımıyla PMMA için hesaplanan serbest yüzey enerji değerleri	61
6.6. Değişik miktarlarda FA miktarı içeren kopolimerlerin yüzey özellikleri	61
7.1. Zonyl-TM'nin spesifikasyonları	63
7.2. Zonyl-TM'nin fiziksel özellikleri	63
7.3. Metil metakrilatın fiziksel özellikleri	64
7.4. Butil akrilatın fiziksel özellikleri	65
7.5. Siloksan A-174'ün fiziksel özellikleri	66
7.6. Toluenin fiziksel özellikleri	67
7.7. Metil etil ketonun fiziksel özellikleri	67

7.8.	AIBN'nin fiziksel özellikleri	68
8.1.	Poli(Metil Metakrilat) sentezi için reaksiyon şartları ve elde edilen bulgular	78
8.2.	GYTE-4 kodlu deney için intrinsik viskozite hesabında kullanılan veriler	78
8.3.	Solvent karışımlarının üç bileşenli Hansen Çözünürlük Parametreleri	81
8.4.	Poli(Flora Akrilat-co-Metil Metakrilat) sentezi için reaksiyon şartları ve elde edilen bulgular	82
8.5.	Poli(Flora akrilat-ran-Metil Metakrilat) kopolimerlerinin yüzey özellikleri	83
8.6.	Poli(Flora akrilat-co-MMA) kopolimerlerinin H-NMR analiz sonuçlarına göre kimyasal yapısı	85
8.7.	Poli(Flora akrilat-co-MMA-co-BuA) ve Poli(MMA-co-BuA) sentezi için reaksiyon şartları ve elde edilen bulgular	90
8.8.	Poli(Flora akrilat-co-MMA-co-BuA) ve Poli(MMA-co-BuA) kopolimerlerinin yüzey özellikleri	91
8.9.	Poli(Flora akrilat-co-MMA-co-BuA) ve Poli(MMA-co-BuA) kopolimerlerinin H-NMR analiz sonuçlarına göre kimyasal yapısı	92
8.10.	Molce %15 Zonyl-TM, %66,11 MMA ve %18,89 BuA besleme şartlarında sentezlenen kopolimerin Mark Houwink sabiti hesabı	94
8.11.	Siloksan A-174, Perflora Akrilat, MMA ve BuA monomerleriyle sentezlenen kopolimerlerin polimerizasyon reçeteleri	99
8.12.	Siloksan A-174, Perflora Akrilat, MMA ve BuA monomerleriyle sentezlenen kopolimerlerin yüzey özellikleri	100

1.GİRİŞ

Çözelti polimerizasyonu; ısı transferi, karıştırma, ürün işleme gibi viskoziteye bağlı problemlerin üstesinden gelmek için monomerlerin bir solvent veya solvent karışımı içerisinde polimerleştirildiği bir polimerizasyon tekniğidir.

Florlu polimerler; yüksek termal direnç, kimyasal direnç, yıpranma direnci, su direnci ve düşük dielektrik sabiti, refraktif indeks, yüzey enerjisi ve alevlenebilirlik gibi benzersiz özelliklerinden dolayı ilgi çekici ve kullanışlı bileşimlerdir. Buna ilave olarak florlu polimerler solventlere, hidrokarbonlara, asitlere, bazlara ve nem adsorpsiyonuna karşı mükemmel bir inertliğe sahiptir. Bu özelliklerinin yanı sıra florlu polimerler flor atomlarının düşük polarizabilite ve yüksek elektronegativite özelliklerinden dolayı ilginç bir şekilde su ve yağ itici özelliklere sahiptir. Sonuç olarak florlu polimerler, inşaat, otomotiv ve uzay endüstrilerinden optik ve mikro elektronik teknolojilere kadar modern teknolojilerde çok geniş bir uygulama alanına sahiptir [Erol 2008]. Metil metakrilat ve butil akrilat; optik geçirgenlik, UV kararlılık, yüksek elektrik direnci, yüksek hidrolitik kararlılık gibi pek çok iyi karakteristik özelliklerinden dolayı boya, yapıştırıcı ve kaplama endüstrilerinde ticari olarak sıklıkla kullanılan monomerlerdir.

Bu çalışmada, perfloroalkiletil metakrilat (Zonyl-TM) monomerinin, metil metakrilat (MMA) ve butil akrilat (BuA) monomerleriyle çözelti içinde katılma kopolimerizasyonu incelenmiştir. Burada monomerlerin kopolimerizasyonu için uygun solventi seçerken bilhassa kaplama endüstrilerinde sıklıkla kullanılan çözünürlük parametrelerinden yararlanılmıştır. Başlatıcı olarak AIBN kullanılarak, çeşitli solvent ve solvent karışımları içerisinde istatistiksel kopolimerler ve terpolimerler sentezlendi. Polimerizasyon sonunda katı madde tayiniyle polimerizasyon verimi hesaplandı. Sentezlenen polimerlerin viskozite molekül ağırlığını kontrol edebilmek için Ubbelohde viskozimetresi ile 25 °C'de toluen içerisinde bağıl viskozite değerlerine bakıldı. DSC ile T_g değerleri ölçüldü. GPC ile molekül ağırlıkları tayin edildi, H-NMR ile kopolimer kimyasal yapısı karakterize edildi. Daha sonra sentezlenen kopolimerler cam lameller üzerine daldırma ile kaplama yöntemiyle ince film olarak kaplandı ve bunların yüzey özelliklerinde ne

gibi değişiklikler gerekleştii temas açısı ölçümleri ve optik mikroskop ile incelendi.

Organofonksiyonel siloksanlar, doymamış veya organik yerine geçen diğer fonksiyonel grupların silikona takılmasıyla oluşan bileşimlerdir. Organofonksiyonel siloksanların uygulama alanları çok fazla ve yaygındır. Yapışmayı güçlendirme, dispersiyonu geliştirme, enzim immobilizasyonu, serbest iyon geri kazanımı ve gaz ayırma membranları kullanım alanlarına örnektir. Metakriloksi veya akriloksi grup içeren organofonksiyonel siloksanların diğer akrilat metakrilat esterleriyle reaksiyona girerek oluşturdukları kopolimerler camsı, yüksek oksijen geçirgenliğine sahip ve özellikle zor gaz geçirgenliğine sahip kontakt lens materyalleri gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılır. [Erbil 1988] Bir organofonksiyonel siloksan monomeri olan γ -metakriloksipropiltrimetoksisilan (MPTMS) monomeri üç tane metoksi grubunun silikona takılmasıyla oluşan bir kimyasaldır. Üç metoksi grubunun silikona takılmasından dolayı homopolimerleri ve kopolimerleri fleksibıl özelliğe sahiptir. [Erbil 1988]. Bu çalışmada spesifik olarak γ -metakriloksipropiltrimetoksisilan monomerinin; Zonyl-TM, MMA ve BuA monomerleri ile oluşturdukları kopolimerlerin; içerisinde γ -metakriloksipropiltrimetoksisilan bulunmadan sentezlenen kopolimerlerden ne gibi farklılıklara sahip olduğu incelenmiştir.

Hazırlanan örneklerde, hiçbir diğer koşul değiştirilmeden başlatıcı konsantrasyonunun arttırılmasıyla birlikte polimerizasyon verimi arttı fakat polimerin mol kütlesi azaldı. Aynı şekilde polimerizasyonlarda hiçbir diğer koşul değiştirilmeden monomer derişiminin yani molaritenin arttırılmasıyla birlikte polimerizasyon verimi ve viskozite molekül ağırlığı arttı. Sentezlenen kopolimerlerde artan Zonyl-TM miktarına bağlı olarak T_g değerlerinde serbest hacmin artmasından dolayı bir azalma gözlendi. Beslenen Zonyl-TM miktarı arttırıldıkça sentezlenen polimerlerden oluşturulan yüzeylerin suyla yaptığı temas açıları 78° 'den 119° 'ye kadar kademeli olarak arttı. Aynı zamanda oluşturulan yüzeylerin serbest yüzey enerjileri de Owens-Wendt ve Van Oss-Good (Asit-Baz) yöntemiyle hesaplandı. Hesaplanan bu değerlere göre artan flor miktarına bağlı olarak oluşturulan yüzeylerin serbest yüzey enerjisinde azalma gözlendi.

2. GENEL POLİMERİZASYON

Polimer, monomerlerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak oluşturdıkları dev yapılı makromoleküllere verilen genel addır. Monomerler, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelerdir. Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleri üzerinden birbirlerine bağlanırlar ve polimer molekülüne dönüşürler. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce monomerden gelen birim bulunabilir.

Polimerler, günlük yaşantımızın her alanında yaygın olarak kullanılan plastikler, kauçuklar, lifler, boyalar, yapıştırıcılar türü malzemelerin üretiminde yararlanılan temel girdilerdir. Polimerlerin endüstriyel uygulamasındaki ilk aşama doğal kauçuk, selüloz, nişasta vb. doğal polimerlerin kullanılmasıdır. 1770’de Priestly’in kağıt üzerindeki yazıları sildiği için silgi (rubber) dediği doğal kauçuk, 1939 yılında İngiltere’de Macintosh ve Hancock, Amerika’da Goodyear tarafından kükürt ile vulkanize edilmesi ile kullanılır hale gelmiştir. Plastik sanayinin, nitroselülozun ticari üretimi ile başladığı kabul edilmektedir (1868). Baekeland 1907’de ilk sentetik polimer olan fenol-formaldehit reçinelerinin (bakalit) üretimine başlamıştır. 1924’te Alman kimyacı Staudinger’in “makromolekül hipotezi” ile polimer teknolojisinde çok önemli bir adım atılmış olup sonraki yıllarda bir çok polimerin üretilmesine ışık tutmuştur. Örneğin; 1927’de selüloz asetat ve polivinil klorür (PVC), 1928’de poli(metil metakrilat), 1929’da üre-formaldehit reçinesi, 1930’da polistiren ve stiren-bütadien kopolimeri, 1931’de neopren üretimi gibi.

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

laboratuvarlarında önemli değildir. Büyük ölçeklerde üretim yapılan endüstriyel sistemlerde ise aşılması gerekli öncelikli iki sorun, yeterli ısı aktarımının sağlanması ve yüksek viskozitenin giderilmesidir. Bu zorluklar endüstride, polimerizasyon ortamının özelliklerinin değiştirildiği farklı polimerizasyon teknikleri uygulanarak giderilir. Polimerlerin üretiminde kullanılan endüstriyel teknikler, polimerizasyon ortamının özelliklerine bağlı olarak kendi içlerinde; kütle polimerizasyonu, çözelti polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu, emülsiyon polimerizasyonu ve ara yüzey polimerizasyonu başlıkları altında incelenebilir. Mühendislik açısından kimyasal maddelerin üretiminde genelde kesikli veya sürekli yöntem kullanılır. Bu yaklaşımla polimerizasyon teknikleri de kendi içlerinde kesikli polimerizasyon ve sürekli polimerizasyon şeklinde ayrıca gruplandırılır.

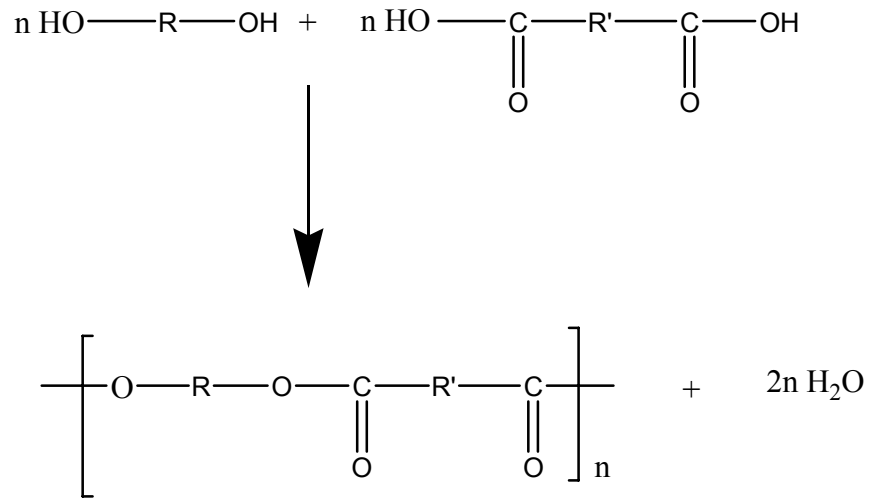
Sürekli üretimde monomer, başlatıcı gibi girdiler uygun derişim ve akış hızlarında sürekli reaktöre beslenirler, ürün alımı da sürekli dir. Sürekli üretim bazı ara işlem adımlarını ortadan kaldırdığı ve büyük miktarlarda üretime izin verdiği için kesikli üretime göre tercih edilse de, her polimerizasyon tekniğı sürekli üretime uygun değildir. Örneğın basamaklı polimerler genelde kesikli polimerizasyon ile üretilirler. Mekanizması gereğı basamaklı polimerizasyon yavaş ilerler ve yüksek mol kütleli polimere ulaşma zamanı çok uzun sürebilir.

Polimerizasyon teknikleri ayrıca, polimerizasyon ortamının tek fazlı veya çok fazlı oluşu göz önüne alınarak homojen polimerizasyon ve heterojen polimerizasyon şeklinde gruplandırılır. Monomerin doğrudan bir başlatıcı ile polimerleştirildiğı kütle polimerizasyonu veya monomer ve polimeri çözen bir çözücünde yapılan çözelti polimerizasyonları homojen fazda ilerlerler.

2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler sentezlenme tepkimelerine göre kondenzasyon polimerizasyonu ve zincir polimerizasyonu olmak üzere iki sınıfta incelenebilir. Kondenzasyon tepkimeleri $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, türü fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında gözlenir. Kondenzasyon tepkimeleri ile polimer elde edilebilmesi için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek kimyasal maddeler gereklidir. Yani en az iki

tane fonksiyonel gruba ihtiyaç vardır. Kondenzasyon tepkimelerinin en önemli özelliği ortamdan su, alkol gibi küçük bir molekülün ayrılmasıdır. Örneğin poliesterler; şekil 2.1’de gösterildiği gibi diol ve dikarboksilik asit arasındaki kondenzasyon tepkimelerinden sentezlenebilirler.



Şekil 2.1. Kondenzasyon tepkimesiyle poliester sentezi

Katılma veya zincir polimerizasyonu kendi arasında radikalik katılma polimerizasyonu ve iyonik katılma polimerizasyonu olmak üzere ikiye ayrılır. Bölüm 3.2’de radikalik katılma polimerizasyonu detaylı olarak incelenmiştir.

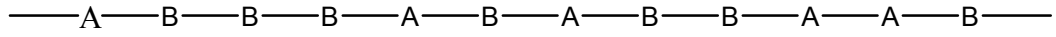
Polimerler doğada bulunuşuna göre doğal, yarı-sentetik ve sentetik olmak üzere üçe ayrılır. Doğada kendiliğinden oluşan doğal kauçuk (poli(cis-1,4-izopren)), selüloz, protein doğal polimerlere örnektir. Yarı-sentetik polimerler doğal polimerlerin modifiyesi ile sentezlenir. Selülozun nitrolanması ile oluşan selüloz triasetat yarı-sentetik polimere örnektir. Küçük moleküllerden yola çıkarak laboratuvar ölçeğinde veya endüstriyel ölçekte sentezlenen polimerlere sentetik polimerler denir. Polietilen, polistiren, poli(metil metakrilat) sentetik polimerlere örnektir.

Polimerin ana zincirini oluşturan atom türüne yani monomerin yapısına göre polimerler organik polimerler ve anorganik polimerler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Pratik olarak ana zincir üzerinde karbon atomu varsa organik polimer, karbon atomu yoksa anorganik polimer dememiz mümkündür. Anorganik polimerlerin ana zinciri

üzerinde silisyum, fosfor, sülfür gibi başka atomlar bulunur. Poli(dimetil siloksan) ve polifosfazenler anorganik polimerlere örnektir. Polimerler kendisini oluşturan zincirlerin fiziksel biçimine göre doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı (ağ yapılı) olmak üzere üçe ayrılırlar. Doğrusal ve dallanmış polimerler uygun çözücünde çözünebilirler. Dallanmış polimer çözeltilerinin viskozitesi doğrusal polimer çözeltilerinin viskozitesinden yüksektir. Çapraz bağlı polimerler solvent içinde çözünmezler fakat belli ölçüde şişerler. Çapraz bağ oranı çok yüksek ise çözücünden hiçbir şekilde etkilenmezler.

Polimerler ısısal davranışlarına göre termoplastik, termosetting veya elastomerik yapıda olabilirler. Termoplastik özellikteki polimerler ısı etkisi ile yeniden şekillendirilebilirler. Polietilen, polistiren, polipropilen termoplastik polimerlere örnektir. Termosetler ısı ile eritilemezler ve yüksek sıcaklıklarda kullanılamaz hale gelirler. Termosetlere örnek olan epoksi reçinelerinin zincirleri arasında çapraz bağ vardır. Elastomerler ise kauçuk özelliği gösterebilen maddelere verilen genel addır.

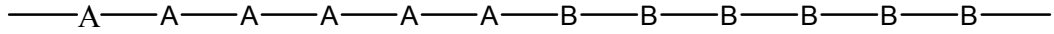
Polimerler; polimer zincirindeki monomer dizilişine göre homopolimer ve kopolimer olmak üzere ikiye ayrılır. Tek tip monomerden çıkılarak sentezlenen polimerlere homopolimer denir. Polietilen, poli(metil metakrilat), poli(butil akrilat) homopolimerlere örnektir. En az iki farklı monomerin polimerizasyonu ile oluşan polimerlere kopolimer denir. Kopolimerler kendi arasında rastgele(random), ardışık, blok ve aşı(graft) kopolimerler olmak üzere dört grup içinde incelenebilirler. A ve B simgesini iki farklı monomer kabul edersek; A ve B monomerlerinin zincir boyunca düzensiz bir şekilde sıralandığı kopolimerlere rastgele veya random kopolimer denir. Rastgele kopolimerlerin özellikleri genelde kendisini oluşturan homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır. A ve B monomer birimlerinin polimer zincirinde bir A ve bir B olacak şekilde sıralandığı kopolimerlere ardışık kopolimer veya alternating kopolimer denir. Ardışık kopolimerlerin özellikleri de homopolimerlerinin özelliklerinden farklıdır. Blok kopolimerleri ise iki farklı homopolimerin birbirine bağlanması şeklinde düşünebiliriz. Blok kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı gibi fiziksel özellikleri kendisini oluşturan homopolimerlerin özellikleri arasındadır. Şekil 2.2’de rastgele, ardışık ve blok kopolimerlere örnekler verilmiştir.



Rastgele Kopolimer



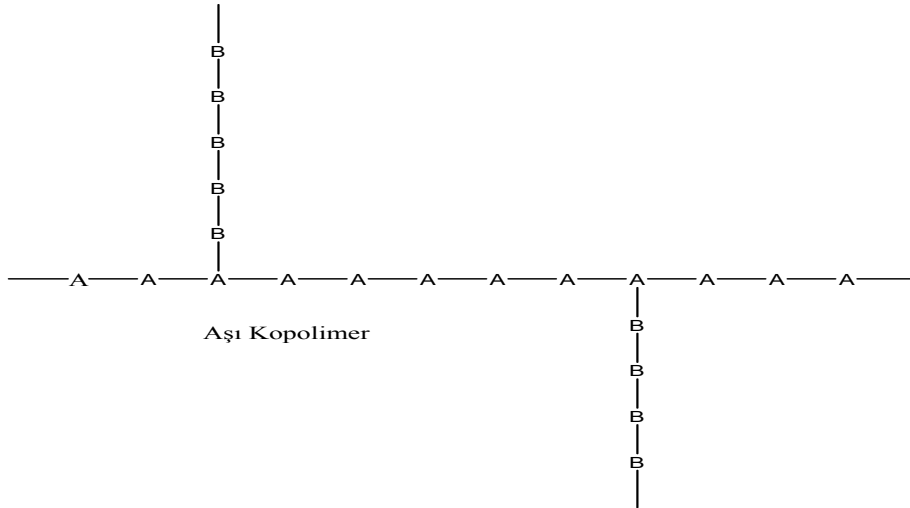
Ardışık Kopolimer



Blok Kopolimer

Şekil 2.2. Rastgele, Ardışık ve Blok kopolimerlerin şematik gösterimi

Farklı monomerlerden oluşan yani kimyasal yapıları farklı en az iki farklı polimer zincirinin zincir sonları dışında bir yerden birbirlerine bağlanmasıyla oluşan kopolimerlere aşı kopolimerleri denir. Şekil 2.3’de aşı kopolimerine örnek verilmiştir.



Aşı Kopolimer

Şekil 2.3. Ana zincir ve aşılınmış zincirin homopolimer olduğu aşı kopolimer

2.2. Polimerizasyon Teknikleri

Polimerlerin birçoğu endüstride radikalik katılma polimerizasyonu üzerinden sentezlenmektedir. Polimerizasyon reaksiyonlarının çoğu termodinamik açıdan ekzotermik reaksiyonlardır. Endüstride açığa çıkan ısıнын kontrol edilmesi, viskozitenin optimum olarak ayarlanması, maliyetin düşürülmesi, molekül ağırlığının kontrol edilmesi gibi zorluklarla karşılaşılır. Bu zorluklar; polimerizasyon ortamının özelliklerinin değiştirildiği farklı polimerizasyon teknikleri uygulanarak giderilmeye çalışılır. Polimerlerin üretiminde kullanılan endüstriyel teknikler, polimerizasyon ortamının özelliklerine bağlı olarak kendi içlerinde kütle, çözelti, süspansiyon, emülsiyon, ara-yüzey, çökelti ve katı hal polimerizasyonu başlıkları altında incelenebilir.

2.2.1. Kütle Polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonu; çözücü olmadan monomerlerin direkt polimerleştirildiği polimerizasyon tekniğidir. Ortamda çözücü olmadığı için diğer polimerizasyon tekniklerine göre maliyeti düşüktür. Kütle polimerizasyonuna yığın, blok veya bulk polimerizasyonu da denir. Kütle polimerizasyonu ekonomik olması ve polimerizasyon hızının yüksekliği açısından diğer polimerizasyon tekniklerinden üstündür. Fakat reaksiyonun ilerleyen aşamalarında polimerizasyon ortamının viskozitesi artar ve buna bağlı olarak ısı aktarımı tam olarak sağlanamaz ve karıştırma problemiyle karşılaşılır. Isı aktarımının tam olarak sağlanamaması sistemin patlamasına yol açabilir. Bununla birlikte; tepkimeye girmemiş monomerin ortamdan uzaklaştırılma zorluğu da kütle polimerizasyonunun dezavantajları arasındadır. Kütle polimerizasyonu endüstriyel ölçekteki üretimler yerine laboratuarlarda küçük ölçekte polimer sentezine daha uygundur. Kütle polimerizasyonu kinetiği ile çözelti polimerizasyonu kinetiği birbiri ile uyumludur.

2.2.2. Çözelti Polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonu bölüm 3'te ayrıntılı olarak incelenmiştir.

2.2.3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonu su ortamında gerçekleştirilen polimerizasyon tekniğidir. Süspansiyon polimerizasyonuna dispersiyon polimerizasyonu da denir. Bu polimerizasyon tekniğinde monomerin su içinde faz ayrımı yapmadan polimerleştirilmesi gerekmektedir. Monomer damlalarının birleşmesini önlemek amacıyla ortama stabilizatör katılır. Süspansiyon polimerizasyonunda başlatıcı monomer içinde çözünür. Polimerizasyon sonunda ortamda çapı 0,1 ile 1 mm arasında değişen polimer tanecikleri elde edildiği için süspansiyon polimerizasyonuna dispersiyon polimerizasyonu dışında tanecik veya inci polimerizasyonu da denir.

Süspansiyon polimerizasyonunda karşılaşılan en önemli sorunlardan birisi, ortamdaki taneciklerin birleşerek toplanma eğilimleridir. Monomer damlaları polimerizasyon ilerlemesine bağlı olarak, içlerinde farklı miktarlarda polimer bulunduran taneciklere dönüşürler. Monomerin polimere dönüşüm oranı %10-20 düzeyine ulaştığında, tanecikler yapışkanlaşır ve ortamın viskozitesi yükselir. Gerekli önlemler alınmaz ise, %50 dönüşümlerde tanecikler kümeleşerek bloklaşır. Kümeleşmeyi önlemek amacıyla; pudra, kaolin, bentonit, baryum, kalsiyum ve magnezyum karbonatlar, alüminyum hidroksit gibi anorganik maddeler kullanılır. Süspansiyon polimerizasyonunda kullanılan suyun miktarı önemlidir. Çoğu polimerizasyon sisteminde monomer/su oranı 1/4 – 1/1 arasındadır. Elde edilecek polimer taneciklerinin boyutunu; stabilizatörün türü, reaktör tipi, su/monomer oranı, zaman, monomer türü ve derişimi, karıştırma hızı, karıştırıcının geometrisi, sıcaklık, başlatıcı derişimi ve diğer katkı maddeleri etkiler. Süspansiyon polimerizasyonunun; ısı aktarımının kolaylığı, viskozitenin düşüklüğü, sıcaklık kontrolünün kolaylığı, ürünün doğrudan kaplama, yapıştırıcı ve boya olarak kullanılabilmesi, polimer taneciklerinin boyutunun emülsiyon polimerizasyonundan daha iyi kontrolü, polimerin mol kütlesi aralığının darlığı, organik çözücü kullanılmaması, kütle ve çözelti polimerizasyonundan daha emniyetli olması gibi avantajları yanında; camısı geçiş sıcaklığı polimerizasyon sıcaklığının altında olan polimerlerin üretiminde kullanılmayışı, sürekli karıştırma, suyun ve stabilizatörün polimerden uzaklaştırılması, polimerin kurutulması gibi yan işlemler gerektirmesi, ortamdaki maddelerden kaynaklanan polimer kirlenmesi ve daha çok kesikli üretime uygunluğu

gibi dezavantajları vardır. Süspansiyon polimerizasyonu; genelde serbest radikalik katılma polimerizasyonuna uygundur ve akrilik asit, metakrilik asit, metil metakrilat, stiren ve kopolimerleri, vinil asetat, vinil klorür, tetraflor etilen, viniliden klorür, klortrifloretilen monomerleri bu yolla polimerleştirilebilir. Poli(vinilklor asetat), süspansiyon polimerizasyonu ile ticari üretimi yapılan ilk polimerdir. [Saçak 2005, Polimer teknolojisi]

2.2.4. Çökelti Polimerizasyonu

Kütle veya çözelti polimerizasyonunda bir polimerin kendi monomerinde ya da herhangi bir monomer-çözücü karışımında çözünmediğini düşünelim. Bu durumda polimer oluşmakta iken çöker. Polimer küçük küreler halinde ayrılırken zincirin ucunda polimere gömülü aktif bir radikal bulunursa, iki zincir ucunun sonlanma reaksiyonu verme olasılığı çok azalacağı için polimerizasyon hızı büyür. Bu tür polimerizasyon reaksiyonlarına çökelti polimerizasyonu (heterojen polimerizasyon) denir. Bu reaksiyonların kinetiği homojen kütle polimerizasyonundan oldukça farklıdır. Stirenin alkollü çözücülerde, metil metakrilatin suda, vinil klorür ve viniliden klorürün kendi monomerlerindeki kütle polimerizasyonlarında bu tür çökelti polimerizasyonları sistemi oluşur. Vinil klorürde %40 dönüşümlere kadar, çöken polimerin reaksiyon hızını büyüttüğü görülür. Bu olay, büyümekte olan radikallerin ölü polimere zincir transferi yaptığı varsayımı ile açıklanabilir. Böylece, polimer taneciklerinin yüzeylerinde uzun yaşantılı hareketsiz serbest radikaller oluşur. Bu radikaller, polimerde gömülü kalmayıp, monomere transfer olur (vinil klorürün zincir transfer eğilimi büyüktür). Akrilonitril redoks başlatıcı sistemleri ile sulu çözeltilerde polimerleştirilir. Poliakrilonitril sulu çözeltiden ince bir toz halinde çöker (heterojen polimerizasyon). Akrilonitrilin monomere radikal transferi çok yavaştır. Bu yüzden, büyümekte olan poliakrilonitril radikalleri polimer yumağı içinde tutsak kalır. Serbest radikal içeren bu polimerler, vinil monomerleri ile ısıtılırsa, çok hızlı bir polimerleşme ile graft ya da blok polimerler oluştururlar. Bu tür kütle polimerizasyonlarıyla çok saf polimerler elde edilir. Çünkü, ortamda çözücü, emülsiyon veya süspansiyon yapıcı olarak katılan yabancı bir madde bulunmaz. Ancak şiddetli reaksiyonu denetleme olanağı bulunmadığı için bu yöntem endüstride çok az kullanılır. [Baysal 1981, Polimer Kimyası]

2.2.5. Katı Hal Polimerizasyonu

Kristal halde ya da camsı katı halde bulunan monomerlerin ısı ve ışın etkisiyle polimerleştirildiği yönteme katı hal polimerizasyonu denir. Akrilamit, metakrilamit, potasyum akrilat, kalsiyum akrilat ışın etkisiyle katı halde polimerleşebilen monomerlere örnektir. Para-asetamidostiren ve p-Benzamidostiren ısı etkisiyle katı halde polimerleşebilen monomerlere örnektir.

Katı haldeki polimerizasyon reaksiyonları genellikle iyonlaştırıcı ışınlarla başlatılır. Işınlandırma kaynağı olarak x-ışınları, gamma-ışınları, hızlandırılmış elektronlar, çekirdek reaktörü ışınları kullanılabilir. Katı halde başlatılan polimerizasyon reaksiyonları serbest-radikal ya da iyonik bir mekanizma izleyebilir. Bazı monomerlerin katı halde, erime noktasının biraz üstündekinden daha hızlı polimerleştikleri bulunmuştur. Stiren ve akrilonitril buna örnektir. Bazı monomerler ise sıvı halde hiç polimerleşmeyip yalnız katı halde polimerleşebilirler. Trioksan ve heksametilsiklotrisiloksan bunlara örnektir. Metil metakrilat, vinil asetat, vinil klorür katı halde polimerleşmez. Vinil stearat, vinil karbazol, vinil pirrolidon ise sıvı ve katı halde kolayca polimerleşebilir. [Baysal 1981, Polimer Kimyası]

Katı haldeki polimerizasyonlarda kristal örgüsünün yapısı, kristaldeki düzensizlikler ve bozukluklar önemli yer tutar. Bu tür polimerizasyonların heterojen bir nitelik gösterdikleri, reaksiyonların, kristaldeki bozuk noktalarda oluşan çekirdeklerin dolaylarında ilerlediği bulunmuştur. Monomerin kristal yapısı, elde edilebilen polimerin sınır değerini de etkiler. [Baysal 1981, Polimer Kimyası]

2.2.6. Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu süspansiyon polimerizasyonu gibi su ortamında gerçekleştirilen bir polimerizasyon tekniğidir. Süspansiyon polimerizasyonunda başlatıcı monomer içinde çözünürken, emülsiyon polimerizasyonunda başlatıcı su içinde çözünür. Emülsiyon polimerizasyonun reçetesinde 4 temel girdi vardır. Bunlar; monomer, dispersiyon ortamı (su), misel yapıcı (emülgatör) ve başlatıcıdır.

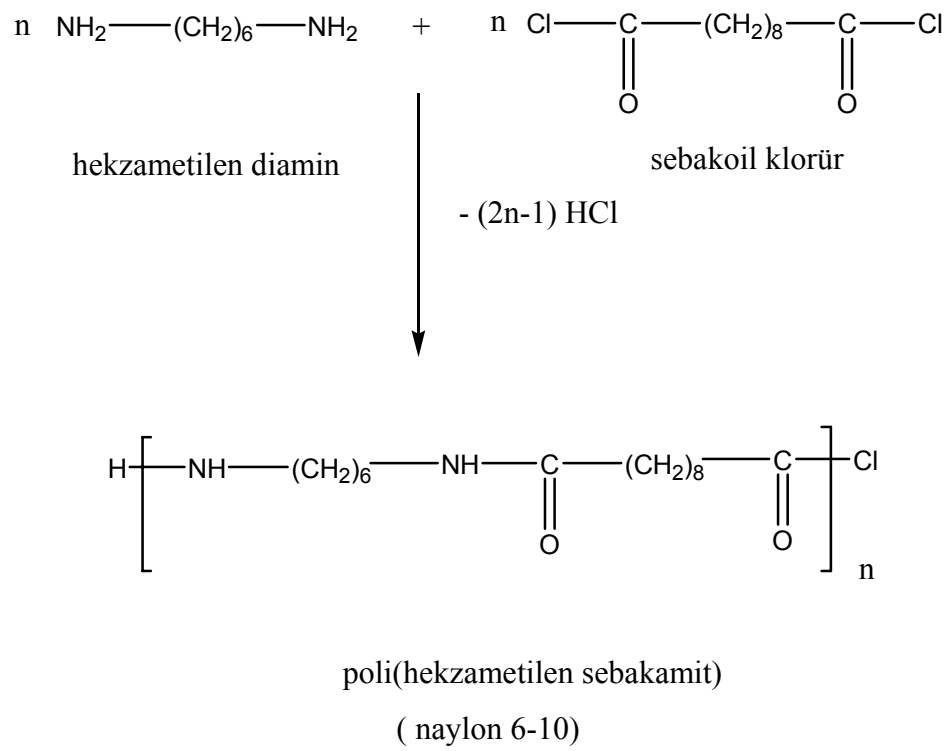
Bu reçete uygun oranlarda, uygun karıştırma ve uygun sıcaklıkta gerçekleştirilirse başlatıcının da etkisiyle monomer molekülleri polimerize olur. [Erbil 2000]

Emülsiyon polimerizasyonu ile endüstriyel boyuttaki üretim 1940'lı yıllarda stiren-bütadien kauçuğu (SBR) üretimi ile önem kazanmıştır. SBR kauçuğu yanı sıra, poliakrilat ve metakrilatlar, poli(vinil asetat), polivinil klorür gibi çeşitli radikal polimerizasyon ürünleri bu prosesle üretilen polimerlere örnektir. [Pişkin 1987] Emülsiyon polimerizasyonu polimerizasyon hızının yüksekliği ve yüksek mol kütleli polimerizasyon açısından diğer polimerizasyon tekniklerinden üstündür. Misel yapıcının uzaklaştırılmasının zorluğu ve içinde bir çok safsızlık olduğu için ürünün kirliliği, analiz için katı polimer eldesinin zorluğu emülsiyon polimerizasyonunun dezavantajları arasındadır.

2.2.7. Ara Yüzey Polimerizasyonu

Süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonunda olduğu gibi polimerizasyon tepkimelerinin çoğu birden çok faz bulunan sistemlerde gerçekleştirilir. Ara yüzey polimerizasyonu da iki fazlı sistemlerde yürütülen bir polimerizasyon tekniğidir. Emülsiyon ve süspansiyon yöntemlerinde karıştırma yapılarak fazlar birbirleri içerisinde dağıtılırken, ara yüzey polimerizasyonunda karıştırma yapılmaz ve iki faz arayüzeyleri üzerinden temas ederler. Ara yüzey polimerizasyonu kondenzasyon polimerizasyonu ile polimer sentezine daha yatkındır.

Şekil 2.4'de gösterildiği gibi gelenksel adı naylon(6,10) olan poli(hekzametilen sebakamit); hekzametilendiamin ve sebakoil klorürün ara yüzey polimerizasyonu ile sentezlenir. Bir beher içerisine sebakoil klorürün karbontetraklorürdeki çözeltisi konur ve üzerine yavaş yavaş hekzametilen daiminin sudaki çözeltisi eklenir. İki sıvı birbiriyle karışmaz. İki solventin birbirine değdiği yerde polimerizasyon ilerler. Polimerizasyon ortamından çıkan HCl'i nötralleştirecek kadar ortama baz ilave edilmelidir. Böylece asidin tepkimeye girmemiş aminle tuz vererek polimerizasyon hızını düşürmesi engellenir.



Şekil 2.4. Arayüzey polimerizasyonu ile Nylon 6,10 üretimi

3. ÇÖZELTİ POLİMERİZASYONU

Çözelti polimerizasyonu; ısı transferi, karıştırma, ürün işleme gibi viskoziteye bağlı problemlerin üstesinden gelmek için monomerlerin bir solvent veya solvent karışımı içerisinde polimerleştirildiği bir polimerizasyon tekniğidir. Çözelti polimerizasyonu kütle polimerizasyonu arasında kesin bir ayrımın bulunmadığını söylemek mümkündür. Bazen kütle polimerizasyonu çözelti polimerizasyonu içinde sınıflandırılır. Çözelti polimerizasyonunda monomer ve polimeri çözen bir çözücü kullanılır. Çözücü/monomer oranı kütle polimerizasyonundaki çözücü katkıları/monomer oranından çok daha büyüktür. Çözelti homojen bir fazdır, viskozitesi polimerin molekül ağırlığı ve konsantrasyonu arttıkça yükselir. [Beşergil 2002]

Sıvı haldeki monomerlerin kütle polimerizasyonunda yüksek viskozite ve ısı aktarımı sorunlarıyla karşılaşılır. Bu sorunu gidermek için polimerizasyon monomeri çözen bir sıvıda yürütülmektedir. Bu polimerizasyon tekniğine çözelti polimerizasyonu denir. Çözelti polimerizasyonunun başlangıcında polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı vardır. Kullanılan çözücü hem monomeri hem de başlatıcıyı çözdüğü için, başlangıçta sistem homojendir. Çözücünün polimerizasyon sırasında polimeri de çözmesi halinde, polimerizasyon homojen ortamda başlar, ilerler ve sonlanır. Buna homojen çözelti polimerizasyonu da denir. Metil metakrilat monomerinin toluen veya benzen içerisindeki, N-vinil karbazol monomerinin diklormetan içerisindeki, akrilamit monomerinin su içerisindeki polimerizasyonları homojen çözelti polimerizasyonlarına örnektir.

Çözücünün monomeri çözmesi, polimeri çözmemesi durumunda, ortamda oluşan polimer toz veya tanecikler halinde çökerek ayrılır. Bu tür çözelti polimerizasyon sistemlerine ayrıca heterojen çözelti polimerizasyonu veya çökelti polimerizasyonu adı da verilir. Akrilonitrilin su içerisindeki, N-vinil karbazolun asetonitril içerisindeki polimerizasyonları heterojen ortamda ilerler. Çözelti polimerizasyonunda en önemli nokta kullanılacak solventi belirlemedir. Solventler, pahalı ve sağlık açısından zararlı olmamalıdır. Solventlerden ayrıca, polimerizasyon koşullarına uygun erime ve kaynama noktası, polimerden kolay

uzaklaştırılma, düşük alevlenme noktası, transfer tepkimelerine girmeme ve geri kazanımının kolaylığı gibi özelliklere sahip olması beklenir. Su çok tercih edilen bir çözücüdür, ancak monomerlerin çoğu organik karakterli olduğundan suda çözünmezler ve su içerisinde çözelti polimerizasyonları yapılamaz. Poliakrilonitril, poli (N-vinil prolidon), poliakrilamit, poli(akrilik asit), poli(metakrilik asit) vb bazı polimerler suda çözünürler ve bu polimerler su ortamında çözelti polimerizasyonu ile sentezlenebilirler. Pahalı organik çözücü kullanımı, maliyet açısından radikalik çözelti polimerizasyonunun endüstrideki uygulama alanlarını önemli oranda kısıtlar. Çözelti polimerizasyonu ile kaplama, yapıştırıcı üretimi gibi bazı önemli alanlarda kullanılabilecek polimer-çözücü karışımları doğrudan hazırlanabilmektedir.

Çözelti polimerizasyonunun; ısı aktarımının kolaylığı, viskozitenin düşüklüğü, sıcaklık kontrolünün kolaylığı, ürünün doğrudan kullanımı gibi avantajları yanında çözücüyü zincir transferi (mol kütlesini düşürür), çözücünün polimerden uzaklaştırılması (maliyeti yükseltir, ürün doğrudan kullanılmayacak ise bozunmaya neden olabilir), çözücünden dolayı çevre kirliliği ve çözücünün geri kazanımının maliyetli ve zor oluşu gibi dezavantajları vardır. Çözelti polimerizasyonu kinetiği çözücüyü transfer tepkimeleri önemsiz ise kütle polimerizasyonu kinetiğine uyar.

Çözelti polimerizasyonunda dikkat edilmesi gereken bir diğer husus ise monomer/solvent oranının optimum şekilde ayarlanmasıdır. Bu oranın optimum şekilde ayarlanmaması yüksek dönüşümler için gerekli süreye ve polimerin molekül ağırlığına etki eder. Optimum solvent/monomer oranı, viskozitesi yüksek ve fazla polimer içeren çözeltilerden elde edilen ürünün fiyatı ile solventin ayrılma ve geri kazanılma fiyatı arasındaki ekonomik dengeye göre saptanır. Solventin yeniden kullanılması için saflaştırılma işlemlerine gereksinim vardır.

3.1. Solvent Seçimi

Çözelti polimerizasyonunda monomer ve polimeri çözen bir solvent veya solvent karışımı tespit edilmelidir. Bu nedenle çözelti polimerizasyonunda en önemli nokta kullanılacak solventi belirlemedir. Solventler, pahalı ve sağlık açısından zararlı olmamalıdır. Solventlerden ayrıca; polimerizasyon koşullarına uygun erime ve

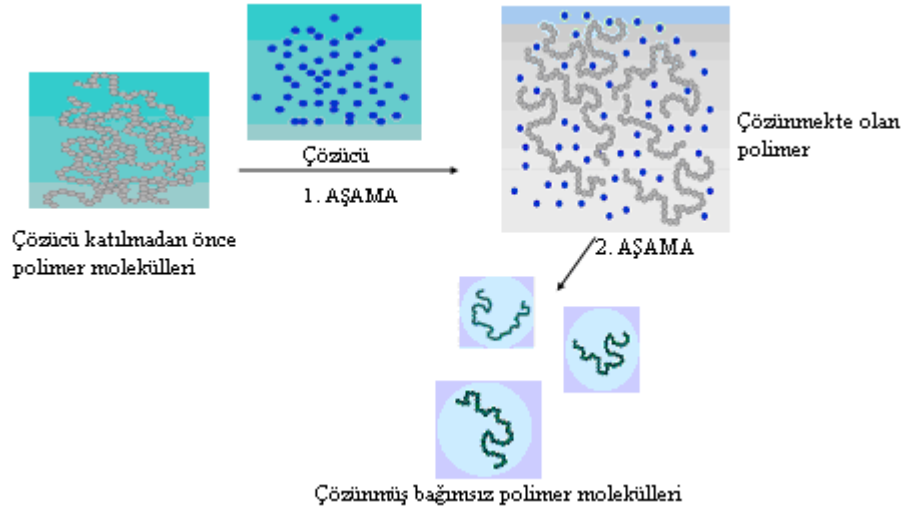
kaynama noktası, transfer tepkimelerine girmeme ve geri kazanım kolaylığı gibi özelliklere sahip olması beklenir.

Çalışmamızda siloksan A-174, Zonyl-TM, Metil Metakrilat ve Butil Akrilat monomerleri kullanılmıştır. Dolayısıyla bizim bu monomerleri çözen ve aynı zamanda bu monomerlerden meydana gelen polimeri çözen bir solvente veya solvent karışımına ihtiyacımız vardır. Solventin seçiminde çözünürlük parametrelerinden yararlanılmıştır.

3.1.1. Polimerlerin Çözünürlüğü ve Çözünürlük Parametreleri

Polimerleri çözmek küçük molekül kütleli maddeleri çözmek kadar kolay değildir. Polimer zincirleri; iri yapıları, zincirler arası ikincil etkileşim kuvvetleri ve zincir dolaşmaları nedeniyle birbirlerine küçük moleküllerden daha sıkı tutunurlar. Çözücü moleküllerinin böyle bir örgü içerisine difüzlenerak zincirleri birbirinden ayırması ve çözelti içerisine çekmesi kolay olmaz. Polimerlerin çözünmesi iki aşamalıdır. Önce, çözücü molekülleri polimer örgüsü içerisine difüzlenerak onu şişirir ve sistem bir jel görüntüsü alır. İkinci aşamada, jel çözelti verecek şekilde çözücü içerisinde dağılır.

Polimer-çözücü etkileşimleri, çözücü-çözücü ve polimer-polimer etkileşimlerinden daha kuvvetli olduğunda polimer kullanılan çözücünde çözünür. Benzer benzeri çözer kuralı polimerler içinde geçerlidir. Polimerler kimyasal ve fiziksel özellikleri kendisine yakın olan çözücülerde çözünürler. Örneğin benzen ve toluen, kimyasal yapısı benzer polistiren için iyi birer solventtir. Çözelti içinde çözülmüş halde bulunan polimer zincirleri çözücü molekülleriyle çevrilmiş haldedir ve bu şekilde polimer moleküllerinin çözelti içerisinde kapladıkları hacim hidrodinamik hacim olarak tanımlanır. Hidrodinamik hacmin büyüklüğü, polimerin mol kütlesi ve polimer-çözücü etkileşim türüne bağlıdır.



Şekil 3.1. Polimerlerin Çözünürlüğünün Şematik Gösterimi

Polimerlerin çözünürlüğünü; zincir dallanmaları, zincirler arası çapraz bağlar, kristallik ve kristalliğin derecesi, ana zincir ve yan grupların polarlığı, mol kütlesi gibi faktörler etkiler. Doğrusal ve dallanmış polimerler; doğru çözücü seçimi, ısıtma, bekletme, karıştırma gibi koşulların sağlanması halinde tamamen çözünürler. Ana zinciri üzerinde kısa yan zinciri bulunan dallanmış polimerler doğrusal polimerlerden daha kolay çözünür. Çözücü molekülleri, kısa yan dallar nedeniyle birbirlerinden kısmen ayrı duran polimer zincirleri arasına zorlanmadan difüzyonla girer ve zincirleri birbirinden ayırarak çözelti içerisinde kolayca çeker. Yan dal uzunluğunun büyümesi, zincirler arası dolaşmaları arttıracak için çözücü moleküllerinin difüzyonunu güçleştirerek çözünürlüğü azaltır. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler fakat belli ölçüde şişerler. Zincirleri arasında yoğun çapraz bağ bulunan polimerler çözücünden etkilenmezler. Polimerin kristal yapısı da çözünürlüğü etkiler. Polimer yapısındaki kristal bölgelerin oranı arttıkça polimerin çözünmesi zorlaşır. Örneğin kristalitesi fazla yüksek yoğunluklu polietilen kristalitesi düşük alçak yoğunluklu polietilenden daha zor çözünür. Zincirler arası ikincil etkileşim kuvvetlerinin artması polimerlerin çözünmesini zorlaştırır. Örneğin selülozda zincirler arasındaki yoğun hidrojen bağları çözünmeyi tamamen engeller. Polimerin molekül ağırlığının artması, zincirlerin uzaması anlamına gelir. Zincir boyunun uzaması zincir dolaşımlarını ve ikincil etkileşimleri arttırarak polimerin çözünmesini güçleştirir.

3.1.2. Çözünürlük Parametreleri

Çözünürlük parametreleri endüstride özellikle kaplama endüstrisinde ve akademik çalışmalarda solvent seçiminde sıklıkla kullanılmaktadır. Birbirlerine yakın çözünürlük parametresi değerlerine sahip sıvılar birbirleri içinde çözünebilirler. Aynı yaklaşım polimerler içinde geçerlidir. Solventin çözünürlük parametreleri değeri polimerin çözünürlük parametreleri değerine yakınsa polimer solvent içinde çözünür. Benzer benzeri çözer yaklaşımı polimerler içinde geçerlidir. Küçük mol kütleli kimyasallarda olduğu gibi polimerler de kimyasal ve fiziksel özellikleri birbirine yakın olan çözücülerde çözünürler. Örneğin; benzen, toluen ve etil benzen, kimyasal yapılarına benzeyen polistiren için iyi birer çözücüdür.

Çözünürlük parametresi terimi ilk defa Hildebrand ve Scott tarafından kullanılmıştır. Çözünürlük parametresi kohezif enerji yoğunluğunun karaköküne eşittir. Kohezif kuvvet, sıvı veya katılarda içteki bir molekülün bulunduğu yerde tutan bütün etkileşimlere verilen addır. Böyle bir molekülün bulunduğu çevreden koparıp yeterince uzağa götürmek için verilmesi gereken enerjiye kohezif enerji, kohezif enerjinin birim hacim başına değerine kohezif enerji yoğunluğu denir.

$$\delta = (\text{c.e.d.})^{1/2} = \left(\frac{\Delta E_v}{V_M} \right)^{1/2} (\text{cal/cm}^3)^{1/2}, (\text{MJ/m}^3)^{1/2}, (\text{MPa})^{1/2} \quad (3.1)$$

V_M : Molar hacim, ΔE_v = Ölçülebilir buharlaşma enerjisi

Bir polimer örneği, sabit sıcaklık ve basınçta bir çözücü içerisine konulduğunda, karışımın gibbs serbest enerji değişimi,

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T \Delta S^M \quad (3.2)$$

bağıntısına eşittir. Termodinamik açıdan polimerin çözünebilmesi için gibbs serbest enerji değişiminin negatif olması gerekmektedir. Gibbs serbest enerjisi bir kimyasal reaksiyonun kendiliğinden olup olamayacağını belirleyen termodinamik kavramdır. Reaksiyonun sıcaklık, entalpi ve entropisine bağlı olarak değişir. ΔG^M : Karışımın

serbest enerji değişimi, ΔH^M : Karışımın entalpi değişimi, T : Mutlak Sıcaklık, ΔS^M : Karışımın entropi değişimi. Karışımın entalpi değişimi Hildebrand ve Scott tarafından,

$$\Delta H^M \approx \Delta E^M = \Phi_1 \Phi_2 V_M (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3.3)$$

bağıntısıyla verilmiştir. Bu bağıntıda Φ_1 çözücünün hacim kesri, Φ_2 polimerin hacim kesri, V_M çözücünün ortalama molar hacmi, δ_1 ve δ_2 ise sırayla çözücünün ve polimerin çözünürlük parametresi değeridir.

3.1.3. Üç Bileşenli Hansen Çözünürlük Parametreleri

Kohezih enerji yoğunluğunun karakökü alınarak elde edilen Hildebrand çözünürlük parametresi polar ve hidrojen bağlı etkileşimlere sahip çözeltilerde yetersizdir. Hildebrand çözünürlük parametresinin yetersiz olduğu durumları ortadan kaldırmak için Hansen 3 bileşenli çözünürlük parametrelerini geliştirmiştir. Hansen'e göre organik materyallerin genelinde başlıca üç tip etkileşim vardır. Bu etkileşimler içinde atomik kuvvetlerden ileri gelen nonpolar etkileşimler en çok kullanılandır. Bu etkileşimlere literatürde dispersiyon etkileşimleri denir. Moleküller atomlardan meydana gelmiştir ve bütün moleküller bu tip çekim kuvvetlerine sahiptir. Dispersiyon kohezif enerji (ΔE_d) değeri Hansen'in üçlü çözünürlük parametre değerlerini hesaplamak için başlangıç noktasıdır.

Dipol-dipol etkileşimleri literatürde polar kohezif enerji (ΔE_p) olarak geçen ikinci tip kohezif enerjiye sebep olmaktadır. Polar kohezif enerji moleküler etkileşimlerden kaynaklanmaktadır ve bir çok molekülde bulunmaktadır. Bu etkileşimi hesaplayabilmek için temel parametre dipol momentidir.

Hansen'e göre bir diğer temel kohezif enerji kaynağı hidrojen bağlarıdır. Hidrojen bağları moleküler etkileşmedir ve bu konuda polar etkileşimlere benzemektedir. Bu tip kohezif enerji hidrojen bağlarından dolayı moleküller arasındaki çekime dayanmaktadır. (ΔE_h)

Toplam kohezif enerji (ΔE_t), dispersiyon kohezif enerji (ΔE_d), polar kohezif enerji (ΔE_p) ve hidrojen bağlarından kaynaklanan kohezif enerjinin (ΔE_h) toplamına eşittir.

$$\Delta E_t = \Delta E_d + \Delta E_p + \Delta E_h \quad (3.4)$$

Bu değerlerin molar hacme bölünmesiyle üçlü çözünürlük parametrelerine ve buradan da toplam veya Hildebrand çözünürlük parametresine geçilir.

$$\Delta E_t/V_M = \Delta E_d/V_M + \Delta E_p/V_M + \Delta E_h/V_M \quad (3.5)$$

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (3.6)$$

Biz çalışmamızda literatürde mevcut olan çözünürlük parametresi değerlerinden yararlanarak ürettiğimiz polimerlere uygun solvent seçimini gerçekleştirdik. Çizelge 3.1’de çeşitli kimyasalların Hansen üçlü çözünürlük parametresi değerlerine ve dipol momentlerine yer verilmiştir.

3.1.4. Solventlerin Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması

Solventler genel olarak polar ve non-polar solventler olmak üzere iki kategoride sınıflandırılır. Bir malzemenin üzerinde yük depolayabilme kabiliyeti dielektrik sabiti veya yalıtkanlık sabiti denen katsayı ile ölçülür. Bu katsayı malzemeden malzemeye değişir. Solventin dielektrik sabiti kabataslak olarak solventin polaritesi hakkında fikir verir. Yüksek polariteye sahip suyun 25 °C’deki dielektrik sabiti 78,5’dir. Kesin bir kayıt olmamakla birlikte dielektrik sabiti 15’ten küçük olan solventler non-polar solvent kabul edilir.

Polaritenin ölçüsü yalnızca dielektrik sabiti değildir. Dipol momentiyile de solventin polaritesi hakkında bilgi sahibi olunur. Bir molekülde pozitif ve negatif yük merkezleri arasındaki ayrılıktan oluşan büyüklüğün ölçüsüne dipol momenti denir. Birimi debyedir.

Çizelge 3.1. Çeşitli Solventler için Hansen Çözünürlük parametreleri ve Dipol momentleri

Non-polar Solvent				
Solvent	δ (Dispersiyon)	δ (Polar)	δ (Hidrojen)	Dipol Moment
Hekzan	14,9	0,0	0,0	0,00D
Benzen	18,4	0,0	2,0	0,00D
Karbon tetraklorür	17,8	0,0	0,6	0,00D
Toluen	18,0	1,4	2,0	0,36D
Kloroform	17,8	3,1	5,7	1,04D
Dietil eter	14,5	2,9	5,1	1,15D
Polar Aprotik Solvent				
THF	16,8	5,7	8,0	1,75D
Etil Asetat	15,8	5,3	7,2	1,78D
Metil Etil Keton	16,0	9,0	5,1	2,78D
Aseton	15,5	10,4	7,0	2,88D
Asetonitril	15,3	18,0	6,1	3,93D
Polar Protik Solvent				
Formik asit	14,3	11,9	16,6	1,43D
1-propanol	16,0	6,8	17,4	1,55D
1-bütanol	16,0	5,7	15,8	1,66D
Etanol	15,8	8,8	19,4	1,69D
Metanol	15,1	12,3	22,3	1,70D
Asetik asit	14,5	8,0	13,5	1,70D
Su	15,5	16,0	42,3	1,85D

Bir molekül; pozitif ve negatif şarjlı partiküller, atom çekirdeği ve elektronlardan oluşur. H_2 gibi nötr bir molekülde pozitif ve negatif şarj birimlerinin sayısı kesinlikle eşittir. H_2 , N_2 , O_2 veya Cl_2 gibi aynı cins atomlardan oluşan moleküllerde pozitif ve negatif şarjların çekim merkezi uyum içindedir. Elektron dağılımları simetriktir. Bütün atomları aynı elektron yoğunluğuna sahiptir. Fakat farklı çekirdekli çift atomlu moleküller olarak bilinen atomları farklı moleküllerde durum farklıdır (HF gibi). Bu gibi moleküllerde pozitif ve negatif şarjların kütle merkezi uyum içinde değildir. Bu gibi moleküller net bir şarj taşımayarak elektrik dipolüne sahiptir ve bunlar dipolar veya polar moleküller olarak adlandırılırlar. HF molekülünde; flor atomu Hidrojen atomunun elektronunu kendisine doğru çekme eğilimindedir ve böylece flor atomu hidrojen atomundan daha yüksek elektronegatifliğe sahiptir.

Çizelge 3.2. Çeşitli monomer ve polimerler için Hansen çözünürlük parametreleri

	δ (Dispersiyon)	δ (Polar)	δ (Hidrojen)	Molar Hacim
Bütil Akrilat	15,6	6,2	4,9	143,8
Akrilonitril	16,0	12,8	6,8	67,1
Metakrilonitril	15,8	15,1	5,4	83,9
Metil Akrilat	15,3	6,7	9,4	90,3
Metil Metakrilat	15,8	6,5	5,4	106,1
Stiren	18,6	1,0	4,1	115,6
Propilen	15,1	1,6	1,5	68,8
Poli(Viniliden Florid)	17,0	12,1	10,2	-
Polietilen	16,0	0,8	2,8	-
PVC	17,6	7,8	3,4	-
PVAc	17,6	2,2	4,0	-
PMMA	18,1	10,5	5,1	-
Poli(Bütil Akrilat)	16,2	9,0	3,0	-
Naylon 6,6	16,0	11,0	24,0	-
Poli(stiren)	18,5	4,5	2,9	-
Teflon	17,1	8,1	1,3	-

Sonuç olarak bu atomlar arasındaki kovalent bağdaki elektron dağılımı simetrik değildir. Elektron çifti flor atomuna hidrojen atomundan daha yakındır. Böylece flor tarafındaki bağın sonu biraz daha negatif, hidrojen tarafındaki bağın sonu biraz daha pozitifdir. Bu dengesiz durum dipol momentıyla sonuçlanır. Flor atomunun daha geniş elektron çekimine sahip olmasının sebebi çekirdeğinde daha geniş pozitif şarja sahip olmasındandır. Bir karşılaştırma yapacak olursak flor atomundaki negatif şarj ve hidrojen atomundaki pozitif şarj Na^+Cl^- iyonik bağındaki her bir iyonun taşıdığı elektronik şarjdan daha azdır. Bu yüzden kısmi olarak kovalent bağlanma şeklinde düşünerek $\text{H}^{\delta+}\text{F}^{\delta-}$ şeklinde göstermek gerekir. Şarj dengesizliğine sahip bu gibi polar moleküller kendisini elektrik alanında yönlendirme eğilimindedir. Dipolar molekülün polaritesinin ölçüsü daimi dipol momentıyla ölçülür. [Erbil 2003, Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces, Ch 2, 11-12].

Polar çözücüler ve non-polar çözücüler arasında keskin bir ayrım olmamasına karşın genel olarak dipol momentı yüksek solventler polar solventler kategorisinde değerlendirilir. Polar solventler kendi arasında polar aprotik solventler ve polar protik solventler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Polar aprotik solventlere dipolar aprotik solventler de denir. Polar aprotik solventler moleküllerinde O-H bağı içermeyen

solventlere verilen genel addır. Bu kategorideki solventler geniş dipol bağına sahiptir. Tipik olarak bu bağlar çokludur ve karbon ve oksijen veya azot arasında gerçekleşebilir. Bir çok polar aprotik solventler çiftli karbon oksijen bağına sahiptir. Aseton, etil asetat, metil etil keton bunlara örnektir. Polar protik solventleri anlayabilmek için öncelikle protik kelimesinin anlamına bakmak gerekir. Protik kelimesiyle burada, hidrojen atomunun elektronegatif bir atoma takılması ifade edilmeye çalışılmıştır. Burada elektronegatif atom olarak neredeyse her zaman oksijen atomundan söz edilir. Polar protik solventlerin genel gösterimi ROH şeklindedir. Polar protik solventlerin polaritesi O-H bağındaki dipol bağından ileri gelmektedir. Su, metanol ve asetik asit polar protik solventlere örnektir. Daha önce belirtildiği gibi non-polar solventler düşük dielektrik sabitine sahiptir ve genel olarak su ile karışmazlar. Benzen, toluen, karbon tetraklorür ve dietil eter bunlara örnektir. Çizelge 3.1’de non-polar, polar aprotik ve polar diaprotik solventlere örnekler verilmiştir.

3.1.5. Solvent Karışımlarının Üç Bileşenli Çözünürlük Parametreleri

Çözelti polimerizasyonu ile polimer sentezleyebilmek için monomer ve polimeri çözen bir solvente ihtiyacımız vardır. Polimerin çözünürlüğünü, polimerizasyon verimini ve molekül ağırlığını istediğimiz ölçüde kontrol edebilmek için bir tek solvent yerine solvent karışımlarından yararlanılabilir. Bizim sentezlediğimiz polimerler florlu yapıya sahip olduklarından dolayı polar çözünürlük parametresi yüksektir. Bu nedenle non-polar bir solvente polar bir solvent karıştırmak polimerin çözünürlüğünü arttıracak ve böylelikle polimerizasyon verimi de artacaktır. Bu sayede daha kısa sürede yüksek dönüşümlere ulaşmamız sağlanabilir. Solvent karışımlarının üçlü çözünürlük parametreleri hacim fraksiyonuna ve ağırlık fraksiyonuna göre hesaplanabilir.

3.1.5.1. Hacim Fraksiyonuna Göre Solvent Karışımlarının Çözünürlük Parametreleri Hesabı

Solvent karışımlarının çözünürlük parametresi değerleri hesaplanırken her bir solventin hacim fraksiyonu ile çözünürlük parametresi değerleri çarpılarak toplanır.

$$\delta_d = \sum_i \delta_i \phi_i \quad (3.7)$$

$$\delta_p = \sum_i \delta_i \phi_i \quad (3.8)$$

$$\delta_h = \sum_i \delta_i \phi_i \quad (3.9)$$

Bu denklemlerde ϕ çözücünün hacim kesrini simgelemektedir.

Örneğin hacimce %60 benzen ve %40 aseton içeren solvent karışımının çözünürlük parametreleri hesabı aşağıdaki gibi yapılır.

Çizelge 3.3. Benzen, Aseton ve Benzen-Aseton karışımı için Hansen Üç Bileşenli çözünürlük parametreleri

Solvent	δ (Dispersiyon)	δ (Polar)	δ (Hidrojen)
Benzen	18,4	0,0	2,0
Aseton	15,5	10,4	7,0
%60Benzen, %40Aseton	17,24	4,16	4,0

$$\delta_d = 0,60 \times 18,4 + 0,40 \times 15,5 = 17,24$$

$$\delta_p = 0,60 \times 0,0 + 0,40 \times 10,4 = 4,16$$

$$\delta_h = 0,60 \times 2,0 + 0,40 \times 7,0 = 4,0$$

Hesaplanan bu değerler çizelge 3.3’de toplu olarak gösterilmiştir.

3.1.5.2. Ağırlık Fraksiyonuna Göre Solvent karışımlarının Çözünürlük Parametreleri Hesabı

Hacim fraksiyonları yerine ağırlık veya mol fraksiyonları da kullanılarak solvent karışımlarının çözünürlük parametreleri hesaplanabilir. Bu yöntemle de her bir solventin ağırlık fraksiyonu ile çözünürlük parametreleri değerleri çarpılarak toplanır.

Bölüm 3.1.5.1’de hacimce %60 benzen ve %40 aseton içeren solvent karışımının çözünürlük parametresi değeri hesaplanmıştır. Aynı karışımı bir de ağırlık fraksiyonlarına göre hesaplayabilmek için solventlerin yoğunluklarından yola çıkarak ağırlık fraksiyonlarını tespit etmek gerekir.

$$\delta_i = \sum_i \delta_i \times A_i \quad (A=\text{Çözücünün Ağırlık Kesri}) \quad (3.10)$$

Benzen ve asetonun 20 °C’de ki yoğunlukları sırasıyla 0,8765 ve 0,7925 g/ml’dir. Bu yoğunluklardan yola çıkarak yapılan hesaplama hacimce %60 benzen ve %40 aseton içeren karışım; ağırlıkça %62,39 benzen ve %37,61 aseton içerir.

$$\delta_d = 0,6239 \times 18,4 + 0,3761 \times 15,5 = 17,31$$

$$\delta_p = 0,6239 \times 0,0 + 0,3761 \times 10,4 = 3,91$$

$$\delta_h = 0,6239 \times 2,0 + 0,3761 \times 7,0 = 3,88$$

Hesaplanan bu değerler çizelge 3.4’de toplu olarak gösterilmiştir.

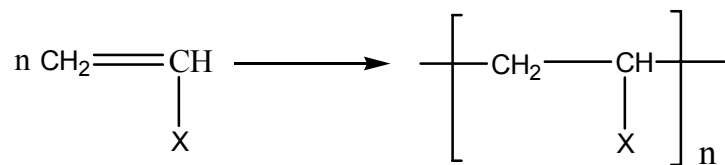
Çizelge 3.4. Benzen-Aseton Karışımları İçin Hesaplanan Üç Bileşenli Çözünürlük Parametreleri

Solvent	δ (Dispersiyon)	δ (Polar)	δ (Hidrojen)
Benzen	18,4	0,0	2,0
Aseton	15,5	10,4	7,0
(Hacimce)%60Benzen, %40Aseton	17,24	4,16	4,0
(Ağırlıkça)%62,39Benzen,%37,61Aseton	17,31	3,91	3,88

Çizelge 3.4’de görüldüğü gibi hacimce fraksiyondan hesaplanan çözünürlük parametreleri ile ağırlıkça fraksiyondan hesaplanan çözünürlük parametreleri birbirine yakındır.

3.2. Çözelti Katılma Polimerizasyonu

Doymamış monomerlerin yani ana zinciri üzerinde çift bağ içeren monomerlerin polimerizasyonu tipik olarak zincir reaksiyonları kategorisinde incelenir. Zincir polimerizasyonuna ayrıca katılma polimerizasyonu da denir. Poli(metil metakrilat), poli(butil akrilat), polistiren, poli(vinil klorür), polietilen, polipropilen katılma polimerizasyonu ile sentezlenen polimerlerden bazılarıdır.



Şekil 3.2. Katılma polimerizasyonunun genelleştirilmiş gösterimi

Katılma polimerizasyonu ile sentezlenen polimerler radikalik ya da iyonik mekanizma üzerinden ilerler. Biz bu çalışma kapsamında radikalik katılma polimerizasyonuna değineceğiz.

Radikalik katılma polimerizasyonu en ince detayına kadar incelenmiş, özellikleri çok iyi bilinen bir polimerizasyon yöntemidir. Polimerizasyon radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler. Katılma polimerizasyonuna yönelik ilk bilgiler 1920’lerde Staudinger tarafından verilmiş,

1937’de Flory radikalik polimerizasyonun küçük moleküllü maddelerin verdiği zincir tepkimelerine benzer şekilde; başlama, büyüme ve sonlanma adımları üzerinden ilerlediğini öne sürmüştür.

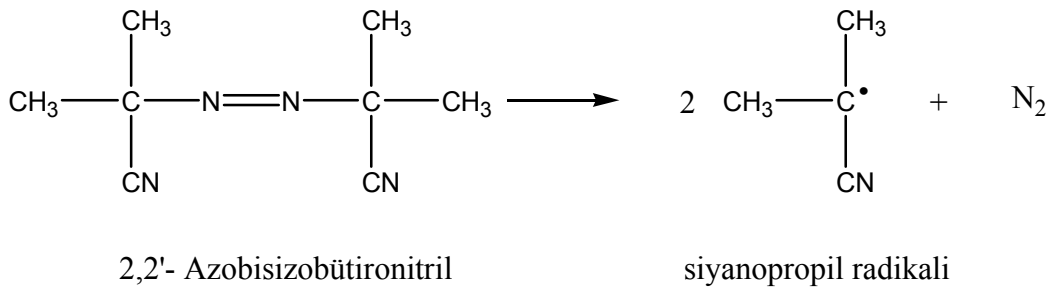
Radikalik polimerizasyona yatkın bir monomerin polimerizasyonu, bu monomerin varlığında polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturularak başlatılır. Polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak veya bazı fiziksel etkenlerden yararlanılarak üretilir. Kimyasal maddeler olarak genelde organik peroksitler, azo başlatıcılar veya redoks başlatıcılar kullanılır. Fiziksel etkenler olarak ise genelde; ısı, ışık ve UV ışınları kullanılır.

3.2.1. Katılma Polimerizasyonunun Genel Aşamaları

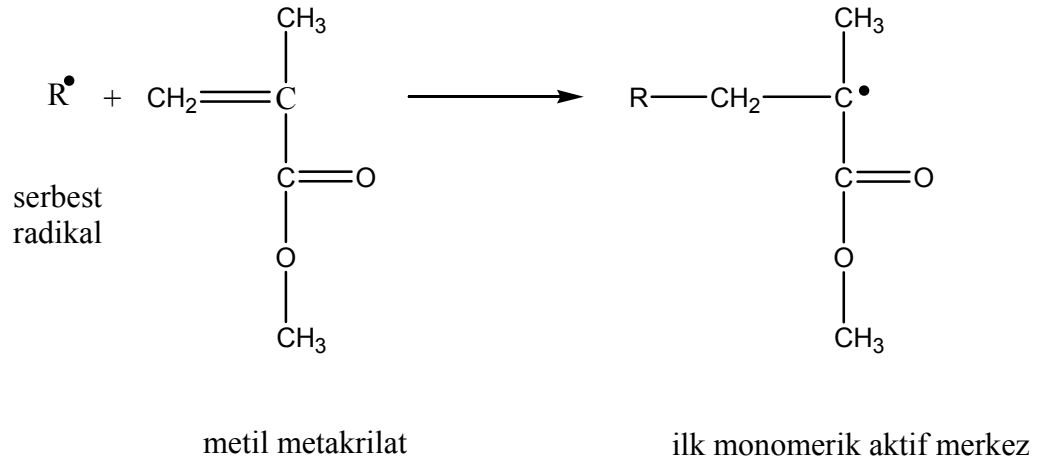
Katılma polimerizasyonu; başlama, büyüme, sonlanma ve zincir transferi olmak üzere dört temel aşamadan meydana gelir. Bu temel aşamalar metil metakrilat monomerinin AIBN başlatıcısı kullanılarak polimerleştirilmesi göz önüne alınarak ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

3.2.1.1. Başlama

Başlama basamağı başlatıcının bozunmasıyla aktif monomerik merkezlerin oluştuğu adımdır. Bu aşamada başlatıcının parçalanmasıyla oluşan serbest radikaller monomer molekülleriyle etkileşir. AIBN’nin uygun bir solvent içinde hazırlanan çözeltisi ısıtıldığında Şekil 3.3’de gösterilen tepkimeyle siyanopropil radikalleri oluşur.



Şekil 3.3. AIBN’nin bozunma tepkimesi



Şekil 3.4. Metil metakrilat monomerinin başlama adımı

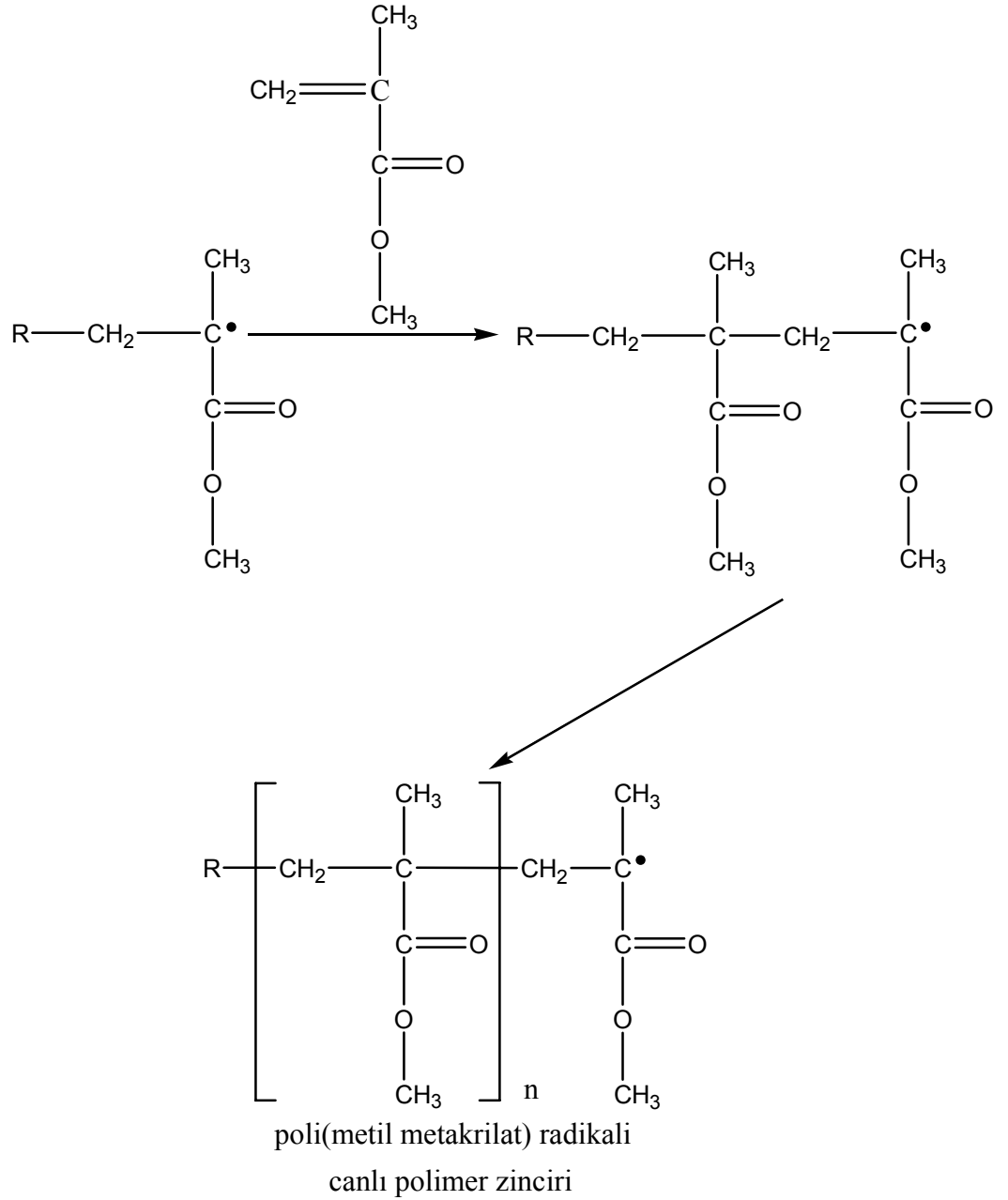
Başlatıcıların bozunmasıyla oluşan ilk serbest radikal türlerine başlatıcı radikal ya da birincil radikal denir. AIBN'nin birincil radikali olan siyanopropil radikalini kısaca $\text{R}^\bullet$ ile gösterirsek metil metakrilat monomerinin başlama adımı şekil 3.4'de gösterildiği gibi olur. Siyanopropil radikali, metil metakrilatın p-bağı elektronlarıyla etkileşerek monomere katılır ve ilk monomerik aktif merkez oluşur.

3.2.1.2. Büyüme

Büyüme adımı aktif merkezlerin korunarak monomerlerin aktif merkezlere katıldığı adımdır. Burada aktif radikalik merkezler hızla monomer moleküllerini katarak zinciri büyütürler. Örnek olarak incelenen Metil metakrilat'ın polimerizasyonunda, metil metakrilat molekülleri ilk monomerik aktif merkezlere şekil 3.5'de gösterildiği gibi ard arda katılırlar.

3.2.1.3. Sonlanma

Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması bir noktada durur. Çünkü radikallerin birbirleri ile reaksiyon vererek elektron çiftli bir kovalent bağ oluşturmaları ve böylece radikal aktifliğini yitirmeleri yönünde büyük eğilim vardır. Böyle olmasaydı ortamdaki bütün monomerler tükeninceye kadar büyüme devam ederdi. Yani bu adım; aktif polimer zincirlerinin ortamda bulunan herhangi bir

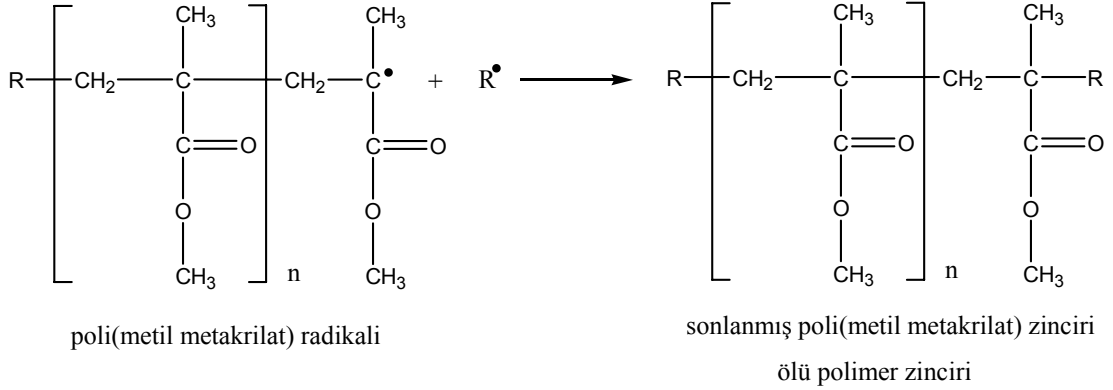


Şekil 3.5. Katılma polimerizasyonunun büyüme adımı

molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirdikleri ve ölü polimer zincirlerine dönüştükleri adımdır. Sonlanma, başlatıcıdan oluşan serbest radikalın aktif polimer zincirleriyle birleşmesiyle gerçekleşebilir.

Çözelti içinde radikalik katılma polimerizasyonunda genelde toplam monomer kütlesinin %1 veya %2'si dolayında başlatıcı kullanılır. Başlatıcı derişimlerinin çok düşük olmasından dolayı aktif zincirler ile başlatıcıdan oluşan serbest radikaller

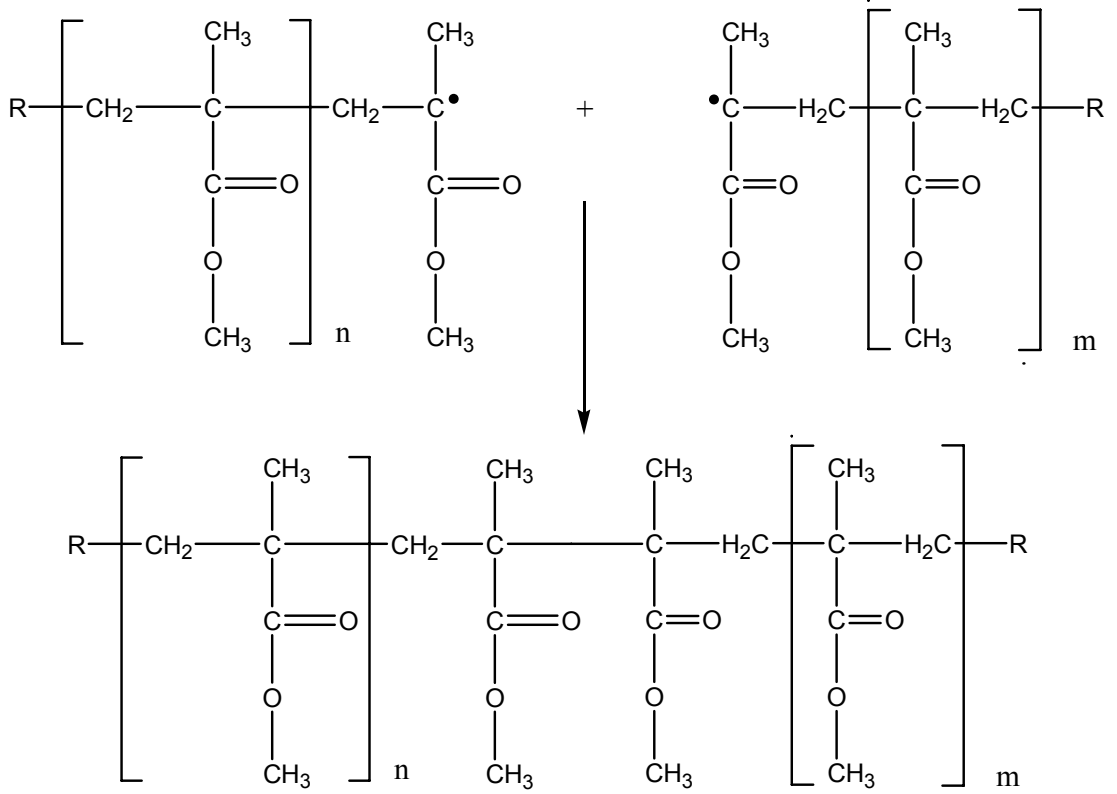
arasında gözlenen sonlanmalar çok önemli değildir. Molekül ağırlığını arttırmak için başlatıcı derişimi daha da düşürülürse bu tür sonlanma tepkimelerinin hızı daha da azaltılabilir.



Şekil 3.6. Başlatıcı radikalının aktif polimer zinciriyle birleşerek polimer zincirini ölü hale getirmesi

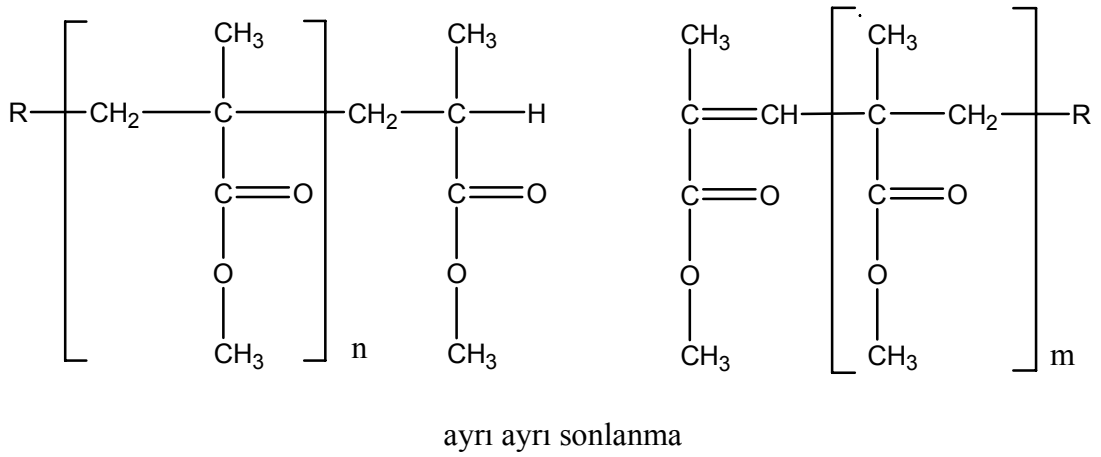
Zincir sonlanmalarında asıl önemli olan tepkimeler aktif polimer zincirlerinin birbirleri arasında ilerler. Aktif polimer zincirleri arasındaki sonlanmalar birleşerek veya ayrı ayrı (orantısız) sonlanma tarzında iki türlü gerçekleşebilir. Şekil 3.7’de görüldüğü gibi birleşerek sonlanma (biradical coupling) ile iki aktif zincir birleşerek kendilerinden daha uzun bir polimer zincirine dönüşebilir. Ayrı ayrı sonlanmada (disproportionation) ise genelde bir zincirden diğerine bir hidrojen atomu aktarılır ve tepkimeye katılan zincirler ilk boyutlarını korurlar. Şekil 3.8’de görüldüğü gibi ayrı ayrı sonlanmada moleküllerden birinde doymuş, ötekinde ise doymamış son grupları bulunur. Monomerin yapısı ve polimerizasyon sıcaklığı sonlanma tipini etkilemektedir. Birleşerek sonlanmada bağ kırılması gözlenmez ve düşük bir aktivasyon enerjisiyle iki radikal birleşir. Fakat, ayrı ayrı sonlanmada bir kovalent bağın kırılması gerektiği için aktivasyon enerjisi yüksektir. Bu nedenle radikalik katılma polimerizasyonunda, aktif polimer zincirlerinin birleşerek sonlanma olasılığı ayrı ayrı sonlanma olasılığından daha yüksektir.

Bevington 1954 yılında yaptığı incelemede; stirenin polimerizasyonunda birleşerek sonlanmanın baskın olduğunu, fakat metil metakrilatın 60 °C’nin üstündeki polimerizasyonunda ise tamamen ayrı-ayrı sonlanmaya uğradığını, daha düşük



Şekil 3.7. Birleşerek sonlanmış Poli(metil metakrilat) zinciri

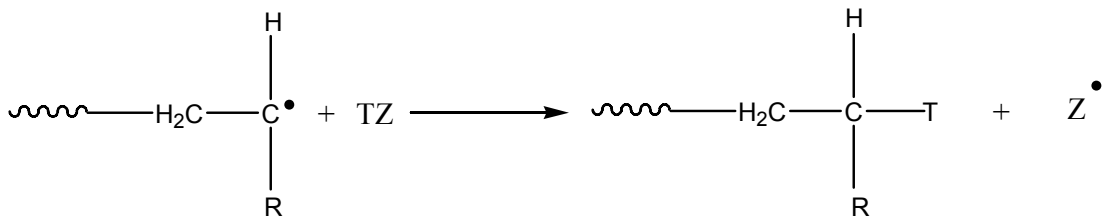
sıcaklıklarda ise bu polimer için her iki sonlanma mekanizmasının etkin olduğunu göstermiştir. Stirenin polimerizasyonunda ayrı-ayrı sonlanma oranı %23, metil metakrilatın polimerizasyonunda ise ayrı ayrı sonlanma oranı %79 dolayındadır.



Şekil 3.8. Ayrı ayrı sonlanmış Poli(metil metakrilat) zinciri

3.2.1.4. Zincir Transferi

Bir çok polimerizasyon sisteminde elde edilen polimerin molekül ağırlığı; teorik olarak hesaplanan molekül ağırlığından daha düşük olduğu görülmüştür. Bunun nedeni büyümekte olan bir zincir radikalının aktifliğinin ortamda bulunan başka bir moleküle aktarılmasıdır. Bu tarz reaksiyonlara zincir transferi denir. Aktif bir polimer zinciri ve polimerizasyon ortamındaki TZ ile gösterilen bir molekül arasında gerçekleşen zincir transfer tepkimesi en genel haliyle şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Zincir transfer tepkimesinin genel gösterimi

Çözelti içinde katılma polimerizasyonunda monomere, başlatıcıya, çözücüye veya polimere zincir transferi gerçekleşebilir. Genelde flor dışındaki halojenlerden meydana gelen monomerler zincir transferine yatkındır. Biz florlu monomerlerle çalıştığımız için bu çalışmada zincir transfer tepkimeleri ihmal edilmiştir.

3.2.2. Çözelti Katılma Polimerizasyonu Kinetiği

Kinetik açıdan bir tepkimede yer alan her hangi bir maddenin oluşma ya da harcanma hızı, o maddenin derişiminin birim zamandaki değişimine eşittir. Bu yaklaşım polimerizasyon tepkimeleri için de geçerlidir. Çözelti içinde katılma polimerizasyonunda harcanan monomer molekülleri polimer zincirlerinde bulunacağından, böyle bir reaksiyonda polimerizasyon hızı (r_p), monomer harcanma hızına veya polimer oluşma hızına eşittir.

$$r_p = - \frac{d[M]}{dt} = \frac{M_1 - M_2}{t_2 - t_1} \quad (3.11)$$

Polimerizasyon tepkimelerinde kinetik hesaplamalar en pratik olarak gravimetrik yöntem veya dilatometrik yöntemle gerçekleştirilir. Gravimetrik yöntem; sistemden belli zaman aralıklarıyla numune alınarak tartılmasıyla uygulanır. Polimerler monomerlerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluştuğu için belli zamandaki polimer kütlesi harcanan monomer kütlesine eşittir. Örneğin; metil metakrilatın toluen içerisinde AIBN ile 75 °C da gerçekleştirilen katılma polimerizasyonun hızını gravimetrik yöntemle belirlemek için; polimerizasyon başladıktan sonra belli aralıklarla sistemden belli ölçüde numune çekilir. Alınan numuneler metanol de çöktürülüp süzülerek alınır. Alınan polimerler kurutulur ve tartılır. Basit bir oran-orantı yöntemiyle polimerizasyon hızı hesaplanır. Gravimetrik yöntem basit bir terazi ile gerçekleştirilen çok pratik bir yöntemdir.

3.2.2.1. Teorik Polimerizasyon Hızı

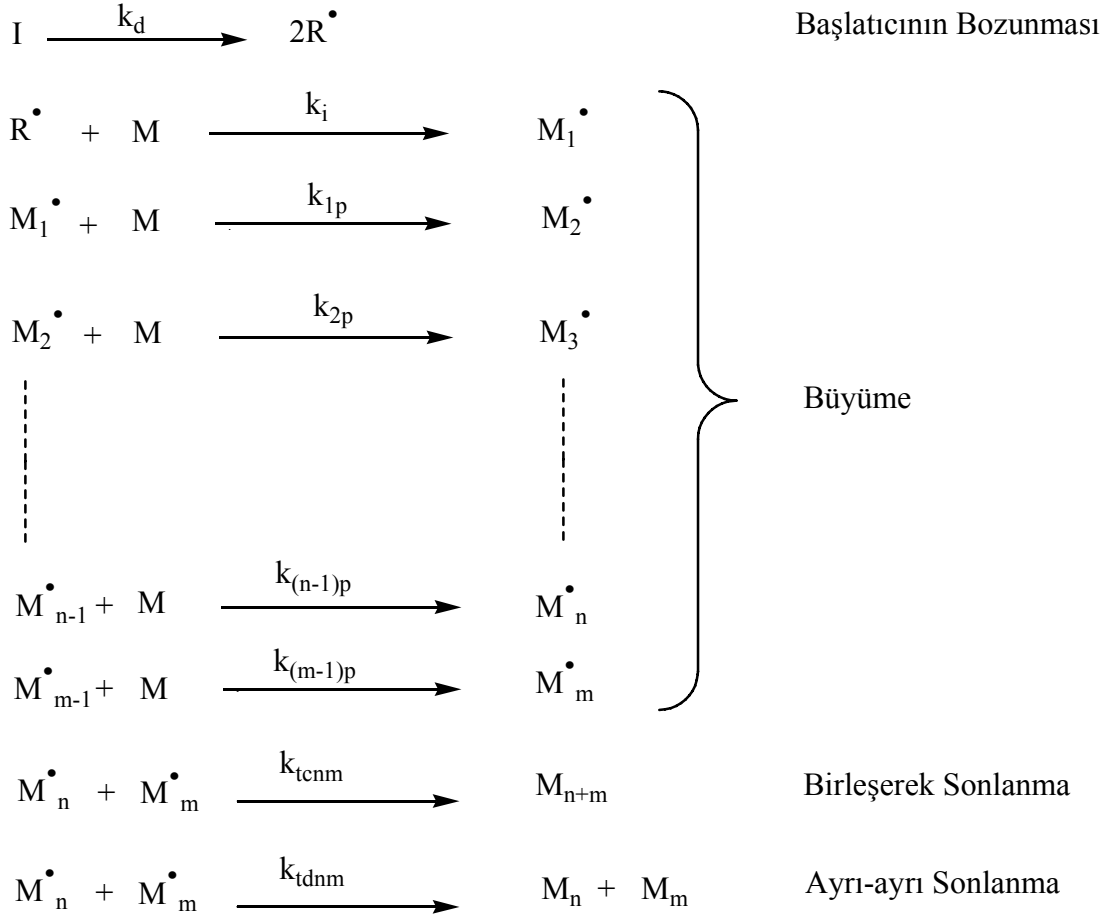
Termal bozunmayla radikal üreten başlatıcılarla başlatılan çözelti içinde katılma polimerizasyonunun mekanizması başlatıcının bozunması, başlama, büyüme ve sonlanma adımları göz önüne alınarak ve zincir transfer tepkimelerinin olmadığı varsayılarak teorik olarak şekil 3.10.'da gösterildiği gibi yazılır. Mekanizmada monomer moleküllerinin yalnız başlama ve büyüme adımlarında harcandığı görülmektedir.

Teorik olarak monomerin harcanma hızı (r_p), başlama tepkimesinin hızı (r_i) ve büyüme tepkimelerinin hızları (r_{ip}) toplamına eşittir.

$$r_p = r_i + r_{ip} \quad (3.12)$$

$$r_i = k_i [R^\cdot] [M] \quad (3.13)$$

$$r_{ip} = k_{1p} [M_1^\cdot] [M] + k_{2p} [M_2^\cdot] [M] + \dots + k_{(n-1)p} [M_{n-1}^\cdot] [M] + k_{(m-1)p} [M_{m-1}^\cdot] [M] \quad (3.14)$$



Şekil 3.10. Çözelti içinde katılma polimerizasyonunun adımları

$$r_d = k_d [I] \quad (\text{Başlatıcının Bozunma Hızı}) \quad (3.15)$$

$$r_i = 2 f k_d [I] \quad (3.16)$$

$$r_p = k_p [M] \left(\frac{f k_d [I]_0}{k_t} \right)^{1/2} \quad (3.17)$$

$$r_p = k [M] \quad (3.18)$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k [M] \quad (3.19)$$

$$\ln [M] = \ln [M]_0 - kt \quad (3.20)$$

Burada bizim en çok işimize yarayan ve yüksek dönüşümlere ulaşabilmemiz için gerekli olan polimerizasyon süresini tespit etmemize yarayan kinetik eşitlik, başlatıcının ısıl bozunma hızını veren eşitliktir.

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_d [I] \quad (3.21)$$

Eşitlik (3.21) de $t = 0$ da $[I]_0$ ve $t = t$ de $[I]$ sınır şartları verilerek integral alınırsa,

$$\ln [I] = \ln [I]_0 - k_d t \quad (3.22)$$

eşitlik 3.22' ye geçilir.

Çizelge 3.5.'de en yaygın kullanılan AIBN ve benzoil peoksitin (BPO) çeşitli sıcaklıklarda çeşitli solventler içerisinde ısıl bozunma hız sabitleri verilmiştir. AIBN'nin 70°C ' de toluen içerisindeki ısıl bozunma hız sabiti çizelge 3.5.'de $k_d = 4,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ olarak verilmiştir. Örneğin başlangıçta 0,0183M AIBN alınarak 70°C 'de gerçekleştirilen polimerizasyonda 20 saat sonra ortamda kalan AIBN miktarı aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\ln [I] = \ln [I]_0 - k_d t$$

$$\ln [I] = 0,0183 - 4,0 \times 10^{-5} \times 20 \times 3600$$

$$[I] = 1,027 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$(1,027 \times 10^{-3})/0,0183 \times 100 = \% 5,6$$

Bu dataya göre 70°C de 20 saat sürdürülen bir polimerizasyonda AIBN'nin başlangıçta alınan miktarının % 5,6 sının bozunmadan kaldığı, fakat %94,4 ünün bozunduğu sonucuna ulaşılır.

Çizelge 3.5. AIBN ve BPO'nun ısı bozunma hız sabitleri

Başlatıcı	Solvent	Sıcaklık T (°C)	k _d (s ⁻¹)
AIBN	Toluen	50	2,16 x 10 ⁻⁶
	Toluen	60	9,8 x 10 ⁻⁶
	Toluen	65	1,9 x 10 ⁻⁵
	Toluen	70	4,0 x 10 ⁻⁵
	Toluen	80	1,55 x 10 ⁻⁴
	Toluen	90	4,86 x 10 ⁻⁴
	Toluen	100	1,60 x 10 ⁻³
	Benzen	50	2,085 x 10 ⁻⁶
	Benzen	60	8,45 x 10 ⁻⁶
	Benzen	70	3,166 x 10 ⁻⁵
	Metil Metakrilat	50	9,7 x 10 ⁻⁷
	Metil Metakrilat	60	7,20 x 10 ⁻⁴
	Metil Metakrilat	70	1,27 x 10 ⁻⁴
BPO	Benzen	60	2,76 x 10 ⁻⁶
	Benzen	70	1,17 x 10 ⁻⁵
	Toluen	60	2,83 x 10 ⁻⁶
	Toluen	65	5,69 x 10 ⁻⁶
	Toluen	70	1,10 x 10 ⁻⁵

3.2.2.2. Sıcaklığın Polimerizasyon Hızı Üzerine Etkisi

Başlatıcıların ısı bozunmasıyla başlatılan çözelti içinde katılma polimerizasyonunda polimerizasyon hızı Arrhenius bağıntısına uygun olarak artar.

$$k = A e^{-E_a / RT} \quad (3.23)$$

Sıcaklığın artmasıyla birlikte eğer E_a değeri artı işaretli ise k değeri yani polimerizasyon hız sabiti artar. Polimerizasyon hız sabitinin artmasıyla birlikte polimerizasyon hızı da artar.

3.2.2.3. Polimerizasyon Derecesi ve Molekül Ağırlığı Kontrolü

Çözelti içinde katılma polimerizasyonunda polimerizasyon derecesini etkileyen en önemli faktör polimerizasyonun sonlanma türüdür. Birleşerek sonlanmış polimer

zincirlerinin polimerizasyon derecesi ayrı ayrı sonlanmış polimer zincirlerinin polimerizasyon derecesinden daha büyüktür. Polimerizasyon derecesini etkileyen bir diğer faktör sıcaklıktır. Çözelti içinde katılma polimerizasyonunda sıcaklık yükseldikçe polimerizasyon derecesi küçülür ve buna bağlı olarak polimerin mol kütlesi küçülür. Polimerizasyon derecesini ve dolayısıyla molekül ağırlığını etkileyen diğer faktörler ise monomer ve başlatıcı derişimidir. Hiçbir koşul değiştirilmeden monomer derişiminin arttırılması, sayısı değişmeyen aktif merkezlere daha fazla monomer moleküllerinin katılması anlamına gelir ve polimerizasyon derecesi yükselir. Buna bağlı olarak polimerin mol kütlesi artar. Polimerizasyon ortamındaki başlatıcı derişiminin arttırılması ise ortamdaki serbest radikal sayısını ve dolayısıyla ortamdaki aktif polimer zinciri sayısını arttırır. Bu koşulda sayısı değişmeyen monomer molekülleri daha fazla zincire dağılacağı için polimerizasyon derecesi küçülür ve buna bağlı olarak polimerin mol kütlesi düşer. Burada monomer derişimini ayarlarken dikkat edilmesi gereken bir diğer husus ise jel etkisidir. Monomerin cinsine göre çözelti içinde katılma polimerizasyonunda çok yüksek monomer derişimlerinde polimerizasyon ortamının viskozitesi çok yükselir ve hareket yetenekleri kısıtlanan aktif zincirlerin birbirlerini bularak sonlanma tepkimelerine girmesi zorlaşır. Başlama ve büyüme tepkimelerinin hızlarında fazla bir değişim gözlenmez. Sonlanma tepkimelerindeki yavaşlama sonucu polimerizasyon hızı belirgin bir şekilde artar. Bu olaya jel etkisi denir. Yeterince ısı aktarımı sağlanamaz ise sistem patlamaya gidebilir. Bu nedenle çözelti içinde katılma polimerizasyonunda optimum molariteyi ayarlamak çok önemlidir.

4. POLİMERLERİN MOL KÜTLESİ

Polimerlerin mol kütlelerinin büyüklüğü; polimerin fiziksel özelliklerini etkileyen ve doğrudan kullanım yerlerini belirleyen önemli bir kriterdir. Polimerler, mol kütlelerinin büyüklüğü açısından yüksek polimerler ve düşük polimerler şeklinde iki gruba ayrılırlar. Kesin bir sınır olmamakla birlikte mol kütlesi 10000'den daha küçük olan polimerlere düşük polimer, daha büyük mol kütleli polimerlere yüksek polimer denir. Polimerlerin mol kütlelerindeki artış, polimer çözeltilerinin viskozitesini yükseltir. Kullanım amacına göre çeşitli mol kütleli polimerler sentezlenmektedir. Genelde polimer fiziksel özelliklerinin daha fazla değişmeyeceği ilk mol kütlesi yakınlığında elde edilen ürün kullanım açısından yeterlidir.

4.1. Sayıca Ortalama Mol Kütlesi (M_n)

Sayıca ortalama mol kütlesi; Avagadro sayısı olan $6,02 \times 10^{23}$ tane molekülün kütlesine karşılık gelir. Aşağıda mol kütlesi 100,12 g/mol olan metil metakrilat monomerinden sentezlenen poli(metil metakrilat) polimer örneği için sayıca ortalama mol kütlesi hesabı yapılmıştır. (M_n dağılımı GPC ile tespit edilebilir)

Çizelge 4.1. PMMA örneğinde M_n hesabında kullanılan datalar

Zincir sayısı	Yinelenen birim sayısı	Her bir zincirin molekül ağırlığı
450	35	$35 \times 100,12 = 3504,2$
370	140	$140 \times 100,12 = 14016,8$
200	1200	$1200 \times 100,12 = 120144$
160	1600	$1600 \times 100,12 = 160192$
70	2500	$2500 \times 100,12 = 250300$

$$M_n = \frac{450 \times 3504,2 + 370 \times 14016,8 + 200 \times 120144 + 160 \times 160192 + 70 \times 250300}{450 + 370 + 200 + 160 + 70}$$

$$M_n = 59155$$

Sayıca ortalama mol kütlesi, sistemin tanecik sayısına göre değişen bir özelliği izlenerek bulunur. Donma noktası alçalması, kaynama noktası yükselmesi, buhar

basıncı düşmesi, ozmatik basınç ve son grup analizleri yöntemleri ile sayıca ortalama mol kütlesi hesabı yapılabilir.

4.2. Kütlece Ortalama Mol Kütlesi (M_w)

Kütlece ortalama mol kütlesi yinelenen birimli zincirlerin kütesinin, bütün zincirlerin meydana getirdiği toplam kütleyle oranlanmasına yani yinelenen birimli zincirlerin kütle kesirlerine bağlanabilir. Yukarıda sayıca ortalama mol kütlesi hesaplanan poli(metil metakrilat) örneğinin kütlece ortalama mol kütlesi aşağıdaki gibi hesaplanır. (M_w dağılımı GPC ile tespit edilebilir)

Çizelge 4.2. PMMA örneğinde M_w hesabında kullanılan datalar

Zincir sayısı	Yinelenen birim sayısı	Her bir zincirin molekül ağırlığı	X_i
450	35	$35 \times 100,12 = 3504,2$	0,0064
370	140	$140 \times 100,12 = 14016,8$	0,0256
200	1200	$1200 \times 100,12 = 120144$	0,2192
160	1600	$1600 \times 100,12 = 160192$	0,2922
70	2500	$2500 \times 100,12 = 250300$	0,4566

Çizelge 4.2.'de ki X_i , polimer içerisindeki i yinelenen birimli zincirlerin kütle kesrini göstermektedir. Örneğin 35 tane yinelenen birime sahip zincirlerin kütle kesri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$X_i = 3504,2 / (3504,2 + 14016,8 + 120144 + 160192 + 250300) = 0,0064$$

Çizelge 4.3. PMMA örneğinde her bir zincirin toplam kütleyle katkısı

Zincir sayısı	Her bir zincirin molekül ağırlığı	X_i	Her bir zincirin toplam kütleyle katkısı
450	$35 \times 100,12 = 3504,2$	0,0064	$3504,2 \times 0,0064 = 22,43$
370	$140 \times 100,12 = 14016,8$	0,0256	$14016,8 \times 0,0256 = 358,83$
200	$1200 \times 100,12 = 120144$	0,2192	$120144 \times 0,2192 = 26335,57$
160	$1600 \times 100,12 = 160192$	0,2922	$160192 \times 0,2922 = 46808,10$
70	$2500 \times 100,12 = 250300$	0,4566	$250300 \times 0,4566 = 114286,98$

$$M_w = 22,43 + 358,83 + 26335,57 + 46808,10 + 114286,98 = 187812$$

Polimerlerin kütlece ortalama mol kütlesi hesabında ışık saçılması yöntemi kullanılır. Bu yöntemde polimer çözeltilerine ışık gönderilir ve çözeltilerin saçtığı ışığın yoğunluğu ölçülür. Saçılan ışığın yoğunluğu ortamda bulunan moleküllerin sayısından çok moleküllerin büyüklüğüne bağlıdır. Günümüzde pratik olarak jel geçirgenlik kromatografisi ile polimerlerin mol kütlesi bulunmaktadır.

4.3. Viskozite Ortalama Mol Kütlesi(M_v)

Viskozite ölçümleriyle tespit edilen mol kütlesi türüne viskozite ortalama mol kütlesi denir. M_v 'nin değeri M_n ve M_w arasına düşer. M_v 'nin sayısal değeri M_w 'ye oldukça yakındır. Viskozite, akışkanın akışa karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Sıvıların ve çözeltilerin bir tüp içerisindeki akış hızı Poiseuille tarafından;

$$dV/dt = (\pi r^4 \Delta p)/(8\eta l) \quad (4.1)$$

ilişkisiyle sıvının viskozitesine (η) bağlı olarak verilmiştir. Eşitlik 4.1'de " r " ölçümlerde kullanılan tüpün yarıçapını, " l " tüp boyunu, " Δp " viskozimetre alt çizgisi ve akıştaki sıvının yüzeyi arasındaki hidrostatik basınç farkını gösterir. Uygulamada tüp yere dik tutularak ölçümler yapılır. Bu şartlarda, tüpteki sıvının iki seviyesi arasındaki basınç farkı eşitlik 4.2'de gösterildiği gibidir.

$$\Delta p = \Delta h \rho g \quad (4.2)$$

Eşitlik 4.2'de Δh , ölçümler boyunca sıvının tüpteki ortalama yüksekliği; ρ , sıvı yoğunluğu ve g , yer çekimi ivmesidir. Bağıntı 4.1 ve 4.2'nin birleştirilmesiyle sabit akış hızı varsayımında bir sıvının viskozitesi eşitlik 4.3'deki gibi ifade edilir.

$$\eta = (\pi r^4 \Delta h \rho g t)/(8lV) \quad (4.3)$$

Poiseuille eşitliği yardımıyla polimer çözeltilerinin bağlı akış sürelerini dolayısıyla bağlı viskozitelerini bulmak mümkündür.

$$\eta = (\pi r^4 \Delta p t)/(8lV) \quad (\text{polimer çözeltisi}) \quad (4.4)$$

$$\eta_0 = (\pi r^4 \Delta p_0 t_0) / (8lV) \quad (\text{solvent}) \quad (4.5)$$

Eşitlik 4.4 ve 4.5’de η ve t , polimer çözeltisinin viskozitesi ve akış süresini; η_0 ve t_0 solventin viskozitesi ve akış süresini göstermektedir. Yeterince seyreltik polimer çözeltilerinde, çözelti ve çözücü yoğunluklarının birbirine yakın olduğu varsayılıp $\Delta p \cong \Delta p_0$ alınarak eşitlik 4.4 ve 4.5’in birbirine oranlanmasıyla bağıl viskozite (η_r) değerine geçilir.

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = t / t_0 \quad (4.6)$$

Bağıl viskozite yerine bağıl viskoziteden 1 sayısı çıkarılarak elde edilen spesifik viskoziteyi (η_{sp}) kullanmak daha uygundur. Spesifik viskozite, çözünen moleküllerin etkisiyle çözücünün viskozitesindeki kısmi artışı vurgular.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (4.7)$$

Spesifik viskozite, çözelti derişiminden etkilenir ve derişimle değişimi Huggins bağıntısıyla verilir.

$$\eta_{sp} = [\eta]c + k' [\eta]^2 c^2 + \dots \quad (4.8)$$

Seyreltik polimer çözeltisi için eşitlik 4.8 ile gösterilen Huggins bağıntısı, üçüncü ve daha yüksek kuvvetten derişimler yok sayılarak eşitlik 4.9’daki gibi yeniden düzenlenebilir.

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k' [\eta]^2 c \quad (4.9)$$

Eşitlik 4.9’da c , polimer çözeltisinin derişimi ve k' , genellikle 0,35 ile 0,40 arası değişen Huggins sabitidir. η_{sp}/c , indirgenmiş spesifik viskozite, indirgenmiş viskozite sayısı ya da viskozite sayısı olarak adlandırılır. Eşitliklerde yer alan $[\eta]$, intrinsik viskozite ya da limit viskozite sayısı olarak bilinir. İntrensik viskozite $c=0$ ’ a yapılan ekstrapolasyonla bulunduğu için kuramsal bir viskozite türüdür. Bu anlamda intrinsik viskozite, moleküller arası etkileşimlerin gözlenmediği polimer

çözeltilerinde (sonsuz seyreltik), polimer moleküllerinin çözücü viskozitesini artırma yeteneğinin ölçüsünü gösterir. Çözeltideki polimer derişimi düştükçe n_{sp}/c oranı küçülür ve yeterince seyreltik çözeltilerde (sonsuz seyreltik) $[\eta]$ değerine ulaşılır. Bağlı viskozite ve spesifik viskozite birimsiz, indirgenmiş viskozite ve intrinsik viskozite ml/g gibi birimler alır.

Intrinsik viskozite değerinin tespit edebilmek için, polimerin en az dört farklı derişimde seyreltik çözeltisi hazırlanır. Çözücünün akış süresi ve polimer çözeltilerinin akış süreleri tespit edilir. Her bir polimer çözeltisi için bağıntı 4.6 ve 4.7'den η_{sp} değerleri hesaplanır. η_{sp}/c değerleri de bulunduktan sonra bağıntı 4.9'a uygun olarak c 'ye karşı grafiğe geçirilip elde edilen doğrunun y-kaymasından $[\eta]$ bulunur. Polimer çözeltilerinin intrinsik viskozitesi ile polimerin mol kütlesi Mark-Houwink eşitliği olarak bilinen aşağıdaki eşitlik ile birbirine bağlanmıştır.

$$[\eta] = KM_v^\alpha \quad (4.10)$$

Eşitlik 4.10 ile ifade edilen Mark Houwink eşitliğinde K ve α , Mark Houwink sabitleridir ve bu sabitler polimer-çözücü sistemine göre değişir.

Eşitlik 4.10'da M_v 'nin çekilmesiyle polimerin viskozite molekül ağırlığı tespit edilir. İlk olarak sentezlenen veya Mark Houwink sabitleri bilinmeyen polimerlerin Mark Houwink sabitlerini tespit edebilmek için sentezlenen polimerin mol kütlesinin öncelikle başka bir yöntem ile belirlenmesi gerekir.

Çizelge 4.4. Çeşitli Polimer-Solvent sistemleri için Mark Houwink sabitleri

Polimer	Solvent	T (°C)	K(x10 ³) (ml/g)	α	Mol Kütlesi Aralığı (x10 ⁻⁴)
Poli(bütıl akrilat)	Aseton	25	6,85	0,75	5-27
Poli(metil akrilat)	Toluen	30	7,79	0,697	25-190
Poli(metil metakrilat)	Aseton	25	7,5	0,70	8-137
Poli(metil metakrilat)	Toluen	25	7,1	0,73	4-330
Poli(metil metakrilat)	THF	25	7,5	0,72	-
Poli(metil metakrilat)	Kloroform	25	4,8	0,80	8-137
Poli(stiren)	Kloroform	25	7,16	0,76	12-280
Poli(stiren)	Toluen	25	7,5	0,75	12-280

4.4. Heterojenlik İndeksi (HI)

Polidispersite olarak da bilinen heterojenlik indeksi polimerin kütlece ortalama molekül ağırlığının sayıca ortalama molekül ağırlığına oranıdır. Bu oran polimer zincirlerinin büyüklükleri birbirlerine yaklaştıkça küçülür ve tek dağılımlı ideal polimer örneklerinde 1 değerini alır.

$$HI = M_w/M_n \quad (4.11)$$

Heterojenlik indeksinin sayısal değeri, uygulanan polimerizasyon yönteminden önemli oranda etkilenir ve ideal hal dışında değeri her zaman 1'den büyüktür.

5. POLİMERLERİN ISIL ÖZELLİKLERİ

Ticari polimerlerin çoğu amorf ve kristal bölgeleri birlikte örgülerinde bulunduran yarı-kristal polimerlerdir. Bu polimerlerin genel örgüsü, amorf faz içine gömülmüş kristal bölgelerden oluşan bir sisteme benzetilir. Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı kristal, yarı-kristal ya da amorf olmasıyla yakından ilişkilidir. Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılğandır. Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özellikleri gösterir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması sürdürülürse polimer kauçuğumsu davranışı da bırakarak zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır. Yarı-kristal polimerlerde amorf ve kristal bölgeler birlikte bulunur. Bu polimerler camsı geçiş sıcaklıkları altında amorf polimerler gibi kırılğandır. Kırılğanlık özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığında (T_e) termoplastik özelliklerini değıştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler. Tam kristal polimerler ise serttirler, camsı geçiş göstermezler ve belli bir erime sıcaklığında erirler. Amorf polimerlerde ise tespit edilebilir bir erime sıcaklığı gözlenmez.

5.1. Camsı Geçiş Sıcaklığı (T_g)

Camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan polimerlerin amorf ya da kristal bölgelerindeki zincirlerde yer alan atomlar ötelenme, titreşim, makaslanma gibi küçük moleküller için de geçerli olan atom hareketlerini sürdürürler. Ancak polimer zincirleri eğilip-bükülme türü hareketleri camsı geçiş sıcaklığı altında yapamazlar. Bu nedenle polimer zincirleri, dışarıdan yapılan mekaniksel etkiler altında biçimlerini değıştiremezler ve aşırı zorlamalarda kovalent bağlar üzerinden kırılırlar. Camsı geçiş sıcaklığına ulaşıldığında amorf bölgelerdeki zincirlerin kimyasal bağlar etrafında dönmesi için gerekli enerji karşılanır ve polimer zincirleri eğilip-bükülme hareketlerini yapabilirler. Bu anlamda; camsı geçiş sıcaklığı zincir hareketlerinin başladığı sıcaklıktır.

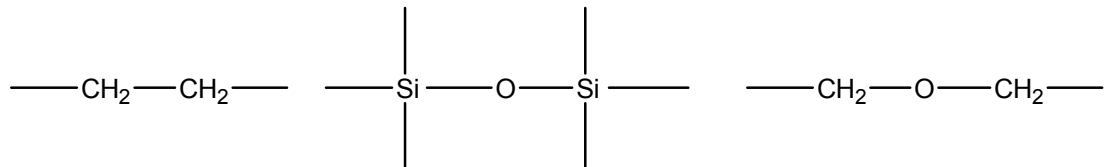
Camsı geçiş sıcaklığı yorumları bir çok durumda serbest hacim üzerinden yapılmaktadır. Polimerin kırılğan yapıdan yumuşak bir yapıya geçebilmesi için polimer zincirlerinin kendi etraflarında eğilip-bükülme hareketlerini yapabilmeye yetecek kadar bir hacme gereksinimleri vardır. Serbest hacim; toplam polimer hacmi içerisinde polimer zincirlerinin kendi hacimleri dışında kullanabilecekleri diğer boş yerlerin tamamı anlamındadır. Bir başka tanımı; toplam polimer hacmi içerisinde polimer molekülleri tarafından kullanılmayan hacim şeklinde yapılabilir.

5.1.1. Camsı Geçiş Sıcaklığını Etkileyen Faktörler

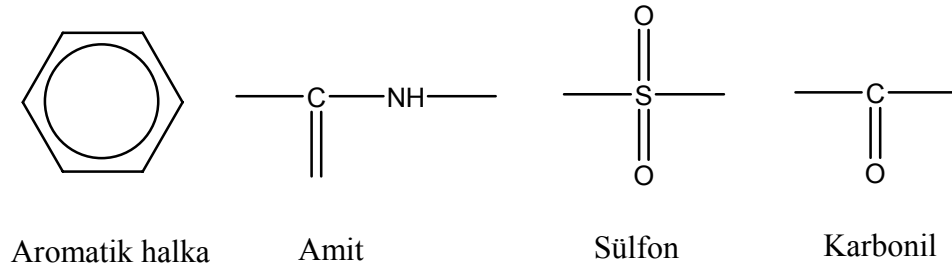
Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı; camsı geçiş sıcaklığını belirlemede kullanılacak yöntemin türünden, polimer örneğinin hazırlanış biçiminden veya deney sırasındaki soğutma veya ısıtma hızından etkilenebilmektedir. Polimerin kendi fiziksel veya kimyasal özelliği de camsı geçiş sıcaklığını değiştirebilmektedir. Genel olarak bağlar etrafında dönme kolaylığını veya zorluğunu ve serbest hacmin büyüklüğünü etkileyen her polimer özelliği camsı geçiş sıcaklığını etkiler. Camsı geçiş sıcaklığını etkileyen faktörler aşağıda sınıflandırılarak açıklanmıştır.

5.1.1.1. Zincir Esnekliğinin T_g Üzerine Etkisi

Zincir esnekliği, polimer zincirinin kimyasal bağlar etrafında dönme yeteneğinin bir ölçüsüdür. T_g 'yi etkileyen en fazla faktördür. Bağlar etrafında dönmenin kolay olduğu esnek zincirlere sahip polimerlerin T_g 'si sert zincirli polimerlerden daha düşüktür.



Şekil 5.1. Zincir esnekliğini arttıran gruplar

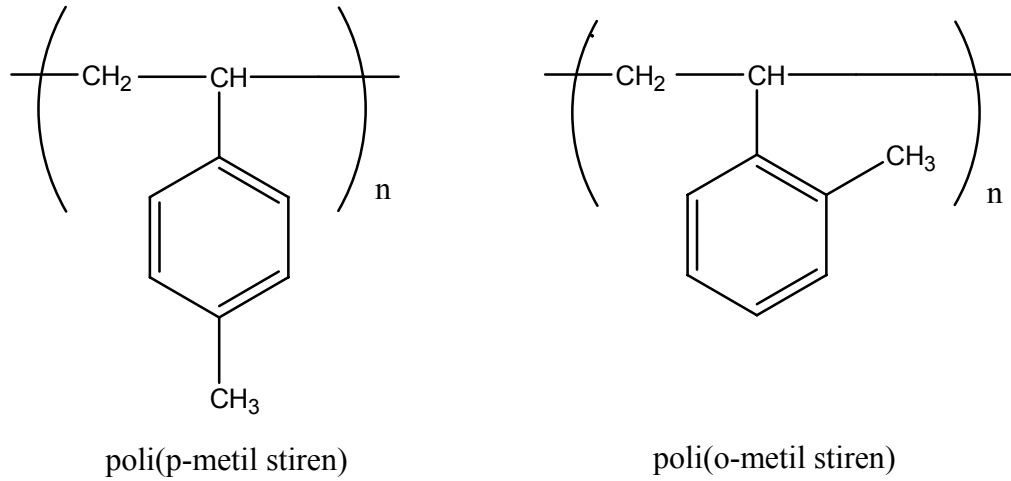


Şekil 5.2. Zincir esnekliğini azaltan gruplar

Şekil 5.1 ve 5.2’de zincir esnekliğini arttıran ve azaltan gruplara örnekler verilmiştir. Genelde Şekil 5.1’deki gruplara sahip polimerlerin T_g ’si Şekil 5.2’deki gruplara sahip polimerlerin T_g ’sinden daha düşüktür.

5.1.1.2. Sterik Engellemenin T_g Üzerine Etkisi

Sterik engelleme serbest hacmi azaltmasından dolayı camsı geçiş sıcaklığını yükseltir.

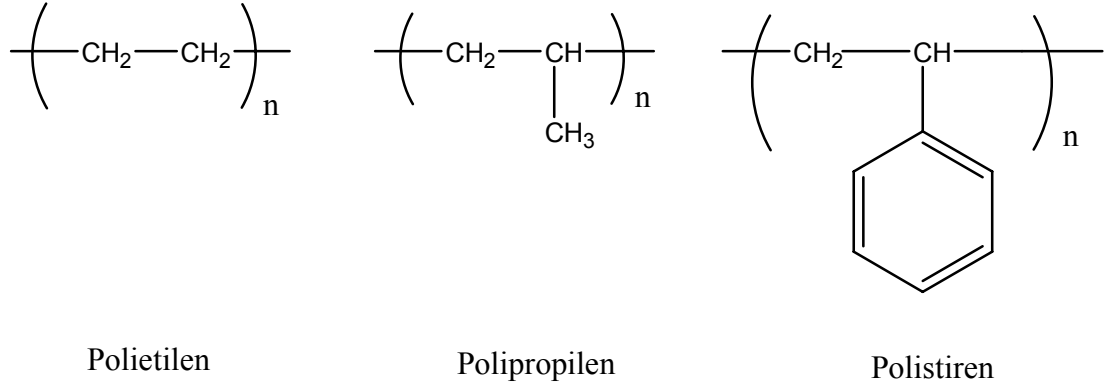


Şekil 5.3. Sterik engellemenin T_g ’ye etkisi

Şekil 5.3’deki poli(o-metil stiren)’in T_g değeri poli(p-metil stiren)’in T_g değerinden daha yüksektir. Çünkü metil grubunun benzen halkasına orto şeklinde bağlanmasıyla polimerin serbest hacmi azalmış ve buna bağlı olarak camsı geçiş sıcaklığı artmıştır.

5.1.1.3. Yan Grupların Büyüklüğünün T_g Üzerine Etkisi

Yan grup büyüdükçe bağlar etrafında dönme zorlaşır. Ayrıca yan grup irileştikçe zincir paketlenmesi zorlaşacağından camsı geçiş sıcaklığı yükselir.

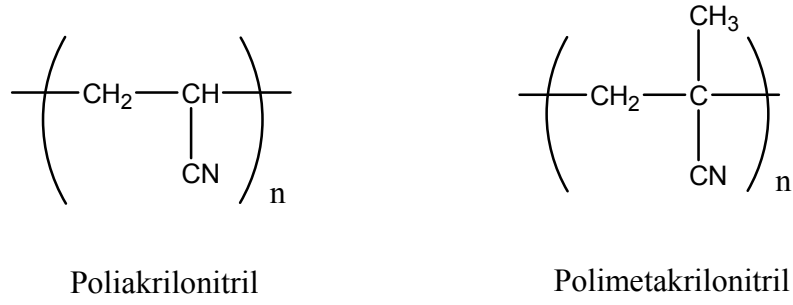


Şekil 5.4. Yan grupların büyüklüğünün T_g 'ye etkisi

Şekil 5.4'de T_g polietilen, polipropilen, polistiren sırasında artar. Yan grubun büyüklüğü yanında fiziksel şekli de T_g 'yi etkileyebilmektedir. Yan grupların bir dal biçiminde uzaması polimere dallanmış polimer görüntüsü verir. Yan grupların uzaması serbest hacmin artmasına, dolayısıyla T_g 'nin düşmesine sebep olur. Poli(metil akrilat), poli(etil akrilat), poli(propil akrilat) serisinde yan grup bir dal biçiminde uzamaktadır. Dolayısıyla T_g ; poli(metil akrilat), poli(etil akrilat), poli(propil akrilat) sırasında azalır.

5.1.1.4. α -Metil Grubu'nun T_g Üzerine Etkisi

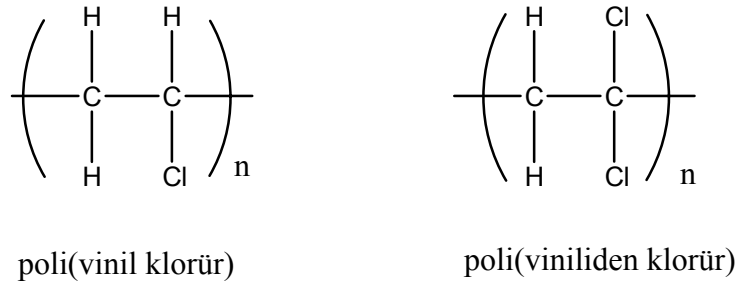
Polimer grubuna α -metil grubunun sokulmasıyla polimerin serbest hacmi azalır ve buna bağlı olarak T_g artar. Şekil 5.5'de gösterilen polimetakrilonitrilin camsı geçiş sıcaklığı poliakrilonitrilden daha fazladır. Aynı mantıkla poli(metil metakrilat)'ın T_g değeri poli(metil akrilat)'dan daha fazladır.



Şekil 5.5. α -Metil grubunun T_g 'ye etkisi

5.1.1.5. Simetrideki Artış'ın T_g Üzerine Etkisi

Polimer moleküllerinin simetrisinin artmasıyla birlikte polimer zincirlerinin esnekliği ve serbest hacmi artar. Buna bağlı olarak T_g değeri düşer.

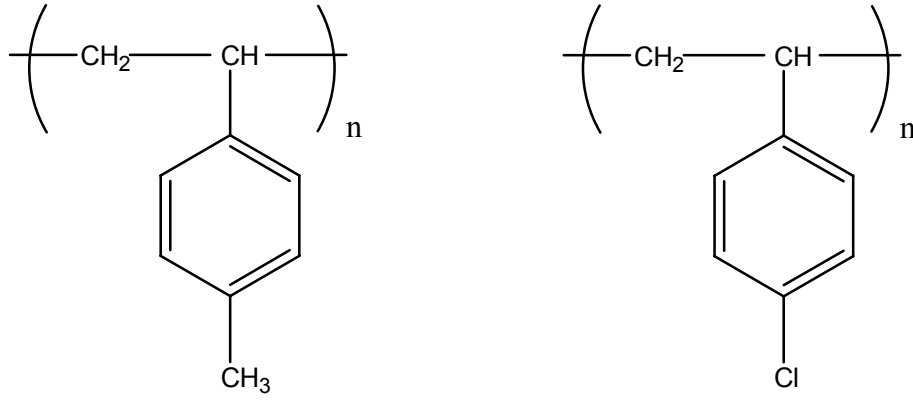


Şekil 5.6. Simetrideki artışın T_g 'ye etkisi

Şekil 5.6'da gösterildiği gibi poli(viniliden klorür)'ün simetrisi poli(vinil klorür)'den daha yüksektir. Bu nedenle poli(viniliden klorür)'ün T_g değeri poli(vinil klorür)'den daha düşüktür.

5.1.1.6. Polaritenin T_g Üzerine Etkisi

Polarlıktaki artışla birlikte zincirler birbirlerine yaklaşır, zincirlerin birbirleriyle olan etkileşimi artar, serbest hacim azalır ve buna bağlı olarak T_g artar. Şekil 5.7'de gösterildiği gibi ortama polar grubun girmesinden dolayı para-klor stirenin T_g değeri para-metil stirenin T_g değerinden daha fazladır.



Şekil 5.7. Polar grupların T_g üzerine etkisi

5.1.1.7. Dallanma ve Çapraz Bağın T_g Üzerine Etkisi

Zincirlerdeki dallanmalar, zincirlerin yaklaşmalarını sınırlayarak genelde serbest hacmi arttırıcı yönde etki yaparlar. Dallanmış polimerlerin yoğunluğu azalır. Bu nedenle dallanmış polimerlerin T_g değeri doğrusal yapılarından daha düşüktür. Polimer zincirleri arasındaki çapraz bağlar serbest hacmi azaltarak T_g 'nin yükselmesine sebep olur (yoğunluk artar). Düşük çapraz bağlı polimerlerde T_g izlenebilir. Çapraz bağ oranı belli bir değeri geçtiğinde polimerin T_g 'sinden söz edilemez.

5.1.1.8. Mol Kütlesinin T_g Üzerine Etkisi

Polimerin cinsine göre değişmekle birlikte genelde polimerlerin mol kütlesinin artışı T_g 'yi yükseltir. Ancak mol kütlesi belli bir değere ulaştıktan sonra polimerin T_g 'si çok küçük sapmalar hariç değişmez.

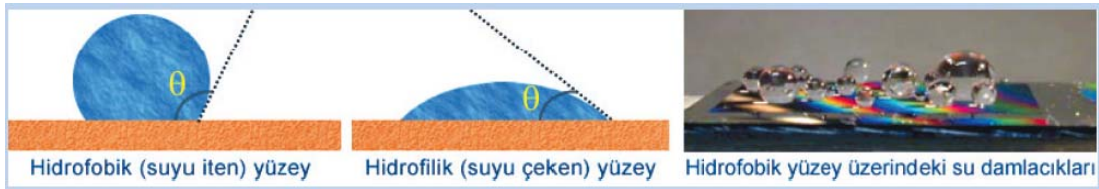
5.1.1.9. Geometrik İzomerliğin T_g Üzerine Etkisi

Geometrik izomerlik veya cis-trans izomerliği ana zinciri üzerinde çift bağlar bulunan polimerler için geçerlidir. Geometrik izomerlik çift bağı oluşturan her bir karbon atomunda, farklı iki atom ya da grup bulunursa ortaya çıkar. Cis yapılar trans yapılara göre daha esnektir ve bu nedenle cis yapılarda bağlar etrafında dönme daha kolaydır. Cis yapının T_g değeri trans yapının T_g değerinden daha düşüktür.

6. TEMAS AÇISI VE SERBEST YÜZEY ENERJİ

6.1. Temas Açısı Kavramı

Temas açısı bir katının bir sıvı tarafından ıslatılma miktarının nicel ölçümüdür. Temas açısı 90 dereceden küçükse sıvı yüzeyi ıslatıyor, 90 dereceden büyükse ıslatmıyor denir. Su damlası yüzeyde yayılma eğilimi gösteriyorsa buna hidrofilik yüzey, damla yayılmak yerine küresel bir şekilde durma eğilimi gösteriyorsa hidrofobik yüzey adı verilir. Eğer yüzeyler bu eğilimleri çok fazla gösteriyorsa, yani su damlası tamamen yayılıyorsa ve yüzeyle yaptığı açı 5 dereceden küçükse buna süperhidrofilik, damla neredeyse küresel bir şekilde duruyorsa ve yüzeyle yaptığı açı 150 dereceden büyükse buna süperhidrofobik yüzeyler denir. Yunancada “hydro” su, “phobos” korku, “philia” ise arkadaşlık anlamına gelir. Bunları sırası ile birleştirirsek hidrofobik sudan korkan, yani suyu sevmeyen; hidrofilik ise suyla arkadaş yani suyu seven anlamına gelir. Süperhidrofobik ve süperhidrofilik ise sırasıyla suyu çok seven ve sudan nefret eden anlamına gelmektedir.

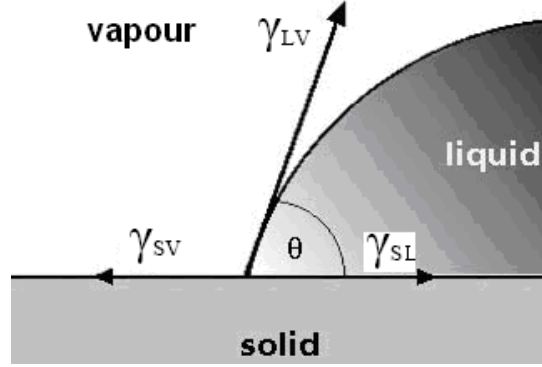


Şekil 6.1. Hidrofilik ve Hidrofobik yüzeylerin Şematik Gösterimi

Denge temas açısı ilk olarak 1805 yılında Thomas Young tarafından ele alınmıştır. Young’a göre katı yüzeyi oldukça pürüzsüz ve kimyasal olarak homojen ise denge temas açısını katı, sıvı ve buhar tarafından oluşturulan üç fazın yüzeyler arası gerilim kuvvet dengesi oluşturur. Kuvvet dengesi eşitlik 6.1’de gösterilen Young eşitliği olarak bilinen eşitlikle ifade edilir.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (6.1)$$

Denklem 6.1’de θ Young temas açısı, γ_{sv} katı-buhar, γ_{sl} katı-sıvı ve γ_{lv} ise sıvı-buhar ara yüzeylerindeki yüzey gerilimleridir. Şekil 6.2.’de katı bir yüzeydeki bir sıvı damlasının yüzey gerilimi bileşenleri gösterilmiştir.



Şekil 6.2. Katı bir yüzeydeki bir sıvı damlasının yüzey gerilimi bileşenleri

6.1.1. Temas Açısını Etkileyen Faktörler

Temas açısını etkileyen en önemli faktörler katının yüzey enerjisi ve yüzey pürüzlülüğüdür. Yüzey enerjisi yüzey gerilimi sonrası ortaya çıkar. Bir kristal yapı düşünürsek, bu kristalin içindeki bir atom her yönden çekme kuvvetine maruz kaldığı için kararlı bir şekilde yerini koruyabilir. Yüzey atomları için aynı şey söz konusu değildir. Yüzey atomu, içerdeki bir atoma uygulanan çekme kuvvetinin yarısını hisseder ve bu yüzden yüzeyden kopma eğilimi gösterir. Bu olay da yüzey gerilimini oluşturur. Yüzey gerilimi düştükçe temas açısı da düşer. Yüzey pürüzlülüğünün artması ise hem hidrofilik hem hidrofobik özelliklerin artmasına neden olur. Pürüzlülük olmadan ulaşılabilecek maksimum temas açısı hidrofobik bir yüzey için 120 dereceyi geçmez. Pürüzlülük yüzeyle su damlası arasında hava sıkışmasını sağladığı için aradaki etkileşme miktarını da düşürür ve buna bağlı olarak temas açısı hidrofobik yüzeylerde artar.

Bir başka ifadeyle temas açısı; sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı-katı arası çekim kuvvetlerinin (adezyon kuvvetleri) göreceli büyüklüğüne bağlıdır. Kohezyon kuvvetlerinin büyüklüğü,

adhezyon kuvvetlerinin büyüklüğünden ne kadar fazla ise, sıvı-katı arasındaki temas açısı da o kadar büyük olur.

6.1.2. Temas Açısı Karmaşası

Young denklemine göre yüzey ideal olmalıdır. İdeal yüzeyler; kimyasal homojenliğe sahip pürüzsüz yüzeylerdir. İdeal yüzeyler tek bir temas açısı sonucu verir. Gerçek yüzeylerde ise yani heterojen ve pürüzlü yüzeylerde damla temas eden hatlar boyunca farklı temas açıları verebileceğinden tam anlamıyla Young eşitliğinden hesaplanan değerde değildir fakat Young eşitliğinden hesaplanan değere yakındır. Temas açısı karmaşasını ifade edebilmek için ilerleyen ve gerileyen temas açısı kavramlarına değinmek gerekir. İdeal olmayan bir yüzey üzerinde bulunan bir damla için yüzeye bir eğim verilecek olursa temas açısı ilerleyen sıvı kenarında maksimum ve gerileyen sıvı kenarında minimum değerine ulaşır. Bu nedenle maksimum ve minimum değerler sırasıyla “ilerleme” ve “gerileme” temas açısı olarak adlandırılır ve aralarındaki fark eşitlik 6.2’de gösterildiği gibi temas açısı karmaşasını (hysteresis) verir.

$$H \equiv \theta_a - \theta_r \quad (6.2)$$

Denklem 6.2’de H, temas açısı karmaşasını; θ_a ilerleyen (Advancing) temas açısını; θ_r gerileyen (receding) temas açısını göstermektedir. Pratikte eşitlik 6.3’de gösterildiği gibi ilerleyen temas açısı denge temas açısına eşittir veya denge temas açısından büyüktür. Gerileyen temas açısı ise denge temas açısından küçüktür.

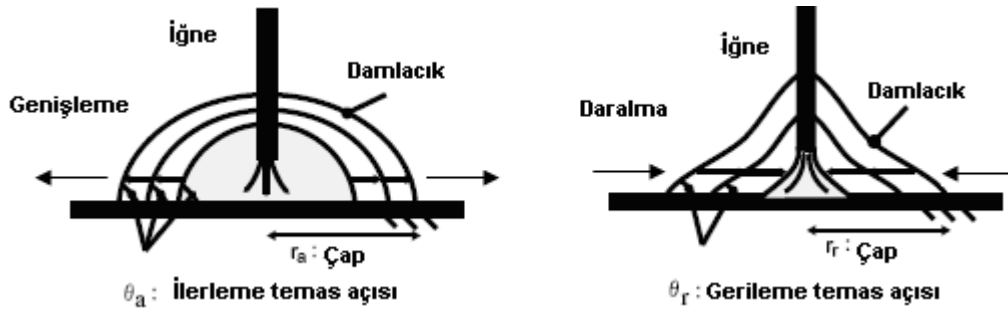
$$\theta_a \geq \theta_e > \theta_r \quad (6.3)$$

Eşitlik 6.3’de θ_e denge (equilibrium) temas açısını göstermektedir.

Katı bir yüzey üzerinde bulunan bir damla için yüzeye eğim verilmeyerek de ilerleyen ve gerileyen temas açılarını tespit etmek mümkündür. Şekil 6.3’de görüldüğü gibi ilerleyen temas açısını ölçmek için yüzey üzerinde şırınga ile oluşturulan su damlası ve şırınga birbiriyle temas ettirilerek su damlasının hacmi

arttırılır. Bu şekilde ölçülen temas açısı ilerleyen temas açısıdır. Gerileyen temas açısını ölçmek içinse şekil 6.3’de görüldüğü gibi şırınga ve su damlası yine birbirleriyle temas ettirilir ve su damlasının hacmi çekilerek azaltılır. Bu şekilde ölçülen temas açısı gerileyen temas açısıdır.

Temas açısı karmaşasını etkileyen en önemli iki faktör yüzey pürüzlülüğü ve kimyasal heterojenliktir. Yüzey pürüzlülüğünün artması ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasındaki farkı artırır. Böylelikle pürüzlülüğünün artmasıyla birlikte temas açısı karmaşası artar. Aynı şekilde kimyasal heterojenliğin artmasıyla birlikte de



Şekil 6.3. İlerleyen ve Gerileyen Temas açısı ölçümleri

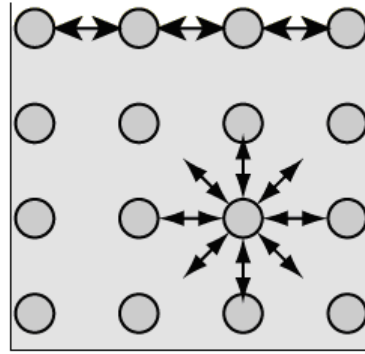
temas açısı karmaşası artar. Kirlilik, damla boyutu, moleküler yönelim ve deformasyon ve sıvı moleküllerin geçişi temas açısı karmaşasını etkileyen diğer faktörlerdir.

6.1.3. Optik Teleskop Yöntemiyle Temas Açısı Ölçümü

Optik teleskop yöntemi ile bir sıvı veya bir gazın bir katı yüzey ile teması sonucu oluşan damlanın veya hava kabarcığının yüzey ile yaptığı açının kesit fotoğrafı çekilir. Bilgisayar kontrollü çekilen bu fotoğrafların filmlerinden yararlanılarak açının tanjantı ölçülerek doğrudan temas açısı hesaplanır. Optik teleskop yöntemiyle temas açısı ölçümlerinde en çok kullanılan yöntem durgun damla yöntemidir. Durgun damla yöntemi katı/sıvı ikili faz sistemlerinden oluşur. Bu sistem katı örneğin açıölçer üzerine yerleştirilerek, mikro şırınga ile yüzeye sıvı damlası damlatılması prensibine göre çalışır. Oluşan sıvı damlasının temas açısı bilgisayar kontrollü kameraya kaydedilmesiyle hesaplanır.

6.2. Yüzey Gerilimi

Sıvılarda maddenin iç kısmındaki bir atom, komşu atomlar tarafından her yönden eşit bir kuvvetle çekilir. Böylece iç kısımdaki bir atoma tesir eden bütün kuvvetler dengede olur ve atomlar arası mesafe sabit kalır. Ancak bu durum maddenin yüzeyinde değişir. Yüzeydeki bir atoma içerdeki atomlar tarafından uygulanan çekme kuvveti, yüzey üzerindeki gaz ortamın atomları tarafından dengelenemez. Bunun sonucunda yüzeydeki atomlarla içerdeki komşu atomlar arasında mesafe azalır ve dengelenmemiş kuvvetlerden doğan bir enerji fazlalığı ortaya çıkarak sıvı yüzeyi sanki gözle görülmeyen bir membranla (zarla) kaplıymış gibi davranır. Bu olaya “yüzey gerilmesi” adı verilir ve bu gerilme dengelenmemiş kuvvetlerin bileşkesine eşittir.



Şekil 6.4. Sıvı içindeki ve yüzeydeki moleküllerin birbiri ile olan etkileşimi

Bir diğer ifadeyle yüzey gerilimi, birim yüzey alanının sabit sıcaklık ve basınçta küçük miktarda arttırmak için uygulanan kuvvettir. Yüzey geriliminin etkisi altındaki sıvı yüzeyi sıvının iç kısımlarından daha farklı özelliklere sahip olacaktır. Bir sıvının yüzeyi, yüzey geriliminden dolayı gerilmiş elastik bir sıvı gibi davranma eğilimindedir.

6.3. Serbest Yüzey Enerji

Serbest yüzey enerji, sabit sıcaklıkta birim yüzey alanını bir metrekare genişletmek için harcanması gereken enerjidir. Sıvılar için yüzey gerilimi ile serbest

yüzey enerjisi arasında nümerik olarak fark yoktur. Sıvılarda yüzeyle sıvının içi arasında dinamik bir denge olduğundan, sıvının her noktasında serbest yüzey enerji değeri aynıdır.

Katı yüzeylerde de aynı sıvılardaki gibi, moleküllerdeki denkleşmemiş kuvvetlerin etkilerinden dolayı serbest enerji meydana gelir. Katı yüzeyindeki serbest yüzey enerji her noktada aynı değildir. Katılardaki yüzey moleküllerinin hareketleri sıvılara oranla çok daha küçüktür. Katıların yüzeyleri, serbest yüzey enerjisini minimize edebilecek makroskobik özellikleri genelde göstermezler. Katıların çoğu dengeye gelmemiş durumdadır ve pratik olarak yüzey yapıları bazı eksiklik, engebeli ve yüzey dalgalarından dolayı geniş ölçüde donmuş olarak nitelendirilir. Katıların serbest yüzey enerjileri doğrudan ölçülemediği için temas açısı ölçümlerinden yararlanılarak dolaylı olarak ölçülür.

6.3.1. Owens-Wendt Metoduyla Serbest Yüzey Enerji Hesabı

Fowkes metodu veya geometrik ortalama yaklaşımı metodu olarak da bilinir. Bu yöntemle serbest yüzey enerji hesabı yapılırken iki farklı sıvının katı yüzeyle yaptığı temas açısı sonuçları birlikte değerlendirilir.

Fowkes 1964 yılında kohezyon ve adezyon işini; dispersiyon, polar, indüksiyon ve hidrojen bağı komponentlerine ayırmayı önermiştir.

$$W_c = W_c^d + W_c^p + W_c^i + W_c^h + \dots \quad (6.4)$$

$$W_a = W_a^d + W_a^p + W_a^i + W_a^h + \dots \quad (6.5)$$

Katı ve sıvı arasındaki adezyon işinin dispersiyon bileşeni eşitlik 6.6'daki gibi ifade edilir.

$$W_a^d = [(W_c^d)_s(W_c^d)_{LV}]^{1/2} = 2 (\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (6.6)$$

Kohezyon terimi, aynı tip moleküller arasındaki fiziksel etkileşimleri ifade etmek için kullanılır. Kohezyon işi ise bir sıvı veya katı kolonunun her bir birim

alanını ikiye bölüp yeni bir yüzey oluşturabilmek için yapılması gereken tersinir iştir. Adezyon terimi ise farklı tip moleküller arasındaki etkileşimleri ifade etmek için kullanılır. Adezyon işi ise iki farklı sıvının her bir birim alanını ikiye bölüp yeni bir yüzey oluşturabilmek için yapılması gereken tersinir iştir. Adezyon işi Dupre tarafından eşitlik 6.7'deki gibi formüle edilmiştir.

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (6.7)$$

Kohezyon işi ise eşitli 6.8'deki gibi ifade edilir.

$$W_c = 2\gamma \quad (6.8)$$

Eşitlik 6.7 katı-sıvı sistemlerinin dispersiyon kuvvetlerine uygulanırsa eşitlik 6.9 elde edilir.

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (6.9)$$

Eşitlik 6.9'un eşitlik 6.6 ile birleştirilmesiyle denklem yeni bir hal alır.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_{LV} - 2 (\gamma_S^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (6.10)$$

Eşitlik 6.10'nun eşitlik 6.1'deki Young eşitliği ile birleştirilmesiyle eşitlik 6.11'de gösterildiği gibi Young-Fowkes eşitliği elde edilir.

$$\gamma_{LV} \cos\theta = -\gamma_{LV} + 2 (\gamma_S^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} - \gamma_{SV} \quad (6.11)$$

Eşitlik 6.11'in düzenlenmesiyle birlikte Young-Fowkes eşitliği eşitlik 6.12'deki gibi olur.

$$\cos \theta_e = -1 + 2(\gamma_S)^{1/2} [(\gamma_{LV}^d)^{1/2} / \gamma_{LV}] \quad (6.12)$$

1969'da Owens ve Wendt, Fowkes eşitliğini baz alarak yeni ve çok kullanışlı bir eşitlik elde etmiştir. Owens ve Wendt yüzey gerilimini dispersiyon ve polar

olmak üzere iki bileşenine ayırarak geometrik ortalama yaklaşımıyla yeni eşitlik türetmişlerdir.

$$W_a = 2 [(\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + (\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p)^{1/2}] \quad (6.13)$$

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (6.14)$$

Eşitlik 6.13’de W_a yerine eşitlik 6.9’daki ifade kullanılırsa;

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2[(\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + (\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p)^{1/2}] \quad (6.15)$$

Eşitlik 6.15 Young eşitliği ile birleştirilirse Owens Wendt metoduyla serbest yüzey enerji hesaplayabilmek için kullanılan temel bağıntı elde edilir.

$$\gamma_{LV} (1 + \cos\theta_e) = 2[(\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + (\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p)^{1/2}] \quad (6.16)$$

Owens ve Wendt deneysel olarak serbest yüzey enerji hesaplamalarını iki sıvı kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Su için $\gamma_{LV}^d = 21,8$ mN/m ve $\gamma_{LV}^p = 51,0$ mN/m; ve metilen iyodür için $\gamma_{LV}^d = 49,5$ mN/m ve $\gamma_{LV}^p = 1,3$ mN/m değerlerini kullanmışlardır. Owens ve Wendt polimerik yüzeylerin suyla ve metilen iyodürle yaptığı temas açılarını ölçtükten sonra eşitlik 6.16’da yerine koyarak iki bilinmeyenli iki denklem elde etmişlerdir. Bu iki denklemi ortak olarak çözerek γ_{SV}^d ve γ_{SV}^p değerlerini hesaplamışlardır. Toplam serbest yüzey enerjisini ise ($\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p$) bu iki değer toplamıyla hesaplamışlardır.

Owens ve Wendt’in geometrik ortalama yaklaşımı 30 seneden fazla kullanılmıştır ve bir çok makalede serbest yüzey enerji hesabı bu yöntemle yapılmıştır. Fakat bütün polar materyallerin bütün diğer polar materyallerle onların iç polar kohezif kuvvetlerinin fonksiyonu olarak etkileştiği varsayımını kabul ettiği için Owens ve Wendt metodu ile serbest yüzey enerji hesabı tam doğru değildir. Polar etkileşimlerin bir çoğunun elektron alımı ve verimine yani asit baz etkileşimlerine dayandığı tespit edilmiştir ve kuvvetli ara-yüzey etkileşimleri sadece bir fazın asidik

ve diğer fazın bazik olduğu durumlarda gerçekleşmektedir. Böylelikle geometrik ortalama yaklaşımını polar etkileşimler için kullanmak anlamsızdır.

Çizelge 6.1’de çeşitli test sıvılarına ait γ_{LV} , γ_{LV}^d ve γ_{LV}^p değerlerine yer verilmiştir. Bu değerler kullanılarak Owens Wendt yöntemiyle serbest yüzey enerji hesaplanabilir.

Çizelge 6.1. Çeşitli test sıvılarının yüzey gerilimi bileşenleri

Sıvı	γ_{LV} (mN/m)	γ_{LV}^d (mN/m)	γ_{LV}^p (mN/m)
Su	72,8	21,8	51,0
Gliserol	64,0	37,0	27,0
Formamit	58,0	39,5	18,5
Metilen iyodür	50,8	48,5	2,3
α -Bromonaftalen	44,4	44,4	0

6.3.2. Van Oss-Good Metoduyla Serbest Yüzey Enerji Hesabı

Van Oss-Good metoduyla serbest yüzey enerji hesabı asit baz yaklaşımına dayanır. Bu nedenle bu yöneme asit-baz yöntemi de denir. 1985 yılında makroskobik sistemler arasındaki etkileşimi ifade eden Lifshitz teorisini baz alarak van Oss, Good ve Chaudhury katı yüzeylerin serbest yüzey enerjisini hesaplamak için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde katı yüzeyleri Lifshitz-van der Waals etkileşimlerini simgeleyen γ_s^{LW} ve asit baz etkileşimlerini simgeleyen γ_s^{AB} terimlerini içerir. γ_s^{LW} terimi dispersiyon, dipolar ve indüksiyon etkileşimlerinin tümünü içine alır. γ_s^{AB} hidrojen bağlarında olduğu gibi bütün elektron alışverişlerinden meydana gelen etkileşimleri içine alır. Bu yöneme göre adezyon işi eşitlik 6.17’deki gibi ifade edilir.

$$-W_a = \Delta G_{SL} = \Delta G_{SL}^{LW} + \Delta G_{SL}^{AB} \quad (6.17)$$

Denklem 6.17 deki LW bileşeninin açılımı eşitlik 6.18’deki gibidir.

$$\Delta G_{SL}^{LW} = (\Delta G_s^{LW} \Delta G_L^{LW})^{1/2} \quad (6.18)$$

Eşitlik 6.18 Fowkes yaklaşımındaki eşitlik 6.6 ile uyumludur ve bu haliyle γ_{SL}^{LW} eşitlik 6.19'daki gibi ifade edilir.

$$\gamma_{SL}^{LW} = \gamma_S^{LW} + \gamma_L^{LW} - 2 (\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW})^{1/2} \quad (6.19)$$

$$-\Delta G_{SL}^{LW} = \gamma_S^{LW} + \gamma_L^{LW} - \gamma_{SL}^{LW} \quad (6.20)$$

Eşitlik 6.19 ile 6.20'nin birleştirilmesiyle;

$$-\Delta G_{SL}^{LW} = 2 (\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW})^{1/2} \quad (6.21)$$

Van Oss ve Good asit-baz etkileşimlerini eşitlik 6.22'deki gibi ifade etmiştir.

$$-\Delta G_{SL}^{AB} = 2[(\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{1/2} + (\gamma_S^- \gamma_L^+)^{1/2}] \quad (6.22)$$

Eşitlik 6.21 ve 6.22'nin 6.17 eşitliğiyle birleştirilmesiyle;

$$-\Delta G_{SL} = 2[(\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW})^{1/2} + (\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{1/2} + (\gamma_S^- \gamma_L^+)^{1/2}] \quad (6.23)$$

Young-Dupre eşitliği eşitlik 6.24'deki gibidir.

$$-\Delta G_{SL} = W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (6.24)$$

Eşitlik 6.23'ün Young-Dupre eşitliği olan eşitlik 6.24 ile birleştirilmesiyle Asit-baz yaklaşımıyla serbest yüzey enerji hesabı için kullanılan temel eşitlik elde edilir.

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = 2[(\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW})^{1/2} + (\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{1/2} + (\gamma_S^- \gamma_L^+)^{1/2}] \quad (6.25)$$

Asit-baz yaklaşımıyla serbest yüzey enerji hesabında kullanılan diğer temel eşitlikler;

$$\gamma_i^{AB} = 2(\gamma_i^+ \gamma_i^-)^{1/2} \quad (6.26)$$

$$\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^{LW} + \gamma_{LV}^{AB} \quad (6.27)$$

$$\gamma_{LV}^{AB} = 2(\gamma_{LV}^{+} \gamma_{LV}^{-})^{1/2} \quad (6.28)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} \quad (6.29)$$

$$\gamma_s^{AB} = 2(\gamma_s^{+} \gamma_s^{-})^{1/2} \quad (6.30)$$

Asit-baz yaklaşımıyla serbest yüzey enerji hesabı 6.25, 6.26, 6.27, 6.28, 6.29 ve 6.30 eşitlikleri ortak olarak çözülerek gerçekleştirilir. Özcan ve Hasırcı 2007; Poli(metil metakrilat)'ı kloroform içinde çözerek hazırlanan çözeltilerden ince film oluşturmuşlardır. Oluşturulan filmlerin serbest yüzey enerjisini çeşitli test sıvıları kullanarak çeşitli yöntemlerle hesaplamışlardır.

Çizelge 6.2. Çeşitli test sıvılarının Van Oss-Good yönteminde kullanılan bileşenlerinin yüzey gerilimi değerleri (mN/m)

Sıvı	γ_{LV}	γ_{LV}^{LW}	γ_{LV}^{AB}	γ_{LV}^{+}	γ_{LV}^{-}
Su	72,8	21,8	51,0	25,5	25,5
Gliserol	64,0	34,0	30,0	3,92	57,4
Etilen glikol	48,0	29,0	19,0	1,92	47,0
Formamit	58,0	39,5	19,0	2,28	39,6
Metilen iyodür	50,8	50,8	0	0	0
Dimetil sülfoksit	44,0	36,0	8,0	0,5	32,0
Kloroform	27,2	27,2	0	3,8	0
α -Bromonaftalen	44,4	44,4	0	0	0

Çizelge 6.3'de hazırlanan PMMA filmlerin su, formamit ve metilen iyodür ile yaptıkları denge temas açıları, çizelge 6.4'de bu açılar temel alınarak Owens-Wendt yöntemiyle hesaplanan serbest yüzey enerji değerleri ve çizelge 6.5'de Asit-baz yaklaşımıyla su-formamit-metilen iyodür sıvıları kullanılarak hesaplanan serbest yüzey enerji değerlerine yer verilmiştir.

Çizelge 6.3. PMMA'nın çeşitli test sıvıları ile yaptığı temas açısı değerleri

Test Sıvıları	Denge Temas Açıları
Su	63,51
Formamit	49,11
Metilen İyodür	32,46

Çizelge 6.4. Owens-Wendt yöntemiyle PMMA için hesaplanan serbest yüzey enerji değerleri

Sıvı çiftleri	γ_s^d (mN/m)	γ_s^p (mN/m)	γ_s^t (mN/m)
Su-Formamit	21,83	18,61	40,44
Su-Metilen İyodür	43,17	9,45	52,63

Çizelge 6.5. Asit-baz yaklaşımıyla PMMA için hesaplanan serbest yüzey enerji değerleri

Kullanılan sıvı üçlüsü	γ_s^t	γ_s^{LW}	γ_s^-	γ_s^+	γ_s^{AB}
Su-Formamit-Bromonaftalen	41,714	39,818	7,546	0,119	1,896
Su-Metilen İyodür-Formamit	44,206	43,173	7,918	0,034	1,032

Yang 2006; Perfloraakrilat, metil metakrilat ve bütül akrilat monomerlerini kullanarak emülsiyon polimerizasyonu ile çeşitli flora akrilat yüzdelere sahip kopolimerler sentezlemişlerdir. Sentezlenen kopolimerlerden hazırlanan ince filmlerin su ve metilen iyodür ile yaptığı denge temas açıları ölçülerek Owens-Wendt yöntemiyle serbest yüzey enerji hesabı yapılmıştır. Çizelge 6.6’da kopolimer içindeki kütlece flora akrilat (FA) yüzdesine bağlı olarak oluşturulan yüzeylerin serbest yüzey enerji değerlerine yer verilmiştir.

Çizelge 6.6. Değişik miktarlarda FA miktarı içeren kopolimerlerin yüzey özellikleri

FA(wt%)	θ (Su)	θ (Metilen iyodür)	γ_s^t (mN/m)	γ_s^d (mN/m)	γ_s^p (mN/m)
0,0	69,5	55,7	41,5	31,0	10,5
0,5	85,4	67,7	29,4	24,1	5,3
1,0	92,1	71,8	25,3	21,9	3,4
2,0	98,8	72,3	23,2	21,6	1,6
3,0	101,8	75,0	21,3	20,0	1,3
4,0	102,5	78,9	19,5	18,1	1,4
6,0	107,8	85,7	15,8	14,7	1,1

7. MATERİYAL – METOT

7.1. Materyal

7.1.1. Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri

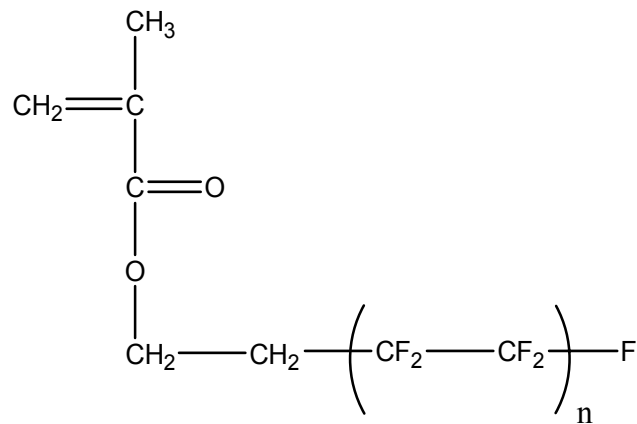
Bu çalışmada kullanılan temel kimyasallar monomer, solvent ve polimerizasyonu başlatmak için kullanılan başlatıcıdır.

7.1.1.1. Kullanılan Monomerler

Deneylerde kullanılan monomerler perfloro metakrilat, metil metakrilat, bütül akrilat ve siloksan akrilatdır.

7.1.1.1.1. Perfloro Akrilat (FA)

Bu çalışmada perfloro akrilat olarak CAS ismi 1H,1H,2H,2H-Perfloroalkilmetakrilat esterleri ve özel ismi ZONYL-TM olan Dupont'un üretmiş olduğu monomer kullanılmıştır.



Şekil 7.1. Zonyl-TM'nin açık formülü

Şekil 7.1’de gösterilen açık formülde (CF₂) gruplarının sayısı n ile gösterilmiştir. Burada “n” 4 ile 5 arasında değişmektedir. Çizelge 7.1’de Zonyl-TM’nin içeriğine yer verilmiştir.

Çizelge 7.1. Zonyl-TM’nin spesifikasyonları

İçerik	Limit wt%	Ortalama değer wt%
Perfloroalkiletil metakrilat	90,0 min	95,0
Perfloroalkiletil alkol	3,0 max	2,0
Floro polimer	3,0 max	2,0
Su	0,5 max	0,07
Metil metakrilat	1,0 max	0,9
Siklohekzan	1,0 max	0,5

Zonyl-TM oda sıcaklığında bal kıvamında, sarı renkli içinde belli ölçüde katı partiküller içeren bir monomerdur. Çizelge 7.2’de Zonyl-TM’nin fiziksel özelliklerine yer verilmiştir.

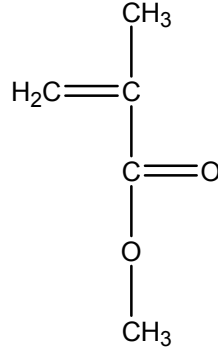
Çizelge 7.2. Zonyl-TM’nin fiziksel özellikleri

Molekül formülü	Rf-CH ₂ CH ₂ OC(O)C(CH ₃)=CH ₂
Molekül ağırlığı	534 g/mol
Biçimi	İçerisinde çok az katı partiküller içeren sıvı
Renk	Bal sarısı
Erime noktası	50-60 °C
Yoğunluğu 25 °C	1,523 g/ml
Sudaki çözünürlüğü, wt%	0
Asetondaki çözünürlüğü, wt%	>50
Metil etil ketondaki çözünürlüğü, wt%	>50
Alevlenme (flash) noktası	>104
Florin, %	60,4
Kaynama noktası	210-350 °C

Bu çalışmada Zonyl-TM hiçbir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan satın alındığı gibi kullanılmıştır.

7.1.1.1.2. Metil Metakrilat (MMA)

Metil metakrilat molekül formülü $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ olan ve oda şartlarında sıvı halde bulunan bir monomerdur. Şekil 7.2’de metil metakrilatın açık formülü gösterilmiştir.



Şekil 7.2. Metil metakrilatın açık formülü

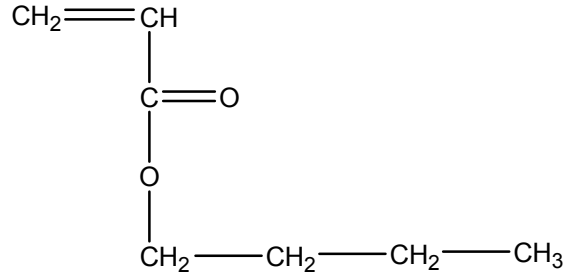
Çizelge 7.3. Metil metakrilatın fiziksel özellikleri

Molekül formülü	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$
Molekül ağırlığı	100,12 g/mol
Yoğunluk, 25 °C	0,94 g/cm ³
Erime noktası	- 48 °C
Kaynama noktası	101 °C
Sudaki çözünürlüğü, 25 °C	1,5 g/100ml
Viskozite, 20 °C	0,6 cP
Dipol momenti	1,6-1,97 D
Refraktif indeks, 25 °C	1,4142
Tutuşma sıcaklığı	435 °C

Bu çalışmada Tekkim’den satın alınan teknik metil metakrilat hiçbir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan satın alındığı gibi kullanılmıştır.

7.1.1.1.3. Butil Akrilat (BuA)

Butil akrilat molekül formülü $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$ olan berrak yani renksiz bir görünüşü olan oda şartlarında sıvı halde bulunan bir monomerdur.



Şekil 7.3. Butil Akrilatın açık formülü

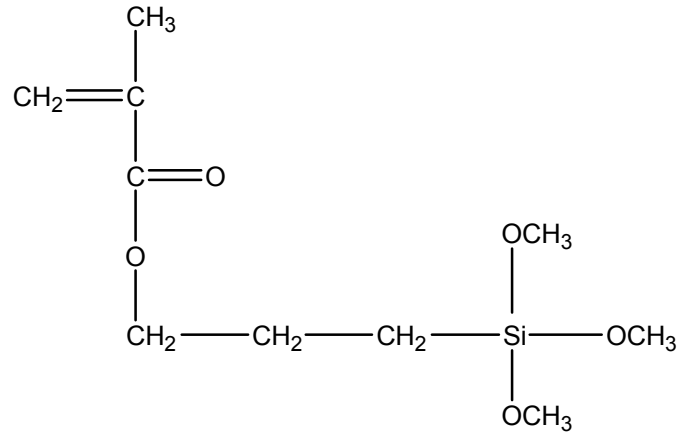
Çizelge 7.4. Butil akrilatın fiziksel özellikleri

Molekül formülü	C ₇ H ₁₂ O ₂
Molekül ağırlığı	128,17 g/mol
Yoğunluk, 25 °C	0,898 g/cm ³
Donma noktası	- 64 °C
Kaynama noktası	148 °C
Viskozite, 20 °C	0,92 mPa.s
Refraktif indeks, 20 °C	1,4185

Bu çalışmada Tekkim'den satın alınan teknik bütül akrilat hiçbir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan satın alındığı gibi kullanılmıştır.

7.1.1.1.4. Siloksan Akrilat (A-174)

Bu çalışmada siloksan akrilat olarak kimyasal ismi γ -metakriloksipropiltrimetoksisilan olan Siloksan A-174 kullanılmıştır.

Şekil 7.4. γ -metakriloksipropiltrimetoksisilan'ın açık formülü

Çizelge 7.5. Siloksan A-174'ün fiziksel özellikleri

IUPAC İsmi	3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate (A174)
Kimyasal ismi	γ - metakriloksipropiltrimetoksisilan
Molekül formülü	$C_{10}H_{20}O_5Si$
Molekül ağırlığı	248,4 g/mol
Renk ve görünüşü	Renksiz, şeffaf, oda şartlarında sıvı
Yoğunluk 25 °C	1,045 g/ml
Kaynama noktası (760 mmHg)	255 °C
Refraktif indeks 25 °C	1,4202
Alevlenme (flash) noktası	108 °C

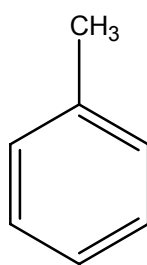
Yapılan deneylerde Dow Corning marka siloksan A-174 hiçbir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan satın alındığı gibi kullanılmıştır.

7.1.1.2. Kullanılan Solventler

Deneylerde kullanılan temel solventler toluen ve metil etil ketondur.

7.1.1.2.1. Toluen

Bu çalışmada Tekimden satın alınan teknik toluen hiçbir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan satın alındığı gibi kullanılmıştır.



Şekil 7.5. Toluen'in açık formülü

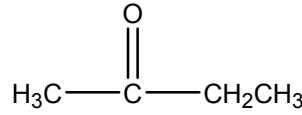
Toluen aromatik hidrokarbonlar sınıfında yer alır ve elektrofilik aromatik sübstitüsyon reaksiyonlarına girebilir. İçerdiği metil grubundan dolayı benzenden 25 kat daha reaktiftir.

Çizelge 7.6. Toluenin fiziksel özellikleri

Kimyasal ismi	Toluen
Diğer isimleri	Metilbenzen, toluol, fenilmetan
Molekül formülü	C ₆ H ₅ CH ₃
Molekül ağırlığı	92,14 g/mol
Renk ve görünüşü	renksiz, sıvı
Yoğunluk, 25 °C	0,87 g/ml
Kaynama noktası (760 mmHg)	110,6 °C
Erime noktası (760 mmHg)	-93 °C
Refraktif indeks 20 °C	1,4969

7.1.1.2.2. Metil Etil Keton (MEK)

Balmumcu Kimya'dan satın alınan teknik metil etil keton hiçbir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan satın alındığı gibi kullanılmıştır.



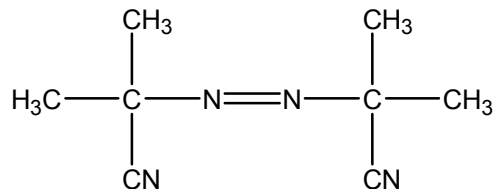
Şekil 7.6. Metil etil ketonun açık formülü

Çizelge 7.7. Metil etil ketonun fiziksel özellikleri

Kimyasal ismi	Metil etil keton
Diğer isimleri	2-bütanon, MEK, metil aseton, metil propanon
Molekül formülü	C ₄ H ₈ O
Molekül ağırlığı	72,11 g/mol
Renk ve görünüşü	renksiz, sıvı
Yoğunluk, 25 °C	0,8050 g/ml
Kaynama noktası (760 mmHg)	79,64 °C
Erime noktası (760 mmHg)	-86 °C
Refraktif indeks 20 °C	1,3788

7.1.1.3. Kullanılan Başlatıcı

Yapılan polimerizasyonlarda; reaksiyonu başlatabilmek için bir azo başlatıcı olan AIBN kullanılmıştır. Sigma-Aldrich'den satın alınan AIBN hiçbir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan satın alındığı gibi kullanılmıştır.



Şekil 7.7. AIBN'nin açık formülü

Çizelge 7.8. AIBN'nin fiziksel özellikleri

Kimyasal ismi	2,2'-Azobisizobütironitril
IUPAC ismi	2,2'-Azobis(2-metilpropiyonitril)
Diğer isimleri	Azobisizobütironitril, AIBN
Molekül formülü	C ₈ H ₁₂ N ₄
Molekül ağırlığı	164,21 g/mol
Renk ve görünüşü	Beyaz, kristalin
Erime noktası (760 mmHg)	103–105 °C

7.1.1.4. Kullanılan Diğer Kimyasallar

Sentezlenen polimerlerden cam lameller üzerine daldırmayla kaplama yöntemiyle oluşturulan filmlerin yüzey özelliklerini tespit etmede Merck marka ultra saf su, metilen iyodür formamit ve α -bromonaftalen kullanıldı. Çizelge 6.1 ve 6.2 de bu sıvılara ait yüzey gerilimi değerleri gösterilmiştir.

Çöktürme işlemleri için distile metanol kullanıldı. Camların üzerini kaplamak için 404 Kimya Sanayi ve Tic. A.Ş' den satın alınan 404 kimyasalları kullanılmıştır.

7.2. Metot

7.2.1. Polimerizasyon ve Polimer Özellikleri

Polimerizasyon reaksiyonları 250 ml hacimde 3 boyunlu balonda geri soğutucu altında gerçekleştirildi. Geri soğutucu içindeki suyun devir daimi ve sıcaklığı LAUDA marka su sirkülatörü ile sağlandı. Karıştırma Heidolph marka mekanik karıştırıcı ile yapıldı. Polimerizasyon ortamının sıcaklık kontrolü yağ banyosu ile sağlandı. Şekil 7.8 ve 7.9' da polimerizasyon sisteminin fotoğrafları gösterilmektedir.



Şekil 7.8. Reaksiyonların gerçekleştiği polimerizasyon sistemi



Şekil 7.9. Reaksiyonların gerçekleştiği polimerizasyon sistemi

Reaksiyonun sonunda polimerizasyon verimi katı madde analiziyle tespit edildi. Katı madde analizi yapılırken küçük ebatlarda hazırlanmış alüminyum folyo içerisine bir miktar (1-2 gram) polimer çözeltisi alındı. Daha sonra bu polimer çözeltisi 105 °C’ de sabit tartıma gelene kadar etüvde bekletildi. Solventi tamamen buharlaşmış polimerin tartılmasıyla kuru polimer/yaş polimer oranı tespit edildi. Bu oran kullanılarak polimerizasyon ortamındaki toplam katı madde miktarı tespit edildi. Toplam katı madde miktarının polimerizasyon başlamadan önce reaktör içindeki monomer ve başlatıcı miktarına oranlanmasıyla polimerizasyon verimi hesaplandı.

Sentezlenen polimerler metanolde çöktürüldü ve vakum etüvünde sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. Sentezlenen polimerlerin Ubbelohde viskozimetresi ile 25 °C’ de toluen içerisinde bağl viskozite değerlerine bakıldı. Polimerin viskozite molekül ağırlığı tayini için sentezlenen polimerlerin 0,1 g/ml, 0,067 g/ml, 0,05 g/ml, 0,033 g/ml ve 0,025 g/ml derişimlerinde 5 farklı seyreltik çözeltisi hazırlandı.

Hazırlanan seyreltik çözeltilerin viskozimetre içinden akış süreleri tespit edildikten sonra bu değerler yardımıyla intrinsik viskozite hesabı yapıldı.

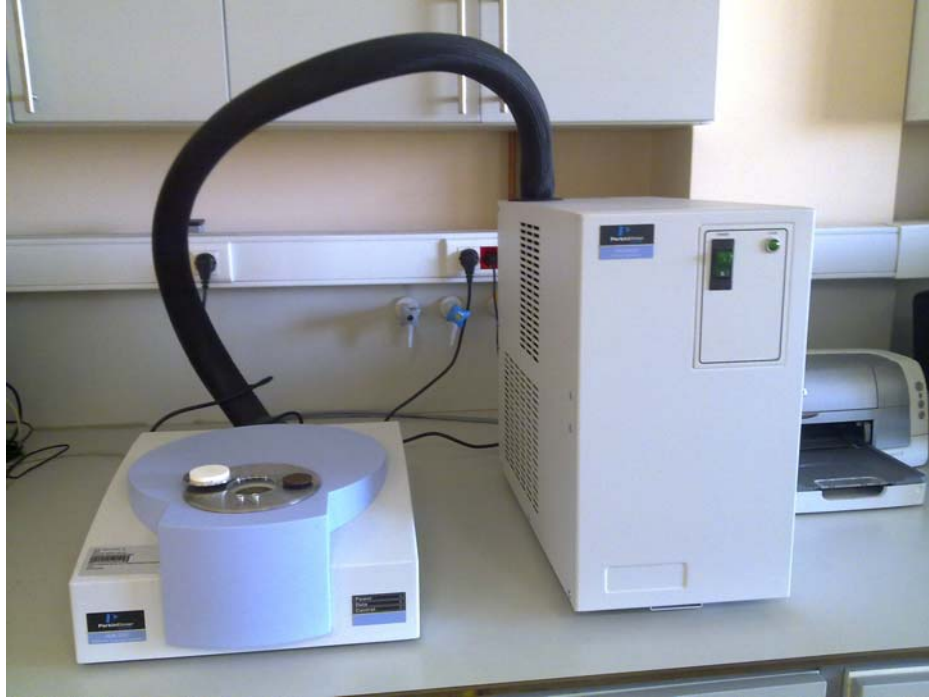


Şekil 7.10. Viskozite molekül ağırlığı tayininde kullanılan Ubbelohde viskozimetresi

Sentezlenen polimerlerin sayıca (M_n) ve kütlece (M_w) molekül ağırlıkları GPC Agilent 1100 cihazıyla ultra saf THF kullanılarak hesaplanmıştır. Cihaz poli(metil metakrilat) standartlarına göre kalibre edilmiştir.

Kopolimer içerisindeki monomer yüzdeleri Inova-500 MHz spectrometre kullanılarak ^1H -NMR spectrumlarından yararlanılarak tespit edilmiştir. Cihazda solvent olarak CDCl_3 kullanılmıştır.

Sentezlenen polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları Perkin Emler Jade DSC ile belirlendi. Referans madde ile numune $10\text{ }^\circ\text{C/dakika}$ hızında $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılarak ısıtma eğrisi çizildi. Isıtma eğrisinden T_g değeri hesaplandı.



Şekil 7.11. T_g ölçümlerinde kullanılan Jade DSC cihazı

7.2.2. Yüzey Karakterizasyonu

Sentezlenen polimerler cam lameller üzerine daldırmayla kaplama yöntemiyle ince film olarak kaplandı ve bunların yüzey özelliklerinde ne gibi değişiklikler gerçekleştiği temas açısı ölçümleri ve optik mikroskop ile belirlendi.

7.2.2.1. Cam Yüzeyinin Hazırlanması

Kaplamada kullanılan camlar ISOLAB marka 26 x 76 mm boyutlarındadır. Cam yüzeylerin temizliğinde kromik asit çözeltisi kullanıldı. 50g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sodyum dikromat dihidrat) üzerine 70 ml saf su ilave edilerek hazırlanan karışıma 1 litreye tamamlanacak şekilde sülfürik asit ilavesiyle kromik asit çözeltisi hazırlandı. Yaklaşık 1 gün kromik asit çözeltisinde bekletilen camlar daha sonra yıkanıp saf sudan geçirilerek kullanıma hazır hale getirildi.

7.2.2.1.1. 404 Çözeltisi Hazırlama Prosedürü

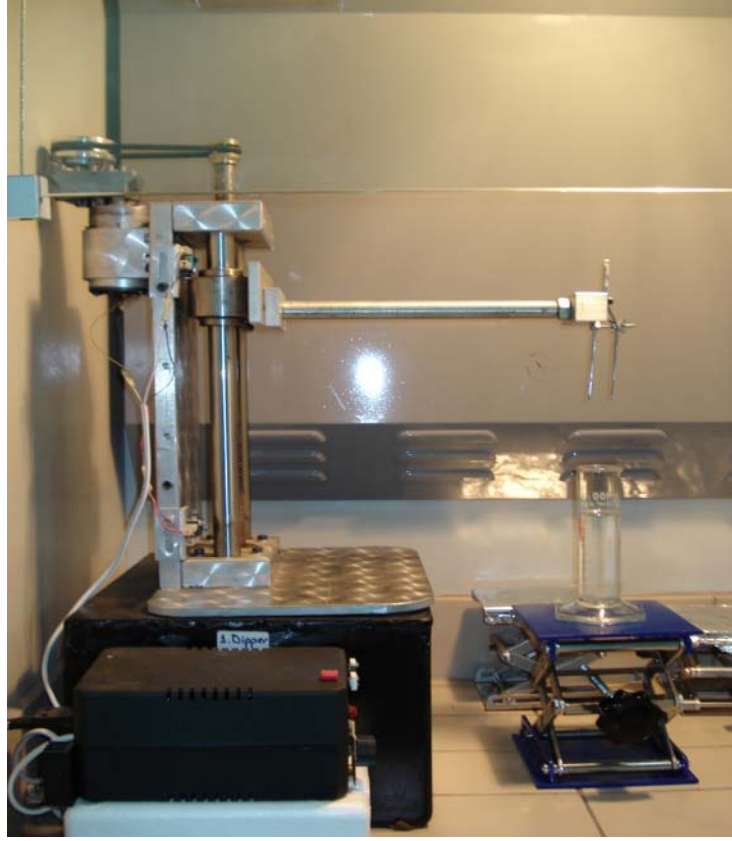
Kaplamaların daha uzun ömürlü olması ve polimerik kaplamaların cam üzerinden kısa zamanda atmaması için temizlenen camlar öncelikle 404 çözeltisi ile kaplandı. 404; katalizör ve çapraz bağlayıcı olmak üzere iki bileşenden meydana gelir. 5g katalizör ve 5g çapraz bağlayıcı üzerine 100 ml kloroform eklenerek 404 çözeltisi hazırlandı. Temizlenen camlar dipping yani daldırma yöntemi ile 404 çözeltisi ile kaplandı. Kaplama işlemi bittiğinde kaplamalar en az bir saat bekletildikten sonra 100 °C’ de kürlendi. 1 saat sonunda kürlenmiş olan slaytlar slayt kutusuna alındı ve kaplamaların toz vs. gibi etkilerle kirlenmemesi için slayt kutusunun ağzı kapalı olarak muhafaza edildi.

7.2.2.2. Daldırma (Dipping) Tekniği ile Cam Üzerine Film Kaplama

Gerekli temizle işlemlerinden geçirilerek 404 çözeltisi ile kaplanan lamalar polimer çözeltisi içerisine lamin tamamının gireceği şekilde manuel kontrolle dipper ile daldırıldı. İstenilen daldırma hızı elektronik sistemle manuel olarak ayarlandı. Kaplanan numuneler desikatörlerde kurutulup dış etkilerden korunmak için ağzı kapalı numune saklama kaplarında muhafaza edildi.

7.2.2.3. Temas açısı ölçümleri

Polimerizasyon sonunda elde edilen polimer çözeltilerinin 404 kaplı lamalar üzerine kaplanarak elde edilen yüzeylerin temas açılarını belirlemek için KSV Ins, CAM 200 temas açısı ölçüm cihazı kullanıldı. Denge temas açısı ölçümleri için yüzey üzerine 5µl saf su damlası dispenser kontrollü bir hipodermik şırınga-iğne yoluyla oluşturuldu. Damlanın hacmini arttırarak ve azaltarak ilerleme (advancing) ve gerileme (receding) temas açıları tespit edildi. Serbest yüzey enerji hesabı için sudan farklı kimyasalların yüzey ile yaptığı denge temas açılarını ölçebilmek için Hamilton marka şırınga kullanıldı. Tüm temas açısı tespitleri çekilen damla fotoğraflarının bir şekil analiz programında değerlendirilmesi ile gerçekleştirildi.



Şekil 7.12. İnce film kaplamak için kullanılan dipper cihazı



Şekil 7.13. Temas açısı ölçümlerinde kullanılan KSV CAM 200 cihazı

7.2.2.4. Filmlerin Yapısının incelenmesi

Sentezlenen polimerlerin cam lamlar üzerine kaplanmasıyla elde edilen örnekler NIKON Eclipse LV 100 optik mikroskop kullanarak fotoğraflandı. Elde edilen görüntüler bilgisayar ortamına aktarılarak analiz edildi.



Şekil 7.14. Yüzeylerin fotoğraflanmasında kullanılan optik mikroskop

8. HESAPLAMALAR VE BULGULAR

Bu çalışmada siloksan akrilat (siloksan A-174), perfloro akrilat (Zonyl-TM), metil metakrilat ve bütül akrilat monomerleri kullanılarak çeşitli reçetelerle hazırlanmış homopolimer, istatistiksel kopolimer ve terpolimerler çözelti içinde radikalik polimerizasyon ile sentezlendi. Başlatıcı olarak AIBN, solvent olarak ise toluen veya toluen-metil etil keton solvent karışımları kullanıldı. Sentezlenen polimerlerin Ubbelohde viskozimetresi ile 25 °C’de toluen içerisinde bağlı viskozite değerlerine bakıldı. Sentezlenen polimerlerin viskozite molekül ağırlığı tayini için polimerlerin 0,1 g/ml, 0,067 g/ml, 0,05 g/ml, 0,033 g/ml ve 0,025 g/ml derişimlerinde 5 farklı seyreltik çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan seyreltik çözeltilerin viskozimetre içinden akış süreleri tespit edildikten sonra bu değerler yardımıyla intrinsik viskozite hesabı yapıldı. İntrinsik viskozite sonuçlarına göre çizelge 4.4’deki Mark Houwink sabitleri kullanılarak eşitlik 4.10 yardımıyla sentezlenen homopolimerlerin viskozite molekül ağırlıkları hesaplandı.

Yer sıkıntısı olduğundan dolayı sentezlenen polimerlerinin hepsinin viskozimetre içerisindeki akış süreleri ve intrinsik viskozite hesabı gösterilememiştir. Bunun yerine hesaplanan intrinsik viskozite değerleri çizelgelerde toplu olarak gösterilmiştir. Sembolik olarak GYTE-4 nolu deneyde sentezlenen poli(metil metakrilat)’ın intrinsik viskozite hesabı ve viskozite molekül ağırlığı tayini gösterilmiştir. Polimerizasyon verimi katı madde analizi ile ve T_g değerleri DSC ile belirlendi.

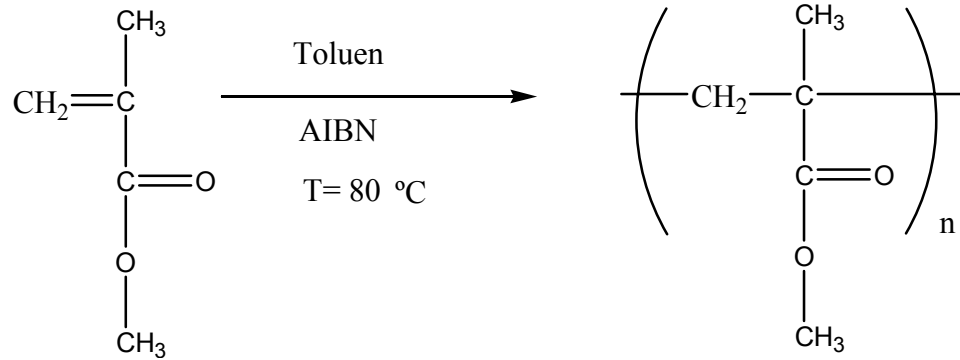
Sentezlenen polimerler daldırmayla kaplama yöntemiyle ince film olarak kaplandı ve bunların yüzey özelliklerinde ne gibi değişiklikler olduğu temas açısı ölçümleri ile belirlendi. Çizelgelerde bu değerler toplu olarak sunulmuştur.

Hazırlanan yüzeylerin su ve metilen iyodür ile yaptığı denge temas açılarından yararlanılarak Owens Wendt metoduyla eşitlik 6.16 ve çizelge 6.1’deki değerlerden yararlanılarak serbest yüzey enerjisi hesaplanmıştır. Owens-Wendt metoduyla serbest yüzey enerji hesabı bölüm 6.3.1.’de detaylı olarak açıklanmıştır. Hazırlanan yüzeylerin su-formamit-metilen iyodür ve α -bromonaftalen ile yaptığı denge temas

açılarından yararlanılarak van Oss Good yöntemiyle serbest yüzey enerji hesabı yapıldı. Çizelge 6.1’de gösterilen γ_s^{LW} değerleri hesaplanırken öncelikle metilen iyodür kullanılarak γ_s^{LW} değeri hesaplandı. Daha sonra α -bromonaftalen kullanılarak γ_s^{LW} değeri hesaplandı. Daha sonra bu iki değer ortalama alınarak γ_s^{LW} değerleri belirlendi. Bu değer yardımıyla bölüm 6.3.2’de detaylı olarak anlatılan van Oss Good yöntemiyle serbest yüzey enerji hesabı yapıldı.

8.1. Poli(Metil Metakrilat) Sentezi

Poli(metil metakrilat) toluen içerisinde başlatıcı olarak AIBN kullanılarak radikalik katılma polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Poli(metil metakrilat) sentezi için polimerizasyon reçeteleri ve elde edilen bulgular çizelge 8.1’de toplu olarak sunulmuştur.



Şekil 8.1. Poli(metil metakrilat) sentezi

Çizelge 8.1. Poli(metil metakrilat) sentezi için reaksiyon şartları ve elde edilen bulgular

Deney	T (°C)	t(saat)	Molarite(M)	wt AIBN %	I ₀ (M)	Solvent	%Verim	T _g	[η]	M _v					
GYTE-1	80	20	2,0	1,0	0,0122	Toluen	50,6	85	12,0	26400					
GYTE-2	80	20	2,5	1,0	0,0152	Toluen	76,2	87	10,8	22900					
GYTE-3	80	20	3,0	0,7	0,0128	Toluen	52,8	81	13,4	30700					
GYTE-4	80	20	3,0	1,0	0,0183	Toluen	87,1	84	11,6	25200					
GYTE-5	80	20	3,0	1,5	0,0274	Toluen	90,8	87	9,4	18900					
GYTE-6	80	20	3,0	2,0	0,0366	Toluen	94,0	86	8,9	17500					
GYTE-7	80	20	3,5	1,0	0,0213	Toluen	94,1	75	12,4	27600					
GYTE-8	80	20	4,0	1,0	0,0244	Toluen	77,3	78	12,0	26400					
								Owens-Wendt			Van Oss Good (Asit-Baz)				
	θ _a	θ _e	θ _r	CAH	θ (F)	θ (MeI ₂)	θ (BN)	γ _s ^p	γ _s ^d	γ _s ^t	γ _s ⁺	γ _s ⁻	γ _s ^{LW}	γ _s ^{AB}	γ _s ^t
GYTE-1	76	73	52	24	62	44	34	8,41	31,80	40,21	0,08	15,55	37,34	2,18	39,52
GYTE-2	78	76	50	28	66	46	34	7,12	31,36	38,48	0,25	14,75	36,80	3,82	40,63
GYTE-3	80	78	52	28	68	47	35	6,26	31,25	37,51	0,33	13,76	36,33	4,27	40,60
GYTE-4	88	84	56	32	66	46	30	3,43	33,38	36,81	0,06	6,47	37,56	1,26	38,33
GYTE-5	85	82	56	29	66	44	29	3,96	34,08	38,04	0,15	8,28	38,28	2,23	40,50
GYTE-6	80	80	55	25	65	40	28	4,26	35,90	40,16	0,22	9,72	39,48	2,92	42,40
GYTE-7	78	73	53	25	65	44	32	8,41	31,80	40,21	0,35	17,89	37,73	5,02	42,75
GYTE-8	78	74	55	23	64	45	34	8,04	31,46	39,50	0,16	15,77	37,07	3,22	40,29

Çizelge 8.1’deki CAH temas açısı karmaşasını, “F” formait temas açısını, “MeI₂” metilen iyodür temas açısını, “BN” ise α-Bromonaftalen temas açısını belirtmektedir. I₀ ise başlangıçtaki başlatıcı konsantrasyonunu belirtmektedir.

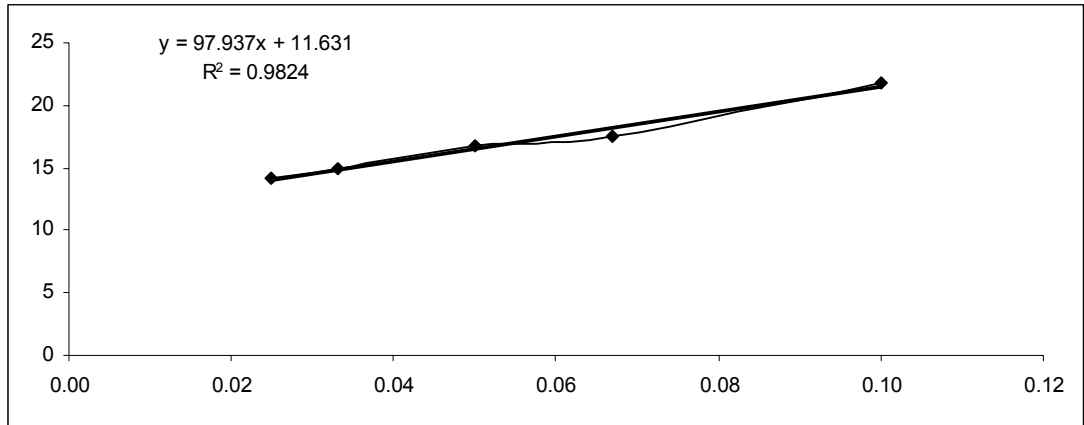
Çizelge 8.1'deki molarite başlangıçtaki monomer konsantrasyonunu göstermektedir. Kütlece AIBN yüzdesi ise beslenen AIBN miktarının beslenen monomer kütlesine oranlanmasıyla tespit edilmiştir.

Çizelge 8.2'de GYTE-4 no'lu deneyden elde edilen polimerin bağlı viskozite hesabında kullanılan verilere yer verilmiştir.

Çizelge 8.2. GYTE-4 kodlu deney için intrinsik viskozite hesabında kullanılan veriler

C (g/ml)	t (sn)	$n_r = t/t_0$ ($t_0=70$ sn)	$n_{sp} = n_r - 1$	n_{sp}/C
0.100	222.2	3.174	2.174	21.737
0.067	152.1	2.173	1.173	17.511
0.050	128.5	1.836	0.836	16.716
0.033	104.5	1.493	0.493	14.931
0.025	94.8	1.355	0.355	14.194

Çizelge 8.2'de t_0 toluenin 25 °C' de Ubbelohde viskozimetresi içerisindeki akış süresini göstermektedir . Bu değer 70 saniye olarak ölçülmüştür.



Şekil 8.2. GYTE-4 kodlu polimerin Toluen içerisindeki intrinsik viskozite tayini

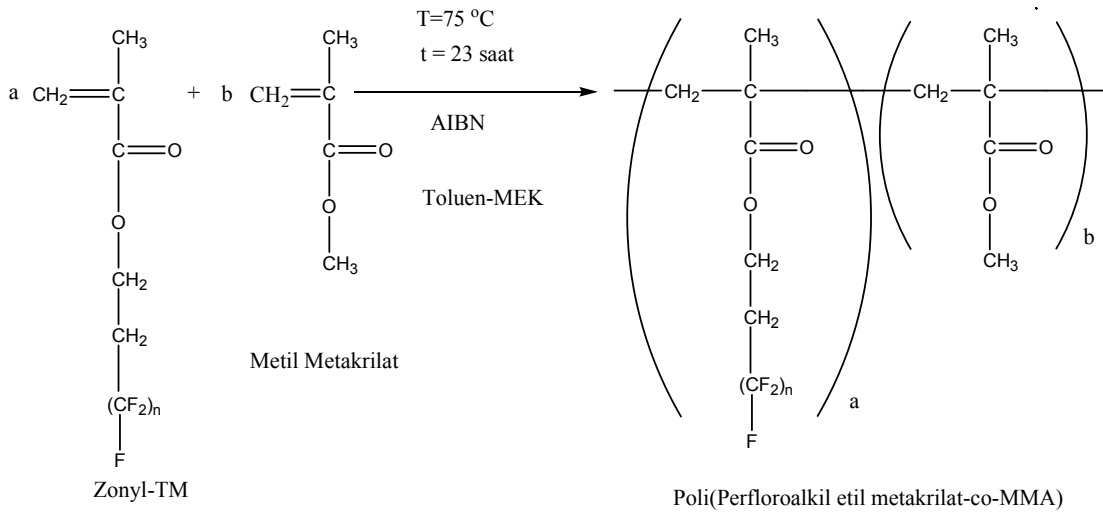
Şekil 8.2'deki ordinat eksenindeki kayma değeri intrinsik viskozite sonucunu vermektedir. Bu değer eşitlik 4.10'da kullanılarak polimerin viskozite molekül ağırlığı tespit edilmiştir. GYTE-4 nolu polimer için M_v tayini;

$[\eta] = K M_v^\alpha$ $11,6 = 7,1 \times 10^{-3} (M_v)^{0,73}$ $M_v = 25\ 214$ [Brandrup J., Immergut E. H., Grulke E. A., Abe A., Bloch D. R., (1999), Polymer Handbook, 4.Ed., John Wiley and Sons., Inc., Newyork]

Hesaplanan viskozite molekül ağırlıkları toplu olarak çizelge 8.1’de gösterilmiştir.

8.2. Poli(Floro akrilat-co-Metil Metakrilat) Sentezi

Floro akrilat (Zonyl-TM) ve metil metakrilat monomerleri kullanılarak çözelti içinde radikalik katılma kopolimerizasyonu ile çeşitli reçetelerle hazırlanmış poli(floro akrilat-co-metil metakrilat) random kopolimerleri sentezlendi. Kopolimerizasyonlar toluen veya toluen-MEK solvent karışımları içerisinde gerçekleştirildi. Kullanılan solvent karışımlarının çözünürlük parametreleri bölüm 3.1.5’de açıklandığı gibi hesaplanmış ve çizelge 8.3’de toplu olarak gösterilmiştir. Sentezlenen polimerlerin polimerizasyon reçeteleri, polimer özellikleri ve yüzey özellikleri çizelge 8.4 ve 8.5’de toplu olarak gösterilmiştir.



Şekil 8.3. Poli(Floro akrilat-ran-Metil metakrilat) sentezi

Çizelge 8.3. Solvent karışımlarının üç bileşenli Hansen Çözünürlük Parametreleri

Solvent	δ (Dispersiyon)	δ (Polar)	δ (Hidrojen)
Toluen	18,0	1,4	2,0
Metil Etil Keton	16,0	9,0	5,1
Hacim Fraksiyonuna Göre Hesaplama			
%75Toluen,%25MEK	17,5	3,3	2,78
%50Toluen,%50MEK	17,0	5,2	3,55
%25Toluen,%75MEK	16,5	7,1	4,33
Ağırlık Fraksiyonuna Göre Hesaplama			
%75Toluen,%25MEK	17,53	3,19	2,73
%50Toluen,%50MEK	17,04	5,05	3,49
%25Toluen,%75MEK	16,52	7,02	4,29

Hacimce %75 Toluen, %25 Metil etil keton solvent karışımının hacim fraksiyonuna göre üç bileşenli Hansen Çözünürlük Parametreleri hesabı;

$$\delta_d = 0,75 \times 18,0 + 0,25 \times 16,0 = 17,5$$

$$\delta_p = 0,75 \times 1,4 + 0,25 \times 9,0 = 3,3$$

$$\delta_h = 0,75 \times 2,0 + 0,25 \times 5,1 = 2,78$$

Çeşitli oranlarda karıştırılmış toluen-metil etil keton solvent karışımlarının üç bileşenli çözünürlük parametreleri çizelge 8.3’de toplu olarak gösterilmiştir.

Sistematik olarak yapılan polimerizasyonlarda hacimce %75 Toluen, %25 Metil etil keton solvent karışımı kullanılmıştır. Non-polar bir solvent olan tolueenin polar çözünürlük parametre değeri çizelge 8.3’de gösterildiği gibi çok düşüktür. Burada non-polar bir solvent olan toluen ile polar bir solvent olan metil etil keton karıştırılarak polimerizasyon ortamının polaritesi artırılmıştır. Burada polaritenin artırılmasıyla kısa sürede daha yüksek polimerizasyon verimine ulaşmak ve aynı zamanda daha yüksek mol kütleli polimer elde etmek hedeflenmiştir.

Çizelge 8.4. Poli(Flora Akrilat-co-Metil Metakrilat) sentezi için reaksiyon şartları ve elde edilen bulgular

Deney	T (°C)	t (saat)	M	F (FA %)	F (MMA %)	AIBN %	Solvent	%Verim	[η]	T _g	M _w	M _n	HI
GYTE 13	75	23	3,5	5	95	1	%75Tol,%25MEK	98,9	12,2	77	44700	19800	2,26
GYTE 14	80	20	3,0	10	90	1	Toluen	86,1	10,0	75			
GYTE 15	74	23	3,0	10	90	1	%50Tol,%50MEK	92,2	9,5	74			
GYTE 16	74	29	3,0	10	90	1	%50Tol,%50MEK	95,9	9,6	85			
GYTE 17	74	23	3,0	10	90	1	%75Tol,%25MEK	86,2	8,3	80			
GYTE 18	75	23	3,5	10	90	1	%75Tol,%25MEK	97,5	12,0	72	44300	20100	2,20
GYTE 19	80	23	3,0	15	85	1,5	Toluen	88,0	7,2	67			
GYTE 20	75	23	3,5	15	85	1	%75Tol,%25MEK	94,5	11,9	64	42400	18700	2,27
GYTE 21	80	23	3,0	20	80	1,5	Toluen	80,1	6,5	50			
GYTE 22	75	23	3,5	20	80	1	%75Tol,%25MEK	89,4	10,6	60	45500	32500	1,40
GYTE 23	75	23	3,5	25	75	1	%75Tol,%25MEK	95,6	10,1	52	47300	28200	1,68

Çizelge 8.4’deki F (FA %) beslenen molce flora akrilat yüzdesini ve F (MMA%) beslenen molce MMA yüzdesini belirtmektedir. “M” başlangıçtaki monomer konsantrasyonunu belirtmektedir. AIBN % ise kullanılan AIBN miktarının başlangıçta alınan monomer kütlelerine oranını belirtmektedir. Tablodaki yer alan solvent karışımları hacimce fraksiyona göre belirtilmiştir.

Çizelge 8.5. Poli(Flora akrilat-ran-Metil Metakrilat) kopolimerlerinin yüzey özellikleri

Deney								Owens-Wendt			Van Oss Good (Asit-Baz Yaklaşımı)				
	θ_a	θ_e	θ_r	CAH	θ (F)	θ (MeI ₂)	θ (BN)	γ_s^p	γ_s^d	γ_s^t	γ_s^+	γ_s^-	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^t
GYTE 13	115	108	74	41	97	85	75	1,17	13,91	15,08	0,14	2,63	16,30	1,22	17,52
GYTE 14	112	110	71	41	99	91	80	1,39	11,07	12,46	0,03	2,21	13,78	0,52	14,30
GYTE 15	110	108	68	42	99	90	80	1,76	11,28	13,04	0,08	3,25	13,99	1,02	15,01
GYTE 16	111	111	70	41	97	92	80	1,28	10,72	11,99	0,01	1,25	13,56	0,22	13,78
GYTE 17	114	109	68	46	97	90	77	1,51	11,42	12,93	0,00	2,07	14,22	0,19	14,41
GYTE 18	115	109	82	33	97	90	78	1,51	11,42	12,93	0,01	2,08	14,45	0,28	14,72
GYTE 19	115	112	70	45	101	93	83	1,17	10,37	11,54	0,02	1,88	12,69	0,43	13,12
GYTE 20	116	112	74	42	100	92	81	1,07	10,86	11,92	0,02	1,63	13,34	0,37	13,71
GYTE 21	115	113	70	45	104	96	84	1,28	9,12	10,40	0,10	2,30	11,86	0,94	12,81
GYTE 22	114	113	80	34	102	96	83	1,28	9,12	10,40	0,02	1,73	12,08	0,36	12,43
GYTE 23	117	114	97	20	105	96	87	1,07	9,25	10,32	0,08	2,13	11,24	0,82	12,06

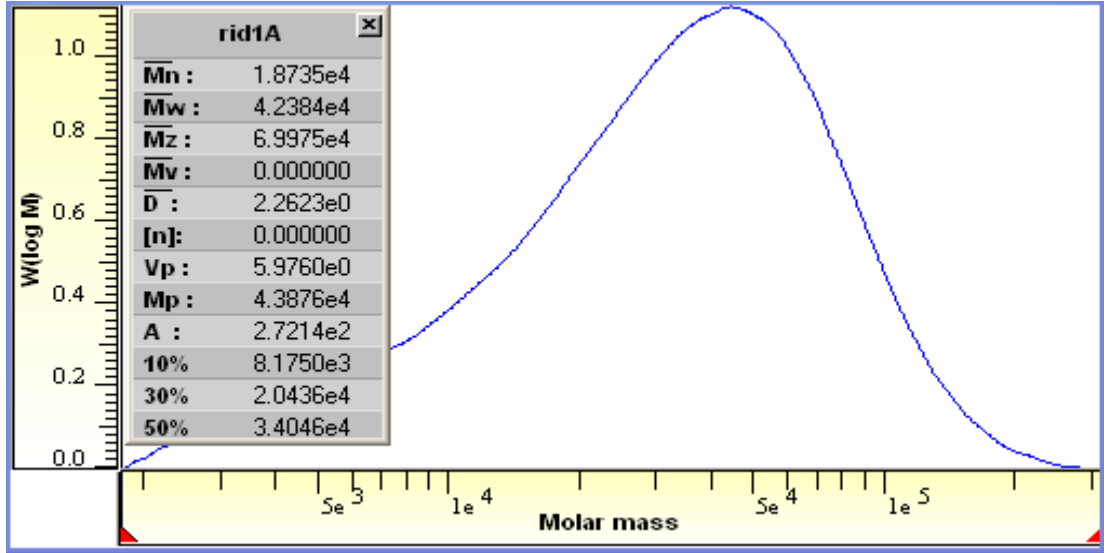
Çizelge 8.5’de “F” formamit, “MeI₂” metilen iyodür, “BN” bromonaftalen temas açılarını simgelemektedir. “CAH” temas açısı karmaşasını belirtmektedir.

Çizelge 8.6. Poli(Flora akrilat-co-MMA) kopolimerlerinin H-NMR analiz sonuçlarına göre kimyasal yapısı

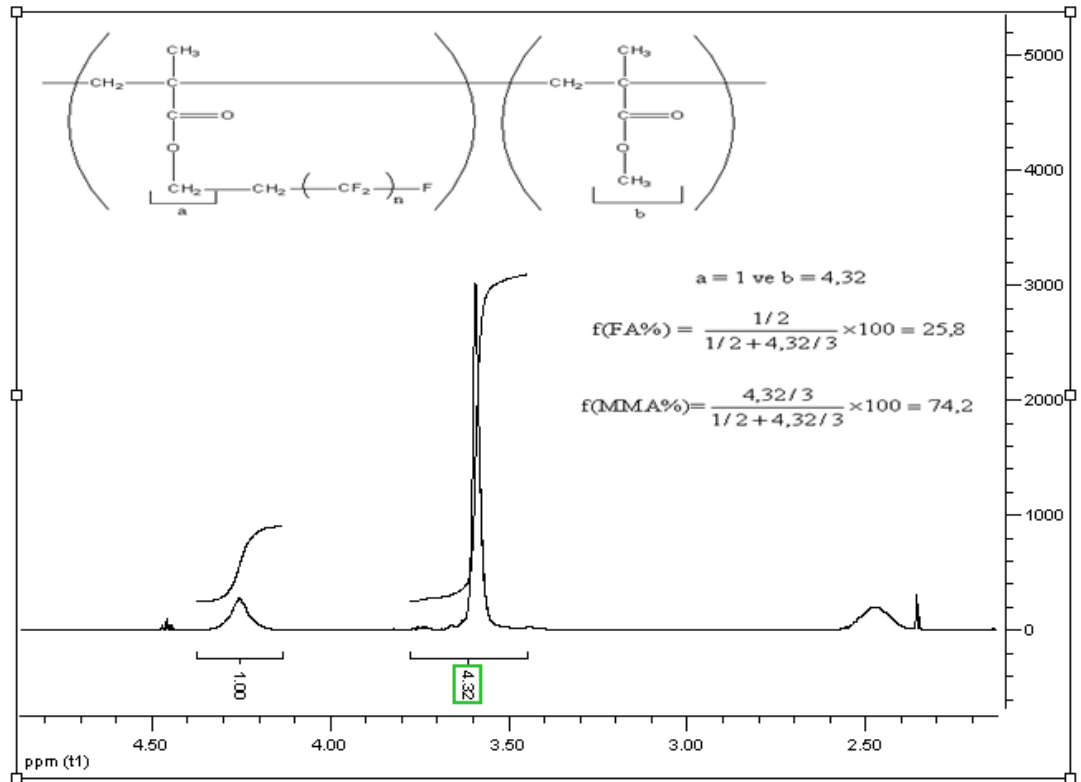
Deney	t(saat)	M	AIBN %	%Verim	$[\eta]$	F(FA%)	F(MMA%)	f(FA%)	f(MMA%)	T _g
GYTE-13	23	3,5	1	98,9	12,2	5	95	5,1	94,9	77
GYTE-18	23	3,5	1	97,5	12,0	10	90	13,9	86,1	72
GYTE-20	23	3,5	1	94,5	11,9	15	85	15,7	84,3	64
GYTE-22	23	3,5	1	89,4	10,6	20	80	21,0	79,0	60
GYTE-23	23	3,5	1	95,6	10,1	25	75	25,8	74,2	52

Çizelge 8.6’da “F” molce monomer besleme yüzdesini “f” ise kopolimer kimyasal yapısındaki flora akrilat ve metil metakrilat yüzdeleri simgelemektedir.

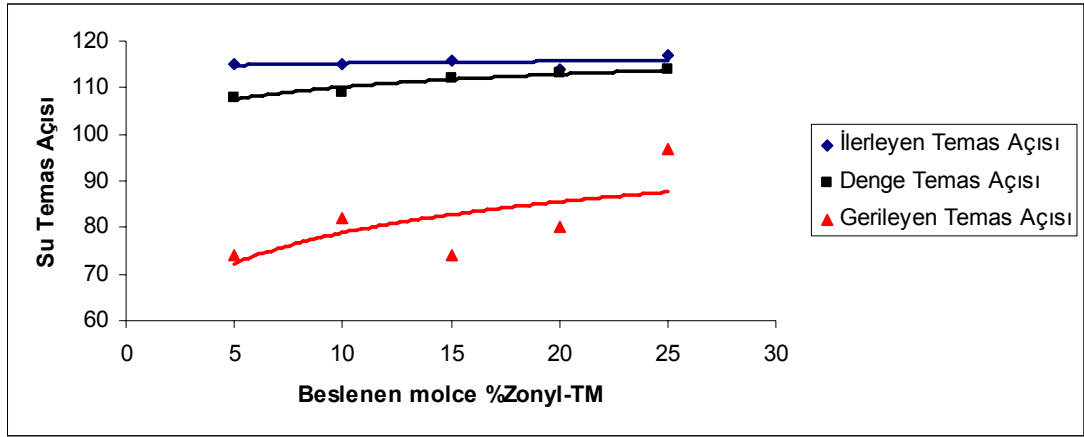
Şekil 8.5’deki H-NMR spektrumunda alanı daha dar olan pik Zonyl-TM ve alanı daha geniş olan pik MMA’yı simgelemektedir. İntegrali alınarak alanları hesaplanan piklerin birbirine oranlanmasıyla kopolimer içerisindeki Zonyl-TM ve MMA oranları tespit edilmiştir. Bu değerler çizelge 8.6’da toplu olarak gösterilmiştir.



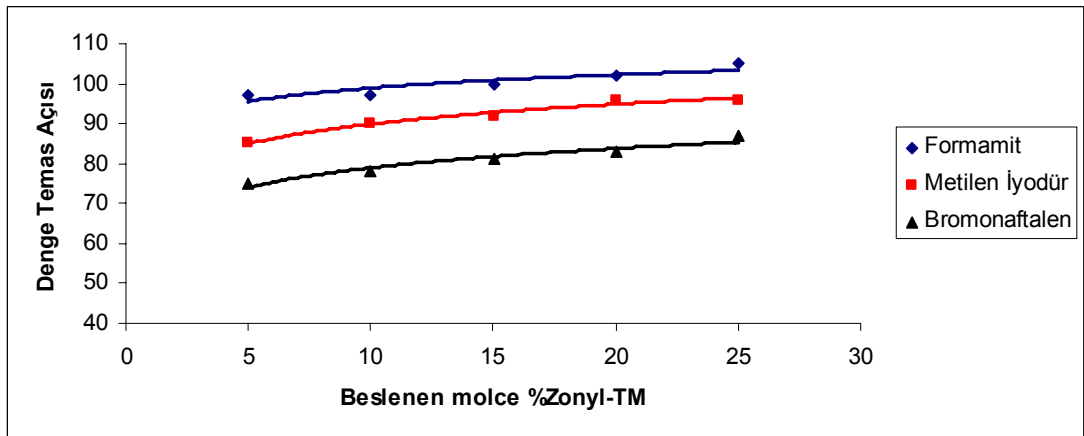
Şekil 8.4. GYTE-20 nolu polimerin GPC ile mol kütlesi analizi



Şekil 8.5. GYTE-23 nolu polimerin H-NMR spektrumu

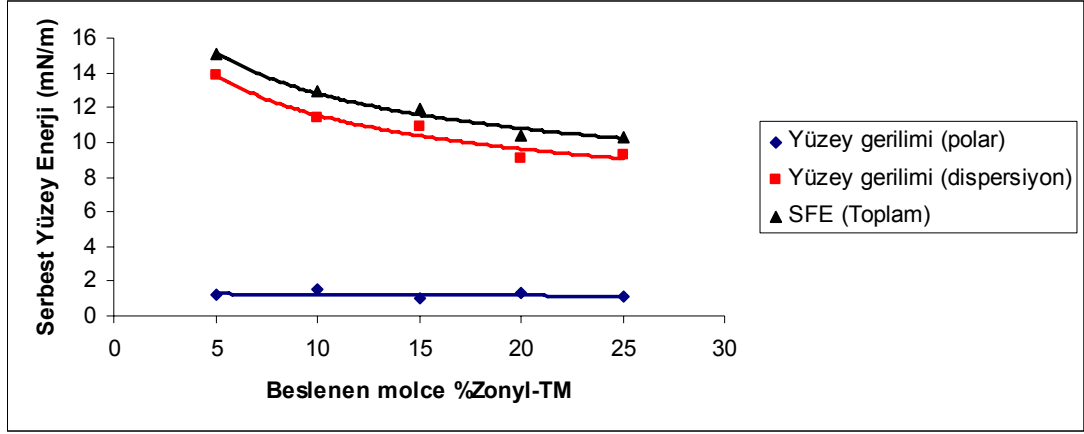


Şekil 8.6. Beslenen molce %Zonyl-TM miktarlarına bağlı olarak su temas açısı değişim grafiği

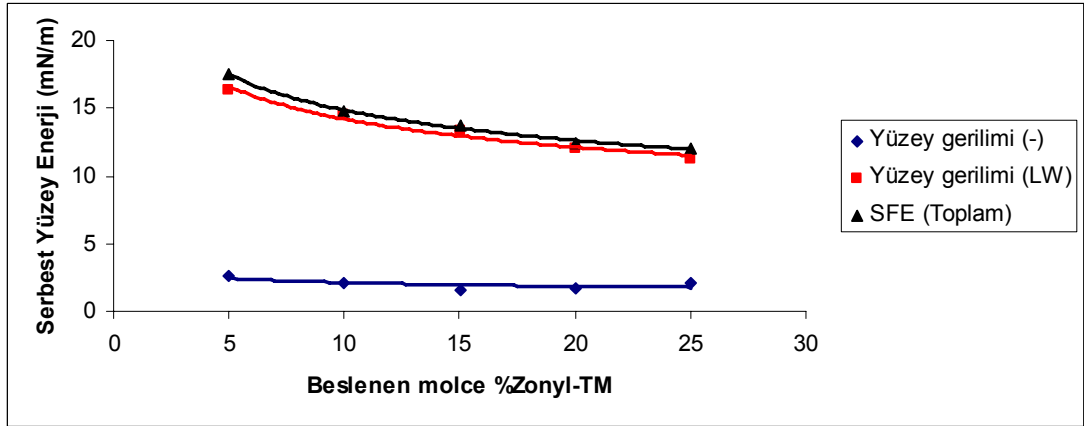


Şekil 8.7. Beslenen molce %Zonyl-TM miktarına bağlı olarak çeşitli test sıvıları için denge temas açısı değişim grafiği

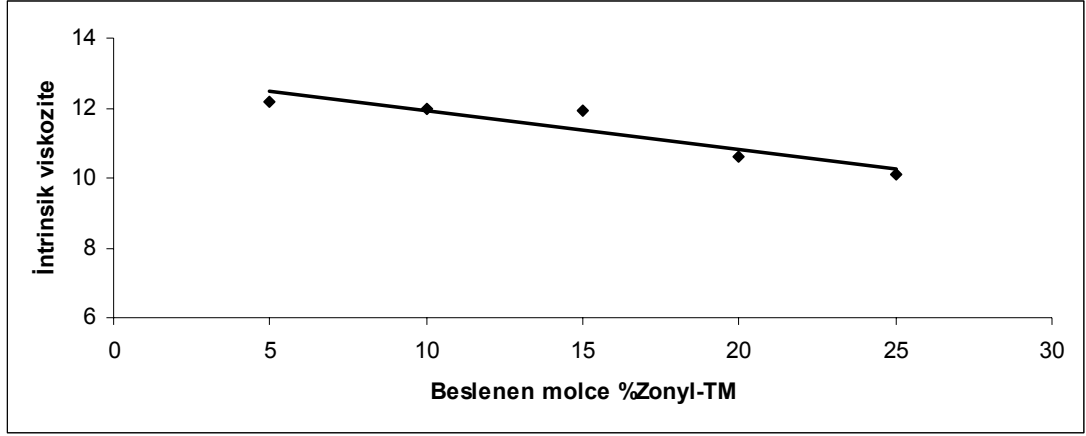
Şekil 8.6 ve 8.7’de görüldüğü gibi beslenen Zonyl-TM miktarının artışına bağlı olmak üzere oluşturulan yüzeylerin su, formamit, metilen iyodür ve bromonaftalen ile yaptığı denge temas açıları artmıştır.



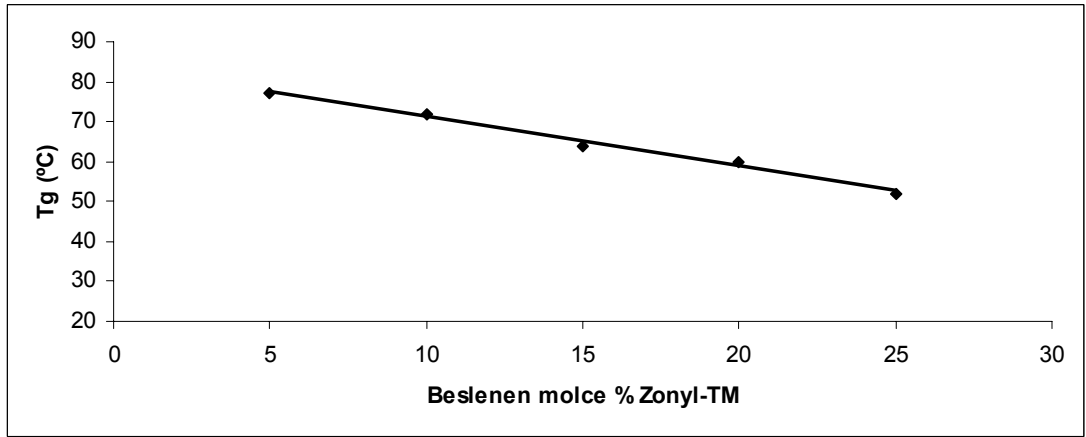
Şekil 8.8. Beslenen molce %Zonyl-TM miktarına bağlı olarak Owens Wendt yöntemine göre serbest yüzey enerji değişimi



Şekil 8.9. Beslenen molce %Zonyl-TM miktarına bağlı olarak van Oss Good yöntemine göre serbest yüzey enerji değişimi



Şekil 8.10. Beslenen molce %Zonyl-TM miktarına bağlı olarak sentezlenen kopolimerlerin intrinsik viskozite değişim grafiği

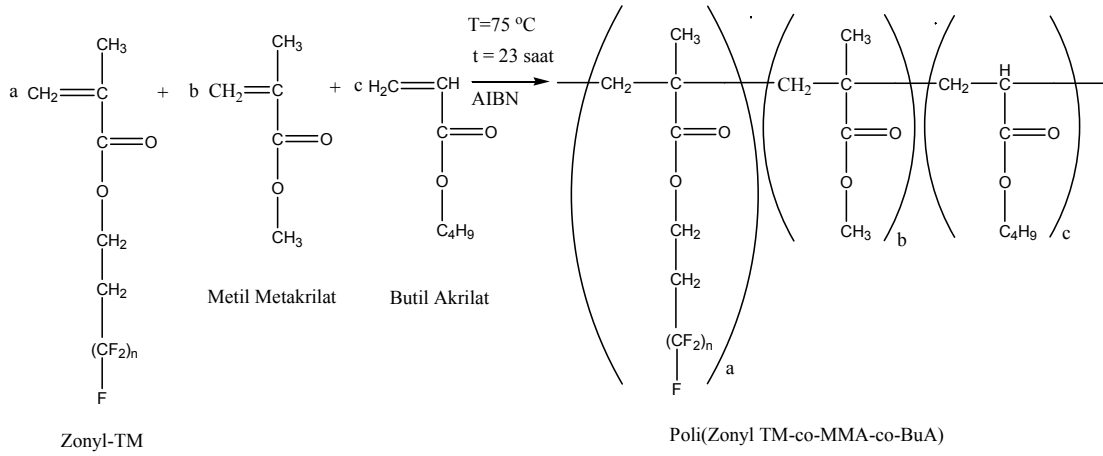


Şekil 8.11. Beslenen molce %Zonyl-TM miktarına bağlı olarak kopolimerlerin T_g değişim grafiği

Şekil 8.6, 8.7, 8.8, 8.9, 8.10 ve 8.11' daki grafikleri elde etmek için GYTE 13, 18, 20, 22 ve 23 nolu deneylerden yararlanılmıştır.

8.3. Poli(Floro Akrilat-co-MMA-co-BuA) Sentezi

Floro akrilat (Zonyl-TM), metil metakrilat ve butil akrilat monomerleri kullanılarak çözelti içinde radikal katılma kopolimerizasyonuyla çeşitli reçetelerle hazırlanmış poli(flora akrilat-co-MMA-co-BuA) istatistiksel terpolimerleri ve poli(MMA-co-BuA) random kopolimerleri sentezlendi. Yapılan sistematik denemeler; 75 °C sabit sıcaklık ve toplam monomer kütesinin %1'i oranında AIBN kullanılarak hacimce %75 toluen, %25 metil etil keton solvent karışımı içerisinde gerçekleştirildi. Başlangıçta katılan MMA/BuA oranı sabit tutularak beslenen perfloro alkil etil metakrilat miktarı moce %5'ten %25'e kadar artırıldı. Değişen besleme oranlarına bağlı olarak sentezlenen kopolimerlerin özelliklerinde ne gibi değişiklikler gerçekleştiği tespit edildi. Sentezlenen kopolimerlerin yüzey özellikleri ve diğer özellikleri çizelge 8.7 ve 8.8'de toplu olarak sunulmuştur.



Şekil 8.12. Poli(Floro Akrilat-co-MMA-co-BuA) sentezi

Çizelge 8.7. Poli(Flora Akrilat-co-MMA-co-Bua) ve Poli(MMA-co-BuA) sentezi için reaksiyon şartları ve elde edilen bulgular

Deney	T (°C)	t(saat)	M	F(FA %)	F(MMA%)	F(BuA%)	AIBN %	Solvent	Verim	[η]	T _g	M _w	M _n	HI
GYTE 9	80	17	1,5	0	85	15	2	Toluen	33,7	Verim Çok Düşük				
GYTE 10	80	6	1,0	0	80	20	2	Toluen	13,3	Verim Çok Düşük				
GYTE 11	75	23	3,5	0	77,78	22,22	1	%75Tol,%25MEK	95,2	15,2	46	48400	20900	2,32
GYTE 12	80	20	3,0	0	70	30	2	Toluen	83,6	10,1	35			
GYTE 24	75	23	3,5	5	73,89	21,11	1	%75Tol,%25MEK	97,5	11,5	45	45300	19000	2,38
GYTE 25	75	20	3,0	10	80	10	1	Toluen	74,0	10,2	60			
GYTE 26	75	23	3,0	10	80	10	1	%75Tol,%25MEK	81,0	13,6	61			
GYTE 27	75	23	3,0	10	80	10	1	%50Tol,%50MEK	80,6	14,3	62			
GYTE 28	75	23	3,5	10	75	15	0,8	%75Tol,%25MEK	97,0	11,2	54			
GYTE 29	75	23	3,5	10	70	20	0,8	%75Tol,%25MEK	80,6	13,4	41			
GYTE 30	75	23	3,5	10	70	20	1	%75Tol,%25MEK	99,9	10,1	36	46900	27000	1,74
GYTE 31	75	23	3,0	15	66,11	18,89	1	%75Tol,%25MEK	87,8	9,4	37			
GYTE 32	75	23	3,5	15	66,11	18,89	1	%75Tol,%25MEK	88,7	9,2	38	55100	37800	1,46
GYTE 33	75	23	3,8	15	66,11	18,89	0,6	%75Tol,%25MEK	92,5	12,0	42	87600	47500	1,84
GYTE 34	75	23	4,0	15	66,11	18,89	0,6	%75Tol,%25MEK	90,0	13,5	41	90000	55900	1,61
GYTE 35	75	23	3,0	20	62,22	17,78	1	%75Tol,%25MEK	77,7	5,5	36			
GYTE 36	75	23	3,5	20	62,22	17,78	1	%75Tol,%25MEK	97,6	9,3	35	49800	15800	3,15
GYTE 37	75	23	3,5	25	58,33	16,67	1	%75Tol,%25MEK	94,4	8,9	33	43900	10500	4,18

Çizelge 8.7’de “M” başlangıçtaki monomer konsantrasyonunu, “F(FA%)” beslenen molce Zonyl-TM yüzdesini, “F(MMA%)” beslenen molce MMA yüzdesini, “F(BuA%)” beslenen molce BuA yüzdesini belirtmektedir.

Çizelge 8.8. Poli(Flora Akrilat-co-MMA-co-Bua) ve Poli(MMA-co-BuA) kopolimerlerinin yüzey özellikleri

Deney								Owens-Wendt			Van Oss Good (Asit-Baz Yaklaşımı)				
	θ_a	θ_e	θ_r	CAH	θ (F)	θ (MeI ₂)	θ (BN)	γ_s^p	γ_s^d	γ_s^t	γ_s^+	γ_s^-	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^t
GYTE 11	96	93	69	27	77	59	45	2,02	27,21	29,23	0,16	4,41	30,75	1,67	32,42
GYTE 12	90	88	63	27	75	50	42	2,39	32,53	34,92	0,47	7,57	34,00	3,76	37,76
GYTE 24	112	109	62	50	94	91	80	1,63	10,93	12,56	0,10	1,25	13,78	0,70	14,47
GYTE 25	112	111	65	47	99	93	83	1,39	10,24	11,63	0,00	1,74	12,69	0,04	12,72
GYTE 26	114	113	70	44	99	93	84	0,97	10,51	11,48	0,01	1,02	12,47	0,24	12,71
GYTE 27	114	110	66	48	98	92	83	1,50	10,58	12,09	0,00	1,88	12,90	0,14	13,04
GYTE 28	115	115	69	46	100	94	86	0,71	10,30	11,01	0,03	0,64	11,85	0,29	12,13
GYTE 29	113	111	67	46	97	92	81	1,28	10,72	11,99	0,02	1,25	13,34	0,29	13,63
GYTE 30	115	113	62	53	99	94	83	1,07	10,03	11,10	0,01	1,02	12,48	0,24	12,72
GYTE 31	118	118	72	46	102	97	87	0,51	9,29	9,80	0,04	0,31	11,04	0,22	11,26
GYTE 32	116	114	65	51	100	96	86	1,07	9,24	10,32	0,04	0,89	11,44	0,38	11,83
GYTE 33	118	115	66	52	101	97	87	0,98	8,92	9,90	0,04	0,80	11,04	0,35	11,39
GYTE 34	118	116	71	47	100	97	87	0,80	9,05	9,85	0,11	0,41	11,04	0,43	11,47
GYTE 35	114	114	68	46	104	97	88	1,17	8,80	9,98	0,01	1,83	10,84	0,32	11,16
GYTE 36	119	119	68	51	105	98	88	0,45	8,97	9,41	0,00	0,50	10,65	0,02	10,67
GYTE 37	120	119	74	46	108	100	89	0,58	8,11	8,69	0,05	1,01	10,08	0,46	10,54

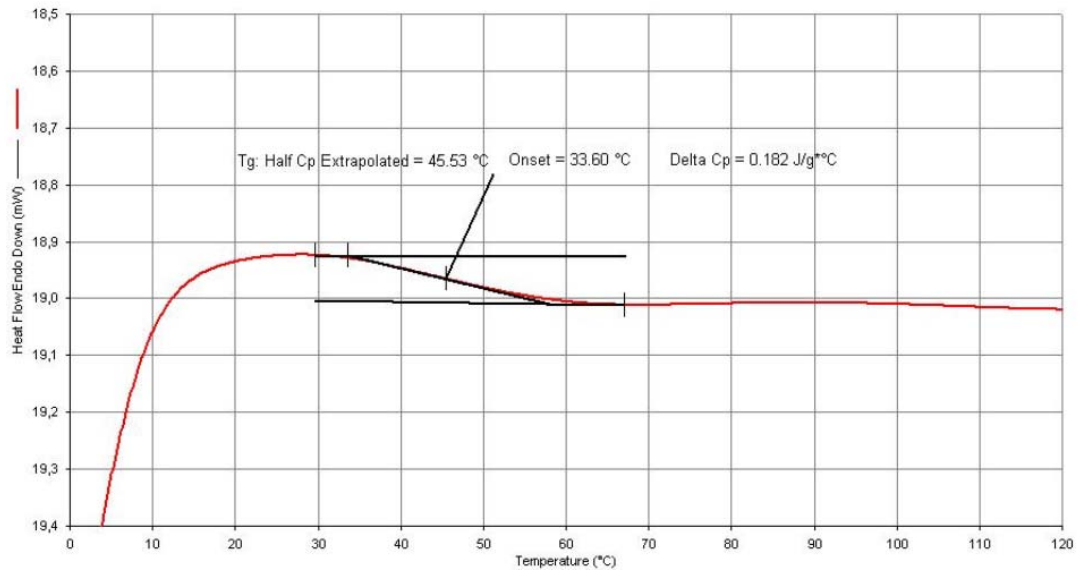
Çizelge 8.8’de “CAH” temas açısı karmaşasını, “F” formamit temas açısını, “MeI₂” metilen iyodür temas açısını ve “BN” bromonaftalen temas açısını simgelemektedir.

Çizelge 8.9. Poli(Flora akrilat-co-MMA-co-Bua) ve Poli(MMA-co-BuA) kopolimerlerinin H-NMR analiz sonuçlarına göre kimyasal yapısı

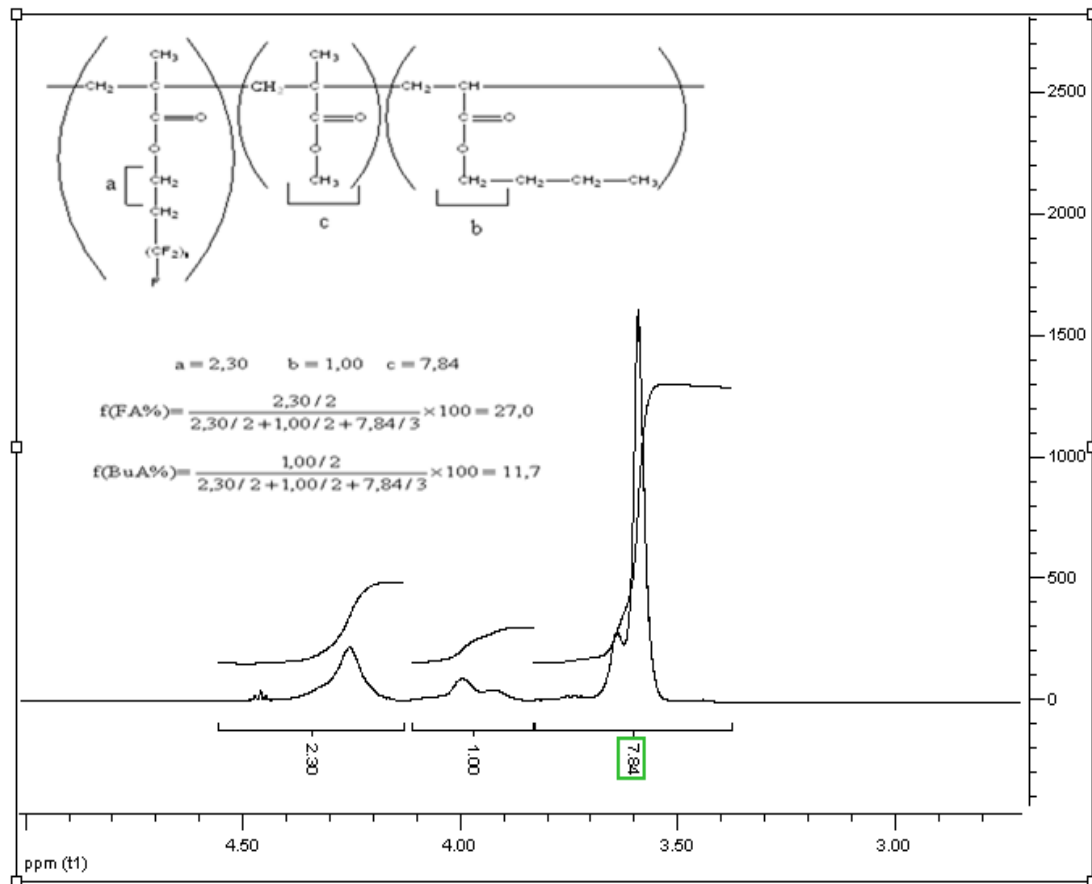
Deney	t(saat)	M	AIBN %	%Verim	F(FA%)	F(MMA%)	F(BuA%)	f(FA%)	f(MMA%)	f(BuA%)	T _g
GYTE-11	23	3,5	1	95,2	0	77,78	22,22	0	85,1	14,9	46
GYTE-24	23	3,5	1	97,5	5	73,89	21,11	3,5	77,9	18,6	45
GYTE-30	23	3,5	1	99,9	10	70,00	20,00	11,7	70,4	17,8	36
GYTE-32	23	3,5	1	88,7	15	66,11	18,89	16,4	72,7	10,9	38
GYTE-36	23	3,5	1	97,6	20	62,22	17,78	20,6	64,2	15,2	35
GYTE-37	23	3,5	1	94,4	25	58,33	16,67	27,0	61,3	11,7	33

Çizelge 8.9’da “F” molce monomer besleme yüzdesini “f” ise kopolimer kimyasal yapısındaki floro akrilat, metil metakrilat ve butil akrilat yüzdelerini simgelemektedir.

Şekil 8.13’deki GYTE-11 no’lu polimerin DSC ile T_g analiz grafiğine yer verilmiştir. 8.14’deki H-NMR spektrumunda alanı en geniş olan pik MMA en soldaki pik Zonyl-TM ve ortadaki pik BuA’ı simgelemektedir. Budeğerler çizelge 8.9’da toplu olarak gösterilmiştir.



Şekil 8.13. GYTE-11 nolu polimerin DSC ile T_g analiz grafiği



Şekil 8.14. GYTE-37 nolu polimerin H-NMR spektrumu

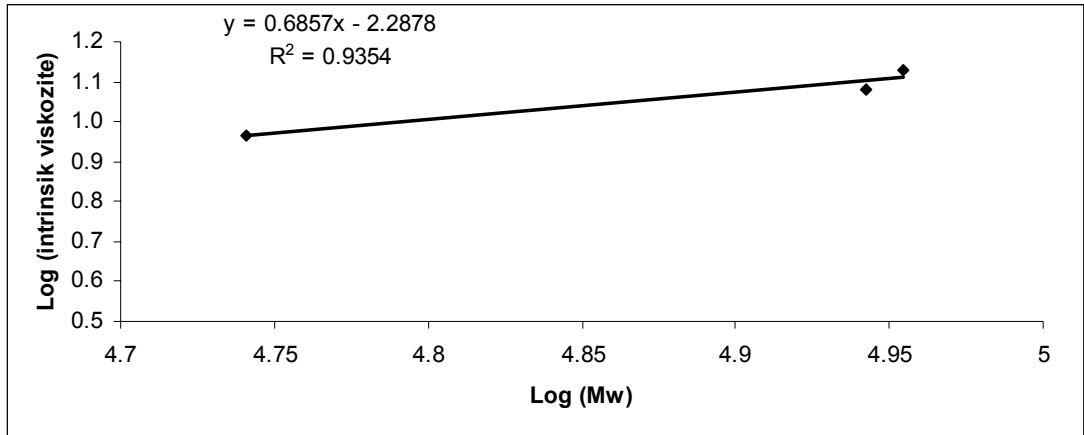
Bu çalışmada molce %15 Zonyl-TM, %66,11 MMA ve %18,89 BuA besleme şartlarında sentezlenen kopolimerin Mark Houwink sabitleri hesaplanmıştır.

$$[\eta] = KM_v^\alpha \quad \text{Log } [\eta] = \text{Log } K + \alpha \text{ Log } M$$

GYTE 32,33 ve 34 nolu polimerlerin M_w ve intrinsik viskozite değerleri kullanılarak Mark Houwink sabitleri hesaplanmıştır.

Çizelge 8.10. Molce %15 Zonyl-TM, %66,11 MMA ve %18,89 BuA besleme şartlarında sentezlenen kopolimerin Mark Houwink sabiti hesabı

Deney	F(FA%)	F(MMA%)	F(BuA%)	$[\eta]$	M_w	Log M_w	Log $[\eta]$
GYTE 32	15	66,11	18,89	9,2	55100	4,741	0,964
GYTE 33	15	66,11	18,89	12,0	87600	4,943	1,079
GYTE 34	15	66,11	18,89	13,5	90000	4,954	1,130

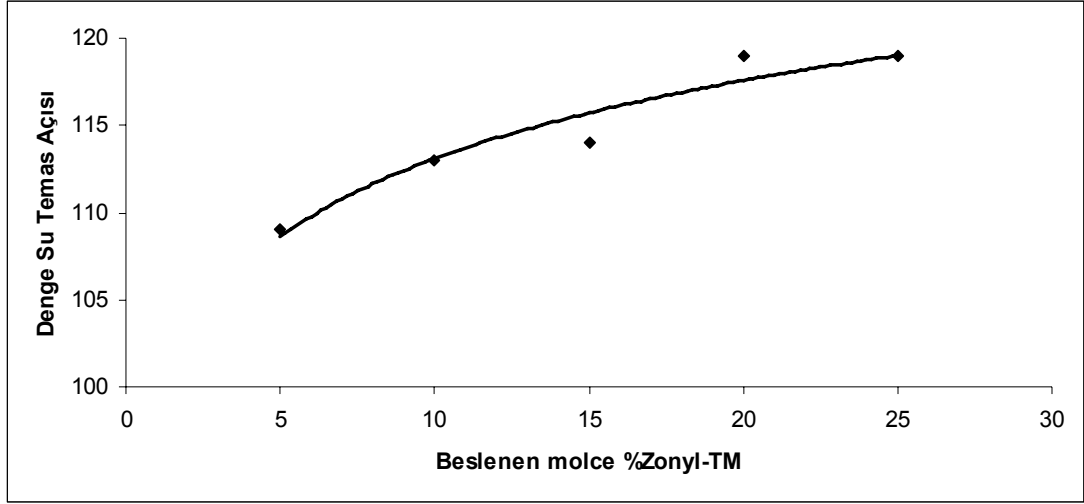


Şekil 8.15. Log $[\eta]$ - Log M_w grafiği

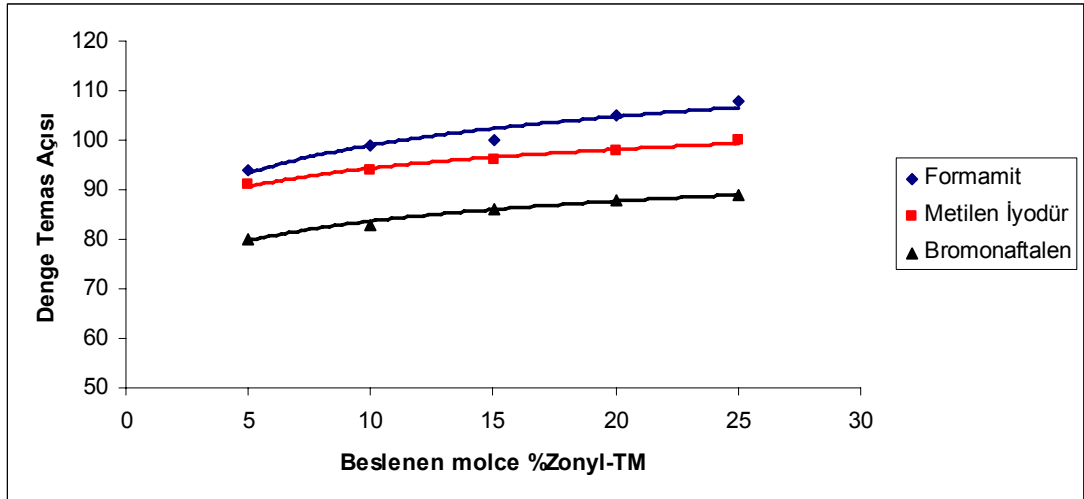
Şekil 8.15'deki grafiğin ordinat eksenindeki kayma değeri Log K 'ya ve grafiğin eğimi α sabitine eşittir.

$$\text{Log } K = -2,2878 \Rightarrow K = 5,15 \times 10^{-3} \text{ ml/g} \quad \alpha = 0,69 \text{ olarak bulunur.}$$

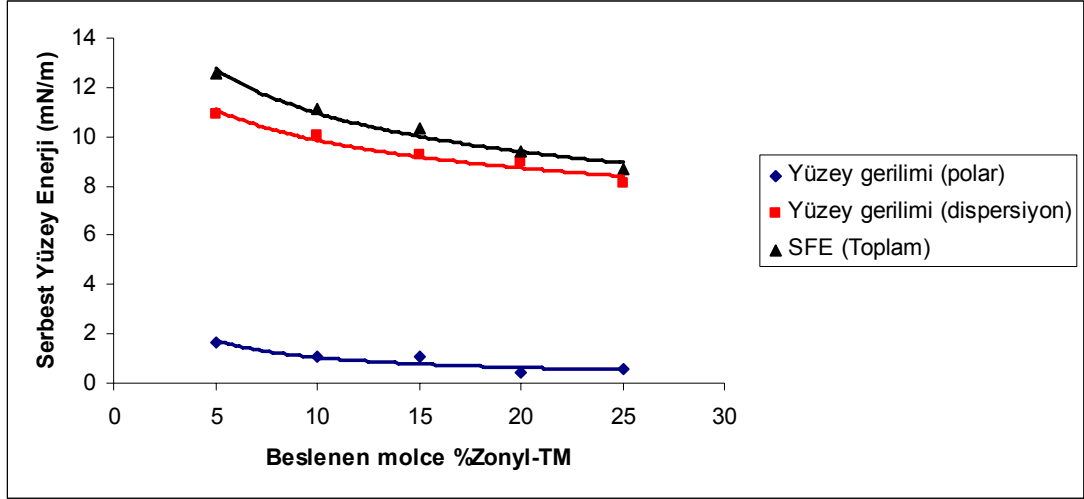
GYTE 24,30,32,36 ve 37 nolu denemelerde aynı reaksiyon şartlarında beslenen molce MMA/BuA oranı sabit tutularak beslenen Zonyl-TM miktarı kademeli olarak artırılmıştır. Artan flora akrilat miktarına karşı değişen polimer özellikleri ve yüzey özellikleri aşağıdaki grafiklerde gösterilmiştir.



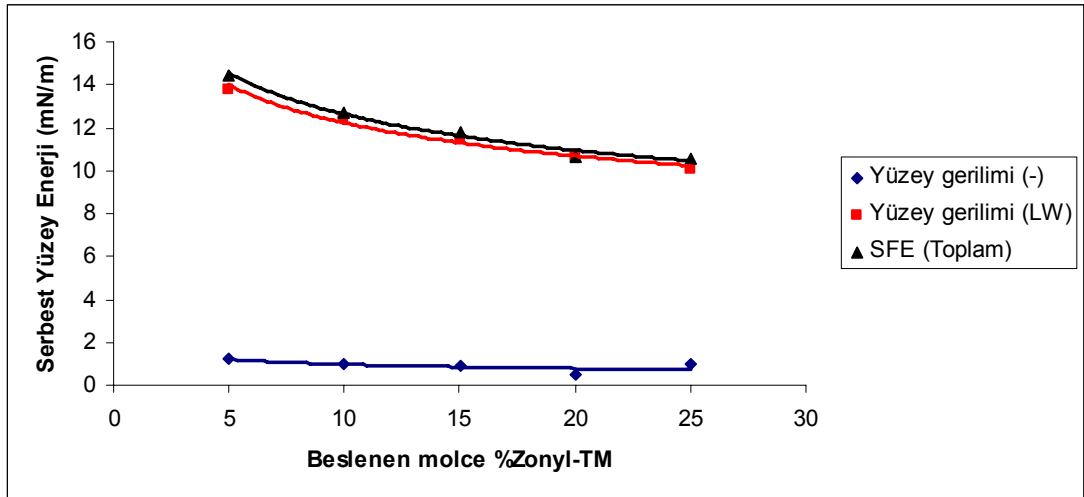
Şekil 8.16. Sabit MMA/BuA besleme şartlarında, beslenen molce %Zonyl-TM miktarına bağlı olarak su denge temas açısı değişim grafiği



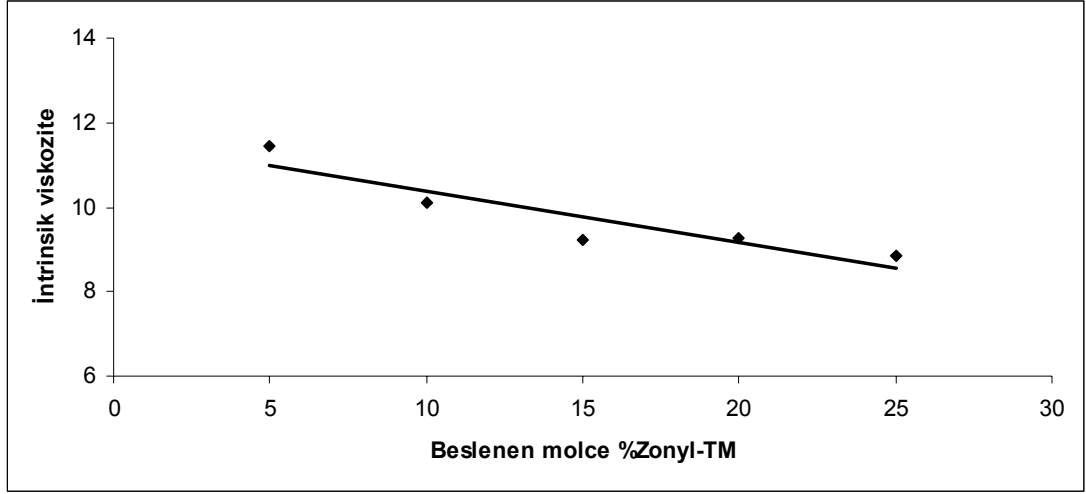
Şekil 8.17. Sabit MMA/BuA besleme şartlarında, beslenen molce %Zonyl-TM miktarına bağlı olarak çeşitli test sıvılarının denge temas açısı değişim grafiği



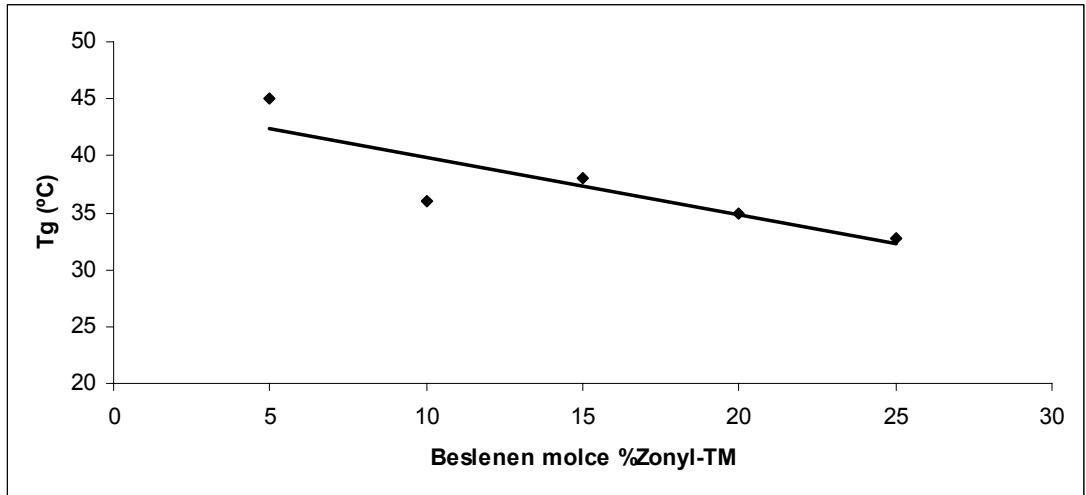
Şekil 8.18. Sabit MMA/BuA besleme şartlarında, beslenen molce %Zonyl-TM miktarına bağlı olarak Owens-Wendt yöntemine göre SFE değişimi



Şekil 8.19. Sabit MMA/BuA besleme şartlarında, beslenen molce %Zonyl-TM miktarına bağlı olarak van Oss Good yöntemine göre SFE değişimi



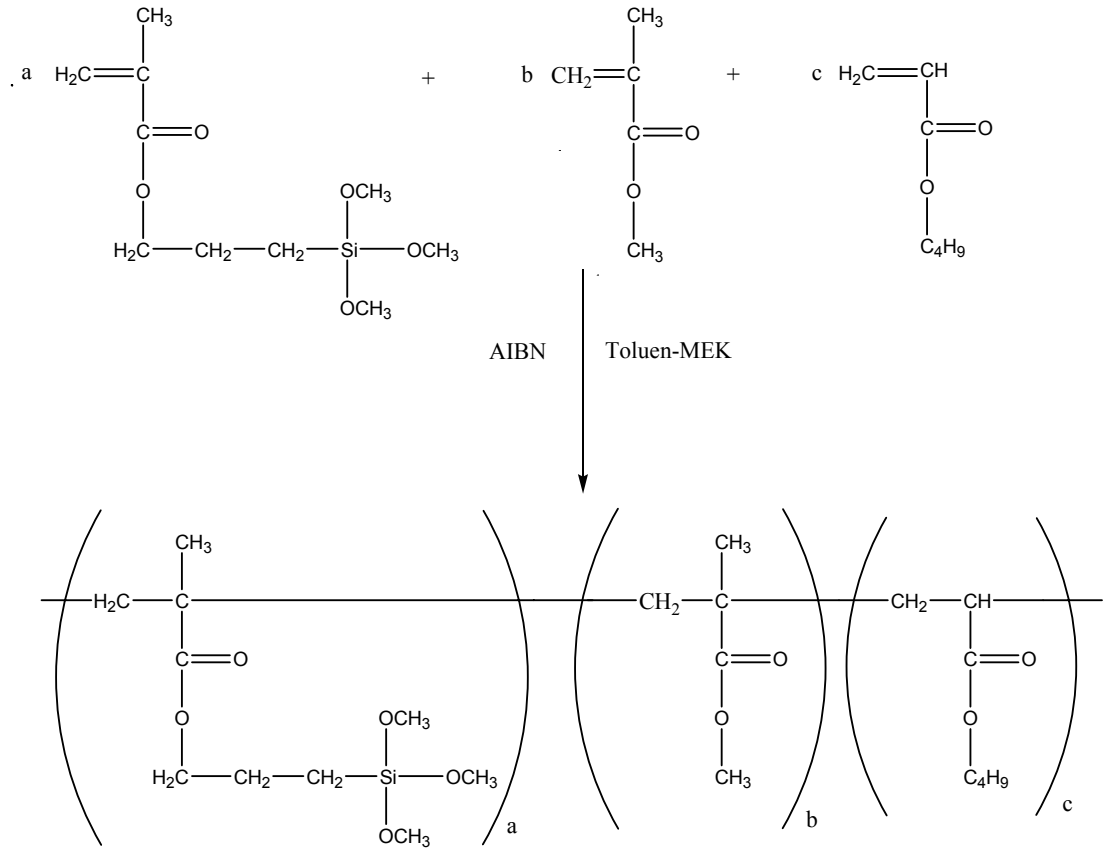
Şekil 8.20. Sabit MMA/BuA besleme şartlarında, beslenen molce %Zonyl-TM miktarına bağlı olarak kopolimerin intrinsik viskozite değişimi



Şekil 8.21. Sabit MMA/BuA besleme şartlarında, beslenen molce %Zonyl-TM miktarına bağlı olarak kopolimerin T_g değişim grafiği

8.4. Siloksan Akrilat'ın Perfloro Akrilat, MMA ve BuA ile Kopolimerizasyonu

Siloksan akrilat (Siloksan A-174), perfloro akrilat (Zonyl-TM), MMA ve BuA monomerleri kullanılarak çözelti içinde radikalik katılma kopolimerizasyonu ile çeşitli reçetelerle hazırlanmış istatistiksel terpolimerler sentezlendi. Sentezlenen polimerlerin polimerizasyon şartları ve yüzey özellikleri çizelge 8.11 ve 8.12'de toplu olarak gösterilmiştir.



Şekil 8.22. Poli(A-174-ran-MMA-ran-BuA) terpolimeri

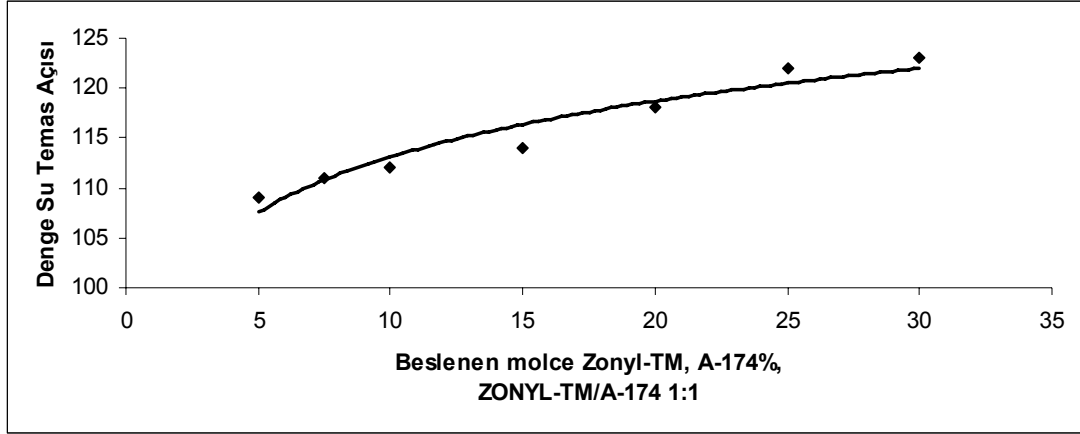
Çizelge 8.11. Siloksan A-174, Perflora Akrilat, MMA ve BuA monomerleriyle sentezlenen kopolimerlerin polimerizasyon reçeteleri

Deney	T (°C)	t(saat)	M	F(A-174%)	F (FA %)	F (MMA%)	F(BuA)	AIBN %	Solvent	Verim	[η]
GYTE 38	75	23	3,5	5	0	73,89	21,11	1	%75Tol,%25MEK	99,9	21,5
GYTE 39	75	23	3,5	10	0	70,00	20,00	1	%75Tol,%25MEK	85,3	22,8
GYTE 40	75	23	3,5	15	0	66,11	18,89	1	%75Tol,%25MEK	95,9	26,0
GYTE 41	75	23	3,5	20	0	62,22	17,78	1	%75Tol,%25MEK	99,0	20,2
GYTE 42	75	23	3,5	25	0	58,33	16,67	1	%75Tol,%25MEK	96,9	22,4
GYTE 43	75	23	3,5	5	5	70	20	1	%75Tol,%25MEK	70,1	17,3
GYTE 44	75	23	3,5	7,5	7,5	65	20	0,77	%75Tol,%25MEK	75,4	20,0
GYTE 45	75	23	3,5	7,5	7,5	65	20	1	%75Tol,%25MEK	96,2	15,3
GYTE 46	75	23	3,5	10	10	60	20	1	%75Tol,%25MEK	99,1	16,9
GYTE 47	75	23	2,5	15	15	50	20	0,83	%75Tol,%25MEK	89,5	13,9
GYTE 48	75	23	2,5	20	20	40	20	1	%75Tol,%25MEK	97,3	16,6
GYTE 49	75	23	1,5	25	25	30	20	0,88	%75Tol,%25MEK	96,8	9,7
GYTE 50	75	23	1,8	30	30	20	20	0,65	%75Tol,%25MEK	Sistem Jelleşti	
GYTE 51	75	72	1,0	30	30	20	20	1	%75Tol,%25MEK	93,2	3,5

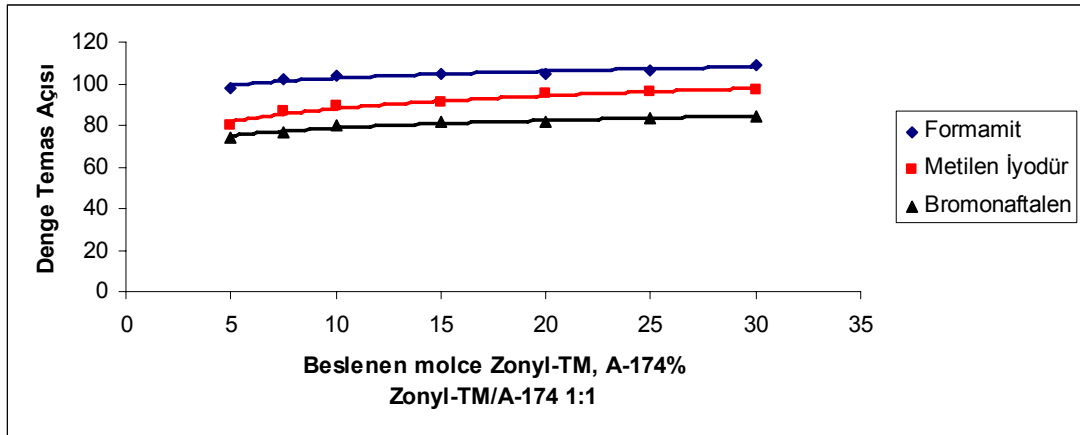
Çizelge 8.12. Siloksan A-174, Perflora Akrilat, MMA ve BuA monomerleriyle sentezlenen kopolimerlerin yüzey özellikleri

								Owens-Wendt			Van Oss Good (Asit-Baz Yaklaşımı)				
Deney	θ_a	θ_e	θ_r	CAH	θ (F)	θ (MeI ₂)	θ (BN)	γ_s^p	γ_s^d	γ_s^t	γ_s^+	γ_s^-	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^t
GYTE 38	101	92	68	33	80	59	44	2,32	26,98	29,30	0,59	6,65	30,98	3,97	34,95
GYTE 39	88	87	59	29	80	48	40	2,60	32,91	35,51	1,76	11,84	35,00	9,12	44,13
GYTE 40	81	81	60	21	69	47	36	4,82	32,00	36,82	0,29	11,01	36,13	3,58	39,71
GYTE 41	83	81	58	25	67	46	35	4,66	32,61	37,27	0,15	9,77	36,60	2,40	39,00
GYTE 42	95	87	70	25	80	58	43	4,00	26,47	30,46	1,03	11,64	31,50	6,93	38,43
GYTE 43	110	109	64	46	98	80	74	0,55	16,96	17,52	0,39	2,52	17,78	1,99	19,76
GYTE 44	113	110	65	48	99	85	75	0,79	14,23	15,01	0,26	2,31	16,30	1,55	17,85
GYTE 45	116	111	68	48	102	87	77	0,79	13,29	14,07	0,44	2,77	15,36	2,21	17,57
GYTE 46	115	112	56	59	104	89	80	0,79	12,37	13,16	0,46	2,90	14,22	2,32	16,54
GYTE 47	116	114	57	59	105	91	82	0,63	11,63	12,26	0,35	2,22	13,33	1,75	15,08
GYTE 48	138	118	82	56	105	95	82	0,38	10,21	10,59	0,11	0,78	12,49	0,58	13,07
GYTE 49	144	122	110	34	106	96	83	0,09	10,24	10,33	0,05	0,16	12,08	0,19	12,26
GYTE 51	142	123	94	48	109	97	84	0,07	9,89	9,96	0,17	0,31	11,46	0,45	11,91

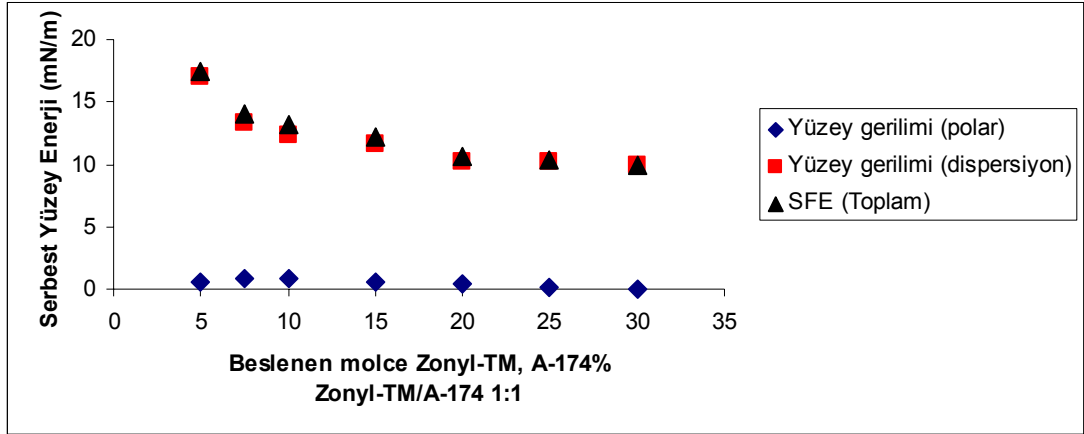
GYTE 43, 45, 46, 47, 48, 49 ve 51 kodlu denemelerin her birinde molce % 20 oranında bütül akrilat ve molce aynı yüzdede A-174 ve Zonyl-TM beslenmiştir. Artan Zonyl-TM ve A-174 miktarına bağlı olarak değişen polimer özellikleri aşağıdaki grafiklerde gösterilmiştir.



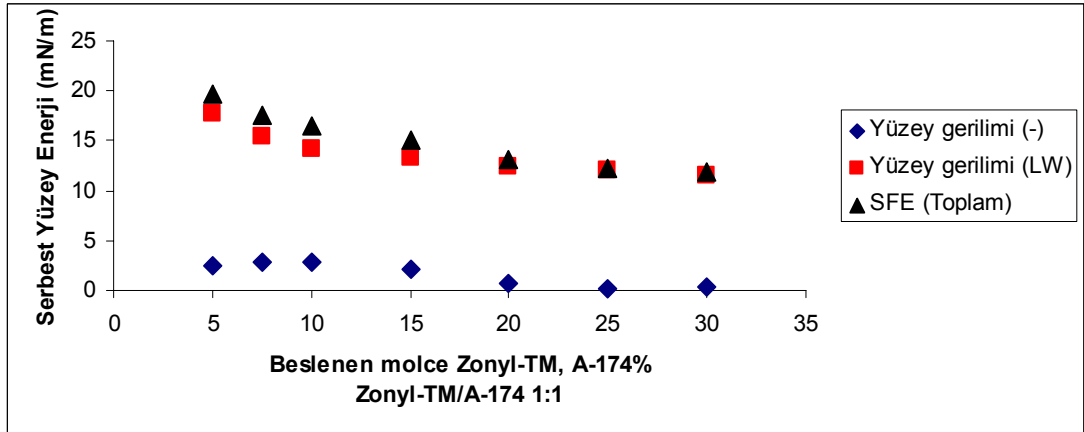
Şekil 8.23. Beslenen molce % Zonyl-TM ve % A-174 miktarına bağlı olarak su denge temas açısı değişim grafiği (Zonyl-TM/A-174, 1:1)



Şekil 8.24. Beslenen molce %Zonyl-TM ve %A-174 miktarına bağlı olarak çeşitli test sıvılarının denge temas açısı değişim grafiği (Zonyl-TM/A-174, 1:1)

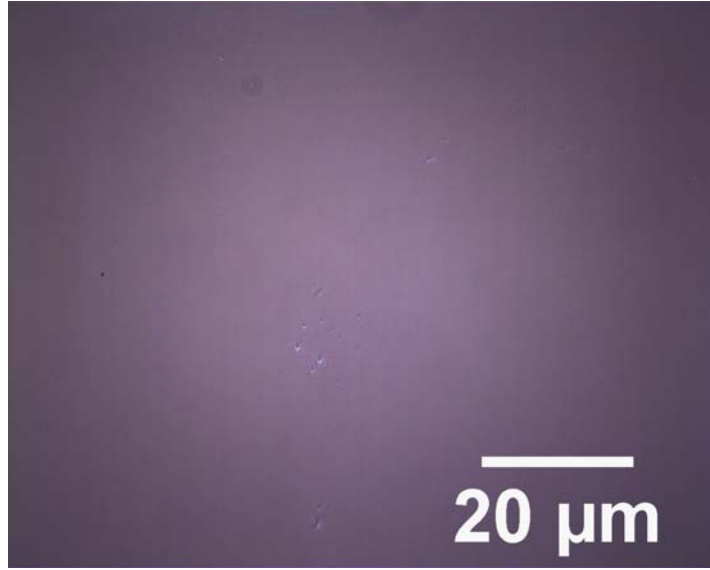


Şekil 8.25. Beslenen molce %Zonyl-TM ve %A-174 miktarına bağlı olarak Owens-Wendt metoduna göre serbest yüzey enerji değişimi (Zonyl-TM/A-174, 1:1)

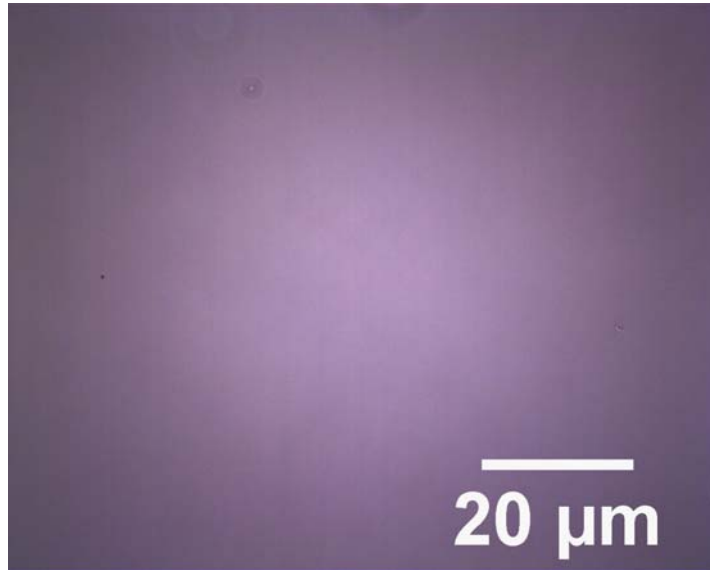


Şekil 8.26. Beslenen molce %Zonyl-TM ve A-174 miktarına bağlı olarak van Oss-Good metoduna göre serbest yüzey enerji değişimi (Zonyl-TM/A-174, 1:1)

8.5. Sentezlenen Polimerlerin Optik Mikroskop Görüntüleri



Şekil 8.27. GYTE-37 nolu Poli(Floro akrilat-co-MMA-co-BuA) kopolimerinin 1000X büyütmedeki optik mikroskop görüntüsü



Şekil 8.28. GYTE-40 nolu Poli(A 174-co-MMA-co-BuA) kopolimerinin 1000X büyütmedeki optik mikroskop görüntüsü

9. TARTIŞMA

Bu çalışmada perfloroalkiletil metakrilat (Zonyl-TM) monomerinin, metil metakrilat (MMA), butil akrilat (BuA) ve siloksan akrilat (A-174) monomerleriyle çözelti içinde katılma kopolimerizasyonu incelenmiştir. Başlatıcı olarak AIBN kullanılarak toluen, metil etil keton (MEK) ve toluen+MEK solvent karışımı içerisinde istatistiksel kopolimerler sentezlendi. Sistematik olarak yapılan polimerizasyonlar 75 °C sabit sıcaklık, hacimce %75 toluen, %25 MEK solvent karışımı ve toplam monomer kütlesinin %1'i oranında AIBN kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezlenen polimerlerin Ubbelohde viskozimetresi ile 25 °C'de toluen içerisinde bağıl viskozite değerlerine bakıldı. Sentezlenen kopolimerlerin GPC ile molekül ağırlığı tayin edildi, H-NMR ile kopolimer kimyasal yapısı karakterize edildi. DSC ile T_g değerleri ölçüldü. Daha sonra sentezlenen kopolimerler cam lameller üzerine daldırmayla kaplama yöntemiyle ince film olarak kaplandı ve bunların yüzey özelliklerinde ne gibi değişiklikler gerçekleştiği temas açısı ölçümleri ile incelendi. Aynı zamanda oluşturulan yüzeylerin serbest yüzey enerjileri de Owens Wendt ve Van Oss Good (Asit-Baz) yöntemiyle hesaplandı. Bu çalışmayı diğer çalışmalardan ayıran en önemli özellik polimerizasyonların solvent karışımı içerisinde gerçekleştirilmesi ve perfloro akrilat, butil akrilat ve A-174'ün sentezlenen kopolimerlere nasıl etki ettiğinin tespit edilmesidir.

Sentezlenen polimerlerde; hiçbir koşul değiştirilmeden başlatıcı miktarının arttırılmasıyla birlikte polimerizasyon verimi arttı fakat sayısı artan aktif merkezlere daha az monomer molekülünün katılmasından dolayı polimerin molekül ağırlığı azaldı. Polimerizasyonlarda hiçbir koşul değiştirilmeden başlangıçtaki monomer konsantrasyonunun yani molaritenin arttırılmasıyla birlikte polimerizasyon verimi arttı. Aynı şekilde polimerizasyonlarda başlangıçtaki monomer derişiminin arttırılmasıyla birlikte sayısı değişmeyen aktif merkezlere daha fazla monomer molekülünün katılmasından dolayı sentezlenen polimerlerin molekül ağırlığı arttı. Sentezlenen polimerlerin kütlece ortalama molekül ağırlıkları 40000 ile 90000 g/mol arasında değişti ve ortama katılan monomer cinsinin molekül ağırlığına fazlaca etki etmediği gözlemlendi.

Sentezlenen Zonyl-TM-MMA kopolimerlerinde beslenen perflora alkil metakrilat miktarı molce %5'ten %25'e kadar kademeli olarak arttırıldı. Beslenen Zonyl-TM miktarı arttırıldıkça sentezlenen kopolimerlerin intrinsik viskozite değerleri 12,2'den 10,1'e kadar kademeli olarak azaldı. Hazırlanan Zonyl-TM-MMA kopolimerlerinin T_g değerleri Zonyl-TM miktarına bağlı olarak 77 ile 52 °C arasında değişti. Artan flor miktarına bağlı olarak T_g değerlerinde serbest hacmin artmasından dolayı bir azalma gözlemlendi. Beslenen Zonyl-TM miktarı arttırıldıkça sentezlenen polimerlerden oluşturulan yüzeylerin suyla yaptığı denge temas açıları 78°'den 114°'e kadar kademeli olarak arttı. Hazırlanan örneklerden oluşturulan yüzeylerin Owens-Wendt metoduna göre serbest yüzey enerjisi 37,51 mN/m ile 10,32 mN/m arasında Van Oss Good metoduna göre ise 40,60 mN/m ile 12,06 mN/m arasında değişmektedir. Hesaplanan bu değerlere göre artan flor miktarına bağlı olarak oluşturulan yüzeylerin serbest yüzey enerjisinde azalma gözlemlendi.

Başlangıçta katılan MMA/BuA oranı sabit tutularak, beslenen perfloro alkil metakrilat miktarı kademeli olarak molce %5'ten %25'e kadar arttırıldı. Beslenen Zonyl-TM miktarı arttırıldıkça sentezlenen istatistiksel terpolimerlerin intrinsik viskozite değerleri 11,5'den 8,9'a kadar kademeli olarak azaldı. Hazırlanan Zonyl-TM-MMA-BuA kopolimerlerinin T_g değerleri Zonyl-TM miktarına bağlı olarak 45 ile 33 °C arasında değişti. Artan flor miktarına bağlı olarak T_g değerlerinde serbest hacmin artmasından dolayı bir azalma gözlemlendi. Beslenen Zonyl-TM miktarı arttırıldıkça sentezlenen polimerlerden oluşturulan yüzeylerin suyla yaptığı denge temas açıları 93°'den 119°'a kadar kademeli olarak arttı. Hazırlanan örneklerden oluşturulan yüzeylerin Owens-Wendt metoduna göre serbest yüzey enerjisi 29,23 mN/m ile 8,69 mN/m arasında Van Oss-Good metoduna göre ise 32,42mN/m ile 10,54 mN/m arasında değişti. Hesaplanan bu değerlere göre artan flor miktarına bağlı olarak oluşturulan yüzeylerin serbest yüzey enerjisinde azalma gözlemlendi.

Bu çalışmada spesifik olarak molce %15 Zonyl-TM, %66,11 MMA, %18,89 BuA besleme şartlarında sentezlenen kopolimerin Mark Houwink sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre sentezlenen polimerin toluen içerisinde 25 °C'de $K = 5,15 \times 10^{-3}$ ml/g ve $\alpha = 0,69$ olarak Mark Houwink sabitleri tespit edilmiştir. Literatürde 25 °C'de toluen içerisindeki poli(MMA)'nın Mark Houwink sabitleri $K=7,12 \times 10^{-3}$ ml/g ve $\alpha = 0,72$ ve poli(BuA)'ın Mark Houwink sabitleri

$K=11,0 \times 10^{-3}$ ml/g ve $\alpha=0,708$ (THF) olarak tespit edilmiştir. [Brandrup J., Immergut E. H., Grulke E. A., Abe A., Bloch D. R., (1999), Polymer Handbook, 4.Ed., John Wiley and Sons., Inc., Newyork] [Jovanovic R., Dube M., Journal of Applied Polymer Science, 82, 2958-2977, 2001]

Zonyl-TM-MMA kopolimerlerinin T_g değerleri 77 ile 52 °C arasında değişirken Zonyl-TM-MMA-BuA terpolimerlerinin T_g değerleri 45 ile 33 °C arasında değişmektedir. Ortama butil akrilatın girmesiyle birlikte sentezlenen polimerin yan grupları bir dal biçiminde uzadı ve bu uzamanın bir sonucu olarak artan serbest hacme bağlı olarak T_g değerlerinde azalma gözlemlendi. Zonyl-TM-MMA kopolimerlerinden oluşturulan yüzeylerin suyla yaptığı denge temas açıları 78° ile 114° arasında değişirken Zony-TM-MMA-BuA terpolimerlerinin suyla yaptığı denge temas açıları 93° ile 119° arasında değişmektedir. Ortama butil akrilatın girmesiyle oluşturulan yüzeylerin kimyasal heterojenliğinin artmasına bağlı olarak temas açılarında yükselme gözlemlenmiştir. Zonyl-TM-MMA-BuA terpolimerlerinin serbest yüzey enerjiler Zonyl-TM-MMA kopolimerlerinin serbest yüzey enerjisinden daha düşük bulunmuştur. Ortama butil akrilatın girmesiyle birlikte kopolimerlerin serbest yüzey enerjisinde bir azalma gözlemlenmiştir.

Başlangıçta katılan MMA/BuA oranı sabit tutularak beslenen siloksan A-174 miktarı kademeli olarak molce %5'ten %25'e kadar arttırıldı. Beslenen siloksan A-174 miktarına bağlı olarak sentezlenen terpolimerlerin intrinsik viskozite değerleri 20,2 ile 26,0 arasında değişti. Beslenen siloksan A-174 miktarına bağlı olarak sentezlenen polimerlerden oluşturulan yüzeylerin su ile yaptığı denge temas açıları 81° ile 92° arasında değişmiştir. Hazırlanan örneklerden oluşturulan yüzeylerin serbest yüzey enerjileri ve denge temas açısı değerleri düzenli bir dağılım göstermemiştir. Bu sonuçla birlikte kopolimer içerisindeki siloksan A-174 miktarının kopolimer özellikleri ve yüzey özelliklerine sistematik bir etki göstermediği ortaya çıkmıştır. Başlangıçta molce %20 butil akrilat beslenerek molce 1:1 oranda Zonyl-TM ve A-174 beslenerek sentezlenen Zonyl-TM-A174-MMA-BuA terpolimerlerinde artan Zonyl-TM miktarına bağlı olarak denge temas açıları ve serbest yüzey enerjileri düzenli bir dağılım göstermiştir. Fakat sentezlenen polimerler kendi çözeltileri içerisinde yaklaşık olarak 1 ay içerisinde jelleşmiştir. Atmosferik ortamdaki nemin kopolimer içerisindeki siloksan gruplarının çapraz bağlanmasına yol açtığı ve çapraz

bağlardan dolayı jelleşmenin meydana geldiği düşünülmektedir. Jelleşmeden dolayı içerisinde A-174 bulunan denemelerden düzenli dağılım veren sonuçlar elde edilememiştir. Burada ilginç olarak polimerleşmeden hemen sonra jelleşmeye fırsat vermeden metanolde çöktürülen polimerin kendi solventi içerisinde çözünmediğinin tespit edilmesidir. Çapraz bağlanmanın yoğunluğundan dolayı T_g değerleri tespit edilememiştir. Siloksan A-174'ün çözelti içinde polimerleştirilmesinden sonra elde edilen ürünün en geç bir hafta içinde kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Sentezlenen polimerlerin yüzey pürüzlülüğünü incelemek için optik mikroskop görüntüleri çekildi. Elde edilen optik mikroskop görüntülerine göre perfloro akrilat, metil metakrilat, butil akrilat ve siloksan A-174 monomerlerinden elde edilen kopolimerlerin pürüzsüz yüzeylere sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

10. SONUÇ

Yapılan polimerizasyonların tamamında hiçbir koşul değiştirilmeden başlatıcı miktarının arttırılmasıyla birlikte polimerizasyon verimi arttı fakat sentezlenen polimerin molekül ağırlığı azaldı. Aynı şekilde gerçekleştirilen polimerizasyonlarda hiçbir koşul değiştirilmeden reaksiyonun başlangıcındaki monomer konsantrasyonunun arttırılmasıyla sayısı değişmeyen aktif merkezlere daha fazla monomer molekülünün katılmasından dolayı sentezlenen polimerin molekül ağırlığı arttı. Gerçekleştirilen polimerizasyonlardan elde edilen polimerlerin kütlece ortalama molekül ağırlıkları 40000 ile 90000 g/mol arasında değişti.

Zonyl-TM-MMA kopolimerleri ve Zonyl-TM-MMA-BuA terpolimerlerinin her iki türünde de hiçbir koşul değiştirilmeden beslenen Zonyl-TM miktarının arttırılmasıyla serbest hacmin artmasına bağlı olarak T_g değerlerinde kademeli olarak azalma gözlemlendi. Hazırlanan örneklerde artan perfloro alkil etil metakrilat miktarına bağlı olarak oluşturulan yüzeylerin suyla yaptığı denge temas açıları kademeli olarak arttı. Artan flor miktarına bağlı olarak oluşturulan yüzeylerin serbest yüzey enerjisinde azalma gözlemlendi.

Zonyl-TM-MMA kopolimerlerinin T_g değerleri 77°C ile 52° C arasında değişirken Zonyl-TM-MMA-BuA terpolimerlerinin T_g değerleri 45°C ile 33°C arasında değişmektedir. Ortama butil akrilatın girmesiyle birlikte sentezlenen polimerin yan grupları bir dal biçiminde uzadı ve bu uzamanın bir sonucu olarak artan serbest hacme bağlı olarak T_g değerlerinde azalma gözlemlendi. Zonyl-TM-MMA kopolimerlerinden oluşturulan yüzeylerin suyla yaptığı denge temas açıları 78° ile 114° arasında değişirken Zonyl-TM-MMA-BuA terpolimerlerinin suyla yaptığı denge temas açıları 93° ile 119° arasında değişmektedir. Ortama butil akrilatın girmesiyle oluşturulan yüzeylerin kimyasal heterojenliğinin artmasına bağlı olarak temas açılarında yükselme gözlemlenmiştir. Zonyl-TM-MMA-BuA terpolimerlerinin serbest yüzey enerjiler Zonyl-TM-MMA kopolimerlerinin serbest yüzey enerjisinden daha düşük bulunmuştur. Ortama butil akrilatın girmesiyle birlikte kopolimerlerin serbest yüzey enerjisinde bir azalma gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Billmeyer F.W., Textbook of Polymer Science., (1984), 3.Ed., John Wiley and Sons., Inc., New York
2. Hansen C. M., (1995) Paint and Coating Testing Manual, Ch 35, Solubility Parameters, 383-404.
3. Saçak M., (2004), Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi
4. Saçak M., (2005), Polimer Teknolojisi, Gazi Kitabevi
5. Erbil H. Y., (2006), Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces, Blackwell Publishing
6. Erbil H.Y., (2000), Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers, CRC Press, Boca Raton
7. Beşergil B., (2003), Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi
8. Baysal B., (1994), Polimer Kimyası, ODTU Fen ve Edebiyat Fakültesi Yayınları, 33
9. Pişkin E., (1987), Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitabevi
10. Brandrup J., Immergut E. H., Grulke E. A., Abe A., Bloch D. R., (1999), Polymer Handbook, 4.Ed., John Wiley and Sons., Inc., Newyork
11. Lide D. R., (2005), CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Newyork
12. Atkins, P.W. (1998), Physical Chemistry, 6.Ed., Oxford University Press
13. Hansen C. M., (2000), Hansen Solubility Parameters: A User's Hanbook, CRC Press
14. Petrucci R. H., Harwood W. S., Genel Kimya İlkeler ve Modern Uygulamalar: Çeviri Editörü, Uyar Tahsin, Palme Yayıncılık, (2002)
15. Erol I., (2008), Journal of Fluorine Chemistry, 129, 613-620
16. Erbil H. Y., (1988), Journal of Applied Polymer Science, 36, 11-27
17. Erbil H. Y., (1987), Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 151, 69-83
18. Doğancı E., (2007) Gebze Yüksek teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi
19. Ozcan C., Hasirci N., (2008), Journal of Applied Polymer Science, 108, 438-446
20. Youssef A., Pabon M., Severac R., Gilbert R. G., (2009), Journal of Applied Polymer Science, 114, 4020-4029

21. Chang K. C., Chen H., Huang C. K., Huang S. I., (2007) *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 1646-1653
22. Yang T., Yao L., Peng H., Cheng S., Park I., (2006), *Journal of Fluorine Chemistry*, 127, 1105-1110
23. Chen Y., Zhang C., Chen X., (2006), *European Polymer Journal*, 42, 694-701
24. Uragmi T., Yamada H., Miyata T., (2006), *Macromolecules*, 39, 1890-1897
25. Honda K., Morita M., Otsuka H., Takahara A., (2005), *Macromolecules*, 38, 5699-5705
26. Li G., Shen Y., Ren Q., (2005), *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 2192-2196
27. Eroğlu M. S., (2006), *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 3343-3347
28. Nishino T., Urushihara Y., Meguro M., Nakamae K., (2004), *Journal of Colloid and Interface Science*, 279, 364-369
29. Choi D., Yeom E. H., Park M., Kim K. Y., Kim B. C., (2004), *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 2082-2089
30. Ming W., Gildenphennig A., van de Grampel R. D., van Gennip W. J. H., Laven J., Niemantsverdriet J. W., Brongersma H., With G., van der Linde R., (2004), *Langmuir*, 20, 6344-6351
31. Jovanovic R., Dube M. A., (2004) *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 871-876
32. Li K., Wu P., Han Z., (2002), *Polymer*, 43, 4079-4086
33. Dube M. A., Hakim M., McManus N. T., Penlidis A., (2002), *Macromol. Chem. Phys.*, 203, 2446-2453
34. Van de Grampel R. D., Van Geldrop J., Laven J., Van der Linde R., (2001), *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 159-165
35. Jovanovic R., Dube M. A., (2001), *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 2958-2977
36. Hua H., Dube M. A., (2001), *Polymer*, 42, 6009-6018
37. Fuente J. L., Madruga E. L., (2000), *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 2152-2159
38. Hakim M., Verhoeven V., McManus N. T., Dube M. A., Penlidis A., (2000), *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 602-609
39. Morita M., Ogisu H., Kubo M., (1999), *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 1741-1749

40. Ghenaim A., Elachari A., Louati M., Caze C., (2000), Journal of Applied Polymer Science, 75, 10-15
41. Fuente J. L., Madruga E. L., (1999), Macromol. Chem. Phys., 200, 1639-1643
42. Park I. J., Lee S., Choi C. K., (1998), Macromolecules, 31, 7555-7558
43. Özgür H., Gemici Z., Bayındır M., (2007), Bilim ve Teknik, Nisan 2007, 52-56
44. Çaykara T., Eroğlu M., Güven O., (1998), Journal of Applied Polymer Science, 69, 1551-1556
45. Garcia F. M., Martinez J. J., Madruga E. L., (1998), Polymer, 39, 991-995
46. Park I. J., Lee S., Choi C. K., Kim K. J., (1996), Journal of Colloid and Interface Science, 181, 284-288
47. Garcia M., Madruga E. L., (1997), John Wiley and Sons, Inc., 101, 1961-1965
48. Graham P., Stone M., Thorpe A., Nevell T., Tsibouklis J., (2000), Journal of Fluorine Chemistry, 104, 29-36
49. Miyamae T., Nozoye H., (2003), Surface Science, 523-535, 1045-1050
50. Tongkhundam Y., Sirivat A., Brostow W., (2004), Polymer, 45, 8731-8738
51. Dreher W. R., Singh A., Urban W. M., (2005), Macromolecules, 38, 4666-4672
52. Menger F. M., Galloway A. L., Chlebowsky M. E., (2005), Langmuir, 21, 9010-9012
53. Urushihara Y., Nishino T., (2005), Langmuir, 21, 2614-2618
54. Wang X., Ni H., Xue D., Wang Xinping., Feng R., Wang H., (2008), Journal of Colloid and Interface Science, 321, 373-383
55. Xue D., Wang X., Ni H., Zhang W., Xue G., (2009), Langmuir, 25, 2248-2257
56. <http://www.wikipedia.org>

ÖZGEÇMİŞ

Salih Özbay 18 Eylül 1986'da İstanbul'da doğdu. İlköğrenimine 1992 yılında İstanbul'da Suadiye Turhan ve Mediha Tansel İlköğretim okulunda başladı, 1997 yılında ilköğrenimini tamamladı. 1997 yılında İstanbul'da Maltepe Anadolu Lisesi'nde orta öğrenimine başladı, 2001 yılında orta öğrenimini tamamladı. Lise eğitimine İstanbul'da Maltepe Anadolu Lisesi'nde devam etti ve 2004 yılında lise eğitimini tamamladı. 2004 yılında Erzurum'da Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde üniversite eğitime başladı ve 2008 yılında lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl içinde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitime başladı.